

熊本県産業技術センター

研 究 報 告

第 48 号 平成 21 年度

.....
REPORTS OF
KUMAMOTO INDUSTRIAL RESEARCH
INSTITUTE
No.48 2009.4-2010.3
.....

平成 22 年 11 月

熊本県産業技術センター
〒862-0901 熊本市東町 3-11-38

Published by
Kumamoto Industrial Research Institute
3-11-38, Higashi-machi, Kumamoto 862-0901 Japan

熊本県産業技術センター研究報告

第 48 号 (平成 21 年度)

目 次

【論 文】

三次元 C A E を活用した生産工程の高度化に関する研究……………	土村将範……………	1
	川村浩二	
	道野隆二	
	黒田修平	
	河北隆生	
マグネシウム合金板の無潤滑温間絞り成形加工に関する研究……………	濱嶋英樹……………	7
	道野隆二	
	基 昭夫	
	深川和良	
	高橋孝誠	
難削性金属材料の切削加工技術の高度化に関する研究……………	土村将範……………	12
	高橋孝誠	
	川村浩二	
	道野隆二	
	濱嶋英樹	
ステンレス鋼溶接部の表面組織微細化による耐食性変化とその利用……………	甲斐 彰……………	18
-新しい評価法の開発-		
天草陶石による分離膜用無機多孔質支持体の作製……………	納寄克也……………	22
	根岸秀之	
	柳下 宏	
県産農産物の一次加工品の開発-青シソペースト……………	三牧美奈……………	28
	工藤康文	

【技術資料】

無線方式多点温度収集システムの開発と農業用ハウスの温度計測実験……………	城戸浩一……………	33
	田上尚宏	
	中川博文	
FeliCa リーダーモジュールの開発とその応用システム……………	道野隆二……………	38
	城戸浩一	
	斎藤幸雄	
	黒田修平	
	河北隆生	

小谷明義
三原明彦

電池・電極材に関する調査研究	永岡昭二.....	43
	上村 誠	
	永田正典	

地域資源を活用した新規調味料に関する調査.....	松田茂樹.....	46
	斎田佳菜子	
	佐藤崇雄	

【転 載】

多糖微粒子の機能化とスキンケア材への応用.....	永岡昭二.....	50
	伊原博隆	
	(目次は日本語のみ)	

REPORT OF
KUMAMOTO INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

Vol. 48 (2009. 4–2010. 3)

CONTENTS

【Original papers】

Study for Advanced Industrial Engineering with CAE System Masanori TSUCHIMURA**, Koji KAWAMURA**, Ryuji MICHINO Shyuhei KURODA and Takao KAWAKITA	1
Dry Warm Drawing of Magnesium Alloy Sheets Hideki HAMASHIMA, Ryuji MICHINO, Akio MOTOI, Kazuyoshi FUKAGAWA and Kosei TAKAHASHI	7
Research on the Advancement of the Machining of Hard Brittle Materials Masanori TSUCHIMURA, Kosei TAKAHASHI, Koji KAWAMURA Ryuji MICHINO and Hideki HAMASHIMA	12
Corrosion Property of Grain Refined Surface of Stainless Steel Weldment and Its Application Akira KAI	18
Preparation of Porous Inorganic Material Membranal Support from AMAKUSA China Stone Katsuya NOUZAKI, Hideyuki NEGISHI and Hiroshi YANAGISHITA	22
Simple processing of agricultural products -Green perilla paste- Nami MIMAKI and Yasufumi KUDOH	28

【Technical reports 】

Development of Wireless Multipoint Temperature Acquisition System and Measurement of Temperature in Greenhouse Koichi KIDO, Naohiro TANOUE and Hirohumi NAKAGAWA	33
Development of FeliCa Reader Module and Its Applications Ryuji MICHINO, Koichi KIDO, Sachio SAITO, Shuhei KURODA, Takao KAWAKITA, Akiyoshi KOTANI and Akihiko MIHARA	38
Feasibility Study in Electrode for PV System Shoji NAGAOKA, Makoto UEMURA and Masanori NAGATA	43
Investigation on Quality of Newly Fish Sauce Shigeki MATSUDA, Kanako SAITA and Takao SATOH	46

三次元CAEを活用した生産工程の高度化に関する研究

土村 将範*・川村 浩二*・道野 隆二*・黒田 修平*・河北 隆生*

* ものづくり室

Study for Advanced Industrial Engineering with CAE System

Takao KAWAKITA*, Masanori TSUCHIMURA**, Koji KAWAMURA**, Ryuji MICHINO and Shyuhei KURODA*

近年、我が国の大企業では生産プロセス効率化とコストダウン推進のため、情報技術を活用した最新生産システム、特にCAE解析システムの導入が進んでいる。しかし、県内中小企業では、利用効率の低さや初期投資の負担が大きいなどのため、CAE解析システムの導入が期待されるほど進んでいないのが現状である。また、CAE解析には、物理理論やソフトウェア利用などに関する各種ノウハウが要求されるため、初心者や新たな形状の解析を実施する技術者にとって困難が多い。

そこで、筆者らは平成19年度から3年間、九州、山口及び沖縄9県公設試が参加した、九州知事会共同研究「三次元CAEを活用した生産工程の高度化に関する研究」において、三次元CAD/CAM/CAE等のデジタルエンジニアリングを活用した設計、解析評価システムの構築等による総合的なIT支援体制、ネットワークを活用した解析技術の検討、CAE解析事例のナレッジデータベース構築、および各種解析事例の集約や相互評価と情報交換等を実施した。この結果、公設試相互の技術力向上が図られ、実際の企業の設計・製造現場における納期の短縮やコスト削減効果が期待できるとともに、企業における製品化(最適設計)への高度な技術支援が可能となった。

1. はじめに

三次元CAD/CAM/CAE（コンピュータによる設計・製造・解析支援）等の高度設計・製造・解析技術は、コンピュータ技術の急速な進歩・普及により、高精度かつ高速な処理が可能になり、自動車産業や電機産業など大企業においては設計生産工程に広く活用されるようになってきた¹⁾⁻²⁾。特に、コンピュータ上でシミュレーション行うCAEの利用については、構造解析、樹脂流動解析等が比較的容易に実現され、試作を行わずに製品化することも可能となってきた³⁾。しかし、CAEによる解析結果の実証評価については、最終的には知識や経験に基づく人間の判断が必要となるなど、システムを利用する設計技術者等に高い総合的技術力を有することが不可欠となっている。

そこで本研究では、平成19年度～平成21年度の3年間で、図1に示される九州・山口・沖縄9県公設試の担当者が「九州連携CAE研究会」により連携し、三次元CAD/CAM/CAE等のデジタルエンジニアリングを活用した設計、解析評価システムの構築等による総合的なIT支援体制、ネットワークを活用した解析技術の検討、各種解析事例の集約と評価、CAE解析事例のナレッジデータベース構築、並びに情報交換等を行った。特に、熊本県産業技術センターでは、9県公設試が各県中小企業の技術支援に活用できるCAE

解析事例ナレッジデータベースと解析評価に利用できる遠隔CAE解析システムを構築し⁴⁾、それら2つの機能を持つ総合的な「CAE活用支援システム」を各県公設試がWeb経由で活用することで、CAE解析事例の収集やナレッジデータベースへの登録・ナレッジデータベースの充実を図っている。

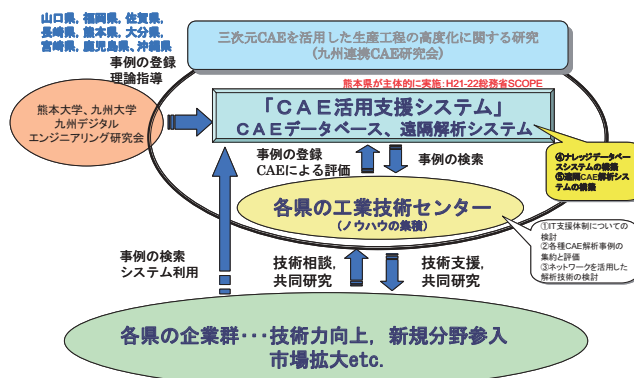


図1 「九州連携CAE研究会」での研究スキーム

この広域的に連携した九州・山口・沖縄9県公設試の研究会活動により、各県公設試のCAE解析に関する技術レベルの向上が図られ、各種解析事例の集約やネットワークを活用した解析技術の検討など、情報交換等を密接に行っている。その結果、各県公設試験研究機関が保有する各種ノウハウや技術の集積が行われ、地元企業における製品化(最適設計)への

高度な支援など、それぞれの県でより高度な技術指導が実現可能となった。

加えて、平成21年度～平成22年度には、熊本県が分担研究していた「CAE活用支援システム」の構築と改良に関する研究は、総務省戦略的情報通信研究開発推進制度(SCOPE)事業「地域企業支援のためのWEB利用CAE解析支援システムの構築・応用に関する研究開発」として採択され、解析計算速度やネットワーク接続セキュリティの向上など、上記システムの更なる改良のための研究を継続して実施中である。

本報告では、これまでの九州知事会研究活動において、共同で実施した6つの解析事例と熊本県で開発、改良中の「CAE活用支援システム」の概要について述べる。

2. 九州連携 CAE 研究会の概要

2.1 共通解析課題への取り組み

CAEナレッジデータベースの事例集約として共同で共通課題に取り組んでいる。共通課題案を各県から募り、内容を研究会にて検討した上で各県所有の解析システムにて解析を実施し、結果の検討、集約を行った。

2.2 解析事例データの集約

各県が保有するCAE解析事例の収集を行っている。企業と共同で取り組んだ事例には具体的には提示できないものが多いのが実情であるが、差し支えない範囲において収集を行い、熊本県の構築したデータベースに遠隔地から随時登録している。また3年間で計9回の研究会を各県持ち回りで実施し、共同での解析・評価と相互情報交換を行うことで担当者の技術レベル向上を計っている。

3. 共同研究での解析評価事例

各県で連携して取り組んだ解析事例は、1)楔形形状の応力解析事例、2)分銅の遠心力解析事例、3)円孔のある引張試験片の応力解析事例、4)組み合わせ円筒の応力解析事例、5)温度分布解析事例、6)各種形状の冷却フィンがある物体の温度分布解析の合計6事例である。それぞれの解析事例の概要について以下に紹介する。

3.1 楔形形状の応力解析事例

この解析結果を表1に、形状及び解析結果のサンプル例を図2に示す。この事例におけるメッシュ分割は、各県保有のシステムでの自動分割で処理し、応力及び変位について解析結果を比較した。

その結果、最大応力(Von Mises)は 1.80×10^8 MPaの5%以内に、最大変位は0.625mmの1%以内の範囲に求められていることがわかった。さらに、要素数や要素の次数により、精度が低下することも確認できた。

表1 楔形形状の応力解析事例の結果

解析システム	合成変位[mm]	最大応力 [$\times 10^8$ MPa] (Von Mises応力)
I-DEAS Master series 7 (山口県)	0.625	1.80
MSC Marc (福岡県)	0.6249	1.77
MSC Nastran (佐賀県)	0.625	1.810
MCS Marc (佐賀県)	0.6252	1.801
I-DEASNX11 (長崎県)	0.622	1.80
Ansys (大分県)	0.629	1.825
Ansys (熊本県)	0.626	1.8
Unigraphics NX2 (鹿児島県)	0.621	1.73
IDEAS MS8 (沖縄県)	0.628	1.80
cosmosXpress (宮崎県)	0.6249	1.788
Unigraphics NX4 (宮崎県)	0.6251	1.794



a) 応力解析結果

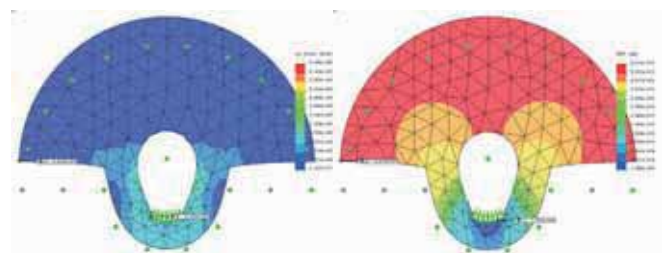
b) 変位解析結果

図2 楔形形状の応力分布解析事例の結果

3.2 分銅の遠心力解析事例

この事例は、振動モーター用分銅が回転により生じる遠心力の影響を解析したものである。モータの回転によって分銅に遠心力が作用した時の、応力・変形の解析を実施し、その結果と解析を実施する際の注意点を検討した。

この解析結果を図3と表2に示す。この結果が示すように、各県の利用ソフトウェアによりばらつきが見られる。この原因は特定できなかったが、自動メッシュ分割による要素数のばらつきが影響していると考えられる。



a) 応力解析結果

b) 変位解析結果

図3 分銅の遠心力解析事例の結果

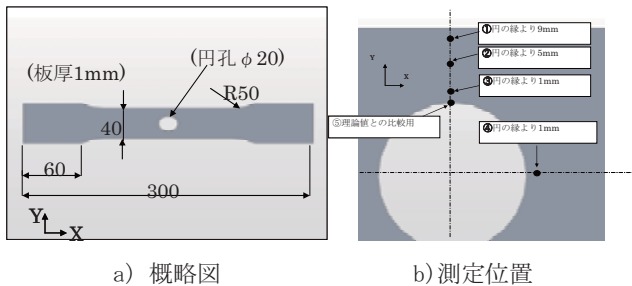
表2 分銅の応力解析事例の結果

解析システム	最大応力 $\times 10^2$ [N/mm ²] (Von Mises応力)	最大変位 $\times 10^{-3}$ [mm]
MCS Marc (福岡県)	4.27	4.89
MCS Marc (佐賀県)	4.20	4.76
I-DEAS (長崎県)	4.10	4.37
Ansys (大分県)	3.52	4.90
IDEAS MS8 (沖縄県)	2.55	4.53
Unigraphics NX2 (鹿児島県)	2.73	2.01
Ansys (熊本県)	3.02	3.793
Unigraphics NX4 (宮崎県)	2.65	4.15
MCS Marc (山口県)	4.84	4.73

また、この解析においては、中央の穴部分に拘束条件を設定する必要があるが、メッシュ分割による要素の粗密の程度により、要素の法線方向が円筒の中心を向いてないことに気づかずに解析し、理論的には左右対称になるべきなのに、対称とならない解析結果となる事例が発生していた。

3.3 円孔のある引張試験片の応力解析事例

この事例では、図4に示されるような、JISにより定義された1号試験片の中央部に設けた円孔の縁に発生する応力を有限要素法により求め、解析結果を実験値および理論値と比較した。その解析結果を表3及び表4に示す。



a) 概略図 b) 測定位置

図4 引張試験片の形状及び測定位置

表3 各測定位置での歪み(μm)

	山口	福岡	佐賀	長崎	大分	熊本	宮崎	鹿児島	沖縄
測定点①	46.8	48.1	47.4	47.8	48	47.2	38.3	50.8	47.6
測定点②	83.7	85.1	83.6	82.1	84	81.9	77.5	84.7	82.8
測定点③	160	160	158.7	159	158	156.3	171	150.8	159
測定点④	-52.8	-52.3	-50.5	-49.9	-49.2	-50.2	-35.0	-46.0	-50.1
測定点⑤	211	210	194.9	207	206	209.3	191	203.8	206

表4 各測定位置での応力(MPa)

	山口	福岡	佐賀	長崎	大分	熊本	宮崎	鹿児島	沖縄	参考値
測定点①	9.72	10.0	9.9	9.87	10.0	9.8	10.1	10.5	9.9	10.9
測定点②	18.1	18.4	18.0	17.5	18.1	16.9	18.1	17.2	17.9	17.5
測定点③	32.1	33.9	33.5	33.7	33.3	32.4	32.5	30.7	33.5	30.5
測定点④	-11.2	-11.1	-10.6	-10.6	-10.5	-10.7	-10.4	-10.0	-10.6	-10.0
測定点⑤	43.7	43.9	40.8	43.2	43.1	43.3	43.4	41.8	43.1	43.2

(参考値として①～④は実験値、⑤は理論値を用いた)

この解析においては、実際に試験片を作成し、歪みゲージを利用して実験を実施した、理論値との比較では5%以内、実験値との比較では5~11%の範囲内に収まっていた。

ここで、実験値との比較で誤差が大きくなっているのは、実際の実験においての試験片のわずかな傾斜や把持具のすべりなど、様々な要因が考えられる。

3.4 組み合わせ円筒の応力解析事例

この事例では、図5に示すような内圧が作用する焼き詰めされた組み合わせ円筒(軟鋼製)の応力状態を解析し、理論解との比較を行った。

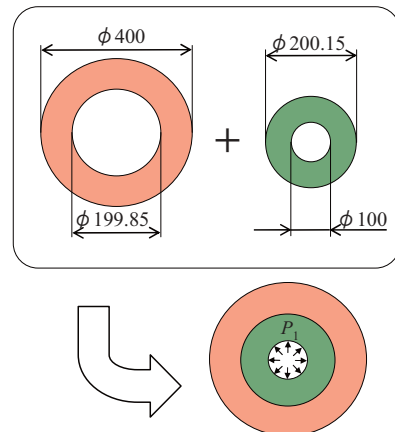


図5 組み合わせ円筒の解析の概念

内圧 P_i 有り無しの場合の解析結果を図6に示す。この解析結果では、組み合わせ円筒の応力解析を『平面応力』と『軸対称』の2つの手法で行っており、理論値と良く一致することが確認できた。また、解析対象の応力分布が回転軸に関して対称である場合、二次元化には『軸対称』を使用するのが適切であり、問題を二次元化して取り扱う場合、各理論(平面応力、平面ひずみ、軸対称)による簡略化の制約条件に注意して、解析ソフトウェアを使用しなければならない、ということが相互評価により確認できた。

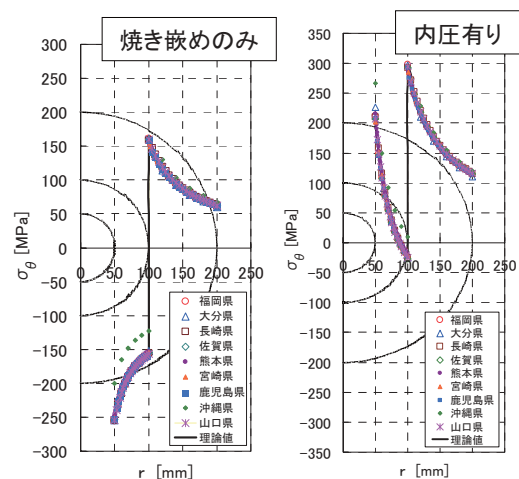


図6 組み合わせ円筒の解析結果

3.5 温度分布解析事例

この事例では、図7に示されるような形状について熱応力解析における注意事項を明確化するために、ソフトウェアやメッシュ分割数の相違が解析方法や計算結果に及ぼす影響について検討した。

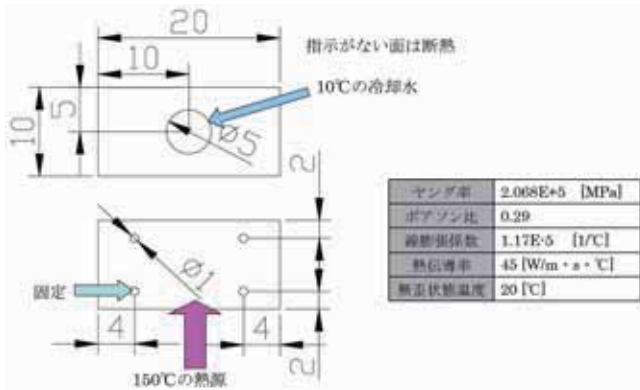


図7 温度分布解析事例の概略条件

表5及び表6に解析結果を示す。このうち温度分布に関しては、どのシステムにおいても結果はほぼ一致している。変位に関しては、多少のばらつきが見られるが4%以内に収まっており、ほぼ一致しているとみなされる。

表5 解析結果の比較(温度分布)

機関(ソルバー)	要素数	節点1 [°C]	節点2 [°C]	節点3 [°C]	節点4 [°C]	節点5 [°C]
佐賀(Marc)	6874	150	114.25	86.1	69.35	63.96
山口(Marc)	6549	150	114.25	86.1	69.35	63.96
福岡(Marc)	2863	150	114.25	86.1	69.34	63.96
大分(ANSYS)	30034	150	114.25	86.1	69.35	63.96
熊本(ANSYS)	4561	150	114.85	86.327	69.643	63.973
長崎(Ideas)	14551	150	114	86.1	69.3	64
沖縄(Ideas)	2863	150	114.23	86.08	69.33	63.95
宮崎(Cosmos)	7226	150	114.3	86.1	69.35	63.96
鹿児島(Nastran)	6874	150	113.2	84.8	68.1	62.8

表6 解析結果の比較(合成変位)

機関	要素数	合成変位量[μm]
佐賀(Marc)	6874	8.96
山口(Marc)	6549	8.76
福岡(Marc)	2863	8.75
大分(ANSYS)	30034	8.77
熊本(ANSYS)	4561	8.71
長崎(Ideas)	14551	8.79
沖縄(Ideas)	2863	8.81
宮崎(Cosmos)	7226	8.495
鹿児島(Nastran)	6874	8.47

3.6 各種形状の冷却フィンがある物体の温度分布解析事例

図8に解析モデルのパターン形状を示す。基本形

状の外形は下面が10mm×26mmで上面が10mm×22mm、高さは13mmとした。また、下面から3mmまでが下面と同じ大きさの断面積をもち、それ以上は上面と同じ断面積の形状とした。この解析においては、全体の1/4モデルを利用し、形状の下面を発熱量0.15W(全体で0.15W×4=0.6W)の熱源として設定する。下面以外の面(フィンの面を含む)は周囲への放熱として熱伝達率10W/m²°Cを設定し、その時の周辺空気の温度は15°Cとした。

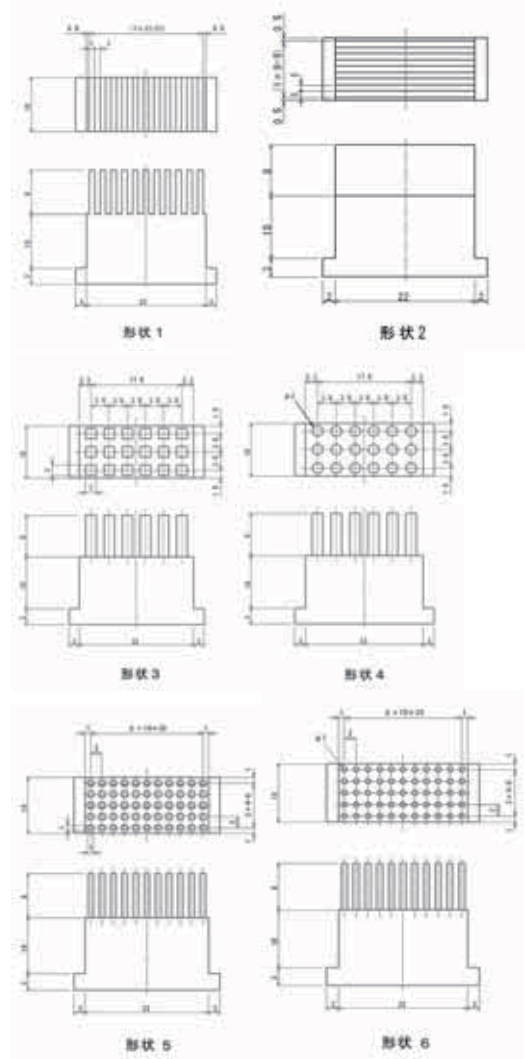


図8 解析モデルの形状パターン

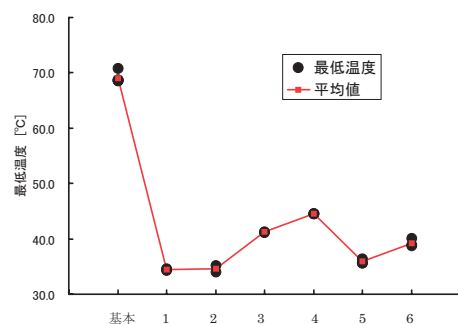


図9 最低温度の比較

また、物体の温度上昇による輻射の影響が生じる温度を80℃と仮定し、解析した温度分布が80℃を超えない値として熱源を決定した。

この解析結果においては、図10に示されるように、同一モデルである部品全体の最低温度はほぼ同様の結果が得られ、放熱フィンの効果を検証することができた。しかし、図11で示すモデル5とモデル6の解析結果のうち、ヒートシンクの熱変形量にはばらつきが生じており、その原因は現在検討中である。

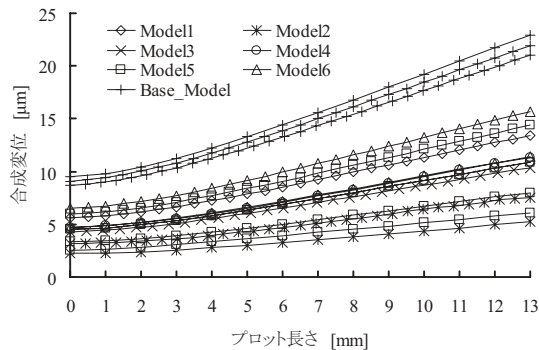


図10 各モデルでの変位の比較

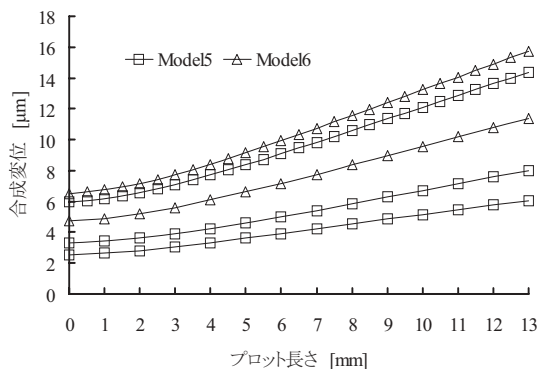


図11 モデル5及び6における変位の比較

3.7 熊本県で構築している解析活用支援システム

集約した解析事例は熊本県が開発中の「解析活用支援システム」における「ナレッジデータベース」に掲載し、九州連携CAE研究会内で公開している。また、同時に熊本県の保有する解析ソフトウェアを「CAE遠隔解析システム」上で共同利用する際の問題点の検討・分析や、九州各県の遠隔地からの異なるネットワーク速度でアクセスした際のシステム安定性と応答速度、さらには一般に利用しやすいGUIデザインの検討など、上記システムが一般公開された場合の有効性や利便性に関する評価・改善を各県協力して進めている。

このシステムにより、解析初心者あるいはこれまで経験したことがない形状の解析を実施する場合に

は、ナレッジデータベースに登録された解析計算の専門知識や材料物性値、解析要領等を参照することで、必要となる解析条件の決定と結果評価の方法を決めることができる。また、CAE解析計算が終了している製品の改良・改善や設計仕様変更の場合は、自社の既存解析結果例と大学や公設試等により公開されている解析ナレッジデータベース(DB)の他ユーザの解析結果を参照比較し、自社の製品形状や改良指針の具体的な検討を行うことも可能となる。

このシステムは、汎用のWebブラウザを利用したインターネット経由でのCAE解析計算やナレッジデータベース検索操作が可能で、以下の優れた特徴がある。

- ① 実際の解析計算時間・開発時間短縮
- ② システム構築・設定がユーザー側で不要
- ③ 基本システム構成の他組織での応用
- ④ システム機能・性能の増減に柔軟に対応可能

上記特徴は、既存の高価なソフトウェア資源を有効に利用したい一般企業においても、本社と複数の工場間ネットワーク接続によるCAE解析計算やナレッジデータベース登録・参照などに応用することが可能であると考えられる。

解析活用支援システムにおける各ソフトウェアの構成と企業ユーザがシステムを利用するイメージを図12に示す。

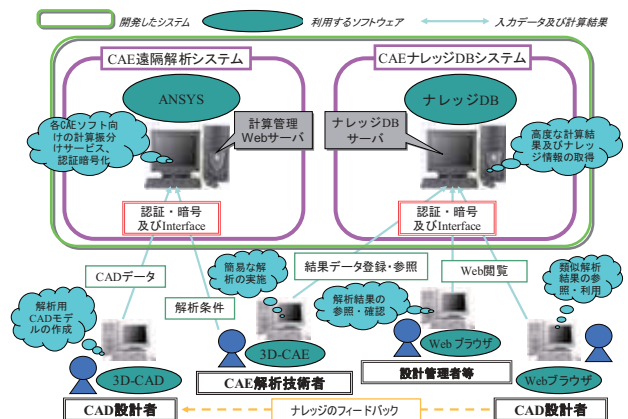


図12 ソフトウェア構成とシステム利用イメージ

この「解析活用支援システム」では、遠隔から利用できるCAE解析ソフトウェアの種類多様化、また並列計算能力とシステム対故障性の向上及びネットワーク上での高負荷アクセスへのサーバ対応能力の飛躍的向上など、高機能・高信頼性なシステム構築とその応用に関する検証を目標としている。このシステムを、インターネット上で地域企業に対して公開し解析支援サービス提供を問題なく行うためには、

地域企業の技術者が利用しやすいWeb GUIデザインと高度な暗号化処理システムの付加、さらには利用者の多様なナレッジ参照ニーズに対応できる高速なデータベースエンジンの実装、また各種サーバシステムの多重化によるシステムの利便性や耐故障性及び安全性の向上が不可欠である。

本システムは、平成21年度から平成22年度の2年間、総務省の戦略的情報通信研究開発推進制度(SCOPE)の「地域ICT 振興型研究開発」の採択を受け、熊本県にて上記項目に関する更なる改良と新規ソフトウェア利用など付加機能に関する開発を実施している。

5. おわりに

本研究では、公設試験研究機関の連携（山口、福岡、佐賀、長崎、大分、熊本、鹿児島、沖縄、宮崎の9県）で、各公設試の保有する解析システムを利用し、同一の解析事例に対して共同で解析を行い相互に解析結果を評価できたことは非常に有意義であったと考える。特に、3.1項 や3.3項における解析事例における応力やひずみの解析結果では、各県の異なるシステムを利用した数値は一致しており、その他の温度分布の解析においても、誤差はほぼ5%以内であることが確認された。

また、一つの解析システムで得られた結果を、そのまま鵜呑みにすることへの危険性が高いことも痛感した。会議において各機関のデータを持ち寄り比較することによって、個別の条件設定ミスなどに気づいたり、各システムでの設定手順や操作性の相違を認識することができたことは、各県の担当技術者にとって非常に貴重な経験であった。さらに、年3回開催した打ち合わせ会議に参加することにより、親密な関係が生まれ、各機関で実施されている企業に対しての技術支援においても、担当者で判断が難

しい場合、研究会内で気軽にメーリングリストを通して他の県の担当者に相談し、解決策を見出す状況もあり、九州連携CAE研究会としての活動が活性化してきていると感じている。

今後、平成22年度以降も上記研究会活動を継続し、解析結果データの相違についてさらに検討を行うことを予定している。この際、CAEだけでなくデジタルエンジニアリング全般に関する各種のノウハウについても共同してナレッジデータの蓄積を行い、九州内の中小企業から活用される「ものづくり」データベースへの発展を目指す予定である。

謝 辞

本研究は、平成21年から平成22年(予定)の2年間に総務省の戦略的情報通信研究開発推進制度(SCOPE)における「地域ICT振興型研究開発」の採択を受け実施した、SCOPEの委託研究に基づく研究成果を利用しています。

参考文献

- 1) 小林明英, 足立昌司, 沢田龍作, “CAD/CAEを使った新しいエンジン開発設計”, 日本機械学会誌, Vol104, No. 992, pp. 10-14, 2001
- 2) 毛利峻治, 松本義雄, “これからの製造戦略を支えるシステムと技術”, 日本機械学会誌, Vol104, No. 992, pp. 15-19, 2001
- 3) 特集 自動車メーカーのIT化の現状と今後, NIKKEI DIGITAL ENGINEERING, 2002
- 4) 土村 将範, 河北 隆生, 坂本 英俊, “CAE解析支援システムとナレッジデータベースの開発と応用”, Proc. of The 21st Computational Mechanics Conference, 琉球大学, pp. 766-767, 2008

マグネシウム合金板の無潤滑温間絞り成形加工に関する研究

濱嶋英樹*・道野隆二*・基昭夫**・深川和良***・高橋孝誠****

* ものづくり室、** パナテック、*** 鹿児島大学、**** 熊本県溶接協会

Dry Warm Drawing of Magnesium Alloy Sheets

Hideki HAMASHIMA*, Ryuji MICHINO*, Akio MOTOI**, Kazuyoshi FUKAGAWA*** and Kosei TAKAHASHI****

マグネシウム合金は、比強度が金属材料の中で最も高く、現状のIT機器の他に輸送機器などへの応用が期待されている。しかし、能率的・経済的に大量生産に適した塑性加工での製品製造は、常温での延性が乏しいことや活性が大きく金型との溶着が著しいなどの問題があり、いまだ実用化レベルにないことが現状である。マグネシウム合金の塑性加工は、汎用性のAZ材は通常200℃近くで、難燃性のAMCa材は300℃近くの高温で行われ、耐熱性の潤滑剤やテフロンシートを用いる必要があるという問題がある。

そこで本研究では、これらの課題を解決するため、無潤滑で温間プレス加工を行うことを目的として、マグネシウム合金に対する耐溶着性と耐熱特性に優れていると考えられるCVD (Chemical Vapor Deposition: 化学的蒸着) ダイアモンドおよびダイアモンドライカーボン (DLC) 膜を塑性加工用金型にコーティングし、マグネシウム合金材の無潤滑絞り加工について検討した。供試材には、板厚0.8mmのマグネシウム合金AZ31、AMCa602¹⁾と板厚0.6mmのAZ61を用いた。その結果、CVDダイアモンドおよびDLCをコーティングした金型を用いることにより、潤滑剤を使用した場合と同等の無潤滑絞り加工が期待できることが分かった。

1. はじめに

近年、環境対策や省エネルギー対策への関心が高まっていることから、構造用金属材料の中で最も軽量で比強度が高いマグネシウム合金²⁾の電子・電気機器、輸送機器、福祉介護機器など幅広い分野での利用が始まっている。そして、それらに用いられている成形加工部材の大半が、ダイカストやチクソモールドイング等の溶融成形法によって製造されている³⁾。ダイカスト法は、溶かした合金を高圧状態で金型に流し込み成形する加工法である。寸法精度が高い等、優れた点も多いが、そのプロセスに不活性ガスを必要としており、安全面や環境対策が必要という問題がある。また、チクソモールドイング法は、半溶融状態の合金を金型に射出して流し込み成形する加工法である。こちらも寸法精度が高く、また不活性ガスが不要であり、安全で環境に優しい等、優れた点も多いが、成形材料チップが高価である等の理由で、ランニングコストが高いという問題がある。一方、深絞り加工に代表されるプレス加工は、不活性ガスが不要であり、さらにダイカスト法やチクソモールドイング法に比べ設備が安価となる。また、現状のプレス加工に用いられる圧延材は高価であるが、常温でプレス成形が出来る新マグネシウム合金圧延材の開発⁴⁾や汎用マグネシウム合金の常温成形

性を飛躍的に高める新圧延技術の開発⁵⁾等の日進月歩の技術開発によって、将来的には素材価格は低下すると予測され、製造コストや安全性の面からマグネシウム合金のプレス加工技術の確立は切望されている。

一般的にマグネシウム合金は、常温での延性が乏しいため、プレス加工を行う際にはテフロンシートや二硫化モリブデンを潤滑に用いた200℃付近での温間加工が行われている^{6) 7)}。しかしながら、テフロンシートを用いることは、生産性およびコストの面から量産性を低下させ⁶⁾、また二硫化モリブデンなどの耐熱性潤滑剤の利用においては、コスト、脱脂の困難さ、作業環境の悪化などの問題があり⁷⁾、潤滑を用いないプレス加工技術の確立することは、生産性およびコスト面の問題を改善でき、マグネシウム合金の利用拡大につながると思われる。

そこで、本研究では、汎用性のAZ31、AZ61および難燃性のAMCa602マグネシウム合金板材と、反応性の低いCVDダイアモンドコーティング金型もしくはDLCコーティング金型を用いた無潤滑温間絞り加工を行い、その金型表面処理の有効性について検討した。

2. 供試材および試験方法

供試材には、板厚0.8mmのマグネシウム合金AZ31、

AMCa602、及び板厚0.6mmのAZ61を用いた。CVDダイヤモンドコーティング金型については、供試材としてAZ31とAMCa602を使用し、DLCコーティング金型については、AZ31、AZ61およびAMCa602を用いて試験を行った。主要化学成分を表1に、圧延方向に0°と90°方向の表面粗さを表2に示す。また、マグネシウム合金AZ31、AMCa602の圧延方向の機械的性質を図1に示す。試験装置は、インナー最大荷重790kN、アウターおよびダイクッション最大荷重490kNの油圧式プレス装置（アミノコーポレーション社製：TM080K）を用いた。

表1 主要化学成分表

供試材	Al	Zn	Mn	Ca	Si	Mg
AZ31	3.22	0.80	0.37	-	0.04	残
AZ61	6.11	0.97	0.27	-	0.03	残
AMCa602	5.85	0.02	0.42	2.0	0.03	残

Mass%

表2 表面粗さ

供試材	圧延方向	
	0°	90°
AZ31	4.44	11.09
AZ61	1.75	13.77
AMCa602	2.87	4.87

[μmRzmax]

図2にマグネシウム合金板の温間無潤滑絞り加工部の模式図を示す。CVDダイヤモンドコーティング金型のダイスとブランクホルダーは、図に示すように超合金基材にCVDダイヤモンド膜をコーティングし、表面粗さ(Rzmax)1μmまで研磨仕上げをして用いた。DLCコーティング金型のダイスとブランクホルダーは、図2に示すように超合金基材にDLC膜をコーティングした。水素フリーDLC、水素含有DLC、フッ素含有DLCの3種類のDLC膜を金型にコーティングした。使用したコーティング金型を表3に示す。また、水素含有DLC膜のダイスは、SKD11基材の組み込み型とした。通常AZ31は180℃前後、AZ61は200℃以上で、難燃性のAMCa602は280℃以上で加工が行われているので⁶⁾、その前後の温度条件で試験を行った。また、加熱保持時間は、AZ31、AZ61は1分間、AMCa602は2分間とした。試験はいずれも無潤滑条件下で行った。その試験条件を表4に示す。

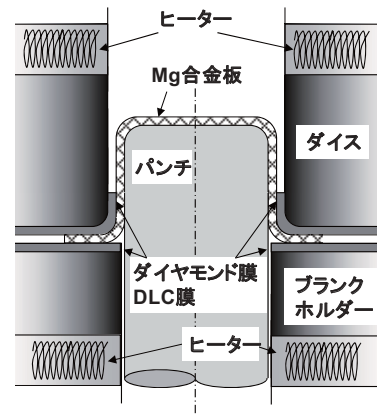
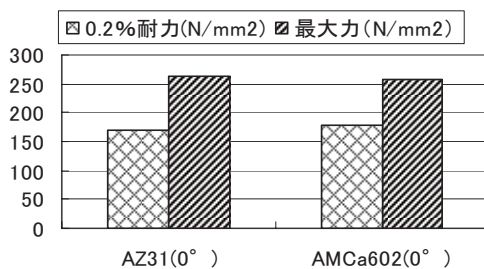
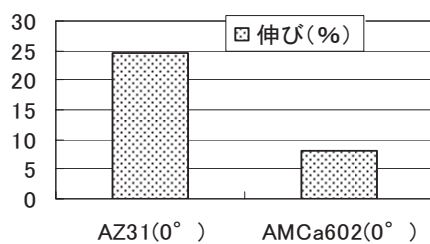


図2 絞り加工装置の模式図



(a) 耐力と最大力



(b) 伸び

図1 AZ31とAMCa602の機械的性質

表3 金型とコーティング膜の種類

金型	ブランクホルダー	ダイス		
		金型平面	ダイスR部	ダイスR
ダイヤモンド膜	水素フリーDLC	ダイヤモンド	ダイヤモンド	R4
水素フリーDLC	水素フリーDLC	水素フリーDLC	水素フリーDLC	R6
水素含有DLC	水素フリーDLC	水素フリーDLC	水素含有DLC	R4
フッ素含有DLC	フッ素含有DLC	フッ素含有DLC	フッ素含有DLC	R4

表4 実験条件

供試材	材質	AZ31、AZ61、AMCa602
	直径	48、50 mm
	板厚	AZ31、AMCa602 : 0.8 mm、AZ61 : 0.6 mm
試験温度		180、200、250、280、300、350℃
ダイス	加工部表面	ダイヤモンド膜、DLCコーティング膜
	ダイス径	25.0 mm
	肩 R	4.0、6.0 mm
パンチ	材質	SUS304
	肩 R	4.0 mm
	パンチ径	23.0 mm
	温度	20℃ 水冷
加工速度		5 mm/min

3. 試験結果および考察

3.1 ダイヤモンドコーティング金型

ダイヤモンドコーティング金型を用いた無潤滑絞り成形加工の結果を表5に示す。試験は、3回以上連続して加工出来たものを成功とし、同一試験で1回でも破断したものを失敗と判断した。今回の試験では、加工の可否を調べることを優先したため、予備試験によって得られた成功予測温度近傍のみ試験を行った。また、加工後の成形カップの外観と、円筒部の表面観察結果ならびにそのカップ側面中心部の圧延方向に対して 0° と 90° 方向の表面粗さ(R_{zmax})の測定値を図3に示す。

AZ31材試料は、加工温度 160°C においてはダイス肩Rが4mmでも絞り比2.0の加工が可能であるが、絞り比が2.1以上では肩Rが6mmでも破断した。 180°C と 210°C においては肩Rが4mmと6mmのいずれにおいても絞り比2.2まで加工が可能であった。本試験では、装置の制約により絞り比2.2までの調査となったが、 180°C や 210°C の加工においては、限界絞り比が2.3以上の加工の可能性もあると考えられる。

AMCa602材は、ダイス肩R6mmに対して加工温度 260°C では絞り比1.9の加工が可能であったが、肩R4mmでは破断した。 280°C においては、ダイス肩R6mmに対して絞り比2.1の加工が可能であったが、肩R4mmでは絞り比2.0でも破断した。 310°C においては肩R6mmに対して絞り比2.1の加工が可能であったが、肩R4mmに対しては絞り比2.0の加工しかできなかった。また、表面粗さ(R_{zmax}) $1\mu\text{m}$ のダイスを用いたために絞り面からR部にかけてマグネシウムの凝着が認められた。

以上の結果から、AZ31材については、ダイスの肩Rの効果は顕著に現れなかったが、AMCa602材は同じ加工条件でその大きさが限界絞り比(LDR)に影響した。AZ31材に比べてAMCa602材のLDRが小さいのは図1に示したとおり、AMCa602材は常温伸びがAZ31材に比べて1/3程度の伸びしか示さないことによる。これはカルシウムの添加によって延性が低くなったためである。また、ダイヤモンド膜とマグネシウム合金の高温摩擦試験において、AZ31材が最適加工温度の 200°C において0.1という低摩擦係数を示すのに対し、AMCa602材が最適加工温度の 300°C において0.14とやや高めの摩擦係数を示す⁸⁾ことも影響している。AZ31材については、潤滑剤を用いた場合はLDR2.5、テフロンシートを用いるとLDR2.8まで加工可能であるといわれている⁹⁾。本試験では、絞り比

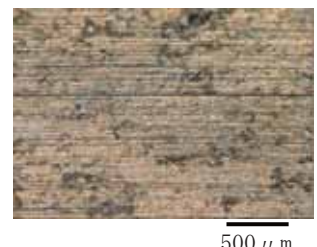
2.2以上の加工は行っていないが、ダイヤモンド膜を用いて潤滑剤使用相当の無潤滑加工が期待出来ると考えられる。

AMCa602材のLDRが小さかった原因として、伸び値が小さいことや、高温摩擦係数が大きいことが考えられたが、ダイスの平面からR部にかけてマグネシウムが凝着していたことから、これがダイヤモンド膜の潤滑効果を阻害し、LDRを低下させる要因になっていたことも考えられる。このことから、ダイヤモンド膜の研磨精度をあげてマグネシウムの凝着を防ぐことによってAMCa602材のLDRの改善も可能であると考えられる。

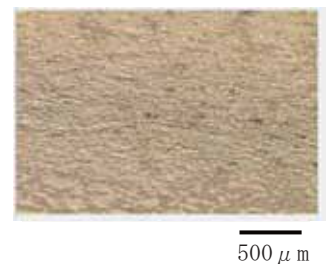
表5 ダイヤモンドコーティング金型を用いた無潤滑絞り成形加工結果

供試材	絞り比 温度 $^\circ\text{C}$	ダイス肩R4mm			ダイス肩R6mm			
		2.0	2.1	2.2	1.9	2.0	2.1	2.2
AZ31	160	○	×	×	—	—	×	×
	180	—	○	○	—	—	○	○
	210	—	○	○	—	—	○	○
AMCa602	260	—	—	—	○	×	×	—
	280	×	—	—	—	—	○	×
	310	○	×	—	—	○	○	×

○:成功 ×:失敗 —:未試験



表面粗さ [R_{zmax}] (方向)
 $4.7\mu\text{m}(0^\circ)$ $9.3\mu\text{m}(90^\circ)$
 (a) AZ31



表面粗さ [R_{zmax}] (方向)
 $6.0\mu\text{m}(0^\circ)$ $7.9\mu\text{m}(90^\circ)$
 (b) AMCa602

図3 絞り加工後のカップの外観と表面観察結果

成形加工した AZ31 材の加工面は、 0° 、 90° 方向とも面粗さ (R_{zmax}) が供試材より $2\mu m$ 程度大きくなっているが、図 3(a) に示したように圧延時のロール痕が残存していて加工によって荒れた様子は認められない。従って、無潤滑の条件においても、AZ 材と金型との間のすべりは維持されており、高い LDR を得ることが出来たものと考えられる。AMCa602 材の面粗さ (R_{zmax}) は図 3(b) に示したように 90° では、供試材より $1\mu m$ 程度大きく、AZ31 材同等となっているが、 0° では、供試材より $4.7\mu m$ も大きく圧延時のロール痕が残存していないことから、ダイス絞り面をさらに研磨し、マグネシウムの凝着を防止しても AZ31 材より LDR は大きくはならないと考えられる。

以上のことから、CVD ダイヤモンド膜を用いたマグネシウム合金の無潤滑温間絞り加工は可能であるという結論を得た。

3.2 DLC コーティング金型

DLC コーティング金型を用いた無潤滑絞り成形加工の結果を表 6 にまとめて示す。また、水素フリー DLC 金型を用いた加工後の成形カップの外観と、円筒部の表面写真ならびにカップ側面中心部の圧延方向に対して 0° と 90° 方向の表面粗さ (R_{zmax}) の測定値を図 4 に示す。

AZ31 材および AZ61 材においては、絞り比 2.2 まですべての DLC コーティング金型で成形可能であった。AMCa602 材においては、水素フリー DLC 金型で絞り比 2.1 まで成形可能であった。水素フリー DLC 金型のダイス R6 が他のダイスと比較して大きいいため AMCa602 材の加工が成功したと考えられる。

また、DLC 膜については、 $200^\circ C$ 時の潤滑特性は水素含有 DLC 膜の方が良く、フッ素含有 DLC 膜はテフロンシートで使われているフッ素を含有しているため、良好な加工が出来ると推測し、試験を行った。その結果、AZ31、AZ61 材では、すべての DLC 膜で成形が可能であったが、水素フリー DLC 膜の使用可能温度が約 $300^\circ C$ であり、他の水素含有 DLC 膜、フッ素含有 DLC 膜は約 $250^\circ C$ であるため、 $250^\circ C$ 以上の加工温度を必要とする AMCa602 材では水素フリー DLC 膜でのみ成形が可能であった。

本試験においても、装置の制約により絞り比が 2.1 と 2.2 の試験となったが、前述の通り AZ31 材は潤滑剤などを用いた場合は LDR2.5 以上まで加工可

表 6 DLC コーティング金型を用いた無潤滑絞り成形加工結果

試料	R部膜	プランク径 (絞り比)	試験温度 ($^\circ C$)				
			180	200	250	280	300
AZ31	水素フリーDLC R6	50(2.2)	○	○	-	-	-
	水素含有DLC R4	50(2.2)	-	○	-	-	○
	フッ素含有DLC R4	50(2.2)	-	○	-	-	-
AZ61	水素フリーDLC R6	50(2.2)	-	○	-	-	-
	水素含有DLC R4	48(2.1)	-	-	-	-	○
		50(2.2)	-	○	○	-	○
AMCa602	フッ素含有DLC R4	50(2.2)	-	×	○	-	×
	水素フリーDLC R6	48(2.1)	-	×	○	○	○
		50(2.2)	-	-	-	×	×
	水素含有DLC R4	48(2.1)	-	-	×	-	×
	フッ素含有DLC R4	48(2.1)	-	-	-	-	×

○:成功 ×:失敗 -:未試験



表面粗さ [R_{zmax}] (方向)
 $3.5\mu m(0^\circ)$ $4.6\mu m(90^\circ)$

(a) AZ31



表面粗さ [R_{zmax}] (方向)
 $8.7\mu m(0^\circ)$ $9.0\mu m(90^\circ)$

(b) AZ61



表面粗さ [R_{zmax}] (方向)
 $6.6\mu m(0^\circ)$ $6.8\mu m(90^\circ)$

(c) AMCa602

図 4 無潤滑絞り成形加工結果
 (水素フリーDLC 金型)

能であり⁸⁾、DLC 膜をコーティングした金型は限界絞り比が 2.3 以上の加工の可能性も考えられる。本試験の結果により、DLC 膜を用いて潤滑剤使用相当の無潤滑加工を期待することができる。

成形加工した AZ61 材の加工面は、0° 方向の面粗さ (Rzmax) が供試材より 7 μm 程度大きくなっているが、図 4(b) に示したように圧延時のロール目が認められ、加工によって荒れた様子は認められない。従って、無潤滑の条件においてもすべりが維持されたと考えられる。AMCa602 材の面粗さ (Rzmax) は図 4(c) に示したように、0°、90° それぞれ供試材より 4 μm、2 μm 程度大きくなっており、圧延時のロール目は認められず平坦な外観を示している。このことから、マグネシウムの凝着を防止しても AZ31 材より LDR は大きくはならないと考えられる。

以上のことから、DLC 膜を用いたマグネシウム合金の無潤滑温間絞り加工は可能であるという結論を得た。

4. まとめ

マグネシウム合金 AZ31、AZ61 および難燃性のマグネシウム合金 AMCa602 について、CVD ダイアモンドコーティング金型と DLC コーティング金型を用いた無潤滑温間絞り加工の検討を行い、以下の知見を得た。

CVD ダイアモンドコーティング金型を用いた無潤滑温間絞り試験に関して、AZ31 材については、加工温度 180℃ と 210℃ においてダイス肩 R4 および 6mm のいずれに対しても絞り比 2.2 まで加工が可能であった。試験は、絞り比 2.2 までの範囲で行ったが、LDR 2.3 以上の加工も可能性があることが示唆された。AMCa602 材はダイス肩 R6mm に対して LDR 2.1、肩 R4mm に対して LDR 2.0 の加工ができた。

DLC コーティング金型を用いた無潤滑絞り試験に関して、AZ31 材および AZ61 材においては、絞り比 2.2 まですべての DLC コーティング金型で加工が可能であった。AMCa602 材においては、水素フリー DLC 金型で絞り比 2.1 まで加工が可能であった。

すべての加工において、試験回数が最大でも数十回程度と少なく、試験温度変化による加工可否のデータを詳細に取得してないため、実用化・量産化への課題はある。しかしながら、CVD ダイアモンド膜と DLC 膜をコーティングした金型はマグネシウム合金の無潤滑温間絞り加工に対応できることがわかった。

謝辞

本研究は、発表連名者のほか以下の研究メンバーで実施しました。佐藤健二、玉置賢次（都産技研）、坂本満、佐藤富雄、上野英俊（産総研）、神田一隆（福井工業大学）、高野茂人（(株)不二越）。試験にご協力いただいた大塚信一氏、穴沢憲吾氏、小出圭太氏、芝田直也氏（日本工業大学学生）に感謝いたします。また、AZ61 材をご提供いただいた権田金属工業(株)に感謝します。

参考文献

- 1) 坂本満, 秋山茂, 萩尾剛, 大城桂作, マグネシウムへのカルシウム添加による酸化被膜特性の変化と難燃化, 铸造工学, 69(3), pp. 227-233, 1997
- 2) マグネシウム技術便覧, カロス出版, pp. 55-65, 2007
- 3) マグネシウム合金の製造と応用, シーエムシー出版, pp. 143-216, 2001
- 4) 現場で生かす金属材料シリーズ マグネシウム, 工業調査会, pp. 204-209, 2009
- 5) 産業技術総合研究所, 常温プレス加工ができる新マグネシウム合金圧延材を開発, プレスリリース, 2008-9-16, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2008/pr20080916/pr20080916.html, (参照 2010-07-30).
- 6) 産業技術総合研究所, 汎用マグネシウム合金の常温成形性を飛躍的に高める新圧延技術を開発, プレスリリース, 2010-1-26, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2008/pr20080916/pr20080916.html, (参照 2010-07-30).
- 7) マグネシウム加工技術, コロナ社, pp. 116-118, 2004
- 8) 基昭夫, 坂本満, 神田一隆, 高橋孝誠, 深川良和, 神雅彦, マグネシウム合金と CVD ダイアモンドの摩擦特性の温度依存性, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, pp. 209-210, 2008
- 9) 古閑信裕, マグネシウム合金のプレス成形, 塑性と加工, 44(506), pp. 56-61, 2003

難削性金属材料の切削加工技術の高度化に関する研究

土村 将範*・高橋 孝誠**・川村 浩二*・道野 隆二*・濱嶋 英樹*

* ものづくり室、** (社)熊本県溶接協会

Research on the Advancement of the Machining of Hard Brittle Materials

Masanori TSUCHIMURA*, Kosei TAKAHASHI**, Koji KAWAMURA*, Ryuji MICHIMO* and Hideki HAMASHIMA*

自動車製造関連分野等の中小機械加工業においては、受注価格競争の激化のため、切削加工時間の短縮、生産コストの削減が重要な課題となっている。しかしながら、県内の中小機械加工業においては、日々の生産に追われ、人数、資金等の不足のため、切削加工に関する新規技術開発に十分な対応ができないのが実情である。さらに、合金工具鋼（金型用高硬度焼入れ鋼）やマグネシウム合金等の難削材となる加工製品への需要が拡大しているが、素材が非常に硬いため切削加工条件が過酷になれば、工具刃先の著しい摩耗等が発生し、表面粗さなどの表面性状の悪化、切削時間の増大や切削工具寿命が短いことによる生産コスト増等の問題が多く発生している。

そこで本研究では、熊本県、長崎県、大分県、鹿児島県が参加した九州知事会共同研究「難削性金属材料の切削加工技術の高度化に関する研究」により、従来の切削加工法における切削抵抗・工具摩耗・加工面粗さ・形状精度・冷却方法等の比較検討を行い、切削加工時間の短縮、生産コストの削減、安全性及び環境への配慮など、最適な加工条件の確立に関する研究開発を行った。この際、熊本県では焼入れ鋼（SKD11、SLD-MAGIC、HPM31）に関するエンドミルによる側面切削加工について担当し、その結果をもとに中小機械加工業に技術移転のための技術普及講習会や技術指導を実施し、県内中小機械加工業の切削加工技術の高度化を行っている。

1. はじめに

近年の自動車製造関連分野等の中小機械加工業においては、発注側企業からの要求や受注価格競争の激化のため、切削加工時間の短縮など生産コストの削減が重要な課題となっている。加えて、中国やインドなどの海外とのグローバルな競争に対応するためには、高付加価値化や差別化などの日本の強みを活かした競争力強化を図る必要がある。しかしながら、県内企業においては、日々の生産活動に追われ、かつ資金難や人材不足により、ものづくり産業として重要な加工技術の研究開発や高度化が進まず、事業拡大や新規参入に遅れをとっている。特に、中小機械加工関連企業の総合的な競争力向上のためには、環境負荷低減や高付加価値化を目指した軽さや高強度などの特徴を持つ高機能性材料の加工技術を確立して有効利用及び生産コスト低減のための加工における不具合・不良率の改善が必要不可欠である¹⁾。

そこで本研究では、軽量・高強度、環境負荷低減など優れた性質を有しており、今後の半導体製造装置部品、太陽光発電製造装置部品等の産業を視野に入れた部品供給が期待されている^{2)~6)}チタン合金、ステンレス鋼及びマグネシウム合金や合金工具鋼（金型用高硬度焼入れ鋼）など、難削材に関する加工技術の確立を、平成19年度～平成21年度の3年間に熊本県

、長崎県、大分県、鹿児島県の4県が参加する九州知事会共同研究「難削性金属材料の切削加工技術の高度化に関する研究」（図1）として実施した。

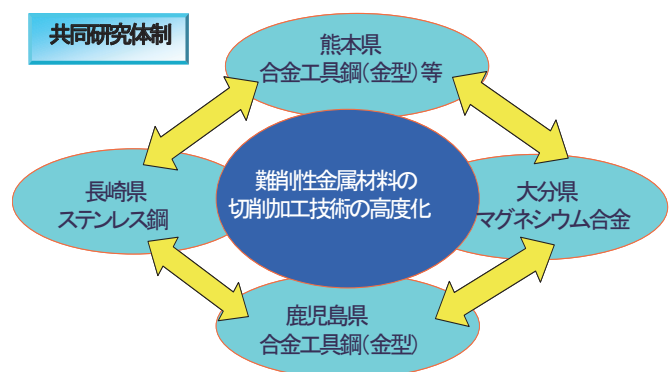


図1 九州知事会共同研究実施体制 (H19-H21)

特に熊本県では、上記難削材のうち焼入れ鋼（SKD11、HPM31 SLD-MAGIC）に関するエンドミル側面切削加工について担当し、従来の切削加工法における切削抵抗・工具摩耗・加工面粗さ・形状精度・冷却方法等の比較検討を行い、切削加工時間の短縮、生産コストの削減、安全性及び環境への配慮などの企業ニーズに対応した材料毎の最適な加工条件の確立に関する研究開発を行った。

さらには、上記実験結果に基づく最新加工技術普及のため、県内中小機械加工業を対象にした技術普及講習会を実施するとともに、実際の切削加工に関

する加工時間の短縮と表面性状改善に関する技術指導を行うことによって、中小機械加工業の切削加工技術の高度化を図った⁷⁾。

2. 本研究における加工実験の概要

2.1 加工実験項目の概要

本研究では、図2に示される装置及び加工条件概要図のとおり、焼入れ鋼(SKD11、SLD-MAGIC、HPM31)のTiSiNコーテッド超硬エンドミルによる切削加工実験を行い、その切削加工性能、加工面精度(表面粗さJISB0601:2001)について計測・検討した。

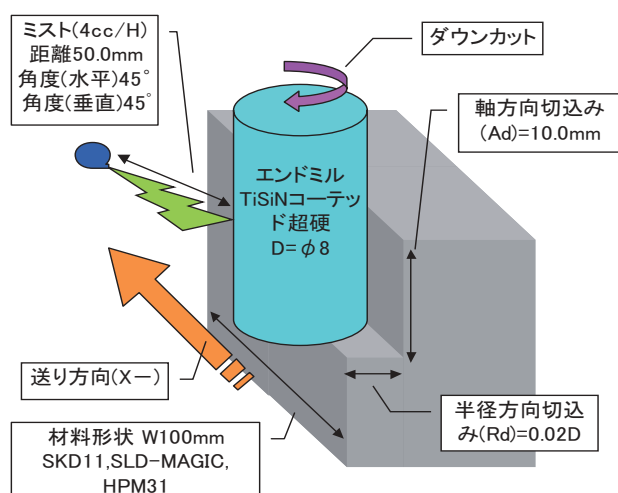


図2 実験装置及び加工条件の概要

本加工実験で使用した機器の名称及び型式について表1に示す。また、本加工実験で設定した条件を表2に示す。ここでは、工具メーカー推奨の高速条件か

ら切削速度Vだけを変化させている。なお、実験に使用した材料硬さの実測値は5箇所平均でSKD11(HRC58.18)、SLD-MAGIC(HRC56.12)、HPM31(HRC61.9)であった。

表1 本研究での使用機器

機器名称	メーカー及び型式	設置年月日
マシニングセンター	牧野フライス製作所 V33	H14.3.20
表面粗さ計	東京精密 SURFCOM130A	H19.8.27
マイクロスコープ	オムロン VC100 3D	H5.11.15
MQL装置	ブルーベ FK33-MFV-33	H14.3.20
ロックウェル硬度計	明石製作所 DTR-FA	S63.2.17

2.2 加工実験における測定項目と終了判定項目

各実験項目における停止パスごとに、表1における計測機器を用いて下記の測定・観察を行った。

停止Pass設定

1, 5, 10, 20, 30, 50, 100, 200, 300, 400 計10回

[各停止Passでの測定項目]

- ① 切削面表面粗さ(Ra、Rz) 終了前0.5Adの場所
- ② 工具逃げ面摩耗 刃数3カ所平均
- ③ 工具最大チップング幅
- ④ 切り屑の観察

また、本実験においては、工具メーカーにおける摩耗工具の再研磨が必要となる条件を参考に、各停止パスにおいて以下の4つの条件を1つでも満足したとき、各実験を終了することとした。

[加工終了条件]

- ① 工具逃げ面摩耗 平均0.1mm(φ8)以上
- ② 工具最大チップング幅 0.2mm以上
- ③ 送り方向切削距離 40.0m(400Pass)以上
- ④ 停止パス以外での異常音・異常振動発生

表2 本研究における実験条件

被削材料	材料	SKD11	SLD-MAGIC	HPM31
	形状	W100×T60×H60		
	前加工	フライス切削		
エンドミル	材質	TiSiNコーテッド超硬		
	工具径(D)	φ8mm		
	刃数	6枚		
切削条件	切削方式	側面切削 ダウンカット		
	切削液	乾式(エアブロー)、MQL(ミスト)		
	軸方向切込み(Ad)	10mm		
	半径方向切込み(Rd)	0.02D=0.16mm		
	切削速度(V)	100,125,150,175, 200m/min	150,200m/min	150,200,250m/min
	切削送り(f)	0.06(mm/tooth)		
	ホルダー	BIG HSK-A63-MEGA20D-90		
	コレット	OCA-20-8		
	工具突き出し	39.0mm		
参考	(工具メーカー推奨高速条件: Ad=1.5D,Rd=0.02D)			
	切削速度	150m/min		
	切削送り	0.06mm/tooth		

2.3 加工実験における個別実験項目

表2の実験条件を基に、工具φ8のTiSiNコーテッド工具について、各材料における個別の実験条件を表3に示す13項目設定した。

表3 本研究での個別実験条件の詳細

実験No	材料	切削速度	切削送り	切削液	S(回転)	F(速度)
1	SKD11	100	0.06	乾式	3980	1433
2		125	0.06		7961	2866
3		150	0.06		5971	2150
4		175	0.06		6966	2508
5		200	0.06	MQL	7961	2866
6			0.06		7961	2866
7	SLD-MAGIC	150	0.06	乾式	5971	2150
8		200	0.06	乾式	7961	2866
9			0.06	MQL	7961	2866
10	HPM31	150	0.06	乾式	5971	2150
11		200	0.06		7961	2866
12		250	0.06		9952	3583
13			0.06	MQL	9952	3583

なお、各実験の開始前にはφ8の基準工具を用いて切削表面の準備加工を実施している。

3. 加工実験結果

3.1 SKD11における実験結果

SKD11の加工実験結果のうち、図3に切削距離と工具摩耗状態の関係を、図4に切削距離と加工表面粗さ(Ra)の変化を示す。また、工具摩耗及び切り屑状態などの加工時の観察例を図5に示す。

SKD11の加工については、図3のうち乾式加工の状態を比較すると②V125>④V175>①V100>⑤V200>③V150の順で加工状態が良かった。また、ミスト冷却に関しては、他の金属と比較すると工具摩耗と加工表面の改善効果はSKD11では観測されなかった。

一般的には加工条件(V, f)が大きいと工具初期摩耗も大きく、切削距離に応じて急速に摩耗が増加し加工精度が悪化するが、今回の実験では工具メーカーの推奨拘束条件である③V150-f0.06の場合のみ、短い切削距離での工具損傷(チッピング)が激しく10pass程度で停止する状況となり、同一状況で3度検証したが工具損傷状況は改善しなかった。この点については、共同研究を実施した福岡県でのSKD11加工実験でも上記と同様の傾向が報告されていた⁸⁾。しかしながら、各実験前に実施した予備加工時(工具メーカー推奨汎用条件V=60、Rd=0.02、D=0.16mm)での基準工具での切削状況及び切り屑状態は良好であったため、切削速度(V)や切削送り(f)の設定に関しては、工具メーカーの推奨条件を実際の加工環境条件(加工機種類、使用工具ホルダやバイスなど)に合わせて再検証する必要がある。

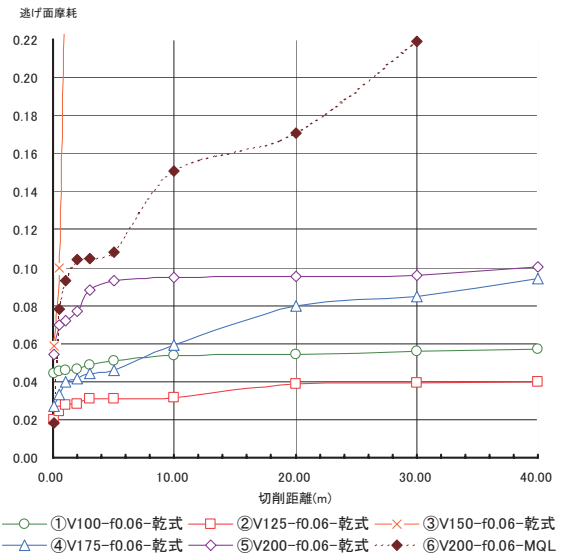


図3 SKD11での切削距離と逃げ面摩耗との関係

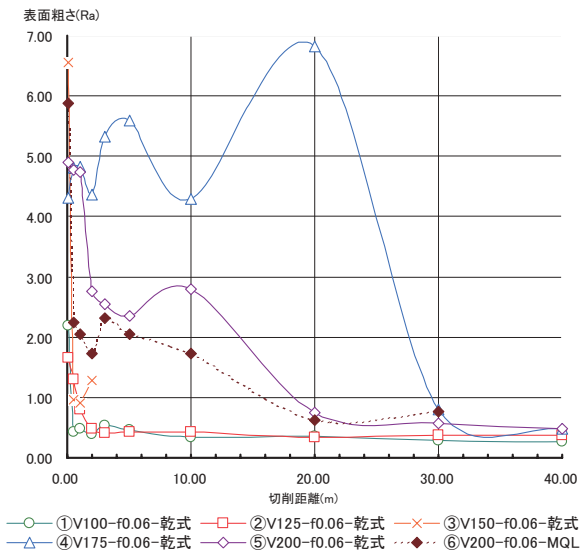


図4 SKD11での切削距離と加工表面粗さ(Ra)との関係

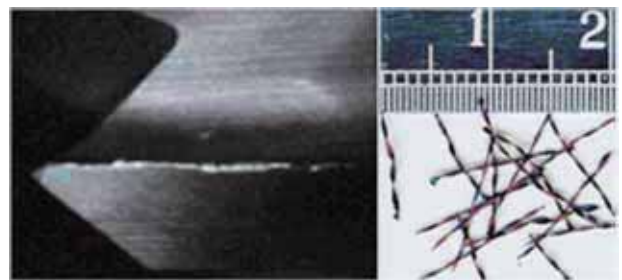


図5 SKD11での工具摩耗状況及び切り屑の状態(①V100-f0.06-乾式 400Passでの例)

3.2 SLD-MAGICにおける実験結果

SLD-MAGICの加工実験結果のうち、図6に切削距離と工具摩耗状態の関係を、図7に切削距離と加工表面粗さ(Ra)の変化を示す。また、工具摩耗及び切り屑状態などの加工時の観察例を図8に示す。

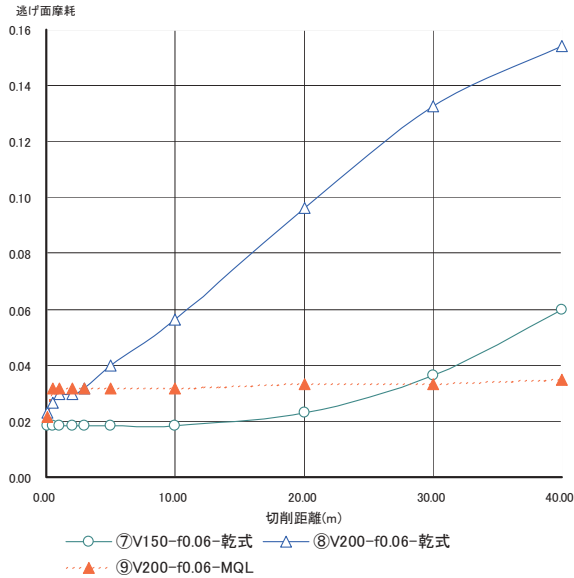


図6 SLD-MAGICでの切削距離と逃げ面摩耗との関係

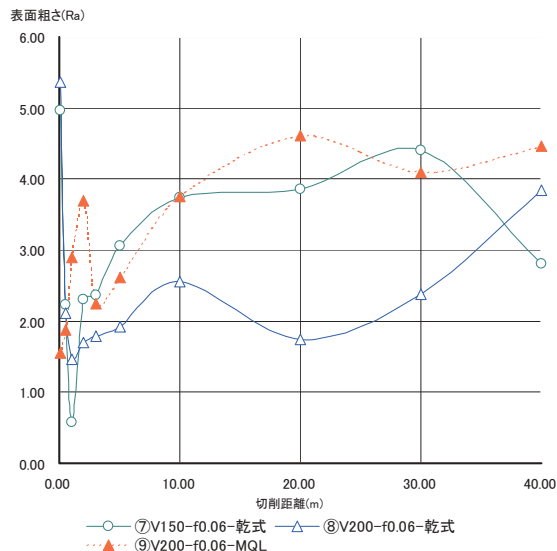


図7 SLD-MAGICでの切削距離と加工表面粗さ(Ra)との関係



図8 SKD11での工具摩耗状況及び切り屑の状態
(⑧ V200-f0.06-乾式 400Passでの例)

SLD-MAGICの加工では3つの条件全てにおいてチップングの発生は無く、SKD11の様な途中での実験停止が無い良好な切削が可能であった。今回設定した加工条件では比較的に加工性の良いとされるSLD-MAGI

Cでは、余裕がある加工条件であると推測される。

また、SKD-MAGICではミスト冷却による工具摩耗及び表面粗さへの改善効果が今回実験した金属の中では最も大きかった。図6に示されるように、乾式(⑦、⑧)の場合に少しずつ増加する工具の逃げ面摩耗が、ミスト冷却利用の場合(⑨)にはほとんど進行せず、最終終了(400pass)まで工具及び切り屑状態とも良好な状態での切削加工が可能であった。

3.3 HPM31における実験結果

HPM31の加工実験結果のうち、図9に切削距離と工具摩耗状態の関係を、図10に切削距離と加工表面粗さ(Ra)の変化を示す。また、工具摩耗及び切り屑状態などの加工時の観察例を図11に示す。

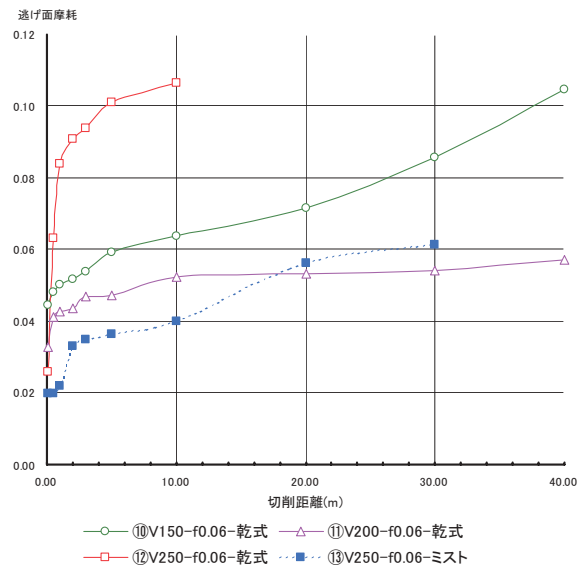


図9 HPM31での切削距離と逃げ面摩耗との関係

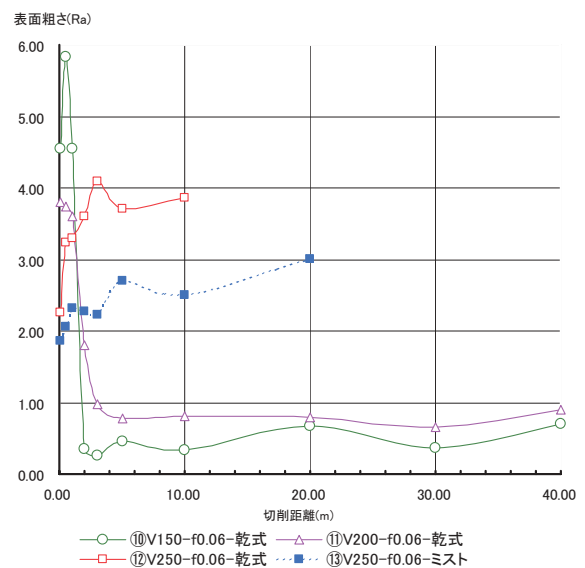


図10 HPM31での切削距離と加工表面粗さ(Ra)との関係

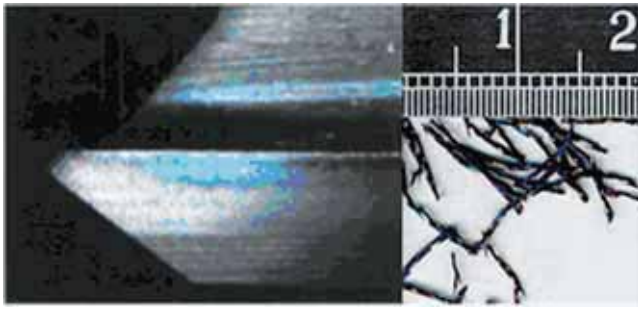


図 11 SKD11 での工具摩耗状況及び切り屑の状態
(V250-f0.06-MQL 200Passでの例)

HPM31の加工では、SKD11と比較して同じ加工条件(V200-f0.06)では、SLD-MAGICと同様に加工性が良好なHPM31の特性が実験結果で観測されている。ただしV250では⑫、⑬の実験双方ともに最終400Passまで到達せず途中終了となった。

また、図9に示されるようにHPM31の加工ではミスト冷却による工具摩耗及び表面粗さへの改善効果がある程度は確認された。しかしながら、前項におけるSLD-MAGIC加工時のミスト利用による改善効果と比較すると、その改善効果は小さかった。

3.4 同一加工条件での3種類金属の結果比較

前項までの3種類の金属の実験結果に関して、同一条件であるV200-f0.06の比較結果を図12に示す。

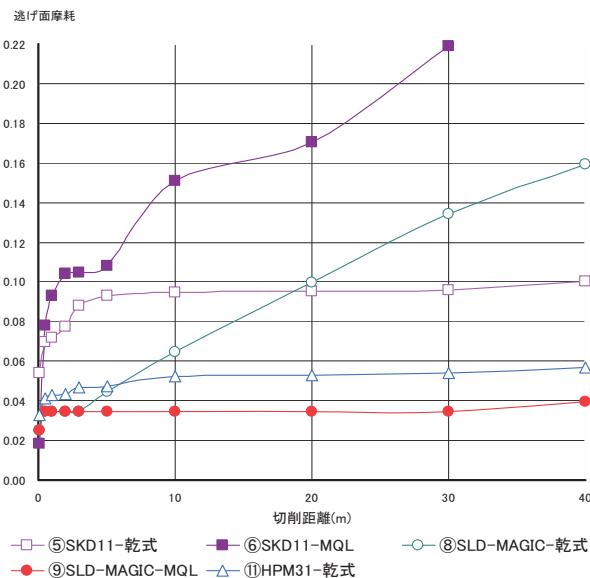


図12 HPM31での切削距離と逃げ面摩耗との関係

同一の実験条件(V200-f0.06)での材料の違いによる加工状態の変化は、工具の逃げ面摩耗に最も顕著に現れた。乾式条件の場合は、図12に示されるようにHPM31では工具摩耗が少なく良好な加工が可能となっている。ミスト冷却の利用については、

SLD-MAGICにおける改善効果が最も大きく、SKD11の場合はその効果はほとんど確認できなかった。また、SKD11で早い段階で発生する工具のチッピングについても、今回の同一実験条件(V200-f0.06)ではSLD-MAGIC及びHPM31の双方で全く発生しなかった。

4. 本研究における研究成果の普及拡大

平成19年度～平成20年度に実施した実験結果をもとに、平成21年度は県内企業への切削加工技術高度化の普及拡大として2件の研修を行うとともに、研究成果を活用して県内企業T社に対する加工技術高度化に関する技術支援1件を実施した。

4.1 技術普及講習会による加工技術高度化

(1) 「最新高速三次元加工技術セミナー」

日時：H21/6/18-19(2日間：同一内容)

場所：熊本県産業技術センター

研修実施項目

- ・難削材加工における実験結果の紹介
- ・最新高速切削加工技術の概要と活用事例紹介
- ・FF/cam V7およびTiltMillの紹介、
- ・実際の三次元形状加工におけるデモンストレーションほか
- ・FF/cam V7およびTiltMillの操作実習
- ・マシニングセンター(V33)による加工実習

参加実績 県内中小企業の加工技術者 44名



図 13 技術普及講習会実施状況(H21/6/18-19)

(2) 「高能率切削工具及び切削液セミナー」

日時：H21/8/5-6(2日間)

場所：熊本県産業技術センター

研修実施項目

- ・セミドライ加工導入の事例
- ・加工費半減(製造原価ダウン)のための考え方

- ・加工費半減を実現する加工方法の提案
- ・産業技術センターにおける難削材のエンドミル切削結果の紹介
- ・切削液（研削液）の種類と特性
- ・液管理方法（水溶性切削液・研削液）
- ・切削加工、液管理方法実演
- ・ツール選定の基本、切削加工のトラブルシューティング

参加実績 県内中小企業の加工技術者 39名



図 14 技術普及講習会実施状況 (H21/8/5-6)

4.2 研究成果を利用した技術指導事例

複雑形状部品の三次元彫り込み加工（県内部品加工企業T社）について技術相談があり、本研究における実験結果を活用して加工条件の最適化に関する支援を実施した。

ここでの課題・問題点は、難削材における複雑形状部品の三次元彫り込み加工における条件設定が難しいことであり、低速な加工条件では加工時間がかかり発注先のコストダウン要求に対応できない状態であった。そこで当センターにおいて、具体的な加工条件（工具回転数(S)、切削送り速度(F))を実験結果をもとに決定し、三次元CAMを利用した最適化NCデータをもとにマシニングセンター(V33)によるサンプル加工による加工検証まで実施した。

この結果、最新の高速切削加工に関する技術面での支援を行うことにより、大幅な納期短縮（加工時間1/2）とコストダウンが達成でき、県内中小企業における加工技術の高度化支援を実施できた。

5. おわりに

本研究では、主に金型用材料として使用される焼入れ鋼（SKD11、SLD-MAGIC、HPM31）のTiSiN超硬エ

ンドミルによる切削加工試験を行い、以下のようなそれぞれの金属に対する工具の切削加工性能を明確化することができた。

SLD-MAGIC合金切削の場合、ミストクーラントによる冷却は切削距離を伸ばしても工具の切刃による切削状態が良好であり、使用する油は極めて少量（4cc/H）ではあるが工具摩耗及び加工精度の改善に効果が高いことがわかった。また、HPM31は、SKD11、SLD-MAGICと比較すると、今回の同一実験条件下では切削性が比較的良好であり、冷却を十分に行えば、より高速・高効率な加工条件（切削速度(V)や切削送り(f))を設定することも十分可能となる。また、SKD11の実験結果から、切削速度(V)や切削送り(f)の設定に関しては、工具メーカーの推奨条件は、事前に現場条件に合わせて再検証する必要があることがわかった。

また、上記実験結果の普及拡大のため、技術普及講習会の開催するとともに、実際の技術支援において実験結果に基づく加工条件の最適化の実例を検証することができた。

参考文献

- 1) 鳴瀧則彦, “難削材の切削加工概論”, 精密工学会誌論文集, Vol.58, No.12, pp.1949-1952, 1992
- 2) 佐藤昌彦, 宮崎和智, 田中久隆, “微小切削におけるダイヤモンド工具刃先温度の熱放射計測”, 精密工学会誌, Vol.74, No.1, pp.51-56, 2008
- 3) 篠崎烈, 安井平司, 坂本重彦, “ダイヤモンドバイトによるチタン合金の超精密切削の試み”, 精密工学会誌論文集, Vol.72, No.12, pp.1505-1509, 2006
- 4) 平尾政利, 寺島淳雄, 朱浩允, 白瀬敬一, 安井武司, “高速切削時における切削熱の挙動に関する研究”, 精密工学会誌論文集, Vol.64, No.7, pp.1067-1071, 1998
- 5) 藤村智志, 稲崎一郎, 若林利明, 須田聡, “エアドライ加工の潤滑機構に関する研究”, 日本機械学会論文集(C編), Vol.73, No.733, pp.2625-2630, 2007
- 6) 山田保之, 青木太一, 田中裕介, 北浦精一郎, 早崎浩, “(Al,Ti)Nコーティッド超硬エンドミルによる難削材の加工”, 日本機械学会論文集(C編), Vol.64, No.624, pp.3197-3201, 1998
- 7) 土村将範, 高橋孝誠, “熊本県工業技術センターにおけるCAD/CAM/CAEの活用事例”, 型技術, Vol.19, No.10, pp.78-79, 2004
- 8) 竹下朋春, “HPM31焼入れ材、SKD11焼入れ材のエンドミル切削(TiSiNコーティッド超鋼によるエンドミル切削)”, 平成20年度共同加工試験報告書, pp.43-51, (独)産業技術総合研究所, 2009

ステンレス鋼溶接部の表面組織微細化による耐食性変化とその利用

—新しい評価法の開発—

甲斐 彰*

* 材料・地域資源室（現、ものづくり室）

Corrosion Property of Grain Refined Surface of Stainless Steel Weldment and Its Application

Akira KAI*

構造用鋼の疲労特性向上などに利用されているピーニングを、オーステナイト系ステンレス鋼の溶接部に適用した場合に生じる性質の変化を調査した。ピーニングにより表面部に圧縮残留応力の導入および組織の微細化により機械的特性の向上があるものの、常温食塩水中での耐食性は低下する傾向があることを見出した。この耐食性の変化を利用することによりピーニングの加工度を評価できることを示した。また、高温水中で形成される酸化被膜が耐食性を向上させることを示すとともに、ピーニングによって皮膜の組成に影響が及んだ結果、耐食性に差異が生ずることを明らかにした。

1. はじめに

現在、オーステナイト系ステンレス鋼は原子力プラントから食品機械にいたるまでその利用は多岐にわたっており、これらの構造物の製作において材料厚さを問わず溶接が必要不可欠である。しかしながら、ステンレス鋼の溶接部は熱影響や組織の特異性、残留応力に起因する多くのトラブル事例が報告されている¹⁾。

著者らが行ったオーステナイト系ステンレス鋼溶接材の疲労強度に関する研究において、3mmの薄板に加工した1.5mmの溝を埋めるだけの小さな溶接であっても溶接部は材料の疲労強度を著しく低下させることを明らかにしている^{2, 3)}。祖山によって開発されたキャビテーション・ショットレス・ピーニング(CSP)は、このような小さな溶接部であっても溶接止端近傍に圧縮の残留応力を導入し、疲労強度が改善されることを確認している。このような効果はショットピーニング(SP)、レーザーピーニング(LP)といった他のピーニング手法でも確認されており、一部の機械部品や構造物の予防保全を目的として導入されている⁴⁾。

また、薄板溶接材において狭い熱影響部(HAZ)に生ずる残留応力を2D-XRD法によって測定した結果、ここに厚肉溶接のHAZと同等の引張り残留応力が生じていることを確認している。また、照射するX線のスポットサイズに対してオーステナイト系ステンレ

ス鋼は結晶粒が大きいためデバイリングは不連続となるが、CSPによってデバイリングが連続になることから表面組織が微細化することが読み取れる²⁾。このようにピーニングが圧縮残留応力の導入以外にも組織の変化に寄与することが示唆されており、これが相乗的に働いた結果、機械的特性が向上すると推定される。

一方、ピーニングされたステンレス鋼の腐食に関する研究は応力腐食割れ(SCC)を対象にしていることが多く、SCC感受性が改善することはわかっているものの、力学的要因(引張残留応力の緩和)が主体であり、耐食性の変化については把握できていないのが現状である。このため、構造部材に適用した場合に予期せぬ腐食による損傷が起こる可能性がある。

本研究では、ピーニングにより改質された金属表面近傍の組織の微細化状態を把握するため、その腐食特性を明らかにするとともに電気化学的手法による評価の妥当性を明らかにする。また、ステンレス鋼が実用に供される環境の代表例である高温水において、表面に形成する酸化被膜のピーニングの影響を明らかにし、これを利用した評価方法を検証する。

2. 実験方法

2.1 試験片

試験片が薄いため、HAZに十分な引張り残留応力がかかるよう素材の200×100×t3の2B板材中央にR1.5



図1 ピーニング済溶接試験片

の半円断面の溝を設け、その溝の間近をボルトで定盤に固定した状態でTIG溶接によって肉盛溶接を施した。余盛りの高さは、事前に曲げ疲労試験により、溶接の影響を受ける寸法でかつ実際の構造部材の溶接に準拠する条件を選定した。使用した溶接棒はSU S304の母材に対してSUS308、SUS304LにはSUS304L、S US316LにはSUS316Lをそれぞれ使用した。

溶接後に図1に示す短冊状小片(22×80×t3)を切り出し、溶接部近傍のみピーニングを行った。ピーニングは比較的平滑な表面が得られる微粒子ショットピーニング(FPP)を採用した。FPPの処理条件はφ5mmのノズルと0.055mm鋼球(硬度HV600程度)のショット材を使用し、投射空気圧力は0.50MPa、スタンドオフ100mmとした。ピーニングの加工の程度は加工の送り速度と加工パスによって計算され、単位当たりの投射時間で表現される。本研究に採用した試験片の加工条件は0.01s/mmと0.11s/mmである。

2.2 電気化学測定

溶接部近傍の腐食挙動(耐食性)を評価するために、窒素で脱気した3.5wt%NaCl水溶液中でアノード分極測定を行った。試験片の局所的な残留応力が変化しないよう、試験片を切断することなく電気化学測定できるセルを設計製作し(図2)試験に供した。参照電極は飽和KCl銀塩化銀電極を用いた。内径が10mmのOリングによって試験片はシールされており、溶接ビード(約6mm)とその両端2mmを含んだ領域の試験を行うことができる。試験片をセルに取り付けて陰極処理を-700mVで10分間行った後、自然電極電位を測定し、その値から100mVの卑の電位を開始の値とし、0.5mV/secでアノード方向へ掃引した。

2.3 高温水環境における酸化挙動の調査

高温水中での酸化腐食挙動を調査するために、図3に示す小型オートクレーブを用いた装置を製作し試験に供した。高温水の条件は沸騰水型原子炉(BWR)に準拠し、288℃、9MPaとした。循環水は電気伝導度が0.1μS/cm未満かつ溶存酸素が200ppbとなるようイオン交換樹脂および窒素/酸素ガス(5000ppm)

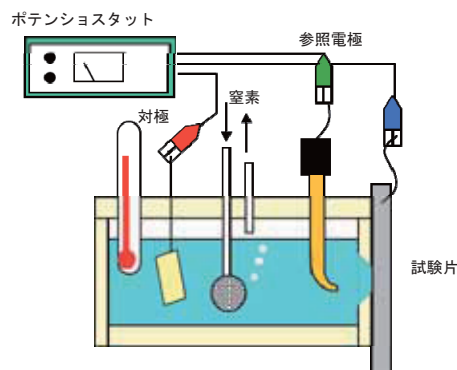


図2 電気化学測定セル

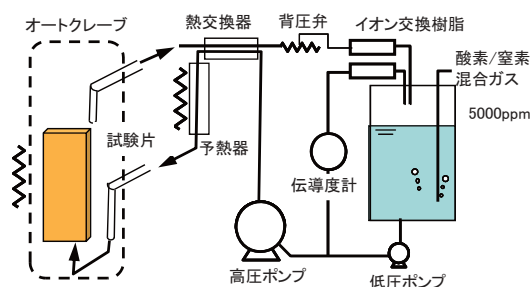


図3 高温水酸化装置

を用いてタンク内で常時調質した。110hの酸化処理をした後、大気中に取り出して酸化被膜のラマン分光分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 残留応力(X線回折)

試験片の溶接止端から2mmまでを、マスクを利用して測定したHAZの残留応力を図4に示す。測定はCr管球を用いて並傾法・φ一定法により行い、応力定数は-366MPa/degとした。2B仕上げの受入材表面には100MPa程度の圧縮残留応力が検出されているが、溶接を施すことにより50MPaの引張残留応力が生じる。ピーニングを施すことにより、大きな圧縮応力が検出された。0.01s/mmの軽微な条件でも残留応力は飽和していることがわかる。

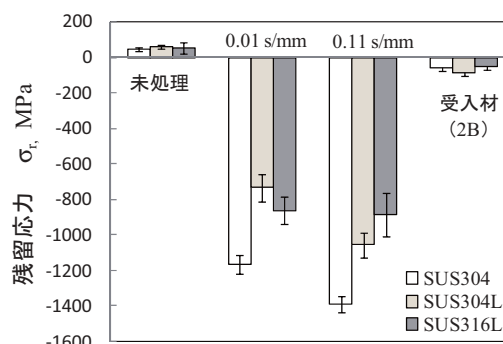


図4 試験片および受入材の残留応力

全ての試験片において、ピーニングの投射時間の増加に伴う γ -Feのピーク強度の低下および半値幅の増加が見られた。SUS304およびSUS304Lでは、これと同時に加工誘起マルテンサイト由来するピークの増加が検出された。

3.2 電気化学的特性および常温 3.5wt%塩水中における腐食挙動

溶接部近傍のアノード分極曲線を図5に示す。全ての合金において、未処理材では分極開始から孔食が発生するまでほぼ電流は一定値を保っていることから、不動態が維持されていると判定できる。一方、ピーニングにより溶接部の自然電極電位は卑になり、かつ分極の掃引開始直後から大きな電流が流れていることがわかる。すなわち、ピーニングを施すことによって、不動態が維持できなくなっていることがわかる。試験終了後、ピーニングを施した試験片は接液部が全面腐食により減肉していた。

また、電位が0mV付近でピーニング0.11s/mmの試験片の電流密度が、0.01s/mmのものより約5~10倍程度大きくなっていた。この電流密度の違いは、ピーニングによる変質層の厚みの差異を反映しているものと考えられる。これは、通常のステンレス鋼の自然

電極電位よりも低い電位において、ピーニングにより変化した組織が全面腐食によって除去されていき、0.01s/mmのものでは素地のステンレス鋼の組織に近い表面が現れたところで耐食性が回復するため、全面腐食の速度が低下したものと推定される。

0.11s/mmのものは変化した層が厚く、この時間では素地に到達できないために減肉が続いたものと考えられる。

この現象は加工誘起マルテンサイトが生成しにくいSUS316L⁵⁾でも確認されたことから、組織変化だけによるものではないことがわかった。以上の結果から、ピーニングによってオーステナイト系ステンレス鋼溶接部近傍の耐食性が低下していることが示された。

4. 高温水中で形成した酸化被膜

4.1 被膜の組成分析

高温水中で酸化させた試験片は、母材やピーニングを施していない溶接部およびHAZの酸化被膜が褐色であるが、ピーニングを施した部分は黒い酸化被膜に覆われている。図6にHAZにおける酸化被膜のラマン分光測定結果を示す。褐色の酸化被膜はラマン

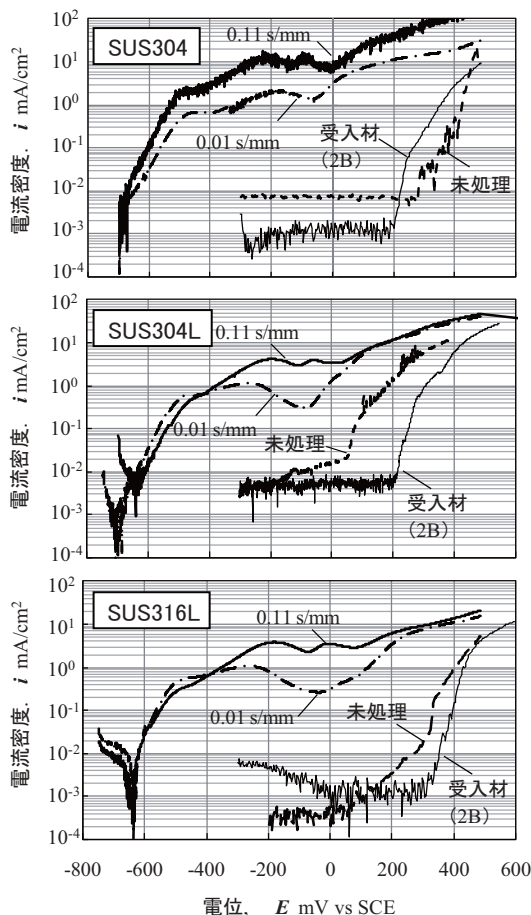


図5 塩水中におけるアノード分極曲線

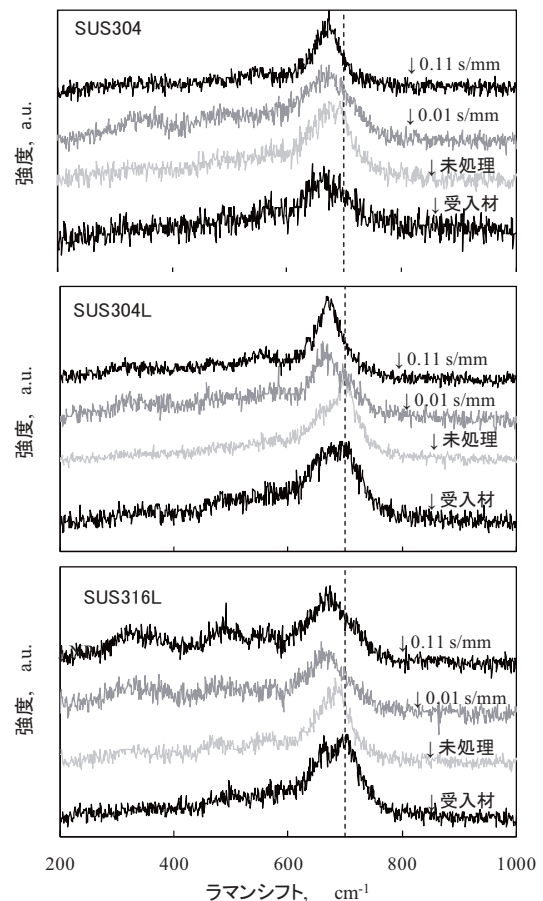


図6 高温水中で形成した HAZ 上酸化被膜

スペクトルに NiFe_2O_4 と同定される 700cm^{-1} のピークを含んでいるが、ピーニングを施したものはピークが低波数側にシフトしている。

これは 680cm^{-1} にピークを持つ Fe_3O_4 か、もしくはFeが多い非化学量論組成の NiFe_2O_4 が主たる成分と推定される。また、ピーニングされた部分の被膜には金属光沢がないことから厚い被膜が形成したと考えられ、この部分での酸化が周囲の未処理の部分よりも進んでいたことが示唆された。

4.2 被膜の常温塩水中における腐食挙動

高温水に曝した試験片はピーニングの有無により形成する酸化被膜が異なるため、腐食挙動に差異が出ると推定される。そこで、常温の塩水中の電気化学的測定により酸化被膜の差異の評価を試みた。

図7は、クロノポテンシオメトリを用いて窒素で脱気した3.5wt%NaCl水溶液中における腐食挙動を測定したものである。30秒まで $5\mu\text{A}$ の電流を印加し、その電流を止めた直後から、さらに30秒間の電位変化を記録したものである。 Fe_3O_4 主体の酸化被膜はFPPを施した材料を高温水中に曝して形成させたものであり、 NiFe_2O_4 が主体である酸化被膜は表面を電解研磨した材料に形成したものである。両者はともに未処理のものよりも腐食電位が高く、電流印加および停止後の電位変化が緩やかであることから素地の保護作用があり、かつ NiFe_2O_4 酸化被膜の方が耐食性は良好であることがわかった。

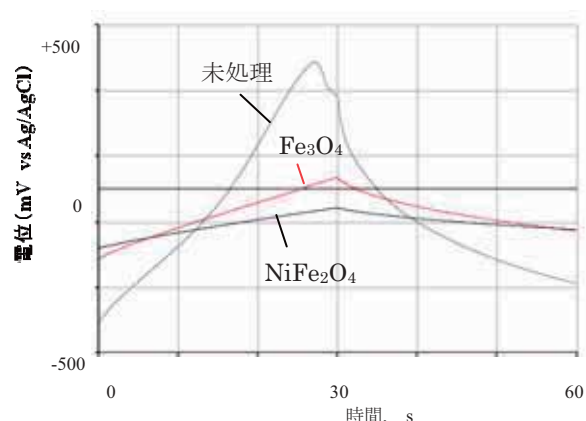


図7 電流印加・切断時の電位の変化

(SUS316L、脱気 3.5wt%NaCl 水溶液、試料面積 1cm^2)

5. おわりに

オーステナイト系ステンレス鋼へのピーニングの適用は疲労や応力腐食割れの対策に有用であり、さらには近年開発された新しいピーニング法により、今後も適用範囲が広がるものと推定される。適度な処理を実施するためには加工の程度の把握が重要であることから、ワークを直接対象とした測定方法の構築が求められている。本研究では、電気化学的手法による評価方法を提案し、その有効性を検証した。

さらに電気化学的測定により、これまでにあまり言及されてこなかったピーニングを施した表面の耐食性について、その低下があることを明らかにした。これは、オーステナイト系ステンレス鋼を安易にピーニングできないことを意味する。改質される層の厚みはわずかであるが、耐食性は大きく変化することに注意が必要である。

オーステナイト系ステンレス鋼およびその溶接部が用いられる代表例として高温水環境を取り上げ、この環境におけるピーニングの効果の把握を行うとともに、加工程度と酸化被膜組成の相関について調査を行った。この結果、高温水で形成する酸化被膜は、常温塩水に対する耐食性を向上させることができることがわかった。特に、 Fe_3O_4 主体の酸化被膜よりも NiFe_2O_4 が主体であるものの方が耐食性は良好であるため、今後は被膜組成の制御を中心とした、環境負荷の低い表面処理の開発に取り組む予定である。

この研究は科学研究補助金「若手研究 (B) 19760502」の助成を受けて実施した。

参考文献

- 1) 日本溶接協会特殊材料溶接研究委員会，ステンレス鋼溶接トラブル事例集，産報出版，2003.
- 2) 佐野 雄二；構造物の寿命を延ばすレーザーピーニング，表面技術，Vol. 60，pp. 698-703，2009.
- 3) 甲斐彰，祖山均，薄肉オーステナイト系ステンレス鋼の溶接部における疲労強度向上，日本材料学会第28回疲労シンポジウム講演論文集，pp. 117-120，2006.
- 4) A. Kai, H. Soyama, Shield Cavitation Shotless Peening And Its Application for Welded Parts, Material Finishing News, Vol. 8, September Issue, 2007.
- 5) Y. Kanazawa and M. Tsubota, Stress Corrosion Cracking of Cold Worked Stainless in High Temperature Water, Corrosion'94, Paper No. 237, 1994.

天草陶石による分離膜用無機多孔質支持体の作製

納寄 克也*・根岸 秀之**・柳下 宏**

* 材料・地域資源室、** (独) 産業技術総合研究所

Preparation of Porous Inorganic Material Membrane Support from AMAKUSA China Stone

Katsuya NOUZAKI*, Hideyuki NEGISHI** and Hiroshi YANAGISHITA**

無機分離膜の製造を目的として、その基盤となる多孔質支持体を作製する製法を確立した。その原料として、本県の地域資源である天草陶石を選定した。天草陶石は、粉碎時において広範囲な粒度分布を示す特有の粉碎特性を持つ。この特性を利用して、液中に展開し沈降速度の差により粒度が大きなものから小さなものへ順序よく積み上げる粒度傾斜積層法を確立した。原料を沈降堆積させる浴には、ポリビニルアルコール (M_w 95,000) 水溶液とアクリルスチレン系単分散粒子 (+帯電) の組み合わせにより、原料に対する高い分散効果と多孔化を促す空隙効果が得られた。これらの方法により作製された成形体を1200℃ (焼成温度保持時間2 hr、昇温速度1.6℃/min) で焼成した後、構造解析、物性試験により評価した結果、貫通細孔径が0.158 μm ~1.2 μm の範囲にあり平均孔径は0.459 μm であった。純水の透過流束は40 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 前後の高い透過性を示した。またその構造は、粒子径が大から小に堆積しており、その空隙も粗から密に連続して変化した粒度傾斜構造を有していることを確認した。

1. はじめに

現在、膜分離技術は海水の淡水化などの造水分野や食品製造分野、各種産業の廃水処理分野において高分子膜が導入されているケースが多い。しかし、耐熱性・耐薬品性の課題が解決されない限り、用途の拡大は望めない状況にある。

一方、無機分離膜は耐熱性・耐薬品性に優れているという利点から様々な研究開発が行われてきたが、高分子膜と比較して成形性が悪いことから、製造工程が複雑であったり、ナノサイズ孔を形成する技術が高度であるなどのことから、実用化に達しているのは精密ろ過膜レベルまでがほとんどである。元来、無機分離膜の製法は、アルミナやムライトなどの単成分の原料で精製された同一サイズの粒子からなる成形体を焼成したもの、あるいは、原料にホウ酸を混ぜて高温で焼成し、相分離したホウ酸を酸処理することによって除去し、細孔を作るコーニング法などによって製造されている¹⁾。しかし、これらの方法では表裏同一の対称構造となり、強度を持たせるために一定の厚みを必要とすることから、膜厚全てが透過速度に影響を及ぼすバリヤ層となる。よって、ナノサイズ孔を有する無機分離膜は未だ製品としては未開発の状況にある。

そこで本研究では、図1に示すように単一原料であることを条件に、一般的な物理的粉碎方法で容易に粉碎が可能で、その粒子の粒度を広範囲の分布に

コントロールすることが可能な天草陶石を原料とした。これを液中に展開し、沈降速度の差を利用して、粒度の大きなものから小さなものに連続的に変化させることにより、微細孔から徐々に孔径が拡大していく粒度傾斜型多孔質支持体の製造技術を確立することを検討した。

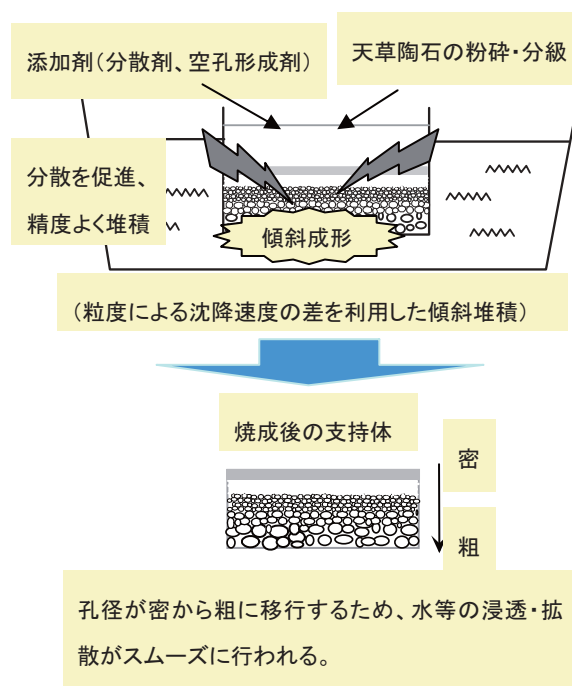


図1 粒度傾斜多孔質支持体の基本的概念

2. 実験方法

原料となる天草陶石は、上田陶石合資会社製（特等：100 μm 以下）を使用した。原料の詳細な粒度分布を把握するために、X線透過型粒度分布測定装置（micromeritics Sedigraph5100）により測定を行った。空孔形成を目的として、ポリスチレン単分散粒子（綜研化学㈱製SX-500H 平均粒子径5 μm ）を原料に対して1/10重量%の割合で添加した。これら原料を沈降・堆積させるための沈降浴には、純水をベースとしてポリビニルアルコール（ACROS製 M_w 95,000）やアクリルスチレン系単分散粒子（綜研化学㈱製MP-5000及びMP-5500）を用いて、沈降浴中における原料の分散効果を高めるための検討を行った。原料の分散性の測定には、タービスキャン（FORMULACTI ON製 タービスキャンLab）を使用し、分散剤等条件を変えることによる分散効果の比較を行った。

沈降浴中で堆積した成形体は、乾燥後、電気焼成炉（日陶科学㈱製 NHK-170型）で焼成を行った。焼成温度は1200 $^{\circ}\text{C}$ （保持時間：2 hr、昇温速度：1.6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）とした。焼成体は、 ϕ 25～50 mm大きさに切削加工し、構造解析、貫通細孔計測、透過性能測定を行った。まず、構造解析はX線回折分析装置（㈱リガク製 RINT2400V）及び蛍光X線装置（㈱リガク製 ZSX100e）を用いて粒度傾斜化させた焼成体の表面と裏面について、構成する成分の違いを把握するため化学組成、元素分析を行った。次に、走査型電子顕微鏡（㈱日立製作所製 S-800）を用いて、支持体の表面、裏面、断面を観察することにより評価した。さらに、貫通細孔分布測定装置（日本ベル㈱製 Porometer3G）を用いて、細孔の最小、最大、平均孔径等を計測した。透過性能測定は、バッチ式膜試験装置（有効膜面積：12.6 cm^2 ）を用いて評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 原料の組成

原料である天草陶石は、そのほとんどが酸化ケイ素と酸化アルミニウムで構成されており、鉱物組成としては、石英、セリサイト、カオリナイトからなる。表1に天草陶石の化学組成を示す²⁾。天草陶石は、硬い石英と粘土鉱物から成ることから、粉碎することによって幅広い粒度の分布を得ることができる。今回使用した原料の粒度分布を図2に示す。原料は予め100 μm 以下に水篩により分級されていることから、最大粒子系は100 μm となっている。平均粒径は3.94 μm で、1 μm 以下の微粒子が33.8 %存在

表1 天草陶石の化学組成

(単位：%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	IgLoss
78.90	14.09	0.27	0.16	2.90	0.09	3.58

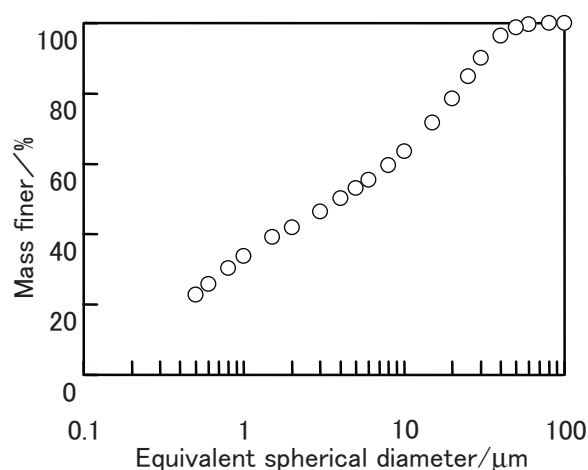


図2 原料の粒度分布曲線

していることが示されている。

3.2 支持体成形条件の確立

粒度傾斜型の構造を有するためには、沈降浴に原料を展開した時に凝集することなく速やかに分散して、粒度の大きいものから沈降していくことが望ましい。そこで、純水及びポリビニルアルコール水溶液を沈降浴とした場合の原料の分散性をタービスキャンにより測定した。タービスキャンは、高さ40 mmの透明セル中の試料に光を当て上下にスキャンさせ、透過する光の強度をカウントすることにより液中の粒子の凝集・分散性を測定することができる。図3に純水を沈降浴とした場合(a)と、ポリビニルアルコール水溶液を沈降浴とした場合(b)の測定結果を示す。測定時間は1時間とし、10分間隔で測定を行った。純水を沈降浴とした場合は、全体的に透過光強度の変化量が大きく、測定時間30分を過ぎると透過光強度の逆転現象が見られることから、粒子の分散性が悪く凝集しているものと推察される。一方、ポリビニルアルコール水溶液を沈降浴とした場合は、経時変化毎の曲線間隔が比較的均等であることから、分散性がよく粒度毎に沈降していると思われる。また、透過光強度の変化が少なく、逆転現象も見られなかったことから、凝集することなく沈降していると推察される。よって、ポリビニルアルコールは粒子の分散性に効果的であることが分かった。

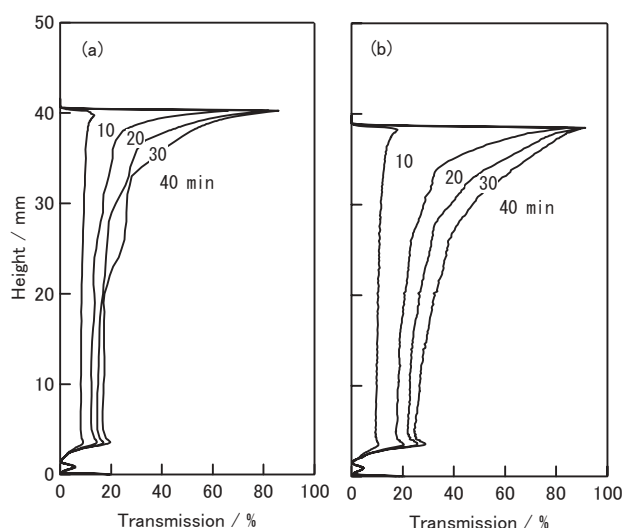


図3 タービスキャンによる原料の凝集・分散挙動の経時変化 (a) 天草陶石:H₂O=0.45:3 (重量比)、(b) 天草陶石:H₂O:PVAaq=0.45:2:1 (重量比)

次に、ポリビニルアルコール沈降浴に+とーに帯電したアクリルスチレン系単分散粒子をそれぞれ添加して、分散性及び沈降性について測定した結果を図4に示す。アクリルスチレン系単分散粒子の配合割合は、沈降浴 100、原料 10 に対して 0.1 の重量比割合で添加した。タービスキャンによる測定時間は

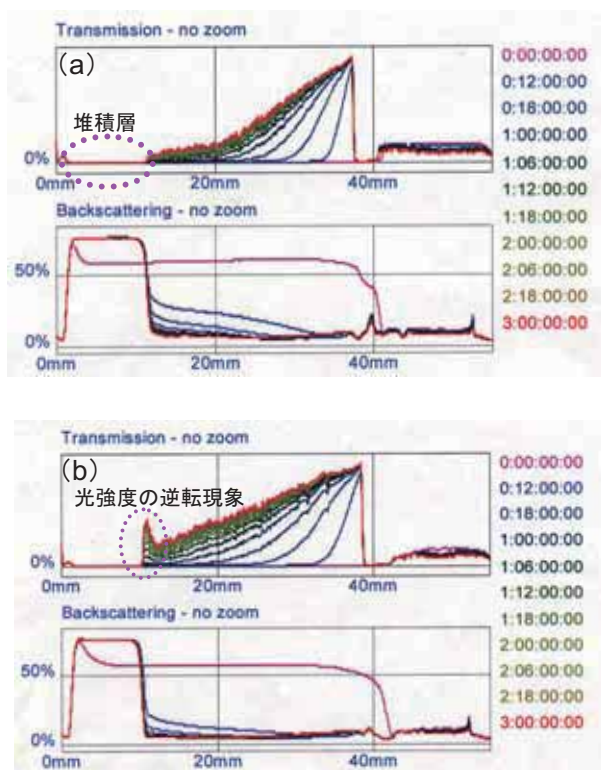


図4 アクリルスチレン系単分散粒子の帯電の違いによる分散効果 (a) + 帯電、(b) - 帯電

72 時間とし、6 時間間隔で測定を行った。(a) はアクリルスチレン系単分散粒子が+に帯電したもので、沈降速度が遅く、非常に分散性が良いことが分かる。

(b) はアクリルスチレン系単分散粒子がーに帯電したもので、(a) と比較すると沈降速度がかなり速いことが分かる。また、堆積層との界面付近では、透過光強度の逆転現象が起こっていることから、帯電の影響により界面付近で粒子の凝集が起こっていることも想定される。さらに、光の透過がない部分を沈降した粒子の堆積層と見なして両者を比較すると、(a) は沈降速度が遅いにもかかわらずその幅が広がっていることから、粒子間空隙が広い堆積層を成していると想定される。

原料である天草陶石に適した沈降浴を選定するために、タービスキャンによる粒子の分散性及び沈降した粒子で形成される堆積物について推測したモデルを図5に示す。(a) に示すとおり、純水を沈降浴とした場合、粒子同士が凝集して沈降するため粒度傾斜構造になりにくいと思われる。ポリビニルアルコールを添加して沈降浴とした (b) の場合は、分散効果が高まり、沈降速度に差が生じることから粒度傾斜型構造に形成されると思われる。アクリルスチレン系単分散粒子 (+ 帯電) を添加した (c) の場合は、より分散効果は高まり、その堆積物は空隙率が高い状態で粒度傾斜構造を形成すると推察された。

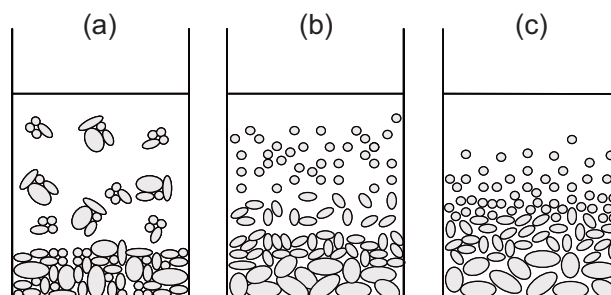


図5 各種分散浴における粒子の分散・沈降状況の推測 (a) H₂O, (b) H₂O+PVAaq, (c) H₂O+PVAaq+AS

3.3 支持体の評価

3.3.1 支持体の焼成条件

無機物の焼成には、そのものが持つ特有の温度特性を十分に考慮する必要がある。一般に天草陶石は1300℃で焼結することから、多孔質の状態にするには、少なくともそれ以下の温度で焼成しなければならない。また、石英を大量に含有していることから、結晶転移やインバージョンの温度帯を持っている。因みに今回の焼成温度範囲には、573℃にα石英からβ石英に変化するインバージョンがあり、870℃でト

リジマイトに変化する結晶転移がある³⁾。また、220℃付近にクリストバライトの $\alpha - \beta$ 転移による熱膨張域があることから、昇降温時における昇温速度等については、特に注意を要する³⁾。これらのことに留意して、焼成条件の検討を行い、焼成温度1200℃、焼成温度保持時間2hr、昇温速度1.6℃/minとした。

3.3.2 支持体の組成分析

原料に用いた天草陶石は、硬くて粗い石英と粘土系鉱物であるセリサイト（ケイ酸アルミニウムカリウム）に大別される。粉碎過程において、硬い石英は粉碎が進行せず、逆に粘土系鉱物のセリサイトは微粉碎化が容易に進行する。よって、これらを原料として水中沈降法で作製した支持体が粒度傾斜化されていれば、表面にはアルミナが多く検出され、裏面には石英が多く検出されることになる。そこで、水中沈降法で作製した支持体の表面と裏面をX線回折分析した結果を図6に示す。まず、裏面のピーク

が知られている。作製した支持体からはその回折ピークが検出され、またその他の回折ピークも全てが SiO_2 のピークと一致した。一方、表面からはほとんどが Al_2O_3 と思われるピークが検出された。 Al_2O_3 は、16° 付近及び 26° 付近に最も強い回折ピークを示す。26° 付近の回折ピークは、その強度比からも SiO_2 の回折ピークと重なっていると思われる。これらのことから、粒子系の大きな石英が支持体の裏面に、微粉碎化されたセリサイトが支持体の表面に多く分布していると推察される。

次に、水中沈降法によって作製した支持体の表面と裏面を蛍光X線分析で測定した結果を表2に示す。今回、支持体の原料として用いた天草陶石は、陶磁器の原料として使用されるもので、粉碎後、水簸することによって100 μm 以上の粒子を除去したものであることから、表1で示した天草陶石の化学組成比とは相違がある。分析の結果、原料中には68.6%の SiO_2 と24.8%の Al_2O_3 が含まれていることが分かっているが、水中沈降法により得られた支持体の表面からは51.6%の SiO_2 と37.4%の Al_2O_3 が検出されており、 Al_2O_3 を始めとして K_2O など粘土鉱物中に含まれる成分が多く検出される結果となり、その組成比は大きく変化している。逆に裏面からは85.8%の SiO_2 と11.6%の Al_2O_3 が検出されるなど、粘土鉱物中に含まれる成分が少なくなる傾向であることが分かった。 K_2O で比較すると、表面には原料の1.6倍以上、裏面には原料の4割にも満たない結果となった。このことは、X線回折分析による結果ともよく一致しており、粒度が大きく早く沈降する物質で形成された支持体の裏面は SiO_2 を主成分とした石英を主として構成されており、微粉碎化され沈降が遅い微粒子で形成された表面は Al_2O_3 を主成分とするセリサイトやカオリナイト等の粘土鉱物を主として構成されていることが分かった。

表2 蛍光X線分析による支持体の化学組成

(単位：%)

	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	MgO	Na_2O
原料	68.6	24.8	5.58	0.63	0.13	0.15
表面	51.6	37.4	8.96	0.96	0.24	0.46
裏面	85.8	11.6	2.22	0.23	0.02	0.11

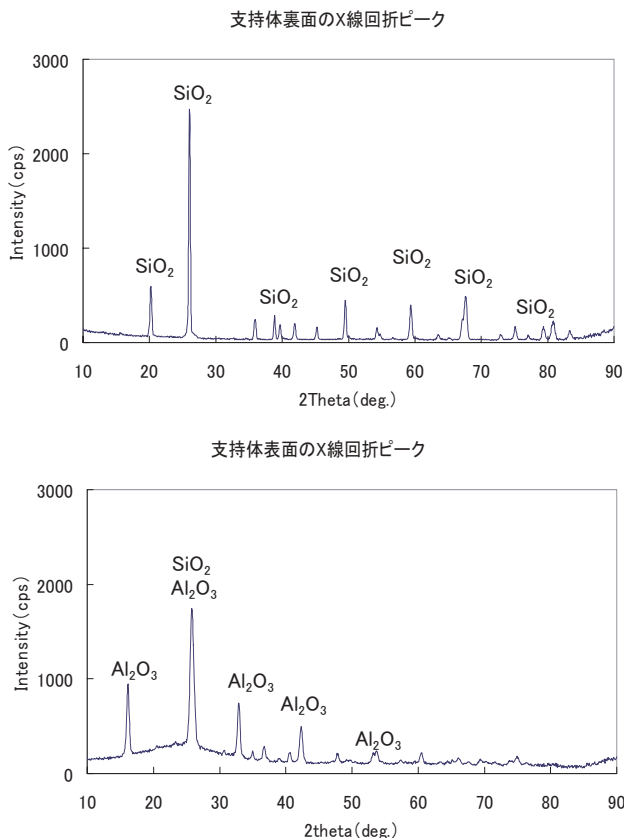


図6 支持体のX線回折分析結果

を見てみると、ほとんどのピークが SiO_2 として検出された。 $\alpha - \text{SiO}_2$ は20° 付近に SiO_2 (100)と、26° 付近に SiO_2 (101)の特徴的な回折ピークを示すこと

3.3.3 支持体の構造評価

本研究において作製する無機多孔質支持体の特徴は、粒度傾斜構造の構築にある。一般に無機膜の場合は、同一成分を同一粒径に精製した原料を使って

製造されることから、全体が同じ構造となる対称膜である。よって、ろ過抵抗が大きく透過量が小さいという欠点を有する。一方、高分子膜の場合は、主に相転換法によって製膜されている。溶媒にポリマー濃度10～20 %程度の割合で溶解させたものを膜原料として用い、溶媒置換速度をコントロールすることにより、緻密な孔構造からスポンジ構造へと連続的に変化する非対称構造となる⁴⁾。この様な製法で作製するため、ろ過抵抗が大きい緻密層を可能な限り薄くすることによって、透過性能を高めることができる⁵⁾。今回作製する無機膜（支持体）は、高分子膜の構造をイメージしている。広範囲な粒度分布を持つ原料を使用することによって、表面に微粒子を裏面に粗粒子を配することで、最大ろ過抵抗層の薄膜化により、透過性能の増大を図るものである。

図7にポリビニルアルコール沈降浴に、天草陶石原料100：ポリスチレン単分散粒子（5 μm ）10：アクリルスチレン系単分散粒子（+帯電）1の割合で混合したものを展開させ、成形体を作製し、1200℃で焼成して得られた支持体の垂直方向断面SEM像を示す。今回作製した支持体は、表面近傍の細孔が小さく、内部方向に進むに連れて孔が拡大している様子が見られる。このことは、孔径が構造体内部で連続的に密から粗に変化していることを示唆している。

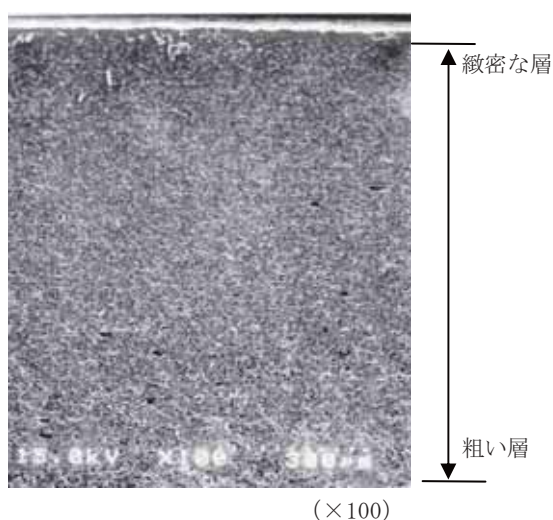
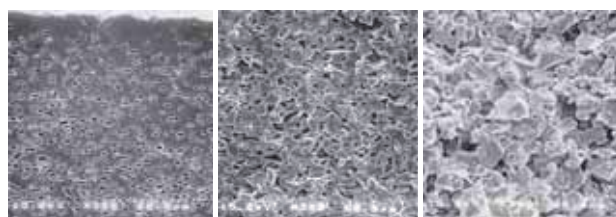


図7 粒度傾斜型支持体の断面SEM像

さらに、垂直方向断面構造の上層部分、中層部分、下層部分のSEM像を図8に示す。(a)の上層部分には、2 μm 程度の孔が数多く見られ、下部に進行するに従って孔径が大きくなっている様子が見られる。(b)の中層部分に進むとさらに孔は大きくなり、ザル状に近い状態になっている。(c)の下層部分は、大きな粒子が集まっている状態になっており、個々の粒子が鮮明に映し出されており、粒子間空隙の存在



(a) 上層部分の断面像 (b) 中層部分の断面像 (c) 下層部分の断面像
($\times 500$)

図8 粒度傾斜型支持体の断面SEM像

がはっきりと確認される。また、(a)と(b)の画像をよく見ると粒子は存在しておらず溶けた状態が観察される。前述のとおり、微粒子はセリサイトを主とした粘土成分であるが、粗粒子は石英が主成分となる。セリサイト等は、1100℃を越えると熔融を始めることから、今回、焼成温度を1200℃としたことにより、上層部分から中層部分に多く存在するセリサイト等が熔融して固化したものと推察される。下層部の粒子のほとんどは石英であるから、熔融することなく粒子の状態が存在していると考えられる。これらのことは、支持体表面から内部に進行するに連れて、孔径が連続的に拡大していくとともに、表面と裏面が異なっている構造であることを証明している。このことにより、目標とする非対称構造を複合化することなく、1種類の無機材料で作製できることが分かった。

3.3.4 貫通細孔の測定

支持体の貫通細孔の測定には、貫通細孔分布測定装置を用いた。測定原理にはバブルポイント法が用いられている。表面張力によって満たされた細孔内の液体を押し出す圧力から細孔直径を算出し、測定により得られた濡れ流量曲線（Wet Flow）と、乾き流量曲線（Dry Flow）から細孔径分布曲線を得る。さらに Wet Flow と Dry Flow の交点から平均流量径を得る方式となっている。測定できる細孔径の範囲は0.064～300 μm で、最大測定流量は100 L/min、最大測定圧力は10 MPaとなっている。

ポリビニルアルコール分散浴に、天草陶石原料100：ポリスチレン単分散粒子（5 μm ）10：アクリルスチレン系単分散粒子（+帯電）1の割合で混合したものを展開させ、成形体を作製し、1200℃で焼成して得られた支持体の貫通細孔分布測定結果を図9に示す。(a)は濡れた状態と乾いた状態の支持体に圧力を加え続けた時に、透過したガス量と圧力の関係を示したもので、(b)は細孔径分布累積を示したものである。Wet Flow と Dry Flow の曲線の交点は、

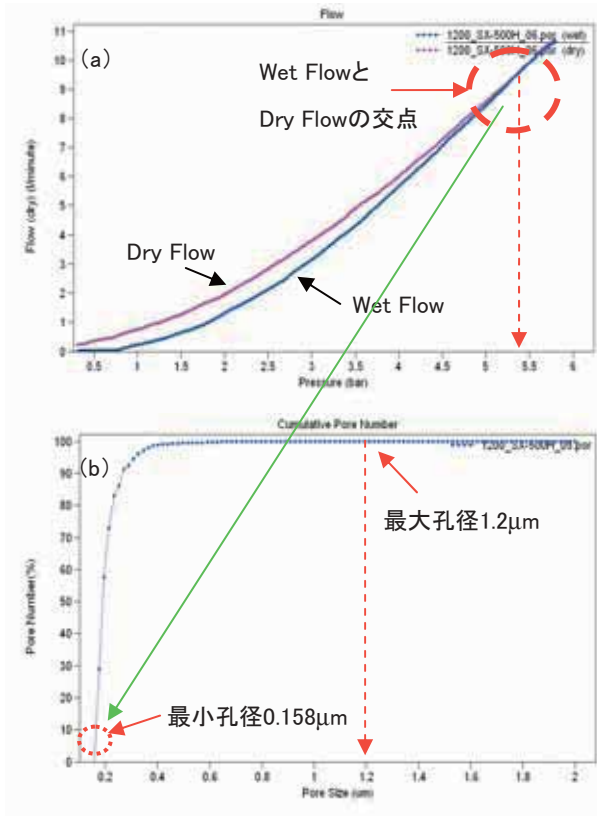


図9 貫通細孔分布測定結果

(a) ガス透過流量曲線、(b) 細孔分布累積曲線

即ち双方の差圧が無くなり、細孔中の液が全て無くなった状態で、これ以上、小さな孔が存在しないことを意味している。その時のポアサイズは (b) の細孔分布累積曲線から $0.158 \mu\text{m}$ であることが分かった。また、ガスが透過し始めた点から求められる最大孔径のサイズは $1.2 \mu\text{m}$ であり、平均細孔径は $0.459 \mu\text{m}$ であることも分かった。

3.3.5 支持体の透過性能評価

支持体作製時に空孔形成剤としてポリスチレン単分散粒子 ($5 \mu\text{m}$) を添加した場合の効果について検証するために、貫通細孔分布測定及び純水の透過試験結果を表3に示す。焼成温度に差があるので単純

には比較できないが、空孔形成剤としてポリスチレン単分散粒子 ($5 \mu\text{m}$) を添加した場合と添加しなかった場合を比較すると、孔径の拡張傾向は大きく、最大孔径において $0.82 \mu\text{m}$ 広がり、平均孔径も $0.178 \mu\text{m}$ に拡大した。この効果は透過流束値に大きく影響し、その値は7倍以上となった。

このことから、空孔形成剤として添加したポリスチレン単分散粒子 ($5 \mu\text{m}$) は、支持体全体の孔を拡大する効果を持っており、透過流束にも大きく影響を及ぼすことが分かった。

5. おわりに

本研究を実施し、以下の結果を得た。

- (1) ポリビニルアルコール水溶液の沈降浴にアクリルスチレン系単分散粒子 (+ 帯電) を添加剤として用いることにより、原料である天草陶石の分散性が向上し、沈降した粒子同士の空隙を広める作用があることが確認された。また、空孔形成剤として用いたポリスチレン単分散粒子は、孔を拡大する作用があり、孔形成に有効であることが確認された。
- (2) 上記製法で作製した支持体の断面構造を走査型電子顕微鏡で観察した結果、支持体の上部から下部にかけて、その孔径が密から粗に移行していることが確認された。
- (3) 天草陶石原料100 : ポリスチレン単分散粒子 ($5 \mu\text{m}$) 10 : アクリルスチレン系単分散粒子 1 の割合で混合し、ポリビニルアルコール水溶液中に展開、沈降処理した堆積物を 1200°C で焼成すると、得られた支持体は粒度傾斜構造を有し、且つ $40 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 前後の高い透過流束を示した。
- (4) 得られた支持体の貫通細孔径は $0.158 \mu\text{m} \sim 1.2 \mu\text{m}$ の範囲にあり、平均孔径は $0.459 \mu\text{m}$ であった。
- (5) これらのことから、天草陶石を原料として粒度傾斜型無機膜用多孔質支持体を作製することが十分可能であることを明らかにした。

参考文献

- 1) 近藤連一, 多孔材料, 技報堂出版, p. 267, 1973
- 2) 工業技術連絡会議窯業連合部会編, 日本の窯業原料, ティー・アイ・シー, p. 378, 1992
- 3) 素木洋一, 工業用陶磁器, 技報堂出版, p. 52-53, 1975
- 4) 大矢晴彦, 丹羽雅裕, 高機能分離膜, 高分子学会編, p8, 1989
- 5) 川崎順次郎, 国眼孝雄, 酒井清孝, 白田利勝, 高度膜分離技術ハンドブック, サイエンスフォーラム, p59, 1986

表3 貫通細孔径及び透過流束測定結果

Test piece	pore size : μm		flux : $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$	
	Minimum pore size	Maximum pore size	Mean Flow pore size	pure water flux
1215 ¹⁾	0.129	0.520	0.407	5.43
1200 ²⁾	0.201	1.340	0.585	39.9

¹⁾天草陶石 100 : アクリルスチレン系単分散粒子 1、²⁾天草陶石 100 : ポリスチレン単分散粒子 ($5 \mu\text{m}$) 10 : アクリルスチレン系単分散粒子 1

県産農産物の一次加工品の開発-青シソペースト-

三牧奈美・工藤康文

食品加工室

Simple processing of agricultural products -Green perilla paste-

Nami MIMAKI and Yasufumi KUDOH

県内で栽培されている青シソの一次加工品として青シソペーストを検討した。ペースト化する前の処理として青シソを5分間蒸して脱水することにより、鮮やかな緑色でロズマリン酸をはじめとする機能性成分、抗酸化活性が多く残り、抗アレルギー活性も高く保持できる青シソペーストを開発した。

1. はじめに

シソは、春先から秋にかけて生育する1年草であるが、最近では施設栽培などで周年栽培され、1年中店頭に出回っている。シソには、多数の種類があるが、大きく分けると、(1)葉が紫色の赤ジソ、(2)葉が紫色でしぼりのあるチリメンジソ、(3)葉が緑色の青シソ、(4)葉の表面が緑色で裏面は紫色のカタメンジソ、(5)葉は緑色でしぼりがある青チリメンジソである。これらの中で赤ジソは梅干しや漬物などの着色に、青ジソは香味野菜として刺身のつまや天ぷらなどに利用されている。

シソは、中国から漢方薬として日本に渡り、さまざまな漢方処方が生み出されているが、シソに含まれるロズマリン酸には抗アレルギーなどの機能性が示唆されているため¹⁾、身近な抗アレルギー食材として注目されている。

近年、消費者は農産物や食品に含まれている機能性成分についての関心が高く、栄養の摂取だけでなく、種々の疾病に関する予防効果（保健機能効果）を期待するようになってきている。特に、花粉症などのアレルギー性疾患は増加しており、抗アレルギー性をもった食品への要望は強いと思われる。

そこで、本研究では、青ジソをペーストに加工した場合の機能性成分や抗アレルギー活性を調査し、加熱処理などの製造条件による機能性成分の消長について検討を行ったので報告する。

2. 方法

2.1 シソペーストの製造

熊本県産の青シソを流水中で5分間洗浄後、生のまま、湯がき（1分間）、蒸し（5分間）の前処理を行った。その後、5分間脱水（(株) 岩月機械製作所、YS-7B）し、フードプロセッサー又はサイレントカッターでペーストにした。製造した青シソペースト 200 g を保存

用袋（レトルト用パック、120×200）にいれて、真空包装機（東静電気（株） TOSPACK V-307G-2）で80%程度脱気して密封し、-20℃で保存した。

2.2 各種成分の分析

1) 試験区と調査項目

試験区は、フードプロセッサーで処理した生のペーストを「フ生ペースト」、湯がいてペーストにしたものを「フ湯がきペースト」、蒸してペーストにしたものを「フ蒸しペースト」とした。同様に、サイレントカッターで処理したペーストは、それぞれ、「サ生ペースト」、「サ湯がきペースト」、「サ蒸しペースト」とした。

調査項目は、保存1ヶ月目に香り及び色調を観察した。さらに、保存10ヶ月目に、1ヶ月目と同様の観察を行うとともに、総ポリフェノール含量、抗酸化活性、ロズマリン酸含量及びヒアルロニダーゼ阻害活性を測定した。

2) 80%エタノール抽出液の調製

DPPH ラジカル消去活性、総ポリフェノール含量、ロズマリン酸の測定は 80%エタノール抽出液で行った。解凍したシソペースト 5g を乳鉢に入れ、80%エタノールを加えながらすり潰し抽出後、100ml に定容した。

3) ヒアルロニダーゼ阻害活性測定試料の調製

解凍したシソペースト 5g を乳鉢に入れ、80%エタノールを加えながらすり潰し抽出後、ろ液をナスフラスコに回収した。減圧エバポレーターでエタノールをとばし、超純水で 25ml に定容した。

4) 水分及び色調の測定

水分は解凍したシソペーストを 105℃・5 時間の加熱乾燥法で測定した。色調は、測色色差計（日本電色工業株式会社 ZE-2000）を用いて測定し Lab 表色系で表した。

5) DPPH ラジカル消去活性の測定

須田らの方法²⁾に準じて行った。DPPH 混液は、400 μ MDPH エタノール溶液、0.2MMES 緩衝液 (pH6.0) と 20%エタノール溶液を (1:1:1) で混合し調整した。80%

エタノール抽出試料溶液 800 μ l に DPPH 混液 2.4ml を添加し攪拌した。正確に 20 分静置後、520nm の吸光度を測定した。測定値はシソペースト 1g あたりの Trolox 相当量で表した。

6) 総ポリフェノール量の測定

80%エタノール抽出試料 1ml に 10 倍希釈フェノール試薬 (ナカライ化学、タンパク定量用) 5ml を加え攪拌し 3 分間放置した。ついで、10%炭酸ナトリウム水溶液 5ml を加えて攪拌し、60 分放置後、765nm の吸光度を測定した。シソペースト 100g 当たりの没食子酸相当量で表した。

7) ロズマリン酸の測定

柚木崎らの方法³⁾ に準じて、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて定量した。カラムは VP-ODS (ϕ 4.6mm $\times$ 250mm, SHIMADU) をもちい、カラム温度を 40 $^{\circ}$ C とした。移動相は、流速 1.0ml/min とし、溶媒 A (0.2%ギ酸溶液) 及び溶媒 B (0.2%ギ酸を含むアセトニトリル) を用い、B 液の割合を 10% から 20 分後に 30%、30 分後に 50% まで上昇させた後、35 分後まで 50% に維持し、40 分後に 100% まで上昇させた。検出波長 280nm で既知濃度の標準品のピーク面積を基に含有量を算出した。

8) ヒアルロニダーゼ阻害活性の測定

ASADA らの方法⁴⁾ に準じて測定し、阻害率で示した。水抽出分析試料 0.1ml に酵素溶液 (0.1M 酢酸緩衝液 (pH4.0) に Hyaluronidase Type IV-S from bovine testes (SIGMA) を 4.0mg/ml になるように溶解) 0.05ml を混合し、37 $^{\circ}$ C で 20 分間保持した。ついで酵素活性化液 (酢酸緩衝液に Compound 48/80 (SIGMA) を 0.5mg/ml、塩化カルシウムを 3.8mg/ml となるように溶解) 0.1ml を添加し、37 $^{\circ}$ C で 20 分間保持した後、基質溶液 (酢酸緩衝液に Hyaluronic acid sodium salt from rooster comb (SIGMA) を 0.8mg/ml となるように溶解) 0.25ml を添加して 37 $^{\circ}$ C で 40 分間保持した。これに 0.4N NaOH 0.1ml とホウ酸カリウム溶液 (0.8M ホウ酸水溶液に水酸化カリウムを 22.4mg/ml となるように溶解) 0.1ml を添加し、沸騰水中で 3 分間加熱後、急冷した。p-ジメチルアミノベンズアルデヒド溶液 3ml (p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 5g を酢酸 44ml、10N HCl 6ml に溶解、使用時に酢酸で 10 倍希釈) を加え、37 $^{\circ}$ C で 20 分間保持し、585nm の吸光度を測定した。分析試料の代わりに超純水を入れたものを対照とし、各分析試料と対照について酵素溶液を入れないものをブランクとして、吸光度を測定し、阻害率を求めた。また、試料の添加量を調整し、IC₅₀ 値を求めた。

3.1 香りと色調

冷凍保存 1 ヶ月のペーストの香りは、ペーストに処理した機械に関係なく、生ペーストが最も強く残っているが、シソの香りと青臭さが混じりあった香りであった。湯がきペーストでは香りがやや弱くなり、蒸しペーストでは青臭さはしないが、シソの香りもかなり弱くなった。

色調も、ペーストに処理した機械に関係なく、生ペーストでは黒っぽい緑色だが、湯がきペーストではお茶の色に近い緑色、蒸しペーストでは鮮やかな緑色になった (図 1)。

冷凍保存 10 ヶ月のペーストの香り及び色調においても、1 ヶ月目と同様であった。また、測色色差計の結果からも、生ペースト < 湯がきペースト < 蒸しペーストの順に鮮やかな緑色となり、明るさを示す L 値や黄色・青味を示す b 値は大きくなり、赤・緑味を示す a 値は小さくなった (図 2)。

以上のように、湯がきや蒸しなどの加熱処理を加えることで、香りは薄くなったが、色調は鮮やかな緑色を保つことができ、料理に使用した場合もその違いがわかった (図 3)。

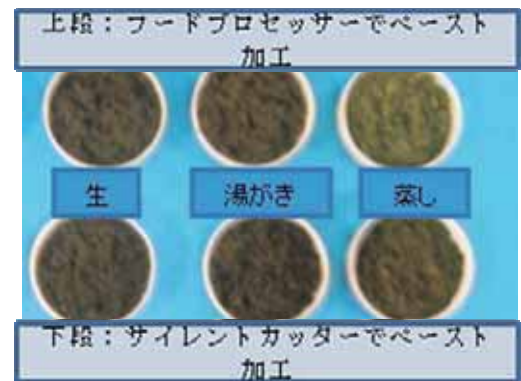


図 1 ペーストの色調 (冷凍保存 1 ヶ月目)

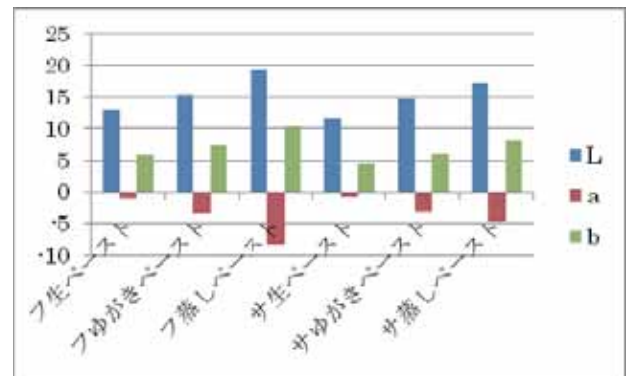


図 2 各ペーストの測色値 (Lab 系) (冷凍保存 10 ヶ月目)

3. 結果

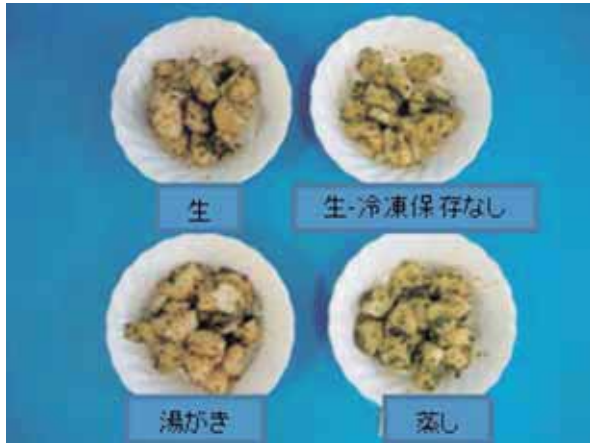


図3 フードプロセッサーで加工したペーストをゆでじゃがいもに和えた時の色調の差異
(冷凍保存 10 ヶ月目)

3.2 水分

水分はフードプロセッサーで処理したペーストもサイレントカッターで処理したペーストも加熱処理の有無にかかわらずほぼ一定で、85%前後で冷凍保存中の変化もなかった(表1)。

表1 ペーストの水分の変化(%)

処理の種類	1 ヶ月目	10 ヶ月目
フ生ペースト	86.0	86.6
フ湯がきペースト	85.1	85.5
フ蒸しペースト	85.8	86.5
サ生ペースト	87.4	87.1
サ湯がきペースト	84.1	85.2
サ蒸しペースト	84.2	84.7

3.3 総ポリフェノール含量

冷凍保存 10 ヶ月目において、フードプロセッサーで処理した生ペーストは 165mg/100g で、湯がきペーストは約 2.9 倍の 475mg/100g、蒸しペーストは約 4.8 倍の 790mg/100g であった。サイレントカッターで処理した場合、生ペースト及び蒸しペーストは、フードプロセッサーで処理したものとほぼ同じ程度含まれていたが、湯がきペーストは少なくなった(表2)。

加熱処理しない「生」のペーストは、ポリフェノール分解酵素の作用により総ポリフェノールが減少するが、前処理に「湯がき」や「蒸し」といった加熱を行うことは、ポリフェノール分解酵素の働きを止めるため、ペーストに処理した後も多くのポリフェノールが残存すると考えられる。また、同じ加熱処理でも「湯がき」より「蒸し」の方が多く残っているのは、「湯がき」では沸騰した湯の中に入れるため、水溶性ポリフェノールが流れ出したためと考えられる。

表2 冷凍保存 10 ヶ月目の各ペーストの成分

処理の種類	総ポリフェ		DPPH ラジカル消去活性*
	ノール (没食子酸 換算)	ロズマリン 酸	
	(mg/100g)	(mg/100g)	μ M/g
フ生ペースト	165	3	8.3
フ湯がきペースト	475	185	26.0
フ蒸しペースト	790	452	46.0
サ生ペースト	128	3	6.7
サ湯がきペースト	167	20	8.9
サ蒸しペースト	767	371	49.2

* トロロックス相当量

3.4 ロズマリン酸含量

ロズマリン酸は、シソ科の植物に含まれるポリフェノールの一種で、フードプロセッサーで処理した生ペーストは、3mg/100g、湯がきペーストは 185mg/100g、蒸しペーストは 452mg/100g 含まれていた。サイレントカッターで処理したペーストは、湯がきペーストがフードプロセッサーで処理したものに比べ少なかったが、生ペースト及び蒸しペーストはほぼ同程度含まれていた(表2)。

3.5 DPPH ラジカル消去活性

抗酸化活性を表す DPPH ラジカル消去活性は、生ペースト<湯がきペースト<蒸しペーストの順に高くなった。フードプロセッサーで処理した場合、生ペーストに比べ、湯がきペーストは約 3 倍、蒸しペーストは約 5.5 倍抗酸化活性が高くなった。シソペーストの抗酸化活性は、総ポリフェノール含量と相関が高いと考えられるが、本実験においても非常に高い相関関係($r=0.996$)が認められた。また、サイレントカッターで処理した場合、生ペースト、蒸しペーストの DPPH ラジカル消去活性はフードプロセッサーで処理したものとほぼ同程度だが、湯がきペーストだけ、総ポリフェノール、抗酸化活性ともに小さくなっている原因については検討中である(表2)。

3.6 ヒアルロニダーゼ阻害活性

シソに含まれるロズマリン酸は、抗アレルギーなどの機能性が示唆されている¹⁾。そこで、抗アレルギー効果の指標であるヒアルロニダーゼ阻害活性について調べたところ、IC50 値はフードプロセッサーで処理した湯がきペーストで 1.3mg、蒸しペーストで 1.2mg、サイレントカッターで処理した湯がきペーストで 2.3mg、蒸しペーストで 1.4mg となった。サイレントカッターで加工した湯がきペーストを除いて、加熱前処理をしたペーストは、ほぼ同程度の

阻害活性が見られた。生ペーストはいずれも 2.6mg 以下で阻害活性は弱かった。新鮮な青シソのヒアルロニダーゼ阻害活性の IC50 値は 0.5mg でペーストに加工したものは、いずれの処理の阻害活性もその半分以上に減少していた（表 3）。

表3 冷凍保存 10 ヶ月目のヒアルロニダーゼ阻害活性

処理の種類	IC50 値 mg(乾物当たり)
フ生ペースト	2.6<
フ湯がきペースト	1.3
フ蒸しペースト	1.2
サ生ペースト	2.6<
サ湯がきペースト	2.3
サ蒸しペースト	1.4
青シソ(新鮮物)	0.5

4. 考察

本実験で試作した青シソペーストは、青シソをフードプロセッサーやサイレントカッターで細かく裁断してペースト化し、そのまま保存袋に密封して冷凍保存したものである。この青シソペーストは、解凍してそのまま和え物に使ったり、ジェノパペースト風にするなど、とても応用範囲が広い。

しかし、本実験でペースト化工程の前処理によって色調や香り、さらにはポリフェノール含量や抗酸化活性、抗アレルギー活性に差異ができることがわかった。すなわち、ペースト化前に加熱処理を行うと、ポリフェノールオキシダーゼ等の酵素活性が失われるため、総ポリフェノール含量や抗酸化活性が保存期間中も高く保持できた。また、加熱方法は、沸騰水中に直接入れて「湯がく」よりも、「蒸し」たほうがより成分の保持ができた。これは、「湯がく」場合、水溶性の成分が沸騰水中に溶け出してしまったからではないかと考えられる。

また、ペーストにする機械は、前処理の「湯がき」を除いて、フードプロセッサーとサイレントカッターでは大きな差異は認められなかったが、今回の試験ではフードプロセッサーでペースト加工したもののほうが、機能性成分等は多く保持された。これは、サイレントカッターよりもフードプロセッサーのほうがより短時間でペースト加工できたからではないかと考えられるが、機械の選択は、シソの量と機械の容量によって行われるべきであり、更なる運転条件等の検討が必要である。

シソには、抗アレルギー効果があることがわかっており、シソに含まれるポリフェノールの一種であ

るロズマリン酸には、ヒト試験で 50mg の摂取により花粉症に効果があると言われている¹⁾。本実験で試作したペーストでは、フードプロセッサーで処理した蒸しペーストを 11 g 摂取することにより、ロズマリン酸 50mg を摂取することが可能であり、この摂取量は日常の食生活において、充分摂食可能な量であることがわかる。

さらに、本実験では、抗アレルギー活性をヒアルロニダーゼ阻害活性により評価した。ヒアルロニダーゼ阻害活性は、I 型アレルギーにおける肥満細胞からのヒスタミンの遊離の過程に関与する抗アレルギー性の評価指標⁴⁾のひとつであり、花粉症などの過敏反応を伴うアレルギー症状の緩和に対しての効果が期待される。

茶（べにふうき）の花粉症の症状緩和効果を調査した山本ら^{6) 7) 8)}の研究や茶（べにふうき）等とカンキツ果汁のヒアルロニダーゼ阻害活性を比較した荒木ら⁵⁾の研究では、茶（べにふうき）のヒアルロニダーゼ阻害活性の IC50 値は 1mg (乾物重当たり)、また川野夏ダイダイの IC50 値は 6mg であると報告されている。本実験では、新鮮な青シソの IC50 値は 0.5mg でべにふうきと同程度の阻害活性が見られ、湯がきペーストや蒸しペーストは約 1.3mg で新鮮な青シソより阻害活性は低かったが、生ペーストよりも抗アレルギー活性が残っていることがわかった。

これらのことから、青シソペーストの加工においては、ペースト化の前処理の方法として「蒸し（5 分間）」を行った方が、シソの風味は少なくなるが鮮やかな緑色のペーストが得られ、総ポリフェノール含量・抗酸化活性・ロズマリン酸が多く、抗アレルギー活性が高く保持できる青シソペーストを製造できることがわかった。

文 献

- 1) 高野ら, Exp Biol Med Mar 2004, Mar, 229(3) 247-54
- 2) 須田郁夫, 食品機能性研究法、光琳、2000
- 3) 柚木崎千鶴子, 坂井美穂, 小坂妙子, 堂園眞澄, 窄野昌信, 福田亘博, レモンバーム葉のラジカル消去活性に及ぼす乾燥温度の影響, 日本食品科学工学会誌, Vol 55, No. 6, p. 293-298, 2008.
- 4) ASADA M., Inhibitory effect of alginic acid on hyaluronidase and on histamine release from mast cells. Biosci Biotech Biochem, No61, p. 1030-1032, 1997
- 5) 荒木誠士, 工藤康文, 上野華子, 果実エキスの保健機能効果の解明, 熊本県産業技術センター研究報告書,

No47, p. 36-41, 2009

- 6) 山本（前田）万里, 緑茶の抗アレルギー作用とがん転移阻害効果, 日本食品科学工学会誌, Vol49, No. 10
p. 631-638, 2002
- 7) 山本（前田）万里, 抗アレルギー効果のある茶葉成分,
日本補完代替医療学会誌, No3(2), p. 53-60, 2006
- 8) 山本（前田）万里, 季節性アレルギー性鼻炎有症者を
対象とした「べにふうき」緑茶の抗アレルギー作用評
価とショウガによる増強効果, 日本食品科学工学会誌
, Vol52, No12, p. 584-593, 2005

無線方式多点温度収集システムの開発と 農業用ハウスの温度計測実験

城戸浩一*・田上尚宏**・中川博文**

* ものづくり室、** テイラーズ熊本㈱

Development of Wireless Multipoint Temperature Acquisition System and Measurement of Temperature in Greenhouse

Koichi KIDO*, Naohiro TANOUE** and Hirohumi NAKAGAWA**

最近の原油価格の高騰により、農業用ハウス用加温機の燃料代が増加し、施設園芸農家の経営を圧迫している。こうした状況を改善するためには、ハウスの温度制御技術を高度化し、エネルギー効率を高めることによって燃料代を削減することが必要である。本研究では、ハウスの温度制御技術を高度化するために、無線方式による多点型の温度収集システムを開発し、それを用いて実際のハウス内外の温度を計測することにより、ハウス温度制御方法の現状と課題を明らかにした。その結果、外気温が下がり始めたら、農作物の生育に悪影響を及ぼさない範囲で一定の気温上昇を許容し、ハウス内の気温が下がらないようにできるだけ早く内側と外側のフィルムを閉めるような谷及び内張り開閉制御を実施することが有効であることが分かった。本稿では、開発した温度収集システムの概要とそれを用いた実際のハウスでの温度計測実験の結果について報告する。

1. はじめに

最近の原油価格の高騰により、農業用ハウス（以下、ハウスと呼ぶ）用加温機の燃料代が増加し、施設園芸農家の経営を圧迫している。こうした状況を改善するためには、ハウスの温度制御技術を高度化し、エネルギー効率を高めることによって燃料代を削減することが必要である。

本研究では、ハウスの温度制御技術を高度化するために、無線方式による多点型の温度収集システムを開発し、それを用いて実際のハウス内外の温度を計測することにより、ハウス温度制御方法の現状と課題を明らかにする。

本稿では、開発した温度収集システムの概要とそれを用いた実際のハウスでの温度計測実験の結果について報告する。

2. 温度収集システム

本研究では、広大なハウス内の温度を収集できること、収集目的に応じて温度センサの設置位置を変更できること、ハウス内での農作業の妨げにならないこと等の要求を満たすため、無線方式による多点型の温度収集システムを開発した。

2.1 システムの仕様と構成

本システムの主な仕様を表1に示す。

表1 温度収集システムの主な仕様

区分	項目	値または範囲
データ計測	計測項目	気温
	計測精度	±0.5℃
	計測点数	12点
	計測周期	1分（各点毎）
	計測方式	5秒毎に各点を順に計測
データ通信	通信方式	無線方式（ZigBee）
	通信電文	温度計測開始要求／温度計測値
データ保存	保存項目	測定時刻（年月日時分秒） 温度値（12点）
	保存形式	CSV形式
	保存周期	10秒
	保存方法	ファイル保存
	ファイル名	1日毎に年月日を含む ファイル名を自動生成

次に、本システムの構成を図1に示す。本システムは、温度データを収集する温度収集部と温度を計測する温度計測部で構成する。温度収集部と温度計測部は、無線通信（ZigBee¹⁾）によりデータの送受信を行う。

温度収集部では、LinuxがインストールされたPC上で温度データ収集プログラムを実行させる。温度データ収集プログラムには、一定時間毎に温度計測部から温度データを取得するデータ取得スレッドと、取得した温度データを定期的にファイルに保存するデータ保存スレッドを実装する。また、無線通信を行うためPCに無線基地局として通信モジュール（ディジインターナショナル㈱製XBee通信モジュール²⁾）を搭載したRS-232Cインターフェースボードを接続する。

温度計測部は、12台の温度計測ノードで構成する。

1 台の温度計測ノードは、センサ用無線アダプタ（同社製 XBee センサアダプタ³⁾）と温度センサ（同社製 Watchport/H⁴⁾）で構成する（図 2）。

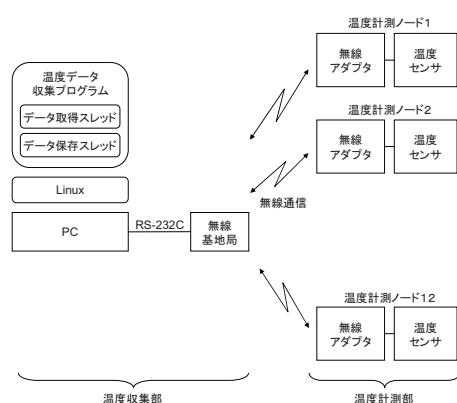


図1 温度収集システムの構成

非同期で動作する。

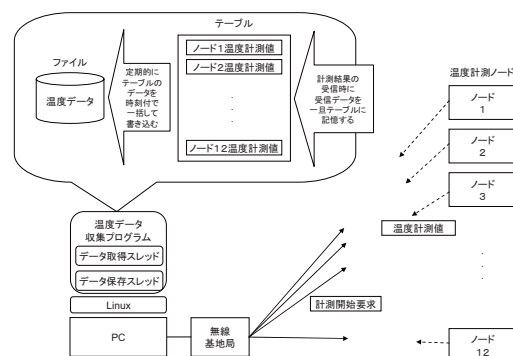


図3 温度収集システムの動作

3. 温度計測実験

3.1 ハウスの概要

対象となるハウスは、熊本市内の農家が所有するもので、その外観写真を図4に示す。ハウスは2連棟式で、1棟の大きさは横（南北）方向6.3[m]、縦（東西）方向86[m]、高さ3.4[m]である。



図2 温度計測ノードの外観写真

2.2 システムの動作

本システムの動作を図3に示す。

- ①温度データ収集プログラム内のデータ取得スレッドは、一定時間毎に順番に温度計測ノードに対して温度計測開始要求をパケット送信し、送信先の温度計測ノードから温度計測値が送信されてくるのを待つ。
- ②温度計測開始要求パケットを受信した温度計測ノードは、温度を計測し、温度計測値をデータ取得スレッドに対してパケット送信する。
- ③データ取得スレッドは、温度計測ノードから温度計測値パケットを受信すると、その温度計測値を一旦テーブルに記憶する。
- ④一方、温度データ収集プログラム内のデータ保存スレッドは、定期的にテーブル内のすべての温度計測値を読み出して、保存時刻とともに温度データファイルに一括して書き込む。

なお、データ取得スレッドとデータ保存スレッドは



図4 ハウスの外観写真（上：横方向、下：縦方向）

このハウスにはフィルムが内外二重に張られている。外側のフィルムは谷開閉機（ティラーズ熊本㈱製ビニールハウス全自動開閉装置⁵⁾）によって2つのハウスの谷間にある部分を開閉できる。内側のフィルムは内張り開閉機（同社製作）によって一部を開閉できる。谷開閉機と内張り開閉機にはそれぞれ開閉動作の開始時刻または開始温度値を設定できる。

また、このハウスには、ハウス内の気温が低下した際にハウス内を暖房するための加温機（ネポン㈱製）が設置されている。加温機は、ハウス中央部に設置された温度センサ（加温機付属）により測定された温度が設定温度以下にならないように温風を制御する。

さらに、ハウス内の温度を均一化するためにハウス内の上部に水平方向に6台の循環扇（ティラーズ熊本㈱製）が設置されている。

これらの設備は、ハウス制御盤（同社製作）内のPLC（Programmable Logic Controller）によって自動制御される。

3.2 ハウス温度制御方法

現在、外側フィルムの開閉については、谷開閉機を用いた自動化が普及しており、生産者の手によって開閉されることは少ない。内側フィルムについては、自動開閉機があまり普及しておらず、生産者の手によって朝方開けられ夕方閉められることが多い。加温機については多くのハウス農家で導入されている。

そのため、今回の実験では、こうした現状を考慮して、次のような温度制御方法を採用する。すなわち、谷開閉機は、ハウス内の気温が25[°C]以上になると自動的に外側フィルムを開け、25[°C]以下になると外側フィルムを自動的に閉める。内張り開閉機は、午前8時に内側フィルムを開け、午後4時に内側フィルムを閉める。加温機は、ハウス内の気温が15[°C]以下になるとハウス内を加温する。なお、循環扇は動作させない。

3.3 計測位置

温度センサの設置位置を図5に示す。12台の温度センサをハウス外（P0）に1個（TS01）、ハウス内の5つの地点（P1～P5）の地面からそれぞれ約1[m]と約2[m]の高さにそれぞれ1個（TS02～TS06, TS08～TS12）、ハウスの中央部（P6）に1個（TS07）設置する。

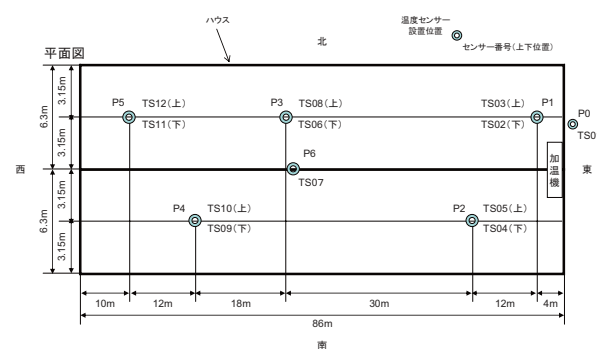


図5 温度センサの設置位置

3.4 計測項目

本実験では、次の4項目を計測する。

(1) ハウス内外の気温変化

ハウス内外の気温変化の現状を調べるため、ハウス内外の12点の1日の気温変化を計測する。

(2) ハウス内の上下方向の温度差

ハウス内の上下方向の温度差を調べるため、ハウス内の5地点（P1～P5）の上下に設置した2つの温度センサの温度差を求める。

(3) ハウス内の水平方向の温度差

ハウス内の水平方向の温度差を調べるため、ハウス内の地点1（P1）の上部及び下部の気温とハウス内4地点（P2～P5）の上部及び下部の気温の温度差をそれぞれ求める。

(4) 谷開閉機及び内張り開閉機の動作

ハウス温度制御方法の現状を調べるため、ハウス内外（P2とP0）の気温と谷開閉機及び内張り開閉機の開閉度の変化を計測する。

3.5 計測周期と保存周期

本実験では、5秒毎に順番に12台の温度計測ノードから温度データを取得する。そのため、1つの温度計測ノードからの温度取得周期は約5秒×12台＝60秒となる。一方、取得した温度計測値のファイルへの保存は1分毎に行うため、温度データファイルへ保存される温度データは保存時刻の1分以前に計測された値となる。

4. 結果と考察

4.1 ハウス内外気温の変化

ハウスの内部（P1～P6地点）と外部（P0）における気温の1日（2009年3月7日）の変化を図6に示す。

夜間のハウス内の気温は、約15[°C]から約18[°C]

の間で周期的に変化することが分かる。気温の周期的な変化は、加温機の制御動作によるものである。また、夜間の外気温が周期的に変化しているのは、温度センサの設置位置が加温機の排気筒に近かったためその影響を受けたものと考えられる。

昼間、内外のフィルムを全開にしても、ハウス内の気温は外気温付近まで下がらないことが分かる。これは、谷開閉機と内張り開閉機が作動しても内外フィルムの一部しか開けることができないため、ハウス内の空気と外気との交換が十分に行われないことが原因と考えられる。ここで、昼間、内外のフィルムを開くのは、ハウス内の気温が高くなり過ぎて農作物の生育に悪影響を及ぼさないようにするためである。

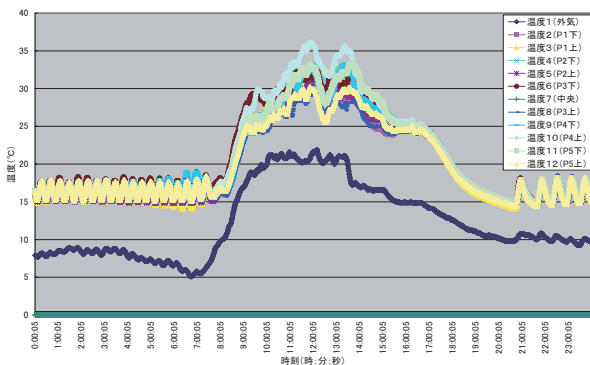


図6 ハウス内外気温の変化

4.2 ハウス内上下方向の温度差

ハウス内の5地点（P1～P5）のそれぞれ上下2段に設置した2つの温度センサの温度差の1日（2009年3月7日）の変化を図7に示す。

内外のフィルムが閉じている夜間の上下方向の温度差は、4地点で $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 程度に収まっている。

内外のフィルムが開いている昼間は、上下方向の温度差は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 程度まで広がっている。また、地点2、3、5のように上下の温度が逆転する現象も見られる。

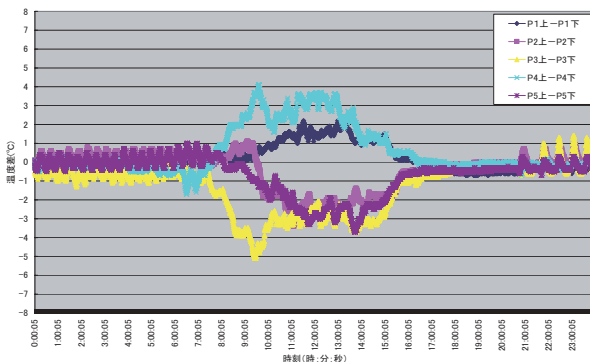


図7 上下方向における温度差の変化

4.3 ハウス内水平方向の温度差

ハウス内の4地点（P2～P5）の上部に設置した温度センサと地点1（P1）の上部に設置した温度センサの温度差の1日（2009年3月7日）の変化を図8に示す。

同様に、ハウス内の4地点（P2～P5）の下部に設置した温度センサと地点1（P1）の下部に設置した温度センサの温度差の1日（2009年3月7日）の変化を図9に示す。

内外のフィルムが閉じられている夜間の水平方向の温度差は、下部の地点4を除くと、上部・下部とも $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ 程度に収まっている。夜間の水平方向の温度差が上部・下部ともにプラス側に偏っているのは、地点2～5（P2～P5）の近くに加温機のダクト吹き出し口が設置され地点1（P1）の近くにダクト吹き出し口が設置されていなかったため地点2～5の気温が地点1よりも高くなったことによるものと考えられる。

内外のフィルムが開いている昼間の温度差は、上部で $\pm 7^{\circ}\text{C}$ 程度、下部で $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 程度まで広がる。

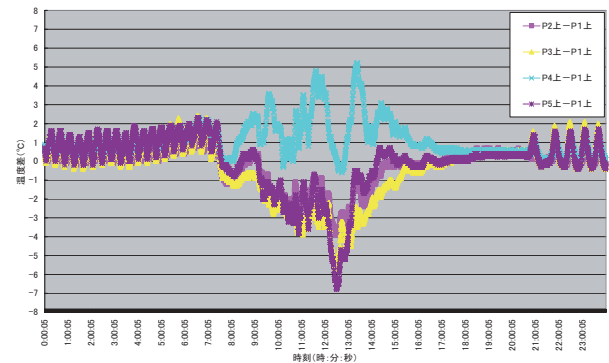


図8 水平方向（上部）の温度差の変化

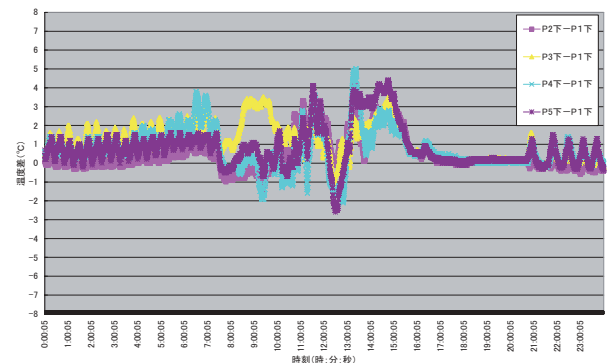


図9 水平方向（下部）の温度差の変化

4.4 谷開閉機及び内張り開閉機の制御動作

ハウス内外の気温（外気温と、地点2（P2）の上部と下部の気温）と谷開閉機及び内張り開閉機の開閉度の1日（2009年3月7日）の変化を図10に示す。谷開閉機及び内張り開閉機の開閉度は、それぞれの全開

状態を 100 [%]とした。

朝方、内張り開閉機の設定時刻（午前 8 時）になると (A)、内張り開閉機が作動し内側のフィルムを開く。

その後、ハウス内の気温が谷開閉機の設定温度（25[°C]）に達すると (B)、谷開閉機が作動し外側のフィルムを開く。その際に、フィルムの開け閉めが頻繁に発生していることが分かる。

夕方、ハウス内の気温が低下してハウス内の気温が谷開閉機の設定温度（25[°C]）に達すると (C)、谷開閉機が作動して外側のフィルムを開じる。その際に、フィルムの開け閉めが頻繁に発生していることが分かる。

その後、内張り開閉機の設定時刻（午後 4 時）になると (D)、内張り開閉機が作動し内側のフィルムを閉じる。

内側のフィルムが閉じた後、ハウス内の気温が再上昇し谷開閉機の設定温度（25[°C]）に達したため (E)、谷開閉機が作動して外側のフィルムが再び全開になったことが分かる。

その後、外気温の低下とともにハウス内の気温も低下し、ハウス内の気温が加温機の設定温度（15[°C]）に達すると (F)、加温機が作動してハウス内の暖房を開始する。

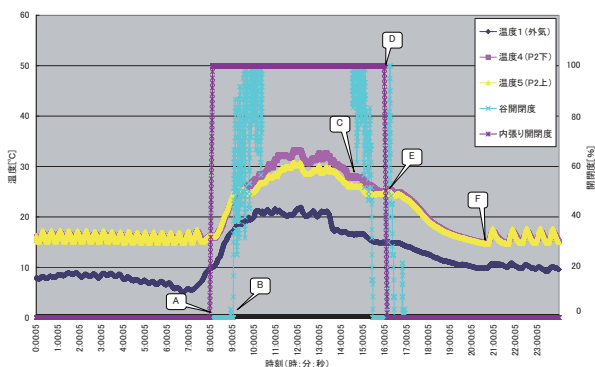


図 10 ハウス内外の気温と谷開閉機及び内張り開閉機の開閉度の変化

4.5 考察

(1) 水平方向の温度差

夜間のハウス内における水平方向の温度差のプラス側への偏りは、基準点となる地点 1（P1）の近くにも加温機のダクト吹き出し口を設置することで改善できるものと考えられる。

(2) 谷及び内張り開閉制御

加温機が消費する燃料を削減するためには、夜間加温機が作動し始める時刻を遅らせて加温機の動作時間をできるだけ短縮することが重要である。そのためには、昼間太陽熱によって暖められたハウス内の空気の温度をできるだけ下げないことが必要である。しかし

ながら、図 10 から分かるように、現状の谷及び内張り開閉制御方法では、内側のフィルムを指定時刻になるまで開けたままの状態にし、また外側のフィルムをハウス内の気温が設定温度以下になるまで開けたままの状態にしているため、昼間太陽熱によって暖められたハウス内の空気の温度を下げる結果になっている。したがって、外気温が下がり始めたら、農作物の生育に悪影響を及ぼさない範囲で一定の気温上昇を許容し、ハウス内の気温が下がらないようにできるだけ早く内側と外側のフィルムを閉めるような谷及び内張り開閉制御を実施することが有効であると考えられる。その結果、加温機が動き始める時刻を遅らせることが可能となり、燃料の削減が期待できる。

5. おわりに

本研究では、無線方式による多点型の温度収集システムを開発し、それを用いて実際のハウス内外の温度を計測することにより、ハウス温度制御方法の現状と課題を明らかにした。その結果、外気温が下がり始めたら、農作物の生育に悪影響を及ぼさない範囲で一定の気温上昇を許容し、ハウス内の気温が下がらないようにできるだけ早く内側と外側のフィルムを閉めるような谷及び内張り開閉制御を実施することが有効であることが分かった。

本研究は、平成 20～21 年度経済産業省地域イノベーション創出研究開発事業（「予測制御と空調システムを用いる農業用環境制御システムの開発」）において実施したものである。

文献

- 1) 鄭立, Zigbee 開発ハンドブック（実践入門ネットワーク）, リックテレコム, 226p, 2006
- 2) Product manual: XBee / XBee-PRO ZNet 2.5 OEM RF Modules, デジインターナショナル,
http://ftp1.digi.com/support/documentation/90000866_C.pdf
- 3) XBee アダプタ, デジインターナショナル,
<http://www.digi-intl.co.jp/digi/wireless/zigbee-mesh/xbeeadapters.html>
- 4) Watchport センサ, デジインターナショナル,
<http://www.digi-intl.co.jp/digi/usb/watchportsensors.html>
- 5) ビニールハウス全自動開閉装置, テイラーズ熊本(株),
<http://www.taylors.co.jp/pro02.html>

FeliCa リーダーモジュールの開発とその応用システム

道野 隆二*・城戸 浩一*・斎藤 幸雄*・黒田 修平*・河北 隆生*

小谷 明義**・三原 明彦**

* ものづくり室、** 株式会社コムネット

Development of FeliCa Reader Module and Its Applications

Ryuji MICHINO*, Koichi KIDO*, Sachio SAITO*, Shuhei KURODA*, Takao KAWAKITA*,

Akiyoshi KOTANI** and Akihiko MIHARA**

本報告では、地域企業の利用を目的に開発した「FeliCaリーダーモジュール」について報告する。このFeliCaリーダーモジュールは、FeliCa機能を搭載したカードや携帯電話に固有に設定されているIDmを読み込む機能を有しており、手軽な個人認証モジュールとして利用できる。また、今回開発したFeliCaリーダーモジュールは、これまでに市販されている他のモジュールと比べ安価であり、PCやネットワークと接続せずに利用もできる。さらに、本報告では、株式会社コムネットが、本モジュールを利用した応用システムとして「出席管理システム」と「電子錠システム」を開発したので、併せて報告する。

1. はじめに

半導体技術の発展に伴い、ICの性能が飛躍的に向上し、我々の生活の様々な場所で組込み技術が利用されている。例えば、携帯電話やカーナビ、エアコンや冷蔵庫などの一般家電製品、そして自動車など、生活必需品のほとんどに組込み技術が利用されている¹⁾²⁾。そのようなこともあり、GDPに占める組込み関連産業の生産額は毎年右上がりであり、2009年度には全体の約13.5%を占めると経済産業省が報告しており³⁾、今後もますます組込み関連産業が発展すると予測している。また、その報告の中では、組込みソフトウェア技術者の不足も指摘しており（2009年度に約7万人不足）、全国的に見て、組込みソフトウェア開発の仕事が溢れていると考えられる。しかしながら、県内に多くのソフトウェア開発企業があるにもかかわらず、組込み関連産業への参入は少ないのが実態である。これは、自社の組込み製品を持つ企業が少なく、また、ハードウェアの知識なしではソフトウェア開発が難しいことが、県内の多くの企業において大きな障壁となっていると考えられる。

そこで、当センターでは、県内企業の組込み関連産業参入への障壁を低くするために、モジュールを試作、発表と利用の促進を行い、詳細なハードウェアの知識を必要とせずに組込み産業への参入を可能とする試みを行っている。本報告で紹介するFeliCaリーダーモジュールもその試作モジュールの一つで

あり、株式会社コムネットにおいて製品化まで行った事例である。このFeliCaリーダーモジュールは、FeliCa機能を持ったICカードや携帯電話にユニークに割り当てられているIDmを読み込むものであり、これまでもパソリ⁴⁾やピットタッチ⁵⁾といったIDmが読み込めるリーダーは既に製品化されている。しかし、これら既存の製品はIDm以外のデータの読み書きもでき高性能ではあるが、パソリではPCと接続して利用する必要がある。また、ピットタッチについてはネットワークに接続して利用する必要があり、かつ比較的高価である。今回開発したモジュールは、IDmのみ読み込める単機能のFeliCaリーダーではあるが、既存製品とは違い、①PCと接続せずに利用できる、②ネットワークと接続もでき、接続しなくても利用できる（ハードに記憶機能があり、読み込んだIDを保存できる）、③比較的安価である、という特徴を持たせることで製品価値を産み出している。

本報告では、試作したFeliCaリーダーモジュールと株式会社コムネットにおいて製品化した「出席管理システム」および「電子錠システム」について述べる。

2. FeliCa とは

FeliCa 技術は、ソニー株式会社が開発した非接触型 IC カード技術である。この FeliCa 技術は、Suica や Edy などの電子チケットや電子マネーとして様々な場所で利用されている。以下、FeliCa 技術に

よる通信の原理や仕様について概要を述べる。詳細については、ソニー株式会社の FeliCa に関するホームページを参照していただきたい⁶⁾。

2.1 通信原理と特徴

リーダー／ライタとカード間の通信は、リーダー／ライタから発信される電磁波によって行なわれる。また、副搬送波を使用しない「対称通信」であり、13.56MHzの周波数帯を利用し、212kbpsの速度で通信を行なう。独自の効率的な相互認証方式と、非接触の利用形態に適した通信方式によって、リーダー／ライタとカード間の処理は、暗号処理を含めて約0.1秒以内で行なえる。FeliCaカードは、一枚のカードの中で多目的のデータを管理することができ、各々のデータには、個別のアクセス権を設定することが可能である。これによりアプリケーション間の安全な相互運用が可能となる。

2.2 FeliCa の ID について

一枚のFeliCaカードは、一つの製造ID (IDm) 8バイトと製造パラメータ (PMm) 8バイトが与えられている。IDmはカード製造時に書き込まれるものであり、その後消去したり書き換えたりすることはできない。また、PMmは、製品のバージョン情報と各コマンドの処理時間に関するデータが格納されている。図1にIDmのデータ構造を示す⁷⁾。

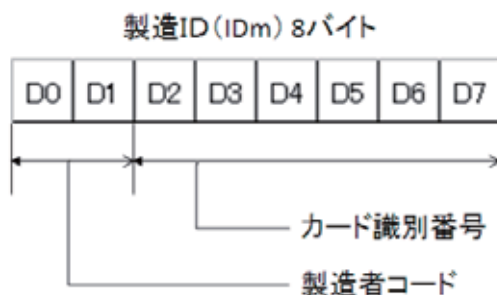


図1 IDmデータ構成

IDm は、各製造業者に2バイトで割り当てられる製造者コードおよびその製造業者が割り当てるカード識別番号（例えばロット番号など）からなることから、IDm は FeliCa カード内でユニークな番号となり、個人認証等はこの IDm を用いることで可能となる。後に報告する応用システム「出席管理システム」や「電子錠システム」では、この IDm を用いて認証を行う。

3. FeliCa リーダーモジュール

3.1 要求仕様

FeliCaリーダーモジュール開発において要求される仕様は以下のとおりである。

- ・ FeliCa機能を持つICカードや携帯電話等からIDmが読込めること。
- ・ 制御用PCの接続なしに単体で動作できること。
- ・ Ethernetを介してPCと通信できること。
- ・ 外部メモリにデータの保存ができること。
- ・ 動作や状態が利用者にわかること。

3.2 ソフトウェア上流設計

3.1節で列挙した仕様を満足するモジュールを効率よく構築するために、要求モデリング（ユースケース図の作成）および分析モデリング（クラス図の作成）を用いたソフトウェア上流設計を行った⁸⁾。

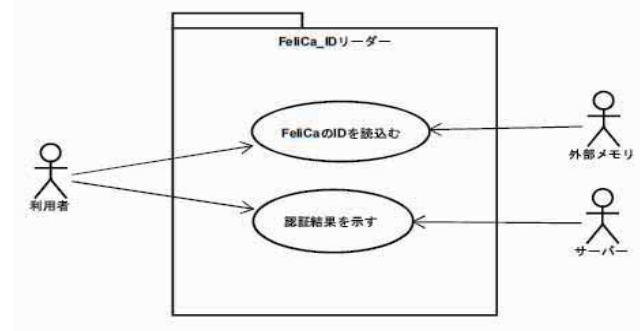


図2 ユースケース図

図2に要求モデリングのために作成したユースケース図を示す。アクターは、利用者、外部メモリ、サーバとし、ユースケース名は「FeliCaのIDを読込む」と「認証結果を示す」とした。基本的な動作は、以下のとおりである。

- (1) 利用者は、モジュールにFeliCa機能を搭載したICカードや携帯電話を近づける。
- (2) モジュールは、そのIDmを読込む。
- (3) モジュールは、外部メモリにIDmデータを書込む。
- (4) モジュールは、サーバにIDmを送る。
- (5) サーバは、認証結果をモジュールに送る。
- (6) モジュールは、認証結果を受信し、利用者に表示する。

要求モデリングを実行することにより、要求仕様の分析および開発者間の認識の一致が実現できる。

図3に分析モデリングのために作成したクラス図を示す。

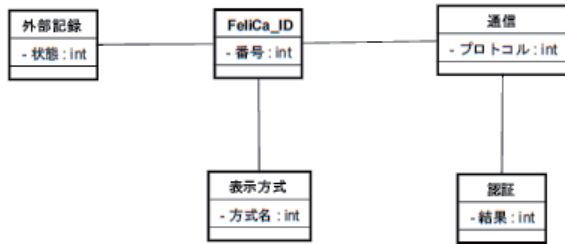


図3 クラス図

また、各クラスのクラス名およびクラス記述を表1に示す。

表1 クラス記述

クラス名	クラス記述
FeliCa_ID	「FeliCa_ID」とは、FeliCa固有に与えられているIDmのことである。責務として、カードや携帯からIDmを読み込む。
通信	「通信」とは、FeliCa読み込みモジュールとサーバの通信である。責務として、IDや認証結果を通信する。
表示方法	「表示方法」とは、利用者へのアウトプット方法である。責務として、FeliCaリーダーの状態、読み込んだIDm、認証結果を表示する。
認証	「認証」とは、読み込んだIDmを用いて識別することである。責務として、読み込んだIDmで認証する。
外部記録	「外部記録」とは、読み込んだIDmを記録することである。責務として、読み込んだIDmを外部メディアに保存する。

分析モデリングを実行することにより、ソフトウェア設計の構造がシンプルになり、ソフトウェア実装における手戻りの負荷が軽減できる。

3.3 試作1号機（2008年11月～2009年2月）

試作1号機の全体写真を図4に示す。また、構成部品を表2に示す。

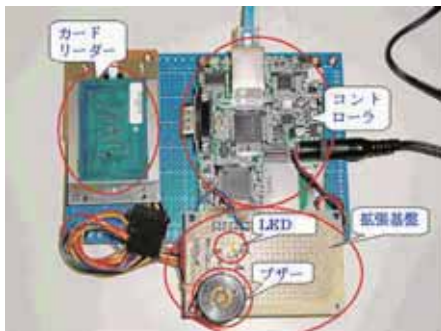


図4 FeliCaリーダーモジュール（試作1号機）

表2 試作1号機構成部品

部品名	製品名
カードリーダー	RC-S600/SA ソニー（株）
コントローラ	TK-850/JG2+NET テセラ・テクノロジー（株）

外部表示（ユーザーインターフェース）として、LEDとブザーを実装している。LEDは、FeliCaカードリーダーの状態と認証結果を色別に表示する。ブザーは、FeliCa機能を持つICカードや携帯電話からIDを読み込んだときに鳴る。Ethernetプロトコルは、UDPを利用しており、そのソフトウェア設計においては、NECエレクトロニクス株式会社が無償公開しているV850用TCP/IPライブラリ”C-NET”を利用している⁹⁾。

3.4 試作2号機（2009年6月～2010年3月）

試作1号機では、コントローラのボードが高価であること、外部表示がLEDだけでは不足するという指摘があった。そこで、試作機2号機では、安価なボードへの変更、外部表示にLCDを追加した。さらに、PCと切り離して単体で利用することを考えて、時計機能の実装も行った。図5に全体写真を示す。

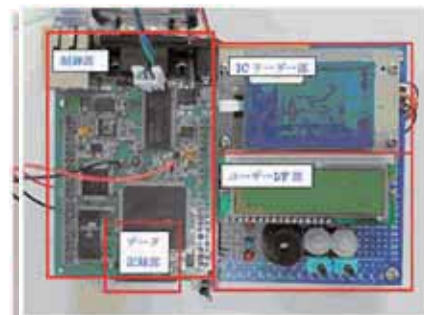


図5 FeliCaリーダーモジュール（試作2号機）

試作2号機では、制御部（コントローラ）のボードを「SH7706LSR(LAN/SDHC/RTC) 株式会社TAC」に変更している。このボードの変更により、コストは試作1号機に比べ、約1/3となった。また、ユーザーインターフェース部にはLCDを追加し、読み込んだIDmと認証結果を「OK」と「NG」で表示することができる。さらに、このボードには、RTC（リアルタイムクロック）が内蔵されていることから、それを利用した時計機能を実装した。ユーザーインターフェース部のプッシュスイッチは、時計設定のためのスイッチである。ソフトウェア設計において

は、GPL2ライセンスのOSであるMES(Micro Embedded System)を利用した¹⁰⁾。

4. 応用システム

4.1 出席管理システム

当センターが製作した試作2号機をもとに、株式会社コムネットがFeliCaID読み込みモジュール「FeSta」を開発した(図6参照)。



図6 FeSta

このFeStaは、試作2号機のネットワーク通信部分の機能を強化し、筐体にパッケージ化したものである。FeStaを用いた出席管理について、まず、ネットワーク環境が整っている場所では、FeStaをLANケーブルを介して、アカウント一元管理システムである管理サーバと接続し、オンラインで認証と出席管理を行う(図7参照)。

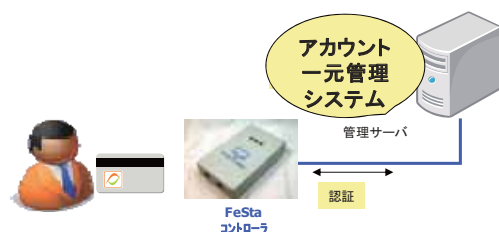


図7 出席管理(ネットワークあり)

一方、ネットワーク環境が整っていない場所では、まずIDを記録し、後にネットワーク環境に接続し、アカウント一元管理システムに記録したIDmを送信する。もしくは外部メモリをFeStaから取り出してアカウント一元管理システムにIDmを送信し、出席管理を行う(図8参照)。

どちらの利用方法でも、管理者は、管理サーバをいつでもネットワークを通して閲覧することができ、出席者の情報を確認することができる。また、出席者も、各自の出席情報をネットワークを通して確認することができる。

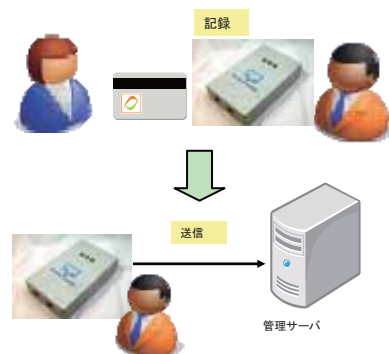


図8 出席管理(ネットワークなし)

ここで紹介した出席管理システムは、単に出欠管理にしか利用していないが、今後は出欠の記録と同時に認証結果を用い、各個人に合ったサービスの提供(例えば、実習用PCと連動して、認証がOKでないとPCにログインできないなど)を実施する予定である。

4.2 電子錠システム

FeStaを用いたオンライン認証の応用として、株式会社コムネットが電子錠システムを開発した。電子錠システムの概要を図9に示す。

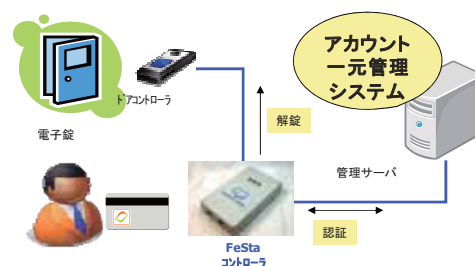


図9 電子錠システム

FeStaの基本的動作は出席管理システムと同じであり、電子錠システムでは認証結果がOKの場合のみドアコントローラに開錠の指示を出し、ドアを開ける。電子錠本体およびドアコントローラに関しては市販のものを利用している。



図10 電子錠導入の様子

図10には、実際に電子錠システムを導入した写真を示す。このシステムでは、事前に個人の携帯電話のI

Dを管理サーバに登録しておき、入室するときはその携帯電話で認証を行う。現在は、20名ほどの部屋の入出管理に利用されているが、今後は大人数が利用する共用PC室にも導入が予定されている。

4.3 出展・展示

応用システムとして開発した「出席管理システム」、「電子錠システム」を組み込み総合技術展 2009 (ET2009)と日本機械学会ロボティクスメカトロニクス講演会 2010(ROBOMECH2010)に出展した。

ET は、組み込み技術を中心とした世界最大級の展示会であり、各都道府県の公設試で1ブース利用し、展示を行った。展示をすることにより、多数の意見や情報を得ることができ、今後の改良への参考となった。ET2009は11月18日から20日までの3日間で行われた。図11に展示の様子を示す。



図11 ET 展示風景

ROBOMECH は、日本機械学会 ロボティクス・メカトロニクス部門が毎年行っている講演会(学会)であり、2010年度は企業等の製品紹介のための展示ブースを設けた。そこで、ET 同様、各都道府県の公設試で1ブースを利用し、展示を行った。展示は6月15、16日の2日間行われた。図12に展示の様子を示す。



図12 ROBOMECH 展示風景

5. おわりに

本報告では、当センターで試作した「FeliCa リーダーモジュール」について、機能からソフトウェア

設計について述べた。また、この試作機は、地域企業の組み込み関連産業への参入の手助けを目的としており、株式会社コムネットが「出席管理システム」および「電子錠システム」として製品開発したことも述べた。当センターでは、今後とも地域企業に有益なモジュールの試作を行い、企業の組み込み関連産業への参入に協力していきたいと考えている。

なお、本研究は、シーズ創造プログラム「熊本県産業技術センターにおける組み込み基礎技術の確立(H20)」と「組み込みソフトウェアにおけるオブジェクト指向設計手法の確立(H21)」において実施した。

文献

- 1) 西野信、杉本英樹、わかりやすい組み込みシステム構築技法—ハードウェア編—、共立出版、2007
- 2) 澤田勉、わかりやすい組み込みシステム構築技法—ソフトウェア編—、共立出版、2006
- 3) 経済産業省 商務情報政策局 情報処理振興課 報告 2009年版組み込みソフトウェア産業実態調査報告書—経営者及び事業責任者向け調査—、2009
- 4) ソニー株式会社、FeliCaポート/パソリサポートホームページ、<http://www.sony.co.jp/Products/felica/pcrw/#01>
- 5) 株式会社ビー・ユー・ジー、ピットタッチシリーズ、<http://www.bug.co.jp/product/pittouch/index.html>
- 6) ソニー株式会社、FeliCaホームページ FeliCaのしくみ<http://www.sony.co.jp/Products/felica/abt/dvs.html>
- 7) ソニー株式会社、FeliCa技術方式の各種コードについて Version 1.0、FeliCaホームページ 技術情報、<http://www.sony.co.jp/Products/felica/tech-support/index.html>
- 8) SESSAME WG2、組み込みソフトウェア開発のためのオブジェクト指向モデリング、翔泳社、2006
- 9) NEC エレクトロニクス株式会社、製品情報マイコン開発環境 All Flash マイコン用ソフトウェア・ライブラリ コンパクト TCP/IP ライブラリ、http://www.necel.com/micro/jp/development/asia/softwarelibrary/tcp_ip/all.html
- 10) 三岩幸夫、Micro Embedded System / MES Ver.2.5、<http://mes.sourceforge.jp/mes24/>

電池電極材に関する調査研究

永岡昭二*・上村誠**・永田正典*

*材料・地域資源室、**ものづくり室

Feasibility Study in Electrode for PV System

Shoji NAGAOKA*, Makoto UEMURA** and Masanori NAGATA*

有機系太陽電池は、有機薄膜系太陽電池と色素増感型太陽電池と大別され、次世代の太陽電池として、さまざまな研究アプローチが行われている。有機薄膜系太陽電池は、有機半導体を分子設計・合成し、これらを基板に塗布するだけで、簡単に作製できる電池である。色素増感型太陽電池は、太陽電池の中でも最も、コストがかからない電池といわれ、効率も高く、中小企業においても、開発可能な部分が残された太陽電池といえる。そこで、本研究において、基板の開発技術、薄膜化技術、色素および電解質の分子設計・合成技術、電極開発技術に関する調査研究を行った。

1. はじめに

太陽電池パネルの発電部分の材料研究が、世界的に凌ぎを削っている中、実用レベルで最も実績がある太陽電池はシリコン系の太陽電池である。シャープや三菱電機、昭和シェルなど、大企業において、実用化・生産・事業化されはじめた。一方、これらシリコンを代表とする無機および金属材料系の太陽電池は、コスト面、元素の供給面、環境面で課題が多いのも否めないのが現状である。それに対して、有機系の太陽電池は、太陽電池の中で、コストがかからない電池といわれ、変換効率も高く、中小企業においても、開発余地が残された次世代型太陽電池である。部材を調製する原料も豊富にあり、工程も簡便であるため、コストも抑えることが可能である。しかしながら、開発にあたっては、装置設計・製造技術、薄膜製造技術、有機合成・分子設計技術、封止技術、基板製造技術、評価解析技術等の集積・融合が不可欠となってくる。

そこで、本調査研究において、中小企業の技術振興・向上・育成を念頭に置き、しかも先導的・萌芽的な研究活動も視野に入れながら、有機薄膜に関わるさまざまな種類の有機系太陽電池の調査を行なった。とくに、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池やこれらの電池に使用される電極やその部材について、調査を行なったので報告する。

2. 調査および概要

2.1 有機薄膜太陽電池

導電性ポリマーやフラーレンなどを組み合わせた有機薄膜半導体を用いる太陽電池で、開発が進めば、上記の色素増感太陽電池よりもさらに構

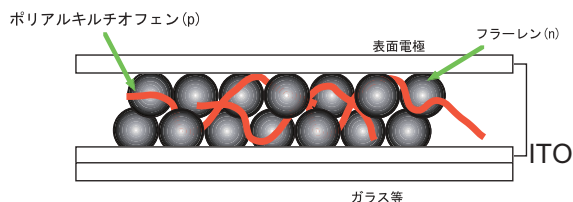


図1 有機薄膜太陽電池

造や製法が簡便になると言われている。液体を用いないために柔軟性や寿命向上の上でも有利なのが特長である。21世紀に入ってから盛んに開発が行われるようになってきている。課題は変換効率であり、1990年代にn型の有機半導体として、フラーレン(C₆₀)誘導体とp型の有機半導体として、チオフェン系ポリマーを用いた、いわゆるバルクヘテロ型構造が開発され、変換効率が4%まで飛躍的に向上した¹⁾。最近では、7%の変換効率が報告されている²⁾。スピコートやロール to ロールなど、印刷法による製造が可能³⁾であることから、低コスト生産が期待されている。より高効率の出る材料の探索が進められている。

2.2 色素増感太陽電池

一般に湿式太陽電池とかグレッツェル電池などと呼ばれる新型の太陽電池は1991年にグレッツェル教授らが提案した色素増感型太陽電池を指し、シリコン半導体を使わずにヨウ素溶液を介した電気化学的なセル構造を持つのが特徴である⁴⁾。また、材料が安価であることと作製に大掛かりな設備を必要としないことから低コストの太陽電池として多くの期待を集めている。変換効率は、現在、11%が最高値であるが、理論値は、33%といわれる⁵⁾。

2.3 共通部材である透明電極について

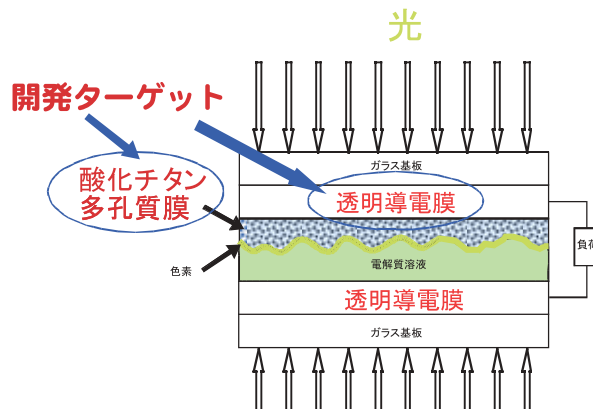


図2 色素増感太陽電池

2.3.1 インジウム酸化錫薄膜に関する調査

インジウム錫酸化物(ITO)の薄膜は可視光の透過率が非常に高く、高い導電性をもつため、液晶、有機 EL や太陽電池のパネル透明電極材料として不可欠な材料となっている。これらは、スパッタリング法により基板を加熱しながら成膜するが、基板表面に ITO 結晶粒が成長し、最終的には数十ナノの凹凸を生じる。有機 EL の場合、ITO 薄膜表面に大きな突起部が存在すると、集中的に電流が流れ、陽極と陰極のショートが生じ、素子が発光しなくなる。そのため、ITO 薄膜の平滑化は極めて重要とされている⁹⁾。また色素増感太陽電池においては、早瀬らは ITO 表面の平滑化が突起部によるバリア層への突出を防止するだけでなく、光電変換効率を向上させると報告している^{7,8)}。

2.3.2 酸化亜鉛薄膜に関する調査

薄膜太陽電池は、ガラスなどの基板上に約5 μ m以下の薄膜が積層した構造を有し、省材料、フレキシブル化が可能である。各薄膜太陽電池には図2に示すような透明導電膜(酸化スズ系:FTO、酸化亜鉛系:Al:ZnO、酸化インジウム系:ITO)が使用されているが、実用化されているものは、ほとんどがスパッタリングなどの気相成長法で作製されている⁹⁾。しかしながら、太陽電池の製造エネルギー及び製造コストを抑えるためには、湿式成膜プロセスの適用や、高価なインジウムを原料に用いないことなどが不可欠である。

現在、いくつか存在する透明導電膜のなかで、酸化亜鉛系透明導電膜はITOに匹敵する光透過性と導電性を有し、亜鉛埋蔵量も豊富なことから、太陽電池用透明導電膜として注目されている¹⁰⁾。

化学溶液堆積法による酸化亜鉛ナノロッド膜作製は比較的低温で行えることから、将来的にプラスチック基板に酸化亜鉛ナノロッド膜をコーティングして、太陽電池を軽量化できる可能性がある¹¹⁾。

3. 講演会に関して

太陽電池に関する技術講演会として「有機太陽電池開発の現状と展望」と題し、太陽電池に関する研究に造詣の深い京都大学エネルギー理工学研究所 分子集合体設計研究分野 佐川尚 氏を指導員として招き、有機系太陽電池に関する調査研究を行った。講演会も行い、40名の企業、大学の出席があった。また、京都大学を訪問し、太陽電池の研究に関する機器などを調査した。

3.1 太陽電池評価に関する必要機器の調査

1. ULVAC 社製の小型真空蒸着装置 VPC-410 型を使用して Al などの金属を蒸着する。カタログ掲載の到達圧力は 1.3×10^{-4} Pa (液体窒素使用時)、 1.3×10^{-3}

Pa までの排気時間は8分(液体窒素使用時)、ベルジャー内径は直径 300 mm で高さ 300 mm。蒸発電極はオプションで2点式が良好。

2. 共蒸着ができることが必要な場合、電源2つ、膜厚計2つが必要になる。将来のことを見越して、導入ポートを充分確保しておくのがよい。基板加熱等もオプションで装備されている。蒸着源を多く装備しておく、便利である。

3. 色素増感太陽電池の研究を展開する場合、いわゆる電気炉と太陽電池評価装置があるとよい。チタニアペースト、色素、スパーサー、電解質などたいていのものは入手可能である。FTO 基板(A110U80)は旭硝子ファブリテック社が適切である。

4. 有機薄膜系太陽電池を検討の場合

UV オゾンクリーナー、超音波洗浄器、スピンドーター、ホットプレート、真空蒸着機、グローブボックスが必要となる。

これら太陽電池の技術に関連する機器類の調査は、本研究の終了の次年度、平成 21 年度に熊本県、熊本大学、熊本県工業連合会の連名で、申請した地域産学官共同研究拠点整備事業((独)科学技術振興機構)における機器類の調査・計上・申請に多いに役立った。

4. おわりに

現在、先進国の多くが太陽電池をはじめとするクリーンエネルギーの導入を国家戦略に位置付けており、巨額の予算を投じている。その主な要因として、(i)温室効果ガス排出量規制を含む環境問題、(ii)石油等の化石燃料問題、(iii)新産業創出による経済活性化の3点が挙げられる。太陽電池施策に限って見れば、アメリカ・ドイツにおける開発補助金が出しており、太陽電池導入量においてもこれまで世界一であった日本をドイツ、スペインが抜いている。このような背景の下、太陽電池の世界生産量及び導入量は2004年以降急激に増加しているものの、太陽光発電による電力供給は、全発電能力の1%にも満たない。現在生産されている太陽電池の8割がいわゆる結晶系シリコン太陽電池であるが、その製造コスト・原料供給の点に課題を抱えており、今後さらに加速する太陽電池の生産・導入量を十分賄うことは困難と考えられている。

そこで、結晶系シリコン太陽電池を使用しないポストシリコン太陽電池として、アモルファスシリコン系や化合物系薄膜太陽電池が近年実用化され始めている。また、軽量化・印刷生産が可能とされる有機系太陽電池も次世代の太陽電池として期待されて

おり、高効率化・耐久性向上に向けた研究開発が進められている。開発にあたっては、これらは、装置設計・作成技術、薄膜製造技術、有機合成・分子設計技術、封止技術、基板製造技術、評価解析技術等の集積・融合が不可欠であり、大企業だけでなく、中小企業等が参入できる分野でもある。また、企業のコミュニティー形成にも多いに役立つ分野でもある。本県も有機薄膜技術に基づいた照明、太陽電池など、有機薄膜系光電エコデバイス技術の拠点づくりのため、有機薄膜研究会が本研究の次年度に発足し、さらに、科学技術振興機構地域産学官共同研究拠点整備事業に採択され、「くまもと有機薄膜センター」の設立を推進している。

文献

- 1) N, S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudle, *Science*, 258, p1474-1476, 1992
- 2) H, Chen, J. Hou, S. Zhang, G. Yang, L. Yu, G. Li, *Nature Photonics*, 25, p649-653, 2009
- 3) 八瀬清志, 応用物理基礎講座, Vol. 77, p173-177, 2008
- 4) B. O. Reagan, M. Gratzel, *Nature*, 353, p737-739, 1991
- 5) M. Gratzel, *Abstract of the first Conference of Future Generation Photovoltaic Technologies*, NREL, March 24, Denver, Colorado, USA, 1997
- 6) 例えば、小野 裕ら, 特開 2007-154176
- 7) 早瀬 修二ら, 国際特許 2006-038495
- 8) Y. Yoshida, S. Hayase et al., *Sol. Energy, Mat. Solar Cells*, 92, p646-650, 2008
- 9) A. Umar, S. Lee, YH. Im, YB, Hahn, *Nanotechnology*, 16, p2462-2465, 2005
- 10) R. B. Peterson, C. L. Fields, B. A. Gregg, *Langmuir*, 20, p5114-5118, 2004
- 11) Z. Li, X. Huang, J. Kiu, X. G. Li, *Mat. Lett.*, 61, p4362-4365, 2007

地域資源を活用した新規調味料に関する調査

松田茂樹*・斎田佳菜子*・佐藤崇雄*

* 食品加工室

Investigation on Quality of Newly Fish Sauce

Shigeki MATSUDA*, Kanako SAITA* and Takao SATOH*

九州・山口地域において地域の魚介類を素材として開発された魚醤油や加工工程で得られる副産物等（魚の煮汁など）の未利用資源を用いて新しく開発された調味料等について、製造技術、成分組成等に関する調査を行った。国内製品 33 点、国外製品 17 点の魚醤油を収集し調査試料とした。官能評価は、13 名のパネルにより各魚醤油の香りと味について評価した。香りの官能評価については、好ましい香り－いやな香り、まとまりのある香り－くせのある香り等の項目について評価した。香気成分のうちアルコール類については、国内製品の中でも麴を原料とした製品に多く、国外産にはほとんど認められなかった。アルコール類の多い製品は、「エステル臭」などアルコール発酵を連想させる指摘が多くあり、香りの官能評価も良かった。有機酸のうち n －酪酸については、国外製品の全てに含まれており、国内製品には少なかった。また、 n －酪酸の多い製品は、「不潔臭」、「漬物臭」など微生物汚染を連想させる指摘が多くあり、香りの官能評価も悪かった。これらのことから、麴の使用によりアルコール類や有機酸などの香気成分の組成が変化し、品質を制御することができると考えられた。生菌数の測定結果では国内製品では大腸菌は検出されず、一般生菌数も少ない結果であった。

1. はじめに

魚介類を原料として造られるものをしょうゆ様の調味料を「魚醤油（ぎょしょうゆ）」といい、我が国では東北地方の「しょつつる」、能登地方の「いしる」および瀬戸内地方の「いかなごしょうゆ」が伝統的な魚醤油として知られている。この魚醤油は「うおしょうゆ」ともいい「肉醬（しじしお）」を起源とするものであるといわれている。魚醤油は我が国ではそれほど広く普及していないものの東南アジアではフィリピンの「パティス」、ベトナムの「ニョクナム」、タイの「ナンプラー」などはそれぞれの国において調味料として古くから使用されているものとして国際的にも有名である。近年、魚醤油の製法は各主要生産地域での伝統的な製造方法を維持しながらもこれらの課題を克服するため新しい製法にも取り組む傾向がみられる。従来の木桶を用いて魚介類と塩だけで常温発酵によるシンプルな醸造から、FRPタンクを用いた工程、酵素利用あるいは温度管理による発酵など、より衛生的で製品歩留まりの高い製造管理を目指して醸造技術の導入が進められている。1989 年には三菱ガス化学のグループは海洋性微生物由来の酵素を用いた魚醤油「マリナーズ」の製造を行い製品化した¹⁾。最近の魚醤油では麴を併用したものが多く、麴は醤油麴に限らず味噌麴、米麴など種々の麴が利用されている。麴を併用することの利点は酵母などの関与により香気の改良と大豆由来のグルタミン酸が供給されることにより旨味成分の増強が考えられる。今後、魚醤油が広く支持され調味料の座を得るためにはヒスタミンなどのリスク成分の低減、有害微生物の排除および品質の安定は大きな課題である²⁾。このことにおいても新たな製法や製造工程の改良が進展することの意義は大きいと考えられる。そこで、本共同調査においては、各地域の魚醤油等の製法・品質等の問題点を把握し、各参画研究機関が技術支援等を行う上での基礎となる技術資料の整備を行うことにより、企業における製

造及び流通上の問題解決に資することとした。

2. 調査方法

2.1 官能評価

九州山口知事会共同研究参画機関の 13 名によるパネルによって各試料の香り、味についての官能試験を行った。パネルの男女構成は男性が 10 人で女性が 3 人で、年齢別構成は 20 代が 3 人、30 代が 3 人、40 代が 3 人、50 代が 4 人であった。魚醤油サンプルの産地は、九州山口産製品 22 本、九州山口産以外の国内産製品 10 本、国外産 17 本であった。サンプルは産地がランダムになるように、約 30ml を透明なバイアル瓶に入れて香りについて 3 項目評価した後、少量をプラスチックの使い捨てマドラーで口に入れて味について 3 項目評価をした。試料評価は SD 法を用いて行った。すなわち、好ましい香り (+3)－いやな香り (-3)、まとまりのある香り (+3)－くせのある香り (-3)、重い香り (+3)－軽い香り (-3)、濃厚な味 (+3)－淡泊な味 (-3)、まろやかな味 (+3)－刺激性のある香り (-3)、塩味の強い味 (+3)－塩味の弱い味 (-3) といった反対語を両端に位置づけた評価尺度を並べて試料に対する印象を数字で表した。得られた官能評価点は Microsoft Excel で t 検定を行い、二試料間における有意性を解析した。

2.2 生菌数測定

1) 一般性菌数

各魚醤油サンプル 1 ml を滅菌リン酸緩衝生理食塩水 9 ml で 10 倍から 1000 倍まで希釈した。希釈したサンプルは 1 ml ずつ滅菌シャーレにとり、オートクレーブで滅菌した標準寒天培地（日水製薬株式会社）を 20 ml 注いでよく混釈した。35 $^{\circ}\text{C}$ $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$ で 48 $\pm$ 3 時間の培養

を行い、培養後に出現したコロニー数を計数した。実験はすべて2連で行った。

2) 大腸菌群

各魚醤油サンプル1 ml を滅菌リン酸緩衝生理食塩水 9 ml で10倍から1000倍まで希釈した。希釈したサンプルは1 ml ずつ滅菌シャーレにとり、オートクレーブで滅菌した大腸菌群計測用培地トリコロール（株式会社エルメックス）を20 ml 注いでよく混釈した。35℃±1℃で24±3時間の培養を行い、培養後に出現したコロニー数を計数した。実験はすべて2連で行った。

3) セレウス菌

各魚醤油サンプル1 ml を滅菌リン酸緩衝生理食塩水 9 ml で10倍から1000倍まで希釈した。希釈したサンプルは1 ml ずつ滅菌シャーレにとり、オートクレーブで滅菌し、卵黄溶液（終濃度2.0%）を添加したNGKG培地（日水製薬株式会社）を20 ml 注いでよく混釈した。30℃±1℃で18～24時間の培養を行い、培養後に出現したコロニー数を計数した。実験はすべて2連で行った。

3. 調査結果及び考察

3.1 官能評価

九州山口産製品・九州山口産以外の国内産製品・国外産製品の魚醤油の香りに関する官能試験の結果について図1に表した。

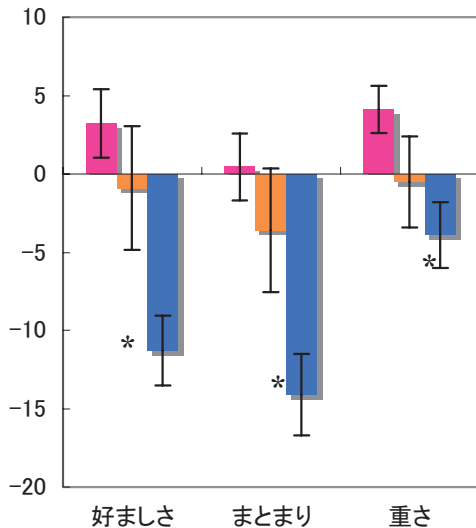


図1 魚醤油の香りに関する官能評価；赤：九州山口産製品、橙：九州山口産以外の国内産製品、青：国外産製品、*5%の危険率で有意性が認められたサンプル

国外産製品は九州山口産製品、九州山口産以外の国内産製品に比較して、好ましくない、くせがある、軽い香りをもつ傾向が強くみられた。九州山口産製品に関しては、好ましく、まとまりがあり、重い香りを持つ傾向がみられた。九州山口産製品・九州山口産以外の国内産製品・国外産製品の魚醤油の味に関する官能試験の結果について図2に表した。

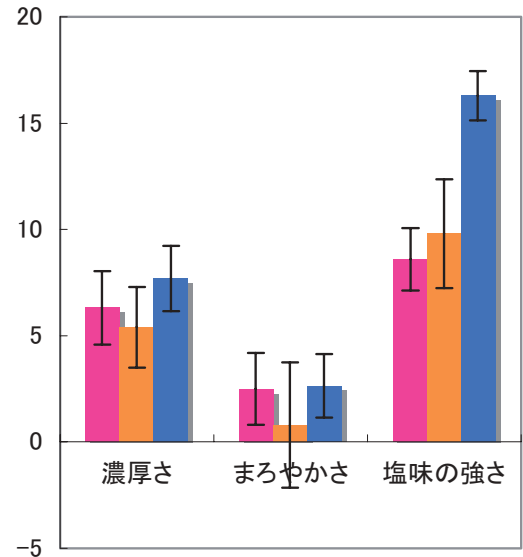


図2 魚醤油の味に関する官能評価；赤：九州山口産製品、橙：九州山口産以外の国内産製品、青：国外産製品、*5%の危険率で有意性が認められたサンプル

濃厚さとまとまりについては、3地域のサンプルで大きな差はみられなかったが、塩味の強さに関しては国外産製品が国内産製品の2地域のサンプルよりも1.5倍ほど高い傾向が見られた。

魚醤油の香りと味の官能評価の相関関係について図3、4及び5に示した（横軸は香り、縦軸は味に関する評価）。九州山口産製品の22サンプル、国内産製品の10サンプル、国外産製品の17サンプル、いずれについても香りと味に関する強い相関関係は認められなかった。九州山口産製品については、香りが-40から+40まで0を中心に対照的に分布し、味は+0から+40あたりまで分布した。九州山口産以外の国内産製品については香りが-40から+40まで0を中心として対照的に分布し、味は+0から+30あたりまで分布した。九州山口産製品と九州山口産以外の国内産製品については香りが平均的で味が良いという同じような傾向がみられた。国外産製品については、香りが-40から0あたりに分布し、味については+10から+50あたりに分布していた。国外産製品については香りが劣るが、味については比較的良いという傾向がみられた。

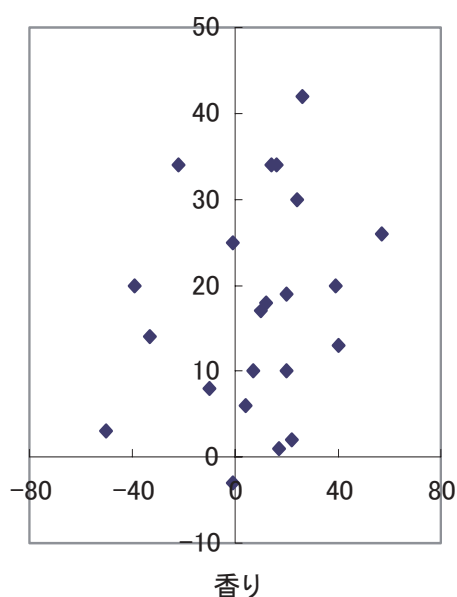


図 3 魚醤油の香りと味の官能評価の相関関係（九州山口産製品）

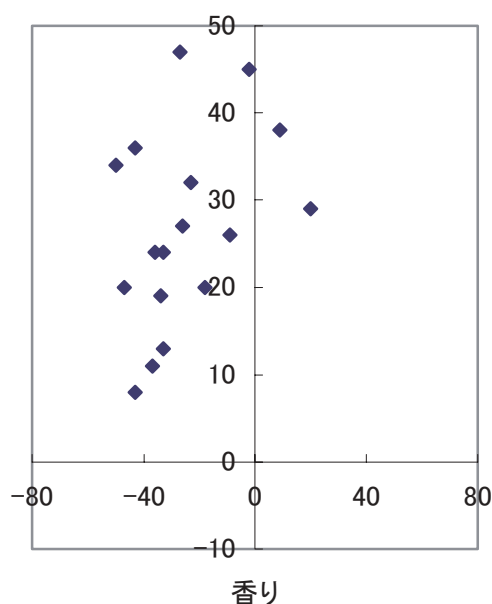


図 5 魚醤油の香りと味の官能評価の相関関係（国外産製品）

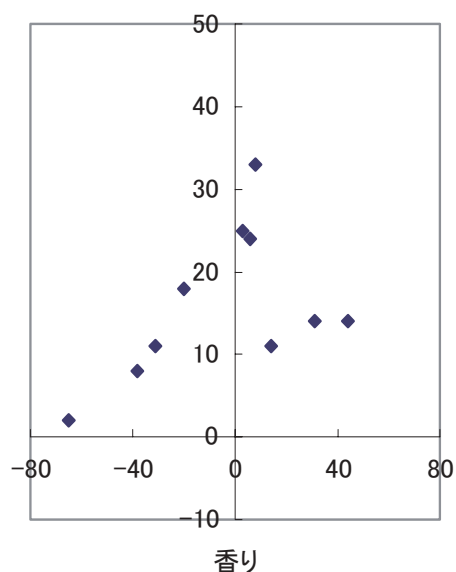


図 4 魚醤油の香りと味の官能評価の相関関係（国内産製品）

3.2 生菌数測定

各地域の魚醤油の生菌数について図 6、7 に示した。なお、大腸菌群についてはすべてのサンプルで陰性であった。国内産製品においては、8 割程度で一般生菌が 30 cfu/ml 未満で、かつ、セレウス菌も不検出であった。しかし、中には一般生菌・セレウス菌が 1,000 cfu/ml 以上検出されている製品も存在した。また、一般生菌が多く検出されているサンプルではセレウス菌が検出されている傾向が多かった。製品製造の際に、加熱殺菌工程を経ることで多くの細菌は殺菌されるが、セレウス菌の耐熱芽胞が殺菌されなかったためと考えられる。

セレウス菌が混入した工程については、麴や小麦を原料に使用しているサンプルでセレウス菌が検出される傾向が見られたことから、穀物に由来していると考えられる。セレウス菌芽胞は魚醤油のような高塩分濃度では発芽しないが³⁾、魚醤油を調味料として利用した二次加工品については塩分濃度が下がって芽胞の発芽が起きることから保管時間・温度、包装状態、消費期限の設定に注意が必要である。

九州山口産以外の国内産製品においては、6 割程度のサンプルにおいて一般生菌が 30 cfu/ml 未満で、かつ、セレウス菌も不検出であった。国外産製品においては、5 割程度のサンプルにおいて一般生菌が 30 cfu/ml 未満で、かつ、セレウス菌も不検出であった。九州山口産以外の国内産製品、国外産ともに、一般生菌が多く検出されているサンプルではセレウス菌が検出されている傾向は九州山口産製品と同様であった。

魚醤油製造工程での微生物制御は、製品の火入れと、製品の食塩濃度で行うことができる。今回のサンプル

で一般生菌数がセレウス菌によるものと考えられたため、製品の火入れが耐熱芽胞菌以外の微生物を殺菌するためには十分に行われていたと考えられる。食塩濃度は国内産製品のサンプルは国外産製品に比べて濃度が薄い傾向がみられた（九州山口産製品；平均 20%、国内産製品；平均 22 %、国外産製品；平均 27%）

技術センターとともに 6 機関で実施したものである。関係各位のご協力に対して謝意を表します。なお、本報告においては当センターが主に分担した課題についてとりまとめたものである。

文献

- 1) 太田静行：魚醤油の知識，幸書房，p33-39(1996)
- 2) 藤井建夫：魚の発酵食品，成山書店，p10-12(2001)
- 3) 清水 潮：食品微生物 I 基礎編 食品微生物の基礎，幸書房，200-206(2005)

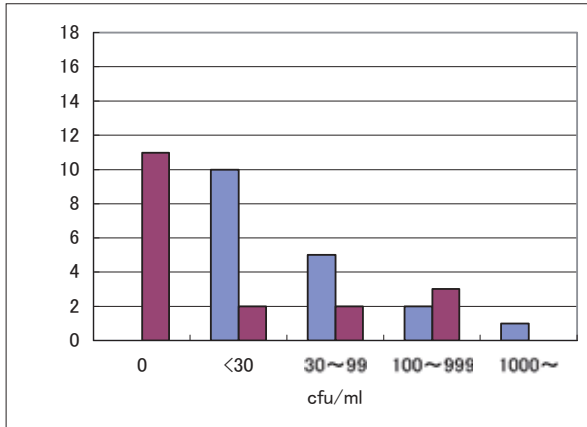


図 6 魚醤油の菌数測定の結果（九州山口産製品を含む国内産製品） 青；一般生菌、赤；セレウス菌

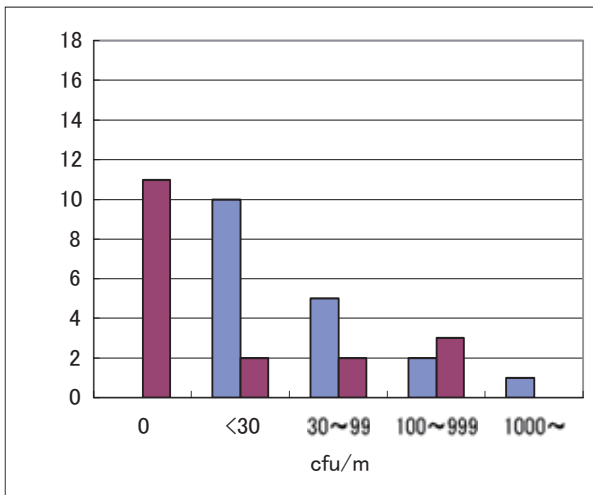


図 7 魚醤油の菌数測定（国外産製品） 青；一般生菌、赤；セレウス菌

4. おわりに

本調査は平成 19 年度から 21 年度の 3 年間に亘り九州知事会の共同研究等事業として山口県産業技術センター、長崎県工業技術センター、大分県産業科学技術センター、宮崎県食品開発センター及び鹿児島県工業

ゲル化剤の特性・評価と製品化への応用

多糖微粒子の機能化とスキンケア材への応用

永岡 昭二 熊本県 産業技術センター

伊原 博隆 熊本大学 大学院 自然科学研究科

Tel 096-342-3661, E-mail : ihara@kumamoto-u.ac.jp

1 はじめに

スキンケア原料のメイクアップ材、とくにファンデーションに利用される顔料には、古くから、酸化チタン、酸化鉄などの着色系顔料やマイカ、セリサイト、タルクのような体質系の顔料が利用されてきた。とくに 1979 年に発売された国内最初の微粒子系ファンデーションは、シリコン油剤や極性油成分の中に 300nm 程度の粒子径を有する酸化チタンを配合したもので、使用時の感触改良を飛躍的に向上させるものとなった。アウトドアのようなレジャーの普及を背景に、紫外線防御化粧品が時代のニーズとなり、紫外線カット効果をもつ、より小さくなった数 10 nm の酸化チタンと、紫外線吸収剤となるケイ酸誘導体を混合した化粧品が開発され、これら異種材料同士の配合に関する技術革新が始まった。親・疎水性の相反する特性をもつ異種材料を単純に配合すると、細かい微粒子が凝集し、使用感を損なうだけでなく、ケーキングが生じ、基本機能を著しく損なうこととなる。そこで油性基材中へ親水性の無機微粉体を分散させることを目的として、油性基材とのメカニカルアロイによる混合など、前処理を施した後、分散させる技術が開発された¹⁻³⁾。さらに粉体の界面特性の制御が重要であることが徐々に認識され、粉体自体に疎水性官能基を化学結合させ、油に親和させる技術が登場した。とくに、油性基材配合用として、シリコン系化合物で化学修飾されたさまざまな無機顔料は、その感触の良さや皮膚への密着度の良さ、優れた安定性から、多種多様な化粧料に配合されるようになった。一方、油性基材との相性を考慮した場合、有機微粉体は油に親和しやすいため、配合には

都合が良い。そこで無機顔料の界面修飾技術が発展する一方で、ナイロンなどの合成高分子系微粒子が開発され、スキンケア用配合材として製剤化されるようになった。

このように微粒子素材が発展する中で、昨今もっとも関心が寄せられている素材は、高分子の中でも、天然高分子を素材とするスキンケア素材である。人体に優しく、また再生可能な資源・環境調和型材料として見直されており、最近では天然高分子由来のさまざまな化粧品原料が提供されるようになっている。増粘剤や保湿材はもとより、天然高分子由来の微粒子材料を用いた化粧品原料も開発され、着実に業界に浸透しつつある⁴⁻⁸⁾。本稿では、天然高分子のひとつである、多糖類を活用した微粒子材料によるスキンケア材の開発事例を中心に、疎水性および親水性官能基の導入による粒子の界面特性の制御、あるいは無機材料との複合化による粒子界面の機能化の視点から、スキンケア材の新しい展開について紹介する。

2 無機材料の表面改質

微粒子材の特性は、サイズや形状効果等による物理因子だけでなく、粒子界面の化学因子が大きく関与するため、微粒子材の化学的表面改質は重要な課題となる。本題から多少それるが、著者らの専門分野でもある液体クロマトグラフィ用充填剤の進歩は、無機系微粒子充填材の界面化学修飾の進歩と密接に関係しているので、本題に入る前にこのことについて触れておきたい。

液体クロマトグラフィは言うまでもなく、現在もっとも広く利用されている分離・分析手段であるが、開発された当時は、単なる炭酸カルシウムを充填したカラム

を用い、植物色素を分離したもの⁹⁾であり、今でも吸着型の液体クロマトグラフィの基本原則として認識されている¹⁰⁾。一方、1971年にJ. J. Kirklandによってオクタデシル基を導入したシリカゲルが考案された¹¹⁾。これは、アルキルシロキサン化合物（シランカップリング剤の一種）を用いてシリカ粒子の表面を疎水化（分子レベルの有機相を固定化）したもので、これが現在の液体クロマトグラフィの主流である逆相分配型の発端となっている。現在でもその基本概念はほとんど変わらず、有機相の化学構造を変化させることによって、多種多様な有機物の分離・分析が可能となっている。類似のものとしてフェニル基やニトリル基、アミノ基を導入したものなどがあり、用途によっては合成高分子¹²⁾や天然高分子¹³⁾を固定化したものも開発されており（図1）、中には十分にスキンケア材として通用するものも多数ある。

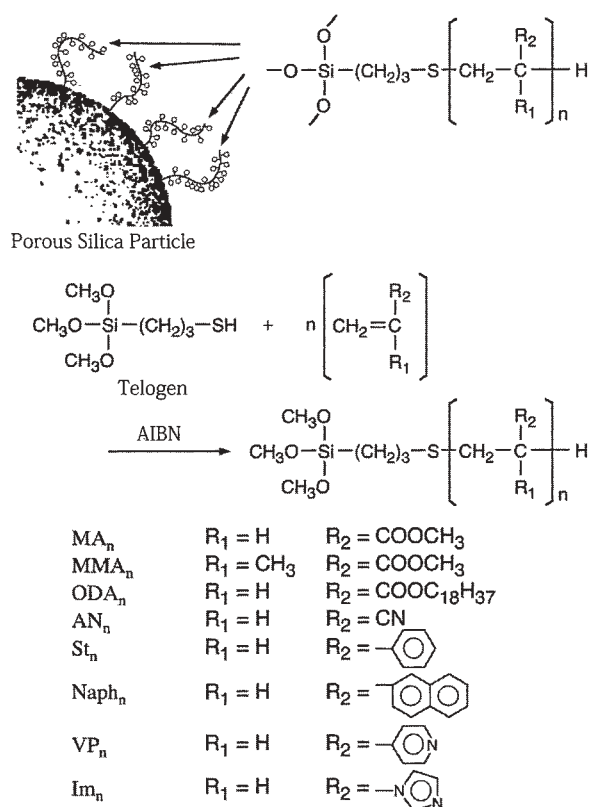


図1 ポリマーグラフトシリカ粒子の例¹²⁾。液体クロマトグラフィ用充填剤として従来にない高い選択性を発揮する

メイクアップ材として利用されている無機材料（無機顔料）も、上述の液体クロマトグラフィ用充填剤と同様な変遷を経て発展している。当初、使用されていた無機顔料は表面が親水性であるため、油性基材の中で凝集し、分散しにくく、配合製剤を選択しなければならなかった。さらに耐水性がないため、化粧崩れが生じ、化粧料として利用しにくいという問題があった。耐水性を向上させるために粒子の表面処理法が検討され、脂肪酸金属塩で表面を被覆することにより、化粧くずれしにくい顔料が種々の配合に使用されるようになったが、キシミ感が生じるため、最近ではあまり好まれないようになり、使用量が激減している。これに代わって、さまざまな疎水性の官能基が化学修飾された無機顔料が台頭した。そのもっとも簡便な方法は、前出のシランカップリング剤による界面修飾である。図2に示すポリシロキサンやアルキルシラン処理、アクリルシリコン共重合体、アルキルチタネートで化学修飾された無機顔料は、耐水性と油分散性を兼ね備えた顔料となる。これらは、全般的に耐水性、油分散性、粘性低下を示すようになるが、それぞれ表面特性が異なり、感触が異なるため、配合の仕方によって使いわけがなされている¹⁴⁾。

一方、感触効果や配合以外に留意しなければならない点として、たとえば、無機材に酸化チタンや酸化亜鉛を用いる場合、その光活性触媒効果を抑制しなければならない。ポリシロキサンのようなシランカップリング剤による酸化チタンや酸化亜鉛の界面修飾は、光活性触媒効果を抑制する極めて重要なプロセスとなり、化粧料自体や皮膚への影響を抑えるのに不可欠な効果をもたらす¹⁵⁾。

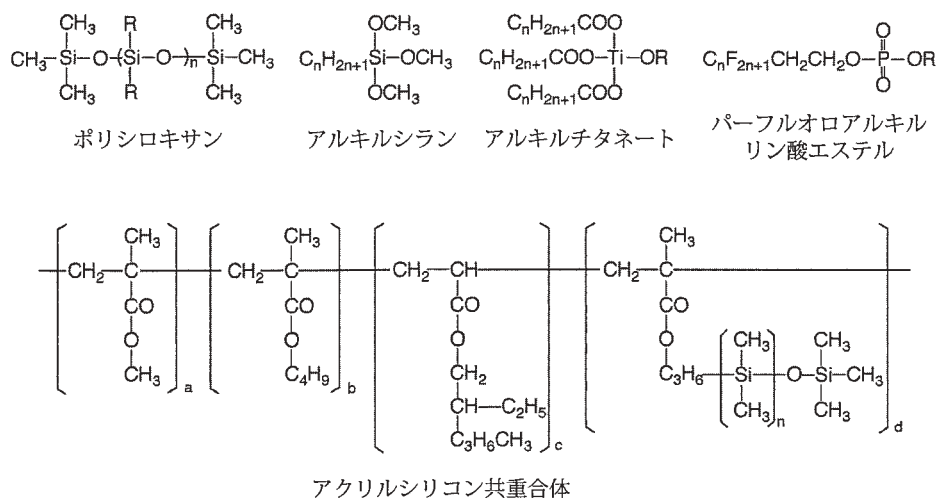


図2 無機顔料に使用される表面処理材の例

3 合成高分子系微粒子

酸化チタンは優れた隠蔽性をもつが、肌上での伸びが悪く、比重も大きいので、油分に混ざりにくい。そこで比重が軽く、油性基材に分散しやすい微粉体として、合成高分子系球状粒子がスキンケア材として配合された。東レ（株）がナイロン12からなる球状粒子を化粧品添加剤として発売して以来、さまざまな化粧料用の合成高分子系微粒子が開発されている。このナイロン球状粒子は、耐熱性や耐薬品性が高く、肌上での伸びも良く、ソフトな感触とぬめり感を与える素材である¹⁶⁾。そのため、ファンデーション以外にも、シャンプーやリンスなどにも使用されている。住友精化（株）から実用化されたポリエチレン球状粒子は、ポリエチレン独特の表面摩擦が低い上に、真球状であるため、光散乱効果によるつや消し機能をもつ化粧品原料として使用されている¹⁷⁾。最近では、新製品として独特な反射特性を有する扁平型ポリエチレン微粒子を開発・販売している¹⁸⁾。すなわち、形が扁平であるために独特な光反射を示し、横方向に広がる動きによって、適度にコロガリ抵抗を抑え、スムーズに粒子を塗布できる利点を生む。球状粒子に比べて、肌との接触面積が大きいために付着性も向上している。

アクリル系ポリマー球状粒子（積水化成工業（株）、

日本純薬（株））は、カルボニル基などの官能基を有するため、相互作用により油脂成分とのなじみも良好になり、脱落しにくくなる¹⁹⁾。一方硬質であるため、最近ではエチレンとアクリレートを共重合させた柔らかい微粒子（柔軟性真球状微粒子）が開発され、ウレタンやシリコンと同等な柔軟性をもつ材料も開発されている²⁰⁾。シリコン系球状粒子に関しては、ポリジメチルシロキサンを三次元に架橋させることにより得られる真球状の微粒子は、ナイロンやアクリルなどの球状粒子と同様、コロガリ性による、すべりと滑らか感をあたえ、加えて弾性体であるため特有の感触が得られる²¹⁾。最近では、ポリオルガノシルセスキオキサンを三次元的にポリシロキサンで架橋し、球状に加工した微粒子材料が発売されている²²⁾。これは、平滑性が良好で、塗擦時の形状変化により、通常炭化水素系ポリマーとは異なる感触を付与することができると言われている。疎水性も高いので、古い角質や汚れを除去できるスクラブ材としても使用できる。

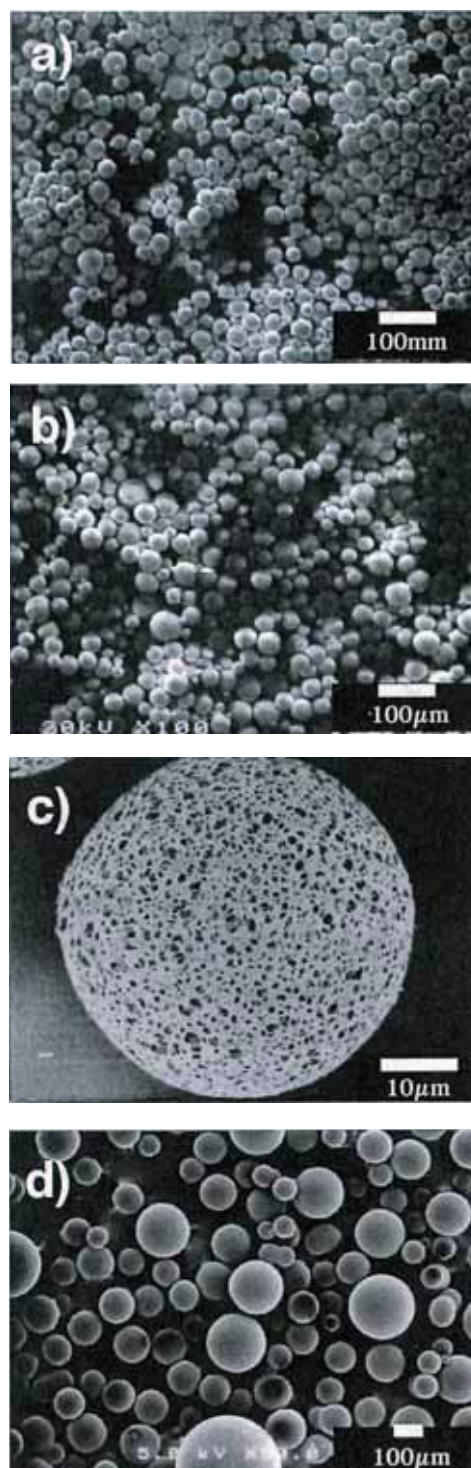
4 天然高分子系微粒子

健康で清潔な皮膚は最も外側にある角質層の水分保持能（保湿機能）により保たれており、保湿機能が十分に働かず、肌荒れ・弾力性低下が生じ、外界からの刺激

に対する防御機能が低下すると、老化の促進につながる。高齢化社会では、スキンケア材により皮膚機能を正常に保ち、老化を防止し、心身健康の機能に至るまで、これらは福祉機器のひとつとして重要な役割を担っている。天然高分子を用いたスキンケア材は、前項の合成高分子に比較して高い親水性を有するため、保湿材としてよく適用される。とくに、ヒアルロン酸に代表されるような多糖系材料は、皮膚の水分を乾燥・湿潤にかかわらず、水分を一定量保持可能な保湿材として利用されている。ヒアルロン酸より古くから使用されている天然高分子としては可溶性コラーゲンがその代表である。今なお広く使用されているが、最近では、SARS や鳥インフルエンザなどの影響もあり、コラーゲンやヒアルロン酸のような動物由来素材よりも植物由来の天然高分子が原料素材として好まれる傾向にあることも事実である。これに加え、皮膚上で皮膜化（フィルム化）することにより、つっぱり感が現れる問題もあり、以上のような課題を総合的に考慮して、著者らは植物由来の天然高分子、セルロースに着目し、球状微粒子化と親水化を両立することによって、保湿性・感触改良材としての新しいスキンケア素材の開発に取り組んだ。

4.1 セルロースからの球状微粒子

セルロースは植物に普遍的に存在する多糖類の一種で、その年間生産量は石油埋蔵量をはるかに上回る無尽蔵の原材料である。このセルロースが粉末として利用された例として、古くは 1950 年代に H. A. Peterson らによる生体成分の分離材への応用があげられる²³⁾。ただし、当時は破砕体として利用されたために、カラムの中でつまりやすく、分離速度に限界があったが、現在では真球状微粒子を製造するための手法が種々開発されており、欠点は大幅に改善されている。代表的なセルロースの球状微粒子化法としては、ビスコース²⁴⁾や銅アンモニア溶液²⁵⁾、ロダンカルシウム溶液²⁶⁾などを利用する方法と、セルロースをアセチル化することによって疎水性化し、有機溶媒に溶解させて調製する方法²⁷⁾がある。著者らは後者の方法を種々適用して、図3に示すように、澱粉やプルラン²⁸⁾、グルコマンナン²⁹⁾、キトサン³⁰⁾



a) 澱粉微粒子
b) プルラン微粒子
c) グルコマンナン微粒子
d) キトサン微粒子

図3 懸濁蒸発法によって調製された多糖微粒子の例

のような天然多糖類やアミノ酸の縮合物であるポリアミノ酸³¹⁾から球状微粒子を作製することに成功しており、液体クロマトグラフィ用充填剤³²⁾や発熱物質の吸着剤³³⁾、細胞培養用マイクロキャリア、免疫分析用人工担体³⁴⁾などへの応用展開を図っている。

4.2 セルロース球状粒子の親水性、保水性の強化

セルロースは化学構造的には親水性の物質であるが、強い分子間水素結合によって凝集するため、特に架橋処理などを施さなくとも水には溶解しない。そのため、セルロースからの微粒子の親水性を高めることは、湿潤系保水材としての展開上重要な課題となる。親水性を付与したセルロース誘導体としては、カルボキシメチルセルロースがあるが、これはカルボキシル基の置換度が2.45以上になると酵素分解を受けないことが知られている³⁵⁾。以上のことから、著者らは、植物由来の素材としての有用性だけでなく、ヒアルロン酸に類似した湿潤性・保水性の付与、環境問題への配慮、さらには微粒子としての物理特性を活用した新たな微粒子系スキンケア材の開発に着手し、製品化を達成した。そこで本項ではその製法や微粒子特性等について多少詳しく解説する。

セルロースの球状微粒子化には、原料として安価なビスコース（レーヨン繊維の原材料）を利用した。これをポリアクリル酸水溶液中で徐々に相分離させること

によって、粒径が数ミクロンから数百ミクロン程度の微粒子を作製することができる。粒径も比較的によく揃うのが同法の利点でもある。得られた微粒子はある程度の親水性は示すが、さらに湿潤性・保水性を強化するために、化学修飾後も自然界で容易に分解されうることを念頭に、親水化剤としてコハク酸やグルタル酸の酸無水物を採用した。特にコハク酸は植物由来のものを使用できるので、親水化後も純植物性由来の微粒子として付加価値はさらに高まる。図4に、コハク酸によって親水化されたセルロース微粒子の光学顕微鏡写真を掲載している。ほぼ真球状で、粒径は揃っており、また水を含んで半透明状になっていることがわかる。なお、図5に示すように、アセチル基やアルキル基、フェニル基などの疎水性官能基も導入することが可能であるため、用途に応じた界面特性を有する感触改良材としての応用が可能である³⁶⁾。

コハク酸化セルロース微粒子の親水性は、粒子に水を含ませ、水の熱量分析によって評価可能である。コハク酸化することによって、粒子中に含まれた水の融点が大幅に低温側へシフトする現象が確認される。これは水分子が微粒子中の水酸基と相互作用していることを示すもので、水分が微粒子によって束縛されていると言い換えても良いだろう。コハク酸化によって保湿量も大幅に改善される。図6に示すように、未修飾セルロース粒子の4倍量の湿度を保つことが確認されている³⁷⁾。

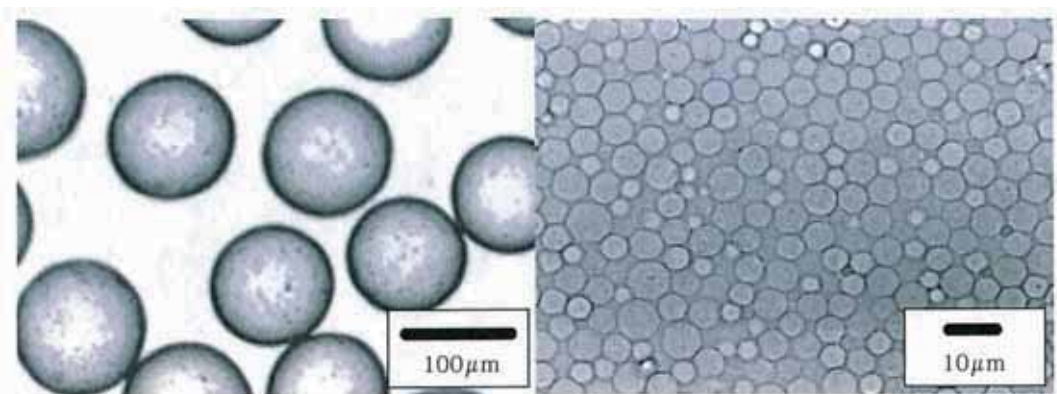


図4 コハク酸化セルロース微粒子の光学顕微鏡写真

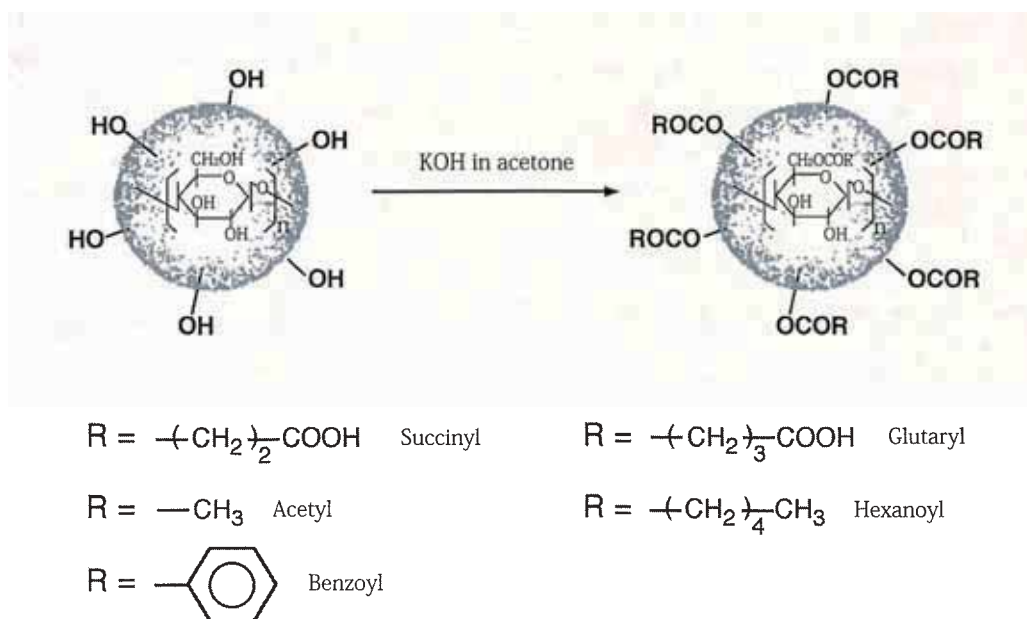
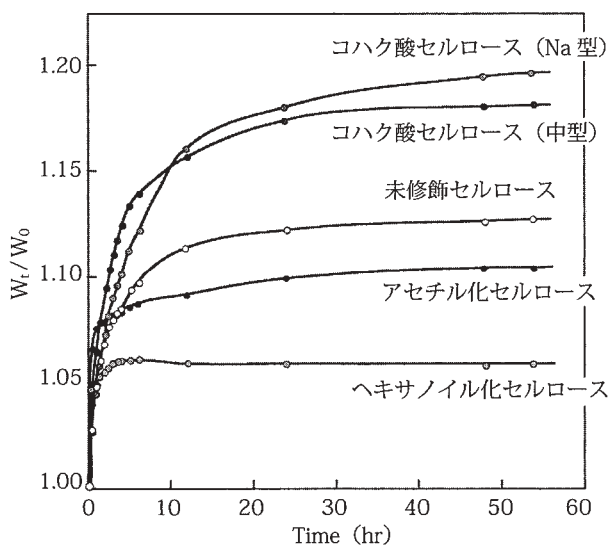


図5 酸無水物によるセルロース微粒子の界面修飾とそのバリエーション



湿度：90%，温度：40%，粒子の重量：500mg
 W_0 ：吸湿前のサンプルの重量， W_t ：吸湿後のサンプルの重量

図6 セルロース球状粒子のその誘導体の吸湿性

コハク酸化セルロース微粒子を配合した化粧水を常法により調剤し、顔に塗布したときののび、べたつき、しっとり感、サラサラ感を官能評価によるモニタリングを実施した。コハク酸化セルロース微粒子は、感触改良剤としての効果が高く、しっとり感とサラサラ感の相反する性質を併せ持つことが確認された。現在、同微粒子は、「モイスセル」という商品名で、リパテープ製薬（株）と大東化成工業（株）の協力の下に、市販および事業拡大中である。

4.3 セルロース・無機複合球状微粒子

ビスコース相分離法を応用することによって、様々な無機物を担持させたセルロース複合粒子の作製が可能である。石原らは、ビスコースにさまざまな顔料を添加し、着色したセルロース球状微粒子を作製し、スキンケア材への応用を図っている⁵⁾。著者らは、ビスコースに酸化チタンナノ粒子を分散させ、酸化チタン微粒子が複合されたセルロース微粒子を開発した³⁸⁾。このような複合微粒子は、スキンケア材に留まらず、様々な用途展開が可能である。

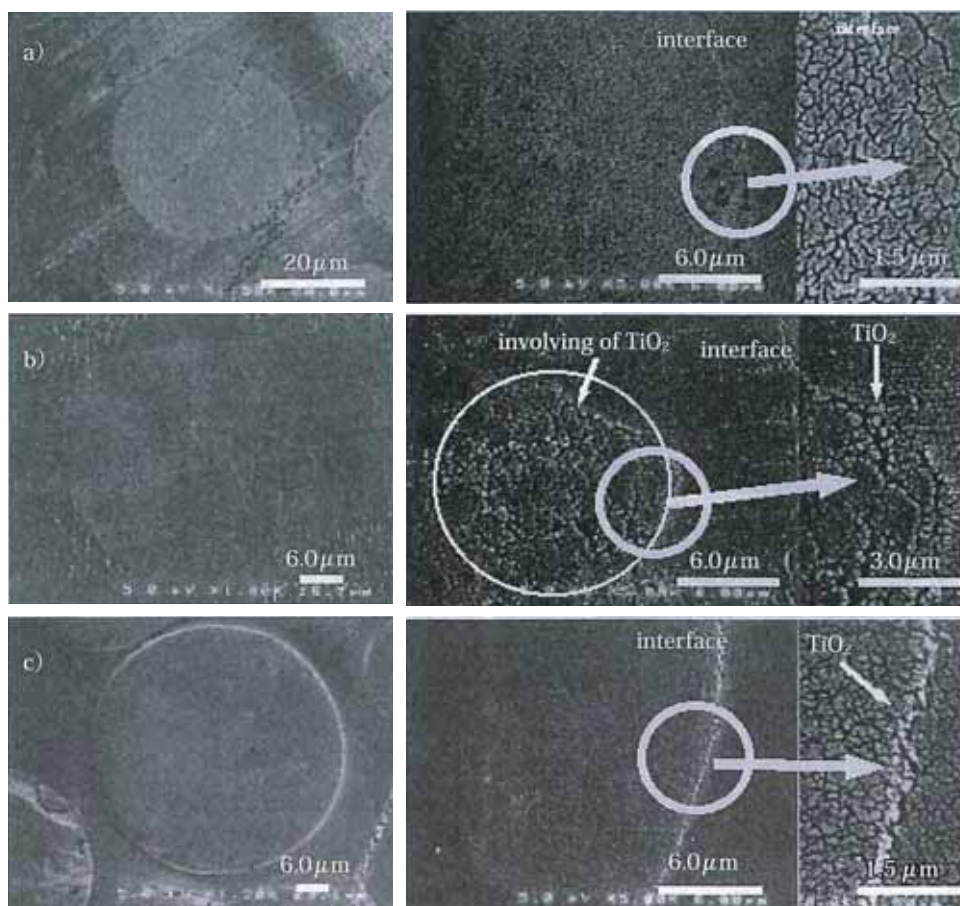
興味深いことに、用いる複合素材の水分散性が複合後の分布状態に著しく影響を与えることがある。酸化チ

タンの場合、その傾向が特に顕著である。図7は、酸化チタンナノ粒子を含む複合粒子の断面 SEM 写真を示している。表面の電位が均一で分散性が高い酸化チタンほど、セルロース粒子の表面に多く分布し（コア・シェル型となり）、表面電位が不均一で、分散性が低い酸化チタン微粒子ほど、セルロース粒子内部に分布することが確認された。

酸化チタン複合粒子は、アセトアルデヒド等において物質に対する光触媒として利用可能である。この場合、酸化チタンがセルロースの微粒子界面に濃縮されているコア・シェル型において高い触媒活性が観察される³⁹⁾。

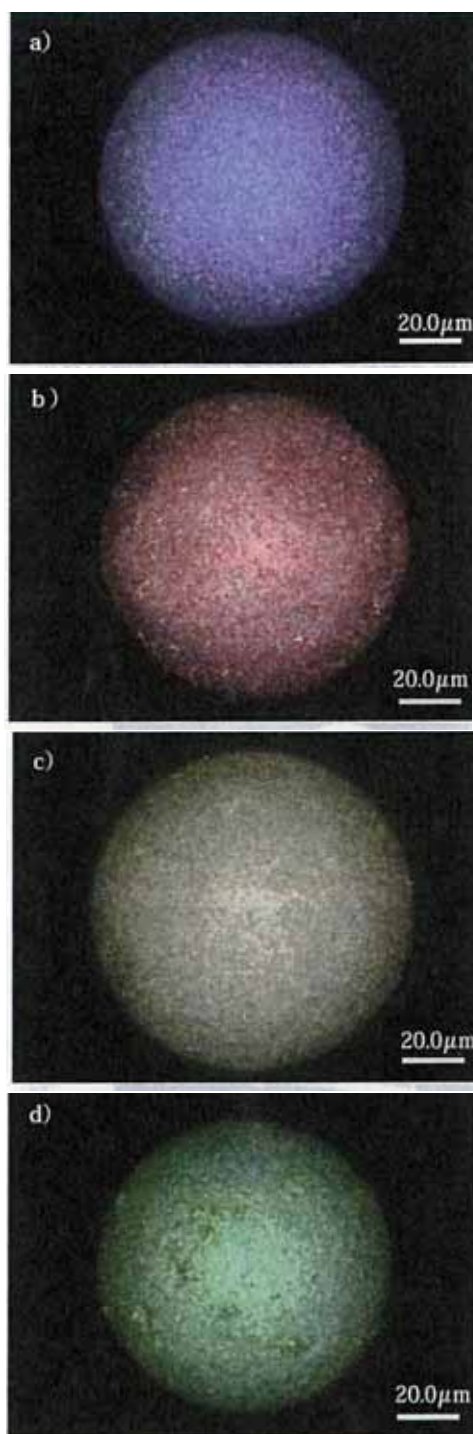
セルロースの造粒法としてのビスコース相分離法は応用性が高く、酸化チタンだけでなく、複数の無機顔料

との組合せも可能である。図8に示すように、青色、赤色、黄色、緑色など、鮮やかに呈色させた、光活性触媒効果をもつ複合粒子を作製することも可能である。複合粒子中のセルロース分は、無機顔料によって保護されるため、酸化チタンによるチョーキングは抑制され、屋外の環境浄化用の塗料としても適用可能である⁴⁰⁾。ビスコース相分離法は、ナノダイヤモンドやシリコンカーバイド、セリア、アルミナ、ジルコニアなど硬質無機粉体との複合粒子化も可能である。このような硬質無機材料複合球状粒子は、半導体部品、特に、シリコンウエハや石英ガラスなどのような硬い材料に対して、独特な研磨特性を示し、研磨材に適用できることが確認されている⁴¹⁾。



a) セルロース微粒子の切断面
b) TiO_2 内包型セルロース微粒子の切断面
c) TiO_2 表面分散型（コア・シェル型）セルロース微粒子の切断面

図7 複合セルロース球状微粒子の切断面のSEM写真



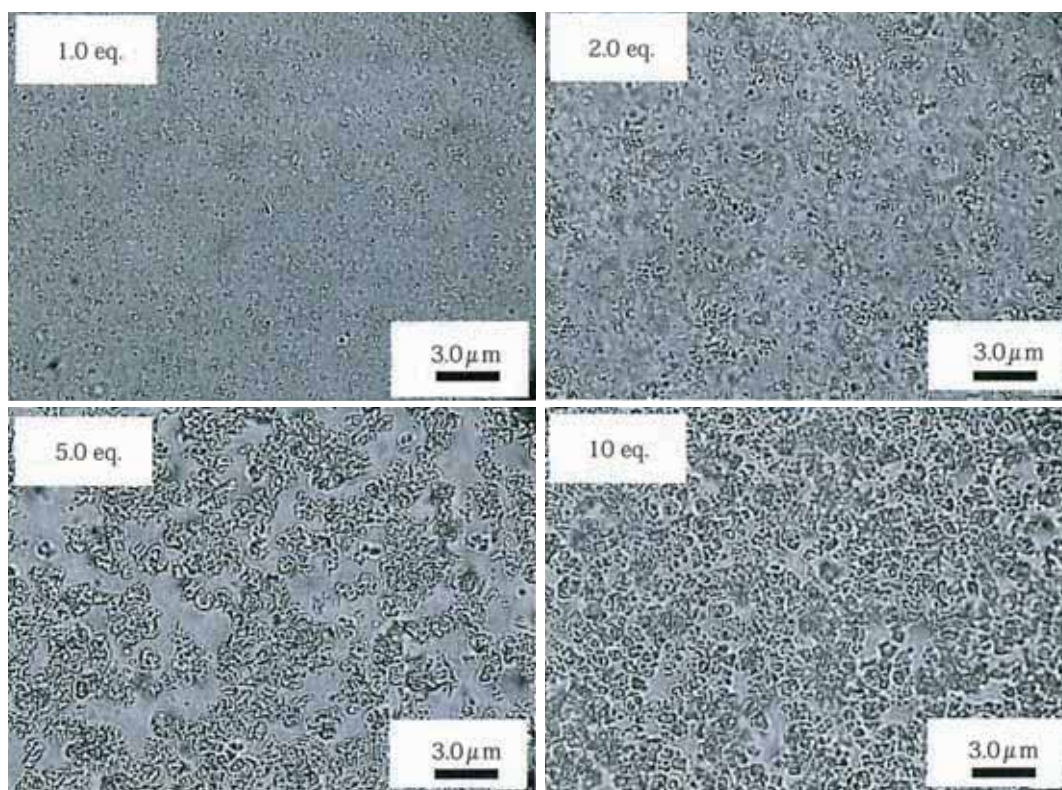
a) セルロース／TiO₂／CoO-Al₂O₃ 複合粒子（青色）
 b) セルロース／TiO₂／Fe₂O₃ 複合粒子（赤色）
 c) セルロース／TiO₂／TiO₂-BaO-NiO 複合粒子（黄色）
 d) セルロース／TiO₂／TiO₂-CoO-NiO-ZnO 複合粒子（緑色）

図8 セルロース・酸化チタン・無機色材複合粒子のレーザー顕微鏡写真図

4.4 キトサン微粒子

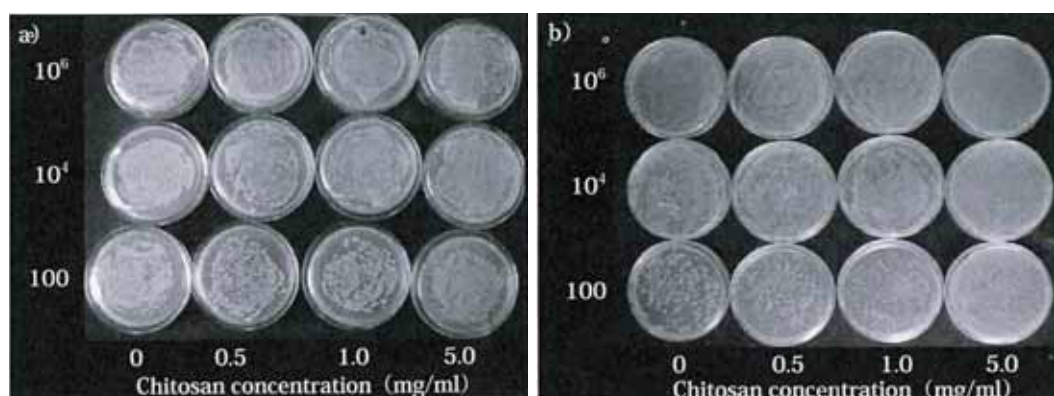
天然多糖類の中で、セルロース同様の生産量がありながら、その用途が限定されているものにキチンがある。甲殻類の支持組織であり、セルロース以上に強い分子間水素結合性があり、加工性に乏しい。しかしながら、脱アセチル反応によりアミノ基をもつキトサンに変換することが可能であり、酸性水溶液に可溶なため、様々な造粒方法が適用可能となる。著者らは、キトサン酸性溶液を沸点の高い、水に不溶な有機溶媒に添加し、加熱、懸濁させながら、キトサンの液滴から水分を蒸発させることによって、キトサンを球状固化させることに成功している³⁰⁾。同法の特徴の一つに、巨網状微粒子が作製可能な点が上げられ、高い比表面積とアミノ基の塩基性を利用したエンドトキシンや核酸除去への応用⁴²⁾が可能となっているが、数ミクロン以下への微細化が困難であった。著者らはこの問題を解決する手法として、乳酸にキトサンを溶解させ、多価アニオンの存在下、わずかなpH変化によって微粒子を作製する方法を新たに開発した。図9に示すように、サブミクロンから数ミクロン程度の粒子径をもつキトサン微粒子の作製が可能となっている⁴³⁾。

素材としてのキトサンがセルロースを凌駕する最大のポイントは、糖骨格中にアミノ基を有する事実にある。そのため、キトサンを抗菌材として用いた応用例は多数ある。したがって、キトサン微粒子を抗菌性スキンケア材として適用することは当然の成り行きである。図10は、中性領域におけるキトサン微粒子を共存させた大腸菌プレート試験を示している。一般に、キトサンは、酢酸などとの併用で弱酸性条件下におかれたときのみ抗菌性を示すとされており、そのため、図10-aに示すように、単にキトサン顆粒物を用いても中性領域では大腸菌の繁殖を抑制することができない。これに対し、図10-bに示すように、本法で作製されたキトサン微粒子では、同条件下においても明確な大腸菌の繁殖抑制効果が確認されている⁴⁴⁾。これは、キトサン微粒子のサイズ効果や高い膨潤性に起因していると考えられている。本微粒子は保湿性が高いことも確認されており、スキンケア素材としての今後の展開が大いに期待できる。



a) Na_2SO_4 , 当量添加により調製 b) Na_2SO_4 , 2 倍当量添加により調製
c) Na_2SO_4 , 5 倍当量添加により調製 d) Na_2SO_4 , 10 倍当量添加により調製

図9 水に分散させたキトサン微粒子の光学顕微鏡写真



キトサン顆粒物

キトサン微粒子

a) キトサン顆粒物を添加したプレート
b) キトサンサブミクロン微粒子を添加したプレート
大腸菌: *Escherichia coli* NBRC 3972 (*E. coli*)
寒天培地: Mueller-Hinton - 寒天混合培地 (Ca^{2+} , Mg^{2+} 含有)
培養温度: 37°C, 培養時: 18 h

図10 寒天培地中のキトサン微粒子を用いた大腸菌プレート試験

5 おわりに

人の肌を覆い、付着させることを目的としたスキンケア材であっても、最終的には洗顔等により、廃棄物として大量に河川や海洋に排出されていることは避けられない。その中で多糖類などの天然高分子を用いることは、環境・人体調和という観点から、少なからず貢献できる素材であることは間違いない。今後、機能面において、合成高分子から調製された微粒子に匹敵する微小でかつ単分散性の天然高分子微粒子を得る技術を確立することができれば、素材としての潜在能力の高さゆえに、利用度は格段に上がることも約束されているであろう。本稿では、天然多糖としてセルロースとキトサンを主に取り上げたが、澱粉やプルランなど、魅力ある原材料は多数あり、多糖類微粒子の用途はスキンケア材に限定されず、その将来性はきわめて明るい。著者らも含めて、さまざまな研究機関で凌ぎを削って、研究開発が加速することが予想される。

謝辞

本稿を執筆するにあたって、ご協力ならびに資料提供いただきました大東化成工業（株）田中巧氏に深謝いたします。

参考文献

- 1) Suzuki K., *FRAGRANCE JOURNAL*, 85, 64 (1987)
- 2) Koishi M., *FRAGRANCE JOURNAL*, 73, 42 (1993)
- 3) Nakane T., Nanbe T., Tomita K., *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 25(3), 161 (1991)
- 4) 特許公開広報, 特開昭 61-189210
- 5) Ishihara S., Goto T., Tanaka T., *Proc 22nd Int Fed Soc Cosmet Chem EICC, Edinburgh*, 23-26 September 2002, Poster No. 129
- 6) 特許公開広報, 特開平 15-146841
- 7) 伊藤新次, 伴 和佳, 後藤佳子, 第 56 回 SCCJ 研究討論会 (2005)
- 8) 特許登録第 315164
- 9) Tswett M. S., Obshch Jr. V., *Estestvoispyt., Otd. Biol.*, 14, 20 (1903)
- 10) 平山忠一, 伊原博隆, *高分子*, 46 (12), 870 (1997)
- 11) Kirkland J. J., *J. Chromatogr. Sci.*, 9, 206 (1971)
- 12) Ihara H., Takafuji M., Sakurai T., Sagawa T., Nagaoka S., *Encyclopedia of Chromatography*, 1528, (2005)
- 13) 平山忠一, 岡本佳男, クロマト用樹脂, 高分子学会編, 共立出版, (1989)
- 14) Tanaka T., *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 79(2), 67 (2006)
- 15) 加藤真一, 増尾富士男, *工化*, 67, 1136 (1964)
- 16) Fukuda K., *FRAGRANCE JOURNAL*, 73, 55 (1985)
- 17) 特許公開広報, 特開昭 62-190110
- 18) 住友精化 (株), 「扁平状ポリマー微粒子」カタログ
- 19) Ueda C., *FRAGRANCE JOURNAL*, 73, 58 (1985)
- 20) 住友精化 (株), 「柔軟性真球状微粒子」カタログ
- 21) 特許公開広報, 特開昭 61-194009
- 22) 信越化学 (株), 「シリコーンレジンパウダー」カタログ
- 23) Peterson H. A., Sorber H. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 751 (1956)
- 24) Ohkuma S., Yamagishi K., Hara M., Suzuki K., Yamamoto T., 特許公開広報, 特開平 05-048772
- 25) Determann H., Rehner H., Wieland T., *Makromol. Chem.*, 114, 263 (1968)
- 26) Kuga S., *J. Chromatogr.*, 221, 195 (1980)
- 27) Motozato Y., Matsumoto K., Hirayama C., *Nippon Kagaku Kaishi*, 1883 (1981)
- 28) Motozato Y., Ihara H., Tomoda T., Hirayama C., *J. Chromatogr.*, 355, 434, (1986)
- 29) Hirayama C., Ihara H., Shiba M., Nakamura M., Motozato Y., Kunitake T., *J. Chromatogr.*, 409, 175, (1987)
- 30) Adachi T., Ida J., Wakita M., Hashimoto M., Ihara H., Hirayama C., *Polym. J.*, 31(4), 319 (1999)
- 31) Ihara H., Yoshinaga T., Motozato Y., Hirayama C., *Polym. J.*, 17, (12), 1301 (1985)
- 32) Hirayama C., Ihara H., Nagaoka S., Furusawa H., Tsuruta S., *Polym. J.*, 22 (7), 614 (1990)
- 33) Hirayama C., Ihara H., Li X., *J. Chromatogr. B : Biomed. Appl.*, 530, 148(1990)
- 34) Hirayama C., Ihara H., Shibata M., Hirai T., Fujiyasu T., Yamauchi Y., *Polym. J.*, 23, 161 (1991)
- 35) Wirick M. G., *J. Polym. Sci., C*, 36, 509 (1968)
- 36) Nagaoka S., Tobata H., Takiguchi Y., Satoh T., Sakurai T., Takafuji M., Ihara H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, 149 (2005)
- 37) 伊原博隆, H. 15, “地域新生コンソーシアム報告書”, 経済産業省,

(2004)

- 38) Nagaoka S., Arinaga K., Kubo H., Hamaoka S., Takafuji M., Ihara H.,
Polym. J., 37, 86 (2005)
- 39) Nagaoka S., Arinaga K., Kubo H., Hamaoka S., Takafuji M., Ihara H.,
Trans. Mat. Res. Soc. J., 30 (4), 1135 (2005)
- 40) Nagaoka S., Nagata M., Arinaga K., Shigemori K., Hamaoka S.,
Takafuji, M., Ihara, H., *Color. Tech.*, 123, 344 (2007)
- 41) 永岡昭二, 平川一成, 小林清太郎, 佐藤賢, 永田正典, 高藤誠, 伊原
博隆, 高分子論文集, 65, 80 (2008)
- 42) Hirayama C., Ihara H., Nagaoka S., Sakata M., *Polymeric Materials
Encyclopedia, CRC Press*, 5445, (1996)
- 43) Tamoto R., Nagaoka S., Saita K., Takafuji M., Ihara H., *Trans. Mat.
Res. Soc. Jpn*, 32 (4), 1135 (2007)
- 44) 伊原博隆, H. 18, “地域新生コンソーシアム報告書”, 経済産業省,
(2007)

		編集委員会	
委員長	松田茂樹		
委員	濱嶋英修		
	黒田川真克		
	堀寄川奈		
	納中		
	三		
			平希也優美

熊本県産業技術センター研究報告 第 48 号 平成 21 年度

編集・発行 熊本県産業技術センター

〒862-0901 熊本市東町 3-11-38

TEL: 096-368-2101 (代表)

FAX: 096-369-1938

印刷所 コロニー印刷

TEL : 096-353-1291

FAX: 096-353-1294

2 2 商 産セ
② 0 0 3