

REPORT
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE

滋賀県工業技術総合センター

研究報告

REPORT
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE

2010 研究報告

滋賀県工業技術総合センター

2010

目 次

1) 超音波による高周波焼入れ層深さ評価に関する研究 (第3報)	1
- 斜角入射焼入れ硬化層からの応答信号について -	
井上栄一	
2) ハイパースペクトル画像センシングの産業応用に関する研究開発 (第2報)	6
深尾典久	
3) 腰痛防止のための簡易腰部筋力計測センサシステムの開発 (第一報)	9
藤井利徳	
4) 医療用Ti合金上への均一分散多孔質組織形成についての研究 (第1報)	12
岡田太郎	
5) ものづくり価値を評価する手法の開発研究 (第2報)	15
野上雅彦	
6) 簡易型エリア監視システムの開発 (2)	19
- 赤外線センサを用いた移動体検知 -	
櫻井 淳	
7) 光アシスト超音波イメージング技術に関する研究 (第1報)	22
小川栄司	
8) 機械異常音検査のための音源探査に関する研究 (第1報)	29
平野 真	
9) マイクロ波を用いたポリ乳酸のケミカルリサイクル	33
平尾浩一	
10) 熱電変換材料の高性能化に関する研究 (第3報)	37
安達智彦 佐々木宗生	

- 11) ゴルーゲル法による機能性薄膜の創製 (第3報) 40
ー ガスバリア性を有する有機-無機ハイブリッド膜の創製 ー
山本和弘 佐々木宗生 坂山邦彦
- 12) 超臨界反応場における化合物の高機能化に関する研究 (3) 43
ー 超臨界アルコールを用いる C-C 結合形成反応 ー
上田中隆志
- 13) アルミ・マグネシウムダイキャスト用金型の低温拡散表面処理硬化法の開発 (第2報) . . . 47
ー 乾式表面処理法と湿式表面処理法の融合化に関する研究 ー
佐々木宗生
- 14) 微量分析技術のための超高感度蛍光測定技術の開発 (2) 50
ー 小型 FCS 測定装置を用いた蛍光 1 分子評価法のためのモデル系の確立 ー
白井伸明 岡田俊樹 川崎雅生
- 15) ナノ粒子複合化高機能性膜の研究開発 (第2報) 54
那須喜一
- 16) 滋賀の伝統発酵技術を活かした地域資源高度化開発 58
ー 鮎鮓等の食品機能性評価 (ORAC 法、ACE 変換酵素阻害活性) ー
岡田俊樹 白井伸明 那須喜一
- 17) 感性価値対応型陶器製品の開発研究 63
ー 五感にひびく不思議な陶器 ー
西尾隆臣 川澄一司 伊藤公一 高畑宏亮 山内美香 中島 孝
- 18) スリップキャスト法によるガラスセラミックス製品の開発 68
横井川正美
- 19) 信楽焼陶土の高品位化の研究 72
中島 孝

超音波による高周波焼入れ層深さ評価に関する研究 — 焼入れ硬化層からの応答信号について —

井上栄一*
INOUE Eiichi

要旨： 本研究は、高周波焼入れされた自動車部品に超音波を送信し、試験体内部を透過した応答信号を解析することで、焼入れ硬化層の欠陥検出を行う検査技術の開発とその技術移転を目的としている。本報では、高周波用超音波探触子を用いて試験体に垂直入射させ組織散乱波を観測したところ、表面反射波を起点にすると組織散乱波の生じ始める時間が、有効硬化層深さに応じて遅くなることがわかった。また、中周波用超音波探触子を用いて試験体に斜角入射させ組織散乱波を観測したところ、組織散乱波近傍の波形が比較的再現性良く観察できる等の知見を得たので報告する。

1. はじめに

前報で、三原等の論文¹⁾に記された高周波利用の有効性を確認するために、まず 35MHz と 55MHz を公称周波数に持つ高周波型探触子を用いた検査システムを構築する際の問題を調査し、ケーブル長や、表面状態、水距離等の注意すべき点について明らかにした。

本報では、さらに、垂直入射法で有効硬化層深さ近傍の反射波形を計測したところ、2mm 以上の焼入れ硬化層では組織散乱波が明確に観察できた。また、石川等が、公開特許公報²⁾で、『横波反射波を積極的に利用し、材の焼入れ硬化層の深さを測定』すると記していることを参考に、実用上有効と考えられる斜角入射法を用い、入射角 19° 近傍で有効硬化層深さ付近の反射波形を観察したところ、再現性が高い波形が観察できたので報告する。

2. 実験方法

2.1. 超音波測定

今回使用した実験装置は図 1 のとおりで、全没式水浸法による測定を行った。垂直入射法では $\theta = 0$ として実施した。

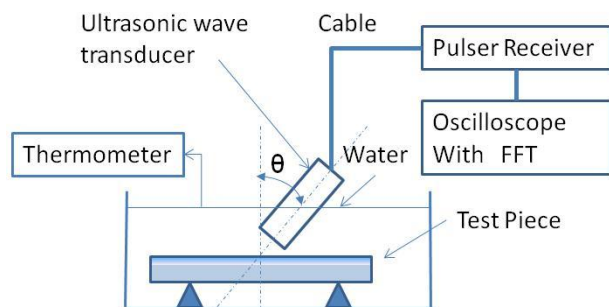


図 1 実験装置概要

超音波送受信機は、Panametrics 社製 Model 5900PR またオシロスコープは、LeQroy 社製 Model 9384L である。

2.1.1 超音波探触子

垂直入射法で使用した超音波探触子は、35MHz と 55MHz の ISL 社製、また斜角入射法で使用したのは 25MHz の Harisonic 社製の水浸法用探触子である。

2.2 試験片

前報で報告したのと同じものを使用し、焼入れ無し 1 本と焼入れをした 3 本の計 4 本、焼入れをした試験片の硬さ推移曲線は図 2 のとおりで、試験片の有効硬化層深さはほぼ 1mm、2mm、3mm となっている。

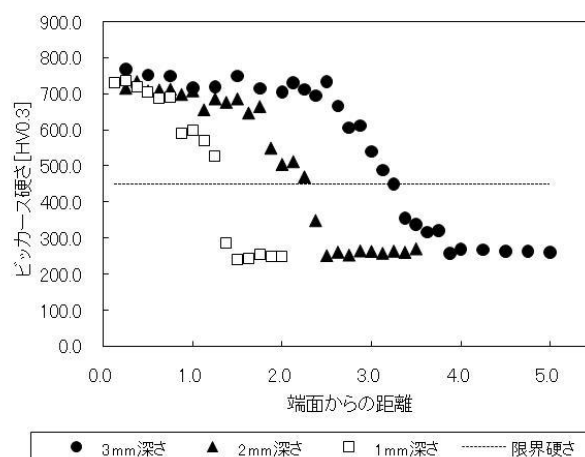


図 2 硬さ推移曲線

2.3 斜角入射

水中に置いた鋼材の試験体へ超音波を入射角 i で入射させた場合、屈折角 θ は、図 3 の様に音速比で変化し、 θ が 90° 以上では波が伝播しない。

* 機械電子担当

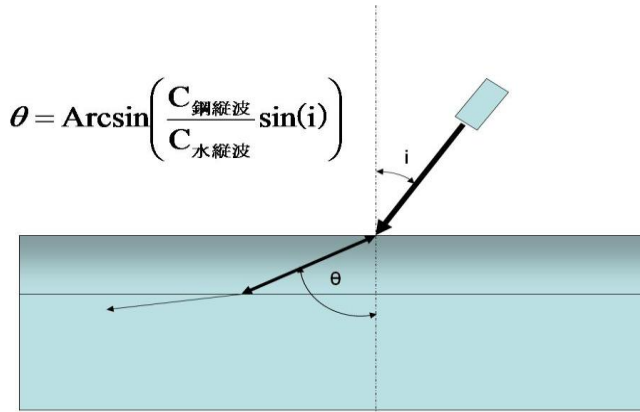


図 3 斜角入射した場合の伝搬

鋼の表面層から 3mm の深さで界面反射が生じると仮定すると、超音波のモードの違いによる伝播では、図 4 から縦波、横波および表面波、それぞれで 14.5°、27.3° および 29.2° 付近で θ が 90° となるため音が伝播しなくなる。したがって斜角入射で横波を応用するには、15° から 27° で検討することになる。また、図 4 より 20° を超えると表面波の方が先に到達することが分かる。

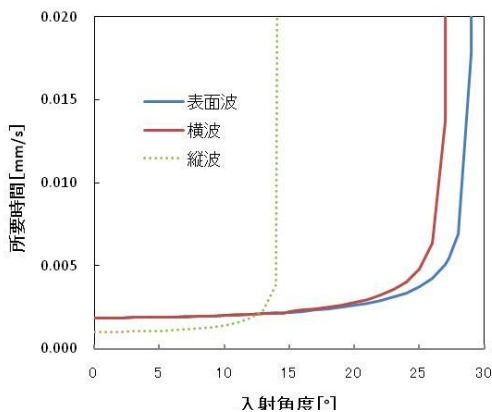


図 4 波のモードによる入射角と伝播時間の関係

3. 実験結果と考察

3.1 垂直入射による応答波形

3.1.1 硬化層近傍からの反射波

35MHz および 55MHz の探触子を使用して実験したところ、前報での報告と同様に 55MHz の信号が明確であったため、55MHz を使用して水距離を約 1mm から 10mm まで 0.5mm 刻みで変化させて反射信号を得た。その中から代表的な波形式例として水距離が 3mm の時の、焼入れ無し、2mm および 3mm の場合の組織散乱波推定部の波形を図 5 に示す。

3.1.2 硬さ推移曲線による伝播時間推定

また、図 2 で得た硬さ推移曲線より表面からの位

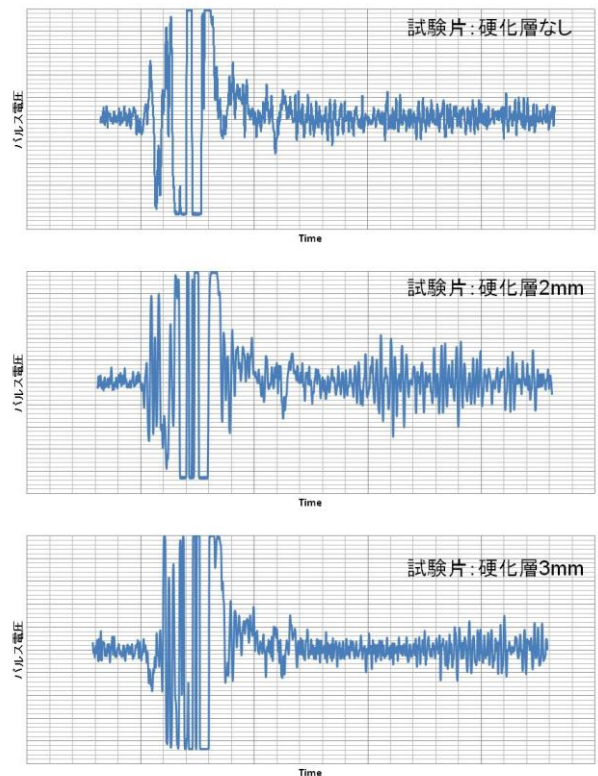


図 5 水距離 3mm での表面波と反射波

置が明らかなことから、焼入れ硬化層の音速をほぼ 5950m/sec と仮定して、その往復に要する時間を求めると図 6 の様になる。

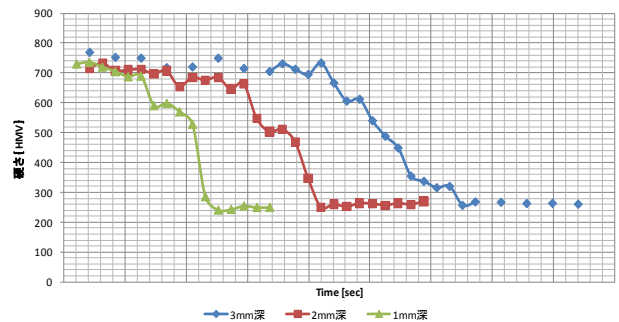


図 6 硬化層深さにおける推定往復伝搬時間

3.1.3 反射波形と硬化層深さの関係

図 2 および図 6 の結果から、硬化層深さと散乱波推定部の反射波形との関係を両図の時間軸を重ね合わせて作成すると図 7 の様になる。

この結果、硬化層深さ 1mm は、表面反射波後半の信号の影響を受けるため、垂直入射法では検出できないと考えられる。

一方、硬化層深さ 2mm と 3mm については、組織散乱波と推定される部分からの反射波形が確認できる。

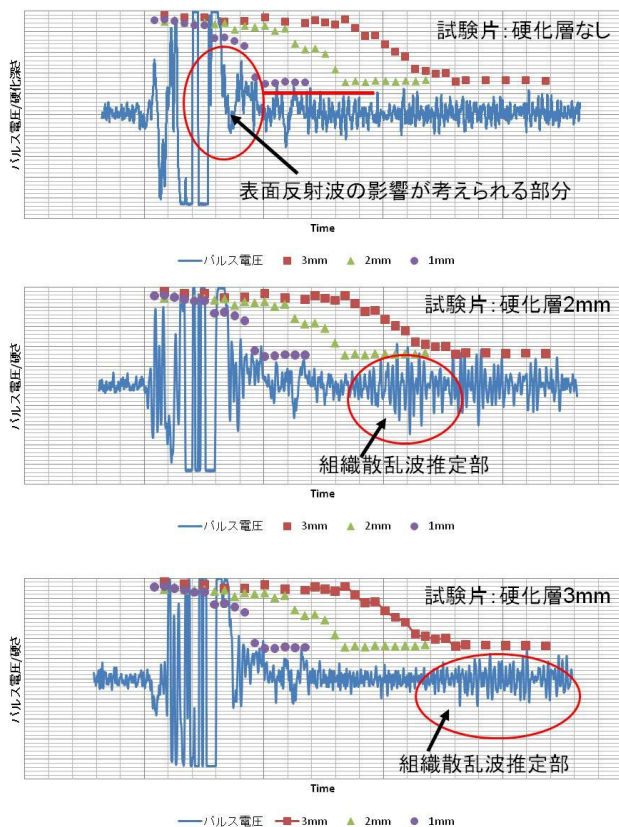


図 7 硬化層深さにおける推定往復伝搬時間

しかし、得られた波形は散乱波の立ち上がり時間を判別しにくい信号であるため、深さの定量化の際には信号処理等による焼入れ終端部や有効硬化層深さ確定方法の検討が必要になると考えられる。

3.2 斜角入射による応答波形

代表的な観察波形を図 8 に示す。本実験では、表面反射波から組織散乱波近傍を拡大して観察することにした。

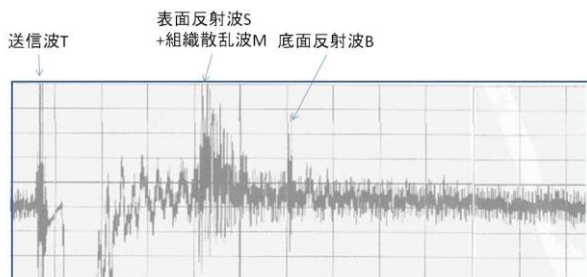


図 8 観察波形全体

3.2.1 入射角による応答波形の関係

前述した石川等の文献²⁾を参考に入射角の中央値を 19° として角度を α だけ変えて実験をした結果の中から、有効硬化層深さ 1mm のものを図 9 に示す。

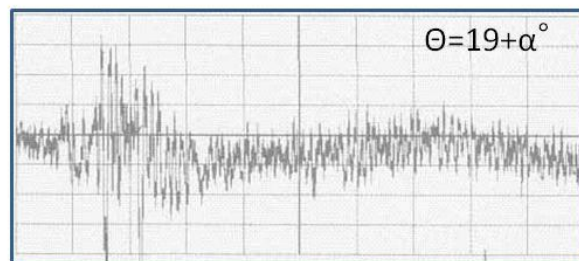
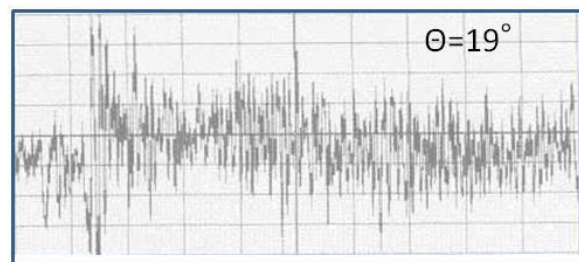
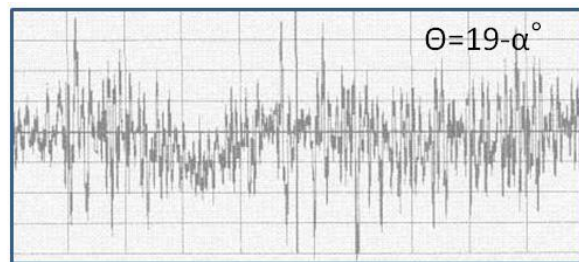


図 9 入射角と応答波形 (有効硬化層 1mm)

α° 分だけ傾きが小さくなるより、大きくなる方が散乱波の確認がやや困難となることがわかる。

3.2.2 硬化層深さと応答波形の関係

入射角 19° と $19 - \alpha^\circ$ の場合の、硬化層深さ 1mm、2mm、3mm の試験片での各応答波形を図 10 に示す。

硬化層深さ 3mm では、 19° で測定した場合に、応答波形が伝播距離増加に起因すると思われる減衰によって、組織散乱波が確認しにくかったが、それ以外では比較的、再現性が高く感じられた。

また、得られた反射波形は、垂直入射法の時と同様、散乱波の立ち上がり時間が判別しにくい信号であるため、こちらも定量化の際には信号処理等での焼入れ終端部や有効硬化層深さの確定方法の検討が必要であると考えられる。

4. まとめ

公称周波数 55MHz の高周波用超音波探触子を用いて垂直入射法により実験したところ、次の様な結果を得た。

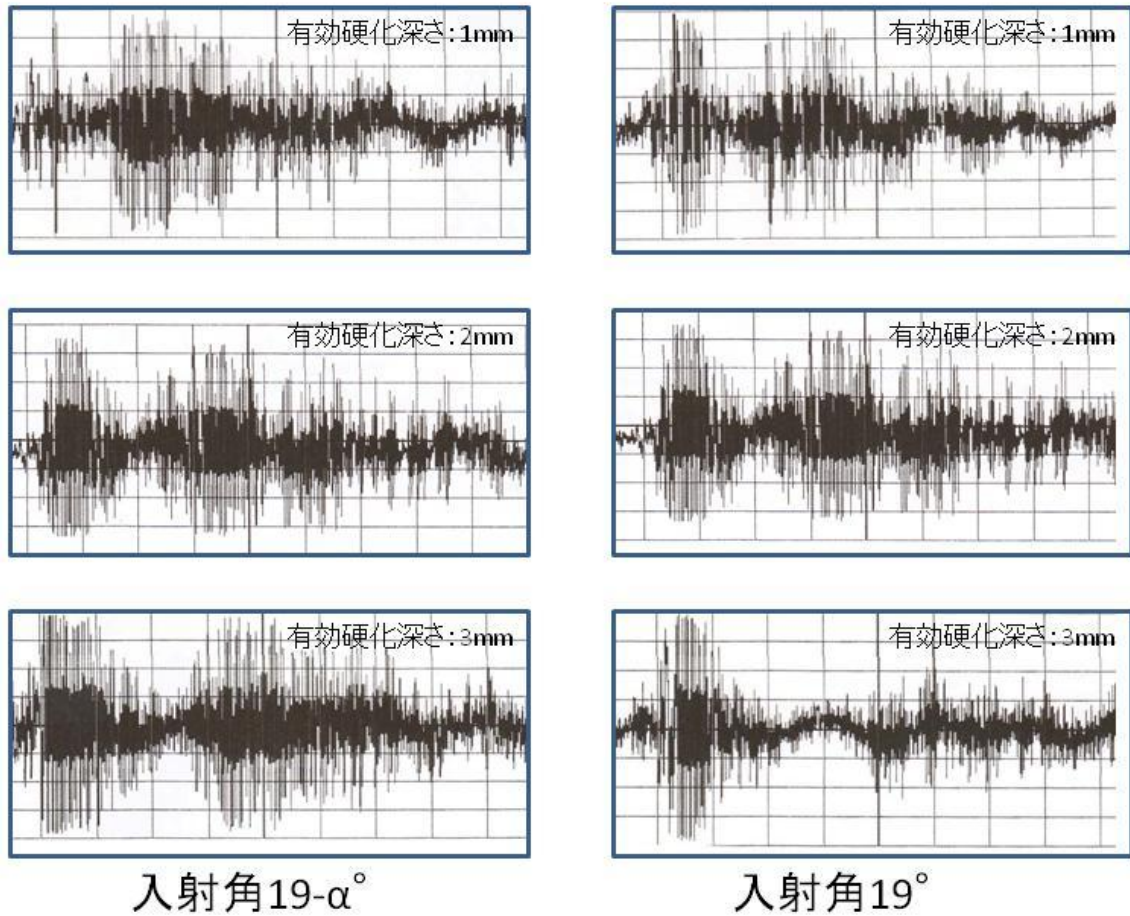


図 10 有効硬化層深さと応答波形

- (1) 硬化層深さ 2mm、3mm については硬化層界面による組織散乱波と考えられる信号が明確に確認できた。
- (2) 硬化層深さ 1mm については、焼入れ無しでの信号からも明らかな様に、表面反射波の後半に影響されるため波形観察が難しい。
また、公称周波数 25MHz の中周波用超音波探触子を用いて斜角入射法により実験したところ、次の様な結果を得た。
 - (1) 斜角入射では、使用する波形の波のモード－縦波、横波、表面波－の違いにより利用するモードによって角度調整が重要な因子となる。
 - (2) 入射角が大きくなると経路が長くなるため応答波形の減衰が大きくなる。
 - (3) 入射角 19° で硬化層深さ 3mm の試験体に行った結果では、応答波形が減衰のため散乱波が確認しにくくなった。
 - (4) 硬化層深さの定量化のためには、組織散乱波内での有効硬化層深さ部の推定を行うための手法を検討する必要がある。

5. 今後の課題

高周波探触子を使用した垂直入射法による硬化層深さ付近の反射信号を確認し、硬化層深さ 1mm を超えるものについては、検出が可能であることが分かった。しかし、高周波用探触子による信号計測はケーブルの取り回しや探触子と試験体間の水距離の問題等があり、測定システム構築上制限される部分が多いため、実用的ではないと考えられた。

そこで、中周波用探触子を使用した斜角入射法による硬化層深さ付近の応答波形を確認したところ、19° の入射角の測定では 3mm の硬化層深さの場合に、組織散乱波の検出が困難であったものの、それ以外では比較的安定的な応答波形がケーブル長等の問題もなく観察できたことから、実用に向けては、中周波用探触子を斜角入射した波形を用いたシステムを採用し、硬化層深さを決定するための、何らかの定量化技法について今後は検討する必要があると考える。

謝辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構の平成20年度採択課題、地域ニーズ即応型「自動車部品の超音波による高周波焼入部材検査技術の開発」の結果等を踏まえて行ったものであり、岩清水幸夫立命館大学特任教授および近藤真琴甲西高周波工業株式会社代表取締役会長を初め共同研究者諸氏、特に株式会社ケーディー和田実氏には研究に際し、多大なる御支援をいただいたことをここに感謝する。

参考文献

- 1) 三原毅他、組織散乱エコーによる硬化層深さの評価、非破壊検査協会秋期講演論文集、pp. 315-322 (1994)
- 2) 石川公一外1名、超音波の横波を利用した層厚測定装置、特許公開 平 08-94344 (1996)
- 3) 北坂純一外2名、超音波による組織変化の検出方法及び検出装置、特許公開 2007-85949 (2007)

ハイパースペクトル画像センシングの産業応用に関する 研究開発（第2報）

深尾 典久*
FUKAO Norihisa

要旨：本研究では、画素毎に分光情報を有するハイパースペクトル画像を用いた検査のための基盤技術を確立する。通常の画像計測では、人間の目の構造に由来する三原色の情報を取り扱うが、同じ色に見える対象であってもその分光特性は様々である。この点に着目して、各画素のスペクトルについて教師付分類手法などの統計手法を用いて分類することで、測定対象の判別を行う。本年度は、可視光の他近赤外光源を用いた計測について検討を行うとともに電子部品など工業製品を対象とした計測データの蓄積を行った。

1. はじめに

通常のカラー画像処理が人間の目に由来する RGB のデータからなるのに対して、ハイパースペクトル画像では各画素がスペクトルの情報を持つ。同じ色に見える対象であってもそのスペクトルは様々であることから、画素毎にそのスペクトルを撮影することで、電子回路部品におけるレジスト、ハンダ、ゴミなど目視では判別困難な対象の検査が期待されている。またこの技術は、工業製品以外でも、農業・医療など様々な分野への応用が期待されている。

本研究ではこの観点に基づき、ハイパースペクトル画像の撮影およびそれを用いた解析など検査のための基盤技術を形成するとともに、様々な分野への応用を模索する。

昨年度は、撮影環境を構築し教師付分類などの統計手法を用いた分類を行う実験環境を構築するとともに、医療および農産物への応用についての実験を行った。本年度は、昨年度の環境に加え、近赤外光源や偏光板を加えるとともに、工業部品への応用について、検討を行った。

2. 実験装置

2.1. 実験装置

本研究で用いる実験装置の概要を表1に示す。本年度は、昨年度までの環境に加えて、近赤外LED光源および偏光板を用いた。解析環境として用いたENVIを用いる場合のデータ解析手法を図1に示す。

HSC1701での計測データは、逆BIL(Band Interleaved by Line) Byteフォーマット(データサイズ42MByte)の相対強度データとして保存される。測定対象について計測後データ変換を行いBILフォーマットとして保存するとともに、リファレンスと

なる白板についても同様のデータを用意する。それらを用いて正規化演算を行うことで、BIL Floatフォーマット(データサイズ166MByte)の相対反射率データが得られる。得られた相対反射率データを解析ソフトウェアENVIを用いて解析を行う。

表1 主な仕様

ハイパースペクトルカメラ
HSC1701 (エバジャパン)
分光方式：透過型回折格子
撮影方式：掃引式
波長範囲：350~1050nm
スペクトル分解能：5nm
データ解像度：640×480
測定バンド、階調：141band×8bit
光源
ハロゲンライト(可視域)：PH-300(ハタヤ)
近赤外LED： K-Light (SUN-MECHATRONICS)
解析環境
ENVI / IDL (ITT VIS)

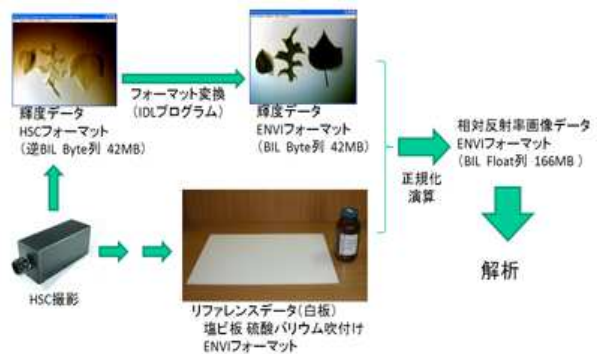


図1 計測データ

* 機械電子担当

2.2. 光学特性

ハイパースペクトルカメラの撮影波長範囲は、350nm～1050nm であるが、従来従来から用いているハロゲン光源では、波長約 850nm 以上の近赤外域での光量が不足する。そこで、新たに近赤外 LED 光源を用いた。ハロゲンライトおよび近赤外 LED 光源のスペクトルを図 2 に示す。

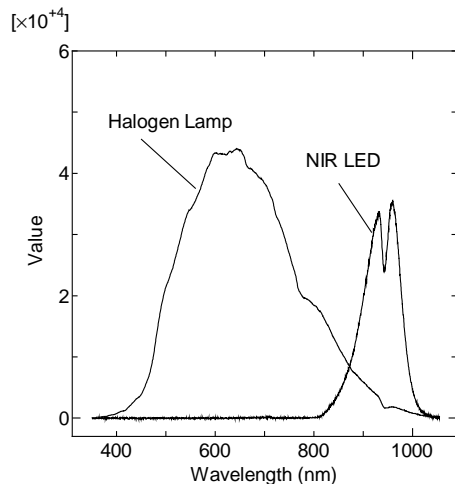


図 2 ハロゲンライトおよび近赤外 LED

また、ハイパースペクトルカメラの光学特性を評価するため、同一の蛍光灯を、本研究で用いるハイパースペクトルカメラ HSC1701 および比較用の分光光度計 BWTEK BRC112E を用いて計測することで、可視広域におけるハイパースペクトルカメラの特性評価を行った。比較用の分光光度計 BRC112E は、光ファイバーを介して入光した 1 点の光を、分解能 0.5nm で分光することが可能である。

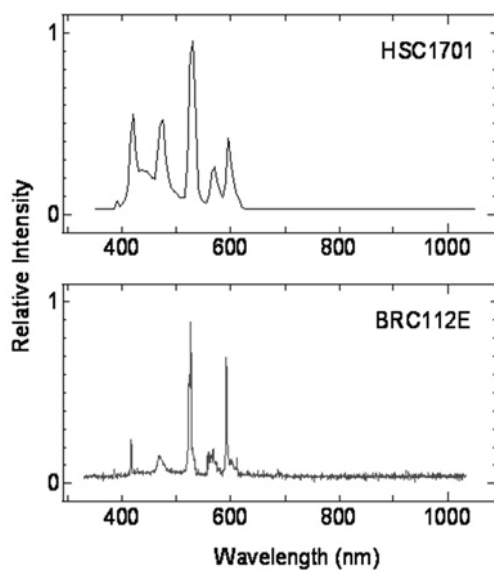


図 3 分光特性

両者の分光相対強度を図 2 に示す（上：HSC1701、下：BRC112E）。ここで、HSC1701 についてはスペクトル画像から蛍光灯中心部の強度を取り出した。また、BRC112E についても蛍光灯中央付近の強度を計測した。

両者とも、波長 410, 470, 530, 560, 590nm 付近に 5 カ所のピークが見られる。但し HSC1701 の強度は、BRC112E と比較してスペクトル幅は広く、ピークは鈍る傾向にあることが解る。これは、スペクトル分解能が、BRC112E は約 0.5nm であるのに対し、HSC1701 では 10 倍の 5nm であることによる制限である。しかしながら、HSC1701 では、画像としての分光相対強度が計測できることから、それを解析することで判別が可能となる。

3. 実験

3.1. LSI パッケージへの教師付分類の応用

スペクトルカメラで撮影した LSI パッケージについて、教師付分類手法によるクラスを行った。実験に用いたのは、図 4 に示す A,B,C 3 種類の LSI パッケージである。

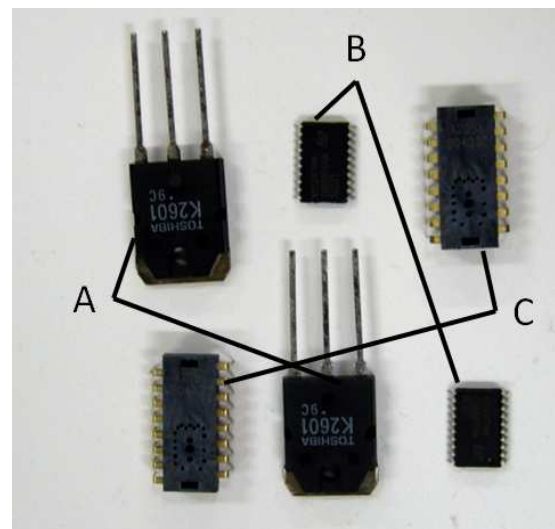


図 4 LSI パッケージ

それらの波長 400nm から 1000nm における分光相対反射率を図 5 に示す。各々は、波長 500nm から 700nm にかけての膨らみや波長 700nm から 1000nm にかけての勾配・形状において互いに特徴が見られる。これらの特徴を用い、教師付分類法を用いてクラス分けを行った。ここでは、前年度の実験において寸類精度が良かった SVM (Support Vector Machine) を用い、波長 450nm から 950nm に適用して分類を行った。その結果を図 6 に示す。これらを見ると、LSI A の周辺部と LSI B の間で僅かに誤認識が見られるものの、概ね良好に分離を行うことができた。

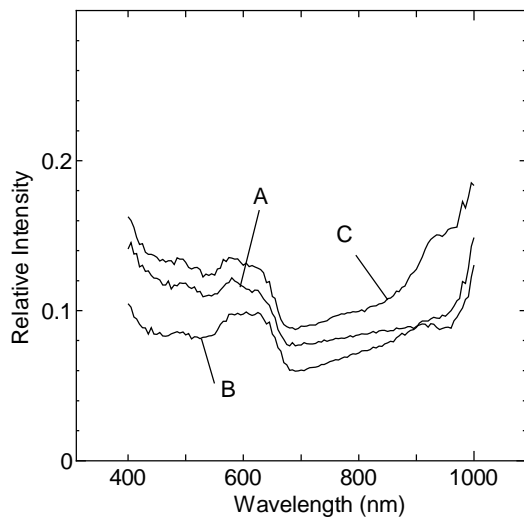


図5 分光相対反射率

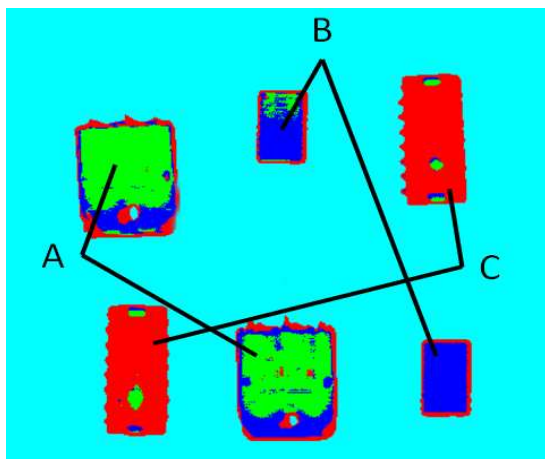


図6 教師付分類結果

分の結果においては、水平成分に比べて、皮下の血管などが強調されていることがわかる。

この方法は、食品はプラスチック材料などにも用いることができると考えられる。

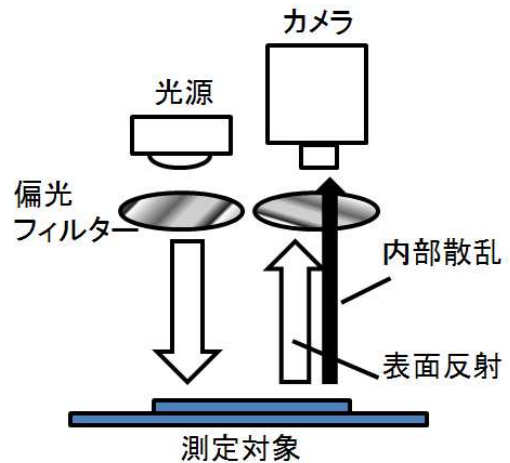


図7 偏光測定実験の構成



水平成分(表面反射)

垂直成分(内部反射)

図8 測定結果

3.2. 偏光測定

人の皮膚などある程度光を透過する測定対象において、光源およびカメラ入光部に偏光フィルターをおき偏光垂直成分を取り出すことで、表面での反射を取り除き、内部散乱を経過した後の反射光のみを撮影することが知られている。そこで本実験では、手の甲を例として血管など皮下の情報を強調して撮影することとした。

実験装置の構成を図7に示す。光源およびカメラ入光部に偏光フィルターをおき、カメラ入光部のフィルターを回転させることで、偏光水平成分および垂直成分の撮影を行った。

手の甲の水平成分および垂直成分の測定結果を図8に示す。なお、ここではスペクトル画像を撮影後、R : 660nm、G : 550nm、B : 405nmとしてRGB合成画像を生成した。

内部散乱反射を撮影した偏光対直成分では垂直成

4. まとめ

本年度は昨年度に引き続き教師付分類法について取り扱い電子部品など工業製品を対象とした計測データの蓄積を行った。光源について、従来からの可視光源に加え、近赤外LEDを導入することで、400から1000nmの波長域でのスペクトル画像撮影ができるようにした。また、偏光板を用いた内部反射画像の計測についても検討を行い、手の甲についての確認実験を行った。

今後は、これらの手法について引き続き研究を行うとともに画像処理ライブラリの応用についても研究を行いたい。

腰痛防止のための簡易腰部筋力計測センサシステムの開発

(第一報)

藤井 利徳*
FUJII Toshinori

要旨 工場内での労働や介護作業での腰痛の予防を目的に、背筋の動きを検出する簡易筋力センサを用いて人体の姿勢や動作を同定し、腰部への負荷を推定できる腰痛予防システムを開発する。本年度は、簡易筋力センサの試作およびそれを用いた確認実験を行った。試作した簡易筋力センサは、ひずみゲージを用いて筋肉の動きを検出できるものとした。その筋力センサを腰部に貼り付け、種々の動作や姿勢でのセンサ出力を評価した。その結果、動作の違いによるセンサ出力の変化が確認できたことから、簡易筋力センサを用いた腰痛防止システムの可能性を見いだすことができた。

1 はじめに

工場内での労働において、無理な姿勢での長時間の作業や重量物の搬送により腰痛発症が社会的な問題となっている。また、介護作業者の日常業務も体に負担のかかる重労働であり、腰痛発症の割合が多い。このような腰痛発症は、仕事に支障を来すだけでなく、普段の生活にも悪影響を及ぼしかねない。これまでの研究や調査において、腰痛発症に及ぼす工場内での種々の動作や作業姿勢の影響について報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。これら腰痛発症と各種作業姿勢との関連を調査する研究において、腰部負荷の推定には種々の作業姿勢分類方法が用いられる。代表的なものとして、OWAS 作業姿勢分類システム (Ovako Working Posture Analysing System)⁽³⁾、トヨタ式機能評価法⁽⁴⁾、長町式作業姿勢診断図⁽⁵⁾、独立行政法人 高齢・障害者雇用支援機構による作業姿勢負担評価システム⁽⁶⁾等がある。これらの作業姿勢分類方法は、単純なものから非常にきめ細かく分類されているものまで多岐にわたるが、比較的容易に腰部への負荷を評価するには有効な方法である。これらの研究や調査の結果から、平成6年の厚生労働省通達では「職場における腰痛予防対策指針」が発表されている⁽⁷⁾。また、介護作業者のための腰痛予防対策として、作業時の姿勢に関するリスクの見積もりのチェックリストが厚生労働省から公開されている⁽⁸⁾。このように職場での腰痛予防については、企業や介護事業者は労働災害防止の観点から、その予防対策を施す必要がある。

上記の作業姿勢と腰痛発症の関係を調べた研究から、腰痛につながるような動作や姿勢を常時モニタリング・解析できるようになれば、腰部にかかる負荷を同定

でき、腰痛発症という大きなこれらの問題を解決できる可能性がある。しかしながら、これらの動作や姿勢の解析には、筋電計での計測やビデオを使った画像解析が用いられるが、装置が高価で大がかりになることから、多人数の常時モニタリングに利用することは現実的でない。

一方で、歩行や前屈といった動作と筋電計を使った脊柱起立筋の動きを調査した研究⁽⁹⁾によれば、種々の動作の際に脊柱起立筋がおおいに働いていることが明らかになっている。さらに、歩行だけでなく、重い荷物を持ち上げる、体を起こすといった動作をはじめ、体のバランスをとるときにも脊柱起立筋は働いている。

このようななにかと忙しく働いている脊柱起立筋の動きを検出・解析することで、体がいまどのような動作や姿勢をしているかを推定できる可能性がある。本研究では、腰痛予防のためのシステム構築を目的に、背中の筋肉の動きを検出する簡易筋力センサを作製し、その評価実験を実施した。

2 研究内容

2.1 センサの作製

図1に、作製した簡易筋力センサの写真を示す。アルミ板を機械加工し、枠の中に幅 5mm、長さ 15mm、厚さ 50 μ m の薄板を形成した。その薄板部にひずみゲージを貼り付け、薄板部の変形を検出できるようにした。体と接触する部分については、空気緩衝材を薄板部上に貼り付けた。筋肉が力を発生させる際は、筋肉が太くなる。この太くなるときの動きを空気緩衝材を介して薄板部の変形で検出する構造である。

2.2 腰部への取り付け

センサの腰部への取り付けは、ゴムのベルトを用い

* 機械電子担当

た。図2に、筋力センサをゴムベルトで腰に取り付けた状態を示す。背骨をはさんで左右の脊柱起立筋の動きを検出するために2個の筋力センサを使用した。センサの間隔は、左右の腰部で脊柱起立筋付近に当たるように配置している。

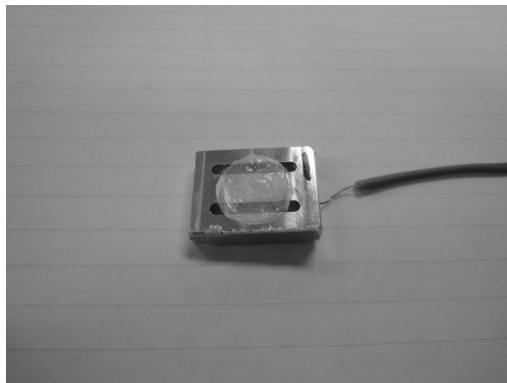


図1 簡易筋力センサ



図2 センサ取り付け状態

2.3 筋力センサの評価

材料試験機を用いて、作製したセンサの評価を実施した。図3に、試作した筋力センサの荷重と薄膜部のひずみの関係を示す。今回作製したセンサについては、両方ともほぼ同様のグラフになったことから、修正等を行わずに実験に使用した。

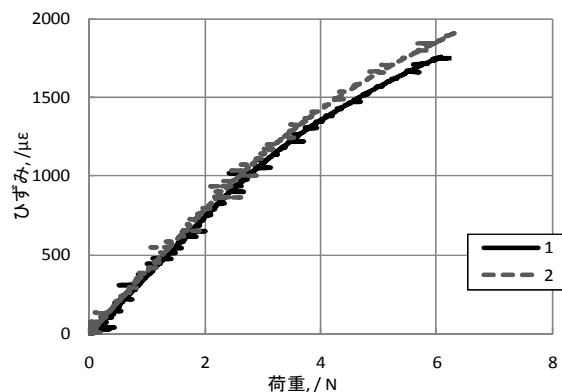


図3 簡易筋力センサの荷重と薄膜部のひずみの関係

2.4 種々の動作での評価実験

図4に、その場で足踏みしたときのセンサ出力図を示す。実線が右側の筋肉に取り付けたセンサ出力、破線が左側に取り付けたセンサ出力である。また、グラフ内の△、▲マークはそれぞれ右足と左足を踏み降ろしたタイミングを示している。右足を踏み降ろしたタイミングで左側のセンサの出力が増加し、ほぼ同時に右側のセンサの出力が減少する。左足が浮いているあいだは常に左側のセンサから出力され、左足着地と同時に徐々に減少する。その場足踏みの場合は、基本的には浮いている足側の背筋が活動しているのがわかる。

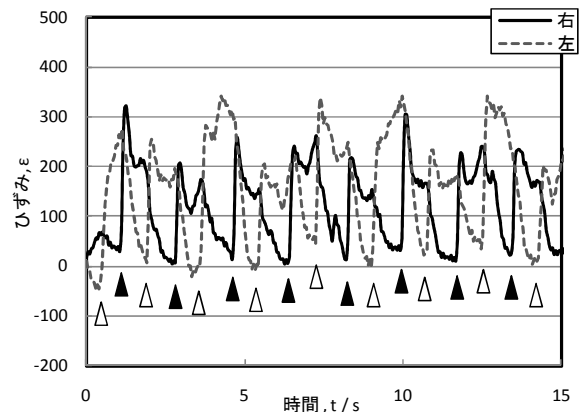


図4 その場足踏みをしたときのセンサ出力

図5に、5 kgのおもりを胸の前で持ち、手を前後に出したり引いたりしたときのセンサ出力図を示す。図4と同じく、実線が右側に取り付けたセンサ出力、破線が左側に取り付けたセンサ出力である。図中の△で両手を前に伸ばし、▼で胸前に戻している。両手を前に突き出すと両側のセンサ出力が同様に増加し、両手を胸前に戻すと減少しているのがわかる。

人間の体は、背骨という支柱をそのまわりの筋肉のばねで支えているモデルで表される。体の前で同じ重さの荷物を持っていても、体の近くで持つ場合は背骨を支点したときのモーメントは小さくなる。逆に体から離して持つ場合はモーメントが大きくなる。図5からはモーメントの大小によって、脊柱起立筋の働きが強弱することを示している。

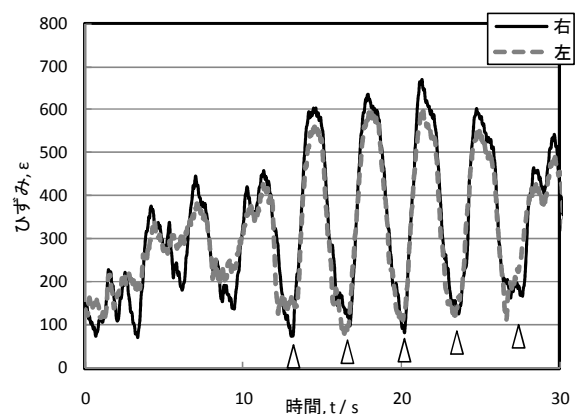


図5 おもりを前後に動かしたときのセンサ出力

図6に、椅子からの立ち上がり、椅子に座るときのセンサ出力図を示す。▽は座る動作の開始、▼立ち上がる動作の開始を示している。最初、立った状態から座る瞬間に一瞬両側のセンサ出力が増加し、座っているときは立っているときよりも減少している。立ち上がる際には両側のセンサ出力が不安定に増加し、立っているあいだは座っているときよりも増加している。これは立ち上がりの際の体のバランスを取るために、脊柱起立筋が働いているためであると考えられる。

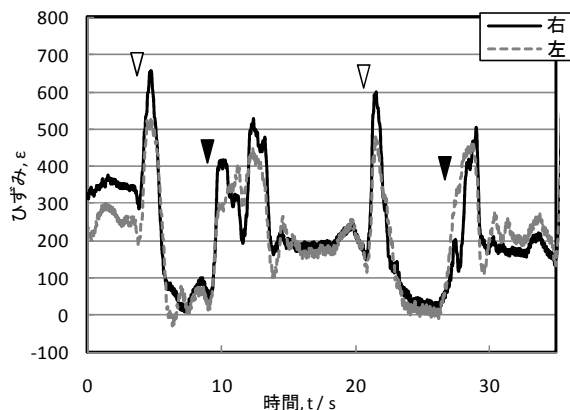


図6 椅子に座る、椅子から立ち上がったときのセンサ出力

図7に、立ったままで呼吸しているときのセンサ出力グラフを示す。図中の△は吸い込み開始、▼は吐き出し開始を示している。息を吸い込むごとにセンサ出力が上昇し、吐くごとに減少しているのがわかる。これは、背筋の活動ではなく、センサをおなか周りに巻いたベルトで固定しているため、腹部がふくれることでベルトが引っ張られるのにあわせてセンサが押しつけられることによるものである。背筋の活動を詳細に検証するためには、呼吸を検出することは不要であり、センサの取り付け方法等を検討する必要がある。

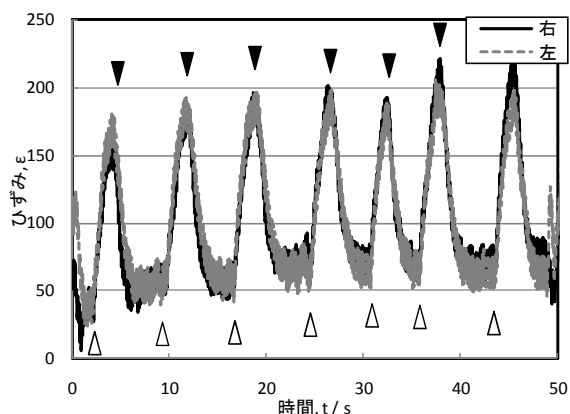


図4 呼吸の際のセンサ出力

このように、種々の動作によって、腰部に取り付けた筋力センサの出力に違いが生じることがわかった。今後、より詳細に姿勢や動作とセンサ出力との関係を

調べることで、姿勢・動作の同定の可能性を検討する予定である。

今後は取り付け位置の検討、その他動作解析手法を用いた詳細な姿勢・動作の検証ならびにキャリブレーション方法等を検証することが課題となる。

3 まとめ

腰痛予防のためのセンサシステムにおいて、筋肉の動きを検出するための筋力センサを試作し、評価実験を行い、以下の結果を得た。

- (1) ひずみゲージ式の筋力センサによって、筋肉の動きを検出することができた。
- (2) 種々の姿勢や動作における筋力センサの出力を検討した結果、姿勢や動作の違いによってセンサの出力に変化が見られた。このことから、腰部筋肉の動きを検出することで姿勢の推定が可能であると考えられる。

参考文献

- 1) 酒井園男ら：「腰痛多発業種における作業姿勢特性調査」，平成18年度 大阪産業保健推進センター 産業保健研究報告書，(2007)
- 2) 山本華代ら：「某製造工場における腰痛と作業姿勢および生活習慣との関係」，産業衛生学雑誌 46, 78-88(2004)
- 3) Karth O, et al：「Correcting working postures in industry: A practical method or analysis」，Applied Ergonomics 8, 199-201(1977)
- 4) 小出勲夫：「労働衛生と人間工学」，人間工学 26, 21-24(1990)
- 5) 長町三生：「高齢者のための作業環境改善」，労働衛生 38 No.8, 18-20(1992)
- 6) 「作業姿勢負担評価システム」，独立行政法人 高齢・障害者雇用支援機構
- 7) 「職場における腰痛予防対策指針」，厚生労働省 通達，平成6年9月6日付け基発第547号
- 8) 「介護作業者の腰痛予防対策チェックリスト」，厚生労働省労働基準局安全衛生部，<http://www.mhlw.go.jp/new-info/kobetu/roudou/gyousei/anzen/090706-1.html>
- 9) 江口淳子ら：「歩行時における脊柱起立筋活動」，川崎医療福祉学会誌 13 No.2, 357-362(2003)

医療用 Ti 合金上への均一分散多孔質組織形成についての研究 (第1報)

岡田 太郎*
Taro Okada

要旨 チタン合金製人工関節の表面には、生体骨との生体親和性を向上させるための多孔質加工が施されている。従来の溶射等を用いる積層方式からさらなる安全性向上を目指し、新たな多孔質形成法として食塩水中での電気分解による溶出を試みた。円柱形状の試料に対し、均一な多孔質組織を発生させるための母材の表面粗さ条件について調べたところ、表面粗さ $Ra=1\mu\text{m}$ 以下の凹凸が均一分散している必要があるとわかった。また、試料端部における激しい溶出に対しては、 $r=5$ 以上の r 加工を施すことが効果的であるとわかった。

1 はじめに

人工関節製品は体内への埋入後に事故を発生させない安全性を守ることが大前提となっている。そのため、三次元切削加工技術を駆使して母材となるチタン合金から複雑形状を削り出すことで部品点数を必要最小限に押さえ、機械強度や滅菌性が低下することを防いでいる。

人工関節を体内で固定するために、セメントレスタイプと呼ばれる人工関節には溶射等によって粒子を積層させて、再生した骨が入り込むための多孔質組織が形成される。しかしこれは上記の部品点数を削減するという考えからは外れていると言える。

そこで、逆に母材を溶出させることで多孔質組織の形成を行う。母材を溶出させて多孔質組織を得る方法として、酸を用いる方法があるが、人工関節素材であるチタン合金を溶出させるためには強毒性のフッ酸が必要である上に、溶出パターンへのマスクング処理を行う必要がある。廃液処理の工程も必要となるため、設備費だけでなくランニングコストや環境への負荷が非常に高い。

しかし一方で、チタン合金は食塩水中の電気分解で溶出する性質を持つ。また、エアブラストで溶出の起点となる表面欠陥を分散させた状態のチタン合金は、マスクング処理無しに特有の多孔質パターンで溶出することが判っている。そこで、均一な多孔質組織を発生させるためのエアブラストの条件を調査し、電気分解による溶出で気孔率と気孔径を制御した均一分散多孔質組織を形成することを試みた。

2 試料と実験装置

本実験に用いる実験試料は、インプラント製品に用いられるチタン合金 (Ti-6Al-4V) の $\phi 16\text{mm}$ の棒材に

対してエアブラスト処理を行った後に必要長さに切断して作製した。なお、エアブラスト装置 (SG-3ATCM-301:不二製作所) はエアガンが首振り機能を有し、回転テーブルと組み合わせることで棒材に対して均一なブラスト処理を行うことが可能である。なお、エアガンから 100mm の距離に加工物をセットしたときに高さ 200mm、幅 40mm の範囲に照射することが可能である。また、エアガンの気圧はメーカー推奨の 5 気圧、回転テーブルの回転速度は 50rpm で使用した。電気分解試験装置 (図 1) は容量 10L の浴と直流電源装置から成る。チタン合金試料を水槽の中心に配置して陽極とし、四方をステンレス製パンチングメタルで囲い陰極として電気分解を行った。発生した多孔質組織はコンフォーカル顕微鏡 (オプテリクス H1200:レーザーテック) を用いて観察を行った。

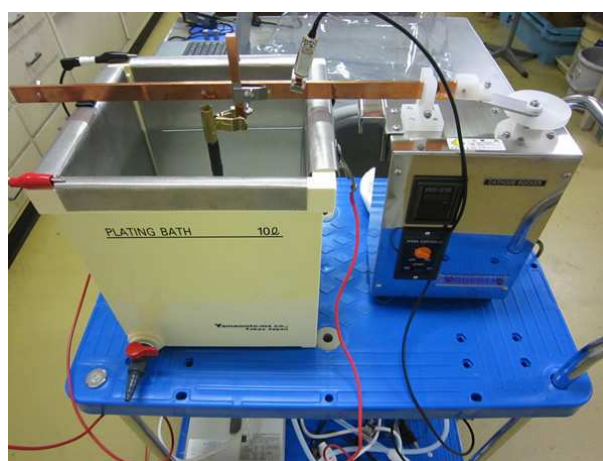


図 1 電気分解装置

* 機械電子担当

3 実験結果と考察

3.1 エアーブラストによる表面粗さの変化

長さ 150mm のチタン合金棒材に対して 0~30min の範囲でエアーブラスト処理を行い、表面粗さのパラメータを測定し経過時間を横軸としてプロットした。なお、各数値は 50 区間測定した結果の平均値である。

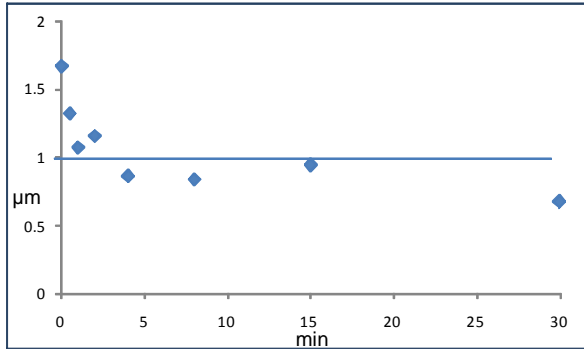


図2 ブラスト処理時間と平均粗さ Ra の関係

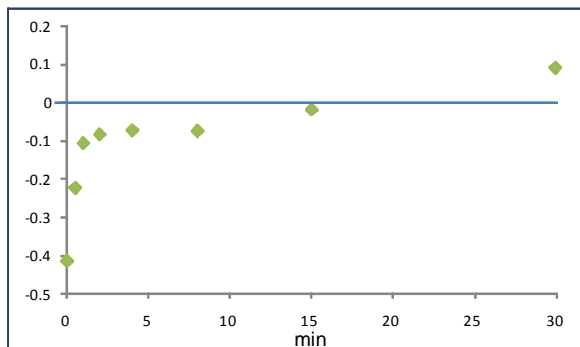


図3 ブラスト処理時間とスキューネス Rsk の関係

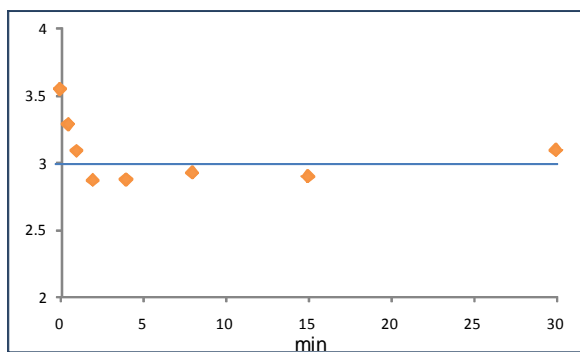


図4 ブラスト処理時間とクルトシス Rku の関係

平均粗さ Ra は、ブラスト処理を施していない状態では $1.73\mu\text{m}$ だが最初の 4 分間のブラスト処理で急激に低下し、 $1\mu\text{m}$ を下回り $0.86\mu\text{m}$ に達する。その後もブラスト処理を続けることで緩やかに低下を続ける。スキューネス Rsk、クルトシス Rku は最初の 2 分間で急激な変化を示すが、以降はそれぞれの基準値である $Rsk=0$ 、 $Rku=3$ に非常に近い数値を示す。これらの結果から、ブラスト処理による表面粗さの大きな変化は最初の 4 分間でほぼ完了することが確認できた。

そこで、表面粗さパラメータが急激に変化する 0~4 分間のブラスト処理材に対して 2.0%NaCl 水溶液中で電圧 17.5V で 5 分間の電気分解を行い、発生した多孔質組織の比較を行った (図 5,6,7)。



図5 電気分解によって発生した多孔質組織 (ブラスト処理なし)



図6 電気分解によって発生した多孔質組織 (ブラスト処理 2 分間)

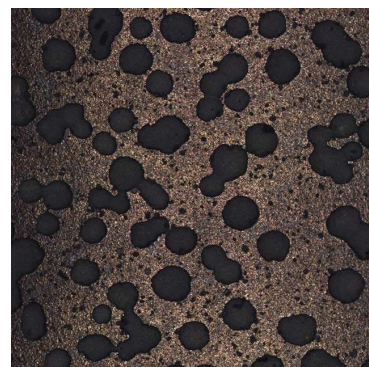


図7 電気分解によって発生した多孔質組織 (ブラスト処理 4 分間)

ブラスト処理を施していない試料については切削痕の影響が非常に強く、発生する気孔が切削痕に沿って拡大して、連通孔となりやすいことがわかる。ブラスト処理を 2 分間施した試料についても独立した気孔が増えつつあるが、旋削痕にそって拡大した気孔が散在する。4 分間施した試料については旋削痕の影響がほぼ見られなかった。

これらの多孔質組織について気孔直径の縦横比であるフィレ径比を測定して比較したところ、4 分間以上ブラスト処理を施した試料ではおよそ 45° の値を示していた (図 8)。これらの結果から、気孔を均一に分散させるためには 4 分間以上のブラスト処理を施す必要があるといえる。また、一般的な粗さパラメータとしては、平均粗さ Ra が $1\mu\text{m}$ 以下、スキューネス $Rsk=0$ 、クルトシス $Rku=3$ が目安となる。これは平均粗さ $1\mu\text{m}$ 以下の並目の凹凸が均一に分散しているような状態と言える。

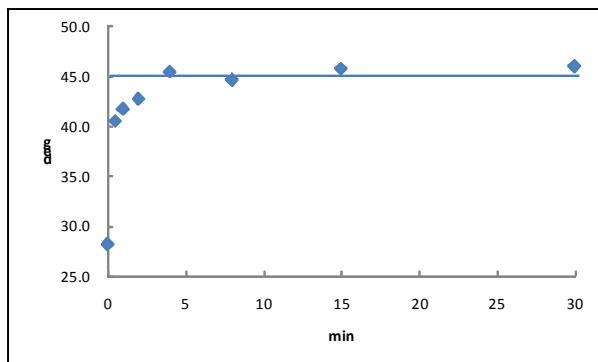


図 8 ブラスト時間と多孔質組織のフィレ径比の関係

3.2 端部加工についての研究

電気分解実験に用いる試料は、チタン合金棒材を切り出して使用しているため、試料端部が角張っている。試料の角は周辺より活性で化学反応しやすく、円柱側面よりも激しくチタン合金が溶出して母相が広く剥げ落ちる。

そこで、試料下端部に対して $1\sim 5\text{mm}$ の範囲で 1mm ごとに r 加工を施した試料 5 種類を用意し、それぞれに $2.0\%NaCl$ 水溶液中で電圧 17.5V で 5 分間分の電気分解を行って、 r 加工部に発生した多孔質組織を観察した (図 9, 10, 11)。 $r=1$ の試料については r 加工を施さなかった試料とほぼ同様の激しい溶出の集中が見られ母相が大きく剥げ落ちて多孔質組織を形成できなかった。 $r=3$ については、ある程度の溶出の集中は見られるが、母相全てが剥がれ落ちるほど強く溶出することはない。 $r=5$ については、 r 部でも円柱側面とほぼ同程度の多孔質組織を得ることができた。

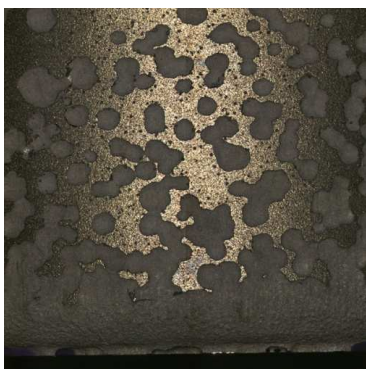


図 9 r 加工部に発生した多孔質組織 ($r=1$)

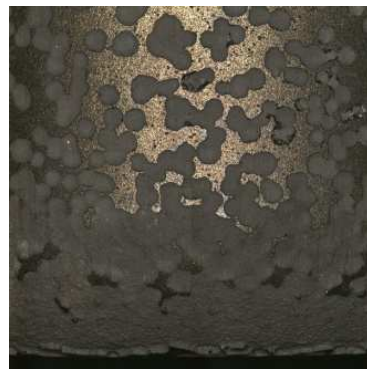


図 10 r 加工部に発生した多孔質組織 ($r=3$)

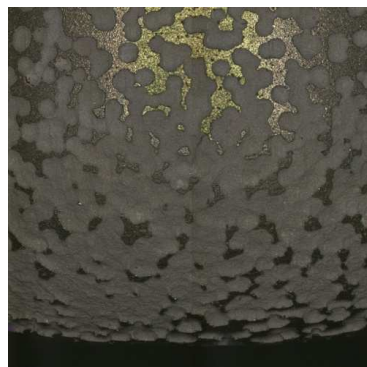


図 11 r 加工部に発生した多孔質組織 ($r=5$)

4 まとめ

本年度に行った実験結果から、

- (1) 電気分解によって均一な多孔質組織を発生させるためには、4 分間以上のブラスト処理が必要である。表面粗さパラメータとしては平均粗さ $Ra=1\mu\text{m}$ 以下で、スキューネスは $Rsk=0$ 、クルトシスは $Rku=3$ を満たす必要がある。
- (2) 試料端部での集中的な溶出は r 加工を施すことで緩和され、 $r=5$ 程度ではほぼ均一な多孔質組織を発生させることができる。

ということがわかった。

5 今後の課題

本研究は平成 22 年度に採択された戦略的基盤技術高度化支援事業の 3 年計画の 1 年目の研究にあたる。これまでの結果を受けて、23 年度は円柱試料ではなく製品の形状を模した試料に対して均一な多孔質組織を発生させる研究を行う。また、多孔質組織の強度試験を行い、溶射法による積層型多孔質組織と比較して強度の優位性を確認する必要がある。

ものづくり価値を評価する手法の開発研究（第2報）

野上 雅彦*

NOGAMI Masahiko*

要旨 商品のもつ曖昧な感性価値の分析および評価手法の確立を目指し、アンケート調査からデータ解析までをトータルに行うことが出来るシステムの開発を行った。SD法による調査内容の設定から、アンケート収集、SOMグラフ表示までの機能を備えたWebアプリケーションを開発することで、調査から分析までをシームレスに行えるシステムを完成させることが出来、今後市場分析の有効なツールとしての活用が期待できる。

1 はじめに

現在、国内産業は、海外からの低価格商品の流入によって激しい競争にさらされている。また、現代の成熟した市場では、高機能であるから、あるいは低価格であるからという理由だけではものが売れなくなっている。機能、信頼性、価格といった従来価値だけでなく、それらの要素を超えた α の感性価値、例えば感動や共感が生まれるような商品のストーリーやメッセージを、消費者へ伝える売り方を含めた商品づくりが重要になっている。

感性価値を消費者へ伝えるには、作り手が感性価値の重要性を認識し、消費者の目線に立ち、売り方や見せ方を工夫することが必要である。しかし、感性価値は曖昧なものであるため、何が消費者に感動や共感を与えているのか、どのようにすれば感動や共感が生まれるのか、を掴みとるのは難しく、商品開発の現場における大きな課題となっている。

そこで本研究では、SD法や自己組織化マップ(SOM : Self-Organizing Maps)を活用し、曖昧な感性価値の分析および評価手法の確立を目指している。

本年度では、SD法によるアンケート調査から、SOMによるデータ解析までをトータルに行うことが出来る感性価値評価分析システムの開発を行った。

2 システム設計

現在では、インターネット環境が一般的に普及しており、そのネットワークを利用することで、アンケート調査を効率的に行うことが可能である。そこで、アンケート調査からデータ解析までをトータルに行えるWebアプリケーションとしてシステムを開発することとした。

2.1 システム要件

- 調査する項目（アイテム）、内容（質問）の登録や編集がWeb画面から行えること
- 調査項目には「名称」「説明」「画像」が登録できること
- 調査内容はSD法による5段階評価が行えること
- 調査への回答がWeb画面から行えること
- 同一人物が何度も同じアンケートに回答することがないように、回答者を管理すること
- アンケートに回答した後に、分析結果のSOMグラフを表示すること

2.2 プラットフォームと開発環境

開発システムのプラットフォームの選択のため、CMS (Contents management system) の調査を行い、オープンソースのCMSである「Concrete5」を選択した。この「Concrete5」は非常に自由度が高いCMSで、独自のプラグインモジュールの開発が可能となっている。今回のシステムはこのConcrete5のプラグインモジュールとして開発することとした。開発環境を表1に示す。

サーバ環境	CentOS 5.5, Apache 2.2.3, MySQL 5.0.77, PHP 5.2.13, Concrete5 5.4.1, SOM_PAK 3.1
開発環境	MacOSX 10.6, Firefox 3.6, Firebug 1.6.2, Cyberduck 4.0, JeditX 2.27
言語	PHP, JavaScript

表1 サーバおよび開発環境

サーバ環境はVMWare上の仮想マシンとして構築し、MacOSXの端末コンピュータでシステム開発を行った。

* 機械電子担当

3 開発

3.1 Concrete5 プラグインモジュールの開発

プラグインモジュールの開発は、PHP 言語と Javascript の組み合わせで、テキストエディタでコード開発を行った。プラグインモジュールの構成ファイルを表2に示す。

ファイル名	役割
add.php	ブロックの新規追加時に読み込まれるファイル
auto.js	ブロックの新規追加、または編集時に読み込まれるファイル
controller.php	データの読みみや書き込み等のプログラム処理を行うファイル
db.xml	MySQLに保存されるデータベースの構造を示すファイル
edit.php	ブロックの編集時に読み込まれるファイル
view.php	ブロックの表示時に読み込まれるファイル

表2 プラグインモジュールの構成ファイル

WebブラウザであるFirefoxで動作確認を行いながら開発を進めたが、Firebugという拡張機能をアドオンすることで、HTMLの構造の確認、Javascriptのデバッグ、PHPのエラー情報の取得等が可能となり、Webアプリケーションの開発を効率的に行うことが可能となった。

3.2 SOM_PAKの日本語化

SD法によるアンケート結果をSOMグラフ化するのは、フィンランドのヘルシンキ工科大学（現アールト大学）で配布されているSOM_PAK 3.1を利用することとした。しかし、配布されているソースコードは、マップラベルの日本語表示に対応していないため、その日本語化を行った。

日本語ラベルが表示できないのは、EPS出力時のフォントに欧文フォントである「Helvetica」が指定されているためなので、全ソースコードの「Helvetica」を「GothicBBB-Medium-UniJIS-UTF8-H」へ置換することで、日本語（UTF-8）によるラベル表示が可能となった。

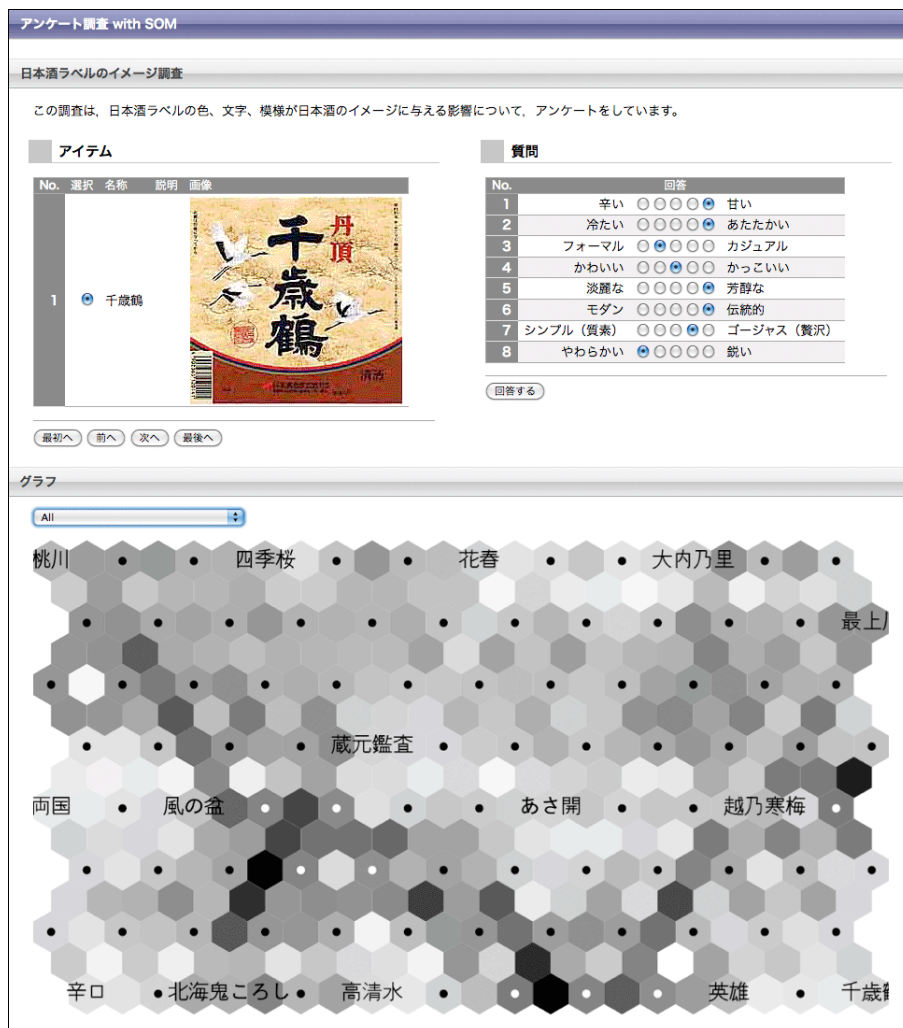


図1 プログラム画面

3 開発システムの概要

開発したプログラムは、「アンケート調査内容の設定」「アンケート回答の収集」「SOMグラフの表示」の三つの機能で構成される。プログラム画面を図1に示す。

3.1 アンケート調査内容の設定

調査するアイテムと内容（質問）の設定は、Concrete5の編集モードに入ることによって、すべてダイアログから行うことが可能である（図2）。

設定画面は「全般」「アイテム」「質問」の三つのタブパネルに分かれている。「全般」タブでは調査の「タイトル」と「説明」、また「一般公開」するかどうかの設定項目がある。「一般公開」をしないに設定すると、登録ユーザーがログインしたときのみ、アンケートに回答が可能となる。「アイテム」タブ（図3）では調査対象のアイテムの管理が、「質問」タブ（図4）では調査の質問の管理が行える。

「アイテム」の各項目には「名称（必須）」「説明」「画像」の三つのプロパティが、「質問」の各項目にはSD法の対義語を登録できるように二つの質問プロパティが設定出来る。

3.2 アンケート回答の収集

アンケートの回答は図1のWeb画面で行う。調査アイテムを画面左側に表示し、質問項目を右側に表示している。回答はMySQLのデータベースに保存され、回答を行うと画面下部にSOMグラフが表示される。なお、回答者情報をクッキーとデータベースで管理し



図3 アイテム設定画面



図2 設定画面



図4 質問設定画面

ており、回答履歴がクッキーに存在するアンケートに再接続すると、保存されている過去の回答が表示され、再び回答した場合には回答データが更新される。

3.3 SOMグラフの表示

SOMグラフは、アンケートに回答した後に、画面下部に表示される。また、個々の質問ごとの個別マップグラフの表示が可能である (図5)。

4 まとめ

調査内容の設定から、アンケート収集、グラフ表示までの機能をトータルに備えたWebアプリケーションの開発を行うことで、調査から分析までをシームレスに行えるシステムを完成させることが出来た。アンケート結果をSOMマップで表示することで、多次元データによる商品の分類を簡単に視覚化することが可能となった。さらに個別マップを分析することで、商品のポジションを左右する因子の分析が可能であり、本システムは市場分析の有効なツールとしての活用が期待できる。

今後は本システムを利用した商品分析をモデルケースとして行い、表示方法の改善など、システムのブラッシュアップを進めるとともに、感性価値を評価するために必要となる質問項目の抽出を行うことで、感性価値の分析・評価手法の確立を目指す。

参考

1. 感性価値創造イニシアティブ - 第四の価値軸の提案 -、経済産業省 (2007)
2. 自己組織化マップの応用、徳高平蔵他著、海文堂 (1999)

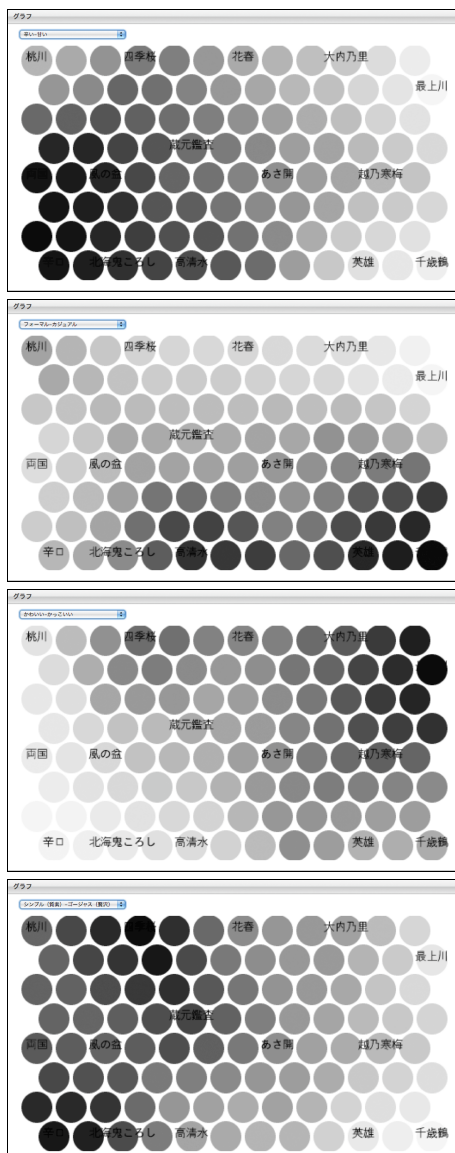


図5 個別マップグラフ

簡易型エリア監視システムの開発 (2)

— 赤外線センサを用いた移動体検知 —

櫻井 淳 *

Atsushi Sakurai

要旨 本研究では、簡易型エリア監視システムを開発するため、赤外線センサ等の複数のセンサおよび監視カメラを用いて、人等の移動体を検知しその動作を認識する方法について検討を行っている。¹⁾ 本年度は、焦電型赤外線センサ部品等により製作したセンサを用いて、屋内での人体検知の実験を行った。その結果、製作した複数視野の赤外線センサを用いて2方向から監視エリアのセンシングを行うことにより、エリア内の人物の位置情報および移動方向を認識することができた。

1. まえがき

近年、より安全で快適な環境を求める消費者ニーズの高まりから、防犯対策や高齢者の安全対策等の自動化システムの要求は非常に高くなっている。

これらのシステムには、様々なセンサが利用されているが、中でも赤外線センサは対象物の温度を非接触で瞬時に計測できる特徴を持ち、交通、安全、セキュリティ、介護福祉、FAなど多方面の分野で利用されている。

赤外線センサを利用した具体的な製品としては、赤外線温度センサやサーモビュア、人体検知センサ、火災検知センサ、省エネスイッチ、通信用リモコン、地表面観測などがある。

本研究では、赤外線センサ等の複数のセンサを用いて人等の移動体を検知しその動作を認識する方法について検討を行っている。また、その技術を応用して簡易型エリア監視システムを開発することにより、主にセキュリティ分野で利用できるエリア監視システムの製品化を目指している。

本年度は、焦電型赤外線センサ部品により製作した複数視野の赤外線センサを用いて、屋内での人体検知の各種実験を行った。

2. 赤外線センサの製作

電子回路製作用キットとして市販されている焦電型センサ部品を用いて、複数の赤外線センサを搭載したセンサの製作を行った。

2.1 赤外線センサの仕様および外観

下記に、製作に使用した焦電センサおよびフレネルレンズの仕様を示し、図1に製作した赤外線センサの概観を示す。このセンサでは、検知方向を認識するために、1素子の視野角をフレネルレンズにより約 11° に絞り、それぞれのセンサの視軸は水平方向に各 15° 間隔の角度を設けて配置している。

仕様

焦電センサ: RE-210 日本セラミックス製

受光面積 [mm] 2×1

応答波長範囲 [μm] $5 \sim 20$

フレネルレンズ: 50%出力視野角 11°

視野距離 $\sim 30\text{m}$

各センサの視軸方向: 約 15° 間隔に配置(水平方向)



図1 複数視野の赤外線センサ

* 機械電子担当

2.2 センサ出力信号の取り込み

センサの出力信号をコンピュータに取り込み各種演算処理を行うため、信号の入力は、CONTWEC製の8チャンネルのAD変換器を用いて行った。

製作したセンサには5個の赤外線センサを取り付けたが、AD変換器の入力チャンネル数の制約により、4信号入力/センサ×2センサの8チャンネルの信号入力で行った。

2.3 赤外線センサの出力波形

一定間隔でセンサの監視エリアを繰り返し人が通過した時の赤外線センサ素子の信号出力波形および人体検知回路から出力される信号波形の一例を図2に示す。

グラフの青線は赤外線センサ素子の出力波形で、赤線が回路から出力される移動体の検出波形を示す。この赤外線センサでは、赤外線の変化量を基に人体検知を行っているため、その変化に併せて移動体検出信号が出力されていることがわかる。

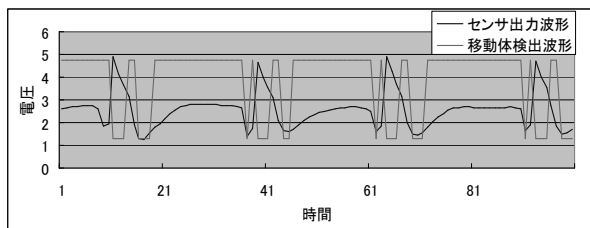


図2 センサ出力波形の一例

3. 人体検知ソフトウェアの開発

3.1 プログラム開発環境

今回使用したプログラム開発環境を下記に示す。

開発環境

コンピュータ : EPSON EDI Cube

OS : Windows XP

プログラム開発ソフト :

Bisual Basic 2010 Express

3.2 人体検知ソフトウェア

図3に、開発した人体検知ソフトウェアのモニター画面を示す。

モニター画面では、左端から、プログラムの制御ボタン関係、次に、8チャンネルのセンサ入力信号の時間経過を示すグラフ、次に、2方向から監視を行

った時の各センサの人体検知方向を示す図、次に、検知方向に基づいて検出した人体検知位置を示している。

また、検知方向および検知位置の図の色情報は、過去から現在への時間経過を表しており、黄色、オレンジ色、ピンク色、赤色と時間が経過したことを示している。

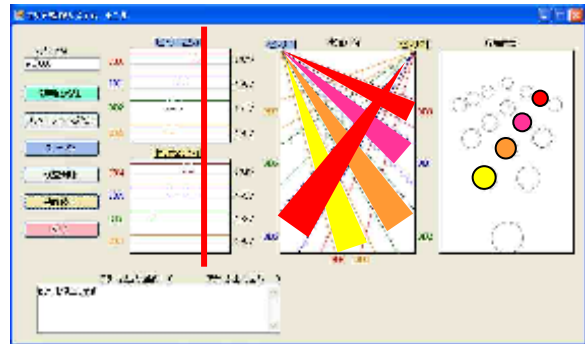


図3 人体検知ソフトウェアのモニター画面

4. 人体検知実験

人体検知ソフトウェアの性能評価を行うため、室内において、図4の右図に示すように部屋の一方に2台のセンサを約3m離して設置し、各センサの視軸をそれぞれ約45°の角度で内側に向け、同時に部屋の中心部をセンシングできるようにして実験を行った。

4.1 約1m前方の水平移動

図4に、設置したセンサの約1m前方を水平方向に歩行移動したときの検知結果の一例を示す。

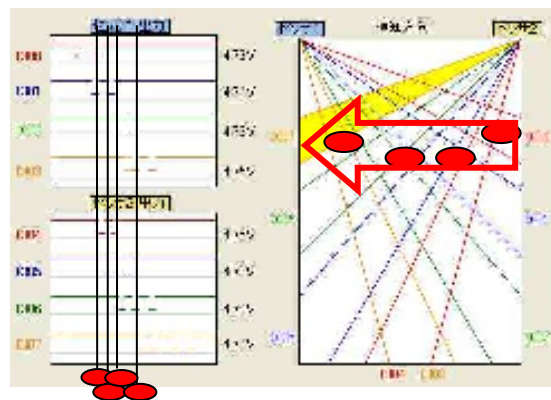


図4 実験結果1

図4に示すように、2箇所に設置したセンサの出力信号の時間変化から移動体の位置を特定し、平面図の上にプロットすることにより、人が右方向から左方向に移動したことがわかる。また、センサ出力信号グラフの時間軸は全体の表示範囲を10秒に設定しているため、移動した時間が約4秒であったことが推測できる。

4.2 約3m前方の水平移動

図5に、設置したセンサの約3m前方を水平方向に歩行移動したときの検知結果の一例を示す。

図5の右図に示すように、人が左方向から右方向へ移動したことが認識できる。

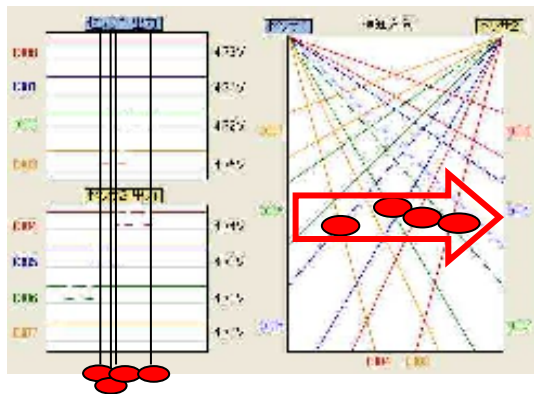


図5 実験結果2

4.3 センサ位置から遠ざかる斜め移動

図6は、監視エリアの中でセンサ位置から遠ざかる方向の移動に対する検知結果の一例を示す。

センサの出力信号のグラフより、センサ1はD02チャンネルのみ信号変化があり、センサ2はD07～D04チャンネルの信号変化があるため、右図のようにセンサ1の付近から斜め方向に移動したことが認識できる。

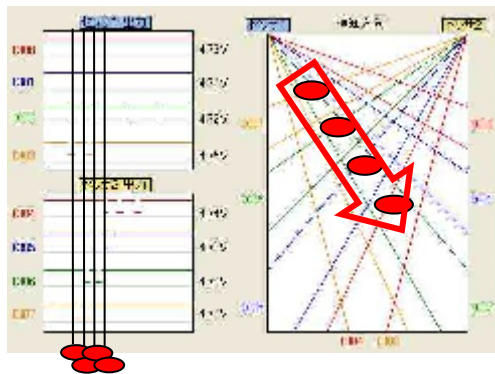


図6 実験結果3

4.4 センサ位置に近づく斜め移動

図7は、監視エリアの中でセンサ位置に近づく方向の移動に対する検知結果の一例を示す。

センサの出力信号のグラフより、センサ1はD00～D03チャンネルの信号変化があり、センサ2はほぼD05チャンネルのみの信号変化があるため、センサ2の対角位置から近づく位置の斜め方向に移動したことが認識できる。

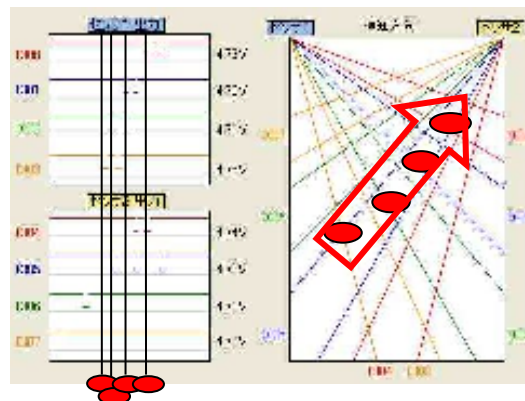


図7 実験結果4

5. まとめ

赤外線センサを用いて簡易型のエリア監視システムを開発するため、本年度は、焦電型赤外線センサ部品により製作した赤外線センサを用いて、屋内での人体検知の実験を行った。その結果、製作した複数視野の赤外線センサを用いて2方向から監視エリア内のセンシングを行うことにより、エリア内の人物の位置情報および移動方向を認識することができた。

今後は、この位置情報や移動情報を用いてカメラ制御を行い人物の画像追跡を行うことにより、人物の動作などを認識するシステムの開発について検討を行う予定である。

参考文献

- 1) Sakurai A, 滋賀県工業技術総合センター研究報告書, 42:417-419 (2009).

光アシスト超音波イメージング技術に関する研究（第1報）

小川 栄司*
OGAWA Eiji

要旨： 近赤外光と超音波の相互作用を利用して検査対象の断層画像を得ようとする様々な方法が提案されている。検査対象内部の位置情報に加えて、近赤外光による分光情報を同時に取得できる可能性を有することから、医療診断や食品検査など様々な分野への応用が期待されている。本研究では、近赤外光の照射によって生じる試料内部の局所的な温度変化を超音波の速度変化として捕らえて可視化する光アシスト超音波速度変化イメージング技術について、検査システムの試作と、評価用試料を作成して超音波速度変化検出機能の評価を行った。その結果、近赤外光の照射前と照射後のエコー強度分布、寒天試料内部の速度変化を検出できることを確認した。

1. はじめに

近年、光コヒーレンストモグラフィ（OCT：Optical Coherence Tomography）や光トポグラフィ（Optical Topography）など、近赤外光を応用した非侵襲な生体診断技術が多方面で実用化され注目されている¹⁾。「生体の分光的窓」と呼ばれる波長が700~1,200nmの近赤外光は、水や血液による吸収が小さく、生体深部（数十mm）まで透過することから、生体内部情報の獲得に適しているが、透過した光の大部分は生体組織により強い散乱を受けるため、光の直進性を利用した生体計測は表皮下1~2mmが限度とされている。

一方、生体組織に散乱されることなく生体深部（数百mm）まで直線的に伝播する超音波の特長と、近赤外光の相互作用を利用して、生体深部の断層画像を得ようとする様々な方法が提案されている。

試料に照射した超音波が物質の光学特性を局所的に変化させる性質を利用して、超音波周波数で変調された近赤外散乱光を解析して断層画像を得ようとする超音波変調拡散光画像化法²⁾、近赤外レーザー光の照射により電子励起された分子の緩和過程における熱弾性効果によって発生する光音響波を解析して断層画像を得ようとする光音響断層画像化法（PAT：Photoacoustic Tomography）¹⁾、近赤外光の照射によって生じる試料内部の局所的な温度変化を超音波の速度変化として捕らえて断層画像を得ようとする光アシスト超音波速度変化イメージング法³⁾などがある。

いずれの手法も、検査対象内部の位置情報に加えて、近赤外光による分光情報を同時に取得できる可能性を有することから、医療診断や食品検査など様々な分野への応用が期待されている。

本研究では、超音波と近赤外光の取り扱いが比較

的容易であり、安価なシステム構築が期待できる光アシスト超音波イメージング技術について、検査システムの試作と評価を行った。

2. システム開発

2.1. 検査システム

試作した検査システムの構成と仕様を表1に、その外観を図1に示す

表1 試作システムの構成と仕様

超小型超音波診断装置
Model : Voyager, Ardent Sound Inc. Image Mode : B, B/B, B-M, M-M Frame Rate : 10 Frames per Second Transducers : 4MHz(STD)/10MHz(HR) Resolution : 1.0mm(STD)/0.5mm(HR) Penetration : 150mm(STD)/50mm(HR) PC Interface : USB 2.0
高出力近赤外LED光源
Model : L780-66-60, EPITEX Inc. Peak Wavelength λ_P : 780nm Maximum Power Dissipation P_D : 7.8W Maximum Forward Current I_F : 750mA Maximum Pulse Forward Current I_{FP} : 3A Radiated Power P_0 : 1W@600mA, 4W@3A
制御部/ソフトウェア開発環境
Personal Computer : TOSHIBA Dynabook Operation System : Microsoft Windows 7 Programming Environment : Microsoft Visual C++ 2010 Express Ardent View SDK

*機械電子担当

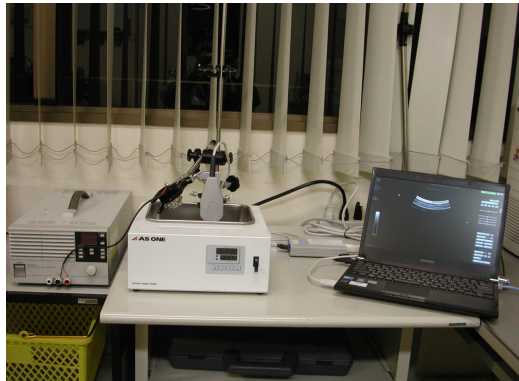


図1 検査システムの外観

2.2. 光アシスト超音波速度変化イメージング法

人体は重量比で60~70%を水分が占めており、生体組織内を伝播する超音波の速度 c は水中の音速 (1,500m/s) にほぼ近い。水温が T [°C] の時の水中の音速は (1) 式で表され、常温付近では水温変化 1°C あたり音速は約 2m/s 前後変化する (図 2)。

$$c = 1403 + 5T - 0.06T^2 + 0.0003T^3 \text{ [m/s]} \quad \text{--- (1)}$$

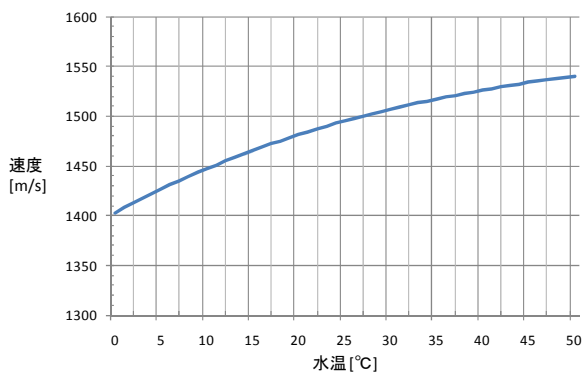


図2 音速と水温の関係

一方、水中を伝播する超音波の伝播速度 c は、(2) 式の関係で表される。ここで、 K は体積弾性率、 ρ は密度である。

$$c = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad \text{----- (2)}$$

常温付近での水温変化に伴う水の密度変化は非常に小さい。例えば、水温が 20°C から 30°C に上昇した場合の密度の変化割合は、水温 1°C の上昇に対し約 -2.5×10^{-4} である。これに対し、常温付近での水温変化に伴う水の体積弾性率の変化は大きく、その割合は水温 1°C の上昇に対し約 2.7×10^{-3} と、密度変化の約 10 倍である。このことから、水温変化に伴う超音波の速度変化は、主として水の体積弾性率の変化を反映したものであることがわかる (図 3)。

試料内部に近赤外光に対する吸光係数の差異が局所的に存在すると、近赤外光の照射によって試料内

部に温度分布が生じる。この試料に超音波を同時に照射すると、熱の拡散過程は超音波の伝播に比べて極めてゆっくりと起こるため、超音波は試料内部の温度分布に伴って生じた体積弾性率や密度の空間分布の中を音速を変えながら伝播することになる。

光アシスト超音波速度変化イメージング法は、この超音波の空間的な速度変化を捕らえることにより、試料内部の体積弾性率や密度の変化、すなわち温度変化の空間的な分布を可視化しようとするものであり、これにより試料内部の近赤外光に対する吸光係数の空間的な分布を知ることができる。さらに、近赤外光の波長を変化させつつ吸光係数の空間的な分布を求めることで、試料内部の形態情報に加えて近赤外光に対する分光特性 (機能情報) を得ることのできる可能性を有している。

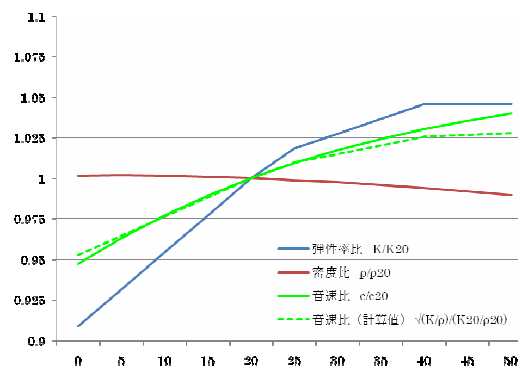


図3 密度・弾性率・音速の温度依存性 (対 20°C 比)

2.3. 超音波速度変化検出フィルターの開発

超小型超音波診断装置 Voyager では、超音波の速度変化の検出に必要な試料からの超音波エコーデータは、同装置に組み込み可能な信号処理フィルターを開発することで、リアルタイムに取り扱うことができる。超音波エコーデータの信号処理フィルターは、Microsoft Windows のライブラリ (DLL : Dynamic Link Library) として実装する仕様となっており、Microsoft Visual C++ 2010 Express ならびに Ardent View SDK を利用して開発を行った。

超小型超音波診断装置により取得した超音波エコーデータの一例を図 4 に示す。超小型超音波診断装置は、同図に示す幅 140 画素 × 深さ 440 画素の超音波エコー強度分布 (B モード) データを、毎秒 10 フレームの速度で取得している。この超音波エコー強度分布データから、深さ方向の 1 ラインを抜き出したものを図 5 に示す。同図では、横軸が時間軸 (深さ)、縦軸がエコー強度を表しており、図 4 のエコー強度分布データと合致している様子がわかる。

試料内部の超音波速度変化分布を求めるための超音波速度変化検出フィルターでは、この超音波エコー強度時系列データをもとに信号処理を行う。

超音波速度の早い区間ではエコー強度の時系列デ

一タの時間軸が短くなり、逆に超音波速度の遅い区間では時間軸が長くなる。そこで、近赤外光を照射する前のエコー強度時系列データと照射後の時系列データの相互相関を求め、相関の高い位置同士の時間軸方向のシフト量から速度変化量を算出し、これを走査方向にも同様に計算を繰り返し、その結果を超音波断層画像上に2次元にマッピングして可視化する。このようにして可視化した速度変化検出結果の画像の一例を図6に示す。

同図において白く表示されている部分が速度変化を検出した部分であり、濃淡が明るいほど大きな変化のあったことを意味している。

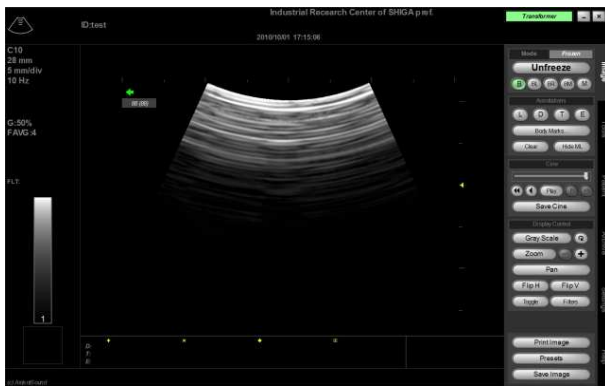


図4. 超音波エコー強度分布データの一例

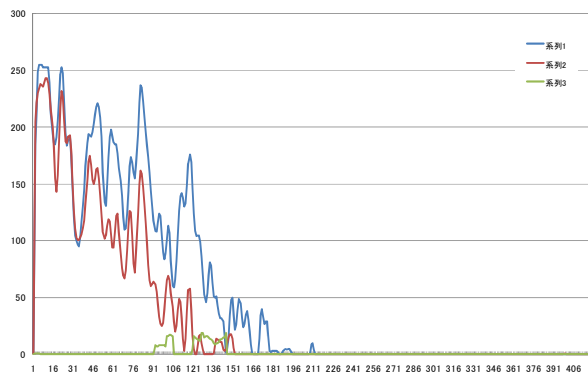


図5. 超音波エコー強度時系列データの一例



図6. 超音波速度変化検出画像の一例

3. 評価用試料作成

3.1. ICG 水溶液の作成と吸光度測定

開発した超音波速度変化検出フィルターの機能評価のためには、試料内部の温度を局部的に上昇させる近赤外光の吸光部位を持つ実験用試料を作成する必要がある。そこで、まず試料を形成する主材料の寒天と、これに溶解させて近赤外光を吸収させる吸光試薬について、吸光度スペクトルの評価を行った。

試料に溶解させる近赤外光の吸光試薬には、「生体の分光学的窓」である787nm付近に吸光度ピークを持ち、肝機能や乳癌検査など医療診断に利用されている蛍光試薬インドシアニングリーン (ICG: Indocyanine Green、東京化成工業、分子量: 774.96、モル吸光係数 ϵ : 171,000) を利用した。これを、光路長が10mmのキュベットにおいて、吸光度Eが1 (入射光強度 I_0 と透過光強度 I の比が1/10) 前後となるよう濃度を約5mg/Lに調整した水溶液を作成し、吸光度スペクトルの評価を行った。



図7. 吸光度スペクトルの測定風景

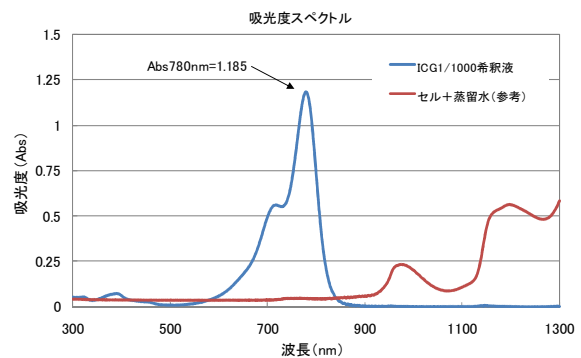


図8. ICG 水溶液の吸光度スペクトル

図7に分光光度計(島津製作所 UV-3100PC)により行った吸光度の測定風景を、図8に測定したICG水溶液の吸光度スペクトルを示す。

図8に示すICG水溶液の吸光度スペクトルの測定では、蒸留水とキュベットがICGの吸光度測定に及

ぼす影響を評価するため、蒸留水+キュベット（Eppendorf UVette、波長範囲：220～1,600nm）の吸光度も併せて測定した。波長が 1,100nm を越える赤外領域では水による吸光度が大きくなるが、ICG の吸光度ピークが存在する 780nm 付近には蒸留水とキュベットの何れにもこれを阻害する吸光特性は存在しないことが確認できた。

また、吸光度 E は(3)式の関係で表される。ここで、 ϵ はモル吸光係数 [$M^{-1} cm^{-1}$]、 c はモル濃度 [M] (=mol/L)、 L は光路長 [cm] である。

$$E = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot c \cdot L \quad \text{---- (3)}$$

(3)式に ICG のパラメータを代入すると、光路長が 10mm のキュベットにおける濃度 5mg/L の ICG 水溶液の吸光度 E は、

$$E = 171,000 \times 0.005 / 774.96 \times 1 \approx 1.10 \quad \text{---- (3)}$$

となり、吸光度ピークの測定値 1.185 がほぼ調整どおりの値となっていることがわかる。

3.2. ICG 水溶液の温度上昇測定

光アシスト超音波速度変化イメージング法では、近赤外光の照射により試料内部の温度を局所的に上昇させ、これに伴う超音波の速度変化を検出する。そこで、作成した ICG 水溶液に近赤外光を照射して、実際にどの程度温度が上昇するかを確認した。

温度測定は、キュベット（Eppendorf UVette）に蒸留水または ICG 水溶液（濃度 5mg/L および 50mg/L）約 0.5mL を入れ、これに高出力近赤外 LED 光源（L780-66-60 EPITEX、波長：780nm）により近赤外光を照射し、熱電対（NI USB-TC01、熱電対 type J）により温度変化を測定した。ICG 水溶液の温度測定風景を図 9 に、測定結果を図 10 に示す。

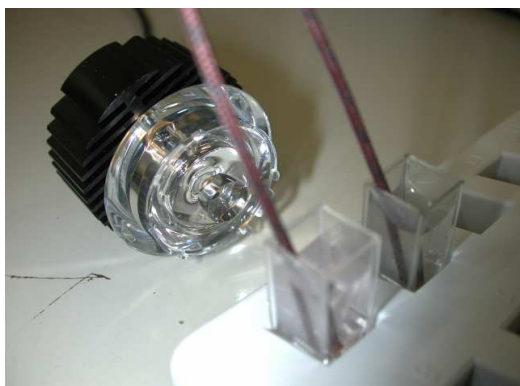


図 9. ICG 水溶液の温度測定風景

蒸留水の温度変化に対し、濃度 5mg/L の ICG 水溶液では 10 分後に約 1.5℃、濃度 50mg/L の ICG 水溶液では約 3℃の温度差が発生している。蒸留水も 10

分間で 5℃程度上昇しているが、測定対象のキュベットの直近から近赤外光を照射したことにより、高出力近赤外 LED 光源のヒートシンクからの発熱が対流して伝わり、温度上昇したものと考えられる。

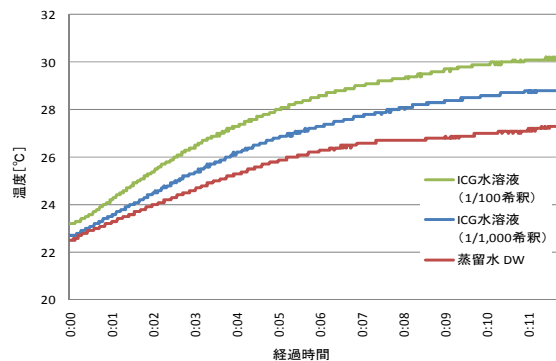


図 10. ICG 水溶液の温度測定結果

3.3. ICG 水溶液の加熱による吸光度への影響評価

寒天を主材料とする実験用試料の作成のためには、ICG 水溶液を加熱して寒天を溶解させる必要があるが、ICG 水溶液の加熱による吸光度への影響を事前に評価しておく必要がある。そこで、濃度 5mg/L の ICG 水溶液をオートクレーブにより 102℃で 4 分間加熱した後に冷却し、吸光度スペクトルの評価を行った。その結果を図 11 に示す。

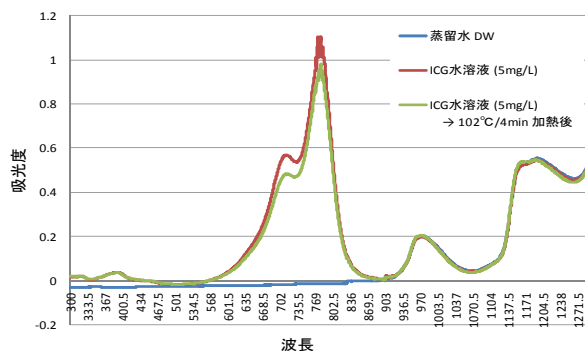


図 11. ICG 水溶液の加熱後の吸光度スペクトル

図 11 より、加熱による若干の吸光度ピークの低下ならびに形状の変化は観察されるが、吸光度に大きな変化は生じないことが確認できる。

3.4. 寒天+ICG 水溶液の作成と吸光度測定

次に、試料の主材料である寒天（伊那食品工業 BA-30）を蒸留水に溶かした水溶液と、前述の ICG 水溶液に寒天を溶かした水溶液について、吸光度スペクトルの評価を行った。寒天水溶液は、濃度 0.6%、1.0%、1.5%、2.0%の 4 種類を、オートクレーブにより 102℃で 4 分間加熱溶解して作成した。図 12 に測定した寒天+ICG 水溶液の吸光度スペクトルを示す。

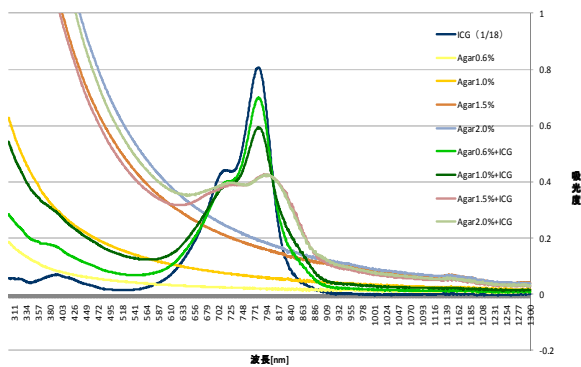


図 12. 寒天+ICG 水溶液の吸光度スペクトル

図 12 の寒天+蒸留水の吸光度スペクトルと寒天+ICG 水溶液の吸光度スペクトルを比較すると、可視光領域では白濁固化した寒天が光の透過を阻んでいる様子が確認できる。一方、ICG の吸光度ピークが存在する 780nm 付近の近赤外領域には、これを阻むような吸光特性は存在しないことがわかる。

しかし、寒天濃度を高める (0.6%→2.0%) につれて、780nm 付近の吸光度ピークの裾野が広がり小さくなるとともに、吸光度に及ぼす寒天の影響が無視できなくなっている。濃度 5mg/L の ICG 水溶液に寒天を濃度 2% で溶解させた水溶液では、吸光度 (約 0.4) のおおよそ半分は寒天の吸光度 (約 0.2) の影響によるものである。このため、実験用試料の強度を高めるために、寒天濃度を 2% 程度まで大きくする場合には、ICG 濃度を現在の 5mg/L より濃くする必要のあることがわかる。

図 13 に、ICG の濃度を約 3.3 倍に高めるべく、濃度 5mg/300mL の ICG 水溶液に寒天を濃度 2% で溶解させた水溶液の吸光度スペクトルを示す。寒天の溶解により、ICG 水溶液の吸光度は約 3.66 から約 1.36 に低下しているが、寒天の吸光度 (約 0.2) がおおよそ影響が相対的に低下していることが確認できる。

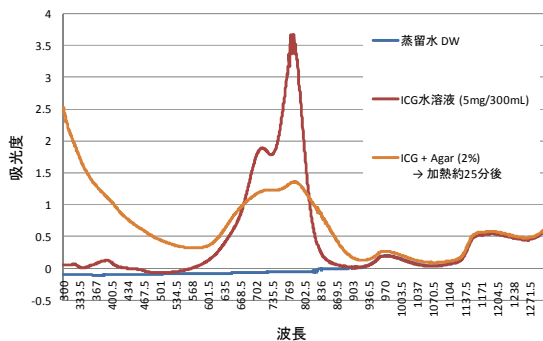


図 13. 寒天+ICG 水溶液の吸光度スペクトル (5mg/300mL)

3.5. 実験用試料の作成

開発を行った超音波速度変化検出フィルターの機能評価を行うための実験用試料の作成を行った。実

験用試料は、ICG を溶解させた一辺が約 10mm の立方体部位を内部に持つ 50mm×100mm×30mm の直方体試料を、プラスチック容器とアクリル角棒を利用して複数回にわたって寒天を成形して作成した。この内部の吸光部位が断層画像として正しく可視化されるかどうかによって、超音波速度変化検出フィルターの機能評価を行う。

超音波速度変化検出フィルター機能評価のための実験用試料の構造を図 14 に、作成風景を図 15 示す。

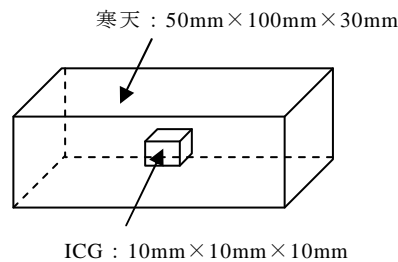


図 14. 実験用試料の構造



図 15. 実験用試料の作成風景

4. 機能評価実験

4.1. 実験環境の構築

超音波速度変化検出フィルター機能評価のための実験は、前述の ICG 入り寒天試料をウォーターバス (アズワン TB-1N) 中に水没させ、この水面に超小型超音波診断装置の高分解能用 10MHz プローブの先端を浸し、さらに水面斜め上方から高出力近赤外 LED 光源 (L780-66-60 EPITEX、波長: 780nm) により近赤外光を照射して行った。

高出力近赤外 LED 光源には順電流 I_f 600mA を直流電源より供給し、出力約 1W の近赤外光を実験用試料に向けて照射した。超音波速度変化検出フィルター機能評価の実験風景を、図 16 に示す。



(a) 実験装置外観



(b) 近赤外光源・超音波プローブと実験用試料
図 16. フィルター機能評価実験風景

4.2. 超音波断層画像の観測

超音波速度変化検出フィルター機能評価のための実験環境により、前述の実験用試料の断層画像を超音波により観測した結果を図 17～図 18 に示す。

図 17 は、実験用試料を水没させる前に、水を張ったウォータバス槽内の超音波エコー強度分布 (B モード) を観測したものである。観測画像には、超音波プローブ先端と水の界面におけるエコーのほかは、ウォータバス底面におけるエコーも含めて何も観測されておらず、以降の実験用試料の観測環境として問題のないことがわかる。

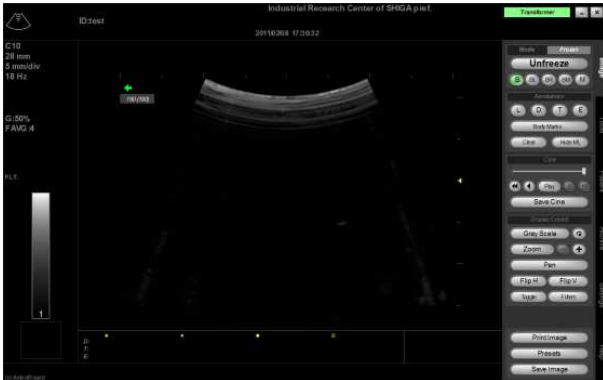
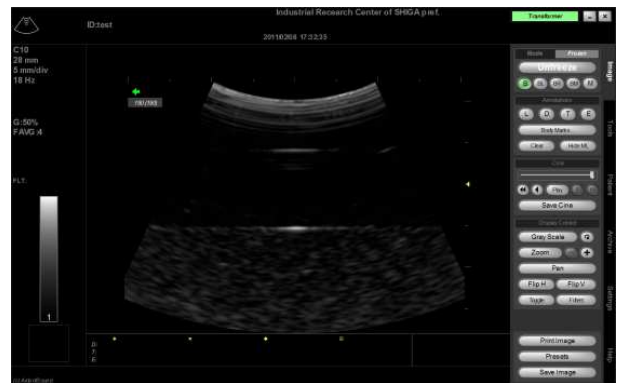


図 17. ウォータバス槽内 (水のみ)

図 18(a)は、ウォータバスに実験用試料を水没させ、ICG を溶解させた近赤外吸光部位の存在しない断面の超音波エコー強度分布 (B モード) を観測したものである。画面中央部の境界面は、寒天の成形時に生じた試料内部の境界面である。実験用試料は、同一の寒天水溶液を時間をおいてプラスチック容器に注ぎ込み成形したものであるが、境界面下部では超音波エコーが試料全体にわたって観測されているのに対し、境界面上部では超音波エコーがほとんど観測されていない。詳細な原因の調査は今後の課題であるが、複数回にわたる成形時に一度固まった寒天を再加熱溶解して成形したことが原因かと考えられる。



(a) 近赤外吸光部位の存在しない断面



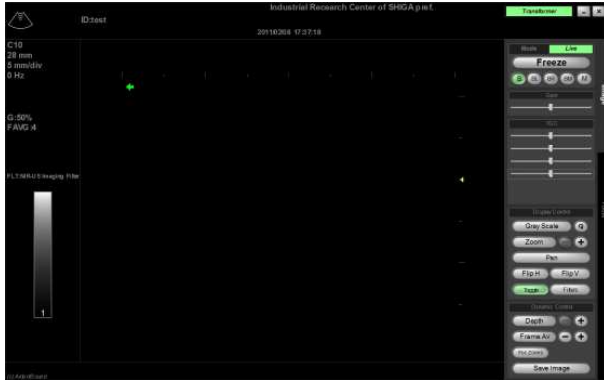
(b) 近赤外吸光部位が存在する断面

図 18. ウォータバスに水没させた実験用試料

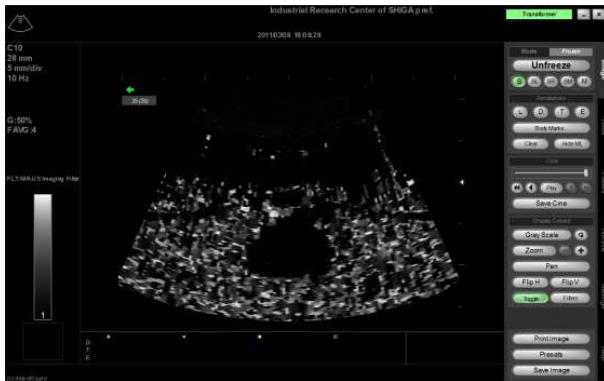
図 18(b)は、ウォータバスに実験用試料を水没させ、ICG を溶解させた近赤外吸光部位の存在する断面の超音波エコー強度分布 (B モード) を観測したものである。図 18(a)同様、画面の中央部に成形時の境界面が観測されているが、その付近に近赤外吸光部位が四角く観測されている。この四角い近赤外吸光部位の内部においても超音波エコーはほとんど観測されておらず、境界面上部と同様に寒天の再加熱溶解による成形が原因かと推測される。

4.3. 超音波速度変化画像の観測

超音波速度変化検出フィルター機能評価のための実験環境により、前述の実験用試料に近赤外光を照射して、超音波速度変化画像を観測した結果を図 19 に示す。



(a) 近赤外光照射前



(b) 近赤外光照射後 (5 分後)

図 19. 実験用試料の速度変化検出画像

図 18(b)の実験用試料のうち ICG を溶解させた近赤外吸光部位の存在する断面を、近赤外光を照射する前に、超音波速度変化検出フィルターを機能させて観測したものを図 19(a)に示す。超音波エコーの強度分布情報は消え、速度変化が検出されていないことを示す黒い背景のみが表示されている。

実験用試料に高出力近赤外 LED 光源からの近赤外光の照射を開始してから約 5 分後に、超音波速度変化検出フィルターが描き出した画像を図 19(b)に示す。図 18(b)における試料内部の境界面上部と ICG を溶解させた近赤外吸光部位はほぼ黒い背景のままであるのに対し、境界面下部の全域では速度変化が検出され斑模様となっていることが確認できる。

この結果は、大きな速度変化が現れる近赤外吸光部位は淡く表示し、それ以外は黒い背景のままとなるよう実装した超音波速度変化検出フィルターの描画機能とは、濃淡情報が逆であるが、超音波速度変化検出フィルターは試料内部の変化を何らかの形で検出しているようである。

5. 考察・課題

光アシスト超音波速度変化イメージング技術に基づく検査システムの試作と、近赤外光吸光部位を内部に持つ寒天試料に近赤外光を照射し超音波速度変化検出フィルターの機能評価を行ったところ、寒天試料の温度上昇に伴う速度変化と思われる変化が検出された。しかしながら、この変化は ICG を溶解させた近赤外吸光部位には観測されず、寒天成形時の再加熱溶解により近赤外吸光部位が超音波エコーの発生し難い均質な構造に変化したことが原因かと思われる。今後、成形条件を詳細に制御して作成した実験用試料について評価を重ね、因果関係の解明を行う必要がある。

また今回は、超小型超音波診断装置が標準で備える超音波エコー強度分布 (B モード) に対する信号処理フィルター開発機能を利用して、超音波速度変化検出フィルターを開発し評価を行った。しかしながら、超音波エコー強度分布は超音波エコー原信号の包絡線振幅を二次元にマッピングしたものであり、超音波エコー原信号が持つ情報の大部分が失われていることから、詳細な速度変化情報の解析は不可能である。今後、超小型超音波診断装置からの超音波エコー原信号の取得と、同信号を利用した超音波速度変化検出機能の実現に取り組む予定である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、多大なるご指導をいただきました大阪府立大学大学院工学研究科の堀中博道教授、ならびに滋賀医科大学 MR 医学総合研究センターの犬伏俊郎教授に深く感謝致します。

また、本研究における光アシスト超音波イメージング技術に基づく検査システムの試作と評価には、財団法人 JKA の補助を受けて導入した超小型超音波診断装置を活用させていただきました。

参考文献

- 1) 社団法人電気学会 次世代バイオメディカル・レーザー応用技術調査専門委員会: “バイオメディカルフォトンクスー生体医用光学の基礎と応用”, 株式会社オーム社 (2009)
- 2) 日坂真樹, 杉浦忠男, 河田聡: “パルス超音波と光の相互作用を利用した散乱体深部の光断層像観察”, 光学 29-10, pp.631-634 (2000)
- 3) 堀中博道, 松中敏行: “光アシスト超音波速度変化イメージング装置および光アシスト超音波速度変化画像表示方法”, 公開特許公報, P2008-220506A, 特許庁 (2008)

機械異常音検査のための音源探査に関する研究（第1報）

平野 真*
Makoto Hirano

要旨 機械の故障等に伴い異常音が発生する場合、音の発生源を特定することは故障解析の有益な手段である。定常的な音源の位置特定に比べて、突発音などの過渡音の位置を特定することは容易ではないが、多数のマイクロホンを組み合わせた同時収録システムで可視化を行うことで音源位置の特定が可能となる。さらに可視化と同時に異常音の解析ができる複合システムを開発することを目標とする。

1 まえがき

モータが組み込まれた製品や駆動部分をもつ製品では、ギヤの欠損やベアリングの不良、異物の混入といった機械的な異常が発生した場合、通常の音とは異なる音(異常音)が発生する。このような音を調べることにより、製品の良否判定を行う技術を異音診断技術という。従来、このような評価は熟練の技術者の聴覚に頼っており、永年の勘や経験によるところが大きい。コンピュータによる解析を行うことで安定した品質の確保と信頼性の向上を図り、効率化・コスト削減を図ることができる。さらに、このような音の解析を行う際には発生箇所を特定することが基本となるが、人の聴覚で判断して音源位置を特性することは難しい。そのため製品から発生する音を可視化し、同時に異常音解析を行うことができる複合システムを開発する。対象物自体が移動しながら音を発生する場合も有効である。

音を可視化するシステムとしては、1本または少数のマイクロホンを測定対象物の前面で移動させながら測定を行うタイプのものであり、安定して正確な測定を行うことができるシステムが確立されている。しかしこのような測定システムの場合、測定対象の音源は定常音でなければならず、突発音のような過渡音を可視化することはできない。

このような課題を解決するため数10本のマイクロホンを測定対象物の前面に配置して、同時に収録を行うマイクロホンアレイシステムが研究されているが、マイクロホンは大変高価であるため、多数のマイクロホンを設置することは多大なコストがかかり容易に構成することができない。

そこで本研究では安価なマイクロホンを利用してマイクロホンアレイの構築を行い、突発音などの可視化を試みる。今年度は安価な部品・材料を用いてマイクロホン、マイクロホン取り付け台、マイクロホンプリ

ンプの自作を行い、特性の測定を行った。

2 異常音収録システムの作製

測定対象物から発生する異常音を収録するためのマイクロホンアレイシステムを作製する。

2.1 収録システムの全体構成

全体の構成を図1に示す。複数のマイクロホンの信号をプリアンプで増幅し、AD変換を行ってPCにデータ保存される。

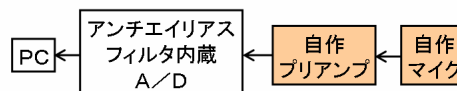


図1 異常音収録システムの全体構成

2.2 マイクロホン

図2に示すような32本のマイクロホンの自作を行った。1個数十円の安価なコンデンサマイクロホン素子(WM-62PC)とアルミパイプ(内径6mm、外形8mm)を組み合わせ、モノラルミニプラグと配線した。このコンデンサマイクロホン素子は反転型であるため、後述の反転型プリアンプとあわせて非反転となるようにした。なお後述のAD変換デバイスの入力チャンネル数の制限から32本で設計している。



図2 マイクロホン

* 機械電子担当

2.3 マイクロホン固定治具

図 3 に示すようなマイクロホン固定治具を作製した。マイクロホンを作製したものと同一アルミパイプを樹脂製の園芸用クリップで固定することで、任意の位置にマイクロホンを固定することができる。はめ込み式であるため、固定位置の変更は容易に行うことができる。

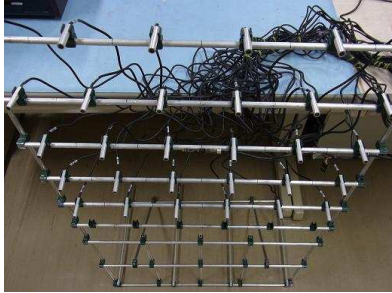


図 3 マイクロホン固定治具

2.4 マイクロホンプリアンプ

作製したマイクロホンプリアンプを図 4 に示す。既製の反転型マイクロホンステレオプリアンプ基板を 16 個組み合わせることで 32ch のマイクロホンプリアンプを構成した。マイクロホンプリアンプを通してコンデンサマイクへの電圧を印加する。既製の基板では 20Hz~20kHz の周波数特性が得られなかったため、部品を交換して特性が得られるように改造を行った。また後述の AD 変換デバイスとの接続の際に一定の電圧がかかるため、コンデンサの耐圧を上げる等の対策を行っている。



図 4 マイクロホンプリアンプ

2.5 AD 変換デバイス

図 5 に示す AD 変換デバイスをパソコンに USB で接続して音の収録を行う。AD 変換デバイスとしてナショナルインスツルメンツ製の NI-9233 を使用した。今後、収録し可視化するためのソフトウェアはナショナルインスツルメンツ製の LabVIEW で作成する予定である。サンプリング周波数は最大で 50kHz の設定が可能である。ナイキスト周波数より高い周波数は内蔵のアンチエイリアスフィルタで除去される。なお入力数が最大 32ch である。

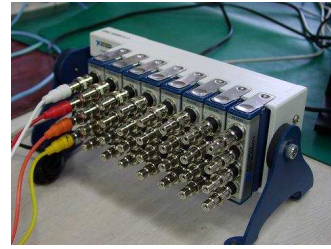


図 5 AD 変換デバイス

3 特性評価

自作したマイクロホンとマイクロホンプリアンプの特性を評価する。周波数特性を調べるためにインパルス応答を測定する。インパルス応答の測定には TSP(Time Stretched Pulse)法[1]を用いた。

3.1 評価システムの全体構成

全体の構成を図 6 を示す。パソコンからの TSP 信号を DA 変換してスムージングフィルタを通し、パワーアンプからスピーカ出力を行った。このタイミングと同期してマイクおよびプリアンプからの信号を AD 変換してパソコンに収録した。

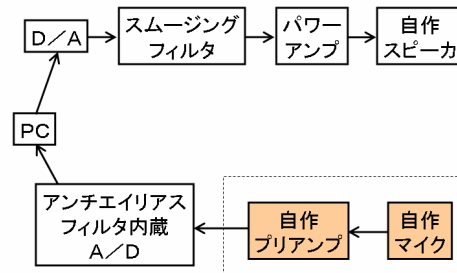


図 6 評価システムの全体構成

3.2 ソフトウェア

ナショナルインスツルメンツ製の LabVIEW を用いて、図 7 に示すソフトウェアを作成した。TSP 信号を発生および収録し、周波数特性を調べることができる。なお収録に利用した TSP のデータ長は 2^{19} [points] である。

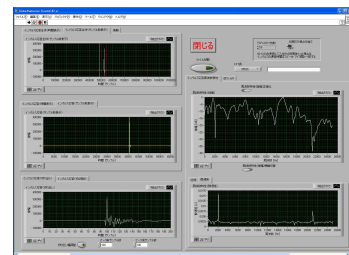


図 7 インパルス応答解析ソフト

3.3 DA 変換デバイス

図 8 に示す DA 変換デバイスを用いて TSP 信号の出力を行った。DA 変換デバイスとしてナショナルインストルメンツ製の NI-9263 を利用した。50kHz の収録を行うが、精度向上のため 2 倍のオーバーサンプリングである 100kHz で出力した。

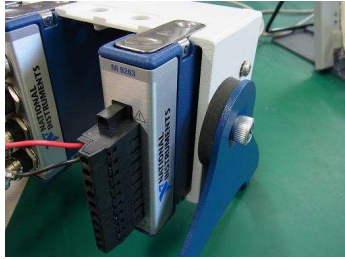


図 8 DA 変換デバイス

3.4 スムージングフィルタ

図 9 に示す 4 次のバターワース型ローパスフィルタを用いてスムージングを行った。カットオフ周波数は 25kHz としている。

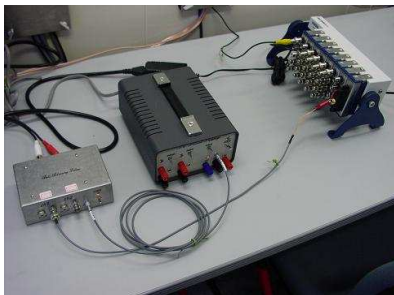


図 9 DA 変換デバイスとスムージングフィルタ

3.5 スピーカ

図 10 に示すスピーカを作製した。12cm のフルレンジスピーカユニットを木製の密閉型スピーカボックスに収めた。



図 10 スピーカ

3.6 インパルス応答の測定

インパルス応答の測定は図 10 に示すように自作マイクロホンとスピーカ間の距離を 500mm、高さを 1100mm とした。32 本のマイクロホンはそれぞれ決められたチャンネルのマイクロホンアンプ端子に入力を行う。1 回の測定で 1 チャンネルの収録を行うため、チャンネルを変えて合計 32 回の測定を行った。

自作システム（自作マイクおよび自作プリアンプ）と比較するため、図 11 に示す小野測器製のコンデンサマイクロホン(MI-1233)およびマイクロホン直結型のプリアンプ(MI-3110)を基準システムとして収録した。AD 変換以降は前述の構成と同じである。



図 11 小野測器製マイクロホンとプリアンプ

3.6.1 インパルス応答の測定

32ch の自作システムについて TSP 信号の収録を行い、インパルス応答の算出を行った結果を図 12 に示す。また基準システムのインパルス応答を図 13 に示す。スピーカ、パワーアンプ、マイクロホン、マイクロホンプリアンプ等の測定系の総合的な特性を示しているが、スピーカの特性が大きく占めていると考えられる。

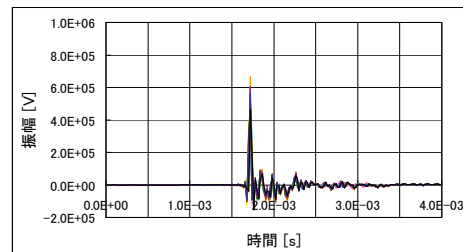


図 12 自作システムのインパルス応答 (32ch)

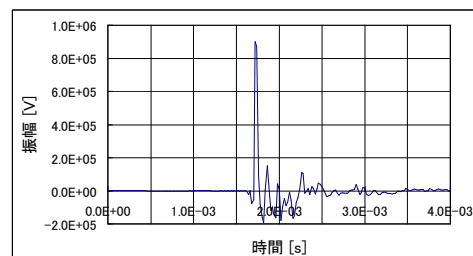


図 13 基準システムのインパルス応答

3.6.2 振幅特性

32ch の自作システムのインパルス応答を FFT 変換して得られる振幅スペクトルを図 14 に示す。また基準システムの振幅スペクトルを図 15 に示す。周波数

毎の変化の大部分はスピーカ特性に依存していると考えられる。32ch の結果にバラツキが見られるのは、マイクロホンおよびプリアンプの特性に若干の違いがあるためだと考えられる。

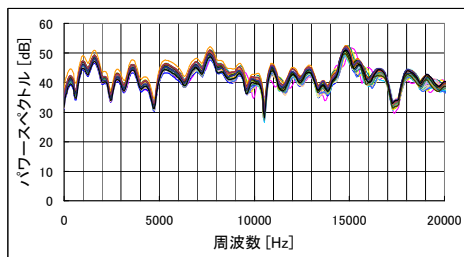


図 14 自作システムの振幅スペクトル(32ch)

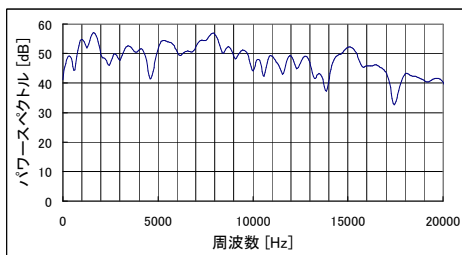


図 15 基準システムの振幅スペクトル

3.6.3 位相特性

32ch の自作システムのインパルス応答を FFT 変換して得られる位相スペクトルを図 16 に示す。また基準システムの位相スペクトルを図 17 に示す。

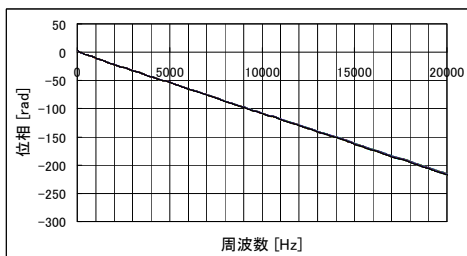


図 16 自作システムの位相スペクトル(32ch)

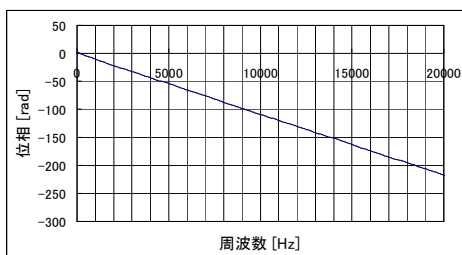


図 17 基準システムの位相スペクトル

3.6.4 群遅延特性

32ch の自作システムの位相スペクトルから得られる群遅延特性を図 18 に示す。また基準システムの群遅延特性を図 19 に示す。

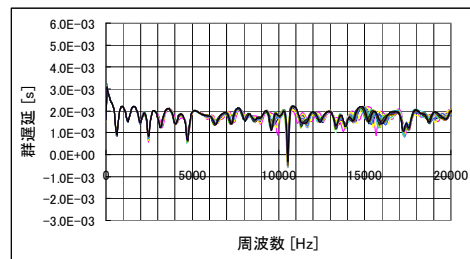


図 18 自作システムの群遅延特性(32ch)

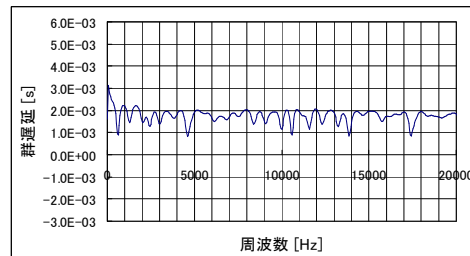


図 19 基準システムの群遅延特性

4 まとめ

本研究は、マイクロホンアレイを用いた音源可視化手法について異常音解析への適用を試みるものである。本報告では、マイクロホンおよびマイクロホンプリアンプを自作し、その評価を行った。

- (1) 32本のマイクロホンおよび32ch入力のマイクロホンプリアンプを作製した。安価な部材を用いて構成することができた。
- (2) 32chのそれぞれのインパルス応答の測定を行った。極端なバラツキは見られなかったため補正を行わなくてもある程度の位置特定は可能となると考えられる。
- (3) 今後は基準マイクロホンおよびプリアンプのデータを利用して32chの補正を行う予定である。
- (4) 遅延和アレイのアルゴリズムにより音源探索ソフトウェアを作成する予定である。さらに音響ホログラフィへの展開を探る。

参考文献

- [1] 大賀 寿郎, 山崎 芳男, 金田 豊, “音響システムとデジタル処理,” コロナ社, pp.158-164, 1995.

マイクロ波を用いたポリ乳酸のケミカルリサイクル

平尾 浩一*、中土 雄太**、小原 仁実**

Koichi HIRAO*, Yuta NAKATSUCHI**, Hitomi OHARA**

要旨 ポリ乳酸のケミカルリサイクルを行うため、ポリ乳酸の加アルコール分解をマイクロ波照射下で行った。その結果、通常加熱と比較してマイクロ波を照射することにより、反応時間がはるかに短縮された。また、アレニウスプロットにより通常加熱とマイクロ波照射下で加アルコール分解の活性化エネルギーに大きな違いが見られず、反応速度の違いは頻度因子によるものであることが分かった。

1 はじめに

地球温暖化を防止するため、また、化石資源の枯渇に対応するため、植物由来の材料の開発が活発にされている。ポリ乳酸はその代表的な材料であり、工業的に大量生産がなされているが、その原料の乳酸や乳酸からのポリ乳酸の合成に長い行程が必要でありエネルギーを多く要する。そこで、ポリ乳酸の合成¹⁾、乳酸の二量体で工業的に生産する際にポリ乳酸（ポリラクチド）のモノマーとして用いられている L,L-ラクチドの合成²⁾、ポリ乳酸の加水分解による乳酸へのリサイクル³⁾について、マイクロ波を照射することで効率化する手法について検討してきた。

何れにおいてもマイクロ波の照射により反応速度を上げることが可能であることが分かったが、ラセミ化の速度も上がるという問題が生じた。そのため、それぞれマイクロ波照射下でラセミ化の影響を通常加熱と同等かそれよりも下げる条件を見出してきたが、ラセミ化の影響を完全に防ぐには至っていない。特に、ケミカルリサイクルにおいては、ラセミ化の影響を完全に防ぐことができなければ、リサイクルを重ねるにつれラセミ化の影響が積算で大きくなるため、ケミカルリサイクルにも関わらずリサイクル品の品質低下は免れない。しかし、これまでに開発されているケミカルリサイクルの方法では、何れの方法でもラセミ化を完全に防ぐことができなかった。

ラセミ化の影響を除く有力な手段として、光学分割法が開発された⁴⁾。この方法では、乳酸エステルを酵素により重合すると、D-乳酸エステルのみが重合することから、乳酸エステルの重合後、蒸留により L-乳酸が、その蒸留残渣を加水分解することにより D-乳酸が得られる。この方法により、ラセミ化により低下

した乳酸の光学純度を上げることが可能となった。

この光学分割法をポリ乳酸のケミカルリサイクルに生かすためには、ポリ乳酸から乳酸エステルへと変換する必要がある。ポリ乳酸から乳酸エステルへの効率的な変換方法として、ポリ乳酸の加アルコール分解が考えられるが、ポリ乳酸の加アルコール分解によるケミカルリサイクルはなされていなかった。そこで、ポリ乳酸の加アルコール分解によるケミカルリサイクルを通常加熱及びマイクロ波照射下で行った。

通常の発酵により得られる不純物中の乳酸を精製するためには、乳酸をエステル化して乳酸エステルを蒸留して精製している⁵⁾。このとき、アルコールとしては水を容易に除去するため、水と分離するアルコールで分子量が最も低い 1-ブタノールが用いられている。そこで、本研究でも加アルコール分解として 1-ブタノールを用いた。また、加アルコール分解では、水を用いないため水と分離する必要がない。光学分割を行うためには、エタノール以上の分子量のアルコールが必要であることから、エタノールによる加アルコール分解も行った。

2 実験

2.1 試料

ポリ乳酸は、トヨタ自動車株式会社製 U' z S-12 を用いた。このポリ乳酸の数平均分子量は 9.6×10^4 、乳酸ユニットの光学純度は 99.8%ee、DSC 測定による融点は 181°C であった。加アルコール分解をする前に窒素温度にて凍結粉碎した試料を用いた。

99.5%エタノール及び 1-ブタノールは、関東化学特級を用いた。

2.2 手順

パイレックス®製ガラスチューブ(10 mm o. d.)にアルコール 2.5g と乳酸ユニットがアルコールの 1/10 mol に相当する量のポリ乳酸を入れ、上部をシリコーンゴ

* 機能材料担当

** 京都工芸繊維大学

ム製のパッキンで密栓した。Discover® microwave synthesis system (CEM Co.)を用いて2.45 GHzのマイクロ波をサンプルに照射した。重合中は装置付属のマグネチックスターラーを用い攪拌子によりサンプルを攪拌した。また、オーバーヒートを防ぐため、装置付属の導入口から圧縮空気を供給した。温度は付属の赤外線温度センサーにより観測し、マイクロ波の出力により制御した。

比較のため、通常加熱として熱が伝わりやすいようにSUS-316製の反応容器を用いて温度調整されたオイルバスで加熱して同様の実験を行った。

2.3 測定

2.3.1 分子量測定

ポリ乳酸の分子量は、東ソー製 HLC-8220GPC により行った。カラムは、TSKgelSuperHZ2000 (排除限界分子量: 1×10^4)、TSKgelSuperHZ4000 (排除限界分子量: 4×10^5)、ガードカラムを直列に接続して用いた。カラム温度、溶離液、流速はそれぞれ、40 °C、 CHCl_3 、0.35 ml/min とした。標準のポリスチレンを基準として分子量の校正を行った。

2.3.2. 乳酸ユニットの光学純度

サンプルを 1N NaOH により加水分解したのち 0.5 N H_2SO_4 水溶液で中和して光学純度の測定を行った。装置は、254 nm の UV 検出器を備えた HPLC (LC-20A, Shimadzu Co.) に、光学分割カラム MCI gel CRS10W (Mitsubishi Chemical Co.)を用いて測定した。カラム温度、溶離液、流速は、それぞれ 35 °C、1 mM CuSO_4 、0.5 ml/min とした。

3 結果と考察

アルコール分解の反応速度は、以下の式を満たす。

$$d([\text{COOH}] + [\text{COOR}])/dt = k_0[\text{ester}][\text{ROH}] \quad (1)$$

ここで、 $[\text{COOH}]$ 及び $[\text{COOR}]$ はそれぞれ末端がCOOH基及びエタノールまたはブタノールエステルである分子の濃度、 $[\text{ester}]$ は乳酸ユニット同士のエステル結合の濃度、 $[\text{ROH}]$ はアルコールの濃度、 k_0 は反応速度である。

分子の末端の数と数平均分子量(M_n)は反比例するため、式(2)が成り立つ。

$$[\text{COOH}] + [\text{COOR}] = a/M_n \quad (2)$$

また、ポリ乳酸の分子量が 9.6×10^4 であることから、1つのポリ乳酸分子中の乳酸ユニット同士のエステル結合の数は1000以上となる。分子量が1/10となってもエステル結合は9つ減少するだけであるため、分子量の変化による乳酸ユニット同士のエステル結合の濃度変化1%未満となり無視できる。

また、アルコールは乳酸ユニットの10倍の量を用いているため、そのときのアルコールの濃度変化は0.1%未満となる。そのため式(1)の右辺は分子量が1/10になる程度まで進んでも一定とみなすことができるため、式(3)が成り立つ。

$$d(1/M_n(t))/dt = k \quad (3)$$

但し $k = k_0[\text{ester}][\text{ROH}]/a$ であり、反応速度に比例する量である。式(3)を積分することにより、式(4)が求まる。

$$1/M_n(t) - 1/M_n(0) = kt \quad (4)$$

式(4)より、分子量の逆数を反応時間に対してプロットすればその傾きより反応速度に比例する量 k が求まる。

ポリ乳酸を加ブタノール分解したときの $1/M_n$ の経時変化を図1に示した。ほぼ直線上にデータが得られており、式(4)が成り立つと考えられる。図1より、通

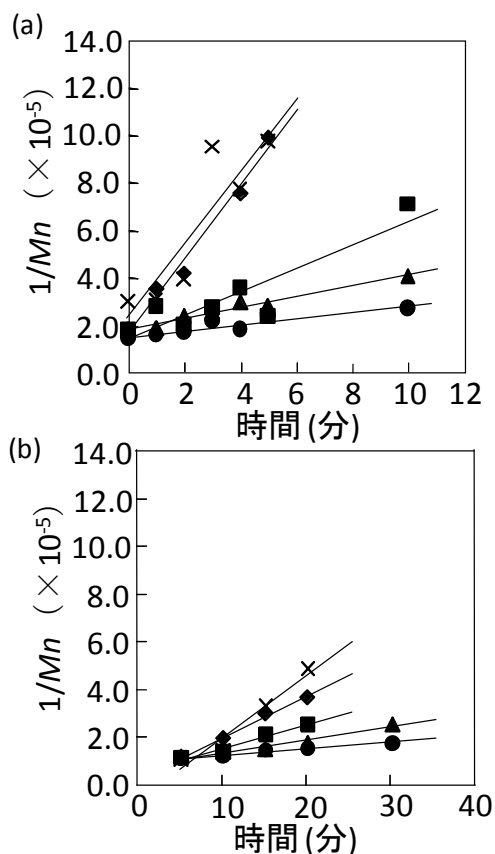


図1 ポリ乳酸の加ブタノール分解による $1/M_n$ の経時変化: (a) マイクロ波照射下と (b) 通常加熱 ● 170°C、▲ 180°C、■ 190°C、◆ 200°C、× 210°C

常加熱に比べて、マイクロ波照射下の方が、加アルコール分解が速く進んでいることが分かった。

次に、ポリ乳酸を加エタノール分解したときの $1/M_n$ の経時変化を図2に示した。ブタノールを用いたときと同様に、ほぼ直線上にデータが得られており、式(4)が成り立つと考えられる。また、エタノールを用いたときも (b) 通常加熱に比べて (a) マイクロ波照射下の方が、加アルコール分解が速く進んでいることが分かった。

図1と図2のグラフで得られた k 値より、図3のようにアレニウスプロットを行った。また、その傾きより、それぞれの反応の活性化エネルギーを求め表に示した。加ブタノール分解、加エタノール分解ともに、マイクロ波照射により反応速度を増すことはできたが、その活性化エネルギーは通常のオイルバスを用いた加熱とほぼ同じであり、反応のメカニズムは同じであると考える。また、反応速度の違いは頻度因子の違いによるものと考えられる。

また、加エタノール分解と加ブタノール分解では反

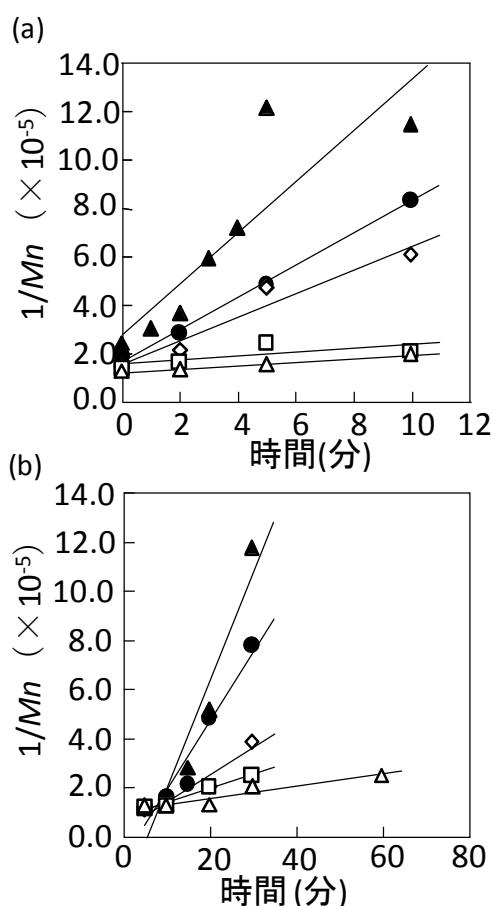


図2 ポリ乳酸の加エタノール分解による $1/M_n$ の経時変化：(a) マイクロ波照射下と (b) 通常加熱 \triangle 140°C、 \square 150°C、 \diamond 160°C、 \bullet 170°C、 \blacktriangle 180°C

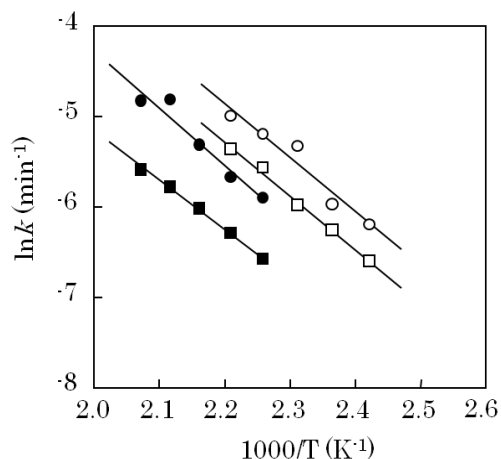


図3 ポリ乳酸の加アルコール分解のアレニウスプロット：

- \circ 加エタノール分解、マイクロ波照射下
- \square 加エタノール分解、通常加熱
- \bullet 加ブタノール分解、マイクロ波照射下
- \blacksquare 加ブタノール分解、通常加熱

応速度は異なるが、反応速度は加エタノール分解の方が速い。活性化エネルギーは同じでありOH基の濃度の違いによるものと考えられる。

表 ポリ乳酸の加アルコール分解*による活性化エネルギー(kcal)

アルコール	エタノール	ブタノール
温度(°C)	140-180	170-210
通常加熱	27	25
マイクロ波照射	27	26

*乳酸ユニット/アルコール = 1/10 (mol/mol)

次に、180°Cで加アルコール分解したときの分子量の変化による乳酸ユニットの光学純度の変化を図4に示した。

今回行った温度範囲及び加アルコール分解の程度ではラセミ化は見られず、光学純度を保つ面でも加アルコール分解が有効であることが分かった。

4 まとめ

- ・ ポリ乳酸の加アルコール分解について、通常加熱に比べてマイクロ波を照射することにより反応速度が増すことが分かった。

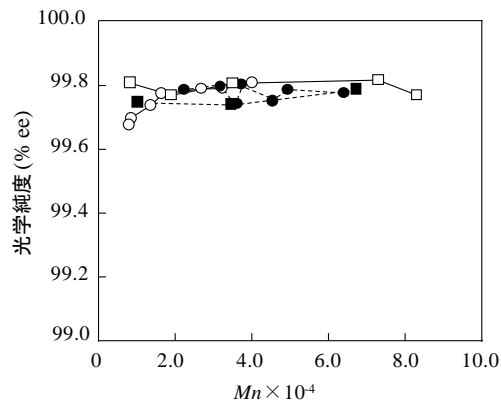


図4 ポリ乳酸の加アルコール分解による乳酸ユニット光学純度の分子量依存性：

- 加エタノール分解、マイクロ波照射下
- 加エタノール分解、通常加熱
- 加ブタノール分解、マイクロ波照射下
- 加ブタノール分解、通常加熱

- ・ ポリ乳酸の加アルコール分解の活性化エネルギーはマイクロ波の照射下でも通常加熱とほぼ同じであり反応機構は同じであると考えられる。
- ・ 加ブタノール分解に比べて加エタノール分解の方が効率的であることが分かった
- ・ ポリ乳酸の乳酸ユニットは加アルコール分解中にラセミ化は観測されなかった。
- ・ 以上により、ポリ乳酸の加アルコール分解によるリサイクルが可能であると示された。

なお、本報告はPolymer Degradation and Stability 95(2010) 925-928 に掲載された論文の一部です。

参考文献

- 1) Hirao K, Masutani K and Ohara H, J Chem Eng Jap, 42:417-419 (2009).
- 2) Hirao K, Masutani K and Ohara H, J Chem Eng Jap 42: 487-490 (2009).
- 3) Hirao K, Shimamoto Y, Nakatsuchi Y and Ohara H, Polym Degrad Stab 95: 86-88 (2010).
- 4) Ohara H, Yamamoto M, Onogi A, Hirao K, Kobayashi S, J Biosci Bioeng 111: 19-21 (2011).
- 5) Filachione EM and Costello EJ, Ind Eng Chem 44: 2189-2191 (1952).

熱電変換材料の高性能化に関する研究（第3報）

安達 智彦*
ADACHI Tomohiko

佐々木 宗生*
SASAKI Muneo

要旨 アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛（アルミドーピング酸化亜鉛）は熱電材料として優れた特性を持つ材料として知られている。これまでの研究で、放電プラズマ焼結法により作製したアルミドーピング酸化亜鉛は、常圧焼結法で作製した場合が多孔質になるほど低導電率になるのと比べ、多孔質であっても十分に高導電率であるという特長を持つことが分かっている。

本研究では、放電プラズマ焼結時の加圧力（5～30MPa）と焼結温度（900～1200℃）を変えたときに、得られるアルミドーピング酸化亜鉛焼結体の特性について、焼結体の気孔率と導電率について評価を行った。その結果、加圧力 10MPa、焼結温度 1200℃で焼結したアルミドーピング酸化亜鉛焼結体は本研究で最高の 7000S/cm と極めて高い導電率を示すことが分かった。

1 はじめに

アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛（AZO : Aluminum-doped Zinc Oxide）は、比較的高温域で使用できる n 型熱電変換材料として知られている。^{1,2)} AZO は高導電率と高ゼーベック係数を持ち熱電変換材料として理想的であるものの、高熱伝導率であることが熱電変換材料としてのポテンシャルを低下させる原因となっている。仮に AZO の熱伝導率のみを低減できれば熱電性能を飛躍的に向上できる（熱伝導率のみを半減すると熱電性能は 2 倍）ため、AZO 焼結体の熱伝導率を低減することは非常に重要である。しかし実際は、熱伝導率の低減と引き換えに長所である高い導電率が低下するなど、AZO の熱伝導率のみを低減することは容易ではない。そのため高導電率と低熱伝導率が両立した AZO の開発は、重要な研究課題といえる。

本研究では、さまざまな焼結方法で AZO 焼結体を作製し、焼結挙動や密度、導電率等の評価を行ってきた。⁴⁻⁷⁾ その結果、放電プラズマ焼結³⁾（SPS : Spark Plasma Sintering）法で作製した AZO 焼結体（SPS-AZO 焼結体）では、常圧焼結法で作製した場合が多孔質（＝高气孔率＝低熱伝導率）になるほど低導電率になるのと比べ、多孔質であっても高い導電率を有することを明らかにした。⁵⁾

しかし SPS 法では焼結体の特性を決定する焼結パラメータが他の焼結方法よりも多く、どのパラメータが物性に強く影響を及ぼすのか明確ではなかった。そこで前報では、「Al₂O₃ 添加量」、「焼結時間」、「焼結温度」の各パラメータが SPS-AZO 焼結体の導電率と気孔率に及ぼす影響を評価した。その結果、Al₂O₃ 添加量の最適量は 2～3wt% であり、5 分以上の焼結時間は不要であることが明らかとなった。また高温（約

1100℃）で焼結した場合には、気孔率が 5%以下と緻密で、約 2000S/cm と高い導電性を有す SPS-AZO 焼結体が得られることが分かった。また焼結温度を低下させると、気孔率 20%と多孔質でありながら一定の導電率 1000S/cm を有す「多孔質（＝低熱伝導率）と高導電率が両立」した SPS-AZO 焼結体を作成できることも分かった。⁷⁾

本報では、SPS 法の焼結パラメータのうち「焼結時の加圧力」に着目し、SPS-AZO 焼結体の導電率と気孔率に及ぼす影響について評価した。

2 実験方法

2.1 原料粉末の作製

出発原料として、あらかじめ約 100℃で十分に乾燥させた ZnO 粉末（ハクスイテック㈱）およびγ-Al₂O₃ 粉末（旭化成㈱）を用いた。各粉末をγ-Al₂O₃ が全粉末重量に対して 2wt%（Zn_{1-x}Al_xO 表記で約 x=0.03）になるように秤量した後に、エタノール中で湿式ボールミル混合を行った。得られたスラリーをエバポレーターにより乾燥した後、乳鉢で粉砕し、孔径 100μm のふるいを通った粉末のみを原料粉末とした。

2.2 SPS 焼結体の作製

SPS-AZO 焼結体の作製には孔径φ20mm のカーボンダイスを使用した。2.1 で作製した原料粉末をダイスに充填する際には、原料粉末とダイスやパンチ棒が直接接触して焼結中に融着しないように、ダイスと原料粉末の間にグラファイトシートを挟み込んだ。なお本実験では通常よりも低い加圧力での SPS 焼結を行うために、カーボンダイスへの原料粉末の充填にあたっては可能な限り圧力を掛けないように心がけた。このダイスを SPS 装置（Dr. Sinter[®] Model SPS-1030 : 住友石炭鉱業㈱）にセットし、設定した加圧力で加圧した後、表 1 に示す焼結パラメータで焼結

* 機能材料担当

を行った。なお測温はカーボンダイス表面で放射温度計の測温値を用いた。

表 1：本研究での SPS 法の焼結パラメータ

γ -Al ₂ O ₃ 添加量	2 wt%
焼結温度	800~1150 °C
焼結時間	5 min
昇温速度	50 °C/min
加圧力	5, 10, 30 MPa
雰囲気ガス	Ar

2.3 SPS 焼結体の評価

作製した SPS-AZO 焼結体の嵩密度は、焼結体表面をサンドペーパー等で研削・研磨した後、アルキメデス法により求めた。なお相対密度(%)は嵩密度を理論密度で除した後に 100 を乗じて 100 分率(%)として算出した。気孔率(%)は 100(%)から相対密度(%)を減じて算出し、単位体積あたりに何%の気孔(空気)が存在しているかを示し、値が高いほど多孔質であることを示している。SPS-AZO 焼結体の理論密度は γ -Al₂O₃ 添加量と分散もしくは固溶状態によって変化するので、添加した γ -Al₂O₃ が全てスピネル(ZnAl₂O₄)の形成に消費されると仮定して、ZnO(理論密度: 5.7g/cm³)と ZnAl₂O₄(理論密度: 4.6g/cm³)の比率から算出した。本研究では、 γ -Al₂O₃ 添加量が 2wt%の SPS-AZO 焼結体の理論密度を 5.65g/cm³と見積もり、各種の計算に用いた。

SPS-AZO 焼結体の導電率は、焼結体表面をサンドペーパー等で研削・研磨した後、四端針法により測定した。

3 結果と考察

3.1 加圧力が焼結体の緻密化に及ぼす影響

図 1 に作製した SPS-AZO 焼結体の焼結温度に対する気孔率をプロットした図を示す。焼結時の加圧力が 30MPa (●) の場合、焼結温度が高くなるに従い気孔率が減少することから焼結体の緻密化が進行していることが分かる。また緻密化は気孔率 5%となったところで完了し、その温度は約 1000°Cであることが示唆された。

加圧力 10MPa (○) においても 30MPa (●) と同様の挙動が見られるが、プロット全体がより高温側へシフトしている。このことは一般に SPS による焼結体の緻密化が加圧力によって促進されることに由来しており、加圧力が低い 10MPa (○) では緻密化が進みにくいことを示している。さらに低加圧力の 5MPa (×) の場合、プロット全体がさらに高温側にシフトしており、緻密化がより進行しにくいことを示している。また、気孔率 20%まで緻密化が進行するものの、1200°Cではそれ以上の気孔率低下が見られないことから、SPS-AZO 焼結体を緻密化するには 5~10 MPa の加圧力が必要であることが示唆された。

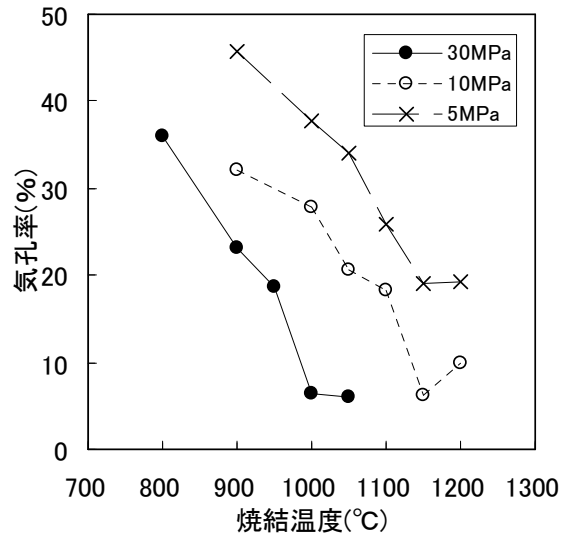


図 1：加圧力を変えて作製した SPS-AZO 焼結体の焼結温度 (x 軸) と気孔率 (y 軸)

3.2 加圧力が焼結体の導電率に及ぼす影響

図 2 に作製した SPS-AZO 焼結体の焼結温度に対する導電率をプロットした図を示す。焼結時の加圧力が 30MPa (●) の場合、焼結温度が高くなるに従って導電率は約 2000S/cm まで向上することが分かった。加圧力 10MPa (○) および 5MPa (×) では、焼結温度 1000°Cまでは緩やかに導電率が向上したのち、焼結温度の上昇とともに急激に導電率が向上し、1200°C付近で再び緩やかになるという特異的なプロットを示し、導電率の最高値は 10MPa (○) で約 7000S/cm、5MPa (×) で約 6000S/cm に達することが分かった。

このことから、高導電率な SPS-AZO 焼結体を作製するには、適度な加圧力 (10MPa 程度) と高温での焼結が必要であることが分かった。

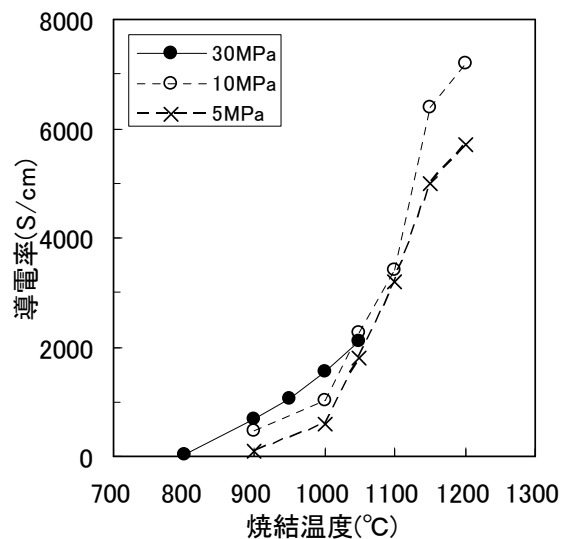


図 2：加圧力を変えて作製した SPS-AZO 焼結体の焼結温度 (x 軸) と導電率 (y 軸)

3.3 熱電変換材料としての評価

優れた熱電変換材料に求められる特性として、高導電率と低熱伝導率の両立が挙げられる。これまでの研究から、気孔率が高い SPS-AZO 焼結体の熱伝導率は低いことが分かっており、目安として気孔率 20% の AZO 焼結体の熱伝導率は緻密な AZO 焼結体の約 1/2 程度であることが分かっている。そこで、導電率と熱伝導率の関係を直感的に理解するために、作製した SPS-AZO 焼結体の気孔率に対する導電率をプロットしたグラフを図 3 に示す。グラフはより右上のエリアにあるプロットほど高導電率と低熱伝導率が両立していることを示している。

加圧力 30MPa (●)、10MPa (○)、5MPa (×) を比較すると、加圧力 5MPa (×) で焼結した SPS-AZO 焼結体のプロットがより右上のエリアに近いことが分かる。このことから優れた熱電変換材料を作製するには、焼結時の加圧力をなるべく低くすることが重要であることが示唆された。

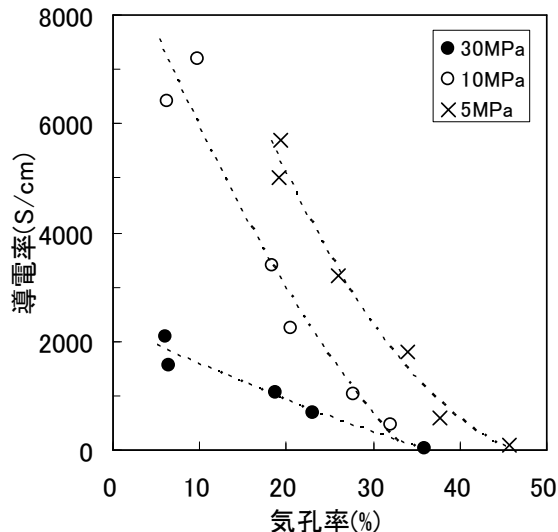


図 3：加圧力を変えて作製した SPS-AZO 焼結体の気孔率 (x 軸) と導電率 (y 軸)

4 まとめ

本研究では、SPS 法の焼結パラメータのうち焼結時の加圧力を変えて SPS-AZO 焼結体を作製し、加圧力が気孔率と導電率に及ぼす影響について評価・検討を行い、以下の知見を得た。

約 7000S/cm という高い導電率を有す SPS-AZO 焼結体を作製するには、10MPa 程度の加圧力で 1150°C 以上の十分に緻密化が進行する温度での焼結が有効であることが分かった。

一方、熱電変換材料のようにある程度の高導電率と低熱伝導率が両立することが求められる AZO 焼結体を作製するには、焼結時の加圧力を 5MPa と低くして高温で焼結し、完全に緻密化させないことが重要であることが分かった。

謝辞

本研究は独立行政法人科学技術振興機構 (JST) の地域イノベーション創出総合支援事業、平成 20 年度「シーズ発掘試験」の一環として実施しました。

また、研究の全体的な進行において、東北大学多元物質科学研究所 関野徹先生にご指導を頂きました。

参考文献

- 1) M.Ohtaki, *J.Appl.Phys.* **79**, 1816-18 (1996)
- 2) T.Tsubota, *J.Mater.Chem.*, **7**, 85-90 (1997)
- 3) 三宅 正司ら：セラミックスの高速焼結技術-セラミックス電磁プロセッシング-, (株)TIC (1998)
- 4) 安達 智彦ほか：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 31-34 (2005)
- 5) 安達 智彦ほか：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 31-34 (2006)
- 6) 安達 智彦ほか：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 32-35 (2007)
- 7) 安達 智彦ほか：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 41-43 (2008)

ゾル-ゲル法による機能性薄膜の創製（第3報）

ガスバリア性を有する有機-無機ハイブリッド膜の創製

山本和弘*
Kazuhiro Yamamoto

佐々木宗生*
Muneo Sasaki

坂山邦彦**
Kunihiko Sakayama

要旨 本研究では、柔軟性を有するガスバリア膜の作製を目的として、有機-無機ハイブリッド膜を作製してきた。これまで polyvinyl alcohol-SiO₂ 系および Al₂O₃-SiO₂ 系の膜を作製し、その特性を報告してきた。本報告では、polyvinyl alcohol-Al₂O₃-SiO₂ 三元系有機-無機薄膜の作製条件を検討し、その物性を調査した。Al/Si = 1/9、2/8 の組成比のゾル溶液に対して、10wt%と15wt%のPVA水溶液を加えることで透明な薄膜を作製することができた。この薄膜により基板に比較して酸素透過度を1/5まで低下させることができた。一方、熱処理温度により透過度に違いが見られたが、これは無機ネットワークである Si-O-Si、Al-O-Al、Al-O-Si 結合が促進されていないこと、および基板の劣化が考えられた。

1 緒言

ガスバリア膜の用途は電子材料分野、食品包装分野など多岐にわたっており、求められる特性としては内部雰囲気を外部雰囲気から隔離できる能力（バリア性）となる。また、このようなバリア性に加えて、柔軟性を持ち合わせたバリア膜を用いることでロールアップ型など成形自由度の高い材料への応用が期待される。一般に無機成分で構成されたガスバリア膜は、ガスバリア性が高く、様々な分野へ応用されているが、強固な無機ネットワークが形成されるため、柔軟性に関しては問題となることがある¹⁾。

一方、膜の作製方法としてゾル-ゲル法は広く知られているが、その特徴の一つとして種々の物質を原子、分子レベルで混合できることが挙げられる。その要因は、出発原料として溶液を用いており、アルコキシドの加水分解・重縮合などを経て、高温をかけずに目的となる連続ネットワークを形成することができるためである。よって、有機物など高温で分解・変質する物質であっても、これらの物質を含有させた材料の作製を比較的容易に行うことが可能である。^{1,2)}有機-無機ハイブリッド材料の特徴は、無機成分による連続ネットワーク中に有機物を含有させることであり、この特徴を活かしてガスバリア性を保持しつつ、柔軟性を付与させることも可能となる。¹⁾

本研究では無機成分としてガスバリア性に優れた SiO₂ および Al₂O₃ をベースとした有機-無機複合材料の作製を目的としている。有機材料としては酸素ガスバリア性に優れたポリビニルアルコール（PVA）を用いて、これまで PVA-SiO₂ 系薄膜における PVA の添

加量、重合度がガスバリア性に与える影響、および SiO₂ 系薄膜に Al₂O₃ を添加した膜の作製条件を調査してきた^{3,4)}。本報告では有機-無機複合膜を作製するため Al₂O₃-SiO₂ 系薄膜に PVA を添加してゾル-ゲル法による作製条件を確立し、その膜の物性を評価した。

2 実験

2.1 溶液作製

テトラエトキシシラン（TEOS : Si(OC₂H₅)₄、信越化学工業）、アルミニウムアセチルアセトナート（Alacac : Al(CH₃COCHCOCH₃)₃、関東化学）、HNO₃（和光純薬工業）、H₂O、エタノール（EtOH、和光純薬工業）、メタノール（MeOH、和光純薬工業）、ビニルトリメトキシシラン（VTMS、信越化学工業）、ポリビニルアルコール（PVA、和光純薬工業）を用いた。PVA はケン化度が 86~90 % で重合度が 500 のものを使用した。

TEOS 溶液の作製は TEOS、HNO₃、H₂O、EtOH を所定のモル比で秤量して混合した³⁾。Alacac 溶液は Alacac 粉末を秤量し、MeOH を溶けきるまで加えてかく拌した。これらの TEOS 溶液および Alacac 溶液を Al/Si = 1/9、2/8、3/7 の原子比率となるようにそれぞれ秤量してかく拌した⁴⁾。得られた二成分ゾル溶液に 10% および 15% wt% の PVA 水溶液を加えた。PVA 水溶液を加える前後で VTMS を加えてかく拌する場合も検討した。得られた混合溶液をスピコート用の溶液とした。

2.3 PVA-Al₂O₃-SiO₂ 膜の作製

スピコーターの使用条件を表 1 に示す。スピコート溶液を成膜した PET フィルムは 80℃ および 120℃ の乾燥器で 1 h 保持した。溶液作製工程のフローチャートを図 1 に示す。

* 機能材料担当

** 信楽窯業技術試験場セラミック材料担当

表 1 薄膜作製スピコート条件

装置	ACTIVE : ACT-300A 型
ゾル溶液滴下量	1 ml
回転数、回転時間	5000 rpm, 60 s
基板	PET, ϕ 8cm, 厚さ 50 μ m

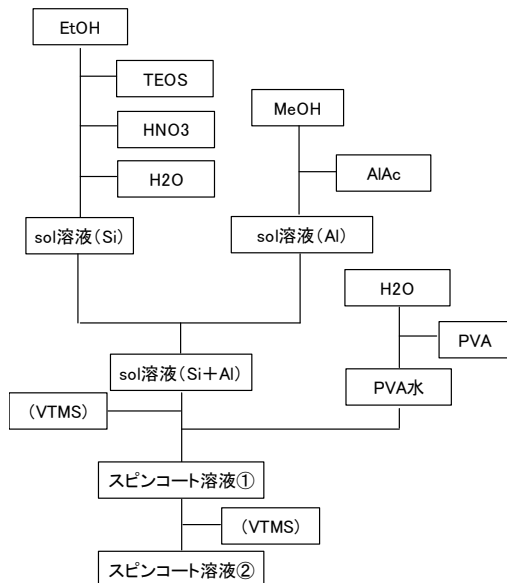


図 1 試料作製のフローチャート

2.4 測定

膜の可視光透過率測定は島津製作所：UV3100-PC を用いて 300~800 nm の範囲で行った。酸素ガス透過度の測定は GTR テック：GTR-10XATC を用いて差圧法により乾燥酸素ガスにより行った。

3 結果および考察

3.1 スピコート溶液作製と成膜

これまでの研究結果から、無機二成分系 (Al_2O_3 - SiO_2) では $\text{Al/Si} = 1/9 \sim 3/7$ まだが均一な膜を作製できる条件であることを見出している⁴⁾。そこで、この組成のゾル溶液に対して 10wt% および 15wt% の PVA 水溶液を添加した溶液を作製した。作製した溶液は $\text{Al/Si} = 3/7$ 以外の組成では透明な溶液であった。 $\text{Al/Si} = 3/7$ に PVA を加えた溶液はわずかに白濁しており、スピコートおよび乾燥の段階で、膜の白濁が顕著になった。これはスピコート溶液中で PVA または無機物が析出したこと、さらに成膜により溶媒である EtOH、MeOH が揮発したことで PVA とアルコキシド濃度が上昇し、PVA または無機酸化物の析出が促進したためであると考えられる。そこで、有機物および無機物の両方と相互作用が期待できる三官能アルコキシドである VTMS を加えて作製を試みた (図 1 参

照)。これらの作製方法では、VTMS 添加当初は透明な溶液となり均一な状態であったが、かく拌を続けると溶液全体が白色となった。VTMS 添加により PVA-VTMS-アルコキシド間の相互作用が一時的に強められた効果はあったが、その後の加水分解過程では分離が起こってしまったことが考えられる。そのため、本報告では $\text{Al/Si} = 1/9, 2/9$ に PVA を添加した膜について物性の評価を行った。これら二種類のスピコート溶液は成膜後に 80°C および 120°C で乾燥を行ったが、どちらの温度でも透明な膜が作製できた。今後、これらの膜を例えば、 $\text{Al/Si} = 1/9$ で PVA 水溶液が 10wt%、80°C で乾燥させたものを 1/9-10-80 と表記する。

3.2 膜のガス透過率および特性評価

PET 基板に成膜したもの、および成膜していないものの外観を図 2 に示す。図に示すとおり目視で透明な膜となっており、可視域における透過率は 80% 程度であった。



図 2 作製した膜の外観写真

図 3 に 1/9-0-80、1/9-10-80、1/9-15-80、1/9-0-120、1/9-10-120、1/9-15-120 膜の酸素ガス透過度の測定結果を示す。また、参考として PET 基板そのもののガス透過度も示す。図 3 より 80°C で乾燥した膜は 120°C のものよりわずかに良好なガスバリア性を示した。一般的に高温で熱処理した場合のほうが、ネットワーク形成を促進するためバリア性は向上すると考えられるが逆の傾向を示す結果となった。これは PET 基板が熱処理により劣化することが一つの要因と考えられる。また、 $\text{Al/Si} = 2/8$ の試料に対しても同様にガス透過度を測定したが、 $\text{Al/Si} = 1/9$ の膜と比較して明確な違いは観測されなかった。このことから熱処理によるネットワーク形成の効果は、この温度域では低いと

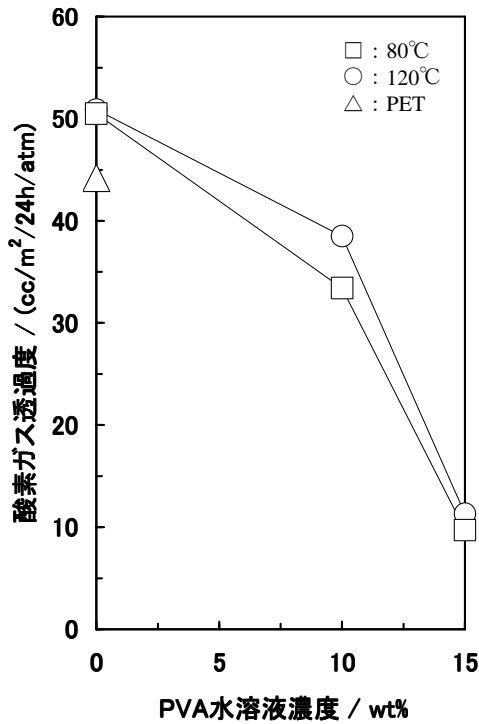


図3 Al/Si = 1/9 膜のガス透過度

考えられる。PVA 濃度に関しては、その濃度が上昇すれば酸素ガス透過度も低下し、これまでの実験結果と一致するものであった³⁾。

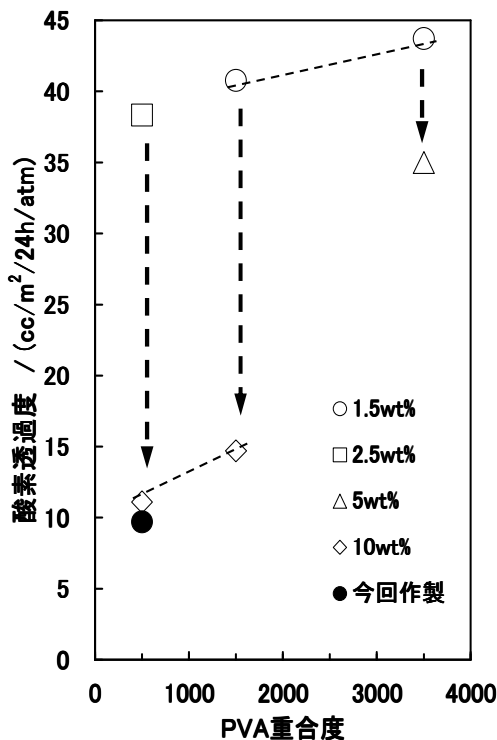


図4 PVA-SiO₂系と PVA-Al₂O₃-SiO₂系薄膜のガス透過度

図4に今回作製した 1/9-15-80 薄膜と、これまでに報告した PVA-SiO₂系薄膜 (PVA 重合度 500~3500、PVA 水溶液濃度 1.5~10wt%) の酸素ガス透過度を比較として示す。1/9-15-80 薄膜は最も酸素ガス透過度が低く、図3より明らかなように PET 基板に対して酸素ガス透過度を 1/5 まで低下させることが可能であった。しかし、1/9-15-80 薄膜は PVA 重合度-酸素透過度との関係から推察される程度のガス透過度は示しているが、Al₂O₃ 添加の効果が明確には観測されていない。これは Si-O-Si、Al-O-Al、Al-O-Si の結合が促進されていないことが大きな要因と考えられる。Al₂O₃ 添加の効果を観測するには、ポリプロピレンやポリカーボネートなど、比較的耐熱性を有する基板などを用いて、高温熱処理を行うことで無機ネットワークの形成を促進することが一つの解決になるものと思われる。

4 まとめ

有機-無機ハイブリッド膜作製を目的として、PVA-Al₂O₃-SiO₂ 膜作製条件およびその物性を検討した。

本実験の作製条件では、無機ゾル溶液をベースとして Al/Si = 1/9 および 2/8 の組成比において PVA とのハイブリッド膜を作製可能であった。PVA の含有量を増加させるために VTMS を溶液に添加した場合、ある程度の効果は認められたが、加水分解速度の影響により十分な効果は得られなかった。PVA 濃度に関しては PVA-Al₂O₃-SiO₂ 膜においても、濃度が高いほど酸素ガス透過度が低下することが確認され、PET 基板に比較して 1/5 まで透過度を低下させることが可能であった。Al₂O₃ の添加効果については大きな効果は得られなかったが、熱処理温度を検討することで効果が見込めると考えられる。

参考文献

- 1) 作花 済夫：ゾルーゲル法のナノテクノロジーへの応用, pp 97-101 (2005) .
- 2) 作花 済夫：ゾルーゲル法の応用, (1997).
- 3) 山本和弘ほか：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 44-46 (2008).
- 4) 山本和弘ほか：滋賀県工業技術総合センター研究報告, 48-50 (2009).

超臨界反応場における化合物の高機能化に関する研究(3)

—超臨界アルコールを用いる C-C 結合形成反応—

上田中 隆志*

KAMITANAKA Takashi

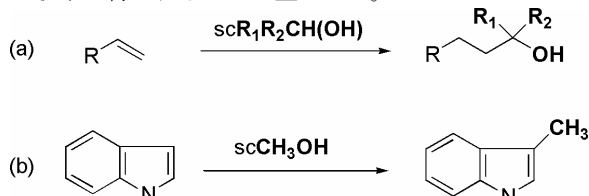
要旨 超臨界アルコールを反応試薬とした C-C 結合形成反応について検討を行なった。超臨界 2-プロパノール中におけるスチレンの反応による 2-メチル-4-フェニル-2-ブタノールの生成反応について検討したところ、金属細管内で反応を行った場合に 80% の高い収率が得られた。また、インドールのメチル化反応について反応過程について検討した。その結果、インドールの 3-位に CH_2OH が導入され、その後、3-メチルインドールが生成する過程が支持された。

1 はじめに

炭素 - 炭素結合を形成する反応 (C-C 結合形成反応) は、有機化合物の主骨格を形成することから、有機合成において古くから精力的に研究されてきた。なかには、芳香環化合物¹⁾のカップリング反応や、Grignard 反応²⁾など、実用化されているものも数多くある。

近年、安定な C-H 結合を活性化させ、新たな C-C 結合を形成する試みが報告されている³⁾。たとえば、Moran らは、イリジウム錯体触媒を用いて、アルコールの C-H 結合を活性化し、アルコールを C=C 結合に付加させる反応を報告している⁴⁾。このように、アルコールは有用な原料として、その新たな利用方法が検討されている。このほか、ラジカル開始剤を用いた反応も報告されている⁵⁾。

筆者らは、超臨界状態のアルコールの C-H 結合が活性化し、炭素 - 炭素の二重結合または三重結合に付加することを見出した⁶⁾。本反応では、アルコールおよび不飽和炭化水素以外の試薬が不要で、さらに、これらの溶液を高温高圧とするだけで、反応が進行する。すなわち、反応後にはもとのアルコールに戻るため、アルコールの濃縮だけで、生成物が回収できる。このとき、生成物の収率が低い場合には、未反応の原料や副生成物との分離が必要となるため、反応ではより高い収率が得られることが望ましい。



スキーム 1 超臨界アルコールを反応試薬とする反応

(a) アルコールとアルケンの付加

(b) 芳香環のアルキル化

そこで、本研究では、超臨界アルコールとアルケンとの反応について、収率の向上を目的に検討した。

また、超臨界メタノール中で芳香環のメチル化反応が進行することが知られており、含窒素芳香族化合物であるインドールのメチル化について、反応経路について検討した結果についても報告する。

2 実験操作

2.1 試薬

試薬は市販品を精製することなく用いた。

2.2 反応装置

SUS316 製反応容器 (容量 50 ml ; オーエムラボテック製 MM 型) を用いた。この容器の出口に圧力計、安全弁およびバルブを装備している。パッキンには反応容器と同一素材である SUS316 を用いた。昇温にはバンドヒーターを用いた。

2.3 分析

生成物の同定および定量にはガスクロマトグラフ質量分析装置 (島津製作所 GCMS-QP2010 Plus) を用いた。カラムはフロンティア・ラボ製 UltraALLOY-5 (内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm , 長さ 30m) を用いた。

2.4 反応および評価

所定濃度のスチレンのアルコール溶液を調製した。所定量を反応容器に入れた。耐圧容器を閉めた後、所定温度まで昇温した。なお、反応温度に達した時点から反応開始とした。所定時間保持後、ファンによる空冷で容器を室温まで冷却した。

反応後の溶液の一部を取り出し、生成物を GC-MS にて定性・定量分析した。定量には内部標準法を用いた。

3 結果と考察

3.1 超臨界アルコールのアルケンへの付加反応

筆者らはこれまでに超臨界アルコールと C=C 結合の反応において、アルコール付加生成物であるヒドロキシアルキル誘導体が得られ、その収率は用いるアルコールの構造に依存することを報告した (表 1)⁷⁾。

表 1 超臨界アルコールとアルケンとのヒドロキシアルキル化^{a)}

R = 1a: C₆H₅-, 1b: CH₃(CH₂)₃-, 1c: CH₃(CH₂)₇-
R₁, R₂ = H or CH₃

アルケン	アルコール	反応時間(h)	収率(%)
1a	メタノール	2	6
1a	エタノール	2	56
1a	2-プロパノール	2	70
1b	2-プロパノール	20	12
1c	2-プロパノール	20	13

^{a)} アルケンの濃度 0.10 mol/L のアルコール溶液 0.14 μL を容積 0.32 μL のガラス管に封入、350°Cにて反応。

スチレンとの反応で、超臨界アルコールとして、メタノールまたはエタノールを用いた場合に比べて、2-プロパノールを用いた場合により高い収率 (70%) が得られた。また、基質として脂肪族炭化水素 (1b, 1c) を用いた場合には収率が低かった。ここでは、比較的高い収率が得られた、スチレンと超臨界 2-プロパノールの反応について、より温和な反応条件での収率の向上を目指して反応条件の検討を行なった。

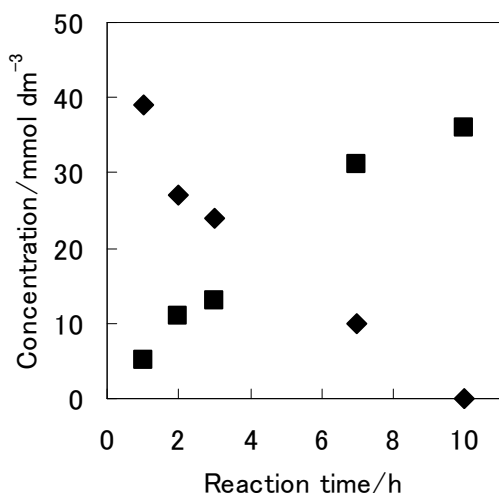


図 1 超臨界 2-プロパノールとスチレンとの反応における 2-メチル-4-フェニル-2-ブタノールの生成反応経時変化 (スチレン初濃度 50 mmol dm⁻³, 反応温度 300 °C, ◆ スチレン, ■ 2-メチル-4-フェニル-2-ブタノール)

超臨界 2-プロパノールとスチレンの反応において、ガラス管内、350°Cの条件で反応を行なった場合に、70%と比較的高い収率が得られた。より低い温度での反応の可能性を検討するため、300°Cでの反応を行なった。その結果を図 1 に示す。

図 1 に示すように、反応時間の経過とともにスチレン濃度が低下し、付加生成物である 2-メチル-4-フェニル-2-ブタノールの濃度が上昇した。10 時間でスチレンの大部分が消費され、そのときの 2-メチル-4-フェニル-2-ブタノールの収率は 72%であった。この結果から、時間はかかるものの、300°Cにおける反応でも、350°Cでの反応と同程度の収率を得ることができた。

本反応はアルコールの α - 水素が解離し、アルコール分子が C=C 結合に付加するため、反応過程において、α - 水素の解離を促進することで、反応収率の向上が望める。アルコールの α - 水素の解離としてはラジカル過程が考えられるため、ラジカル開始剤を添加することで、反応が促進されるか確認を行なった。表 2 にラジカル開始剤である過酸化ベンゾイル (BPO) を添加した結果を示す。

表 2 超臨界 2-プロパノールによるスチレンのヒドロキシアルキル化反応 (ラジカル開始剤の添加効果)^{a)}

BPO (g)	スチレン反応率(%)	生成物収率(%)
0	35	7
0.05	75	23
0.15	75	23

^{a)} 反応条件: 反応時間 3 時間、スチレン初濃度 50 mmol/L, 溶液量 30 mL, 内容積 50 mL SUS316 容器にて反応

BPO の添加が無い場合には、7%の収率であったが、BPO の添加により、生成物の収率が 23%まで向上した。BPO を 3 倍量添加しても、反応率および収率ともに変化は無かった。これは、添加された BPO が本反応に寄与する前に、高温のアルコールと反応し、消費されたためと考えられる。

収率は向上したものの、その反応選択性は低かった。スチレンの反応率が 75%であることから、生成物への選択性は 30%である。これは、BPO がヒドロキシアルキル化以外の反応、たとえばスチレンの重合などの促進剤としても働いたためと考えられる。このことから、ラジカル開始剤の添加によって、ヒドロキシアルキル化生成物の収率のみを向上させるのは困難なことが分かった。

次に反応容器の影響について検討した結果を示す。これまでの検討で、ガラスキャピラリー中で反応を行なった場合に高い収率が得られることが分かった。こ

のことから、本反応が反応容器の影響を受けることが考えられる。そこで、金属細管中での反応を試みた。反応容器として、内径 0.8 mm, 外径 1.6 mm の SUS316 製細管を、700 mm の長さで切断し、その両端を高圧ナットで封止した。なお、反応時の加温はこれまで用いた高压容器を用いた。しかし、このままでは容器に入らないため、SUS 細管をコイル状に巻くことで、この容器に入るようにした。

表 3 超臨界 2-プロパノールによるスチレンのヒドロキシアルキル化反応に対する反応容器の影響^a

容器	スチレン反応率(%)	生成物収率(%)
ガラス管 ^b	>99	72
金属細管 ^c	>99	80

^a 反応条件: 反応時間 10 時間、スチレン初濃度 50 mmol/L,

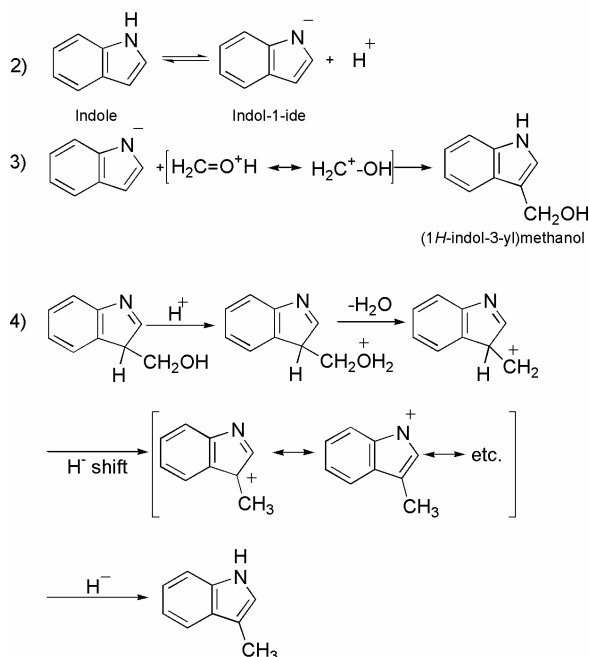
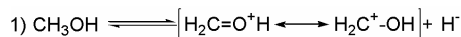
^b 内径 2 mm, 外径 4 mm, 長さ 70 mm, 溶液 140 μ L

^c 内径 0.8 mm, 外径 1.6 mm, 長さ 700 mm, 素材 SUS316, 溶液量 230 μ L

ガラス管内にて 10 時間反応した場合に、72%の収率で生成物を得た (図 1 および表 3)。さらに、今回金属細管中にて反応を行なったところ、収率が 80%まで上昇した。現在、この要因は検討中であるが、内容積あたりの容器表面積が広がったために、金属内壁が触媒として働いた可能性を考えている。

3.2 芳香族化合物のメチル化⁸⁾

超臨界アルコールによる C-C 結合形成反応として、アルケンへの付加反応のほかに、芳香環のメチル化が知られている。超臨界メタノール中、フェノール類が無触媒条件で芳香環がメチル化される^{9,10)}。



スキーム 2 超臨界メタノール中でのインドールのメチル化反応機構

筆者らはピロールやインドールの含窒素芳香族化合物の超臨界メタノールとの反応で、メチル化が進行することを報告した¹¹⁾。インドールのメチル化について、その反応機構について検討を行なったところ、超臨界メタノール中で生成するホルムアルデヒドが反応試剤となっている可能性が示唆された。そこで、スキーム 2 に示す反応機構を提案した¹¹⁾。

1 段階目でメタノールの H の脱離が起こり、プロトン化されたホルムアルデヒド中間体が生じる。これがインドールの N-H プロトンの脱離により生じたインドールアニオンに付加することで、(1H-インドール-3-イル)メタノールが生成する。その後、OH の脱離が起こり、インドールのメチル化物が生じる。

本機構にて進行するのであれば、(1H-インドール-3-イル)メタノールを超臨界メタノール中で反応させれば、同様にインドールのメチル化物が生成するはずである。そこで、今回、超臨界メタノール中における(1H-インドール-3-イル)メタノールの反応について検討を行った。

ガラス管内、350°Cで反応を行った後、GC-MS にて分析した結果を図 2 に示す。図 2 より、反応後には(1H-インドール-3-イル)メタノールのピークが消失し、3-メチルインドールと同じ保持時間にピークが確認された。質量スペクトルを確認したところ、3-メチルインドールであることが確認できた。この結果より、超臨界メタノール中で水素化分解反応による-OH の脱離が起こることが分かった。これは、スキーム 2 に示す反応機構でインドールのメチル化が進行することを支持する結果であった。

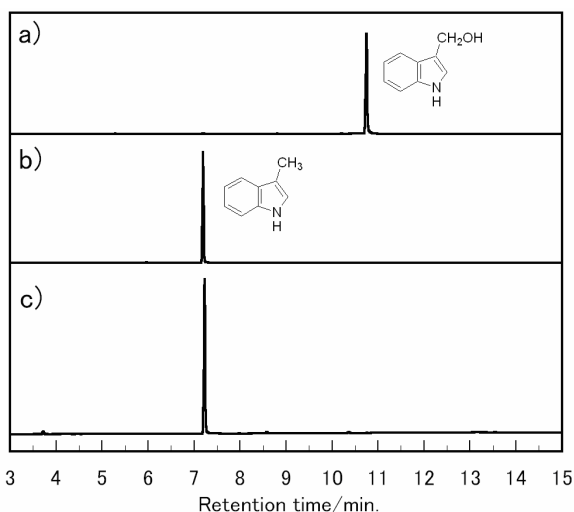


図 2 GC-MS 測定結果 (a)反応前(1H-indol-3-yl)methanol, (b)3-methylindole 標準サンプル (c)反応後の溶液

4 まとめ・展望

超臨界 2-プロパノールとスチレンの反応による 2-メチル-4-フェニル-2-ブタノールの合成について、より高い収率が得られる条件の検討を行なった。ラジカル開始剤 (BPO) を加えた場合に、反応は促進されたが、目的とする反応のほかにも反応が進行するため、選択性が大きく低下した。また、反応容器の形状として、金属細管内で反応を行なった場合に高い収率で生成物が得られることがわかった。

インドールのメチル化反応では、直接メチル基が導入されるのではなく、(1*H*-インドール-3-イル)メタノールを経由するルートでメチル化が進行しうることが確認できた。

ここで紹介した反応のほかにも、還元反応¹²⁻¹⁶⁾、エステル交換反応^{17,18)}などの有用な反応が報告されている。これらの反応は、従来必要とされた触媒を必要としないものが多い。資源の枯渇が危惧されるなか、触媒不要の反応が求められる機会も増加することが考えられる。このことから、超臨界アルコールの有機合成への実用化をめざした取り組みが期待される。

さらに、合成に限らず、材料の調製、抽出、有害化合物の分解など今後益々、超臨界流体の利用が広がることを期待される^{19,21)}。

謝辞

本研究は、龍谷大学原田忠夫先生、東京工業大学大学院松田知子先生および、富山大学大学院大澤力先生とともに行われた内容です。

本研究におけるガスクロマトグラフ質量分析装置による測定には、財団法人 JKA 平成 20 年度競争補助物件である熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置 (島津製作所 GCMS-QP2010 Plus) を活用して行いました。

参考文献

- 1) N. Miyaura, A. Suzuki *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457-2483.
- 2) R. W. Hoffmann *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 32, 225-230.
- 3) S.-Y. Zhang, F.-M. Zhang, Y.-Q. Tu *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1937-1949.

- 4) J. Moran A. Preetz, R. A. Mesch, M. J. Krische *Nat. Chem.*, **2011**, 3, 287-290.
- 5) Z.-Q. Liu, L. Sun, J.-G. Wang, J. Han, Y.-K. Zhao, B. Zhou *Org. Lett.*, **2009**, 11, 1437-1439.
- 6) T. Nakagawa, H. Ozaki, T. Kamitanaka, H. Takagi, T. Matsuda, T. Kitamura, T. Harada *J. Supercritical Fluids*, **2003**, 27, 255 - 261.
- 7) T. Kamitanaka, T. Hikida, S. Hayashi, N. Kishida, T. Matsuda, T. Harada, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8460 - 8463.
- 8) N. Kishida, T. Kamitanaka, M. Fusayasu, T. Sunamura, T. Matsuda, T. Osawa, T. Harada *Tetrahedron*, **2010**, 66, 5059-5064.
- 9) Y. Takebayashi, Y. Morita, H. Sakai, M. Abe, S. Yoda, T. Furuya, T. Sugeta, K. Otake *Chem. Commun.*, **2005**, 3965 - 3967.
- 10) Y. Horikawa, Y. Uchino, T. Sako *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 232-233.
- 11) 岸田伸宏、上田中隆志、松田知子、原田忠夫、超臨界メタノールによる含窒素ヘテロ環化合物のメチル化反応 第 6 回 GSC シンポジウム(A-41) 東京、2006 年 3 月、.
- 12) T. Kamitanaka, . Matsuda, T. Harada *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 4551 - 4553.
- 13) T. Kamitanaka, Y. Ono, H. Morishima, T. Hikida, T. Matsuda, T. Harada *J. Supercritical Fluids*, **2009**, 49, 221 - 226.
- 14) T. Kamitanaka, T. Matsuda, T. Harada *Tetrahedron*, **2007**, 63, 1429 - 1434.
- 15) L. Sominsky, E. Rozental, H. Gottlieb, A. Gedanken, S. Hoz *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1492-1496.
- 16) B. Hatano, D. Kubo, H. Tagaya *Chem. Pharm. Bull.*, 2006, **54**, 1304-1307.
- 17) M. Goto, H. Koyamoto, A. Kodama, T. Hirose, S. Nagaoka, B. J. McCoy, *AIChE J.* **2002**, 48, 136 - 144.
- 18) S. Saka, D. Kusdiana *Fuel*, **2001**, 80, 225-231.
- 19) 化学工学会超臨界流体部会編、超臨界流体入門 (2008) .
- 20) 佐古猛編、超臨界流体 ー環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開ー、アグネ承風社 (2001) .
- 21) 佐古、岡島著、超臨界流体のはなし、日刊工業新聞社(2006).

アルミ・マグネシウムダイカスト用金型の低温拡散表面処理硬化法の開発（第2報）

—乾式表面処理法と湿式表面処理法の融合化に関する研究—

佐々木 宗生*

Muneo Sasaki

種岡 一男**

Kazuo Taneoka

要旨 アルミニウムおよびマグネシウム合金は、自動車エンジン、モーター、IT 関連のケーシングなど軽量化が必要な部材に多く使用されている。その多くがダイカストであり、歩留まりの向上、低コスト化および環境負荷軽減には金型の長寿命化が必須となる。金型の長寿命化により、加工条件の高温化、生産タクトの短縮、生産量の増加、精密加工の要求に対応することが可能となる。本研究では、金型材料の耐溶損特性および耐焼きつき特性を向上させ、金型を長寿命化させるために、金型材料表面に窒化および溶融塩処理を施す表面処理技術について検討した。

1 はじめに

アルミニウムおよびマグネシウム合金は、自動車エンジン、モーター、IT 関連のケーシングなどの軽量化部材として多く使用されている。特にダイカスト分野では、自動車関連分野への依存度が生産量で約 80% と高く、次世代自動車への対応および新規分野の開拓が急がれている。その重要な課題となるのがダイカスト金型の長寿命化である。

アルミダイカストおよびマグネシウムダイカストにおける加工条件は、年々高温化、生産タクトの短縮、生産量の増加、精密加工の要求が強まり、金型寿命の安定且つ長寿命化が望まれている。しかし、溶解したアルミニウムおよびマグネシウムは非常に活性が高いため、金型材料に対し激しい浸食性と焼きつき性を有しており、金型の長寿命化の大きな障害となっている。この問題を解決するために、溶融塩法（TD 法）、物理的気相堆積法（PVD 法）、化学的気相堆積法（CVD 法）など様々な表面処理が施されているが、母材強度の低下（ソフトニング層の形成）、高温による金型母材の歪と寸歩変化、被膜の表面硬度不足、密着性不足などの問題により、上記課題を解決するには至っていない¹⁾。近年では窒化と PVD 法の複合表面処理など新しい表面処理が試されているが、密着性などが問題となり十分な成果が得られていない。滋賀県では、これまで金型表面処理として処理層直下のソフトニング層形成の抑制と金属窒化物の化学量論組成の形成に関する技術開発を行い、一定の成果を得ることに成功している^{2), 3), 4)}。

本研究では、上記課題の解決策として浸炭窒化と溶融塩の複合処理法を開発する。本表面処理法では母材

の焼戻温度の範囲内（570℃以下）の処理温度で化学量論組成の窒化クロム（CrN）被膜を形成し、従来の PVD および溶融塩法では困難であったピッカース硬度 1600 以上（従来技術 HV1400 以下）を達成、耐溶損特性を向上させることを目標とする。平成 21 年度は、この表面処理法により、ピッカース硬さ 1900HV を達成し、処理温度 570℃で CrN 被膜を形成することに成功した⁵⁾。本年度は、さらに母材焼戻し温度より十分低い温度で CrN 被膜を形成することを目指した。

滋賀県の湖南地域では、金属加工業、金属表面処理関連および熱処理関連企業が多く集積している。これらの多くが金型による金属成形品を対象としている。現在、金型表面処理には、めっき等が用いられているが、琵琶湖を有する滋賀県では環境負荷軽減のため、めっき等を用いての表面処理が困難である。

本技術により金型の長寿命化が達成されることにより、歩留まりの向上、低コスト化、環境負荷軽減に寄与することができる。

2 実験

2.1 プラズマ窒化・溶融塩複合処理

アルミダイカスト用金型に用いられる熱間工具鋼（SKD61）に、プラズマ窒化処理および溶融塩処理（TD 処理）を施した。処理工程を図 1 に示す。TD 処理では、加熱炉に縦型管状炉を用い、石英管中のタンマン管内で金属塩を加熱、溶解し、試験片をその中に浸漬することで処理を行った。図 2 に TD 処理炉の概観（a）および内部（b）を示す。塩には日新化熱工業株式会社製恒温加熱剤 AT および純度 99%の金属ク

* 機能材料担当

** 株式会社カインドヒートテクノロジー

ロム（日本重化学工業製）を用いた。窒化および TD 処理条件を表 1 に示す。TD 処理では、設定温度に到達後試験片を熔融塩内に挿入し、処理時間経過後に処理温度を維持したまま炉内から取り出した。100℃の温水で洗浄後、超音波洗浄を行い表面に付着している金属塩を除去した。洗浄後、#600 の研磨紙、1.0 μm および 0.3 μm のアルミナ粉末によるバフ研磨を行い、表面の平滑化および余分な金属塩の除去を実施した。

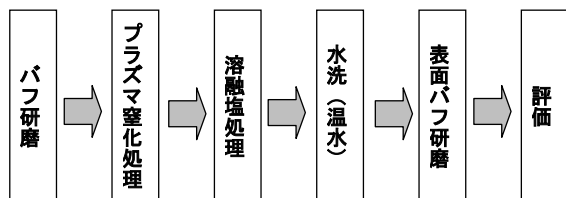


図 1 プラズマ窒化・TD 複合処理工程

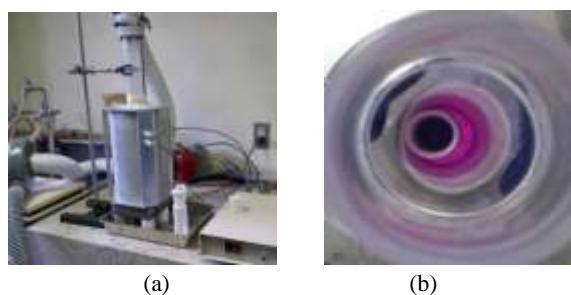


図 2 TD 処理炉の概観(a)および内部(b)

表 1 プラズマ窒化・TD 処理条件

工程	条件
試験片	熱間工具鋼 SKD61
プラズマ窒化処理	ガス流量比 ① N ₂ 比：少 ② N ₂ 比：多 処理温度 SKD61 焼戻温度以下 処理時間 10 h
TD 処理	塩浴 AT と Cr の混合浴 還元剤を少量溶解 炉設定温度 ①570℃ ②550℃ 処理時間 6 h 設定温度到達後挿入 炉温度維持で取出し

2.2 複合処理工具鋼の評価

プラズマ窒化・熔融塩複合処理を行った試験片は、微小硬さ試験により表面硬さ、X 線光電子分光分析法により表面被覆層の元素分析および化学結合状態を評価し、光学顕微鏡により 500 倍で表面観察を行った。それぞれの分析・評価条件を表 2 に示す。

微小硬さ試験にはミットヨ HM-221（マイクロピッカース）、X 線光電子分光分析には ULVAC PHI ES CA5400 を用いた。

表 2 評価・分析条件

試験方法	評価・分析条件
微小硬さ	微小硬さ試験（マイクロピッカース） 試験荷重 10gf, 保持時間 15sec
X 線光電子分光	X 線源：Mg Kα (1253.6eV) Pass Energy = 44.75eV, Step = 0.1eV Ar Etching：3kV, 25mA, 5min

3 結果と考察

図 3 に表 1 のガス流量比②の条件で窒化処理を行い、TD 処理を温度①で行った試験片の X 線光電子分光分析の Cr2p スペクトルを示す。表面層除去の目的で、測定前に 5 分間の Ar エッチングを行った。除去表面層の厚さは約 5nm である。図 3 より CrN (575.6eV)、Cr₂O₃ (576.6eV) が形成されていることが分かる。微小硬さ試験は試験荷重 10gf で試験を行っているため、nm オーダーの表面の硬さは結果に反映されにくい。このため図 3 の試料の硬さは CrN および Cr₂O₃ の硬さが反映されることになる。また平成 21 年度の研究から、表面には Cr (結合エネルギー574eV) が形成されていることがわかっている⁵⁾。TD 処理において最初に金属 Cr が熔融塩より析出し母材表面の窒素との拡散反応により CrN が形成され、最表面は未反応層として、金属塩と金属 Cr が析出していると考えられる。処理温度を維持したまま、試験片を炉より大気中に取りだしていることから、最表面には Cr₂O₃ が形成されている⁵⁾。

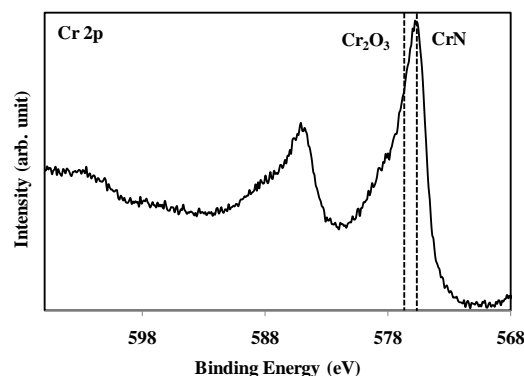


図 3 窒化処理条件②および TD 処理を温度①で行った試料処理層内部の Cr 2pX 線光電子分光スペクトル

ガス流量比②の条件でプラズマ窒化処理を行い、温度②で TD 処理を行った試験片の顕微鏡写真を図 4 に

示す。図4から、表面に被膜が均一には形成されていないことがわかる。

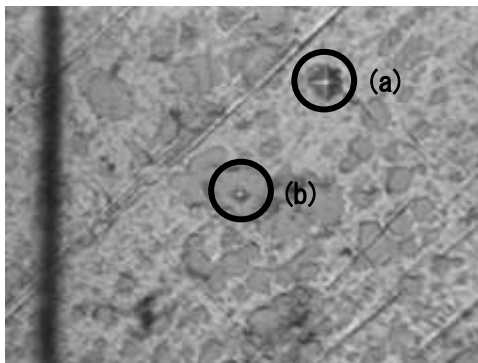


図4 窒化処理条件②および TD 処理を温度②で行った試料の顕微鏡写真 (a)部は被膜が形成されていない部分のビッカース圧痕、(b)部は被膜形成部のビッカース圧痕

窒化処理を行わず TD 処理を行った試験片（未窒化）、表1の窒化条件①を行った後に温度①で TD 処理を行った試験片（窒化①）、表1の窒化条件②を行った後に温度①で TD 処理を行った試験片（窒化②）および表1の窒化条件②を行った後に温度②で TD 処理を行った試験片（窒化③）の微小硬さおよび X 線光電子分光分析による表面処理層の化学結合状態を表3にまとめる。化学結合状態は窒素およびクロムの結合エネルギーについて示した。5分間の Ar Etching を行った後の結合状態を示しており、窒化③試験片については、X 線光電子分光分析による状態分析は行えなかった。複数の結合を示している場合は、処理層内での存在量が多い順に記載した。

表3 窒化処理条件の違いによる処理層内の硬さおよび結合状態 窒化③の硬さの（ ）内は被膜が形成されていない部分（図4の(a)部）の硬さを示す

	未窒化	窒化①	窒化②	窒化③
硬さ(HV)	359	813	1930	1500 (500)
窒素結合状態	—	N-H, C-N Cr-N	Cr-N	—
クロム結合状態	Cr-O (Fe-O)	Cr-O Cr-N	Cr-N Cr-O	—

表3より未窒化試験片では CrN 被膜が形成されおらず、試験片母材の表面を酸化することどまることが分かった。窒化①の試験片では、CrN が形成されているが、処理層中には CrN の他に、Cr₂O₃ や N-H および C-N の結合が多く含まれている。窒化②の

試験片では、図3で示したように処理層中では CrN が主に形成されていることがわかる⁵⁾。

窒化②の試料が HV1930 と TD 処理の CrN としては従来にない非常に高い値を示している。表3より処理層中の CrN の存在量が増加するに従い硬さが増加している。硬さと CrN の形成に相関があり、プラズマ窒化処理時の窒素比率等の条件が大きく関与していることが分かる⁵⁾。

窒化③の試料では、X 線光電子分光分析では、被膜の状態分析を行うことができなかった。しかし表3に示すビッカース硬さから被膜形成部は CrN が主に存在していることが考えられる。図4中(b)で示す被膜が形成されている部分の硬さは表3より 1500HV 以上あるため、CrN 層と考えられる。母材との密着強度も窒化②の試験片と比較して低い。不均一に被膜が形成されている原因は、金属組織による窒化処理時の窒化物層形成のばらつきに由来すると考えられる。本年度の研究では、被膜形成部分が小さいため、状態分析が不可能であり、金属組織との対応が困難であったが、今後これらの評価を行う必要がある。

4 まとめ

アルミニウム・マグネシウムダイカスト金型にプラズマ窒化と溶融塩処理の複合処理を施すことにより、金型母材の焼戻温度付近で溶損特性のいい CrN 被膜形成技術を開発した。本処理により、金型母材表面の硬さを HV1600 以上にすることが可能となった。

しかし溶融塩処理温度が金型母材の焼戻温度以下としながらも、金型母材のひずみ等を考えた場合は、十分低い温度での処理とは言えない。処理温度を 550℃ と十分低い温度にした場合、均一な被膜形成には至らなかった。今後は、寸法変化の面からも、更に低い温度での処理が必要となることから、溶融塩中の還元剤量および種類、AT と Cr の混合比を今後検討する必要がある。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、財団法人 JKA の補助を受けて導入しましたマイクロビッカース硬さ試験機を活用しました。感謝いたします。

参考文献

- 1) 河田一喜, 素形材, 2, 11-17 (2008)
- 2) 特願 2009-072055
- 3) 特願 2009-072073
- 4) 佐々木宗生, 平成 20 年度滋賀県工業技術総合センター業務報告, 46 (2009)
- 5) 佐々木宗生, 種岡一男, 平成 21 年度滋賀県工業技術総合センター研究報告, 45 (2010)

微量分析技術のための超高感度蛍光測定技術の開発（2）

—小型 FCS 測定装置を用いた蛍光 1 分子評価法のためのモデル系の確立—

白井 伸明*
SHIRAI Nobuaki

岡田 俊樹*
OKADA Toshiki

川崎 雅生*
KAWASAKI Masao

要旨 微量に存在する食品中の機能性成分や環境中の特定化学物質を検出、分析するには、従来は HPLC などのクロマト分析機器のような比較的高額の装置を利用するか、ELISA のような抗体を用いた手法により煩雑な操作を要する測定を行っていた。いずれも検査結果が出るまでに半日から 1 日程度が必要であった。このような課題から、簡便な操作により微量で超高感度な分析技術を開発することを最終目的として、蛍光分子が目的の生体成分などと結合することで分子サイズに変化があった場合に分子運動が遅くなることを小型の蛍光相関分光（FCS）測定装置を用いて調べた。超高感度で分子サイズを判定する技術開発を行うために必要な材料として高分子の DNA と結合した蛍光分子を調製し評価対象のモデル系の確立を行った。

1 はじめに

分析技術の向上により食品や環境、あるいは臨床検査などの分野では、これまでは簡単に測定ができなかった成分を測定し安全性の評価や医療診断に活用されるようになってきている。例えば、HPLC のようにクロマト分析法を利用して目的成分を分離して、検出では分離の前後で色素化合物を検出対象の成分にラベルし、吸光度や蛍光検出することで高感度化する方法には多くの成功例がある¹⁾。また、近年では質量分析装置が長足の進歩を遂げており超高感度での検出が可能な対象が増えている^{2), 3)}。さらに、高性能なクロマト分析機器では溶媒やカラムの安定化や測定後の洗浄操作などを自動化することが出来るようになってきている。

食品や環境、臨床検査の分野では、クロマト分析法以外の高感度微量分析技術として、ELISA 法が一般的であり、検査対象成分に対しての抗体があれば比較的簡単に ELISA 法の開発を行うことが出来る。例えば、生体内でも低濃度しか存在しないサイトカインの検出などライフサイエンス分野での基礎研究や食品分野での混入異物の特定、環境分野では環境ホルモンや界面活性剤の検出などの応用分野で多様に用いられている。ELISA 法は特定成分に対して抗体が特異的に結合する性質を利用し、最終的な検出には抗体に結合した酵素（多くはフォスファターゼ[ALP]かペルオキシダーゼ[HRP]）との反応で生じる着色化合物の吸光度を測定する。よって、検出対象成分-抗体-酵素の結合体の存在量がわずかでも酵素反応により増感反応を行っている。さらに、高感度化するために酵素反応で蛍光や

化学発光を示す化合物となる基質が開発・販売されるようになり、応用技術も基礎研究などで広く利用されている。多くの改良高感度化法があるが、いずれも一般的に 96 穴プレートを使用するため 0.1~0.2mL の少量のサンプルで多検体を同時に測定できるが、ここでの課題は約半日から 1 日程度の操作時間が必要で、しかも自動処理装置を導入しない限りある程度の熟練を要する多くの手作業があり分析の精度に影響を与える。

また抗体を利用する別の手法としてイムノクロマト法も一般的であり、特に装置を必要としない簡易検査法として臨床現場などで実用化例が増えている。例えば、インフルエンザウイルスの治療薬を処方する前に鼻や喉からのぬぐい液にウイルスが存在することを調べる検査が行われている。しかし、感度が十分でないために低濃度のウイルスしか存在しない場合に、誤った陰性結果を示すため、高感度化が求められている。

この他にも微量成分の検出技術の高度化のニーズは多様であり、分光法、蛍光、pH、質量、屈折率、電気特性など光学・化学・物理的な様々な方法に着目した測定法が開発が行われており、測定対象の化合物、サンプル量、濃度、安定性などから、酵素法、光、電気など測定信号の変換や増幅方法の工夫を組み合わせを選ぶことが重要となっている。最近では、ナノテク技術の急速な発展から微粒子や超微細加工、表面処理技術を利用した新しい技術の利用も積極的に行われており、理論的な限界が高く、高精度の検査・分析装置の実用化が期待されている。

ライフサイエンス系でも高感度分析技術が求められる場面は多いが、食品や環境の安全性管理、そして臨床検査などを行う現場では簡便な操作で微量のサンプルから目的物質の測定が出来る方法のニーズが高い。我々は最終的には、抗原抗体反応や DNA の対合、酵

* 機能材料担当

素-基質の結合を小型の蛍光相関分光 (FCS; Fluorescence correlation spectroscopy) 測定装置を利用した超高感度な分析技術を開発するために必要な材料として高分子の DNA と結合した蛍光分子を調製し、評価モデル系の確立を行った。

2 実験・操作

2.1 試料

実験に用いた蛍光化合物は Alexa Fluor[®]488 succinimidyl ester (Molecular Probes 社、米国 CA)、ATTO 488-NHS ester (ATTO-Tec 社、独国 Siegen) を使用し、緩衝液の調整には NaCl(ナカライテスク(株),京都)、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、Triton X-100 (和光純薬工業(株),大阪)、Tween[®]20 (東京化成工業(株),東京) を使用した。

蛍光化合物は DMSO (dimethyl sulfoxide) あるいは EtOH (ethanol) の分光分析用を用いて 1 mg/ml に溶解した後、蒸留水か PBS(phosphate buffered saline, Sigma-Aldrich, Co., 米国 Mo) に添加して吸光度を測定し各蛍光物質のモル吸光計数から濃度決定した。さらに 10^{-7}M 以下の低濃度に希釈する際には容器、分注器具、測定用チャンパー壁面などへの吸着を防ぐため Tween 20 などの界面活性剤を 0.01~0.05% 添加し、低濃度蛍光化合物溶液として FCS 測定に供した。

2.2 蛍光相関分光 (FCS) 測定装置と解析

蛍光相関分光 (FCS) 測定装置は、試料溶液中の共焦点領域を蛍光化合物が平均 1 分子ずつ通過する際の蛍光強度の変化をマイクロ秒以下の時間分解で測定した。測定結果は、横軸に時間、縦軸に蛍光強度 (検出されたフォトン数) としたグラフに表すと図 1c となりピーク状のシグナルが蛍光分子の観察空間の通過を意味する「蛍光ゆらぎ」を得る。次に、この蛍光強度の時間変化を自己相関関数と呼ばれる解析法を行うこと

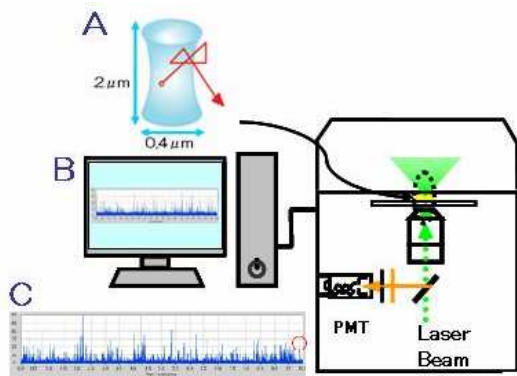


図1 蛍光相関分光 (FCS) 測定系の構成と高感度な蛍光分子の検出、測定のための基本的なポイント 固体レーザー光源、ダイクロイックミラー、対物レンズ、カットオフフィルター、ピンホールと PMT (光電増倍管) から構成される共焦点光学系 (B) により、対物レンズ近くのサンプル中の共焦点領域 (A) を通過する 1 分子の蛍光発光を超高感度に測定する。

で、並進拡散時間 (DT; Diffusion Time) を求める。

本研究では、小型 FCS 測定装置 (FCS-101, 東洋紡績(株)) を使用し、その共焦点光学系と高感度な蛍光検出システムを利用して「蛍光 1 分子検出」「蛍光分子と DNA 結合蛍光分子のサイズ判別」のための基礎条件検討を行った。まず、蛍光相関分光法 (FCS) 測定装置のシステムと原理を概説すると、図 1 のようにレーザー光が対物レンズを通して少量の溶液中に照射され、加えてダイクロイックミラーとカットオフフィルター、ピンホールから構成される共焦点光学系により極めて小さな空間 (図 1 A 共焦点領域) に存在する蛍光分子から発生するフォトンレベルの蛍光を光電子増倍管 (PMT) により増幅し高感度でなおかつ、高い時間分解能で連続的に測定するものである。通常 FCS 測定では、得られた時系列の蛍光強度の変化が自己相関関数によって解析され、微小な時間差でシグナルがどれだけ変化するかを求めるとグラフを画く。その関数式から並進拡散時間 (DT) を求め、蛍光分子が共焦点領域を通過する平均時間、つまり分子の大きさを調べることになる^{4), 5), 6)}。共焦点領域に注目した観察では、溶液中で分子はブラウン運動により高速で動き回り、微小時間で微小領域を観察した場合にのみ、この出入りを観察できる。

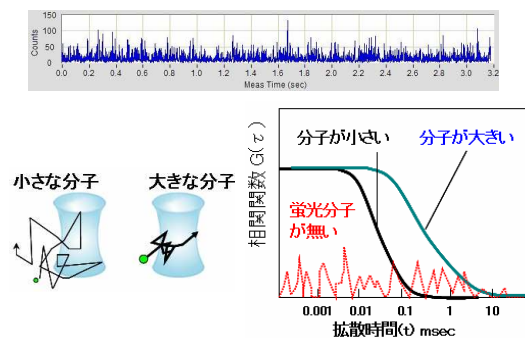


図2 小型 FCS 装置を用いて一定濃度の蛍光溶液を FCS 測定した「蛍光ゆらぎ」を自己相関関数により解析を行うことで、蛍光分子が小さい場合、大きい場合、あるいは蛍光分子が存在しない場合が判別できる。また、自己相関関数から求められる並進拡散時間 (DT) は、共焦点観察領域を蛍光分子が通過する平均時間となる。

溶液中の共焦点領域の大きさは、レーザー光源からの共焦点光学系に対応して円柱状になる。今回のシステムでは、そのサイズは直径が $0.4 \mu\text{m}$ 程度、軸長が $2 \mu\text{m}$ 程度 (図 1 A)、したがって容積はフェムトリットル以下の大きさとなる。例えば、溶液中に含まれる蛍光色素の濃度が 10 nM 、共焦点領域の測定体積を 0.1 フェムトリットルとすると平均 0.6 個が存在する計算となり⁷⁾、これより低濃度では分子 1 個が通過する状況となる。

具体的な測定手順は、まず対物レンズの上に蒸留水を 1 滴置いた上に厚さ約 0.15mm のガラス基板あるいは、同等の底面にもつチャンパー (Lab-Tek II CC₂ 8 ウェルチェンバースライド Nunc 製) を設置し、測定対象の低濃度の蛍光化合物溶液を $10\sim 30 \mu\text{L}$ 滴下し

たのちに 2 分間程度静置した後、3 秒あるいは 10 秒の FCS 測定を 1 回の測定として、同じサンプルで数回の連続測定を行った。

2.3 蛍光結合 DNA 分子の調製

分子サイズの異なる蛍光分子を用いた安定な低濃度溶液の調製と蛍光測定をおこなうために、オリゴ DNA の末端に蛍光分子を結合した材料を作成した (図 3)。各試料は、蒸留水に完全に溶解したのち $10 \mu\text{g/ml}$ 程度の溶液として吸光度 (495nm) を測定し蛍光色素 (Alexa488) のモル吸光計数 ($\epsilon = 71000$) から溶液濃度を求めた。更に蛍光分子が DNA との結合や溶液環境から蛍光強度が大幅に変化することがないか確認するために、結合前の蛍光分子と同じ濃度に調製し、蛍光分光光度計 (日立 F-7000) により FCS 測定装置と同じ光源波長 (473nm) で蛍光スペクトルの測定を行った。

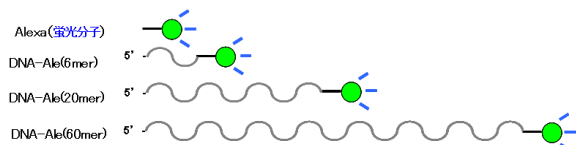


図3 蛍光化合物 (Alexa488) と DNA 結合型の蛍光物質
蛍光物質が 6mer, 20mer, 60mer のオリゴ DNA の 3' 側に結合する合成を行い、HPLC による精製の後に蒸留水での溶解したものをストック原液として使用した。吸光度測定と蛍光測定から 10^{-8}M から 10^{-9}M までの FCS 測定に適した濃度の水溶液とした。

3 結果と考察

3.1 蛍光検出に適した蛍光分子

蛍光化合物を 10^{-8}M から 10^{-9}M あるいはそれ以下の低濃度でも安定に検出するためには、量子効率が大きく (蛍光発光が強く)、レーザー光源の強い励起光でも退色を起こしにくい化合物を用いる必要がある。また、最終的に食品や環境、臨床検査、ライフサイエンス基礎研究などの分析技術として応用する為には、水溶液中で利用できることも重要な条件となる。現在、光学顕微鏡観察用の蛍光組織染色やフローサイトメトリー分析用の細胞ラベルなどのために多くの蛍光化合物が開発、販売されるようになっている。本研究で使用する小型 FCS 測定装置のレーザー光源波長 (473nm) に適した化合物の中から、水溶液と PBS 中での一定濃度の調製しやすさや、溶液中での安定性、蛍光強度・蛍光スペクトルを測定、比較した。その結果、FCS 測定装置が検出に利用できる蛍光強度 (カットオフフィルターを通過する 500nm 以上の波長域) が最大である Alexa Fluor[®]488 を利用することとした。この Alexa 蛍光化合物は、アミノ基などを介して他の化合物に結合することが出来る誘導体として市販されている。次に蛍光物質が一定濃度で示す蛍光スペクトルを測定するため

に DMSO 溶液を 10^{-8}M ~ 10^{-13}M となるように蒸留水に希釈し、蛍光分光光度計 (日立 F-7000) により蛍光測定を行った。同じサンプルを用いて FCS 測定を行った。使用した FCS 装置は、対物レンズ水浸 40 倍 (NA=1.15)、レーザー光源 (波長 473nm、出力 1mW) を持つ。測定時には、レーザー強度は ND フィルターを持って $35 \mu\text{W}$ とし、蛍光化合物が平均 1 分子ずつに通過する際の蛍光強度の変化を 200nsec の時間分解で測定した。結果、 10^{-8}M から 10^{-9}M までの一定濃度での比較を行う事が安定に分子サイズの比較を行う条件となる事が確認できた。

3.2 蛍光結合 DNA 分子の蛍光測定

蛍光物質からの発光は、低濃度での検出を可能とするが、しかし他の分子に結合するなど環境の変化により蛍光波長や強度に大きな影響を受けることがある。FCS 測定装置での測定条件が一定で測定できる事を確認するため、吸光度測定 (島津 UV-2500PC) による原液となる水溶液の濃度を決定したところ、蛍光分子単独、DNA 結合型のいずれも調製時に計量した重量からの濃度に一致した濃度となった。さらに 10^{-7}M から 10^{-11}M までの希釈列を作成し、分光蛍光光度計 (日立 F-7000) により蛍光強度の測定を行った。結果、Alexa 蛍光単独と DNA 結合型 (6mer と 20mer) の Alexa では 10% 以内の差であり、60mer の DNA 結合型の Alexa では蛍光強度が約 60% となった。さらに FCS 測定では蛍光分子単体と同じ条件での測定が十分に可能であったことから、FCS 測定の為のモデル材料として適当であると確認された。

3.3 分子サイズの異なる蛍光分子の FCS 測定

蛍光分子が単独、あるいは DNA に結合した蛍光 1 分子が共焦点領域を通過する際のシグナルを FCS 装置で検出、自己相関解析を行うことで、並進拡散時間 (DT; 共焦点領域を通過する平均時間) を求めた。更に高感度に低濃度での測定を試みるために、これまでに行った光学系の工夫からシグナルに比べてのノイズが低減法を取り入れた。蛍光分子 Alexa488 を合成オリゴ DNA に結合した化合物を作製し、一定濃度 (10^{-9}M) に調製した後に小型 FCS 装置を用いて蛍光相関分光 (FCS) 測定を行い、自己相関関数解析を行った。結果、高分子である DNA と結合した場合に分子量から想定されるよりも DT が大きいことが確認された。この結果から、FCS 測定により今回作製した分子が溶液中で異なる分子サイズ/分子運動速度を示すと解析が可能であった (図 4)。これらの結果は、蛍光分子に核酸 DNA が結合することをモデルとして、溶液中で分子が測定部位を通過する並進拡散時間が予想以上に大きくなることを示していた。

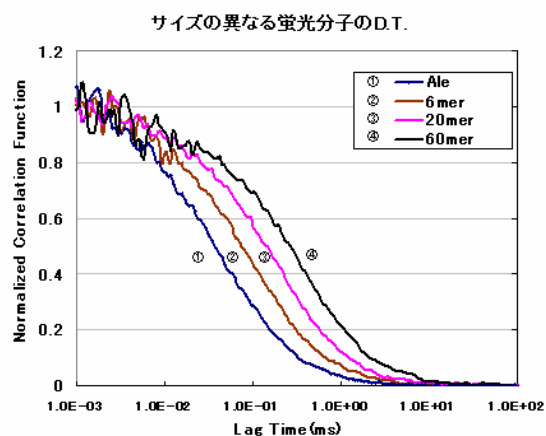


図4 蛍光分子単独 Alexa488 および、6mer、20mer、60mer のオリゴ DNA と結合させた Alexa 蛍光分子の溶液を 10^{-9} M に調製し、FCS 測定後に自己相関関数解析を行い、縦軸をノーマライズしたグラフ。

Alexa488 と DNA-Alexa3 種 (6,20,60mer) は、DNA 鎖が長くなるほど (分子量の増加とともに) D.T. が大きく (右へ) シフトしている。また、分子量が大きくなる事で予想される D.T. の差は理論値よりも大きくなり、測定ごとのばらつきも見られた。

4 まとめ・今後

本研究では、小型 FCS (蛍光相関分光法) 測定装置を用いた超高感度、微量、迅速、簡便な「蛍光 1 分子検出」「蛍光分子と DNA 結合蛍光分子のサイズ判別」技術開発に関する材料作成と評価モデル系構築を行った。本来 FCS 測定装置では、サンプル中の蛍光分子の有無や分子の拡散速度 (並進拡散時間) を調べる装置であるが、 10^{-8} M から 10^{-9} M 程度の蛍光分子濃度を対象としている。一方、これまでの我々の研究では、装置の光学系の工夫と測定条件の最適化により測定された時系列データからサンプル量がわずか $10 \mu\text{L}$ でも 10^{-12} M 程度までの極めて低濃度の蛍光物質を定量検出することができた⁹⁾。よって、FCS 測定装置には、さらに低濃度で蛍光シグナルを検出する能力を持つため、分子サイズ判別をより低濃度でも行うことが出来る技術開発に利用できると考えている。そのために、今回作成したサイズが異なる DNA 結合蛍光分子の水溶液中での分子運動速度/並進拡散時間の違いをモデルとする研究を行った。

今後は、食品や環境分析での超高感度微量分析に応用するために、抗体や DNA などに蛍光物質をラベルしたものをプローブとして、抗原-抗体反応や DNA の対合を利用した特定成分の存在を評価するための応用技術を開発し、最終的な安全・安心な社会実現に役立つ微量分析技術の確立をめざす。

謝 辞

本研究の実施において、長浜バイオ大学長谷川慎先生、東洋紡績株式会社西矢芳昭博士 (現: 摂南大学理工学部) には FCS 装置およびその解析技術情報の提供、FCS 測定による検査対象など応用分野の検討などにつ

いて大変お世話になりました。また、日本自転車振興会 (現: 財団法人 JKA) の補助を受けた分光蛍光光度計を本研究開発に活用しました。

参考文献

- 1) 高速液体クロマトグラフィーハンドブック改訂 2 版
日本分析化学会関東支部編、丸善出版事業部 (2000)
- 2) 小川茂, GC/MS, LC/MS のための誘導体化:
ぶんせき, 7, 337 (2008)
- 3) 宮野博, 新保和高: 細胞工学, 25, 1410 (2006).
- 4) Magde D, Elson EL, Webb WW.
Fluorescence correlation spectroscopy. II. An experimental realization. *Biopolymers*. 1974, **13**(1):29-61.
- 5) Ehrenberg M, Rigler R.
Fluorescence correlation spectroscopy applied to rotational diffusion of macromolecules. *Quarterly reviews of biophysics*, 1976, **9**(1):69-81.
- 6) Koppel DE, Axelrod D, Schlessinger J, Elson EL, Webb WW.
Dynamics of fluorescence marker concentration as a probe of mobility. *Biophys J*. 1976, **16**(11):1315-29.
- 7) 坂田啓司, 藤井文彦, 田村守, 金城政孝.
蛍光相関分光法 (FCS) を用いた抗原抗体反応解析および検体検出. *BIO INDUSTRY*, 2004, **21**(4), 52-59
- 8) Kai Zhang and Haw Yang
Photon-by-photon determination of emission bursts from diffusing single chromophores, *J. Phys. Chem. B*. 2005, **109**, 21930-21937
- 9) 白井伸明, 岡田俊樹, 川崎雅生
微量分析技術のための超高感度蛍光測定技術の開発
(1) 滋賀県工業技術総合センター研究報告. 2008

ナノ粒子複合化高機能性膜の研究開発（第二報）

那須 喜一*

Yoshikazu Nasu

要旨 色彩を発現する手段としてナノサイズの微粒子を用いて表面の構造を多孔質化することにより、高彩度を発現する高付加価値な色材の開発を行った。微粒子には、ナノサイズの樹脂粒子を用いた多層膜による光の干渉等の効果で高光沢で玉虫色の特異な発色を示す色材を開発出来た。

1 まえがき

近年、製品にデザイン性の付加価値が重要視されるにつれ、視覚的な効果、特に色彩は重要となっている。

色彩を決定づける色材は、塗料として建築、自動車などの輸送機械、電気製品、家具、容器などすべての製品・分野に利用される。

消費者の視覚に訴える高彩度で特徴のある色材としてマイカ顔料、蒸着フィルム等の顔料があるが、より新規性の高い色材が望まれている。

特に自動車分野では、以前の輸送手段としてだけでなく、近年はファッションの一部としての価値が高く、塗料の使用量も多いため非常に大きな市場である。現在、光の回折や干渉を利用した高彩度な塗料も市場に出て来ているが、さらに色合いの違う色材も求められるなど、その開発の必要性は増している。また、特に自動車などに利用されるのは耐候性など劣化に強いという特性が重要になり蒸着フィルムや有機塗料に比べ無機顔料は安定性が高いことが想定され、非常に有望である。

以上のようなニーズに対応出来る色材として、ナノレベルの大きさの粒子を用いて光の干渉に代表される構造色を有した無機系色材を開発する事により、従来にない耐候性、虹彩色という特徴を持った色材を開発することをこの研究の目的としている。

2 PS粒子の配列と多孔質化

（株）桜ノ宮化学が開発した均一な粒径のポリスチレン（以降PSと略す）粒子を用いて、粒子を均一に配列し積層構造を取ることにより（図1）、多層膜としての効果により光の干渉を起こす。

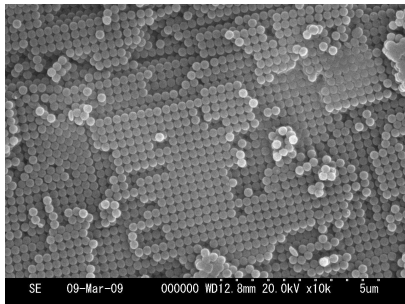


図1. PS粒子の整列（電子顕微鏡1万倍）

単分散PS粒子が均一に整列し、規則性の高い多層膜が形成されていることが、その原因と考えられる。その原理は、図2に示すような多層膜の干渉によるものと考えられる。整列した粒子は、粒子系が光よりも小さいので、それぞれが膜と考えられる。赤色の波長は650nm、青色の波長は450nm付近であり、表面や各層で反射した光の位相が膜厚分ずれることになり、一層目からの反射と二層目以降からの反射の二つの光が打ち消し合い、赤の光が見えるものと考えられる。

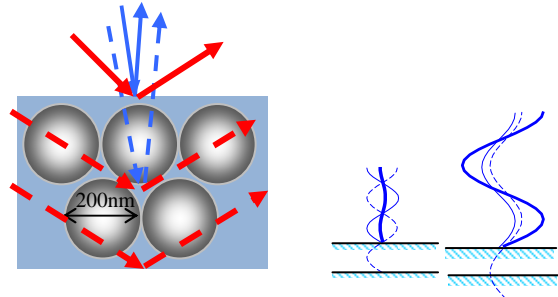
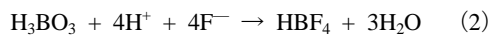


図2. 多層膜による干渉

3 酸化金属膜による構造色の発現

3.1 酸化金属膜の作成

この研究では、核になる粒子として桜ノ宮化学が作成した直径200nmのPS粒子を使い、その回りに酸化膜を作成する方法を取っている。この酸化膜の作成には、液相析出法を用いており、式1に示すように(2)の反応が進むことにより(1)の平行反応が右に進み酸化金属が生成する。



ここではM=Si n=2

今回は、酸化金属としてSiO₂を作成した。

・酸化膜作成方法

- (NH₄)₂SiF₆ ヘキサフルオロシリコン酸アンモニウム 溶液10ml
- ↓ +H₃BO₃ 硼酸 溶液 (wt%) 10ml
- ↓ 反応 (80°C)、35分、赤色
- ↓ PS微粒子 (粒子径200nm) 3ml
- ↓ 乾燥容器で80°C、4時間乾燥
- ↓ 200°C60分加熱
- ↓ 400°C60分加熱

*機能材料担当

上記の作成方法は図3のaに示すように、溶液中に分散しているPS粒子が、乾燥により溶液の表面に規則正しく整列しながらbのように凝集する。cに示すように、PS粒子が整列する隙間に酸化膜を作成し、dのようにPS粒子を熱分解するという手法を取っており、規則的な孔が並んだ構造であり、オパールは粒子が規則的に並んでいるのに対して、雌型のような粒子が抜けた構造をインバースオパールと呼ぶ。

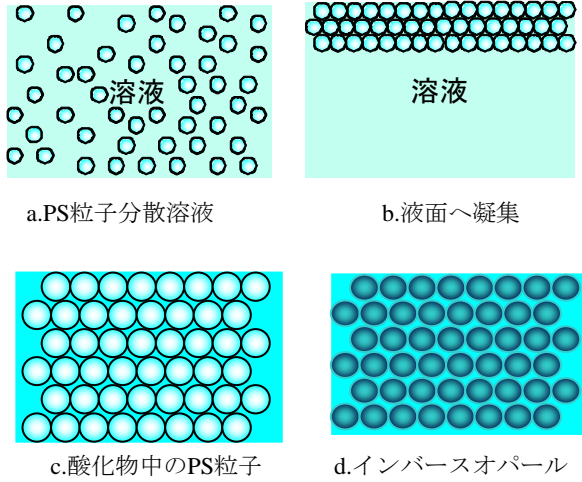


図3. 膜構造のイメージ

3.2 SiO₂インバースオパールの表面状態

PS粒子が抜けてインバースオパール状にした構造体の電子顕微鏡写真が図8である。肉眼では緑色に見える構造体である。黒い部分が、粒子が抜けた跡であり整然と並んでいる様子が分かる。白い枠の様な部分はSiO₂であり、空孔の奥にも白い枠の部分と空孔が見られることから、連続した空孔になっている事が分かる。

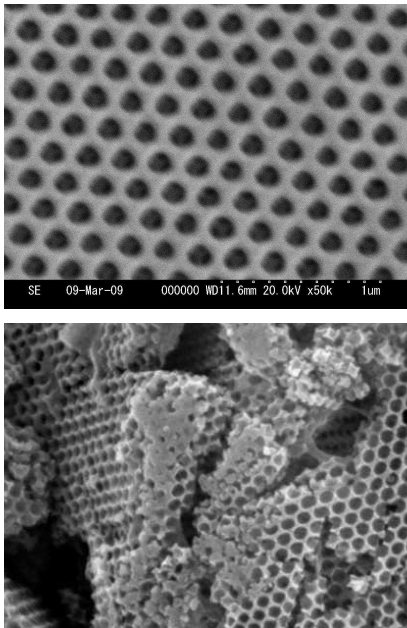


図4. インバースオパール（緑色部分）の表面状態（電子顕微鏡）

3.3 焼成過程の最適化

焼成温度の最適化により光彩色の発現に必要な温度条件の検討を行った。

図2.3はSiO₂の温度による重量変化 (TG) と示差熱 (DTA) を表しており、どちらも200℃付近から減量や吸熱反応が起こっているため、200℃でゆっくり反応を進める事が必要であると考えられる。

次に図2.4は、PS粒子の (TG) と示差熱 (DTA) を表しており、400℃では、大部分が分解しているため400℃で焼成は可能であると決定した。

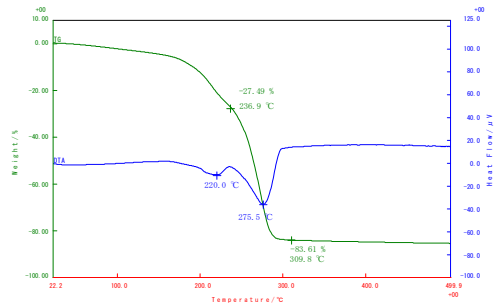


図2.3 SiO₂の温度による重量・示差熱の変化

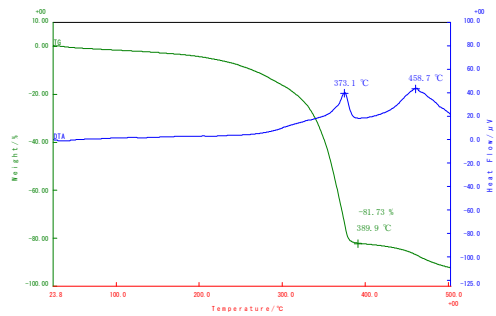


図2.4 PS混合SiO₂の温度による重量・示差熱の変化

3.4 変角分光反射率測定

スライドガラスにポリイミドテープで液溜めとし、その中に溶液を投入し80℃で2時間程度乾燥するまで加熱し、その後、電気炉で200℃1時間加熱の後400℃1時間の熱処理を行った。これにより作成したインバースオパール膜は、青、緑、黄、赤茶色などの金属光沢のある色を発現する、これを変角分光光度計でどの波長の光が反射されているか確認した。この結果を図2.5と図2.6に示すが、どちらも、肉眼で確認できるとおり、図2.5ではオレンジ600nmなどの反射が最も強く、図2.6では、青450nmなどの反射がもっとも強い結果となった。

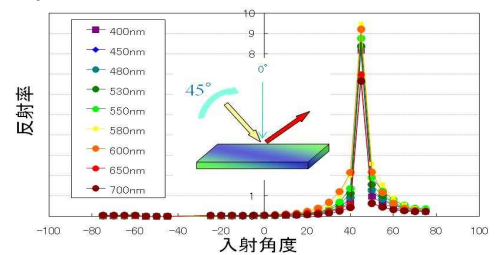


図2.5 赤茶色のインバースオパール膜の変角分光測定

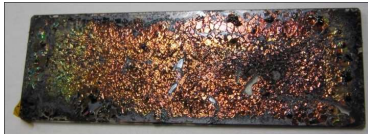


図2.6 赤茶色のインバースオパール膜

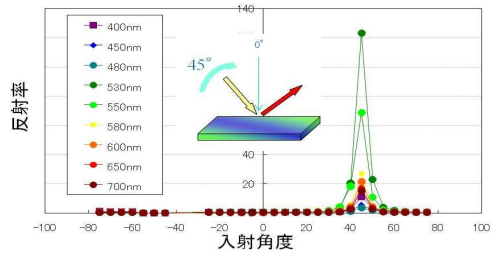


図2.7 青緑色のインバースオパール膜の変角分光測定

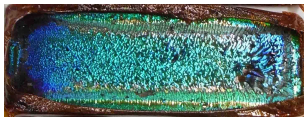


図2.8 青緑色のインバースオパール膜

3.5 SiO₂インバースオパールの作成条件の最適化

大面積の色材とするには、その製造条件を確立しておく必要がある。表1にPSの配合量を変化させた時の配合比と作成状態を示し、図9にその写真を示す。PS/SiO₂比が17以上であれば良好な高彩色膜が形成出来ている。

表1. PSの配合量による作成結果 (SiO₂量一定)

No.	面積当たりのPS質量 (mg/cm ²)	面積当たりのSiO ₂ 質量 (mg/cm ²)	PS/SiO ₂ 比 (vol%)	外観
1	6.1	1.23	10	△
2	8.2	1.23	14	△
3	10.2	1.23	17	○
4	12.3	1.23	21	○
5	18.4	1.23	31	○
6	24.6	1.23	42	○
7	30.6	1.23	52	◎
8	36.9	1.23	63	◎



図9. PSの配合比による作成結果 (左からNo. 1~6)

また、表2にはSiO₂の配合量を変えた時の配合比と作成状態を示し、図10にその写真を示す。この結果からは、SiO₂の質量は0.9 mg/cm²以上が高彩色になる範囲になった。

表2. SiO₂量の配合量による作成結果 (PS量一定)

No.	面積当たりのPS質量 (mg/cm ²)	面積当たりのSiO ₂ 質量 (mg/cm ²)	PS/SiO ₂ 比 (vol%)	外観
1	4.9	0.49	21	△
2	6.2	0.62	21	△
3	8.6	0.86	21	○
4	12.3	1.23	21	○
5	17.2	1.73	21	○



図10. SiO₂の配合比による作成結果 (左からNo. 1~5)

これらの結果より、PS/SiO₂の体積比は、17%以上で、SiO₂の単位面積当たりの質量は、0.8mg/cm²以上が高彩色になる事が可能な範囲だと考える。

3.6 割れの低減

製膜の際、大きな割れが発生し膜がめくれ上がる事を防止するため、水溶性高分子化合物を添加した結果を示す。

	添加量 (wt%)	溶液状態	結果
アルギン酸 Na	0.0045	分散良好	つやの少ない彩色
アルギン酸 Na	0.143	分散良好	つやのない彩色
アルギン酸 Na	0.05	分散良好	茶色
PVA	0.15	分散良好	茶色
PEG6000	1.0	沈澱生成	茶色

上記の結果では、高分子の添加量が多いものは、めくれを防止できるが、PS粒子の整列の邪魔をするため彩色は出せなかった。乾燥時の補強材としての高分子の添加は、効果が無かった。

4 まとめ

鮮明な色としては青、緑、黄色で比較的大きな面積の高彩色のインバースオパール膜が作成できたので、色材として非常に有望な材料が開発できた。しかし、割れの低減や均一な割れにするなど、工業用途に利用するには、まだまだ多くの課題が残っている。そのため、今後は、応用に向けた技術開発を進める必要がある。また、この技術はそのまま、現在、注目を集めている色素増感型の太陽電池にも応用できる技術であり、今後この研究をさらに進めて、滋賀の産業に大いに役立つものとしていきたい。

滋賀の伝統発酵技術を活かした地域資源高度化開発

— 鮎鮓等の食品機能性評価 (ORAC 法、ACE 変換酵素阻害活性) —

岡田 俊樹*
Okada Toshiki

白井 伸明*
Nobuaki Shirai

那須 喜一*
Nashu Yoshikazu

要旨 滋賀県の伝統発酵食品の鮎鮓（ふなずし）や鯖の熟鮓（なれずし）の食品機能性データの蓄積や付加価値向上等を目的に試験管レベルでの食品機能性検索を実施した。その結果、鮎鮓や鯖の熟鮓には抗酸化性能および血圧上昇抑制が認められ、伝統発酵食品の食品機能性や有用性が確認でき、機能性食品として、さらに機能性食品素材等への利用に期待が持たれた。

1 はじめに

消費者の食への安全、安心への高まりや健康志向から、食の本物志向、伝統志向へのニーズが高まっている。当センターでは、このような社会情勢と地域産業の技術振興から滋賀の伝統発酵技術を活かした地域資源高度化開発研究を実施している。

滋賀の伝統発酵食品の一つ鮎鮓（ふなずし）は、主に琵琶湖固有のニゴロブナの内蔵を除去し、数ヶ月の塩漬け後、炊いたご飯と一緒に半年から数年漬け込んだ乳酸菌を主体にした乳酸発酵漬物で、いわゆる熟鮓（なれずし）である。

鮎鮓をよく摂取している人は、整腸作用や疲労回復、便秘解消など改善効果等の民間的伝承があるが、県の有望な地域資源でありながらこれまで研究実績があまり見あたらない。

一方、食品関連研究に目を向けると、日本人の食生活は、飽食、過剰の油脂の摂取等により肥満や糖尿病、血栓、各種疾病が増加傾向にあり、日頃の食品摂取からの健康維持を期待した機能性食品の研究開発¹⁻⁴⁾が活発である。

これまでに、滋賀の伝統発酵食品である鮎鮓や発酵漬物を中心に各製造場から発酵食品の収集およびそこから主に乳酸菌等の微生物資源の分離、収集を行ってきた。⁵⁾

これらは、発酵食品や分離した微生物にどのような機能性があるのか検索するため、今後、微生物を活用した新たな技術開発や製品開発へ繋がるものであり、伝統発酵技術とバイオ技術を融合して新しい産業を創出するための地域発の微生物資源である。

本報告では、発酵食品自体の食品機能性（抗酸化性、血圧上昇抑制作用）についてこれまでほとんど報告が見あたらないので、出来るだけ異なった製造所か

ら多数の試料を集め試験管レベルでの試験を実施したので報告する。

なお、各評価試験は、食品の機能性を検討するための第一段階の試験管レベルでの評価試験であり、各試験で高値を示したものは、各機能性の候補となったと考えている。

2 実験方法

2.1 供試発酵食品

鮎鮓は、25 製造所、33 試料（市販品：27 試料、家庭漬け：6 試料）、鮎鮓製造で漬込んだ飯（市販品）2 試料〔符号は N19, N28〕、鯖の熟鮓（市販品）2 試料〔符号は N4, N5〕、ハスの熟鮓〔符号は N7〕の計 38 点を試験した。その他の N1～N38 の符号が鮎鮓である。

2.2 機能性試験

1) 抗酸化性評価 (ORAC 法)⁶⁻⁸⁾

①前処理

試料 2g に熱水 50ml を加え、15 分間攪拌して、遠心分離 (3000rpm, 10min.)、濾紙で濾過 (ADVANTEC No. 2) したものを、測定用 Assay buffer (下記②に記載) で適宜希釈し測定用試料とした。なお熟鮓等の試料は、魚体部 8、飯 2 の割合で採取した。

②試薬の調整⁹⁾

試薬の調整や試料の希釈には、75mM potassium phosphate (pH7.4) [以下、Assay buffer] を使用した。Fluorescein (FL) 溶液は、FL sodium salt (Sigma) を 1.2 mM FL stock solution とし、使用時に Assay buffer で 94.4 nM に調整した。

ラジカル発生剤は、測定直前に AAPH (2,2'-Azobis(2-amidinopropane)Dihydrochloride) (Wako) を

* 機能材料担当

Assay buffer で 31.7mM に調整して使用時まで遮光して 37°C で加温した。

標準抗酸化物質は、Trolox ((±)-6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid)

(Aldrich 社製) を Assay buffer で 500 μM Trolox 溶液とし、-30°C で保管し、測定時に Assay buffer で 50 μM Trolox 溶液を調整し、さらに Assay buffer で 25, 12.5, 6.25 μM Trolox 溶液を調整した。

③測定⁹⁾

抗酸化測定は、96 穴マイクロプレート (FALCON 社製) の各ウェルに試料およびブランク、Trolox 標準溶液 20 μl を入れ、94.4 nM FL 溶液 200 μl を添加し攪拌後、37°C、10 分間予備加温した。次いで、31.7mM AAPH 溶液を 75 μl 添加して攪拌後、2 分後から 90 分後の間、2 分間隔で蛍光測定用マイクロプレートリーダーで、Ex. 485nm、Em. 520nm による蛍光強度を計 45 回測定した。なお、Trolox 標準溶液添加直後の蛍光強度 0min を測定開始時の蛍光強度とした。

得られた各ウェルでの蛍光強度測定結果より、標準物質および各試料の蛍光強度の曲線下面積と、非存在下 (ブランク) での面積との差を算出した。

なお、1 サンプルに 2 反復で測定し、これを 3 回行い平均値を算出し結果とした。

2) ACE 阻害活性¹⁰⁾

①前処理

試料 1g に熱水 50ml を加え、15 分間攪拌して、遠心分離 (3000rpm, 10min.)、濾紙で濾過 (ADVANTEC No. 2) したものを、測定用 buffer (下記②に記載) で適宜希釈し測定用試料とした。なお熟鮭等の試料は、魚体部 8、飯 2 の割合で採取した。

②試薬の調整¹¹⁾

測定用 buffer は 0.3M NaCl 含有 0.1M HEPES (pH8.3) を用いた。ACE 酵素は SIGMA 社製を用い 10U/ml に調整し、基質は Bachem AG 社製の Hippuryl-L-histidyl-L-leucine (Hip-His-Leu) を用い 25mM に測定用 buffer で調整した。また蛍光試薬の 0-フタルアルデヒド (0.2% にメタノールで調整) やその他の試薬は和光純薬工業 (株) の特級を使用した。

③測定¹¹⁾

ACE 阻害活性は 96 穴黒色マイクロプレート (Corning 社製) の各ウェルに試料 50 μl を入れ、これらに 10 mU/ml ACE 100 μl を添加して、37°C で 5 分間予備加温した。その後、25 μl の基質溶液 (25 mM Hip-His-Leu) を添加して 37°C で 40 分間反応させた。反応後、50 μl の 0.5N NaOH 溶液を加えて反応を停止した後、0.2% 0-フタルアルデヒド溶液を 10 μl 添加して室温で 15 分間反応させた。その後、15 μl の 3.6

M リン酸溶液を添加して蛍光測定用マイクロプレートリーダーで Ex. 360nm、Em. 460nm による蛍光強度 (Sx) を測定した。試料の代わりに HEPES バッファーのみを添加して同様の操作を行った場合の蛍光強度 (C) をコントロールとした。また、ACE 酵素溶液の代わりに HEPES バッファーを添加した場合の蛍光強度をサンプルブランク (SBLx)、コントロールブランク (CBL) とした。

ACE の阻害活性は、 $[1 - (SX - SBLx) / (C - CBL)] \times 100$ で算出し、サンプル添加量を横軸に、ACE の阻害活性を縦軸にプロットして直線的に蛍光強度が減少する範囲で、ACE 活性減少率が 50% を示すときの反応液中のサンプル濃度を IC₅₀ 値とした。なお、1 サンプルについて直線になる範囲で 2 反復で測定し、これを 3 回行い平均値を算出した。

3 結果と考察

3.1 抗酸化性評価 (ORAC 法)

市販されている鮭鮭および家庭漬けの鮭鮭 33 試料、漬け込み後の飯 (いい) 2 試料、鯖の熟鮭 2 試料の抗酸化性試験を行い結果を図 1, 図 2 に示した。

鮭鮭 33 検体では、最大値 47.8 μ mole of TE/g (N20)、最小値 10.00 μ mole of TE/g (N10) で鮭鮭間には約 5 倍の差があり、製造所毎に違いが見られた。また、市販品と家庭漬けでは差はなかった。XIANLI WU らの報告⁷⁾ から野菜類では 10 μ mole of TE/g 程度、果物類、特に抗酸化性能が知られるポリフェノール類やカテキン等が含まれるものでは値は高く、クランベリーでは 92 μ mole of TE/g とある (図 3)。今回測定した鮭鮭の平均は、25.7 μ mole of TE/g で鮭鮭には抗酸化性能がある食品と確認ができた。また、鮭鮭漬け込み後の飯 (N19, N28) のみの結果は、25.0 μ mole of TE/g と 37.2 μ mole of TE/g で鮭鮭自体と大差はなかった。

一方、滋賀県朽木の特産である鯖鮭 (N4, N5) では、68.5 μ mole of TE/g、95.8 μ mole of TE/g (図 2) と鮭鮭の平均値に比べ 3 倍程度高く興味深い。

抗酸化能は、がん等生活習慣病の予防や老化の防止に関係する機能性であり、これまでに多くの研究報告^{12,13)} があり、その有効成分がポリフェノールやカロチノイド、ビタミン類他である。この抗酸化性は鮭鮭や鯖の熟鮭のどの成分等に由来するものなのかは今後検討する必要がある。また、鮭鮭間に抗酸化力に差があることから製造環境に由来する一つは微生物に関係があるものと推察する。

今回実施した ORAC 法は、米国では推奨している測定法で、一部の健康食品等には成分表示されている。現在 1 日の摂取量は、3,300 μ mole of TE/g 程度と報告もあり推奨値等が検討されている。

3.2 ACE 阻害活性

アンジオテンシン I 変換酵素(ACE)阻害活性は、ACE 活性を 50%阻害するのに必要な試料濃度 (IC₅₀) で示し、結果を図 4 に示した。鮎鮠 33 検体の IC₅₀ は、最大値 2.14mg/ml (N22)、最小値 17.87mg/ml (N2) で鮎鮠間には約 8 倍の差があった。測定した鮎鮠の平均は、7.70mg/ml で鮎鮠には ACE 変換酵素阻害活性が認められる食品である。また、市販品と家庭漬けでは差はなかった。ACE 阻害活性については、これまでの報告^{14,15)}からはペプチド類が多く、他にはカテキンやフラビン類のポリフェノール類が報告¹⁶⁾されている。鮎鮠の阻害活性の要因は、鮎鮠の製造に用いる飯のタン

パク質が発酵によってペプチドに分解されたものが考えられる。しかし、鮎鮠の漬け混み後の飯 (N19, N28) だけの結果は、7.12 mg/ml と 4.65 mg/ml で全体的にはやや高いが鮎鮠と比べ顕著な差は無いことから、ご飯から魚体への成分の移行、魚体自体の消化や微生物による発酵が考えられる。

一方、鯖鮠 (N4, N5) では、3.01 mg/ml と 2.68mg/ml (図 5) で鮎鮠に比べ 2, 3 倍程度強く、先の抗酸化性試験同様興味深い。参考に分析した血圧が高めの人に販売している乳酸菌を利用した飲料 (特定保健用食品) は、2.75mg/ml (1 日 1 本 200ml 飲用) で、鮎鮠等はかなり効果の強い食品と考えられた。

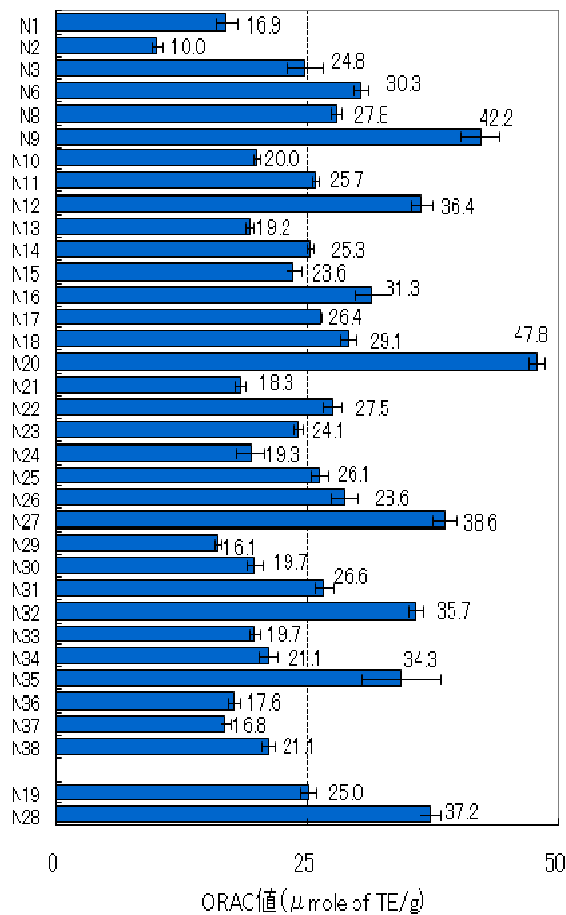


図1 抗酸化性 (ORAC法) の結果1

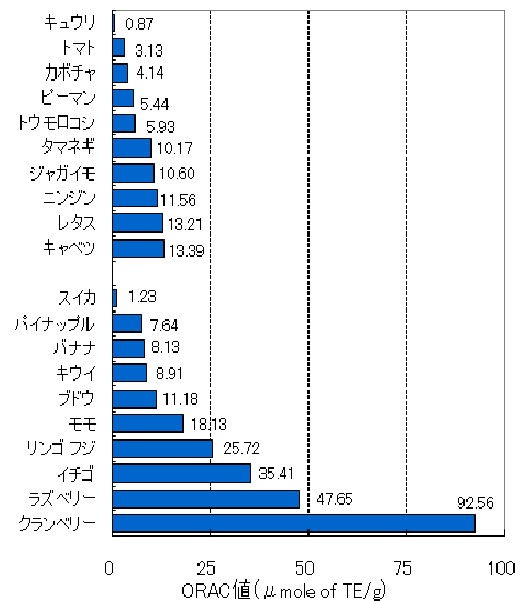


図3 抗酸化性 (ORAC法) の結果(文献より)

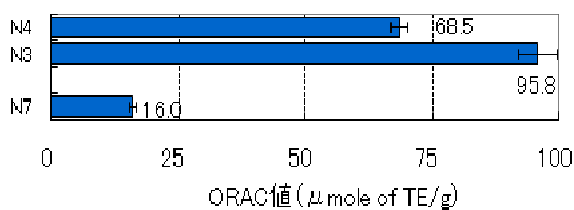


図2 抗酸化性 (ORAC法) の結果2

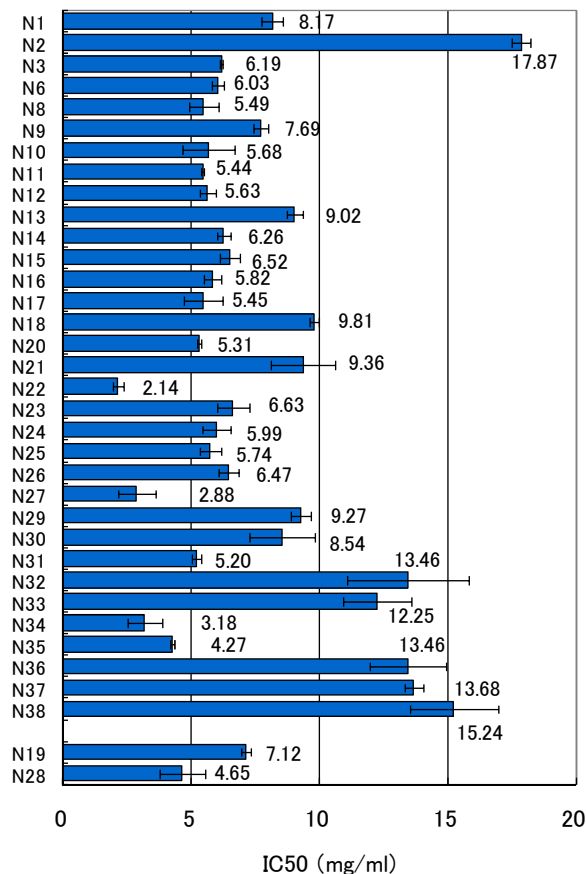


図4 ACE阻害活性 (IC50) の結果1

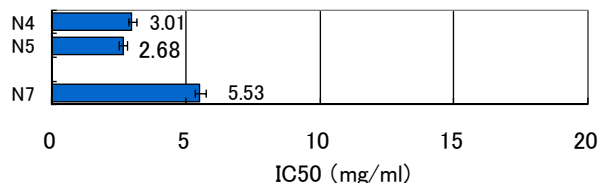


図5 ACE阻害活性 (IC50) の結果2

4 まとめ

滋賀県の伝統発酵食品の鮎鮓（ふなずし）や鯖の熟鮓（なれずし）の食品機能性の基礎データの蓄積と付加価値向上等を目的に、できるだけ製造所が異なる多数の試料を採取して試験管レベルでの食品機能性検索を実施し次の結果を得た。

1. ORAC 法による抗酸化測定により、鮎鮓間に差があるものの一定以上の活性が認められた。
2. ACE 阻害活性により、鮎鮓間に差があるものの一定以上の活性が認められた。

これらの結果から、鮎鮓や鯖の熟鮓は伝統発酵食品の有用性が見られ機能性食品として、さらに機能性食品素材等への利用に期待が持たれた。また、鮎鮓間に機能性に差があることは、多様性が見られ興味深い。

今後は、各種機能性を示した要因等について検討して行く予定である。また、製造方法や漬込み条件、乳酸菌を主体とした微生物により製造所毎に機能性の効果に違いがあることから併せて検討していく予定である。

本研究の遂行にあたり、ご指導いただきました独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所 食品機能性評価支援センターならびに社団法人

日本食品科学工学会の三上一保氏、山口美奈子氏、高橋弓子氏の各氏に深謝申し上げます。

参考文献

- 1) 篠原和毅、鈴木建夫、上野川修一編著：食品機能研究法，株式会社光琳(2000)
- 2) 荒川綜一監修：機能性食品の研究，学会出版センター(1996)
- 3) 津志田藤二郎、梅垣敬三、井上浩一、村上明編集：機能性食品の安全性ガイドブック，株式会社サイエンスフォーラム(2007)
- 4) 国立健康・栄養研究所編：特定保健用食品データブック，南山堂(2008)
- 5) 岡田俊樹、白井伸明、那須喜一：滋賀県工業技術総合センター研究報告，34-36(2008)
- 6) RONALD L. PRIOR, et al., *J. Agric. Food Chem.*, 51, 3273-3279(2003)
- 7) XIANLI WU, et al. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 4026-4037(2004)
- 8) XIANLI WU, et al. *J. Agric. Food Chem.*, 17, 407-422(2004)
- 9) 食品機能性評価支援センター 技術普及資料等検討

委員会編集：食品機能性評価マニュアル集第Ⅱ集, 79-86(2008)

- 10) 石黒浩二、吉元誠、鏝田仁人、高垣欣也：日本食品科学工学会誌, 54, 45-49(2007)
- 11) 食品機能性評価支援センター 技術普及資料等検討委員会編集：食品機能性評価マニュアル集第Ⅲ集, 68-73(2009)
- 12) 津志田藤二郎、鈴木雅博、黒木柁吉：日本食品科学工学会誌, 41, 611-618(1994)
- 13) 佐藤明子、渡辺純、後藤真生、石川祐子：日本食品科学工学会誌, 57, 44-48(2010)
- 14) 寺中毅頼、江澤真、松山惇、海老根英雄、清澤功：日本農芸化学会誌, 69, 1163-1169(1995)
- 15) YOKOYAMA, K., et al. *Biosci. Biotechnol. Biochem*, 56, 1541(1992)
- 16) 原征彦、松崎抄子、鈴木建夫：農芸化学会誌, 61, 803-808(1987)

感性価値対応型陶器製品の開発研究

— 五感にひびく不思議な陶器 —

西尾隆臣*
NISHIO Takatomi

川澄一司*
KAWASUMI Kazushi

伊藤公一*
ITO Koichi

高畑宏亮*
TAKAHATA Hiroaki

山内美香*
YAMAUCHI Mika

中島 孝**
NAKAJIMA Takashi

宮本ルリ子***
MIYAMOTO Ruriko

要旨

好景気が過去のものとなった今、人々は生活を見つめなおし、新しい価値観を探っているようです。これまでのブランド・つくられた流行には重きをおかず、自分の感性でものを見るという原点にたちかえった製品づくりが求められています。2年目となる今回の研究は、そうした人々の動きを捉えようとした試みの一環です。

1 はじめに

近年は経済産業省が提唱した「感性価値創造イニシアチブ」を始めとして、感性を第四の価値軸とする製品作りが推奨されています。一方、信楽焼産地は、景気の後退や海外製品の流入によって生産高が大幅に低下しており、従来の製品展開では活性化が望めなくなっています。

このような背景をふまえ、平成22年度の窯業技術研究開発事業においては、過去の優れた技術を検証しながら新たな感性を組み合わせる信楽焼の再構築を図り、消費者の五感に訴える試作品の提案に取り組みました。

試作を通じて素材の長所・短所を見出し、技術指導に役立てました。また試験場展において試作品の提案をし、関連業者による新製品開発を促進しました。さらに調査票の集計結果をもとに市場の動向等を把握しました。

2 試作品について

2-1 試験場展の概要

題目：「五感にひびく不思議な陶器」
会期：平成22年10月1日～11月23日
場所：滋賀県立陶芸の森 信楽産業展示館
アドバイザー：京都女子大学 出井豊二教授

2-2 試作品の概要

展示品数：14品目

素材による分類：透光性陶器（登録商標「信楽透器」） 大物用素地 廃ガラス 亜鉛結晶釉 着色蓄光顔料

技法による分類：感光性樹脂版 碗継ぎ 布への泥漿塗布 手びねり・型起こし・ろくろ・押出し成形等

用途による分類：透光性タイル 照明具 酒器 噴水 花器 手すり

2-3 個別の試作品

信楽透器タイル（上絵による加飾）

信楽透器に上絵（和絵具）による加飾を施しました。着色剤として金属酸化物を使用しているため、光の透過率がさほど低下しません。



図1 透光性を有する上絵具による加飾

信楽透器タイル（凹凸による加飾）

信楽透器に感光性樹脂を用いて凹凸模様を施しました。原稿はハーフトーン（網点）で作成しており、光をとおすとグラデーションを表現することができます。

* 信楽窯業技術試験場 陶磁器デザイン担当
** 信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当
*** 信楽窯業技術試験場 デザイン嘱託職員



図2 感光性樹脂を用いた網点の凹凸による加飾

透板ライト

壁面を飾るインテリア照明です。さらに看板やサインとして活用できる可能性を提案します。凹凸のある面を裏面にして、すっきりとした外観と意外性を演出しました。自由な成形が可能な信楽透器の特性を活かして、板の凹凸はタタラ粘土板の貼り合わせや感光性樹脂版、あるいは石膏板を使い分けてデザインすることができます。



図3 和の感性による提案

碗継ぎ透器

信楽透器と従来の土との組合せにより、光のおおる部分ととおらない部分を作り、表面に粗い土肌の素材感を残しました。大物ろくろ成形技術の一つである碗継ぎ技法により成形しました。



図4 信楽透土と信楽陶土との接合

筒灯（つつあかり）

信楽透土を使い、長尺の陶管を試作しました。棒状の心材の表面に布地を幾重にも重ねながら泥漿を塗り込み成形します。成形後心材を抜き取り焼成しますが、心材には粘土の乾燥収縮に追従する柔軟性のある素材を用いています。



図5 スポンジ芯材に布を巻き泥漿を塗布

行灯

廃ガラス微粉混入陶器、廃ガラスカレット、信楽透器板、木枠、LED ライトを組み合わせた試作品です。信楽透器板に折り紙や布を押しつけ厚みに差をつける事により、点灯時に影絵模様をつくりだします。



図6 折り紙により凹凸を成形 廃ガラスも使用

古信楽透器

中世の信楽焼の形をした照明具を試作しました。手びねりによって成形しています。二酸化マンガンをよりビードロ釉の雰囲気を出しています。



図7 手びねり成形

アンモライト

アンモナイトの形をした信楽透器の照明具を試作しました。細かい骨材を使用したものと、粗い骨材を使用したものがあります。裏返せば水槽にも使えます。



図8 型起こし成形 LED光源

大きな蛍

磁器の技法に、米粒程度の透かし彫りを行った穴に透明釉を詰め込み透光させる「ほたる手」というものがあります。しかし、この技法は大きな透かし彫りには使用できませんでした。今回は透かし彫りの部分に信楽透器を使うことにより「ほたる手」の特徴を生かした今までにない照明器具のデザインを可能にしました。



図9 天板と葉の部分に信楽透器を使用

信楽リュトン

リュトンとは、牛の角などを用いた古代の器の一種で、儀式において酒などを他の容器に注ぎ分けるのに用いられました。信楽リュトンには粗い石英ガラスを使用した信楽透器を使いました。手に触れる外側は、表面を磨くことですべすべとした肌触りに仕上げ、内面は粗い状態に残し、ビールを注ぐときめの細かい泡が楽しめます。また、コースターリングには従来の信楽焼を使い、陶器の特性である吸水性をいかし結露による水滴を吸水します。



図10 あえて不安定な形にした酒杯

パッチワーク照明

陶器と光の柔らかさを強調するため、パッチワーク技法により製品の開発を行いました。木型を用い、粗目の布を巻き付け、そこに着色した粘土を張り付け成形します。このとき表面からも布で押さえることで布目模様が付き全体的に柔らかなイメージに仕上がります。この技法は人の手の感覚で自由に表現しやすく、感性価値を重視したものです。



図11 合板製の型にタタラを貼り付けて成形

たまご噴水

夏場の気温が上昇する傾向にある中、少しでも涼しげな演出効果が求められています。そこで洋風空間にも合わせられるシンプルなデザインの噴水の提案をおこないました。噴水本体は、業界の平均的な焼成温度で水漏れのしない低吸水素材

(試験場が開発)を使用しているため撥水処理の必要がありません。また、この噴水はスタート時に多少水はねがあるため、保水素地による受け皿の開発も併せて行いました。



図 12 陶器表面の水の流れを楽しむことが可能

亜鉛結晶釉花器

亜鉛結晶釉は窯の冷却過程で、ウィレマイト (Willemite: $2ZnO \cdot SiO_2$) が析出・成長するもので、大きな結晶を作ることができます。しかし、この釉は焼成条件 (最高温度や冷却速度など) や釉層の厚さ、素地との組み合わせなどにより安定せず、扱いが難しいものです。今回は信楽周辺でも採取される水晶の結晶をイメージした六角柱形状の花器を試作しました。窯の冷却過程の $1100^{\circ}C$ 前後で数時間保持することにより直径数センチの結晶に成長させることができます。コバルト・銅・マンガ・鉄・チタンなどの着色金属酸化物を組み合わせることで添加することにより結晶に色を付けることができます。



図 13 亜鉛結晶釉を立面に使用

陶製手すり

陶器の多様な素材感や成形性、加飾性を生かした陶製手すりを試作しました。様々な長さや量産に対応できるように押し出し成形を採用しました。無機系蓄光顔料に着色顔料を添加した絵具を利用することにより明るいところでの加飾性を付加し、夜間や非常時の暗いところでは視認性を確

保しました。



図 14 夜間の視認性が向上

3 調査票の集計結果

3-1 概要

回答数 276 名、男女比はほぼ同数。50~60 歳代が多く、県外居住者が回答者の 66% を占めました。

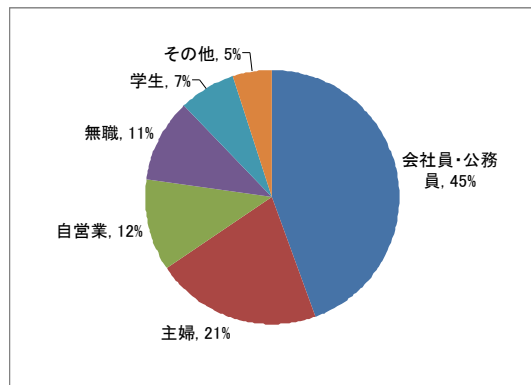


図 15 回答者の職業等

3-2 好評な試作品

信楽透器製タイルと、着色蓄光顔料を用いた手すり、信楽リュトンなどに高い関心が寄せられました。

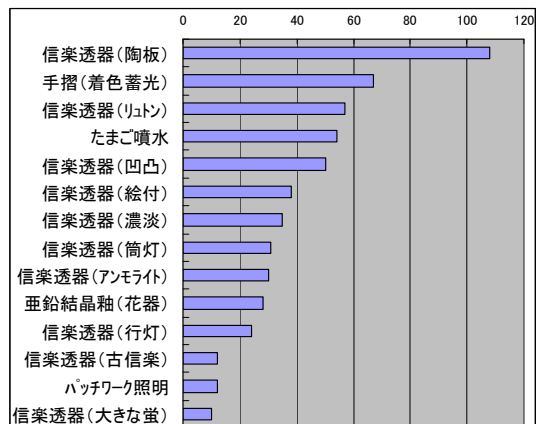


図 16 好評な試作品

3-3 好きな試作品を選んだ理由

2009 年度にハーズ実験デザイン研究所のムラタ・チアキ氏が感性価値を下記の 6 要素に分類し、ヘキサゴングラフにより視覚化する方法を提案しました。この方法を調査票に取り入れ、好きな試作品を選んだ理由を記入してもらいました。創造価値、感覚価値、技術価値が試作品の興味をひくおもな要因となりました。

価値要素	選んだ理由
背景	背景に物語がある
感覚	五感に訴えるメッセージ
啓発	自分や社会を変えるメッセージ
思想	文化・美学・哲学的要素
技術	感性に訴える独自技術
創造	新しい提案、発想の転換

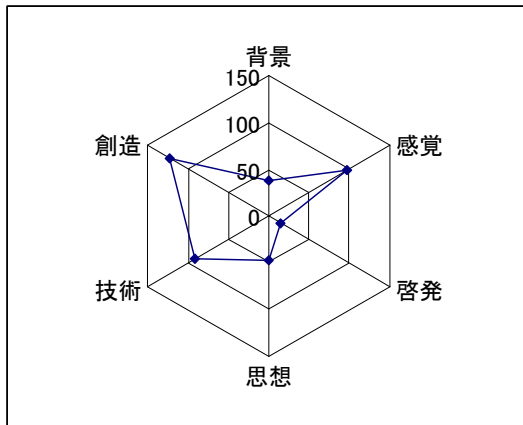


図 17 好きな試作品を選んだ理由

3-4 試験場に期待すること

新技術・新素材の開発、環境対応技術の研究、後継者育成が期待されています。

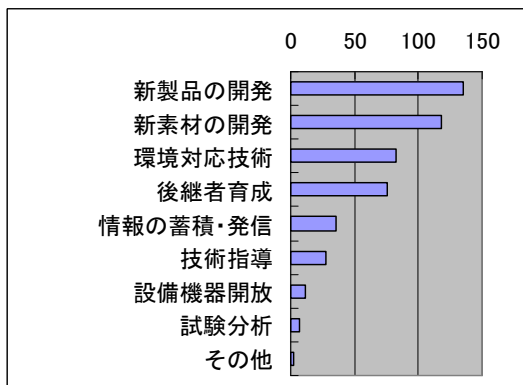


図 18 試験場に期待すること

3-5 感想

全般的に「驚いた」という意見と「癒された」という感想が多く寄せられました。



図 19 会場における調査票記入の様子

4 今後の課題

4-1 業界に対して迅速な技術移転をする必要があります。

4-2 信楽透器については無貫入透明軸の開発が待たれます。

参考文献

- 1) ムラタ・チアキ：感性価値が開く、新しい日本のものづくり 2009 年度第 8 回物学研究会レポート

スリップキャスト法によるガラスセラミックス製品の開発

各種長石質原料の焼成特性

横井川 正美*
Masami Yokoigawa

要旨 長石質原料やガラス粉末を主原料とし、それらの微粉碎物で鋳込み成形をするプロセスを検討している。粉碎物の粒度を調整することで粘土を用いなくても鋳込み成形できることは過去に確認しているが、問題となるのは焼成により熔融したガラス質が軟化変形することである。そこで、成分や粒度の異なる各種長石の焼結や変形について調べ、製品化に適した原料と焼成温度に関する知見を得たので報告する。

1 はじめに

信楽焼業界は消費低迷により、依然として右下がりの傾向が続いている。各社は消費拡大のために新たな用途開発やデザイン開発に取り組んでいるが、素材開発となると自社では難しいのが現状である。ただ、素材に対するニーズは強く、鋳込み成形で陶器の置物を作っているメーカーから、細かな加飾製品は生産性が上がらないので、無釉薬で製品化できる素材がないかと相談も受けている。鋳込み成形については信楽産地では主流ではないが、干支や狸などの置物、花器、酒器など品種はかなり多い。

素材については、無釉薬であっても土器のようなものでは商品価値が高まらないので、ガラス質あるいはセルフグレイズ調（釉薬を施さなくても光沢がある）のものが要求されている。また、枯渇化の懸念がある粘土質原料を多く使わず、有効利用が求められている長石や廃ガラスが主原料にした製品開発は、将来に向けての省資源、省エネの面で必要不可欠な技術となっている。

2 実験内容

2.1. 使用原料

化学成分や粒度に特色のある原料を8種類選択した。カリ成分の含有量の高い中国カリ長石（CKF）、白色度の高いインド長石（INF）、微粉のカリ長石（FKF）、中国ソーダ長石（CNF）、ネフェリンサイヤナイト（NPS）、信楽産アプライト（SAP）、信楽産微粉アプライト（FAP）、信楽産ソーダ長石（SNF）などである。

蛍光X線装置（理学電機工業製3270E1型/ガラスビード検量線法）を用いて測定した化学分析値とレーザー回折式粒度分析装置（堀場製作所製LA-950V2型）を用いて測定した粒度（50%粒径ほか）をそれぞれ表1、表2に示す。

*信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

表 1. 使用原料の化学分析値（重量%）

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss
CKF	65.6	18.0	0.25	0.03	0.05	0.02	15.2	0.17	0.45
INF	65.9	18.6	0.05	0.01	0.09	0.01	11.2	3.59	0.25
FKF	64.6	18.6	0.09	0.00	0.18	0.18	12.4	2.18	1.21
CNF	67.7	19.3	0.13	0.07	0.56	0.01	0.10	11.4	0.25
NPS	60.1	23.0	0.09	0.02	0.37	0.02	4.75	10.6	0.47
SAP	77.7	12.8	0.14	0.06	0.46	0.01	4.75	3.16	0.56
FAP	74.7	14.7	0.27	0.07	0.26	0.02	5.28	3.18	1.24
SNF	73.0	15.4	0.89	0.05	0.18	0.03	3.21	5.86	1.03

表 2. 使用原料の粒度（ μm ）

	10%径	50%径	90%径
CKF	6.0	16.1	72.2
INF	5.0	14.8	76.2
FKF	1.3	3.7	8.8
CNF	7.3	21.5	58.3
NPS	5.1	12.0	33.3
SAP	3.5	10.2	23.8
FAP	1.7	5.4	15.0
SNF	5.1	10.8	58.3

2.2 試験体の作製と焼成

試験体の成形は金型（30mm ϕ ）を用いた半乾式プレス成形とした。前処理としては20%のアラビアゴム溶液を粉末に対して10%添加して乳鉢で混合した。そして、7gを金型に充填し、約300kg/cm²のプレス圧で円盤状の成形体を得た。

焼成は日陶科学製卓上小型電気炉 NHK-170 型を用いて、1000 $^{\circ}\text{C}$ まで200 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、最高温度まで100 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、最高温度で30min保持という条件で行った。なお、焼成温度は1100~1300 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で25 $^{\circ}\text{C}$ 刻みとした。

2.3 試験体の評価方法

長石質原料の試験体を焼成すると、焼結→熔融→軟化という外観の変化があるが、その種類によってかな

り様子が異なる。これらの違いを評価するには焼成温度による収縮率、吸水率、かさ密度、軟化変形度の変化を調べる必要がある。

精密な金型を使っているので、収縮率は試験体の直径で可能である。また、吸水率、かさ密度は JIS C 2141 の煮沸吸水と水中重量法では測定するとして、問題は軟化変形度である。角柱の試験体による自重ベンディングや熔倒ベンディングなどが一般的であるが、本研究では円盤状の試験体の角の丸まり方で評価した。

3 結果と考察

3.1 収縮率

カリ系長石の収縮率を図 1 に示す。原料の粒度やソーダの含有量でかなり傾向が異なる。FKF のような微粉末では収縮率が最大となる温度が 1125℃ とかなり低くなり、収縮率も大きい。また、ソーダ成分がほとんど含まない CKF はその温度が 1250℃ と高くなる。

ソーダ系長石の収縮率を図 2 に示す。ソーダ系長石はもちろんカリ系長石より低温で焼結するが、CNF はやや粒度が粗いためやや高温側へシフトする。1200℃ 付近から NPS と CNF の収縮率が多くなるのは、熔融した試験体の粘性が高く、表面張力により球状化するためである。一方、やや鉄分の多い SNF はやや発泡気味で試験体は大きくなり、収縮率としては低下する。

アプライト系長石の収縮率を図 3 に示す。やはり、粒度の細かい FAP は SAP より低温で焼結し、その差については 50℃ 程度ある。

3.2 吸水率

カリ系長石系の吸水率を図 4、ソーダ系の吸水率を図 5、アプライトの吸水率を図 6 に示す。未焼結の試験体については 30% を超える吸水率になるが、収縮率が最大になった温度でいずれの試料もゼロになる。成分、粒度による影響について、収縮率と同じ傾向となった。

3.3 かさ密度

カリ系長石系のかさ密度を図 7、ソーダ系のかさ密度を図 8、アプライトのかさ密度を図 9 に示す。

かさ密度の最大値はいずれの試料でも約 2.3 から 2.4 の範囲にある。焼成温度による変化については、ほぼ収縮率や吸水率と同じ傾向がある。なお、NPS や CNF は 1200℃ 以上で収縮率大きくなったが、かさ密度の変化は小さい。収縮率、吸水率、かさ密度から各原料の焼結温度を表 3 にまとめた。

表 3. 各種長石質原料の焼結温度まとめ

分類	50% 粒径		
	<10 μ m	10-15 μ m	>15 μ m
カリ系	FKF : 1125℃	INF : 1200℃	CKF : 1250℃
ソーダ系	NPS : 1125℃	CNF : 1175℃	SNF : 1150℃
アプライト	FAP : 1125℃	SAP : 1175℃	

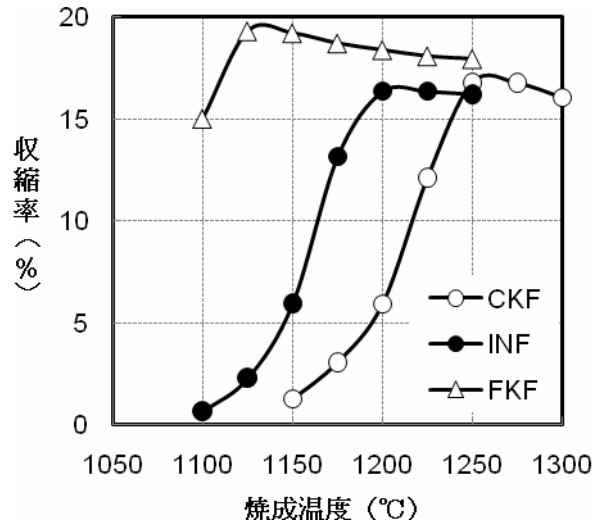


図 1. カリ系長石の収縮率

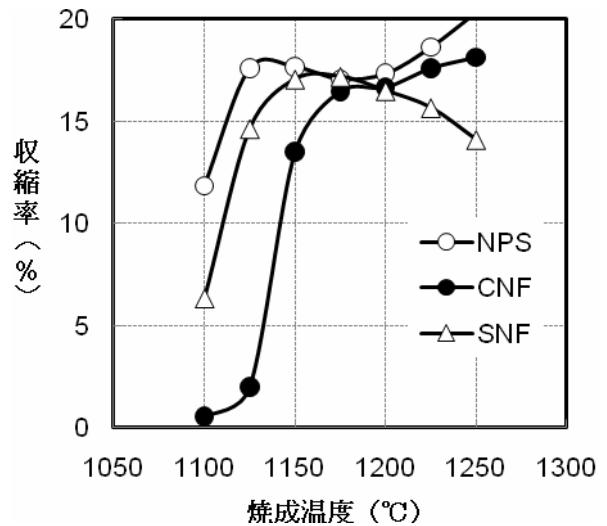


図 2. ソーダ系長石の収縮率

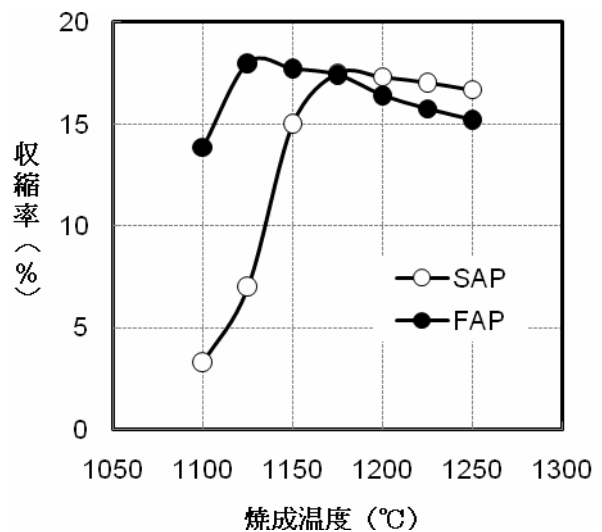


図 3. アプライト系長石の収縮率

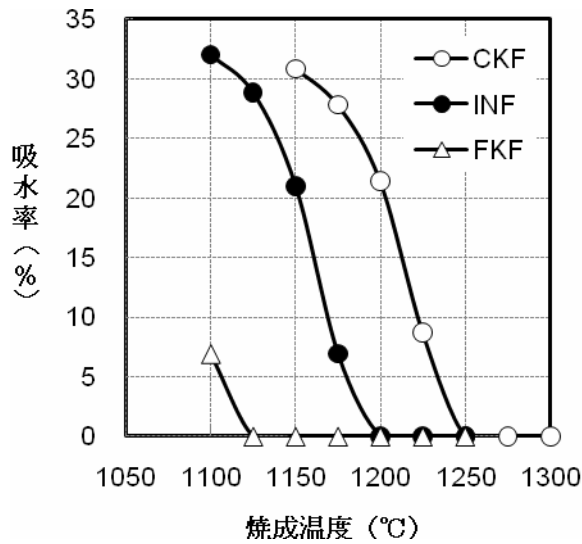


図4. カリ系長石の吸水率

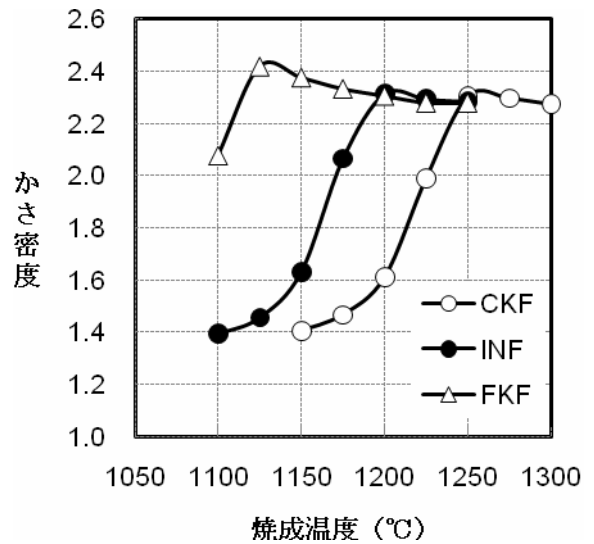


図7. カリ系長石のかさ密度

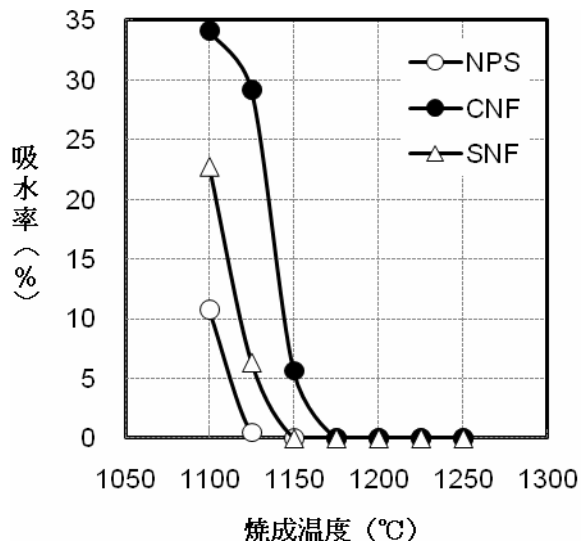


図5. ソーダ系長石の吸水率

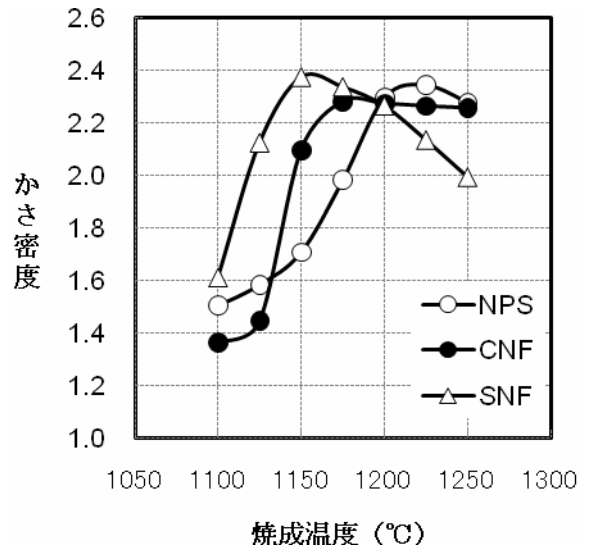


図8. ソーダ系長石のかさ密度

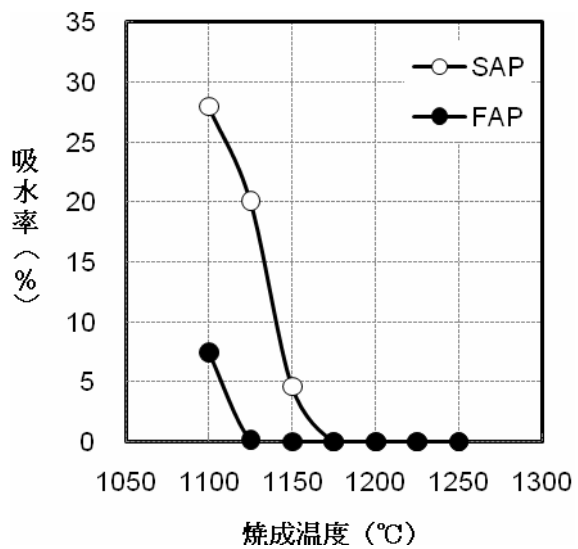


図6. アプライト長石の吸水率

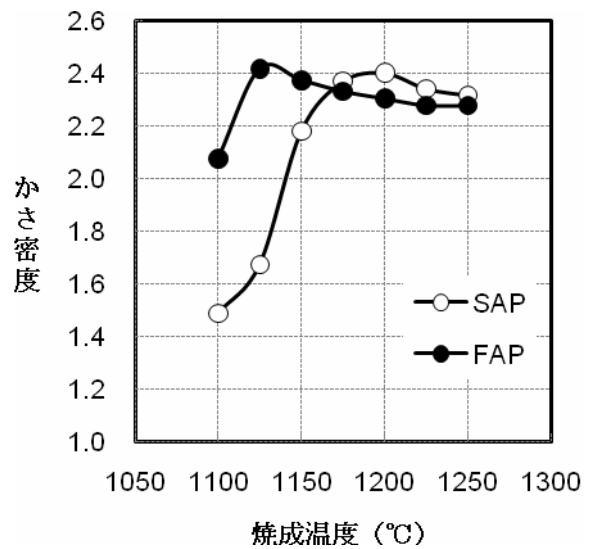


図9. アプライト長石のかさ密度

3.4 焼成体の側面

図 10 にカリ系長石焼成体の側面写真、図 11 にソーダ系長石焼成体の側面写真、図 12 にアプライト焼成体の側面写真を示す。なお、写真は原料ごとに撮っているので、焼成温度のよる違いの比較は可能だが、原料間ではスケールが異っている。試験体の並びは 25°C 刻みで、上部の試験体の焼成温度が高くなっている。



図 10. カリ系長石系長石焼成体の側面写真

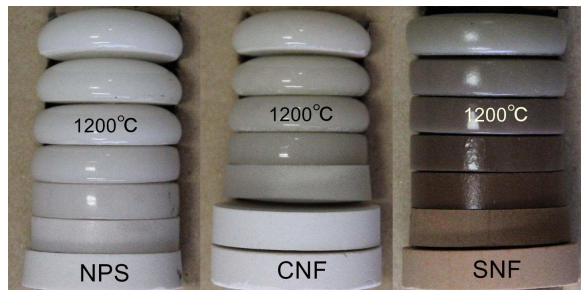


図 11. ソーダ系長石系長石焼成体の側面写真

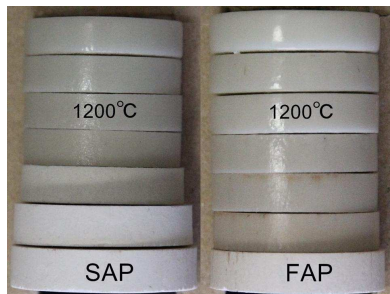


図 12. アプライト系長石焼成体の側面写真

収縮率、吸水率、かさ密度など物性値では現われな
ないのが、試験体の形状（角の丸まり方）や焼成呈色で
ある。

カリ系長石系やアプライトなどでは焼結温度を過ぎて
も形状を維持しているが、ソーダ系ではかなり角が丸
くなっているのが観察できる。すなわち、ソーダ系長
石を原料として鑄込み成形しても、焼成時に変形して
製品を得ることは難しい。一方、カリ系長石やアプラ
イト系長石では十分に製品を得られる可能性がある。

焼成呈色については、酸化鉄の含有量の影響が大き
い。酸化鉄が 0.1% 未満のものは白色度がきわめて高
く、かなりの透光性を持つ。0.1% を超えると、ややグ
レーかかった色となり、SNF のように 0.89% もあると
焼結時にはこげ茶色になる。

3.5 金属酸化物の添加試験

焼成体の着色を目的とし、各種金属酸化物の添加試
験を追加で行った。酸化物の種類は Cr、Mn、Fe、Co、
Ni、Cu の 6 種で、添加量は 0.5% とした。ベースにな
る長石は INF と SAP で、長石質原料単味の試験と同様
の方法で成形し、1200°C、1225°C、1250°C で焼成した。
収縮率のデータのみ、表 4 に示す。

表 4. 各種金属酸化物 0.5% 添加時の収縮率(%)

		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
SAP	1200°C	17.6	6.8	16.4	16.9	16.8	13.0
	1225°C	17.0	6.6	15.9	16.7	16.4	12.2
	1250°C	16.8	6.1	14.5	16.7	15.8	11.9
INF	1200°C	16.8	11.9	16.7	16.4	16.5	15.7
	1225°C	16.7	6.5	16.6	16.0	16.5	15.4
	1250°C	16.6	1.5	16.3	15.5	16.4	15.0

金属酸化物添加が収縮率に及ぼす影響は、長石質原
料単味ですでに焼結温度を超えているので発泡による
収縮率低下という形で現われる。Cu、Mn で発泡現象が
見られ、特に Mn は著しい。なお、Cr はやや素地を耐
火性を上げる傾向にある。

焼成呈色は Co が藍色、Fe、Mn は薄茶、Cu が薄緑、
Cr が緑となる。なお、Ni については SAP で薄茶、INF
で緑となる。これはガラスの場合と同様、K、Na の影
響である。使いやすい色としては Co、Cr でかなり少
ない量で着色可能である。

4 まとめ

長石質原料単味の鑄込み成形による製品化という目
的から、各種長石質原料の焼成性状について化学成分、
粒度分布を考慮して検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 原料の粒度分布が焼結に及ぼす影響は大きく、カ
リ系長石やアプライトなどの微粉末で 1125°C で
焼結する。
- (2) ネフェリンサイヤナイトやソーダ系長石などソーダ
量の多いものは焼結温度を超えると角が丸くなる
ので、焼きへたりなく焼成するのは難しいと考え
られる。
- (3) 酸化鉄の含有量が 0.1% 未満の焼成体は白色度に
優れ、焼結温度を超えるとかなりの透光性を有す
ようになる。
- (4) 素地の着色にはコバルトやクロムの酸化物が扱い
やすく、かなり少量で効果がある。

今後はカリ系長石系あるいはアプライトを主原料にし
た素地スラリーを調整し、着肉、離型など鑄込み成形
するうえで重要な因子に調べる予定である。

参考文献

- 1) 横井川正美：平成元年度滋賀県立信楽窯業試験場業
務報告, 44-47 (1989)

信楽焼陶土の高品位化の研究

低吸水性と高強度化について

中島 孝*

NAKAJIMA Takashi

要旨 信楽焼陶土の特徴は、大物陶製品向きで成形性が良く、粗い粒子を多く含む粘土質である。しかし、このため吸水率が高く、食器や花瓶、洗面鉢などでは撥水処理が必要であり、強度も低く割れやすいなどの課題がある。

そこで本研究では、粗い粒子を含む陶土の調整方法について、粒度調整と配合調整による低吸水性と高強度化を検討した。

1 まえがき

信楽焼の特徴は有色で粗い粒子の陶土と大物陶器であり、従来は植木鉢や傘立、庭園陶器を製造してきたが、近年は素材感と製造技術を生かした食器や浴槽、洗面鉢などの人が触れる水回りの高付加価値の陶製品に移行してきた。

このような中、多くの信楽焼陶土の特徴は、大物陶製品向きで成形性や保形性が良く、粗い粒子を多く含む粘土質である。しかし、このため吸水率が高く撥水処理が必要であり、強度が低く割れやすく業務用に使いにくいなどの課題がある。

そこで本研究では、粗い粒子を含む陶土の調整方法について、微粉碎と粗粒原料の添加による粒度調整と焼結（ガラス化）を促進させる原料配合調整により低吸水性と高強度化を検討した。

2 粒度調整による検討

はじめに微粉碎による緻密化と粗粒原料の添加による粒度調整により、信楽焼の素材感を与え、吸水性と強度の改善を図ることを検討した。

2.1 信楽焼陶土の粒度分布について

信楽焼の素材感を与える粒度分布について、信楽焼陶土の中で一般的に使用される小物成形用陶土（新特漉し土：信楽陶器工業協同組合）と大物成形用陶土（ロット土：信楽陶器工業協同組合）、さらに他産地の半磁器土について、あらかじめ水に十分に分散した泥しょう試料をレーザー回折式粒度分析装置（堀場製作所製 LA 9 5 0 - V 2、屈折率：1.55）により、粒度測定を行った。

*信楽窯業技術試験場 セラミック材料担当

その粒度測定結果の図 1 より、他産地の半磁器土と比べて信楽の小物用陶土の特徴としては、50~300 μm の粒子を 13%程度含み、大物用陶土はさらに 50~800 μm の粒子を 27%程度、100~800 μm の粒子を 22%程度含むことがわかる。これらの原料粒子が信楽焼の特徴のひとつである粗粒感を出しているものと考えられる。

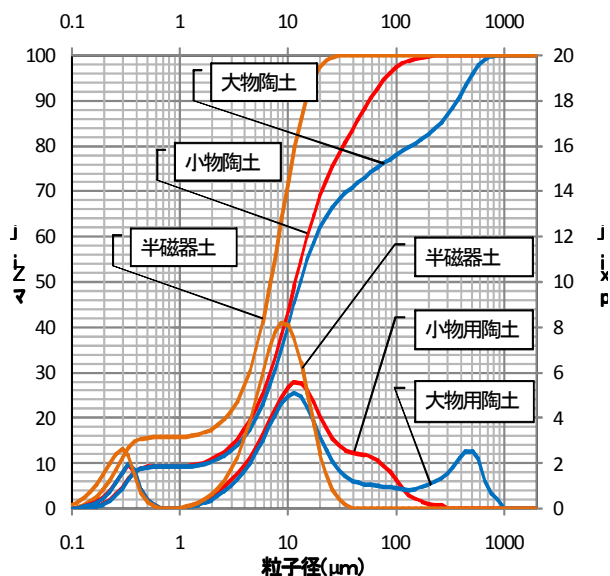


図 1 各陶土の粒度測定結果

2.2 粉碎による特性変化について

粒度が信楽焼の特徴であるものの、微粉碎による緻密化が、どの程度、吸水性或強度へ影響するかを検討するため、ここでは小物用陶土について微粉碎し、特性評価を行った。小物用陶土約 1.3kg の練土に水道水 500g 添加し、約 $\phi 10\text{mm}$ アルミナボール約 2kg とともに振動ミル（内容量約 3.5L）を使用し 2、4、8 時間粉碎を行い、その時の泥しょうを粒度測定した。

粒度測定の結果の図2および表1より、2時間粉砕することで約80 μ m以上、4時間では約50 μ m以上、8時間では30 μ m以上の粒子がほとんど無くなり、積算50%径（メジアン径）についても徐々に細かい方に変化している。おおよそ4時間から8時間の間で半磁器土の50%径程度に至っていることがわかる。

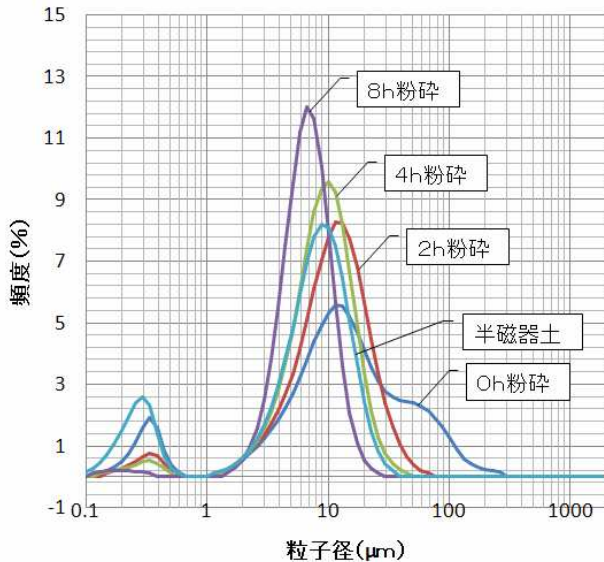


図2 各粉砕時間の粒度測定結果

粒度(μ m)	0h	2h	4h	8h	半磁器
10%径	1.6	3.2	3.3	3.2	0.3
50%径	11.9	10.3	8.4	6.2	7.0
90%径	57.9	22.6	16.6	10.9	14.8

表1 各粉砕時間の粒度測定結果

さらに時間を変えて微粉砕した各泥しょうを石膏型で脱水し、練土にした陶土を延伸成形により厚さ6mmにし、24 \times 6 \times 100mmに切り出し、乾燥後、電気炉(13kw)にてオルトンコーン7番(1210 $^{\circ}$ C:OF7)、9番(1250 $^{\circ}$ C:OF9)、11番(1290 $^{\circ}$ C:OF11)の酸化焼成とガス窯(0.2m³)にてオルトンコーン9番(1245 $^{\circ}$ C:RF9)の還元焼成を行い、吸水率(1時間煮沸吸水)、3点曲げ強度(島津オートグラフAGI5KN、スパン幅:40mm、クロスヘッド速度:1mm/min)を測定した。

吸水率測定の結果の図3より、2時間粉砕することでオルトンコーン9番以上では吸水率1%を下回る値を示し、粉砕時間を増す毎に吸水率の低下が見られた。また、曲げ強度測定の結果の図4より、2時間以上粉砕することで2倍以上の強さの上昇が確認できた。

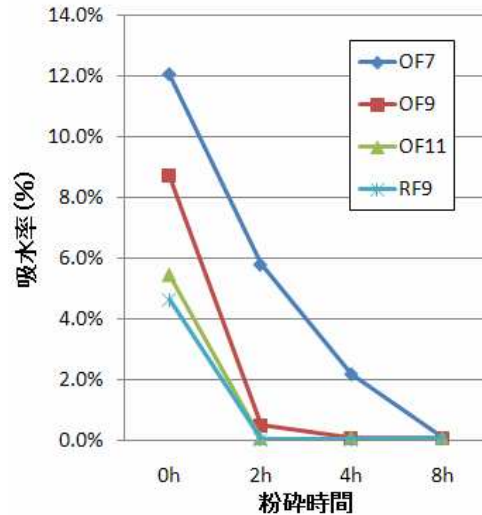


図3 各粉砕時間の吸水率測定結果

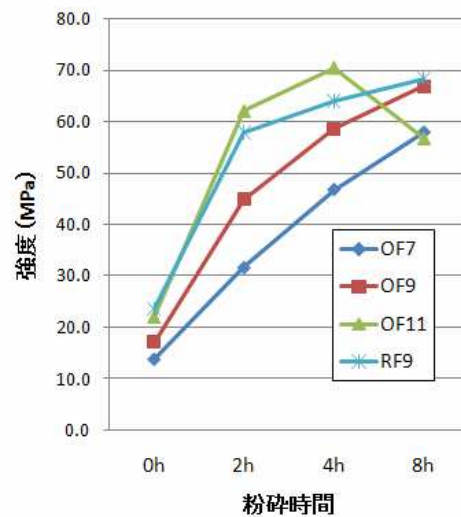


図4 各粉砕時間の曲げ強度測定結果

2.3 粗粒原料配合による特性変化について

次に微粉砕した陶土に粗粒感を与えるために粗粒原料として珪砂(6号)と磁器セルベンの添加による特性変化を測定した。元となる粉砕陶土は小物用陶土を4時間振動ミル粉砕したものを使用し、配合割合は表2に示す。また、比較に半磁器土にもセルベンを添加した。

表2 粗粒原料の配合割合(乾分重量)

	S-4h	M-1	M-2	T-0	T-2
小物用陶土(4h)	100	80	80		
半磁器土				100	80
珪砂		20			
磁器セルベン			20		20

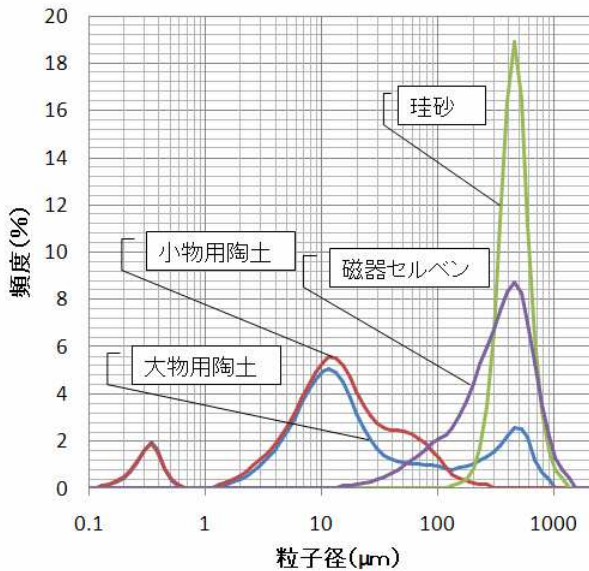


図5 粗粒原料の粒度測定結果

図5に示す使用した粗粒原料の粒度測定結果より、各原料の分布に差はあるが概ね400~500 μmにピークを持つ原料であることがわかり、これは大物用陶土の粗粒感を出している粒径とほぼ同じようなところに分布を持つことがわかる。

吸水率測定の結果の図6より、珪砂を20%配合したM-1は吸水率が高くなり、セルベンを配合したM-2は若干増加するがオルトコン9番以上の焼成では変化は小さかった。また、半磁器土についても温度による差はあるが同様な変化を示した。また、曲げ強度測定の結果の図7からも、珪砂を添加した方が強度の低下が大きく、セルベンの方が低下は小さかった。しかしながら、十分な強度を考えた場合は、添加量をさらに考慮する必要がある。

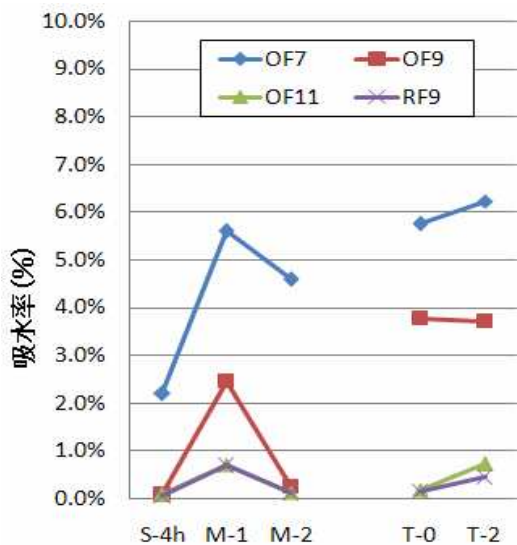


図6 粗粒原料配合試験の吸水率測定結果

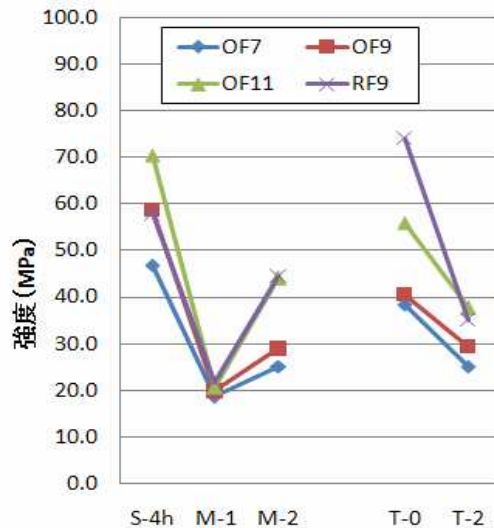


図7 粗粒原料配合試験の曲げ強度測定結果

また、珪砂を配合したM-1と磁器セルベンを配合したM-2について、曲げ強さ試験をした破断面をマイクロスコプ (Dino-Lite Digital Microscope AM-3FI) で表面化察した。この時あらかじめ断面には墨汁を塗布しておいた。



図8 M-1 拡大観察画像



図9 M-2 拡大観察画像

各試料の観察画像の図8と9より、磁器セルペンを配合したM-2には、墨汁の含浸はほとんど無いが、珪砂を配合したM-1は珪砂部分に多く墨汁の含浸があり、珪砂に多くの亀裂が発生していることが確認できた。このことが強度低下の原因と考えられる。

3 原料配合による検討

次に焼結（ガラス化）を促進させる原料を配合することにより、緻密化を図り、吸水率と強度の改善を行うことを検討した。

3.1 焼結促進陶土の調整と添加について

焼結（ガラス化）を促進させる原料の添加を考えた場合、練土として混練した方が、後々混合し易いと考え、焼結促進陶土として調合し、大物用陶土に添加することとした。焼結促進陶土の配合としては表3に示す4種類を振動ミルで4時間湿式粉碎し、石膏型を使い脱水し、練土にした。

大物用陶土との配合を表4に示す。ここでは添加量としては、元の陶土の素材感や粗粒感が残ると考えられる30%で混合した。先ほどの試験と同様に延伸成形によりテストピースを作製し、焼成後、吸水率、3点曲げ強さを測定した。

表3 焼結促進陶土の配合（乾粉重量比）

原料名	S-1	S-2	S-3	S-4
アプライト長石	65	60		90
ソーダ系長石			90	
生タルク		20		
石灰石	20	5		
木節粘土	10	10	10	10
ベントナイト	5	5	5	5

表4 大物用陶土との配合（乾粉重量比）

	R	1-2	2-2	3-2	4-2
大物用陶土	100	70	70	70	70
S-1		30			
S-2			30		
S-3				30	
S-4					30

吸水率測定結果の図10より、焼結促進陶土S1については、ほぼ透明釉薬の組成に近いものであるが、OF9で2%以下を示し、OF11では発泡傾向があるが、OF7ではまだ十分な焼結（ガラス化）効果が得られていない。焼結促進陶土S2についてはOF7から吸水率1%以下になり、温度を上げると過焼のため発泡が確認された。焼結促進陶土S-3は融点の低いソーダ系長石を使ったものでS-4は珪酸分の多いアプライ

ト系の融点の高い長石を使ったものであり、S-3の方が緻密化の効果はあが、OF11で吸水率2%を下回る値であり他よりも緻密化の効果は低いものであった。いずれの配合も低吸水性を促進させる効果はあるが、S-2がいちばんの効果があった。ただし、今回の配合量では温度の影響を受け易い結果であった。

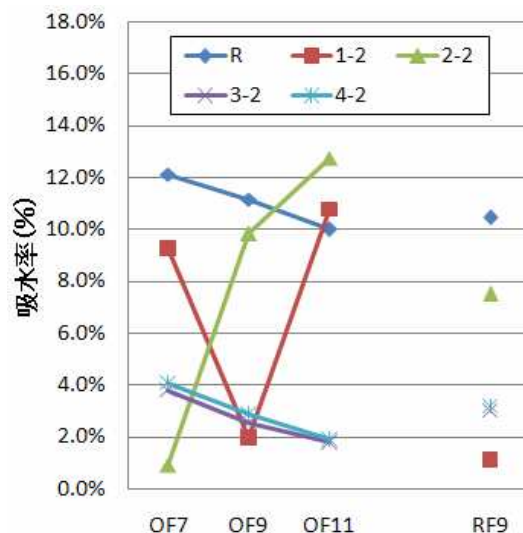


図10 焼結促進陶土配合の吸水率測定結果

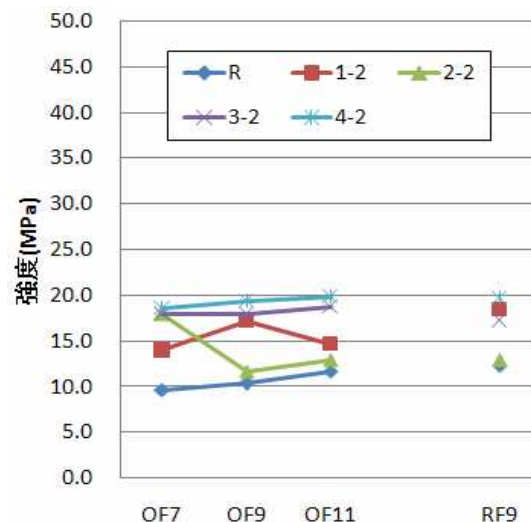


図11 焼結促進陶土配合の曲げ強度測定結果

また、曲げ強度測定結果の図11より、いずれの配合も元の大物用陶土より強度を向上させる傾向はあるが、20MPa以下の強度で高強度化という点では焼結（ガラス化）による緻密化では十分な強度を得ることが難しいと考えられる。

4 まとめ

信楽焼陶土の高品位化として、低吸水性と高強度化について、粗粒感をもつ陶土の調整方法を2種類検討してきた。

その結果、粒度調整による検討では、微粉碎処理により低吸水性と高強度化が確認できた。粗粒感を示す粒径の原料の配合により、粗粒感を出すことは可能であるが、珪砂では吸水率の上昇や強度の低下があり、磁器セルペンを使うことが有効であることが確認できた。しかし、添加量は今後検討が必要である。

また、原料配合による検討では焼結（ガラス化）促進するために4種類の配合を検討したが、長石原料の添加は有効であるが、さらに石灰石や生タルクなどのマグネシア原料を組み合わせることで、焼結（ガラス化）を促進させる効果があることを確認した。しかしながら、発泡現象が起きるなど、温度による影響が大きいことから、添加量の調整が必要であり、強度については、ある程度の高強度化はできるが、十分な高強度化の効果は確認できなかった。

今後は、配合の最適化や量産試験を行いながら実用化に繋げて行きたいと考えます。

滋賀県工業技術総合センター

信楽窯業技術試験場

研 究 報 告

平成 2 3 年 月 印刷発行

発行 滋賀県工業技術総合センター

〒520-3004 滋賀県栗東市上砥山232

TEL 077-558-1500

FAX 077-558-1373

滋賀県工業技術総合センター

信楽窯業技術試験場

〒529-1851 滋賀県甲賀市信楽町長野498

TEL 0748-82-1155

FAX 0748-82-1156

印刷