

ISSN 0914-3750

REPORTS
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE

1995 研究報告

滋賀県工業技術センター

目 次

研究報告

- 透明ボトルのエンボスマークの可視化（第1報） …… 1
— 一面微細形状と光学的機能の関係と対応に関する研究その1 —
河村安太郎
- ロボットの知的制御に関する研究（第2報） …… 5
深尾典久
- プラスチック廃棄物の選別技術に関する研究（第2報） …… 10
月瀬寛二、櫻井 淳、小川栄司
- プラズマ処理と金属蒸着膜との接着性（Ⅱ） …… 27
— 接着性におよぼす Weak Boundary Layer の影響 —
中村吉紀
- 機能性微粒子の利用技術に関する研究（第3報） …… 36
— 磁性微粒子の表面改質制御と複合化に関する研究 —
阿部弘幸、森崎久雄
- 高圧下での酵素反応を応用した機能性食品素材・医薬品材料の開発 …… 40
— 糖質関連酵素の反応生成物に及ぼす高圧効果と構造変化の把握 —
松本 正
- ゾルーゲル法によるフォトリソ材料の作成に関する研究 …… 45
前川 昭、小島一男
- 水質浄化用ゼオライト系多孔質材料の実用化研究 …… 49
前川 昭、松川 進
- 被覆処理材の特性評価に関する研究 …… 57
— プラズマ溶射材の引張荷重下での特性について —
今道高志

実験レポート

- 電磁波遮蔽材料の特性評価に関する研究（第1報） …… 62
— シミュレーションによる電磁波解析 —
木村昌彦
- バッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究（第5報） …… 65
小川栄司、中島 孝、亀井且有、井上和夫
- 音響特性による機械材料の非破壊評価技術に関する研究（第2報） …… 68
— 超音波表面波による溶射層評価に関する研究 —
井上栄一
- 県産原料によるセラミックスの開発研究（第2報） …… 73
— 無機中空体を用いた軽量セラミックス —
横井川正美
- 炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の特性評価に関する研究—その1— …… 78
— マトリックス樹脂の熔融粘度の成形性への影響について —
那須喜一

デザインレポート

- マルチメディア・デザイン・ネットワークに関する研究（第1報） …… 81
— インターネットによるデザイン情報発信基地の構築 —
野上雅彦
- 自然素材製品の開発（その3） …… 86

- 外部発表リスト …… 90

研 究 報 告

透明ボトルのエンボスマークの可視化（第1報）

（面微細形状と光学的機能の関係の解明と対応に関する研究その1）

河村 安太郎

Kawamura Yasutarou

要 旨 プラスチックボトル上の材質マークを画像処理を用いて認識させ材質判別する場合、透明ボトルの側面に形成されたエンボス凹凸マークは、人間の目でも簡単に判別することが難しく、そのままでは画像を取得する事もできない。

そこで、光の屈折や反射などの光学的性質を利用したエンボス凹凸マークの可視化について検討を行い、可視化方法を見いだすとともに、可視化メカニズムについて知見を得、また可視化像の鮮明化及び大口径化の検討と装置の試作を行ったので報告する。

1 まえがき

プラスチックボトル廃棄物の材質選別を行うため、プラスチックボトルのラベル中に表示されている材質マークを認識して材質の判別を行う方法を検討している⁽¹⁾。ラベルの材質は普通プラスチックフィルムであり、破損したり剥がれる事はほとんど無い。しかし、一部外国製などでは、紙製ラベルのものがあり、破損や剥がれなどでラベル中の材質マークを認識できない事が考えられる。そこで、PETボトルの側面にエンボス成形された凹凸形状の材質マークの活用も検討しておく必要がある。

透明ボトルの側面に形成されたエンボス凹凸マークは、人間の目では簡単に判別することが難しく、そのままでは画像を取得し画像処理で判別することはできない。

そこで、光の屈折や反射などの光学的性質を利用し、エンボス凹凸マークの可視化の検討を行った。

2 可視化の方法

プラスチックボトルの材質表示マークはラベル中に表示されているが、さらにボトル側面にエンボス加工された凹凸模様の表示されているものがある。しかし、透明ボトルに形成された凹凸マークは、人間の目では簡単に認識することが難しく、そのままでは画像処理で判別することが出来ない。

そこで、これを可視化する方法について、光の透過

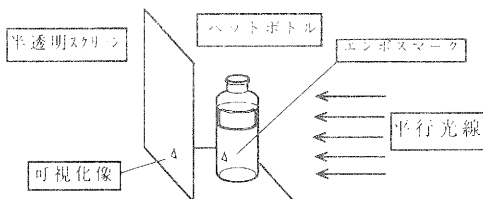


図1 可視化方法の概念図

・反射や屈折など光学的検討を行い、図1に示すように平行光を凹凸マークに照射し、透過してきた光をスクリーン上に結像させることにより、図3に示す画像を得ることが出来た。図2は同じボトルを普通の状態で撮影したものである。図3と図2を比較すると、凹凸像が可視化できていることが分かる。

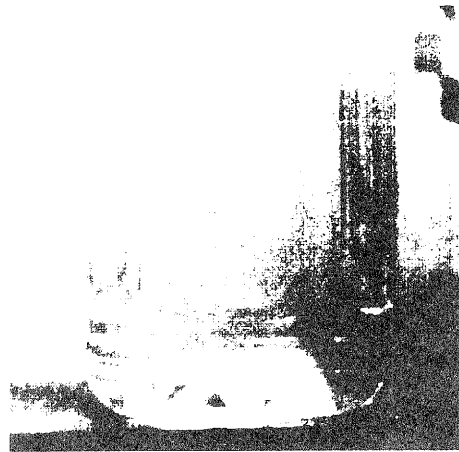


図1 普通に撮影した材質表示マーク

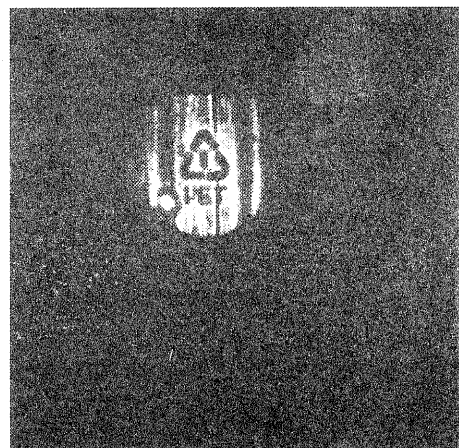


図2 可視化された材質表示マーク

この可視化は「光は、プリズムなど密度変化があるところを通過するとき屈曲する」という性質によるものと考えられる。すなわち、平行光源を透明凹凸マーク（エンボス部）に投光すると凹凸部の肉厚の変化によって直進してきた光は曲げられ、肉厚が均一な部分は直進していく。このため、この透過光を白紙に当たると、肉厚の変化している凹凸マークの部分だけ光が屈曲し明暗が出現し、透明凹凸マークが明暗模様となって可視化されると考えられる。

この可視化方法の理論的説明を行い、可視化像の鮮明度をあげるため、凹凸マークの微細形状と光の透過拡散特性の関連を解析に、また鮮明化の要因について検討を行ったので以下に述べる。

3 可視化の理論的考察

3.1 エンボスの微細形状の影響

ウーロン茶のペットボトルのエンボス部の微細3次元形状の測定した、凹凸像及び三次元表示の鳥瞰図を図4に示す。

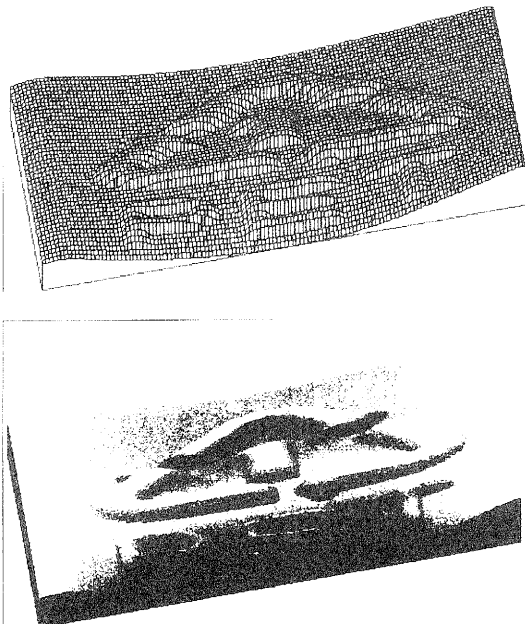


図3 エンボス部の鳥瞰図と凹凸像

図3に示されたマークの中の数字「1」の部分拡大しその縦断面を縦横比1:1で示したものが図4ある。図4より、凹凸部の立ち上がり立ち下がり部が約30度の角度を持っており、その高さは100umであることが判る。

図6は図5の部分の内面の凹凸を測定し反転表示したものを下段に対比して示したものである。

表側に比べ立ち上がり角度が小さく、立ち上がりから立ち下がりまでの間隔が広い。これは、外側を金型で囲い中空溶融樹脂を内部より膨らませて金型に押し

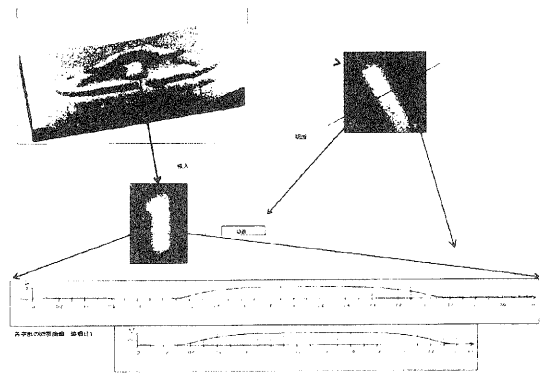


図5 エンボス部の詳細断面図

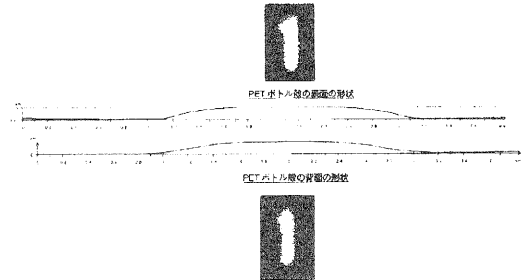


図6 エンボス部の内外面形状

つけるブロー成形法による影響が現れていると思われる。

これらより、凹凸立ち上がり部は樹脂の肉厚が一定でなく、この部分形状が可視化像を作る光線の屈折に影響を与えたと考えられる。

3.2 凹凸部にビーム光を照射時の透過拡散分布

エンボス凹凸部に細く絞った平行光線を当て透過後の拡散挙動を変角光度計を用いて測定した。図7は横軸に拡散角度を縦軸に光量をとった測定データである。ピークが0度から右方向にずれており、右に屈折していることがわかる。また一部の光はさらに右方向に屈折していくことがわかる。

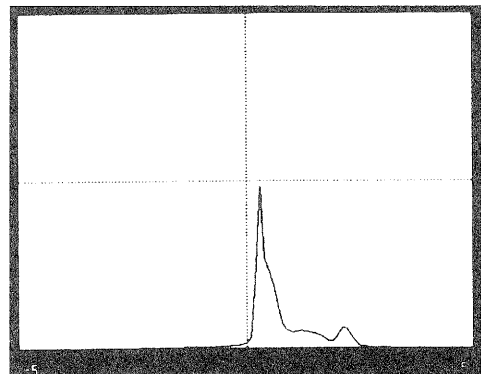


図7 透過ビーム光の拡散分布

図8は、光線を当てるエンボス凹凸部の場所を0.5 mm ずつ移動させて求めた17個のデータを、図7グラフ上に横軸方向に定間隔ずつ移動させて表示したものである。

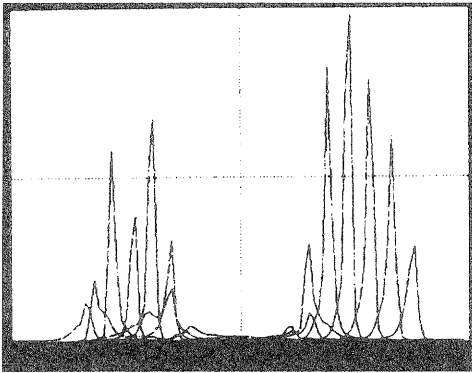


図8 投射場所と拡散分布の関係

図8において中央部データは光が広範囲の角度に拡散し光量が少ない、また中央付近のデータは左右外側にピーク角が偏っている。これらより、凹凸部では光が拡散・屈折し光がわずかししか届いていないことが分かる。

3. 3 透過拡散分布データを用いた光合成シュミレーション像

上記の各部の平行光線の透過拡散分布データを用いて光合成シュミレーションを行い、スクリーン上の結

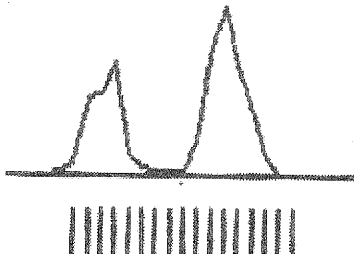


図9 スクリーン間隔100mm時のシュミレーション結果

像を光度分布として求めた。図9図10はシュミレーション結果である。縦軸に光度を横軸に位置（1目盛り0.5mm）である。ボトルとスクリーンの間隔が図9は100mm 図10は800mmである。

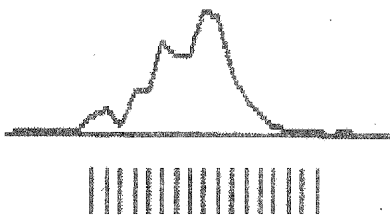


図10 スクリーン間隔800mm時のシュミレーション結果

ボトルとスクリーンの間隔が100mmに示すボトルとスクリーンの間隔が小さいと図9の様に明暗の差が明確に出るが、間隔が大きくなると図8の様に明暗がなくなる傾向にある。実際にも、スクリーンの間隔を変えると明暗像のシャープさも変化しており、凹凸部による光屈折の差異が可視像に影響していることが分かる。

4 可視化像の鮮明化の要因について

4. 1 光源

白色光は、今回の可視化のように光の屈折を利用した方法においては色収差の影響が考えられる。

また、レーザー光は色収差はないが波長が揃いすぎているため光が重なると干渉を起こしやすく、今回の可視化方法の様に光の集合結像の場合好ましくない。

しかしLED光は、一定の波長分布を持ちかつ単色光に近いため、色収差や光干渉の影響を無視できる。

4. 2 投光方式

今回の用いる可視化方法では、投光する光は平行光がベターと考えられるが、ペットボトルの大きさの平行光を作る必要がある、従来方法では光学系の装置が大きくなりすぎる。そのため、一点から放射上に拡大する拡大光も検討の余地はある。

4. 3 結像位置

図9、図10に示されるように、可視化結像位置は原理からみて最適値があると考えられる。しかしペットボトルの製造方法、金型形状、凹凸の彫りの深さなどにより異なると思われる、数多くデータよりマクロ的な最適値を求めていく必要がある。

4. 4 平行光の高光度化

従来の白色光やレーザー光による平行光の作成は、光源から出た光を一度レンズで絞りと、ピンホールを通し点光源を得、その後複数レンズで構成されるコリメートレンズを用いて拡大平行光にする。よって装置は大きくなるが、使える光はピンホールを通ったわずかな光だけのため、得られる平行光の光度は非常に低い。

点光源を直接得るデバイスとして微小発光面型LEDが最近開発されており、この利用を考える。

4. 5 平行光の大口径化

点光源を平行光にするコリメートレンズは、平行光の口径より大きなものが必要となるため、大口径となると、大きく重いものになる。平行光は理想的な点光源が得られれば放物面鏡でも出来、検討の価値がある。

5 可視化装置試作と取得画像

鮮明な可視化像を得るため上記各要因の検討を基に、図12に示す装置を試作し、図13に示すCCDカメラ画像を得た。画像としては不十分であるが、ペットボトルのほぼ全体が取り込めており、可視化像の明るさもCCDカメラで取り込むのに十分なものとなった。なお、詳しく考察を加え検討を重ねて鮮明な画像にしていく必要がある。

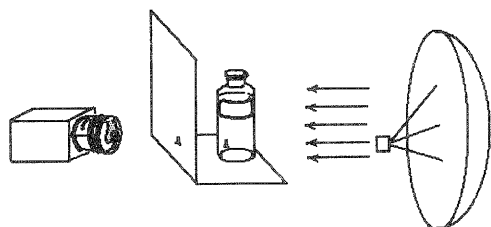


図12 可視化試作装置概略図

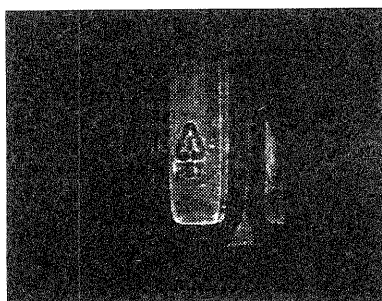


図13 CCDカメラ取得画像

6 まとめ

1. 平行光を投射し透過光をスクリーン上に結像させることにより透明エンボスマークが可視化できることが判った。
2. 結像にはエンボス部の肉厚変化による光屈折が関係していることが判った。
3. 可視化装置を試作し、ペットボトルのほぼ全体を可視化画像としてことを確認した。

文 献

- (1) 月瀬寛二、櫻井淳、小川栄司：『プラスチック廃棄物の選別技術に関する研究第1報』、滋賀県工業技術センター 1994 研究報告, pp.14-24, 1995.

ロボットの知的制御に関する研究（第2報）

深尾 典久*

Norihisa Fukao

要旨 ロボットに高速、高精度な制御を行わせるためには、フィードフォワード入力が必要な働きをする。本研究では、フィードフォワード入力形成のために学習制御法を用いる。一般に学習制御法においては各々の目標パターンについて実際にロボットを動かして、理想入力パターンを習得する必要がある。しかしながら、例えば以前の研究で取り扱った、ベルトコンベアシステム[1]の様目標パターンが予め与えられていない場合には、全ての目標パターンに対してフィードフォワード入力を形成する必要があるため、学習制御法の適用が困難である。この問題を克服するために、私達はこれまでに幾つかの入力パターンの補間法を提案してきた。本年度は、手先が剛性の高い面と接触するロボットにおける拘束力パターンの補間法を提案する。

キーワード：ロボットマニピュレータ, 学習制御, 補間法, 位置と力のハイブリッド制御

1 はじめに

現在の一般的な産業用ロボットの多くは、各軸独立のフィードバック制御によるロボットコントローラを用いている。しかしながら、フィードバックのみを用いた場合には、サーボ遅れによる動作誤差がさげられない。したがって、ロボットに、高速・高精度な作業を行わせるためには、フィードフォワード入力が必要な働きをする。

フィードフォワード入力を形成する方法の一つに、ロボットのダイナミカルモデルのパラメータを推定し、推定されたパラメータに基づいて、フィードフォワード入力を算出する計算トルク法などが知られている。ただし、実際には摩擦などのモデル化が困難な外乱の影響によりモデル化誤差やパラメータ誤差が存在するため、高精度な制御は容易ではない。

そこで、本論文においてはフィードフォワード入力を形成する方法として学習制御法を利用するロボットの制御を考える。学習制御法では前回の入力パターン及び動作誤差のみを用いて、ある有限回の繰り返し作業を行うことにより、フィードフォワード入力を形成することができる。この手法は、同一の条件での試行動作の繰り返しが可能な場合にその有用性が報告されている。このため、ロボットシステムのパラメータを推定することなしに、ロボットが目標軌道を実現し得る入力トルクパターンを自動的に獲得することができる。また、未知の外乱がある場合でも、それが各試行動作において再現性があるならば、問題なく理想的な入力トルクパターンを形成することができる。さらに、産業用ロボットの利用技術という点から見て実装が比較的容易であるということも学習制御法の有用な点である[2][3]。

しかし、学習制御法は特定の運動パターンごとに何回かの試行動作を行う必要がある。そのため、多くの目標軌道を実現するには、その各々の運動パターンにおいてフィードフォワード入力を得るのに多くの時間を費やしてしまい、あまり現実的ではない。また、数多くの目標軌道ごとに入力トルクパターンの時系列信号を計算機のメモリに蓄えておくことは経済的ではない[4]。

そこで、ある特定の数種類の運動パターンに対する理想的な入力トルクパターンを用いて、任意の運動パターンを実現する入力トルクパターンを形成できれば、学習制御法の拡張性は大いに広がる。つまり、予めいくつもの目標軌道パターンにのみ学習を行い、未知の運動パターンについては補間を行うことで理想的な入力トルクパターンを生成する方法論である。この立場に立ち、私達はこれまでに幾つかの入力パターンの補間法を提案してきた[6]-[9]。本年度は、手先が剛性の高い面と接触するロボットにおける、拘束力パターンの補間法を提案する。この方法を用いることにより、位置目標パターンは等しいが拘束力目標パターンの異なる、2種類の目標パターンを実現する入力を用いて、他の目標パターンを実現する入力を形成できる。さらに、すでに提案されている時間軌道に関する補間法[10]と組み合わせ、任意の拘束力および時間軌道の補間法を提案する[11]。そして、3軸PUMA型ロボットアームを用いたシミュレーションによりその有効性を確認する。

*技術第一科 機械応用係

2 任意の拘束力パターンの形成

ロボットの学習収束後のダイナミクスは一般に、次のように表すことができる。

$$R(q(t))\ddot{q}(t) + h(q(t), \dot{q}(t)) = u(t) - \gamma_\phi(q(t))^T \lambda(t) \quad (1)$$

ここで、 $q(t) \in R^n$ は目標軌道、 $R(q) \in R^{n \times n}$ は慣性行列、 $u(t) \in R^n$ は入力トルクパターン、 $h(q, \dot{q}) \in R^n$ はコリオリ力、遠心力、重力および摩擦力を表す。また、 $\gamma_\phi(q) \in R^{1 \times n}$ はヤコビ行列 $J(q) \in R^{n \times n}$ 、拘束面 $\phi = 0$ および作業座標系ベクトル $p(t) \in R^{n \times 1}$ を用い $\gamma_\phi(q) \equiv (\partial\phi/\partial p(t))J(q)$ で表される変換行列を示す。なお今回は説明の簡略化のために、力制御方向を1次元としたが、2次元以上の場合にも類似の方法が利用できる。

位置パターンが同一な2種類の目標パターン $[q_1(t), \lambda_a(t)]^T$ 、 $[q_1(t), \lambda_b(t)]^T$ を考える。このとき、全時間域で $\lambda_a(t) \neq \lambda_b(t)$ とする。また、それらを実現する入力パターン $u_a(t)$ 、 $u_b(t)$ はあらかじめ得られるものとする。本章では、 $u_a(t)$ および $u_b(t)$ を用いて、上記の2種類の目標パターン $[q_1(t), \lambda_a(t)]^T$ 、 $[q_1(t), \lambda_b(t)]^T$ と位置は等しいが、力が異なる任意の目標パターン $[q_1(t), \eta(t)]^T$ を実現する入力 $v(t)$ を形成する。

目標パターン $[q_1(t), \lambda_a(t)]^T$ と $[q_1(t), \lambda_b(t)]^T$ は、空間軌道が等しいことから、

$$\begin{aligned} & R(q_1(t))\ddot{q}_1(t) + h(q_1(t), \dot{q}_1(t)) \\ &= u_a(t) - \gamma_\phi(q_1(t))^T \lambda_a(t) \\ &= u_b(t) - \gamma_\phi(q_1(t))^T \lambda_b(t) \end{aligned} \quad (2)$$

となる。ここで定義より、全時間域で $\lambda_a(t) - \lambda_b(t) \neq 0$ であるので、

$$\gamma_\phi(q_1(t))^T = \frac{u_a(t) - u_b(t)}{\lambda_a(t) - \lambda_b(t)} \quad (3)$$

となる。よって (3) 式および、目標パターン $[q_1(t), \eta(t)]^T$ と $[q_1(t), \lambda_a(t)]^T$ の関係を用いて、

$$\begin{aligned} v(t) &= u_a(t) + \gamma(q_1(t))^T \{\eta(t) - \lambda_a(t)\} \\ &= \{(u_a(t) - u_b(t))\eta(t) - u_a(t)\lambda_b(t) \\ &\quad + u_b(t)\lambda_a(t)\} / \{\lambda_a - \lambda_b\} \end{aligned} \quad (4)$$

すなわち、求める入力パターン $v(t)$ が得られる。

3 任意の拘束力および時間軌道の補間

本章では、各々の空間軌道は等しいが、時間軌道と拘束力のパターンが任意に与えられる目標パターン

のクラスを考える。そしてこのクラスに属する4種類の基本目標パターン $[q_i(t), \lambda_i(t)]^T$ ($i = 1, \dots, 4$) を実現する入力 u_i ($i = 1, \dots, 4$) を用いて、他の目標パターン $[q_0(t), \eta(t)]^T$ を実現する入力 $v(t)$ を得る。

各々の位置目標パターンは空間軌道が等しいことから、時間軌道を規定する適切な正の定数 k_i ($i = 1, \dots, 4$) を用いて、

$$q_0(t) = q_1(k_1 t) = q_2(k_2 t) = q_3(k_3 t) = q_4(k_4 t) \quad (5)$$

とおくことができる。さらに、基本目標パターンはあらかじめ定めしておくものであるから、その相互関係は任意の定めることができる。したがって、

$$\begin{aligned} & k_1 = k_4, \quad k_1 \neq k_2, \quad k_2 \neq k_3, \quad k_3 \neq k_1, \\ & \lambda_1(k_1 t) = \lambda_2(k_2 t) = \lambda_3(k_3 t) = \lambda_0(t), \quad (6) \\ & \lambda_1(t) \neq \lambda_4(t) \end{aligned} \quad (7)$$

と定める。ここで $q_1(t) = q_4(t)$ であることに注意する。また、 $\lambda_0(t)$ は、以降で用いるために定める力パターンを示す。

まず、昨年度までに行った補間法[7]を用いて $[q_i(t), \lambda_i(t)]^T$ ($i = 1, \dots, 3$) を実現する3種類の入力から $[q_0(t), \lambda_0(t)]^T$ を実現する入力 $u_0(t)$ を形成する。 $[q_0(t), \eta(t)]^T$ を実現する入力 $v(t)$ は(2)式と同様の関係から、

$$v(t) = u_0(t) + \gamma_\phi(q_0(t))^T \{\eta(t) - \lambda_0(t)\} \quad (8)$$

となる。次に、 $q_1(t) = q_4(t)$ の関係を用いて、

$$\gamma_\phi(q_1(t))^T = \frac{u_1(t) - u_4(t)}{\lambda_1(t) - \lambda_4(t)} \quad (9)$$

が得られる。 $q_0(t) = q_1(k_1 t)$ であることから、(9)式の t を $k_1 t$ で置き換えて、(8)式に代入すると、

$$v(t) = u_0(t) + \frac{u_1(k_1 t) - u_4(k_1 t)}{\lambda_1(k_1 t) - \lambda_4(k_1 t)} \{\eta(t) - \lambda_0(t)\} \quad (10)$$

となり、拘束力および時間軌道が基本目標パターンと異なる目標パターンのための入力得られる。

4 シミュレーション

3章で示したアルゴリズムは、すでに文献[7]で提案された手法との組み合わせにある。したがって本シミュレーションでは2章の方法の確認を行う。ここでは、Fig.1のイラストに示すような、手先が拘束面上を動く3軸PUMA型マニピュレータを考える。ロボットシミュレータの主な仕様をTable1に示

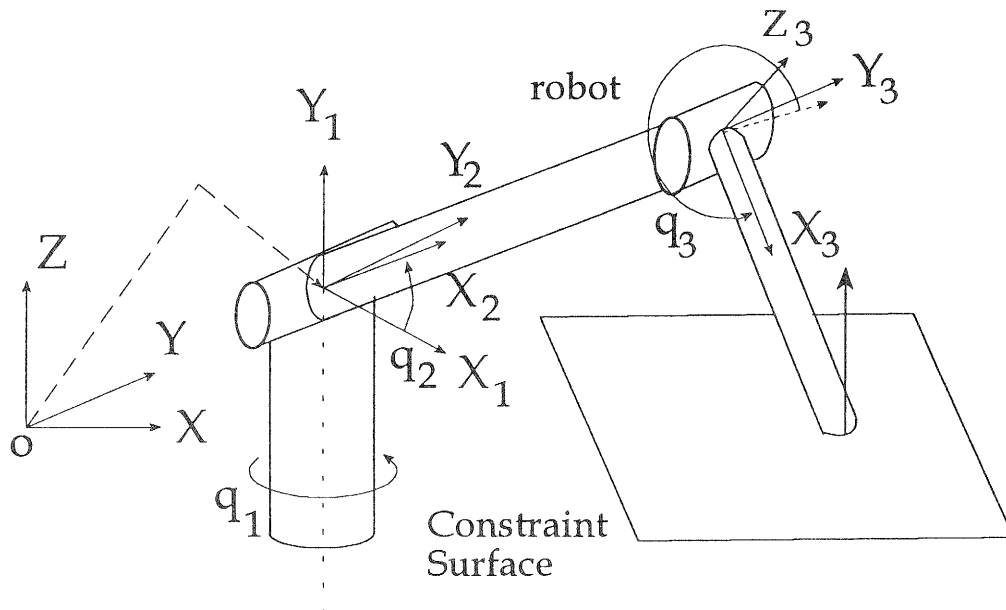


Fig. 1: Robot and constraint surface

Table 1: Specifications of the robot

	Link1	Link2	Link3
Length (mm)	-	305	330
Center of gravity	-	218	194
Mass (kg)	-	3.2	5.0
Inertia x_i (kgm^2)	-	-	-
Inertia y_i (kgm^2)	0.0885	0.0182	0.0271
Inertia z_i (kgm^2)	-	0.0182	0.0271
Armature inertia ($10^{-6}kgm^2$)	115	139	174
Transmission ratio	100	100	100

す。まず学習制御法を用いて2種類の目標パターン $[q_1, \lambda_a]^T$, $[q_1, \lambda_b]^T$ を実現する入力 u_a, u_b を得る。そしてそれらから, $[q_1, \eta]^T$ を実現する。各々の目標空間軌道は, $[300mm, 300mm, 330mm]^T$ を中心とする半径 $140mm$ の円を1周するものとする。各目標力パターンを Fig.2 に示す。ここでは, λ_a, λ_b を実現する入力を用いて, η を形成する。目標パターン $[q_1, \lambda_a]^T$ における試行回数ごとの学習の経過を力パターンに関して Fig.3 に, また, 位置誤差に関して Fig.4 に示す。具体的な学習過程は目標パターン, ロボットパラメータや学習ゲインなどに依存する。本シミュレーションの条件においては, Fig.3 に示される力パター

ンは, 試行ごとに目標パターンに近づき, 10回でほぼ収束することが分かる。また, Fig.4 に示される位置誤差は, 約50回で収束することが分かる。したがって, 本シミュレーションにおける, 理想的な入力パターンを得るための学習回数は50回とする。また, 入力に含まれる誤差の影響を見るため, 学習回数10回の入力も用いる。

拘束力の誤差パターンを Fig.5 に示す。これによると, フィードバックのみ, 学習制御10回および50回の入力を用いた場合の誤差の最大値は, $60.1, 0.6, 0.1N$ であった。また, 位置誤差パターンを Fig.6 に示す。これによるとフィードバックのみ, 学習制御10回および50回の入力を用いた場合の誤差の最大値は, $0.109, 0.009, 4 \times 10^{-6}mm$ であった。これらの結果, 学習制御を50回行った入力を用いた場合には, ほぼ目標とするパターンが実現された。また, 学習制御回数10回の不完全な入力を用いた場合にも, フィードバックのみの場合と比較して, 良好なパターンが得られたといえる。

5 まとめ

繰り返し型の学習制御法を用いる場合, 数多くの目標パターンが想定される問題については対応が困難である。そのため, ある目標パターンのクラスにおいて, 幾つかの基本入力から他の入力の実現できるなら, 学習制御法の応用範囲は広がるといえる。

我々はこれまでに、空間軌道が等しく時間軌道が異なる目標パターンのクラスに関する入力補間法を提案してきた。これらは、拘束条件の有無に係わらず、適用可能である。しかし、接触環境に関しては、本報告(6)式に示されるような拘束力の関係に限られていた。それに対し、本報告で示す手法を用いれば、これまでの方法に対して、さらに1つ基本入力を加えることにより、任意の拘束力パターンに対応できる。すなわち、提案した補間法の力制御のロボットへの応用範囲が広がると言える。なお3章では、各々の目標パターンの時間軌道が、一定の比率で異なる場合のみを考えたが、提案した方法は、時間軌道が非線形に変化する場合にも適用できる。

今後は、摩擦による影響等を検証するため、実機を用いた実験を行う必要がある。

参考文献

- [1] 深尾: 滋賀県工業技術センター研究報告, 1992.
- [2] S.Arimoto, S.Kawamura and F.Miyazaki : Bettering operation of robots by learning, *J.Robotic Syst.* 122, 1984.
- [3] 有本: ロボットの力学と制御, 朝倉書店, 1990.
- [4] J.Craig: Adaptive Control of Mechanical Manipulators, *Addison-Wesley*, 1988.
- [5] S.Kawamura, F.Miyazaki and S.Arimoto: Intelligent Control of Robot Motion Based on Learning Method, *Proc.IEEE International Symp. on Intelligent Control*, 1987.
- [6] 深尾: 滋賀県工業技術センター研究報告, 1993.
- [7] 深尾: 滋賀県工業技術センター研究報告, 1994.
- [8] 深尾, 川村: 接触環境において学習制御により得られた入力パターンの補間, 第12回日本ロボット学会学術講演会, 1994.
- [9] S.Kawamura and N.Fukao: Interpolations for Input Torque Patterns obtained through Learning Control, *Proc.ICARCV'94*, 1994.
- [10] S.Kawamura and N.Fukao: A Time-Scale Interpolation for Input Torque Patterns obtained through Learning Control on Constrained Robot Motions, *Proc.IEEE R and A Conf.*, 1995.

- [11] 深尾, 森, 神子, 川村: 接触環境におけるロボットモーションのスピードパターン変換, 第13回日本ロボット学会学術講演会, 1995.

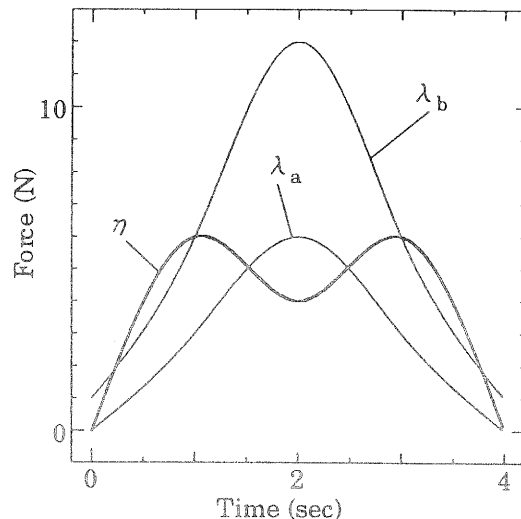


Fig.2 Desired force patterns

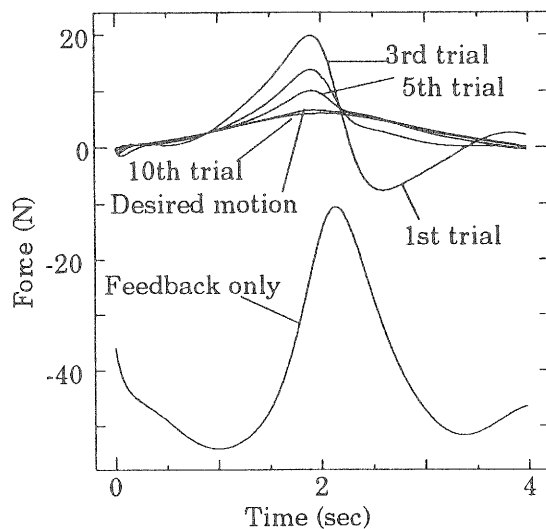


Fig.3 Results in the learning process ([q_1 , λ_a] force patterns)

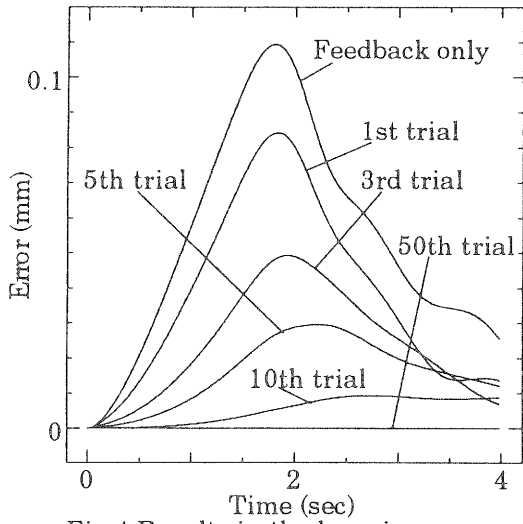


Fig.4 Results in the learning process ($[q_1, \lambda_a]$ position errors)

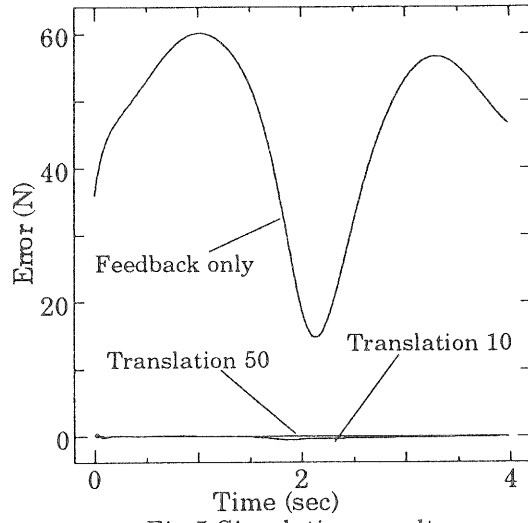


Fig.5 Simulation results (λ_0 force errors)

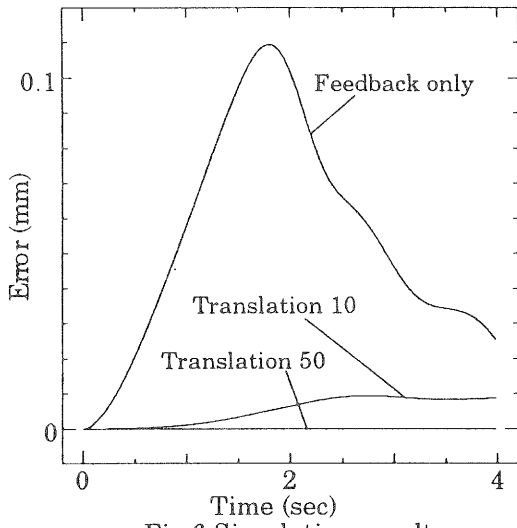


Fig.6 Simulation results (trajectory errors)

プラスチック廃棄物の選別技術に関する研究（第2報）

月瀬 寛二*

櫻井 淳†

小川 栄司†

Kanji Tsukise, Atsushi Sakurai and Eiji Ogawa

要旨 近年、飲料用ボトルに代表されるプラスチック廃棄物が社会問題となりその再資源化が望まれている。本研究では画像処理技術を利用して、プラスチックボトル上に表示された材質表示マークを識別し、安全で低コストにプラスチックボトル廃棄物の材質判定を行なうことのできる、自動判別/選別技術を開発する。今年度は、プラスチックボトル形状の認識と角型ボトルの側面画像の平面化によるマーク形状の正規化技術、カラー入力画像の効果的な2値化処理と材質表示マーク領域の切り出し処理技術、材質表示マークの文字認識技術などの研究と開発を行なった。その結果、(1)プラスチックボトルの3次元形状の認識と得られた3次元形状データによる材質表示マークの正規化が可能、(2)カラー入力画像の2値化や色領域の認識には知覚均等色空間上での色分解処理が効果的、(3)色分解により得られる複数の2値化画像からボトル背景画像およびラベル背景画像以外の画像を選択し材質表示マークの検出処理を施すのが効果的、(4)Hough変換を適用し文字領域のみを抽出処理が可能、(5)数字認識手法としてチェーンコードによる方法を適用し1の認識を行なった、などの成果を得た。

1 まえがき

近年、飲料用ボトルに代表されるプラスチック廃棄物が社会問題となっている。廃棄物は、「混ぜればゴミ、分ければ資源」と言われ、その再資源化が望まれている。プラスチック廃棄物の中でも近年特に急増しているPET(ポリエチレンテレフタレート)ボトルは再生利用効果が高く、今後、地方自治体や地域団体、販売業者などによる大量の回収が見込まれる。しかし、不特定多数の業者等を通じての回収では異材の混入は避けられず、特にPETボトルと外観上見分けのつかないPVC(塩化ビニル)ボトルなどの混入は、再生PET成形品の破壊をまねくおそれがあるため、回収段階での厳密な選別が必要である。しかし、現状プラスチック廃棄物の選別に関しては、人間の目視検査による手選別が主流であり、分別回収/選別に要するコストや劣悪な作業環境などの問題から、その自動化が望まれている。

このような状況の中、平成3年10月25日に「再生資源の利用の促進に関する法律(リサイクル法)」が施行され、事業者等は再資源化に努力することが義務づけられた。平成5年6月30日に分別回収を容易にするため材質表示マークをつける第2種指定製品としてPETボトルが指定され、準備期間において材質表示マークの表示が義務付けられることとなった。また、外国製のPVC製ボトルには材質表示マークがついており、いづれ日本でも表示されると考えられる。

そこで、本研究では画像処理技術を利用して、プラスチックボトル上に表示された材質表示マークを識別し、安全で低コストにプラスチックボトル廃棄物の材質判定を行なうことのできる、自動判別/選別技術を開発する。現在市販されているプラスチックボトルは、ボトルの形状、ラベルの位置、デザイン、色などが多種多様である。このため、画像処理技術によって材質表示

マークの判別を行なうには、ボトル形状によるマークの歪みの補正、ラベル表示位置の探索、多様な背景模様上にある多様な色で表示されたマークの抽出などを行なう必要がある

2年目である平成7年度は、角形ボトルの3次元形状を認識する方法、ボトル側面画像の平面化を行なう方法、カラー入力画像の効果的な2値化処理手法、材質表示マークの数字認識手法などの研究と開発を行なった。

2 ボトルの形状認識および側面画像の平面化

角形ボトルについては、ボトル形状の偏曲性により、材質表示マークが、ボトル側面の角に位置する場合などでは、カメラにより入力した画像上のマーク形状は著しく変形している。このような変形したマークの認識を画像処理により行なう場合には、前処理としてマーク形状の変形を正規化しておく必要がある。そこで、本研究では、角形ボトルの形状を認識し、ボトルの側面画像を平面化することにより、変形するマークの正規化を行なう方法について述べる。

2.1 ボトル形状の認識および平面化処理の手順

ボトルの形状認識処理および側面画像の平面化処理は、図1のアルゴリズムに示す手順により、側面画像と上面画像上の共通の特徴部(ボトルの腹部の上端とキャップ部の上端)を検出し、図4に示す側面画像と上面画像の対応関係より、ボトルの3次元形状を認識し、側面画像の平面化を行う方法を用いた。

また、ボトルの形状の認識では、来年度予定している選別装置の試作時に、ボトルのハンドリング等を行なう必要性を考え、ラベル部の形状だけの認識ではなくボトルの全体形状を認識する手法を検討した。

*技術第一科 機械応用係

†技術第一科 電子応用係

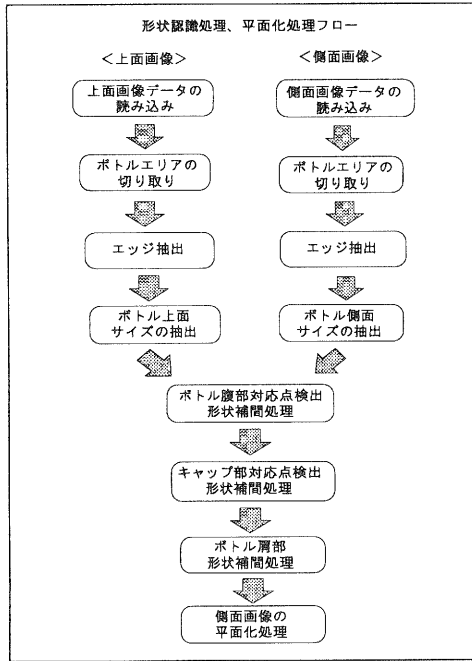


図 1: 形状認識および平面化処理フロー

2.2 ボトルエリアの切り取り処理

今回使用した CCD カメラから取り込まれる入力画像のサイズは横 480×縦 640 画素であるが、この画像には背景部が多く含まれている。そこで、処理の効率化を図るため、最初にボトルエリアの自動切り取り処理を行なった。この時、背景部の色は、安定してボトルエリアの切り取り処理が行なえる色として、黒色を使用した。

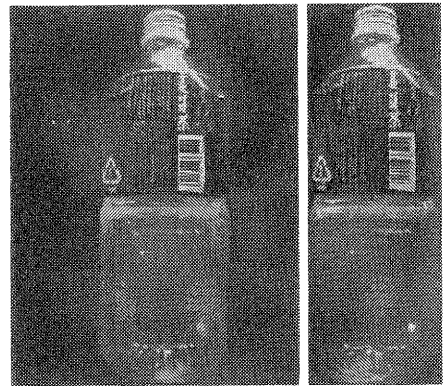
ボトルエリアの切り出し方法は、各画像の x 軸方向および y 軸方向の濃度ヒストグラムを調べて行き、背景色の分布が急激に変化する位置を見つけ、その位置を境界部と判断し、ボトルエリアの切り取りを行なった。また、ボトルエリアは、切り取りミスを防ぐためボトル部と判断した境界部より各方向に 5 画素大きくした。

側面カメラと上面カメラにより入力した画像と、ボトルエリアと判断して切り取った画像の例を図 2 に示す。

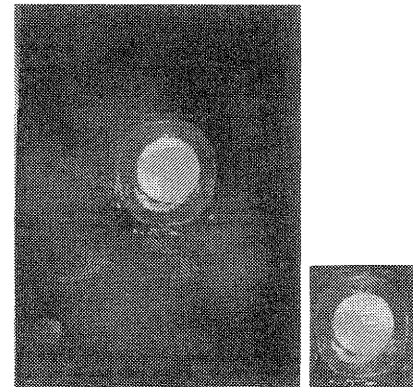
2.3 エッジ抽出処理

形状認識処理で用いるボトルの輪郭情報は、図 2(b)(d) のボトルエリア画像において、3×3 の局所領域内で水平および垂直方向に RGB 画像の画素の明るさの差分値を合成することにより抽出した。

エッジ抽出画像の例を図 3 に示す。

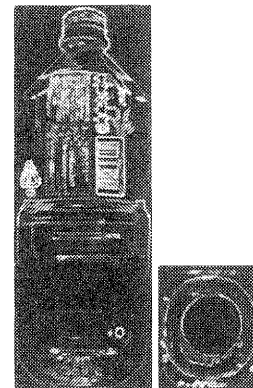


(a) 入力画像 (b) ボトルエリア画像
側面画像



(c) 入力画像 (d) ボトルエリア画像
上面画像

図 2: ボトルエリア画像の例 (ハウスウーロン茶)



上面画像 側面画像

図 3: エッジ抽出画像例 (ハウスウーロン茶)

2.4 3次元形状認識処理

画像データを用いてボトルの3次元形状を精度良く認識する方法として、本研究では、ボトルの側面方向と上面方向から撮影した画像上から、ボトル形状の共通の特徴部を検出し、その対応関係を調べることでより着目した特徴部の3次元空間上の座標を求める方法を用いた。また、特徴部以外の形状については、求めた特徴部の形状情報やエッジ画像上の輪郭情報を用いて、補間処理により形状を求めた。

側面画像および上面画像から検出するボトルの共通の特徴部としては、図3のエッジ抽出画像においてボトル形状の認識し易い特徴部として、ボトルの腹部の上端の端とキャップ部の上端の端を用いた。

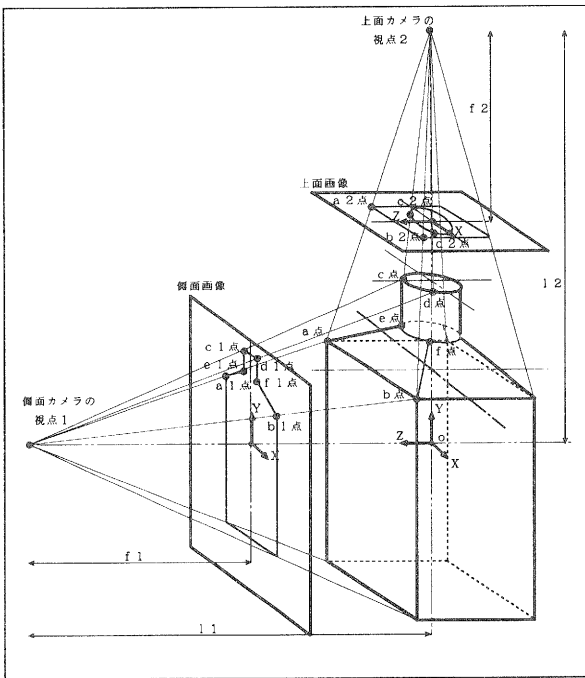


図4: 側面画像と上面画像の対応関係

2.4.1 画像上の座標と3次元空間上の座標との関係

図4の関係に示すように、あるボトル表面の3次元空間上の座標位置 $s(x, y, z)$ と、それに対応する側面画像上の座標 $s_1(x_1, y_1)$ と上面画像上の座標 $s_2(x_2, z_2)$ とは、カメラの光学系の関係より(1)式~(4)式で示される。

$$x = px_1 \frac{l_1 - z}{f_1} \quad (1)$$

$$y = py_1 \frac{l_1 - z}{f_1} \quad (2)$$

[3次元空間座標と上面画像の関係式]

$$x = qx_2 \frac{l_2 - z}{f_2} \quad (3)$$

$$z = qz_2 \frac{l_2 - z}{f_2} \quad (4)$$

l_1, l_2 : 各カメラの焦点からボトルの存在する3次元空間座標の原点 o までの距離

f_1, f_2 : 各カメラの焦点距離

p, q : 各カメラにより取り込まれる画像上の画素サイズを距離のパラメータに変換する係数

これらのカメラの光学系の関係式より、3次元空間上の座標 $s(x, y, z)$ は、側面画像上の座標 $s_1(x_1, y_1)$ と上面画像上の座標 $s_2(x_2, z_2)$ を用いて(5)式から(7)式により求められる。

$$x = qx_2 \frac{l_2 f_1 - pl_1 y_1}{f_1 f_2 - pqy_1 z_2} \quad (5)$$

$$y = py_1 \frac{l_1 f_2 - ql_2 z_2}{f_1 f_2 - pqy_1 z_2} \quad (6)$$

$$z = qz_2 \frac{l_2 f_1 - pl_1 y_1}{f_1 f_2 - pqy_1 z_2} \quad (7)$$

2.4.2 ボトル腹部の3次元形状認識処理

ボトル腹部の3次元形状認識処理では、図4に示すように側面方向および上面方向の各カメラから見えるボトルの腹部の輪郭情報の中で、検出が容易な共通の対応点として、ボトル腹部の上端の端の a 点および b 点に着目し、以下の手順でボトル腹部の3次元形状の認識処理を行なった。

1. 「側面画像上の a_1 点と b_1 点の検出」
 ボトル腹部の上端の端の位置 $a(x, y, z)$ 点および $b(x, y, z)$ 点に対応する側面画像上の座標 $a_1(x_1, y_1)$ 点と $b_1(x_1, y_1)$ 点を検出する。
2. 「上面画像上の a_2 点と b_2 点の検出」
 ボトル腹部の上端の端の位置 $a(x, y, z)$ 点および $b(x, y, z)$ 点に対応する上面画像上の座標 $a_2(x_2, z_2)$ 点と $b_2(x_2, z_2)$ 点を検出する。
3. 「 a 点および b 点の3次元空間座標の算出」
 $a(x, y, z)$ 点および $b(x, y, z)$ 点の3次元空間上の座標を(5)式から(7)式により求める。
4. 「 a 点と b 点間の輪郭の3次元空間座標の算出」
 $a(x, y, z)$ 点と $b(x, y, z)$ 点を結ぶ輪郭線上の対応点を、側面画像上および上面画像上から検出し、その3次元空間上の座標位置を(5)式から(7)式により求める。
5. 「 a 点と b 点間より下部の3次元空間座標の算出」
 $a(x, y, z)$ 点と $b(x, y, z)$ 点間より下部のボトルの腹部の輪郭情報は、上面方向のカメラからは死角となり認識ができない。
 そこで、ボトル腹部が同一形状であると仮定し、 $a(x, y, z)$ 点と $b(x, y, z)$ 点間の形状情報と側面画像上のボトルの腹部の輪郭の幅情報とを用いて、補間により求める。

2.4.3 ボトルキャップ部の3次元形状認識処理

ボトルのキャップ部の3次元形状の抽出処理も、ボトル腹部の形状認識処理と同様にして、キャップ部の上端の端のc点およびd点に着目し、以下の手順により行なった。

1. 「側面画像上のc1点とd1点の検出」
2. 「上面画像上のc2点とd2点の検出」
3. 「c点およびd点の3次元空間座標の算出」
4. 「c点とd点間の輪郭の3次元空間座標の算出」
5. 「c点とd点間より下部の3次元空間座標の算出」

2.4.4 ボトル肩部の3次元形状認識処理

ボトルの肩部においては、図3のエッジ画像に示すように、側面画像上の輪郭部が明確でなく、また、上面画像からもボトルの肩部を検出することが困難である。

そこで、ボトル肩部の形状認識は、先に求めたボトルの腹部のa点とb点間の形状情報と、キャップ部の終点e点とf点間の形状情報を用いて、補間処理により求めた。

一連の形状認識処理により得られた角形ボトルの3次元形状の認識画像の例を図5に示す。

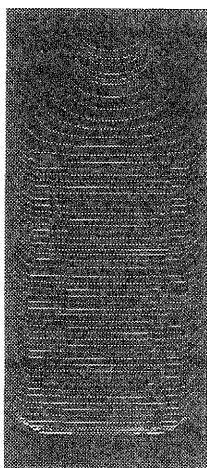


図 5: 形状認識画像の例 (ハウスウーロン茶)

2.5 側面画像の平面化処理

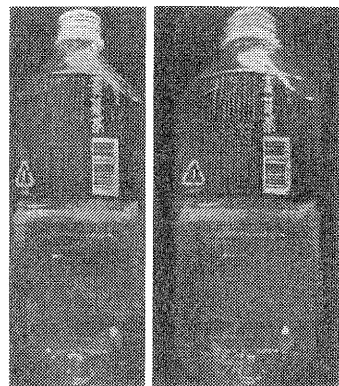
側面画像の平面化処理は、形状認識処理により求めたボトルの3次元形状情報を用いて、ボトルのサイドに回り込んだ画像を引き延ばすことにより行なった。

側面画像上の着目点に対応するボトル表面位置の面の水平方向の傾き $l(x, z)$ を、認識したボトルの形状データを用いて (8) 式により求める。

$$l(x, z) = \left| \sqrt{dx^2 + dz^2} \right| \quad (8)$$

次に、その傾き情報を用いて、側面画像の中心位置より水平方向に傾き $l(x, z)$ に比例した量の画像の引き延ばし処理を行う。

ボトルの側面画像を平面化した画像の例を図6に示す。



ボトルエリア画像 平面化画像

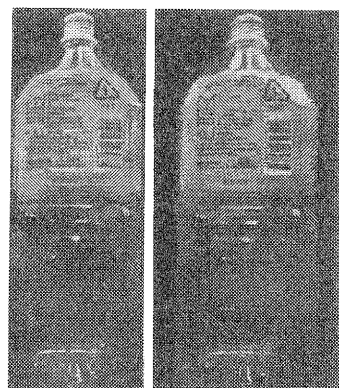
図 6: 平面化画像の例 (ハウスウーロン茶)

2.6 評価実験

2.6.1 各種ボトルでの形状認識および平面化処理実験

形状認識および平面化アルゴリズムの評価を行なうため、他の2種類の角形ボトルを用いて形状認識処理の実験と平面化処理の実験を行なった。

元画像と平面化処理後の画像との比較結果を図7、図8に示す。

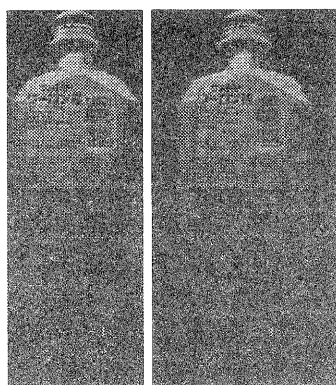


ボトルエリア画像 平面化画像

図 7: 平面化画像の例 (ローソンウーロン茶)

平面化処理の実験結果より、

- ボトルの側面部分の画像が水平方向に引き延ばされている様子が確認できる。
- ボトルのキャップ部や肩部は形状が円柱形であるため、平面化処理時に量子化誤差が多く発生し、全



ボトルエリア画像 平面化画像

図 8: 平面化画像の例 (サントリーウーロン茶)

体的に腹部より大きく引き延ばされていることが分かる。

2.6.2 形状認識精度の評価実験

形状認識処理により求めたボトル形状の認識精度を評価するため、3次元測定機を用いて、図9に示す位置の形状データを測定し、その値と実験結果との比較を行なった。

3次元測定機のデータと実験により求めた形状データとの比較では、今回の実験では、画像の入力時に正確なカメラのキャリブレーションが行なえていないため、3次元測定機で測定した形状データを用いて、画像入力系の3次元空間座標の原点 $\alpha(x, y, z)$ と各カメラパラメータ p, q を再調整し比較を行なった。

形状の比較を行なったボトル上の位置を図9に示し、各ボトル表面位置の形状認識結果と測定結果および誤差を数値化したものを表1に示す。x、y、zおよび誤差量の単位は mm 、誤差率は誤差量を測定値 z で割り求め、単位は%である。

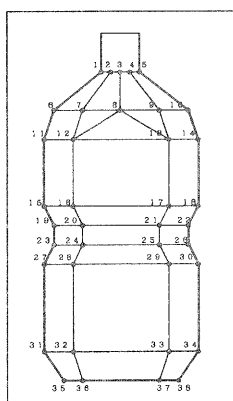


図 9: ボトルの形状比較ポイント

表 1: 形状認識結果 (ハウスウーロン茶)

比較位置	x	y	z (認識)	z (測定)	誤差量	誤差率
1	87	82	13	11.9	-1.1	-9.5
2	101	79	17	18.7	1.7	9.3
3	114	78	18	20.2	-2.2	-11.0
4	130	79	17	17.8	0.8	4.6
5	141	81	14	12.5	-1.5	-12.1
6	43	132	27	24.7	-2.3	-9.4
7	71	125	31	40.3	9.3	23.2
8	114	122	32	43.8	-11.8	-26.9
9	157	126	31	40.2	9.2	23.0
10	185	132	27	24.2	-2.8	-11.4
11	20	164	30	31.0	1.0	3.3
12	42	159	35	43.9	8.9	20.2
13	188	160	35	43.2	8.2	19.0
14	207	165	31	31.2	0.2	0.6
15	20	288	31	30.7	-0.3	-0.8
16	39	287	35	43.6	8.6	19.8
17	186	288	35	43.9	8.9	20.3
18	206	289	31	31.9	0.9	3.0
19	25	302	32	27.9	-4.1	-14.8
20	43	301	34	40.8	6.8	16.7
21	182	302	34	41.4	7.4	17.9
22	220	303	32	29.7	-2.3	-7.8
23	25	314	28	29.0	1.0	3.4
24	44	313	33	40.9	7.9	19.3
25	181	313	33	41.5	8.5	20.6
26	200	314	31	29.8	-1.2	-4.1
27	18	327	26	30.9	4.9	15.8
28	41	327	33	44.6	11.6	26.0
29	186	329	33	44.8	11.8	26.3
30	207	328	26	31.6	5.6	17.8
31	16	533	31	31.0	0.0	0.1
32	38	538	35	43.5	8.5	19.5
33	185	539	35	43.6	8.6	19.6
34	206	533	29	30.7	1.7	5.4
35	39	568	35	23.1	-11.9	-51.4
36	58	574	35	34.9	0.1	-0.2
37	163	575	35	35.0	0.0	0.1
38	185	568	35	22.5	-12.5	-55.4

形状認識精度の評価実験結果より、

- 特に、ボトルの中央部の z の値が大きい部分で、誤差が大きく発生していることが分かる。
- 上記の原因は、各カメラの光学系のキャリブレーションが十分正確に行なえていないため、形状認識処理で用いた光学系の計算のパラメータが現実の入力環境に合っていないことが考えられる。
- 同時に、3次元測定器を用いてボトルの形状を測定した時に、プローブの接触によりボトルの形状が多少変形し、測定結果のデータの精度が悪くなったことが考えられる。

2.6.3 平面化精度の評価実験

側面画像の平面化処理の精度を評価するため、イメージスキャナにより取り込んだボトルのラベル部上の三角マーク形状と平面化画像の三角マーク形状との比較を行なった。

図 10は、ボトルに貼られたラベルを削除し、スキャナにより取り込んだ画像の例を示し、図 11は、スキャナにより取り込んだ3種類のラベル画像のマーク領域のみを切り取った画像の例を示す。

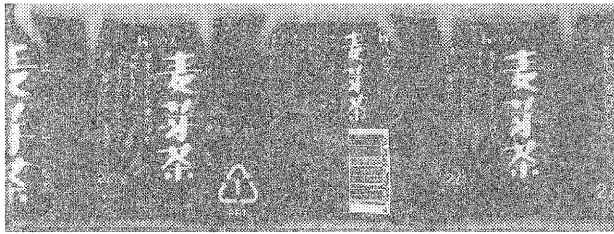


図 10: スキャナ画像 (ハウスウーロン茶)

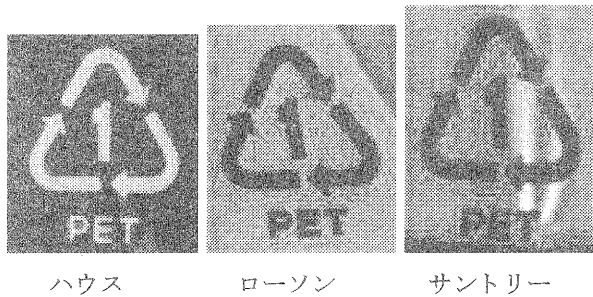


図 11: スキャナ画像のマーク領域

平面化精度の評価として、平面化処理により求めた図 6から図 8 上のマーク領域と図 11のマーク領域において、三角マークの各辺の長さと同各辺間の角度を画像より求め比較した。

表 2に 3 種類のボトルを用いて行なった比較結果を示す。

表中の各値は、各実験用ボトルにおいて、上段が平面化処理により正規化した三角マークについての測定値を示し、下段がスキャナにより取り込んだ三角マークについての測定値を示す。

平面化精度の評価実験結果より、

- 平面化処理により正規化したマーク形状は、全体的に三角形の底辺の長さが小さく、同時に三角形の上角が小さい傾向にある。すなわち、平面化時

の水平方向に引き延ばすパラメータの設定が多少小さいと言える。

- 上記の原因は、形状認識精度とも深く関係するので、同時に、形状認識の精度を更に上げる必要がある。
- 図 11や比較結果から分かるように、ボトルのラベル上のマーク形状自体も十分に正しい正三角形ではない。これは、製造段階でボトル表面へのラベルの張り付け時に変形が発生していると考えられる。
- 更に、今回得られた平面化画像を用いて、マーク位置の検出やマーク文字認識の評価実験を行ない、平面化処理の有効性を調べる必要がある。

表 2: 平面化精度の比較結果

品名	画像の種類	左辺長 (画素)	右辺長 (画素)	底辺長 (画素)
ハウス ウーロン茶	平面化画像	42.7	41.3	32.1
	スキャナ画像	57.7	60.4	57.0
ローソン ウーロン茶	平面化画像	34.4	41.2	41.0
	スキャナ画像	55.2	60.6	58.1
サントリー ウーロン茶	平面化画像	41.6	43.5	36.1
	スキャナ画像	57.2	59.9	54.0

品名	画像の種類	左角 (度)	右角 (度)	上角 (度)
ハウス ウーロン茶	平面化画像	65.9	69.3	44.8
	スキャナ画像	63.5	58.8	57.7
ローソン ウーロン茶	平面化画像	65.5	49.5	64.9
	スキャナ画像	64.6	55.4	60.0
サントリー ウーロン茶	平面化画像	67.6	62.2	50.2
	スキャナ画像	65.1	60.0	54.9

3 ラベル領域の切り出しと2値化処理

プラスチックボトルの全体画像の中から材質表示マークを検出するためには、まず、ボトル画像の切り出し、ラベル画像の切り出し、そして、ラベル画像の2値化というように、画像処理を施す領域を順次限定していくとともに、材質表示マークの位置検出処理においてマーク形状を認識し易い2値化画像に変換するのが望ましい。

ところが、現在市販されているプラスチックボトルは多種多様であり、ボトルの形状やラベルの位置・大きさ・配色は千差万別である。そこで、ここでは幾つかのプラスチックボトルのサンプル画像をもとに、ボトル領域およびラベル領域の切り出し手法の検討と、ラベル画像の2値化処理手法に関する検討を行なう。

3.1 カラー画像の2値化処理

3.1.1 明暗による2値化

一般的に、画像中のある特定の領域に何らかの画像処理を施す場合、対象とする領域と他の領域を明確に区別する必要性から、事前に何らかの前処理を施すことが多い。特に、領域の切り出し処理や形状の認識処理の場合には、それぞれの領域の境界を明らかにする必要性から、2値化処理が多く利用される。

2値化処理では、画像中の各画素の明るさを、ある値(閾値)より「明るい」か「暗いか」によって、「0」か「1」かの2値で表現する手法がよく用いられる。しかし、プラスチックボトル画像のような多色カラー画像では、2値化処理により浮き立たせたい領域の明度が、必ずしも他の領域と明確に分離できる値であることは少なく、撮影条件や配色の組合せによって、他の領域と酷似した明度であったり、複数の領域の中間の明度を示すことも十分に考えられる。

図12に示す画像は、明暗による2値化が困難と思われる典型的なプラスチックボトルのラベル画像の例である。図(a)では、材質表示マークの明度がラベルの背景と酷似した明度となっており、図(b)では、材質表示マークの明度がラベルの背景とその他の図形の間際の明度となっている。

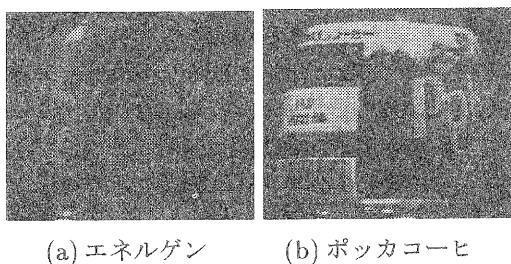
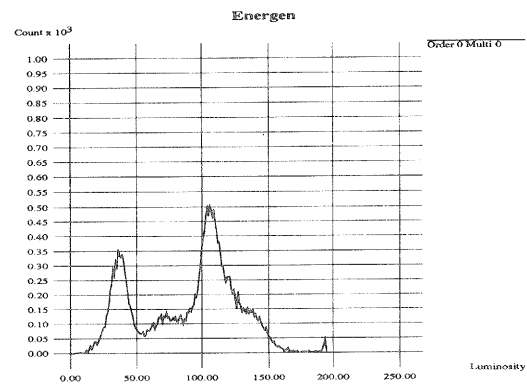
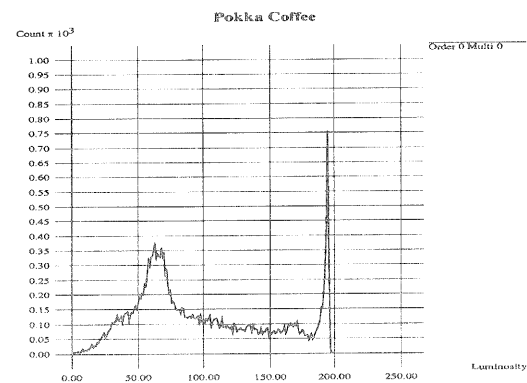


図12: プラスチックボトルラベルの画像例



(a) エネルゲン



(b) ポッカコーヒ

図13: プラスチックボトルラベルの明度ヒストグラム

図12に示すカラー画像中の全画素に対し明度のヒストグラムを算出した結果を図13に示す。同図からもわかるように、これらの画像では、材質表示マークの明度がラベルの背景色の明度に埋もれてしまい、明確なピークを検出することができていない。このことは、明度による判断のみでは、カラー画像の2値化処理は非常に困難であることを意味している。

3.1.2 色分解による2値化

3.1.1節に示したカラー画像の2値化処理に際しての問題に対処するためには、カラー画像の色情報を積極的に活用する必要がある。風景写真のようなカラー画像では、画像中に非常に多くの色が含まれるが、プラスチックボトルのカラー画像では、限られた条件下での撮影が可能であること、商品名の視認性向上や商品イメージの創出のため比較的単純なデザインが多いことなどから、ごく少ない色数からなるカラー画像であることが多い。そこで、画像中に含まれる多くの色をいくつかの主要な色のグループに分解し、各グループ毎に画像中の領域を分割することにより、ラベル画像の2値化を行なう手法を検討する。

(1) 色空間

カラー画像の色分解は、画像中の各画素の色を色空間上に配置し、この空間内においてクラスタを検出することにより行う。

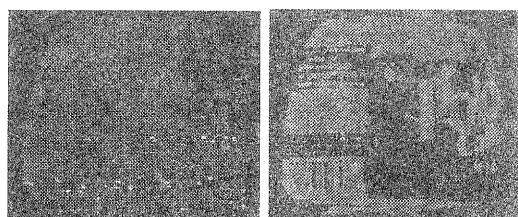
カラー画像のデータが、RGBの3原色からなる心理物理色（心理量としての色と物理量としての光の対応関係を定量的に規定したもの）として定量的に表現されるのに対し、人間は通常、知覚色（心理量として人間の知覚した色を定性的に規定するもの）として色を感じ分類する。プラスチックボトルの画像が周囲の照明条件などによる影響を受けやすいビデオカメラから入力されることを考えると、色情報を心理物理色のような定量的な情報として扱うよりも、知覚色のような定性的な情報として扱う方がより柔軟な処理が期待できる。

そこで、クラスタリングを行う色空間としては、明度に関する1次元座標、および色相と彩度の属性を総合して考えた知覚色度と呼ばれる2次元座標からなる3次元座標空間を、2つの知覚色の差（色差）ができるだけ均等な空間上に配置されるよう表現された均等知覚色空間を利用する。知覚均等色空間としては、代表的な $L^*u^*v^*$ 空間 [1] を利用した。

(2) クラスタリング

クラスタリングの手法としてはクラスタ併手法 [2] ~ [5] を用いた。クラスタ併手法では、 $L^*u^*v^*$ 空間上での単純クラスタリング [6] により得られたクラスタを初期クラスタとして、K平均クラスタリング [6] により局所的な最適化を図っている。なお、色分解に用いるクラスタの中心間の色差 $dist$ ($L^*u^*v^*$ 空間でのユークリッド距離) は、ラベル上の主要な色がそれぞれ別のクラスタに分類されるように適当に決める。

図 12 に示すカラー画像を、クラスタ併手法により色分解を行なった結果を図 14 に示す。同図では、検出された各クラスタの中心となる色によって、分割されたそれぞれの領域が示されている。



(a) エネルゲン (b) ポッカコーヒ

図 14: プラスチックボトルラベルの色分解画像例

(3) 2 値化

色分解されたカラー画像の2値化処理は、目的とする領域が所属するであろうクラスタに相当する色を抜き出すことにより行う。

但し、抜き出したクラスタに本当に目的とする領域が含まれているかどうかの判断が、本手法における2値化処理性能を決定する大きな要因であり、何らかの知識的処理が求められる。

3.2 ボトル画像の切り出し処理

ボトル画像の背景が単色（例えば黒）となるように撮影時の環境を調整した場合、ラベルの背景色やボトル本体の色と撮影背景が別の色となる確率は高くなる。仮に似通った色の場合でも、ボトルの表面との光反射率の違いにより、全く同じ色であると認識される可能性は極めて低い。

そこで、撮影画像からのボトル領域の切り出し処理は、撮影背景の単色性とボトルおよびラベル領域との異色性に着目し、プラスチックボトルの全体画像を色分解しボトル領域の情報を抽出することにより行う。

プラスチックボトルの撮影画像を3.1.2節の手法によって、色分解と2値化処理を行なった画像を図 15 に示す。同図より、ボトルおよびラベルの領域が明らかに背景と分離されていることがわかる。

次に、同図 (c) の画像に着目し、背景と認識された領域（同図中の黒画素）のY軸方向の画素数のヒストグラムを計算し、この値のX軸方向の平均値を閾値として、閾値よりも小さく、かつボトルの幅程度連続する領域にボトルが存在すると判断する。

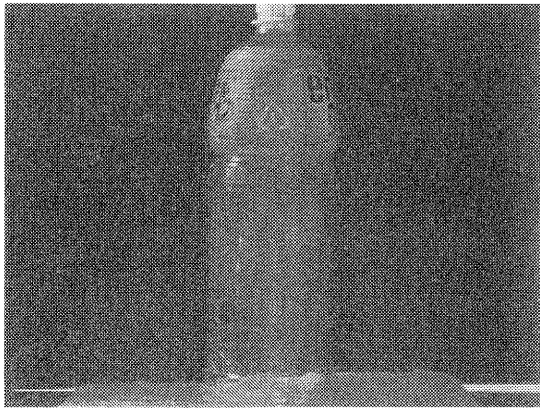
図 16 に Y 軸方向のヒストグラムと、これにより切り出されたボトル領域の画像を図 17 示す。

3.3 ラベル画像の切り出し処理

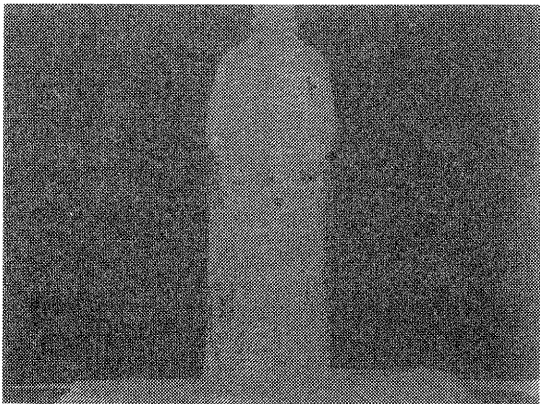
対象とするプラスチックボトルの本体は一般的に透明または半透明であり、ボトル表面に極端な光の反射の無い限り、撮影背景色がほぼそのまま現れる。仮に撮影背景とラベルの背景が似通った色の場合でも、ボトル透明部における光の透過率や反射率の影響により、全く同じ色であると認識される可能性は極めて低い。そこで、ここでもボトルの透明部分（撮影背景）の単色性に着目し、プラスチックボトル領域の画像を色分解することによりラベル領域の情報を抽出する。

図 17 を 3.1.2 節の手法によって、色分解と2値化処理を行なった画像を図 18 に示す。同図より、ラベルの領域が明らかにボトルの領域と分離されていることがわかる。

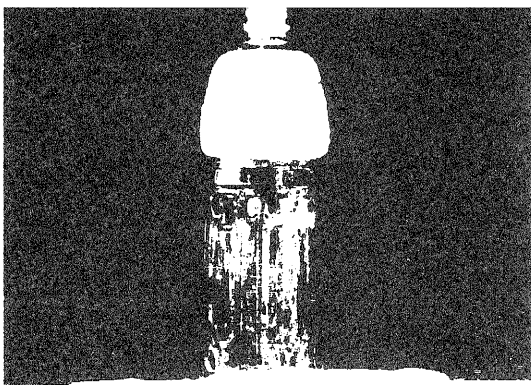
ここでも同図 (b) の画像に着目し、背景と認識された領域（同図中の黒画素）のX軸方向の画素数のヒストグラムを計算し、この値のY軸方向の平均値を閾値として、閾値よりも小さく、かつラベルの幅程度連続する領域にラベルが存在すると判断する。



(a) 撮影画像



(b) 色分解画像



(c) 2 値化画像

図 15: プラスチックボトル撮影画像の色分解例

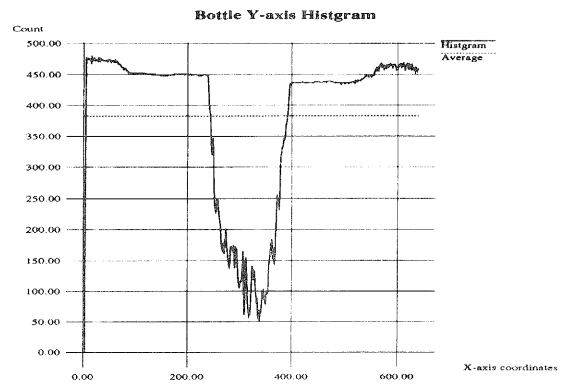


図 16: 撮影画像の Y 軸方向ヒストグラム例



図 17: プラスチックボトル領域の切り出し例

図 19に X 軸方向のヒストグラムと、これにより切り出されたラベル領域の画像を図 20に示す。

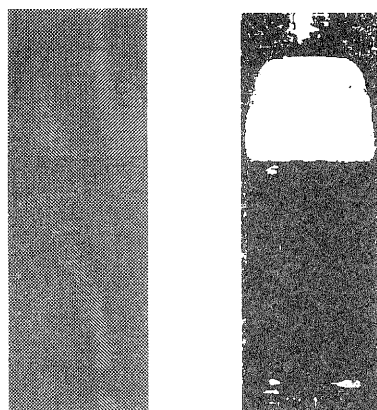
3.4 ラベル画像の 2 値化処理

ラベル画像の 2 値化処理では、次の材質表示マークの位置検出処理において有効な情報が得られるよう、材質表示マークとその周囲がそれぞれ別の 2 値化レベルに変換されていることが望まれる。

一般的に、材質表示マークはラベルの背景色とは異なる色で表示される例が多い。また、ラベル画像中で最も大きな面積を占める色もラベル背景色である例が多い。そこで、色分割されたラベル画像中の各クラスに相当する領域の面積に着目し、最も大きな面積を占めるクラスに相当する色を抜き出すことにより 2 値化処理を行う。

図 14に示す画像を、同手法により 2 値化を行った結果を図 21に示す。

同図より、(a) のラベル画像については、材質表示マークが 2 値化画像の中で浮き出ていることがわかる。しかし、(b) については、ラベル画像中で最も面積の大



(a) 色分解画像 (b) 2 値化画像

図 18: プラスチックボトル画像の色分解例

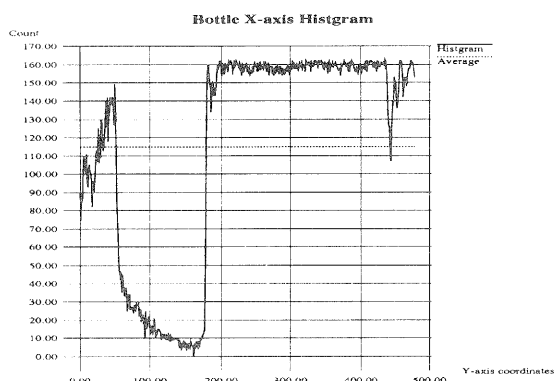


図 19: ボトル画像の X 軸方向ヒストグラム例

きかかった領域が材質表示マークの近隣の背景色ではなく他の部位の背景色であったため、材質表示マークは抽出できなかった。

3.5 光の反射による影響の除去

プラスチックボトルの画像をカメラにより撮影する場合、ボトルやラベルの表面に光沢があることから、撮影された画像には照明の反射によるハレーションや照度の違いによる色の変化が現れる。人間がこのような画像を観察する場合には、経験に基づく推測により同じ色を持つ領域を区別することは可能であるが、画像処理による色分解の際には大きな障害となる。

ここでは、照明による色の変化を故意に発生させたラベル画像に対し、材質表示マークの抽出がどの程度可能であるかを検討する。

3.5.1 照明による色の変化を伴う画像の色分解

プラスチックボトルに照明を不均一に（斜め方向から）与えることにより、ラベルの表面に色の変化を発生

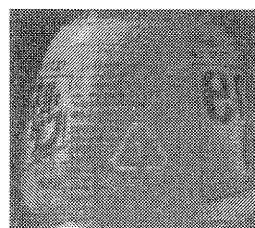
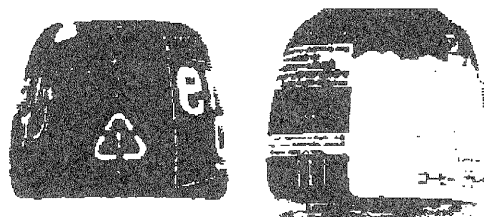


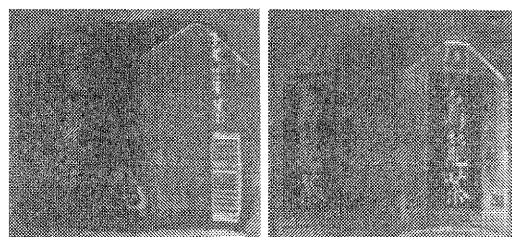
図 20: ラベル領域の切り出し例



(a) エネルゲン (b) ポッカコーヒ

図 21: プラスチックボトルラベルの 2 値化画像例

させた画像を図 22 に示す。ここでは、照明の影響による色の変化を領域ごとに明確にするために、対象とするボトルは角型ボトルに限定した。



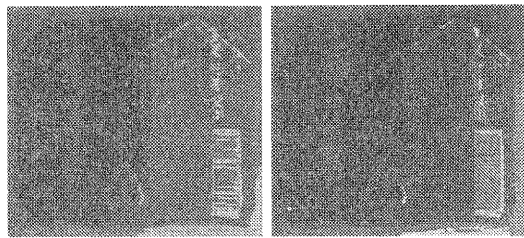
(a) 大麦茶 (b) 烏龍茶

図 22: 照明による色の変化を伴う画像例

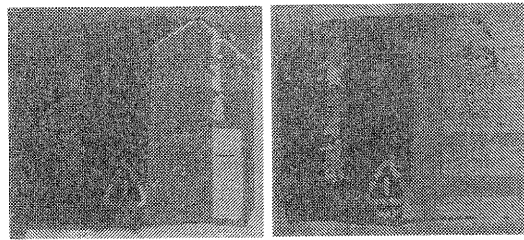
図 22 に示す画像を 3.1.2 節の手法によって、色分解を行なった画像を図 23 と図 24 に示す。同図において (a) から (d) に示す画像は、色分解の際に用いるクラスタ中心間の色差 $dist$ を変化させたものである。いずれの画像においても、ラベルの全ての背景色領域が同一色と判断され、かつ背景と別色であると判断された画像のないことがわかる。

3.5.2 知覚色度座標における色分解

3.1.2 節に示した手法では、明るに関する 1 次元座標、および色相と彩度の属性を総合して考えた知覚色度と呼ばれる 2 次元座標からなる 3 次元座標空間上で、カラー画像の各画素の色分解を行った。照明による色の変

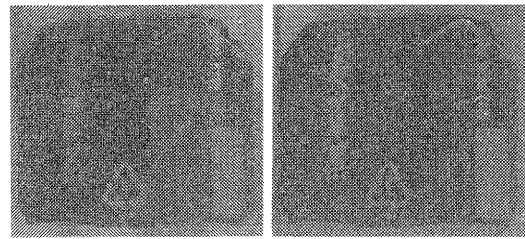


(a)dist=24 (b)dist=32

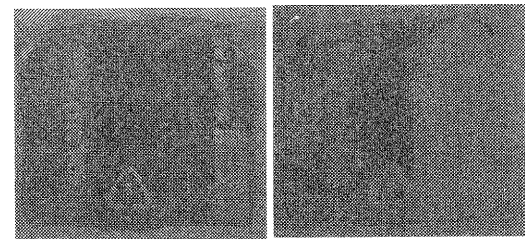


(c)dist=40 (d)dist=48

図 23: 知覚均等色空間における色分解例 (麦芽茶)

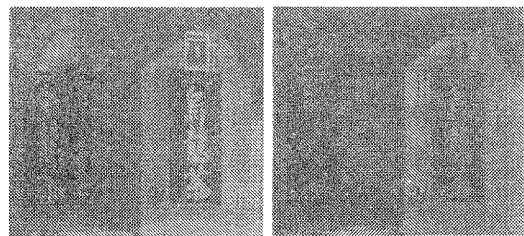


(a)dist=24 (b)dist=32

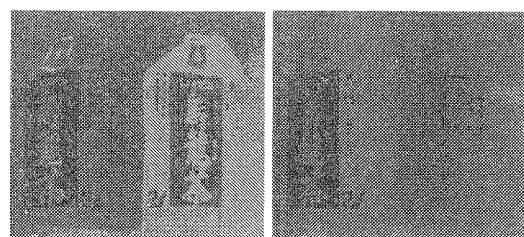


(c)dist=40 (d)dist=48

図 25: 知覚色度座標における色分解例 (麦芽茶)

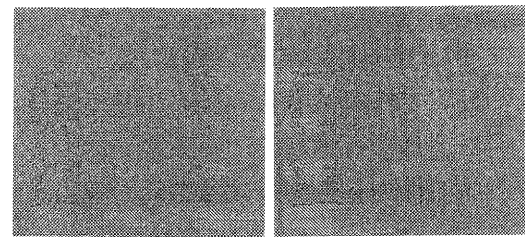


(a)dist=24 (b)dist=32

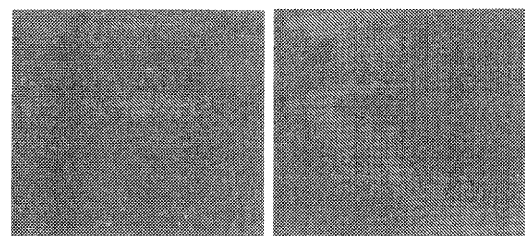


(c)dist=40 (d)dist=48

図 24: 知覚均等色空間における色分解例 (烏龍茶)



(a)dist=24 (b)dist=32



(c)dist=40 (d)dist=48

図 26: 知覚色度座標における色分解例 (烏龍茶)

化の影響を避けるため、ここでは明度に関する情報 L^* を破棄し、知覚色度座標のみを評価した色分解を行う。

図 22 に示す画像を本手法によって色分解を行なった画像を、図 25 と図 26 に、図 25(b) と図 26(d) よりラベルの背景色を抜き出して 2 値化を行った結果を図 27 に示す。同図より、色分解に用いるクラスタの中心間の色差 $dist$ を適当に調節することにより、照明の違いにより生じる色の違いを吸収し、色分解がほぼ期待通りに行われることがわかる。

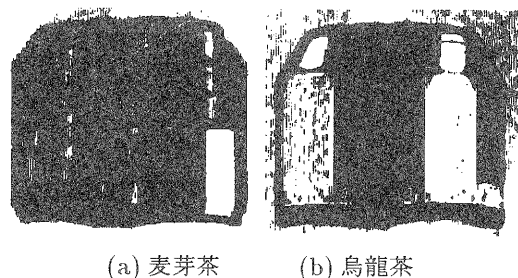


図 27: 知覚色度座標における 2 値化例

但し、ラベルに多色を含む画像の 2 値化の場合と同様に、色分解に用いるクラスタ中心間の色差 $dist$ をどのように調節するか判断が、本手法における 2 値化処理性能を決定する大きな要因であり、ここでも何らかの知識的処理が求められる。

3.6 ラベル画像の 2 値化処理の高度化

3.4 において示したように、ラベル画像の 2 値化処理では、次の材質表示マークの位置検出処理において有効な情報が得られるように、材質表示マークとその周囲が異なる 2 値化レベルに変換されるのが望ましい。

ところが、図 12(b) に示したラベル画像のように材質表示マークの周辺に複数の色領域が存在するラベルでは、「材質表示マークはラベルの背景色とは異なる色であり、ラベルの背景色がラベル画像中で最も大きな面積を占める」という 2 値化の際の前提条件に必ずしも当てはまるとは限らない。このため、図 21(b) に示した 2 値化結果のように、材質表示マークが 2 値化画像中に全く現れてこないケースも存在する。

人間の場合は、色情報と材質表示マークの形状に関する情報を総合して材質表示マークを抽出するため、このような問題は生じ難いが、画像処理の場合には、処理コストとの兼ね合いから、もう少し簡便な方法によって材質表示マークを抽出することが望まれる。

そこで、ここではラベルの色分解画像から 2 値化画像に変換する際の条件を見直し、材質表示マークが抽出される確率を高める手法について検討する。

3.6.1 最適な 2 値化画像の選択

図 12(b) のようなラベル画像から確実に材質表示マークを抽出するためには、背景色に頼るだけでなく他の色情報も考慮する必要がある。そこで、複数のクラスタに分解された図 21(b) のような色分解画像から複数の 2 値化画像を生成し、これらの中から最適な 2 値化画像を選択する手法について検討する。

図 21(b) より、各クラスタを黒画素として抜き出した 2 値化画像を図 28 に示す。

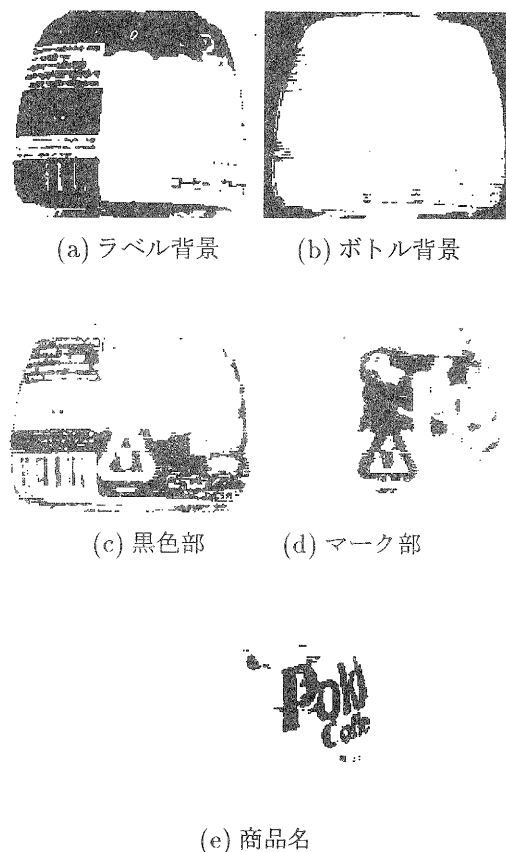


図 28: 色分解画像の 2 値化例 (ポッカコーヒ)

図 28(b) に示す画像はボトルの背景色がクラスタリングされたものである。ボトルの背景色が抜き出された 2 値化画像については、X 方向および Y 方向のヒストグラムの計算を行い、画像の両端に画素が集中しているものを選ぶことにより判別が可能である。図 28(b) に示す画像のヒストグラム算出例を図 29 に示す。

また、図 28(a) に示す画像はラベル画像のうち最も大きな面積を占める色がクラスタリングされたものである。2 値化画像の性質から、図 (a) の領域以外の領域のみに着目しても、図 (a) と同等の情報が得られる。

以上のことから、材質表示マークの検出は図 (a) および図 (b) 以外の 2 値化画像を検出対象としても差し支えない。

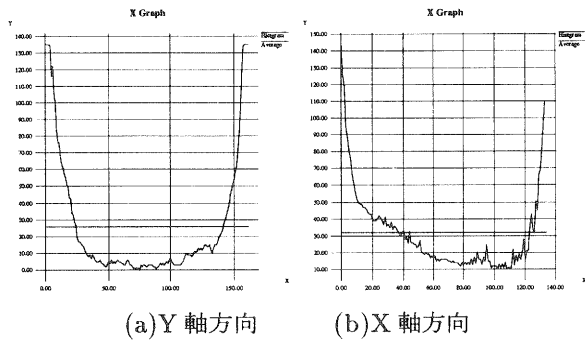


図 29: ボトル背景のヒストグラム例 (ポッカコーヒ)

3.6.2 マーク領域の抽出

3.6.1に示す処理によって選択された2値化画像に対し、材質表示マークの幾何学的特徴に着目したマッチング [7] を施した結果を図 30に示す。

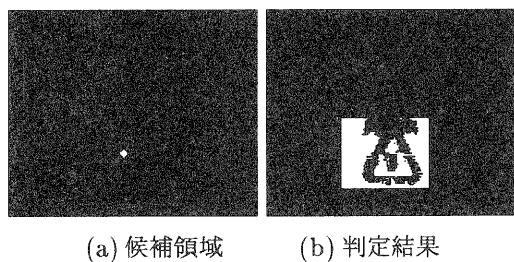


図 30: 材質表示マークの抽出結果例 (ポッカコーヒ)

図 30より、材質表示マークの抽出が期待通りに行われていることがわかる。

本手法では、色分解により抜き出されたクラスタに目的とする材質表示マークが本当に含まれている確率を $1/N$ から $1/(N-2)$ (N :クラスタ数) に向上させることができる。また、複数の2値化画像に対するマーク領域の抽出結果からの情報をフィードバックしながらの確実な材質表示マークの検出手法の実現に際しても、処理コストの大幅な低減に役立てることができる。

4 材質表示マークの文字認識

4.1 文字領域の抽出手法

文字認識を容易に行なうために、数字の回りの三角形と PET などと書かれた材質を表すアルファベットを消去した。

まず、図 31に示す入力画像 (a) を、Sobel フィルター処理によりエッジ境界を抽出し、(b) のエッジ画像を得た。エッジ画像の矢印のある三角形領域には、各辺 2 本計 6 本の直線エッジがあることに着目し、ハフ変換を適用し図 32の (a) の直線エッジを表す線を求めた。得ら

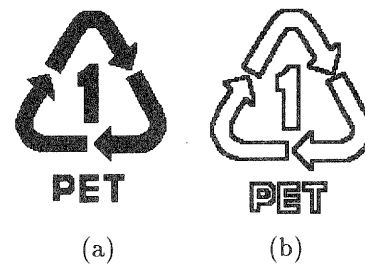


図 31: Sobel 処理によるエッジ抽出

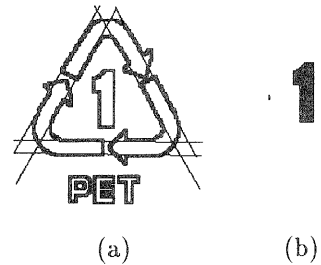


図 32: Hough 変換と文字領域の抽出

れた 6 本の線の内側の 3 本で構成される三角形領域の外側を消去し、文字領域画像として図 32の (b) を得た。

ハフ変換 [10][11] とは、画像内の各画素 (x, y) を式 (9) で定義されるパラメータ ρ, θ に変換し、 $\rho - \theta$ 平面における曲線の交点の ρ, θ から平面画像上の直線を検出する手法である。

$$\rho = x \cos \theta + y \sin \theta \quad (9)$$

4.1.1 サンプルマーク画像による文字領域の抽出

プラスチックボトルに表示されているマークは、ボトル上の表示位置や大きさ、表示色などが決まっていない。サンプル画像は、マーク表示領域が特定されノイズ除去などの前処理が行なわれた前提で、白黒の2値画像を作成した。画像サイズは、118×137画素で、実際のボトルを撮影して得られる画像よりも6倍程解像度の良い画像である。実際のボトルに表示されているマークは、その表示位置によりボトル形状に沿った変形や、ボトルの向きとカメラとの位置関係による変形があるが、サンプルマーク画像は変形がないものとした。サンプルとして、図 33の7種類を作成した。

図 32(b) および図 34に、サンプル画像による文字領域の抽出結果を示す。7番の OTHER は、三角形領域が少し残されているが、アルファベットの OTHER の文字数が多いので、この上端を 1 本の線として認識してしまったものである。解像度の高いサンプル画像では、文字領域の抽出がほぼ確認できた。

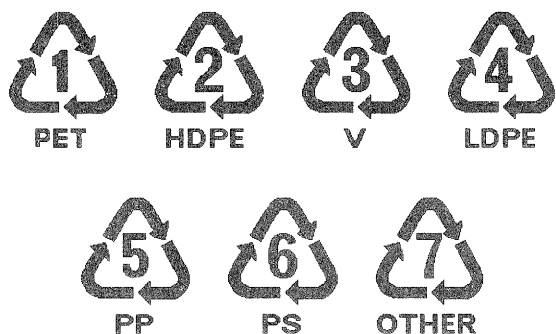


図 33: サンプルマーク画像

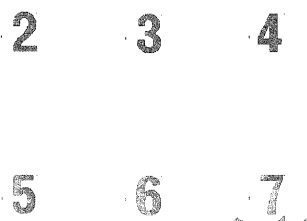


図 34: サンプルマーク画像の文字領域抽出結果

4.1.2 実画像による文字領域の抽出

実画像とは、実際に PET ボトル全体を CCD カメラにより撮影し、材質表示マークの領域を抽出し、カラー画像を 2 値化処理した画像である。画像サイズは、約 55×45 画素である。文字認識の観点からは、入力画像の解像度がより高いことが望ましいが、材質表示マークの表示位置がボトル上で特定できないので、ボトル全体を撮影しその画像から材質表示マークを探さなければならない。また、位置を特定後再度高解像度に撮影することも考えられるが、その時間とズームなどを行なうとシステムがより複雑となるので、低解像度での文字領域の抽出ならびに文字認識を行なう。

図 35 に、実際のボトルに表示された材質表示マーク画像から文字領域の抽出処理を行なった結果を示す。図 35(a) と (b) は、文字領域の抽出が行なわれている。図 35(c) は、一部三角形領域の画像が残されているが、ノイズ的な画素で後の文字認識を行なうには十分な文字領域の抽出結果である。

実画像においては、材質表示マーク部の背景の除去が大きな課題としてあるが、2 値化後の画像上でこの背景部の分離は困難である。本手法では、特にマーク部に背景が残されていないければ、文字領域の抽出段階で、ある程度除去可能である。ただ、三角形の各辺の傾き

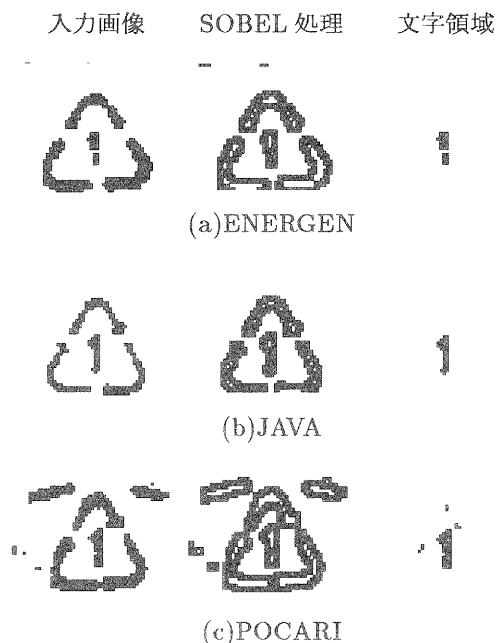


図 35: 実画像による文字領域抽出例

角度と近い背景エッジがある場合は、これば三角形部分と認識され文字領域の抽出が十分でないことも予想される。

4.1.3 模擬的な実画像による文字領域の抽出

文字領域の抽出と文字の認識は、PET つまり数字の 1 を認識し PET 製ボトルを選別することにある。しかし、塩ビ製ボトルなど他の材質で作られたボトルも認識できれば、システムとしての信頼性も高まる。

現在のところ、飲料用ボトルで市販されているものは PET 製が主流で、他の材質で作られたものは、材質表示マークが印字されていないのが現状である。そこで、図 33 の解像度の高い画像を、コンピュータ上で解像度を低くし、ほぼ図 35 と同様の解像度の画像を作成した。画像サイズは、約 40×40 画素である。ボトル形状によるマークの変形は、考慮しなかった。

図 36 に、模擬的な実画像と文字領域の抽出結果を示す。実画像と比べ背景がなく、ボトル形状によるマークの歪みもないので、ノイズ的な画素が残っているがほぼ文字領域の抽出が行なえた。

4.2 文字の認識について

文字を認識するについて考慮しなければならない条件として、

1. ボトル上に印刷されている材質表示マークの大きさが規定されていないので、抽出される文字の大きさが不定である。

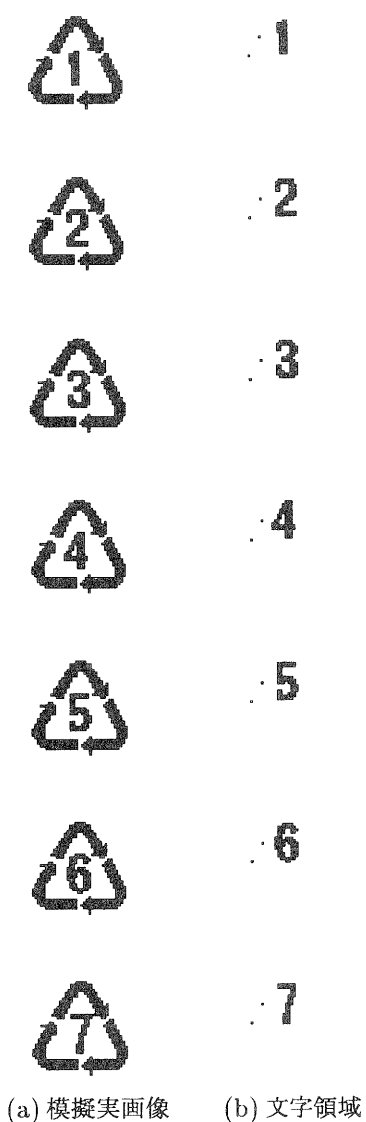


図 36: 模擬的な実画像による文字領域抽出

2. 円筒形や角形のボトル上に表示されているので材質表示マークがその形状に沿って変形しており、また材質表示マークを必ずしも正面から撮影できないことによる文字の変形もある。
3. 文字領域の抽出が不十分だと背景や三角マークの一部が画像中に残る。
4. ボトル全体を撮影した画像から、材質表示マーク部分を切り出しているのに、文字の解像度が低い。
5. 材質表示マークは、表示部分の背景の色により明るい色で表示されている場合と逆の場合がある。従って、2 値化後の画像では文字が黒の場合と白の場合の 2 種類ある。

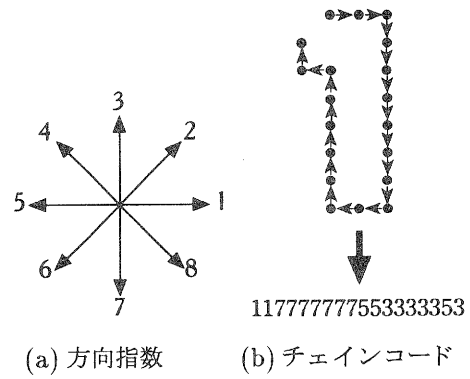


図 37: 方向指数とチェーンコード

6. ボトルの汚れや照明などの影響によるハレーションで、文字の一部が欠けていることも予想される。などがある。

一般的に文字認識手法として、

1. パターンマッチング
2. 構造解析による方法
3. 特徴関数による方法
4. 7 種類だけなのでシンボルの認識として判別する方法

などが考えられる。しかし、先の考慮しなければならない条件を考えると一長一短がある。そこで、抽出された文字領域画像の輪郭を追跡し、その輪郭の方向を順に表すチェーンコード [12] を定義し、これによる判別を試みた。

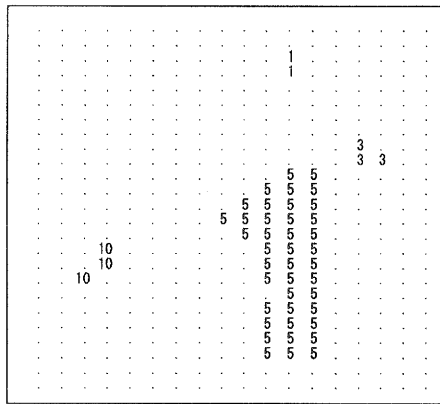
4.2.1 チェインコードによる文字認識手法

ある画素からその 8 近傍の各画素へ向かう方向を図 37(a) の記号で表し、方向指数と呼ぶ。図 37(b) のように、文字領域画素の輪郭を追跡し、ある端点から隣接点の存在する方向を方向指数で順に表現した。

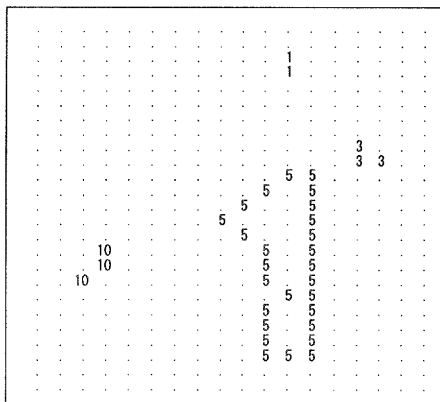
数字の認識は、チェーンコードの方向の並び方の特徴を捉えて行なう。文字候補画素の左上から輪郭を探索し、右回りにチェーンコードを得ると、1~7 の各数字ごとに文字候補画素の大きさにかかわらず特徴的なチェーンコードの並びが得られる。1 は、7 と 3 に占める割合が高くなる。2 は、5~7 の次に 1 と 5 が続きその後 1~3 が現れる。3 は、8686 と 2424 の傾向が現れる。4 から 7 についても、同様にその数字特有のチェーンコードの並びがある。また、方向指数の出現比率によっても数字特有の比率が存在する。

4.2.2 チェインコード作成のためのラベリング

文字領域画像に対して、連結性のある画素集合ごとに同一の番号を付けるラベリングを行なった。図 38(a) は、図 35(c) の文字領域画像に対してラベリングを行



(a) ラベリング



(b) 境界画素のラベリング

図 38: 境界画素のラベリング

なった結果である。図 38(a) の同一ラベル番号の集合に対して、境界画素のみを抽出したのが図 38(b) である。境界画素を順に方向指数で表現して、チェーンコードを作成した。

4.2.3 チェインコードによる文字認識

1~7 までの 7 種類の文字認識であるので、方向指数の出現率によって認識を試みた。1 の認識については、方向指数 7 の出現率が高くその閾値を調整することにより他の 2~7 との区別が可能であった。今後は、3 と 5 と 6 などの認識区別の精度向上のために、より詳細な閾値の設定が必要である。

5 まとめ

1. 側面方向と上面方向の 2 台のカメラにより入力した画像を用いて、各画像上でのボトルの特徴部の対応点を検出し、各画像間のボトルの対応性を調べることで、ボトルの 3 次元形状を認識することができた。

2. 認識した形状データを用いて、側面画像データの平面化を行なうことにより、側面画像上の変形した材質表示マークを正規化することができた。
3. 多種多様な配色を持つカラー画像の 2 値化や色領域の認識には、知覚均等色空間上での色分解処理が効果的である。
4. ボトル画像の背景が単一色となるように撮影環境を調整することにより、撮影画像からのボトル領域画像の切り出しが可能となった。
5. ボトルの透明部分が単一色（背景色）となるように環境を調整することにより、ボトル領域画像からのラベル画像の切り出しが可能となった。
6. 背景色が単一なラベルに対しては、マーク領域を浮き立たせる 2 値化が可能となった。
7. 照明の影響によりラベルの見掛け上の色が変わった画像に対しては、知覚均等色空間における明度座標を無視した 2 次元座標上での色分解が効果的である。
8. 材質表示マークの周辺に複数の色領域が存在する画像に対しては、色分解により得られる複数の 2 値化画像の中からボトル背景画像およびラベル背景画像以外の画像を選択し、材質表示マークの抽出処理を施すのが効果的である。
9. Hough 変換を適用した文字領域の抽出は、背景の残像の影響も少なく数字領域のみの抽出が可能である。
10. 得られる数字領域の解像度や変形などを考慮し、数字の認識手法としてチェーンコードによる方法を検討し、数字 1 の認識が可能となった。今後、3 と 6 と 8 などの類似したチェーンコードが得られる数字の認識について検討が必要である。

謝辞

本研究について御指導頂きました八村広三郎研究参与(立命館大学)に感謝致します。

参考文献

- [1] 高木 幹雄、下田 陽久:“画像解析ハンドブック”, 東京大学出版会, pp.91-109(1991).
- [2] 仙田 修司ほか:“カラー文書画像からの文字パターン抽出法”, 第 47 会情処全大, pp.2-113 - 2-114(1993).
- [3] 仙田 修司ほか:“色分類によるカラー文書画像からの文字パターン抽出法”, 画像の認識・理解シンポジウム (MIRU '94), pp.I-75 - I-82(1994).

- [4] 仙田 修司ほか:“文字列の単色性に着目したカラー画像からの文字パターン抽出法”, 信学技報, PRU94-29, pp.17-24(1994).
- [5] 久保 亮二ほか:“カラー文書画像からの写真領域抽出手法”, 第48回情報処理学会大会, pp.2-41 - 2-42(1994).
- [6] 長尾 真: “画像認識論”, コロナ社, pp.120-126(1983).
- [7] 月瀬寛二、櫻井淳、小川栄司: “プラスチック廃棄物の選別技術に関する研究(第1報)”, 滋賀県工業技術センター 1994 研究報告, pp.14-24, 1995.
- [8] 田村 秀行:“コンピュータ画像処理入門”, 総研出版,p.258(1985).
- [9] 月瀬 寛二, 藤原 良一, 壺井 芳昭: “ハフ変換の量子化誤差評価に基づく線分抽出法”, 信学論 (D-2),J78-D-II,8,pp.1176-1183(1995-08).
- [10] Hough P.V.C.:“Method and Means for Recognizing Complex Patterns”, U. S. Patent, 3069654(1962)
- [11] Duda R. O. and Hart P. E.: “Use of the Hough Transformation to Detect Lines and Curves in Pictures”, Comm.ACM,15,1,pp.11-15(1972)
- [12] 画像処理ハンドブック編集委員会 編:“画像処理ハンドブック”, 昭晃堂,p.321(1987).

プラズマ処理フィルムと金属蒸着膜との接着性 (II)

— 接着性におよぼす Weak Boundary Layer の影響 —

中村吉紀*

Yoshiki Nakamura

要 旨 ポリプロピレン (PP) フィルムを酸素プラズマで処理することにより、PP とアルミニウム蒸着膜 (Al) との接着性は大幅に向上する。他方、放電エネルギーが大きい、あるいは処理時間が長いなど、過処理となった場合には、接着強度が大幅に低下することが明らかになった。その最大の原因として、プラズマ処理により PP 表面に WBL (Weak boundary layer、弱い結合層) が生成することが考えられてきたが、直接的な証明は得られていなかった。そこで、今回はプラズマ処理によりはく離強度の低下した PP/Al について、そのはく離面をスタティック SIMS および FT-IR(ATR) で分析した。その結果、両はく離面に PP に由来する有機層が認められ、PP が凝集破壊を起こしたものと考えられた。酸素プラズマ処理により PP 表面の部分分解がおり WBL が生成した結果、PP/Al の低接着性につながったものと結論づけられた。

1 まえがき

高分子フィルム上に真空蒸着法などにより金属薄膜を積層したフィルムは (金属) 蒸着フィルムと呼ばれ、食品用の包装材料などに多く利用されている。基材となるフィルムが、ポリプロピレン (PP) やポリエチレンのように低接着性の場合には、何らかの表面処理が必要とされる。

我々はこれまで、ポリプロピレン (PP) フィルムとアルミニウム (Al) 蒸着膜との接着性を向上する方法として、PP フィルムの酸素プラズマ処理について検討してきた。¹⁾ すなわち、種々のプラズマ処理条件で PP フィルムを処理したのち、Al の真空蒸着を行い、得られたアルミニウム蒸着ポリプロピレンフィルム (PP/Al) のはく離強度を測定した。

その結果、処理条件と PP/Al のはく離挙動との関係について興味ある結果を得た。すなわち、はく離強度は、(1) 相対的に弱いプラズマ条件下では大幅に向上する、(2) ある種の条件下で必要以上に処理すると、はく離強度は逆に低下する、(3) さらに処理時間を延ばすとわずかではあるが再度増加する、ことがわかった。さらに、プラズマ処理した PP フィルムの表面、およびそれらの PP/Al のはく離面について、SEM および XPS

による解析をおこなった。その結果、はく離強度の変化のうち、(1) については酸素官能基の導入で、また (3) についてはプラズマエッチングによる表面粗化で説明できると考えられた。²⁾

しかしながら、(2) のいったん高くなった接着性が低下する原因については、PP 分子の分解による Weak boundary layer (WBL) の生成が関係していることが推定されたが、直接的な証明を得るには至っていなかった。

本研究では未処理 PP フィルム、およびプラズマ処理 PP フィルムを用いて PP/Al を作成し、はく離試験後のはく離面を FT-IR(ATR) およびスタティック SIMS (s-SIMS) を用いて分析した。その結果、はく離強度の低下が WBL の生成と深く関わっていることを明らかにするとともに、WBL の生成機構についても考察をおこなった。

2 実験

2.1 試料

PP フィルムは二村三晶 (株) 製の未延伸、無処理フィルム (厚さ 25 μ m) をそのまま用いた。酸素は京都帝酸 (株) 製の超高純度酸素ガス (6N) を用いた。蒸着源の Al は三菱化成 (株) 製の高純度 Al 線 (1.5mm ϕ 、99.9%) を約 10

*技術第二科化学食品係

mm に切って使用した。

2. 2 プラズマ処理

プラズマ処理はサムコインターナショナル研究所製のプラズマ重合装置 PD-2 を用いて行った。処理条件は、RF 電源：13.56MHz、電極：容量結合型内部電極、電極間距離：17mm、基板径：150mm ϕ 、基板温度：20 \pm 3 $^{\circ}$ C、である。基板（下部電極）上にフィルムを置き、 6.67×10^{-3} Pa 以下に減圧したのち、酸素ガスを導入して槽内圧力を 13.3Pa（0.1Torr）とし、放電電力 20Watt で、1 分間プラズマ処理を行った。

2. 3 アルミニウム蒸着

未処理フィルムあるいは、プラズマ処理したフィルムを真空蒸着装置（徳田製作所製）に移し、槽内の圧力を 1.33×10^{-2} Pa 以下に減圧したのち、Al の蒸着を行った。日本真空技術製水晶発振式膜厚計 DTM-4 型を用い、膜厚が 40 \pm 5nm になるように蒸着した。以下、未処理 PP の蒸着フィルムを UT、プラズマ処理 PP のそれを PT と記した。

2. 4 はく離試験

PP/Al の Al 面に、二液性のウレタン接着剤（武田薬品工業製、タケラック A-310 + タケネート A-3）を約 2 μ m の厚さに塗布した PET フィルム（ダイヤホイル製、25 μ m）を張り合わせて、24 時間室温で硬化した。はく離強度は前報¹⁾の方法で求めた。

はく離強度が数 N/m の場合は、手でも簡単にはく離できたため、観察・分析の直前ではく離操作を行い 2 つのはく離面を得た。

積層フィルムははく離により、PP フィルムと PET フィルムに分かれた。前者を PP 側とし、後者を Al 側とした。これははく離強度が数 N/m の場合には、外見上すべての Al 層が PET フィルム側に移行したためである。

2. 5 s-SIMS 分析

s-SIMS 測定にはアルバックファイ製、Model-6600 SIMS System を用いた。イオン照射量を 10^{12} ions/cm² としスタティック状態で測定した。照射一次イオンとしては Cs⁺ と Cs⁻ を用いた。Cs⁺ の場合にはエレクトロンシャワーを用いた。Al 側はく離面については、深さ方向分析をおこない depth profile を求めた。

比較用の試料として、未処理の PP フィルムとスパッタクリーニングしたアルミホイルを用いた。

2. 6 FT-IR

FT-IR はニコレー製 DX-5 を用い、ATR 法で測定した。はく離面のうち Al 側を Ge クリスタル（50mm \times 10mm \times 3mm、45 $^{\circ}$ ）の両面に押しつけ測定した。比較のために市販のアルミホイルも測定した。

3 結果と考察

3. 1 はく離面の negative s-SIMS 分析

負イオンのスペクトルを Fig.1(b1) ~ (c2) に示す。比較のために、スパッタークリーニング後のアルミホイル表面 (a)、および未処理の PP フィルム表面 (d) を測定した。前者では特徴的なピークとして、 $m/z=16(O^-)$ 、 $17(OH^-)$ 、 $43(AlO^-)$ 、 $59(AlO_2^-)$ が得られ、Al₂O₃ に由来すると考えられた。PP フィルムでは、 $m/z=1(H^-)$ 、 $12(C^-)$ 、 $13(CH^-)$ 、 $14(CH_2^-)$ 、 $24(C_2^-)$ 、 $25(C_2H^-)$ の 6 つのピークが認められ、文献値³⁾とも良い一致を示した。

UT の PP 側はく離面 (b1) のスペクトルは、完全に PP フィルム表面のそれ一致しており、PP そのものと考えられた。

UT の Al 側 (b2) では Al₂O₃ に特徴的な 4 つのピークが認められ、Al 蒸着層が露出していることが分かった。これら Al₂O₃ 由来のピーク以外にも、 $m/z=25$ 、 24 、 13 、 12 といった PP の標準スペクトルと同じピークが認められた。しかしながら、 $m/z=13$ に対する $m/z=25$ の強度比をとると、標準の PP が 0.13 であり、また PP そのものと考えられた PP 側 (a) が 0.11 であるのに対して、Al 側は 1.2 と高い値を示した。このことから、UT の Al 側はく離面上に存在する有機フラクションには、PP 系以外の CmHn⁻ も含まれている可能性が考えられた。

一方、PT のはく離面をみると、PP 側 (c1) は PP の標準スペクトルと良く一致し、PP そのものと考えられた。

また、PT の Al 側 (c2) にも PP 由来の $m/z=12$ 、 13 、 14 と、 24 、 25 のピークが認められ、PP の

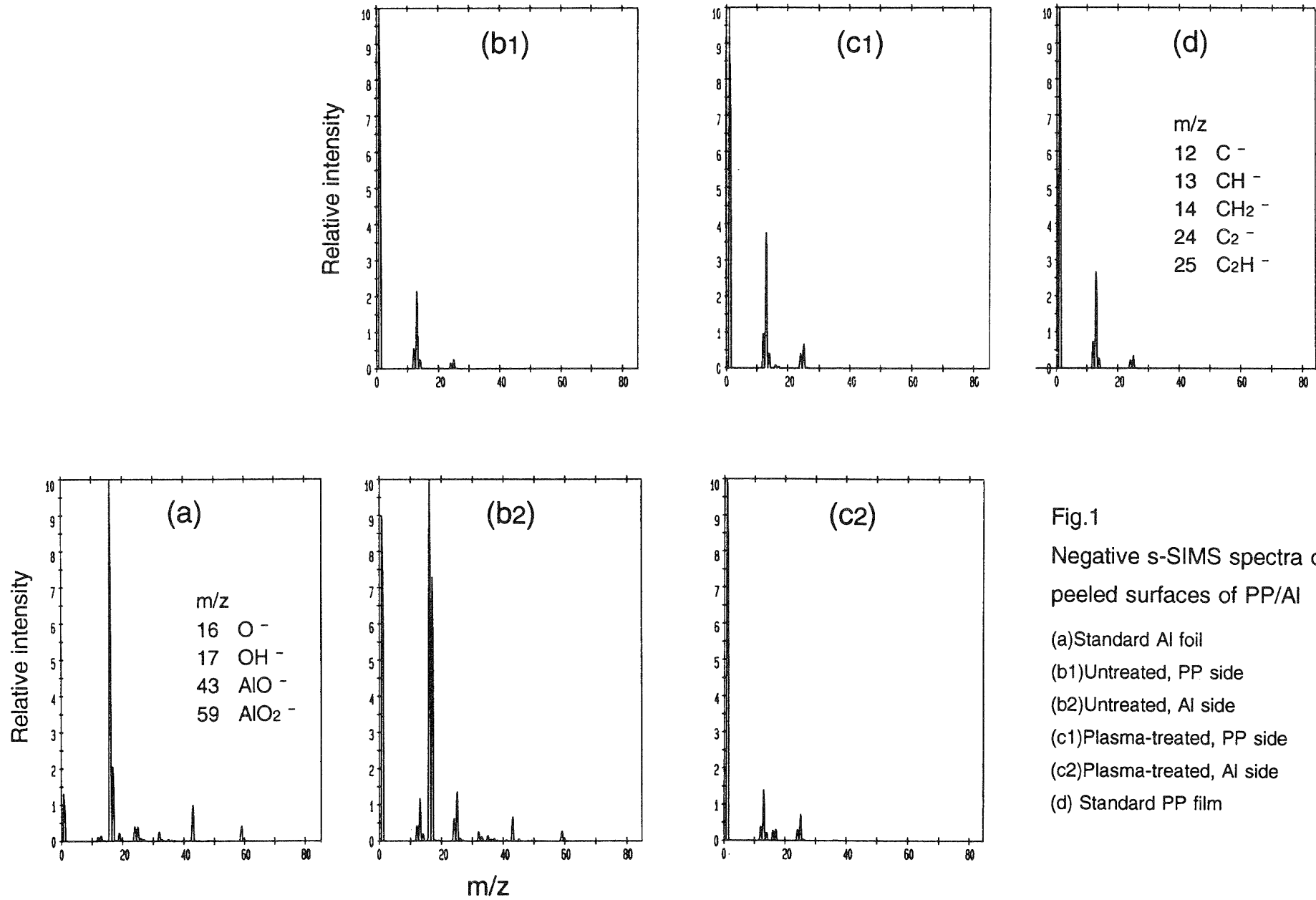


Fig.1
Negative s-SIMS spectra of
peeled surfaces of PP/Al
(a) Standard Al foil
(b1) Untreated, PP side
(b2) Untreated, Al side
(c1) Plasma-treated, PP side
(c2) Plasma-treated, Al side
(d) Standard PP film

パターンと一致した。なお、 $m/z=16$ 、 17 の小さいピークは極微量の Al_2O_3 によるものと考えられた。

このように、以前のXPSの測定⁴⁾によってPTのAl側はく離面上に認められた炭素は、PPに由来するものであることが直接的に証明された。

<negative s-SIMS分析によるはく離面の対称性>

2つの試料の両はく離面について主要なピークを比較すると、明瞭な差が認められた。すなわち、UTではPP側とAl側の主成分は、各々PPと Al_2O_3 であり非対称であったのに対して、PTでは両はく離面ともPPのスペクトルを示し、定性的にも良く一致した。XPSでの定量的な一致(有機性酸素/炭素比で0.03と0.04)とも合わせて、両はく離面は対称的であった。

3. 2 はく離面のpositive s-SIMS分析

negative s-SIMSと同じ試料について、 Cs^+ を用いてpositive s-SIMSを測定した。正イオンスペクトルの結果をFig.2(f1)~(g2)に示す。アルミホイル(e)では $m/z=27$ に Al^+ の非常に強いピークが認められた。標準とした未処理フィルム表面(h)では、 $CH_2=14$ 単位で大きなピークが出現する特徴的なパターンを示した。 C_mH_{2m-3} 、 C_mH_{2m-1} 、 C_mH_{2m+1} が1組になっており、主としてC2~C5のピークが認められた。これらの結果は、相対的なピーク高さは異なるものの、文献³⁾とも良く一致した。

UTのPP側はく離面(f1)では、 $m/z=27$ の Al^+ のピークが大きく出ている。XPSおよびnegative s-SIMSではAlおよび Al_2O_3 に由来するピークは全く認められなかった。positiveではAl系の感度が極めて高いために、 Al^+ が明確に検出されたものと考えられる。 Al^+ のピークを除くと全体のスペクトルはPPのそれとよく一致した($m/z=45$ 以上の高質量側のピーク強度がやや小さい)。negative s-SIMSの結果も合わせて考えると、UTのPP側はく離面には、分解していないPP分子そのものが存在していると考えられた。

Al側はく離面(f2)では、感度の高い Al^+ の強度が際だって大きい。それに次いで大きい $m/z=44$ および28は、各々 CO_2^+ 、 CO^+ と考えられ、酸

素を含んだ有機フラクションの存在をうかがわせる結果が得られた(XPSでもO/C値が高かった)。その他の小さいピークのうち、 $m/z=39$ 、 29 、 15 、 41 、 43 はPPにも認められたが、 $m/z=23$ 、 45 、 26 などPPでは説明できないピークも存在した。前述のnegative s-SIMSでも、PP以外のフラクションの存在が推定されたが、positive s-SIMSの結果もそれを支持するものと考えられた。

PTのPP側はく離面(g1)については、negative s-SIMSなどの結果から、PP polymerとほぼ同じ結果が予想されたが、得られたスペクトルはPPとは若干異なっていた。すなわち、 $m/z=13(CH^+)$ 、 $14(CH_2^+)$ 、 $15(CH_3^+)$ 、および $25(C_2H^+)$ 、 $26(C_2H_2^+)$ 、 $27(C_2H_3^+)$ 、ただし27には極微量の Al^+ が含まれている可能性がある)に主ピークがみられ、PPに比べ低質量側にシフトした結果が得られた。このことから、PPが低分子化している可能性が考えられた。

PTのAl側はく離面(g2)は、 Al^+ の影響のある $m/z=27$ のピークが大きい、それ以外は $C_mH_n^+$ 系のピークが認められ、UTのPP側はく離面と酷似していた。 $C_3H_n^+$ の特徴的なピークである $m/z=39$ 、 41 、 43 が認められ、 Al^+ の27を除くとほぼPPで説明できた。この結果、PP由来のフラクションが、Al側はく離面に存在していることが明らかとなった。

<positive S-SIMS分析によるはく離面の対称性>

positive s-SIMSでは、 Al^+ ($m/z=27$)の検出感度が著しく高いことから、これを除いた有機物のピークについて両はく離面を比較した。UTではPP側がPPの $C_mH_n^+$ 系のピークが主であったのに対して、Al側では CO^+ や CO_2^+ のピークが大きく、 $C_mH_n^+$ 系は微量であり、非対称性を示した。

PTでは両はく離面に $C_mH_n^+$ 系が認められたが、いずれも標準のPPフィルムに比べて低質量側にシフトしていた。シフトの程度は異なったものの、定性的には対称性を示した。このことは分解を受けたPP部分ではく離が起こった可能性が考えられる。ただし、両はく離面の差の原因については、今のところ明らかではない。

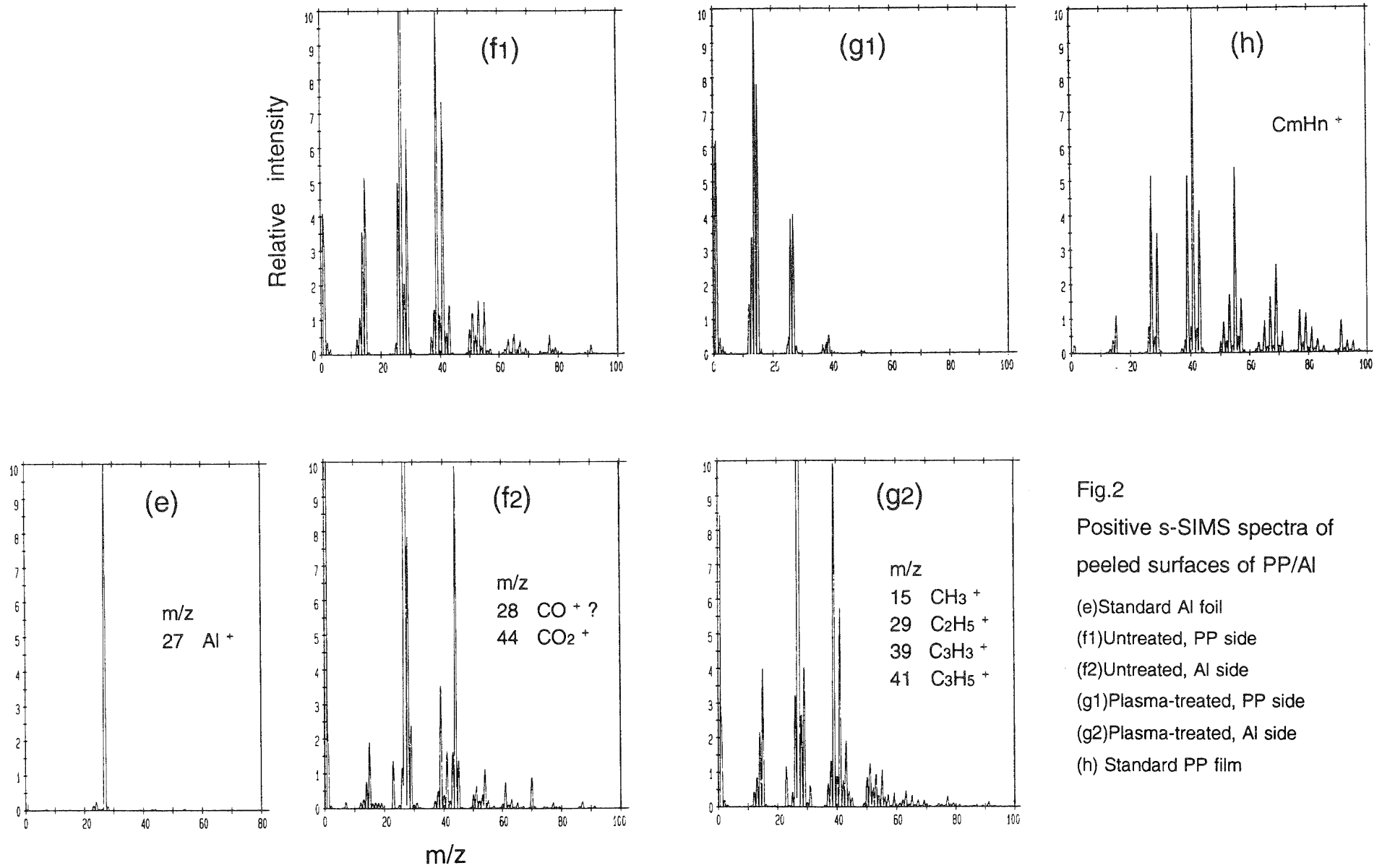


Fig.2
Positive s-SIMS spectra of
peeled surfaces of PP/Al
(e) Standard Al foil
(f1) Untreated, PP side
(f2) Untreated, Al side
(g1) Plasma-treated, PP side
(g2) Plasma-treated, Al side
(h) Standard PP film

3. 3 Al側はく離面の positive s-SIMS による depth profile

Fig.3に UTと PTの Al側はく離面の positive s-SIMS による depth profile の結果を示す。

いずれのプロファイルも Al側はく離面の層構造を反映していると考えられた。すなわち、各 m/z のプロファイルの最大値は、 CmHn^+ 系 $\rightarrow \text{AlO}^+$ ($m/z=43$) $\rightarrow \text{Al}^+$ ($m/z=27$) の順番で出現しており、有機物層 / Al層中の Al_2O_3 / Al層、からなる層構造を有していた。各層の最大値が出現するスパッタ時間を、UTとPTで比較すると、前者では $0 \rightarrow 0.75 \rightarrow 1.0\text{min}$ に対して、後者では $0 \sim 1.7 \rightarrow 1.8 \rightarrow 2.0\text{min}$ であった。このことから、PTでは、Al蒸着膜上に移行した有機層はUTに比較して厚いことが分かる。

<UTの profile>

UTにおいては、ピーク強度およびパターンから、高強度の $m/z=27$ 、中強度の $m/z=28$ と 43 、および低強度の $m/z=39$ など、の3つに分けられた。 $m/z=27$ は高感度の Al^+ によるものであり、内部では大部分を占めた。

$m/z=39$ 、 29 、 55 、 41 のプロファイルは、同一のパターンを示し、最表面から内部に向かって

急激に減少した。これらは3. 2で述べたように CmHn^+ ($m=2 \sim 4$) のピークと考えられた。また CO_2^+ と考えられる $m/z=44$ もほぼ同様の傾向を示したが、最表面に近いところにピークが認められた。

$m/z=28$ 、 43 の2つのプロファイルは中間の強度を示しパターンも類似していた。 $m/z=43$ としては C_3H_7 も可能であるが、上述の CmHn^+ 系とはパターンが異なり、しかも内部においても高い強度を示しており、 CmHn^+ では説明できない。 $m/z=43$ は Al_2O_3 に由来する AlO^+ の可能性が高く、Al系であるため感度も高いと考えられるとよく説明できた。ただし、最表面部分では一部 C_3H_7^+ も含まれている可能性がある。

$m/z=28$ については、 43 と同じパターンを与えたことから、同じくAl系に由来していると考えられた。 AlH^+ よりも CO^+ ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Hydrocarbon} \rightarrow \text{CO}^+$?) の可能性が高いと思われるが、現在のところ不明である。

<PTの profile>

PTではUTと比較して、以下の点に相違が認められた。低強度の CmHn^+ はいずれも同じパターンで減少したが、UTに比べ最表面の強度が大き

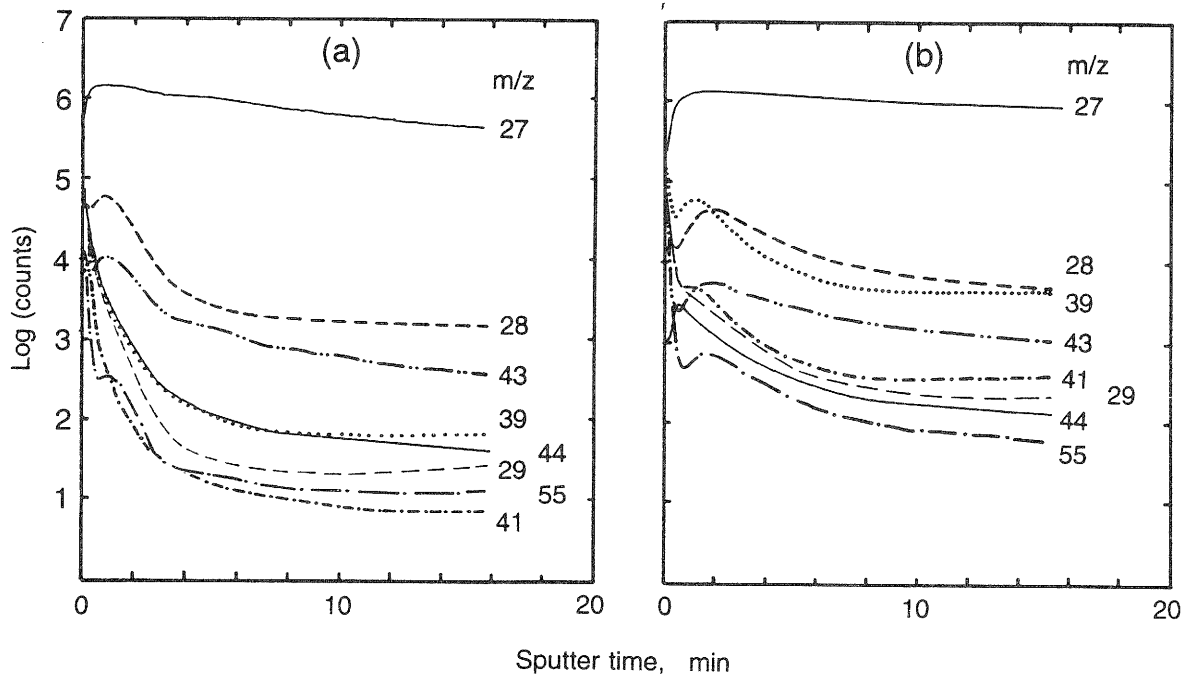


Fig.3 Positive s-SIMS depth profiles of Al side of PP/Al.

(a)UT, (b)PT.

く、減少は緩やかで、内部での強度も UT より高かった。このことから CmHn^+ を与える PP 由来の有機層はかなり厚いことが分かる。

UT と比較して PT の最大の相違点は、 $m/z=39$ の特異的な挙動である。強度が他の CmHn^+ より 10 倍以上も高く、 $m/z=43(\text{AlO}^+)$ や $28(\text{CO}^+?)$ 並の中強度を示したが、ピーク位置も含めたそのパターンは、43 や 28 よりも CmHn^+ 系に近かった。 $m/z=39$ を C_3H_3^+ と考えると、 CmHn^+ の中でこのイオンのみが高強度である理由が不明である。分解を受けた PP 分子 (PP の Weak Boundary Layer) が多く存在するために、PP 特有のフラグメントイオンとして $m/z=39(\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3^+)$ が強く出た可能性や、 AlC^+ の可能性などが考えられる。

3. 4 FT-IR

UT および PT の Al 側のはく離面を FT-IR(ATR) で測定した。結果を Fig.4 に示す。いずれにおいても、 $2800 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ に $-\text{CH}_2-$ と $-\text{CH}_3$ のピークが認められた。特に PT では 2949cm^{-1} と 2870cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ の ν_{as} と ν_{s})、および 2919cm^{-1} と 2839cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$ の ν_{as} と ν_{s}) が確認できた。一方、比較のために測定したアルミホイル表面で

は、これらに相当するピークは認められなかった。このことから、FT-IR(ATR) でも Al 層上に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ を含む有機物の存在が確認された。

両者の大きな差は、 $900 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ に認められた。PT の $900 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ のピークのうち、 $900 \sim 1050\text{cm}^{-1}$ は $\text{C}=\text{C}$ と考えられた。特に、 959cm^{-1} および 999cm^{-1} のピークから、各々 trans 置換二重結合 ($-\text{C}=\text{C}-$, ref. 965cm^{-1})、および末端ビニル基 ($=\text{CH}_2$, ref. 990cm^{-1}) の存在が推定された。また、 $1050 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ のピークは $-\text{C}-\text{O}-\text{R}$ ($\text{R}: \text{H}, \text{C}, \text{C}=\text{O}$) と考えられた。特に 1091cm^{-1} は 2 級水酸基 ($>\text{C}-\text{OH}$, ref. 1100cm^{-1}) と推定された。

一方、UT では、これらに相当する明瞭なピークは認められなかったが、 3400cm^{-1} 付近に 1 級水酸基に相当するブロードなピークが認められ、酸素官能基を含むフラクションの存在がうかがわれた。

4. まとめ

4. 1 はく離面の対称性

s-SIMS では定性的、すなわち化学な成分からみたはく離面の情報が得られた。negative、positive とも UT では PP 側では大部分を占める有機物は PP であるのに対して、Al 側では約半分を占める

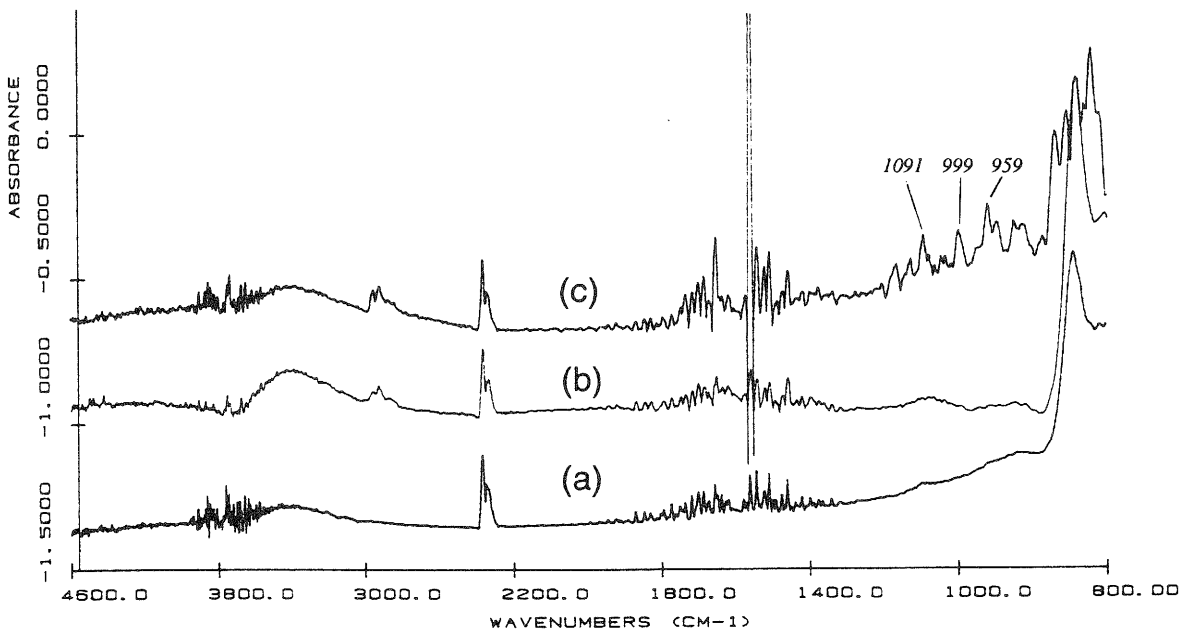


Fig.4 FT-IR(ATR) spectra of Al side of PP/Al.

(a)Aluminum foil, (b)UT, (c)PT.

有機物は酸素を含むとともに、スペクトルパターンにPPとの違いが認められ、非対称性を示した。一方、PTでは両はく離面ともPPに由来する有機物が大部分を占め対称的と考えられたが、マススペクトルではPP側のほうがより低分子側へシフトしており、分子量的には差がある可能性が考えられた。

一般的にSIMSでは、定量的な結果は得られにくい。今回の結果でもAl系の感度が高かった（特にpositiveでは極端に高い）。定量的な面から対称性を知るにはXPSの方が優れている。前報³⁾で報告したように、Al/C比や有機系酸素/全炭素の比率でも、UTでは大きな差が認められたが、PTでは近い値を示し相対的に対称的であった。

4.2 はく離箇所

前報でははく離面の定量的な比較よりはく離様式を考察した。今回はさらにはく離面の化学的な情報も得られたことから、はく離箇所についての詳細な考察が可能になった。はく離箇所は各はく離面の対称性および分析結果から、表1のように考えられる。

表1 UT、PTのはく離様式とはく離箇所

	はく離様式	はく離箇所	
		PP side	Al side
UT	界面破壊 A	PP*	Al 蒸着膜 (Al+Al ₂ O ₃)
	界面破壊 B	PP*	低分子フラクション (低分子量 PP、添加物, 吸着物質)
PT	凝集破壊	PP の WBL	PP の WBL

* 高分子量 PP

UTでは、高分子量PPとAl蒸着層（最表面は主にAl₂O₃）間、および高分子量PPと低分子フラクション間の2ヶ所で界面破壊（interfacial failure）が起こったことが示唆される。低分子フラクションとしては、PPの低重合度のものや、

PP表面に存在する酸素を含む添加物や表面汚染物質が考えられる。UTでははく離強度が10～20N/mと極めて低かったことから、PPとAl₂O₃の間には化学的結合は存在せず、また低分子フラクションは1種のWBLとして作用したことが考えられる。

PTのはく離面にはXPSで多量の炭素が認められていたが、NegativeおよびPositive s-SIMSとFT-IRによって、これら炭素のキャラクタリゼーションが可能となった。Al蒸着膜上にPP系のフラクションが存在することが証明された。しかも本来のPP分子に比べ、酸化（-C-O-、-C=C-）と低分子化がおこっていることが示唆された。したがって、酸素プラズマ処理により、PPが分解・低分子化して生じたフラクションがWBLとして働き、その結果弱い力ではく離したと考えられる。分解をうけたPPのWBLの凝集破壊（cohesive failure）によって、はく離面が対称的になったと結論できる。

以上のように、UT、PTの外観は全く同じであり、PP側は透明で、Al蒸着膜はPETフィルム側に完全に移行し不透明の状態であった。また、両者ともPP、Al蒸着膜間では実質的には接着していなかった。しかしながら、SIMS等の分析結果から、そのはく離様式およびはく離箇所は異なっていることが明らかとなった。

4.3 PPの分解とWBLの生成

PPではプラズマにより容易にラジカルが生成する。⁵⁾ラジカルは、一方ではヒドロパーオキシド、さらにはパーオキシラジカルやオキシラジカルを生じPP分子の酸化を引き起こす。また他方では、PP主鎖の開裂を引き起こし、⁶⁾モノマー単位の脱離や、主鎖中にビニル基なども生成する。さらにポリマー間でのラジカルの転移も考えられる。長時間のプラズマ処理によって、PP主鎖分子の分解はPPフィルムの内部にまで進行し、その結果力学的に弱い層がPP表面に形成される。この層はAl蒸着膜との接着においてはいわゆるWBLとして作用し、弱いはく離強度しか与えない。WBL自身は凝集はく離をおこして、その一部がAl蒸着膜上に移行する。ただし、移行したWBLとAl層

(Al₂O₃) との界面は比較的強固に接着していると考えられる。

謝 辞

本研究について御指導いただいた神戸大学工学部教授中前勝彦先生に深謝します。また、SIMS測定に協力いただいた(株)アルバックーフアイ分析室の皆様感謝します。

文 献

- (1) 中村吉紀, 松本价三良, 梅林和美, 桑原信夫, 日本接着学会誌, **29** (5), 197 (1993).
- (2) Y.Nakamura and K.Nakamae, *Abstract of International Adhesion Symposium in Japan*, 127 (1994).
Y.Nakamura, K.Nakamae, *J. of Adhesion*, in press.
- (3) J.G.Newman, B.A.Carlson, R.S.Michael, J.F.Moulder and T.A.Hohlt, *Static SIMS Handbook of Polymer Analysis*, Perkin-Elmer Corp.(1991)
- (4) 中村吉紀, 滋賀県工業技術センター研究報告, **1994** 25 (1994).
- (5) C.H.Bamford, A.D.Jenkins and J.C.Ward, *Nature* (London), **186**, 712 (1960).
- (6) M.Strobel, C.Dunatov, J.M.Strobel, C.S.Lyons, S.J.Perron and M.C.Morgen, *J.Adhes.Sci.Technol.*, **3**(5), 321 (1989).

機能性微粒子の利用技術に関する研究 (第3報)

～ 磁性微粒子の表面改質制御と複合化に関する研究 ～

阿部 弘幸* 森崎 久雄**
Hiroyuki Abe Hisao Morisaki

要旨: 湿式共沈法により合成したマグネタイト (Fe_3O_4) の比表面積を測定するとともに透過型電子顕微鏡によりそのサイズ・形状を確認した。一方、高分子ゲルとの複合化を行うため、特にゲルビーズに着目してそのビーズからの色素溶出特性 (目視トレーサー) モデルを用意するために種々の調整法を検討した。高分子ゲルには酸性多糖のアルギン酸ナトリウム、含有色素には pH 指示薬であるプロモフェノールブルー (BPB)、ゲル化剤には塩化カルシウムと溶出制御のための第四級アンモニウム塩類を混用した。第四級アンモニウム塩類の違いにより溶出制御効果は大きく異なり、また処理したゲルの表面形状も原子間力顕微鏡 (AFM) で確認したところ表面構造に違いが見られた。

1 まえがき

近年、磁性微粒子を利用したボンド磁石、磁気カード、磁気記録媒体、磁性塗料、磁性流体、臨床検査薬等が研究開発されている。本研究は、機能性微粒子の1つに磁性微粒子を選び、高分子ゲルと複合化させることを目的としてゲルビーズの調製や溶出特性を種々検討した。

高分子ゲルについては、各種固定化担体や人工イクラなど高分子ゲルビーズが様々な産業分野で多用されるようになってきた。^{1) 2) 3) 4) 5) 6)} 被ゲル材としては合成高分子を用いたり、多糖類のような天然高分子 (アガロース、カラギーナン、アルギン酸塩、キサンガム、ジュランガム、カトラン、プルラン等) が用いられる。その製法は、目的物を含んだ被ゲル材溶液をゲル化剤 (凝固剤) に滴下又は分散したり、熱や光で反応させる方法が一般的である。

本研究では、色素の溶出を目視確認できるゲルビーズモデルを作るために、色素 (pH 指示薬: BPB プロモフェノールブルー) を含んだ水溶性酸性多糖類 (アルギン酸ナトリウム) 溶液をゲル化剤 (塩化カルシウム) に滴下してゲルビーズを調整し、色素の溶出状況を調べた。その際、ゲル化剤に第四級アンモニウム塩類を加えておいて、色素の溶出を制御する事を通して溶出モデルビーズを調製することを試みた。

2 実験

2.1 合成した磁性微粒子の性状

既報の手順¹⁾に従い合成したマグネタイト微粒子の性状を測定した。

(1) 比表面積をガス吸着法 (N_2 , 77 K) で測定した。測定装置: 日本ベル BERSORP-28SA

(2) サイズ・形状を高分解能透過型電子顕微鏡で観察した。装置: 日本電子 JEM 2010

2.2 溶出モデル用ゲルビーズの調製

2.2.1 調整前の予備試験

(1) 第四級アンモニウム塩とアルギン酸ナトリウムとの凝集反応性に関する予備試験を行った。各種の第四級アンモニウム塩 1.0×10^{-2} mM 水溶液 0.5 ml に 1% アルギン酸ナトリウム水溶液を 1 滴滴下混合した時の凝集沈澱反応の有無を確認した。(表 1)

(2) 第四級アンモニウム塩と BPB との反応性に関する予備試験を行った。各種の第四級アンモニウム塩 1.0×10^{-2} mM 水溶液 0.5 ml に 0.5% BPB 水溶液を 1 滴滴下混合した時の反応の有無を確認した。(表 1)

(3) アルギン酸ゲルビーズの形成に関する予備試験を行った。0.025% の pH 指示薬 (BPB) を含んだ 1% アルギン酸ナトリウム水溶液を表 2 のゲル化液に滴下 (3 分間攪拌) してゲルビーズの形成性をみた。(表 2)

2.2.2 ゲルビーズの本調製

0.025% の BPB を含んだ 1% アルギン酸ナトリウム水溶液を表 3 の組成のゲル化液に毛細管で滴下して攪拌 (約 30 分) し、その後 1 昼夜放置した。

2.3 ゲルビーズからの色素溶出試験

(1) 表 3 のゲルビーズ試料 A ~ F を蒸留水で素早く洗い、濾紙で余分な水を吸い取り溶出試料とした。

(2) ゲルビーズ支持体として 10% ポリビニルアルコール (PVA) をプラスチック製透明箱型セルに満たし、これに試料 A ~ F を浅く埋め込んだ。

(3) 色素 BPB の溶出状況を室温で経時的 (5、30 分後、1、2、5 時間後) に光学顕微鏡 (透過光) で観察した。

2.4 原子間力顕微鏡によるゲル膜の表面性状の観察

原子間力顕微鏡 (島津 SPM-9500) を使い、表 3 中の A、B、F の処方 (但し、色素は含まない) により

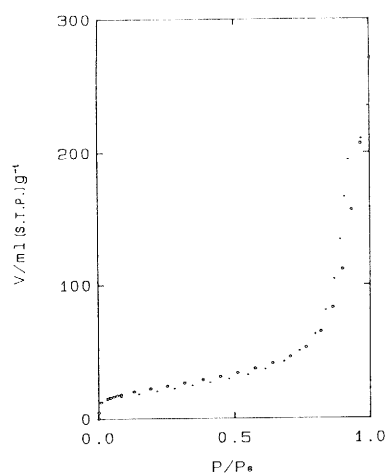
* 技術第二科 工業材料係 ** 立命館大学 理工学部

カバーガラス上でゲル化させたゲル膜試料を数%塩化カルシウム水溶液中でコンタクトモードにて観察した。観察面積は $1 \times 1 \mu\text{m}$ 。

3 結果と考察

3.1 合成した磁性微粒子の性状

合成した磁性微粒子は、図1のようにノンポーラスなアルミやシリカ等に見られるII型の吸着等温線を示した。BETプロットより求めた比表面積は約 $78 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、透過型電子顕微鏡で確認(写真1)したところ、粒子サイズは $10 \sim 20 \text{ nm}$ 前後であり、形状は主に角形であったが、一部に針状のものも見られた。結晶構造については、前報で報告したとおり、マグネタイト構造であった。



Adsorption isotherm of N_2 gas at 77K

図1. 合成マグネタイトの吸着等温線



写真1. 合成マグネタイトのTEM像

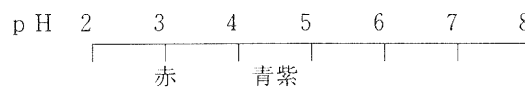
3.2 溶出用ゲルビーズの調製結果

(1) 第四級アンモニウム塩とアルギン酸ナトリウムとの凝集反応性は表1(※1欄)のとおりで、陽イオンと反応するアニオン型のアルギン酸ナトリウムでも、トリエチルレベル以下の炭素鎖の短いアンモニウムイオンでは凝集反応は起こらなかった。しかし、 C_{10} レベル以上の炭素鎖の長い塩化ベンザルコニウムやラウリルタイプのものでは、凝集反応がおこった。この凝

集は長鎖による疎水化によるものと思われる。

(2) 第四級アンモニウム塩とBPBとの凝集反応性は表1(※2欄)のとおりで、上記のアルギン酸ナトリウムとはほぼ同じ傾向を示したが、 C_{10} レベル以上のもので一旦反応を生じたものでも、界面活性作用により再溶解を起こした。

参考) BPBのpH変化領域



(3) アルギン酸ゲルビーズの形成性については、表2のとおりで、ゲル化剤として従来からの塩化カルシウムに第四級アンモニウム塩を添加して使用してもゲル形成は起こり、しかも離水・溶出に違いが生じていることが分かった。但し、ゲル化剤に第四級アンモニウム塩を単独使用すると、単に凝集沈殿が起こるだけでビーズは形成されなかった。

表1. 各種第四級アンモニウム塩との凝集反応

番号	第四級アンモニウム塩類	水溶性	pH	凝集反応※1	反応※2
①	水		6.5	無	無
②	塩化アンモニウム	良	5.4	無	無
③	塩化カルシウム	良	5.5	ゲル	無
④	塩化テトラメチルアンモニウム [(CH ₃) ₄ N]Cl	良	5.7	無	無
⑤	塩化テトラエチルアンモニウム [(C ₂ H ₅) ₄ N]Cl	良	5.8	無	無
⑥	塩化フェニルトリメチル アンモニウム [⊙N(CH ₃) ₃]Cl	良	5.9	無	無
⑦	塩化ベンジルトリメチル アンモニウム [⊙CH ₂ N(CH ₃) ₃]Cl	良	5.5	無	無
⑧	塩化ベンジルトリエチル アンモニウム [⊙CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₃]Cl	良	5.7	無	無
⑨	塩化ベンザルコニウム [⊙CH ₂ N(CH ₃) ₂ R]Cl	良	5.4	有	有
⑩	塩化ラウリルトリメチル アンモニウム [CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N(CH ₃) ₃]Cl	良	5.8	有	再溶
⑪	塩化セチルトリメチル アンモニウム [CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃]Cl	良	5.3	有	再溶
⑫	塩化ステアリルトリメチル アンモニウム [CH ₃ (CH ₂) ₁₆ N(CH ₃) ₃]Cl	微濁	5.3	有	再溶
—	塩化トリオクチルメチル アンモニウム [(CH ₃ (CH ₂) ₇) ₃ N(CH ₃) ₃]Cl	白濁	5.1	有	—
⑬	塩化ラウリルヒリジニウム [CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N(CH ₃) ₅]Cl	良	5.3	有	再溶
⑭	塩化セチルヒリジニウム [CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₅]Cl	良	5.1	有	再溶
⑮	市販商品A	良	—	有	有
⑯	市販商品B	良	—	有	有
⑰	市販商品C	良	—	有	有

(4) 以上のことより、ゲル化剤として従来の塩化カルシウムに各種の第四級アンモニウム塩を添加したものをを使用することを検討した。尚、第四級アンモニウム塩は、陽イオン界面活性剤、リンス剤、消毒・殺菌剤、染料固着剤、凝集沈澱剤などに使用され、一般に水溶性である。

本試験用のゲル化液は表3のとおりで、共通組成として10%塩化カルシウム(44ml)と0.5%BPB(3ml)、個別組成として各種第四級アンモニウム塩類(10⁻²mMを3ml)の混合組成(A~F)とした。色調の違いはあるものの、ゲルビーズは全ての条件(A~F)で生成できた。

表2. ゲル化液の違いによるゲルビーズの形成性

No	ゲル化液	ビーズの生成	離水と色素溶出
1	10%塩化カルシウム(100ml) BPBを僅かに混合	生成	離水し易い
2	10%塩化カルシウム(100ml) 10 ⁻² mM塩化テトラトリメチルアンモニウム(10ml) BPBを僅かに混合	生成	離水しにくい
3	10 ⁻² mM塩化テトラトリメチルアンモニウム(50ml) BPBを僅かに混合	生成せず 引きちぎれた破片状	---

表3. ゲル化液(本試験)

試料No	ゲル化液組成		ビ形成性
	共通組成	個別組成(各3ml)	
A	10% CaCl ₂ (44ml) 0.5% BPB (3ml)	水	○
B		10 ⁻² mM塩化テトラトリメチルアンモニウム	○
C		10 ⁻² mM塩化セチルトリメチルアンモニウム	○
D		10 ⁻² mM塩化テトラベチルアンモニウム	○
E		10 ⁻² mM塩化セチルベチルアンモニウム	○
F		10 ⁻² mM塩化ベンザルコニウム	○

3.3 ゲルビーズからの色素溶出

ゲルビーズからのBPB溶出の経時変化(5、30分、1、2、5時間)は写真2~7のとおりで、試料AとBについては、溶出試験開始直後からBPB溶出が始まり、Aは1時間後、Bは2時間後にはほとんど色素が抜け出てしまった。試料Dもしばらく遅れて色素の溶出が始まり、5時間後にはほとんど抜け出した。試料C、E、Fについては、5時間後もほとんど溶出は起こらなかった。このことより、セチル系及びベンザルコニウム系についてはBPB捕捉能がかなり高いことがわかった。

写真2. (試料A)

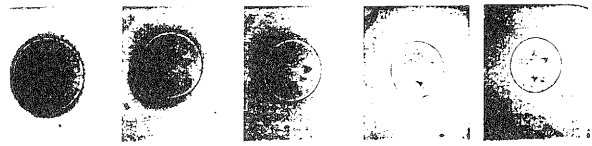


写真3. (試料B)



写真4. (試料C)

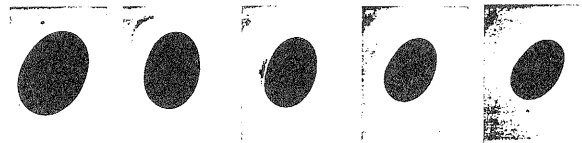


写真5. (試料D)



写真6. (試料E)

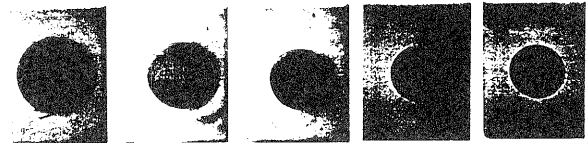
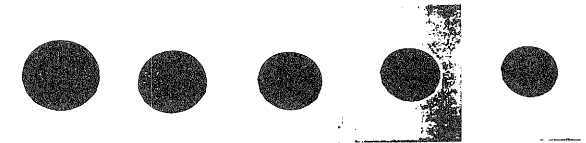


写真7. (試料F)



5分 → 30分 → 1時間 → 2時間 → 5時間

写真2~7. ゲルビーズからの色素溶出結果

- ・試料: 表3中のA~F
- ・室温
- ・被溶出支持体: 10%ポリビニルアルコール
- ・初期ビーズ径 約2 mm φ

3.4 原子間顕微鏡(AFM)によるゲル膜の表面性状

A, B, Fの処方カバーガラス状に調製したゲル膜3試料ともμmオーダーの大きなうねり形状に加え、水平サイズで100~200nmオーダーの一次髷と更に小さな10~20nmオーダーの二次髷構造が見られた。一次髷の凹凸サイズは、Aが8nm、Bが5nm、Fが10nm程度であり、その形状については、Aは不連続な鋭髷状、Bは不連続な鈍髷状、Fは連続の髷

状であった。(写真8~10)

膜構造の形状形成については、水浸透圧の関係でゲルビーズ内からの水の放出によるビーズ自体の収縮とゲル化剤に混用した第四級アンモニウム塩の種類および有無によるビーズ表面の硬さを含めた物理化学的構造の違いによるものではないかと思われるが、この点については、今後検討したい。

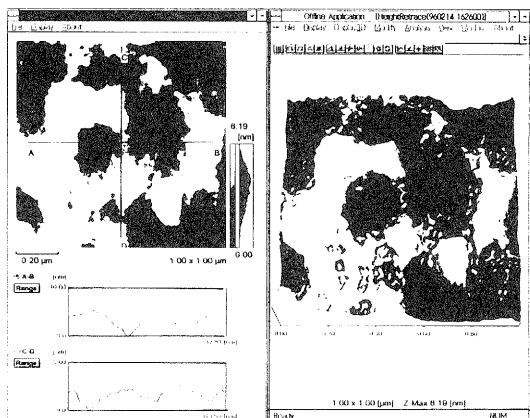


写真8. ゲル膜AのAFM像

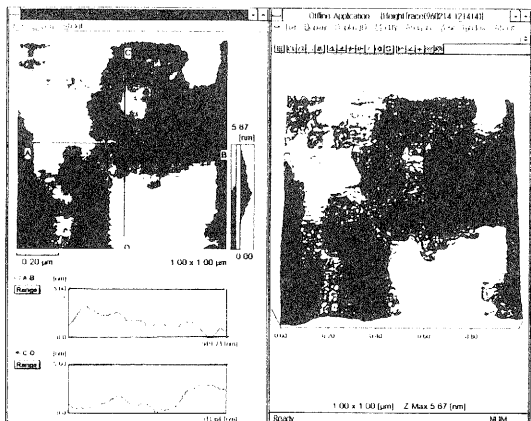


写真9. ゲル膜BのAFM像

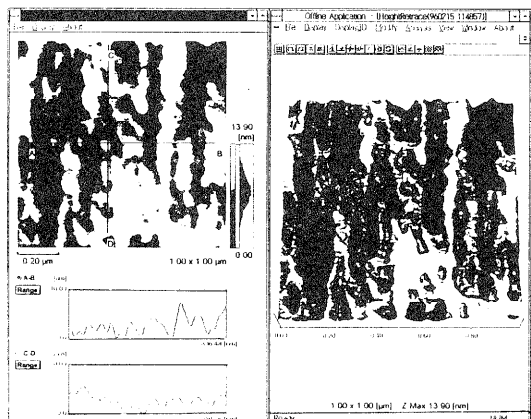


写真10. ゲル膜FのAFM像

4 むすび

本研究により以下の知見が得られた。

- (1) 第四級アンモニウム塩類のアルギン酸ナトリウムに対する凝集反応性は第四級アンモニウム塩類の炭素鎖の長さ(C₁₀程度以上)に依存する。
- (2) ゲル化に作用するCa²⁺の反応は迅速で、第四級アンモニウム塩類に比べ支配的であった。
- (3) アルギン酸ナトリウムの価数からも分かるように、保形型ゲル化(架橋)に作用するのは、2価以上の多価陽イオンである。
- (4) ゲル化剤としての塩化カルシウムにある種の第四級アンモニウム塩類を混用することによって、色素の補足作用により溶出が極端に変わることが分かった。また、この方法により、溶出モデル用ゲルビーズの調製が可能であることがわかった。
- (5) ゲル膜の原子間力顕微鏡観察の結果、ゲル膜は最低2次以上の膜構造を持っていることがわかった。また、第四級アンモニウム塩類の混用の有無や種類により膜構造(形状や分布密度等)も変化することがわかった。

今回は、色素を含んだアルギン酸ゲルビーズを第四級アンモニウム塩類を含んだゲル化剤で処理し、その溶出モデルとしての特徴を、定性的に試験したが、今後は実際に磁性微粒子と複合させた上で、定量的に評価していきたい。

謝 辞

本研究において、TEM撮影に御指導頂いた立命館大学工学部の鈴木教授、AFM撮影に御協力頂いた(株)島津製作所に謝辞申し上げます。

[参考文献]

- (1) 阿部 一 : 「滋賀県工業技術センター研究報告 1994年度」
- (2) 荻野 他 : 「ゲルソフトマテリアルの基礎と応用」 産業図書
- (3) 西成 他 : 「食品ハイドロコロイドの科学」 朝倉書店
- (4) 共著 : 「月刊新素材 特集:機能性ゲル」, 92年2月号 日本工業出版
- (5) 共著 : 「月刊フードケミカル 特集:多糖類の新応用展開」, 95年8月号、食品化学新聞社
- (6) 高分子学会編 : 「機能性ゲル」、共立出版

高圧下での酵素反応を応用した機能性食品素材・医薬品材料の開発
—糖質関連酵素の反応生成物に及ぼす高圧効果と構造変化の把握—

松 本 正^{*}
Tadashi Matsumoto

要 旨 圧力により酵素反応生成物の変換を行い高齢化社会に対応した機能性の物質の生産方法の開発を目的に、アミロースを基質に膵臓 α -アミラーゼを高圧力下で反応させ反応生成物組成に及ぼす圧力の影響を検討した。実験は、基質に30℃、0.1~300MPaにおいてアミラーゼを2~90分間反応させ、生成物を高速液体クロマトグラフィーにより分析することで実施した。その結果、圧力の増加に伴い生成物であるマルトトリオースの生成比率が著しく増加し、マルトースの比率が減少した。また、300MPaにおいて30分間処理した酵素を用いて常圧で反応を行ったところ、加圧処理を行っていない酵素と同じ生成物パターンを示した。これに対し、反応温度を変化させたところ、温度は生成物の比率に影響を与えなかった。本結果は圧力により酵素の反応パターンを変換できることを示唆するものである。また、高圧研究において特にタンパク質の変性を議論する場合など温度と圧力は示強性状態量としてその効果の程度を比較されることがあるが、本研究のよう

に生成物を議論する場合には全く異質の効果であると理解できる。

1 はじめに

来るべき高齢化社会において、我々みんなが幸福な生活を送るためには健康であることが欠かせない。そして、高齢でも健康を維持するには日常の食生活が特に重要で、厚生省が推奨する一日30種以上の食品を食し、種々の機能性成分を摂取することが必要である。すなわち、高齢化社会においては食品の一次機能（栄養源としての機能）も重要であるが、三次機能（体調節機能）が特に重要になると考えられる。また、高齢化社会においては、食べるという楽しみを満喫するためにも二次機能（美味しさの機能）が重要になる場合も多々ある。これら、二次、三次機能を充実させた新しい食品を開発するためには、新しい機能を持った素材の開発や従来高価なため使用し難かった素材を安価に製造するための技術開発が必要であり、今後、これら機能性食品素材の製造と新規物質の開発の必要性は益々高まるものと考えられる。そこで、本事業においては高圧下での酵素反応という新しい技術を利用して、機能性食品素材や医薬品原料の製造方法と新規物質の創製技術の開発を目的に研究を実施している。

筆者らは、以前より高圧下で酵素反応を行えば酵素分子や酵素基質複合体が圧力により影響を受ける結果、常圧下の反応とは異なった生成物や生成物組成になるのではないかと考え、圧力による酵素の特異性や能率

の変換を目的に検討を行っている^(1~3)。もし、圧力により生成物に変化するのであれば、常圧下で得られないような機能性を持った新規物質の製造が期待でき、生成物の組成が変化するのであれば圧力により有用な物質の方を優先的に製造することが可能になる。

平成6年度の研究においてブタ膵臓 α -アミラーゼ（PPA）を高静水圧下でマルトオリゴ糖に反応させたところ、マルトオリゴ糖の重合度により違った挙動が観察された。すなわち、マルトテトラオースおよびマルトペンタオースを基質とした場合は圧力が増加しても生成物の組成は変化せず、マルトヘキサオースおよびマルトヘプタオースを基質とした場合は、圧力の増加により生成物組成が変化した。PPAは、分子量約55,000で496個のアミノ酸残基より構成され、至適pHは6.9であることが明らかにされ^(4,5)、最近ではFig. 1に示すようにその立体構造の詳細が提唱されるに至っている⁽⁶⁾。また、PPAの活性部位はFig. 2に示すように5つのサブサイトより構成されており、3番目と4番目のサブサイトの間でグルコシド結合は加水分解されることが既にわかっている^(4,7)。

α -アミラーゼは栄養源としての澱粉をオリゴ糖に分解する代表的な酵素であり、微生物や植物、動物由来のものが単離精製されており、一次構造の決定やX線結晶構造解析による立体構造の解明および遺伝子のクローニング等基礎的研究が進んでいるとともに、古くから糖の製造など工業的な利用も盛んに行われてい

*技術第2科化学食品係

る⁽⁴⁾。そして、現在最も多く利用されている酵素の1つである α -アミラーゼを澱粉に反応させた場合の反応特異性を圧力により制御できればその工業的価値は大きいと考えられる。そこで、今回澱粉の主成分であるアミロースにPPAを作用させ、圧力の違いによる生成物の変化を検討し、機能的オリゴ糖製造の可能性と条件を検討したので報告する。

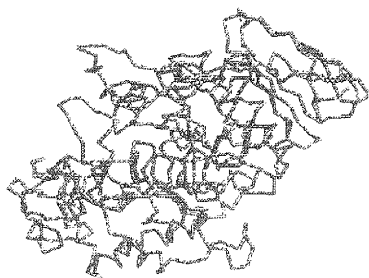


Fig. 1 Three dimensional structure of porcine pancreatic α -amylase.

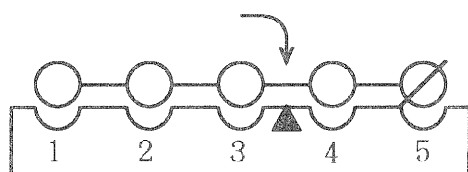


Fig. 2 Subsite structure of porcine pancreatic α -amylase.

2 実験材料

- 1) 酵 素：ブタ膵臓 α -アミラーゼ (PPA) はシグマ社製の2回結晶品を希釈して使用した。
- 2) 基 質：アミロース (平均分子量 1.0×10^6) はアジノキ社製の完全酵素合成品を緩衝溶液に加熱溶解して使用した。

3 実験方法

- 1) 緩 衝 溶 液：25mM-塩化ナトリウムを含有する50mM- TES (N-トリス (ヒドロキシメチル) メチル-2-アミノエタンスルホン酸) 緩衝液 pH6.9を使用した。
- 2) 酵 素 溶 液：酵素を緩衝溶液に5.0g/mlの濃度で溶解したものを酵素溶液とした。
- 3) 基 質 溶 液：完全直鎖アミロースを緩衝溶液に10mg/mlの濃度で溶解したものを基質溶液とした。

- 4) 反 応 温 度：30°Cで実施した。
- 5) 高 圧 装 置：三菱重工業製食品用加圧試験装置 MFP-7000型を用いた。
- 6) 反 応 方 法：まず、常圧で酵素反応が進まないように酵素溶液を30分間以上氷冷しておき、酵素溶液1mlと基質溶液3mlをすばやく混合して、ポリエチレン製の容器に封入する。そして、すばやく高圧装置に入れ、所定の圧力を加える。この間約1分から2分を要した。所定圧力にて所定の時間保持したのちすばやく容器を取り出し、20% -スルフォサリチル酸0.1mlを添加し酵素反応を停止した。この操作には約30秒を要した。
- 7) 生成物分析：反応溶液の一部を分画分子量1万の遠心式カットフィルター (ポリエーテルスルホン膜) で濾過し、高速液体クロマトグラフ (ウォーターズ社製 LCM-1型) を用い分析した。カラムはアミノ系、検出には示差屈折計を用いた。

4 結果と考察

4.1 アミロースのPPA反応生成物に及ぼす圧力の影響

Fig. 3にアミロースを基質とした場合の0.1、100、150、200および300MPaにおけるPPA反応生成物の経時変化とPPAを300MPaにおいて30分間処理した後0.1MPaにおいてアミロースに作用させた場合の反応生成物の経時変化を示す。

その結果、遊離されるマルトオリゴ糖の絶対量で見た場合マルトトリオース (G3) やマルトテトラオース (G4) は圧力が変化しても生成量はほとんど変化しないが、マルトース (G2) は著しく減少することがわかる。各圧力における相対的なマルトオリゴ糖の遊離量で見ると、G2が減少しG3やG4が増加したと言える。

300MPaで30分間加圧処理を施した酵素を0.1MPaにおいてアミロースに反応させても、加圧処理を施していない酵素の場合と生成物の経時変化はほとんど変化しないことから、本実験条件のような稀薄な溶液においてはPPAは300MPa、30分間の処理でも不可逆的な変性は起こらないことが理解できる。マルトオリゴ糖を基質とした実験や今回のアミロースを基質とした実験において既に100MPaの加圧により見かけのオーバーオール反応速度が遅くなっていることから、加圧

により可逆的な変性反応が起こっていることが推定できる。

そして、圧力により生成物に変化する原因は次のように考えると説明できる。PPAは α -アミラーゼで

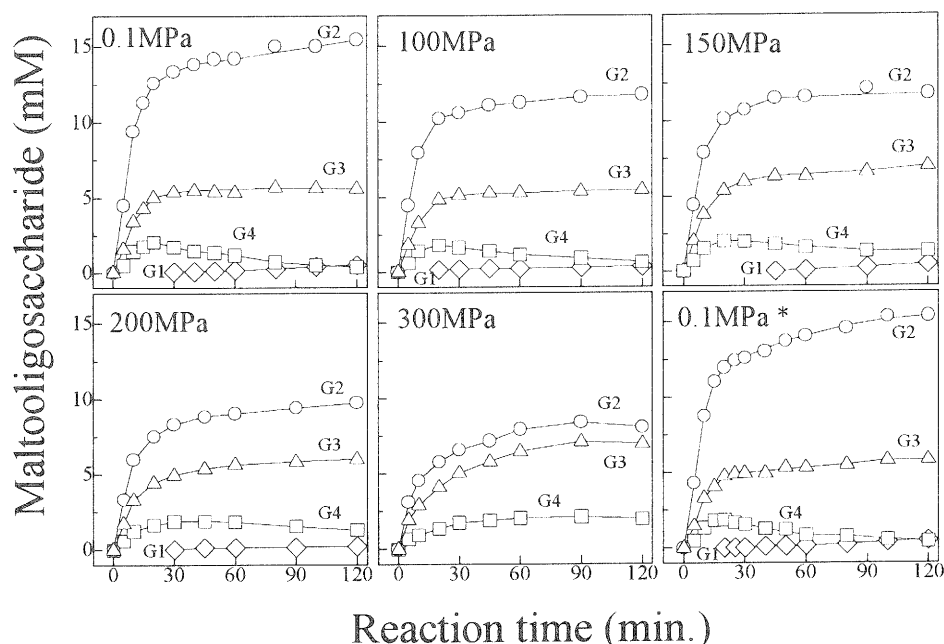


Fig.3 Time course of the maltooligosaccharide composition of PPA digest of linear amylose at 30 °C .

The substrate and enzyme concentration was 10mg/ml and 5 μ g/ml, respectively in 50mM TES buffer, pH 6.9 containing 25mM sodium chloride. The hydrolysis was performed at various pressure and 30 °C, and maltooligosaccharides were determined with HPLC.

*Enzyme was pre-treated at 300MPa for 30 min. before hydrolysis at 0.1MPa.

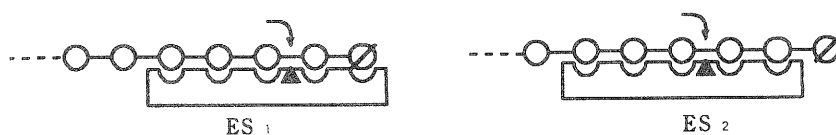


Fig. 4 Schematic representation of the two kinds of stable ES complex between PPA and amylose during multiple attack.

ありアミロースの任意の位置のグルコシド結合を切断するが、マルチプルアタックの頻度のもっとも高い α -アミラーゼとして知られており、1回の酵素基質複合体生成により平均7回の切断が起こることが知られている。マルチプルアタックの間は生成物としてはマルトースあるいはマルトトリオースと言った重合度の小さなオリゴ糖が生成し、エキソ型アミラーゼのような振る舞いをする。そしてこれら重合度の小さいオリゴ糖のほとんどはマルチプルアタックにより生成したと考えられる。そして、G4以上の重合度の大きなオリゴ糖は、マルチプルアタック以外の切断すなわち酵素基

質複合体を生成した後の第1回目の切断により生成するものと考えられ、G5以上のオリゴ糖は反応性が高いのですぐに再分解され検出できないが、比較的反応性の低いG4のみが検出されたものと考えられる。このG4も速度は遅いが徐々に2分子のG2やG1とG3に分解することがわかっている。

マルチプルアタックにより酵素分子がアミロース分子と結合したままアミロース分子を分解していく過程において、反応性の高い（その状態で分解反応が起こる）酵素基質複合体の様式としては Fig. 4 に示す2つの主要な様式が考えられる。すなわち、生成物として

G2を生成する結合様式と G3を生成する結合様式の2つの酵素基質複合体がそれである。生成するこれら2種の酵素基質複合体に体積差が存在する場合には、圧力を増加させていくと部分モル体積が小さな酵素基質複合体の生成頻度が増加し、この酵素基質複合体より生成する生成物の比率が高くなるものと考えられる。各圧力における生成物比を求め、酵素基質複合体間の平衡定数の圧力依存性より熱力学的に体積差を見積もることは可能であるが、これについては本誌の性質上別のジャーナルにおいて詳しく議論する予定である。

本結果のアプリケーションを考えると、まず G3の生産や G3を高濃度に含有するシラップの生産に本技術が使用できる。

4. 2 アミロースの PPA 反応生成物に及ぼす温度の影響

圧力によりアミロースの PPA 加水分解生成物組成が変化することが明らかになったので、次にもう一つの示強性状態量である温度の影響について検討した。その結果、図に示すように温度を15℃から30℃まで変化させても、加水分解生成物組成に有為な変化は認められなかった。これは、前項で推定した2つの反応経路

のそれぞれの酵素基質複合体 (Fig. 4) 間の平行定数が温度によって変化せず、ギブス自由エネルギー差 (ΔG) が温度に依存しないことを示す。ギブス自由エネルギー G を絶対温度 T で微分すれば $-S$ となることから、2つの経路の反応の間にエントロピー差がないことが数学的に導かれる。そして、反応経路の取り易さは、両反応のエントロピー差に起因すると考えられる。

食品への高圧利用を検討するシンポジウム等においては、よく 00 MPa の処理は温度では何度の処理に相当するかという質問をされる方がおられるが、筆者は元々温度と圧力は密接に関係はしているが、別の次元のものと考えている。確かに、殺菌効果について見れば、ある圧力とある温度の効果（初発菌数を10の何乗分の1にしたかという効果）は同じ場合があるかもしれないが、微生物を死滅させる機構も違うものと思われたまま現れた効果が同じだっただけと考えるのが妥当である。今回の研究においても圧力と温度との効果には明確な差がでた。タンパク質の変性の相図のように圧力と温度を相関させて議論することは種々の性質を見極める上で大切であるが、圧力と温度を全く同一視する見方は、妥当でないと思われる。

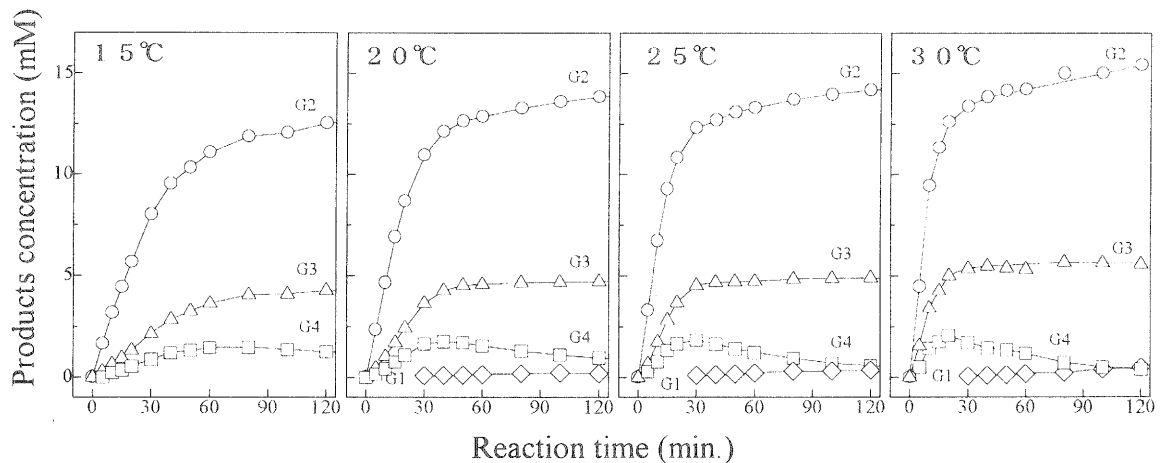


Fig.4 Time course of the maltooligosaccharide composition of PPA digest of linear amylose at 0.1MPa..

The substrate and enzyme concentration was 10mg/ml and 5 μ g/ml, respectively in 50mM TES buffer, pH 6.9 containing 25mM sodium chloride. The hydrolysis was performed at various temperature and 0.1MPa, and maltooligosaccharides were determined with HPLC.

おわりに

完全直鎖のアミロースにブタ膵臓 α -アミラーゼを作用させると、反応温度が変化しても生成物の組成は変化しなかったが、反応圧力を変化させると生成物の

組成が変化した。すなわち、平成6年度の研究で実施したマルトヘキサオースを基質とした場合の結果と同じく、圧力が増加すれば還元末端より2番目のグルコシド結合が切断される頻度が減少し、3番目のグルコシド結合の切断される頻度が増加した。このことは、アミロ

ースのように長い（重合度の大きい）基質でも成り立つことから、基質の還元末端側の領域と酵素との結合の仕方要因があり、非還元末端側はあまり関係がないことがわかった。生成物組成が変化するモデルとして、2つの経路よりなる反応機構を構築したが、この中心に位置する平衡状態にある2つ酵素基質複合体の体積差が主要因であると考えられた。そして、温度変化によっても生成物組成が変化しないことから2つの経路のエントロピー差は圧力に依存しないことがわかった。さらに、平成6年度研究ではPPAのサブサイトより長い基質では生成物の組成は圧力の影響を受けることがわかったが究極の長い基質であるアミロースにおいてもこのことは成り立つことが証明された。昨年からの課題であるが次のステップとして、PPAの立体構造と基質の結合様式からなぜ複合体の種類により体積差が生じるのかを検討していく必要がある。

本結果は、何種かの酵素基質複合体を取りうる酵素反応において、酵素基質複合体間に体積差がある場合には、圧力により生成物の分布を制御できる可能性を示唆するものである。また、基質の結合様式による体積差を明らかにすることにより、酵素タンパク質の立体構造や内部構造の議論が可能になる。

今後は、まずは他起源の α -アミラーゼについて、圧力の違いによる生成物変化を把握し α -アミラーゼにおける共通性を検討していくとともに、プロテアーゼ等他の種類の酵素についても同様の現象が観察されるか検討していく予定である。そして、多くの酵素タンパク質について、このような現象が発見されれば、圧力による酵素反応のデザインという新技術分野が誕生するものと期待している。

謝 辞

本研究の実施および結果の解析にあたり懇切丁寧なご指導を頂きました立命館大学理工学部化学科物理化学系研究室の谷口吉弘教授、澤村精治助教授、巻本彰一講師、加藤稔講師並びに大学院生のみなさまに感謝いたします。

参考文献

- (1) 松本正：滋賀県工業技術センター研究報告，7, 59(1993).
- (2) 松本正，滋賀県工業技術センター研究報告，8, 81(1994).
- (3) 松本正，滋賀県工業技術センター研究報告，9, 81(1995).
- (4) 松本正，「高圧バイオサイエンス」（功刀滋、嶋田昇二、鈴木敦士、林力丸編）p. 86, さんえい出版(1994).
- (5) 「澱粉科学ハンドブック」（二國二郎監修），朝倉書店(1977).
- (6) 「アミラーゼー生物学へのアプローチ」（中村道徳監修），学会出版センター(1986).
- (7) Steven B. Larson, Aaron Greenwood, Duilio Cascio, John Day and Alexander McPherson, *J. Mol. Biol.*, **23**, 1560(1994).
- (8) John F. Robyt, *Denpun Kagaku*, **36**, 287-3014(1989).

ゾルーゲル法によるフォトニクス材料の作製に関する研究

前川 昭*・小島 一男**

Akira Maegawa・Kazuo Kojima

あらまし 金属アルコキシドを出発原料とするゾルーゲル法はセラミックスやガラスの低温合成とともに、通常の固相法では合成できない組成の材料の作製が可能である。また、ファイバー、膜、バルク体などのさまざまな形状のセラミックスを作製できることもゾルーゲル法の大きな特徴の一つである。

一方、次世代の光通信時代を担うフォトニクス材料は、従来の方法では作製しにくい組成のものが多く、また高品位のものが必要である。そこで本研究はゾルーゲル法を用いて、フォトニクス材料の一つである希土類元素含有ガラスのコーティング膜試料の作製を試みた。その結果、作製したエルビウム含有タンタル酸化物ガラスのコーティング膜試料はアップコンバージョン蛍光特性を持つことが分かった。

1 まえがき

近年、光通信や光磁気記録などの光源として、半導体レーザーが使用され、改良が進められているが、波長域は赤色が限界である。磁気記録などの高密度化のためにはより短波長の緑や青色で発振することが必要である。このため、安価な赤色の半導体レーザー光を緑や青色に変換する方法に希土類元素のエルビウムなどのアップコンバージョン蛍光を利用する方法がある。現在は、溶融法によるエルビウムを含んだ酸化物（テルル酸化物、ゲルマニウム酸化物など）やフッ化物ガラスの研究が主に行われている。しかしながら、重金属元素の酸化物は、低いフォノンエネルギーを持ち、高いアップコンバージョン効率が期待されているが、高い融点ゆえあまり研究されていない現状である。そこで、比較的低温でこのような材料を合成できるゾルーゲル法を用いて作製を試み、バルク体の試料については報告した。¹⁾ さらに、今回はコーティング膜試料について検討した。

2 実験方法

2.1 試料の調製

(1) コーティング溶液の調製

原料はペンタエトキシタンタル ($Ta(OC_2H_5)_5$) とアセチルアセトナトエルビウム ($Er(CH_3COCH_2O)_3 \cdot 2H_2O$) を用い、図1の方法で作製した。ペンタエトキシタンタル1モルに対してエタノール (C_2H_5OH) 10モル、ジイソプロピルアミン ($(i\text{-}C_3H_7)_2NH$) 1モルを混合し、ペンタエトキシタンタル1モルを徐々に滴下し、1時間攪拌混合した。ここまでの操作は、窒素で置換したグローブボックス中で行った。混合液を、グローブボックスから出し、これに空気中で水2.5モルをエタノール10モルで希釈した溶液を徐々に滴下した。滴下後アセチルアセトナトエルビウム0.01モルをエタノール5モルに溶解し、混合溶液に滴下し、1時間攪拌混合した。

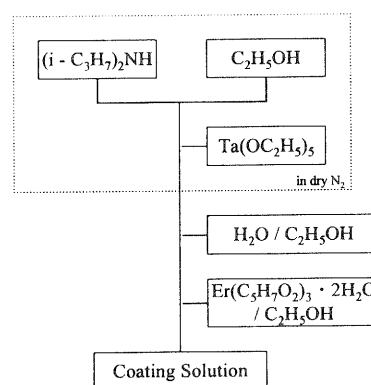


図-1. コーティング溶液の調製方法

(2) コーティング方法

得られた溶液をディップコーティング法を用いて、0.5 mm/minの速度で石英ガラス基板上にコーティングした。コーティング後、基板を乾燥器を用い、70°Cで10分間乾燥した。乾燥後、電気炉で500°Cで10分間コーティング膜を焼き付けた。この操作を10回繰り返し、コーティング試料を得た。

(3) 熱処理

得られた試料を所定の温度に調整した電気炉で1時間熱処理をした。

2.2 光吸収スペクトルの測定

試料の光吸収スペクトルは自記分光光度計（島津製作所製、UV-220）を用いて、190 nm～900 nmまでの範囲で測定した。

2.3 X線回折パターンの測定

試料のX線回折パターンはX線回折装置（リガク製、RAD-B）を用いて、 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ の範囲で測定した。

2.4 電子顕微鏡での観察

コーティング膜の断面を観察するために（株）日立製作所走査型電子顕微鏡S-650を用いて、観察および写真撮影した。

* 技術第二科工業材料係

** 立命館大学理工学部化学科

2. 5 アップコンバージョン蛍光の測定

試料のアップコンバージョン蛍光を測定するために、図2の装置を用いて励起光805nmで測定した。

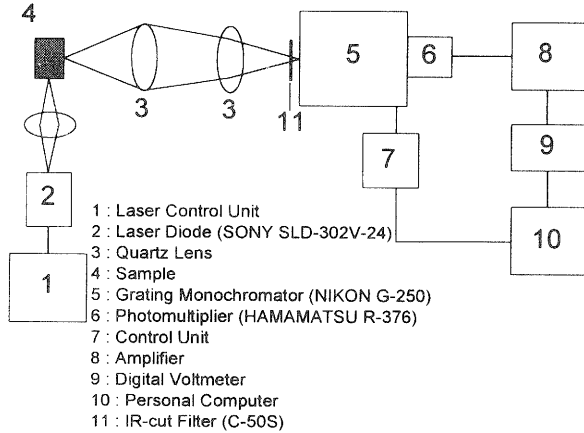


図-2. アップコンバージョン蛍光測定装置の概略

3 結果および考察

3. 1 コーティング溶液の調製

ペンタエトキシタンタルは加水分解速度が速いため、エタノールなどの通常の溶剤を用いた場合、大気中でのコーティングで均質な膜を得ることはできない。この問題を解決するため、ペンタエトキシタンタルの加水分解速度を抑制する必要がある。今回、種々の同様な報告^{2, 3)}から、2-エトキシエタノール ($C_2H_5OC_2H_4OH$)、2-エトキシエタノールとアセト酢酸エチル ($CH_3COCHCOOC_2H_5$) の混合溶液、ジエタノールアミン ($(C_2H_4OH)_2NH$) およびジイソプロピルアミンを検討した。その結果を表1に示した。ゾルはいずれの場合にも透明なゾルが得られた。乾燥後の様子を見るために、ゾルをテフロン容器に入れ、70℃で乾燥した後の変化は、2-エトキシエタノール単独と2-エトキシエタノールとアセト酢酸エチルの混合溶液を用いた場合には不透明のゲルが生じた。ジエタノールアミンとジイソプロピルアミンを用いた場合には、生じたゲルは透明であった。次に、ジエタノールアミンとジイソプロピルアミンの溶液を用いて作製したゾルを石英ガラス基板にコーティングし、乾燥、焼き付けした試料は、ジエタノールアミンを用いた場合、コーティング膜はこげ茶色に着色した。これはコーティング膜の中に有機物が残存したためと考えられた。そこで、乾燥時間を種々変化させ、コーティング膜の色の変化を検討した。その結果、コーティング膜の色は、乾燥時間を3日間にすれば、無色透明になった。しかしながら、この時間はコーティング膜を作製するのに、積層する必要があるため、実際的でないと判断された。ジイソプロピルアミンを用いた場合には、焼き付け後も、無色透明であった。この差は主に加水分解抑制剤の沸点の差、つまり作製したコーティング膜からの溶媒の蒸発速度の差であると考えられる。この結果から、今回の実験では加水分解抑制剤はジイソプロピルアミンを用いることとした。

表-1. ゾルおよびコーティング膜に対する溶媒効果

Solvent	Sol	Dried gel	Coating film after heating
2-Ethoxyethanol	clear	opaque
2-Ethoxyethanol + Ethyl acetoacetate	clear	opaque
Diethanolamine	clear	transparent	colored
Diisopropylamine	clear	transparent	transparent

3. 2 コーティング膜の熱処理による特性の変化

コーティング膜試料の熱処理による光吸収スペクトルの変化を図3に示した。コーティング膜試料の光吸収スペクトルは薄膜の干渉による波形を示しており、熱処理前の試料と700℃までの熱処理の試料の光吸収スペクトルはほぼ同一であり、膜の厚みや屈折率に大きな変化がないものと考えられる。一方、800℃で熱処理した試料の光吸収スペクトルは、他の試料の光吸収スペクトルとは変化しており、厚みや屈折率に変化が起こったものと考えられる。

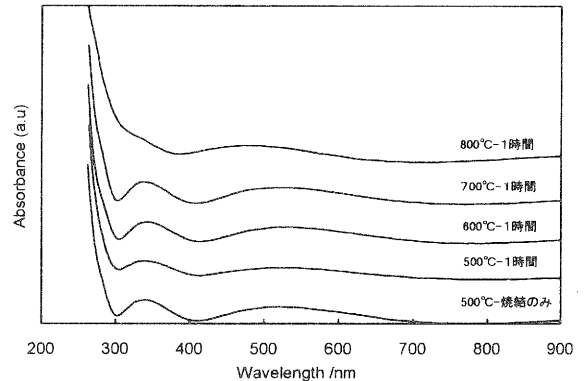


図-3. コーティング膜の光吸収スペクトルの熱処理による変化

次にコーティング膜試料の熱処理によるX線回折パターンの変化を図4に示した。熱処理前や700℃以下で熱処理したコーティング膜試料のX線回折パターンには、明瞭なピークはなく、2θの低角度側にブロードなハロパターンがみられた。これはこれらの試料のコーティング膜が非晶質であることを示している。800℃以上熱処理したコーティング膜試料のX線回折パターンには明瞭なピークが認められた。これは前報で報告したようにJCPDSカードとの照合からカードNo. 25-922の斜方晶のタンタルオキシドの結晶のピークと同定された。今回の結果で得られたX線回折パターンの中で(001)面の強度がカードの標準のピーク強度に比較して強かった。これは、今回作製した膜の結晶に配向がみられることを意味する。

次に、熱処理前と800℃で熱処理したコーティング膜試料の断面の電子顕微鏡写真を図5a, 5bに示した。この写真から、それぞれのコーティング膜の膜厚は3.1, 2.6μmと見積もられた。また、膜の

構造にも変化がみられた。これは結晶化によるものではないかと考えられる。膜厚にあまり変化がないことから、図3の干渉波の波形の変化は主に結晶化による屈折率の変化のためであると考えられる。

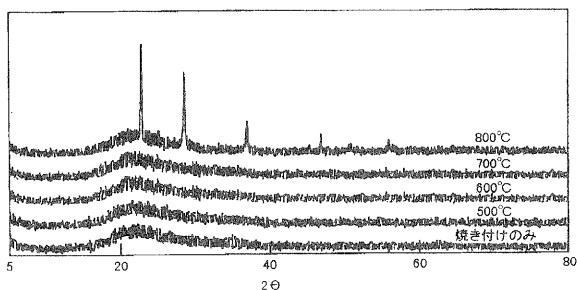
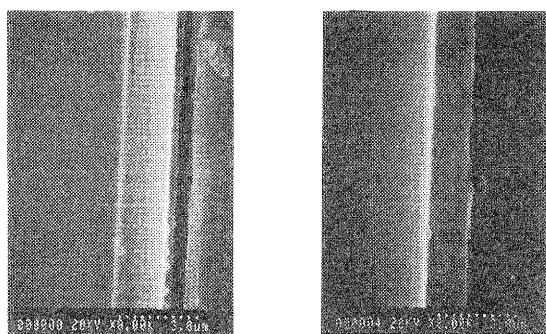


図-4. コーティング膜のX線回折パターンの熱処理による変化



a. 熱処理前 b. 熱処理後 (800°C)

図-5. 熱処理前後のコーディング膜の電子顕微鏡写真

3.3 コーティング試料のアップコンバージョン蛍光

アップコンバージョン蛍光とは、 Er^{3+} などの希土類イオンを含んだ物質（結晶やガラス）が希土類イオンのエネルギー準位を利用して、2つ以上の光子を効率よく励起に関与させることで励起光波長より短い波長で発光する現象で、1959年にBloembergen⁴⁾によって赤外光検出の手段として提案され、1966年にAuzel⁵⁾らによって、 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 含有酸化物ガラスで初めて観測された。2光子が励起に関与している場合のアップコンバージョン機構のモデルを図6に示した。二段吸収（励起状態吸収）、励起イオン間のエネルギー伝達、協力増感、2光子吸収があるがこの過程のうち、二段吸収と励起イオン間のエネルギー伝達が主要な機構と考えられる。

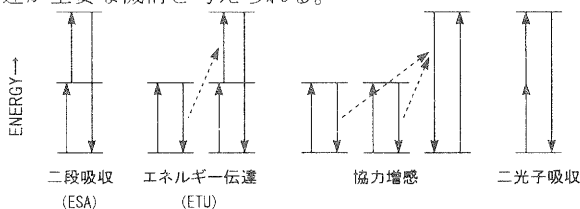


図-6. アップコンバージョン蛍光機構のモデル図

アップコンバージョン蛍光は、近赤外半導体レーザーの短波長変換に利用できるもので盛んに研究されている。

Er^{3+} はそのエネルギー準位のために、1500 nm、980 nm、800 nm、650 nmといった、半導体レーザーの波長に一致した吸収バンドを持っている。発光始準位とその下の準位とのエネルギーギャップがある程度大きく放射緩和が可能であり、発光が青紫（410 nm）、緑（525、550 nm）、赤（660 nm）と可視域にみられる特徴がある。図7に805 nm半導体レーザー励起による Er^{3+} のアップコンバージョン蛍光機構を示した。

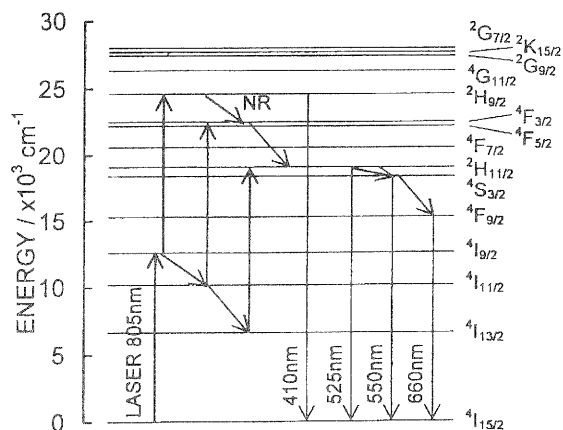


図-7. Er^{3+} のエネルギー準位とアップコンバージョン蛍光

コーティング試料のアップコンバージョン蛍光は、熱処理前や700°Cまでの熱処理試料では観測されなかった。800°Cで熱処理された試料では、図8に示したように緑色の蛍光（525、550 nm）が観測された。この蛍光は、前報¹⁾で報告した加熱したバルク体の非晶質ゲルのアップコンバージョン蛍光と同様のパターンを示した。蛍光強度の絶対的な比較はできないが、膜試料であることやアップコンバージョン蛍光のSN比からみて、強度的にはかなり強いものであると考えられる。前報¹⁾で結晶化したバルク体の試料の測定が、その不透明さゆえにできなかったが、このコーティング膜試料での結果から、一部結晶化した状態では、大きな蛍光強度を持つ材料が得られる可能性を示したのと考えられる。

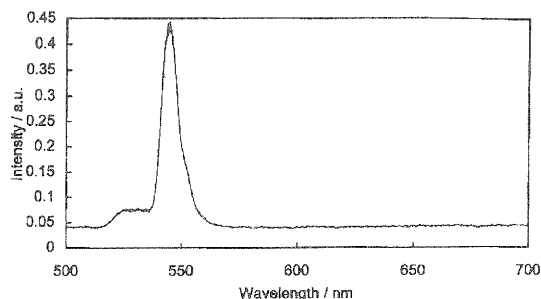


図-8. 800°C熱処理コーティング膜のアップコンバージョン蛍光

4 まとめ

1. エルビウム含有タンタル酸化物の薄膜が作製できた。

2. 熱処理により、800°C以上で結晶化が起こった。

3. 結晶化が進んだ試料で緑色のアップコンバージョン蛍光が観測され、結晶化がアップコンバージョン蛍光に大きな影響を与えるものと考えられた。

5 参考文献

- 1) K. Kojima et al, Appl. Phys. Lett., 67, 3423(1995).
- 2) K. Kato et al, J. Mater. Sci., 29, 5911(1994).
- 3) T. Fukui et al, J. Ceram. Soc. Japan, 101, 918(1993).
- 4) N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett., 2, 84(1959).
- 5) F. Auzel, CR Acad. Sci., 262, 1016(1966).

水質浄化用ゼオライト系多孔質材料の実用化研究

(滋賀の新しい産業づくり推進事業プロジェクト研究)

前川 昭・松川 進

Akira Maegawa, Susumu Matsukawa

あらまし ゼオライトはアルミノケイ酸塩化合物で、その機能は吸着、イオン交換、触媒と多くの機能を持っている。その中のイオン交換は陽イオンの交換反応であり、陰イオンを交換することはできないが、その陽イオンをリン酸イオンと難溶性塩を形成する陽イオンにイオン交換すれば、リン酸イオンの吸着除去が可能である。昨年度までに本研究は、この陽イオン交換ゼオライトと琵琶湖底質を使用して琵琶湖の富栄養化の原因物質であるリン酸イオンやアンモニウムイオンを除去する材料を開発した。本年度は開発した材料のリン酸イオンの吸着量の向上を図り、リン酸イオンの吸脱着特性を明らかにした。

1 まえがき

近年、機能性材料の開発が盛んに行われており、その中で多孔質材料が注目されている。このことは多孔質材料が化学工業、生化学工業、水処理施設などの分野に広く使用されているためである。多孔質の機能は、細孔の径、分布、形状等に依存する。また最近では、細孔の物理的、化学的性質を精密に制御して、化学物質の分離、吸着、精製、イオン交換、触媒作用、化学反応、化学合成等に利用するために研究されている。

一方、環境汚染は従来の工場や事業場の排水処理装置で除去可能な有機性汚染物質や重金属によるものから、活性炭などを使用するトリクロロエチレンなどの化学物質や高度な処理設備が必要な窒素化合物やりん化合物の除去対策の問題に変化している。このため、種々の水質浄化用の吸着剤が多用されているが、その再生使用やコストなどに問題が多いのが現状である。

そのため、安価な天然原料を使用して、琵琶湖の富栄養化の原因物質であるリンや窒素を除去できる材料の開発が待ち望まれており、本研究では、昨年度まで研究した陽イオン交換ゼオライトを用いて、リン酸イオンの吸脱着の可能性などを検討した。

2 鉄イオン交換ゼオライトの作製とその評価

2.1 鉄イオン交換ゼオライトの作製

まず、鉄イオン交換によるゼオライトのリン酸イオンの吸着特性を検討するために、鉄イオン交換ゼオライトを調整した。図1に鉄イオン交換ゼオライトの調整フローチャートを示す。天然ゼオライトを含む大谷

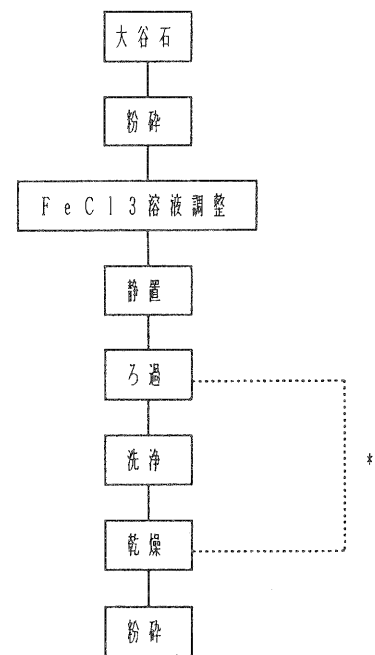


図1. 鉄イオン交換ゼオライトの調整フローチャート

石を振動ミルを用いて3分間粉碎した。粉碎した大谷石50gに、0.1M/lの濃度の塩化鉄溶液500mlを加え、よくかく拌した後、一晚静置した。沈殿をろ過し、ろ過物を蒸留水で洗浄し、ろ液に塩素イオンがなくなるのを硝酸銀溶液を用いて確認し、ろ紙ごと乾燥機内で24時間乾燥した。乾燥後塊状の鉄イオン交換ゼオライトを乳鉢で軽く粉碎し粉状にした。

2.2 リン酸イオン吸着等温線

リン酸イオン濃度を0~50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ になるよう

に添加した蒸留水100mlを200ml容コニカルビーカーに分取し、イオン交換ゼオライト0.1gを加え、液温を15℃に保ち、1時間スターでかく拌し、静置後、メンブランフィルター（孔径：0.45 μ m）を用いてろ過し、ろ液を採取した。ろ液中のリン酸イオンの濃度をJIS-K-0102-46で測定し、リン酸イオンの平衡濃度と平衡吸着量を求めた。

その結果を図2に示した。この結果から、鉄イオン交換ゼオライトの吸着はリン酸イオンの平衡濃度の増加とともに平衡吸着量が増加しており、Freudlich型の吸着等温線を示すことが分かった。

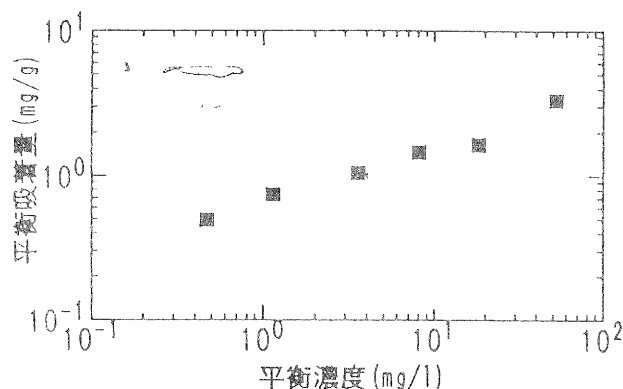


図2. 鉄イオン交換ゼオライトに対するリン酸イオンの吸着等温線

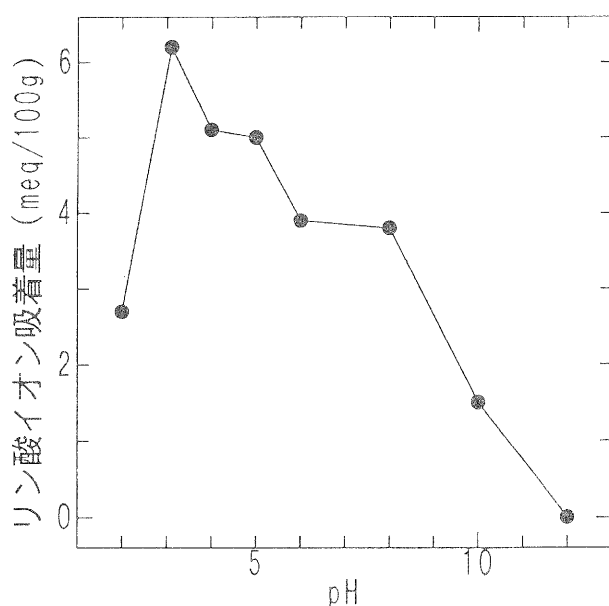


図3. 各pHにおける鉄イオン交換ゼオライトのリン酸イオン吸着量

2. 3 鉄イオン交換ゼオライトの各pHにおける吸着容量の変化

次に、各pHにおけるリン酸イオンの吸着容量について検討した。

この鉄イオン交換ゼオライトのリン酸イオン吸着と吸着時のpHの関係を測定した。あらかじめリン酸イオンを添加し、pHを調整した緩衝液100mlにイオン交換ゼオライト0.1gを加え、1時間スターでかく拌し、静置後、メンブランフィルター（孔径：0.45 μ m）を用いてろ過し、ろ液を採取した。ろ液中のリン酸イオンの濃度をJIS-K-0102-46で測定し、吸着量を計算した。その結果を図3に示した。この図からリン酸吸着容量はpH3付近で極大を持ち、その極大値は6.2meq/100gであり、pH12付近で吸着を示さなくなっていた。

2. 4 鉄担持処理ゼオライト試料の作製

しかし、このままの鉄イオン交換ゼオライトでは、リン酸イオンの吸着量は低く、実用的でないので、リン酸イオン吸着量を上げるために、過剰な鉄イオンを担持させた状態の鉄イオン交換ゼオライトを作製することにした。当初、鉄イオン交換ゼオライトの作製で過剰の鉄イオンを水洗し、洗浄している過程を取りやめ、そのままの状態乾燥し使用することとした。また、処理に使用する塩化鉄溶液の濃度や処理後の乾燥時間によるリン酸イオン吸着量の変化を検討した。また、含まれる鉄の状態を分析するために、全鉄、水抽出鉄、1N塩酸抽出鉄について次の方法で分析した。

2. 4. 1 ゼオライト試料中の鉄の定量

・全鉄

ゼオライト試料50mgを100ml容テフロンビーカーに秤量し、濃硝酸1ml、60%過塩素酸1ml、47%フッ化水素酸2mlを加え、ホットプレート上（150℃）で加熱乾固した。放冷後、濃塩酸2mlと少量のイオン交換水でビーカーを洗浄しながら、メスフラスコで定量とした後、適量を分取し、原子吸光法で鉄を定量した。

・抽出鉄

水抽出鉄および1N塩酸抽出鉄

ゼオライト試料100mgを200ml容コニカルビーカーに秤量し、イオン交換水100mlまたは、1N塩酸100mlを加え、1時間かく拌した。静置後、孔径1 μ mのフィルターで自然ろ過し、原子吸光

法で鉄を定量した。

鉄の分析結果と塩化鉄の処理溶液の濃度との関係を図4に示した。この図から塩化鉄の処理溶液の濃度があがるにつれて、水抽出鉄、1 N塩酸抽出鉄、全鉄と鉄含有量が上がる傾向がみられた。

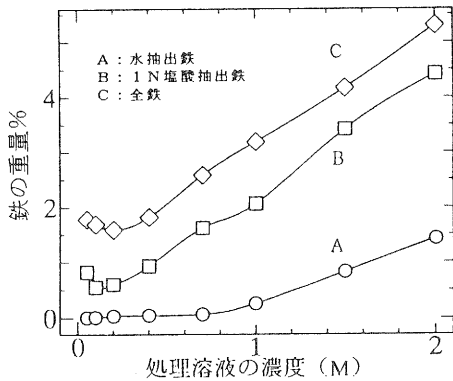


図4. 各塩化鉄溶液濃度における鉄担持処理ゼオライト試料の各種鉄分析値

この実験で、水抽出鉄はゼオライト試料表面に担持されたフリーの鉄イオンの量に相当し、1 N塩酸抽出鉄から水抽出鉄を引いたものをゼオライト試料にイオン交換された鉄の量と、全鉄から1 N塩酸抽出鉄をゼオライト試料にもともと含まれていた鉄の量と考えられる。この図から、もともと試料に含まれていた鉄の量は増加しないことが確認でき、試料表面に担持された鉄の量とイオン交換された鉄の量は増加する傾向にあることが分かった。

2. 4. 2 ゼオライト試料のリン酸イオン吸着特性

また、作製したゼオライト試料のリン酸イオン吸着容量を求めた。種々の処理溶液濃度で作製したゼオライト試料をに示した方法でリン酸イオン吸着容量を求

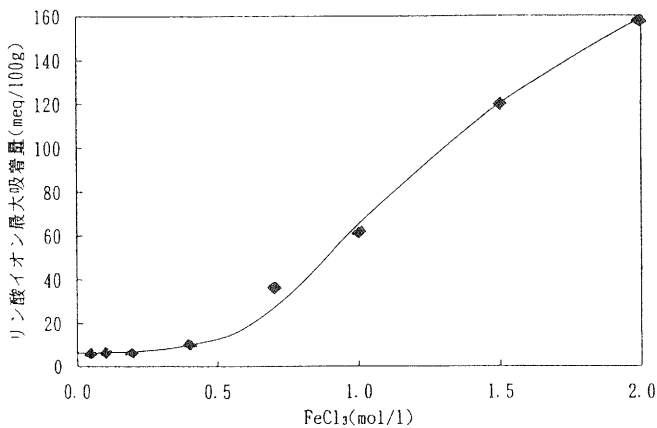
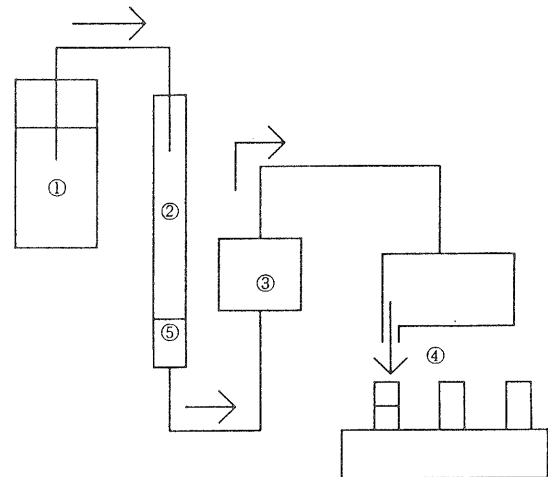


図5. 各塩化鉄溶液濃度における鉄担持処理ゼオライト試料のリン酸イオン吸着量

めた。その結果を図5に示した。処理溶液の濃度が0.5 mol/lまではほとんど変化しないのに対して、その濃度以上では濃度の増加とともに増加する傾向にあった。

次に、乾燥温度と乾燥時間が作製したゼオライト試料のリン酸イオン吸着に与える影響について検討した。リン酸イオン吸着容量が最大を示した2.0 mol/lの塩化鉄溶液で処理したゼオライト試料の乾燥温度と乾燥時間を以下に示したカラム試験を用いて検討した。カラム試験は図6に示した装置を組み立てて行った。内径1.1 cm、長さ27.4 cmのカラムクロマトグラフ管の底部にガラス球を充填し、その上部にゼオライト試料0.5 gを気泡が入らないように湿式充填し、試験溶液をペリスタポンプを用いて、一定速度の流量で流下させた。得られた流下液はフラクションコレクターを用いて、10 mlずつの分画に分取した。



- ①リン酸イオン溶液あるいは溶離液
- ②カラム
- ③ペリスタポンプ
- ④フラクションコレクター
- ⑤Fe(III)イオン交換ゼオライト

図6. カラム試験装置の概略

分取した分画は、それぞれについてリン酸イオン濃度をに示した方法で分析した。その結果を図7に示した。乾燥温度70℃では、乾燥時間の増加とともにリン酸イオン吸着率の保持力は増大した。しかし、乾燥温度100℃では、乾燥温度を増加させるとともにリン酸イオン吸着率の保持力が減少した。このことからゼオライト試料のリン酸イオン吸着率に乾燥条件が影響を及ぼすことが分かった。各乾燥条件の中でも乾燥温度100℃、乾燥時間24時間のものが高い吸着率

と保持力を示した。

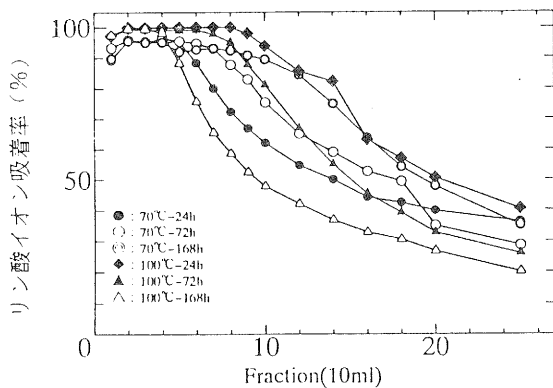


図7. 各処理条件における鉄担持処理ゼオライト試料のリン酸イオン吸着特性

3 ゴルゲル法を用いたゼオライト系多孔質材料の作製

昨年までの研究でリン酸イオン吸着特性を有したまま、多孔質体を作製するのに、ゾルゲル法で作製したケイ酸溶液を用いることが有効であることを示したが、本年は、そのゾル多孔質体の作製条件について検討した。

3.1 ゴル多孔質体の肉眼観察

ゾル/混合原料比が低くなると、ゾル多孔質体は空孔の大きさが非常に不均一になった。このことは、混合原料とゾルを混練したときに、混練物の粘度があがりすぎ、か焼大谷石が発泡をする際に、気体が混練物中を抜けずに、部分的に気体溜まりだ生成されたためと考えられる。また、か焼大谷石の量比が大きくなると、空孔率が大きくなる傾向にあった。これは、発泡剤のか焼大谷石の量比が大きくなると発泡量が増加し、空孔が大きくなったものと考えられる。

3.2 ゴル多孔質体の生成要因

ゾル多孔質体の特性値に対する次の4つの生成条件

1. ゴルのゲル化時間
2. 底質の量比一定におけるか焼大谷石と鉄イオン交換ゼオライトの量比
3. か焼大谷石と鉄イオン交換ゼオライトの量比一定における底質の量比
4. 混合原料の量比一定におけるゾル/混合原料比の影響を調べ、ゾル多孔質体の生成要因を検討した。

生成条件1については、か焼大谷石のみで合成したゾル多孔質体の幾何密度を求めることにより、第二触媒の種類と添加後の攪拌時間に対して検討した。また、攪拌時間に対して、ゾルのゲル化時間を検討した。また、生成条件2~4において、特性値として、真密度、幾何密度、嵩密度、気孔率、平均細孔直径、細孔分布、空孔面積率、平均空孔直径、圧縮強度について検討した。このように検討した結果を表1に示した。この表から生成条件2~4は、特性値として幾何密度、嵩密度、圧縮強度においてともに影響があることが分かったが、その他の特性値には生成条件の一つないし二つが影響すること分かった。

表1. 各特性値における生成要因の影響

特性値	1	2	3	4
真密度	*		○	
幾何密度	○	○	○	○
嵩密度	*	○	○	○
気孔率	*	○		○
平均細孔直径	*		○	○
細孔分布	*	○	○	
空孔面積率	*	○		○
平均空孔直径	*	○		○
平均空孔直径の変動係数	*		○	○
圧縮強度	*	○	○	○

*: これについては検討しなかった

1: ゴルのゲル化の時間

2: 底質の量比一定におけるか焼大谷石とFe-大谷石の量比

3: か焼大谷石とFe-大谷石の量比一定における底質の量比

4: 混合原料の量比一定におけるゾル/混合原料比

3.3 各特性値に対する生成条件1の影響

ゾルの調整において第二触媒としてアンモニアを用いた場合は、ゲル化の時間が短く、攪拌時間の増加により生成ゾル多孔質体の幾何密度は減少する傾向を示した。これは攪拌時間の増加によりゾルの粘度が増加し、か焼大谷石の発泡により気体をゾル多孔質体に多く取り込んだ状態になるためと考えられる。つぎに、第二触媒に塩酸を用いた場合には、重縮合が早く進まず、ゾルの粘度がほとんど変化しないため、攪拌時間の増加によっても生成ゾル多孔質体の幾何密度に傾向はみられなかった。これは、ゾルの粘度がほぼ同じで低い場合にはか焼大谷石の発泡により生成した気体がゾル多孔質体に多く取り込まれず、ガス抜け状態になり、幾何密度に傾向がみられなかったものと考えられる。

3.4 各特性値に対する生成条件2の影響

底質の量比一定におけるか焼大谷石/鉄イオン交換

ゼオライトの量比が増加すると、幾何密度、嵩密度、圧縮強度が減少する傾向を示し、気孔率、空孔面積率、平均空孔直径は増加する傾向にあった。よりポーラスなゾル多孔質体ほど圧縮強度は減少すると考えられた。また、か焼大谷石の量比が増加すれば、 $80\mu\text{m}$ 以上の空孔の直径が大きくなり、かつ空孔容積が増大することが分かった。また、細孔分布は 2000\AA 以下の細孔が増大する傾向にあった。

3.5 各特性値に対する生成条件3の影響

か焼大谷石と鉄イオン交換ゼオライトの量比一定における底質の量比が増加すると、真密度、幾何密度、嵩密度、圧縮強度が増加する傾向を示し、平均細孔直径、平均空孔直径が減少する傾向を示した。また、細孔分布はより小さな細孔側へシフトした。底質の量比が高くなるほど、より小さな細孔数が増加し、圧縮強度が増加するので、底質の量比が減少するほどポーラスなゾル多孔質体となると考えられる。

3.6 各特性値に対する生成条件4の影響

混合原料の量比一定におけるゾル/混合原料比において幾何密度、嵩密度、気孔率、平均細孔直径の各特性値で70%に最小値や最大値がみられた。この結果から、70%の場合がもっともポーラスなゾル多孔質体となっていると考えられ、他の生成条件を検討するゾル多孔質体についてもゾル/混合原料比を70%とした。

4 鉄イオン交換ゼオライトのリン酸イオン吸脱着性能の評価

4.1 鉄イオン交換ゼオライトの吸脱着試験

鉄イオン交換ゼオライトは図2の結果からpH12付近では、リン酸イオン吸着を示さないことが分かった。そこで、pHを5付近でリン酸イオンを吸着させ、pH12で、一度吸着されたリン酸イオンが脱着されるか、また、pH5に戻した時リン酸イオンを再吸着するかを以下に示した吸着-脱着-吸着サイクル試験を行った。

1. 吸着： $10\mu\text{g}/\text{ml}$ のリン酸イオン濃度に調整した 0.05M の酢酸緩衝液（pH5.0） 100ml を 200ml 容コニカルビーカーに加え、イオン交換ゼオライト 0.1g を投入し、1時間スタラーで

かく拌した。静置後、メンブランフィルター（孔径： $0.45\mu\text{m}$ ）を用いてろ過し、ろ液を採取した。

2. 脱着：1.でろ紙上に残ったイオン交換ゼオライトを 200ml 容コニカルビーカーに移し、水酸化ナトリウム溶液を用いてpHを12に調整した蒸留水 100ml を加え、1時間スタラーでかく拌した。静置後、メンブランフィルター（孔径： $0.45\mu\text{m}$ ）を用いてろ過し、ろ液を採取した。

3. 脱着2.でろ紙上に残ったイオン交換ゼオライトを 200ml 容コニカルビーカーに移し、 $10\mu\text{g}/\text{ml}$ のリン酸イオン濃度に調整した 0.05M の酢酸緩衝液（pH5.0） 100ml を 200ml 容コニカルビーカーに加え、イオン交換ゼオライト 0.1g を投入し、1時間スタラーでかく拌した。静置後、メンブランフィルター（孔径： $0.45\mu\text{m}$ ）を用いてろ過し、ろ液を採取した。リン酸イオンはJISK-0102-46で測定し、吸着率は吸着試験後のろ液の濃度の減少量から計算した。また、脱着率はイオン交換ゼオライトに吸着したリン酸イオンの吸着量と、脱着試験後のろ液の濃度から求めた脱着量から計算した。

その結果を表2に示した。この結果から、鉄イオン交換ゼオライトや鉄担持ゼオライト試料にはリン酸イオンを吸脱着できる性能があることが分かった。

表2. 鉄イオン交換ゼオライトのリン酸イオンの吸脱着性能

	吸着率	脱着率	吸着率
鉄担持ゼオライト試料*1 (0.1g)	80.3	93.8	63.1
鉄イオン交換ゼオライト (1.0g)	69.3	80.7	64.7

単位：%

*1：1M塩化鉄溶液を24時間鉄担持ゼオライト試料

4.2 環境水によるリン酸イオンの吸脱着性能の評価

また、吸着液として当所の調整池の水にリン酸イオン $10\mu\text{g}/\text{ml}$ を用いて、鉄担持ゼオライト試料の吸脱着性能を評価した。また、溶離液にリン酸イオンを含んだ溶液を用いて溶出するかどうかについて評価した。その結果を表3に示した。この表から調整池の水の場合でも吸脱着は可能であることと、溶離液にリン酸イオンを含んだ溶液を使用しても脱着が起り、リン酸イオンの回収および濃縮もできることが分かった。

表3. 鉄イオン交換ゼオライトの環境水のリン酸イオン吸脱着性

	吸着率	脱着率	吸着率
鉄担持ゼオライト試料 (0.1g) *1 *2	99.3	87.6	55.9
鉄担持ゼオライト試料 (0.1g) *1 *3	98.9	84.4	35.6

単位: %

*2: 池水を PO_4 $10 \mu g/ml$ に調整

*3: 脱着水 PO_4 $10 \mu g/ml$ 使用

5 鉄イオン交換ゼオライトのリン酸イオン吸着性能の改良

5.1 鉄の水酸化物のリン酸イオン吸着性能

ゼオライト試料に担持されている水酸化物の鉄のリン酸イオンの吸脱着への寄与を把握するために、種々の水酸化物の鉄のリン酸イオン吸脱着を検討した。水酸化鉄、 α -オキシ酸化鉄、 γ -オキシ酸化鉄を0.1gを用い、4.1に用いた方法で吸脱着性を評価した。その結果を表4に示した。

表4. 各種水酸化鉄のリン酸イオンの吸脱着性

	吸着率	脱着率	吸着率
$Fe(OH)_3$	60.2	63.3	47.4
$\alpha-FeOOH$	32.9	43.1	25.5
$\gamma-FeOOH$	92.5	68.3	87.5

単位: %

次に、カラム試験で吸脱着性を評価した。その結果を図8に示した。この結果から鉄の水酸化物がリン酸吸着に有効であることがまた、その中でも γ -オキシ酸化鉄がリン酸吸着特性が高いことが分かった。

5.2 ゼオライト試料のカラム試験による連続吸着特性

連続的に吸着特性を検討するために、2.4.2に示した方法でカラム試験を行った。吸着液はリン酸イオン $10 \mu g/ml$ の濃度に調整した当所の調整池の水を用いた。その結果を図9に示した。

鉄塩を大量に担持させたゼオライト試料は、カラム試験の初期のフラクションに、(第1フラクション: 74.2 , 第2フラクション: $27.3 \mu g/ml$ の) 高濃度の鉄の溶出がみられ、pHも低下する。また、溶出した鉄はリン酸イオンの吸着可能な鉄であり、試料のリン酸イオン吸着量を低下させる。そこで、カラム試験で初期のフラクション時の鉄の溶出を抑制する

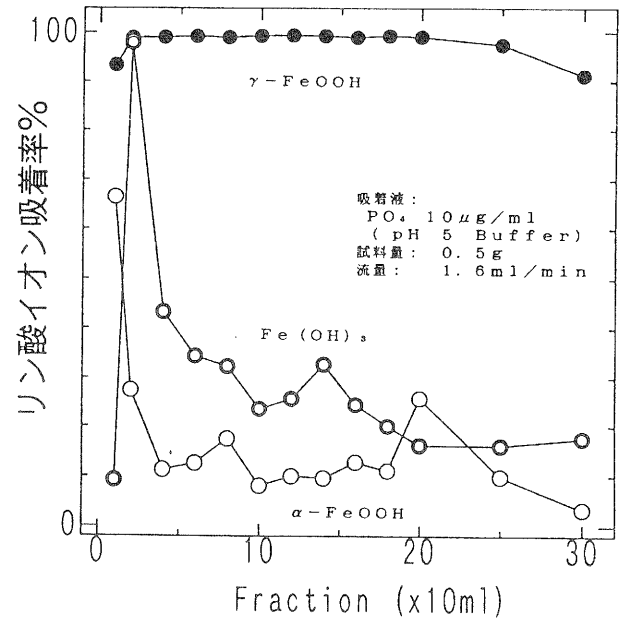


図8. 各種水酸化鉄のリン酸イオンのカラム試験による吸脱着特性

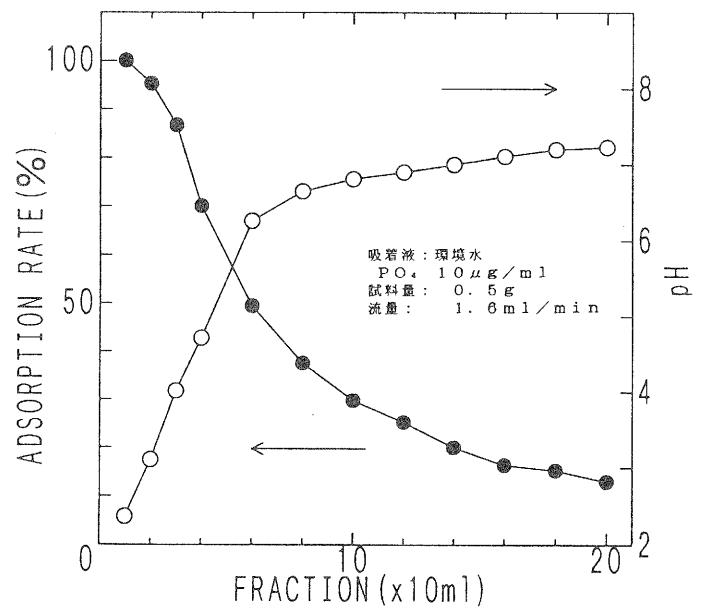


図9. 鉄担持処理ゼオライト試料のカラム試験によるリン酸イオン吸着特性

ために、あらかじめカラム充填時にpHを上げ、鉄をリン酸イオン吸着に有効な水酸化物として固定させる試みをした。

カラム試験でゼオライト試料を充填するとき、ゼオライト試料を水酸化ナトリウム溶液でpHを上げ、カラム試験時の初期に溶出する鉄イオンを水酸化物に変

えた後に、吸着液を流下させ、以下カラム試験と同じ方法でフラクションを分取した。

その結果を図10に示した。その結果、処理した場合は処理をしない場合と比較して、フラクションの初期のリン酸イオンの高吸着率状態は、ややなくなるものの以後のフラクションでの吸着率の減少率は低く、処理しない場合よりも、高い吸着率で安定化した。また、pHの低下もなく、各フラクションに鉄イオンも測定されなかった。

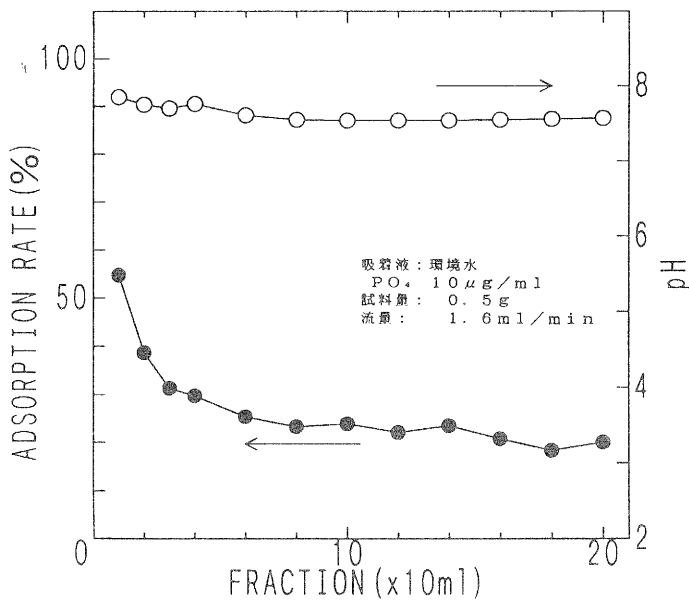


図10. 前処理をした鉄担持処理ゼオライト試料のカラム試験によるリン酸イオン吸着特性

このことから、鉄を高濃度で含むゼオライト試料でも、前処理を行えば、初期の吸着率が低下しても、高濃度の鉄の溶出や低いpHを抑制できることが分かった。

6. 水酸化鉄被覆粒状ゼオライトのリン酸イオンの吸脱着特性

鉄の水酸化物を表面に付着させたゼオライト試料を合成ゼオライトを用いて作製した。使用した市販の粒状合成ゼオライト (F-9: 和光純薬 (株)) は、成形のために、アルカリを用いており、鉄塩の溶液を加えると、鉄の水酸化物の沈殿を生じさせた。また、粒状の合成ゼオライトは、表面がこの水酸化鉄に覆われた構造のものが生じた。この材料の電子顕微鏡写真および鉄、ケイ素、リンについてマッピングした。

その結果を図11に示した。この写真から、鉄は表面水酸化鉄被覆粒状ゼオライトの

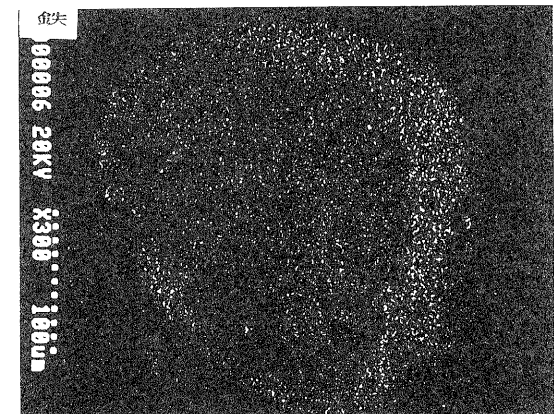
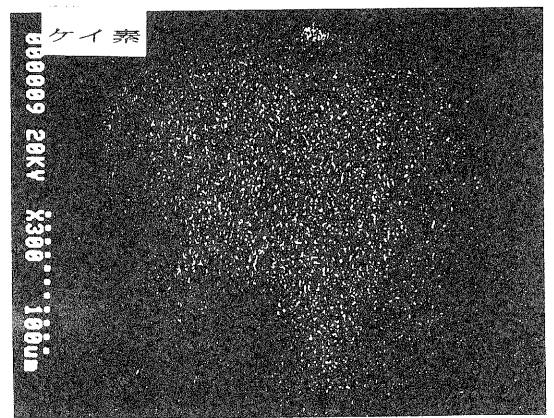
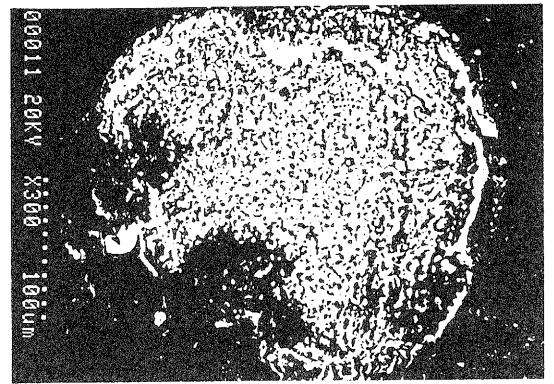


図11. 水酸化鉄被覆粒状ゼオライトの電子顕微鏡写真と元素別マッピング

面を被覆するように存在し、吸着したリンもこの部分に存在することが分かった。また、この試料を用いて、リン酸イオンの吸脱着性を4.1に示した方法を用いて評価した。この試料0.5gを前述のカラムに充填し、リン酸イオン濃度を $10\mu\text{g}/\text{ml}$ に調整したpH5の緩衝液300mlを流下させ、フラクションコレクターを用いて、10mlずつ分取した。次にpH12に調整した水酸化ナトリウム溶液200mlで、吸着したリン酸イオンを溶出した。再度、リン酸イオン濃度を $10\mu\text{g}/\text{ml}$ に調整したpH5の緩衝液300mlを流下させ、以下同じ操作を5回繰り返した。その吸着操作の繰り返し実験の吸着率の変化の結果を図12に示した。この図からこの材料にも繰り返し使用でも吸着を示し、吸着特性は吸脱着の回数を経るごとに、向上することが分かった。

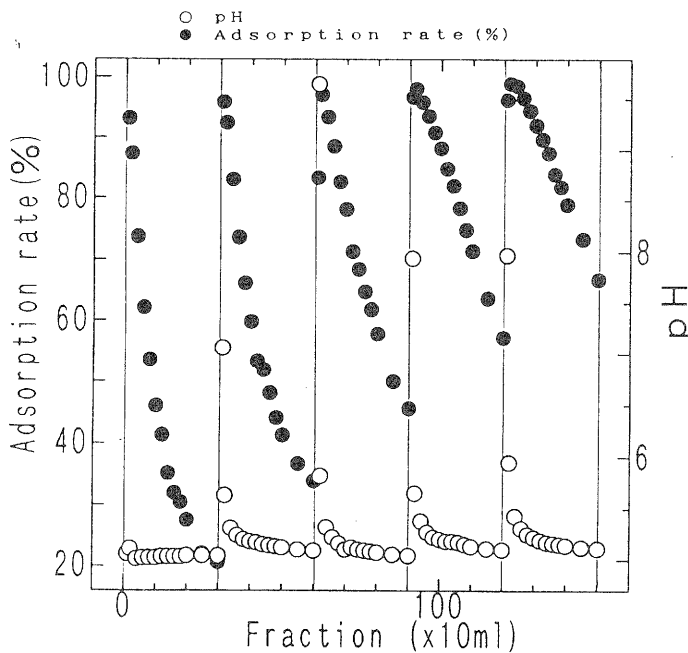


図12. 水酸化鉄被覆粒状ゼオライトのカラム試験による吸脱着特性

今回、開発したリン酸イオンの吸脱着サイクルを用いた回収方法では、従来の回収方法では、リン酸が難溶性の塩でしか回収できないのに対して、リン酸溶液として回収できる利点を持っており、利用用途が多いものと考えられる。

7. リン酸イオンとアンモニウムイオンの同時吸着

リン酸イオンとアンモニウムイオンの同時吸着特性

を評価するために、リン酸イオンとアンモニウムイオンの両方を含んだ溶液（それぞれ $10\mu\text{g}/\text{ml}$ ）をカラム試験方法で吸着させ、その吸着特性を検討した。その結果を図13に示した。

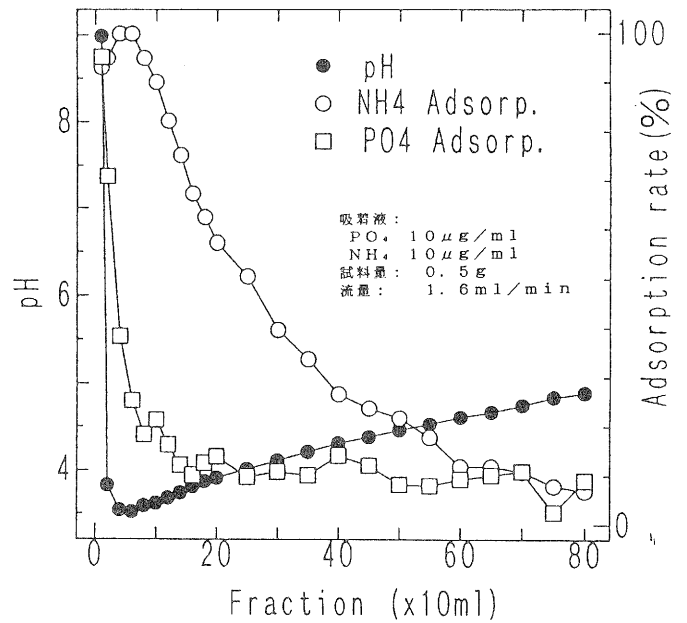


図13. 鉄イオン交換ゼオライトのリン酸イオンとアンモニウムイオンの同時吸着特性

この図から、リン酸イオンとアンモニウムイオンは同時吸着を示し、リン酸イオンの吸着特性とアンモニウムイオンの吸着パターンは高吸着率の保持域の違いはあっても類似していることが分かった。

8. おわりに

本研究は研究の一部を龍谷大学理工学部の後藤教授と滋賀大学教育学部の川嶋教授に委託し、平成6年度より、3ヶ年計画で実施している。

被覆処理材の特性評価に関する研究

— プラズマ溶射材の引張荷重下での特性について —

今道 高志*

Takashi Imamichi

要 旨 工業材料の表面改質により、機械的性質の向上、防食効果、新たな機能付与などに役立つと考えられる。しかし、最近の材料の表面改質技術は既存技術に新しい技術が加わり複合化・複雑化してきている。そこで、本研究では被覆処理材の強度評価、強度向上化技術を明らかにすることを目的とし、航空機産業、造船、電気、自動車、鉄鋼、一般産業など広く表面改質に用いられるプラズマ処理によりWC-Coを被覆させた材料を用いて、引張荷重下での破壊強度および繰返し疲労試験を行った結果について検討を加えた。その結果、溶射材のピッカース硬さは素材の約6.5倍の値を示したが、溶射材の引張強度は素材より低下し、ばらつきが大きくなることがわかった。また、溶射材と素材の疲労強度は低寿命側では大きな差は認められないが、長寿命側では明らかに溶射材の方が低強度となることがわかった。このことは溶射膜がその機能を果たさなくなった時の素材への影響が大きいと考えられる。

1 まえがき

工業材料の表面改質技術はプラズマ・イオン・光などを利用する方法があり、現在、これらの技術を利用する研究グループが組織され、表面改質プロセスの重要性は高まりつつある。これら工業材料の表面改質^{1)~5)}（例えば、セラミックス被覆）は、金属母材の耐熱性、耐食性、耐摩耗性などの特性を向上させることによって、より過酷な条件下での使用を可能にする技術として、多くの分野への応用が期待されている。しかし、被覆処理材の強度特性に関する研究^{6)~10)}も多く行われるようになってきたが、疲労強度特性、トライボロジ的な問題など表面改質材の実際の使用にあたって解決を必要とする事柄が多くある。さらに、表面改質技術について総合的な検討とともに知見が必要である。

Table I. Chemical compositions of material.

Material	C	Si	Mn	P	S
SS300	0.025	0.024	0.213	0.011	0.012

Table II. Conditions of plasma sprayed coating.

	Conditions
Powder	WC-Co
Prasma gun	METCO 9MB
Plasma current (A)	400
Plasma potential (V)	55
Plasma gus (primary)	Ar
Plasma gus (secondary)	H ₂
Spray distance (mm)	76
Powder feed rate (g/min)	15
Gun traverse speed (m/min)	9.6
Thickness (mm)	≈0.1

*技術第二科工業材料係

そこで、本研究では被覆処理材の強度評価、強度向上化技術を明らかにすることを目的とし、本年度は航空機産業、造船、電気、自動車、鉄鋼、一般機械など広く表面改質に用いられているプラズマ溶射によりWC-Coを被覆させた材料を用いて、引張荷重下での破壊強度および繰返し疲労試験を行った結果について検討を加えたものである。このプラズマ溶射¹¹⁾は電気アークで熱ガスを作り、このガスを溶射に用いるもので、この方法により硬くち密でじん性がある17%コバルト・炭化タングステン複合粉末(WC-17Co)を溶射材料として、被覆処理を行った。

2 試験片および実験方法

2.1 試験片

試験片素材はTable I に示す化学成分を有する一般構造用圧延鋼材SS300であり、試験片寸法および形状は厚さ1.6mm、幅10mm、長さ120mmの平滑材（平板）である。この試験片形状に加工後、まず溶融アルミナ（#20）を用いてブラスト処理（空気圧力686kPa）を施した後に、プラズマ溶射装置（メテコ社製9MB型ガン）を用いて厚さ約100μmのWC-Coの被覆処理を平板試験片の両面に施した。また、溶射長さは試験片長手方向に60mm（両端30mmは無処理）である。溶射条件をTable IIにまとめて示す。

Fig.1は溶射用WC-Co粉末の走査型電子顕微鏡（SEM）による観察例である。写真よりWC-Coの粒径は10~40μmであることが認められる。

2.2 実験方法

破壊強度試験は無処理部を引張治具でつかみ、クロスヘッド速度5mm/minの負荷速度条件下で行い、試験片の耐えた最大荷重を測定し、最大引張強度 σ_{max} を算出した。

3.2 破壊強度試験結果

破壊強度試験における溶射材の破壊試験片の観察例をFig.5に示す。図に見るように破断部は塑性変形をともなって破断していることがわかる。また、破断部付近の溶射材は欠落していることがわかる。

Fig.6はつかみ部付近を観察したもので、溶射材表面には横方向に多くのき裂が観察できる。これらFig.5、6より、溶射膜は、まず横方向にき裂が導入された後に、溶射膜のはく離現象が生じることがわかる。

Fig.7は破壊強度試験で得られた溶射材および素材の荷重-変位曲線を示したものである。図より明らかに溶射材の方がわずかな変位量で最大荷重に達し、破壊に至っていることがわかる。

次いで、素材および溶射材の最大引張強度 σ_{max} の分布をワイブル確率紙上に示したものがFig.8である。図の破壊確率 P_i は次式の対称試料累積分布を仮定し求めた。

$$P_i = \frac{i-0.5}{n} \quad (1)$$

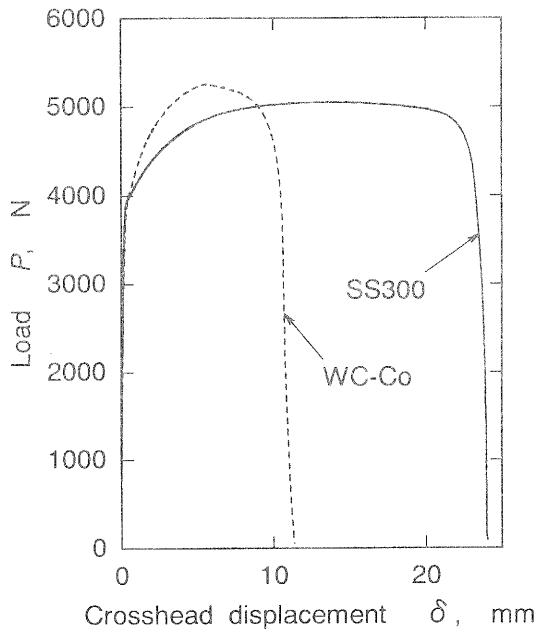


Fig. 7. Example of load-displacement curves.

ここで、 n は試験片総数、 i は破壊強度の順位数である。

図中の実線は次式の3母数ワイブル分布

$$F(x) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{x-c}{b}\right)^m\right\} \quad (2)$$

を仮定したときの3母数、 m (形状母数すなわちワイブル係数)、 b (尺度母数) および c (位置母数) を相関係数法により推定して描いたものであり。また、破線は式(2)の位置母数 c を0とおいた2母数ワイブル分布を仮定し、2母数 m および b の値を最小二乗法により推定して描いたものである。図より、試験片素材の強度は2母数ワイブル分布に、溶射材は3母数ワイブル分布によく適合することがわかる。

Table IIIに試験片素材および溶射材の最大引張強度の統計的解析結果を示す。表中には標本寸法 n 、標本平均強度 σ_{max} 、標本標準偏差 s 、変動係数 v ($=s/\sigma_{max}$) およびFig.8で推定した母数を示す。表より、標本平均強度は試験片素材の方が溶射材より約1.15倍の値を示しており、プラズマ溶射により強度の低下という結果が得られた。この点について次の図とあわせて考察する。

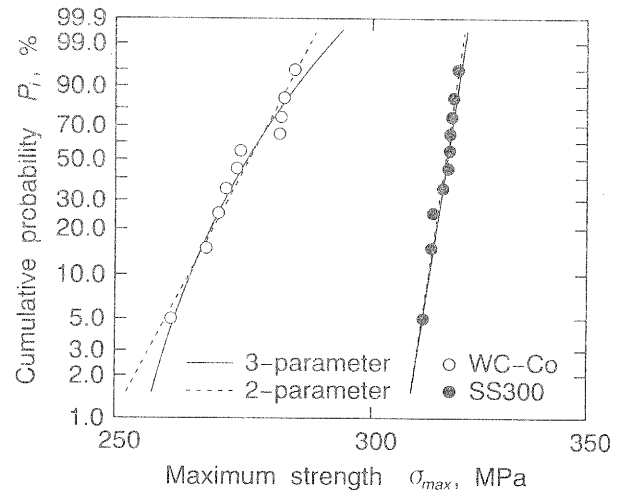


Fig. 8. Distribution of maximum strength on Weibull probability paper.

Table III. Statistical parameters for the distribution of maximum strength.

Spraying material	Sample size n	Sampling mean $\bar{\sigma}_{max}$ (MPa)	Sampling standard deviation s (MPa)	Coefficient of variation v (%)	2-parameter Weibull distribution		3-parameter Weibull distribution		
					Shape parameter m	Scale parameter b	Shape parameter m	Scale parameter b	Location parameter c
WC-Co	10	273.9	7.8	2.8	44.0	277	4.3	32	244
non	10	315.8	2.5	0.8	157.4	317	155.9	314	3

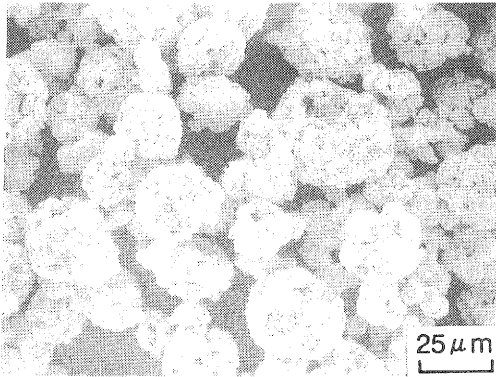


Fig. 1. Example of WC-Co powders.

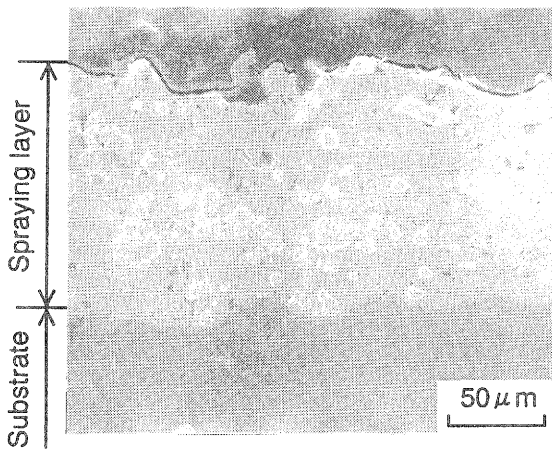


Fig. 2. Example of cross section.

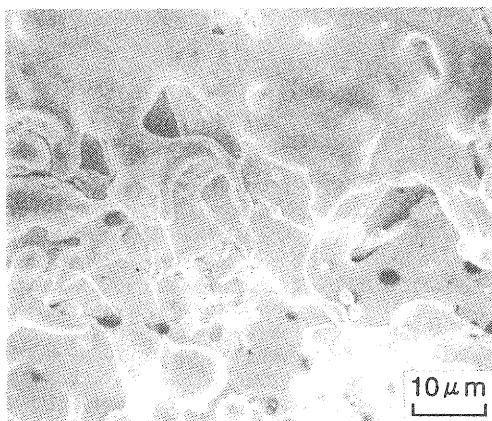


Fig. 3. Example of surface after plasma splayed coating.

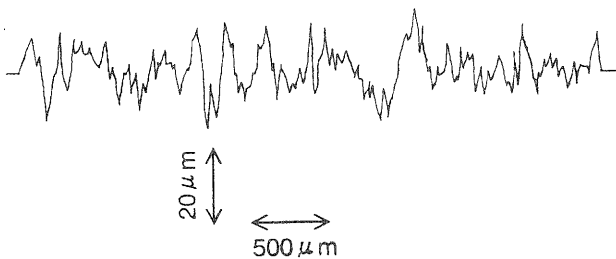


Fig. 4. Surface roughness of plasma splayed coating specimen.

疲労試験も同様、無処理部を引張治具でつかみ、正弦波状応力の繰返し様式下で、応力比 $R=0.1$ 、繰返し速度 30Hz 、打ち切り繰返し数 10^7 回の条件で引張疲労試験を行った。

3 実験結果および考察

3.1 プラズマ溶射材

Fig.2およびFig.3は溶射材断面および表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察例である。Fig.2より溶射厚さは約 $100\mu\text{m}$ で溶射されており、予め設定した厚さで被覆処理されていることがわかる。しかし、溶射膜には気孔などが観察でき、これらが使用状況・用途においては問題となる可能性も考えられる。また、Fig.3より溶射材表面は熔融したWC-Coにより被覆され、なめらかな凹凸が観察される。

溶射材表面の表面粗さの測定結果の例をFig.4に示す。本研究においてWC-Coをプラズマ溶射した表面の平均粗さは約 $4.7\mu\text{m}$ で、最大粗さは約 $28\mu\text{m}$ であった。

また、試験片素材のSS300およびプラズマ溶射材のマイクロビッカース硬さを測定すると、前者では $Hv=108$ (10点平均)、標準偏差 $s=2$ 、変動係数 $v=1.9\%$ 、後者は $Hv=708$ (同様)、 $s=56$ 、 $v=7.9\%$ の値が得られプラズマ溶射することにより、硬さは大きな上昇(素材の約6.5倍)が得られている。しかし、硬さのばらつきは溶射材の方が明らかに大きいことがわかる。このことはFig.2において示した溶射膜内に存在する気孔に起因するものと考えられる。

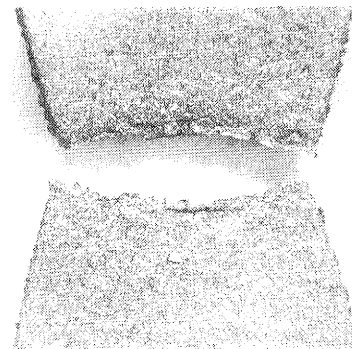


Fig. 5. Example of fractured surface.

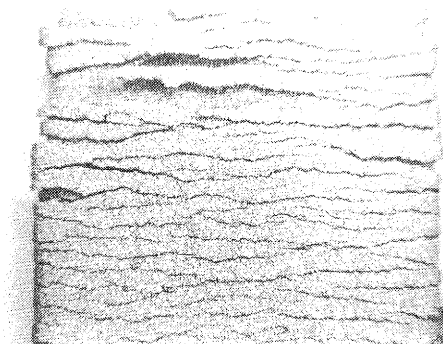


Fig. 6. Specimen surface after tensile test.

また、表中の変動係数、2母数ワイブル分布および3母数ワイブル分布のワイブル係数 m の値より、試験片素材の方がばらつきが小さく、前節のマイクロピッカース硬さの結果と同様の結果が得られている。さらに、3母数ワイブル分布の位置母数 c を見ると、Fig.6において述べた分布の適合の結果が明確に現れている。

破壊強度試験における最大引張荷重に達したときの変位量 δ の分布をワイブル確率紙上に示したものがFig.9である。図中の実線および破線はFig.8と同様の方法で推定し描いたものである。図より、Fig.8と同様、試験片素材の方が2母数ワイブル分布に、溶射材は3母数ワイブル分布に適合している。

Table IVに最大荷重に達したときの変位量の統計的解析結果を示す。表中の各パラメータの値はTable IIIと同様の方法で算出した。表より、最大引張強度と同様に、試験片素材の方がばらつきが小さいことがわかる。

以上のことより、溶射処理を施した材料の引張強度のばらつきは試験片素材よりもばらつきが大きく、低下する傾向にあることがわかった。この分布のばらつき大きさについては、溶射材に内在する気孔が起因しているものと考えられる。

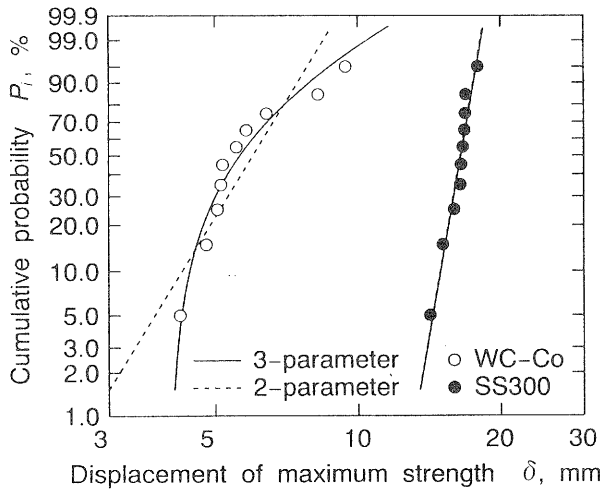


Fig. 9. Distribution of displacement at maximum strength on Weibull probability paper.

また、引張強度の低下はFig.9およびTable IVからわかるように、最大荷重に達する変位量が試験片素材の約1/3倍とかなり小さい値を示している。このことはWC-Coの溶射膜が硬いことからほとんど溶射試験片が塑性変形を伴わないまま最大荷重付近まで達した後に、溶射膜にき裂が挿入され試験片素材に衝撃的な荷重が加わるためと思われる。

3.3 疲労強度特性

Fig.10は破断繰返し数 N_f に対して引張荷重下での繰返し疲労強度特性を示したものである。図中、実験点に付した右向きの矢印は打ち切り繰返し数で破断しなかった試験片を示す。図にみられるように、試験片素材と溶射材の繰返し疲労強度は低寿命側では大きな差は認められないが、長寿命側では明らかに溶射材の方が低強度となっている。このことは前節と同様、溶射材に内在する気孔および溶射材がその機能を果たさなくなったときの試験片素材への影響によるものと考ええる。

4 まとめ

本研究はプラズマ溶射によりWC-Coを被覆させた

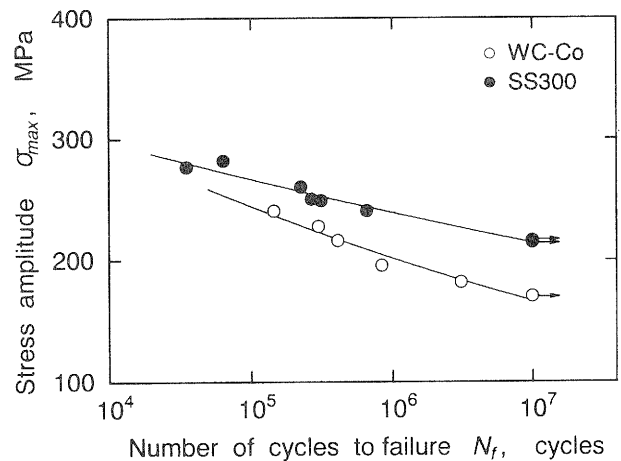


Fig. 10. $S-N_f$ relations.

Table IV. Statistical parameters for the distribution of the displacement at maximum strength.

Spraying material	Sample size n	Sampling mean $\bar{\delta}$ (mm)	Sampling standard deviation s (mm)	Coefficient of variation v (%)	2-parameter Weibull distribution		3-parameter Weibull distribution		
					Shape parameter m	Scale parameter b	Shape parameter m	Scale parameter b	Location parameter c
WC-Co	10	5.98	1.54	27.3	5.51	6.42	1.37	2.13	4.01
non	10	16.32	1.03	6.3	19.35	16.76	19.18	16.61	0.14

材料を用いて、引張荷重下での破壊強度および繰返し疲労試験を行った結果について検討を加えたものである。

得られた主な結論は以下のとおりである。

- 1) WC-Coをプラズマ溶射した被覆膜には気孔などが観察できる。
- 2) WC-Coの溶射材のマイクロビッカース硬さは素材の約6.5倍の値を示す。
- 3) プラズマ溶射により、破壊強度は素材よりも低下するとともに、そのばらつきが大きくなることがわかった。
- 4) 溶射膜は、まず横方向にき裂が導入された後に、溶射膜のはく離現象が生じることがわかった。
- 5) 試験片素材と溶射材の繰返し疲労強度は低寿命側では大きな差は認められないが、長寿命側では明らかに溶射材の方が低強度となっている。

今後、さらに検討を必要とする点は、プラズマ溶射といった表面改質方法による残留応力の強度への影響、あるいは試験条件（応力状態、試験温度、腐食環境といった雰囲気等）の違いによる強度への影響といった問題が存在する。したがって、今回の結果を基に、試験条件を変化させ、表面改質材の界面の密着性や破壊起点の詳細な観察といった方法を用いて検討するとともに、トライボロジーの点からも詳細に検討を重ねる予定である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、プラズマ溶射処理に御協力いただいた(株)カオス 種岡一男氏に深く感謝いたします。また、試験片加工に際し御助力いただいた滋賀県工業技術振興協会嘱託員 畑中 昭氏に謝意を表します。

参考文献

- (1) 松原秀彰、柴田典義、表面技術、45、332 (1994).
- (2) 八木 優、表面技術、45、372 (1994).
- (3) 明石和夫、金属表面技術、39、354 (1988).
- (4) 真瀬 寛、田辺利夫、池畑 隆、金属表面技術、39、368 (1988).
- (5) 近崎充夫、金属表面技術、39、375 (1988).
- (6) 城野政弘、菅田 淳、竹中久善、材料、38、644 (1989).
- (7) 猿木勝司、掘田昇次、新井 透、材料、38、651 (1989).
- (8) 塩沢和章、大島誠司、材料、39、958 (1990).
- (9) 三好良夫、小倉敬二、西川 出、第38回日本学会議材料研究連合講演会前刷集、p.237 (1994).
- (10) 三好良夫、木田勝之、小倉敬二、日本材料学会第31回X線材料強度に関する討論会講演論文集、p.33 (1994).
- (11) 日本溶射協会編、溶射ハンドブック、p.9 (1987).

実験レポート

電磁波遮蔽材料の特性評価に関する研究（第1報）

シミュレーションによる電磁波解析

木村昌彦[†]

Masahiko Kimura

要旨 電磁波障害対策の一つとして、電磁波シールド材や電波吸収体が用いられる。これらを効果的に適用するためのシミュレーション技法を確立するために、コンピュータを援用した電磁界解析を行った。

本年度はモデル化した電磁界対象を解析アプリケーションにより解析することで、その有効性の確認と適用上のノウハウを得た。

1 まえがき

電子情報機器のめざましい普及により、われわれの周囲には意図しない不要電磁波が氾濫している。これらがお互いに影響しあい、他の機器に重大な障害を与える結果となっている。

こういった現状に鑑み、欧米諸国では既に国家的な規制を実施しており、とりわけEU圏内では、一層厳しい規制にシフトしてきている。一方、我が国では未だに業界の自主規制に頼っており、JIS等の国家規制はまだ検討段階にある。

しかし、不要電磁波による障害はラジオ、テレビへの雑音だけに収まらず、一つ間違えば大惨事につながる、旅客機や電車への妨害となって現れてきている。これら電磁波障害の対策の一つとして電磁遮蔽材が用いられるが、電磁波は目に見えないため、その挙動が捉えにくく、対策を施すにも困難を伴うので広範な障害に対応できていないのが現状で、高性能電磁波シールド材や広帯域電波吸収体の開発およびその設計理論や解析手法の確立が望まれている。

そこで、コンピュータを援用することにより、電磁界現象を解析することにする。

ここでは、研究の第一段階として、解析対象をモデル化し、電磁界現象をシミュレーションすることによって、電磁波ノイズ対策のための解析アプリケーションの有効性を確認した。

2 解析

2.1 パソコンによる解析

近年パソコンの性能が急速に向上し、以前はワークステーションでないとできなかった計算も楽にこなせるようになってきた。

そこで、電磁界の基本的な数値計算をパソコンで実

行し、その結果をグラフィック表示することでシミュレーションを行った。⁽²⁾

2.1.1 解析のモデル

① 2本の無限直線状電流による磁界

2本の無限長直線導体に流れる電流が作る磁界を解析した。

導線を流れる電流がある点に作る磁界はビオ・サバルの法則から導かれるが、2本の導線が存在する場合はそのベクトル和で求められる。

② 誘電率の異なる空間の電界

2種類の誘電体が接しているとき、一方の内部にのみ電荷が存在する場合を考える。

2.1.2 ハードウェア環境

・パーソナルコンピュータ

MPU:Pentium 90MHz

Memory:39.6MB、 HDD:1GB

2.2 ワークステーションによる解析

2.2.1 解析のモデル

ループアンテナによる電磁波の送受信

地上から法線方向へ同軸上にある一組のループアンテナ間の電磁波の伝搬を解析した。

アンテナの配置：Z軸上(同一軸)にある。

送信アンテナ ループ直径 40mm

地上 10mm

受信アンテナ ループ直径 200mm

地上 300mm

線直径 2.5mm

解析周波数：10MHz

2.2.2 ソフトウェア

電磁界解析ソフトとして、米国MSC社のEMASを使用した。

2.2.3 ハードウェア環境

米国SunMicrosystems社のワークステーション(EWS)SPARCstation20を使用した。

MPU:SuperSPARC

Memory:32MB、 HDD:2GB

[†]技術第一科 電子応用係

3 結果と考察

3.1 2本の無限直線状電流による磁界

(1)図1に同方向に大きさの異なる電流を流したときの周辺にできる磁界の様子を示す。この場合、右側の導体に3[A]、左側の導体に6[A]流したとしている。

1本の導体について見れば、その周囲には右ねじの法則に従って磁界が形成されるが、2本の場合、電流の強さや位置関係によって2本同時に取り囲むように磁力線が通るのが分かる。

(2)つぎに電流値は(1)と同じで、流れる向きが逆の場合を考えてみる。このときの磁界の様子が図2である。

電流値の大きい方が磁力線の密度が大きいのは(1)と同様であるが、導体間に反発力が働くために、磁力線は2導体別々に形成され、同時に取り囲まれることはない。

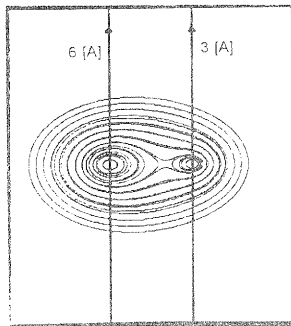


図1 同方向に流れる直線状電流による磁界

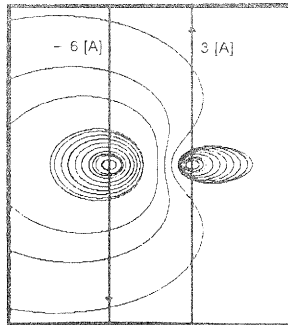


図2 逆方向に流れる直線状電流による磁界

3.2 誘電率の異なる空間の電界

図3は誘電率の異なる (ϵ_1 、 ϵ_2) 空間の右側だけに電荷が存在する場合の解析である。点電荷から出ていく電気力線とそれと直交する等電位線が表される。この場合、境界面では電界の接線成分と電束密度の法線成分はそれぞれ等しいことが成り立つ。⁽²⁾

右か左か、どちら側が誘電率が大きいかで境界面での電気力線の広がり方は変わってくるが、どちらの場合も電気力線と等電位線の直交は保たれる。

図3(c)は $\epsilon_1 = \epsilon_2$ の場合であるが、当然のことながらこのときは境界面においても電気力線、等電位線は不連続なつながりではなく連続的な変化となる。

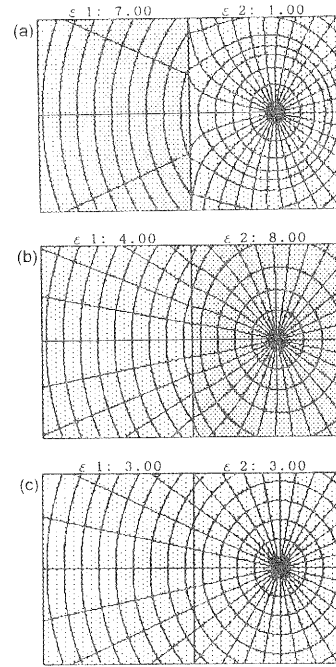


図3 誘電率の異なる空間の電界

3.3 ループアンテナによる電磁波の送受信

3.3.1 メッシュ分割

図4に送信アンテナおよび受信アンテナ近傍の空間をメッシュ分割したものを示す。

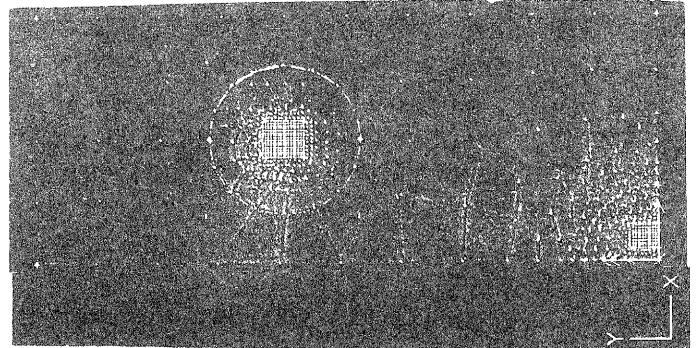


図4 近傍空間のメッシュ分割

そしてこれを遠方空間にまで拡張したものが図5である。

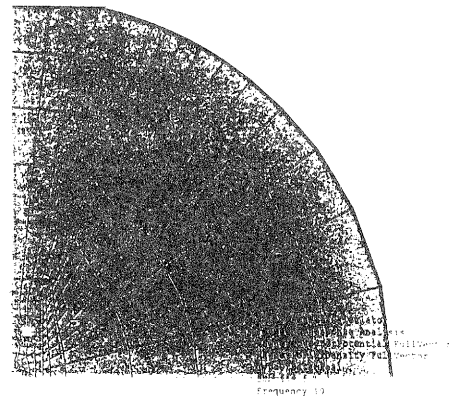


図5 遠方空間のメッシュ分割

3.3.2 送信アンテナ近傍の磁界ベクトル図

図6は送信アンテナ近傍の磁界をベクトルで表したものである。X-Y平面を大地に取り、Z軸上方に受信アンテナがある。

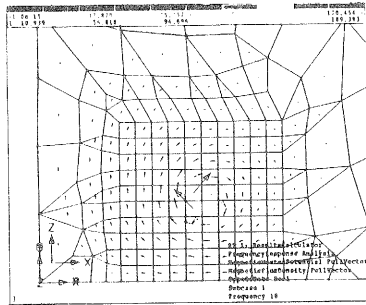


図6 送信アンテナ近傍の磁界ベクトル図

3.3.3 送信アンテナ近傍の磁束密度コンター図

図7は送信アンテナ近傍で、上記3.3.2よりやや空間範囲を広げたときの磁束密度分布図である。

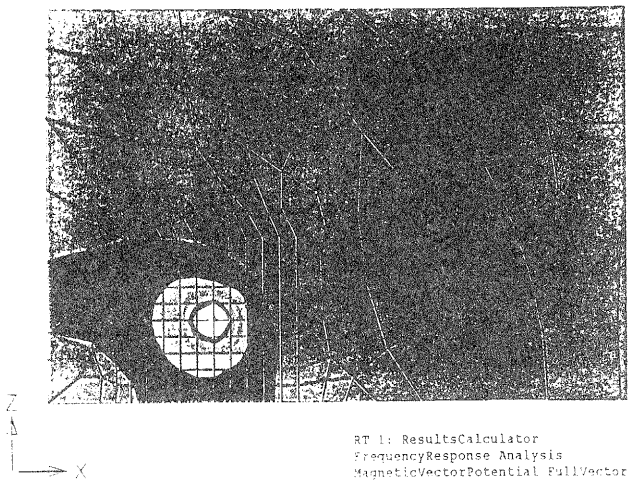


図7 送信アンテナ近傍の磁束密度コンター図

6 まとめ

コンピュータを援用した電磁界解析を行ってきた。解析ソフトはブラックボックスであり、変な値を入れてもそれなりに答えを出してくるので、結果が信頼できるかどうか十分吟味しなければならない。今回はソフトの使用の習熟を主眼においたため、高度な解析は行えなかったが、この解析アプリケーションの限界を見極めつつ、実用域での解析に取り組みたい。

文献

- (1)木村昌彦:“滋賀県工業技術センター研究報告”(1994)
- (2)平田慎一,北原紀之:“電磁現象のシミュレーション”, 森北出版 (1991)
- (3)坪井始,内藤督:“数値電磁界解析法の基礎”, 養賢堂 (1994)

バッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究 (第5報)

小川 栄司* 中島 孝† 亀井 且有‡ 井上 和夫†
Eiji Ogawa, Takashi Nakajima, Katsuari Kamei and Kazuo Inoue

要 旨 多入力多出力で非線形な特性を備え熟練者が経験と勘により運転を行っているような制御対象には、ファジィ制御の利用は有効な手段である。そこで、焼成炉の制御にファジィ制御を適用した自動焼成システムの開発とその有効性の確認を行ってきた。ここでは、還元焼成工程の終盤におけるエアダンパー開度の小さな領域において発生していた雰囲気(一酸化炭素濃度)制御の振動への対策として、エアダンパー操作量の算出に変換式を導入した。その結果、還元焼成の全工程において安定した良好な制御結果を得ることが可能となった。

1 まえがき

現在、信楽における陶磁器製品の製造業は、大半の企業が典型的な多品種少量の生産形態をとっている。これに適合する焼成炉として、現在もっとも数多く使用されているのが、液化石油ガス(LPG:Liquefied Petroleum Gas)を燃料としバッチ焼成を行なう、倒炎窯の一種である自然吸気式のシャトル窯である[1]。

自然吸気式のシャトル窯は、操炉や窯詰めが簡単で省力化を進め易い、設備コストが安価であるなど、多くの長所を備えるが、その反面、ベンチュリー式バーナによる自然吸気式であるが故に、炉内の温度と雰囲気との相互干渉により燃焼特性が複雑に変化する非線形な特性を有し、その焼成工程の管理は容易ではない。このため、焼成中の炉内の温度と雰囲気の十分な管理が行われている事例はごく少なく、窯詰め品の量や風速などの気象条件によりその焼成条件は絶えず変化し、製品の均質化、高品質化、省力化、省エネルギー化などの達成のため、解決されねばならない問題は多い。

そこで、本研究では、既設の自然吸気式のシャトル窯の有効利用を前提に、焼成工程の自動化を図ることにより、陶磁器製品の焼成における前述の問題を解決し、製品のコストダウンに寄与することを目的として、焼成炉の制御にファジィ制御を適用した自動焼成システムの開発とその有効性の確認を行ってきた[2]~[6]。

昨年度は、上記のファジィ制御による自動焼成システムの実用化に向けて、自動焼成システムに対する自動点火機能の追加と任意時間から雰囲気制御が開始できるようプログラム仕様の変更を行ったが、今年度は還元制御時の問題点として取り上げられていた雰囲気(一酸化炭素濃度)制御の振動への対策を行い、その制御特性の評価を行ったので報告する。

2 雰囲気制御の振動

昨年度までに開発した自動焼成モデル炉により、焼成実験を行なった結果を図1に示す。

同図(a)における点線が設定した制御目標値である。焼成開始後2時間目まで炉内の雰囲気は成行きのままとし、2.5時間以降に徐々に一酸化炭素を発生させる還元焼成で実験を行っている。また、図中V×2~V×10で示す文字の位置は、ガスバーナが自動点火された時間を示している。

同図より、焼成工程終盤における一酸化炭素濃度の制御に比較的大きな振動が観測される。この振動は、燃料の供給ガス圧が一定で、かつエアダンパーの開度が小さな時に顕著に現れ、特に大きな振動が発生した場合には制御が不可能な状況にまで陥ってしまうケースさえある。これは、エアダンパーの開度が炉内雰囲気に及ぼす影響が直線的でなく、これらの領域ではエアダンパーの僅かな操作で二次空気の入流量が大きく変化してしまう(エアダンパーの操作ゲインが大き過ぎる)ことにより生じるものと考えられる。特に還元焼成では炉内の圧力が酸化焼成と比較して高いため、エアダンパーの操作が炉内雰囲気に及ぼす効果も大きくなり、炉内雰囲気に大きな変化が発生した場合には、雰囲気制御の時定数との関係から大きな振動になってしまうものと推測される。

3 エアダンパー操作量への換算式の導入

炉内雰囲気がエアダンパーの微小開度領域においてのみ振動することに着目し、ファジィ制御においてエアダンパーの操作量を算出する際に、エアダンパー開度の絶対値をもとに操作量を補正する換算式(1)を導入した。

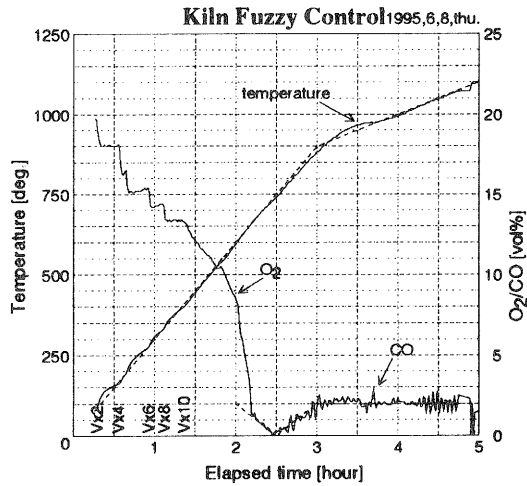
$$x' = \frac{x + 30 + \sqrt{(x + 30)^2 - 4(30x - 100)}}{2} \quad (1)$$

また、極微小領域では物理的なエアダンパーの操作そのものに誤差が含まれるおそれがあるため、エアダンパーの極微小領域(40mm以下)は使用しないようにした。

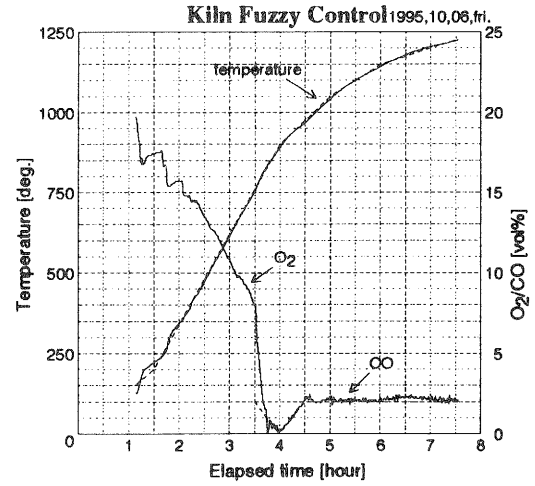
*技術第一科 電子応用係

†滋賀県立信楽窯業試験場 研究開発係

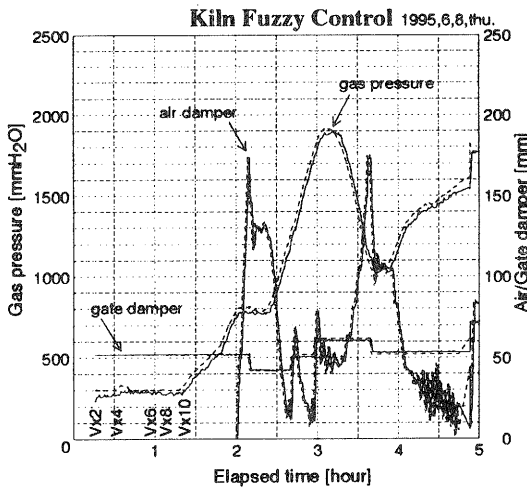
‡立命館大学 理工学部 情報学科



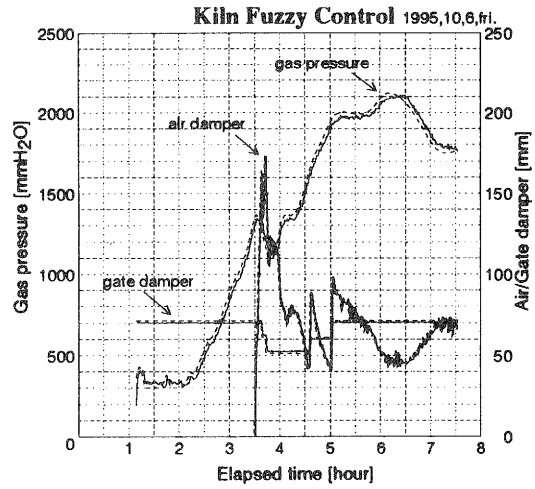
(a) 測定データ



(a) 測定データ



(b) 制御データ



(b) 制御データ

図 1: 対策前の焼成実験結果例

図 2: 対策後の焼成実験結果例

4 実験結果

エアダンパーの操作量に換算式を導入し焼成実験を行った結果を図 2 に示す。同図より、エアダンパーの操作値および炉内雰囲気制御値とも、その振動量が相対的に小さくなり、雰囲気制御の安定性が全焼成工程に渡って向上していることがわかる。

5 むすび

本研究では、還元焼成時における炉内雰囲気制御の安定性向上のため、エアダンパー操作量の算出過程に換算式を導入し、その制御特性の評価を行った。その結果、還元焼成の全焼成工程において安定した良好な制御結果を得ることができた。

今後、さらに多くの焼成目標パターンに対し焼成実験を実施し制御特性の評価を行なうとともに、本シス

テムの低コスト化を進める必要がある。

参考文献

- [1] 今西康博ほか LPG 焚シャトル陶磁器焼成炉の効率的な繰り方法の検討について、滋賀県立信楽窯業試験場業務報告, pp.33-41(1980)
- [2] 小川栄司ほか バッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究(第一報), 滋賀県工業技術センター研究報告, pp.23-32(1992)
- [3] 小川栄司ほか バッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究(第二報), 滋賀県工業技術センター研究報告, pp.12-22(1992)
- [4] 小川栄司ほか バッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究(第三報), 滋賀県工業技術センター研究報告, pp.3-1 - 3-11(1993)

- [5] 小川栄司ほか バッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究(第四報), 滋賀県工業技術センター研究報告, pp.61-64(1994)
- [6] 桑田一仁ほか 陶器焼成炉のモデリングとファジィ制御, システム制御情報学会論文誌, 第7巻, 第4号, pp.10-21(1984)

音響特性による機械材料の非破壊評価技術に関する研究（第2報）

超音波表面波による溶射層評価に関する研究

井上 栄一

Eiichi Inoue

要 旨 音響弾性を利用して材料特性値を求めることは、非破壊での測定が可能のため、迅速でかつ全数検査が可能となる場合が多く、安全性が重視される今日においては有効な測定技術の一つとなっている。特に高周波焼入れに代表されるような材料の表面硬化処理層の評価については、芯部と硬化層における音響弾性の差が顕著であるため、硬化深さ等の検出に適用できる可能性が高く、実際に部品検査ラインで実用化された例 [1] もある。

我々は、これら材料の音響特性測定技術のひとつである音響弾性測定の適用範囲や手法等を調査、研究することで、より多くの検査ラインへの応用に目処がつけば、本県における製造業への技術的供与も可能となると考え、昨年度よりこれらのテーマに取り組むことにした。今回は、SCM材に溶射した実験試料の硬化層深さの評価を行うため、表面波法による測定を行った結果、当所におけるシステムでの測定条件等についていくつかの有効な知見を得たので報告する。

1 まえがき

音響弾性波における機械材料評価技術は、近年の電子デバイスの進歩により、高速信号に対する周波数解析等が可能となったことから単なる定性評価から定量評価技術へと移行しつつある。

本県においても最近、非破壊定量評価をインラインで実施したいという相談が持ち込まれることが多く、これらの要望の中から、昨年度、高周波焼入れ材の硬化層の定量評価を課題に取り組んだが、漏洩表面波をより精度良い装置によって検討する必要が生じた。

そこで今回は、前回送信と受信に分けて測定した方法から一探触子で送受信を行う方法に変更し、超音波の試験片への入射角度を変えながら波形を観察し、伝搬経路との比較を行うことで漏洩表面波（以下漏洩波と記す）の検出確認を行った。また、当初対象としていた高周波焼き入れ層より、層間の音響特性に著しい変化があると考えられる溶射層を有する試験片を、検討することにし、送信と受信の二つの表面波用探触子を接触させて測定する接触法によって、振幅および位相スペクトルを求め、表面硬層の定量測定の可能性を検討することにした。

2 漏洩表面波確認実験

2.1 実験装置

漏洩波の入射角度は、試験片における漏洩波速度と入射直前の水の縦波速度によって決定される。[2]

そこで今回は、図1のような構成を有する自動水浸用超音波探傷装置等を用いて、試験片縦波速度、水縦波速度を測定した後、探触子の入射角度を変化させた時の波形測定を行い漏洩波の確認を試みた。

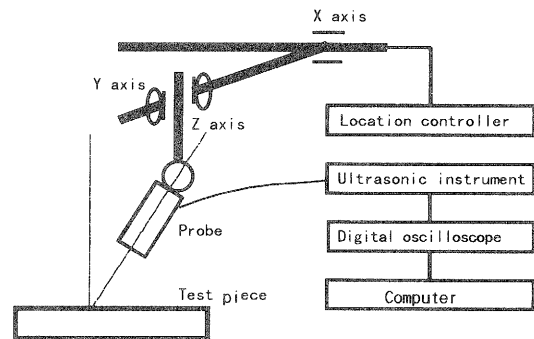


図1 受信波形漏洩波確認実験装置

2.2 音速測定法

超音波による固体の音速測定法は、JIS Z2353に規定されており、本研究においてもできる限り準拠することにした。測定方式等を検討するため、図2に示す波形から表面エコーと第1回底面エコーを採用する方式（以下S-B₁法と記す）と多重エコーを採用する方式（以下B₁-B₂法と記す）を検討した。

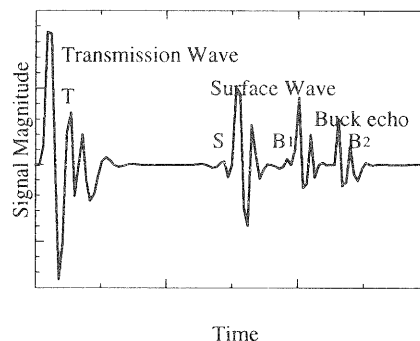


図2 信号波形と測定方式の関係

送信波形の立上りをトリガーとしてデジタルオシロスコープ上で2048回平均化処理し図3に示すゼロクロス位置と最大ピーク位置の時間軸を測定ポイント（以下それぞれゼロクロス法、最大振幅法と記す）とし、読み取り比較検討を実施することにした。

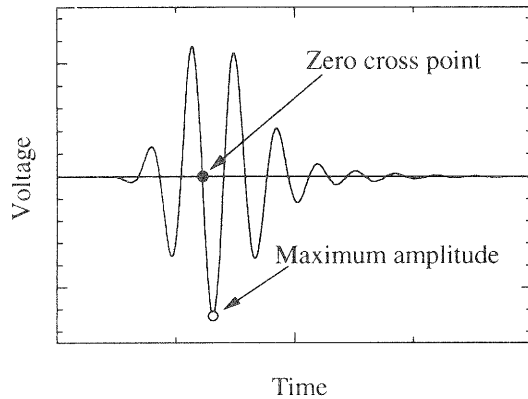


図3 RF波形による時間軸読み取り位置

2.3 水の縦波速度測定

測定は、まず、 $500 \times 300 \times 20$ のガラス板を水中に設置し、探触子振動子面がほぼ水平の状態となる適当な距離をとり、最大表面エコーが返ってくるように探触子を傾斜させた。次に、自動探傷装置の水距離にあたるZ軸高さを初期高さを0mmとし45mmまで一定量づつ変化させ、表面エコー、第1回底面エコーおよび第2回底面エコーにおけるゼロクロス法と最大振幅法の各測定ポイントから読み取った時間と水距離の関係から水の縦波速度を求めた。なお、探触子にはクラウトクレマー社製、振動子直径0.25" 狭帯域周波数用5MHzフラットタイプを使用した。

実験は何れの場合も、ゼロクロス法の方がばらつきが小さかったため、表面波のゼロクロス測定による測定結果である1,492m/sを水縦波音速として採用した。

また、同じ理由から以下の波形測定は全てゼロクロスの測定値を採用することにした。

2.4 ガラス試験片の速度測定

次に前述したガラス板の厚さを万能測長機で計測しS-B₁法により縦波、またB₁-B₂法により横波の伝播時間を計測し各波の速度を求めた。

2.4.1 縦波測定結果

水中に全没させた試験片に垂直入射させて測定を行った結果、ガラス試験片の縦波速度は、5,679m/sとなった。

2.4.2 横波測定結果

横波測定は、横波用超音波接触媒質として日合アセ

チレンの(株)のソニコートSHを用いて、探触子を0~180°まで、10°毎に回転させた時のB₁-B₂の伝播時間および測定ポイント近傍における厚さから計算によって求めた。その結果、音速は3,479m/sとなった。なお、探触子はクラウトクレマー社製横波探触子5Z0.25"NY KJ52631を使用した。

2.5 漏洩表面波実験

漏洩波を確認するため、探触子面法線がガラス試験片表面と平行な状態から徐々に変化させ、その時の波形の観察を実施することにした。なお、探触子は水の縦波測定の時と同じものを用いた。

よく知られたSnellの式から試験片へ入射する時の速度V_i、透過後の速度V_tとすると臨界角θ_∞は式(1)となる。

$$\sin \theta_i / V_i = \sin \theta_t / V_t \Rightarrow V_t = \text{Arc sin} \{ (V_t / V_i) \sin \theta_i \}$$

$$\therefore \theta_{\infty} = \text{Arc sin} (V_i / V_t) \quad (1)$$

また、表面波の特性方程式は式(2)で表され、漏洩波速度V_R、縦波速度V_L、横波速度V_T、ポアソン比νとすると、ν=0.2の時、V_R/V_T≒0.91となるため横波速度のほぼ9割近傍が漏洩波の速度であると考えられる。

$$\left(2 - \frac{V_R}{V_T}\right)^2 - 4 \sqrt{\left(1 - \frac{V_T^2 V_R^2}{V_L^2 V_T^2}\right) \left(1 - \frac{V_R^2}{V_T^2}\right)} = 0$$

$$\frac{V_T^2}{V_L^2} = \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \quad (2)$$

先に2.4で求めた結果等を参考にV_R/V_Tの比率を0.85~1.0として検討した臨界角となると予測される探触子の傾斜角度は表1のようになるので、漏洩波実験での探触子の傾斜は約28~33°の間で行えばよく、漏洩波速度は3,100m/s前後になると予測された。

表1 音速結果と予測傾斜角度

縦波速度と横波測定				
項目	縦波速度	横波速度	ポアソン比	備考
試験片	5,679m/s	3,479m/s	(0.20)	実験
クワンガラス	5,660m/s	3,420m/s	0.22	文献
石英ガラス	5,570m/s	3,515m/s	0.17	文献

漏洩波発生時の探触子傾斜角度

比率	予測漏洩波速度	予測傾斜角度
0.85	2,957m/s	32.57 deg
0.9	3,131m/s	30.56 deg
1.0	3,479m/s	27.23 deg

漏洩波と考えられた波形が最大振幅となった時の波形を図4に示す。なお、この時の傾斜角度は 30° であったが、その前後はかなり振幅が小さく確認が難しかった。

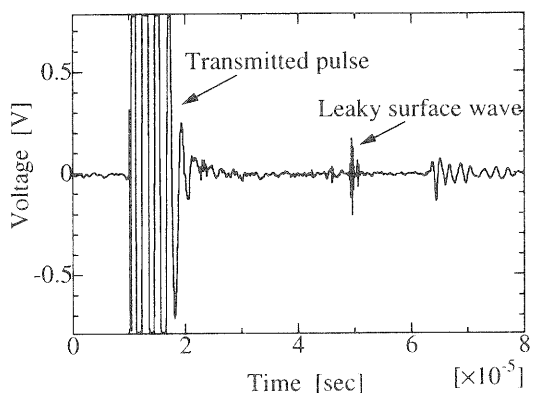


図4 漏洩波最大振幅時の波形

次に漏洩波の速度を求めるため、図5に示すように入射角度を保持したまま、表面に垂直上向きに探触子を移動させた。

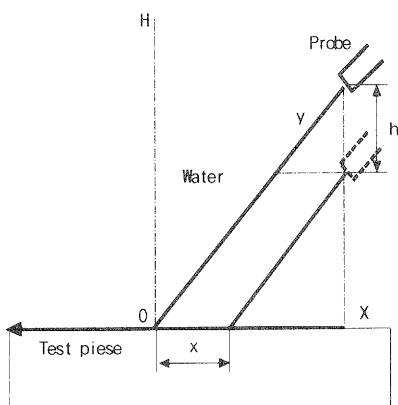


図5 漏洩波速度測定

幾何学的な関係から、漏洩波速度は式(3)により求められる。

$$V_s = \frac{2hV_w \tan \theta_i}{2h/\cos \theta_i - V_w \Delta t}$$

where Δt is variation with probe displacement h

θ_i is incident angle

V_w is water velocity

V_s is leaky surface wave velocity

(3)

ここで、測定した最初の位置を原点と決め、送信波形の立ち上がり信号にトリガーをかけて測定した時の漏洩波伝播時間を測定した結果を図6に示す。

これらの結果、得られた漏洩波速度は $3,029\text{m/s}$ であ

り予測した値にかなり近い結果が得られた。

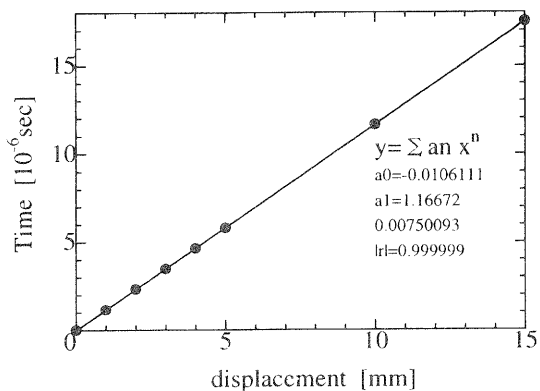


図6 探触子変位と漏洩波伝播時間の関係

3 接触法による基礎実験

溶射層試験片と溶射層なしの試験片について位相スペクトルに明確な差がみられるかどうかを確認する実験を行った。

3.1 実験試料

実験で使用した試験片はSCM材の $30 \times 30 \times 200$ の材料にアルミナ溶射層の厚さ部分を変化させて加工したものを用いた。以下、溶射層の組織を写真1に示す。なお、溶射は、(株)カオスに依頼し、加工していただいたものである。

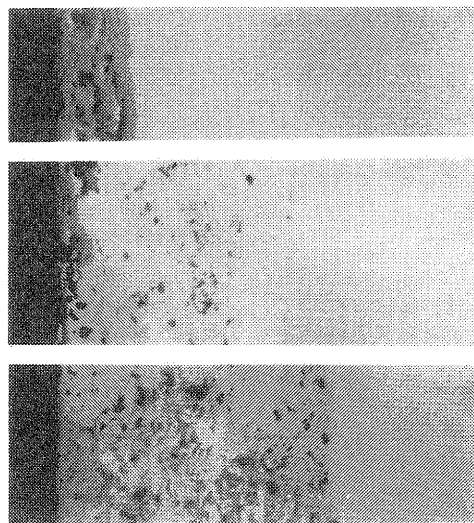


写真1 溶射層(上からA,B,C各試験片)

3.2 実験装置

使用した実験装置の概要を図7に示す。探触子はパナメトリクス社製の 2.25MHz 広帯域探触子(V540)に表面波変換用シュー(ABWML-5T)をねじ締めするタイプを使用した。また、接触媒質には日合アセチレンBS400を使用した。

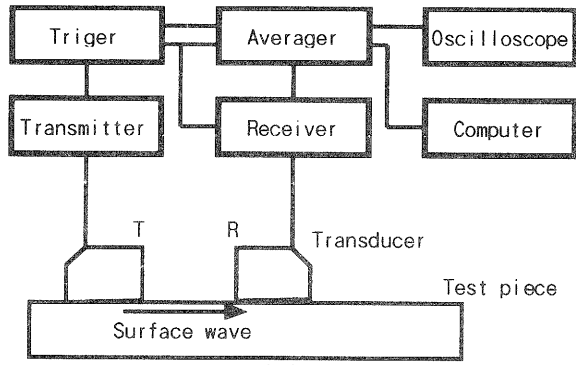


図7 実験装置概要

3.3 実験方法

実験は超音波送信器 (MP215) にて発生された波を送信センサーから出力し、一定距離離れたところに設置した受信センサーで受信し超音波レシーバー (MR101) で増幅した。そして、その時の波形をステップレグレート (MG701) 及び、デジタルボックスカーインテグレーター (BX-531) 等によって、適当な波形長に調整、デジタルサンプリング点数を決定し、平均化処理した結果を計算機に取り込み、波形の振幅スペクトルと、位相スペクトルを求めた。

4 理論

4.1 スペクトル [3]

通常、関数 $f(x)$ のフーリエ変換を行う場合、変換後の実部と虚部をそれぞれ $\text{Re}(T_1, T_2)$ 、 $\text{Im}(T_1, T_2)$ とすると振幅スペクトル $MS(\omega)$ は式 (4)、また位相スペクトル $PS(\omega)$ は式 (5) と記述できる。

$$MS(\omega) = \sqrt{\text{Re}(T_1, T_2)^2 + \text{Im}(T_1, T_2)^2} \quad (4)$$

$$PS(\omega) = \text{Arc tan}\{\text{Im}(T_1, T_2)/\text{Re}(T_1, T_2)\} \quad (5)$$

4.2 位相速度 [4]

前述した位相スペクトルについて、ある状態を基準にして求めた位相スペクトルを $PS(\omega)_0$ 、またその基準位置から伝搬距離 L だけ変化させたとき得られた位相スペクトルを $PS(\omega)_1$ とした時の差を $\Delta PS(\omega)$ とすると波数 β とすると位相速度 $V(\omega)$ は式 (6) になる。

$$V(\omega) = \omega/\beta = \omega L/\Delta PS(\omega) \quad (6)$$

一般に均一な材料では測定間隔を変えて位相スペクトルを求めても速度分散がないため、 $\Delta PS(\omega)$ は直線となるが、均一材料ではなくて速度分散があると考えられる場合には直線でなくなる。

4.3 実験結果

測定距離 5mm の時の振幅スペクトルおよび 5mm と

10mm の時の溶射層 A と C の試験片の位相スペクトルの実験結果を図 8 および図 9 に示す。

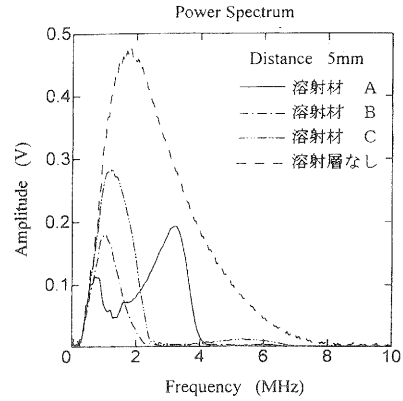


図8 振幅スペクトル

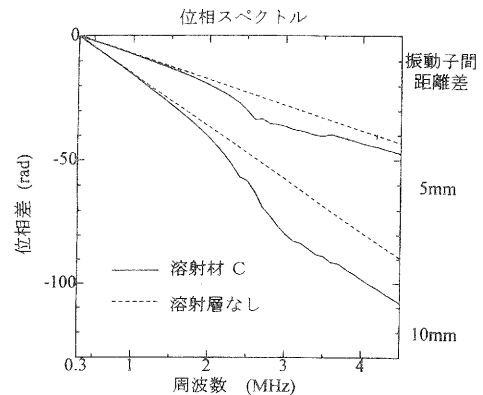
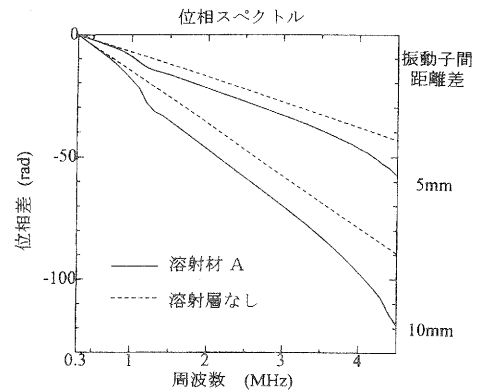


図9 位相スペクトル

4.4 考察

振幅スペクトルから 溶射層のあるものは中心周波数のずれが生じるとともに溶射層が最も厚い試験片 C では、3MHz あたりでもうひとつのピークがあった。

また位相スペクトルから求めた位相差のグラフから、溶射なしの材料については直線で材料の均一性が確認できた。一方、溶射層を有するものは、緩やかな曲線となっているため、位相差曲線による表面層評価が可能であると考えられた。これらはいずれも速度の分散

性と大きな関連があると考えられたが明確な結論を下すまでには至らなかった。

5 まとめ

漏洩波および表面波の表面層評価手法を検討するため、両者に関する検討をそれぞれ行った。超音波の漏洩波の確認実験では、漏洩波と思われる波形が確認できたが、信号強度が微弱なため、他の波形ノイズとの分離に問題があり、探傷装置を用いた実験システムにおける問題点が明らかになった。また接触法を用いた表面波測定実験により、波形の振幅スペクトルおよび位相スペクトルを求め、位相差から得られた曲線により表面波による表面層評価適用できる可能性が高いことが明らかになった。しかし、解析モデルの検討ができず実際の表面層との比較検討は今後の課題として残された。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、ご指導、ご助言をいただいた立命館大学岩清水幸夫教授、また実験を手助けしていただいた固体力学研究室大学院生諸氏ならびに実験ジグおよび試験片を加工していただいた滋賀県工業技術振興協会の畑中嘱託に対し感謝いたします。

文 献

- [1] 土田義夫 外 1, "超音波利用による圧延ロールの硬化層測定装置の開発と実用化", 第4回音弾性材料評価研究会, (1995), P.29-P.32
- [2] 高橋勲次郎 外 3, "高周波の工業への応用", 東京電機大学出版局, (1989), P.49-P.94
", (株)大河出版
- [3] (社)日本非破壊検査協会編, "新非破壊検査便覧", 日刊工業新聞社, (1992), P.226-P.335
- [4] 林泰久 外 2, "レーザ表面弾性波の位相速度分散の定量評価", 非破壊検査, VOL.45, 1, (1996), P.40-P.51

県産原料によるセラミックスの開発研究（第2報）

無機中空体を用いた軽量セラミックス

横井川 正美*

Masami Yokoigawa

要 旨 蒲生、甲賀地区には「ズリンコ」と呼ばれる厚く均質な粘土層がある。この資源は従来あまり使用されないだけでなく、第二名神や琵琶湖空港の建設に伴って大量に発生することが予想される。そこで、この有効利用を目的に平成6年より調査研究を始めた。本報では、そのズリンコの焼結特性を把握し、さらに無機中空体との複合による軽量セラミックスを作製してその物理特性を評価した。

1 まえがき

近年、「環境」や「リサイクル」という言葉は日常化し、企業や行政だけでなく一般の生活者についても関心が高い。産業廃棄物や未利用資源の有効利用は、「環境の世紀」と呼ばれる21世紀に向けての課題であり、「エコビジネス」としての新しい産業づくりの芽もある。

滋賀県においても、このような資源は数多くあるが、本研究では県南東部に広く堆積している「ズリンコ」に着目した。そして、前報ではこれらの地域の露頭を調査し、化学分析や鉱物分析を中心に検討した。⁽¹⁾

本年度はこのズリンコの焼結特性およびこれを主原料にした軽量セラミックスについて基礎試験を行った。

軽量化へのアプローチとしては、素地中に気孔を形成させる普通であるが、その孔が独立気孔（閉気孔）か連続気孔（開気孔）かで特性が異なる。前者はろ過材やバイオリクター等の機能性を持たず場合が多く、後者は吸水性がなく、耐候性や断熱性に優れるため建材などに应用される。

セラミックスは気孔形成させる時期（成形時や焼成時）が選択できるため、さまざまな方法が考え出されている。すなわち、可燃材や起泡材の混合、揃った粒子の連結、化学組成による発泡、押し出し成形の口金の工夫（ハニカム）などがある。本報では、気孔径が制御しやすく、比較的製造が容易な無機中空体を混合させる方法で軽量セラミックスを作製し、その物理特性について検討した。

2 使用原料

2.1 ズリンコ

ズリンコは滋賀県甲賀郡甲賀町小佐治産のものを用いた。おもな構成鉱物は石英、長石、カオリン鉱物、雲母鉱物である。化学分析値（蛍光X線による）は表1のとおりであり、鉄の含有量が多いのが特徴である。なお、ズリンコは塊状で産出するので数mm粗砕後、自動乳鉢で30分という前処理を施した。この粉体の粒度分布（セイシン企業製レーザー回折式粒度分析装置PRO7000Sを使用）は図1にとおりであり、50%径は9.7 μ mである。（株）日立製作所製走査型電子顕微鏡S650での塊の破断面の写真は図2のとおりである。外観上は細かく均質に見えるズリンコも、SEMで観察すると種々の珪藻類の化石を観察できる。今回用いた甲賀町小佐治産のものには円筒形で点紋のあるメロシラ属「Melosira」と思われる珪藻類が多数認められた。

表1. ズリンコの化学分析値（重量%）

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss
65.2	16.3	6.0	0.8	0.7	1.1	2.4	0.8	6.3

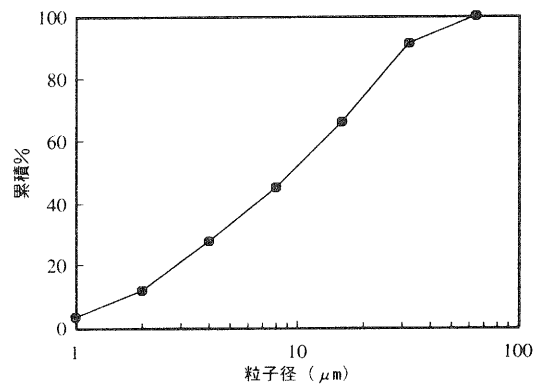


図1. ズリンコの粒度分布（粉砕後）

*技術第二科 工業材料係

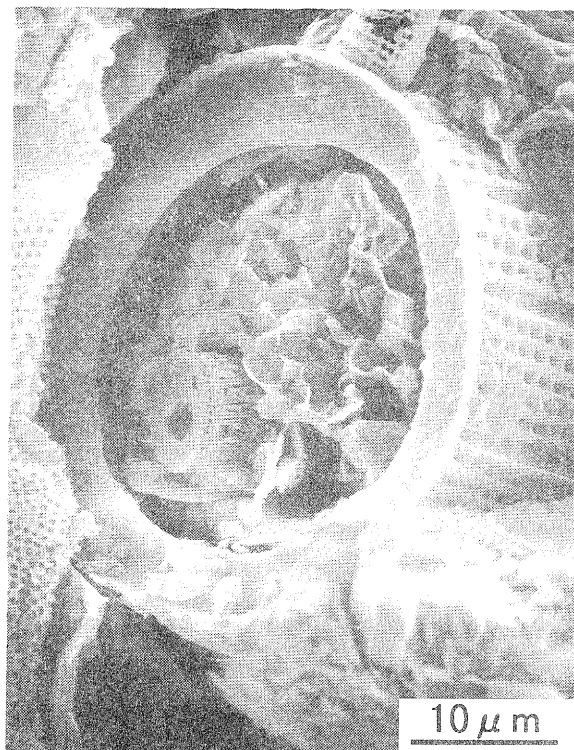


図2. ズリンコの電子顕微鏡写真

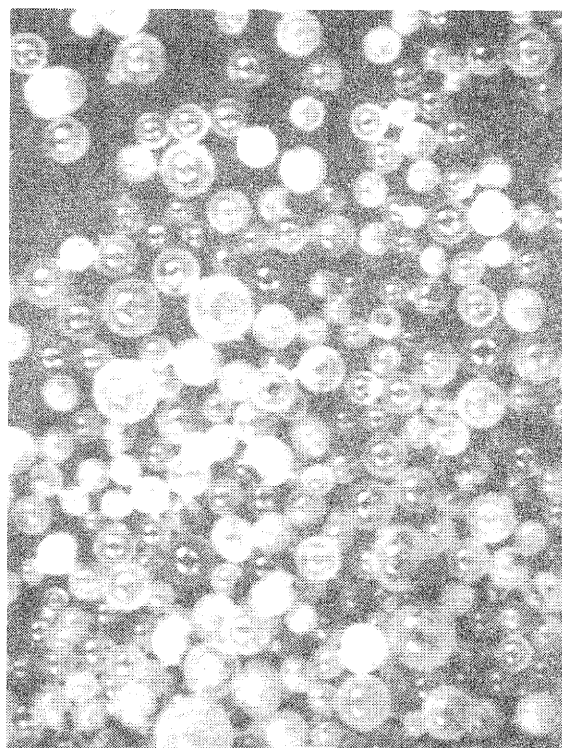


図3. フィライト拡大写真(約40倍)

2.2 無機中空体

無機中空体としてはフィライトFG(52/7) (日本フィライト社製) を用いた。これはアルミノシリケート系の微小中空体で直径が5~300 μ m、比重は平均0.7である。化学成分を表2、(株)三菱化成製のマイクロウォッチャーVS-20Sの実体顕微鏡写真を図3に示す。

表2. 無機中空体の化学成分(重量%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss
56.1	30.2	4.6	0.9	0.7	1.7	4.6	1.0	0.2

3 実験方法

3.1 試験体作製方法

ズリンコの粉末とフィライトをビニール袋に入れ、フィライトが壊れないように手で振り混ぜた後、水を外割で30~35%を加えて練り土状にし、一晚寝かせた。

成形は28mm ϕ の金型に練り土約10gを入れ、手で押した。なお、型と試験体の間には薬包紙を挟み、金型からの離れやすくしている。乾燥は風乾後、乾燥器(110 $^{\circ}$ C)で行った。

調合割合については表3のようにズリンコをベース

とし、フィライトを60%まで置換した。

表3. 調合割合(重量%)

	ZF0	ZF20	ZF40	ZF60
ズリンコ	100	80	60	40
フィライト	0	20	40	60

焼成は電気炉(炭化ケイ素の発熱体)で1050~1250 $^{\circ}$ C(最高温度30min保持)の範囲で行った。

3.2 乾燥収縮率および乾燥かさ密度

乾燥収縮率は金型寸法と乾燥後の試験体の直径の差から、乾燥かさ密度は乾燥重量を乾燥後の直径と厚みから計算した体積で割ることにより求めた。

3.3 焼成体の切断面のSEM観察

(株)日立製作所製走査型電子顕微鏡S-650を用い、焼成体の切断面の観察および写真撮影を行った。

3.4 全収縮率および焼成かさ密度

全収縮率と焼成かさ密度については焼成後の重量および外寸を測定し、3.2と同様の計算方法で求めた。

3.5 吸水率

JISA-5209の24時間自然吸水法により求めた。

3.6 熱伝導率

(株)京都電子工業製熱伝導測定装置TC-32(熱線法)を用いて求めた。

4 結果と考察

4.1 素地の乾燥特性

図4にこの系の乾燥収縮率と乾燥かさ密度を示す。ファイライト置換量の増加により、乾燥かさ密度や乾燥収縮率は低下する点などは製造プロセス上はプラスに働くが、置換量の多いものについては素地全体の可塑性や乾燥強度が低下する。

本研究では金型でプレス成形したため、試験体が作製できたが、一般的な可塑性成形ではズリンコ置換量が30%越えるものの成形は困難である。このため、ファイライト量の多いものについては成形法およびバインダーの検討が必要である。

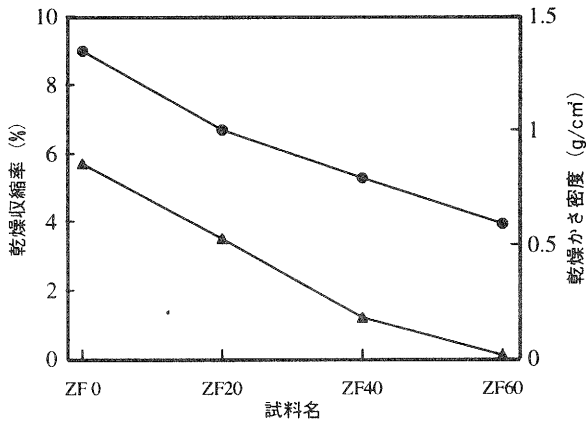


図4. 乾燥収縮率と乾燥かさ密度

4.2 素地の焼結特性

各調合物の全収縮率、かさ密度、吸水率をそれぞれ図5、図6、図7に示す。

ズリンコは粘土質で粒子が細かいので、単独での全収縮率が1150~1200℃の焼結温度で22%前後の大きい値となっている。また、1200℃を越えると過焼状態になることが全収縮率やかさ密度のグラフから読みとれる。そのため、ズリンコの利用する場合は焼成温度を低くして未焼結多孔質状態にするか、骨材添加により収縮率を調整のが好ましい。

本研究の主眼であるかさ密度はファイライト置換により、大幅に低下し、20%置換で1~1.5g/cm³のものが得られた。また、置換量が多いものは吸水率が高いことから、気孔は連通していると考えられる。なお、ZF60のすべてとZF40の1250℃については水に浮いた。

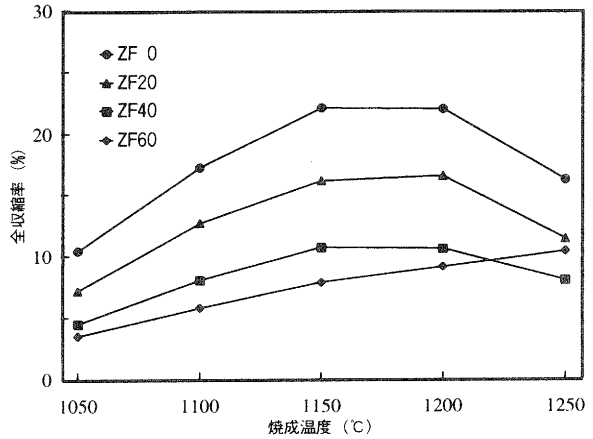


図5. 全収縮率

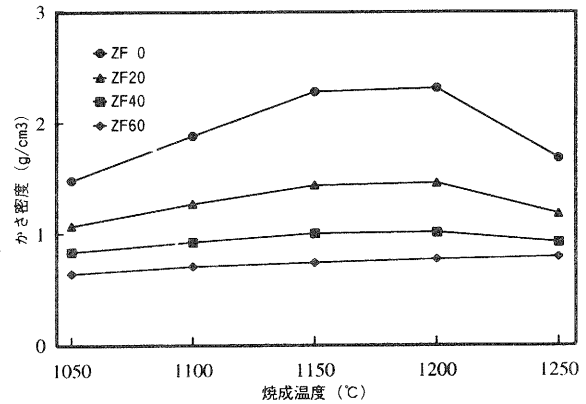


図6. かさ密度

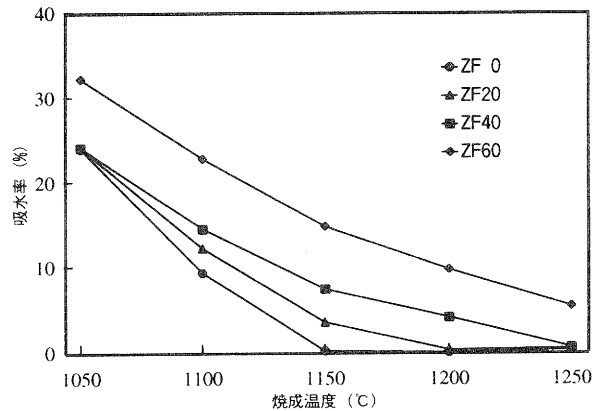


図7. 吸水率

4.3 焼成体のSEM観察

ズリンコ単体では1050℃で焼結しておらず、微細な気孔がある。これは吸水率からも連通気孔であることがわかる。1150℃ではほとんどガラス化しており、一部成形時の気孔が認められる。1250℃になるとかさ密

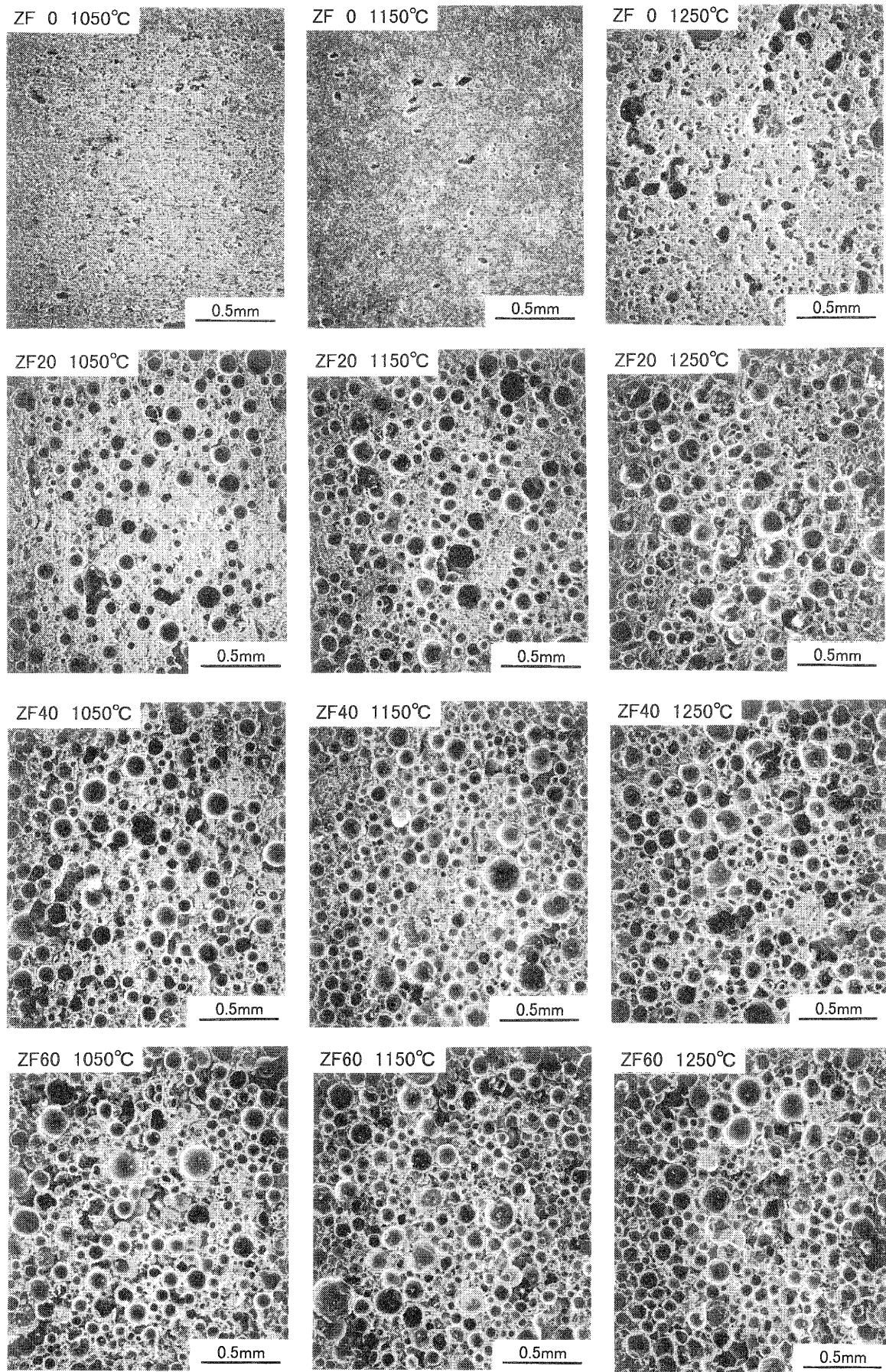


図 8. 焼成体切断面のSEM写真

度の低下からもわかるように過焼状態であり、大きな発泡痕がある。フィライトの含有量が増えるにつれて孔の割合が高くなるが、その孔を形成するフィライトの外殻は焼成温度が高くなるにつれて溶化状態となる。

4.4 素地の熱伝導率

図9は熱伝導率を測定した結果であるが、かさ密度の変化と同様のパターンを示している。そこで、熱伝導率とかさ密度の関係をプロットしてみた。(図10)

この図からもわかるように非常に相関関係は強く、熱伝導の小さい素材の開発にはかさ密度の小さくするのが有効と考えられる。

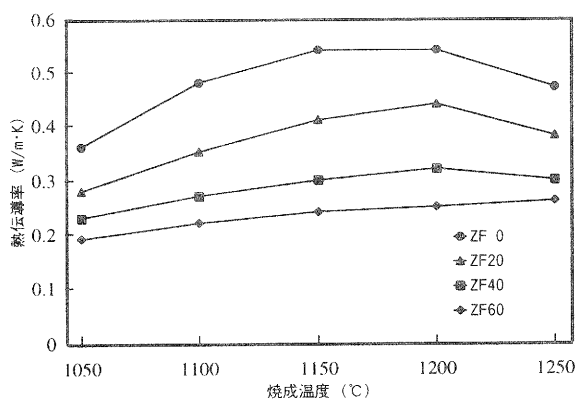


図9. 熱伝導率

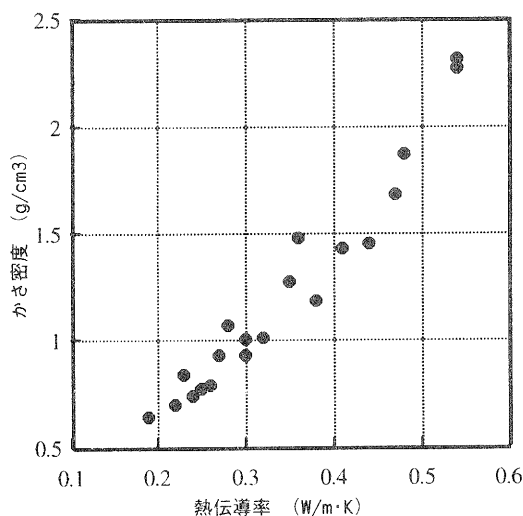


図10. 熱伝導率とかさ密度の関係

5 まとめ

ズリンコの有効活用の一環として、無機中空体を利用した軽量セラミックスを作製し、その物理特性を評価した結果、以下の知見が得られた。

(1)ズリンコの焼結温度は1150~1200°Cであり、この温度でせつ器となる。ただ、収縮率が非常に大きいため、本研究のように骨材となるものを添加してその調整をする必要がある。

(2)無機中空体は外殻に強度があるため、有機中空体とは逆に収縮を押さえる効果がある。このため、乾燥時の切れなどの問題が生じにくい。ただ、配合量が多くなると成形性および乾燥強度の低下という問題が生じる。

(3)建材として利用する場合には断熱性も重要な要素のひとつであり、熱伝導率で評価した。この結果、熱伝導率はかさ密度に依存し、低温焼成で吸水率の高い試験体でも、高温焼成により閉気孔になった場合でも差がないことがわかった。

今後の課題としては気孔分布の評価や試験体の強度の向上などがある。

参考文献

- (1) 横井川正美：滋賀県工業技術センター研究報告 9 (1995)
- (2) 琵琶湖自然史研究会：“琵琶湖の自然史”,八坂書房(1994)
- (3) 近藤連一編：“多孔材料”,技報堂出版(1973)

炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料の特性評価に関する研究—その1—

—マトリックス樹脂の熔融粘度の成形性への影響について—

那須 喜一*

Yoshikazu Nasu

要 旨 熱可塑性樹脂と炭素繊維 (CF) を複合化する際に問題となる成形条件の決定方法を確立するため、ポリアミド系樹脂を用いて炭素繊維強化熱可塑性樹脂 (CFRTP) を成形し、成型時における樹脂の熔融粘度と作成した CFRTP の力学的強度の関係について検討した。その結果、成形に適した温度、熔融粘度、成形時間などの因子について、適当と思われる範囲を決定することができた。

1 まえがき

海外からの部品の流入が増えるにつれて、ますますコストダウンの要求がエスカレートする一方、高機能な製品が市場では要求されている。この中で、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は橋脚の補強など、やや用途を広げつつあるようにも思われる。しかし、まだまだ他の材料のように、よく見かけるわけではない。その比強度の高さは他に追随を許さない物であり、最近使用されるようになった携帯型電子機器などに始まり、自動車、電車等移動体については、小型化、軽量化などの面からは是非とも導入を進めるべきであると考えられる。しかし、その CFRP にも問題がいくつか残されている。その一つとして、現在の CFRP は熱硬化性の物が多く用いられているため、リサイクルにはあまり適していない、成形サイクルが長いということがある。これらの欠点を克服する物として、炭素繊維強化熱可塑性樹脂複合材料

(CFRTP) の将来性は高いと考えられるが、現在ではあまり商品化がなされていないため、その成形法についてもあまり多くのデータが取られているとは言えない。工業的な成形方法のノウハウを検討するにも基本的な条件設定方法について、データを得ておく必要があり、本研究では樹脂の熔融粘度と成形物の力学的特性の関係について検討を行った。

2 実験

2.1 実験材料

炭素繊維は PAN 系のものを、マトリックス樹脂には熱可塑性ポリアミド樹脂 (PA6) を用いた。この両者を

重ねたプリプレグとして、旭化成のWIP (Web Inter-lacted Prepreg) を用いた⁽¹⁾。このWIPはマトリックス樹脂を不織布状にし、一方向に整理した炭素繊維の表裏に重ね合わせ交絡一体化したものである (図1)。サイジング剤の除去はWIPをTHFに浸漬しサイジング剤を溶解させた。

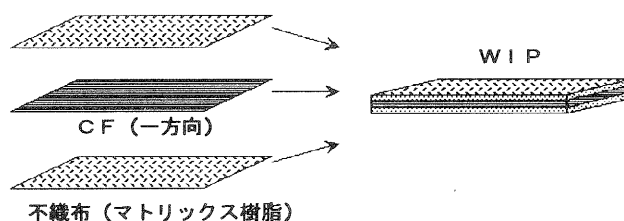


図1. WIPの構成

2.2 成形機および成形資材

オートクレーブ成形機

芦田製作所製 AC-500、成形板寸法250×350mm
成形用資材は以下に示す通りである⁽²⁾。

シーラント——A800 G3 (使用温度107~426℃:米 Airtech社)

離型剤 ——RELEASE-ALL100 (~477℃:米 Airtech社)

バッグフィルム—カプトン200H (50μm、~400℃:東レ・デュボン社)

離型フィルム—カプトン100H (25μm、~400℃:東レ・デュボン社)

* 技術第二科 工業材料係

2. 3 溶融粘度測定

WIPに使用されている繊維状の樹脂を採取し、260℃に加熱した真空乾燥機中で円筒状の金型を用いて真空プレスしφ13mm厚さ2mmのサンプルを作製した。これをマトリック・サイエンティフィック・エフ・イー株式会社製、動的粘弾性測定装置ARESによりパラレルプレート法で溶融粘度を測定した。射出成形などとは異なり、FRPの成形時には樹脂の流動速度は遅いと考えられるので、角速度は1rad/secとした。

2. 4 力学特性測定

曲げの方向が繊維軸上にある0度方向3点曲げ試験(以下曲げ試験と称す)は長さ100mm、幅10mm、厚さ2mmの試料をインストロン社製 Model4206 万能材料試験機を使用してスパン間距離 80mmで行った。また、曲げ方向が繊維軸に垂直になる90度方向3点曲げ試験は長さ52mm、幅15mm、厚さ2mmの試料を用い、スパン間距離32mmで行った。シャルピー衝撃試験は東洋精機製の装置を使用して長さ80mm、幅10mm、厚み2mmの試験片にダイヤモンドカッターで長さ2mm、幅0.35mmの溝を入れて切り欠きの代わりとした。

2. 5 その他使用機器および試験条件

熱分析 (TG-DTA) ・ ・ ・リガク製 TAS100、試料 5mg、昇温速度10℃/min、N₂気流中

3 結果および考察

3. 1 樹脂の分解温度

PA6は酸化や分解の起こりやすい樹脂であるため、高温での成形は注意をする必要がある。この樹脂の分解温度を測定するために、示差熱天秤 (TG-DTA) 測定を行った。この結果を図2に示す。この図からは、樹脂が300℃付近から減量をしていることが分かる。このため、成形は300℃以下で行わなければならないことが分かる。ただし、これより低い温度であっても、酸化、分解等の反応は時間とともに進行するため、成形時間は温度が高いほど早く終了させる必要がある。

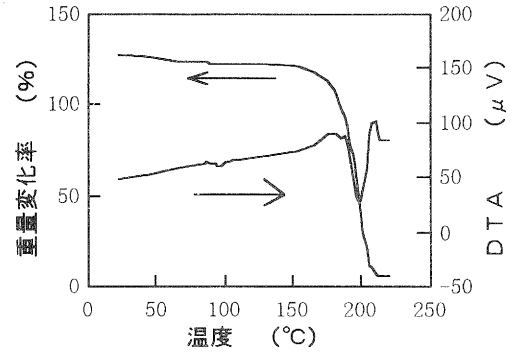


図2. PA6の熱分解挙動

3. 2 樹脂の溶融粘度

PA6の粘度の測定結果を図3に示す。3. 1のDTAの結果からも分かるように、使用したPA6は融解温度が225℃であるが、粘度測定ではやや低い220℃付近で急激な変化が起こっている。この違いは、測定がDTAのように静的なものと粘度測定のように動的なものである違いによるのではないかと考えられる。これらの結果を参考に、成形性の違いを評価するため、やや粘度の高い220℃と分解手前である280℃、そしてその中間である250℃の3点について成形を行い、それらの物性を評価した。

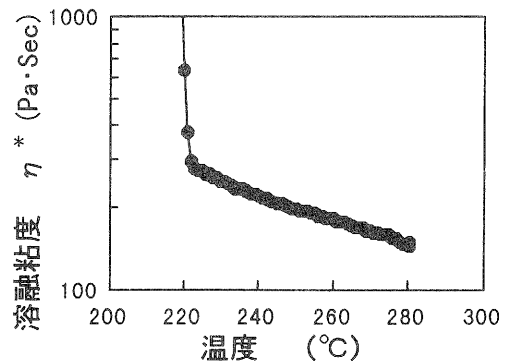


図3. 温度による溶融粘度の変化

3. 3 オートクレーブによる成形

図4のようなプログラム条件でオートクレーブ成形を行なった。開始後60分では測定点のどの場所も、設定温度に達しているにも関わらず、220℃で成形したものは、プラテン(土台板)側が十分含浸していなかった。これは、温度測定が出来ないプラテンと成形試料の間では、熱容量の大きいプラテン側の温度が十分に上昇していなかった事によると考えられる。また、250℃での成形は良好で、カーボンが黒いために樹脂の色の変化は確認できないが、成形体の外観は特に以上はなかった。このことより、220℃付近、つまり300Pa·sec付近以下

では成形が可能な粘度レベルであると考えられる。

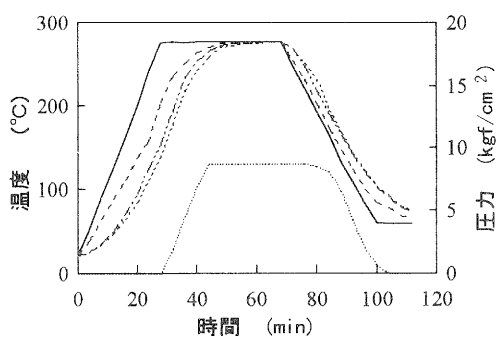


図4. 成型時の温度、圧力曲線

— 缶内温度 - - - バッグ表面 ····· バッグ横面
- · - · - バッグ内 ····· 缶内圧力

3. 4 成形温度と曲げ強度

成形の良否を判断するために、曲げ試験をした結果を図5に示す。横軸に成形温度、縦軸には曲げ強度を示す。220°Cで成形したものがやや低い値を示し、250°C、280°Cで成形したものはあまり差のない値を示している。また、220°Cのものは曲げる面によって値が異なるために、ここでは示していないが、ばらつきの大きい結果となった。

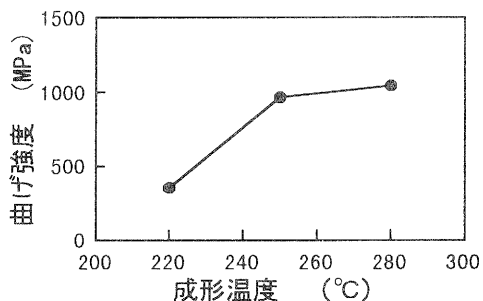


図5. 成形温度による曲げ強度の変化

3. 2 成形温度と90°曲げ強度

90°曲げ試験の結果を図6に示す。これも、普通の曲げ試験と同じように、220°Cの値が小さく、曲げる面によるばらつきが大きい結果であった。これに比べ250°C、280°Cでは、良好な結果が得られており、樹脂粘度が低ければ、十分含浸しており接着性も良好であると考えられる。

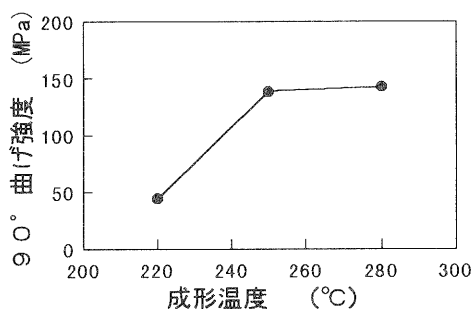


図6. 成形温度による90°曲げ強度の変化

3. 3 成形温度とシャルピー衝撃強度

曲げ強度や90°曲げ強度の結果とは異なり、220°Cでの値が大きくなっている。これは、220°Cでの成型時の樹脂の含浸が十分でなく、空孔が存在するために亀裂の進展が直線的にならないためであると考えられる。280°Cがやや低い値になっているのは、3. 2と同様に分解等の反応が始まり、樹脂がやや脆くなっているためではないかと考えられる。

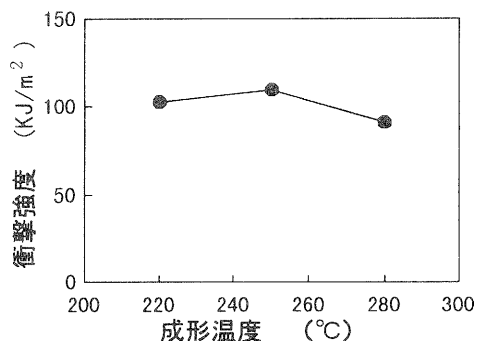


図7. 樹脂の成形温度による衝撃強度の変化

4 まとめ

これまでの結果をまとめると以下のようになると考えられる。

1. 300Pa·sec以下の熔融粘度では良好な成形が可能である。
2. 成形可能レベル以上の280°Cに温度を上げると、樹脂の分解が始まり、逆効果である。

[参考文献]

- (1) 那須 喜一：“強化繊維と耐熱性エンブラの複合化の研究”、滋賀県工業技術センター研究報告、(15-1、1993)
- (2) 菅原 憲明：“副資材-Ⅲ、成形補助材料”、日本複合材料学会誌、17、1、(1991)

デザインレポート

マルチメディア・デザイン・ネットワークに関する研究(第1報)

インターネットによるデザイン情報発信基地の構築

野上 雅彦*

Masahiko Nogami

要旨 インターネットの急速な普及により地理的要因を越えたコミュニケーション手段が確立されつつあり、これを利用した情報発信によりデザイン啓蒙・交流・活性化を図ると共に、ネットワークを利用したコミュニケーション・デザイン技術の開発を行う。

本年度は、情報発信のためのプラットフォームとしての World Wide Web ホームページの作成を行うと共に、その構築技術の検討を行った。ホームページの作成にあたっては、対象とするクライアントのスペックなどのガイドラインを設ける必要があり、そのガイドラインの設定をまとめている。

1 まえがき

当滋賀県ではデザインに対する認識は他県に比べて高いとは言えないが、県内で初の造形系大学である成安造形大学も開学し、産学官の垣根を越えた情報交流によって、デザイン産業の活性化を推進して行く基盤が整ったといえる。

これまでは、県の地理的要因から、京阪神地域に隣接するためへの近隣県へのデザイン産業の流出、中央に琵琶湖が位置するための交通の不便さなど、交流・活性化を進めるにあたって大きな障害があった。

ここにきて、インターネットの急速な普及により地理的要因を越えたコミュニケーション手段が確立され、ネットワークの利用によりこれまでの障害が一気に解消される可能性が出てきた。

ここでは、インターネットを利用し、県から様々なデザイン情報を発信することで県内へのデザイン啓蒙・交流・活性化を図ると共に、今後デザイン分野でも需要の拡大が見込まれるネットワーク情報、マルチメディア産業における最新テクノロジーの利用技術開発を行う。

本年度は、情報発信のためのプラットフォームとして World Wide Web(以下WWW)サーバを構築し、その構築技術、および問題点の抽出を行う。

2 開発環境の構築

使用機器は以下のとおりである。

- (1) WWWサーバ Sun SparcStation IPX
- (2) データ作成端末 Apple Power Macintosh 9500

2-1 WWWサーバ

WWWサーバのプラットフォームとして、表1の4種類が考えられ、それぞれ利点や欠点を持っている。当センターでは、処理能力と安定性を重視し、UNIX によるサーバを選択している。

プラットフォーム	UNIX	WindowsNT	Windows95	Macintosh
処理能力	◎	◎	○	△ CPUが速い
導入の容易さ	△	○	○	◎
メンテナンス	◎ リモートメンテナンス	○	○	○

表1 OSとWWWサーバとしての比較

2-2 データ作成端末

データの作成を行うマシンとしても表1の4種類が考えられるが、ツールの豊富さからいって Windows95/3.1、Macintosh に絞られてくる。表2に簡単に特徴をまとめたが、データ作成端末としてはロングファイルネームへの対応、ツールの豊富さからいって現時点では Macintosh が最適である。

プラットフォーム	Windows3.1	Windows95	Macintosh
ロングファイルネーム	×	△	○
グラフィックツール	○	○	◎
作業性 (ツールの同時起動)	×	○	◎

表2 OSとデータ作成端末としての比較

* 技術第二科デザイン係

2-3 開発環境の構成

サーバには Sun SparcStation IPX、データ作成端末に Power Macintosh 9500 をイーサネットLANにより接続した(図1)。サーバ側に CAP というフリーウェアの AppleTalkサーバをインストールし、Macintosh でサーバのディスクをマウントしデータの編集が直接行えるよう設定している。

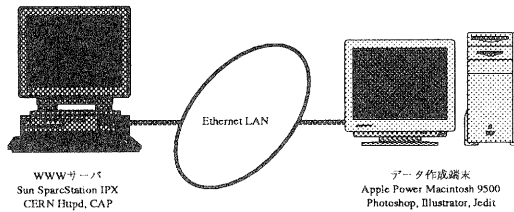


図1 開発環境

3 ターゲットクライアントの設定

WWWと一口にいっても、ブラウザの種類やマシンの機種・性能によって、サポートされるHTMLの機能、表示サイズ・色数などが違い、ターゲットとするクライアントの構成により画面設計が大きく変わってくる。そこで、ホームページを制作するにあたっては、メインターゲットとする環境の設定と、ページの見え具合をチェックする最低ラインの環境を設定する必要がある。

3-1 WWWブラウザ

現在 Netscape Navigator が市場の70%を占めるとのデータがあるが、Windows95 の普及と共に Microsoft Internet Explorer も市場を伸ばしており、現在この二つのブラウザで全市場の90%は占めていると思われる。

当センターでは、最新の技術の習得・指導を目的のひとつにしており、旧タイプのブラウザを対象に含めると制限が大きくなり好ましくない。このため、この二つのブラウザ(以下ターゲットブラウザ)をターゲットとし、特にメインターゲットを Netscape2.0、最低ラインの環境は Netscape1.0、Internet Explorer 2.0 とする。

3-2 グラフィクス性能

クライアントマシンの画面サイズ・表示可能色数も様々であるが、最近では高解像度化・多色表示化が急速に進みつつある。デスクトップ型マシンでは 1024 x 768 x 32000色 が標準のスペックと考えられるが、ノート型マシンを考慮し、サイズ: 800 x 600 X 32000色 をメインターゲットとする。最低ラインの環境としては、640 x 480 x 256色 とする。

3-3 通信速度

最近になり、インターネットと共に ISDN 回線の家庭への普及が急速に進んでいることを考慮し、メインターゲットは 64Kbps の通信速度とする。1 ページ表示するのにかかる時間の許容範囲を 10 秒以内とすると、単純計算で 80Kbyte/page 以内となる。1 ページあたりのデータ量の合計を、この値以内に納めることを目標とする。最低ラインの環境としては、モデム接続の最高速度である 28.8Kbps とする。

3-4 日本語コード

現在、一般的に使用されている日本語文字コードには JIS、Shift-JIS、EUC の三種類がある。ターゲットブラウザでは、現在上記のコードにはいずれも対応しており、特に日本語コードの種類に気をを使う必要がなくなっている。当センターでは、パソコンからの HTML ファイル編集を考慮し、Shift-JIS で統一することとする。

4 グラフィックファイル

4-1 ファイル形式

一般的な WWW ブラウザでインライン表示が可能なグラフィックファイル形式には GIF、JPEG の二種類がある。ターゲットブラウザはいずれも対応している(表3)。

画質とファイルサイズの検討を、図形(滋賀県コミュニケーションマーク)写真二種(絵の細かさの違う写真)で行った。表4にその結果をまとめたが、画像の質を4段階で評価し、記号(◎:優れている、○:良好、△:一部問題あり、×:劣化がひどい)で表わしている。同じ画質であればファイルサイズの小さいほうが WWW での使用には適しており、図形は GIF、写真は JPEG が適しているとの結果が得られた。

4-2 IMG タグについて

(1) WIDTH, HEIGHT

WIDTH・HEIGHT タグにより、画像の幅と高さを明記することにより、画面のレイアウトが HTML ファイルだけで決定する。この結果、HTML ファイルを読み込んだ時点で先に文字の表示が行なわれるようになり、特に体感的に表示が高速になる。

(2) ALT

細い回線の利用者などが、グラフィック表示をオフにして使用している可能性もある。この場合でもボタ

ファイル形式	特徴	Netscape Navigator 1.1	Netscape Navigator 2.0	Microsoft Internet Explorer 2.0
GIF	Normal	最高で256色	○	○
	Transparency	背景を透かす	○	○
	Interlace	画像が徐々に鮮明に表示される	○	○
	Moving	複数GIFの連続表示によるアニメーション化	△ (一枚目のみ表示)	○
JPEG	フルカラー 圧縮率を調整可	○	○	○

表3 グラフィックファイル形式

	GIF	JPEG			
		低画質 (高圧縮率)	標準	高画質	最高画質 (低圧縮率)
図形 滋賀県コミュニケーションマーク	◎ 2K	× 10K	× 11K	△ 12K	○ 14K
写真1 変化の細かい	◎ 42K	○ 27K	◎ 30K	◎ 39K	◎ 55K
写真2 変化の大きい	× 19K	△ 12K	○ 13K	◎ 16K	◎ 22K

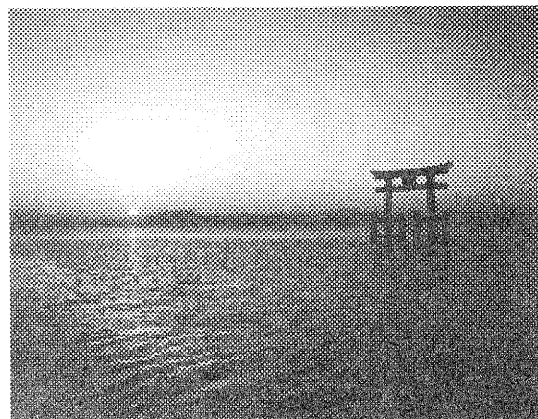
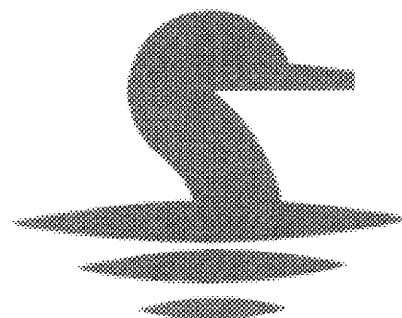
表4 画質とファイルサイズの比較

比較に使用したデータ

右上 図形-滋賀県コミュニケーションマーク(152 x 124 dot)

右下 写真2-大きい色変化の写真(200 x 158 dot)

左下 写真1-細かな色変化の写真(240 x 160 dot)



ンが利用できるよようにとの配慮が必要である。

また、上記のようにグラフィック表示をオフにした場合、また読み込みをキャンセルした場合など Netscape では画像の代わりに alt タグで指定された文字を表示する。これによりその画像が何を表わしているのかが画像を表示せずともある程度わかるようになる。

5 ホームページの作成

今後、当研究を進めるにあたってベースとなるホームページの作成(図2)を行った。

ページの構成を図3に示す。

ホームページの利用試験を行い、現時点で改良すべきであろう点を抽出した。

(1)32000色以上をメインターゲットとして作成したバックグラウンドが、256色環境ではかなりイメージが変わってしまっている。

(2)ホームページのタイトル画像が大きすぎて、メニューを表示させるのにたびたびスクロールする必要が生じる。インデックスページはスクロールする必要の無いレイアウトにする必要がある。

(3)戻るボタンが最下部だけにあるページは、戻るボタンを押すためにいちいちページをスクロールしなくてはならない。ページトップにもこれらのボタンを配置する必要がある。

(4)大きな表(市町村一覧)の表示速度が非常に遅い。他の高速表示可能な表現手法に切り替える必要がある。

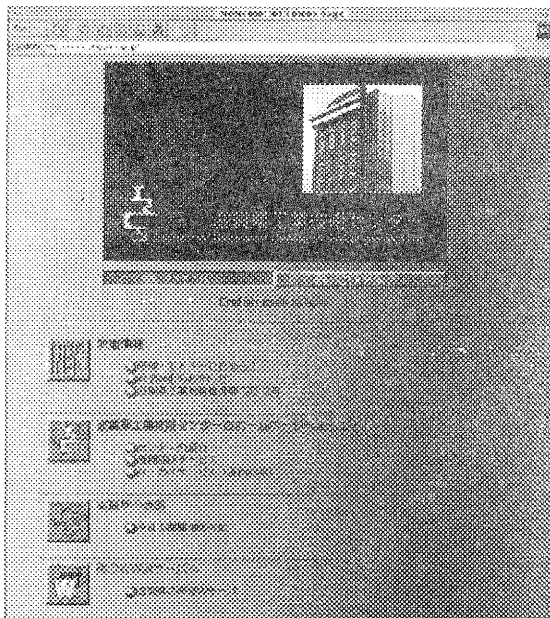


図2 ホームページの画面

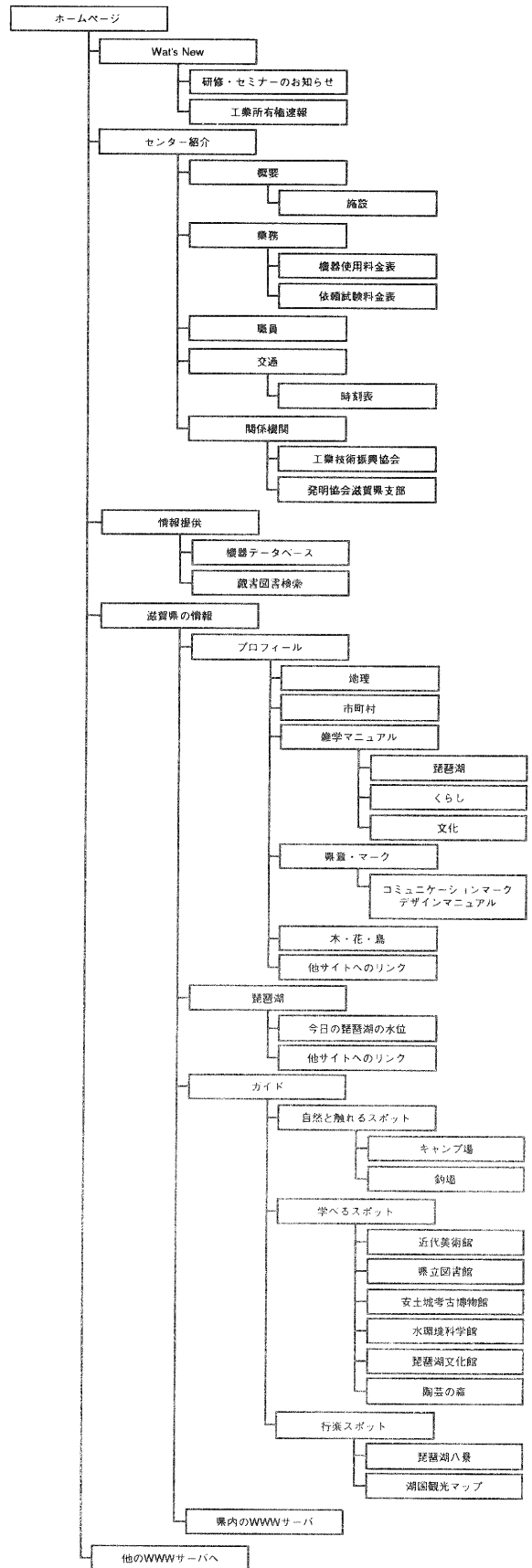


図3 ホームページの構成

	項目	メインターゲット	最低ライン
ターゲットクライアント	ブラウザ	Netscape Navigator 2.0	Netscape Navigator 1.0 Microsoft Internet Explorer 2.0
	グラフィック性能	800(W) x 600(H) x 32000(Color)	640(W) x 480(H) x 256(Color)
	通信速度	64Kbps	28.8Kbps
	データサイズ	80Kbyte / page 以内	
日本語コード	Shift-JIS		
グラフィック	ファイル形式	GIF-図形など(可能な限り減色する) JPEG-写真(可能な限り圧縮比を高める)	
	タグ	必ず WIDTH, HEIGHT タグを付ける 必ず ALT タグを付ける	
	グラフィックボタンを作成した場合、必ずテキストリンクも作成する。		
ページ構成	ホームページ内のどこにしているのかがユーザが掴みやすいような表示を行う		
	バックグラウンド、ヘッダ・フッタなどを利用し、ページに統一感を持たせる		

表5 当センターにおけるホームページ作成ガイドライン

6 まとめ

ホームページの基本的な部分は完成し、HTMLの基本的なプログラム技法も習得できた。表5に、当センターのホームページ作成に関し、設定したガイドラインをまとめる。

次年度は、WWW上で次々と提案される新技術の中から、ShockWave, QuickTimeVR, VRML, Javaを取り上げ、ネットワークプレゼンテーションのための利用技術研究を行う。

謝辞

本研究の遂行にあたり、ご指導、ご助言をいただいた濱崎修平研究参与に対し感謝します。

参考文献

- (1) ローラ・リメイ：“続・HTML入門”：プレントイスホーム

自然素材製品の開発（その3）

山下 誠児*
Seiji Yamashita

要旨 琵琶湖岸に生息するイネ科植物であるヨシには、水質改善の作用があることが知られているが、多年性であるため毎年刈取りが必要である。特に滋賀県では平成4年に「ヨシ条例」を制定し、ヨシ群落保全のため、積極的にヨシの刈取りを行うこととしている。

ヨシを用いたクラフト製品の開発の一環として、平成5、6年度は、点・線・面の表現について検討し、それらの表現方法を応用してヨシのオブジェを試作した。本年度はヨシのイメージを主題とした照明器具の開発を行なった。ヨシの茎・穂などをガラス繊維に挟み、樹脂で固めて照明のシェードにした。本照明器具を100個作製し、琵琶湖岸で開催された「月取祭」のイベント（びわこデザイン文化協会）に出展し、実際の照明に用いた。

1 まえがき

「ヨシ条例」の施行で、琵琶湖に生息するヨシ（ヨシ群落）はこれまで以上に保護・育成、刈り取られ、利用されることになった。

ヨシ群落現存量等把握調査報告書（平成4年3月）によると、内湖、瀬田川まで合わせて、約396ヘクタールのヨシ群落があることがわかっている。そして、琵琶湖で毎年刈り取られるヨシが50ヘクタールとすると、約400トンの枯れ茎を得ることができるといわれている。（ヨシ利用実態調査報告書より）

これまで刈り取られたヨシは、暗渠排水、ヨシ簾、ヨシ屋根等に利用され、最近では和紙に加工できることもわかっている。しかし、これらは現在の生活様式と合っていないため、だんだんと利用が少なくなってきている。

本研究は、ヨシの有効利用法を見つけだすことで、ヨシの需要を拡大し、ヨシのサイクルをこれまで以上にすることが目的である。このことが琵琶湖の水質改善につながるからである。

平成5年度、6年度と琵琶湖のヨシを利用して、形づくる上でのエレメント（点、線、面）の表現方法について検討し、その応用として、他の素材との複合によるオブジェ作品の試作を行なった。今年度はさらに一歩踏み込み、より商品（工業製品）に近い、照明器具を試作することとした。

製作にかかろうとする頃、びわこデザイン文化協会（以後BDCA）照明器具の製作依頼があり、今年度の試作を兼ねてそれを製作した。

2 アイデア展開

次頁の図1から図9のようなアイデア展開を行なった。アイデア展開を行う上で、信楽焼きを取り入れるこ

とを前提としているため、丸い器のようなものが多くなった。

次ページの説明

図1-1、図1-2、図1-3、図6、図7

壁に付けるライトを想定している。フィラメントを使用した点光源の電球にすると、ヨシのスリットの影がくっきりとでき、ドーナツ型蛍光灯とは違った雰囲気を楽しめる。

図2

天上から下げて使用する。

図3、図4、図5

BDCAからの依頼により、デッサンしたもの。図4と図5をあわせたものを製作した。

図8

高さ70cmのフロアスタンドを想定している。底に白熱球をおいて、ヨシにあたる光のグラデーションを楽しむ。

図9

穴をあけた板の裏に簾をはったもの。その後ろに照明を置き、昼と夜の雰囲気の違いを出す。

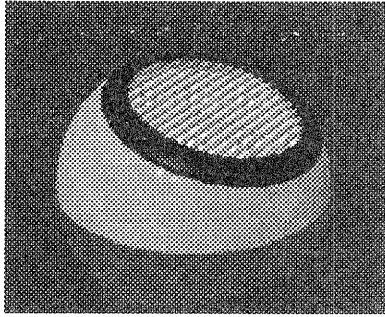


图1-1

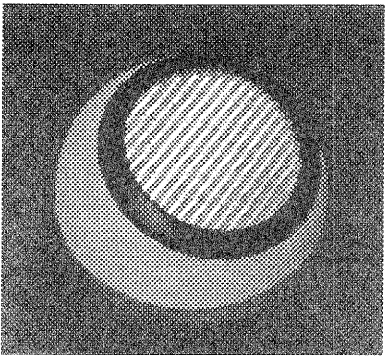


图1-2

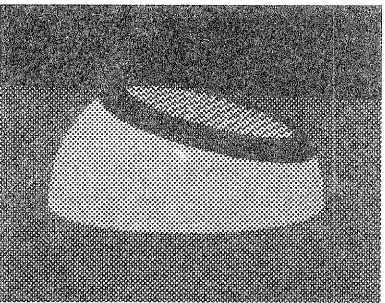


图1-3

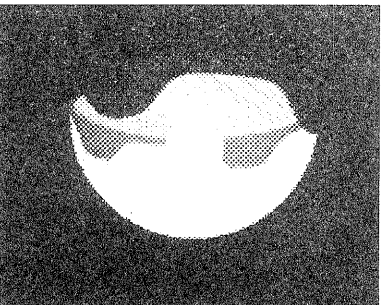


图2

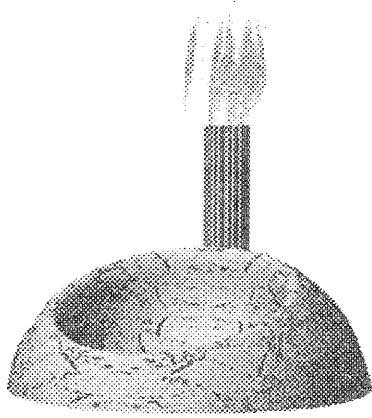


图3

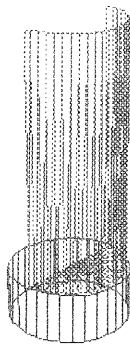


图4

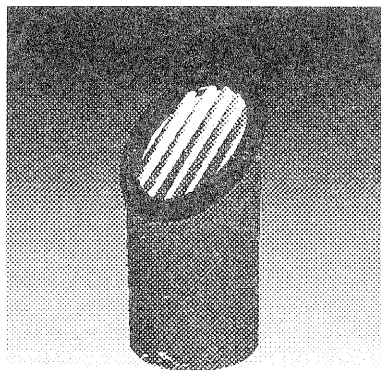


图5

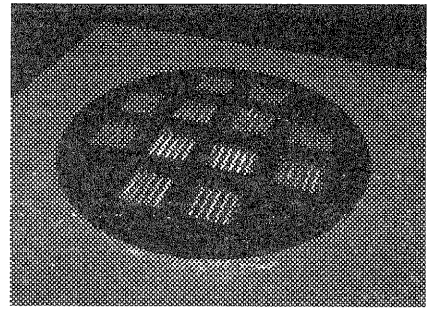


图6

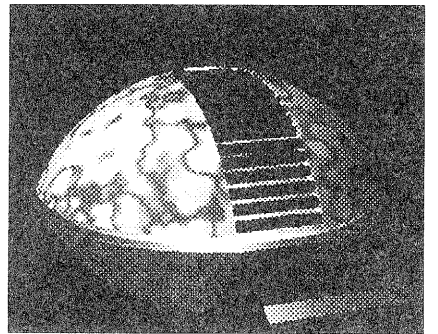


图7

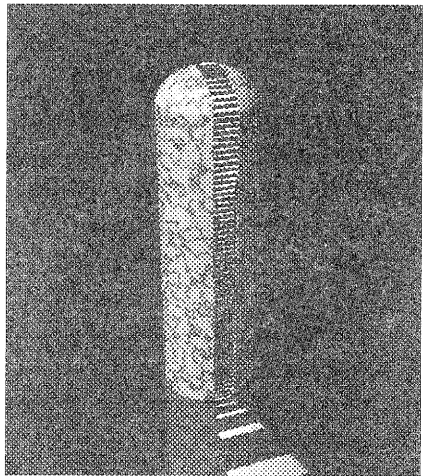


图8

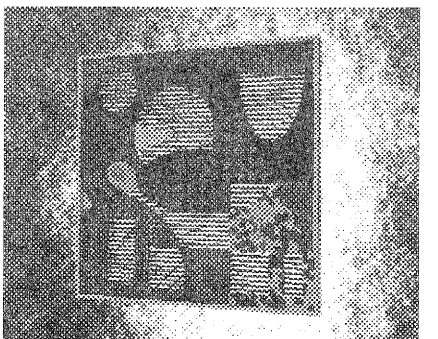
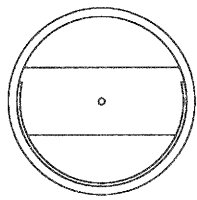


图9



$\phi 110\text{mm}$
H300mm

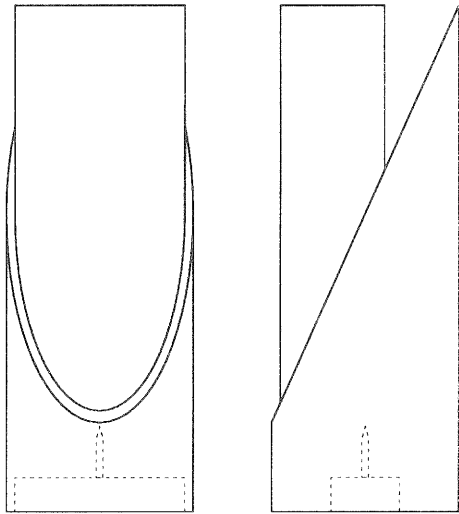


图10

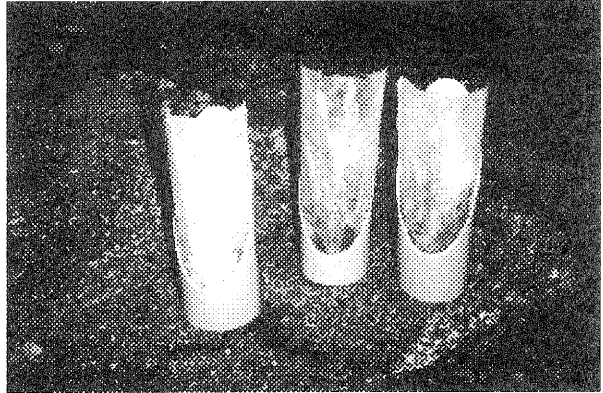


写真1-2



写真1-3

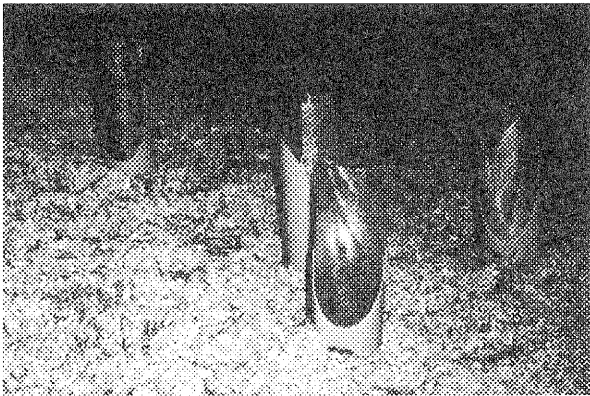


写真1-1



写真1-4



写真1-5

3 B D C Aからの依頼

3-1 月取祭

B D C Aからの照明器具製作依頼は、平成8年4月1日(月)に近江舞子の砂浜で「月取祭」というイベントを行う、その企画の中の新商品開発であった。

「月取祭」とは、近江舞子の砂浜にある種の結界に見立て、そこでいろいろな「モノ」や「コト」を準備し、月からこの結界に「姫」が降りたのを待つというイベントである。新商品開発とは「コト」のひとつで「明かり取祭」と呼ばれ、結界を美しく照らし、月から姫が降りてくるための雰囲気づくりをすることである。それで作られた商品は「モノ」のひとつになる。(参考:月取祭縁起より)

3-2 製作条件

①「月取祭」のイメージに合致すること。

前述したように、「姫」を迎え入れる雰囲気を作り出すこと。

②照明器具は結界である砂浜に配置し、電気を使わない。

広範囲に200個程度の照明を配置するため、全てに配線することができない。そこで今回は、ろうそくを使用する。

3-3 製作および設置

前頁の図10について製作した。円筒を斜めに切ったような土台は塩ビパイプを使用した。そしてシェードは、ガラス繊維の間にヨシの茎や穂を挟み込み、樹脂で固めた。

樹脂で固める際、剥離剤の代わりにポリエチレンのシートを使ったため樹脂が収縮し、波模様ができた。これが明かりに変化を生み出し、意外な効果を出すことになった。

写真1-1から写真1-5までが砂浜に設置した風景である。思った以上に風が強く、風向きで明かりが消えるものもあり、風や雨の対策を施すべきであった。

4 電球を使用した作品

B D C A依頼の「月取祭」では、ろうそくを使用した照明器具であった。これとは別に電球を使ったものを作った。(写真2-1から2-3)

これは室内の補助照明を想定し、7ワットの白熱球を使用した。ランプシェードを支える土台を塩ビパイプで作ったが、当初は焼き物を使用する予定にしていたので、それらしい塗装を施した。

フットライトやサイドテーブルに置いてナイトライトとして使用できると思われる。

5 まとめ

今回の試作ではヨシを大量に消費することができなかったが、商品としての可能性はあると思われる。また、この試作品がヨシという素材に目が向けられるきっかけになれば、と感じている。

参考

ヨシ群落現存量等把握調査報告書(平成4年3月)
月取祭縁起
ヨシ利用実態調査報告書
葦のデザイン/金氏脩介氏

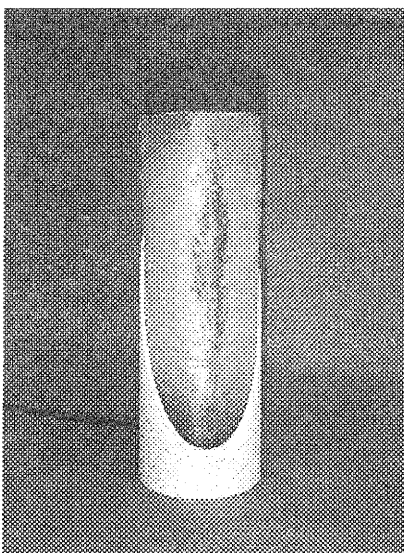


写真2-1

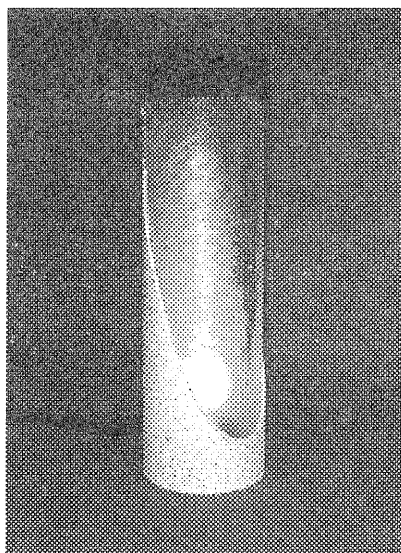


写真2-2

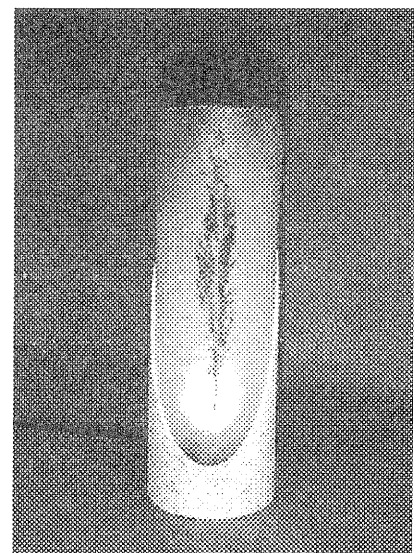


写真2-3

外部発表リスト

①学会誌等発表

発表題名	学会名	学会誌	発表者
ハフ変換の量子化誤差評価に基づく線分抽出法	電子情報通信学会	電子情報通信学会誌 D-II Vol.J78-D-II No. 8, pp.1176-1183	月瀬 寛二 他
Green upconversion fluorescence in Er ³⁺ -doped Ta ₂ O ₅ heated gel	The American Institute of Physics	Applied Physics Letter, Vol.67, No.23, p.3423-3425, 1995	前川 昭 他
ゾルーゲル法による金微粒子含有バルク状シリカゲルの作製		立命館大学理工学研究所紀要,第54号, p.61-70,1995	前川 昭 他
常圧焼結炭化ケイ素の破壊強度および破壊じん性値の温度依存性について	日本材料学会	材料, Vol.44, No.501, p.755-761,1995	今道 高志 他
漬物の保存性に及ぼす高圧処理の効果	日本材料学会	材料, Vol.45, No.3, p.268-273,1995	松本 正 他
Magnetic Field Analysis in shaded Pole Motor Taking skewed slot Effects into Account	IEEE	IEEE Trans.on Magnetics Vol.31, No.3, pp1916-1919, May 1995	井上 嘉明 他
液晶ピッチ系炭素繊維-アルミナ繊維強化-方向ハイブリッド複合材料の曲げ特性	繊維学会	繊維学会誌 Vol.52, No.1, p.12-17,1996	山中 仁敏 中村 吉紀 他

②学会等研究発表

発表題名	主催機関・名称	会場	年月日	発表者
A Time-Scale Interpolation for Input Torque Patterns obtained through Learning Control on Constrained Robot Motions	The IEEE Robotics and Automation Society 1995 IEEE International Conference on Robotics and Automation	名古屋国際会議場	1995. 5.25	深尾典久 他
画像中の歪みを伴う特徴図形の位置認識 (プラスチック材質表示マークの適用)	高分子学会 第41回高分子研究会	兵庫県民会館	1995. 7.7	河村安太郎 月瀬寛二 櫻井淳 小川栄司
大谷石-焼成灰からの多孔質セラミックスの生成	第39回粘土科学討論会	高知市 高知大学	1995. 9.28	前川昭進 松川他
Thermoplastic polyimide based CF composites -Preparation and properties-	4th JAPAN International SAMPE Symposium & Exhibition	東京都 東京見本市会場	1995. 9.28	那須喜一 他
Temperature dependence of fracture strength and fracture toughness of sintered silicon carbide	4th JAPAN International SAMPE Symposium & Exhibition	東京都 東京見本市会場	1995. 9.28	今道高志 他
琵琶湖底質の性状	第39回粘土科学討論会	高知市 高知大学	1995. 9.29	前川昭 他
Motion Based Control の試み	日本ロボット学会 第13回学術講演会	明治大学 (川崎市)	1995. 11.4	深尾典久 他
接触環境におけるロボットモーションのスピードパターン変換	日本ロボット学会 第13回学術講演会	明治大学 (川崎市)	1995. 11.5	深尾典久 他
陽イオン交換処理ゼオライト多孔体によるアンモニウムイオンとリン酸イオンの吸着除去	第30回日本水環境学会 年会	福岡市 九州産業大学	1996. 3.13	前川昭進 松川他
大谷石-頁岩からの多孔質セラミックスの合成	日本化学会第70回春季 年会	東京都 青山学院大学	1996. 3.29	前川昭進 松川他

発 表 題 名	主催機関・名称	会 場	年月日	発表者
漬物の保存性に及ぼす高圧処理の効果	日本材料学会高圧力部門委員会第7回公開シンポジウム	京都市 日本材料学会	1995. 4.19	松本 正他
ポリプロピレンフィルムのプラズマ処理とアルミニウム蒸着膜との接着性	日本學術振興会 プラズマ材料科学 第28回研究会	名古屋市 ルブラ王山	1995. 5.12	中村吉紀
酸素プラズマ処理によってPPフィルム上に生成するWBLについて	日本接着学会 第33回年次大会	吹田市 関西大学	1995. 6.22	中村吉紀 他
ブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)のマルトオリゴ糖反応生成物に及ぼす圧力の影響	日本農芸化学会 1995年度大会	札幌市 北海道大学	1995. 8.1	松本 正他
超音波による材料表面層情報解析について	工業技術院連絡会議 電子連合部会 第10回コンピュータ応用分科会 音響振動研究会	霧島国際ホテル(鹿児島)	1995. 9.8	井上栄一
Evaluation of Weibull parameters for static strengths of ceramics by Monte Carlo simulation	4th JAPAN International SAMPE Symposium & Exhibition	東京都 東京見本市会場	1995. 9.28	今道高志 他
ブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)によるマルトオリゴ糖加水分解生成物組成に及ぼす圧力の影響	工技連生命工学連合部会 会中部近畿地方部会	兵庫県 赤穂郡	1995. 10.24	松本 正他
ブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)のマルトヘキサオース加水分解物組成に及ぼす圧力の影響	日本高圧力学会 第36回高圧討論会	つくば市 工業技術院	1995. 11.10	松本 正他
Effect of pressure on the composition of hydrolysate of maitooligosaccharides catalyzed by Porcine Pancreatic α -Amylase	立命館大学-ブリテイシュコロロンビア大学 合同シンポジウム	草津市 立命館大学	1996. 1.22	松本 正他

工業技術センター研究報告

第 10 号

平成9年3月印刷発行

発行 滋賀県工業技術センター
滋賀県栗太郡栗東町上砥山232
TEL (0775) 5 8 - 1 5 0 0

印刷 (有) ひ が し 印 刷
滋賀県蒲生郡安土町下豊浦2700
TEL (0748) 4 6 - 2 1 0 8