

# 輸送包装のための製品衝撃強さ評価法 の実状と新しい提案

## *Fact-Finding and New Proposition of Evaluation Method of Mechanical-Shock Fragility of Products for Transport Packaging*

中嶋 隆勝\*      寺岸 義春\*  
Takamasa Nakajima    Yoshiharu Teragishi  
高田 利夫\*      津田 和城\*  
Toshio Takada      Kazuki Tsuda

(2003年7月17日 受理)

キーワード：輸送包装，製品，衝撃強さ，評価法，破損，損傷境界曲線，衝撃応答スペクトル

### 1. はじめに

製品衝撃強さ試験は，衝撃台上に製品を固定し，台形波や正弦半波などの形状をした衝撃パルスを加え，製品損傷の有無を確認する試験であり，製品衝撃強さ評価法とは，どのような衝撃パルスによって製品が破損するか否かを把握する技術である。

通常，輸送過程で発生する落下衝撃から製品を保護するために，緩衝包装が施されるが，製品衝撃強さ評価は，その緩衝包装設計の目標設定に相当する作業であり，輸送包装において重要な技術である。また，近年，携帯電話機やノート型パソコンなど，本来，衝撃に弱く運搬される機会の少なかった精密機器が携帯化される傾向にある。このような携帯型精密機器の開発においても製品衝撃強さ評価は重要な技術であり，その理論や技術の体系化を進め，広く普及させる必要がある。

本報では，輸送包装および製品設計のための製品衝撃強さ評価法に関する研究成果として，現在の評価法の問題点，ならびに，その対策としての新評価法について述べる。

### 2. 製品衝撃強さ評価の実状

現在，製品衝撃強さ評価に関する試験方法は，大きく分けて2種類ある。一つは，JIS C 0041あるいはIEC 68-2-27で規定されている方法で，製品(試料)

に規定の衝撃パルスを加え，損傷の有無を調べる試験(以下，合否判定試験と呼ぶ)である。また，もう一つは，JIS Z 0119およびASTM D 3332に規定されている方法で，R. E. Newtonによって考案された損傷境界曲線(以下，DBCと略称する)を用いた評価法(以下，製品衝撃強さ評価試験と呼ぶ)である<sup>1)</sup>。さらに，これら試験方法の他，製品によっては，規定の衝撃パルスを製品に加え，製品内部の特定部品に伝搬される加速度を計測する試験(以下，衝撃応答特性試験と呼ぶ)も行われる。

#### (1) 合否判定試験(JIS C 0041 および IEC 68-2-27)

試験は，一般に製品規格に規定された衝撃の厳しさで行われるが，製品規格で衝撃の厳しさが規定されていない場合は，表1から適当なピーク加速度と作用時間の組み合わせが選択される。衝撃のピーク加速度とその作用時間が決まれば，その速度変化は衝撃パルスの波形毎に決定される。初期想定として，製品規格の規定に基づき，供試品の目視によって外観が検査され，寸法・機能検査が行われる。

次に，製品規格で衝撃方向に関する規定がない場合，供試品(製品)の互いに直交する三軸の各軸の両方向にそれぞれ連続する3回(合計18回)の衝撃が加えられる。その後，再度，製品規格に基づき，供試品の目視による外観検査および寸法・機能検査が行われ合否が判定される。

しかし，この方法では，製品の漠然とした衝撃に対する「強い」，「弱い」を判定できるだけで，どのような衝撃に対して製品が破損するかは推定できない。ま

\* 評価技術部 包装技術グループ

表 1 衝撃パルスの加速度と作用時間による速度変化 (JIS C 0041 より抜粋)

ピーク加速度 (A)	公称パルスの 作用時間 (D)	速度変化 ( $\Delta V$ )		
		正弦半波 $\Delta V=2/\pi \cdot AD \times 10^{-3}$	のこぎり波 $\Delta V=0.5AD \times 10^{-3}$	台形波 $\Delta V=0.9AD \times 10^{-3}$
m/s <sup>2</sup>	ms	m/s	m/s	m/s
50	30	1.0	—	—
150	11	1.0	0.8	1.5
300	18	3.4	2.6	4.8
300	11	2.1	1.6	2.9
300	6	1.1	0.9	1.6
500	11	3.4	2.7	4.9
500	3	0.9	0.7	1.3
1,000	11	6.9	5.4	9.7
1,000	6	3.7	2.9	5.3
2,000	6	7.5	5.9	10.6
2,000	3	3.7	2.9	5.3
5,000	1	3.1	—	—
10,000	1	6.2	—	—
15,000	0.5	4.7	—	—
30,000	0.2	3.7	—	—

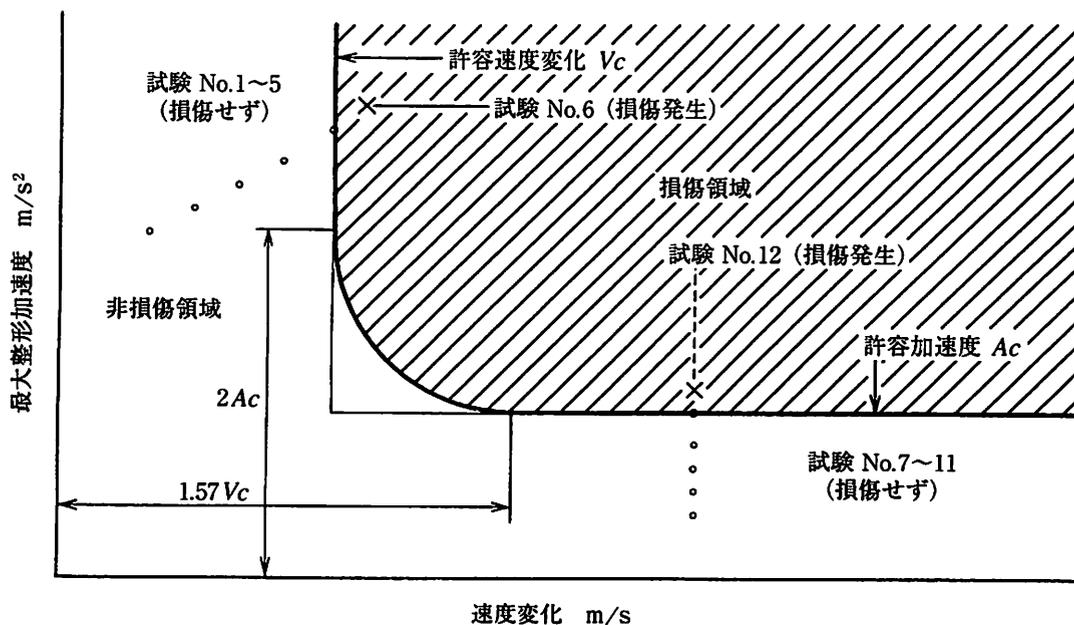


図 1 製品衝撃強さ試験方法における速度変化と最大整形加速度の関係 (JIS Z 0119-2002 より抜粋)  
(損傷領域と非損傷領域の境界を損傷境界曲線 (DBC) という.)

た、製品が耐えうる衝撃の範囲を定め、それを保証することもできない。

(2) 製品衝撃強さ評価試験 (JIS Z 0119 および ASTM D 3332)

これらの規格には、包装設計のために包装内容品となる製品の衝撃に対する強度を評価する試験方法が規定されている。この方法は、R. E. Newtonにより考案された DBC 理論<sup>1)</sup>に基づいて作成されており、具体的には、図 1 に示す二種類の試験、すなわち、製品の許容速度変化を測定する許容速度変化試験 (試験 No.1~6) および許容加速度を測定する許容加速度試験 (試験 No.7~12) から構成されており、測定した二値により、製品に損傷を与える衝撃パルスの範囲 (図中の斜線部分が損傷領域でその他の部分が非損傷領域である) が把握できるようになっている。ここで、速

度変化とは、衝突速度と反発速度の絶対値の和であり、落下衝撃の場合は、落下高さと同じ相関性がある。

この評価試験方法を用いて行った衝撃試験結果の一例を表 2 に示す。また、この結果から JIS Z 0119 に従って導出される DBC を図 2 に示す。この DBC は 1 自由度のばね質量モデルを用いて R. E. Newton が導出した極めて単純な形状となっているが、この評価法をすべての製品に適用できるとは限らない。

(3) 衝撃応答特性試験

ある製品の内部に脆弱な部品が存在し、その部品に伝搬する加速度が問題となるとき、規定の衝撃パルスを製品に加え、部品に伝搬する加速度を計測する試験が行われる。この衝撃応答特性試験において、許容以上の加速度が計測されると、部品支持方法や緩衝材の使用が再検討され、製品の耐衝撃性の改善策が講じら

表 2 衝撃試験結果 (JIS Z 0119 による)  
(試験 No.1~5 まで同一試料を用い、試料交換後、試験 No.5~10 まで同一試料を用いた.)

試験 No.	加速度 m/s <sup>2</sup>	速度変化 m/s	作用時間 ms	観察結果	方法
1	1930	2.31	2.01	試料外観に異常なし。	許容速度変化試験
2	2110	2.49	1.98	試料外観に異常なし。	
3	2660	2.90	1.94	部位 A の変形を認めた。	
4	2790	3.14	1.59	上記の他、部位 B の変形を認めた。	
5	3360	3.41	1.50	部位 A,B の他、試料外観に異常なし。	
6	228	7.41	32.9	試料外観に異常なし。	許容加速度試験
7	279	7.20	26.1	試料外観に異常なし。	
8	323	7.12	22.3	部位 C の変形を認めた。	
9	376	6.88	18.4	上記の他、部位 A および部位 D の変形を認めた。	
10	419	6.93	16.8	部位 A,C,D の他、試料外観に異常なし。	

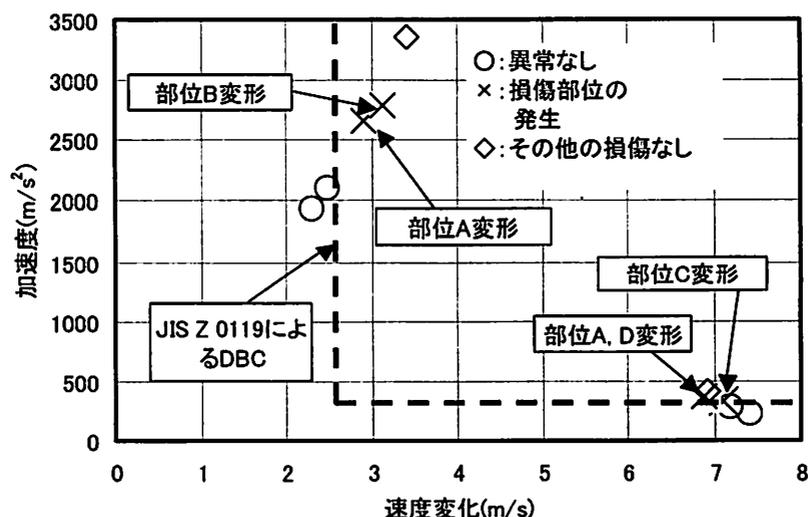


図 2 JIS Z 0119 により衝撃試験結果から決定される DBC

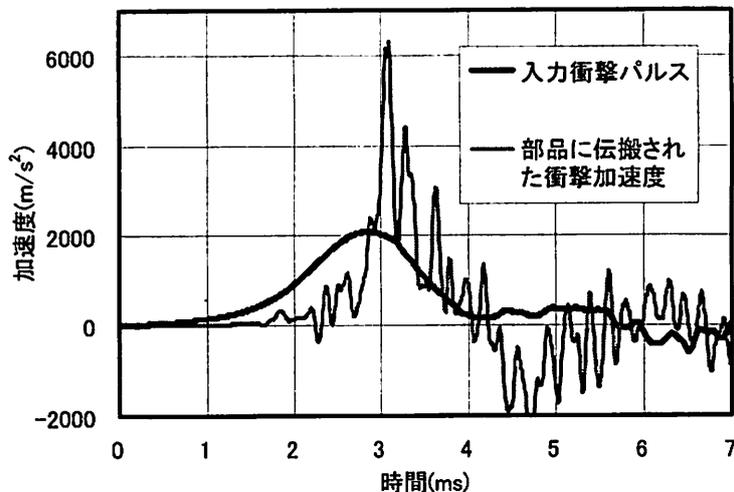


図3 衝撃応答特性試験結果の一例

れる。

ある製品の内部に脆弱な部品が存在し、その部品に伝搬する加速度が問題となるとき、規定の衝撃パルスを製品に加え、部品に伝搬する加速度を計測する試験が行われる。この衝撃応答特性試験において、許容以上の加速度が計測されると、部品支持方法や緩衝材の使用が再検討され、製品の耐衝撃性の改善策が講じられる。

これまでに行った試験結果の一例を図3に示す。通常、1自由度のばね質量モデルの場合、正弦半波衝撃パルスに対して伝搬される衝撃の最大加速度は、入力最大加速度の1.76倍以下であり、また、方形波衝撃パルスに対して伝搬される衝撃の最大加速度は入力最大加速度の2.0倍以下である<sup>2)</sup>。しかし、実際には図3の結果に示すように3倍以上の応答が発生している場合がある。したがって、1自由度のばね質量モデルではすべての製品の衝撃応答を表現することはできない。

### 3. 製品衝撃強さ評価で問題となる現象

R. E. Newtonは製品衝撃強さ評価法を構築する際に、製品モデルとして1自由度ばね質量系を用いている。そのモデルよりもやや複雑な製品モデルについて衝撃応答解析を行い、各製品モデルの衝撃応答スペクトル(SRS)およびDBCを導出すると、図4および図5に示すように特徴的なDBCの形状が現れ、R. E. Newtonの評価法で問題点となる現象、すなわち、「速度変化依存性」および「逆転現象」、「DBC交差現象」が存在する<sup>2,3)</sup>。図中の○×はそれぞれ製品の破損・非破損を表しており、「逆転現象」(低い加速度で逆に破損する現象)が発生している。これらの現象が実際の衝撃試験で発生することは、実製品(ミニフロッピーディスク)を用いた実験、ならびに、段積み実験モデル(製品が段積みされた状態を表す)により確認している<sup>4)</sup>。

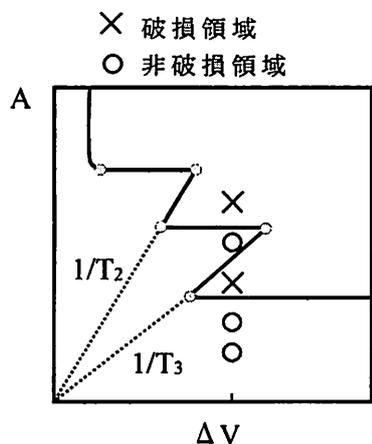


図4 SRSが階段状の場合のDBC

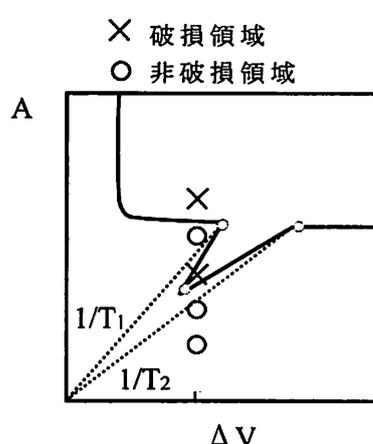


図5 SRSに突起がある場合のDBC

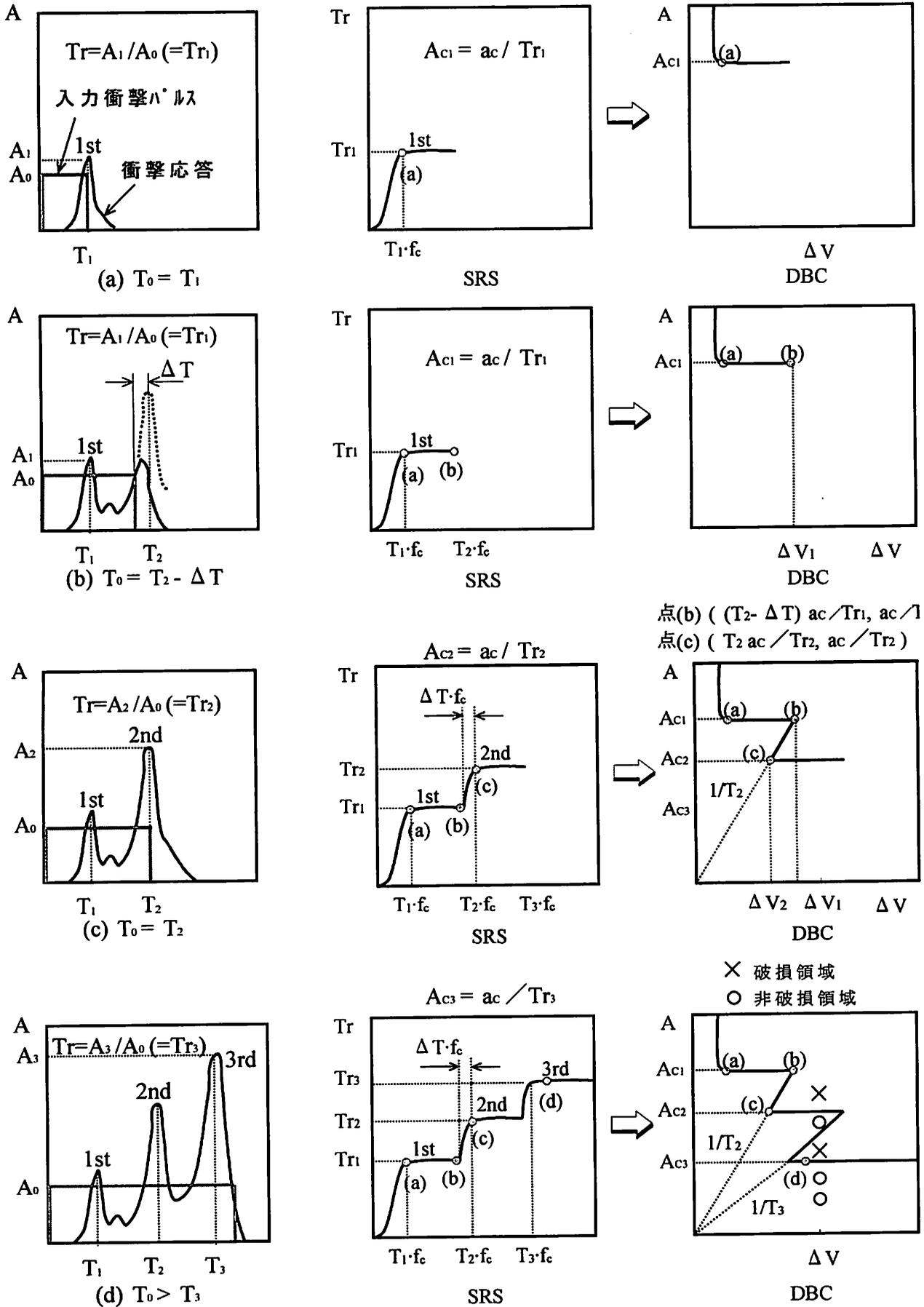


図6 衝撃パルス作用時間とSRS, DBCの関係(「逆転現象」発生メカニズム)

4. 「逆転現象」発生メカニズムの考察

「逆転現象」発生メカニズムを説明する模式図を図6に示す。製品に加える方形波衝撃パルス(入力衝撃パルス)および製品内部の脆弱部品に伝搬する加速度(衝撃応答)を左側の図で示す。また、左側の図に対応する衝撃加速度伝達率  $Tr$  および許容加速度をそれぞれ中央の図(SRS)内の一点、右側の図(DBC)内の一点で示す。ここで、 $Tr$ は最大衝撃応答  $A_1$ を入力最大加速度  $A_0$ で除した値( $Tr=A_1/A_0$ )とし、許容加速度  $A_c$ は脆弱部品の許容加速度  $a_c$ を伝達率  $Tr$ で除した値( $A_c=a_c/Tr$ )としている。また、SRS横軸の  $f_c$ は固有振動数を示しており、DBC横軸の  $\Delta V$ は許容加速度と衝撃パルスの作用時間の積( $\Delta V=A_c T_0$ )を表している。図中の(a)から(d)の順に、徐々に衝撃パルスの作用時間  $T_0$ が  $T_1$ ,  $T_2-\Delta T$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ と長くなっている。

図6(a)に示すように、入力衝撃パルスの作用時間が  $T_1$ の場合、最大衝撃応答は  $A_1$ である。したがって、伝達率は  $Tr_1$ となり、許容加速度は  $A_{c1}$ となる。次に、

入力衝撃パルスの作用時間が  $T_2-\Delta T$ の場合(図6(b))について見ると、作用時間が長くなっているにもかかわらず最大衝撃応答は  $A_1$ であり、作用時間が  $T_1$ の場合と同じ値となっている。そのため、対応する伝達率および許容加速度もそれぞれ  $Tr_1$ ,  $A_{c1}$ となり、SRSもDBCもフラットに変化することがわかる。しかし、入力衝撃パルスの作用時間が  $T_2$ と少し長くなれば(図6(c)), 衝撃応答に二つ目のピークが現れ、最大衝撃応答が  $A_2$ となる。その結果、対応する伝達率および許容加速度はそれぞれ  $Tr_2$ ,  $A_{c2}$ となり、SRSおよびDBCに急激な変化が現れることになる。このとき、 $A_1 < A_2$ であるため、 $Tr_1 < Tr_2$ となり、 $A_{c1} > A_{c2}$ となる。さらに、 $\Delta V = A_c T_0$ を考慮すると、 $\Delta V_1 > \Delta V_2$ となることがわかる。同様に、さらに長い作用時間の入力衝撃パルス(図6(d))に関するSRS, DBCについて考えると、図中の最下段のような形状のSRS, DBCが予想される。このように、衝撃応答に複数のピークが現れる場合、DBCが複雑な形状となり、低い加速度で逆に製品が破損してしまう「逆転現象」が発生する<sup>5)</sup>。

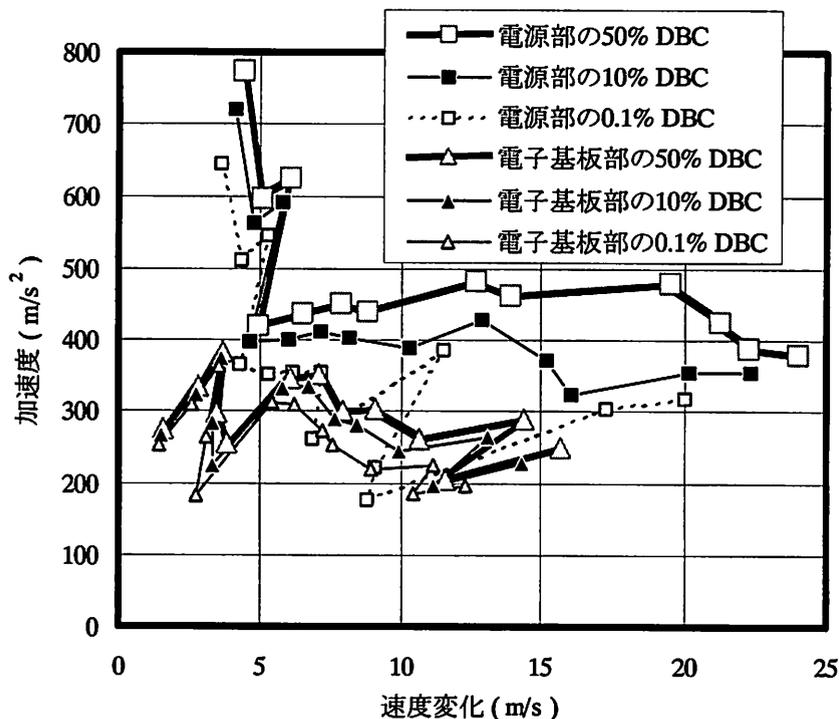


図7 ミニフロッピーディスクの確立DBC

表3 市場クレームの非再現性

破損部品	実験室(破損確率50%) での許容加速度	市場(破損確率0.1%) での許容加速度
電源部(Power Unit)	約 500m/s <sup>2</sup>	約 250m/s <sup>2</sup> (未対策)
電子基板(Circuit Board)	約 300m/s <sup>2</sup> (対策)	約 250m/s <sup>2</sup> (対策済み)

## 5. 新しい製品衝撃強さ評価法

製品のDBCが図4あるいは図5のような形状をしていても、十分正確に製品の衝撃強さを評価できるように筆者らは新しい評価法を考案している<sup>6)</sup>。JIS C 0041およびIEC 68-2-27に対応する新たな試験は、「保証範囲確認試験」であり、JIS Z 0119およびASTM D 3332に対応する試験は、「DBC評価法」である。前者により、製品が破損しない衝撃パルスの範囲を保証できるようになった。この保証範囲は、物流業者および輸送包装設計への要求仕様として用いることができる。後者は、許容加速度試験結果および製品内破損部品(部位)のSRSデータから製品DBCを直接導出する評価法であり、市販のビデオカセットレコーダーを用いた衝撃強さ評価試験による実用性の確認も行っている<sup>7)</sup>。この評価法により、製品衝撃強さ評価で問題となる現象を具体的に把握できるようになった。

## 6. 確率DBC評価法

市場において、実験室における製品衝撃強さ試験では破損しなかった製品が、実際には破損したというクレーム(「市場クレームの非再現性」と呼ぶ)が生じることがある。それは、部品強度や衝撃伝達率に起因する製品衝撃強さのばらつきによると考えられる。そこで、筆者らはそのばらつきが把握できる「確率DBC評価法」を考案した<sup>8)</sup>。その考案した評価法に従い、ミニフロッピーディスクの衝撃強さを評価した結果、「市場クレームの非再現性」が見出せ、その発生メカニズムについても明らかにできた<sup>8)</sup>。導出したミニフロッピーディスクの確率DBCを図7に示し、この現象に関連するデータを表3に示す。図および表より、50%の破損確率では、電源部は、電子基板部よりも明らかに強いが、0.1%の破損確率では、大きな違いが認められない。すなわち、本結果は、実験室では破損しない電源部が、市場では破損する可能性があることを示している。

## 7. 「DBC評価法」類型の考案および体系化

上記のDBC評価法では、製品衝撃強さ評価の理論的厳密さを追求することはできるが、企業の品質管理を行う現場での利便性が悪ければ、本評価法を普及させることはできない。そのため、各試験の目的、使用できる機器などの制約を考慮して、5種類のDBC評価法の類型を考案している。また、各評価法の特徴および必要な機器などの整理、試験方法の体系化も図った<sup>9)</sup>。

## 8. おわりに

輸送包装および製品設計のための製品衝撃強さ評価法に関する研究を行い、現在の評価法の問題点を明らかにし、その対策として新評価法を提案した。これらの研究成果は、輸送包装や製品設計に生かされ、輸送包装技術の高度化に貢献できる。

### 参考文献

- 1) R.E.Newton: Fragility Assesment - Theory and Test Procedure -, U.S. Naval Post Graduate School. Now available from Lansmont Corporation, 17 Mandecille Ce., Monterey, CA 93940, [www.lansmont.com](http://www.lansmont.com).
- 2) 中嶋隆勝, 斎藤勝彦, 久保雅義, 寺岸義春: 日本包装学会誌, 8, 123 (1999)
- 3) 中嶋隆勝, 斎藤勝彦, 久保雅義, 寺岸義春: 日本包装学会誌, 9, 33 (2000)
- 4) 中嶋隆勝, 斎藤勝彦, 寺岸義春: 日本機械学会論文集(C編), 67, 539 (2002)
- 5) 中嶋隆勝: 神戸商船大学学位論文, 35 (2003)
- 6) 中嶋隆勝, 斎藤勝彦, 寺岸義春: 日本機械学会論文集(C編), 67, 3924 (2001)
- 7) 中嶋隆勝, 斎藤勝彦, 寺岸義春: 日本包装学会誌, 11, 115 (2002)
- 8) 中嶋隆勝, 斎藤勝彦, 寺岸義春: 日本航海学会論文集, 63 (2001)
- 9) 中嶋隆勝, 斎藤勝彦, 寺岸義春: 日本包装学会誌, 11, 217 (2002)



## Cr-O薄膜を用いた高温動作型圧力センサの開発

*Development of Cr-O Thin Film Pressure Sensors  
Operating at High Temperature*

日下 忠興\*      野坂 俊紀\*      岡本 昭夫\*  
*Tadaoki Kusaka    Toshikazu Nosaka    Akio Okamoto*

笥 芳治\*      松永 崇\*      井上 幸二\*\*  
*Yoshiharu Kakehi    Takashi Matsunaga    Kouji Inoue*

田中 恒久\*\*      吉竹 正明\*\*\*      竹中 宏\*\*\*\*  
*Tsunehisa Tanaka    Masaaki Yoshitake    Hiroshi Takenaka*

沢村 幹雄\*\*\*\*  
*Mikio Sawamura*

(2003年8月8日 受理)

キーワード：センサ，圧力，ダイヤフラム式，高温動作，薄膜，酸化クロム，パッシベーション膜，窒化膜，DLC

## 1. はじめに

高圧用の圧力検出器としてはブルドン管に代表される機械式から電気式の圧力センサまで多種存在する。なかでも，電気信号で出力が得られる圧力センサが広く多用されている。しかし，高温雰囲気で使用できる耐熱性に優れた安価で感度特性の良い圧力センサはまだ市場にない。一般に高圧用の圧力センサとしては，半導体式圧力センサと金属歪みゲージがよく使用されている。半導体式圧力センサは，感度の指標であるゲージファクタが100～150と高感度でかつ小型であり処理回路もセンサと同一チップ上に集積化できる特徴がある。しかし，抵抗の温度係数が大きいため温度変化による出力誤差が大きく温度補償を入れる必要があること，圧力検出部分や集積化した回路の動作温度に制限があること，などにより120℃付近が上限とされており，通常は80℃付近までで使用されている。この

ため，直接高温雰囲気での圧力を測定することは困難で，オイル等を利用した冷却用導圧管を使って測定可能雰囲気まで圧力を伝達するなど工夫が必要となる。このことは，間接的に圧力を測定しなければならないことやオイル等の汚れを嫌う食品産業などへの適用に対して克服課題を抱えることになる。一方，金属歪みゲージは温度係数が小さく温度変化による出力への影響は半導体式圧力センサに比べて遙かに少ないが，感度が小さい(ゲージファクタが2前後)という欠点がある。また，使用の際には接着剤等により測定箇所へ固定させる必要があり，接着剤の耐熱性や剥がれ，接着剤を介することによる出力特性への影響など接着部分での問題点が存在する。

我々はこれまでに，金属の中でもゲージファクタが比較的大きいと言われているCr<sup>1)</sup>に着目し，センサの抵抗体として金属よりも取り扱いやすい高抵抗で高感度な材料としてCr-O薄膜の開発を行い圧力センサへの応用を行ってきた<sup>2)</sup>。本研究では，高温雰囲気でも使用が可能という高性能化により汎用性や市場性の拡大を行うために，高温で動作可能な安価で特性の良い圧力センサの開発を行った。ここでは，150℃～250℃の高温でも安定した圧力検出特性を示すCr-O

\* 材料技術部 薄膜材料グループ  
 \*\* 材料技術部 電子デバイスグループ  
 \*\*\* 材料技術部  
 \*\*\*\* 日本リニアックス(株)

薄膜の作製やセンサを高温から保護するための耐酸化性パッシベーション膜について検討し、高温動作型圧力センサとしての開発を行った結果について報告する。

## 2. 開発した高温動作型圧力センサの構造

図1に本研究で開発した高温動作型圧力センサの構造を示す。圧力を感知する検出部であるCr-O薄膜は、ステンレス(SUS630)で作製された薄いダイヤフラムの上へ形成されている。図1に示すように、下から圧力を受けるとダイヤフラムが変形しCr-O薄膜に歪が

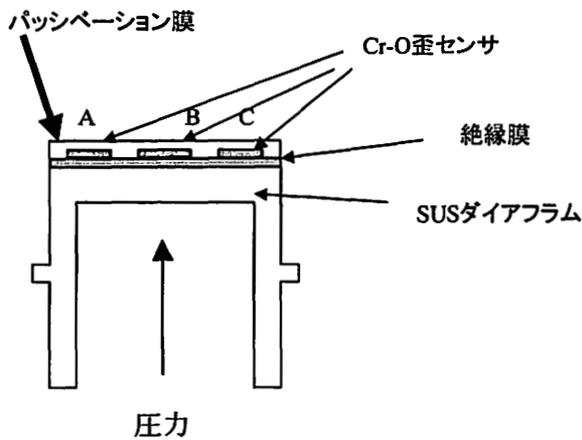


図1 高温動作型圧力センサの構造

かかる。このときに発生するCr-O薄膜の電気抵抗の変化から圧力を検出する。Cr-O薄膜はダイヤフラム上の4カ所に作製され、図2に示すブリッジ回路により電圧として出力を得る。ダイヤフラムの表面に作用する応力は、ダイヤフラムの中心部と周辺部では応力の向きが反転する。そこで、Cr-O薄膜をダイヤフラムの中心部と周辺部に2個ずつ配置してブリッジ回路を形成し高感度な出力を得るようにしている。Cr-O薄膜とステンレスダイヤフラムの間には、電気的絶縁のためSi酸化膜による絶縁層の形成を行った。また、最表面には高温での使用による劣化を防止するためにパッシベーション膜のコーティングを行っている。

## 3. センサ材料の検討

Cr-O薄膜は、我々がこれまでに圧力センサの歪み材料として開発してきた材料であり、室温で動作させる圧力センサへの応用に成功している<sup>2)</sup>。しかし、圧力センサを高温で動作させようとする、高温での安定したセンサ特性が求められ、新たな技術開発が必要となる。そこで、高温に対して特性の良い圧力検出のための歪みゲージを作製するために、新たにCr-O薄膜の作製条件の検討を行い、Cr-O薄膜の基本的な特性について検討した。

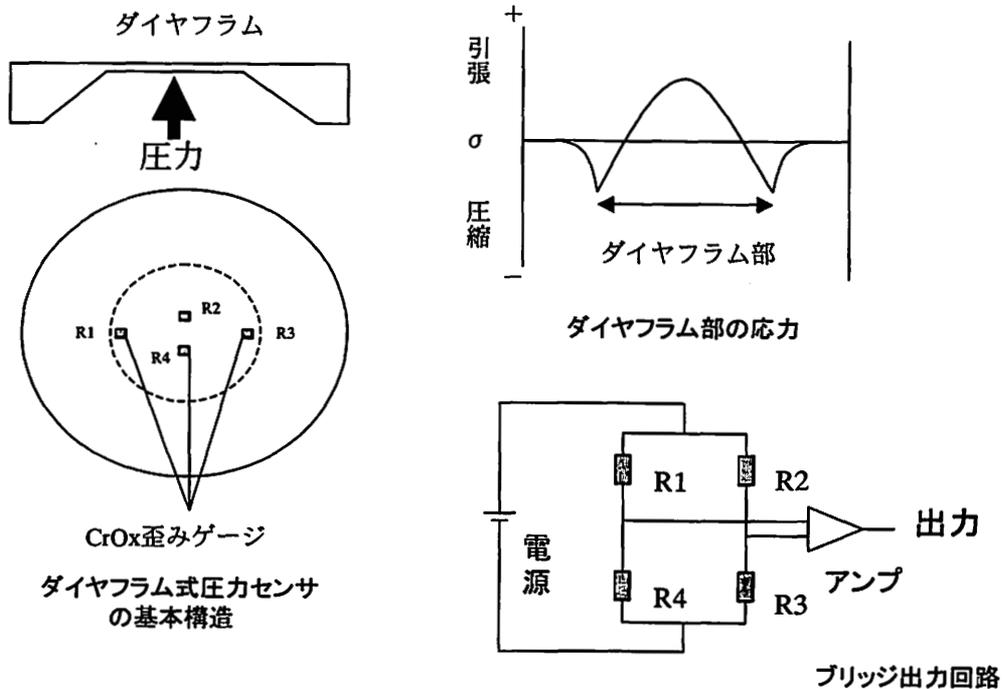


図2 圧力センサの測定回路

表1 Cr-O薄膜の作製条件

スパッタ方式	: DCマグネトロンスパッタ
ターゲット	: 金属Cr (100mmφ, 5mmt)
基板	: コーニング7059ガラス
到達真空度	: $7 \times 10^{-5}$ Pa
スパッタガス圧	: $1.5 \times 10^{-1}$ Pa
O <sub>2</sub> 流量	: 0~4 sccm
Ar流量	: 6~2 sccm
(ArとO <sub>2</sub> の流量の和を6sccm一定にした)	
基板温度	: 350 °C
膜厚	: 200~300 nm

### (1) Cr-O薄膜の作製

圧力センサとして高温でも安定に動作するためには、Cr-O薄膜の作製温度をセンサの動作温度より十分に高温にして作製し、動作温度でのCr-O薄膜の構造や特性の安定性が維持できるようにする必要がある。しかし、センサ素子の生産性を考慮すると作製温度をあまり高温にすることは得策ではない。本研究では、150°C~250°Cで動作可能なセンサを目指しているので、作製基板温度を350°Cに固定し、反応性ガスである酸素の流量を変化させて作製条件の最適化を図った。

Cr-O薄膜の作製条件を表1に示す。製膜方法は、製膜速度がはやいDCマグネトロンスパッタ法を用いた。ターゲットには金属Crを用い、基板にはコーニング7059ガラスを用いた。薄膜の作製は、製膜チャンパー内を $10^{-5}$ Pa程度に真空排気したあと基板加熱(350°C)を行った。基板温度が安定してから、スパッタガス(Ar)と反応性ガス(O<sub>2</sub>)を導入し、反応性スパッタを行った。ArガスとO<sub>2</sub>ガスのトータル流量を6sccmとし、それぞれマスフローコントローラにより所定の流量にコントロールした。Cr-O薄膜は、メタルマスクを用いて基板上へ薄膜パターンを形成し、種々の測定に用いた。

### (2) Cr-O薄膜の結晶構造

O<sub>2</sub>ガス流量を変化させて作製したCr-O薄膜のX線回折パターンを図3に示す。図から、O<sub>2</sub>ガスを導入しないでArガスのみで作製した膜はCr(210)及びCr(310)からの回折ピークが明瞭に現れ、O<sub>2</sub>ガスを導入するに従い回折ピーク強度が減少し結晶構造が崩れてアモルファス構造に変化していくことがわかる。圧力センサとしてCr-O薄膜を作製する場合は、後述の理由によりO<sub>2</sub>ガス流量が2.3sccm近傍と比較的流量の少ない領域を採用しており、センサに用いるCr-O薄膜は部分的に酸化クロムあるいは酸素を含んだCr膜であると考えられる。

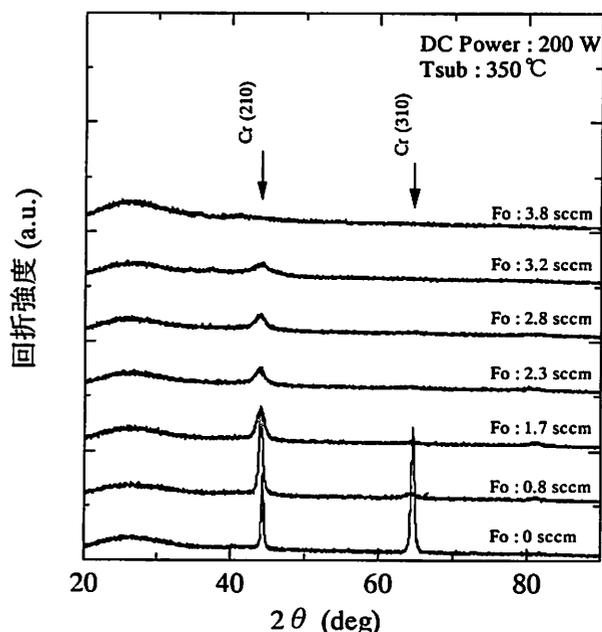


図3 Cr-O薄膜のX線回折パターン

### (3) Cr-O薄膜の電気的特性

図4は、O<sub>2</sub>ガス流量を変化させて作製したCr-O薄膜の0°Cにおける比抵抗の変化を示す。比抵抗は、O<sub>2</sub>ガス流量が増加するに従い少しずつ増加するが広範囲なO<sub>2</sub>ガス流量領域で $10^4 \mu\Omega\text{cm}$ 以下の値を示し、センサの抵抗体に適した膜の作製が容易に行えることがわかる。

図5は、作製したCr-O薄膜の0°Cにおける温度係数(TCR)のO<sub>2</sub>ガス流量依存性を示す。図から、TCRはArガスのみ(O<sub>2</sub>ガス流量0sccm)で作製した場合の約2300ppm/°C付近からO<sub>2</sub>ガス流量の増加に伴い減少していくことがわかる。特に、1.0~3.0sccmの広い範囲ではTCRが0をはさむ数百ppm/°C程度の小さい値を示している。TCRが大きいと、少しの温度変化で抵抗が大きく変化する。このためTCRの大きな材料を圧力センサに適用すれば、圧力が一定でも温度が変化するだけで出力が大きく変化する事になり、圧力センサ材料として不適である。これに対して、図5の結果は、O<sub>2</sub>ガス流量1.0~3.0sccmにおいて作製した膜は温度変化による抵抗値の変化が小さい抵抗体であることを示しており、圧力センサに適した材料であることがわかる。

これらの結果から、今回の開発では適度な抵抗値を持ちTCRの小さいセンサ膜を作製するためにO<sub>2</sub>ガス流量として2.3sccmを採用することにした。

### (4) Cr-O薄膜の出力-圧力特性

上記結果より、基板温度350°C、O<sub>2</sub>ガス流量2.3sccm、Arガス流量3.7sccmの条件によりステンレス

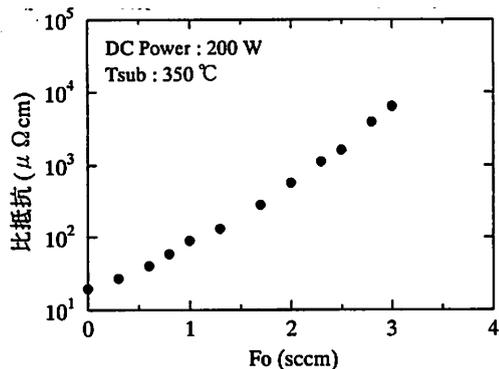


図4 Cr-O 薄膜の比抵抗と O<sub>2</sub> ガス流量の関係

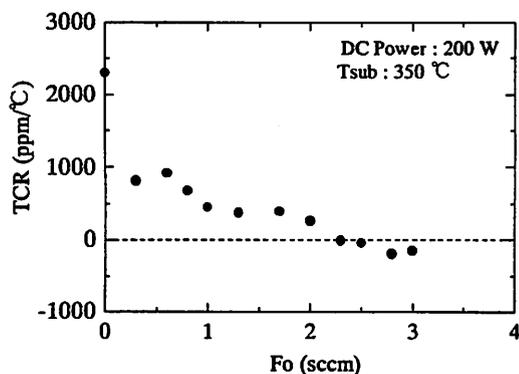


図5 Cr-O 薄膜の TCR と O<sub>2</sub> ガス流量の関係

ダイヤモンド上へCr-O 薄膜を作製し、微細加工によるパターン形成をして圧力センサの作製を行い、図2 示すようなブリッジ回路により電圧として出力特性の測定を行った。表2 に測定までの作製プロセスを示す。最表面のパッシベーション膜には、室温動作型圧力センサでも使用したSiO<sub>2</sub>膜をコーティングした。出力特性は室温から200℃までの各雰囲気温度に放置して圧力を印加し、出力電圧と圧力との関係を測定した。圧力は、窒素ガスにより所定の圧力を図1 に示すようにステンレスダイヤモンドの下部から印加した。

図6 に200℃にて測定した出力-圧力特性を示す。図から出力電圧は圧力の変化に対して直線的に変化し、リニアリティが非常に良いことがわかる。また、表3 に200℃での測定値を示すが、圧力を増加させて測定した値と圧力を減少させて測定した値にほとんど差が無く、ヒステリシスが非常に小さいこともわかった。室温および150℃の温度において測定した結果も200℃にて測定した結果と同様の特性を示した。

これらの結果から、作製したCr-O 薄膜は高温動作型圧力センサの圧力検出材料として良好な特性を保有し、十分使用出来ることがわかった。

表2 素子作製プロセス

- ①基板洗浄  
メタルクリーナー、水洗、ソックスレー洗浄
- ②SiO<sub>2</sub>絶縁膜作製  
RFスパッタ 2μm
- ③Cr-O 薄膜作製  
マグネトロンスパッタ
- ④パターンニング
- ⑤Ni 電極膜作製
- ⑥パターンニング
- ⑦パッシベーション膜作製  
メタルマスクパターン
- ⑧リード線取り出し
- ⑨測定

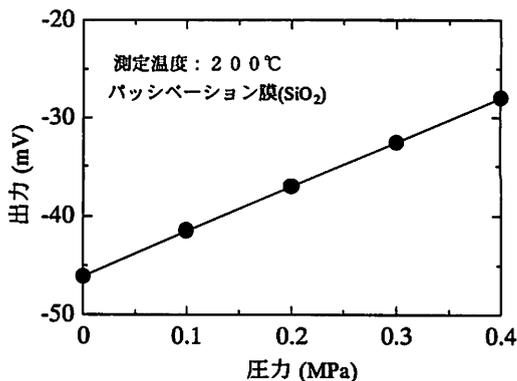


図6 Cr-O 薄膜の200℃における出力-圧力特性

表3 200℃での圧力の増加、減少時の出力電圧 (オフセット電圧調整無し)

圧力 (MPa)	圧力増加時の出力 (mV)	圧力減少時の出力 (mV)
0	-46.04	-46.08
0.1	-41.45	-41.48
0.2	-36.95	-36.99
0.3	-32.49	-32.5
0.4	-27.98	↑

#### 4. パッシベーション膜の検討

高温下で使用される圧力センサは過酷な環境に曝されることになり、センサ素子を保護するパッシベーション膜は不可欠である。特に、高温の大気中でセンサを動作させるとき、酸化によるセンサの劣化が懸念さ

れ耐酸化性に優れたパッシベーション膜が必要である。そこで、耐酸化性を考えて種々の非酸化物材料の薄膜化とその耐酸化性について検討した。今回検討した材料は、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Zr-Al-N、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)の4種類である。

#### (1) 耐酸化性の評価方法と試料作製

酸化性を測定する方法として、固体の金属材料では、高温で熱処理を行ったときの酸化による重量の増加を測定する方法がある。しかし、この方法を薄膜に適用すると薄膜自身の重量が非常に小さいため、酸化による重量増加を測定することは極めて困難である。このため、薄膜の酸化性を評価するためには別の評価手段を用いなければならない。

薄膜を酸化雰囲気中で熱処理を行うと、通常は表面から酸化が進行していく。このため、薄膜の表面から深さ方向の酸素分布について測定すると酸化の状態が直接評価出来ることになる。そこで、オージェ電子分光法(AES)を用いてパッシベーション膜の深さ方向の酸素元素分析を行い、耐酸化性について評価した。

パッシベーション膜の耐酸化性評価を行うための試料はセンサに類似させた構成にした。実際の圧力センサはCr-O薄膜であるが、ここではCr薄膜を用いた。まず、Si基板上へスパッタ法によりCr薄膜を作製し、その一部にパッシベーション膜を約100nm積層した。作製した試料の概略図を図7に示す。パッシベーション膜の製膜方法として、AlN薄膜は反応性DCマグネトロンスパッタ法、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜とZr-Al-N薄膜は反応性RFマグネトロンスパッタ法、DLC薄膜はプラズマCVD法を用いた。作製した薄膜試料は、電気炉に入れて大気雰囲気中で熱処理を行った。熱処理温度は、200℃、400℃、500℃とし、それぞれ72時間行った。

#### (2) オージェ電子分光法による耐酸化性の評価

熱処理を行った耐酸化性評価用試料は、そのままオージェ電子分光分析装置の試料室に導入し約 $9 \times 10^{-8}$  Paの真空に保った後、試料表面をArイオンビームによるエッチングを繰り返しながら深さ方向の元素分析を行った。測定元素はパッシベーション膜の構成元素ならびにSi、Cr、O、Cである。

図8に、AlN薄膜をパッシベーション膜として熱処理をしない試料のAES分析結果を示す。横軸のエッチング時間は、薄膜の深さ方向に対応する。熱処理をしていない場合、AlN層、Cr層、Si基板がそれぞれ単独に存在し、酸素はAlN薄膜の表面とAlN/Crの境界面に若干存在するだけである。表面の酸素は大気中に曝したときの吸着酸素、AlN/Cr界面の酸素はCr膜作製後にいったん大気中に曝すために吸着した

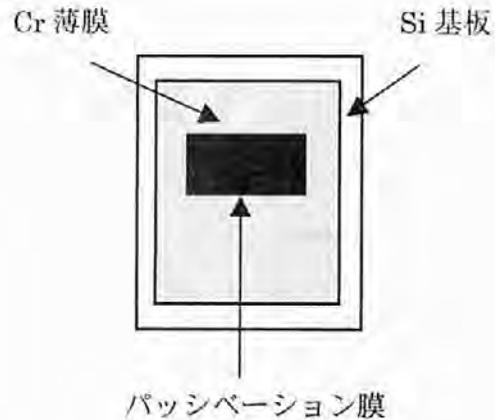


図7 耐酸化性評価用試料概略図

酸素であると考えられる。200℃で熱処理を行った試料の分析結果も、熱処理を行わない図8と同様であった。図9は、400℃で熱処理を行った試料の分析結果である。400℃で熱処理を行うと、Crと基板のSiが相互拡散してCr単独層が無くなるがAlN層は熱処理しない場合と同様に単独で存在していることがわかる。酸素は最表面から多少内部に拡散が見られるが問題となる深さではなく、AlN層内では熱処理しない場合と同様にノイズレベル程度の信号強度しか得られていない。この結果は500℃で熱処理を行っても同様であった。このことから、AlN薄膜は500℃の高温でも酸素の侵入を防ぐバリアーとして働き、耐酸化性パッシベーション膜として非常に有効であることがわかった。

他の3種類のパッシベーション膜の分析結果も、200℃の熱処理ではAlN膜の場合と同様で、積層している各構成層は単独に存在し、酸素は最表面近傍およびパッシベーション膜/Crの境界面にそれぞれ若干存在するだけである。しかし、400℃以上の熱処理ではそれぞれ異なった結果となっている。図10は400℃で熱処理を行ったSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜の分析結果である。図10からCrとSi基板の相互拡散が観測されるが、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層は単独で存在していることがわかる。膜中の酸素も最表面から多少内部に拡散しているが問題となる深さではなく表面層に限定されており、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層内ではほとんど観測されない。このことから、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜は耐酸化性パッシベーション膜として400℃の高温でも有効であると考えられる。図11は400℃で熱処理を行ったDLC膜の分析結果である。図では、400℃の熱処理を行うとDLC層が無くなりSi基板と相互拡散しているCrが最表面に現れている。一般にDLC膜は350℃以上でCと酸素が反応すると言われており、400℃の熱処理中に大気中の酸素と反応しCO<sub>2</sub>ガスとして大気中に放出されたと考えられる。Zr-Al-N膜について

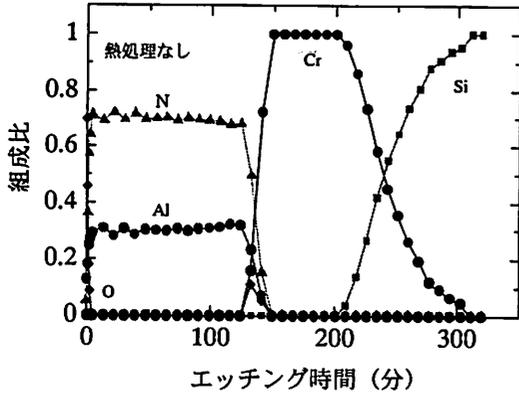


図8 AlN膜をパッシベーション膜にした時の各元素の深さ方向分布(熱処理なし)

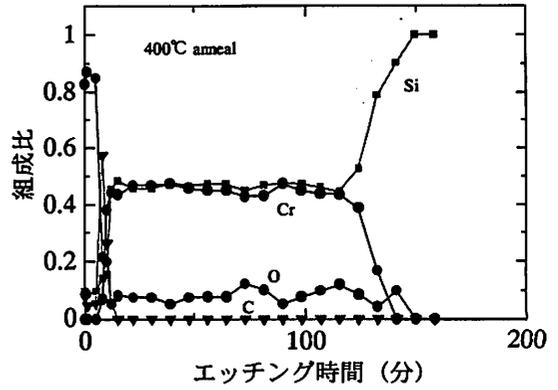


図11 DLC膜をパッシベーション膜にした時の各元素の深さ方向分布(熱処理温度400℃)

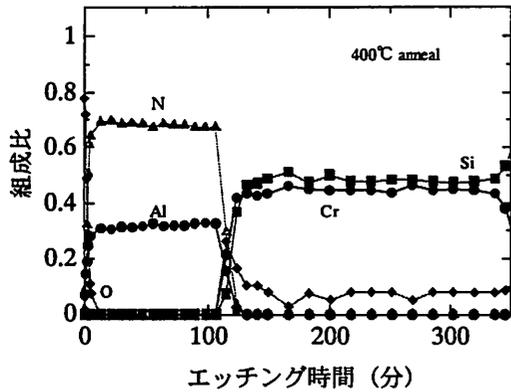


図9 AlN膜をパッシベーション膜にした時の各元素の深さ方向分布(熱処理温度400℃)

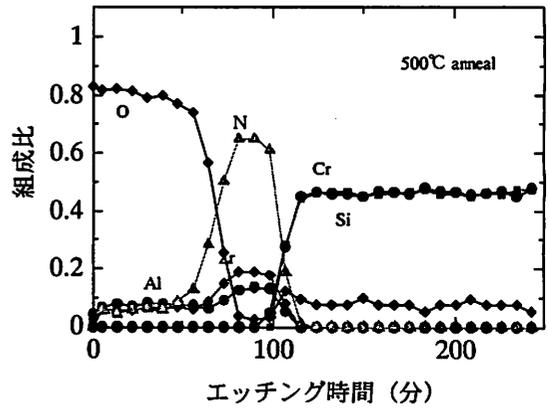


図12 Zr-Al-N膜をパッシベーション膜にした時の各元素の深さ方向分布(熱処理温度500℃)

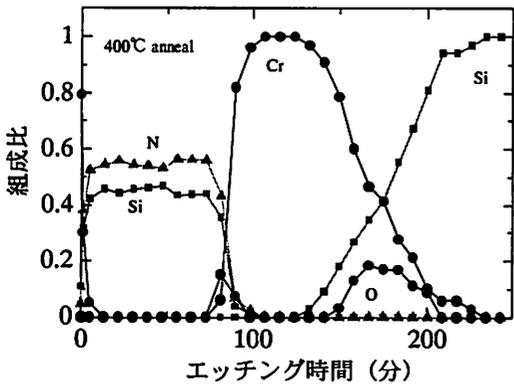


図10 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜をパッシベーション膜にした時の各元素の深さ方向分布(熱処理温度400℃)

表4 パッシベーション膜の各温度に対する耐酸化性

	AlN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	DLC	Zr-Al-N
室温	○	○	○	○
200℃	○	○	○	○
400℃	○	○	×	—
500℃	○	—	—	×

○：良好    ×：不良    —：未測定

は500℃で熱処理を行った場合の結果を図12に示すが、図から、酸素が表面からパッシベーション膜中に拡散して侵入していることがわかる。

以上の結果から、各パッシベーション膜の熱処理温度における耐酸化性についての評価をまとめると表4になる。表4に示すように、いずれのパッシベーション膜も200℃では十分に耐酸化性を持つことがわかっ

た。特に、AlNおよびSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜はかなり高温まで耐酸化性を示し、AlN膜では500℃でも酸素のバリアーとして働く非常に優秀な耐酸化性を持つ膜であることがわかった。

図13は、AlN膜をパッシベーション膜に用いて圧力センサを作製し、250℃において出力-圧力特性を測定した結果である。図からわかるように非常に良い直線な特性が得られており、AlN膜が高温動作型圧力センサのパッシベーション膜として十分適用できることがわかった。

## 5. 製品化へ向けた技術開発

### (1) 電極形成に関する検討

室温で動作させるセンサであれば、センサからのリード線の取り出しは、はんだ付け法が簡便でよく用いられる。しかし、今回開発した圧力センサは、150～250℃の高温で使用されるため、通常のはんだ付け法でリードの取り出しを行うとはんだが溶融して使用に耐えないことになる。このため、センサからのリードの取り出し方法も重要な技術要素であり、耐熱接合方法の検討が必要となる。そこで、250℃の高温でも溶融しない高温はんだ（融点291℃および310℃の2種類）によるはんだ付け法、抵抗溶接法の一つであるスポットウェルディング法や超音波ボンディング法などのワイヤーボンディング法による接合について検討した。その結果、いずれの手法でもリードの取り出しが可能であることがわかった。これらの手法の中でも、生産性を考えると超音波ボンディング法が最も有望な手法であると考えられるため、ここでは超音波ボンディング法についての検討結果について報告する。

表5は、超音波ボンディング法を用いて線径50μmのAl(Si1%含有)線をNi薄膜へボンディングするための条件を検討した結果である。Ni薄膜を用いたのは、センサ電極部がはんだ付けによるリード線取り出しを行うことも想定してNi薄膜で構成しているためである。ここで用いた超音波ボンディング法は、ウェッジボンディング法と称されている超音波ワイヤーボンディングである。超音波ボンディングを行うために検討すべき条件としては、超音波出力、加圧力、印加時間があるが、ここでは、加圧力を60gf、印加時間を0.32secにそれぞれ一定とし超音波出力を変化させて接合状態を検討した。その結果を表5に示す。表5から、最適超音波出力は0.035Wであることがわかる。この条件を用いて開発した圧力センサの電極部へAl線のボンディングを行い、大気中300℃、30minの耐熱試験を行ったが、接合部での断線も見られず、また接合部の引っ張り強度も耐熱試験の前後でほとんど差は無かった。このことから、センサ電極部とリード線の接合に超音波ボンディング法が十分適用できることがわかった。なお、超音波ボンディング法にはこの他

表5 超音波出力と接合状態の評価

0.01W	0.02W	0.03W	0.035W	0.05W	0.08W
×	×	△	○	△	×

○：良好 △：強度が弱い ×：不良

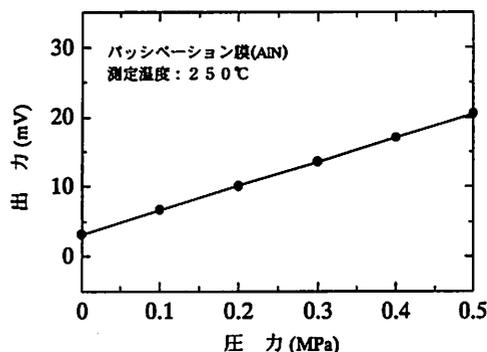


図13 AlNをパッシベーション膜にした圧力センサの250℃における出力-圧力特性

にAu細線を用いたボールボンディング法がある。この方法の適用についても今後検討を行う予定である。

### (2) 信頼性に関する検討

開発したセンサを製品化し市場へ出すためには、センサの信頼性について十分な検討が必要である。このため、室温での繰り返し圧力試験、連続高温放置試験、動圧試験等を行い、製品としての実用化について検討した。図14は、150℃の高温における信頼性試験の一例として動圧試験結果を示している。この動圧試験の方法は次のとおりである。まず室温において0.5MPaを印加した時の出力を測定し、つぎに150℃で0.5MPaを印加した時の出力測定を行う。その後150℃において0-0.5MPaの圧力パルスを印加しサイクル試験を行う。規定のサイクルを印加後0.5MPaでの出力測定を行い、室温に戻して0.5MPaの出力測定を行う。つぎに再び150℃の雰囲気に戻して同様に圧力パルスを印加し、サイクル試験を続ける。この操作を繰り返し50万回、100万回、125万回、150万回、200万回、以後100万回ごとに500万回まで圧力パルスを印加し、その直後に150℃におけるセンサの出力測定を行った。図14からわかるように、いずれのセンサも繰り返し試験による出力変動は0.5%以下で非常に安定しており、製品として十分に信頼性があると考えられる。この他の信頼性試験においても150℃の高温に対して良好な信頼性が得られたことから、図15に示すよう

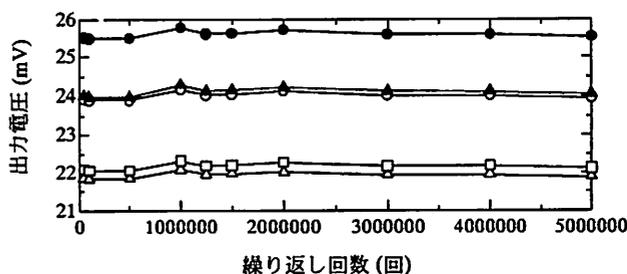


図14 150℃における圧力センサの動圧試験結果



図15 製品化された150℃仕様の圧力センサ

な150℃仕様の高温動作型圧力センサの製品化を共同研究者の日本リニアックス(株)から行った。現在さらに、250℃仕様の製品化に向けて信頼性試験を実施中である。

## 6. まとめ

Cr-O 薄膜を用いて150℃～250℃の高温で動作が可能な高温動作型圧力センサの開発を行った。

開発した圧力センサは室温～250℃の雰囲気においてヒステリシスも無く直線性の良い出力特性を示し、圧力検出部であるCr-O 薄膜のTCRも非常に小さく良好な高温動作型圧力センサを開発することが出来た。また、大気中で高温動作させた時の酸化によるセンサの劣化を防止するために、AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Zr-Al-N, DLCの4種類の非酸化物薄膜の耐酸化性について検討した結果、いずれの膜も200℃の雰囲気において良好な耐酸化性を示すことがわかった。中でもAlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜については高温における耐酸化性に優れ、特にAlN膜は500℃の雰囲気においても良好な耐酸化性を示し、高温動作型圧力センサのベース

ン膜として適していることがわかった。これらの膜は、産業プロセスに適したスパッタ法、プラズマCVD法などの薄膜作製技術により容易に作製することが出来、製品化に適した材料であると言える。

さらに、高温使用に耐える電極からのリード線取り出し方法として、高温はんだによるはんだ付け法、スポットウェルディング法、超音波ボンディング法について検討した結果、いずれもリード線の取り出しが可能であることがわかった。また、150℃における信頼性試験として、室温での繰り返し圧力試験、連続高温放置試験、動圧試験等の実用化に向けた信頼性試験を行った結果、十分に製品としての性能を維持していることが判明し、150℃仕様の高温動作型圧力センサの製品化を行うことが出来た。

本研究は、平成12年度から14年度にかけて地域活性化創造技術研究開発費等補助金(中小企業技術開発産学官連携促進事業)として5府県の公設研究機関が参画して行われた産官学共同研究の中で、大阪府立産業技術総合研究所が高温用圧力センサの開発として分担、実施したものである。本研究遂行に当たり、客員研究員として指導、助言を頂いた大阪大学大学院基礎工学研究科奥山雅則教授ならびに独立行政法人産業技術総合研究所関西センターダイヤモンド研究センター単結晶基板開発チーム堀野裕治チームリーダーに感謝いたします。

## 参考文献

- 1) Y. Iwasaki, T. Horiba, N. Terasawa and K. Sugimoto: Tech. Digest on 8th Sensor Symposium. 37 (1989)
- 2) 鈴木義彦, 竹中 宏, 野坂俊紀, 小川倉一: 大阪府立産業技術総合研究所報告, 7, 31 (1994)

# 技 術 論 文



# ラスター切削における形状誤差要因の解明 —気圧変化によるレーザ測長誤差の影響—

## *Clarification of Error Components for Form Accuracy in Raster Flycutting —Effect of Laser Positioning Error caused by Atmospheric Pressure Fluctuation—*

山口 勝己\*      足立 和俊\*      本田 索郎\*  
*Katsumi Yamaguchi   Kazutoshi Adachi   Sakuro Honda*  
村田 一夫\*  
*Kazuo Murata*

(2003年7月7日 受理)

An investigation into the effect of fluctuations in environmental conditions on the degradation in form accuracy of finished products is carried out using ultra-precision aspheric generator with a laser interferometric measurement system. This study mainly addresses the correlation between the profile error of a finished surface and air pressure changes during raster flycutting. Cutting experiments are carried out in a precisely air-conditioned environment maintained with temperature change of  $\pm 0.04^{\circ}\text{C}$ , humidity change of  $\pm 1\%$  and natural pressure fluctuation. Experimental results indicate that deviations of the surface profile from the reference line increase in proportion to those of air-pressure drift. In addition, the form accuracy is determined solely by the magnitude of air-pressure deviations. Consideration of the atmospheric compensation error confirmed that the deviation of the surface profile results from incorrect tool positioning caused by laser measurement error in proportion to the change in air pressure during machining.

キーワード：超精密加工，形状精度，レーザ干渉計，測長誤差，環境補償，気圧，ラスター加工

### 1. はじめに

レーザ干渉測長器は，超高精度・非接触測定・設置の簡便さといった利点を活かし，超精密加工機の位置決め制御をはじめ，超精密測定機や半導体製造装置のステージ移動量測定などに幅広く応用されている。また，超精密加工機は，光学素子の高精度・高機能化（青色レーザ等短波長への対応，コンパクト型ピックアップのようなハイブリッド機能）への流れを受け，高精度な自由曲面加工や複雑な微細加工への対応が迫られ，加工法は従来の軸対称非球面を対象とした旋盤型加工からフライス型加工へと移行している。

図1に示すラスター加工はフライス型加工の典型例

であり，工作物の移動方向（X軸）と工具の切込み方向（Z軸）に同時2軸制御された回転工具を用いて，上下方向（Y軸）を固定したXZ平面内での加工を行い，これをY軸方向に順次繰り返して自由曲面を創成する技術である。ラスター加工の特徴は，加工時間が旋盤型加工に比べ非常に長く，環境の経時変化の影響を受けやすい点にあり，加工精度について言えば，Y軸方向の形状精度がX軸方向に比べ総じて劣る。

当初，この主な原因は，環境温度の変化にともなう加工機の熱変形が，工具-工作物間の相対運動に誤差として加算され，その誤差が顕著に現れる方向がY軸方向に相当するためと考えていた。しかし，形状精度の優劣が天候に左右されるといった現象，以前から指摘されているレーザ測長時の環境補正の重要性<sup>1-3)</sup>などから，温湿度が管理された環境下では，加工機の熱

\* 生産技術部 精密機械グループ

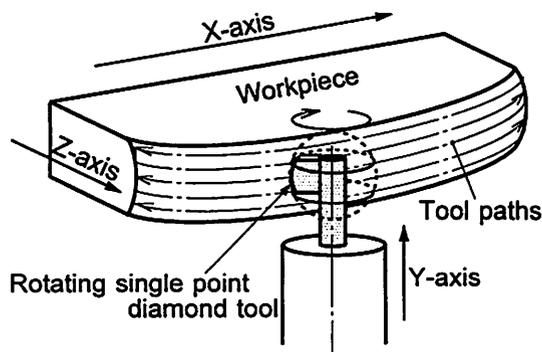


図1 ラスター切削加工時の工具の運動軌跡

Scheme of raster flycutting showing relative motion between tool and workpiece

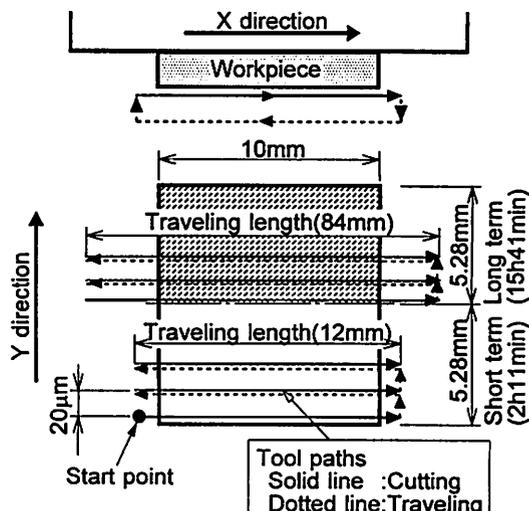
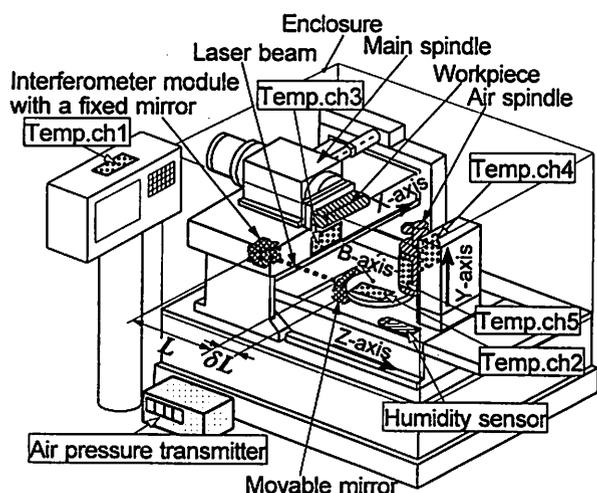


図3 平面ラスター切削実験の加工手順

Procedure for generating a flat surface by raster flycutting



Temp.ch1~ch5 : Temperature sensors (ch1~ch5)

図2 機械構成の概要と環境センサーの配置

Main components of aspheric generator and atmospheric measurement system

変形ではなく、むしろ気圧の変化にともなうレーザ測長誤差が形状精度を決定する主要因と考えられた。

本研究では、環境(特に気圧)の変化にともなうレーザ測長誤差が形状精度に及ぼす影響を解明するため、ラスター切削後の加工面の形状評価より、形状誤差と気圧変動との関係を明らかにするとともに、レーザ干渉測長の原理より導出した、環境補正誤差の関係式を用いて両者(形状誤差と気圧変動と)の因果関係について検討した。

## 2. ラスター切削実験

### (1) 実験方法

#### (A) 超精密加工機

図2に超精密加工機(豊田工機製 AHN60-3D)の概観を示す。加工機は恒温・恒湿室に設置され、さらに加工領域はエンクロージャで仕切られ、その中の温度

表1 ラスター切削条件

Raster flycutting conditions

被削材	無酸素銅 (10.00mm×10.56mm 純度99.99%)
工具	単結晶ダイヤモンド完全Rバイト (ノーズ半径 R=5mm)
工具回転数	5000rpm
被削材送り速度	50mm/min
切込み深さ	3µm
加工方向	一方向(上向き切削)
Y方向加工ピッチ	20µm
切削液	油脂混合型不溶性切削油のミスト噴霧
総加工時間	2時間11分と15時間41分の2通り

はより高精度に管理されている。

ラスター切削加工は、レーザ測長システム(ZYGO社製 ZMI-1000, 分解能1.24nm)を採用したX, Z軸, リニアスケール採用のY軸, Y軸上のエアスピンドル(工具回転軸)を用いて行った。

#### (B) 加工環境の計測

図2に気圧, 温度, 湿度の各センサーの位置を示す。気圧計は、エンクロージャ内外での気圧計の読みが一致していることを確かめた上、実験の邪魔にならない外側に設置した。温度と湿度のセンサーはエンクロージャ内に設置し、加工時の恒温・恒湿性能の確認に用いた。

#### (C) 切削実験条件

ラスター切削実験は、図3に示す試料形状の無酸素銅の平面加工とし、試料の最下部左端より加工を開始し、最初に試料の下半分を短時間(2時間11分)で、引き続き上半分を長時間(15時間41分)で削ることで行った。これら加工時間の異なる切削実験は、表1に示

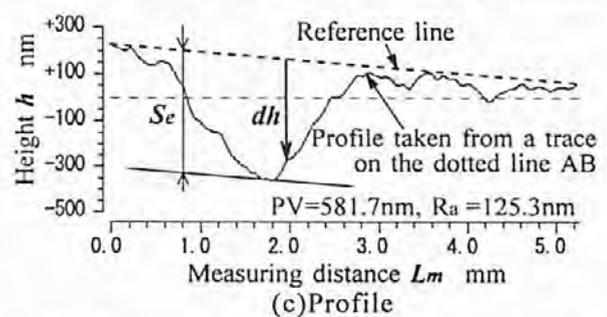
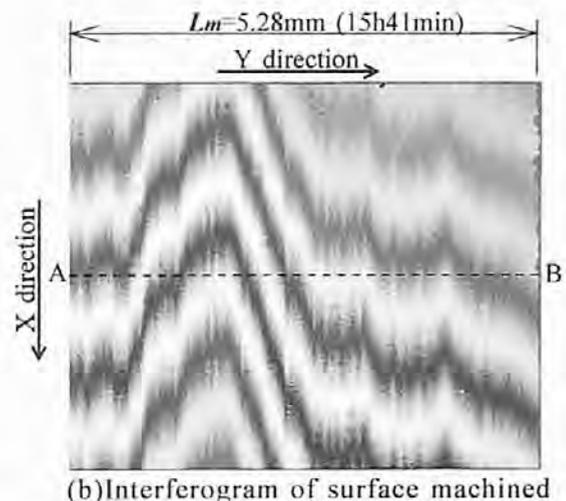
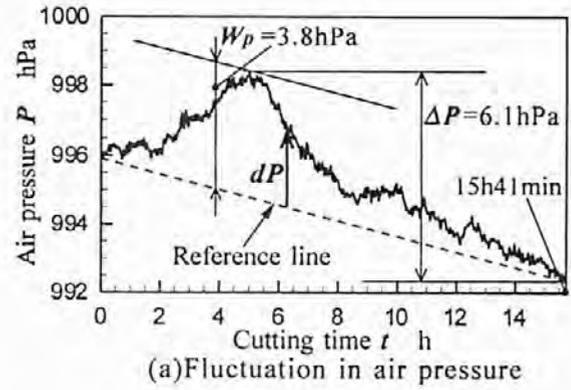
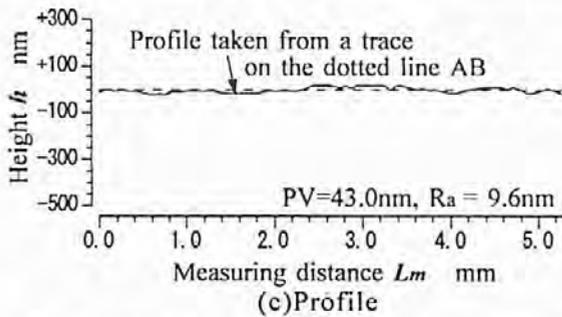
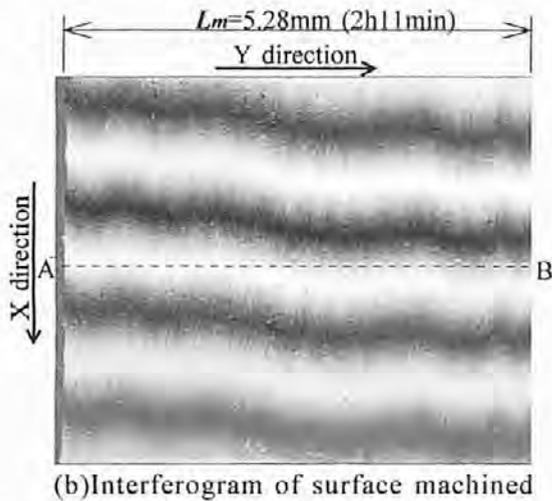
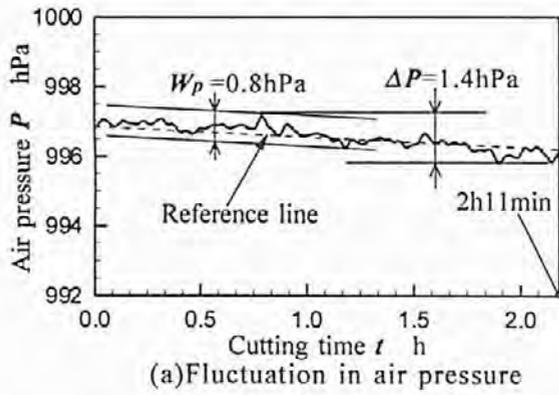


図4 短時間加工時の気圧変化と加工面の形状変化  
Correlation between the figure profile of machined surface and the fluctuation in air pressure in a short-term cutting

図5 長時間加工時の気圧変化と加工面の形状変化  
Correlation between the figure profile of machined surface and the fluctuation in air pressure in a long-term cutting

す共通の切削条件で行っており、加工時間の長短を実現するため、工具のX軸方向切削送り行程の長さ、工具の非加工(もどり)時の送り速度を変えている。なお、加工実験に先立ち2日間の温度慣らしを実施した。

以下に、実験で使用した計測器の詳細を示す。

- 温度センサー : 白金測温抵抗体 (Pt100, JIS A級)
- 温度記録計 : アドバンストレコーダ (チノー製 AR2767)
- 気圧計 : デジタルマノメータ (コスモ計器製)

- 湿度計 : サーモレコーダ (ダバイエスベック製 RS-10)
- 形状測定機 : 三次元構造解析顕微鏡 (Zygo社製 NewView100)

(2) 実験結果

約18時間に及ぶ実験時の温度  $T$  と湿度  $H$  は、それぞれの変化量がP-V値\*1)で  $\Delta T = 0.08^\circ\text{C}$  と  $\Delta H = 2\%$  と、非常に高精度に管理されていた。ここでは管理されていない気圧の変化と形状変化との関連について調べた。

\*1) Peak-to-valleyの略、最大値と最小値の差

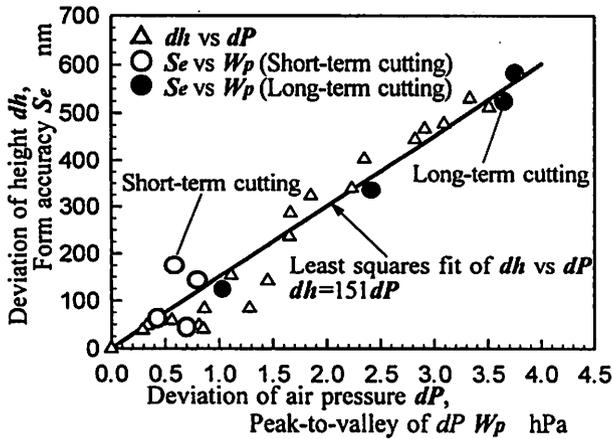


図6 形状の変動量と気圧の変動量との関係

Height deviation in figure profile as a function of air-pressure deviation

(A) 短時間加工と長時間加工との比較

図4と図5は、気圧変化や形状変化を短時間加工と長時間加工について比較したもので、両図(a)に加工中の気圧Pの変化を、(b)に加工後に測定した切削面上の干渉縞写真を、(c)に干渉縞を基に解析された断面曲線(写真中央部の破線AB上の形状変化)を示す。

図4(c)、図5(c)の断面曲線より、気圧変化の大きい長時間加工時の形状精度(PV=581nm)は、短時間加工時(PV=43nm)に比べ明らかに劣っている。図5(b)、(c)の長時間加工時の干渉縞の形や断面曲線は、図5(a)の気圧変化に対し時間的な遅れもなく忠実に運動しており、切削面の形状変化がやはり気圧変化に支配されていると推測できる。

(B) 形状誤差と気圧との関係

図5(b)、(c)の干渉縞や断面曲線は、加工された試料表面の形状測定データに対し、最小自乗法等を利用し基準面あるいはゼロ点を計算している。このため、形状変化と気圧変化との関係を定量的に評価しようとするならば、新たな統一的な基準を採用する必要がある。ここでは、気圧Pや高さhの大きさを、図5(a)、(c)に示すような、加工の開始点と終了点を結ぶ直線を基準に測った気圧の変動量dPや高さの変動量dhを用いて評価した。この場合、dhは設計形状(この場合直線)と実際の形状との偏差で形状誤差に相当することになる。

図6にdhをdPで整理した結果を△印で示す。図6より、dhとdPの間には強い相関が認められ、両者の関係は原点を通る直線で近似可能である。形状精度の観点からdh-dP間の直線関係を見れば、形状精度を加工時間内のdhの最大値と最小値の差で与えると、形状精度Seは、図5(a)の変動量dPのP-V値である

変動幅Wpの大きさによって決まり、図6に示した直線上に並ぶはずである。図6の○印(短時間加工)と●印(長時間加工)は4回のラスタ切削実験後のSeとWpの関係を示したものであるが、いずれもほぼ直線上に載っている。以上より、形状誤差dh(または形状精度Se)は気圧の変動量dP(または変動幅Wp)に比例する。

3. レーザ測長誤差から見た実験結果の考察

(1) レーザ測長原理と測長誤差

一般に、干渉測長器を用いて移動距離を測定するとき、図2に示すように、被測定体とともに移動するミラー(移動体ミラー)と固定された参照ミラー(干渉計と一体)との間の光路差の変化に応じて生じる干渉縞数を積算して移動距離を求める。

光路差ゼロの位置から距離Lだけ移動したときの積算値(干渉次数)Nは、

$$N = \frac{MLn}{\lambda_v} \dots\dots\dots (1)$$

また、Nの変化は(1)式的全微分で与えられ、

$$\delta N = \frac{Mn}{\lambda_v} \delta L + \frac{ML}{\lambda_v} \delta n \dots\dots\dots (2)$$

となる。ここで、λ<sub>v</sub>は真空中のレーザ波長、Mは分解能を示す係数、nは環境中の空気屈折率である。

この(2)式はレーザ測長原理を示したもので、通常、空気屈折率の変化が無いもの(δn=0)として用いられ、距離の移動量δLは積算値の変化δNとして計測されることになる。δnが無視できない場合には、(2)式の右辺第二項が左辺のδNに加算されるため、レーザ測長誤差となる。

一方、空気屈折率nは、環境中の温度T(℃)、気圧P(mmHg: 1mmHg≅1.333hPa)、湿度H(%)により変化することが知られており、以下のエドレンの実験式(誤差±0.01ppm)で計算できる<sup>4)</sup>。

$$n = 1 + 3.83639 \times 10^{-7} P \left\{ \frac{1 + P(0.817 - 0.0133T) \times 10^{-6}}{1 + 0.003661T} \right\} - 5.607943 \times 10^{-10} H(4.07859739 + 0.44301857T + 0.00232093T^2 + 0.00045785T^3) \dots (3)$$

さらに、当所の加工機のように、指定位置を維持する(δN=0となる)ようフィードバック制御される場合には、以下の(4)式となり、

$$\delta L = -\frac{L}{n} \delta n \dots\dots\dots (4)$$

空気屈折率の変化 $\delta n$ は、直接加工機の位置の変化 $\delta L$ (位置決め誤差)として現れる。

## (2) 環境変化と形状誤差との関係

気圧、温度、湿度などの環境が変化すると、空気屈折率 $n$ は(3)式に従って増減(変化 $\delta n$ が発生)する。空気屈折率の変化 $\delta n$ はレーザー測長誤差((2)式の右辺第二項)を引き起こすばかりか、(4)式のように位置決め誤差(工具と工作物間の相対距離の変化)をもたらす。そして、工具-工作物間の相対距離の変化は、最終的に切削面の形状誤差として現れることになる。図5や図6の場合を例に以上の関係を検証してみる。

まず最初に、空気屈折率の変化 $\delta n$ を(3)式を用いて試算すれば、実験時の環境変化は、気圧で $\Delta P=6.1\text{hPa}$ 、温度で $\Delta T=0.08^\circ\text{C}$ 、湿度で $\Delta H=2\%$ であり、 $n$ の変化に換算すれば、それぞれ $1.65\text{ppm}$ 、 $0.08\text{ppm}$ 、 $0.02\text{ppm}$ に相当する。空気屈折率の変化 $\delta n$ の94%が気圧変化の寄与分となり、気圧変化の影響が支配的なことが分かる。

次に、気圧が変化する際の工具-工作物間の相対運動について見てみると、(3)式より、気圧が増加すると、空気屈折率 $n$ は増加する( $\delta n > 0$ )。このとき(4)式より $\delta L < 0$ となり、工具-工作物間の相対距離は減少し過切削が起こることになる。この関係は、図5(a)と(c)の対比から定性的ではあるが明確に確認できる。

さらに、図6に示す形状誤差と気圧変動の比例関係を検討する。(4)式を参照すれば、工具と工作物間の相対距離の変化 $\delta L$ は空気屈折率の変化 $\delta n$ に比例する。正確には、(4)式右辺の $\delta n$ の係数 $L/n$ は逐次変化するが、 $L$ や $n$ の変化率はppmオーダーと極僅かであり、係数 $L/n$ はほぼ一定値とみなされる。

この結果、 $\delta n$ が気圧 $P$ の変化に比例すれば、最終的に工具と工作物間の相対距離の変化 $\delta L$ が気圧 $P$ の変化に比例し、図6の比例関係を裏付けることになる。

温度 $T$ と湿度 $H$ が一定( $T$ や $H$ の変化が極僅かで $n$ への寄与が極微小)で気圧のみが変化する場合、(3)式より空気屈折率 $n$ の微係数 $\delta n/\delta P$ は一次式 $C_1P+C_2$ ( $C_1$ 、 $C_2$ は定数)で示されるが、定数項 $C_2$ が一次項の係数 $C_1$ に比べ非常に大きく(例えば、 $H=50\%$ 、 $T=22^\circ\text{C}$ 、 $P$ の単位がhPaのとき $C_2/C_1 \cong 10^7$ )、 $P$ が変化し

ても微係数は一定とみなされ、 $\delta n$ が気圧 $P$ の変化に比例することになる。

以上のように、温度と湿度が一定の場合、気圧の変化に比例して空気屈折率が変化し、さらに空気屈折率の変化に比例して工具と工作物間の相対距離が変化するため、工具と工作物間の相対運動軌跡が転写される切削面では、その形状誤差は気圧の変化に比例することになる。

## 4. おわりに

以上を総合すれば、温度( $\pm 0.04^\circ\text{C}$ )や湿度( $\pm 1\%$ )が管理された環境下で、高分解能レーザー測長器を備えた工作機械を用いた超精密加工においては、①切削面の形状誤差は加工中の気圧の変動に比例し、②その形状誤差を生じる主な原因が、気圧変動にともなうレーザー測長の誤差であることを明らかにした。

一方で、このように無視できない形状誤差を生むレーザー測長誤差を補償する技術の確立は緊急の課題でもある。(2)式を参考にすれば、レーザー測長誤差が環境変化にともなう空気屈折率の変化 $\delta n$ ((2)式の右辺第2項)によって生じることから、 $\delta n$ を限り無くゼロにすることが第一の対策で、 $\delta n$ を容認するのであれば、(2)式の右辺第2項を左辺に正確に反映させることが第二の対策となる。

当研究所では、これらの対策技術として、気圧を含む環境の一定制御技術や環境の補正方法について引き続き研究を進めていく。

## 参考文献

- 1) C. R. Steinmetz: Precision Engineering, 12, 1, 12 (1990)
- 2) S. Hosoe: Precision Engineering, 17, 4, 258 (1995)
- 3) 磯崎克己: 第4回超先端加工システム技術シンポジウム予講集, 122 (1992)
- 4) Zygo Co., ZMI Optical Wavelength Compensator Accessory Manual OMP-0233F, 13 (1998)



# 金型用亜鉛合金の放電加工特性と フレーム電極による高能率創成加工

## *Electrical Discharge Machinability of Zn-alloy for Die-Making and High Speed Contouring with Wire Frame Electrodes*

南 久\* 増井 清徳\*\* 塚原 秀和\*\*\*  
Hisashi Minami Kiyonori Masui Hidekazu Tukahara  
李 瑞竣\*\*\*\* 萩野 秀樹\*  
Seojoon Lee Hideki Hagino

(2003年7月10日 受理)

This paper describes electrical discharge machinability of Zn alloy (ZAPREC) for die-making, which is compared with die steel (SKD11) machinability. The resultant newly developed Zn alloy allows high-speed electrical discharge machining (EDM) with lower electrode wear ratio under finishing conditions. Therefore, Zn alloy with these excellent electrical discharge machinabilities enables effective die-making using three-dimensional contouring with wire frame electrodes.

キーワード：放電加工，亜鉛合金，ワイヤフレーム，創成放電加工，金型

### 1. 緒 言

近年の消費者ニーズの多様化と製造業の海外移転が進む中で，国内の金型生産業界では，さらに短納期，低コスト化が強く求められ，多品種小ロット生産用金型への需要が急速に高まっている．そこで，これまで鉄鋼系材料にそのほとんどを頼っていた金型材も，今後はそれぞれの使用目的に応じた素材の選定とそれらに対する加工技術の確立がますます重要になると思われる．

金型用亜鉛合金 (ZAPREC) は，従来から試作用金型材として，主に用いられてきた亜鉛合金 (ZAS) の

素材特性が改良<sup>1)</sup>されたもので，金型製作時の機械加工性や樹脂の成形性などにおいて多くの利点が期待されている<sup>2)</sup>．

本論文では，金型加工に必要な亜鉛合金 (ZAPREC) の放電加工特性，および仕上げ領域での電極低消費高速加工性に着目したワイヤフレーム電極による三次元創成放電加工について述べる．フレーム電極による形状創成加工<sup>3,4)</sup>は，目的とする部品の外形面に沿って，輪郭部のみをNC制御により除去加工するもので，金型のキャビティやコアなどにおいて高能率な加工が期待できる．

### 2. 実験方法

実験条件は，表1に示す．放電加工特性実験は，工具電極として外径φ20mmの円柱電極 (Cu) を用い，電極中心部に設けられた内径φ5mmの中空穴からの噴流

---

\* 生産技術部 特殊加工グループ  
\*\* 評価技術部  
\*\*\* 評価技術部 金属分析グループ  
\*\*\*\* 生産技術部 客員研究員

によって加工液のフラッシングを行った。工作物には金型用亜鉛合金(ZAPREC：表2)，比較する鉄鋼系材料には，合金工具鋼SKD11を金型鋼として用いた(以下本文では金型鋼と称する)。それぞれの試料の物性値は表3に示す。

また，得られた結果をもとに単純棒状電極(Cu：φ1, 2, 4mm)による溝加工を行い，フレーム電極の適用に必要な電極低消費高速加工条件を求めた。単純形状電極としてのワイヤフレームは，φ1mmの銅ワイヤを目的とするフレーム形状に成形し，形彫り放電加工機のNC制御による三次元創成加工を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### (1) 放電加工特性

図1は，放電持続時間と加工速度の関係を示す。最大放電電流( $i_e$ )が同じ場合，亜鉛合金は金型鋼の約3倍以上の加工速度が得られ，高速加工が可能である。また，金型鋼に見られるような加工速度のピークは現れず，放電持続時間の増加とともに加工速度も上昇する。

このような加工速度の違いを明らかにするため，それぞれの単発放電痕のSEM像，断面組織写真，および断面曲線について比較検討した(図2)。金型鋼の場合，放電痕外周部に微小な痕跡が点在するのに対して，亜鉛合金では，このような点在痕をとまわず，ほぼ完全な円形状の放電痕が形成される。

断面組織写真では，亜鉛合金の場合，金型鋼に見られるような放電痕外周部の盛り上がり(噴山)や熔融再凝固層(白層)は形成されず，組織的な変化もほとんど観られない。また，亜鉛合金の放電痕直径はやや小さいが，その深さは断面曲線から，金型鋼の数倍にもおよぶことがわかる。

さらに，加工中の電極間隙(加工ギャップ)を比較すると，亜鉛合金の方が1.2~1.6倍広く，金型鋼の場合に比べて加工屑や気泡がスムーズに排出されやすいことがわかった。

以上のことから，亜鉛合金において高速放電加工が実現できるのは，放電による蒸発や溶融量が多く，そのほとんどが再凝固されずに除去されること，加工中のギャップが広く，安定な加工状態が維持されやすいことがその主な要因であると考えられる。

図3は，放電持続時間と体積電極消耗率の関係を示す。亜鉛合金の電極消耗率は，金型鋼よりも著しく低い値を示し，特に，放電持続時間の短い加工条件(本図では， $i_e=10A$ ， $t_e=10\mu s$ )においても電極低消費

表1 実験条件  
Experimental condition

放電加工機	ソディック製 A30-NF25
開放電圧	$u_i: 80 V$
最大放電電流	$i_e: 10, 20 A$
放電持続時間	$t_e: 5 \sim 500 \mu s$
Duty	$\tau: 50 \sim 90 \%$
工作物	亜鉛合金(ZAPREC)
電極	銅: φ20, 4, 2, 1 mm
極性	銅(+), 亜鉛合金(-)
加工液	炭化水素系

表2 亜鉛合金(ZAPREC)の化学組成  
Chemical composition of Zn-alloy (ZAPREC)

(mass %)							
Al	Cu	Mg	Fe	Pb	Cd	Sn	Zn
7.18	3.89	0.018	0.013	0.011	0.002	0.015	Bal.

表3 物性値の比較  
Comparison of physical properties

	亜鉛合金 (ZAPREC)	金型鋼 (SKD11)
密度 $g/cm^3$	6.52	7.72
融点 $^{\circ}C$	372	1530
熱伝導率 $cal/cm \cdot s \cdot ^{\circ}C$	0.27	0.065
比熱 $cal/g \cdot ^{\circ}C$	0.099	0.133

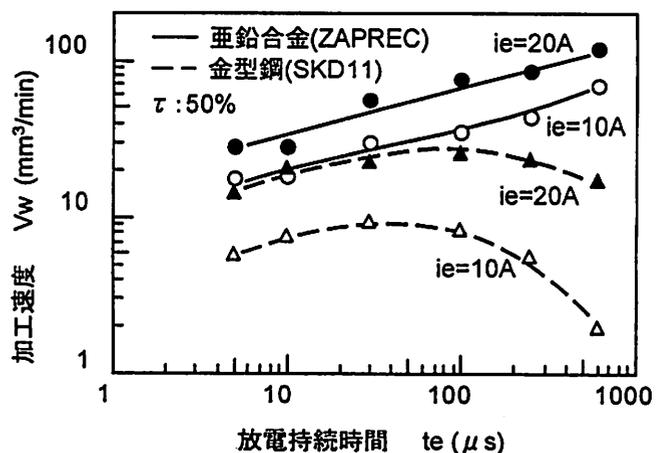


図1 放電パルス幅と加工速度の関係  
Relationship between discharge duration and removal rate

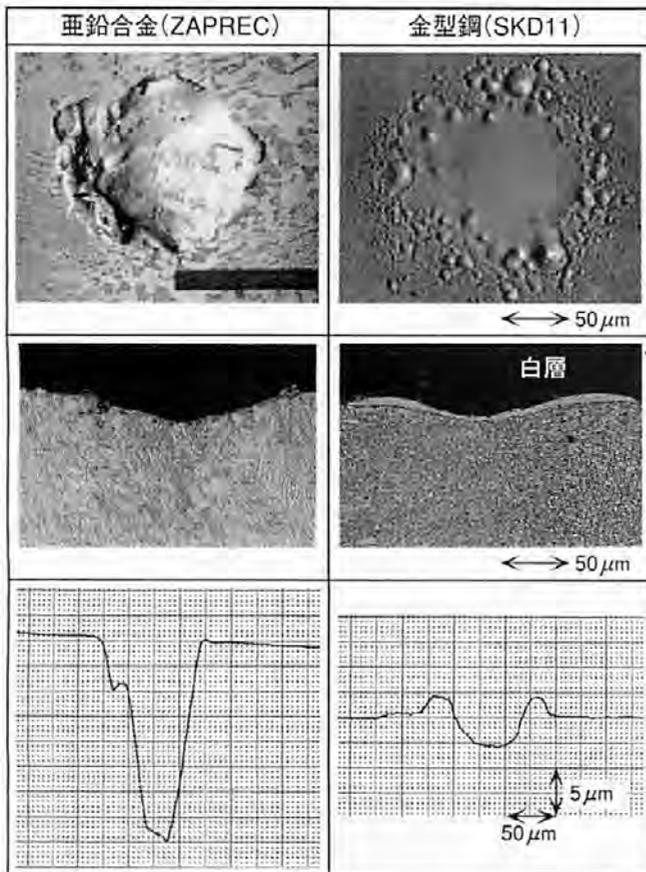


図2 単発放電痕の比較 (ie : 10A, te : 30 $\mu$ s)  
Comparison of single discharge crater  
(ie : 10A, te : 30 $\mu$ s)

加工(電極消耗率1%以下)が実現されている。なお、電極低消耗領域で亜鉛合金を加工した場合、工具電極(Cu)の表面は黄銅色を呈し、Cu-Zn(黄銅)合金の形成が推察される。この場合の表面層は、金型鋼の放電加工において工具電極(陽極)面に形成されるカーボン皮膜と同様に電極の低消耗化に寄与している可能性が考えられる。

(2) フレーム電極による三次元創成加工

亜鉛合金の放電加工では、これまで鉄鋼系材料の加

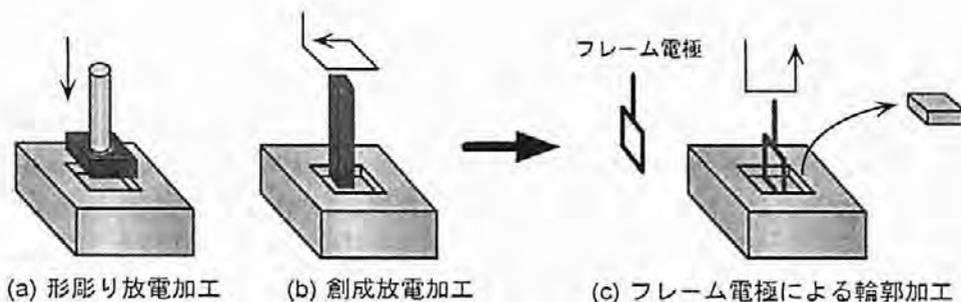


図4 フレーム電極による三次元創成加工  
Contouring EDM by wire frame electrode

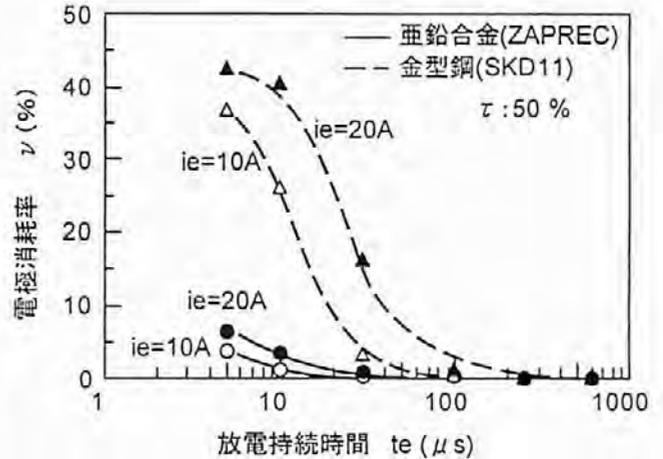


図3 放電パルス幅と電極消耗率の関係  
Relationship between discharge duration  
and electrode wear ratio

工において、電極が消耗しやすい中・仕上げ加工領域においても電極低消耗加工条件のもとで高速放電加工が実現できる。このため、たとえば、細いワイヤを棒状やループ状に成形し、ワイヤフレーム電極として用いると、図4に示すような輪郭加工が可能になると考えられる。

通常の形彫り放電加工やフライス加工の場合、目的とする製品部以外はすべて加工屑として除去しなければならないが、フレーム電極をNC制御すれば、製品の外形面に沿って輪郭部のみが除去されるため、ワイヤ放電加工のように効率的な金型加工が実現できる。そこで、ワイヤフレーム電極による三次元形状創成加工について検討した。

フレーム電極による加工では、通常の形彫り放電加工に比べて、安定な加工状態を維持するための電極の回転や加工液のフラッシングが十分得られないことが予想される。そこで、こうした影響を調べるために棒状電極による深溝加工を行い、放電加工特性を調べた。

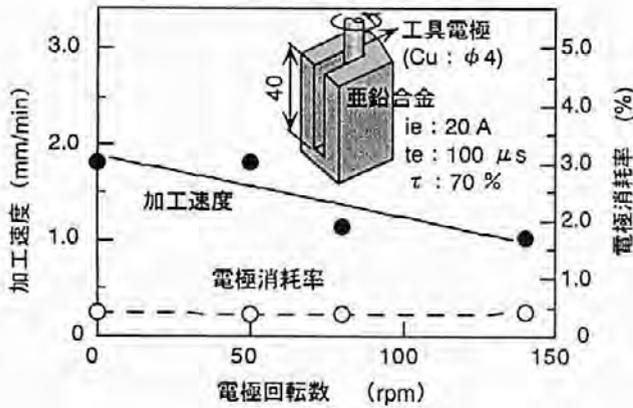


図5 電極回転数の影響  
Effects of electrode revolution

図5は、 $\phi 4\text{mm}$ の棒状電極を用いて、深さ40mmの溝加工を行った場合の回転数に対する加工速度と電極消耗率の関係を示す。回転数が低いほど加工速度は高く、電極消耗率は回転数が変化してもほとんど一定値(0.4%)を示す。さらに、回転数がゼロの場合でも安定な加工状態を維持することができる。これは、亜鉛合金の加工間隙は、金型鋼に比べて広いことがその一因と考えられ、こうした傾向は電極の回転や加工液のフラッシングが困難なフレーム電極の使用には好都合な結果である。

図6は、 $\phi 1$ 、 $\phi 2\text{mm}$ の銅電極を用いた場合の放電持続時間( $t_e$ )に対する加工速度と電極消耗率の関係を示す。電極径が小さくなると電極消耗率はやや高くなる傾向にあるのは、細い電極ほど熱容量が小さく、加工中の熱影響を大きく受けるためと思われる。また、 $\phi 1\text{mm}$ の電極では、サーボ電圧( $V_s$ )を必要以上に低く設定した場合、電極が変形し、加工形状を損なうおそれがあるため、 $V_s > 30\text{V}$ 、 $\tau < 90\%$ などの電気的條件に設定することが望ましい。

図7は、 $\phi 1\text{mm}$ の銅棒電極による深さ40mm(アスペクト比:40)の深溝加工例を示す。加工液は無噴流で、加工速度0.9~1mm/minが得られた。このように細い電極を用いても、電極消耗は極めて少なく、加工溝の断面形状はほとんど変化しない。

図8は、円弧断面を有する曲がり穴の加工例を示す。 $\phi 1\text{mm}$ の銅ワイヤを図のような円弧状に成形し、XY軸を円弧状に制御する。このような曲がり穴加工は、一般的な機械加工では不可能な形状であり、これまでにない新しい形状加工へも適用が可能である。本例も加工液は無噴流で、1mm/min以上の加工速度が得られた。

図9は、フレーム電極によるブロー成形金型の加工例、および成形サンプルを示す。あらかじめ位置決め

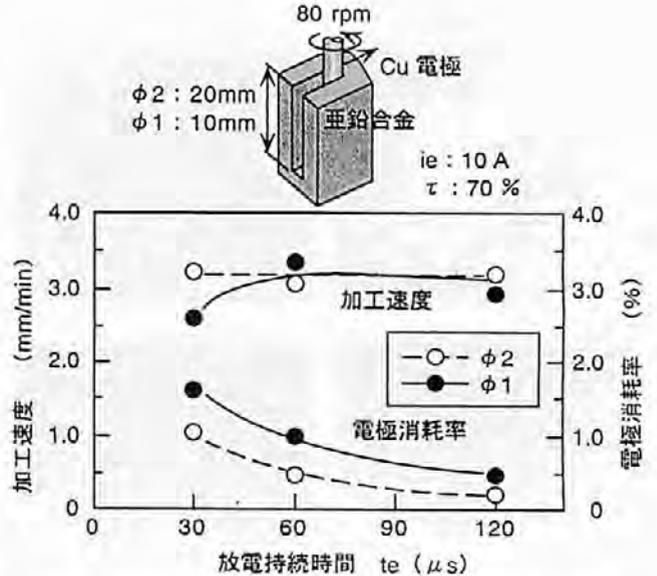


図6 放電持続時間と加工速度、電極消耗率の関係  
Variation of electrode wear ratio and removal rate with different discharge duration time

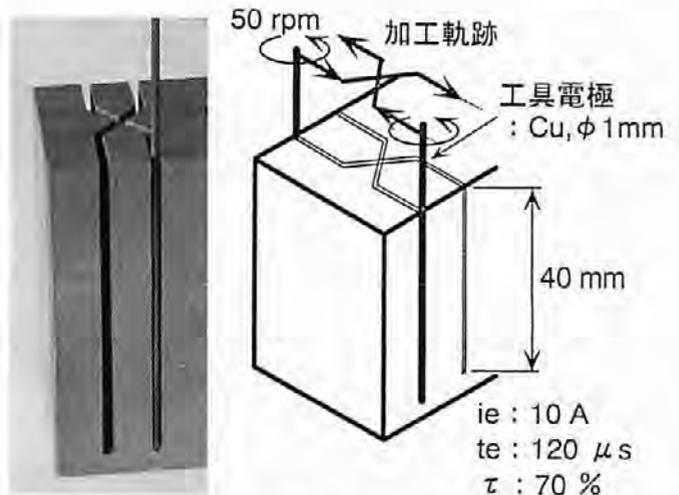


図7 棒状電極による深溝加工  
Slit EDM by simple electrode

された2つのブロックの中央部にフレーム電極を挿入し、矢印で示す経路に沿って制御しながら、回転体形状を効率的に加工することができる。ペットボトルやプラスチック容器などのブロー成型品の多くは回転体形状に近いので、フレーム電極を用いることによって、比較的単純なNC制御で、高能率な金型加工が実現できる。

図10は、 $\phi 1\text{mm}$ の銅ワイヤを用いて、直径25mmのループ状電極を作成し、図のようにZX面を円弧移動させ、曲面加工を行った例を示す。複雑な曲面で構成された三次元形状面が、こうしたフレーム電極とNC制御によって容易に得ることができる。本例の加工時

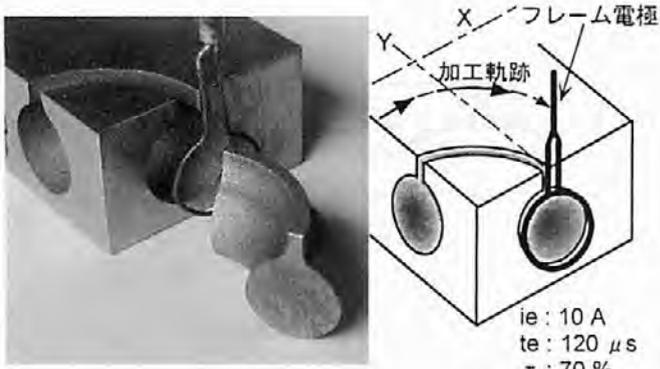


図8 フレーム電極による曲がり穴の加工  
Electrical discharge curved hole machining  
by wire frame electrode

間は、約30分である。

一方、フレーム電極による加工の場合、通常の形彫り放電加工やフライス加工では、加工屑として除去される部分がブロック状で排出されるため、再利用することもできる。たとえば、図11は、図10で得られた部品をプラスチック射出成形金型として組み立てた場合の構成図を示す。あらかじめコア側と固定板との間に取り付け加工を施しておけば、ほぼ均一なクリアランス(本例のφ1mm電極では、1.2mm)が得られ、キャビティ側とコア側を同時に効率良く加工できる。

図12は、フレーム電極によるキャビティ/コア同時加工金型、およびそれによって成形されたプラスチック製品の加工サンプルを示す。

亜鉛合金に対して形状創成加工を行う場合の電極としては、前述のワイヤフレーム形状以外に、例えばワイヤ放電加工された二次元的な輪郭形状や旋盤加工で得られるような電極形状、さらに、これら複数のフレーム電極を順次組み合わせて使用することが考えられ、より複雑な形状加工への適用も可能である。また、大型金型のように除去量の多いキャビティ加工の場合は、あらかじめフレーム電極で粗取り加工を行い、その後、最終的な形彫り加工を行えば、必要最小限の加工量で目的とする形状面が得られるなど、より高効率な金型加工が期待できる。

#### 4. 結 言

多品種小ロット生産用金型材として開発された金型用亜鉛合金の放電加工特性について調べた結果、亜鉛合金は鉄鋼系材料に比べて、広範囲な加工領域において、安定な加工状態が維持でき、電極低消費高速加工が実現できることがわかった。



図9 ブロー成形金型への適用例  
Blow molding dies and molded samples

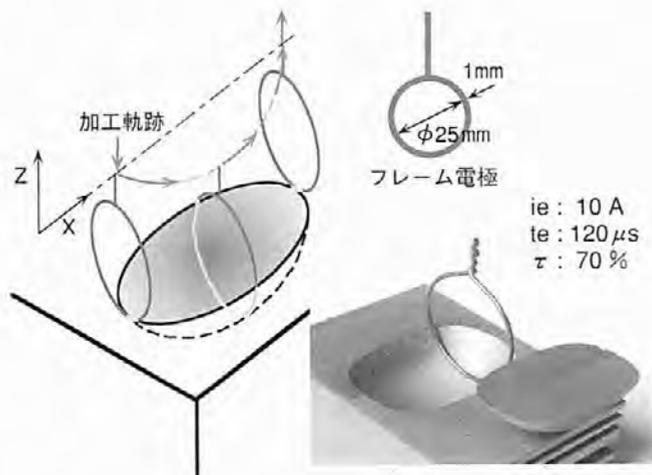


図10 金型キャビティ/コア同時加工  
Contouring EDM by wire frame electrode

また、こうした電極低消耗加工条件をもとにフレーム電極を利用すれば、三次元創成加工が可能となり、金型のキャビティやコアなどの効率的な加工に活用できることを確認した。

本研究は、大阪府地域集積活性化補助事業によって行われたものです。実験にご協力いただいた金型総合技術研究会、三井金属鉱業株式会社、ならびに有限会社キャストムの各位に感謝します。

### 参考文献

- 1) 例えば 久保田耕平, 佐藤 勉, 二宮隆二, 尾城武司: 鋳物, 67, 546 (1995)
- 2) 大上光生: 電気加工学会誌, 37, 84, 39 (2003)
- 3) 今野 廣, 小室克弘, 佐藤 真, 岸浪建史, 斉藤勝政: 精密機械, 49, 10, 32 (1983)
- 4) 毛利尚武, 齋藤長男, 小林和彦, 高鷲民生: 昭和57年度精機学会秋季大会学術講演会論文集, 283 (1982)

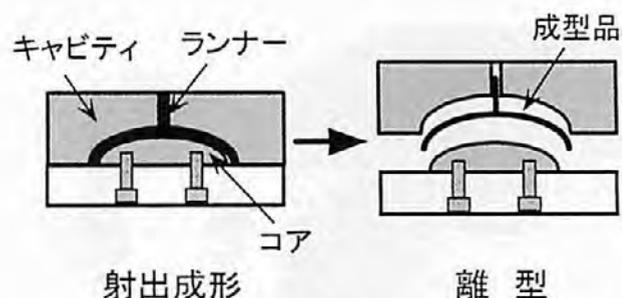


図11 射出成形の概念図  
Schematic diagram of injection molding



図12 射出成形金型への適用例  
Plastics injection molding dies and molded samples

# 円柱状表面のX線残留応力測定 —照射面積変化法による円周方向応力の推定—

## *X-Ray Residual Stress Measurement on Cylindrical Surfaces —Estimation of Circumferential Stress by Irradiation Size-Changing Technique—*

小栗 泰造\* 村田 一夫\*\* 佐藤 嘉洋\*\*\*  
Taizo Oguri Kazuo Murata Yoshihiro Sato

(2003年7月14日 受理)

A new method was developed to estimate circumferential stress on a cylindrical surface without tilting X-ray beams in the circumferential direction. In this method, the X-ray path is restricted in the plane including the vertical axis and the central axis of the cylinder. Circumferential stress is estimated by measuring a shift of the diffraction angle at  $\psi=0^\circ$  caused by change in the circumferential size of the X-ray irradiation area. The relation between circumferential stress  $\sigma_C$  and the diffraction angle at  $\psi=0^\circ$  ( $2\theta_{\psi=0^\circ}$ ) is given as  $\sigma_C/K \approx g \partial(2\theta)/\partial(\sin^2\omega_\zeta)|_{\psi=0^\circ}$ , ( $0 \leq \sin^2\omega_\zeta \leq 0.75$ ), where  $K$  is a stress constant,  $g$  is a geometric factor, and  $\omega_\zeta$  is an effective angle representing the irradiation size. For normalized penetration depth  $\delta_{\text{eff}}/\rho \leq 0.01$ ,  $g \approx 3.35$ ; where  $\delta_{\text{eff}}$  is the X-ray effective penetration depth and  $\rho$  is the radius of curvature.

キーワード：X線応力測定，円柱面，円周方向応力，残留応力，照射寸法，非破壊検査

### 1. 緒論

残留応力は機械構造物の疲労や応力腐食割れに大きな影響を及ぼすため、機械構造物の品質を管理する上で残留応力の測定および制御は不可欠である。残留応力の測定法としては、非破壊測定が可能なX線応力測定法<sup>1)</sup>が一般に広く用いられている。この方法の応力算出原理である $\sin^2\psi$ 法では、その適用条件として、巨視的等方性(結晶粒が小さく、照射領域内に多数の結晶粒が存在し、照射領域全体として優先方位がないこと)、X線侵入深さ内に応力勾配のない平面応力状態、および平坦かつ滑らかな測定表面を必要とする。しかしながら、実用機械部品は一般に複雑な形状を有しており、また、残留応力測定が必要な部位はしばしば湾曲面であるため、 $\sin^2\psi$ 法を適用した場合には、湾曲形状に起因した測定誤差が生じるほか<sup>2-4)</sup>、試料形状によっては測定に必要な照射X線の $\psi$ 回転が阻害されるなど<sup>5,6)</sup>、幾何学的影響に基づく測定上の問題が発生するため、これらに対する非破壊残留応力測定

は困難であることが少なくない。とりわけ、歯車の歯元部やクランクシャフトのフィレット部などの凹状湾曲部のX線残留応力測定は、前述の両方の幾何学的問題が生じるため、きわめて困難である。

そこで本論文では、このような凹状湾曲部の残留応力測定を可能にする方法として、照射X線の $\psi$ 回転を必要とせず、測定面が湾曲していることを利用する新しい測定技術—照射面積変化法—を提案する。本稿では湾曲形状が円柱形状である場合を取り上げる。照射面積変化法では、X線経路は円柱の中心軸と中心軸に垂直な鉛直軸を含む平面内に制限され、円周方向の照射寸法を変化させた際に生じる $\psi=0^\circ$ 時の回折ピークのシフトから円周方向応力が求められる。

まず、並傾法軸方向応力測定の配置で $\psi=0^\circ$ 時の回折角と円周方向の照射寸法との関係を解析的に検討し、円周方向応力の推定式を導出した。また、凸円柱面の円周方向残留応力を従来の $\sin^2\psi$ 法と照射面積変化法のそれぞれで測定し、両測定値を比較することにより推定式の妥当性を検証した。さらに、種々の材料、回折条件、および曲率半径のもとで解析を行うことにより、X線侵入深さの影響、推定精度、および推定式の適用限界について検討した。

\* 評価技術部 材料評価グループ

\*\* 生産技術部 精密機械グループ

\*\*\* 大阪市立大学大学院工学研究科機械物理系専攻

## 2. 推定理論

### (1) 解析モデル

図1に、凸および凹状円柱表面の軸方向応力を並傾法で測定する状況を模式図で示す。図に示すように、 $yz$ 平面に平行な平面内での $\psi$ 一定法によるX線入射を想定する。X線照射領域は、表面の一部をマスクで覆うことにより定めるものとする。X線照射領域の大きさは窓の弦長さ $2\zeta$ 、あるいは有効角 $2\omega_c$ で表わす。窓の軸方向長さ $w$ は一定とする。ここで、上述のX線照射条件では、凸円柱面の場合、マスクの厚さは照射領域の円周方向寸法に影響しない。また、凹円柱面では、マスクの厚さは円周方向寸法を減少させるが、減少量を見込んで寸法設定を行うことは可能である。したがって、マスクの厚さは無視するものとする。照射領域の中心 $P$ はゴニオメーターの回転軸上にあるものとする。円柱には、半径方向および円周方向に変化しない軸方向応力 $\sigma_{Aj}$ および円周方向応力 $\sigma_{Cj}$ が存在するものとする。加えて、X線侵入深さ内に半径方向応力は存在しないものとする。また、円柱内の位置 $(r, \omega)$ にある体積要素 $dV$ の中には、多数の結晶粒がランダムな方位をもって存在するものとし、 $\sin^2\psi$ 法が適用できるものとする。

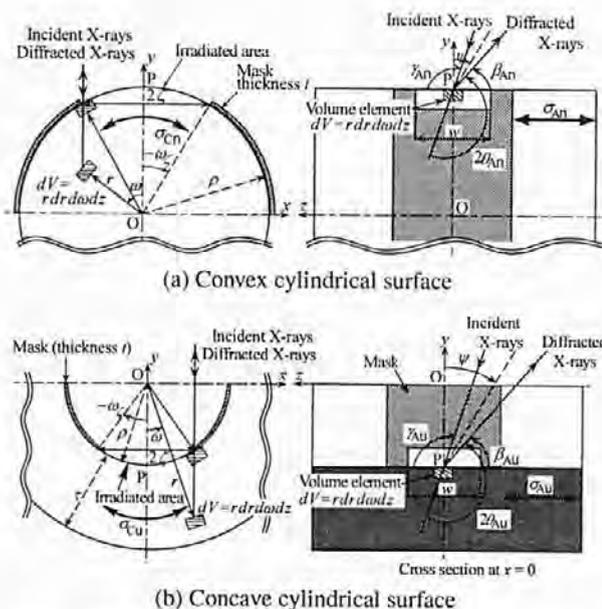


図1 並傾法走査による円柱状表面に対する軸方向応力測定を表す模式図 [照射面積変化法では $\psi=0^\circ$ ]

Schematic illustrations of the axial stress measurement for a cylindrical surface by the iso-inclination scanning method [ $\psi=0^\circ$  for the irradiation size-changing technique]

### (2) 円柱状湾曲面からの回折角

体積要素 $dV$ からの回折X線の強度 $dI_{Aj}$ は、材料内侵入にともなう減衰を考慮して次式で表わされる。

$$dI_{Aj} = a_{Aj} b_{Aj} I_0 \sin \gamma_{Aj} |\cos \omega| e^{-\mu L_{Aj}} r dr d\omega dz \quad (1)$$

$$L_{Aj} = \left( \frac{1}{\sin \gamma_{Aj}} + \frac{1}{\sin \beta_{Aj}} \right) \times (\delta_{jn} - \delta_{ju}) \left( \sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2 \omega} - r \cos \omega \right)$$

$$\gamma_{Aj} = \theta_{Aj} + \psi, \quad \beta_{Aj} = \theta_{Aj} - \psi$$

$$j, j' = n(\text{convex}) \text{ or } u(\text{concave})$$

ここで、 $a_{Aj}$ は回折に寄与する結晶粒の体積比、 $b_{Aj}$ は単位体積あたりの回折比、 $I_0$ は単位面積あたりの入射X線強度、 $\gamma_{Aj}$ 、 $\beta_{Aj}$ は、それぞれ入射X線および回折X線と $z$ 軸とがなす角度、 $\mu$ は線吸収係数、 $L_{Aj}$ は試料表面から体積要素 $dV$ までの経路長、 $\delta_{jj'}$ はKroneckerの記号である。 $\theta_{Aj}$ は $dV$ でのBragg角であり、次式で与えられる。

$$2\theta_{Aj} = \frac{\sigma_{Aj} - \sigma_{Cj} \sin^2 \omega}{K} \sin^2 \psi + 2\theta_0 - \frac{\nu}{K(1+\nu)} (\sigma_{Aj} + \sigma_{Cj}) + \frac{\sigma_{Cj}}{K} \sin^2 \omega \quad (2)$$

ここで、 $K$ は応力定数、 $2\theta_0$ は無ひずみ状態の回折角、 $\nu$ はPoisson比である。さらに並進効果(試料面がゴニオメーターの回転中心からずれていること)によるピークシフト $\Delta_j$ が生じる。検出器が直線型PSPC (positionsensitive proportional counter) の場合、 $\Delta_j$ は符号を含めて次式で与えられる。

$$\Delta_j = (\delta_{ju} - \delta_{jn}) \frac{q(\rho - r \cos \omega) \sin 2\theta_{Aj}}{l \sin(\theta_{Aj} + \psi)} \quad (3)$$

ここで、 $q$ はPSPCの測角範囲、 $l$ はPSPCの有感部長さである。実際に観測される回折角は $2\theta_{Aj} + \Delta_j$ となる。しかし、このピークシフトは測定系に依存することから、 $\Delta_j$ は後述の実験結果において、 $\langle 2\theta_{Aj} \rangle - \langle \Delta_j \rangle$  ( $\langle 2\theta_{Aj} \rangle$ は実測された回折角、 $\langle \Delta_j \rangle$ は $\Delta_j$ の期待値を表す)を計算することにより考慮するものとする。

ある $\psi$ 角で測定される回折角 $\langle 2\theta_{Aj} \rangle$ は、 $2\theta_{Aj}$ の回折強度 $dI_{Aj}$ に関する重みつき平均値と考えられ、次式で表される。

$$\langle 2\theta_{Aj} \rangle = \frac{\int V_j 2\theta_{Aj} dI_{Aj}}{\int V_j dI_{Aj}} = F \sin^2 \psi + G + 2\theta_0 \quad (4)$$

$$V_j = \left\{ (x, y, z); \rho^2 \delta_{ju} \leq x^2 + y^2 \leq (\rho + \tau \delta_{ju})^2, |x| \leq \rho \sin \omega_c, |z| \leq \frac{w}{2} \right\}$$

$$\omega_{\zeta} = \arcsin \frac{\zeta}{\rho}$$

$$F = \frac{\int V_j (\sigma_{Aj} - \sigma_{Cj} \sin^2 \omega) dI_{Aj}}{K \int V_j dI_{Aj}}$$

$$G = \frac{\int V_j \sigma_{Cj} \sin^2 \omega dI_{Aj}}{K \int V_j dI_{Aj}}$$

$$2\hat{\theta}_0 = 2\theta_0 - \frac{\nu}{K(1+\nu)} (\sigma_{Aj} + \sigma_{Cj})$$

$V_j$ は円柱内部を含む全照射領域を表す。ここで、式(4)の第2項、関数 $G$ に注目する。 $\psi=0^\circ$ の時、回折角は関数 $G$ と定数項 $2\hat{\theta}_0$ で表される。関数 $G$ は、円周方向応力 $\sigma_{Cj}$ と形状に関する量 $\omega$ を含むことから、照射領域の大きさが変わると、円周方向応力の大きさに応じて $\psi=0^\circ$ の時の回折角 $\langle 2\theta_{Aj} \rangle_{\psi=0^\circ}$ が変化すると予想される。さらに、 $\omega$ は $\sin^2 \omega$ の形であることから、照射領域の大きさと $\langle 2\theta_{Aj} \rangle_{\psi=0^\circ}$ との関係は、 $\sin^2 \psi$ 法における $2\theta$ 対 $\sin^2 \psi$ 関係と類似していることが予想される。そこで、照射寸法と $\psi=0^\circ$ 時の回折角との関係を調べた。

(3) 円周方向応力の推定

本解析では、 $a_{Aj}$ 、 $b_{Aj}$ および $I_0$ は定数とみなす。また、式(1)においてのみ、 $\gamma_{Aj}$ 、 $\beta_{Aj}$ は次式に示すように定数とみなす。

$$\gamma_{Aj} \approx \theta_0 + \psi, \beta_{Aj} \approx \theta_0 - \psi \quad (5)$$

本節では、解析対象として直径5mmの鋼丸棒を取り上げる。表1に解析条件を示す。 $\sigma_{Cn}/K$ は円周方向応力の大きさを表わす指標であり、以後“応力因子”と呼ぶ。応力因子は-3(引張り応力)から+3(圧縮応力)まで広範囲に変化させる。

図2に、直径5mmの鋼丸棒について $\alpha\text{Fe211}$ 回折( $\text{CrK}\alpha$ )の条件下で求めた、照射寸法と照射寸法変化にともなう $\psi=0^\circ$ 時の回折角シフト量との関係を示す。横軸は $\sin^2 \omega_{\zeta}$ であり、照射寸法を表す指標である。縦軸は $\langle 2\theta_{An} \rangle_{\psi=0^\circ} - 2\hat{\theta}_0$ であり、 $G$ に等しい。図2は、照射寸法を増加させると、円周方向応力に応じて回折ピークシフトが生じることを示している。この関係は、 $\sin^2 \psi$ 法における $2\theta$ 対 $\sin^2 \psi$ 関係と類似している。そこで、円周方向応力とこの曲線の傾きとの関

表1 解析条件

Conditions for analysis

Diameter of round bar $2\rho$	5 mm
Diffraction, characteristic X-rays	$\alpha\text{Fe211, CrK}\alpha$
Diffraction angle $2\theta_0$	$156.0^\circ$
Linear absorption coefficient $\mu$	$95.05 \text{ mm}^{-1}$
Stress factor $\sigma_{Cn}/K$	-3, -2, -1, +1, +2, +3

係を調べた。

X線の侵入を考慮した場合の $G$ 対 $\sin^2 \omega_{\zeta}$ 関係に関して、その回帰直線を $0 \leq \sin^2 \omega_{\zeta} \leq 0.75$ の範囲内で原点を通るという条件のもとで求めた。このようにして、 $\psi=0^\circ$ 時の回折ピークの変化率 $\partial \langle 2\theta_{An} \rangle / \partial (\sin^2 \omega_{\zeta})|_{\psi=0^\circ}$ を求めた。この回帰分析における決定係数 $R^2$ は0.997以上であった。

図3に、応力因子 $\sigma_{Cn}/K$ と回折ピークの変化率 $\partial \langle 2\theta_{An} \rangle / \partial (\sin^2 \omega_{\zeta})|_{\psi=0^\circ}$ との関係を示す。実線はX線の侵入を考慮した場合を表し、破線はX線の侵入を考慮しない場合を表す。破線は厳密に線形であり、実線もほとんど線形である。したがって、X線の侵入を

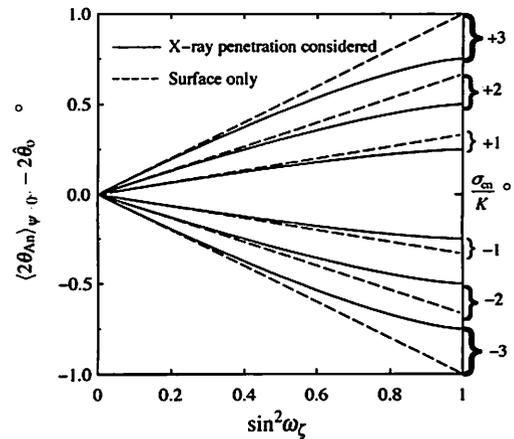


図2 照射寸法 $\sin^2 \omega_{\zeta}$ と $\psi=0^\circ$ 時のピークシフト  $G = \langle 2\theta_{An} \rangle_{\psi=0^\circ} - 2\hat{\theta}_0$ との関係

Relation between the irradiation size  $\sin^2 \omega_{\zeta}$  and the peak shift at  $\psi=0^\circ$ .  $G = \langle 2\theta_{An} \rangle_{\psi=0^\circ} - 2\hat{\theta}_0$

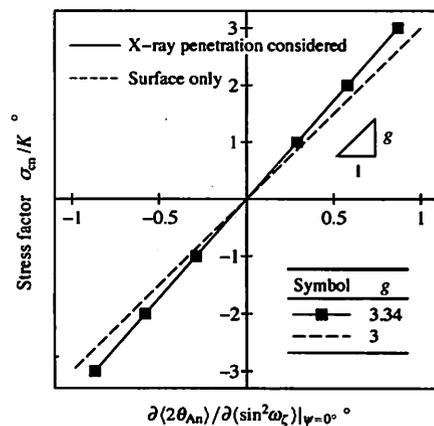


図3 応力因子 $\sigma_{Cn}/K$ と図2の範囲 $0 \leq \sin^2 \omega_{\zeta} \leq 0.75$ における回帰分析により得られた回折ピークシフト率 $\partial \langle 2\theta_{An} \rangle / \partial (\sin^2 \omega_{\zeta})|_{\psi=0^\circ}$ との関係

Relation between the stress factor  $\sigma_{Cn}/K$  and the shifting rate of the diffraction peak  $\partial \langle 2\theta_{An} \rangle / \partial (\sin^2 \omega_{\zeta})|_{\psi=0^\circ}$  obtained from the regression analysis of Fig.2 in the region of  $0 \leq \sin^2 \omega_{\zeta} \leq 0.75$

考慮した場合の回折ピークシフト率は、次式のように表される。

$$\frac{\sigma_{Cn}}{K} \approx g \frac{\partial \langle 2\theta_{An} \rangle}{\partial (\sin^2 \omega_\zeta)} \Big|_{\psi=0^\circ} \quad (6)$$

$$g = 3.34 \quad (0 \leq \sin^2 \omega_\zeta \leq 0.75)$$

ここで、 $g$  は幾何学因子である。この式は、 $\sin^2 \psi$  法における応力算出式と類似している。X線の侵入を考慮しない場合の $g$ は3に等しいが、X線の侵入を考慮した場合は約3.34となる。

### 3. 実験

#### (1) 実験方法

解析結果の妥当性を検証するため実験を行った。残留応力測定には、直線型PSPCを備えた微小部X線応力測定装置(PSPC/RSFシステム、理学電機)を用いた。試料には、球状化焼きなまし処理された炭素工具鋼の丸棒(直径5mm、全長約50mm)を用いた。測定領域には、ほぼ一様な円周方向残留応力および軸方向残留応力が存在することを、幾何学的影響が生じない小さい照射領域(コリメーター $\phi 0.5\text{mm}$ )を設定し、通常のX線応力測定法により確認した。X線照射領域は、試料の一部を十分なX線遮蔽能力を有するマスクで覆うことにより定めた。照射領域の軸方向の長さ $w$ は、回折強度が十分に大きくなるよう、また、すべての $\omega_\zeta$ 角で照射領域全体がX線照射されるように変化させた。試料は、装置に備え付けられた40倍の光学顕微鏡を用いて、照射領域の中心Pがゴニオメーターの回

転軸上にあるようにセットした。X線応力測定条件を表2に示す。

まず、通常のX線応力測定法を用いて円周方向応力ならびに軸方向応力を測定することにより実在残留応力の参照値とするとともに、応力勾配や集合組織が存在しないことを確認した。

ついで、照射面積変化法を実施した。 $yz$ 平面内のX線照射のもとでX線照射領域の大きさを6通りに変化させ、それぞれについて $\psi=0^\circ$ 時の回折角を測定した。回折角はそれぞれの照射寸法について5回測定し、照射寸法ごとにそれらの平均値を算出した。さらに、式(3)によって表される並進効果を次のようにして補正した。全照射領域に対する並進効果によるピークシフト $\langle \Delta_n \rangle$ は、 $\Delta_n$ の重み付き平均値を $\psi=0^\circ$ 、 $2\theta_{An} \approx 2\theta_0$ 、 $r \approx \rho$ 、および、式(5)の条件の下で計算することにより、近似的に次式のように表される。

$$\langle \Delta_n \rangle \approx \int_{S_n} \Delta_n \frac{dI_{An}}{dr} \Big|_{r=\rho} / \int_{S_n} \frac{dI_{An}}{dr} \Big|_{r=\rho}$$

$$= \frac{q \rho \cos \theta_0 (\sin 2\omega_\zeta + 2\omega_\zeta - 4 \sin \omega_\zeta)}{2l \sin \omega_\zeta} \quad (7)$$

$$S_n = \left\{ (r, \omega, z); r = \rho, |\omega| \leq \omega_\zeta, |z| \leq \frac{w}{2} \right\}$$

ここで、 $q$ はPSPCの測角範囲、 $l$ はPSPCの有感部長さである。観測される回折角から $\langle \Delta_n \rangle$ を差し引くことにより並進効果を除去する。

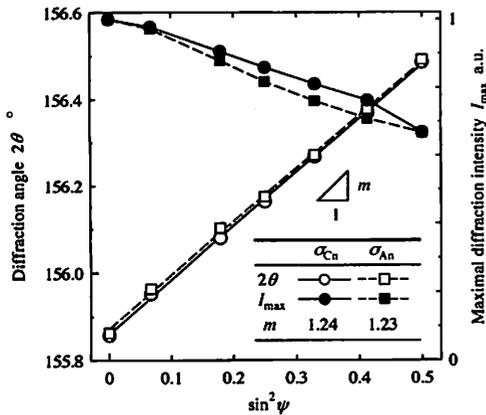
#### (2) 実験結果

図4(a)に、通常のX線応力測定法で測定したときの $2\theta$ 対 $\sin^2 \psi$ 線図と、 $\psi$ 角変化にともなう回折線のピーク強度の変化を示す。いずれの応力成分についても、 $\psi$ 角変化による回折強度の著しい変動は見られず、 $2\theta$ 対 $\sin^2 \psi$ 関係の線形性はかなり良い。これらの結果は、X線照射領域内に急峻な応力勾配や優先方位、あるいは粗大結晶粒がほとんど存在しないことを示唆しており、前述の解析条件を満たしていると考えられた。図4(a)によると、円周方向応力は約-394MPaである。

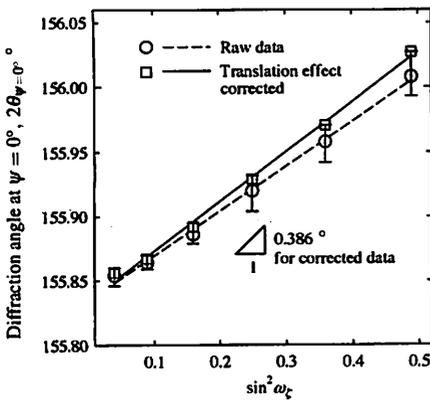
図4(b)に、測定された $2\theta_{\psi=0^\circ}$ 対 $\sin^2 \omega_\zeta$ 関係を示す。○は実測データを表わし、□は式(7)によって与えられる並進効果に起因したピークシフトを補正したデータを表わす。図4(b)によると、それぞれの照射領域に対する回折角測定値のばらつきは小さく、 $2\theta_{\psi=0^\circ}$ 対 $\sin^2 \omega_\zeta$ 関係の線形性はかなり良い。並進効果に起因したピークシフト $\langle \Delta_n \rangle$ は、 $\sin^2 \omega_\zeta \approx 0.49$  ( $\omega_\zeta \approx 45^\circ$ )の場合で約 $0.02^\circ$ である。 $2\theta_{\psi=0^\circ}$ 対 $\sin^2 \omega_\zeta$ 関係の勾配は $0.386^\circ$ と求められ、式(6)より円周方向応力は約-410MPaと計算された。通常のX線応力測定法に

表2 X線応力測定条件  
Conditions for X-ray stress measurement

Characteristic X-rays	CrK $\alpha$ (Filter: V foil)
Diffraction	$\alpha\text{Fe}211$
Tube voltage, current	30 kV, 20 mA
Detector	One-dimensional PSPC
Angular range of PSPC	$20^\circ$
Active length of PSPC	100 mm
Peak determination	Half-value breadth
Correction	Lorentz, Polarity
	Absorption $\mu = 95.05 \text{ mm}^{-1}$
Stress constant	-318 MPa/deg
Collimator	4 mm in diameter
(for conventional method)	
Scanning method	Iso-inclination, fixed $\psi_0$
$\psi$ angle	0, 15, 25, 30, 35, 40, $45^\circ$
Irradiation size	1.0 mm
(for irradiation size-changing technique)	
$\psi$ angle	$0^\circ$
Irradiation size	1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 mm



(a) Conventional method



(b) Irradiation size-changing technique

図4 直径5mmの炭素工具鋼丸棒に対する残留応力測定結果：(a) 従来法による $2\theta$ 対 $\sin^2\psi$ 関係と最大回折強度の $\psi$ 角依存性、(b) 照射面積変化法による $2\theta_{\psi=0^\circ}$ 対 $\sin^2\omega_\zeta$ 関係

Results of the residual stress measurement for the round bar of spheroidized carbon tool steel (5 mm in diameter): (a)  $2\theta$  versus  $\sin^2\psi$  relation and the variation in the maximal diffraction intensity  $I_{\max}$  with respect to the  $\psi$  angle obtained by the conventional method, (b)  $2\theta_{\psi=0^\circ}$  versus  $\sin^2\omega_\zeta$  relation obtained by the irradiation size-changing technique

より測定された円周方向応力と、照射面積変化法によるそれとはよく一致している。

#### 4. 考察

回折条件と試料条件が推定式に及ぼす影響、ならびに、推定式の適用限界および推定精度について考察する。第3節と同様の解析を種々の条件[材料、特性X線、曲率半径、そして表面形状(凸および凹)]のもとで行い、それぞれの場合における $g$ 値を算出した。追加する解析条件を表3に示す。

図5に、種々の回折面、特性X線および表面形状に

表3 拡大解析条件

Widened conditions for numerical analysis

Diffraction Characteristic X-rays	Diffraction angle $2\theta_0$ , °	Linear absorption coeff. $\mu$ mm <sup>-1</sup>
$\alpha$ Fe211, CrK $\alpha$	154.72	95.05
$\gamma$ Fe311, CrK $\beta$	149.6	68.29
$\alpha$ Fe220, FeK $\alpha$	144.5	52.28
Cu420, CuK $\alpha$	144.7	46.03
Al420, CoK $\alpha$	162.1	20.94
Surface configuration	Convex, concave	
Radius of curvature $\rho$ mm	0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.6, 1, 2.5, 10	
Thickness of concave cylinder $\tau$ mm	$5 \gg$ X-ray effective penetration depth	

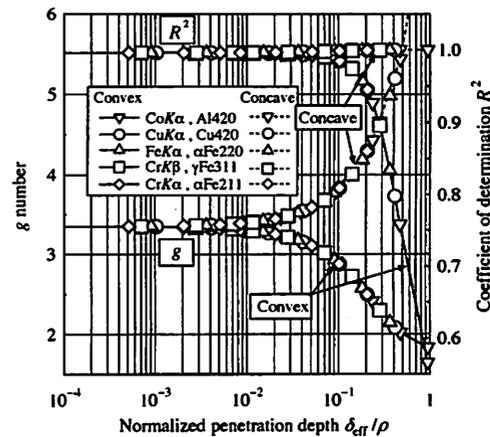


図5 規格化侵入深さと $g$ 値および $g$ 値を求める回帰分析時の決定係数 $R^2$ との関係( $\delta_{\text{eff}}$ : X線有効侵入深さ)

Relation between the normalized penetration depth ( $\delta_{\text{eff}}/\rho$ ) and the  $g$  number/the coefficient of determination  $R^2$  in the regression analysis for the  $g$  number ( $\delta_{\text{eff}}$ : X-ray effective penetration depth)

対する曲率半径と $g$ 値との関係、ならびに、曲率半径と $g$ 値を求めるための線形回帰分析における決定係数 $R^2$ との関係を示す。横軸は、63.2%有効X線侵入深さを曲率半径 $\rho$ で無次元化したX線侵入深さ $\delta_{\text{eff}}/\rho$ で整理している。図によると、曲率半径が小さくなるとともに凹面に対する $g$ 値は増加し、単調に発散する。一方、凸面の場合の $g$ 値は減少の後、収束する傾向を示す。X線侵入深さに比して曲率半径の大きいところでは、 $g$ 値はほぼ一定( $g \approx 3.35$ )となる。これらの振舞いは以下のように説明できる。図1および式(2)に示すように、X線経路上にある体積要素の角度位置 $\omega$ は、表面からの深さによって異なる。凸状円柱の場合、X線が円柱内に深く侵入するとともに、限界角 $\omega_\zeta$ より大きい角度位置にある体積要素が回折強度に寄与するようになる。大きい $\omega$ に位置する体積要素ほど、よ

り大きい回折角シフトを与える。したがって、回折ピークのシフト率  $\partial\langle 2\theta_{An} \rangle / \partial(\sin^2\omega_\zeta)|_{\psi=0^\circ}$  は、X線侵入深さ ( $\mu^{-1}$ 程度) が曲率半径に比べて相対的に大きいほど大きくなる。ゆえに、式(6)に示すように、ある一定応力のもとでは、曲率半径の減少とともに  $g$  値は減少する。また、円柱直径がX線侵入深さに近づくと、X線は円柱内で完全に減衰しないようになる。その結果、線吸収係数の違いが  $g$  値の差として現れにくくなり、 $g$  値はある値に収束する。

凹面の場合、X線経路に沿った体積要素の角度位置  $\omega$  は、限界角  $\omega_\zeta$  より小さい。したがって、回折ピークのシフト率  $\partial\langle 2\theta_{Au} \rangle / \partial(\sin^2\omega_\zeta)|_{\psi=0^\circ}$  は、X線が円柱体に深く侵入するほど小さくなる。ゆえに、凸面の場合とは対照的に  $g$  値は曲率半径の減少とともに増加する。たとえ曲率半径がX線侵入深さに近づいたとしても、円柱の肉厚は十分に厚いためX線は十分に円柱体内で減衰する。したがって、凸面の場合とは異なり、 $g$  値は一定値に収束することはない。また、X線侵入深さが曲率半径に比べて大きくなると、限界角  $\omega_\zeta$  より小さい角度位置にある体積要素の回折強度への寄与が大きくなる。ゆえに回折ピークのシフト率  $\partial\langle 2\theta_{Au} \rangle / \partial(\sin^2\omega_\zeta)|_{\psi=0^\circ}$  は小さい値となり、式(6)より、 $g$  値は発散する。

曲率半径が大きいとき、 $g$  値が凹凸や侵入深さに依存しない理由は以下のように説明できる。曲率半径が侵入深さに比べて大きくなるとともに、回折強度への表面の寄与度が増すため線吸収係数の違いにもとづく  $g$  値の差は小さくなり、いずれの条件の場合も  $g$  値は同じ一定値に近づく。しかし、その一定値はX線の侵入を考慮しない場合のものとは異なる。なぜなら、たとえ曲率半径が大きくなったとしてもX線侵入深さは決してゼロにならないからである。

つぎに、決定係数  $R^2$  について述べる。 $\delta_{\text{eff}}/\rho \leq 0.1$  のとき、決定係数は大きい ( $R^2 > 0.95$ )、 $\delta_{\text{eff}}/\rho \geq 0.1$  では、凸面の場合の決定係数は急激に減少する。決定係数の減少は、 $\langle 2\theta_{An} \rangle|_{\psi=0^\circ}$  対  $\sin^2\omega_\zeta$  関係の非線形性が増し、応力解析の精度が悪化することを示している。したがって、 $R^2 \leq 0.95$  を許容範囲とすれば、凸円柱に関しては、式(6)は図5で示した適当な  $g$  値を与えることにより、 $\delta_{\text{eff}}/\rho \leq 0.2$  のもとで適用可能と考えられる。

## 5. 結論

- (1) X線を円周方向に傾斜させることなく、円柱形状表面の円周方向応力を推定する新しい測定技術—照射面積変化法—を提案した。この方法では、X線経路は円柱の中心軸を含む平面内に限定され、X線照射領域の円周方向の大きさを様々に変化させたときの  $\psi=0^\circ$  時の回折角を測定する。
- (2) 円周方向の照射寸法を変化させたとき、 $\psi=0^\circ$  時の回折ピークは円周方向応力に応じてシフトする。両者の関係は次のように表わされる。

$$\frac{\sigma_C}{K} \approx g \frac{\partial\langle 2\theta_A \rangle}{\partial(\sin^2\omega_\zeta)} \Big|_{\psi=0^\circ} \quad (0 \leq \sin^2\omega_\zeta \leq 0.75)$$

$$\sin\omega_\zeta = \frac{\zeta}{\rho}$$

ここで、 $\sigma_C$  は凸あるいは凹円柱表面の円周方向応力、 $g$  は幾何学因子であり、照射寸法変化において円周方向応力に及ぼす侵入深さと曲率半径の影響を表す指標と解釈される。 $K$  は応力定数、 $2\zeta$  は照射領域の弦長さ、 $\rho$  は曲率半径である。

- (3)  $g$  値は表面形状、曲率半径、X線有効侵入深さ  $\delta_{\text{eff}}$  に依存する。しかし、 $\delta_{\text{eff}}/\rho \leq 0.1$  の場合、 $g$  値はほぼ一定となる ( $g \approx 3.35$ )。

## 参考文献

- 1) 日本材料学会X線材料強度部門委員会, X線応力測定法標準—鉄鋼編—(2002)
- 2) P. Doig and P. E. J. Flewitt: *Phil. Mag.*, **A-37**, 749 (1978)
- 3) 後藤徹, 小西隆: *材料*, **34**, 519 (1985)
- 4) 小栗泰造, 村田一夫, 水谷勝己: *材料*, **49**, 645 (2000)
- 5) 永井欣一, 岩田光正, 菊地恭三, 奥本勇二, 小林博栄: *溶接学会誌*, **45**, 1037 (1976)
- 6) B. Dionnet, M. François, J.M. Sprauel, and F. Nardou: *J. Appl. Cryst.*, **32**, 883 (1999)

# 塩化ビニル樹脂用ダイオキシン類抑制剤の開発

## *Development of a Dioxin Inhibitor for Polyvinyl Chloride Resin*

井本 泰造\* 宮内 修平\*\* 奥村 俊彦\*\*\*  
 Taizo Imoto Shuhei Miyauchi Toshihiko Okumura  
 原田 齋\*\*\*\* 赤松 保行\*\*\*\*\*  
 Itsuki Harada Yasuyuki Akamatsu

(2003年7月14日 受理)

New polyvinyl chloride(PVC) resin has been developed for reducing dioxins during incineration of PVC. It is already known that hydrogen chloride produced during PVC combustion is stabilized by alkali materials and its concentration was reduced. The alkali materials as the dioxin inhibitor has been added to PVC resin. This process is as follows:

- (1) The alkali materials were crushed with a wet grinder to fine particles whose sizes were about 1.3  $\mu\text{m}$ .
- (2) The surfaces of the particles were treated by chemicals to prevent PVC resin from being dechlorinated and colored.
- (3) The fine alkali materials were thoroughly mixed into PVC resin.

Dioxin inhibition tests performed using a tilt-type electrical tube furnace indicated that dioxin toxicity equivalent quantities in exhaust gas were substantially reduced by the fine alkali materials to PVC resin.

キーワード：ダイオキシン類，塩化水素，塩化ビニル樹脂，焼却処理，アルカリ材，微粒化

### 1. はじめに

塩化ビニル樹脂は，他のプラスチックと比較し，安価かつ優れた性能を持つため，電線の被覆，水道管，バケツ，窓枠，車の泥よけ，床材，柵，屋外用遊具など様々なところで年間200万トン強と大量に生産・消費されている。しかし，塩化ビニル樹脂には塩素が含まれるため，スクラップとして焼却処理される過程でダイオキシン類を発生する恐れがあるので，材料として耐候性・耐薬品性・低価格等の優れた特性を持って

いるにもかかわらず，社会的に敬遠されている。したがって，塩化ビニル樹脂の焼却においてダイオキシン類を抑制する添加剤が安価に市場に提供されれば，社会的にも経済的にも大きく貢献できる。

また，従来から塩化ビニル樹脂にアルカリ材を添加することで，塩化ビニル樹脂燃焼時に発生する塩化水素を固定化し，燃焼排ガス中の塩化水素濃度が低下することがわかっている。また，塩化水素濃度とダイオキシン類生成の間に相関があることも知られている。しかし，これらの反応は固体反応であり，アルカリ材の表面積そのものが塩化水素固定化にも大きく影響するため，表面積を大きくすることが固定化に有利に働くことは当然と考えられる。

そこで，アルカリ材表面積を大きくするため湿式粉碎機によりアルカリ材を微粉碎し，薬剤で表面処理を行なった後塩化ビニル樹脂に練り込むことで，ダイオ

\* システム技術部 環境・エネルギーグループ  
 \*\* 業務推進部 技術支援センター  
 \*\*\* 生産技術部 プラスチック技術グループ  
 \*\*\*\* 住吉金属株式会社  
 \*\*\*\*\* 用瀬電機株式会社

キシソ類抑制効果をもたせた塩化ビニル樹脂を試作し、ダイオキシソ類発生抑制を検証するために、傾斜型電気管状炉で燃焼試験を行なった。その結果、微粉碎されたアルカリ材(1.3 $\mu$ m)を塩化ビニル樹脂に添加することで、排ガス中のダイオキシソ類毒性当量が大幅に低減される結果を得た。

## 2. ダイオキシソ類抑制塩化ビニル樹脂

ダイオキシソ類と称されているものは、一般にはポリ塩化ジベンゾパラダイオキシソ、ポリ塩化ジベンゾフランとコプラナPCBであり、前の2者は平面構造を持つ芳香族有機化合物である。化学構造は、2個のベンゼン環が2あるいは1つの酸素原子で結合される構造であり、1~4位と6~9位の水素が塩素と置換したものであり、223種類の異性体が存在する。燃焼において、塩素源と炭素源が空気中で燃やされることによりダイオキシソ類は生成する。したがって、塩素源がなければダイオキシソ類は生成しない。また、排ガス中の塩化水素濃度とダイオキシソ類の関係には相関があり、塩化水素濃度が低くなるとダイオキシソ類濃度も低くなる。そこで、塩化ビニル樹脂の燃焼によって発生する排ガス中塩化水素をアルカリ材(Mg, Caが主成分の化合物)により塩化物として固定化することで、排ガス中の塩化水素濃度を低減させ、ダイオキシソ類生成の抑制を試みた。

塩化ビニル樹脂の熱分解により発生する塩化水素を捕捉するには、脱離瞬時の塩化水素近傍にアルカリ材があることが望ましい。そこで、アルカリ材を直接塩化ビニル樹脂に練りこむことにしたが、塩化ビニル樹脂中の塩素がアルカリ材により脱塩され、着色及び特性に悪影響を与える。一方、アルカリ材と塩化水素との反応性を考えると、粒径が小さいほうが表面積が大きくなり有利である。これらのことから、アルカリ材を湿式粉碎機により1 $\mu$ m程度に微粉碎すると同時に、塩化ビニル樹脂の脱塩を抑えるために、アルカリ材表面を薬剤で処理した<sup>1)</sup>。このアルカリ材を塩化ビニル樹脂に練りこむことで、ダイオキシソ類抑制塩化ビニル樹脂とした。

表1 ダイオキシソ類抑制塩化ビニル樹脂配合割合  
Composition of PVC and dioxin inhibitor

	PVC	可塑剤	アルカリ材	薬剤	薬剤B
No.1	100部	70部	0部	0部	0部
No.2	100部	70部	75部	2.25部	0部
No.3	100部	70部	100部	3部	0部
No.4	100部	70部	150部	4.5部	0部
No.5	100部	70部	100部	6部	3部

ここで、表1に示す配合で試料を作製し、ダイオキシソ類抑制塩化ビニル樹脂の特性試験<sup>1)</sup>(比重(JIS K 7112-A)、硬さ(JIS K 7215)、引張試験(JIS K 6723))を行った結果を表2示す。

表2 特性試験結果

Characteristic examination result of trial production PVC sheet

	比重	硬さ	引張強度(MPa)	破断伸び(%)
No.1	1.21	HDA77	14.7	206.4
No.2	1.41	HDA83	9.6	185.6
No.3	1.46	HDA88	8.3	132.9
No.4	1.55	HDA92	8	63.3
No.5	—	—	8.8	141.8

表2よりアルカリ材添加割合が増すほど、比重・硬さは大きく、引張強度・破断伸びは小さくなる結果となった。また、薬剤Bを添加したNo.5は、脱塩による着色をある程度抑えることができた。

ダイオキシソ類抑制塩化ビニル樹脂の用途展開に関しては、塩化ビニル樹脂を用いた製品の評価基準の一つに、「軟質塩ビコンパウンド」(JIS K 6723)があり、この規格は用途として電線被覆およびホース等を想定したものである。その中で引張特性および耐熱性に関する基準値を設けているが、現状ではその基準値を満たしていない。したがって、現状の特性に見合う何か他の用途展開を考える必要がある。用途展開の方向性を示す一例として、PVCビニルレザーが挙げられる。

表3 ビニルレザーの代用的物性値  
Physical properties of vinyl leather

	車両	かばん	靴	家具	No.5
表面層の構造	非発泡	発泡	発泡	発泡	非発泡
基材の種類	メリヤス	平織り	平織り	メリヤス	—
厚さ(mm)	0.91	1	1.5	0.88	1
重量(g/m <sup>2</sup> )	912	680	1200	521	—
見かけ比重(g/cm <sup>3</sup> )	1	0.69	0.8	0.61	—
引張強度(MPa)	縦	0.83	0.93	2.04	0.5
	横	0.6	0.47	1.36	0.23
破断伸び(%)	縦	33	13	22	31
	横	229	24	25	219
引き裂き強さ(kg)	縦	2.8	1.5	5.7	2.1
	横	3.2	2.1	4.3	1.7
はく離強さ(kg/cm)	1.6	1.1	1.2	0.96	—

表3に代表的なビニルレザー製品の用途別物性値<sup>2)</sup>を示す。一部の用途においては、引張強度および破断伸びについて現状の性能で確保できているものもあり、ビニルレザーとしての用途展開の可能性があったことがわかった。

次に、ダイオキシソ類抑制塩化ビニル樹脂の、塩化水素抑制率の測定を行った。なお、塩化ビニル樹脂100部に対し、アルカリ材50部でほぼ化学当量となる。

図1に燃焼試験装置の概略図を示す。

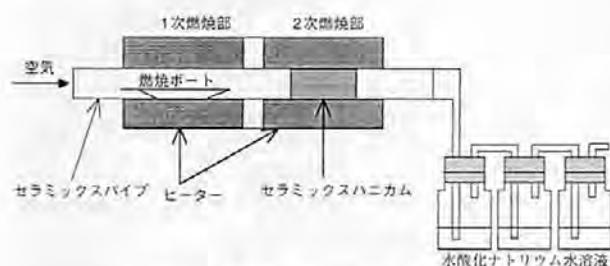


図1 燃焼試験装置の概略図

Schematic diagram of combustion test equipment

試料500mgを一次燃焼部温度350℃、二次燃焼部温度700℃、送風量0.5lit/minとした管状電気炉に入れ、その温度を10分間保った後、25分間で一次燃焼部の温度を700℃とし、30分間燃焼させた。燃焼ガスはバブリング瓶を用いて0.2N水酸化ナトリウム溶液に吸収させた。また、燃焼ポートおよびセラミックスハニカム、セラミックスパイプをイオン交換水で洗浄し、残灰中の塩素濃度測定用の溶液とした。これらの溶液を硝酸で中和した後、沈殿滴定法を用いて硝酸銀で滴定し、試料1g当たりの塩化水素発生量および残灰中の塩化水素換算量を求めた。その結果を表4に示す。

表4 塩化水素抑制率  
Hydrogen chloride suppression rate

	塩化水素発生量 mg/g	残灰中塩化水素量 mg/g	抑制率 %
No.1	326.9	1.0	-
No.2	65.3	157.7	70.7
No.3	13.2	190.8	93.5
No.4	4.7	164.7	97.2

この試験結果から得られた塩化水素総量は、表1から計算で求められる塩化水素総量343, 236, 214, 180mg/gの約95%であり、残り約5%は未分解物と考えられ、この結果は妥当な値と考えられる。ここで、抑制率は(残灰中塩化水素量)/(残灰中塩化水素量+塩化水素発生量)として求めた。その結果、アルカリ材添加率が増えるに従い、No.2試料で71%、No.3試料で94%、No.4試料で97%と塩化水素抑制率も増えている。しかし、これ以上添加量を多くしても、塩化水素抑制率はあまり変わらないこと、また、塩化ビニルとしての特性の劣化から、ダイオキシン類抑制試験用塩化ビニルシートのアリカリ材添加割合は150部を最大とした。

### 3. ダイオキシン類抑制試験

#### (1) 試料作製

本研究ではアルカリ材のダイオキシン類発生抑制効果を調べるため、表5に示す成分を調整したRDF(固形燃料)を作製した<sup>3)</sup>。これは都市ごみの乾物性状を模擬したものである。RDFの基本組成は紙、木材、小麦粉、プラスチックで構成し、可能な限り塩素および銅を含まない材料を選定した。紙は酸素漂白紙、木材は梱包材用米松、小麦粉は無塩小麦粉、プラスチックはバージンPE樹脂の各粉末とし、これらの材料にアルカリ材の配合量を変えた塩化ビニル樹脂を加えた。原材料は、成分の均一性を高めるためにロータリカッターにより、紙を1.0mm以下、木材を1.5mm以下に微粉碎し、小麦粉、PEおよび1.0mm以下に微粉碎したアルカリ材添加塩化ビニル樹脂を加え混合攪拌した後、含水率が10%になるように蒸留水を加え、均一に混合した。RDFへの成形は、リングダイ式成形機により、φ11mmのRDFを作製した。また、燃焼試験には、RDFを再粉碎した後、ポリエチレンをラミネートした紙袋に5.0g秤量し、シーラーで封じたものを試料とした。

表5 RDF組成割合  
RDF composition rate

	RDF1		RDF2		RDF3	
	Blank		アルカリ材 75部		アルカリ材 150部	
紙(無漂白紙)	38		35		32	
厨芥(小麦粉)	15		15		15	
木(Cl free)	20		20		20	
PE	20		20		20	
PVC	4	7	4	10	4	13
可塑剤	2.8		2.8			
アルカリ材	—		3			
薬剤	—		0.09			

#### (2) 試験炉

試作炉(傾斜型電気管状炉)全景を図2に示す。設計は、廃棄物焼却施設の構造・維持管理基準で示されている燃焼温度800℃以上、燃焼排ガス滞留時間2秒以上、CO濃度100ppm以下で燃焼できることを前提に進めた。試作炉の燃焼管にはムライトチューブ(内径135mm×1000mm)を4本つなぎ合わせ全体の長さを4mとし、ムライトチューブを外周から管状ヒーターで外部加熱することで実炉の温度場を模擬できる形式とした。炉は一次、二次燃焼部に分け、また燃焼ガスが逆流して炉入口から系外に流出しないように約12度の傾斜をつけて設置し、試料投入位置は入口側か



図2 試験炉全景  
Panoramic view of test furnace

ら約40cmの箇所とした。

二次燃焼部は燃焼排ガスの混合を良くし、完全燃焼(CO濃度100ppm以下)させるため図3に示す燃焼促進用バッフルを設置した。燃焼促進用バッフルAおよびBをあわせて26枚使用し、通過断面積はいずれも円筒断面積の1/10程度としているので、バッフル通過時に燃焼ガス速度が約10倍と速くなり十分な混合が可能となっている。一次および二次燃焼部の有効容積は約8.6ℓおよび34ℓとなっている。ここで、試料RDF1のブランクについて空気比2で焼却処理した場合、必要空気量は $8.3\text{m}^3\text{N/kg}$ 、排ガス量は $8.8\text{m}^3\text{N/kg}$  ( $38\text{m}^3\text{N/kg}$  at  $900^\circ\text{C}$ )となり、一次、二次燃焼部をあわせた燃焼排ガス滞留時間は約4秒であり、試験条件として十分な滞留時間である。また、そのときの排ガス中の塩化水素濃度は $1750\text{mg/m}^3\text{N}$ となる。

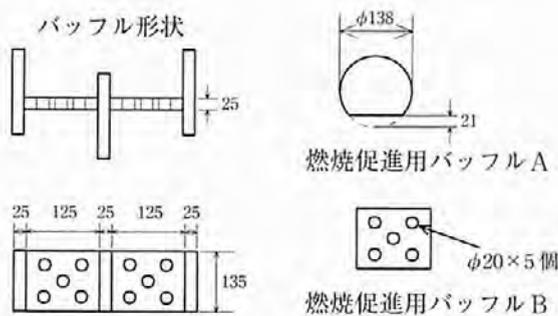


図3 燃焼促進用バッフル形状  
Baffle shape to facilitate combustion

### (3) ダイオキシン類抑制燃焼試験

#### ①試験方法

試験は、炉をヒーターで $850^\circ\text{C}$ に昇温した後、炉内

に試料を25秒間隔で投入し( $720\text{g/h}$ )、排ガス酸素濃度が約12%となるように排気ファンを調整した。約1時間後、投入された試料が定常に燃焼していることを確認し、ダイオキシン類等の測定を開始した。図4に試験装置の概略図および温度測定位置、排ガス測定位置を示す。排ガス中 $\text{O}_2$ ・CO濃度、および各温度はデータロガーに記録した。ダイオキシン類のサンプリング・分析は外部に委託した。

ダイオキシン類の再合成(デノボ合成)を避けるため、炉出口にて排ガスの急冷を行なう冷却装置を取りつけた。しかし、排ガス冷却装置で冷水を使用した場合、排ガス冷却装置内の壁面温度は $50^\circ\text{C}$ 前後となって、排ガス中の水蒸気が結露し、ここに塩化水素が吸収され(塩酸が生じる)、排ガス中の正確な塩化水素濃度を計測できないことがわかった。そこで、冷却を冷水から温水(約 $80^\circ\text{C}$ )に変更し、また配管・測定部を保温し測定口付近の温度が $100^\circ\text{C}$ 前後となるようにし、排ガス中の水分の結露(塩酸の凝結温度： $72^\circ\text{C}$ )を防

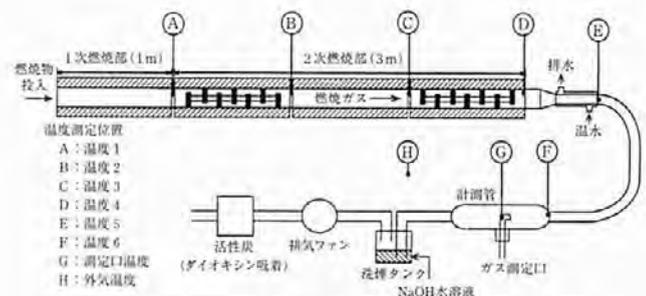


図4 試験装置概略図および温度・排ガス測定位置  
Schematic diagram of test equipment and temperature and exhaust gas measurement position

いだ。さらに、ダイオキシン類の量そのものは、基本的に少ないものであるため、炉内のコンタミが測定結果に大きな影響を与える恐れがある。そこで、各試験が終了するごとに管状炉内、冷却部分および配管等の清掃を行なうとともにバッフルを全て交換した。

②試験結果

図5にRUN1(アルカリ材無添加)での経過時間における燃焼状態(温度・排ガス濃度)を、図6にアルカリ材配合量とダイオキシン類毒性当量および塩化水素濃度との関係を示す。

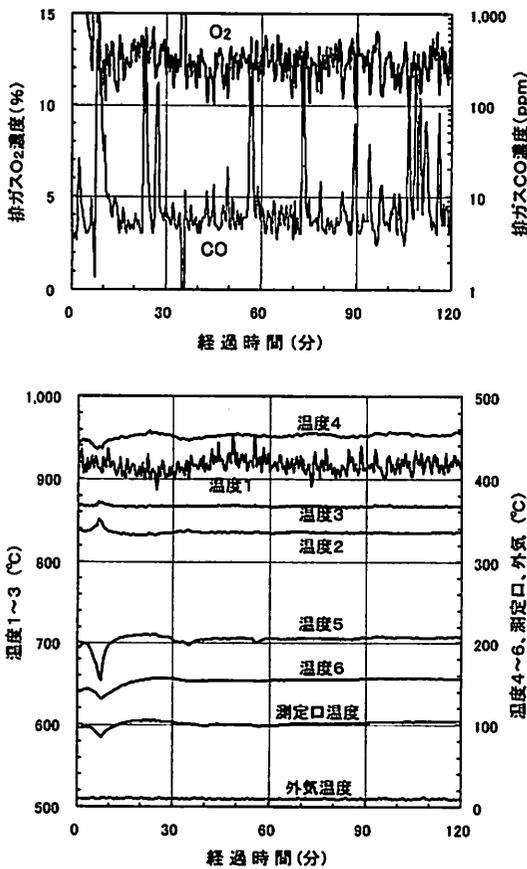


図5 燃焼状態(RUN1)  
Combustion state (RUN1)

図5のRUN1の各測定点における燃焼状態において、酸素濃度は12%前後であり、一酸化炭素濃度は8ppmをベースに数100ppmのピークが出ている。これは試料を25秒間隔で投入しているため若干のバラツキは生じるが、各測定点における温度は安定している。各試験における燃焼状態(測定値の平均値)は、排ガス中酸素濃度11.2~12.5%、一酸化炭素濃度4~26ppm、一次燃焼部出口温度916~954℃、二次燃焼部温度850℃前後、排ガス測定口温度100℃となっているため、ダイオキシン類生成に大きな影響を与える変動とはなっていないと考えられる。

試験結果から、アルカリ材配合0, 75, 150部の場合、排ガス中の塩化水素濃度は表2の抑制率から計算すると、1025, 387, 31mg/m<sup>3</sup>Nとなるが、実測値は1205, 385, 50mg/m<sup>3</sup>Nとなっており、排ガス中の塩化水素濃度については計算値と実測値は大きく変わらない。

また、それぞれのダイオキシン類毒性当量は1.6 ng-TEQ/m<sup>3</sup>N, 0.19ng-TEQ/m<sup>3</sup>N, 0.0015ng-TEQ/m<sup>3</sup>Nとなっており、アルカリ材の添加によりダイオキシン類の生成が大きく抑制されることが検証された。飛灰中の銅による触媒効果により、銅濃度がダイオキシン類生成に大きく関与する<sup>4)</sup>ことから、焼却灰の分析を行った結果、銅濃度は50~100mg/kgであり、本実験においてダイオキシン類生成に対する銅の影響は少ないものと思われる。

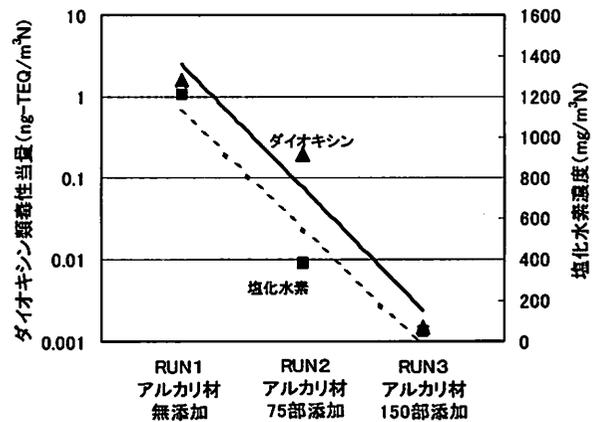


図6 アルカリ材配合量とダイオキシン類毒性当量および塩化水素濃度との関係

Variation of dioxin toxicity equivalent quantity and hydrogen chloride concentration with alkali material mixture

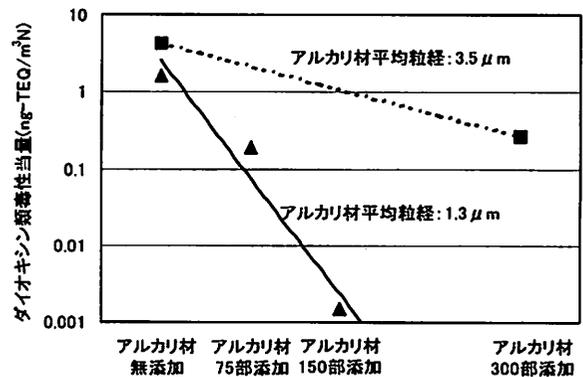


図7 アルカリ材粒径の違いによるダイオキシン類毒性当量

Dioxin toxicity equivalent quantity in relation to particle size of alkali materials

また、図7にアルカリ材粒径の違いによるダイオキシン類毒性当量を示す。これより、アルカリ材の粒径が $3.5\mu\text{m}$ で300部配合した場合、ダイオキシン類毒性当量は $0.27\text{ng-TEQ}/\text{m}^3\text{N}$ であった<sup>5)</sup>のに対し、今回使用した $1.3\mu\text{m}$ は粒径が小さく表面積が大きくなったため、75部配合した場合に $3.5\mu\text{m}$ の300部配合の場合と同等の抑制効果が得られており、添加量を少なくしても良好な抑制効果が得られることがわかった。さらに、ダイオキシン類と塩化水素の関係は、塩化水素濃度の低下により、ダイオキシン類生成は大きく低減されることがわかった。

#### 4. まとめ

塩化ビニル樹脂用ダイオキシン類抑制剤の開発を行ない、燃焼試験によるダイオキシン類抑制効果の検証を行った結果、以下の成果が得られた。

アルカリ材を湿式粉碎機により $1\mu\text{m}$ 程度に微粉碎すると同時に、表面を薬剤で処理することで、アルカリ剤を直接塩化ビニル樹脂に練りこんでも、脱塩による着色をある程度抑えることが出来、練り込みによる特性の低下は見られるが、現状の性能では、ビニルレザーへの用途展開の可能性があるとわかった。

RDF中の塩化ビニル樹脂100部に対してアルカリ材を150部添加にすることで、ダイオキシン類毒性当量は大幅に低減され、アルカリ材添加による抑制効果が検証された。また、ダイオキシン類と塩化水素の関係は、塩化水素濃度の低下により、ダイオキシン類毒性当量は大きく低減されることがわかった。

アルカリ材を微粉碎し表面積を大きくすることで、ダイオキシン類抑制効果が高くなり、添加量を少なくしても良好な抑制効果があることがわかった。

#### 謝 辞

本研究は、平成13年度即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業「ダイオキシン類発生抑制塩化ビニル樹脂の実用化技術の開発」の一環として、当研究所をはじめ立命館大学、用瀬電機(株)、住吉金属(株)、大貴工業(株)が実施したものである。また、管理法人として研究の取りまとめに努力された学校法人立命館および研究を推進するにあたり協力・助言をいただいた総括研究代表者立命館大学工学部教授吉原福全氏、立命館大学エコ・テクノロジー研究センター長平岡正勝氏をはじめ関係各位に感謝の意を表します。さらに、ダイオキシン類の分析について、大阪府立環境情報センター服部幸和氏以下多くの方々にお世話になったことに謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 平成13年度即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業 ダイオキシン類発生抑制塩化ビニル樹脂の実用化技術の開発 成果報告書 (2003)
- 2) 化学便覧応用化学編第5版, 日本化学会編集, II-464, 丸善 (1995)
- 3) 平成12年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構共同研究 環境負荷抑制対策対応廃棄物エネルギー利用促進研究 成果報告書 (2002)
- 4) 平岡正勝, 岡島重信: ダイオキシン類削減対策の手引き, 118, 環境新聞社 (1998)
- 5) 井本泰造, 宮内修平他: 大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, 126 (2002)

## 羊毛クチクル分解酵素NS-11による羊毛ニット糸の防縮加工

*Improving Shrink-Proofing of Wool Knitting Yarn  
Using Wool Cuticle Degrading Enzyme NS-11*

高塚 正\* 木村 和臣\*\* 上甲 恭平\*\*\*

Tadashi Takatuka Kazutomi Kimura Kyohei Joko

井上 一成\*\*\*\* 松浦 明\*\*\*\*\* 荒井 基夫\*\*\*\*\*

Kazusige Inoue Akira Matsuura Motoo Arai

宮本 武明\*\*\*\*\*

Takeaki Miyamoto

(2003年7月15日 受理)

Optimum conditions of the felt- and shrink-proofing processing with an enzyme for wool knitting yarns were examined using wool cuticle degrading enzyme NS-11. Raw knitting yarns were treated with a mixture of the enzyme and hydrogen peroxide or with a solution of the enzyme. Feltability and shrinkage tests were performed with the Aachen Felt Ball Tester. Processing by the mixture of the enzyme and hydrogen peroxide effectively decreased the feltability of loose wool. The enzyme treatment greatly improved shrink-proofing of pre-chlorinated loose wool.

キーワード：防縮，羊毛クチクル分解酵素，羊毛ニット糸，フェルト性，過酸化水素

## 1. 緒言

フェルト収縮は羊毛繊維の表面特性に依存する羊毛繊維製品特有の収縮挙動である。このフェルト収縮を抑制する方法として多くの方法が知られているが、主に用いられている方法は塩素系酸化剤によるクチクル層の改質および樹脂によるマスキングである<sup>1-4)</sup>。

ところが、最近の環境問題の高まりから排液中の吸

収性有機ハロゲン(AOX)が問題となる塩素系薬剤による防縮加工方法の見直しが迫られ、それに替わる防縮加工の実用化研究が盛んに行われるようになった。その一例として酵素による防縮加工がある。酵素による防縮加工は古くから知られているものの、研究が盛んに行われたのはこの10数年である<sup>5,6)</sup>。しかし、多くの酵素が試験されたが実用的に満足する成果は見いだされていない。

そこで、我々は羊毛繊維の改質目的に合致する酵素を産出する微生物の検索を行い、羊毛クチクル分解酵素NS-11を見だし、試験した結果、1) ウールケラチンへの大きい作用に比較して、ミルクカゼインへの作用は小さかった、2) 高次構造を保持した羊毛ケラチン基質へは作用が小さく、無定型性のケラチンへの作用は大きかった、3) 過酸化水素と併用すると、無定型ケラチン基質に対する酵素分解は促進されたが、

\* 生産技術部 繊維高分子加工グループ

\*\* 元 大阪府立産業技術総合研究所

\*\*\* 京都女子大学 家政学部

\*\*\*\* 元 東亜紡織株式会社

\*\*\*\*\* 元 天野製薬株式会社

\*\*\*\*\* 大阪府立大学農学部

\*\*\*\*\* 松江工業高等専門学校

羊毛繊維の高次構造を保持した粉碎羊毛基質に対しては顕著な分解促進は見られなかった、4)しかし本酵素処理後の羊毛表面はクチクルの一部が脱落し、クチクルエッジが削られていたがフィズリル化は見られなかったことなどを報告した<sup>7,8)</sup>。これらのことから酵素NS-11の減量効果は小さいが防縮効果はあるものと予想された。そして、学生服用羊毛サージ織物に酵素NS-11/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>処理を適用して引張り強さなどの物性値を低下させずにIWS緩和収縮率3%未満、フェルト面積収縮率5%未満の基準値を達成できた。因みにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>単独および既存プロテアーゼ酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>併用処理では洗濯により生地損傷が激しく、防縮性も不十分であった<sup>8)</sup>。

本報告では、酵素NS-11を用いて羊毛糸を酵素単独および酵素/過酸化水素同浴処理を行い、その防縮効果について検討した。

## 2. 実験

### (1) 試料

市販ニット用ソ毛双糸(2/48, S250/Z500, 平均繊度21.5 $\mu$ m; 以下未処理原糸と呼ぶ)と東亜紡織製ニット用軽塩素加工ソ毛双糸(2/48, S260/Z500, 平均繊度21.5 $\mu$ m; 以下軽塩素加工糸と呼ぶ)の2種類のニット糸を用いた。

酵素は既報<sup>7)</sup>の粗酵素NS-11を使用した。その他の薬品は試薬特級品を精製せずに使用した。

### (2) 酵素処理方法

#### (A) 酵素溶液

酵素溶液は、pH8.0に調整したリン酸・酢酸・ホウ酸系0.5N緩衝液で酵素が5g/L, 非イオン界面活性剤(リポノックス)が2g/Lとなるように調整した。酵素/過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)溶液は、処理直前に同一酵素濃度の酵素溶液に過酸化水素濃度2.8, 4.9, および5.6% w/vとなるようにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を加えて調整した。

#### (B) 処理方法

酵素処理は加工中にフェルト収縮を起こさないよう、X型のアクリル板枠に糸5gを巻き、広口瓶(0.5L)に入れて広口瓶を横倒にして振とうすることで行った。条件は浴比1:50とし、37℃で18時間処理後、さらに50℃で7時間行った。処理後直ちに80℃に昇温して酵素を失活させ、水洗、乾燥した。

### (3) 防縮評価法

防縮性の評価には、アーヘンフェルトボール試験機(IWTO-20-69E)を使用した。まず、オープンエンド精紡機用の開織ローラに酵素処理後の糸2gを徐々

に供給して、一本一本の単繊維に開織、わた状にした。この繊維1gを良く捌いて両手で軽く丸めて、蓋付きビーカー(蒸留水50cc入り)に入れ、約1時間(10,000回)3次元振とうすることでフェルトボールを形成させた。形成されたボールを試験機より取り出し乾燥した後、ボール径を測定した。未処理羊毛よりも処理羊毛のボール径が大きくなればフェルト性が失われ、防縮性が向上するとして評価した。

### (4) 単繊維および糸の引張強伸度測定<sup>9,10)</sup>

酵素処理前後の単繊維および糸をJIS L 1081羊毛繊維試験方法に準じ、乾湿両状態で強伸度測定した。単繊維の乾燥状態での引張強伸度測定は、テンシロンII型(東洋測器製)を用い、20℃, RH65%の標準状態で行った。湿潤状態での測定は、20℃の水中に試料を1時間以上浸漬放置し十分に湿潤させた後、20℃, RH65%の標準状態で行った。いずれも引張り速度8mm/分で行った。単繊維の測定は試料から単繊維を取り出し、測定長が長さ2cmになるよう台紙に接着、400倍の光学顕微鏡で直径を測定し、ほぼ同じ直径(直径22 $\mu$ )の繊維を測定した。

糸の測定も単繊維と同様に乾燥状態および湿潤状態で測定した。測定は、装置にインストロン試験機を用い、試長200mm, 引張速度200mm/分で行った。

### (5) FTIR-ATR測定

測定装置は日本分光工業製のFTIR-200型と付属のATR-500M型(入射角45°固定式)を用い、反射板結晶はKRS-5を用いた。測定方法は試料糸を厚紙台紙(巾1cm×長さ5cm)の長さ方向に糸間に空隙ができないよう平行に巻いて作製し、測定面に十分に圧着固定して測定した。

## 3. 結果と考察

### (1) 未処理羊毛繊維に対する酵素作用

表1に酵素および酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系で処理したニット原糸のフェルトボール径と乾および湿状態の引張破断強伸度を示した。表1より、まず酵素単独処理であるサンプルNo.2は、フェルトボール径が未処理のそれとかわらず防縮効果は認められない。このことは、前報<sup>7,8)</sup>で観察したクチクル細胞の脱落あるいはエッジの損傷は収縮抑制には不十分であることによると考えられる。また、乾および湿強伸度においても酵素処理の影響はないと思われる。これらのことから、酵素NS-11は高次構造を保持した羊毛繊維に対してはほとんど作用していないと考えられる。

一方、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>併用処理したサンプルNo.3~5では、

表1 ニット原糸の酵素処理と過酸化水素の影響  
Effect of hydrogen peroxide on the enzyme-treatment of raw yarn for knit

Sample No. & Name	Felt ball (mm <sup>φ</sup> )	DRY		WET	
		Strength(N)	Elongation(%)	Strength(N)	Elongation(%)
1.Untreated origin <sup>a)</sup>	23	3.19	16.7	2.87	47.5
2.Enzyme <sup>b)</sup>	24	2.93	15.8	3.04	46.1
3.Enzyme/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	28	2.85	25.8	2.97	62.9
4.Enzyme/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>d)</sup>	30	2.86	19.4	2.09	63.0
5.Enzyme/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>e)</sup>	*	2.72	13.6	1.67	64.0
6.Enzyme/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ;Enzyme <sup>f)</sup>	34	2.87	15.7	2.45	60.2

(a) Raw knitted yarn

(b) 1<sup>st</sup> step 37°C, 18hr. 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> step 50°C, 8hr(c) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 2.8%w/v. 1<sup>st</sup> step 37°C, 8hr. 2<sup>nd</sup> step 50°C, 8hr.(d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 4.2%w/v. 1<sup>st</sup> step 37°C, 8hr. 2<sup>nd</sup> step 50°C, 8hr.(e) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 5.6%w/v. 1<sup>st</sup> step 37°C, 8hr. 2<sup>nd</sup> step 50°C, 8hr.

(f) process (c) and then process (b)

\* measurement impossible due to fiber-breakdown

表2 軽塩素加工ニット糸の酵素処理時間の影響  
Effect of the time on the enzyme-treatment of mild chlorinated yarn for knit

Sample No. & Name	Felt ball (mm <sup>φ</sup> )	DRY		WET	
		Strength (N)	Elongation(%)	Strength(N)	Elongation(%)
7.mild chlorinated origin <sup>g)</sup>	29	2.69	15.9	3.21	49.6
8.mild chlorinated,Enzyme <sup>h)</sup>	38	3.08	7.8	2.59	46.0
9.mild chlorinated,Enzyme <sup>i)</sup>	39	2.87	8.1	2.88	49.0

(g) Untreated by Enzyme.

(h) Treated by Enzyme at 37°C for 27hr.

(i) Treated by Enzyme at 37°C for 55hr.

わずかであるが防縮効果が認められ、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度が2.8%でフェルトボール径28mm、4.6%で30mmとなった。しかし、5.6%濃度では繊維の損傷が激しく、繊維が短くちぎれ測定不能であった。また、これら試料の強伸度は、2.8%濃度では乾強度が若干低下するものの、湿強度はほとんど変化がない。しかし、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度が高くなると乾、湿ともに強度は低下している。一方、伸度は乾および湿ともに全般的に増加している。このように酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系処理では、過酸化水素濃度が大きくなるに従い繊維内部にも作用がおよび、繊維は損傷するようである。

次に、酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系処理での酵素の作用を確かめるため、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度2.8%処理試料をさらに酵素単独溶液で再度処理を行った。その結果をサンプルNo.6とし

て表1に示したが、強伸度では湿強度および乾伸度が若干低下したものの、フェルトボールはこれまで最も大きい34mmが得られ、酵素が主に繊維表面に作用していることが推察された。

## (2) 酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系処理糸のFTIR-ATR

次に、酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>併用処理による繊維表面での化学変化をFTIR-ATRにより調べた。その結果を未処理羊毛と併せて図1に示す。酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>併用処理糸では1040cm<sup>-1</sup>と1170cm<sup>-1</sup>に鋭いピークが認められた。これらの吸収はシステイン酸の特性吸収であり、クチクル表面のシスチンが酸化分解されたことを示すものである。このように、酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>併用処理では繊維表面のシスチンが酸化分解を受け、その部分に酵素が作用したものと考えられる。

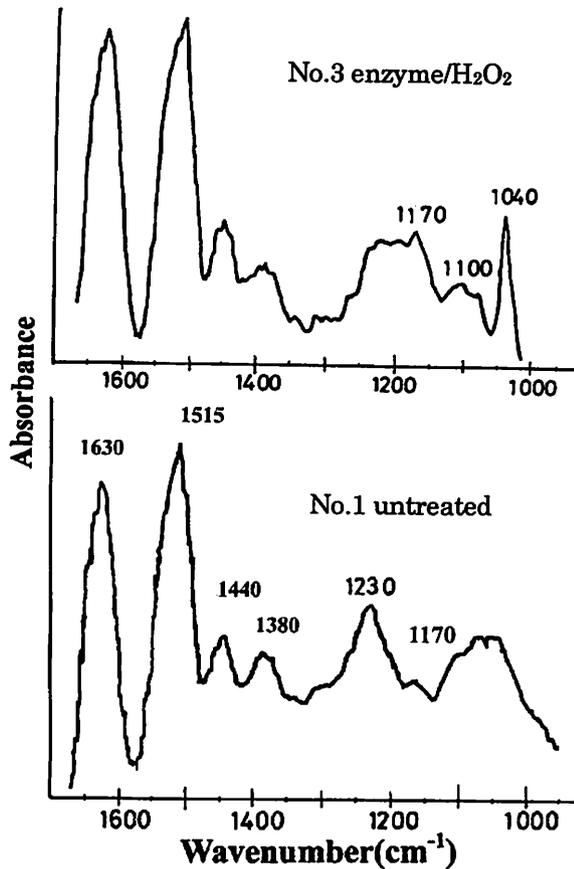


図1 未処理と酵素/過酸化水素併用処理羊毛のFTIR-ATRスペクトル  
FTIR-ATR spectrum of wool untreated (No.1) and enzyme/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treated (No.3)

### (3) 酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系処理系の強伸度曲線

酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>併用処理が繊維内部にどのように作用しているかを知るため、酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>併用処理系より取り出した単繊維の乾および湿状態での引張強伸度曲線を測定し、その結果を図2および図3に示す。図2の原系より取り出した未処理羊毛繊維(サンプルNo.1)では、フック弾性領域から降伏領域への変換点が滑らかな曲線を描き、傾斜の急なポスト降伏領域が観察される。一方、サンプルNo.3の酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(2.8%)系処理系では、降伏点で応力緩和が起きているように折れ線となり、さらに、降伏領域ではジグザクの増減線を描いている。これは、繊維の伸長下で接着界面のズレにより応力の分布に不均一性が生じた結果であると考えられる。このことから、酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>併用処理はコルテックス細胞間およびクチクル細胞とコルテックス細胞間に存在するジスルフィド(-SS-)結合の少ない細胞膜複合体中の $\delta$ 層の分解に関与しているものと推察される。

また、図3に示された湿状態の曲線では、サンプル

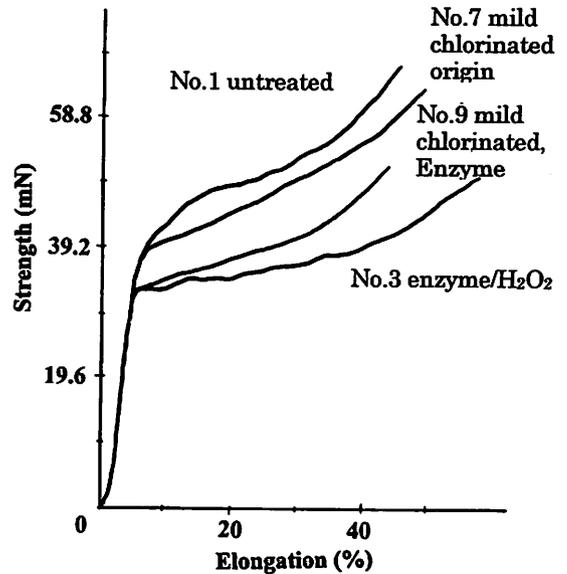


図2 乾燥羊毛の強伸度曲線  
Stress Strain curve of wool (DRY)

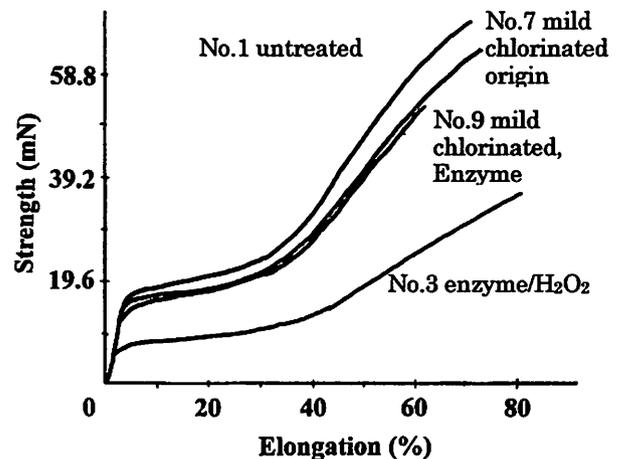


図3 湿潤羊毛の強伸度曲線  
Stress Strain curve of wool (WET)

No.3の曲線は、フック弾性領域から降伏領域への変換点が滑らかな曲線を示し、降伏領域後もなめらかな曲線を描いている。これは、水分の侵入により繊維組織が膨潤し、応力分布の不均一性が解消されたためと考えられる。しかし未処理繊維の曲線と比べ降伏点強度が著しく低下し、かつポスト降伏領域での直線の傾きが小さくなっている。これまでに強伸度特性と羊毛繊維構造との関係については多くの報告がなされており、十分に湿潤した羊毛繊維のフック弾性領域では、 $\alpha$ -結晶の弾性的変形が主として起こるとされている。続く降伏領域では $\alpha$ -ヘリックスの伸長とともにケラチン分子鎖が繊維軸方向に引き延ばされ、ポスト降伏領域ではケラチン分子鎖間が引き延ばされると考

えられている。これらのことから、酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>併用処理は、細胞膜複合体だけでなく、コルテックス細胞内部のジスルフィド結合やポリペプチド鎖をも分解しているものと考えられる。

#### (4) 軽塩素化加工糸に対する酵素作用

これまでの結果からも明らかなように、酵素NS-11は羊毛繊維表面をある程度酸化分解してやれば酵素が働くことから、軽塩素前処理羊毛に対する酵素作用について検討した。因みに塩素でスケールのケラチン結合を損傷させた後に、酵素加工することで繊維表面から脱スケールできることは知られているが、今回は軽塩素化であり、SEM観察等ではほとんど変化が見られない加工糸を試料とした。酵素処理条件は未処理糸のそれに準じて、得られた結果を表2に示した。

まず、軽塩素加工糸のフェルトボール径は29mmであり、酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2.8%)併用処理糸とほぼ同じであった。それに対し、酵素処理時間にかかわらずフェルトボール径は38mmあるいは39mmを示し、明らかに酵素が作用し、防縮性が向上したことが認められる。また、酵素作用は、処理後の湿強度で約20%、乾伸度で10%ほど低下させた。

図2および図3に軽塩素加工糸より取り出した単繊維の強伸度曲線を併記した。まず、乾燥状態(図2)での軽塩素加工単繊維(サンプルNo.7)は、フック弾性領域から降伏領域への変換点は曲線を描かず、降伏領域以降では未処理単繊維のそれとほとんど変わらないことが観察される。酵素処理された単繊維では、降伏点強度の低下、切断伸度の低下が認められた。一方、湿润状態(図3)ではサンプルNo.9の酵素処理単繊維の切断強伸度が低下するものの、軽塩素加工単繊維および酵素処理単繊維のいずれも未処理単繊維の曲線とほぼ同じ挙動を示した。

これらのことから、軽塩素加工糸に対する酵素作用は、繊維内部の細胞膜複合体領域等に作用するものの、主に繊維表面に働いていると考えられる。

## 4. 結 言

本研究では、羊毛繊維の有用な酵素加工をめざし創製した酵素NS-11の防縮加工ニットへの適応性について検討した。

酵素NS-11は、高次構造を保持した未処理羊毛繊維に対してはほとんど防縮効果を示さなかった。そこで、酵素/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>併用処理を試みたところ、酵素は過酸

化水素により作用を受けた部位、特に繊維表面付近に働くことによって防縮性の向上が認められた。しかし、過酸化水素の作用は繊維表面にとどまらず、 $\alpha$ -結晶およびマトリックスにおよび、ジスルフィド結合やケラチン分子鎖を酸化分解した。また、あらかじめ繊維表面を改質した軽塩素加工糸に対しても酵素処理を行ったところ、酵素は繊維表面に作用し防縮性が向上した。これらのことから、この酵素は酸化剤とともにできるだけ繊維表面にだけ作用するような条件下で処理を行うように用いれば、物性低下を伴うことなく防縮加工に有効であり、実用化が期待される。

## 謝 辞

この研究は大阪府産学官共同研究事業の一環として行った研究の一部をまとめたものである。本共同研究に積極的なご参画を頂きました参加企業の皆様に深甚なる謝意を表すとともに、FTIR-ATRによる測定については当研究所の住好一主任研究員並びに、羊毛繊維の強伸度測定および構造については群馬大学の新井幸三名誉教授の適切な助言に対し感謝する。

## 参考文献

- 1) K. Baird, and R. A. Foulds: Textile Res. J., **40**, 628 (1970)
- 2) K. Baird, and R. A. Foulds: J. Text Inst., **64**, 328 (1973)
- 3) J. E. Algie, K. Baird, R. A. Foulds and V. N. Robinson: Textile Res. J., **44**, 767 (1974)
- 4) K. Kawahara: J. Text. Mach. Japan (Japanese Ed), **34**, 175 (1981)
- 5) R. Leven, Y. Cohen and D. Barkai: J. Soc. Dyers Col., **112**, 6 (1996)
- 6) H. Nolte, D. P. Bishop and H. Hocker: J. Text. Inst., **87**, 212 (1996)
- 7) T. Takatsuka, Y. Hamano, A. Matuura, K. Joko, K. Kimura, T. Miyamoto and M. Arai: Seibutsu-kogaku Kaishi, **76**, 43 (1998)
- 8) T. Takatsuka: Sen-i Gakkaishi (Japanese Ed), **55**, 155 (1999)
- 9) F. J. Wortmann, H. Zahn: Textile Res. J., **64**, 737 (1994)
- 10) M. Feughelman: Textile Res. J., **64**, 236 (1994)

... the ... of ...

# ゼオライトを利用した各種ガスの吸着除去

## Removal of Various Gas Adsorbed by Zeolite

稲村 偉\* Sebastian Diaz de la Torre\*\*  
Suguru Inamura

宮本 敬\* 西川 義人\* 宮本 大樹\*\*\*  
Kei Miyamoto Yoshito Nishikawa Hiroki Miyamoto

川崎 二郎\*\*\*\* 佐竹 博行\*\*\*\* 加藤 泰三\*\*\*\*\*  
Jiro Kawasaki Hiroyuki Satake Taizo Kato

(2003年7月15日 受理)

Optimal zeolite for absorption of various gases was estimated by computer simulation as a first step for designing a filter device using a zeolite honeycomb. The zeolite honeycomb reinforced with carbon fiber was produced successfully by the extrusion casting method. The character of small pressure loss and large effective surface area was obtained by this zeolite honeycomb. With these computer simulation results, we tried to remove water, an organic solvent, a toxic substance, etc. using the zeolite honeycomb. Highly efficient water and p-xylene removal were obtained by 4A and FAU-type zeolite honeycomb, respectively. Computer simulation indicated that FAU-type zeolite provides a high removal efficiency for dioxin. The model molecule of dioxin was efficiently removed by a FAU-type zeolite honeycomb.

キーワード：ゼオライト，吸着，ハニカム，コンピュータシミュレーション，ダイオキシン

### 1. はじめに

ゼオライトには、吸着特性、イオン交換特性、その他特性に優れたものが多量存在し、吸着剤、脱着剤、分離剤、触媒等に利用されている。ゼオライトは三次元的に連結した細孔(0.3~1.3nm)を持った構造を取り、細孔径以下の分子を吸着する吸着剤として有用である。結晶構造は、多量あるシリカ(SiO<sub>2</sub>)の基本骨格構造に、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が一部置き換わった構造であり、Si<sup>4+</sup>がAl<sup>3+</sup>に置換したことによる不足電荷を他の陽イオン(Na, Ca, など)の存在により補う。その陽イオンの種類によってゼオライトの性質は変化

する。また、Si/Al比によっても性質は大きく変わる。一般に、Si/Al比が小さくアルミナ成分が多いと親水性を示し、大きいと疎水性を示す<sup>1)</sup>。このようにゼオライトは多量の性質を持ったものが存在し、使用目的によって選択される。

ゼオライトは、種類も多く性質も多岐にわたるので、各種のガスを最適に吸着するゼオライトを実験により探索するには、あまりにも効率が悪い。このような場合、コンピュータで種々の条件でシミュレーションを行い、吸着能力の高いゼオライトを選択して実験を行うことにより、開発の効率化が図れる。

ゼオライトによるガスの吸着除去は、一般に顆粒状のものをカラムに充填して利用されるが、ガスの通過抵抗が大きく圧力損失が高くなり、さらに顆粒相互の摩擦による粉化や飛散が問題となる。ゼオライトをハニカム状に一体成形できればこれらの問題が解決可能となる。当研究所では、炭素繊維を添加して補強するゼオライトハニカム成形技術を開発した<sup>2)</sup>。

本研究では、ゼオライトの吸着特性を利用した各種ガスの吸着除去をコンピュータシミュレーションによ

\* 材料技術部 無機新素材グループ  
\*\* Advanced Materials Research Center (Mexico)  
\*\*\* 材料技術部 ファインセラミックスグループ、  
現ニュー・エコ・マテリアル株式会社  
\*\*\*\* 株式会社カワタ  
\*\*\*\*\* 株式会社環境セラミックスリサーチ

り検討した。その結果を基に、吸着特性が高いと推定されるゼオライトを用いてハニカムを作製して、吸着実験を行った。特に、有毒物質のダイオキシンに関しても検討した。これらの結果を報告する。

## 2. コンピュータシミュレーション

ゼオライトによる各種ガスの吸着除去において用いたコンピュータシミュレーションシステムは、ワークステーションとしてSilicon graphics社のIndigo2, ソフトウェアとしてMolecular simulations社(現Accelrys社)のCerius2である。吸着能力の高いゼオライトを推定するには、ゼオライトの結晶構造および被吸着分子を力場“Universal Force Field 1.0”<sup>3)</sup>を用いて作製し、Cerius2のモジュールソフト“Sorption”を用いて被吸着分子のモデルを分子動力学法により自由運動させて検討した。

基本的なゼオライトの一種、5A(LTAタイプ)の構造を図1に示す。ゼオライトの骨格構造を見やすくするため、原子同士の結合を線で表した。全体の中心にsodalite構造が存在し、周囲に8個のcavityが存在する。この結晶に対して種々のガスで吸着シミュレーション

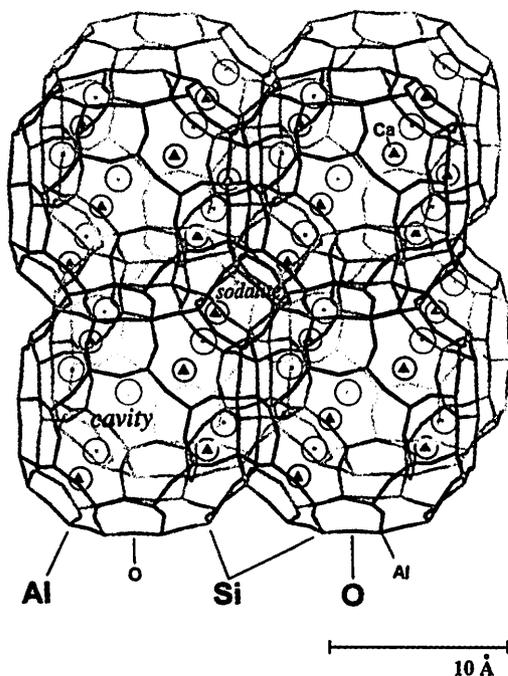


図1 ゼオライト5Aの単位格子(体心の位置にsodalite構造が存在し、上下、左右、前後につながり、それらの隙間が8個のcavityとなり、その空間に分子が侵入する。)

The unit cell of zeolite-5A. (Composed of 8 cavities and 8 sodalite cages. One full sodalite is at the center of the framework.)

を行ったが<sup>4)</sup>、最も吸着能力が高かったのは水であった。交換性イオンであるCaを他のMg, Zn, Fe, Ti, Co, Cu, Na, Li等のイオンに置換した場合について、炭酸ガスとアンモニアの分圧を0.1~400kPaまで変化させて吸着シミュレーションを行った結果を図2に示す。(a)では、ゼオライトの単位格子あたりに吸着する炭酸ガスの分子数を測定して吸着能力を比較した。Caを他のイオンで置換した場合、Caと比較していずれの場合も吸着分子数が増加して吸着能力が増したことを示している。特にLiの場合最も高い吸着能を示した。図2(b)にはアンモニアガスについての結果を示す。置換イオンの吸着能の順位が若干異なっているが、傾向は炭酸ガスと同様で、やはりLiの場

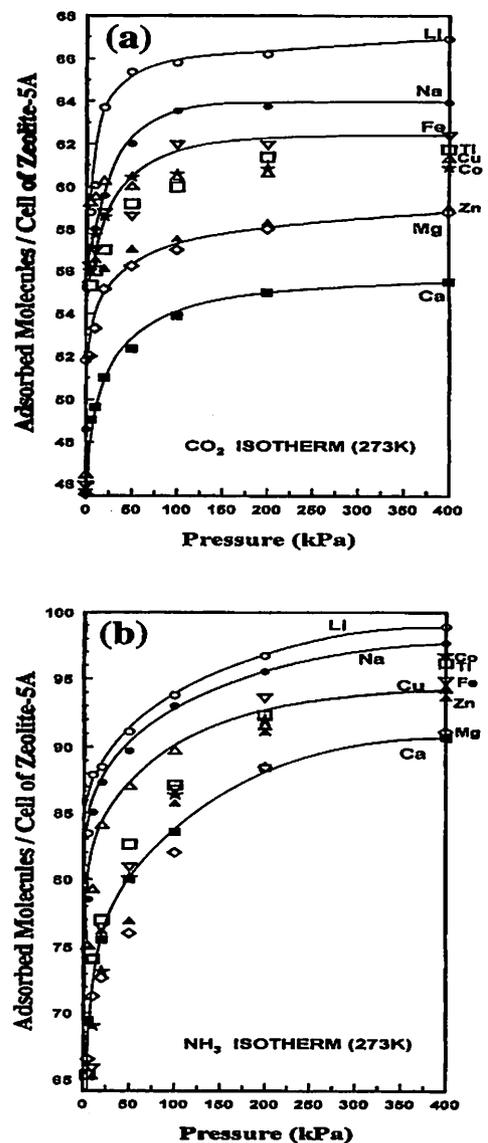


図2 ゼオライト5AのCa<sup>2+</sup>イオンを他のイオンと交換したことによる(a)CO<sub>2</sub>、(b)NH<sub>3</sub>の等温吸着特性 (a)CO<sub>2</sub> and (b)NH<sub>3</sub> adsorption isotherms, simulated on the zeolite-5A, whose Ca<sup>2+</sup> cations were replaced by several cations.

Para-xylene molecules adsorbed in zeolite LTA-4A  
(Detail in one cavity)

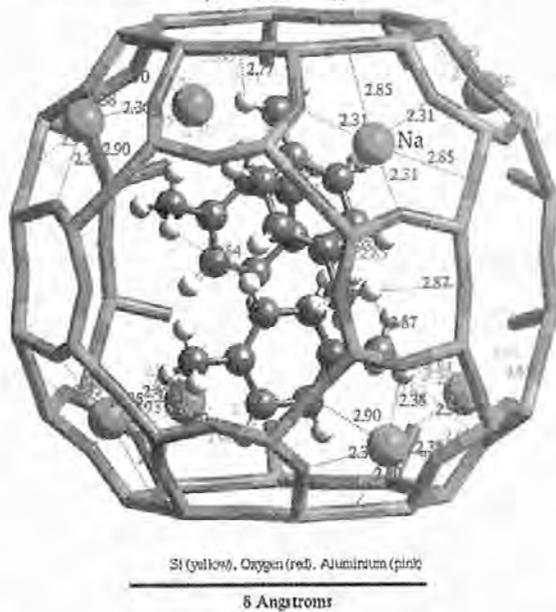


図3 ゼオライト4Aに吸着したp-キシレン分子  
P-xylene molecules adsorbed in zeolite-4A

合が最も高い吸着能を示している。このように、ゼオライトの組成の違いに対する性質の変化もシミュレーションによって予測することができる。例えば、実験困難なものや未だ合成されていない物質についても予測でき、セラミックスの材料設計に有用である。

揮発性有機溶剤に関しても検討した。p-キシレンがゼオライト4A (LTAタイプ) に吸着したシミュレーションの例を図3に示す。図1の8個のcavityの内1個を取り出したものである。線でつながった8員環、6員環、4員環が見られ、最も大きい8員環の孔から被吸着分子がcavity内に侵入する。図では3個のp-キシレン(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)が吸着された様子が見られる。現実には、有機溶剤を含んだ空気には水分を含んでいるので、水蒸気存在下でのp-キシレンの吸着能力の高いゼオライトを探す必要がある。シミュレーションの結果、4Aは親水性のため、水の吸着により有機溶剤の吸着が阻害されやすく、疎水性のFAUタイプのゼオライトが最も優れていることが判明した。

### 3. ゼオライトハニカムを用いた実験

#### (1) ゼオライトハニカムの作製

ゼオライトの多くは900℃以上の温度で分解するので、通常のセラミックスで行われる焼結ができない。そこで次のような方法でハニカム形状のゼオライトの作製を図った。ゼオライト粉末、無機バインダであるセピオライト粉末およびコロイダルシリカと炭素繊維を

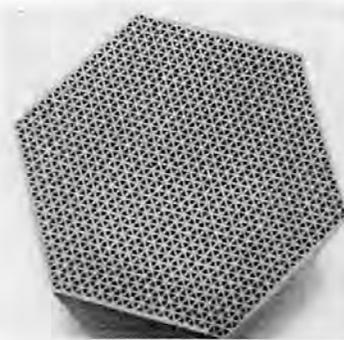


図4 ゼオライトハニカム  
Zeolite honeycomb

乾式混合した後、有機バインダー水溶液を添加して混練した。この混練物を押し出し成形機にてハニカム状に押し出した。乾燥後、450~650℃で焼成して可燃性有機分を熱分解除去して、一体成形ゼオライトハニカムを得た。形状は、図4に示すように、三角形の格子から成る六角柱状である。詳細を表1に示す。ゼオライトをハニカム状にしたことにより、単位体積あたりの吸着容量および速度が高くなる。それとともに、圧力損失が低くなる。ハニカムの長さ10cmあたりの圧力損失とハニカム前面の流速との関係を図5に示す。例

表1 一体成形ゼオライトハニカムの形状  
Form of zeolite honeycomb by the extrusion casting method.

断面形状	六角形
外形寸法	66.5mm
格子形状	三角形
格子ピッチ	1.99mm
格子密度	282cells/in <sup>2</sup>
格子隔壁	0.42mm
開孔率	46.7%
圧縮強度	45.0kg/cm <sup>2</sup>

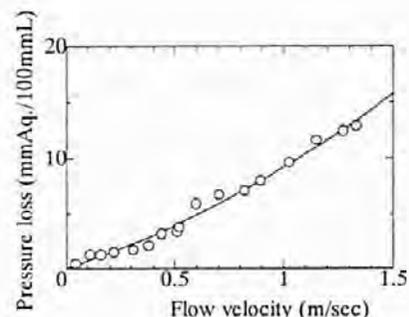


図5 ハニカム前面の流速と圧力損失の関係  
Relation between the flow velocity in front of honeycomb and pressure loss.

えば、1m/secの流速での圧力損失は、10mmAqと僅かな量となっている。

このように一体成形ゼオライトハニカムは、圧力損失が小さく、実効的表面积が大きく高効率で、耐久性が高く粉化しにくい、という特徴を持つので、これを用いたガスの吸着を実験により検討した。

## (2) 水の吸着

親水性、疎水性のゼオライトについて、空気中の水分の吸着能力を検討した。水分を含んだ大気をゼオライトハニカムに導入し、ハニカム通過後の水分量を結露開始温度、即ち露点で評価した。空間速度SVを13000/hにおいて、3種類のゼオライトで水分の吸着の比較を行った結果を図6に示す。スメルライトはFAUタイプを主成分とし、ハイシーブ3000は高シリカ比のZSM-5を主成分とするゼオライトである。横軸は空気が流れ始めてからの時間であるが、いずれのゼオライトの場合も、流れ始めてから露点が下がりだし、空気中の水分が吸着除去されて、空気が乾燥していくことを示している。吸着水分量が飽和してくると吸着能力が低下し始め、露点が上昇する。そしてついには吸着能力が消失し、導入空気の露点と同等となる。ハイシーブ3000では10分程度で、スメルライトでは20分程度で、吸着能力がほぼ消失し、破荷することを示している。これに対して4Aでは、40分後でも露点が低く、吸着能力の低下が見られていない。

また、吸着飽和時点でのゼオライトハニカムに対する吸着水の重量比を測定すると、4A、スメルライト、ハイシーブ3000で、それぞれ、14.4、4.5、1.4%であった。破荷時間と吸着水容量の比較から、4A、スメルライト、ハイシーブ3000の順に親水性が低下することが判る。シリカ/アルミナ比は、4A、スメルライト、ハイシーブ3000の順に高くなるので、それに伴って静電場強度が低下して、極性分子に対する相互作用が

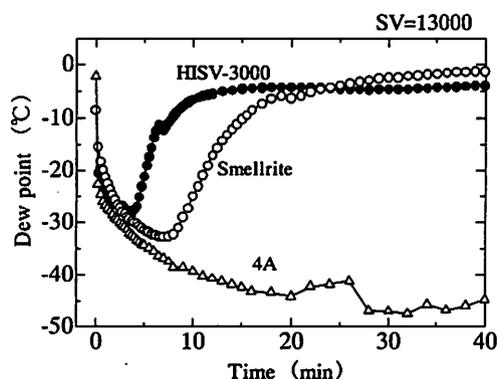


図6 各ゼオライトにおける空気中の水分の吸着 (●:ハイシーブ3000, ○:スメルライト, △:4A)  
Adsorption curve of water in some zeolites.

弱くなり、疎水的性質が強くなる<sup>1)</sup>という原理と合致する。4Aの親水性の高さを利用して、当研究所で開発されたゼオライトハニカムを組み込んだ高乾燥用空気乾燥機が株式会社カワタによって既に実用化されている。

## (3) 揮発性有機溶剤の吸着

揮発性有機溶剤の吸着の検討には、大気に揮発性有機化合物(VOC)を一定量混合したガスをゼオライトハニカムに導入し、通過後のガス濃度、露点を測定した。p-キシレンに対しては、コンピュータシミュレーションにより、FAUタイプのゼオライトが有望という結果が得られたので、FAUタイプのゼオライトを主成分とするスメルライトを用いて実験を行った。水蒸気を含んだ大気にp-キシレンを1600ppm混合させたガスに対するスメルライトの吸着特性を図7に示す。横軸は実験開始からの経過時間、これに対して、左の縦軸はp-キシレン濃度(図中○)、右の縦軸は露点(図中●)を示す。空間速度SVを6700/hで行ったが、露点は開始時より13分経過までは-40℃という低露点を示し、スメルライトが水蒸気をほとんど吸着除去していることを示している。p-キシレンは開始時より35分経過まで1600ppmをほぼ全て吸着除去している。経過13分から35分経過の部分では、水を吸着する席は満席で吸着できないが、有機物を吸着する席はまだ空席があり、吸着可能な状態にあると考えられる。空間速度を20000/hまで大きくしても破荷時間が短くなるだけで除去率は変わらなかった。親水性ゼオライト4Aで同様の実験を行うと、有機溶剤の吸着能力は水蒸気の存在によって阻害されるという結果が得られている。従って、スメルライトのように疎水性の強いゼオライトでは水蒸気の存在の有無にかかわらず有機物質の吸着除去が可能であるという点で、実用性が高い。

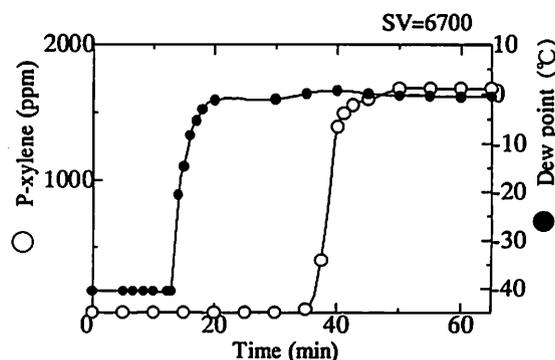


図7 p-キシレンおよび水に対するスメルライトハニカムの吸着特性  
Adsorption curve of p-xylene and water in smellrite honeycomb.

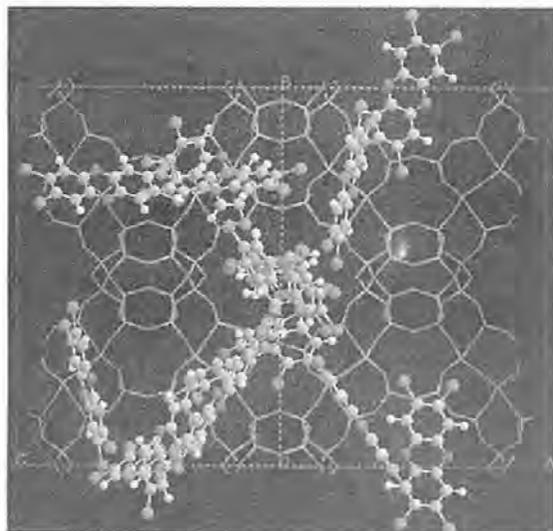


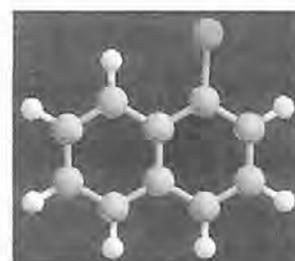
図8 FAUタイプゼオライトに吸着したダイオキシン  
Dioxin molecules adsorbed in FAU-type zeolite.



Dioxin (ダイオキシン)



P-dichlorobenzene  
(パラジクロロベンゼン)



1-chloronaphthalene  
(1-クロロナフタレン)

図9 ダイオキシンとそのモデル分子  
Dioxin and the model molecules

4. 有毒物質への応用

(1) ダイオキシンの吸着シミュレーション

猛毒で問題になっているダイオキシンに関して、各種ゼオライトの等温吸着シミュレーションを行った。ゼオライト結晶構造を3次元モデルとして作製し、ダイオキシン分子モデルを一定量導入し自由に運動させ、一定時間後の状態を観察した。FAUタイプのゼオライトについての結果が図8である。ゼオライト結晶の原子同士の結合を線で表すことにより、被吸着分子であるダイオキシン分子(図9参照)を見やすくした。孔の中にダイオキシン分子が侵入し、吸着されている様子が判る。その他のゼオライトについても同様にシミュレーションを行った。結果を表2に示す。ゼオライトの基本構造の分類は、アルファベット3文字による略号(IUPAC 勧奨)を用いた<sup>5)</sup>。FAUタイプではダイオキシンの導入圧力が400kPaのとき単位格子あたりの平均吸着分子数が14個であった。導入圧力を0.1kPaまで減少させた希薄濃度でも吸着分子が14個と変わらず、性能の高さがうかがえる。FAU(Ti+)タイプはFAUタイプのカルシウムイオンをチタンイオンで置換したものであるが、単位格子あたりの吸着分子数は15個でFAUタイプと同じ程度(誤差範囲内)と考えられ、吸着エネルギーの比較から、FAUタイプの方が優れていると判断できる。同様にEMT及びAFTタイプはFAUタイプより性能が劣る。その他のタイプではダイオキシンの吸着が一切見られなかった。これ以外にもリンを含む18種のタイプのゼオライトについてシミュレーションを行ったが、これらは全てダ

イオキシンの吸着が一切見られなかった。

これらのことからFAUタイプの吸着特性が高いと推定できる。実験により確認ができればダイオキシン除去用の材料として広く利用される可能性がある。

表2 各種ゼオライトにおけるダイオキシンの吸着能力  
(温度300K)  
The efficiency of absorbing dioxin in various zeolite.

ゼオライトの型	導入圧力(kPa)	分子数(個)	吸着エネルギー(kcal/mol)
FAU	400	14	-534
FAU	0.1	14	-534
FAU(Ti+)	400	15	-484
FAU(Ti+)	0.1	15	-484
EMT	400	7.4	-272
EMT	0.1	6.4	-239
AFT	400	1.0	-26
AFT	0.1	1.0	-26
LTA(-5A)	400	0	0
LTA(-5A)	0.1	0	0
MFS(ZSM-57)	400	0	0
MFS(ZSM-57)	0.1	0	0
MF1, DDR, ABW	400	0	0
MF1, DDR, ABW	0.1	0	0

## (2) ゼオライトハニカムによるダイオキシンの吸着除去の検討

コンピュータシミュレーションによるとダイオキシンは、FAUタイプのゼオライトに吸着されやすいという結果が得られた。これを実験によって確かめる。ただし、ダイオキシンは毒性の高い物質であるので、微量ガスの漏洩防止機構を備えた高精度の実験設備を用いる必要がある。当研究所では、設備不足のため、分子構造が近似しているが、毒性の低いモデル物質を用いた。

ダイオキシンの基本的な分子構造の一例を図9に示す。ベンゼン環2個が2個の酸素を介して結合し、ベンゼン環にはそれぞれ2個塩素が結合した分子構造である。塩素を含み、ベンゼン環を基本構造に持つ特徴から、モデル物質として選択したものは、ベンゼン環に塩素を2個持つp-ジクロロベンゼン、ベンゼン環2個が隣り合うナフタレン、これに塩素1個が結合した1-クロロナフタレンである。

大気にこれらのVOC(揮発性有機化合物)を混合した一定濃度のガスをゼオライトハニカムに通過させ、直後のガス濃度、露点を測った。FAUタイプのゼオライトを主成分とするスメルライトのハニカムを用いて、1-クロロナフタレンを10ppmの濃度で導入し、一定時間ごとに出口濃度を測定した結果を図10に示す。SV=10000にて、4000分にわたって濃度0が続き、99%以上吸着除去していることを示している。露点は、-10から0℃程度まで変動しているのは、長時間にわたって測定したために、外気の温度、湿度が変化し、その影響を受けたためである。

ナフタレン、p-ジクロロベンゼンに関しても同様に除去効率が高かったことから、ダイオキシンの吸着除去においてスメルライトは有望であると考えられる。

## 5. おわりに

ゼオライトは種類が多いので、悪臭や有害物質の除去への応用において吸着除去能力の高いゼオライトを推定するのに、コンピュータを利用することを試みた。ゼオライトの各種の結晶構造中に、被吸着分子のモデルを分子動力学法により自由運動させたシミュレーションにより吸着能力を推定した。有望であるゼオライトを用いてハニカムを作製し、吸着実験を行った。ゼオライトハニカムは、当研究所で開発した炭素繊維で強化して一体成形する技術により作製し、従来のものより高効率で圧力損失の少ない特徴を示す。水は4Aが、p-キシレンはFAUタイプが吸着能力が高いというシミュレーションの結果が得られ、ハニカムによる実

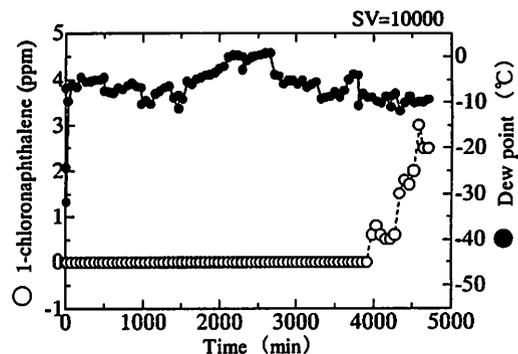


図10 スメルライトハニカムによる1-クロロナフタレンの吸着特性

Adsorption curve of 1-chloronaphthalene in smellrite honeycomb.

験でも除去効率の高さが確認できた。ダイオキシンに関しては、FAUタイプのゼオライトが除去効率が高いというシミュレーション結果が得られ、ダイオキシンのモデル物質を用いた吸着実験により確認した。

コンピュータで予測することにより、各種ガスの除去に有効なゼオライトを効果的に探索し、さらにハニカム化して効率よく除去する事が可能となった。悪臭ガスや有害ガスなど広範囲にゼオライトハニカムが実用化されることが期待される。

## 謝 辞

ゼオライトハニカムの吸着実験に関する平成12年度受託研究に参画された摂南大学の宮田秀明教授、内外炉工業株式会社の河岸喬氏、弓場久氏、カンケンテクノ株式会社の芋瀬正行氏、フルテック株式会社の古田吉雄氏、株式会社日本整水エンジニアリングの福島宏雄氏に謝意を表す。

## 参考文献

- 1) 小野嘉夫, 八嶋建明: ゼオライトの科学と工学, 102, 講談社 (2000)
- 2) 特許 2627466号, 3192718号
- 3) A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff: J. Am. Chem. Soc. 114, 10024 (1992)
- 4) S. D. De la Torre, H. Miyamoto, H. Satake J. Kawasaki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall. 44, 381 (1997)
- 5) W. M. Meier: Atlas of Zeolite Structure types, Structure Commission of the International Zeolite Association (1992)

# ワンチップマイコンを用いた小型制御機器の開発

## *Development of Miniature Control System Using One-Chip Microcomputer*

北川 貴弘\* 谷口 正志\*  
Takahiro Kitagawa Masashi Taniguchi

(2003年7月15日 受理)

Though automation of instruments is advancing in many fields, conventional control systems do not meet size and the function requirements. Therefore new control systems are required. It is increasingly clear that complicated calculations are necessary for control methods. In such circumstances, a one-chip type microcomputer can serve that purpose.

This study presents a miniature control system using a one-chip microcomputer. The authors examine the control method that uses the output value of the controller as a feedback factor to the controller to add to the PID control.

For the miniature control system, experimental results with a device that makes use of the one-chip microcomputer confirmed that this one-chip microcomputer is sufficient for practical use.

Regarding investigation of the control method, the authors obtained a sufficient result through simulation, but the authors did not obtain a sufficient result through experimentation because of problems with the experimental device.

キーワード：ワンチップマイコン, PIC, PID制御, 倒立振り子, 自走式台車

### 1. はじめに

機器の自動化は、新しい機器の開発と既存の機器のシステム化を組み合わせた形で進められているが、産業分野によっては大きさや機能の点から既存の制御器では対応が困難な場合があり、新しい制御器の開発が求められている。また制御内容についても、従来よりも細かな制御を求められているため、単なるON/OFF制御ではなく、複雑な計算を必要とするものが増えてきている。

一方で近年、民生機器にも汎用的なワンチップタイプのマイクロコンピュータが使われている。これらは専用のICほどの高機能性・高速性は有していないが、比較的小規模な回路の置き換えができる、プログラミングにより処理を容易に変更できる、といった機能を有しているだけでなく、低消費電力であるため乾電池で駆動できる、豊富なバリエーションがあるため目的

に合わせた選択ができる、低コストで制御器が構成できる、という利点を有しているため、今後も広い分野で使用されると考えられる。

そこで今回、複雑な計算を必要とするプロセス制御用の制御器を、ワンチップマイコンを用いて開発したので報告する。

制御内容は、台車の上に棒(振り子)を逆さまに立て、棒が押されて傾いた場合に台車を動かして棒が倒れないように制御する、倒立振り子の外乱抑制を選択した。

また制御対象には、小型で乾電池駆動が可能であるというワンチップマイコンの特長を生かすため、自走式の台車(電動式のラジオコントロールカー)の上に振り子を設けたものを使用した。

### 2. 倒立振り子のモデリング

制御器を設計するため、倒立振り子のモデリングを行う。ただしモデリングに際しては、制御対象として電動ラジオコンカーを想定しているため、使用するモータ

\* システム技術部 制御システムグループ

の動特性も考慮に入れる。

図1に示すように、台車の位置を  $x$ 、振子の角度を  $\theta$  とする。台車の質量は  $M$  とし、振子は密度が一般的な棒状で長さを  $2l$ 、質量を  $m$  とする。台車と路面の摩擦係数を  $c_x$ 、台車と振子の摩擦係数  $c_\theta$  を、重力加速度を  $g$  とし、台車に掛かる外力を  $f$  とする。

以上の条件において、システムの運動エネルギー  $T$  及びポテンシャルエネルギー  $U$ 、Rayleighの散逸関数  $D$  はそれぞれ以下のように求められる。

$$T = \frac{2}{3}ml^2\dot{\theta}^2 + ml\dot{x}\dot{\theta}\cos\theta + \frac{1}{2}(M+m)\dot{x}^2 \quad (1)$$

$$U = mgl\cos\theta \quad (2)$$

$$D = \frac{1}{2}(c_x\dot{x}^2 + c_\theta\dot{\theta}^2) \quad (3)$$

Lagrange関数  $L = T - U$  を求め、Lagrangeの方程式を計算することにより以下の式が求まる。

$$\frac{4}{3}ml^2\ddot{\theta} + ml\ddot{x}\cos\theta - ml\dot{x}\dot{\theta}\sin\theta - mgl\sin\theta + c_\theta\dot{\theta} = 0 \quad (4)$$

$$ml\ddot{\theta}\cos\theta + (M+m)\ddot{x} - ml\dot{\theta}^2\sin\theta + c_x\dot{x} = f \quad (5)$$

式(4)(5)を、 $x = \theta = 0$  のまわりで線形化すると、以下の式が求まる。

$$\frac{4}{3}ml^2\ddot{\theta} + ml\ddot{x} - mgl\theta + c_\theta\dot{\theta} = 0 \quad (6)$$

$$ml\ddot{\theta} + (M+m)\ddot{x} + c_x\dot{x} = f \quad (7)$$

また今回使用するモータの動特性を一次遅れ系とし、その時定数を  $t_a$  とすると、以下の式で表せる。

$$t_a\dot{f} + f = u \quad (8)$$

ここで  $u$  はモータに対する制御量である。

以上のように求めた式(6)~(8)が、モータの動特性を含めた制御対象を表すモデルである。以降、これらの式を用いて制御器の設計及びシミュレーションを行った。

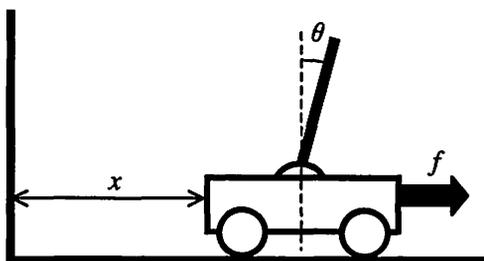


図1 倒立振子モデル  
Model of Inverted Pendulum

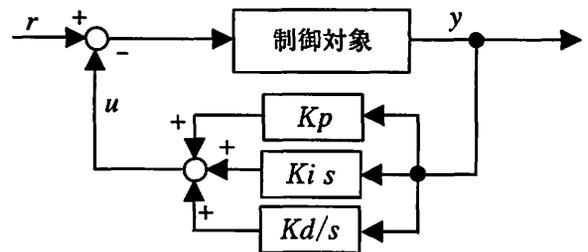
### 3. 制御器の設計

#### (1) 制御器の設計とシミュレーション

今回の制御対象は、振子の角度は測定しているが台車の位置は測定していないので、制御に使用できる状態量は振子の角度のみである。

そこで、振子の角度のみを用いてPID制御による制御器を設計した。なお、制御器の設計方法についてはZiegler-Nichols法の限界感度法やステップ応答法、CHR法など多くの手法がある<sup>1)</sup>が、これらについては参考となる文献が多くあることから詳細については割愛し、ブロック線図のみを図2に示す。

このようにして設計した制御器を用いて、振子の先端に外乱を与えた場合のシミュレーションを行った。



$K_p$  比例ゲイン                       $y$  振子の角度  
 $K_i$  積分ゲイン                       $u$  モータへの出力  
 $K_d$  微分ゲイン                       $r$  目標値  
 $s$  ラプラス演算子

図2 ブロック線図  
Block Diagram

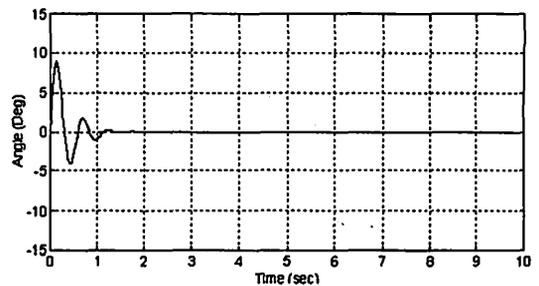


図3 シミュレーション結果 (振子の角度)  
Result of Simulation (Angle of Pendulum)

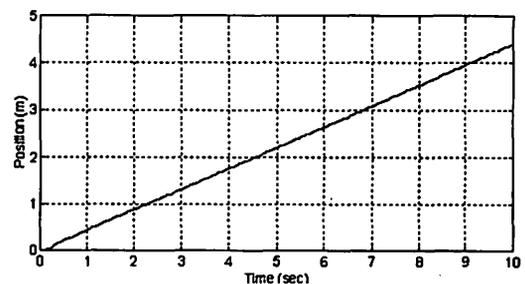


図4 シミュレーション結果 (台車の位置)  
Result of Simulation (Position of Car)

その結果、図3に示すように振子の角度は収束しているが、台車の位置は図4に示すように変化し続けている。これは台車の位置を測定していないため、台車の位置については制御の対象とせず制御器を設計したためである。

このように、振子の角度を測定しただけでは台車位置を制御することが出来ないため、台車の位置を推測し、原点へ戻す制御を行う方法を検討する。

(2) 改良型制御器の設計

台車の位置を制御するため、台車に加えた力をフィードバック制御の要素として利用する制御方法について考える。

最初に前節と同様、振子の角度の目標値を0としてPID制御による制御器を設計する。その上で(A)制御量の目標値を0とする、(B)制御量を1回時間で積分した値の目標値を0とする、(C)制御量を2回時間で積分した値の目標値を0とする、という3つのフィードバック要素を付け加える。

(A)の制御量を0にすることは、台車に力が加わらない、すなわち加速度を0とすることである。台車の加速度を0とすると、台車の速度は一定のまま変化しなくなる。

(B)の制御量を1回時間で積分した値を0にすることは、台車に与えた加速度の積分値、すなわち速度を0とすることである。台車の速度を0とすると、台車の位置は変化しなくなる。

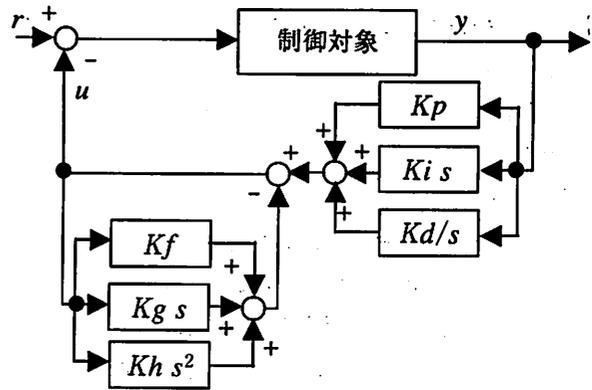
(C)の制御量を2回時間で積分した値を0にすることは、台車に与えた加速度を2回時間で積分した値、すなわち位置を0とすることである。台車の位置を0とすると、台車の位置が原点に戻ってきたことになる。

以上のことから、先の条件(A)~(C)のようなフィードバック要素を付け加えることにより、台車の位置を原点に戻すことが可能であることが分かる。このようにした場合のブロック線図を図5に示す。

(3) 改良型制御器のシミュレーションと考察

(2)節で述べた改良型制御器を用いて、(1)節と同様に振子の先端に外乱を与えた場合のシミュレーションを行った。その結果、図6に示すように振子の角度については収束までの時間が長くなっているが、目標通りの結果が得られている。また台車の位置についても、図7に示すように長い時間を要しているが、振動的に動きながら目標である0に戻ってきている。

以上の結果より、振子の角度および台車の位置ともに期待通りの結果が得られ、今回検討した制御手法の有効性を確認することが出来た。



$K_f$  制御量の比例ゲイン  
 $K_i s$  制御量の1回積分ゲイン  
 $K_h s^2$  制御量の2回積分ゲイン  
 $s$  ラプラス演算子

図5 ブロック線図  
Block Diagram

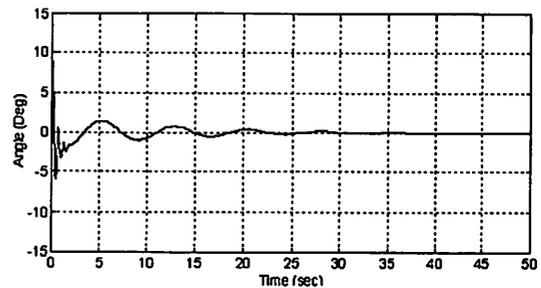


図6 シミュレーション結果(振子の角度)  
Result of Simulation (Angle of Pendulum)

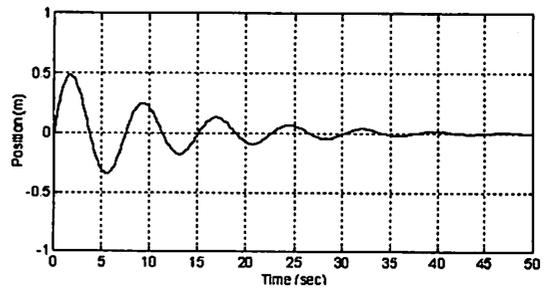


図7 シミュレーション結果(台車の位置)  
Result of Simulation (Position of Car)

4. 実験装置

前章で設計した制御器を用い、ワンチップマイコンで制御が出来るかを確認するため、実際に装置を製作して実験を行った。

(1) 実験装置

実験装置を製作するにあたり、各構成部品の選定を以下の要領で行った。

(A) ワンチップマイコン

ワンチップマイコンは、多くの種類があるため目的に合わせた適切な選択が行える、また開発環境(ソフ

トウェアや書き込み用のROMライターなど)を含めても低コストで開発が出来るなど、様々な利点を持っている米Microchip Technology社の製品の中から、下記の機能を有しているものを選定した。

#### (a) タイマ機能

モータへの出力値は、出力信号の長さにより決定されるため、出力信号の長さを測るタイマが必要である。また制御を一定間隔で行うための時間を測るタイマも必要である。従って、2つのタイマ機能が必要である。

#### (b) 外部信号割り込み機能

ロータリーエンコーダの値をカウントするためには、エンコーダからの2つの信号(A相・B相)を読み取る必要があるが、この信号については常時監視する必要がないので割り込み処理とする。従って、2つの外部信号割り込み機能が必要である。

#### (c) 演算能力

ロータリーエンコーダのカウント能力やモータへの出力間隔、制御用プログラムの構成などから、十分な制御特性を得るためには10msecの間に4000~5000ステップの計算が必要である。そのため、多少の余裕をみると4MHz以上の動作クロックが必要である。

#### (d) プログラム領域およびデータ領域

前章で設計した制御器に基づく制御用プログラムを作成したところ、全部で1500wordsを超える量となった。従って、プログラムを全て格納するためには1500words以上のプログラム領域を有している必要がある。

また作成した制御用プログラムには、82個のデータ領域が必要となった。従って、82bytes以上のデータ領域を有している必要がある。

#### (e) 入出力ポート数

入力ポートとして、ロータリーエンコーダ用2個と動作開始ボタン用1個、リセットボタン用1個の4個が必要である。また出力ポートとして、モータへの出力用1個と、現在の動作状態やエラー内容の表示用4個の合計5個が必要である。

以上の5項目にコストを加えて、入手が容易な機種について比較を行った結果を表1に示す。機能面で全てを満たしているのは16F628と16F873の2機種であり、そのなかでコスト面で有利な16F628を最終的に選定した。

#### (B) 台車

台車は、小型・軽量であることと、低消費電力のため乾電池での駆動が可能であるというワンチップマイコンの特長を生かすため、自走式の台車(電動ラジコンカー)を選定した。

#### (C) モータ

モータについては(B)で選定した電動ラジコンカーの車台に搭載できる模型用のモータを選定した。

#### (D) モータアンブ

今回の制御では台車を前進・後退の両方向へ移動させる必要があるため、正逆転機能を持つモータアンブを選定した。

#### (E) ロータリーエンコーダ

シミュレーションの結果より、360パルス/回転以上の分解能があれば制御が可能との結果が得られたため、360パルス/回転の小型エンコーダを選定した。

表1 ワンチップマイコン(PIC)性能比較  
Comparison of Performance

	12F675	16F628	16F84A	16F873
(a)	○	○	×	○
(b)	○	○	○	○
(c)	○	○	○	○
(d)	×	○	×	○
(e)	×	○	○	○
コスト	低	中	中	高

表2 実験装置構成  
Construction of Experimental Device

名称	仕様・型番等
ワンチップマイコン	Microchip Technology PIC 16F628 動作クロック 20MHz プログラム領域 2048words データ領域 224bytes
台車	株式会社 タミヤ Alfa Romeo156 RACING 1/10th SCALE 寸法 460 × 185 mm 重量 1.7kg (モータ・バッテリー等含む)
モータ	マブチモーター株式会社 RS-540SH 限界電圧 12V 適正電圧 7.2V 適正負荷 0.02N・m 適正負荷時 回転数 14,000rpm 消費電流 6.0A
モータアンブ	株式会社 キーエンス A-07RZ 使用電源 Ni-Cd6セル 最大電流 Ni-Cd Max まで PWM周波数 2,930Hz
ロータリーエンコーダ	光洋電子工業株式会社 TRD-J360-RZ (インクリメンタル型) パルス数 360P/R 寸法 φ50×50mm シャフト径 8mm

(2) システム構成

実験装置の信号の流れを図8に示す。ロータリーエンコーダで振子の角度を測定し、一定間隔ごとに制御量を算出してモータの制御を行う。

(3) 制御プログラム

プログラムの作成を、実用上の対応として以下の点に留意して行った。

(A) 振子の角度に基づくPID制御に使用する変数は、処理の高速化を図るため16bitsのデータとする。

(B) 制御量に基づくフィードバック制御に使用する変数は、精度が必要なため32bitsのデータとする。

(C) ロータリーエンコーダからの入力には常時監視する必要がないので、信号の変化による割り込みで処理を行う。

(D) 制御量の調整を行うタイマ2は、制御を細かく行うために、マイコンが持つ最大の分解能である19bits分解能(0.2μsec間隔)の条件で使用する。

(4) モータ出力の同定

実験装置で使用するモータについて、出力信号と発生力の関係を調べた結果を図9に示す。図9より、前進と後退では出力の勾配が異なること、及び出力が直

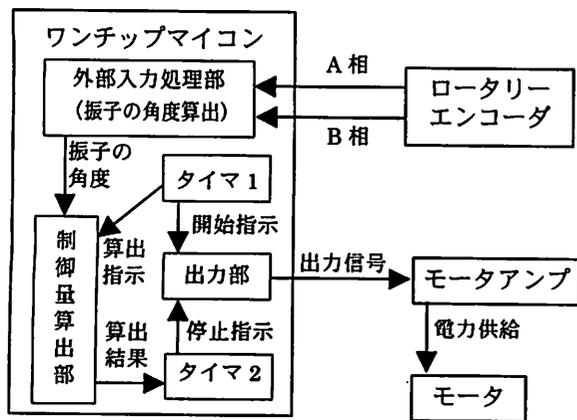


図8 信号の流れ  
Signal Flow

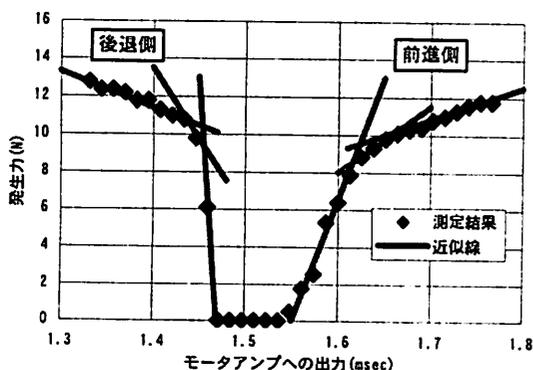


図9 モータ出力測定結果  
Output Power of Motor

線的では無いことが分かった。そこで、前進側・後退側それぞれについて領域を3つに分割し、その領域内で測定結果と合うように近似した直線を作成し、その近似線を用いて制御を行うこととした。

5. 実験結果および考察

(1) 実験内容・結果

実際に製作した装置を用いて、ワンチップマイコンによる制御器で制御が行えることの確認を行った。実験は、振子の先端に外乱を与えた場合に振子が倒れることなく倒立状態を保てるかを確認した。また今回設計した制御器は、台車の位置を測定しなくても原点に戻る制御手法を用いているので、その妥当性の確認も行った。この確認は、制御時に台車が最大どこまで離れたか(最遠位置)の測定結果と、制御終了時に台車がどれだけ離れていたか(最終位置)の測定結果から行った。測定した結果を図10に示す。

(2) 考察

今回検討した制御手法を適応したワンチップマイコンを用いた制御器で、倒立振子の外乱抑制制御を行ったところ、振子を倒さずに倒立状態に戻す、振子の制御については目的を達することが出来た。このことから、複雑な計算を必要とするプロセス制御であっても、ワンチップマイコンを用いた制御器はその処理を十分に行えることが確認できた。

この結果と、今回使用した制御器の製作費はパソコンの価格の1/100以下であることを併せて考えると、このような制御器を、例えば試作機の制御のために占有されているパソコンの代わりに用いることにより大きなコストメリットを得ることが期待できる。

次に制御手法の妥当性について考える。測定結果をみると、最終的に台車が戻った位置はほぼ最遠位置の±15%の範囲に収まっている(図10の実線)。この値

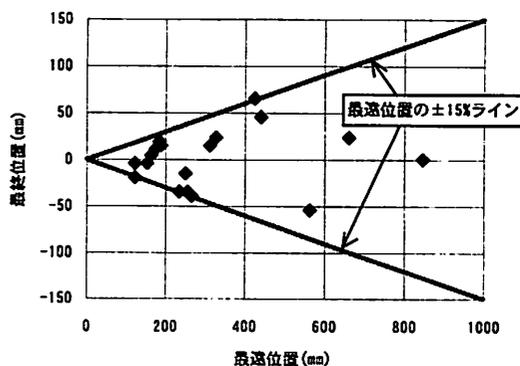


図10 測定結果  
Result of Experiment

は小さくないが、実験に使用した装置が模型用であることを考えると妥当な値といえる。なお、このようなバラツキが生じた理由としては以下のことが考えられる。

#### (A) 積分処理による誤差量の蓄積

制御量の算出時、モータの発生力は作成した近似式から得た値を用いているため、誤差が発生する。個々の誤差量は小さくとも、制御には積分した値を用いているため、誤差量が大きくなった。

#### (B) トルク不足による台車の停止

使用したモータが模型用であったため、回転数が低い時にトルク不足となり、実際には台車が動いていないにもかかわらず、指示通りに動いていると制御器が認識してしまうことがある。そのため、実際の台車の移動量に関係なく計算上は現在位置が0になったと判断し、停止してしまった。

以上の点と、設計手法の有効性は確認できていることから、高い精度が求められる分野であれば制御用のモータを使用することで適用が可能であり、また今回の実験結果程度の比較的低い精度でも問題とされない

分野であれば、このまま適用することが可能である。

## 6. まとめ

倒立振子の制御を対象としてワンチップマイコンで制御器を製作し、複雑な計算を必要とするプロセス制御を行わせた。その結果、制御装置としては期待通りの働きをし、実用性が有ることが確認できた。

倒立振子の制御において、制御量を用いて台車の位置を制御する手法を検討し、シミュレーションにより有効性を確認した。また本手法を用いて実際に台車の位置を制御したところ、原点に近い位置まで戻すことができた。

## 参考文献

- 1) 山本重彦, 加藤尚武: PID 制御の基礎と応用, 83, 朝倉出版 (2002)