

技 報

こまくさ

K O M A K U S A 発行：平成16年10月

第三号



ホットフィラメントアシストスパッタ法により作製した
カーボンナノファイバーからの電子放出現象
—— 電気電子工学科 阿部 克也

アルキルシリコンアルコキシドのゾルーゲル-キセロゲル
転移過程におけるスピロオキサジンの異性化と
亜鉛錯体形成
—— 環境機能工学科 錦織 広昌

Economical analysis on the LRT project
with consideration of environmental tax or social benefit
—— 社会開発工学科 高瀬 達雄

Formation of Carbon in Cordierite Ceramic by Thermal
Decomposition of Silicon Carbide
—— 物質工学科 樽田 誠一

Novel Synthesis of Microporous Mica Ceramics Using
Alumina-pillared Fluorine Micas by Pulse Electric Current
Sintering
—— 物質工学科 山口 朋浩

有色雑音下での固定小数点2自由度制御器の最適設計
—— 電気電子工学科 大久保 慶治

VDM over PSP: PSPをもとにした
形式手法有効性確認コースの設計
—— 情報工学科 海谷 治彦

糸状菌由来のセルラーゼによる
セルロース分解における新しい知見
—— 物質工学科 天野 良彦

コールドスプレー皮膜及ぼす基材条件と
トラバース速度の影響
—— 機械システム工学科 紳 和彦

(財)信州大学工学部 若里会

目 次

「技報こまくさ」巻頭言	信州大学名誉教授 財団法人信州大学工学部若里会副理事長 小沼 義治	3
ホットフィラメントアシストスパッタ法により作製した カーボンナノファイバーからの電子放出現象	電気電子工学科 阿部克也	5
アルキルシリコンアルコキシドのゾルーゲル-キセロゲル 転移過程におけるスピロオキサジンの異性化と亜鉛錯体形成	環境機能工学科 錦織広昌	8
Economical analysis on the LRT project with consideration of environmental tax or social benefit	社会開発工学科 高瀬達雄	16
Formation of Carbon in Cordierite Ceramic by Thermal Decomposition of Silicon Carbide	物質工学科 樽田誠一	22
Novel Synthesis of Microporous Mica Ceramics Using Alumina-pillared Fluorine Micas by Pulse Electric Current Sintering	物質工学科 山口朋浩	27
有色雑音下での固定小数点2自由度制御器の最適設計	電気電子工学科 大久保慶治	34
VDM over PSP: PSP をもとにした形式手法有効性確認コースの設計	情報工学科 海谷治彦	40
糸状菌由来のセルラーゼによるセルロース分解における新しい知見	物質工学科 天野良彦	44
コールドスプレー皮膜及ぼす基材条件とトラバース速度の影響	機械システム工学科 榊 和彦	48
研究助成受領者名簿		55

「技報こまくさ」 巻頭言

信州大学名誉教授

財団法人信州大学工学部若里会副理事長 小沼 義治

今年は、例年に無いほど酷暑が続き、温暖化による影響と思える異常気象現象が地球的規模で起きて居りますが、関係各位におきましては、お元気にてお仕事に邁進されて居られる事と存じます。ここに、「技報こまくさ」第3号を発行する運びとなりました。ご高覧頂き各方面のご意見を拝聴出来れば幸いと思えます。

(財)若里会では、信州大学工学部に在職されて居る若手教官を対象として、主として海外で開催される国際会議に出席して論文を発表される場合に、その渡航費支援を行って居ります。平成15年度、第9回目となり、9人の方々支援を受けられました。その必要経費満額とはいえませんが、その一部として役立てて頂ければ幸いと思えます。この「技報こまくさ」には国際会議で発表された論文が掲載されて居ります。これらの研究の積み重ねが近い将来、実社会に役立つ成果に結びつくよう願って居ります。

ところで、日常の社会生活、研究活動においては歴然とした実感は無いものの、最近の新聞報道等によると景気回復傾向にあり、持続性のものであるとの発表が見られます。バブル崩壊から十数年が経ち、ようやく不況からの脱出になり明るい希望が見えてきたものと云えます。しかし、デジタル家電製品の売れ行き好調、海外輸出の伸びはあるものの、それら回復の遠因はリストラをはじめとした企業努力、潜在的技術力に負うところが大きく、社会全般には景気回復感は行き渡っていないように見えます。

この様な経済状況の中にあつて、賛否両論それぞれ意見のある中、心構え、準備も不完全のまま国立大学は平成16年4月より法人化を迎えました。教育、研究、事務局等の現場に居られる教職員の方々も体制の変化に追従するのが精一杯のように伺え、落ち着いて仕事出来るまでにはかなりの時間を要するよう思えます。教育研究体制が変化したからには、大学が活性化し、社会に開かれた大学として受け入れられる様、今後の努力の積み重ねが必要と考えられます。中期目標、中期計画に従い、個性ある大学作りに発想の転換が迫られています。幸い信州大学でも、文部科学省の事業である「特色ある大学教育支援プログラム」に多くの申請プログラムの中から採択された大学の中に入り特色ある教育実践として取り組むことになっており、その教育成果が期待されます。又、2002年より3年に亘った革新的技術分野として「21世紀COEプログラム」事業では、既に課題採択・進行中であり、事業の推進に多くの教職員が参加し、鋭意努力され、多くの研究成果も期待されています。

今まで、大学の教官の多くは、研究発表に生甲斐を感じて仕事をされていた方々が大半と思いますが、これからの大学での仕事は、発想の転換を図り、社会に役立つ研究、現実を見つめた研究にシフトせざるを得ないと思えます。しかし大学での研究資金には限界があり、特に成果が形に現れない基礎研究、若手の研究者の研究面において不足を感じて居られることと推察致します。当財団の海外渡航費援助が若手研究者の研究支援に少しでもお役に立ち、若手研究者がレベルアップし、最先端分野で活躍されることを期待致して居ります。

(2004-9-12)

ホットフィラメントアシストスパッタ法により作製した カーボンナノファイバーからの電子放出現象 ELECTRON EMISSION FROM CARBON NANO-FIBERS PREPARED BY HOT FILAMENT ASSISTED SPUTTERING

氏名：上島義輝¹、須澤孝昭¹、小畑元樹²、阿部克也¹、小沼義治¹、上村喜一¹

所属：¹信州大学 工学部 電気電子工学科、²シメオ精密株式会社

発表会議名：ヨーロッパ材料研究学会 2003 年度春季講演会 (E-MRS 2003 SPRING MEETING)

開催年月日：2003 年 6 月 10 日 (火) ~13 日 (金)

開催場所：フランス共和国ストラスブール
ストラスブールコンgresセンター

要旨

ホットフィラメントアシストスパッタ法によりカーボンナノファイバー薄膜を作製した。基板温度、及びフィラメント温度は、それぞれ 700°C、2000°C で一定とした。走査型電子顕微鏡観察の結果から、本方法を用いることで、触媒を使用せずにカーボンナノファイバーを形成できることが明らかとなった。さらに、作製したナノファイバー薄膜の電界電子放出特性を評価した結果、エミッション電流密度 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ におけるターンオン電圧、4.6 V/ μm を得た。

1. はじめに

ここ数年、カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーが、電界電子放出源として大きな注目を集めており、数多くの実験的・理論的な研究報告がなされている^[1-4]。また最近、研究レベルではあるが、ナノチューブによる電子放出を利用したフラットパネルディスプレイが試作されている^[5]。このように工業的応用を踏まえたナノファイバー作製技術を開発する上で、いかに安く大量に品質の良いナノファイバーを供給できるか、ということが重視される。それに対して本研究では、ホットフィラメントを併用したスパッタ法という新しい薄膜作製法を考案した^[6,7]。本方法では、通常の方法では不可能であった、触媒金属を用いないカーボンナノファイバーの作製が可能である。本研究では、ホットフィラメントアシストスパッタ法により作製したカーボンナノファイバーの電界電子放出特性について報告する。

1. 実験方法

図 1 に、本研究で用いたカーボン薄膜作製装置の概略を示す。本装置はホットフィラメントを併用し

た直流スパッタ装置である。グラファイトターゲットの直径は 5.6cm である。タングステンフィラメントはターゲットと基板の間に設置し、基板-フィラメント間距離を 15 mm とした。成膜中のフィラメント温度は 2000 °C で一定とした。基板は Si(100) であり、基板温度を 700 °C とした。スパッタは、 1×10^{-2} Torr の Ar 雰囲気中で行い、電力密度を 1.62 W/cm² とした。作製した薄膜を X 線光電子分光装置 (XPS)、及び走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて評価した。また、電界電子放出特性を、真空中で直径 6mm の金属板電極を 500 μm のギャップを持たせて試料上に設置し、基板-電極間に電圧を印加することで測定した。

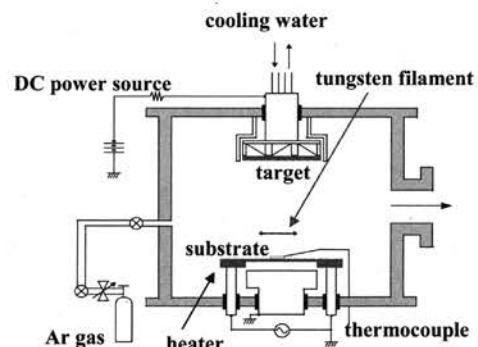


図 1.カーボン薄膜作製装置概略図

3. 結果と考察

図 2 に作製したカーボン薄膜の XPS スペクトルを示す。図より、 C_{1s} および O_{1s} のピークが確認された。相対的な元素比率はカーボン：81.0%、酸素：19.0% である。フィラメントからタングステンが蒸発し、膜に混入することが懸念されるが、XPS スペクトルにおいて、タングステンのピークは検出されなかった。また、 O_{1s} のピークは製膜時におけるチャンバ内の残留酸素に起因すると考えられる。

シリコン基板上に作製したカーボンナノファイバーの SEM 観察像を図 3 に示す。この結果から、本方法により、触媒を用いずにカーボンナノファイバーを作製できることが確認された。また、SEM 像から見積もったナノファイバーの直径は約 900 nm であり、生成したファイバーは、ある程度の割合で基板に対して垂直に配向していることが分かった。

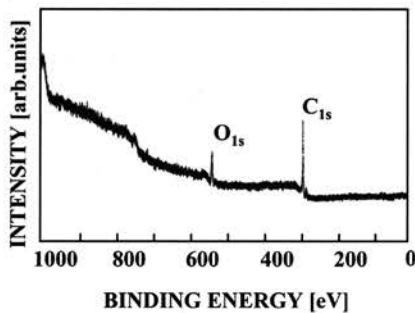


図 2.X 線光電子分光スペクトル

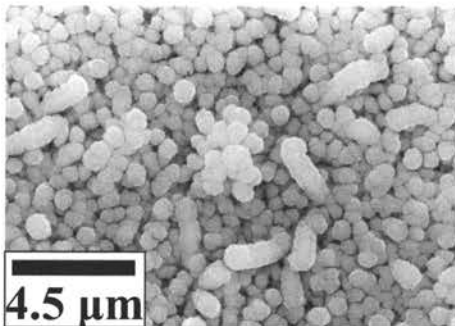


図 3.走査型電子顕微鏡観察像

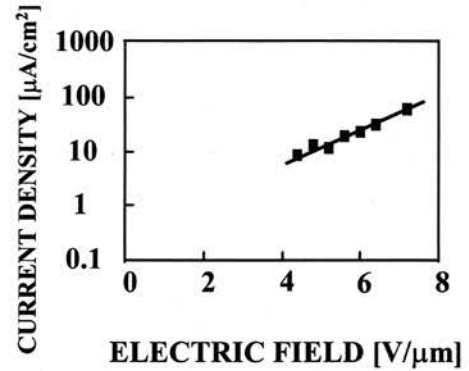


図 4.電界電子放出特性

図 4 に本方法で作製したカーボンナノファイバーの電界電子放出特性を示す。図より、エミッション電流密度 $10 \mu A/cm^2$ において、ターンオン電圧は $4.6 V/\mu m$ であった。また、結果を詳細に検討した結果、カーボンナノファイバーの電界電子放出特性は、フォウラー-ノルドヘイム (FN) 型の振る舞いを示すことが分かった。さらに、電界放出がファイバーの鋭さに依存すると仮定し FN プロットからアスペクト比を見積もった結果、8000 という値を得た。SEM 像より見積もったアスペクト比は最大でも数十程度であり、電界放出特性の結果とは大きく異なっている。従って、今回の良好な電界電子放出特性は、ファイバー先端表面におけるより微細な凹凸構造、または、ファイバー内の欠陥に起因すると考えられる。

4. 結論

ホットフィラメントアシストスパッタ法によりカーボン薄膜を堆積した結果、本方法により、触媒金属を用いずにカーボンナノファイバーを作製可能であることを見出した。作製したナノファイバーの電界電子放出特性は、フォウラー-ノルドヘイム型であることが分かり、エミッション電流密度 $10 \mu A/cm^2$ におけるターンオン電圧、 $4.6 V/\mu m$ を得た。

謝辞

この研究の一部は文部科学省の指定による長野・上田地域知的クラスター創成事業の一環として行った。また、旅費の一部を財団法人信州大学工学部若里会より援助していただいた。ここに深く感謝する次第である。

参考文献

- [1] F. S. Baker, A. R. Osborn, and J. Williams, J. Phys. D7 (1974) 2105.
- [2] J.-M. Bonard, J.-P. Salvetat, T. Stockli, L. Forro, and A. Chatelain, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 69 (1999) 245.
- [3] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski, and S. Jin, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 873.
- [4] V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, and L. R. Baylor, J. Appl. Phys. 89 (2001) 1933.
- [5] W. B. Choi, DS. Chung, JH. Kang, HY Kim, YW Jin, IT Han, YH Lee, J. E. Jung, NS Lee, GS Park, JM Kim Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3129.
- [6] Y. Onuma, Y. Kawai, M. Nakao and K. Kamimura, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L1354.
- [7] Y. Onuma, Y. Matsumoto, M. T. Oo, N. Segawa, M. Nakao, K. kamimura and H. Matsushima, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 4577.
- [8] T. Ikeno, Y. kawano, Y.-G. Baek, J.-T. Ryu, M. Katayama and K. Oura, J. Surf. Sci. Jpn. 21, 8 (2000) 502.

**アルキルシリコンアルコキシドのゾルーゲル-キセロゲル転移過程
におけるスピロオキサジンの異性化と亜鉛錯体形成
(Isomerization and zinc-chelation of a spirooxazine during the
sol-gel-xerogel transition of alkyl silicon alkoxide)**

錦織広昌 環境機能工学科

International Conference on Photochemistry, 2003年7月27日、奈良県新公会堂

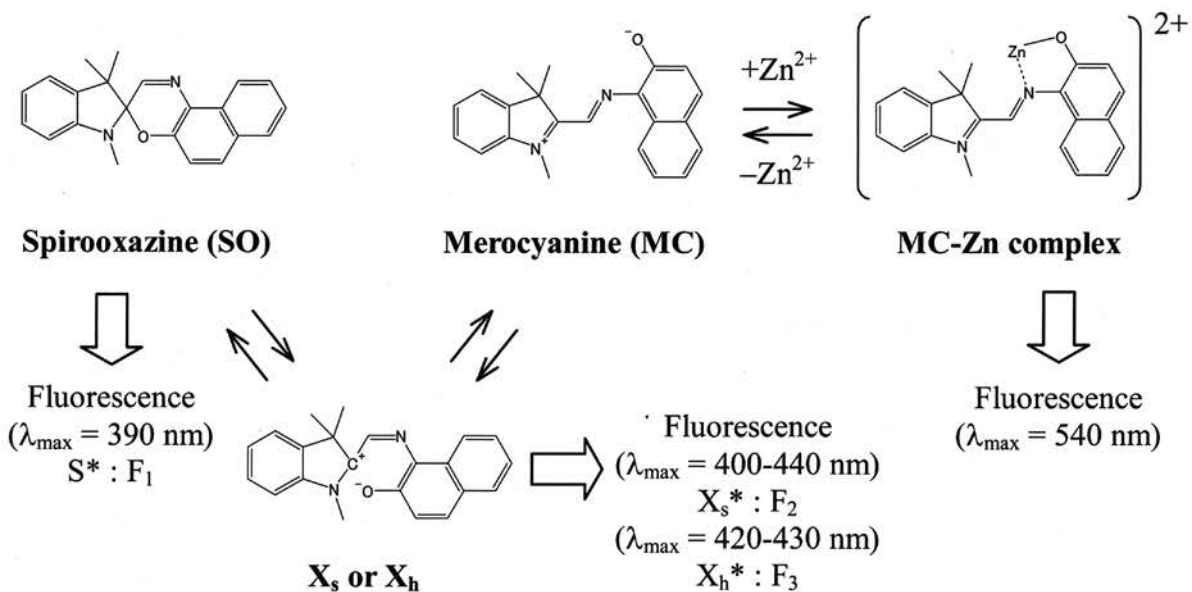
緒言

フォトクロミズムは無色の物質にその物質が吸収する紫外光を照射すると着色する現象であり、着色サングラスに用いられている。この現象はまた、表示材料や光記録材料への応用が可能である。フォトクロミック特性を示す有機化合物としてよく知られているスピロオキサジン(SO)は、紫外光照射によりメロシアニン(MC)へと異性化し青色に着色する。生成したMCはある種の金属の存在下では緑色蛍光を示す金属錯体を形成する。これらの挙動は発光をともなう高機能材料の開発においてとても興味深い。材料への応用を考えるには機能性物質の固体化と固体中での分光特性を研究することが重要となる。

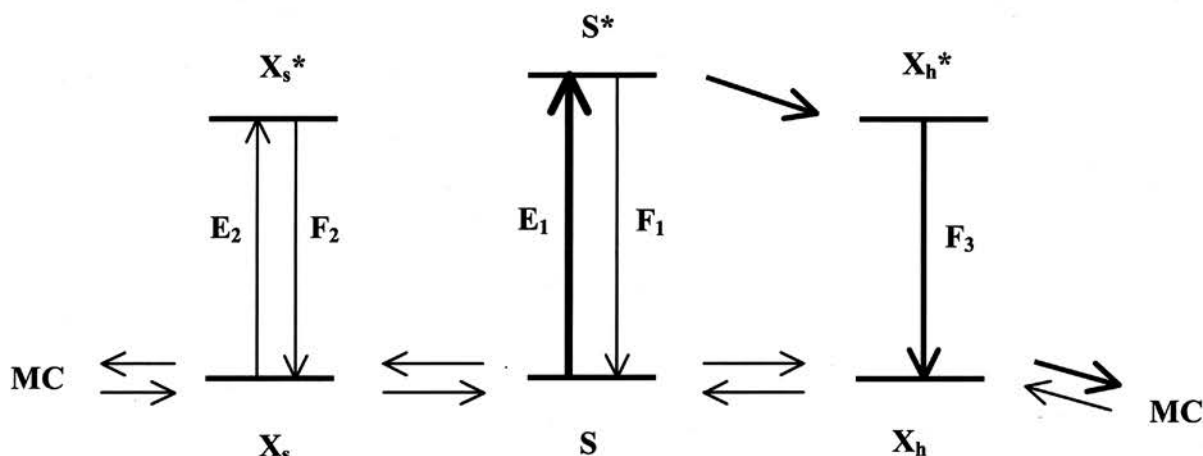
以前の研究において、SO のさまざまな溶媒中に

おける蛍光および蛍光励起スペクトルを測定することにより、SO から MC への異性体の間にスピロ C-O 結合が開裂した蛍光性中間種(X_s または X_h)を経由することを見出した(Scheme 1)¹⁾。同時に SO は溶媒の種類によって異なる発光機構を示すことがわかった(Scheme 2)。SO は低極性溶媒中では、その基底状態種 S から通常の光励起(E1)によって励起状態種 S^* を形成し 390 nm 付近にピークをもつ蛍光(F1)を発する。非プロトン性極性溶媒中では、S の一部が基底状態において強く溶媒和した種 X_s を形成し、この種の励起(E2)により生じた励起状態種 X_s^* から 400-440 nm の蛍光(F2)を示す。プロトン性極性溶媒中では、通常の光励起(E1)によって生じた S^* が励起状態緩和過程において水素結合種 X_h^* を形成し、420-430 nm の蛍光(F3)を示すことがわかっている。

また他の研究では、SO と亜鉛をアルキル基で修



Scheme 1 溶媒中における SO の異性化と亜鉛錯体形成



Scheme 2 溶媒中における SO の発光機構

飾したモンモリロナイト粘土層間にインターカレートすることにより、両者間での錯体の形成と解離を紫外光と可視光照射によって制御できることが明らかになった²⁾。

一方、ゾルーゲル法はこのような有機化合物を分散した固体試料を常温で作製できる方法であり、機能性材料の合成に利用可能なため多方面で注目され研究されている。しかしながら、このような系内の物理化学的視点での環境変化および導入した有機化合物の分光特性は明らかにされておらず、その解明が大きな課題となっている。

本研究では、SO と Zn を含むシリコンアルコキシドおよびアルキル基を導入したシリコンアルコキシドの溶液について、ゾルーゲル-キセロゲル転移過程における蛍光および蛍光励起スペクトルの時間変化を測定した。スペクトルデータの解析により、これらの系特有の相変化にともなう SO の異性化と亜鉛との相互作用の状況の推移について、アルキル基由来の疎水性および系内の極性変化の影響を中心に検討した。また、キセロゲル状態に転移した試料のフォトクロミック特性の評価も行った。

1) H. Nishikiori, N. Tanaka, K. Takagi, and T. Fujii, *Res. Chem. Intermed.*, 29, 485 (2003).

2) H. Nishikiori, R. Sasai, N. Arai, and K. Takagi, *Chem. Lett.*, 2000, 1142.

実験方法

エタノールに SO、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) および触媒として塩酸を混合した溶液を試料 A-0 とし、試料 A-0 に塩化亜鉛を SO の 10 倍等量加えた溶液を試料 A-Zn とした。また、エタノールに SO、TEOS、TEOS と等量のオクチルトリエトキシシラン (OcTES) および触媒として塩酸を混合した溶液を試料 B-0 とし、試料 B-0 に塩化亜鉛を SO の 10 倍等量加えた溶液を試料 B-Zn とした。

試料 A-0、A-Zn、B-0、B-Zn は室温、暗所で静置し反応させた。これら 4 つの試料の蛍光および蛍光励起スペクトルを反応時間を関数として測定し、スピロオキサジンの蛍光種の変化をゾルーゲル-キセロゲル転移にわたって観測した。

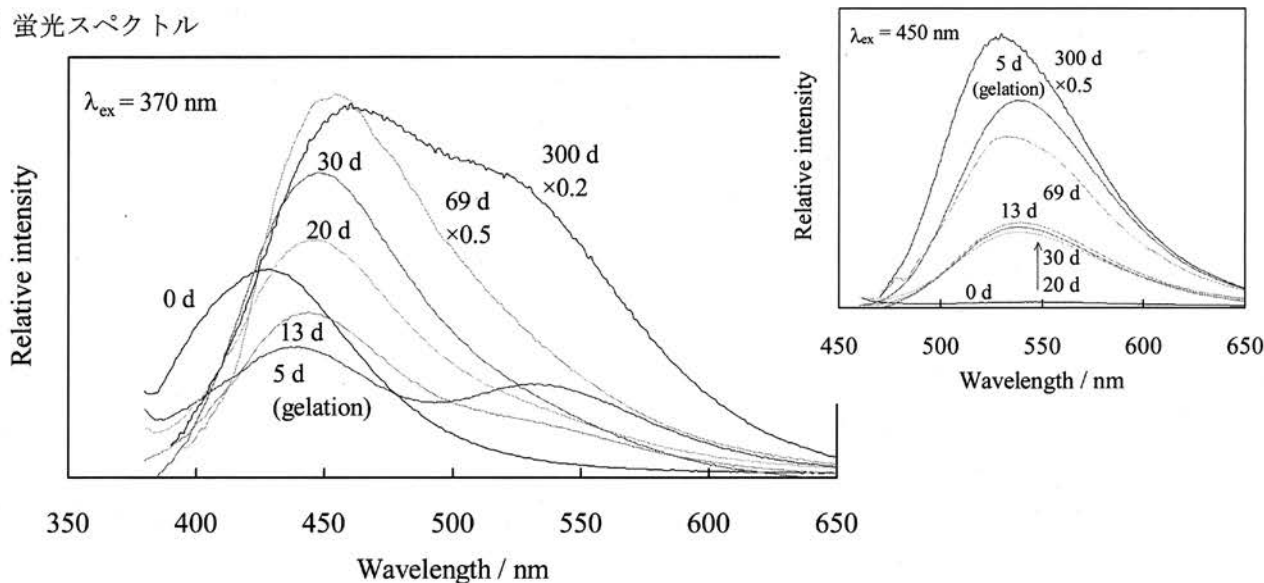
調製時より 300 日経過後のキセロゲル試料 A-Zn、B-Zn について、フォトクロミック挙動を調べるために 350 nm の光照射、またその後の 450 nm の光照射にともなう蛍光スペクトルの変化を観測した。

結果と考察

蛍光および蛍光励起スペクトルの時間変化

Fig. 1 に試料 A-Zn についての反応時間にもなう蛍光および蛍光励起スペクトルの変化を示す。蛍光スペクトルの励起波長は 370 および 450 nm、励起スペクトルの観測波長は 500 nm である。試料の調製直後 (0 d) では、プロトン性極性溶媒であるエタノール中の SO と同様に¹⁾、蛍光 ($\lambda_{ex} = 370$ nm) および励起スペクトルはそれぞれ 425 および 350 nm 付

(a) 蛍光スペクトル



(b) 蛍光励起スペクトル

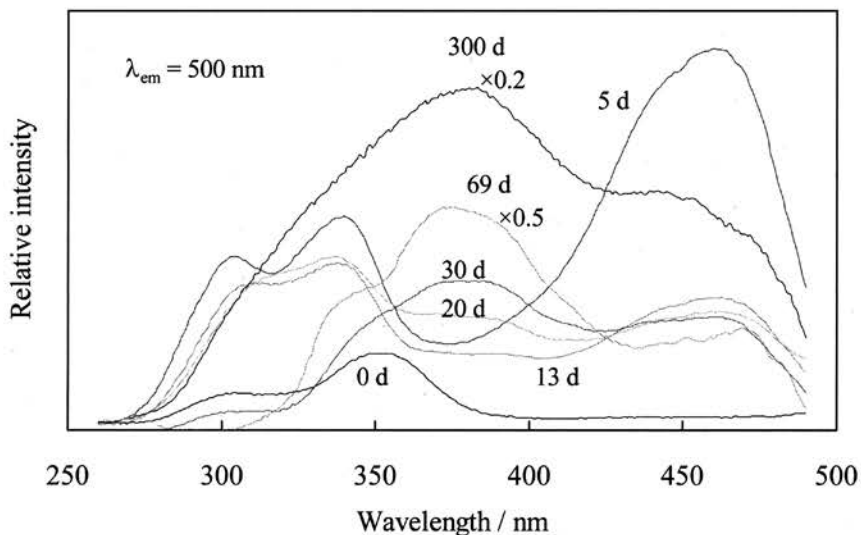


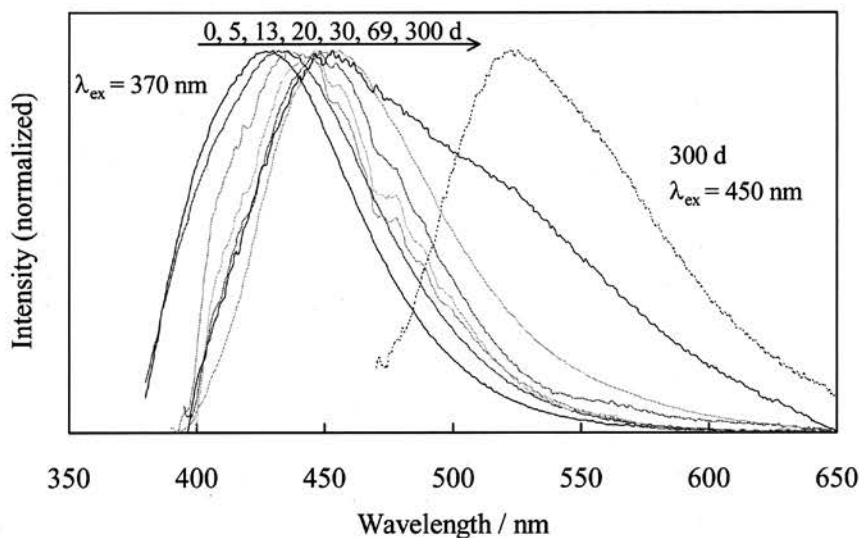
Fig. 1 試料 A-Zn のゾルーゲル-キセロゲル転移 (5 日目にゲル化) にもなう(a)蛍光および(b)蛍光励起スペクトル変化

近にピークを示すため、水素結合種 X_h^* 種からの蛍光に帰属される。シリコンアルコキシドの加水分解が進行すると、SiOH 基が生成し極性が増加するため蛍光ピークはレッドシフトした。この系のゲル化がみられた 5 日目(5d)には、蛍光および励起スペクトルはそれぞれ 540 および 460 nm 付近に新たなピークが現れた。これは以前の研究の結果²⁾から判断して MC の Zn 錯体による蛍光と考えられる。反応がさらに進行すると、錯体に帰属される蛍光および励起スペクトルのバンド強度は減少し、励起スペクトルに 370-380 nm 付近のバンドがみられるようになった。この励起スペクトルバンドは非プロトン性

極性溶媒のアセトニトリルやアセトン中でもみられるため、溶媒和種 X_s^* による蛍光に起因すると考えられる。蛍光種が X_h^* から X_s^* へと変化したのは SiOH 基の縮合により -SiOSi- ネットワーク形成が進行したため、水素結合力が弱くなったことを示している。20 日以降には反応時間とともに再び MC-Zn 錯体バンドの増加がした。450 nm 励起により観測した蛍光スペクトルより、錯体バンドが増加、減少、そして増加していることが明らかにわかる。この系でみられた錯体の増減については後で述べる。

Fig. 2 に試料 A-0 についての蛍光および蛍光励起

(a) 蛍光スペクトル



(b) 蛍光励起スペクトル

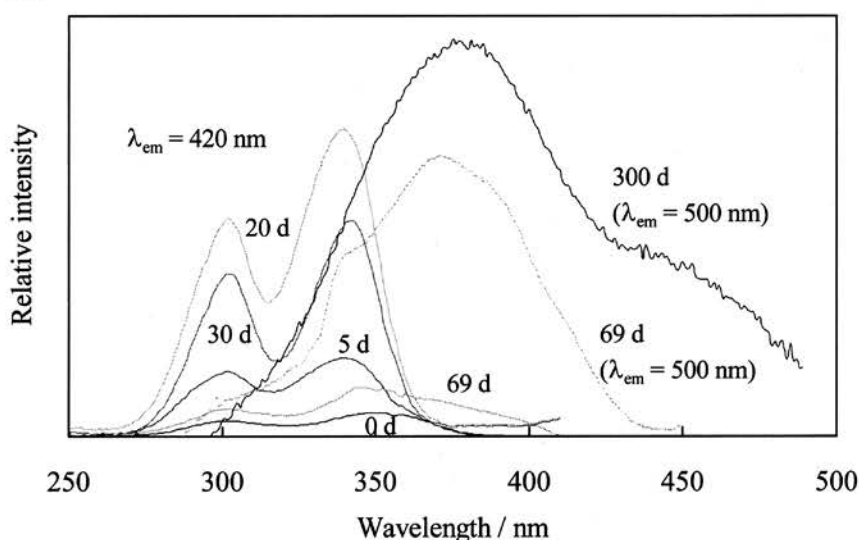


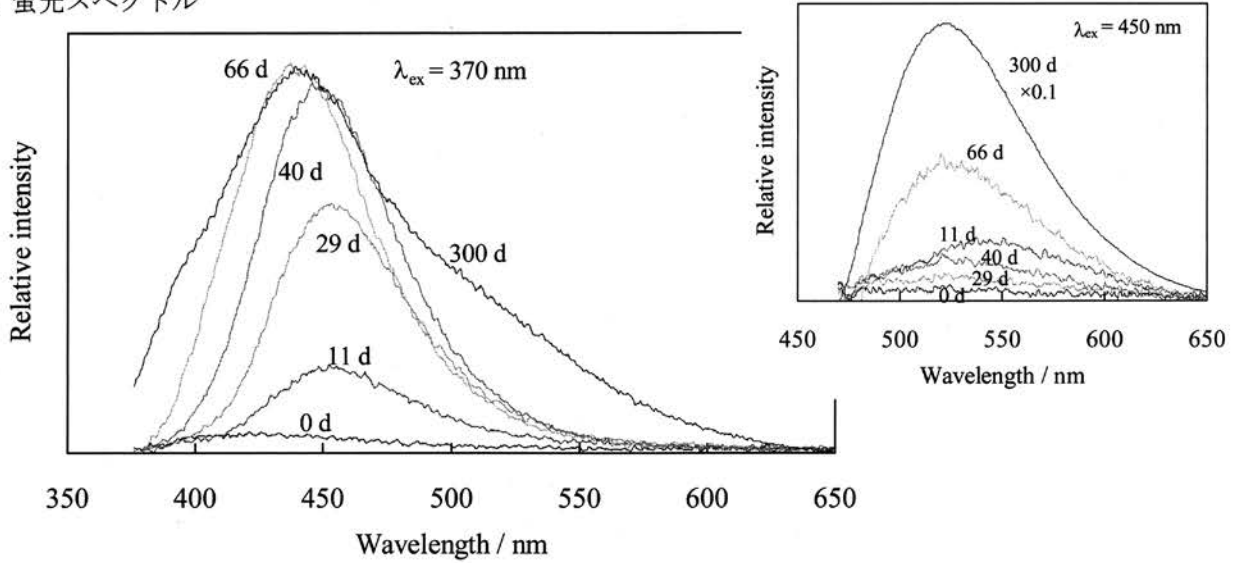
Fig. 2 試料 A-0 のブルーゲル-キセロゲル転移 (5 日目にゲル化) にもなる (a) 蛍光および (b) 蛍光励起スペクトル変化

スペクトルの変化を示す。蛍光スペクトルの励起波長は 370 および 450 nm、励起スペクトルの観測波長は 420 および 500 nm である。この系では、次に挙げる点を除いて試料 A-Zn の結果と同様のスペクトル変化がみられた。試料 A-Zn と異なり Zn を含んでいないため、ゲル化(5d)の前後において Zn 錯体のバンドはみられない。しかしながら、300 日目には MC-Zn 錯体に似たバンドが蛍光($\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$) および励起($\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$) スペクトルのそれぞれ 520 および 450 nm 付近に現れた。SiOH 基は縮合にともない減少するが、ゲル細孔表面には多く残っているため、MC-Zn 錯体と類似した構造の

MC-SiOH 錯体を形成したと考えられる。

Fig. 3 は試料 B-Zn の蛍光および蛍光励起スペクトルの変化である。蛍光スペクトルの励起波長は 370 および 450 nm、励起スペクトルの観測波長は 420 および 540 nm である。試料調製直後には非常に弱いですが試料 A と同様に X_h^* に帰属される蛍光および励起スペクトルがみられた。ゲル化が始まる 11 日目には、蛍光スペクトルのピークは 450 nm 付近にレッドシフトするが、励起スペクトルのピークも 370-380 nm あたりにレッドシフトしたことから X_s^* が主な蛍光種となったことがわかる。試料 A と比較して X_s^* 蛍光が現れる時間が早いのはアルコキ

(a) 蛍光スペクトル



(b) 蛍光励起スペクトル

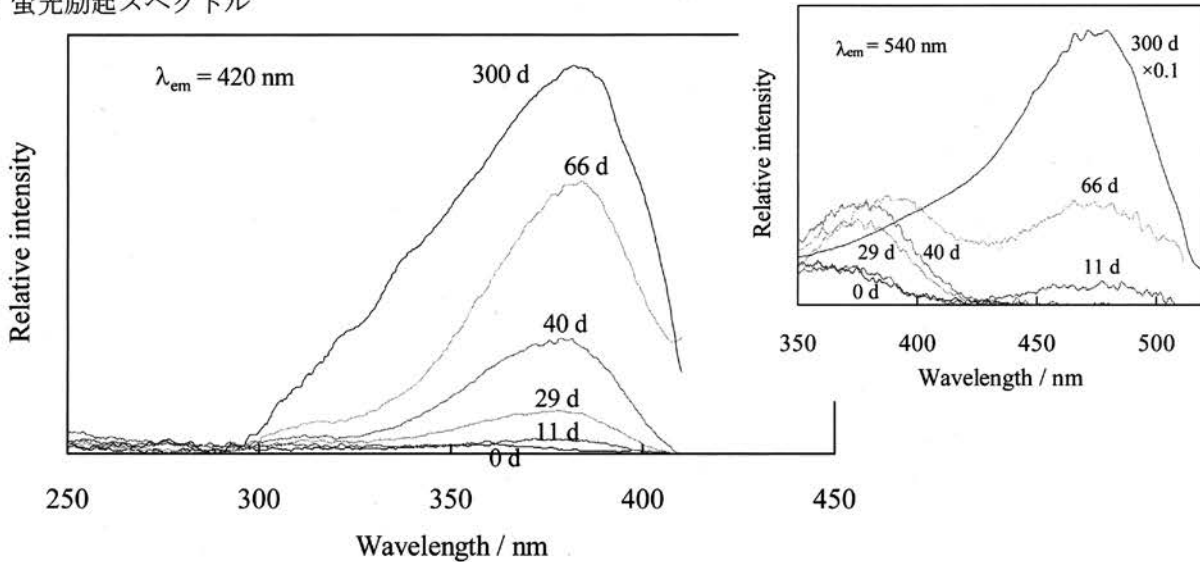


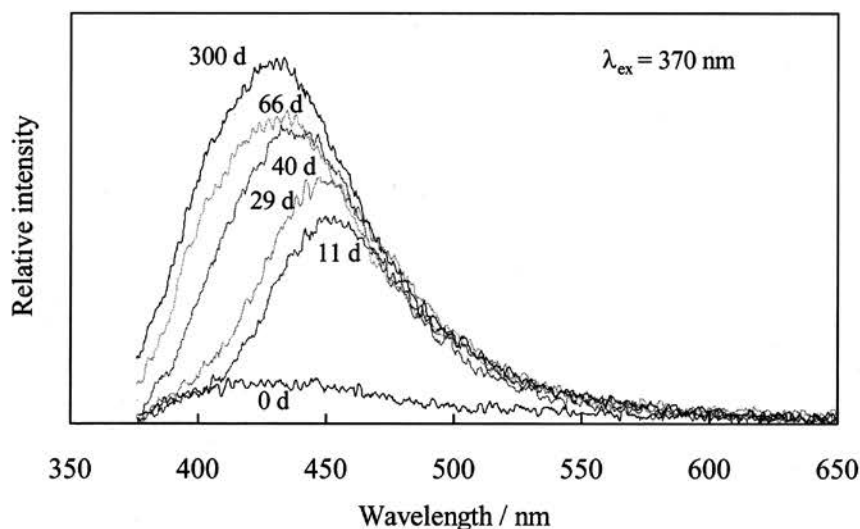
Fig. 3 試料 B-Zn のブルーゲル-キセロゲル転移 (11-29 日目にゲル化) にもなう(a)蛍光および(b)蛍光励起スペクトル変化

シドの重合にもなってアルキル基の会合のために水素結合性が弱くなるためと考えられる。励起波長 450 nm の蛍光および観測波長 540 nm の励起スペクトルをみると、この系でも試料 A-Zn と同様に MC-Zn 錯体に帰属されるバンドがゲル化時あたりに現れているが、スペクトルの S/N 比から判断して試料 A-Zn よりその量が明らかに少ないことがわかる。この錯体バンドはゲル化後には試料 A-Zn と同様に一度減少した。29 日以降は、反応の進行とともに 450 nm 付近の蛍光ピークがブルーシフトしたが、SO の存在する細孔内にアルキル基が密集したために疎水性が増加し、極性が減少した結果を反映

していると考えられる。さらに反応が進行すると、40 日以降は錯体バンドが再び増加した。

Fig. 4 は試料 B-0 の励起波長は 370 nm の蛍光および観測波長は 420 nm の蛍光励起スペクトルの変化である。この系における蛍光種の挙動は錯体が全く形成されない以外は試料 B-Zn の結果と同様であった。

(a) 蛍光スペクトル



(b) 蛍光励起スペクトル

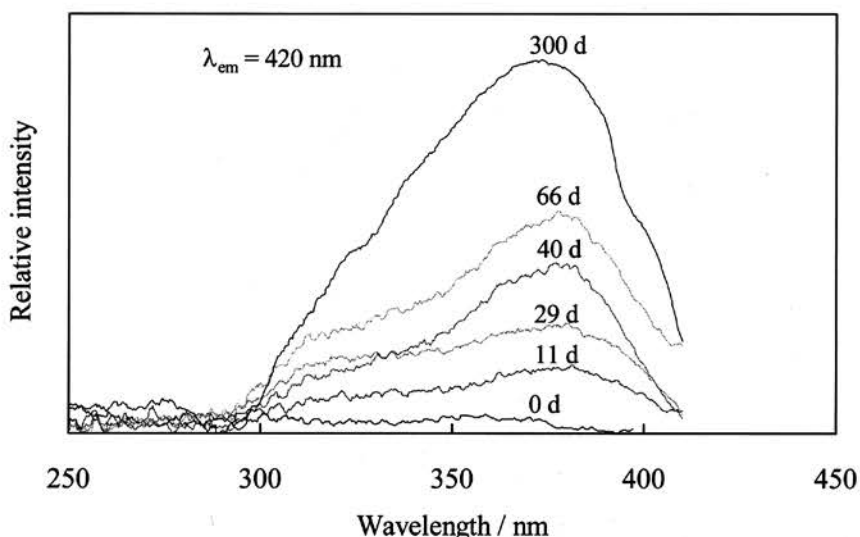
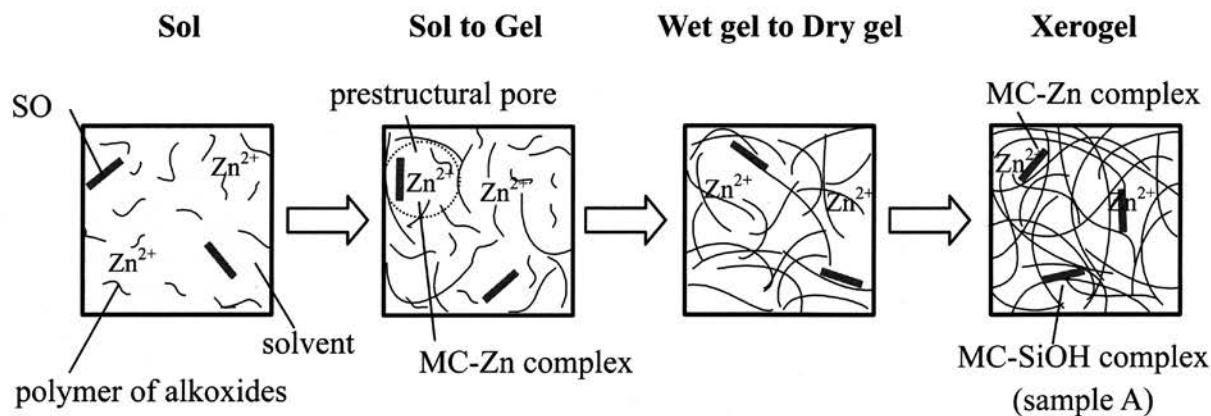


Fig. 4 試料 B-0 のゾルーゲル-キセロゲル転移 (11-29 日目にゲル化) にともなう(a)蛍光および(b)蛍光励起スペクトル変化

ゾルーゲル-キセロゲル転移にともなう SO の Zn 錯体形成

シリコンアルコキシドのゾルーゲル-キセロゲル転移にともなう SO の Zn 錯体形成についてのモデルを Scheme 3 に示す。ゾルの状態では、SO および Zn^{2+} は溶媒中と同様にほぼ均一に分散している。ゾルーゲル転移においてシリコンアルコキシドの重合体が成長すると、細孔の初期構造が形成されるが、SO および Zn^{2+} は溶媒とともにそのような空間内に取り込まれ、濃縮されるために両者の相互作用が大

きくなり MC-Zn 錯体を形成すると考えられる。ここで、SO は低い極性環境下では MC への異性化がおこりにくいため、疎水性の高い試料 B-Zn では試料 A-Zn より錯体の形成量が少ない。ゲル乾燥過程では、溶媒の蒸発にともなう SiOH 基の縮合が進行するが、SO は細孔表面に強く吸着し、 Zn^{2+} は酸化物としてシリカネットワークを架橋すると考えられるため、MC-Zn 錯体は徐々に解離する。キセロゲルの形成段階では、細孔の収縮によって空間体積が減少し SO と Zn^{2+} との相互作用が大きくなるため、強制的に再び MC-Zn 錯体が形成されていく。ここで、細孔表面には SiOH 基が多く残っているた



Scheme 3 シリコンアルコキシドのゾルーゲル-キセロゲル転移にともなう SO の Zn 錯体形成過程の概念図

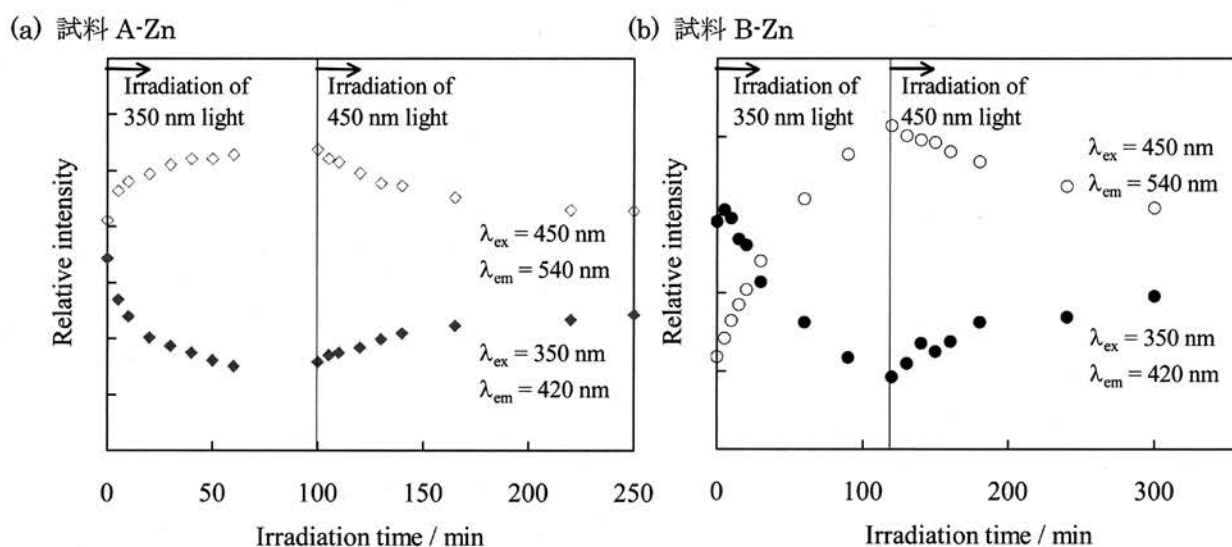


Fig. 5 キセロゲル状態の(a)試料 A-Zn および(b)試料 B-Zn への 350 と 450 nm の光照射時間に対する X_s^* および MC-Zn 錯体に帰属される蛍光強度の変化

め、試料 A では MC-SiOH 錯体が形成されるが、細孔表面がアルキル基で覆われている試料 B では SO と SiOH 基との相互作用が小さいために錯体は形成できないと考えられる。

フォトクロミック特性の評価

SO と Zn を含む固体試料についてフォトクロミック挙動を調べるために、紫外光照射およびその後に見可視光照射を行い、照射時間にもなう蛍光スペクトルの変化を観測した。Fig. 5 は 350 と 450 nm の光照射時間に対して、キセロゲル状態の試料中の主な蛍光種である X_s^* および MC-Zn 錯体に帰属される蛍光の強度をプロットしたグラフである。2 種の

蛍光を観測するための励起波長はそれぞれ 350 および 450 nm、観測波長は 420 および 540 nm とした。両試料ともに 350 nm 光照射にともない X_s^* の蛍光強度が減少し、同時に MC-Zn 錯体の蛍光強度が増加した。450 nm 光照射するとその逆の挙動を観測した。以上の結果より、SO の化学種である X_s と Zn^{2+} との錯体形成および解離を光照射により可逆的に制御できることが確認された。

結論

SO および Zn を含むシリコンアルコキシドの反応溶液の調製直後では、SO および Zn^{2+} はほぼ均一に分散しており、エタノール中と同様に水素結合種

X_h^* からの蛍光がみられる。

試料 A では、シリコンアルコキシドの加水分解が進行すると、SiOH 基が生成し極性が増加するため X_h^* 蛍光のピークはレッドシフトする。試料 B では、疎水性のアルキル基が会合するため、反応初期段階で溶媒和種 X_s^* が主な蛍光種となる。

ゾル-ゲル転移においてシリコンアルコキシドの重合体が成長すると、SO および Zn^{2+} は溶媒とともに細孔の初期構造に取り込まれ、濃縮されるために両者の相互作用が大きくなり MC-Zn 錯体を形成する。ここで、SO は低い極性環境下では異性化がおこりにくいため、疎水性の高い試料 B-Zn では試料 A-Zn より錯体の形成量が少ない。

試料 A では、SiOH 基の縮合により-SiOSi-ネットワーク形成が進行するため、水素結合力が弱くなり、主な蛍光種が X_h^* から X_s^* へと変化する。試料 B では、反応の進行とともに SO の存在する細孔内にアルキル基が密集するために、疎水性の増加とともに

に極性が減少し、 X_s^* 蛍光のピークがブルーシフトする。

ゲル乾燥過程では、溶媒の蒸発にともなって SiOH 基の縮合が進行するが、SO は細孔表面に強く吸着し、 Zn^{2+} は酸化物としてシリカネットワークを架橋すると考えられるため、MC-Zn 錯体は徐々に解離する。

キセロゲルの形成段階では、細孔の収縮によって空間体積が減少し SO と Zn^{2+} との相互作用が大きくなるため、再び MC-Zn 錯体が形成される。細孔表面に SiOH 基が多く存在する試料 A では、MC-SiOH 錯体が形成されるが、アルキル基で覆われている試料 B では SO と SiOH 基との相互作用が小さいために錯体は形成できない。

また、キセロゲル状態の試料 A-Zn および B-Zn では、 X_s^* と MC-Zn 錯体との間の相互変換をともなうフォトクロミック挙動を示し、紫外光および可視光照射により可逆的に制御できることがわかった。

Economical analysis on the LRT project with consideration of environmental tax or social benefit

Tatsuo Takase and Ken Koyama

Dept. of Architecture and Civil Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University

The 3rd Asian Electric Vehicle Conference

March 25th - 27th, 2004

Seoul National University, Seoul, KOREA

1. はじめに

PFI法が制定されて以降、各自治体において社会資本整備事業計画についてPFI事業としての成立可能性の検討が盛んに行われるようになってきているが、その内いわゆる箱もの事業が大きな割合を占めている。箱もの事業は総事業費に対して初期投資額の占める割合が多くて運営・維持管理費用があまりかからないため、資金調達や施設建設の効率化を目的として民間手法を導入している¹⁾。また地方自治体はこれまで多額の地方債を発行したり借入れを行ったりしている為、新たな事業資金の確保が難しくなったことも箱もの事業に対してPFIが導入されてきた理由の1つであろう。しかしながら将来的には人々の社会生活に欠かすことの出来ない公共交通機関等の整備や都市の再生事業に対しても民間資金及び民間経営手法を導入する必要性が今後高まってくるとも思われる。なぜならば英国で始まったPFIの主たる目的の1つは官から民へのリスク移転であるからである²⁾。鉄道事業等ではその運営・維持管理において需要リスクを始めとする種々のリスクが存在し、大きな影響を与えている。実際に利用者数の需要予測値に対して実績値が下回っているため赤字経営に苦しむ第三セクター鉄道も少なくない。従って官と民のリスク分担を行うためにこのような公共交通機関整備においてPFIを導入していくことが予想されるのも吝かではない。

一方、鉄道整備のような大規模事業は大きな社会的便益をもたらすが、これまでこの社会的便益は沿線地域の土地利用の変化によって生ずる便益や税収、あるいは時間短縮や料金の変化によって生ずる利用者の消費者余剰の増加分等が考慮されてきたが、近年では自動車利用による大気汚染、騒音や交通事故等が問題視されており、これらの外部費用の削減効果を社会的便益に含む事例が多くなってき

た。

こうしたことに鑑み、本研究では都市再生に必要な柱となるインフラの再整備事業に着目し、その整備・運営に対してPFI事業の採算性を、地域社会にもたらされる社会便益を考慮に入れながら事例研究による検討を行うものである。また本研究では前述した3つのPFIの手法の内、料金収入がある場合にしばしば用いられる独立採算型とJV型のPFI事業について考え比較検討を行うものとした。

2. 既存研究と本研究の位置付け

現在PFIに関する研究はこれまで経済・金融分野を中心に数多くなされており³⁾、近年では都市・交通計画の分野においても盛んに行われている。

社会資本整備事業におけるPFI事業の成立可能性を判断するためのモデルとして上田ら^{4),5)}は便益帰着構成表を用いたモデルを構築を行っている。また織田澤ら⁶⁾はPFI事業推進・成功のために不可欠な公共主体からの支援策として公的債務保証を行うためのモデルを提案し、最適な保証水準について論じている。そして具体的な事業を取りあげてPFI導入の可能性について検討を行った研究としては梶井ら⁷⁾や藤田ら⁸⁾が挙げられる。前者は道の駅整備事業、後者はモノレールの整備事業といった共に新規の整備事業に対して計量化を行い、PFI事業としての成立可能性について検討されている。

一方社会資本整備事業の効果計測手法は交通施設整備による効果全体を同時に計測する総合モデル法と様々な効果を個別に計測する個別計測法の二つに大別⁹⁾される。そのうち本研究で用いている個別計測法を用いた手法の一つとしてWilliams¹⁰⁾やSmall and Rosen¹¹⁾が交通利用者便益をロジットモデルから得られる間接効用関数と所得の限界効用で表される消費者余剰の和の形で定義できることを示している。わが国でも森地ら¹²⁾や高田・屋井¹³⁾は国

際航空サービスの変化等による利用者便益変化の計測を行っている。これらの方法は時間・費用・サービスレベル等の変化を包括して便益計算することができ、この便益は個々の項目（移動時間や費用の変化等）ごとに計測が可能¹⁴⁾であることが特徴として挙げられる。

また外部性特に自動車利用による外部性についての研究¹⁵⁾はわが国にいても近年見られるようになってきた。上岡¹⁶⁾、¹⁷⁾や宇沢¹⁸⁾は自動車をもたらす大気汚染、騒音といった環境破壊や交通事故等の外部不経済性について論じている。そして具体的な計測事例としては森杉ら¹⁹⁾は実際に全国レベルでの自動車の社会的費用の試算を行っている。また加藤ら²⁰⁾は仙台市において自動車ばかりでなくバスや鉄道も考慮した都市交通の社会的費用を試算し、同時に他の都市における社会的費用との比較を行っている。

本研究は将来地方都市での都市再生事業における主要な交通インフラとして検討されると考えられるLRT導入特にここでは軌道・鉄道からLRTへの移行という再インフラ整備事業を例にとり、PFI事業の成立可能性を独立採算型と補助金導入型について、交通サービスの変化に伴う消費者余剰や自動車利用削減に伴う外部経済性の変化のような社会的便益の変化を考慮に入れた比較検討を行うものである。

3. 計測モデル

本研究では独立採算型と補助金導入型それぞれのケースについて検討を行うために需要関数及び供給関数を設定する必要がある。本研究で用いる需給関数の基本的なモデルは補助金の有無に拘らず同様な構造を持つが、供給関数の制約条件についてはそれぞれのケースごとに設定する必要があると考えた。すなわち独立採算型の場合は料金や頻度といったサービスレベルを供給者が設定することが出来るが、補助金導入型では社会的便益を考慮する必要があると考え公共主体側が補助金の額と社会的便益のバランスを考慮したサービスレベルを設定するものとした。

また併せて事業前後のサービスレベルの向上や自動車利用からの転換によって生ずる消費者余剰の増加や自動車の社会的費用の減少といった社会的便益の増加分の計測方法についても設定した。

(1)供給関数の設定

事業者は与えられた条件の下で利潤最大化行動を

とるものとして捉え、以下のような供給関数を設定した。

$$\begin{aligned} \text{Max} P_L = & \sum_i \sum_k (Y_{ikL} \cdot C_{ikL}) \\ & - \{ (Q_L \cdot RC_L + MRC_L) \cdot H + N \cdot MNC_L \}, \quad i \neq k \quad (1) \\ & + T \sum_i \sum_k x_{ik} \cdot Y_{Cik} \cdot ED \end{aligned}$$

P_L : Gross profits of LRT supplier

Y_{ikL} : The number of LRT users between zone $i - k$

C_{ikL} : LRT fee between zone $i - k$

Q_L : A frequency of LRT service

RC_L : LRT service cost (yen/km)

MRC_L : LRT management cost (yen/km)

H : LRT management distance (km)

N : The number of vehicles

MNC_L : Maintenance costs of a vehicle

x_{ik} : 1: crossing a bridge between zone $i - k$

0: none

Y_{Cik} : The number of car users between zone $i - k$

ED : Environmental tax

T : 1; imposing an environmental tax

0: none

subject to the vehicle constrain (in case of the self-supporting type)

$$\text{Max} Z_{ab} \leq Q_L SL$$

Z_{ab} : The number of users between station $a - b$

SL : The full quota of a vehicle

(2)需要関数の設定

利用者は供給者（場合によっては間接的に公共主体）が設定した料金と頻度等を考慮して手段選択を行うものとして式(2)に示すような非集計ロジット型の需要モデルを作成した。

$$Y_{nik} = A_{ik} \times p_{ik}(n) \quad (2)$$

$$p_{ik}(n) = \frac{e^{u_{ikn}}}{\sum_n e^{u_{ikn}}} \quad (3)$$

$$u_{ikn} = a_{n0} + \sum_m a_{nm} \times X_{nikm} \quad (4)$$

n : Transportation (L :LRT, B :Bus, C :Car)

A_{ik} : The number of users between zone $i - k$

a_{nm} : The m th coefficient of mode n

X_{nikm} : The m th independent variable of mode n between zone $i - k$

u_{ikn} : The utility of mode n between zone $i - k$

(3)社会的便益の計測

鉄道交通の施設整備によってもたらされる便益は、主にサービスレベルの向上による利用者便益や土地の価格の上昇による沿線住民の便益および行政の税増収のような施設に何らかのかかわりをもつ各主体にもたらされる効果⁶⁾と、自動車から鉄道への転換交通量増加による大気汚染・騒音・事故等の自動車交通の社会的費用減少効果¹³⁾が挙げられる。このうちここでは特に利用者便益と自動車交通の社会的費用について考慮する。

(a)利用者便益

本研究では交通施設整備による時間・料金・乗換回数等のサービスレベルの変化による利用者便益の計測手段として、図-1に示すような消費者余剰を計測する手法を用いることとする。ただし一般に用いられている費用の軸のかわりに需要関数より求まる効用を式(5)のようなログサム変数に変換した値を用いる^{10,21)}。これはこれまでよく用いられてきた手法

$$\Lambda_i = \ln \sum_n \exp(\mu V_{ikn}) \quad (5)$$

Λ_i : A logsum variable between zone $i - k$
 V_{ikn} : A utility fixed paragraph of mode n
 between zone $i - k$

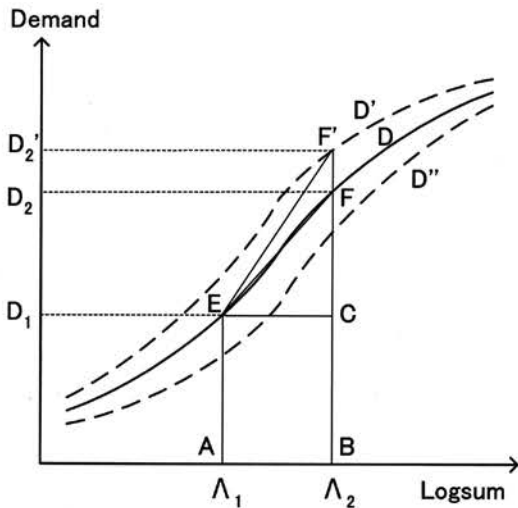


Fig.1 consumer surplus

のように時間や乗換回数についてあらかじめ金額換算したもの(労働時間と収入より求められた時間価値等)を用いて交通改善効果を算出する必要がなく、また同時に整備対象地域における交通独自の時間価値等を用いることが出来るというメリットを併せ持つ。図-1の曲線Dは事業対象交通の需要関数を表わ

す。事業開始前の需要量及び効用を D_1 及び Λ_1 とし、事業開始後の需要量と効用をそれぞれ D_2 及び Λ_2 とすると消費者余剰の増分は既存旅客の場合は長方形 $ABCE$ の面積で、転換交通については需要曲線 D と線分 CE, CF で囲まれた部分の面積で表わすことが出来る。また式(5)よりわかるように図-1はLRT手段利用者の需要関数としてもみなすことが出来る。すなわち総需要が一定の下で他の交通手段のサービスレベルに変化がなければ曲線 D はLRT手段利用者の需要関数を示し、他の交通手段のサービスレベルが下がればLRT手段利用者の需要関数は D から D' へとシフトすることとなる。たとえば自動車利用者に対して環境税を負荷する政策はこのケースに当てはまり、この政策による転換交通の消費者余剰は三角形 EFF' の面積に近似される。

(b)外部費用

わが国における自動車交通の外部費用については、道路投資の評価に関する指針(案)²²⁾において貨幣換算がなされている。またそれらの数値を用いて運輸省鉄道局²³⁾が鉄道整備にともなう環境改善の便益計測手法を提案している。また兒山ら²⁴⁾は環境に影響を与える項目ごとに単位キロ当たりの費用換算を行っている。本研究では整備事業前後における自動車利用の変化による外部費用の変量の計測を行うために費用換算が容易に出来る兒山らが算定した費用原単位を用いることとした。

4. 再インフラ整備の事例研究

近年将来の都市公共交通として着目されているのがLRTである²⁵⁾。しかし残念ながらヨーロッパでは盛んに導入されているものの、日本では既存の路面電車にLRTを導入しているケースが数例あるのが現状である。

そこで本研究では実現の有無は別として、今後全国的に増えていくと予想されるLRT導入検討計画に必要な費用便益分析において社会的便益や外部費用を考慮して検討するための事例研究を行った。ここでは富山市を例として取り上げ、再インフラ整備として既存の軌道と鉄道を接続してLRTの導入するという仮定を行い、その試算を行うことにより当該整備事業がPFI事業として成立可能かどうかの検討を行った。具体的なLRT導入方法は図-2に示すような現在の富山地方鉄道の市内軌道線と上滝線を改良して再インフラ整備を行う事業計画と仮定した。

富山市における交通手段分析モデルを作成するに

あたり本研究で用いた交通手段ごとの OD は「富山高岡広域都市圏 PT 調査」を基にして作成されたデータを使用し、そこで用いられているゾーン内指標も併せて用いることとした。またゾーン間の移動にかかる費用や時間等の説明変数については時刻表や道路地図等を用いた。

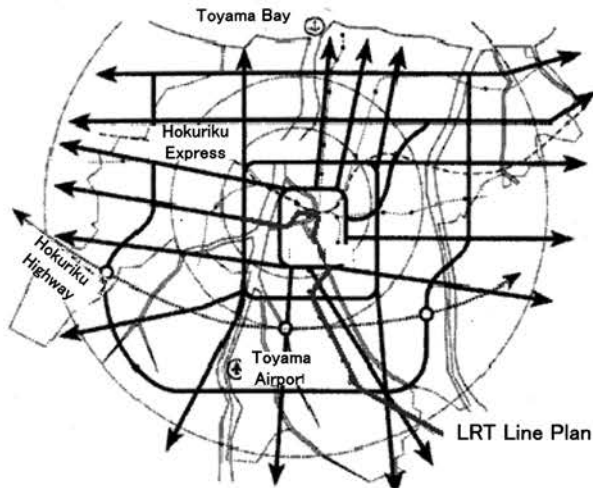


Fig.2 LRT development project

(1)需要分析モデルの推定

本研究ではピーク時（午前7～9時）とその他（オフピーク時）とに分けてモデルの作成を行った。またモデルの説明変数については様々な試行の結果、表 1,2 に示した説明変数を用いることとした。

説明変数を設定するに当たって選択肢固有のダミー変数をいくつか用いた。駅ダミーは鉄道利用者に対して出発地のゾーン内に利用可能な駅が存在するか否かを表し、乗換ダミーは鉄道またはバス利用者に対して目的地までに乗換の必要性の有無を表わしている。そして自動車利用者に対しては橋・目的地・距離の各ダミー変数を適用した。橋ダミーとは OD 間のトリップ時に橋を渡る必要性の有無を表し、目的地ダミーは目的地が中心市街地にあるか否かについて、また距離ダミーはトリップが 5 キロ以内か否かについて表わしたものである。またこれらのダミー変数は有る(必要)場合：1、無い(否)場合：0 とした。

モデルの推定結果を表 1,2 に示した。各説明変数の t 値はピーク時でバスダミー、オフピーク時で乗換ダミーを除いて有意な値が得られた。そしてパラメータの推定結果についても推定値の正負に関して妥当な結果が得られた。表 1,2 で得られた結果より、ピーク時に大多数を占める通勤者はバスと鉄道と同じ公共交通機関という範疇で捉えて公共交通機関か

自動車という選択をしていると思われる。一方オフピーク時では利用者は交通手段選択の際乗換の有無に関してあまり重要視していないと思われる。

またダミー一定数の絶対値は自動車利用者では橋ダミー、鉄道利用者については駅ダミーが大きい値が得られた。このことは自動車利用者は橋を渡ることに対する抵抗が大きく、一方鉄道利用者については最寄駅が存在することが利用促進に繋がるとと思われる。言い換えれば橋を渡らなければ中心部に行くことが出来ない郊外部の住民は最寄り駅の有無と自動車利用とが大きくかかわっていると考えられる。

Table1 estimation results of the model (peak time)

	Coefficient estimate	t statistic
Car constant	3.67	(38.0)
Cost [100yen]	-0.0683	(-10.7)
Time [minute]	-0.0148	(-28.1)
Transfer constant	-0.0898	(-3.4)
Bridge constant	-0.556	(-24.1)
Station constant	0.536	(18.2)
Destination constant	-0.304	(-11.9)
Distance constant	-0.300	(-9.8)
N=76843		

Table2 estimation results of the model (off peak)

	Coefficient estimate	t statistic
Bus constant	-0.0782	(-2.6)
Car constant	2.82	(42.5)
Cost [100yen]	-0.0156	(-3.5)
Time [minute]	-0.103	(-46.2)
Bridge constant	-0.243	(-14.4)
Station constant	0.284	(10.3)
Destination constant	-0.638	(-35.1)
N=276310		

4.2 独立採算型 PFI 事業の成立可能性の検討

ここではまず独立採算型の PFI 事業として考えてみる。この場合 LRT 事業者は運賃や運行間隔を自由に設定して自己利潤を最大化する行動をとることが考えられる。しかしながら LRT のような都市基盤交通は公共性が非常に強いいため、整備前よりサービスレベルの低下は避ける必要がある。そのため本研究では利用者の平均負担額が従来運賃を超えない

こと、また平均的な頻度を下回らないとする制約を与えることとして計測を行い、独立採算型のPFI事業としての成立可能性を検討した。

計測するにあたりここでは総需要は一定であると仮定し、また運賃については運賃収受の効率性を高めるために全路線一律または南富山駅(現在富山地方鉄道の市内軌道線と上滝線の接続駅)の通過をとまなう区間すなわち都市-郊外間の移動については別料金とする2段階の運賃設定を行うことを可能とした。

事業者が利潤最大化行動を行った場合の純利潤計測結果を表-5に示す。なお利潤を最大にする運賃は限度額として予め設定しておいた値すなわち2段階の運賃設定(南富山駅を通過する場合500円それ以外は300円)、頻度についてはピーク時では式(1)で示した制約条件、オフピーク時では推定前設定制約条件を満たす最小値であった。この結果よりこの事業のB/Cは約1.2となり、初期投資を回収することができるため独立採算型のPFI事業として成立可能と考えられる。

Table3 Supplier's benefits

Total profit of one years	Total profit of 15years	First expenditure
7.70	89.0	69.6

(hundred million yen)

5. 社会的便益を考慮した場合の独立採算型とJV型のPFI事業比較と公的補助の妥当性の検討

前章では独立採算型のPFI事業としても経営可能という結果が得られたが、その一方でこのケースでは一部の利用者に大きな金銭的負担を強いる必要があることもわかった。またLRTという公共色の濃い交通施設整備事業では社会的便益について考慮する必要があると思われる。そこで社会的便益を最大にするように推定を行ってみると、利用者に対してより安く、より運行頻度が高いサービスを提供すればよいという結果が得られたが、事業者純利潤がかなり少なく経営が困難となることもわかった。

これらの結果を踏まえて本研究では利用者の過大な負担を減らすため、事業者に対して補助金を与えるかわりに公共主体が運賃を設定できるものとし、事業者が経営可能な条件の下で社会的便益をどれだけ大きくすることができるか検討を行った。

ここで利用者便益は3.(3)の(a)に示した手順を用いて求めるが、その値は次のWilliams¹⁰⁾に準じた方

法によって貨幣換算することが出来る。まず式(5)のログサム変数 Λ_{ij} を ij 間の鉄道費用 C_{Aij} で微分すると、式(6)が得られる。

$$\frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial C_{Aij}} = P_{ij}(a)\beta_c \quad (6)$$

$P_{ij}(A)$: Railway choice probability between zone $i-j$

β_c : Coefficient of cost

$$\text{in addition, } \Delta C_{Aij} = -\frac{\Delta \Lambda_{ij}}{P_{ij}(a)\beta_c} \quad (7)$$

この式(7)の関係より、効用タームを貨幣換算することができ、利用者便益を計測することができる。

また自動車の外部費用については大気汚染・温暖化・騒音・交通事故の4つを対象とし、それぞれの単位キロ当たりの費用は兒山らが算定した乗用車の外部費用中位推計値²²⁾を用いて算出した。表-4は4.(2)に示したLRT整備計画における独立採算型の社会的便益(利用者便益と自動車の外部費用の変化)を推定したものである。

次にJV型のPFI事業として補助金を出す代わりに運賃や頻度を公共主体が決定することができる場合を考える。そして補助金額は年2千万円以内と仮定した。以上の条件の下で社会的便益を最大にする状態の推定結果を行い、その結果を表-7に示した。結果として運賃は変わらないが、オフピーク時の頻度を1時間あたり1本増時(費用は年間1.5千万円増加する)に最大となった。分析過程に於いては運賃を下げた場合はもちろん利用者便益は増大するが、事業者の経営状態を著しく悪化させ、またピーク時の頻度増加させると新規車両が必要となり負担が大きくなるという結果も得られている。

表-4と表-5の推定結果より、独立採算型とJV型を比較してみると頻度の増加により利用者の待ち時間が減少するため、結果として社会的便益を30%以上増加させていることがわかる。

以上のことから交通施設整備計画において独立採算型PFIよりもむしろJV型PFI事業として補助金を効果的に出すことが社会全体の便益として考えることより効果的であると考えられる。

Table4 Social benefit (the self-sustained project)

	1 year	15years
Supplier's benefit	7.70	89.0
User's benefit	2.07	24.0
The effect of decreased external costs of cars	0.18	2.1
Social benefit	9.95	115.1

(hundred million yen)

Table5 Social benefit (the project subsidized)

	1 year	15years
Supplier's benefit	6.03	69.7
User's benefit	7.43	85.9
The effect of decreased external costs of cars	0.25	2.9
A subsidy from government	▲0.2	▲2.3
Social benefit	13.51	156.2

(hundred million yen)

6. まとめ

本研究はまずPFI事業の成立可能性を検討するために必要な社会的便益の計測モデルを作成した。そして事例研究として富山市における既存の軌道・鉄道を改良してLRTを導入するという計画について独立採算型とJV型のPFI事業としての有効性の比較検討を行った。その結果独立採算型のPFI事業として成立するという結果が得られたが、社会的全体としての便益という面で考えるとJV型PFI事業として補助金を効果的に出すことが有効であることも判った。

また今後は自動車の外部費用に対する環境税導入による効果や単に社会的便益の合計を最大化させるのではなく、一部の利用者に偏らずより多くの利用者が便益を得られるようにするための方策を考えていく必要がある。

References

- Division of International Finance of Dai-Ichi Kangyo Bank, PFI and Project Finance, TOYO KEIZAI INC., 1999
- T. Ueda, T. Nakazawa, J. Fukumoto and A. Hasegawa, A Model Analysis on The Feasibility of Infrastructure Development by Private Sectors, Proceedings of infrastructure planning of JSCE, vol. 23(2), 31-34, 2000
- T. Otazawa, K. Kobayashi and S. Yokomatsu, Public Guaranty-of-Liabilities and Financial Feasibility of PFI Projects, Papers on City Planning, No.36, 937-942, 2001
- H. Morisugi, benefit evaluation of infrastructure, Keiso shobo, 1997
- Williams, H., On the Formation of Travel Demand Models and Economic Evaluation Measures of User Benefit Environment and Planning A, Vol.9, 285-344, 1977
- Small, K. and Rosen, H., Applied Welfare Economics with Discrete Choice Models, Econometrica, Vol.49, 105-130, 1981
- S. Morichi, T. Yai and T. Hyodo, A Study on Demand Structure of International Air Passengers in Japan, Journal of Infrastructure Planning and Management of JSCE, vol.482, No.IV-22, 27-36, 1994
- K. Takada, T. Yai, Analysis of The Effects of Improvement of International Air Transportation Service, Proceedings of infrastructure planning of JSCE, vol. 19(2), 677-678, 1996
- Jara-Diaz, S., Consumer's Surplus and The Value of Travel Time Savings, Transportation Research, Vol.24B, 73-76, 1990
- Verhoef, E., External effects and social costs of road transport, Transportation Research A, Vol.28, No.4, 273-287, 1994
- N. Uemura, Uneconomical Study of Car, Hokuto Publication, 1996
- H. Uzawa, Social Cost of Car, Iwanami Syoten, 1974
- H. Morisugi, A. Koike and S. Muto, A Fair Gasoline and Light-oil Price Level of The Automobile Transportation, Infrastructure Planning Review of JSCE, Vol.12, 283-294, 1995
- M. Kato, Y. Muromachi, N. Harata and K. Ota, Estimation and Comparison of Social Costs of Urban Transportation in Sendai and Boston, Proceedings of infrastructure planning of JSCE, vol. 20(2), 235-238, 1997

Formation of Carbon in Cordierite Ceramic by Thermal Decomposition of Silicon Carbide

(コーディエライトセラミックス中における炭化ケイ素の熱分解による炭素の生成)

樽田誠一, 野田達郎, 北島罔夫
(信州大学・工学部・物質工学科)
発表学会

The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim5)
September 29 – October 2, 2003
Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan

1. 緒言

多くのセラミックスは硬くて脆いために加工が困難な材料である。しかし、セラミックスの中にも汎用性の金属工具で加工できるものが、わずかであるが知られている。その代表的なものがマイカ結晶化ガラスである。この加工性はマイカのへき開とマイカ結晶同士が交錯した組織、いわゆるカードハウス構造に起因している¹⁻³。このようなマイカをセラミックス焼結体中にカードハウス構造を維持させたまま複合化できれば、加工性が容易な(快削性)セラミックス焼結体が可能になると期待される。我々は、その複合化の手法として、マイカ組成としたガラス粉末とセラミックス粉末を混合・成形し、焼成の際にガラス粉末からのマイカの結晶化とガラス粉末が溶融して生成する液相による低温焼結を同時に行う結晶化・焼結法により試みてきた。マイカ組成のガラス粉末として、代表的なマイカであるフルオロフロゴパイト($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)組成としたガラス粉末を用い、それを 40mass% 添加した結果、図 1 に示すような市販のコンクリート用ドリルで穴あけが可能な緻密質のコーディエライト/マイカ複合焼結体およびスピネル/マイカ複合焼結体を得ることに成功した^{4,5}。

コーディエライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)セラミックスは多くの有用な性質を有しており、自動車のハニカム状排ガス用触媒担体として知られている材料である。これはコーディエライトが有する低熱膨張率、耐熱性および化学的安定性を応用したものである。近年では、その高電気抵抗と高周波領域にお

ける低誘電率を利用して電子回路の基板材料やパッケージング材料として期待されている。他方、コーディエライトは、その熱分解温度と焼結温度が接近しており、緻密化が困難な材料としても知られている。そこで、コーディエライトセラミックスの低温焼結と快削性の付与のために、コーディエライト原料としてのマグネシア、アルミナおよびシリカ粉末に先のマイカ組成ガラス粉末を添加し、密封した白金容器中で焼成した。その結果、図 1 に示した快削性コーディエライト/マイカ複合体を 1100~1200°C という比較的低温で得ることができた⁴。しかし、硬度が著しく低下するといった結果も得られた。図 1 (b) に示したスピネル/マイカ複合体はマイカ組成ガラスの添加量の増加とともに、硬度だけでなく曲げ強度の低下も観察された⁵。このような機械的性質を改善する方法として、炭化ケイ素等の添加による粒子分散効果が有効と考えられる。

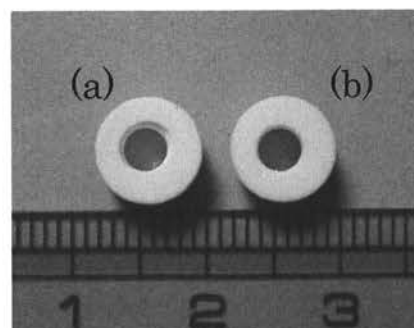


図 1. 市販のコンクリート用ドリルで穴をあけた(a)コーディエライト/マイカ複合体および(b)スピネル/マイカ複合体の写真。

本研究では、炭化ケイ素を添加して、コーディエライト/マイカ複合体の機械的性質を高めるとともに、添加した一部の炭化ケイ素を熱分解させることで炭素を生成させて電気伝導性の発現と快削性を向上させた コーディエライト/マイカ/炭化ケイ素/炭素 複合体の作製を試みた。そこで、コーディエライト原料としてマグネシア粉末、アルミナ粉末およびシリカ粉末を用い、マイカ組成ガラス粉末と炭化ケイ素粉末を添加した。これらの混合粉末を成形し、白金容器中に封入して焼成した。その焼成段階でコーディエライト化反応や焼結だけではなく、炭化ケイ素については、一部熱分解させることで、炭素を生成させ、それと同時に生成する Si をコーディエライトの Si 源となることを期待した。マイカ組成ガラスはマイカ原料としてだけではなく焼結助剤として用いた⁴。

2. 実験方法

用いたマイカ組成($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)ガラス粉末は溶融法で作製した(粒度は $1\mu\text{m}$ 以下であった)^{4,5}。コーディエライト原料として平均粒径 $0.36\mu\text{m}$ のマグネシア粉末(岩谷化 MJ-30)、 $0.52\mu\text{m}$ のアルミナ粉末(住友化学 AES-12)および $0.4\text{--}0.6\mu\text{m}$ の非晶質シリカ粉末(アドマテック SO-C2)を用い、炭化ケイ素として平均粒径 $0.48\mu\text{m}$ の α 型炭化ケイ素粉末(昭和電工 DUA-1)を用いた。これらを表 1 に示す配合比として、ボールミルにより湿式混合した。比較試料としてマイカ組成ガラス粉末を添加しないもの、炭化ケイ素を添加しないものも調製した。混合後、乾燥、 600°C で 1 時間仮焼し、100 メッシュの篩に通して、 98MPa で成形した。成形体を白金容器に封入し、焼成した。以降より、各試料について表 1 に示した試料名で示す。

得られた複合体の生成相およびかさ密度をそれぞれ粉末 X 線回折法(XRD)およびアルキメデス法により調べ、微構造を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。また、曲げ強度をオートグラフで、硬度をピッ

カース硬度計で測定し、加工性についてはコンクリート用ドリル(直径 3mm)を用い、 680rpm で試料に穴をあけることにより評価した。電気抵抗については 2 端子法により測定した。

3. 結果と考察

3.1 生成相

条件を変化させて焼成した炭化ケイ素添加試料の内部および表面の様子を図 2 および図 3 に示す。 1150°C では内部および表面の色はグレーで、 1175°C になると表面付近が黒色になった。また、さらに温度が高くなると、わずかであるが、より内部まで黒色になった。(図 2)。この黒色化は炭化ケイ素の熱分解による炭素の生成によるものと考えられ、炭化ケイ素の熱分解は試料全体で均一に生ずるのではな

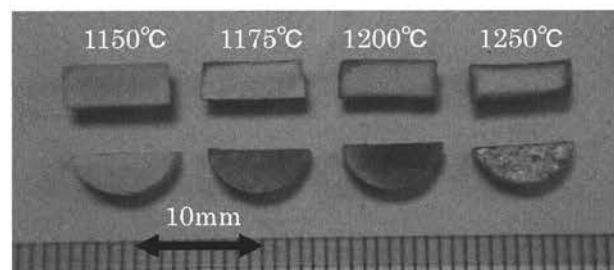


図 2. 各温度で 2 時間焼成して得られた炭化ケイ素添加試料の内部および表面の様子(上: 内部, 下: 表面)

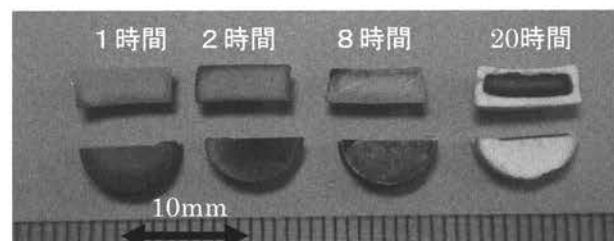


図 3. 1200°C で 1~20 時間焼成して得られた炭化ケイ素添加試料の内部および表面の様子(上: 内部, 下: 表面)

表 1 原料粉末の配合比 (重量%)

試料名	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Mica glass	SiC
マイカ組成ガラス 無添加	コーディエライト組成 (2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂)			0	20
炭化ケイ素 無添加	コーディエライト組成 (2 MgO · 2 Al ₂ O ₃ · 5 SiO ₂)			20	0
炭化ケイ素 添加	12.0	30.5	22.5	20	15

く、図2のように表面から内部へと向かって徐々に生ずると考えられる。しかし、図3でみられるように、1200℃で20時間焼成すると、表面付近は白く、内部は黒くなった。これより、長時間焼成すると、より内部で炭素が生成する一方で、表面付近では生成した炭素が揮散すると考えられる。

焼成した炭化ケイ素添加試料のXRDパターンを図4に示す。マイカ組成ガラス粉末の添加によってコーディエライトは1100℃で生成したが⁴、炭化ケイ素を添加しても、1100℃でコーディエライトが生成していた(図に示していない)。1200℃で1~8時間焼成すると表面が黒色化したが、XRDにより炭素は検出されなかった。1200℃で20時間焼成しても、炭素は検出されなかったが、炭化ケイ素の回折ピーク強度は小さくなっており、炭化ケイ素の熱分解が進行したと考えられる。マイカ組成ガラスは20 mass%添加したが、炭化ケイ素無添加試料ではマイカの回折ピークが確認されたのに対し、炭化ケイ素添加試料では検出されなかった。これは、炭化ケイ素添加試料ではコーディエライトのSi源の一部として炭化ケイ素を用いたが、十分に熱分解されなかったために、その代用としてマイカ組成ガラス中のSiO₂成分が消費されたためと考えられる。

3.2 緻密化および微構造

各温度で焼成した焼結体のかさ密度と吸水率を図5に示す。マイカ組成ガラス無添加試料は1300℃でも、かさ密度が低く、吸水率も8~10%であることから、あまり緻密化していないことがわかる。炭化ケイ素無添加試料は1100℃で吸水率が1%以下を示した。1150℃の相対密度を求めたところ約97%とという高い値を示した。このように、マイカ組成ガラスはコーディエライトの緻密化に対する焼結助剤として有効であることがわかる。この焼結挙動の詳細については、他に示す⁴。一方、マイカ組成ガラスと同時に炭化ケイ素を添加した炭化ケイ素添加試料についてみると、緻密化温度はより高くなり、1200℃でかさ密度は最高を示した。しかし、吸水率は1200℃および1250℃で約2%示し、炭化ケイ素無添加試料ほど緻密化していないと考えられる。このように、炭化ケイ素はコーディエライトの緻密化に対し阻害作用を示した。

1200℃で2時間焼成した炭化ケイ素無添加試料と炭化ケイ素添加試料の表面を研磨した後、10%のフッ酸でエッチングした面のSEM写真を図6に示す。炭化ケイ素無添加試料は緻密になっており、フレーク状のマイカ結晶(図中の矢印)が観察された。

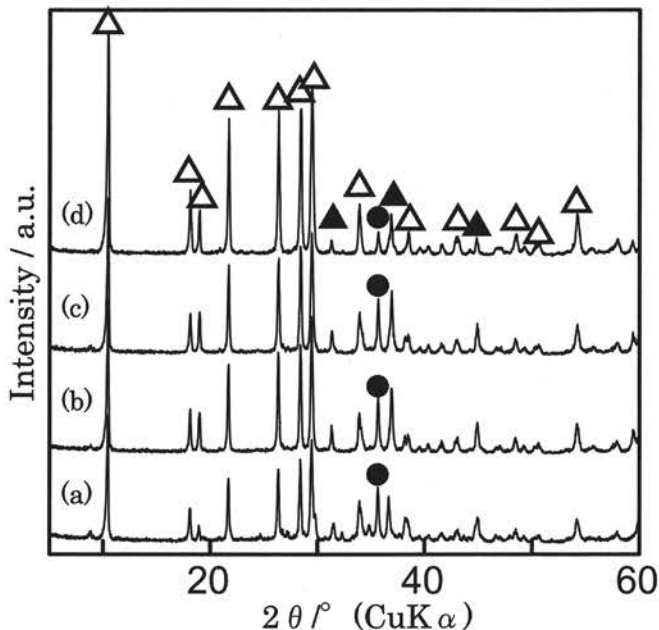


図4. (a)1150℃, 2時間, (b)1200℃, 2時間 (c)1200℃, 8時間, (d)1200℃, 20時間焼成した炭化ケイ素添加試料のXRDパターン。
△: α-コーディエライト, ▲: スピネル、●: 炭化ケイ素

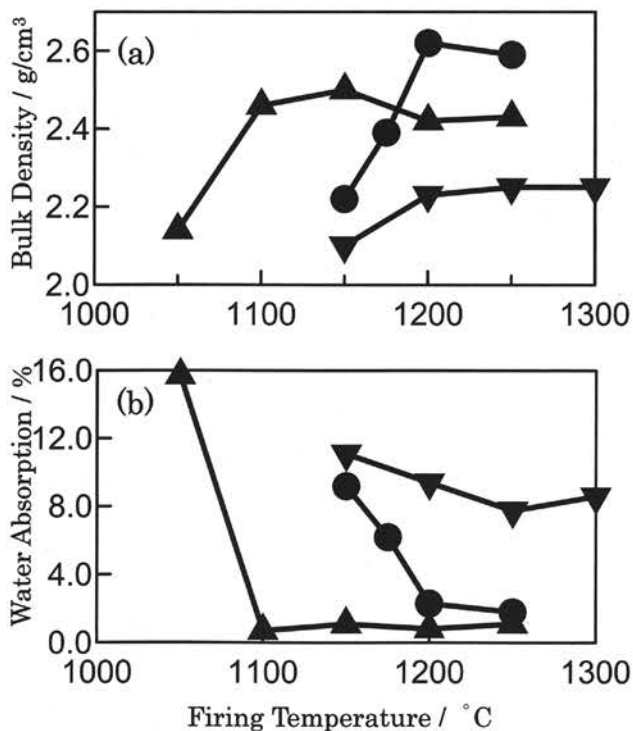


図5. 焼結体の(a)かさ密度および(b)吸水率。
▼: マイカ組成ガラス無添加試料, ▲: 炭化ケイ素無添加試料, ●: 炭化ケイ素添加試料

コーディエライト粒子の輪郭は明瞭に観察されないが、その大きさはおよそ 3-5 μm 程度であると見受けられる。また、1 μm 以下の微細な粒子がみられるがこれらは、未反応のアルミナやスピネルと考えられる。それに対し、炭化ケイ素添加試料は気孔がたくさんみられ、十分に緻密化していなかった。この面は図 2 でみられるような黒色度が強い部分であり、炭素が生成していると考えられる部分であるが、炭素の生成についての判断はできない。また、マイカ結晶特有のフレーク状粒子は観察されなかった。図 6 (b) でみられ 1 μm 以下の細かい粒子は一部炭素も含まれると考えられるが、それらは未分解の炭化ケイ素および未反応のスピネルと考えられる。

3.3 得られた焼結体の性質

図 7 に炭化ケイ素添加試料 (厚さ約 1.8 mm) について市販のコンクリート用ドリルで穴あけ試験をした結果を示す。試料は加工性を示すマイカ結晶が析出していないにもかかわらず、穴をあけることができた。また、穴あけ試験は、表面付近では穴の開く速度が速かったが、内部ではそれが非常に遅くなった。このような結果は、炭素が生成した結果と考えられ、特に、表面付近において炭素の生成量が多いことが推測される。

表 2 に炭化ケイ素無添加および炭化ケイ素添加試料の曲げ強度、ビッカース硬度および電気抵抗を示す。炭化ケイ素添加試料の曲げ強度は炭化ケイ素無添加試料よりも高くなった。これは炭化ケイ素の添加により、緻密化せず気孔は多いが、破壊源となる欠陥は小さくなった結果と考えられる。また、ビッカース硬度も炭化ケイ素の添加によって高くなった。電気抵抗については、炭化ケイ素無添加試料が非常に大きく測定できなかったのに対し、炭化ケイ素添加試料は 557 $\Omega \cdot \text{cm}$ という値を示した。この値は測定場所ごとあるいは測定試料ごとにより変化した。表中の値は測定した中で最も小さい値である。このように炭化ケイ素の添加により、電気伝導性を示した。これは、炭化ケイ素の熱分解により炭素が生成した結果であり、測定値にばらつきが見られたのは、炭素の生成が場所ごとにより異なったためと考えられる。

4. まとめ

本研究では、コーディエライト原料としてマグネシア粉末、アルミナ粉末、およびシリカ粉末を用い、マイカ組成ガラス粉末と炭化ケイ素粉末を添加し

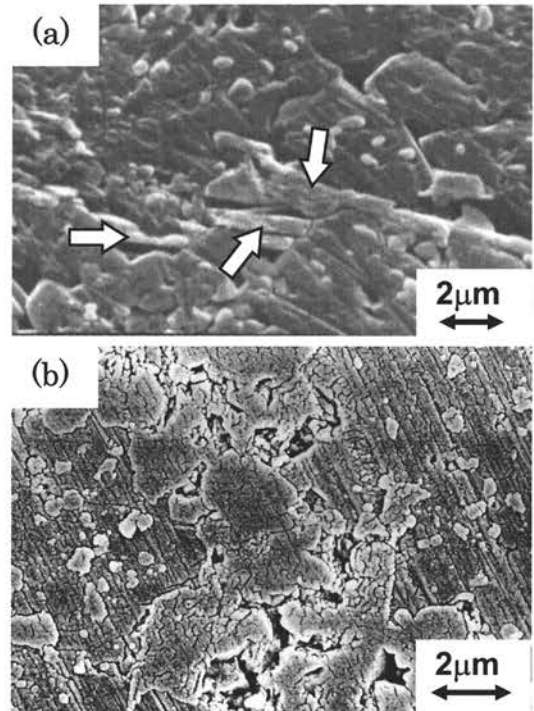


図 6. 1200 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間焼成した (a) 炭化ケイ素無添加試料および (b) 炭化ケイ素添加試料の SEM 写真

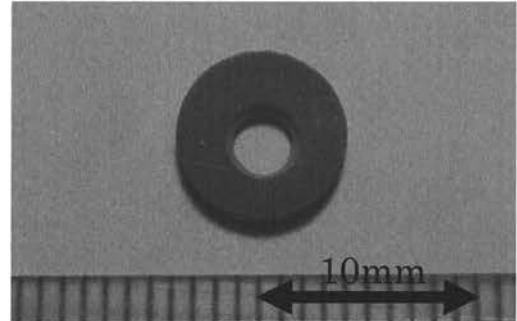


図 7. 1200 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間焼成した炭化ケイ素添加試料について市販のコンクリート用ドリルにより穴あけ試験をした後の写真 (試料の厚さ約 1.8 mm)

表 2. 1200 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間焼成した炭化ケイ素無添加試料および炭化ケイ素添加試料の曲げ強度、ビッカース硬度および電気抵抗

試料名	曲げ強度 /MPa	ビッカース硬度 /GPa	電気抵抗 / $\Omega \cdot \text{cm}$
炭化ケイ素 無添加	131	7.1	
炭化ケイ素 添加	162	8.3	557

た。これらの混合粉末を成形し、白金容器中に封入して焼成した。その焼成段階において、炭化ケイ素の一部を熱分解させることで炭素を生成させ、それと同時に生成する Si をコーディエライトの Si 源となることを期待した。本研究の結果、以下のことがわかった。

- (1) 炭化ケイ素を添加して 1200℃あるいは 1250℃で 2 時間焼成した試料の外観は、表面が黒色化し、炭素の生成を示唆した。しかし、XRD による分析では、その焼結体の主結晶相はコーディエライト、炭化ケイ素およびスピネルであり、炭素の生成は確認されなかった。また、マイカの析出もみられなかった。
- (2) 炭化ケイ素を添加した結果、試料の緻密化が阻害され、十分な緻密体を得られにくくなった。しかし、曲げ強度やビッカース硬度は高くなった。これは分散している微細な炭化ケイ素粒子によるもので、特に曲げ強度は、炭化ケイ素の添加により気孔が増えたにもかかわらず、破壊源が小さくなったことによると考えられる。
- (3) 炭化ケイ素の添加により、1200℃で 2 時間焼成した焼結体は市販のコンクリート用ドリルで穴をあけることができ、しかも電気伝導性を示した。これらは炭化ケイ素が熱分解して生成した炭素に起因するものと考えられた。しかし、穴あけの速度や電気抵抗値が試料の場所により異なった。これは、炭素の生成が不均質で、場所により異なったためと考えられた。試料外観からもわかるように、試料の表面付近で炭素の生成量が多いことが推測された。

以上のように、快削性と電気伝導性を有する コーディエライト/炭化ケイ素/炭素 複合体を得ることができた。

謝 辞

本研究の発表にあたり財団法人信州大学工学部若里会よりご支援を受けました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] Beall G. H., "Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses", Ed. by Hench L. L, and Freiman S. W., Am. Ceram. Soc., Westerville, OH (1971) pp.251-261.
- [2] Chyung C. K., Beall G. H., and Grossman D. G., "Microstructure and Mechanical Properties of Mica Glass-Ceramics": pp.1167-1194, in Electron Microscopy and Structure of Materials, Proceedings of 5th International materials Symposium. University of California Press, Berkeley, CA, 1971.
- [3] Grossman D.G., Am. Machinist, 122, 139-142 (1978).
- [4] Taruta S., Hayashi T., and Kitajima K., J. Euro. Ceram. Soc., 24, 3149-3154 (2004).
- [5] 新川裕生, 樽田誠一, 北島園夫, 日本セラミックス協会 2003 年年会講演予稿集, 96 (2003).
- [6] Suzuki S. S., Taruta S., Kitajima K., and Takusagawa N., J. Ceram. Soc. Japan, 108 [12] (2000).

Novel Synthesis of Microporous Mica Ceramics Using Alumina-pillared Fluorine Micas by Pulse Electric Current Sintering

アルミナ架橋フッ素雲母粉末を用いたパルス通電焼結によるマイカセラミックスの創製

山口朋浩, 伊藤徹二, 矢島洋一*, 樽田誠一, 北島罔夫

信州大学工学部物質工学科, *長野県工業試験場

第5回環太平洋セラミック国際会議(PacRim5)

2003年9月29日~10月2日

名古屋国際会議場(名古屋市)

1 緒言

多孔質セラミックスの一種である架橋粘土は典型的なナノコンポジットであり, ホスト結晶となる膨潤性粘土のケイ酸塩層間に嵩高い無機多核ヒドロキソ錯体陽イオンを挿入したのち, 加熱処理することにより得られる(図1). 粘土層間域の多核ヒドロキソ錯体陽イオンは, 加熱により酸化物に変化し, ピラーとしてケイ酸塩層を支えるとともに, 層間域にマイクロ孔を形成させる. 架橋粘土は触媒, 吸着, 分離等の分野において興味ある性質を示す. 筆者らは, 天然粘土鉱物の代替として, 膨潤性合成フッ素雲母^{1), 2)}を層間挿入反応のホスト結晶として用いた研究をおこなっている. 膨潤性合成フッ素雲母は天然類似物質と比較して大きいイオン交換容量, 高い結晶性及び高耐熱性等の特長を有し, 天然粘土鉱物と同様な手法で酸化物架橋体を合成できる^{3)~6)}. 一方, マイカセラミックスは雲母結晶の劈開性に起因する快削性を有し, マシナブルセラミックスの代表例である. その典型的な作製法には, 雲母形成組成を有するガラスの再加熱による結晶化ガラス法^{7)~10)}, ゼルゲル法で調製した雲母微粉末を用いる焼結法^{11), 12)}, 低融点ガラスや酸化物をバインダーとして用い

た雲母粉末の焼結法¹³⁾等が報告されており, 各種のマイカセラミックスが市販されている. ミクロ孔を有するアルミナ架橋フッ素雲母やジルコニア架橋フッ素雲母粉末を用いて通常の大気中焼成により快削性焼結体も得られているが, それら焼結体が持つミクロ孔特性は, 架橋構造が部分的に崩壊するため劣化する^{4), 6)}.

近年, 真空下における加圧焼結法の一つであるパルス通電焼結法(PECS)は, 多くの研究者の興味を集めている^{14)~17)}. PECSは比較的低い焼成温度の下, 短時間で焼結できる方法であるため, 出発原料である架橋雲母の熱分解を抑制し, 架橋雲母粉末から多孔性マイカセラミックスを得る改善プロセスとして有望であると思われる.

本研究の目的は, i) 焼結体の性質におよぼす架橋雲母前駆体の仮焼温度, PECSプロセスでの焼成温度及び加圧力の影響を解明し, ii) 雲母層間域の架橋構造に由来するマイクロ孔を維持したマイカセラミックスをPECSにより得ることにある. このために, 異なる底面間隔(層間域のピラー高さ)をもつ2種類のアルミナ架橋雲母をPECS用原料粉末として用いた. 作製したマイカセラミックスの細孔特性は, 窒素吸着法により検討した.

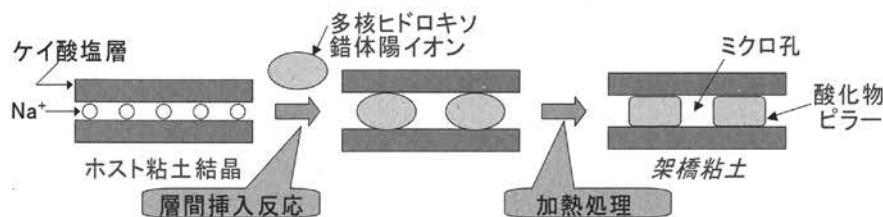


図1 架橋粘土の合成

2 実験方法

2.1 アルミナ架橋フッ素雲母粉末の調製

Na型フッ素四ケイ素雲母 $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ (以下 Na-TSM と略記する) は熔融法で合成した^{1), 5)}. 金属 Al 溶解法¹⁸⁾で調製した, OH/Al 比が 2.50 で, Al 濃度が 6.05 mol/dm^3 の多核ヒドロキソアルミニウム(PHA) 溶液を架橋剤として用いた. 雲母結晶 14 g を含む懸濁液を, $23.4 \text{ mmol(Al)/1.0g-mica}$ の条件下, 希釈した PHA 溶液と 65°C で 72 h 反応させた. 生成物を数回洗浄したのち, 300°C または 600°C で 2 h 仮焼してアルミナ架橋雲母(以下, それぞれ APM-300, APM-600 と略記する)を得た. また, ポリビニルアルコール(PVA)を用いるテンプレート法^{6), 19), 20)}を採用して, 底面間隔及び比表面積の大きいアルミナ架橋雲母も調製した. すなわち, 雲母懸濁液と PVA(平均重合度: 1000)溶液とを混合・熟成したのち, 前述と同じ条件下で PHA 溶液と反応させた. 生成物を洗浄し, 65°C で乾燥後, 空気流通下 600°C で 2 h 仮焼してアルミナ架橋雲母(以下 PAPM-600 と略記する)を得た.

2.2 PECS によるアルミナ架橋雲母からのマイカセラミックスの作製

仮焼したアルミナ架橋雲母粉末を内径 20 mm ϕ のグラファイト型に充填し, PECS 装置(住友石炭鉱業製放電プラズマ焼結装置 SPS-2050)を用いて焼結体を作製した. PECS は真空下 10~30 MPa で一軸加圧しながら $600\sim 1035^\circ\text{C}$ の温度範囲で行った. 室温から焼結温度までの昇温速度は 200°C/分 とし, オーバーシュートを避けるため最大限の注意を払った. 焼結温度における保持時間は 0 分とし, 設定温度に達した時点で電源を切り, 除荷した. 焼結体試料は 20 mm ϕ , 高さ 3~6 mm のシリンダー状であった.

2.3 キャラクターゼーション

アルミナ架橋雲母粉末及び焼結体の底面間隔値は粉末 X 線回折(XRD)法で測定した. 試料の比表面積, 全細孔容積及び細孔径分布は, 液体窒素温度における窒素の吸脱着等温線から評価した. 比表面積は BET 法により求め, 細孔径分布は BJH 法²¹⁾及びスリット状モデルを用いた Horvath-Kawazoe 法²²⁾によって求めた. アルキメデス法により焼結体試料のかさ密度を測定した. 焼結体破断面の微構造を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した. また, 1.3 mm ϕ のドリルを用いた穴あけ試験により, 焼結体の加工性を評価した.

3 結果及び考察

3.1 アルミナ架橋雲母粉末の性質

図 2 に種々の条件下で得られた架橋雲母の XRD パターンを示す. 低い仮焼温度で得られた APM-300 に比べ, 高い仮焼温度で得られた APM-600 の (001) 回折線強度は小さく, かつブロードであった. また, APM-600 では積層周期の規則性が減少するため, 高次の (00 l) 回折線はほぼ消失した.

ピラー前駆体である PHA 陽イオンは, ホスト雲母結晶の層間域において $300\sim 500^\circ\text{C}$ で酸化物ピラーに変化する²³⁾. 従って, APM-300 では積層構造の規則性は高いものの, ピラー前駆体の脱水及び脱水酸基は完了していないと考えられる. 一方, PPM-600 の (001) 回折線は, APM-600 に比べ低角側に現われた. このことは, テンプレート剤として PVA を用いることにより, 底面間隔の大きい架橋雲母が生成したことを示している. PVA 分子は, 他の粘土鉱物の場合と同様にホスト雲母結晶の層間域に挿入され, 層間距離を拡げるテンプレートとして挙

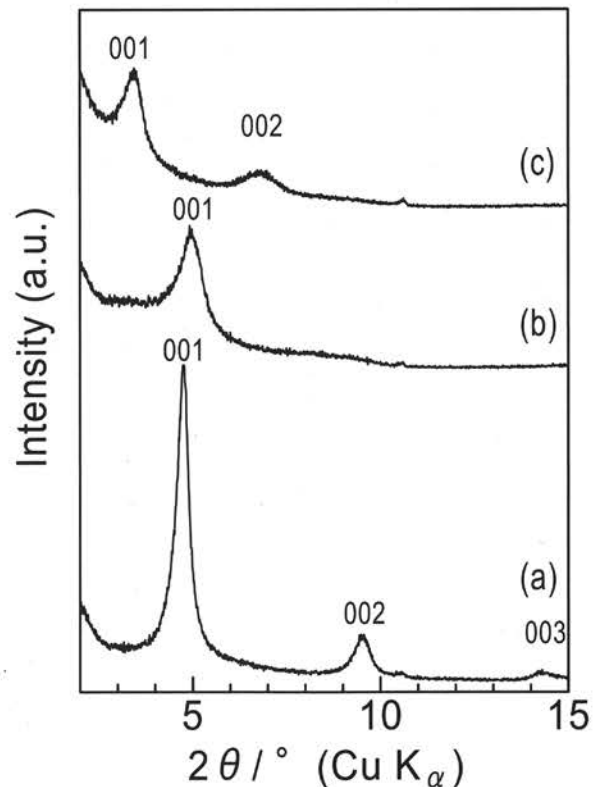


図 2 アルミナ架橋フッ素雲母粉末の XRD パターン
(a) APM-300, (b) APM-600 and (c) PPM-600.

表1 アルミナ架橋フッ素雲母粉末の性質

Sample	Calcination temperature /°C	Basal spacing /nm	BET specific surface area /m ² g ⁻¹	Total pore volume /cm ³ g ⁻¹
APM-300	300	1.88	188	0.093
APM-600	600	1.80	222	0.114
PAPM-600	600	2.60	317	0.174

動する²⁴⁾. 大きい底面間隔をもつ架橋雲母^{6), 25)}を形成させるためにはこの前段挿入反応プロセスは必須であった.

表1にアルミナ架橋フッ素雲母の粉末特性を示す. APM-300はAPM-600よりもわずかに大きな底面間隔を有したが, APM-300の比表面積及び全細孔容積はAPM-600のそれらよりも小さかった. これらの事実は, APM-300では層間に挿入されたPHA陽イオンの脱水及び脱水酸基反応が完了していないことを意味する. PAPM-600は2.60 nmの大きい底面間隔及び317 m²/gの大きい比表面積を与えた. なお, PAPM系の架橋雲母は層間に挿入されたPVA分子の燃焼脱離によって層間域にマイクロ孔を形成し, 600°Cでの仮焼により最大の比表面積を与えることを以前に報告している²⁵⁾.

図3にAPM-600とPAPM-600粉末のSEM写真を示す. わずかにカールしたモルフォロジーを示す積層構造をもつ薄片状結晶が観察された. 層に平行及び垂直方向の最大の大きさは, それぞれ約30 µm及び約2 µmであった. 架橋雲母薄片の層に垂直方向の大きさに対する層に平行方向の大きさの比で表されるアスペクト比は, PVAを用いて得られた架橋雲母の方が減少する傾向があった. これはケイ酸塩層に対して垂直方向に大きな膨張が起こることを反映している.

3.2 低い焼成温度で得られたマイカセラミックスの架橋構造と細孔特性

図4にAPM-300, APM-600及びPAPM-600を用いて焼成温度600°Cで得られた焼結体のXRDパターンを示す. APM-600から得られた焼結体は5.0° (CuKα)付近に(001)回折線を与え, 1.77 nmの底面間隔をもつ架橋構造が維持されていることがわ

かる. 一方, APM-300から得られた焼結体では明瞭な(001)回折線は喪失し, 9.0° (CuKα)付近に幅広い回折線を与えた. このことは, 架橋構造が崩壊したことを示しており, 層間域におけるPHA陽イオンの脱水及び脱水酸基反応が不完全であることは, PECS焼成時の架橋構造の崩壊を促進することが判明した. これらの結果から, 架橋雲母前駆体の仮焼

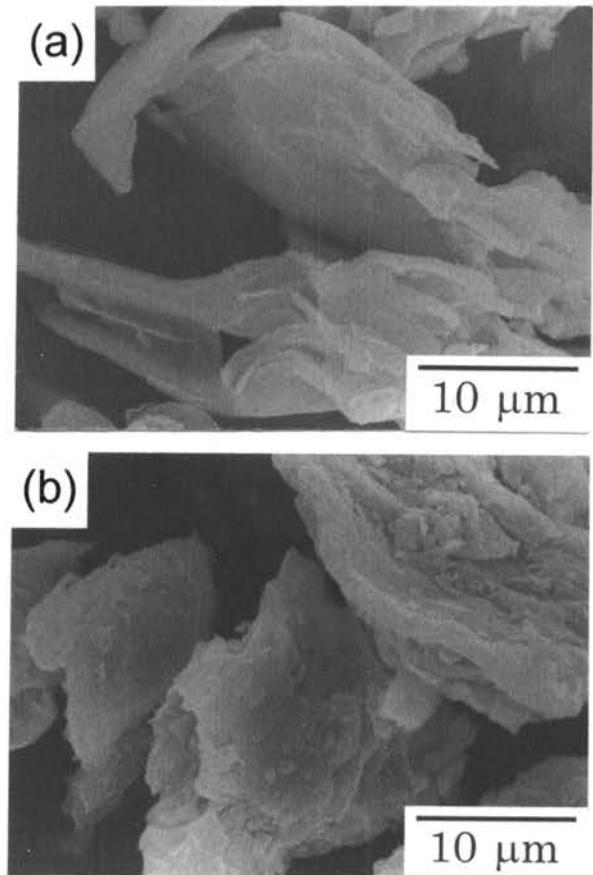


図3 アルミナ架橋フッ素雲母粉末のSEM像 (a) APM-600 and (b) PAPM-600.

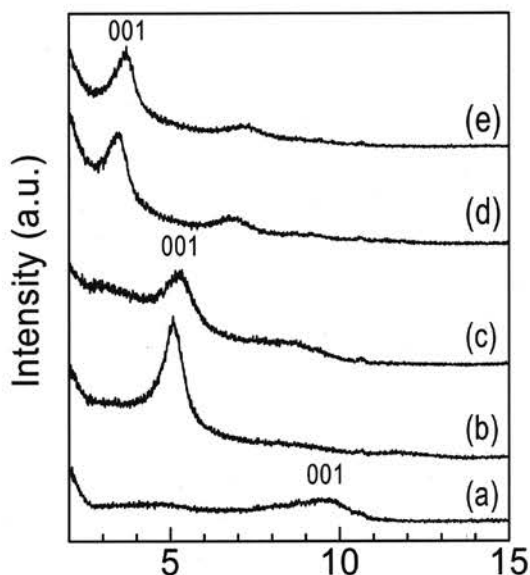


図4 PECSにより作製したアルミナ架橋フッ素雲母焼結体のXRDパターン

(a) the sintered body from APM-300 under 10 MPa, (b) the sintered body from APM-600 under 10 MPa, (c) the sintered body from APM-600 under 30 MPa, (d) the sintered body from PAPM-600 under 10 MPa and (e) the sintered body from PAPM-600 under 30 MPa.

温度は、架橋構造を維持した焼結体を PECS で得るための重要な因子であることがわかった。APM-600 を用いて 10 MPa 下、焼成温度 600°C で得られた焼結体の底面間隔は、焼成前の APM-600 粉末の場合 (1.80 nm) に比べてわずかに減少した。また、30 MPa 下、焼成温度 600°C で得られた焼結体は架橋構造を維持したが、(001) 回折線はその強度が減少し、わずかに高角度側にシフトした。このことは、高い圧力下では、架橋構造の部分的崩壊と層間物質の収縮が起こり、底面間隔と積層規則性の減少を引き起こすことを示している。

PAPM-600 を用いて焼成温度 600°C で得られた焼結体の場合も、圧力が増加すると (001) 回折線はわずかに高角度側にシフトした。PAPM-600 から得られた焼結体の底面間隔は、圧力に依存して 2.40 から 2.60 nm の値を示し、PAPM-600 粉末の持つ 2.60 nm の底面間隔は、10 MPa で PECS 焼成した場合にのみ維持された。

表 2 にアルミナ架橋雲母粉末を用いて PECS により得られた焼結体の性質を示す。APM-600 を用いて 10 MPa 下、焼成温度 600°C で得られた焼結体の比表面積は 213 m²/g、全細孔容積は 0.126 cm³/g であった。同じ焼成温度で圧力を 30 MPa にして

表 2 PECS で作製したアルミナ架橋フッ素雲母焼結体の性質

Pillared mica powder	PECS conditions		Pillared structure*	BET specific surface area /m ² g ⁻¹	Total pore volume /cm ³ g ⁻¹	Bulk density /g cm ⁻³
	Pressure /MPa	Temperature /°C				
APM-300	10	600	—	40	0.032	1.48
	30	600	—	23	0.015	1.84
APM-600	10	600	○	213	0.126	1.05
	10	700	—	13	0.021	1.15
	10	800	—	4	0.005	1.35
	30	600	○	193	0.105	1.30
PAPM-600	10	600	○	323	0.174	—
	10	700	○	291	0.156	1.29
	10	800	—	40	0.042	1.56
	15	600	○	277	0.150	1.28
	30	600	○	265	0.143	1.34

*: The circle (○) shows retainment of the pillared structure in sintered bodies.

APM-600 から得られた焼結体の比表面積及び全細孔容積は、10 MPa で得られた焼結体よりも小さかった。この比表面積及び全細孔容積の減少は、高い加圧力による架橋構造の部分的崩壊に起因しており、架橋構造を維持したマイクロ多孔性マイカセラミックスを作製するためには、低い圧力が望ましいことがわかった。焼成温度 700°C 以上で APM-600 から得られた焼結体は、架橋構造を失うことに伴い比表面積及び全細孔容積が著しく小さくなり、マイクロ多孔性を完全に喪失した。

PAPM-600 を用いて 10 MPa 下、焼成温度 600°C で得られた焼結体は、架橋構造を維持したが、この焼結体のみ水中に投入するとその形態を維持することができなかった。PAPM-600 を用いて圧力を 30 MPa まで変化させて 600°C で焼成を行った結果、15~30 MPa 下で得られた焼結体は、沸騰水中に浸漬しても割れることなくその形態を維持したが、BET 比表面積及び全細孔容積は圧力の増加に伴いわずかに減少し、かさ密度は 1.34 g/cm³ まで増加した。PAPM-600 を用いて 10 MPa 下、焼成温度 700°C で得られた焼結体は、架橋構造及びそれに由来する大きな比表面積と全細孔容積を維持した。アルミナ架橋体の耐熱性は層間 Al 収容量、すなわち、ピラー密度に依存し、Al 収容量が大きいほど耐熱性が增大することをこれまでに明らかにしており⁵⁾、事実、PAPM 系架橋雲母は APM 系架橋雲母よりも Al 収容量が 1.6 倍大きかった^{4), 25)}。従って、PAPM-600 から得られた焼結体が大きな比表面積と全細孔容積をもつことは、架橋構造の高い耐熱性にも起因している。

図 5 に APM-600 及び PAPM-600 から得られた焼結体の細孔径分布曲線を示す。これらの分布曲線は、スリット状モデルを用いた Horvath-Kawazoe 法²²⁾により得られた。APM-600 から得られた焼結体は直径 0.8 nm 付近にややブロードな細孔分布を与えるのに対し、PAPM-600 から得られた焼結体は 0.9 nm 付近に細孔分布を与えた。また、PAPM-600 から得られた焼結体では 1.7 nm 付近にも細孔が分布しており、架橋体の層間域に大きなマイクロ孔が存在することがわかる。これら両試料の細孔分布の相違は、PECS に用いたアルミナ架橋雲母粉末の細孔特性を直接反映している。

図 6 に焼結体の破断面の SEM 写真を示す。焼結体の微構造は架橋雲母薄片のからみ合い構造からなり、若干配向したカードハウス構造を呈した。焼結体はいずれも良好な機械加工性を示し、ドリルで穴あけ加工が可能であった。機械加工性は雲母薄片の

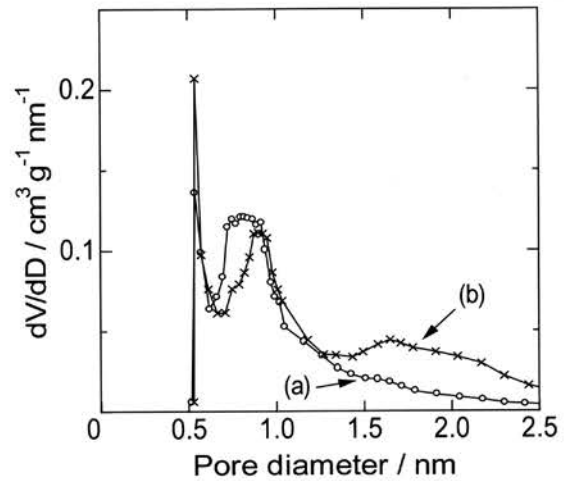


図 5 焼結体の細孔径分布曲線

(a) the sintered body obtained from APM-600 at 600°C under 10MPa and (b) the sintered body obtained from PAPM-600 at 600°C under 15 MPa.

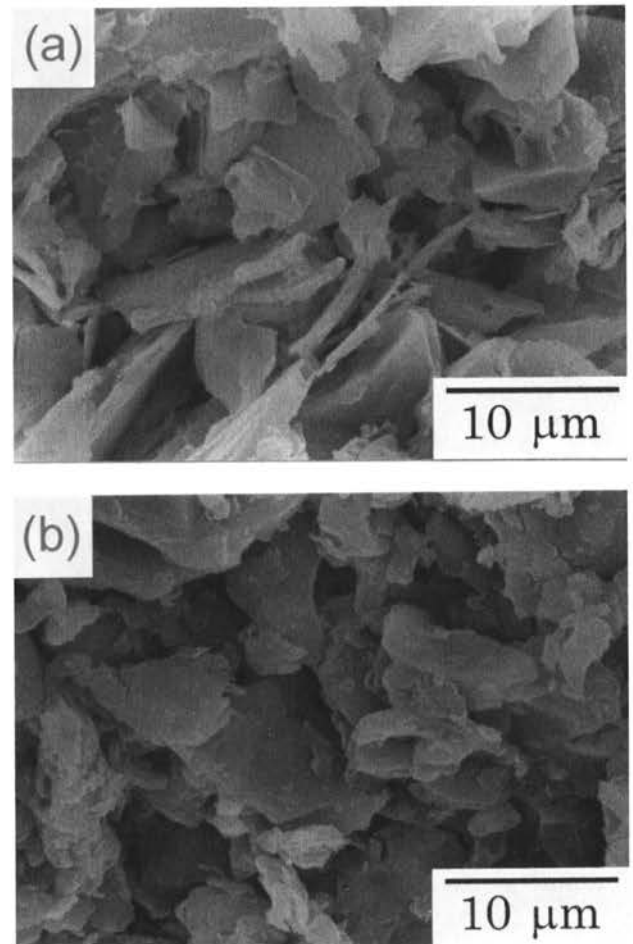


図 6 PECS により作製した焼結体の破断面の SEM 写真

(a) the sintered body obtained from APM-600 at 600°C under 10MPa and (b) the sintered body obtained from PAPM-600 at 600°C under 15 MPa.

劈開性とカードハウス状微構造に起因して生じる⁶⁾。カードハウス状微構造は、APM-600 から得られた焼結体の方が PAPM-600 からの焼結体よりもやや発達していた。これらの微構造の相違は原料架橋雲母粉末のアスペクト比の相違に起因する。すなわち、高いアスペクト比をもつ APM-600 粉末は、より低いかさ密度をもったカードハウス構造の形成を促進すると考えられる。

PECS により得られたマイクロ多孔性マイカセラミックスのかさ密度は、原料アルミナ架橋雲母粉末の性質と PECS の条件によって $1.05 \sim 1.34 \text{ g/cm}^3$ の範囲で変化した。通常の大気中焼成により得られた焼結体では、かさ密度 1.85 g/cm^3 、比表面積 $240 \text{ m}^2/\text{g}$ の値を報告しており⁴⁾、また、PECS 焼結法の場合、大気中焼成に比べカードハウス構造がより発達した。これらのことは、PECS 焼結では発達したカードハウス構造の空隙にマクロ孔が多く生成することを意味する。従って、PECS 焼結法はマイクロ孔を維持するばかりではなく、焼結体において外部から架橋雲母片への拡散経路となるマクロ孔の生成量の増加ももたらす有効な焼結法であることがわかった。焼結体中でのこの種の拡散経路の確保は、マイクロ孔へのガスや液体の到達を可能とし、応用上有効である。

3.3 高い焼成温度で得られたマイカセラミックスの性質

図 7 に APM-600 及び PAPM-600 を用いて 10MPa 下、 $800 \sim 1035^\circ\text{C}$ で PECS により焼成した

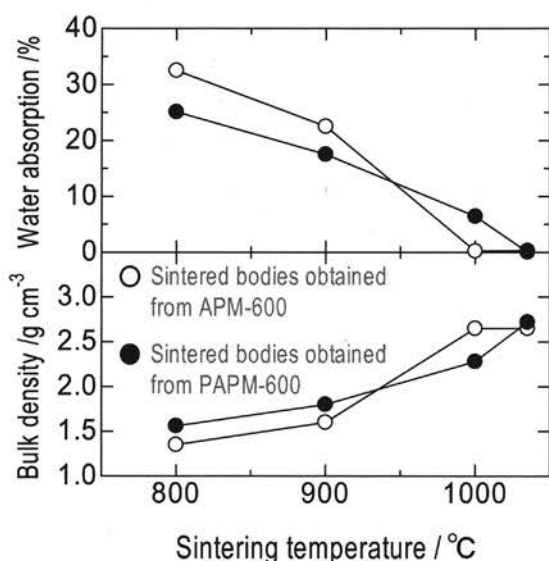


図 7 PECS により作製した焼結体のかさ密度と吸水率

焼結体のかさ密度と吸水率を示す。焼結体のかさ密度は、焼成温度の上昇にともない増加し、吸水率は減少した。PECS により $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の焼成温度で得られた焼結体では架橋構造が崩壊し、底面間隔は $\sim 0.96 \text{ nm}$ まで減少しマイクロ孔を喪失したが、焼結体を構成する架橋雲母薄片の形態と雲母の基本結晶構造を維持した。このことは、層間物質を外部へはき出しつつ架橋構造のみが崩壊し、雲母の基本的な層状結晶構造は保たれることを意味している。このようにして、大気中焼成では得られない新たなマイカセラミックスが、架橋雲母粉末を経由することによって得られた。このようなマイカセラミックスが得られるのは、PECS による急速焼結によって、架橋雲母粉末の熱分解が、その速度論とのかね合いで抑制されるためである。また、これらのマイカセラミックスは良好な機械加工性を有することがわかった。

さらに、PECS で $10 \sim 30 \text{ MPa}$ 下、 1035°C で焼成すると完全に緻密化したマイカセラミックスが作製できることがわかった。この焼結体では 9° (CuK α) 付近に雲母の層状結晶構造を示す (001) 回折線が現われたが、ガラスとムライトも生成し、新たなコンポジットを構成した。この緻密化したマイカセラミックスは、かさ密度が 2.7 g/cm^3 、吸水率が 0% で曲げ強度が約 100 MPa であった。なお、このマイカセラミックスは良好な機械加工性を発現しなかったが、これはガラスとムライトの生成が雲母薄片相互の直接的な接触を妨げたためと考えられる。

以上のように、PECS プロセスにより焼成温度及び圧力に依存して 3 種類の特異なマイカセラミックスを作製できることがわかった。

4 結 論

アルミナ架橋雲母粉末を用いて PECS でマイカセラミックスの作製を試みた。焼結体の生成や細孔特性に及ぼす架橋雲母粉末特性や PECS 条件の影響を検討し、以下の結果を得た。

(1) APM-600 及び PAPM-600 を用いて PECS により $10 \sim 30 \text{ MPa}$ 下、焼成温度 600°C で得られた焼結体は、出発原料粉末の架橋構造を維持し、その層間域に由来するマイクロ孔を有することが明らかになった。架橋雲母の仮焼温度は架橋構造の耐熱性に影響を及ぼし、PECS によりマイクロ多孔性マイカセラミックスを得るための重要な因子であることがわかった。

(2) PECS で得られたマイクロ多孔性マイカセラミ

ックスは、最大約 300 m²/g の比表面積を有した。焼成温度や圧力が増すと架橋構造の崩壊が進行し、マイクロ多孔性を喪失した。PAPM-600 から得られたマイクロ多孔性マイカセラミックスは直径 0.9 nm の細孔とともに 約 1.7 nm のより大きな細孔も有した。

(3) PECS による急速焼結によって架橋雲母粉末の熱分解が抑制されるため、焼成温度と圧力に依存して他に 2 種類のマイカセラミックスが得られた。一方は、架橋構造は崩壊するものの雲母結晶構造とマクロ孔を有するマイカセラミックスであり、他方はガラスとムライトを含む完全に緻密化したマイカセラミックスである。

謝辞

本研究を第 5 回環太平洋セラミック国際会議 (PacRim5) で発表するにあたり、旅費を (財) 信州大学工学部若里会より助成いただきました。記してここに謝意を表します。

References

- 1) Kitajima, K. and Daimon, N., *Nippon Kagaku Kaishi*, pp.991-995 (1975).
- 2) Kitajima, K., Koyama, F. and Takusagawa, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.58, pp.1325-1326 (1985).
- 3) Ohtsuka, K., Hayashi, Y. and Suda, M., *Chem. Mater.*, Vol.5, pp.1823-1829 (1993).
- 4) Yamaguchi, T., Sakai, Y. and Kitajima, K., *J. Mater. Sci.*, Vol.34, pp.5771-5776 (1999).
- 5) Yamaguchi, T., Kitajima, K., Sakai, E. and Daimon, M., *Clay Miner.*, Vol.38, pp.41-47 (2003).
- 6) Yamaguchi, T., Kitajima, K., Sakai, E. and Daimon, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, vol.111, pp.567-571 (2003).
- 7) Beall G. H., *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*, American Ceramic Society (1971), pp.251-261.
- 8) Takusagawa, N., Yamada, S. and Daimon, N., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, Vol.85, pp.12-20 (1977).
- 9) Uno, T., Kasuga, T., Nakayama, S. and Ikushima, A., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.76, pp.539-541 (1993).
- 10) Zhang, N. Z. and Anusavice, K. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.82, pp.2509-2513 (1999).
- 11) Hamasaki, T., Eguchi, K., Koyanagi, Y., Matsumoto, A., Utsunomiya, T. and Koba, K., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.71, pp.1120-1124 (1988).
- 12) Saraswati, V. and Raoot, S., *J. Mater. Sci.*, Vol.27, pp.429-432 (1992).
- 13) Miyake, T., *Kinou Zairyou*, Vol.6, pp.16-23 (1986).
- 14) Murayama, N. and Shin, W., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.108, pp.799-802 (2000).
- 15) Oh, S. T., Tajima, K., Ando, M. and Ohji, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.83, pp.1314-1316 (2000).
- 16) Jayaseelan, D. D., Kondo, N., Brito, M. E. and Ohji, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 85, pp.267-269 (2002).
- 17) Yajima, Y., Hida, M., Taruta, S. and Kitajima, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.111, pp.419-425 (2003).
- 18) Fujita, T., Kitajima, K., Taruta, S. and Takusagawa, N., *Nippon Kagaku Kaishi*, pp.319-328 (1993).
- 19) Suzuki, K., Horio, M., Masuda, H. and Mori, T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp.873-874 (1991).
- 20) Suzuki, K. and Mori, T., *Nippon Kagaku Kaishi*, pp.1030-1032 (1994).
- 21) Barrett, E. P., Joyner, L. G. and Halenda, P. P., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.73, pp.373-380 (1951).
- 22) Horvath, G. and Kawazoe, K., *J. Chem. Eng. Japan.*, Vol.16, pp.470-475 (1983).
- 23) Cool, P. and Vansant, E. F., "Molecular Sieves", Vol.1, Ed by Karge, H. G. and Weitkamp, J., Springer (1998) pp.265-288.
- 24) Suzuki, K., Horio, M., Masuda, H. and Mori, T., *Nendo Kagaku*, Vol.32, pp.36-41 (1992).
- 25) Yamaguchi, T., Shirai, A., Taruta, S. and Kitajima, K., *Ceramics-Silikaty*, Vol.45, pp.43-47 (2001).

有色雑音下での固定小数点2自由度制御器の最適設計

信州大学工学部 大久保慶治 宮澤一馬

2003 制御、オートメーション、システムに関する国際会議 (ICCAS2003)

2003 年 10 月 22 日～ 25 日

韓国、慶州市、TEMF Hotel

要旨: 制御系に関して多くの研究者が最適な有限語長補償器の最適構造に関して解を与えてきた。D. Williamson は LQG 問題に関して有色雑音に対して固定小数点の問題を解いた。最近著者の一人が有色雑音に対する最適フィルタを与えた。そしてさらにこの論文でその結果を2自由度制御系応用した。さらに係数の摂動も考慮した

1 はじめに

低価格な補償器や集積回路補償器が望まれている現在、浮動小数点補償器の代わりに、固定小数点有限語長補償器 (FWL) の実装は重要な問題である。量子化誤差、すなわち丸め誤差や係数量子化誤差に関して、参考文献の [5] ようにデジタルフィルタの分野において非常に多くの研究が行われてきた。制御システムにおいては、多くの研究者が文献 [2] のように補償器に対する最適構造を示している。しかし、以前の研究では雑音は白色雑音と仮定しなければならなかった。D. Williamson (文献 [1]) は有色雑音に対して LQG 問題についてこのケースを解いた。最近、文献 [3] が有色雑音に対する最適フィルタを導き出した。本研究ではその結果を2自由度制御系に適用する。また、係数の摂動を考慮することにする。最後にシミュレーションを行い他の構造、直接型構造、並列型構造、平衡型実現構造と本研究で提案した最適構造を比較しその結果を示す。

2 デジタル制御系の状態空間表現

無限語長デジタル補償器の状態空間表現はデジタル補償器を C_1 , C_2 と置いて、

$$C_1 \begin{cases} x_{c1}[k+1] = A_{c1}x_{c1}[k] + b_{c1}r[k] \\ y_{c1}[k] = c_{c1}x_{c1}[k] + d_{c1}r[k] \end{cases} \quad (1)$$

$$C_2 \begin{cases} x_{c2}[k+1] = A_{c2}x_{c2}[k] + b_{c2}u_c[k] \\ y_{c2}[k] = c_{c2}x_{c2}[k] + d_{c2}u_c[k] \end{cases} \quad (2)$$

となる。各パラメータの次元は、 $x_{c1}[k] \in R^{n_1}$, $y_{c1}[k] \in R$, $A_{c1} \in R^{n_1 \times n_1}$, $b_{c1} \in R^{n_1 \times 1}$, $c_{c1} \in R^{1 \times n_1}$, $d_{c1} \in R^{1 \times 1}$, $x_{c2}[k] \in R^{n_2}$, $y_{c2}[k] \in R$, $A_{c2} \in R^{n_2 \times n_2}$, $b_{c2} \in R^{n_2 \times 1}$, $c_{c2} \in R^{1 \times n_2}$, $d_{c2} \in R^{1 \times 1}$ とする。次に制御対象の状態空間表現は次のようになる。

$$P \begin{cases} x_p[k+1] = A_p x_p[k] + b_p u_p[k] \\ y_p[k] = c_p x_c[k] \end{cases} \quad (3)$$

各パラメータの次元は、 $x_p[k] \in R^m$, $y_p[k] \in R$, $A_p \in R^{m \times m}$, $b_p \in R^{m \times 1}$, $c_p \in R^{1 \times m}$ とする。

これらより、 $x_s = [x_p^T[k] \ x_{c1}^T[k] \ x_{c2}^T[k]]^T$, $y_s[k] = y_p[k]$ とすると無限語長デジタル補償器と制御対象が作る制御系全体の拡大状態方程式は、

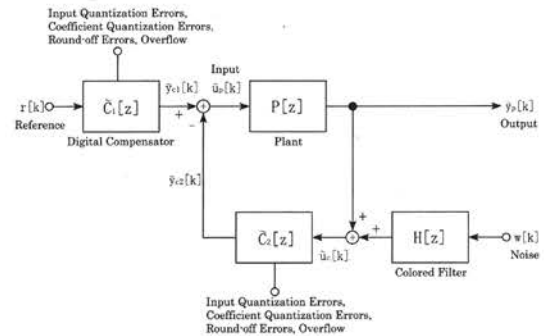


図 1: Finite-Word-Length Digital Control System

$$S \begin{cases} x_s[k+1] = A_s x_s[k] + b_s \begin{bmatrix} r[k] \\ w[k] \end{bmatrix} \\ y_s[k] = c_s x_s[k] \end{cases} \quad (4)$$

ただし、

$$A_s = \begin{bmatrix} A_p - d_{c2}b_p c_p & b_p c_{c1} & -b_p c_{c2} \\ 0 & A_{c1} & 0 \\ b_{c2} c_p & 0 & A_{c2} \end{bmatrix},$$

$$b_s = \begin{bmatrix} d_{c1} b_p & -d_{c2} b_p \\ b_{c1} & 0 \\ 0 & b_{c2} \end{bmatrix}, \quad c_s = [c_p \ 0 \ 0]$$

次に有限語長デジタル補償器について考えてみる。有限語長デジタル補償器の状態空間表現は、デジタル補償器を \tilde{C}_1 , \tilde{C}_2 とすると次式のようになる。

$$\tilde{C}_1 \begin{cases} \tilde{x}_{c1}[k+1] = (A_{c1} + \Delta A_{c1}[k]) \tilde{x}_{c1}[k] \\ \quad + (b_{c1} + \Delta b_{c1}[k]) r[k] + \alpha[k] \\ \tilde{y}_{c1}[k] = (c_{c1} + \Delta c_{c1}[k]) \tilde{x}_{c1}[k] \\ \quad + (d_{c1} + \Delta d_{c1}[k]) r[k] + \beta[k] \end{cases} \quad (5)$$

$$\tilde{C}_2 \begin{cases} \tilde{x}_{c2}[k+1] = (A_{c2} + \Delta A_{c2}[k]) \tilde{x}_{c2}[k] \\ \quad + (b_{c2} + \Delta b_{c2}[k]) \tilde{u}_c[k] + \epsilon[k] \\ \tilde{y}_{c2}[k] = (c_{c2} + \Delta c_{c2}[k]) \tilde{x}_{c2}[k] \\ \quad + (d_{c2} + \Delta d_{c2}[k]) \tilde{u}_c[k] + \eta[k] \end{cases} \quad (6)$$

ここで、 $\alpha[k]$, $\beta[k]$, $\gamma[k]$, $\epsilon[k]$ は乗算結果の丸めによる誤差、及び加算結果のオーバーフローに起因する加法的

誤差を表しており、また、 $(\Delta A_{c1}[k], \Delta b_{c1}[k], \Delta c_{c1}[k], \Delta d_{c1}[k])$, $(\Delta A_{c2}[k], \Delta b_{c2}[k], \Delta c_{c2}[k], \Delta d_{c2}[k])$ は係数量子化誤差に起因する誤差がランダムに微小変化したものである。各要素はお互いに無相関であり、入力信号 $w[k]$ と相関のない白色雑音と仮定し、その平均を 0、分散を ρ^2 ($0 < \rho \ll 1$) とする。

ここで $\tilde{x}_s = [\tilde{x}_p^T[k] \tilde{x}_{c1}^T[k] \tilde{x}_{c2}^T[k]]^T$, $\tilde{y}_s[k] = \tilde{y}_p[k]$ としたとき、有限語長デジタル補償器と制御対象が作る制御系全体の拡大状態方程式は次のようになる。

$$\tilde{S} \begin{cases} \tilde{x}_s[k+1] = (A_s + \Delta A_s[k]) \tilde{x}_s[k] \\ \quad + (b_s + \Delta b_s[k]) [r[k] \quad w[k]]^T \\ \quad + [b_p^T \beta[k] - b_p^T \eta[k] \quad \alpha^T[k] \quad \varepsilon^T[k]]^T \\ \tilde{y}_s[k] = c_s \tilde{x}_s[k] \end{cases} \quad (7)$$

$$\Delta A_s[k] = \begin{bmatrix} -\Delta d_{c2} b_p c_p & b_p \Delta c_{c1} & -b_p \Delta c_{c2} \\ 0 & \Delta A_{c1} & 0 \\ \Delta b_{c2} c_p & 0 & \Delta A_{c2} \end{bmatrix},$$

$$\Delta b_s[k] = \begin{bmatrix} \Delta d_{c1} b_p & -\Delta d_{c2} b_p \\ \Delta b_{c1} & 0 \\ 0 & \Delta b_{c2} \end{bmatrix}$$

3 量子化誤差の解析

式(7)から式(4)を引くと、出力誤差 $\Delta y_s[k] = \tilde{y}_s[k] - y_s[k]$ を表す式が得られる。

$$\begin{aligned} e_{xs}[k+1] &= \tilde{x}_s[k+1] - x_s[k+1] \\ &= A_s e_{xs}[k] + \Delta A_s[k] x_s[k] + \Delta A_s[k] e_{xs}[k] \\ &\quad + \Delta b_s \begin{bmatrix} \tilde{r}[k] \\ w[k] \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} b_p \beta[k] - b_p \eta[k] \\ \alpha[k] \\ \varepsilon[k] \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\Delta y_s[k] = c_s \tilde{e}_{xs}[k] \quad (9)$$

式(8)において $\Delta A_s[k] e_{xs}[k]$ は他に比べ十分小さいので今後の解析において省略する。式(8), (9)を $\Delta y_s[k]$ について解くと、誤差源の違いより2つの項に分けられる。

$$\Delta y_s[k] = \Delta y_r[k] + \Delta y_k[k] \quad (10)$$

$$\Delta y_r[k] = c_s \sum_{i=0}^{k-1} A_s^{k-i-1} \begin{bmatrix} b_p \beta[i] - b_p \eta[i] \\ \alpha[i] \\ \varepsilon[i] \end{bmatrix} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Delta y_k[k] &= c_s \sum_{i=0}^{k-1} A_s^{k-i-1} \left(\Delta A_s[i] x_s[i] \right. \\ &\quad \left. + \Delta b_s[i] \begin{bmatrix} r[i] \\ w[i] \end{bmatrix} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

3.1 丸め誤差の解析

入力信号 $u[k]$ が量子化幅に比べ大きく変化しているとする。このとき $\alpha[k]$, $\beta[k]$, $\varepsilon[k]$, $\eta[k]$ はランダム雑音となり、 $\Delta y_r[k]$ は丸め誤差と呼ばれる。また、このような入力信号をフィルタリングするとき (A_s, b_s, c_s, d) の丸め誤差源、 $\alpha[k]$, $\beta[k]$, $\varepsilon[k]$, $\eta[k]$ の各要素は、 $[-2^{-l}/2, 2^{-l}/2]$ に一様に分布し互いに独立な白色雑音

であると仮定できる。従って、 $\sigma^2 = 2^{-l}/12$ と置くと次式のように表せる。

$$E \left[\begin{pmatrix} \alpha[i] \\ \beta[i] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha[j] \\ \beta[j] \end{pmatrix}^T \right] = \sigma^2 \delta(i-j) \begin{bmatrix} Q & 0 \\ 0 & q \end{bmatrix} \quad (13)$$

$$E \left[\begin{pmatrix} \varepsilon[i] \\ \eta[i] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon[j] \\ \eta[j] \end{pmatrix}^T \right] = \sigma^2 \delta(i-j) \begin{bmatrix} Z & 0 \\ 0 & z \end{bmatrix} \quad (14)$$

Q, Z は対角行列であり、その第 i 対角要素はそれぞれ行列 A_{c1} , b_{c1} と A_{c2} , b_{c2} の第 i 行における非整数係数の数を表す。また、 q, z はそれぞれ行列 c_{c1} , d_{c1} と c_{c2} , d_{c2} における非整数係数の数を表す。以上より $\Delta y_r[k]$ の分散 $E[\Delta y_r^2[k]]$ を求める。

$$\begin{aligned} E[\Delta y_r^2[k]] &= \sum_{i=0}^{k-1} \sum_{j=0}^{k-1} c_s A_s^{k-i-1} \\ &\quad \times E \left[\begin{bmatrix} b_p b_p^T \beta[i] \beta[j] & 0 & 0 \\ + b_p b_p^T \eta[i] \eta[j] & 0 & 0 \\ 0 & \alpha[i] \alpha[j] & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon[i] \varepsilon[j] \end{bmatrix} \right] \\ &\quad \times (A_s^{k-j-i})^T c_s^T \end{aligned} \quad (15)$$

式(13), (14)より、丸め誤差の定常状態における分散 $E[\Delta y_r^2[k]]$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} E[\Delta y_r^2] &= \sigma^2 \sum_{i=0}^{\infty} c_s A_s^i \\ &\quad \times \begin{bmatrix} b_p b_p^T q + b_p b_p^T z & 0 & 0 \\ 0 & Q & 0 \\ 0 & 0 & Z \end{bmatrix} (A_s^i)^T c_s^T \end{aligned} \quad (16)$$

式(16)はスカラーで、そのトレース (trace) をとって変変わらない。よって、

$$E[\Delta y_r^2] = \sigma^2 \text{tr} \left[\begin{bmatrix} b_p b_p^T q + b_p b_p^T z & 0 & 0 \\ 0 & Q & 0 \\ 0 & 0 & Z \end{bmatrix} W \right] \quad (17)$$

ただし $W = \sum_{i=0}^{\infty} (A_s^i)^T c_s^T c_s A_s^i$ と置いた。 W は雑音行列と呼ばれ、次のリヤプノフ方程式の解として得られる。

$$W = A_s^T W A_s + c_s^T c_s \quad (18)$$

式(17)において、 σ^2 は語長 l によって定まる値であり補償器構造を変えても変化しない。従って、式(17)を σ^2 で割り、

$$G_s = \text{tr} \left[\begin{bmatrix} b_p b_p^T q + b_p b_p^T z & 0 & 0 \\ 0 & Q & 0 \\ 0 & 0 & Z \end{bmatrix} W \right] \quad (19)$$

と求めることができる。 G_s は雑音電力利得と呼ばれる。

3.2 係数量子化誤差の解析

式(8)において $\alpha[k] = 0$, $\beta[k] = 0$, $\varepsilon[k] = 0$, $\eta[k] = 0$ として係数の量子化に起因する出力誤差の解析を行う。

$V_{exs}[k] = E[e_{xs}[k]e_{xs}^T]$ とすると,

$$\begin{aligned} E[\Delta y_k^2[k]] &= E\left[\{c_s e_{xs}[k]\} \{c_s e_{xs}[k]\}^T\right] \\ &= c_s V_{exs}[k] c_s^T \end{aligned} \quad (20)$$

式 (8) より,

$$\begin{aligned} V_{exs}[k+1] &= E[e_{xs}[k+1]e_{xs}^T[k+1]] \\ &= A_s E[e_{xs}[k]e_{xs}^T[k]] A_s^T \\ &\quad + E[\Delta A_s e_{xs}[k] e_{xs}^T[k] \Delta A_s^T] \\ &\quad + E[\Delta b_s \Delta b_s^T w^2[k]] \\ &\quad + E[\Delta b_s \Delta b_s^T r^2[k]] \\ &= A_s V_{exs}[k] A_s^T + L \end{aligned} \quad (21)$$

ここで $r[k] = 0$ とすると, $E[\Delta b_s \Delta b_s^T r^2[k]] = 0$ となり, L は次式のようになる.

$$\begin{aligned} L &= E[\Delta A_s e_{xs}[k] e_{xs}^T[k] \Delta A_s^T] \\ &\quad + E[\Delta b_s \Delta b_s^T w^2[k]] \\ &= \sigma^2 \begin{bmatrix} L_{11} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & L_{22} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & L_{33} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} L_{11} &= \gamma(d_{c2}) b_p b_p^T c_p \tilde{K}_p c_p^T + b_p b_p^T \sum_{i=1}^n \gamma(c_{c1i}) \tilde{K}_{c1ii} \\ &\quad + b_p b_p^T \sum_{i=1}^n \gamma(c_{c2i}) \tilde{K}_{c2ii} + \sigma_w^2 \gamma(d_{c1}) b_p b_p^T \\ &\quad + \sigma_w^2 \gamma(d_{c2}) b_p b_p^T \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} L_{22} &= \text{diag} \left(\sum_{i=1}^n \gamma(A_{c11i}) \tilde{K}_{c1ii}, \dots, \right. \\ &\quad \left. \sum_{i=1}^n \gamma(A_{c1ni}) \tilde{K}_{c1ii} \right) \\ &\quad + \sigma_w^2 \text{diag}(\gamma(b_{c11}), \dots, (b_{c1n})) \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} L_{33} &= \text{diag} \left(\gamma(b_{c21}) c_p \tilde{K}_p c_p^T + \sum_{i=1}^n \gamma(A_{c21i}) \tilde{K}_{c2ii}, \right. \\ &\quad \left. \dots, \gamma(b_{c2n}) c_p \tilde{K}_p c_p^T + \sum_{i=1}^n \gamma(A_{c2ni}) \tilde{K}_{c2ii} \right) \\ &\quad + \sigma_w^2 \text{diag}(\gamma(b_{c21}), \dots, (b_{c2n})) \end{aligned} \quad (25)$$

式 (23), (24), (25) における $\gamma(*)$ は誤差源を表す関数であり次式となる.

$$\gamma(*) = \begin{cases} 0 & * = \text{整数} \\ 1 & * \neq \text{整数} \end{cases} \quad (26)$$

また, \tilde{K}_p は $\tilde{K}_p = E[x_p[k]x_p^T[k]]$ となる制御対象の状態変数 $x_p[k]$ の有色雑音に対する共分散行列である.

\tilde{K}_{c1} , \tilde{K}_{c2} は, それぞれ $\tilde{K}_{c1} = E[x_{c1}[k]x_{c1}^T[k]]$, $\tilde{K}_{c2} = E[x_{c2}[k]x_{c2}^T[k]]$ となるデジタル補償器 \tilde{C}_1 , \tilde{C}_2 の状態変数 $x_{c1}[k]$, $x_{c2}[k]$ の有色雑音に対する共分散行列であり, \tilde{K}_{c1ii} , \tilde{K}_{c2ii} はそれぞれ, \tilde{K}_{c1} , \tilde{K}_{c2} の i 番目の対角成分である. また, σ_w^2 は着色フィルタの出力 $w[k]$ の分散である.

状態遷移行列 A_s が安定ならば, 共分散行列 $V_{exs}[k]$ は収束する. 従ってこれらの定常状態における値を V_{exs} と置いた場合, V_{exs} は次のリアプノフ方程式の解として得られる.

$$V_{exs} = A_s V_{exs} A_s^T + \sigma^2 L \quad (27)$$

よって定常誤差 $E[\Delta y_k^2]$ が次式によって得られる.

$$\begin{aligned} E[\Delta y_k^2] &= c_s V_{exs} c_s^T \\ &= \sigma^2 \text{tr} \left[L \sum_{i=0}^{\infty} (A_s^i)^T c_s^T c_s A_s^i \right] \\ &= \sigma^2 \text{tr} [LW] \end{aligned} \quad (28)$$

ただし, W は雑音行列 (可観測グラミアン) であり, $W = A_s^T W A_s + c_s^T c_s$ を満たす. σ^2 は語長 l によって定まる値なので, デジタル補償器の構造を変えても変化しない. よって, 式 (28) を σ^2 で割りこれを統計的係数感度と呼ぶ.

$$S_k = \text{tr} [LW] \quad (29)$$

4 最適構造の提案

4.1 制御系の等価変換

これまでの解析に基づいて量子化誤差の影響が最も少ない制御系の構造, すなわち最適構造の合成を考えたが, そこで注意しなければならないのが, 等価変換を行うのは制御系全体ではなく補償器のみであるという点である. そこで等価変換行列 T を次のように定める.

$$T = \begin{bmatrix} I & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & T_{c1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & T_{c2} \end{bmatrix} \quad (30)$$

$I \in R^{m \times m}$, $T_{c1} \in R^{n_1 \times n_1}$, and $T_{c2} \in R^{n_2 \times n_2}$

4.2 雑音電力利得と係数感度の評価

まず雑音電力利得の評価を行うため, 等価変換された制御系の雑音電力利得 G'_s を求める. このときの雑音行列 W' は $W' = T^T W T$ となることは容易にわかるので,

$$\begin{aligned} G'_s &= \text{tr} \left[\begin{bmatrix} b_p b_p^T q' + b_p b_p^T z' & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} T^T W T \right] \\ &\quad + \text{tr} \left[\begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & Q' & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & Z' \end{bmatrix} T^T W T \right] \end{aligned} \quad (31)$$

ただし, Q' , q' , Z' , z' は等価変換された制御系の丸め誤差源の数を表す行列である. また式 (31) から明らか

るように、雑音電力利得 G'_s の中には等価変換行列が含まれており、丸め誤差の大きさは補償器に依存されることになる。

ここで式 (31) の右辺第 1 項に注目する。この項が等価変換 T を施しても変化しないことを示すために W を次のように分割する。

$$W = \begin{bmatrix} W_{11} & W_{12} & W_{13} \\ W_{21} & W_{22} & W_{23} \\ W_{31} & W_{32} & W_{33} \end{bmatrix} \quad (32)$$

ただし、 $W_{11} \in R^{m \times m}$, $W_{12} \in R^{m \times n_1}$, $W_{13} \in R^{m \times n_2}$, $W_{21} \in R^{n_1 \times m}$, $W_{22} \in R^{n_1 \times n_1}$, $W_{23} \in R^{n_1 \times n_2}$, $W_{31} \in R^{n_2 \times m}$, $W_{32} \in R^{n_2 \times n_1}$, and $W_{33} \in R^{n_2 \times n_2}$

このように分割した雑音行列 W を用いて式 (31) 右辺第 1 項を書き直す。トレース (trace) をとっていることを考慮に入れると、式 (31) 右辺第 1 項には等価変換行列 T_{c1} が含まれていないことがわかる。このため、式 (31) の右辺第 1 項は等価変換を施しても雑音電力利得 G'_s には影響はなく、最適構造を求めるためには考えなくてもよい。従って、最適構造を求めるためには式 (31) の右辺第 2 項のみを考慮すればよい。そこで G'_s を最小化する代わりに

$$G'_{ss} = \text{tr} \left[Q' T_{c1}^T W_{22} T_{c1} \right] \quad (33)$$

を最小化することを考えれば良いということになる。

同様に係数感度を評価すると、 S'_k を最小化する代わりに次式を最小化することを考えればよい。

$$S'_{kss} = \text{tr} \left[L'_{22} T_{c1}^T W_{22} T_{c1} \right] \quad (34)$$

4.3 スケーリング

オーバーフローの発生を防止するために、加算器出力が定められたダイナミックレンジの範囲内に入るように補償器の計数値を変更することをスケーリングと呼ぶ。有限語長で表せる状態変数 $\mathbf{x}_s[k]$ は $[-1, +1]$ の範囲であるとする。 \mathbf{A}_s , \mathbf{b}_s , \mathbf{c}_s , \mathbf{d}_s の状態変数 x_{si} ($i = 1, 2, \dots, n$) の分散 $E[x_{si}^2]$ は、 $E[\mathbf{x}_s[k] \mathbf{x}_s^T[k]]$ の共分散行列の対角要素として得られる。状態変数 $\mathbf{x}_s[k]$ は、

$$\mathbf{x}_s[k] = \sum_{i=0}^{k-1} \mathbf{A}_s^{k-i-1} \mathbf{b}_s w[i] \quad (35)$$

と表せる。有色雑音に対する $\mathbf{x}_s[k]$ の分散 $E[\mathbf{x}_s[k] \mathbf{x}_s^T[k]]$ は $E[w[i]r[j]] = E[r[i]w[j]] = 0$ となり次式を得る。

$$\begin{aligned} E[\mathbf{x}_s[k] \mathbf{x}_s^T[k]] &= \sum_{i=0}^{k-1} \sum_{j=0}^{k-1} \mathbf{A}_s^{k-i-1} \mathbf{b}_s E \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & w[i]w[j] \end{bmatrix} \\ &\quad \times \mathbf{b}_s^T (\mathbf{A}_s^{k-j-1})^T \end{aligned} \quad (36)$$

ここで i と j の差が一定のものでくると、 $\rho = i - j > 0$ である項 \mathbf{K}_ρ は、

$$\mathbf{K}_\rho[k] = \sum_{i=\rho}^{k-1} \mathbf{A}_s^{k-j-1} \mathbf{b}_s E \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & w[i]w[i-\rho] \end{bmatrix}$$

$$\times \mathbf{b}_s^T (\mathbf{A}_s^{k-i-1})^T (\mathbf{A}_s^\rho)^T \quad (37)$$

ここで、定常状態すなわち $k \rightarrow \infty$ の場合

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \sum_{i=\rho}^{k-1} \mathbf{A}_s^{k-i-1} = \sum_{i=0}^{\infty} \mathbf{A}_s^i \quad (38)$$

であるから、式 (37) は定常状態において

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow \infty} \mathbf{K}_\rho &= \sum_{i=0}^{\infty} \mathbf{A}_s^i \mathbf{b}_s E \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & w[i]w[i-\rho] \end{bmatrix} \mathbf{b}_s^T (\mathbf{A}_s^i)^T (\mathbf{A}_s^\rho)^T \end{aligned} \quad (39)$$

\mathbf{A}_H の固有値がすべて異なると仮定し、 \mathbf{A}_H の対角化行列を \mathbf{V} 、固有値を m_1, \dots, m_{n_H} とすると、

$$\begin{aligned} E[w[k]w[k-\rho]] &= \mathbf{c}_H \mathbf{A}_H^\rho \mathbf{K}_H \mathbf{c}_H^T + \mathbf{c}_H \mathbf{A}_H^{\rho-1} \mathbf{b}_H d_H \\ &= \sum_{i=1}^{n_H} m_i^\rho Z_i \end{aligned} \quad (40)$$

Z_i は、 $\mathbf{Z} = \mathbf{V}^{-1} (\mathbf{K}_H \mathbf{c}_H^T + \mathbf{A}_H^{-1} \mathbf{b}_H d_H) \mathbf{c}_H \mathbf{V}$ の i 番目対角成分である。したがって、式 (39) に式 (40) を代入して

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \mathbf{K}_\rho = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \sum_{i=1}^{n_H} m_i^\rho Z_i \end{bmatrix} \mathbf{K}_s (\mathbf{A}_s^\rho)^T \quad (41)$$

\mathbf{A}_{si} は $m_i \mathbf{A}_s$ による行列、 \mathbf{K}_s は $\sum_{i=0}^{\infty} \mathbf{A}_s^i \mathbf{b}_s \mathbf{b}_s^T (\mathbf{A}_s^i)^T$ で与えられる白色雑音に対する制御系の状態変数の共分散である。 $\rho < 0$ である項は \mathbf{K}_ρ ($\rho > 0$) の転置行列となるので

$$\mathbf{K}_\rho = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \sum_{i=1}^{n_H} m_i^\rho Z_i \end{bmatrix} (\mathbf{A}_s^\rho)^T \mathbf{K}_s \quad (42)$$

また、 $\rho = 0$ である項 \mathbf{K}_0 は定常状態において、

$$\mathbf{K}_0 = \sum_{i=0}^{\infty} \mathbf{A}_s^i \mathbf{b}_s E \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & w[i]w[i] \end{bmatrix} \mathbf{b}_s^T (\mathbf{A}_s^i)^T \quad (43)$$

$$E[w^2[k]] = \sigma_w^2 = \mathbf{c}_H \mathbf{K}_H \mathbf{c}_H^T + d_H d_H \quad (44)$$

$$\mathbf{K}_0 = \sigma_w^2 \mathbf{K}_s \quad (45)$$

σ_w^2 は入力信号の分散である。従って白色雑音に対する制御系の状態変数の共分散は、

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{K}}_s &= E[\mathbf{x}_s[k] \mathbf{x}_s^T[k]] \\ &= \sum_{i=1}^{n_H} Z_i \left\{ \mathbf{K}_s \mathbf{A}_{si}^T (\mathbf{I} - \mathbf{A}_{si}^T)^{-1} \right. \\ &\quad \left. + (\mathbf{I} - \mathbf{A}_{si})^{-1} \mathbf{A}_{si} \mathbf{K}_s \right\} + \sigma_w^2 \mathbf{K}_s \end{aligned} \quad (46)$$

次に、等価変換を施した状態変数の分散 $E[x_{si}^2]$ は次のようになる。

$$\tilde{\mathbf{K}}'_s = \mathbf{T}^{-1} \tilde{\mathbf{K}}_s \mathbf{T}^{-T} \quad (47)$$

4.4 最適構造

式 (33), (34) を見比べてわかるように, G'_{ss} と $S'_{k_{ss}}$ は Q' と L'_{22} を除けばまったく同じ形式をしている. 実際, Q' は丸め誤差源の数を, L'_{22} は係数の誤差源の数を表している. このような非整数係数によって行われる乗算結果は必ず丸めの誤差を含み, また非整数係数は量子化による係数の誤差を受ける. 従って, デジタル補償器における丸め誤差源と, 係数の誤差源の数は同じとなる. このため最適構造の導出には丸め誤差か係数量子化誤差のどちらかのみ注目すれば十分である.

最適構造の合成問題は次のように定式化できる.

「スケーリングに対する制約条件

$$\mathbf{T}_{cl}^{-1} \tilde{\mathbf{K}}_{cl} \mathbf{T}_{cl}^{-T} = \begin{bmatrix} 1 & & * \\ & \ddots & \\ * & & 1 \end{bmatrix} \quad \text{の時}$$

$$G'_{ss} = \text{tr} \left[\mathbf{Q}'^T \mathbf{T}_{cl}^T \mathbf{W}_{22} \mathbf{T}_{cl} \right] \quad (48)$$

を最小化する等価変換行列 \mathbf{T}_{cl} を求める」

Q' , q' , Z' , z' は特殊な場合を除いて $Q'_{ii} = n+1$, $q' = n+1$, $Z'_{ii} = n+1$, $z' = n+1$ の値を取るの無視しても差し障りない. したがって G'_{ss} を最小化する代わりに

$$\tilde{G}_0 = \text{tr} \left[\mathbf{T}_{cl}^T \tilde{\mathbf{W}}_{22} \mathbf{T}_{cl} \right] \quad (49)$$

を最小化する等価変換行列 \mathbf{T}_{cl} を求めることにする.

まず, 等価変換行列を $\mathbf{T}_{cl} = \mathbf{T}_0 \mathbf{T}_1$ とし, \mathbf{T}_0 は次式を満足するものとする.

$$\mathbf{K}_0 = \mathbf{T}_0^{-1} \tilde{\mathbf{K}}_c (\mathbf{T}_0^{-1})^T = \mathbf{I} \quad (50)$$

この \mathbf{T}_0 によって \mathbf{W}_{22} を次の様に変換する.

$$\mathbf{W}_0 = \mathbf{T}_0^T \mathbf{W}_{22} \mathbf{T}_0 \quad (51)$$

また, \mathbf{T}_1 を任意の実正規行列とし, 直交行列 \mathbf{R}_0 と正定行列 \mathbf{S} で以下のように表す.

$$\mathbf{T}_1 = \mathbf{R}_0 \mathbf{S} \quad (52)$$

\mathbf{S} は正定行列なので, 直交行列 \mathbf{R} と対角行列 $\mathbf{\Lambda}$ に分解できるので, $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R} \mathbf{R}_0$ と置くと,

$$\mathbf{T}_1 = \mathbf{R}_1 \mathbf{\Lambda} \mathbf{R}_0^T \quad (53)$$

ここで, 式 (50), (53) を式 (48) に代入すると,

$$\mathbf{R}_0 \mathbf{\Lambda}^{-2} \mathbf{R}_0^T = \begin{bmatrix} 1 & & * \\ & \ddots & \\ * & & 1 \end{bmatrix} \quad (54)$$

$$G'_0 = \sum_{i=1}^n \tilde{\lambda}_i^2 \tilde{\gamma}_i^2 \quad (55)$$

となる. $\tilde{\lambda}_i^2$, $\tilde{\gamma}_i^2$ はそれぞれ $\mathbf{\Lambda}^2$, $\mathbf{R}_1^T \mathbf{W}_0 \mathbf{R}_1$ の i 番目の対角要素である. 上式 (55) の両辺の tr と det を計算すると以下の式が成り立つ.

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{\tilde{\lambda}_i^2} = n, \quad \prod_{i=1}^n \tilde{\lambda}_i^2 \geq n \quad (56)$$

上式 (56) を用いると \tilde{G}_0 を最小にする変換行列を求める条件が以下のように置き換えられる.

「スケーリングに対する制約条件

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{\tilde{\lambda}_i^2} = n \quad \text{のもとで} \quad \tilde{G}_0 = \sum_{i=1}^n \tilde{\lambda}_i^2 \tilde{\gamma}_i^2$$

を最小化する等価変換行列 \mathbf{T}_{cl} を求める」

この条件に対する最小値をラグランジェの未定定数法を用いて求めると,

$$\tilde{\lambda}_i = \left(\sum_{j=1}^n \tilde{\gamma}_j / n \tilde{\gamma}_i \right)^{1/2} \quad \text{の時, } \tilde{G}_0 \text{ は最小値} \quad \left(\sum_{i=1}^n \tilde{\gamma}_i \right)^2 / n$$

を取るようになる.

次に $\tilde{\gamma}$ における \tilde{G}_0 の最小値を考える. そのためにまず $\mathbf{R}_1^T \mathbf{W}_0 \mathbf{R}_1$ を対角化する直交行列 \mathbf{S} を考える. $\mathbf{R}_1^T \mathbf{W}_0 \mathbf{R}_1$ は対称行列なので直交行列 \mathbf{S} は必ず存在する. \mathbf{W}_0 の固有値を $\tilde{\theta}_1^2, \dots, \tilde{\theta}_n^2$ とおいて, $\mathbf{R}_1^T \mathbf{W}_0 \mathbf{R}_1$ の tr と det を取ると以下の式が成り立つことがわかる.

$$\sum_{i=1}^n \tilde{\gamma}_i^2 = \sum_{i=1}^n \tilde{\theta}_i^2 = \text{tr}(\mathbf{W}_0) = \text{一定} \quad (57)$$

$$\prod_{i=1}^n \tilde{\gamma}_i^2 \geq \prod_{i=1}^n \tilde{\theta}_i^2 = \text{det}(\mathbf{W}_0) = \text{一定} \quad (58)$$

となるので上式より,

$$\sum_{i=1}^n \tilde{\gamma}_i \geq \sum_{i=1}^n \tilde{\theta}_i \quad (59)$$

となる. これより $\tilde{\gamma}_i = \tilde{\theta}_i$ の時,

$$\tilde{G}_0 = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{\theta}_i \right)^2 / n \quad (60)$$

となり, \tilde{G}_0 は最小値を取る. これにより等価変換行列 \mathbf{T}_{cl} によって得られる最適構造の雑音電力利得は

$$\tilde{G}_{ss} = (n+1) \frac{\left(\sum_{i=1}^n \tilde{\theta}_i \right)^2}{n} \quad (61)$$

で与えられる. ここで, $\tilde{\theta}_i$ は行列積 $\tilde{\mathbf{K}}_{cl} \mathbf{W}_{22}$ の固有値の平方根であり, 補償器の2次モードと呼ばれる補償器の構造には依存せず, 補償器の伝達関数によって定まる量である. このことは $\tilde{\mathbf{K}}'_s \mathbf{W}'_{22} = \mathbf{T}_{cl}^{-1} \tilde{\mathbf{K}}_s \mathbf{W}_{22} \mathbf{T}_{cl}$ から明らかである.

等価変換行列 \mathbf{T}_{cl} は次のように表される.

$$\mathbf{T}_{cl} = \mathbf{T}_0 \mathbf{R}_1 \mathbf{\Lambda} \mathbf{R}_0^T \quad (62)$$

\mathbf{T}_0 : $(\tilde{\mathbf{K}}_{cl})^{1/2}$ で表される行列

\mathbf{R}_1 : \mathbf{W}_0 の固有ベクトルによって構成される直交行列

$\mathbf{\Lambda}$: i 番目が

$$\tilde{\lambda}_i \left(\sum_{j=1}^n \tilde{\theta}_j / n \tilde{\theta}_i \right)^{1/2} \quad (63)$$

で与えられる行列

R_0 は $n-1$ 個の回転行列で与えられ、そのひとつ R_i は以下の様に与えられる。

$$R_0 = R_n R_{n-1} \cdots R_2 \quad (64)$$

$$R_i = \begin{bmatrix} I & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & R_{jj} & 0 & R_{jk} & 0 \\ 0 & 0 & I & 0 & 0 \\ 0 & R_{kj} & 0 & R_{kk} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & I \end{bmatrix} \quad (65)$$

$$R_{jj} = R_{kk} = \left(\frac{\mu_j^2 - 1}{\mu_j^2 - \mu_k^2} \right)^{1/2},$$

$$R_{jk} = -R_{kj} = \left(\frac{1 - \mu_k^2}{\mu_j^2 - \mu_k^2} \right)^{1/2}$$

μ_j^2, μ_k^2 は $R_{i-1} \cdots R_2 \Lambda^{-2} R_2^T \cdots R_{i-1}^T$ の j, k 番目の対角成分。

ただし、 $\mu_j > 1, \mu_k < 1$ を満たすものである。

5 シミュレーション

この節では4つの構造（直接形構造、並列形構造、平衡形実現構造、本研究で提案した最適構造）でシミュレーションを行い、丸め誤差、係数量子化誤差を算出し、理論値とシミュレーション値の比較を行う。また、本研究で提案した最適構造と他の3構造（直接形構造、並列形構造、平衡形実現構造）との量子化誤差の大きさを比較する。

本研究において制御系全体は2自由度制御系であるので二つの補償器を独立に設計することが可能である。よって本研究ではデジタル補償器 \hat{C}_2 に H_∞ 補償器を用い、補償器 \hat{C}_1 はモデルマッチングで設計した。

丸め誤差、係数量子化誤差のシミュレーション結果を図3、4に示す。図3、図4における線、及び記号は以下に示す通りである。

直接形構造：理論値—点線、シミュレーション値—+
 並列形構造：理論値—鎖線、シミュレーション値—o
 平衡形実現構造：理論値—実線、シミュレーション値—*
 最適形構造：理論値—破線、シミュレーション値—x

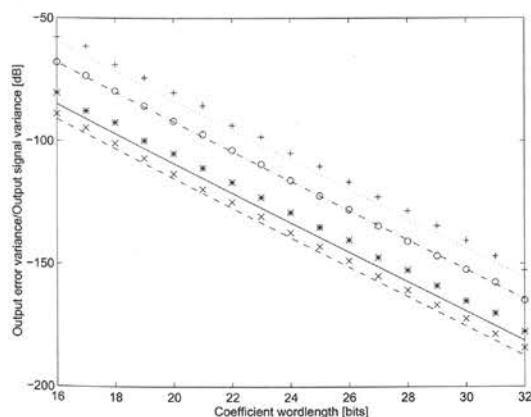


図2: 有色雑音下における丸め誤差

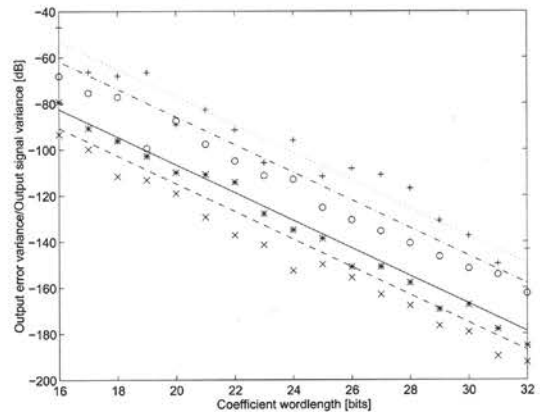


図3: 有色雑音下における係数量子化誤差

6 結論

本研究では、固定小数点2自由度制御系を取り扱い、また丸め誤差、係数量子化誤差を最小とする最適構造を提案した。

シミュレーションの結果として、理論値とシミュレーション値がほぼ一致し、また本研究で提案した最適構造が他の3構造に比べ最も丸め誤差、係数量子化誤差を小さくすることが認められた。

参考文献

- [1] D. Williamson, "Digital Control and Implementation, Prenticehall (1991)
- [2] 樋口, 川又, : " デジタルシステム制御における量子化誤差", 計測と制御 Vol.27 No.12 pp.1091-1097(1988)
- [3] K. Ohkubo, "An Optimal Structure of Digital Filters Against Colored Noises", Metrology Society of Australia Biennial International Measurement Conference in Sydney, pp.281-285 (1999)
- [4] K. Ohkubo and S. Matsumoto, "An Optimal Structure of Finite Word Length Digital Compensator in State Space against Colored Noise", The IASTED International Conference, Control and Applications, pp.59-64 (2002)
- [5] S. Y. Hwang: "Minimum Uncorrelated Unit Noise in State-Space Digital Filtering", IEEE Transaction on Acoustic, Speech, and Signal Processing, ASSP-25, 4, pp.273-281 (1977)

VDM over PSP: PSP をもとにした形式手法有効性確認コースの設計

海谷 治彦

工学部 情報工学科

COMPSAC2003

2003年11月4日

ダラス テキサス アメリカ

1. はじめに

プログラムの挙動を簡単な数学で記述しその正当性を確認できる設計法である。また、IFAD 社が専用の解析ツールを提供しているため、ソフトウェア開発の効率化・高品質化に貢献するものと思われる。しかし、一般に形式手法による設計は、UML 等の図式言語を利用した設計よりもソフトウェア開発作業が困難になる場合がある。その理由は、テスターやユーザのフィードバックに頼らずにプログラムの挙動を明確に書くのが難しいからである。特に、全ての状況で正しいプログラムの挙動を記述するのは不可能といってもよい。さらには、VDM を含む形式手法では、実装言語と同様の形式言語の記述を行うため、開発者にとって二度手間と感ずる場合も多い。以上のように、形式手法による設計は欠点や不利な点ばかり目につき、その有効性を利用者に納得してもらうのは難しい。

そこで、本稿では VDM を学習している初学者が自分が学んでいる VDM が確かに有効だということを客観的に確認するための方法を作成する。

提案する方法ではソフトウェア開発のデータを収集分析する必要がある。そこで、我々はソフトウェアのベンチマーク技法である **The Personal Software Process**(以下 PSP と記述)をデータ収集分析に利用することにした。PSP に基づくデータ収集に慣れるには、それなりの訓練が必要となる。我々が提案する方法では、VDM の段階的な導入によるソフトウェア開発の変化に着目するため、PSP の習熟度の差による変化の影響を分離したい。よって、本方法の利用者は PSP 訓練を事前に受けているものとする。

以下に本稿の概要を述べる。まず、PSP をベースに VDM を扱えるように拡張する。そして、VDM が有効であるといわれている部分に対してメトリクスを提案する。さらに、VDM が不必要だということを確認するメトリクスも提案する。これは、形式

手法の導入により、開発に時間がかかったり、品質が向上するどころか悪化するなども状況も考えるからである。そして、現状のプロセスと VDM を導入したプロセスをメトリクスを通し比較する方法で有効性と不必要性を確認する。

VDM に慣れていない開発者が VDM 全体をすぐに開発に導入するのは困難である。そこで、本方法では、VDM を段階的に導入する方法と、VDM の利用ガイドも提供する。具体的には、通常の開発プロセスから VDM の利用をガイドに従い問題解決を進めることで、段階的に方法論を導入する。そして、導入過程のプロセス・プロダクトのデータをもとに VDM が自分にとって有効かどうかを確認することができる。

2. PSP

ソフトウェア技術者の仕事は、決められたコストとスケジュールに従って品質の高いソフトウェアを作ることである。PSP は個人レベルの計画立案、品質管理の方法を提示し、自分のプロセスを如何に計測し如何に分析するかを枠組みを示す。PSP はプロセスが定義され開発をガイドするプロセススクリプト、作業途中で作るべきプロダクトをガイドするテンプレート、自分のプロセスを測定、分析するための帳票からなる。定義されたプロセス、テンプレートの規範に従うことで技術者は自分の行なっていることをより理解して、自分の作業を管理し、自己分析し、改善していく枠組みを得る。PSP は個人レベルの比較的小規模なソフトウェア開発をターゲットとしており、その開発プロセスは直線的なウォーターフォールモデルである。そして PSP は無理なく PSP の実践を導入し訓練できるように段階的に導入する枠組みと問題シリーズが用意されている訓練コースがある。

3. VDM

VDMは1973年、IBM Vienna Laboratoryで生まれたプログラムの仕様を数学を使い記述できる形式手法の一つである。VDMの記述言語であるVDM specification language(以下VDM-SLと記述)はモデル指向言語である。データ型を定義し、それを操作する関数で構成されている。主な記述機能として、関数を事前条件、事後条件で記述する方法、関数の挙動を明確に書く方法、データ型の不変条件の記述する方法がある。今回、IFADのToolBoxを使いVDMを利用する。ToolBoxはVDM-SLを解析する手助けをするツールである。

4. VDM over PSP

PSPを基にしたVDMの有効性確認コースを、我々は“VDM over PSP”と呼ぶこととする。本節ではコースの概要と手段を述べる。

4. 1 VDMをPSPの何処に組み込むか

PSPは計画立案、品質管理に着目した開発プロセスである。VDMは設計手法であるので品質管理に組み込む。そしてPSPの品質管理の規範を総て組み込まれたPSP2.1を本研究のベースラインプロセスとする。

表1 PSP 2. 1

始め ↓ 終り	計画立案
	設計
	設計レビュー
	コーディング
	コードレビュー
	コンパイル
	テスト
	事後分析

表2 VDM over PSP

始め ↓ 終り	計画立案
	設計
	設計レビュー
	コードレビュー (VDM-SL)
	Syntax check(Use Tool)
	Type check(Use Tool)
	Validation(Use Tool)
	コーディング
	コードレビュー
	コンパイル
	テスト
	事後分析

今回ベースとするPSP 2.1の開発プロセスは表1である。設計工程で設計テンプレートを使い設計をし、レビュー工程ではそれぞれレビューチェックリストを使いレビューを行う。

4. 2 VDMをPSPの何処に組み込むか

PSPは計画立案、品質管理に着目した開発プロセスである。VDMは設計手法であるので品質管理に組み込む。そしてPSPの品質管理の規範を総て組み込まれたPSP2.1を本研究のベースラインプロセス

とする。

4. 3 VDMの品質管理

4. 3. 1 VDMの欠陥除去戦略

VDMと品質管理を追加した開発プロセスのタスクを表2に示す。設計工程では設計を逐次VDM-SLで記述して行く。設計レビュー工程はPSPの設計レビューそのままである。VDM-SLをツールに掛けるために設計レビューの後コードレビューを行う。PSP2.1同様に欠陥除去工程ではそのタスクで欠陥を全て除去するように努力する。ValidationはToolを使った仕様実行にとどめる。proofなどは行わない。

4. 3. 2 VDMの欠陥予防戦略

VDMでの欠陥予防戦略はPSPと同様にレビューチェックリストと設計テンプレートを使う。そして、設計テンプレートを利用しValidationでの実行データを生成する指針にする。設計テンプレートにVDM-SLを適用するために以下の要素に分ける。

- implicit function 記述,関数の事前条件記述
関数の外部仕様記述
- explicit function 記述
関数の動作記述
- データ型記述、データの不变条件記述
データ構造記述

これとVDM-SLで表記出来ない部分を併せてVDMでの設計テンプレートとする。それを表3に示す。

表3 VDMを使った設計テンプレート分類

オブジェクト仕様テンプレート	内部	外部
静的	explicit function 記述	データ型記述、データの不变条件記述
動的	状態仕様テンプレート	implicit function 記述,pre-condition 記述,ユーザシナリオテンプレート

4. 3. 3 欠陥記録の扱い

PSPにおいて欠陥は10種類に分類される。番号が割り振られており、数が増えるほど複雑な欠陥である。ここで、小さい方から4つをコーディング欠陥、残りを設計欠陥と分類する。

4. 4 VDM over PSPの段階導入

VDM over PSPのベースラインプロセスは4. 1節で記述したようにPSP2.1を使う。VDMの段階導入は4. 3. 2節で記述したVDMを使った設計テンプレートで分割したVDM-SLの要素に従い3つに分ける。この段階を経て従来の設計方法から少

しずつ形式手法にならしていき、設計方法を移行する。

- VDM over PSP 0: 現状プロセス
PSP2.1 を使い開発をする。
- VDM over PSP 1: 外部仕様記述
データ型記述、データの不変条件記述、implicit function 記述、事前条件記述を行う。
- VDM over PSP 2: 内部仕様記述
上記に加え、explicit function 記述を加える。完全に VDM-SL で設計をする段階。
- VDM over PSP 3: Validation
上記に加え、Tool を使い Validation する。VDM-SL で解析を行う段階。
設計テンプレートを段階的に変更して行くこととなる。VDM-SL のコードレビューは Validation 行うとき追加する。

5. 有効性確認メトリクス

本稿では VDM の有効性に疑問を持つ人が客観的に VDM の有効性を確認するためにプロセスとプロダクトのデータを利用する。これらのデータをもとに、形式手法の有効性を反映するメトリクスを提案する。したがって有効性を確認するために品質に着目したメトリクスを提案する。

5. 1 確認する設計手法の有効性とメトリクス

表4 確認する有効性とメトリクスの対応

確認する VDM の利点	確認メトリクス
設計欠陥を Validation 工程までで除去する。後の工程に残さない。	設計欠陥抽出率
要求を網羅し設計を詳細に書くようになる	設計欠陥作り込み率
設計欠陥を容易に除去できる	設計欠陥除去影響力

表4が確認する形式手法の有効性とメトリクスである。VDM の品質向上戦略は表4の有効性が現われるように努力することである。

- 設計欠陥抽出率
設計欠陥のみに着目し、作り込まれた全体の設計欠陥のうちある工程で除去出来た割合を示す。
$$\frac{\text{工程で除去した設計欠陥}}{\text{工程で除去した設計欠陥} + \text{全体の設計欠陥数}} \times 100$$
- 欠陥除去影響力
比較したい2工程に置ける、時間当たりに除去された設計欠陥の割合。工程 I と単体テストとの比較の式を示す。

$$\frac{\text{設計欠陥/時間 (工程 I)}}{\text{設計欠陥/時間 (単体テスト)}}$$

- 設計欠陥作り込み率
設計欠陥のみに着目し、作り込まれた全体の設計欠陥のうち何処で作り込まれたかの割合を示す。

$$\frac{\text{工程で作り込んだ設計欠陥}}{\text{全体の設計欠陥}}$$

5. 2 形式手法の不必要確認メトリクス

表5 形式手法の不必要性と確認メトリクスの対応

形式手法の不必要性	確認メトリクス
生産性の低下	グラフでの生産性の傾きを最小2乗法で求める
設計欠陥の上昇	グラフでの設計欠陥の傾きを最小2乗法で求める

5. 2. 1 形式手法の不必要確認メトリクスの詳細

- 生産性の低下
VDM を導入したことで生産性が低下したかどうかを確認するためにいままで行ったコースウェアの問題の生産性をグラフで示す。生産性の式は以下に示す。

$$\text{時間当たりの生産性} = \frac{\text{新規作成} \cdot \text{修正 LOC 数}}{\text{総開発時間}} \times 60$$

- 設計欠陥の上昇
VDM を導入して総設計欠陥数がどのように変化したかを確認するためにいままで行ったコースウェアの問題のそれぞれの総設計欠陥数をグラフで示す。

6. おわりに

PSP をもとに PSP の品質管理部分に対し VDM を扱えるように拡張した開発プロセスを提案した。そして、記録したプロセスデータをもとに形式手法の解析による設計欠陥除去効果をはかるメトリクスとその見方を提案した。そのメトリクスを利用し形式手法の有効性を確認するためのコースのために段階導入を提案した。これは PSP で作業を管理し、測定し、自己分析を行うことを習得した人が改善策を模索するための一助となるものである。このコースウェアでは設計品質の表記品質、内容品質のうち表記品質をはかるメトリクスが提案できていない。さらには、形式手法の Validation の規範が詳しく示されていない。

今後の課題として形式手法の Validation の明確な規範の導入。今回作成した確認コースの適用実験

をする。将来的には世の中の方法論の有効と言われていることに対し確認メトリクスを提案し、それを使い自分自身にあった方法論を客観的に選択できるようにしたい。

糸状菌由来のセルラーゼによるセルロース分解における新しい知見

New insight on cellulose degradation by cellulases from fungi

天野良彦, 野崎功一, 神田鷹久

信州大学工学部

MIE BIOFORUM 2003

2003年11月10日(月)~14日(金)

三重県伊勢志摩

ヤマハリゾートねむの里

要旨

現在、地球規模での環境問題がクローズアップされ、持続可能な発展のための社会づくりが急務である。そこで、化石資源に頼らないエネルギーや材料開発が盛んに行われている。2002年の12月にはバイオマスニッポン総合戦略が閣議決定され、バイオマスの利用に関する研究は非常に重要であるとの認識になっている。我々の研究室では、バイオマスの主要な成分であるセルロースの分解について研究してきており、本論文では特にエネルギーコストの低い生体触媒の利用について紹介する。セルラーゼという酵素は、その作用機作によりプロセッシブタイプと非プロセッシブタイプとに大別される。これを簡易的に区別する方法はこれまで開発されていなかったが、特殊な基質を使うことによりこれを可能にした。また、セルロースの酵素分解の際に、セルロースの繊維が回転する現象を始めて見出した。効率的な分解と回転との相関について調べた結果を報告する。

1. はじめに

セルラーゼはその作用機作により、プロセッシブタイプと非プロセッシブタイプとに分類される(1, 2)。プロセッシブタイプの酵素は1本のセルロース鎖を連続的にアタックし、作用ごとにセロビオースを生産物として遊離する。一方、非プロセッシブタイプは内部のグルコシド結合を切断し、そのつど基質から離脱する。それゆえに、このタイプの酵素は水溶性の生成物をほとんど遊離しないが、セルロースの重合度は激的に減少させる。このような作用は、多分にその酵素の立体構造に起因している(3)。CBH Iのようなプロセッシブ酵素はトンネル構造をしており、セルロース鎖がその中を貫通している。一方、非プロセッシブ酵素はクレフトを形成しているので、基質との結合も離脱も容易である。また、CBH IIのように、両者の中間的な性質を示すエンドプロセッシブタイプも報告されている(2)。しかし、この連続的な作用の度合いについてはこれまで評価された例がない。

一方、酢酸菌の生産するセルロースは、50-80本のセルロース鎖が集まって3.0から3.5ナノメートルのマイクロフィブリルと呼ばれる微小な繊維を形成している。これがさらに集合してリボン状のセルロ

ース繊維を形成している(4)。このリボンは1ミクロンに1回回転していることが報告されている(5)。これを酵素で分解した時、セルロース繊維が回転することを見出した(6)。我々は、この回転現象と酵素のプロセッシブな作用との関係について、新しい仮説を提唱する。

2. セルロースII型に対する酵素反応性

表1に、使用した酵素の性質を示した(7)。

表1. 使用した酵素の性質

	CBH I	CBH II
分子量	63,000	59,000
最適作用 pH	4.0	4.5
pH 安定性	pH 2.0~9.0 24時間で80%	pH 2.0~8.0 24時間で80%
最適作用温度	50℃	60℃
温度安定性	<50℃ 30分 95%	<50℃ 30分 95%

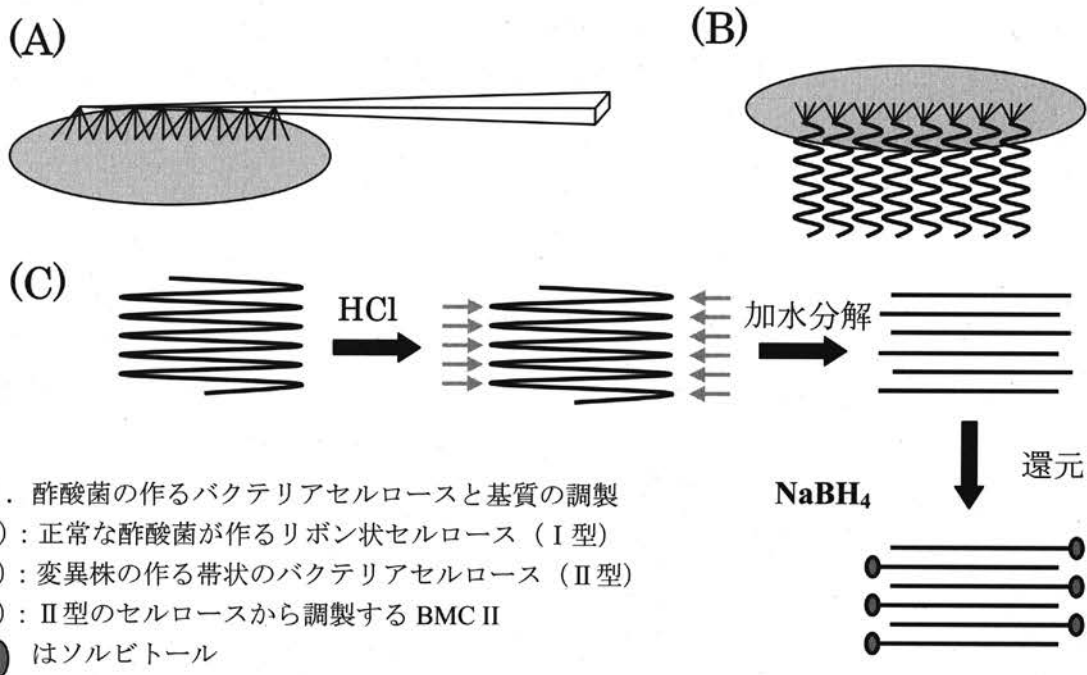


図1. 酢酸菌の作るバクテリアセルロースと基質の調製
 (A) : 正常な酢酸菌が作るリボン状セルロース (I型)
 (B) : 変異株の作る帯状のバクテリアセルロース (II型)
 (C) : II型のセルロースから調製する BMC II
 ● はソルビトール

基質は、柴崎らの方法により調製したII型のバクテリアセルロース (BC II) を用いた (8)。また、これを 1N の塩酸で処理し、重合度を 20 とした均質なセルロース (BMC II) を調製した (図1参照)。さらに文献に従って還元末端をホウ酸ナトリウムで還元した基質 (BMCH II) も用意した (9, 10)。この基質の重合度が 20 であることは、完全加水分解物中のグルコースとソルビトールの比が 1 対 19 である事から確かめられた。調製した基質 (BMCH II) を酵素で処理したとき、エキソ型酵素は末端から連続的に作用しセロビオースを遊離する。この時にどちら側の末端を認識するかについては、初期の生成物を調べることにより判定できる。報告されているように、CBH I は還元末端側から、CBH II は非還元末端側から作用することが裏づけられた。また、この時の生成物を調べることにより、同じセルロース鎖に何回連続して作用するかの評価ができるのではないと考えた。結果を図2に示すが、ごく初期の反応を除いて、CBH I は常に 10% のセロビトールと 90% のセロビオースを生産した。すなわち、還元末端からグルコース 2 個ずつを切り出しており、しかもいったん結合した鎖に切れ残りを作らずに、最後まで切断していると考えられる。これは、プロセッシブな作用の典型であり、CBH I は真のプロセッシブ酵素であり、少なくとも同じ鎖に 9 回以上は連続的に作用することが裏付けられた。一方、CBH II も CBH I 同様にエキソタイプの作用をすると言われているが、プロセッシブな作用の度合いは

少なく、9 回以下であることが判明した。以上のように、これまでにない特殊な構造の基質を使って、その生成物を経時的に測定することにより、連続的な酵素の作用について評価できることが明らかとなった。今後は、何回まで作用が連続するかの評価を行っていきたい。

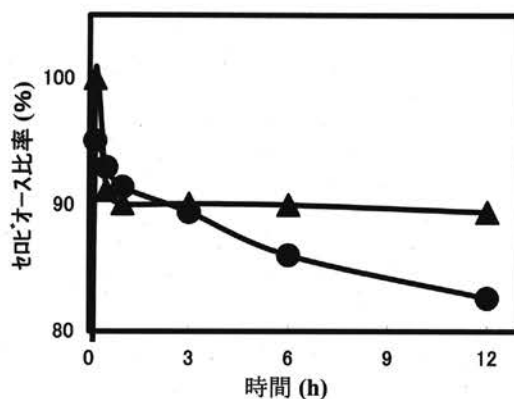


図2. 還元したセルロースII型 (重合度 20) からの生成物の経時変化。

▲: CBH I, ●: CBH II.

3. セルロース繊維の回転に及ぼす酵素分解作用の影響

我々は、テキサス大学と共同でセルロースの酵素分解の際に、繊維が回転する現象を見出した(6)。この現象は、分解が最適な状態で行われている時、すなわち粗酵素(すべての成分の混合物)の時にもっとも顕著に観察された。しかし、CBH I, CBH II や EG II のような精製酵素単独では起らなかった。セルロース分解において最も効果的とされる CBH I と EG II の組み合わせでは回転が観察された。しかし、その度合いは両者の混合比が重要であり、CBH I と EG II が 5 対 1 のときが最も効果的であった。この混合比は、ちょうど粗酵素中に存在するタンパク量の比に等しいことは偶然ではなく、必然性があると考えられる。

そこで、各酵素比における反応生成物の経時変化を測定した(図3)。精製酵素の可溶性生成物は量的に少なく、反応性が低いことがわかった。一方、混合酵素系ではエンド型酵素の比率に関係なく生成物は一定であることがわかった。すなわち、還元糖の生成においては、エンド型酵素は少量で十分な量であり、エキソ型が重要であるという説を支持した結果となった。

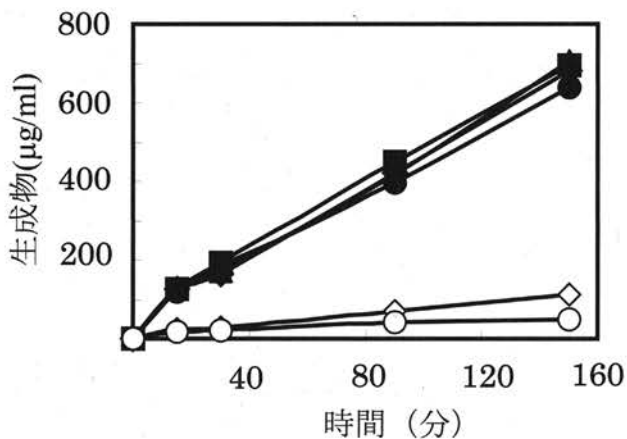


図3. CBH I および EG II によるバクテリアセルロース分解

1 mg のセルロースを 30°C で以下の酵素で処理した。○, EG II (100%); ◇, CBH I (100%); ●, CBH I:EG II (10:1); ◆, CBH I:EG II (10:2); ▲, CBH I:EG II (10:6), ■:CBH I:EG II (1:1)。

ついで、回転の駆動力となるエネルギーがどこから来るかという疑問がわいてくる。そこで、セルロースリボンの形態変化を透過型電子顕微鏡で観察し

た。図4のAに示したように、未処理のバクテリアセルロースはリボン状の形態をしているが、それが振れてヘリックス状となっている部分がある。この部分に着目すると、精製酵素処理後には、その振れはそのままであったが、混合酵素系ではBおよびCで見られるように、構造に乱れが生じていた。すなわち、振れ部のより戻しや振れ部がテーパー状になっている部分が多数見受けられた。

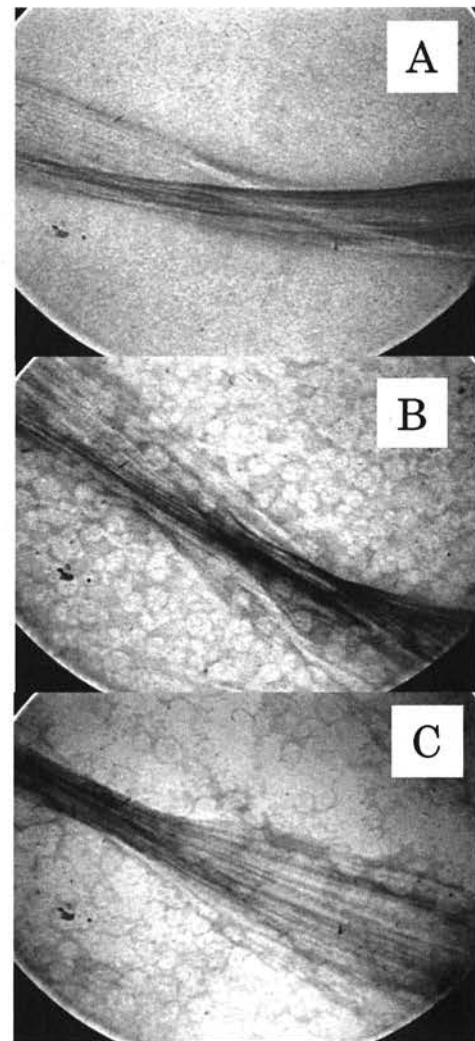


図4. リボンのねじれ部の透過型電子顕微鏡像 A, コントロール; B, 混合酵素処理 (CBH I: EG II=1:0.6, w/w); C, 混合酵素処理 (CBH I: EG II=1:0.1, w/w)

1) Processive Degradation



2) Limited processive degradation

Endo-type (EG II) and Exo-type (CBH I) Cellulase

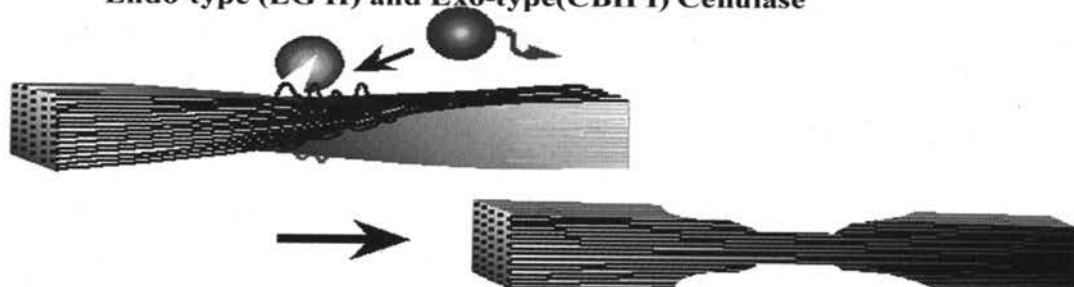


図5. セルロース分解酵素の反応模式図

- 1) プロセッシブな作用をする酵素はセルロース表面をはがすように作用する
- 2) 非プロセッシブ酵素はプロセッシブ酵素の連続反応を制限する。

これらのことより、エンド型酵素の存在はエキソ型酵素のプロセッシブな作用を制限し、特定な部分での分解を促進するものと考えられた。この限定分解は捩れ部のテンションを開放し、より戻すことによって、セルロース繊維が回転するかもしれない。もうひとつの可能性として、セルロースはフリーな分子の時には、緩やかなヘリックス状の形をとるといわれている。これが結晶化するときにはまっすぐな分子集合体となるので、結晶性の崩壊とともに、フリーな状態の分子構造に戻ろうとして、結果として回転するかもしれない。

謝辞

本研究を発表するに当たり、財団法人信州大学工学部若里会より、助成金をいただいた。この紙面を借りて、ここに感謝の意を表します。

4. 参考文献

1. Davies G., Henrissat B. (1995) *Structure*, 3, 853-859.
2. Boisset C., Fraschini C., Schulein M., Henrissat B, Chanzy H. (2000) *Appl Environ Microbiol.*, 66, 1444-52.
3. Divne, C., Stahlberg J., Teeri, T.T., Jones, A.

(1998) *J. Mol. Biol.*, 275, 309-325.

4. Brown R.M., Jr., Willison J.H.M., Richardson C. L. (1976). *Proc. Nat. Acad. Sci* 73(12), 4565-4569.
5. White A.R., Brown R.M., Jr. (1981) *Proc. Nat. Acad. Sci* 78, 1047-1051.
6. Bowling A.J., Amano Y., Lindstrom R., Brown R.M., Jr. (2001) *Cellulose*, 8, 91-97.
7. Amano Y., Shiroishi M., Nisizawa K., Hoshino E., Kanda T. (1996) *J. Biochem.* 120, 1123-1129.
8. Shibasaki H., Kuga S. (1998) *Cellulose*, 5, 165-173.
9. Bhat K.M.et.al.(1990) *Biochem. J.*, 266, 371-378.
10. Bray M.R.et al. (1990) *Biochem. J.*, 270, 91-96.

コールドスプレー皮膜及ぼす基材条件とトラバース速度の影響

Influence of substrate conditions and traverse speed on cold sprayed coatings

氏名： 榊 和彦

所属： 工学部 機械システム工学科 助教授

発表会議名： ドイツ溶接学会(DVS), アメリカ金属学会溶射部会(ASM International Thermal Spray Society), 国際溶接協会 (iiw) 主催 国際溶射会議 2004 (International Thermal Spray Conference 2004)

開催年月日： 平成 16 年 5 月 10 日～12 日

開催場所： 大阪市天王寺区 大阪国際交流センター

概要

コールドスプレーは、材料粉末の融点または軟化温度よりも低い温度のガスを超音速流にして、その流れ中に材料粒子を投入して加速させ、固相状態のまま基材に高速で衝突させて皮膜を形成する新しいコーティング技術である。金属粉末の場合、膜厚が数 μm 薄膜から数 cm の厚膜まで作製でき、現在、超硬合金、セラミック、樹脂のコーティングも成膜したことが報告されている。

本報においては、銅およびチタンのコールドスプレー皮膜に及ぼす軟鋼基材の影響（すなわち、厚さ、表面粗さ（ブラストによる粗面と研磨による鏡面）、基材の予熱温度、重ね塗りの回数）ならびにガンの移動速度の影響を実験的に評価した。基材の厚さ、予熱温度および重ね塗りの回数の影響は、材料によって変化がでた。すなわち、基材を厚くすると、銅の堆積効率はやや上がり、チタンの堆積効率はやや下がった。一方、基材の予熱温度および皮膜重ね塗りの回数の影響は、これらの値を高くすると銅の堆積効率はやや下がり、チタンの堆積効率はやや増加する傾向があった。つまり、チタンは基材温度が高くなる条件の方が堆積しやすく、銅は逆となる。また、軟鋼基材表面は、粗面化したほうが堆積効率は高くなった。ガンの移動が 100 mm/s と高速になると銅、チタンとも堆積効率は急激に低下した。

1. はじめに

コールドスプレー法 [1-12] は、金属、合金、ポリマーおよびそれらの混合物を種々の基材上にコーティングする新しい技術である。このコールドスプレー法においては、皮膜は基材に高速 ($300\sim 1200\text{ m/s}$ 程度) で固相状態のまま衝突する粒子により形成され、その粒子の加速は、材料粒子の融点または軟化点よりもかなり低温 (室温 $\sim 700^\circ\text{C}$ 以下) の超音速ガスにより行われる。

コールドスプレープロセスは、1980 年代にロシアのノボシビルスクのロシア科学アカデミーにおいて開発された。鉛粒子を含む流れを超音速風洞で実験していたときに発見され、ガス温度の上がることにより粒子がある速度以上になると、それまで磨り減っていたもの (アブレッシブ磨耗) が付着するようになった。1994 年に米国で [2]、1995 年にはヨーロッパで [3] それぞれ特許が公開された。

これまで筆者らは、高速フレーム (HVOF) 溶射のノズル形状の効果に関する研究を行ってきた [6]。そして、1999 年から HVOF の研究での知見

をもとにコールドスプレーについて研究してきた。まず、数値シミュレーションによりコールドスプレーにおけるノズル形状の影響を評価した [6]。つづいて、ロシアの設計 [2] をもとに、コールドスプレー試作装置を作製した。

コールドスプレープロセスにおいて、基材上への粒子の付着は、ある程度の粒子速度を必要とし、その速度を“臨界速度”と呼び、その値は粒子と基材の材料の熱的および機械的な特性にかなり依存する

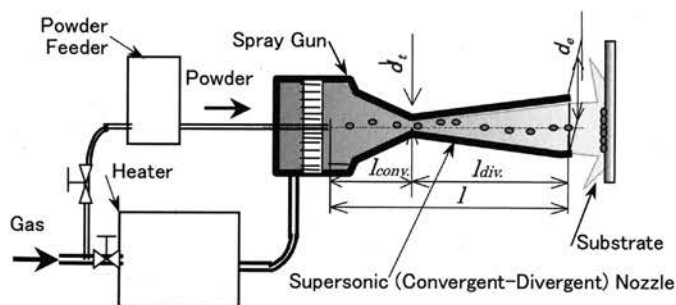


Fig.1 コールドスプレー装置の概略図。

ことが報告されている[1, 12]。この臨界速度以下では、衝突した粒子は、基材を圧縮変形させるか、擦過（アブレーション）する。

粒子の堆積（すなわち、臨界速度）は、粒子の衝突時の速度と温度に依存し、それらは、スプレーパラメーター、粒子の直径、粒子の材料特性、基材の材料特性およびそれ以前に堆積した粒子からなる皮膜特性により変化することが、これまでの多くの研究結果から提言されている。さらに、筆者らが試行錯誤で粒子の堆積条件を模索してきた折には、ガンの移動速度、基材の予熱温度や厚さ、材質により変わることを経験的に分かっている。

本報告においては本研究室で試作したコールドスプレー装置を用いて、銅およびチタンの皮膜特性（堆積効率を中心）に及ぼす基材条件として厚さ、表面状態（ブラストによる粗面と研磨による鏡面）、予熱温度ならびにガンの移動速度の影響を実験的に評価した。

2. 実験装置と実験方法

2.1 コールドスプレー装置

図1に典型的な Cold Spray 装置の概略図を示す。圧縮ガスは、ヒーターと粉末供給装置に導かれ、ヒーターである電気炉で加熱される。図2に本研究室で試作した Cold Spray 装置の概略を示す。ただし、図1, 2のガンでは、粉末を軸方向から投入しているが、今回の実験に使用したガンは、粉末供給量をより安定させるため別方向から投入する方式に改良した。また、使用したガンノズルの形状は、先細末広円筒形とし、ノズルの加工が容易であることを特徴としている[9]。ノズル全長 l 、バレル（円筒）部長さ l_{barrel} 、のど径 d_n 、出口径 d_e はそれぞれ、300 mm, 200 mm, 2 mm, 8 mm である。作動ガスは、加熱されてノズルに供給されるがノズルのど部で音速となり、さらに末広部で膨張し超音速となるが、その際ガス温度は低下する。例えば、後述する今回使用したノズルの場合、ノズル入口部で 3MPa, 600K の窒素ガスは、損失を無視した計算上でノズル末広部出口において静温度 200K, 速度 860m/s となる。

2.2 スプレー条件と評価方法

この実験では粉末材料の融点や結晶構造の相違の影響をみるため、純銅粉末（日本アトマイズ社製 SFR-Cu 10 μ m, 水アトマイズ法）、純チタン粉末（住友チタニウム製 TILOP-45）を用いた。それぞれの粉末の SEM 写真と物性を表1に示し

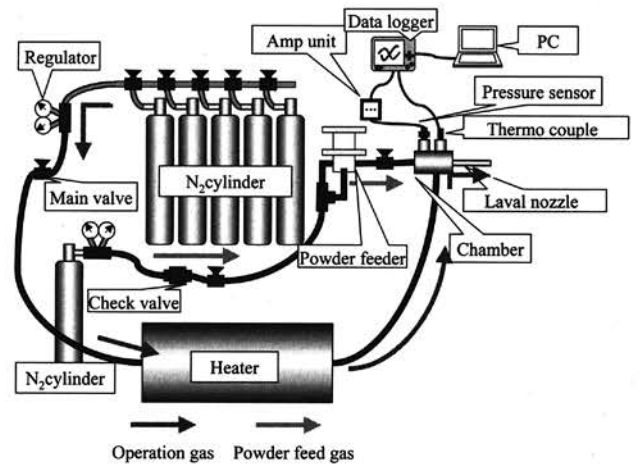


Fig.2 コールドスプレー装置の概略。

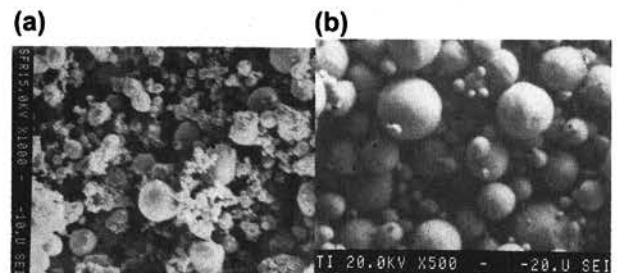


Fig.3 使用した粉末の SEM 写真。(a)純銅,(b)純チタン

Table 1. コールドスプレー条件

Powder	Material	Cu	Ti
	Melting Points K	1353	20980
Particle size μ m	4~16(8.2)	8~45(25)	
	Powder feed rate g/min	10	
Working gas	Gas type	N ₂	
	Nozzle intake pressure P _i MPa[gage]	3.0	
	Nozzle intake temperature T _{gi} K	600~660 (623)	600~660 (623)
Carrier gas	Gas type	N ₂	
	Pressure MPa[gage]	0.1	
	Temperature K	(300) room	
Substrate Mild Steel (SS400)	Thickness mm	6, 16, 32	
	Surface condition μ mRa	5~8 (Blasted) 0.2 (Polished)	
	Temperature K	Room, 373, 453	
Gun traverse	speed mm/s	20, 50, 100	
	pitch mm	2	
Number of over lap coating		1, 2, 3	
Spray distance mm		15	
Spray time s		(60)	

※アンダーラインは、基本条件を示す。

た。市販粉末では同じ粒径の粉末がなく、チタン粉末の粒径が大きい。よって、粉末の材質や粉末の粒度分布に差異があるため、基材への衝突時の粒子の速度や温度は、銅とチタンでは異なる。

スプレー条件を表1に示す。皮膜特性に及ぼす基材条件とガントラバース速度の影響を見るために、3種の基材厚さ、2種の表面状態、3種の基材予熱温度、3種のガン移動速度、さらに3種の重ね塗り回数の実験を行った。基材を予熱させるため、その基材を電気ホットプレート上に設置して373, 453Kに加熱した。なお、基材は軟鋼(SS400)を使用した。

堆積効率は、供給した粉末の質量と成膜した質量の比を割合(%)で示したものである。そして、皮膜表面温度とは、成膜直後の皮膜表面を接触式の熱電対で測定した結果である。皮膜特性は、SEM, 硬度計, X線回折装置で調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 堆積効率に及ぼす作動ガス条件の影響

基材の影響を調べる前に、作動ガス条件の影響、すなわち、ノズル入口部でのガスの温度と圧力の影響を図4と図5に示す。

図より銅およびチタンともに、ガスの圧力と温度が上がるほど堆積効率が上がる傾向にあり、これはガスの圧力と温度の増加はガス速度については粒子速度を増加させるためである[9]。

平均直径、融点や結晶構造などの物性の違いにより、表1の基本ガス条件における堆積効率は、銅が73%で、チタンが26%となった。銅においては、ノズル入口部のガスの圧力が3MPaで温度が723Kの場合には、81%の堆積効率が得られた。チタン粉末もさらに粒径が細かくなれば、堆積効率は高くなると思われるが、市販品ではこれより細かい粉末がなく、かつ結晶構造が変形しにくい最密六方晶構造であるため活性な金属であるが銅ほど高い堆積効率は期待できないと推測される。

3.2 皮膜堆積効率に及ぼす基材条件の影響

図6に皮膜の堆積効率 De とスプレー直後皮膜表面温度に及ぼす基材厚さの影響を示す。SS400材からなる基材の大きさは120mm×65mmで、板厚が6, 16, 32mmと変化させた。それゆえ、基材の熱容量は板厚に依存して変化する。

基材が6mmから32mmへと厚くなるにつれて(すなわち、熱容量が増えるにしたがい)、銅皮膜の堆積効率は増加し、チタン皮膜の堆積効率はゆっくり

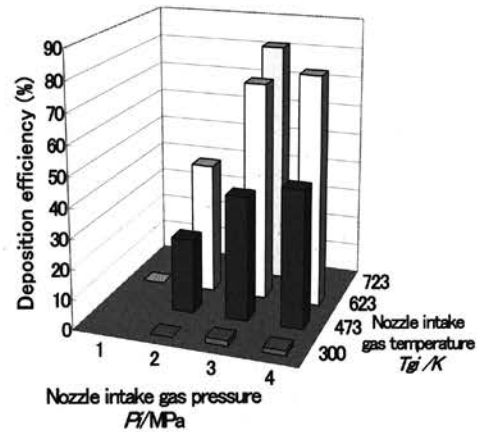


Fig.4 コールドスプレーにおける銅皮膜の堆積効率に及ぼす作動ガス条件(ノズル入口部での圧力と温度)の影響。

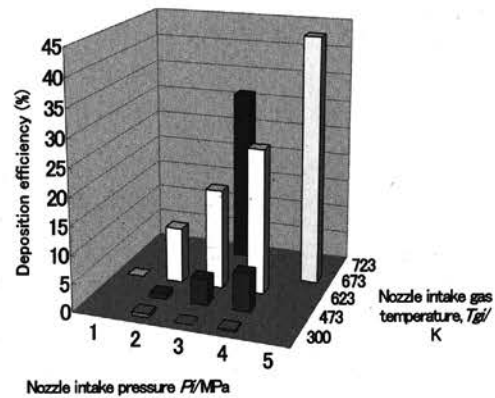


Fig.5 コールドスプレーにおけるチタン皮膜の堆積効率に及ぼす作動ガス条件(ノズル入口部での圧力と温度)の影響。

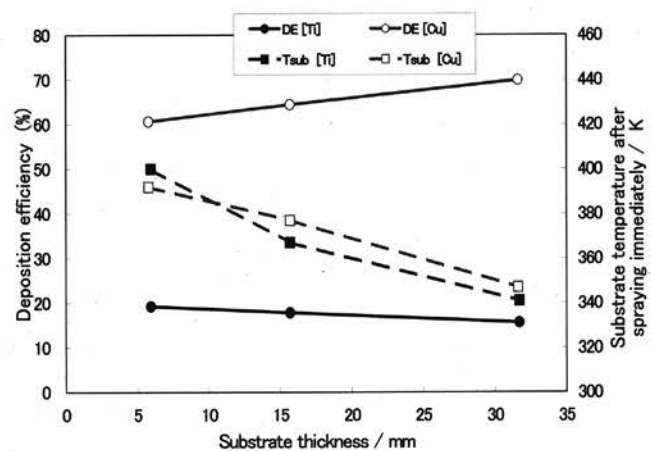


Fig.6 コールドスプレーにおける銅とチタン皮膜の堆積効率に及ぼす基材(軟鋼)厚さの影響。

と低下し、皮膜表面温度はともに 400K から 340K へと低下している。

図7に銅とチタンの皮膜堆積効率および直後の皮膜表面温度に及ぼす基材の表面状態（表面粗さ）の影響を示す。SS400 基材の場合には、表面が鏡面の $0.2\mu\text{mRa}$ からプラスト仕上げ面の $5\mu\text{mRa}$ と粗くなるにつれて、銅とチタンともに皮膜堆積効率 De はいくぶん増加する傾向がある。また、堆積率が上がったため、皮膜として加わった熱容量がその分増えるので、スプレー直後の皮膜表面温度も $5\mu\text{mRa}$ の方がいくぶん高くなった。しかし、鏡面に付着した銅皮膜は、施工後はく離してしまい、十分な密着力が得られていなかった。鏡面に付着したチタン皮膜では、このはく離は見られなかった。

図8は、銅とチタンの皮膜堆積効率と直後の皮膜表面温度に及ぼす基材の予熱温度の影響を示す。基材予熱温度を 290K（室温）から 453K に上げると、銅皮膜の堆積効率 De は、いくぶん下がるが、チタン皮膜は堆積効率が多少増加している。その際、直後の皮膜表面温度 T_{sub} は、405K から 430K と銅、チタン皮膜ともに増加しており、高温に予熱した基材温度 453K よりも皮膜表面温度は 430K と低いことがわかる。この皮膜堆積効率の材料間で相違する傾向は、図6で示した基材厚さの場合と同じである。すなわち、基材厚さや予熱温度を変えることより、銅粒子は基材温度が低い方が堆積し、一方、チタン粒子は基材温度が高い方が堆積しやすい傾向にある。この傾向は、材料の特性に依存するものと思われる。また、銅皮膜は、スプレー直後の皮膜表面温度が 400K を超えると、スプレー中は作動ガスの窒素ガスがカバーとなり変色しないが、スプレー直後から窒素ガス雰囲気なくなると皮膜表面が酸化して変色しはじめる。

図9に銅とチタンの皮膜堆積効率と直後の皮膜表面温度に及ぼす皮膜重ね塗り回数の影響を示す。上述のように、重ね塗り回数が増える皮膜表面温度が上がるため、銅皮膜の堆積効率は少し下がり、チタン皮膜の堆積効率は少し上がる傾向がある。

3.3 皮膜堆積効率に及ぼすガン移動速度の影響

図10には、銅とチタンの皮膜堆積効率と直後の皮膜表面温度に及ぼすガンの移動速度の影響を示す。ガンの移動を 20 から 100 mm/s にまで高速化すると、銅とチタンともに堆積効率は低下した。特に、チタン粉末はほとんど成膜しなくなった。粒子の衝突速度を 600m/s と推定して、ガン移動速度は 1/6000 とかなり小さい。しかし、このようにガン

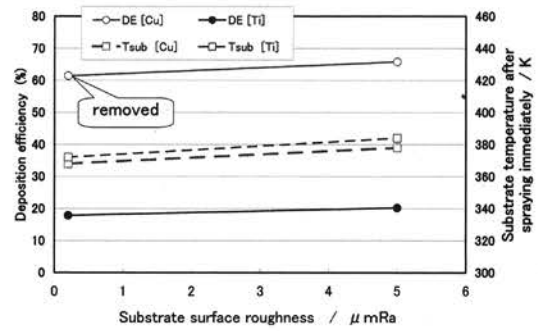


Fig.7 コールドスプレーにおける銅とチタン皮膜の堆積効率に及ぼす基材（軟鋼）の表面粗さの影響。

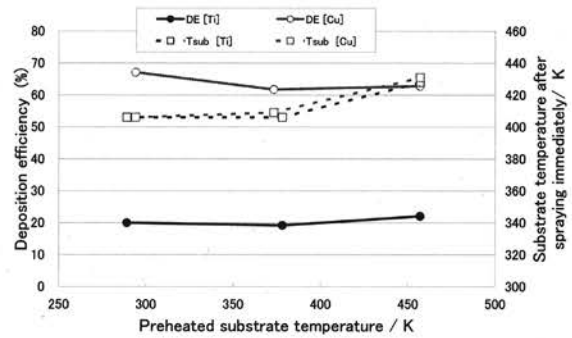


Fig.8 コールドスプレーにおける銅とチタン皮膜の堆積効率に及ぼす基材の予熱温度の影響。

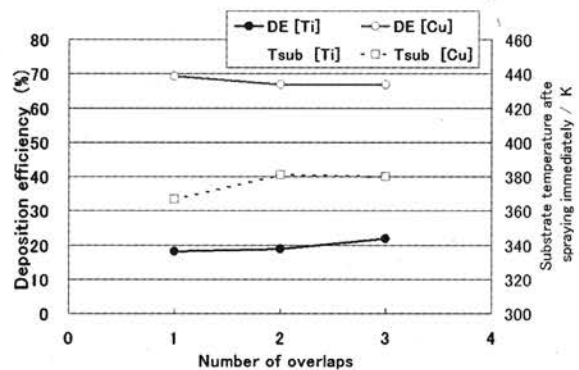


Fig.9 コールドスプレーにおける銅とチタン皮膜の堆積効率に及ぼす皮膜重ね塗り回数の影響。

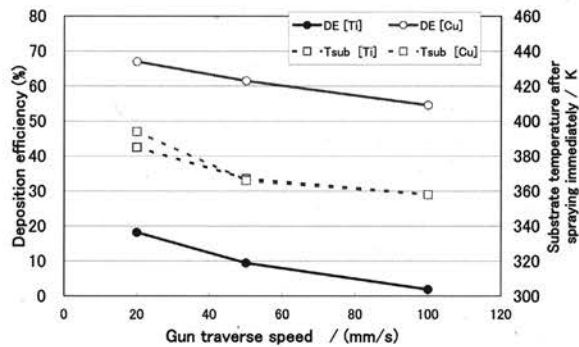


Fig.10 コールドスプレーにおける銅とチタン皮膜の堆積効率に及ぼすガン移動速度の影響。

移動速度が影響を与えるのは、上述のように基材予熱温度の影響があることを考え、作動ガスにより粒子が衝突・堆積する基材のわずかな表面層付近を加熱し、軟化などさせていることや表面付近のガスの流れが影響しているのではないかと推察されるが、詳細は不明である。

3.4 コールドスプレー皮膜の特性

図 11 には銅皮膜、図 12 にはチタン皮膜の断面 SEM 写真をそれぞれ示す。それぞれ、(a)が皮膜の表面側、(b)が基材との界面付近を撮影した。図 11 の銅皮膜が基材側から表面付近までち密なのに対し、チタン皮膜は気孔が比較的多く、とくに表面側が顕著であり、粒子の扁平も表面側で少ない。一般に、高速フレーム溶射など粒子にあまり熱を加えずに運動エネルギーを主とした溶射などでは、材料粒子にもよるが基材側がち密な皮膜が多い。これは皮膜にそのあと来た粒子が高速で衝突し、皮膜の気孔が押しつぶされてち密になるためであり、今回にチタン皮膜もこの傾向がみられる。さらに、今回使用した粉末の平均粒子径は、チタンが $25\mu\text{m}$ と大きく加速しにくいいため衝突速度が銅に比べて小さく、かつチタンの結晶構造が最密六方晶と塑性変形しにくいことが、気孔が多い原因と思われる。しかし、気孔が多くても、チタンが活性な金属のため部分に接触した箇所はかなり強固に接合している。

図 13(a)に銅、(b)にチタンの単粒子の扁平状態を示す。これらは、粉末供給量を減らし、ガン移動速度を高めて、かつ直径 1mm の穴を多数配置したスリットを介して、粒子が重ならないようにして採取した基材上に接合した個々の粒子である。作動ガスの条件は、上述の皮膜作製条件と同じである。

銅粒子は著しく扁平し、粒子の一部が基材との界面付近でひだ状に噴出した Material jet が観察されている。一方、チタン粒子は扁平しているものの、その程度は少なく、Material jet も観察されていない。ただし、図 5 に示したように作動ガス圧力を 4MPa にまで上げて粒子をより高速で衝突させれば堆積効率が高くなり、図示しないが銅ほどではないがかなり扁平し Material jet が観察された。今回の銅とチタンに対するコールドスプレーの実験の場合、粒子の大きさが異なり、粒子の衝突速度も異なるものの、粒子材料の融点や結晶構造などにより皮膜および粒子の扁平挙動に差異が出ることが示唆された。

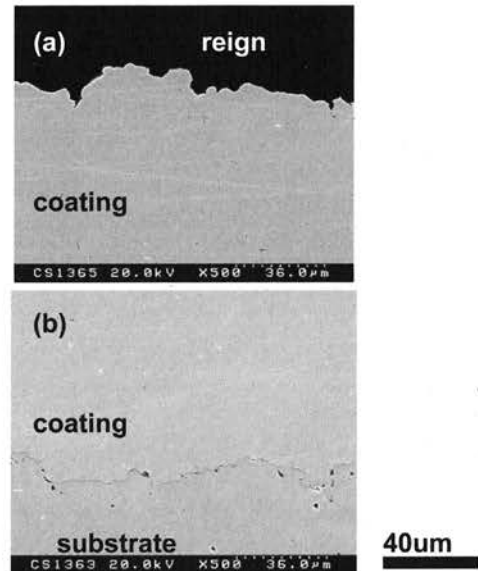


Fig.11 コールドスプレーで作製した銅皮膜断面 SEM 写真, (a) 皮膜上層部, (b)基材界面付近。基材予熱温度：室温, 作動ガスノズル入口部の圧力 $P_i=3\text{MPa}$, 温度 $T_{gi}=623\text{K}$

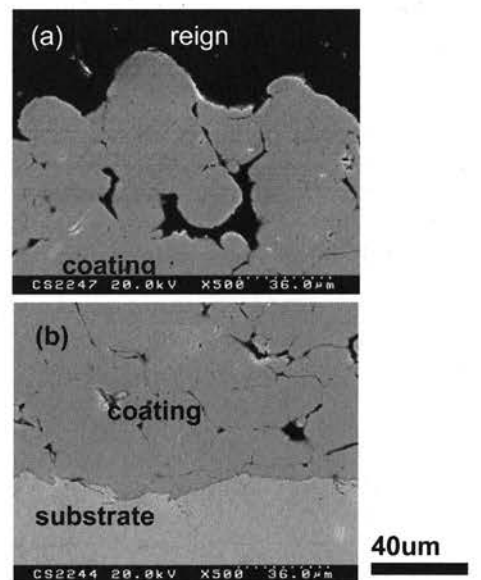


Fig.12 コールドスプレーで作製したチタン皮膜断面 SEM 写真, (a) 皮膜上層部, (b)基材界面付近。基材予熱温度：室温, 作動ガスノズル入口部の圧力 $P_i=3\text{MPa}$, 温度 $T_{gi}=623\text{K}$.

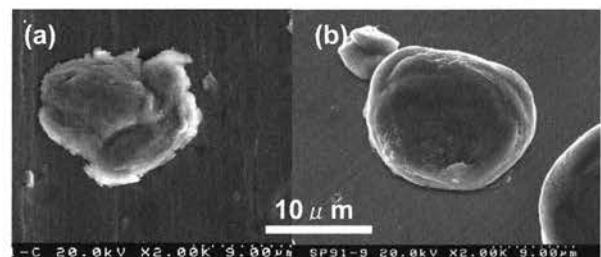


Fig.13 コールドスプレーで作製した(a)銅と(b)チタンの単粒子扁平状態の SEM 写真。基材予熱温度：室温, 作動ガスノズル入口部の圧力 $P_i=3\text{MPa}$, 温度 $T_{gi}=623\text{K}$.

4. 結論

コールドスプレー装置を試作し、銅とチタンの粉末を使用し、作動ガス条件を変えて皮膜堆積効率を測定し、かつ基材条件やガンの移動速度を変えて実験を行い、以下の結果を得た。

- 1) ノズル入口部の作動ガスの圧力と温度を上げると、銅とチタンの堆積効率はともに増加する。
- 2) 基材の厚さ（すなわち、熱容量）を増すと、銅の堆積効率は増加し、チタンの堆積効率はわずかながら下がり、また、施工直後の皮膜表面の温度はともに下がった。（粉末の材料により、結果が異なる）
- 3) 基材表面粗さが $0.2\mu\text{mRa}$ （鏡面仕上げ）から $7\mu\text{mRa}$ （ブラスト処理）に上がると、銅とチタンの堆積効率はわずかながら増加した。
- 4) 基材の予熱温度を上げると、銅の堆積効率はわずかながら低下し、チタンの堆積効率はわずかながら上がった。（粉末の材料により、結果が異なる）
- 5) 重ね塗り回数の増加は、銅の堆積効率はわずかながら低下し、チタンの堆積効率はわずかながら上がった。（粉末の材料により、結果が異なる）
- 6) ガンの移動を 100mm/s にまで高速化すると、銅とチタンともに堆積効率は低下した。特に、チタン粉末はほとんど成膜しなくなった。

参考文献

- [1]. A.P.Alkimov, V.F.Kosarev, A.N.Papyrin: Dokl. Akad. Nauk SSSR 318, (1990), pp. 1062/1063(in Russian).
- [2]. A.P.Alkimov, A.N.Papyrin, V.F.Kosarev, and et al.: U. S. Patent No. 5,302,414(1994).
- [3]. A.P.Alkimov, A.N.Papyrin, V.F.Kosarev, and et al.: European Patent No. 0 484 533 B1 (1995)
- [4]. R.C.McCune, et al: Proc. of 8th National Thermal Spray Conf. , (1995) , p.1/5.
- [5]. K.Sakaki :J . Thermal Spray Technique, Vol.20-2 (2000), pp.32/41 (in Japanese).
- [6]. K.Sakaki : J. Thermal Spray Technique, Vol.21-3 (2002), pp.29/38 (in Japanese).
- [7]. D.L. Gilmore, R.C.Dykhuisen, R.A.Neiser, T.J.Romer, M.F.Smith : J.Thermal Spray Technology, Vol.8-4, (1999),p.576/582.
- [8]. K.Sakaki, Y.Shimizu : J. Thermal Spray

Technology ,. Vol.10-3 (2001) ,pp.487/496.

- [9]. K.Sakaki, N. Huruhashi, K.Tamaki, Y.Shimizu : Effect of nozzle geometry on cold spray process, Proc. of International Thermal Spray Conf., (2002), pp.385/389.
- [10].J. Vlcek, L.Gimeno, H.Huber, E.Lugscheider: A systematic approach to material eligibility for the Cold Spray process, Proc. of International Thermal Spray Conf., (2003), pp.37/44.
- [11].V.F. Kosarev, S.V.Klinkov, A.P.Alkimov, A.N.Papyrin: On some aspects of gas dynamics of the cold spray, J. Thermal Spray Technology, Vol.12-2 (2003), pp.265/281.
- [12].F. Garetner, C. Borchers, T. Stoltenhoff, H. Kreye: Numerical and microstructural investigations of the bonding mechanisms in cold spraying, Proc. of International Thermal Spray Conf., (2003), pp.1/8.
- [13].T.Tajima, K.Sakaki, et al: Effect of working gas conditions and spray distance on cold sprayed copper coating properties, Proc. of Hokurikushinnetu Branch Combination Conf. 2003 of Japan Inst. Metal and The Iron and Steel Inst. of Japan, (2003), pp.82 (in Japanese).
- [14].C.-J. Li, W. -Y. Li, Y.-Y. Wang, H. Fukanuma: Effect of spray angle on deposition characteristics in cold spraying, Proc. of International Thermal Spray Conf., (2003), pp.91/96.

謝 辞

国際会議の参加費の一部は、財団法人 信州大学工学部若里会より援助いただいたので、記して謝意を表する。

研究助成受領者名簿

平成7年度	橋本 佳男 清野龍太郎 山本佳志 石川 正昭 梅崎 健夫	電気電子 物質 生産システム 生産システム 物質	150,000 100,000 100,000 150,000 100,000 600,000	フランス ハワイ ハワイ カナダ 中国
平成8年度	中村 正行 橋本 昌巳 川原 琢也 降旗 健治 曹 西 大久保慶治	生産システム 情報 情報 電気電子 社会開発 電気電子	150,000 150,000 150,000 150,000 150,000 100,000 850,000	フランス オーストリア ドイツ イギリス イタリア 中国
平成9年度	大久保慶治 李 健 田中 伸明 伊東 一典 牛 立斌 邵 長城 榊 和彦 アサノ・デービット・ケン	電気電子 社会開発 物質 情報 生産システム 生産システム 生産システム 情報	135,000 135,000 35,000 135,000 135,000 135,000 135,000 135,000 980,000	メキシコ 米国 千葉県 米国 中国 米国 フランス オーストラリア
平成10年度	蒼津 理佳 北原 司 清水 茂清 田中 清	情報 情報 社会開発 電気電子	150,000 100,000 100,000 100,000 450,000	スロバキヤ 中国 シンガポール インド
平成11年度	邵 長城 池田 清志 伊東 栄次 田中 清 田守伸一郎 武井 重人 和崎 克巳 中村 正行	機械システム 電気電子 電気電子 電気電子 社会開発 情報 情報 環境機能	115,000 115,000 115,000 115,000 115,000 115,000 115,000 80,000 885,000	米国 フランス 米国 米国 ニュージーランド 米国 ドイツ 中国
平成12年度	川村 隆 松原 雅春 山口 朋浩	社会開発 機械システム 物質	150,000 150,000 150,000 450,000	イタリア 米国 米国
平成13年度	伊東 一典 海谷 治彦 榊 和彦 菅 博幸 高瀬 達夫 樽田 誠一 中屋 眞司 牛 立斌 吉野 正人 和崎 克巳	情報 情報 機械システム 物質 社会開発 物質 社会開発 環境機能 機械システム 情報	120,000 80,000 120,000 40,000 80,000 120,000 120,000 80,000 120,000 120,000 1,000,000	米国 中国 ドイツ 横浜市 中国 米国 米国 中国 フランス ドイツ
平成14年度	西山 宗雄 辺見 信彦 清水 茂 池田 清志 降旗 建治	社会開発 機械システム 社会開発 電気電子 電気電子	150,000 90,000 150,000 150,000 150,000 690,000	スペイン 韓国 ポーランド 米国 米国
平成15年度	阿部克也 錦織広昌 海谷治彦 高瀬達雄 山口朋浩 樽田誠一 大久保慶治 野崎功一 天野良彦 榊 和彦	電気電子 環境機能 情報 社会開発 物質 物質 電気電子 物質 物質 機械システム	150,000 50,000 110,000 100,000 50,000 50,000 100,000 50,000 50,000 50,000 760,000	フランス 奈良市 米国 韓国 名古屋 名古屋 韓国 三重県 三重県 大阪市

「技報 こまくさ」 第3号 平成16年10月発行
(非売品)

発行者 財団法人信州大学工学部若里会
〒380-8553

住 所 長野県長野市若里4丁目17-1
TEL (026) 266-8209 (FAX 共有)

印刷・製本 カシヨ株式会社
〒381-0037 長野市西和田286
TEL (026) 251-0510

本書の内容の一部あるいは全部を無断で複製すると、著作権及び出版権の侵害となる場合がありますのでご注意ください。



(財)信州大学工学部 若里会