

**REPORT
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE**

2009 研究報告

滋賀県工業技術総合センター

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	1
— 高周波超音波探触子使用時の諸問題について —	
井上栄一	
2) ハイパースペクトル画像センシングシステムの産業応用に関する研究開発 (第一報)	4
深尾典久	
3) ウェジコナットの緩み止め機能の検証	8
藤井利徳 月瀬寛二	
4) ひずみゲージを用いた触覚センサの開発 (第5報)	13
藤井利徳	
5) 医療用Ti合金の表面改質についての研究 (第3報)	17
岡田太郎	
6) 機械異常音検査装置を開発するための支援システム構築に関する研究 (第3報)	21
平野 真 山本典夫 川崎雅生	
7) 簡易型エリア監視システムの開発	26
— 赤外線センサを用いた移動体検知 —	
櫻井 淳	
8) ナノ粒子複合化高機能性膜の研究開発	29
那須 喜一	
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) 超臨界反応場における化合物の高機能化に関する研究(2)	36
上田中隆志	
11) 滋賀の伝統発酵技術を活かした地域資源高度化開発	39
— 鮎鮓等の食品機能性評価 —	
岡田俊樹 白井申明 那須喜一	

- 12) アルミ・マグネシウムダイカスト用金型の低音拡散表面処理硬化法の開発・・・45
佐々木宗生
- 13) ゴルーゲル法による機能性薄膜の創製（第2報）・・・・・・・・・・48
山本和弘 佐々木宗生 坂山邦彦
- 14) 感性価値対応型陶器製品の開発研究・・・・・・・・・・51
－ 五感に響く 不思議な陶器 －
伊藤公一 川澄一司 高畑宏亮 山越美香
横井川正美 中島 孝
- 15) 県産資源を用いたパイルアップセラミックスの開発（第二報）・・・・・・・・55
横井川正美
- 16) 未利用碎石微粉末土石の特性と釉薬への活用について・・・・・・・・57
中島 孝 横井川正美
- 17) 電気化学分析法による農作物中のカドミウム分析法の研究・・・・・・・・60
坂山邦彦

超音波による高周波焼入れ層深さ評価に関する研究 －高周波超音波探触子使用時の諸問題について－

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から、超音波音弾性特性等を解析することで、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、高周波超音波探触子を用いて試験体に垂直入射させた際に得られた表面反射波と硬化層界面近傍で生じる組織散乱波の周波数分析等を行い、検査システムを構築する際に問題となる探触子ケーブルの長さ、試験体の表面性状および試験時の水距離等について調査した結果、いくつかの知見を得たので報告する。

1. はじめに

超音波による非破壊検査で使用される周波数は1MHz~10MHzが主流であるといわれている1)。

三原等は、その論文2)の中で散乱波の利用について述べ、特に50MHz超において有効であると示唆している。しかし、一般的に高周波による検査は、減衰が問題になる等、その利用が難しいとも知られていることから、本研究では35MHzと55MHzを中心周波数に持つ高周波探触子を用いて、検査システムを構築する上で問題となる点を調査した。

その結果、ケーブル長さや、表面、水距離等について注意すべき点があったので報告する。

2. 実験方法

2.1. 超音波測定

今回使用した実験装置の概要は図1のとおりで、全没式水浸法による垂直入射測定を行った。

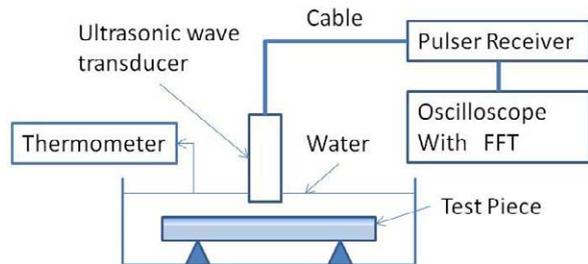


図1 実験装置概要

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

2.1.1 超音波探触子

使用した超音波探触子は、表1のISL社製の水浸法用標準探触子である。

表1 超音波探触子仕様

No.	公称周波数	振動子素材	振動子径	焦点距離
1	35MHz	ポリマー	3mm	15mm
2	55MHz	ポリマー	3mm	15mm

2.2 表面粗さ測定機

表面粗さ測定には、(株)ミットヨ製CS-H5000CNCを用いた。



写真1 表面粗さ測定機

3. 実験結果と考察

3.1 周波数による差について

表1のNo.1およびNo.2の探触子を使用し、計測時に高周波フィルターをOFFにし、第1次表面反射波近傍の信号波形を観察した結果を下図に示す。

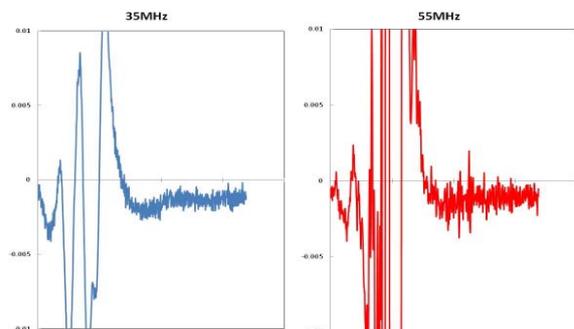


図2 探触子公称周波数による比較

*滋賀県工業技術総合センター機械電子担当

その結果 35MHz の探触子波形より、55MHz の方が焼入層内の組織散乱波と思われる信号が比較的強く観察できた。このことから、垂直入射法では、55MHzの方が組織散乱波からの情報を得やすいと考えられる。

3.2 探触子ケーブルの影響について

表 1 の No.2 の公称周波数 55MHz の探触子を使用し、探触子ケーブル長を 0.25m、0.5m および 2m のものを使用して、第 1 次表面反射波形の周波数分析を行った結果を図 3 に示す。

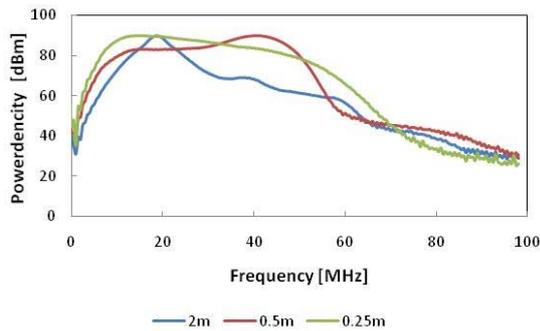


図 3 探触子ケーブル長による周波数成分比較

その結果、探触子ケーブルが 2m と長くなると 20MHz を超える周波数成分が大きく減衰することが分かった。また、0.5m では 30MHz 後半から 50MHz 帯域での減衰が比較的少なく、0.25m では、全体的に減衰があまり大きくない事が分かった。

このことから、垂直入射法では、0.5m までであれば比較的高周波成分が減衰しにくいことが分かった。

3.3 表面粗さの影響について

表 1 の No.2 の公称周波数 55MHz の探触子を使用し、図 4 の様に表面性状に差のある表面からの第 1 次表面反射波形の周波数分析を行った結果を図 5 に示す。

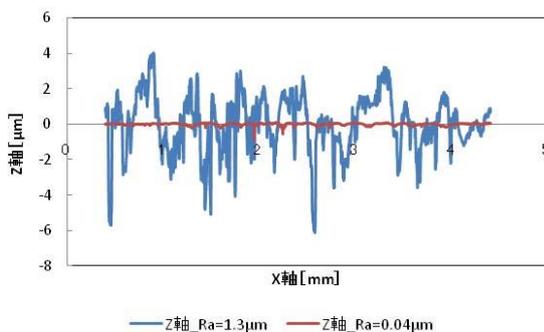


図 4 粗面と鏡面の粗さ評価曲線の比較

その結果、20MHz 付近での減衰は、粗面の方がやや大きいですが、50MHz 付近の高周波成分では殆ど差が無いことが分かった。

このことから、今回の表面性状の差程度では、粗さによる高周波成分への影響は、あまり大きくはないことが分かった。

図 5 表面粗さによる周波数成分の比較

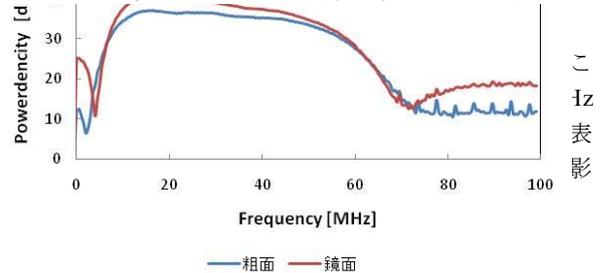
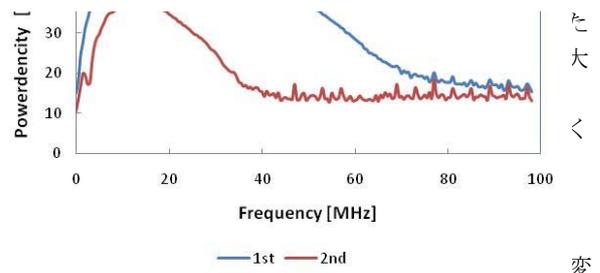


図 6 水距離による周波数成分の比較



変化につながる。そこで、水の温度を 10℃ から 50℃ まで変化させ、ここでは表 1 の No.2 の公称周波数 55MHz の探触子を使用し、第 1 次表面反射波形の周波数分析を行い、水温の周波数成分への影響を調べた結果を図 7 に示す。

その結果、20℃ から 50℃ では、大きな減衰は認められなかったが、10℃ では比較的大きな減衰が確認できた。また、40℃ の方が 50℃ 等よりも僅かではあるが 20MHz から 40MHz 帯域で減衰が少なかった。

このことから、水温により周波数成分の減衰を減らすためには、水温の管理が必要で、特に 10℃ 以下となる冬季には注意する必要がある事が分かった。

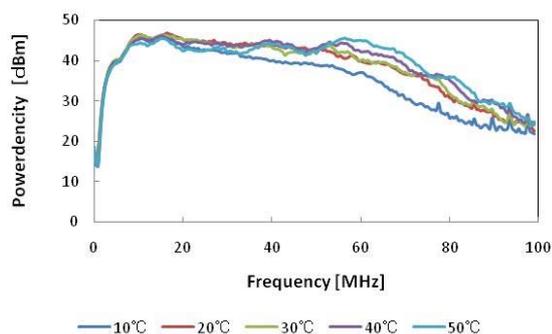


図 7 水温による周波数成分の比較

4. まとめ

公称周波数 35MHz、55MHz の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。

- (1) 55MHz の探触子の方が、35MHz のものより組織散乱波と考えられる波形観測には適切であることが分かった。
- (2) 探触子ケーブルは、0.25m、0.5m 程度であれば大きな減衰は無かったが、2m のものでは 20MHz 超の成分では大きな減衰が確認され、高周波探触子を使用する場合にはケーブル長を短くすることが必要であることが分かった。
- (3) 表面粗さパラメータの $Ra1.3\mu m$ 、 $Ra0.04\mu m$ 程度の差では、大きな周波数成分の減衰は確認できなかった。
- (4) 水距離 7mm と 14mm の比較では、全帯域でかなり大きな周波数成分の減衰が確認され、測定の際の水距離管理には注意が必要である事が分かった。
- (5) 水温に関して、10°C では、他の温度に比較して大きな減衰が確認できた。

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システム構築の際に必要な問題点を明らかにしたが、

検査装置の自動化や判定プログラムの改善等が今後は必要となる。

また、本実験では、ケーブル長により 0.5m の方が減衰が少ない周波数帯域があり、また水温に関しても高温の周波数成分の減衰帯域が小さいということでも無かった。今後は、時間が許せばこれらの原因追求を実施することで、より安定した検査方法につながっていくのではないかと考える。

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」において実施した内容の一部であり、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) 宇田川義夫、『超音波技術入門』、日刊工業新聞社 pp. 7-10 (2010)
- 2) 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)
- 3) 日本機械学会、『非破壊検査工学最前線』、共立出版 pp. 2-70 (2009)
- 4) 小林英男他、『超音波による欠陥寸法測定』、共立出版 (2009)

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（第一報）

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、撮影および解析のための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のための実験を行った。

1. はじめに

画像・光学計測は、非接触・非破壊かつ高速な検査法として重要である。通常の色画像処理では人間の目の三刺激値に由来する RGB 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スペクトルは様々である。この点に着目して、画素毎にそのスペクトルを撮影することで、目視やカラー画像では判別の困難な差異を検出する手法として、ハイパースペクトル画像センシングが注目されている。この手法を用いることで、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。

本年度は、ハイパースペクトル画像計測における撮影環境を構築し、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。

2. 実験装置

2.1. 実験装置

本研究では、ハイパースペクトルカメラ HSC1701 により画像撮影を行う。ここで撮影された画像は、通常の色画像とは異なり、図 1 に示す画素毎に分光情報を持つスペクトルキューブと呼ばれるデータ形式を持つ。撮影後、得られたデータを解析することにより、組織画像の分類を行う。システムの仕様を表 1 に示す。

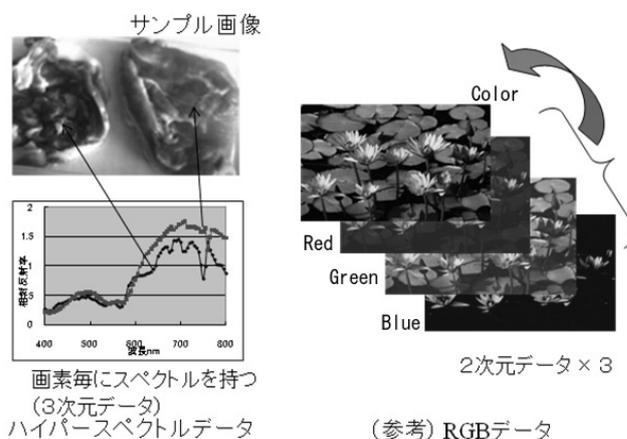


図 1 ハイパースペクトルデータ

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
解析環境
ENVI / IDL (ITT VIS)

2.2. ハイパースペクトルカメラの分光特性

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。

両者の分光相対強度を図 2 に示す（上：HSC1701、

*滋賀県工業技術総合センター機械電子担当

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。

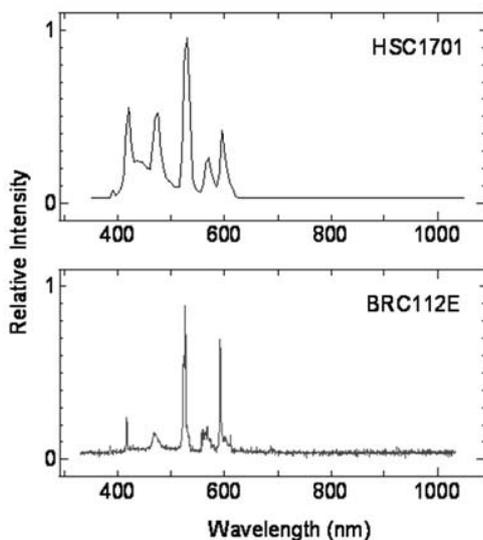


図 2 分光特性

2.3. データ解析

計測結果解析の手順を 3 種類の葉の測定例を用いて図 3 に記す。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 を用いて教師付分類法でクラス分けすることで、対象画像における特徴分類解析を行う。なお本実験において照明にはハロゲンライト、白板には白色塩ビ板に硫酸バリウム溶剤を塗布したものをを用いた。

教師付分類手法は、対象画像において分類クラスが予め解っているいくつかの領域を関心領域 (ROI

: Region of Interest) として設定し教示を行うことで、その他の画素がどのクラスにより近いかを計算して分類する手法である。分類手法には、最尤法(Maximum Likelihood)、最短距離法(Minimum Distance)、マハラノビス距離法(Mahalanobis Distance)、SVM (Support Vector Machine) およびニューラルネットワーク(Neural Network)を用いる。図 3 では、マハラノビス距離法を用いた分類の例を示した。

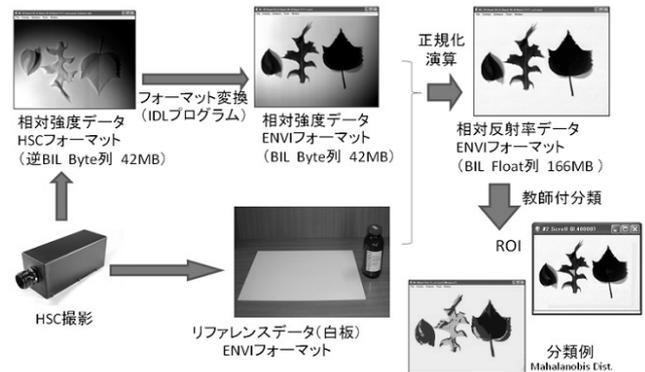


図 3 データ解析手順

3. 実験

3.1. 医療への応用

本実験では、胃癌摘出部位において紫外から近赤外(波長 350~1050nm)に至るハイパースペクトル画像を撮影し、教師付分類手法を用いて画像のクラス分けを行うことで、癌・正常部位の判別を目指す。分光技術に応用した画像診断技術としては、NBI(Narrow Band Imaging), AFI(Auto Fluorescence Imaging), IRI(Infra Red Imaging) などが知られるが、それらと比較して本研究開発の手法は、紫外から近赤外に至る広帯域の分光画像を取得し統計的手法を用いて解析することを特徴とする。

胃癌摘出部位の外観を図 4 に、そのスペクトル画像およびその代表的な数点の分光反射率を図 5 に示す。本実験の目的は、あらかじめ関心領域を教示しそれを元に学習を行うことで、癌部位とその他部位のクラス分けを行うことである。

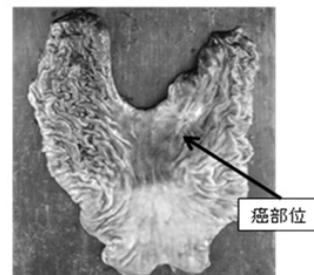


図 4 摘出部位

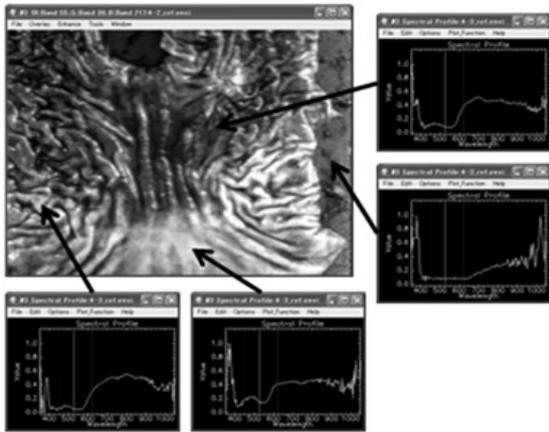


図5 スペクトル画像と反射率

まず前提として摘出部位と背景の分離を考える。摘出部位と背景の分光反射率を比較すると、波長570nm 近辺での波形が異なる。この点に着目して、570nm を横軸に、650nm を縦軸にとった二次元散布図を図6に示す。この散布図から画像中の画素が上下に2つの塊に分離できることが解る。散布図下部の線で囲んだ塊を塗りつぶしたものが図7であり、

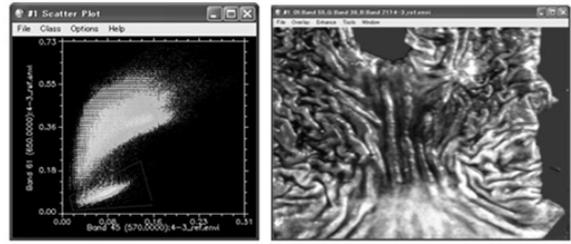


図6 二次元散布図 図7 背景分離

この方法で背景の分離ができることが解る。

さて、癌部位とその他部位のクラス分けについては、このような散布図解析によっては明確な差異は見られなかった。

そこで、教師付分類手法によるクラス分けを行う。波長400~500nm および570~600nm の分光反射率を用い各種の教師付類手法によりクラス分けを行った結果を図8に示す。図中(1)は関心領域 (ROI) であり、(A)は癌部位近傍、(B)はその他部位、(C)は背景を示す。用いた分類手法は、(2)最尤法、(3)マハラノビス距離、(4)最短距離法、(5)サポートベクタマシン(SVM)および(6)ニューラルネットワークである。

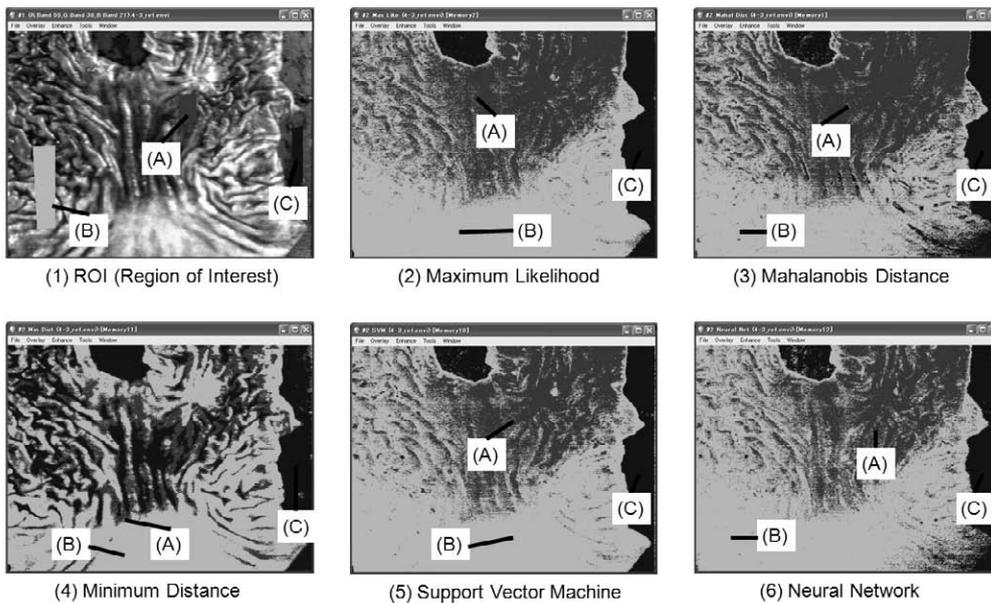


図8 教師付分類結果 (400-500nm and 570-600nm)

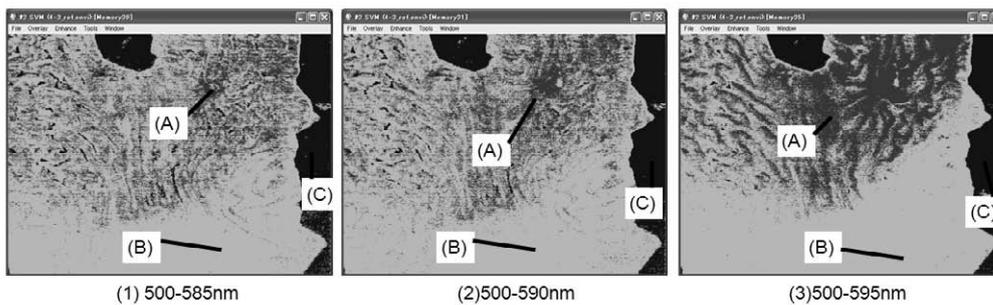


図9 サポートベクタマシン分類

この結果によると、(4)最短距離法では抽出部位の広範囲にわたり癌部位周辺 (A) および背景 (C) のクラスが散在しており優位な結果は得られなかったが、それ以外の分類手法では画像中右上の癌部位と近い範囲が癌部位近傍と同一のクラスに分類されていることが解る。とりわけ、(5)サポートベクタマシンおよび(6)ニューラルネットワークでは(2)最尤法、(3)マハラノビス距離と比較して、癌部位近傍のクラスがより狭い範囲に絞られていることが解る。

さらに、サポートベクタマシンについて、教示波長域を変化させて結果を比較した。比較した波長域については、短波長側を 500nm とし、長波長側を (1)585, (2)590, (3)595nm の 3 種類について比較した。その結果を図 9 に示す。この結果からは、(2)の教示波長域 500~590nm において、癌部位近傍を良好に分離できていることが解る。

3.2. 農産物への応用

植物の緑葉は主に青および赤色波長波長の光を吸収し、近赤外線領域の波長を強く反射する。この特徴を応用した生育の指標に、NDVI (Normalized Difference Vegetation Index: 正規化植生指標) があり、次式で求められる。

$$NDVI = \frac{IR - R}{IR + R}$$

ここで、IR は近赤外バンドの反射率、R は赤色バンドの反射率である。今回は、IR に波長 730~770nm の平均反射率、R に波長 600~640nm の平均反射率を用いた。

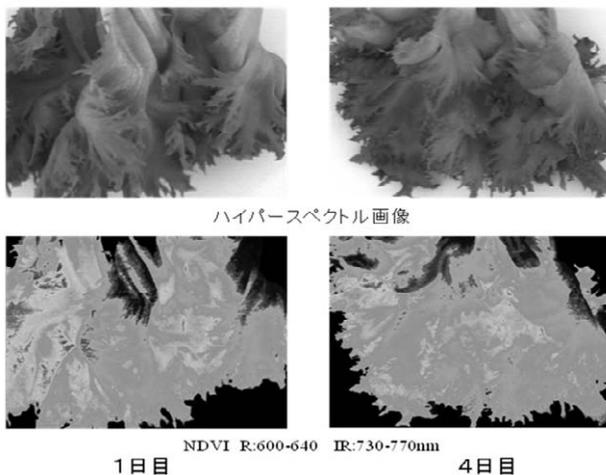


図 10 NDVI 画像

リーフレタスの一種であるフリルアイスについて、収穫後 4 日間計測を行った。その、1 日目および 4 日目について、ハイパースペクトル画像およびその画素毎に NDVI 解析を行った結果を図 10 に示す。

ここで、NDVI 画像は、画素毎に R=600~640nm、IR=730-770nm で解析した結果について、NDVI 値 0

~0.6 の範囲で、カラーマッピングしたものである (NDVI 値が大きいほど薄色)。4 日目の画像は 1 日目に比べて、値の高い範囲が減少していることが分かる。

また、代表的なスペクトルおよび、平均的な NDVI 値の日数ごとの結果を図 11 に示す。この結果から、収穫後 1 日目では約 0.5 であったが、収穫後 4 日目には約 0.4 になるなど、日数が経過するに従って NDVI 値が減少していることが分かる。

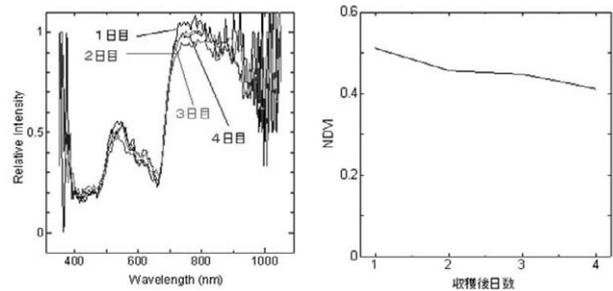


図 11 スペクトルおよび NDVI

4. まとめ

ハイパースペクトルカメラ、光学系、光源などから構成され、リファレンスを参照することで分光反射率画像を得る実験装置を構築した。また、従来の分光光度計との比較により、本カメラの特性確認を行った。

実験については、医療への応用として、癌・正常組織の判別を行うことを目的に、抽出部位を用いた計測・判別を行った。判別には、取得画像内での関心領域に基づく教師付分類法を用いた。教師付分類法については、5 種類のアルゴリズムを対象波長範囲を変化させて適用した。その結果、今回の分類結果と癌部位との相関については、なお詳細に分析を行う必要があるものの、癌領域近傍をクラス分けすることが可能であった。

また農産物への応用として、フリルアイスを対象として正規化植生指標を用いた植生評価を行った。

今後は、解析の自動化や判別関数の高度化などの研究を行うとともに、工業分野における検査への応用について検討を行う予定である。

なお本研究は、医療への応用について文部科学省平成 21 年度地域科学技術振興事業委託事業 都市エリア産学官連携促進事業により、農産物への応用について独立行政法人科学技術振興機構 平成 21 年地域ニーズ即応型により実施しました。また実験にあたっては、国立大学法人滋賀医科大学外科学講座、株式会社ツジコーにご協力をいただきました。ここに謝意を表します。

ウェジコナットの緩み止め機能の検証

藤井 利徳*

月瀬 寛二**

河嶋 壽一***

尾崎 浩一****

FUJII Toshinori

TSUKISE Kanji

KAWASHIMA Hisakazu

OZAKI Koichi

要 旨 龍谷大学、有限会社ウェジコおよび当センターの三者は、これまで共同研究等を実施し、ユニクロめっき製のボルトに対して確実な緩み止め機能があるウェジコナットを開発・実用化してきた。しかし、屋外で多く用いられている溶融亜鉛めっき製のボルト・ナットは、めっき層の厚みを考慮してナットの穴径がオーバータップ加工され、ボルトとナットのねじ噛み合わせ“ガタ”が大きいため、ウェジコナットの緩み止め機能が生じにくいことが考えられる。そこで、機械的な振動への耐性を保証する「衝撃加振式ねじ緩み試験」、大型屋外建造物における大きな熱膨張・収縮の繰返し環境を模擬する「軸直角振動式ねじ緩み試験」により、溶融亜鉛めっき製ボルトに対するウェジコナットの緩み止め機能を検証した。

1 研究目的

緩み止め機能を発揮するボルト・ナットは、龍谷大学、有限会社ウェジコおよび当センターの三者で共同研究等により開発を進めてきた。本研究は、独立行政法人産業技術総合研究所の平成 21 年度「中小・ベンチャー企業の検査・計測機器等の調達に向けた実証研究事業」のもとで、産業技術総合研究所、龍谷大学および当センターの三者による共同研究を実施し、溶融亜鉛めっき製の六角ボルトに対するウェジコナットの緩み止め機能の検証と信頼性向上を支援することを目的とした。

2 緩み止め機能の検証

2.1 ウェジコナットの形状

ウェジコナットは、ナットの底部（座金との接触面）をテーパ状に加工したナットと、座金のボルト貫通穴を座金凸部に対して偏心させた座金の二つのパーツで構成されている。締付け時の作業性は通常のナットと同等で、ナットを締め込むと座金のボルト穴内面がボルトねじ山に楔として作用し緩み止め機能を発揮する構

* 機械電子担当

** 機械電子担当（現 東北部工業技術センター 繊維・高分子担当）

*** 龍谷大学理工学部機械システム工学科

**** 独立行政法人産業技術総合研究所先進製造プロセス研究部門

造である。また、部品点数も通常のナットと同じであるため、製造コストも低く抑えることが可能である。ウェジコナットによる締結状態を図 1、図 2 に示す。

2.2 緩み止め機能の性能検証条件

屋外で多く使用されている溶融亜鉛めっき製のボルト・ナットは、溶融亜鉛めっき層の厚みを考慮し作業性を確保するため、ナットがオーバータップ加工され基準よりも少し大きなサイズのナットとなっている。従って、ボルトとナットの「ひっかかり高さ」が小さく“ガタ”が大きいため、ウェジコナットでは座金のボルト穴内面がボルトのねじ山に作用する力が小さい

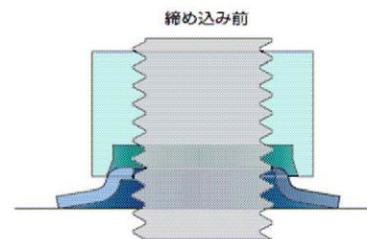


図1 ウェジコナットを締め込む前の状態

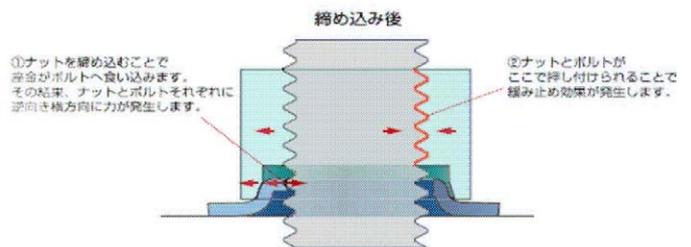


図2 ウェジコナットを締め込み後の状態

と予想され、緩み止め機能が生じにくいことが考えられる。また、締付けトルクにより座金のボルト穴内面がボルトのねじ山に作用するため、ボルト軸力が通常のボルト・ナットよりも低いと予想される。

本研究の検証では、緩み止め機能を評価する項目は次の3項目を設定し、各3水準とした(試験に用いた六角ボルトは M12×60 とした。)

2.2.1 座金偏芯量

ウェジコナットは、座金の凸部に対して、座金のボルト穴が偏芯していることが特徴である。この偏芯量が緩み止め機能に大きく影響することが、これまでの共同研究で明らかとなっている。本研究では、現在有限会社ウェジコが標準としている溶融亜鉛めっき製六角ボルト用座金の偏芯量 1.0mm を標準とし、±0.2mm の偏芯量の3水準を設定した。

2.2.2 ナットのオーバータップ

溶融亜鉛めっき製 M12 ナットのオーバータップ 0.6 mm を標準とし、+0.1、+0.2 の3水準を設定した。

2.2.3 締付けトルク

ねじの締付けトルクは、ねじの直径により示されるトルク係数を 0.2、安全率 0.7 での締付けトルクを標準とし、安全率 0.5、0.9 の3水準の締付けトルクを次式により設定した。

$$T_f = K \cdot F_f \cdot d$$

T_f : 締付けトルク(N・m)

K : トルク係数

F_f : 軸力(N)=耐力×有効断面積×安全率
 $= 340\text{N/mm}^2 \times 84.3\text{mm}^2 \times \text{安全率}$

d : ねじの呼び径(m)

締付けトルクは、

$T_f = 34.4\text{N} \cdot \text{m}$ (安全率 0.5)

$T_f = 48.2\text{N} \cdot \text{m}$ (安全率 0.7 標準)

$T_f = 61.9\text{N} \cdot \text{m}$ (安全率 0.9)

の3水準とした。なお、一般的なユニクロめっき製六角ボルト・ナットの場合、締付けトルクは 35~40 N・m である。

検証は、3項目各3水準の全27条件を設定し、「軸直角振動式ねじ緩み試験」および「衝撃加振式ねじ緩み試験」を実施した。また、座金偏芯量 1.0mm、オーバータップ +0.6 mm

(M12.6)、締付けトルク 48.2N・m を基準とした。

表1 緩み止め効果検証条件

座金偏芯量			
水準	-0.2	+0	+0.2
偏芯量	0.8	1.0	1.2

オーバータップ			
水準	+0.6	+0.7	+0.8
M	M12.6	M12.7	M12.8

締付けトルク			
安全率	0.5	0.7	0.9
トルク	34.4N・m	48.2N・m	61.9N・m



名称	ねじ緩み試験機
型式・メーカー	JUNKER type ケイエスティ株式会社 (島津試験機サービス株式会社 製造)
準拠規格	DIN 65151

図3 軸直角振動式ねじ緩み試験機



名称	振動試験機
型式・メーカー	VS-2000A-140 IMV株式会社
準拠規格	NAS 3350

図4 衝撃加振式ねじ緩み試験機

2.3 検証試験機

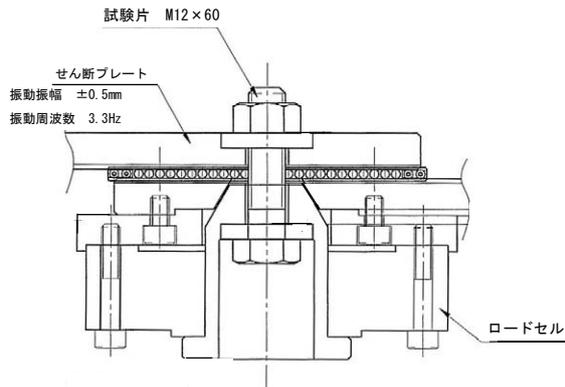


図5 ねじ緩み試験機 試験部詳細

緩み止め機能の検証試験は、図3の軸直角振動式ねじ緩み試験を行ったねじ緩み試験機、および図4の衝撃加振式ねじ緩み試験を行った振動試験機にて実施した。

2.4 検証試験条件

2.4.1 軸直角振動式ねじ緩み試験の条件

DIN (ドイツ工業規格) 65151 に準拠して、

振動周波数 : 200c.p.m (3.3Hz)

振動振幅 : ±0.5mm

の条件でボルト軸の直角方向に強制変位を与えた。試験時間 (回数) は、ボルトの軸力が一定軸力に安定するまでか、最大 1,000 回 (5 分間) の強制変位を加えた時とし、試験終了時のボルト軸力および緩めトルクにより評価した。

(図5)

2.4.2 衝撃加振式ねじ緩み試験

アメリカ航空宇宙局 (NASA) の規格 NAS33 50 に準拠して、

振動ストローク : 11mmp-p

周波数 : 29.7Hz

共振ストローク : 19mm

試験回数 : 30,000 回

=16.84min

≒17min

の条件で試験を実施した。試験は、ナットの回転が認められた時点の試験時間 (試験回数)、または 30,000 回付加後の緩めトルクにより評価した。

3 結果および考察

3.1 軸直角振動式ねじ緩み試験

緩みの判定は、定常時軸力 (試験開始後、軸力が安定し一定となった時の軸力、または最大試験時間 5 分 (試験回数 1,000 回) 経過後の軸力) が約 1kN 以下で、緩めトルクが 10N・m 以下を「緩み有」とした。

標準の締付けトルク 48.2N・m (トルク係数 0.2、安全率 0.7) では、表4から座金偏芯量やオーバータップ量によらず全て緩みが確認されなかった。

次に、締付けトルク 34.4N・m (トルク係数 0.2、安全率 0.5) での試験では、表5から座金偏芯量 1.0mm の条件では緩みが生じなかったが、座金偏芯量 0.8mm ではオーバータップ+0.7mm の時、3 試験体中 1 試験体で緩みが認められた。(ただし、より厳しい条件のオーバータップ+0.8mm では緩みが認められなかった。)

比較のために、試験 No.N01、N02 は通常のばね座金によるユニクロめっき製の六角ボルト・ナットの軸直角式ねじ緩み試験の結果を表6に示す。ユニクロめっき製の六角ボルト・ナットの標準締付けトルクよりも強い 48.2N・m で

表4 締付けトルク48.2N・mの試験結果

試験No.	座金偏芯量 mm	オーバータップ mm	試験数	初期軸力 kN	定常時軸力 kN	緩めトルク N・m	緩み
Z01	1.0	+0.6	3	8.64	5.46	36.7	無
Z10		+0.7	3	9.90	8.11	50.6	無
Z19		+0.8	3	7.72	4.34	35.9	無
Z04	0.8	+0.6	3	7.84	6.26	51.9	無
Z13		+0.7	3	8.53	6.31	56.0	無
Z22		+0.8	3	10.10	5.40	38.7	無

表5 締付けトルク34.4N・mの試験結果

試験No.	座金偏芯量 mm	オーバータップ mm	試験数	初期軸力 kN	定常時軸力 kN	緩めトルク N・m	緩み
Z02	1.0	+0.6	3	4.78	4.09	36.6	無
Z11		+0.7	3	7.70	6.66	34.0	無
Z20		+0.8	3	6.60	3.64	32.2	無
Z05	0.8	+0.6	3	4.35	3.94	37.4	無
Z14		+0.7	2 1	7.16 10.01	3.77 1.18	37.6 <10	無 有
Z23		+0.8	3	7.37	3.35	34.2	無

表6 ユニクロめっき製六角ボルト・ナットの試験結果

試験No.	座金偏芯量 mm	締付けトルク N・m	試験数	初期軸力 kN	定常時軸力 kN	緩めトルク N・m	緩み
N01	ばね座金	48.2	3	21.06	6.23	33.6	無
N02		34.4	3	20.89	1.03	<10	有
C01	0.6mm	48.2	2 1	11.78 9.77	2.68 1.16	18.2 <10	無 有
C02		34.4	2 1	9.34 8.13	5.15 0.67	37.8 <10	無 有

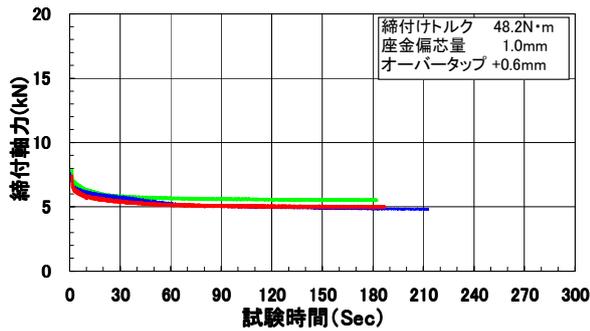


図6 試験No.Z01のボルト軸力変化

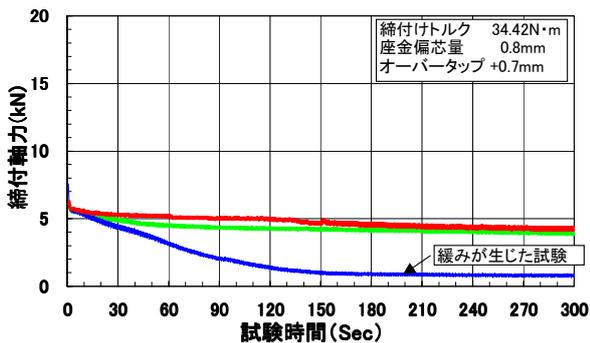


図7 試験No.Z14のボルト軸力変化

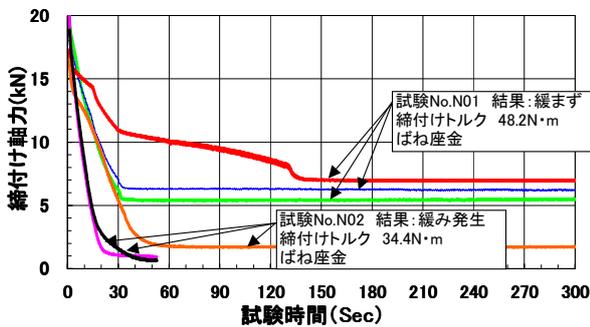


図8 試験No.N01およびNo.N02のボルト軸力変化

は緩みが生じなかったが、標準締付けトルクに近い 34.4N・m では全て緩みが生じた。試験 No. C01、C02 はユニクロめっき製の六角ボルト・ウェジコナットによる試験結果で、標準の締付けトルクよりも強い 48.2N・m でも 3 試験中 1 試験で緩みが認められた (ユニクロめっき製の座金偏芯量は 0.6mm)。この原因は、今後検討していく必要がある。

図 6 から図 8 に、軸直角振動式ねじ緩み試験の締付け軸力と試験時間の関係を示す。図 6 が本検証で標準とした座金偏芯量 1.0mm、オーバータップ+0.6mm、締付けトルク 48.2N・m での試験 No.Z01 の締付け軸力の時間変化であ

る。ウェジコナットでは、他の試験条件の結果も同様であるが、試験開始直後の軸力低下が少なく、その後 5~6kN の定常時軸力を示した。試験終了時の緩めトルクは、締付けトルクとほぼ同レベルであった。図 7 は、ウェジコナットによる試験で唯一緩みが生じた試験 No.Z14 の結果である。図 8 は、ばね座金による一般的なユニクロめっき製の六角ボルト・ナットによる試験結果である。ウェジコナットの場合と異なり、試験開始直後の軸力低下が著しく、緩みが認められる場合は、一気に軸力が 1kN 程度まで低下した。

以上から、軸直角振動式ねじ緩み試験において、溶融亜鉛めっき製ボルトに対して、ウェジコナット標準の締付けトルクでの確実な緩み止め機能が確認された。

なお、締付けトルク 48.2N・m で緩みが認められなかったため、より強い締付けトルク 61.9 N・m での試験は省略した。同様に、座金偏芯量 1.0mm で緩みが認められなかったため、より強い緩み止め機能が予想される座金偏芯量 1.2mm での試験は省略した。(後述の衝撃加振式ねじ緩み試験も、同様の視点から試験を省略した。)

表7 締付けトルク48.2N・mの試験結果

試験No.	座金偏芯量 mm	オーバータップ mm	試験数	試験時間	試験回数	緩めトルク N・m	緩み
Z01	1.0	+0.6	3	17min	30,000	43.7	無
Z10		+0.7	3	17min	30,000	50.2	無
Z19		+0.8	3	17min	30,000	39.5	無
Z04	0.8	+0.6	3	17min	30,000	42.8	無
Z13		+0.7	3	17min	30,000	40.7	無
Z22		+0.8	3	17min	30,000	49.8	無

表8 締付けトルク34.4N・mの試験結果

試験No.	座金偏芯量 mm	オーバータップ mm	試験数	試験時間	試験回数	緩めトルク N・m	緩み
Z02	1.0	+0.6	3	17min	30,000	0.7	無
Z11		+0.7	2	17min	30,000	29.8	無
Z20		+0.8	2	17min	30,000	25.0	無
Z05	0.8	+0.6	3	17min	30,000	31.2	無
Z14		+0.7	2	17min	30,000	14.0	無
Z23		+0.8	3	17min	30,000	25.7	無

表9 ユニクロめっき製六角ボルト・ナットの試験結果

試験No.	座金偏芯量 mm	締付けトルク N・m	試験数	試験時間	試験回数	緩めトルク N・m	緩み
N01	ばね座金	48.2	3	17min	30,000	67.0	無
N02		34.4	3	14min30sec	25,839	—	有
C01	0.6mm	48.2	3	17min	30,000	71.7	無
C02		34.4	3	17min	30,000	44.3	無

3.2 衝撃加振式ねじ緩み試験

溶融亜鉛めっき製のねじサイズ M12 におけるウェジコナットの標準の締付けトルク $48.2\text{N}\cdot\text{m}$ (トルク係数 0.2、安全率 0.7) では、表 7 から座金偏芯量やオーバータップ量によらず全条件で緩みが確認されなかった。

次に、安全率を 0.5 とした時の締付けトルク $34.4\text{N}\cdot\text{m}$ では、表 8 から座金偏芯量 1.0mm、0.8mm とともにオーバータップ+0.6mm の条件では緩みが生じなかった。しかし、オーバータップ +0.7mm、+0.8mm では、同条件での 3 試験体中 1 試験体で緩みが認められた。(ただし、試験 No.Z23 では緩みが認められなかった。)

また、比較のためにユニクロめっき製の六角ボルト・ナットによる衝撃加振式ねじ緩み試験の結果を表 9 に示す。試験 No.N01、N02 は、通常のばね座金による試験結果で、ユニクロめっき製 M12 の標準である締付けトルクよりも強い $48.2\text{N}\cdot\text{m}$ では緩みが生じなかったが、ユニクロめっき製 M12 の標準より少し低い $34.4\text{N}\cdot\text{m}$ では全て緩みが生じた。試験 No. C01、C02 はウェジコナットによる試験結果で、締付けトルクにかかわらず緩みが生じなかった(ユニクロめっき製ボルト用のウェジコナット座金偏芯量は 0.6mm)。

以上から、衝撃加振式ねじ緩み試験でのウェジコナットの標準の締付けトルクで安定した緩み止め機能が確認された。

4 まとめ

- (1) 軸直角振動式ねじ緩み試験および衝撃加振式ねじ緩み試験において、溶融亜鉛めっき製のウェジコナットの安定した緩み止め機能が確認された。
- (2) 標準の締付けトルク $48.2\text{N}\cdot\text{m}$ では、軸直角振動式ねじ緩み試験および衝撃加振式ねじ緩み試験とも緩みが認められなかった。
- (3) 標準よりも弱い締付けトルク $34.4\text{N}\cdot\text{m}$ では、座金偏芯量やオーバータップ量により緩みが生じた。
- (4) 一般的なばね座金によるユニクロめっき製六角ボルト・ナットの緩み試験では、この場合の標準的な締付けトルクに近い $34.4\text{N}\cdot\text{m}$ の時には全ての条件で緩みが生じたが、より強い締付けトルクの $48.2\text{N}\cdot\text{m}$ では

緩みが認められなかった。

- (5) 締付けトルクと締付け軸力との関係では、初期締付けトルク $48.2\text{N}\cdot\text{m}$ の場合、ウェジコナットで 7~10kN の初期軸力、一般的なばね座金で 20kN の初期軸力であった。ウェジコナットの初期軸力が低いのは、締付け力が座金によるボルトねじ山への押し付け力に作用している結果と考えられる。

謝辞

本研究は独立行政法人産業技術総合研究所の平成 21 年度「産業技術研究開発事業/中小・ベンチャー企業の検査・計測機器等の調達に向けた実証研究事業」のもとで実施された。産業技術総合研究所産学官連携推進部門の関係各位に謝意を表します。また試験にご協力頂いた有限会社ウェジコ代表取締役中上輝夫氏に感謝します。

参考文献

- (1) Deutsche Industrie Normen DIN 65151 : Dynamische Prüfung des Sicherungsverhaltens von Schraubverbindungen unter Querbeanspruchung(Vibrationsprüfung)
- (2) NATIONAL AEROSPACE STANDARD NAS3350, NAS3354

ひずみゲージを用いた触覚センサの開発（第5報）

藤井 利徳*
Toshinori Fujii

要 旨 高機能内視鏡に搭載可能で、内視鏡による触診に使用可能なひずみゲージ式触覚センサの製作を試み、その性能評価を実施した。研究最終年度ということで、これまでに作製した押し付け型および吸引型の触覚センサについて概要および実験結果をまとめた。その結果、比較的硬めの測定対象については押し付け型、柔らかめの測定対象については吸引型の触覚センサが有効であることが確認できた。

1. 研究目的

近年、外科手術において腹腔に小さな穴を開け、その穴から腹腔鏡や術具を挿入し、テレビモニタを見ながら鉗子などの術具を操作する腹腔鏡手術が適用されるケースが多くなっている。腹腔鏡手術は開腹手術に比べて、入院期間の短縮、社会復帰の早期化など患者への負担が大幅に軽減されるという利点がある。また、口腔や鼻腔から挿入して行う内視鏡手術についても、日々、使用器具の高機能化が進み、より低侵襲な手術が可能になっている。このように、患者にとっては非常によい手術方法であるが、術者にとっては、術具の動かし方が直感的でない、手術を行う空間を確保するのが難しいなどの問題がある。さらに、どちらの手術方法においても術部付近を直接指で触れることができないため、指先による触診ができないという問題がある。実際、胃ガンの手術においては、標本採取や各種検査と同時に、指で患部付近を触り、硬さの違いによってガン部位と正常部位の判別を行う場合がある。そこで、腹腔鏡・内視鏡手術においては指のかわりになり、その部分の硬さが測定できる触覚センサが必要とされている。

本研究では、腹腔鏡を用いた手術においてでガン部位の触覚による検出を目的に、ひずみゲージを貼りつけた薄膜部を有し、測定したい場所に押し付けることで対象物の硬さを測定する触覚センサを試作し、性能評価を行った。その結果、押し付ける方法では、硬さに対する分解能が十分に得られなかった。さらに、測定したい場所に正確にセンサを固定するのが困難であることが予想できた。このことから、硬さを検出するセンサを測定場所に固定するための吸引機構を取り付けた吸引型の触覚センサを試作し、性能評価を実施した。

2. 研究内容

2.1 押し付け型触覚センサの作製と評価

押し付け型触覚センサを試作し、種々の硬さ測定を実施し、その性能評価を実施した。

図1に、作製した押し付け型触覚センサの断面模式図を示す。切削により外径4mm、内径3mmまで加工したアルミ合金製の円筒の先端を平面研削盤により厚さ $30\mu\text{m}$ の薄膜に加工した。そこに薄膜の変形量を検出するためのひずみゲージを貼りつけた。センサ本体を測定対象物に押し当てた際、センサ先端の薄膜部は対象物の硬さの違いに応じて変形量が変化する。その際、薄膜部の変形量の違いをひずみゲージでひずみ量として検出することで測定箇所の硬さを測定する。

図2に、作製した押し付け型触覚センサの写真を示す。センサの大きさは、直径4mm、長さ10mmである。

図3(a)、(b)に、胃の(a)ガン部位と(b)正常部位の硬さ測定結果を示す。触覚センサを1mm押し付けた際に、(b)正常部位にくらべて、(a)ガン部位のほうが大きなひずみ量が発生している。これは、ガン部位のほうが正常部位よりも硬いことを示している。さらに、鶏肉を用いた硬さ測定を実施し、部位の違いによる硬さの違いを検出することができた。これらのことから、作製した押し付け型触覚センサを用いることで、対象物の硬さを測定できることが確認できた。

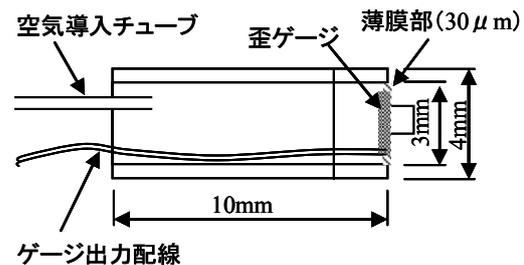


図1 押し付け型触覚センサの断面模式図

* 機械電子担当



図2 押し付け型触覚センサ

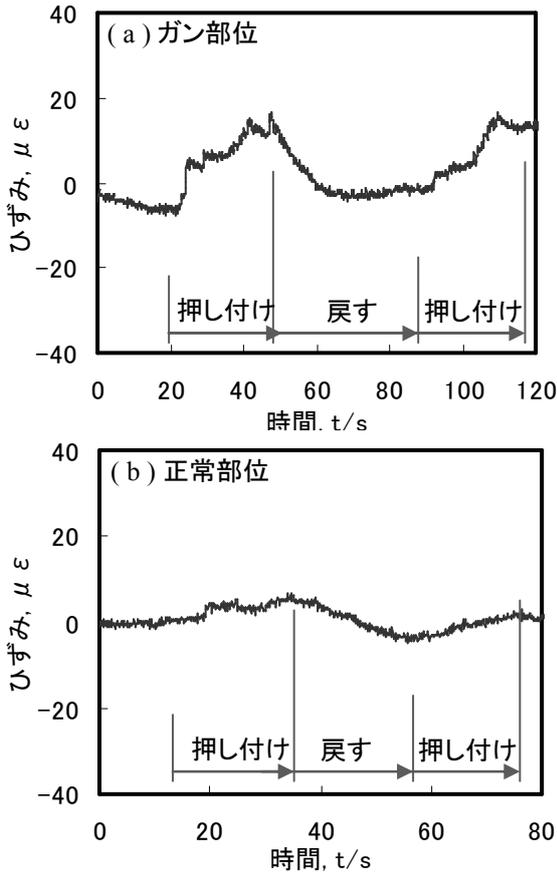


図3 胃組織の硬さ測定結果 (a)癌部位、(b)正常部位)

2.2 吸引型触覚センサの作製と評価

しかしながら、押し付け型センサの場合、腹腔鏡での利用を検討したとき、不安定で軟らかい臓器の測定箇所には正確に押し当てるのが難しいことが懸念され、正確な測定ができないことが考えられる。このことから、押し付け型触覚センサに吸引機構を取り付け、測定箇所を固定することで不安定な腹腔内でも使用可能な吸引型触覚センサを試作することとした。

図4に、吸引型触覚センサの断面模式図を示す。硬さ検出部には押し付け型の触覚センサを用いた。測定箇所を引きつける吸引機構は、硬さ検出部の外側に樹脂製の部品を取り付け、シリコンチューブを経由してポンプに接続した。

図5に、吸着を利用した硬さ測定方法の模式図を示す。まず、治具に固定した触覚センサを測定対象物に軽く接触させ、ポンプのバルブを開けて測定箇所を吸引する。吸引により測定箇所が触覚センサの薄膜部に押しつけられ、薄膜部の変形をひずみゲージのひずみ量として計測する。

図6(a)、(b)および(c)に、胃壁の粘膜側および外壁側をそれぞれ(a)-7.5kPa、(b)-12kPa および(c)-25kPaで吸引したときのグラフを示す。-7.5kPaで吸引した場合、粘膜側と外壁側で発生するひずみ量はほぼ同じ程度であった。-12kPa、-25kPaと負圧をかけるにしたがって、両者の差が大きくなった。このことから、適当な負圧で吸引することにより、組織の違いを検出することができると考えられる。また、本実験では、同じ負圧で吸引すると軟らかい組織のほうが多く吸い込まれ、発生するひずみ量も大きくなる。したがって、本吸引型触覚センサは、軟らかい組織を大きな吸引圧力で吸引するほど大きなひずみ量が発生するという特性を持つ。

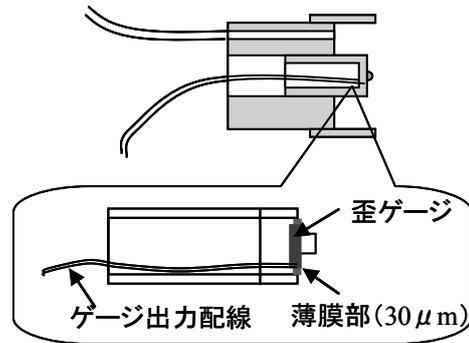


図4 吸引型触覚センサの断面模式図

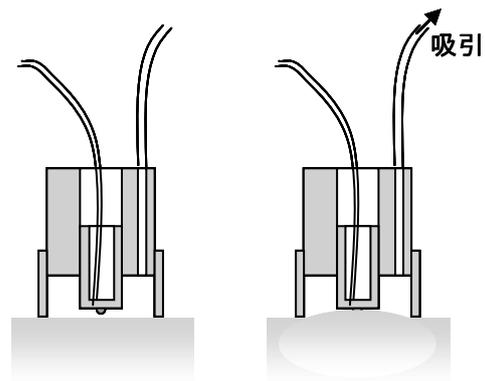


図5 硬さ測定方法

2.3 吸引型触覚センサの小型化

吸引型触覚センサで硬さの測定が可能であることがわかったことから、センサの小型化および吸引機構との一体化加工を実施した。検出部と吸引機構を同時に加工することで、センサを一体化し、直径5mmまで小型化した。

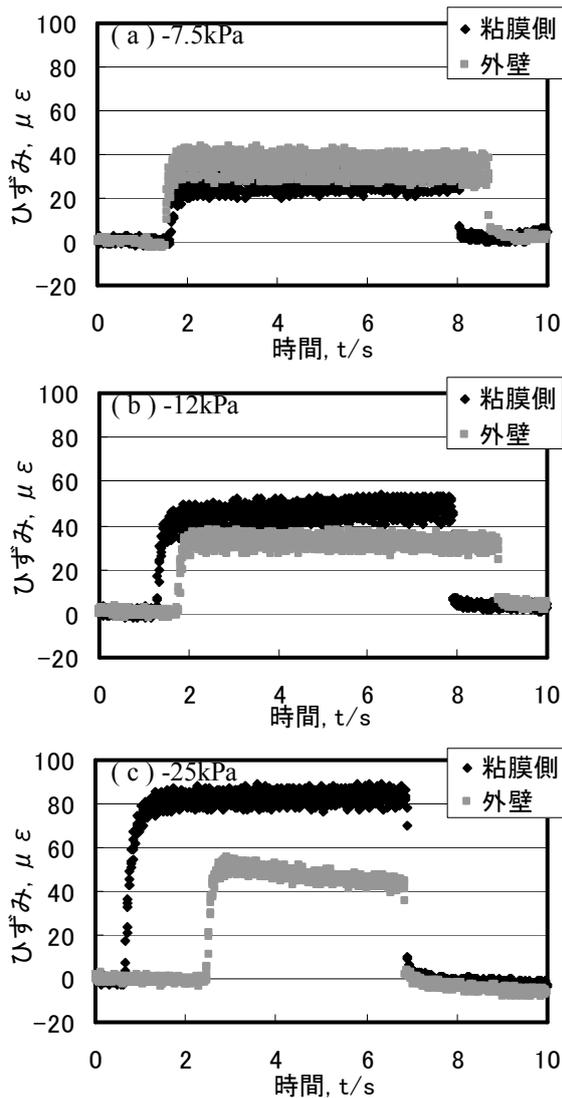


図6 胃壁の粘膜と外壁の硬さ測定結果
(a)-7.5kPa、(b)-12kPa、(c)-25kPa

図 7(a)、(b)に、吸引機構と一体化した(a)φ10mm、(b)φ5mm の触覚センサを示す。検出部の寸法は、両者共通でφ3.5mm であり、両者の大きさの違いは吸引機構の大きさの違いである。

図 8 に、種々の吸引圧力で種々の厚さのシリコンシートの硬さを測定した結果を示す。もっとも薄いシート (0.42mm) については、吸引圧力の変化に対するひずみ量の変化が小さいことがわかる。一方、もっとも厚いシート (2.13mm) の場合、全吸引圧力範囲において、負のひずみが発生している。これは、薄膜部が測定対象に接触しておらず、薄膜部が吸引による負圧により膨らんでいるためである。その間の厚さのシート (それぞれ 0.63mm、0.97mm、1.25mm) については、厚みが薄いものほど大きなひずみが発生している。表 1 に、それぞれの厚みのシリコンシートのデュロメータ硬さ試験結果を示す。厚さ 0.63mm、0.97mm、1.25mm のシリコンシートについては、デュロメータ

硬さが小さい (軟らかい) ものほど、薄膜部に発生するひずみ量が多いのがわかる。

図 9 に、φ10mm の触覚センサを用いて、部位の違う鶏肉の硬さを測定した結果を示す。それぞれの部位による硬さの違いが明確である。

このように、作製した吸引型触覚センサの性能評価を行った結果、胃組織における正常部位とガン部位の硬さの違いを検出することができなかった。しかしながら、肝臓における肝硬変部位の診断など、他の診断には利用可能であると考えられる。

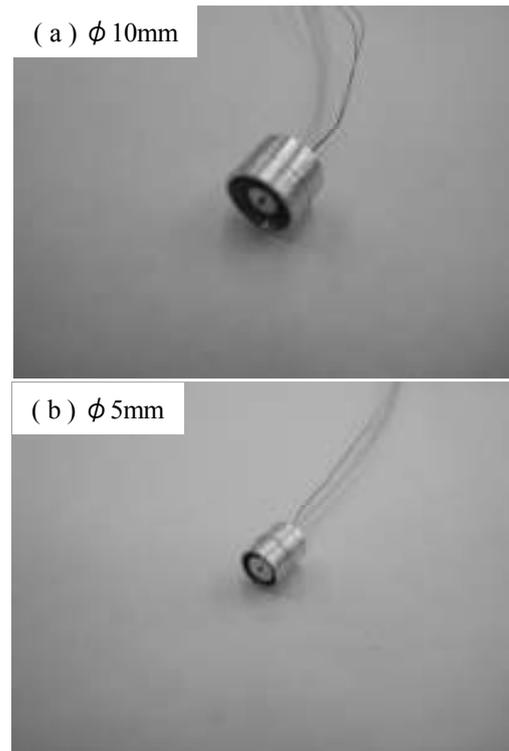


図7 吸引型触覚センサ (a) φ10mm、
(b) φ5mm

3. 研究開発の成果と今後の展開

通常、材料の物性値として硬さ値を測定する場合、押し付けて計測するのが一般的である。ゴムやプラスチックの硬さ測定方法として一般的なデュロメータ硬さ、金属材料におけるビッカース硬さなど、針や圧子を押し付けることで硬さ値を求める方法である。今回の研究における試作についても、当初は押し付け型の触覚センサを検討・試作し、性能評価を実施した。しかしながら、臓器などの柔軟物を測定しなければならないこと、腹腔鏡下の不安定な状態で使用しなければならないことを考慮し、吸引による固定および硬さ測定を検討した。試作した吸引型触覚センサを用い、種々の対象物で硬さ測定を実施した。その結果、柔軟物の硬さの違いを検出することができた。また、測定時に吸引圧力を変化させ、吸引圧力と発生するセンサ薄膜部のひずみ量の関係を導出することで、硬さ特性の違いをより明確にできた。

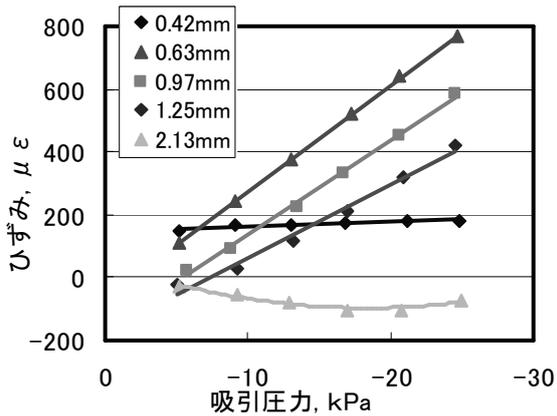


図8 種々の厚さのシリコンシートの硬さ測定結果

表1 種々の厚さのシリコンシートのデュロメータ硬さ測定結果

厚さ (mm)	デュロメータ硬さ
0.42	—
0.63	19.0
0.97	26.2
1.25	32.8
2.13	41.9

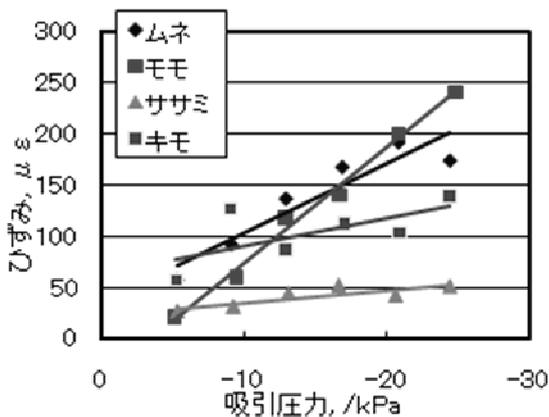


図9 鶏肉の硬さ測定結果

胃ガンを対象としたガン部位の特定を目的に診断用触覚センサの開発を行い、組織の違いを検出可能なセンサを開発できた。

また、実際の手術での利用を考えた場合、吸引圧力の範囲を適切に調整し、測定箇所への接触、吸引、引き離しといった一連の測定動作を自動化し、術者が使いやすいシステムを構築する必要がある。

さらに、触覚センサの性能評価におけるシリコンシートや鶏肉などの測定をとおして、種々の柔軟物の硬さの違いを検出可能であることが確認できた。このこ

とから、医療分野以外の産業応用として食肉やゼリーなどの食品の検査やゴム製品のような柔軟製品の硬さ測定についても検討していきたい。

4. まとめ

ひずみゲージを用いた押し付け型および吸引型の触覚センサを作製し、種々の品物について硬さ測定を実施し、以下の結果を得た。

- (1) 押し付け型および吸引型の触覚センサにおいて、測定対象物の硬さを測定することができた。
- (2) 吸引型触覚センサにおいては、硬さ測定の際に吸引圧力を変化させることで、対象物の硬さの違いをより明確に区別することができた。

なお、本研究は、都市エリア産学官連携促進事業（発展型）～びわ湖南部エリア～「患者負担軽減のためのオンサイト診療システムの開発」として実施しました。

また、実験にあたっては、国立大学法人滋賀医科大学外科学講座にご協力いただきました。ここに謝意を表します。

医療用 Ti 合金の表面改質についての研究(第 3 報)

岡田 太郎*
Taro Okada

要旨 Ti 合金製人工骨の表面には、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。従来法としてアーク溶射等の加工法があるが、積層処理であるため剥離脱落の懸念がある上、高価な設備を必要とする。そこで NaCl 水溶液中の電気分解で Ti が溶出する性質を用い、Ti 合金表面に安全な多孔質組織を安価に加工する技術の開発を目指した。気孔が均一に分散した多孔質組織を形成するために必要な初期表面粗さ条件について検討をしたところ、ブラスト処理によって表面欠陥の微小凹凸が均等に分布した試料から最も良好な多孔質組織が得られた。

1 はじめに

高齢者や骨粗しょう症患者が大腿骨を骨折した際、人工股関節に置換する治療が行われる。人工股関節は強度に優れる一方、長期間の使用に伴って緩みが発生することが問題となっている。この問題に対し、人工骨表面にあらかじめ多孔質組織を付与しておくことで生体骨との骨癒合で強い固定力得られることが確認されているため[1]、アーク溶射や Ti ビーズ焼結といった方法を用いて多孔質加工が行われている [2]。しかしこれらの加工法はいずれも積層処理であるため剥離脱落の懸念がある上、専用の高価な設備が必要である。

Ti 合金は化学的安定性が高いことで知られるが、一方で食塩水中においては一定以上の電圧を印加することによって容易に電気分解される [3]。食塩水は酸・アルカリ系溶液に比べて取り扱いが非常に容易であり、食塩水中での電気分解による孔食で多孔質組織が得られれば、コスト・安全性の面で Ti 合金表面への多孔質作製法として非常に大きな価値がある。

これまでの研究では、電気分解の電圧・時間を変化させることで、発生する多孔質組織を調節する方法についての研究を行った。その中で、試料の初期表面粗さが発生する多孔質組織に大きな影響を与えると判明している。そこで、ブラスト処理によって表面粗さを変化させた 3 種類の試料に対し電気分解を行い、均一分散した多孔質組織を発生させる初期表面粗さ条件についての検討を行った。

2 試料と実験装置

試料は、表面を旋削してφ16mmにした Ti-6Al-4V 合金棒材を長さ 20mm 切り出し、上面は導線を張り付けて電解液との絶縁のために熱収縮チューブで覆い、底面にはテフロンテープを張り、円柱側面を長さ

16mm 露出させた物を用いた(図 1)。水溶液には 20℃ の NaCl 水溶液を使用し、水槽として 1L ビーカーを用いた。なお、試料と比較して十分に表面積の大きい SUS 板をビーカー内壁に沿って一周配置して陰極とした。電気分解は試料をビーカーの中心に配置して行った(図 2)。

試料の表面粗さは表面粗さ測定器 (CS-H5000HCNC: 株式会社ミツトヨ) を用いて測定し、発生した多孔質組織をレーザー顕微鏡 (オプテリクス C130: レーザテック株式会社) を用いて観察し、孔径と深さの測定を行った。



図 1 実験に用いた試料

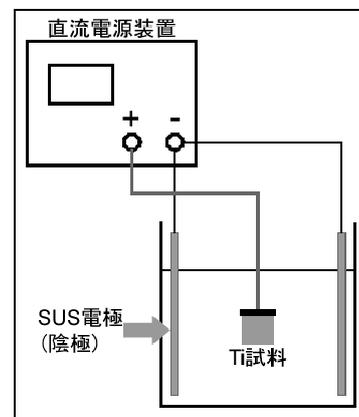


図 2 実験装置の概念図

* 機械電子担当

3 実験結果と考察

3.1 試料の初期表面粗さ状態

医療用 Ti 合金製品には切削加工の後に切削痕やバリを落とすためにガラスビーズブラスト処理が施される。電気分解試料の円柱側面に対して強くブラスト処理を施した試料（以下、B1 材）と弱くブラスト処理を施した試料（以下、B2 材）、旋削そのままの試料（以下、旋削材）の 3 種類の表面状態に調整した試料を作製し、表面粗さを測定した（表 1）。ブラスト処理によって平均粗さ S_a ・最大高さ S_t はほぼ変化しないが、スキューネス S_{sk} が負の値から 0 に近づく。これは、切削加工によって発生した大きな凹凸が、ブラスト処理によって細かく分断されて微小な凹凸となって、均一に分散した組織に変化したことを示す（図 3, 4, 5）。

表 1 初期表面粗さの比較

	B1 材	B2 材	旋削材
算術平均粗さ S_a (μm)	0.82	0.80	0.74
最大断面高さ S_t (μm)	6.74	6.16	7.88
スキューネス S_{sk}	-0.062	-0.31	-0.72

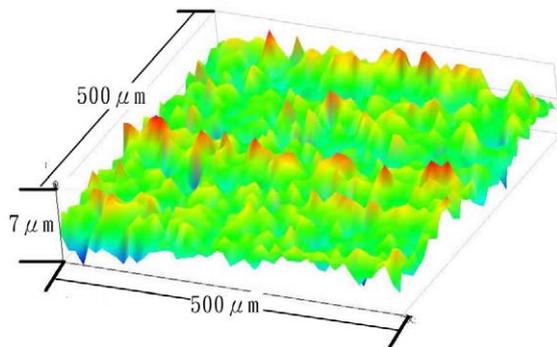


図 3 B1 材の三次元表面粗さ図

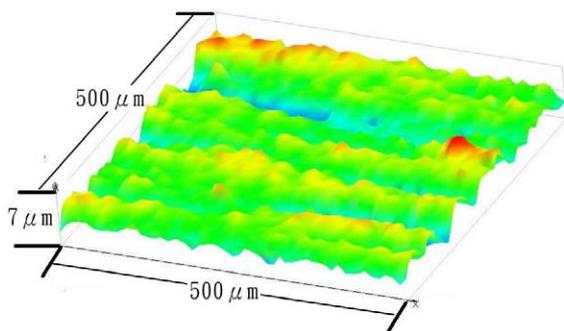


図 4 B2 材の三次元表面粗さ図

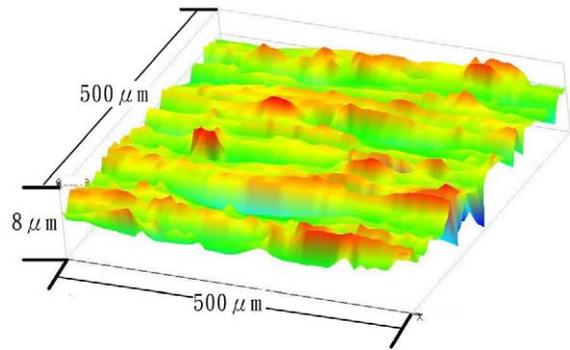


図 5 旋削材の三次元表面粗さ図

3.2 電気分解後の組織比較

B1・B2・旋削材に 3.5wt%NaCl 水溶液中において電圧 10V で 10 分間電気分解を行った。このときの電流値はどれも約 4A でほぼ一定であった。発生した多孔質組織の写真（図 6, 7, 8）を比較すると、旋削材には旋削方向に長い楕円形の気孔が発生しているが、B1・B2 材には円形の気孔が発生しており、ブラスト処理によって気孔が楕円に延伸することを抑制されていることが確認できる。これらの多孔質組織の表面粗さを測定したところ（表 2）、平均粗さ S_a が同等である一方で最大高さ S_t はブラスト処理が強くなるにつれて大きくなっており、発生した気孔の形状が深く大きくなったことが確認できる。

これまでの研究で、鏡面試料を電気分解すると広い範囲にただれたような組織となって多孔質組織とならないことから、多孔質組織を形成するには溶出の起点となる表面欠陥が必要であることが確認されている。一方で旋削痕ほど大きい表面欠陥が存在する場合、その方向に沿って気孔が延伸し均一分散を妨げる。そのため、気孔が均一分散した多孔質組織を得るためにはブラスト材のように微小な表面欠陥の凹凸が均一分散してスキューネスがほぼ 0 となった初期表面粗さ状態が適すると考えられる。

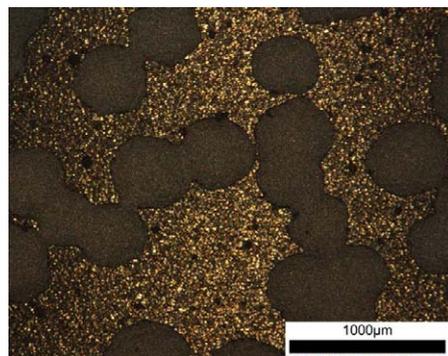


図 6 B1 材に発生した多孔質組織

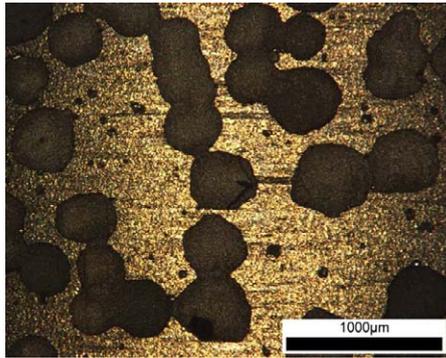


図7 B2材に発生した多孔質組織

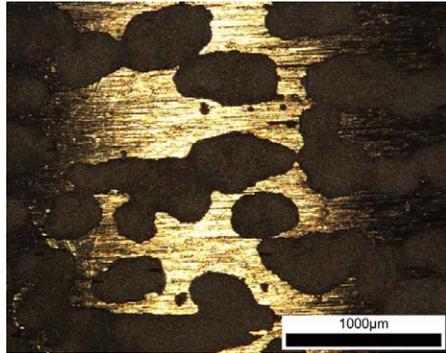


図8 旋削材に発生した多孔質組織

表2 多孔質組織の表面粗さ比較

	B1材	B2材	旋削材
算術平均粗さ Sa (µm)	48.1	45.8	47
最大断面高さ St (µm)	204.8	179.1	168.1

3.3 多孔質組織の形状観察

B1材の電解組織（電気分解によって形成された多孔質組織）の断面形状観察から（図9）、母材表面の溶出によってクレーター状の気孔が発生していることが確認できる。一方で人工骨の表面多孔質組織として実際に使用されている溶射組織（アーク溶射によって形成された多孔質組織）についても断面形状の観察を行ったところ（図10）、母材上にTi粒子が堆積されているため母材と多孔質層の界面が存在し、加えて多孔質層内に空隙が存在している。このため、母材からの多孔質組織の剥離強度は電解組織の方が圧倒的に高いと考えられる。

両組織の5mm四方の範囲に対して三次元形状測定を行ったところ（図11,12）、電解組織の最大高さStは238µm、溶射組織の最大高さStは452µmであった（表3）。溶射組織は電解組織と比較して最大高さが約2倍であるため、非常に深い多孔質組織である印象を受けるが、溶射組織には局部的に粒子が多く堆積する部分とほとんど粒子が堆積しない部分が存在するため大きな数値になり易く、表面のうねりを考慮すると両組織の平均粗さSaは同程度である。そのため、体内に埋入した際に再生した生体骨が入り込むための

多孔質組織の空隙体積も同程度と考えられ、電解組織にも溶射組織と同程度のせん断強度が期待できる。

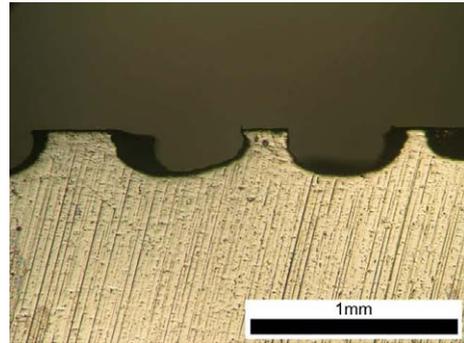


図9 電解組織の断面形状

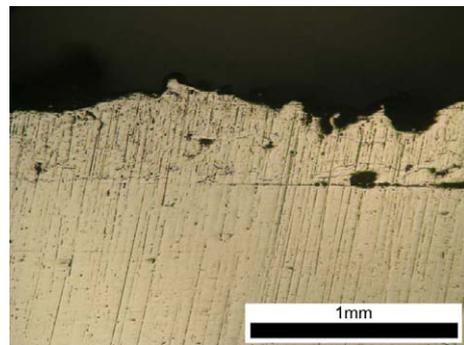


図10 溶射組織の断面形状

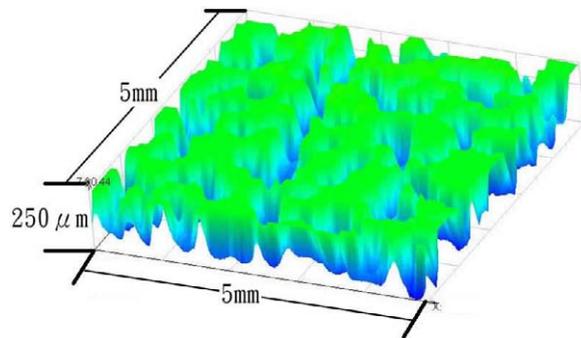


図11 電解組織の三次元形状

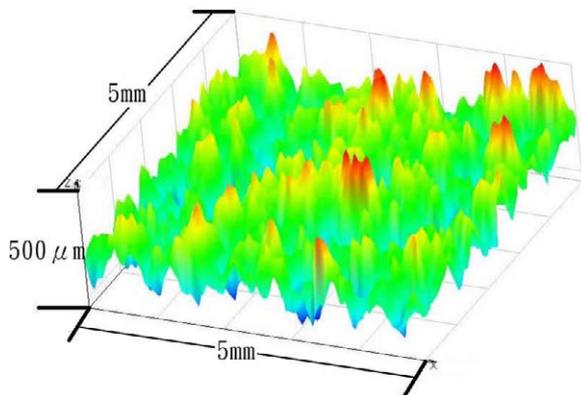


図12 溶射組織の三次元形状

表3 電解組織と溶射組織の表面粗さ比較

	電解組織	溶射組織
算術平均粗さ Sa (μm)	71.5	57.2
最大断面高さ St (μm)	238	452

4 まとめ

本年度に行った実験結果をまとめると

(1) 均一に気孔が分散した多孔質組織を得るためには、切削加工痕の異方性がなくなるまでブラスト処理で表面欠陥を均一に分散した組織が必要である。

(2) 電解組織は溶出によって形成するため母材と多孔質組織に界面が存在せず、溶射組織と比べて剥離の可能性は非常に低い。

5 今後の課題

これまでは単純な円柱型の試験片の表面に対する多孔質組織の形成を行ってきたが、今後は電極の配置等を工夫することで自由曲面上にも均一な多孔質組織を形成する技術を確立する。また、形成した多孔質組織の強度試験を行い、既存の多孔質組織と遜色ない性能を有することを確認する必要がある。

参考文献

- [1] 筏義人：バイオマテリアルの開発，シーエムシー（1989）
- [2] 塙隆夫，米山隆之：金属バイオマテリアル，コロナ社（2007）
- [3] 公開特許公報 特開 2001-170091

機械異常音検査装置を開発するための支援システム構築に関する研究（第3報）

平野 真*
Makoto Hirano

山本 典央*
Norio Yamamoto

川崎 雅生**
Masao Kawasaki

要旨 簡便に機械異常音検査ができる支援システムを構築するため、製品の異常音検査を行う際に必要となる信号処理をカスタマイズできるソフトウェアを作成した。作成したソフトウェアでは収録したデータを読み込み、各種信号処理を組み合わせることで演算を行った波形の統計値やパワースペクトルのデータを特徴量として登録し、未知データを識別することが可能である。

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で、製品の良否判定を行う技術を異常音診断技術という。従来、このような検査は熟練したベテラン技術者の耳や勘が頼りの官能検査であり、誰でも簡単に調べることができるものではなかった。また検査員の熟練度や体調によりバラツキが出ることもあり、安定した品質の確保は困難であった。この課題を解決するため、様々な分野でコンピュータによる異常音検査の自動化が試みられている。

異常音検査で求められる信号処理は対象物により異なるが、一般に実用化されている異常音検査装置は処理が検査対象に特化しているため、他の検査現場にそのまま適用できるものではない。また異常音検査装置を独自開発することは、多大な費用と労力を必要とする。そこで各検査現場の多様な要望に応えるためには個々の検査ニーズに合致するように各種信号処理をカスタマイズできる支援システムの提供が必要である。

本研究は、多様な要望に応えるための各種信号処理を備えることで、現場の開発者が個々の現場に適した検査を簡便に行うことのできる支援システムの構築を目指すものである。

昨年度は、信号処理をカスタマイズするためのプラットフォームを作成し、信号処理の実装を行った。最終年度である今年度は特徴量をデータベースとして登録できる機能を追加し、未知データを識別してOK/NGの判定を行うことができる機能を実装した。

2 オフライン解析について

昨年度作成したプラットフォームに特徴量データベ

ースの登録処理および未知ファイルのOK/NG判定処理を追加した。処理のフローを図1に示す。また解析画面を図2、判定画面を図3に示す。ソフトウェアは、National Instruments社のLabVIEWを用いた。

本プラットフォームでは、音源ファイルを解析しOK/NGの判定処理を行うことを目指している。なお音源ファイルは、あらかじめ検査対象となる製品についてマイクロホンを用いて事前に収録しておく必要がある。収録したファイルについて、パソコン内の本プラットフォームを用いて波形表示および信号処理を行いOK/NGの判定をさせて異常音検査に活用する。

また正常と異常の違いが判別できるように、それぞれの特徴を抽出する必要があるため、2つの異なる信号を同時に解析ができるような仕様としている。

なお音源ファイルの読み込み、信号処理の種類、信号処理の選択などの説明については前年度の報告（第2報）に譲る。

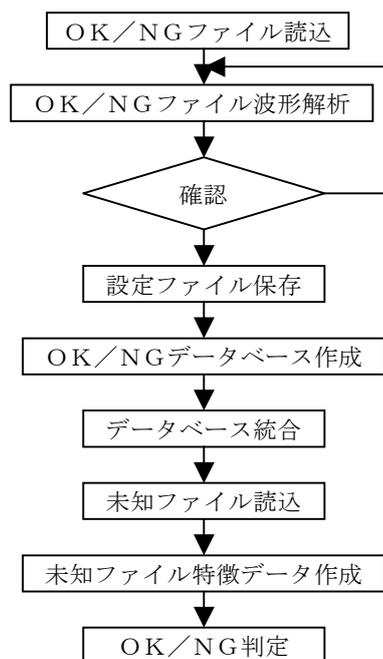


図1 処理のフロー

* 機械電子担当

** 機能材料担当



図2 解析画面説明

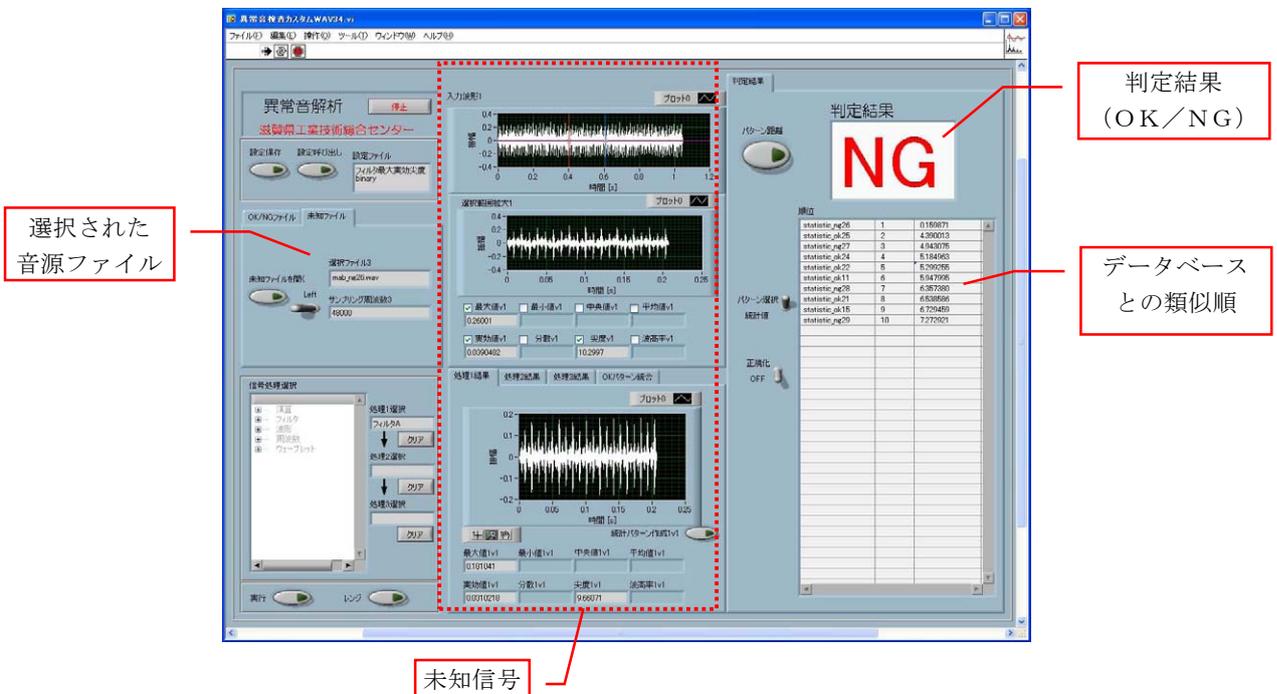


図3 判定画面説明

2.1 特徴量の計算

本ソフトウェアで特徴量として扱うことのできるデータは、統計値またはパワースペクトルの各ポイントの2種類である。

図4に示すように選択した信号処理がフィルタのように波形データの場合は統計値が計算される。計算可能な統計値は最大値、最小値、中央値、平均値、実効値、分散、尖度、波高率の8項目である。特徴量として採用する統計値についてはチェックボックスにチェックを入れることで可能となる。

また図5に示すように選択した信号処理がパワースペクトルの場合は、スペクトル計算した全ポイントの特徴量とする。

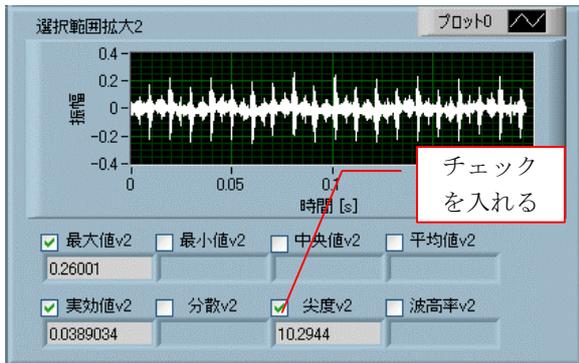


図4 統計値計算画面



図5 スペクトル計算画面

2.2 設定の保存と読み込み

図6に示すように信号処理の選択順序、各種パラメータ、データベースのフォルダ名などを設定ファイルとして保存することが可能である。また予め保存した設定ファイルを読み出すことで即座に同じ検査を行うことが可能となる。

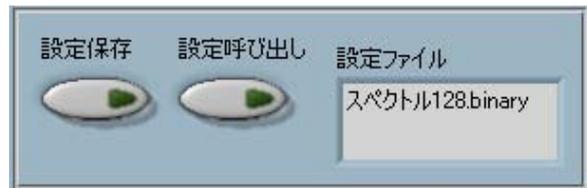


図6 設定保存画面

2.3 データ保存とデータベース登録

図7に示すように特徴量を算出した後にOK/NGのデータとし保存を行う。ファイル名は、指定の形式に従い、数字による順番付けをする。判別で用いるデータベースは個々のデータを1つのファイルとして統合したものを用いている。このため図8に示すように保存したOKデータ、NGデータそれぞれについてデータベースに登録する作業を行う。

なお新たにデータベースを追加した時は、データベースに登録する作業も再度行う。

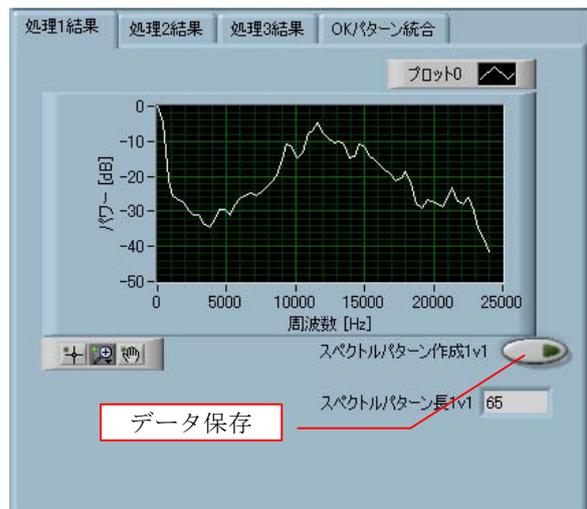


図7 データ保存画面

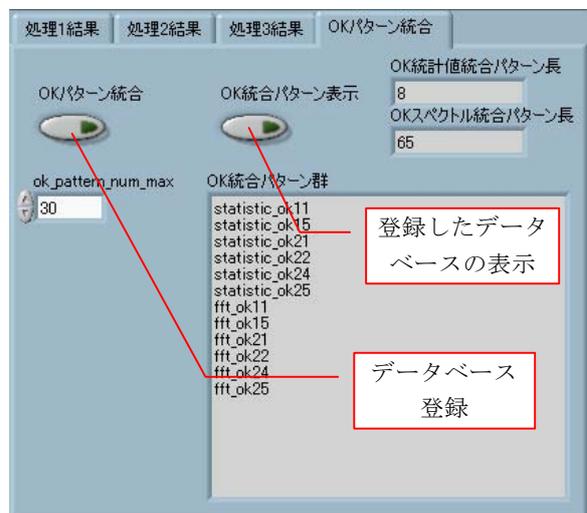


図8 データベース登録画面

3 オンライン解析について

オフライン解析で作成したデータベースに基づいて収録と判定を行うソフトウェアを作成した。図11は連続動作中のソフトウェア画面である。

2.4 未知ファイルの特徴量

図9に示すように未知ファイルを選択して開く。次にデータとして保存した特徴量（統計値またはパワースペクトル）と同じ特徴量を未知ファイルについても計算し、保存する。



図9 未知ファイル開く画面

2.5 判定処理

未知ファイルのデータファイルを選択し、OK/NGの判定を行う。予め登録したデータベースに基づきOKデータ、NGデータとの特徴量のユークリッド距離を計算し、順位付けして画面上に出力する。つまりデータベースとの類似順を示している。この際、上位3個のデータの多数決でOK/NGの判定を行うこととする（図10）。

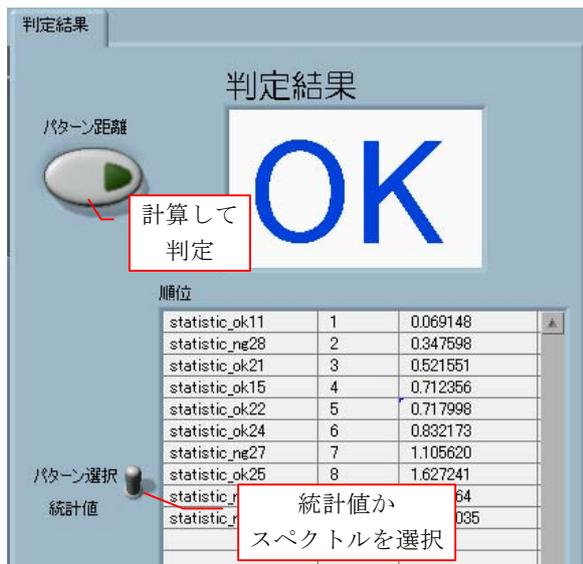


図10 判定画面



図11 連続収録判定ソフトウェア

3.1 設定ファイルの読み込み

オフライン解析で作成した設定ファイルの読み込みを行う。

3.2 収録と判定

PCのサウンドカードを利用して、連続して音の収録を行う。一定時間収録した後に、特徴量の計算を行い、即座にOK/NGの判定を行う。その後は繰り返し同じ動作を行う。

4 DCモータの実験例

ここではオフラインソフトの使用例を示す。

4.1 実験条件

図12に示すように検査対象とするサンプルは模型用のDCモータで、異常音を発生するようにブラシに傷を付けたものを利用した。傷のないものをOK品（6個）、傷のあるものをNG品（4個）とする。収録データは量子化ビット数16ビット、サンプリング周波数48kHzである。なお収録環境は通常の実験室で、デスクトップパソコンの冷却ファンの騒音などの中で測定を行った。

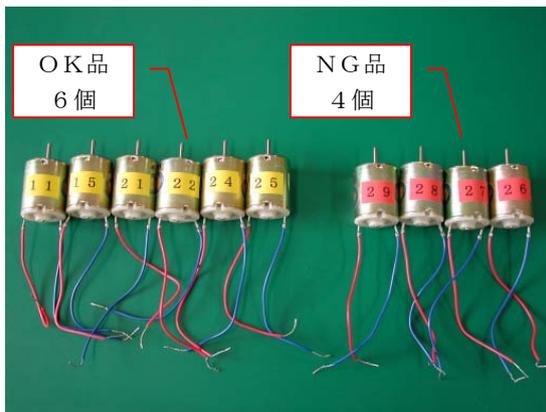


図 1.2 測定したDCモータ

4.2 実験方法

まず10個のモータのうちの1個を未知データとする。残り9個については既知情報としてOK/NGの定義づけを行い、データベースとして登録する。未知データをデータベースと照合してOK/NGの判定を行った際に、正解するか否かを調べる。同様に全10個のデータについて未知データを入れ替えることで、10回の試行が可能となる。10回のうちの正解する回数から正解率を求め、特徴量による正解率の違いを示す。

4.3 実験結果

信号処理後の波形についての統計値を特徴量とする場合、パワースペクトルの各点を特徴量とする場合の4通りについて実験を行った結果を示す。

4.3.1 特徴量 1

収録した波形について、バンドパスフィルターを通した後に最大値、実効値、尖度を求めた。これら3つの統計値を特徴量とした場合の正解率は7/10となった。

4.3.2 特徴量 2

収録した波形について、バンドパスフィルターを通した後に2乗処理を行い、最大値を求めた。この1つの統計値を特徴量とした場合の正解率は8/10となった。

4.3.3 特徴量 3

収録した波形について、128点FFTによりパワースペクトルを求めた。このときナイキスト周波数以下の全65ポイントの特徴量とした場合の正解率は9/10となった。

4.3.4 特徴量 4

収録した波形について、1024点FFTによりパワースペクトルを求めた。このときナイキスト周波数

以下の全513ポイントを特徴量とした場合の正解率は10/10となった。

4.4 考察

DCモータの実験例では波形から得られる統計量よりも、パワースペクトルのポイントを用いた方が判定の間違いが少ないと言える。しかし適切な特徴量は対象物によって異なるため、対象物により精度良く検査できるものを見つける必要がある。

5 まとめ

異常音検査に必要な信号処理を作成し、異常音検査を簡便に行うことのできるような支援システムの構築を試みた。

最終年度である今年度は、特徴量をデータベースとして登録できる機能を追加し、未知データを識別してOK/NGの判定を行うことができる機能を実装した。またDCモータの解析を行い、ソフトウェアを用いた異常音解析方法の一例を示した。

今後は、技術相談や共同研究を通して技術移転に努め、多くの事例を蓄積するとともに、必要に応じて新たな信号処理を追加するなど、さらなる機能の充実を行っていく。

簡易型エリア監視システムの開発（1）

－ 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。今年度は、防犯センサとして利用されている赤外線センサと焦電センサ部品等により製作したセンサの2種類のセンサを用いて、人体検知距離の測定と検出波形の解析を行った。その結果、狭視野のレンズを使用することにより狭エリア内での人体検知が行え、移動体の方向を推測することが可能であることがわかった。

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ーア、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、防犯センサとして利用されている赤外線センサと焦電センサ部品等により製作したセンサの2種類を用いて、人体検知の実験を行った。

2. 人体検知センサ

エリア検出用に用いられている赤外線センサの人体の検知性能を調べるため、市販の防犯センサを用いて各種測定実験を行った。

2.1 人体検知距離の測定実験

人体検知センサの検知距離を調べるため、屋内の廊下と屋外の晴天時と曇天時の3種類の条件で人体検知距離の測定を行った。

一般の人体検知センサでは、あるエリア内への人の進入を検知することを目的に設計されているため、監視エリアは扇状の面積を持っている。今回の人体検知距離の測定実験では、人体検知の方向も同時に認識できるようにするため、センサ部のレンズは視野角が約5°の狭視野のレンズを使用した。

その結果を表1に示す。○印は常に検知可能、△印は検知しない場合がある、×印は検知できなかった結果を表している。

検知距離(m)	屋内	屋外 (晴天)	屋外 (曇天)
25	○	○	○
26	○	○	○
28	○	○	○
29	○	○	○
30	○	○	○

* 機械電子担当

31	△	○	○
32	△	○	○
33	×	○	○
34		○	○
35		○	△
36		△	△
37		×	×

表1 人体検知センサの検知距離

この測定では、検知距離は、室内では約30m、屋外では約35mであった。屋内での検知距離が屋外に比べ短くなったのは、屋内測定時のセンサの監視エリアが測定対象物に対して多少ずれていたためと思われる。

2.2 人体検知センサの回転測定

次に、赤外線センサを10°/秒程度で水平に回転動作させながら監視を行った場合に、背景の変化に対してどのように人体検知の動作が起こるかを調べた。

この実験で人体検知センサが検知した対象物を図1と図2の赤丸で示す。



図1 検知した対象物1



図2 検知した対象物2

赤外線センサでは、対象物からの赤外線放射量の変化を検知しているため、監視位置を移動させることにより、対象物の材質や色により放射量の変化が生じ人体検知の動作を起こすことわかる。

この方法によりエリア内の人体検知を行う場合は、監視位置の移動に伴い変化する背景等の放射量をあらかじめキャンセルする処理が必要である。

3. 焦電型赤外線センサによる人体検知

次に、製作用キットとして市販されている焦電型センサ部品によりセンサを製作し、人体検知の実験を行った。

3.1 焦電型赤外線センサの仕様

下記に焦電センサおよびフレネルレンズの仕様を示し、図3に製作した赤外線センサを示す。このセンサにおいても監視エリアを極力狭くするため、狭視野のフレネルレンズを使用した。

焦電センサ RE-210 日本セラミックス製
 受光面積 [mm]2×1
 2素子応答波長範囲 [μm]5～14
 フレネルレンズ：視野角 5°

視野距離 ～30m



図3 焦電型赤外線センサ

信号処理回路のブロック図を図4に示す。信号処理回路のアンプ部で焦電センサの出力信号を160倍に増幅し、コンパレータ部で信号変化の有無の判定を行っている。

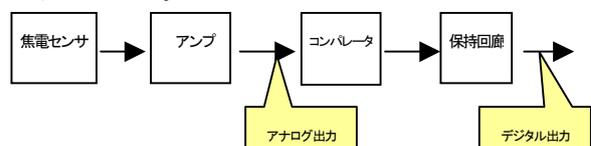


図4 信号処理回路のブロック図

3.2 検出波形および検知距離

製作した焦電型赤外線センサのセンサ出力波形および人体検知波形を調べるため、人が一定間隔でセンサの監視エリアを繰り返し横切った場合の信号波形の解析を行った。

実験結果の信号波形を図5に示す。グラフの青線は増幅後のセンサの出力波形で、赤線が検出回路の出力波形を示す。

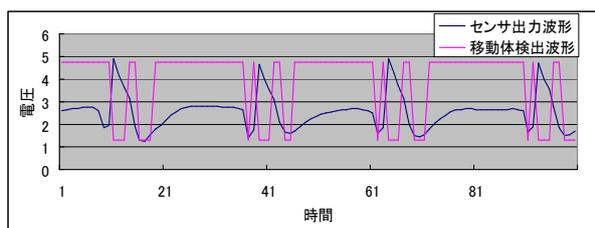


図5 センサ出力波形および移動体検出波形

図5の結果からわかるように、検出回路では、センサ出力電圧の3.5V以上または1.5V以下の変化を基準として、人体検知の有無の判断を行っており、人体検出信号は約1秒間の保持するように設定されている。また、人体検知は、監視エリアに人物が入った時の赤外線の変化量および監視エリアから出た時の赤外線の変化量を基準にして行われていることがわかる。

次に、焦電型赤外線センサについても人体検知距離の測定を行ったところ、屋内では約14m、屋外では約13.5mという結果であった。

3.3 移動体の距離と検出波形

人体検知波形が検知距離に対してどのように変化するかを調べるため、図6に示すようにセンサから2m~10mまでの間を2m間隔で横切る動作の実験を行った。

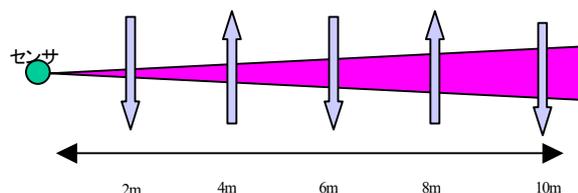


図6 検知距離と検出波形の確認実験

図7に検出距離と検出波形の結果を示す。グラフの左から検出距離が2mの時、4mの時、6mの時、8mの時、10mの時の検出波形を表示している。

実験結果から、検出距離が長くなるにつれ、センサの出力波形の変化がやや緩やかになっていくことがわかる。

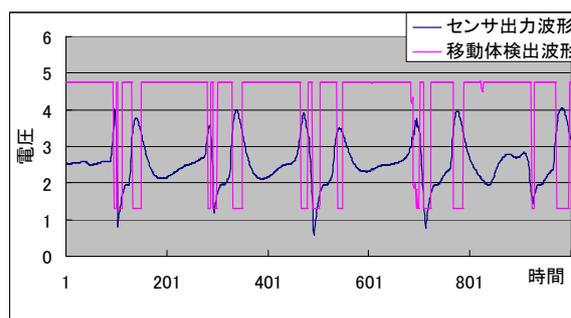


図7 距離の対する移動体検出波形

4. 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、今年度は、防犯センサとして利用されている赤外線センサと焦電センサ部品等により製作したセンサの2種類のセンサを用いて、人体検知距離の測定と検出波形の解析を行った。

2種類のセンサでは、人体検知が可能な距離に差があったが、いずれのセンサも狭視野のレンズを使用することにより狭エリア内での人体検知が行え、移動体の方向を推測することが可能であることがわかった。

今後は、赤外線センサのアレイ化などを検討し、監視エリア内の人物の位置や移動方向などを認識する方法について検討を行う予定である。

ナノ粒子複合化高機能性膜の研究開発

那須 喜一*

Yoshikazu Nasu

要旨 色彩を発現する手段として表面の構造をナノサイズの微粒子を用いて、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て光の干渉等による高光沢で特異な発色を示す色材が、小面積ではあるが開発出来た。

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 ポリスチレン粒子による構造色の発現

これまでの共同研究の中で(株)桜ノ宮化学が均一な粒径のポリスチレン粒子を開発している。これをガラス板に塗布し乾燥することにより、均一に整列したポリスチレン粒子の層が形成された。この特性を図1から図4に示す。

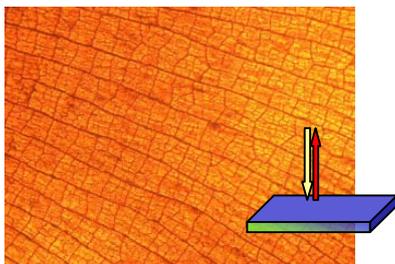


図1. 垂直に光入射・観察(金属顕微鏡)

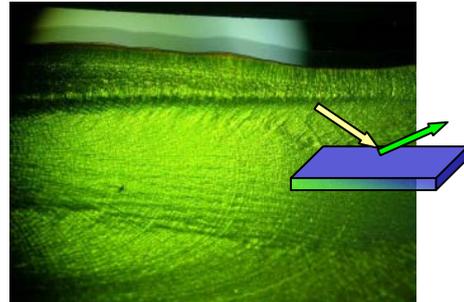


図2. 垂直から-45° 入射、45° 観察

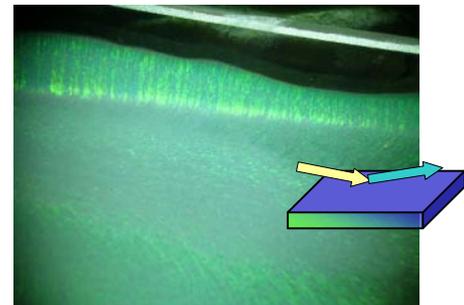


図3. 垂直から-80° 入射、80° 付近観察

図1は金属顕微鏡で塗布面に垂直に観察した結果である。照射光が観察視野に垂直に入射、反射をしている状態では、赤色に見える。また、図2は目視で、斜め45°で入射した光を135°で観察した場合であるが、ここでは金属光沢のある緑色が観察され、さらに鋭角にみた図3では青緑に見える。これらの観察と同様の角度で変角分光光度計を用いて測定した結果が図4と図5である。目視で確認されたように垂直に近いほど黄色、オレンジ、赤色の反射が多くなっている(図4)。

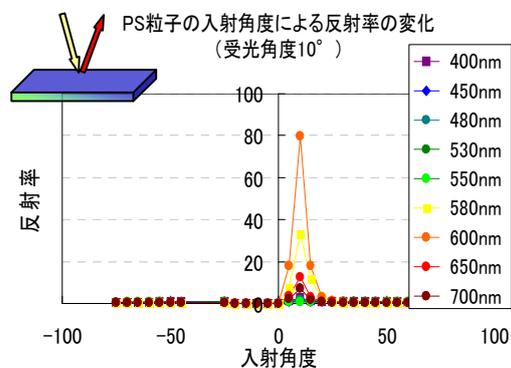


図4. 変角分光測定(入射角-10°、10° 観察)

* 滋賀県工業技術総合センター 機能材料担当

また、図5では、入射観察を±45°にした場合の結果であるが、530nm前後の波長である緑、黄緑、黄色の反射が多く反射している。特にこれは、標準白板を基準とした測定であるが、330nmでは、100%を超えていることから、金属のように散乱が少ない反射になっている事が確認できる。

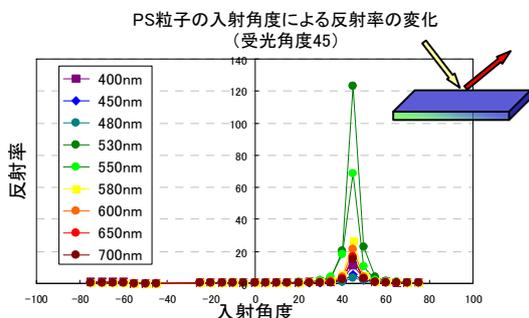


図5. 変角分光測定 (入射角-45° , 45° 観察)

これらの事から、単分散ポリスチレン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6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。

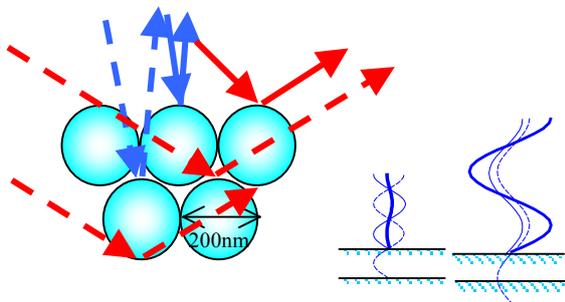
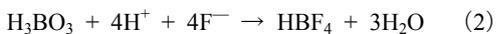


図6. 多層膜による干渉

2 酸化金属膜による構造色の発現

2.1 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のポリスチレン粒子を使い、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いる。これは式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。



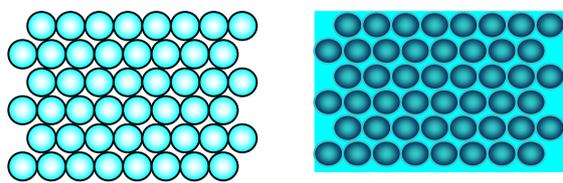
ここではM=Ti n=2 と M=Si n=2

今回は、酸化金属としてTiO₂とSiO₂を作成した。

・酸化膜作成方法

- (NH₄)₂TiF₆ ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム 溶液10mlあるいは
- (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℃)、35分、赤色
- ↓ ポリスチレン微粒子 (粒子径200nm) 3ml
- ↓ 5秒間隔で5秒間超音波照射、攪拌状態で反応
- ↓ ガラス板に塗布、又はるつぼで80℃、4時間乾燥
- ↓ 200℃30分加熱
- ↓ 400℃60分加熱

上記の作成方法は図7のaに示すように、ポリスチレン粒子が整列することを利用して、bのようにポリスチレンが整列する隙間に酸化膜を作成し、ポリスチレン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、逆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。



a. ポリスチレン粒子 b. インバースオパール
図7. 膜構造のイメージ

2.1 TiO₂インバースオパールの表面状態

酸化金属による構造体を作成する過程の最初にガラス板にポリスチレン粒子と酸化金属の混合液を塗布して乾燥させた状態を図8に示す。酸化金属が少ない部分を顕微鏡で観察したものであるため、粒子の整列が明確に分かる。一部右上に粒子の間を酸化物が満たしている部分が観察される。

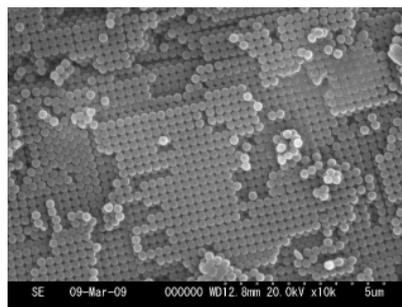


図8. ポリスチレン粒子の整列 (電子顕微鏡1万倍)

次にポリスチレン粒子が抜け、TiO₂によりインバースオパールの状態になった試料の光学顕微鏡写真を図9に示す。この試料は、1mm程度の幅しかないために顕微鏡でしか虹色であることが確認できないが、上下に半円状に盛り上がった部分が青緑から紫色に変化しているが確認できる。

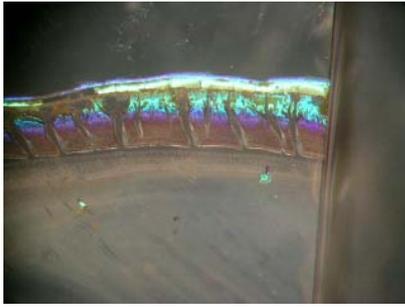


図9. インバースオパールのご観 (光学顕微鏡約20倍)

青緑の部分、電子顕微鏡で観察したものが図10である。ポリスチレン粒子が抜けた後が表面に100nm程度の均一な穴になっており、下部には同様の孔が何層にも積み重なっているものと考えられる。この層がTiO₂と空気が多層膜となっており、ちょうど青色が強くなる干渉が起こる厚みになっているものと考えられる。

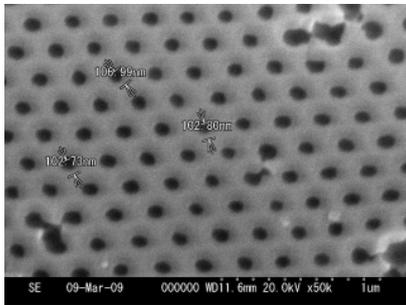


図10. 青緑部分の表面状態 (電子顕微鏡5千倍)

紫部分の状態は図11であり、孔径が大きくなっており、TiO₂の割合が少ないものと考えられる。同様に下部の多層膜もTiO₂の層が少ないために膜厚が薄くなり、より波長の短い紫色で干渉が起こっているものと考えられる。また、図12には最も下部の茶色になった部分を示すが、美しい幾何学模様になっており、この部分は孔が大き過ぎるため光を反射する酸化物の部分が少なく光を反射することが出来ないものと思われる。

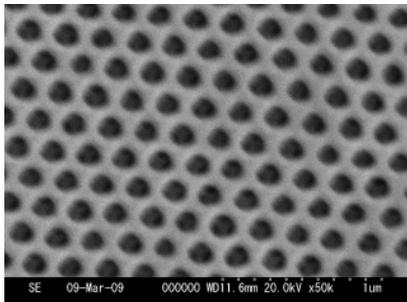


図11. 紫部分の表面状態 (電子顕微鏡5千倍)

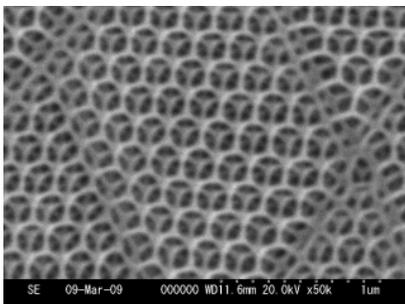


図12. 茶色部分の表面状態 (電子顕微鏡5千倍)

2.2 SiO₂インバースオパールの作成

TiO₂によりインバースオパールの作成を行ったのとまったく同じ手法でSiO₂のインバースオパールを作成した。ガラス板でもTiO₂同様の虹色の試料が出来たので、つぎに20ml程度のポリスチレン粒子-酸化物混合液を入れて乾燥、TiO₂同様に200℃焼成、400℃焼成を行った結果、得たものが、図13である。金属光沢がある青緑色になっており、周辺は濃い青色になっている。図14も図13と同様の条件で作成したが、超音波を照射して拡販する時間が長かったため、粒子の径が大きく成長したのか、乾燥速度の加減で表面に酸化物が多くなったのかなど、作成条件は、まだ今後、検討する必要がある。どちらにしても、大面積での作成が可能になるものと考えられ、色材としての利用に一歩近づいたものと思われる。

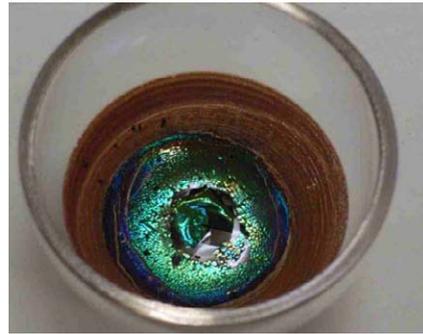


図13. SiO₂インバースオパール (青緑)

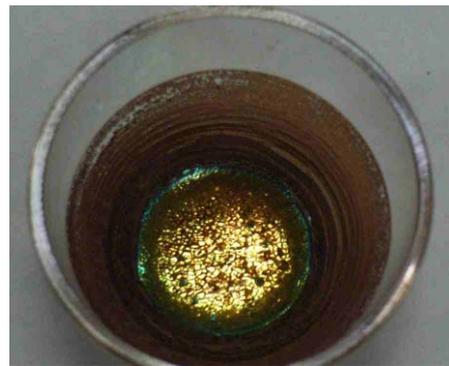


図14. SiO₂インバースオパール (黄色)

ポリスチレンの粒子を並べただけの場合では、角度を少し変化させただけで、色合いが大きく変化したが、この試料は角度を変えてもあまり大きく色が変わらないことから、ただ多層膜で干渉が起こっているのではない可能性が高いものと思われる。図15に示すモルフォチョウは燐粉表面の構造が複雑であることが分かっ

ているが、今回開発した色材では、同様の色合いが出せる可能性もあると考えられる。



図15.モルフォチョウの構造色

3 まとめ

より膜厚が厚い条件で出来る黄色が出来たことで、今後赤色などすべての色が実現可能になる可能性もあり、色材として非常に有望な材料が開発できた。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、権利化など滋賀の産業に大いに役立つものとしていきたい。

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*、嶋本 好恵**、中土 雄太**、小原 仁実**

Koichi HIRAO*, Yoshie SHIMAMOTO**, 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、ポリ乳酸の加水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。これより、ポリ乳酸の乳酸へのケミカルリサイクルにマイクロ波照射が有効であることが示された。

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なされている。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。ポリ乳酸は、植物（多糖類）の糖化、発酵、精製（エステル化、蒸留、加水分解）を経て得られる乳酸を重合して得られるが、上記のように原料の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。そのため、効率よく乳酸を得ることが望まれている。

効率よく乳酸を得る手段の1つとして、ポリ乳酸のケミカルリサイクルが考えられる。これまで、ポリ乳酸からケミカルリサイクルにより乳酸水溶液を得る方法として、酵素による方法¹⁾や高温高压水による方法²⁾が報告されている。しかし、酵素による方法では、反応温度が40℃と低温であり、反応に要するエネルギーは低く抑えられるものの、最終的な乳酸の濃度が600 mg/L とかなり希薄である。乳酸の重合を行うためには、含有される水分を除く必要があり、水のエンタルピーは高いため、決して効率がよいとは言えない。また、反応時間も8時間以上を要する。一方、高温高压水による方法では、昇温に多くのエネルギーを要するものの短時間で反応が終了するというメリットがある。しかし、Tsuji らの方法では、PLLA : 水 = 20:1で行っており、最終的な乳酸水溶液の最終的な濃度は約6%と市販の乳酸溶液（約90%）と比べて低く、濃縮が必要となる。そのため、市販の乳酸（90%程度）と同程度の濃度で効率的な乳酸を得るリサイクル方法を考案する必要がある。

一方、近年、化学反応をマイクロ波により行うとした発表が多く見られるようになった。通常の加熱条件では、ヒーターなどによる熱移動により反応物を加熱

するが、ヒーターにより反応物を加熱するためには、反応釜自体を加熱する必要があり多くのエネルギーを要する。一方、マイクロ波では、反応釜は加熱する必要がなく、内部の反応物を直接加熱できる。さらに、マイクロ波加熱では、化学反応を格段に速く進める例が多数報告されており、また、通常の加熱では触媒なしでは反応が進まなかった系においてもマイクロ波照射により反応が進むことが報告されている³⁾。昨年度の報告においては、乳酸の重合において、マイクロ波照射下で加熱を行うことにより、通常のオイルバスを用いた加熱方法と比較して高分子量のポリ乳酸が得られることを報告した。

本実験では、ポリ乳酸 : 水 = 3 : 1 として、マイクロ波照射下と通常のオイルバスによる加熱による加水分解の比較を行った。その結果、通常加熱と比較して、マイクロ波照射下で効率よく乳酸のケミカルリサイクルができたので報告する。

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℃、典型的なペレットのサイズは $\phi 2\text{mm} \times 3.2\text{mm}$ であった。

2.2 手順

パイレックス®製ガラスチューブ(10 mm o. d.)にポリ乳酸 1.0g と蒸留水 0.33g を入れ、上部をシリコーンゴ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

* 滋賀県工業技術総合センター 機能材料担当

** 京都工芸繊維大学

赤外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、通常加熱としてオイルバスによる加熱により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. 乳酸の光学純度及び濃度測定

乳酸の D 体の割合及び濃度は、 5 mg のサンプルを 1 mM CuSO_4 で 10 ml に希釈して、 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。L,L-ラクチドを 1 N NaOH 水溶液で加水分解後、 $0.5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 水溶液で中和して作成した $0.25\text{--}5.0 \text{ mM}$ の L-乳酸水溶液の測定を行い、そのピーク強度から検量線を作成した。

3 結果と考察

反応系内の乳酸の濃度について、経時変化を調べた結果を図 1 に示した。通常の加熱においては、約 800 分まで乳酸の濃度が上昇し、1500 分までほぼ一定の $45 \text{ wt}\%$ であった。これより、800 分で加水分解は終了し平衡状態に達したと考えられる。市販品の $90 \text{ wt}\%$ 乳酸水溶液の NMR スペクトルにおいて、乳酸モノマーと縮合した乳酸の両方が観測されていることから、高濃度の乳酸はモノマーとオリゴマーの平衡状態にあると考えられる。市販の $90 \text{ wt}\%$ 乳酸のモノマー濃度は $50 \text{ wt}\%$ 程度であることから、本実験で理論上完全分解したときの乳酸の濃度が $94 \text{ wt}\%$ ではあるが、平衡状態で実際にモノマーとして存在する乳酸モノマー濃度は約 $45 \text{ wt}\%$ であると考えられる。マイクロ波加熱では、同じ乳酸モノマー濃度に約 120 分で到達し、通常加熱に比べて著しく反応が速く進んでいることが分かった。

次に、乳酸の光学純度について、経時変化を図 2 に示した。いずれも反応時間が長くなると乳酸の光学純度は低下することが分かった。通常加熱では、反応時間が長いために、乳酸濃度が平衡に達する前に光学純度の低下がみられるが、マイクロ波照射下では反応が速いために、光学純度の低下は乳酸濃度が平衡状態に達した後であり、乳酸のラセミ化を抑制することもできることが分かった。

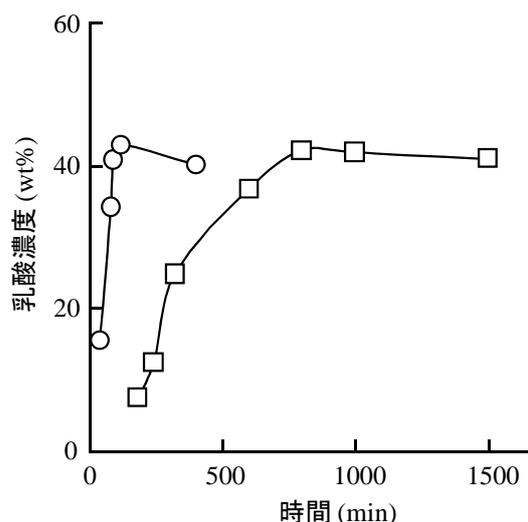


図 1 マイクロ波照射下 (○) と通常加熱下 (□) で加水分解したときの乳酸濃度の反応時間による変化

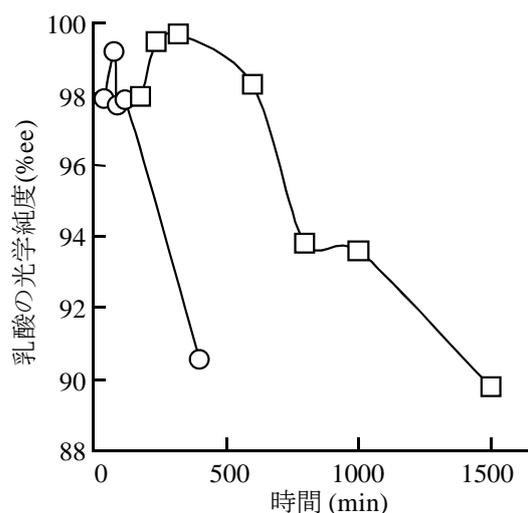


図 2 図 1 マイクロ波照射下 (○) と通常加熱下 (□) で加水分解したときの乳酸の光学純度の反応時間による変化

これらの反応が速くなる原因を調べるために、図 3 にマイクロ波照射下で 13 分間反応させたサンプルと通常加熱により 240 分間反応させたサンプルの GPC チャートを示した。数平均分子量は、マイクロ波照射下、通常加熱下においてそれぞれ 1.4×10^4 、 1.2×10^4 とほぼ同等であったが、図 3 のようにマイクロ波照射下では 1 つのブロードなピークが、通常加熱下では 2 つのピークが観測された。2 つのピークの数平均分子量は、それぞれ 9.0×10^3 、 2.3×10^4 に相当する。これより、マイクロ波照射下と通常加熱下では反応機構が異なる

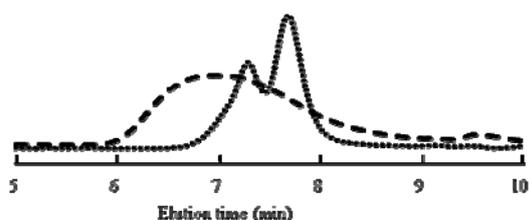


図3 マイクロ波照射下(破線)と通常加熱下(点線)で加水分解したサンプルのGPCチャート
加水分解時間は、13分と240分、数平均分子量は 1.4×10^4 、 1.2×10^4 とである。

ことが分かった。

アルカリ水溶液やリン酸バッファー中での通常加熱による加水分解では、約 1.0×10^4 にピークが観測されており、PLLAの1 foldの結晶であると帰属されている^{4,5)}。これより、通常加熱で観測された 9.0×10^3 のピークは1 foldの結晶に帰属されると考えられる。また、 2.3×10^4 に相当するピークは文献より2及び3 foldの結晶に帰属されると考えられる⁶⁾。これより、この通常加熱下の条件では、結晶領域はほとんど加水分解されずに、非晶領域から分解されることが分かった。

一方、マイクロ波照射下では、ブロードなピークが1つ観測されている。結晶、非晶にかかわらず分解されていることが分かる。また、分子量が高いところもあることから、分解があまり進んでいないところがあることも分かる。このサンプルの融点は 167°C であることから、サンプルは最終的に融解状態であったために、ブロードでも単一のピークになったと考えられる。分子量の分布が広い原因は、反応初期のサンプルの状態による違いであることが分かる。

マイクロ波加熱では、分子中の電気双極子がマイクロ波の電場の変化に追従して動くときや、イオンが電場の影響をうけてドリフトするときにマイクロ波が吸収され加熱される。そのため、ポリ乳酸のような高分子は電場の変化に分子が追従して動くことができないためマイクロ波はほとんど吸収されない。一方、水はマイクロ波の周波数(2.45GHz)に対して追従して分子運動することができるため、マイクロ波を吸収し加熱される。さらに、乳酸水溶液では、そのイオンがマイクロ波の影響でドリフト運動するためマイクロ波を吸収しやすい。また、ポリ乳酸の加水分解においては、分解により生じる乳酸が自己触媒として加水分解を加速することが報告されている⁷⁾。

そのため、マイクロ波照射下におけるポリ乳酸の加水分解では、分解により生じた乳酸のカルボニウムイオンとプロトンがマイクロ波をより吸収しドリフト運動し、自己触媒としても働くためにより反応を速めたと考えられる。そのため、反応初期のサンプルの中で加水分解が進んだ周辺でさらに反応が加速され、サン

プルチューブ中で反応が不均一に進み、その結果として分解されたポリ乳酸の分子量の分布が広がったと考えられる。

4 まとめ

- ・ マイクロ波照射を行うことにより、通常加熱に比べ速くポリ乳酸を加水分解することが分かった。
- ・ 加水分解が完了した時点における光学純度はマイクロ波照射の方が通常加熱に比べて高いことが分かった。
- ・ 加水分解の反応機構はマイクロ波照射と通常加熱で異なることが分かった。

なお、本報告はPolymer Degradation and Stability 95(2010) 86–88に掲載された論文の一部です。

参考文献

- 1) Jarerat A, Tokiwa Y, Tanaka H. Production of poly(L-lactide)-degrading enzyme by *Amycolatopsis orientalis* for biological recycling of poly(L-lactide). *Appl Microbiol Biotechnol* 2006; 72; 726–31.
- 2) Tsuji H, Daimon H, Fujie K. A new strategy for recycling and preparation of poly(L-lactic acid): Hydrolysis in the melt. *Biomacromol* 2003; 4(3); 835–40.
- 3) Nüchter, M., B. Ondruschka, W. Bonrath and A. Gum; “Microwave assisted synthesis – a critical technology overview,” *Green Chem.*, **6**, 128–141 (2004)
- 4) Tsuji H, Ikada Y. Properties and Morphology of Poly(L-lactide). II. Hydrolysis in Alkaline Solution. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 1998; 36; 59–66.
- 5) Tsuji H, Ikada Y. Properties and morphology of poly(L-lactide). 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(L-lactide) in phosphate-buffered solution. *Polym Degrad Stab* 2000; 67; 179–89.
- 6) Tsuji H, Shinya M. Poly(L-lactide): VI. Effects of crystallinity on enzymatic hydrolysis of poly(L-lactide) without free amorphous region. *Polym Degrad Stab* 2001; 71; 415–24.
- 7) Doi Y, Steinbüchel A. editors, *Biopolymers: polyesters III Application and commercial products*, Weinheim:Wiley VCH, 2002

超臨界反応場における化合物の高機能化に関する研究 (2)

—超臨界アルコールのアルケンへの付加反応—

上田中 隆志*

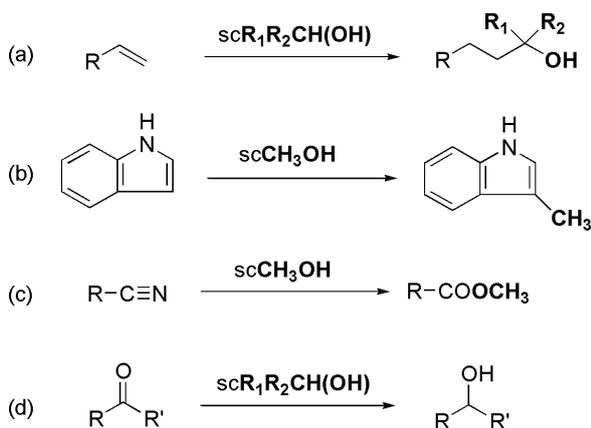
KAMITANAKA Takashi

要旨 超臨界アルコール中において不飽和炭化水素の不飽和結合にアルコールの付加反応が進行する。本反応は無触媒の条件で進行する。すなわち、反応後に生成物と触媒の分離が必要ない。これまでに、350℃において70%の収率が得られることが分かっている。より穏やかな反応条件かつ高い収率を目指して反応を行なったところ、300℃においても同程度の収率が得られることがわかった。

1 はじめに

近年、石油資源の枯渇および環境にやさしいものづくりへの志向から、環境にやさしい付加価値の高い生産技術の開発が求められている。なかでも超臨界流体による手法が注目されており、さまざまな分野での利用が検討されている。

超臨界流体は臨界温度および臨界圧力を超えた物質の状態であり、液体・気体と異なる特性をもっているため、化学反応を行なう特異な反応場として利用が注目されている [1]。特に、有機溶媒の代替として超臨界二酸化炭素 [2]、高い酸性度を利用した超臨界水 [3] に関する研究が盛んに行なわれている。近年、超臨界アルコールの利用についても検討されており、無触媒条件下、ケミカルリサイクル [4] や有機合成反応に利用できることが報告されている。特に、超臨界アルコールを反応試剤として利用することが報告されている [5 - 12]。そのいくつかをスキーム 1 に示す。



スキーム 1 超臨界アルコールを反応試剤とする反応

- (a) ヒドロキシアルキル化
- (b) 芳香環のアルキル化
- (c) ニトリルのエステル化
- (d) カルボニル基の還元

これらの反応は、従来法では触媒が必要であるが、超臨界アルコールを用いると無触媒で反応が進行する。たとえば、スキーム 1 (a) に示すヒドロキシアルキル化の場合には、酸触媒と貴金属錯体触媒を用いる手法が近年報告されている [13]。この方法に比べて、超臨界アルコールを用いる方法だと、アルコールと原料以外の物質を加えていないため、反応後の処理が容易である。

本研究では、スキーム 1 (a) に示すヒドロキシアルキル化について、その反応収率の向上を目的に検討を行なった。今回は比較的収率が高かった超臨界 2-プロパノールによるスチレンの反応について検討した。

2 実験操作

2.1 試薬

2-プロパノール (和光純薬株式会社)、スチレン (東京化成工業株式会社) は市販品を精製することなく用いた。

2.2 反応装置

ガラス容器：片側を封じたガラス管 (内径 2-mm, 外径 4-mm) に所定量の反応溶液を入れ、もう片側をバーナーで溶融することで封じた。

ステンレス容器：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。このバルブに配管を接続することで、容器内部の空気を不活性ガスに置換できるようにした。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

*滋賀県工業技術総合センター機能材料担当

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。

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。2.2 のとおりガラス容器に反応溶液を封管した。このガラス管を金属反応容器に入れた。ガラス管の破裂防止のためにメタノールを所定量入れた。内部の空気を窒素ガスで置換した。反応温度まで昇温し、反応温度に達した時点を経験開始とした。所定時間保持後、空冷ファンにて容器を室温まで冷却した。

ガラス管内の反応溶液を一部取り出し、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

昨年度、ラジカル開始剤を添加することで、反応が促進されることがわかった。しかし、他の反応も促進され、反応選択率は低かった（表1）。また、金属容器内で反応を行なったため、金属表面が反応選択性を低下させている可能性も考えられる。そこで、金属器壁の影響を除去するため、ガラス管内での反応を試みた。

表1 超臨界 2-プロパノールによるスチレンのヒドロキシアリル化反応（ラジカル開始剤の添加効果）¹

BPO ² 添加量	転換率(%)	収率(%)	選択率(%)
0	35	7	20
0.048	75	23	31

1. 反応条件: 反応時間 3 時間、スチレン初濃度 50 mmol dm⁻³、溶液量 30 mL、内容積 50 mL SUS316 容器にて反応
2. 過酸化ベンゾイル

ガラス管内にて超臨界 2-プロパノール中におけるスチレンの反応について検討を行なった。反応温度 300 °Cにおける経時変化を図1に示す。図1より、反応の経過とともにスチレンの濃度が低下し、2-メチル-4-フェニル-2-ブタノールの濃度が上昇することがわかる。反応時間 10 時間でスチレンがほとんど消失し、このときの 2-メチル-4-フェニル-2-ブタノールの濃度は 36 mmol dm⁻³であった。選択率は 72%と、器壁金属の影響が考えられる場合に比べて、高い選択率であった。次に、ガラス管内に封入する溶液量と選択率の関係について検討した。60, 100 または 140 μl と溶液量を変化させ反応を検討した結果を表2に示す。この結果より反応溶液の量がより多い場合に反応選択率が高くなった。

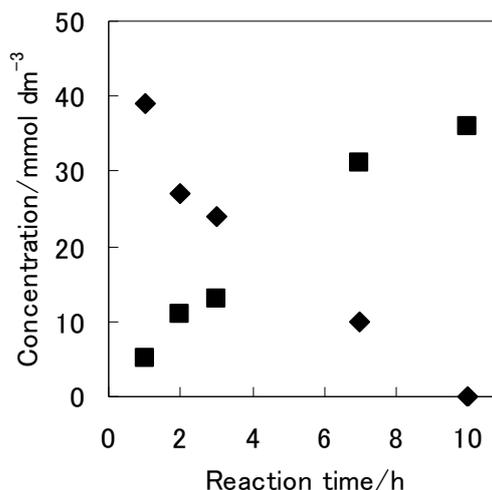


図1 超臨界 2-プロパノールとスチレンとの反応における 2-メチル-4-フェニル-2-ブタノールの生成反応経時変化（スチレン初濃度 50 mmol dm⁻³、反応温度 300 °C、◆ スチレン、■ 2-メチル-4-フェニル-2-ブタノール）

これまでに、この反応では 350 °Cにて 2 時間の反応で 70%の収率を得ている[5]。反応時間はより長くなるものの、300 °Cにおいても同程度以上の選択率で反応が進行することがわかった。

表2 溶液量と反応収率の関係¹

溶液量 (μL)	転換率(%)	収率(%)	選択率(%)
60	67	40	60
100	74	50	68
140	>99	72	72

1. 反応条件 反応時間 3 時間、スチレン初濃度 50 mmol dm⁻³、ガラス管内にて反応

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検討を行なった。その結果、300 °Cにおいても比較的高い収率で生成物を得ることができた。また、金属容器で反応を行なった場合に比べて、ガラス管内で反応を行なった場合にはるかに高い収率が得られたことから、反応容器の選択も重要であることが分かった。現在、本反応についてさらに高い収率が得られる条件を検討するとともに、その他の

超臨界アルコール中における特異な反応についても、新たな有効利用法について検討を行なっている。

謝辞

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 J K A 平成 20 年度競輪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) (a) 化学工学会超臨界流体部会編, 超臨界流体入門 (2008) ; (b) 佐古猛編, 超臨界流体 - 環境浄化とリサイクル・高効率合成の展開 -, アグネ承風社 (2001) ; (c) 佐古, 岡島著, 超臨界流体のはなし, 日刊工業新聞社(2006).
- 2) T. Matsuda, Y. Ohashi, T. Harada, R. Yanagihara, T. Nagasawa, K. Nakamura *Chem. Commun.*, **2001**, 2194-2195.
- 3) Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1908 - 1918.
- 4) M. Goto, H. Koyamoto, A. Kodama, T. Hirose, S. Nagaoka, B. J. McCoy, *AIChE J.* **2002**, *48*, 136 - 144.
- 5) T. Kamitanaka, T. Hikida, S. Hayashi, N. Kishida, T. Matsuda, T. Harada, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8460 - 8463.
- 6) T. Nakagawa, H. Ozaki, T. Kamitanaka, H. Takagi, T. Matsuda, T. Kitamura, T. Harada *J. Supercritical Fluids*, **2003**, *27*, 255 - 261.
- 7) N. Kishida, T. Kamitanaka, M. Fusayasu, T. Sunamura, T. Matsuda, T. Osawa, T. Harada *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 5059-5064.
- 8) Y. Takebayashi, Y. Morita, H. Sakai, M. Abe, S. Yoda, T. Furuya, T. Sugeta, K. Otake *Chem. Commun.*, **2005**, 3965 - 3967.
- 9) T. Kamitanaka, K. Yamamoto, T. Matsuda, T. Harada *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 5699 - 5702.
- 10) T. Kamitanaka, T. Matsuda, T. Harada *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 4551 - 4553.
- 11) T. Kamitanaka, Y. Ono, H. Morishima, T. Hikida, T. Matsuda, T. Harada *J. Supercritical Fluids*, **2009**, *49*, 221 - 226.
- 12) T. Kamitanaka, T. Matsuda, T. Harada *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 1429 - 1434.
- 13) L. Shi, Y-Q. Tu, M. Wang, F-M. Zhang, C-A. Fan, Y-M. Zhao, W-J. Xia *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10836 - 10837.

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 －

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である鮎鮓（ふなずし）や鯖の熟鮓（なれずし）の基礎データ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、抗酸化性や ACE 阻害活性、抗変異原性が認められた。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。

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、美味なこと以外に、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となる。

本報告では、発酵食品自体の食品機能性（抗酸化性、アンジオテンシン I 変換酵素(ACE)阻害活性、抗変異原性、抗アレルギー性）についてこれまでほとんど報告が見あたらないので、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（市販品）11 試料[S1-S11]、鮎鮓製造に漬込んだ飯（市販品）1 試料[S12]、鯖の熟鮓（市販品）1 試料[S13]の計 13 点を試験した。表 1 に示したとおり、漬込期間等は様々だった。

また、参考のため市販の醤油、ワイン、清酒、緑茶等も併せて入手して各試験に供試した。

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 Assay buffer で 31.7mM に調整して予め 37°C で遮光して加温した。

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

* 滋賀県工業技術総合センター 機能材料担当

表1 実験試料

		漬込期間	乳酸量(%)	塩分(%)	乳酸菌数(cfu/g)
S1	鮪	3年	1.92	4.06	3.0×10^7
S2	鮪	2年	2.67	6.09	4.0×10^4
S3	鮪	1年			
S4	鮪	1年			
S5	鮪				
S6	鮪				
S7	鮪	2年			
S8	鮪	1年			
S9	鮪	6ヶ月			
S10	鮪	2年			
S11	鮪	6ヶ月			
S12	飯	2年			
S13	熟鮪(鯖)	6ヶ月	2.05	4.48	1.5×10^8

溶液とし-30℃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℃、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 (大日本住友製薬 蛍光プレートリーダー パワースキャンHI) 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。なお熟鮪等の試料は、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 10mU/ml に調整、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、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℃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℃で 40 分間反応させた。反応後、100 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 (大日本住友製薬 蛍光プレートリーダー パワースキャンHI) で Ex.360nm、Em.460nm による蛍光強度 (S_x) 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 (SBL_x)、コントロールブランク (CBL) とした。

ACE の阻害活性は、 $[1 - (S_x - SBL_x) / (C - CBL)] \times 100$ 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) サルモネラ菌 (TA98) 株を用いた抗変異原性試験¹²⁾

①前処理

凍結乾燥 (魚体部 8、飯部 2 の割合) した各試料 0.5g に DMSO 5ml を加え、2 時間攪拌して、遠心分離 (10,000rpm., 15min.) 後、0.45 μm フィルターでろ過

して試料とした。

②試薬の調整¹³⁾

抗変異原性の試験菌株は、*Salmonella typhimurium* TA98 (JCM 6977) を用いた。供試菌株の培養は、ニュートリエントブイオン No. 2 (関東科学) 5g を、超純水 200ml に溶解してオートクレーブ殺菌して用いた。最小グルコースプレートは、市販テスメディア AN (和光純薬) を、リン酸緩衝生理食塩水 (PBS(-)) は、PBS 粉末 (日本製薬) を溶解して殺菌した。トップアガーは、寒天末 0.75g、NaCl 0.54g を超純水 100ml に溶解後殺菌し、使用時に予め作成したトップアガー用ビオチン-ヒスチジン溶液 (D-Biotin 30.9mg、L-Histidine/HCl 24.6mg を超純水 250ml に溶解して殺菌) を 10ml 添加して用いた。

また、S-9 Mix (キッコマン製造、家田貿易販売) は、-80℃で保存して使用時に凍結融解し、Trp-P2 溶液は、DMSO で 100ng/ml に溶解して用いた。特に記載しなかった試薬は、和光純薬工業㈱の特級を用いた。

③測定¹³⁾

抗変異原性試験は、*Salmonella typhimurium* TA98 株を用いる Ames test¹²⁻¹³⁾ に準じた。TA98 菌株保存培養液から 1 白金耳を 10ml のニュートリエントブイオン No. 2 培地に接種し、37℃で 12 時間振とう培養を行った。

50 μl の試料、変異源物質として 50 μl Trp-P2 溶液、100 μl S-9 Mix を滅菌小試験管で混合し、PBS(-) を加えて 900 μl とした。ここに TA98 株の培養液 100 μl を加え、37℃で 20 分間振とうした。振とう後、小試験管に 2ml のビオチン-ヒスチジン溶液入りトップアガーを加え、最小グルコース培地に重層した。シャーレは、37℃で 48 時間培養し生じたヒスチジン非要求性突然変異コロニー数を計数した。測定は 2 連で行い抗変異原性 (%) は下式により求めた。

なお、Trp-P2 (シャーレあたり 5ng 添加) による復帰コロニー数は、300~500/シャーレであった。また、試料のみの添加による突然復帰コロニー数にはほとんど変化がなく (10~20 コロニー/シャーレ)、試料そのものの変異原性、あるいは試料の試験菌株に対する毒性は見られなかった。

抗変異原性 (%) =

$$1 - \left[\frac{(S - C)}{(S_0 - C_0)} \right] \times 100$$

S : 試料と Trp-P2 添加時のコロニー数

C : 試料のみ添加時のコロニー数

S₀ : Trp-P2 添加時のコロニー数

C₀ : Trp-P2 なしのコロニー数 (自然復帰)

4) ラット細胞 (RBL) を用いた脱顆粒抑制試験¹⁴⁾

①前処理

試料 1g (魚体部 8、飯部 2 の割合) に熱水 50ml を加え、15 分攪拌して、遠心分離 (3000rpm, 10min.)、濾紙で濾過 (ADVANTEC No. 2) したものを、測定用 MT buffer (下記②に記載) で適宜希釈して 0.45 μm のフィルターで除菌したものを用いた。

②試薬の調整¹⁵⁾

緩衝液は以下の組成を用いた。Modified Tyrode buffer [以下、MT buffer] (137mM NaCl, 2.7mM KCl, 1.8mM CaCl₂, 1mM MgCl₂ · 6H₂O, 5.6mM Glucose, 20mM HEPES, 0.1% BSA, pH7.3)、クエン酸緩衝液 (100mM クエン酸 pH4.5)、Glycine buffer (2M Glycine, pH10.4)、PBS(-) (Dulbecco's PBS(-) (10X, SIGMA) を 10 倍に希釈後滅菌)。

基質溶液は、p-nitrophenyl-2-acetoamido-2-deoxy-β-D-glucopyranoside を 100mM クエン酸緩衝液で 3.3mM とした。

細胞株は、ラット好塩基球由来株細胞 RBL-2H3 (JCRB0023) を用いた。培地組成は、10%ウシ胎児血清 (FBS) を含む Dulbecco's Modified Eagles Medium (DMEM, SIGMA) を用いた。

抗体は 50 ng/ml とした Anti DNP-IgE 抗体 (SIGMA)、抗原は 2.5ng/ml の DNP-labeled human serum albumin (SIGMA) 陽性対照には Wortmannin (WAKO) を用い、DMSO で 1mM に溶解したものを原液とし、MT buffer で希釈して供試した。特に記載しなかった試薬は、和光純薬工業㈱の特級を用いた。

③測定¹⁵⁾

細胞の培養は、24 穴マイクロプレート (FALCON 社製) に、5 × 10⁴ cells/ml で細胞を播種して 37℃、5% CO₂ インキュベーターで一晩培養した。

培養後、培養液を除去して PBS(-) で洗浄した。細胞培養培地で 50 ng/ml とした Anti DNP-IgE 抗体溶液を 500 μl 添加して 37℃、5% CO₂ インキュベーターで 2 時間培養した。培養後、Anti DNP-IgE 抗体を除去して、細胞を 1.5ml の MT buffer で 2 回洗浄した。MT buffer で希釈した試料抽出液または Wortmannin 溶液 490 μl 添加して 37℃で 10 分間加温して、次いで 2.5ng/ml の DNP-HAS 溶液を 10 μl 加え、37℃で 3 時間反応させた。抽出液を含まない MT buffer を添加して同様の操作を行ったものをコントロールとした。また、Anti DNP-IgE 抗体を含まない培地で培養し、抽出液を含まない MT buffer を添加して同様の操作を行ったものをブランクとした。

培養上清を 24 穴マイクロプレートに移し (以下、supernatant)、残った細胞に 500 μl / well 0.1% Triton X-100 溶液を入れ、超音細胞破砕機 (トミー精工 UR-20P) で破壊した (以下、celllysate)。50 μl の celllysate および培養上清液 (supernatant) をそれぞれ 96 穴マイクロプレートに移し、37℃、5 分間プレインキュベーションした。次いで基質溶液を

100 μ l / well 添加し、37°C、25 分反応した。その後反応溶液に 2M Glycine buffer 100 μ l / well 添加して、吸光マイクロプレートリーダーにて 405nm で測定した。なお、反応停止後に基質溶液を添加したものを各試料のブランクとした。

β -hexosaminidase 放出率は、以下の式により求め、コントロールの放出率を 100%として、抽出液および陽性対照の β -hexosaminidase の相対放出率を算出した。

$$\beta\text{-hexosaminidase 放出率 (\%)} = 100 \times \left[\frac{(S - Sc)}{(S - Sc) + (CL - CLc)} \right]$$

CL : celllysate の吸光度
CLc : blank の celllysate の吸光度
S : supernatant の吸光度
Sc : blank の supernatant の吸光度

3 結果と考察

3.1 抗酸化性評価 (ORAC 法)

市販されている鮎鮓 11 試料[S1-S11]、漬け込み後の飯 (いい) 1 試料[S12]、鯖の熟鮓 1 試料[S13]の抗酸化性試験を行った。結果を図 1 に示した。

鮎鮓 11 検体では、最大値 47.81 μ mole of TE/g(S8)、最小値 10.00 μ mole of TE/g(S1)で鮎鮓間には約 5 倍の差があった。XIANLI WU らの報告⁷⁾から野菜類では、5~20 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。今回測定した鮎鮓は平均では、30.24 μ mole of TE/g で鮎鮓には抗酸化性能がある食品と考えられた。

一方、滋賀県朽木の特産である鯖鮓(S13)では、95.78 μ mole of TE/g と鮎鮓の平均値に比べ 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^{16,17)}がありその有効成分がポリフェノールやカロチノイド、ビタミン他である。この抗酸化性は鮎鮓や鯖の熟鮓の何に由来するものなのかは今後検討する必要がある。

今回実施した ORAC 法は、米国では推奨している方法で、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)を図 2 に示した。鮎鮓 11 検体の IC₅₀ では、最大値 5.20mg/ml(S11)、最小値 17.87mg/ml(S1)で鮎鮓間には約 3 倍の差があった。測定した鮎鮓の平均は、7.54mg/ml で鮎鮓には ACE 変換酵素阻害活性がある食品と考えられ、この阻害活性の要因は、これまでの報告^{18,19)}からペプチド類が多く、鮎鮓の製造に用いるご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たが、飯だけの(S12)の場合でも鮎鮓等と大差はなかった。

一方、鯖鮓(S13)では、2.68mg/ml と鮎鮓に比べ約 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)、味噌では、3.38mg/ml だった。

3.3 サルモネラ菌(TA98)株を用いた抗変異原性試験

抗変異原性試験(Ames 法)の測定を行った。結果を図 3 に示した。

鮎鮓 11 検体では、最大値 67% (S3)、最小値 20.4% (S6)で鮎鮓間に差があった。供試した 11 検体のうち 50%を超えたのは半数の 5 検体で、製造所毎に違いが見られた。これまで野菜に含まれる成分で抗変異原性成分としてケルセチンやリコピン等の報告^{20,21)}があるが、変異原性の抑制に鮎鮓中のどのような成分が影響しているのかは現時点では不明で、ペプチドや脂肪酸等が考えられる。ただ、発酵の度合いにもよるが、ペプチドや低分子が多いと考えられた飯の S12 は 6.5%と低く、鯖の熟鮓(S13)では 63.9%と高いことから、魚体からの影響因子があるものと思われた。

3.4 ラット細胞(RBL)を用いた脱顆粒抑制試験

ラット細胞を用いた脱顆粒抑制試験(抗アレルギー)の測定を行い結果を表 2 に示した。供試試料 100 倍抽出で試験を実施していたが、viability(測定細胞の能力を示し、試料による影響により細胞が死滅していないか確認する)の低下が判明し、500 倍で実施したところ viability は 100%近くを示していたので、500 倍以上で試験が可能だった。今回 500 倍で 1 部試験を行ったところ、鮎鮓や鯖の熟鮓には脱顆粒抑制効果があるものと予想された。

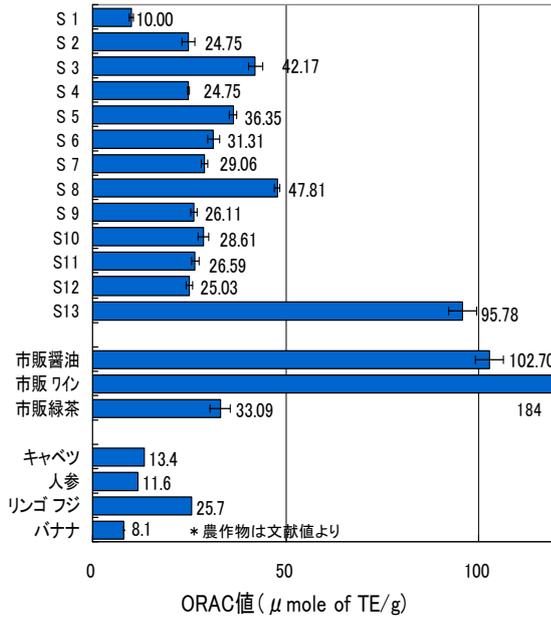


図1 抗酸化性 (ORAC法) の結果

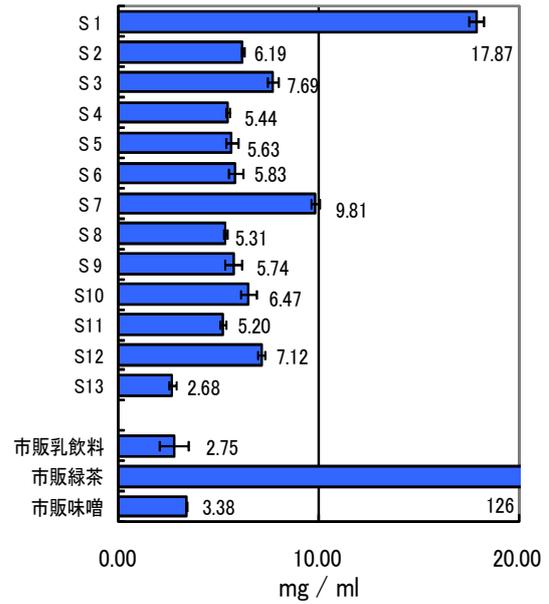


図2 ACE阻害活性 (IC50) の結果

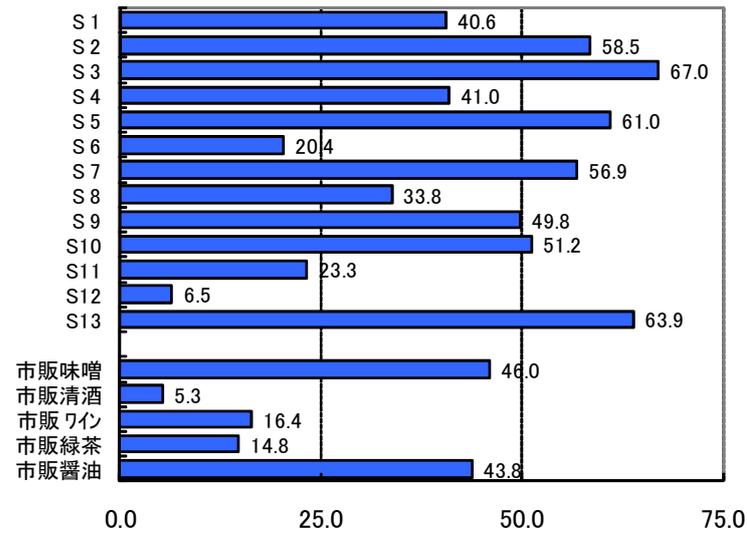


図3 抗変異原性試験の結果 (%)

表2 脱顆粒試験の結果 (相対放出率)

	100倍希釈 (%)	viability (%)	500倍希釈 (%)	viability (%)
S2	8.9	74.1	33.2	94.3
S3	12.1	42.9	32.8	101.3
S13	11.1	42.4	10.3	97.1

WST-1

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）の基礎データと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次の結果を得た。

1. ORAC 法による抗酸化測定により、一定以上の活性が認められた。
2. ACE 阻害活性により、一定以上の活性が認められた。
3. 抗変異原性測定により、活性が認められたものがあった。
4. ラット細胞を用いた脱顆粒抑制試験による抗アレルギー測定により、活性がある可能性が見られた。
5. 各機能性結果は、製造所毎、鮎鮓間に差異があった。

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。

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違いがあることからこの辺も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。

また、本研究の一部は、平成 20 年度滋賀県科学技術重点研究テーマ調査研究で実施しました。

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、鏑田仁人、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) Ames B. N, et al. *Mutant. Res.*, 31, 347-364(1975)
- 13) 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Ⅰ集、79-86(2007)
- 14) JUN WATANABE, et al. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 69, 1-6(2005)
- 15) 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Ⅰ集、93-99(2007)
- 16) 津志田藤二郎、鈴木雅博、黒木征吉：日本食品科学工学会誌、41, 611-618(1994)
- 17) 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)
- 18) 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)
- 19) YOKOYAMA, K., et al. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 56, 1541(1992)
- 20) 津志田藤二郎：化学と生物、34, 709-711(1996)
- 21) 相澤宏一、稲熊隆博、大嶋俊二：日本農芸化学会誌、74, 679-681(2000)

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

—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。これらの部材を作製する金型の長寿命化が解決されることにより、歩留まりの向上、低コスト化、環境負荷軽減に寄与できる。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、高温化、生産タクトの短縮、生産量の増加、精密加工の要求により、金型寿命の安定且つ長寿命化が望まれている。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が向上させ、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。

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、高温化、生産タクトの短縮、生産量の増加、精密加工の要求により、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⁾。この問題解決のために、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。本表面処理は母材の焼戻温度の範囲内 (550℃) の処理温度で化学量論組成の窒化クロム (CrN) 被膜を形成でき、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) を達成し、耐かじり

性および耐侵食性を向上することが可能である。また処理条件の調整により処理時間の短縮、低温での処理が可能となるため、金型に必要な寸法精度および強度を実現することができる。

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溶融塩内に挿入し、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

* 機能材料担当

** 株式会社カインドヒートテクノロジー

および $0.3\mu\text{m}$ 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。

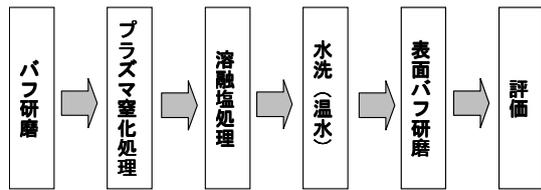


図1 プラズマ窒化・TD 複合処理工程

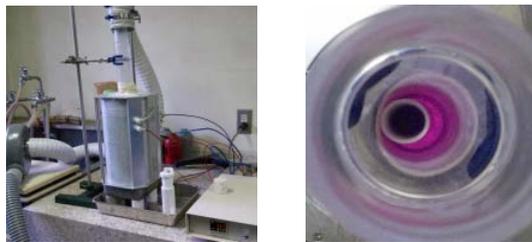


図2 TD 処理炉の概観(a)および内部(b)

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 SKD61 焼戻温度以下 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・溶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た。それぞれの分析・評価条件を表2に示す。

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 (マイクロビッカース) 試験荷重 10gf, 保持時間 15sec
X線光電子分光	X線源: Mg K α (1253.6eV) Pass Energy = 44.75eV, Step = 0.1eV Ar Etching: 3kV, 25mA, 5min

微小硬さ試験にはミットヨ HM-221 (マイクロビッカース)、X線光電子分光分析には ULVAC PHI ESCA 5400 を用いた。

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。CrN (575.6eV)、 Cr_2O_3 (576.6eV) および Cr (574eV) が形成されていることが分かる。Crが形成されていることから、TD処理において最初に金属Crが溶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 Cr_2O_3 が形成されている。

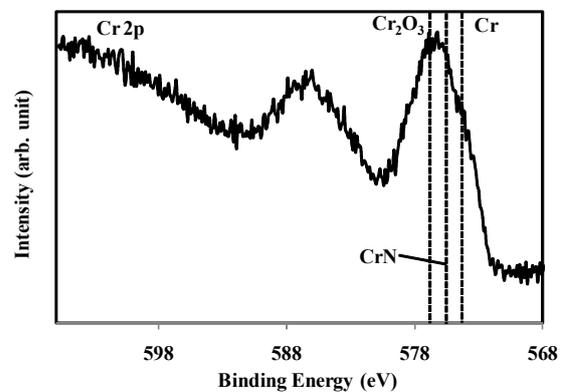


図3 窒化処理条件②およびTD処理を行った試料表面のCr 2pX線光電子分光スペクトル

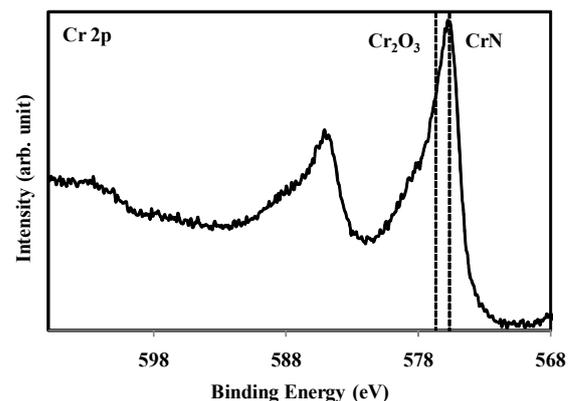


図4 窒化処理条件②およびTD処理を行った試料処理層内部のCr 2pX線光電子分光スペクトル

図4に表面汚染物を除去した後のCr2pスペクトルを示す。試料処理層内部にはCrNおよび Cr_2O_3 が形成されていることが分かる。表面除去 (Ar Etching) に要した時間は5分間であることから、金属Crの表面未反応層は約5nmであると推定できる。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 4 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。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 TD 処理を行った試験片（窒化①）および表 1 の窒化条件②を行った後に TD 処理を行った試験片（窒化②）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。いずれの試験片も、5 分間の Ar Etching を行った後の結合状態を示す。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

	未窒化	窒化①	窒化②
硬さ(HV)	359	813	1930
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 より未窒化の試験片には窒素およびクロムの結合状態のいずれからでも CrN の結合は見られない。窒素スペクトルの強度そのものも他の 2 試験片と比べて非常に弱いため、窒素ピークからの化学結合状態は解析が困難であった。クロムの結合状態は Cr₂O₃ を示し、クロム以外に Fe₂O₃ のピークが確認できたことから、未窒化試験片では CrN 被膜が形成されておらず、試験片母材の表面を酸化することとまっていることが分かった。また母材中に含まれる炭素との炭化物の形成も確認できないことから、TD 処理においては、金属と反応させる元素（本研究では窒素）を積極的に母材中に導入しない場合は、その元素との金属化合物は形成されないことを示しており、TD 処理で一般的に説明されている現象と合致する。

表 3 の窒化①の試験片では、窒素およびクロムの両結合状態より CrN が形成されていることがわかる。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、4 で示したように処理層中では CrN が主に形成されており、他に Cr₂O₃ が存在するが C-N や N-H、金属 Cr 等の未反応成分は存在しなかった。

表 3 より窒化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の比率等の条件が大きく関与していることが分かる。

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熔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以下で溶損特性のいい 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。

X 線光電子分光分析により、被膜中の硬さと CrN の存在量とに相関があることがわかり、CrN 層が増加するほど硬さが増加することが分かった。また CrN 層の形成は、熔融塩処理前のプラズマ窒化処理条件に依存することが分かった。

今年度は、熔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、十分に高い温度での処理となった。今年度は母材の寸法変化を測定することができていない。しかし今回の処理温度では、母材の寸法変化が生じていることは、これまでの研究からわかっている。CrN 層の形成はプラズマ窒化処理条件に依存するが、処理温度の低下には熔融塩処理条件が重要となる。寸法変化を 0.01%以下にするためには、処理温度を 550℃以下にする必要があり、熔融塩中の還元剤量、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)

ゾル-ゲル法による機能性薄膜の創製（第2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、これまで柔軟性を有するガスバリア膜の作製を目的として、polyvinyl alcohol-SiO₂ 系有機-無機ハイブリッド膜を作製してきた。今回、アルミナの添加効果を調査するために Al₂O₃-SiO₂ 二元系無機薄膜の作製条件を検討した。Al/Si = 1/9、2/8、3/7、4/6、5/5 の薄膜を室温および 120°C で乾燥して作製し、可視光透過率測定、XPS 測定、X 線回折測定、電子顕微鏡観察を行った。室温乾燥でアルミニウムの含有量が多い試料では粒状物が析出し、これはアルミニウム系化合物であると考えられる。室温で作製した試料についてはアルミニウムの含有量が増加すると可視光領域全体にわたって透過率が低下し、120°C で乾燥した試料では短波長域で透過率の低下が認められた。今回の作製条件における Al₂O₃-SiO₂ 二元系無機薄膜では Al/Si ≤ 3/7 の組成で析出物のない均一な膜の作製が可能であった。

1 緒言

ガスバリア膜は有機 EL、太陽電池、包装用などに用いられており、近年の材料が使用される状況の多様化によりロールアップ型に対応した柔軟性を持ち合わせたものも要望されている。スパッタリング法などで作製される無機成分のみのガスバリア膜は、一般的にガスバリア性は高いが柔軟性については十分でなく、上述のロールアップ型などに対応できる柔軟性については課題が残る¹⁾。

このような問題点を解決するための膜の作製方法として、ゾル-ゲル法が挙げられる。ゾル-ゲル法は原料となるアルコキシド、アルコール溶媒、水、酸・アルカリなどを混合・かく拌し、アルコキシドの加水分解・重縮合などを経て連続ネットワークを形成する方法である。溶液中での反応であるため、反応場に溶解できる物質であればその材料中に含有させることが出来る。よって、固相反応では作製が困難な組成の物質を比較的容易に作製が可能である。^{1,2)}このような利点を活かすことで、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、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。また、有機物を膜中に含有させることで有機物と無機物それぞれの長所を併せ持った材料作製も可能となる¹⁾。

本研究では二成分無機膜をベースとした有機・無機複合材料を用いて、ガスバリア性の高い膜の作製を最終目標としている。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

響を調査してきた³⁾。本報告では有機-無機ハイブリッド膜を作製するための前段階として、有機物を含有しない Al₂O₃-SiO₂ 系薄膜のゾル-ゲル法による作製条件を確立し、その膜の状態を解析した。

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)、ジエタノールアミン (和光純薬工業) を用いた。

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⁾。かく拌時間は 5 h とした。Alacac 溶液は Alacac 粉末を秤量し、MeOH を溶けきるまで加えて 10 h 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、4/6、5/5 の原子比率となるようにそれぞれ秤量してかく拌した。かく拌時間は 10 h とした。得られた二成分ゾル溶液をスピコート用溶液とした。

2.3 Al₂O₃-SiO₂ 膜の作製

成膜はスピコート法により行った。スピコートター (ミカサ : 1H-D3 型) を用いて、スピコート用ゾル溶液を基板に滴下した。作製条件を表 1 に示す。ゾル溶液をスピコートした PET フィルムは室温で 24 h および 120°C の乾燥器で 1 h 保持した。溶液作製からスピコートまでの工程をフローチャートにして図 1 に示す。

* 機能材料担当

** セラミック材料担当

表 1 薄膜作製スピコート条件

装置	ミカサ：1H-D3 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

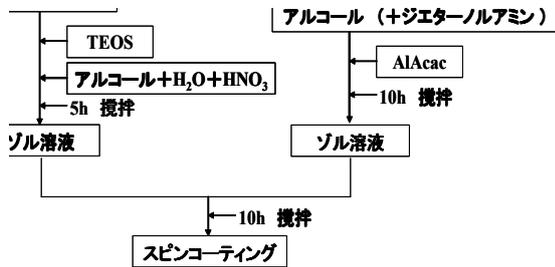


図 1 試料作製のフローチャート

2.4 測定

膜表面形状の観察に電子顕微鏡（日立製作所：S-4200）を使用した。膜の表面の化学状態・成分比率を分析するために、XPS 測定（ULVAC-PHI：model5400）を行った。結晶相の同定に X 線回折測定（理学電機：RINT2500VHF）を行った。また、膜の可視光透過率測定（島津製作所：UV3100-PC）を行った。

3 結果および考察

3.1 膜作製結果と表面形態

今回作製した膜の組成は Al/Si = 1/5～5/5 までであるが、室温で乾燥させた試料および 120°C で乾燥した試料の表面を目視で確認すると、どちらの膜も Al/Si \geq 4/6 の組成で膜が白く曇った。ただしこのときの曇り具合は室温で乾燥させたもののほうが、より白く

曇った。

これらの膜の表面状態を観察するために SEM 測定を行った。SEM 写真を図 2 に示す。Al/Si \leq 3/7 の組成では室温・120°C 乾燥の試料は共に滑らかな表面をしており、均一な膜が作製できた。一方、Al/Si \geq 4/6 の試料では析出物の生成が確認された。Al/Si \geq 4/6 の試料では、これらの析出物によって可視光が散乱され目視で白く曇った状態になったと考えられる。さらに、室温乾燥の膜は析出物が表面に突き出ているが、120°C に乾燥した膜では表面に薄い層が形成され、その下に析出物の存在が確認された。また、膜破面から推測される膜厚は～500 nm 程度であった。

3.1 膜の成分分析（XPS）および回折測定（XRD）

作製した膜の Al/Si の比を XPS 測定により分析した。分析結果と仕込み組成をプロットしたものを図 3 に示す。Al 量が少ない領域では室温乾燥・120°C 乾燥ともに仕込み量に近い分析値を示したが、仕込みの Al 量がリッチになるほど仕込み量と分析値との解離が顕著になった。室温乾燥の膜ではより Al がリッチに、120°C 乾燥の膜では Si がリッチな状態へ変化した。SEM 写真の結果と併せて考えると、室温乾燥の膜では膜表面に析出物は突出していることから、この析出物は Al 系の化合物であると考えられる。また、

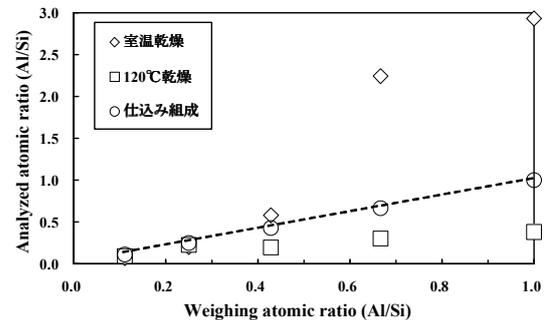


図 3 膜表面の組成分析結果

Al/Si	1/9	2/8	3/7	4/6	5/5
室温					
120°C					

図 2 室温および 120°C 乾燥した試料の SEM 写真

120°C乾燥の膜では表面層が形成されており、この層はSiリッチなものであり、その下部にAlリッチな析出物が存在すると考えられる。室温乾燥と120°C乾燥での違いが生じる理由として、乾燥過程における溶媒（アルコール）の蒸発速度およびアルコキシドの加水分解・重縮合速度の影響が考えられる。

図4に室温乾燥した膜のX線回折パターンを示す。2θ = 20~30° および 47°付近に観測されたピークはPETに由来するピークである。Al/Si ≤ 4/6の試料ではPETのピーク以外は観測されておらず、X線的に非晶質の膜であると考えられる。一方、Al/Si = 5/5の試料において2θ = 14°付近のピークは同定が困難であったが、水酸化アルミ系（ペーマイト）のピークに最も近かった。SEM写真においても室温乾燥のAl/Si = 5/5の試料で析出物が確認されており、水酸化アルミが析出したものであると考えられる。また、120°C乾燥の試料ではSEM写真でAlリッチな組成では析出物が確認されていたが、XRD測定ではPET以外のピークは観測されなかった。この析出物は室温乾燥の試料と同様なものであると推察されるが、結晶性が低いため回折ピークが観測されなかったと考えられる。

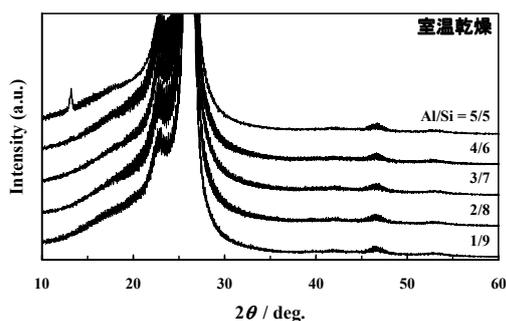


図4 室温乾燥した膜のX線回折パターン

3.3 透過率測定

図5に室温乾燥した試料の可視光領域での透過率スペクトルを示す。Al/Si ≥ 4/6の膜ではAlがリッチになるほど透過率が低下し、Al/Si = 5/5の膜では可視光の全領域で80%以下と大幅に低下した。Al/Si ≤ 3/7の膜は透過率80%以上であり、比較的透明な膜であった。

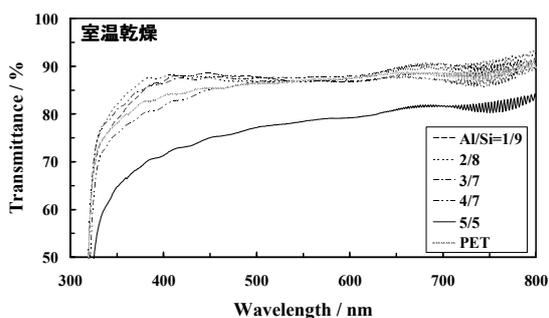


図5 室温乾燥した膜の透過率スペクトル

た。また、120°C乾燥した膜では組成による大きな透過率の変化はなかったが、短波長領域でAlリッチな膜の透過率が低下していた。透過率の低下は析出物の有無、およびそのサイズが影響していると考えられる。

4 まとめ

有機-無機（二成分）ハイブリッド膜の作製のために、Al₂O₃-SiO₂膜作製条件を検討した。

溶媒への溶解度を考慮してAl原料にはアルミニウムアセチルアセトナートを使用した。Al/Si = 1/9~5/5の組成で室温・120°C乾燥の膜を作製した結果、Al/Si ≥ 4/6の膜ではAl系と考えられる析出物が確認された。この析出物によって膜は光を散乱し不透明となった。そのため、本報告の作製条件ではAl/Si ≤ 3/7の組成で良質な膜が作製できることが分かった。ただし、加水分解速度の調節によって、より広い範囲の組成で膜を作製することも可能であると考えられる。今後の有機物とのハイブリッド化に向けて、有用な知見が得られた。

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).

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 —

伊藤公一*
ITO Kouichi

川澄一司*
KAWASUMI Kazushi

高畑宏亮*
TAKAHATA Hiroaki

山越美香
YAMAGOSHI Mika

横井川正美*
YOKOIGAWA Masami

中島 孝*
NAKAJIMA Takashi

要旨

バブル経済が過去のものとなり今、人々は個人の生活を見つめなおし、新しい価値観を探っています。これまでのブランド、つくられた流行に必ずしも重きをおかず、自分の感性でものを見るという原点に立ちかえったものづくりが求められています。今回の研究テーマは、そうした人々の動きをとらえようとした試みの一環です。

21年度は、研究の中間発表として「信楽土まつり」の開催に合わせ関係業界及び一般に向けて研究成果の展示発表を開催した。

1 まえがき

国内のモノづくり産業では経済産業省が提唱する「感性価値創造イニシアチブ」を始め、近畿経済産業局の「ものづくりデザイン活性化」、さらに県の新産業振興課の「感性価値創造支援事業」、「感性価値創造デザイン調査事業」など、行政主導による第四の価値観「感性価値」によるモノづくり産業の強化が推進されている。一方、信楽焼業界では食卓用品をはじめインテリア関連企業が多数を占めるが、国内経済の後退によって消費の低迷が響き、生産額がピーク時に比べ二分の一にまで落ち込み、従来型の製品展開ではとても活性化は望めなくなってきた。こうした状況を打開するため、過去の優れた技術や技能を検証しながら、それに新たな技術を組み合わせる新しい信楽焼の再構築を図り、消費者の五感に訴える新たな価値観＝感性的価値を重視したモノづくりに取り組んだ。

2 素材・技術・試作品の開発

2.1 『信楽透器』（特許・商標出願中）

信楽焼の陶土の調合技術を活かし、光をとおす素地を開発しました。現在は照明器具への応用を進めている。

試作品の特徴

従来の透光性磁器は長石などの融剤が焼成中にガラス化することにより光をとおす性質を持ちました。しかしこの素地は透明な石英ガラス粉末を骨材として大量に配合することにより透光性を得るものです。厚さ

1mmの素地を透光性磁器と比較すると、人の視感度が高い緑色光の透過率は2.5～3.0倍です。また光ファイバー用の石英ガラスを使用しているため、厚い素地でも光がとおります。

・従来の透光性磁器は品物が焼成中に軟化変形し易いものでした。しかし今回の素地は長石を添加しておらず、軟化温度が1700度の石英ガラスを骨材としているため品物が窯の中で変形しにくく、焼成温度にも幅があります。

・従来の透光性磁器は粘土鉱物の添加率が低いため泥漿を石膏型に鑄込んで成形する方法が一般的でした。しかしこの素地は手びねりやろくろ成形に適しています。また熱膨張係数が陶器の素地と同等であるため、従来の陶土と練り込み技法により接合したり、釉を施したりすることが可能です。

研究開発の要点

・さまざまな粒度の石英ガラス粉末を混合し、骨材の最密充填化を図りました。

・特殊な粘土鉱物が可塑性付与材と融剤の役割を果たしています。

・通常の信楽焼と同じ1250℃で焼成することができます。





2.2 『感光性樹脂を利用したタタラ成形技法』

陶磁器の量産には、石膏型を使用する場合がありますが、石膏型のみで多様なデザインを実現するにはコストと手間を要します。そこで紫外線照射により硬化する感光性樹脂を利用したタタラ成形技法を提案しました。

試作品の特徴

感光性樹脂を用い素地に凹凸のある模様を施すことで、化粧や釉薬などその後の加飾によって様々な土の質感を表現できます。また、原稿はデジタルデータで作成するため複雑な模様やバリエーションを作ることが可能です。

研究開発の要点

前述のとおり、感光性樹脂は紫外線照射により硬化し、紫外線が照射されなかった部分を水で洗い流すことで凹凸のある樹脂版を作ることができます。この樹脂版を練り土とともに圧延機に通すことで、練り土に凹凸が写ります。そうしてできた板状の練り土でタタラ成形をすると、素地にレリーフ状の模様を施したようになります。



応土鍋がユーザーから望まれています。現在、市販されている IH 対応土鍋の発熱体には、主に銀が使用されています。しかしいくつかの課題があり、ひとつには銀発熱層が薄いため水蒸気などによる断線、また、銀の融点が低いため高温による劣化、さらに異常発熱による調理器具の破損などの課題があります。これらの課題を考慮した新たな IH 対応土鍋の開発研究を行いました。

製品の特徴

本研究では安価で融点の高いニッケルを導電材料とし低膨張セラミックスと組み合わせることで新たな IH 対応土鍋の開発研究を行いました。

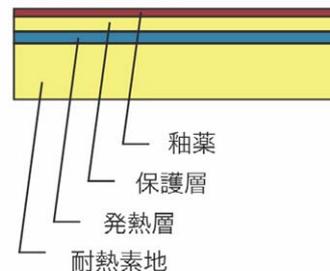
研究開発の要点

〈ニッケル・セラミック複合体〉

土鍋の素地もそうですが、ほとんどの物質は温度が上がると膨張します。しかし、Li2O、Al2O3、SiO2 からなるセラミックは、その組成によっては負の膨張係数（温度が上がると収縮します）を示します。今回は発熱体と土鍋素地、保護層の熱膨張を調整しサンドイッチ構造にすることにより、従来製品に比べ発熱体が損傷しにくく、洗浄や直火にかけても発熱体が傷むことなどを考慮しました。



■底部の断面図



■銀発熱体との比較

	発熱層の厚み	焼き付け温度
銀	数百μm	800℃前後
ニッケル	1~2mm	1200℃前後

2.3 『IH 対応調理器具』（特許出願中）

近年、電磁調理器（IH 調理器）の普及により IH 対

2.4『廃ガラスカレットを利用したインテリア製品』

空き瓶を砕いたガラスカレットと陶器を組み合わせたインテリア製品。廃ガラスの有効利用の提案。

試作品の特徴

○スタンドグラス風飾り小窓

陶器の枠内にガラス粒を敷き詰め熔着したもの

○水栽培用植木鉢

耐熱石膏や陶器素地等で作られた型にガラス粒を詰め込み、ガラス粒同士をその間に水が通り抜ける空隙を残して熔融させたもの。鉢ごと水に浸けることで水栽培用土に水遣り、水切りができる。用土に高分子吸収ポリマーなど光をとおすものを使用すれば鉢全体が透光性をもつ。

研究開発の要点

廃ガラス粒は微細なものを取り除き透光性を高めた。陶器とガラスの質感の対比、ガラスが光に映えるインテリア小物をデザインした。



2.5『こだわり素材による陶製風鈴』

蝉の鳴き声に蒸し暑さを感じ、風鈴の音には涼感を得ます。われわれの感性に占める聴覚の割合は意外に大きいように感じます。車の騒音、携帯の着信音などが輻輳する日常では、風鈴の音色は川のせせらぎ、小鳥のさえずりなどととも忘れ

られている音のひとつではないでしょうか。

試作品の特徴

従来の信楽焼素地では澄んだ音が出ないため、過去に研究したよく焼き締まる素材を用いて試作しました。ファンの付加により、風のない業務空間でも自然な音が安定して出るようにしました。

研究開発の要点

砂鉄系重量素地(砂鉄 85%)、廃ガラス素地(廃ガラス 85%)、アルミナ など特殊なものであり、素地の焼結だけではなく、鑄込み成形に適したスラリーの調整法などもポイントになります。また、本体部以外にも振り子、吊り糸、短冊の設計もいい音の出すための重要な要素になります。



2.6『未利用含鉄資源による窯変釉薬』

信楽焼産地周辺には、多くの鉱山があり建設用砕石や陶器の原料として利用されています。しかし、その粉碎・精製工程で微粒の土石が発生し、使用されずに多くのコストをかけ処分しています。

そこで、これらを地域資源として活用し、その原料特有の色調や質感の付加価値を持つ釉薬を試験し、それを使った花器を試作しました。

試作品の特徴

未利用資源として砕石や長石の洗浄工程などから発生する微粒の土石を地域特有の陶器原料として活用しました。

研究開発の要点

各土石の粒度や成分分析など特性把握により、粒子径(メジアン径)で約 9~12 μ m であることから粉碎せずにそのまま使用でき、鉄分を約 6~7%含むことで鉄系釉薬の原料として、冷却還元焼成により、独特な油滴状模様の金属光沢を与えることを確認しました。



2.7 『フリースツール』

使い手の感性を製品に取り入れるために、組み合わせ方によって、形状や使い方を自由(=フリー)に変化できる陶製ツールを提案しました。

試作品の特徴

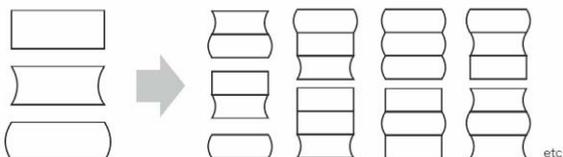
3種類の基本形状とさまざまな種類の組み合わせにより、形や表情を変化させ、1段から3段程度で積み重ねて使用できる陶製品です。使い方も、ツールだけでなく、鉢カバーやローテーブル、屋外小物入れなど、使い手の工夫により自由に使えます。

研究開発の要点

基本的形状の上下を同じ直径にすることにより、積み重ねの組み合わせが自由にできます。固定は、4か所の穴を結束バンドや紐(ひも)で行い、取り外しができるようにしました。



■組み合わせパターン



3 展示発表

研究成果を関係業界及び一般に対して展示発表を行った。

・タイトル

『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～

会 期 : 平成 21 年 10 月 10 日～11 月 15 日

会 場 : 滋賀県立陶芸の森 信楽産業展示館

主 催 : 滋賀県工業技術総合センター

信楽窯業技術試験場

入場者 : 19, 192人



○アンケート結果

試作展初日からの3日間は信楽陶器まつり開催中でもあり5491名が来場されました。そのうち約300名の方に試作品についてアンケートをお願いしました。回答者の年齢層は60歳代が最も多く、次いで50歳代、40歳代、30代、20代の順となっています。男女別では6:4の比で男性が多く、住所別では県内(町内除く)27%、県外61%、信楽町内11%でした。また職業別では会社員の方が4割を占め、続いて主婦の方、自営業の方の順でした。

展示品については、新素材開発・新製品開発・環境関連研究・人材育成への期待が高く、透光性陶器、IH土鍋、リサイクル製品に関心が集まりました。

県産資源を用いたパイルアップセラミックスの開発（第二報）

横井川 正美*
Masami Yokoigawa

要旨 昨年度からセラミックス原料をペレット状、ひも状に押し出し、それを積み重ねることで構造化した多孔質セラミックスをパイルアップセラミックスと名付けて研究している。特徴としては、従来の保水性（吸水性）だけでなく、傾斜させることで内部の水を排出する機能がある点である。本年度は図1に示す縦型造粒装置を導入したので、これを用いてペレット径や焼成温度などの条件の違いが機能に及ぼす影響について調べた。

1 はじめに

パイルアップセラミックスは昨年度から研究を始めた全く新しいタイプのセラミックスである。この研究には4つの視点（LENS）がある。まずは、地域資源の活用であり、滋賀県を代表する鉱産資源であるアプライト（珪長石）を使用すること（Local）。そして、製造時に有害ガスの発生がなく、製品は浄化などの環境分野で利用されること（Environment）。さらには、既存製品にはない新しいジャンルのものであること（New）。最後に、製品開発におけるこだわりや物語製、特異な外観などで視覚（五感）に訴えるなど感性価値対応製品であること（Sensitivity）。

2 実験内容

2.1. 使用原料

信楽産の長石粉末は一般的な組成のNCクレー（大福長石）、粘性原料としては土岐口水ひ蛙目および米国産スーパーボンド（バントナイト）、発泡材には昭和電工製の高品位微粉研磨材グリーンデンシック GC#4000（炭化珪素）を用いた。天然原料の化学分析値を表1に示す。

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
NCクレー	77.8	12.5	0.12	0.05	0.49	0.01	4.88	3.23	0.50
水ひ蛙目	49.1	33.8	1.56	0.90	0.16	0.34	0.93	0.12	12.5
バントナイト	68.6	16.3	3.88	0.15	1.49	1.72	0.49	1.80	4.96

2.2 調合割合と混合プロセス

調合割合については、アプライトを用いた高温タイプの組成物を用いた。調合割合は表3に示す。

表2. 素地の調合割合（重量%）

	NCクレー	水ひ蛙目	バントナイト	炭化珪素
高温用	80	15	5	0.4

*滋賀県工業技術総合センターセラミック材料担当

原料はすべて粉末であるが、炭化珪素は添加量が少ないため、一定量の長石と水（株）品川製作所製の万能混合攪拌機の中に入れて攪拌した後、残りの原料や追加の水を入れて適正な粘性の練土に仕上げた。なお、この時の硬度はNGK製の粘土硬度計で8、水分は19.8%であった。

2.3 試験体作製方法と焼成

ペレット作製には昨年度は筒井理化学器械（株）製の卓上顆粒製造機 KAR-130 形（図1）を用いたが、今年度はアキラ機工（株）製の縦型造粒機 AVG-5 型（図2）に変更している。



図1. 円筒形造粒機



図2. 縦型造粒機

図1が手で圧力を加えるタイプに対し、図2はスクリーンが回転して押し出すので生産性が高い。

なお、縦型造粒機でもあっても、ひも状成形体はくっつきやすいのでドライヤーで熱風を当てて表面を乾燥させる必要があった。

構造化のための成形はアルミナ粉末を塗布した耐火物で70×100mmの枠を作り、そこへ表3に示す量のペレットを充填する方法を用いた。充填量については表3に示すように1調合で2段階（薄、厚）に変化させた。

表3. 型枠へのペレット充填量

1mm 薄	2mm 薄	3mm 薄	ボール薄
50g	60g	70g	100g
1mm 厚	2mm 厚	3mm 厚	ボール厚
100g	120g	140g	200g

焼成については丸二陶料製の6kwの電気炉を用い、1000℃まで200℃/min、1000℃から最高温度まで100℃/minとし、最高温度で30分保持したあと、炉冷した。



図3. 焼成試験体の外観（1200℃、薄）

2.4 評価方法

パイルアップセラミックスを成立させるための基礎的なパラメータとして、焼成前ペレットのかさ密度がある。すなわち、一定体積の容器に入れた時の単位体積当たりの重量である。この測定には100mlのビーカーを用いた。また、焼成体のかさ密度は外寸と重量から求めた。

パイルアップセラミックスの水特性については、保水率（試験体を水の沈めた後、平行に引き上げた時に含む水の割合）、吸水率（保水率を求めた後、試験体の角を下にして排水した後に含む水の割合）、排水率（保水率から吸水率を引いた値）の3つの値を求めた。

3 結果とまとめ

焼成前と1200℃で焼成した後（薄、厚）の試験体のかさ密度の比較を図4に示す。なお、1250℃で焼成したのものについては0.03~0.11範囲で密度は低下しているが傾向は同じである。

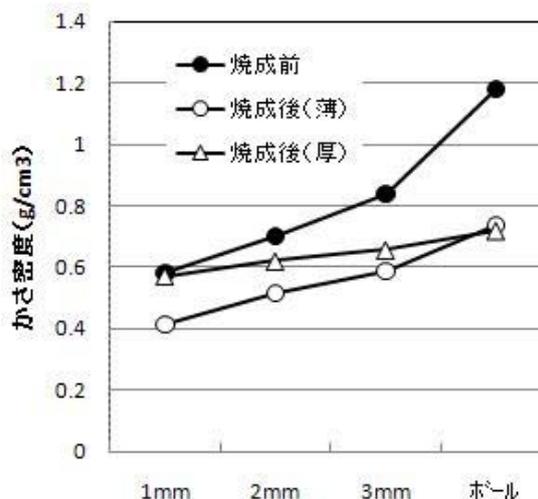


図4. かさ密度の比較

焼成後のかさ密度の全体的に低下するのは素地自体が発泡するためである。なお、ペレット径が小さい場合は空隙が多いため、厚くなると自重で密度が高くなりやすい。

表4. 焼成体の吸水率、保水率

	1200℃ 吸水率	1200℃ 保水率	1250℃ 吸水率	1250℃ 保水率
1mm薄	19.9	80.3	18.9	66.8
2mm薄	9.1	39.5	8.0	35.3
3mm薄	7.9	25.9	6.3	24.6
ボール薄	5.8	20.6	4.3	17.5
1mm厚	20.6	67.6	19.8	56.3
2mm厚	8.6	34.7	7.9	30.1
3mm厚	7.5	24.4	5.6	21.4
ボール厚	5.4	16.9	4.4	16.3

表4に焼成体の吸水率と保水率を示す。吸水率についてはかさ密度と同じ傾向を示すが、保水率はペレットの径の影響がかなり大きい。これは線径が細くなると気孔率も増えるのだが、むしろ比表面積の増大により付着した水が落ちにくくなっていると考えられる。

径の小さいペレットを用いたパイルアップセラミックスでかなり保水率を持つのが確認できたが、径が細くなるにつれてその強度は大幅に低下する。ペレット同士の結合が発泡化という点も強度低下の要因の一つである。

今後はこのセラミックスの高強度化のための素材やプロセスの改善、強度不足をカバーするための手法を関連企業とともに検討し、建材、環境資材、農業資材などの用途に普及させたい。

参考文献

- 1) 横井川正美：平成20年度滋賀県工業技術総合センター研究報告（抜粋版），7-9(2009)

未利用砕石微粉末土石の特性と釉薬への活用について

中島 孝* 横井川正美*
NAKAJIMA Takashi YOKOIGAWA Masami

要旨 滋賀県内の砕石加工業者などの廃水処理施設や集塵施設から発生する微粒の土石については十分な用途がなく、産業廃棄物として処理され、多額の経費が必要とされている。

そこで本研究では、その微粒土石について、組成や粒度、焼成性状などの特性把握をおこなうことで、含鉄原料として釉薬原料への活用を検討し、調合や焼成方法を工夫することで新たな地域原料としての可能性を検討した。

1 まえがき

現在、滋賀県内の砕石加工業者や長石粉砕加工業者などの廃水処理施設や集塵施設から発生する微粒の土石については十分な用途がなく、産業廃棄物として処理され、甲賀市内のある企業では年間数万トン発生し、数千万円の多額の経費が必要とされ、その活用方法についても模索中である。

そこで本研究では、それら数種類の微粒土石について、化学組成や鉱物組成、粒度分布や焼成性状などの特性把握をおこなうとともに、釉薬原料への活用を検討した。

その分析結果と参考比較原料として益子焼で使用される赤粉と島根県の石州瓦などで使用される来待石の分析値⁽¹⁾を合わせて表1に示す。

この表より、4種類の土石粉末の化学組成については、SiO₂を主体とし、次にAl₂O₃を多く含み、Fe₂O₃として約5.5~6.7wt%含む含鉄原料とし、赤粉や来待石などの含鉄原料と同様に陶磁器製品に使用可能な成分構成であることが分かった。

2 各土石の特性評価

2.1 化学組成について

滋賀県内の砕石加工業者や長石粉砕加工業者などの廃水処理施設から発生する廃水の凝集沈殿処理後の脱水ケーキや集塵施設が回収された微粉末土石：(1) バラス洗浄脱水粉末、(2) 砕石集塵粉末、(3) 長石洗浄脱水粉末、(4) 砕石脱水粉末の4種類について、蛍光X線分析装置(理学電機製 SYSTEM-3270E)による定量分析をおこなった。

2.2 鉱物組成について

次に各土石粉末の鉱物組成についても、X線回折装置(理学電機製 RINT-2500V)により定性分析をおこなった。その分析結果を図1に示す。

その結果より、各土石粉末とも量差はあるが、石英(Quartz)、長石(Albite, Microcline)、粘土(Kaolinite)、緑泥石(Clinocllore)、雲母(Muscovite)を含み、同質な鉱物で構成されていることがわかる。

表1 各土石粉末の化学分析値

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss	(wt%)
(1) バラス洗浄脱水粉末	67.2	13.5	5.54	0.04	2.04	2.01	3.06	1.83	3.14	蛍光X線分析 (ガラスビード 検量線法)
(2) 砕石集塵粉末	60.4	16.5	6.34	0.80	1.51	2.48	3.88	1.38	5.61	
(3) 長石洗浄脱水粉末	60.8	19.5	6.70	0.50	0.80	0.15	3.28	2.54	5.03	
(4) 砕石脱水粉末	56.2	25.1	6.21	1.80	1.04	2.82	1.04	0.00	5.35	
(参考比較)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss	(wt%)
赤粉(益子)	63.97	13.48	6.16	0.67	3.48	1.81	1.69	2.31	6.11	釉調合の基本 (改訂増補版)より
来待石	61.28	15.86	5.88	0.63	5.36	1.88	1.3	3.68	3.94	

*滋賀県工業技術総合センター

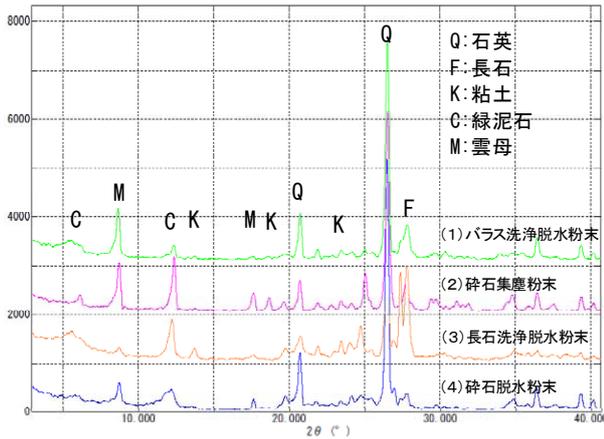


図1 各土石のX線回折測定

2.3 粒度分布について

次に各土石粉末および市販釉薬粉末について、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置（堀場製作所製 LA-950V2）により粒度分析をおこなった。その分析結果を表2、図2に示す。

その結果より、30μm以上の粒子が10%前後多いものの各土石粉末のメジアン径（50vol%径）は約9~12μmで市販釉薬粉末と同等であり、粉碎せずに釉薬原料として使用することも可能であることがわかる。

表2 各土石の粒度比較

	メジアン径 (μm) (50%径)	10%径 (μm)	90%径 (μm)	≤30μm 積算%
(1) バラス洗浄脱水粉末	9.2	4.2	53.2	85.5
(2) 砕石集塵粉末	11.8	5.5	61.4	78.7
(3) 長石洗浄脱水粉末	11.6	5.6	46.2	84.3
(4) 砕石脱水粉末	9.8	4.3	43.7	86.3
市販釉薬粉末	10.2	4.6	22.6	94.2

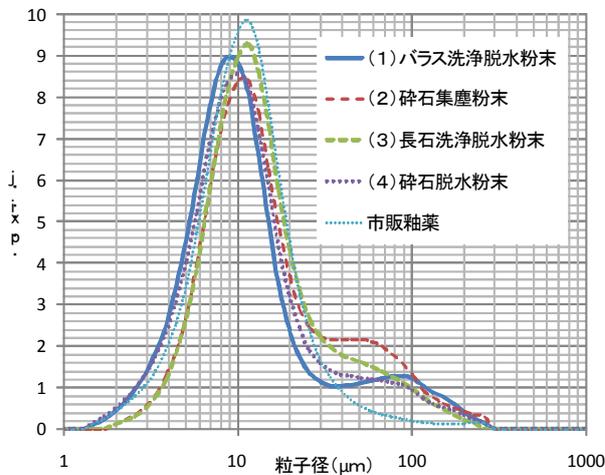


図2 各土石の粒度分布

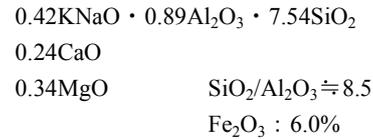
3 釉薬原料への検討

3.1 ゼーゲル式と焼成性状について

次に各土石粉末について、その組成よりゼーゲル式（釉式、釉薬の分子式）に置き換え、SiO₂/Al₂O₃ 比と酸化鉄の添加割合として示す。

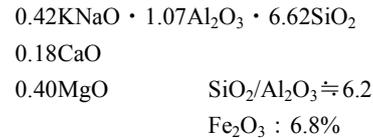
また、信楽陶器用素地に釉薬として施した試験ピースを電気炉（9 kW）による酸化焼成（OF）とガス炉（0.2m³）による還元焼成（RF）、SK 9（オルトニコーン）した焼成性状も合わせて示す。

(1) バラス洗浄脱水粉末



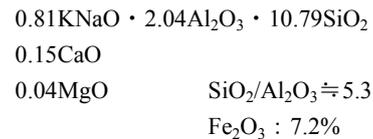
(OF:SK 9) こげ茶色、茶色油滴状斑紋
(RF:SK 9) 茶色、半光沢

(2) 砕石集塵粉末



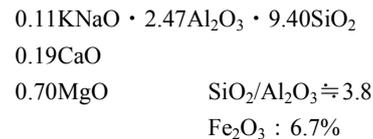
(OF:SK 9) こげ茶色、半光沢凹凸状態
(RF:SK 9) 茶色、マット凹凸

(3) 長石洗浄脱水粉末



(OF:SK 9) こげ茶色、不溶
(RF:SK 9) こげ茶色、マット

(4) 砕石脱水粉末



(OF:SK 9) こげ茶色、不溶
(RF:SK 9) こげ茶色、マット

また参考比較として、赤粉と来待石のゼーゲル式と加藤悦三氏の示す⁽²⁾黒天目釉と柿釉のゼーゲル式、酸化鉄の添加量を示す。

・赤粉（益子）

0.34KNaO・0.82Al₂O₃・6.56SiO₂
0.38CaO
0.28MgO SiO₂/Al₂O₃≒8.0
Fe₂O₃：6.6%

・来待石

0.34KNaO・0.72Al₂O₃・4.75SiO₂
0.44CaO
0.22MgO SiO₂/Al₂O₃≒6.6
Fe₂O₃：6.3%

・黒天目釉

0.30KNaO・0.45Al₂O₃・4.70SiO₂
0.50CaO
0.20MgO SiO₂/Al₂O₃≒10.4
Fe₂O₃：8%

・柿釉

0.50KNaO・0.80Al₂O₃・4.50SiO₂
0.30CaO
0.20MgO SiO₂/Al₂O₃≒5.6
Fe₂O₃：10%

これらのゼーゲル式から、赤粉や来待石、通常の鉄系の釉薬と比較して、（１）ガラス洗浄脱水粉末は、MgOが0.34モル、SiO₂が7.54モルと若干多いが、４種類の中ではいちばん、柿釉の組成に近いことが分かる。（２）碎石集塵粉末と（４）碎石脱水粉末は、さらにMgOが多く、（３）長石洗浄脱水粉末と（４）碎石脱水粉末では、Al₂O₃が２モル以上になり、釉薬としては溶けにくくなり、酸化焼成では不溶となった。

酸化鉄の量は、6.0～7.2%であり、赤粉や来待石と同等で、単体や割合を多く使用すれば、ある程度の鉄の含有量を保てることで鉄釉薬としての特徴が得られるものと考えられ、実際に焼成性状においても、

（１）ガラス洗浄脱水粉末については、単体で釉薬に使用すると還元焼成では、柿釉と同様な性状を示し、電気炉による昇温時には酸化SK9で焼成し、冷却過程で1000℃までガスバーナー（ブタン・プロパン混合）による冷却還元処理を行うことで、特徴的なマット質で金属光沢のある油滴斑紋を示した。

また、（１）ガラス洗浄脱水粉末と（２）碎石集塵粉末については、石灰石10%を配合することで次のようなゼーゲル式で、還元SK9で焼成することで、黒天目釉薬に近い性状を示した。

- ・（１）ガラス洗浄脱水粉末：90wt%
石灰石（炭酸カルシウム）：10wt%

0.24KNaO・0.51Al₂O₃・4.31SiO₂
0.57CaO
0.19MgO SiO₂/Al₂O₃≒8.5
Fe₂O₃：5.4%

- ・（２）碎石集塵粉末：90wt%
石灰石（炭酸カルシウム）：10wt%

0.24KNaO・0.62Al₂O₃・3.82SiO₂
0.53CaO
0.23MgO SiO₂/Al₂O₃≒6.2
Fe₂O₃：5.7%

4 まとめ

滋賀県内の碎石加工業者や長石粉砕加工業者などの廃水処理施設や集塵施設から発生する微粒の土石の有効活用のための特性評価と釉薬原料への活用の可能性を検討した結果、いずれの原料においても酸化鉄を同程度含み、比較的似た組成、粒度分布であることがわかった。釉薬原料への検討では、酸化鉄を6.0～7.2%を添加することと同じことから、原料の特徴を生かし鉄系の釉薬を検討したが、単体で釉薬性状を示すものは２種類であり、釉薬原料として使用するには成分評価とともに十分な焼成性状の確認が必要である。しかしながら、石灰石などの熔融原料を添加することでもいずれも釉薬性状を示すことを確認した。

本報告では各土石の基本性状と一部の調合のゼーゲル組成などを示すだけであるが、さらに他の原料として、長石や灰系の原料などと調合することや焼成条件を検討することで特徴ある釉薬を作ることが可能であり、さらに地域原料として陶器製品に活かすことで、さらなる付加価値が与えられるものと考えます。

そこで平成21年度試験場試作展「感性価値対応型陶器製品の開発研究Ⅰ」において、これらの土石原料を釉薬原料として使用し、地域特有の原料資源としてこれらの含鉄土石原料を活用することで消費者の感性に訴える製品作りの参考品として、花器製品を試作した。

今後はこの研究をきっかけに、さらなる用途開発に繋げていきたいと考えます。

参考文献

- (1)加藤悦三：改訂増補版「釉調合の基本」150
- (2)加藤悦三：改訂増補版「釉調合の基本」146,148

電気化学分析法による農作物中のカドミウム分析法の研究

坂山 邦彦*

SAKAYAMA Kunihiko

要旨 ほう素ドーブ型ダイヤモンド電極を用いた電気化学分析法によって農作物に含まれるカドミウムのスクリーニング分析法を確立することを目的とし本研究をスタートさせた。この測定方法は灰化分解等の前処理が必要であり、これら前処理を含めスクリーニング分析が可能であるかを本年度検討した。試料は、玄米とホウレンソウとシマイクロウェーブ分解装置を用いて完全灰化分解することができた。また、電気化学分析法は、微分パルスアノードリッパング法によって玄米およびホウレンソウ中のカドミウムの検出をすることができた。

1 はじめに

食の安全性について話題の多い昨今ですが、国内では食品衛生法において多くの規定があり、カドミウム含有量についてはお米、清涼飲料水及び粉末清涼飲料について基準値が設けられている。お米の基準値は1mg/kg未満となっているが、平成20年7月から開催された薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会食品規格部会において食品からのカドミウム摂取のリスク管理について審議が行われた。その結果、お米中のカドミウムの基準値を0.4 mg/kg以下に改正することとされ、平成22年2月に薬事・食品衛生審議会から答申がなされた。この改正内容については、平成22年4月に関係告示が公布され、平成23年2月28日より施行されることとなっている。

また、国際的にはコーデックス委員会（FAO/WHO合同食品規格委員会）でお米以外の多くの農作物に対してカドミウム含有量基準が設けられており（表1）、今後、日本でも法制化される可能性があるものと思われる。

表1. コーデックス委員会のカドミウム基準値

食品群	基準値 (mg/kg)	備考
穀類(そばを除く)	0.1	小麦、米を除く ふすま、胚芽を除く
小麦	0.2	
ばれいしょ	0.1	皮を剥いたもの
豆類	0.1	大豆(乾燥したもの)を除く
根菜、茎菜	0.1	セロリアック、ばれいしょを除く
葉菜	0.2	
その他の野菜 (鱗茎類、アブラナ科野菜、 ウリ科果菜、その他果菜)	0.05	食用キノコ、トマトを除く
精米	0.4	
海産二枚貝	2	カキ、ホタテを除く
頭足類(イカ及びタコ)	2	内臓を除去したもの

* セラミック材料担当

このような背景を下に、当然のことながらこれら基準に適合しているかの検査する方法も重要になる。現在では、ICP-MS等の非常に高価な分析機器を使用しており、すべての試料に対して分析をおこなうことは不可能である。そこで、数百万円で整備でき高感度な分析が可能な電気化学分析に注目し、精密な分析の前段階としておこなうスクリーニング分析法として利用できないか検討することとした。

2 実験内容

電気化学分析をおこなうには試料を灰化分解し溶液化する必要がある。したがって、この前処理方法も含め検討することとし、電気化学分析法としてはアノードリッパング法の1種である微分パルスボルタンメトリー法（以下、DPVとする。）を採用した。

農作物系試料には、玄米標準試料として市販されている独立行政法人国立環境研究所 NIES CRM No. 10 玄米粉末 Cd 高レベル（以下、玄米標準試料とする。）と SRM1570a Spinach Leaves（以下、ホウレンソウ標準試料とする。）を用いた。

2.1 前処理方法

公定法に採用されている前処理方法は、硫硝酸灰化-溶媒抽出（DDTC-MIBK）法であるが、この方法では非常に時間がかかるので、短時間で灰化分解可能なマイクロウェーブ分解法と酸抽出法について検討した。

マイクロウェーブ分解法については、硝酸のみで完全灰化分解することを目的とし条件だしをおこなった。なお、利用した装置は、Anton Parr 社製の Multiwave 3000 である（図1）。



図1 マイクロウェーブ分解装置本体
(Multiwave 3000: Anton Parr 社製)

酸抽出法については、抽出溶媒として塩酸を用い、その濃度および抽出時間について検討した。

おのおのの前処理方法が適切かどうかを判断するために実際のカドミウム濃度を分析し評価した。分析には、原子吸光度計（バリアン社製 AA240）を利用した。

2.2 電気化学分析法 DPV について

DPV 法には、ALS 製 Electrochemical analyzer Model 1212A あるいは Model 720C-S のポテンシostatを用いた。電解セルには、図 2 の 3 電極方式を採用し、作用電極をほう素ドープ型ダイヤモンド電極（以下、BDDE とする。）、参照電極を Ag/AgCl 電極（BAS 製 RE-1B）、対極を白金電極とした。

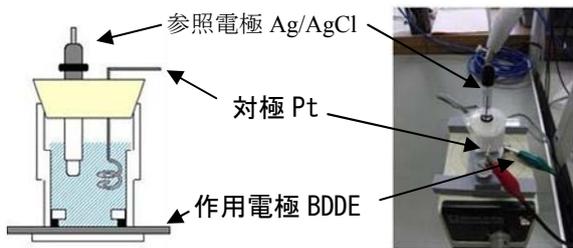


図 2 電解セル

まず、最初に DPV 法で本当にカドミウムのピークが確認できるかを検証するため、市販の原子吸光度用カドミウム標準液を任意の濃度に調整して DPV をおこなった。その後、玄米標準試料とホウレンソウ標準試料を灰化分解し調整した測定溶液の DPV 測定をおこなった。

3 結果

3.1 前処理方法の検討結果

本来、マイクロウェーブ分解装置で有機物系を灰化分解する場合、1 個の压力容器に入れる試料重量は 0.1 g ~ 0.3 g で、多くても 0.5 g である。今回、玄米試料は 1.0 g、ホウレンソウ試料は 0.5 g での灰化分解が可能であることがわかった。ホウレンソウは 1.0 g でおこなった場合、压力容器のキャップが破裂した。

今回使用したマイクロウェーブ分解装置は 4 本の压力容器を同時に処理した。玄米標準試料では、容器によって温度にバラつきがあり、170°C 以上を常に保持していた 3 本については無色透明な溶液を得ることができた。しかし、約 167°C であった 1 本は透明ではなかったが淡黄色となった。ホウレンソウ標準試料は、玄米標準試料よりも温度が上がりやすく常に 190°C 以上であったため無色透明な溶液を得た。従って、農作物系の試料は 170°C 以上の温度になるように設定すれば、無色透明な完全灰化分解が可能であると考えられる。なお、灰化分解時間は冷却も含めて 75 分間でおこなった。

次に酸抽出法では、抽出溶媒の塩酸濃度と抽出時間について検討した。方法はテフロン容器に玄米標準試

料を約 1.0 g 入れ、任意の濃度に調整した塩酸を約 25 ~ 30 ml 加え、一定時間浸漬後、ろ過し抽出液とした。その後、原子吸光度計（バリアン社製 AA240）でカドミウムの濃度を測定しました。その結果を表 2 に示す。

表 2 カドミウムの塩酸抽出結果

	処理試料量 (g)	処理時間 (時間)	塩酸濃度 (M)	塩酸量 (ml)	測定値* (mg/kg)	認証値 (mg/kg)
玄米標準試料	1.0362	24	0.1	30	1.6	1.82 ± 0.06
	1.0078		0.3	25	2.07	
	1.0339		1	30	2.07	
	1.0074	0.5	0.3	25	1.91	
ホウレンソウ標準試料	1.0494	24	1	30	2.82	2.89 ± 0.07
	1.0378		0.1		1.69	

表 2 の結果から、塩酸濃度が 0.1 M と薄い時は抽出量が認証値よりも小さく、0.3 M 以上では認証値に近い値を示した。また、抽出時間も 30 分と短い時間でも認証値に近い値を示したことから酸抽出法による前処理でも可能であると考えられる。実際に活用するには、繰り返し性や安定性等について検討する必要がある、条件についてもさらに詳細に詰める必要がある。

3.2 電気化学分析法 DPV について

市販の原子吸光度用カドミウム標準液を任意の濃度に調整し、DPV でカドミウムの検出確認をおこなった結果を図 3 に示す。約 -0.81 V の位置にピークを確認しカドミウムの濃度を濃くすることによってピークも大きくなることからカドミウムのピークであると判断した。

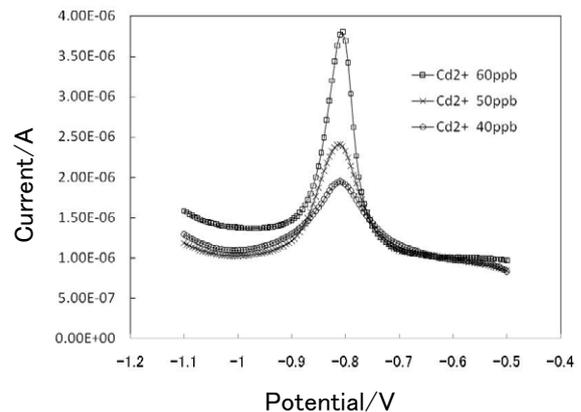


図 3 Cd 標準液の DPV 測定結果

次に玄米標準試料をマイクロウェーブで灰化分解して得た溶液に対して DPV 測定を試みた。最初、いろいろな条件で DPV 測定をおこなったがカドミウムのピークを確認することができなかった。正確な原因は不明であるが、玄米標準試料には、銅、亜鉛や鉄など様々な元素が含まれており、これらが妨害しているためではないかと考え、電解析出後の電解溶出過程において測定溶液を捨てブランク溶液に交換して電解溶出をお

こなつた。これにより、-0.82V 付近にカドミウムのピークが確認することができたため、この方法で玄米標準試料とハウレンソウ標準試料の DPV 測定をおこなつた。BDDE 上にカドミウムを電解析出するための濃縮電位を-1.7Vあるいは-1.2Vとし、濃縮時間を 300 秒でおこなつた。結果を表 3 に記載する。

表 3 DPV 法による農作物系標準試料中のカドミウム定量分析結果

	濃縮電位 (V)	測定結果 (mg/kg)	認証値 (mg/kg)
玄米標準試料	-1.2	1.49	1.82
	-1.7	0.83	
ハウレンソウ標準試料	-1.2	2.47	2.89
	-1.7	1.23	

玄米標準試料もハウレンソウ標準試料も DPV によりカドミウムのピークを確認することはできたが、玄米標準試料の認証値が 1.82 mg/kg であるのに対して測定結果は 1.49 mg/kg となつた。ハウレンソウ標準試料も認証値 2.89ppm であるのに対して 2.47ppm となつた。測定結果としては良い結果とはいえず、BDDE に十分濃縮されていないか、もしくは BDDE に濃縮されたカドミウムが十分溶出していないと考えられる。

4 まとめ

玄米標準試料およびハウレンソウ標準試料の灰化分解前処理において、マイクロウェーブ分解装置を利用することにより短時間で無色透明な溶液を得ることができた。

ほう素ドーブ型ダイヤモンド電極を用いた玄米標準試料とハウレンソウ標準試料中のカドミウムの電気化学分析では、残念ながら認証値と一致した値を導くことができなかった。しかしながら、カドミウムのピークを確認することができたことから、操作方法を含め条件を検討することでスクリーニング分析法として採用できる可能性があることを確認できた。

謝辞

ご指導ご教授いただきました立命館大学の白石晴樹教授に深く感謝をし、多大なるご協力を頂いた立命館大学の中島浩行氏および株式会社堀場製作所の山貫幹人氏、福島良助氏、永井博氏に深く感謝致します。

滋賀県工業技術総合センター
研 究 報 告

平成 22 年 8 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

REPORT
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE

