

研究報告

第 1 号 (2006)

Bulletin of Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute No.1



地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター
研究報告 第1号
平成18年

目 次

論 文

高温ひずみゲージによる小ねじ部品のクリープ試験装置の開発	舟山 義弘 小林 光男 野口 賢三	2
高齢女性用上着の着用感と衣服圧	岩崎 謙次 大泉 幸乃 藤田 薫子 廣川 妙子	6
竹繊維の鑑別と消費性能	池田 善光 小柴 多佳子 吉田 弥生 宮本 香 富永 真理子	10
回収 PET ボトルによるオリゴマー難溶出性繊維の開発	山本 清志 藤田 茂 伊藤 浩志 河原 豊	14
10GbitEthernet 対応 URL フィルタリング装置の開発	坂巻 佳壽美 森 久直 乾 剛 高山 匡正	18
PIC マイコンネットワークモジュールの開発	重松 宏志 栗原 秀樹 山口 勇 山本 克美 坂巻 佳壽美 乾 剛	22
UML2.0 ステートマシン図に基づくモバイル WSN 構築システム	大林 真人 大畑 敏美 横田 裕史 浅見 樹夫	26
モバイル用プレゼンテーションカメラの開発	横田 裕史 大畑 敏美 浅見 樹生 阿保 友二郎 大高 忠 日比野 克彦	30

視覚障害者移動支援システムに向けた分散多数決冗長技術の開発大原 衛 岡野 宏 河村 洋	34
PIC マイコンのエミュレータ&ロジックアナライザ開発森 久直 乾 剛 松原 正彦	38
高鉄濃度アルミニウム合金の半熔融での金属間化合物の生成渡部 友太郎 佐藤 健二	42
バルク理論によるナノメニスカス架橋の挙動解析川口 雅弘 三尾 淳	46
無鉛低融点ガラスの開発 ...田中 実 上部 隆男 伊東 洋一 小島 大介 小野 順三郎	50
清掃工場における廃ガラスの有効利用小山 秀美 小林 政行 野々村 誠 堀尾 正鞠	54
高エネルギーイオン照射による超高分子量ポリエチレンの摩擦摩耗特性向上谷口 昌平 関口 正之 金城 康人 宮崎 則幸	58
降水降下物放射能測定のための自動蒸発濃縮器の開発斎藤 正明 加藤 徳雄	62
インプリント法によるガラス製マイクロ化学チップの開発 ..佐々木 智憲 高橋 正春 前田 龍太郎 西原 啓三 高島 康文 上柿 順一 田中 敏彦 前野 智和 楊 振	66
 ノート	
プレス部品へのドライタッピング加工基 昭夫 神 雅彦 増田 成孝 村川 正夫	72

分散染料の可溶化によるインク開発	添田 心 榎本 一郎 藤代 敏	74
高齢者の転倒骨折を軽減するヒッププロテクターの開発	大橋 健一 松本 富子	76
合成皮革の表面処理による機能性付与および着色性改善	榎本 一郎 木村 千明 添田 心 吉野 学 古田 博一 田中 勉 広田 公範	78
FIB 加工特性	加沢 エリト	80
デュアルX線による2成分厚さ計測	櫻井 昇 鈴木 隆司	82
光触媒を用いた繊維製品の加工と評価	小柴 多佳子 池田 善光 富永 真理子 古田 博一	84
金属分散液を用いた繊維への金属吸着性向上法	木村 千明 長野 龍洋 榎本 一郎 沖田 美明 杉谷 寿一	86
紙テープを活用したアルミナ長繊維編物の開発	樋口 明久 飯田 健一 提坂 道明 桑田 和弘 小西 税	88
窒素酸化物と酸化防止剤（BHT）による繊維製品黄変の防止方法	小林 研吾 青木 郁子 藤代 敏	90
プリント技法を利用した繊維素材への金属付与技術	長野 龍洋 木村 千明 斉藤 晋	92

下水道マンホール内点検用カメラの開発大畑 敏美 浅見 樹生 上野 章	94
高齢者・障害者にやさしい筋力トレーニングマシンの開発岡野 宏 大原 衛 河村 洋 藤崎 巖 澤野 高史 勢能 一男 田中 健一 河田 浩治	96
蛍光タンパク質を用いた非特異的吸着の評価方法楊 振 佐々木 智憲	98
LEDを用いた大型電飾ボードの開発五十嵐 美穂子 小林 丈士 宮島 良一 吉田 正雄 窪田 栄二 高田 亜由美	100
LED 光学特性測定システムの開発岩永 敏秀 山本 哲雄 実川 徹則	102
微細加工の方法と加工面の観察森 紀年 寺西 義一 山崎 実 加沢 エリト	104
カーボンナノチューブ・ニッケル複合膜からの電子放出柳 捷凡 浅見 淳一 土井 正 瀧澤 克雄 堀川 祐一 山下 友明	106
4種ハロゲン及び硫黄原子含有有機化合物の合成上野 博志 山本 真 石田 直洋 長嶋 潜	108
SBS三元ブロック共重合体のカルボキシル化反応清水 研一 上野 博志 篠田 勉	110
草炭からの土壌改良材の試作 ―屋内でのポット栽培試験―山本 真 陸井 史子 秋山 武久	112

防かび塗料の効果と防かび剤の放散	宮崎 巖 中村 宏	114
医療機器からのエンドトキシンの回収方法	細渕 和成 後藤 亮 関口 正之 棚元 憲一	116
アーク発光分光分析による鋼材中の炭素分析法の開発	佐々木 幸夫 山崎 実 鈴木 岳美 石田 直洋	118
 外部発表一覧		
論文		119
口頭発表		123
総説		132

BULLETIN OF TOKYO METROPOLITAN INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

NO. 1 2006

Papers

- Development of a Creep Examination Device for Machine Screw Parts
using a High-temperature Strain Gauge
..... Yoshihiro Funayama, Mitsuo Kobayashi, Kenzo Noguchi 2
- Relation between Clothes Wearing Feeling and Clothes Pressure
of Aged Woman's Jacket
..... Kenji Iwasaki, Yukino Oizumi, Kaoruko Fujita, Taeko Hirokawa 6
- Fiber Identification and Consumption Characteristics of Bamboo Fiber
..... Yoshimitsu Ikeda, Takako Koshiba, Yayoi Yoshida, Kaori Miyamoto,
Mariko Tominaga 10
- Preparation of Polyester Fibers Using Post Consumer PET Bottles
for Preventing Cyclic Oligomer Migration
..... Kiyoshi Yamamoto, Sigeru Fujita, Hiroshi Ito, Yutaka Kawahara 14
- Development of URL Filtering Device for 10Gbit Ethernet
..... Kazumi Sakamaki, Hisanao Mori, Takeshi Inui, Kunimasa Takayama 18
- Development of PICmicro Network Module
..... Hiroshi Shigematsu, Hideki Kurihara, Isao Yamaguchi, Katsumi Yamamoto,
Kazumi Sakamaki, Tsuyoshi Inui 22
- Mobile WSN Development System Using Visual Programming Technique
Based on UML 2.0 State Machine Diagram
..... Makoto Obayashi, Toshimi Oohata, Hiroshi Yokota, Tatsuo Asami 26
- Development of a Mobile Presentation Camera
..... Hiroshi Yokota, Toshimi Oohata, Tatsuo Asami, Yujiro Abo,
Tadashi Ootaka, Katsuhiko Hibino 30
- A Distributed Voting Technique for Walking Support Systems
for Visually Impaired People
..... Mamoru Ohara, Hiroshi Okano, Hiroshi Kawamura 34
- Development of an Emulator and Logic Analyzer for PIC
..... Hisanao Mori, Takeshi Inui, Masahiko Matsubara 38

The Crystallization of Al-Fe-Si Intermetallic compound in Aluminum Alloy with High Contamination of Fe by Semi-Solid Method	Tomotaro Watanabe, Kenji Sato	42
Application of Bulk Theory to the Nano-Meniscus Formation	Masahiro Kawaguchi, Atsushi Mitsuo	46
Leadless Low-Melting Glass	Minoru Tanaka, Takao Uwabe, Yoichi Ito, Daisuke Kojima, Junzaburo Ono	50
Waste Glass use in an Incineration Plant	Hidemi Koyama, Masayuki Kobayashi, Makoto Nonomura, Masayuki Horio	54
Tribological Behavior of High Energy Ion-irradiated Ultra High molecular Weight Polyethylene	Shohei Taniguchi, Masayuki Sekiguchi, Yasuhito Kinjo, Noriyuki Miyazaki	58
A New Automatic Evaporation System for Fallout Measurement	Masaaki Saito, Norio Kato	62
Fabrication of Glass Biochips Using Molding Method	Tomonori Sasaki, Masaharu Takahashi, Ryutaro Maeda, Keizou Nishihara, Yashufumi Takashima, Jyun-ichi Uegaki, Toshihiko Tanaka, Tomokazu Maeno, Zhen Yang	66
 Notes		
Dry Tapping for Press-Formed Parts	Akio Motoi, Masahiko Jin, Hidetaka Masuda, Masao Murakawa	72
Development of Solubilized Disperse Dye Ink	Shin Soeda, Ichiro Enomoto, Satoshi Fujishiro	74
Development of Hip Protector that Decreases Hip Fractures in Falls of Elderly Persons	Kenichi Oohashi, Tomiko Matsumoto	76
Surface treatment and Colored Improvement of Synthetic leather	Ichiro Enomoto, Chiaki Kimura, Shin Soeda, Manabu Yoshino, Hirokazu Furuta, Tsutomu Tanaka, Kiminori Hirota	78

Characteristics of FIB Milling	Elito Kazawa	80
Thickness Measurement of 2-component Products by Dual X-ray	Noboru Sakurai, Takashi Suzuki	82
Processing of Textiles Using Photocatalyst and its Evaluation	Takako Koshiba, Yoshimitsu Ikeda, Mariko Tominaga, Hirokazu Furuta	84
Improvement of Metal Adsorption in Textiles with Metals Dispersing Solution	Chiaki Kimura, Tatsuhiro Nagano, Ichiro Enomoto, Yoshiaki Okita, Toshikazu Sugitani	86
Development of Alumina Fiber Knitted Fabric Using Paper Tapes	Akihisa Higuchi, Kenichi Iida, Michiaki Sagesaka, Kazuhiro Kumeda, Mitsugu Konishi	88
Method to Prevent Yellowing of Fabrics Due to Products from Reaction of the Antioxidant(BHT) with Nitrogen Oxides	Kengo Kobayashi, Fumiko Aoki, Satoshi Fujishiro	90
Processes of Adding Metallic Particles to Fiber Materials by Printing	Tatsuhiro Nagano, Chiaki Kimura, Susumu Saito	92
Development of Camera Used for Checking in Drainage Manhole	Toshimi Oohata, Tatsuo Asami, Akira Ueno	94
Development of Strength-Training Machines for Elderly and Disabled Persons	Hiroshi Okano, Mamoru Ohara, Hiroshi Kawamura, Iwao Fujisaki, Takashi Sawano, Kazuo Senoh, Kenichi Tanaka, Koji Kawada	96
Evaluation of the Nonspecific Adsorption Effects of Using Fluorescent Proteins	Zhen Yang, Tomonori Sasaki	98
Development of an Illumination Board Using LED	Mihoko Igarashi, Takeshi Kobayashi, Ryouichi Miyajima, Masao Yoshida, Eiji Kubota, Ayumi Takada	100
Development of a Measuring System of Luminous Quantities of LEDs	Toshihide Iwanaga, Tetsuo Yamamoto, Tetsunori Jitsukawa	102

Micro- machining Method and Observation of Processing surfaceNoritoshi Mori, Yoshikazu Teranishi , Minoru Yamazaki , Erito Kazawa	104
Electron Emission from Carbon Nanotubes/ Nickel Composite FilmsShohan Yanagi, Junichi Asami, Tadashi Doi, Katuo Takizawa, Youichi Horiikawa, Tomoaki Yamashita	106
Synthesis of an Organic Compound Containing Four Halogens and SulfurHiroshi Ueno, Makoto Yamamoto, Naohiro Ishida, Hisomu Nagashima	108
Hydrocarboxylation of SBS Triblock CopolymerKenichi Shimizu, Hiroshi Ueno, Tsutomu Shinoda	110
Trial Manufacturing of Soil Revisions Derived from Peat — Indoor Pot Cultivation test —Makoto Yamamoto, Fumiko Kugai, Takehisa Akiyama	112
Effects of Antifungal Paints and Radiation of FungicidesIwao Miyazaki, Hiroshi Nakamura	114
Recovery of Bacterial Endotoxin from Medical DevicesKazunari Hosobuchi, Akira Goto, Masayuki Sekiguchi, Kenichi Tanamoto	116
Development of Carbon Analysis Method for Steel materials by Arc Emission Spectrochemical AnalysisYukio Sasaki, Minoru Yamazaki, Takemi Suzuki, Naohiro Ishida	118
Abstracts other published papers and presented at society meeting	
Papers	119
Presentations	123
Review	132

論 文

論文

高温ひずみゲージによる小ねじ部品のクリープ試験装置の開発

舟山 義弘* 小林 光男** 野口 賢三***

Development of a Creep Examination Device for Machine Screw Parts using a High-temperature Strain Gauge

Yoshihiro Funayama*, Mitsuo Kobayashi**, Kenzo Noguchi***

This report covers development of a displacement gauge for measurement while hot of elongations of machine screws due to creep, and a load cell for measurement while hot of reduction in tightening force of machine screws due to relaxation, utilizing a high-temperature strain gauge capable of measuring strains at comparatively high temperatures. Further, we developed an examination device implementing these components, for assessment of safety related to breakage and loosening due to effects of creep and relaxation of machine screws at around 300°C. Further, assessment of the performance of this examination device revealed that creep examination and relaxation examination could be performed satisfactorily.

キーワード: 高温ひずみゲージ, 小ねじ, クリープ

Keywords: High-temperature strain gauge, Machine screws, Creep

1. はじめに

クリープのように時間とともに損傷が進む現象は、製品機器にとって深刻な問題になる。したがって、この高温締結部に使用される小ねじ（ねじの呼び: M3~M6）は、高温状態でのクリープやリラクセーション（残留締付け力の低下）の影響を考慮し、比較的耐熱性に優れるステンレス製小ねじが従来から使用されている。

このような製品機器は、最近コストダウンを図る目的から、ステンレス製小ねじより安価な鋼製小ねじへの要求や、アルミ製機器に関しては、同質でより軽量さらにリサイクルの容易なアルミ製小ねじへの要求がある。こうした要求から、ステンレス製小ねじに変えて比較的高温状態で鋼製及びアルミ製小ねじの使用が検討され、高温状態でのクリープやリラクセーションによる破断やゆるみについて安全性を確認する試験要望がある。

しかし、鋼製及びアルミ製小ねじのねじ形状で、クリープやリラクセーションに関する試験を高温状態において行ったデータはなく、試験装置もないのが現状である。

そこで、比較的高温でもひずみ測定が可能な高温ひずみゲージを活用し、高温状態でクリープによる小ねじの永久伸び（以下伸び）を測定する変位計や、高温状態でリラクセーションによる小ねじの締付け力の変化を測定するロードセルを開発し、さらに、これらを組み込み鋼製及びアル

ミ製小ねじの高温状態でのクリープやリラクセーションの影響を評価する試験装置を開発した。

2. 試験装置の必要性

クリープは、一定の荷重を静的に加え保持すると伸びが進行する現象である。また、リラクセーションは、一定の締付け力を与えて保持するとクリープのために伸びが進行し、その結果締付け力が時間とともに低下する。どちらも、室温で降伏点より低く小さい荷重であれば、そのまま保持しても伸びの進行はないが、この状態が高温になると時間とともに伸びが進行する。一般的に鉄鋼材料のクリープは、450°C以下では問題ない⁽¹⁾とされるが、ねじ部品は平滑な試験片と異なりねじ部に大きな応力集中を生じることから、300°C程度でのクリープの影響を評価する必要がある。

また、JIS B 1051「炭素鋼及び合金鋼製締結用部品の機械的性質—第1部: ボルト, ねじ及び植込みボルト—付属書A (参考) 高温における降伏点又は0.2%耐力」によると、ボルト等の機械的性質は、高温になると温度とともに変化し、高温状態が続いた場合には、リラクセーションが発生することがある。この結果300°Cで100時間保持すると、降伏点の低下のために、初期締付け力が25%以上低下すると考えられ重要視しなければならない⁽²⁾とある。

したがって、ステンレス製小ねじに変えて比較的高温状態の300°C程度で鋼製小ねじや80°C程度でアルミ製小ねじを使用した場合、クリープやリラクセーションによる破断やゆるみについて安全性を確認する試験装置が必要である。

* 製品化支援室

** 工学院大学

*** 株式会社昭和測器

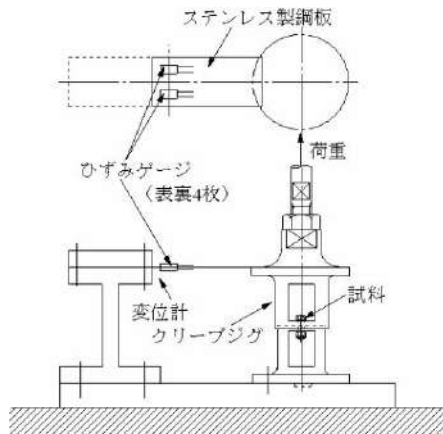


図1. 変位計とクリープ試験用ジグの概観

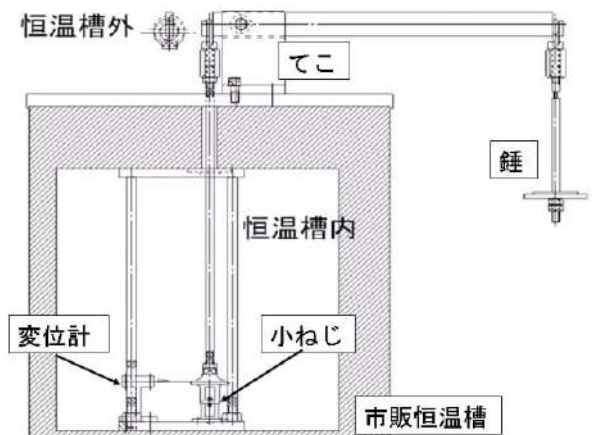


図2. クリープ試験用装置の概観

3. 試験装置の開発方法

試験装置を開発するうえで、高温状態でクリープによる小ねじの伸びを測定する変位計や、高温状態でリラクセーションによる小ねじの締付け力を測定するロードセルが必要である。しかし、現状この変位計及びロードセルはなく鋼製及びアルミ製小ねじの高温状態でのクリープやリラクセーションの影響を評価することができない。したがって、最初に変位計及びロードセルを開発し、これらを組み込みクリープ試験とリラクセーション試験の両試験が可能な試験装置を開発する。

変位計及びロードセルの開発には、比較的高温（300℃程度）でも測定可能な高温ひずみゲージを使用し、この接着等の取り扱いができるようにする。つぎに、図1に示す変位計に使用するステンレス鋼板や、ロードセルに使用するステンレス鋼成形品に高温ひずみゲージをそれぞれ接着しこれらの製作を行う。

試験装置の開発は、図2に示すクリープ試験用装置を、市販の恒温槽内に開発した変位計とジグを、恒温槽外にて錘を取り付け、小ねじに高温状態で静的荷重が一定に加わるように製作を行う。また、リラクセーション試験用装置は、クリープ試験用装置から恒温槽外にて錘を取り外し、さらに恒温槽内のクリープ試験用の変位計及びジグをロードセルと交換し取り付けが可能なように製作を行う。

一方、変位計やロードセルのひずみデータは、恒温槽内から高温用リード線により恒温槽外のインターフェースに取り込み、パソコンによりデータ処理を行い解析する。

4. 試験装置の開発及び考察

4.1 高温ひずみゲージの接着 高温ひずみゲージ

(株式会社共和電業製：KFU-2-120-C1)の接着方法は、汎用箔ひずみゲージと接着する表面処理は同じであるが、瞬間接着剤を使用しないことから、専用の接着剤を塗布後けがき線に合わせ貼り、この上にテフロン粘着テープを貼り、位置がずれないように固定する。さらに、テフロンシート、シリコンゴム、金属板の順に重ねセットし、ステンレ



図3. 変位計とクリープ試験用ジグ

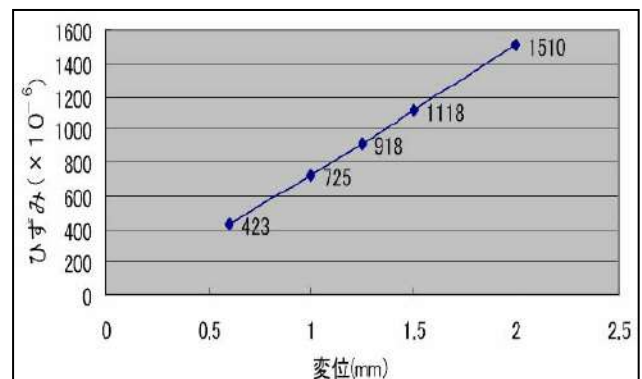


図4. 変位計の校正線図

ス製クランプにより200～500kPaで加圧固定する。この加圧固定した状態で、加熱炉に入れキュアリング（100℃で1時間加熱処理後昇温、200℃で2時間加熱処理後除冷）を行い、次に加圧固定を外し被測定体と仮接着状態の高温ひずみゲージだけを再度加熱炉に入れエージング（昇温速度は毎分5℃で昇温後、300℃で2時間加熱処理後除冷）を行う。エージングが終了すれば300℃程度での測定が可能になる。

このように複雑な接着作業を行うことから、けがき線からのずれ、加圧固定が不十分なことによるゲージのはく離等の接着不良、ゲージリード線溶接部の断線等に注意する必要がある。また、高温ひずみゲージは被測定物と同じ線膨張係数のものを選定する必要がある。

4.2 変位計及びロードセルの開発 図3に開発した

クリープ試験用の変位計とジグを示す。この変位計は、片持ちはり（スパン：55mm）のステンレス鋼板（SUS304、板厚：0.6mm）表裏に高温ひずみゲージ（KFU-2-120-C1-16H1M3）を4枚貼り付け製作する。ジグに取り付けた小ねじが伸びて片持ちを曲げ、これにより生ずるひずみを測定する。この伸びである変位を2mmまで測定することが可能である。

図4にこの変位計の校正線図を示す。これはブロックゲージで変位させ生ずるひずみの関係で、この関係はほぼ直線であり、繰り返し変位させても同様のひずみを示し、精度的に問題のないことを確認した。また、この変位計自体の高温状態での補正ひずみを測定した結果、100℃あたり40μひずみの補正を行う必要があった。これは、薄いステンレス鋼板が高温状態により若干変形することによるものと考えられるが、試験には大きな影響がないことが分かった。

図5に開発したロードセルを示す。このロードセルは、ステンレス鋼成形品（SUS631、外径：70mm、高さ：33mm）の曲げ検知部に高温ひずみゲージ（KFU-2-120-C1-11H1M3）を貼り製作し、ロードセルに締め付けた小ねじの締め付け力を10kNまで測定することが可能である。

図6にこのロードセルの校正線図を示す。これは試験機による荷重とひずみの関係でこの関係は直線であり、10kNまで繰り返し荷重を加えても同様のひずみを示し、除荷後も0に戻り直線性や再現性に問題がないことを確認した。また、このロードセル自体の高温状態での補正ひずみを測定した結果、変形によるひずみが0で補正する必要はなかった。これは、ステンレス鋼成形品自体に剛性があり変形することがないためと考えられる。

4.3 試験装置の開発 図7に開発したクリープ試験用の装置を示す。クリープ試験は、変位計とジグを恒温槽内（W450×H450×D450mm）に、てこと錘を恒温槽外（W1040×H820×D635mm）に取り付け、小ねじに高温で錘の10倍の静的荷重が一定に加わる状態にして、伸びの進行を測定する。このクリープ試験装置は、市販の恒温槽を使用したことから、恒温槽内に補強材を使い強度を上げるように改善した。しかし、全体的な剛性がなく重い錘を載せると、恒温槽自体が変形することが分かった。したがって、錘は15kg程度が限界で、これ以上は特別な仕様の恒温槽が必要である。

また、リラクゼーション試験は、クリープ試験用装置の恒温槽外のてこと錘を取り外し、恒温槽内にロードセルを取り付ける。このロードセルには小ねじとナット等を締め付け、高温状態で締め付けた小ねじの締め付け力の低下を測定するようにした。このリラクゼーション試験では、恒温槽内でロードセルに小ねじの締め付けを考えたが、締め付けるには若干狭く大きな締め付け力が得られなかった。したがって、恒温槽外で締め付けを行いその後恒温槽内に入れ試験を行うようにした。

4.4 試験装置の性能確認 開発したクリープ試験用



図5. 開発したロードセル

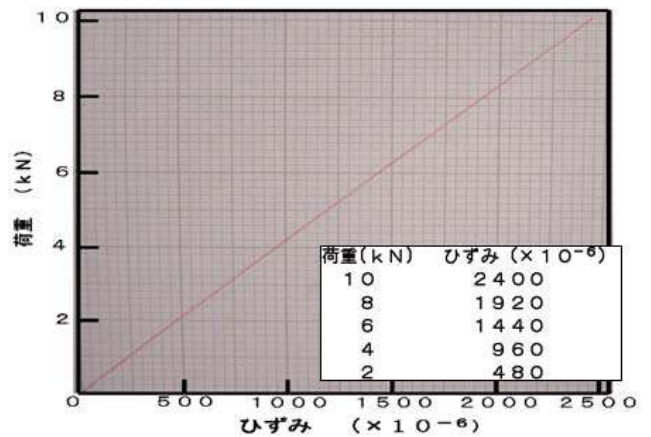


図6. ロードセルの校正線図

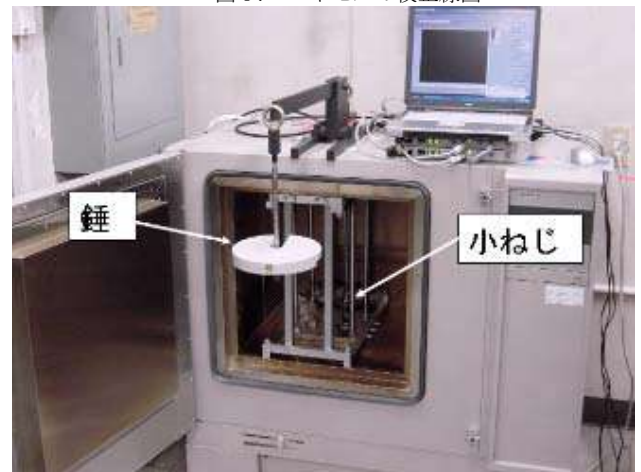


図7. 開発した試験装置

装置の性能確認のために、アルミ製小ねじ（M4×20）のクリープ試験を行った。その結果、図8に示すようなクリープ変形を測定することができた。このデータは5分に1個のサンプリングを行い、収集したデータを解析したものである。この性能確認では、特に恒温槽に変形等はなく測定することができた。なお、この試験条件は、温度250℃、錘5kg（ねじ部に生ずる応力約43MPa）とした。これは、連続運転ができないことから、温度を高くして短時間で評価する必要があった。

また、鋼製鍋小ねじ（M6×25）とナットをロードセルに締め付け、締め付け力1.65kNを発生させ、締め付け状態の初期

ゆるみが落ち着いた後、昇温し 200℃で締付け力の低下を測定するリラクゼーション試験を行った結果、図9に示すように3時間後に 1.10kNと 33%締付け力が低下した。これは、高温状態でリラクゼーションの影響により小ねじの初期締付け力の低下とナットのめっきが溶けること等より締付け力が大きく低下したためと考えられる。

5. まとめ

比較的高温（300℃程度）でもひずみ測定が可能な高温ひずみゲージを活用し、高温状態でクリープによる小ねじの伸びを測定する変位計や、高温状態でリラクゼーションによる小ねじの締付け力の変化を測定するロードセルを開発した。また、ステンレス製小ねじに変えて比較的高温の300℃程度で鋼製小ねじを使用した場合や、80℃程度でアルミ製小ねじを使用した場合の、クリープやリラクゼーションの影響による破断やゆるみについての安全性を評価する試験装置を、開発した変位計やロードセルを組み込み開発した。さらに、この試験装置の性能確認を行った結果、クリープ及びリラクゼーション試験が可能であることが分かった。

(平成 18 年 10 月 20 日受付, 平成 18 年 11 月 24 日再受付)

文 献

- (1) 西島 敏：金属材料の寿命－疲労とクリープ，東京都立工業技術センター長期講習テキスト p.146, (1988)
- (2) JIS ハンドブックねじ I：日本規格協会 p.578 (2004)

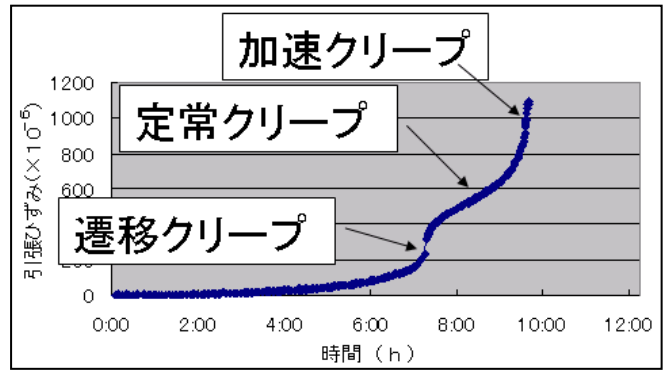


図8. クリープ曲線

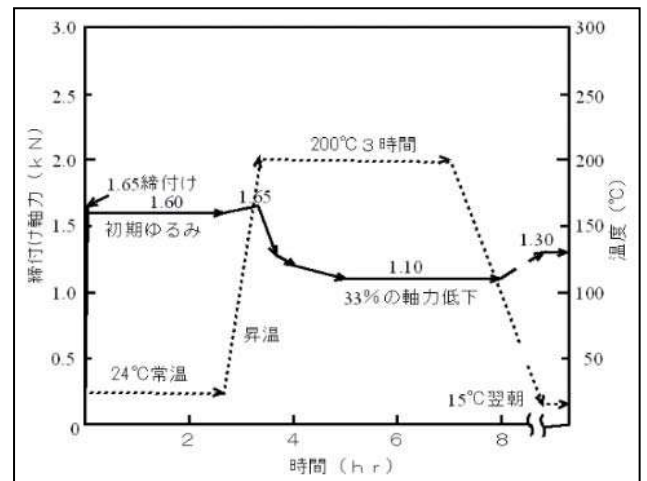


図9. リラクゼーションによる締付け力の変化

論文

高齢女性用上着の着用感と衣服圧

岩崎 謙次* 大泉 幸乃* 藤田 薫子* 廣川 妙子**

Relation between Clothes Wearing Feeling and Clothes Pressure of Aged Woman's Jacket

Kenji Iwasaki*, Yukino Oizumi*, Kaoruko Fujita*, Taeko Hirokawa**

In this research, a clothes wearing experiment was performed, in order to use in clothes design of jackets for elder women. The experiment measured the feeling of a jacket when worn, and clothes pressure data. Consequently, feeling when worn corresponds to clothes pressure and it turns out that comfortable clothes can be developed using clothes pressure.

キーワード: 高齢女子, 着用感, 衣服圧

Keywords: Elder woman, Feeling when worn, Clothes pressure

1. はじめに

今年, 65 才以上の高齢者が日本の全人口の 20%を超えた。高齢化社会が現実の問題となってきた。高齢者の特徴としては, 筋力の低下, 視力・聴力の低下など肉体的・体力的・機能的な低下がある。さらに, 体格・体形の変化が著しいことも挙げられる。

今まで高齢女性の人体特徴について研究⁽¹⁾⁽²⁾を進めてきているが, 若年女性や中年女性とは明らかに異なる特徴⁽³⁾として, 1) 背中の丸みの増加, 2) 腹囲・下腹囲の増加, 3) 腰囲の減少などを明らかにしている。また, 高齢女性の体形についても, 若年女性と比較して, 体形の差⁽⁴⁾が認められている。

一方, 現在の高齢女性の衣生活は, 種類やサイズも限定され, 衣服と高齢女性の体形が適合するよう考慮した衣服にはなっていない。

そこで, 高齢女性の快適な衣服を設計するために重要な要因の抽出, 快適な着用感を実現するための衣服圧について, 高齢女性の着用実験を実施し, 知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 着用実験条件

高齢女性の衣服設計条件に快適な着用感を加味するために衣服原型の各部位のサイズを検討した。型紙の原型は新文化式型紙原型を利用した。実験に用いた部位名(要因)を図1に示す。要因としては, 全体の周長を左右する身幅, 上半身の上部の幅を左右する胸幅, 肩の動きやすさに関係

する肩幅, 腕の動きやすさを左右するアーム・ホール(以下A・H)の大きさが考えられる。

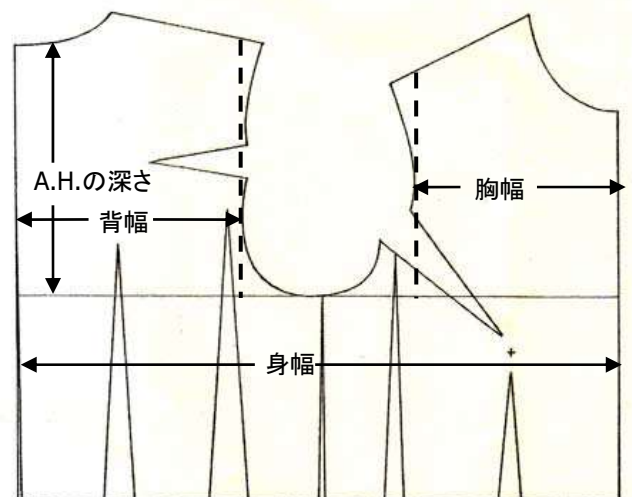


図1 実験衣の要因

この型紙原型に, 当センター所有の高齢女性(124人), (財)人間生活工学研究センターの高齢女性の全国(670人)及び文化女子大学計測の関東圏の高齢女性(106人)人体データの平均値を基準値として, 身幅(±1.4cm), 背幅(0.7cm, 1.4cm), 胸幅(±0.7cm) A.H.の深さ(±1.0cm)の3水準を割り付けた直交配列実験L9を計画した。表1に型紙の基準値, 表2に実験計画表を示す。

表1 実験衣の基準値

部位名	平均値(cm)	部位名	平均値(cm)
身長	147.9	ウエスト	77.5
バスト	89.0	ヒップ	92.0

実験に用いた服種は, 上着として頻繁に着用し, 体形による着用感が明確に分かるジャケットとした。実験に用い

* 墨田支所

** 文化女子大学

る 9 種類が 1 サイズ・グループとして、実験に用いた。このグループを S・M・L の 3 サイズ・グループ合計 27 着作製した。

表 2 実験計画表 単位:cm

	要 因			
	身 幅	背 幅	胸 幅	A. H. の深 さ
実験服 1	基準-1.4	基準-0.7	基準-0.7	基準+1.0
実験服 2	基準-1.4	基準	基準	基準
実験服 3	基準-1.4	基準+0.7	基準+0.7	基準-1.0
実験服 4	基準	基準-0.7	基準	基準-1.0
実験服 5	基準	基準	基準+0.7	基準+1.0
実験服 6	基準	基準+0.7	基準-0.7	基準
実験服 7	基準+1.4	基準-0.7	基準+0.7	基準
実験服 8	基準+1.4	基準	基準-0.7	基準-1.0
実験服 9	基準+1.4	基準+0.7	基準	基準+1.0

注) 型紙の基準値は、身幅：50.8cm、背幅：19.6cm、胸幅：17.0cm、A. H. の深さ：19.7cmである。

2.2 着用実験

着用実験は、被験者数 30 人 (65 才～80 才) についてバストを測定し、85.4cm 以下を S サイズ、85.5cm～88.4cm を M サイズ、88.5cm 以上を L サイズとして、3 タイプ 9 種類のジャケットから適合する実験服を選定着用した。両腕を静かに下げた姿勢 (以下静立) の実験服の着用感を「圧迫感が強い～快適に着用」の 5 段階で評価させ、同時に上半身の左右肩先、左右肩甲骨、左右上腕外側の衣服圧を測定した。衣服圧計は AMI 社のエアパック方式を使用した。衣服圧の計測点を図 2 に示す。さらに、動的な姿勢における着用感と衣服圧を測定するため、上肢上挙姿勢と前挙腕組み姿勢の合計 3 姿勢について同様の測定を行った (図 3)。

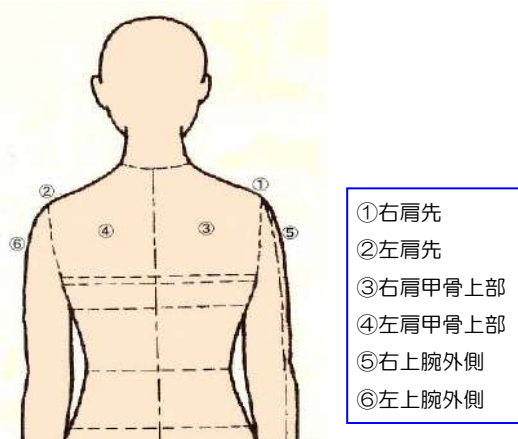


図 2 衣服圧の計測箇所

3. 結果及び考察

3.1 姿勢の違いにともなう衣服の着用感

上着の着脱あるいは着用中の動作範囲が大きな姿勢とし

て、両腕を上上げる上肢上挙姿勢 (以下上挙) と前挙腕組み姿勢 (以下前挙) の 2 姿勢を静立姿勢に加え合計 3 姿勢による分析を行った。この章では姿勢の違いにともなう衣服の着用感を全体の着用感と部位別の着用感に分けて、官能検査を行った結果について述べる。



(a) 静立姿勢 (b) 上肢上挙姿勢 (c) 前挙腕組み姿勢

図 3 実験時の 3 姿勢

(1) 静立姿勢の着用感

図 3 の (a) の場合の着用感について官能検査を行い、30 人の平均評価得点の分散分析を行った。結果を表 3 に示す。

表 3 静立姿勢の着用感分散分析

要 因	平方和	自由度	分 散	F O	検 定
身幅	0.487	2	0.243	12.882	**
誤差	0.113	6	0.019		

注) 検定において、* : 危険率 5% 有意, ** : 危険率 1% 有意

分析から身幅の効果が大きいことが分かる。衣服設計において、衣服の周長を決定するのが身幅であり、最適な身幅について考えてみる。図 4 は身幅についての推定値のグラフである。横軸が水準、縦軸が着用感評価値である。数値が大きいほど、快適な着用感である。図 4 から、本研究の水準幅の範囲では幅広い身幅が好まれている。

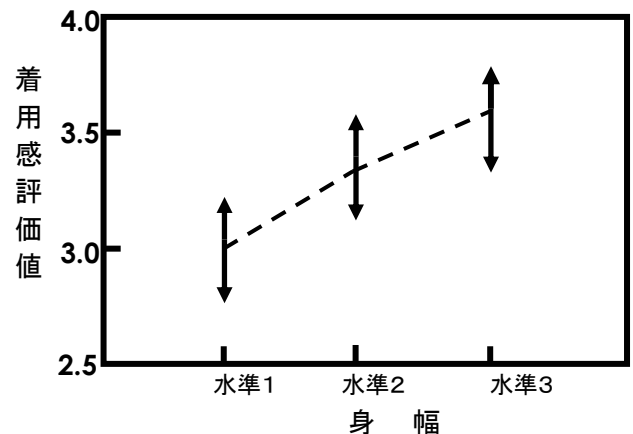


図 4 静立姿勢時の身幅の推定値

(2) 上肢上挙姿勢の着用感

図 3 の (b) の姿勢の着用感について官能検査を行い、静立姿勢時同様の解析を行った。結果を表 4 に示す。分析結果から、身幅が有意となり、動作の一部を代表する上肢上挙姿勢においても身幅が重要な要因である。

表4 上肢上挙姿勢の着用感分散分析

要因	平方和	自由度	分散	F O	検定
身幅	0.676	2	0.338	17.371	*
胸幅	0.116	2	0.058	2.971	
誤差	0.078	4	0.019		

(3) 前挙腕組み姿勢の着用感

図3の(c)の姿勢の着用感について官能検査を行い、静立姿勢同様の解析を行った。結果を表5に示す。

表5 前挙腕組み姿勢の着用感分散分析

要因	平方和	自由度	分散	F O	検定
身幅	0.669	2	0.334	14.683	*
胸幅	0.096	2	0.048	2.098	
誤差	0.091	4	0.023		

分析の結果から、身幅が有意となった。前述した静立姿勢や上挙姿勢と同様、身幅が有意となったことは、高齢女性の体格において主成分分析結果の第1軸が周長である¹⁾ことから考えると身幅が有意になったことが理解できる。

3.2 姿勢の違いによる各部位の圧迫感

3.1で姿勢の違いによる着用感について分析を行った。同時に姿勢の違いが各部位に及ぼす圧迫感についても官能検査を実施した。姿勢の違いと部位の違いによる圧迫感を図5に示す。

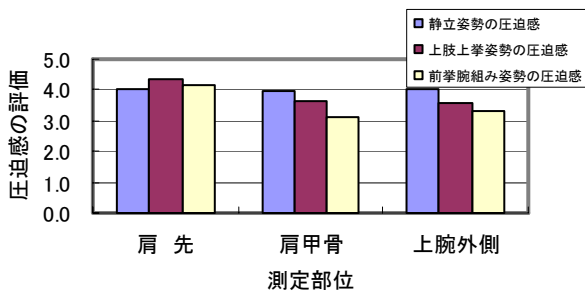


図5 姿勢の違いによる部位別圧迫感評価

静立姿勢は、肩先、肩甲骨、上腕外側の3箇所の圧迫感は無く評価4（やや快適）であった。動作姿勢である上挙姿勢や前挙姿勢は、同じ傾向があり、上腕外側・肩甲骨・肩先の順で圧迫感を感じている。

3.3 姿勢の違いに伴う衣服圧

姿勢の違いに伴う各部位の平均衣服圧を図6に示す。

左右肩先・左右肩甲骨上部・左右上腕外側に対して各姿勢による変化が認められた。

- 1) 静立姿勢の場合は、左右肩先に 1.5kPa~2.0kPa の衣服圧であるが、左右肩甲骨上部 0.2kPa~0.3kPa, 左右上腕外側 0.6kPa であり、左右の肩先に衣服圧が集中している。
- 2) 上挙姿勢の場合は、左右肩甲骨上部に 1.2kPa~1.3kPa の衣服圧である。左右上腕外側は 0.9kPa~1.0kPa, 左右肩先は 0.0kPa~0.3kPa であった。上挙姿勢の場合、

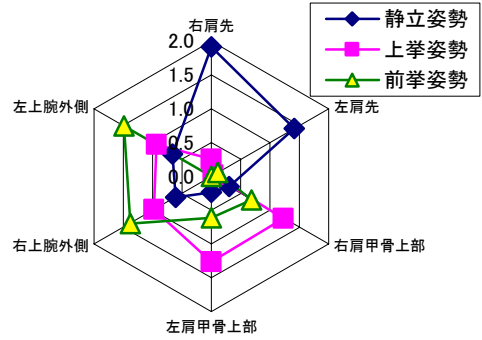


図6 姿勢の違いに伴う各部位の平均衣服圧

左右肩甲骨と左右上腕外側に大きな衣服圧が掛かっている。

- 3) 前挙姿勢の場合は、左右上腕外側 1.4kPa~1.5kPa の衣服圧が集中している。前に腕を組むと背中に衣服圧が集中すると考えていたが、左右肩甲骨上部の衣服圧は 0.6kPa~0.7kPa と極端に大きな数値ではなかった。また、左右肩先の衣服圧は 0.0kPa~0.1kPa であり、ほとんど衣服圧が無かった。これは、前挙腕組み姿勢が周囲に対して圧力が加わるが、丈方向には圧力が加わっていないためである。

以上のことから、①左右の部位に対しては同じ衣服圧が掛かること、②静立姿勢と上挙姿勢・前挙姿勢の衣服圧分布は、異なる衣服圧分布となることが分かる。従って、衣服設計には、静立姿勢のみで衣服設計をするのではなく、動作姿勢（上挙姿勢・前挙姿勢）も考慮する必要がある。

3.4 着用感評価と衣服圧

着用感は主観的な数値であるため、状況や体調等により心理的な変化があり評価得点も変化する。よって、評価得点をそのまま利用するのは衣服の開発にとって、不適當である。

そこで、客観的な物理量として衣服圧を利用するために、着用感と衣服圧との相関が強いかな分析を進める。

着用感評価と衣服圧の関係を図7~9に示す。静立姿勢の着用感と衣服圧の関係を図7に示す。

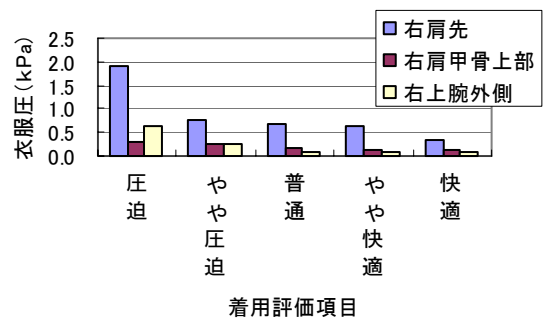


図7 静立姿勢の着用感と衣服圧

各部位に掛かる衣服圧は全て圧迫から快適に変化するとともに衣服圧も減少している。部位では、右肩先が常に大きな衣服圧を示しており、静立姿勢の圧力分布が推測できる。他の右肩甲骨部及び右上腕外側は右肩先と比較して約1/3の衣服圧である。したがって、静立姿勢時の着用感は、肩先に依存していることが分かる。衣服設計では、肩先がやや快適となる0.63kPaとなるように型紙サイズの工夫が必要になる。

次に、上挙姿勢の着用感と衣服圧の関係を図8に示す。

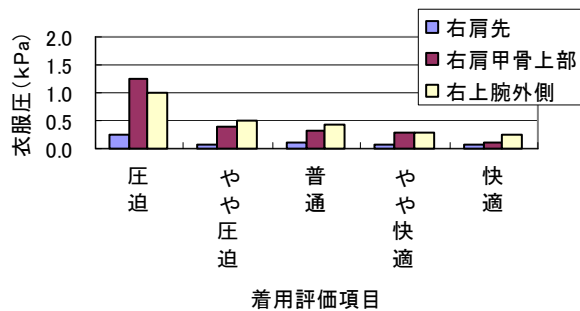


図8 上挙姿勢の着用感と衣服圧

上挙姿勢の着用感において、右肩甲骨部・右上腕外側は、右肩先の衣服圧と比較して大きな衣服圧が掛かっている。動作姿勢である上肢上挙姿勢は肩先の衣服圧がほとんど掛からない。したがって、右肩甲骨・右上腕外側のやや快適な衣服圧0.3kPa以下が求められる。

最後に、前挙姿勢の着用感と衣服圧の関係を図9に示す。

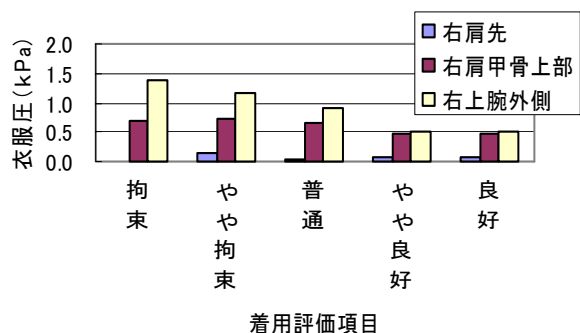


図9 前挙姿勢の着用感と衣服圧

前挙姿勢の着用感は、肩先にはほとんど衣服圧は掛からない。腕組み姿勢を取っているため、右上腕外側の衣服圧が大きく掛かっている。しかし、やや快適以降は右肩甲骨と右上腕外側の衣服圧は同じ0.5kPaとなっている。したがって、動作姿勢の前挙腕組み姿勢時を考慮するのであれば、右肩甲骨上部及び右上腕外側の衣服圧を0.5kPa以下に衣服設計すると良い。

4. まとめ

高齢女性の衣服開発は、高齢人口の増加にもかかわらず依然として進んでいない。高齢者が衣生活を快適に過ごす

ことは、社会生活への積極的な参加や健康増進に有益である。近年、高齢者の体格・体形を初め多くの研究が進みつつある。

本研究では、着用感という感覚的な質的数値を官能検査を実施し解析した。また、高齢女性の着用感の官能検査実験時に、同時に上半身の肩先、肩甲骨上部、上腕外側の衣服圧を測定した。その結果、着用感と衣服圧は同様の傾向が認められ、人体の主要部の衣服圧の数値を測定することで、着用感の判定に役立つことが証明された。

このことから、衣服圧測定を適宜利用すれば、衣服設計の試作時に主要部の衣服圧を軽減でき、快適な衣服の作製に役立つと考える。

本研究の成果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 実験服の着用感実験（官能検査）では、静立姿勢、上挙姿勢、前挙姿勢の分散分析の結果、いずれの姿勢の場合も身幅が有意となった。
- (2) 同様に行った衣服圧測定では、部位別の衣服圧分布の形が静立姿勢と上挙姿勢・前挙姿勢の2つのタイプに分かれた。静立姿勢は、肩先に大きな衣服圧が掛かり、上挙姿勢・前挙姿勢は、肩甲骨上部・上腕外側に大きな衣服圧が認められた。
- (3) 着用感と衣服圧は対応関係があり、圧迫感が強いほど衣服圧も大きくなる傾向があった。
- (4) 衣服圧から衣服の改善方向を示すことができる。静立姿勢の肩先で0.6kPa以下、上挙姿勢の肩甲骨上部・上腕外側で0.3kPa以下、前挙姿勢の肩甲骨上部・上腕外側で0.5kPa以下の衣服が快適な衣服である。

着心地感は、人体に及ぼす圧迫感や衣服の人体動作追従性、透湿性、保温性など多くの因子が絡んでいる。これらの因子を連携させながら衣服評価装置を考えていきたい。さらに、これらの研究成果を中小企業の快適な衣服作りの支援に役立てたい。

(平成18年10月24日受付, 平成18年12月14日再受付)

文 献

- (1) 岩崎謙次, 番場紀久雄, 北原浩, 小高久丹子ほか:「高齢者衣料開発のための体型モデルに関する研究(第1報)」, 東京都立繊維工業試験場研究報告, No. 41, pp.36-50 (1994)
- (2) 岩崎謙次, 広川妙子, 斎藤嘉代, 三吉満智子, 磯崎明美:「中高齢女子の体型変化(第1報) 判別分析による中高齢体格の比較」, 日本繊維製品消費科学会, Vol. 39, No. 5, pp.318-326 (1998)
- (3) 岩崎謙次, 小柴多佳子, 松澤咲佳ほか:「判別分析による中高齢と高齢者の違い」, 日本人間工学会第46回大会講演集, Vol. 41, pp.322-323 (2005)
- (4) 岩崎謙次, 広川妙子, 斎藤嘉代, 三吉満智子:「高齢女子用衣服設計のための高齢女子の体格・体形特徴」, 第2回国際ユニヴァーサルデザイン会議2006 in 京都論文集(2006)

論文

竹繊維の鑑別と消費性能

池田 善光* 小柴 多佳子* 吉田 弥生* 宮本 香* 富永 真理子**

Fiber Identification and Consumption Characteristics of Bamboo Fiber

Yoshimitsu Ikeda*, Takako Koshiba*, Yayoi Yoshida*, Kaori Miyamoto*, Mariko Tominaga**

Bamboo is attracting attention as an ecological material. We succeeded in taking out pure fiber from bamboo culm. We clarified the fiber identification methods and consumption characteristics with this bamboo fiber. The result is as follows.

1. The properties of bamboo fiber obtained (appearance, color, etc.) differ by the degree of maturity of the raw bamboo material.
2. It is easier to take out bamboo fiber if compression processing is done before and after processing the raw bamboo material in an alkali solution.
3. Bamboo fiber averages about 1.8mm, so it is too short to be a suitable raw material for spinning.
4. Discrimination of bamboo fiber from other plant fibers is possible by observing appearance with a microscope or infrared spectroscopic analysis.
5. An ultraviolet rays shielding effect of the bamboo fiber was confirmed, but antibacterial properties were not.

キーワード: 竹繊維, 繊維鑑別, 赤外分光分析, 顕微鏡, 紫外線遮蔽効果, 抗菌性

Keywords: Bamboo fiber, Fiber identification, Infrared spectroscopic analysis, Microscope, Ultraviolet rays shielding effect, Antibacterial properties

1. はじめに

最近の衣類用新素材として竹繊維がブームとなっている。この理由には、竹のもつ爽やかさとか抗菌性といったイメージに加えて、一般の木材資源が再生までに数十年必要であるのに対して僅か2~3年で再生するという資源・環境面からの利点を有しているためと考えられる。このような背景から竹繊維に対する期待が大きい、国内で流通している竹繊維関連製品の原料はすべて輸入に頼っているため、表示の間違いが指摘される例も多い。この原因として竹繊維とはなにかといった定義が定かではないことに加え、竹繊維の鑑別技術が確立していないことがあげられる。そこで実際に取り出した竹繊維を利用して、竹繊維の性質を明らかにするとともに、竹繊維の鑑別方法について検討した。

2. 試験方法

2.1 原料竹

生育後3年を経た孟宗竹の成竹を原料として用いた。なお、竹の成熟に伴う繊維性状の変化を調べるために、幼竹(生育後3ヶ月)、若竹(生育後6ヶ月)についても比較検討した。

2.2 竹繊維の取り出し

竹稈より繊維を取り出すためには、繊維束と強固に結びついている柔細胞組織を除去する必要がある。そこで、以下のような処理を行い、両者を分離した。

〈竹繊維の取り出し工程〉

- ①節部を取り除いた生の原料竹を適当な大きさに割り、繊維を分離する際の妨げとなる内・外皮を取り除く。
- ②プレス機を用いて圧搾を行い、柔細胞組織を損傷させる。
- ③2%~3%の水酸化ナトリウム水溶液で2時間煮沸する。
- ④水洗後に再度プレス圧搾を行って、柔らかくなった柔細胞組織の破壊をさらに進める。
- ⑤水と共にミキサーで攪拌し、繊維束に結合していた柔細胞を脱落させるとともに繊維束を竹単繊維に分離する。
- ⑥粗い金網で濾過することによって竹繊維と柔細胞を分離する。

なお、原料竹の圧搾にはプレスロール(ヨシミツ精機(株)製 YPR-4)を用い30Mpaの荷重で3回圧搾を行った。

2.3 繊維の計測方法

竹単繊維の直径と長さは、流動パラフィンで分散させた繊維を顕微鏡下で測定した。直径については繊維両端のテーパー状の箇所を除いた400本について、繊維長については両端にテーパー構造が確認できるもの200本について測定を行った。

2.4 赤外分光分析

赤外分光光度計 FTIR8300(島津製作所(株)製)を用い臭化カリウム錠剤法にて測定した。

* 八王子支所

** 東京都立皮革技術センター(前東京都立産業技術研究所)

2. 5 紫外線遮蔽性能

積分球つき分光光度計 UV2200A(島津製作所製)を用いて分光透過率を測定した。

2. 6 抗菌性⁽¹⁾

JIS L 1092(繊維製品の抗菌性試験・抗菌効果)の定量試験(菌液吸収法・発光測定法)にて測定した。試料としては2-2で取り出したパルプ状の竹繊維を用いた。

2. 7 竹紙の製造

竹パルプをミキサーで水と共に攪拌し、溜め漉き法にて紙の製造を行った。なお、この際に糊剤の添加は行わなかった。性能比較用の木材パルプ紙には(株)クレシア製のケイドライを使用した。

2. 8 紙の強度測定

テンシロンRTM500(株)オリエンテック製)を用いて試験片の幅1 cm, つかみ間隔5 cm, 引張速度5 cm/minで測定した。

3. 結果と考察

3. 1 竹繊維の存在形態

竹繊維は竹稈に点在する維管束を取り囲むように、単繊維数百本が集まった繊維束の形で存在している(Fig1)。

孟宗竹、真竹、笹を比較したところ、断面から見た繊維束と柔細胞の面積比率は竹の種類によって異なり、繊維束の割合は孟宗竹<真竹<笹であった。この比率が高い方が高収率で竹繊維を取り出せると考えられるが、実際の竹繊維原料としては、厚い稈を有し、繊維束の数も多い孟宗竹が原料竹として適していると考えられる。

3. 2 竹繊維の外観的特徴

得られた竹単繊維の太さは、平均で15 μ mと綿繊維よりも細く、5~25 μ mの広い範囲に分布している(Fig2)。また、繊維長は平均で約1.8 mmと短いことから単繊維化した竹繊維は紡績糸原料としては不向きであると考えられる(Fig3)。同様に、竹皮から得られる繊維についても検討を行ったが、断面積のほぼ半分を占める大きなルーメンを有し、繊維長も短いことから、強度的に弱いと考えられる。

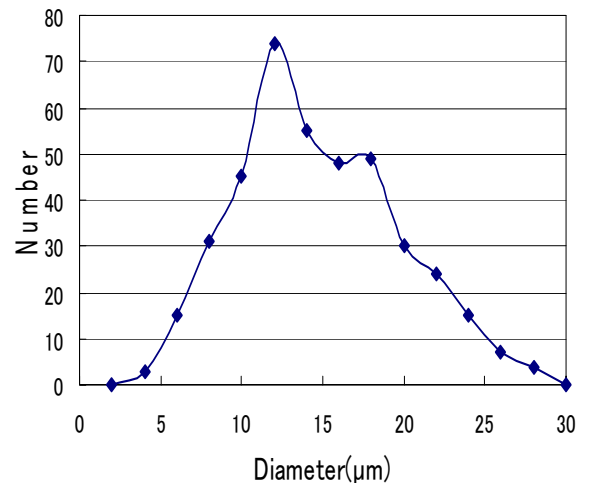


Fig.2 Diameter distribution of bamboo fiber

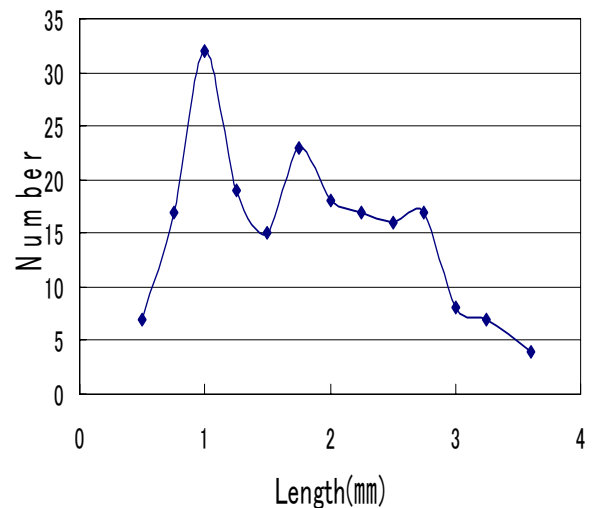


Fig.3 Length distribution of bamboo fiber

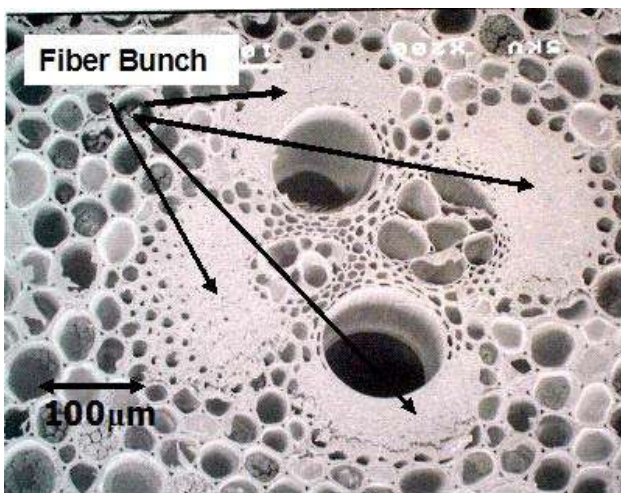


Fig.1 Vascular bundle system of Bamboo(SEM micrograph)

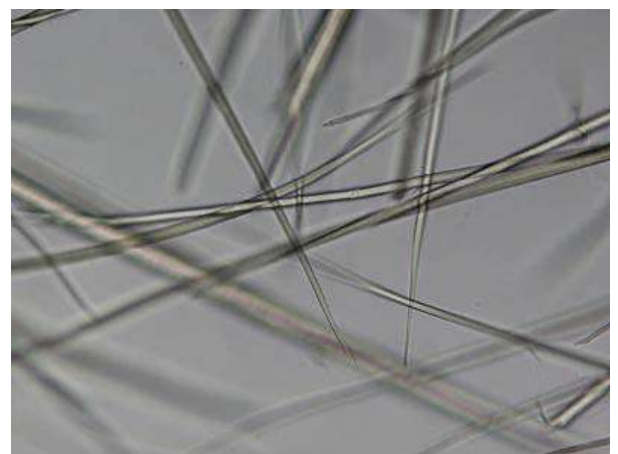


Fig.4 Taper-shaped fiber edge

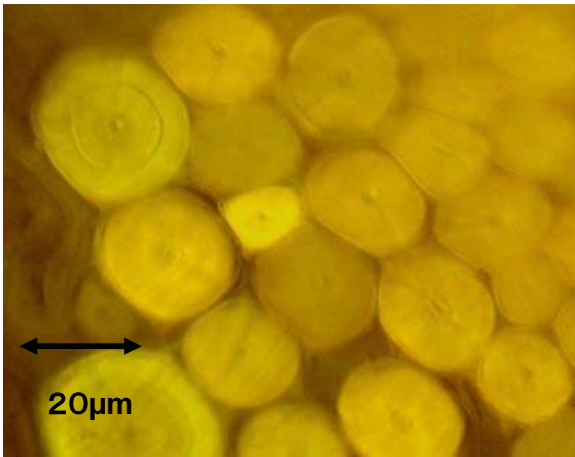


Fig.5 Circular section with an annual ring

3. 3 竹繊維の顕微鏡による鑑別

顕微鏡で鑑別する際に役立つ竹繊維の外観的特徴として以下の点があげられる。

- ①短い繊維長(約 1.8 mm) ②尖った針状の両端(Fig4)
- ③直線形状 ④俵型の柔細胞の共存 ⑤繊維中央のルーメン(成熟に伴ってルーメンは狭くなる) ⑥亜麻, 苧麻にくらべて少なく不明瞭な節 ⑦円形断面で年輪状の縞が観察できるものもある (Fig5) ⑧太さのばらつき

以上の特徴は, 成竹から損傷の少ない形で取り出した竹繊維についてのものであり, 原料竹が未成熟であった場合には, ③⑦等に, また取り出す際に繊維が損傷を受けている場合には②③等に当てはまらない場合が生じる。

3. 4 竹繊維の赤外分光分析による鑑別

竹繊維の赤外吸収スペクトルを Fig6 に示す。竹繊維は 1740, 1595, 1510, 1460, 1270 付近の波数(cm^{-1})で亜麻, 苧麻, 月桃, ケナフ, 綿, レーヨン, ココヤシ, 桑, 木材パルプ, マニラ麻等の植物系繊維とは若干異なった吸収スペクトルを示し, これらの繊維と竹繊維との鑑別は可能と考えられる(Table1)。ただし, 植物系繊維はいずれもその成分がセルロースを主体としたもので吸収スペクトルが近似しており, また天然物であるため残留する不純物によっては差を生じることが考えられる。このため赤外分光分析単独で鑑別するのではなく, 顕微鏡観察と併用することが望ましい。

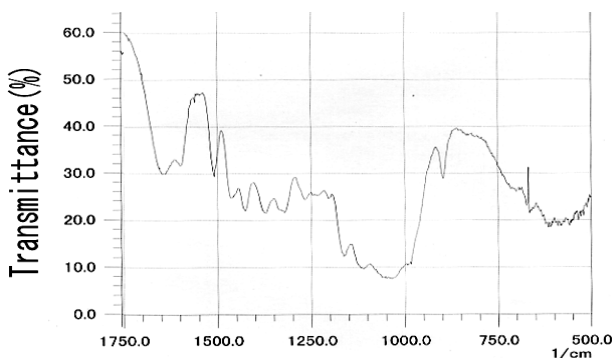


Fig. 6 FT-IR spectrum of bamboo fiber

Table.1 Infrared spectra peaks of vegetable fibers

Fiber \ cm^{-1}	1740	1595	1510	1460	1270
Bamboo	×	○	○	○	×
Basho	×	△	△	△	×
Flax	×	×	×	△	×
Ramie	×	×	×	△	×
Shell Flower	○	△	○	○	○
Kenaf	○	○	○	○	○
Cotton	×	×	×	△	×
Rayon	×	×	×	△	×
Coir	○	○	○	○	○
Mulberry	×	×	△	△	×
Pulp	×	×	×	△	×
Kapok・Abaca	○	○	○	○	○

○Available △Indistinct ×Unavailable

3. 5 竹レーヨンの鑑別

現在市場に流通している竹繊維の大半は, 竹繊維そのものではなく, 竹パルプを原料としたレーヨンであると考えられる。前述の顕微鏡や赤外分光分析では竹レーヨンと木材パルプを原料としたレギュラーレーヨンとの相違点は見出せなかったが, 竹レーヨン繊維には以下のような特徴が認められた。

- ①紫外領域の光を吸収する ②ブラックライト照射下で僅かな蛍光を発する ③よう素・アジ化ナトリウム発泡試験⁽²⁾での窒素の泡(Fig7)を発生する

①②については竹繊維にも認められる性質であるが, ③については竹レーヨンに特有の特徴であり, 硫黄分が含まれていることを示す。

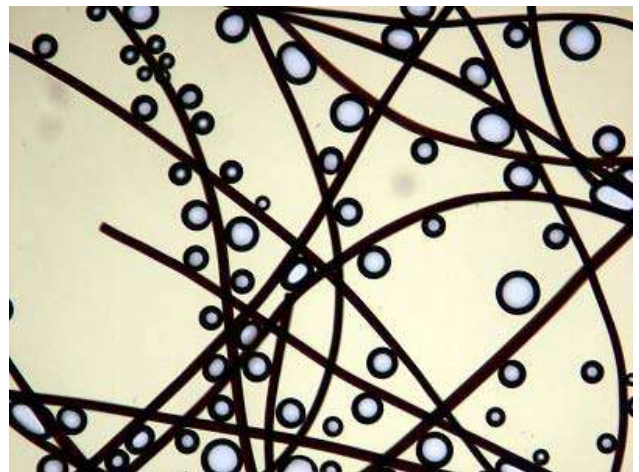


Fig.7 Iodine・sodium azide foaming test

3. 6 原料竹の違いと竹紙の性質

幼竹, 若竹, 成竹の3種の成熟度の異なった竹を原料とした竹繊維を用いて, 溜め漉き法にて厚さ約 0.3 mm の紙を漉き, 性能比較を行った(Table2)。得られた竹紙の色は,

幼竹繊維を使用したものではほぼ白色であるのに対して、竹齢が増すに従って茶色が濃くなっていく。単位面積あたりの質量を比較すると幼竹紙>若竹紙>成竹紙の順で、原料竹の成熟ともなって紙の密度は小さくなる。また、各紙の強度測定を行ったところ、幼竹紙は成竹紙の約2倍の密度で、強度は約50倍であった。これは、成竹紙では竹繊維が直線形状であるためコンパクトに集積できないのに対して、若竹、幼竹紙では繊維が扁平で柔軟なため互いに集積しながら絡み合いを生じ、繊維間の滑りを生じ難い構造を取るため⁽³⁾と考えられる(Fig8)。

Table.2 Tensile strength of bamboo papers

kind of a bamboo paper	mass (g/m ²)	strength (N)
Unripe	70.4	40.3
Young	49.9	8.2
Mature	35.8	0.8

3.7 竹紙の紫外線遮蔽性能について

4種の紙(①木材パルプ紙 ②成竹紙 ③若竹紙 ④幼竹紙)を用いて光の透過率を測定した(Fig9)。この結果から、竹紙は木材パルプ紙に比べて紫外線領域(400~280 nm)における光の吸収が大きいことが分かった。着色の少ない幼竹紙にもこの性質が認められることから、竹繊維の着色による効果だけではなく、竹繊維そのものも紫外線遮蔽性能を有しているものと考えられる。

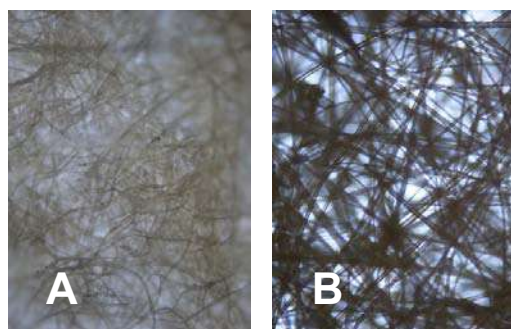


Fig.8 Optical microphotographs of bamboo paper
(A)Unripe fiber (B)Mature fiber

3.8 竹繊維の抗菌性能

竹には清潔なイメージがあり、現在市場に流通している竹レーヨン製品には特徴として抗菌性が謳われているものが多い。そこで、竹レーヨンの原料となる竹繊維についての抗菌性能を調べてみた。その結果、竹繊維の静菌活性値は-0.2であった。これは繊維製品新機能評価協議会(現社団法人繊維評価技術協議会)による抗菌防臭加工の合格基準(2.2以上)を満たしていない。

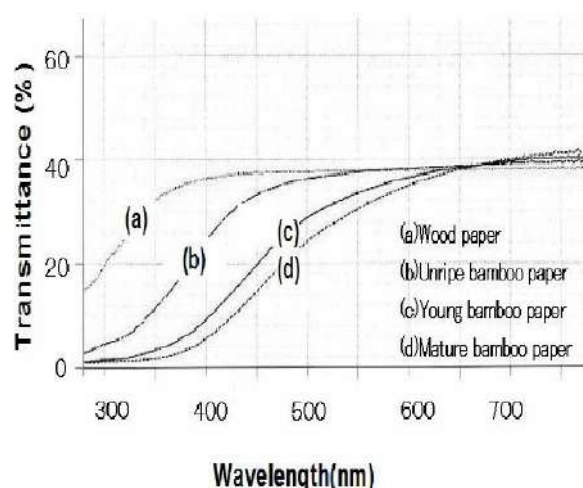


Fig.9 Spectra of absorption of various papers

4. まとめ

竹繊維を取り出す過程において、竹繊維がどのような形で竹稈内に存在しているのかを調べるとともに、その取り出しを行った。得られた竹繊維は、顕微鏡による外観観察や赤外分光分析により、他の植物繊維と区別できることがわかった。竹レーヨン繊維については鑑別までには至らなかったが、硫黄分を含むことや紫外領域の光を吸収する等の特徴的な性質を見いだすことができた。

竹繊維の消費性能については、紫外線遮蔽性能が認められたが、一方で、話題となっている抗菌性は確認できなかった。これは竹繊維を原料とした竹レーヨン製品に謳われている抗菌性能と矛盾する結果と言える。今後、竹レーヨン繊維中の抗菌性物質について精査する必要があると考える。

(平成18年10月5日受付, 平成18年11月22日再受付)

文 献

- (1) JIS L 1902:2002(繊維製品の抗菌性試験方法・抗菌効果)の定量試験(菌液吸収法・発光測定法)
- (2) JIS L 1065:1999(染色物の染料部属判定方法) 硫黄の確認試験(参考)
- (3) 森本正和;環境の21世紀に生きる非木材資源, p.167, ユニ出版有限公司, (1999)

論文

回収 PET ボトルによるオリゴマー難溶出性繊維の開発

山本 清志* 藤田 茂* 伊藤 浩志** 河原 豊***

Preparation of Polyester Fibers Using Post Consumer PET Bottles for Preventing Cyclic Oligomer Migration

Kiyoshi Yamamoto*, Sigeru Fujita*, Hiroshi Ito**, Yutaka Kawahara***

Poly(ethylene terephthalate) (PET) recycled from post consumer bottles was used as a component of bicomponent polyester fibers to prevent cyclic oligomers from migrating to the fiber surface during a dyeing process. An analysis of cyclic oligomers using high performance liquid chromatography indicated that recycled PET contained only half as much cyclic oligomers as regular polyester fibers. From an analysis of the difference between the cyclic oligomer content of polyester fibers before and after heat treatment, it was found that cyclic trimer accounted for the majority of the oligomer migration, and the cyclic trimer migrated faster in high-speed spun fibers than in conventional spun and drawn fibers. High speed spinning was conducted to prepare sheath/core type bicomponent fibers consisting of recycled PET of high molecular weight, and virgin PET of low molecular weight. When the recycled PET was used as a sheath component in the bicomponent fibers, it provided an effective barrier to reduce the migration of cyclic trimer. An analysis of birefringence and Lorentz density demonstrated that the recycled PET component in the bicomponent fibers had higher oriented crystallization than single component fibers, which were prepared from a blend of the recycled and virgin PETs under the same high speed spinning condition.

キーワード: 回収 PET ボトル, 芯鞘複合繊維, 環状オリゴマー, 高速紡糸, 液体クロマトグラフィー

Keywords: Recycled PET, Sheath/core type bicomponent fibers, Cyclic oligomers, High-speed spinning, Liquid chromatography

1. はじめに

PET ボトルリサイクルが進展する一方でボトル自体の生産量も拡大しており, その結果ポリエステル製品全体の生産量は増加傾向にある。生産増に伴う環境負荷の増大が懸念されるため, それぞれの製造工程においてきめ細かく環境負荷要因を見直していくことが重要になると思われる。

一般的なポリエステル繊維には不純物として環状オリゴマーが 1~2 wt%含まれており, これが染色工程で繊維から溶出して繊維表面や装置内壁に析出する問題がある。そこで製品不良や工程トラブルを回避するため, 一般的には洗浄工程を設けるが, これが相当量の廃液発生につながってしまう。

PET ボトルからの再生した原料はコストが高く品質が劣るため, 新品原料と混合して利用されることも多いが, ボトル用原料自体は固相重合で製造されているため, 一般的な繊維・フィルム用原料よりも分子量が高く, 環状オリゴマー含有量も少ない⁽¹⁾。したがって, 再生原料を用いることによって繊維中の環状オリゴマー量を減らし, 染色工程での溶出量を少なくすることができるといえる。

一方, 分散染料が繊維に吸着する場合と同様に環状オリゴマーの溶出が拡散律速であれば, 繊維構造によってもオリゴマーの溶出性を変えることができる。そのため再生原料と新品原料を鞘と芯それぞれに配置した複合繊維において鞘成分を高結晶化すれば, 繊維内部に環状オリゴマーを効果的に封じ込められるはずである。複合繊維を高速紡糸で製造する場合, 熔融粘度が高い成分の配向結晶化が選択的に増進することが知られている⁽²⁾。したがって, 再生原料の分子量を新品原料よりも高くし, かつ高速紡糸することによって所望の複合繊維が得られるものと考えられる。

本研究では, 再生原料を鞘側に配置した芯鞘型複合繊維の高速紡糸を行い, 染色工程で環状オリゴマーが溶出しにくい再生ポリエステル繊維を開発することを目的とする。これにより PET ボトルリサイクルの促進とポリエステル繊維製造工程における環境負荷低減の両立を図る。

2. 実験方法

2.1 繊維の試作

はじめに, 繊維からのオリゴマー溶出特性を調べるため, 紡糸・インライン延伸装置を用いて単一原料の繊維を試作した。装置概要および試作条件を図1および表1にそれぞれ示す。このとき, ホール数 96 のノズルを用い, 温度を 295 °C, 吐出速度を 160 g/min とした。ここでは V-F と R-F

* 八王子支所

** 東京工業大学大学院有機高分子物質専攻

*** 群馬大学生物化学工学科

は延伸糸, R-H は高速紡糸繊維とみなした。次に, 芯鞘構造が溶出性に及ぼす影響を調べるため, 複合紡糸・高速巻取装置を用いて芯鞘複合繊維を試作した。装置概要と複合紡糸成分を図2と表2にそれぞれ示す。表中のB-Bにおけるブレンド成分とは, 重量比1:1の再生原料と新品原料を, 2ペン型2軸押出機によって熔融混合したものである⁽³⁾。このとき, 単一ホールの芯鞘複合繊維用ノズルを用い, 温度を290℃として芯鞘各成分の吐出速度が共に3.2 g/minとなるよう設定した。

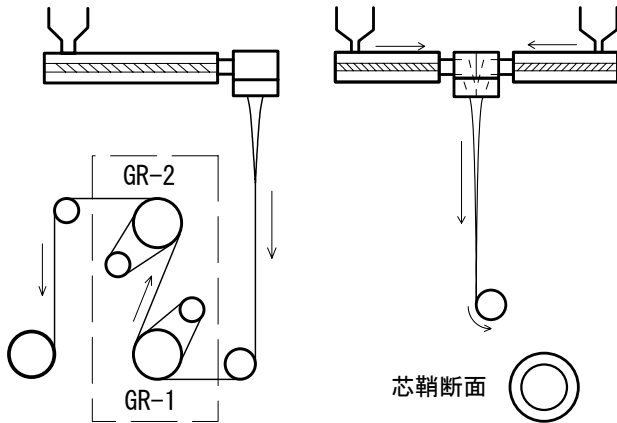


図1. 紡糸・延伸装置概要

図2. 複合紡糸装置概要

表1. 単一原料による試作条件

	原料 (IV /dLg ⁻¹)	GR-1 / GR-2	
		km/min	℃
V-F	新品 (0.64)	4.5 / 6.0	90 / 140
R-F	再生 (0.63)	4.5 / 6.0	90 / 140
R-H	再生 (0.63)	6.0 / 6.0	90 / 140

表2. 芯鞘複合繊維成分

	芯成分/鞘成分 (IV dL/g)
B-B	ブレンド/ブレンド
V-R	新品(0.53)/再生(0.67)
R-V	再生(0.67)/新品(0.53)

2.2 オリゴマーの溶出処理

蒸留水 100 mL 中に浸漬した試作糸 50~100 mg をステンレス製容器内に密閉し, それを予め一定温度に昇温した送風加熱恒温器内にセットして振とうしながら熱処理を行った。試作糸の染着性を調べる場合は, 分散染料 AN-SE (日本化薬株式会社) 12.5 mg を溶解した染液 100 mL 中にて同条件で熱処理を行った。このとき密閉容器のセット後 1 時間が経過した時点熱処理開始時刻と定めた。また, 密閉容器内の水温を熱電対でモニターし, 飽和した温度を熱処理温度とした。ちなみに 120℃に設定した恒温器で 8 時間熱処理した場合, セット後 1 時間経過時の密閉容器内水温は 117℃で, 熱処理中の飽和温度は 119℃であった。処理後の繊維を 30℃のパークレンで 3 時間洗浄し, 環状オリゴマーを溶出分と残留分に分別した。熱処理方法の概要と分別

手順を図3に示す。

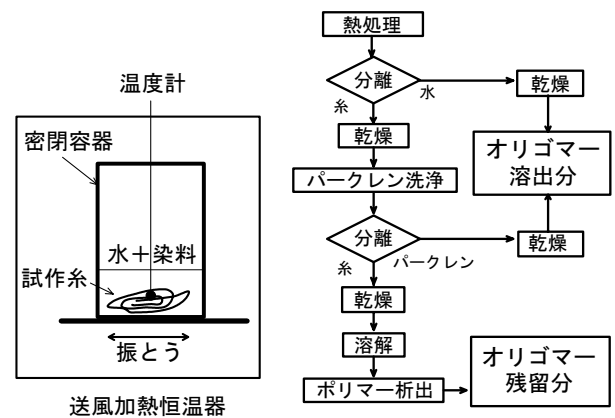


図3. 溶出処理の概要および分別手順

2.3 環状オリゴマー定量および繊維構造解析

PET 試料 50 mg をヘキサフロロイソプロパノール 1 mL で溶解し, さらにクロロホルム 3 mL で希釈した溶液をアセトニトリル中に攪拌しながら投入し, ポリマー分を再沈させた。アセトニトリル溶液が 50 mL となるようにメスアップし, ろ過した液を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 測定に供した。HPLC 移動相はアセトニトリル/水 (70/30, vol比) 混合溶液とし, その流量を毎分 1.5 mL と定めた。40℃に保温した逆相カラム HRC-ODS (島津製作所) で試料を分離し, 検出波長 242 nm に設定した UV 検出器 SPD-10AV (島津製作所) によって試料濃度を測定した⁽⁴⁾。ジメチルテレフタル酸 (DMT) と環状オリゴマー構成単位の UV 吸収量が等しく, また吸収量は構成単位数に比例すると仮定し, DMT 検量線を補正して各環状オリゴマーの検量線を作成した。このとき構成単位と DMT の分子量比 (192/194) を補正係数として用いた。HPLC で繊維に吸着した染料のピーク面積を測定し, 吸着に寄与した染料仕込重量を求めた。この値を繊維重量で規格化し, 便宜的な染着指数とした。

沸水収縮率は, 長さ 100 mm の繊維を 95℃, 2 分間の条件で熱処理した場合の寸法変化から求めた。

試作した複合繊維各成分の構造を独立に調べるため, 干渉顕微鏡によって複屈折とローレンツ密度を測定した⁽²⁾。また, ローレンツ密度にパラメータ 4.049 g/cm³ を乗じ, 繊維の密度に換算した⁽⁵⁾。

3. 結果および考察

3.1 原料および製法による溶出性への影響

試作糸 V-F を 129℃ の水中で 4 時間熱処理した後, 図3の手順にしたがって溶出分と残存分オリゴマーを分別した。それぞれの環状オリゴマーを HPLC 法で定量分析し, 得られたクロマトグラムを比較した結果を図4に示す。溶出分のクロマトグラムに現れたピークはほぼ 3 量体の環状オリゴマーのみであった。このため溶出性評価は環状 3 量体の変化に限定して解析を行った。

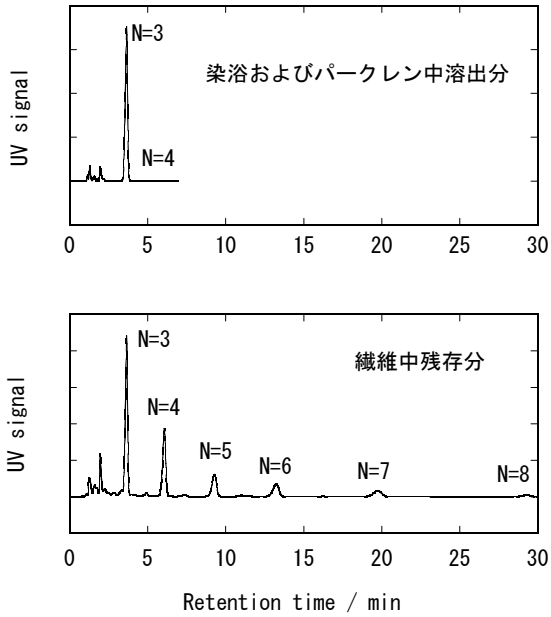


図4. HPLC で得られたクロマトグラム

表1の単一原料繊維における環状3量体含有量と物理特性を表3に示す。V-FとR-Fを比較すると、繊維構造に有意差は無いが3量体含有量が半減していることがわかった。これは再生原料を使用した効果といえる。一方R-FとR-Hの結果から、製造法によって3量体含有量が変わることはなく、繊維構造における配向度すなわち複屈折について延伸糸R-Fの方が高速紡糸繊維R-Hよりも高くなることが確認できた。

表3. 単一原料繊維の環状3量体含有量と物理特性

	環状3量体 wt%	複屈折	密度 g/cm ³
V-F	1.00	0.131	1.381
R-F	0.50	0.126	1.381
R-H	0.53	0.104	1.381

各繊維を129℃の水中で熱処理した場合における、処理時間と環状3量体残存量との関係を図5に示す。いずれの試作繊維についても時間経過に伴い3量体が減少し、長時間後には一定値に落ち着く様子が見られるが、R-Fに比べると明らかにR-Hの溶出速度が高い結果となった。一般的な高温染色条件は130℃で1時間程度であり、これに近い条件においてはV-F、R-H、R-Fの順に溶出量が多くなるといえる。表3の結果に再度注目すると、V-FとR-Fの溶出性の差異には3量体含有量の違いが影響しており、R-FとR-Hの差異には製造法に起因する繊維構造の違いが影響しているはずである。高速紡糸繊維は延伸糸よりも相対的に配向度が低く、3量体の溶出速度が上昇するため、染色工程で想定される環状オリゴマーの堆積問題について特に注意する必要があると思われる。

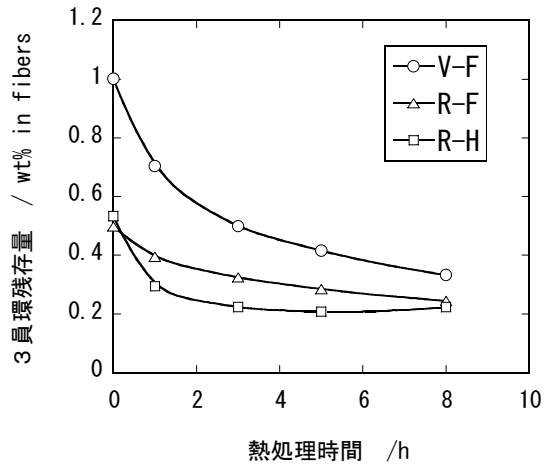


図5. 単一原料繊維の溶出性比較

3.2 芯鞘化による溶出抑制

表2における3種の複合繊維を巻取速度3~7 km/minの範囲で紡糸し、119℃の染浴で1時間染色した後の環状3量体残存率を図6に示す。ここでの残存率は染色前の3量体含有量で基準化した値で、難溶出性を示すものである。難溶出性については、いずれの巻取速度でもV-R、B-B、R-Vの順となっており、高分子量の再生原料を鞘側に配置した場合が最も優れる結果となった。また、難溶出性の巻取速度依存性については5 km/minで最も溶出しにくくなり、それ以上の巻取速度域では全体的に溶出しやすくなりながら各複合繊維間の格差が広がる傾向を示した。

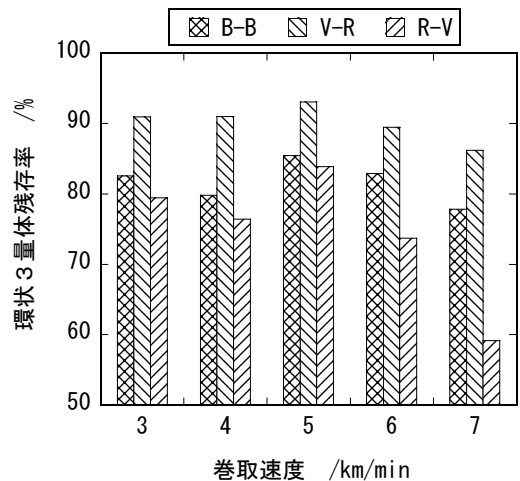


図6. 各芯鞘複合繊維の溶出性比較

試作繊維の実用性を確認するため、表2における3種の複合繊維について、巻取速度に対する沸水収縮率の変化を求めた。結果を図7に示す。巻取速度5 km/min付近で収縮率が急激に低くなり、6 km/min以上でほとんど収縮しなくなる傾向となった。高い沸水収縮率を示す繊維は、高温染

色でさらに大きな収縮率になると予想されるため、一般用途には不適である。したがって高速紡糸繊維としては巻取速度 6 km/min 以上のものに実用性を見出すことができる。

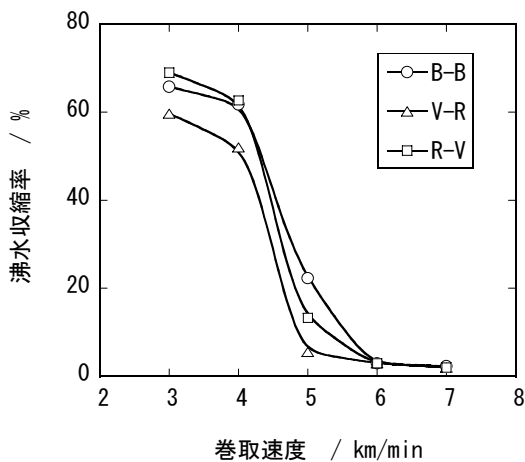


図 7. 各複合繊維の巻取速度に対する沸水収縮率変化

試作繊維における巻取速度と染色指数の関係を図 8 に示す。巻取速度 6 km/min 以上の範囲において R-V の染色性がやや高く、それに V-R と B-B がほぼ同レベルで続く結果となった。一般的なポリエステル繊維を想定した B-B との間に有意差が無いことから、高速紡糸で製造した V-R の染色性に大きな問題はないと判断できる。

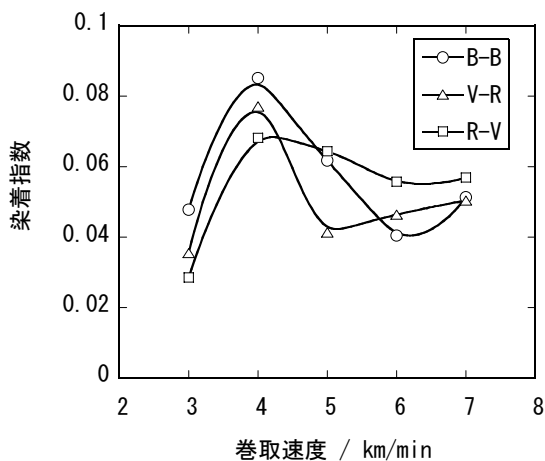


図 8. 各複合繊維の巻取速度に対する染色性変化

以上の結果から、巻取速度 6 km/min で得た V-R が最も実用性と難溶出性のバランスに優れた高速紡糸繊維であるといえる。

3.3 芯鞘複合繊維の構造

干渉顕微鏡によって V-R 各成分の複屈折と密度を独立に求めた。巻取速度に対するそれぞれの変化について、B-B

の場合と併せてプロットした結果を図 9 に示す。B-B のプロットと比較すると、V-R 鞘側に配置した再生原料成分の結果が上方に、芯側に配置した新品原料成分の結果が下方に位置しており、巻取速度が高いほど芯鞘成分間の差が拡大する傾向となった。相対的に高分子量である再生原料成分の熔融粘度が高くなり、複合紡糸特有の繊維構造が形成されたと考えられる⁽²⁾。3 量体含有量の少ない再生原料を鞘側に配置し、配向結晶化を促進することによって、芯成分が持つ 3 量体を繊維中に封じ込め、大幅な溶出抑制につながったものと思われる。

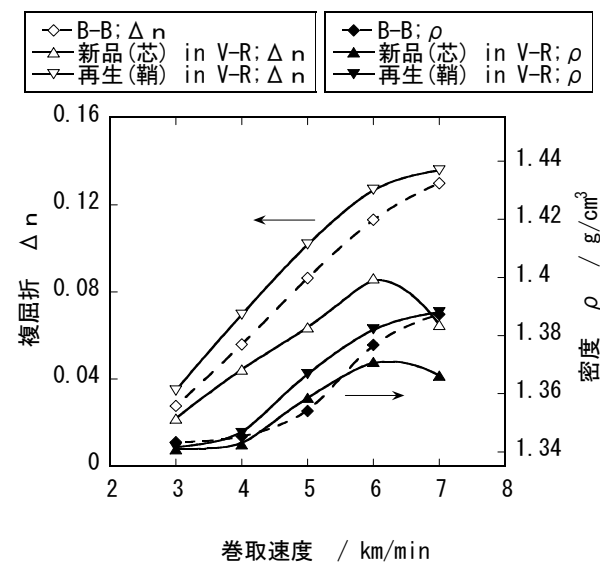


図 9. 芯鞘複合繊維各成分の繊維構造形成

4. まとめ

回収 PET ボトルから再生した原料を鞘側に配置し、高速で複合紡糸することによって配向結晶化を進めることによって、オリゴマー難溶出性のポリエステル複合繊維を得た。これによりオリゴマー洗浄で発生する廃液処理に係るコスト削減が期待でき、PET ボトルリサイクルの高度化と環境負荷低減に貢献できると考えられる。

(平成 18 年 10 月 16 日受付, 平成 18 年 12 月 12 日再受付)

文 献

- (1) 湯木和男編：飽和ポリエステル樹脂ハンドブック（日刊工業新聞社），p.168（1989）
- (2) 鞠谷雄士，有川禎昭，高久 明，奥居徳昌：「芯鞘型複合繊維の高速紡糸における繊維構造形成」，繊維学会誌，Vol.51, No.9, p.416（1995）
- (3) 栗田彦彦，片桐正博，山本清志，鞠谷雄士，伊藤浩志：「回収 PET ボトルを原料とする高付加価値繊維製品の開発（第 2 報）」，東京都立繊維工業試験場研究報告，Vol.48, pp.1-5（2000）
- (4) 日本分析化学会編：新版高分子分析ハンドブック（紀伊国屋書店），p.744（1995）

論文

10GbitEthernet 対応 URL フィルタリング装置の開発

坂巻 佳壽美* 森 久直* 乾 剛** 高山 匡正***

Development of URL Filtering Device for 10Gbit Ethernet

Kazumi Sakamaki*, Hisanao Mori*, Takeshi Inui**, Kunimasa Takayama***

The Network security systems have become is necessary for our society in recent years, and one of being URL Filtering devices. Now, the way of Filtering processing with software is currently the most popular. This method produces some results, but processing time is slow, so in the coming era of 10Gbps, it is impossible to handle, even using the fastest CPUs (microprocessors). Certainly, this method is useful and widely common. However it takes a lot of time if we used in this method, so it is not possible to correspond to CPU of the highest processing performance in the time of 10Gbps.

Thus in this paper research and development, we proposed investigated the method of the super high speed pattern match processing circuits, and made an experimental network URL filtering system for 10Gbps .As a result, this system's throughput was up to 1.6Gbps even if it have received in the worst case of receiving continuous minimum length packets that is worst case. In addition, it is achieved 6.0Gbps when receiving throughput was up to 6.0Gbps when this system received continuous maximum length packets.

キーワード：URL フィルタリング，ネットワークセキュリティ，FPGA，ハードウェアフィルタリング，10Gbps，10GbitEther

Keywords: URL filtering, Network security, FPGA, Hardware filtering, 10Gbps, 10GbitEther

1. はじめに

インターネットは身近で有効な情報収集手段として、すでに必要不可欠な存在になっている。たとえ、その利用に伴う危険性（ウィルス被害やD o S 攻撃（Denial of Service attack）など）が予想されるとしても、もはやインターネットの利用を中止することは不可能と思われる。

この深刻な問題に対して、ネットワークを通過するパケットをある条件にしたがって遮断し、不正な情報の伝達を防ぐためのフィルタリング（トラブルの原因となる部分を取り除く処理）が有効であり、様々な研究・開発⁽¹⁾⁽²⁾が行われているが、未だ完璧な対策は存在しない。

現在主流となっているのは、ソフトウェアによるフィルタリング処理である。しかし、この方法では、ある程度の成果を上げることができても、処理時間がかかるために、これからの10Gbps時代には、最速のMPU（マイクロプロセッサ）を用いたとしても対応しきれない状況にある。

さらに、今後も益々普及し発達し続けるインターネットインフラ⁽³⁾においては、10Gbpsを超える通信速度への需要が高まっている。それに伴い、高速フィルタリング装置の市場要求も、ますます増えてくると考えられる。

そこで、本研究開発においてはフィルタリング処理の代表

的な事例として、ホームページのアクセスなどの通信を対象としたURLフィルタリング処理について、10Gbps への対応を目標とした。そのために、全ての処理をハードウェア化してFPGA(Field Programmable Gate Array)上に実装した高速URLフィルタリング装置の試作開発を行った。

2. URL フィルタリング装置の試作

2.1 URL フィルタリング装置の構成 今回開発したURL フィルタリング装置は、図1に示すように3枚のボードに分割して構成した。このうち両端の2枚の送受信ボードは同じボードであり、10GbpsEthernetの光信号を電気信号に変えるO/E変換およびその逆変換を行っている。中央のフィルタリングボードが、変換された電気信号を全二重シリアルトランシーバ（Rocket I/O）で受け取り、フィルタリング処理を実装するための大容量FPGAを実装したボード

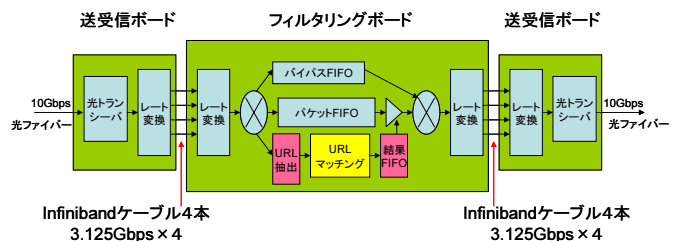


図1 フィルタリング装置の全体構成

* ITグループ
 ** 東京都水道局東村山上水管理事務所（前東京都立産業技術研究所）
 *** 東京都交通局車両電気部（前東京都立産業技術研究所）

プットは最悪ケースに対応している必要がある。バイナリサーチは、初回の比較は必ず同一のエントリと比較され、以降は比較される可能性のエントリ数が2のべき乗で増えていくが、エントリ当たりの参照頻度は下がってくる。そのため、初期段階で比較されるエントリほど高速小容量のメモリに格納しておき、以降の比較候補のエントリにおいては、順次より低速大容量のメモリに格納することにする。このような考え方を“メモリ階層を考慮したバイナリサーチ”(特許出願中)と呼ぶことにする。FPGAの内部および外部にある各種メモリデバイスを階層化して利用した場合の、この考え方を図4に模式的に示す。

比較器は、最大比較回数分を用意しておき、入ってきた入力文字列を一定クロック数毎に次の比較回路へ移すというパイプライン化した構造(図5)にすることにより、高いスループットを実現することができた。この場合には、メモリ階層でのスループットを均一化する必要があり、かつメモリ階層間の比較回数を、メモリ容量とバンド幅を勘案し、データが同じペースで処理されるように工夫しなければならない。

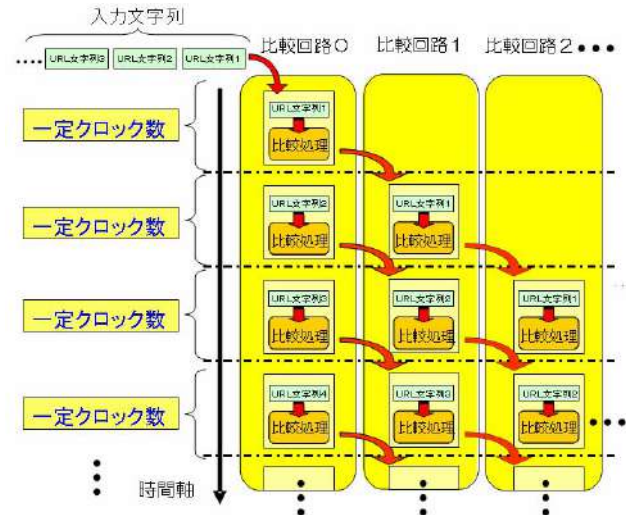


図4 メモリ階層を考慮したバイナリサーチの考え方

- ・100万件のデータをバイナリサーチするには20回の比較が必要となる
- ・それぞれの比較動作をパイプライン方式に行うことにより、スループットの向上を図る
- ・20段の比較回路には、それぞれ比較すべきデータを 2^0 個~ 2^{19} 個を保持している
- ・保持するデータ数に従って、それぞれに適したメモリデバイスを採用する必要がある

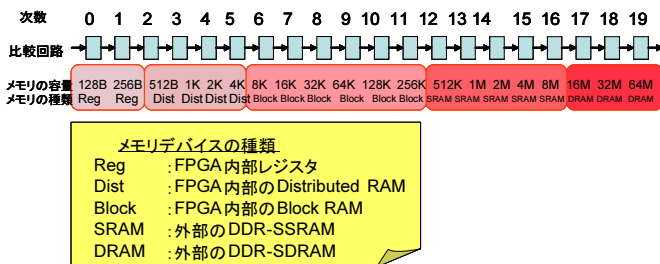


図5 比較回路のパイプライン化

3.3 メモリ階層を考慮した実装 これまでの検討をふまえて、以下のような要件で、URL フィルタリング装置を大容量FPGAボードへ実装するためのメモリ階層化への対応を行った。

- ・サーチリストサイズ: 1600万件 (ブラックリスト相当)
- ・サーチキー長: 128B (1つのURLの長さ)
- ・データサイズ: 2GB (128B×1600万件)
- ・BRAM (FPGA内臓メモリ): 1MB (dual port)
- ・SRAM (外付けメモリ): 36MB (22.5Gbps, 4ch)
- ・DRAM (外付けメモリ): 2GB (20.0Gbps, 2ch)

まず、1600万件 $=2^{24}$ であることから、最大比較回数は25回となる。ここで、SRAMには、 $36MB/128B=280k=2^{18}$ 件のURLが記憶できることから、19回の比較処理を受け持たせることができる。したがって、DRAMに受け持たせる比較処理の回数としては、 $25回-19回=6回$ でよいことになる。その結果、DRAMのバンド幅としては、 $20Gbps \times 2ch / 6回 \approx 6.7Gbps$ となる。

一方、BRAMには、 $1MB/128B=8k$ 件のURLが記憶できることになるが、FPGAの本来機能である回路構成用にも使用するため、4k件のURLを記憶させることにする。 $4k=2^{12}$ であるから、最初の13回の比較をBRAMに受け持たせることにする。よって、SRAMの受け持ち回数の内、最初の13回がなくなることから、SRAMでの比較回数は $19回-13回=6回$ に減る。その結果、SRAMのバンド幅は、 $22.5Gbps \times 4ch / 6回 = 15Gbps$ となる。

ちなみにBRAMのバンド幅は、FPGAでの1比較100MHzと遅めに見積もったとしても、 $100MHz \times 128B \times 8bit \times 2$ (dual port) $= 200Gbps$ となり、BRAMのバンド幅は、 $200Gbps / 13回 = 15.4Gbps$ となる。

以上から、DRAMでのバンド幅が比較処理のボトルネックとなり、システム全体の性能としては6.7Gbpsとなることが分かる。しかし、インターネット上を流れるパケットにはURL以外の情報が多数あることから、実際には10Gbpsの通信速度を本装置でフィルタリング処理したとしても、スループットを低下させることはないと思われる。

4. 試作機の性能

試作したフィルタリング装置(図6)について、評価試験機⁽⁴⁾(本研究にて、(独)産業技術総合研究所が担当し、試作した。)を用いて性能測定を行った(図7)。この場合の最大のスループットは、パケット長の最小から最大までの範囲について、それぞれのパケット長における最小ギャップ長を求めることにより決定した。結果を表1に示す。パケット長が長くなるほど、スループットが向上していることが分かる。また、DRAMがボトルネックとなって生じる本システムの理論値である6.7Gbpsに近い結果が得られている。

今回のテストパケットは、全てをフィルタリング対象(HTTP_REQUESTパケット)で構成しているが、実際の

ネットワーク上の通信においては、フィルタリング対象外（ICMP, ARP, POP プロトコルなど）の packets も含まれているため、更に高いスループットが見込まれる。

5. まとめ

本研究では、10GbitEthernet 対応の URL フィルタリング装置を試作開発した。10GbitEthernet の高速通信に対応するに当たり、フィルタリング処理におけるバイナリサーチをパイプラインで処理するために、「メモリ階層構造を生かしたバイナリサーチ」を考案し、FPGA への実装を行った。その結果、ワーストケースである最小パケットの連続送信でも 1.6Gbps, 最大パケット連続送信で 6.0Gbps のスループットを達成できた。

なお、本研究は平成 16～17 年度経済産業省地域新生コンソーシアム研究開発事業「パターンマッチング回路の超高速化とフィルタリング装置への応用」⁽⁵⁾ の一環として実施したものである。コンソーシアムのメンバーである（独）産業総合技術研究所、デュアキシズ（株）、（株）ビッツの関係者の皆様に深く感謝する。

（平成 18 年 10 月 25 日受付, 平成 18 年 11 月 28 日再受付）

文 献

- (1) Kartik Gopalan, Tzi-cker Chiueh, “SBFilter: A Fast URL Filter Engine for Internet Access Management”, ESCL Technical Report TR-57, Computer Science Dept, Stony Brook University, Stony Brook, 1999.
- (2) John W. Lockwood, Christopher Neely, Christopher Zuver, James Moscola, Sarang Dharmapurikar, David Lim, “An Extensible, System-On-Programmable-Chip, Content-Aware Internet Firewall”, FPL 2003, Lisbon, Portugal, Paper 14B, Sep 1-3, 2003.
- (3) 高度情報通信ネットワーク社会形成基本法（「IT 基本法」）（平成 12 年 11 月 29 日成立）
- (4) 片下敏宏, 坂巻佳壽美, 乾剛, 名古屋貢, 戸田賢二, “ネットワークフィルタリング試験装置の試作”, 信学技報 CPSY2004-98, pp. 49-53, 2004.
- (5) 平成 17 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「パターンマッチング回路の超高速化とフィルタリング装置への応用」成果報告書, 平成 18 年 3 月

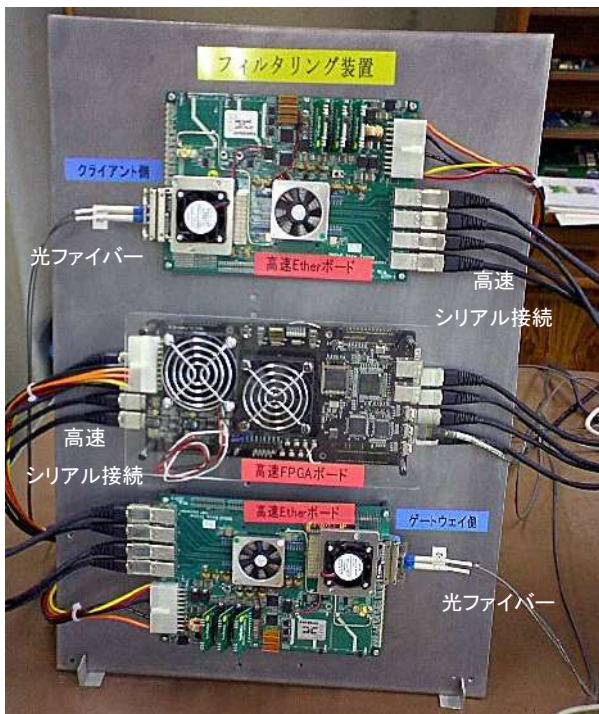


図 6 試作したフィルタリング装置の外観
上から、送受信ボード、フィルタリングボード、送受信ボード。ボード間は、4 本の Infiniband ケーブルで接続されている

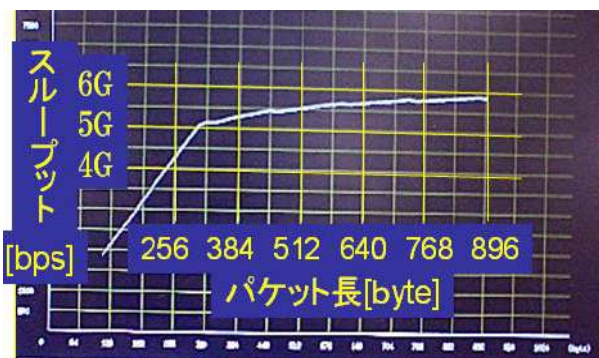


図 7 評価試験実施中の表示画面

表 1 試作したフィルタリング装置の性能

	平均パケット長 (byte)	限界パケット間隔 (byte)	スループット (Mbps)
①テストパケット1(最小)	99.39	288	1642.0
②テストパケット2	272.39	112	4535.2
③テストパケット3	998.39	96	5838.6
④テストパケット4(最大)	1505.39	96	6016.3

使用したテストパケットの構成は、
ヘッダ+“GET/HTTP1.1”+ “Host: ” + URL 名のみ
テストパケットの長さは、
テストパケット 1 : 平均 100byte
テストパケット 2 : 平均 270byte
テストパケット 3 : 平均 1kbyte
テストパケット 4 : 平均 1.5kbyte

論文

PIC マイコンネットワークモジュールの開発

重松 宏志* 栗原 秀樹* 山口 勇* 山本 克美**

坂巻 佳壽美*** 乾 剛****

Development of PICmicro Network Module

Hiroshi Shigematsu*, Hideki Kurihara*, Isao Yamaguchi*, Katsumi Yamamoto**
Kazumi Sakamaki***, Tsuyoshi Inui****

Today, products without network functions fail to attract consumers. Manufacturers must invest many resources to add network functions to their products. Such investment is a heavy burden, especially for small manufacturers. We developed a new module for developers of network devices to solve this problem. The module is composed of a main board and an optional board. A developer can select and replace the optional board from among an Ethernet board, a wireless LAN board, and a Bluetooth board. Each optional board has a component that converts serial data into network data. A developer can concentrate on application development with a serial interface by a PICmicro on the main board. By using the module, a developer can develop network devices without network programming skill, and reduce cost and time to develop.

キーワード: PIC マイコン, ネットワーク, シリアルインタフェース, イーサネット, 無線 LAN, ブルートゥース

Keywords: PICmicro, Network, Serial interface, Ethernet, Wireless LAN, Bluetooth

1. まえがき

パソコンやネットワークの普及に伴い、自社製品のネットワーク化は中小企業にとっても避けては通れない課題となっている。ネットワーク機器の開発には高度な専門知識と多額の資金が必要である。本研究ではネットワーク対応製品を開発する際、安価で比較的簡単とされる PIC マイコンでのアプリケーション開発に集中でき、開発期間の短縮、開発コストの低減が可能、PIC マイコンネットワークモジュールとその応用システムを開発した。

2. PIC マイコンネットワークモジュールの開発

2.1 PIC マイコンネットワークモジュールの概要 モジュールの概要を図1に示す。

右端に示した三種類のコンバータはそれぞれイーサネット, Bluetooth, 無線 LAN のネットワークプロトコルと基板上における IC 同士のシリアル通信規格である UART(Universal Asynchronous Receiver Transmitter)との間を相互に変換する機能を有する。接続するネットワークインタフェースにあわせて任意のコンバータを選択し, PIC マイコンが搭載されたメインボードに取り付け使用する。

また, 取り付けたコンバータを介してネットワーク上に

存在するパソコンから PIC マイコン内のアプリケーションプログラムをリモートに書き換えるリモートプログラム機能を実現した。これにより, メンテナンスや開発作業の効率化を図った。

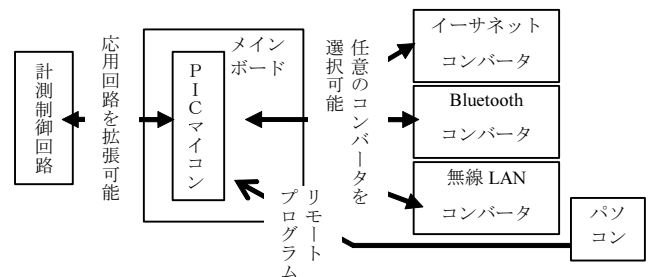


図1. PIC マイコンネットワークモジュールの概要

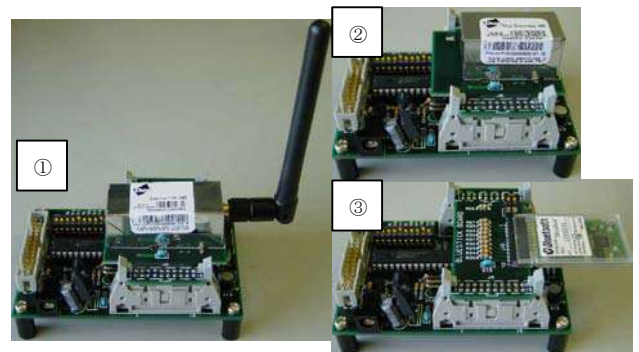


図2. PIC マイコンネットワークモジュールの概観

①無線 LAN、②イーサネット、③Bluetooth

* エレクトロニクスグループ
** 経営企画室
*** IT グループ
**** 東京都水道局(前東京都立産業技術研究所)

さらに、左端に示したとおり、アプリケーションプログラムにあわせて別途開発した計測制御回路などの応用回路を拡張することで、各種機能を実現することが可能である。

以上のような構成をとることで、開発者は、安価で、入手性も良く、開発が簡単な PIC マイコンでのアプリケーション開発に集中でき、開発期間短縮とコスト低減を図れる。

図 2 に PIC マイコンネットワークモジュールの概観を示す。なお、以降 PIC マイコンネットワークモジュールを PNM と表記する。

2.2 PNM の回路 図 3 に PNM の回路ブロック図を示す。PNM はメインとオプションの 2 つのボードからなる。メインボードは PIC マイコン、信号レベルの変換を行うトランシーバ（汎用ロジック IC）および電源素子を搭載している。オプションボードはコンバータを搭載しており、イーサネット、Bluetooth、無線 LAN の三種類のうち任意に選択して取り付けることができる。図 3 ではイーサネットまたは無線 LAN のオプションボードをメインボードに取り付け、さらに計測制御回路を拡張した時の回路をブロック図化している。矢印が電源系統を白抜き矢印が信号系統をあらわしている。

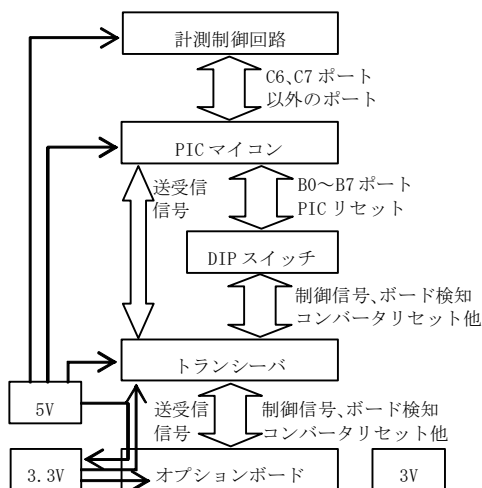


図 3. PNM の回路ブロック図

5V 電源は計測制御回路、PIC マイコンおよびトランシーバに常時供給される。オプションボードが取り付けられてはじめて、イーサネットまたは無線 LAN の時 3.3V、Bluetooth の時 3V の電源素子に 5V 電源が供給されるよう設計されており、オプションボード上のコンバータおよびトランシーバに電源供給される。

計測制御回路には PIC マイコンでデータの送受信に使用される C6, C7 ポート以外のすべての PIC マイコンのポートを接続できるよう設計されている。PIC マイコンとトランシーバの間は、データ送受信信号が直接接続されている。PIC マイコンの B0 から B7 ポートおよびリセットポートは DIP スイッチを介して接続されており、スイッチのオンオフにより接続するか否かを選択できる。DIP スイッチがどのような設定になっても PNM として正常動作するよう設計されて

いる。DIP スイッチを介して接続される信号線を利用することにより、データ送受信のハードウェアフロー制御、オプションボードの有無および種類の検知、コンバータのリセット、PIC マイコンのリセット、PIC マイコンとコンバータ間をトランシーバにおいてアイソレーションする機能などを実現できる。なお、コンバータごとのピン配置の違いはオプションボードにて対応している。また、Bluetooth については、コンバータのリセットおよび PIC マイコンのリセット機能を実装していない。データ送受信はいずれのコンバータの場合でも、UART により 115.2kbps のスピードで行われる。

2.3 リモートプログラム機能 図 4 にリモートプログラム機能のタイムシーケンスを示す。パソコンから PNM への何らかの送信に対し、PNM からパソコンに対して返信が行われることを基本として、一連の処理が行われる。

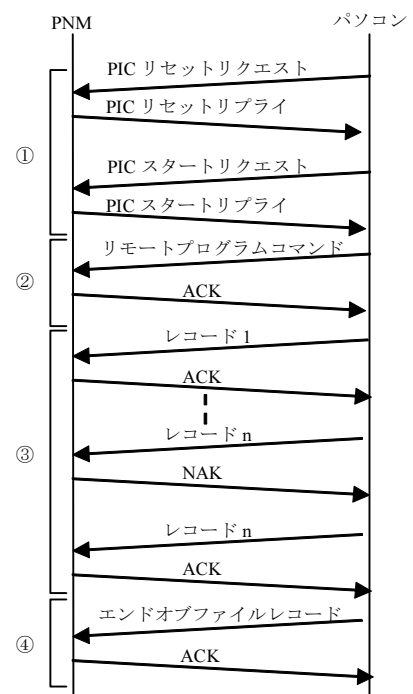


図 4. リモートプログラム機能タイムシーケンス

- ①PICのリセット、②リモートプログラムモードへの移行
- ③アプリケーションプログラムのレコードチェックと書込
- ④リモートプログラム機能の終了

図中にて①で示した送受信で PNM に搭載された PIC マイコンがリセットされる。具体的にはコンバータが持つ汎用デジタル I/O の 1 つが PIC マイコンのリセットピンに接続されており、これをパソコンから出力制御することでリセットを行っている。ただし、Bluetooth については、コンバータが汎用デジタル I/O を持たないこと、クラス 2 なので最大でもパソコンを中心として半径 10m 以内に PNM の設置範囲が限られること、1 台のパソコンで最大 7 台の PNM までしか対応できないことから、リモートリセットを行わず、PNM の電源を立ち上げなおすことで、十分メンテナンスや開発作業の効率化を図れると判断した。なお、パソコンか

らのリクエストを受信し、PIC マイコンが自らをリセットするよう開発者がアプリケーションを作成すれば、Bluetooth でもリモートリセットを実現できる。

図中にて②で示した送受信以降、PIC マイコンは送信されてくるデータがすべてアプリケーションプログラムであると判断する。アプリケーションプログラムは米国インテル社の INHX8M フォーマットに従い、レコード単位で送信されてくる^{(1)~(3)}。図中にて③で示したとおり、PIC マイコンはレコードを受信するごとにチェックサムを用いて受信誤りがないか調べ、誤りがなければ自らのプログラムメモリにブートローダ機能を用いて書き込み、パソコンに対して ACK を返信する。誤りがあれば NAK を送信し、パソコンに対しレコードの再送信を要求する。最後に、図中にて④で示したとおり、エンドオブファイルレコードを受信し、それに対し ACK を返信することでリモートプログラム機能を終了し、PIC マイコンは書き込まれた新しいアプリケーションプログラムを実行する。なお、パソコン側ソフトは米国 Microsoft 社製 Visual Basic 6.0 を用いて開発した。

2.4 プログラムの配置と構成 リモートプログラム機能を実現するプログラムや PNM を正常起動させるためのプログラムのサイズを、PIC マイコンのプログラム用メモリ容量の 7% に抑えた。したがって、残り 93% のプログラム用メモリが、開発者にとってアプリケーションプログラム用に自由に使用できるエリアとなる。

PNM でのアプリケーション開発は、米国 CCS 社製 C 言語でのプログラム開発を前提とした。PIC マイコンではプログラム用メモリがページ単位で管理される⁽⁴⁾。C 言語による同一ソースコードから生成されるプログラムでも、どのページにプログラムのどの部分を配置するかによって、厳密に言えば若干の動作の違いが生じる。通常、特別な指定をしない限りプログラムは、プログラム用メモリの先頭行から順次配置されていく。リモートプログラム機能を利用せずにアプリケーション開発をした場合も、通常は先頭行から順次アプリケーションが配置されていくこととなる。そこで、リモートプログラム機能を実現するプログラムや PNM を正常に起動させるためのプログラムは、PIC マイコンのプログラム用メモリ空間の末尾付近に配置した。これにより、リモートプログラム機能を利用しない場合のアプリケーションと、利用した場合のアプリケーションとの配置の差、およびそれに起因する動作の差を最小限にとどめた。

リモートプログラム機能を利用したアプリケーション開発をする場合、開発者には 4 つのファイルに分割して機能の提供がなされるようプログラム開発を行った。4 つのファイルのうち 3 つのファイルにはそれぞれ、リモートプログラム機能と PNM 正常起動ルーチンのソースコード、本来開発者が開発したアプリケーションが配置されるエリアの先頭行に暫定的に配置するダミーアプリケーションのソースコード、プログラムの配置情報等が記述されている。残り 1 つのファイルは、開発者がこれら機能を利用するためのフ

ファイルであり、以降テンプレートファイルと表記する。前述の 3 つのファイルはテンプレートファイルからそこに記述された条件に従い、コンパイル時に呼び出される。

開発者はまず、4 つのファイルをそのままコンパイルし、プログラム書き込み器を利用して PIC マイコンにプログラムを書き込む。その PIC マイコンを PNM に挿入し、テンプレートファイルの #define LOADER_UPDATE という一文をコメントアウトし、同ファイルの特定箇所通常通りアプリケーションプログラムを記述してコンパイルする。その後、2.3 にて記述したリモートプログラム機能を利用して、PIC マイコンにアプリケーションプログラムを書き込む。以上のように開発者がテンプレートファイルの使用方法を理解するのみでアプリケーション開発が可能な構成とした。

3. PNM による電力計測制御システムの開発

開発した PNM の応用システムとして、無線 LAN による電力計測制御システムを開発した。システムの概要を図 5

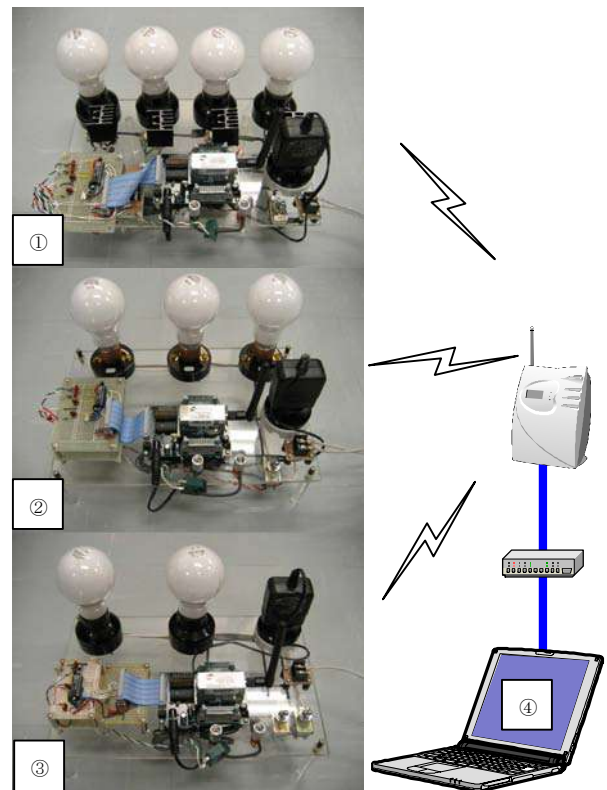


図5. 電力計測制御システムの概要
①子機0、②子機1、③子機2、④親機

に示す。

システムは親機であるパソコン1台と PNM が搭載された子機3台からなる。各子機に搭載された PNM には無線 LAN タイプのオプションボードを取り付けた。親機と各子機の間はスイッチングハブおよび無線 LAN アクセスポイントを介し、情報通信を行っている。無線 LAN のセキュリティは WPA(Wi-Fi Protected Access)に基づく暗号化により確保されている。子機 0 には電力計測回路および電力制御回路を拡

張した PNM と、負荷として 100W の電球 4 つが搭載されている。4 つの電球は電力制御回路により 1 つずつオンオフ制御できる。子機 1 には電力計測回路を拡張した PNM と、負荷として 100W の電球 3 つが搭載されている。3 つの電球はスイッチにより一括でオンオフできる。子機 2 には電力計測回路を拡張した PNM と、負荷として 100W の電球が 2 つ搭載されている。2 つの電球はスイッチによりそれぞれオンオフできる。親機には米国 Microsoft 社製 Visual Basic 6.0 と同社製 Excel 2002 を組み合わせて作成したアプリケーションソフトが搭載されている。

親機アプリケーションの命令により、各子機は搭載された電球の消費電力を計測し、1 秒おきに親機に対し計測結果を通知する。親機アプリケーションは各子機から送られてくる消費電力を記録し、リアルタイムにトレンドグラフ表示するとともに、3 つの子機の総消費電力を計算して、500W を超えないよう、子機 0 に対し電球のオンオフ制御を命令する。

図 6 に電力計測制御システムによる負荷制御の様子を示す。実際にシステム稼働させたときの親機アプリケーションプログラムによるトレンドグラフ表示の一部拡大図と、そのときの各子機に搭載された電球のオンオフ状態を図示した。図中の白丸は電球がオンしている状態を、黒丸はオフしている状態を表している。子機 0 の電球をすべてオンし、子機 1 および子機 2 の電球をすべてオフした状態から計測結果の記録を開始した。この状態から子機 1 および子機 2 のオン状態の電球の数を、1 つずつ 5 つオン状態になるまで、子機 1 と子機 2 のスイッチを使って、5 分おきに増やしていった。オン状態の電球が増えるに従い、子機 0 の電球が徐々にオフ状態になっている様子が見て取れる。総消費電力が 500W を超えないよう負荷制御している。

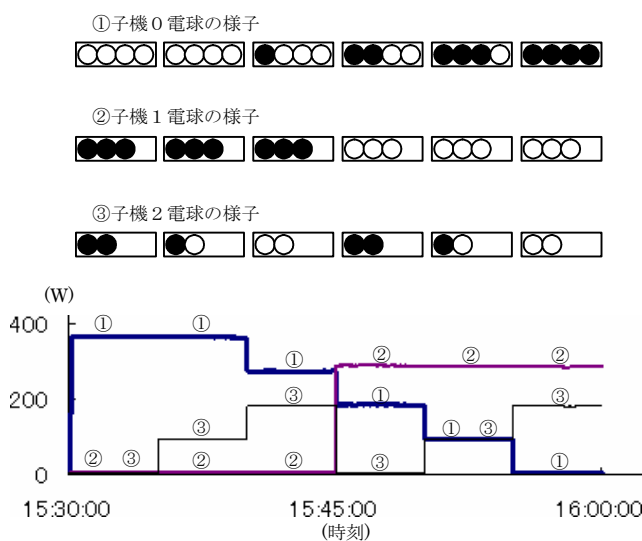


図 6. 電力計測制御システムによる負荷制御の様子

4. 結果

第三章で述べたようにパソコン 1 台と PNM 3 台からなる計測制御システムを構築し、PNM の動作検証を行った。無線 LAN だけでなくイーサネット、Bluetooth についても同様に動作検証を行った。いずれのインタフェースを利用した場合でも、当該システムでは各 PNM からパソコンへ 1 秒おきに電力計測結果 10 バイト⁽⁵⁾⁽⁶⁾、パソコンから PNM へ制御が必要となるときのみ制御情報 1 バイトが送信される。このような情報量の少ないシステムであれば、PNM を用いて構築可能であることを確認した。パソコンの仕様は Windows XP Home Edition, Pentium4-2.2GHz, DDR-RAM256MB, Intel 845 Chip Set である。

電力計測制御システムの電力測定の精度は 50Hz, 100V の安定化電源および擬似負荷装置を用い、5A の正弦波電流を計測して求めた⁽⁷⁾。横河電機(株)デジタルパワーメータ WT1600 の測定値と比較した場合、力率 1 のとき誤差約 -0.1%、力率 0.5 のとき誤差約 1.7%となった。

5. まとめ

音声や映像を取り扱うネットワークシステムや不特定多数のアクセスが発生するサーバーシステムと違い、計測制御分野でのネットワークシステムの多くは、特定の比較的少ない情報量のやり取りで成り立っている。第三章に示した電力計測システムのように、アプリケーションに要求される仕事量や通信情報量が少なく、厳格なリアルタイム性を要求されないアプリケーションであれば、PNM を用いたシステム構築は十分可能である。

PNM によるシステム構築は、ネットワークプロトコルの実装技術を必要としないため、コスト削減、開発期間短縮が可能である。ネットワークシステム開発に必要とされる技術的なハードルを、従来のシリアルインタフェースによるシステム構築レベルにまで下げることができる。以上の特徴を持ったネットワーク製品の開発環境が開発できた。

(平成 18 年 10 月 20 日受付, 平成 18 年 12 月 4 日再受付)

文 献

- (1) Microchip Technology Inc. : "Implementing a Bootloader for the PIC16F87X" (2000)
- (2) Microchip Technology Inc. : "Downloading HEX Files to PIC16F87X PICmicro Microcontrollers" (1998)
- (3) Microchip Technology Inc. : "A Flash Bootloader for PIC16 and PIC18 Devices" (1998)
- (4) Microchip Technology Inc. : "PIC16F87XA Data Sheet" (2003)
- (5) Analog Devices Inc. : "Active Energy Metering IC with Serial Interface" (2001)
- (6) Stephen English and David Smith : "A Power Meter Reference Design Based on the ADE7756" (2001)
- (7) 重松宏志, 山本克美, 金岡威, 佐藤正利 : 「Bluetooth(無線通信)による電力計測システムの開発」, 東京都立産業技術研究所研究報告, No. 6, pp. 103-104 (2003)

論文

UML2.0 ステートマシン図に基づくモバイル WSN 構築システム

大林 真人* 大畑 敏美* 横田 裕史* 浅見 樹夫*

Mobile WSN Development System Using Visual Programming Technique
Based on UML 2.0 State Machine Diagram

Makoto Obayashi*, Toshimi Oohata*, Hiroshi Yokota*, Tatsuo Asami*

Wireless Sensor Networks (WSN) make it possible to develop custom systems which collect various environmental information indoors and outdoors. The sensor nodes can establish communication and construct scalable networks autonomously, simply by placing them in the environment using an ad-hoc network protocol. Therefore they can provide various ubiquitous computing systems based on real environmental information. However, the behavior of each sensor node must be set up according to the application. Thus, advanced programming skill is required for users to develop a ubiquitous environment using WSN. Hence despite its versatility, it is difficult to popularize as a ubiquitous tool for general users. To solve these problems, this research developed a WSN development system using a mobile phone, and examined its effectiveness. It provides a visual programming environment for defining the behavior of each sensor node easily. It is also designed to be accessible to general users.

キーワード: アクティブ RFID, ワイヤレスセンサネットワーク, ユビキタスコンピューティング

Keywords: Active RFID, Wireless Sensor Network, Ubiquitous computing

1. はじめに

ワイヤレスセンサネットワークを構築するセンサノードデバイスには、既に多くの種類が存在する。特に、アクティブ RFID のように、小型かつ低消費電力性を追求して設計されたセンサノードは、実環境における様々な場所や物体に容易に設置することができるだけでなく、内蔵されたバッテリーによって年単位での長時間駆動も可能となる⁽¹⁾。更に、様々なセンサやアクチュエータを組み合わせることによって、より多機能なセンサネットワークおよびロボティックルームを簡便に構築することも可能と思われる⁽²⁾。これにより、センサネットワークは非常に幅広い応用性を持ち、産業用途だけでなく、一般向けの多くのニーズを内包した技術と考えられる。特に、総務省による u-Japan の政策に見られるように、高齢化社会および犯罪の多発を背景とした「安全・安心」を屋内外で多様かつ簡易に実現するデバイスとして、多くの普及が望まれる。しかしながら、センサノードは、設置する対象や場所、用途や接続するセンサの種類にしたがって、その動作を変更する必要があり、その設定には、プログラミングに関する知識と技術が必要とされる。よって、一般のユーザがワイヤレスセンサネットワークのシステム構築に参加し、多様な用途に適用させることは、技術的に困難な作業となる。そのため、センサ

ネットワーク技術が十分な汎用性を持っているにも関わらず、エンドユーザによって要求される機能が提供されずに、限られたエンジニアによる限定された分野および事例への適用のみに留まる恐れがある。また、屋外で使用するためには、動的に変化する状況に合わせて、設置環境や現場における迅速なシステム展開と動作設定が行えることが望ましい。これらを考慮すると、ワイヤレスセンサネットワークを、より身近なデバイスとして普及させるためには、携帯可能かつ汎用的な情報端末と直観的なインターフェースを採用した開発環境の提供が望ましいと考えられる。

本研究では、上述した問題を解決するために、携帯電話アプリケーションによって、センサノードの簡易的な開発環境を提供するシステムを開発する。また、対象とするワイヤレスセンサネットワークとして、設置の簡易性・可搬性に優れた小型かつ低消費電力のデバイスをターゲットとする。これは、GUI ベースによる開発環境を提供し、「いつでも、どこでも」センサノードのプログラミングを提供することを可能とするものである。現在、我が国における携帯電話の普及率は非常に高いだけでなく、通信速度の向上、機能の高度化が進み、インターネットへの接続数は通常の計算機によるものを超えるまでに至っている⁽³⁾。これらの事実を考慮すると、携帯電話こそが、センサネットワークの簡易開発環境の動作プラットフォームとして十分に汎用的かつ実装可能なデバイスであると思われる。しかしながら、携帯電話と通常の計算機とを比較した場合、ハードウェア

* ITグループ

と OS の性能のみならず、表示および操作インターフェースにおいて大きな制約が存在する。よって、我々は、携帯電話上の限定された描画空間(240x240pixel, 約 40x50mm) に適合した GUI と視覚化表現によるセンサネットワークの開発環境を提案する。また、GUI によって生成されたセンサノードの動作定義をネイティブコードに変換し、実行する手法を示す。これにより、一般ユーザによるセンサネットワークデバイスを用いたユビキタス環境の開発を容易にする。

2. 設計方針

2.1 携帯電話によるセンサネットワーク構築システム

図 1 に本研究におけるシステム構成を示す。一般的に、携帯電話上では、メモリ空間および CPU の能力から、高い負荷を必要とするアプリケーションを動作させることには限界がある。このため、本システムでは、携帯電話網からのインターネット接続を利用して、特定のサーバに接続させ、ユーザによって構築された動作定義ファイルのコンパイル処理を実現する。本システムのユーザは、所有する携帯電話に実装された専用アプリケーションソフトウェアを使用することによって、センサノードの動作を定義する。携帯電話上で構築された動作定義ファイルは、ネットワークを介してコンパイラサーバに送信され、センサノード上で実行可能なバイナリイメージが生成される。バイナリイメージは、コンパイラサーバから送信され、携帯電話上のメモリに格納される。ユーザは、携帯電話に装備された赤外線ポートを使用して、センサノードにバイナリイメージの書き込みを行う。ここで、通常の計算機におけるプログラミングと比較すると、表示および操作インターフェースの点で大きな制約を受けることとなる。

次に、限定されたインターフェース環境におけるセンサネットワークおよびセンサノードの動作定義システムとその視覚化技法についての詳細を述べる。

2.2 GUI ベースによる動作定義手法と視覚化技術

携帯電話が一般の計算機や PDA と比較して劣る点は、描画領域が狭く、操作インターフェースが貧弱であることであることが挙げられる。このため、携帯電話上でプログラミングのようなコード記述作業を行うことは、大きな苦痛を伴う労働となりうる。よって、単純な操作によってセン

サノードの動作を定義するためには、GUI をベースとしたビジュアルプログラミング開発環境を使用することが、一つの解であると考えられる。ここで、本研究における動作定義 GUI は、以下の特徴を備えることを重点に設計を行う。すなわち、(1)携帯電話の限定された操作インターフェースによる十分な操作性の実装、(2)限定された描画エリア内における効果的な視覚化、の 2 点である。本研究では、各センサノードの振舞いを GUI で定義するため、その動作を UML2.0 に準じたステートマシン図によって表現した。ステートマシン図とは、あるオブジェクトが、時間の経過やイベントの発生と取得によって、その状態の変化を表現するダイアグラムである。その書式を UML に準拠することによって、状態表現を標準化することが可能となる。ステートマシン図は、状態ノードと呼ばれる複数の形状を持つ記号と、遷移の方向を示す有向アークの集合によって構成される。このとき、状態ノードの数が増加すると、携帯電話の限られた描画領域では表示することが困難となる。このとき、特定のアルゴリズムに基づく情報視覚化手法が必要とされる⁽⁴⁾。本研究では、ステートマシン図の全体を効率的にユーザに伝達するために、携帯電話の小型ディスプレイに対応する 3D による視覚化アルゴリズムを開発した。この手法は、ステートマシン図の多くの情報を一面内に表示する一方で、ユーザの注視領域を適切に表示する(図 2)。GUI 上における各状態ノードの描画変換位置は以下のアルゴリズムによって算出される。ここで、平面内に配置された、 n 個の状態ノードの座標を (x_{pi}, y_{pi}, z_{pi}) , $(i=1, \dots, n)$ とすると、3次元座標 (x_{si}, y_{si}, z_{si}) に投影される変換式は以下のように表される。

$$(x_{si}, y_{si})^T = C_s \tan^{-1} Z_s (x_{pi}, y_{pi})^T \dots\dots\dots(1)$$

$$z_{si}^2 = R - (x_{si}^2 + y_{si}^2), \quad (z_{si} \geq 0) \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 Z_s , C_s , R_s は収束係数、描画領域係数、曲率係数であり、これらの係数を変更することによって、3次元に投影されたステートマシン図のバランス、注視領域の拡大率を変更することが可能である。また、各状態ノード間の遷移を表す有向アークの曲線は、遷移元と遷移先ノードを始点 (x_1, y_1, z_1) および終点 (x_4, y_4, z_4) とし、2つの制御点 (x_2, y_2, z_2) , (x_3, y_3, z_3) と使用するベジェ曲線を、3次元空間で展開することによって実現される。このアルゴリズムは式(3)~(5)に示

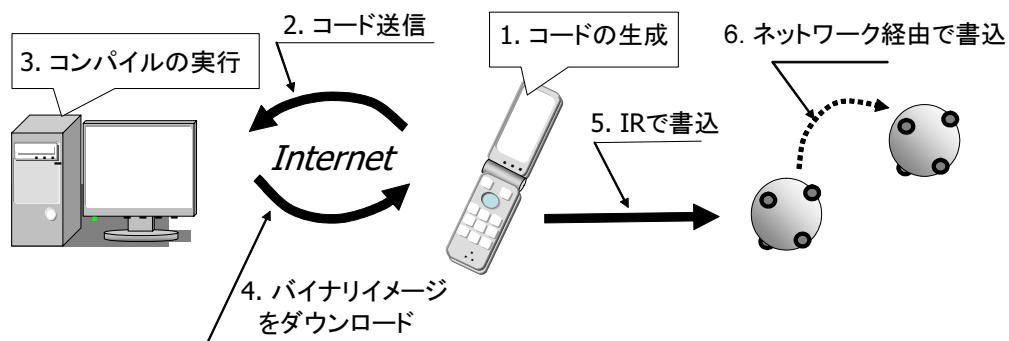


図 1. 汎用携帯電話によるセンサネットワーク構築システムの構成

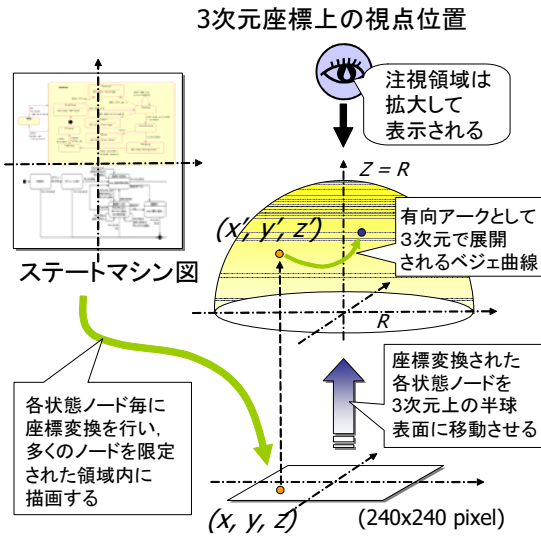


図2. 限定された描画領域における情報視覚化技法

される通りである。有向アークは、 $0 \leq t \leq 1$ の範囲における任意の数 t によって複数のポリゴンとして構築される。

$$x = (1-t)^3 x_1 + 3(1-t)^2 t x_2 + 3(1-t)t^2 x_3 + t^3 x_4 \dots \dots \dots (3)$$

$$y = (1-t)^3 y_1 + 3(1-t)^2 t y_2 + 3(1-t)t^2 y_3 + t^3 y_4 \dots \dots \dots (4)$$

$$z = (1-t)^3 z_1 + 3(1-t)^2 t z_2 + 3(1-t)t^2 z_3 + t^3 z_4 \dots \dots \dots (5)$$

ただし、 $(0 \leq t \leq 1)$

図3に、我々の視覚化手法による描画結果を示す。図より、全ての状態遷移ノードを一画面内に描画しつつ、ユーザの注視領域となる中央付近に位置するノードは拡大されて表示されることが確認できる。逆に、その他の状態遷移ノードは、画面端に縮小されて表示されることが確認できる。各状態ノードの動作内容は、編集フォーム上で、システムコールやイベント種別等を選択することによって実現される。

2.3 センサノード動作処理系

GUIによって定義されたセンサノードの振舞いは、アプリケーション内部でプログラミング言語に変換する必要が生じる。ここで、ステートマシン図における表現要素である各種状態と状態間遷移、遷移条件、送受信シグナル等の動作定義をネイティブコードに一意に変換することが必要となる。UMLによる記述を拡張することによって自律したソフトウェアプロセスの振舞いの定義と実装を可能とする手法は他の研究においても報告されているが⁽⁵⁾、限定されたリソースを持つセンサノードに対して通常の計算機を対象とした手法を用いることは困難である。

本システムにおいては、我々の先行研究によって開発した言語および言語処理系である、TinyMRL⁽²⁾を使用することによって、GUIによる動作定義とコード生成のシームレスな変換を実現した。TinyMRLはルールベースによって状態を記述することが可能であり、GHC(Guarded Horn Clause)による記述形式と同様に、ルール名、条件節、実行節の3部



図3. 状態個別動作編集画面(左)と視覚化による表示効果(右)

から構成される。そして、実行可能状態にあり、かつ条件節の内容とセンサノードの内部状態が一致したルールが実行される。この構造により、ステートマシン図との対応が容易であり、さらにGUIベースでの編集に適している。

図4にルールの実行スケジューラの動作概要を示す。処理系内部において、各ルールは、名称および引数の数によって分類される。すなわち、同じルール名と同じ数の引数を持つ全てのルールは同一のグループに分類され、2つ以上の同じグループのルールが同時に実行待ち状態に遷移することはない。呼び出されるルールは、条件節における定義式が、呼び出し元による引数の値およびセンサノードの内部状態に一致するものだけが呼び出される。ここで、条件に適合するルールが複数存在する場合には、条件節内における定義式の数にしたがって優先度が決定され、最も多い条件を持つルールが最高優先度として処理される。最高優先度となるルールが複数存在する場合には、実行待ちキューの先頭に格納されたルールが選択されることとなる。また、各ルールの実行節の最後に自身のルールを再帰的に呼び出すことにより、その同じグループに属するルールの集合によって構成される一連の処理が継続される。同じグループに属するルールは単一の状態を表現しており、再帰的に自己を呼び出すことによって、同じ状態での動作を保持する。また、他のノードからの通信や各種のイベントにしたがって、自己を他の状態へ遷移させるときには、条件節にイベントを取得するためのシステムコールを定義し、実行節の最後に他のグループに属するルールの呼び出しを行うことによって実現される。状態の動作の終了は、実行節内部でのルール呼出を行わずに定義を完結することで表現することが可能である。このとき、どのルールも実行待ち状態にならないため、実行の終了と同時に一連の状態遷移動作は完全に終了する。

3. 実装

DoJa-4.0によるiアプリ(携帯電話901iSおよびその上位機種対応)によって実装を行い、N901iS(NEC)上で動作確認を行った。コンパイラサーバには、Linux(Fedora core4)を使用しており、Tomcat+Servletによってユーザからのリクエストが処理される。コンパイラサーバから携帯電話に送信されたセンサノードのバイナリイメージは、スクラッチパ

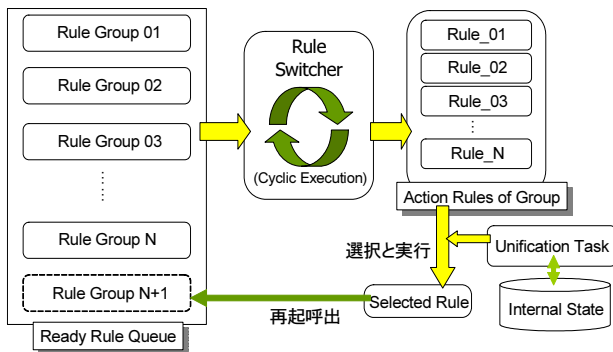


図4. ルール動作スケジューラの動作概要

ッドに保存される。よって、アプリケーションを終了しても端末上から消去されないため、コンパイル済みのバイナリイメージは何度でも使用することが可能である。携帯電話からセンサノードに対するバイナリイメージの書き込みは、赤外線ポートによる IrOBEX プロトコルによって実現される。また、本システムは、東京都立産業技術研究センターで開発されたセンサノードデバイス (図5) に対応して実装された。CPU には H8S2238R (ルネサステクノロジ), 7.3728MHz を採用しており、256kbyte の ROM と 16kbyte の RAM 空間を持つ。センサノードの OS には、組込み OS であり、 μ ITRON version4.0 仕様に準拠した、NORTi(株式会社ミスポ) を使用した。このセンサノードには、2.4GHz 帯の特定小電力による無線ユニットを使用しており、理想状態で約 300m の通信距離を持つ。

4. 評価および考察

本研究によるシステムの有効性を評価するために、ビジュアルプログラミングによって生成されたコードと、ネイティブコードの記述によって生成されるバイナリイメージを比較し、必要とされる ROM および RAM 領域を比較した。通常、オブジェクト指向プログラミングやビジュアルプログラミングによって生成されるコードは、その生産性や簡易性に反して、多くのリソースを必要とすることとなる。この欠点は、多くの計算機リソースを持つ通常の計算機であれば、特に問題となることは無いが、CPU の能力およびメモリ量において多くの制約を受ける組込みシステムに対しては、致命的な欠点となりうる。このため、冗長的に増加するコード量を最小に抑えることが必要とされる。評価対象動作として、センサノードの標準的な動作となる、周期割込みによるセンサ情報の取得と、その情報発信を行う動作を本研究によるビジュアルプログラミングおよびネイティブ言語によって実装した。

表1 および表2 より、本システムによるビジュアルプログラミングの実装において、コード量および必要メモリ量の増加が認められるが、その量は、コード全体の比率にして2%程度であり、組込みシステムに対しても十分に使用可能であると考えられる。

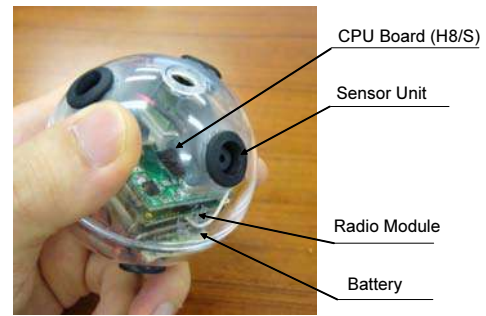


図5. 本研究において使用した都立産技研仕様センサノード

表1. ROM 領域におけるメモリ量比較

メモリ領域種別	本システムによる実装 (byte)	ネイティブ言語による実装 (byte)
コード領域	61284	60414
不変変数領域	2256	2228
初期値有り変数	32	18

表2. RAM 領域におけるメモリ量比較

メモリ領域種別	本システムによる実装 (byte)	ネイティブ言語による実装 (byte)
初期値無変数領域	13382	12832
初期値有り変数 アクセス領域	32	18

5. まとめ

本研究において、我々は一般の携帯電話上で動作するアプリケーションとして、各センサノードの振舞いを定義する開発環境を実現した。携帯電話は、通常の計算機環境と比較して、計算機リソースや描画領域、および操作インターフェースに大幅な制約を受けることとなる。このため、一部のタスクをネットワーク経由でサーバに処理させるだけでなく、携帯電話に特化した視覚化手法を用いることにより、GUI ベースでの開発環境を実現した。汎用的な携帯電話と、GUI による直観的な開発環境を提供することにより、ユビキタス環境構築ツールとしてのセンサネットワークの活用を拡大することが可能となる。

(平成 18 年 10 月 25 日受付, 平成 18 年 12 月 13 日再受付)

文 献

- (1) B.Warneke, M.Last, B.Liebowitz, and K.Pister. "Smart dust: Communicating with a cubic-millimeter computer," IEEE Computer, pages 44-51, January 2001
- (2) M.Obayashi, H.Nishiyama and F.Mizoguchi: "Secure Cooperation in a Distributed Robot System using Active RFIDs," International Journal of Artificial Life and Robotics Vol.10, pp29-34, 2006.
- (3)総務省, "平成 17 年「通信利用動向調査」の結果", 情報通信政策局総合政策課情報通信経済室, 19 May 2006.
- (4)大林真人, 西山裕之, 溝口文雄: "WearableEye: ウェアラブルコンピュータによる情報化環境把握のための視覚化システムの開発," 情報処理学会論文誌 Vol.45, No.10, pp.2395-2406, 2004.
- (5)J.Odell, V.M.Parunak and B.Bauer: "Representing Agent Interaction Protocols in UML," in Proc. Agent Oriented Software Engineering, LNCS 1957, Springer-Verlag, 121-140, 2000.

論文

モバイル用プレゼンテーションカメラの開発

横田 裕史* 大畑 敏美* 浅見 樹生* 阿保 友二郎**
 大高 忠*** 日比野 克彦***

Development of a Mobile Presentation Camera

Hiroshi Yokota*, Toshimi Oohata**, Tatsuo Asami*, Yujiro Abo**,
 Tadashi Ootaka***, Katsuhiko Hibino***

We succeeded in developing a small, light, advanced camera for presentations at low cost. It is designed for mobile use to make a clear distinction from existing all-in-one, stationary products. It can be connected with the USB port of notebook computers. Processing is done in software on the personal computer, and using power supplied via USB made a camera power supply unnecessary. We used a board lens for CMOS cameras of 1.3 million pixels to keep the price low. To increase added value, we developed and added an auto focus function, which is not provided in cheap cameras. For hardware development, we designed and made the mounting circuit for the lens drive. For software development, we developed and made the auto focus algorithm using image data processing, and checked its operation. Moreover, we used CAD to pursue a more functional and externally beautiful design. We made a gypsum model for trial purposes. We achieved good results in making a trial product aimed at commercialization.

キーワード: 書画カメラ, プレゼンテーション, モバイル

Keywords: Presentation camera, mobile, USB interface

1. はじめに

近年, 様々な場面でプレゼンテーションを行う機会が増えている。会議, 展示会, 教育現場等, 多岐にわたる。その際, よく使われるツールが, パソコン, プロジェクタ, そしてプレゼンテーションカメラ(書画カメラ)である。資料や試作品を撮影し, 画像をパソコンやプロジェクタ等へ出力して映し出す装置である。事前に作成した電子資料以外に, 手元資料や配布できない機密資料を表示することができる。またライブ映像を出力可能であるため, 試作品等をプロジェクタで投影し, 写真では伝えられないリアルな映像を表示することが可能であり, プレゼンテーションにおいては非常に有効で便利なツールである。

従来製品は, 据え置きを前提としたものが多く, 持ち運びは困難である。そこで, 株式会社ポート電子と共同で, モバイル用途に対応したプレゼンテーションカメラを企画し, 開発・試作を行った。

2. 新規製品の開発方針

従来製品が大型で重量があることから, 小型・軽量化を目指すこととなる。また従来製品は高価であり, さらなる価格上昇につながると製品としては魅力が薄れてしまう。種類は少ないが, 高価な小型・軽量の製品は, 既に市販されている。また低価格を追求するため, 安価な部品を用いて実現することで, 低性能あるいは低機能な製品となった場合, 同様に魅力が薄れるとともに, 安易に他社の模倣・追従を許すこととなる。

そこで, 従来製品との比較を行い, 開発目標を設定した(表1参照)。実現するため, 発想を転換し, 従来製品とは内部構造を大幅に変えることを検討した。ノートパソコンとともに持ち運び, パソコンにUSB端子で接続して使用する製品を想定した。部品点数を削減することにより, 低価格で小型・軽量の製品の実現を目指した。さらに付加価値を追加することを重要視した。

* ITグループ

** デザイングループ

*** 株式会社ポート電子

表1. 従来品との比較および開発目標

	従来品	新規開発品	開発目標
外観			ノートパソコン と USB 接続
	据置型	モバイル対応	
接続	RGB 端子またはビデオ端子でモニタに接続	パソコンに USB 端子で接続	
電源	商用 100V	パソコンの USB 端子から供給	商用電源不要
機能	オートフォーカス無し (一部機種除く)	オートフォーカス機構の新規開発	高機能
重量	約 10kg 程度	(目標) 1kg 以下 (本開発品)	小型・軽量
価格	20~50 万円	(目標) 8 万円程度 (本開発品)	低価格

従来製品は、カメラとパソコンが並列し、プロジェクタに RGB 端子またはビデオ端子により接続され、画像は切り替えて投影する。各デバイスは、それぞれ独立して機能する (図1 参照)。

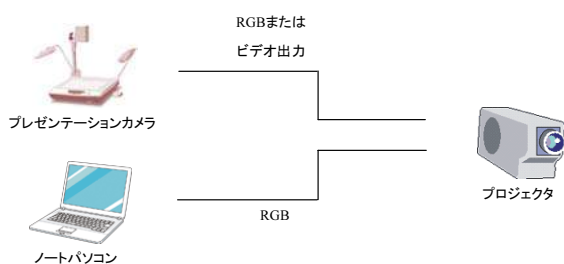


図1. 従来製品の接続構成

本開発品は、パソコンに USB 端子で接続され、パソコンと一体でプレゼンテーションカメラとして機能する点の特徴とする (図2 参照)。パソコンは、さらにプロジェクタに接続される。

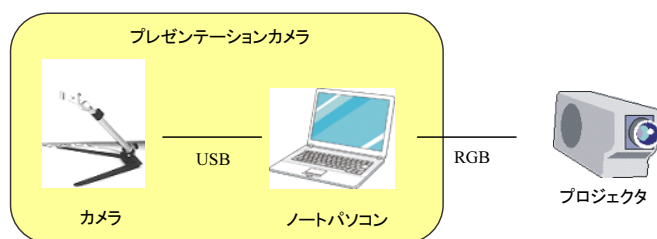


図2. 新規製品の接続構成

この様な構成とすることにより、カメラ側の構造は非常にシンプルとなる。内部構成は基本的に以下の部品のみで構成される。

- ①レンズ
- ②CMOS センサ
- ③USB 接続インターフェース

①のレンズは、低価格なボードカメラ用レンズを使用した。②の光を電気信号に変換する受光素子は、近年普及が

進んでいる低価格な CMOS センサを用いた。性能を維持するため、画素数は 130 万画素を使用した。③のパソコンとの USB 接続を行うインターフェース回路を付与した。

このような構成とすることにより、従来製品ではカメラとパソコンで重複していた機能、および部品として CPU と電源回路が不要となった。画像処理等の複雑で負荷のかかる処理、あるいは後述するオートフォーカス機構の制御は、USB 接続したパソコンの CPU が処理を行うため、カメラ側には CPU を搭載しない。カメラ用の直流電源は、USB 端子を通じてパソコンから給電するため、電源回路は不要である。商用 100V 端子に接続する電源ケーブルも不要であり、カメラ側の接続端子は USB 接続端子のみである。

部品点数の削減によるコスト低減以外にも、新たにメリットが生じる。処理は基本的にパソコン側で行うため、新しい機能を追加する際は、パソコンの Windows 環境にてソフトウェアを追加することで容易に機能追加が実現可能となる。

以上のように構造を見直すとともに、さらに付加価値を高めるため、画像処理技術を応用したオートフォーカス機構を新規に開発・付与した。また製品におけるデザインの重要性も考慮し、機能的な美しさを目指したデザイン開発を行った。

3. オートフォーカス機構の開発

画像処理技術を応用したオートフォーカス機構を開発した。それに伴う画像処理や小型モータ制御については、パソコン側のソフトウェアにより行う。

3.1 ハードウェア開発 カメラヘッド部分に、以下の回路を実装した (図4 参照)。

- ①小型ステッピングモータ
- ②モータ駆動回路

レンズの焦点距離を変更するため、レンズを回転するモータおよび駆動回路を実装した。USB 接続したパソコン

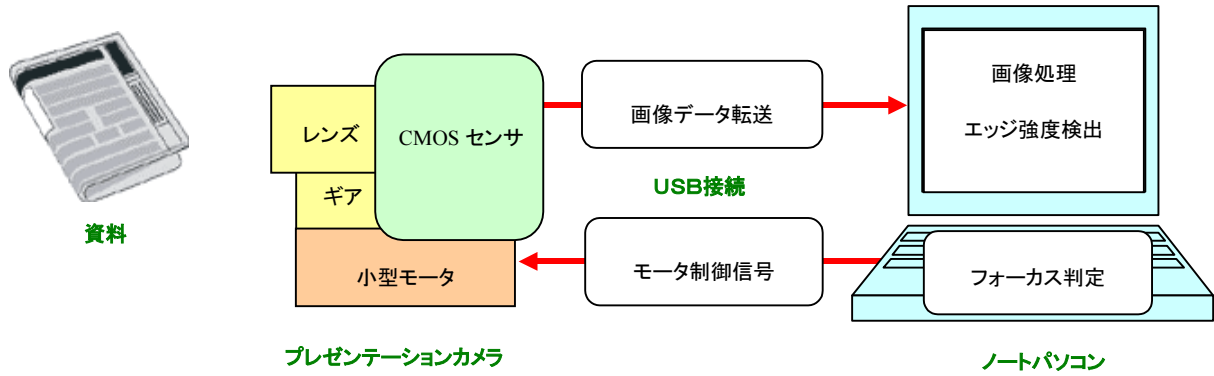


図3. オートフォーカス機構の仕組み

からソフトウェアにて制御する。

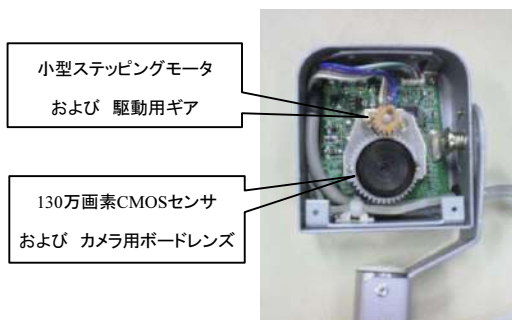


図4. オートフォーカス実装回路 (カメラヘッド部分)

3.2 ソフトウェア開発

(1) オートフォーカスの原理

カメラで写す資料に、レンズの焦点が合っている場合に、画像のエッジ強度が最大になる (図5参照)。

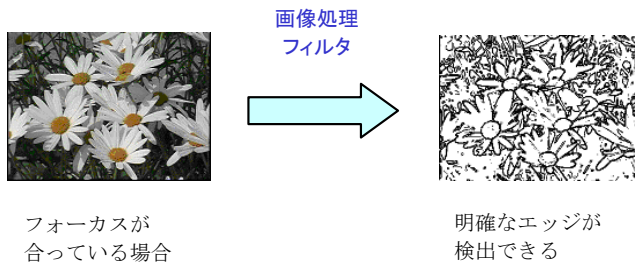


図5. ソフトウェアによる画像処理

画像のエッジ検出は、画像の濃度変化を求めるもので、一次微分を行うことにより求める。 (x,y) を処理対象画素として、その画素値が $f(x,y)$ で得られるとすると、X 方向の微分値 Δf_x 、Y 方向の微分値 Δf_y は、以下の式で表される。

$$\Delta f_x = f(x+1,y) - f(x,y) \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta f_y = f(x,y+1) - f(x,y) \dots\dots\dots (2)$$

エッジ強度は、水平方向および垂直方向の強度を合計した以下の式

$$((\Delta f_x)^2 + (\Delta f_y)^2)^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

または以下の近似式

$$|\Delta f_x| + |\Delta f_y| \dots\dots\dots (4)$$

で求められる。

デジタル画像のデータは離散的であるため、式(4)のように処理対象画素の隣接画素同士の差をとる演算(差分)で微分を近似する。また一次微分は雑音にも反応するため、隣接画素との平均操作を含むことで雑音の影響を低減させることができる。具体的には、図6の3×3のマトリクスをオペレータとして、原画像に掛け合わせて数値を求めることでエッジ強度を算出した。

1	0	-1
1	0	-1
1	0	-1

水平方向

1	1	1
0	0	0
-1	-1	-1

垂直方向

図6. オペレータによる画像処理

(2) オートフォーカスのアルゴリズム

カメラとパソコンを USB 接続し、カメラ側から画像データが転送され、パソコン側で画像処理を行った結果により、パソコン側からモータ制御信号が送られる。これを繰り返すことでオートフォーカスを実現する (図3参照)。

以下のフローチャートにより、オートフォーカスを実現するソフトウェアを開発した (図7参照)。

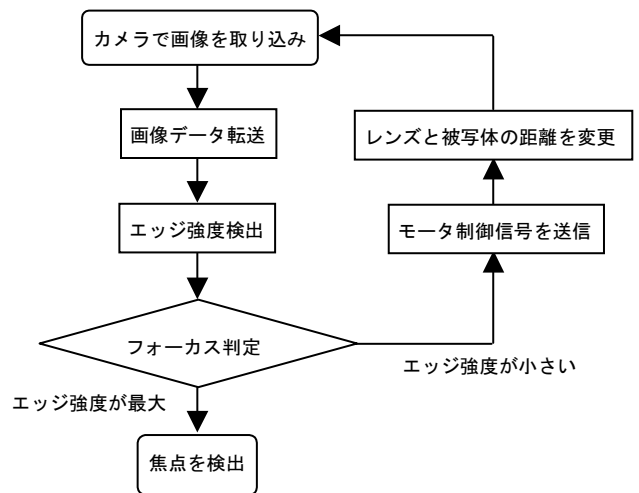


図7. フローチャート

4. オートフォーカス機構の評価

以下の図8に、実際に小型ステッピングモータを回転した際の、エッジ強度の変化の測定結果を示す。

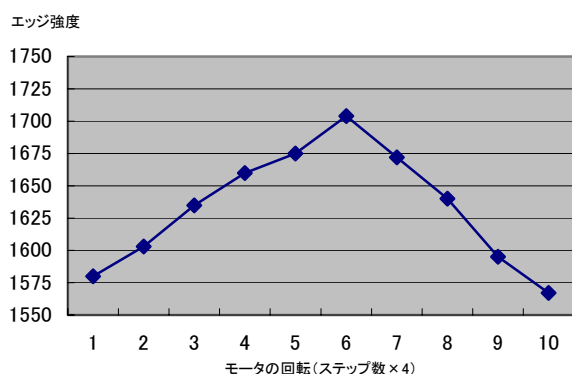


図8. 取込んだ画像のエッジ強度の測定結果

小型モータを回転していくと、検出した画像のエッジ強度の値が、変化していくことを確認した。これを利用し、開発したソフトウェアでは、エッジ強度が最大値をとる場合に焦点が合っていると判定を行うこととした。

5. デザイン開発

デザインが製品の売上げを左右することも考慮し、デザインを製品の重要な要素と位置付けた。CADによるデザイン設計を行い、3Dプリンターにより、石膏モデルの作成を行った。



図9. (上) デザイン開発品
(下) 試作品(板金製)

試作品(図9下)は、製品の企画によって設定した開発目標の機能実現を目指して板金にて作成した。デザイン開発品(図9上)は、機能的な美しさを追求することを目指した。

全長は持ち運びを考慮してA4の長手方向(297mm)と同サイズとし、使い勝手も考慮した。全体になめらかな曲線で構成されており、樹脂成形により製品を実現する。

6. まとめ

本共同開発研究の内容は、総合的な新製品開発であり、製品の企画を行う段階から取り組みを行った。

モバイル用途を想定した、新しいコンセプトのプレゼンテーションカメラ(書画カメラ)を企画した。新技術開発やデザイン開発は、商品力向上のための重要な要素と位置付けており、使う人の立場に立った機能性の向上を目指した。以下の特徴を持つ試作品を作成した。

- ①モバイル用途 ノートパソコンとともに持ち運び、パソコンのUSB端子に接続して使用する
- ②小型・軽量 約1Kg
(靴に入れて気軽に持ち運べる重量)
- ③高機能 画像処理技術を応用したオートフォーカス機構を搭載
- ④専用電源不要 パソコンのUSB端子から供給(パソコンのバッテリーから駆動可)
- ⑤低価格 販売価格目標 約8万円
(従来品20~50万円)
- ⑥デザイン 使い勝手の良さ及び機能的な美しさを追求

モバイル用途に対応し、「低価格、小型・軽量、高機能」を実現したプレゼンテーションカメラの試作を行うことができた。非常に使い勝手のよい製品となり、プレゼンテーションを行う際には効果を発揮できるものと期待される。

表2. 基本仕様

総画素数	130万画素(1280×1024) (画像解像度1024×768以上のパソコンに対応)
インターフェース	USB2.0規格
撮影領域	Max 300×210(mm) Min 122×86(mm)
外形寸法	370×110×65(mm)
質量	約1kg
対応OS	Windows XP

(平成18年10月25日受付, 平成18年12月15日再受付)

文 献

- (1) 大畑敏美, 北原枢, 土屋敏夫, 戸田知雄, 上野章, 糸永正敏: 「口腔内検査用カメラの開発」, 東京都立産業技術研究所研究報告, No. 6, pp. 113-114 (2003)
- (2) 佐藤正利, 大畑敏美, 加世田光義: 「個人宅設置型小型セキュリティ監視装置の開発」, 東京都立産業技術研究所研究報告, No. 7, pp. 81-82 (2004)
- (3) 酒井幸市: 「デジタル画像処理入門」, CQ出版社
- (4) 増田久喜: 「USBターゲット機器開発のすべて」, CQ出版社
- (5) 松原拓也: 「USB機器の製作」, 電波新聞社

論文

視覚障害者移動支援システムに向けた分散多数決冗長技術の開発

大原 衛* 岡野 宏** 河村 洋***

A Distributed Voting Technique for Walking Support Systems for Visually Impaired People

Mamoru Ohara*, Hiroshi Okano**, Hiroshi Kawamura***

Development of information technologies and networks enables us to support independent outdoor walking of visually impaired people by voice navigation using personal digital assistances (PDA) and wireless high-speed networks connected to the Internet. Many researchers are studying technologies for introducing into the walking-support systems features, which protect blind people from traffic hazards using dynamic information read from sensors. However, few reports about the dependability and safety of such technologies have been presented. In this paper, we propose a distributed voting technique for walking-support systems for visually impaired people. The proposed technique uses three identical sensor nodes, which monitor the same area, and votes between the outputs of the sensors in order to mask errors of one of the sensors. Past voting systems were typically constructed with tightly-coupled special devices, and thus, are difficult to use outdoors. In contrast, we construct the proposed system with COTS embedded computers and network devices. We connect the embedded computers with a common wired LAN and present information to the user via wireless networks. We implemented an experimental system and measured overheads for distributed voting. We found that the experimental system had high dependability and sufficient responsiveness for supporting pedestrians.

キーワード: 視覚障害者移動支援システム, ディペンダブルシステム, 分散多数決冗長方式

Keywords: Walking-support system for visually impaired people, Dependable systems, Distributed voting redundancy

1. はじめに

視覚障害者移動支援システムは、視覚障害者に目的地までの経路や周辺の施設情報を案内し、屋外での安全な移動を支援する。このために必要となる GPS, RFID 等を用いた自位置検出技術やネットワーク基盤に関する研究が数多く報告されている。また、環境に様々なセンサを設置し、交通や道路工事に関する情報を適時に提供する技術の研究が進められている。しかしながら、これらの要素技術の安全性、信頼性に関する研究は、ほとんど報告されていない。本稿では、視覚障害者移動支援システムのための高信頼化技術について議論する。

視覚障害者の歩行を支援する情報は、静的な情報と動的に生成される情報に分類される。静的な情報の例として、地図や施設情報などが挙げられる。動的な情報としては、ユーザ周辺の温湿度に基づく気象予測や、車両の通行の有無などが想定される。これらは、環境に設置されたセンサから得られた信号を情報処理することによって生成される。本研究では、特に重要性の高い情報として、車両の通行のようなユーザの危険の有無に関する情報の高信頼化技

術を提案する。

情報システムの信頼性向上技術は、ディペンダビリティ技術と総称される⁽¹⁾。ディペンダビリティは、冗長と分散の2つのパラダイムによって実現される。冗長手法は、システムに必要な最低限の構成要素に加えて、これらの故障に備えた追加的な要素を組み込む手法である。また、システムの構成要素を地理的に分散して配置することで、電源の故障などの共通モード故障の影響を低減できる。

本研究では、冗長手法の1つである多数決冗長方式に分散手法を組み合わせ、視覚障害者移動支援システムを高信頼化する技術を開発した。具体的には、環境に同一の事象を監視する複数のセンサを設置し、これらのセンサの出力を多数決することで信頼性の向上を図る。屋外に複数のセンサを設置する場合、これらの間の距離が離れている場合が考えられる。このため、各センサをネットワークに接続し、情報の交換を行う。このためのネットワークには、既に広く普及しているインターネット技術を用いた LAN を採用する。後述するように、ネットワークを介した多数決には、故障や遅延に伴う問題が存在する⁽²⁾。本研究では、通信遅延の上限が定められる有線 LAN を無線 LAN と組み合わせることでこれに対応した。

ディペンダブルシステムの実現は、通常、追加的なコストを必要とする。このため、ディペンダビリティ技術は、

* IT グループ
** エレクトロニクスグループ
*** 城南支所

コストと障害の重大性のトレードオフを考慮して選択される必要がある。視覚障害者移動支援システムでは、ユーザにリアルタイムに情報を提供することが求められる。また、ユーザの判断を誤らせないように正確な情報を提供することが重要である。このようなリアルタイム性、正確性は、視覚障害者移動支援システムに本質的に重要であり、通常の情報システムに比べて、より高度なディペンダビリティが求められると言える。このため、本研究では、高度なディペンダビリティを実現する多数決冗長手法を基本として採用し、既存のネットワーク技術を応用することでコストの低減を試みている。

本稿の構成は、以下の通りである。2節では、関連する研究について概略を述べる。3節は、本研究で提案する分散多数決冗長手法について説明する。提案手法の試験実装を行った。4節では、この試験実装について述べ、試験実装を用いた実験の結果を報告する。5節は本稿のまとめを与える。

2. 関連研究

2.1 分散システムと故障モデル

一般に分散システムは、複数のプロセスとこれらを結ぶネットワークによって構成される。プロセスは、アルゴリズムを実行する主体であり、システム内で一意に識別できる。ネットワークは、各プロセスをどのように結ぶかによって様々なトポロジをとりうる。本稿では、ネットワークは論理的にメッシュ構造をとり、各プロセスは任意の他プロセスと通信できるものとする。

本稿では、プロセスの故障モデルとしてビザンチン故障を仮定する。ビザンチン故障は、プロセスが故障の影響で任意の振る舞いをするような故障モデルである。プロセスは故障によって、一切の動作を停止する場合もあるが、誤った、または正しい出力を行う場合もある。また、ネットワークも任意の故障を生じる可能性があるものとする。ただし、ユーザはプロセスの故障とネットワークの故障を区別できない。

2.2 多数決冗長方式

多数決冗長方式は、複数のプロセスが同一のタスクを実行し、その結果を多数決することで誤りをマスクする手法である。 N 個のプロセスから成る分散システムを N プロセスシステムと呼ぶ。 N プロセスシステムでは、多数決によって $(N/2-1)$ 個のプロセスの故障をマスクできる。冗長度が2、すなわち2個のプロセスで多数決を行う場合は、誤りを検出することはできるが、これをマスクすることはできない。2プロセスシステムで誤りが検出された場合、通常、両方のプロセスがタスクを再実行する。このため、リアルタイム性が要求される応用では、即時に誤りを訂正できる $N \geq 3$ の多数決冗長システムが用いられる。冗長度の増加は、コストの増加に直接影響するため、 $N=3$ としたシステムが多く用いられている。このようなシステムをTriple Modular Redundancy (TMR) システムと呼ぶ。TMRシステムは、主に航空機や宇宙機、列車などの制御に用いられてきた⁽³⁾⁽⁴⁾。

従来のTMRシステムは、通常、特別なハードウェアによって構成されたため、通常のシステムに比べて非常に高いコストを要する。Pradhanらは、マルチプロセッサシステム上で、通常時は2個のプロセスで動作し、故障発生時のみ3個のプロセスを使用するシステム構成手法を提案した⁽⁵⁾。このシステムでは、平均的なシステムの冗長度は3未満であり、期待コストを低減できる。また、多数決冗長システムに時間冗長の概念を導入することで、2プロセスシステムで誤りマスクを可能とする手法も提案されている⁽⁶⁾。これらの手法では、通常実行時はTMRシステムと同等の性能を示すが、誤りが発生すると再計算を行うため、性能が低下する。このため、システムの冗長度に制約があり、TMRシステムよりもリアルタイム性が要求されない応用に適している。

前述したように、視覚障害者の歩行支援にはリアルタイム性が要求されるため、提案手法では常に3個のプロセスを動作させ、多数決を行う。一方で、専用のハードウェアを用いず、広く普及している組込み機器とインターネット技術を応用することで、追加的なコストの発生を抑える。

2.3 分散多数決冗長方式

分散環境における多数決は、分散合意問題に帰着される。分散合意問題は、システム内の各プロセスがそれぞれ独自に0または1のいずれかの値を提案し、正常な全プロセスがどちらかの値に合意するような問題を言う。非同期分散システムにおいてプロセスまたはネットワークに故障が発生しうる場合、分散合意問題を解く決定性アルゴリズムは存在しないことが示されている⁽²⁾。このため、現実的なシステムでは、一定の制約を設けて分散合意問題を解くことが多い。多くの非同期分散システムで用いられている代表的な手法として、ハートビートがある。正常なプロセスは、定期的に他プロセスにメッセージを送信する。このメッセージが一定時間以上受信されない場合、プロセスが故障によって停止している確率が高いと考えられる。本研究でもセンサノードの故障停止の検出にハートビートを用いている。

誤りが検出されたプロセスは、回復処理を行う。固定故障に対しては、機器の交換などを必要とする場合がある。本研究では、一時故障が生じたプロセスは、一定時間後に正常状態に自動復帰すると仮定する。

3. 提案手法

本稿では、図1に示すような構成の視覚障害者移動支援システムについて議論する。システムのユーザである視覚障害者は携帯型の端末を持ち、無線通信を介して支援情報を取得する。携帯端末は、支援情報を音声や振動などの形態で再生する。センサノードは、センサと計算機から構成され、センサの出力信号を情報処理してユーザに有用な動的情報を生成する。

各センサノードは、お互いに一定の距離をおいて設置される。このようにすることで、すべてのセンサノードが局所的な温度の上昇や電磁ノイズの影響を同時に受ける可能性を低減することができる。提案手法を適用したシステム

では、3個のセンサノード S_1, S_2, S_3 を1組として設置する。3個のセンサノードは同一の地点を監視し、多数決によって誤りのマスクを行う。

センサノード同士は有線LANで接続する。この有線LANは、センサノード同士の通信に専用として用いる。有線LANはルータを含まず、必要に応じてリピータだけを含む。このため、有線LANを介したセンサノード同士の通信では、通信遅延の上限 D を定数として見積もることができる。

3個のセンサノードは、有線LANを介して時刻同期アルゴリズムを実行し、緩やかに時計を同期する。本研究では、インターネット上の時刻同期プロトコルとして広く利用されているNTP⁽⁷⁾を用いた。ここで、ある時点における各センサノードの時刻の差の最大値が、平均して定数 δ であると仮定する。通常、 δ は約 $500\mu\text{s}$ 程度と考えられる。

図2にセンサノードの分散アルゴリズムを示す。センサノードは一定時間 T_S ごとにセンシングと情報処理を行う。この時間間隔 T_S をセンシング間隔と呼ぶ。センサノード S_i は、時刻 t におけるセンサ出力の情報処理を終えると、処理の結果 $x_{t,i}$ とタイムスタンプ t を含む情報メッセージ $M_{t,i}$ を他ノードに送信する。情報メッセージを受信したノードは、時刻 t の結果 $x_{t,k}$ ($k=1, 2, 3$) のうち2つ以上を保持していれば多数決を行い、結果として $v_t \equiv \text{maj}(x_{t,1}, x_{t,2}, x_{t,3})$ を得る。ここで、 $\text{maj}(\cdot)$ は多数決関数であり、 $x_{t,1}, x_{t,2}, x_{t,3}$ の値のうち過半数を占めるものを与える。多数決が成功した場合、 S_i が保持しているすべての $x_{t,k}$ と v_t 、および時刻 t を含む情報メッセージを生成し、ユーザの携帯端末に送信する。

各センサノードは、一定時間 T_H ごとにハートビートと呼ばれるメッセージを他のセンサノードに送信する。各ノードは、どのノードが故障と考えられるかを示す集合 SUSPECT を管理する。センサノード S_i ($i=1, 2, 3$) は、 S_j ($i \neq j$) から l 番目のハートビート H_l を受信後、 $T+D+\delta$ 時間以内に次のハートビート H_{l+1} を受信できなければ、 S_j が故障しているものとみなし、 SUSPECT に S_j を追加する。また、 S_i が保持するすべての $x_{t,k}$ と時刻 t を含む情報メッセージを生

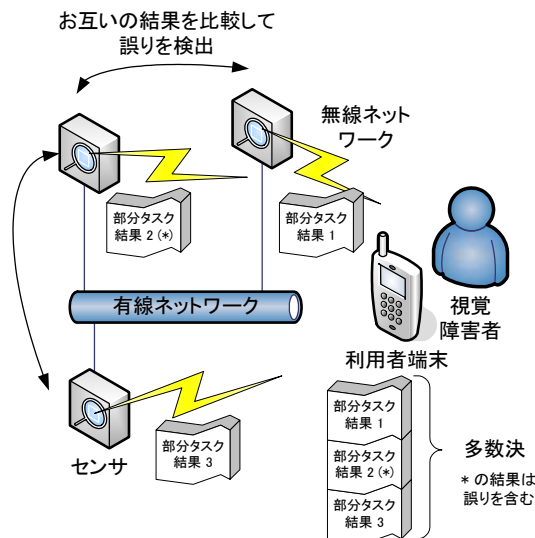


図1. 視覚障害者移動支援システムの構成

```

t = 0; /* local clock value */
SURVIV = ∅ ; SUSPECT = {S1, S2, S3};
X(·) = ∅ ;

vote(τ) {
  if (|X(τ)| < 2) return false;
  if (|X(τ)| = 2)
    if (x_{τ,i}=x_{τ,j} | x_{τ,i}, x_{τ,j} ∈ X(τ)) { v_τ = x_{τ,i}; return true; }
    else return false;
  if (x_{τ,1} = x_{τ,2} or x_{τ,2} = x_{τ,3} or x_{τ,3} = x_{τ,1})
    { v_τ = maj(x_{τ,1}, x_{τ,2}, x_{τ,3}); return true; }
  return false;
}

every T_S {
  t = t+1;
  y = sensor output;
  x_{t,myid} = process_sensor_output(y);
  X(t) = X(t) ∪ x_{t,myid};
  if (vote(t)) M = information_message(t, X(t), v_t);
  else M = information_message(t, X(t));
  send M to other sensor nodes;
}

every T_H {
  send heartbeat to other sensor nodes;
  SUSPECT = {S1, S2, S3} - SURVIV;
  SURVIV = ∅ ;
  if (!vote(X(t))) {
    M = information_message(t, X(t));
    send M to user terminal;
  }
}

on receiving information message M_{t,k} {
  X(τ) = X(τ) ∪ x_{τ,j} (x_{τ,j} ∈ X(τ) in M_{t,k});
  if (vote(τ)) {
    M = information_message(τ, X(τ), v_τ);
    send M to user terminal;
  }
}

on receiving heartbeat from S_j { SURVIV = SURVIV ∪ S_j;

```

図2. センサノードの分散アルゴリズム

```

X(·) = ∅ ;
on receiving information message M_{t,k} {
  for each x_{t,j} included in M_{t,k} { X(t) = (X(t) ∪ x_{t,j}) }
  v = vote(t);
  if ((vote failed) or (M_{t,k} has v_t and v ≠ v_t))
    warn user on a system trouble;
  else if (v means dangerous)
    warn user of a danger;
}

```

図3. ユーザ端末の多数決アルゴリズム

成し、携帯端末に送信する。センサノードにおいて、これらのアルゴリズムの実行に要する時間を T_V とする。

携帯端末がセンサノードと通信可能な位置まで近づくと、情報メッセージが受信される。携帯端末は、 L 個の情報メッセージ $M_{(L-1),k}, M_{(L-2),k}, \dots, M_{0,k}$ を受信し、これらの到着間隔の最大値 T_W を求める。以後の通信では、 T_W を平均的な無線通信遅延と見なし、これを用いて障害の検知を行う。

ユーザの携帯端末が定常状態で実行する多数決アルゴリズムを図3に示す。携帯端末は、情報メッセージ $M_{i,k}$ を2つ以上受信するとこれらの中で多数決を行う。 $M_{i,k}$ がセンサノードによる多数決の結果値 v_i を含んでいる場合は、自身の多数決結果と v_i が一致することを確認し、不一致の場合ユーザに警告を行う。また、 $M_{i-1,k}$ の受信後、 αT_W 時間待っても v_i を含む情報メッセージが受信されない場合、障害が発生したと見なしユーザに警告を行う。ただし、 α は定数とする。提案手法は、表1のような障害に対して、サービスの継続、またはユーザへの警告を行うことができる。

4. 数値例と考察

提案アルゴリズムを市販の組込み Linux 機と PDA を用いて試験的に実装した。実装には C++ 言語を用いた。センサノードは、ハートビートと情報メッセージの2種のメッセージを扱うが、これらを統合して1つのメッセージにまとめることで、ネットワーク帯域の効率的な利用が可能である。試験実装では、センシング間隔 T_S を十分短くすることで、情報メッセージにハートビートの役割を兼ねさせた。

試験実装システムの1つのセンサノードに意図的に誤りを挿入し、これをマスクできることを確認した。また、ネットワーク・エミュレータを用いて通信遅延を発生させ、携帯端末が警告を発することを確認した。

図4は、高々1つのセンサノードに誤りが発生する場合において、ユーザ端末に多数決結果 v_i を含む情報メッセージが受信されるまでの所要時間を示している。横軸は、センシング間隔 $T_S (=T_H)$ を示す。図から多数決による遅延は、 T_S が非常に短い、または長い場合に大きくなるのが分かる。 $T_S = 1$ のとき、最大所要時間は150ms程度である。ユーザの歩行速度を5km/hとし、センサノードにおける情報処理に500ms必要であると仮定すると、これらの合計時間の間にユーザが進む距離は約1mである。このことから、試験

表1. 提案手法の障害への対応

障害または誤り	対応
1つ以下のセンサノードの故障停止または誤り	多数決によって $T_V + D$ 時間で訂正できる
2つ以上のセンサノードの誤り	多数決によって $T_V + D$ 時間で誤りを検出し、警告できる
2つ以上のセンサノードの故障停止	$T_H + D$ 時間で検出し、警告できる
有線 LAN の障害	$T_H + D$ 時間で検出し、警告できる
無線 LAN の障害	αT_W 時間で検出し、警告できる

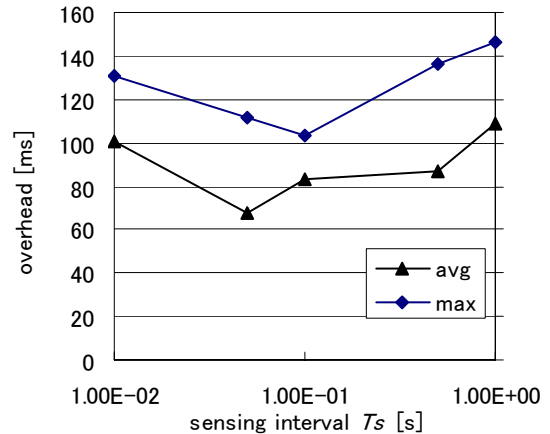


図4. 試験実装の多数決所要時間

高々1つのセンサノードに誤りが生じる際の多数決所要時間の平均と最大値 ($T_S = T_H$, $T_V = 50\text{ms}$, $D = 50\text{ms}$, $\delta = 500\mu\text{s}$, $\alpha = 2$)

実装は、歩行者支援に十分な応答性を持つと考えられる。

5. まとめ

本研究では、視覚障害者移動支援システムを高信頼化する分散多数決冗長手法を提案し、試験実装を行った。実験の結果、提案手法は多数決によって単一の誤りをマスクできること、通信遅延が発生した際にも安全側に処理を移せることが確認された。また、多数決の所要時間は歩行速度に比べて十分短いことが確かめられた。

提案手法において、ユーザの持つ携帯型端末は、単一故障発生点 (single point of failure) となりうる。すなわち、センサノードは冗長化によって故障に耐えられるが、携帯端末が故障するとそのユーザはサービスを受けられない。これは、ユーザが特別な装置を持つ必要があるシステムの本質的な問題であると考えられる。環境側にスピーカを設置し音声情報を再生するなどの方法を併用することで改善できる可能性があるが、これは今後の課題である。

(平成18年10月25日受付, 平成18年12月4日再受付)

文 献

- (1) 米田友洋, 梶原誠司, 土屋達弘: ディペンダブルシステム, オーム社 (2005)
- (2) Fischer, et al.: "Impossibility of Distributed Consensus with One Faulty Process," J. ACM, Vol.32, No.2 pp.374-382 (1985)
- (3) A. Hopkins, T. Smith, J. Lala: "FTMP—A Highly Reliable Fault Tolerant Multiprocessor for Aircraft," Proc. IEEE, Vol.66, No.10 pp.1221-1239 (1978)
- (4) J. H. Wensley, L. Lamport, J. Goldberg, M. W. Green, K. N. Levitt, P. M. Melliar-Smith, R. E. Shostak, and C. B. Weinstock: "SIFT: Design and Analysis of a Fault-Tolerant Computer for Aircraft Control," Proc. IEEE, Vol.66, No.10 pp.1240-1255 (1978)
- (5) D. K. Pradhan and N. H. Vaidya: "Roll-Forward Checkpointing Scheme: A Novel Fault-Tolerant Architecture," IEEE Trans. Comput., Vol.43, No.10 pp.1163-1174 (1994)
- (6) 大原衛, 新井雅之, 福本聡, 岩崎一彦: 「部分再試行による多数決冗長方式」, 電子情報通信学会技術研究報告, DC2003-102, pp. 73-78 (2004)
- (7) D. L. Mills: "Network Time Protocol (Version 3) Specification, Implementation and Analysis," RFC1305 (1992)

論文

PIC マイコンのエミュレータ&ロジックアナライザ開発

森 久直* 乾 剛** 松原 正彦***

Development of an Emulator and Logic Analyzer for PIC

Hisanao Mori*, Takeshi Inui**, Masahiko Matsubara***

There is need for an emulator for PIC(Peripheral Interface Controller) which can understand the execution process of programs in the C language. So, we developed an emulator which has standard functions and logic analyzer function. The emulator was designed with VHDL (Very high speed IC Hardware Description Language), and it was implemented in an FPGA (Field Programmable Gate Array). Supported PIC types are PIC16F84A, PIC16F876, and PIC16F877.

キーワード: エミュレータ, ロジックアナライザ, FPGA, VHDL, C

Keywords: Emulator, Logic analyzer, FPGA, VHDL, C

1. 背景と目的

PIC は、メインとなるプロセッサの機能を分散して周辺機器の制御を行うために開発されたコントローラである。そして、小型かつ省電力であり、メモリやタイマ、アナログ入力などの周辺モジュールを持ち、コンパクトな制御回路を開発できる。性能的にもマイコンに近い。そのため、現在ではバーコードリーダーやIC タグリーダー、ブラインド制御器など、様々な機器に組込んで利用されている。8bit マイコン市場では2002年の数量ベースで世界第1位の出荷数を達成しており⁽¹⁾、PIC は世界中で広く採用されている。

一方で、このような応用製品を効率よく開発するためには、エミュレータが必要である。しかし、市販されているエミュレータは高額なため、中小企業での導入は少ない。また、現存するエミュレータでは、書き込まれたプログラムの実行経過について、蓄積したアドレスと命令コードを解析し、その解析結果をC言語ソースコードで一括して表示するロジックアナライザの機能などが不足している。

そこで今回は、従来のエミュレータが持つ機能の他にロジックアナライザの機能を付加すると共に、1チップのFPGAを採用することで、安価で、複数の種類のPICに対応できるエミュレータを開発する。

2. 開発内容

平成16年度の共同開発研究で開発したPIC16F84A対応版のエミュレータ⁽²⁾⁽³⁾の高機能化を行い、PICの上位デバイスであるPIC16F876とPIC16F877⁽⁴⁾に対応させた。高機能化の内容は、メモリ容量増加に伴うPICプロセッサコアのカスタマイズ、タイマ、CCP(キャプチャ、コンペア、パルス幅変調)モジュール、シリアルコントローラ、A/Dコンバータの実装、デバッガのカスタマイズおよびGUI化である。

回路設計は全てVHDL(回路記述言語)により行った。

2.1 エミュレータ 開発済みのエミュレータ(PIC16F84A対応)では、プログラムメモリの容量が1K×14bitである。しかし、PIC16F876とPIC16F877では、プログラムメモリの容量が8K×14bitと増加する。そこで、ユーザーのプログラムを書き込むメモリ領域のメモリ容量を8K×14bitとし、デバッガを書き込むメモリ領域のメモリ容量を1K×14bitとした。そして、この二つのメモリ領域にアクセスするために、アドレスの長さを従来の13bitから14bitにした。具体的な構成は、図1のようになる。

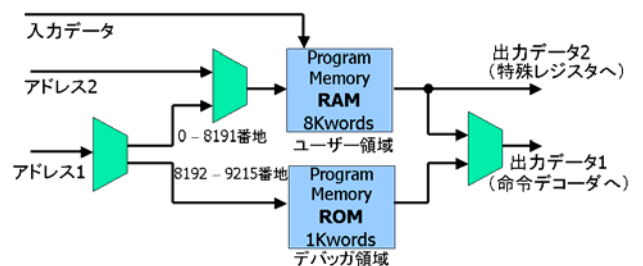


図1. プログラムメモリの構成

* ITグループ

** 東京都水道局 東村山浄水管理事務所 (前ITグループ)

*** 三鷹電工所

アドレス線は、アドレス1とアドレス2がある。RAMまたはROM内のプログラムを実行する時はアドレス1が使用され、アドレス1の値が0番地から8191番地の場合はRAM、8192番地から9215番地の場合はROMにアクセスする。そして、プログラムメモリから読み出されたデータは、出力データ1として命令デコーダに出力される。RAMに制御プログラムを書き込む時は、アドレス2や入力データという信号線が使用される。

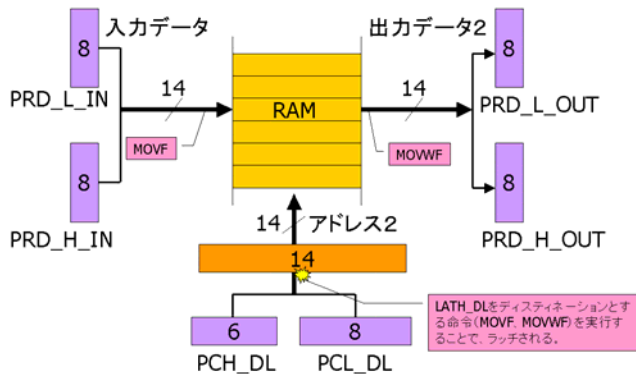


図2. プログラムメモリ用の特殊レジスタ

アドレス2と入力データ、出力データ2は、図2に示す6つの特殊レジスタに接続されている。PIC16F84A 対応のエミュレータでは、プログラムメモリにアクセスするアドレスの信号が13bitであったが、PIC16F876およびPIC16F877ではメモリ容量の増加に伴い、アドレスの信号が14bitとなる。そこで、図2に示すようにPCH_DLのデータ長を1bit増やし、6bitにする。「PRD_L_IN」、「PRD_H_IN」にはRAMへ書き込むデータを、「PRD_L_OUT」、「PRD_H_OUT」にはRAMから読み出したデータを書き込む。「PCH_DL」、「PCL_DL」にはアドレスを書き込む。そして、これら6つの特殊レジスタは、「File Registers」と呼ばれるレジスタ群の中にある。

アプリケーションから、このプログラムメモリにアクセスするときは、既存の命令コードを使用し、ディスティネーションにダミーとなる特殊レジスタ(LATH_DL)を指定することで可能である。

RAMに書き込むときは、「MOVF LATH_DL」と書き、RAMから読み出すときは、「MOVWF LATH_DL」と書く。

PIC16F84Aの特殊レジスタは、TMR0やPORTA、EEDATAなど15種類のみであった。しかし、PIC16F876とPIC16F877では、タイマ1、タイマ2、CCPモジュール、シリアルコントローラ、A/Dコンバータ、を実装している。そして、これらのモジュールを制御するための特殊レジスタが更に増加し、54種類になる。そのため、必要な特殊レジスタを追加した。

また、デバッガに必要となる特殊レジスタについては、PIC16F876とPIC16F877の仕様書において未使用になっている部分に割り当てた。具体的には、表1ようになる。

PIC16F84Aに対応したエミュレータを、PIC16F876とPIC16F877に対応するために、アドレスのビット長を13bitから

表1. デバッガ用特殊レジスタの割り当てアドレス

レジスタ名	取扱データの種類の	アドレス
RCREG	シリアル通信 受信データ(デバッガ用)	8F
TXREG	シリアル通信 送信データ(デバッガ用)	90
COMSTAT	シリアル通信 ステータス(デバッガ用)	95
PRD_L_IN	プログラムメモリ書込データ(下位)	96
PRD_H_IN	プログラムメモリ書込データ(上位)	97
PRD_L_OUT	プログラムメモリ読出データ(下位)	9A
PRD_H_OUT	プログラムメモリ読出データ(上位)	9B
PCH_DL	プログラムメモリアドレス(上位)	9C
PCL_DL	プログラムメモリアドレス(下位)	9D
LATH_DL	プログラムメモリアクセス ダミーデータ	105
ADR_STA_L	ロジックアナライザ開始アドレス(下位)	107
ADR_STA_H	ロジックアナライザ開始アドレス(上位)	108
ADR_STP_L	ロジックアナライザ終了アドレス(下位)	109
ADR_STP_H	ロジックアナライザ終了アドレス(上位)	185
LGA_STAT	ロジックアナライザ ステータス	187
PCL_VAL	プログラムカウンタ(下位)の退避データ	188
PCH_VAL	プログラムカウンタ(上位)の退避データ	189
WSAV	ワーキングレジスタの退避データ	18E
STATUSSAV	PICのステータスの退避データ	18F
STACKL_SAV	スタック(下位)の退避データ	FB
STACKH_SAV	スタック(上位)の退避データ	FC

14bitにする事は既に前述した通りである。そして、そのようなアドレスのビット長の拡張により、デバッガに対応した命令拡張が必要になる。

プログラムの途中で停止させるブレイクポイント (BP) 実行では、停止させる命令コードに対して、「GOTO address (11bit)」という命令コードを上書きする。addressはモニタープログラムの先頭アドレスである。これにより、BPを設定した命令コードが実行された後は、モニタープログラムへ分岐する。そして、モニタープログラムに分岐する前の各種レジスタの内容を確認する。ここで、注意すべきことは、モニタープログラムへ分岐するコードは1行でなければならないということである。

PIC16F84A対応時は、ユーザー領域とデバッガ領域共に、1Kword (10bit)であるため、アドレスは11bit(最上位ビットはユーザー領域とデバッガ領域の選択ビット)必要であり、ちょうど「GOTO address (11bit)」という1行のコードで済ませることができる。しかし、PIC16F876とPIC16F877では、アドレスが14bit必要となり、これまでの方法が使用できなくなってしまう。そこで、新規に命令「GOTO_MTR」を追加することにした。

GOTO_MTRのオペコードは、「00000000000001」(2進数)であり、これを実行すると、直前のプログラムカウンタを退避させ、「10000000000000」(2進数)に分岐する。もし、GOTO_MTR実行時の分岐先のアドレス値を変更する場合は、PICプロセッサコアのVHDLソースを変更する。

この命令の使用例は、次のようになる(図3)。

- 1) ブレイクポイント (BP)を設定する行の命令コードを退避させ、そこにGOTO_MTRを上書きする。
- 2) GOTO_MTRの実行により、プログラムカウンタ値の退避とMonitorProgramへの分岐を行う。そこで、ユーザーのプログラムが停止する。
- 3) その後、退避させておいた命令コードを元に戻し、逆アセンブル表示や、レジスタ参照等の処理を実行する。

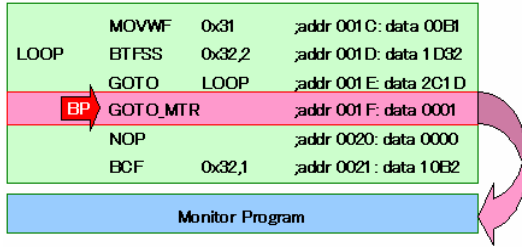


図3. GOTO_MTRの使用例

PIC プロセッサコアの周辺モジュールである、タイマ1、タイマ2、CCPモジュール、シリアルコントローラは、PICの開発元であるMicrochip社から出ているデータシートの仕様に準拠して設計した。

A/Dコンバータについては、データシートの仕様に準拠せず、機能を制約して設計した。PIC16F876、PIC16F877に実装されているA/Dコンバータは逐次比較型であり、10ビットの分解能および8チャンネルのポートをもつ。A/Dコンバータの設計においては、ユーザーがA/Dコンバータの全てのチャンネルを使用することは稀であると判断し、当該エミュレータでは3チャンネルをサポートし、分解能は8ビットとする。そして、A/Dコンバータの精度を向上させるために、本来の逐次比較型から $\Delta\Sigma$ 型に変更する。 $\Delta\Sigma$ 型は、回路が簡易であり、最大24ビットの高分解能を得ることができる。図4は開発したA/Dコンバータの回路図である。A/Dコンバータは、主に加算回路、積分器、量子化器から成る $\Delta\Sigma$ 変調器と、デシメーション・フィルタで構成され、 $\Delta\Sigma$ 変調器をオペアンプと汎用ロジックIC等で設計し、ローパス・フィルタとデータ間引き器の機能をもつ回路のデシメーション・フィルタを、10MHzのクロック信号生成回路と共にFPGAの中に実現した。この回路の出力結果は、特殊レジスタのADRESLレジスタに保存される。また、A/D変換が終了すると、ADCON0レジスタの2ビット目のGO/DONEがクリアされ、PIR1レジスタの6ビット目の割込み要求フラグビットADIFがセットされる。

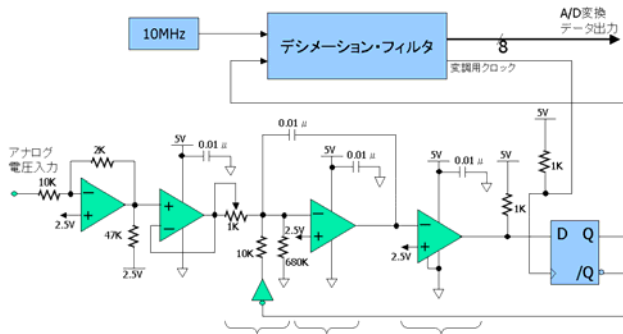


図4. $\Delta\Sigma$ 型A/Dコンバータの回路図

2.2 ロジックアナライザ PICはプログラム用のROMをデバイスに内蔵しているため、ROMのアドレスと命令コードを電気信号として取り出せない。そのため、波形入力形ロジックアナライザが使用不可である。一方で、開発言語がアセンブラの場合は、PICメーカーのツールでプログラムの実行順をソフトウェア的にシミュレーションできる。し

かし、開発言語がC言語になったとき、PICメーカーのツールではシミュレーションできない。そこで、プログラムソースコードの実行順を言語レベルでデバッグ及び解析するロジックアナライザが必須となる。

この機能を実現するために、プログラムを実行したときに、アドレスと命令コードを出力するようにPICの内部構造をカスタマイズした。そして、出力されたアドレスと命令コードをメモリにストックするための制御回路と、メモリにストックされた内容をシリアル送信するための制御回路を設計した。この制御回路では、開始アドレスと停止アドレスを設定することにより、そのアドレス間の命令コードをメモリにストックすることができる。また、ロジックアナライザの制御は、PICプロセッサの内部に新規に設置する特殊レジスタにより行う。

2.3 デバッガ

エミュレータは、プログラムの開発を効率よく行うための種々のデバッグ処理を、パソコン側からのコマンドによって行う。そのときに、デバッガというソフトウェア・ツールが必須となる。そこで、プログラムのデバッグに必要となる主な機能（プログラムファイルのロード、メモリ内容の表示、プログラム実行など）をサポートするデバッガのプロトタイプ版（MS-DOS上で動作するタイプ）を開発した。デバッガの開発に当たっては、デバッグ処理のほとんどをパソコン側で行うようにし、エミュレータ側での処理を少なくするように配慮した。即ち、デバッガを分割配置し、通信回線（RS232C）で接続し、両者の協調動作として各種機能を実現させた（図5）。これにより、殆どの処理をパソコン側が負い、エミュレータ側ではわずかに3種の基本コマンド（メモリの読み込み、書き込み、ステータス情報の通信）の処理で済ませることが可能になり、エミュレータ側の負荷を軽減させることが出来た。

また、ロジックアナライザの制御を行うために、開始アドレスと終了アドレスを指定する「A」コマンドを新たに用意し、アプリケーション上でロジックアナライザのアドレス範囲を指定できるようにした。100番地から107番地までのプログラム動作を解析したい場合は、「A 100, 107」とコマンドを打ってから、「G」コマンドでプログラムを実行することにより、指定したアドレス範囲の実行経過をロジックアナライザ内部のメモリに蓄積し、シリアル送信できる。

また、MS-DOSプロンプト上のコマンドラインによる操作よりも、Windows上のGUI操作の方が容易であることから、最後にデバッガのGUI化を行った。

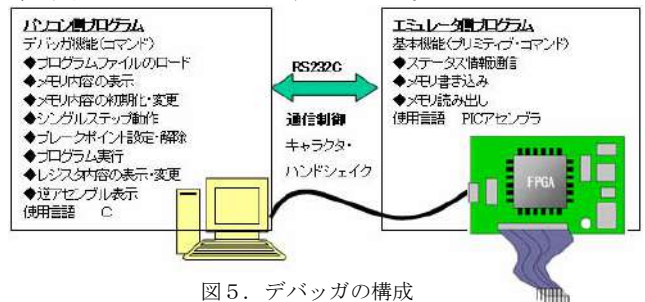


図5. デバッガの構成

3. 動作検証の結果

PIC16F876 と PIC16F877 に対応するために、プロセッサコアの拡張と、タイマ等の設計を VHDL で行った。そして、個々の回路について、FPGA ボードを用いて動作検証を行い、正常動作を確認した。その後、全ての回路を統合し、エミュレータとしての動作検証を行った。

PIC16F876 と PIC16F877 に対応したエミュレータを開発する際に拡張した PIC プロセッサコア、および機能追加したタイマ、CCP モジュール等の動作を同時に確認するためのプログラムを C 言語で作成した。そして、一般的に使用されている C コンパイラ (CCS 社) と、統合開発環境 MPLAB (Microchip 社) を用いて実行コード (HEX ファイル) を生成し、開発したエミュレータに書き込んで動作させた。

プログラムの内容は、①タイマ2と CCP モジュールによる PWM 制御で LED の点灯、②タイマ1による割り込み処理で LED を点灯、③カウント値の LCD 表示、④シリアル通信、である。

図6はエミュレータの動作検証を行ったときの環境である。図中の左上の FPGA ボードがエミュレータであり、右下のボードがターゲットである。そして、CCP モジュールの PWM 波形の出力先は LED①になっている。また、タイマ1による割り込み処理では LED②を3つ同時に点灯させている。シリアル通信は FPGA ボードの左上で行い、LCD はターゲットボード上のもを用いた。

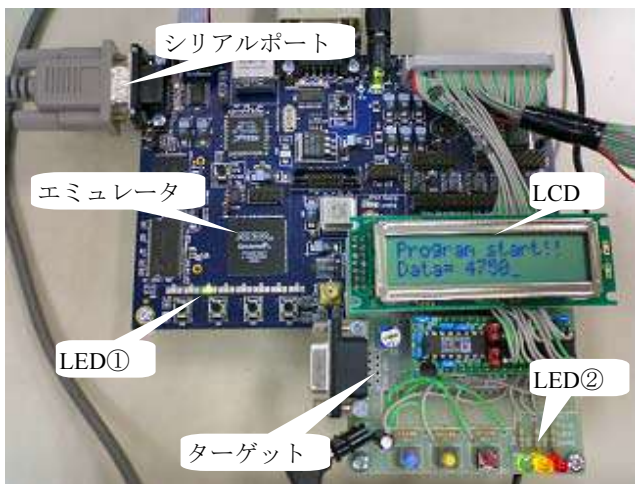


図6. 動作検証時の環境

エミュレータの機能について確認したときのプロトタイプ版デバッガの様子が図7である。「R」コマンドで先に生成した実行コード all_test.hex をエミュレータに書き込み、「BS」コマンドでブレークポイントを 193 番地と 20A 番地に設定している。その後、「G」コマンドでエミュレータを始動し、193 番地で止まったときのレジスタの状態と、エミュレータの動作を確認した。そして、その他の各種コマンドによる動作も確認した。そのコマンド一覧を、表2に示す。

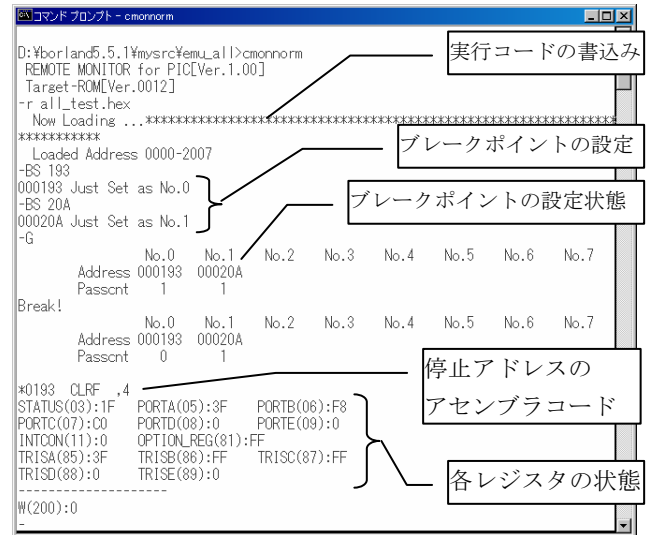


図7. デバッガの動作

表2. エミュレータのコマンド一覧

コマンド	説明
R	実行コードの書き込み
B	ブレークポイントの設定
BS	ブレークポイントの設定状態
G	エミュレータの始動
H	レジスタの書き込み
M	レジスタの読み出し
Q	エミュレータの終了

4. まとめ

PIC16F84A, PIC16F876, PIC16F877 に対応したエミュレータを FPGA により実現した。動作検証を行った結果、既存のエミュレータと同様の機能を確認した。従って、ユーザーが慣れ親しんだ C コンパイラやアセンブラなどの開発環境をそのままにして、今回開発したエミュレータを使用することができる。特に、プログラムの実行経過を C 言語ソースコード形式で出力するロジックアナライザ機能は、ユーザーのデバッグ作業の負担を軽減する効果が期待できる。更に、エミュレータの機能を VHDL で記述しているため、VHDL ソースコードを変更することにより、FPGA デバイスを変えることなく、PIC16F84A, PIC16F876, PIC16F877 以外のターゲットに柔軟に対応することが可能である。

(平成 18 年 10 月 25 日受付, 平成 18 年 11 月 28 日再受付)

文 献

- (1) Microchip Technology inc. : MICRO SOLUTIONS, (July.2003)
- (2) 産業技術連携推進会議 情報・電子部会 組込み技術研究会 : 「組込みシステム開発事例集」, 工業調査会, pp. 102-107 (2006)
- (3) 森岡澄夫 : 「HDL による高性能デジタル回路設計」, CQ 出版 (2002)
- (4) Microchip Technology inc. : PIC16F87X Data Sheet, (2001)

高鉄濃度アルミニウム合金の半溶融での金属間化合物の生成

渡部 友太郎* 佐藤 健二*

The Crystallization of Al-Fe-Si Intermetallic compound in Aluminum Alloy with High Contamination of Fe by Semi-Solid Method

Tomotaro Watanabe*, Kenji Sato*

The aluminum alloy can be made from aluminum scraps with only 3% of the energy in the case of making from bauxite which is the raw material of aluminum. Then the recycle system of aluminum alloys is developed. On the other hand, it is known that the contamination to the recycle aluminum alloys cause the crystallization of the intermetallic compound and the decrease of the strength. Especially the iron make β -phase of Al-Fe-Si intermetallic compound, which is brittle and like a plate, then it has strong influence to the elongation and the toughness of the recycle aluminum alloys.

In the present paper, the influence of the iron to the crystallization of β -phase of Al-Fe-Si intermetallic compound was ensured and the effect of addition of some metals to the crystallization of β -phase was discussed. In the case of adding manganese to the aluminum alloy, the decrease of β -phase can be observed.

Furthermore, by the semi-solid method, the specimen was prepared and its micro structure of β -phase was observed and discussed.

キーワード: アルミニウム合金, 金属間化合物, β 相, Al-Fe-Si, 鉄, リサイクル, セミソリッド

Keywords: Aluminum Alloy, intermetallic compound, β -phase, Al-Fe-Si, iron, recycle, semi-solid

1. 緒言

アルミニウム製品は、軽量性、熱および電気伝導性、加工性などの優れた特性から、自動車部品、家電製品など身の回りの製品に広く多く使われている。アルミニウム新地金を原料であるボーキサイトから製造するためには、大量の電気を消費する。一方で、アルミニウムスクラップを再溶解して再生地金を製造するために必要なエネルギーは、ボーキサイトからアルミニウム新地金を作る場合の3%のエネルギーですみ、残りの97%のエネルギーを節約することができる。このため、アルミニウム製品スクラップは他の材料と比較して価値が高く、リサイクルが進んでいる⁽¹⁾。

リサイクルされるアルミニウムは大部分が各種元素を添加されたアルミニウム合金であり、種々の成分のアルミニウム合金が混在することとなる。JIS規格では、展伸材(板材、押出材など)の不純物上限値よりも、鋳物・ダイカスト用合金の不純物上限値の方が一般に高いことから、回収されたアルミニウムスクラップは大半が鋳物やダイカスト用合金としてリサイクルされているのが現状である。

このような事情から、アルミニウムの鋳物用、ダイカスト用合金はリサイクル地金が多く(ダイカスト用アルミニウム合金はその95%がリサイクル材である。)、鉄、ケイ素、

チタンなどの不純物の蓄積により金属間化合物が晶出し、強度特性に悪影響をおよぼすことが知られている⁽²⁾。

これらの中でも、鉄(Fe)はボルト・ナット等に使われており、使用量が多い。鉄の混入によって、Al-Fe-Siの3元系の金属間化合物を生成する。この金属間化合物には α 相と β 相の2つの結晶構造を持ち、 α 相はChinese-script状、または、粒状に近い形で晶出し、 β 相は針状組織として晶出する。この β 相は3次元的には平板状組織であり、固くて脆い。そのため再生アルミニウム地金の伸びや靱性に悪影響を及ぼし、機械的強度に与える影響が大きいという特徴がある。アルミニウムくずの収集後、磁力選別によって分離を行っているが、鋳造・ダイカスト製品では、スタッドボルト(埋込ボルト)、鋳ぐるみ材(鋳造接合)のように、アルミニウムと鉄鋼材が一体となったものも多く、これらは磁力選別でも完全に分離することは難しく、リサイクルが進めば進むほど不純物として蓄積していくことになる。

また、鉄は第1種不純物として分類され、再溶解法では除去困難とされており⁽³⁾、完全な除去は難しく、アルミニウム合金中での挙動と製品強度に与える影響を理解しておくことが必要である。また、機械的強度への影響の大きなAl-Fe-Si 3元系金属間化合物である β 相の晶出を制御することができれば、高品位のスクラップやリサイクル地金で希釈し、不純物濃度を調整するしかなかった低品位リサイ

* 先端加工グループ

クル地金の用途拡大を図ることができる。

β 相の晶出制御方法として、(1)何らかの有効な元素を添加することにより、平板状組織の β 相ではなく、機械的強度への影響の少ない Chinese script 状、球状に近い形の α 相の晶出を促進する方法、(2) β 相ではなく、別の金属間化合物として鉄を晶出させる方法がある。

マンガン(Mn)は JIS アルミニウム合金鋳物の Al-Si 系、Al-Si-Cu 系合金に対して、Al-Fe-Mn-Si 系 4 元固溶体をつくり、 β 相の晶出を抑制すると言われている⁽²⁾。また、熊本らは、高濃度(1%)の鉄を含有する AC4B 合金へのマンガン添加による組織変化について調べ、0.5%Mn 添加によって、鋳造のままでは針状 β 相は消失しないが、半熔融温度に保持することによって、針状 β 相が溶解したと報告している⁽⁴⁾。

これまで半熔融状態での金属間化合物の成長に関する報告が無いため、鉄濃度、冷却速度による金属間化合物の晶出形態を確認し、マンガン、クロム添加による金属間化合物の晶出形態への影響を検証した。また、半熔融成形加工プロセスにおいて、添加元素の種類、半熔融状態の保持条件による、晶出形態に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料 広く使われている鋳造用アルミニウム合金 AC4C をモデルとして、固相液相共存温度範囲が広い Al-6.5%Si を基準試料とし、高周波炉により調製した。また、金属間化合物晶出への鉄濃度による影響を調べるため、基準試料に 1.0%、2.0%Fe を添加した試料を調製し、3 種類の試料を用意した。

2.2 実験方法 最初に鉄濃度による金属間化合物の晶出形態を調べるため、各試料を溶解し、鋳鉄製鋳型に鋳込み、マイクロ組織を基準材と比較した。また、凝固速度の晶出形態への影響を観察するため、図 1 に示す V ブロック黒鉛鋳型⁽⁵⁾を使用し、同一溶湯を異なる冷却速度で凝固させ、

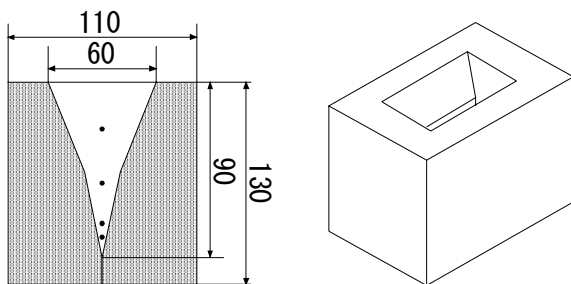


図 1 Vブロック黒鉛鋳型概略図

鋳型底から 10 mm、20 mm、45 mm、70 mm の位置の冷却曲線を測定したのち、マイクロ組織を観察した。

つぎに半熔融状態の保持温度を決定するため、黒鉛のつぼに入れた各試料を 993K まで抵抗炉によって加熱し、その後炉冷し、試料温度変化を熱電対で測定し、凝固開始温度と凝固終了温度を測定した。

添加元素の影響については、マンガン(Mn)以外にクロム(Cr)について検証した。Al-6.5%Si-2.0%Fe(基準材)に 0.2%、

0.6%マンガン、0.05%、0.2%クロムを添加した 4 種類の試料を調製し比較した。

元素添加による金属間化合物の晶出形態を調べるため、それぞれの試料を鋳鉄製鋳型に鋳込み、マイクロ組織を基準材と比較した。つぎに、それぞれの溶湯を内径 4 mm のアルミ管に吸引鋳造、切断し、 $\phi 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ の形状とし、半熔融実験の元試料とした。中央に $\phi 1 \text{ mm}$ の貫通穴をあけ、中心部に熱電対を設置し、図 2 に示す急速加熱が可能なイメージ炉により試料を加熱し、所定の保持時間後に水中に落下させ急冷した。昇温方法は、保持温度(固液共存温度)まで昇温し保持する半熔融法と、液相温度まで昇温後、保

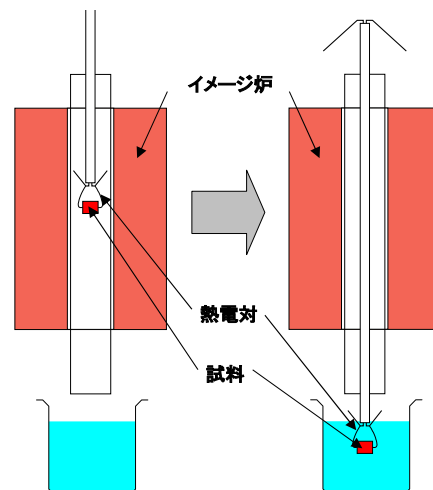


図 2 イメージ炉概略図

持温度で保持する半凝固法の 2 通りとした。また、保持時間は 60 s、600 s と 3.6 ks とした。

3. 実験結果および考察

3.1 鉄濃度および冷却速度による影響 鉄濃度による

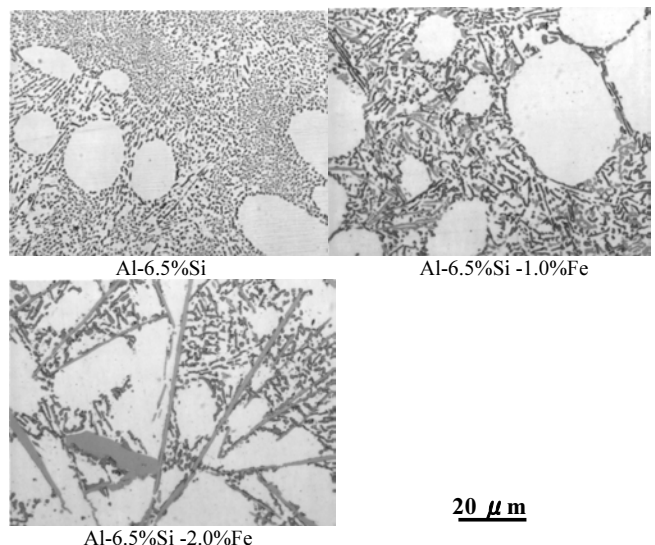


図 3 各鉄濃度における晶出形態

晶出形態への影響を図 3 に示す。鉄濃度の上昇と共に粗大な Al-Fe-Si の β 相が晶出していることが観察される。また、それぞれの組成の冷却曲線を図 4 に示す。この冷却曲線の

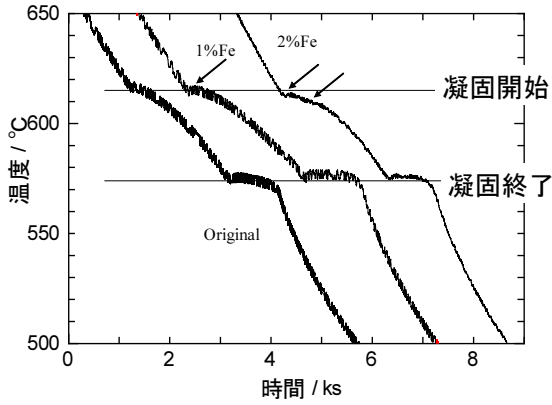


図4 鉄濃度による凝固温度への影響

矢印で示した変曲点は, 図5のAl-Fe-Si 3元状態図で1.0%Feの試料では 888K 付近から共晶温度までβ相が晶出し, 2.0%Feの試料では, ほぼ同じ温度でAlの晶出があり, その後共晶温度までβ相が晶出していることを表している。1.0%Fe 試料の初晶である Al, 2.0%Fe 試料の初晶である Al-Fe-Si のα相は晶出温度がそれぞれ次の相の晶出温度に

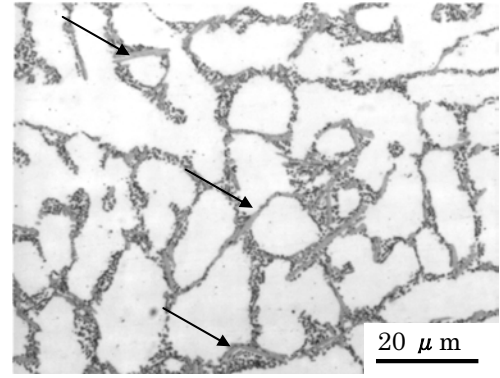


図7 Al-6.5%-2.0%Fe 合金組織(鋳型底から10 mm)

も微細化していることが分かる。一見, 下から70 mmの組織に現れるβ相が観察されないように見えるが, 図7に示すように高倍率で観察すると, 図4, 図5で示したようにβ相の晶出温度範囲が広い共晶組織にまたがる大きさのβ相が晶出していることがわかる(矢印部)。これらβ相は一つ一つは組織全体と同様に微細化されており, 粗大なβ相とはなっていないが, 1つのβ相近傍のβ相は同一方向に成長しており, 機械的強度に与える影響が大きいことになりはしない。この実験から凝固速度によってβ相を微細化できるが, 晶出を抑制することは難しいことがわかる。

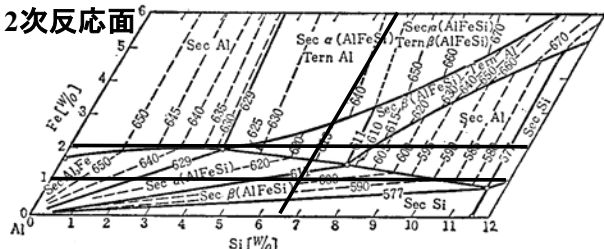
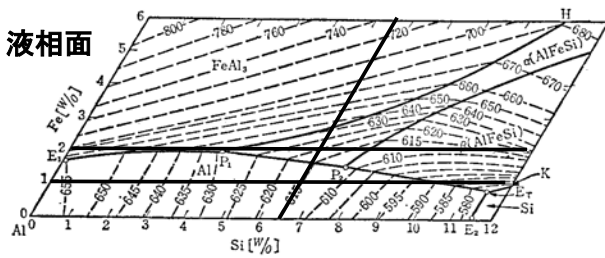


図5 Al-Fe-Si 3元状態図⁽²⁾

近いため, 冷却曲線には現れていない。この結果から, 半熔融保持温度を 863K(590°C)とした。

次に冷却速度の違いによる晶出形態への影響を図6に示す。Vブロック黒鉛鋳型の底からそれぞれ70 mm, 10 mmの位置での Al-6.5%-2.0%Fe 合金の組織である。下から10 mmの試料では, 溶湯体積に対して黒鉛鋳型との接触面積が大きいので, 70 mmの組織に比べ, 冷却速度が速く, 組織

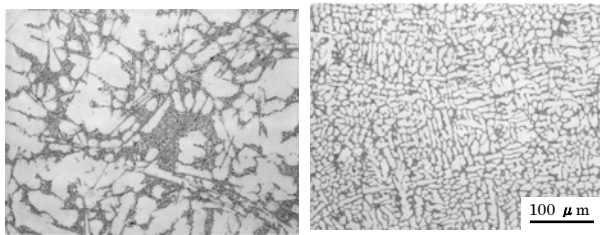


図6 冷却速度の異なる晶出形態

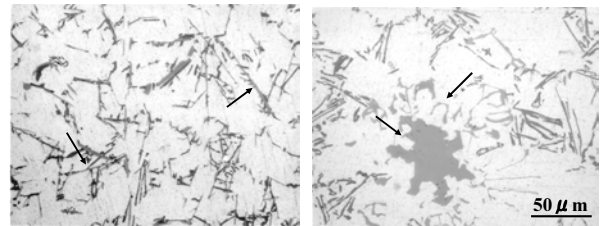


図8 添加元素による金属間化合物の晶出形態

考えられる組織の組成はエネルギー分散型分光器による簡易定量から $Al_{10}(Mn \cdot Fe)Si$ という組成になったが, これはα相に近い組成である。粗大β相は観察されず, 晶出が抑制されていることがわかる。

つぎにクロムを添加した試料を図9に示す。0.05%クロム

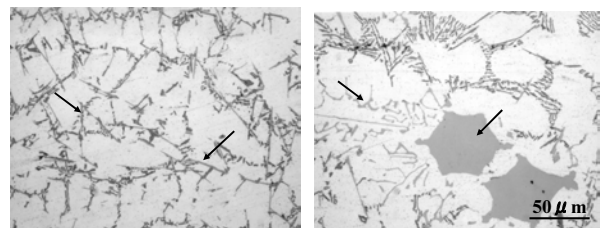


図9 添加元素による金属間化合物の晶出形態

添加では大きな変化は現れないが、0.2%クロムの添加により、マンガン 0.6%添加の場合と同様に正六角状の粗大な組織を中心として Chinese-script 状の α 相が晶出している。六角状の組織は定性分析の結果から Al-(Fe·Cr)-Si の固溶体と考える。この結果より、0.6%マンガン、あるいは 0.2%クロムを添加した試料について半熔融条件による金属間化合物の晶出形態について調べた。

3. 2 半熔融成形による晶出制御 まず、0.6%マンガンを添加した Al-6.5%Si-2.0%Fe 合金について、固液共存温度である保持温度(前述の実験より 863K)まで昇温し保持する半熔融法の結果を図 10 に示す。

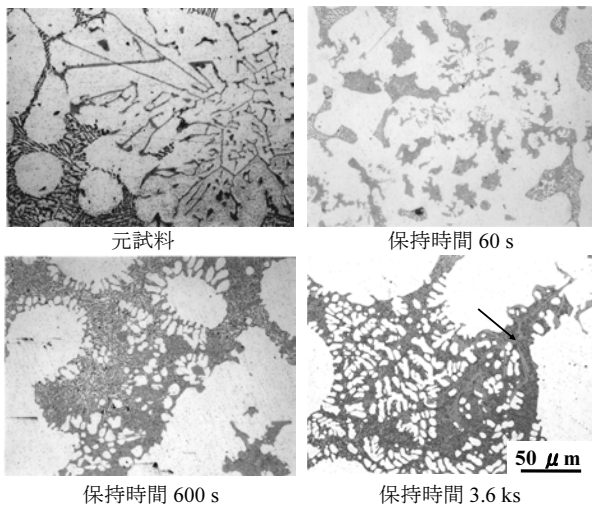


図 10 半熔融法による金属間化合物の晶出形態

半熔融法の場合、保持時間 60 s では出発試料中の粗大な Al-Fe-Si の α 相、 β 相ともに一部液相となり、分断されて小さくなるのが観察される。図中では元試料の Chinese-script 状の α 相は固液共存状態での溶融によってサイズが小さくなり、粒状の α 相が生成していることが観察される。そして、保持時間 600 s では粗大な β 相は観察されなくなり、粒状、もしくは元試料より微細な Chinese-script 状の α 相が観察される。しかし、保持時間 3.6 ks では Chinese-script 状の α 相がやや粗大になる。これは、マンガン添加により図 11 に示すように α 相の晶出温度域が下がり、 α 相の晶出が促進されたためと考える。

つぎに液相温度(903K)まで昇温後、保持温度で保持する半凝固法の結果を図 12 に示す。半凝固法の場合、保持時間 60

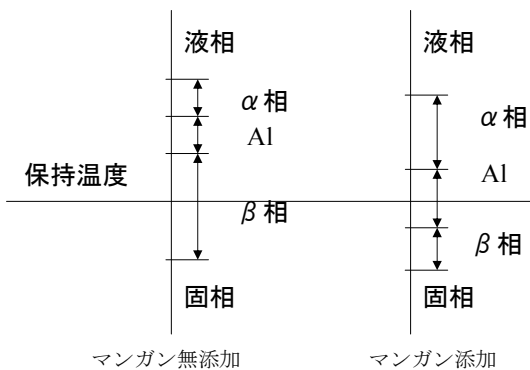


図 11 マンガン添加による各相の晶出温度の変化

s, 600 s, 3.6 ks いずれの場合も粒状の α 相(矢印部)が観察され、粗大な β 相は観察されない。これは図 11 に示すように、 β 相の晶出温度域が下がったため、 β 相晶出が急冷凝固中となったためである。また、初晶 α -Al が半熔融法に比べ、やや大きくなる傾向が観察される。これは、液相温度から固液共存温度への

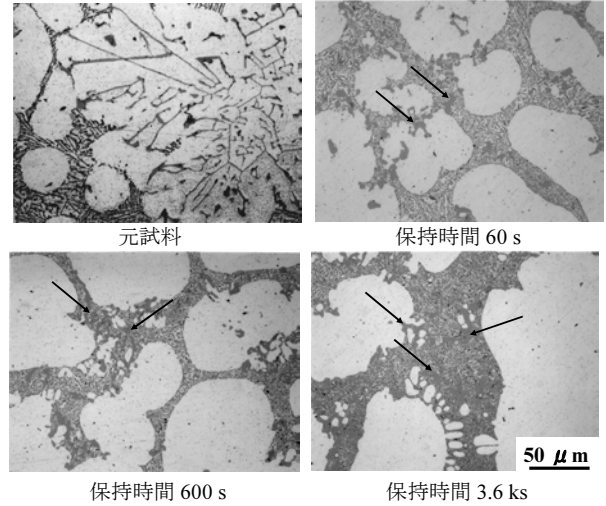


図 12 半凝固法による金属間化合物の晶出形態

冷却は炉冷であり、冷却速度が小さいために初晶 α -Al の晶出時間が長かったためと考える。

クロム添加については、半熔融法、半凝固法どちらの場合も球状の α 相が多く、Chinese-script 状の α 相が非常に少ない点以外マンガン添加と同様の効果が得られた。

4. 結言

リサイクルアルミニウムにおいて、機械的強度に影響をおよぼす Al-Fe-Si の 3 元系の金属間化合物 β 相は冷却速度によって微細化することは可能であるが、晶出を抑えることは難しい。しかし、0.6%マンガン、0.2%クロム添加によって β 相の晶出抑制が認められた。また、元素添加と半熔融法を用い、 β 相の晶出温度より高い固液共存温度で保持することにより、 α 相の晶出が促進され、 β 相の晶出温度域で急冷凝固するため、 β 相の晶出を抑制することが可能である。

(平成 18 年 10 月 24 日受付, 平成 18 年 12 月 4 日再受付)

文 献

- (1) 独立行政法人工業所有権情報・研修館：「特許流通支援チャート 一般8 アルミニウムのリサイクル技術」(2002)
- (2) 津村善重：「アルミニウム合金」, 金属通信社(1976)
- (3) 日本金属学会編：金属便覧, 丸善(1960)
- (4) 熊本和幸, 手塚裕康, 里達雄, 神尾彰彦：「高濃度の鉄を含む AC4B 合金の半熔融プロセスによる組織制御」, 第 139 回全国講演大会講演概要集, 日本鑄造工学会, 54, (2001)
- (5) 佐藤健二, 中江秀雄：「Al-5mass%Ti 合金の凝固速度の違いによる Al₃Ti の形態」, 第 130 回全国講演大会講演概要集, 日本鑄造工学会, 99, (1997)

バルク理論によるナノメニスカス架橋の挙動解析

川口 雅弘* 三尾 淳*

Application of Bulk Theory to the Nano-Meniscus Formation

Masahiro Kawaguchi*, Atsushi Mitsuo*

According to demands for downsizing of microelectromechanical systems (MEMS) applications, liquid layers to protect a surface from tribological problems have become as thin as a monolayer. Even though the thickness is molecularly thin, Quantum Mechanics such as the Molecular Dynamics method (MD) should be used to estimate or calculate a meniscus formation of liquid molecules, because the meniscus formation must be dominated by the movement of each liquid molecule. However, a simulation of the meniscus formation by using methods such as MD or Monte Carlo method (MC) take too much calculation time. In addition, this simulation time can show only early stage of the meniscus formation, so estimations of the practical phenomenon by using simulations such as MD and MC are inconvenient. In this study, the nano-meniscus formation of the film is calculated by the equations of continuity in order to make sure that the calculation of the bulk theory, which is used for the practical estimation, should be applicable to the molecularly thin liquid lubricant film. From the comparison of the calculation results with the experimental results, we can find that there are some agreements between these results. Calculation using bulk theory is very convenient for verifying the rough estimation of the practical phenomenon.

キーワード: ナノメニスカス架橋, メニスカス高さ, バルク理論, 連続の式

Keywords: Nano-meniscus, Meniscus height, Bulk theory, Equation of continuity

1. はじめに

現在, あらゆる機械要素部品の微小化に伴い, 表面保護および改質を目的とした液膜もその厚さが液体分子の大きさを無視することができないほど薄い, いわゆる分子層厚さとなってきた。このような液体超薄膜の潤滑流動特性は液膜を構成する潤滑分子の動きに大きく依存することから, その挙動は量子力学的見地から解析することが一般的である。近年, 液膜挙動解析は分子動力学法やモンテカルロ法, 粒子法などにより精力的に行われている⁽¹⁾。しかしこれらの手法は液体分子一つ一つの挙動を計算する必要があるため, 十分な計算処理能力を有するコンピュータが必要となる, 計算量が膨大となる(計算が数週間~数ヶ月にわたる), などの問題点がある。また, 模擬する現象の実表現時間が 10^{-6} ~ 10^{-12} 秒と非常に短いため, 実際の測定結果と単純に比較することが難しい。そのため, 量子力学的手法を用いた液膜設計はコスト, 時間, 結果の実用性の観点から簡便ではないといえる。一方, 連続体力学による挙動解析は非常に簡便であるが, 分子層厚さの液膜に対してバルク理論をどこまで適用できるかが重要な課題となるため, 実験結果との相関性を早急に検討する必要がある⁽²⁾。

液体超薄膜の挙動で問題視される現象の一つに, ナノメニスカス現象が上げられる^{(3)~(8)}。ハードディスクでは, 記

録ヘッドと磁気ディスクとの間にナノメニスカス架橋が形成することで, 動作時にかかる静摩擦力が負荷荷重の数倍から十数倍となるため, 装置の安定作動に大きな影響を及ぼす。筆者はこの点に着目して, 分子層厚さの液膜のナノメニスカス現象に関する実験的研究を精力的に行ってきた⁽⁹⁾。本研究では, 著者らの研究⁽⁹⁾の続報的成果として, 連続体力学に基づくナノメニスカス現象の挙動解析を行い, これまでの実験結果と照らし合わせることで分子層厚さの液膜に対するバルク理論の適用性を検討することを目的とした。

2. 実験概要

ナノメニスカス架橋は, 磁気記録用ディスク(Diamond Like Carbon; DLC 保護膜/磁性膜/ガラス基板)上に PFPE (Perfluoropolyether)液膜を 1~4nm 程度塗布した試料表面(平面)に, 鋼球圧子(球面)を押し付けることで形成した。図1にメニスカス架橋の概略図を示す。図のように球面-平面間にメニスカス架橋が存在する場合, 2面間に作用する凝着力および液架橋の高さ(メニスカス高さ)は, 系の内部エネルギー変化, すなわち 2面間の接触時間に依存することが実験的に明らかとなっている。そこで本研究では, 2面間の接触時間をパラメータとして, 2面間に作用する凝着力と2面間距離の関係を変位制御型超微小荷重試験機⁽¹⁰⁾により測定した。図2に典型的な実験結果を示す。実験ではまず, 鋼

* 先端加工グループ

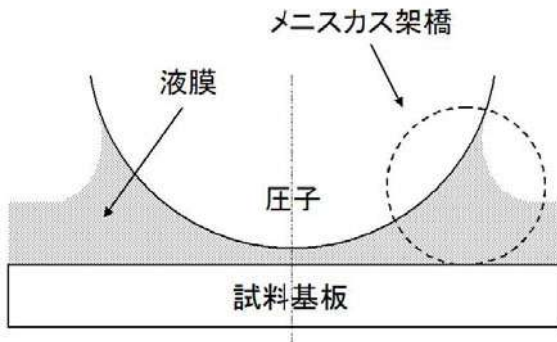


図1. メニスカス架橋の概略図

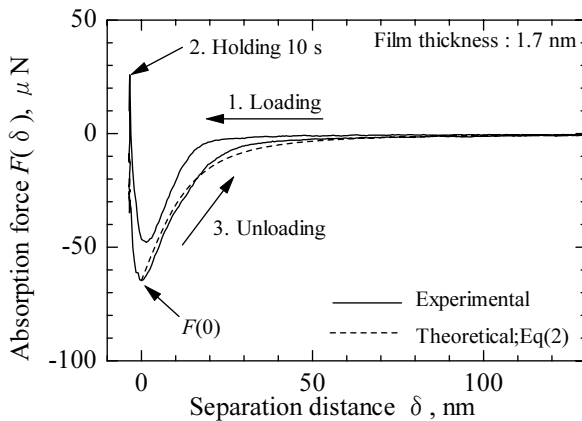


図2. 典型的な凝着実験結果

球圧子を試料表面へ一定速度で近づける>Loading)。鋼球圧子が試料表面にある程度近づくと、2面間にメニスカス架橋が形成され、凝着力が発生する。2面間が接触した後、更に鋼球圧子を試料表面に数nm押し付け、負荷状態を一定時間保持する>Holding)。その後鋼球圧子と試料表面を一定速度で引き離す>Unloading)。鋼球圧子と試料表面が点接触する時、2面間に作用する凝着力は最大(F(0))となる。2面間距離の増加に伴い凝着力は徐々に小さくなり、最後にメニスカス架橋は破断する(凝着力は0)。2面を引き離す時の凝着力と2面間距離の関係は、後述する(2)式によって表すことができる。本研究では、参考文献(9)の手法を用いて2面間接触時のメニスカス架橋の高さを算出し、接触時間との関係を定量化した。

3. バルク理論に基づくメニスカスモデル

3.1 基礎式の導入 メニスカス架橋の拡散成長をバルク理論の見地から考えた概略図を図3に示す。今、圧子周囲の液膜が拡散してメニスカス架橋を形成すると仮定すると、液膜はメニスカス架橋形成領域(①)、メニスカス架橋周囲の膜厚減少領域(②)、メニスカス架橋から離れた膜厚一定領域(③)に分けることができ、液膜の拡散は各領域の圧力差によって生じると考えることができる。

メニスカス架橋部の全自由エネルギー W_T が、メニスカス架橋形成に伴う自由エネルギー W_M および液膜-試料基板

表1. モデル計算に用いた数値

γ_L (N/m)	η (Pa·s)	R (μm)	A_{ALC} (J)	r_∞ (μm)
24.3×10^{-3}	145×10^{-3}	500	-6.0×10^{-20}	5000

間に働くファンデルワールス自由エネルギー W_D によって表されると仮定すると、 W_T は以下のように表すことができる。

$$W_T = W_M + W_D = \left(-4\pi R \gamma_L + \frac{A_{ALC} R}{6d^2} \right) \left(\sqrt{\delta^2 + (h_M + d)^2} - \delta \right) \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 γ_L は液体の表面張力、 A_{ALC} は液体とその周囲環境で定まる材料定数(Hamaker constant)、 R は球面の曲率半径、 δ は球面-平面間距離、 h_M はメニスカス架橋の高さ、 d は液体膜厚である。また、球面-平面間に働く凝着力 $F(\delta)$ は、 δ に関する W_T の偏微分で与えることができる。

$$F(\delta) = -\frac{\partial W_T}{\partial \delta} = \left(4\pi R \gamma_L - \frac{A_{ALC} R}{6d^2} \right) \left(\frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 + (h_M + d)^2}} - 1 \right) \quad \dots\dots\dots(2)$$

領域①に働く負圧 p_c は、球面と平面が接触する時($\delta = 0$)の凝着力 $F(0)$ を用いて以下のように表すことができる。

$$p_c = \frac{F(0)}{2\pi R(h_M + d)} = \left[2\gamma_L - \frac{A_{ALC}}{12\pi d^2} \right] / (h_M + d) \quad \dots\dots\dots(3)$$

(3)式の右辺において、表面張力の項は毛細管圧力(Capillary pressure)、Hamaker定数の項は分離圧力(Disjoining pressure)と呼ばれる⁽²⁾。

領域②、③にそれぞれ働く負圧 p_{wd} 、 p_d は分離圧力を用いて、それぞれ以下のように表すことができる。

$$p_{wd} = -\frac{A_{ALC}}{6\pi d_1^3} \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$p_d = -\frac{A_{ALC}}{6\pi d^3} \quad \dots\dots\dots(5)$$

ここで、 d_1 はメニスカス周囲部の液体膜厚である。一方、領域②から①へ拡散する液体流量 q_{01} 、領域③から②へ拡散する液体流量 q_{12} は、液体の粘性係数 η を用いて以下のように表すことができる。

$$q_{01} = \frac{2\pi d_1^3}{3\eta \ln(r_1/r_0)} (p_c - p_d) \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$q_{12} = \frac{2\pi d^3}{3\eta \ln(r_\infty/r_1)} (p_{wd} - p_d) \quad \dots\dots\dots(7)$$

ここで、 r_0 、 r_1 、 r_∞ はそれぞれ、領域①までの投影半径、領域②までの投影半径、液膜形成端までの投影半径である。拡散現象過程における液膜の体積保存を仮定し、領域②に関する連続の式を考えると

$$q_{01} - q_{12} = -\pi(r_1^2 - r_0^2) \frac{\partial d_1}{\partial t} \quad \dots\dots\dots(8)$$

(6)、(7)式を(8)式に代入すると

$$-\pi(r_1^2 - r_0^2) \frac{\partial d_1}{\partial t} = \frac{2\pi}{3\eta} \left(\frac{d_1^3}{\ln(r_1/r_0)} (p_c - p_{wd}) - \frac{d_3}{\ln(r_\infty/r_1)} (p_{wd} - p_d) \right) \quad \dots\dots\dots(9)$$

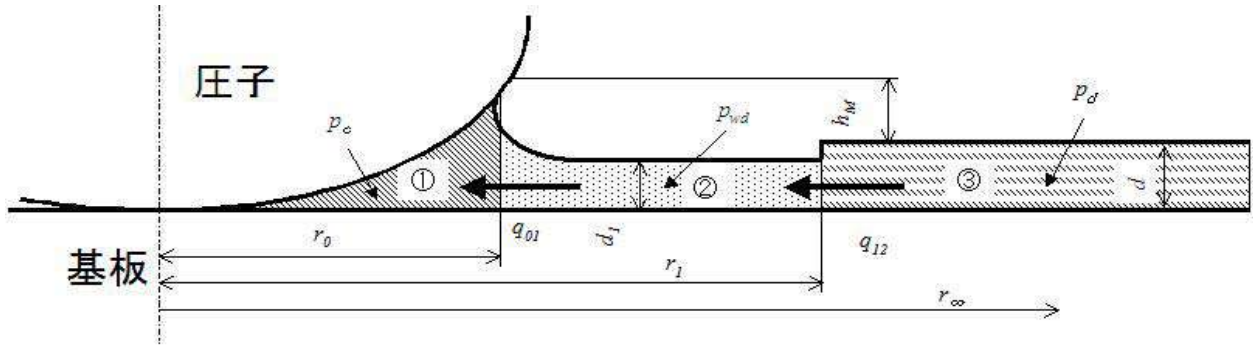


図3. メニスカスモデルの概略図

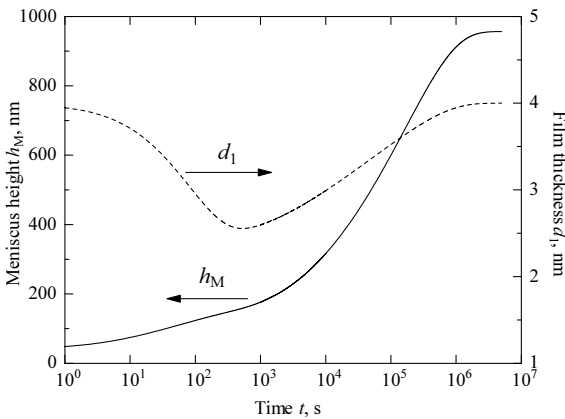


図4. h_M と d_1 の収束

また、領域①に関する連続の式を考えると

$$q_{01} = 2\pi R(h_M + d) \frac{\partial h_M}{\partial t} \dots\dots\dots(10)$$

(6)式を(10)式に代入すると

$$(h_M + d) \frac{\partial h_M}{\partial t} = \frac{d_1^3}{3\eta R \ln(r_1/r_0)} (p_c - p_{wd}) \dots\dots\dots(11)$$

得られた式を用いて、 h_M の時間変化を計算し、実験結果を比較した。

3.2 モデルの初期条件と計算手法 幾何学的関係より、メニスカス架橋の投影半径 r_0 は h_M を用いて以下のように表すことができる。

$$r_0^2 = 2R(h_M + d) \dots\dots\dots(12)$$

一方、メニスカス架橋周囲の膜厚減少領域の投影半径 r_1 は、メニスカス架橋の成長に伴い大きくなることが予測できるが、定量値を与えるための理論的根拠が乏しい。そこで r_1 は r_0 に比例依存すると仮定し、その比例定数を $(r_1/r_0)=5$ とした。モデル計算に用いた数値を表1に示す。計算において、これらの数値は一定とした。膜厚一定領域の投影半径 r_∞ は $5000\mu\text{m}$ とした。この値はメニスカス架橋の大きさと比較して十分大きいといえる。

(3), (4), (9), (11)式を見ると、 h_M , d_1 , p_c , p_{wd} はそれぞれが依存した関係となっていることがわかる。そこで本研究では $h_M=d_1=d$ を初期条件として、(3), (4), (9), (11)式を差分法により計算し、 h_M および d_1 の時間変化を定量化し

た。

3.3 h_M と d_1 の収束 初期膜厚 4nm の場合における、 h_M および d_1 の計算結果を図4に示す。図より、 h_M は時間に伴って徐々に増加し、約 970nm で収束することがわかる。この収束値はバルク理論に基づき計算できるメニスカス高さ(約 977nm)とほぼ一致する。一方、 d_1 は時間に伴い最初は減少((8)式より $(\partial d_1/\partial t) > 0$ の時に $q_{01} > q_{12}$)し、極小値($(\partial d_1/\partial t) = 0$ の時に $q_{01} = q_{12}$)を取った後、増加($(\partial d_1/\partial t) < 0$ の時に $q_{01} < q_{12}$)して初期膜厚 4nm に収束することがわかる。本モデル計算では、 h_M および d_1 が収束するまでに掛かる時間が約 100 万秒(11~12日程度)であった。ナノメートルオーダーの液膜の拡散現象は、収束するまでに数日~数週間かかることが実験的に報告されていることから、本モデルは実際の現象と十分比較し得ると判断できる。

4. 結果と考察

計算結果と実験結果の比較を図5に示す。図より、実験値は全体的に計算値より大きい傾向となった。このような結果となった原因のひとつとして、鋼球圧子表面への液膜付着の影響が挙げられる。図2に示したように、液膜の膜厚が 1.7nm にもかかわらず、負荷曲線における凝着力は2面間距離が約 20nm 程度のところから検出された。この事実、この時点からメニスカス架橋の形成が始まったことを意味する。今回の凝着実験では用いた装置の構成上、2面間距離のゼロ点あわせのために、実験を行う前に鋼球圧子と試料表面を一度接触させる必要がある。その際、鋼球圧子表面に付着した液膜が、凝着実験における凝着力と2面間距離の関係に影響を及ぼし、その結果メニスカス架橋が大きくなったと考えられる。図5のような結果となったもうひとつの原因として、負荷過程におけるメニスカス架橋の成長が挙げられる。凝着実験では接触状態の保持・除荷過程だけでなく、負荷過程が入るため、負荷中にメニスカス架橋が形成・成長する。そのため、接触状態の保持時にはすでにある程度のメニスカス架橋が形成していると考えられる。しかし、負荷過程におけるメニスカス架橋の成長を定量化することは困難である。そこで本研究では、凝着実験により得られた凝着力と2面間距離の関係における負荷曲線に着目し、凝着力が作用し始める2面間距離から初期

表2. 鋼球圧子への液膜付着の推定

d (nm)	1.2	1.7	3.1	4.0
$h_{M(t=0)}$ (nm)	5.0	20.0	45.0	60.0

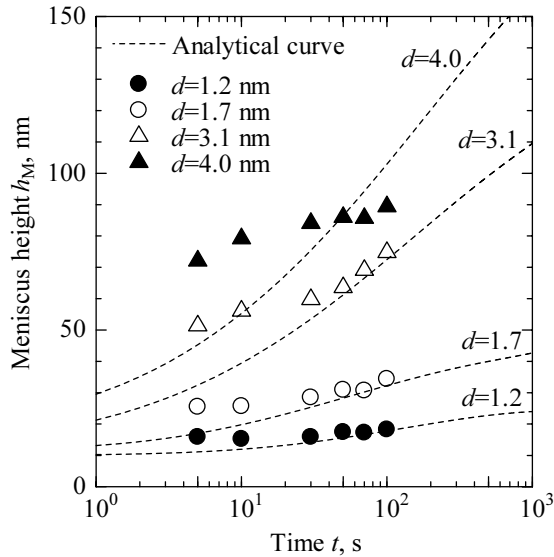
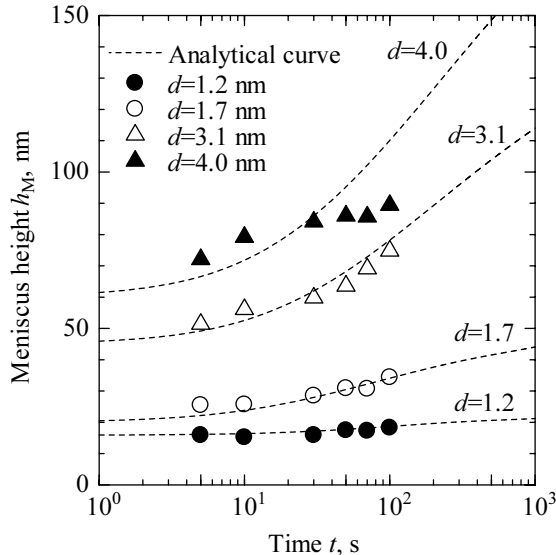


図5. 計算と実験との比較

図6. 鋼球圧子表面への液膜付着を考慮した
計算と実験との比較

メニスカス高さ $h_{M(t=0)}$ を測定した。各膜厚における $h_{M(t=0)}$ をまとめた結果を表2に示す。また、計算における初期条件を $h_M = h_{M(t=0)}$, $d_1 = d$ として再計算を行い、実験結果と比較した。

再計算結果と実験結果の比較を図6に示す。計算結果と実験より得られたメニスカス高さはよく一致したことから、鋼球圧子表面への液膜付着を考慮することで、計算に

より実験結果の傾向をある程度示すことができたといえる。しかし、膜厚 4nm のデータにおける高保持時間側の結果を比較すると、計算結果の方が実験結果よりかなり大きなメニスカス高さとなった。この原因として、前述した負荷過程におけるメニスカス架橋の成長の影響の他に、負荷時の鋼球圧子および試料表面の変形の影響などが考えられる。これらの影響をモデル式に導入することで、より精度の高い計算を達成することができる可能性がある。また、実験装置の制約上、今回の実験における最大保持時間は100sであった。数時間～数日のオーダーでメニスカスの成長を保持・観測できる装置を開発することが今後の課題のひとつである。

5. まとめ

本研究では、バルク理論に基づいたナノメニスカス架橋の拡散成長モデルを構築し、挙動解析を行った。さらに解析結果と実験結果を比較・検討した。その結果、提案するモデルにより実験結果の傾向をある程度示すことがわかった。提案するモデルは、簡便なモデルとして液膜設計に十分有効であると考えられる。より精度の高いモデルを構築するためには、更なる影響因子をモデルに導入することが必要である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり御指導、御鞭撻を賜りました、長岡技術科学大学田中紘一名誉教授および東京大学加藤孝久教授に深く御礼申し上げます。

(平成 18 年 10 月 20 日受付, 平成 18 年 11 月 22 日再受付)

文 献

- (1) For example, Xiaoding Ma : "Spreading of Perfluoropolyalkylether Films on Amorphous Carbon Surface", Ph. D. thesis of Carnegie Mellon University (1998)
- (2) J. N. Israelachvili, 近藤保・大島広行訳 : 「分子間力と表面力」, 朝倉書店
- (3) C. Gao, P. Dai, A. Homola and J. Weiss : "Meniscus Force and Profile: Theory and Its Applications to Liquid-Mediated Interface", ASME J. Tribology, 120, 358 (1998)
- (4) H. Tian and T. Matsudaira : "The Role of Relative Humidity, Surface Roughness and Liquid Build-Up on Static Friction Behavior of the Head/Disk Interface", ASME J. Tribology, 115, 28 (1993)
- (5) J. Gui and B. Marchon : "A Stiction Model for a Head-Disk Interface of a Rigid Disk Drive", J. Appl. Phys., 78, 4206 (1995)
- (6) C. M. Mate and V. J. Novotny : "Molecular Conformation and Disjoining Pressure of Polymeric Liquid Films", J. Chem. Phys., 94, 8240 (1991)
- (7) J. Crassous, E. Charlaix, H. Gayvallet and J. L. Loubet : "Experimental Study of a Nanometric Liquid Bridge with a Surface Force Apparatus, Langmuir, 9, 1995 (1993)
- (8) X. Tian and B. Bhushan : "The Micro-Meniscus Effect of a Thin Liquid Film on the Static Friction of Rough Surface Contact", J. Phys. D : Appl. Phys., 29, 163 (1996)
- (9) 川口雅弘・田中紘一・加藤孝久 : 「ナノメニスカス架橋付着力に及ぼす表面粗さの影響」, トライボロジスト, 49, 8, 660 (2004)
- (10) A. Shimamoto and K. Tanaka : "Optical Fiber Bundle Displacement Sensor Using Ac-modulated Light Source with Subnanometer Resolution and Low Thermal Drift", Appl. Opt., 34, 25, 5854 (1995)

無鉛低融点ガラスの開発

田中 実* 上部 隆男* 伊東 洋一** 小島 大介*** 小野 順三郎***

Leadless Low-Melting Glass

Minoru Tanaka*, Takao Uwabe*, Yoichi Ito**, Daisuke Kojima***, Junzaburo Ono***

Low-melting glass is used as a material for electrical and electronic products. A leadless low-melting glass of borosilicate system (SiO_2 , B_2O_3 , ZnO), that does not include lead oxide, was produced. Glass was made sintering under about 590°C , without including lead at all. The glass did not crystallize even when it is heat treated by increasing to the range of sintering temperature. The thermal expansion coefficient was about $65\sim 80\times 10^{-7}/\text{K}$, and the low-melting glass on the slide glass was excellent, with no cracks, etc. Also, water resistance, acid resistance, and chemical durability were not remarkably inferior in comparison with lead system glass. The volume resistance constant was $10^{12}\Omega\text{cm}$ or greater.

キーワード: 無鉛, 低融点, ホウ珪酸系ガラス

Keywords: Leadless, Low-melting, Glass of the borosilicate system

1. はじめに

ソーダ石灰系の通常のガラスに比べ, 低い温度で軟化・変形するガラスを低融点ガラスといい, そうした材料はその低融性を利用して, ガラス部品の接合, ガラス基板に配置された金属配線上への被覆, 金属粉末の焼結バインダーなど主に電気・電子分野の用途で利用されてきた。従来, 低融点ガラスは酸化鉛を主成分としたものであった。国内外の鉛規制 (特に欧州においては RoHS 規制) や環境負荷の低減課題から無鉛化が求められ, 製品中における鉛の代替実用化対策が望まれている。

酸化鉛含有ガラスの代替対策として, これまでリン酸塩系ガラス, ビスマス酸塩系ガラスを用いたものがあるが⁽¹⁾, 化学的安定性の悪さや鉛同様環境負荷が懸念されるなどの問題がある。本研究では耐化学性, 汎用性や安定性があり, 実用性の高いホウ珪酸塩系ガラスで無鉛化を試みた⁽²⁾⁽³⁾。

本報告では, 実用的で無鉛, 低融点のホウ珪酸塩系ガラスの化学組成などについて述べるとともに, プラズマディスプレイパネル (PDP), 蛍光表示管への利用部材として実用化を試みたので合わせて報告する⁽²⁾⁽³⁾。

2. 実験方法

2.1 ガラス, ガラスフリット作製

ガラス作製の出発原料として, 表 1 にあげた試薬を用いた。 SiO_2 , B_2O_3 , ZnO が主成分のガラス組成となるよう

にし, 次にあげる 3 点の実用的な特性に留意してガラス原料の調合組成を検討した。

- 基材 (ソーダ石灰ガラス基板) の耐熱性を考慮して, 約 590°C 以下で焼成可能 (ガラス転移点 500°C 以下) である。
- 基材である被接触材と熱膨張係数を合わせ ($80\times 10^{-7}/\text{K}$ 以下), 焼成後密着不良や亀裂, 破損しない。
- 既存のガラス製造工程で作製することができ, 実用に耐える絶縁性 ($10^{12}\Omega\text{cm}$ 以上) などの電気的特性, 化学的耐久性 (酸化鉛系相当) がある。

原料を秤量, 攪拌混合してバッチ (約 100g) とした。バッチは白金ルツボに入れ, 図 1 の手順に従い $1240\sim 1260^\circ\text{C}$ で約 20 分間熔融し, 鉄板上に流し出して急冷した後, タングステンカーバイド製ボールミルで粉碎して 120 メッシュ ($125\mu\text{m}$) 以下のガラスフリット (ガラス粉末) を作製し

表 1 使用ガラス原料

SiO_2	MgO	Li_2CO_3
B_2O_3	CaCO_3	Cu_2O
H_3BO_3	SrCO_3	CuO
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	BaCO_3	Ag_2O
ZnO	KNO_3	Ag_2CO_3
Al_2O_3	K_2CO_3	

た。さらにペースト化 (印刷用) などの目的に応じて微粉化をおこない 320 メッシュ ($47\mu\text{m}$) 以下のガラスフリット

* 材料グループ

** デザイングループ

*** 日本珪瑯釉薬株式会社

を作製した。

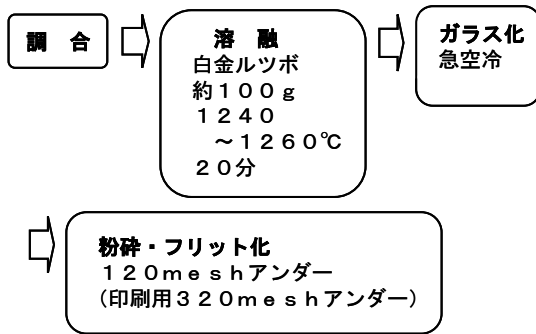


図1 ガラスおよびガラスフリット作製手順

表2 使用ペースト原料

開発ガラスフリット
無機酸化物
無機顔料 (Cu-Cr系、Cu-Cr-Mn系)
無機充填材 (β-スポンジメチン、コージェライト)
有機バインダー (エチルセルロース)
有機溶剤 (ブチルカルビトールアセテート、ターピネオール)

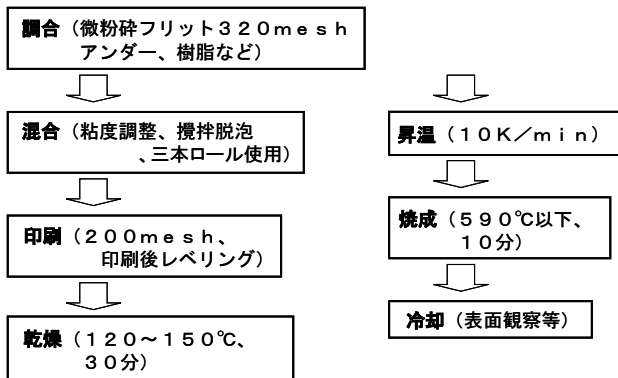


図2 印刷および焼成手順

2.2 ガラスフリットのペースト化、印刷と焼成

上記作製のガラスフリット、表2の無機酸化物(無機顔料および無機充填材)、有機バインダー、有機溶剤を用いてペースト調合組成を検討した。更に図2の手順に従い攪拌脱泡、三本ロールを経て平均粒径1~5μm、最大粒径が20μm以下のフリット粒度のペーストとした。印刷は、200メッシュ(75μm)スクリーン印刷版を用いてソーダ石灰ガラス基板におこない、印刷後レベリングし、120~150℃で乾燥、590℃以下で10分間焼成した。

2.3 諸特性測定・試験

上記作製のガラスフリットならび焼成膜の評価や特性を

調べるため以下の測定、試験をおこなった。

マッフル炉ならび高温ビデオマイクロスコープを用いた焼成試験(ガラス基板への焼き付け観察、高温観察)、熱機械分析装置によるガラス転移点(Tg;℃)・屈伏点(Td;℃)測定、平均線熱膨張係数測定(40~300℃)、X線回折(40~800℃)、体積固有抵抗率・比誘電率測定、耐薬品性試験(耐水性:80℃水24h保持、耐酸性:50℃1N硫酸24h保持)をおこなった。

2.4 実用化検討

PDP前面ガラス基板用ブラックストライプを作製するために、ガラスフリットおよび無機充填材、無機顔料としてCu-Cr系またはCu-Cr-Mn系の黒色顔料を混合し、さらにビヒクル(有機バインダー、有機溶剤)で混練したガラスペーストをガラス基板に印刷・焼成する方法を検討した。

蛍光表示管の絶縁層(被膜)の形成のため、PDPの場合と同様な手順で印刷・焼成する方法を検討した。

3. 結果と考察

3.1 ガラスフリット、ペースト作製、焼成

(1) ガラス調合条件の検討とガラスフリット作製
表3のガラス組成になるようにガラスを作製した。この時のガラスの諸特性は、ガラス転移点が500℃以下、約590℃以下で焼成可能であり、平均線熱膨張係数が $65\sim 80\times 10^{-7}/K$ 、X線回折によれば40から800℃まで非晶質であった。また体積固有抵抗率および比誘電率は、 $10^{12}\Omega\text{cm}$ 以上、9~10であった。耐薬品性試験の耐水性は、 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下、耐酸性は、 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であった。表3の組成範囲内で目的のガラスを得ることができた。

SiO₂はガラスネットワークフォーマーで、16mol%未満ではガラスの安定性が悪くなり、32mol%を超えるとガラス転移点ならび焼成温度が高くなり低融性が悪くなる。16~32mol%が適正であり、特に良好な場合は18~25mol%であった。

表3 調合時目標ガラス組成

成分	適正な割合	最適な割合(mol%)
SiO ₂	16~32	18~25
Al ₂ O ₃	4~8	4.5~7
B ₂ O ₃	20~35	25~30
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	8~14 (2種以上)	9~12.5 (2種以上)
MgO+CaO+SrO+BaO	3~16 (1種以上)	3~16 (1種以上)
BaO	3以上	3以上
ZnO	6~33	10~28
ZnO/B ₂ O ₃	0.27~1.3	0.27~1.3
Cu ₂ O	0.01~3	0.1~2.5
Ag ₂ O	0.01~1	0.05~0.5

Al₂O₃はガラスの化学的耐久性に効果があり、4mol%未満ではガラスの耐久性が悪くなり、8mol%を超えるとガラス転

移点ならび焼成温度が高くなり低融性が悪くなる。4～8mol%が適正であり、特に良好な場合は4.5～7mol%であった。

B_2O_3 はガラスの安定性と流動性に効果があり、20mol%未満ではこの効果はなく、熱膨張係数が大きくなる。35mol%を超えるとやはりこの効果はなく、ガラスの耐久性が悪くなる。20～35mol%が適正であり、特に良好な場合は25～30mol%であった。

Li_2O , Na_2O , K_2O のアルカリ金属酸化物は、ガラス転移点ならび焼成温度が低くなりガラスの流動性を良くする効果がある。合計含有量が8mol%未満ではこうした効果がなく、焼成温度も低くならない。また14mol%を超えると化学的耐久性の著しい低下、絶縁性の低下、熱膨張係数の増大などの影響があった。8～14mol%が適正であり、特に良好な場合は9～12.5mol%であった。また、必ず2種以上のアルカリ金属酸化物があることで、アルカリ混合効果により、効果的に低融化の目的を果たすことができた。

MgO , CaO , BaO , SrO のアルカリ土類金属酸化物は、ガラスの化学的耐久性、非結晶化など安定化に効果がある。合計含有量が3mol%未満では、ガラスの失透現象や焼成時の結晶化を起こす。16mol%を超えるとガラス転移点ならび焼成温度が高くなり焼成困難となる他、熱膨張係数が $80 \times 10^{-7}/K$ を超えてしまい焼成後の膜にクラックが入ってしまった。3～16mol%が適正であり、特に BaO の効果は高く3mol%以上が含まれることで効果があった。

ZnO はガラスの安定化、ガラス転移点ならび焼成温度の低下、失透抑制の効果がある。6mol%未満では、その効果が無く、33mol%を超えると結晶化しやすくなり、ガラス化が困難になった。6～33mol%が適正であり、特に良好な場合は10～28mol%であった。また、 ZnO/BaO において0.27～1.3にすると、本来無鉛ホウ珪酸ガラスの結晶化しやすい特性を抑えることができた。結晶化は、絶縁被膜の凹凸や絶縁破壊の原因を引き起こすことが考えられ、特に0.3～1.1だと特性の低下を免れることが分かった。

また、無鉛でホウ珪酸塩ガラスでの低融化、熱膨張係数の調整に必須成分として Cu_2O ならび Ag_2O が働き、それぞれ0.01～3mol%、0.01～1mol%が適正であり、特に0.1～2.5mol%、0.05～0.5mol%の時、効果的であった。しかしながら、 Cu や Ag は着色成分ゆえにガラスに色がつきフリットそのものの用途が限定されることが分かった。

(2) ペースト作製

ペースト調合組成は表4の通りである。ペースト化は実験方法に従い、印刷ペーストをスクリーン印刷200メッシュ(75 μ m)にあわせた適正粘性、キレ、気泡の残留がない等の調整をした。例えば、ガラスフリット45質量%、黒色無機顔料20質量%、無機充填材2.5質量%、エチルセルロース3質量%、有機溶剤29.5質量%を作製した。

表4 ペースト調合組成

開発ガラスフリット	40～50
無機酸化物	
無機顔料 (Cu-Cr系、Cu-Cr-Mn系)	15～25
無機充填材 (β -スポジュメン、コーゼライト)	0～5
有機バインダー (エチルセルロース)	3～5
有機溶剤 (ブチルカルビトールアセテート、 ターピネオール)	30～35

(3) 印刷, 焼成

印刷(図3)、焼成は実験方法に従いおこなった。マッフル炉ならび高温ビデオマイクロスコープを用いた焼成試験(ガラス板への焼き付け観察)にて各試料の焼成試験品を観察したところ、表3に示した化学組成のガラスフリットは、590℃以下での焼成が可能で、結晶化が無く、緻密・平滑であり、剥離・亀裂のないガラス被膜になることが観察できた。また、樹脂や溶剤の未燃焼・発泡による変色変質、残留気泡の焼成膜への影響はなかった。



図3 ガラス基板上へのオーバーコート膜形成印刷例
(図のペーストには無機顔料は混合してない)

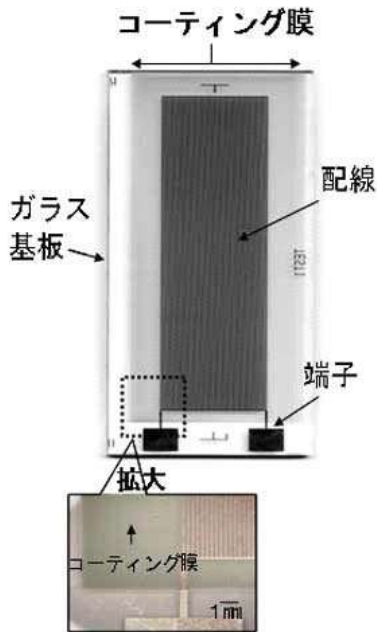


図4 ガラス基板上配線のオーバーコート膜形成試験例
(図のペーストには黒色無機顔料は混合していない)

ガラス基板上に配置した配線上へのオーバーコート膜を焼成した試験品を図4に示した。

3. 2 実用化に向けて

(1) PDP用ブラックストライプへの利用

図5はPDPパネルのブラックストライプとして、本開発の無鉛ホウ珪酸塩ガラスを用いる場所を示した。図5に示すように背面ガラス基板はアドレス電極が配置され、誘電体層で被覆されている。リブ(隔壁)が縦、横方向に形成され、蛍光体R、G、Bがリブの間に形成されている。この背面ガラス基板にふたをするように前面ガラス基板を覆い、そこには透明電極、ブラックストライプ、バス電極、誘電体層および保護膜(MgO)が形成されている。ブラックストライプとして利用する際の低融点ガラスに求められることは、他の部材への熱的ダメージを少なくするための低融性、バス電極間の絶縁性の確保、ストライプの緻密さ、密着性、亀裂が無いこと、蛍光体からの光にコントラストをつけるための黒色度が必要であり、それらを考慮して開発したガラスフリットおよび無機顔料であるCu-Cr系またはCu-Cr-Mn系の黒色顔料を混合し、ビヒクル(有機バインダー、有機溶剤)で混練したガラスペーストをスクリーン印刷、580℃で焼成することで目的用途での利用ができる。

(2) 蛍光表示管絶縁層への利用

図6は蛍光表示管の電子ディスプレイパネルの絶縁層として、本開発の無鉛ホウ珪酸塩ガラスを用いる場所を示した。図6に示すように基板ガラスに成形された配線とリード、絶縁層(被膜)、電極、蛍光体、グリット、フィラメント、透明電極、フロントガラスで構成されているものである。絶縁層(被膜)として利用する際の低融点ガラスに求

められるのは、他の部材への熱的ダメージを少なくするための低融性、電極に対する絶縁性、絶縁層の緻密さ、密着性、亀裂が無いこと、クリアさ、黒色度が得られることであり、それらを考慮して開発したガラスフリット・ペースト(PDP同様の手順)を印刷・焼成することで目的用途での利用ができる。

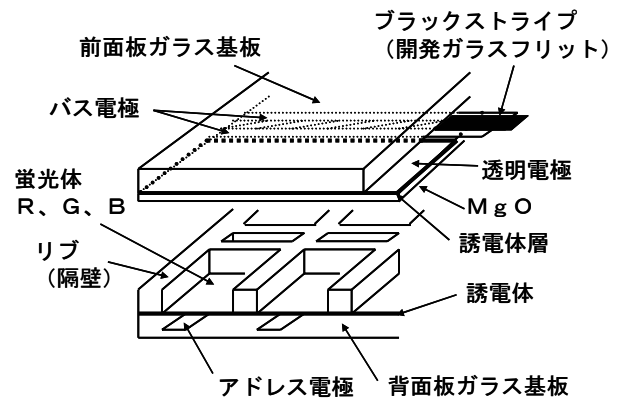


図5 PDP概念図

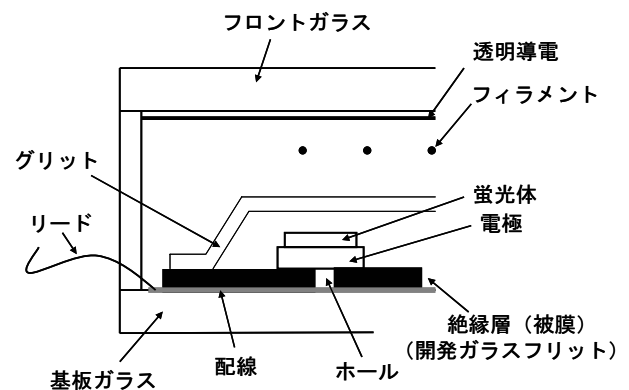


図6 蛍光表示管概念図

4. まとめ

従来の酸化鉛を主成分としたガラスから鉛が全く含まれない低融点ガラスとして、耐化学性、汎用性や安定性があり、実用性の高いホウ珪酸塩系ガラスで実現することができた。実用的な無鉛、低融点のホウ珪酸塩系ガラスの化学組成、ペースト化、印刷・焼成方法を明らかにすることができ、PDPパネル、蛍光表示管の部材として実用化利用を提案することができた。

(平成18年10月24日受付, 平成18年11月28日再受付)

文 献

- (1) 特開2001-180972; 「無鉛低融点ガラス」
- (2) 田中実, 上部隆男, 大久保一宏, 山本克美, 重松宏志, 小島大介, 小野順三郎: 「ホウ珪酸塩系無鉛化低融点ガラス」, セラミックス協会2004年年会講演予稿集, p.309 (2004)
- (3) 特開2006-273653; 「無鉛ホウ珪酸塩ガラスフリット及びそのガラスペースト」

論文

清掃工場における廃ガラスの有効利用

小山 秀美* 小林 政行* 野々村 誠* 堀尾 正靱**

Waste Glass use in an Incineration Plant

Hidemi Koyama*, Masayuki Kobayashi*, Makoto Nonomura*, Masayuki Horio**

Municipal solid waste incineration ash which is produced in the 23 wards of Tokyo is being melted, with the resultant municipal solid waste slag then manufactured for volume reduction, stabilization, and ash recycling. At an incineration plant in Tokyo, 10% sand is added as a basicity (CaO/SiO_2) adjustment agent, to protect refractories and to improve the municipal solid waste slag quality. Use of glass bottle cullet instead of sand was examined. Results verified the validity of using glass bottle cullet since it lowers slag viscosity. Little difference was found in other slag characteristics. Energy reduction effects can also be expected as a consequence of the results. Moreover, there are great advantages from the point of refractory corrosion due to the fact that the operating temperature is reduced to about 50°C .

キーワード：カレット，砂，スラグ，塩基度調整剤，耐火物浸食

Keywords: Cullet, Sand, Slag, Basicity Adjustment agent, Refractory corrosion

1. はじめに

東京都内の清掃工場では、ごみを減量化・安定化・資源化する目的で、発生する焼却灰を全量溶融固化（スラグ化）する計画が推進されている。ごみ焼却灰の溶融処理を開始した都内のA清掃工場では、耐火物の浸食抑制の目的から、塩基度（ CaO/SiO_2 ）調整剤として砂を添加している。この工場だけで年間約5,000トンの砂が消費されている。一方、容器リサイクル法の対象である廃ガラス（カレット）は、ガラスびんへのリサイクルが限界にきており、現在も大量に廃棄処分されていることから、ガラス原料以外の用途利用（図1）を推進することが強く求められている。そこで、清掃工場で添加している砂の代わりにカレットを利用すること（図2）を検討した⁽¹⁾。

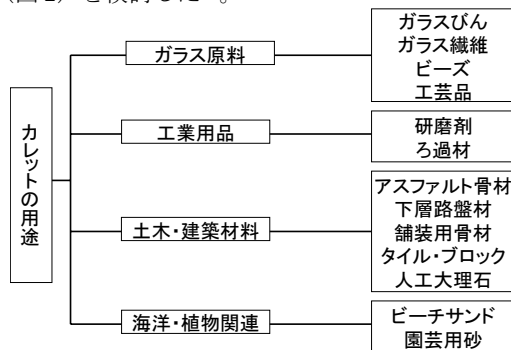


図1. カレットの用途

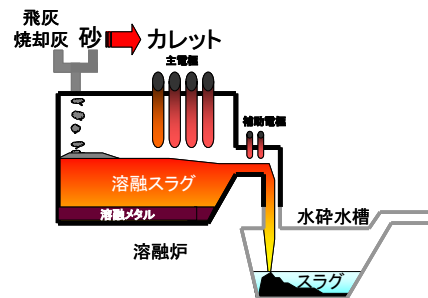


図2. 清掃工場溶融炉でのカレットの利用

2. 実験方法

2.1 使用原料 清掃工場の焼却灰，飛灰，清掃工場発生スラグ（工場スラグ），塩基度調整用砂（砂）の化学組成及び変動を調べるために、清掃工場の同一の場所，時間に1日一回の頻度で，10日間連続して各10試料を採取し分析を行った。試験に使用した各原料については，採取した試料（焼却灰，飛灰，工場スラグ，砂）をそれぞれ混合し平均化したものを使用した。カレットは，都内のガラスびんリサイクル事業で廃棄されたものを使用した。塩基度を変化させるための酸化ケイ素（ SiO_2 ）と炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）は，特級試薬を用いた。

2.2 スラグ試料の作製 砂の代わりにカレットを利用した場合の影響を評価するために，試験スラグを作製した。試験スラグは，原料の焼却灰，飛灰，工場スラグ，カレット，砂を用いて10種類以上の原料調合を行った⁽¹⁾。焼却灰，工場スラグはアルミナ製スタンプミルで0.5 mm以下に粉碎

* 資源環境グループ

** 東京農工大学大学院生物システム応用科学研究科

したものを用いた。試験スラグは、総量が200gになるように秤量し、アルミナ製自動乳鉢で30分間混合して調合バッチとした。調合バッチの50gをアルミナ製のつぼ(95%Al₂O₃, 130ml)に入れ、蓋をした状態を保ちながら、シリコニット電気炉で溶融した。溶融のためのプログラムは、室温から毎分10℃昇温、1,400℃に保持して残りのバッチ150gを5回に分けて投入した。その後1,450℃に昇温後2時間保持して調合バッチを溶融した。さらに1,300℃で1時間清澄した後、1,400℃に昇温して溶融スラグを鉄板上に流し出し、試験スラグを作製した。試験スラグの化学組成分析後、工場スラグの組成や変動を参考にして評価試験に用いる砂を添加したスラグ(砂スラグ)とカレットを添加したスラグ(カレットスラグ)を試験スラグから選んだ⁽¹⁾。

2.3 耐火物試料の作製 耐火物は、清掃工場で使用されている3種類(高アルミナ系、アルミナクロム系、マグネシアクロム系)を用いた。耐火物浸食試験に使用した耐火物試料は、10×10×10mmの立方体に加工したものを用いた。

2.4 廃棄物原料とスラグの化学組成分析 蛍光X線分析装置(リガク製; RIX-3000)を用いて、原料(焼却灰、飛灰、工場スラグ、カレット、砂)、試験スラグの化学組成を酸化物として求めた。

2.5 溶融炉の運転や耐火物に与える影響試験 粘度計(アグネ製広範囲粘度計; WRVM-313)により、砂スラグ、カレットスラグを1,450℃以上でいったん加熱溶融後、温度を下げながら結晶が析出しない範囲で粘度を測定した。

塩基度が耐火物に与える影響を調べるために、高アルミナ系耐火物試料と作製した塩基度差のあるスラグ(0.5, 0.75, 1.0, 1.25)をアルミナ製のつぼに入れ、蓋をした状態で1,400℃に20時間浸せきし耐火物浸食試験を行った。試験後つぼごと常温まで冷却し、スラグと一体になった耐火物を切断、研磨し、スラグ・耐火物界面の浸食状況を観察した。

砂とカレットの添加の違いを評価するために、清掃工場で使用されている3種類の耐火物試料と砂スラグ、カレットスラグをアルミナ製のつぼに入れ、蓋をした状態で1,350℃, 1,400℃, 1,450℃で一定時間浸せきし耐火物浸食試験を行った。試験後つぼごと常温まで冷却し、スラグと一体になった耐火物試料を切断、研磨し、スラグ・耐火物界面の浸食状況を観察した。

2.6 生産されるスラグ特性試験 砂スラグ、カレットスラグについて、平成3年環境庁告示第46号により重金属溶出試験を、平成15年環境省告示第19号により含有量試験を行った。

スラグの耐酸性を比較するために、砂スラグ、カレットスラグを10×10×5mmの直方体に加工した試験片を1vol%硫酸水溶液50ml, 90℃, 24時間浸せき後、単位面積あたりの質量減少を調べた。

3. 結果及び考察

3.1 廃棄物原料の化学組成と変動 焼却灰、飛灰、工場スラグ、砂の化学組成分析結果を表1に示した。焼却灰の主成分はCaO, SiO₂, Al₂O₃であり、これら3成分で全体の約80%を占め、その他の成分としてP₂O₅やFe₂O₃が多く含まれていた。変動に関しては、主成分以外の成分の変動が大きかった。飛灰の主成分はCaO, SiO₂, Al₂O₃であり、この他にCl, SO₃, Na₂Oが多く含まれていた。工場スラグはSiO₂, CaO, Al₂O₃が主成分であり、Fe₂O₃等が多く含まれていた。こうした傾向は、濃度の違いはあるが、他の清掃工場発生スラグの分析結果と同様である⁽²⁾。砂は、SiO₂, Al₂O₃が主成分であり、CaOの割合が少なかった。

砂スラグ、カレットスラグを作製するために使用した原料の砂及びカレットの化学組成分析結果を表2に示した。主成分のAl₂O₃, Na₂O, CaOの差が大きかった。

表1. 焼却灰、飛灰、工場スラグ、砂の化学組成 (mass %)

組成	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Cl	
焼却灰	1	26.4	39.3	11.3	3.5	3.0	6.6	3.0	2.3	1.6	1.4	1.2
	2	29.3	35.7	13.3	5.1	2.8	5.2	2.7	1.7	1.0	1.7	0.9
	3	24.4	37.8	10.2	4.5	2.7	10.0	2.7	2.1	2.6	1.5	1.0
	4	26.1	37.2	13.2	4.7	2.6	5.6	3.0	1.8	1.5	2.0	1.5
	5	29.4	35.4	11.5	5.3	2.6	7.1	2.9	1.6	0.9	1.7	0.9
	6	23.4	38.8	13.1	4.7	2.6	5.7	3.2	2.0	1.9	2.0	1.7
	7	28.4	33.9	12.9	5.7	2.6	6.6	3.4	1.7	1.2	1.8	1.3
	8	21.1	42.0	12.6	4.6	2.6	5.8	2.9	2.3	1.7	1.8	1.8
	9	24.3	38.7	23.0	4.8	2.5	5.8	3.2	1.8	2.4	1.9	1.7
	10	29.7	34.8	11.8	4.8	2.3	7.1	3.4	1.8	0.8	1.6	1.2
飛灰	1	12.7	35.8	8.2	1.3	2.6	1.7	6.3	1.7	7.9	5.7	14.8
	2	13.0	36.2	8.6	1.3	2.6	1.6	5.9	1.9	7.9	5.3	14.6
	3	13.7	36.4	9.0	1.5	2.7	1.7	5.9	1.9	8.1	5.1	13.1
	4	13.4	35.4	8.8	1.5	2.9	2.1	6.4	1.7	7.2	5.2	14.4
	5	13.4	36.5	8.8	1.2	2.7	1.7	5.5	1.8	8.5	5.1	13.7
	6	12.3	35.9	8.0	1.4	2.4	1.5	6.0	1.7	9.0	5.8	15.1
	7	12.4	35.5	8.0	1.1	2.5	1.6	6.2	1.7	9.0	5.9	15.0
	8	16.7	35.4	11.3	2.0	3.7	2.8	5.0	2.3	5.9	3.8	10.0
	9	12.4	36.1	8.0	1.3	2.5	1.5	6.3	1.8	8.1	5.4	15.3
	10	12.7	36.1	8.2	1.3	2.5	1.5	6.2	1.8	8.0	5.5	15.1
工場スラグ	1	38.6	29.4	15.7	4.3	3.0	2.2	1.9	1.8	1.2	0.8	0.4
	2	38.4	30.1	16.3	3.0	3.1	2.4	1.9	1.8	1.1	0.9	0.5
	3	38.5	29.3	16.5	3.3	3.1	2.2	1.9	1.9	1.3	0.8	0.5
	4	40.2	28.7	15.8	3.4	3.0	2.1	2.1	1.8	0.9	0.9	0.4
	5	38.2	29.7	15.8	4.1	3.1	2.2	1.9	1.9	1.2	0.8	0.4
	6	37.2	30.8	16.0	3.8	3.1	2.5	1.9	1.9	0.9	0.8	0.4
	7	42.1	27.2	15.9	3.7	3.0	1.9	2.0	1.8	0.8	1.0	0.4
	8	37.6	30.9	15.8	3.5	3.2	2.5	1.9	1.9	1.0	0.8	0.4
	9	38.4	27.2	15.0	6.6	2.8	2.2	1.9	1.7	1.5	0.9	0.4
	10	39.0	28.4	16.7	3.8	3.1	2.1	2.1	1.8	0.9	1.0	0.4
砂	1	79.0	1.3	10.8	2.1	1.0	0.2	1.5	0.4	0.4	2.9	0.0
	2	77.6	1.9	11.4	2.2	1.0	0.2	1.6	0.4	0.4	3.0	0.0
	3	80.1	1.1	10.5	2.1	0.9	0.2	1.4	0.4	0.3	2.8	0.0
	4	77.2	1.4	11.9	2.5	1.1	0.2	1.5	0.4	0.4	3.1	0.0
	5	76.5	1.4	12.3	2.5	1.1	0.2	1.6	0.5	0.4	3.2	0.0
	6	75.0	1.4	13.1	2.7	1.2	0.2	1.7	0.5	0.4	3.5	0.0
	7	75.9	2.0	12.2	2.5	1.1	0.2	1.7	0.5	0.4	3.2	0.0
	8	79.0	1.4	10.9	2.2	1.0	0.2	1.5	0.4	0.4	2.9	0.0
	9	78.6	1.7	10.9	2.3	1.0	0.2	1.5	0.4	0.3	2.9	0.0
	10	74.7	1.6	12.8	3.1	1.1	0.2	1.7	0.5	0.4	3.5	0.0

表2. 砂とカレットの化学組成 (mass %)

組成	砂	カレット
SiO ₂	77.4	71.2
Al ₂ O ₃	11.7	2.3
K ₂ O	3.1	1.1
Fe ₂ O ₃	2.4	0.2
Na ₂ O	1.6	12.2
CaO	1.5	11.2
MgO	1.1	0.8
CaO/SiO ₂	0.02	0.16

3.2 砂スラグ, カレットスラグの化学組成 砂の代わりにカレットを利用した場合の効果の評価するために、試験スラグの中から工場スラグ組成に近い砂スラグ、カレットスラグをそれぞれ1つ選んだ。その化学組成を表3に示した。砂とカレットの違いにより大きく変化すると予想したNa₂Oの分析結果は、砂スラグで1.9、カレットスラグで3.0となり大きな差は生じなかった。その他の組成も大きな差は生じなかった。このことは、砂、カレットの添加量が10%と少ないためと考えられる。添加した砂、カレットの化学組成を反映して、カレットスラグは、砂スラグに比べ、SiO₂、Al₂O₃の濃度が低く、CaO、Na₂Oの濃度が高くなった。

表3. 砂スラグとカレットスラグの化学組成 (mass %)

組成	砂スラグ	カレットスラグ
SiO ₂	40.4	39.7
CaO	27.1	28.1
Al ₂ O ₃	17.0	16.0
Fe ₂ O ₃	3.8	3.6
MgO	3.1	3.0
P ₂ O ₅	2.1	2.1
Na ₂ O	1.9	3.0
TiO ₂	1.9	1.8
SO ₃	1.1	1.1
K ₂ O	0.9	0.7
Cl	0.4	0.4

3.3 溶融炉の運転に与える影響 砂スラグ、カレットスラグの粘度測定結果を、図3に示した。この温度域(1,250℃~1,450℃)では、結晶の析出は生じなかった。砂スラグに比べカレットスラグの方が、同じ温度では粘度が低くなるのが分かった。実際にろ過から流し出した時の結果もカレットスラグの方が、粘度が低くなることを確認している。粘度は、スラグ組成全体を反映した結果であるが、カレットスラグは砂スラグに比べ、SiO₂、Al₂O₃の濃度が低く、CaO、Na₂Oの濃度が高くなったことが大きな要因であると考えられる。粘度測定結果から、粘度1 Pa・sで溶融炉を運転するとした場合、砂スラグに比べ、カレットスラグは、50℃程度下げて運転できる可能性がある。

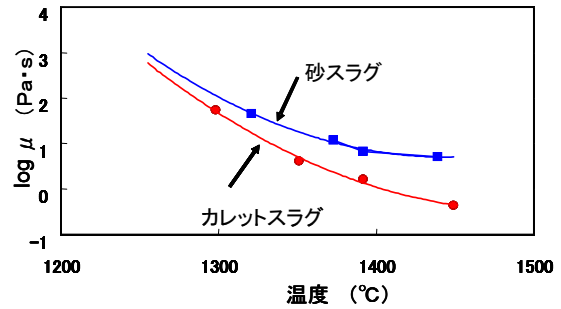


図3. スラグの粘度特性

3.4 耐火物浸食試験 スラグによる耐火物の浸食は、スラグ塩基度に代表されるスラグ組成、溶融炉の運転温度、スラグの粘度、スラグの流れ、溶融雰囲気、腐食性ガスなどの影響によって変化する。対象となる清掃工場で砂を添加するのは、塩基度を下げて溶融スラグによる耐火物浸食を抑える目的である。高アルミナ系耐火物を作製した塩基度差のあるスラグに浸せし、温度1,400℃に20時間保持した結果、塩基度差が0.05あれば、耐火物浸食の影響を評価できる試験方法であることが確認された⁽¹⁾。そこで、高アルミナ系耐火物を砂スラグ及びカレットスラグに浸せしめた状態で、温度1,350℃、1,400℃に10時間保持した場合の耐火物浸食試験結果を図4に示した。1,350℃の条件では、砂スラグ、カレットスラグ共に、耐火物はほとんど浸食されていないため、耐火物中にスラグがほとんど浸入していないことが確認された(A)、(C)。1,400℃では、耐火物が浸食されているため、耐火物へのスラグの浸入が進行していることが確認された(B)、(D)。

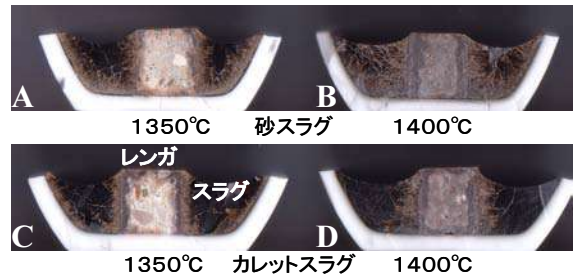


図4. 耐火物浸食試験

高アルミナ系耐火物浸食試験結果から、砂の代わりにカレットを添加しても高アルミナ系耐火物浸食の影響に違いはないと判断した。清掃工場で実際に添加される砂の割合は焼却灰に対し10%である。塩基度の差が、浸食に対し影響すると考えると、砂スラグ、カレットスラグの塩基度は、それぞれ0.67、0.71でほとんど差はないが、砂スラグの方が、浸食が少ないと考えられる。しかし、この試験結果からは、耐火物浸食に対する差は現れなかった。塩基度の値だけでは耐火物に対する浸食の影響が予測できないという結果となった。また、今回の試験では、1,450℃の試験も行ったが、耐火物の浸食が急激に進行したため、再現性が得られなくなった。

スラグ塩基度と耐火物の浸食の関係は、耐火物の種類によって大きな違いがあり、高アルミナクロム系は、塩基度の増加に伴って耐火物の耐食性が低下する傾向がある。しかし、マグネシアクロム系耐火物は、高塩基度スラグに対し耐食性が優れていることが報告されている⁽³⁾。

そこで、クロム系耐火物での浸食についても試験を行った。クロム系耐火物は、熔融スラグ中に含まれるCaO, Na₂O, K₂O等の成分と接触した場合、それらと反応して6価クロムを容易に形成する⁽⁴⁾。スラグを有効利用していくためには大きな障害になることから、クロムを含まない耐火物の開発が現在検討されている。しかし、耐食性に優れることから熔融炉耐火物として広く使用されているため、アルミナクロム系耐火物での砂スラグとカレットスラグの影響を調べた。アルミナクロム系耐火物を熔融した砂スラグ及びカレットスラグに浸せきした状態で、温度1,450℃に20時間保持した場合の耐火物浸食試験結果を図5に示した。砂スラグ、カレットスラグで差がないことが分かった。

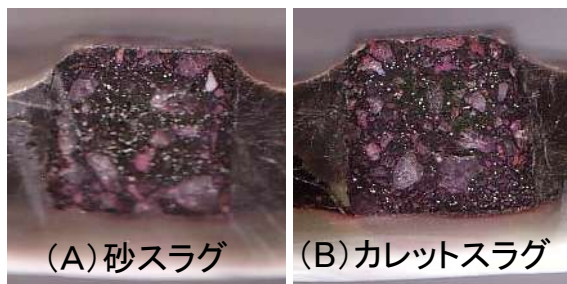


図5. アルミナクロム系耐火物の浸食試験

同様に、マグネシアクロム系耐火物での砂スラグとカレットスラグの影響を調べた。砂スラグ、カレットスラグでほとんど差がないことが分かった。耐火物の浸食は、いずれの耐火物も熔融スラグの温度が上昇すると急激に浸食が進行する。粘度測定の結果から、砂に代えてカレットを利用すれば、熔融炉の運転温度を下げることができるので耐火物の浸食を抑制する効果が期待できる。

3.5 重金属溶出・含有量試験 砂スラグとカレットスラグを平成3年環境庁告示第46号により重金属溶出試験を行った結果と、平成15年環境省告示第19号により重金属含有量試験を行った結果を合わせて表4に示した。

表4. 重金属溶出・含有量試験

	溶出試験 (mg/l) ¹⁾			含有量試験 (mg/kg) ²⁾		
	砂スラグ	カレットスラグ	溶出基準	砂スラグ	カレットスラグ	含有量基準
Cd	<0.001	<0.001	0.01	<1.0	<1.0	150
Pb	<0.005	<0.005	0.01	2.9	2.3	150
Cr ⁶⁺	<0.04	<0.04	0.05	<2.5	<2.5	250
As	<0.005	<0.005	0.01	<1.0	<1.0	150
T-Hg	<0.0005	<0.0005	0.0005	<1.0	<1.0	15
Se	<0.002	<0.002	0.01	<1.0	<1.0	150

1) 環境庁告示 第46号(1991), 2) 環境省告示 第19号(2003)

砂スラグ、カレットスラグとも全項目について溶出試験、含有量試験の基準値以下であり、差はほとんど生じなかった。また、スラグの熔融温度を下げて溶出特性への影響が少ないという報告⁽⁵⁾があることから、砂に代えてカレットを添加し、熔融炉の運転温度を下げて、スラグの重金属溶出には影響しないと考えられる。

3.6 その他のスラグ特性 砂スラグとカレットスラグの特性は、比重はいずれも2.8で、同じ値であった。耐酸性試験結果は、ほとんど差はなかったが、カレットスラグの方が、僅かに耐酸性が優れる結果であった。吸水率は、ほとんど吸水しないため差はなかった。塩基度については、化学組成分析結果から、大きな差はなかった。これは、添加量がいずれも灰に対して10%と低いため、砂とカレットの化学組成の差がほとんど生じないためである。これらの特性結果から、砂に代えてカレットを添加しても、スラグの特性はほとんど変化しないか、小さいと判断した。

4. 結論

実験的検討から得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 砂の代わりにカレットを利用すると、高温における粘度が低下し、運転温度を50℃程度下げられる可能性がある。
- (2) カレットを使うと運転温度を下げることで、耐火物の浸食を抑制することができる。
- (3) カレットを利用しても、スラグの比重、耐酸性、吸水率、塩基度などのその他の特性に大きな差は生じなかった。

砂の代わりに廃ガラス(カレット)を利用することにより、主に熔融温度低下により省エネルギー効果やスラグによる耐火物の浸食を抑制することが期待される。また、生産されるスラグの性状に影響はないものと考えられる。

(平成18年10月24日受付, 平成18年12月22日再受付)

文 献

- (1) 小山秀美, 小林政行, 白子定治, 野々村誠, 堀尾正毅: 「廃溶融過程でのガラスびんカレットの有効利用」, 廃棄物学会誌, Vol.13, No.1, pp. 162-171 (2006)
- (2) 茨田正孝, 白子定治, 高山恒一, 竹内誠: 「太田清掃工場スラグの性状」, 清掃技報, 第20号, pp. 30-35 (1995)
- (3) 大谷武雄, 西原健: 「ごみ焼却炉及び各種溶融炉の開発動向と使用耐火物の現状と問題点」, セラミックス, Vol.33, No.7, pp. 508-513 (1998)
- (4) 山口明良: 「溶融炉用耐火物の現状と課題」, 廃棄物学会誌, Vol.13, No.1, pp. 47-53 (2002)
- (5) 白子定治, 曾山照明, 大木秀男: 「スラグ溶融条件の溶出特性に及ぼす影響について」, 東京都清掃研究所研究報告, pp. 117-121 (1995)

論文

高エネルギーイオン照射による 超高分子量ポリエチレンの摩擦摩耗特性向上

谷口 昌平* 関口 正之* 金城 康人* 宮崎 則幸*

Tribological Behavior of High Energy Ion-irradiated Ultra High Molecular Weight Polyethylene

Shohei Taniguchi*, Masayuki Sekiguchi*, Yasuhito Kinjo*, Noriyuki Miyazaki*

In order to improve the tribological property of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE), the UHMWPE substrates were irradiated with Si ions. The beam energies were 1.5 and 3.0MeV at a fluence range of 0.5×10^{14} - 1×10^{15} ions/cm². The friction coefficient and wear resistance of the UHMWPE substrates were measured using ball-on-disk wear testing. The ion-irradiated substrates were analyzed using secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and Raman spectroscopy. It was found that the friction coefficient of ion-irradiated substrates at a fluence of 5×10^{14} or 1×10^{15} ions/cm² was lower than that of un-irradiated substrate. Furthermore, the wear resistance was improved at a fluence of 1×10^{15} ions/cm². The hardness of the irradiated substrates increased with an increase of ion fluence. analysis by SIMS and Raman spectroscopy suggested that an amorphous carbon was formed in the surface layer by ion-irradiation.

キーワード: 超高分子量ポリエチレン, イオン照射, 摩擦摩耗, 硬さ, ダイヤモンド・ライク・カーボン

Key words: UHMWPE, Ion irradiation, Tribology, Hardness, Diamond like carbon.

1. 緒言

超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)は、他のプラスチック材と比較して耐摩耗性が高いことや低摩擦係数であることから、人工関節や工業用摺動部材に使用されている。この使用期間の延長を目的とし、UHMWPE 基板の摩擦摩耗特性を向上させる試みがなされている⁽¹⁾。イオン照射によるUHMWPE の改質は基板自体を改質するために、寸法変化が極めて少なくまた剥離も生じない方法であることから、低エネルギー(1MeV 以下)イオン照射による改質例が報告されている⁽²⁾⁽³⁾。それらの報告では耐摩耗性の向上は認められているが、摩擦係数の低下はなされていない。そこで、摩擦係数及び耐摩耗性の向上の両方をイオン照射により改善すること目的に、数 MeV の高エネルギーシリコンイオンをUHMWPE 基板に照射し、摩擦摩耗試験を行った結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 基板およびイオン照射条件

UHMWPE (ハイモラー®EX1300W : エス・ケー・エスエンジニアリング株式会社製) は、分子量 350 万~450 万のもので、直径 30mm, 厚さ 3mm のサイズに切削加工した。加工した基板は、4000 番の SiC 研磨紙により研磨し、

照射チャンバ内に設置する直前にエタノールによる超音波洗浄を行った。

図1に使用した照射チャンバ内の基板とファラデーカップの位置関係を示す。このチャンバは、タンデム型イオン加速器(HV-4117HC: HVEE 社製)に接続されており、基板前方にある4個のファラデーカップで照射中のビーム電流をモニタした。照射時の圧力は 10^{-4} Pa 台であり、基板の温度制御は行っていない。

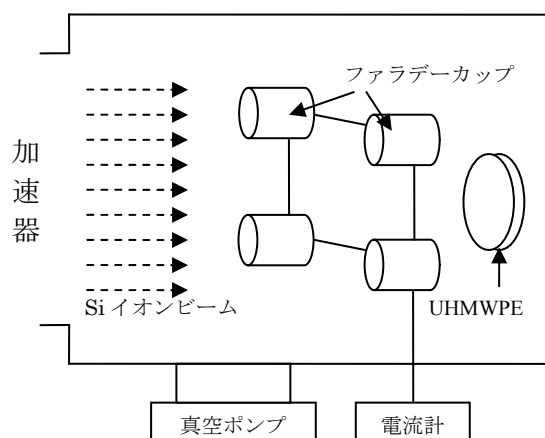


図1. 照射チャンバの構造

* ライフサイエンスグループ

照射はエネルギーを 1.5MeV 及び 3.0MeV, 照射量を $0.5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm² の条件で行った。イオンは Si²⁺を用いた。これは、本照射装置で使用している Cs-Sputter 型負イオン源において、Si は比較的生成量が多い元素であることと、シリコーンゴムなど生体材料として既に用いられていることなどから選択した。

Si イオンが 1.5MeV または 3.0MeV で超高分子量ポリエチレンに照射されるとき侵入深さをシミュレーションプログラム(SRIM)により計算した結果、それぞれ 2.6 μ m, 4.1 μ m であった。

2.2 摩擦摩耗試験

試験は、ボール・オン・ディスク試験機 (TRIBOMETER®: CSEM 社製) により行った。試験は直径 6mm のアルミナボールを使用し、摩擦直径を 20mm, 回転速度を毎秒 1 回転 (62.8 mm/sec), 押し付け荷重を 10N の条件で、空气中、無潤滑状態で測定を行った。試験中は、1 秒間隔で摩擦力を測定し、パーソナルコンピュータへ保存した。摩耗量は、20 万回転試験後の摩耗痕の断面形状をレーザー顕微鏡により測定し、その形状から断面積を求め、未照射の基板と比較した。

2.3 硬さ試験

硬さ試験は超微小硬さ試験機 (ENT1100: ELIONIX 社製) により行った。圧子は三角錐ダイヤモンド (Berkovich) 圧子を使用し、10 sec で最大荷重に達する押し込み速さで測定した。

照射量が 5×10^{14} ions/cm² 以上の基板では、負荷荷重が 24mN(2.5gf) 以上のときに圧痕から亀裂が発生し正確に硬さを測定できなかったため、亀裂の発生しない 4.9mN(0.5gf) 及び 9.8mN(1.0gf) の負荷荷重で測定した。

荷重-変位線図から、塑性変形硬さ及び複合ヤング率を求めた。なお、各基板において同荷重で 5 点測定し、平均値を算出した。

2.4 表面分析

イオン照射後の基板の深さ方向元素分布は 2 次イオン質量分析(SIMS)装置により分析した。対象元素はシリコン(Si)及び水素(H)とし、一次イオン種: Cs⁺, 一次加速電圧: 14.5kV, 分析領域: 直径 30 μ m の条件で測定を行った。

イオン照射後の基板表面構造は、後方散乱ラマン分光分析装置により評価した。

3. 結果および考察

3.1 摩擦摩耗特性

図 2(a)は 1.5MeV, (b)は 3.0MeV の加速エネルギーにより、照射量を $0.5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm² の条件で照射した基板の摩擦係数と摩擦距離の関係である。照射量が少ない基板 A, B は、1.5MeV, 3.0MeV 共に摩擦係数が増加した。 5×10^{14} ions/cm² 以上を照射量した基板 C, D は摩擦係数の低下が認められた。

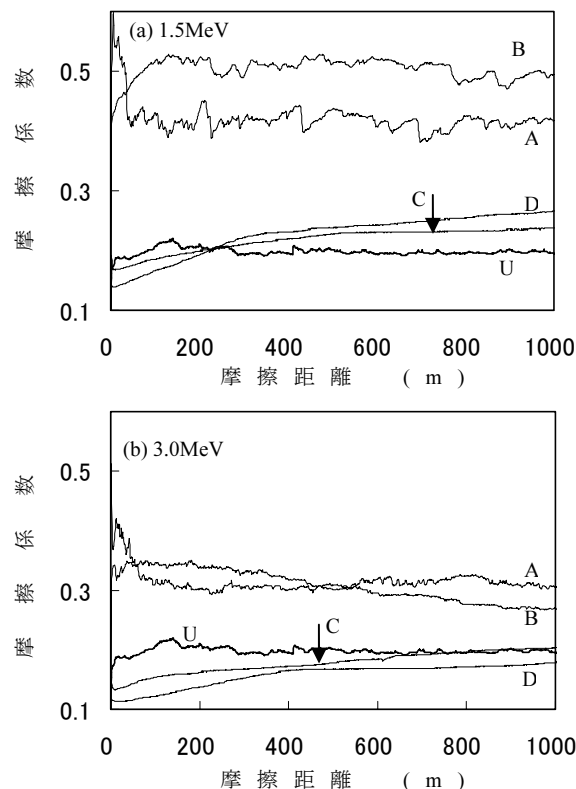


図 2. 摩擦係数と摩擦距離の関係

A: 0.5×10^{14} , B: 1×10^{14} , C: 5×10^{14} , D: 1×10^{15} ions/cm², U: 未照射

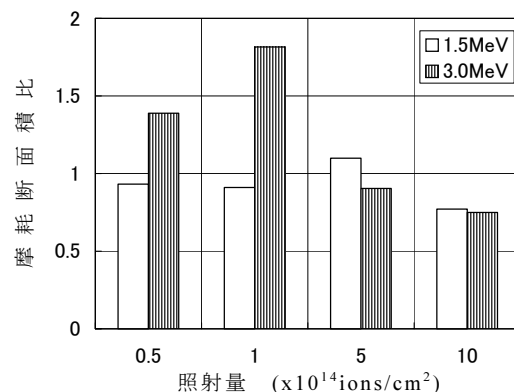


図 3. 摩耗断面積比とイオン照射量の関係

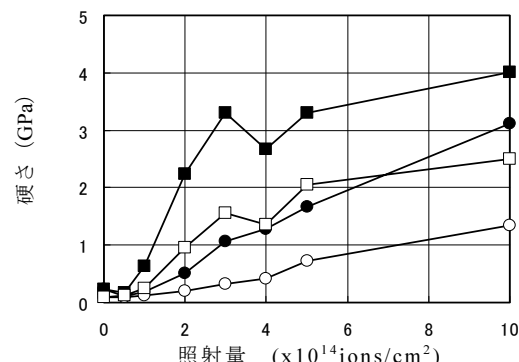


図 4. 硬さとイオン照射量の関係

●: 1.5MeV (Load: 4.9mN), ○: 1.5MeV (Load: 9.8mN), ■: 3.0MeV (Load: 4.9mN), □: 3.0MeV (Load: 9.8mN)

1.5MeVでは、摩擦距離 200m 付近で未照射よりも大きくなったが、エネルギーが 3.0MeVの方は、1.5MeVの基板よりも低摩擦化が持続することが明らかになった。

図3に20万回転後の摩擦痕の断面積と照射量の関係を示す。縦軸は摩擦断面積比(照射基板/未照射基板)である。

1.5MeVの基板は照射量 5×10^{14} ions/cm²以下では、ほぼ1となり未照射の基板との顕著な差は表れなかった。しかし、 1×10^{15} ions/cm²の条件で摩擦断面積比が約8割に減少した。

3.0MeVの場合は、照射量が 1×10^{14} ions/cm²以下で摩擦断面積比が増大するが、 1×10^{15} ions/cm²の条件で1.5MeVと同様に約8割に減少した。

以上の結果から、Siイオン照射において、エネルギー：3.0MeV、照射量： 1×10^{15} ions/cm²の条件で照射を行うことにより、UHMWPE基板の低摩擦化および耐摩耗性の向上の両者が期待できることが明らかになった。

3.2 表面硬さ

図4に塑性変形硬さと照射量の関係を示す。超微小硬さ試験では、荷重の低い方が、押し込み深さが浅くなるために、荷重が4.9mNと9.8mNでは4.9mNの方が表面付近の硬さを示している。

照射量が 1×10^{14} ions/cm²以下では、硬さの顕著な上昇はみられないが、この照射量を超えると硬さの上昇が認められた。特に3.0MeVのエネルギーで荷重4.9mNで測定した基板の硬さが顕著に上昇した。 5×10^{14} ions/cm²と 1×10^{15} ions/cm²では、同等の硬さを示していることから、 5×10^{14} ions/cm²の照射量で、硬さはほぼ上限に達していることが示唆された。1.5MeVのエネルギーで照射した基板は、照射量の増加と共に硬さが増加しており、 1×10^{15} ions/cm²のものが最も高い硬さを示したが、上限に達していないと考えられる。

圧子の負荷荷重で比較すると、4.9mNの方が両エネルギーの照射基板で高い硬さを示すことから、表面が硬化し内部は表面よりも高度が低いと考えられる。

3.3 イオン照射による表面構造の変化

図5(a), (b)にSi, HのSIMS分析結果をそれぞれ示す。これはエネルギー3.0MeV、照射量 1×10^{15} ions/cm²の条件で照射した基板である。図5(a)からSiは、約3μmから約4μmの深さに分布し、濃度ピークの深さは、約3.8μmであることが明らかになった。これは同条件でシミュレーションプログラムにより計算した結果と近い深さであった。表面付近のSi濃度が高くなっているが、このSiの起源は明らかになっていない。

Siの存在する深さよりも表面側では、水素の強度が低いことから、イオンが通過した領域では、HとCの化学結合が切れ、H原子が外部に放出されたと考えられる。その結果、Cの比率が高くなりカーボンリッチ層が形成されたと考えられる。

図6(a)にSiイオンを加速エネルギー：3.0MeV、照射量： 1×10^{15} ions/cm²で照射した基板のラマンスペクトルを示す。

このスペクトルを2成分に分離すると、波長が $1,565\text{cm}^{-1}$ と $1,378\text{cm}^{-1}$ のピークに分けられるが、それぞれ、G(Graphitic)バンド、D(Disorder)バンドとよばれているピークに相当する⁽⁴⁾⁽⁵⁾。Gバンドとはグラファイト面内振動にかかわるピークで、Dバンドとはsp²混成軌道結合炭素不規則構造にかかわるピークであると考えられている⁽⁴⁾。積分強度比(D/G)は、4.6となり、プラズマCVD等により成膜されたダイヤモンドライクカーボン(DLC)のラマンスペクトル(D/G比は1~2)⁽⁶⁾と比較すると、高エネルギーイオン照射により形成されたカーボン層はDバンド強度が高い。

D/G比が小さいほどsp³結合の割合が多いと考えられており⁽⁶⁾、Siイオン照射により基板表層は、sp³結合の割合が少ないDLC層が形成されたと考えられる。

図6(b)にエネルギーが3MeV、照射量が $1.0 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm²で照射したD/G比とイオン照射量の関係を示す。照射量が多くなるほどD/G比が上昇している。このことから照射量が多くなるに従い、形成されたDLC層ではsp²混成軌道結合炭素不規則構造の割合が高くなることが明らかになった。

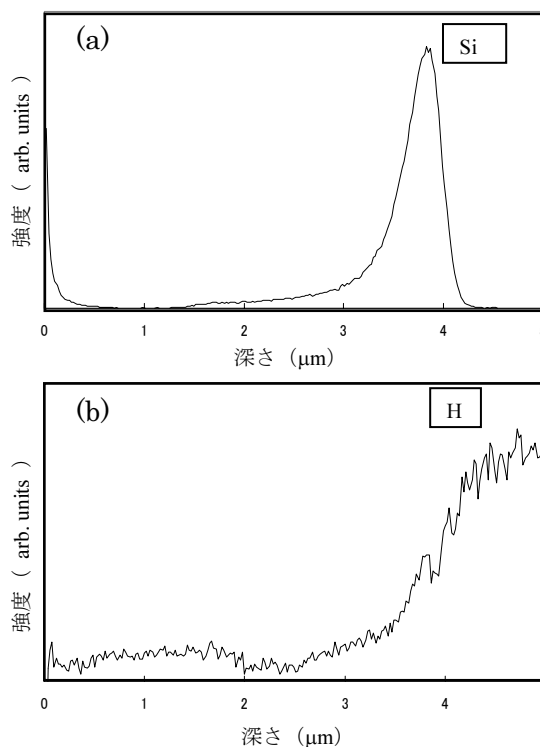
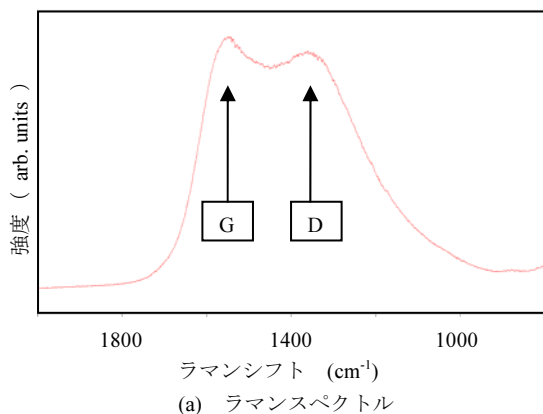
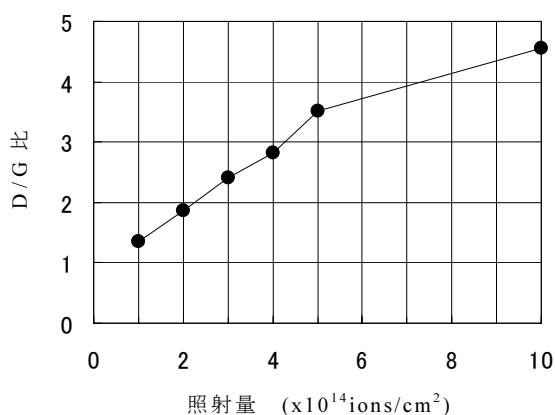


図5. SIMSによる(a)Siと(b)Hの深さ方向分布



G: グラファイト面内振動にかかわるピーク,

D: sp²混成軌道結合炭素不規則構造にかかわるピーク



(b) D/G 比と照射量の関係

図 6. ラマン分光分析結果

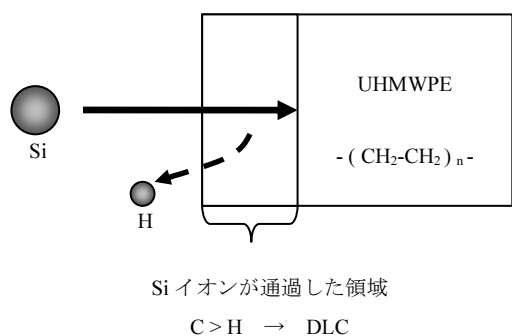


図 7. UHMWPE に対するイオンビームの影響

以上の結果から、図 7 に示すように Si イオンが UHMWPE 表面から侵入しエネルギーを失い停止するまでの領域で、UHMWPE の C-H 結合が切れ、H が放出され減少し、カーボンリッチとなり、超高分子量ポリエチレンよりも高い硬度を持つ DLC 層が形成されたと示唆された。

照射量が少ない時はポリエチレンの分解が少なく Si イオンが透過した層の UHMWPE と DLC 存在比率は、UHMWPE

>DLC という関係にあると考えられ、さらに照射量が増加すると UHMWPE の分解が進み、超高分子量から高分子量あるいは低分子量のポリエチレンになっていると推測される。そのため、摩擦係数が増加し耐摩耗性も低下したと考えられる。ポリエチレンの分解した層の厚さは、エネルギーが高いほど増大するので、3.0MeV の試料では摩耗量の増加が顕著に表れたと考えられる。

照射量が多くなると、ポリエチレン分解がさらに進み、DLC 層が形成されるので、硬さの上昇と低摩擦化、耐摩耗性向上をもたらしたと考えられる。1.5MeV よりも 3.0MeV の方が厚い DLC 層を形成するので、硬さの上昇が顕著であり、摩擦係数の低下が持続すると推測される。

4. 結 言

UHMWPE の摩擦摩耗特性を改善するために、高エネルギー Si イオン照射を行った。その結果、耐摩耗性の向上に加え、低エネルギーイオン照射では得られなかった低摩擦化⁽²⁾⁽³⁾も可能であることが明らかになった。

これは Si イオンが通過した領域でポリエチレンが分解し、H が放出されることにより、カーボン濃度が高くなり、DLC 層を形成することが要因であると考えられ、さらに、高エネルギー化することにより、厚い DLC 層が形成されることが原因であると考えられる。

(平成 18 年 10 月 23 日受付, 平成 18 年 12 月 14 日再受付)

文 献

- (1) 茂呂徹, 高取吉雄, 中村耕三, 川口浩, 石原一彦, 金野智浩, 高玉博朗, 松下富春, 山脇昇: 第 27 回日本バイオマテリアル学会大会予稿集, B-302, 114(2005)
- (2) W. Shi, X. Y. Li and H. Dong: "Improved wear resistance of ultra-high molecular weight polyethylene by plasma immersion ion implantation", *Wear*, Vol.250, pp544-552(2001)
- (3) X. Dangsheng, and Z. M. Jin: "Tribological properties of ion implanted UHMWPE against Si₃N₄ under different lubrication conditions", *Surface and coatings technology*, Vol.182, pp149-155(2004)
- (4) 斎藤秀俊: DLC 膜とは—DLC 膜を整理する, *表面技術*, Vol. 53, pp. 706 - 710 (2002)
- (5) 吉川正信, 岩上景子: ラマン分光法によるダイヤモンド状炭素膜の構造評価, *表面技術*, Vol. 49, pp. 750-756 (1998)
- (6) 山本尚之: ダイヤモンドライクカーボン膜のトライボロジー—磁気ディスクを中心として—, *トライボロジスト*, Vol. 41, pp. 760-765 (1996)

論文

降水降下物放射能測定のための自動蒸発濃縮器の開発

齋藤 正明* 加藤 徳雄**

A New Automatic Evaporation System for Fallout Measurement

Masaaki Saito*, Norio Kato**

A continuous evaporation system was developed. Sample water was continuously supplied to rotary evaporator with a tube pump. The tube pump was controlled by a water level sensor placed in a sample flask. A condenser was turned upside down, and droplets of water were continuously removed by an aspirator. The merits of the system are as follows: (1) labor saving, with continuous day and night unmanned operation, (2) no generation of water vapor in a room, (3) very safe, with only 60°C heating temperature, (4) 20L of sample water per day can be evaporated.

キーワード: 自動蒸発器, 降雨, 降下物, 環境放射能

Keywords: Automatic evaporator, Rain, Fallout, Environmental radioactivity

1. はじめに

環境放射能水準調査は, 大気中に放出された放射性核種による環境レベルを把握し, 国民の被ばく線量評価に資することを目的として全国的に実施されてきている。その中で, 降下物(フォールアウト)中の放射能測定における降水試料の前処理について, 無人連続運転可能な自動蒸発装置を開発した。

文部科学省が定める放射能測定マニュアルの降水降下物の項⁽¹⁾には, 降水降下物中に存在する放射性核種は, 性状や化学形が不明のことが多いため, γ 線スペクトロメトリの前処理として蒸発濃縮が必要, と記載されている。約 1m² 大型水盤にて貯留した1か月間降水 50-200L を U-8 型計測容器に適合する 0.1L 以下にまでビーカーあるいは蒸発皿にて加熱して蒸発濃縮し, 半導体検出器にかける, という手法に沿って蒸発濃縮操作がなされてきた。

著者の職場においても, 放射線管理部門によって降水降下物監視が継続されてきたが, 職員数が減少する現況で, 研究部門に担当業務が回ってきた。本業務はチェルノブイリ事故の放射能を我が国で最初に報告した事業の一環であり, また, 昨今の近隣国の核不安も関連して業務中断しにくい状況にあった。

これまで, 降下物測定 of 労力, エネルギー及び時間のほとんどは, 蒸発操作, とりわけ上澄み水分の除去に費やされていた。その作業には次のような問題点があった。

(1)火災予防面: 蒸発濃縮操作において, 赤熱ニクロム線ヒーターを使用するため監視が必要で, 勤務時間の昼間運転に限定されていた。このため蒸発濃縮操作に4基の電熱

器を使っても作業に2週間以上を要した。

(2)操作の煩雑さ: 蒸発操作において試料水量が減少する毎に試料水を手動で補給する必要があった。空焚きによるビーカー破損などトラブルの際は試料損失分を補正しなければならなかった。また, 総量数十Lもの水分を加熱蒸発させるので, ドラフトチャンバーなどで湿気を屋外に排出する必要があった。

作業にかかる労力及び時間を職員の減少数に合わせ 1/3 以下とすることを目標にした。このために, 既製品のロータリーエバポレータを変則的に利用し, 試料水供給及び留出水の除去を連続的に行うようにした。より安全な 60°C 定温加熱の無人化連続運転によって, 労力を削減し, 従来の1日当たり8時間稼働に比較して処理能力3倍増, 20L タンク1個分の処理を達成できた。

2. 実験および結果

市販品ロータリーエバポレータを利用し, 次のような連続蒸発装置を考案した。本報告によるオリジナルなポイントは次の2点である。

(1)試料タンクからチューブローラーポンプによって連続的に試料水を試料フラスコに供給する。試料フラスコ水面に配置した水位センサによって供給量を自動制御する。

(2)冷却管部の上下を転倒させ, 留出水を排気とともに連続的に吸引除去する。

使用器材は, ロータリーエバポレータ: 柴田科学器械工業製 RE-111-B 型, WB-461 型, 循環ポンプ型アスピレータ: アドバンテック製 AS-75 型, チューブローラーポンプ: アトー製ペリスタバイオミニポンプ AC-2120 型, 受けフラスコに替えて特注品ガラス製ふた。

一日当たり 20L の水を蒸発させるための理論的な最小電

* ライフサイエンスグループ

** 愛媛県立医療技術大学

力約 700W に対し、熱損失を考慮すると、実用にはウォータースタットの加熱能力 900W (実測値) では不足である。300W の補助ヒーターを追加した上に、ウォータースタットを保温シートで囲い、熱損失を抑制した。

また、他に、住居隣接という当所実験室の特殊事情に配慮し火災予防措置として、ウォータースタット既設の安全機構に加え、図写真中の各部にみられる多重の過熱停止機能(フロートスイッチ、過熱ヒューズ、及び電磁リレー)を付加してある。過熱停止機能については、一般実験施設では不要と考えられるので本報では詳述しない。

2.1 試料水の連続補給 上澄み成分と沈降成分は次のように分別した。一か月間貯留した降水試料は藻類など浮遊物、懸濁物を含む。2日間ほど遮光状態で放置すると、沈降物がタンク底部に付着するので、上澄み水をサイホン式灯油ポンプで別のタンクに移し替えた。残留した沈降成分を含む試料水にテフロン沸石(Norton Co.製 Chemware) 20g 程度加えてタンクを揺することで、付着物は容易に剥離する。台所用品として市販されている目の粗い濾し網を通して沸石を除去し、沈降水を集めた。沈降成分の処理の改善は後の 2.4 項で述べる。

ロータリーエバポレータに試料水補給用のチューブを接続し、チューブローラーポンプ(以下チューブポンプ)によって毎時一定量の試料上澄み水を試料フラスコに連続供給した。図1のように、試料フラスコ中の水面位置に水位センサを配置し、チューブポンプ制御部と接続した。センサが水面から離れている間は導通抵抗大→チューブポンプ稼働→水位が上昇、センサが水面と接触している間は導通抵抗小→チューブポンプ停止→蒸発により水位が低下、という動作を繰り返して供給水の自動制御を行う。以上の動作で常に一定水量が試料フラスコ中に残るように試料水を供給し続ける。

水位センサによる水供給制御について詳細に述べる。チューブポンプ付属の外部接続コネクタの端子3本を利用して、チューブポンプのオンオフ制御を行った。水位センサは2本の金属線の先端を電極として約 5 mm 間隔にしただけの単純なもので、電極先端が水面に接触することで、水の微小な導通性を検知するものである。金属線として 1mm φ のステンレス線を用い、テフロンチューブを被覆し先端 5 mm を露出させたものである。ステンレス線の2本の先端は段違いになるように 10 mm ずらした配置として、電極間の付着物による導通を抑制し、誤動作を起しにくい構造とした。

チューブポンプの取り扱い説明書には、外部制御端子をグラウンド端子と短絡させることによって、チューブポンプの運転を内部制御から外部制御へと切り替え可能、と記載されている。試験してみたところ、外部切り替え時はチューブポンプの動作が停止するので実質的に水送出動作のオフ制御として利用できることが確認できた。チューブポンプを停止させるのに必要な2端子間の抵抗値を実測したところ、最大値で 2kΩ であった。一方、未濃縮の降水試料

に水位センサが接触した時の抵抗値は 20kΩ-2MΩ で両者を直結してもチューブポンプは停止動作しない。水面に接触したセンサによって停止動作するように、図1に示すNOT論理型のCMOS-ICを使用した。NAND型でもNOR型でも2つの入力ピンを短絡すればNOT型入力相当になる。本報ではNAND型であるテキサスインスツルメンツ社製 74HC00 を使用した。

チューブポンプの外部制御端子(4番ピン)にNOT型論理の入力を接続し、電源端子(3番ピン+5V)からセンサを通して電位を加えたところ、センサと水面の接触によって制御端子電圧が動作電位まで低下し、水位センサによるチューブポンプの停止動作が確認できた。

CMOS-ICは入力抵抗が極めて高いので、安定動作のために入力側を2MΩの抵抗でグラウンド(0V)に接続した上でチューブポンプ側とエバポレータ側で金属ケース部分のアース接地を確実にする必要があった。センサに流れる電流が 0.001mA 以下となることから電極析出物を少なくできる。また、蒸留水並の試料水(電導度 3μS)でも動作可能などトランジスタを使用した場合⁽³⁾より利点が多い。

本システムに市販のチューブポンプを使用する場合、気密性を高め、停止動作を確実にするために、以下のように、プレッシャーノブ部のネジをスプリング形式に改造する必要があった。

チューブポンプは、6個の遊星型圧搾ローラーの軌跡がチューブをはさんで圧搾プレートの円に内接する構造であるが、ローラーが可動するためには圧搾プレートの円は圧搾ローラーの軌跡より大きなものとなる。しかし、これではローラーが最頂部に達するとき以外は圧搾プレートとローラー離れ、液送の際に漏れを生じることになる。現実にはチューブ材質の変形によって支えられているが、本実験のような減圧状態では漏れが生じることがある。調査した範囲では他社製でも同様であった。この問題点はメーカーによって認識されているようで、取扱説明書にもプレッシャーノブの過度な締め付けは避けるように、との記述があった。

この問題の解決のために、両端に張力をかけた板バネでローラーに密着させる方式及び可動式圧搾プレート方式の二つを考案した。本実験ではスプリングをプレッシャーノブ部にはめ込むだけで済む、改造の容易な可動式圧搾プレート方式を採用した。改造の結果、動作が確実となっただけでなく、回転軸に無理な力がかからなくなり、汎用機器としてのチューブローラーチューブポンプの完成度を向上させることができた。

2.2 留出水の除去 ロータリーエバポレータの通常の使用法は、内部の気体を冷却管上部から吸引し、下部に接続した受けフラスコ中に水蒸気成分を凝縮滴下させるものである。この場合、受けフラスコが満杯になる前に凝縮水を除去しなければ、1L以上の水を蒸発させる連続運転を行うことができない。冷却管の最頂部吸引口を最底部となるように、上下を転倒し(図2及び図3)、凝縮水を排気と

もに吸引除去する, という変則的な使用法を試みたところ, 凝縮水をアスピレータまで連続的に吸引除去することが可能となった。

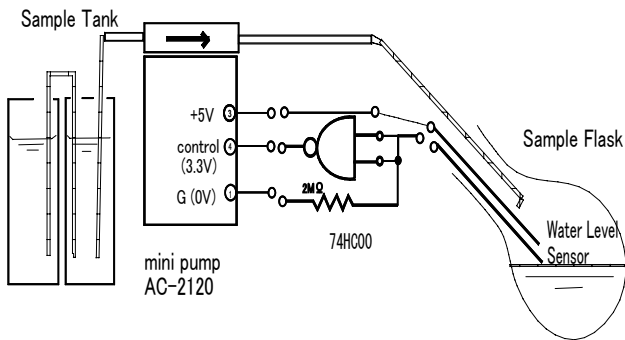


図1. 試料水補給自動制御システム

2.3 連続蒸発濃縮システム 完成した連続蒸発濃縮システムの全体像を図3に示す。また, 主要部の拡大図を図2に示す。

(1)試料水タンク (20L, 図3下部) はそれぞれの水位を等しくし, 数100Lの試料水でも無人で, 連続処理できるようにゴムチューブあるいは灯油用ポンプによって各々サイホン方式で接続されている。試料タンクの一つには送水用チューブの先端が入っており, チューブポンプ (図3中段左側) に接続されている。

(2)試料水はチューブポンプによってロータリーエバポレータ (図3中段右側) へ送出される。詳細な配置, 接続関係は図4の通りで, 試料水はチューブを通して, 試料水補給口から内部に入り, テフロンチューブを通して, 試料フラスコに入り, フラスコ上部内壁を伝って流下することで, 水面位置に生じやすいガラス壁面の付着析出物を常時洗い落とす仕組みになっている。

(3)水位センサ先端は試料フラスコ内部の目標とする水面高さに配置され, センサからのリード線は図4のように, 通常用途の受けフラスコ接続部分に取り付けられた小穴の付いたふた (ガラス製の特注製作品) を通して外部に引き出され, チューブポンプの外部制御端子に配線されている。

(4)蒸発した水蒸気は転倒させた冷却管内部 (図2左側) で凝縮滴下し, 排気口 (図2左端) に接続された真空ホースを通してアスピレータ (図3左下) によって連続的に除去される。

冷却管に毎分約1Lの流量で送られた水道冷却水は, ウォーターバス補給部でオーバーフローを経て排水される。この際に, ウォーターバスの熱損失を抑制するために, 水補給-オーバーフロー部分を断熱シートで囲った。

これまで1年間以上, 16回の連続運転を行ったが, 結果は大変好調であった。チューブポンプのオンオフ制御を約1500万回繰り返した計算になるが動作ミスは起きなかった。

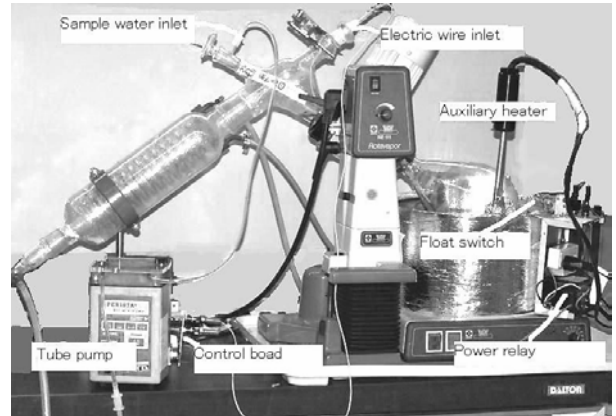


図2. 自動蒸発濃縮装置の主要部

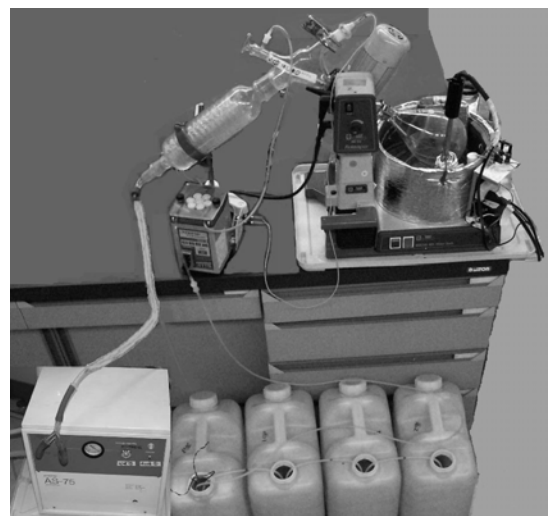


図3. 自動蒸発濃縮装置の全システム

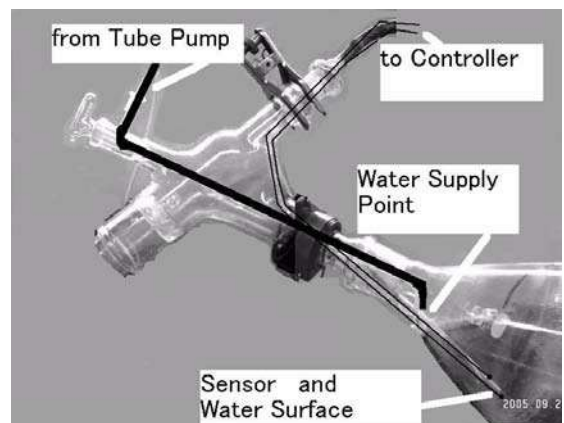


図4. 蒸発器内部の構造

沈殿物を残す0.5Lまで蒸発処理するのにかかった時間を実例で挙げれば, 60Lの試料水で約2日間, 120Lで6日間, 130Lで8日間, 170Lで8日間などであった。

ロータリーエバポレータの回転接続部に取り付けられた真空シールを交換した当初は1日当たり20L以上の蒸発処理が可能であったにもかかわらず, 徐々に蒸発速度が低下

傾向にあった。真空シール部から明らかな空気吸入が認められると蒸発速度が著しく低下したことから、処理速度が変動した主因は真空シールの劣化に伴う蒸発効率低下によるものと思われる。

また、循環ポンプ型アスピレータは水温が上昇して減圧能力が低下しやすく、処理速度を低下させることになるので水道水を流し 25℃以下となるように管理しなければならない。以上のように夜間、休日無人連続運転で従来比約4倍の処理効果が達成できた。

運転終了動作まで完全自動化されているわけではないので、終了予定日時が休日や夜間など無人状態にならないように運転を計画、調整する必要がある。

2.4 従来方式の蒸発濃縮器の自動化 これまで述べてきた蒸発濃縮は試料水量のほとんどを占める上澄み成分の処理についてであった。最終的には、上澄み成分の濃縮水約 500mL 及び沈降物を含む残りを合わせた数L分の試料水は、従来方式の加熱蒸発で 100 mL 以下にまで濃縮した後、放射能測定マニュアル⁽¹⁾⁽²⁾に従ってU 8 型計測容器に収め乾燥器 60℃で処理し、計測試料とした。

従来方式の加熱濃縮には、引火の危険性の少ない電磁調理器型電熱器 (1400W 松下電器製 KZ-PH3) 及び鉄製のホーロー容器 4L 用あるいは 1L 用を使用した。この操作においても図 5 に示すようにバッチ式蒸発装置の自動停止システムを製作した。双方向型サイリスタモジュール (日興電子工業社製 SL105)、電磁開閉器 (松下電器社製 FC-15N) を組み合わせた。水位センサを用いた電子制御システムは前述したロータリーエバポレータでの使用例と似ているが、動作は逆であり、水面がセンサ先端より低下すると電源を切断する仕組みである。蒸発によってセンサ先端が水から離れる高さまで水面が低下すると、電磁開閉器によって加熱器電源が遮断される。

3. まとめ

水位センサ、市販品ロータリーエバポレータ及びチューブポンプを使用し、タンクから試料フラスコに試料水を供給する自動制御システムを開発した。冷却管部の上下を転倒させ、留出水を排気とともに吸引除去することで、100L を超える試料水の連続蒸発濃縮が可能となった。さらに、このシステムには次の利点がある。(1)昼夜無人連続運転が可能で労力を大幅に省くことができる。(2)蒸発水分は実験室内に排出されることなくアスピレータを通して排水される。(3)加熱温度が 60℃で安全性が高い。(4)24 時間当たり約 20L の試料水の処理が可能である。

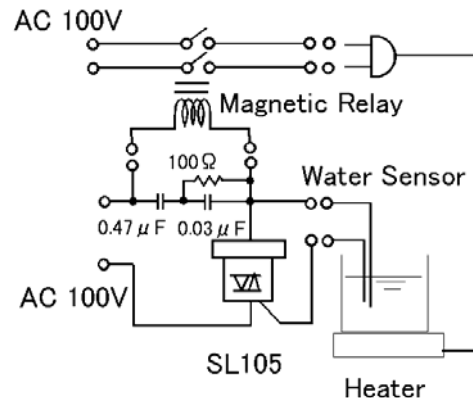


図 5. バッチ式蒸発器の自動切断システム

(平成 18 年 10 月 23 日受付, 平成 18 年 11 月 24 日再受付)

文 献

- (1) 放射能測定法シリーズ 13「ゲルマニウム半導体検出器などを用いる機器分析法のための試料の前処理法」, p. 5, 昭和 57 年, 科学技術庁(1982)
- (2) 放射能測定法シリーズ 16「環境試料採取法」, p15, 昭和 58 年, 科学技術庁(1983)
- (3) 斎藤正明, 加藤徳雄: *Radioisotopes*, **55**, 189-194(2006)

論文

インプリント法によるガラス製マイクロ化学チップの開発

佐々木 智憲* 高橋 正春** 前田 龍太郎** 西原 啓三*** 高島 康文***

上柿 順一**** 田中 敏彦***** 前野 智和***** 楊 振*****

Fabrication of Glass Biochips Using Molding Method

Tomonori Sasaki*, Masaharu Takahashi**, Ryutaro Maeda**, Keizou Nishihara***, Yashufumi Takashima***, Jyun-ichi Uegaki****, Toshihiko Tanaka****, Tomokazu Maeno*****, Zhen Yang*****

We report a pattern generation method on a glass wafer using a hot embossing technique. Microstructures were formed on Borofloat®, a low fluorescent glass wafer, using a glassy carbon mold. A multi-channel pattern of 70 μm lines and 400 μm spaces were generated on a glassy carbon plate with a size of 20 mm x 20 mm x 0.5 mm, using a laser machine. Both the wafer and the mold were heated to 655°C, and the embossing was carried out by pressing at 2 MPa under vacuum of 0.07 Pa. This state was maintained for 20 min, and then the embossed piece cooled down to 200°C naturally in the vacuum chamber at atmospheric pressure. The patterns on the mold were transferred neatly to the glass. One fabrication cycle is about 1.5 hours. This method shows great potential to fabricate bio-MEMS devices efficiently at very low cost. The main is to fabricate the devices for highly sensitive fluorescent detection applications, which is very difficult to achieve using plastic substrates. Assembly of chip devices made with this glass has been demonstrated.

キーワード: インプリント法, マイクロ化学チップ

Keywords: molding method, bio-MEMS

1. はじめに

マイクロ化学チップは、化学実験をダウンサイジング化し集積化も可能なことから、試薬量・廃液量の削減や携帯性などのメリットを有する。さらには測定時間も短縮できることが知られている。マイクロ化学チップによる電気泳動では、基材としてガラスや樹脂などが広く利用されている。特に、高感度な蛍光分析の場合には紫外線吸収が少ない基板（石英など）が必要とされている。多くは半導体デバイスの製造装置である紫外線露光装置などを用いたフォトリソグラフィ技術を用いて作製され、既に実用化されている⁽¹⁾⁻⁽²⁾。しかし、これらの半導体デバイス製造装置を用いた場合、半導体チップの大きさが数 mm なのに比べて、マイクロ化学チップは数十 mm と大きいことから1工程当りの製造価格が高価なものになってしまうなどの課題がある。そこで、本研究では DNA, RNA やタンパク質などの電気泳動を行うためのマイクロ化学チップを低コストでの製造が期待されているインプリント法を用いて作製した。低蛍光ガラス基板にマイクロ溝加工等を行い、マイクロ化学チップを作製した結果について報告する。

2. 実験

2.1 マイクロ流路の製作 インプリント用の金型材として、グラッシーカーボン（東海カーボン社製 GC20, 以下 GC と略）を使用した。GC は、化学的に安定で、400 °C から 1100 °C までビッカース硬さも安定している⁽³⁾。さらに、非晶質であることから結晶粒界等の影響が無く精度の高い加工が可能であり、ガラスとの離型が容易である特徴

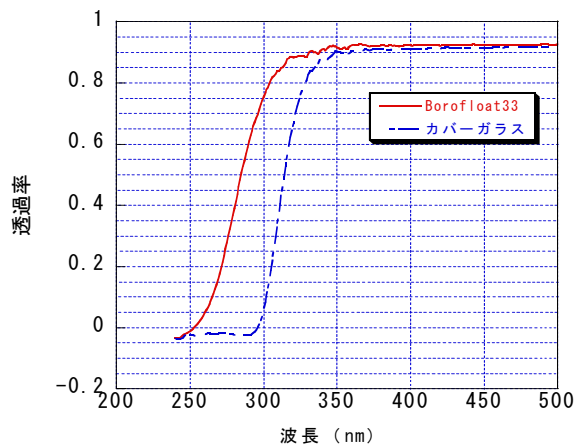


図1 低蛍光ガラス (Borofloat33) の紫外線領域の透過率
市販ガラスに比べて紫外線透過率の高いBorofloat33。

を持つ。GC 基板の流路パターン形成には Q スイッチ Nd:YAG レーザ加工機 (Lasertec DML 40SI) を使用した。

* 都市の安全安心技術開発プロジェクト
** (独) 産業技術総合研究所
*** 東成エレクトロビーム株式会社
**** 株式会社エリオニクス
***** 東京都水道局
***** 城東支所
***** エレクトロニクスグループ

実験対象のガラスは純度が高く、低蛍光であるショット社製 Borofloat® 33⁽⁴⁾ を選択した。図1に紫外線領域の吸収特性を示す。市販のマイクロカバーガラスと比較して、短波長側の吸収が少ない。

インプリントの手順は、パターン加工された GC 基板とヒータにガラス基板が付着しないようにするため GC 基板でサンドイッチするように配置し、真空中 (0.07 Pa) で 655℃ まで加熱する (図 2)。設定温度に到達してから 3 分後、型に圧力を 20 分間印加する。圧力は、2 MPa 印加し実験した。熱成形が終了したら、200 °C まで自然冷却を行い GC 基板とガラス基板を離型する。以上一連のプロセスサイクルでおよそ 1.5 時間である。なお、金型およびインプリント成形されたガラス基板の評価には、接触式表面粗さ計 (TALYSURF S4C, Taylor Hobson 社) を使用し、曲率半径 $2\mu\text{m}$ の接触子を用いた。

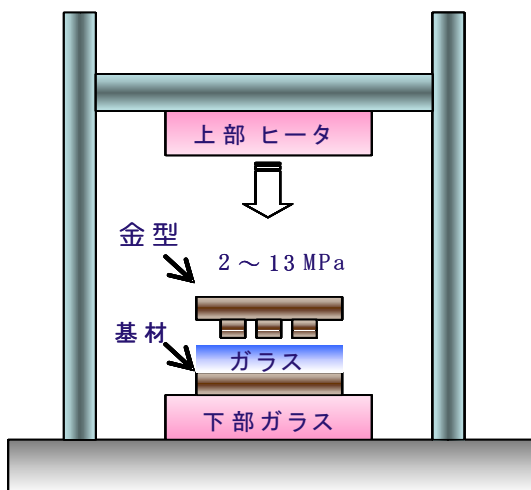


図2 ガラスの熱成形装置の概念図

ガラスを加熱した状態で金型を押し付けてパターン加工を行う。

2.2 マイクロ化学チップの作製 マイクロ流体デバイスの作製には、溝加工されたガラス基板だけでなく、フタとなるガラスを接合することで流路が完成する。蓋で完全に密閉するのではなく、外部への接続口を設けた貫通穴が一般的に使用されている。ここでは、ガラスの貫通穴加工に超音波法を用いた。図3に超音波加工機の概要を示す。

加工の手順は、まず、被加工材であるガラス基板を蝟でダミー基板に固定し、次に被加工材の上に研磨剤 (SiC: シリコンカーバイドの微細粒子) と超音波エネルギーを伝達するための水を加える。そこに、超音波周期で振動するツール (SUS 管など) を一定圧力で押し込むことでガラスに貫通穴を形成した。0.7mm 厚のガラス基板を用いて、直径 2mm の貫通穴を 16 個形成した。加工時間は、約 10 分である。

マイクロ化学チップは、インプリント成形により溝加工されたガラスと超音波加工による貫通穴加工されたガラスを熱融着させることで作製した。

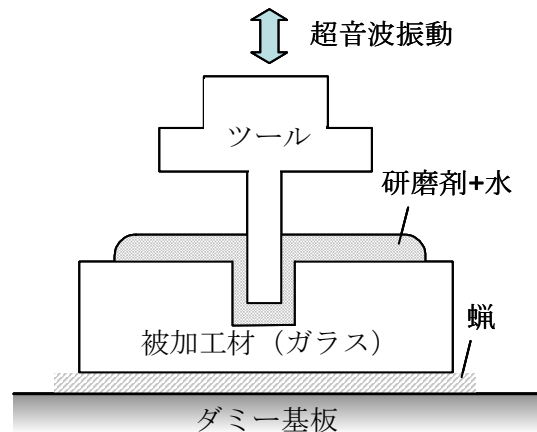


図3 超音波によるガラス穴開け加工の原理
超音波で加速された研磨剤が被加工材に衝突し加工される。

3. 結果と考察

3.1 マイクロ流路 レーザ加工された GC 基板と熱成形されたガラス基板を図4に示す。GC 金型の流路パターンがガラスに良く転写されていることがわかる。

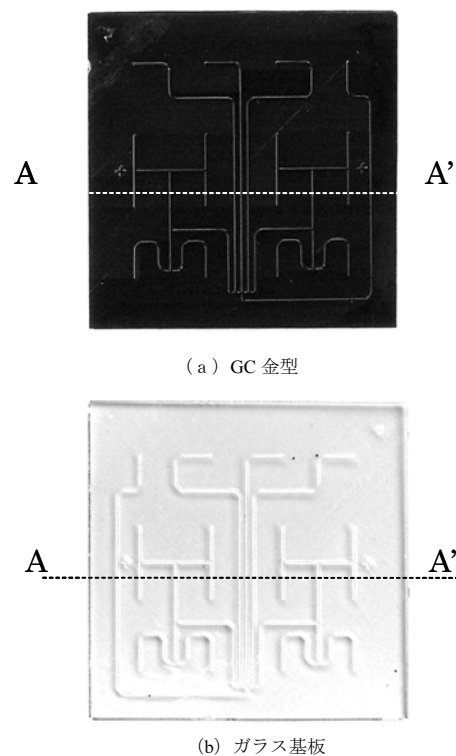


図4 GC 金型と熱成形されたガラス基板

(a) レーザ加工した GC 金型 (20 mm x 20 mm x 0.5 mm)。GC 基板が全面的に削られ、流路の部分だけ残っている。流路幅 $70\mu\text{m}$ 。
(b) 熱成形したガラス基板 (条件: 温度 655 °C, 圧力 2.4 MPa, 成型時間: 300 s)。

また、GC 金型とガラスとの離型性について特に問題はなかった。この要因の一つとして、図5に示すような GC 金型にテーパが形成されていることが考えられる。

さらに、GC 金型と成形されたガラスを詳しく調べるために図4に示したA-A'のラインプロファイルを測定した、その結果を図6に示す。GC 金型のマイクロパターンがガラスに対して、転写されたていることが確認されたが、GC 金型およびガラスともに全体に反りがあることがわかった。GC 基板のレーザ加工前には、反りは確認されなかったことから、この原因は主にGC 基板のレーザ加工によるパターン形成時の熱が原因であると考えられる。

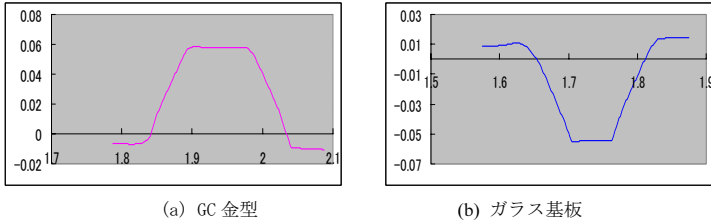
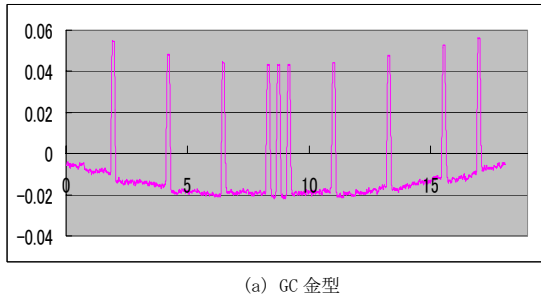
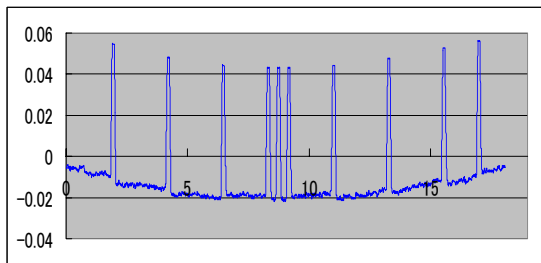


図5 GC 金型とガラスのマイクロ流路部分の測定結果

レーザ加工によるパターン形成によりGC 金型のパターンにテーパーがついているために離型に問題はない。



(a) GC 金型



(b) ガラス基板

図6 GC 金型とガラスのラインプロファイル測定結果
GC 金型のマイクロパターンがガラスに転写されているが、チップ全体がそってしまっていることがわかる。

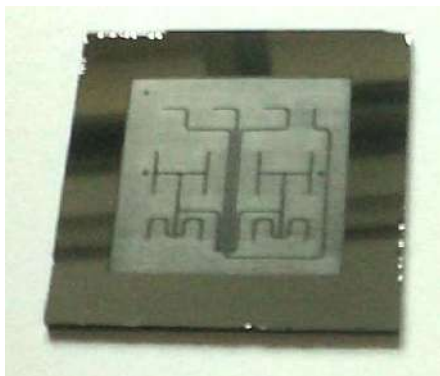
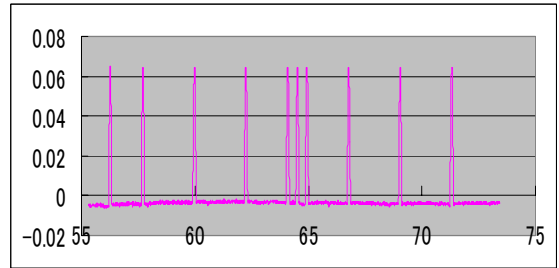
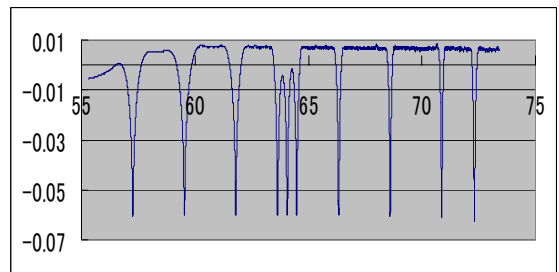


図7 フレームをつけて改良したGC 金型
GC 金型の周辺にフレームを付けて、レーザ加工時に歪まないように改良した。

そこで、レーザ加工時のGC 基板の反りを抑えるために、GC 金型の加工部の外側に未加工部分を残し、フレームとすることで、反りを強制的に押さえた(図7)。改良されたGC 金型でインプリント成型した際の金型とガラスを図8に示す。図6に示した改良前の金型とは異なり、反りは確認されず、良好に溝加工されており金型の平坦化に成功した。



(a)GC 金型



(b)ガラス基板

図8 改良金型で成形したチップのラインプロファイル
改良されたGC 金型でガラスを熱成形したチップのラインプロファイル。

3.2 マイクロ化学チップの作製 マイクロ化学チップのフタとなるガラス基板を超音波加工により作製した結果を図9に示す。

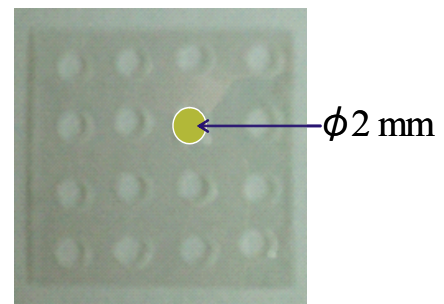


図9 超音波加工により
16個の貫通穴加工されたガラス基板

穴の周辺に一部欠けが見られたが、加工速度などを一定にすることで解決が可能である。

次にインプリント法により溝加工されたガラスと超音波加工法により貫通穴加工されたガラス基板を温度および接合圧力を変化させて熱融着を行った。その結果、温度や圧力が高過ぎる場合には流路パターンが溶融してパターンが

崩れる場合が確認された(図10)。条件を変化させて実験した結果、温度 600℃、圧力 0.5MPa、保持時間 300 秒でパターンが崩れることなく接合することができた(図11)。



図10 熱融着条件が不良で溝が消失したチップ

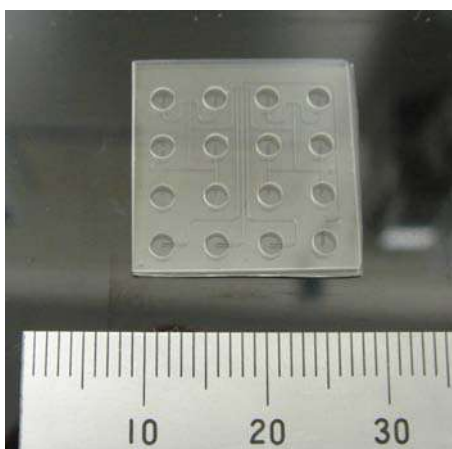


図11 マイクロ化学チップの外観

温度 600℃、圧力 0.5MPa、保持時間 300s で熱融着したマイクロ化学チップ。

ここで、先の条件で熱融着したマイクロ化学チップの特性を簡便に調べるために、濡れ性の高いエタノールを流してその蒸発の様子を観察した。その結果を図12に示す。貫通穴を通して、導入したエタノールはガラスが接合された

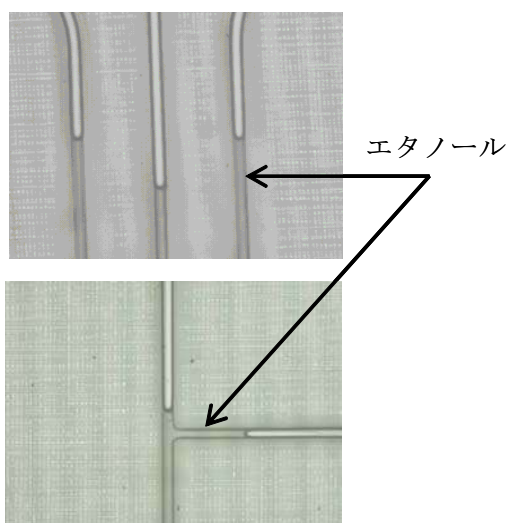


図12 マイクロ流路におけるエタノール

ガラス接合部からのエタノールの蒸発は確認されず、良好に熱融着されている。

隙間から蒸発することはなかった。このことから、熱融着が良好に行われマイクロ化学チップが作製されていると考えられる。

4. まとめ

- ・GCを金型とし、ガラス基板にインプリントした結果、良好に金型のパターンを転写し、かつ離型できることを確認した。
- ・ガラスの成形法の一つとして、インプリント法を提案し低蛍光ガラスを用いたマイクロチップを作製することができた。

謝辞：本研究は、経済産業省の H16-H17 年度 地域新生コンソーシアム開発事業「ナノカーボンを利用した大面積3次元ナノインプリンティング技術」で行われた。

(平成 18 年 10 月 20 日受付, 平成 18 年 12 月 5 日再受付)

文 献

- (1) 渡辺博夫, 井筒浩, 渡辺健二: 「マイクロチップ電気泳動解析用“i チップ”」日立化成テクニカルレポート, No.40, pp.29-32 (2003)
- (2) 荒井昭博, 田中宏他, 「マイクロチップ電気泳動装置 MCE - 2010 の開発とその応用例」島津評論, 58, 3・4, pp101-109 (2002)
- (3) H.ITO et al. J. Jpn. Soc. Precision Eng., Vol.70, no.6, 807(2004)
- (4) <http://www.schott.com/>

ノート

ノート

プレス部品へのドライタッピング加工

基 昭夫* 神 雅彦** 増田 成孝*** 村川 正夫**

Dry Tapping for Press-Formed Parts

Akio Motoi*, Masahiko Jin**, Hidetaka Masuda***, Masao Murakawa**

キーワード: ドライ加工, タッピング加工, プレス加工, 表面処理工具

Keywords: Dry, Tapping, Press forming, Surface treatment tool

1. はじめに

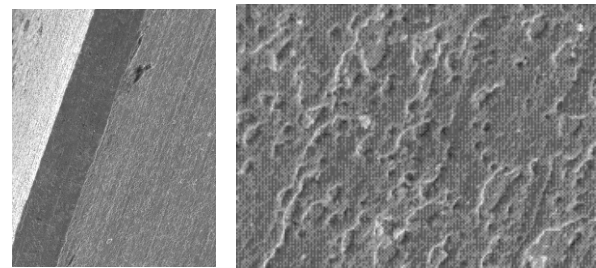
ドライあるいはセミドライプレス加工技術は環境負荷低減, 加工コスト低減, 製品品質向上あるいは労働衛生向上に大きな効果がある。プレス加工現場においては, 塩素レス加工油剤の利用, 無洗浄油剤の利用あるいは各種コーティング工具の利用によるドライプレス化の検討などによる同技術が活発に検討されている⁽¹⁾。

本研究では, DVD-ROM ドライブ装置など各種情報機器駆動装置の筐体のプレス加工部品に多用される小径溝なしタッピングにおけるドライ加工化を検討している⁽²⁾。同筐体部品は, M3以下の小径めねじを多数有する構造となっている。これらのタッピングは, 通常, 2次工程において溝なしタップを用いて加工されるが, 高粘度の加工油剤を利用する必要があり, ドライ・セミドライプレス加工化に対する障害になるといった問題点が発生している。

その問題点に対して, 耐摩耗性および耐溶着性に優れたDLCコーティングによるドライタッピングの可能性に関して実験を行い, 有効性を明らかにした。本報では, 耐摩耗性にはやや不安があるが, 安価かつ低摩擦特性を有すると考えられる四酸化鉄(Fe₃O₄)皮膜処理(通称:ホモ処理)の有効性に関して検討した結果について報告する。

2. ドライタッピングに対するFe₃O₄皮膜処理溝なしタップの検討

Fe₃O₄皮膜処理膜は, 高速度工具鋼製ドリル, タップなどに多用され, 一般的に化学的安定性が優れることから, 工具の腐食防止, 摩擦特性向上, 図1に示すように多孔質構造で加工油剤保持性向上による切削性向上などの目的で利用され, ドライ・セミドライタッピングに適した特性を有していると考えられる。しかしながら, 膜の強度はDLCなどと比較して劣るため, 耐摩耗特性が不十分であるという懸念がある。本報では, それらの検証を試みた。検討した小径溝なしタップを表1に示す。



0.1mm 5μm

図1. 小径溝なしタップの酸化処理皮膜の表面状態
タップには高速度工具鋼でサイズM3の溝なしタップを用いた。Fe₃O₄皮膜処理タップには市販の油溝(この溝は切削タップのすくい面を形成するフルートではなく, 加工には関与しない単に小さな油溝である)付溝なしタップおよび油溝を有しない溝なしタップの2種類を用いた。

表1. 実験に供した溝なしタップ

NO.	表面処理・油溝	基材	サイズ	規格
1	未処理・油溝無 (NT)	SKH	M3 ×0.5	溝なし タップ
2	Fe ₃ O ₄ 皮膜処理・油溝無 (OT/G)			
3	Fe ₃ O ₄ 皮膜処理・油溝有 (OT/N)			

3. 実験装置および方法

ドライタッピング実験装置を図2に示す。タッピング装

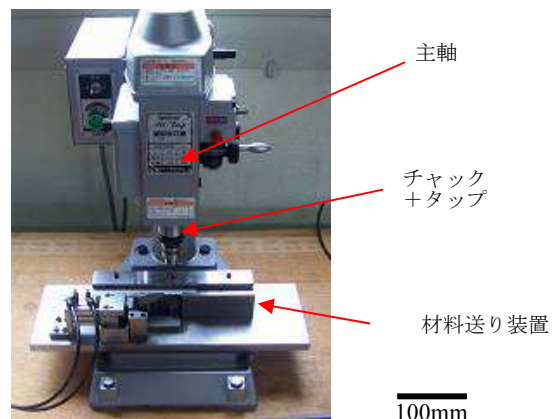


図2. ドライタッピング装置

* 城東支所 **日本工業大学
*** 株式会社エムケーディー

置本体には、市販の小型自動タッピングユニットを用いた。

同装置に連続加工実験ができるように、空気圧シリンダとラチェット機構を利用して被加工板材を間欠送りできる材料送り装置を設置した。実験に供した被加工材は、板厚 0.8mm の亜鉛めっき鋼板である。板材形状は幅 20mm および長さ 220mm の短冊状とし、1枚の板に対し 25 穴連続タッピングするものとした。下穴加工は金型を用いて、内径 2.76mm、深さ 1.7mm にバーリングを実施し形成した。テストピースは市販材の打抜き、バーリング加工のままで脱脂は行っていない。タップはアセトンにより完全に脱脂して使用した。タッピング条件を表 2 に示す。

表 2. タッピング条件

タップ回転数 n (外周切削速度 v)	1670 min^{-1} 15.7 m/min
加工タクト	2.4 s/ 穴
送り	1 ストローク送り / 戻し
下穴径	2.76 mm

4. 実験結果および考察

4.1 タッピング特性の総合評価 タッピング加工の評価は一般に製品検査で行われている方法で、M3 のねじゲージを用いて行った。加工穴数は、ゲージが行き止っても少し加工を進め、未処理・油溝無は 25 穴まで、 Fe_3O_4 皮膜処理・油溝無は 4,050 穴目まで、 Fe_3O_4 皮膜処理・油溝有については 10,000 穴の連続タッピング実験を行った。ゲージ検査の結果を図 3 に示す。その結果、未処理・油溝無タップ (NT) に関しては、加工数 2 穴目まで合格し、その後は不合格となり、25 穴においてタップ溝に被加工材が激しく溶着してタッピングが不能となった。なお、この場合の NG は通しゲージが途中で止まる場合である。それに対して、検討した Fe_3O_4 皮膜処理・油溝無タップ (OT/N) に関しては、加工数 4,032 穴目まで合格した。 Fe_3O_4 皮膜処理・油溝有タップ (OT/G) に関しては、加工数 7,709 穴目まで合格し、その後は 10,000 穴まで、合格率 96%(100 穴の評価で 4 穴までの止まりを許容する)で実験を行った。この結果をから、 Fe_3O_4 皮膜処理・油溝有タップがドライタッピングに対して最も有効であるという結論が得られた。この 10,000 穴のタッピング数は、加工条件にもよるが、一般的に、ほぼ 1 日分の加工数に匹敵することから、タップの耐久性も十分実用的であるといえる。

4.2 タップの損傷状態の評価 それぞれのタップの実験後の損傷状態を SEM により観察した結果を図 4 に示す。その結果、図 (a) の未処理・油溝無タップでは、タップねじ面に材料が激しく凝着しており、加工不能になった理由が明らかである。それに対して、図 (b) および (c) の Fe_3O_4 皮膜処理タップでは、材料の凝着はタップ溝凸部の箇所限定している。すなわち凝着が効果的に抑制されているこ

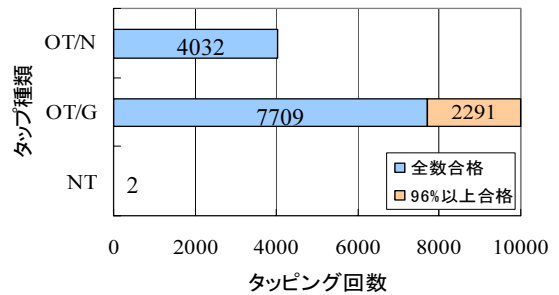


図 3. ドライタッピング実験結果
(工作物：亜鉛めっき鋼板， v ：15.7m/min，完全ドライ)

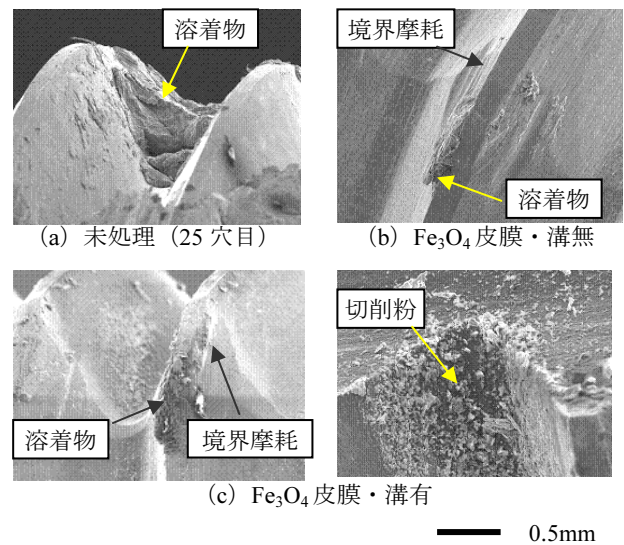


図 4. ドライタップ後の工具の SEM 像

とがわかる。一方、タップの摩耗に関しては、両者ともに、刃面の摩耗と境界摩耗とが観察された。さらに、油溝有タップの寿命が延びた原因として、図 4 (C) に示すように、一部の刃の油溝でわずかに切削している痕跡が確認された。このことが、タッピング寿命を延ばした原因の一つであると推測される。

5. まとめ

Fe_3O_4 皮膜処理 (通称：ホモ処理) タップによる亜鉛めっき鋼板のドライタッピングの可能性に関して検討した結果、同タップにより良好な切削特性と工具寿命が得られることを明らかにすることができた。

本研究は、(財)東京都中小企業振興公社の平成 17 年度新製品開発助成事業として産学公による協力で行った。
(平成 18 年 10 月 23 日受付，平成 18 年 12 月 15 日再受付)

文 献

- (1) 村川正夫：塑性と加工，46，528，48-51 (2005)
- (2) 増田成孝，基昭夫，神雅彦，村川正夫：H18 塑春講論 (2006)

分散染料の可溶化によるインク開発

添田 心* 榎本 一郎* 藤代 敏*

Development of Solubilized Disperse Dye Ink

Shin Soeda*, Ichiro Enomoto*, Satoshi Fujishiro*

キーワード：分散染料，可溶化，インク

Keywords: Disperse Dye, Solubilization, Ink

1. はじめに

プリント製品の多品種少量生産，納期短縮への対応技術として，インクジェットプリント技術が注目されている。近年では，技術開発の進展により，高速化，広幅化などが図れるほか，システム価格が普及し易いレベルになり，利用頻度が高まっている。このような進歩と共に，インクについても様々な検討が行われている。現在，テキスタイル用インクに関しては反応染料インクと分散染料インクが多く利用されている。ポリエステル染色用途の分散染料は，水に不溶であることから，ボールミル，ビーズミルで機械的に粉碎レシク化している。

本研究では，分散液の安定化が容易な可溶化により分散染料のインク化を試みた。

2. 実験

2.1 分散染料インクの試作

(1) 染料の可溶化

実験には表1に示す染料（日本化薬（株）製）をアセトンで精製し使用した。染料の溶解には表2に示すようなキャリア物質，染料溶解剤からなる有機溶剤を使用した。吸光度測定により溶解性の評価を行った。

表1. 使用染料

色	染料名
マゼンダ系	Kayalon Polyester Red BL-E
シアン系	Kayalon Microester Blue AQ-LE
イエロー系	Kayalon Microester Yellow AQ-LE

分散染料を溶解した有機溶剤を安定的に水系溶媒に分散させるために，非イオン系界面活性剤（表3）を用い，超音波ホモジナイザー（UH-150，エムエステー社製）によって可溶化してインクとした。

(2) インク性能評価

インクジェットプリント用インクへの適用の可否を検討するため，可溶化液体の粘度測定（DV-E II形，トキメック社製），粒度測定（LB-500，HORIBA製）を行った。安定性

の評価については遠心分離器を使用した。

2.2 インクジェットプリント試験

作製した微粒子分散インクについて，インクジェットプリンター（POP ART 900，MIJ社製）でポリエステル布に描画試験を行った。描画後，100℃で蒸熱処理し，還元洗浄を行った。染色後の試験布について，染色堅ろう度試験を行った。

3. 結果

3.1 分散染料の可溶化

分散染料の溶解性と溶媒に用いた有機溶剤の無機性／有機性値（I/O値）の関係を表2に示す。分散染料は染料溶解剤よりもキャリア物質に対し溶解性が良好である。分散染料のI/O値は平均0.85である⁽¹⁾。染料溶解剤は多価アルコールやそのエステル類が多く，I/O値は2以上を示す物質が多い。一方，キャリア物質は1以下の物質が多く，分散染料と近似した値を示す。このことより，分散染料はキャリア物質に対し優れた溶解性を示したと考えられる。

表2. 分散染料の溶解性

試薬	I/O値	溶解性	
キャリア物質	メチルナフタレン	0.27	1
	n-ブチルベンゾエート	0.34	0.76
染料溶解剤	チオジエチレングリコール	1.83	0.24
	ジエチレングリコール	2.75	0.21
	エチレングリコール	5	0.09

※溶解性はメチルナフタレン溶液の吸光度を基準とした相対値である。

この結果をもとにキャリア物質と染料の混合液体を，水系溶媒に安定的に可溶化させるために，界面活性剤の検討を行った（表3）。安定的な可溶化系を得るための経験則に基づく処方として，HLB（親水親油バランス）値が15前後の非イオン系界面活性剤が適しているといわれている。検討の結果，数種の活性剤によって安定的な可溶化が可能になることが判明した。また，可溶化については，水系溶媒にアルコール系の溶媒を添加する事により親油性物質の可溶化量が増加する効果があると報告されている⁽²⁾。実験ではこの効果を利用する事とした。

* 墨田支所

表3. 非イオン系界面活性剤と可溶化の関係

界面活性剤	化学名	HLB	可溶化
Tween40	ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノパルミエート	15.6	×
Tween60	ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノステアレート	14.9	×
Tween80	ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレエート	15	○(安定性低)
Brij35	ポリオキシエチレン(23)ラウリルエーテル	16.9	×
Brij58	ポリオキシエチレン(20)セチルエーテル	15.7	◎
PBC-34	ポリオキシエチレン(20)ポリオキシプロピレン(4)セチルエーテル	16.5	◎
PBC-44	ポリオキシエチレン(20)ポリオキシプロピレン(8)セチルエーテル	12.5	○(安定性低)

(被可溶化物質：キャリアと分散染料の混合物質)

3.2 可溶化液体の性質

分散染料 (Kayalon Polyester Red BL-E) をメチルナフタレンに溶解し、得られたものを界面活性剤 (PBC-34) を用いて、水系溶媒 (水 : 2-エトキシエタノール = 50 : 50) に可溶化させた。作製した液体中における精製染料の最大含有濃度は 9.2g/l であることが、吸光度測定により確認された。粘度測定 (25°C・50rpm) の結果、この液体は 11.8mPa・s であった。現在使用されているテキスタイル向けインクジェットプリント用インクについては、インク吐出方式により違いがあるものの、同一条件の粘度測定で 3~13mPa・s 程度で吐出可能であるとされている⁽³⁾。したがって、作製したインクは吐出可能な粘度範囲にある。

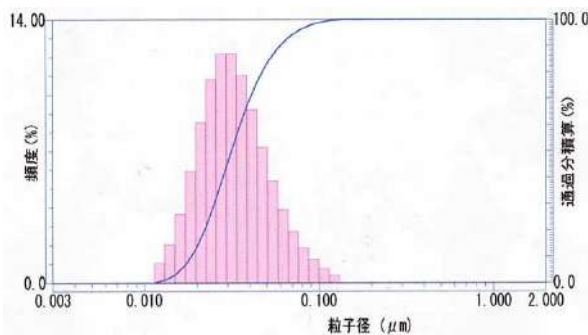


図1. 粒度測定結果

粒度測定の結果より、この液体には数十 nm オーダ (平均粒子系 39.5nm) の狭い範囲での粒子が確認できた (図1)。



市販インク

可溶化液体

図2. 遠心分離による試験結果 (3500rpm, 30min)

この可溶化液体と市販インク (A社製) を室温で約3ヶ月静置保存したところ、市販インクでは沈殿を生じ始めたが、可溶化液体では沈殿や相分離は認められなかった。同一条

件で遠心分離を行った結果 (図2)、市販インクでは沈殿が発生したが、可溶化液体については変化がなかった。従来の粉碎方式によるインクでは、粒子径が10nmから700nmと広い範囲にわたる粒子が混在しているとの報告⁽³⁾がある。実験により作製した可溶化液体は、従来のインクよりも微細で均一性の高い粒子が作製できており、室温時における経時安定性も良好であることが確認できた。

シアン系、イエロー系の染料についても同様の結果を得た。

3.3 描画試験と染色堅ろう度の評価

可溶化液体をインクとしてインクジェットによる描画試験を試みたところ、インク吐出、染色共に可能であった。分散液中のキャリア物質の効果により、描画後の熱処理条件は、100°Cで充分染着可能であった。染色堅ろう度についても良好な結果であった (表4)。

表4. 染色堅ろう度試験結果

試験項目		イエロー	シアン	マゼンタ
紫外線カーボンアーク灯光 JIS L 0842:1996		4級以上	4級	4級以上
洗濯 JIS L 0844 A-2:2005	変退色	4-5級	4-5級	4-5級
	汚染	ポリエステル 4-5級 綿 5級	4-5級 5級	4-5級 5級
汗 (酸性) JIS L 0848:2004	変退色	4級	4-5級	4級
	汚染	ポリエステル 4-5級 綿 5級	4-5級 5級	5級 5級
汗 (アルカリ性) JIS L 0848:2004	変退色	4級	4-5級	4級
	汚染	ポリエステル 4-5級 綿 5級	4-5級 5級	5級 5級
摩擦 JIS L 0849:2004 II形	乾燥	5級	5級	5級
	湿潤	4-5級	4-5級	4-5級

作製した可溶化インクは、市販の淡色インクと同程度の濃度であった (表5)。

表5. インク濃度比較

インク種別	濃度
可溶化インク	1
市販インク(淡色インク)	0.97

※濃度は可溶化インクの吸光度を基準とした相対値である。

4. まとめ

分散染料を可溶化する事で、インクジェットプリント用インクとして活用可能となった。可溶化インクは従来のインクに比べ、製法の簡便性や良好な安定性、常圧スチームでの染着のメリットが挙げられる。濃染化に向けては、I/O値を指標にしたキャリア物質の最適化を図り、インク濃度を増加させることが必要であると考えられる。

(平成18年10月24日受付, 平成18年12月15日再受付)

文 献

- (1) 藤代敏, 小柴多佳子, 吉田弥生: 複合素材の染色用キャリアの性能評価, 東京都立産業技術研究所研究報告, No. 7 109 (2004)
- (2) 国枝博信, 荒牧賢治: エマルジョンと HLB, オレオサイエンス, Vol.1, No.2 (2001)
- (3) 北尾好隆: デジタルプリントシステム, 繊維と工業, Vol.60, No.11 (2004)

ノート

高齢者の転倒骨折を軽減するヒッププロテクターの開発

大橋 健一* 松本 富子**

Development of Hip Protector that Decreases Hip Fractures in Falls of Elderly Persons

Kenichi Oohashi*, Tomiko Matsumoto**

キーワード：ヒッププロテクター，大腿骨頸部骨折，高齢者，デザイン

Keywords: Hip Protector, Hip fracture

1. はじめに

高齢者が転倒して腰を強く打つと，大腿骨頸部を骨折するケースが多くある。大腿骨頸部骨折は，寝たきりの原因の上位を占めており日常生活動作を損なうばかりでなく，高額の治療費や介護費などが必要となる。大腿骨頸部骨折を予防，軽減するヒッププロテクターの商品開発と社会への普及が課題である。

共同研究先の有限会社とみでは，既にヒッププロテクターを製造・販売しているが，売れ行きが伸び悩んでいる。原因として，装着時の違和感，腰回りのふくらみ等の見栄えや，着脱の煩わしさ等が挙げられる。また，既存製品は，介護用品を連想させるデザインのため，高齢者の拒否感も原因と考えられる。これらの反省点を踏まえマーケットを広げるべく商品コンセプトを見直した上で，デザイン，素材等の検討を行い，機能や装着感を向上させ，且つファッション性を高めた商品を開発した。

2. 内容

2.1 開発目標の立案

(有)とみの既存製品(図1)は，オムツ型の製品である。この製品に限らず市販の多くのヒッププロテクターは，表1に示す課題がある。それらを解決する方向で表2に示す開発目標を立案した。



図1. 旧製品
(商品名：生き活きパンツ)

表1. 既存品の問題点

1. 装着の際，硬く痛い，きつい，蒸れるなどの不快感
2. 腰回りが膨らみ，見映えが悪い
3. トイレ時等の着脱の煩雑さ
4. 介護用品然としたデザイン

表2. 開発目標

1. 装着時の快適性の向上
2. プロテクターのコンパクト化，形状の改良
3. パンツの着脱の容易化
4. ファッション性の付与，美尻効果

2.2 プロテクターの開発

(1) プロテクターの形状

現在市販されているヒッププロテクターは，衝撃吸収方式において外力分散タイプと外力吸収タイプの2種がある。分散タイプは保護効果が高いが，硬い素材を使用するため装着感が悪いという欠点がある。このため本開発では吸収タイプを採用することとした。腰部にフィットする形状とするため，人台上で粘土による型取りを行った。その際，付加機能としてヒップラインの補正機能(美尻効果)が得られるような形状を検討した(図2)。



図2. 粘土によるプロテクターの造形

(2) 素材の選定

各種衝撃吸収素材を収集し，落錘衝撃試験により衝撃吸収性能を，また下着に組み込むという観点からの機能性等を評価した。その結果，EVA，NBR，ポリエチレンの合成樹脂系発泡材に候補を絞った(表3)。最終的に製造委託先の素材調達，成型加工性，コスト要件等を考慮して，発泡ポリエチレンを選定した。

表3. 衝撃吸収素材の評価

吸収材の種類	評価	理由	
ゲル系	×	価格が高い、重い	
一部のゴム系発泡材	×	臭いがある	
低反発ウレタン系	×	高荷重で感付きする	
候補	EVA(エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂)	○	調達が困難
	NBR(アクリロニトリルブタジエンゴム)	○△	少々重い
	発泡ポリエチレン	○△	へたりがある

* 墨田支所

** 有限会社 とみ

(3) 衝撃吸収性能の評価

プロテクターには、現在市販されている高性能なものと同レベルの衝撃吸収性能をもたせることを目標とした。図3の試験結果から、最厚部で20mm程度必要なことがわかり製品に反映させた。最終試作品について、プロテクターの有無による衝撃度合いの測定を行った。その結果、プロテクターが衝撃加速度(G)を、1/2程度減少させる効果があることを確認した(図4)。

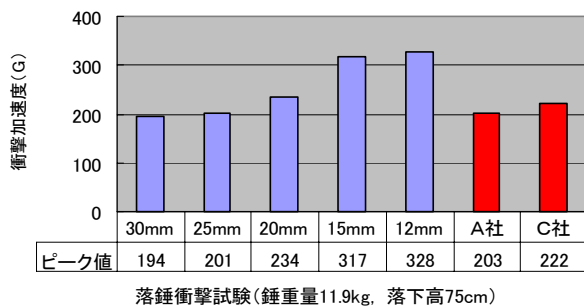


図3. 部材の厚さと衝撃加速度の関係

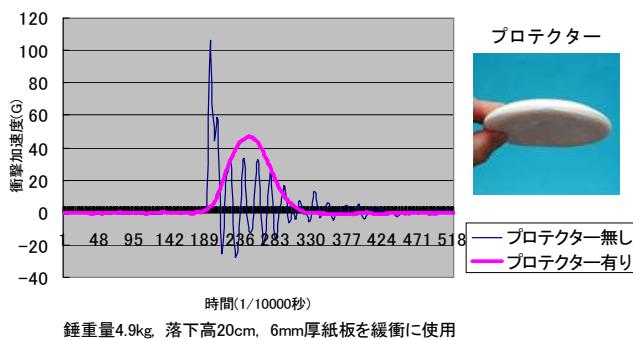


図4. プロテクターの有無による衝撃加速度の比較

2.3 パンツのデザイン

既存のヒッププロテクターの介護用品然としたデザインから脱却を図るため、通常のおしゃれな下着のデザイン等も参考にしながら検討した。脚部をレース生地で切り替えフェミニンな感覚とし、且つ通気性を考慮した。また、ウエスト部に生地を耳を使用し、ゴムの無いデザインを採用し、締め付け感を軽減した(図5)。



図5. ファーストサンプル

さらに検討を進めた結果、前打ち合わせのデザインと副資材の面ファスナーが、介護用品を連想させると判断し、パンツ型のデザインに変更し、面ファスナーを廃止した。また失禁に対応するため、市販のパッドが装着できるようクロッチ部の幅を広げた。最終試作品を図6に示す。



図6. 最終プロトタイプ(商品名:ピーチパンツ)

2.4 販売に向けたデザイン支援

製品開発と並行して販売に向け、「ピーチパンツ」とネーミングし商標登録を申請した。その他、パッケージ、下げ札等のデザイン(図7)、商品パンフレット、ウェブコンテンツ作成等の支援を行った。製品は18年4月末から販売を開始し、マスコミ等にも取り上げられた。今後ヒッププロテクターの認知度の向上と普及が期待される。



図7. パッケージラベル(左)とサイズ表記タグ(右)

3. まとめと考察

既存品の問題点からコンセプトを明確化し、欠点を改善した。パンツはファッション感覚と、軽快な付け心地を有する製品として開発ができた。生地を変えることでバリエーション展開も図れるものとなっている。プロテクターは高荷重でも底付きしにくい安全性能と、コンパクト化、フィット性、コスト要件を兼ね備えることができた。

しかし依然として、プロテクターの硬さが装着時の違和感につながることは否めない。これは、プロテクターを柔らかくして装着感を向上させるよりも、確実な衝撃吸収性能をもたせ骨折軽減機能を重視したためである。快適性向上と衝撃吸収性能は相反する要件であるが、これら要件のバランスを検討し両立を図った製品を開発できた。

(平成18年10月20日受付, 平成18年12月1日再受付)

文 献

小山憲路 他: 日本職業・災害医学会会誌, Vol.49, No.5 pp.451-455(2001)

ノート

合成皮革の表面処理による機能性付与および着色性改善

榎本 一郎* 木村 千明** 添田 心* 吉野 学*** 古田 博一****
 田中 勉***** 広田 公範*****

Surface treatment and Colored Improvement of Synthetic leather

Ichiro Enomoto*, Chiaki Kimura**, Shin Soeda*, Manabu Yoshino***, Hirokazu Furuta****
 Tsutomu Tanaka*****, Kiminori Hirota*****

キーワード: 合成皮革, 染色, 表面処理

Keywords: Synthetic leather, Dying, Surface treatment

1. はじめに

合成皮革は、離型紙に付けた模様を表面に転写することで、革に似せた独特の外観を持っている。近年、離型紙メーカーが海外に進出したため、海外からの安い合成皮革商品が市場に出回るようになってきた。このため、国内メーカーでは、従来とは異なる機能及び外観を持つ新商品の開発により、海外品との差別化を図ることが求められている。

本研究では、プラズマ表面処理により機能性を付与する試みと共に、透明感や深みのある色を出すため染料による着色について検討した。

更に、製品化を目的として生産機でスケールアップ試験を行い、その生地から婦人用衣料品を試作した。

2. 実験

2.1 表面処理

ドライエッチング装置（アネルパ（株）製 DEM-451T）を用いて、プラズマによる合成皮革（ポリウレタン樹脂系）の表面処理を行った。表面処理は、反応ガスに酸素、アルゴンおよび四フッ化炭素を使用し、放電出力100Wから500W、圧力13Pa、処理時間5minの条件で行った。

表面処理の効果は、光学顕微鏡による表面観察と三次元計測機による表面粗さ測定および水滴接触角の測定により調べた。

2.2 染色および染色堅牢度試験

金属錯塩酸性染料を用いて0.25から3.0%owf (on weight of fiber)の濃度で配合調整し、合成皮革の染色を行った。染色堅牢度試験は次のJISに準拠して行った。

* 墨田支所
 ** 八王子支所
 *** 情報システム課
 **** 交流連携室
 ***** 第一化成株式会社

紫外線カーボンアーク灯光試験; JIS L 0842:2004
 キセノンアーク灯光試験; JIS L 0843:1998
 洗濯試験; JIS L 0844:2005 A-1 号
 石油系ドライクリーニング試験; JIS L 0860:1996 に準拠
 溶剤; 工業用ガソリン5号, 温度30度
 摩擦試験; JIS L 0849:2004 摩擦試験機II形
 水試験; JIS L 0846:2004

3. 結果及び考察

プラズマ表面処理による合成皮革への機能性付与を検討した結果、反応ガスが酸素ではマット感（濃色化）、アルゴンガスでは親水性、フッ素ガスでははっ水性の機能が得られた。マット感の要因として、表面に発生した微細な凹凸が正反射光を減少させることにより、色を濃く見せている¹⁾と考えられる。これは、プラズマ処理したものでは、光学顕微鏡により表面が荒れている様子が観察できた。さらに三次元計測機による粗さ測定から、表面の凹凸を計測した。プラズマ処理をすることにより、凹凸が増すと同時に計測値のばらつきも大きくなった。マット感を固定化するため水溶性樹脂を用いてコーティングを行ったが、固定化はできなかった。

プラズマ処理による高分子素材の親水化やはっ水化は知られているが、合成皮革についても同様に効果のあることがわかった（表1参照）。

表1. プラズマ処理による水滴接触角の変化

反応ガス	接触角(θ)
無	99.1
酸素	64.2
アルゴン	40.2
フッ素	136.9

表2. 染色堅牢度試験結果

	No.1(クリーム)	No.2(ピンク)	No.3(ブルー)	No.4(茶)	No.5(グレー)	No.6(黒)	No.7(グリーン)
耐光(カーボン)	4	4	3-4	3	3-4	4以上	3-4
耐光(キセノン)	4	4	3-4	3	3-4	4以上	3-4
洗濯(A-1) 変退色 汚染(多繊維交織布)	4-5 4-5(ポリエステル)	4-5 4-5(綿)	4-5 4-5(綿)	4-5 4-5(綿)	4-5 4-5(綿)	4-5 2-3(綿)	4-5 4-5(綿)
ドライ(石油系) 変退色 汚染(多繊維交織布)	4 4-5(綿)	4-5 4-5(ポリエステル)	4-5 4(綿)	4-5 4(綿)	4-5 4-5(綿)	4-5 4(ポリエステル)	4 3-4(綿)
摩擦(乾燥) 摩擦(湿潤)	4-5 4-5	4-5 4-5	4-5 4-5	4-5 4-5	4-5 4-5	4-5 4-5	4-5 4-5
水 変退色 汚染(綿) 汚染(絹)	4-5 4-5 4	4-5 4-5 4-5	4-5 4-5 4-5	4-5 4-5 4	4-5 4-5 4	4-5 4-5 4-5	4-5 4-5 4-5
移行性 (湿潤37°C4時間) 変退色 汚染(表) 汚染(裏)	4-5 4-5 4-5	4-5 4-5 4-5	4-5 4-5 4-5	4-5 4-5 4	4-5 4-5 4-5	4-5 4-5 3-4	4-5 4-5 4-5

特にアルゴンガス中での処理は接触角が40.2度と酸素ガスに比べてもかなり低く、水に濡れやすい表面に変化していることがわかる。逆にフッ素ガス中での処理は接触角が大きくなっており、水に濡れにくい表面に変化した。しかし、時間の経過と共に表面処理の効果が落ちることを確認しており、機能付与の持続に課題がある。

実用染色機で行った染色の染色堅牢度試験結果(表2参照)では大部分が4-5級で非常に良い結果となった。茶色において、耐光で3級となった原因は、洗浄時に黄色の色落ちがかなり見られたことを考えると、配色で黄色の配合が多かったためと考えられる。ここで使用した黄色及び茶色の耐光堅牢度は、単独ではそれぞれ4級と確認している。淡色(黄色)の比率が多いことで、光による退色が色相等に影響を与えたと考えられる。これについては、色相等を変えない範囲内で黄色の配合比率を少なくすることで改善できると考えられる。

ここで特に注目したいのが移行性である。合成皮革同士あるいは他の白布と接した場合にどの程度色移りするのかは合成皮革の染色において重要な要素となる。表面からの汚染は、最表面に処理剤をコーティングすることでかなり防止することができた。

一般に、合成皮革の染料による染色は、染まりやすいが色落ちしやすいと言われている。これは合成皮革に使用する樹脂の化学構造に起因していると考えられ、今回染色堅牢度が良かった原因は、結果として、使用した合成皮革の樹脂組成が染色に適していたためと考えられる。

染料による染色の特徴として、顔料による着色と異なり、色の透明感と深みが得られることがあげられる。そこで、定番色の茶系の婦人用ジャケット(図1右下参照)とパステル調のクリーム系の婦人用ジャケット(図1右上参照)およびピンク系の婦人用コート(図1左参照)を試作した。従来の皮革や合成皮革にない鮮やかな色彩が特徴であり、この方向に沿った新製品作りが有効と考えられる。

以上の試験結果より、これまで困難と思われていた合成皮革の染料による染色が実現できたことは、新規合成皮革

の開発において大変有意義であったと考えられる。また実用染色機を使用しての試験で良好な結果が得られており、実用化が可能となった。しかし、今回使用した合成皮革のポリウレタン配合樹脂と金属錯塩酸性染料との関係は明確ではなく、更なる検討が必要である。



図1. サンプル試作

(平成18年10月24日受付, 平成18年12月4日再受付)

文 献

- (1)榎本一郎, 伊藤 寿, 吉田英敏, 古田博一, 栗田征彦:「ポリエステル繊維の表面改質効果」, 東京都立産業技術研究所研究報告, No. 5, pp. 105-108 (2002)

FIB 加工特性

加沢 エリト*

Characteristics of FIB Milling

Elito Kazawa*

キーワード：収束イオンビーム，マイクロマシン，イオンミリング

Keywords: Focused ion beam, MEMS, Ion milling, CAD

1. はじめに

従来、FIB (Focused Ion Beam : 収束イオンビーム) 加工は電子顕微鏡の試料切り出しを目的とし、数十 nm~数 μm の領域をミリング加工するのに用いられている。

その一方で、マイクロ放電加工やパルスレーザ加工は 10 μm 程度の寸法が加工限界であり、MEMS⁽¹⁾ (Micro Electro Mechanical System) で用いられるフォトリソグラフィ技術は汎用材料に微細な構造を形成するのが不得手である。

そこで、FIB を CAD 連携させ汎用材料に微細で複雑な加工を施すことについて検討した。

2. 加工原理

2.1 加工ビーム 本稿で用いた FIB 加工装置 (株式会社エリオニクス EIP-5400) は電子線描画装置 (Electron Beam Lithography System) の電子銃を Ga イオン銃に置き換えた構成をしており、ビームスキャン方法は電子線描画装置と同様のデジタルスキャン方式を用いている。

本来、ビーム径はビーム強度の半値幅 (FWMH) で規定されるが、イオンミリング加工においては加工仕上がりどビーム径が必ずしも一致しない (図 1)。

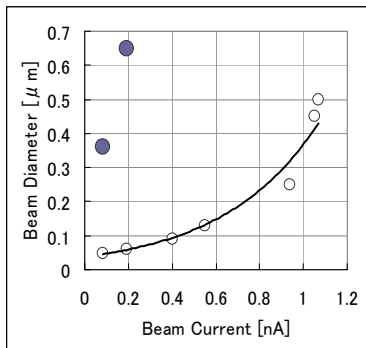


図 1. ビームプロファイル
イオンビーム電流とビーム径の関係 (公称値) を示す。●は、単結晶シリコンに 30 秒間ビーム照射した時の加工径。

2.2 加工条件 予備実験の結果から、単結晶シリコンのミリング加工を行うのに適していると思われる条件を求め、この条件の時にシリコン以外の材料の加工仕上がりかどのようになるのかを調べた。加工試料は<100>Si, SUS 304 材, 洋白材, Ta 材, Mo 材, 珪素鋼板, 導電性ガラスである。

各資料の加工条件は、加速電圧 40kV 一定、イオン電流 0.1nA 一定、dot ピッチ 10nm 一定とし、掃引数 N を 25, 50, 100 回、1 掃引あたりのビーム滞留時間 DT (dwell time) を 5, 10, 20, 40 μsec/dot とした。DT と N は、積が一定になるように選定し一度に加工した。ミリング量については、SEM 観察において試料を 45 度傾斜させて測長することで算定している。

3. 加工結果

3.1 汎用工業材料の加工結果 ミリング量の比較を図 2 に、単結晶シリコンのミリングレートを図 3 に示す。

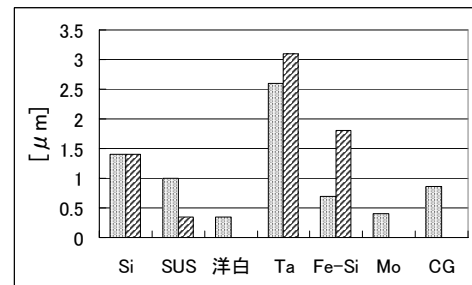


図 2. ミリング量の比較 DT40 μsec/dot N100
Fe-Si は珪素鋼板を、CG は導電性ガラス表す
Si, SUS, Ta, Fe-Si は 2 つの試料加工を行った

シリコンのミリングレートのグラフを見ると、二乗近時曲線にほぼ一致していることから、DT が大きくなるとミリングレートが低下する傾向があることを示唆している。

3.2 汎用工業材料の加工面の比較 同一条件で FIB 加工したときの各種材料の加工結果を図 4 に示す。

単結晶シリコン材の FIB 加工面が平滑であり加工のばらつきが少ないと推定されるのに対して、SUS 材は加工面が粗

* 城南支所

く、加工量のばらつきが推測される。また、材料ごとに加工面の形態が大きく異なる。洋白材および Mo 材においては特異的にミリングされる箇所があるのが観測された。この特異箇所は基材に残っているロール痕状の箇所と一致していた。局所的に内部応力が異なっており、このことが FIB 加工に影響しているものと考えている。

汎用材料を FIB を用いて微細加工するには試料ごとにテスト加工を行う必要があるとともに、アニールなどの改質処理が必要になると推測される。

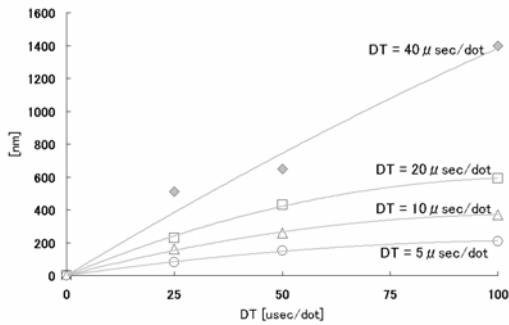


図 3. 単結晶シリコンのミリングレート
図中の曲線は二乗近似を行ったものである

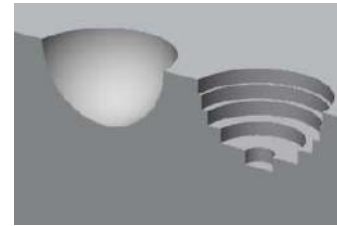


図 5. 半球面とスライス分割
右のようにスライスに分割し、擬似曲面加工することで左のような球面を得ることを試みた

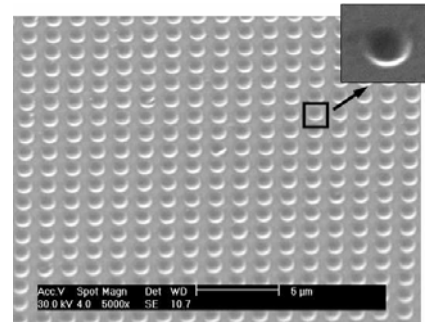


図 6. マイクロレンズアレイ型の試作結果
R500nm の半球面を 1.5 μm ピッチで 50×50 配置した

4. マイクロレンズ用金型形状の試作

光通信部品や CCD の集光用途として、微小なレンズを安価に製造する技術が求められている。そこで曲面金型形状を FIB で加工可能であるか確かめた。加工試料には平滑な加工面が得られる単結晶シリコン基板を用いている。

本稿で用いた装置は Z 軸の駆動や加工途中の焦点変更ができないため、複数の同心円パターンを配置して FIB 加工すること、すなわち球面を複数の層にスライスして擬似曲面を形成する手法を試みた (図 5)。

試作結果を図 6 に示す。加工時間はおよそ 3 時間である。イオンビームが極めてシャープであれば段差のついた形状に仕上がるはずであるが、加工結果は平滑な曲面になっている。これはイオンビームに強度分布が存在していることを示している。

5. まとめ

CAD 連携可能な FIB 加工装置を用いて汎用工業材料のミリング加工を試みた。単結晶シリコンに比べて一般的な金属材料で平滑面を得るのは難しい。

CAD 連携 FIB の特徴を活かし、単結晶シリコンを多段ミリングすることでマイクロレンズアレイ用型の試作を行った。

(平成 18 年 10 月 25 日受付, 平成 18 年 12 月 4 日再受付)

文 献

- (1) Sergey Edward Laysherve, "Nano- and Micro-Electromechanical Systems", erc press, 2005

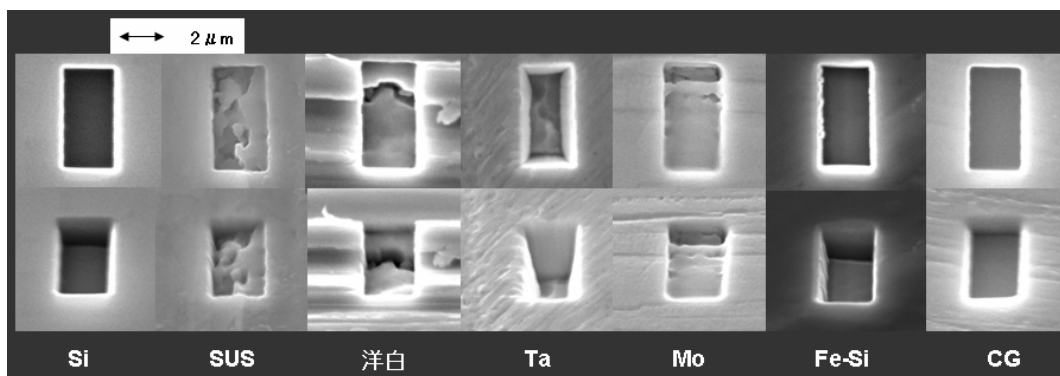


図 4. 汎用工業材料の FIB 加工面
加速電圧 40kV, ビーム電流 0.1nA, DT40 μsec/dot, N100, 2×4 μm のポケット加工
図の上段は真上からの SEM 観察, 下段は試料を 45 度傾斜させて SEM 観察した

ノート

デュアルX線による2成分厚さ計測

櫻井 昇* 鈴木 隆司*

Thickness Measurement of 2-component Products by Dual X-ray

Noboru Sakurai*, Takashi Suzuki*

キーワード: 厚さ計測, デュアルX線, 2成分

Keywords: Thickness measurement, Dual X-ray, 2component

1. はじめに

X線はその透過力などの特徴を生かして、レントゲン撮影や非破壊検査など、医療や産業分野に広く利用されている。特に物質でのX線吸収量を測ることにより、その物質の量を計測することが可能になるので、フィルム厚さ計、たばこ量目計などに用いられている。

X線の吸収は、X線のエネルギーと吸収する物質の種類によって異なる(図1)。エネルギーの異なる2つのX線に対する吸収の違いを利用すれば、2成分からなる測定対象についてそれぞれの量を求めることが可能となる。これは筋肉中に存在する骨について、体外から骨密度(骨塩量)を計測する方法などに応用されている。

X線管で発生したX線は連続的なエネルギースペクトルをもつ連続X線(白色X線)であるが、2成分を計測するためには必要なエネルギー成分だけのX線を用いなければならない。従来は、連続X線を回折格子で単一エネルギー(単色)化するなどの方法が用いられてきた。筆者らは連続X線に金属フィルタを適用して、2つのエネルギーピークをもつX線(デュアルX線)を発生する方法を開発し、骨密度測定への応用を試みた⁽¹⁾。

今回新たな応用として、金属フィルタで発生した低エネルギーのデュアルX線を用いて、ラミネートフィルムのような薄ものの2成分の厚さ計測について検討を行ったので報告する。

2. 実験の方法

2.1 X線の吸収による物質計測の原理

あるエネルギー(E)のX線が物質に吸収される時、X線の強度は次の式で表される。

$$I(E) = I_0(E) \exp(-\mu(E)\rho t) \dots\dots\dots (1)$$

$I(E)$: 吸収がない場合のX線の強度

$\mu(E)$: 物質の質量減弱係数(cm^2/g)

ρ : 物質の密度(g/cm^3)

t : 物質の厚さ(cm)

測定対象が2つの物質からなる場合には、次のようになる。

$$I(E) = I_0(E) \exp(-\mu_1(E)\rho_1 t_1 - \mu_2(E)\rho_2 t_2) \dots\dots\dots (2)$$

ただし添字1,2は2つの物質における各量を表す。

このときそれぞれの物質の単位面積あたりの量(ρt)は、2つのエネルギー E_L および E_H のX線の吸収量より、次のように求めることができる。

$$\rho_1 t_1 = \frac{L - HR_2}{\mu_1(E_H)(R_1 - R_2)} \dots\dots\dots (2)$$

$$\rho_2 t_2 = \frac{L - HR_M}{\mu_1(E_H)(R_1 - R_2)} \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 $L = \ln(I_0(E_L) / I(E_L))$

$H = \ln(I_0(E_H) / I(E_H))$

$R_1 = \mu_1(E_L) / \mu_1(E_H)$

$R_2 = \mu_2(E_L) / \mu_2(E_H)$

2.2 計測に適したX線のエネルギーの検討

測定対象中の2つの成分について式(2)および(3)で求める場合、X線の2つのエネルギーにおいて、それぞれの成分での吸収量の違いが大きいことが精度よく計測で

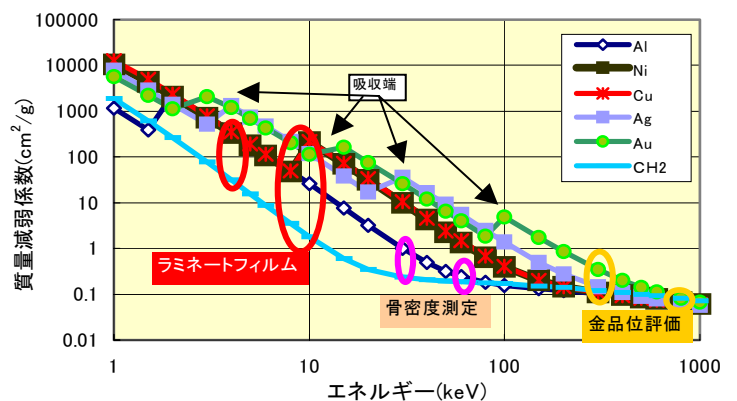


図1. 種々の物質におけるX線(γ線)の質量減弱係数

* 駒沢支所

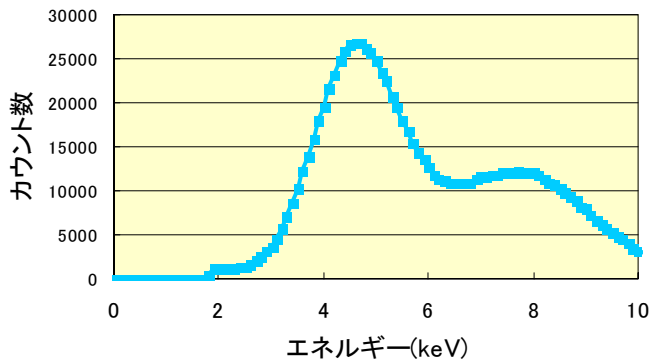


図2.チタン箔フィルタを用いて発生したデュアルX線
発生条件 フィルタ: Ti 40 μ m 管電圧: 10kV

きる条件となる。つまり2つのエネルギーのX線に対する質量減弱係数(μ)の比が、2成分において大きく異なることにほかならない。逆に、計測には質量減弱係数の比が異なるような2つのエネルギーのX線を用いる必要がある。

種々の物質の質量減弱係数を見てみると、物質の種類によりエネルギーに対する μ の値の変化が異なることがわかる(図1)。今回測定の対象とした、ポリエチレンなどの高分子フィルムと金属箔からなるラミネートフィルムについては、X線のエネルギーが5~10kVの領域において、高分子フィルムの主成分であるCH₂の質量減弱係数の変化が一定であるのに対し、ニッケル、銅などの金属については、吸収端で大きく質量減弱係数が変化することがわかる。このエネルギー領域のデュアルX線を用いることで、2成分の計測が可能であると考えられる。

2.3 デュアルX線の発生

5~10kVの領域におけるデュアルX線を発生させるために、フィルタとして4.9keVの特性X線を持つチタンを、またX線源として最大管電圧10kVのX線発生装置を使用した。検出器にはNaI(Tl)シンチレータを用いて、多重波高分析装置によりX線のエネルギースペクトルを観察し、チタン箔の厚さおよびX線管の管電圧・電流を変えてデュアルX線発生に最適な条件を求めた。

得られたデュアルX線を用いて、ポリエチレンとニッケル箔からなる試料を測定し、それぞれ厚さを求めた。

3. 結果と考察

3.1 チタン箔フィルタによるデュアルX線

管電圧10kVのX線管出力に、厚さ40 μ mのチタン箔をフィルタとして適用した結果、二つのエネルギーピークを持つデュアルX線が得られた(図2)。4.9keV付近に現れている第1のピークはチタンの特性X線によるピークである。8keV付近に出現している第2のピークは、連続X線のエネルギーの低い部分がチタン箔フィルタにより吸収された結果生じたものである。フィルタ金属の特性X線のエネ

表1. デュアルX線による2層物質の厚さ測定結果

	ニッケル (Ni)	ポリエチレン (PE)
試料厚 (μ m)	10.0	100
実験から求めた試料厚 (μ m)	10.2	90
偏差 (%)	2.4	-10

デュアルX線の発生条件: チタン箔厚40 μ m 管電圧10kV

ルギーとX線管に印可する管電圧の大きさを調整することにより、同様なデュアルX線を得ることが可能である。

3.2 デュアルX線による2成分の厚さ計測

チタン箔フィルタにより得られたデュアルX線により、ポリエチレンとニッケル箔からなるラミネート試料の測定を試みた。結果は、表1に示すように実際のポリエチレン、ニッケル箔の厚さとよく一致した。

2成分量計測の要件となる、質量減弱係数の違いをもたらすX線のエネルギーは、測定対象の物質の組み合わせによって異なる。骨と筋肉が測定対象となる骨密度測定においては、30~70keVのエネルギー領域での質量減弱係数の変化の違いが大きく、測定に適していることがわかる(図1)。よりエネルギーの高い領域(100keV~)では、金、銀、銅などの金属においてもエネルギーによる質量減弱係数の違いが大きくなっている(図1)。この領域のエネルギーのデュアルX線、または対応するガンマ線源を使用すれば、合金中の各成分量(金含有量)の測定が可能である⁽²⁾。

今回使用した金属フィルタによるデュアルX線の発生方法は、フィルタの種類や厚さ、X線管の管電圧の選択により、異なるエネルギーピークのデュアルX線を発生させることができるので、いろいろな2成分量測定に応用が可能と考えられる。

(平成18年10月23日受付, 平成18年12月1日再受付)

文 献

- (1) 鈴木・櫻井:「デュアルX線の発生方法と骨密度測定への応用」, 東京都立産業技術研究所研究報告, No.8 pp.43-46 (2005)
- (2) T. Suzuki, R. Kitsutaka, T. Muto and S. Morisaki: "Determination of the Purity of Gold Alloys Using Gamma-Ray Transmission Techniques", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, No.11, p.6242-6247 (1998)

光触媒を用いた繊維製品の加工と評価

小柴 多佳子* 池田 善光* 富永 真理子** 古田 博一***

Processing of Textiles Using Photocatalyst and its Evaluation

Takako Koshiba*, Yoshimitsu Ikeda*, Mariko Tominaga**, Hirokazu Furuta***

キーワード: 酸化チタン, 可視光応答型光触媒, 加工, 評価

Keywords: Titanium oxide, Photocatalyst, Visible light, Processing, Evaluation

1. はじめに

酸化チタンに代表される光触媒は、紫外線によって活性化され強い酸化作用を発現し、環境汚染物質の除去、セルフクリーニング、抗菌防臭等の効果があることから、研究開発が進められている⁽¹⁾⁽²⁾。繊維製品へも展開されるようになってきたが、繊維に应用する場合、紫外線の少ない室内でも効果があるものが求められており、未だ開発途上の分野と言える。また、現在の評価方法においては繊維へ適応しにくいものが多く、その適切な評価方法の確立も課題となっている。そこで、光触媒を布に直接塗布する方法で、室内でも効果のある光触媒加工布(可視光応答型)を作製し、さらに繊維製品に適した光触媒評価方法について検討を行った。

2. 実験と結果

2.1 可視光応答型光触媒の作製

光触媒に可視光応答性を付与するため、過酸化チタン系ゾルに、酸化タングステンを混入した。酸化チタンに酸化タングステンを混入し、焼成することで、可視光応答型光触媒ができることが知られているが⁽²⁾、過酸化チタン系ゾルでは焼成は行わず、過酸化水素で溶解する方法をとった。

作製した光触媒の生地への加工は綿、絹の染色堅ろう度用添付白布に 2nip×2dip で、100%の絞り率で付着させ、自然乾燥を行った。添付白布への付着率は、綿で 2.0g/cm²、絹で 1.2 g/cm²であった。

2.2 蛍光灯による可視光応答型光触媒の評価

現在の光触媒の評価方法で用いられるメチレンブルーによる方法は、メチレンブルーが繊維に染色し、ガスバック法は、ガス濃度が高いなどの理由で、繊維製品には対応しにくいものが多い。そこで、繊維製品にも適用できる簡便な試験方法を検討した。

メタノールの酸化により発生したホルマリン量を測定 (JIS L 1041 アセチルアセトン法) することで、光触媒の性能を評価する方法を検討し、作製した光触媒加工布 (以下、「加工布」と略す) を評価した。

試験方法は、JIS に記載のあるアセチルアセトン試液:メタノール:水=45:5:50 の試験液を作り、それをガラスシャーレに 10ml とり、6cm×6cm の加工布を入れた。ふたをした後、白色蛍光灯(20W型FL20S N-EDL-NU)を2本平行に設置のものを使用し、2000lx の照度で2時間光を照射した。その際、紫外線カットフィルムを用いて紫外線をカットした。また、このとき同様に光を照射しない試料を作り、対照とした。照射後、試験液を試験管に取り、40℃の恒温水槽にて1時間処理し、30分放冷後、分光光度計にて波長 412~415nm の吸光度を測定した。

2.3 加工布の性能評価

(1)ホルマリン定量法による評価

作製した加工布と、市販の可視光応答型光触媒を用いて同様に加工した生地の酸化力を、上記のホルマリン定量法により評価した(図1)。その結果、市販の可視光応答型光触媒と比較してもほぼ同等の結果を得ることができた。ただし耐洗濯性については1回の洗濯 (JIS L 0217 103法) で効果が低下した。

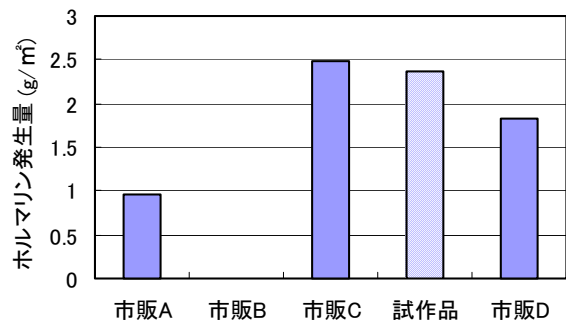


図1. 加工布の性能評価

* 八王子支所

** 東京都立皮革技術センター (前東京都立産業技術研究所)

*** 交流連携室

(2) 加工布の強度変化

光触媒を有機物へ加工する場合、その酸化力による基質の分解およびそれに伴う強度低下が懸念される。そこで、加工布をキセノンアーク灯にて光を照射し、照射後に引張試験を行い強度を測定した。光照射の試験条件は JIS L 0843 A-3 法による。

このとき、光照射 60 時間は上記 JIS の染色堅ろう度で 5 級に相当し、100 時間は 6 級に相当する。

光照射による強度低下は、綿、絹共に未加工布と比較するとやや大きくなった (図 2)。

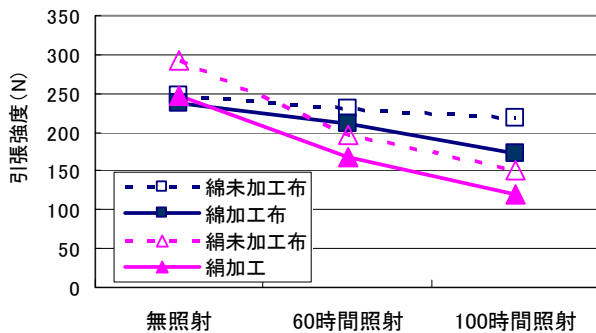


図 2. 光照射による強度低下

(3) 白色度

可視光応答型光触媒は、その効果の発現に伴い黄色を呈する。生地への影響も考えられるため、光触媒を加工した生地と、それをキセノンアーク灯光に照射した時の白色度の低下を測定した(JIS L 0803 の方法)。その結果、加工布は未加工布と比較して白色度は低い結果となった (図 3)。

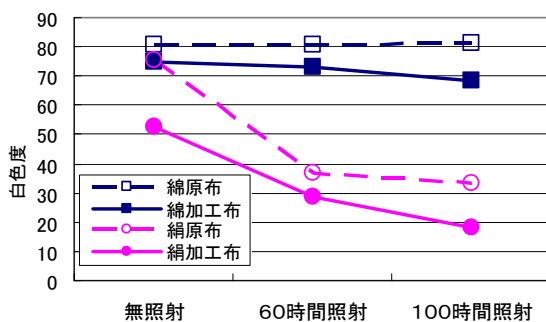


図 3. 加工および光照射による白色度変化

(4) 消臭試験

光触媒の機能の一つとして消臭がある。光触媒加工製品の評価にもアセトアルデヒドガスによる試験方法が用いられている。テドラーバックにアセトアルデヒドガスを注入し、繊維製品に適する条件として、初期濃度を 14ppm に設定して (3) 試験を行った(図 4)。試験は、10cm×10cm の加工布 (付着量 10g/cm²) を 5ℓ のテドラーバックに入れ、これに 3ℓ のガスを注入して試験用テドラーバックとした。照射装置は、ブラックライト (20W 型 FL20S・BLB, 東芝製)、ある

いは白色蛍光灯(20W 型 FL20S N-EDL-NU)を 2 本平行に設置したものを使用し、試験用テドラーバックに表 1 の条件で光を照射した。

表 1. 光照射条件

試験条件	照射条件
紫外線照射	紫外線強度 1.0mW/cm ²
可視光照射	照度 6000 lx 紫外線強度 60 μW/cm ²
可視光照射(UV カット)	照度 6000 lx

光を照射した後、ガス検知管 (ガステック製) で残存ガス濃度を測定した。その結果、アセトアルデヒドに対する消臭効果は暗所でも若干認められたものの、紫外線の量に依存するという結果となった (図 4)。

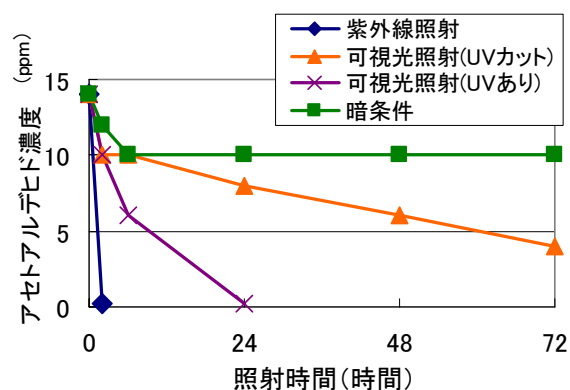


図 4. 加工生地の消臭試験結果

3. まとめ

酸化タングステンを過酸化水素を用いて過酸化チタンに混合させる方法で、可視光応答型の光触媒ゾルを作製することができた。作製した光触媒ゾルは、繊維に均等に塗布でき熱処理も不要のため、後加工として適する方法である。可視光応答型の性能としては、可視光でも効果はあるものの、紫外線が多いほど効果は大きいという結果になった。現段階では可視光のみでの性能が十分とは言えないものの、蛍光灯を使用している室内空間での消臭効果は期待できる。また、メタノール酸化によるホルマリンの定量を行う加工布の評価方法は、簡便で、対象物が着色していても適用できるため、繊維に適した方法と言える。

(平成 18 年 10 月 23 日受付, 平成 18 年 12 月 19 日再受付)

文 献

- (1) 橋本和仁, 藤島昭監修:「光触媒のすべて」, 株式会社工業調査会, (2003)
- (2) 橋本和仁, 入江寛, 砂田香矢 著:「室内対応型光触媒への挑戦」, 株式会社工業調査会(2004)
- (3) 榎本一郎, 添田心, 内山正治, 師田範子:酸化チタンコーティング剤による衣料品の消臭加工, 東京都立産業技術研究所研究報告, No.8, pp.99-100(2005)

ノート

金属分散液を用いた繊維への金属吸着性向上法

木村 千明* 長野 龍洋** 榎本 一郎*** 沖田 美明**** 杉谷 寿一****

Improvement of Metal Adsorption in Textiles with Metals Dispersing Solution

Chiaki Kimura*, Tatsuhiro Nagano**, Ichiro Enomoto***, Yoshiaki Okita****, Toshikazu Sugitani****

キーワード: 繊維, 金属, 吸着, プラチナ, ゲルマニウム

Keywords: Textiles, Metal, Adsorption, Platina, Germanium

1. はじめに

繊維に金属を吸着させることにより新たな機能性の付与が期待できる。繊維への金属付与技術はいくつかある⁽¹⁾が、本研究では、金属分散液の浸漬法による金属吸着率向上について検討した。

繊維への効率的な金属吸着を得るために、金属液の性状分析、金属吸着条件および洗濯耐久性の向上を検討した。

2. 実験方法

2.1 試験布 染色堅牢度試験用添付白布(JIS L 0803)の綿および毛を用いた。

2.2 金属分散液 株式会社セラテック製のプラチナ液(20ppm)およびゲルマニウム液(1250ppm)を原液のまま使用した。

2.3 試料の調整 金属吸着は、繊維重量に対して40倍の金属液(浴比1:40)に、約25×25cmの布4枚を30℃で30分間浸漬した後昇温し、処理温度で(70℃あるいは95℃)20分間保った(図1)。

その後最高回転数3000rpmで、遠心脱水を30秒間行い風乾した。

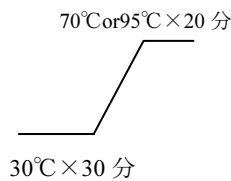


図1. 金属吸着処方

表1. 使用加工剤と試料名

加工剤名	主成分	イオン性	濃度	試料名
パンテックス ES-38	自己架橋型アクリル系樹脂	ノニオン 疑似アニオン	3%	アクリル系
パンテックス U-800	ウレタン エマルジョン	カチオン		ウレタン
DB-21	特殊反応性シリコン樹脂	弱カチオン		シリコン
加工剤なし	-	-	-	加工剤なし

上記金属吸着布に市販加工剤(伸葉株式会社製)を用いて樹

* 八王子支所
** 福祉保健局健康安全室(前東京都立産業技術研究所)
*** 墨田支所
**** 大東紡寝装株式会社

脂加工を行い、洗濯耐久性試験の試料とした。加工剤名と試料名を表1に示す。加工方法は、いずれも加工剤を3%燥を80℃×3分間後、130℃×3分間熱処理した。

2.4 金属量の確認 蛍光X線装置(リガク製 RIX1000 X線管電圧50kV X線管電流50mA)を用い、試料は4枚重ねとしX線強度(kcps)を測定して、金属量を確認した。

2.5 金属分散液の分析

(1) ゼータ電位測定 レーザーゼータ電位計(大塚電子製 ELS-8000)で電気泳動光散乱法により測定した。測定温度は25℃、測定回数は2回とした。試料は原液を約5分間超音波分散し、その後約1時間放置した上澄み液を使用した。

(2) マウスに対する急性毒性試験(経口LD₅₀) Ddy系、雄マウス10匹を使用し、投与液は原液を用いた。投与に際してはマウスを投与前4時間絶食させ、経口ゾンデ針を用いて胃内に1回強制投与した。

2.6 洗濯耐久性 洗濯処理方法はJIS L 0217-1995 繊維製品の取り扱いに関する表示記号およびその表示方法105法(中性洗剤使用)に準拠した。

3. 結果

3.1 金属吸着条件の検討

(1) 処理温度 両金属液について、綿を70℃と95℃で処理して金属量を求めた結果を図2および図3に示す。処理温度の高い方がX線強度の増加が認められた。

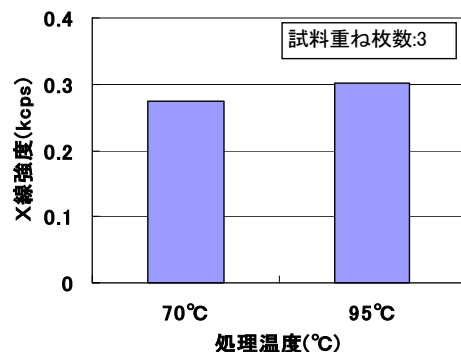


図2. 処理温度と金属吸着量(プラチナ)

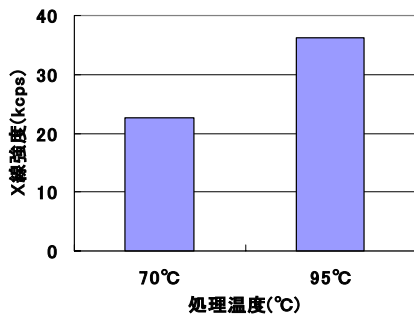


図3. 処理温度と金属吸着量(ゲルマニウム)

(2) pHによる影響 両金属液について、pH調節による吸着金属量の変化を求めた結果を図4および図5に示す。素材に影響されず、pHによってX線強度に違いが認められた。プラチナ処理ではpH4でゲルマニウム処理ではpH7において最大となった。

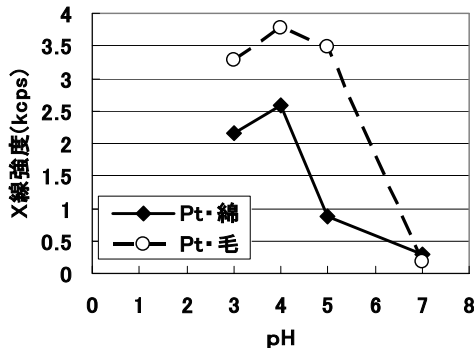


図4. pHと金属吸着量(プラチナ)

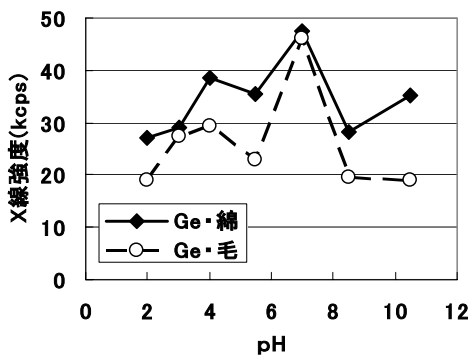


図5. pHと金属吸着量(ゲルマニウム)

3.2 金属分散液の分析

(1) ゼータ電位 測定結果を表2に示す。ゼータ電位は、プラチナ液の方がpHによる違いが大きかった。水中の金属酸化物コロイドの分散・凝集は溶液のpHによる影響が知られている⁽²⁾。このことは素材に関係なく処理後の金属量がpHによって異なった前述の結果の一因と考え

表2. 金属分散液の分析

		プラチナ液	ゲルマニウム液
ゼータ電位(mv)	pH4	-7.62	-21.86
	pH7	-26.64	-25.92
	pH11	—	-33.71

られる。

(2) マウスに対する急性毒性試験 両分散液の急性毒性試験の結果はLD₅₀=25ml以上/kgであり、死亡率はゼロであった。

3.3 洗濯耐久性 両分散液の綿に対する洗濯耐久性を図6と図7に示す。繰り返し洗濯によりすべてX線強度の低下が認められるものの、10回後も金属確認は可能であった。ゲルマニウム処理は、今回使用したどの加工剤を用いても1回目の洗濯でX線強度の低下率が著しかった。プラチナ処理は加工剤を用いる事により、金属低下抑制が認められた。

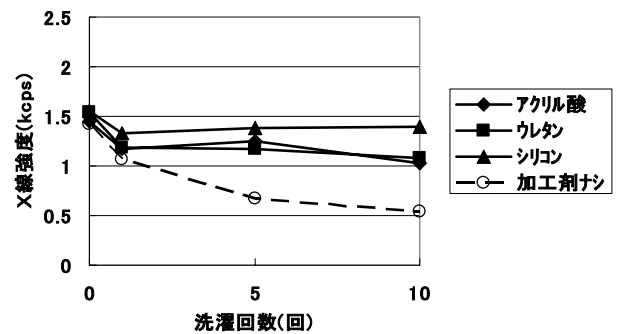


図6. 綿の洗濯耐久性(プラチナ)

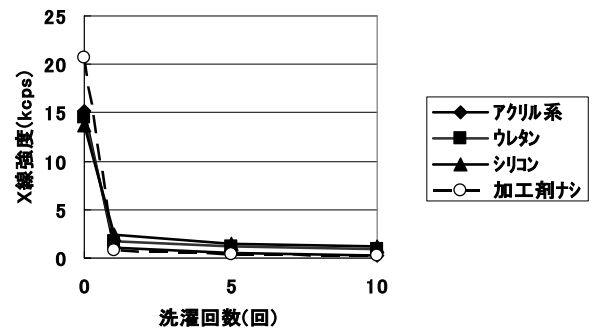


図7. 綿の洗濯耐久性(ゲルマニウム)

4. まとめ

金属液の性状分析を行い、繊維への金属付与や安全性について知見を得ることができた。効率的な金属吸着条件としては、処理温度およびpHが関与していることがわかった。特にプラチナ液についてはpH4で処理することにより著しくX線強度が高くなった。また同液で処理した添付白布の洗濯耐久性は、繊維加工剤を用いることで金属量低下の抑制が可能であった。

(平成18年10月23日受付, 平成18年12月19日再受付)

文 献

- (1) たとえば, 中尾幸道:「金コロイドによる染色法」, 繊維加工, vol.40, No.10 451(1988)
- (2) 日本化学会編:コロイド科学:東京化学同人, 166 (1995)

紙テープを活用したアルミナ長繊維編物の開発

樋口 明久* 飯田 健一** 提坂 道明*** 糸田 和弘*** 小西 税***

Development of Alumina Fiber Knitted Fabric Using Paper Tapes

Akihisa Higuchi*, Kenichi Iida**, Michiaki Sagesaka***, Kazuhiro Kumeda***, Mitsugu Konishi***

キーワード: アルミナ繊維, 編物, 紙テープ, カバリング糸

Keywords: Alumina fiber, Knitted fabric, Paper tapes, Covered yarn

1. はじめに

アルミナ長繊維は、耐熱性や電気絶縁性に加え、加熱後も高強度高弾性を保持するなど優れた性能を有している。一方、曲げ応力が加わると切断する欠点があるため、形状がテープ状や織物状、不織布状と限られ、用途も炉内材や断熱材等の利用にとどまっていた。

著者らは強化ガラス加工用耐熱緩衝材などへの用途拡大を図るため、編物状への加工を目標とし、曲げ応力を有する焼成前のアルミナ長繊維前駆体系（以下、「前駆体系」と略す）に着目して編物製造技術の検討を行った。しかし、前駆体系の引張強さ不足や毛羽の発生、原料のオキシ塩化アルミニウム⁽¹⁾による編機部品の腐食など編成不良により、編物の製造が困難であった。

そこで、前駆体系に紙テープをカバリングする技術を応用して、欠点を改善した編成可能な糸の試作と編物の開発を試みた。

2. 試験方法

2.1 撚糸技術の検討

前駆体系と紙テープによるカバリング糸を作製するため、紙テープ専用のボビンワインダの開発及び、既存のダブルカバリング撚糸機に改造を施した。

(1) 紙テープ専用ボビンワインダの特徴

①紙テープが巻かれた重い紙管を積極的に転がして紙テープを供給する送出装置。

②紙テープの幅に合わせて左右に稼働するテープ専用のツバ付きローラガイド。

③ボビンへの巻付応力や量を制御するため送出量と巻取量が変速可能なインバータ制御。

(2) 撚糸機の改造点

①ボビン転がし方式かつインバータ制御による変速可能な芯糸の積極送出装置及び、芯糸の張力調整が可能なワッ

シャーテンサとテンションリングを追加。

②太織度に対応可能な径の大きいスネールガイドとヤーンガイドに交換。

(3) 撚糸試験

改造したダブルカバリング撚糸機を用い、芯糸に前駆体系、絡み糸の下巻きに紙テープ、上巻きにレーヨン糸を使用してダブルカバリング撚糸を施した。表1の撚糸条件で撚り数を変化させてカバリング糸の試作を行い、撚糸後の糸形状や耐食性を確認するとともに、焼成後の引張強さを測定した。また撚糸後に絡み糸と絡み糸の間隔やカバリング糸の見掛け太さを測定した。

表1. 撚糸条件

使用原料	芯糸	217texアルミナ長繊維前駆体系(焼成前の糸)
	絡み糸	①上巻き: 22tex レーヨン繊維 ②下巻き: 幅4mm厚さ0.01mmの紙テープ
撚糸機	(株)カキノキ製 ダブルカバリング撚糸機	
撚り数	200回/m, 300回/m, 400回/m, 600回/m 4点	

2.2 編成及び焼成技術の検討

厚みがある編物を得るため、横編機を用い編成速度や巻取量などを変化させて両面編組織による編物の作製を行った。得られたカバリング糸及び編物は、電気炉を用いバッチ式にて焼成処理を施した。

3. 結果と考察

3.1 カバリング糸の製造方法

(1) 紙テープ専用ボビンワインダの効果

開発品のワインダを用いることで、糸用ボビンワインダでは巻取時に生じていた紙テープの食込みや巻きムラがなくなり、紙テープを平坦に一定張力、巻き圧で巻き取ることができ、連続したテープの供給と撚糸が可能となった。

(2) カバリング撚糸機改造の効果

糸積極送出装置や張力調整装置の追加により、大量の芯糸を一定の張力で供給や、芯糸の振れによる糸切れや毛羽の発生を抑制でき、連続した芯糸の給糸や撚糸が可能となった(図1)。

* 八王子支所

** 墨田支所

*** 株式会社ニチビ



図1. 紙テープによるカバリング糸

(3) 紙テープの選定

前駆体系によるカバリング糸や編物を得るには、カバリング率が高く柔らかい糸を試作する必要がある。そこで図2に示すように、撚り数と絡み糸の間隔と糸の見掛け太さの関係から紙テープの選定と撚り数の検討を行った。撚り数の増加にともない絡み糸と絡み糸の間隔は減少したが、特に800回/m以下の撚り数において、糸の見掛け太さが細くなり糸が締めるとともに、かさ高感や柔らかさが失われる傾向を示した。

絡み糸に直径0.2mm, 30texの綿糸を用いてカバリング率が高い糸を得るには、2000回/m以上の撚り数が必要であり、糸が太く曲げ硬くなった。幅4mmの紙テープを用いた効果として、撚り数300回/m程度の少ない撚り数でもカバリング率が極めて高く柔らかい糸を試作することができた。

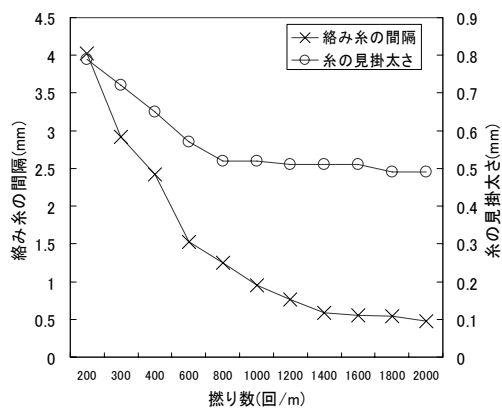


図2. 撚り数と糸間距離と見掛け太さの関係

3.2 カバリング糸の性能と効果

(1) 耐食性能

カバリング糸の金属への腐食性を図3に示す。20°C65%RHの試験環境でベラ針に前駆体系とカバリング糸を接触させ11日間放置した結果、前駆体系は原料にオキシ塩化アルミニウム⁽¹⁾を使用しているため大量の錆が発生した。これに対してカバリング糸は錆の発生が認められなかった。カバリングの効果として、ベラ針など編機部品に対する防錆と毛羽防止などが期待できる。

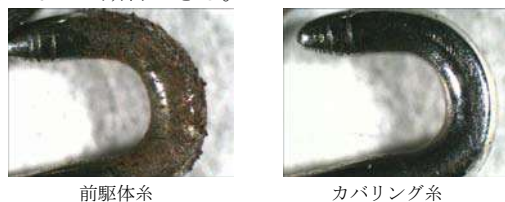


図3. ベラ針の腐食性

(2) 強度の向上

前駆体系とカバリング糸の引張強さを比較した結果、前

駆体系に300回/mの撚り数でカバリングを施すことで、引張強さは4割以上増加し前駆体系の補強効果が得られた。

(3) 撚り数の選定

撚り数と焼成後の引張強さの関係は、図4に示すように撚り数の増加にともない引張強さや伸び率が減少する傾向を示した。未処理の前駆体系と比較して撚り数が300回/mであれば、強度低下を抑えることができた。これは次式の関係

$$\text{スピンドル回転数} / \text{撚り数} = \text{糸の巻取速度}$$
からスピンドル回転数が同じ場合、撚り数200回/mでは巻取速度がもっとも速いため、引張応力が糸に加わり強度が低下したと考える。逆に400回/m以上を超えると、紙テープの巻付応力が糸に加わるため強度が低下したと考える。

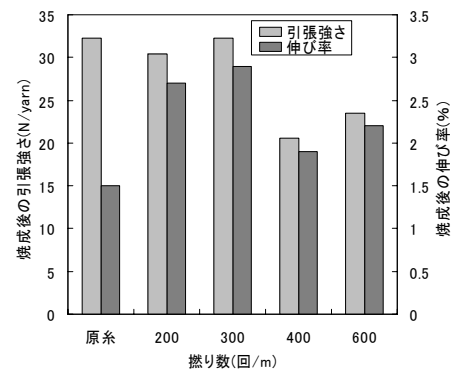


図4. 撚り数と焼成後の引張強さの関係

3.3 編物の製造方法

編成速度を0.2m/s, 巻取量の係数を74-84と編成条件を制御することで、既存の横編機でもカバリング糸による編物の製造が可能であった。また焼成後の編物はアルミナ長繊維のみによる物と比較して、編成応力による単繊維の切断が極めて少なく形状が安定していた(図5)。



図5. アルミナ長繊維編物の拡大写真(倍率10倍)

4. まとめ

紙テープとアルミナ長繊維前駆体系を活用したカバリング撚糸技術と製造機器の開発や改造により、アルミナ長繊維単体では作製困難であった編物の製造に成功した。

本技術により新分野への用途展開が図れるほか、炭素繊維などの無機繊維への応用も期待できる。

(平成18年10月23日受付, 平成18年11月24日再受付)

文献

- (1) (社)繊維学会:「産業用繊維材料ハンドブック」, 日刊工業新聞社, p.110-112 (1994)

窒素酸化物と酸化防止剤 (BHT) による繊維製品黄変の防止方法

小林 研吾* 青木 郁子** 藤代 敏**

Method to Prevent Yellowing of Fabrics Due to Products from Reaction of the Antioxidant(BHT) with Nitrogen Oxides

Kengo Kobayashi*, Fumiko Aoki**, Satoshi Fujishiro**

キーワード: 黄変, 酸化防止剤, 窒素酸化物

Keywords: Yellowing, Antioxidant, Nitrogen oxides

1. はじめに

繊維製品が保管中に窒素酸化物(NO_x)と酸化防止剤(BHT)の反応で生じる黄色物質によって汚染されるクレーム事例が毎年多数発生している。そこで、この黄変を再現する試験を行い、各種薬剤による黄変防止方法を検討した。

2. 実験方法

2.1 酸化防止剤および黄変防止用薬剤

酸化防止剤: ブチルヒドロキシトルエン(BHT) (試薬特級)
黄変防止用薬剤: リンゴ酸 (試薬特級), フマル酸 (試薬1級), クエン酸 (試薬特級), クエン酸一アンモニウム (試薬1級), クエン酸二アンモニウム (試薬特級), クエン酸三アンモニウム (試薬特級)

2.2 試験片

精練漂白済み綿ブロード(1/40S, 未シルケット加工)からたて10cm, よこ4cmの試験片をとり、この試験片と同重量のBHT1%(w/w)メチルアルコール溶液を試験片に滴下した後、室温で乾燥させたものを基準布とした。さらに基準布に試験片と同重量の所定濃度(w/w%)薬剤水溶液を滴下した後、室温で乾燥させたものを加工布とした。

2.3 窒素酸化物への暴露試験

窒素酸化物の発生および暴露はJIS L 0855:2005に従った。ただし、窒素酸化物使用量を10ml, 暴露時間を6時間, 試験装置に収容する1回分の試験片数を6枚とし、暴露後の緩衝尿素溶液による処理は省いた。暴露した試験片は測色した後、アンモニア水2mlを入れた外径30cmのガラス製デシケーター内に1時間放置し、水抽出液pHが7~8となるように調整した。その後、再び測色を行った。測色は分光光度計 Macbeth color-eye 7000(サカダイクス株)を標準光D₆₅, 10度視野の条件で用いて試験片の分光反射率を測定(4箇所/1試験片)して行い、未処理試験片を標準としてL*a*b*表色系における色差を算出した。同時に試験した

3つの試験片の色差を平均して試験結果とした。

2.4 黄色物質の移染試験

基準布を2.3の方法で48時間窒素酸化物に暴露し、黄変試験片を作製した。黄変試験片を、試験片と同重量の所定濃度(w/w%)薬剤水溶液を滴下した後に室温で乾燥させた加工布と未処理の試験片で挟み、その状態のままアルミホイルで包んだ。この複合試験片をJIS L 0854:2001に規定された方法でステンレス鋼板の間に挟み、汗試験機に取り付けた。この状態で50℃の温度に保った乾燥機中に入れ、24時間乾熱処理した。処理後、複合試験片を汗試験機からアルミホイルで包んだまま取り出して放冷した。その後、各試験片を取りだして2.3の方法で測色を行い、色差を求めた。また各試験片の水抽出液pHは、JIS L 1096:1999の附属書2に規定された方法で測定した。

3. 結果

3.1 有機酸および有機酸塩の黄変防止性

黄変防止のための薬剤として3種の有機酸を用いて試験した結果を、それぞれ同時に窒素酸化物に暴露した基準布の暴露直後の色差、中和により増加した色差、中和後の総色差を対照とした比率で表した(図1)。有機酸を付着させた加工布では基準布に比べ暴露直後の酸性状態下での色差がやや大きくなったが、逆に中和によって増加した色差は半分以下の値となった。この傾向は3種の有機酸に共通していた。実際のクレームに関わる黄色物質はpHに依存して消発色する⁽¹⁾ことから、本実験で中和後に増加した色差がこの物質に起因するものと考えられ、有機酸はこの物質の生成を抑制する効果があると思われる。図2はクエン酸について付着濃度を変えて同様の試験を行った結果であり、中和によって現れる色差を抑制する効果は1%owfの濃度のときに顕著になるが、それ以上濃度を増しても抑制効果は大きくならないことが分かる。また図3は薬剤としてアンモニウム基の数が異なる3種のクエン酸アンモニウムを用いた試験の結果であり、3種のクエン酸アンモニウムはいずれも黄変による色差を全般的に小さくする効果が認められた。

* 八王子支所

** 墨田支所

アンモニウム基の数が増えるに従い、暴露直後の色差は小さくなっているが、逆に中和により現れる色差は微増していく傾向があった。

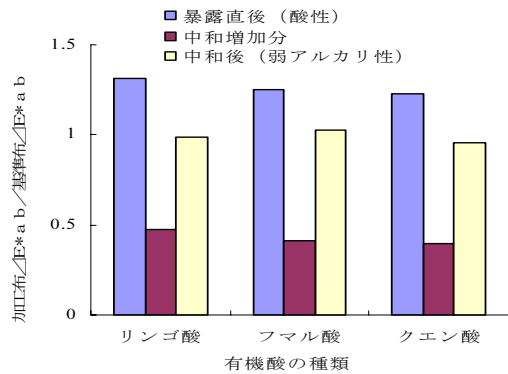


図1. 有機酸(付着濃度1%owf)の黄変防止性

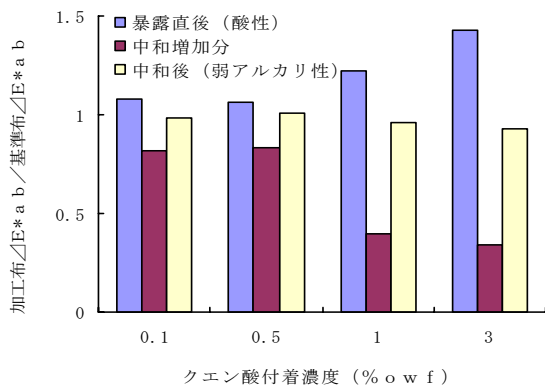


図2. クエン酸付着濃度と黄変防止性

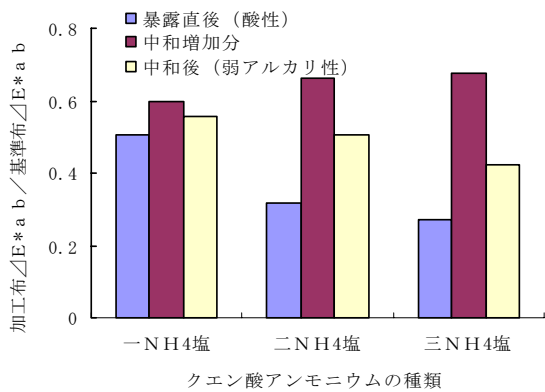


図3. クエン酸アンモニウム(付着濃度1%owf)の黄変防止性

3.2 有機酸および有機酸塩の移染防止性

窒素酸化物と酸化防止剤との反応で生じた黄色物質は昇華性を有するために、他の繊維製品に移染して黄変を起すことがある。その移染を防止するための試験には、50℃の乾熱処理後の色差がおおよそ5~7の黄変試験片を使用した。加工薬剤としてクエン酸とフマル酸を用いて試験した結果を未処理の試験片への移染で生じた色差との比率で示した(図4)。黄色物質の移染で生じる色差を抑える効果は有機酸

付着濃度が0.1%以上になってから明らかになり、フマル酸とクエン酸による違いはほとんどなかった。また有機酸を付着させた加工布の水抽出液pHは図5のようになり、黄色物質の移染による色差を抑制する効果はpH5以下で発揮されることが分かった。

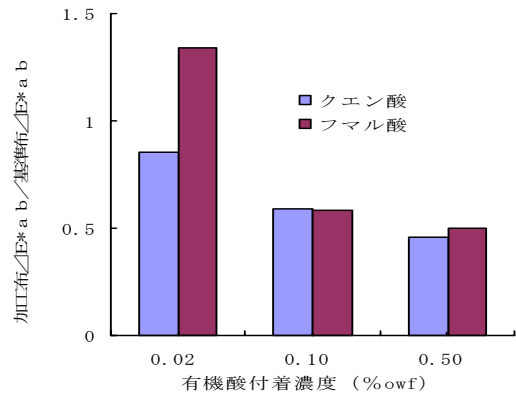


図4. 有機酸の移染防止性

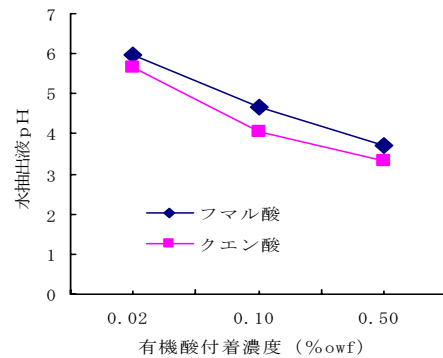


図5. 有機酸加工布の水抽出液pH

4. まとめ

繊維製品に有機酸あるいはクエン酸アンモニウムを濃度1%owfで付着させることで窒素酸化物と酸化防止剤の反応による黄色物質の生成を5割程度に抑制できることが分かった。また黄色物質の移染による着色防止には、水抽出液pHがおおよそ5以下になるように有機酸を付着させることが効果的であった。実際の黄変クレームが極低濃度の酸化防止剤および窒素酸化物で発生する⁽¹⁾とされていることから、本実験での結果は実際のクレーム発生状況ではより効果的になると考えられる。

(平成18年10月12日受付, 平成18年11月29日再受付)

文 献

(1) 岩田 彬:「タイトル繊維製品の苦情処理ガイド(7) -黄変事故の原因と対策を考える(1)-」, 染色工業, Vol.36, No.2, p.92(1988)

プリント技法を利用した繊維素材への金属付与技術

長野 龍洋* 木村 千明** 齊藤 晋**

Processes of Adding Metallic Particles to Fiber Materials by Printing

Tatsuhiko Nagano*, Chiaki Kimura**, Susumu Saito**

キーワード: 繊維, プリント, 金属, 抗菌加工, 無電解めっき

Keywords: Fiber, Printing, Metal, Antibacterial finish, Electroless plating

1. はじめに

金属は様々な性質を有しており, 繊維に金属を付与することにより, 抗菌性等の機能性繊維を得ることができる。

一方, 高分子中に金属イオンを分散させ, これを還元することにより, 金属微粒子を得ることができるといわれている。ここで, 高分子として, 繊維製品のプリントに利用されている糊剤を利用すれば, 繊維製品のプリント技法を利用して金属の付与が可能であると考えられる。

そこで, 本研究では繊維製品のプリント技術を利用した金属付与技術について検討を行い, 抗菌性能等の評価を行った。また, 平成15~16年度の研究⁽¹⁾を応用することにより, 無電解めっきによる生地への部分的な金属付与についても検討を行った。

2. 実験

2.1 試料布

綿(ブロード), ポリエステル(五枚朱子)を使用した。

2.2 糊剤の検討

糊剤にはさまざまな種類のものがあり, 種類によっては金属を添加することにより不安定になる場合がある。そこで, 表1に示す糊剤により元糊を調製し, 元糊70gに金属イオン水溶液(銀;硝酸銀, パラジウム;塩化パラジウム, 金属イオン濃度を1000ppmとなるように調整)を20g, 還元剤である水素化ホウ素ナトリウム水溶液(3g/L)を10g添加し, 安定性を確認した。

2.3 加工条件

検討結果を基に選定した糊剤を使用し, 加工を行った。抗菌性能試験用試料は捺染試験機(辻井染機工業株式会社 SP-300AR)を使用して綿に銀を付与し, 熱処理は簡易蒸し器により100℃で15分を行った。無電解めっきに供する試料はハンドスクリーン捺染によりポリエステルにパラジウムを付与し, 熱処理は高压蒸し器により130℃で30分を行った。

表1 糊剤の種類

品名	種類
Indalca AC100	グアーガム系
DKS ファインガム HES	セルロース誘導体 (CMC)
Meypro Gum NP-16	ガラクトマンナン
写真糊(友禪糊)	テンブシ系
SolvitoseC5	加工テンブシ
アルギン酸ナトリウム (試薬一級)	
ゴーセノール GH-17	ポリビニルアルコール
エマコール R-530	アクリル酸系

2.4 性能評価

銀を付与した試料について, 洗濯耐久性能の評価を行った。洗濯処理はJIS L 0217に規定の103法に準拠した方法により行い, 洗濯処理前後の金属吸着量を蛍光X線分析(リガク製 RIX1000)により確認した。また, 抗菌性試験はJIS L 1902の定量試験(試験菌種:黄色ぶどう球菌(*Staphylococcus aureus* ATCC6538P))を行った。抗菌性の有無については, SEK 認証基準に基づき, 静菌活性値が2.2以上であるかどうかで判断した。染色堅牢度試験はJISに規定されている方法に準拠して行った。

パラジウムを付与した試料について, 無電解銅めっきを行った。めっき液はメルプレート CU-390(メルテックス株式会社)を使用した。

3. 結果

3.1 糊剤の検討

元糊に金属イオン水溶液を加えると, ゲル化するものや粘度に変化が生じるものが見られた。また, 銀の場合, ハロゲンイオンとの結合によるものと思われる白色沈殿を生じる糊剤があった。このような変化が見られない糊剤は, 銀:アルギン酸ナトリウム, パラジウム: Meypro Gum NP-16であった。以降の実験においては表2に示す組成の捺染糊を使用することにした。

* 東京都福祉保健局健康安全室(前東京都立産業技術研究所)

** 八王子支所

表2 捺染糊の組成

捺染糊 (銀)	アルギン酸ナトリウム(13%)	35
	水	5
	金属イオン水溶液(硝酸銀 7.87g/L)	40
	水素化ホウ素ナトリウム(3g/L)	20
	計	100
捺染糊 (パラジウム)	Meypro Gum NP-16(23%)	60
	水	10
	金属イオン水溶液*	20
	水素化ホウ素ナトリウム(6g/L)	10
	計	100
	※ 塩化パラジウム 33.44g/L, 塩化ナトリウム: 188.0g/L	

表4 染色堅牢度

項目		等級		
耐光		3		
洗濯*	変退色	4-5		
	汚染	綿	4-5	
		絹	4-5	
汗	酸性	変退色	4-5	
		汚染	綿	4-5
			絹	4-5
	アルカリ性	変退色	4-5	
		汚染	綿	4-5
			絹	4-5
摩擦	乾燥	4-5		
	湿潤	4-5		

※JIS L 0844 A-2号(中性洗剤使用)

3.2 性能評価

図1に銀を付与した試料の洗濯処理前後での金属吸着量を示す。洗濯回数の増加に伴い、銀の吸着量が減少した。そこで、ポリアミン系のカチオン加工剤で前処理を施した試料について、同様の加工・洗濯処理を行ったところ、金属吸着量が增大するとともに、洗濯耐久性が向上した。

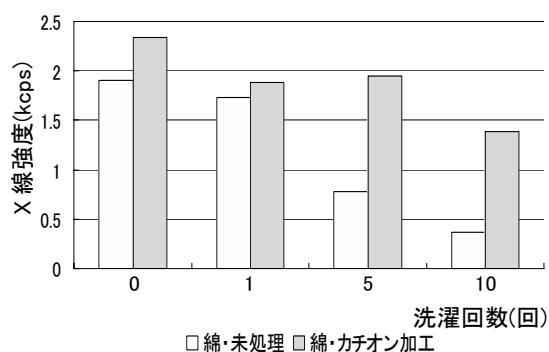


図1. 銀を付与した生地洗濯耐久性

ポリアミン系の加工剤で処理し、銀を付与した試料について抗菌性能試験を行った。結果を表3に示す。未処理の生地には抗菌性能が認められなかったが、カチオン系加工剤で処理し、銀を付与した試料には、抗菌性が確認されるとともに、洗濯処理を10回行った後も性能が保持された。

表3 抗菌性能試験

試料	金属	洗濯回数	静菌活性値	抗菌性の有無*
未処理	—	—	1.1	×
綿	銀	0	2.6	○
綿	銀	1	2.8	○
綿	銀	5	2.6	○
綿	銀	10	2.5	○

ポリアミン系の加工剤で処理し、銀を付与した試料の染色堅牢度を表4に示す。いずれの項目においても、一般衣料品の基準を満たしていた。なお、洗濯試験において、洗剤をアルカリ性であるマルセル石鹼にすると、変退色が1級であったが、中性洗剤を使用することで、変退色を抑制することができた。

3.3 無電解めっき

パラジウムを付与した試料について無電解めっきを行ったところ、図2左のように、絵際にブリードを発生した。そこで、ポリアミン系のカチオン加工剤で前処理を施し、さらにめっき処理時間を短くするため、めっき液の推奨温度(25℃)よりも高い35℃でめっきを行った。この結果、図2右のようにブリードを発生することなく、生地に部分的にめっきを施すことが可能であった。



図2. パラジウム付与布への無電解めっき

4. まとめ

繊維製品のプリント技術を利用することで、生地に部分的に銀およびパラジウムを付与することが可能となった。銀について、金属吸着量増加および洗濯耐久性を向上させる加工方法を見出した。本加工を施し、銀を付与した部分は抗菌性を有するとともに、染色堅牢度も良好な結果であった。また、本加工によりパラジウムを生地に付与することで、無電解めっきの活性化処理として利用可能であることがわかった。さらに、試料の前処理およびめっき速度を最適化することにより、生地に部分的にめっきを施すことが可能となった。

(平成18年10月23日受付, 平成18年12月4日再受付)

文 献

- (1) 長野龍洋, 木村千明, 斉藤晋: 無電解めっき法によるリサイクル繊維素材の改質, 東京都立産業技術研究所研究報告 No.8 P.103-104(2005)

下水道マンホール内点検用カメラの開発

大畑 敏美* 浅見 樹生* 上野 章**

Development of Camera Used for Checking in Drainage Manhole

Toshimi Oohata*, Tatsuo Asami*, Akira Ueno**

キーワード：発光ダイオード，同期照明，カメラ

Keywords: Light emitting diode, Synchronous lighting, Camera

1. はじめに

都内には約47万個の下水道用マンホールが設置され、その機能維持のため定期的に点検調査・補修工事が行われている。マンホール内の点検は重い蓋を開け目視等により点検しているが転落や酸欠事故防止等の理由から、マンホールの蓋を開けずに内部を見ることが望まれている。

本開発研究では、マンホール蓋の鍵穴からカメラの先端を挿入し暗い内部を点検するカメラを開発したもので、開発の要件として以下の各項が求められる。

① 小型である

鍵穴(直径15mm)から照明機構を含むカメラ先端部分を挿入するため、その直径が鍵穴径以下であること。さらに、マンホールの内部直径はかなり広くまた、設置場所により深さは異なるが深い(図1マンホールの構造参照)。

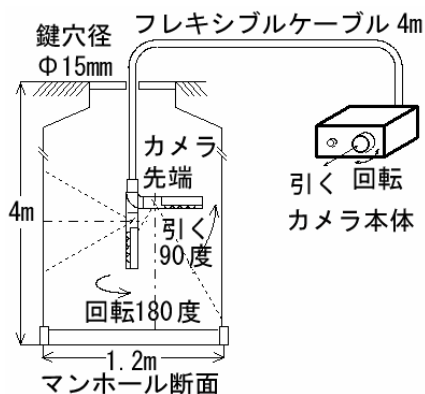


図1. マンホールの構造

② 撮影面の照明をする

暗いマンホール内部をカメラ撮影するために必要な照度を得られること。

③ マンホール内全壁面を点検する

カメラ先端部分に回転・首振り機構を設け、マンホール壁

面をくまなく撮影できること。

④ 省エネ設計である

本カメラシステムは、路上などで使用するため、電源は電池を使用することになるが、装置の消費電力は極力抑え小型で持ち運びやすくすること等

2. 検査用カメラの試作

2.1 設計方針 前記のとおり、使いやすい点検用カメラの試作について特に、以下の2点に注目し設計を行った。

① CCDカメラの撮影で、被写体からの光量が十分にある撮影の場合、露光時間(電子シャッターの開放時間)が極めて短くなる点(使用したCCDデバイスの場合最小1/12,000秒である)。

② LEDの点灯立ち上がり時間が極めて早い点(数百ナノ秒。一般の白熱電球等の光源では瞬時的に発光せず、明るさが一定となるまでに数百ミリ秒の時間が必要である)。

そこで、照明の光源として瞬時点灯するLEDを使用した。さらに、強力な照明が必要なことから、消費電力の大きい高輝度LEDを用いカメラの露光時間に同期し点灯をする方式を開発した。高輝度LEDは熱の発生が多くあり実装には放熱板をもちいる必要がある。また、直径15mmの鍵穴を通過するサイズにする必要がある。

そこで、通常ビデオ撮影に使用する照明は連続点灯で行われ、多くの電力を要している。露光時間以外のLED点灯は電力の浪費であるだけでなく発熱となり大きな放熱板を必要とするなど小型化を難しくしている。ここでは、強力な光で照明をすることでカメラの露光時間を短くし、短くなった露光時間に連動しLEDを同期点灯させることで、省エネ化と小型化をねらった。

LEDをカメラの露光時間に同期し点灯させるためLED駆動装置を試作した。なお、当所で開発した同期照明方式の開発例としては口腔内検査用カメラ⁽¹⁾の例がある。

2.2 同期照明 LEDをカメラの露光に同期し、点灯させるための照明装置を試作した。設計したLED駆動回路を図2に示す。2台の単安定マルチバイブレータ及びLEDの点灯を制御する電界効果トランジスタで構成している。

* ITグループ

** 株式会社 フジタ・ジャパン

同図の上部に示す単安定マルチバイブレータにカメラからの電荷排出パルス信号を受け取り、電荷排出パルス信号が無くなる露光期間 LED を点灯させる機構である。

下部の単安定マルチバイブレータは、カメラのレンズに蓋をかぶせた場合など暗い撮影画像でカメラの露光時間が延び LED の点灯が連続点灯状態に近い場合を想定し、LED の焼損を防ぐ目的で点灯時間に制限を設けた。制限時間は 5 ミリ秒とした (1 コマの撮影時間 16.6 ミリ秒であり、LED 点灯時間のデューティ比は最大約 0.3 である。)

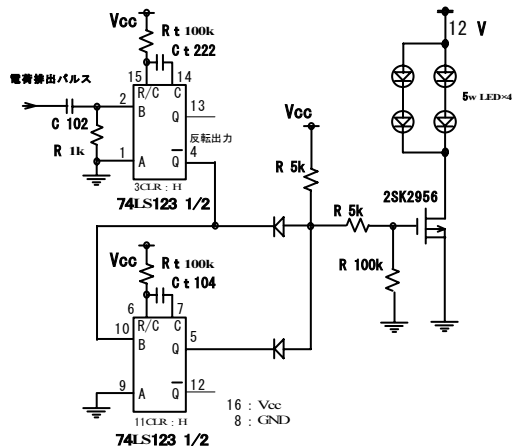


図 2. LED 照明装置回路図

2. 3 首振り・回転機構 マンホール内部を自在に撮影するためカメラ先端と本体をフレキシブルケーブルで結び、ケーブル内に先端部分を動かすためのワイヤーを挿入する構造とした。本体側のツマミを引くことによって先端部分が曲がり、また、ツマミを回転させると先端部分が回転する機構を作製した。

3. 結果及び考察

開発したマンホール点検用カメラシステムの全体を図 3 に示す。



図 3. 開発したマンホールカメラシステム全体

カメラ本体、本体につながるフレキシブルケーブルと先端部分、モニター、蓄電池及び充電器で構成した。

開発した点検用カメラの LED 点灯方式を従来からの連続

点灯方式から同期点灯方式に改良した効果を次に示す。

3. 1 LED の温度上昇 室温 25℃の環境で試作機を動作させた状態で、カメラ先端部分に取付けた LED のダイ・ヒートシンク上面温度測定を行った。約 40℃の温度上昇が見られ、ダイ・ヒートシンク上面温度は 65℃となった。しかし、LED 標準仕様⁽²⁾では 85℃となっており、一応規格内に収まることが確認できた。

3. 2 消費電力 カメラに使用した電池の出力端子電圧を測定し、開発した同期点灯方式と連続点灯する従来方式の比較を行った (図 4 電池の端子電圧参照)。

CCD カメラの消費電力は約 1w、連続点灯した場合の LED の消費電力 20w であり、従来方式だと全体で約 21 w の電力を消費し、電池端子電圧が 9v になるまでの撮影可能時間は—×—×—記号で示す 47 分であった。開発した同期点灯方式では LED の消費電力は約 7w となり、撮影可能時間は—●—●—記号で示す 120 分で、2 倍強の撮影可能時間となり、省エネ効果が確認できた。

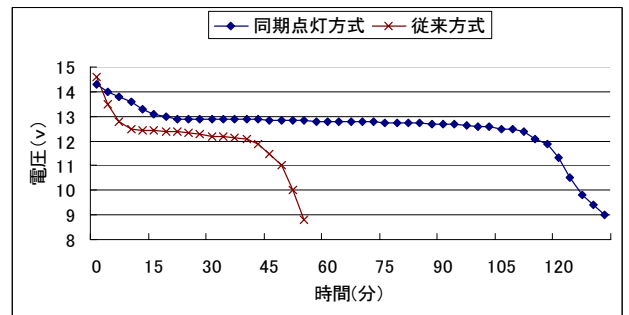


図 4. 電池の端子電圧
12v 2.2Ah, ニッケル水素電池を使用

4. まとめ

マンホール蓋の鍵穴からカメラ先端部分を挿入し、暗いマンホール内部を隈なく点検するカメラ装置を開発した。

カメラ先端部分に装着した高輝度 LED でマンホール内部を照明し、CCD カメラで撮影を行う。LED の点灯を CCD カメラの電子シャッターに同期させることで無駄のない照明を行い、LED の発熱を抑えると共に省エネを図り、電池の使用時間を 2 倍強に延ばすことができた。

また、カメラの先端部分に回転・首振り機構を設け、撮影方向を自由に変える機能を組み込んだ、特にマンホール内枝管接続部分などの詳細部分の撮影に効果を発揮するものと期待される。

(平成 18 年 10 月 25 日受付, 平成 18 年 12 月 1 日再受付)

文 献

- (1) 大畑敏美他: 東京都立産業技術研究所研究報告, 第 6 号 113-114(2003)
- (2) 日亜化学工業株式会社: LED 標準仕様書 白色チップ LED STSE-CC5017B 1 Cat.No 050909

ノート

高齢者・障害者にやさしい筋力トレーニングマシンの開発

岡野 宏* 大原 衛** 河村 洋*** 藤崎 巖****

澤野 高史**** 勢能 一男**** 田中 健一**** 河田 浩治****

Development of Strength-Training Machines for Elderly and Disabled Persons

Hiroshi Okano*, Mamoru Ohara**, Hiroshi Kawamura***, Iwao Fujisaki****, Takashi Sawano****,
Kazuo Senoh****, Kenichi Tanaka****, Koji Kawada****

キーワード：筋力トレーニングマシン，電磁ブレーキ

Keywords: Strength-training machine, Electromagnetic brake

1. はじめに

高齢者・障害者・生活習慣病の患者などを対象にし、運動経験の少ない人でも安全に、飽きずに楽しく使える筋力トレーニング機器の開発を行った。

2. 開発のコンセプト

開発コンセプトを示す。①運動療法の理論に基づいて、関節可動域訓練，筋力増強訓練，持久力訓練等を行う構造とする。②負荷ユニットは，ウェイトを使用せず筋肉にダメージを与えない負荷発生装置を使用する。③負荷ユニットは，渦電流を利用した，マイコン制御の電磁ブレーキ方式を開発する。④6種類の運動について評価・設計し，運動は単一運動機能でなく複合した動作が自然に楽しく行え，ストレッチ効果が得られるもの等とする（表1）。

表1. 基本仕様

運動対応	6種類の運動に対応 1. 下肢の運動 太もも筋 2. 下肢の運動 大腰筋 3. 下肢の運動 内外股筋 4. 上肢の運動 肩の回転と腕（図5） 5. 全身運動 船こぎ 6. 全身運動 背筋そらし
装備	脈拍計（100拍以下をトレーニングの目安） 高齢者で軽介護レベルを想定した安心・安全機構
表示部	見やすい大型液晶を装備
出力	最大トルク 100kg f cm （回転数 60rpm，コイル電流 500mA）
消費電力	100W 以下

3. 開発結果

筋力トレーニングマシン負荷ユニットを開発し評価を行った。動作原理は，図1に示すように電磁ブレーキ軸にロータリーエンコーダを設置し，取っ手駆動の回転速度を検知し，回転数に釣り合った力を励磁電流をコントロールして発生させる。電磁ブレーキは，ブレーキ円盤を左右からE型コイルで挟み，電磁誘導で発生する渦電流によりブレーキ力を発生させる機構である。ブレーキ円盤は鉄板，珪素鋼板，銅板を使用した結果，発生するトルク特性から厚さ2mmの銅板が最適であった。電磁ブレーキは，外形が300(W)×245(H)×125(L)mmであり，すべての運動負荷に使用可能である。ブレーキ円盤よりギア比18：60で出力軸に伝導しトルクを上昇させた。さらに，機構部分の駆動伝達にはチェーン機構を採用し伝達を確実にした。出力軸で，100rpm のとき 120kg・cm の力を発生することができる。また，電気定格は，最大負荷荷重30kgのとき，消費電力は100W以下となるように機構を設計，試作した。電磁ブレーキの負荷特性は図2に示すように回転数とトルクが比例する $I = T / (aN)$ の関係にある（ I :コイル電流， T :トルク， a :定数， N :回転数）。この関係から回帰式を立て駆動機構の制御に用いた。12台のブレーキを試作して，トルク値で±10%以内の特性が実現できた。運動を客観的に評価する際

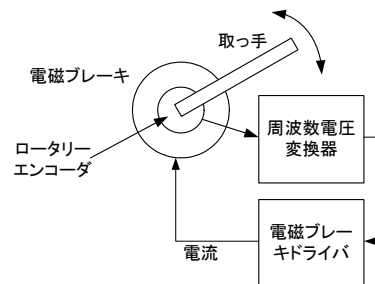


図1. 動作原理

* エレクトロニクスグループ ** IT グループ
*** 城南支所 **** セノー株式会社

に、トルクは重要な要素である。このため、負荷ユニット校正器を製作し、筋力トレーニングに当たり、トルクの校正・トレーサビリティを確立させ製品の信頼性・安全性向上に努めた。校正方法は、図3に示すように負荷ユニット出力をベルトでサーボモータの出力軸に接続し、サーボモータのトルクと負荷ユニットのトルクが釣り合う軸受け構造を製作し、この釣り合い力をロードセルで検知し、演算を行い、回転数とトルクの関係を計測するものである。トルクの校正は、トルク測定装置と比較検討した。この結果、トルクの値は同じ特性曲線に分布しており妥当な値であることを確認した(図4)。このようにして、開発コンセプトを満たした6種類の試作機を完成させた(図5)。さらに、筋力トレーニングマシンをJIS T 0601-1:1999(医療機器の安全規格)規格に適合させ、機械的強度や感電防止などの安全対策を行った。開発結果の基本仕様を表1に示す。

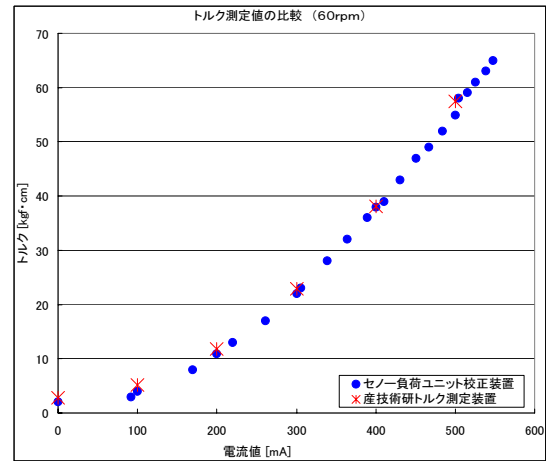


図4. 校正結果

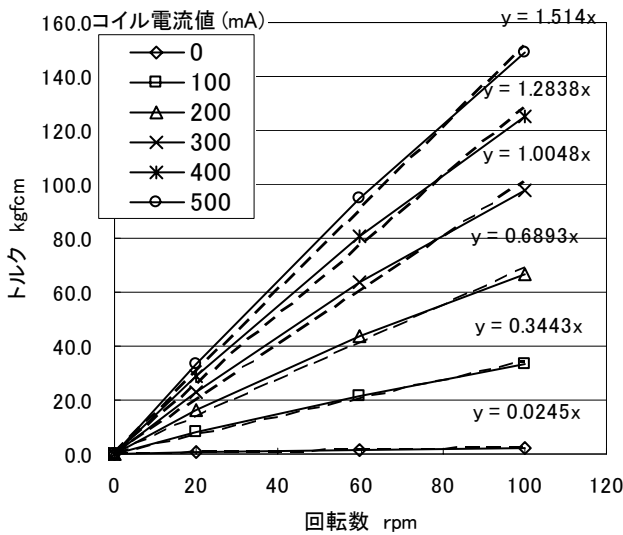


図2. ブレーキ負荷ユニット特性



図5. 上肢の運動

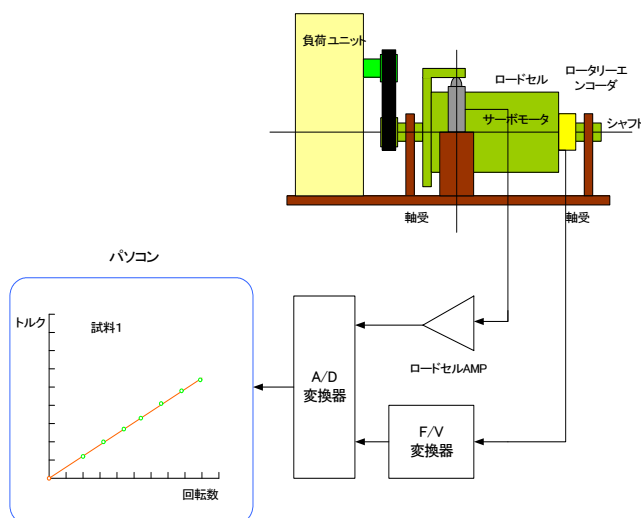


図3. 負荷ユニット校正器

4. まとめ

運動効果について、高齢者・障害者を対象にモニターし、有効性・実用性評価を行ってエビデンスの確立に努めるため、現在フィールドテストを下記の施設で実施中である。

- ・ 東京大学柏IIキャンパス生涯スポーツ健康科学研究センター
- ・ 羽村三慶病院リハビリ室
- ・ 東京学芸大学藤枝研究室
- ・ 特別養護老人ホーム土浦晴山苑
- ・ 静岡県立富士見学園

上記施設の協力を得て、試作機の問題点を発見、整理、統合し、商品化に力を注いでいる。

(平成18年10月26日受付, 平成18年12月12日再受付)

蛍光タンパク質を用いた非特異的吸着の評価方法

楊 振* 佐々木 智憲**

Evaluation of the Nonspecific Adsorption Effects of Using Fluorescent Proteins

Zhen Yang*, Tomonori Sasaki**

キーワード: 蛍光タンパク質, 非特異的な吸着

Keywords: Fluorescent protein, Nonspecific adsorption effect

1. はじめに

都内にある企業が新たに吸着抑制用の表面処理剤を開発した。これは細胞の表面構造を参考にして合成されたポリマーで、タンパク質の非特異的吸着に対して非常に高い抑制効果を有すると予想される。ターゲットは従来の試験容器の他に、近年研究が盛んになっているマイクロ流路である。マイクロ流路の場合、体積に対して表面積が非常に大きいため、流路の壁面におけるタンパク質の非特異吸着を抑制するニーズが高まっている。しかし、吸着抑制効果の評価に課題があった。例えば、原子力顕微鏡(AFM)では、処理表面の凹凸状況を直接観察できるが、測定時間がかかり、測定範囲も非常に狭いという弱点があり、処理面内において全体の均一性評価は困難である。特にマイクロ流路は密閉構造のため AFM の触針が入り難い。また、蛍光標識タンパク質を用いて処理面を評価する方法もあるが、評価用の試薬は高価な上、蛍光分子の数にバラツキがあるため、高濃度の評価試料が出来ないことがネックとなっている。この結果、低濃度のタンパク質試料を流してその吸着量を評価すると、基板材料の自発蛍光ノイズの影響で、シグナルが検出できないこともある。タンパク質の標識法は蛍光以外に酵素の POD, ALP 或いは放射性同位元素 (RI) を用いた方法がある。しかし、これらの標識法では、購入試薬の純度と標識率にバラツキがあり、実験の再現性を取りにくいという欠点がある。感度的には RI 標識はもっとも優れ、低濃度のタンパク質試料でも評価可能である。しかし、RI の実験場所が制限される上、使用手続きは非常に煩雑である。そこで、本研究では伝統的なタンパク質の RI 標識ではなく、蛍光タンパク質を直接利用し、固体表面への非特異的吸着の評価指標となりうるかどうかの検討を行った。

2. 実験方法

蛍光タンパク質 GFP および DsRED の遺伝子が組み込まれ

た大腸菌をそれぞれ培養し、超音波破碎法で菌体内の蛍光タンパクを取り出す。手順を以下に示す。①50ug/ml (最終濃度) アンピシリンを添加した液体 LB 培地 5ml の中懸濁した大腸菌を 50ml スクリューキャップ遠心管に入れて 37°C で振とう培養する。培養時間は GFP 株が 15 時間、DsRED 株が 17 時間である。②Tris-HCl (pH 7.4) バッファで培養した菌体を 2 回洗い、氷の上で、超音波で菌体を破碎する。③壊した細胞膜や他の沈殿物質を遠心分離 (3,000 x g /30 分, 4°C) で取り除き、蛍光タンパクを含む上清液が試料とする。

タンパク質の吸着量評価では、まず対象の基板や流路を水で湿らせ、次に蛍光タンパク試料を流して、最後はバッファでリンスする。対象部分の蛍光強度を蛍光顕微鏡或いは可動共焦点レーザー走査イメージアナライザー (Typhoon9400) で評価した。

3. 結果

2 種類の蛍光タンパク質を用いて実験し、共に良い感度で検出することができた。蛍光タンパク GFP より、DsRED の方が特に蛍光安定性がよいので、実験には DsRED を用いて評価した。マイクロ流路の表面処理方法を変化させて、タンパク質の流路への吸着量の評価を実施した結果を図 1 に示す。図の左は、撥水処理した流路。図の右は、表面処理剤メーカーが開発した処理剤をコーティングした流路である。撥水処理は液切れを良くするので、タンパク質にも低吸着と誤解されやすいが、全面が明るい蛍光で、タンパク質が大量吸着していると判断できる。開発した処理剤の方は蛍光量が低く、吸着抑制性能が高いことがわかる。表面

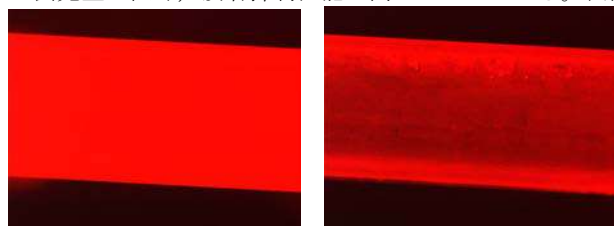


図 1. 幅 300um の Glass/Si マイクロ流路内部における表面処理剤の効果を示す蛍光顕微鏡写真(白いほど蛍光が強い, カラー写真を参照⁽¹⁾). 左は撥水処理した流路。右は開発品で処理した流路。

* エレクトロニクスグループ

** 都市開発プロジェクト

処理剤のメーカーでもこの方法で評価したところ、良い結果が得られている(図2参照)。開発品で処理した面は、基材である Slide glass のバックグラウンド程度であり、未処理部分と比べると高い吸着抑制を確認した。

4. 考察

蛍光タンパク質を吸着量評価に利用するのは非常に効率的な評価法である。大面積の表面処理の場合、イメージアナライザーで高速に蛍光観測できるし、密閉のマイクロ流路には AFM 評価のように触針を入れる必要がないので、蛍光顕微鏡で迅速に吸着性を評価できるメリットがある。

4.1 評価方法として経済的なメリット

一般的には、IgG やアルブミンを用いて表面の吸着量を評価する。実際、これらのタンパク質を定量評価に利用する場合は標識が必要なので、手間がかかる上、コストも高くなる。それに対して、本評価実験に利用したのは 2 種類の蛍光タンパク質 GFP と DsRED である。これらの蛍光タンパク質は自家製なので、コスト的にも大腸菌の液体培養で精製した標識タンパク質よりはるかに優れている。

4.2 品質保証

生物実験では再現性が問題になることは非常に多いが、本評価方法では、品質保証の観点から蛍光タンパク質は使用の直前に調製できるので、貯蔵や運送などの不確実な環境による変化はなく、品質のコントロールが容易である。蛍光タンパク質の試料は大腸菌の培養により作られ、品質の制御が可能である。-70℃のフリーズ・ストックからプレートに寒天培地に線画培養を経由して、その後液体培地で培養する。この技術を使えば、液体培養する時点で、大腸菌の初期状態にばらつきが少なく、タンパク質の発現量や成熟度などに関して再現性の高い試料を調製できる。

一方で、購入タンパク質の濃度が低いのは問題だったが、本評価法では、大腸菌を破砕する時バッファの量で自由に濃度の調整が可能である。ただし、タンパク質は凝集問題がある。本評価法では試料の中に凝集防止の界面活性剤を添加できず、凝集したタンパク質はそのままロスとなる。

4.3 豊富な選択肢

蛍光タンパク質のアミノ酸の一次配列のほかに、3 次元構造など詳細な物性も解明された。GFP は緑の蛍光を呈する分子量 27kDa の単量体であり、DsRED は赤い蛍光を呈する分子量約 90kDa の 4 量体である。また、GFP と DsRED のほかに 7 種類の蛍光タンパク質が市販されているので、基板や標的タンパク質の特性に合わせて選択できる。

4.4 問題点

本評価法はタンパク質の非特異的な吸着に対し、すべてカバーできる訳ではなく、欠点もある。第一に、この評価法に使用した蛍光タンパク質は精製したものではない。試料は大腸菌の細胞膜を機械的に壊し、簡単な遠心分離で調製したものである。蛍光タンパク質以外に多数の大腸菌のタンパク質を含んでいる。評価に測定する蛍光強度は吸着タンパク質の絶対量ではなく、吸着量の指標であるので注

意が必要である。

また、従来の評価方法と同じ問題もある。各種の表面処理法に対する本評価法の結果は DsRED 或いは GFP に対するもので、全てのタンパク種に必ずしも当てはまるものではない。非特異的な吸着の主な原因は疎水性アミノ酸(8 種類)による疎水性相互作用である⁽²⁾。各種タンパク質の疎水性アミノ酸の量並びに立体構造が異なるため、非特異的な吸着の挙動は推測しにくい。もう一つ静電相互作用も無視できない。タンパク質がそれぞれの等電点を境に正負電荷が逆転する両性分子である事から、溶媒の pH、バッファのイオン強度によってタンパク質-固体表面間並びにタンパク質-タンパク質間の引力-斥力が変化し吸着性は大きく変化してしまう⁽²⁾。本評価法で得た各表面処理法の優劣の結果は pH やイオン強度などの環境変化によって、変わる可能性も考えられる。蛍光の安定性にも課題を残している。蛍光タンパク質は生体分子なので、励起光に照射されると単単位で蛍光強度は弱くなり、最後には完全に退色してしまう。このため、一般的には観察と撮影は小まめに励起光のシャッターを切り、ダメージを最小限にする。

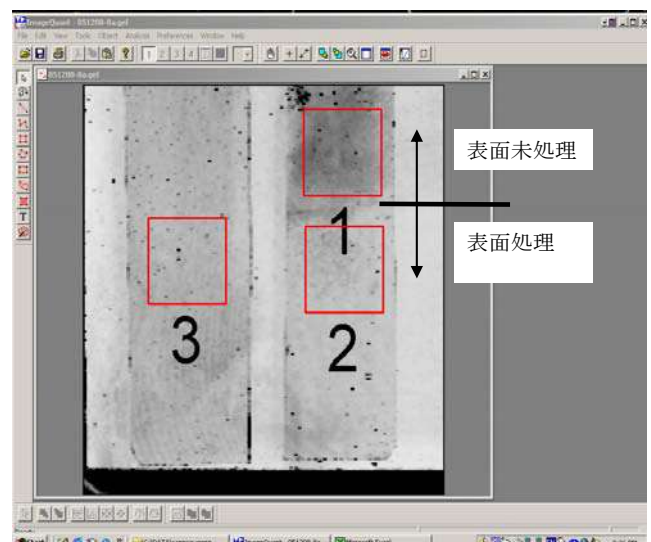


図2. イメージアナライザーで撮った非特異的吸着の抑制実験の解析図(黒ほど蛍光が強い、メーカーの提供)。2 枚の Slide glass は下の 2/3 部分を合成ポリマーで処理した。左の Slide glass は Background である。右は DsRED 蛍光タンパク試料をたらした後、水でリンスした。

5. まとめ

蛍光タンパク質を用いて、固体表面への非特異的吸着の評価方法を確立し、大面積のサンプル及びマイクロ流路に応用し、実証した。

(平成 18 年 10 月 25 日受付, 平成 18 年 12 月 22 日再受付)

文 献

- (1) <http://www.iri-tokyo.jp/publish/tirinews/TN20061006.pdf>
- (2) <http://www.sumibe.co.jp/sumilon/technical26.htm>

LEDを用いた大型電飾ボードの開発

五十嵐 美穂子* 小林 丈士* 宮島 良一* 吉田 正雄**

窪田 栄二** 高田 亜由美**

Development of an Illumination Board Using LED

Mihoko Igarashi*, Takeshi Kobayashi*, Ryouichi Miyajima*, Masao Yoshida**, Eiji Kubota**, Ayumi Takada**

キーワード：LED，交流電源，バックライト

Keywords: LED, AC source, Backlight

1. はじめに

現在，電飾ボードの多くは，光源に蛍光灯を用いている。蛍光灯には水銀等の有害物質が含まれ，環境負荷への影響が大きく，また寿命が短くメンテナンスが必要という欠点があった。そこで，LED を使用した大面積の電飾ボードを開発した。

一般的に，大面積の電飾ボードでは背面から照射する方式だとLEDの個数が多くなりコスト的に実用が難しく，両サイドから照射する方式だと光を全面に均一に照らすことが難しくなる。また，LED を直流点灯した場合，別に大型の電源が必要となる。

本開発では，高輝度白色LEDを両サイドから照射することとし，レーザ加工したアクリル導光板によるバックライト方式を採用した。LED を点灯する方式として，産技研の特許「交流用LED点灯回路」⁽¹⁾を利用し，交流電源での点灯，点灯回路をアルミフレーム内に収める小型化構造を可能とした。

2. 開発内容

2.1 基礎実験 大型電飾ボードを開発するにあたり，点灯回路の基礎実験を行った。従来型LED(20mA程度)を高輝度1W型LEDに変更，それに伴い特許となっている点灯回路について回路定数を検討し，大電流を流せる回路に変更した。図1に点灯回路を示す。この点灯回路を基に，抵抗値の変化，LEDの直列接続個数及び電源電圧変動による回路動作を検証した。表1にLED個数を変化させたときの電气的特性を示す。また，LEDに流れる電流波形の一例として，LED接続個数22個，電源電圧100Vの時の電流波形を図2に示す。

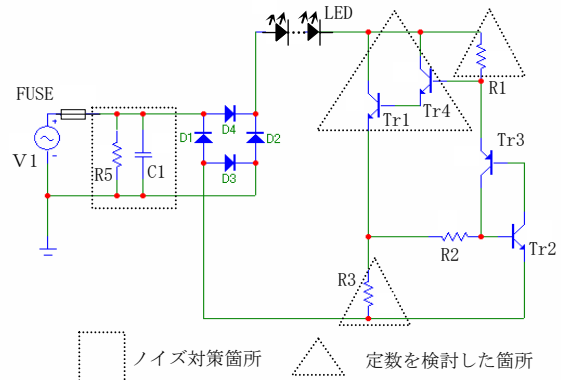


図1. 点灯回路

表1. LED個数を変化させたときの電气的特性

LED 個数 [個]	電源電圧 [V]	電流(rms) [mA]	電流[peak] [mA]	電力 [W]
20	100	119	370	5.6
22	100	122	370	6.2
24	100	123	360	6.8

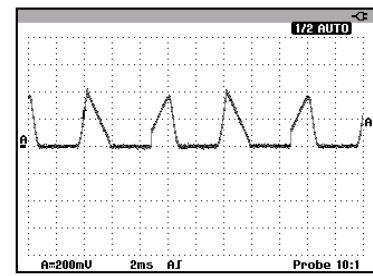


図2. LED22個 電源電圧100Vの時の電流波形
図1. 点灯回路のR3の電圧 X軸：2ms/div Y軸：200mV/div

2.2 試作・製品化へ向けての設計課題 下記の点を設計課題とし，検討・試作を行った。

(1) 安全設計 本開発品は電気用品安全法の適用の対象となることから，ノイズ規制，絶縁耐力試験，絶縁抵

* エレクトロニクスグループ
** 株式会社アートレーザー技研

抗試験など各種の規制値をクリアする必要があった。そこで、テスト的に試作した回路を用いて、ノイズ規制の一つである雑音端子電圧を測定したところ、規制値を超えてしまうことが分かった。図3に測定結果を示す。横軸が周波数、縦軸がノイズレベルであり、太線で示す真中の線が規制値である。

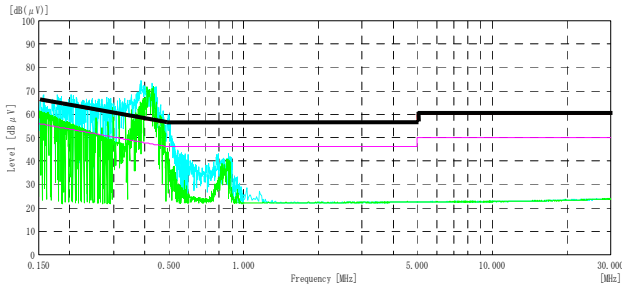


図3. 雑音端子電圧 (対策前)

そこで、図1の点灯回路のうち、電源ラインにコンデンサと抵抗を追加し対策を施した。対策後に再度測定したところ、ノイズレベルが下がることが確認できた。

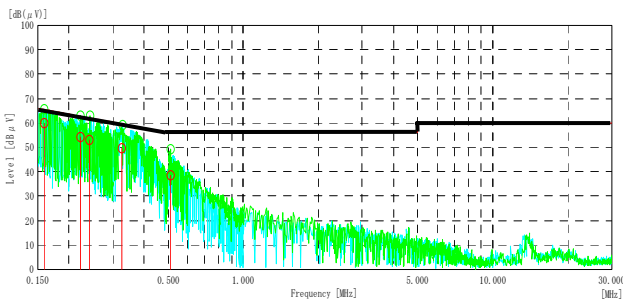


図4. 雑音端子電圧 (対策後)

(2) 小型薄型化 LED と点灯回路を内蔵するアルミフレームの構造及び放熱対策を検討した。これを基に、LED基板及び回路基板の設計・試作を行った。図5に、電飾ボードの構造を示す。

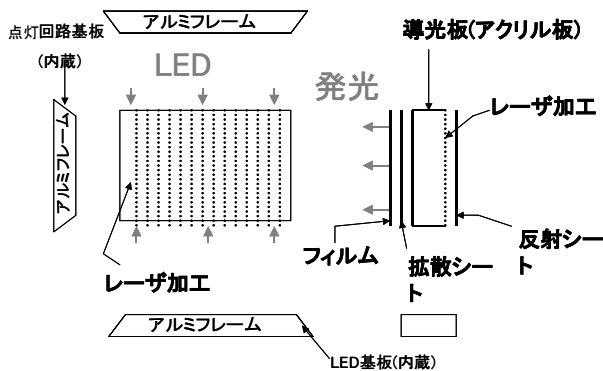


図5. 電飾ボードの構造

(3) 電飾ボード用導光板の設計・試作 導光板に使用するアクリル材料による違い、溝の深さや幅などレーザー加工方式による違いを確認するため、材料や加工方法を変え

たものについて光量の比較測定を行い、均一に光を正面に出すための最適な加工方法を検討した。また、表面に使用するフィルムによっても光量に差が出ることから、数種類のフィルムについて、比較測定を行った。

3. 結果

開発した電飾ボードの一例として、1270×770mm サイズのものを図6に示す。LED160個を上下、点灯回路8回路を左右のアルミフレーム枠に内蔵している。この電飾ボードについて電気的評価を行ったところ、100Vにおける消費電力は50.9W、実効値電流は1.0Aとなった。尚、LEDに流れる電流値が図2に示すように短いため、一般の正弦波に比べ力率は悪くなっていると考えられる。また、光量均一性の評価を実施したところ、平均輝度 237cd/m²、輝度分布 ((最大輝度/最小輝度) × 100 (%)) は、市販されているELディスプレイと同程度の36%を実現した。(図7参照)



図6. 1270×770mm サイズの電飾ボード

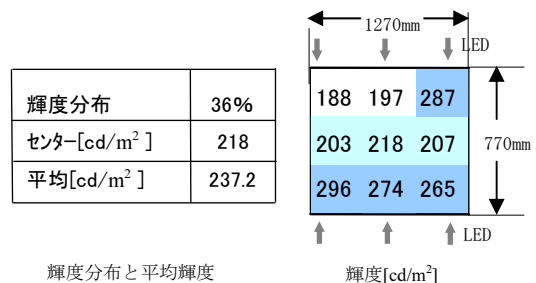


図7. 光量均一性の評価

4. まとめ

目標としていた大型サイズの外、各種サイズの電飾ボードが開発できた。蛍光灯方式に比べ、長寿命かつ低消費電力であり、実用レベルでの光量の均一性を実現できた。今回は屋内仕様、片面点灯のものを目指したが、今後、屋外仕様、両面点灯等などに応用が可能である。

(平成 18 年 10 月 23 日 受付, 平成 18 年 12 月 14 日 再受付)

文 献

- (1) 特許第 3122870 号:「交流用 LED 点灯回路」(2000)

ノート

LED 光学特性測定システムの開発

岩永 敏秀* 山本 哲雄* 実川 徹則**

Development of a Measuring System of Luminous Quantities of LEDs

Toshihide Iwanaga*, Tetsuo Yamamoto*, Tetsunori Jitsukawa**

キーワード: 光度, 配光, 全光束, 平均化 LED 光度

Keywords: Luminous intensity, Luminous intensity distribution, Total luminous flux, Averaged LED intensity

1. はじめに

近年, LED の性能向上・低価格化などに伴い, 照明用光源としての製品化が進んでおり, 照明用光源の基本的な光学特性(光度・配光・全光束)の正確な測定がより一層望まれている。当所では, 従来型照明用光源の光学特性に関する依頼測定等に対応してきたが, 最近では LED に関する測定要望が非常に多く, 今回, 国際照明委員会の技術報告(CIE127)⁽¹⁾に準拠した実用的な LED 光学特性測定システムを開発・評価したので報告する。

2. 開発したシステムの概要

2.1 システムの構成と特長 今回開発した測定システムの構成を図1に示す。治具を交換することによって, 砲弾型 LED (φ3mm~φ10mm) 及び表面実装型 LED(1.6mm×0.8mm~6mm×6mm)について測定可能である。LED の位置・軸合わせは, XY ステージ・自動回転ステージ(2軸)と原点系・スケール・レーザー光によって正確に行うことができる。受光器ユニットは, 積分球に V(λ) 受光器とポリクロメータ式分光器を組み合わせたものとなっている。このシステムの特長として, モザイク型 V(λ)受光器を採用することで, 分光視感効率からの外れ(fs)を小さく抑え, 測光の正確さを向上させている(表1参照)。また, LED の分光分布を測定することで色補正を行い, 有色 LED の測光の正確さをさらに向上させている。積分球前面には, アパーチャー(開口面積 100mm²)を設け, 適切に距離を設定することで CIE127 の平均化 LED 光度の測定を行うことができる。また, 自動回転ステージを制御することで配光特性の

測定および球帯係数法による全光束の算出を行うことができる。

2.2 光度・配光・全光束の算出方法 光度 I(cd)は, (1)式で算出する。ここで, K は色補正係数, E は照度(lx), r は測光距離(m)である。

$$I = K \cdot E \cdot r^2 \quad (1)$$

測光距離は, 被測定 LED および受光器の基準面を原点系に正確に位置合わせすることにより決めることができる。CIE127 では, 平均化 LED 光度という概念を導入して, 受光面積を 100mm²としたとき, 測光距離 316mm (コンディション A) または 100mm (コンディション B) に設定することを推奨している。また, 照度は, 光度標準電球により受光器に照度応答度の値付けをしておくことによって求める。色補正係数は, LED の分光分布と受光器の分光応答度から算出する。分光器の校正は分布温度値の校正がされている光度標準電球を用いて行っている。

配光特性は, 2軸の自動回転ステージを制御することにより鉛直角(-160~160°), 水平角(0~180°)内で求めることができる。全光束 Φ(lm)は, 配光特性の各方向の光度値を用いて, 球帯係数法により次式で求めることができる。

$$\Phi = \sum_{\theta} Z(\theta) \cdot I(\theta) \quad (2)$$

ここで, Z(θ)は球帯係数, I(θ)は鉛直角θに LED を設定したときの平均光度(cd)である。

表1. 分光視感効率からの外れによる測光誤差の比較

	従来の受光器	今回製作の受光器
fs	6.76	1.69
白色 LED (NSPW510)	1.5%	0.2%
青色 LED (NSPB510)	7.5%	2.0%
赤色 LED (FR5364X)	3.0%	1.5%

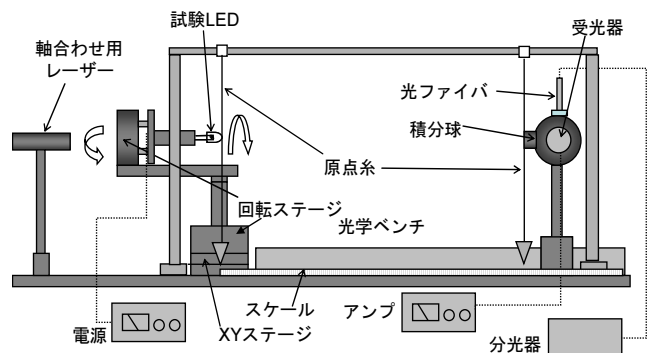


図1. 開発した測光システムの構成

* 光音グループ
** 東京都水道局 (前東京都立産業技術研究所)

3. システムの評価

3.1 評価方法 本システムの評価は、主要な不確かさを算出することで行った。また、全光束については、本システム（球帯係数法）と別途測定した球形光束計による測定値²⁾の比較を行い、値の妥当性を確認した。

評価には白色・青色・青緑色・緑色・黄色・赤色の6色の砲弾型LED（φ=5mm）を用いた。不確かさの算出には、光度の不確かさの各要因への依存度（感度係数）を知る必要があるため、実験で求めた。

3.2 評価結果と考察

不確かさの評価結果を表2に示す。その結果、受光器校正（標準不確かさ $u=0.67\%$ ）、測光距離($u=0.14\sim0.46\%$)、LEDの設置角度（LEDを設置する際の測光軸からのずれ）($u=0.12\sim2.67\%$)、周囲温度変動($u=0.07\sim0.73\%$)、分光応答度の校正($u=0.04\sim0.31\%$)などが比較的大きな不確かさ要因であることが判明した。表2から分かるようにLEDの種類、測光距離によって不確かさの大きさは異なる。これは、各不確かさ要因の感度係数がLEDの色、配光特性、測光距離によって異なることに起因する（表3,図2参照）。設置角度依存性については、指向性の強いLEDを測光距離316mmで測定した場合、その感度係数が大きくなっている。また、周囲温度依存性については、今回評価したLEDでは0.0~1.5%/°Cの感度係数のばらつきが見られた。

合成標準不確かさ(u_c)算出結果から、測光距離100mmで $u_c=0.98\sim1.78\%$ 、測光距離316mmで $u_c=1.36\sim2.86\%$ が得ら

表2. 測定の不確かさ（主要項目のみ）（%, $k=1$ ）

要因	評価LED	NSPW 510白	NSPB 510青	NSPE5 10青緑	NSPG 510緑	HLMP- EL31黄	FR53 64X赤
受光器校正		0.67					
測光距離	100mm	0.46	0.42	0.42	0.42	0.46	0.46
	316mm	0.15	0.16	0.16	0.16	0.14	0.16
LEDの 設置角度	100mm	0.12	1.18	1.18	0.90	1.28	0.66
	316mm	1.04	2.67	2.67	1.66	1.21	1.59
周囲温度		0.14	0.00	0.07	0.10	0.73	0.18
分光応答度		0.04	0.31	0.26	0.15	0.18	0.29
合成標準 不確かさ	100mm	0.98	1.61	1.55	1.32	1.78	1.29
	316mm	1.36	2.86	2.82	1.88	1.67	1.89

不確かさの大きかった要因だけを抜粋したが、合成標準不確かさは、他の要因も考慮した値となっている。

表3. 光度の設置角度依存性

	指向角 $2\theta_{1/2}$	1°あたりの光度変化(%/°)	
		測光距離100mm	測光距離316mm
NSPW510	50°	0.4	3.0
NSPB510	30°	3.4	7.7
NSPE510	30°	3.4	7.7
NSPG510	30°	2.6	4.8
HLMP-EL31	30°	3.7	3.5
FR5364X	35°	1.9	4.6

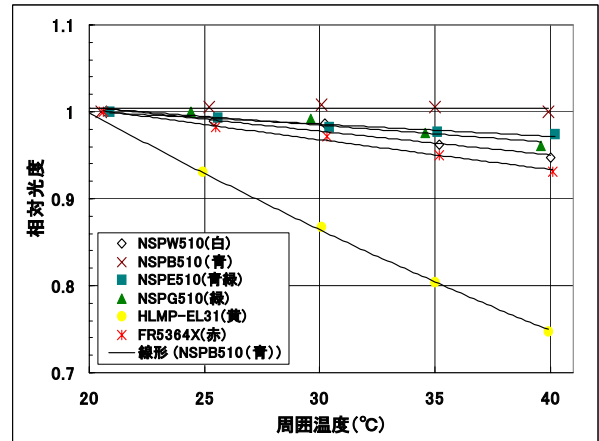


図2. 光度の周囲温度依存性

れた。指向性の強いLEDを測光距離316mmで測定する際、測光距離100mmに比べ、やや不確かさが大きくなっているが、実用上、十分な値に抑えられている。

全光束について、本システム（球帯係数法）と球形光束計による測定結果の比較を図3に示す。評価した全てのLEDについて不確かさの範囲内で両者は一致した。

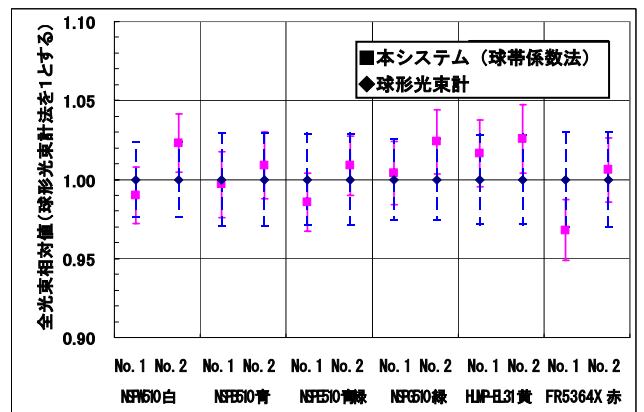


図3. 本システム(球帯係数法)と球形光束計による全光束値の比較
誤差バーは、各測定値の拡張不確かさ(k=2)を示す。

4. まとめ

LEDの特性を考慮し、測光の正確さを向上させたLED（単体）用の光度・配光・全光束測定システムの構築を行った。不確かさ評価および全光束の比較測定の結果、実用上十分なレベルの測定信頼性が確保できた。

今後は、値の大きかった不確かさ要因の低減についての検討とそれに基づくシステムの改善を行い、依頼試験等に対応していく。

(平成18年10月23日受付, 平成18年12月1日再受付)

文献

- (1) CIE127 “Measurement of LEDs“(1997)
- (2) 岩永ほか :照明学会全国大会, p.262 (2005)

ノート

微細加工の方法と加工面の観察

森 紀年* 寺西 義一* 山崎 実* 加沢 エリト**

Micro-machining Method and Observation of Processing surface

Noritoshi Mori*, Yoshikazu Teranishi*, Minoru Yamazaki*, Erito Kazawa**

キーワード: マイクロ放電加工 収束イオンビーム

Keywords: Micro electric discharge machining, FIB (focused ion beam)

1. はじめに

この技術ノートでは、極少量生産の金型の微細加工用途にむけた、試作加工用機器である微細放電加工機（西が丘庁舎設置）と収束イオンビーム加工機（城南支所設置）について特徴を述べる。また実際に標準的な加工を行い、さらにその加工面の観察を行った結果を述べる。

微細加工における高品位加工面を得ることを目的とした加工方法の選定の際の参考資料として、本報告が中小企業の試作開発の一助になれば幸いである。

2. 加工概要と加工面の観察

2.1 微細放電加工 微細放電加工機は、放電加工現象を利用して微細な穴、溝、軸といった加工を行う加工機である（図1）。この装置は、機上で電極整形と加工を行い、座標系のずれを避けた加工が行える。また作成できるサイズは、軸径5 μm 以上、長さは0.5mm程度、穴は径8 μm 以上、深さは穴径の三倍程度の加工が可能である⁽¹⁾。

2.2 微細放電加工機の特徴 放電加工の原理は、極間放電現象を利用し、電極の形を工作物に転写する方法である。具体的には電極と工作物の間に電圧をかけ、極間にある加工液（絶縁油）の絶縁破壊による放電を利用し、放電アークによる溶融、蒸発といった現象で加工する。

この放電現象は、1 放電発生 2 溶融・蒸発 3 気泡発生・除去 4 絶縁回復といった現象を経て、ふたたび放電発生に戻るといったサイクルを繰り返す（図2）。

この加工方法は放電させるために、電極と加工物の間に加工液が充填された一定の隙間が存在する。このため工作物には力のかかりにくい非接触加工となる。

装置にはRC回路が組み込まれ、回路中のコンデンサ部に蓄えられたエネルギーを放出することで放電が行われる。一回の放電において、直径が数 μm 程度の非常に浅い

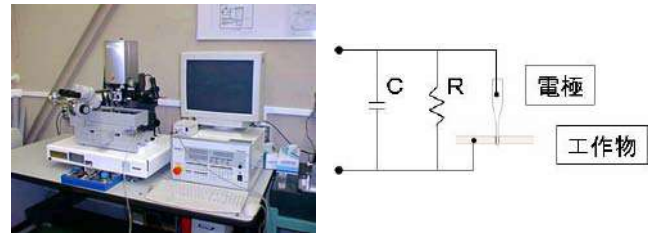


図1 微細放電加工機と加工模式図

クレーター状の除去痕ができる。一般的な加工時における放電回数は毎秒数千から数万回に達するため加工速度は比較的速い。一例として、径10 μm の穴加工の場合では、5 $\mu\text{m}/\text{sec}$ の送り速度で加工できる。現状では、径5 μm 程度の軸加工、穴径10 μm 深さ30 μm 程度までの加工が安定しておこなえる。

微細放電加工により全体の大きさが10 μm 程度の工作物を加工する際、放電により除去される放電跡のスケール（表面粗さで0.1Rz程度）と、加工対象サイズにきわだった差がないため、形状に放電跡の影響が出てしまう。このことは、微細領域における精密な加工においてあまりのぞましいことではない。加工面は、放電により溶解するためシャープエッジが得にくい。また放電くずが加工面に再付着する場合は、加工品質が悪くなる要因となる。

この加工面を拡大して観察すると微細な放電跡がかさなった面となっている。加工跡（加工面）は、梨地状の面となる。

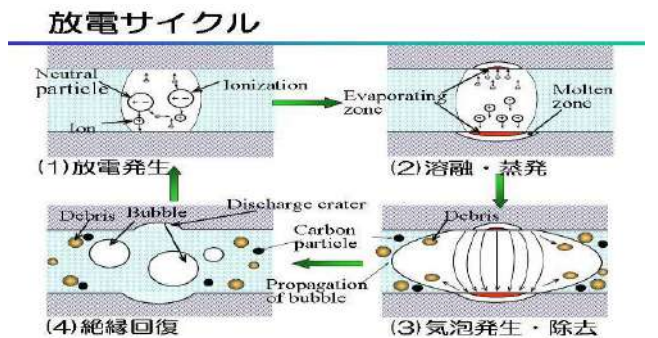


図2 放電サイクルの模式図

* 先端加工グループ
** 城南支所

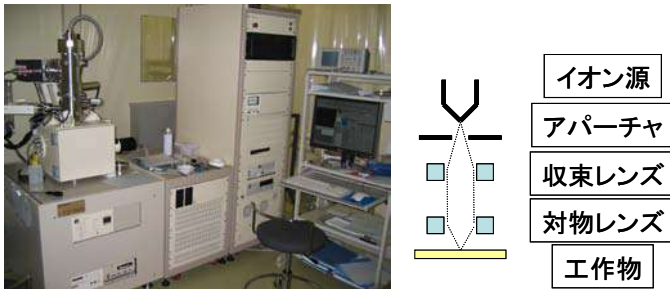


図4 収束イオンビーム加工機と加工模式図

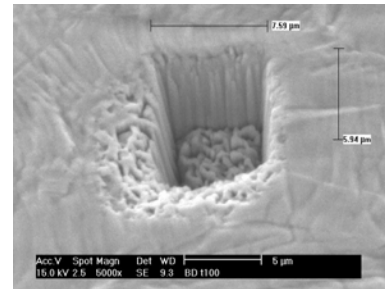


図5 FIBによる四角穴加工

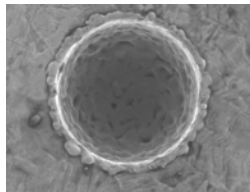


図3 放電加工した穴（径30μ：加工1分）

2.3 放電加工面の観察 図3は SUS304 材の板に径30μm、深さ10μmの加工を行ったものである。

加工によって生成されたクレーターのふちには盛り上がりが発生している。この穴周辺部の盛り上がりは溶融した素材が粘着し堆積したものと考えられる。穴内側の側面に当たる部分には、層状の筋が見られ、これは放電によって溶融した部分とそうでない部分との境界であると予想される。放電加工の穴底は放電くずの付着がすくないため穴周辺部に比較し平坦な面である。これら周辺部盛り上がりと穴底の粗さは適正な放電加工条件が見出せれば改善可能である。

2.4 収束イオンビーム加工 収束イオンビーム（FIB：Focus Ion Beam）加工は、イオン化したガリウムを高電圧で加速し、対象物にぶつけることで加工する。走査型電子顕微鏡（SEM：scanning electro microscope）と同様の構造であり、真空中で加工を行う（図4）。

ビームは電磁収束により絞られ、非常に狭い面積にぶつけることが可能である。このことは、エネルギー総量はわずかであるが、エネルギー密度としては高い加工となる。

加工サイズとしては、数百nmから数十μm程度の加工領域である（図5）。

2.5 収束イオンビーム加工の特徴 この加工機はイオン源として金属ガリウムを用いている。機器上方の金属円筒内にイオン発生源が格納されている。イオンビームの発生方法は、非常に尖らせた針先をガリウム（液体金属）で濡らし、引き出し電極にて電圧をかけるとガリウムは先端から分子サイズの流れとなって飛び出していく。その後、加速電極を用いて加速、最終的に電磁レンズにより収束されて対象物に照射される。照射により工作物は溶融、蒸発といった現象により加工されると考えられている。

この装置の特徴として、絞られたビームは円錐状の形状

をもつため、加工領域は穴深さに制限がある。ビームによって切断された方向では、なめらかな加工面を得やすい。

ビームは電極による位置コントロールを受け照射され、ビーム照射跡が加工物の表面に転写される。そのため穴底など行き止まり形状の部分では、除去された加工物や加工くずが固まったりして堆積した状態となりやすい。

加工された面については切断面と照射面とではおおきく異なった形状となることもある。

また、ガリウムイオン照射により発生する2次電子により加工後の観察がおこなえる。観察時もイオンビームが当たっているため、観察面が削られていってしまうので注意が必要である。

2.6 FIB加工面の観察 図5は厚さ0.1mmのSUS304材に試加工を行ったものである。一辺が10μmとなる四角形の範囲で塗りつぶし状にビームを照射させ、深さ6μmの四角穴を作成した。2時間程度と、比較的加工に時間がかかっている。

ビーム照射面である穴底は少し荒れた面である。加工された屑が穴底に堆積したこととともに、条件の最適化が図られていないためであると考えられる。

FIB加工の切断面は、ビーム軌跡方向では滑らかであり筋上の加工跡ははいることが確認できる。イオンビームのスキャン速度と、スキャン回数の調整が必要と考える。

穴左下方向にはビーム照射された意図しない加工跡が確認できる。発生原因として、イオンビームの断面形状が円形でない可能性、イオンビームの焦点が合っていないこと、加工熱による工作物の熱膨張といった原因が考えられる。

加工時、加工条件によって大きく加工スピードと表面の形状が異なった。焦点、加速電流、ビーム速度、滞留時間など条件の最適化は必須である。

（平成18年10月27日受付，平成18年12月26日再受付）

文 献

- (1) 山崎, 鈴木, 森, 国枝 精密工学会誌 72巻第5号 545-548 (2005)
- (2) 山崎, 森, 他 精密工学会誌 72巻第5号 657-661 (2006)
- (3) Yoshikazu TERANISHI et al. *Surface and Coating Tech.* 196. pp 216-220 (2005)
- (4) 山崎, 森, 他 東京都立産業技術研究所研究報告, No. 3, pp. 113 (2000)

カーボンナノチューブ・ニッケル複合膜からの電子放出

柳 捷凡* 浅見 淳一* 土井 正** 瀧澤 克雄*** 堀川 祐一*** 山下 友明***

Electron Emission from Carbon Nanotubes /Nickel Composite Films

Shohan Yanagi*, Junichi Asami*, Tadashi Doi**, Katuo Takizawa***, Youichi Horikawa***, Tomoaki Yamashita***

キーワード：カーボンナノチューブ，電子放出

Keywords: Carbon nanotubes, Electron emission

1. はじめに

電子放出技術は、重合・架橋，殺菌・滅菌，表示器，ディスプレイ，分析計測など幅広い分野に応用されている。その技術の発展と共に，安定で優れた電界電子放出特性を有する電子源が求められている。1995年にカーボンナノチューブ（CNT）の電界電子放出機能が報告されてから，CNT膜を電界電子放出源としての研究開発が急速に広がってきた^{(1)~(5)}。特に，フィールドエミッションディスプレイ（FED）への応用については大手電機メーカーを中心に研究開発が盛んに行われている。最近，CNT膜以外に，ダイヤモンド膜の電界電子放出特性についても関心が高まっている。Eguchikら⁽⁶⁾はマイクロ波プラズマCVD法でダイヤモンド膜を作成し，その膜の電子放出特性と膜の組成及び粗さとの関連性を調べた。また，非晶質のカーボン膜も電子放出源としての可能性が指摘された⁽⁷⁾。カーบอนは物理的・化学的に安定な材料であり，電界電子放出材料としての応用が期待されている。これまでは種々のカーボン膜の電界電子放出特性についての研究が行われてきたが，CNTと金属との複合膜に着目した研究報告は少ない。そこで，我々は，CNT複合膜の電界電子放出特性とCNTの種類，分散状態及び複合構造との関連性を解明すると共に，高価な設備を必要としない簡易な手法で優れた電界電子放出特性を有するCNT/金属複合膜の開発を行っている。ここでは，CNT含有複合めっき膜についての結果を報告する。

2. 実験方法

厚さ0.3mmのステンレス（SUS304）基板を35mm x 35mmの寸法にカットし，めっき用基板を作製した。CNT原料は外径2nm以下，10nm，80nm及び150nmの太さが異

なる4種類のものを用いた。それぞれのCNTを分散させた無電解ニッケルめっき浴を用いて，ステンレス基板の片面中心部分に複合めっき膜を作製した。蛍光X線式膜厚計，走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型X線分析装置を用いて膜の厚さ，表面状態及び組成を分析評価した。複合めっき膜と，蛍光体を塗布した透明導電性膜付きのガラス板をそれぞれ陰極と陽極とし，陰極-陽極間の距離を500 μ mとして二極管構造素子を作成した。真空度 6×10^{-6} Paのチャンバー内に陰極の電圧を0Vに固定し，陽極に50V刻みで0から18kVまで電圧を印加しながら，電流値をモニタした。分析評価装置は図1に示す。陽極に塗った蛍光体の発光点と経時変化の観察を目視で行った。



図1 CNT膜の電子放出特性の分析評価装置
左：真空チャンバー，右：制御及び計測器

3. 結果および考察

平均外径150nm，80nmのCNT，及び2nm以下のCNTを含有する複合めっき膜からの電子放出が不安定であり，電流密度が低いことが観測された。これに対し，平均外径10nmのCNTを含有する複合めっき膜は低い電界電子放出開始電圧（閾電圧）と高い電流密度を示し，電子放出源としての可能性を示唆している。図2には複合めっき膜の電界電子放出特性を示す。これらの結果からCNTの太さは複合めっき膜の電界電子放出特性に大きな影響を与えることが分

* 先端加工グループ
** 資源環境グループ
*** 株式会社ホリゾン

かった。その理由は必ずしも明確ではないが、複合めっき膜のCNTの分散状態に関与すると推測される。SEM観察の結果、平均外径80 nm、150 nmのCNTを含有する複合めっき膜にCNTが単分散の状態で見込まれていることが分かった。しかしながら、平均外径10 nm及び2 nm以下のCNTを含有する複合めっき膜の場合は、CNTの凝集体が観察されたが、単分散状態のCNTが明確に確認できなかった。また、2 nm以下のCNTを含有する複合めっき膜の表面に多数球形

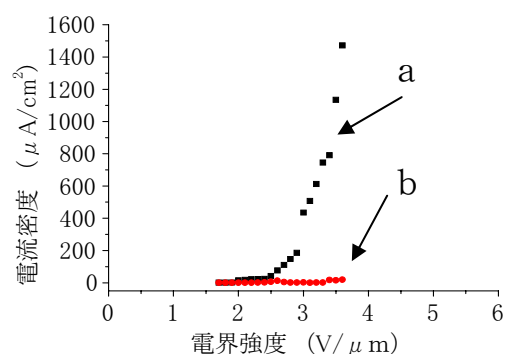


図2 平均外径(a) 10 nm, と(b)80 nmのCNTを含有するニッケル複合めっき膜の電界電子放出特性

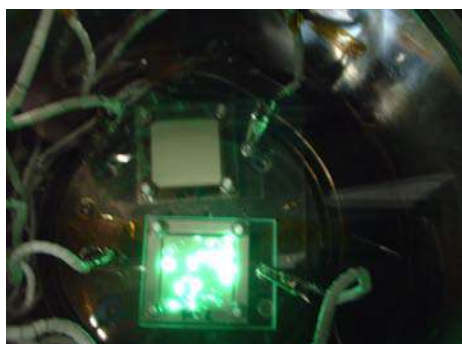


図3 平均外径10 nmのCNTを含有する複合めっき膜から放出された電子による励起した発光

粒子が析出されていることが分かった。平均外径10 nmのCNTを含有する複合めっき膜から放出された電子が、陽極に塗布した蛍光体に衝突し、安定で輝度の高い発光を励起した。しかしながら、複合めっき膜におけるCNT分布のばらつきによる発光強度分布の不均一性など課題が残されている。その発光パターンは図3に示す。

針状の物質に電界をかけると、先端部分に強い電界が集中するため、比較的低い電圧でも電子放出することが可能である。従来は、金属等の針状の導電材料を用いていたが、金属材料を超微細に加工するためのコストは極めて高いという問題点がある。CNTは、縦横比が非常に大きく端が尖っているため電界集中が起こりやすく、しかも化学的に安定で機械的に強じんであるなど優れた物理化学的性質をも

つため、電界電子放出源として有効とされている。CNTが一層だけの単層CNTと多層構造になった多層CNTに分けられる。原理的には、CNTの直径が細いほど電界電子放出特性がよい。しかしながら、複合めっき膜の場合は、平均外径2 nm以下のCNTよりも平均外径10 nmのCNTがよい電界電子放出特性を示す。平均外径2 nm以下のCNTはほとんど単層CNTである。単層CNTは孤立的ではなく、バンドルの状態となっていることがよく知られている⁽¹⁾。平均外径2 nm以下のCNTを含有する複合めっき膜の電界電子放出特性は単層CNTのバンドル化により劣ると考えられる。CNTとニッケルとの相互作用やCNTの分散状態はどのようにCNTの電界電子放出特性に影響しているかを明確にするために、さらに基礎データの蓄積と検討が求められる。

電子放出源としてのCNT膜は三つの基本的形態、即ち、(1) CNT単独膜、(2) CNTと高分子との複合膜及び(3) CNTと金属との複合膜に分類できる。CNT単独膜の場合は基板からCNTが剥がれやすいという問題点がある。また、CNTと高分子との複合膜の場合は、膜の電気抵抗が高いという欠点がある。これに対し、本研究で開発が進んでいる複合めっき膜は、基板との密着性が良く、電気抵抗が低いなどの特徴があり、新しい電子放出源としての応用が期待される。

4. まとめ

無電解ニッケルめっき法により平均外径の異なる4種類のCNT複合めっき膜を作成し、それぞれの電界電子放出特性を比較検討した。その結果、平均外径10 nmのCNTを含有するニッケル複合めっき膜は冷陰極電子放出源としての機能を有することを見出した。CNTの太さは複合めっき膜の電子放出特性に大きな影響を与えることが確認された。その原因はめっき膜におけるCNTの分散状態と関連していると考えられる。

本研究を行うにあたり、ご協力頂いた当センター資源環境グループの吉本圭子氏、水元和成氏に感謝申し上げます。(平成18年10月25日受付,平成18年12月14日再受付)

文 献

- (1) W.A.de Heer et al.: Science 270, 1179 (1195)
- (2) 齋藤弥八, 坂東俊治: CNTの基礎, コロナ社, 187 (2002)
- (3) 特許文献: 特開 2005-285344
- (4) 特許文献: 特開 2003-81618
- (5) C.H.P.Pao.: J. Vac. Sic. Technol. B, Vol.21, No.4 1715 (2003)
- (6) Eguchik et al.: New Diam Front Carbon Technol. Vol.12 No.3, 153 (2002)
- (7) Y.J.Li et al.: Applied Physics Letters, Vol.77, No.13, 2021 (2000)

4種ハロゲン及び硫黄原子含有有機化合物の合成

上野 博志* 山本 真* 石田 直洋** 長嶋 潜***

Synthesis of an Organic Compound Containing Four Halogens and Sulfur

Hiroshi Ueno*, Makoto Yamamoto*, Naohiro Ishida**, Hisomu Nagashima***

キーワード: 4種ハロゲン含有, 合成

Keywords: Four halogens, Synthesis

1. はじめに

有機ハロゲン硫黄化合物は、PCB（ポリ塩化ビフェニル）、ダイオキシン、難燃剤のPBB（ポリ臭化ビフェニル）など人体に有害なものが多い。そのため、環境問題やRoHS指令などを背景に製品への使用が厳しくなっており、簡便で精度良い分析法の確立が求められている。有機ハロゲン硫黄自動分析装置はハロゲン・硫黄の5元素を一括定量分析できる分析装置として使用されているが、有機化合物を燃焼させ、イオンクロマトグラムで分離させる行程を含むため、1回の分析に時間を要する。さらに、検量線作成時には、各元素ごとに検量線作成のために分析を行わなければならない。試料を分析するまでに相当の時間を要する。ハロゲン4元素及び硫黄の5元素を一分子内にもつ有機化合物があれば、検量線作成時間短縮に有効である。アミン系化合物と塩化スルホニル系化合物の縮合反応を応用し、ハロゲン4元素及び硫黄の5元素を一分子内にもつ有機化合物の合成方法を検討した。

2. 実験方法

ハロゲン置換アニリンとハロゲン置換ベンゼン塩化スルホニルとの縮合反応により4ハロゲン及び硫黄含有有機化合物の合成を試みた。試薬は市販のものをそのまま用いた。反応装置は、次の仕様を基本とした。ジムロート冷却管を備えた50ml 3径フラスコを用い、側管付き25ml 滴下ろうとを取り付け、試薬の滴下に用いた。溶液の攪拌にはマグネチックスターラーを用い、必要に応じてオイルバスを用いた加熱、または氷+食塩を用いた冷却を行った。

化合物の同定には、ガスクロマトグラフ質量分析装置（島津製作所製、GC14B+QP5000）及び核磁気共鳴分析（NMR）装置（日本電子製、EX 400）を用いた。元素分析には、CHNコーダー（ヤナコ分析工業製、MT-5）及び有機ハロゲン硫黄分析装置（ヤナコ機器開発研究所製、YS-10）を用

いた。化合物の純度判定には、液体クロマトグラフ（島津製作所製、LC6A）を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 3ハロゲン置換アニリンと1ハロゲン置換ベンゼン塩化スルホニルとの反応

3ハロゲン置換アニリンとして、2-臭化-4-塩化-6-フッ化アニリン（1）を用いた。1ハロゲン置換ベンゼン塩化スルホニルとして、3ハロゲン含有有機ハロゲン硫黄分析検量線作成用物質⁽¹⁾で用いられた4-ヨウ化ベンゼン塩化スルホニル（2）を用いた。反応式を図1に示す。反応溶媒として、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウ

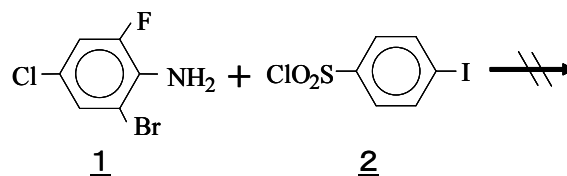


図1 3置換アニリンと1置換ベンゼン塩化スルホニルとの反応

ム-エタノール溶液、水酸化ナトリウム-テトラヒドロフラン（THF）溶液、ピリジン溶液を用いた。大気中室温で反応溶媒10mlに化合物1を約0.01mol加えて攪拌した後、約1.2当量の化合物2を滴下させた。反応を薄層クロマトグラフ（TLC）で追跡したが、反応生成物は観察されなかった。反応溶媒を変化させたり、溶媒還流温度まで加熱させたが、縮合化合物は合成できなかった。

ベンゼン塩化スルホニルはアミノ基の保護やアミノ基の検出に用いられる化合物でアニリンなどのアミン類と非常に反応性が高い。しかしながら、今回の実験では縮合反応は観察されなかった。これは、アニリンの2つのオルト位にハロゲンが置換された化合物を用いたため、立体障害が大きくなったため、または、3つあるハロゲン元素の電子吸引効果によりアニリンの窒素原子の負電荷が弱くなったためと考えられる。

* 材料グループ

** 東京都水道局（前東京都立産業技術研究所）

*** 株式会社ナックテクノサービス

3.2 2ハロゲン置換アニリンと2ハロゲン置換ベンゼン塩化スルホンとの反応

立体障害の少ない2ハロゲン置換アニリンを用いて、4ハロゲン元素及び硫黄含有化合物の合成を試みた。2ハロゲン置換アニリンとして、4-臭化-2-ヨウ化アニリン(3)、2ハロゲン置換ベンゼン塩化スルホンとして、3-塩化-4-フッ化ベンゼン塩化スルホン(4)を用いて反応を行った。使用した溶媒は、前回と同様に、水酸化

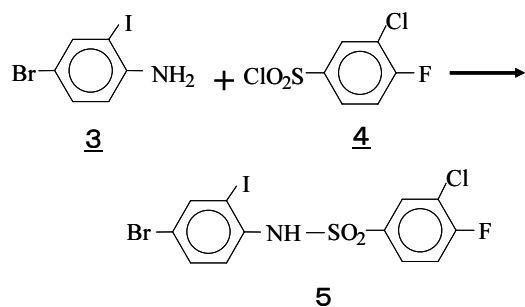


図2 化合物5の合成経路

ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム-エタノール溶液、水酸化ナトリウム-THF溶液、ピリジン溶液を用いた。水酸化ナトリウムを塩基に用いると縮合反応は起こらなかったが、塩基をピリジンにすると、縮合化合物が検出された。合成反応条件例は、化合物3, 1.00g (3.37mmol)をピリジン 3ml に溶解させた溶液に、化合物4, 1.00g (4.40mmol)をピリジン 4ml に溶解させた溶液を氷冷下で攪拌しながら約30分かけて滴下した。滴下終了後、溶液を室温で3日間静置した後、溶液にトルエン 100ml を加え食塩水 100ml で3回洗浄した。溶液を無水硫酸マグネシウム約5gで一夜乾燥させた後、ろ過して硫酸マグネシウムを取り除き、エバポレーターを用いて溶媒を除去させると青色物質が得られた。この物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶液:ヘキサン~10%酢酸エチル含有トルエン溶液)を用いて、N-(2'-ヨウ化-4'-臭化フェニル)-3-塩化-4-フッ化ベンゼンスルホンアミド(5)(薄黄白色結晶,粗収率76%)を分離した。粗結晶をトルエン・ヘキサン溶液から再結晶し、白色結晶(融点 133°C, 収率 51%)を得た。合成経路を図2に示す。

反応速度は、温度を上昇させると加速される。収率向上のため、反応温度をピリジン還流温度まで上昇させたが、縮合反応は起こらなかった。不安定な反応中間体を經由する場合などは、冷却すると収率は向上する場合がある。滴下後、氷冷下で3日間静置をさせたが、目的とする化合物は得られなかった。また、反応時間を約1ヶ月にさせたが、収率の向上は見られなかった。

3.3 化合物5の同定

化合物5の質量スペクトルは、塩素、臭素、ヨウ素に起因する同位体ピークが現れ、質量数は一致した。

化合物5のNMRスペクトルを図3に示す。 δ 6.7付近から δ 7.9付近までに7種類の吸収が現れており、7種類の水素原子が化合物5に存在していることがわかる。

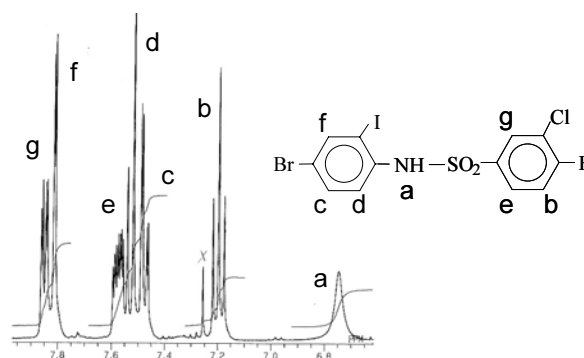


図3 化合物5のNMRスペクトル

これにより、化合物3と化合物4が縮合していることが確認された。それぞれの吸収の帰属は、結合定数やフッ素原子とのスピン-スピン結合の有無などから決定した。

化合物5の元素分析結果を表1に示す。各元素とも理論値と分析値が近い数値を示した。これにより、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素及び硫黄原子が1分子内に含まれる化合物であることが確認された。

表1 化合物5の元素分析結果(単位:重量%)

	フッ素	塩素	臭素	ヨウ素	硫黄	水素	炭素	窒素
分析値	3.77	6.94	16.22	25.53	6.88	1.49	29.11	3.12
理論値	3.87	7.23	16.29	25.87	6.54	1.44	29.38	2.86

化合物5の液体クロマトグラフ(検出器:UV225nm, ODSカラム, 展開溶媒:アセトニトリル/水)の結果から算出された純度は99.5%以上だった。再結晶により、高純度な化合物が得られたことがわかった。

また、化合物5は、Sci Finderの分子式検索で新規化合物であることが判明した。

4. まとめ

2ハロゲン置換アニリン3と2置換ベンゼン塩化スルホン4を室温で3日間ピリジン中で反応させることにより、4種ハロゲン及び硫黄原子含有化合物5を合成することができた。この化合物は、有機ハロゲン硫黄自動分析装置の検量線作成に有用な化合物と考えられる。Sci Finderで分子式検索したところ合成した化合物は新規化合物であった。現在、特許を出願している(特願 2006-083377)。今後、有機ハロゲン硫黄自動分析装置に応用して実用性を検証していく予定である。

(平成18年10月24日受付,平成18年12月4日再受付)

文 献

- (1) 金子真理奈, 上野博志, 山本真, 三森啓介, 長嶋潜: 第70回有機微量分析研究懇談会要旨集, p.44 (2003)

SBS三元ブロック共重合体のカルボキシル化反応

清水 研一* 上野 博志* 篠田 勉**

Hydrocarboxylation of SBS Triblock Copolymer

Kenichi Shimizu*, Hiroshi Ueno*, Tsutomu Shinoda**

キーワード: カルボキシル化, SBS, ブロック共重合体

Keywords: Hydrocarboxylation, SBS, Block copolymer

1. はじめに

SBS (ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体) はポリスチレンが凝集して物理的架橋点を形成し, ポリブタジエンが常温でゴムの特性を示す熱可塑性エラストマーである。SBS のモノマー配列を保持したまま, ポリスチレンに化学的変化を与えずにポリブタジエンのみにカルボキシル基を付加できれば, 熱成形が可能で高度な吸水性をもち, かつ吸水しても水に溶解しない新しい高分子材料が得られる。

ポリブタジエンを高度にカルボキシル化するためには, 主鎖に存在する二重結合にカルボキシル基を付加する必要がある。こうした反応には, 一酸化炭素 (CO) と水 (H₂O) の存在下で塩化パラジウム (II) (PdCl₂) をワッカー条件下で触媒として用いる方法⁽¹⁾がある。Narayanan らはこの方法をポリブタジエンに適用し主鎖の二重結合にカルボキシル基を付加することに成功している⁽²⁾。しかしながら, Gong らが高分子量のポリブタジエンに適用しメタノール/アセトンにより生成物を沈殿させて単離することを試みたところ, 精製中にゲル化が起こりカルボキシル化したポリブタジエンを単離できないと報告している⁽³⁾。

我々は, この方法を SBS に適用し, 反応条件と精製方法を最適化することによりポリスチレンには化学的変化を与えずに, ポリブタジエンのみにカルボキシル基を付加させた生成物を単離することに成功したので報告する。

2. 実験方法

CO をバブリングしたテトラヒドロフラン(THF)30ml 中に PdCl₂, 塩化銅(II) (CuCl₂), 35%塩酸 (HCl) および H₂O を溶解し, SBS (Kraton D 1155) の 5%THF 溶液を 10ml 加えた後, 酸素 (O₂) をバブリングしながらマグネティックスターラーでかくはんして反応を行った。検討した主な反応条件を表 1 に示した。所定時間反応後, 溶液と等量の 6mol/l 塩酸水溶液を加え, 沈殿物をテトラヒドロフランに溶解し

* 材料グループ

** 都市の安全安心技術開発プロジェクト

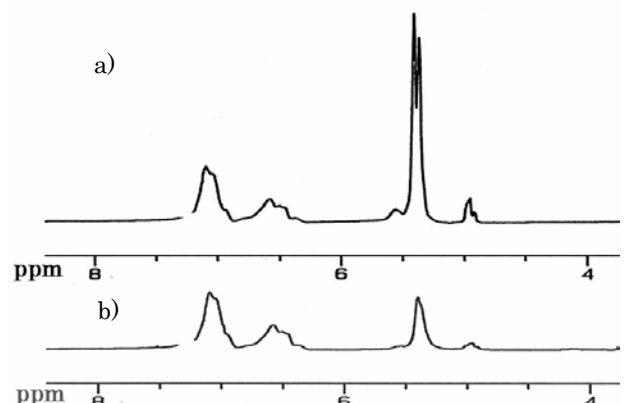
た。この操作を都合 2 度行った後, THF を揮発させて反応生成物を得た。この反応生成物についてフーリエ変換赤外線分光(FT-IR)スペクトルおよび核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定を行った。

表 1. カルボキシル化反応条件

番号	THF (ml)	SBS (g)	CO (ml/min)	H ₂ O (ml)	O ₂ (ml/min)	PdCl ₂ (g)	CuCl ₂ (g)	HCl (ml)	温度 (°C)
No.1	40	0.5	15	1	15	0.13	0.26	1	30
No.2	40	0.5	15	1	15	0.13	0.26	1	17
No.3	40	0.5	15	1	15	0.13	0.26	0.2	30
No.4	40	0.5	15	1	15	0.014	0.028	1	30
No.5	40	0.5	15	1	0	0.13	0	1	30
No.6	40	0.5	15	0	15	0.13	0.26	1	30
No.7	40	0.5	15	0.5	15	0.13	0.26	1	30
No.8	40	0.2	15	1	15	0.13	0.26	1	30

3. 結果と考察

Narayanan らやGong らがポリブタジエンのカルボキシル化に適用した反応条件は表 1 の No.1 のようなものである。この条件で 16 時間反応させた生成物と SBS の ¹H-NMR スペクトルを図 1 に示した。両者を比較すると, 6.5~7.5ppm のベンゼン環のプロトンによるシグナルには変化がなく, 5~6ppm のオレフィンのプロトンによるシグナルのみ減少する。このことから, ポリスチレン鎖には化学的変化を与えず, 反応はブタジエンの二重結合への付加反応によっていると考えられる。

図 1. ¹H-NMR スペクトル

a): SBS, b): 反応生成物.

図2にはこの条件による反応生成物の FT-IR スペクトルを、また、図3には反応生成物の THF 溶液を 6mol/l の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液で処理して得られた固形分の FT-IR スペクトルを示した。図2に示すように反応生成物の FT-IR スペクトルには、1700~1800 cm^{-1} にカルボニル基に基づく3つのピークと 3000 cm^{-1} 付近の水酸基に基づくブロードなピークが顕著に観測された。また、NaOH 水溶液で処理した反応生成物の FT-IR スペクトルでは、1705 cm^{-1} と 1795 cm^{-1} のピークは消失したが、1735 cm^{-1} のピークには変化がなかった。こうしたことから、反応生成物にはカルボン酸が導入されているが、副反応としてエステル化反応もしくはケトン化反応も起こっていると考えられる。

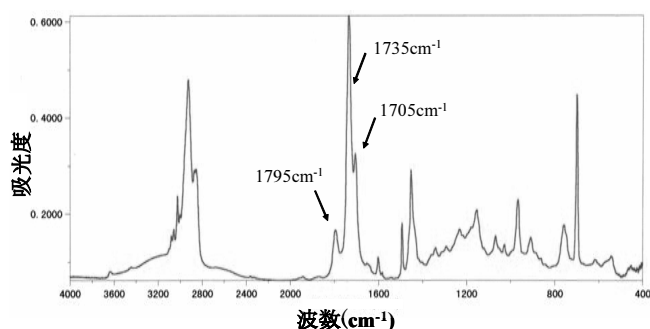


図2. 反応条件 No. 1 による生成物の FT-IR スペクトル

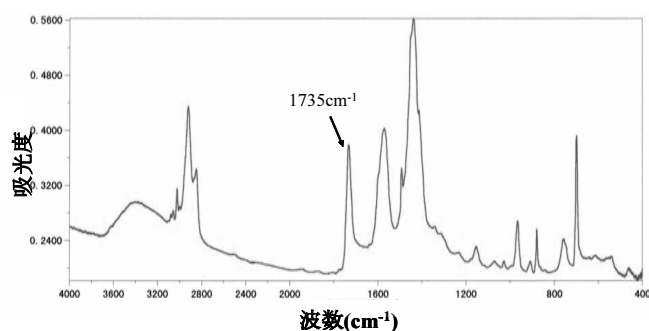


図3. NaOH 水溶液で処理した生成物の FT-IR スペクトル

こうした副反応は、吸水性や熱可塑性などの有用な特性を阻害すると考えられるため、副反応を抑えた生成物を得る必要がある。そこで、表1の No.2 から No.8 の条件により反応を試み、FT-IR スペクトルの 1700~1800 cm^{-1} のピークの相対強度から副反応を抑えるための反応条件を定性的に検討した。No.1 より反応温度を低くした No.2 や触媒として作用する PdCl₂ と CuCl₂ を少なくした No.4 では、カルボニルの導入量が低下するのみで、副反応を抑えるためには効果的ではなかった。反応開始剤的な役割をすると考えられる HCl を少なくした No.3 や SBS の濃度を低くした No.8 では、No.1 の場合と比較して生成物に何ら影響はなかった。また、PdCl₂ が還元して生じる Pd を酸化し、触媒として循環させる役割を果たしている CuCl₂ と O₂ を加えなかった場合には副反応のみ起こった。

No.6 および No.7 の反応条件により得られた生成物の

FT-IR スペクトルを No.1 のスペクトルとともに図4に示した。図から明らかに H₂O の添加量の減少にしたがって 1705 cm^{-1} のピークに対して 1735 cm^{-1} のピークは減少した。H₂O はカルボキシル基を構成する原料となるため反応系中からすべて取り除くことはできない。しかしながら、この反応条件では塩酸中に含まれる H₂O により原料が供給されており、カルボキシル基が付加されることに矛盾はない。

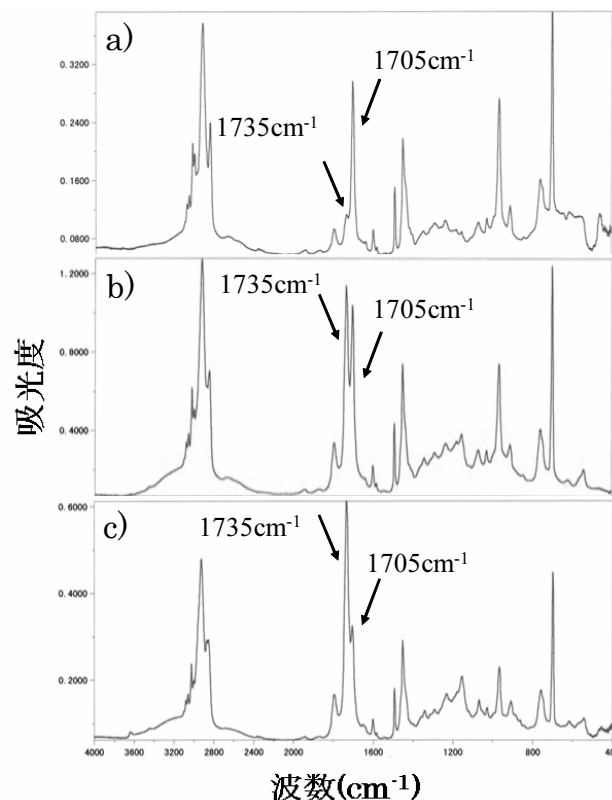


図4. 反応時の H₂O 添加量による FT-IR スペクトルの差違
H₂O 添加量 a): 0ml, b): 0.5ml, c): 1ml.

4. まとめ

PdCl₂ を触媒とする二重結合のカルボキシル化反応を SBS に適用し、ブタジエンのみがカルボキシル化された生成物を得た。また、副反応を抑えるためには反応系内の H₂O の量を最小限度に保つことが有効であることを見いだした。

(平成 18 年 10 月 24 日受付, 平成 18 年 11 月 24 日再受付)

文 献

- (1) H. Alper, J. B. Woell, B. Despeyroux and D. J. H. Smith: "The Regiospecific Palladium Catalysed Hydrocarboxylation of Alkenes under Mild Conditions", *J. Chem. Soc., chem. Commun.*, p.1270 (1980)
- (2) P. Narayanan, B. Kaye and D. J. Cole-Hamilton: "Polycarboxylic Acids via Catalytic Hydrocarboxylation of Polybutadienes", *J. Mater. Chem.*, Vol.3, No.1, p.19 (1993)
- (3) L. Gong, R. P. Wool, A. D. Friend and K. Goranov: "Synthesis and Characterization of High Molecular weight Carboxyl Terminated Polybutadiene", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol.37, p.3129 (1999)

草炭からの土壌改良材の試作

—屋内でのポット栽培試験—

山本 真* 陸井 史子* 秋山 武久**

Trial Manufacturing of Soil Revisions Derived from Peat

—Indoor Pot Cultivation test —

Makoto Yamamoto*, Fumiko Kugai*, Takehisa Akiyama**

キーワード：草炭，土壌改良材，ポット栽培

Keywords: Peat, Soil revision, Pot cultivation

1. はじめに

天然土壌の草炭（PEAT）からの改質物が，都市ビル緑化等を目指した環境保全型製品へ利用できる可能性を既に前報⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾までに明らかにした。しかし，実用化等を目指す際にはさらにきめ細かい配合比や植物生長効果の検討が求められる⁽⁶⁾⁻⁽⁷⁾。そこで改質反応により作製した吸水性材料を元の草炭に配合して吸水性を持つ土壌改良材を試作し，主に微生物資材の配合割合および播種時期の影響を検討するために，気象条件に影響されない温室を想定した屋内での小松菜および西洋芝のポット栽培試験を実施した。

2. 実験方法

北海道産の草炭に，前報⁽²⁾と同様にグラフト共重合，加水分解反応および橋かけ反応を行い，三次元構造化（ゲル化）した改質草炭（改質品）を作製した。改質品を元の原料草炭に1%配合（乾燥重量割合）した草炭吸水材に微生物資材を0～5%配合し，夏場および冬場に播種してその影響を検討した。

草炭吸水材 1200ml，パーミキュライト（巴化学工業㈱製）500ml，パーライト（宇部興産㈱製）500ml，微生物資材（ピース産業㈱製ピースソイル）22ml（容積比1%の場合）を配合した試作土壌を，内容積 200ml のポリエチレン製ビーカーに入れ産業技術研究センター3階南向きの日当たりの良い屋内窓際に図1のように設置し，小松菜および西洋芝の種子（㈱サカタのタネ）10個を播種した。なお，微生物資材は共同開発企業の製品である。夏場は平成15年9月19日より同年10月20日まで31日間，冬場は平成16年1月30日より同年3月30日まで60日間の生育後，発芽率，地上部の重量（収穫量）および長さ（伸長）を測定した。

* 材料グループ
** ピース産業株式会社



図1. 屋内窓際でのポット栽培風景

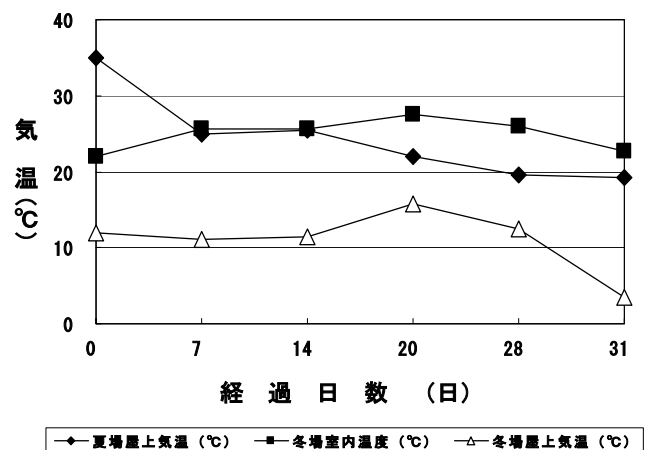


図2. 栽培時の気温

休日以外1日1回，蒸留水10mlの水やりを行った。播種時より31日間の室内温度および屋上気温の変化を図2に示した。

3. 結果及び考察

3.1 小松菜および西洋芝の生育

小松菜および西洋芝の播種後の最終発芽率は、微生物資材および草炭吸水材の配合された土壌では低下する傾向が見られた(表1)。これは、発芽に際して土壌中の水分を種子と微生物資材や草炭吸水材が奪い合う現象が起きていると考えられる。また、小松菜よりも種子の細かい西洋芝の方が影響を受けやすい傾向があり、発芽率にバラツキが見られた。

表1. 配合による最終発芽率の変化(%)

植種		小松菜		西洋芝	
		夏	冬	夏	冬
播種時期 土壌改良材		夏	冬	夏	冬
		夏	冬	夏	冬
草炭のみ		60	100	60	30
草炭吸水材	微生物資材 0%配合	100	80	50	100
	微生物資材 1%配合	60	80	70	40
	微生物資材 3%配合	—	80	—	70
	微生物資材 5%配合	—	80	—	70

一方、地上部重量(収穫量)および地上部伸長は、微生物資材の配合土壌で大幅に増加した(表2, 表3)。特に小松菜に対しては1%以上の配合で大きい効果をもたらしている。

また、西洋芝は冬場では微生物資材を3%以上配合しないと効果が現れてこない。いずれの場合も基準となる「草炭のみ」の土壌では冬場の成長が乏しいため、夏場に比べて大きい相対値を示した。

表2. 配合による地上部重量の変化(相対値)

植種		小松菜		西洋芝	
		夏	冬	夏	冬
播種時期 土壌改良材		夏	冬	夏	冬
		夏	冬	夏	冬
草炭のみ		1.00	1.00	1.00	1.00
草炭吸水材	微生物資材 0%配合	0.81	1.01	1.67	0.86
	微生物資材 1%配合	2.81	22.68	—	0.59
	微生物資材 3%配合	—	23.38	—	1.92
	微生物資材 5%配合	—	37.96	—	9.17

3.2 屋内栽培と屋外栽培の比較

屋内栽培と前報⁽⁶⁾で一部報告したビル屋上での屋外栽培を比較した結果を表4に示した。いずれの土壌も草炭吸水材、パーミキュライトおよびパーライト配合の標準土壌に、微生物資材(容積比0~5%の場合)を配合した試作土壌である。○は、最終発芽率では80%以上の場合(市販品の保証発芽率と同等)、地上部重量(収穫量)および伸長では相対値が1.2以上を示した場合明らかな増加と見なせるため記載した。最終発芽率以外は全て○であり、微生物資材

および草炭吸水材の配合された土壌は小松菜および西洋芝の成長に季節を問わず、また屋内、屋外を問わず効果のあることが示された。

表3. 配合による地上部伸長の変化(相対値)

植種		小松菜		西洋芝	
		夏	冬	夏	冬
播種時期 土壌改良材		夏	冬	夏	冬
		夏	冬	夏	冬
草炭のみ		1.00	1.00	1.00	1.00
草炭吸水材	微生物資材 0%配合	0.70	0.84	1.86	0.77
	微生物資材 1%配合	1.25	3.05	—	0.97
	微生物資材 3%配合	—	2.89	—	1.40
	微生物資材 5%配合	—	3.55	—	2.13

表4. 屋内栽培と屋外栽培の対比

植種		小松菜		西洋芝			
		栽培条件		屋内		屋外	
比較項目		屋内	屋外	屋内	屋外	屋内	屋外
		夏	冬	夏	冬	夏	冬
最終発芽率		○	○	○	×	○	○
地上部重量		○	○	○	○	○	○
地上部伸長		○	○	○	○	○	○

4. まとめ

草炭吸水材と微生物資材の併用による土壌改良効果で、小松菜および西洋芝の生長が飛躍的に促進された。また、温室を想定した屋内栽培においては屋外栽培よりも良好な結果が得られた。しかし、植物の生長は天候に左右され、またバラツキも多いため今後統計的手法を導入した種々の評価が必要と考えられる。

本研究は平成15年度共同開発研究事業結果の未発表部分の一部をまとめたものであり、さらに製品形態としての屋上緑化シートの試作化およびその栽培試験も行っている。

(平成18年10月25日受付, 平成18年11月29日再受付)

文 献

- (1)山本 真: 東京都立産業技術研究所研究報告, 第4号, 137-138(2001), 第5号, 131-132(2002)
- (2)山本 真, 陸井史子, 坂本道子, 若月 剛, 本塩 彰: 東京都立産業技術研究所研究報告, 第6号, 95-96 (2003).
- (3)山本 真, 大友俊允, 高宮信夫, 山口達明: H16-特許3612659 (2004)
- (4)山本 真, 飯尾 心, 大友俊允, 高宮信夫, 山口達明: 特開2003-082041 (2003)
- (5)山本 真, 陸井史子, 大友俊允, 高宮信夫, 山口達明: 草炭研究, No.1, Vol.4, 21-25(2005)
- (6)山本 真, 陸井史子, 秋山武久: 東京都立産業技術研究所研究報告, 第8号, 81-82 (2005).
- (7)山本 真, 陸井史子, 秋山武久: 特願2005-363983 (2005).

ノート

防かび塗料の効果と防かび剤の放散

宮崎 巖* 中村 宏*

Effects of Antifungal Paints and Radiation of Fungicides

Iwao Miyazaki*, Hiroshi Nakamura*

キーワード: 防かび塗料, 放散

Keywords: Antifungal paints, Radiation

1. はじめに

近年マンション等の室内環境下では化学物質による空気汚染が問題となっている。塗料中に使用されている防かび剤にも環境ホルモンの疑いがある物質もあり、健康障害を引き起こす可能性もある。

室内を構成している各種建築材料や部屋に設置してある家具、調度品、電気製品等の表面の塗装部には各種の防かび剤が添加されている塗料が利用されている。

そこで、防かび剤系化学物質による空気汚染の低減化を図り、都民の健康と安全な室内環境の確保を目的として、主要な防かび剤による室内環境への影響を把握した。

2. 実験方法

2.1 使用した防かび剤

塗料に添加され、比較的気化性のある防かび剤を選定した。天然系防かび剤として、①ヒノキチオール②チモール③d-リモネンの3種と合成系防かび剤として④パラクロロメタキシレノール(PCMX)⑤オルトフェニルフェノール(OPP)⑥チアベンダゾール(TBZ)⑦ベンツイミダゾリルカルバミン酸メチル(BCM)の4種の計7種類とした。

2.2 使用した塗料

室内建築塗装に用いられるもので樹脂成分の異なる以下に示す6種類とした。

1.ウレタン樹脂一液型塗料 2.ウレタン樹脂二液型塗料 3.アクリル樹脂エマルジョン塗料 4.アクリル樹脂 NAD 型塗料 5.合成樹脂エマルジョン塗料 6.フタル酸樹脂エナメルを選定した。

2.3 試験片の作製

JIS 4000 のアルミ板(大きさ 76mm×26mm×1mm)を被塗装物とした。6種の固体の防かび剤はボールミルで微粉碎した後、液体のd-リモネンは試薬状態で塗料に0.1~5.0質量%の種々濃度になるように調製した。これらの塗料をアルミ板に3号の刷毛で塗布した。

2.4 塗装板からの防かび剤の放散量の測定

*資源環境グループ

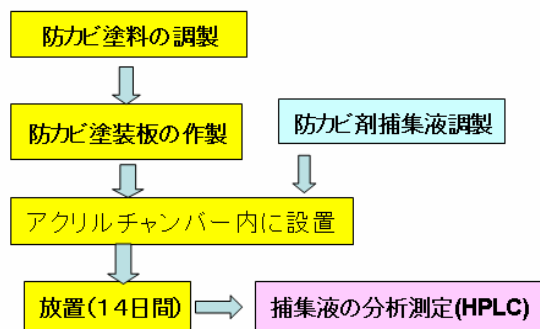


図1 防かび剤添加塗装板からの放散量の測定



写真1 塗装板からの防かび剤の放散量の測定

放散量の測定は有機溶剤より捕集する任意の方法で実施した。塗装板はアクリル製デシケーターの底面に並べて置いた。

捕集液の組成は防かび剤の溶解性の高いジメチルスルホオキシドとエタノールを(1+1)に混合し、総量を100mlとした。捕集液を入れたビーカーは写真1のようにデシケーターの右隅に置き、塗装膜表面から飛散した防かび剤等を捕集した。捕集期間は14日間とした(図1)。捕集液はメスフラスコにより定容後、ODSカラムを用いた高速液体クロマトグラフィーにより分析した。

2.5 防かび評価試験

塗料試験片の防かび効果は JIS Z 2911 かび抵抗性試験^①の塗料試験方法(ペプトン・ぶどう糖・寒天培地下敷き法)で14日間相対湿度95%、温度28℃にセットした恒温恒湿器の中に入れ培養した。期日終了後目視と実体顕微鏡×20によ

り観察し判定した。

3. 実験結果

3.1 天然系防かび剤天然系

防かび剤 1.0%添加の塗装板からの防かび剤の放散量(塗料 1g あたり)を示す(図 2)。

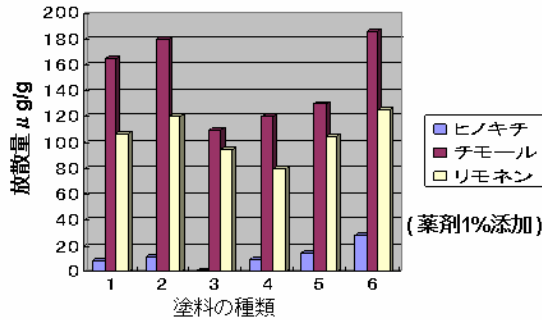


図2 塗装板からの天然系防かび剤の放散量

表1 天然系防かび塗料の効果 0.5%添加

	ヒノキチオール	チモール	リモネン
1ウレタン一液型	2	4	5
2ウレタン二液型	3	4	5
3アクリルエマルジョン	1	3	5
4アクリルNAD	1	3	5
5合成樹脂エマルジョン	1	3	5
6フタル酸樹脂エナメル	2	4	5

表の中の数字は 0;かびの発生なし, 1;かびの発生は 1%未満, 2; かびの発生は 10%未満, 3; かびの発生は 30%未満, 4; かびの発生は 70%未満, 5; かびの発生は 70%以上を示す。なお, 2 以下ならば, 効果があると判断できる。

ヒノキチオールは塗料 1g あたりの放散量は塗料により異なるが, アクリル樹脂エマルジョン塗料では 1.2 μg/g, その他の塗料で 9~28 μg/g と比較的小さかった。

しかし, チモールは 110~186 μg/g とかなり放散量が多かった。塗料の種類別ではフタル酸樹脂エナメルで放散量が多かった。

防かび効果では 0.5%添加でヒノキチオールのみ一定の効果を得られた(表 1)。

3.2 合成系防かび剤

合成系防かび剤 1.0%添加の塗装板からの放散量では TBZ, BCM とも, 各塗料に対して 1.5 μg/g 以下と非常に少なかった。PCMX はアクリルエマルジョン塗料に対しては 75 μg/g とある程度多かった(図 3)(表 2)。

3.3 防かび剤高濃度添加塗装板

現実にはコストに採算が合わないため添加することは少ないが, 防かび剤の 5.0%添加した塗装板での場合では, 他

の合成系の 2 種の防かび剤に比べて天然系のチモールが 350~820 μg/g ときわめて高い放散量値を示した(図 4 参照)。

表2 合成系防かび塗料の効果 0.5%添加

	PCMX	OPP	TBZ	BCM
1ウレタン一液型	4	4	2	1
2ウレタン二液型	4	4	3	2
3アクリルエマルジョン	3	2	0	0
4アクリルNAD	2	2	1	0
5合成樹脂エマルジョン	3	2	2	0
6フタル酸樹脂エナメル	3	2	1	0

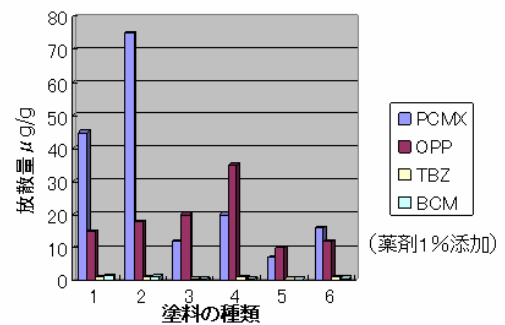


図3 塗装板からの合成系防かび剤の放散量

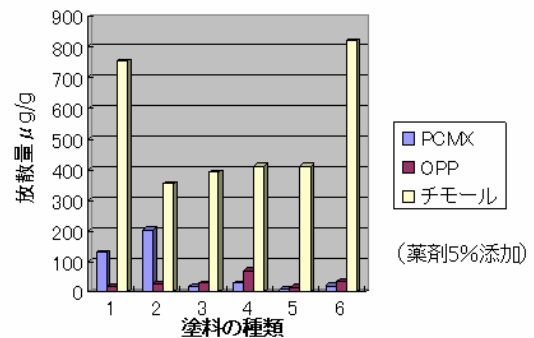


図4 塗装板からの防かび剤の放散量

4. まとめ

- 天然系の防かび剤を塗料に添加し使用する場合は, ヒノキチオールを 0.5%程度混合することで室内環境への負荷を抑制し, 防かび効果を維持することが可能である。
- 合成系防かび剤の場合は, BCM, TBZ は放散量も少なく, 少量添加で防かび効果も高いことが確認できた。
(平成 18 年 10 月 27 日受付, 平成 18 年 12 月 5 日再受付)

文 献

- (1) 財団法人日本規格協 JIS Z 2911 かび抵抗性試験方法 p8~9 (2000)

医療機器からのエンドトキシンの回収方法

細渕 和成* 後藤 亮** 関口 正之* 棚元 憲一***

Recovery of Bacterial Endotoxin from Medical Devices

Kazunari Hosobuchi*, Akira Goto**, Masayuki Sekiguchi*, Kenichi Tanamoto***

キーワード：エンドトキシン，医療機器，パイロジェン

Keywords: Endotoxin, Medical devices, Pyrogen

1. はじめに

エンドトキシン（内毒素）は，自然界の中で最も強力な発熱性物質（パイロジェン）の一つである。このエンドトキシンは，熱に安定で，メンブランフィルターを通過できるほど小さい物質であるため，エンドトキシン汚染を防ぐことが非常に難しい。事実，エンドトキシンに汚染した医薬品や医療機器を使用し，患者が発熱事故を起こした事故例が報じられている。このような医療事故を未然に防ぐためには，医薬品や医療機器にエンドトキシン汚染がないか調べる必要がある。そこで，医薬品では，エンドトキシン試験法が多くの品目に適用されているが，医療機器では注射筒や注射針などの14品目しか適用されていない。この理由として，①医療機器の構造が複雑であり，素材が多種多様であること，②医療機器を構成しているある種の金属イオンがエンドトキシンと反応し，阻害作用を及ぼすこと，③医療機器にエンドトキシンが吸着すること，などがあり，医療機器に汚染しているエンドトキシンを正確に求めることが困難であると考えられている。そこで，医療機器からエンドトキシンを回収するための検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 エンドトキシン エンドトキシンとしては，*Escherichia coli* R3F653株由来のものを用いた。

2.2 医療機器 医療機器としては，AVF金属針，注射針，ブレード（替え刃メス）を用いた。

2.3 添加回収試験 既知濃度のエンドトキシン水溶液を医療機器に塗布・乾燥し，この医療機器からエンドトキシンを回収（抽出）した。なお，回収方法としては，超音波処理（28kHz，10分）とミキサー処理（2500r/分，1分）を併用処理した。また，回収液としては，水，界面活性剤，キレート剤を用いた。

2.4 反応干渉因子試験 対象医療機器からエンドトキシン試験の反応を促進または阻害する因子が出ていないかを調べるために，医療機器を浸漬した水溶液中にエンドトキシンを添加し，添加前後のエンドトキシン濃度変化を求めた。

2.5 エンドトキシンの定量 エンドトキシンの定量は，光学的測定法である比色法（合成基質法）によって行った。なお，ライセート試液には特異的試薬であるエンドスペシー®を用いた。測定装置にはウェルリーダーSK601®を用いた。また，実験に用いた水は，すべてエンドトキシン試験用水（注射用水）とした。

3. 結果

3.1 回収液に水を用いた添加回収試験 添加回収試験での研究報告等では，回収液として水が多く用いられている¹⁾。そこで，回収液に水を用いて添加回収試験を行った。この結果を図1に示す。

図からわかるように，AVF金属針の構成部材である翼付針基やチューブからのエンドトキシンの回収率は20～30%，針キャップ，針管，回路接続用コネクタ，止血栓では10%以下という低い値であった。さらに，AVF金属針以外の注射針，ブレードでは数%という非常に低い回収率であ

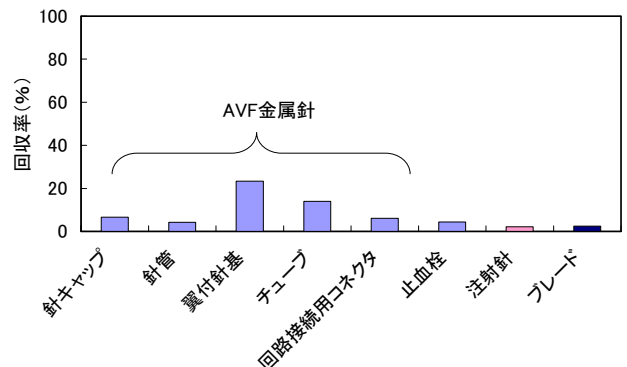


図1. 回収液に水を用いたときの AVF 金属針等の添加回収試験結果

* ライフサイエンスグループ
** 元ライフサイエンスグループ
*** 国立医薬品食品衛生研究所

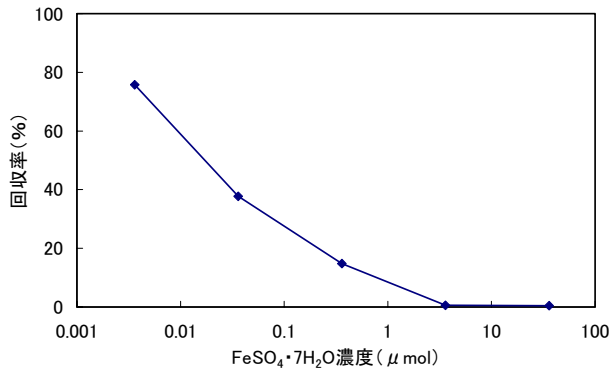


図2. 鉄イオンを添加した水溶液中からのエンドトキシン回収率

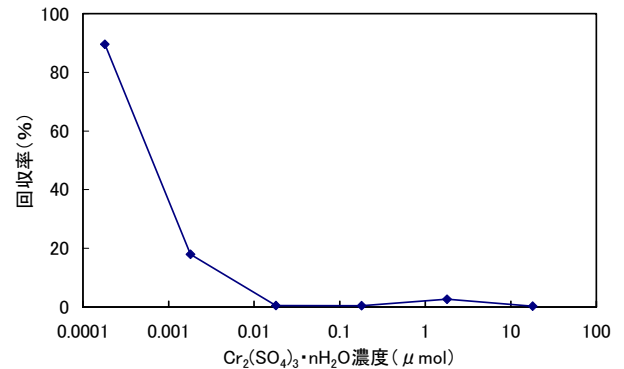


図3. クロムイオンを添加した水溶液中からのエンドトキシン回収率

った。このように、回収液に水を用いて、超音波処理やミキサー処理を試みても医療機器からエンドトキシンを回収できないことがわかった。

この回収率が低い原因としては、①医療機器の素材である金属イオンがエンドトキシン測定系に阻害作用を及ぼすこと、②医療機器にエンドトキシンが吸着すること、などが考えられた。

そこで、①の阻害効果の有無を調べるために、反応干渉因子試験を行った。

3.2 反応干渉因子試験 ステンレス製品（注射針、ブレード）からのエンドトキシンの回収率が低いことから、ステンレスの素材である金属イオンがエンドトキシン測定系に阻害作用を及ぼしていることが考えられた²⁾。そこで、ステンレスの構成素材である鉄イオンとクロムイオンの阻害作用の有無を調べてみた。この結果を図2, 3に示す。

図2からわかるように、FeSO₄·7H₂Oの濃度が0.01 μmolの場合で、エンドトキシンが80%回収できたが、FeSO₄·7H₂Oの濃度が濃くなるに従ってエンドトキシンが回収できなくなり、1 μmol以上の存在下では、エンドトキシンがほとんど回収できないことがわかった。

また、図4のCr₂(SO₄)₃·nH₂Oの場合でも、鉄イオンと同じような傾向を示し、Cr₂(SO₄)₃·nH₂Oの濃度が0.01 μmol以上の存在下では、エンドトキシンがほとんど回収できないことがわかった。このように、鉄イオンまたはクロムイオンの存在下では溶液中のエンドトキシンの回収が非常に困難なことがわかった。特に、クロムイオンは鉄イオンの百倍近くエンドトキシンの測定系に強く影響を及ぼしていることがわかった。

そこで、金属イオンの影響を防ぐためには、キレート剤等の使用が考えられる。

3.3 回収液にキレート剤などを用いた添加回収試験

キレート剤であるエチレンジアミン四酢酸 (EDTA-4Na)、界面活性剤であるポリソルベート 20 (Tween-20®) を回収液に用いて添加回収試験を行った。

この結果を図4に示す。図から明らかなように、水と比較した場合に、回収液にEDTA-4Naを用いることによって

回収率が上がるということがわかった。しかしながら、ポリソルベート 20 の場合では、回収率の向上は認められなかった。

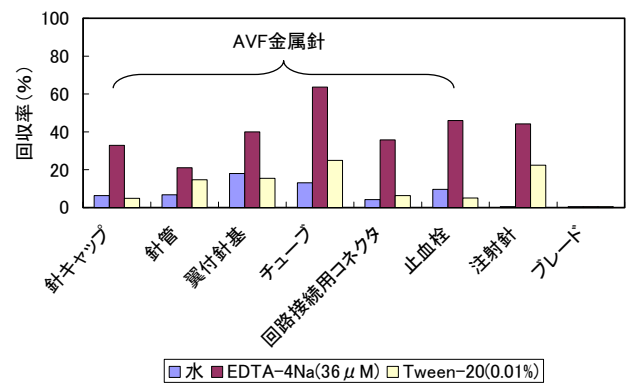


図4. 各種回収液を用いたときのAVF金属針等の添加回収試験結果

4. まとめ

医療機器からエンドトキシンを回収するための検討を行った結果、次の点を明らかにした。

- ・ 回収液に水を用いて、超音波とミキサーによる処理方法で回収を行っても医療機器からエンドトキシンを回収することが難しいこと。
- ・ 金属イオン、特にクロムイオンによりエンドトキシン測定系が阻害されること。
- ・ キレート剤であるエチレンジアミン四酢酸を回収液に用いると、医療機器からのエンドトキシンの回収率が向上すること。

(平成18年10月23日受付, 平成18年12月4日再受付)

文 献

- (1) TD.Bryans, C.Braithwaite, J.Broad, et al.: "Bacterial Endotoxin Testing", Biomedical Instrumentation & Technology, Vol.37, No.1, pp.73-78 (2004)
- (2) 土谷正和, 高岡文, 片山ゆかりら: 「リムルス試験の各種医療用具への適用」, 抗菌防黴, Vol.20, No.3, pp.139-145 (1992)

ノート

アーク発光分光分析による鋼材中の炭素分析法の開発

佐々木 幸夫* 山崎 実** 鈴木 岳美*** 石田 直洋****

Development of Carbon Analysis Method for Steel materials by Arc Emission Spectrochemical Analysis

Yukio Sasaki*, Minoru Yamazaki**, Takemi Suzuki***, Naohiro Ishida****

キーワード: アーク発光分光分析, 炭素分析, 混合ガス挿入装置

Keywords: Arc emission spectrochemical analysis, Carbon analysis method, Mixed gas insertion equipment

1. はじめに

鋼材では、炭素量が分れば鋼種の判別が可能である。著者らは、微小鋼製品の試料に対して、形状に制約のない既存のアーク発光分光分析により炭素の分析波長を利用して炭素分析 (0.01% (m/m) ~2%(m/m)) の開発を行っている。本報告では、分析条件の検討結果について述べる。

の強度が低く、定量範囲が狭いことが分かった。そこで、試料を瞬時に燃焼させ、分析波長の強度を向上させるために酸素を電極間の直近に導入することを考えた。但し、酸素単独の場合、燃焼時に Ti との酸化反応で検出限界を超える強い発光が起こり測定不能となった。そのため、Ar による希釈ガスが必要であり、混合ガス挿入装置 (図1) を開発した。混合ガスを用いて標準試料(炭素含量 1.04%(m/m))を測定した時、図2に示すように強度が5倍に向上した。

2. 実験方法

2.1 分析装置の概要

分析装置の概要を表1に示す。

表1 装置概要

装置	アーク発光分光分析装置(AURORA)	
発光部	DC 200V 30A(最大)	
分光部	屈折	プリズム(15°)
	回折	エシェル型
		回折格子
測光部	CID (Charge Injection Device) 検出器	

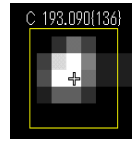
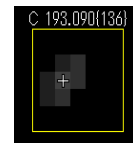


図1 混合ガス挿入装置 図2 混合ガスの使用時の強度

2.2 電極の選択

電極材料として、炭素の分析波長 193.09nm に干渉しない、アーク放電時に伴う電極先端部の変形の具合などを検討した結果、Ti (チタン) JIS 第2種を選択した。Ti 対・補助電極の形状は、共に直径 6mm、長さ 50mm とした。

2.3 標準試料

炭素含量 0.01%(m/m)~1.58%(m/m)の範囲における分析条件を検討した。

2.4 雰囲気ガス

雰囲気ガスの Ar (アルゴン) は、発光部 (3L/min), 光路部(1L/min), 測光部(2L/min)に用いた。

混合ガスを用いて、次の分析条件について検討した。1) 混合ガスの比率は、最大強度を示す混合の比率を求めた。2) 分析時間は、強度-時間曲線から求めた。3) 電流値は、各電流の強度の変動係数を基に選択した。4) 試料量は、炭素含量 0.01%(m/m) と 1.58

表2 分析条件

1) 混合ガスの比率	6(Ar):4(O ₂):(O. 2L/min) 発光の10s前に送風
2) 分析時間	40s
3) 電流	10A
4) 試料量	通常10mg(最大20mg)
5) 試料形状	切削粒
6) 挿入距離	電極から0.8mmの位置

量 0.01%(m/m) の標準試料を用いて、5mg~20mg ほどの強度から求めた。5) 試料形状は切削片と切削粒を S/N 比で比較し、SN 比が 1.6 倍高い切削

3. 結果及び考察

分析条件の検討の段階で、Ar 雰囲気では炭素の分析波長

粒とした。6) 挿入距離は、電極と挿入管の接近距離で、位置と強度の関係から求めた。以上の検討結果を表2に示す。この結果、検量線の定量精度や実用性についての検討が可能となった。

4 まとめ

炭素分析法の開発は、表2に示すように分析に必要な諸条件の設定が混合ガスを用いたことで可能となった。

(平成18年10月24日受付, 平成18年12月15日再受付)

* 材料グループ
 ** 先端加工グループ
 *** 城東支所
 **** 東京都水道局 (前東京都産業技術研究所)

外部発表一覧／論文

Secure Cooperation in a Distributed Robot System using Active RFIDs

Makoto Obayashi (TIRI), Hiroyuki Nishiyama, Fumio Mizoguchi (Tokyo University of Science)
International Journal of Artificial Life and Robotics Vol.10, p29-34 (2006)

環境内の要所および各オブジェクトに配置された RFID を使用したユビキタス環境における個人情報の漏洩およびセキュリティの危険性が問題とされている。本研究では、限定されたリソース上で動作するサービス動的発見の機構を備えたエージェントシステムに対して、各交渉手続きにおけるセキュリティシステムを実装し、分散ロボット環境における実験を行った。

Simultaneous Processing Method for Micro-Rods and Holes using EDM

山崎 実, 森 紀年, 鈴木岳美 (都産技研), 國枝正典 (農工大)
JSME International Journal, SeriesC, Vol.48, No.2, 286-291 (2005)

本研究は、電極消耗を積極的に利用することにより、軸の外周部が中心部より多く消耗し、数分で先端径が数十 μ m, 先端長さが数百 μ m の針状に加工され同時に微細なテーパ穴あけ加工も完了する軸穴同時マイクロ放電加工法において、各種電極径、工作物材質、加工液でも可能であり、さらに連続穴加工にも利用可能であることを確認した。

Deformed Behavior on High Speed Welding Bead with Very Thin Aluminum Sheet

Tomoki Masuko (都産技研), Yoichi Kita, Kunio Kokubo, Shizuo Ukita (工学院大)
2nd JSME/ASME International Conference on Materials and Processing 2005, P-14, 1-6 (2005)

本報告では、板厚 0.3mm のアルミニウム薄板材を毎分 6m まで高速接合した結果、アーク熱による変形が抑制され、なおかつ接合部材の疲労強度が顕著に向上することが分かった。その検証を行うため、計測装置を工夫改良して微小な溶接断面領域における変形量を定量化した結果、接合速度の違いによって断面の変形挙動が異なることを明らかにした。

焼結鋼低合金のヤング率およびポアソン比に及ぼす合金粉の種類および成形圧力の影響

廣瀬徳豊 (都立航空高専), 浅見淳一 (都産技研), 藤木 章 (日産自動車), 大内和也 (日立粉末)

粉体および粉末冶金, 32 巻 7 号 562-565 (2005)

有限要素解析において、基本パラメータとして焼結鋼の

ヤング率やポアソン比が要求されている。成形圧力を 98MPa から 882MPa まで変化させ、気孔量を制御した。鋼種によるヤング率およびポアソン比の変化は気孔率の変化より影響が少ない。また、各鋼種における気孔率との関係式が得られた。

High Speed Welding Technique with Very Thin Aluminum Sheet

Tomoki Masuko (都産技研), Kunio Kokubo, Shizuo Ukita (工学院大)

2nd JSME/ASME International Conference on Materials and Processing 2005, AWB-05, 1-7 (2005)

著者らは、半導体製造装置部品等に適用される板厚 0.3mm 以下のアルミニウム薄板材において、考案した銅板密着法により接合可能にしてきた。また、高速接合時の不安定アーク(放電)に、試作した電磁石による磁場を作用させ矯正制御した結果、速度 30m/min の超高速精密接合が可能になり、薄板材の変形抑制、省エネルギー化ならびに加工時間短縮が図られることを明らかにした。

カーボンナノチューブ添加銅基複合材料の機械特性

柳 捷凡, 浅見淳一 (都産技研), 基 昭夫 (都城東セ) 材料試験技術, Vol. 51, No.2, 65-70 (2006)

カーボンナノチューブ・銅複合焼結材料の機械特性に対するカーボンナノチューブの種類、配合比及び混合・分散方法による影響について実験と理論の両面から検討を行った。カーボンナノチューブ含有率 0.1wt.% の複合材料が最も高い機械的強度を有することが分かった。また、遊星ボールミルによる強制混合分散処理は複合焼結材料の特性向上に有効であることを確認した。

微小径ドリルによる難削材穴あけ加工の最適化

高松喜久雄, 藤懸 清, 藤本良一 (石播重工), 西岡孝夫 (都産技研), 矢野 宏 (東電機大) 品質工学, 第 13 巻 4 号 26-32 (2005)

微小径ドリル加工は、近年その需要は著しく増加して、一般機械部品、家電機器、並びに航空エンジン部品の加工においても例外ではない。本研究では、加工対象としてインコネルの細孔加工を試みた。最適化実験は、従来の主軸モータの消費電力の代わりに切削抵抗を測定し、解析方法を工夫することで難削材穴あけ加工の最適条件を選定することができた。

品質工学による小径ドリル製造工程の最適化

西岡孝夫 (都産技研), 伊藤邦夫 (日大), 戸田雅規, 関口 徹 (榊不二越), 矢野 宏 (東電機大)

品質工学, 第 13 巻 6 号 74-81 (2005)

小径穴加工の場合は、工具折損や寸法のばらつきが大きくなるという問題が起こり易い。また、最適条件の選定の

ために工具寿命や加工品質などの評価を行うことが一般的である。本研究では、高速加工用小径ドリルのパラメータ設計に対して、品質工学の動的SN比解析の手法を適用し、工具形状の最適化、および切れ味の改善などに関する指針を得た。

CVDダイヤモンド膜の研磨に関する研究(第1報 超音波振動の援用による砥粒レス超音波研磨法の検討)

横澤 毅(都産技研), 高木純一郎(横国大), 片岡征二(都産技研), 田中信一(㈱日本電子工業)

精密工学会誌,71巻,9号,1131-1136(2005)

CVDダイヤモンド膜の新たな研磨方法として、超音波振動による摩擦熱を利用した砥粒レス超音波研磨法を提案し、その可能性について検討した。その結果、植物油を塗布した研磨面に超音波振動するチタン工具を押し当てれば、研磨痕が創生されることを確認した。また、その研磨メカニズムは、凝着磨耗によるものであることも明らかにした。

CVDダイヤモンド膜の研磨に関する研究(第2報 砥粒レス超音波研磨法による連続研磨の検討)

横澤 毅(都産技研), 高木純一郎(横国大), 片岡征二(都産技研)

精密工学会誌,71巻,12号,1541-1547(2005)

砥粒レス超音波研磨法によって、CVDダイヤモンド膜に連続的な研磨痕を創生するための方法について検討した。その結果、植物油を研磨面に塗布し、チタン、タンタル、ジルコニア等の材料を研磨工具に選べば、連続的な研磨痕が創生されることを確認した。更に、研磨荷重、超音波振動振幅、工具送り速度等の研磨条件が研磨面性状に影響を及ぼすことも確認した。

加工穴を利用した微細放電加工法の研究

山崎 実, 鈴木岳美, 森 紀年(都産技研), 国枝正典(東京農工大)

精密工学会誌,72巻,5号,657-661(2005)

加工穴法を提案している。この加工穴法の加工条件と成形軸径の関係を調べた。また、3種類の軸振れ影響除去法を考察した。その結果、放電エネルギー、送り速度がギャップ長に与える影響が大きいため、目標の成形軸径を得るには、これらの影響を考慮する必要がある。また、基準穴の出口側まで消耗が進展すると成形軸はテーパ状となるが、それを避ければ素材軸の軸振れがない場合は数ミクロンの精度で目標どおりの軸半径が得られることが明らかになった。また、「2段階加工穴法」、「振れ測定法」、「ダミー穴法」を利用することにより、振れのある素材軸であっても、目標とする軸径に精度良く成形でき、特に「振れ測定法」は加工時間および寸法精度の点で優れていることを確認した。

圧粉磁心ロータに適応したDCブラシモーターの特性

植田正輝(JFE技研㈱), 上ノ園聡, 中村尚道(JFEスチール㈱), 浅見淳一(都産技研)

粉体および粉末冶金, 53巻3号297-303(2006)

鋼板を積層した磁心に代わるモーターコア材料として、磁心内の渦電流を抑えるために表面を絶縁処理した鉄粉による圧粉磁心の検討を行った。これは形状からくる高い材料歩留まりと積層磁心では不可能な3次元形状の実現が注目されている。通常のSPCCコアに比べ、モーター効率において6%の増加があり、実用モーターコアとして有利であることが判明した。

草炭を利用した吸水性材料の開発

山本 真, 陸井史子(都産技研), 大友俊允(玉川大), 高宮信夫(早大理工), 山口達明(千葉工大)

草炭研究, 4,1,21-25(2005)

未利用天然資源である草炭にアクリロニトリルのグラフト共重合反応を行った後、アルカリ加水分解して作製した吸水性材料を、元の草炭に混合した草炭吸水材を作製した。草炭吸水材は、アンモニア吸着能や川砂に配合した土壌における小松菜の収穫量等の増大に効果があり、脱臭剤および土壌改良材方面に使用可能であることが明らかになった。

灰溶融過程でのガラスびんカレットの有効利用

小山秀美, 小林政行, 野々村誠, 白子定治(都産技研), 堀尾正朝(東京農工大)

廃棄物学会誌, Vol. 17, No.2, p. 162-171(2006)

東京23区内では、ごみ焼却灰を全量溶融処理により、スラグ化することが進められている。溶融過程で、耐火物の侵食抑制の目的から、塩基度(CaO/SiO₂)調整剤として砂を添加している。本研究は、砂の代わりにガラスびんカレットを利用することを検討した。その結果、省エネルギー効果や、溶融炉耐火物の侵食抑制効果があることがわかった。

放射性廃棄物焼却灰の減容化・安定化方法の開発

小山秀美, 小林政行(都産技研), 堀尾正朝(東京農工大)

環境資源工学, Vol. 53, No4, p.171-177(2006)

RI(放射性元素)廃棄物焼却灰の減容化及び安定化について、ガラスびんカレットを用いた低温焼結によるガラス固化を検討した。その結果、800℃以下で放射性廃棄物焼却灰の焼結固化が可能で、減容化率50%以上が達成できた。RIの固定化が期待されるソーダライト型結晶の析出が確認された。焼却灰に比べ焼却灰固化体は、溶出抑制効果が大幅に向上した。

化学反応を利用する簡便なイオンクロマトグラフィーの開発と環境分析への応用

野々村誠 (都産技研)

分析化学, 54 巻, 191-203 (2005)

イオンクロマトグラフに内蔵されている電気伝導度検出器では測定できないイオン種(シアン, 残留塩素)を化学反応で測定可能なイオン種に変え, また, 吸収されにくいガス成分(窒素酸化物, 炭酸ガス)を特殊な吸収液に捕集した後, 電気伝導度検出器を用いたイオンクロマトグラフィーで簡便に定量する方法を開発し, 環境分析に応用した事例を報告した。

イオンクロマトグラフィーによる水中の残留塩素及び排ガス中の塩素の定量

野々村誠 (都産技研), 李 卉 (日本ダイオネクス㈱)

環境と測定技術, 32(9)20 (2005)

水中の残留塩素を *p*-トルエンスルホンアミドと反応させてクロラミン T とし, これに KCN を加え, アルカリ性下でシアン酸イオン(CNO⁻)に加水分解した後, イオンクロマトグラフィー(IC)で測定し, 排ガス中の塩素の分析に応用した。また, 簡便法として, 排ガス中の塩素を 0.1M 水酸化ナトリウム溶液に捕集し, KCN を加えて CNO⁻とし, IC 法で直接測定する方法を報告した。

排ガス測定に関する ISO 規格の問題点

金子幹宏 (日本工学院専門学校), 野々村誠 (都産技研), 田森行男 (日本品質保証機構), 岡崎成美 (日本環境測定分析協会)

環境と測定技術, 33(2)46 (2006)

固定発生源からの排ガス分析方法において, 硫黄酸化物, 窒素酸化物, フッ素化合物が JIS と ISO で規定されており, これらの相違点と JIS の利点について報告した。また, JIS で規定されている硫黄酸化物, 窒素酸化物, フッ素化合物の分析方法について解説した。

排ガス関連 JIS 規格見直しにおける課題の検討

—日環協会員へのアンケート調査結果—

上野広行 (都環境研), 井上俊明 (川崎市公害研), 桑原岳人 (㈱環境管理センター), 佐俣満夫 (横浜市環境研), 長澤俊樹 (㈱東電環境エンジニアリング), 野々村誠 (都産技研), 金子幹宏 (日本工学院専門学校), 田森行男 (日本品質保証機構), 岡崎成美 (日本環境測定分析協会)

環境と測定技術, 32(10)74 (2005)

日本環境測定分析協会に所属する分析機関に JIS の排ガス分析方法の問題点を抽出するためのアンケート調査を行った。これらの結果を整理し, 今後排ガス関連の JIS 改正を行う上で得られた知見について報告した。JIS の見直しが必要であると回答が得られた, 成分としては, 塩化水素, 塩素, フッ素, 臭素などのハロゲン化合物などであった。

ポリ塩化ビフェニル分解キットの改良とイオンクロマトグラフィーによる絶縁油中ポリ塩化ビフェニルの簡易定量

栗田恵子, 野々村誠, 阪口 慶(都産技研), 佐伯愛子 (柴田科学), 竹田良子 (バイエルメディカル)

分析化学, Vol.54, No.9, pp.855-86(2005)

絶縁油中の PCB を Cl⁻に分解して測定する市販の分解キットをイオンクロマトグラフィーで 0.5mg/kg 以下の PCB を定量できるように改良した。これは強アルカリの抽出液を中性にするため, 陽イオン交換樹脂を使用すること, また, 分解試薬を従来の半量とすることで達成した。

オキシダント自動計測器の動的校正における「中性ヨウ化カリウム法」の再現性について

栗田恵子(都産技研), 青木一幸(元都環科研)

環境と測定技術, Vol.32, No.5, 26-29 (2005)

NBKI 法は大気中のオキシダント自動計測器の動的校正の公定法であるが, 再現性が悪いことが指摘され続けて来た。今回インピンジャーのノズルの内壁での濡れがオゾンの分解と関係しており, 再現性が悪い主要な原因であることが明らかになった。これは, ノズルの内壁で乾燥した吸収液上でヨウ素酸が生成されるかオゾンが分解され定量的にヨウ素を遊離しないためと考えられる。

Solvent effect on γ -irradiation of hydroxyimides and hydroxybenzotriazole

中川清子 (都産技研)

Radiation Physics and Chemistry, 74, 86 (2005)

ヒドロキシフタルイミド等 3 種の R-NOH 化合物をアルコール類およびアセトニトリル中で γ 線照射した。3 つの R-NOH すべてにおいて, アセトニトリル中では R-NH が生成したが, メタノール中ではヒドロキシフタルイミド及びヒドロキシスクシンイミドの分解はほとんど認められなかった。分子構造による反応機構の違いについて検討した。

Resonant enhanced multiphoton ionization and time-of-flight mass spectra of jet-cooled 3-chlorophenol dimer

中川清子 (都産技研), 松下慶寿, 鈴木 正, 市村禎二郎 (東工大)

Journal of Molecular Structure, 779, 68 (2005)

3-クロロフェノールの多光子イオン化飛行時間質量スペクトルを測定した。親分子イオンの他に, 水クラスターやダイマーカチオンも観測された。また, 親分子イオンとダイマーカチオンの励起スペクトルを観測し, ピークの帰属を行った。3-クロロフェノールダイマーの励起スペクトルは, フェノールダイマーと似た構造を示し, 水素結合していると考えられるが, 分子間の振動数が小さく, その結合力はフェノールダイマーより弱いことがわかった。これは, 分子軌道計算による構造最適化の結果からも示唆され

る。

プラスチック吸収型水中ラドン測定装置の試作

斎藤正明, 谷崎良之, 高田 茂 (都産技研)

Radioisotopes, 55巻, 2号, 55-60 (2006)

水中ラドンをプラスチックシンチレータ内部に吸収, 分配させ, ラドンを検出する新方式のラドンモニターを開発し, 実証試験を行った。光電子増倍管とプラスチックシンチレーターフィルムを遮光容器に収め, ラドン水を導入したところ, ラドン系列のシンチレーションスペクトルが見出された。本装置は環境調査向けの連続ラドンモニターとして実用の可能性が高い。

低エネルギーイオン照射による金属薄膜性状に与える影響

佐々木智憲 (都産技研), 藤本絹子, 楊 明 (首都大東京)

日本機械学会論文集 A 編, 71, 701, 102-107 (2005)

スパッタ法により作製された金属薄膜に対し, 低エネルギーAr イオンを照射した際の薄膜性状に与える影響についてSPM, ナノインデンテーションおよびX線回折により調べた。成膜後に低エネルギーイオン照射することで, 結晶性・機械特性が変化することを示した。よって, MEMS等の機械特性が必要とされる薄膜デバイスの特性改善への利用が期待できる。

ウエットプロセス膜の低エネルギーイオン照射による高性能化

佐々木智憲 (都産技研), 楊 明 (首都大学東京大学院)

日本材料試験技術協会, 50-2, 64-68 (2005)

ウエットプロセスによる薄膜形成手法の中でも, 機械特性が要求されるめっき膜の成膜後の特性改善のために, めっき膜に対する低エネルギーイオン照射による膜特性への影響について調べた。めっき膜として, 電解Niめっき膜および無電解NiPめっき膜を形成し, イオン照射前後における表面粗さ, 結晶性およびヤング率の変化について報告した。

外部発表一覧／口頭発表

判別分析による中高年女子と高齢者女子の体形比較

岩崎謙次, 大泉幸乃, 藤田薫子, 松澤咲佳, 平山明浩, 小柴多佳子, 黒田良彦 (都産技研)

日本人間工学会講演集, 第46回, p322 (2005)

中高年女性及び高齢者女性の衣服は, 従来の人体モデルを採用しているために, 衣服の直しが増えている。この年代の体形は, 充実体形から老人体形に変化する過程にあるため, 大きな体形変化が見られる。そこで, 衣服設計に活かすために, 中高年女子体形と高齢者女子体形を比較し, 下腹部の突出度, 背中丸さ, 肩幅に大きな寸法差及び形態差が生じていることを明らかにした。

アパレル製品の着易さと拘束感(アンケート調査を中心として)

岩崎謙次, 大泉幸乃, 藤田薫子, 小柴多佳子, 松澤咲佳, 黒田良彦, 平山明浩 (都産技研)

日本感性工学会大会予稿集, 第7回, p212 (2005)

多種類のアパレル製品について, 拘束感大きさに伴う着易さについて, 男女各年代についてアンケート調査を実施した。その結果, ①衣服の上衣は, 腕の動き易さが着易さの評価に繋がっている。②衣服は「ややゆるめ」が好まれる。③スーツやジャケットは, 「普通」が好まれ, セーター, トレーナー, Tシャツ, パジャマなどは「ややゆるめ」が好まれている。

バナナ繊維による粗紡糸の開発

樋口明久 (都産技研), 橋本京子 (多摩美大)

繊維連合研究発表会講演予稿集, 第16回, P101 (2005)

バナナは世界129カ国で栽培され, その茎部は年間約10億トン廃棄されている。これを原料として糸や織物に再利用する技術を開発することができれば, 熱帯地方の開発途上国の森林資源保全と環境, 経済, 教育改善の支援が可能となる。そこで, バナナ繊維の抽出から, 開繊・カーディング・粗紡工程など紡績技術の検討を行い, 生産性が高く, 柔らかい粗紡糸の紡績法を開発した。

金属糸による立体構造織物の開発

樋口明久 (都産技研)

繊維連合研究発表会講演予稿集, 第16回, P104 (2005)

紙乾燥炉・ガラス加工炉・食品加熱等に用いられる表面燃焼バーナー用マットの欠点を克服するため, 厚みや耐熱性のある立体構造織物の開発を行った。収縮糸として, 金属糸と水溶性収縮糸を交差し, 非収縮糸として金属糸と水溶性非収縮糸の交差糸を用いて, 三重組織で製織した結果, 段ボール状で高密度, 形状安定性に優れた織物ができ, 資材へ活用できる見通しが得られた。

古紙より調製した活性炭のトルエン吸着性能

島田勝廣 (都産技研), 中川祐帆, 岡山隆之 (農工大)

第55回日本木材学会大会研究発表要旨集, 228(2005)

古紙活性炭に対するトルエンの気相での吸着性能について, 市販の活性炭や炭化剤と比較検討した。吸着性能は, 試料を設置した容器(50L)内に, 濃度が100ppmになるようトルエンを注入し, 容器内のトルエン濃度変化より評価した。その結果, 古紙活性炭は市販活性炭とほぼ同程度の吸着性能を有した。

鶏糞炭化物の吸着性評価

藤城 圭, 岡山隆之 (農工大), 島田勝廣 (都産技研), 町田 誠 (日生エンジニアリング㈱)

第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 651-652(2004)

鶏糞の新たな処理法を提案することを目的に, 各種温度で鶏糞炭化物を試作し, 細孔構造と吸着性能について検討した。その結果, 炭化温度の上昇によりよう素吸着量は大きく増加した。しかし, メチレンブルー吸着量および比表面積は小さな炭化物であった。

鶏糞の新たな処理法を提案することを目的に, 各種温度で鶏糞炭化物を試作し, 細孔構造と吸着性能について検討した。その結果, 炭化温度の上昇によりよう素吸着量は大きく増加した。しかし, メチレンブルー吸着量および比表面積は小さな炭化物であった。

薬品賦活による新聞古紙活性炭の製造条件と細孔構造

志賀みずき, 岡山隆之 (農工大), 島田勝廣 (都産技研)

第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 665-667(2004)

新聞古紙を原料として塩化亜鉛による薬品賦活法を用い, 処理温度300~700℃の範囲で活性炭を試作した。その結果, 処理温度400℃で試作した薬品賦活古紙活性炭は市販の活性炭よりも高い比表面積を有した。

古紙活性炭の細孔構造とトルエン吸着性能

島田勝廣 (都産技研), 中川祐帆, 岡山隆之 (農工大)

第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集 749-751 (2005)

古紙活性炭, 市販活性炭および各種炭化物の細孔構造と気相中でのトルエン吸着性能を評価した。その結果, 古紙活性炭は市販活性炭とほぼ同程度のトルエン吸着性能を示した。また, トルエン吸着性能は, 比表面積, ミクロ孔容積に影響を受けた。

鶏糞炭化物の製造および吸着性能

藤城 圭, 岡山隆之 (農工大), 島田勝廣 (都産技研), 町田 誠 (日生エンジニアリング㈱)

第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集 752-754 (2005)

バイオマス廃棄物として多量に排出され処理が困難な鶏糞の有効利用を目的とした。鶏糞をペレット状に成型し, 炭化処理することにより, 環境ホルモンに対し特異な吸着性能を示した。

薬品賦活法による新聞古紙活性炭の試作

島田勝廣 (都産技研), 志賀みずき, 岡山隆之 (農工大)
第3回木質炭化学会研究発表会講演要旨集 9-10 (2005)

新聞古紙を原料とし, 塩化亜鉛および炭酸カリウム賦活による活性炭を試作した。試作活性炭は, 市販活性炭とほぼ同程度の吸着性能を有した。特に炭酸カリウム活性炭は, ミクロ孔とともにメソ孔も発達した活性炭であった。

炭化処理による鶏糞の再資源化への試み

島田勝廣 (都産技研), 藤城 圭, 岡山隆之 (農工大)
エネルギー学会第1回バイオマス科学会議発表論文集,
72-73 (2006)

バイオマス廃棄物として多量に排出され処理が困難な鶏糞の再資源化を目的とした。鶏糞中の無機物の多くが CaCO_3 であった。これを炭化処理することにより, CaO が生成されることを示唆した。 CaO を多く含む炭化物としての利用が有利であると推察された。

工業塗装における中小事業所のVOC対策

木下稔夫 (都産技研)
大気環境学会講演会「明らかになったVOC規制」講演要旨集, 41-45 (2005)

改正大気汚染防止法は, VOCやSPMの排出を抑えるため, 法規制だけでなくベストミックスを基本とした考え方により中小事業所へも自主的な取り組みを求めている。本講演では, VOCの固定発生源となる工業塗装施設のうち, その多くを占める中小事業所のVOC対策の現状とその取り組みについて, 工業塗装組合と行った調査や研究に基づき解説した。

デュアルX線の発生方法と骨密度測定への応用

鈴木隆司, 櫻井 昇 (都産技研)
第42回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集, p124(2005)

連続X線に金属フィルターを通すことにより簡便にデュアル化させることができた。いくつかの事例からデュアルX線の発生条件を見出すとともにトリプルX線の発生についても言及した。1mm厚のスズフィルターを用いて得られたデュアルX線を模擬指試料に照射して骨密度を求めたところ, 実際の骨密度と測定値は10%以内で一致した。

Fe, Crを含む無機塩溶液に添加したエンドトキシンの回収

細淵和成, 後藤 亮, 関口正之 (都産技研), 棚元憲一 (国立衛研)
日本防菌防黴学会第32回年次大会要旨集, 58 (2005)

医療機器は, 構造が複雑であること, 素材が多様であることから, エンドトキシン試験法は品目ごとに確立することが必要となる。そこで, ステンレス素材を含む医療機器からのエンドトキシンの回収方法の検討を行った。その結果, Fe, Crによりエンドトキシンの回収が著しく阻害

されること, この阻害はキレート剤の添加によって抑えられること, などがわかった。

高エネルギーイオン注入による超高分子量ポリエチレンの表面改質

谷口昌平, 関口正之, 宮崎則幸, 金城康人 (都産技研)
第42回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集, 150(2005)

超高分子量ポリエチレンは, 人工関節やベアリング, スキー板など摺動部に使用されている材料である。この材料の低摩擦化や耐摩耗性の向上を目的とし, MeV級のシリコンイオン注入による表面改質を行った。その結果, 低摩擦化, 耐摩耗性の向上及び硬度の上昇を報告した。

Cuイオンを注入したLiNbO₃の断面TEM観察

三井直人, 山中淳二, 居島 薫, 斉藤幸典 (山梨大), 北原明治, 谷口昌平 (都産技研)
第52回応用物理学関係連合講演会, ビーム応用 29p-YN-6 (2005)

CuイオンをMeVのエネルギーでニオブ酸リチウムに注入し, 光学特性の変化を検討し, さらに断面TEMにより, 直径15nmのCu粒子の形成を確認した。300度に加熱するとその粒子は消え, ボイドが残ることが明らかになった。

照射食品検知のスクリーニング

後藤典子, 山崎正夫 (都産技研)
第40回日本食品照射研究協議会年次大会講演要旨, 7 (2004)

放射線を紙類に照射すると, 主成分であるセルロースに照射に特有なラジカルが生じる。このラジカルは水中でも長期間安定であり, 90°Cでも比較的安定であり, ESRで簡単に検出できた。このことを利用して, 包装後殺菌されることが多い照射食品のスクリーニング法として有効である。

自動車排出微粒子による高濃度面的汚染の再評価

伊瀬洋昭 (都産技研), 小川和雄 (埼玉環科国セ)
第31回日本環境学会研究発表会, 211-212 (2005)

過去の幹線道路沿道及び後背地で実施したディーゼル排気粒子及びSPMの主に高濃度出現時を中心に解析した。幹線道路沿道のみならず一般環境でも高濃度が出現する冬季の現象を確認し, その原因が主に接地逆転層の形成にあることを気温の鉛直方向分布データを利用して明らかにした。

固相メタノール/ヒドロキシイミド系のγ線照射で生成するラジカル種のESR観測

中川清子 (都産技研)
分子構造討論会要旨集 2005

ヒドロキシフタルイミド, ヒドロキシマレイミド, ヒドロキシルイミドを固相メタノール中でγ線照射し, 生成したラジカル種のESRスペクトルを108K~153Kの温度範囲で観測した。メタノールから生成するラジカルは, 測定温度範囲で安定に存在する。これは, ヒドロキ

シイミド化合物との強い水素結合のためと考えられる。スペクトル形状の変化を、分子軌道計算から得られた構造と比較して、議論した。

有機溶媒中ヒドロキシ化合物の放射線照射における LET 効果の検討 (1)

中川清子 (都産技研), 村上 健 (放医研)

第 48 回放射線化学討論会要旨集

ヒドロキシフタルイミド, ヒドロキシスクシンイミドをアセトニトリル, メタノール等に溶かし, 放医研の HIMAC で C イオン照射した。アセトニトリル中での照射では, LET の増加に伴いフタルイミド生成の G 値は減少した。アルコール溶媒中では, イオン照射において, ほとんどヒドロキシ化合物の分解はおきていないことがわかり, アセトニトリル中と分解の反応機構が異なることが推測される。

2-プロパノール中ヒドロキシマレイミドの放射線照射における LET 効果 (1)

中川清子 (都産技研), 田口光正, 小嶋拓治 (原研機構)

日本化学会第 86 春季年会要旨集

2-プロパノールに溶かしたヒドロキシマレイミドを, 日本原子力研究開発機構高崎量子研究所の TIARA サイクロトロンで C イオン照射した。LET の増加に伴いヒドロキシマレイミドの分解の G 値は減少した。また, γ 線照射で主に生成するヒドロキシスクシンイミドは, イオン照射ではほとんど生成しない。これは, LET の大きいイオン照射では, 前駆体となるカチオンの生成が抑制されるためと考えられる。

鉄注入アルミナグラニューラ層への金イオン照射による磁気異方性を持つ鉄粒子の形成

加藤 拓, 若林英彦, 鳥山 保 (武蔵工大), 谷口昌平 (都産技研), 林 伸行 (久留米工大), 坂本 勲 (産総研)
第 53 回応用物理学関係連合講演会, 24a-F-8/II (2006)

Fe イオン注入アルミナ層の磁気抵抗 (MR) 比を改善するために, 高エネルギー Au イオン照射によるターゲット原子のはじき出しを利用した粒径制御法を試みた。Fe の集合状態と磁気抵抗効果の影響を調べた結果, Au イオン照射により零磁場で磁気分裂を示す比較的大きな粒子の磁化方向が試料面内から垂直方向に変化したことがわかり, MR 比は 6.7% から 8.4% に改善した。

高エネルギーイオン照射した超高分子量ポリエチレンの摩擦摩耗特性

谷口昌平, 関口正之, 宮崎則幸, 金城康人 (都産技研)
表面技術協会第 112 回講演大会講演要旨集, 260 (2005)

人工関節のカップなどに使用されている超高分子量ポリエチレンは, 他のプラスチック材料に比べて耐摩耗性が優れている。さらに摩擦摩耗特性を向上させることを目的に, 高エネルギーシリコンイオン注入を行い, ボールオンディ

スクにより評価した。その結果, エネルギー 3 MeV, 注入量 5×10^{14} ions/cm² 以上で低摩擦化及び耐摩耗性の向上が認められた。

高エネルギーイオン照射した超高分子量ポリエチレンのトライボロジ特性

谷口昌平, 関口正之, 宮崎則幸, 金城康人 (都産技研)

第 11 回放射線プロセスシンポジウム講演要旨・ポスター発表要旨集, 122 (2005)

摩擦摩耗特性に優れている超高分子量ポリエチレンにシリコンイオンを照射し, 硬さ, 摩擦摩耗特性の変化を評価した。また, ラマン分析, SIMS 分析により, 照射した超高分子量ポリエチレンの表面構造変化を検討した。その結果, 照射により硬さや摩擦係数の低下, 耐摩耗性の向上が認められ, これは照射により表面がアモルファスカarbon化することが原因であることが示唆された。

アルカリイオン水を用いた冷却塔循環水の維持管理

小笠原智彦 (㈱エー・ダブリュー・アイ), 大熊啓之, 古川忠正 (朝日メンテナンス工業㈱), 白子定治 (都産技研)
第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 2006, I 巻, 318-320 (2006)

アルカリイオン水を冷却塔 (クーリングタワー) 循環水として用いることにより, スケールの付着防止や菌類の増殖抑制が可能であることに着目し, 冷却塔循環水として用いて実証調査を行い, 薬剤の投入やブロー無しでも長時間安定して使用に耐える清浄な循環水が維持できることを検証した。

グラフト重合ポリマーによる溶融飛灰溶出液中重金属の吸・脱着特性

白子定治, 谷口昌平, 宮崎則幸 (都産技研)

第 16 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 2005, 389-391 (2005)

キレート基をグラフト重合したポリマーを作製し, 溶融飛灰溶出液からの重金属類吸・脱着特性を調査したところ, これまでの多くの吸着物質と異なり, 貴金属など稀少重金属などの吸・脱着が確認された。本研究を応用することにより, 溶融飛灰から貴重な資源回収が可能になると考えられる。

溶融飛灰溶出液とキレート基付加高分子表面積の重金属類回収への影響

白子定治, 谷口昌平, 宮崎則幸 (都産技研)

第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 2006, I 巻, 348-350 (2006)

昨年までの研究により, キレート基付加高分子を用いることにより, 溶融飛灰中に含まれる多種類の重金属類が回収可能であり, 事業化, (白子他, 清掃技報, 平成 18 年 pp58-62)。本研究では, 溶融飛灰抽出液の希釈倍率を変える

ことにより特定の重金属種を選択回収することが出来ることを検証した。この知見は、キレート基付加高分子による溶融飛灰中の有用重金属類回収の事業化を促進するのに重要なので報告する。

分散チェックポインティングにおける性能・信頼性評価

大原 衛 (都産技研), 新井雅之, 福本 聡, 岩崎一彦 (首都大)

第53回FTC研究会(2005)

連携チェックポインティング手法は、プロセス間協調によって必ず無矛盾な大域状態を保存する。そのため、障害回復時の手順を単純化でき、リカバリコストは小さい。しかし大規模システムでは、メッセージ交換の頻繁な停止によって性能が大きく損なわれるおそれがある。本研究では、定期的なチェックポイント生成機会の一部で連携を行い、残る機会には各プロセスが独自に差分スナップショットを生成する手法を提案する。

FPGAによるリアルタイムOSの実現

森 久直 (都産技研)

平成18年電気学会全国大会講演論文集[4], 307-308 (2006)

PLC等の産業用組み込み機器の高機能化により、アプリケーション・プログラムが急速に大規模化かつ複雑化し、リアルタイムOSのオーバーヘッドが増加している。この問題に対して、リアルタイムOSの機能の一部をハードウェアとしてFPGAに実装した。その結果、従来のリアルタイムOSの処理時間と比較して最大1/15の時間短縮を実現し、オーバーヘッドを削減した。

バネ力学による組み込みプロセッサ生成手法

武田有志 (都産技研)

電気学会全国大会講演論文集, Vol.4, p.306 (2006)

組み込みシステムは要求される機能を如何に少ないハードウェア資源で短期間に実現できるかが課題である。そこで我々は時間制約に基づき、バネ力学を応用した命令セットの抽出とFPGAを利用した制御プロセッサの生成方式を提案する。その結果、プログラムの再利用性を確保しつつ、任意のクロック速度でハードウェア量を削減し応答性を満足させることが可能になった。

携帯電話アプリケーションとマルチエージェント技術によるWSN簡易構築システム

大林真人 (都産技研), 西山裕之 (東理大), 溝口文雄 (東理大)

第68回情報処理学会全国大会, 2006.3.

携帯電話アプリケーションによるWSN構築システムを開発する。これは、携帯電話上の限定された描画領域と操作インターフェースを使用して、マルチエージェント技術を用いたセンサノード間の振舞いを簡潔に定義することを

可能とするものである。センサノードの状態遷移図を描画する視覚化アルゴリズムを開発し、ヘテロジニアスなネットワークにおける分散サービス協調を解決するための機構を実現する。

センサネットワークの限定されたリソースにおけるセキュアな協調システムの開発

大林真人 (都産技研), 西山裕之 (東理大), 溝口文雄 (東理大)

日本ソフトウェア科学会第22回大会, 2C-2, 2005.9.

本研究では、センサネットワークを用いて双方向性を持つユビキタスな環境を構築するためのセンサノード協調システムを開発した。協調システムは、複数ロボットの動的協調システムとして開発されたマルチエージェントの概念を適用させることにより、各ノードが持つ限定されたリソース上において動作するミドルウェアと動作記述言語として実装された。

Secured Cooperative Multi-Agent System in Limited Resources for Intelligent Sensor Network

Makoto Obayashi (TIRI), Hiroyuki Nishiyama (Tokyo University of Science), Fumio Mizoguchi (Tokyo University of Science)

The 31st Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, IECON2005, pp.2668-2673, Nov (2005)

異なる種類のセンサを実装したアクティブRFIDによるヘテロジニアスなセンサネットワークでは、動的な拡張および機能の変更に応じて、各RFIDが自律的に他のRFIDの提供する機能やサービスを認識する必要が生じる。本研究においては、アクティブRFIDの限定されたリソース上で動作するマルチエージェントシステムを開発し、セキュリティシステムと組み合わせることによって、安全な分散協調システムを実現した。

球形光束計法によるLED全光束測定法の検討

岩永敏秀, 山本哲雄, 實川徹則 (都産技研)

平成17年度(第38回)照明学会全国大会講演論文集, 262 (2005)

砲弾型LEDについて、球形光束計法の積分球の大きさ及び受光方式を変化させたときの全光束値のばらつきから、測定の妥当性を検討した。測定の結果、自己吸収補正及び色補正を行うことにより、青色・赤色LED以外は、積分球の大きさ及び受光方式による測定値の違いは小さく、再現性のよい測定が実現できた。

LEDの全光束測定法の開発と照明用LED評価への応用

銭衛東, 小方沖, 星野房雄, 滝上昌孝, 河本康太郎 (テクノロジ), 實川徹則, 岩永敏秀 (都産技研)

平成17年度(第38回)照明学会全国大会講演論文集, 263 (2005)

自動生産ラインにも適用できる LED 全光束測定システムの開発・評価を行った。システムは、積分球+分光器で構成されていて、従来の V (λ) 受光器タイプと比べ、校正容易、温度の影響が少ない、波長・色演算等も同時に行うことができ、生産性向上を期待できるシステムとなっている。校正標準として小形白熱電球を使用し、従来タイプとの比較検討を行った。

校正が可能な簡易型高感度漏れ電流計の開発

岡野 宏, 大原 衛, 河村 洋 (都産技研), 宮島 達, 林 正晃 (第一医科機)

日本医科器械学会, 第 80 回日本医科器械学会 (2005)

医療機器の電気安全規格 JIST0601-1(1999) では、医療機器の安全を確保するため漏れ電流は最も重要な測定である。しかし、①JIS 規格の方法は校正を行うことができ正確であるが測定手順が煩雑である。②一体化した専用の漏れ電流測定器は、測定は容易かつ迅速であるが、直接測定器の校正を行うことができない。③両者の共通の欠点として、数マイクロアンペア程度の測定を正確に行うことはできない。そこで、校正が可能な簡易型高感度漏れ電流計を開発した。

屋上緑化花壇とその温度測定

尾出 順 (都産技研)

電気学会研究会資料, 計測研究会 IM-05-43~57,P19~22 (2005.10.6~7)

屋上緑化花壇の敷設による、屋上階下のスラブ温度への効果を把握するため、温度計測システムを構築して半年間にわたり、外気温とスラブ温度および花壇各部の温度を連続的に測定した。これらの計測情報から得られた結果について報告した。

Bi-directional optical flow sensor for online microfluidic monitoring

Z. Yang (都産技研), S. Matsumoto, J. Tsaour, N. Ichikawa, R. Maeda (産総研)

9th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences 961- 963 (uTAS, 2005)

液体クロマトグラフィやマイクロリアクタの用途にあった流速センサとして、液体中に流体の流速に応じて変形する受動板を設け、その変位をレーザ顕微鏡で測定する新しい原理の速度センサを試作した。試作したセンサの有効性について実験した結果を発表する。

Microstructures formed on a low fluorescent glass using glassy carbon molding

Tomonori Sasaki (都産技研), Masaharu Takahashi, Ryutaro Maeda (産総研), Toshihiko Tanaka, Tomokazu Maeno, Zhen Yang (都産技研)

IEEE-EMBC, 7126-7128 (2005)

ガラス基板の熱間エンボス成型による微細加工技術について報告する。金型である鏡面研磨されたグラッシーカーボン基板上に 100 μm x 100 μm x 50 μm の四角柱を作成し、低蛍光ガラス基板に対して熱間エンボス成型加工した (0.07Pa 真空中で温度: 655°C 圧力: 1.96MPa)。この状態で 20 分間保持した後、200°C まで冷却した後に金型とガラス基板を剥離する形成プロセスである。

高 Fe 濃度 Al 合金の半熔融での金属間化合物の生成

渡部友太郎, 佐藤健二 (都産技研)

日本鑄造光学会第 146 回全国講演大会講演概要集, 116 (2005)

ダイカスト用アルミニウム合金はリサイクルの進行とともに不純物の蓄積が懸念され、中でも鉄は Al-Fe-Si の 3 元系金属間化合物を生成する。このうち β 相と呼ばれる平板状組織は、伸びや靱性に悪影響を及ぼす。

β 相の晶出制御のため、半熔融成形加工プロセスでの、添加元素の種類、半熔融状態保持条件による金属間化合物晶出形態への影響について検討した。

Characteristics of a DC Brush Mortar with a Rotor Made of an Iron Powder Core

植田正輝, 中村尚道, 上ノ園聡 (JFE スチール), 浅見淳一 (都産技研)

Metal Powder Industries Federation 2005 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, June. Session 19 (2005)

圧粉磁心用のコーティング粉末の開発と、それを直流モータに用いたときのモータ特性について検討した。従来の積層構造の軟質磁石に変わる粉末冶金法による磁心は大きな特徴を有する。そのコーティング技術と一連のプロセスの開発に期待がかかっている。その特徴を活かすには、3 次元構造が取れることと磁心の重要な特性である低鉄損にある。これらのことを検証するには実際のモータに組み込んで検討するのが有効である。本開発粉末は、特に後者の特性に有効であることを示した。

圧粉磁心をロータに適用した DC ブラシモータの特性

植田正輝, 中村尚道, 上ノ園聡 (JFE スチール), 浅見淳一 (都産技研)

粉体粉末冶金協会, 平成 17 年度春季大会概要集 (2005) 202

アトマイズ鉄粉の表面に無機化合物、又はシリコン樹脂を含む材料を被覆し、980MPa 高压で金型成形した。前者の試料は大気中で 200°C・60min、後者の試料は窒素中で 500°C・60min 熱処理し、圧粉磁心とした。圧粉磁心は SPCC に比べ、出力トルクと回転数の関係はほぼ同様であった。さらに、出力トルクとモータ効率の関係はいずれも SPCC 磁心より良好であることが判明した。

焼結鋼の動的および静的弾性率測定

廣瀬徳豊 (都立航空高専), 田中慎一 (久留米高専), 藤木章 (日産自動車), 浅見淳一 (都産技研)
粉体粉末冶金協会, 平成17年度春季大会概要集 (2005) 123.

焼結機械部品の設計および有限要素法解析で弾性率が要求されている。溶製材料と異なり焼結材料は気孔を内在しているため、引張試験等の静的測定と超音波パルス法等の動的測定ではヤング率が異なることが知られている。引張応力負荷時の縦ひずみおよび横ひずみに生じる組成歪について検討した。その結果、0.2%耐力に比べ、小さい応力で組成ひずみが発生した。

薄板の高速接合が疲労強度に及ぼす影響

増子知樹 (都産技研), 喜多洋一, 小久保邦雄, 浮田静雄 (工学院大)
H16年度 溶接学会秋期全国大会講演概要集, 第75集, 288-289 (2004)

本報告では、毎分6mまでの高速接合部における疲労強度について検討した結果、開発した装置を使用することで、小型電機電子部品や自動車向け部品などに使用される薄板の熱変形を抑制することができると同時に、高速接合部の疲労強度が向上することを明らかにした。

0.1mm 薄板材の接合がアーク特性に及ぼす影響

増子知樹 (都産技研), 小久保邦雄, 浮田静雄 (工学院大)
H17年度 溶接学会春期全国大会講演概要集, 第76集, 172-173, (2005)

著者らは、新規に考案した工法 (銅板密着法) および従来法 (パルス制御法) を併用することで、板厚 0.1 mm までの接合を可能にしてきた。特に、薄板接合時のアークは、熱変形およびガス流れに大きな影響を受けて不安定になるため、高精度な微小圧力センサを使用してガス圧力特性を把握し適正な装置改良をおこなった結果、さらに安定した超精密接合が可能になることを報告した。

0.1mm アルミニウム薄板の TIG 溶接におけるアーク特性

増子知樹 (都産技研), 小久保邦雄, 浮田静雄 (工学院大)
第158回溶接学会 溶接アーク物理研究委員会

板厚 0.1 mm 薄板接合時のアークは、薄板材の熱変形およびシールドガスに大きな影響を受けて不安定に揺動を繰り返すため、著者らは変形を抑制すると同時に高精度な超微小圧力センサを使用してガス圧力の挙動特性を把握し、適正条件の把握および機器の改良をおこなった結果、さらに安定した超精密接合が可能になることを報告した。

High Speed Welding Technique with Very Thin Aluminum Sheet

Tomoki Masuko (都産技研), Kunio Kokubo, Shizuo Ukita (工学院大)

2nd JSME/ASME International Conference on Materials and Processing 2005, AWB-05, 1-7 (2005)

著者らは、半導体製造装置部品等に適用される板厚 0.3mm 以下のアルミニウム薄板材において、考案した銅板密着法により接合可能にしてきた。また、高速接合時の不安定アーク (放電) に、試作した電磁石による磁場を作用させ矯正制御した結果、速度 30m/min の超高速精密接合が可能になり、薄板材の変形抑制、省エネルギーならびに加工時間短縮が図られることを明らかにした。

Deformed Behavior on High Speed Welding Bead with Very Thin Aluminum Sheet

Tomoki Masuko (都産技研), Yoichi Kita, Kunio Kokubo, Shizuo Ukita (工学院大)

2nd JSME/ASME International Conference on Materials and Processing 2005, P-14, 1-6 (2005)

本報告では、板厚 0.3mm のアルミニウム薄板材を毎分 6m まで高速接合した結果、アーク熱による変形が抑制され、なおかつ接合部材の疲労強度が顕著に向上することが分かった。その検証を行うため、計測装置を工夫改良して微小な溶接断面領域における変形量を定量化した結果、接合速度の違いによって断面の変形挙動が異なることを明らかにした。

砥粒レス超音波研磨法による CVD ダイヤモンド膜の研磨に関する研究 (研磨面性状向上のための研磨条件の検討)

横沢 毅 (都産技研), 高木純一郎 (横国大), 片岡征二 (都産技研)

平成17年度塑性加工春季講演会講演論文集, 45-46

本研究では、研磨面に植物油を塗布する湿式砥粒レス超音波研磨法において、工具を移動させたときにその移動に伴って、連続的な研磨面が得られるかを最初に調査した。次に連続的な研磨面が確認された上で、各研磨条件と研磨面性状の関係について調査した。

超薄肉亜鉛合金ダイカストの組織と内部欠陥

佐藤健二 (都産技研), 西 直美 (ダイカスト協会), 早野勇 (プロGRESS)

日本鑄造工学会, 第147回全国講演大会 (2005.10)

亜鉛合金ダイカストの薄肉化の限界に挑戦することを目的にホットチャンバマシンで肉厚を 1.5~0.2mm まで変えた 100×70mm の角状試験片を鑄造した。マイクロ組織は 0.4mm 以下で顕著に微細になる傾向にあるが、薄肉ほど湯流れに影響される組織形態を示す。ポロシティ欠陥の生成は湯流れに強く影響するが、1.5mm 厚では、ゲート近傍のガスの巻き込みによりランダムに分布する。

昭和初期アールデコ様式の銅合金製装飾グリルの解析

佐藤健二 (都産技研)

日本鑄造工学会, 第 147 回全国講演大会 (2005.10)

昭和初期に完成した日本を代表する建造物(東京都千代田区)は当時流行のアールデコ様式が内外装にふんだんに採り入れられている。現存する円形の幾何学模様をモチーフとした金属製の大型装飾グリルの材料, 製造法, 表面処理法, 表面の色調等について調べる機会が得られたため, これらの解析結果を基に当時の技術について検討した結果について報告した。

超薄肉亜鉛合金ダイカストの充填性

西直美 (ダイカスト協会), 佐藤健二 (都産技研), 早野勇 (プログレス)

日本鑄造工学会, 第 147 回全国講演大会 (2005.10)

肉厚が 0.5mm 以下の薄肉亜鉛合金ダイカストの充填性及びず鑄造条件の影響を検討した。100×70mm の矩形試験片で, 肉厚を 0.2, 0.5, 1.5mm とした。鑄造温度, 射出速度, 金型温度, 離型剤を変化させ, ZDC2 を鑄造した。肉厚が 0.4 以上は完全充填したが, 0.2mm は原液離型剤の塗布条件のみ完全充填でき, 伝熱シミュレーションから型表面の離型剤の熱伝達係数の影響とした。

CVD ダイヤモンド膜の研磨 (第 4 法 平面研磨のための研磨条件の検討)

横澤毅 (都産技研), 高木純一郎 (横国大), 片岡征二 (都産技研)

2005 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, 513-514 (2005)

砥粒レス超音波研磨法による平面研磨の方法として, 工具に一定のピッチでピックフィールドをかけ, 線状の研磨痕を重ね合わせることで平面状の研磨面を創生する方法を検討した。その結果, 本方法によって均一に平面が研磨されることを確認した。さらに, 工具送り方向と超音波振動方向の関係が, 研磨面性状や研磨効率に影響を及ぼすことも確認した。

An Attempt to Polish CVD Diamond Film by Ultrasonic Vibration Polishing without Abrasive Grain

横澤毅 (都産技研), 高木純一郎 (横国大), 片岡征二 (都産技研)

ASPE 2005 Annual Meeting Proceedings, 508-510 (2005)

CVD ダイヤモンド膜の新たな研磨法として, 砥粒レス超音波研磨法を提案した。その結果, 植物油を塗布した CVD ダイヤモンド膜に超音波振動するチタン工具を押し当て, 工具送りをかければ連続的な研磨面が創生されることを確認した。これにより, 本研磨法が, CVD ダイヤモンド膜の研磨方法として, 十分実用に絶えうるものであることを確認した。

カーボンナノチューブ及びその複合材料の摩擦特性

柳捷凡, 浅見淳一, 玉置賢次, 後藤賢一 (都産技研), 基昭夫 (都城東セ)

トライボロジー会議予稿集(東京 2005-11), 113-114 (2005)

黒鉛と比較し, カーボンナノチューブ及びその複合材料の摩擦特性を調べた。その結果, カーボンナノチューブだけで得られた焼結体が真空中及び大気中においてほぼ同様な摩擦係数を示しており, 既存の黒鉛材料と異なった性質を有することを明らかにした。また, カーボンナノチューブ複合材料の摩擦特性に対するカーボンナノチューブの直径及び配合比率の影響を確認した。

Effects of Primary Powder-Mixing Process on the Properties of Sintered CNTs/Cu Composite

Shohan Yanagi, Junichi Asami (TIRI)

Materials Processing for Properties and Performance (MP³) Vol.4 Institute of Materials East Asia, 316-318 (2005)

Multi-wall carbon nanotubes (CNTs) and fine copper powders were mixed in various mixing ratios via different processes including intensive ball milling, roll milling and wet agitating. Compactibility of the powders and the properties of the sintered compacts were evaluated and discussed with regard to the primary mechanical treatment.

有機ハロゲン及び硫黄の自動分析装置の開発

長嶋潜 (ナックテクノサービス), 山本真 (都産技研), 出羽好, 服部隆俊 (ヤナコ機器開発研究所)

日本分析化学会第 72 回有機微量分析研究懇談会講演要旨集, 67-70(2005)

有機ハロゲン及び硫黄自動分析装置の普及を図るため, 1 分子中に多種類のハロゲン及び硫黄を含む標準物質で低濃度領域での検量線を作成し, 環境試料中の微量成分分析への対応を検討した。廃電気電子機器の破砕品を分析したところ, 1.8~3.8%の臭素が検出され臭素系難燃剤の添加が示唆された。また, 燃焼管の太さおよび構造を改良して分析精度向上や各種分離カラムの比較を行った結果, ppm オーダーの分析に対応できる見通しがあった。

レーザーアブレーション-セクタ型 ICP 質量分析法による銅鉄界面近傍のホウ素の分布

上本道久 (都産技研), 長崎千裕 (東大院工)

日本鉄鋼協会第 149 回春季講演大会講演要旨集, 661 (2005)

空間分解能の優れた軽元素のサンプリング方法としてレーザーアブレーション法を用い, 試料をセクタ型 ICP 質量分析装置に導入して銅-鉄界面近傍のホウ素の分布を調べた。その結果, 銅-ホウ素合金と接触させて加熱した鉄界面近傍にホウ素が濃縮していることや, 加熱時間に伴いホウ素が鉄相に広まっていくことが確認された。

一次標準測定法を用いた銀パラジウム合金中パラジウムの定量に関する考察

上本道久 (都産技研)

第66回分析化学討論会講演要旨集, 146 (2005)

同位体希釈-高分解能 ICP 質量分析法を用いて銀パラジウム合金中パラジウムの定量を行い, 同時に試みた重量分析法および滴定分析法との比較検討を行った。質量調製とファイバーケーブル導光による光度滴定により, キレート滴定法において, 銀共存下で選択的にパラジウムを高精確に定量することに成功した。

マグネシウム及びマグネシウム合金中の微量スズ及び鉛の分析方法の規格化

上本道久 (都産技研), 永岡 信 (三井金属総研), 藤沼 弘 (東洋大工)

第66回分析化学討論会講演要旨集, 145 (2005)

マグネシウム及びマグネシウム合金中微量スズ及び鉛の分析方法の標準化および規格化 (JIS 化) を目指して, 日本マグネシウム協会分析委員会では, 構成7機関による共同分析実験を実施した。主として ICP 発光分析法による直接噴霧定量について検討し, 規格化するに妥当な, 平易な分析操作を確立した。

銀ろう材の組成分析法の標準化に向けた共同分析実験

上本道久 (都産技研), 小林 剛 (物材機構), 佐々木康文 (石福金属), 伊澤和祥 (田中貴金属), 長谷川信一 (物材機構), 小林純一 (造幣局東京), 桜井二三男 (千住金属)

日本分析化学会第54年会講演要旨集, 80 (2005)

銀ろう材の組成分析法の標準化を目指して, 日本溶接協会貴金属ろう部会分析委員会構成機関による共同分析実験を実施した。構成元素および組成の異なる3種の規格材について ICP 発光分析法による定量を行って, 現 JIS に規定された湿式重量および容量分析法による結果と比較検討した。

シングルコレクター磁場形二重収束質量分析の特徴

上本道久 (都産技研)

プラズマ分光分析研究会第66回講演会講演要旨集, 33-42 (2006)

高速スキャンによるシングルコレクターでの計測方式の磁場形二重収束ICP質量分析装置の特徴について解説した。特にJISK0133「プラズマ質量分析通則」の改正における留意点について, 本規定改正原案作成委員の一人として言及した。更に本装置をの応用例として, 3種の研究事例を提示した。

灰溶融処理におけるガラスびんカレットの添加効果

小山秀美, 小林政行, 白子定治, 野々村誠 (都産技研), 堀尾正靱 (東京農工大)

第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集, p.596-598 (2005)

ごみ焼却灰の溶融過程における耐火物の腐食抑制の目的から, 溶融過程で砂を塩基度 (CaO/SiO₂) 調整剤として約10%添加している。大量に廃棄処分されている廃ガラス (カレット) を砂の代わりに利用した場合の添加効果について, 検討した。その結果, 省エネルギー効果や, 耐火物の侵食に対し抑制効果があることが分かった。

放射性廃棄物の減容・固化における廃ガラスの利用

小山秀美, 小林政行 (都産技研), 堀尾正靱 (東京農工大) 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム講演予稿集, p.366 (2006)

廃ガラス (カレット) の低温焼結による放射性廃棄物焼却灰の固化及び安定化方法を検討した。その結果, カレット粒度の小さい方が気孔率や吸水率が低くなり, 焼結も低い温度で開始する粒径効果があり, 溶出抑制効果も高かった。カレットを使って 800°C以下で低温焼結することは, RI の揮散を抑制するためにも, 非常に有効な減容化・安定化方法であることが確認された。

イオンクロマトグラフィーによる無機イオン種と有機酸の同時分析及び室内分析への応用

野々村誠, 栗田恵子 (都産技研)

第22回イオンクロマトグラフィー討論会, p.47 (2005)

イオンクロマトグラフィー(IC)の分析で, 一般的に用いられている炭酸系の溶離液と陰イオン分離カラムで7種の陰イオンとギ酸, 酢酸を同時分析する方法を検討した。パッシブサンプラーで室内空気を捕集した後, IC 法で有機酸, ホルムアルデヒド, 無機イオンを測定した。

絶縁油中PCB分解キットの改良とイオンクロマトグラフィーによる塩化物イオンの定量

栗田恵子, 野々村誠, 阪口 慶 (都産技研)

Separation Sciences, p.42(2005)

絶縁油中の PCB 分解キットを改良して, 分解剤の金属ナトリウムに起因するアルカリ性の抽出液を陽イオン交換樹脂を添加して中性とし, イオンクロマトグラフィーで塩化物イオンを測定した。「低濃度 PCB 汚染対策検討委員会」から配布された実試料を ISE 法と IC 法で分析した結果, PCB 低濃度側ではバラツキが見られたが, 高濃度側では良く一致していた。

Several issues in ISO standards for determining flue gas components

野々村誠（都産技研），金子幹宏（日本工学院専門学校），田森行男（日本品質保証機構），岡崎成美（日本環境測定分析協会）

The 16th Regional Conference of Clean Air and Environment in Asia Pacific Area, p.176 (2005)

固定発生源からの排ガス分析方法において，硫黄酸化物，窒素酸化物，フッ素化合物が JIS と ISO で規定されており，これらの相違点と JIS の利点について検討した。また，JIS では，硫黄酸化物，窒素酸化物，塩化水素，アンモニアの分析にイオンクロマトグラフ法が採用されていることを報告した。

排ガス関連 JIS 規格見直しに関する課題の検討

上野広行（都環境研），井上俊明（川崎市公害研），桑原岳人（㈱環境管理センター），佐俣満夫（横浜市環境研），長澤俊樹（㈱東電環境エンジニアリング），野々村誠（都産技研），金子幹宏（日本工学院専門学校），田森行男（日本品質保証機構），岡崎成美（日本環境測定分析協会）

第 17 回日環協関東支部環境セミナー，p.62 (2005)

日本環境測定分析協会に所属する分析機関に JIS の排ガス分析方法の問題点を抽出するためのアンケート調査を行った。これらの結果を整理し，今後排ガス関連の JIS 改正を行う上で得られた知見について報告した。JIS の見直しが必要であると回答が得られた，成分としては，塩化水素，塩素，フッ素，臭素などのハロゲン化合物などであった。

排ガス測定に関する ISO 規格の問題点

金子幹宏（日本工学院専門学校），野々村誠（都産技研），田森行男（日本品質保証機構），岡崎成美（日本環境測定分析協会）

第 17 回日環協関東支部環境セミナー，p.69 (2005)

固定発生源からの排ガス分析方法において，硫黄酸化物，窒素酸化物，フッ素化合物が JIS と ISO で規定されており，これらの相違点と JIS の利点について報告した。また，JIS で規定されている硫黄酸化物，窒素酸化物，フッ素化合物の分析方法について解説した。

インプリント法によるガラス基板の微細流路加工

佐々木智憲（都産技研），高橋正春，前田龍太郎（産総研），田中敏彦，前野智和，楊 振（都産技研）

第 25 回キャピラリー電気泳動学会シンポジウム 講演予稿集，L-17 (2005)

マイクロチップを用いた電気泳動分析では基材としてガラスや樹脂などが広く利用されている。そこで，半導体フォトリソグラフィプロセスに置き換わり，低コスト化が期待されているインプリント法により，低蛍光ガラス基板にマイクロ溝加工を行った結果について報告を行った。

低エネルギーイオン照射による金属薄膜の機械特性の改善

佐々木智憲（都産技研），楊 明（首都大学東京大学院）
日本機械学会 2005 年度年次大会講演論文集(7)，125-126 (2005)

低エネルギーイオン照射による金属薄膜の機械特性評価および改質について，ナノインデンテーション，X線回折により評価した結果を報告した。低エネルギーイオン照射により，ヤング率および硬さの増加，(111)面からの結晶回折ピーク強度が増加していることがわかった。

外部発表一覧／総説

アルミニウム合金のハードスポット

佐藤健二 (都産技研)

鑄造工学, 78 巻, 265-272 (2006)

アルミニウム合金ダイカストの不良の一因となっているハードスポットを取り上げ, これまでの研究と解析結果を基に, 新たな分類を行った。ハードスポットは生成要因から単純購入型, 溶湯酸化型, 金属間化合物であり, さらにこれらが凝集した複合型に分類される。ハードスポットの分類別の事例紹介と混入原因を特定した。

亜鉛合金ダイカストの組織からなにが解るか?

—製品開発と不良対策及び事故事例—

佐藤健二 (都産技研)

鉛と亜鉛 第242号 (第43巻), 8-15 (2006)

亜鉛合金ダイカストの組織を支配する主な要因は溶湯温度, 凝固速度, キャビティ内の湯流れである。これらの特異な凝固組織の解析事例から, ダイカストの鑄造条件の特定と, 不良に結びつく要因について考察した。また, ガス欠陥の解析事例からガス欠陥の生成メカニズムを考察し, さらに事故事例の特徴的な破面の解析から組織や応力負荷条件等について検討した。

まほろん1号炉 (原町大船迫A遺跡製鉄炉の復元炉) における操業条件

佐藤健二 (都産技研)

福島県文化財センター白河館研究紀要 2004, 25-34 (2005)
福島県原町市で発掘された9世紀前半の製鉄炉を基に炉を復元し, 炭と砂鉄による鉄づくりの再現実験における操業時の炉内温度及び足踏みふいごからの送風量を測定した。操業炉の羽口直上では1200~1440°Cの温度である。砂鉄と炭の投入時には, 炉中央で100~120°C, 羽口直上で30°Cの温度低下がある。ふいご1回の送風量は0.114m³で, ふいごから最も遠い位置の送風口では, ふいご送風量の17%である。

相馬地域出土鑄型から復元した鉄器類の鑄造実験と組織観察

佐藤健二 (都産技研)

福島県文化財センター白河館研究紀要 2005, 97-110, (2006.3)

福島県相馬地域から出土した平安時代前期の鑄型から, 梵鐘, 風鐸, 獣脚付き羽釜を復元した。組成は鑄鉄とし, それぞれ鑄込まれた復元品の湯口, 揚がり, 鑄ばりの詳細な組織解析から, 当時の鉄器類の組成と鑄造条件について検討した。

「2005分析展」見聞記

上本道久 (都産技研), 野呂純二 (日産アーク)

ぶんせき, No.11, 646-647 (2005)

幕張メッセにある日本コンベンションセンターで開催された2005分析展について, 主催団体である日本分析機器工業会 (JAIMA) の技術委員長を訪ね, 分析産業の現状や本展示会の意義, 学協会との連携, 本年の特色など, 多角的に取材した。本分析展の詳細について写真と共に記載した。

研究室紹介—東京都立産業技術研究所技術開発部材料技術グループ材料分析研究室

上本道久 (都産技研)

日本鉄鋼協会学会部門評価・分析・解析部会ニュースレターズ, No.16, 10-11 (2005)

当所の沿革, 無機分析系研究室の歴史と現在の組織について紹介し, オーソドックスな無機分析化学および水溶液化学に立脚して展開している工業材料 (主に金属材料) の化学計測手法の開発と標準化の研究という, 現在進めている研究課題について解説した。更に産学官連携実績について事例を示した。

無機廃棄物を用いた建材用結晶化ガラスの展開

田中 実 (都産技研)

NEW GLASS, 21, 1, 9-14 (2006)

無機系廃棄物の排出が, 環境負荷の観点で深刻な社会問題となっている。その対策のひとつとして, セラミックス製品の原料としてリユースやリサイクルが緊急に求められている。CaO-Al₂O₃-SiO₂系の結晶化ガラスは建材として有望であると考えられており, 体積結晶化により無機系廃棄物を用いたこの系の結晶化ガラスの作製技術の開発研究を行ったことを解説した。

水質分析用機器はどこまで進化したか イオンクロマトグラフィーによる水質分析

野々村誠 (都産技研)

工業用水, 559号, p20-33 (2005)

イオンクロマトグラフィー (IC) は, 簡便で, 水中の陽・陰イオンを同時分析できることから, 飲料水, 河川水, 超純水, 酸性雨などの分析に用いられており, また, JISを始め, 各種の公定分析方法に採用されている。IC法の水質分析への適用例と最近の進歩状況についてまとめた。

放射線化学反応の生成物分析とクロマトグラフ法

中川清子 (都産技研)

放射線化学のすすめ, p183-184

放射線を照射した時に最終的にどのような化合物が生成したかを調べる一般的な方法が, クロマトグラフ法である。クロマトグラフで分離された各成分の定量をするために, 検出器として質量分析計を使用すると, 未知の成分も同定

することが可能である。反応物及び生成物の吸収線量に対する変化量から、放射線化学反応のG値が得られ、生成物を同定することにより、反応機構の推測が可能となる。

廃棄物処理と有害物処理

中川清子（都産技研）

放射線化学のすすめ, p99-100

放射線化学反応は、排煙や下水汚泥などの廃棄物の処理、ポリ塩化ビフェニル（PCB）、トリクロロエチレン、フロン・ハロン類、ダイオキシン類など、有害物質とされる有機ハロゲン化合物の無害化に利用されている。これらは、放射線照射で生成するOHラジカルや電子などの活性種との反応によって有機物が分解されることを応用したものである。

地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター

研究報告 編集委員会

委員長 吉田裕道

委員 吉野 学 坂巻佳壽美 佐藤健二 山本 真

事務局 小山元子 長嶋清之 塚本利夫 長井克年

新井英喜

表紙デザイン 藤田 茂

登録番号 (西) 2

地方独立行政法人
東京都立産業技術研究センター
研究報告 第1号

平成19年2月21日発行

発行 地方独立行政法人
東京都立産業技術研究センター
〒115-8586 東京都北区西が丘 3-13-10
TEL (03)3909-2151 (代表)
FAX (03)3909-2590
URL <http://www.iri-tokyo.jp/>

印刷会社 株式会社 ミ ッ ク
〒160-0023 東京都新宿区西新宿 8-2-20
TEL (03)3363-2741

※ 本研究報告から転載する場合には、前もって産技研に連絡の上、
了承を得てください。本研究報告の内容は、ホームページからも
PDF ファイルとして提供しております。



古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています
石油系溶剤を含まないインキを使用しています

研究報告 第1号
平成18年