

ISSN 0918-0192

CODEN:HKSHEQ

# 兵庫県立工業技術センター研究報告書

第13号

平成16年版

兵庫県立工業技術センター

Hyogo Prefectural Institute of Technology

## 兵庫県立工業技術センター研究報告書 第13号 目次

<創造的・先端的基盤技術>		ページ
1	「地域新生コンソーシアム研究開発事業（三次元超微細構造製造技術の確立と次世代型携帯端末部品の開発）」 <b>トータルマイクロプロセスの要素技術の開発</b>	松井 博、山下 満、才木常正、 加藤敏春 1
2	「地域新生コンソーシアム研究開発事業（マグネシウム合金用環境適応型高耐食蒸着被覆技術の確立）」 <b>純マグネシウム蒸着被膜の品質評価に関する研究</b>	高谷泰之 5
3	「地域新生コンソーシアム研究開発事業」 <b>醗酵食品副産物からの機能性物質生産技術の開発</b>	原田 修、吉田和利、大橋智子、 脇田義久、井上守正 桑田 実、 藤村 庄 7
4	「地域新生コンソーシアム研究開発事業」 <b>斜め織織物の開発と高性能・高機能繊維系製品の開発</b>	小紫和彦、山口幸一、佐伯光哉、 藤田浩行、瀬川芳孝、長谷朝博 11
5	「課題対応技術革新促進事業（中小企業総合事業団委託研究）」 <b>電子スペックル干渉法によるリアルタイム二次元振動モード測定システムの開発</b>	松本哲也、北川洋一、小坂宣之、 中本裕之 14
6	「中小企業支援型研究開発事業（技術シーズ持込評価型）」 <b>摩擦攪拌接合を用いた難燃性マグネシウム合金の接合技術の開発</b>	有年雅敏、野崎峰男、浜口和也、 松井 博 17
7	「戦略的基盤技術力強化事業（中小企業総合事業団委託研究）」 <b>ロボット用超小型6軸モーションセンサーに関する研究開発</b>	小坂宣之、北川洋一、中本裕之、 幸田憲明 19
8	「NEDO国際共同研究提案公募事業（超低タールガス化技術と高効率ガスエンジン技術を用いたバイオマス発電技術の開発）」 <b>ガス精製装置の性能評価にあたって必要となるガス・タール・ダスト等の分析手法の検討、分析結果の評価</b>	志方 徹、平瀬龍二、井上守正、 森 勝 22
<実用化・製品化への支援>		
9	「兵庫県イノベーションセンター・インキュベートF/S事業」 <b>医療用検査器具開発のための基盤技術調査</b>	松井 博、浜口和也、有年雅敏、 富田友樹、福地雄介 24
10	「兵庫県イノベーションセンター・インキュベートF/S事業」 <b>電気スズ合金めっき負極を用いたリチウム二次電池の開発</b>	園田 司、石原嗣生、泉 宏和、 西羅正芳、毛利信幸 25

11 「兵庫県イノベーションセンター・インキュベーターF/S事業」 <b>有機積層膜の光機能性素子への応用に関する調査・試験</b>	石原マリ、森 勝、平瀬龍二、 志方 徹、柏井茂雄、元山宗之	27
12 「兵庫県イノベーションセンター・インキュベーターF/S事業」 <b>生物発光を利用した食品内機能性物質測定技術の開発</b>	大橋智子、桑田 実、吉田和利、 藤村 庄	29
13 「兵庫県イノベーションセンター・インキュベーターF/S事業」 <b>環境を考慮した洗濯機洗剤の開発</b>	中野恵之、大橋智子、桑田 実、 藤村 庄	31
14 「兵庫県イノベーションセンター・インキュベーターF/S事業」 <b>植物タンパク質の機能化技術に関する調査研究</b>	原田 修、中野恵之、吉田和利、 大橋智子、藤村 庄	33
15 「兵庫県イノベーションセンター・インキュベーターF/S事業」 <b>動的計測可能な触覚センサの研究開発</b>	中本裕之、三浦久典、北川洋一、 小坂宣之	35
16 「マイクロ溶射技術事業化調査研究事業」 <b>マイクロ溶射に関する調査研究</b>	福地雄介、北川洋一、富田友樹、 兼吉高宏、長谷朝博、阿部 剛、 松井 博	38

#### <地域産業の活性化>

17 「中小企業技術開発産学官連携促進事業」 <b>リサイクル性に優れた熱可塑性エラストマー／液晶 ポリマー複合体の開発</b>	長谷朝博、平瀬龍二、鷲家洋彦、 松本 誠、志方 徹、毛利信幸、 石原マリ、森 勝、西森昭人、 奥村城次郎	40
18 「中小企業技術開発産学官連携促進事業」 <b>ラピッドプロトタイピング（RP）による鋳造製品の 製造技術の開発</b>	兼吉高宏、柏井茂雄、平田一郎、 後藤泰徳、野崎峰男、山田和俊、 真鍋元保、松井 博	43
19 「地域中小企業集積創造的発展支援事業」 <b>新原料による建設用粘土製品の開発</b>	石原嗣生、泉 宏和、河合 進、 山下 満、石間健市、西羅正芳、 毛利信幸、元山宗之	47
20 「地域中小企業集積創造的発展支援事業」 <b>複合素材による先染織物生産技術に関する研究 －複合素材織物の他用途分野商品開発－</b>	古谷 稔、佐伯光哉、金谷典武、 竹内茂樹、藤田浩行、宮本知左子、 中野恵之、小紫和彦、仙崎俊明、 山口幸一	51
21 「地域中小企業集積創造的発展支援事業」 <b>皮革素材・副産物の高機能・新機能性付与に関する 研究 －MMAグラフトコーラゲン新規再鞣剤によ る高機能性革の製造技術－</b>	岸部正行、佐伯 靖、磯野禎三、 西森昭人、杉本 太、安藤博美、 奥村城次郎、石川 齊	53

22	「技術改善研究事業」 粉末冶金法による軽金属構造材料の開発	山田和俊、柏井茂雄、兼吉高宏、 石原マリ、高橋輝男、西羅正芳、 元山宗之	55
23	「技術改善研究事業」 鉛フリーはんだのクリープ疲労寿命評価法の開発	野崎峰男、浜口和也、福地雄介、 有年雅敏、松井 博	57
24	「技術改善研究事業」 酒粕を利用した新規和・洋菓子の製品開発	後藤泰徳、井上守正、兼吉高宏、 平田一郎、真鍋元保、松井 博	59
25	「技術改善研究事業」 ワイヤレスネットワーク機能を持つ搬送ロボットの 開発	幸田憲明、北川洋一、小坂宣之、 三浦久典、中本裕之、中里一茂、 才木常正	61
26	「技術改善研究事業」 難めっき素材上へのめっき法に関する研究	山岸憲史、西羅正芳、高橋輝男、 上月秀徳	63
27	「技術改善研究事業」 回収牛毛ケラチン由来の生分解性紫外線カットフィ ルム製造技術の開発	松本 誠、西森昭人、杉本 太、 奥村城次郎、石川 齊	65

<部所横断的プロジェクトによる実用化、製品化への支援>

28	「部局横断研究事業」 高付加価値炭化物の開発	山下 満、柏井茂雄、石間健市、 山田和俊、元山宗之、高橋輝男、 上月秀徳	67
29	「所内公募プロジェクト研究」 磁気浮上精密軌道制御機構を用いた微細加工技術 の開発	安東隆志、浜口和也、中本裕之	69
30	「所内公募プロジェクト研究」 低・未利用タンパク質等の資源化	岸部正行、森 勝、松本 誠	70
31	「所内公募プロジェクト研究」 人間の咀嚼運動に基づいた食品物性測定システムの 開発	吉田和利、浜口和也、中本裕之、 平田一郎	72
32	「所内公募プロジェクト研究」 次世代量子ビーム利用ナノ加工プロセス開発事業	泉 宏和、松井 博、加藤敏春	74
33	「所内公募プロジェクト研究」 機能性ナノ構造炭素材の作製と構造評価 ―木質系 炭化材料のグラファイト化実験―	山下 満、元山宗之、石間健市、 山田和俊	75



34 「所内公募プロジェクト研究」 通気性金属材料の開発	高橋輝男、山下 満、山田和俊、 上月秀徳、三宅輝明、元山宗之	77
---------------------------------	-----------------------------------	----

#### <兵庫県COEプログラム>

35 「戦略的研究推進事業」 短波長・短パルスレーザーによる次世代超微細加工技術 の開発 - カライドスコープを用いたYAG4倍波レーザー 光の集束 -	岸本 正、松井 博	79
36 「戦略的研究推進事業」 低温酸化還元能を有する排ガス浄化触媒用新規複合酸 化物の開発	泉 宏和	81
37 「戦略的研究推進事業」 聴覚・言語障害者用緊急連絡システムの開発	小坂宣之、中本裕之、三浦久典、 北川洋一	83

#### <経常研究>

38 大容量リチウム二次電池負極の作製に関する研究	園田 司	86
39 環境を考慮した製品開発の考察	平田一郎、真鍋元保	87
40 酸化物系希薄磁性半導体を用いるスピントロ ニクス材料の開発	泉 宏和	88
41 応力発光材料の開発とセンサーへの応用	石原嗣生	89
42 蛍光X線スペクトルの解析と微細構造との相関につ いて - 2結晶蛍光X線分析装置によるLi電池中の Co電子状態のX線分光解析 -	山下 満、元山宗之	90
43 導電性高分子の選択的吸着現象を利用したパターン 作製技術の開発	平瀬龍二、石原マリ、中川和治、 松本 誠、志方 徹	91
44 シューズ部材の安全性とその評価に係る試作治具の 検証 - ケミカルシューズヒール強度測定用試作治具 -	鷲家洋彦	92
45 分子配合の制御による新規有機系光メモリ素子の開 発に関する研究	石原マリ、森 勝、鷲家洋彦、 志方 徹	93

46	接着継手の特性評価方法に関する研究	福地雄介、北川洋一、富田友樹、 松井 博	94
47	異種材料の摩擦攪拌接合技術の開発	有年雅敏、野崎峰男、松井 博、 富田友樹	95
48	摩擦攪拌接合部の非破壊検査技術の開発	有年雅敏、浜口和也、松井 博、 森山茂樹	96
49	人体装着型重量物運搬機器開発のための研究	阿部 剛、有年雅敏、松井 博	97
50	動作補助機能を有するインテリアシステム研究	後藤泰徳、平田一郎、真鍋元保	98
51	実用小型強度試験機の試作研究	永本正義、山本章裕、有年雅敏、 松井 博	99
52	プラズマCVMによる機能性材料の製品開発	柴原正文、真鍋元保、松井 博	100
53	レーザ光を用いた微細除去加工	岸本 正、中本裕之、真鍋元保、 松井 博	101
54	低アルコール酒の糖類、有機酸類組成と官能検査の 関係に関する研究	井上守正、桑田 実、吉田和利 藤村 庄	102
55	食品中に含まれる糖鎖成分の生理活性に関する研究	吉田和利、桑田 実	103
56	環境汚染物質を感知する発光細胞の作成	大橋智子、桑田 実	104
57	亜臨界水処理タンパク質の液体肥料としての利用 ー植物の生育に及ぼす分子量分布の影響ー	原田 修、桑田 実 藤村 庄	105
58	搬送ロボットの周辺環境認識に関する研究	中里一茂、中本裕之、幸田憲明、 小坂宣之	106
59	ホログラムシートを用いた視線入力デバイスの開発	瀧澤由佳子、北川洋一、小坂宣之	107
60	光応用3次元形状計測の高速化に関する研究	北川洋一、福地雄介、阿部 剛、 松本哲也	108
61	生体マイクロアクチュエータに関する研究	才木常正、原田 修、小坂宣之	109
62	遠心バレル研磨法の合理化に関する研究 ーメディア装入率の影響ー	山本章裕、高橋輝男、上月秀徳 三宅輝明	110

63	燃料電池用材料の開発	吉岡秀樹、高橋輝男	111
64	マグネシウム金属の電気化学的特性評価	高谷泰之、高橋輝男	112
65	プラズマ浸炭によるステンレス系鋳鋼の表面改質	岡本善四郎、高橋輝男	113
66	チタンを用いたダイバーショナルセラピー用具の開発	稲葉輝彦、高橋輝男	114
67	組織の創作方法に関する研究	古谷 稔、小紫和彦	115
68	画像処理を利用した織物の欠点抽出技術に関する研究	金谷典武、佐伯光哉、小紫和彦	116
69	福祉介護衣料のための先染織物企画支援に関する研究	佐伯光哉、金谷典武、古谷 稔、 竹内茂樹	117
70	エコ材料を使用することによる高感性・高機能性複合材料の開発	藤田浩行、中野恵之、小紫和彦	118
71	新規混紡糸の加工性に関する研究	宮本知左子、中野恵之、古谷 稔、 小紫和彦	119
72	エコレザーの開発	磯野禎三、杉本 太、中川和治、 奥村城次郎	120
73	シェービング粉を原資とする新素材の開発	岸部正行、磯野禎三、奥村城次郎	121
74	鞣し工程におけるクリーン技術開発（1）	杉本 太、西森昭人、佐伯 靖、 奥村城次郎	122

## 1 トータルマイクロプロセスの要素技術の開発

松井 博, 山下 満, 才木常正, 加藤敏春

### 1 はじめに

近畿経済産業局の平成15年度の「地域新生コンソーシアム研究開発事業」に姫路工業大学高度産業科学技術研究所の服部 正教授を研究代表者、(財)新産業創造研究機構(NIRO)を管理法人とする中型放射光施設「ニュースバル」を活用した上記研究課題プロジェクトに公設試験研究機関としての役割(支援機関)として、また当研究課題の成果を県下中小企業へ技術移転する役割として参画した。昨年度に引き続き、姫路工業大学中型放射光施設を用いたトータルマイクロプロセスの要素技術の開発及びニュースバルビームライン11(BL-11)の放射光スペクトル測定を分担した。

### 2 目的

高度情報化社会を牽引する情報携帯端末の主要部品である液晶パネル等の主要部品は大企業で開発されているが、その周辺部品を製造している中小企業では、開発が立ち遅れている。情報携帯端末部品の製造を可能にする微細加工技術の要望が工業技術センターに対して寄せられている。

本コンソーシアムでは、トータルマイクロシステム技術を駆使し、高性能で小型化した次世代携帯電話等に使用可能な小型情報端末関連部品を開発するための3次元加工技術の開発を行う。

### 3 結果と考察

#### 3.1.1 ニュースバルビームラインBL-11用新露光ステージの開発

ニュースバル放射光施設内のLIGA用ビームラインBL-11の多機能な露光ステージを開発するため、立命館大学SRセンターのビームラインBL-13に設置されている露光マルチステージを参考にして、X線マスクとレジストの相対位置を変化させることのできる多軸露光ステージを製作した。この多軸露光ステージを用いると、レジストの各位置におけるX線照射量を変化させ任意の3次元構造体を製作できる。本報告では、この多軸露光ステージについて述べる。更に、このステージを用いて製作した3次元構造体の事例についても述べる。

##### 3.1.1.1 多軸露光ステージ

多軸露光ステージはBL-11の終端に設置されたチャン

バー内に設置される(図1参照)。このチャンバーの大きさは、X線の推進方向に対して奥行き900mm、幅700mm、高さ650mmの大きさである。

多軸露光ステージはX線マスクとレジストの相対位置を変化させるために、9つの駆動軸X、Y、Z、I、J、A、B、 $\alpha$ 、 $\theta$ を持つ。ステージ各軸の詳細はまとめて表1に示す。X線マスクはI、J軸の駆動ステージ上に設置した金具によって固定する。一方、レジストは $\alpha$ 軸の駆動ステージの上に永久磁石によって固定する。ステージ各軸の仕様を表1に示す。

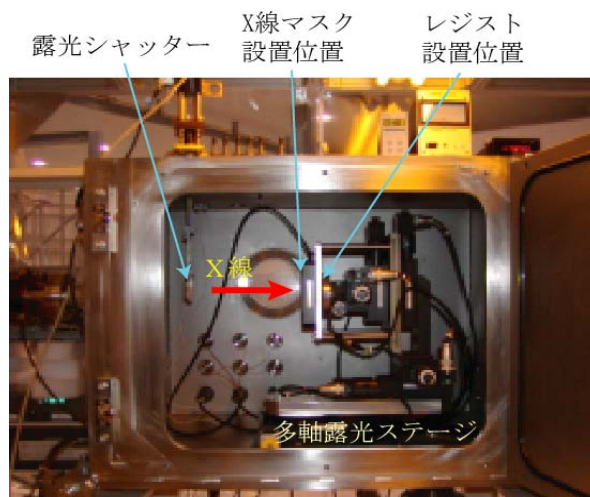


図1 BL-11の終端に設置されたチャンバーの写真(扉を開けた状態)

表1 ステージ各軸の詳細

No.	軸名	駆動方式	ストローク	分解能
1	$\theta$	ステッピングモータ	360deg	0.004deg/pulse
2	Y		100mm	1um/pulse
3	X		100mm	1um/pulse
4	Z		100mm	1um/pulse
5	B		70mm	1um/pulse
6	A		70mm	1um/pulse
7	$\alpha$		360deg	0.004deg/pulse
8	I	PZT	200um	>=2nm
9	J			

多軸露光ステージの制御系の構成を図2に示す。ニュースバルの蓄積電流値は蓄積電流値サーバからイーサネ

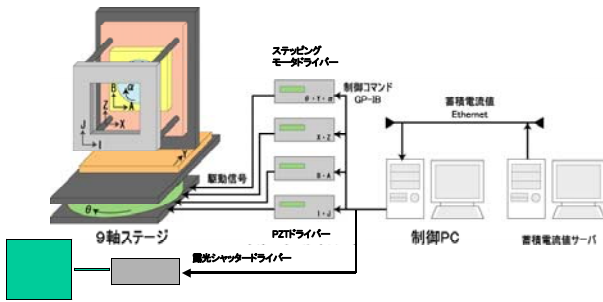


図2 多軸露光ステージの制御系

ットを通して制御パソコンに随時入力されている。制御パソコンは、この蓄積電流値と予めユーザによって作成された各軸の駆動手順に従って、GP-IBインターフェースを介して露光シャッタードライバーと多軸露光ステージ用のsteppingモータードライバー及びPZTドライバーに指令を与える。そして、その指令に従って露光シャッター及び多軸露光ステージの各駆動軸が駆動する。

### 3.1.2 多軸露光ステージを用いた3次元加工

前節で説明した多軸露光ステージを用いてレジストの各場所に照射されるX線照射量を変える三つの方法を取り上げた。X線マスクとレジストの相対位置を変える方法で製作した3次元構造体の例を図3に示す。この構造体はスリット幅 $50\mu\text{m}$ のX線マスクをスリット方向と垂直に $40\mu\text{m}$ 移動させて製作したV型の溝である。正方形の透過部を持つX線マスクを用いると同様の方法にて、画像の濃淡情報に応じた加工深さを持つ3次元構造体を製作することも可能である。具体的には、各画素位置に対応するレジスト位置毎に、その画素位置の濃淡値に比例した時間露光する。この方法を用いて、高度産業技術研究所のロゴマークの画像をもとに製作した3次元構造体を図4に示す。ここでは、一边は $50\mu\text{m}$ の正方形の透過部を持つX線マスクを用いた。また、この構造体の大きさは $1600\times 750\mu\text{m}$ である。

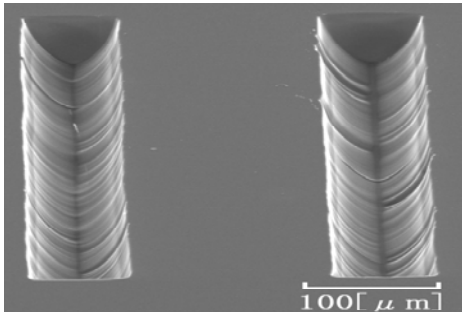


図3 X線マスクとレジストの相対位置を変化させた3次元構造体

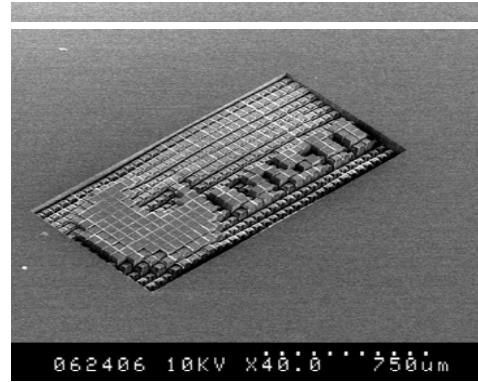


図4 高度産業技術研究所のロゴマークの3次元微小構造体

一方、光が障害物の端を通過して伝播するとき、光が障害物の裏側に回り込むという回折現象が起こる。この現象を利用して製作した3次元構造体の例を図5に示す。この構造体は $50\mu\text{m}$ 正方形の透過部を持つX線マスクとレジストの距離を $90\text{mm}$ 離して製作したものである。

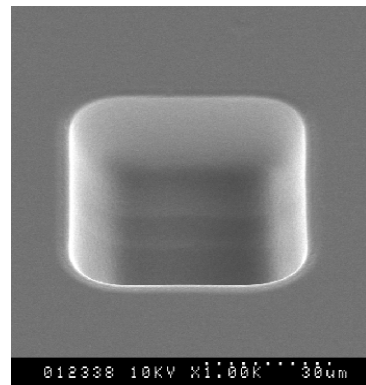


図5 回折を利用して製作した3次元構造体

以上のことより、これら三つ方法を組み合わせるによって、より複雑な形状の3次元構造体を製作することが可能だと考えられる。

### 3.1.3 まとめ

X線マスクとレジストの相対位置を変化させることができる多軸露光ステージを構築した。そして、このステージを用いて、3次元微小構造体の試作を行い、多軸露光ステージの可能性を探った。その結果、様々な形状の3次元微小構造体を製作することが可能であることがわかった。

### 3.2 放射光スペクトル測定

ニュースバルBL-11では、図6に示すように、偏向

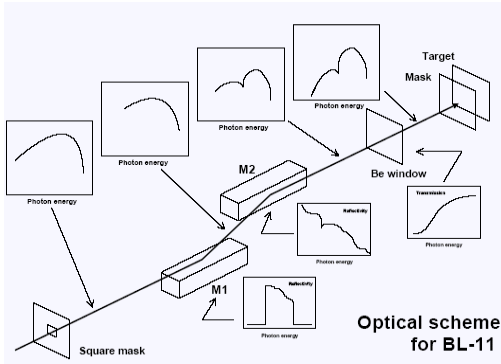


図6 ビームラインBL-11の光学系配置の模式図

電磁石より放出される放射光は2枚のミラー（Ni/W/C多層膜ミラーおよびPt蒸着ミラー）およびベリリウム真空隔壁（ $t=200\mu\text{m}$ ）を経て、ビームライン末端の露光チャンパーへと導かれている。BL-11でのX線ディープリソグラフィ実験の結果、PMMAレジスト材の加工深さは、多層膜ミラーおよび蒸着ミラーの光反射率が波長に強く依存している点、および、PMMAレジスト材のX線感度特性が波長に依存している点、という主に2つの要因が関係していると考えられている。2枚のミラーへのX線入射角度は、それぞれ臨界角以下の全反射条件を満たすように設定されているが、昨年度に行った測定からX線短波長領域（高エネルギー域）の光が相対的に強く吸収されているという結果が得られた。また、この測定には、ダイナミックレンジの大きな固体半導体検出器（SSD）を用いて測定を行ったが、通常露光時のリング蓄積電流値（ $>100\text{mA}$ ）では検出器が飽和してしまったため、 $<0.05\text{mA}$ の極めて小さなリング蓄積電流の下でしか測定できなかった。この問題に対処するために、光路の途中に4段の絞り（プラス開放）を挿入する機構（日本電子製：絞り移動装置（JEM200CL用）、絞りホルダー（JEM200CL用））を付加し、実際の露光条件と同様のリング蓄積電流値で測定を行った。

### 3.2.1 実験方法

X線のスペクトル分布を測定するために、RONTEN社製の固体半導体検出器（Siドリフト検出器：SDD）を準備した。このX線検出器は、従来から広く使われているX線検出器である、Si(Li)半導体検出器に比べて計数率特性に優れ、また、Ge半導体検出器のように吸収端が測定エネルギー領域に存在しているという弱点が無いなど、軟X線領域のスペクトルを測定する上で優れた特性を有している。さらに、透過型電子顕微鏡用のピンホール絞りを、専用の絞り移動装置を用いてニュースバルBL-11の露光チャンパーの下流位置に挿入することによ

て、X線検出器へ到達するフォトン数を抑制することが可能な設計とした。絞りの模式図7を示す。

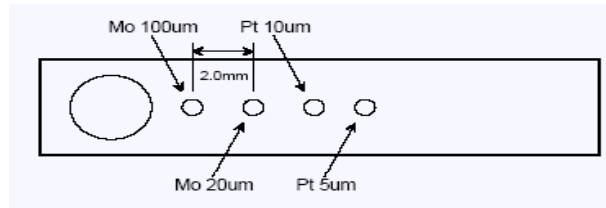


図7 極小ピンホール絞り

X線検出器とピンホール絞り移動装置は、XYステージ（ストローク20.0mm）に固定されており、このステージのバーニヤを動かすことによりビーム中央と周辺部での放射光の分散具合（スペクトル形状の変化）など、放射光ビーム形状に応じた測定位置の調整を行うことが可能となっている。さらに、より広い空間の放射光強度分布を測定するために、露光チャンパーに取付けるフランジの下流取り出し孔を左右に偏心させた偏心フランジも準備した。

### 3.2.2 測定結果と考察

BL-11における入射光強度分布の測定は、リング蓄積エネルギーが1.0GeVと1.5GeVに対して行った。リング蓄積エネルギーが1.0GeVでの測定では、最小のピンホール絞りを挿入することにより、LIGAプロセスのX線リソグラフィー露光時と大差ないリング蓄積電流である236mAにおいてもX線検出器が飽和して測定不能となることはなかった。リング蓄積エネルギーが1.5GeVでの測定では、通常露光のリング蓄積電流では最小のピンホール絞りを挿入してもX線検出器の飽和を抑えることができず、リング蓄積電流を0.8mA程度と大幅に落とさなければ正しい測定を行うことができなかった。リング蓄積エネルギー1.0GeV、リング電流236mAにおけるBL-11出力光スペクトル測定結果を図8に示す。

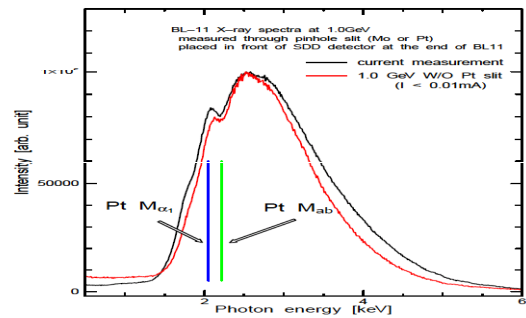


図8 実露光時に近いリング蓄積電流値（236mA）におけるスペクトル強度分布（1.0GeV）



この時のX線検出器のDead Time はおおむね30%以下を維持しており、実露光時に近いリング蓄積電流でスペクトル測定を行うことができた。

今回の測定で得られたスペクトルを、昨年度に非常に小さなリング蓄積電流で測定したスペクトルの形状と比較すると、特に高エネルギー域の強度が相対的に大きくなっていることが判る。これは、前回のスペクトルの測定では、X線検出器が飽和する領域の中でも放射光ビームの下端部分のみのスペクトルしか測定ができなかったのに対し、この度の測定では、新たに挿入したピンホール絞りの効果で強度の最も強いビーム中央部が測定でき、相対的に発散の小さい高エネルギーの成分を正しく検出することが可能であったためと推察される。また、図中の2本の縦線は、挿入したピンホール絞り(図9)の主成分元素であるPtの特性X線(Pt  $M\alpha$  12.051keV、Pt  $M\alpha$  2.217keV)のピーク位置を示しており、2keV付近のスペクトル強度を議論する際には、これらPtからの蛍光X線の影響がある旨を考慮に入れた検討が必要である。

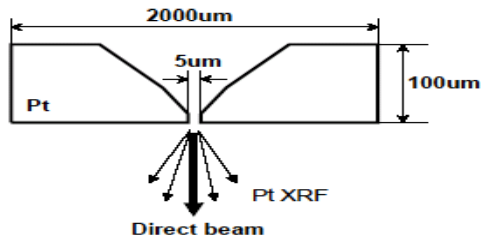


図9 ピンホール絞りの断面(概念図)

これは絞りとして挿入したPtが、絞りの厚さ方向全体に高アスペクト比で小孔が貫通しているのではなく図のように、テーパ状の大きな穴の底部に小孔加工が施されているために、小孔部分を通過した放射光(X線)だけでなく、Pt層から発生した蛍光X線(Pt  $M\alpha$  1)もあわせて検出器に検出されたためと推察される。

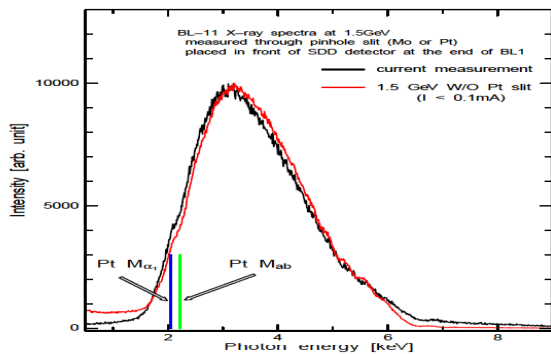


図10 リング蓄積電流値(0.8mA)におけるスペクトル強度分布(1.5GeV)

リング蓄積エネルギー1.5GeV、リング電流0.8mAにおけるBL-11出力光スペクトル測定結果を図10に示す。

1.5GeVでは、最小のピンホール絞りを挿入してもX線検出器が完全に飽和してしまったため、通常露光時のリング電流ではスペクトルの測定を行うことは不可能であった。このため、やむをえず、リング蓄積電流をできる限り小さくし、放射光ビーム中央部から少し外れた、やや強度の弱い部分のスペクトルを測定ことで対処した。

1.5GeVの時と同様に、今回の測定で得られたスペクトルを、昨年度に非常に小さなリング蓄積電流で測定したスペクトルの形状と比較したところ、やや高エネルギー域に低下が見られたが、両者に極端な差異は見受けられなかった。昨年度に比べ、今年度1.5GeVでの露光効率はかなり落ちているという報告があるが、スペクトルの形状から判断した限りでは、ビームの質が低下している様子はほとんど見られなかった。

### 3.2.3 まとめ

今年度の測定では、光路の途中に4段の絞りを挿入する機構を付加し、実際の露光条件と同様のリング蓄積電流値で測定を試みた。リング蓄積エネルギー1.0GeVでは、リング電流236mAにおいてもX線検出器のDead Timeはおおむね30%以下を維持しており、実露光時に近いリング蓄積電流でスペクトル測定を行うことができたが、1.5GeVの測定では通常露光時のリング蓄積電流で測定を行うことは不可能であった。

昨年度に測定したスペクトルとの比較の結果、1.0GeVでは特に高エネルギー域の強度が相対的に大きくなっており、これは、新たに挿入したピンホール絞りのおかげで強度の最も強いビーム中央部が測定でき、相対的に発散の小さい高エネルギーの成分を正しく検出できたためと推察される。一方1.5GeVでは、測定したスペクトルの形状から判断した範囲では、ビーム中央部の測定ができなかった事も関係して、昨年度のスペクトル分布とほぼ同様のスペクトルが得られた。

今後の課題としては、X線検出器の飽和を避けるために、より小径のピンホール絞りを、さらに、より高いカウントレート(～106cps)にも対応可能なSiマルチカソード検出器などを用いて測定を行う等、諸々の改良を検討する必要があると思われる。

(文責 松井 博)

(校閲 毛利信幸)

## 2 純マグネシウム蒸着皮膜の品質評価に関する研究

高谷泰之

### 1 目的

マグネシウム(Mg)は耐食性に乏しく、そのままでは大気中で灰黒色に変色し、実用合金となると時々激しい局部腐食を起こす事例が見受けられる。

Mgはその純度が高くなるほど耐食性が向上することが知られ<sup>1)</sup>、その耐食性劣化の要因には不純物混入による純度低下があげられる。Mg管体や部材の腐食は表面の高純度化を図ることによって防止できることが期待される。そこで、Mg合金表面を高純度化させる方法として真空蒸着法を開発した<sup>2)</sup>。この方法は、純度の低いMgを蒸発させ、と不純物元素の蒸気圧差を利用してMgのみを成膜する。この方法により高純度なMg皮膜で実用合金の表面を覆うことができる。

本研究はMg蒸着膜の電気化学的特性を明らかにすること、耐食性指標を測定する技術を見いだすこと、表面処理部材の評価として不可欠な膜質の均一性に対する評価方法を確立させることを目的とした。

### 2 実験方法

蒸着皮膜はMgの蒸気圧を利用した被覆法によりAZ31基材表面に施した(蒸着Mg皮膜/AZ31と略記する)。

蒸着皮膜の比較材料として99.9mass%Mg(3N-Mg)およびMg-Al-Zn系合金(AZ31)を用いた。

表面処理を施した部材表面における広範囲での耐食性の優劣(表面処理の均一性の評価)が評価できるフラットセル(図1)を適用した。すなわち、形成された蒸着

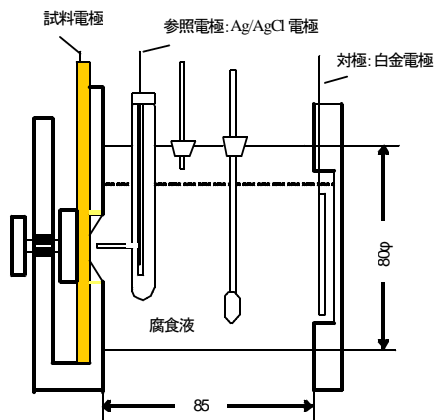


図1 電気化学測定用セルの模式図

Mg皮膜板材(50×50mm、蒸着Mg皮膜厚さ:10 $\mu$ m)をフラットセルに挟みこみ、0.05mol/dm<sup>3</sup>硫酸ナトリウム水溶液(腐食液)に1cm<sup>2</sup>のみを露出させ、電気化学的インピーダンス測定を行った。電気化学的インピーダンス測定は3電極式とし、試料電極、白金対極と参照電極である。参照電極にはKCl飽和Ag/AgCl電極を用い、周波数応答解析装置とポテショスタットを連結した。測定条件は腐食電位における印加交流電圧の振幅を5mVとし、10<sup>3</sup>Hz~10<sup>5</sup>Hzの周波数範囲で行った。なお、測定はすべて308Kである。

### 3 結果と考察

#### 3.1 蒸着Mg皮膜のインピーダンス特性

硫酸ナトリウム水溶液中に完全に浸漬し逐次測定した蒸着Mg皮膜/AZ31の電気化学的インピーダンス特性の一例を図2に示す。電気化学的インピーダンス特性はベクトル軌跡図の $Z_{re}$ 対 $Z_{im}$ で表示している。

蒸着Mg皮膜/AZ31では浸漬直後には小さな半円が見られ、その直径は約6×10<sup>3</sup> $\Omega$ cm<sup>2</sup>であり、それに続いて拡散のインピーダンスの直線部が見られる。浸漬30分後には半円は大きくなり、その直径は約12 k $\Omega$ cm<sup>2</sup>となる。浸漬期間が90分までは半円は大きくなり、拡散インピーダンスの領域で新たな半円が描かれる。

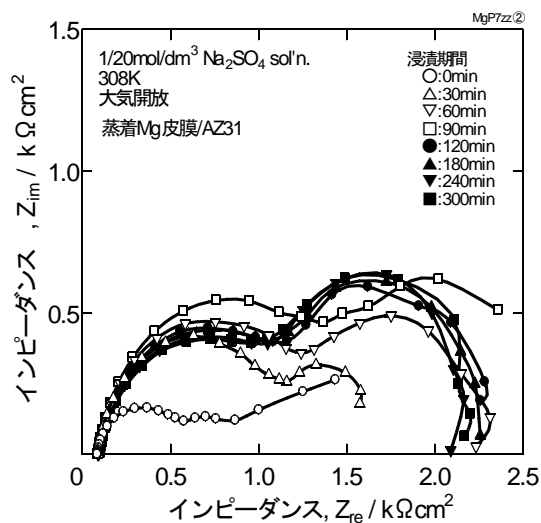


図2 蒸着Mg皮膜/AZ31のインピーダンス特性のベクトル軌跡図の経時変化



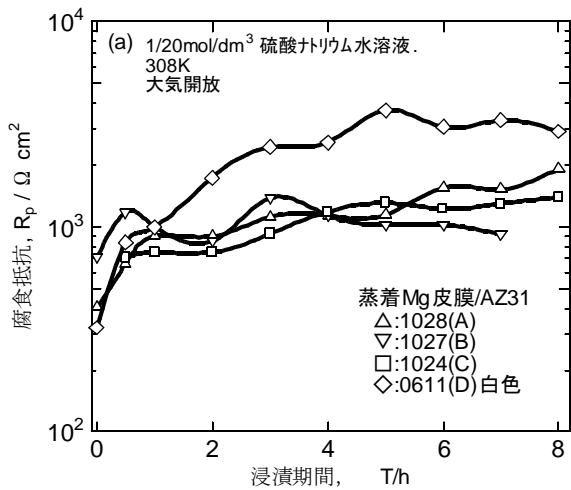


図3 腐食抵抗値の経時変化

浸漬期間が長くなると左側の半円は逆にわずかに小さくなり、右側の半円はほとんど変わらない。右側の半円は拡散のインピーダンスである。

複数の蒸着Mg皮膜/AZ31のインピーダンス特性を測定し、図2の左側の半円の直径より求められる  $R_p$  値の経時変化を図3に示す。Mg皮膜外観が白色を呈していた試料Dは腐食抵抗値が高い値を示したが、皮膜の密着性に乏しく、皮膜の酸化が示唆される。試料A、BとCは比較的金属光沢に近い外観を呈していたもので、腐食抵抗値は  $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  値で推移し、これらはほぼ同じ性状の皮膜が形成されているといえる。

### 3.2 蒸着Mg皮膜の被覆分布と前処理の影響

AZ31基材に形成させた蒸着Mg皮膜が、広範囲な面積を有する試料における膜質の均一性およびMg合金AZ31基材の蒸着処理前の部材表面調整の処理方法の違いを評価した。平板表面の9個所の電気化学的インピーダンス特性を調べた。

その一例として、複雑形状部材に有効な化学研磨法と通常の機械研磨法が蒸着Mg皮膜の腐食抵抗値に及ぼす影響とその時の膜質の均一性の分布を図4に示す。

(a) はMg合金AZ31基材をSiC研磨紙で機械研磨し、Mg蒸着を1回施した皮膜 (Mg皮膜厚さ：約  $10 \mu\text{m}$ ) の腐食抵抗値分布を示す。腐食抵抗値は  $1.0 \sim 2.0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  範囲にあり、表面全域での皮膜の膜質の均一性が良好である。次に、化学研磨/1回Mg蒸着 (b) の場合、腐食抵抗値は小さくなるが、化学研磨/2回Mg蒸着 (c) の場合、機械研磨と同等な腐食抵抗値が得られることがわかった。

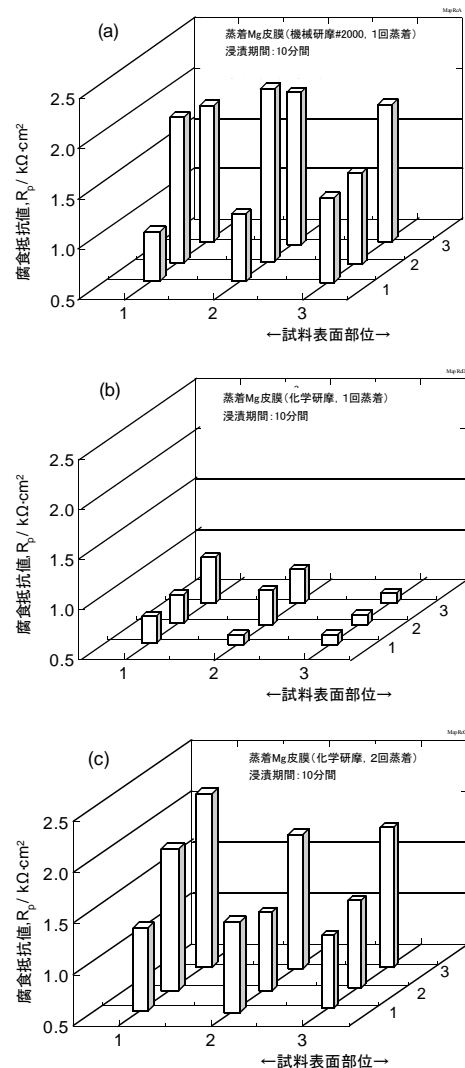


図4 表面における各部位の腐食抵抗値分布

## 4 結論

広い面積をもつ板状試料における蒸着Mg皮膜が均一に被覆された場合、その腐食抵抗値は  $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  である。蒸着Mg皮膜の前処理では機械研磨がもっとも優れ、化学研磨では2回 ( $20 \mu\text{m}$ 厚さ) 蒸着することにより、良好な腐食抵抗値が得られることがわかった。

本研究は平成14/15年度に近畿経済産業局より委託を受け、(財)新産業創造研究機構、姫路工業大学、(有)プラス、(株)姫路鍍金工業所、ハニー化成(株)と共同で実施した。ここに関係各位に感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) A. F. Schaeffler: Met. Prog. 56, 620 (1949).
- 2) 椿野春繁, 山本厚之: 金属, 1, 6, 524 (2001).

(文責 高谷泰之) (校閲 上月秀徳)

### 3 醱酵食品副産物からの機能性物質生産技術の開発

原田 修, 吉田和利, 大橋智子, 脇田義久, 井上守正, 桑田 実, 藤村 庄

#### 1 目 的

酒粕、特に近年、生産量が増加している液化仕込みの酒粕や焼酎粕などの醱酵食品副産物は、栄養学的に優れたものでありながら、再利用が困難になりつつあり、新たな有効利用法の開発が重要な課題となっている。

このため、地域の大手清酒メーカーの大関株、機能性食品素材を製造しているヤエガキ醱酵技研株、総合澱粉メーカーである松谷化学工業株、亜臨界水処理技術と食品の分析、機能性評価技術を有する兵庫県立工業技術センター、ならびに食品成分の生理活性の研究で多大の実績のある姫路工業大学と共同で以下の研究開発を実施した。

本研究では、酒粕、特に液化仕込みで得られる酒粕や焼酎粕の高度利用技術を体系的に開発し、その素材を実用に供する技術を開発すると共に、酒粕や焼酎粕自体の付加価値を高めて新規な製品として需要の拡大をはかることを目的とする。

この中で本年度当センターが分担したのは①再醱酵酒粕抽出液の培養動物細胞による機能性評価、②アルコール醱酵副産物の高温高压水処理による最適レジスタントスターチ生成条件の確立、③酒粕と焼酎粕の混合物の高温高压水処理によるムメフラールの生産、であるが、特に成果に結びついた①と②について報告する。

本年度は、①については、酒粕の再醱酵による生理機能の強化を検討するためNO（一酸化窒素）産生抑制活性評価を行った。NOは生体内で産生されるシグナル伝達物質で、ターゲットとなる組織の違いにより血管弛緩作用（血圧調整）や細菌などの体外からの異物除去作用といった様々な役割を担っている反面、不対電子を有するラジカル分子であるためその産生量が過剰になると発ガン作用を増大させると考えられている。そこで今回は再醱酵酒粕抽出液がLPS（リポ多糖）刺激で活性化されたマクロファージ細胞からのNO産生に及ぼす影響とNOの消去能について検討を行った。②については、まず酒粕の高温高压水処理による成分変化や加水分解挙動について基礎的検討を行い、その後、レジスタントスターチと同様に難消化性効果を持つ水溶性食物繊維の最適生成条件について、および機能性調味料として有効な生

理活性について検討を行った。

#### 2 実験方法

##### 2.1 培養動物細胞による機能性評価

###### 2.1.1 供試試料

大関株式会社より酒粕、再醱酵酒粕それぞれの凍結乾燥品、ドラムドライ乾燥品計4種の提供を受けた。それぞれをPRMI-640培地で室温約1時間の抽出操作後、滅菌フィルターでろ過を行った（ただしNOスカベンジャー活性測定に関しては蒸留水で同様の抽出操作を行った）。

###### 2.1.2 再醱酵酒粕抽出液のNO産生抑制活性

マウス由来マクロファージ様細胞J774.1(JCRB0018)を96ウェルマイクロプレートに $2.0 \times 10^6$  cells/wellで播き37°Cで1時間培養後、LPS 10  $\mu$ g/mlを含む酒粕抽出液100  $\mu$ lを細胞に添加し24時間培養した。

その後、上清100  $\mu$ lを取り出して液中に含まれるNO<sup>2+</sup>量（NOは水中では速やかに分解されるため分解産物のNO<sup>2+</sup>で測定）をGriess-Romijn試薬を用いて比色定量（Abs. 550nm）を行った。なお検量線の作成にはNaNO<sub>2</sub>を用いた。

###### 2.1.3 再醱酵酒粕抽出液のNOスカベンジャー活性

NOの発生源としてNOCl<sub>7</sub>（半減期5分）を0.1M NaOHに溶解し0.1M NOCl<sub>7</sub>を調製した。酒粕抽出液はリン酸緩衝液（pH 7.2）で希釈し目的とする濃度に調製した。まず、酒粕抽出液を96ウェルマイクロプレートに100  $\mu$ l入れ、ついで0.1M NOCl<sub>7</sub>を4  $\mu$ l添加し10分間室温にて反応を行った。その後上清100  $\mu$ lを取り出して液中に含まれるNO<sup>2+</sup>量をGriess-Romijn試薬を用いて比色定量（Abs. 550nm）を行った。

##### 2.2 高温高压水処理による最適レジスタントスターチ生成条件の確立

###### 2.2.1 高温高压水処理

試料スラリーを高圧雰囲気下へ送液可能なスラリーポンプ、滞留時間が短い反応管、および未分解物等の固形物が含まれた溶液でも排出可能なコントロールバルブを

備えた連続式の高圧高温水処理装置を用いた。反応管には、予熱水とスラリーの混合を促進するためにスタティックミキサーを用いた。系内の圧力は圧力計からのデータをフィードバックさせたコントロールバルブにより調整した。ここで、反応温度は反応管出口温度とした。滞留時間を短くしたのは、低分子化して生成したアミノ酸や単糖類の二次反応を防止するためである。処理条件は、表1に示したように反応温度170~360℃、圧力22MPaで反応時間が1.17~1.88秒である。ここで、10wt%の酒粕（液化仕込み酒粕、大関株）スラリーは予熱水と混合されて、最終的に2.7wt%になる。

表1 高温高圧水処理条件

Run. No.	反応温度 (°C)	密度 (D) (g/cm <sup>3</sup> )	滞留時間 (T) (sec)
1	170 (213)	0.9103	1.88
2	200 (243)	0.8794	1.82
3	240 (294)	0.8316	1.72
4	260 (329)	0.8041	1.66
5	290 (358)	0.7566	1.56
6	320 (378)	0.6972	1.44
7	360 (382)	0.5681	1.17

反応管の体積 (V), 3.1 ml.

全流量 (F), 90ml/min (スラリーポンプ; 70ml/3min,

水用ポンプ; 200ml/3min)

圧力, 22MPa

( ): 予熱水の温度

滞留時間 : T= DV/F

## 2.2.2 抗酸化活性の分析

### ① DPPH分光測定法による抗酸化力測定

DPPHはラジカルが補足されると紫色が消失する性質を持つ。DPPH 100μM (50%エタノール)溶液を調整し、その1mlに対し、20 mg/mlとなるように調整した高温高圧水処理物可溶成分 (14000rpm 遠心後の上清を凍結乾燥したもの) 溶液 10ulを加え、室温で30分間静置後、517 nm の吸光度を測定した。コントロールはサンプルを添加しないものとし、抗酸化力 (%) は(コントロール-サンプル)/(コントロール)×100で求めた。

### ② LDLの抗酸化試験

健康な人から採取した新鮮な血液を3000 rpm、10min 遠心することにより血漿を得た。その血漿をKBrを用いて比重を 1.24g/mlとした後超遠心管に移し、上からPRSを重層した。100,000 rpm、60 min 遠心後、LDL画分を

分取した。LDLの蛋白量をBCA法により測定し、180 mg/mlとなるように PBSを用いて LDLを希釈した。その1mlに対し 20mg/mlとなるように調整した高温高圧水処理物可溶成分を2ul 添加した。その後 210μM V70 (2,2-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethyl valeronitrile))溶液を2ul加え、37℃でインキュベートし、生成する共役ジエンを234nmで3~5分おきに測定した。コントロールにはサンプルを添加しないものを用いた。

## 3 結果と考察

### 3.1 培養動物細胞による機能性評価

#### 3.1.1 酒粕再醗酵抽出液のNO産生抑制活性

マクロファージ細胞 J774.1からのNO産生抑制活性の結果について図1に示す。マクロファージ細胞にLPSを添加して活性化することでLPS無添加 (non-LPS) のものと比較してNO産生量は11倍ほど上昇した (Cont.)。

酒粕および再醗酵酒粕抽出液を LPSと共に細胞に添加すると濃度依存的にNOの産生量を抑制することが分かった。また再醗酵を行うことでより強い抑制活性が得られることが分かった。酒粕の乾燥方法に関しては、ドラムドライ乾燥品の方が凍結乾燥品と比較すると高活性であるが、外見上着色 (やや茶色に変化) も強いことから熱処理による影響が考えられる。

#### 3.1.2 再醗酵酒粕抽出液のNOスカベンジャー活性

NOの産生抑制機構について 1)マクロファージから産生されたNOの消去能 (スカベンジャー活性)、2)NOを産生するiNOS (誘導型NO合成酵素) の発現あるいは酵素阻害が考えられる。そこで酒粕抽出液のNOに対するスカベンジャー活性を検討するため、自発的にNOを発生する試薬を用いてその消去能を確認した (図2)。その結果、酒粕および再醗酵酒粕抽出液共に濃度依存的にNO量 (NO<sup>2</sup>相対量) が減少するといった前項のマクロファージ細胞からのNO産生抑制活性の結果と似たような傾向が見られた。なお、凍結乾燥品においてNO量 (NO<sup>2</sup>相対量) がコントロールよりも増加したように見られる現象については、凍結乾燥した酒粕抽出液中に残存する窒素化合物や有機酸によるpHの変化がNO<sup>2</sup>量測定に影響を与えたと考えられる (今回の実験はNO発生剤を用いていることから総NO量はほぼ一定である)。よって、酒粕抽出液のマクロファージ細胞からのNO産生抑制活性はその成分中のNOスカベンジャーに起因すると思われるが、今回の実験ではiNOSの酵素阻害や発現阻害といった効果を否定することもできない。今後、iNOSに対する酵素活性やウエスタンブ

ロットによる発現量の確認などより詳細な検討が必要である。

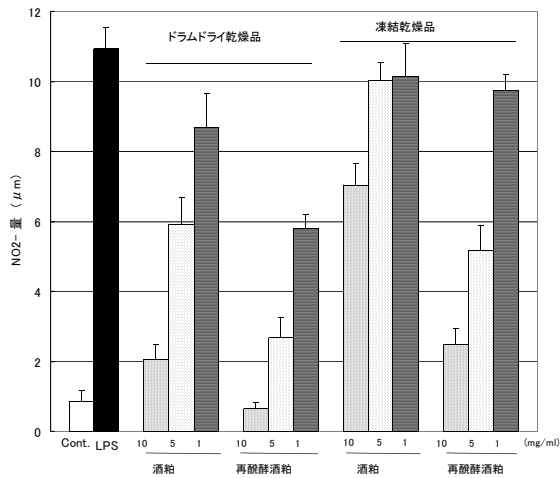


図1 J774.1 からのNO<sub>2</sub><sup>-</sup>産生抑制活性

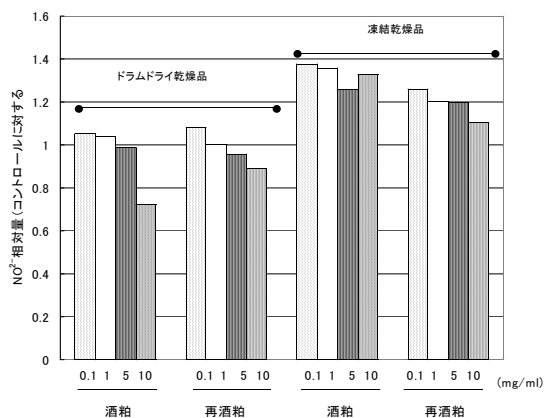


図2 NO スカベンジャー活性

### 3.2 高温高压水処理による最適レジスタントスターチ生成条件の確立

#### 3.2.1 高温高压水処理による分解挙動

図3に、高温高压水処理酒粕の組成を示す。この図で特徴的なのは、処理温度を上げると水溶性食物繊維が生成することである。水溶性食物繊維はレジスタントスターチと同様の生理活性効果があり、整腸作用や血糖値の上昇抑制効果があることが知られている。水溶性食物繊維は未処理酒粕から200℃の処理物では生成しないが240℃処理物から生成が観察され、320℃で最大 5.7%が生成することがわかった。それらは酵母細胞壁のβグルカンが加水分解して可溶化したもの、もしくはレジスタントスターチの一部と考えられる。また、不溶性食物繊維

は水溶性食物繊維の生成に伴って減少しているが、これは不溶性食物繊維には酵母の細胞壁が含まれるためであると考えられる。次に、可溶成分の窒素分析を行った。その結果を図4に示す。図のよう処理温度とともに窒素分が増加して、375℃では 170℃の約倍になっている。酒粕の窒素源としては米タンパク質と酵母が考えられるが、米タンパク質は精米には数%しか含まれないこと、および水溶性食物繊維の増加から酵母の加水分解が示唆されることから、この窒素分増加は酵母由来のものであると考えられる。

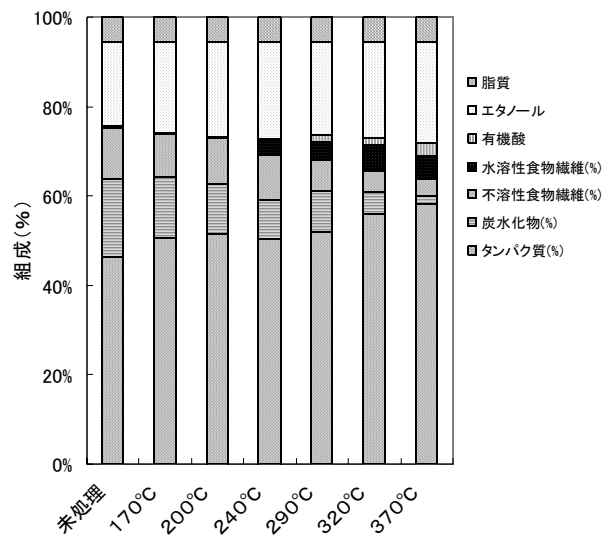


図3 高温高压水処理酒粕の組成

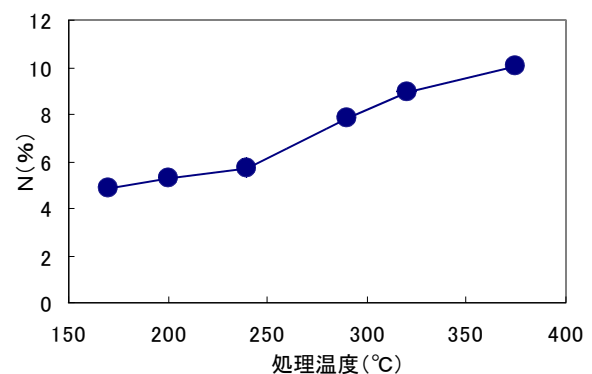


図4 高温高压水処理酒粕の可溶成分中の窒素分

#### 3.2.2 抗酸化活性

一般に、食品を加熱したり長期熟成させるとメラノイジンと呼ばれる褐色色素がでてくる。これはカルボニル化合物とアミノ化合物がメイラード反応によりできた化合物である。

メラノイジンの特徴として、①不規則な分子重合体である、②光吸収の波長域が広い、③抗酸化活性を有する、等が挙げられる。ここでは示さないが、酒粕を高温高压水処理すると処理温度が高くなるにつれ遊離グルコース、遊離アミノ酸量ともに減少することが明らかとなった。290℃以上の処理で褐色化が顕著であり、吸光度測定において光吸収の波長域が広がった。抗酸化活性を検討したところ、未処理では抗酸化活性が認められなかったのに対し、290℃以上の処理物（290℃：20.8%、320℃：33.1%、375℃：64.1%）で活性が認められた（図5）。以上のことから、高温高压水処理によりメイラード反応が起きており、その反応産物により抗酸化活性が付与しているものと考えられる。

今回最も抗酸化活性の強かった375℃処理物についてLDLの抗酸化試験を行ったところ（図6）、コントロールでは実験開始後約60分から酸化が開始されたのに対し、375℃処理物を添加した場合には酸化が抑制された。このことから酒粕の高温高压水処理物には動脈硬化の進展予防作用のあることが期待される。上述したように、メラノイジンは不規則な分子群であり、化学構造は一義的に特定できない。分子量は約500程度の低分子のものから数十万の高分子のものまで多様であり、体内での吸収については不明な点が多く、高分子のものについては食物繊維様の作用を発揮し、吸収されないと考えられている。しかしながら、メラノイジンの一部は動物体内に吸収されることがラットを用いた実験で報告されている。また、抗酸化活性については高分子のものに限らず、体内に吸収されやすいと考えられる分子量500～1000程度の低分子のものにも認められることが報告されている。今回用いた高温高压水処理装置の利点として、反応時間が短いことが挙げられ、生成するメラノイジンは低分子であり、体内に吸収され、抗酸化活性を発揮できることが期待される。

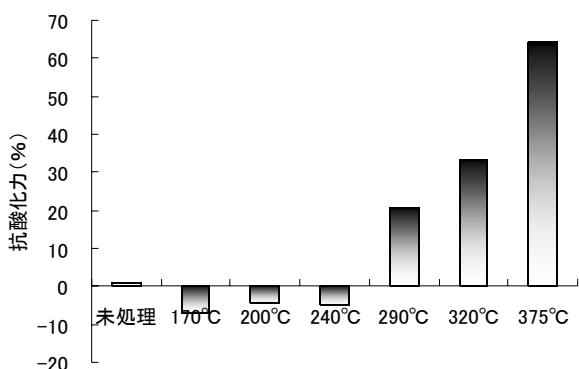


図5 DPPH法による抗酸化試験

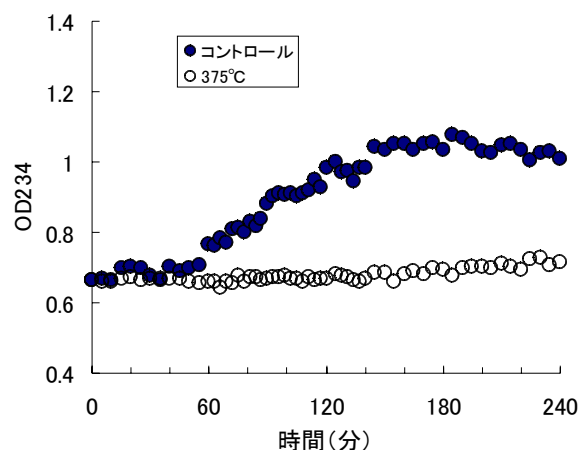


図6 LDL抗酸化試験

## 4 結論

### 4.1 培養動物細胞による機能性評価

培養動物細胞を用いて再醗酵酒粕抽出液の機能性評価をした結果、以下のことが明らかとなった。

①マクロファージからのNO産生抑制活性が認められ、NO産生過剰に起因する疾患（関節炎等）の症状低減に期待が持たれる。

②NO産生抑制の機構として、産生されたNOの酒粕抽出物による除去が考えられた。

### 4.2 高温高压水処理による最適レジスタントスターチ生成条件の確立

酒粕の高温高压水処理による加水分解挙動について基礎的検討を行い、さらに水溶性食物繊維の最適生成条件、および機能性調味料として有効な生理活性について検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

①処理温度を上げると水溶性食物繊維が生成し、320℃で最大5.7%であった。これに伴い、不溶性食物繊維は減少した。

②可溶成分中には処理温度の上昇と共に窒素分が増加していることから、有用成分の多い酵母エキスが溶出していることが示唆された。

③DPPH法による抗酸化試験およびLDL抗酸化試験から、高温高压水処理酒粕には抗酸化活性が付与されていることがわかった。

（文責 原田 修）

（校閲 一森和之）

## 4 斜め織織物の開発と高性能・高機能繊維系製品の開発

小紫和彦，山口幸一，佐伯光哉，藤田浩行，瀬川芳孝，長谷朝博

### 1 目 的

普通織物は、たて糸とよこ糸が直交している。斜め織織物は、図1に示すようにたて糸とよこ糸が斜めに交差している織物を示し、普通織物も斜め織織物も2軸で平面状（2次元）の織物であり、古くから興味を持たれているが実用化されていない。

しかし、伝動ベルトの基布としてニーズが存在することから、斜め織織物の実用化研究を開始したので報告する。

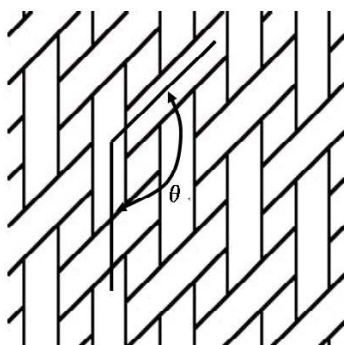


図1 斜め織織物

### 2 斜め織織機の研究

斜め織織物を織る斜め織織機についての国内特許を調査した結果、主に下記4件が該当する。

- ① 斜織物地とその製織方法及び織機  
(特公昭48-30032、公知日 昭和48.9.17)
- ② バイアス布織機における誘導ローラー装置  
(特公昭48-31951、公知日 昭和48.10.3)
- ③ 斜め織り織機  
(特公昭51-28748、公知日 昭和51.8.20)
- ④ 斜織物と斜織織機  
(特開昭63-196738、公知日 昭和63.6.15)

上記①と④の2件が兵庫県・播州織産地から出願されており、シャトル織機によるものとレピア織機によるものである。今回の開発は、④による平成元年にレピア織機を原型として試作した斜め織織機の技術<sup>1)</sup>をベースとしている。この織機の概略図を図2に示す。なお、4件の特許とも斜め織織物は請求範囲から除外されていることから、斜め織織物は公知の事実であると判断さ

れる。他に三軸織物と四軸織物が開発されているが、力学的等方性を旨としたものであり斜め織織物とは目的が異なる。斜め織織機は、これらの織機構成とは異なり、むしろ普通織機構成に近いものである。

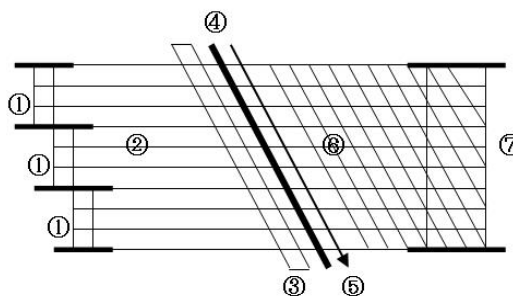


図2 試作斜め織織機の概略図

- ① たて糸ビーム
- ② たて糸
- ③ 開口装置
- ④ 箄
- ⑤ よこ糸
- ⑥ 斜め織織物
- ⑦ クロスビーム

### 3 斜め織織機の開発

試作斜め織織機は、開口装置にジャカードを使用しているため織物規格に制約があり、箄打ち機構もクランク方式であるため左右におけるクランクの長さが異なる等で生産性が低いなどの欠点がある。また、生産用2号機以降の量産も困難な状態であるから、試作斜め織織機の問題点を精査することによって、表1に示す仕様で、量産可能な斜め織織機の開発を進めており、平成16年度中には完成予定である。

表1 開発斜め織織機の仕様

項 目	仕 様
ベ ー ス 織 機	高速レピア織機
開 口 装 置	10枚ドビー装置
箄 打 ち	両側確動カム駆動
送 出 し	3本ビーム・電動方式
巻 取 り	電動方式
回 転 数	300RPM



#### 4 斜め織織物の特徴

斜め織織物の特徴を把握する必要もあるため、現在は、試作斜め織織機により各種斜め織織物の試織を行い検討を重ねている。

##### 4.1 引張強さの異方性について

材料の引張特性は力学的特性の基本となるため、引張特性の異方性について、次のような簡単なモデルによって検討を行った。引張方法は単純1軸引張とし、両方のチャックに把持されているたて糸とよこ糸の強さが同等に有効であるとした。また、有効試料長と有効試料幅の比を変えて検討したが、その比が1:1のときに特性を明確に表すため、そのときの結果を図3に示す。なお、参考の三軸織物、四軸織物は等方性であり、普通織物と斜め織織物は異方性であることを示している。また、普通織物は上下・左右対称であるが、斜め織織物は上下・左右対称でないから、普通織物と斜め織織物は異方性の特性が異なる。

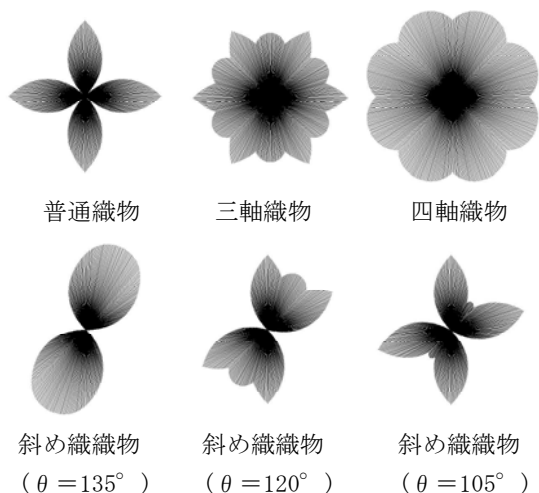


図3 モデルによる引張強さ異方性の検討

異方性の妥当性を検討するため、引張試験機(島津製作所製AG-1000B)を使用し、有効試料長25mm、有効試料幅25mm、引張速度30mm/minで実験した。なお、試料はたて糸方向から22.5°毎に採取した。図4に普通織物、図5に斜め織織物の実験結果を示す。普通織物においては、バイアス方向の引張強さの傾向が異なるが、たて糸とよこ糸の交差の関係が影響しているものと考え、伸びは大きな値を示している。斜め織織物は、製織時には $\theta = 135^\circ$ に設定しているが、織物が織られた時点から交差角が減少する傾向にあり、 $\theta = 105^\circ$ に近い図形を示している。事実、試料の交差角を測定すると $\theta = 105^\circ$ であった。なお、伸びは強さの弱い方向に大きい傾向を示す。

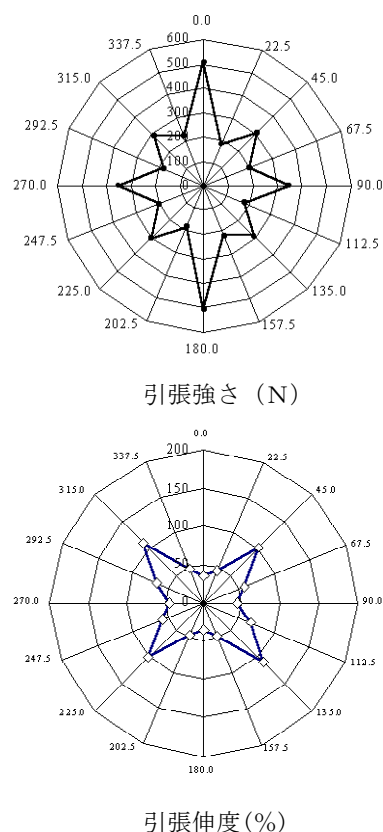


図4 普通織物の引張試験結果

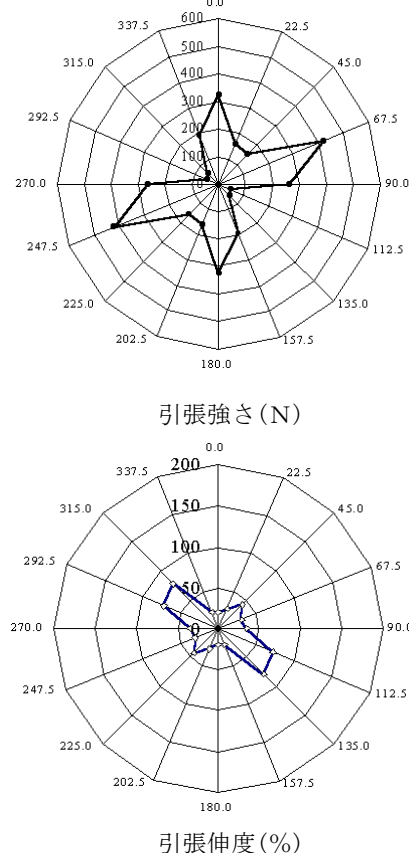


図5 斜め織織物の引張試験結果

#### 4.2 ドレープ性について

引張強さの異方性が普通織物と斜め織織物で異なったように、その他の力学特性の異方性は異なることは容易に推測される。ドレープ性の比較を図6に示す。普通織物は比較的均等な形状を示しているが、斜め織織物の形状は、交差角の方向には垂れ下がりが大きく、狭角の方向にはノードが多くなっていることがわかる。また、普通織物よりも斜め織織物が柔軟であることも示している。事実ドレープ係数を計算すると、普通織物は0.672となり、斜め織織物は0.467となる。

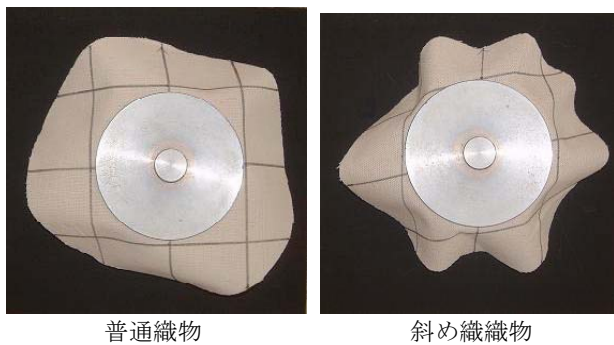
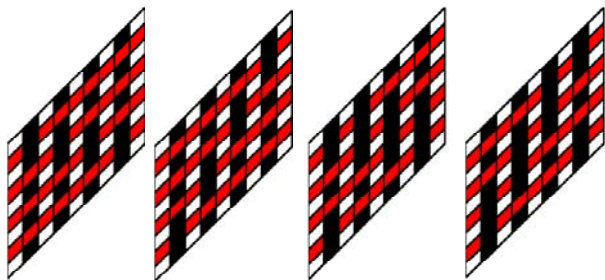


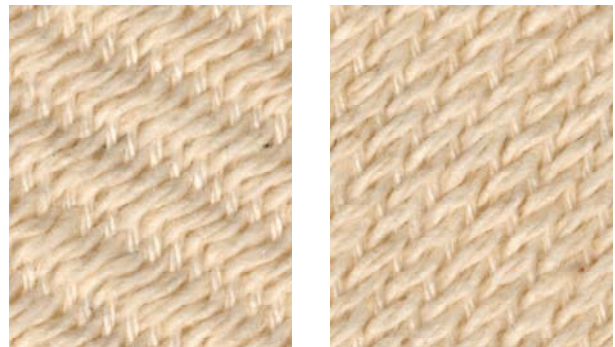
図6 ドレープ性の比較

#### 4.3 織物組織について

斜め織織物は、よこ糸が斜めであるため、織物組織により織物表面の形状が異なると考えられる。図7に斜め織織物の綾織の模式図例を示すが、よこ糸を右上りで示しているため、左上りの綾線は緩やかになり、右上りの綾線は急になることを示している。事実、これらの組織で斜め織織物を織ると、図8に示す様な表面形状を示し、綾線は予想通りの結果を示している。また、交差角を測定すると、左上りでは約 $117^\circ$ 、右上りでは約 $122^\circ$ を示し、左上りよりも右上りの方が大きな交差角を示す傾向にあることが分かる。また、平織よりも交差角が大きくなっていることから、織物組織により交差角は影響を受けることも分かる。

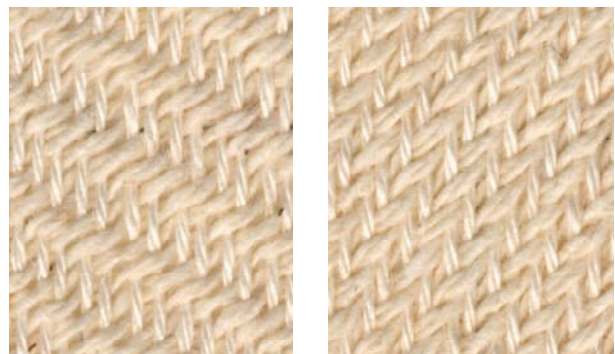


1/3左上がり 1/3右上がり 2/2左上がり 2/2右上がり  
図7 斜め織織物の綾組織の模式図



1/3左上がり

1/3右上がり



2/2左上がり

2/2右上がり

図8 綾織による斜め織織物の表面形状

#### 5 まとめ

この研究は、斜め織織物の技術シーズと技術ニーズのコーディネートにより開始したものである。

斜め織織物は、普通織物と同様に2軸織物であるが、特性は非常に異なることが明確となった。

研究期間は、平成15・16年度の2年間の予定で開始したものであり、実用化を目指し、研究をさらに継続するものである。

#### 謝辞

本研究は、平成15年度地域新生コンソーシアム研究開発事業により実施しました。管理法人(財)新産業創造研究機構をはじめ関係各位に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 「産業資材用特殊織物の開発に関する研究」,平成元年度加速的技術開発支援事業成果報告書 西協地区 p.1 (1990),兵庫県立中小企業振興公社

(文責 小紫和彦)

(校閲 仙崎俊明)



## 5 電子スペックル干渉法によるリアルタイム2次元振動モード測定システムの研究開発

松本哲也, 北川洋一, 小坂宣之, 中本裕之

### 1 はじめに

電子機器等の精密工業製品の設計・製造時に振動解析が必要とされることは、車載機器やモータ搭載機器の共振による騒音や誤動作、破壊、あるいは新幹線車体のボルトの欠落事故等、身近な例を紐解くまでもない。

従来、振動解析方法として加速度ピックアップをいくつか振動面に貼り付けて、それらの点情報から2次元振動振幅分布を演算する方法が広く行われてきた。この方法は比較的lowコストで簡易に振動解析が可能であるが、リアルタイム測定が困難で、また振動面が軽量である場合には場を乱し、小面積の測定が難しいという欠点があった。

レーザ光を振動面に照射し、その反射光を参照光と干渉させる方式のスペックル干渉法は、非接触法であり、CCDカメラを用いたリアルタイム測定が可能なることから、実用上優れた方法と考えられている<sup>1)3)</sup>。

我々は、簡易に振動解析を行うための装置として、光源に半導体レーザを用いた小型の光学ヘッドを製作し、スペックル干渉法により振動面の等振幅線の縞画像をリアルタイム表示できる小型振動測定装置を開発した。

### 2 振動測定の原理

電子スペックル干渉法による振動測定のための、光学系の構成を図1に示す。ビームスプリッタBS<sub>1</sub>により半導体レーザ光を2つに分割し、一方を拡大して振動面に照射する。振動面からの散乱光(物体光)を、カメラレンズによりCCDカメラの撮像面に結像させる。もう一方のレーザ光(参照光)は、ビームスプリッタBS<sub>2</sub>により物体光と重ね合される。

振動面の或る点で散乱された物体光と参照光の複素振幅  $u_0(t)$ 、 $u(t)$ は、それぞれ振幅を  $U_0$ 、 $U$ として、

$$u_0(t) = U_0 e^{i\phi_0} \quad (1)$$

$$u(t) = U e^{i\phi} \quad (2)$$

で与えられる<sup>4)</sup>。

いま散乱点の変位  $l(t) = L \cos \omega t$  で定常振動する時、 $k$ をレーザ光の波数、 $g$ をレーザ光の入射方向と観察点の方向から定まる定数とすると、物体光の位相は  $\phi = \phi_0 + kgL \cos \omega t$  となり、CCDカメラの撮像面での干渉光の光強度は

$$I(t) = U^2 + U_0^2 + 2UU_0 \cos(\phi - kgL \cos \omega t) \quad (3)$$

となる。

ここで、振動周波数がCCDカメラのビデオレートよりはるかに高い場合には、CCDカメラで観測される画像での光強度は

$$I = U^2 + U_0^2 + 2U U_0 \cos \phi J_0(kgL) \quad (4)$$

となる。ここで、 $K$ は定数、 $J_0$ は零次のベッセル関数である。これより、観測されるスペックルパターン<sup>5)</sup>の光強度振幅はベッセル関数に比例するものとなる。

その後、振動振幅に応じたスペックルパターンのコントラストを可視性の高いものにするためのコントラスト強調処理を行った後、振動振幅に応じて生成される濃淡の縞画像を得る。この縞画像は、振幅ゼロの位置に光強度が最大となる縞が現れ、以下振動の等振幅縞となる。

### 3 振動測定装置の構成と測定機能

#### 3.1 システム構成

我々は、振動測定装置の製品化を念頭に置き、そのプロトタイプ機を試作した。プロトタイプ機の光学ヘッドの試作例を図2に、システム仕様を表1に示す。

投光部と受光部を一体化した(a)に示す光学ヘッドは、軽量でかつコンパクトなものとなっている。

一方(b)に示す光学ヘッドは、投光部と受光部を独立させるため、参照光を長尺のシングルモード光ファイバーで導光するタイプである。参照光を光ファイバーに入射させるためにファイバーカップラーを用いており、光学ヘッド搬送時の振動等により入射部の光軸ずれを起しやうすい。しかしながら、両者の光軸間の角度を変化させることで、測定距離可変型を実現している。

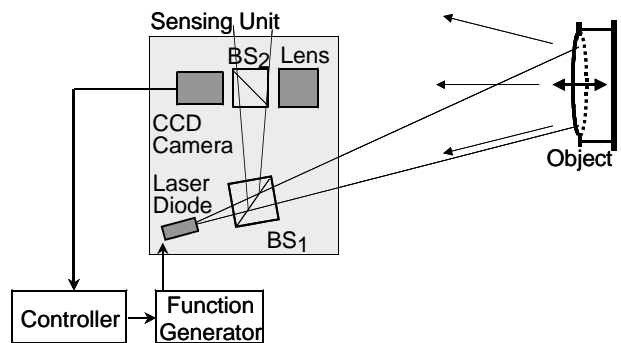


図1 電子スペックル干渉法による振動測定機の構成  
BS<sub>1</sub>,BS<sub>2</sub>: ビームスプリッター

表 1 振動測定装置の仕様

	仕様
光学ヘッド	サイズ: 120(W)×70(H)×75(D)mm (一体型)*~ 視野: 12mm×9mm ~ 200mm×150mm 重量: 1kg~
半導体レーザー	CW, 波長: 785nm 出力: 90mW(max.)
光ファイバー	Newport社製 Type: F-SE-C (シングルモード) 長さ: ~10m
コントローラ	サイズ: 210(W)×133(H)×280(D)mm ~ 縞画像の更新時間: 0.33 秒
振動周波数範囲	30Hz ~
測定可能な振動振幅	~10 μm

### 3.2 振動振幅測定機能

振動測定機に求められる機能には、振動位相測定、振動振幅測定、振動周波数測定等がある。我々は、得られる縞画像からこれらの測定を行うことができる機能を組み込んだ。

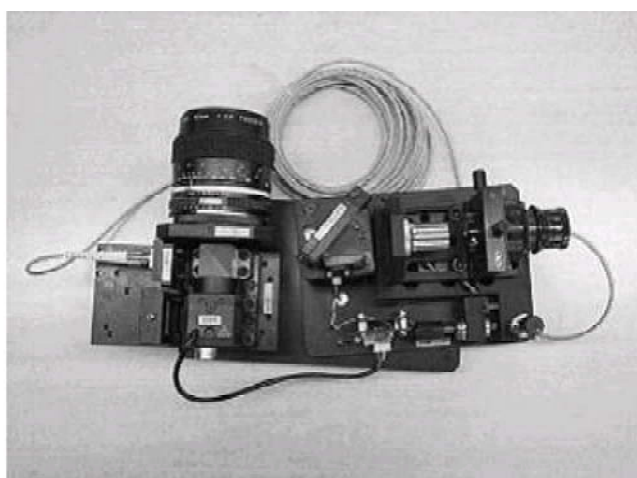
振動振幅測定機能については、振幅ゼロの位置から縞の本数を計数して振幅を求める機能を付加している。スペックル干渉の縞画像は高周波成分を多く含んでいるため、縞画像に2次元FFT演算を施し、高周波成分をカットした後、2次元逆FFT演算を行う。このローパスフィルタリング処理後の画像中の2点を指定すると、その間の縞の計数が可能である。

### 4 性能評価実験結果および考察

試作機の性能を評価するため、図 2(a)に示す光学ヘッドを用いて振動測定実験を行った。



(a) 投受光部一体型



(b) 光ファイバー導光による分離型

図 2 試作した光学ヘッド

まず基本性能を評価するため、ステンレス円盤を加振し、その振動振幅分布を測定した。測定に用いたステンレス円盤は、直径 80mm、厚さ 0.2mm で、中心に直径 4.2mm の穴が開けられている。この中心をボルト固定で piezoアクチュエータに直結し、円盤を垂直に立てた状態で中心のみ支持して加振した。

加振振幅一定で、加振周波数を変化させて等振幅の縞画像を測定した結果を図 3 の(a)から(h)に示す。最大光強度縞の中心が振幅ゼロの位置であり、その両側で振幅に応じて縞が現れている。1 本目の縞の振幅は約 0.19 μm、2 本目以降は約 0.16 μm ピッチで振幅が増大している。また加振周波数の変化により、様々な振幅分布が現れていることがわかる。

次に、最大光強度縞からの縞の本数を計数する実験を行った。図 3 (a)に示す縞画像のライン上の光強度分布は図 5 (b)に示す通りで、これから縞の計数は困難であるが、2次元FFT演算を行い、ローパスフィルタリングの後(ここでは画像サイズの12%以上の空間周波数をカットしている)、逆FFT演算を行った結果を図 5(a)に示す。ライン上の光強度分布は(c)に示すようになり、縞の計数により容易に振幅を求めることが可能である。

### 5 むすび

車載機器やモータ搭載機器等の振動解析を簡易に行うため、非接触かつリアルタイムで2次元振動振幅分布を測定できる振動測定機を開発した。この装置には、振動位相測定、振動振幅測定、振動周波数測定等のオプション機能を組み込むことができる。

今後、実際の振動現場での測定実験により、製品化に向けたデータの蓄積を進めてゆく予定である。

### 謝 辞

本装置開発を進める上で御指導、御助言を頂いた神戸大学 峯本 工名誉教授、金沢大学工学部機能機械工学科 安達正明教授、ならびに和歌山大学教育学部 鞍谷文保教授に深謝いたします。

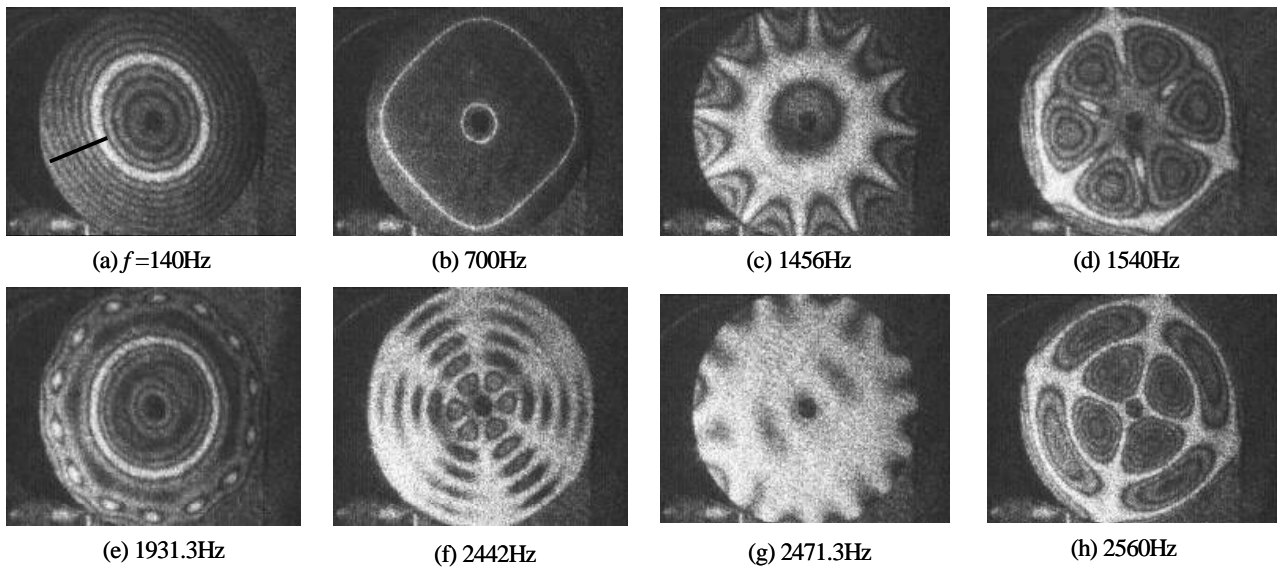


図3 ステンレス薄板円盤の中心を支持、加振した時に得られる縞画像の測定結果

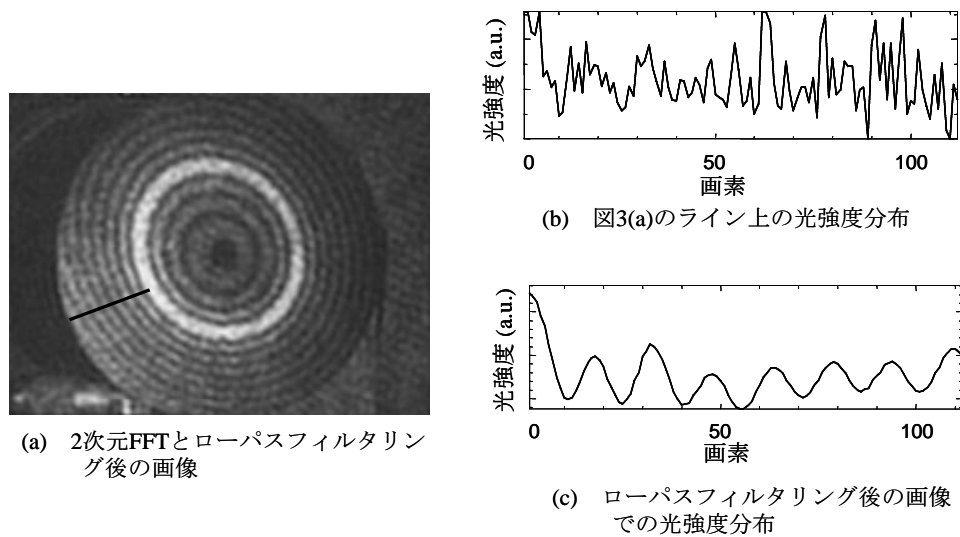


図4 縞計数法による振幅測定機能の実験結果

参考文献

1)C.Joanathan: "Vibration fringes by phase stepping on an electronic speckle pattern interferometer: an analysis", *Apl. Opt.*, Vol.30, No.32, pp.4658-4665(1991-11).  
 2)W.C.Wang, C.H.Hwang and S.Y.Lin: "Vibration measurement by the time-averaged electronic speckle pattern interferometry methods", *Apl. Opt.*, Vol.35, No.22, pp.4502-4509(1996-8).

3)F.Chen, C.T.Griffen and T.E.Allen: "Digital speckle interferometry: some developments and applications for vibration measurement in the automotive industry", *Opt.Eng.*, Vol. 37, No.5, pp.1390-1397(1998-5).  
 4)K.J.Gasvik,"*Optical Metrology*", p154, JOHN WILEY & SONS (1996).

(文責 松本哲也)

(校閲 小坂宣之)

## 6 摩擦攪拌接合を用いた難燃性マグネシウム合金の接合技術の開発

有年雅敏, 野崎峰男, 浜口和也, 松井 博

### 1 目 的

マグネシウム(以後、Mgと略す)合金は、軽量で、リサイクル性などに優れており、省エネルギー化を推進する上で不可欠な金属材料として注目されている。しかしMgには、①燃えやすい、②錆びやすい、③加工しにくいという3つの欠点があると言われている。これらの欠点のうち、「燃えやすい」とう課題を改善する目的で、Mgの中にカルシウムを添加して発火点を約200℃上昇させる効果を持つ難燃性Mg合金が開発されている。

本研究は、難燃性Mg合金を高機能製品および部材の「ものづくり」に活用することを目的として、また「加工しにくい」課題の中で、接合技術を開発するため、薄板の難燃性Mg合金の接合に摩擦攪拌接合を適用した。変形が小さくかつ高強度の接合技術を開発するとともに、研究成果を応用して、現在FRPで製造されている自動車用ルーフボックスの軽量化を試みた。

### 2 実験方法

#### 2.1 摩擦攪拌接合法の原理

摩擦攪拌接合法は、図1に示すように先端部に接合ピン(以後、ピンという)を持つ接合ツールを回転させながら接合部に圧入し、ピンと接合材との間で発生する摩擦熱と塑性流動を利用して溶かさずに接合する方法である。摩擦攪拌接合は、凝固割れの発生がなく、大気中で接合できるだけでなく、開先面における酸化皮膜の影響を受けにくいという特徴があり、主として板材の接合に適している。

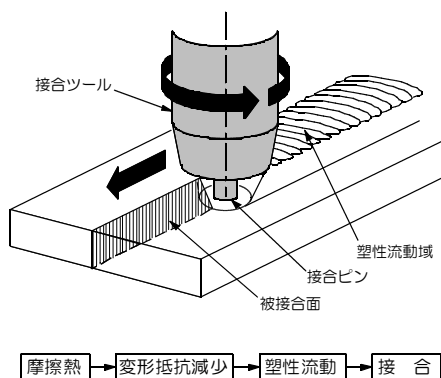


図1 摩擦攪拌接合の概略図

#### 2.2 供試材

使用した難燃性Mg合金は、AZ60にカルシウムを約2%添加したものである。板厚は0.8、1.0および2.0mmの3種類であり、突き合わせの継手形状にして接合した。図2は、板厚2.0mmの場合の母材組織である。難燃性を有する酸化カルシウムは粒子状で、材料表面および内部にほぼ均一に分散している。

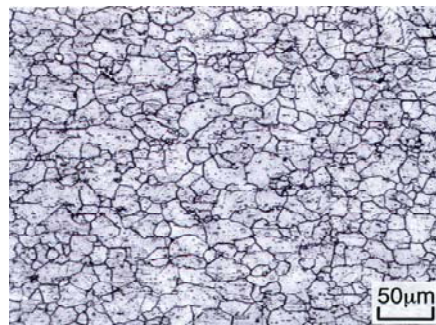


図2 母材組織(板厚: 2.0mm)

#### 2.3 接合条件

本実験では、接合ツールの回転数Nを1500~6000rpm、接合速度Fを50~1000mm/minの範囲で接合した。継手性能は、引張強さによって評価した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 摩擦攪拌接合部の金属組織

難燃性Mg合金は、AZ31の場合に比べて硬く、高温で塑性流動しにくいいため、AZ31のように高速回転・高接合速度では接合不良を起こす。このため、摩擦攪拌接合が可能な条件は、低回転数でかつ低接合速度の狭い範囲であった。図3は、板厚2.0mmにおいて回転数N=2000rpm、接合速度F=150mm/minで接合した継手の横断面マクロ写真および光学顕微鏡組織である。接合部の板厚は、中心付近では1.9mmと若干の減少が認められたが、変形が小さいことが明らかになった。攪拌部の中心付近(d)の金属組織は、母材部(a)(平均結晶粒径: 約30μm)から接合部に近づくにつれて微細化しており、攪拌部の中心付近(d)では平均結晶粒径が数μmまで動的再結晶によって微細化していた。攪拌部と母材部との境界付近



(c)では、アルミニウム合金の場合にみられる明確な熱的機械的影響部(TMAZ)は観察されなかった。攪拌部の中心付近(d)を詳細に観察した結果、酸化カルシウム粒子(白く見える粒子)は、摩擦攪拌による高温中での強加工を受けて母材組織よりもかなり微細化しており、粒径がサブミクロンの粒子も観察された。

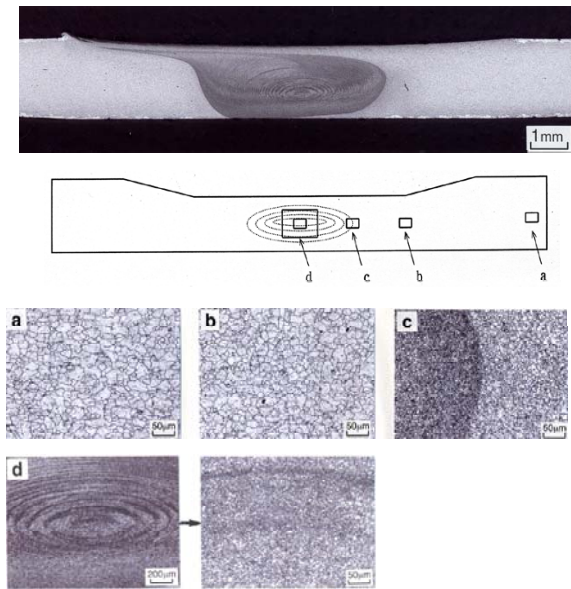


図3 摩擦攪拌接合部の金属組織(板厚:2.0mm)

板厚1.0mmおよび0.8mmの場合は、板厚2.0mmの場合と同様に、攪拌部付近の金属組織は母材部よりもかなり微細化していた。また、攪拌部付近における酸化カルシウム粒子は、母材部に比べて微細化して粒状になって数多く分散しているのが認められた。

また、いずれの板厚の場合とも、応力腐食試験をした結果、攪拌部の微細化した部分の方が母材部よりも耐食性が良いことが明らかになった。

### 3.2 摩擦攪拌接合材の継手強度

表1は、各板厚における継手の引張強さの最高値と母材強度との比率を継手効率として示したものである。板厚によらず、継手はいずれも接合部で破断したが、継手効率90%以上の高い強度が得られることが明らかになった。

表1 各板厚における継手の引張強さの最高値と継手効率

板厚 (mm)	母材 (MPa)	継手 (MPa)	継手効率 (%)
2.0	245	223	91
1.0	261	239	92
0.8	237	223	94

た。難燃性Mg合金の摩擦攪拌接合では、継手効率が90%以上で得られており、種々の工業分野の製品や部材へ応用しても、実用に十分耐え得るものと考えられる。

### 4 ルーフボックス試作

図4は、研究成果を応用して試作するルーフボックスの外観写真である。ルーフボックスは、FRP製で重量は16.5kgである。



図4 試作するFRP製ルーフボックスの外観

蓋材には板厚1.0mm、底材には板厚2.0mmの部材を用い、複数の部材を摩擦攪拌接合して大型部材を製作し、図4のルーフボックスと同一形状・寸法に製作した。なお、局部や角部における部材の接合には、YAGレーザーやTIG溶接を用いて接合した。

図5は、塗装仕上げしたルーフボックスである。重量は12.2kgであり、市販のFRP製のものよりも25%軽量化することができた。



図5 試作したルーフボックスの外観

### 5 結論

薄板の難燃性Mg合金の接合に摩擦攪拌接合を適用し、熱変形が小さく、継手効率90%以上を持つ摩擦攪拌接合技術を開発した。本研究成果を応用して、市販のFRP製の自動車用ルーフボックスを試作した。その結果、市販製品よりも25%軽量化したルーフボックスを製作することができた。

今後、軽量化、リサイクル化および難燃性が要求される家電製品、自動車部品、鉄道車両部材、さらにスポーツ関連用品などへの応用が期待できる。

(文責 有年雅敏)

(校閲 松井 博)

## 7 ロボット用超小型6軸モーショセンサーに関する研究開発

小坂宣之, 北川洋一, 中本裕之, 幸田憲明

### 1 はじめに

現在、多くの企業・研究機関で開発が進められている超小型ロボットは、超小型自立航行ロボットなど、企業の技術力のアピールやアミューズメント向けであるが、将来はインフラのメンテナンスロボットや危険箇所作業代替ロボット等としての応用が期待されている。こうしたロボットは、通常人間等では手の届かない狭隘な部分で使用されたり、細い配管部などで使用されることが期待されており、小型化が必要となっている。これらの超小型ロボットの動きを検出するためには、回転運動や動作角度などを検知するための角速度センサや、直線的な運動・傾斜などを検知する加速度センサに代表されるい

わゆるモーショセンサーが必要となる。しかし現在市販されているものではサイズに問題があり搭載することができない。またあらゆる方向の動作を検知するためには、加速度3軸、角速度3軸の計6軸のモーショセンシングが不可欠となる。上記のような状況から、6軸の動作検出ができる、超小型6軸モーショセンサーの必要性はますます高まってきており、さまざまな分野での応用展開が期待されている。本研究においては、その中でもニーズの高いプラントの監視/検査といったプラントメンテナンス分野での応用に着目した。大規模なプラントでは、危険な場所、運転中の機械装置やその近傍などの人が近寄れない危険な箇所が多いので、一般には様々

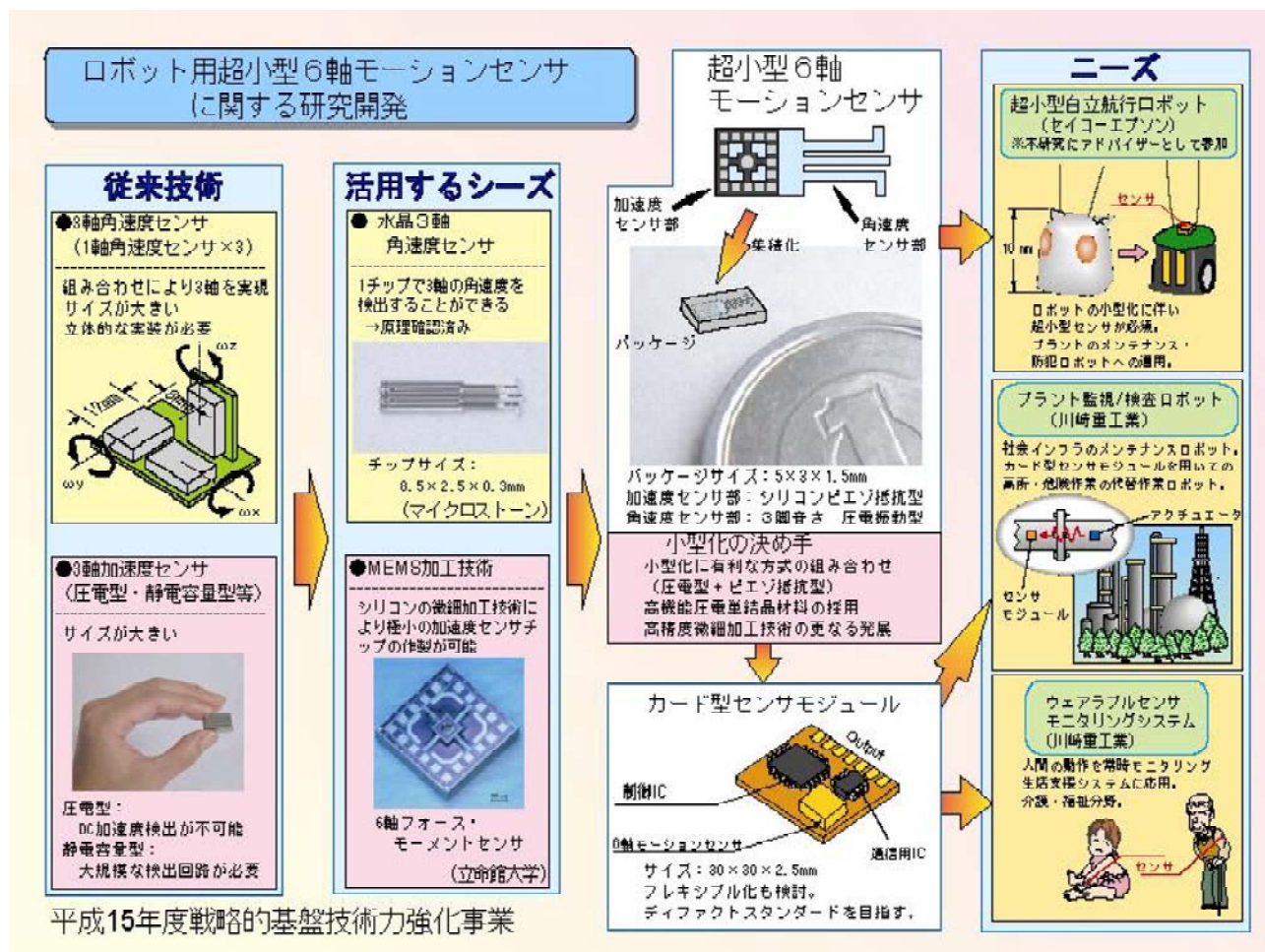


図1 「ロボット用超小型モーショセンサーに関する研究開発」の事業概要

なセンサや計測器を設置し中央制御室などで遠隔監視を行うが、それだけでは細部にわたった故障診断を行うには情報不足の場合が多い。さらにこれら計測器が設置されない危険箇所は、運転停止時のメンテナンスしか行われず、その際には作業員などに危険な作業を強いているのが実情である。

このような背景から、プラントの状態を常時モニタリング（監視）し、プラントの検査に必要なデータを収集できるセンシングシステム、およびこれから収集したデータを蓄積して解析するシステムが望まれている。

そこで本研究においては、

- A 超小型6軸モーションセンサの開発
- B カード型センサモジュールの開発
- C プラント監視／検査ロボットへの適用と応用研究

の研究開発を行う。工業技術センターは、この中で、「Bカード型センサモジュールの開発」の中の無線通信部の開発を担当した。

## 2 カード型センサモジュールの構成、仕様

本研究で開発するカード型センサモジュールの構成を図2に示す。超小型モーションセンサは、ピエゾ抵抗型の3軸加速度センサと3脚音叉構造の3軸各速度センサを1パッケージに収めた構造で、サイズは5×3×1.5mm以下を目標としている。カード型センサモジュールは、このモーションセンサに加えて、その出力信号をデジタル値に変換すると共に簡単な信号処理を行って異常診断を行うマイコンと、メインコンピュータとの間でデータの送受信を行う無線モジュールをフレキシブル基板上に載せた構成となっている。このセンサモジュールの開発目標仕様は、プラント狭隘部や配管への取り付け、作業員が近づくことが出来る距離、定期巡回の頻度を考慮して以下の通りに決定された。

- モジュールサイズ：30×30×2.5mm以下。
- メモリ量：16k以上。
- 無線通信距離：5m以上。
- 重量：10g以下。
- AD変換回路、データ演算機能、無線通信機能を備えていること。
- 回路基板がフレキシブル化されていること

## 3 無線通信部の開発

まず搭載する無線通信モジュールの選択を行った。調査を行って表1に示す無線通信モジュールを抽出した。その中

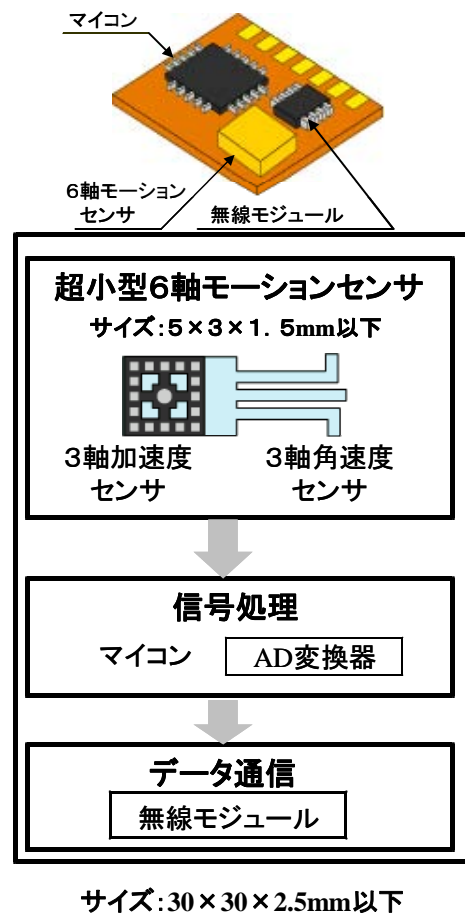


図2 カード型センサモジュールの構成

からセンサモジュールに搭載する候補として、通信速度、サイズ、通信制御ソフトのソースの有無、入手性の点からBluetooth(Ver1.1B, モジュール名:BC2MOD2D), CC1000, TR3003(CDC-TR-02)を候補とすることにした。候補としたモジュールの通信評価試験において、送受信器間距離5mにおける通信エラー率(送信データに対するデータ化け、欠落の比率)は、Bluetoothが0.03%, CC1000が0.4%, TR3003が10.4%であった。さらに相互通信方式での評価結果では、送受信器間距離5mにおいて送信データの欠落無しにCC1000はデータ転送速度6.4kbps, Bluetoothは100kbps以上を達成した。これらの結果から、送受信器間距離5mで送信データの欠落がない通信をCC1000, Bluetoothで達成することができた。TR3003については、この条件下では通信エラー率が高いため、採用できないことが分かった。

予備評価試験における性能差の要因はBluetoothやCC1000がノイズの影響を受けにくい周波数ホッピング拡散方式、FM変調方式である一方、TR3003はノイズによる干渉を受けやすいAM変調方式であることが考えられる。このことから、



表1 検討対象とした無線通信モジュール

	寸法(mm)	使用周波数帯 (MHz)	通信速度(kbps) (16kWordDL時間)	制御ソフト ソース付	入手性等その他
ZigBee	3.4*2.4*?	868or915or2400 band	250 (1.02sec)	×	試作段階
Bluetooth(Ver1.1B)	10*10*2.0程度	2400帯	723 (0.35sec)	アプリケーション ノート有	商品化の際には技適以外に Bluetooth認証が必要、 既知の特約店に標準在庫  Bluetooth(Ver1.1B)、寸法が大き いがBluetooth通信モジュールの 代表として評価
BC2MOD2 (CSR社)	14*24*3.0				
CC1020 (Chipcon社) (TEKSEL Corp.)	7.0*7.0*0.9	402~470 or 804~940	153.6 (1.67sec)	アプリケーション ノート有	
CC1000 (Chipcon社) (TEKSEL Corp.)	6.4*9.6*1.5	300~1000	76.8 (3.33sec)	○	西無線にCC1000搭載モジュール が標準在庫、 購入後すぐに通信実験可能
多チャンネル双方向 無線モジュール (上田日本無線)	30*30*6.5	429.175~429.925 or 426.25~426.8375	4.8 (53.33sec)	×	
MOTE (Crossbow社)	25φ*6.0	300or916	50 (5.12sec)	○	価格高い (EntryKit: 430,000)
TR3100 (RFMonolithic社)	10.1*6.86*2.03	433.92	576 (0.44sec)	アプリケーション ノート有	チップのみ周辺回路なし
TR3003 (RFMonolithic社)	11*10*2.03	303.825	2.4~115.2 (213.3~2.22sec)	アプリケーション ノート有	チップのみ周辺回路なし サーキットデザイン社に標準在庫
CDC-TR-01 (サーキットデザイン)	20*20*3	303.825	2.4 (213.3sec)	アプリケーション ノート有	TR3003搭載モジュール サーキットデザイン社より標準在庫
CDC-TR-02 (サーキットデザイン)	20*20*3	303.825	115.2 (2.22sec)	アプリケーション ノート有	TR3003搭載モジュール サーキットデザイン社より標準在庫
微弱無線モジュール (セイコーエプソン)	37*28*3.6	316.74and307.74	0.512 (500sec)	×	

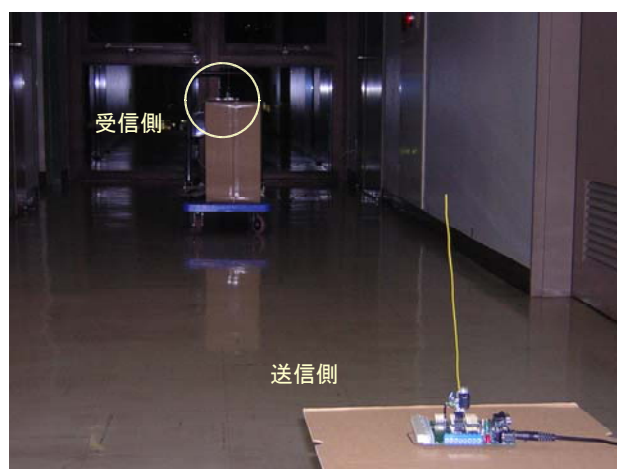


図3 通信性能の実験の様子

周波数ホッピング拡散方式、FM変調方式を採用した無線通信モジュールを使用することが重要であると考えられる。

実使用環境下での通信距離5mにおける通信信頼性を確保するためには、当初考えていた微弱無線局よりも強い特定小電力無線局クラスの1mW出力が必要と思われる。ところが特定小電力無線局として市場に出すためには電波法等に定められる無線標準規格に適合しなければならない。しかし規格上400MHz帯における占有帯域幅は8.5kHzであり、CC1000では仕様上これを満たさないことが判明した。以上か

ら、認証にコストが必要となるものの、より広い占有帯域幅を標準規格にて許している2.4GHz帯を使用し高速にデータ通信が可能(700kbps以上)であるBluetoothを現時点のセンサモジュールに搭載する無線通信方式の最有力候補とすることにした。

#### 4 結 論

超小型自立走行ロボットに代表されるロボットの小型軽量化、多様化に対応して重要な基盤技術であるセンサ、特に動きを高精度で検出できる超小型6軸モーションセンサの開発が望まれている。本事業は、かかる市場ニーズに応えるため、「ロボット用超小型6軸モーションセンサ」を開発し、事業化することを目的としている。この事業において、当センターはカード型センサモジュールの開発の一部を担当した。今年度はセンサモジュールのハードウェア、ファームウェアの基本仕様を確立した。またモジュールに搭載する無線通信機能について試作評価を行い、採用する無線通信方式を絞り込むことができた。次年度は、この成果を基にして通信手順を決定した後、無線通信機能の試作と性能評価を実施する予定である。

(文責 北川洋一)

(校閲 小坂宣之)



## 8 ガス精製装置の性能評価にあたって必要となる ガス・タール・ダスト等の分析手法の検討、分析結果の評価

志方 徹，平瀬龍二，井上守正，森 勝

### 1 目 的

本研究開発は、川崎重工業株式会社が（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「国際共同研究提案公募事業」に提案したプロジェクト「超低タールガス化技術と高効率ガスエンジン技術を用いたバイオマス発電技術の研究開発」が採択され、実施したものである。本研究開発の目標は、国内の未利用バイオマス資源を用いた発電を普及・拡大するために、海外のベンチャー企業が開発した木質バイオマスの超低タールガス化技術、及び木質バイオマスをガス化して得られる低カロリーガスに対応した高効率ガスエンジン技術を活用し、日本の先進的な廃棄物処理技術、ガス精製技術、プラント制御技術と組合せることで、日本国内の環境基準、安全基準に適合し、かつ小型化、省力化、メンテナンスフリー化が可能で発電効率が従来技術より高効率な発電技術の開発を目的とする。

上記研究開発を実施する中で、「ガス精製装置性能評価にあたって必要となるガス、タール、ダスト等の分析手法の検討」について、兵庫県立工業技術センターが再受託し、調査研究を実施したものである。

### 2 研究概要

#### 2.1 木質バイオマスの固定床ガス化・ガスエンジン発電・熱供給システムの概要

図1に「木質バイオマスの固定床ガス化・ガスエンジン発電・熱供給システム」の概要を示す。本システムは①超低タールガス化炉、②ガス精製プロセス、及び③高効率ガスエンジンの3構成よりなっている。本プロセスの特徴は、（1）タール発生量の少ないガス化技術（2）短い起動時間と負荷変動への追従（3）低熱量ガスによる高効率発電（4）長時間のメンテナンスフリーの4点あげられる。

#### 2.2 木質バイオマスの固定床ガス化・ガスエンジン発電・熱供給システム試験装置

図2、図3に本研究で開発したガス化発電試験装置（80kW）の設置写真を示す。

#### 3 兵庫県立工業技術センターが実施した調査研究

「超低タールガス化技術と高効率ガスエンジン技術を用いたバイオマス発電技術の研究開発」を行う中でガス

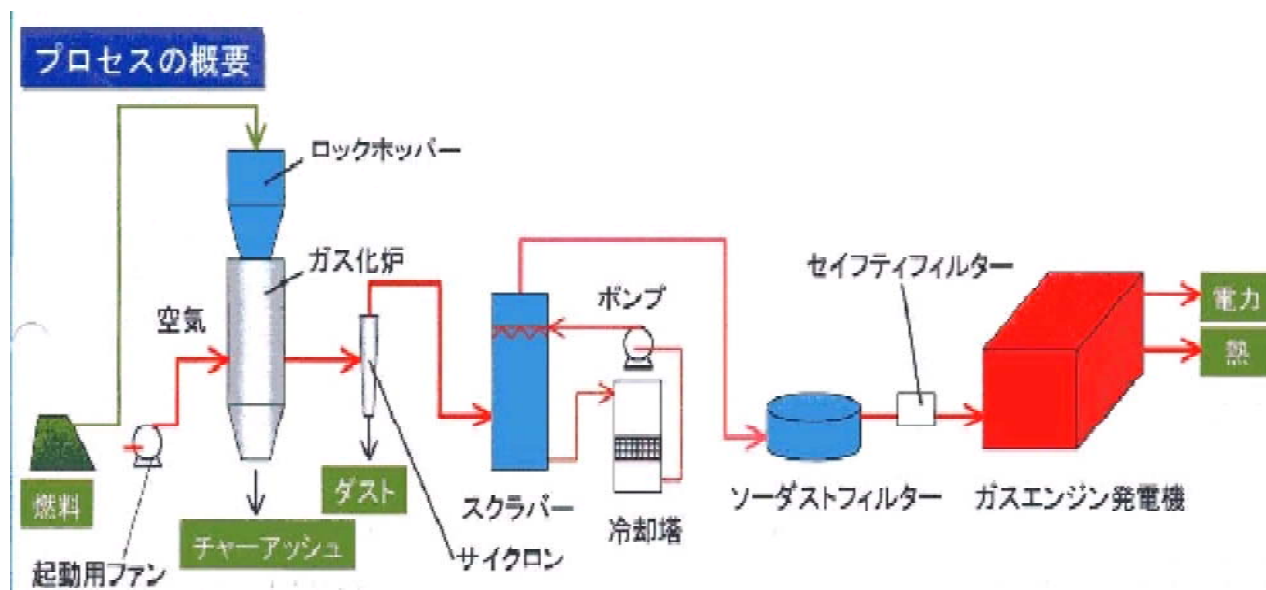


図1 木質バイオマスの固定床ガス化・ガスエンジン発電・熱供給システム

精製装置の性能評価に必要なガス・タール・ダスト等の分析手法について調査研究を行った。その要約を以下に示す。

ス化においてタールが生成する。このタール分析の評価は、ガス化プロセス（ガス化炉）の改善に重要であり、GC-MS法及びGC-FID法によるバイオマスタールの分析法を調査した。

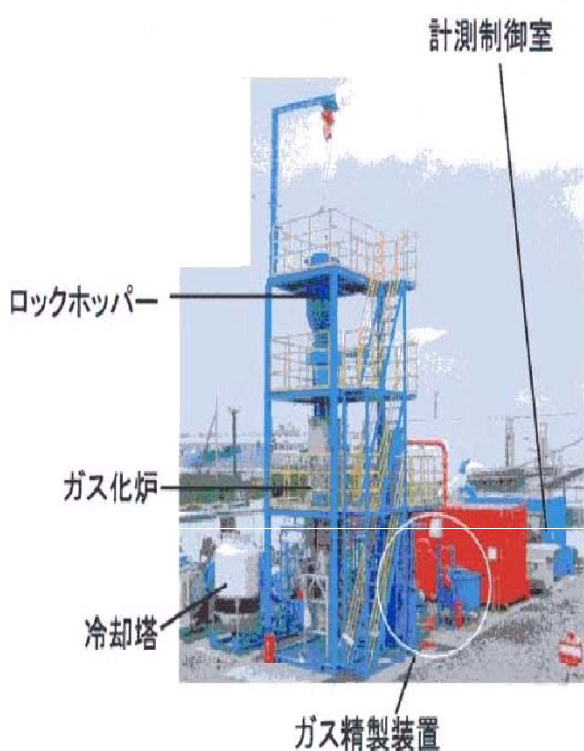


図2 試験装置設置写真



図3 ガス供給精製装置と発電機

### 3.1 タール、ガス等の測定原理の検討

バイオマスガス化炉から生成するガス、タール、ダスト等を評価する測定原理を生成ガスの前調整、ダスト採集、タール採集および体積測定のための4つのモジュール（装置）として、その概要を調査した。

### 3.2 タール、ガスのサンプリングと試料調整の検討

ガス化炉の操作におけるサンプリング法とガス流速を測定する手法および水分収集、タールの採集方法を調査した。

### 3.3 サンプリング手法の検討

ガス化炉の性能を評価する上で重要な、ガス生成収率を求める2つの手法を調査した。一つはピトー管、O型プローブを用いるガス流速から求める方法、もう一つは物質（炭素）バランスから計算により求める方法である。

### 3.4 試料分析手法の検討

バイオマスの熱処理で生成する主な成分は一酸化炭素、二酸化炭素、水素およびメタンである。バイオマスのガ

## 4 結 論

本調査研究の成果は、「超低タールガス化技術と高効率ガスエンジン技術を用いたバイオマス発電技術の研究開発」のシステムであるガス化試験装置、ガス精製装置、ガスエンジンを組み合わせたガス化発電装置運転試験において、燃料、運転条件を変えた運転試験、データの取得・解析をするうえで貢献した。

なお、本研究の成果である「木質バイオマスの小規模分散型発電・熱供給システム」の詳細については川崎重工業株式会社・営業推進部・新事業推進室・バイオマスグループに照会をお願いいたします。

(文責 志方 徹)

(校閲 毛利信幸)

## 9 医療用検査器具開発のための基盤技術調査

松井 博，浜口和也，有年雅敏，富田友樹，福地雄介

### 1 目 的

医療関連産業分野は、21世紀には市場・雇用規模が最も大きくなる成長産業と予測され、幅広い関連産業への波及効果が期待される。神戸のポートアイランドに再生医療研究所が設置され、神戸市も『神戸医療産業都市構想』を推進しているものの、必ずしも神戸において医療関連産業の集積は進んでいない。神戸市機械金属工業会は「医療用機器開発研究会」の立ち上げ、医療分野の新会社「神戸バイオメディックス」を設立するなど、積極的な活動を行っている。本事業では機械金属関連業界の新たな事業展開として医療関連産業機器に注目し、健康・福祉・医療を中心とした医療技術の研究・開発拠点の連携を図り、国内の医療関連企業の集積と新産業の創出を目指す。

### 2 内 容

「医療機器開発」や「ものづくり」の観点から、新たなニーズを掘り起こして事業化に結びつけるための情報・意見交換と、新たなビジネス立ち上げの企画を行う産学官連携研究会を発足させる。主として検査機器関連で各種のニーズのある、各種血液等検査機器のマイクロ化、さらにこれらの製造を確実にするための基盤技術を明確化し、これら技術の将来性を調査する。

### 3 体 制

神戸大学工学部長森脇俊道教授をリーダーにして「マイクロメディカル研究会」を立ち上げた。その中で、技術調査を行い、方向性を定め、対象分野、実現手法、事業化などについて検討を行った。本研究会を推進する事務局は兵庫県立工業技術センターが担当した。

### 4 事業内容

- 1 勉強会の開催
- 2 医療検査現場の調査・見学会
- 3 医療検査器具メーカーとの意見交換

### 5 マイクロメディカル研究会（趣旨）

神戸のポートアイランドに再生医療研究所が設置され、また神戸市も医療産業都市宣言を行って、関連の産業振興を目指している。こうした中であって、機器開発やものづくりの観点から新たなニーズを掘り起こして事業化に結びつけるための情報・意見交換と、新たなビジネスの展開、さらにはビジネス立ち上げの企画を行うマイクロメディカル研究会を新たに発足させる。

本研究会では神戸大学工学部長森脇俊道教授を中心に産学官連携のもとで、医療用検査器具関連の情報・意見交換とビジネス化の検討を行う。在宅診断（高齢者でも独自に行える健康診断）が可能な医療用検査機器、システム及び関連部品の設計と試作、これらの製造を実現するための基盤技術（微細加工技術等）を確立する。これら機器・システムの案を絞り込み、平成16年度には国の競争的資金の獲得が可能となる具体的な出口の探索とビジネス化を目標とする。事業は平成16年2月に終了した。研究会としては、継続している。

### 6 課題の検討

アンケートを基に、平成16年度国プロ申請のために、各社の保有技術の紹介を行った。これらを参考にして、4つの課題を検討した。

- ①慢性閉塞疾患用超音波カテーテルの研究開発
- ②外科用細径広視野内視鏡システムの開発
- ③在宅用低侵襲性生活習慣病検査器具の開発
- ④在宅家庭内自己診断総合システムの開発

### 7 課題の提案

検討の結果、今後内容の吟味と構成メンバーを含めて「慢性閉塞疾患用超音波カテーテルの研究開発」を主構成にして、「外科用細径広視野内視鏡システムの開発」を包含する形で、近畿経済産業局が実施する「地域新生コンソーシアム」に提案した。

（文責 松井 博） （校閲 毛利信幸）

## 10 電気スズ合金めっき負極を用いたリチウム二次電池の開発

園田 司, 石原嗣生, 泉 宏和, 西羅正芳, 毛利信幸

### 1 目 的

近年、ノートパソコン、携帯電話などの携帯電子機器の普及に伴い、リチウム二次電池の使用量は年々増大する傾向にあり、機器をより軽量化するため、電源として使用される二次電池の小型化、高エネルギー密度化が要求されている。現在、リチウム二次電池用負極として、炭素負極が実用化されているが、理論容量が低く、製造工程も複雑であるなどの短所を有する。

スズ(994mAh/g)は、炭素(372mAh/g)の約2.7倍の理論容量を有し、金属リチウム負極のような火災の危険性がないことから、リチウム二次電池用負極材として非常に有望である。

本研究では、低コストで迅速に負極の作製が可能な電気めっき法<sup>1)</sup>を用いて充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極を開発するため、スズ およびスズ-12%鉄 合金めっき皮膜の充放電サイクル特性および充放電反応メカニズムについて検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 電池セルの作製および充放電試験

負極として、直径 14mm の電解銅箔上にスズ またはスズ-12%鉄 合金めっき皮膜を用い、セパレーターを介して対極に直径 14mm の金属リチウムを配置して、ドライルーム中で電池セルを作製し、25°Cの恒温槽中、0~1 V vs. Li/Li<sup>+</sup>の電圧範囲で充放電サイクル特性を調べた。

#### 2.2 リチウム電池電解液

電解液として、リチウム塩濃度 1mol/dm<sup>3</sup> のキシダ化学(株)製 LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/EC+DEC(1:1)を使用した。

#### 2.3 X線回折測定

電解銅箔上にスズ-12%鉄 合金めっきした負極を用いてドライルーム中で電池セルを作製し、充放電試験した後、電池セルを解体し、X線回折測定装置により、めっき皮膜の結晶構造を調べた。

### 3 結果と考察

#### 3.1 充放電サイクル特性に及ぼす合金元素の影響

図1には、スズおよびスズ-鉄合金めっき負極の充放電サイクル特性を示す。スズめっき負極では、10サイク

ル付近から容量が急激に低下する傾向を示した。一方、スズ-鉄合金めっき負極では、10サイクル付近で若干容量が低下し始めたが、50サイクル後においてもスズめっき負極よりも大きな放電容量が得られた。

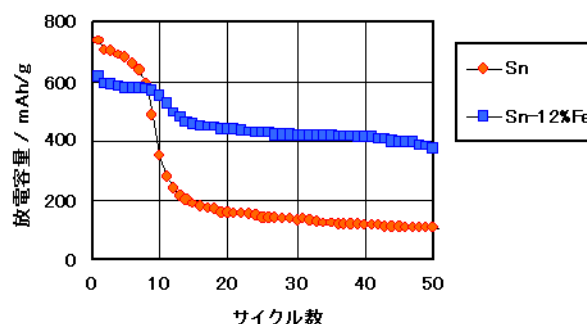


図1 充放電サイクル特性に及ぼす合金元素の影響

#### 3.2 スズめっき負極の充放電反応機構

図2には、スズめっき負極の充放電反応機構を示す。スズめっき負極は、リチウムを充電することにより、種々のリチウム-スズ金属間化合物を形成し、皮膜が膨張する。また、放電時には、リチウムを放出し負極は収縮する。スズめっき負極では、10サイクル付近から容量が低下するため、皮膜のX線回折測定を行ったところ、放

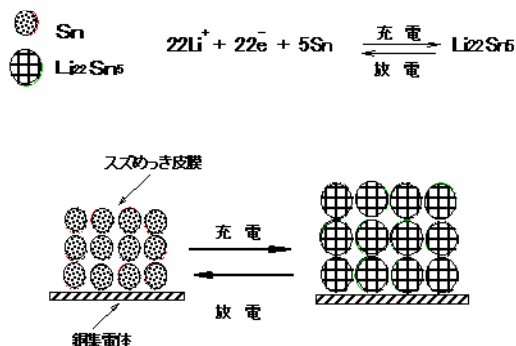


図2 スズめっき負極の充放電反応機構

電後もリチウム-スズ金属間化合物の存在が確認された。

すなわち、図3に示すようにリチウムの充放電に伴う皮膜の膨張・収縮により、電気的接触が断たれたリチウム-スズ金属間化合物粒子の存在が考えられる。

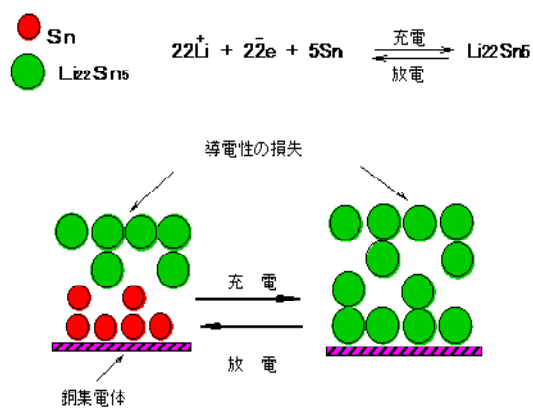


図3 10サイクル後の充放電反応機構

### 3.3 スズ-鉄 合金めっき負極の充放電反応機構

図4には、スズ-鉄 合金めっき皮膜の充放電サイクル試験に伴う結晶構造の変化を示す。1サイクルの充放電後では、試験前に比べて結晶構造の変化が観察されたが、鉄の存在は確認できなかった。

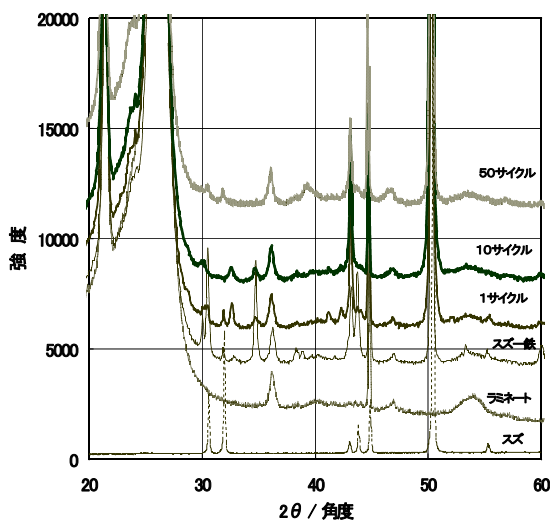


図4 充放電サイクルに伴う結晶構造の変化

一方、10サイクルの放電後では、さらに構造が変化するが、スズめっきのようなリチウム-スズ金属間化合物の存在は認められなかった。また、50サイクル後では、スズのピークが主に認められた。

図5には、スズ-鉄 合金めっき負極の充放電メカニズムを示す。スズ-鉄 合金めっき負極では、1サイクル目の充電により、スズ-鉄金属間化合物の一部がリチウム-スズ金属間化合物と鉄とに分解し、鉄がリチウム-スズ金属間化合物中に分散することにより、2サイクル以降の充放電反応において、リチウム-スズ金属間化合物粒子間の導電性の低下を抑制し、充放電サイクル特性を改善したと考えられる。

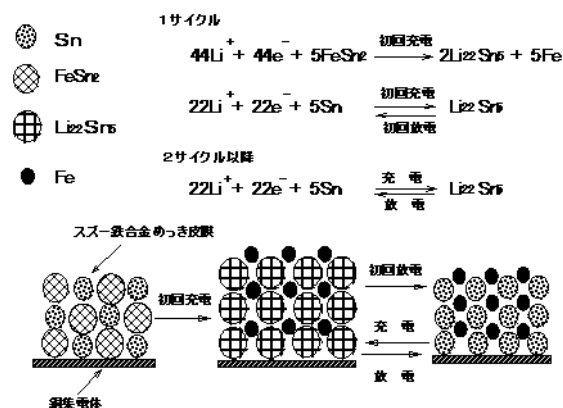


図5 スズ-鉄 合金めっき負極の充放電反応機構

さらに、スズ-鉄 合金めっき負極を用いて作製したリチウム二次電池の充放電曲線は、スズめっき負極に見られた階段状の変化ではなく、炭素負極に類似したなめらかな充放電曲線が得られた。この理由としてリチウム-スズ金属間化合物中に分散した鉄が、導電性を改善したためと考えられる。

## 4 結論

スズ-鉄 合金めっき負極では、初回の充放電により鉄が分離し、リチウム-スズ金属間化合物粒子間の導電性が改善されるため、充放電サイクル特性に優れると考えられる。

## 謝辞

本研究は、(独)産業技術総合研究所生活環境系特別研究体次世代電池研究グループとの共同研究により実施したものであり、関係各位に厚くお礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 園田, 藤枝, 鹿野, 境; 表面技術第99回講演大会要旨集, p114(1999)

(文責 園田 司) (校閲 毛利信幸)



## 11 有機積層膜の光機能性素子への応用に関する調査・試験

石原マリ, 森 勝, 平瀬龍二, 志方 徹, 柏井茂雄, 元山宗之

### 1 目的

光機能性有機薄膜は、光スイッチング素子ならびに光メモリ素子などへの応用の観点から注目されている。有機材料系光メモリは再生専用型および追記型として CD および CD-R 等が実用化されており、単一の有機薄膜が記録層として用いられている。さらに高性能な素子として、書き換え可能型光メモリが注目されており、無機系材料を記録層に用いた素子が実用化されている。有機材料は無機材料と比較して、一般に、耐湿性・耐酸化性等の点で優位であり、有機材料系書き換え可能型光メモリの開発は重要な課題である<sup>1)</sup>。有機材料系書き換え可能型光メモリを開発するために、可逆的に光に応答する有機化合物（フォトクロミック化合物）の新規合成が検討されているものの、非破壊読み出し等に問題があり未だ実用化には至っていない。これまでに検討されている有機材料系書き換え可能型光メモリは単一の記録層で書き込み・消去・読み出しを行うのに対し<sup>1)</sup>、われわれは、書き込み・消去と読み出しとを別々の層で行えるよう、図 1 に示すような記録層を二層に積層した素子構造を用いる有機積層膜の作製ならびに光応答性を検討している<sup>2)</sup>。積層する有機化合物の組み合わせは、有機積層膜の光機能性を決定する重要な因子であるが、十分な検討がなされていない。本研究では、有機積層膜を用いる光機能性素子開発の観点から、それに有効な有機化合物の組み合わせを見いだすことを目的として、スピロピランおよびフタロシアニンを二層の記録層として用いる有機積層膜の作製および光応答性の評価を行うとともに、光機能性有機薄膜について調査を行った。

記録層2の挿入

記録層2 (有機色素)

記録層1 (フォトクロミック化合物)

基板

図 1 記録層を二層に積層した素子構造

### 2 実験方法

記録層 1 としてフォトクロミック化合物 1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾスピラン (SP)、記録層 2 として銅フタロシアニン(CuPc)を用い、基板上にこ

れらを順次真空蒸着することにより有機積層膜を作製した(記録層 1: 500 Å、記録層 2: 200 Å)。その光応答性を電子吸収スペクトルおよび偏光 FT-IR スペクトルにより評価した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 SP 蒸着膜の電子吸収スペクトル

紫外光照射後の場合、紫外光照射前には観測されない吸収帯が 580nm 付近に観測された。このことから、SP 蒸着膜に紫外光を照射すると、スピロピラン型からフォトメロシアン型へのフォトクロミック反応が図 2)、フォトメロシアン型においては 580nm に吸収帯を示すことがわかった。

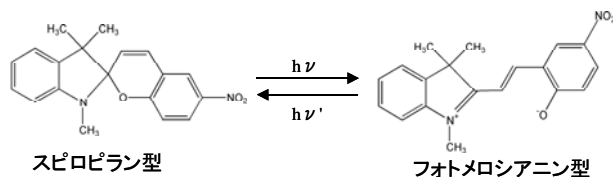


図 2 SP のフォトクロミック反応

#### 3.2 SP/CuPc 積層膜の電子吸収スペクトル

紫外光照射前のスペクトルにおいて、スピロピラン型 SP の吸収帯のほか、620 および 690nm に CuPc に基づく吸収帯が観測された。紫外光照射後のスペクトルにおいては、新たに 580nm に吸収帯が観測された。これは、フォトメロシアン型 SP に基づく吸収帯であることから、SP/CuPc 積層膜に紫外光を照射すると、SP のフォトクロミック反応が起こることがわかった。

#### 3.3 SP/CuPc 積層膜の偏光 FT-IR スペクトル

紫外光を照射することにより CuPc 分子の配向変化が起こるかどうかを偏光 FT-IR 測定により検討した。垂直偏光を用いた FT-IR スペクトルを図 3 に示す。平行偏光を用いる場合も同様のスペクトルであった。紫外光照射により SP に基づくバンドの変化が認められ、これは、SP のスピロピラン型からフォトメロシアン型への変化に対応していると考えられる。一方、CuPc に基づくバンド (CH 面内変角振動に基づく 1166cm<sup>-1</sup> バンドと

CH 面外変角振動に基づく  $722\text{ cm}^{-1}$  バンド) の波数および相対強度は紫外光照射により変化せず、この系では、CuPc 分子の配向変化は認められないことがわかった。

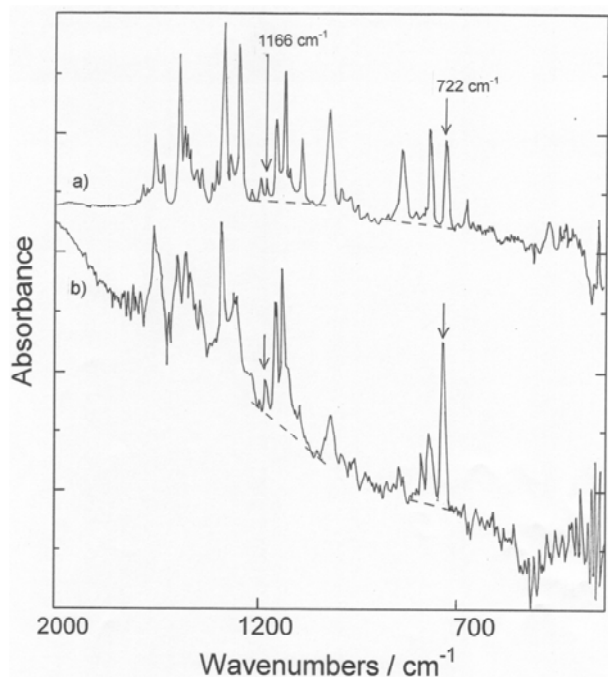


図3 SP/CuPc 積層膜の偏光 FT-IR スペクトル  
a) 紫外光照射前、 b) 紫外光照射後

### 3. 4 光機能性有機薄膜についての調査

調査の結果、以下の知見が得られた。

- 1) 液晶分子/アゾベンゼン誘導体 積層膜における液晶分子の配向について、アゾベンゼン誘導体と液晶分子との水素結合ならびに疎水性相互作用は、液晶分子の配向制御を容易にする。<sup>3)</sup>
- 2) 尿素基を有するアゾベンゼン誘導体 LB 膜は、光異性化が抑制されることがわかった。これは、尿素基の NH と C=O で形成される分子間の二股水素結合によるアゾベンゼン誘導体の強い分子間相互作用に起因すると考えられる。<sup>4)</sup>
- 3) 長鎖アルキル基を有するスピロピラン蒸着膜における分子の配向は基板に依存し、石英基板上では無配向なのに対して、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 上では PTFE の主鎖に沿って配向した。このことから、長鎖アルキル基を有するスピロピラン分子と PTFE との疎水性相互作用により、スピロピラン分子の配向制御が可能である。<sup>5)</sup>
- 4) 置換基を有しないフタロシアニンは平面性が高いため、その薄膜において分子間相互作用が強い。一方、フタロシアニンに長鎖アルキル基等の置換基を導入するとその平面性は低下し、分子間相互

作用が弱まる。<sup>6)</sup>

- 5) 銅フタロシアニンスルホン酸塩は芳香環が 3 つ以上縮合した化合物をよく吸着する。<sup>7)</sup>

これらのことから、記録層 1 および記録層 2 に用いる有機化合物の組み合わせが有効となるための条件として、

- 1) 記録層 1 内あるいは記録層 2 内の分子間相互作用が強すぎないこと
- 2) 記録層 1 と記録層 2 との分子間相互作用 (水素結合、疎水性相互作用、吸着性) があること

が必要であると考えられる。

また、調査結果から、本実験の CuPc/SP 積層膜において光照射による CuPc 分子配向変化が認められなかった原因として、CuPc 分子間相互作用が強すぎることで、SP と CuPc との分子間相互作用が弱いことが考えられる。

## 4 結 論

有機積層膜を用いる光機能性素子開発の観点から、SP および CuPc の積層膜を作製し、その光応答性を検討するとともに、提案している素子構造における有効な有機化合物の組み合わせについて調査を行った。CuPc/SP 積層膜においては、紫外光照射による CuPc 分子の配向変化は認められないことが明らかとなった。光機能性有機薄膜の調査結果を基に、有機積層膜に用いる材料として有効と考えられる組み合わせについて提案した。

## 参 考 文 献

- 1) 堀江一之 編：光・電子機能有機材料ハンドブック，朝倉書店，(1997)，p. 317.；市村國宏 監修：クロミック材料の開発，(株)シーエムシー，(2000)，p. 3.；市村國宏監修：光機能性高分子の開発，(株)シーエムシー，(2000)，p. 158.
- 2) 石原マリ，鷲家洋彦，勝矢良雄，志方徹，兵庫県立工業技術センター研究報告書，第 11 号.
- 3) 新藤寛明，河合武司，第 56 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集，162(2003).
- 4) 関 隆広，第 56 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集，46(2003).
- 5) 松元康史，上田裕清，第 64 回応用物理学会学術講演会講演予稿集，1122(2003).
- 6) 小林長夫，「ディスプレイと機能材料」，16(2003).
- 7) 早津彦哉，有元佐賀恵，表面，26, 347(1988).

(文責 石原マリ)

(校閲 柏井茂雄)

## 12 生物発光を利用した食品内機能性物質測定技術の開発

大橋智子, 桑田 実, 吉田和利, 藤村 庄

### 1 背景

近年、食品加工企業では、三次機能を持っている食品、つまり安全が保証され、健康に良い加工食品が強く求められており、その確認と評価が不可欠である。現行の評価方法は、基礎的な研究レベルに対応しており、時間と経費がかかるだけでなく、技術的熟練を要するため、より簡便な評価方法が求められている。

本研究では、簡易的な評価評価方法として以下の方法について検討した。

- ① 食品中の細菌および酸化物質の検知方法
- ② GFPを利用した環境負荷物質感知システム

ここでは、GFPを利用した環境負荷物質感知システムについて詳しく報告する。

### 2 目的

2003年に新たに土壌汚染対策法が施行され、多くの企業が土壌汚染対策を迫られる状況となってきた。先にも述べた通り、現行の分析法では、分析結果が得られるまでに時間がかかり、結果を現場調査に迅速に反映できないといった問題が生じている。したがって、重金属や揮発性有機化合物を含む環境負荷物質を、簡単、安全、安価かつ高感度に想定する技術が求められている。また、新法の法理念は「人の健康に関わる被害を出さない」ということにある。人体への影響を第一に考えるためには、生物を利用したバイオアッセイ法を適用することが合理的であるとする。

本研究では、環境負荷物質の重金属に着目して、Green fluorescence protein (GFP) をレポーターとする重金属のバイオアッセイ法の開発を目的とする。

### 3 材料と方法

動物細胞発現ベクターはpEGFP-1 (BD Biosciences Clontech社) を用いた。EGFP-1は37°Cでも安定なGFPのミュータントである(1)。Metallothionein II A (MT II A) プロモーター領域は、ヒトMT II A遺伝子のMRE配列を含む領域 (-764/+76) を用いた。MT II Aは、重金属に対するストレス応答蛋白質であり、重金属の解毒に関与している(2)。MT II Aプロモーター配列に存在するMRE (metal res

ponse element) を介して転写が活性化される。哺乳類細胞はアフリカミドリザルの腎臓細胞であるCOS 7細胞を使用した。COS 7細胞は、10 %FCSを加えたDMEMを用いて、37°C、5 %CO<sub>2</sub>の条件下で培養した。細胞への一過性発現には、リポフェクション法を適用した。導入後、24時間37°Cでインキュベーションした後、試薬 (CdCl<sub>2</sub> ; 1 μM、ZnSO<sub>4</sub> ; 10 μM、CuCl<sub>2</sub> ; 10 μM) をそれぞれ添加した。さらに37°Cで16時間培養した後、パラホルムアルデヒドで固定した細胞を蛍光顕微鏡で観察した。蛍光分光光度計での蛍光強度の測定には、TBS/0.1 % TritonX-100を加えて細胞を可溶化した後遠心分離した上清を試料として用いた。EGFP-1は488 nmの励起光で励起した時、507 nmの波長で最大の蛍光を発するため、測定条件は、励起光波長490 nm、蛍光波長490nm~560 nmをスキャンさせた。

### 4 結果と考察

#### 4.1 pMT II A-EGFPの導入実験

汚染物質が生体内に取りこまれると、解毒や分解に関する機構が働く。pEGFP-1の上流に重金属応答蛋白質MT II Aのプロモーターをつなぐことにより、重金属に応答して生細胞内でGFPを発現するようなベクターを構築した。

種々の重金属に対するプロモーター活性の強度を調べるために、pMT II A-EGFPを導入したCOS7細胞に重金属を添加した後、蛍光顕微鏡で観察した(図1)。誘導物質を加えていないコントロールの細胞に比べて、CdCl<sub>2</sub>、ZnSO<sub>4</sub>およびCuCl<sub>2</sub>をそれぞれ加えた細胞は高いGFP発現が見られた。図2は蛍光分光光度計により発現強度を調べた結果である。コントロールに比べてCdCl<sub>2</sub>、ZnSO<sub>4</sub>において約3倍、CuCl<sub>2</sub>において約2.5倍の蛍光発光が確認された。重金属(少なくともカドミウム、亜鉛および銅)を感知する細胞としてpMT II A-EGFP導入細胞が作製できた。

#### 4.2 pMRE-EGFPの作製と導入実験

pMT II A-EGFPの重金属に対する検知機能の精度を更にするために、プラスミドの改良を検討した。pMT II A-EGFPはMT II Aプロモーターの全長を使用しているためプロ



モーター活性が強く、誘導物質の添加、無添加においての差があまり見られなかったと考えられるため、MT II A プロモーターの (-764/-595) 領域を取り除き、MRE配列のみを残したpMRE-EGFPを作製した。

4. 1と同様に、COS7細胞にpMRE-EGFPを導入し、蛍光顕微鏡および蛍光分光光度計によりGFPの発現強度を調べた。図3に示すとおり、無添加の細胞に比べて、誘導物質を添加した細胞はGFPを発現して緑色に光る細胞が多く確認できた。また、蛍光強度を調べると(図4)、無添加の細胞に比べてCdCl<sub>2</sub>、ZnSO<sub>4</sub>添加時において約4.2倍、CuCl<sub>2</sub>添加時において約2.6倍の蛍光発光が確認され、pMT II A-EGFPを導入した細胞に比べて無添加の細胞との発光強度の差が大きくなった。つまり、プラスミド改良の結果、より精度の高い重金属を感知する細胞として、pMRE-EGFP導入細胞を作製することができた。

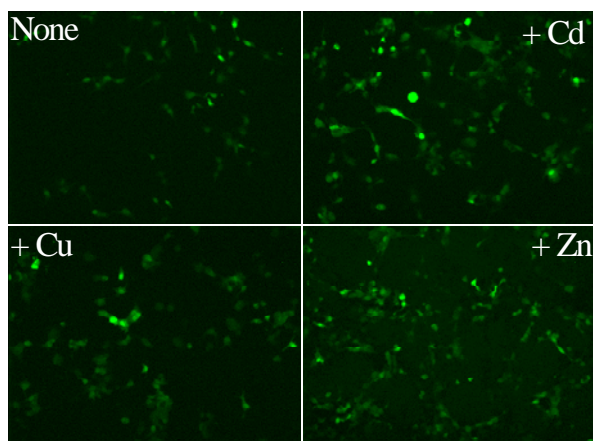


図1 pMT II A-EGFPを導入した細胞の蛍光観察

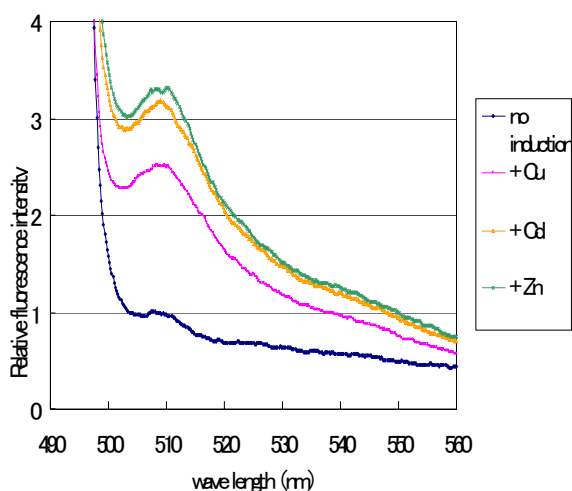


図2 pMT II A-EGFPを導入した細胞の蛍光強度

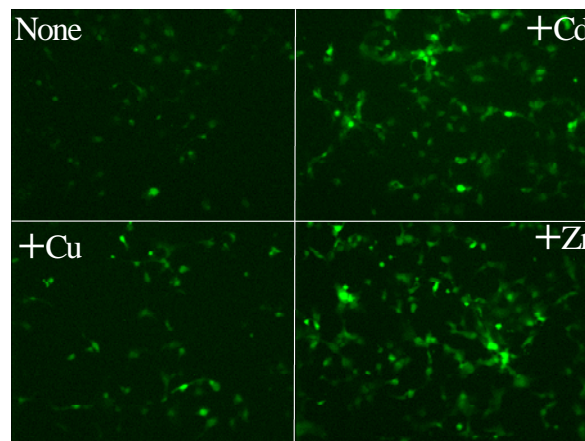


図3 pMRE-EGFPを導入した細胞の蛍光観察

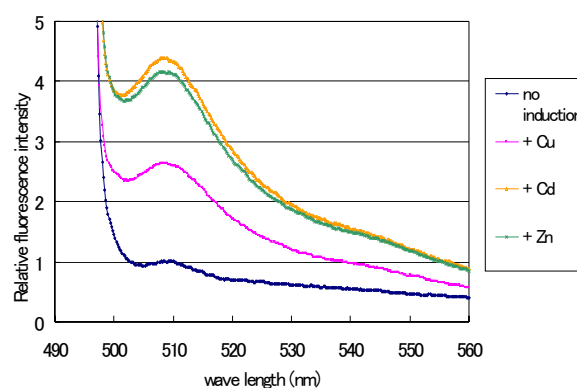


図4 pMRE-EGFPを導入した細胞の蛍光強度

## 5 まとめ

本研究において、ヒトMT II A遺伝子のプロモーター領域を用いてGFPをレポーター遺伝子とするレポーターアッセイを試みた結果、環境汚染が感知できる細胞を作製する実験系の第1歩として、重金属を感知する発光細胞の作製に成功した。

今後の課題は、現在の実験系を簡便・迅速なモニタリングシステムへ応用することと汚染物質の同定の問題である。また、揮発性有機化合物を感知する細胞についても検討する予定である。

## 謝 辞

本研究にご協力、ご指導頂きました京都工芸繊維大学の竹谷教授に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) Cramer A, Whitehorn EA, Tate E, Stemmer WP. Nat Biotechnol., 14, 3(1996)
- 2) Maret W., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 91, 1(1990)  
(文責 大橋智子) (校閲 一森和之)

## 13 環境を考慮した洗濯機洗剤の開発

中野恵之, 大橋智子, 桑田 実, 藤村 庄

### 1 目 的

近年、日本の家庭での洗濯機普及率が99.3%となり、また、全自動洗濯機が開発されて洗濯事情は大きな省力化が進んでいる。しかし、全自動洗濯機は2槽式よりカビ発生率が高く、このカビによりアレルギー性皮膚炎（アトピー症450万人、敏感肌550万人）が誘発されていると言われている。また、槽内に発生したカビ除去剤として塩素系漂白剤が多用されているが、作業環境や排水処理を考慮すると新たに環境に優しいカビ対策が必要となる。さらに、日本での洗濯機生産台数は年間 4,326千台（2000年）で廃棄される量も3,925千台（1997年）有り、平均使用年数が8.5年とすると約3400万台（生産量400万台/年として）の洗濯機が国内に存在することになる。洗濯用粉末石鹼については年間61万ト（1,522億円）、塩素系・酸素系漂白剤は21万ト（343億円）の市場があり、大きな事業規模が見込まれる。

本研究では、酵素利用によるカビ発生抑制技術の洗濯機洗剤への活用を調査研究して環境に優しい洗濯機洗剤開発を検討する。

### 2 実験方法

#### 2.1 文献等による調査

洗濯機層内に繁殖する主なカビについて3種類が挙げられ、その代表的なカビであるクラドスポリウム（*Cladosporium*）を実験に供することとした。

#### 2.2 クラドスポリウム（黒カビ）の培養

PD液体培地を用いて26日間、40℃にて培養した。

#### 2.3 細胞壁の粉碎及び洗浄処理

ヘンシェルミキサー・超音波破碎機・乳鉢による粉碎作業を行い、さらにアセトン・ジエチルエーテル・水による洗浄を行った。（図1参照）

#### 2.4 細胞壁溶液の濁度測定

カビ細胞壁の濃度を分光光度計（660nmによる測定）で評価可能か確認した。

#### 2.5 市販酵素の調査

市販酵素37種類のカatalogとサンプルを収集した。

#### 2.6 酵素分解試験

pH6（リン酸緩衝液）処理温度40℃の酵素分解試験及

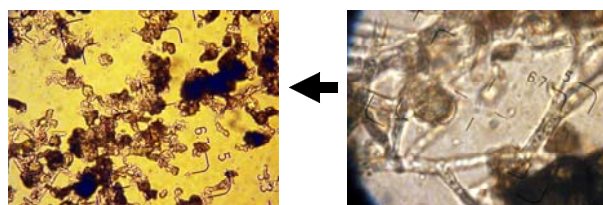
びpH9、処理温度20℃での酵素分解試験を行った。

### 3 結果と考察

#### 3.1 文献等による調査結果

一般に、カビが発生するためには「温度20～30℃」「栄養分と酸素」が必要で、その条件を満たさないことがカビ予防となる。細菌が細胞分裂を繰り返して倍々に増えるのに対し、カビは植物のように細胞分裂しながら糸状に生長する。カビの種類により孢子の形も違い、アレルギーを起こすもの・起こさないものなどがあることが分かっている。

大阪市立環境科学研究所では、洗濯機層内に繁殖するカビについて研究を行っており、洗濯機の使用期間とカビ汚染との関係を調査した<sup>1,2)</sup>。その結果として洗濯機のカビ汚染に最も大きな影響を与えるのは、洗濯機に対する水分の供給であると考えられた。洗濯後、洗濯槽の蓋を開け放しておく場合と、閉める場合の平均カビ数を比較すると、洗濯水の平均カビ数は、開けている場合には、52.1/mlに対して閉めておく場合には1.0/mlと、



粉碎・洗浄後の細胞壁

培養後のクラドスポリウム

図1 培養後に粉碎・洗浄されたクラドスポリウムの細胞壁

閉めている方がカビは有意に多くなる。粉石鹼はカビの栄養になり、洗濯機のカビ汚染の原因であると言われているが、この調査では、そのような結果は得られていなかった。また、洗濯機層内に繁殖する主なカビについて

*Cladosporium* sp., *Scolecobasidium* sp., *Exophiala* sp. の3種類が挙げられ、代表的なクラドスポリウムで実験を行う事にした。また、耐硬水性石鹼についての調査を行った。一般家庭用の洗濯機用洗剤は界面活性剤に助剤（炭酸塩等）が配合されており、その他に蛍光増白

剤や酵素が加えられていることが多い。界面活性剤は水の表面張力を小さくし、汚れを落とす役割を果たしている。洗剤は酵素と併用して利用する場合、濃度を上げすぎると酵素の周りを界面活性剤が囲んでしまい酵素効果を無くしてしまうなど、使用条件に制約があり、配合に気をつける必要がある。渋谷油脂㈱では耐硬水性石鹼を開発しているが、今回の調査では石鹼カスの発生を抑える洗剤は他に開発されておらず、本研究には有用な石鹼と考えられる。

### 3.2 可能性試験結果

pH 6、処理温度40℃での酵素分解試験結果を図2に示す。市販酵素の中から効果のありそうな6種類を選抜し、酵素の至適pHや至適温度に合わせた測定条件で試験を行った。各酵素単体や組合せによる細胞壁(2.3で調整した試料)の分解試験を行った。図2にpH 6、処理温度40℃における酵素処理時間と吸光度の低下率の関係を示す。単体の酵素でも、48時間で25%程度の吸光度低下が見られ、細部壁が溶解されていることが推測される。また、酵素を混合して用いた場合では、高い吸光度低下を示した。この結果は、洗濯機用洗剤における処理条件とは大きく異なるが、これら酵素の一般的な酵素活性を有する範囲で行ったものであり、カビ除去剤としては有意義な結果である。

pH 9、処理温度20℃での酵素分解試験は6.1の試験結果等を基に3種類の酵素を市販酵素から選抜し、洗濯機用洗剤の使用条件に合わせた細胞壁分解試験を行った。図3にpH9.4、処理温度20℃における酵素処理時間と吸光度の低下率の関係を示す。単体の酵素で、24時間で35%程度の吸光度低下が見られるものもあり、洗濯機用カビ除去剤として期待される結果が得られた。

## 4 結論

文献調査等から、洗濯層内に繁殖するカビはクラドスポリウムを中心に数種類であることがわかった。また、硬水性石鹼は石鹼カスの発生を抑える洗剤であるが、他の市販品にそのような効果のあるものは見あたらなかった。可能性試験では、クラドスポリウム(黒カビ)の細胞壁は、40℃、pH 6の条件で市販酵素にて分解可能であることが推測され、同様に、20℃、pH9.4の条件でも分解可能と考えられた。これらの結果から、洗濯機層内に発生するクラドスポリウムの細胞壁を市販酵素で溶解し、さらに耐硬水性石鹼と併用して利用するカビ対策用の新規洗濯機洗剤開発の知見が得られた。

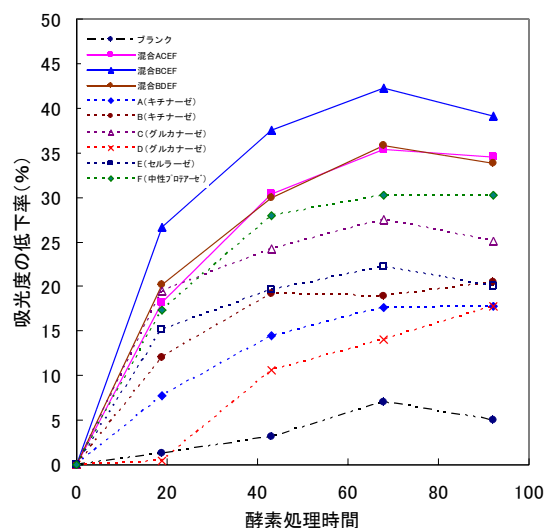


図2 酵素処理時間と吸光度の低下率の関係 (pH6.0 : 処理温度 40℃)

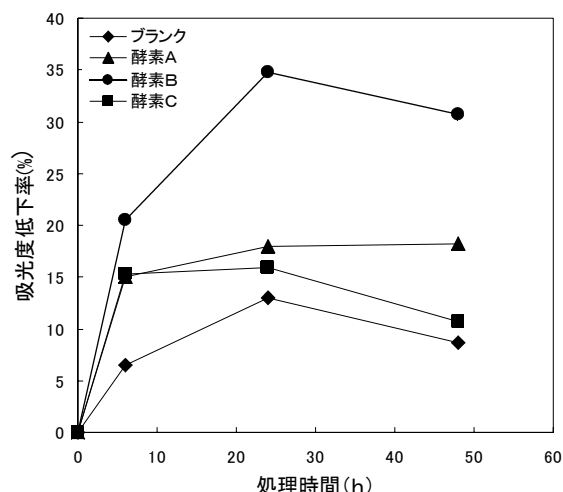


図3 酵素処理時間と吸光度の低下率の関係 (pH9.4 : 処理温度 20℃)

### 参考文献

- 濱田信夫, 防菌防黴, 30(2002) p703
- 濱田信夫, 防菌防黴, 30(2002) p709

(文責 中野恵之) (校閲 桑田 実)

## 14 植物タンパク質の機能化技術に関する調査研究

原田 修, 中野恵之, 吉田和利, 大橋智子, 藤村 庄

### 1 目 的

近年、グルテンの高度利用への期待が大きく県下企業からも技術開発が強く求められており、グルテンを出発物質とした研究も盛んに行なわれ、酵素により加水分解された物質の有効利用も多く検討されている<sup>1)</sup>。しかし、従来法では高濃度の酸または長時間の酵素処理が必要であるため、新しい製造法の開発が望まれている。

グルテンはグルタミン酸がアミド化されたグルタミンが多く、等電点が中性領域にあることや内部架橋のため中性領域での溶解性が極めて悪い。グルテンの脱アミド化は、等電点を酸性側へシフトさせることによる中性領域での溶解性や親水性の向上につながる。

著者らは、高温高压水（亜臨界水・超臨界水）を利用したバイオマスの加水分解に関する研究を行ってきた<sup>2)</sup>。高温高压水は、水の臨界点（374℃、22MPa）以上の超臨界水やそれ以下の高压熱水を含む状態の水を指し、加水分解反応が触媒なしで短時間に起こることが知られている<sup>3)</sup>。本研究では、これまで当センターで開発した連続式高温高压水処理装置によりグルテンの脱アミド化および低分子化を行い、高温高压水を利用した高効率な可溶性グルテンの製造法の開発が可能であるかを検討する。また、本研究では乳化特性や保油性などを検討してピクル液や食品用乳化・分散剤等への評価も行なう。

### 2 実験方法

試料スラリーを高压雰囲気下へ送液可能なスラリーポンプ、滞留時間が短い反応管、および未分解物等の固形物が含まれた溶液でも排出可能なコントロールバルブを備えた連続式の高温高压水処理装置をグルテンの可溶化実験に用いた（図1）。

グルテンは長田産業㈱から提供された。グルテンは中性付近の水に分散させると固まるが、pHを酸かアルカリにすれば溶解する。そこで所定量の有機酸を加えて（pH 2～3）10wt%グルテンスラリーとなるように調整した。高温高压水処理条件は、反応温度170～320℃、圧力22MPa、反応時間1～2秒、場合によっては触媒を添加して行った。

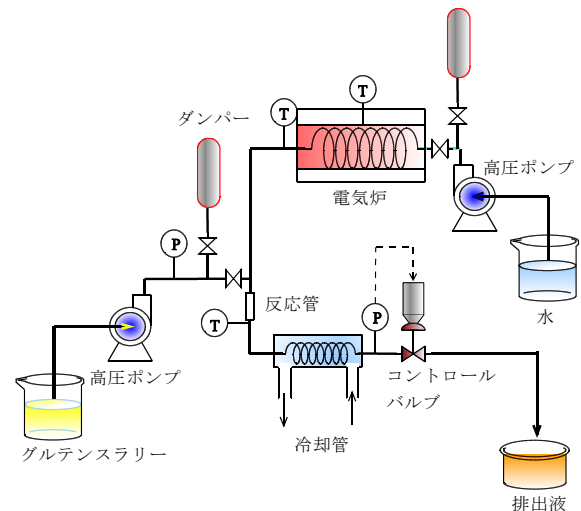


図1 超臨界水処理装置

### 3 結果と考察

#### 3.1 高温高压水による可溶化

予備試験において無触媒では十分な可溶化量の達成が難しいと判断し、触媒として塩酸を送液しながら、塩酸の最終濃度が0.1Nになるように200、250、および300℃でグルテンの処理を行った。その結果を図2に示す。この場合、グルテンスラリーの調整には乳酸を用い、乳最終濃度は0.023Nであった。図には比較のため酢酸系の結果も示した。

まず、塩酸を添加しない系では、乳酸が酢酸の約1/10の濃度であるにもかかわらず200、250℃の結果に大きな差はない。つまりこの温度領域、濃度領域では脱アミド化におよぼす有機酸添加の影響は僅かであると考えられる。塩酸添加系では、有機酸添加系に比べ可溶成分量に顕著な差が出ている。250℃で62%、300℃で90%の可溶成分量を示しており、塩酸の添加は非常に効果があることが分かった。

#### 3.2 可溶化したグルテンの分子量分布

グルテンが可溶化する要因としては、先に述べたとおり脱アミド化および低分子化が挙げられるが、過度に低分子化したグルテンは起泡性等の物性面が低下するために、ピクル液に利用する場合には高分子量のグルテン



が好ましい。そこで、高温高压水処理グルテンの分子量分布を図3に示した。

まず、塩酸を添加していない系では、可溶成分量の増える300℃の処理で高分子量成分の割合が増加している。さらに、塩酸を添加した系では200、および250℃でも顕著に高分子量の割合が増えており、また非添加系に比べてさらに高分子量域まで達している。このことは、可溶成分の増加はグルテンの低分子化よりも脱アミド化による等電点の移動による影響が大きいことが推測される。300℃で塩酸存在下の過酷な処理でも高分子量成分の多い脱アミド化グルテンが得られることは非常に興味深い現象である。

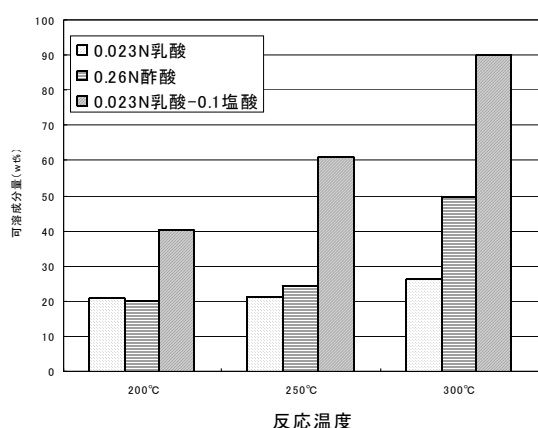


図2 各系で処理したグルテン高温高压水処理物の可溶成分量

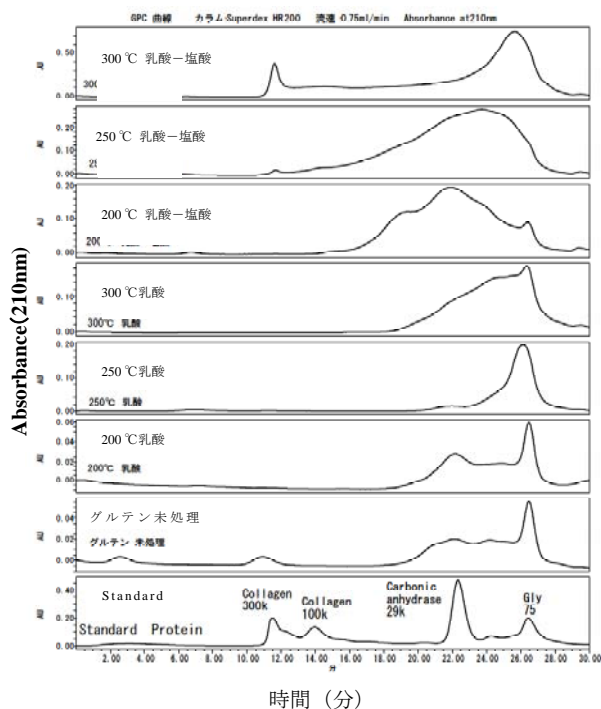


図3 グルテン可溶成分の分子量分布

### 3.3 可溶化したグルテンの起泡性

図4に、可溶化グルテンを5%溶液 (pH 7) に調整し、試験管を激しく振とうした直後の写真を示す。その結果、250℃乳酸-塩酸系の処理で良好な結果が得られた。

また、250℃乳酸-塩酸処理グルテンとピクル液に利用されるカゼインナトリウム (和光純薬 (株)) との比較試験を行った結果、250℃乳酸-塩酸処理グルテンはカゼインナトリウムと同等かそれ以上の起泡性を示しており、本方法で得られる可溶化グルテンの実用化が大いに期待される結果となった。



図4 可溶化グルテンの起泡性試験

左から未処理グルテン、200℃乳酸、250℃乳酸、300℃乳酸、200℃乳酸-塩酸、250℃乳酸-塩酸、300℃乳酸-塩酸

## 4 結論

予備試験の結果、グルテンを高温高压水処理することにより、脱アミド化反応が進み可溶成分量を大幅に増加させることができた。特に乳酸-塩酸系の250℃処理グルテンは可溶成分量が多く、さらに起泡性が良好で、実際にピクル液への利用が可能であると考えられる。そこで今後、高温高压水処理グルテンを用いてピクル液を試作し、市販ピクル液との比較試験を行う予定である。

### 参考文献

- 1) M. F. Webb, H. A. Naeem, and K. A. Schmidt, J. of Food Sci., 67, 2896 (2002)
- 2) 原田 修, 隅田 卓, 有馬純治, 杉田正見, 皮革科学, 44, 194-199 (1998)
- 3) M. Sasaki, M. Furukawa, K. Minami, T. Adschiri, and K. Arai, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 6642-6649 (2002)

(文責 原田 修) (校閲 一森和之)

## 15 動的計測可能な触覚センサの研究開発

中本裕之, 三浦久典, 北川洋一, 小坂宣之

### 1 目的

ヒューマノイドロボットやペットロボットなど次世代ロボットと呼ばれるロボットが、これからの日本の産業を牽引すると期待されている。次世代ロボットの特徴の1つは、環境や目的に応じて自律的に動作を生成することである。したがって、ある動作を行うためには、多くのセンサから得られる環境の情報が必要であり、例えば物を運ぶという単純なタスクにおいても、画像情報や詳細な接触情報は不可欠であろう。このとき、画像情報はCCDカメラを用いて得られるが、詳細な接触情報を得るための触覚センサは、次世代ロボットに不可欠なセンサであるにも関わらず未だ確立されていない。

以上のような背景から、今後、触覚情報を検出するセンサの需要は大きいと考えられる。また、従来の産業用ロボットの高機能化に繋がるセンサとしても活用できるため、現時点において触覚センサに関する研究を進める意義は十分にあると考えられる。

そこで本研究では、1回の接触で接触対象の詳細な情報（形状や弾性、粘弾性など）を計測可能な触覚センサに関して試作・評価を行ったので、その結果を本稿にて報告する。

### 2 動的計測の原理

本研究で用いる触覚センサは、接触面が柔軟であることが特徴である<sup>1)</sup>。柔軟な接触面は、図1左側のように対象物の形状に応じて変形する。この接触面の変形によって触覚センサが計測する圧力分布が決定することから、逆に圧力分布から対象物の形状を推定できる<sup>2)</sup>。

本稿では、接触面が変形する過程を捉えることを考える。すなわち、計測周期を高速にし、図1右側に示すように対象物が接触してから静止するまでの柔軟体の変形する過程を時系列の圧力分布情報として計測できれば、対象物のさらに詳細な形状や弾性、粘弾性など力学的特性が得られると考えられる。この変形の過程で得られる複数の圧力分布をリアルタイムで情報処理し、1回の接触で対象物の形状や力学的特性を得ることをここでは動的計測と呼ぶ。

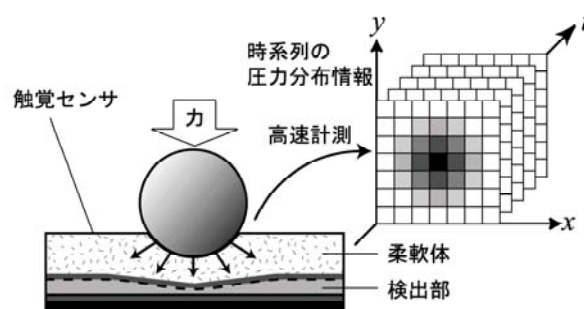


図1 動的計測の原理図

### 3 システム構成

動的計測可能な触覚センサのシステムを開発した。システム構成図を図2に示す。動的計測システムは、触覚センサ、触覚センサ制御回路、PCから成り立つ。触覚センサは32×32点の圧力分布を計測でき、加えられた力に応じて電気抵抗値が変化する特性をもつ。圧力分布を計測する動作手順としては次のような流れとなる。まず、PCが計測点の指定をDigital I/Oボードを介して制御回路に行く。制御回路は、指定された計測点の電気抵抗値を計測し、それを電圧値に変換する。次に、A/D変換ボードを介してその電圧をPCに入力し、PC上のソフトウェアで触覚センサに加えられた力を算出する。同様に、32×32点の計測点をすべて走査することで、圧力分布を計測することができる。圧力分布の計測周期は60Hzであり、PC上で圧力分布のリアルタイム情報処理が可能である。



図2 システム構成図

### 4 実験と結果

開発したシステムを使って、棒材、バネ、強粘性物に関する計測実験を行った。

#### 4.1 形状推定のための棒材を用いた計測実験



長さが30mmの棒材を力18Nで触覚センサへ押し当て、そのときに発生する圧力分布を60Hzで計測する実験を行った。その実験方法の模式図を図3に示す。実験に用いた棒材は、断面が円で直径10, 15, 20, 25, 30mmの5種類の丸棒と、断面が正方形で一辺が10mm, 20mmの2種類の角棒の計7種類である。ただし、2種類の角棒は側面を接触面と平行に押し当て、一辺が20mmの角棒に関しては、平行時から45度回転させて角を押し当てる実験も行ったことから、実験条件は8条件となる。

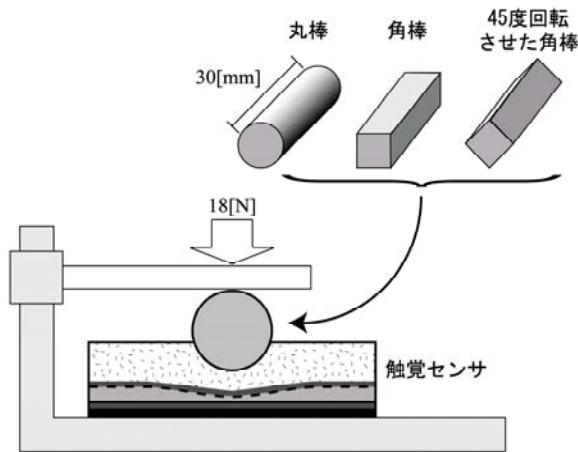


図3 棒材を用いた計測実験方法

各実験条件において得られた圧力分布の中から、圧力を検出した点が約150点（この点数は、例えば直径30mmの丸棒の場合、最終的に得られる点数の約7割であり、時間は接触してから45msec後になる）となったときの圧力分布を実験条件毎に比較する。ただしここでは、各計測点の圧力値をA:0.00~0.04、B:0.04~0.10、C:0.10~0.16、D:0.16~0.22、E:0.22~0.26Nの5つの区分に分け、その区分毎の計測点数の割合をヒストグラムとして図4に表示した。

図4によると、対象となる棒材によってヒストグラムの構成に明らかな違いが出ているのが分かる。圧力値が高い区分Eの割合について、角棒の辺を45度で押し当てた場合が最も高く、円柱では径の小さいものほど高くなっている。これは棒材の触覚センサに接触する部分が、3次元的に鋭利な順になっていると考えることができ、妥当な結果と考えられる。また1点の計測点が検出した圧力値の平均を算出すると、図2の左端の10mmの丸棒から右に向かって順に、0.074152、0.068235、0.060244、0.056029、0.050199、0.047447、0.033568、0.91737Nとなった。この平均圧力値を指標とすることで、棒材が接触してから45msec後に、丸棒を直径5mm刻みで判別す

ることが可能であると考えられる。同様に角棒に関しても、接触面積の大きさから平均圧力値に差が生じており、角棒を10mm刻みで判別することが可能である。

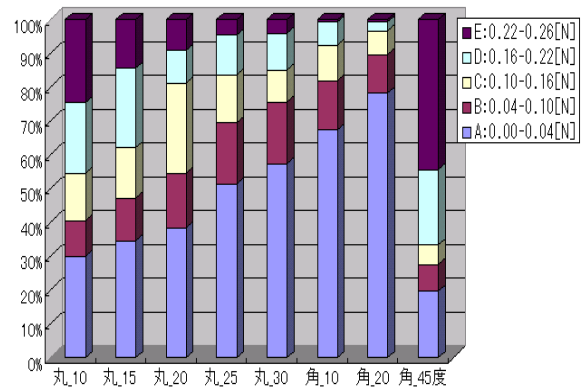


図4 丸棒・角棒によって得られた圧力分布のヒストグラム

#### 4.2 弾性計測のためのバネを用いた計測実験

弾性係数の異なるバネを触覚センサへ押し当て、そのときに発生する圧力分布を60Hzで計測する実験を行った。その実験方法の模式図を図5に示す。ここでは、弾性係数1.51、2.50、3.92、7.17N/mmの4種類のバネを用いた。各バネの片側には10×20mmの面をもつアクリル直方体を取り付け、その面が触覚センサの表面と平行になるように設置する。そして、バネの反対側から力22Nで加圧した。また、比較として、10×20mmのアクリル直方体のみを22Nで触覚センサに直接押し当てる実験も行った。

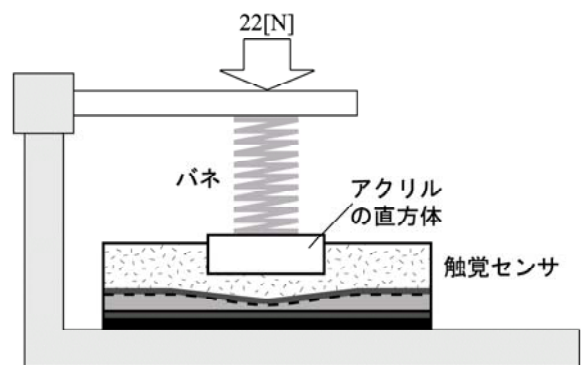


図5 バネを用いた計測実験方法

計測した圧力分布の総圧力値の推移を図6に示す。ただし図6中の剛体はアクリル直方体のみの場合を指す。図6では、柔らかいバネは22Nに達するまでに長い時間を要しているが、硬くなるにしたがってその時間は短く

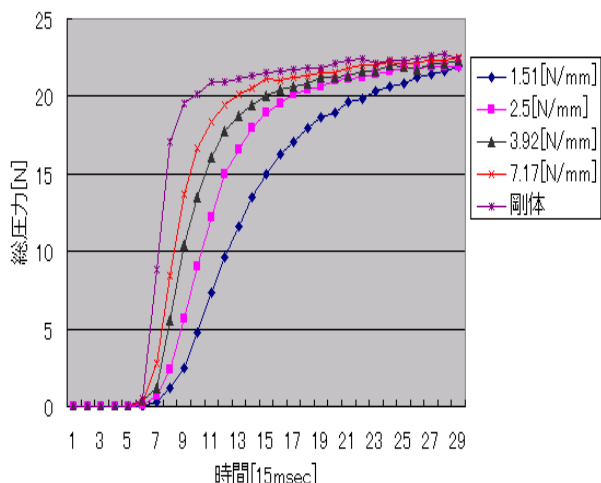


図6 バネで加圧したときの総圧力の時間変化

なっており、剛体が最も短い。この時間差は、一定速度で加圧しており、柔らかいバネだと22Nの反力に達するまでに硬いバネと比べて長い時間が必要だから生じたものと考えられる。また、1.51、2.50、3.92N/mmのバネに関して、総圧力が5N周囲の1タイムサイクル当たりの圧力増分は約2.5、3.5、5.5Nとなっている。このとき、バネのちぢみ量は実測で約1.5mmであり、弾性係数の実験値を求めるとそれぞれ1.67、2.50、3.93N/mmとなる。これらの値はバネの弾性係数とほぼ一致し、これにより開発したセンサは、接触して100msec以内に相手の弾性係数の近似値を求めることが可能であると考えられる。

#### 4.3 粘性計測のための粘弾性体を用いた計測実験

接触対象が弾性よりも粘性の強い粘弾性体を用いた計測実験を行った。その実験方法の模式図を図7に示す。ここでは、粘性の高いものとしてソフトアブゾーバー（不二ラテックス製）を用いた。図7に示すように、ソフトアブゾーバーを触覚センサに対して8Nまで加圧し、8Nに達した位置で停止し固定させて、その後、触覚センサが検出する総圧力の時間変化を計測した。比較のため、アクリル直方体を使って同様の実験を行った。

加圧後の総圧力の時間変化を図8に示す。図8では、剛体の総圧力は時間がたってもほぼ一定の値を保っているが、粘弾性体は時間とともに総圧力が小さくなっている。この総圧力が小さくなる時間推移は、静的粘弾性の応力緩和を評価する際に計測される時間推移と同様の特性であり。開発したセンサが接触対象の粘性を捕らえることができることがわかる。一方、剛体ではほぼ一定の総圧力となっているが、これは現在の60Hz程度のタイムスケールではシリコンスポンジの粘性は影響が小さいと考えられる。

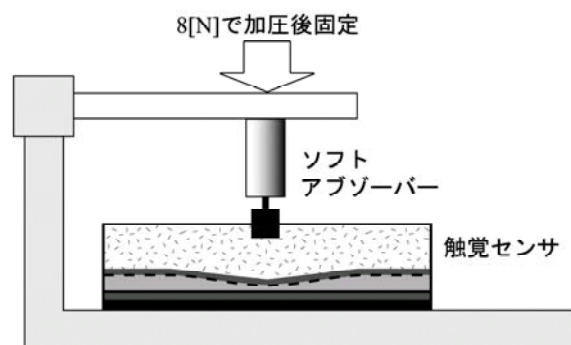


図7 粘弾性体を用いた計測実験方法

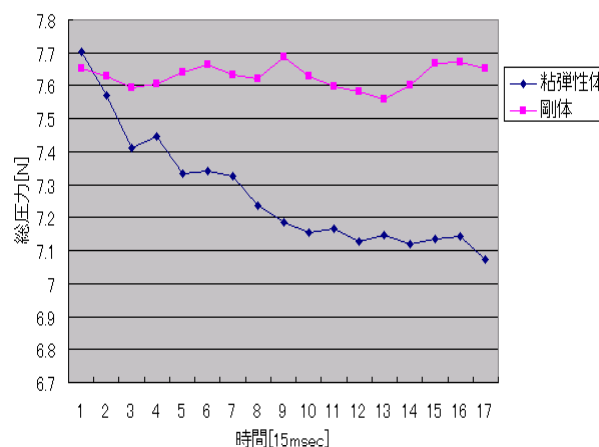


図8 粘弾性体で加圧した後の総圧力の時間変化

## 5 結論

接触面が柔軟な触覚センサによる動的計測によって、接触した瞬間に接触対象に関する形状や弾性・粘弾性の評価が可能になったことが分かった。今後は、形状や弾性・粘弾性などの要素が複合した対象物を用いて実験評価を進めるとともに、また、ロボットハンドに適用して動的計測の有効性を検討していく。

## 参考文献

- 1) 中本裕之, 才木常正, 村田亘史, 大西良孝, 三宅輝明, 「表面に粘弾性体を用いた分布型圧力センサ」, 第19回日本ロボット学会学術講演会講演論文集, pp. 1043-1044, (2001)
- 2) 中本裕之, 瀧澤由佳子, 才木常正, 三浦久典, 北川洋一, 平田一郎, 阿部剛, 長谷朝博, 三宅輝明, 「遠隔操作型ロボットハンド用高機能感覚センサの開発」, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 11, (2222), 30.

(文責 中本裕之) (校閲 小坂宣之)

## 16 マイクロ溶射に関する調査研究

福地雄介, 北川洋一, 富田友樹, 兼吉高宏, 長谷朝博, 阿部 剛, 松井 博

### 1 目 的

近年の情報・通信機器、医療機器等を始めとして、高度に集積された小型、高性能な製品においては部品のマイクロ化・精密化が急速に進んでいる。微細な三次元構造部品の製作において、従来の化学的加工である半導体プロセスでは材料、形状等に制限がある。そこで、精密で微細な部品を生産する方法として機械加工等で微細加工を行うマイクロ加工法が注目されており、種々の方法の研究開発が試みられている。

溶射は、「溶射材料を加熱して熔融または軟化させ、基材表面に衝突凝固・堆積させて皮膜を作製する方法」で、厚膜の表面皮膜あるいは表面改質の基盤技術として広く普及しており、機械加工法と同様にマイクロ加工への応用が期待されている<sup>1)</sup>。そこで、マイクロ溶射の実現の可能性について調査検討を行った。

### 2 調査結果

#### 2.1 溶射技術

溶射では、数～数十  $\mu\text{m}$ の粉末の溶射材料が通常キャリアガスにより搬送供給された後、ガスフレーム、アーク、プラズマ等の熱源および加速源により、粒子を加熱・加速させて基材表面に衝突させ、凝固・堆積させることで皮膜を形成する。図1は代表的な溶射法の粒子速度と粒子温度の関係を示したものである<sup>2)</sup>。また、図2は広く普及しているプラズマ溶射法の概念を示したもので、電極間に不活性ガスを流し放電させて高温・高速の熱プラズマを発生させることで熱源とする方法である。熱プラズマの温度は5,000～10,000K程度と非常に高温であるが、粒子速度は200～400m/sである。プラズマ溶射による高温耐食皮膜や熱遮へい皮膜等は、エネルギー機器、製鉄・製鋼、航空機、自動車等の分野で活用されている。近年では機能性皮膜として、燃料電池等を始めた電機・電子分野でも利用が期待されている。通常、このような比較的小さな電子部品などの小面積や決まった形状に溶射で皮膜形成を作成する場合、溶射パターンが大きいため、溶射しない部分に保護テープ等でマスキングを施して溶射を行っているが、前後処理に時間がかかるとともに溶射材料の歩留まりは低い。

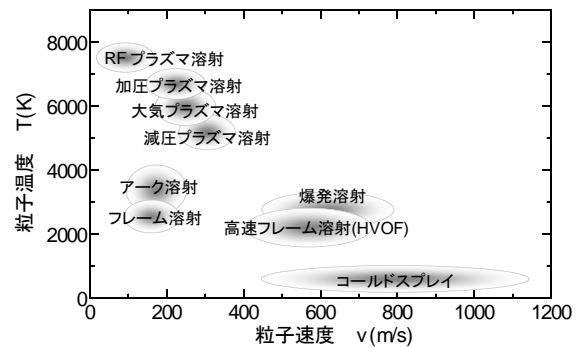


図1 各種溶射法における粒子速度と温度の関係

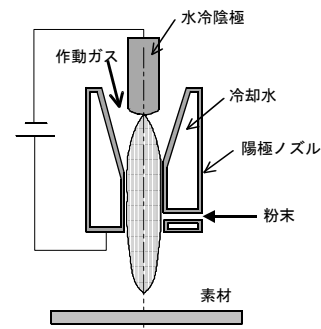


図2 プラズマ溶射法

#### 2.2 マイクロ溶射法の可能性

溶射によるマイクロ加工を行うには、微細な粉末を用いて、微少領域で皮膜を高精度に形成する必要がある。以下に現在研究されているマイクロ溶射へ応用の可能性のある溶射法やその他の方法について調査を行った。

##### 【マイクロプラズマ溶射システム】<sup>1)</sup>

本システムは、現在、実際に開発された唯一のマイクロ溶射法で、溶射法でPVDやCVD等の他の成膜法に匹敵する数  $\mu\text{m}$ ～mmオーダーの膜質を得ることを目的に開発された。小型のマイクロプラズマトーチとサブミクロン以下の粉末を供給できるマイクロフィーダから構成される。通常の溶射では5～13 $\mu\text{m}$ 程度の粉末径が安定して溶射できる限界であり、数  $\mu\text{m}$ 以下の粒径では流動性が極端に悪くなるが、本フィーダでは粒径0.01 $\mu\text{m}$ 以上の粉末を0.01g/s以上で安定供給できる。

##### 【コールドスプレー】<sup>3)</sup>

溶射に熱源を用いないで粒子の衝突だけで成膜する方

法で、溶射材料の融点または軟化温度よりも低い温度のガスを超音速流にし、溶射粒子を加速させて基材表面に衝突させ、固相状態で皮膜を形成する近年注目されている方法である。ガス温度は523~723Kと低いが、粒子速度は500m/sと非常に速いのが特徴である。溶射パターンは比較的小さいのでマスキングも小さくてすむが、ノズルの小型化および高精度な膜厚と位置の制御が難しい。なお、類似の方法としてジェットプリンティング法(JPS)等がある。

【メタルジェット】<sup>4)</sup>

溶射法ではないが、マイクロ部品を製作する新しい方法として、熔融メタルジェットによる三次元機能構造体の研究開発が行われている。本法では熔融メタルの粒子を飛ばして、コンピューターで粒子を1個1個制御スキャンすることで二次元層を描き、これを積層して三次元構造物を作成する。低融点金属ではインクジェットと同様に圧電素子で、また高融点金属ではワイヤーアーク溶射と同様に金属ワイヤーを電極管のグロー放電で熔融させて飛ばす方法(放電式金属噴射プリンター)が提案されている。鉛フリーはんだボールや金属印字等への応用が考えられているが、皮膜特性は不明である。

【静電微粒子衝撃コーティング法(EPID)】

静電微粒子衝撃コーティング法は、高帯電させた固体微粒子を真空中の静電加速法により高速化させて、基板材料表面に衝撃付着させることにより皮膜を形成する方法である。タングステン粒子を加工物に高速で衝突させて、極微小単位で機械的に破壊、除去して超精密加工を行う粉末粒子ビーム加工法<sup>5)</sup>から発展したものである。粉末粒子ビーム加工法では図3に示すように、粉末粒子は電磁コイルで振動されて放物型電極先端に搬送される。帯電粒子は設置対向電極との電界により加速され、静電レンズで集束されて加工物に衝突する。密度  $\rho$  (kg/m<sup>3</sup>)、

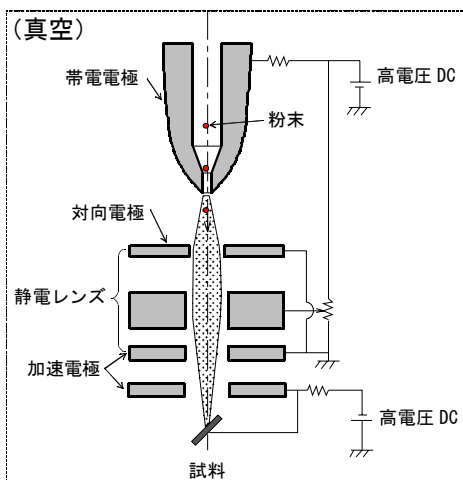
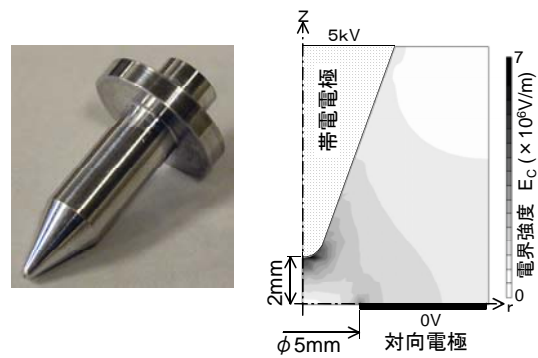


図3 粉末粒子ビーム加工法



(a) 試作ノズル例 (b) 電界強度の分布

図4 帯電ノズル

半径  $r$  (m) の粒子が、表面電界強度  $E_s$  (V/m) に帯電した時の粒子速度  $v$  は、 $v = \sqrt{6\epsilon_0 E_s V_a / r\rho}$  で与えられる。ただし、 $\epsilon_0$  は真空誘電率、 $V_a$  (V) は加速電圧である。

低密度、微小径粒子を高帯電させれば1km/s以上の粒子速度が可能で、平行平板電極を用いたカーボンブラック粒子によるダイヤモンド状膜形成法が開発されている。本法では帯電電極で粒子に高い表面電界強度を帯電させることが必要となる。図4は、技術検討のために試作した帯電ノズルとその電界強度の解析結果の例で、ノズル先端で高電界強度になっているのがわかる。

3 結 論

以上の調査結果から、微小領域に位置と膜厚を高精度に成膜が可能なマイクロ溶射法が実現できれば、マイクロ金型の表面皮膜、電子部品等の電極等への応用が期待される。現在、皮膜の膜厚精度ではマイクロプラズマ溶射システムが最も進んでいるが、熱源の大きさで溶射領域がどこまで小さくできるかが課題となる。熱源を用いない衝撃による皮膜形成が、小型化では有利である。静電微粒子衝撃コーティング法は、熱源を用いないでかつ溶射パターンを制御して集束させることができ、安定した微粉末の供給・搬送、帯電方法の効率化が解決できればマイクロ溶射法へ発展させることが可能と思われる。

参 考 文 献

- 1) 木村丈広, 溶射技術, 11(1991), 94.
- 2) 沖 幸男, 表面技術, 49(1998), 578.
- 3) 榊 和彦, 溶射技術, 21(2002), 29.
- 4) 山口勝美, 酒井克彦, 平山孝雄, 山中 隆, 精密工学会誌, 64(1998), 1497.
- 5) 井出 徹, 森 勇蔵, 井川直哉, 精密工学会誌57(1991), 999.

(文責 福地雄介) (校閲 松井 博)

## 17 リサイクル性に優れた熱可塑性エラストマー／液晶ポリマー複合体の開発

長谷朝博，平瀬龍二，鷲家洋彦，松本 誠，志方 徹，  
毛利信幸，石原マリ，森 勝，西森昭人，奥村城次郎

### 1 目 的

近年、各種ゴム製品製造業において、地球環境保全のために加硫ゴムからリサイクル性に優れた熱可塑性エラストマーへの代替が検討されている。だが、現状の汎用熱可塑性エラストマーでは一般の加硫ゴムに比べて強度等が劣るために、加硫ゴムの代替品として使用できる分野が限られており、その使用用途を拡大するための技術開発が強く求められている。

本事業では、加硫ゴムに比べてリサイクル性に優れた素材である熱可塑性エラストマーの機械的特性及び耐熱性の向上を目指し、液晶ポリマーとの複合体を行う。前年度、二軸押出機による高せん断混練や相溶化剤としての酸変性ポリプロピレンの添加が、複合体中での液晶ポリマーの分散状態、さらには両者の界面での接着性の改善に有効であることを見出した<sup>1)</sup>。そこで、本年度は前年度の処方で作製した複合体の射出成形における成形加工性及び成形条件と物性との関係について詳細に検討した。さらに、得られた複合体を用いて射出成形による防振ゴム及びすべり止めゴムキャップの試作を行った。

### 2 実験方法

#### 2.1 試料

熱可塑性エラストマーとしては動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー（エーイーエス・ジャパン<sup>(株)</sup>製、Santoprene 8201-60、TPV と略す）、液晶ポリマーとしては液晶ポリエステル（ユニチカ<sup>(株)</sup>製、ロッドラン、LC-3000、LCP と略す）を用いた。相溶化剤としては酸変性ポリプロピレン（三洋化成工業<sup>(株)</sup>製、ユーメックス 1010）及び高ブチレンタイプの水素添加スチレン・ブタジエンブロック共重合体（JSR <sup>(株)</sup>製、DR8630P）を使用した。

#### 2.2 TPVとLCPとの複合体

TPVとLCPとの複合体は、高せん断混練スクリュを組み合わせ二軸押出機（<sup>(株)</sup>神戸製鋼所製、HYPER KTX-30）を用い、混練温度 190℃、回転数 200rpmで行った。ストランド状に押し出した複合体は、水冷した後ペレットタイザーを用いてペレット化した。得られたペレット状試料については、(独)産業技術総合研究所四国

センターの射出成形機（<sup>(株)</sup>日本製鋼所製、J55EL III型）を用い、成形温度 190℃あるいは 230℃でダンベル状試験片及びカップを成形した。ダンベル状試験片は射出圧 30MPa、射出速度 50mm/s で成形した。一方、カップについては射出成形時の成形条件が物性に及ぼす影響について検討するために、射出圧 30MPa、射出速度 50mm/s：射出圧 60MPa、射出速度 70mm/s：射出圧 140MPa、射出速度 80mm/s の3水準で成形を行った。また、本年度導入した射出成形機（東洋機械金属<sup>(株)</sup>製、PLASTAR Si-III D150）を用い、成形温度 190℃で射出圧（1次圧：140MPa、2次圧：40MPa）、射出速度 80mm/s（条件1）あるいは射出圧（1次圧：60MPa、2次圧：30MPa）、射出速度 70mm/s（条件2）の条件で制振特性評価用試験片の成形を行った。

#### 2.3 複合体の特性評価

##### 2.3.1 引張試験

引張試験は、材料試験機（島津製作所<sup>(株)</sup>製、オートグラフ AG-1000D型）を用い、JIS K 6251に準じて室温で行い、応力-ひずみ（S-S）曲線、引張強さ及び破断時伸びを求めた。成形時の材料の流れが成形品の物性に及ぼす影響について検討するために、射出成形したカップの側面から材料の流れ方向及び直角方向に沿ってダンベル状試験片を打ち抜き、引張試験を行った。

##### 2.3.2 硬さ試験

硬さ試験は、デュロメータ硬さ試験機（高分子計器<sup>(株)</sup>製、ASKER A型）を用い、JIS K 6253に準じて室温で行い、タイプAデュロメータ硬さを求めた。

##### 2.3.3 複合体の構造解析

複合体中のLCPの形状及び分散、配向状態の評価は、複合体の凍結破断面の走査型電子顕微鏡（SEM、<sup>(株)</sup>日立製作所製、S-800型）観察により行った。

##### 2.3.4 実用特性評価

TPV/LCP複合体を用いて防振ゴム、すべり止めゴムキャップの試作開発を行うことから、それぞれに要求される実用特性として、制振特性及びすべり特性の評価を行い、標準配合エチレン・プロピレンゴム（EPDM）と比較した。

制振特性評価については、制振性評価システム（B &



K社製)を用いて JIS G 0602 に準じて行い、片持ち梁法により 23℃における損失係数  $\eta$  を測定した。なお、測定に用いた試験片は、冷間圧延鋼板の片面に評価用材料を両面テープで貼り付けた非拘束型制振鋼板である。

すべり特性評価については、すべり試験機 DF テスター ((有)サニー工研製、S タイプ)を用い、湿潤させた P タイルを床材として室温で 0 ~ 14km/h における動摩擦係数を測定した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 引張試験について

二軸押出機を用いて TPV に LCP を 10wt% 充てんし、相溶化剤 1010 あるいは DR8630P を 3wt% 添加し、成形温度 230℃、射出圧 30MPa、射出速度 50mm/s で成形した複合体の S-S 曲線を図 1 に示す。1010 を添加した系では、TPV 単体に比べて各伸び時の引張応力が向上するが破断時伸びが僅かに低下したのに対し、DR8630P を添加した系では各伸び時の引張応力は低下したが、破断時伸びが著しく向上した。これは、8630P を添加した複合体では、TPV と LCP との界面での相互作用が小さいのに対し、1010 を添加した複合体では両者の界面での相互作用が大きいためではないかと考えられる。

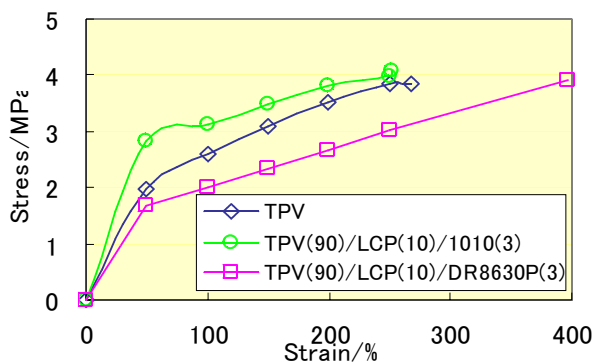


図 1 TPV 及び TPV/LCP/相溶化剤複合体の S-S 曲線

成形時の材料の流れが成形品の物性に及ぼす影響について詳細に検討するために、TPV に LCP を 5wt% 充てんし、相溶化剤 1010 を 1wt% 添加した複合体を成形温度 190℃で 3 水準の成形条件で成形した成形体の S-S 曲線を図 2 に示す。TPV 単体でも成形時の流れの影響によって配向し、材料の流れ方向 (MD) と直角方向 (TD) とでは引張物性が大きく異なった。一方、LCP を充てんした系では、成形条件が射出圧 60MPa、射出速度 70mm/s : 射出圧 140MPa、射出速度 80mm/s のものでは材料の流れ方向における引張弾性率及び引張強

さが大きくなった。また、成形条件が高压高速になるほど引張弾性率及び引張強さが向上することが明らかになった。しかし、射出圧 30MPa、射出速度 50mm/s のものでは他の成形条件のものに比べて引張弾性率、引張強さともにそれほど向上しなかった。これは、成形条件の相違によって複合体中の LCP の形状や配向状態が変化するためと考えられる。また、垂直方向における引張物性は、LCP を充てんすることによって破断時伸びが若干低下するものの TPV 単体と同様の傾向を示した。

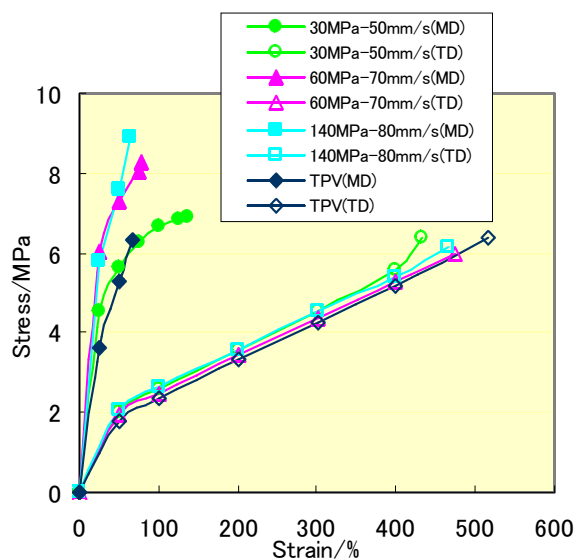


図 2 TPV 及び TPV/LCP/1010 複合体の S-S 曲線 (成形条件の影響)

#### 3.2 硬さ試験について

TPV 単体及び TPV/LCP/相溶化剤複合体の硬さ試験結果を表 1 に示す。TPV 単体では硬さが 60 であったが、LCP を充てんすることによって硬くなり、LCP の充てん量が増大するとともに硬くなることがわかった。複合体の硬さは添加する相溶化剤にも影響され、1010 を添加したほうが DR8630P を添加した場合に比べて約 5 度硬くなることが明らかになった。

表 1 TPV 及び TPV/LCP/相溶化剤複合体の硬さ

	タイプAデュロメータ硬さ
TPV(100)	60
TPV(95)/LCP(5)/1010(1)	68
TPV(95)/LCP(5)/DR8630P(1)	63
TPV(90)/LCP(10)/1010(3)	72
TPV(90)/LCP(10)/DR8630P(3)	68
TPV(80)/LCP(20)/1010(3)	86
TPV(80)/LCP(20)/DR8630P(3)	81



### 3.3 複合体の構造解析について

図2のように、射出成形時の成形条件の相違によって引張強さ、引張弾性率等の引張物性が異なったTPV(95)/LCP(5)/1010(1)複合体の流れ方向に平行に破断した凍結破断面のSEM像を図3に示す。

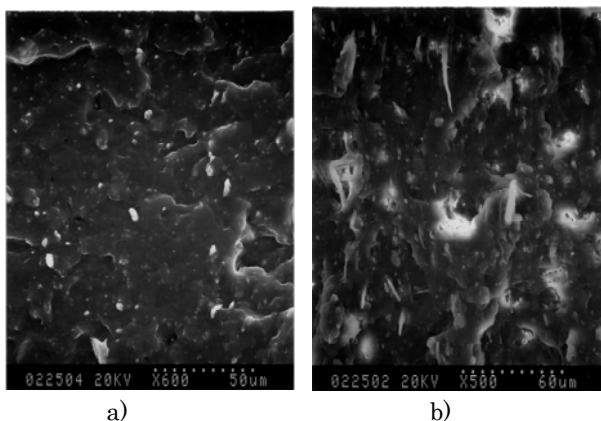


図3 TPV(95)/LCP(5)/1010(1)複合体のSEM像  
a)射出圧 30MPa、射出速度 50mm/s で成形  
b)射出圧 140MPa、射出速度 80mm/s で成形

図3のSEM像からわかるように、低圧低速で成形したもの(a)と高圧高速で成形したもの(b)とではその構造に相違が認められた。低圧低速で成形したものでは、複合体中のLCPが扁平な粒状で分散していたのに対し、高圧高速で成形したものでは複合体中のLCPがフィラメント状で分散し、しかも流れ方向に沿って配向していることが明らかになった。

### 3.4 実用特性評価について

TPV/LCP複合体の損失係数 $\eta$ はTPV単体に比べて大きくなったことから、LCPを複合化することによって制振特性が良好となることが明らかになった(図4)。また、LCPの充てん量が多くなるとともに制振特性が良好となった。さらに、複合体の制振特性への相溶化剤の影響は顕著であった。8630Pを添加したTPV/LCP複合体では制振特性はそれほど改善されなかったが、1010を添加したTPV/LCP複合体では制振特性が大きく改善された。これは、相溶化剤として8630Pを添加した複合体では、TPVとLCPとの界面での相互作用が小さいのに対し、1010を添加した複合体では両者の界面での相互作用が大きいため、複合体に加振した際、両者の界面での摩擦によるエネルギー損失が大きくなるためと考えられる。また、標準配合EPDMと比較してみると、相溶化剤として1010を添加した複合体ではLCPの充てん量が10wt%以上であれば対照として用いたいずれのEPDMよりも制振特性が良好となることがわかった。

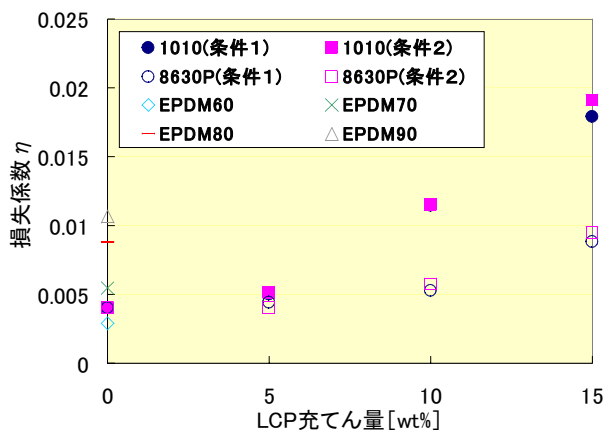


図4 TPV/LCP複合体及びEPDMの制振特性

すべり特性については、TPV単体の摩擦係数は対照として用いたEPDMよりも小さかった。これに対し、LCPを充てんすることによって摩擦係数はEPDMよりも大きくなり、LCPの充てん量の増大とともに摩擦係数が大きくなることがわかった。このことから、LCPを複合化することによって、摩擦係数が大きい、すなわちすべりにくい複合体が得られることが明らかになった。

## 4 結論

1010を相溶化剤として用い、高せん断混練スクリュを組み込んだ二軸押出機を用いてLCPを複合化することによって、TPV単体よりも引張物性及び熱安定性に優れ、成形性の良好な複合体が得られた<sup>1)</sup>。さらに、得られた複合体を射出成形で成形すると、複合体中のLCPが成形時の流れの影響を受けて配向するとともに、成形条件によってその分散形状が粒状からフィラメント状まで多様な形態をとることがわかった。これらのことから、本事業で試作した防振ゴムやすべり止めゴムキャップに要求される制振特性やすべり特性等の実用特性にも優れた複合体を得ることができた。

## 謝辞

本研究は、平成15年度中小企業経営資源強化対策費補助金補助事業の一環として実施しました。関係各位に深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1)長谷朝博,平瀬龍二,鷺家洋彦,松本 誠,志方 徹,三宅輝明,石原マリ,森 勝,西森昭人,奥村城次郎:兵庫県立工業技術センター研究報告, 12, (2003), 16.

(文責 長谷朝博) (校閲 志方 徹)

## 18 ラピッドプロトタイピング（RP）による鑄造製品の製造技術の開発

兼吉高宏，柏井茂雄，平田一郎，後藤泰徳，野崎峰男，山田和俊，真鍋元保，松井 博

### 1 目 的

近年、鑄造現場において、木型技能者の高齢化と後継者不足が深刻な問題となっている。しかも、多品種少量生産の需要は高まる一方であり、様々な形状の木型を迅速に作製することが求められている。一方、近年のコンピュータ技術の発達により、複雑な3次元形状のデータ処理を安価なシステムで簡単に行なえるようになった。これにより、コンピュータ上の3次元形状を具現化し立体模型を作製するラピッドプロトタイピング法(Rapid Prototyping Process：RP法)の研究・開発が進められている。RP法は、コンピュータ上で3次元形状を設計したのち、その立体データをコンピュータ上で幾層にも輪切りにして2次元平面データの積層として表現し、このデータを元に積層模型を作製していく技術である。この方法を用いれば簡単かつ迅速に3次元データから実際の模型を作製することができる。すなわち、RP法を鑄造工程に取り入れることにより、設計からプロトタイプ部品の製造までの開発期間を短縮する新たな高付加価値製品の製造技術の確立が期待できる。本事業の目的は、RP技術を用いた鑄造技術の開発に伴う問題点を明らかにし、製品開発技術への展開を図っていくことである。

本研究ではRP法に紙積層法を利用し、さらに鑄造法に石膏鑄造法を採用し、石膏の焼成と同時に紙積層RPモデルを消失させる、いわゆる消失模型鑄造法に関する実験を行った。具体的には、

- ・紙積層RPモデルの水中での膨脹・変形特性
- ・シアノアクリレート系接着剤による紙積層RPモデルへのコーティング処理技術
- ・紙積層RPモデルからの石膏鑄型作製技術
- ・紙積層RPモデルの燃焼・焼失過程
- ・作製した石膏鑄型を用いた鑄造実験

について最適な処理条件の把握を行なうとともに得られた結果の考察を行なった。

その結果、紙積層RPモデルから鑄造品作製までの基本的な一連の工程を確立することができたのでここに報告する。

### 2 実験方法

紙積層RPモデルは、豊田工機(株)製LOM-1015 plusを用いて作製した。モデル形状は3次元CADまたは非接触3次元測定装置により作成したものをを用いた。

紙積層RPモデルの膨脹・変形過程は、5×5×50mmの棒状の試験片を用い、水中に0～48hr (0～2880min) 浸漬した後取り出し、マイクロメータにより長さ測定を行い評価した。棒状試験片は、紙の積層方向に対して水平、垂直、45°のそれぞれの方向に長手方向が向くように作製し、それぞれの膨脹・変形過程を調べた。

紙積層RPモデルのコーティング剤として、①シアノアクリレート系接着剤(瞬間接着剤)、②紫外線硬化性樹脂、③エポキシ系樹脂の3種類について塗付方法、耐水性の比較、検討を行なった。なお、シアノアクリレート系接着剤では、粘性の異なる場合について浸漬、乾燥処理法の検討を行なった。

石膏鑄型は耐熱性を考慮し、石膏:石英=3:7の割合で混合した粉末を用いた。混水率35%を標準とし、硬化遅延剤としてクエン酸ソーダ0.005%を添加した。混合、攪拌および真空脱泡処理を行なった後、紙積層RPモデルを埋没、常温で硬化し、鑄造用鑄型とした。作製した石膏鑄型は、加熱、乾燥を行い、引き続き熱処理により、紙積層RPモデルを焼失させた。熱処理条件の決定にあたり熱分析により紙積層RPモデルの紙の燃焼状態を調べたところ300℃付近から燃焼が起こることがわかった。一方、石膏鑄型の通常の処理温度は100～250℃であり、250℃以上の熱処理は石膏強度の低下を招くことから、最高加熱温度はできる限り低く抑えるのが望ましい。そこで、熱処理の最高加熱温度を紙積層RPモデルの燃焼

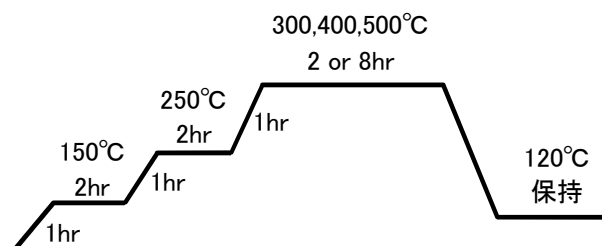


図1 石膏鑄型乾燥、熱処理条件ダイアグラム

最低温度を基本として、300、400、500℃の3段階とし、各温度で2hrおよび8hrの2パターンの保持を行なった。図1に熱処理ダイアグラムを示す。

鑄造実験においては、材料としてアルミニウム合金(AC4CH)を用いて行なった。鑄造は、重力鑄造法以外に真空吸引鑄造法を用いて行なった。真空吸引鑄造では、石膏鑄型の周りを珪砂で囲みフィルムで覆った後、フィルム上から湯口を取り付け、真空ポンプで真空引きをしながら溶湯を流し込んだ。なお、減圧度は砂型内で約0.02~0.03MPaとした。また、鑄型は注湯直前まで120℃に保持し、灰化した紙積層RPモデルを除去後、直ちに注湯した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 紙積層RPモデルの水中での膨脹・変形特性

紙積層RPモデルの棒状試験片を用いて、水中浸漬による膨脹、変形特性を調べた結果を図2に示す。水中浸漬時間の増加とともに紙積層RPモデルの長さは増加する。紙の積層方向と平行な方向が最も膨脹し、24hr(1440min)で最大約30%の増加が認められた。一方、積層方向と垂直すなわち紙面内の膨脹は小さく、約2%の膨脹であり、積層方向が45°の場合はこれらの中間の膨脹量であった。このように、膨脹は紙の積層に対する方向により大きく異なる異方性を持つため、紙積層RPモデルの作製においては膨脹、変形の異方性を考慮して設計する必要があるといえる。

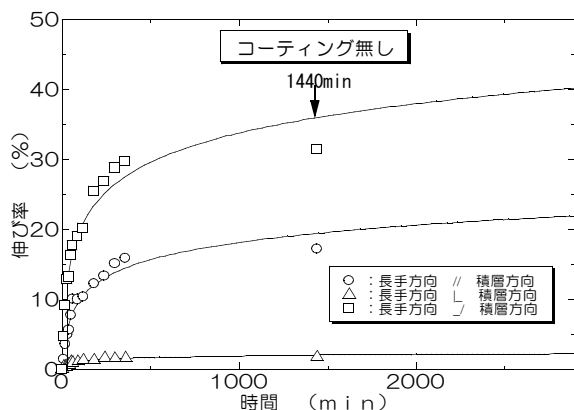


図2 水中浸漬による紙積層RPモデルの膨脹、変形特性

次に、これら紙積層RPモデルの水分による膨脹を抑制するため、シアノアクリレート系接着剤、紫外線硬化性樹脂、エポキシ系樹脂をそれぞれコーティング剤とした表面コーティング処理法について検討した。紫外線硬化性樹脂については、紫外線ランプによる硬化処理が必要であるが、紫外線ランプの熱による紙積層RPモデルの変形現象が見られた。エポキシ系樹脂については、シ

アノアクリレート系接着剤に比べ粘性が高いためコーティング層が厚くなり、紙積層RPモデルの表面形状を維持するのが困難であった。シアノアクリレート系接着剤については、接着剤の固化、乾燥が速く刷毛塗りでは均一なコーティングは困難であったが、浸漬方法を用いることで均一なコーティングが可能であることがわかった。本実験においては、シアノアクリレート系接着剤によるコーティング処理法を採用した。図3に、シアノアクリレート系接着剤をコーティングした紙積層RPモデルの水中浸漬における膨脹、変形特性を示す。図3では、膨脹、変形特性が最も膨脹が激しい紙積層方向と水平方向の場合を示しているが、浸漬時間1440minで約2%の膨脹率に抑えられており、本コーティング法が紙積層RPモデルの膨脹を抑制するのに非常に有効であることがわかった。石膏の硬化は、約1hr以内に完了するため、シアノアクリレート系接着剤によるコーティング処理を行なうことによって、石膏中においても紙積層RPモデルの変形は抑制できると考えられる。

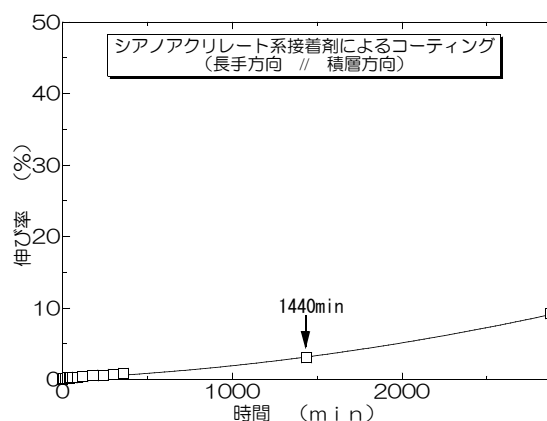


図3 シアノアクリレート系接着剤をコーティングした紙積層RPモデルの水中浸漬による膨脹、変形特性

#### 3.2 シアノアクリレート系接着剤のコーティング処理技術

前述のように、本研究においては、シアノアクリレート系接着剤によるコーティングが有効であり、作業も簡便かつコストもかからない方法であることがわかった。当初、接着剤のコーティングは、刷毛塗りで行なっていたが、塗り残しやコーティング層の不均一性が認められ、作業性も含めコーティング法としては不適切であることがわかった。そこで、紙積層RPモデルのコーティング処理法として、浸漬、乾燥を行なうこととし、接着剤の粘性による紙積層RPモデルおよび鑄造品の表面状態を調べた。

粘性の低い場合、浸漬過程で紙積層RPモデル内部に浸透し、乾燥も非常に短時間で行なうことができた。

一方、粘性の高い場合、浸漬状態で紙積層R Pモデル表面には接着剤が残存し、液ダレが発生した。寸法変化については、粘性の低い場合は、紙積層R Pモデル内部に含浸しているため、ほとんど変化しないが、粘性の高い場合は、モデル表面に接着剤が残存するため、寸法の増加が認められた。残存した接着剤の厚みは平均約250  $\mu\text{m}$ であった。接着剤の粘性の違いによる紙積層R Pモデルの差について、図4に示す。高粘性の場合は、紙積層R Pモデル表面に接着剤が残存し、表面が白化している。また、铸造した表面は高粘性の場合、接着剤の残存による表面のざらつき（凹凸）が激しい。

以上、接着剤の粘性については、低粘度の接着剤を用いた方が取り扱いが簡便であり、寸法変化も少ない結果が得られた。



図4 シアノアクリレート系接着剤の粘性による紙積層R Pモデルおよび铸造品への影響

### 3.3 紙積層R Pモデルの燃焼・焼失過程

紙積層R Pモデルの熱分析を行なった結果を図5に示す。図中、上のグラフはDTA（示差熱分析）、下のグラフは重量変化を示している。この結果から約230°Cで紙積層R Pモデルの発熱（燃焼）が始まり、約550°Cで終了することがわかった。

次に、シアノアクリレート系接着剤をコーティングした紙積層R Pモデルを石膏中に埋没、乾燥後、300、400、500°Cの各処理温度で熱処理した場合の、紙積層R Pモデルの炭化、灰化状態について調べた結果を述べる。

300°C、2hr熱処理を行なった場合、紙積層R Pモデルは、黒く炭化していたが、ほぼ元の形状を維持しており、石膏鑄型の湯口穴から紙積層R Pモデルを除去するのは

困難であった。さらに、400°C、500°Cでそれぞれ2hrで熱処理した場合、300°Cの場合と同様に紙積層R Pモデルは黒く炭化した状態であったが、300°Cの場合より炭化は進んでいた。しかし、いずれの温度の熱処理でも、石膏鑄型から炭化した紙積層R Pモデルを取り出すことは困難であった。次に、最高加熱温度の保持時間を伸ばした。400°C、8hrの熱処理では、紙積層R Pモデルはほぼ全体が灰化し、石膏鑄型からの紙積層R Pモデル除去もエア一圧による吹き飛ばしおよび吸引により、比較的容易に除去可能であった。このことから、紙積層R Pモデルの除去には、炭化状態では不十分であり、灰化状態まで処理することが不可欠であることがわかった。なお、500°C、8hr熱処理は400°Cの場合とほとんど差は無かった。石膏鑄型の強度低下を考えるとより低温での熱処理が望ましいことから、本研究では、400°C、8hrの熱処理が最も適当であることがわかった。

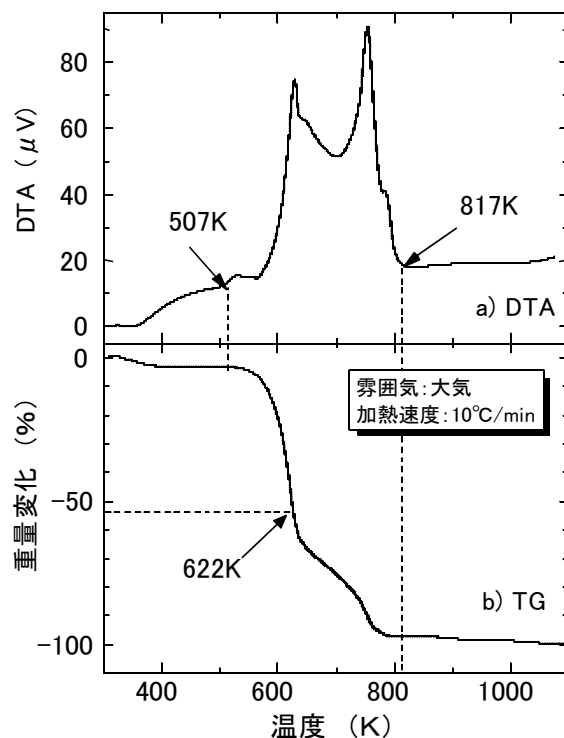


図5 紙積層R Pモデルの熱分析結果

### 3.4 作製した石膏鑄型を用いた鑄造実験

石膏中に紙積層R Pモデルを埋没させ、400°C、8hr熱処理およびエア一圧による紙積層R Pモデル除去を行った石膏鑄型を用いて、AC4CH合金による鑄造実験を行なった。図6に重力鑄造法および真空吸引鑄造法により作製した鑄造品を示す。重力鑄造では、Al合金の溶湯がその自重により鑄型内に入るため、転写性の悪い鑄造品になる。これは、石膏鑄型の通気性が低いことによる背圧の発生、およびアルミニウムの表面張力が原因で



ある。本実験においても重力鋳造法で鋳込んだ場合、表面がなだらかになり、紙積層R Pモデルの形状を十分反映していなかった。一方、真空吸引鋳造法により鋳造した場合は、表面形状ははっきりしており、紙積層R Pモデルの形状が十分転写されていることがわかる。特に、A 1合金のような比重の軽い材料においては、この傾向が顕著であり、真空吸引鋳造法による鋳造は、紙積層R Pモデルから寸法精度の良い鋳造品を作製する精密鋳造技術に有効かつ不可欠な手法であるといえる。

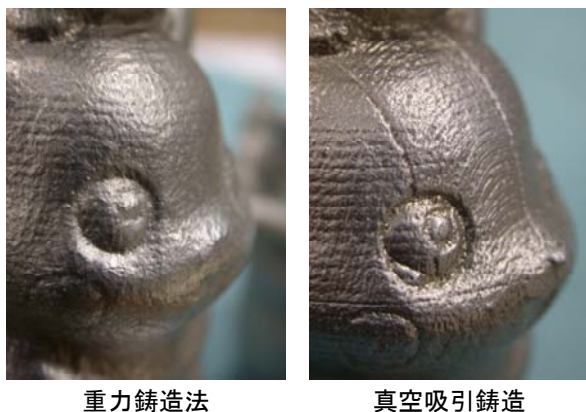


図6 重力および真空吸引鋳造により作製した鋳造品

次に、複雑形状の鋳造品への適用を目的として、3~5mmの薄肉の形状が存在する紙積層R Pモデルを用いた鋳造について検討した。薄肉部の存在する鋳物については図7に示すような、灰化したモデルの残存が原因となる鋳造欠陥が発生した。灰化した紙積層R Pモデルは、湯口からエア一圧により除去しているが、一方向からのエア一流では、薄肉部では十分に紙積層R Pモデルの除去が行なえないと考えられた。

そこで、紙積層R Pモデルの薄肉部分にエア一抜き部を追加した結果、薄肉部の欠陥が無くなり、健全な鋳造品を作製することができた(図8)。



図7 灰化R Pモデル残存により発生した鋳造欠陥部

以上、本研究で開発した紙積層R Pモデルから石膏鋳分型の作製技術において、健全な鋳造品を作製するため、真空吸引鋳造技術の活用およびエア一抜き部の追加による灰化した紙積層R Pモデルの除去が非常に有効であることがわかった。

なお、鋳造実験における寸法精度について調べて結果、紙積層R Pモデルの寸法と比べ、約1.5%縮小することがわかった。この結果は、通常の鋳造における寸法変化と同程度の結果である。詳細についてはさらに検討が必要であるが、紙積層R Pモデルの石膏鋳型中での膨脹・変形が無く、通常の鋳造における寸法設計手法を用いることができると考えられる。

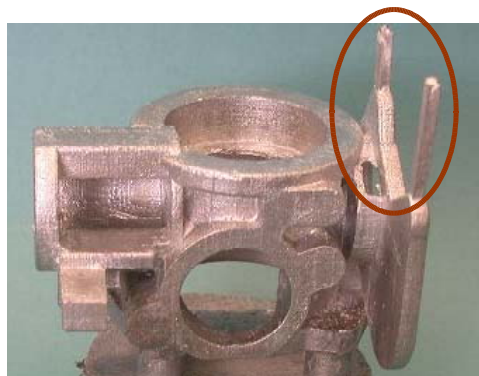


図8 エア一抜き部(○部)追加により作製した鋳造品

#### 4 結 論

本実験の結果をまとめると以下のものである。

- 1) 紙積層R Pモデルの水中での膨脹・変形特性は、紙の積層方向と平行な方向が最も膨脹し、24hrで最大約30%の増加が認められた。一方、積層方向と垂直方向の膨脹は小さく、約2%の膨脹であった。
- 2) 紙積層R Pモデルの水分による膨脹、変形を抑制するため、シアノアクリレート系接着剤の浸漬、乾燥によるコーティング技術を開発した。接着剤の粘性については、低粘度の接着剤を用いた方が処理が簡便であり、寸法変化も少ない結果が得られた。
- 3) 紙積層R Pモデルを石膏に埋没し、最高加熱温度400℃、8hrの熱処理により紙積層R Pモデルを焼失させ、良好な鋳型を作製することができた。
- 4) 作製した石膏鋳型を用いた鋳造作業は、ほぼ通常の鋳造作業を適用することが可能であった。
- 5) 寸法精度の良い欠陥のない鋳造品を作製するためには、真空吸引鋳造法の適用、エア一抜き部の追加による灰化した紙積層R Pモデルの除去が非常に有効である。

(文責 兼吉高宏)

(校閲 松井 博)



## 19 新原料による建設用粘土製品の開発

石原嗣生, 泉 宏和, 河合 進, 山下 満, 石間健市, 西羅正芳, 毛利信幸, 元山宗之

### 1 目的

淡路粘土瓦業界では、長引く景気の低迷に加え、阪神・淡路大震災によるダメージにより、需要の低迷が続いている。そこで、淡路瓦の品質向上等による産地競争力の強化を目的に、新原料開発、原土処理工場建設、新製品開発などを目指しているが、特に新原料による建設用粘土製品の開発が重要課題となっていることから、そのための研究開発支援が必要となっている。

本研究では、津名郡五色町鮎原の路頭で新しく産出した可塑性のない淡黄色原土が火山ガラスであることを見出し、詳細な構造評価を行った。その淡黄色原土を未利用資源である亜炭入青粘土に添加し、粘土瓦業界では、新しい成形方法である加圧脱水プレス法で成形して、焼成時に生じる気泡を利用した調湿壁材としての特性について検討を行った。

### 2 実験方法

#### 2.1 使用原料

淡黄色原土は、津名郡五色町鮎原、亜炭入青粘土は三原郡西淡町慶野の各露頭から採取したものをを用いた。使用した粘土の外観、可塑性及び分散性を表1に示す。

表1 採取粘土の外観、可塑性及び分散性

使用粘土	外観	可塑性	水への分散性
淡黄色原土 (五色町鮎原)	淡黄色	×	×
亜炭入青粘土 (西淡町慶野)	青灰色	△	◎ (亜炭が残る)

◎：良好 △：やや不良 ×：不良

淡黄色原土および亜炭入青粘土は、乾燥後、粉碎して1mm以下のものをを用いた。

淡黄色原土の粉末X線回折測定結果を図1に示す。 $2\theta = 23^\circ$ 付近にブロードなピークが存在していることより大部分が非晶質であり、わずかに石英、長石が存在している。なお、測定装置は、(株)リガク製X線回折装置(RINT 2500)を用い、電圧：40kV、電流：200mA、ステッ

プ幅： $0.05^\circ$ 、測定時間：1秒/ステップの条件で測定した。

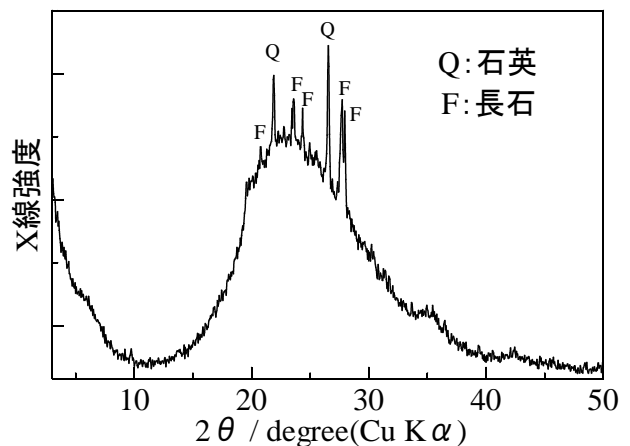


図1 淡黄色原土のX線回折図形

図2に熱分析結果を示す。淡黄色原土の熱重量曲線(TG)は、吸熱を伴う $70^\circ\text{C}$ 付近の吸着水脱離による重量減少と $256^\circ\text{C}$ および $423^\circ\text{C}$ 付近の結合水の離脱による重量減少が明瞭に見られる。なお、測定装置は、(株)マックサイエンス製TG-DTA2000Sを用い、100ml/分の空気気流中、昇温速度： $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。

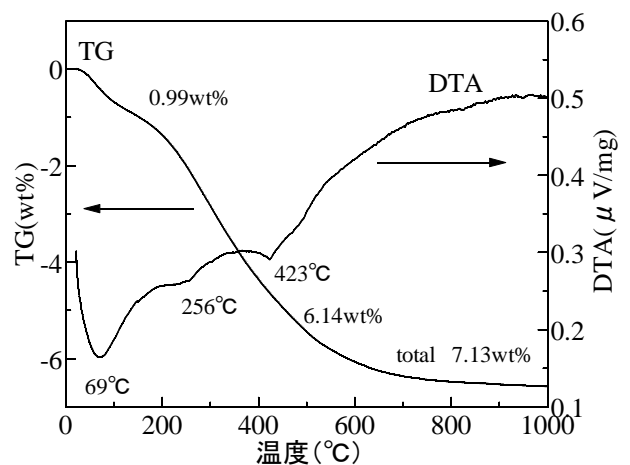


図2 淡黄色原土の熱分析結果

X線回折測定結果および熱分析結果より、淡黄色原土は、約6wt%の水和水を有する火山ガラスであると考えられ、また、多くの水和水を含むことより、加熱発泡による空孔形成に有効であると考えられる。

亜炭入青粘土のX線回折測定結果を図3に示す。亜炭入青粘土は、緑泥石、石英、長石、雲母、スメクタイト、角閃石からなる。緑泥石に相当する $2\theta = 6.2^\circ$ と $2\theta = 12.4^\circ$ のピーク強度を比較すると、同じ緑泥石系粘土で風化が進んだ赤粘土では、 $2\theta = 6.2^\circ$ のピーク強度が強いのに対して、亜炭入青粘土では、 $2\theta = 12.4^\circ$ のピーク強度が大きくなっており、鉄系緑泥石であることを示している。

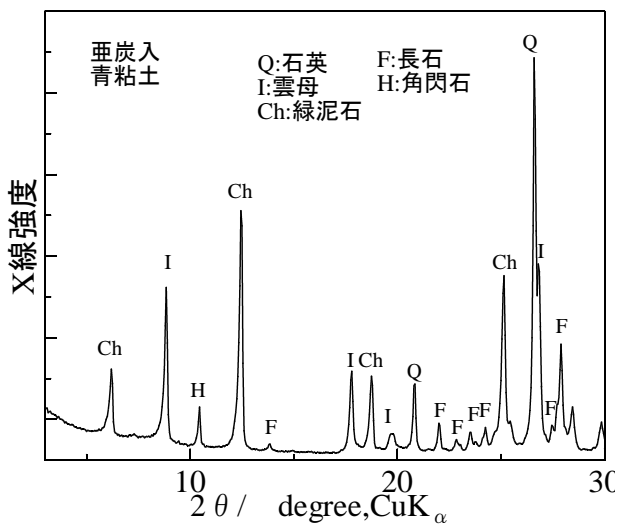


図3 亜炭入青粘土のX線回折図形

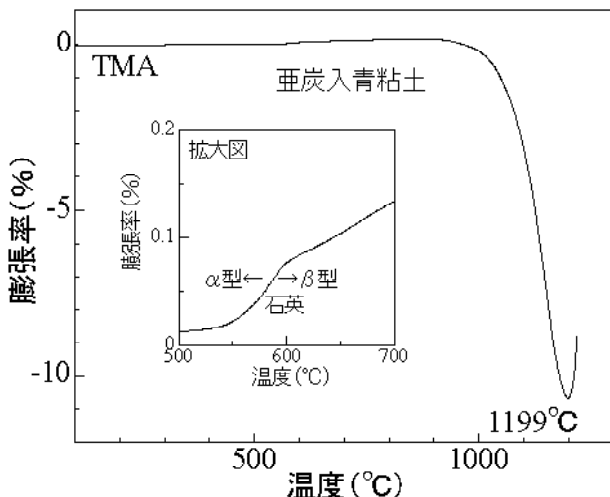


図4 亜炭入青粘土の熱膨張曲線

図4に亜炭入青粘土の熱膨張測定(TMA)を行った結果を示す。580°C付近に含有する石英の $\alpha$ 型から $\beta$ 型への構造転移による急激な体積膨張が見られ、900°C付

近から焼結が進むことにより生じる収縮が、そして1199°Cで焼結が終了し、その後の膨張が始まっていることがわかる。なお、測定装置は、(株)マックスサイエンス製 TMA 4000Sを用い、成形体直径：約5mm、高さ：約10mmの試料を作製し、100ml/分の空気気流中、荷重：5g、昇温速度：20°C/分で測定した。蛍光X線分析から求めた組成分析結果を表2に示す。

表2 組成分析結果(wt%)

	淡黄色原土	亜炭入青粘土
Na <sub>2</sub> O	2.19	0.86
MgO	0.39	5.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.93	18.66
SiO <sub>2</sub>	69.20	48.65
K <sub>2</sub> O	3.02	3.70
CaO	1.74	1.51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.42	12.45

淡黄色原土は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化カリウム、酸化鉄、酸化ナトリウム、酸化カルシウムからなり少量の酸化マグネシウムを含んでいる。火山ガラスである松脂岩とよく組成が類似していることおよび大部分が非晶質であることから、新第三紀大阪層群中の火山灰層が地表に出現したものであると推測される。亜炭入青粘土は、鉄系緑泥石であり、風化があまり進んでいないので酸化鉄および酸化マグネシウムを多く含んでいる。

## 2.2 成型および焼成

試料は、オムニミキサーで混合し、成型水分は乾燥原料に対して50%とした。混合割合は、亜炭入青粘土に対して淡黄色原土を0%、50%、75%および90%とした。加圧脱水プレスは、150mm角の型に約750gの試料を入れ、真空に引きながら15N/mm<sup>2</sup>で30秒間、加圧することにより成型した。淡黄色原土の添加量が多くなるほど脱水性が良好になった。脱型を行った試料は、即座に乾燥器に入れ、110°Cで12時間乾燥を行った。いずれの試料も乾燥収縮率は、ほぼ0%であり、割れおよび歪は生じなかった。その後、電気炉を用いて毎時300°Cで昇温し、800°Cから1100°Cの所定温度でそれぞれ1時間焼成を行い、電気炉中で冷却した。配合割合と焼成条件を表3に示す。

## 2.3 物性測定

得られた焼成体の吸水率および曲げ強度は、普通レンガJIS R1250:2000に準じて測定を行った。

表3 配合割合および焼成条件

試料記号	配合割合 (%)		焼成温度 (°C)	
	亜炭入青粘土	淡黄色原土		
A	-1	100	0	1100
	-2			1000
	-3			900
	-4			800
B	-1	50	50	1050
	-2			1000
	-3			900
	-4			800
C	-1	25	75	1000
	-2			950
	-3			900
	-4			800
D	-1	10	90	1000
	-2			950
	-3			900
	-4			800

焼成体の比表面積測定は、窒素吸着法による比表面積測定法JIS R1626-1996に準じてユアサイオニクス製モノゾーブMS-21を用いて行った。

焼成体の細孔分布測定は、水銀圧入法による細孔分布測定法JIS R1655-2003に準じてマイクロメリティックス製ポアサイザ9320を用いて行った。

焼成体の吸放湿特性は、調湿建材の吸放湿性試験方法(第1部：湿度応答法－湿度変動による吸放湿試験方法) JIS A1470-1:2002に準じて、タバイエスベック製環境試験装置TBE-2HW5G3Aを用いて行った。吸放湿量は、相対湿度90%と10%での24時間後の水分吸着量の差から求めた。測定に用いた焼成体試料の厚さは、約12mmである。

### 3 結果と考察

淡黄色原土を90%添加した試料は、焼成温度が900°C以上になると変形が大きくなり、割れが生じた。表4に焼成体の収縮率、吸水率および曲げ強度を示す。

いずれの試料も収縮率が非常に小さく、なかでも亜炭入青粘土のみの試料(A-2～A-4)は、焼成後も僅かに膨張しており、明瞭な収縮は起こっていない。亜炭入青粘土は、1100°Cの焼成(A-1)で焼結が進み、曲げ強度も大幅に増加しているが、吸水率が10%以下となり調湿材料には適さない。淡黄色原土の添加量が増加するに伴い焼結温度が低下する傾向が見られたが、

添加量が90%では、粘土分が少なくなるので、混合の不十分さから焼成時に歪みや大きな割れを生じ、逆に曲げ強度が小さくなった。そこで、調湿性能の評価は、吸水率が大きく、かつ、実用材料として使用可能な曲げ強度が1N/mm<sup>2</sup>より大きな試料について行った。

表4 焼成体の収縮率、吸水率および曲げ強度

物性 記号	収縮率 (%)	吸水率 (%)	曲げ強度 (N/mm <sup>2</sup> )
A-1(1100°C)	6.8	6.9	28.88
A-2(1000°C)	-0.5	19.5	3.78
A-3(900°C)	-0.5	20.9	1.22
A-4(800°C)	-0.3	19.6	0.77
B-1(1050°C)	4.3	11.7	8.13
B-2(1000°C)	1.8	18.1	3.56
B-3(900°C)	0.3	20.4	0.87
B-4(800°C)	0.2	20.5	1.03
C-1(1000°C)	4.5	16.2	7.46
C-2(950°C)	1.8	21.0	4.15
C-3(900°C)	1.1	23.6	1.98
C-4(800°C)	0.9	22.1	1.38
D-1(1000°C)	4.4	16.5	1.88
D-2(950°C)	2.4	23.1	2.10
D-3(900°C)	1.5	25.9	1.28
D-4(800°C)	1.3	24.5	0.69

表5に焼成体の比表面積、細孔分布および吸放湿量測定結果を示すが、亜炭入青粘土のみの焼成体(A-3)以外には大きな比表面積の試料は得られていない。

表5 焼成体の比表面積、細孔分布及び吸放湿量

物性 記号	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔分布		吸放湿量 (g/cm <sup>3</sup> )
		細孔体積 (cm <sup>3</sup> /g)	平均直径 (nm)	
A-2	1.44	0.225	211	17.8
A-3	6.55	0.199	119	42.2
B-1	0.10	0.163	572	4.9
B-2	0.88	0.245	305	9.3
C-1	0.36	0.186	495	6.2
C-2	0.75	0.238	349	20.9
C-3	1.20	0.268	868	28.9

焼成温度1000°Cで比較すると、淡黄色原土の増加に伴い、比表面積は減少し、細孔直径が増加している。また、同じ配合割合の試料においては、焼成温度が高くなるに

つれて細孔直径が大きくなる傾向が見られるが、細孔体積、細孔直径だけでは吸放湿量との相関が見られない。

細孔への水分の吸着現象は毛細管凝縮を主体としており、水蒸気の凝縮が生じる細孔と相対湿度の関係は、Kelvin式として示される。

$$r = - (2 V \gamma \cos \theta) / RT \ln (P / P_0)$$

ここで  $r$  は細孔半径、 $V$  は液体のモル体積、 $\gamma$  は表面張力、 $\theta$  は液体の毛細管壁との接触角、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $P / P_0$  は蒸気の相対圧力である。この式は、相対湿度が高くなるにつれて細孔半径の大きい孔では、毛細管凝縮が起こり吸着していくことを示しており、相対湿度 90% での吸着に対応する細孔半径は約 10 nm となる。そして低湿度では、吸着に対応する細孔半径は小さくなり約 2 nm となる。すなわち、調湿容量の大きな材料は、低湿度と高湿度での平衡吸着量の差が大きな材料であり、4 ~ 20 nm の細孔直径が多く存在する材料である。焼成体の累積気孔径分布曲線 (-○-, -△-) および気孔径頻度分布曲線 (実線) を図 5 から図 7 に示す。いずれの配合割合の試料においても焼成温度が高くなるに従い、頻度分布曲線のピークが相対的に気孔径の大きな方にシフトしている。特に、調湿機能に重要な数 nm から数十 nm 付近の気孔体積が減少している。そのため、焼成温度が高くなるにつれて吸放湿量が減少していると考えられる。

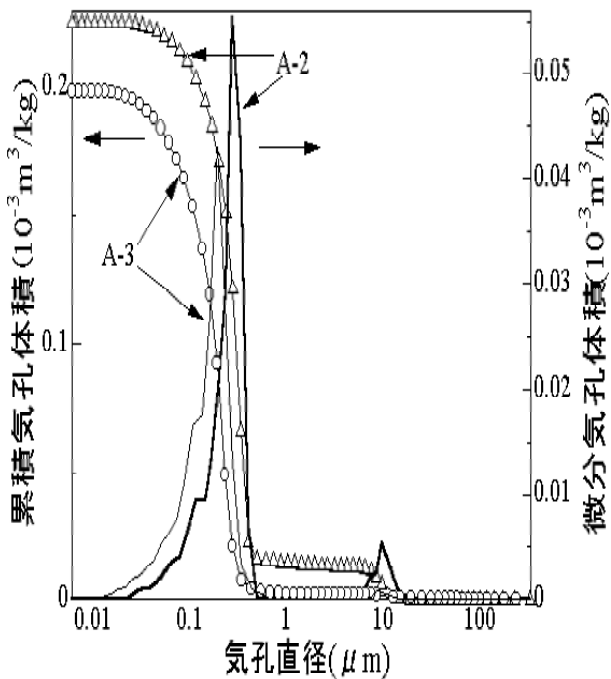


図 5 A-2およびA-3の焼成体の細孔分布

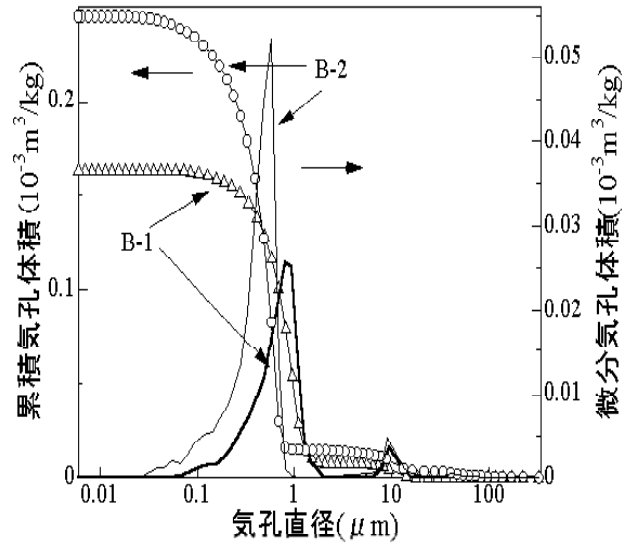


図 6 B-1およびB-2の焼成体の細孔分布

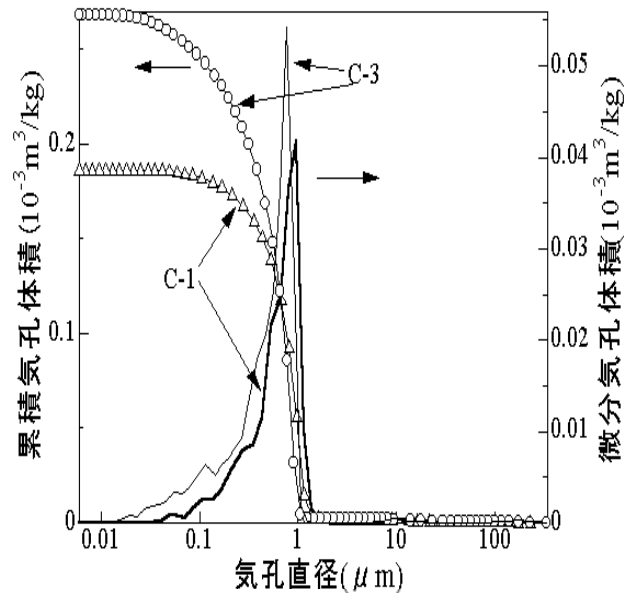


図 7 C-1およびC-3の焼成体の細孔分布

#### 4 結 論

本研究では、未利用資源の亜炭入青粘土を用いて、加圧脱水プレス法で成形し、焼成することにより吸放湿量が約 42 g/m<sup>2</sup> の調湿板材を作製することができた。亜炭入青粘土を用いた焼成体で小さな気孔が多く存在したのは、粘土に含まれる微細な多くの亜炭が燃焼することにより微細な気孔が生じたことによると考えられる。しかしながら、火山性ガラスである淡黄色原土を添加し、ガラス中の水分が焼成時に発泡して気孔を形成することによる調湿機能の向上を目指したが明瞭な効果は認められなかった。

(文責 石原嗣生) (校閲 毛利信幸)

## 20 複合素材による先染織物生産技術に関する研究 －複合素材織物の他用途分野商品開発－

古谷 稔, 佐伯光哉, 金谷典武, 竹内茂樹, 藤田浩行,  
宮本知左子, 中野恵之, 小紫和彦, 仙崎俊明, 山口幸一

### 1 目的

繊維産地を取り巻く環境は、中国をはじめとする東南アジア諸国の追い上げにより、非常に厳しい状況が続いている。しかも、高付加価値商品の逆輸出が議論されているのが現状である。これに対応するためには、播州織産地において、何処にも負けない商品作りが重要となっており、産元（産地商社）を中心に製品の独自性・創造性に活路を見出そうとしているところである。

播州織産地は、綿を主体としていたが、現在は各種各様の複合素材の使用あるいは交織による織物の複合化等も盛んに行われている。また、薄地のドレスシャツ生地中心から各種他用途への織物を開発している。そこで、従来は、アクリル／綿混紡糸を使用していたが、ピリングの悪さとこしの無さから最近では生産されていない、山登り用等の保温性を必要とするカジュアルシャツ織物の商品開発を検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 試料

表1に示す素材で、チーズ染色、部分整経、ビームツマー糊付けを行い、レピア織機（津田駒工業製R100、ER）で2/2綾組織により製織を行い、仕上げ加工は、毛焼き、糊抜き、サンホライズ加工、柔軟加工を行った6種類の織物を試料とした。

表1 試織織物の素材

試料 番号	たて糸		よこ糸	
	繊維構成	番手	繊維構成	番手
1	C 100	30/1	C 100	30/1
2	C/A 30/70	32/1	C/A 30/70	32/1
3	C/W 30/70	32/1	C/W 30/70	32/1
4	C/A/R 68/30/2	30/1	C/A/R 68/30/2	30/1
5	C 100	30/1	C/W 30/70	32/1
6	C 100	30/1	W 100	1/80

注 C：綿、A：アクリル、W：ウール、R：レーヨン

#### 2.2 試料の特性測定

試料の特性測定として、ピリング測定はJIS L 1076 6.

1で測定し、通気性は通気性試験機（株式会社トテック製KES-F8）、保温性は精密迅速熱物性測定装置（株式会社トテック製KES-F7）、風合いは風合い計測システム（株式会社トテック製KES-AUTO）で測定した。

### 3 結果と考察

試料の織物規格を表2に示す。たて糸密度、よこ糸密度に違いが生じたのは異なる2種類のレピア織機で試織したためであるがほぼ同等の織物規格となっている。試料4の目付けが170g/m<sup>2</sup>と高い値を示しているが、この糸は革新精紡法（MVS：ムラタ・ボルテックススピナー）で紡績していることに起因していると考えられる。

表2 試料の織物規格

試料番号	たて糸密度	よこ糸密度	目付け
1	106本/インチ	86本/インチ	157g/m <sup>2</sup>
2	108本/インチ	82本/インチ	152g/m <sup>2</sup>
3	108本/インチ	82本/インチ	143g/m <sup>2</sup>
4	108本/インチ	82本/インチ	170g/m <sup>2</sup>
5	106本/インチ	86本/インチ	155g/m <sup>2</sup>
6	106本/インチ	86本/インチ	158g/m <sup>2</sup>

ピリング、保温性、通気性の結果を表3に示す。ピリングは1～5級に視覚判定され、5級がピリング性の良いことを示す。保温性は（（試料なし放熱量）－（試料あり放熱量））／（試料なし放熱量）×100（％）で計測されているため、数値が高いほど保温性が良いことを示す。通気性は通気抵抗で測定されるが、比較しやすいフ

表3 試料の特性測定結果

試料 番号	ピリング (級)	保温性 (%)		通気性 (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> ・sec)
		風速0.3m/s	風速1.0m/s	
1	4-5	15.1	37.1	13.3
2	4	6.3	22.5	17.0
3	4	20.6	18.0	35.6
4	4-5	12.7	30.9	12.7
5	4	12.7	34.8	14.8
6	4	22.2	42.7	14.8



ラジール型通気性の数値に換算している。

試料2の綿/アクリル混紡糸のピリングがもう少し劣ると考えていたがそれほどの結果は出なかった。綿のピリングは、従来から問題になることはない。また、試料4のピリングが良いのは、革新精紡法の特徴の中にピリングは良いとすることに符合する。

保温性は、風速0.3m/secと1.0m/secで測定することとなっており、風速が速いほど織物の保温性に対する効果は良いことを示し、保温性の効果は風速に関係なくほぼ同傾向を示している。しかし、試料3が風速0.3m/secの時に特異な傾向を示している。この原因として通気性の結果を見ると、試料3の通気性が異常に大きいことから、風速が遅い時には通気性はあまり影響しないが、風速が速い時には通気性が影響するものと推測される。

なお、ほぼ同等の織物規格であるため通気性もほぼ同じ通気性を示すものと考えられるが、試料3のみ異常に大きな値を示した。このことについては今後検討する必要がある。

以上の結果から、保温性に影響する因子としては、風速が遅い時は繊維の特性に左右され、風速が速い時は通気性の影響が大きいと考えられる。風速の遅い時の結果から、ウールは保温性の良い繊維であると考えられる。

風合いは、風合い計測システムで引張、曲げ、せん断、圧縮、表面の5特性と目付けを計測し、風合い換算式としてはKN-201LDY<sup>1)</sup>(WOMEN'S THIN SUIT)を用いて換算した。その結果を図1に示す。用途を山登りのカジュアル

ジュアルシャツ用と規定したため総合風合い (THV: トータルハンドバリュウ) は求めなかった。

図1によると、SHARIとKISHIMIは2~3と低い風合い値を示し、KOSHI, HARI, SHINAYAKASA, FUKURAMIは4~6の中程度の風合い値を示す。

細部に亘って検討すると、試料4がHARIにおいて8.07とHARIの強さを示すとともに、SHINAYAKASAが2.2と弱いことを示しており、この原因としては革新精紡法であるために特殊な傾向を示しているものと考え、この結果からすると、厚地織物より薄地織物の方が適正であると考ええる。

他の5試料はほぼ同等な傾向を示しているが、一番いびつな傾向を示しているのは、SHARIであり、ウールの比率が大きいほどSHARIが強い傾向を示している。

6試料ともカジュアルシャツとして縫製しているため、着用試験をすることによって実用試験を実施する予定であるが、特に、洗濯による検討が重要と考える。

#### 4 結 論

綿とウールの複合化は、アルカリ性に対する特性が相反するため従来はほとんどされなかった。しかし、消費者ニーズの多様化により、綿とウールの複合化も一般的に行われるようになった。複合化の方法としては、本研究でも行ったように、混紡糸による方法と交織による方法が考えられる。いずれにおいても、ウールの比率が大きいほど保温性が良いことが確認できたので、綿とウールを複合化することによって、山登り用等の保温性を必要とするカジュアルシャツの用途展開は可能であると考ええる。さらなる保温性の向上を考えるならば、起毛加工が効果的であると考えられるので、洗濯による実用性の検討とともに重要である。

また、革新紡績法は特異な風合い特性を示すとともに、ピリングも良いことから、独自の用途開発も期待できる。

この試料をはじめ、他に試織した織物を見本帳として発行する予定である。

最後に、ピリング測定に協力いただいた(財)綿スフ織物検査協会兵庫検査所に厚くお礼申しあげます。

#### 参 考 文 献

- 1) 川端季雄; 風合い評価の標準化と解析(第2版), 日本繊維機械学会 風合い計量と規格化研究委員会 (1980)

(文責 小紫和彦)  
(校閲 仙崎俊明)

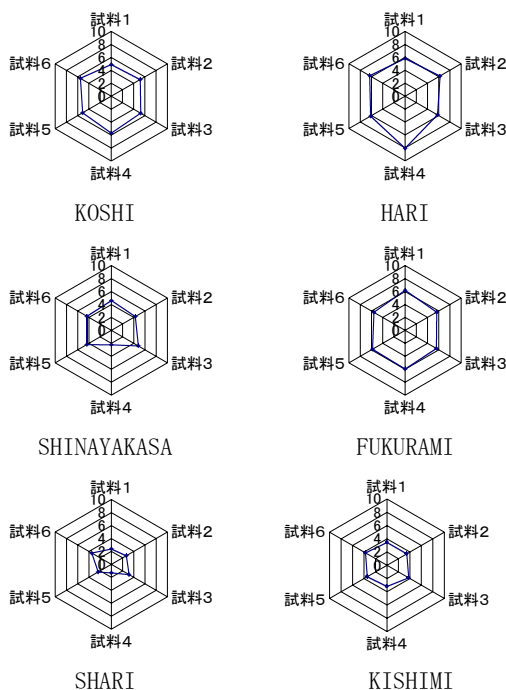


図1 試料の風合い結果

## 21 皮革素材・副産物の高機能・新機能性付与に関する研究 —MMAグラフトコラーゲン新規再鞣剤による高機能性革の製造技術—

岸部正行, 佐伯 靖, 磯野禎三, 西森昭人, 杉本 太, 安藤博美, 奥村城次郎, 石川 齊

### 1 目 的

平成10年度から平成11年度においてヨーロッパを中心とした海外産及び県内産皮革の調査、試験分析を行い、県内産皮革の特徴の把握と消費者に望まれる革の機能（高染色堅ろう性、柔軟性、軽量性）について検討した。この結果より、平成12年度から平成15年度にかけて皮革素材の高機能・新機能性付与に関する研究を行い、ポリアクリルシロキサン（腰・弾力性、膨らみ、銀面のしまり等）、樹脂再鞣剤によるソフト軽量革等の開発検討を行ってきた。また、平成13年度から平成14年度にかけて皮革副産物であるコラーゲンにビニルモノマーをグラフト共重合した新規再鞣剤を開発した。

本研究では皮革副産物の高機能化・新機能性付与の研究において開発したメタクリル酸メチル(MMA)グラフトコラーゲン再鞣剤（MMAグラフト再鞣剤と略す）を用いた高機能・新機能性革の開発について検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 MMAグラフト再鞣剤及び市販再鞣剤との併用試験

表1にMMAグラフト再鞣剤の再鞣し効果を検証するため、リクロム、中和、市販再鞣剤の組合せを示した。

革は中牛皮クロム革（シェービング厚さ：1.7～1.8mm）を使用し、小型ステンレス製ドラムを用いて行った。

表2にコントロール革の処理工程（表1の処方1）、表3にMMAグラフト再鞣剤革の処理工程（表1の処方2）を示す。表2、表3で調製した革は、さらに、水洗、馬掛け、空干し、バイブレーションステータリング、味取り、トグル張りを行い試験革とした。

使用したMMAグラフト再鞣剤は、白色懸濁状の液体（固形分 7.4%、pH4.0、灰分0.4%）である。

#### 2.2 試験革の機械的性質及び化学成分の測定

調整した試験革は、JIS K6550により、厚さ、引張強さ、伸び、引裂強さを測定し、JIS K6548により、銀面割試験を行った。柔軟性は、BLCソフトネスによる評価とし、British Leather Confederation社製ソフトネステスターを用い、25mmφの条件で測定した。見かけ比重

はJIS L1096に準じ測定して密度単位（g/cm<sup>3</sup>）で示した。

表1 MMAグラフト再鞣剤と再鞣処方の組合せ

処方	リクロム	中和	再鞣し
1	無	タニガンPAK	無
2	無	タニガンPAK	MMA
3	無	タニガンPAK	MMA, レボタンC
4	無	レボタンC, MMA	ビュータン1909
5	無	レボタンL	レボタンC, MMA ビュータン1909
6	ネオクロム	ルブリタンWP	レボタンC, MMA ビュータン1909
7	ハイネオ クロム	エダブリンVA-50	レボタンC, MMA ビュータン1909
8	無	タニガンPAK	レボタンC, MMA レボタンC, MMA

表2 コントロール革の処理工程

工程	wt%	薬品名	時間 (分)	温度 (℃)	pH
湯洗い	200	水	20	40	3.07
	0.3	しゅう酸			
	0.2	バイモールA			
中和	100	水	60	40	4.37
	2	タニガンPAK			
	1	ぎ酸ソーダ			
	0.3	重曹			
湯洗い	200	水	20	40	4.52
	150	水			
染色/ 加脂	1	セラファースト ブラウンDS	20	50	4.52
	2	コリボールBZN			
	2	シンクロールSLE			
	0.7	コリボールICA			
	0.7	ぎ酸(1:5)			
		水洗い	15		
		馬掛け	10		

表3 MMAグラフト再鞣剤使用革の処理工程

工程	wt%	薬品名	時間 (分)	温度 (°C)	pH
湯洗い	200	水	20	40	3.07
	0.3	しゅう酸			
	0.2	バイモールA			
中和	100	水	60	40	4.37
	2	タニガンPAK			
	1	ぎ酸ソーダ			
	0.3	重曹			
湯洗い	200	水	20	40	
レタン	150	水	90	40	4.03
	5	MMA			
湯洗い	200	水	20	50	
染色/ 加脂	150	水	20	50	4.26
	1	セラファースト ブラウンDS			
	2	コリポールBZN			
	2	シンクローラSLE			
	0.7	コリポールICA			
	0.7	ぎ酸(1:5)	45		3.66
		水洗い	15		
		馬掛け	10		

### 3 結果と考察

#### 3.1 MMAグラフト再鞣剤と市販再鞣剤による柔軟性と見かけ比重

表4に、MMAグラフト再鞣剤と市販再鞣剤の組合せによる厚さ、柔軟性と見かけ比重を示した。処方1と処方2の比較から、MMAグラフト再鞣剤単独の添加効果は、厚さに顕著に表れ、革の膨らみを向上させるが、革の柔軟性を低下させ、堅くする傾向があることが分かった。また、試験革は表面に染料が止まりやすく、単独使用のMMAグラフト再鞣剤は革を濃染色化させることが分かった。5%使用したMMAグラフト再鞣剤(固形分7%)の比率からウェットブルーに対する含有率は約0.4%であること、革表面が濃色になることから、単独使用のMMAグラフト再鞣剤は革の表面から内部の浅い部分に充填されていると考えられる。処方3のようにMMAグラフト再鞣剤の添加時に分散剤を併用した場合は、コントロール処方より革の柔軟性が高くなっていることや単独MMAグラフト再鞣剤の革表面ほど染色革が濃色でないため、MMAグラフト再鞣剤は革の内部に充填され堅さが抑えられたと考えられる。

MMAグラフト再鞣剤と市販再鞣剤による柔軟性の効

果としては処方5と処方7が比較的高く、いずれも中和後の柔軟剤が効果的に作用したものと思われる。革再鞣剤による組合せの結果からは、再鞣剤を用いることによる「軽さ」への寄与は認められなかった。

再鞣工程でMMAグラフト再鞣剤を使用した場合は、コントロール革に比べて引張強さ、引裂強さはやや低下した。これらのことから、再鞣工程ではMMAグラフト再鞣剤は革の補強にはあまり影響を与えず、革の厚さの増加により単位面積や単位厚さ当たりの強度が低下したものと考えられる。一方、処方4で観察されるように、MMAグラフト再鞣剤を中和時に分散剤と併用することによって機械的性質は向上することが分かった。

表4 MMAグラフト再鞣剤と再鞣処方による柔軟度と見かけ比重

処 方	厚 さ (mm)	B L C ソフ トネス(mm)	見かけ比重
1	1.5	1.8	0.61
2	1.8	1.6	0.59
3	1.9	3.3	0.62
4	2.1	3.0	0.63
5	1.9	4.1	0.59
6	2.1	3.3	0.60
7	1.8	4.4	0.61
8	2.0	2.3	0.60

### 4 結 論

MMAグラフト再鞣剤は膨らみ、腰のある濃染色革の製造に適することが分かった。また、MMAグラフト再鞣剤を中和時に分散剤と併用することにより、革の機械的性質を向上させることが分かった。加脂剤を使用しないアクリル系合成タンニンによるソフト軽量革を製造する場合、MMAグラフト再鞣剤により革の堅さをコントロールできると考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1)平成10年度集積支援事業(皮革産地)研究報告, 7, (1998), 12.
- 2)平成11年度集積支援事業(皮革産地)研究報告, 8, (1999), 10.

(文責 岸部正行)

(校閲 奥村城次郎)

## 22 粉末冶金法による軽金属構造材料の開発

山田和俊, 柏井茂雄, 兼吉高宏, 石原マリ, 高橋輝男, 西羅正芳, 元山宗之

### 1 目的

近年、材料分野においてはリサイクル性に優れた材料への転換が注目されている。プラスチック等の樹脂に替えてリサイクル性に優れたマグネシウム合金を構造材料として用いることが検討され、すでに実用化されているものもある。しかし、マグネシウム合金は強度および靱性が低く、用途拡大にはこれらの特性改善が求められている。粉末冶金法は材料の組成を容易に変化させることができるとともに、最終製品に近い形を得ることが可能である。このため本研究は、粉末冶金法の特長を生かし、マグネシウム合金の強度改善を目的とした粒子分散強化合金の開発を行った。

### 2 実験方法

出発原料として図1に示した市販のMg, Tiおよびグラファイトを直径12.7mmの鋼球を5個用いて、種々の時間メカニカルアロイング (MA) 処理を行った。X線回折およびX線マイクロアナライザーによりTiC生成を確認し、走査型電子顕微鏡で粉末の形態を観察した。

MAによって生成したTiCとMg粉末をTiCが10vol%になるように粉末総量20gで配合し、種々の時間MA処理を行った。粉末の形態を走査型電子顕微鏡で観察し、最適処理時間を決定した。このようにして得られた粉末をプラズマ焼結法で焼結した。

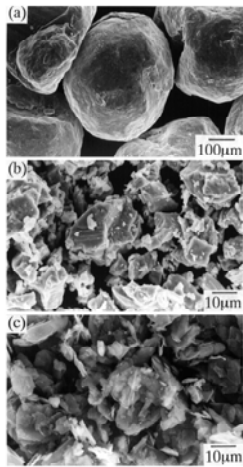


図1 出発原料の走査型電子顕微鏡像  
(a) Mg、(b) Tiおよび(c) グラファイト

### 3 結果と考察

図2にTiとグラファイトを種々の時間MA処理した粉末の走査型電子顕微鏡像を示す。これによると処理時間が3.6ksでは鱗片状のグラファイトが確認できるが、処理時間が進むにつれて粉末の形態が変化することが分かった。処理時間が28.8ksおよび36ksの粉末は1 μm以下の球状粒子であることが確認できた。これらの粉末のX線回折パターンを図3に示す。

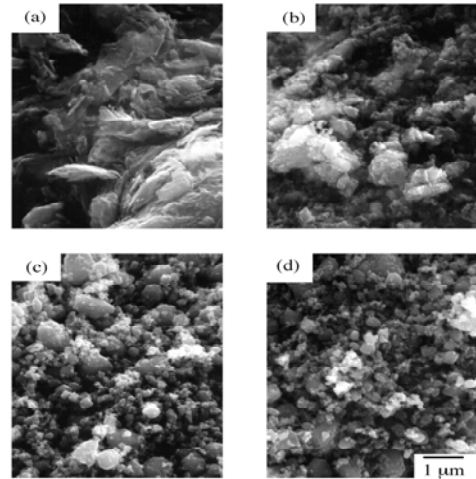


図2 TiとグラファイトをMA処理した粉末の走査型電子顕微鏡像  
(a) 3.6ks、(b) 18ks、(c) 28.8ks および (d) 36ks

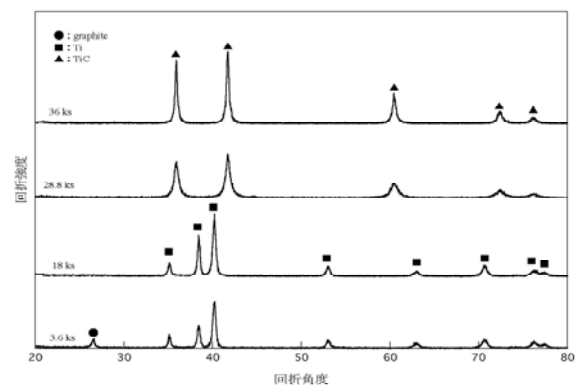


図3 種々の時間MA処理した粉末のX線回折パターン

これによると処理時間3.6ksではグラファイトとTiの回折線がみられるが、18ksではTiのみが確認できた。これはTiよりもグラファイトの方が粉碎されやすく、短時間で結晶性が失われたことを示している。処理時間22.8ksおよび36ksではTiCの生成が確認できた。走査型電子顕微鏡像と併せて考えると、生成したTiCは1 $\mu$ m以下の微粉末であることが分かった。図4にX線マイクロアナライザーで測定したCKX線スペクトルを示す。この結果はMA処理時間の違いによるカーボンの存在状態を詳細に示している。処理時間3.6ksのスペクトルはグラファイトの形状を示しており、18ksでは粉碎によりグラファイトの結晶構造が変化しているが、この処理時間ではまだTiと反応していないことが分かる。処理時間28.8ksおよび36ksのスペクトルはTiCの形状を示しており、これらの結果はX線回折の結果とも一致している。

MAによって生成したTiCとMg粉末を、図5の結果に基づきTiCが10vol%になるように粉末総量20gで配合し、種々の時間MA処理を行った。

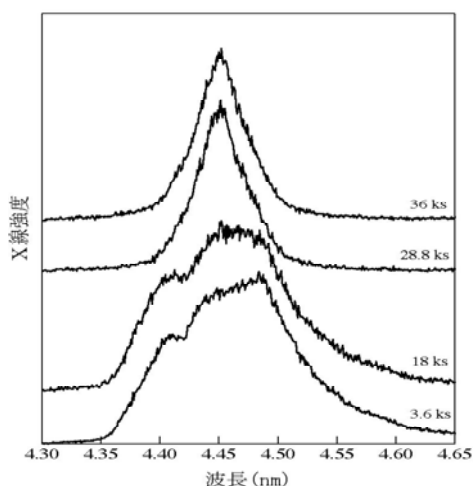


図4 種々の時間MA処理した粉末のCKX線スペクトル

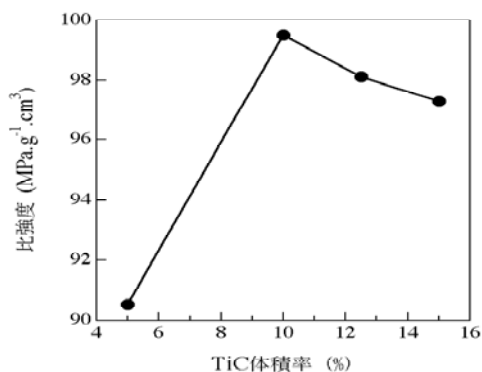


図5 TiC体積率と比強度の関係

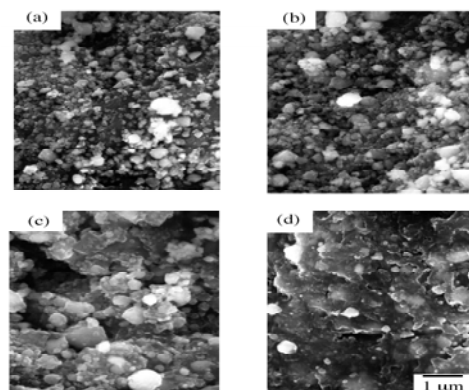


図6 MgとTiCをMA処理した粉末の走査型電子顕微鏡像

(a) 0.9ks、(b) 1.8ks、(c) 3.6ks  
および (d) 7.2ks

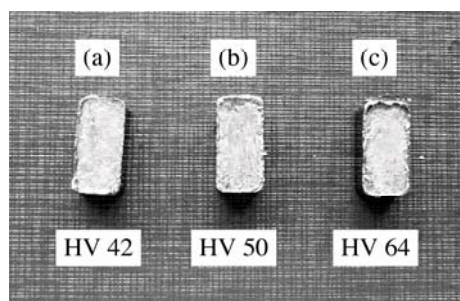


図7 プラズマ焼結法で焼結した試験片  
(a) 573K、(b) 673K、(c) 773K

図6に種々の時間MA処理した粉末表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。処理時間が0.9ksおよび1.8ksではMg粉末の表面にTiCが付着している様子が観察できた。処理時間7.2ksの粉末はMgの特徴である銀白色を示し、処理時間の増加にともなってMg中にTiCが練り込まれている様子が明らかになった。

得られた粉末を温度573K~773K、圧力40MPa、保持時間300sでプラズマ焼結法で焼結した。図7に焼結後の試験片を示す。いずれの温度でも外観に違いを認めることはできなかったが、ビッカース硬さ試験の結果、焼結温度773Kで64HVと最も硬くなった。

#### 4 結 論

粉末をMA処理するプロセスを改善することで、短時間で合金粉末を得ることができた。得られた粉末をプラズマ焼結法で焼結することにより粉末の特性を失うことなく焼結が可能となった。

(文責 山田和俊)  
(校閲 高橋輝男)

## 23 鉛フリーはんだのクリープ疲労寿命評価法の開発

野崎峰男, 浜口和也, 福地雄介, 有年雅敏, 松井 博

### 1 目 的

電子デバイスのはんだの接合部は、電源のon/offに伴い、接合部品間の熱膨張係数の差により熱応力が発生し、繰返し負荷を受ける。また、はんだは室温で著しくクリープ現象を呈することから、接合部はクリープ疲労損傷を受けることが知られている<sup>1)</sup>。現在、はんだの接合部の設計は、実機による電気炉等を用いた実証試験に頼っており、設計の省力化および低コスト化のためにも、高精度なクリープ疲労寿命評価法の確立が望まれている。これまで Sn-37Pbはんだについて、いくつかの疲労寿命評価に関する研究<sup>2,3)</sup>が行われているが、鉛フリーはんだ Sn-3.5Agのそれはほとんど実施されていない。

本研究では、動作中の電子デバイスのはんだ接合部に負荷されるひずみを模擬した波形を用いて、温度313Kの下、クリープ疲労試験を実施した。得られた結果から、従来のクリープ疲労寿命評価法（線形累積損傷側および周波数修正疲労寿命則）のSn-3.5Agはんだへの適用性を検討し、さらに、Sn-3.5Agはんだの新たなクリープ疲労寿命評価法を提案した。

### 2 実験方法

本研究で用いた試験片は、標点距離10mm、標点部の直径9mmの丸棒であり、Sn-3.5Agはんだの延べ棒を鋳型(内径45mm、深さ120mm)で鋳造した後、機械加工により作製した。試験の直前に、試験片の組織安定のため、430Kで1時間加熱した後、空冷した。用いた試験装置は電気油圧サーボ疲労試験機であり、ひずみ制御試験を引張・圧縮負荷の下で行った。試験温度は313K(大気中)とし、試験片はバンドヒータにより間接的に加熱した。

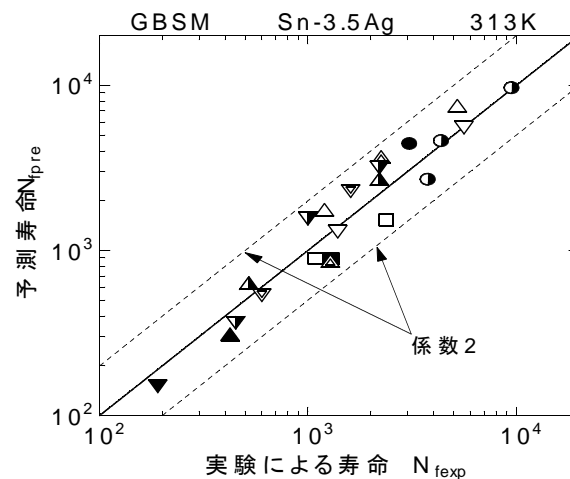
本研究で用いたひずみ波形は、対称三角波のppおよびcc波、非対称三角波のpcおよびcp波、さらに引張ひずみ保持を伴う台形波のth波である。ひずみ速度はすべての波形のfast部で0.5%/sとし、slow部については、pcおよびcp波で、0.05、0.01、0.005および0.001%/s、cc波で0.05および0.005%/sに設定し、th波における引張ひずみ保持時間は10および30minとした。さらに全ひずみ範囲は、0.5、0.7、1.0、1.5および2.0%に定めた。本研究では破損繰返し数を、引張側応力振幅が、寿命中期

のそれから25%低下したときの繰返し数として定義した。

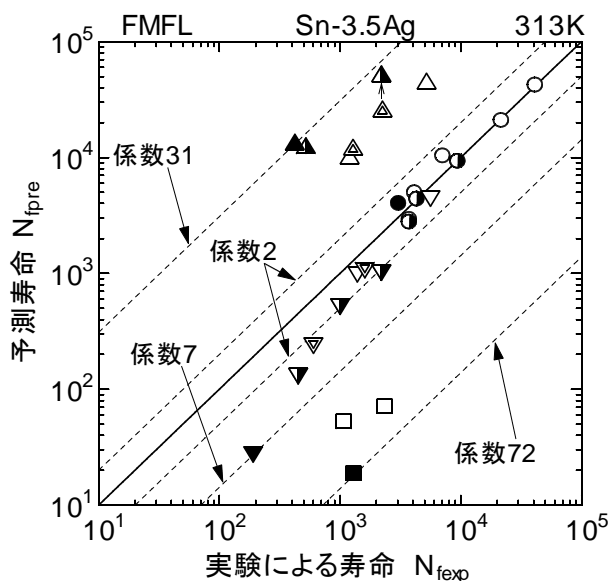
### 3 結果と考察

従来からクリープ疲労寿命評価法として用いられてい

%/s		%/s		%/s	
●	cc 0.05/0.05	△	pc 0.5/0.05	▽	cp 0.05/0.5
●	cc 0.005/0.005	△	pc 0.5/0.01	▽	cp 0.01/0.5
□	th 10 min	△	pc 0.5/0.005	▽	cp 0.005/0.5
■	th 30 min	▲	pc 0.5/0.001	▽	cp 0.001/0.5



(a) 線形累積損傷則



(b) 周波数修正疲労寿命則

図1 予測寿命と実験による寿命の比較



る線形累積損傷則および周波数修正疲労寿命則について、本研究で得られた実験結果への適用性を検討した。

線形累積損傷則において、疲労損傷 $\Phi_f$ およびクリープ損傷 $\Phi_c$ は、次式で与えられる。

$$\Phi_f = \sum \frac{N}{N_f}, \quad \Phi_c = \sum \frac{t}{t_r} \quad (1)$$

ここで、 $N_f$ および $N$ はそれぞれpp波の破損繰返し数およびクリープ疲労試験でのそれであり、 $t_r$ および $t$ はそれぞれ静クリープ破断時間およびクリープ負荷時間である。全損傷の限界値を $\Phi_f + \Phi_c = 1$ と仮定して求めた予測寿命と実験による寿命の比較を図1(a)に示す。すべての実験結果は予測寿命より大きく、安全側に最大で係数14の評価となった。したがって、用いたひずみ波形下でSn-3.5Agはんだのクリープ疲労寿命予測には、線形累積損傷則は大きく安全側に評価した。

周波数修正疲労寿命則は、 $k$ 、 $k'$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ および $C$ を本実験から得られる材料定数として、次式で与えられる。

$$N_f = \left( \frac{C}{\Delta \varepsilon'_{in}} \right)^{1/\alpha} \left( \frac{v_c}{2} \right)^{1-k}$$

$$\Delta \varepsilon'_{in} = \Delta \varepsilon_{in} \left[ \frac{(v_c/v_t)^{k'} + 1}{2} \right]^{a/\alpha'} \quad (2)$$

ここで、 $N_f$ は予測寿命、 $\Delta \varepsilon_{in}$ (%)は非弾性ひずみ範囲、 $\Delta \varepsilon'_{in}$ (%)は等価非弾性ひずみ範囲、 $v_t$ および $v_c$ (Hz)はそれぞれ引張および圧縮側におけるひずみ波形の周波数である。式(2)をもとに予測した寿命と実験による寿命の比較を図1(b)に示す。周波数修正疲労寿命則を用いた寿命予測は、安全側に係数72、危険側に係数31に整理される結果となった。

線形累積損傷則および周波数修正疲労寿命則では、Sn-3.5Agはんだのクリープ疲労寿命を正確に評価できないことが明らかになった。

本研究において、実験後の試験片を観察した結果、クリープ疲労負荷を受けたSn-3.5Agはんだの破壊は、粒界すべりが支配的であることを確認し、新たに考案した粒界すべりモデルに基づくクリープ疲労寿命則を用いてSn-3.5Agはんだの寿命評価を行った。ここで粒界すべりモデルとは、クリープを含む任意のひずみ波形により負荷された材料は、各波形成分で生じる粒界のすべり量 $u_{pc}$ 、 $u_{cp}$ 、 $u_{cc}$ および $u_{th}$ の和が限界値 $u_{cr}$ に達したとき破壊するという仮定に基づいたものである。したがって、同モデルは次式で記述される。

$$\frac{du_{pc}}{dN} + \frac{du_{cp}}{dN} + \frac{du_{cc}}{dN} + \frac{du_{th}}{dN} = \frac{du_{cr}}{dN} \quad (3)$$

● cc 0.05/0.05	△ pc 0.5/0.05	▽ cp 0.05/0.5
● cc 0.005/0.005	△ pc 0.5/0.01	▽ cp 0.01/0.5
□ th 10 min	▲ pc 0.5/0.005	▽ cp 0.005/0.5
■ th 30 min	▲ pc 0.5/0.001	▽ cp 0.001/0.5

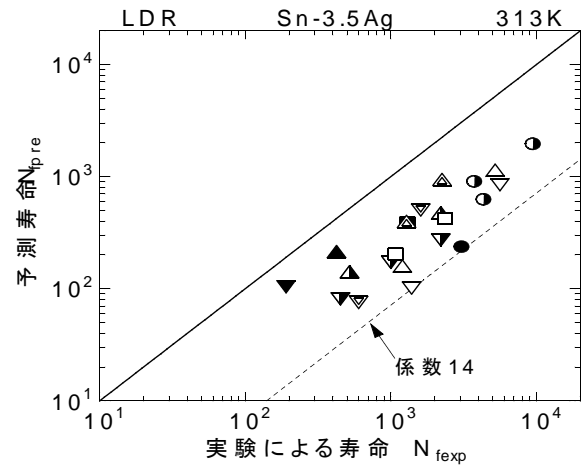


図2 粒界すべりモデルに基づく予測寿命と実験による寿命との比較

式(3)を変形し、実験結果により材料定数を決定すると、次式を得る。

$$\Delta \varepsilon_{in} = 169.4 \left[ N_f \left( \frac{v_c}{v_t} \right)^{0.444} + \left( \frac{v_c}{v_t} \right)^{0.551} + 0.988 \left( \frac{v_c}{v_t} \right)^{-0.0169} + \left( 0.683e^{-39.2tH} + 0.317 \right)^{-1} \right]^{-0.569} \quad (4)$$

式(4)を用いて寿命予測を行った結果を図2に示す。すべての波形について、係数2の範囲で予測寿命と実験による寿命が一致しており、他の寿命評価法と比較して良好な評価結果となった。

#### 4 結 論

本研究において提案した粒界すべりモデルに基づくクリープ疲労寿命則を用いてSn-3.5Agはんだの寿命予測を行った結果、すべてのひずみ波形で係数2の範囲内に収まり、良好な寿命評価の結果が得られた。

#### 参 考 文 献

- 1) 須賀唯知：鉛フリーはんだ技術，日刊工業新聞社，(1999)，p57.
- 2) H. D. Solomon, ASME J. Elec. Pack., 113, 2, (1991), 102.
- 3) C. Kanchanomai, Y. Miyashita and Y. Mutoh, Int. J. Fatigue, 24, 6, (2002), 671.

(文責 野崎峰男)

(校閲 有年雅敏)

## 24 酒粕を利用した新規和・洋菓子の製品開発

後藤泰徳, 井上守正, 兼吉高宏, 平田一郎, 真鍋元保, 松井 博

### 1 目 的

酒粕は、酒造りの手法と、酒の品質により、味覚、香り、食感などに大きな差が生じる。兵庫県内各地の酒造りも、消費者の銘柄嗜好の多様化と商品の差別化が進む中で、オリジナル性の高い独自の製法にシフトした個性的な商品開発が盛んになっている。このような状況をふまえて、今回の研究開発では、新酒の味覚・香りなど酒粕の特徴を利用した新しい菓子の可能性を検討し、県内各地の酒造、地酒の認知度の向上を目的に、①酒粕香气成分の変化とその抑制②菓子の試作と官能検査③産地アピールのためのパッケージ意匠について検討した。

### 2 風味変化の測定

#### 2.1 風味を逃さない材料の検証

酒粕を菓子の原料として利用する場合、その風味の変化が問題となる。風味の変化は香气成分の減少に対応している。そこで、香气成分の減少を抑える材料としてゼリーに着目し、酒粕をゼリーに包埋した場合の香气成分の変化について調べた。香气成分として代表的なイソブチルアルコール、酢酸イソアミル、イソアミルアルコール、カプロン酸エチルの4種類を測定対象とし、ヘッドスペース法ガスクロマトグラフ分析により測定した。

試料は次の手順で測定した。①酒粕約5gを試料カップに測り取り、8つの酒粕試料を用意する。②この内4つの試料については、製菓用ゼリー剤(2%)を溶解したゼリー液15mlを添加し、冷却してゼリー中に包埋する。③所定時間放置した後、ゼリーより酒粕を掘出し、分析用試料とした。④比較試料として無処理の酒粕を用いた。

分析条件は次の通り。試料量5g、予備加熱100℃10分、採取量0.9ml、島津社製GC14-B、カラム：DB-WAX(φ0.25, L30m)、スピリット：1/16、キャリアガス：He、DT：FID、50℃(5min)→(10℃/min)→200℃(0min)。

#### 2.2 菓子の試作

ゼラチンと寒天を用いて菓子を試作した(写真1)。まず、酒粕のざらつきを少なくし、なめらかな食感にするため、酒粕200g、砂糖20g、塩少々、酒(酒粕と同一

の銘柄)40gを容器に入れ、75℃に保ったお湯の中で3~5分湯煎し、アルコールを揮発させた。これに、ゼラチンまたは寒天50gを手早く混ぜながら荒熱をとり、型に流し込み、冷蔵庫に入れて完全に固まるまで冷やし、二次原料とした。

この工程をゼラチン、寒天のそれぞれに行い、羊羹、チョコレートを組み合わせた。これにより、次の6種類の食感の異なる洋菓子を試作し、官能検査を行った。

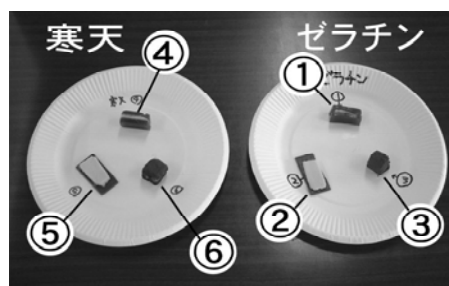


写真1 試作した菓子

- ①「酒粕・ゼラチン」と羊羹(菓子1)
- ②「酒粕・ゼラチン」と薄板状チョコ(菓子2)
- ③「酒粕・ゼラチン」とココアパウダー(菓子3)
- ④「酒粕・寒天」と羊羹(菓子4)
- ⑤「酒粕・寒天」と薄板状チョコ(菓子5)
- ⑥「酒粕・寒天」とココアパウダー(菓子6)

### 3 結果と考察

#### 3.1 香气成分の変化

分析した香气成分4成分とも、比較試料は時間の経過と共に減少していたのに対し、ゼリーに包埋した試料に

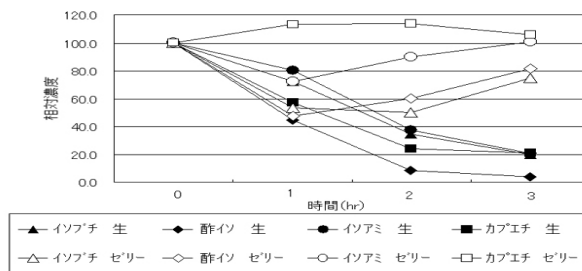


図1 香气成分減少の推移

については香气成分の減少が顕著に抑えられた（図1）。

### 3.2 官能検査結果

試作した菓子が香气成分の減少を抑え、新酒の風味を逃さず、香りが感じられるかを確かめるため、官能検査を行った。

試作した写真1の6品目（菓子1～6）を13人に試食してもらい、それぞれに対し、「酒粕の味を感じるか」、「酒の味を想起するか」、「菓子としての味」の3項目について5段階評価（1が最も良い評価）を行ってもらった。

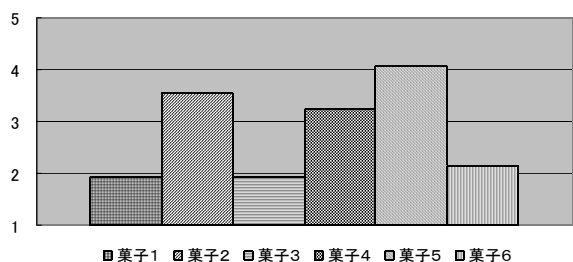


図2 「酒粕の味を感じるか」

「酒粕の味を感じるか（強く感じる～感じない）」という設問に対しては概ね評価は3以下であった（図2）。特に菓子1、3、6については強く酒粕の味を感じるという結果であり、酒粕の味を感じる試作品になっていると言える。

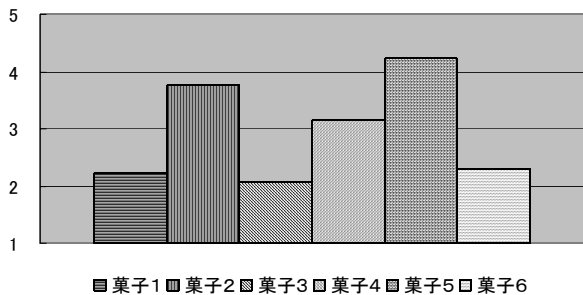


図3 「酒の味を想起するか」

「酒の味を想起するか（強くする～しない）」という設問に対しても概ね評価は3以下であった（図3）。特に菓子1、3、6については強く酒の味を想起するという結果で、これは図2と同様の傾向であり、酒の味を想起する試作品になっていると言える。

「菓子としての味（販売できるレベル～食べられる代物ではない）」の設問では、3付近に集中した評価であっ

た（図4）。これは試作品であるという事前情報が強く作用した結果と推測される。

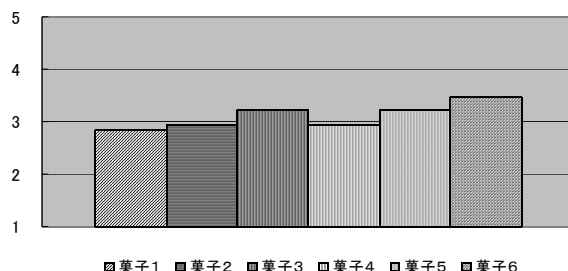


図4 「菓子としての味」

以上の官能検査の結果から、ゼリーで酒粕を包埋する方法による酒粕の菓子作りは新酒の味覚・香りをアピールする点で効果があったと言える。

### 3.3 産地アピールのためのパッケージ意匠

兵庫県の場合、摂津・播磨・丹波・淡路・但馬と異なる風土の中でそれぞれに育まれた酒がある。そこで、このような地域性をアピールするため、「ひょうご五国乃地酒 新酒蔵見 樽搾り」とし、各地域のそれぞれの銘柄がわかるパッケージの意匠を行った。

また、銘柄の名称が異なっても、同じ「ひょうご」の地から産まれたという印象を抱いてもらうために、「ひょうご」の「ひ」を用い、これに米粒から酒が搾られていくイメージとをかけたあわせた図案をパッケージ中央に配置することで「ひょうごブランド」の統一感を持たせるよう工夫した（写真2）。

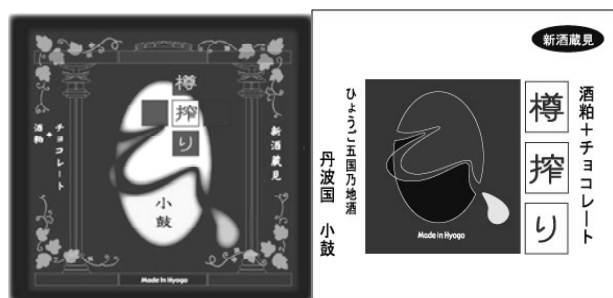


写真2 制作したパッケージの意匠

## 4 結 論

新種の味覚、香りを持つ酒粕を利用した洋菓子を試作提案し、酒ぐら兵庫の中でさらに地域性を生かした商品開発の可能性を示すことができた。

（文責 後藤泰徳）

（校閲 松井 博）

## 25 ワイヤレスネットワーク機能を持つ搬送ロボットの開発

幸田憲明, 北川洋一, 小坂宣之, 三浦久典, 中本裕之, 中里一茂, 才木常正

### 1 目的

最近注目されているワイヤレス通信によるLANは、生産現場における計測機器や生産管理用端末などLANに接続する必要がある機器に対して有効なものと考えられる。本研究ではワイヤレス通信が必須であるFA機器としてロボット台車を取り上げ、作業ロボット、中継ロボットとアクセスポイントからなるワイヤレスネットワークの構築を行った。作業ロボットの移動に伴う通信途絶を補い、中継機能によりロボットの位置関係に合わせて通信経路を動的に切り替えることができるネットワークの開発を目指す。

### 2 目標とする機能

本年度は、搬送ロボットの移動に対する通信ネットワークの維持を図るローミングと通信中継の機能の実現を目指し、通信性能の評価を行う。具体的には前年度<sup>1)</sup>に達成した、Bluetooth<sup>2)</sup>を用いたロボット台車の制御システムに対し、新たに以下の機能を実装する。そしてロボット台車の移動によって通信経路を動的に変化させていくことが可能なネットワークの実現を図る。

(1) ロボット台車の移動に伴って通信が切断しても、自動的に別の通信アクセスポイントを探索、接続するローミング作業を行い、ネットワークを維持する。(2) ロボット台車がアクセスポイントと直接通信できない場所に移動した場合でも、中継機能を搭載した他のロボット台車にローミングし、中継によりネットワーク通信を維持する。これらの機能を、FA用途のオンボードマイコンとBluetooth通信モジュールとの組み合わせにより実現する。

### 3 システム構成

前年度に試作したシステムを基本に、目標とする機能を追加する。図1にシステムの構成を示す。

システム内にはホストPCと作業ロボット、中継ロボットの2種類のロボット台車が存在する。作業ロボットはネットワークの先端に位置し、ホストPCから各種作業の指令を受けて移動し、搭載センサの信号をホストPCへ送信する機能を持つ。通信が切断した時は、新たに

他のBluetoothモジュールの探索および接続を行い、常に通信を維持するよう動作を行う。中継ロボットは、ホストPCとの間の通信が常に接続可能な距離に留まり、作業ロボットからの通信接続の要求があれば両者に接続して、作業ロボット、ホストPC間の通信の中継を行う。

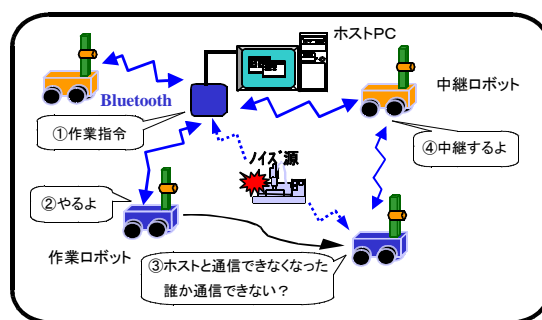


図1 システムの構成

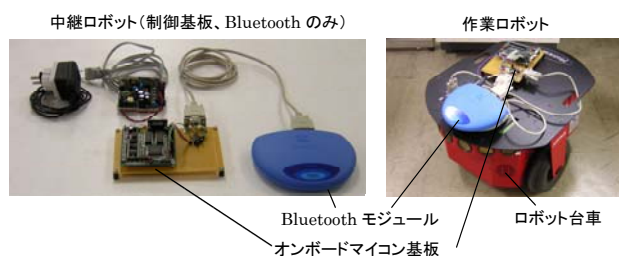


図2 試作中継機能付きシステム

### 4 システム試作

図2に試作したシステムのうち作業ロボットと中継ロボット(オンボードマイコン基板、Bluetoothモジュールのみ)を示す。

ホストPC、中継、作業ロボットを各1台ずつという最も基本的なネットワーク構成とした。作業ロボットは前年度と同様、ロボット台車に搭載されたオンボードマイコンがロボット台車とBluetoothモジュールの制御を行う構成としている。中継ロボットはロボット台車部を省略し、Bluetoothモジュールとオンボードマイコンの構成としている。本ネットワークシステムでは、上記の各ロボットを通信経路とし、ホストPCからは作業ロボットへの作業指令信号が、作業ロボットからは搭載距離

センサによる障害物までの距離を示すデータが通信、中継される。

### 5 動作確認実験

試作システムの目標とする機能を実現し、その有効性を確認するため、作業ロボットの移動による中継機能の確認と評価を行った。屋内においてホストPC、中継ロボットを図3のように配置した。作業ロボットは図の点AからB、Cと移動していく。

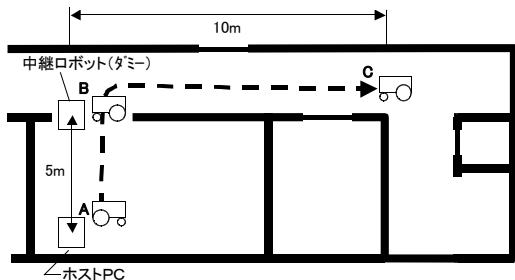


図3 ホストPC、中継ロボットの配置と作業ロボットの移動経路

点BはホストPCと直接通信が可能な位置であり、点Cは直接通信が不可能な位置となっている。実験では、作業ロボットを点Cに移動させ、作業ロボットがホストPCとの直接通信ができなくなった後、自動的に中継ロボットへローミングし、中継により再びホストPCと通信できるかの確認を行った。実験条件として通信データの内容を下に示す。

- ・ホストPC→ロボット：動作指令信号 (1~3byte)
  - ・ロボット→ホストPC：距離データ信号 (14byte)
- なお、中継ロボットが通信を中継していることを容易に分かるようにするため、通信されるデータ後部に“S:”を付けるようにした。この実験によって、2章で示した作業ロボットのローミングと中継両方の機能の動作確認を行うことができる。

実験の結果を図4に示す。図4はホストPCの作業ロボットを操作する画面である。図中の“68:99:47”の各数字はそれぞれ、作業ロボットから左、前、右方向の障害物までの距離をcm単位で表示している。なお99cm以上は99と表示する。図(a)は作業ロボットが点Bに位置している時の表示である。点Bではホストと直接通信が可能であるため中継はされていないことが分かる。しかし作業ロボットが点Cに到達した時、表示が一旦停止し、“S:”の表示が現れ中継通信に切り替わったことが確認された(図(b))。

通信速度に関して、直接通信する場合、作業ロボットとホストPC間は3秒に1回通信するように設定してい

るが、中継ロボットを経由した通信では3.6秒毎の通信となった。これは中継通信において作業ロボット側、ホスト側と交互に通信の接続と切断を繰り返しているため、接続と切断作業による遅延が生じたためと考えられる。しかしこの中継ロボットの存在により直接通信よりも遠い距離で通信が行えることが確認できた。

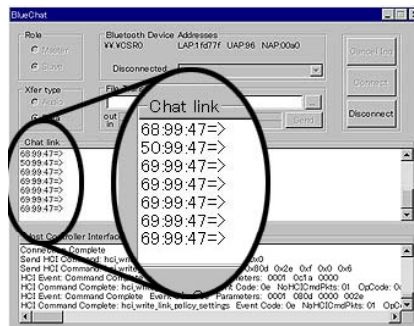


図4 (a) 評価実験結果 (中継無し)

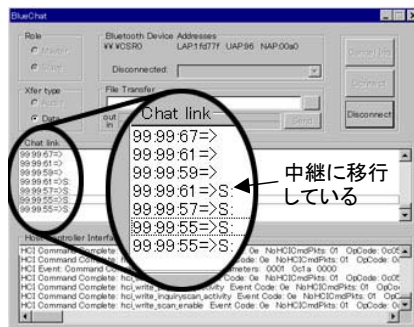


図4 (b) 評価実験結果 (中継移行)

### 6 結論

本研究において、FA用途のオンボードマイコンによりロボットの移動範囲を広げ、通信経路をダイナミックに変化させることが可能なワイヤレスネットワークの試作を行った。そして確認実験から、中継を行うことにより通常ではアクセスポイントと直接通信できない場所においても通信できることを確認し、ロボットの移動による位置変化に対してもネットワークを維持できる結果を得た。

今後、中継ロボットや作業ロボットを増やし、より実用レベルに近いワイヤレスネットワークシステムの試作と性能評価を行う予定である。

### 参考文献

- 1) 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 12, (2003), 57.
- 2) Bluetooth Specification of the Bluetooth System v1.1b, Core, (2001)  
(文責 幸田憲明) (校閲 小坂宣之)



## 26 難めっき素材上へのめっき法に関する研究

山岸憲史, 西羅正芳, 高橋輝男, 上月秀徳

### 1 目 的

セラミックスやガラスなどの非導電性素材は、通常の方法ではめっきが困難なため「難めっき素材」に分類される。エレクトロニクス分野を中心に、様々な難めっき素材上へのめっきが行われており、同時に更なる技術改善が望まれている。ミラーやハードディスクの基板にはガラスが用いられ、これらの上へのめっきでは、めっき皮膜表面の光沢性(平滑性)も必要となる。そこで、本研究は、無電解めっき法によってガラス基板上に析出するめっき皮膜の光沢性と無電解めっきの活性化前処理条件の関係について調べ、光沢性の改善方法を検討した。

### 2 実験方法

実験は、脱脂洗浄したスライドガラス(76×26×1mm)を基板として用い、二液法(センシタイジング-アクチベータ処理)による触媒活性化前処理を施し、無電解めっきを行った。活性化前処理液の組成および処理条件を表1に示す。無電解めっきには、無電解Ni-Pめっき浴(100mol/m<sup>3</sup> 硫酸ニッケル、100mol/m<sup>3</sup> コハク酸ナトリウム、100mol/m<sup>3</sup> DL-リンゴ酸、300mol/m<sup>3</sup> ホスフィン酸ナトリウム；水酸化ナトリウムでpH4.8に調整、浴温343K)を用い、120秒間めっきを析出させた。

活性化前処理によって基板表面に吸着したSnおよびPdの量(吸着Sn量, 吸着Pd量)は、吸着物を酸溶解し、ICP発光分光分析装置(セイコーインスツルメンツ製SPS4000)を用いて測定した。活性化前処理後および析出しためっき皮膜表面の状態を、走査型電子顕微鏡(SEM: 日立製作所製 S-4000)により観察した。めっき皮膜表面の光沢性は、目視観察および紫外可視分光光度計(島津製作所製 UV-360)で鏡面反射ユニットを用

表1 前処理液の組成および前処理条件

	センシタイジング処理	アクチベータ処理
SnCl <sub>2</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	0.089-[0.89]-8.9	—
PdCl <sub>2</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	—	0.056-[0.56]-5.6
HCl (mol/m <sup>3</sup> )	0.24-[2.4]-24	1.2-[12.0]-120
液温 (K)	300	300
浸漬時間 (sec)	120	60

[ ] : 標準条件

いて光反射率を測定して評価した。

### 3 結 果

活性化前処理のセンシタイジング処理後、アクチベータ処理後およびめっき析出初期(めっき析出時間: 30秒間)のガラス基板表面のSEM像をそれぞれ図1(a)、(b)、(c)に示す。アクチベータ処理後の表面(図1(b))には、全面に吸着した微細な吸着物の他に、白く点在して見られる凝集吸着物が形成されている。センシタイジング処理後(図1(a))には、凝集吸着物が見られないことから、これらはアクチベータ処理時に形成されていることが分かる。めっき皮膜表面(図1(c))で白く見える塊状のものは、Ni-Pの析出物であることが分かった。以下、これを塊状析出物と記す。塊状析出物は、アクチベータ処理後の表面に見られた凝集吸着物を核として析出形成することが分かった。二液法活性化前処理により析出する無電解Ni-Pめっき皮膜の光沢性について検討した結果を次に示す。目視観察による「光沢-曇り」の差は、光反射率の差として測定することができた。析出するめっき皮膜の光反射率とセンシタイジング液組成およびアクチベータ処理液組成の関係をそれぞれ図2(a)、(b)に示す。図2(a)は、センシ

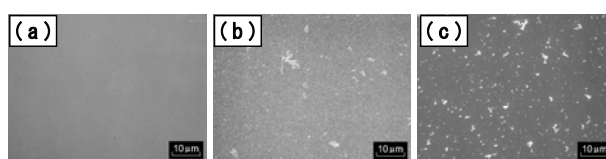


図1 活性化前処理後のガラス基板および無電解めっき後の表面SEM像

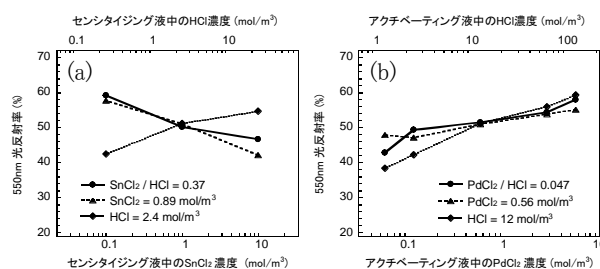


図2 ガラス基板上に析出する無電解Ni-Pめっき皮膜の光反射率と活性化前処理液の組成の関係

タイジング液中の $\text{SnCl}_2$ と $\text{HCl}$ の濃度をそれぞれ変化させて処理した後、標準のアクチベータ処理を行った場合で、析出しためっき皮膜の光反射率は、 $\text{SnCl}_2$ 濃度が低い場合に高く、同じ $\text{SnCl}_2$ 濃度では $\text{HCl}$ 濃度の高い方が高くなっている。光反射率は、センシタイジング処理後の吸着 $\text{Sn}$ 量と相関性が見られ、吸着 $\text{Sn}$ 量が少ない場合に高い光反射率を示すことが分かった。図2(b)は、標準のセンシタイジング処理に引き続き、種々の組成のアクチベータ液で処理を行った場合で、光反射率は、アクチベータ液中の $\text{PdCl}_2$ 濃度または $\text{HCl}$ 濃度が高い場合に良くなる傾向が見られた。

光反射率とSEM観察によるめっき皮膜表面の形態の関係をみると、光反射率が低いめっき表面には、多くの塊状析出物が見られ、光反射率が高くなるにしたがって、塊状析出物の大きさ、数が減少していた。

アクチベータ液に数種類の有機酸、無機酸およびその塩類を添加して、めっき皮膜の光沢性に及ぼす効果を調べた。標準組成のアクチベータ液にグルコン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、DL-リンゴ酸を加えた場合に得られるめっき皮膜の光反射率を図3に示す。これら3種類の添加剤を加えた場合、光反射率の向上が見られた。

#### 4 考 察

二液法活性化前処理により析出する無電解 $\text{Ni-P}$ めっき皮膜の光沢性は、皮膜表面に形成される塊状析出物が影響しており、これを少なくすることで光沢性を改善できることから、塊状析出物の核となる凝集析出物が形成されにくい前処理条件を選択することが必要であることが分かった。すなわち、今回の実験で、凝集吸着物が少なくなった条件は、センシタイジング処理では液中の $\text{Sn}$ イオン濃度が低いあるいは塩酸濃度が高い場合、アクチベータ処理では液中の $\text{Pd}$ 濃度または塩酸濃度が高い場合であった。アクチベータ処理における反応プロセスは、既報<sup>1)</sup>で示したように、センシタイジング処理によって吸着した2価の $\text{Sn}$ 種が、アクチベータ液中の $\text{Pd}^{2+}$ と酸化還元反応を起こし、4価の $\text{Sn}$ 種と金属 $\text{Pd}$ を基板上に形成する反応と、吸着していた2価の $\text{Sn}$ 種が液中に溶解する反応が独立して起こっていると考えられている。後者の反応は、アクチベータ処理前後の吸着 $\text{Sn}$ 量の差として測定することができ、この $\text{Sn}$ の減少量が多い場合に凝集吸着物が多数観察される傾向が見られた<sup>2)</sup>。

以上のことから、凝集吸着物は、上記した溶解反応に係わった2価の $\text{Sn}$ 種の一部が、溶解と同時に凝集して再付着して形成されたものと考えられる。センシタイジ

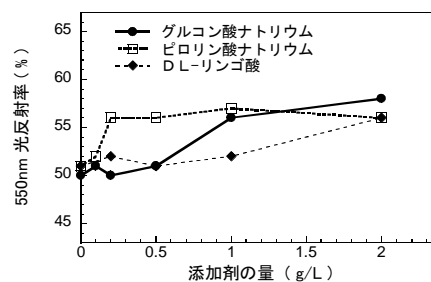


図3 ガラス基板上に析出する無電解 $\text{Ni-P}$ めっき皮膜の光反射率に及ぼすアクチベータ液の添加剤の効果

ング処理で吸着 $\text{Sn}$ 量が少ない場合に光沢性が良くなったのは、溶解する $\text{Sn}$ 種の減少により、凝集吸着物の形成が少なくなったと説明できる。アクチベータ処理で液中の $\text{Pd}$ イオンが高い場合には、 $\text{Sn}^{2+}$ と $\text{Pd}^{2+}$ の酸化還元反応が優先して起こり、 $\text{Sn}$ の溶解が抑えられ、また、塩酸濃度が高い場合には、 $\text{Sn}$ の溶解が速やかに起こり、 $\text{Sn}$ の凝集再付着が起こりにくくなったため、光沢性が良くなったと考えられる。

アクチベータ液に添加剤を加えることで、光沢性に変化が見られた。添加剤の種類によって、吸着 $\text{Sn}$ 種の速やかな溶解を導入する作用や、溶解する $\text{Sn}$ 種の凝集を抑える作用、 $\text{Pd}$ の吸着反応を促進あるいは吸着 $\text{Sn}$ 種の溶解反応を抑制する作用など、いくつかの異なった作用があるものと考えられる。これら添加剤の効果に関しては、今後、さらに詳しい検討を進める予定である。

#### 5 結 論

- ①無電解めっき法によってガラス基板上に析出するめっき皮膜の光沢性と無電解めっきの活性化前処理条件の関係を明らかにした。
- ②めっき皮膜の光沢性は、活性化前処理時に形成される凝集吸着物を核とした塊状析出物の形成によって低下することが分かった。
- ③アクチベータ液中にグルコン酸等の添加剤を加えることで、光沢性を改善できることが分かった。

#### 参 考 文 献

- 1) 山岸憲史, 西羅正芳, 高橋輝男, 上月秀徳, 工業技術センター研究報告書, 12, (2002), 102.
- 2) 山岸憲史, 岡本尚樹, 鶴川博之, 福室直樹, 八重真治, 松田 均, 表面技術誌, 55, (2004), 417.

(文責 山岸憲史) (校閲 西羅正芳)

## 27 回収牛毛ケラチン由来の生分解性紫外線カットフィルム製造技術の開発

松本 誠, 西森昭人, 杉本 太, 奥村城次郎, 石川 齊

### 1 目 的

牛毛は通常の皮革製造工程で回収すると硫化物と石灰の混合溶液の影響を受け、ジスルフィド結合がランチオン結合に変化したケラチンが得られる。ヘアーセービング法も、薬品の濃度が異なるだけで同様の影響を与える<sup>1)</sup>。それに対して、バーバー法<sup>2)</sup>では硫化物と石灰の影響を受けずに回収することができる。これら三種類の方法で回収した牛毛ケラチンは一次構造が異なる<sup>3)</sup>ため、どの方法で回収した牛毛が有効利用しやすいのかという観点から、ケラチンの利用法について検討した。ケラチン単独ではフィルム化が困難なので、昨年度はコラーゲンとポリビニルアルコール (PVAL) を加えた複合フィルム (K-PVALフィルム) について検討した。今年度は石油由来のPVALではなく天然物由来のポリ乳酸 (PLA) を用いて、PLAフィルムとケラチンフィルムの二層フィルムを作成した。造膜性向上のためにケラチンにコラーゲンを混合し、更にPLAフィルムとの接着力を増すためにゼラチンを複合化させたケラチン-コラーゲン-ゼラチン複合フィルム (KCGフィルム) とPLAフィルムの二層フィルム (K-PLA二層フィルム) を作製し、引張強さと紫外線透過率について検討した。また、K-PVALフィルムの紫外線透過率についても検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 牛毛の回収方法

バーバー法、ヘアーセービング法、従来の脱毛工程から回収する方法<sup>3)</sup>の三種類で牛毛を回収した。バーバー法で回収したケラチンをケラチンA、ヘアーセービング法で回収したケラチンをケラチンB、従来の脱毛工程から回収したケラチンをケラチンCと略す。

#### 2.2 可溶化ケラチンの調製

2.1で回収した牛毛を0.15M-NaOHに加え、60℃で24時間、振とう処理し、可溶化を行った。

#### 2.3 可溶化コラーゲンの調製

石灰漬け床皮を脱脂、精製してコラーゲンを得た。コラーゲンを0.5M-酢酸に懸濁させ、ペプシンを加えて4日間振とう処理し、可溶化を行った。

#### 2.4 K-PLA二層フィルムの調製

可溶化ケラチンを0.1M-アンモニア水に、可溶化コラーゲンを0.01M-酢酸に、ゼラチン (JS-190、宏栄化成(株)製) を蒸留水に溶解させた。ケラチン2~30、コラーゲン50、ゼラチン20~48の重量比で調整した混合溶液を脱気した後、厚さを調整するためにテフロンシャーレの面積に応じた液量を流し込んだ。それを乾燥させ、KCGフィルムを調製した。ケラチンを30%より多く加えると、もろくなりすぎてフィルムをシャーレから取り出そうとすると砕けた。乾燥後、PLA (Lacty5000、(株)島津製作所製) のクロロホルム溶液をテフロンシャーレの面積に応じた液量を流し込み、乾燥しK-PLA二層フィルムを調製した。

#### 2.5 K-PVALフィルムの調製

可溶化ケラチンを0.1M-アンモニア水に、可溶化コラーゲンを0.01M-酢酸に、PVAL (重合度:2000、ナカライテスク(株)製) を蒸留水に溶解させた。ケラチン20~50、コラーゲン20、PVAL 30~60の重量比で調整した混合溶液を脱気した後、厚さを調整するためにテフロンシャーレの面積に応じた液量を流し込んだ。それを乾燥させ、K-PVALフィルムを調製した。

#### 2.6 K-PLA二層フィルムの引張強度測定

(株)島津製作所製オートグラフAG-1000Dを用いて、引張速度50mm/minで引張強度を測定した。

#### 2.7 フィルムの紫外線透過率測定

(株)島津製作所製分光光度計UV-200を用いて、KCGフィルム (40  $\mu\text{m}$ ) とPLAフィルム (40  $\mu\text{m}$ ) からなるK-PLA二層フィルム (80  $\mu\text{m}$ ) とK-PVALフィルム (40  $\mu\text{m}$ ) の紫外線透過率を測定した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 K-PLA二層フィルムの物性

表1にK-PLA二層フィルムの引張強度を示す。PLAフィルム単独では44.5MPaであった。最も大きな引張強度が得られた条件はケラチン2%、コラーゲン50%、ゼラチン48%の時で27.2MPaとなった。ケラチンが10~20%の場合は約26MPaであり、ケラチンの割合を増しても変化はなかった。しかし、ケラチンを30%まで増すと約23MPaとなり、引張強度の低下がみられた。牛毛の

回収方法が異なっても引張強度に大きな変化がみられなかった。いずれのK-PLA二層フィルムも伸びは1～2%ほどでほとんど伸びなかった。どのK-PLA二層フィルムにももろさがあり、ケラチン含有量が高くなるにつれてもろさが増していった。

表1 K-PLA二層フィルムの引張強度

ケラチン 配合割合(%)	コラーゲン 配合割合(%)	ゼラチン 配合割合(%)	引張強度(MPa)		
			A	B	C
2	50	48	27.2	26.2	26.4
10	50	40	26.2	25.8	25.7
15	50	35	26.5	25.6	25.9
20	50	30	26.0	25.3	25.6
30	50	20	22.8	23.1	22.7

A：バーバー法、B：ヘアーセービング法、C：従来法

### 3.2 K-PLA二層フィルムの紫外線透過率

図1に様々な割合で混合したK-PLA二層フィルムの紫外線透過率を示す。PLA単独フィルムでは透過率は約90%であり、紫外線はほとんどカットされない。しかし、K-PLA二層フィルム中のケラチンの含有量を増やしていくにつれて、紫外線透過率が低下した。市販の紫外線カットフィルムは99%以上紫外線をカットしているが、K-PLA二層フィルムも約290nm以下の波長ではどの混合割合でも99%以上紫外線をカットすることができた。図2に400nmにおけるK-PLA二層フィルムの吸光度を示す。牛毛の回収方法による違いはあまり見られず、牛毛の主成分であるケラチンの一次構造は変化している<sup>1)</sup>が、牛毛に含まれているメラニン色素量に変化がなかったことによるものと考えられる。

### 3.3 K-PVALフィルムの紫外線透過率

図3にK-PVALフィルムの紫外線透過率を示す。ケラチンの含有量が増えるにつれて紫外線透過率が低下するのはK-PLA二層フィルムと同じであった。ケラチン20%で326nm以下、ケラチン30%で354nm以下、ケラチン40%で377nm以下、ケラチン50%で400nm以下の波長で99%以上紫外線をカットできた。ケラチン50%含有で市販のフィルムと同等の性能が得られた。

## 4 結論

作製したK-PLA二層フィルム、K-PVALフィルムはいずれも市販のフィルムとほぼ同等の紫外線カット性能(透過率5%未満)を示した。牛毛の回収方法による物性の差は見られなかった。今後は紫外線を99%以上カットできるだけのケラチンを加えたうえで、伸びやもろさなどの改善をするために、フィルムに加える可塑剤について検討していきたい。

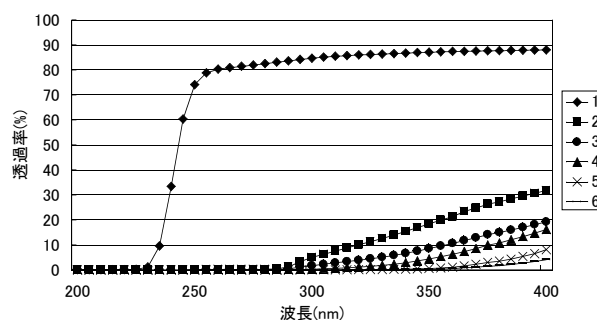


図1 ケラチンCを用いた二層フィルムの紫外線透過率

1:ポリ乳酸のみ、2:ケラチン2%、3:ケラチン10%  
4:ケラチン15%、5:ケラチン20%、6:ケラチン30%

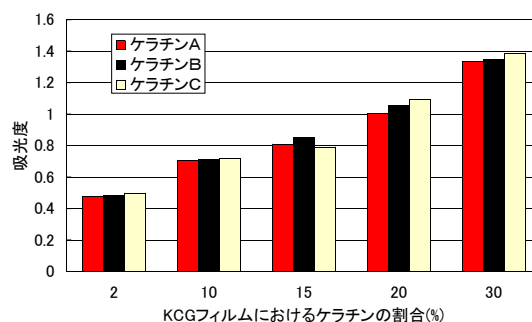


図2 400nmにおける吸光度

A：バーバー法、B：ヘアーセービング法、C：従来法

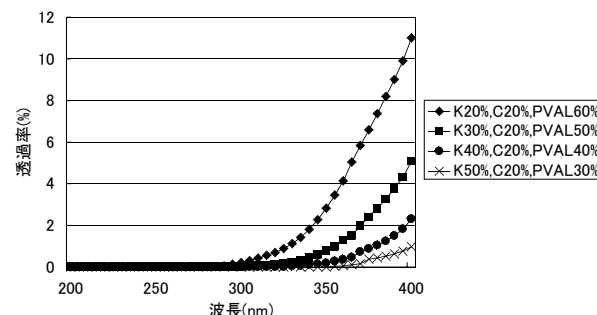


図3 K-PVAL複合フィルムの紫外線透過率

K:ケラチン、C:コラーゲン

## 参考文献

- 1) 高田英資, 広田義和, 前田嘉道, 武尾正弘, 石井泰博, 白井邦郎, 日本畜産学会報, 11, (1996), 67.
- 2) 中川和治, 松本 誠, 角田和成, 皮革科学, 47, (2002), 242.
- 3) 松本 誠, 西森昭人, 杉本 太, 奥村城次郎, 石川 齊, 兵庫県立工業技術センター研究報告, 17, (2003), 39.

(文責 松本 誠)

(校閲 奥村城次郎)

## 28 高付加価値炭化物の開発

山下 満, 柏井茂雄, 石間健市, 山田和俊, 元山宗之, 高橋輝男, 上月秀徳

### 1 目的

我々は、兵庫県の農林水産技術総合センターと共同で、主に燃料もしくは堆肥の原料としてのみ処理されていた木材加工くずや農業廃棄物等の用途拡大・高付加価値化（土壌改良/きのこ栽培/VOC吸着建材、グラファイト化/分散強化合金の開発など）を目的に研究を行っている。特に工業技術センターでは、工業的に価値の乏しい難黒鉛化炭素の典型である天然有機物系炭化物を、工業的に付加価値の高い黒鉛へ変換する研究、天然有機物系炭化物を出発原料に分散強化合金（アルミニウム系金属間化合物）の作製に取り組んでいる。本報告では、

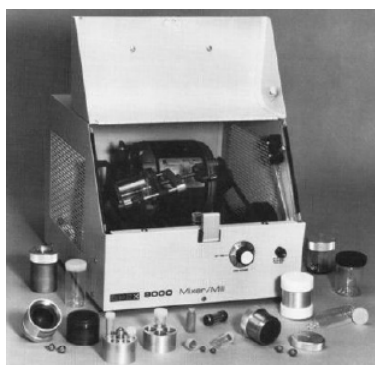


図1 機械的粉砕に用いた装置 (SPEX8000)

図1に示す装置(SPEX8000)を用いた機械的な粉砕/ナノ粒子化処理による、木炭のグラファイト化、および、木炭を出発原料とするホウ化炭化アルミニウム( $Al_{22}B_9C_9$ )の作製について報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 杉チップのグラファイト化

出発物質である炭化した杉チップは、農林水産技術総合センターにて $350^{\circ}C$ で2時間炭化処理したものを用いた。ナノ粒子化は、図1のSPEX8000ミキサーミルで1~40時間のMG処理により行なった。ナノ粒子化の後、不活性雰囲気ガス中で $1000^{\circ}C$ 、1時間熱処理を行ない、結晶化を促進した。各処理後に得られた生成物は、X線回折装置( $CuK\alpha$ , 40mA)を用いて内部組織の結晶化/グラファイト化の解析を行なった。

#### 2.2 ホウ化炭化アルミニウム( $Al_{22}B_9C_9$ )の作製

Al粉末、B粉末、および備長炭をSUJ2クロム鋼球とともにSUS303容器に入れ、図1のSPEX8000ミキサーミルを用いて20時間メカニカルアロイング(MA)処理した。MA処理の後、 $600^{\circ}C$ にて5時間脱ガス処理を行い、Plasma Assisted Sintering (PAS)法により固化成型し

た。得られた生成物は、X線回折( $CuK\alpha$ , 40mA)・SEM観察(15kV)・TEM観察(200kV)により組成/構造の解析を行った。

### 3 結果と考察

#### 3.1 杉チップのグラファイト化

炭化直後の杉チップ炭と、MG処理を1時間、2時間、5時間、10時間、20時間、40時間行なったもののX線回折チャートを図2に、さらに、それぞれの試料を $1000^{\circ}C$

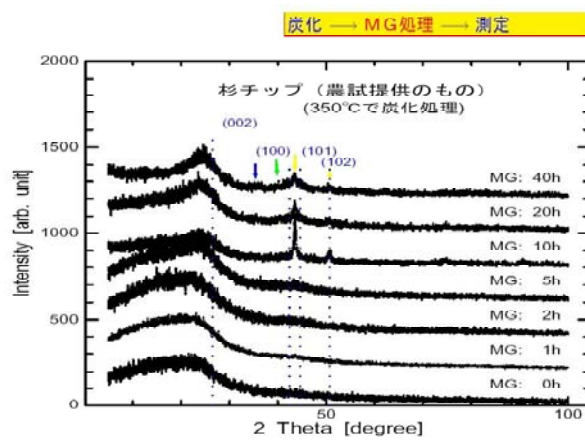


図2 種々の時間MG処理した杉チップのX線回折チャート(点線はグラファイトの回折線位置を示し、矢印は金属間化合物の回折ピークである)

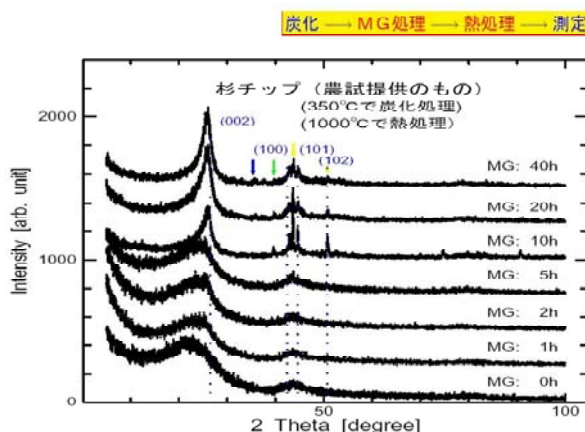


図3 種々の時間MG処理し、さらに $1000^{\circ}C$ で1時間熱処理した杉チップのX線回折チャート(点線はグラファイトの回折線位置を示し、矢印は金属間化合物の回折ピークである)



にて1時間熱処理したもののX線回折チャートを図3に示す。杉チップをMG処理し、さらに熱処理したものは、単にMG処理したものに比べてグラファイトに近い回折ピークを示していることが判る。

### 3.2 ホウ化炭化アルミニウム ( $Al_{22}B_9C_9$ ) の作製

A1粉末、B粉末および木炭(備長炭)を種々の組成比で20時間MA処理し、600°Cで加熱後押し出し成型したA1合金のTEM像を図4に示す。高倍率のTEM像

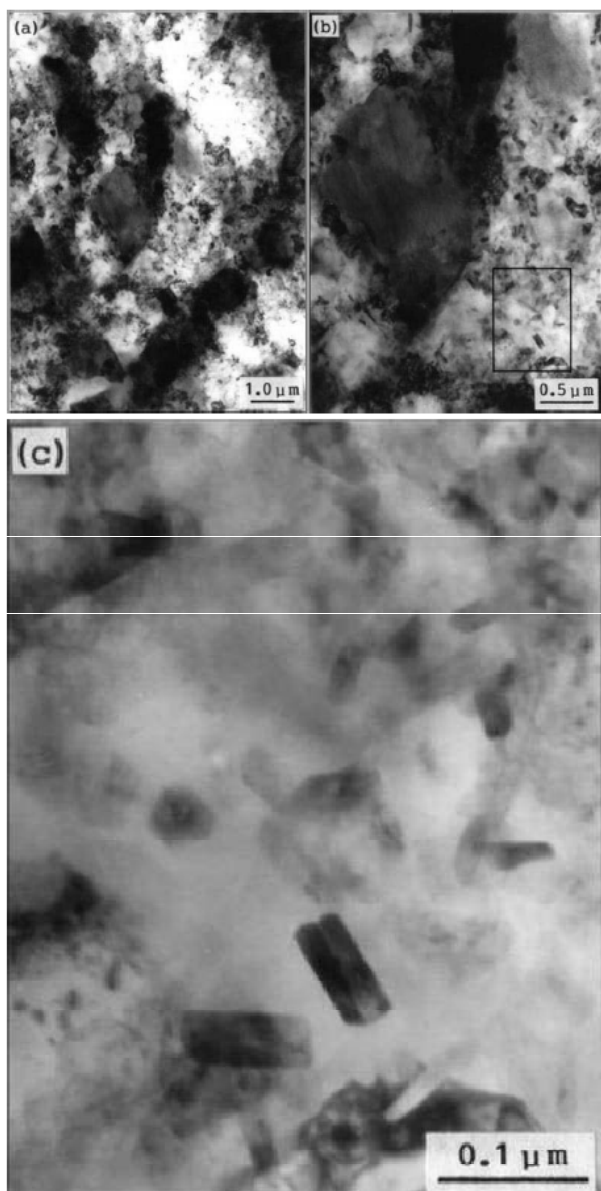


図4 Al-B-C 混合粉末を20時間MA処理し、600°Cで加熱後押し出し成型したAl合金のTEM像

(図4C)に見られる析出物は、その組成比から新たな金属間化合物である( $Al_{22}B_9C_9$ )炭化物と見られる。X線回折(図5)の解析から、この炭化物はA1粉末、B粉末および木炭(備長炭)の組成比が22:9:9~55:27:18の範囲

において、ほぼ単相のホウ化炭化アルミニウムとして生成されていることが明らかとなった。

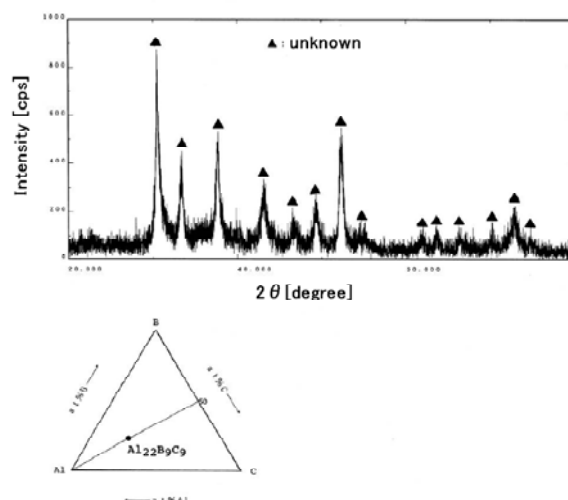


図5 本研究により得られた $Al_{22}B_9C_9$ のX線回折図形(ほぼ単相であるが、構造は不明)

## 4 結論

### 4.1 杉チップのグラファイト化

杉チップを原料とした炭化物をメカニカルグライディング処理(MG処理)、および、高温(1000°C)熱処理を行い、X線回折によりグラファイト化に関する検討を行った。その結果、次のことが明らかになった。

杉チップをMG処理し、さらに熱処理を行ったものは、単にMG処理したものに比べてグラファイトに近い回折ピークを示しており、MG処理と熱処理が木質系炭素のグラファイト化に有効であった。

今後は、炭化処理温度を変えた炭化物を出発原料に、同様の処理を行った場合のグラファイト化の度合いを比較することで、独特のナノ構造を有する生体由来炭化物の炭化度の違いによる、グラファイト化の変化について検討を行う予定である。

### 4.2 ホウ化炭化アルミニウム ( $Al_{22}B_9C_9$ ) の作製

A1粉末、B粉末および木炭(備長炭)を用いてMA処理し、得られたMA粉を加熱処理することにより、組成比A1:B:C=22:9:9~55:27:18の範囲では、X線回折からほぼ単相のホウ化炭化アルミニウムが得られることが明らかになった。

今後は、得られたホウ化炭化アルミニウムの構造の解明、およびその機械的・化学的性質の把握に向けた研究を継続する予定である。

(文責 山下 満)

(校閲 高橋輝男)

## 29 磁気浮上精密軌道制御機構を用いた微細加工技術の開発

安東隆志, 浜口和也, 中本裕之

### 1 目的

磁気浮上精密軌道制御機構は、非接触であるため摩擦・磨耗がなく、経年的な精度の劣化と錆による影響がないこと、工具に加わる力を検出して工具の折損を防止するよう力を制御しながら加工することができるなどの特徴がある。そこで、本研究では同機構を利用して微細加工技術の開発を行っており、極小径ドリルによる穴あけ加工した結果について述べる。

### 2 実験方法

本研究では図1に示すように、物体の位置を非接触式変位センサで計測しながら浮上ステージを電磁石で吸引することにより、浮上体の運動軌道を制御する磁気浮上精密軌道制御機構と高速主轴回転装置(日本精密機械工作(株)製)と直径0.1mmの極小径ドリルを用いて穴開け加工を行った。主轴回転数は40,000rpm、被削材は板厚1.1mmの金型用鋼材(日立金属製HPM1)である。



図1 本加工システムの外観

### 3 実験結果

本実験では、板厚1.1mmの被削材に対して図2に示す直径0.1mmの貫通穴を良好な真円度であけることができた。アスペクト比(穴長L/穴径D)は11である。本加工システムでは、磁気浮上ステージの変位と、変位の積分補償動作を用いて極小径ドリルに作用する力を検出することができ、極小径ドリルの折損を防止するよう磁気浮上ステージを制御することができる。

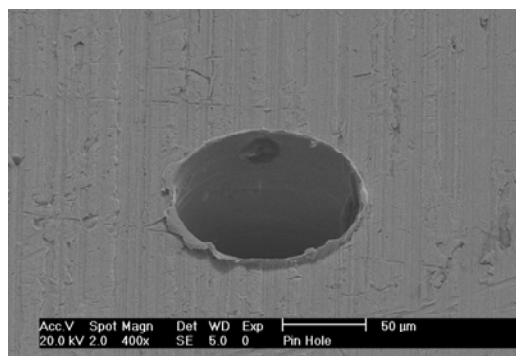


図2 穴あけ加工した外観写真

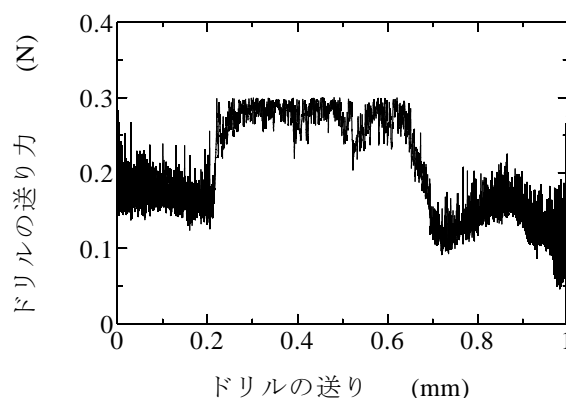


図3 穴あけ加工中に測定されたドリルの送り力

図3は、ドリルの折損を防止するために、加工中にドリルを押し込む力を測定しながら磁気浮上ステージを制御した結果である。この実験ではドリルの送り力が0.3 Nを超えないように制御した効果を確認できる。

### 4 結論

微細加工を行うことを目的とした磁気浮上精密軌道制御機構を製作し、高速スピンドルを用いて直径0.1mmの極小径ドリルによる穴あけ加工実験を行った。その結果、アスペクト比(L/D) 10の穴あけ加工が可能である。一般的に極小径ドリルによる穴加工は被削材に対して表面研磨などの事前処理を施す必要があるが、本加工システムは事前処理を施すことなく極小径ドリルによる穴あけ加工が可能となった。

(文責 安東隆志) (校閲 有年雅敏)

## 30 低・未利用タンパク質等の資源化

岸部正行, 森 勝, 松本 誠

### 1 目 的

県下の皮革産業、絹織物産業、水産加工業等からは大量の副産物が産出されている。近年、それらはコラーゲン、ケラチン（皮革）、絹フィブロイン、セリシン（絹織物）、キチン・キトサン（水産）等の低未利用資源であるが、いずれも新素材の原資として注目されている。本研究においては生体体液に類似して調製した疑似体液を用いたコラーゲン線維表面上における水酸アパタイトの生成・沈着する場合のセリシンによる表面改質効果について調べ、人工代替骨、ナノ/メソポーラス多孔体等の新素材への応用の可能性について検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 試料

コラーゲン膜としては医療用アテロコラーゲン創傷被覆材（6cm×10cm メイパック 明治製菓(株)製）を用いた。コラーゲン膜試料はメイパックシートから10mm×10mmに裁断して使用した。コラーゲン膜へのカルシウムイオンの充填は試料片を0.01～5 kmol/m<sup>3</sup>の濃度の塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)水溶液に36.5℃に保って24時間浸漬して行った。次いで、浸漬処理した膜はイオン交換水で水洗し、大気雰囲気下で乾燥した。コラーゲン膜のセリシンによる被覆は、ガラス製のシャーレ皿に採取した1%セリシン(分子量 133,000 ながすな繭(株))水溶液にコラーゲン膜を浸漬し、室温で24時間放置して水溶液を乾燥することによって行った。

コラーゲン膜試料は内容積50mlの密栓付きポリスチレン製容器に採取した30ml の1.5倍濃度の疑似体液（1.5 S B F Na<sup>+</sup> 213.0, K<sup>+</sup> 7.5, Mg<sup>2+</sup> 2.3, Ca<sup>2+</sup> 3.8, Cl<sup>-</sup> 221.7, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 6.3, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> そしてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 75 mol/m<sup>3</sup>、のトリスハイドキシメチル-アミノメタン、及び所定量の1N塩酸を用いてpH 7.25 に調整）に浸漬した。

#### 2.2 実験方法

コラーゲン膜試料は36.5℃に保持した1.5 S B Fに浸漬した。1.5 S B Fに浸漬する前、浸漬した後のコラーゲンフィルムが走査電子顕微鏡（SEM エネルギー分散型X線マイクロアナライザーを付属したEDX；EMAX EX-400）で観察した。コラーゲン膜の表面は薄膜 X線

回折（TF-XRD;M18XHF22-SRA）を用いて分析した。TF-XRDにおける入射角は試料表面に対して1°に設定した。SEM観察において、試料表面は金蒸着した。コラーゲン膜中の無機成分組成はロジウム電極を用いたX線蛍光分析によって調べた。

### 3 結果と考察

図1にCaCl<sub>2</sub>溶液の浸漬を行わずにpH7.25で7日間1.0 S B Fに浸漬処理後のコラーゲン膜（U-Co11）表面のSEM写真を示した。コラーゲン膜表面において何ら微粒子の生成は観察されなかった。CaCl<sub>2</sub>溶液濃度を0.01～5 kmol/m<sup>3</sup>と高めてもコラーゲン膜上には全く微粒子の生成・沈着は認められなかった。一方、1%セリシン溶液で処理したコラーゲン膜（S-Co11）については低濃度のCaCl<sub>2</sub>溶液の浸漬処理後引続いて行った。pH 7.25、7日間の1.0 S B Fの浸漬によっては微粒子の沈着は観察されなかったが、5 kmol/m<sup>3</sup>濃度のCaCl<sub>2</sub>溶液の浸漬処理によってわずかかであるが粒径3 μmの微粒子の生成・沈着が観察された（図2）。

一方、濃度を1.5倍に高めた疑似体液による浸漬処理を行ったU-Co11膜、S-Co11膜については、いずれもあらかじめCaCl<sub>2</sub>溶液に浸漬していなくても微粒子の生成・沈着が観察され、浸漬処理に用いたCaCl<sub>2</sub>溶液濃度を高めると共に微粒子の生成・沈着は顕著になることが観察された（図3、4）。沈着が観察された粒子の形態はより小さな粒子が集合して一個の大きな粒子が形成されているように見える。その粒子のEDXによる分析結果はカルシウム及びりんを顕著に含む粒子であることを示している。図5に5kmol/m<sup>3</sup>溶液濃度で処理し、引き続いて1.5 S B F（pH 7.25、7日）による浸漬を受けた膜表面のTF-XRDパターンを示す。1 kmol/m<sup>3</sup>濃度以上のCaCl<sub>2</sub>溶液で処理したU-Co11及びS-Co11については2θ=26°、32°付近に水酸アパタイト（H-AP）として割り当てられたピークが観察された。これらの結果から、1.0 S B F中に浸漬したU-Co11膜上には0～5 kmol/m<sup>3</sup>とCaCl<sub>2</sub>濃度を変量してもAPの生成・沈着は生じない。S-Co11膜については高濃度のCaCl<sub>2</sub>溶液浸漬によってAPの生成・沈着が生じる。1.5 S B F中に

浸漬したU-Coll、S-Collはいずれも  $1 \text{ kmol/m}^3$  以上の濃度の  $\text{CaCl}_2$  溶液による浸漬によって膜表面上のAPの沈着はコラーゲン線維の表面全体に顕著に生じていることが分かった。APが生成し難い条件 (1.0 SBF、低  $\text{CaCl}_2$  濃度) ではセリシンの被覆効果はわずかであることが観察された。しかし、1.5 SBF ではセリシンによる被覆効果は顕著には観察されなかった。これはコラーゲン膜自体がもともと疑似体液中においてAPの生成・沈着を促進させる能力を持っていることによるものと考えられる。

#### 4 結 論

1.5 SBF、 $\text{CaCl}_2$  溶液濃度  $1 \text{ kmol/m}^3$  以上、pH 7.2、7日の条件でコラーゲン線維及びセリシン被覆コラーゲン線維表面に高密度にH-APが生成・沈着した。



図1 コラーゲン膜のSEM像  
( $\text{CaCl}_2$  溶液浸漬処理なし、1.0 SBF、pH 7.25、7日)

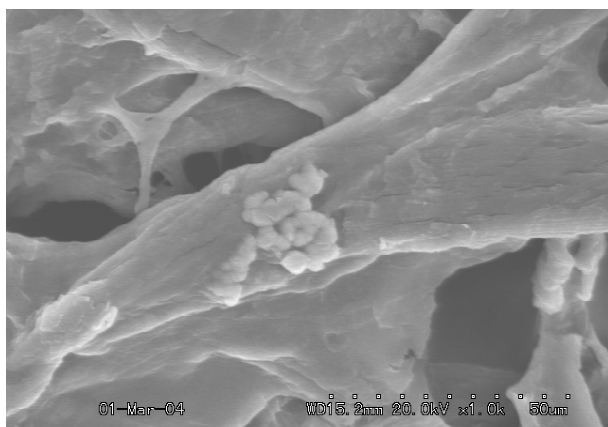


図2 セリシン被覆コラーゲン膜のSEM像  
(1.0 SBF  $5 \text{ kmol/m}^3$  浸漬処理、pH 7.25、7日)



図3 コラーゲン膜のSEM像  
( $1 \text{ kmol/m}^3$  浸漬処理、1.5 SBF、pH 7.25、7日)



図4 セリシン被覆コラーゲン膜のSEM像  
( $1 \text{ kmol/m}^3$  浸漬処理、1.5 SBF、pH 7.25、7日)

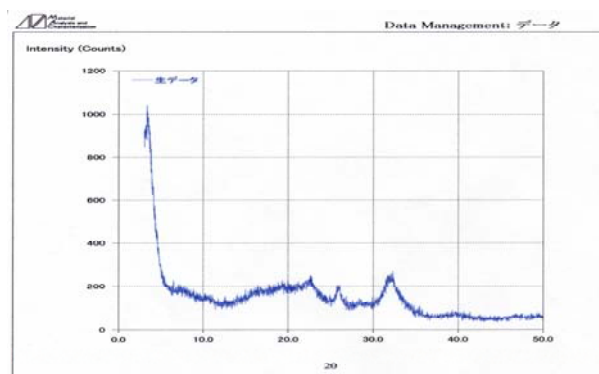


図5 セリシン被覆コラーゲン膜のTGF-XRD  
( $5 \text{ kmol/m}^3$  浸漬処理、1.5 SBF、pH 7.25、7日)

#### 謝 辞

疑似体液の調製法、薄膜X線回折分析についてご指導いただいた奈良先端科学技術大学 大槻主税助教授に感謝いたします。

(文責 岸部正行)  
(校閲 奥村城次郎)



## 31 人間の咀嚼運動に基づいた食品物性測定システムの開発

吉田和利, 浜口和也, 中本裕之, 平田一郎

### 1 目 的

食品工業分野における一つの課題である「食感の数値化」の新たな提案として、ヒトのあごの動きや口腔環境を模した食品の物性測定ロボットを作成し、これを用いた食品物性測定システムの開発を行うことを目的として昨年度より調査研究を行ってきた。しかし、詳細な検討を行った結果、食感（テクスチャーだけに限定しても）は口腔内の複数の感覚器が同時に関与する大変難解な感覚であることが分かった。具体的には、歯応え（歯根）、舌触り（舌）、口当たり（唇、口蓋）などである。また、口腔内の触感、髪の毛などのマイクロオーダーの大きさまで識別できる繊細な感覚を持つことが経験的に分かっていることから、現時点ではこれらを模倣あるいは組み合わせることは実現不可能に近い。

一方、食感の表現法に着目した調査を行ったところ、擬音語（バリバリ、サクサクなど）が多用されている点に着目し、本研究ではヒトが実際に食品を咀嚼している際に発する咀嚼音を音響解析することで、咀嚼の個人差あるいは食品の組成と咀嚼音との関連性を明らかにすることを目的とした。

### 2 食感の表現法と咀嚼音研究の現状

食感の表現法について調査を行った結果、日本語の食感表現プロフィールの特徴として、欧米人と比較すると特に擬音語や擬態語を多用する傾向が強いことが分かった<sup>1)</sup>。そこでさらに擬音語に注目して、既存の咀嚼音に関する研究について調査を行ったところ、主に焼菓子などの乾燥食品あるいは野菜類を用いた咀嚼音の周波数解析に関する研究が行われていることが分かった<sup>2),3)</sup>。日本においても同様の研究は行われてきたが、最近では冷凍フライ食品のサクサク度評価など品質管理への応用を目指した研究が既に始まっている。これまでの研究では、咀嚼音の音響解析法の構築が主体となっており、本研究が目的とする新規食品の開発あるいは品質管理への応用を目標として検討した研究例はまだ少ない。

### 3 実験方法

ヒトの咀嚼音の採取には、市販の音楽用マイクロホン

（オーディオテクニカ製 AT9440）を用いて測定を行った（図1）。次に採取した音をパーソナルコンピュータに取り込み、市販の音響解析ソフト（リアルタイムアナライザRAL）を用いて、周波数解析（パワースペクトル解析）を行った。なお、今回は再現性と現実性を重視するため、目隠しや味覚のブロックなどは行わずに普段の食経験を利用する方法にて行った。また、音楽用マイクロホンを使用することから、食品の破碎時に生じる気導音のみしか採取することができないため、解析する対象は一番大きな1回目の咀嚼音のみに限定した。今回使用した食品は、咀嚼して音の出る多孔性食品で、通常は単体で食する嗜好品類といった条件を設定し、市販のえびせんべいとコーンスナックといったスナック菓子を用いた。えびせんべいは縦4 cm x 横10 cm、厚み2 mmの板状に形状を調整、コーンスナックは直径1 cm、長さ4 cmの円筒形で市販品をそのまま咀嚼した。



図1 咀嚼音の採取方法

### 4 結果と考察

まず、同じ被験者（A）がそれぞれの食品を咀嚼した場合のスペクトルの違いを比較した（図2、3）。その結果、えびせんべい（バリバリ音）では見られる2 kHz付近の特徴的なピークがコーンスナック（サクサク音）では見られなかった。一方、コーンスナックで見られる1.5 kHz付近の肩ピークがえびせんべいでは見られなかった。再現性を検討するため、別の日に実験を繰り返した。



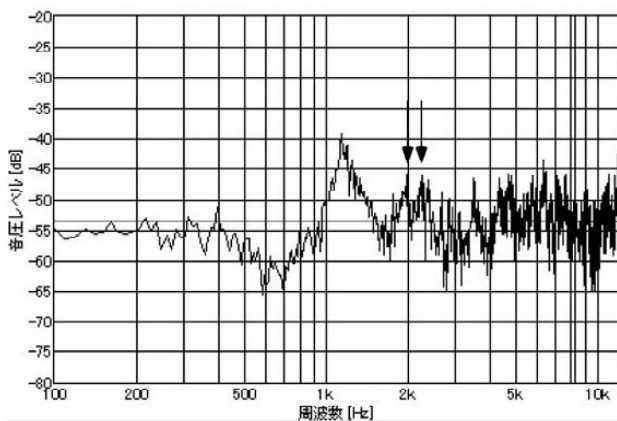


図2 えびせんべいのパワースペクトル (被験者A)

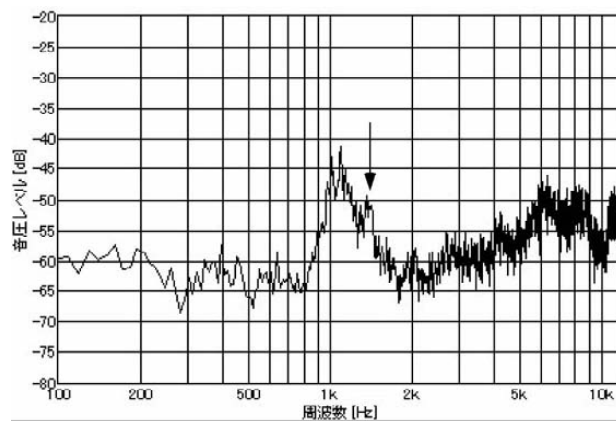


図3 コーンスナックのパワースペクトル (被験者A)

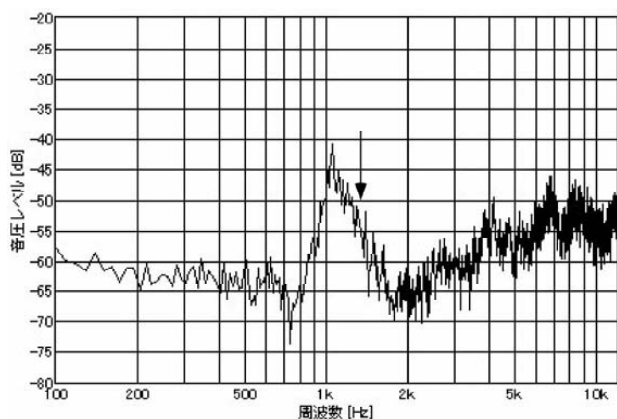


図4 コーンスナックのパワースペクトル (被験者A)  
(同一条件で別の日に測定)

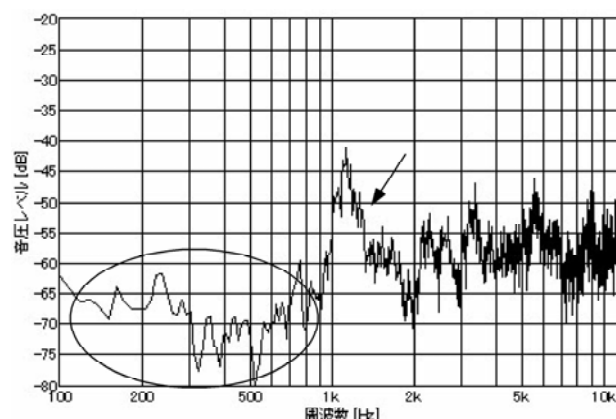


図5 コーンスナックのパワースペクトル (被験者B)

行ったが、いずれのスペクトルでも同様の結果が得られた (図4)。

次に、同一食品を咀嚼する際の個人差の影響を評価するため、別の被験者 (B) でコーンスナックを咀嚼した時の咀嚼音を測定した。その結果、被験者 (A) で見られていた1.5kHz付近の特徴的な肩ピークは現れず1kHz以下の形状に大きな差が見られるなど同じ食品であっても明らかに違う形状のスペクトルを得た (図5)。

以上の結果から、咀嚼音を採取し解析することで食感の違う食品の“違い”を明らかにできると考えられる。また、同一被験者であれば試料サイズ、測定環境など条件を整えることで再現よく咀嚼音を測定することが可能であることが分かった。

現段階では咀嚼音のスペクトル形状の違いという現象のみしか把握していないが、今後は個人差をより明確に数値化し評価できる基準の設定とより精密な音響解析を行うことで、官能検査では表現することが難しい食感の個人差を表現できるよう検討を行う予定である。

## 5 結 論

食品物性測定システムの開発を目的として咀嚼音測定に関する調査及び実験を行った。その結果、咀嚼音を解析することで再現よく食品性状の差を明らかにできる可能性を見いだした。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、咀嚼音の音響解析法などに関するご助言をいただきました日清オイリオ株式会社 研究所 土屋欣也氏、豊島尊氏、また食品物性測定に関する貴重なご助言をいただきました (独) 食品総合研究所 神山かおる博士に厚くお礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) 吉川誠次, 品質管理, **19** (1) 66 (1968)
- 2) C. Dacremont, *J. Texture Studies*, **26**, 27-43 (1995)
- 3) L. M. Duizer and O. H. Campanella, *J. Texture Studies*, **29**, 397-411 (1995)

(文責 吉田和利) (校閲 桑田 実)

## 32 次世代量子ビーム利用ナノ加工プロセス開発事業

泉 宏和, 松井 博, 加藤敏春

### 1 目 的

きわめて広範な産業分野において革新的な発展をもたらすと期待されている「ナノテクノロジー」は、今世紀初頭のキーテクノロジーとして、全世界において研究開発が展開されている。わが国においても、平成13年に閣議決定された科学技術基本計画で、ナノテクノロジー分野が戦略的重点分野とされたことを受け、平成14年度から5カ年の計画で「ナノテクノロジープログラム」が実施されている。このプログラムの目的は、ナノテクノロジーを日本の産業競争力の源泉とし、経済の持続的発展に寄与する技術的基盤を構築するため、超微細構造創製技術および計測技術を開発・確立することである。

「ナノテクノロジープログラム」において、ナノ加工・計測技術の開発の一環として実施されている「次世代量子ビーム利用ナノ加工プロセス技術の開発事業」プロジェクトは、山田公京都大学名誉教授・姫路工業大学（現兵庫県立大学）客員教授をリーダーとする研究体を組織し、クラスターイオンビームを用いる無損傷ナノ加工技術および超高速・高精度ナノ加工技術の基盤確立を目指している。工業技術センターでは、姫路工業大学との連携を図り、プロジェクトにおけるナノ計測技術の確立を推進するとともに、プロジェクトで得られる成果を県内企業に対してすみやかに技術移転できる体制を整えることとし、本所内公募プロジェクトを実施した。

### 2 経 過

昨年度に引き続き、工業技術センターは「次世代量子ビーム利用ナノ加工プロセス技術の開発事業」の姫路工業大学集中研究体に参画し、クラスターイオンビーム照射による基板の損傷度の評価を担当した。また、およそ1ヶ月に一度開催された研究会に出席し、意見交換や議論を通して集中研究体内の他のグループの研究進捗状況の把握に努めた。

### 3 基板損傷度の評価

基板損傷度の評価は、エリプソメーターによる測定結果から見積もられる単結晶Si基板表面の酸化物層および非晶質層の厚さを用いて行った。エリプソメーターに

よる測定では、入射光と反射光の振幅比 ( $\phi$ ) および位相差 ( $\Delta$ ) が求まる。いま単結晶Si基板表面に非晶質層および酸化物層が存在すると考え、それぞれの層の厚さを変化させたときに $\phi$ と $\Delta$ がどのような値をとるか、ということをおおまかじめ計算によって求めておき、実試料での測定結果と比較することで、二つの層の厚さを見積もった。

クラスターイオンビームを照射する前の試料では、非晶質層はほとんど存在せず、自然酸化膜に相当すると考えられる酸化物層が存在していた。クラスターイオンビームの加速電圧および照射量を一定とし、クラスターサイズを変化させると、照射するクラスターイオンのサイズが大きくなるほど非晶質層および酸化物層が薄く、基板の損傷度の小さいことが示唆された。これは、クラスターサイズが大きくなるほど、クラスターを形成する原子1個当たりの運動エネルギーが小さくなる（低エネルギー効果）ために、クラスターが衝突することによる損傷が、基板内部にまで及ばなかったためと考えられる。さらに、クラスターサイズが特定サイズ以上になると、急激に損傷度の減少することが明らかとなった。このサイズは加速電圧によって異なっていたが、いずれの加速電圧の場合でもクラスターを構成する1原子当たりのエネルギーが数eVとなる領域で損傷度が小さくなっていた。これは、クラスターイオンビームのエネルギーがあるしきい値以下の場合、基板にほとんど損傷を与えずに加工を行うことができることを示唆している。

### 4 結 論

クラスターイオンビームを照射した単結晶Si基板表面の酸化物層およびアモルファス層の厚さを基板損傷度の評価に用いた。特定のサイズよりも大きなクラスターイオンを照射すると、基板にほとんど損傷を与えずに加工できることが示唆された。

(文責 泉 宏和)

(校閲 松井 博)

## 33 機能性ナノ構造炭素材の作製と構造評価 ー木質系炭化材料のグラファイト化実験ー

山下 満, 元山宗之, 石間健市, 山田和俊

### 1 目的

近年、地球温暖化の影響が懸念される中、環境に優しい材料の開発や環境負荷の大きな排出物の抑制が急務となっている。我々は、これまで主に燃料としてのみ加工されていた木材加工くずの用途拡大・高付加価値化を目的に研究を行っている。生体由来の炭化物は、一般的に難黒鉛化炭素と呼ばれており、2500℃を越える高温で処理してもグラファイト化が起こらない。



図1 杉チップを炭化したもの

このため、工業的に価値の乏しい難黒鉛化炭素から、付加価値の高い黒鉛を作ることができれば、木材加工くずなどの用途拡大・高付加価値化が期待できる。

本研究の主題であるナノ構造炭化材の大きな特徴の一つに、

その粒子サイズが小さくなると、大きなサイズでは起こりえなかった現象や物性変化が発現することがある。本報告では、木材加工くずを炭化した後に、機械的な粉碎処理（メカニカルグラインディング：MG処理）によりナノサイズまで微粉末化した、ナノ炭化物の物性変化を解析した結果について報告する。

### 2 実験方法

出発物質である炭化した杉チップ（図1）は、農林水産技術総合センターにて350℃で2時間炭化処理したものを用いた。

ナノ粒子化は Spex8000ミキサーミルで1～40時間のMG処理により行なった。ナノ粒子化の後、不活性雰囲気ガス中で1000℃、1時間熱処理を行ない、結晶化を促進した。各処理後に得ら

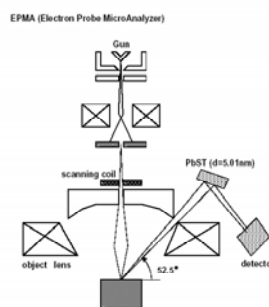


図2 EPMAの光学原理

れた生成物は、電子線マイクロアナライザー（島津 EPMA-1500 /分光結晶：PbSt、電子線加速電圧：15 kV、X線取り出し角：52.5° 図2参照）を用いて、炭素 K $\alpha$  スペクトル状態分析を行なった。

### 3 結果と考察

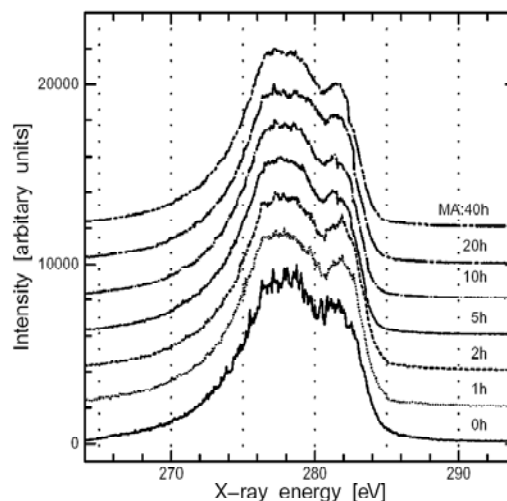


図3 杉チップを種々の時間メカニカルグラインディングした炭化材のCKスペクトル

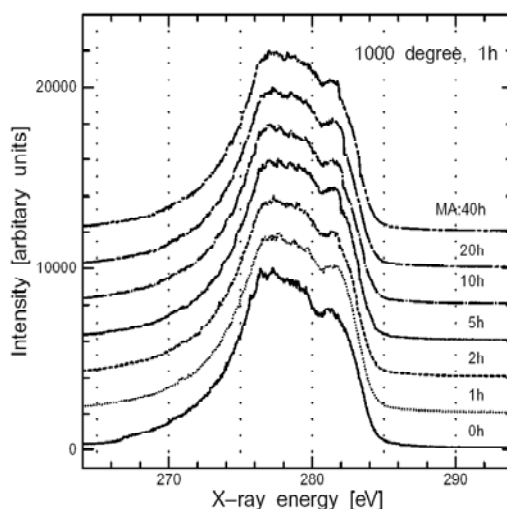


図4 杉チップを種々の時間メカニカルグラインディングし、さらに熱処理した炭化材のCKスペクトル

図3に、炭化直後の杉チップ炭のCKスペクトルとMG処理を1時間、2時間、5時間、10時間、20時間、40時間行なった後のCKスペクトルを、図4には、それぞれをさらに1000℃で1時間熱処理した後のCKスペクトルを示す。MG処理時間の違いによるスペクトルの変化はあまり見られなかったが、熱処理の有無によるス

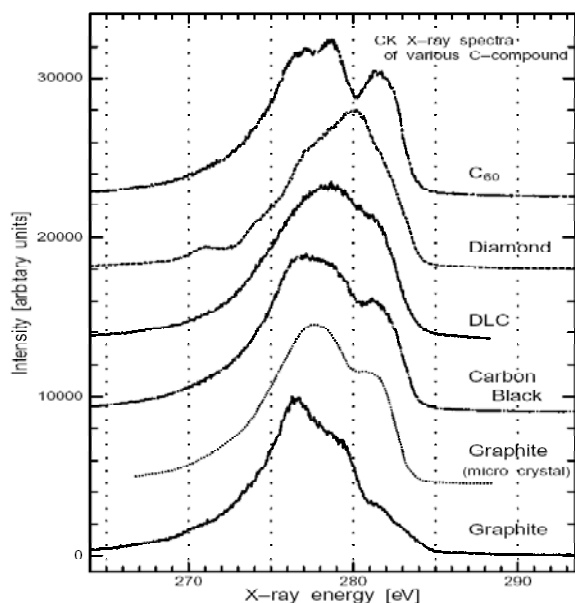


図5 種々の炭素材料のCKスペクトル

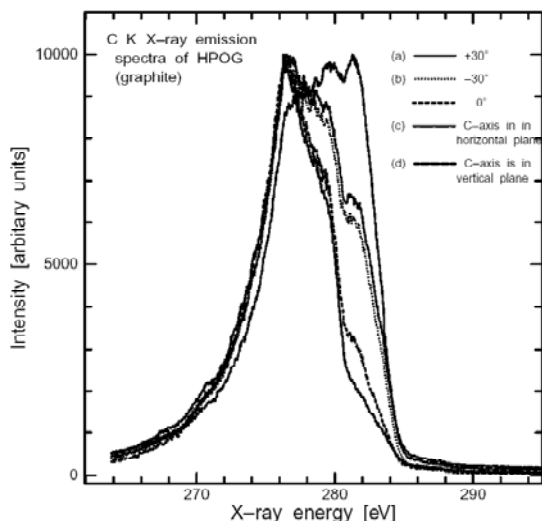


図6  $sp^2$  軌道 からなるグラファイトのCKスペクトルの角度依存性

ペクトル形状の違いが観察され、熱処理後279~281 e Vのスペクトル強度が相対的に増加していることが判る。

図5は、これまでの研究から明らかとなっている、種々の炭素材料のCKスペクトルである。また、図6は、 $sp^2$  軌道からなる高配向性グラファイトと、E PMA分光結晶との相対角度を変化させた時の、グラファイトのCKスペクトルの角度依存性を示したものである。

これら既知のスペクトル形状との比較を行ない検討した結果、熱処理後に見られた279~281 e V域の相対的な強度増加は、配向性のある $sp^2$ 軌道が、空間的にランダムに分布していることに起因するものと考えられる。

#### 4 結 論

杉チップを原料とした炭化物をメカニカルグライディング処理 (MG処理)、および、高温 (1000℃) 熱処理を行い、E PMA状態分析を通してマイクロ構造の変化に関する検討を行い、以下の結論を得た。

(1) E PMAによる分析では、MG処理時間の違いによるスペクトルの変化はあまり見られなかったが、熱処理後、279~281 e Vのスペクトル強度が相対的に増加している。

(2) 熱処理後に見られた 279~281 e V域の相対的な強度増加は、配向性ある $sp^2$ 軌道が、空間的にランダムに分布していることに起因するものと考えられる。

(3) MG処理により短距離秩序が形成され、その後の熱処理により中長距離の秩序が形成されるものと推察される。

(4) MG処理と熱処理が木質系炭素のグラファイト化に有効である。

(文責 山下 満) (校閲 高橋輝男)

## 34 通気性金属材料の開発

高橋輝男, 山下 満, 山田和俊, 上月秀徳, 三宅輝明, 元山宗之

### 1 目 的

我々は数年前から通気性金属の作製方法として、酸化スズを出発原料とし、骨格となる鉄粉と混合したグリーン成形体をスズの融点以上の温度で水素還元し、生成した液体スズにより焼結時間の短縮と焼結温度の低温化をはかる液相焼結 (Oxide Reduction Liquid Sintering) を採用してきた<sup>(1, 2)</sup>。この方法により、873Kで焼結体が得られることを明らかにした。

本年度は受け入れ原料粉を篩分けし、平均粒径 150、138、100、64 および50 $\mu\text{m}$ の粉末にした後、圧力を変えて圧粉成形し、水素還元処理した場合の焼結体の生成状況について検討した。

### 2 実験方法

この実験で使用した鉄粉は、前年度と異なり川崎製鉄製の鉄粉である。受け入れ原料粉を平均粒径 150、138、100、64 および50 $\mu\text{m}$ に篩い分けした。それぞれの粉末を表1に示す量比に配合した。

表1 スズ層の厚みと鉄に対する酸化スズの量比

No.	鉄粉の寸法	Snの厚み		
		5 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	15 $\mu\text{m}$
1	150 $\mu\text{m}$	0.26	0.54	0.86
2	138 $\mu\text{m}$	0.28	0.59	0.95
3	100 $\mu\text{m}$	0.39	0.86	1.41
4	64 $\mu\text{m}$	0.64	1.49	3.05
5	50 $\mu\text{m}$	1.06	2.06	3.66

表中のスズの層は、酸化スズが還元されたときに生成する金属スズの厚みの計算値であり、例えばNo. 1の粉末の厚さ5 $\mu\text{m}$ の場合、配合比がFe:SnO<sub>2</sub>は1:0.26であることを示している。

実験の流れを図1に示す。篩分けした粉末を表1の量比に計量し、乳鉢で混合後、49、98、147 および196.1 MPaでグリーン成形体を作製した。この成形体を水素気流中で873、923 および973Kで1~2時間加熱した。

得られた焼結体について体積膨張率を測定した後、そ

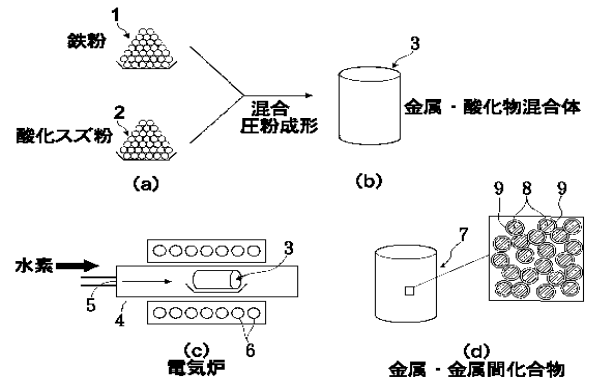


図1 実験の流れ

1. 鉄粉 2. 酸化スズ粉 3. グリーン成形体 4. 石英管  
5. 水素 6. ヒーター 7. 焼結体 8. 鉄 9. Fe-Sn系金属間化合物

の表面を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

### 3 結果および考察

表2はNo. 1の粉末をそれぞれ873、923および973Kで1時間還元することにより得られた焼結体の体積膨張率を示す。一般的傾向として、グリーン成形体の成形圧力の増大とともに体積膨張率が増大した。

表2 粉末No. 1をそれぞれ873、923および973Kで1時間還元することにより得られた焼結体の体積膨張率(%)

Sn( $\mu\text{m}$ )	成型圧(MPa)	873K,1h	923K,1h	973K,1h
5	49.0	0.6	0.6	0.6
	98.0	0.9	0.9	0.9
	147.0	0.9	0.9	0.9
	196.1	1.2	0.9	0.9
10	49.0	0.6	2.5	1.9
	98.0	3.7	3.4	1.9
	147.0	3.7	5.0	2.8
	196.1	4.5	6.2	4.3
15	49.0	0.6	10.0	5.6
	98.0	1.9	10.7	5.6
	147.0	1.4	11.3	6.2
	196.1	0.6	13.3	8.8



前年度の実験結果ではSn 10  $\mu\text{m}$ で973Kの場合、成形圧力が49、98、147、196.1 MPaに対し、体積膨張率はそれぞれ1.5、1.6、1.8、2.6%であり、今回の結果より小さい。この原因は、出発原料の形態の違いによると考えられる。

表1の粉末No. 1の焼結体ではおおむねSn 5および10  $\mu\text{m}$ の場合は十分強度のある焼結体が得られた。またNo. 2～5の焼結体ではSn 5  $\mu\text{m}$ の場合には強度のある成形体は得られたが、それ以外のものは脆弱であった。

図2および3は、それぞれ873Kおよび973Kで1時間水素気流中で加熱した試験片の表面SEM像を示す。X線回折によりこれらの生成物はFeSnであることがすでに明らかになっている。これらのSEM像から明らかに873Kで1時間では緻密なFeSnであるが、973Kで2時間では生成物が大きく成長していた。この結果、より高温で長時間の加熱を行うことにより焼結体は脆くなると考えられる。

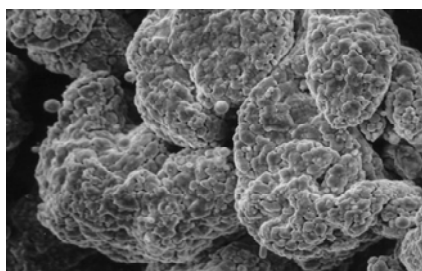


図2 873Kで1時間水素気流中で加熱した試験片の表面SEM像( $\times 1,000$ )

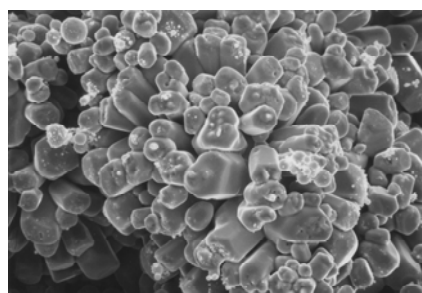


図3 973Kで2時間水素気流中で加熱した試験片の表面SEM像( $\times 1,000$ )

図4はSn 10  $\mu\text{m}$ 、196.1 MPaで圧粉成形後873Kで焼結し、強固な焼結体を得られた場合の外観写真を示す。この焼結体の強度についてインストロン材料試験機で圧縮試験を行った。試験は室温で行い、クロスヘッドスピードは0.1mm/minで行った。その結果、強度は4.6kg/mm<sup>2</sup>であった。

図5は、Sn 5  $\mu\text{m}$ 、196.1 MPaで圧粉成形後923Kで焼結した焼結体のSEM像を示す。通気性を示す空隙

も多数認められる。この試験片を水中に沈め、下から空気を導入することにより通気量を測定した結果、十分な通気性が確認できた。

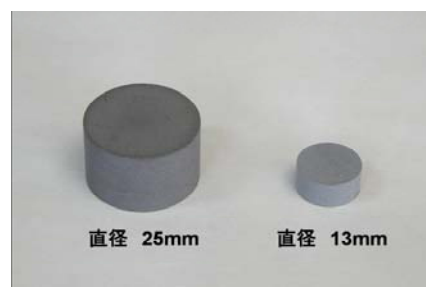


図4 Sn10  $\mu\text{m}$ 、196.1 MPaで圧粉成形後873Kで焼結した場合の試験片の外観写真

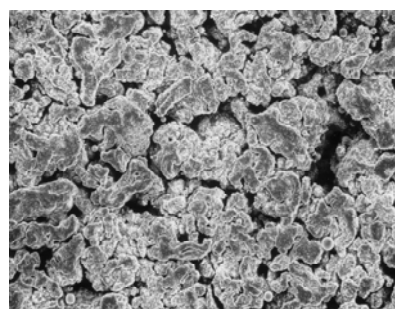


図5 Sn5  $\mu\text{m}$ の粉末を196.1 MPaで圧粉成形後923Kで焼結した焼結体のSEM像( $\times 200$ )

#### 4 結 論

受け入れ原料粉を平均粒径150、138、100、64および50  $\mu\text{m}$ に篩い分けし、49、98、147および196.1 MPaで圧粉成形した。これらの成形体について焼結実験を行った結果、成形圧力の増大とともに体積膨張率は増大した。

篩分けした粉末のうち、より平均粒径が小さな焼結体ほど脆弱であった。

十分な強度が得られた焼結体の通気性は優れていることが確認できた。

#### 参 考 文 献

- (1) 高橋輝男, 兼吉高宏, 柏井茂雄, 山下 満, 山田和俊, 河合 進, 元山宗之: 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 11, (2002), 28.
- (2) 高橋輝男, 兼吉高宏, 柏井茂雄, 山下 満, 山田和俊, 上月秀徳, 元山宗之, 杉本 護: 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 12, (2003), 29.

(文責 高橋輝男)

(校閲 上月秀徳)

## 35 短波長・短パルスレーザによる次世代超微細加工技術の開発 —カライドスコープを用いたYAG 4倍波レーザ光の集束—

岸本 正, 松井 博

### 1 目 的

液晶や透明電極(I TO)薄膜等より構成されるフラットパネルディスプレイ(FPD)は情報表示機器として重要な位置を占めている。次世代FPDは、さらに高精細なものが求められ、表示単位素子を形成するI TO薄膜の溝加工幅を現在の $80\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ にすることが求められている。波長 $266\text{nm}$ であるYAGレーザ発振の4倍波レーザ光を集光レンズを用いて集光し、I TO薄膜の溝加工を行った溝加工幅は、最小で $15\mu\text{m}$ である。さらに溝加工幅を狭くするために、レンズなどの集光方法よりもレーザ光を集束させることができるカライドスコープを用いた集束技術が有効であると考えられる。そこで、本研究においてはカライドスコープを用いたレーザ光の理論的解析用シミュレーションソフトを開発し、集束させたレーザ光のパワー密度分布およびレーザ光を集束させることができるカライドスコープの形状を明らかにすることを目的とした。

### 2 理論的解析方法

本研究で取り扱うカライドスコープ方式を、図1に示す。ここでは、YAG 4倍波レーザ発振器から発振

させた波長 $266\text{nm}$ 、ビーム径 $5\text{mm}$ 、出力 $1\text{W}$ のシングルモードのレーザ光を利用した。図1(a)は、比較のために焦点距離 $100\text{mm}$ のレンズを用いて集光する方式を示す。図1(b)は、レンズで集光されたレーザ光を、テーパ管のカライドスコープの内面に照射し、多重反射させてレーザ光を集束させる方式を示す。テーパ管のカライドスコープの形状は、初期値として入口径 $D=0.040\text{mm}$ 、出口径 $d=0.020\text{mm}$ 、長さ $L$ 、カライドスコープの出口から被加工物表面までの距離 $F=0.1\text{mm}$ として解析モデルを構築した。この解析モデルに基づいて、光線追跡と光の位相差による干渉の影響を考慮した理論的解析用シミュレーションソフトを開発した。このソフトを用いて、テーパ管のカライドスコープの入口径 $D$ 、出口径 $d$ 、長さ $L$ およびカライドスコープの出口から被加工物表面までの距離 $F$ を変化させたときの被加工物表面におけるレーザ光のパワー密度分布を求めた。

### 3 結果および考察

理論的解析を行った結果、テーパ管のカライドスコープ長さ $L=2.79\text{mm}$ とカライドスコープの出口から被加工物表面までの距離 $F=0.10\text{mm}$ を中心とする範囲において、レーザ光を集束させる

ことができた。図2(a)は、レンズを用いて集光したレーザ光のパワー密度分布を示す。図2(b)は、テーパ管のカライドスコープを用いて集束したレーザ光のパワー密度分布を示す。レンズを用いて集光する方式においては、中心部のレーザ光の最大パワー密度は約 $55\text{ kW/mm}^2$ で、ビーム径 $0.0068\text{ mm}$ のシングルモードのレーザ光である。テーパ管のカライドスコープを用いて集束する方式においては、中心から半径 $0.001\text{mm}$ 離れた

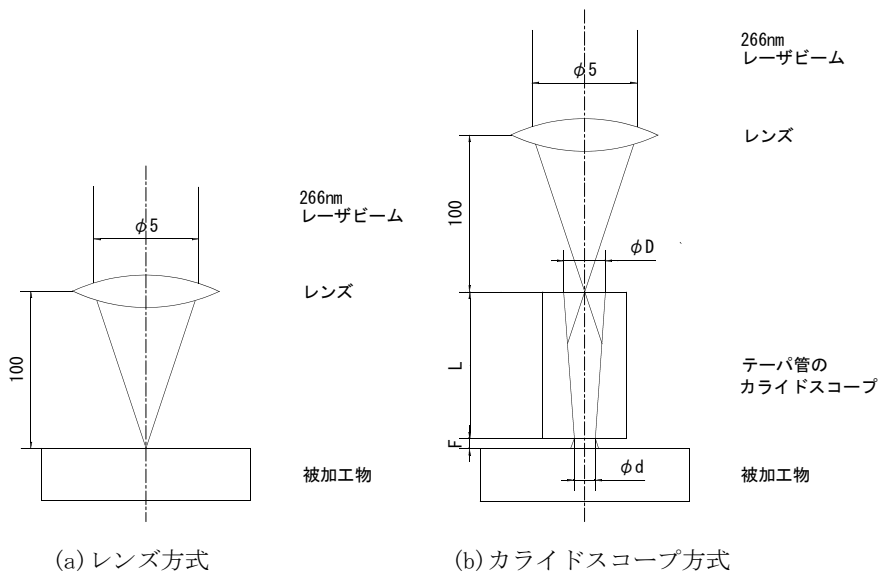
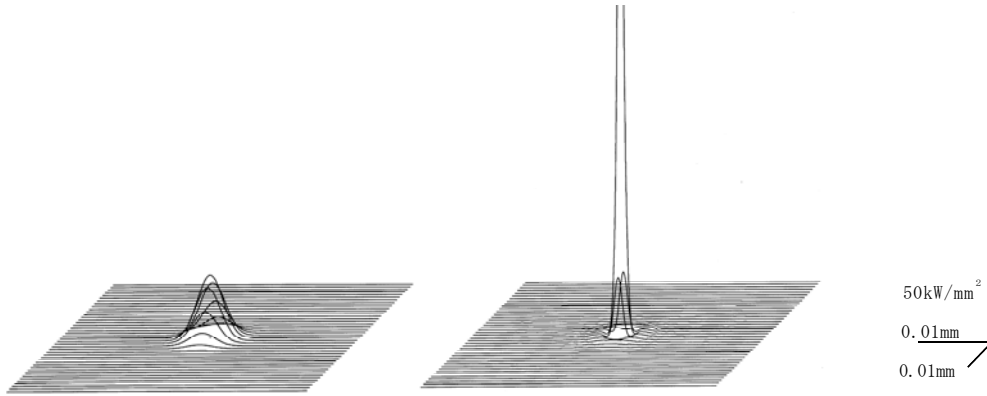


図1 レンズ方式とカライドスコープ方式



(a) レンズ方式 (b) カライドスコープ方式

図2 レーザ光のパワー密度分布

位置においてパワー密度は約  $54\text{kW}/\text{mm}^2$  となり、ビーム径  $0.002\text{mm}$  のシングルモードのレーザー光に集束することができる。

テーパ管のカライドスコープを用いて集束する方式において、中心から半径  $0.001\text{mm}$  離れた位置におけるパワー密度が  $50\text{kW}/\text{mm}^2$

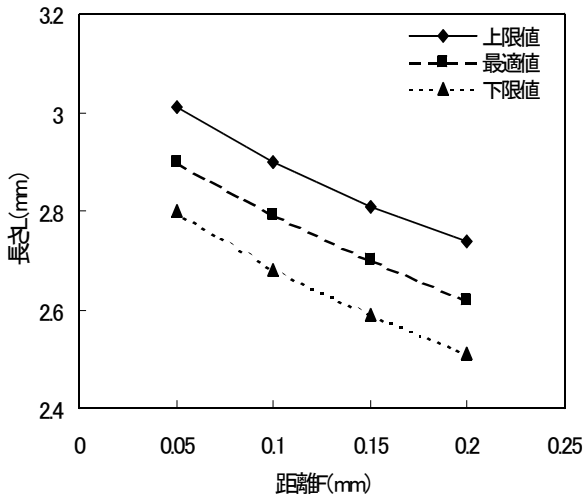


図3 カライドスコープ方式が有効な場合の被加工物表面までの距離Fと長さLの関係

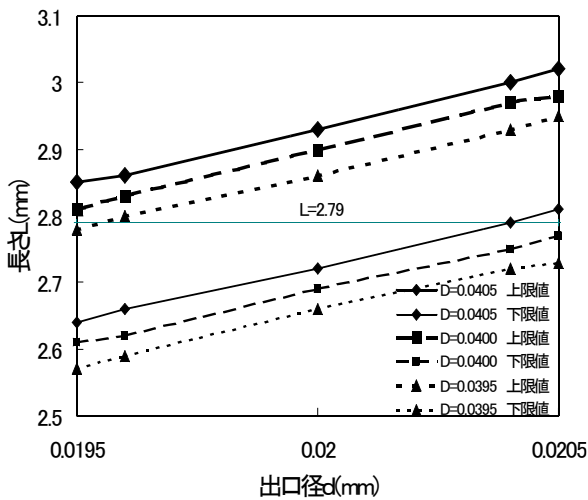


図4 カライドスコープ方式が有効であり、入口径Dを変化させた場合の出口径dと長さLの関係

$\text{mm}^2$  以上となる場合を、レンズを用いる集光方法よりも有効であると考え、以下、この場合の理論的解析結果について述べる。

被加工物表面までの距離Fに対するカライドスコープの長さLの上限値、最適値および下限値の関係を図3に示す。図より、距離Fが大きくなるにしたがって長さLが小さくなる。また、長さLの最適値に対する上限値および下限値は、 $\pm 0.11\text{mm}$ 程度であり、ほぼ一定である。

次に、カライドスコープの形状の寸法精度を求める。被加工物表面までの距離  $F=0.1\text{mm}$  として、カライドスコープの入口径Dを変化させた場合の出口径dに対する長さLの上限値および下限値の関係を図4に示す。図より、入口径Dが大きくなるにしたがって長さLが大きくなり、出口径dが大きくなるにしたがって長さLが大きくなる。カライドスコープの形状の寸法精度として、入口径D、出口径dおよび長さLの寸法が同時に条件を満足する範囲が必要であり、入口径Dは  $0.0395\text{mm}$  から  $0.0405\text{mm}$  まで、出口径dは  $0.0196\text{mm}$  から  $0.0204\text{mm}$  まで、長さLは  $2.78\text{mm}$  から  $2.80\text{mm}$  までが適当であることがわかる。

#### 4 結 論

YAG 4倍波レーザー光 (波長  $266\text{nm}$ ) をカライドスコープを用いて集束させるための理論的解析用シミュレーションソフトを開発した。このソフトを用いて、カライドスコープを用いた集束の方が、レンズを用いた集光よりもレーザー光を集束させることができることとそのカライドスコープの形状および寸法精度を明らかにした。

(文責 岸本 正) (校閲 松井 博)

## 36 低温酸化還元能を有する排ガス浄化触媒用新規複合酸化物の開発

泉 宏和

## 1 目 的

自動車等の内燃機関から排出される一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NOx) の3成分を浄化する排ガス浄化システムでは、これらを同時に効率よく浄化する三元触媒が広く用いられている。この三元触媒が常に高い排ガス浄化率を達成するには、燃料と酸素の重量比 (空燃比) をある一定値に保つ必要があり、酸素放出・吸蔵能を有する酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>) や酸化セリウム-酸化ジルコニウム複合酸化物 (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) が助触媒として利用されている。

しかしながら、近年、排ガス規制がますます厳しくなるのに伴い、特にエンジン始動時等の低温における排ガス浄化触媒の活性向上が要求され、より低温で触媒活性を示す酸化物の開発が望まれている。現在用いられているCeO<sub>2</sub>やCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合酸化物では、通常300℃以下の低温域では酸素放出・吸蔵能をほとんど示さず、また850℃以上の高温域では比表面積の減少や結晶構造の変化に伴い酸素放出・吸蔵能が著しく低下する、という問題点を有している。

そこで本研究では、(1) 高い酸化物イオン導電率を示し、(2) 低温で還元されやすく、(3) 固溶に伴う電荷補償によって酸素空孔を生成させると考えられる酸化ビスマス (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合酸化物の格子内に固溶させ、300℃以下の低温においても良好な酸素放出・吸蔵特性を有する複合酸化物を作製し、助触媒への適用可能性について検討した。

## 2 実験方法

CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複合酸化物はシュウ酸塩水溶液を用いた共沈法により合成した。モル比で Ce:Zr = 8:2 となるように1 mol dm<sup>-3</sup> Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>および1 mol dm<sup>-3</sup> ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液を混合し、さらにBiが全体の10、15、20 mol%となるように0.1 mol dm<sup>-3</sup> Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液を加えて攪拌した。この溶液を0.5 mol dm<sup>-3</sup>シュウ酸水溶液に滴下し、3 mol dm<sup>-3</sup>アンモニア水溶液でpHを3.2に調節後、一晚攪拌した。得られたシュウ酸塩を吸引る過により回収、洗浄し、353 Kで一晩乾燥した後、めのう乳鉢で粉碎し、大気中、マッフル炉にて1273Kで1時間焼成した。また比

較のため、Biを加えないCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合酸化物も同様の方法で合成した。

得られた粉末の組成を蛍光X線分析、構造を粉末X線回折 (XRD) 及びラマンスペクトル分析、比表面積をBET法で測定した。試料の還元・酸化特性は、ガスクロマトグラフを用い、水素気流中での昇温還元測定 (TPR) により、また試料の酸素吸蔵能力 (OSC) は873Kまで水素還元した後、700Kにおいて一定量の酸素パルスを打ち込むパルス法によって測定した。

## 3 結果と考察

組成分析の結果、合成した試料の分析値は仕込み値とほぼ一致した。合成したCe<sub>0.86</sub>Zr<sub>0.14</sub>O<sub>2.0</sub>、Ce<sub>0.73</sub>Zr<sub>0.17</sub>Bi<sub>0.10</sub>O<sub>1.95</sub>、Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Bi<sub>0.15</sub>O<sub>1.925</sub>、Ce<sub>0.64</sub>Zr<sub>0.16</sub>Bi<sub>0.20</sub>O<sub>1.90</sub>のXRDパターンを図1に示す。Bi<sup>3+</sup>を含まないCe<sub>0.86</sub>Zr<sub>0.14</sub>O<sub>2.0</sub>と比較して、Ce<sub>0.73</sub>Zr<sub>0.17</sub>Bi<sub>0.10</sub>O<sub>1.95</sub>、Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.17</sub>Bi<sub>0.15</sub>O<sub>1.925</sub>、Ce<sub>0.64</sub>Zr<sub>0.16</sub>Bi<sub>0.20</sub>O<sub>1.90</sub>の回折ピークはBi<sup>3+</sup>の含有量が増加するにつれて高角度側へシフトしており、このことからBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>格子内に固溶していると考えられる。

しかしながら、Ce<sub>0.64</sub>Zr<sub>0.16</sub>Bi<sub>0.20</sub>O<sub>1.90</sub>よりも多くのBi<sup>3+</sup>を含有する試料では、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが観測されたことから、これ以上Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は固溶しないと考えられる。

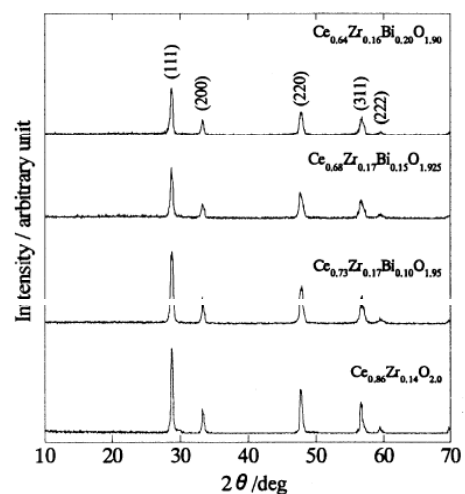


図1 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試料およびCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>試料のX線回折スペクトル

CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試料およびCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>比較試料それぞれのTPRプロットを図2に、各試料のOSCおよび比表面積を表1に示す。これらの結果からBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を固溶させることで酸素放出温度が約300K低下し、さらにOSCも最大で1036 μmol g<sup>-1</sup>と極めて高い値を示すことがわかった。これは、Ce<sup>4+</sup>やZr<sup>4+</sup>より価数の小さいBi<sup>3+</sup>を固溶させることで酸素欠陥が結晶格子内に生成し、酸素移動が容易になったこと、およびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の易還元性によるものと考えられる。一方、比表面積はBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が増加するに伴い減少した。これはBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点が比較的低い(1097K)ため、試料が焼結しやすくなるためと考えられる。さらにこれらの試料について873Kで水素還元を行い、引き続き空气中で酸化する再生サイクルを10回行った。

その再生サイクル後の各試料のTPRおよびOSC測定結果についても、図2および表1に示す。再生サイクルを重ねるにつれて、全ての試料において酸素放出温度は上昇したが、Bi<sup>3+</sup>の含量が多いほどその程度は小さく、依然として低温でも優れた酸素放出挙動を示した。またOSC値についても、700 μmol g<sup>-1</sup>を超える高い値を保持した。

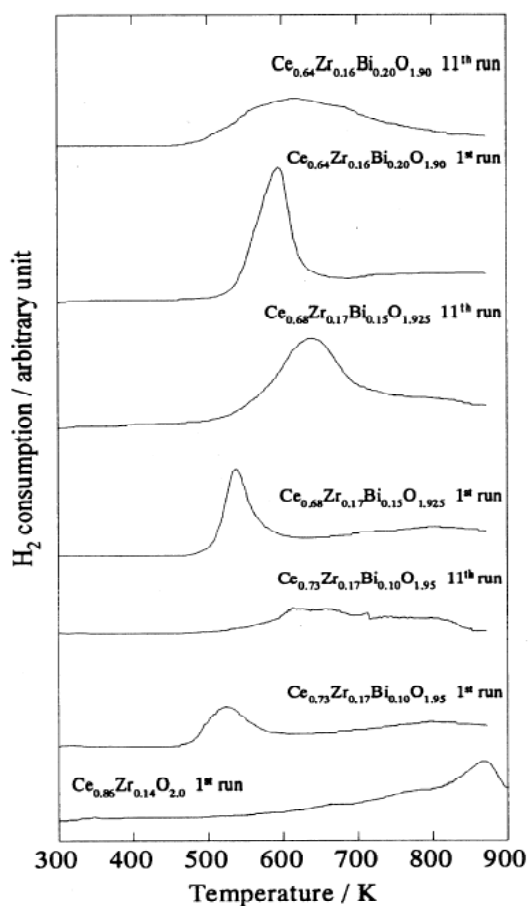


図2 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試料およびCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>試料の昇温還元測定プロット

表1 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試料およびCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>試料の酸素貯蔵能力およびBET比表面積

Sample	OSC (μmol O <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> )	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Ce <sub>0.64</sub> Zr <sub>0.16</sub> Bi <sub>0.20</sub> O <sub>1.90</sub>	1036 (1 <sup>st</sup> run)	0.8
	1004 (11 <sup>th</sup> run)	-
Ce <sub>0.68</sub> Zr <sub>0.17</sub> Bi <sub>0.15</sub> O <sub>1.925</sub>	696 (1 <sup>st</sup> run)	1.7
	906 (11 <sup>th</sup> run)	-
Ce <sub>0.73</sub> Zr <sub>0.18</sub> Bi <sub>0.10</sub> O <sub>1.95</sub>	647 (1 <sup>st</sup> run)	2.9
	710 (11 <sup>th</sup> run)	-
Ce <sub>0.86</sub> Zr <sub>0.20</sub> O <sub>2.0</sub>	482 (1 <sup>st</sup> run)	3.1

各複合酸化物試料の酸化物イオンの局所構造変化を調べるため、ラマンスペクトルを測定した。CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>試料では立方晶ホタル石型構造のF<sub>2g</sub>モードに帰属されるピークのみが観測されたのに対して、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試料では、それ以外の弱いピークも観測された。これは、通常ならば立方晶の蛍石型構造が生成する領域において、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を固溶させることにより準安定相である正方晶t'型構造が生成していることを示している。正方晶t'型構造では、酸化物イオンが立方晶ホタル石型の理想的な位置からずれるため、低温での酸素放出が実現したと考えられる。また、還元-再酸化の再生サイクルを重ねるとともに酸素放出温度が上昇したのは、高温に長時間さらされることによる酸化物イオンの安定化、および比表面積の減少が原因と考えられるが、Bi<sup>3+</sup>を多く含有する試料においては、固溶による格子のひずみが比較的大きいため、繰り返し再生サイクルを行ってもその影響が大きく現れなかったものと考えられる。

#### 4 結 論

従来から用いられているCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の格子内にBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を固溶させた三元系の複合酸化物を合成したところ、昇温還元スペクトル測定による酸素の放出温度は固溶前に比べ著しく低下した。これは、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の易還元性、電荷補償による酸化物イオン欠陥の生成、といった効果の他に、複合酸化物の構造変化が寄与していることがわかった。

#### 謝 辞

本研究は、大阪大学大学院工学研究科 今中信人教授をプロジェクトリーダーとし、大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻、阿南化成株式会社との共同研究として実施した。

(文責 泉 宏和) (校閲 西羅正芳)



## 37 聴覚・言語障害者用緊急連絡システムの開発

小坂宣之, 中本裕之, 三浦久典, 北川洋一

### 1 目 的

障害者や高齢者は、屋外で行動する際に、常に事故などの緊急事態の不安に付きまわっている。しかし、現状の警察や消防局等の緊急連絡システムは必ずしも使いやすい状態にはなっていない。特に、聴覚・言語障害者にとっては、音声による情報伝達が不可能であるため、通常の110番通報や119番通報を利用できず、非常に強い情報バリアを感じている。

近年では、このような方のために、携帯電話からの電子メールでの通報を受け付ける警察や消防局が増えつつあり、特に警察においては、平成16年2月28日時点で47都道府県の内、38自治体が導入している。しかし、メールを用いたシステムでは、輻輳（ネットワークの処理能力以上の通信量によってメールの着信が滞る状態）のために緊急時の連絡に時間が掛かったり、メールの着信順序が前後してしまったりする可能性がある。また、連絡が一方通行になるといった課題があり、必ずしも緊急連絡に適しているとは言えないのが現状である。

本事業ではJava携帯を用いた緊急連絡システムの制作、および検証実験を行う。また、最近では大部分の携帯電話がカメラ機能を有することに注目し、場所特定できる標識の撮影実験を行い、その有効性についても検証する。

### 2 システム構成

#### 2.1 システム概要

各社の携帯電話でチャットによる緊急連絡システムを利用できるように、Java携帯を用いて緊急連絡システムを構築する。Javaとはプログラム言語の一つで、基本的にOSやマイクロプロセッサに依存しない特徴を有する。

このため、通報者の携帯電話器に依存しないシステムの構築が可能となる。システムの概要を図1に示す。

本システムでは、通報者は事前に自分の携帯電話に通報用アプリケーションソフトをダウンロードしておき、そのソフトを起動することで緊急連絡を行う。一方、受信者はPC端末からWEBサーバにアクセスし、通報を監視する。受信者と通報者はWEBサーバを介して1対1でチャットを行う。ただし、受信者は複数の通報を、同時処理できるものとする。

また、通報者の携帯電話がGPS機能を有する場合、通報時の位置情報を取得・送信し、受信者のPC端末に位置情報に対応する地図と大まかな住所を表示する。

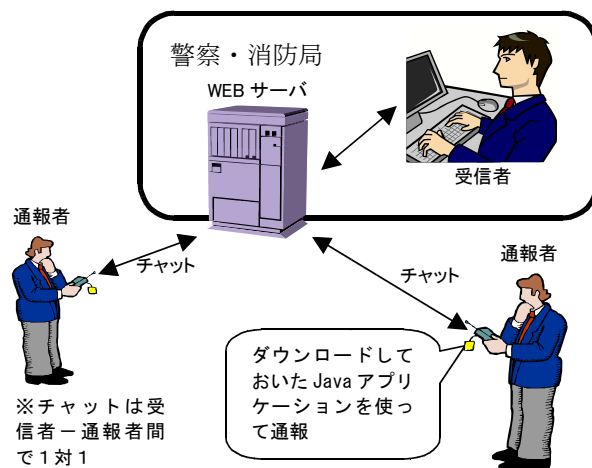


図1 緊急連絡システムの概要

#### 2.2 緊急連絡の流れ

緊急連絡の流れは①事前個人登録、②事件・事故発生後の第一報、③第一報送信後のやり取り（チャットモード）、に分けられる。

##### ① 事前個人登録

通報用アプリケーションソフト（Java）をダウンロードするとともに、氏名、年齢、性別、住所、メールアドレスなどの個人情報を登録する。事前に個人情報を登録することは、第一報作成の簡略化・時間短縮、事件・事故時のパニック状態における確実な通信に有効である。

##### ② 事件・事故発生後の第一報

通報用ソフトを起動し、第一報を作成、送信する。第一報の作成手順を図2に示す。第一報作成で重要なことは、必要最小限の情報をいかに速く、いかに間違えずに作成するかである。このため、第一報を選択式とし、数字キーを押すことで選択可能としている。

また、通報者の携帯電話がGPS機能を有する場合、第一報送信時に、位置情報を添えて送信する。但し、現在の携帯電話では位置情報を得るのに数十秒必要なので、一旦第一報を送信し、測位計算終了後、位置情報を送る

こととした。

### 3 検証実験

#### 3.1 実験の概要

制作した緊急連絡システムの有効性を検証するため、緊急連絡システムと通常のメール、それぞれを用いて模擬通報実験を行い、通報に掛かった時間ややり取り回数について測定した（以下、メールによる通報に対して、制作した緊急連絡システムを「チャットシステム」と記す）。実験には、通報者として聴覚障害者に、受信者として神戸市消防局に参加いただいた。

実験では、事故の内容のみを指定し、やり取りする文章そのものについては通報者、受信者に自由に書いてもらった。事故内容については、直前まで通報者に知らせず、事故内容を提示した瞬間を測定開始時間とした。なお、1試行の終了（どこまで情報を聞き出して、どの時点でやり取りを終了するのか）の判断については、受信者に委ねるものとした。

また、GPS機能の有効性についても検証するため、通報者は実際に屋外（または屋内）から通報実験を行った。

実験参加者は、通報者10名（聴覚障害者5名、健聴者5名）、受信者1名（神戸市消防局員、全通報を一人ずつ対応）となった。なお、通報者10名中6名は一人ずつ通報を行い、残り4名は二人一組で同時に通報を行った。これは、実際の現場において、しばしば複数の通報を同時に処理することを想定している。

通報は、○兵庫県聴覚障害者協会事務所付近（神戸市中央区）、○兵庫県立工業技術センター付近（神戸市須磨区）、○総合リハビリテーションセンター付近（神戸市西区）の3ヶ所から行った。

通報する事故内容は、特にチャットシステムにおいて第一報や受信者の定型文を満遍なく利用できるように、

- 外出先で娘がケガをした
- 外出先で交通事故にあった
- 自宅が火事である

などを用意した。なお、上記の事故内容で自宅からの通報の場合のみ、チャットシステムにおいてGPS機能を利用しないものとした。

一方、受信者は神戸市消防局（神戸市中央区）内で受信を行った。受信者1名で実験を行ったので、通報の継続/終了の判断は全試行を通して共通であると言える。

#### 3.2 実験結果と考察

チャットシステムとメールによる通報実験の平均所要時間を表1、通報終了までのやり取り回数を表2に示す。

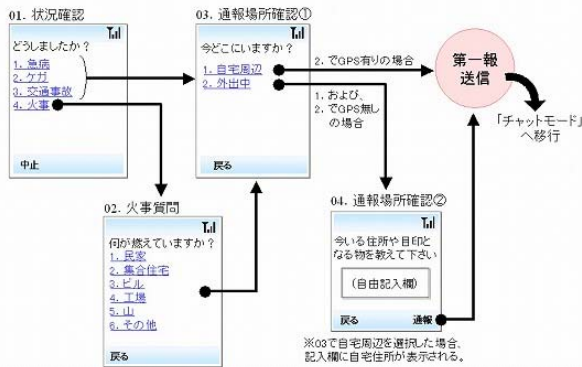


図2 通報者の第一報

#### ③ 第一報送信後のやり取り

第一報で質問できなかった細かい情報を通報者と受信者の間で同じ画面（両者のメッセージが時系列に履歴表示される）を共有してチャットを行う。

#### 2.3 受信システム

受信者側の操作画面を図3に示す。受信者はこの画面で通報者とのチャットを行う（図3の左側）。また、図3の右側中央には通報者から送られた位置情報を地図で表示し、右下には通報者の個人情報を表示している。

受信者がやり取りの中で頻繁に使用するメッセージを定型文として用意し、より素早いやり取りを実現する。受信者が定型文を選びやすいように、ケガ・病気、事故・火災、場所特定、応急処置などの状況ごとに分類している。さらに、いくつかの定型文については、通報者用の回答選択肢を同時に送信し、通報者は選択肢に対応する数字キーで選択することによって返信を簡単化している。

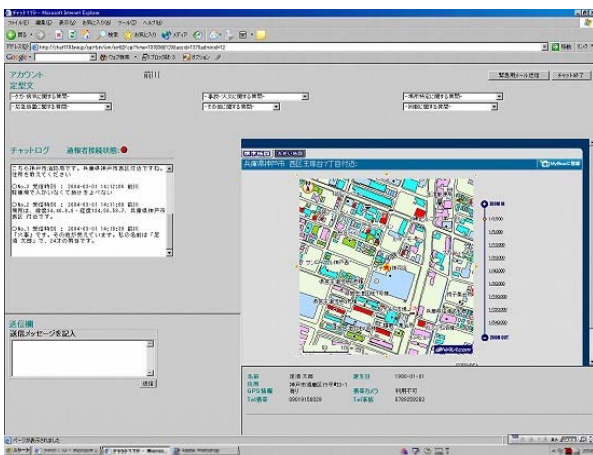


図3 受信者の操作画面

表 1 平均所要時間

通報方法	事故発生～ 第一報送信	第一報送信 ～ 通報終了	事故発生～ 通報終了
チャット	44秒	6分47秒	7分31秒
メール	3分29秒	12分6秒	15分35秒

表 2 平均やり取り回数

通信方法	通報者 → 受信者	受信者 → 通報者	合計
チャット システム	6.3	5.4	11.7
メール	2.3	2.3	4.6

検証実験について、以下、考察する。

(1) チャットの即応性と定型文の入力の簡単化について

第一報送信および通報終了までの所要時間、実験参加者のアンケート結果の両方において、チャットシステムの有効性を確認できた。特に、チャットシステムの場合、所要時間が短いにもかかわらず、やり取り回数が多いことから素早い応答が実現できたといえる。

通報者のアンケート結果では、「素早い応答」や「やり取りの一覧表示」とともに「どんな内容を送れば良いか指示してくれる」などが安心感に繋がっていることが明らかになった。

(2) GPSによる通報場所の特定について

GPSによる通報場所の特定については、屋外でGPS情報を取得した時の誤差は10m程度となった。これは、周囲を見回せば通報者を発見できる程度の誤差と考えられるので有効と言える。

一方、屋内でGPS情報を取得した場合の誤差は50～100mとなった。GPSはGPS衛星を用いて測位を行うため、屋内での精度低下はシステムの限界とも言える。これらの情報については、チャットモードにおいて定型文も利用して補足すると共に、建物側の設置設備との連携も必要であろう。

3.3 カメラ付携帯電話による場所特定 (別実験)

カメラ付携帯電話のカメラ機能が通報場所特定にどの程度有効であるかを検証するため、場所特定に有効な対象をカメラ付携帯電話で撮影し、その画像がどの程度認

識できるかを検証する。

撮影対象として、六甲山登山道の場所特定用番号札(図4)をとりあげた。この番号札は、神戸市消防局が2004年1月から六甲山登山道の市内全87ルート806ヶ所に設置しているものである。それぞれ個別の番号が書かれており、パソコン上の地図と連動させることで、道に迷ったり、負傷して携帯電話で救助を求めてきた登山者の居場所の特定が容易になるという全国でも初の試みである。

場所、時間、撮影距離などを変えた31サンプルを撮影し、画像解析した結果、近距離撮影であれば、このような番号札が場所特定の一助になり得ることが検証できた。



(a) 設置状況 (b) 撮影画像例

図4 場所特定用番号札 (六甲登山道)

4 結 論

聴覚・言語障害者でも緊急通報・連絡が可能である携帯電話を用いた緊急連絡システムの制作を行った。その結果、目標であった速やかなやり取り、速やかな場所特定が実現できた。

さらに検証実験を行った結果、既存のメールによる緊急連絡に比べて有効なシステムであることを確認した。今後、消防局、警察署に導入できる実用化システムの実現に向けて開発を進めていく。

謝 辞

本事業は、平成15年度兵庫県COEプログラム(戦略的研究推進事業)のもと、福祉のまちづくり工学研究所、(財)新産業創造研究機構(代表機関)、兵庫県立工業技術センター、川重テクノサービス㈱、および岡山理科大学工学部 奥英久教授との共同研究体制により実施したものである。関係各位に感謝の意を表します。

また、緊急連絡システムの検証実験においてご協力いただいた神戸市消防局司令課、ならびに兵庫県聴覚障害者協会の方々に感謝の意を表します。

(文責 小坂宣之)

(校閲 北川洋一)

## 38 高容量リチウム二次電池負極の作製に関する研究

園田 司

### 1 目 的

ノートパソコン、携帯電話などの携帯電子機器の普及に伴い、薄型・軽量化のために、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が広く実用化されている。しかし、携帯電話の高機能化および電気自動車の実用化に対応するため、さらなる高エネルギー密度化が要求される。リチウム二次電池用負極としては、金属リチウム（理論容量 3860mAh/g）が最も大きな容量を有するが、発火事故の危険がある。一方、スズ（994mAh/g）は、炭素（372mAh/g）に比べ、単位重量当たり約2.7倍、単位体積当たり約8.9倍の容量を有する。すなわち、電気スズめっき法を用いることにより銅箔上薄型負極の作製が可能となり、電池容量の増大と製造コストの削減が可能になる<sup>1)</sup>。

本研究では、スズよりも高容量が得られるスズ-鉄合金めっき負極について、負極銅箔集電体が充放電サイクル特性に及ぼす影響について検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 試料作製

スズ-鉄合金めっき負極として18 $\mu$ m厚さの圧延銅箔または電解銅箔の片面に約3 $\mu$ mの皮膜を電析させた。

めっき浴として、SnSO<sub>4</sub> (0.1mol/dm<sup>3</sup>)、FeSO<sub>4</sub> (0.05mol/dm<sup>3</sup>)、グルコン酸ナトリウム(0.3mol/dm<sup>3</sup>)ポリエチレングリコール(1g/dm<sup>3</sup>)を添加した浴を使用し、pH4、100 A/m<sup>2</sup>の条件で電析させた。

#### 2.2 充放電試験

リチウム電池用電解液として、1mol/dm<sup>3</sup>LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/EC+DEC(1:1)、対極に金属リチウムを用いCR203型コイン電池を作製した。充放電試験は、25℃の恒温槽中、0~1Vvs. Li/Li<sup>+</sup>の電圧範囲の条件で行った。

### 3 結果と考察

図1に電解銅箔および圧延銅箔上へスズ-鉄合金めっきを行って作製した負極の充放電サイクル特性を示す。比較として、炭素負極の結果も示した。

電解銅箔上および圧延銅箔上の皮膜中の鉄含有量は、エネルギー分散型X線分析装置により測定したところ約12%であった。

電解銅箔および圧延銅箔ともに、10サイクル付近まで

同様の容量が得られたが、10サイクル以降では、圧延銅箔の方が容量が増大した。めっき外観は、市販圧延銅箔の方が市販電解銅箔よりも光沢性に優れ、圧延銅箔上の皮膜は電解銅箔上よりも粒子が小さく、平滑な表面形態が得られた。

以上の結果、圧延銅箔では、電解銅箔に比べ、素材表面の粗さが小さいために、平滑な表面形態が得られ、放電容量が増大したものと考えられる。

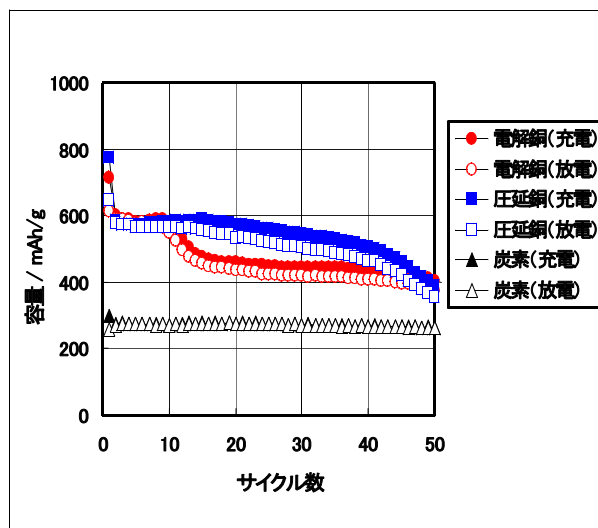


図1 スズ-鉄合金めっきの充放電サイクル特性

### 4 結 論

負極として圧延銅箔上に電析させたスズ-鉄合金めっき皮膜では、電解銅箔よりも大きな放電容量が得られた。

### 謝 辞

本研究は、独立行政法人産業技術総合研究所生活環境系特別研究体次世代電池研究グループとの共同研究により実施した。関係各位に厚くお礼申し上げます。

### 参 考 文 献

- 1) 「負極に電気スズめっき皮膜」：日刊工業新聞 (平成12年9月8日)

(文責 園田 司)

(校閲 西羅正芳)



## 39 環境を考慮した製品開発の考察

平田一郎, 真鍋元保

### 1 目 的

環境を考慮した製品開発方法として「再利用可能、生分解可能な素材の利用」や「廃棄物を出さない」「エネルギー消費を少なくする」など様々な解決方法が考えられる。その中から、今まで経常研究<sup>1)</sup>や共同研究で研究を進めてきた「廃材の有効活用」「屋上緑化」の観点で今後の製品開発の可能性について考察を行った。

### 2 廃材の有効活用

植木造園業で集められる剪定廃材の有効活用を検討した共同研究「植木剪定材リサイクルに係る商品形態のデザイン開発」で、施工性を配慮したブロック型人工軽量土壌の開発を行った。その中で①プレスによる固形成型法、②屋上での過酷な育成条件に対応できる植物の選定、③人工軽量土壌の施工法開発を試みた。(図1)



図1 人工軽量土壌ブロックと  
その上で育った植物(芝)

### 3 屋上緑化による効果

兵庫県立生活科学研究所の実験結果において、屋上緑化による建物表面温度の抑制効果が証明<sup>2)</sup>されている。このことから、緑化による熱環境改善効果は、屋上だけでなくベランダなどの緑化においても断熱効果の点で有効であると思われる。そこで、ビルの屋上緑化用に開発した人工軽量土壌を、ベランダなどに敷き詰める家庭用ガーデニング材や公共施設における環境緑化材として商品展開する方法について提案した。

### 4 環境緑化材への展開

施工性を配慮した定形ブロックの商品性・機能性を高めるため、パッケージング施工法を考案した。木材チップ、生分解性樹脂などの環境にやさしい素材で成形したケースでパッケージングすることが考えられるが、重量面やコスト面で問題がある。

そこで、段ボールなどの強化紙でパッケージングする方法について提案した。強化紙でのパッケージングの場合、施工に応じたバリエーションの展開や試作品の製作が、短期間かつ比較的低コストで行えるなどのメリットがある。

### 5 結 論

環境を考慮した製品開発のため、屋上緑化用軽量土壌について、家庭用ガーデニング材としての展開、さらに都市環境緑化への可能性について考察した。

これと並行し、商品化のための商標・ネーミングなどについてテクノ宝塚有限会社と共同研究を結び、具体的な商品化について検討した。

さらに、家庭用ガーデニング材の試作品を展示会に出品したところ、一般市民や建築家などから高い関心を寄せられ、好評であった。

最後に、今回の考察に協力して頂いたテクノ宝塚有限会社に感謝いたします。

### 参 考 文 献

- 1) 真鍋元保, 平田一郎, 加藤敏春, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 11, (2002), 57
- 2) 兵庫県立生活科学研究所「屋上緑化による省エネルギー化と環境改善に関する試験研究結果について」

(文責 平田一郎)

(校閲 後藤浩二)

# 40 酸化物系希薄磁性半導体を用いるスピニエレクトロニクス材料の開発

泉 宏和

## 1 目的

従来の半導体デバイスではキャリアの電荷の自由度を用いて情報の輸送や記憶といった機能を発現していたのに対し、キャリアのスピン自由度を活用することで新しい機能を実現しようとする「スピニエレクトロニクス」が注目され、不揮発性メモリや光制御機能を有するデバイスへの応用を目指した研究が行われている。これまでの多くの研究では、母体の非磁性半導体としてGaAsが用いられてきたが、近年、酸化物半導体であるZnOを母体とする研究が急速に発展している。本研究では、酸化物半導体であり、透明導電膜としても広く用いられているITO（酸化インジウム-酸化スズ）に磁性原子をドーピングした薄膜を作製し、その特性について評価を行った。

## 2 実験方法

試料薄膜は、RFスパッタリング法により作製した。ターゲットには $\text{In}_2\text{O}_3$  (99.99%)、ITO (99.99%; 90 wt%  $\text{In}_2\text{O}_3$ -10wt%  $\text{SnO}_2$ )、および $\text{MnO}_2$  (99.5%)を圧縮成型後 大気中1373Kで2時間焼成したものを、基板には473および573Kに保持した石英ガラスを用い、Ar 0.7 Paの雰囲気中、RF出力75Wで2分間成膜を行った。得られた膜について、X線回折測定により結晶構造を、X線光電子分光により組成と電子状態を評価した。また電気特性の測定はvan der Pauw法により行った。

## 3 結果と考察

得られた試料のX線回折測定結果を図1に、室温での電気特性の測定結果を表1に示す。Mnドーピング量が増加するにつれて、膜の結晶性は低下している。また、抵抗率は上昇したが、これはキャリア密度の低下が主原因であった。X線光電子分光による分析の結果、ターゲットに用いた $\text{MnO}_2$ 中のMnは2価および3価の混合物であったが、薄膜中のMnは2価であったことから、電荷補償によりキャリア密度が低下したものと考えられる。

成膜温度を573Kとした場合、473Kの場合と比べて結晶性は良くなったが、電気特性には大きな変化は見られなかった。またX線光電子分光によるMn2pスペクトルにも変化が見られなかった。

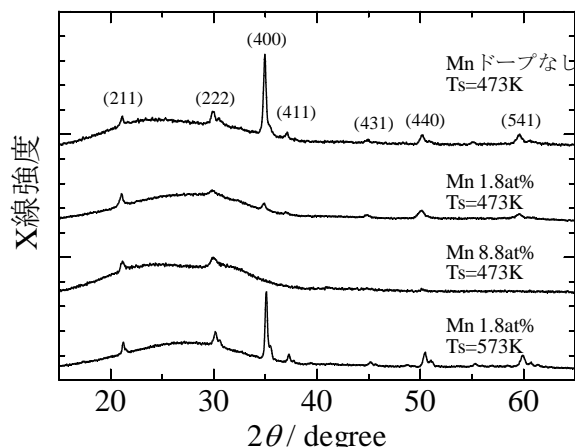


図1 試料薄膜のX線回折パターン

表1 試料薄膜の電気特性

成膜温度 /K	Mn量 /%	抵抗率 / $\Omega\text{cm}$	キャリア密度 / $\text{cm}^{-3}$	移動度 / $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
473	0	$1.51 \times 10^{-4}$	$1.20 \times 10^{21}$	34.5
473	1.8	$6.57 \times 10^{-4}$	$4.15 \times 10^{20}$	22.9
473	8.8	$7.71 \times 10^{-4}$	$2.73 \times 10^{20}$	29.7
573	1.8	$6.42 \times 10^{-4}$	$3.99 \times 10^{20}$	24.4

## 4 結論

酸化物半導体であるITOにMnをドーピングするとキャリア密度は低下した。これは薄膜中のMnが2価であったことから、電荷補償によるものと考えられる。今後は、ホール効果の磁場依存性の測定などを行うことで、s-d および p-d 電子相互作用の有無を確認する必要がある。

(文責 泉 宏和)

(校閲 西羅正芳)



# 41 応力発光材料の開発とセンサーへの応用

石原嗣生

## 1 目的

機械的な外力により発光する応力発光材料は、遠隔での応力センシング、応力分布のビジュアル化への応用が検討されている。特に、長残光性の SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu、Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Ce 等酸化物系で強い応力発光が確認され、その発光には格子欠陥により形成されたトラップ準位から転位の移動によってトラップされたキャリアが解放されることにより発光すると考えられている。当センターでは、硫化亜鉛系蛍光体で、燐光性を有する ZnS:Cu,Al と有しない ZnS:Mn では発光のメカニズムが異なり、ZnS:Cu,Al は摩擦熱により、ZnS:Mn はピエゾ電気により発光しているというメカニズムを提唱してきた。さらに、プラズマディスプレイパネル用緑色蛍光体として使用されている Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn も発光寿命は短いがピエゾ電気により発光することを見いだしている。より長い発光寿命で高輝度な応力発光を示す材料の候補として、ピエゾ電気と同様に高電場を印加することにより発光するエレクトロルミネッセンス(EL)材料が考えられる。

本研究では、無機薄膜EL材料として検討されている酸化物蛍光体の中で、現在、最も発光輝度が高いY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mnの応力発光の可能性について検討を行った。

## 2 実験方法

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn蛍光体粉末は、純度99.99%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末およびMnCO<sub>3</sub>粉末を、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn<sub>0.02</sub>のモル比になるように秤量し、ボールミルで混合した後、1300℃で2時間仮焼を行い、得られた仮焼粉末を粉砕し、再度、焼成を行うことにより作製した。得られた44μm以下の粉末を高純度化学研究所製BaTiO<sub>3</sub>膜用ディップコート剤BT-6(6wt%BaTiO<sub>3</sub>含有)をモル比でBaTiO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn = 0.02添加し、乾燥後、1000℃から1200℃で焼成を行った。得られた粉末の結晶構造をX線回折法により調べ、応力発光の有無は、粉末を冷間埋め込み法によりエポキシ樹脂で固めた成型体で評価した。

## 3 結果と考察

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn<sub>0.02</sub>粉末は、X線照射により黄色に発光するが応

力発光は示さなかった。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mnを発光層とする薄膜ELデバイスは、通常、発光層と強誘電体BaTiO<sub>3</sub>セラミックシートとの積層した構造をとることにより発光効率の向上が図られている。同様に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn<sub>0.02</sub>の粉末に強誘電体BaTiO<sub>3</sub>薄膜をコートすることを目的として、表面処理を行った結果を図1に示す。高純度化学研究所製BaTiO<sub>3</sub>膜用ディップコート剤BT-6は、500℃の熱処理ではブロードなBaTiO<sub>3</sub>の回折線を示し、結晶化性が悪く強誘電体層としての効果が薄いと考えられる。そこでコート剤を添加後、1000℃以上で熱処理を行った。

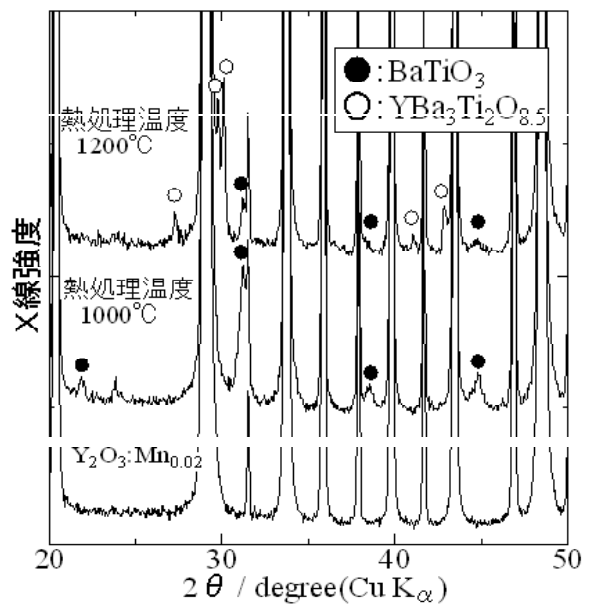


図1 熱処理温度によるX線回折図形の変化

図1より、熱処理温度が1000℃の場合は、結晶性の良いBaTiO<sub>3</sub>が生成し、1200℃では、BaTiO<sub>3</sub>以外にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とBaTiO<sub>3</sub>の界面に反応生成物の生成していることがわかる。しかしながら、1000℃および1200℃で熱処理を行った試料のいずれも樹脂埋めした成型体は、応力発光を示さなかった。

(文責 石原嗣生)

(校閲 西羅正芳)

# 42 蛍光X線スペクトルの解析と微細構造との相関について - 2 結晶蛍光X線分析装置によるLi 電池中のCo 電子状態のX線分光解析 -

山下 満, 元山宗之

## 1 目 的

近年の工業材料の高度化・高機能化に伴い、成分元素組成や結晶構造だけでは把握しきれない物性情報を期待する分析ニーズが数多く寄せられている。元素分析法として広く普及している蛍光X線（特性X線）分析は、組成情報だけでなく元素が置かれている環境、すなわち原子周辺のごく近傍の局所的構造（化学状態）を反映した情報も含んでいる。我々は、高いエネルギー分解能を有する2結晶型高分解能蛍光X線分光分析装置(HR-XRF)を用いて、バルク試料の材料物性と局所構造情報との関連を探る研究を行っている。リチウム2次電池は、携

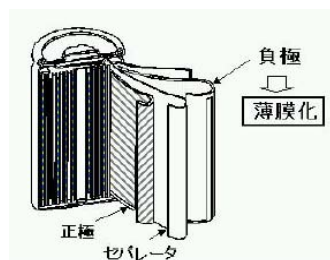


図1 Li-ion 電池の内部構造

帯電話やパソコンのような携帯端末の急速な市場拡大/高性能化にともない、性能向上への期待が極めて高い。本報告では、このリチウム2次電池の充放電の繰り返しなどによる劣化メカニズムの解明や大容量化を目的に、正極(図1)材料として利用されている $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ の充放電時( $\text{Li}^+$ の出入り)における挙動(ミクロな状態の変化)を把握する目的で、HR-XRFによる、Li-Co化合物中のCoの化学状態変化に注目した蛍光X線の精密測定について報告する。

## 2 実験方法

HR-XRFには理学電機工業の3580E3を用いた。励起には、Rhエンドウィンド型管球(40kV, 70mA)を用い、分光結晶は第1結晶、第2結晶ともにSi(220)( $2d=0.3883\text{nm}$ )とした。試料室および分光室はロータリーポンプで減圧して約3Pa程度に保ち、検出器には $\text{Ar}:\text{CH}_4=9:1$ のPRガスをフローさせた比例計数管を用いた。粉末試料は、シリコングリスにより金属Al板に付着させ、さらに厚さ約 $10\mu\text{m}$ のカプトン膜で覆った状態で測定を行った。

## 3 結果と考察

図2に、 $x=1.0, 0.5$ の $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中のCo  $\text{K}\alpha_1, \text{K}\alpha_2$ スペクトルを示す。なお、図中の縦線は、Co金属の $\text{K}\alpha_1, \text{K}\alpha_2$

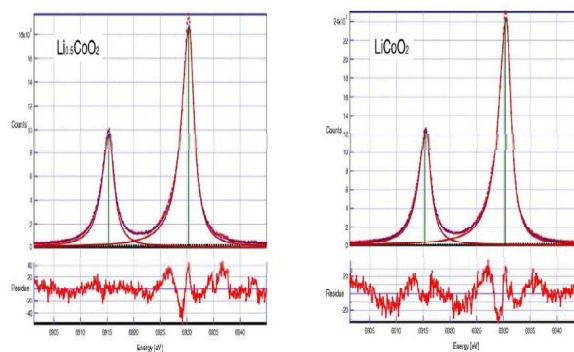


図2  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x=1.0$  (右),  $0.5$  (左)) 中のCo  $\text{K}\alpha_1, \text{K}\alpha_2$  スペクトル

スペクトルのピーク位置を示している。

Co金属、 $\text{Co}^0$ (2価)、 $\text{Co}^{\text{OH}}$ (3価)のスペクトルとの比較から、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中のCoはLiの存在量に関係なくほぼ3価か、もしくはそれ以上の酸化状態であり、Liが抜ける( $x=1.0 \rightarrow 0.5$ )と、 $\text{Co}\text{K}\alpha_1, \text{K}\alpha_2$ のいずれのピークも低エネルギー側へ移動していることが判る。また、半値幅に関しては、 $\text{K}\alpha_2$ ではほとんど変化していないが、 $\text{K}\alpha_1$ では若干増加する傾向が見られた。これらの結果から、Liが抜けるに伴って0の価電子が $\text{Co}-\text{O}$ 結合に寄与するようになり、 $4s, 4p$ 軌道の電荷密度が増える(共有結合性が上がる)ものと解釈できる。

## 4 結 論

高分解能蛍光X線分析法により、Li2次電池の正極材料であるLi-Co系酸化物( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ;  $x=1.0, 0.5$ )中のCoの化学状態について検討を行った。

その結果、次のことが明らかになった。

- (1) Liの存在量にかかわらず、Coは3価あるいはより高い酸化状態にある。
- (2) 半値幅の変化に注目すると、放電によりLiが失われる( $x=1.0 \rightarrow 0.5$ )につれて、 $\text{Co}-\text{O}$ の結合が強くなり、0の電子の局在化が緩和される可能性がある。
- (3) 高分解能蛍光X線スペクトルの微細構造を測定することにより、リチウム電池の放電に伴う電極物質の化学状態変化を捕えることができた。

(文責 山下 満) (校閲 高橋輝男)

# 43 導電性高分子の選択的吸着現象を利用したパターン作製技術の開発

平瀬龍二, 石原マリ, 中川和治, 松本 誠, 志方 徹

## 1 目 的

これまでの研究で、我々はアニリンの酸化剤による化学重合において、スルホン酸基を有する材料へポリアニリンが選択的に生成する現象を見出した。この現象を導電性高分子を用いた電子回路あるいは電子素子材料の作製等へ応用する場合に必要な、導電性高分子をパターン化する技術の開発を行うことにした。

今回の研究では、導電性高分子のパターン作製技術の開発において基礎的な知見となるポリアニリンの選択的な生成の機構について検討した。

## 2 実験方法

溶液の紫外および可視光吸収スペクトルは、所定時間に抜き取った溶液を石英セルに入れ、島津製作所製分光光度計UV-1600PCを用いて測定した。添加材料と溶液との比は1:100（重量比）に調整し、25℃で実験を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 溶液中に存在するアニリンの材料への吸着

スルホン酸基を有する材料としてDuPont製のNafionフィルム(N-115、酸容量:0.89meq/g)を選択し、アニリンの塩酸(0.1N)溶液中にNafionフィルムを添加した場合の溶液の紫外光吸収スペクトルの変化を調べた(図1)。

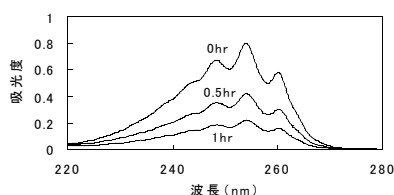


図1 吸光度の変化(初期アニリン濃度:0.0053mol/L)

アニリンに由来する吸収は時間とともに減少することから、溶液中のアニリンはNafionフィルムに存在するスルホン酸基に吸着されていることが明らかとなった。

### 3.2 材料が存在する系でのアニリンの重合課程

反応溶液中におけるポリアニリンの生成(重合)過程をin situの可視光吸収スペクトルにより観察した。アニリンの0.02mol/Lの塩酸(0.5N)溶液に、0.0096mol/Lのヨウ素酸カリウム(酸化剤)を加えたものを反応溶液と

した。添加する材料は、スルホン酸基を有するNafionフィルムおよびスルホン酸基を有さないPETフィルム(東洋紡製、E5000)とした。材料を添加しない系における反応溶液の可視光吸収スペクトルの変化を図2に示す。図2の結果は、510nm付近に吸収のある中間体の生成が起こった後、700nm付近に吸収を示すポリアニリンの生成が始まることを示していた。

次に、材料を添加した場合における反応溶液の700nmでの吸収変化を調べた(図3)。この結果は、スルホン酸基を有する材料(Nafion)を添加した場合には反応溶液中へのポリアニリンの生成はほとんど起こっていないことを示している。Nafionフィルムはポリアニリンの呈する緑黒色に変色していたことより、選択的に材料表面にポリアニリンが生成していることが確認できた。

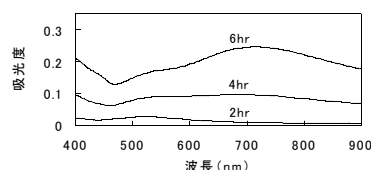


図2 反応液の吸収スペクトル変化(材料無添加)



図3 700nmにおける反応液の吸収スペクトル変化

## 4 結 論

以上の結果より、次のことが明らかとなった。スルホン酸基などの強酸基を有する材料表面では反応溶液中のアニリンが強酸基に吸着され、材料表面でのアニリン濃度が上昇する。このために材料表面におけるポリアニリンの生成速度が高まり、そこで選択的にポリアニリンが生成するようになる。今後は紫外光によりスルホン酸基を発生する材料を用いて、ポリアニリンのパターン作製を検討する予定である。

(文責 平瀬龍二)

(校閲 中川和治)

## 44 シューズ部材の安全性とその評価に係る試作治具の検証 －ケミカルシューズヒール強度測定用試作治具－

鷲家洋彦

### 1 目的

ケミカルシューズ関連メーカーにおいて、ピンヒールの折れは重要管理項目である。この課題に対処するため、シューズ関連メーカーの技術者と共同でヒール強度測定治具を開発した。この治具を用いて製靴に近い状態でヒールのみ強度測定を行い、短時間でヒール強度の品質管理基準を策定することを目的とした。

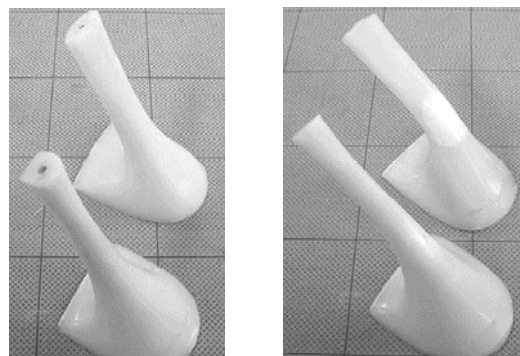
### 2 測定方法

強度測定は、材料試験機(島津製作所製AG-1000D)に試作治具を取付け、ヒールの下端(ヒールリフトを除く)から15mmの位置に、加圧楔(半径 5mm)をヒールに対し垂直に押し当て、試験速度50mm/minで行った。得られた測定値の最大荷重値をヒール強度として採用した。

### 3 結果と考察

強度測定前後のヒールを図1に、測定結果を表1に示した。表1の鉄心は、ヒールの強度を高めるため樹脂内部に一体成形で充填される材料であり、SK材は焼入れで材料強度が大きくなるが脆くなる。実用性の評価を、最大荷重値およびヒール製造メーカーの技術者によって破損状態を目視観察した。×は要注意で出荷前に何らかの対策が急務であり、◎は出荷可能、○は出荷許容範囲内、△は現時点では判定が困難な製品であることを示す。

Aでは当初焼入れ無しの鉄心を用いていた(A-1)が、本測定により最大荷重の向上を要することが判明したため、鉄心のみを焼入れ有りにしたところ出荷許容範囲の製品(A-2)となった。焼入れの効果はBについても同様であるが、この場合には、焼入れが無くとも十分に強度がある(B-1)ため、製品コストの抑制につながった。Cでは、ヒールの長さや材質のバランスを、Dでは鉄心の長さを比較評価した。その結果、鉄心が長くなれば強度も向上したが、通常ヒールと底材は釘で固定し、鉄心が長くなれば釘打ちの妨げとなるため、ヒール内部の鉄心の位置、バランスを考慮に入れ製品設計する必要があることがわかった。Eはそれぞれ同形状のヒールで成形時期の違うものであり、(E-1)および(E-2)の強度がほぼ同じあることから、本測定を品質管理に活用できる見通しを得た。



測定前

測定後

図1 測定前後のヒール

表1 ヒール強度測定の実施例

品番	ヒール高さ (mm)	鉄心			最大荷重 (N)	評価
		長さ (mm)	焼き	材質		
A-1	107	80	無	SK	520	×
A-2	107	80	有	SK	900	○
B-1	75	50	無	SK	1425	○
B-2	75	50	有	SK	1750	◎
C-1	73	50	無	SPC	585	×
C-2	73	55	有	SK	860	○
C-3	68	50	有	SK	1260	○
D-1	97	60	有		1280	○
D-2	97	65	有		1280	○
D-3	97	70	有		1430	○
E-1	70	55	無	SK	730	△
E-2	70	55	無	SK	735	△

### 4 結論

ヒール製造関連業の方々が、製品の出荷に伴うリスクと製造コストの目安を、短時間で評価できる見通しを得た。

### 5 謝辞

本研究は、エスアンドエス株式会社、齋藤章夫氏との共同研究であり、ここに謝意を表する。

(文責 鷲家洋彦)

(校閲 山中啓市)

# 45 分子配向の制御による新規有機系光メモリ素子の開発に関する研究

石原マリ, 森 勝, 鷲家洋彦, 志方 徹

## 1 目 的

書き換え可能型光メモリの開発に関する研究がさかんに行われている。これまでに検討されている有機材料系書き換え可能型光メモリは単一の記録層で書き込み・消去・読み出しを行うのに対し<sup>1)</sup>、われわれは、非破壊読み出し性能の向上を目的として、書き込み・消去と読み出しとを別々の層で行えるよう記録層を二層に積層した素子構造を提案し、その積層膜の作製ならびに光機能性を検討している<sup>2)</sup>。本研究では、積層膜における結晶構造について明らかにすることを目的とし、スピロピランおよび銅フタロシアニン(CuPc)を二層の記録層として用いる有機積層膜を作製し、光照射前後の有機積層膜の結晶構造をX線回折により検討した。

## 2 実験方法

記録層1として1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾスピラン (SP)、記録層2としてCuPcを用い、石英ガラス板上にこれらを順次真空蒸着することにより有機積層膜を作製した(記録層1:80 Å、記録層2:120 Å)。これに紫外光を照射し、照射前後のX線回折(XRD)パターンを、CuK $\alpha$ 線を用い、薄膜X線回折装置MXP18AV(株マック・サイエンス製)により測定した。

有機積層膜の表面層であるCuPcの構造について調べるため、X線入射角を0.5°としてXRDパターンを得た。

## 3 結果と考察

図1に、紫外光照射前後の有機積層膜SP/CuPcのXRDパターンを示す。図1において、いずれのXRDパターンにおいても、アモルファスに基づく20°付近のハローとともに6.6°に面間隔13.3 Åに対応するピークが観測された。無配向の $\alpha$ -CuPcのXRDパターンには、面間隔が13.0, 12.1, 8.85, 5.70, 5.49, 3.72, 3.57, 3.35, 3.24 Åに対応するピークが観測されるのに対し<sup>3)</sup>、SP/CuPcにおいては特定のピークのみが観測された。このピークは、 $\alpha$ -CuPcの(200)面からの回折に基づくと考えられ、CuPcは基板面に対しほぼ垂直な配向で結晶化していることがわかった。以上のことからSP/CuPcにおいては紫外光照射によるCuPcの配向変化は認められないことがわかった。この原因としてCuPc分

子間の相互作用が強すぎることで、SPとCuPcとの分子間相互作用が弱いことが考えられる<sup>4)</sup>。

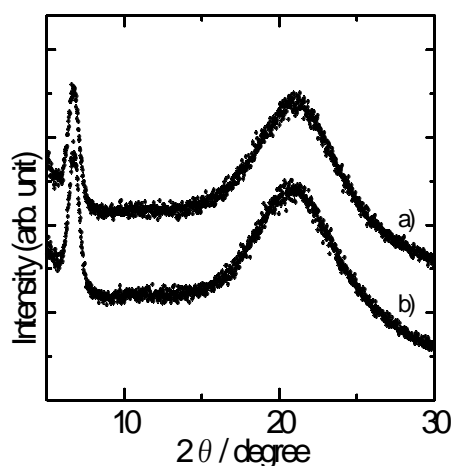


図1 有機積層膜 SP(80 Å)/ CuPc(120 Å)の XRD  
a) 紫外光照射前)、b) 紫外光照射後

## 4 結 論

SPおよびCuPcの積層膜を作製し、これに紫外光を照射し、照射前後の結晶構造をXRDにより検討した。紫外光照射前後でXRDパターンの変化は観測されず、この系においては光照射によるCuPc分子の配向変化が生じていないことがわかった。

## 参 考 文 献

- 1) 市村國宏 監修：クロミック材料の開発, (株)シーエムシー, (2000), p. 3.
- 2) 石原マリ、鷲家洋彦、勝矢良雄、志方 徹、兵庫県立工業技術センター研究報告書、11,(2002),48.
- 3) M. K. Debe, R. J. Poirier, and K. K. Kam, *Thin Solid Films*, **197**, 335 (1991).
- 4) 石原マリ、森 勝、平瀬龍二、志方 徹、柏井茂雄、元山宗之、兵庫県立工業技術センター研究報告書、13,(2004),27.

(文責 石原マリ)

(校閲 志方 徹)

# 46 接着継手の特性評価方法に関する研究

福地雄介, 北川洋一, 富田友樹, 松井 博

## 1 目 的

接着を強度の信頼性が要る構造用継手に用いる場合、溶接等の接合法と同様に継手の強度評価が設計時に必要である。通常、種々の継手形状をもつ接着継手の強度評価には接着層の詳細な応力解析が行われる。解析に用いる材料特性は接着剤単体のバルク試験片から測定した値が用いられる。しかし、接着層は極めて薄く、被着体との異種界面を有しているため、単体の材料定数とは異なると考えられる。そこで、接着層の材料特性を明らかにするため、厚さの異なる接着剤のバルク試験片および種々の接着層厚さの突合せ接着継手の引張試験を行い、ヤング率等に及ぼす厚さの影響について検討を行った。

## 2 実験方法

引張試験には図1のような正方形断面の突合せ接着継手および板状のバルク試験片を用いた。被着体には機械構造用炭素鋼 S45C、接着剤には主剤のエポキシ樹脂に硬化剤のピペリジンを添加し、373K、72ksの硬化条件で硬化させたものを使用した。接着層のひずみの測定には、試験片の側面の中央部に接着層を挟んで貼り付けた2枚の箔ひずみゲージを用い、被着体の影響を補正して接着層のみのひずみを求め、接着部のヤング率

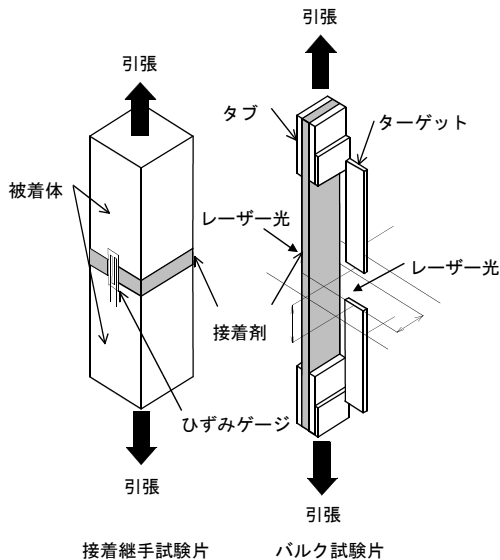


図1 接着継手及びバルク材の引張試験片

を算出した。一方、接着剤のバルク試験片の引張試験では、レーザー寸法測定器を用いて試験片の伸びおよび幅の縮みの測定を行いヤング率とポアソン比を求めた。

## 3 結果および考察

図は省略するが板厚0.3~0.9mmのバルク試験片の引張試験より求めた接着剤のヤング率は、板厚が薄くなるにつれて小さくなが、ポアソン比は逆に増加する傾向があることが明らかとなった。

図2は接着層厚さが約0.2~1.1mmの接着継手の引張試験より求めた接着層厚さと接着剤の見かけのヤング率との関係を示したものである。接着層厚さが薄くなるにつれて見かけのヤング率は増加している。測定値はひずみゲージのベース材の拘束効果を受けていると考えられる。

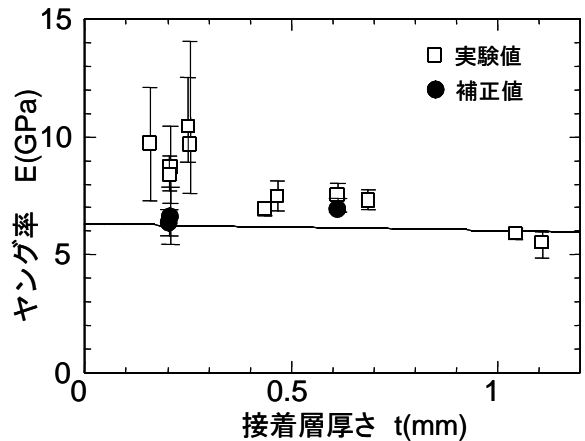


図2 接着層のヤング率に及ぼす接着層厚さの影響

図中の●印は、三次元有限要素法解析により測定値のゲージ影響を補正したものである。補正值は、実線のバルク材のヤング率とポアソン比から推定した見かけのヤング率と近づく傾向があるとともに、板厚が薄くなるにつれて減少する傾向がある。

## 4 結 論

接着継手のヤング率は、接着層厚さが薄くなるとともに減少する傾向があり、バルク材とは異なることが明らかとなった。

(文責 福地雄介) (校閲 富田友樹)



## 47 異種材料の摩擦攪拌接合技術の開発

有年雅敏, 野崎峰男, 松井 博, 富田友樹

### 1 目 的

摩擦攪拌接合は、固相で接合できるため、凝固割れを発生しやすいアルミニウム(A1)合金の接合には適している。A1合金は、異種材料(マグネシウム(Mg)や銅など)と接合することによって、電機部品などへの需要が期待されている。

本研究は、A1合金とMg合金を摩擦攪拌接合し、異種材料の接合性について調べた。

### 2 実験方法

本研究では、A1合金に A5052、Mg合金に AZ31(板厚 : 2.5 mm)を用いて、突き合せ形状で摩擦攪拌接合した。接合部の金属組織、継手性能について調べた。異種材料の摩擦攪拌接合では、低い回転数で低速度で接合する部材の接合条件を用いるため、本実験ではA5052同士の接合を参考にして摩擦攪拌接合した。継手性能は曲げ試験によって評価した。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 摩擦攪拌接合部の金属組織と継手強度

図1は、接合ピンの回転数 $N = 2000 \text{ rpm}$ 、接合速度 $F = 300 \text{ mm/min}$ として接合した摩擦攪拌接合部の表面写真である。接合部表面の観察では、両部材がほぼ均一に攪拌されたように思われる。



図1 摩擦攪拌接合部の表面写真  
(上側 : AZ31、下側 : A5052)

次に、接合部の金属組織を観察した結果、図2に示すように攪拌部の中央部から裏面付近では、図3に示すよ

うに塑性流動があまり行われなかったことによって生じた未接合部(黒い部分)が観察された。曲げ試験の結果、継手は低荷重で破断した。破面を観察した結果、未密着部以外に、金属間化合物 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ が検出された。



図2 横断面のマクロ組織写真  
(左側 : AZ31、右側 : A5052)



図3 攪拌部中心付近の金属組織

異種材料の摩擦攪拌接合では、金属間化合物の生成量を抑制することが重要と言われている。そこで、接合ピンの位置をA1側寄りに設定して接合した。その結果、未密着領域は減少し継手の曲げ強さが改善されることが明らかになった。

### 4 結 論

板厚2.5mmのアルミニウム合金A5052 とマグネシウム合金AZ31 との摩擦攪拌接合では、金属間化合物  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  が形成され、継手性能に大きな影響を及ぼした。その防止策として、接合ピンの位置を A5052側に設定することによって、未接合部および金属間化合物の形成量を抑制できることが明らかになった。

(文責 有年雅敏) (校閲 富田友樹)

## 48 摩擦攪拌接合部の非破壊検査技術の開発

有年 雅敏, 浜口 和也, 松井 博, 森山 茂樹

### 1 目的

摩擦攪拌接合法(FSW)は、主としてMg合金やAl合金板などを固相で接合できるため、鉄道車両、船舶、自動車部品などに応用されている。

FSWに関する品質検査は難しいと言われており、企業秘密としている企業もある。このため、県内の中小企業では、非破壊検査技術の開発を要望している。

本研究では、摩擦攪拌接合された薄板のMg合金材に人工欠陥を付与して、非破壊検査法による適用の可能性について調べた。

### 2 実験方法

供試材は、板厚2mmのMg合金(AZ31)の薄板材を突き合わせて摩擦攪拌接合した接合材であり、その外観写真、人工欠陥の形状及び探触子の走査方向を図1に示す。

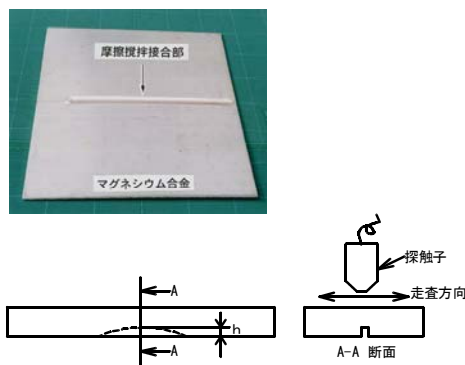


図1 摩擦攪拌接合継手の外観写真(上)、人工欠陥の形状及び探触子の走査方向(下)

非破壊検査は超音波探傷試験と渦流探傷試験を適用した。接合部の裏面に加工した幅0.1mm、深さ $h=1.0$ 、0.5、0.2mmの3種類の溝を(人工欠陥として)、接合表面から超音波探傷試験と渦流探傷試験を行った。

超音波探傷試験は水浸法で行った。使用した超音波探触子は集束型で周波数25MHz、焦点距離10mmである。探傷は走査ピッチ0.1mmで行った。

渦流探傷試験に使用したのは反射式プローブで、周波数20kHz、直径7mmである。探傷位置は、接合表面から0.5mm離れた位置で行った。

### 3 結果と考察

超音波水浸法を用いて探傷した結果、すべての溝を検出することができた。図2に高さ0.5mmの溝を探傷した画像例を示す。探傷結果より、溝の幅、長さを測定することができる。また、超音波エコーから溝の深さも測定できるため、摩擦攪拌接合部の欠陥検出に適用できる。

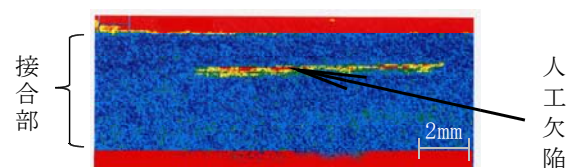


図2 超音波探傷結果

渦流探傷試験による探傷結果を図3に示す。溝の深くなるにつれ、電圧の変化が大きくなることがわかる。これより欠陥寸法を計測することができ、渦流探傷試験が適用できることが分かった。

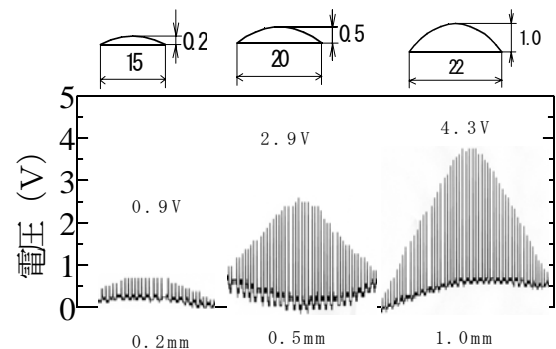


図3 渦流探傷結果

### 4 結論

摩擦攪拌接合部に人工欠陥を付与して非破壊検査を行った結果、超音波探傷試験および渦流探傷試験では、溝の形状・寸法を検出することができた。人工欠陥については適用できることが明らかになったが、自然欠陥への非破壊検査の適用については今後の技術課題である。

(文責 浜口和也)

(校閲 森山茂樹)

# 49 人体装着型重量物運搬機器開発のための研究

阿部 剛, 有年雅敏, 松井 博

## 1 目 的

本研究では、人体に装着することにより作業者の負担を軽減し、動きやすい装着型パワーアシスト機器の開発を目的としている。人体のどの部位<sup>1)</sup>を、どの方向に補助すれば負荷を軽減<sup>2)</sup>する効果があるか、筋骨格の動きに着目し、体幹の腰部を中心に動作解析を行った。

## 2 人体の動作解析のためのモデル化

動作解析のために人体をモデル化する場合、側面から見た矢状面と、正面から見た冠状面を考えた。いずれの場合も第5腰椎を体幹部の運動の支点とする(図1)。

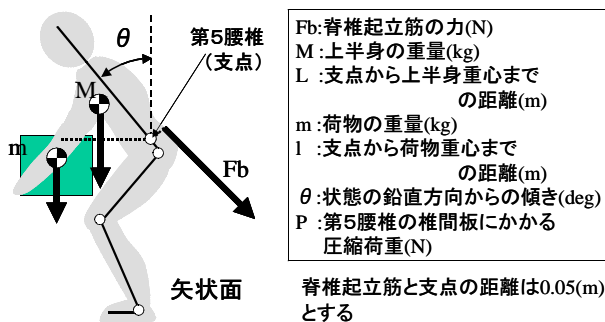


図1 人体のリンクモデルと各パラメータ

このモデルから体幹の動作に関わってくる脊椎起立筋の力:  $F_b$  (N)と第5腰椎の椎間板に負荷される圧縮荷重:  $P$  (N)は

$$F_b = (mg \times l + Mg \times L) / 0.05 \quad (\text{N}) \quad (1)$$

$$P = F_b + (mg + Mg) \times \cos \theta \quad (\text{N}) \quad (2)$$

で与えられることになる。

## 3 動作解析及び考察

体重70kgの人が、両手で荷物を持ち上げている場合(図2(a)参照)と両手に分けて持つ場合(図2(b)参照)、片手に持つ場合(図2(c)参照)の3つのケースについてそれぞれ解析を行った。

①両手で荷物を持ち上げている場合(図2(a))の各パラメータを、 $M = \text{約}46\text{kg}$ 、 $L = 0.2\text{m}$ 、 $m = 20\text{kg}$ 、 $l = 0.3\text{m}$ 、 $\theta = 30^\circ$ と仮定すると、式(1)、(2)より  $F_b = 3040\text{N}$ 、 $P = 3611\text{N}$ になる。この内、上半身の重量を支えるために必

要な力は  $F_b' = 1840\text{N}$ 、 $P' = 2238\text{N}$ になる。この解析結果より、上半身を支えるための力は、両手で荷物を持ち上げる場合に必要な力の約60%を占めることが明らかになった。

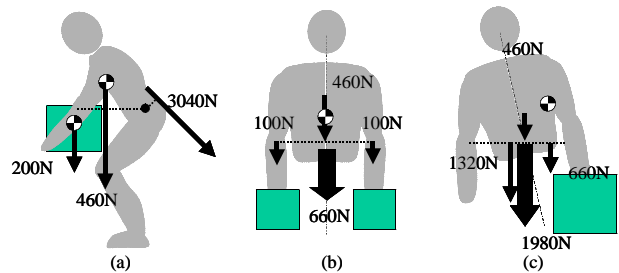


図2 重量物を抱えたときのモデル

②両手で分けて持つ場合(図2(b))の各パラメータを  $M = \text{約}46\text{kg}$ 、 $L = 0\text{m}$ 、 $m = 20\text{kg}$  (10kg+10kg)、 $l = 0\text{m}$ 、 $\theta = 0^\circ$ と仮定すると  $F_b = 0\text{N}$ 、 $P = 660\text{N}$ になる。

③片手で持つ場合(図2(c))、各パラメータは同じと仮定する。上半身の重量と荷物の合成重量 660Nの重心から第5腰椎までの距離が 0.1m、それに対抗する筋力  $F$ の作用点までの距離を 0.05m、と仮定すると  $F = 1320\text{N}$ になる。第5腰椎にかかる圧縮荷重は、合成重量と筋力の和になるので  $P = 1980\text{N}$ になる。荷物の重量は、同一にもかかわらず、持ち方で3倍の差があることが明らかになった。

## 4 結 論

動作解析の結果から、脊椎起立筋や椎間板にかかる負荷を減らすために、以下のことが明らかになった。

- 1) 両手で荷物を持ち上げる場合、体幹の重量を相殺する機構が必要であること
- 2) 片手で作業する場合、左右にバランスよく荷物の重量を分散する機構が必要であること

## 参 考 文 献

- 1) 嶋田知明：キネシオロジー—日常生活活動の運動学，医歯薬出版(2002)
- 2) 島津晃：キネシオロジーより見た運動器の外傷，金原出版(1999)

(文責 阿部 剛) (校閲 有年雅敏)

## 50 動作補助機能を有するインテリアシステム研究

後藤泰徳, 平田一郎, 真鍋元保

### 1 目的

ユニバーサルデザインの概念が普及するにつれ、人間中心設計 (Human Centered Design) が、プロダクトデザインの一つの潮流になっており、人間工学的検証を設計開発当初から並行して行う開発手法がものづくりの上で高く比重を占めつつある。

そこで、この研究ではケーススタディとして、インテリア空間で使われる作業机に焦点を当て、コンセプト段階での人間動作解析システムを用いた設計手法の導入について検討を行った。

### 2 開発コンセプト

作業机の開発コンセプトは次の2点とした。

- ①作業に応じ、作業スペースを可変可能
- ②可変時に手の動きに追従してテーブルが動く

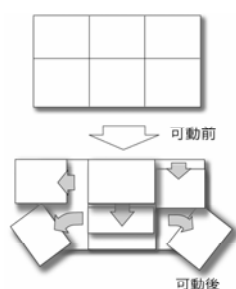


図1 テーブルの基本構成

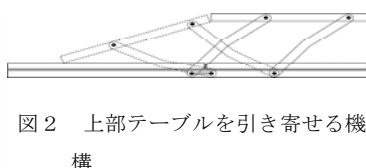


図2 上部テーブルを引き寄せる機構

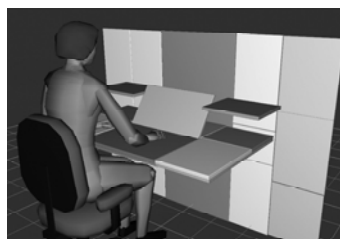


図3 上テーブル可動

①②を実現するために、テーブルトップを上下2枚で構成した。下部テーブルに可動軸、ガイド溝を配置または埋め込み、上部の6分割されたテーブルを可動・展開する構造とした。テーブルの基本構造を図1に示す。

作業に応じ、上部テーブルを作業者に引き寄せ傾斜角を任意に設定できるようにする。その機構を図2に、また可動例を図3に示す。この動きを可能にするためリンク機構を持つ金具を分割テーブル間に配置することでテーブルの昇降を可能にすることとした。さらに、作業ス

ペースを広げるため、手前両サイドのテーブルは横方向にスライドすることとした。

### 3 姿勢評価にもとづく設計

「可変時に手の動きに追従してテーブルが動く」が、開発コンセプトの一つであるが、可変時に姿勢変更に伴う身体的負荷を考慮する必要がある。上部テーブルを作業者に引き寄せることは、上肢可動領域内にテーブルが配置されていれば問題ないが、手前両サイドのテーブルを横方向にスライドする動きは体幹の大きなひねりが加わるため、可動テーブルの配置や動線に注意する必要がある。図4に人間動作解析システムを用い、テーブルを横方向にスライドする過程の姿勢評価例を示す。この結果をもとに上肢各関節が快適関節角度範囲内におさまるよう各テーブルの動作範囲を設計した。特にスライド時の最終局面では、肩を中心とする上肢の回転に合わせることが重要である。そこで、図5に示すように、曲線によって構成した誘導溝に沿って可動させるように設計した。これにより身体的負担の軽減が可能であることが人間動作解析システムより明らかであった。

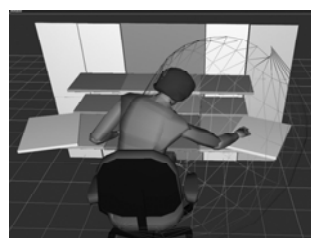


図4 上肢可動領域表示

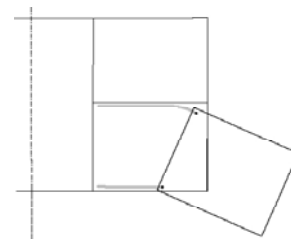


図5 スライドテーブル可動軌跡

### 4 結論

人間動作解析システムを用いて、作業姿勢を評価しながら製品の概念設計を行った。その結果、人間動作解析システムのバーチャルマネキンを動かして快適姿勢を検証することで、設計開発時に人間工学的検証を並行して行うことが可能であった。

(文責 後藤泰徳)

(校閲 松井 博)

## 51 実用小型強度試験機の試作研究

永本正義, 山本章裕, 有年雅敏, 松井 博

### 1 目 的

刃物工具製品は硬さを特徴とする性質上、品質の問題は熱処理が中心となるが、最近、素材の調整の不揃い、プレス加工での過負荷、研削加工における条痕の深さと方向性なども熱処理に関連して品質に影響する因子として注目されている。そこで、製造工程の各段階での寸法計測、ならびに強度試験を実施することや高速度カメラなどで加工現象を逐次把握するなどの製造管理が必要となる。そして、これらの管理システムの導入により製造上のノウハウが積み上げられ、品質の安定確保に繋がるものと考えられる。

本研究は、製品の性能に「信頼」を付与するためのよりレベルの高い管理システムに導くため、まず簡便に扱える実用的かつ小型の材料試験機の試作開発を進めた。

### 2 材料試験機の概要

試作する材料試験機は、薄い板材の3点曲げとV字曲げ試験ができる装置を検討している。装置は、曲げ状態を起こさせるスライドユニット、パワーを与える電気または油圧駆動ユニット、曲げ抵抗と変位を検出する計測ユニットを基本構成とする。表1に基本仕様を示す。また、試験機全体の概略図を図1に示す。

表1 試験機の基本仕様

項目	仕様
最大推力	50kN
ストローク	Max50mm
加圧方式	油圧又はモータ駆動
センサー	ロードセル・変位計
計測器・PC	RS-232C、USB接続
印字・表出力	Excel, VB

本試験機は、モータによるねじ駆動方式でテーブルを上下させる方法と油圧シリンダにより推力を得る二つの方法を検討した。2個1組のV状ブロックのうち下部ブロックがスライドユニットの摺動面に沿って上に持ち上げられる。上部ブロックとの間に配置した試料は徐々にV字状に折り曲げられ、ここでの抵抗力の大きさはロードセルが直接検出する。また、曲げの変化量は変位計で検出する。そして、この二つのセンサーの信号は計測器

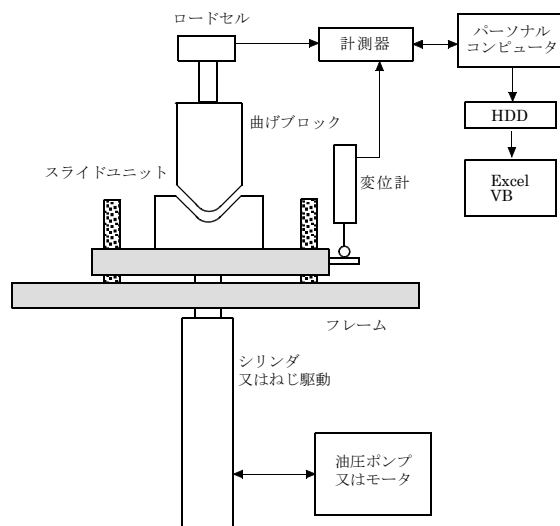


図1 試験機の概略図

本体を経由してパソコンに出力する仕組みである。計測器は、ひずみゲージ式センサと組み合わせて荷重、圧力、変位などの物理量を測定できる市販の機器を利用した。

試作機では、キーエンス(株)製のロードセルインジケータJC500と共和電業(株)製センサインターフェースPCD-300Aの利用を試みた。JC500ではRS-232C通信により機械の制御とデータの入出力用のソフトをVisual Basic言語で作成した。また、PCD-300Aでは、測定作業は付属する専用ソフトウェアで行い、結果の処理はExcelでグラフ化する方法をとった。機械の動作に関してはシーケンサーでの制御を今後検討する。

### 3 結 論

研究の結果、試験機はユニット構造方式の採用により小型化が図れた。また、市販の計測器を利用することで高精度な試験システムが構築できることが分かった。

本試験機は、機能を特化することで簡単な操作が得られることとコストパフォーマンスに優れていることが大きな特徴である。今後、企業における自社製品の製品管理システムの一環として役立つよう普及を図る。

(文責 永本正義)

(校閲 上月秀徳)



## 52 プラズマCVMによる機能性材料の製品開発

柴原正文, 真鍋元保, 松井 博

### 1 目的

引張強度、靱性強度に優れる機能性材料であるポリエチレンテレフタレート(以下、PET)シートの製品展開を図るためには、PETシート表面に塗装膜・印刷膜の密着性を付与させることが重要である。そこで、本研究ではプラズマCVM装置を用いて、PETシート表面に大気圧プラズマによる表面処理を行い、処理後におけるPETシートの表面性状について評価した。

### 2 実験方法

試料は、東洋紡績(株)製のPETシート(厚み100 $\mu$ m)を用い、図1に示す形状に切断した。大気圧プラズマは、プラズマCVM装置内にヘリウムガスを大気圧充填した後、回転電極(直径120mm、幅100mm)に150MHz高周波電力を印加することで発生させた。表面処理は、試料を試料台上の真空チャックに吸着固定して、プラズマ照射域内に所定回数往復走査することで施した。表1に処理条件を示す。なお、プラズマは回転電極の長手方向幅(100mm)に発生し、試料台の走査ストロークは $\pm 25$ mmであるため、プラズマ照射範囲は50 $\times$ 100mmである。そこで、処理評価範囲はテーブルの折返し部分を除く30 $\times$ 100mmとした。また、PETシートの表面性状は、接触角測定、AFM測定、XPS分析により評価した。

表1 処理条件

反応ガス	He : O <sub>2</sub> = 100 : 0
到達真空度	0.5 Torr
高周波電力	300 W
加工ギャップ	500 $\mu$ m
電極回転速度	1000 rpm
走査速度	300 mm/min

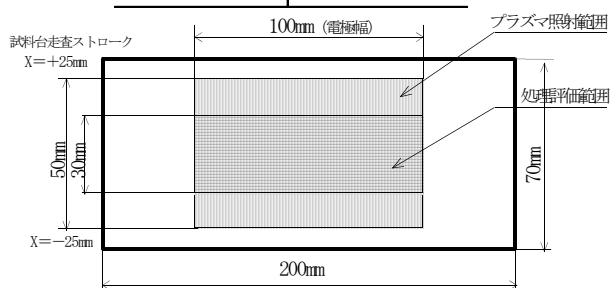


図1 試料形状および評価処理範囲

### 3 結果と考察

図2は、1往復処理した後のPETシート表面で測定

処理評価範囲

31.7°	32.7°	35.1°	33.7°	34.3°	32.9°	31.3°	30.0°
32.6°	33.4°	35.2°	36.1°	36.1°	34.8°	34.3°	34.5°

図2 接触角の分布

した接触角の分布を示す。接触角は、中央部が大きく両端部が小さい値であった。その変動幅は $\pm 10\%$ ある。未処理の場合、接触角は72.9°であることから、本処理により濡れ性は大幅に向上しており、接触角のムラは問題

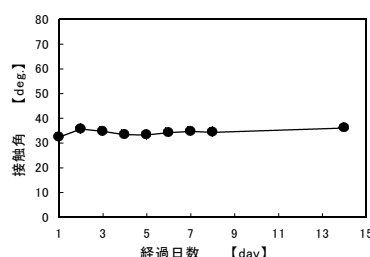


図3 接触角の経時変化

ないレベルと考えられる。図3は、試料中央部の接触角の経時変化を示す。14日経過後も接触角は40°以下を維持しており、濡れ性劣化はほとんど認められない。

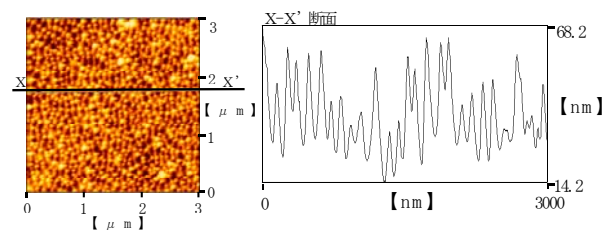


図4 プラズマ処理表面のAFM測定

14日後の試料についてXPS分析を行ったところ、濡れ性に寄与する親水基-C-OH、-COOHの存在が認められることから、図3は親水基の効果の持続性を示すと考えられる。図4は、30往復処理した後のPETシート表面をAFM測定した結果を示す。未処理品と比較すると凹凸波形の横方向ピッチは100nmと変化がないが、縦方向のPV値は3nmから30nmに10倍程度大きい、すなわち、PV値の増加による投錨効果が得られるものと考えられる。以上から、PETシート表面に本処理を施すことで表面性状が改善され、塗装膜等の密着性向上が期待できることが分かった。

(文責 柴原正文) (校閲 柏井茂雄)



# 53 レーザ光を用いた微細除去加工

岸本 正, 中本裕之, 真鍋元保, 松井 博

## 1 目 的

YAGレーザー光（波長 $1.06\mu\text{m}$ ）を用いてITO薄膜の微細除去加工幅を狭くするために、レンズなどの集光方法よりもレーザー光を集束させることができるカライドスコープを用いた技術が注目されている。そこで、カライドスコープを用いたレーザー光の理論的解析用シミュレーションソフトを開発し、集束させたレーザー光のパワー密度分布およびレーザー光を集束させることができるカライドスコープの形状を明らかにする。

## 2 理論的解析方法

本研究で取り扱うカライドスコープ方式を、図1に示す。ここでは、YAGレーザー発振器から発振させた波長 $1.06\mu\text{m}$ 、ビーム径 $8\text{mm}$ 、出力 $1\text{W}$ のシングルモードのレーザー光を利用するものとして解析を行った。図1(a)は、比較のために焦点距離 $63.5\text{mm}$ のレンズを用いて集光する方式を示す。図1(b)は、レンズで集光されたレーザー光を、テーパ管のカライドスコープの内面に照射し多重反射させて、レーザー光を集束させる方式を示す。テーパ管のカライドスコープの形状は、入口径 $0.040\text{mm}$ 、出口径 $0.020\text{mm}$ 、長さ $L$ 、カライドスコープの出口から被加工物表面までの距離 $F$ として解析モデルを構築した。この解析モデルに基づいて、光線追跡と光の位相差による干渉の影響を考慮した理論的解析用シミュレーションソフトを開発し、テーパ管のカライドスコープの長さ $L$ とカライドスコープの出口から被加工物表面までの距離 $F$ を変化させたときの被加工物表面におけるレーザー光のパワー密度分布を求めた。

## 3 結果および考察

理論的解析を行った結果、テーパ管のカライドスコープ長さ $L=0.65\text{mm}$ とカライドスコープの出口から被加工物表面までの距離 $F=0.05\text{mm}$ を中心とする範囲において、レーザー光を集束させることができた。図2(a)は、レンズを用いて集光したレーザー光のパワー密度分布を示す。図2(b)は、テーパ管のカライドスコープを用いて集束したレーザー光のパワー密度分布を示す。レンズを用いて集光する方式においては、中心部のレーザー光の最大パワー密度は約 $25\text{kW}/\text{mm}^2$ で、ビーム径 $0.010\text{mm}$ の

シングルモードのレーザー光である。テーパ管のカライドスコープを用いて集束する方式においては、中心から半径 $0.001\text{mm}$ 離れた位置においてパワー密度は $50\text{kW}/\text{mm}^2$ 以上となり、ビーム径 $0.005\text{mm}$ のシングルモードのレーザー光に集束することができる。

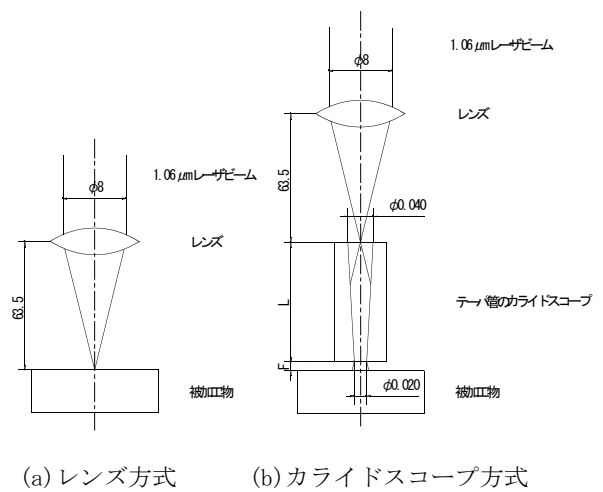


図1 レンズ方式とカライドスコープ方式

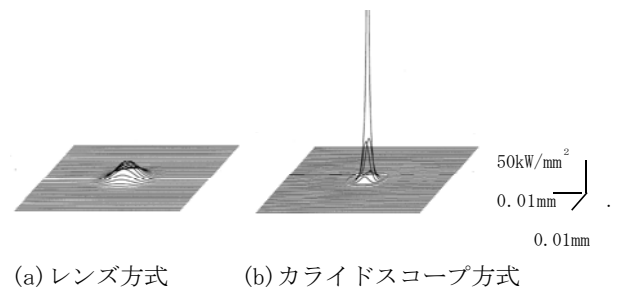


図2 レーザ光のパワー密度分布

## 4 結 論

YAGレーザー光（波長 $1.06\mu\text{m}$ ）をカライドスコープを用いて集束させるための理論的解析用シミュレーションソフトを開発した。このソフトを用いて、カライドスコープを用いた集束の方が、レンズを用いた集光よりもレーザー光を集束させることができるとそのカライドスコープの形状を明らかにした。

(文責 岸本 正) (校閲 松井 博)

## 54 低アルコール酒の糖類、有機酸類組成と官能検査の関係に関する研究

井上守正, 桑田 実, 吉田和利, 藤村 庄

### 1 目 的

清酒の品質表示には製造方法が大半を占め、味に関する情報は余り表記されない。その結果消費者は清酒の味に関する判断ができず、消費減退に繋がっていると考えられる。味に関する情報が表記されない原因は消費者に「味」を説明するための官能評価指針が存在しないためであると考えられる。そこで本研究では一般的な嗜好意欲評価と、糖類、有機酸類の味を確認した後の分析的官能評価の関係について、現在酒造組合中央会で取り組んでいる低アルコール酒をモデルとして検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 試料

試料としては市販低アルコール酒21点を使用した。糖類、有機酸類の味の確認用試料としてはアルコール濃度10%に調整した、それぞれの組成が異なる試料5点を使用した。

#### 2.2 利き酒方法

利き酒は3回に分けて実施し、初めに実試料を用いた嗜好意欲評価法による利き酒、次いで有機酸類、糖類の味の確認、最後に同試料を用いた絶対評価法による分析的利き酒を実施した。利き酒は兵庫県酒造技術研究会会員28名と工業技術センター職員2名の合計30名で行った。嗜好意欲評価法による利き酒では、嗜好の程度の異なる言語を含む問いを9つ作成し、これを度数化して解析した。また「甘い」～「酸っぱい」を5点法で評価したものと併せて解析した。分析的利き酒は定法により「甘辛」、「濃淡」、「香味の調和」、「総合評価」について5点法で利き酒し、解析した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 嗜好意欲評価と甘さと酸っぱさのバランス

甘さ酸っぱさでは「どちらでもない」～「やや酸っぱい」の間に分散し、嗜好意欲では「時には好きだということもある」～「恐らく呑む気にならない」に集中した。今回のパネルに対しては高い嗜好性を誘起する商品ではなかったということが分かる。また2つのパラメーターの間に明瞭な相関は見られなかった。

#### 3.2 絶対評価法による分析的利き酒

濃淡は「淡麗」～「やや濃純」に分散しており、総合評価では2～4に分布した。甘辛は「甘い」～「辛い」まで広く分散した。濃淡と総合評価はごく緩やかな負の相関（濃純なものほど評価が高い）が伺われ、甘辛はやや強い正の相関（甘いものほど評価が高い）が見られた。香味の調和と総合評価は概ね中央に分散し、相関は見られなかった。「濃淡と甘辛」、「香味の調和と甘辛」ではそれぞれ相関が見られ、濃純なものほど甘く感じ、

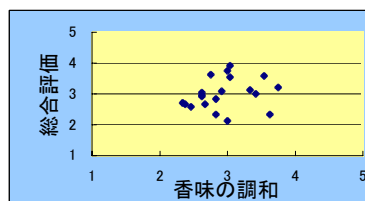


図1 香味の調和と総合評価

甘いものほど香味のバランスが良く感じる傾向が見られた。また「香味の調和と濃淡」では明瞭な相関は見られなかった(図1)。

#### 3.3 嗜好意欲と絶対評価の関係

嗜好意欲では「時には好きだということもある」～「恐らく呑む気にならない」と、良くない表現に偏っているものの、総合評価との相関では、高い正の相関（嗜好性が高いものほど総合評価も高い）が見られた。また総合評価とは相関が見られなかった香味の調和が嗜好意欲とはやや相関（嗜好性が高いほど香味の調和が良い）が見られた。また濃淡・甘辛と嗜好意欲では緩やかな相関（濃純で甘いものほど評価が高い）が見られた。以上のことから、今回のパネルの嗜好度は概ね分析的評価を投影し

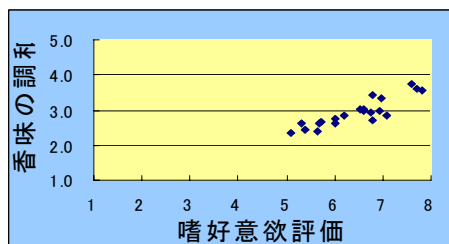


図2 嗜好意欲と香味の調和

たものと推測できるが、香味の調和など一部の指針は分析的評価には見られない傾向を示すこ

とが分かった(図2)。従来の分析的手法に加えて嗜好意欲評価を行うことによって、製品の「味」に関するより高次元な官能情報が得られることが推測された。

(文責 井上守正) (校閲 桑田 実)

## 55 食品中に含まれる糖鎖成分の生理活性に関する研究

吉田和利, 桑田 実

### 1 目 的

食品に含まれる生理活性成分としては、タンパク・ペプチド成分、糖鎖（食物繊維）成分、その他の低分子成分（例としてイソフラボンなど）などに分類することができる。中でも糖鎖成分に関しては、構成糖と結合様式などの組み合わせから種類も多く、同時にそれら糖鎖の持つ生理活性も数多く報告<sup>1)</sup>されている。

当センターではこれまでに酵素あるいは株化細胞を用いた生理活性評価を行い、新規機能性食品の開発を目指してきたが、食品中の糖鎖成分の有する機能性の一つとして注目を集めている免疫賦活作用に関しては今だ評価系を構築していない。本研究では一般的に行われているマウスのマクロファージ様株化細胞であるJ774.1を利用した免疫賦活作用評価法の構築を行うことを目的とした。

### 2 実験方法

マウスのマクロファージ様株化細胞である J774.1 (JCRB0018 : 図1) はヒューマンサイエンス研究資源バンクより入手して用いた。免疫細胞の賦活化の指標としては、外部から糖鎖成分を含む試料を添加刺激（ポジティブコントロールとしては微生物細胞壁由来のリポ多糖 (LPS) 刺激) によるマクロファージ細胞からの一酸化窒素 (NO) の放出量を指標とすることとした。原理としては、マクロファージは微生物の侵入に反応して細胞が活性化すると、細胞外にサイトカインあるいはラジカル物質を放出して外敵を攻撃する作用を利用している。その中にラジカルを有するNOも含まれているため、この放出されたNO量を定量することでマクロファージの活性化を測定することができる。ただし、NOは水中では速やかに分解されて亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) に変化してしまうため、本実験では Griess 試薬を用いて亜硝酸イオンの検出を行った。

まず、96ウェルマイクロプレートに  $2 \times 10^5$  cells/well 濃度で J774.1 細胞を播き、37°C、5%  $\text{CO}_2$  雰囲気下で培養を行った。細胞の接着を確認後、PBS で細胞を2回洗浄した後、DME 培地で適度な濃度に希釈したサンプルを 0.1ml/well 入れ、37°C、5%  $\text{CO}_2$  雰囲気下で20時間培養を行った。培養終了後、上清を取り出し市販の Griess 試薬を用いて亜硝酸イオンの定量を行った。

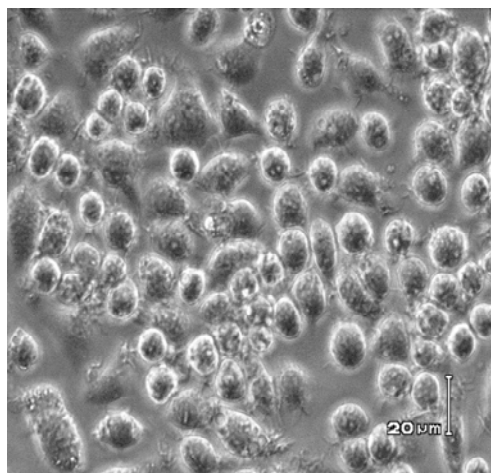


図1 マウスのマクロファージ様細胞 J774.1

なお、検量線は亜硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ ) を用いて作成し、亜硝酸イオン生成量を算出した。

### 3 結果と考察

この評価系について、細胞濃度および試薬の添加量、反応時間などの実験条件の最適化を行った。その結果、バックグラウンドを抑えたスクリーニングに利用可能な条件を見いだすことができた。今回構築したこの評価系を利用して、今後も免疫賦活作用のある活性成分を見つけ出せるよう引き続きスクリーニングを行う予定である。

### 4 結 論

マウスのマクロファージ様株化細胞を用いて免疫賦活作用活性の評価系を構築することができた。

### 参 考 文 献

- 1) Chisato Nosaka, Setsuko Kunimoto, Sonoko Atsumi and Tomio Takeuchi, J. Antibiotics, 52 (3) 297-304 (1999)

(文責 吉田和利)  
(校閲 桑田 実)

## 56 環境汚染物質を感知する発光細胞の作成

大橋智子, 桑田 実

### 1 目 的

環境汚染は、生物の生命活動に直接関わる深刻な問題である。汚染物質それぞれについて、環境基準が設けられているものの、依然として基準値を超えている場所は存在する。汚染物質に対しては、人体への影響が現れる前の段階でモニタリングし、的確に危険な兆候を捉える必要がある。そのためには、生体への影響をより重視した生物を用いたモニタリングシステムが有効となり得る。

本研究では、生物を用いた環境汚染測定技術の開発を目指し、汚染物質を感知する細胞の作成を目的とする。

### 2 材料と実験方法

動物細胞はCOS7細胞を用いた。発現ベクターpEGFP-1に、ストレス応答蛋白質として知られる各蛋白質の遺伝子のプロモーター領域を組み込んだプラスミドを用いた。(図1；ヒトc-fos遺伝子(-404/+41)、マウスHO-1遺伝子、ラットQR遺伝子のARE配列(-434/-404)およびヒトMTIIA遺伝子(-764/+76))

リン酸カルシウムにより細胞に遺伝子を導入した。導入後24時間37°Cでインキュベーションした後、プロモーター活性化物質として1μM 塩化カドミウム(CdCl<sub>2</sub>)および10μM 亜ヒ酸ナトリウム(NaAsO<sub>3</sub>)をそれぞれ添加した。16時間後、パラホルムアルデヒドで固定した細胞を共焦点レーザー顕微鏡で観察した。

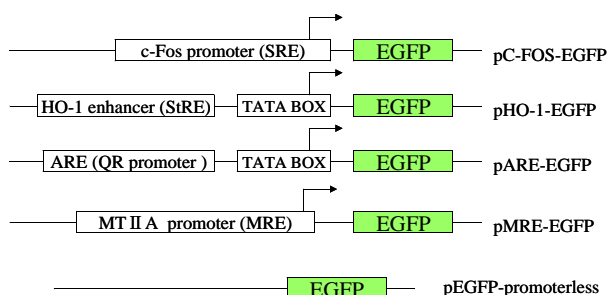


図1 プラスミドの概略図

### 3 結果と考察

環境汚染物質が生体内に摂取されると、生体内の解毒や分解に関わる機構が働く。汚染物質の種類によって発現すると考えられている遺伝子は数多く知られている。作製したプラスミドのプロモーター活性を確認するため、

プロモーター活性化物質としてNaAsO<sub>3</sub>とCdCl<sub>2</sub>をそれぞれのプラスミド導入細胞に添加して、EGFPの発現量を顕微鏡で確認した(図2)。

pMTIIA-EGFP および pC-FOS-EGFP をそれぞれ導入した細胞は多くの細胞がEGFPを発現しており、CdCl<sub>2</sub>、NaAsO<sub>3</sub>をそれぞれ感知していることが確認できた。

MTIIAプロモーターおよびc-fosプロモーターの活性が高いことを示している。また、pARE-EGFP および pH0-1-EGFPをそれぞれ導入した細胞に関してもEGFPの発現がわずかに確認されたことから、比較的弱くNaAsO<sub>3</sub>を感知していると考えられる。一方、プロモーターを持たないpEGFP-promoterlessを同様に導入した細胞にはEGFPの細胞は確認できなかった。

以上より、MTIIAプロモーターおよびc-fosプロモーターに関して、環境負荷物質への応答性が高くモニタリングシステムへの適用に期待が高まった。今後は、種々の負荷物質に対する応答性を確認すると共に定量性があるかどうかについても検討する必要がある。また、AREおよびHO-1プロモーターに関しても、プラスミドの改良を加えることによりプロモーター活性を高めることが可能である。今後、改良方法についても検討する予定である。

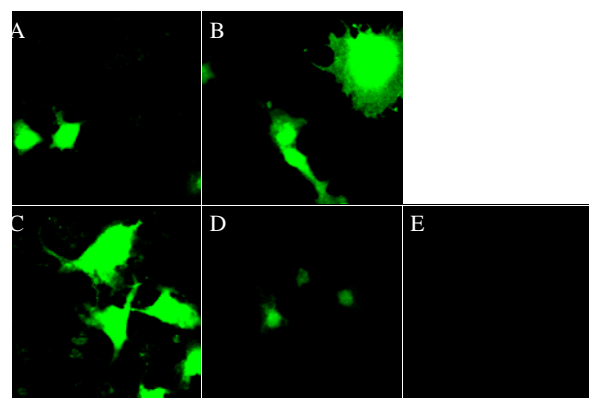


図2 プラスミドを導入した細胞の蛍光観察

A pARE-EGFP + NaAsO<sub>2</sub> B pC-FOS-EGFP + NaAsO<sub>2</sub>  
C pMTIIA-EGFP + CdCl<sub>2</sub> D pH0-1-EGFP + NaAsO<sub>2</sub>  
E pEGFP-promoterless

(文責 大橋智子) (校閲 桑田 実)

# 57 亜臨界水処理タンパク質の液体肥料としての利用 —植物の生育に及ぼす分子量分布の影響—

原田 修, 桑田 実, 藤村 庄

## 1 目 的

食品副産物等の余剰タンパク質を亜臨界水処理して可溶・低分子化し、これを液体肥料として利用することを目的とする。低分子化したタンパク質が土壌中の微生物に分解され、その過程で種々のアミノ酸やペプチドが生成するが、これらは植物細胞に対して特異的な活性を示す可能性がある。これらはタンパク質の分子量分布により生成パターンや生成のタイムスパンが違うと考えられる。そこで、本研究ではモデルタンパク質としてコラーゲンを用い、亜臨界水処理による種々の分子量分布を持ったコラーゲンの調製について検討した。

## 2 実験方法

連続式の超臨界水処理装置（図1）を用いて亜臨界水中で連続反応を行った。反応条件は、圧力22MPa、反応温度175～285℃、滞留時間は約1～2秒である。使用したコラーゲンは不溶性で、市販の食品充填用のものを利用した。不溶性コラーゲンは10wt%スラリーになるように濾過水を加えて試料スラリーとした。

処理液中の加水分解されたコラーゲンの分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）により測定した。

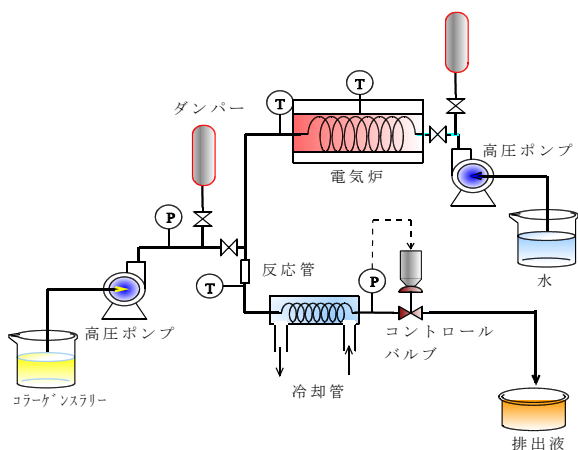


図1 超臨界水処理装置

## 3 結果と考察

図2は不溶性コラーゲンを亜臨界水処理することにより得られた可溶成分量と反応温度との関係を示す。図には触媒として0.18N酢酸を加えた系についても示した。

図より、触媒存在下では240℃、無触媒でも260℃の反応温度でほぼ全てのコラーゲンを可溶化できた。さらに、それらの分子量分布（図3）は反応温度、および触媒使用の有無によって容易に調整できることが分かった。

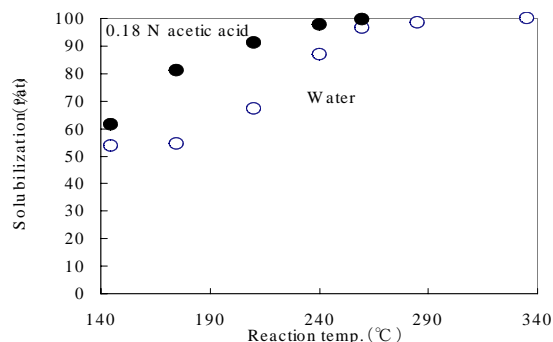


図2 亜臨界水処理による可溶成分量の変化

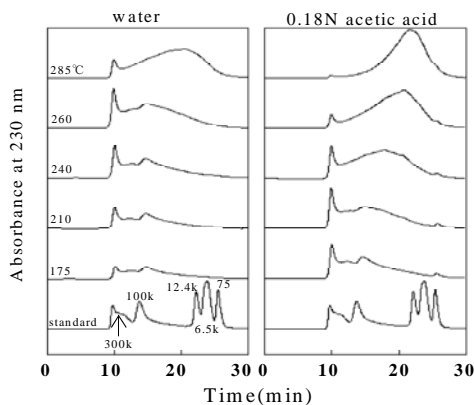


図3 コラーゲンの分子量分布

## 4 結 論

コラーゲンを亜臨界水処理することにより不溶性コラーゲンを可溶化することができた。それらの分子量分布は反応温度、および触媒使用の有無によって容易に調整することができ、液体肥料の原料調整には非常に有効な手段であると考えられる。

(文責 原田 修) (校閲 桑田 実)

## 58 搬送ロボットの周囲環境認識に関する研究

中里一茂, 中本裕之, 幸田憲明, 小坂宣之

### 1 目的

搬送ロボットによる自動搬送は実際の生産ラインに相当数導入され、すでに成熟した分野である。しかし、より高機能化が求められており、自律した搬送ロボットが今後の方向となっている。

本研究では、搬送ロボットの高機能化を目的に、F Aライン内の周囲環境を把握し、ロボットの制御を行うことを目指す。

### 2 研究内容

搬送ロボットの高機能化を行っていくため、次のステップに基づいて進めることとした。

①カメラから得られる画像によって周囲の風景、環境を認識し、ロボットが保持しているデータベースと比較してロボットの現在位置を割り出す。

②得られた位置情報を基に、ロボットの経路を決定し、動作制御を行う。

今回使用する搬送ロボットとして、すでに入手しているアプライド・AIシステムズ社の小型移動ロボットR3 (図1) を用いることにした。また、視覚情報の入力としては、ロボットに搭載されたビジョンシステムを用いる。このビジョンシステムにはカメラが2台搭載されており、各々カメラは4つのサーボモータで方向が制御できる構造となっている。

まず、ロボットの制御方法を確認するとともに、このビジョンシステムが正常に動作するかの確認を行った。



図1 移動ロボットの外観写真

### 3 検討結果

研究ステップ①において、周囲風景の静止画像認識から検討開始する。ロボットから見た画像に対し、検討例としてロボットの移動方向を決定する手順を図2に示す。

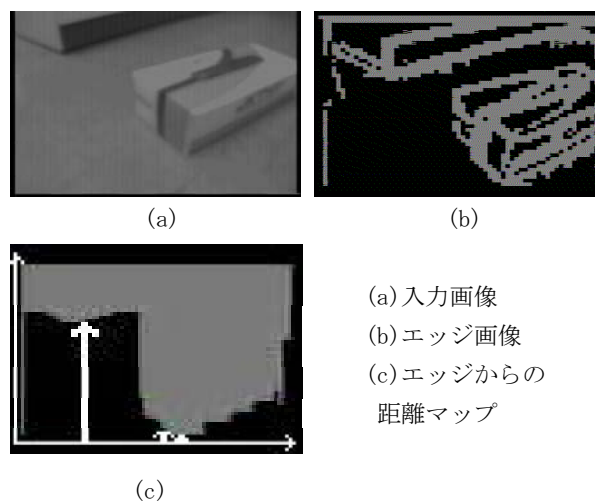


図2 障害物検出結果

ロボット視覚から得られた原画 (図2 (a)) を圧縮し、そのエッジ情報 (図2 (b)) を基にロボットから一番近い物体までの距離を測定した。図2 (c) を基に障害物の位置とロボットの移動方向を決定する。なお、(c) は上部画像の左下を原点とし、横軸が横方向の位置、縦軸はカメラから障害物のエッジまでの距離を示している。また、座標中の三本の矢印はそれぞれ、画像の左領域、中央領域、右領域の三点における障害物までの距離が一番短い位置を表し、線が長いほど障害物までの距離が遠いことを示している。今回右領域において、画像中の障害物で一番カメラと近い位置に一致していることがわかる。

今回は、静止物による検討を行ったが、今後は画像中に移動物体がある場合、およびその物体の追跡について検討していく。

### 4 結論

搬送ロボットの周囲環境認識につき本年度はその方向と開発の端緒を検討した。その結果、静止画像の周囲認識の可能性を示したが、今後、移動体を加味するとともに、搬送ロボットの高機能化を検討していく。

(文責 中里一茂)

(校閲 小坂宣之)



## 59 ホログラムシートを用いた視線入力デバイスの開発

瀧澤由佳子, 北川洋一, 小坂宣之

### 1 目 的

近年、どこでもコンピュータやネットワークが使える環境、すなわちユビキタス環境が求められている。ユビキタス環境の一つの形態として、ウェアラブルコンピュータとよばれる装着型のコンピュータの利用が期待されている。本研究では、装着型のコンピュータへハンズフリーで入力できるデバイスの開発を目的として、人の興味をあらゆる視線に着目し、ホログラフィック光学素子<sup>1)</sup>を用いた視線入力デバイスについて検討する。

以下に、その基本構成と検討のために行った計算について述べる。

### 2 基本構成

装着型の視線入力デバイスは、装置が小さく軽量であることが必要である。本研究では光学系のシンプル化のためにホログラフィック光学素子(以下、HOEとする。)を用いる。提案した HOE を用いた視線入力デバイスの構成<sup>2)</sup>において、反射型と透過型を集積された HOE を用いた光学系により、一台のカメラで目と対象物の両方に焦点があった画像を得ることができる。この画像より黒目の移動量および注視の検出と同時に、視線がとらえている対象物を検出する。

### 3 ホログラフィック光学素子の検討のための計算

視線入力デバイスに用いる HOE のうち透過型の HOE の検討のために、簡単な計算モデルを設定しシミュレーションを行った。透過型 HOE 用計算モデルを図 1 に示す。図中で、対象物が存在するとする入力面の光の分布を  $U_1$ 、撮像素子のある観測面の光の分布  $U_4$  とする。そして、入力面、観測面からの距離  $l_1$ 、 $l_2$  の位置にある HOE に入射する光の分布  $U_2$  および  $U_3$  をフレネル回折積分により求める。次に、透過型 HOE のもつ位相を求めるために  $U_2 * U_3$  (\*は複素共役) を求める。振幅情報を取り除いた  $U_2 * U_3$  の位相により、HOE に入射した光の出射方向が決まる。計算では、入力面、観測面に波長 633nm の点光源をそれぞれ  $x_0 = -0.6\text{mm}$ 、 $x_2 = -0.6\text{mm}$  におき、大きさ  $1.2\text{mm} \times 1.2\text{mm}$ 、厚さ  $0.5\text{mm}$ 、屈折率 1.5、屈折率変調量  $1.5 \times 10^4$  の透過型 HOE を  $l_1 = 80\text{mm}$ 、 $l_2 = 80\text{mm}$  となる位置においたときの  $U_2 * U_3$  を求めた。

求めた HOE に作成時と同じ  $U_1$  を入射したときの観測面の光強度分布を図 2 に示す。光の強度分布の最大値の位置は設定した点光源の位置と同じ  $x_2 = -0.6\text{mm}$  にあり、最大値の  $1/e^2$  となる値の中は  $0.03\text{mm}$  となった。これにより、計算で求めた HOE が入力面の像を観測面に再生できることがわかった。

### 4 まとめ

HOE を用いた視線入力デバイスを提案した。そして、基本構成に基づいて透過型 HOE を計算で求め、観測面上の光強度分布を求めた。今後、反射型の HOE についても検討し、視線入力デバイスのための HOE を設計する予定である。

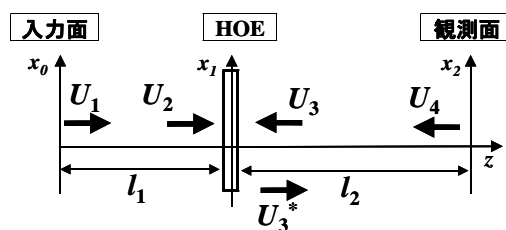


図 1 透過型ホログラフィック光学素子用計算モデル

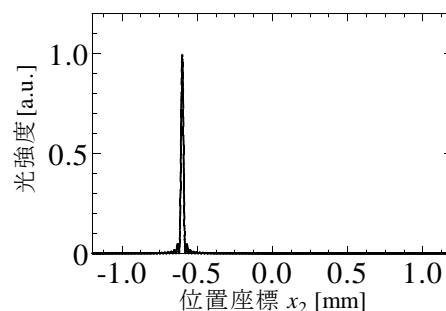


図 2 計算モデルの観測面における光強度分布

### 参 考 文 献

- 1) 社団法人応用物理学会日本光学会光設計研究グループ: 回折光学素子入門, オプトロニクス社, (1997), p.3.
- 2) 瀧澤由佳子, 才木常正, 北川洋一, 小坂宣之, "ホログラムシートを利用した視線入力インタフェース", 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 12, (2003), 80.

(文責 瀧澤由佳子) (校閲 小坂宣之)

# 60 光応用 3次元形状計測の高速化に関する研究

北川洋一, 福地雄介, 阿部 剛, 松本哲也

## 1 目的

設計、試作、あるいはファクトリーオートメーション (FA) において、3次元形状計測に対するニーズが高まってきた。このようなニーズに対応することを目的として、平成13年度より低コヒーレンス干渉法を用いた距離計測法の開発を行ってきた。本年度は、測定の高精度化と高速化について検討した。

## 2 装置構成

装置構成を図1に示す。測定精度を高めるため、白色光源として75WのXeランプを用いた。この光をコア径200 $\mu\text{m}$ のステップインデックス型光ファイバーによりセンシングヘッドに導き、ビームスプリッタBS1により分割して一方を参照ミラーM1、他方を測定対象へ照射する。測定対象、参照ミラーからの反射光はレンズL3、コア径600 $\mu\text{m}$ のステップインデックス型光ファイバーにより導光し、ビームスプリッタBS2、ミラーM2、M3により構成される干渉計に入射する。この干渉計は右回りの光と左回りの光が同じ光路を通るように構成されており、一方のミラーをわずかに変位させると、フォトダイオードアレイ上ではこれらの光が干渉してインターフェログラムが現れる。すなわち、フォトダイオードアレイ出力がそのままインターフェログラムとなる。このインターフェログラムの包絡線を求めると2つのピークが現れ、その間隔から距離が求められる。インターフェログラムの包絡線は、図1のブロック図に示す信号処理により求められる。

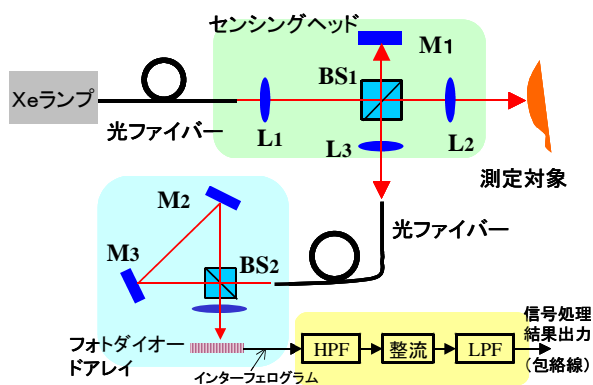


図1 装置構成

## 3 実験結果

測定対象に平面ミラーを用い、基本特性を確認するための実験を行った。フォトダイオードアレイの出力信号例を図2に示す。図中に矢印で示した位置に干渉縞が現

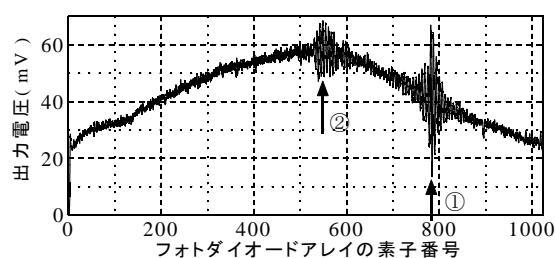


図2 フォトダイオードアレイの出力信号波形例

れていることが分かる。①は光源のスペクトル形状に対応して現れる干渉縞で、②は参照ミラーと測定対象の距離の差に応じて現れる干渉縞である。距離が変わると②の干渉縞の位置が変化する。

この出力信号に対して、図1に示した信号処理をソフトウェアで実行し、包絡線を求めた。その包絡線を基にして求めた①、②に対応するピーク位置の間隔と、測定対象位置の関係を図3に示す。30 $\mu\text{m}$ までの変位に対してピーク間隔はほぼ直線的に増加する関係にあることが分かる。

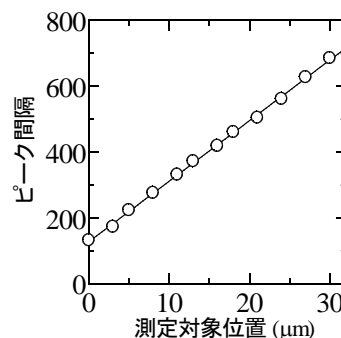


図3 距離測定の結果

## 4 まとめ

低コヒーレンス干渉法を用いた距離測定法の高精度化と高速化について検討を行った。高精度化については、白色光源を用いることにより1 $\mu\text{m}$ 程度を達成することが出来た。また、高速化についてはアナログ信号処理でも可能な方式を見出すことが出来た。

(文責 北川洋一) (校閲 小坂宣之)

## 61 生体マイクロアクチュエータに関する研究

才木常正, 原田 修, 小坂宣之

### 1 目 的

人体の疾病治療に超小型のセンサ、アクチュエータが適用されつつある。このマイクロアクチュエータの駆動源にタンパク質等生体高分子を用いると、大きなパワーウェイトレシオが得られ、生体防御反応に対してもカモフラージュでき、治療を行うときに大きなメリットとなると思われる。そこで、タンパク質等生体高分子をマイクロアクチュエータの駆動源とする次世代新技術の開発を目的として、生体アクチュエータの部品加工方法と、駆動源に使用する生体材料の調査研究を行った。

### 2 アクチュエータ部品の加工

本章では、生体マイクロアクチュエータの部品製作に用いることができると考えられる切削加工、レーザ加工、リソグラフィについて述べ、タンパク質と同じ高分子材料を用いてシャーシ加工を行った結果について述べる。

切削加工は従来からよく用いられていて手軽に行える反面、加工寸法がミクロンオーダーになると、工具と材料が接することで生じる切削抵抗が著しく増大し、高分子材料の変形や傷の影響が問題となる。また、切削工具の形状により加工形状に制約を受ける。レーザ加工はレーザ光源を選択することで様々な材料を加工することができる。しかし、深い形状を加工する際にはレーザ光の焦点深度による影響を受ける。

フォトリソグラフィは紫外線やX線を材料へ照射し、化学反応により材料を加工する技術である。利用する光の波長により、UVリソグラフィ、X線リソグラフィと呼ばれる。使用する光の回折限界までの微細パターンを形成することができるので、X線リソグラフィを用いればサブミクロンオーダーの加工が可能である。また、SR光のような平行光を用いることで、深い形状でもエッジの鋭い加工が可能である。更に、光を利用するために、傷が生じにくい利点がある。一方、欠点としては、マスクのパターンを転写するため、加工形状は2.5次元の加工となるが、近年、材料の各部位に照射する光量を変えることにより準3次元加工の製作が可能となっている。

以上のことより生体マイクロアクチュエータのパーツ加工においては、多くの利点からSR光によるX線リソグラフィが有利であることがわかった。そこで、X線リ

ソグラフィの技術取得のため、姫路工業大学の所有するSR光施設ニュースバルで、高分子材料PMMAに3次元のシャーシ加工を行った。図1に製作したシャーシのSEM写真を示す。この図より、幅が約100  $\mu\text{m}$ で長さが約450  $\mu\text{m}$ の溝型の3次元シャーシが製作できていることがわかる。

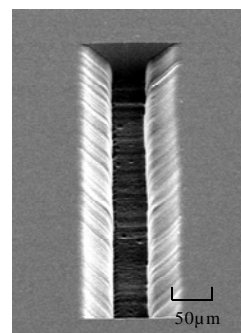


図1 製作した3次元シャーシ

### 3 マイクロアクチュエータの駆動源

本章では、前章に示したシャーシ等の中に入れて駆動させる生体材料（駆動源）について調査した結果を述べる。そして、実用可能な方法により、簡単な試作を行った結果についても述べる。

#### 3.1 駆動源として研究されている方法

- ①筋肉と同様に、平滑筋ミオシン分子を化学架橋したものにエネルギー源ATP(アデノシン三リン酸)を与えて化学反応により駆動させる。
- ②バクテリアの鞭毛モータを利用するもので、エネルギー源としては $\text{H}^+$ (プロトン)である。
- ③ある物質にたいして膨潤等の体積変化を起こす生体高分子と合成高分子との複合体を利用する。
- ④温度応答性高分子を利用。駆動源は温度変化である。

#### 3.2 駆動部の試作

上記した方法の中で、我々は、④に関連して、コラーゲンの高次構造が温度によって変化するのを利用したマイクロアクチュエータの可能性について追求した。

作成には確立途上にあるエレクトロスピンニング法という方法を利用した。この方法は高電場下で微細ノズルからコラーゲンを放出することにより微細コラーゲン繊維の調製が可能な技術である。実際に試作したところ、長さ数nmのコラーゲン線維を作成することができた。この微小コラーゲン線維の温度による高次構造変化を駆動源に利用することは十分に可能であると考えられる。

(文責 才木常正, 原田 修)  
(校閲 小坂宣之)

## 62 遠心バレル研磨法の合理化に関する研究 —メディア装入率の影響—

山本章裕, 高橋輝男, 上月秀徳, 三宅輝明

### 1 目 的

バレル研磨法は非常に応用範囲の広い加工法であり、工程の合理化・省力化ならびに品質の安定化のために、手作業の機械化の一環としてバリ取り・エッジ仕上げだけでなく、熱処理後のスケール取りから光沢仕上げまで多くの工場で利用されている。しかし、研磨条件の選定は経験によるところが多く、必ずしも効果的な研磨が行われているとは限らず、問題が発生した場合にも迅速に対応できないのが現状である。

そこで、遠心バレル研磨法の合理化のため、研磨条件の一つであるメディア装入率を取り上げ、これの研磨特性に及ぼす影響について検討した。

### 2 実験方法

工作物には、直径32mm、厚さ10mmの磨き棒鋼 (S45C, HB262) の両端面を研磨紙により鏡面 (約 $0.02\mu\text{mRa}$ ) に仕上げたものを使用した。

研磨実験としては、直径2.5mm、長さ4mmの円柱状メディアを使用し、メディア装入率 (メディア体積と容器容積の比) を20~50vol%、タレット回転数を120~240 $\text{min}^{-1}$ の範囲で変化させて、工作物のバレル研磨を行い、所定時間毎に工作物の表面粗さを表面粗さ測定機で、研磨量を電子天秤で測定した。

### 3 結果と考察

図1は、タレット回転数ならびにメディア装入率を変化させ4時間研磨したときの単位時間当たりの研磨量 (研磨率) を示したものである。メディア装入率が小さく、タレット回転数が大きい条件では研磨率は増大する。とくに、タレット回転数が増大するほど、メディア装入率による研磨率の変化の割合が大きくなっている。また、いずれのタレット回転数においても、メディア装入率20vol%と30vol%の間で研磨率が著しく変化することが明らかとなった。

図2は、タレット回転数を変化させて、4時間研磨後のメディア装入率と工作物鏡面部の表面粗さの変化の関係を示したものである。メディア装入率が小さく、タレット回転数の大きいほど表面粗さが増大し、図1に示した研磨率と同様の傾向を示す。このことは、メディア装

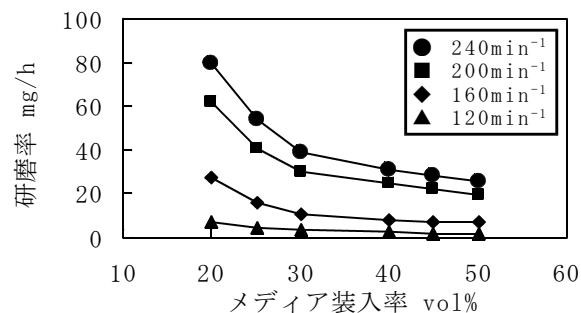


図1 メディア装入率と研磨率の関係

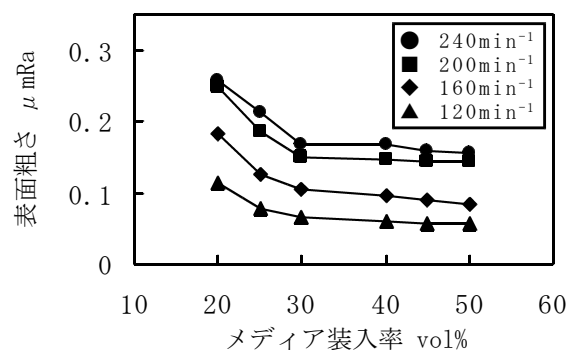


図2 メディア装入率と表面粗さの関係

入率が小さくタレット回転数が大きいほど、工作物とメディアの接触が激しくなるためと考えられる。

### 4 結 論

研磨率は、メディア装入率の増加とともに減少し、とくにメディア装入率20vol%から30vol%の間で著しく減少する。同様の傾向が、仕上面粗さについても認められる。

これらの結果はメディア装入率の小さいほど工作物1個当たりの研磨量が多いことを示しているが、メディア装入率が小さいと1バッチ当たりの工作物の処理量は減少するため、全体の研磨量が最大となるメディア装入率が存在することが予測される。今後、この最大研磨量を示す条件を検討する。

(文責 山本章裕)

(校閲 上月秀徳)

## 63 燃料電池用材料の開発

吉岡秀樹, 高橋輝男

### 1 目 的

燃料電池は、発電効率が高く、大気汚染物質の排出量がきわめて低いため次世代電源として期待されている。昨年度までの燃料電池用材料の開発に関する調査研究<sup>1)</sup>では、高分子膜を電解質とした固体高分子型燃料電池(P E F C)と高温型の固体酸化物型燃料電池(S O F C)が特に有望であること、実用化にはさらに高性能な電解質や電極材料の開発が必要であることを明らかにした。

今年度は600~800°Cで動作する中温型S O F Cの実用化を目指してランタンシリケート系電解質材料の開発を行った。アパタイト型構造のランタンシリケートは高温でイオン伝導性を示す。その伝導度は800°Cで約10 mS cm<sup>-1</sup>であるが、伝導の活性化エネルギーが低いため低温での伝導度は比較的高く、中温型S O F C用電解質の候補と考えられる。本研究では、元素置換による伝導度の向上とS O F C発電特性について検討した<sup>2)</sup>。

### 2 実験方法

L a<sub>10</sub> S i<sub>6</sub> O<sub>27</sub>中のS iの一部をMgで置換した焼結体を作製した。焼結用の原料粉末は、均一性を高めるために金属硝酸塩とけい酸エチルのゾル・ゲル法により作製した。ディスク状にプレス成形した後、1750°Cで4時間熱処理し、緻密な焼結体を得た。両面に白金電極を形成し、イオン伝導度は交流インピーダンス法、発電特性は水素-空気燃料電池により評価した。

### 3 結果と考察

図1には800°Cにおけるイオン伝導度をMg置換量に対してプロットした。置換量が0.2~0.4において伝導度は約40 mS cm<sup>-1</sup>であり、置換していない試料の約4倍に向上した。800°Cにおける安定化ジルコニアの伝導度は約30 mS cm<sup>-1</sup>であるので、Mg置換したランタンシリケートはそれ以上の伝導度を持つことがわかる。

図2には試料の両面に水素と空気を流した燃料電池における発電特性を示す。開回路電圧は1 V以上あり、理論起電力が発生している。また、900°Cで15 mW cm<sup>-2</sup>、800°Cで6 mW cm<sup>-2</sup>の電力が取り出せた。試料が厚いため電力密度は小さいが、この結果はランタンシリケート系電解質によるはじめての発電実験であり、S O F C用電解質

として実際に動作することが示された。

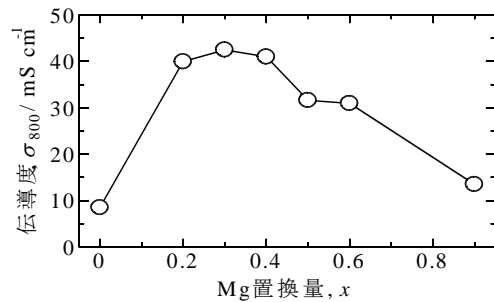


図1 Mg置換量と800°Cにおけるイオン伝導度

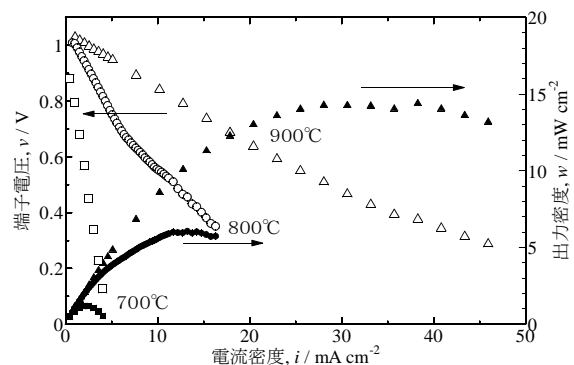


図2 水素-空気燃料電池による発電特性

### 4 結 論

- (1) S iの一部をMgで置換することにより高イオン伝導度のランタンシリケート系電解質材料を作製した。
- (2) 水素-空気燃料電池による発電実験を行い、S O F C用電解質として動作することを確認した。

### 謝 辞

発電特性の評価にあたりご協力をいただきました(独)産業技術総合研究所関西センター棚瀬繁雄博士に感謝をいたします。

### 参 考 文 献

- 1) 吉岡秀樹, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 12, (2003), 100.
- 2) H. Yoshioka, Chem. Lett., 33, (2004), 392.

(文責 吉岡秀樹) (校閲 高橋輝男)

## 64 マグネシウム金属の電気化学的特性評価

高谷泰之, 高橋輝男

### 1 目的

マグネシウム(Mg)はその純度が高くなるほど耐食性を増すといわれているが、実際に測定したデータはほとんどなく、腐食特性もほとんど調べられていない。そこで、本研究は水溶液中におけるMgの純度が及ぼす電気化学的特性の変化を明らかにすることを目的とした。

### 2 実験方法

試料は 99.999mass% (5N-Mg)、99.99mass% (4N-Mg)、99.9mass% (3N-Mg) 純度のものである。

なお、汎用合金AZ31 (Mg-Al-Zn) も実験に供した。

腐食試験には  $0.5\text{mol/dm}^3$  塩化ナトリウム水溶液(pH6.5、308K)を使用し、図1に示す浸漬試験用セルを用いた。それぞれの試料は空気開放の腐食液に静止状態で浸漬し、腐食電位と電気化学的インピーダンス特性の経時変化をインターバルに測定した。その測定は試料電極、白金対極と参照電極の3電極式である。周波数応答解析装置(FRA)とポテニostatを連結した。測定条件は腐食電位における印加交流電圧の振幅を  $5\text{mV}$  とし、 $10^2\text{Hz} \sim 10^5\text{Hz}$  の周波数範囲で行った。

### 3 結果と考察

各種Mg試料の電気化学的インピーダンス特性をベクトル軌跡曲線( $Z_{re}$  対  $Z_{im}$ )で描くと、半円の軌跡が得られる。半円の直径から求められる反応抵抗値すなわち腐食抵抗値( $R_p$ )の経時変化を図2に示す。

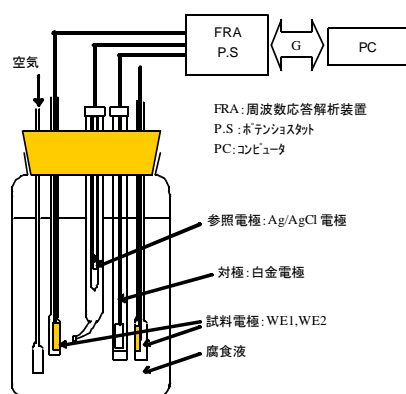


図1 電気化学測定装置の概略図

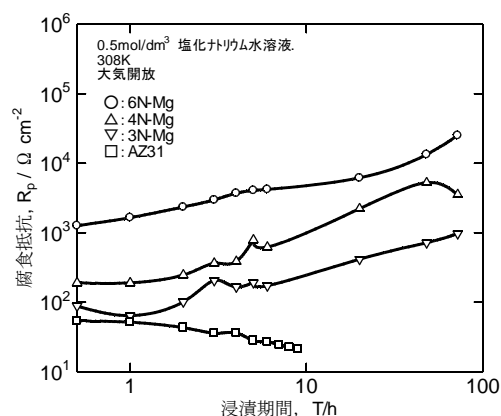


図2 腐食抵抗値の経時変化

浸漬直後の腐食抵抗値を比較すると、4N-Mg、3N-MgとAZ31は約 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ の値を示し、6N-Mgのみが $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と高い値を示す。また、6N-Mgは浸漬期間とともに腐食抵抗値が増加する。一方、4N-Mg、3N-Mg、AZ31の腐食抵抗値は浸漬期間が2時間までは一定値を保ち、その後4N-Mgと3N-Mgは徐々に腐食抵抗値が増加する。逆に、AZ31は腐食抵抗値が小さくなる。浸漬期間中、腐食抵抗値は6N-Mg、4N-Mg、3N-Mg、AZ31の順に大きくなる。すなわち、腐食抵抗値が大きいほど腐食電流が小さいので、Mgの純度が高いほど耐食性が向上することが確認できた。

塩化ナトリウム水溶液に90時間浸漬した後、試料の表面状態を観察した結果、6N-Mgと4N-Mgでは表面が茶褐色を呈して均一な皮膜が形成されていたが、3N-MgとAZ31では表面には局部腐食が認められた。Mgの耐食性を向上させるためには、表面に均一な皮膜を形成させることが重要である。

### 4 結論

純度の異なるMgの電気化学的インピーダンス特性を調べ、純度が高まると耐食性が向上すること、その耐食性向上はMg表面に形成される腐食生成物皮膜の性状に起因することが明らかになった。

(文責 高谷泰之)

(校閲 上月秀徳)



## 65 プラズマ浸炭によるステンレス系鋳鋼の表面改質

岡本善四郎, 高橋輝男

### 1 目 的

近年開発された Fe-C-Cr-Ni-V系のオーステナイトステンレス鋳鋼は、従来のステンレス鋼に比べて多量の合金元素を含み耐熱性、耐食性に優れており、焼却炉用部品や化学工業部品等に多く用いられている。

しかし、この材料は、铸造性に優れている反面、軟質なために耐摩耗性・耐焼付き性等の面で難点がある。

本研究では、このようなオーステナイトステンレス鋳鋼の耐摩耗性の改善策として、プラズマ浸炭技術応用による表面改質の有効性について検討した。

### 2 実験方法

オーステナイトステンレス鋳鋼の化学組成を、表1に示す。この鋳鋼は球状のバナジウム炭化物が微細に分散した組織を有する。

プラズマ浸炭処理としては、試料をワークテーブルに取付け、まず炉内を6 Paに減圧した後、所定の温度まで昇温し、 $H_2 + Ar$  の混合ガスを導入して0.6 ks スパッタリングを行い、試料の表面をクリーニングした。

その後、浸炭ガスとして $CH_4$ ガス(流量 $1.5 \times 10^{-6} m^3/s$ )を導入し、メタン濃度 15vol%の $CH_4-Ar-H_2$ 混合ガス雰囲気中で炉内圧力をほぼ 250Pa、グロー放電電流密度を  $0.06A/cm^2$ に保ちながらプラズマ浸炭処理を行った。処理温度は 1050 °C、処理時間は1hrとした。

以上の条件でプラズマ浸炭処理を施した試料について、断面における硬さ分布測定、ならびに摩耗試験を行った。

耐摩耗性の評価としては、スガ摩耗試験機による往復運動摩耗試験により行った。摩耗試験条件としては、相手材に #320 の SiC 研磨紙を使用し、荷重は 29.4 N、往復運動の速度は 40回/minとした。

表1 供試材の化学組成 (mass%)

Fe	C	V	Ni	Cr	Si	Mn
bal.	3.0	10.0	8.0	18.0	1.0	0.7

### 3 結果と考察

プラズマ浸炭処理した試料の外観観察を行った結果、表面は黒灰色を呈しており、明らかにスケーリングの現象が見られるが、表面には剥離や亀裂等の摩耗試験に影響を及ぼす欠陥は認められなかった。

—+— 未処理SUS304  
—◆— 未処理球状VC試料  
—■— プラズマ浸炭処理試料(1050°C, 1h)

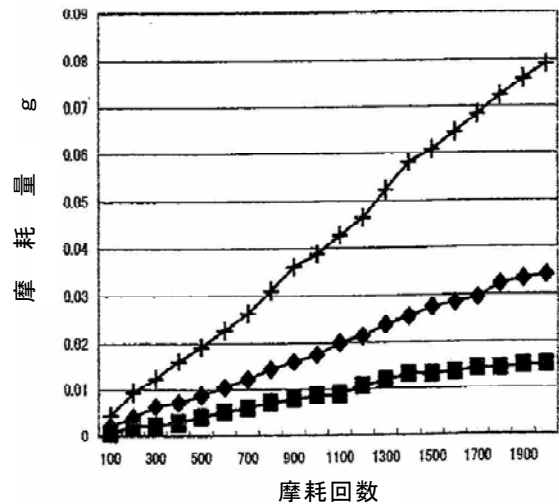


図1 種々の材料の往復摩耗回数と摩耗量との関係

1050°C、1hrプラズマ浸炭処理した試料、および比較材として未処理材、ならびに SUS 304 を、それぞれ同一条件で摩耗試験を行った結果を図1に示す。

プラズマ浸炭処理した試料では、往復摩耗回数の増加とともに摩耗量は徐々に増加の傾向を示しているが、その増加の割合は未処理材に比べて約1/2、SUS 304に比べて約1/4であり、プラズマ浸炭を施すことにより耐摩耗性が著しく向上する。これは、プラズマ浸炭処理した試料の表面硬さが、約500HVであり、未処理材の硬さ350HVに比べて大幅に向上することから、硬さの向上が耐摩耗性に大きく寄与したものと考えられる。

### 4 結 論

Fe-C-Cr-Ni-V系合金のオーステナイトステンレス鋳鋼にプラズマ浸炭処理を行うことにより、未処理材より硬さにおいて約1.5倍、耐摩耗性において約2倍向上する。よって、プラズマ浸炭による表面改質の有効性が明らかになった。

(文責 岡本善四郎)  
(校閲 上月秀徳)

## 66 チタンを用いたダイバーショナルセラピー用具の開発

稲葉輝彦, 高橋輝男

### 1 目 的

グローバル経済下において、先進国の製造業は、「どう作るか」から付加価値の高い「何を作るか」が、今、強く求められている<sup>1)</sup>。本県のひょうご経済・雇用再活性化プログラムの重点施策「異分野・異業種連携による地場産業の生活文化提案型産業クラスター化」事業<sup>2)</sup>においても、何を作るかの観点より多様な地場産業から60社以上が集まり、平成14年度は「遊び」と「癒し」をテーマに商品化を模索した。また、筆者の支援先企業グループ（産業クラスターコア）<sup>3)</sup>では、異分野連携により1社単独では開発が困難なオリジナルな高齢社会対応型商品の開発を展開している。このような背景の中で、本研究では、今後の高齢化で市場規模の拡大が期待されるDT（ダイバーショナルセラピー）用具分野に着目した。そして、センターが保有するチタンの加工技術を応用することにより、付加価値の高いチタン製DT商品の開発の可能性を検討した。

### 2 DTとは

DTとは、日本では「気晴らし療法」と訳されており最近、高齢者の生活や介護の中に各種セラピーや癒し、またゲームといった遊びを取り入れ、高齢者の生活の質を高める療法が注目されている。DTの概念はそもそもオーストラリアで20年前に確立され、DTセラピストと称される専門家が施設を中心に活躍している。日本では一昨年、日本DT協会が設立された。産業面においても国際福祉機器展においてDT用具を展示する国内外のブースが急速に増えつつある。

### 3 支援先企業グループのDT用具の商品化

図1に、支援先企業グループが、国際福祉機器展に出展したマルチセンサールームを示す。マルチセンサールームとは、五感を刺激するDT用具を集めたリラクゼーションルームである。当ルーム内に、商品化したリハビリ遊具、園芸品など10点弱を展示した。



図1 国際展への出展

### 4 DT用具へのチタンの適用

チタンを、DT用具へ適用するメリットは2点ある。一つは、チタンには高い加工技術が求められるが、日本では中小企業における民生分野での利用実績が多いため他国に比べて参入が容易である。第二は、陽極酸化法で極めて鮮やかな着色処理が可能であり、また音色に関しても他の金属に比べて良好という特性がある。そして、これまでのところDT用具へのチタンの適用例は見当たらない。そこで、着色を活用した各種製品や音色を活かした風鈴や楽器など種々の用具への展開が期待される。

本年度は、最初の試みとして、DT用具として七宝焼きで既に商品化されているシーソー遊具（図2参照）の可動部分へのチタン材の適用を試みた。試作にあたりチタンの着色に



図2 遊具（シーソー型）

は陽極酸化法を用いるが、種々の色に着色するにはマスキングが必要なため、マスキングに適したシーソー遊具の形状を検討した。また、七宝焼き商品は、全体を深みのある色彩で表現しており、これと同様の色彩をチタンの着色で表現することは陽極酸化手順上困難も予想されるため、全体の形状を単純化して、全体を七色のグラデーション模様に着色させることも検討した。その結果、マスキングに適した形状およびグラデーション模様の着色条件が把握できた。

### 参 考 文 献

- 1) 石倉洋子, 藤田昌久, 前田昇, 金井一頼, 山崎朗: 日本の産業クラスター戦略, 有斐閣, (2003)
- 2) ひょうご経済・雇用再活性化プログラム: 兵庫県, (2001), p. 23.
- 3) クラスター・コア実態調査報告書: 近畿経済産業局, (2003), p. 57.

(文責 稲葉輝彦)

(校閲 上月秀徳)

## 67 組織の創作方法に関する研究

古谷 稔, 小紫和彦

### 1 目 的

播州織産地では、用途・素材・機能性・デザイン等の様々な角度から、高度化や差別化が模索されている。しかし、市場ニーズの多様化により、これらの要求に対応するためには、様々な角度から織物の再構築を必要としている。そこで、織物を構成している重要な要素である織物組織を創り出す方法について検討を行った。

### 2 創作方法の開発

#### 2.1 織物組織の視覚化と組織図の作成方法

表計算ソフト（エクセルを使用）を使って、織物のたて糸とよこ糸の浮き沈み（織物組織）を入力し、入力した数値から、織物組織を視覚化し、グラフィックソフトで使える組織図を作成する方法について検討した。

エクセルに織物組織を“1”と“ ”として入力する。次に、“1”を”■”に、“ ”を”□”に置き換える。これにより、織物組織の視覚化が可能となることが分かった。

数値の入力から視覚化した織物組織をグラフィックソフトで使える組織図にするには、セル（エクセルのデータ入力の枠）の大きさを調整し、必要な部分（1レピート）だけを領域コピーし、グラフィックソフトに貼り付けることで、画像データ化することが可能であることが分かった。

この画像データには上端と左端に1ピクセルの不要なラインが入るので、これを除去する。次に、この画像を縮小して、織物組織の最小単位と画像の1ピクセルが1対1に対応するようにする。この結果、グラフィックソフトで使える組織図を作成することが可能であることが分かった。（図1）

	W	A	B	C	D	A
1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1
3	1	1	1	1	1	1
4	1	1	1	1	1	1

図1 織物組織のエクセルへの入力と視覚化

#### 2.2 画像処理機能を使った組織図の作成方法

パソコン用のグラフィックソフトが持つ画像処理の機能を使って、組織図を作成する方法について検討した。

組織図の”■”と”□”は、織物のたて糸とよこ糸の浮き沈みを分かりやすく表示したもので、グラフィックソフトで使える組織図の作成方法は、様々な画像を”■”と”□”に置き換えることといえる。

ここでは、写真、絵画、CG画像、幾何学模様、フリーハンド画像などを、合成や、減色、変形などの処理フィルタを使って、オリジナルな画像に変換する。この画像を”■”と”□”に置き換えることで組織図を作ることができた。また、この方法で作成画像は、織物組織の最小単位と画像の1ピクセルが1対1に対応しているため、織機で織物を作成する時に必要なデータとして使用が可能で組織図であることが分かった。

### 3 結果と考察

エクセルを織物組織の視覚化と組織図の作成方法を開発した。この結果、内部コマンドを使ったオリジナル組織の作成が容易となった。また、多重組織等の複雑な構造の織物組織を、数値での入力が可能で、これを視覚化することが可能となり、複雑な構造の分析が容易になった。グラフィックソフトを使った組織図の作成方法を開発した。この結果、作成した組織図が、織物組織の最小単位と画像の1ピクセルが1対1に対応しているため、製織データに直接に反映させることが可能となった。

### 4 結 論

研究の結果、試織によるオリジナル組織の実証実験を行い、斬新な先染織物の開発が可能であることが分かった。また、播州織産地の市場ニーズに即応した技術で、市場性の高い商品開発が可能であると考えられる。今後受注の品種の増加やデザインの多様化は避けられず、この課題の問題解決に対して、有効な手段になると考える。

（文責 古谷 稔）

（校閲 小紫和彦）

## 68 画像処理を利用した織物の欠点抽出技術に関する研究

金谷典武, 佐伯光哉, 小紫和彦

### 1 目的

播州織の産地では、産地の競争力の強化が重要視されており、織物の品質を保証するための検査が必要とされている。現在、この検査は目視により行われているが、人間による目視検査と、装置による自動検査を併用することにより品質保証の強化を図りたいという要望から、この検査を自動で行いたいという要求がある。そこで、本研究では、画像処理を利用して織物の欠点検査を行う技術について検討を行った。

### 2 研究開発の経過

本研究を進めるにあたり、織物の欠点サンプルを収集した。スキャナーを利用して、そのサンプルを画像データとしてパソコン内部に取り込み、画像ファイルとして保存した。実験にはフルカラーの画像データを利用するため、画像データの保存には24bitのビットマップファイルを利用した。また、実験の都合上、画像データのサイズは800×600画素に統一した。

織物の欠点サンプルの一例を図1に示す。図1を見ると、縦方向の模様が中央部分とそれ以外の部分では異なっていることがわかる。この欠点は、たて糸の配置を間違えたために発生したものであり、このような欠点を抽出するために、パソコン上で画像処理ソフトウェアの開発を行った。

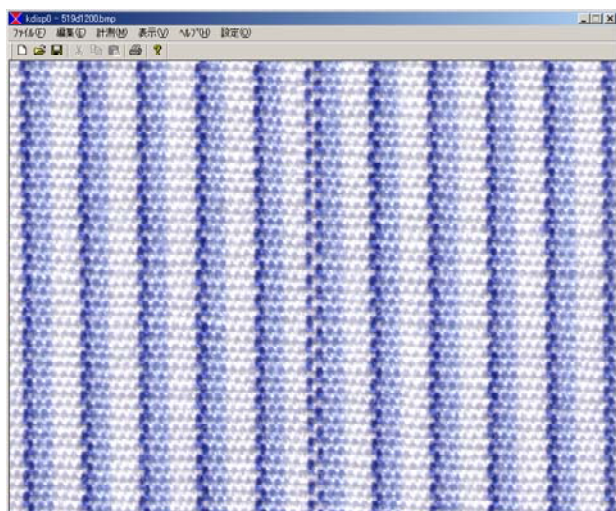


図1 織物の欠点サンプルの一例

### 3 実験結果

開発した画像処理ソフトウェアを利用して、欠点抽出実験を行った。このソフトウェアには、欠点に相当する部分は明るく（白く）、それ以外の部分は暗く（黒く）表示されるような処理が組み込まれている。また、画像処理前の画像と画像処理後の画像との位置関係がずれないようにしているので、画像処理後の明るい部分を検出することにより、織物の欠点の位置を検出することができる。図1の画像データに対して、欠点抽出を行った結果を図2に示す。図2を見ると、中央の縦方向に明るい点線を見つけることができ、図1と図2を比較することにより、中央の明るい点線の部分が欠点の位置であることがわかる。一方、図2の所々に存在するやや明るい点は欠点ではないが、これについては明暗の程度を利用することにより取り除くことができると考えている。

### 4 結論

画像処理を利用して欠点抽出の実験を行うために、サンプルとなる織物の画像データを収集するとともに、欠点抽出のための画像処理ソフトウェアを開発した。画像データと開発したソフトウェアを利用して欠点抽出実験を行ったところ、良好な結果を得ることができた。

(文責 金谷典武) (校閲 小紫和彦)

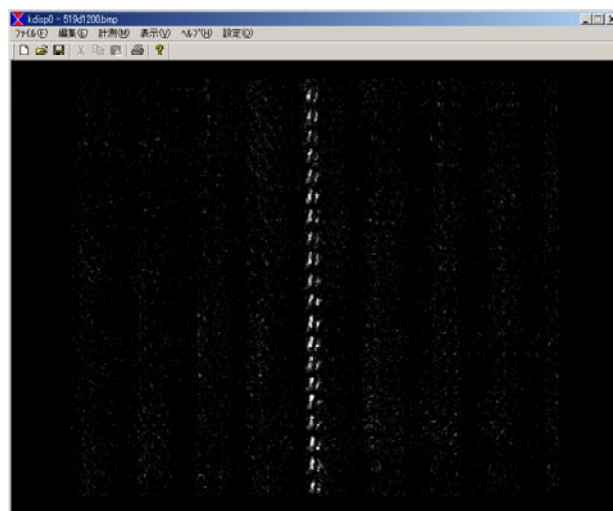


図2 織物の欠点抽出結果

# 69 福祉介護衣料のための先染織物企画支援に関する研究

佐伯光哉, 金谷典武, 古谷 稔, 竹内茂樹

## 1 目 的

福祉介護の作業現場では、周辺の配色、照明環境を考慮した配色による作業の効率化が求められている。そこで、環境配色に関する福祉介護衣料企画支援システムの作成を目的とする。

地球環境の急変に伴い、太陽光線による紫外光による人体への影響が懸念されるようになり、紫外線吸収、反射などの防御を目的とした性能の糸素材が登場するようになった。しかし、紫外線の有無をモニタして何らかの形で警告するような性能のある織物素材は存在していない。先染織物の格子柄に使用する色系に紫外線により色彩が変化する紫外線変色糸を利用することにより効率よく警告を発するような機能を付加することにより、センサー機能を有した素材の開発を目指す。

## 2 実 験

フォトクロミック色素を練りこんだポリプロピレン繊維を原料とした紫外線変色糸を使用した。この糸は、紫外線領域の波長により図1のように色変化する。

紫外線量の異なる天候条件で、紫外線変色糸をCCDカメラを用いて撮像した画像からRGB値を求めた。この値を使用して先染織物の配色シミュレーションに利用した。織物企画設計は、色系の微妙な色彩の変化による織物柄の見え方を再現できるテキスタイルデザインの環境シミュレーションツールを用いて実施した。

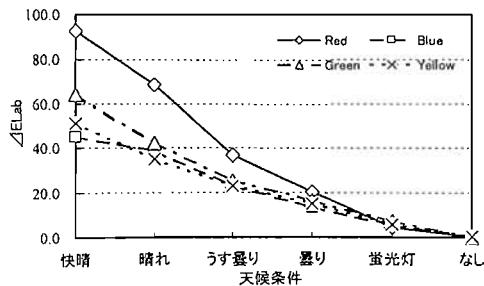


図1 天候条件に伴う紫外線変色糸の色差変化 (対 晒し)

## 3 結果と考察

図1に示すように、紫外線変色糸の色により色差変化の差に違いがあることがわかった。色差は、無変色 (晒

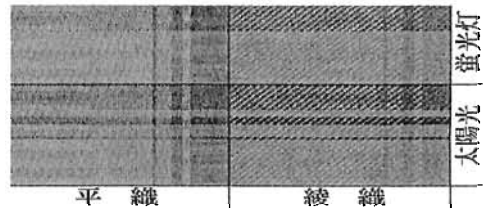


図2 色彩環境シミュレーション

し色) との色差を  $\Delta$ Labとして示したものである。色差の変化は、赤の場合、青、緑、黄色に比べて大きく変化していることがわかるので、使用する紫外線変色糸として赤の糸を使用した。配色は、図2に示した格子柄を用いた。この配色は、紫外線変色糸の使用量を最小限に抑えて、視覚による識別精度が最大となるように考慮した縞柄割付け設計によるものである。

以下、シミュレーションの改善点として、試作して判明した点について述べる

- ①織物の地部分の糸素材と紫外線変色糸の素材の違いから、無変色時に変色糸の存在がわかる。
- ②紫外線変色糸は、厚みと面積を持たないと、色変化が識別しがたい。合燃糸などによる太番手の必要がある。
- ③紫外線変色糸の配色は、同系色の変色糸を用いた場合でも、紫外線量による濃度変化が判りやすい。

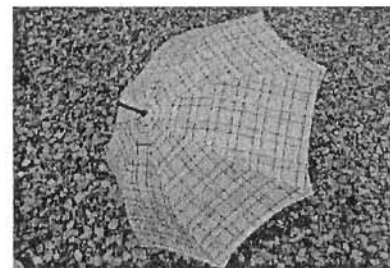


図3 紫外線を感じし変色する先染織物を用いた傘

## 4 結 論

色系の微妙な色彩の変化による織物柄の見え方を再現できることを特徴とするテキスタイルデザインの環境シミュレーションのためのツールを作製し、これを活用して、発色により紫外線感知する先染織物を試織し、この素材を使用した日傘 (図3) などを試作した。

(文責 佐伯光哉) (校閲 小紫和彦)



## 70 エコ材料を使用することによる高感性・高機能性複合材料の開発

藤田浩行, 中野恵之, 小紫和彦

### 1 目 的

環境に優しい天然繊維を用いてフェノール樹脂との複合材料の開発を行った。フェノール樹脂は建築基準法の規定する準不燃材料として唯一基準を満たす合成樹脂であり、その優れた熱機械特性から最近注目されている。一方、樹脂の発泡は、軽量で熱的かつ電氣的絶縁特性などの優れた材料とすることができることから、日用雑貨品に限らず断熱用建築資材など工業製品に多く利用されている。主として樹脂の発泡は、混入した発泡剤を加熱させることにより炭酸ガスなどの気泡を樹脂中にする方法が利用されている。これまでフェノール樹脂(PF)の発泡体(フェノールフォーム)は発泡剤の使用による外部加熱により実施され、その成形には時間を要していた。

本研究は成形時間短縮のためにマイクロ波加熱により樹脂の発泡を行うとともに、繊維材料と複合化することで、軽量で高強度かつ断熱性および防音性などの優れた高機能性材料の開発を目指すとともに、繊維壁材などインテリア関連への用途展開なども踏まえ、高感性な材料とすることを目的として実施している。また、繊維廃棄物の再利用についても検討した。

### 2 実験方法

実験に使用した繊維は、黄麻繊維(繊維密度:24本/5cm目付:307g/m<sup>2</sup>)JCおよび播州織産地で排出された耳糸くず(RF)の2種類である。フェノール樹脂はレゾール型(ショウノールBRL-280Z、昭和高分子(株)製)を使用し、硬化剤(レジノールPS-63、昭和高分子(株)製)を5wt%添加した。フェノール樹脂の成形に用いたマイクロ波加熱装置は市販の電子レンジ(出力600W)を用いて実施した。なお、成形時間は1分である。

成形した試験板から幅25mm、厚さ約8~10mm、長さ120mmの短冊状の試験片を切り出し、3点曲げ試験を実施した。試験条件はクロスヘッド速度5mm/min、スパン間距離100mmであり、20℃の雰囲気中で実施した。

### 3 結果と考察

図1にPF単体のフェノールフォーム断面の走査電子顕微鏡写真を示す。断面は、数10μmから100μm程の丸い気泡が主として多く見られ、各気泡内には右図のよう

に数μm以下の非常に小さい気泡が無数ある構造が確認された。これらの構造から通気性の優れた材料であると予想される。図2にPF単体のフェノールフォーム、PFと黄麻繊維2枚(PF+JC)およびPFと耳糸くず(PF+RF)からなるフェノールフォーム複合材料の曲げ試験結果を示す。比重はどの試料とも約0.5である。繊維との複合化により最大曲げ応力はPF単体と比較して約3倍にすることができた。

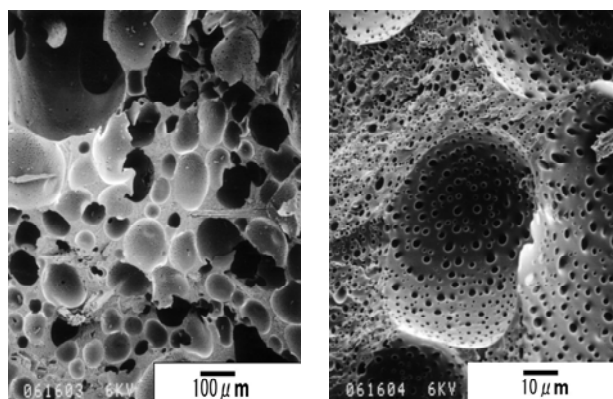


図1 フェノールフォームの断面

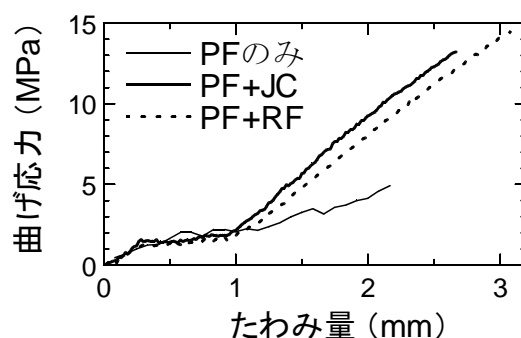


図2 フェノールフォーム複合材料の曲げ特性

### 4 結 論

マイクロ波加熱により成形したフェノールフォーム複合材料は短時間で成形可能であるとともに、内部の無数の気泡により軽量でかつ断熱性および通気性の優れた材料であると考えられる。また、繊維および繊維くずと複合化することにより高強度化することも可能であった。

(文責 藤田浩行) (校閲 小紫和彦)



# 71 新規混紡糸の加工性に関する研究

宮本知左子, 中野恵之, 古谷 稔, 小紫和彦

## 1 目 的

繊維製品の消費者ニーズは多様化しており、従来では考えられない繊維素材の組み合わせ等による新しい商品が要求されている。

ウールは主成分が蛋白質であるため、アルカリ溶液には溶解する。そのため、アルカリの条件に晒さないように加工するのが通常である。しかし、逆に綿は絹様の風合いを持たせるためにアルカリ加工が行われている。

ここでは新規な風合いの織物の検討として、綿/ウール混紡糸のアルカリ加工について検討した。

## 2 実験方法

ウール糸をかせに巻き、温度10~30℃、濃度5~30wt%の水酸化ナトリウム溶液に3分間浸し、水洗後1%酢酸溶液で中和、水洗した。これについて強伸度を測定した。

また、綿70%ウール30%の混紡糸を用いた試織織物を、約30×30cmのアクリル板の四方にピンを取り付けたものに張り付け、温度10~30℃の20wt%水酸化ナトリウム溶液に3分間浸し、水洗後1%酢酸溶液で中和、水洗した。これを風合い計測システム（カトーテック㈱製KES-AUTO型）を用い、力学的特性及び風合いの変化を調べた。

## 3 結果と考察

ウール糸の強度測定の結果を図1に示す。ウール糸をアルカリ溶液に浸すと、どの濃度も温度が高くなるほど時間とともに収縮し、強度も低下した。また、濃度が増すほど強度は低下したが、30wt%は20℃ではそれより低濃度のものより低下せず、30℃でも20wt%ほど低下しなかった。

ウール糸の試験結果を受けて、20wt%で混紡織物の試験を行い、紳士夏用スーツ地(KN-101-SUMMER)の風合い値を算出した。(図2)

アルカリ加工後でKOSHI、SHARI、HARIが増加し、FUKURAMIが減少した。個々の力学的特性で見ると、曲げ剛性、せん断剛性、引張特性の線形性ともアルカリ加工後で増加し、温度とともに上昇していたため、これらの曲げにくさ等がKOSHIやHARIの増加に繋がっていると思われる。また、アルカリ加工後で織物の厚さが薄くなっており、圧縮もしにくくなっていた。これらがFUKURAMI減少に関

連していると思われる。

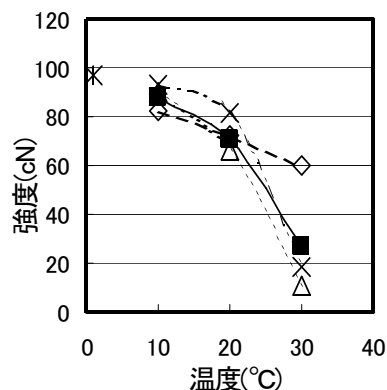


図1 アルカリ加工によるウール糸の強度変化  
◇:5wt% ■:10wt% △:20wt% ×:30wt% \*:処理前

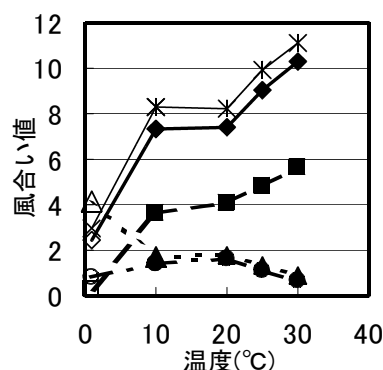


図2 アルカリ加工による混紡織物の風合いの変化  
◆:KOSHI ◇:KOSHI処理前 ■:SHARI □:SHARI処理前  
▲:FUKURAMI △:FUKURAMI処理前 \*:HARI  
×:HARI処理前 ●:THV ○:THV処理前

## 4 結 論

ウール織物はアルカリ加工によりKOSHIの強い織物となり、従来にない特徴ある風合いを持った織物が得られた。この結果より、アルカリ加工が、ウール混紡織物の加工として用いることができることがわかった。

(文責 宮本知左子)  
(校閲 小紫和彦)

## 72 エコレザーの開発

磯野禎三, 杉本 太, 中川和治, 奥村城次郎

### 1 目 的

クロム鞣剤やホルムアルデヒド(以下FA)で鞣しを行った革から、クロムが溶出したりFAが遊離したりする。この溶出クロムや遊離FAを減少させるために、様々な取り組みが行われており、その1方法として、クロム鞣剤又はFA使用量を少なくする方法がある。これらの鞣剤使用量を少なくすれば、溶出クロムや遊離FAは少なくなるが、十分な品質の製品の製造が困難となる。そこで、クロム鞣剤とFAを併用したコンビネーション鞣しによる遊離FA及び溶出クロム削減を検討した。

また、このコンビネーション鞣し革の洗浄処理による遊離FA及び溶出クロム削減についても検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 コンビネーション鞣しによる遊離FA及び溶出クロム削減実験

原皮としては、アメリカ産キップ皮(12kg)を用い、常法による準備工程を行った裸皮を使用した。背線を中心に左右に分割し、右背を常法によるクロム鞣し(クロム鞣剤使用量8%)を行い対照革とし、左背をコンビネーション鞣し実験に供した。

コンビネーション鞣しは、クロム鞣剤使用量2~4%、FA使用量1~3%の範囲で6水準の実験を行った。

鞣した後、1.5mmにシェービングし、アクリル系樹脂鞣剤と植物タンニンによる再鞣し・染色加脂を行った。

#### 2.2 洗浄処理による遊離FA、溶出クロム削減実験

丸皮の状態でもクロム鞣剤使用量3%、FA使用量2%で鞣した革について、2.1と同じ再鞣し・染色加脂を行った後、背線と背線に直角の方向とで4分割し、各試料を温度20℃、50℃、回数1、5回の条件で洗浄し、洗浄回数と洗浄温度の溶出物等に対する影響を検討した。

### 3 結果と考察

FA添加2時間後の液中熱収縮温度(以下Ts)は51~54℃でFA添加量の影響は見られなかった。一夜静置後のTsとクロム含有量は、クロム鞣剤の使用量が多くなると高い値となる傾向が見られ、FAの影響は見られなかった。排水中のクロム含有量は、クロム鞣剤の使用量が多くなると多くなる傾向が見られた。

試験革のクロム溶出量と遊離FA量は対照革よりも低い値であったが、あまり改善できていなかった。遊離FAは試験革、対照革ともに20mg/kg以下であった。

クラスト革のクロム含有量とTsにはクロム鞣剤使用量の影響が見られるが、FA使用量の影響は見られなかった。脂肪分は対照革よりも少なく、加脂剤を吸収し難いと思われる。また、pHは対照革より高く、これらは、クロム含有量が少ないことによると考えられる。

機械的性質は対照革より強い傾向が見られたが、これは鞣しが十分行われていないことによると考えられる。

官能検査で風合いを評価した結果、充実性としぼの状態は対照革よりも良かったが、柔軟性、肌目、しわ、染色性及び均染性は対照革よりも劣った。総合的に判断すると、クロム鞣剤使用量3%、FA使用量2%で鞣した革は対照革に近い評価が得られたが、他の試料は製品として使用できるレベルに達しなかった。

洗浄によりクロム溶出量は少なくなり、遊離のFAは20mg/kg以下であった。脂肪分は少なくなったが、他の項目はほとんど変化が見られなかった。この結果より、最終工程での洗浄処理は、50℃の温水で5回という強力な処理でも溶出クロム量が少し少なくなる程度であり、実用的ではないと考えられる。

### 4 結 論

クロム鞣剤とFAを併用したコンビネーション鞣しによる遊離FA及び溶出クロム削減とコンビネーション鞣し革の洗浄による遊離FA及び溶出クロム削減について検討した結果、今回行った実験範囲では、FAの効果がほとんど見られず、FAとのコンビネーション鞣しでは、目的とする結果が得られなかった。しかしながら、クロム鞣剤使用量3%、FA使用量2%で鞣した革は対照革に近い評価が得られており、今後の研究により、より良い結果が得られる可能性もある。

また、最終工程の洗浄処理はあまり効果が見られなかった。

(文責 磯野禎三)

(校閲 奥村城次郎)

## 73 シェービング粉を原資とする新素材の開発

岸部正行, 磯野禎三, 奥村城次郎

### 1 目 的

製革工場から産出されているシェービング粉の大部分は工業用ゼラチンの原料として利用されている。しかし工業ゼラチンの需要は永らく減少傾向にあり、シェービング粉の新たな活用法の開発が望まれている。

本研究では、シェービング粉に対してビニルモノマーによるグラフト共重合を行い皮革用再鞣剤の製造法について検討した。

### 2 実験方法

クロムシェービング粉に対する重合：

攪拌装置付きステンレス製重合容器（内容積10 l）に水（6 l）、プロピレンオキサイド（25 g）、氷酢酸（96 g）、クロムシェービング粉（CrShe：クロム含有量 4.3 % 600 g）の順に添加し密栓して攪拌しながら40℃で12時間保持した。ついで、メタクリル酸メチル（MMA 600 g）を添加し、室温で12時間保持し、窒素を1時間通じて重合系内を脱気した後、密栓した。重合は、重合開始剤を用いないで<sup>1)</sup>、40～50℃で8時間の条件で行った。重合混合物をろ過、水洗、乾燥して重合生成物を得た。

### 3 結果と考察

CrSheへのMMAの重合を、50℃と比較的高い重合温度でしかも重合液のpHを3とし、コラーゲン線維は十分膨潤している条件下で行ったにもかかわらず、重合率は11%と低かった。重合率が高くならなかった理由として、クロム鞣しによって形成されているコラーゲン線維間の架橋がMMAモノマーの線維内部への浸透・拡散を阻害しているためと考えられる。そこで、CrSheへのMMAによる重合生成物を脱クロム処理して、一部クロム成分を残した重合体（D-CrShe：クロム含有量 2.3%）を調製し、引き続きD-CrSheに対するMMAによる重合を行った。重合は重合液のpHによって大きく変動した（図1）。重合系全体（線維内外の重合率の和）の重合率はpH 1.8付近において急激に上昇し、pH 2付近において極大となり、その後pHの上昇と共に重合率は緩やかに低下した。低pH域（0.5～1.6）において線維外に白色懸濁体の生成が観察された。

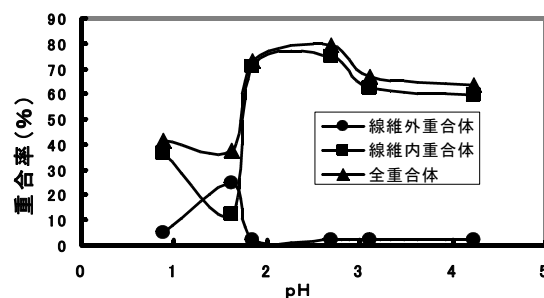


図1 シェービング粉へのMMA無触媒重合（pHの影響）

しかし、pH 2以上では懸濁体は全く生成されていない。一方、比較のため行ったクロム鞣しされていないコラーゲン粗線維を用いた重合実験では、重合温度が40℃と低い条件にもかかわらず、pH 2～5.5の範囲で線維外重合率は15～35%に達した。

以上の結果からCrSheを軽度脱クロム処理することによって高い重合温度、酸性度の高い重合母液を使用する等、過酷な条件下であってもコラーゲンの構造を保持したまま、高重合率でグラフト共重合できることが分かった。また、D-CrSheを原料として重合条件（例えば、高重合温度、低pHの重合母液）を選ぶことによって高濃度で懸濁状のグラフト共重合体が得られた。得られた懸濁状グラフト共重合体は再鞣剤への応用が期待できる。

### 4 結 論

軽度脱クロム処理したクロムシェービング粉を用いることによってコラーゲンを変性させることなく高温、強酸性重合母液による無触媒重合が可能であることが分かった。

### 参 考 文 献

- 1) アミノ基を含有する高分子・粉体を基材とするグラフト共重合体製造方法（特許第2578538）

（文責 岸部正行）

（校閲 奥村城次郎）

## 74 鞣し工程におけるクリーン技術開発(1)

杉本 太, 西森昭人, 佐伯 靖, 奥村城次郎

### 1 目 的

皮革産業は製革上用水の使用量が多く、併せて高負荷な排水が多量に発生する。その処理には多大な処理コストが必要となり、コスト削減の対応が急務である。本報告では、廃棄物の発生を抑制することを第一に考え、資源の循環、再利用処理、使用量の削減を中心に、鞣し工程から排出されるクロムの対応技術について、これまでの研究をもとに調査・検討を行った。

### 2 調査・検討の内容

項目としては、1) クロムを沈殿するなどの物理・化学的な処理により分離・回収する方法、2) クロム鞣し排水の直接循環利用、3) 鞣し方法の技術的な改善検討について調べた。

### 3 結果と考察

#### 3.1 クロムの分離・回収

クロムの分離回収のための沈降剤については、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムを用いた結果、酸化マグネシウムの沈降性および脱水性が優れていたが、アルカリ剤による沈降性の差異も見られた。回収法では、シュウ酸イオンによりクロム(III)錯体を形成させ、クロムの沈殿を生成させることなく過酸化水素により酸化し、クロム酸塩として回収したり、界面活性剤を用いた浮選分離によりクロムがpH 7.5で98%以上回収除去された例や、膜分離によるクロム回収により逆浸透膜でクロムを75%程度に濃縮処理する例がある。また、高分子凝集剤と無機凝集剤を併用した凝集処理に超音波処理を施すことにより、クロムの除去率が30%程度増加した報告や、電解酸化によりクロム(III)をクロム(VI)に酸化し、還元剤による調製により塩基性硫酸クロムとして再利用する方法やイオン交換樹脂によるクロムの循環通液により回収分離する方法などが明らかとなった。

#### 3.2 クロム鞣し液の回収・直接循環利用

排水の直接循環にはピククルークロム鞣し液の循環、クロム鞣し液の循環などがある。技術的には革の化学的、物理的特性を損なうことなく20回程度の循環利用は可能であるが、実際に余り利用されていないのは、近年の鞣

し剤単価の変動により、20~30年前の200円/kgから70~100円/kgまで低下し、環境面への考慮をする反面再利用として薬品代から見たメリットが大きくないなどの認識や、操作の煩雑さなどにより敬遠され、利用が低いものと推察される。しかし、製造コストの一部として見れば、メリットとして大きくなると思われるが、原皮を鞣す生産規模・数量でその効果も異なることがわかった。

#### 3.3 鞣し方法の技術的な改善検討

鞣し剤としてクロムの他、アルミニウム、ジルコニウム等の金属塩や植物タンニン類、アルデヒド類、グリオキザール類などあるものの、鞣し剤にクロム(III)が主として使用されるのは、革の熱収縮温度が他の鞣し剤で70~90℃に対し、クロムは100~120℃となり、鞣し後の染色性も優れるため、現状でも多く利用されている。これまで、省クロム、非クロム鞣しなど、他の鞣し剤を使用または併用した鞣しや、少量(通常量の50%以下)のクロムを添加して鞣しを行い、シェービング処理後、再鞣しをすることでクロム使用量の削減を図ったりしている。

### 4 結 論

クロムを分離回収・再利用する方法は、ヨーロッパにおいて実用化研究例が、鞣し排水の直接循環処理では、わが国において過去に企業での実用化例がある。今後はクロムなどの含有成分をできるだけ系外に出さない、または出さない(ゼロエミッション化)などの考え方により汚泥の減量化対策を含め、現状の脱毛などの準備工程から鞣し、仕上げ工程までの排水を合わせた総合排水処理において、作業・工程面での見直しなどの検討を行い、たとえば、BOD、COD等の高負荷な準備工程からの排水とクロムを多量に含有する鞣し工程の排水を分別して回収し、鞣し工程でクロムを調整後、再利用すれば資源の有効利用となる。さらにクロムを含有しない汚泥生成となれば、焼却をはじめ円滑な処理が図れるが、分別系の場合、現状のランニングコストを処理工程の増える分のコストを含めて低く設定できれば有用性は増すと推察される。

(文責 杉本 太)

(校閲 奥村城次郎)

所在地

(技術企画部、技術支援部、材料技術部、ものづくり開発部)

〒 654-0037 神戸市須磨区行平町3丁目1-12

Tel. (078)731-4033 FAX (078)735-7845

(機械金属工業技術支援センター)

〒 673-0405 三木市平田字フケ240-1

Tel. (0794)82-0026 FAX (0794)83-6230

(繊維工業技術支援センター)

〒 677-0054 西脇市野村上ノ段1790-496

Tel. (0795)22-2041 FAX (0795)22-3671

(皮革工業技術支援センター)

〒 670-0811 姫路市野里字東河原3

Tel. (0792)82-2290 FAX (0792)22-9043

---

---

## 兵庫県立工業技術センター研究報告書 第13号

(平成16年版)

平成16年8月25日発行

発行所 兵庫県立工業技術センター

〒 654-0037 神戸市須磨区行平町3丁目1-12

---

---

