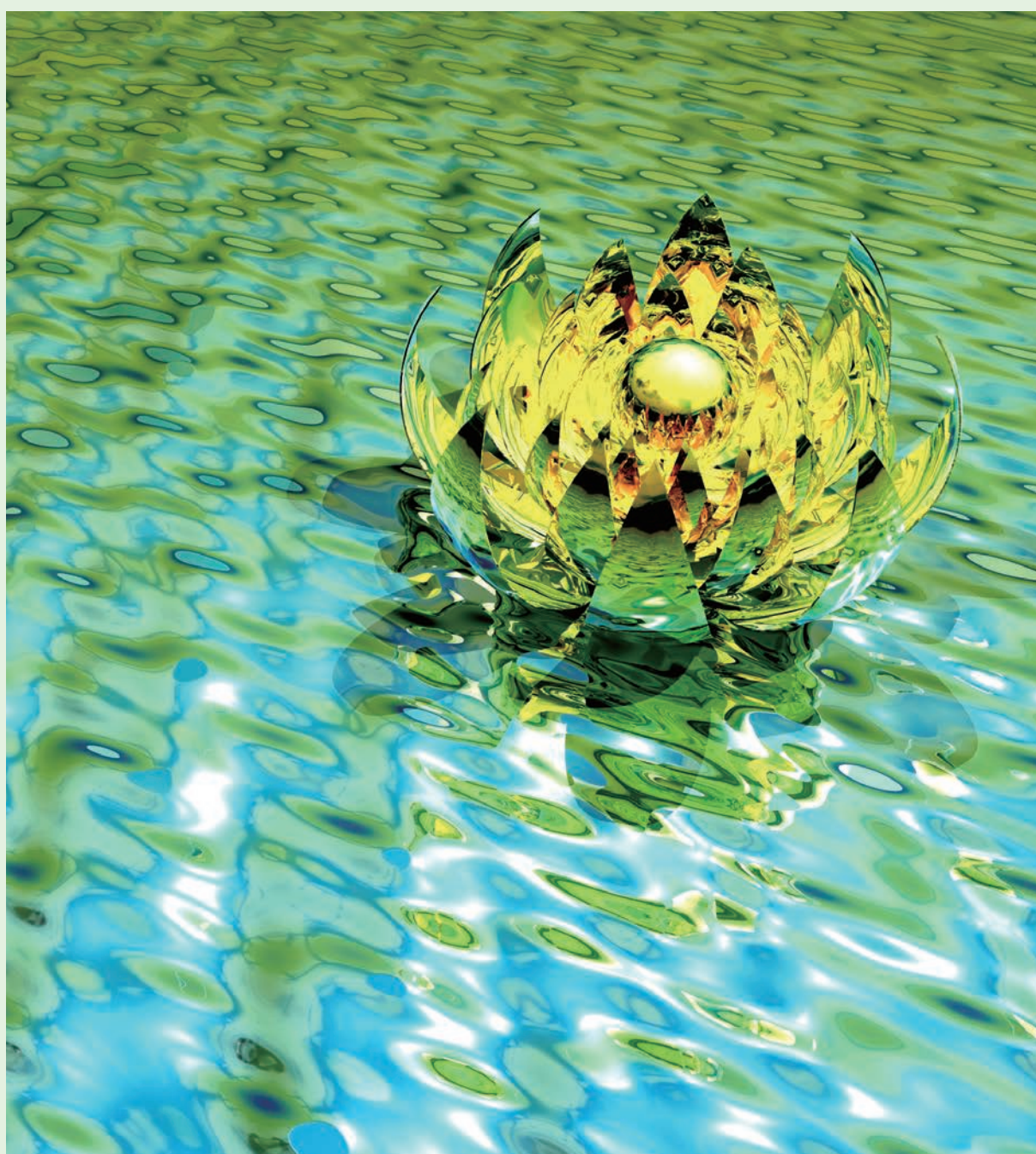


ISSN1881-8676
CODEN:KHCDBB

研究報告

第11号(2016)

Bulletin of Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute No.11



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11号
平成28年

目次

論文

運搬ロボットの安全性強化と開発

益田 俊樹, 佐々木 智典, 森田 裕介, 村上 真之, 坂下 和広 2

RTミドルウェアによる移動ロボットのナビゲーションフレームワークの構築

佐々木 智典, 中庄 貴之, 塩沢 恵子, 坂下 和広
村上 真之, 益田 俊樹, 森田 裕介, 小林 祐介 6

直撃雷用SPD分離器構成方法の検討

黒澤 大樹 10

絞り加工における摩擦力の評価方法

中村 健太, 水垣 裕介 14

クエン酸ニッケルめっきにおける水素発生反応の抑制機構

土井 正 18

剪断応力を用いた配向コラーゲン線維ゲル製造のための要件

畑山 博哉, 柚木 俊二, 海老澤 瑞枝, 大藪 淑美, 近藤 英司, 安田 和則 22

らせん構造の変性 - 構造回復現象を利用したコラーゲンゲルマトリックス高強度化技術

大藪 淑美, 畑山 博哉, 井田 昌孝, 柚木 俊二, 平岡 陽介 27

ゲル化温度が向上したゼラチンを保護材として用いた細胞シート輸送システム

大藪 淑美, 井田 昌孝, 畑山 博哉, 柚木 俊二, 平岡 陽介 32

サポートベクター回帰による多次元非線形センサの出力推定

村上 知里, 金田 泰昌 36

3次元画像からの空隙測定方法の開発	大平 倫宏, 富山 真一	40
粉末焼結型AM技術における3Dデータ補正による寸法精度向上	小林 隆一, 小金井 誠司, 山内 友貴	44
金属粉末積層造形におけるモデル形状に対する条件データベースの構築	藤巻 研吾, 横山 幸雄, 小金井 誠司, 千葉 浩行, 大久保 智	48
燃料電池用中空シェル状メタルフリー窒素ドーパカーボン触媒の開発	立花 直樹, 池田 紗織, 湯川 泰之, 川口 雅弘	52
構造解析を利用したコンセプトデザイン	上野 明也, 角坂 麗子, 濱野 智子	57
バナナ繊維を用いた金属イオン捕集材の合成とレアメタルイオンの吸着特性	梶山 哲人, 井上 潤, 吉野 徹	63
複数クロック動作時における高調波ノイズ源識別モジュールの開発	佐野 宏靖, 佐々木 秀勝	67
促進酸化法による綿布不純物分解プロセスの開発	榎本 一郎, 中川 清子	71
高強度繊維不織布を用いた防護材料の開発	榎本 一郎, 長尾 梨紗	75
金属繊維を用いた固体酸化物形燃料電池用集電材の開発	窪寺 健吾, 峯 英一, 樋口 明久, 山本 悦子, 岡村 秀基	79
ノート		
麻繊維/ポリアミド11複合材料の曲げ特性に及ぼす溶融混練の影響	山中 寿行, 梶山 哲人, 西谷 要介	86
筋電と加速度センサを用いた手腕の動作識別の検討	志水 匠, 福司 達郎	88

電力変動からの操作機器推定アルゴリズム	武田 有志, 後濱 龍太, 岡野 宏	90
非破壊検査装置のための放射線検出器の開発	小宮 一毅, 藤原 康平, 小林 丈士	92
オシロスコープへ接続するIEEE802.11ad用ダウンコンバータの開発	藤原 康平, 浮田 潤一, 本城 義和, 小林 丈士	94
アークアシストグロー放電を利用した低炭素鋼のプラズマ窒化処理	中村 勲	96
耐水通気薄膜の音響透過特性の解析	神田 浩一, 服部 遊	98
メカニカルシール用多結晶ダイヤモンド膜の成長速度と摩擦摩耗特性	長坂 浩志, 中村 勲	100
亜鉛めっき用クロムフリー化成皮膜形成に関する検討	浦崎 香織里, 土井 正, 桑原 聡士, 寺西 義一, 竹村 昌太	102
セルロースナノファイバーとセルロース誘導体による酸性紙の強化	村井 まどか, 木下 稔夫, 青木 繁夫	104
担子菌およびイオン液体を併用した高効率セルロース抽出法の開発	濱野 智子, 飯田 孝彦, 小沼 ルミ, 瓦田 研介	106
バイオルミネッセンス法による腐朽木材中の担子菌の検出	飯田 孝彦, 小沼 ルミ, 浜野 智子, 田中 真美, 瓦田 研介	108
TMAH溶解法を用いたLiNbO ₃ 前駆体溶液の作製方法	紋川 亮, 藤井 恭子, 中川 朋恵, 瀧本 悠貴, 月精 智子	110
金属ナノ粒子の高速電磁界解析	山口 隆志, 海老澤 瑞枝, 寺西 義一, 磯田 和貴	112

天然繊維の有機導電加工と活用	添田 心, 古田 博一, 池田 善光	114
低エネルギー光照射によるナノ粒子の凝集制御	海老澤 瑞枝, 山口 隆志, 寺西 義一, 磯田 和貴	116
有機薄膜太陽電池用の新規アクセプター材料開発	小汲 佳祐, 松尾 豊	118
π 共役系分子と無機系量子ドットの機能性複合体の開発	藤巻 康人, 渡辺 洋人, 染川 正一, 林 孝星	120
透過電子顕微鏡によるNbドーパTiO ₂ 透明導電膜の膜内構造観察	小川 大輔, 中尾 祥一郎, 森河 和雄, 廣瀬 靖, 長谷川 哲也	122
粉末焼結型AMによる造形品の機械的性質と異方性材料モデルについて	木暮 尊志, 山内 友貴, 山中 寿行	124
超音波疲労試験機を用いたねじ締結体のギガサイクル軸力負荷試験法	櫻庭 健一郎, 新垣 翔	126
DLC膜の二層化による摩擦特性への影響	徳田 祐樹, 川口 雅弘	128
X線CT装置を用いた寸法測定評価	竹澤 勉, 樋口 英一, 中西 正一, 紋川 亮, 上本 道久	130
バナナ繊維のセシウムおよびストロンチウムイオン捕集特性	梶山 哲人	132
CVDダイヤモンド膜の共擦り研磨法の評価	平野 康之, 中村 健太, 藤巻 研吾, 春日井 雅登, 前場 宜, 林 佑樹	134
新規バイオポリエステル合成系構築の検討	渡辺 世利子, 井上 潤, 菊池 有加, 木下 健司, 山中 寿行	136

環境低負荷型のめっき皮膜の開発（第二報）

水元 和成, 逸見 英一, 平井 和彦, 池田 紗織, 浦崎 香織里
竹村 昌太, 山岡 英彦, 大川原 敏夫 138

汚染ガスと光による複合試験

岡田 明子, 小柴 多佳子 140

光硬化性エポキシ樹脂AMの塗装によるカラーモデル作製

小野澤 明良, 峯 英一, 村井 まどか, 木下 稔夫, 石堂 均 142

外部発表一覧

論文	147
口頭発表	152
ポスター発表	162
総説	170

BULLETIN OF TOKYO METROPOLITAN
INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

NO.11 2016

Papers

- Development and safety enhancement of a carrier robot
Toshiki Masuda, Akinori Sasaki, Yusuke Morita, Masayuki Murakami, Kazuhiro Sakashita 2
- Building a mobile robot navigation framework with RT-middleware
Akinori Sasaki, Takayuki Nakasho, Keiko Shiozawa, Kazuhiro Sakashita,
Masayuki Murakami, Toshiki Masuda, Yusuke Morita, Yusuke Kobayashi 6
- A study of the SPD separator configuration method for direct lightning strikes
Taiju Kurosawa 10
- Evaluation method of the friction force in deep drawing
Kenta Nakamura, Yusuke Mizugaki 14
- Inhibition mechanism of hydrogen evolution reaction in the nickel citrate electroplating
Tadashi Doi 18
- Required conditions for the fabrication of collagen gels comprising aligned collagen fibrils using shear stress
Hirosuke Hatayama, Shunji Yunoki, Mizue Ebisawa,
Yoshimi Ohyabu, Eiji Kondo, Kazunori Yasuda 22
- Three-dimensional cell culture using fabrication of high-density collagen fibril matrix gels by renaturation of triple-helix collagen from gelatin
Yoshimi Ohyabu, Hirosuke Hatayama, Masataka Ida, Shunji Yunoki, Yosuke Hiraoka 27
- Cell-sheet transportation system using a gelatin with improved gelation temperature as a cell protection material
Yoshimi Ohyabu, Masataka Ida, Hirosuke Hatayama, Shunji Yunoki, Yosuke Hiraoka 32

Output estimation for multi-dimensional nonlinear sensors using support vector regression	Chisato Murakami, Yasuaki Kaneda	36
Development of a void measuring method from 3D images	Norihiro Ohira, Shinichi Tomiyama	40
Accuracy improvement by correcting 3D data in laser sintering AM technologies	Ryuichi Kobayashi, Seiji Koganei, Yuki Yamauchi	44
Construction of condition database for model shapes used in metal additive manufacturing	Kengo Fujimaki, Yokoyama Yukio, Koganei Seiji, Chiba Hiroyuki, Okubo Satoshi	48
Nitrogen-doped hollow carbon nanoparticles as oxygen reduction electrocatalysts for fuel cells	Naoki Tachibana, Saori Ikeda, Yasuyuki Yukawa, Masahiro Kawaguchi	52
Design concept using structural analysis	Akinari Ueno, Reiko Kakusaka, Tomoko Hamano	57
Synthesis of a metal ion adsorbent using banana fibers and its rare metal ions adsorption properties	Tetsuto Kajiyama, Jun Inoue, Toru Yoshino	63
Development of a harmonic noise source identification module in multiple clock operation	Hiroyasu Sano, Hidekatsu Sasaki	67
Development of a cotton fabrics impurities decomposition process using the advanced oxidation method	Ichiro Enomoto, Seiko Nakagawa	71
Development of protective materials using a high-strength fiber non-woven fabric	Ichiro Enomoto, Risa Nagao	75
Development of a metal current collector for SOFC using metal fibers	Kengo Kubotera, Eiichi Mine, Akihisa Higuchi, Etsuko Yamamoto, Hideki Okamura	79

Notes

Influence of melt mixing on the bending properties of hemp fiber / polyamide 11 composites Toshiyuki Yamanaka, Tetsuto Kajiyama, Yosuke Nishitani	86
Hand motion recognition using EMG and acceleration sensors Takumi Shimizu, Tatsuro Fukushi	88
Algorithm to estimate the operating equipments by power fluctuation analysis Yuji Takeda, Ryuta Atohama, Hiroshi Okano	90
Development of radiation detectors for non-destructive test equipment Kazuki Komiya, Kohei Fujiwara, Takeshi Kobayashi	92
Development of an IEEE802.11ad down-converter to connect to an oscilloscope Kohei Fujiwara, Junichi Ukita, Yoshikazu Honjo, Takeshi Kobayashi	94
Plasma nitriding of low carbon steel using arc assisted glow discharge Isao Nakamura	96
Analysis of sound transmission characteristics of waterproof ventilation film Koichi Kanda, Asobu Hattori	98
Growth rate and tribological properties of polycrystalline diamond films for mechanical seal Hiroshi Nagasaka, Isao Nakamura	100
Study regarding the formation of a chrome free conversion coating on zinc plating Kaori Urasaki, Tadashi Doi, Satoshi Kuwahara, Yoshikazu Teranishi, Shota Takemura	102
Reinforcement of acid paper with cellulose nanofibers and cellulose derivatives Madoka Murai, Toshio Kinoshita, Shigeo Aoki	104
Development of high-efficiency cellulose extraction methods using basidiomycetes and ionic liquid Tomoko Hamano, Takahiko Iida, Rumi Konuma, Kensuke Kawarada	106
Detection of basidiomycetes in decayed wood specimens using bioluminescence assay Takahiko Iida, Rumi Konuma, Tomoko Hamano, Mami Tanaka, Kensuke Kawarada	108

Preparation of LiNbO ₃ precursor solution using TMAH dissolution method	
Akira Monkawa, Kyoko Fujii, Tomoe Nakagawa, Yuki Takimoto, Tomoko Gessei	110
High speed electromagnetic analysis of metal nano particles	
Takashi Yamaguchi, Mizue Ebisawa, Yoshikazu Teranishi, Kazuki Isoda	112
Organic conductive processing and use of natural fibers	
Shin Soeda, Hirokazu Furuta, Yoshimitsu Ikeda	114
Aggregation control of nanoparticles by low-energy light irradiation	
Mizue Ebisawa, Takashi Yamaguchi, Yoshikazu Teranishi, Kazutaka Isoda	116
Development of new acceptor materials for organic solar cells	
Keisuke Ogumi, Yutaka Matsuo	118
Development of functional composites using inorganic quantum dots and π -conjugate molecules	
Yasuto Fujimaki, Hiroto Watanabe, Shouichi Somekawa, Kosei Hayashi	120
Microstructural analysis of Nb-doped anatase TiO ₂ transparent conductive films by transmission electron microscope	
Daisuke Ogawa, Shoichiro Nakao, Kazuo Morikawa, Yasushi Hirose, Tetsuya Hasegawa	122
Anisotropic material model and mechanical properties of polyamide parts built by laser sintering	
Takashi Kigure, Yuki Yamauchi, Toshiuki Yamanaka	124
Giga-cycle axial load test method of bolted joints using ultrasonic fatigue testing machine	
Kenichiro Sakuraba, Sho Niigaki	126
Effect of bi-layered process on friction properties of DLC films	
Yuuki Tokuta, Masahiro Kawaguchi	128
Evaluation of size measurement using X-ray computed tomography (CT) instrument	
Tsutomu Takezawa, Eiichi Higuchi, Shouichi Nakanishi, Akira Monkawa, Michihisa Uemoto	130
Cesium and strontium ion adsorption properties of a banana fiber	
Tetsuto Kajiyama	132

Evaluation of mutual abrasion polishing method for CVD diamond films	
Yasuyuki Hirano, Kenta Nakamura, Kengo Fujimaki, Masato Kasugai, Noburu Maeba, Yuki Hayashi	134
Study on the construction of a synthesis system for novel biopolyesters	
Yoriko Watanabe, Jun Inoue, Yuka Kikuchi, Kenji Kinoshita, Toshiyuki Yamanaka	136
Development of low environmental load Electroplating (Secand report)	
Kazunari Mizumoto, Eiiti Henmi, Kazuhiko Hirai, Saori Ikeda, Kaori Urasaki, Shohta Takemura, Hidehiko Yamaoka, Toshio Ookawara	138
Composite tests using pollution gases and light	
Akiko Okada, Takako Koshiba	140
Color model production by applying a photosetting epoxy resin AM	
Akiyoshi Onozawa, Eiichi Mine, Madoka Murai, Toshio Kinoshita, Hitoshi Ishido	142
Abstracts other published papers and presented at society meeting	
Papers	147
Presentations	152
Poster	162
Review	170

論文

論文

運搬ロボットの安全性強化と開発

益田 俊樹^{*1)} 佐々木 智典^{*1)} 森田 裕介^{*1)} 村上 真之^{*1)} 坂下 和広^{*1)}

Development and safety enhancement of a carrier robot

Toshiki Masuda^{*1)}, Akinori Sasaki^{*1)}, Yusuke Morita^{*1)}, Masayuki Murakami^{*1)}, Kazuhiro Sakashita^{*1)}

Japan has problems with a declining birthrate and aging population and demand for life support robots has increased. We have been conducting research and development on a “carrier robot” using a human tracking function and we have managed to develop a carrier robot capable of carrying a 100kg load and overcoming steps with a height of 50 millimeters and slopes with an inclination of 10 degrees. In this study, we will demonstrate the safety enhancement of the carrier robot through experiments to reduce the impact of collisions using a bumper sensor and control the deceleration using a laser range finder.

キーワード: 運搬, ロボット, 安全性, LRF

Keywords: Carrier, Robot, Safety, Laser Range Finder

1. はじめに

産業には、農業、林業、水産業等の第一次産業、製造業、建設業、工業生産等の第二次産業、運輸業やサービス業などの第三次産業まで様々な産業が存在する。日本の問題として、介護福祉も同様であるが、これらの産業の中で「運搬」という作業が共通している。農業であれば、農作物の運搬、林業であれば、木々の運搬、水産業であれば、海産物の運搬、製造業や建設業も資材や製品の運搬、サービス業である介護福祉であっても人の移乗や物資の運搬等が考えられる。しかしながら、運搬を支援するロボットは少ない。実際、屋内の病院で薬品を運ぶ自律型のロボットは、開発中を含め存在している⁽¹⁾が、屋外となるとまったく存在しない。この背景には、ロボットの安全性不足や道路交通法等の規制が考えられる。2014 年 2 月に安全規格「ISO:13482: ロボットおよび、ロボティックデバイス - 生活支援ロボットの安全要求事項」が発行されたが、すべてのロボットに当てはまる訳ではない。

これまで、本研究では、100 kg の運搬や 50 mm, 10 度の不整地踏破が可能な運搬ロボットを開発してきた。また、人追従制御を搭載し、施設において実験を行ってきた⁽²⁾。しかしながら、実際に施設に導入するには、ロボットの基本的な仕様、安全性において性能は満たされていない。

そこで、本研究の最終目的は、様々な産業において共通で必要な「運搬」という作業をあまり開発されていない「屋外」対応で、導入しやすいように「半自律的」な「運搬支援ロボット」を実現することである。本研究では、まず、前回開発した運搬ロボットの施設実験から必要な安全

性を述べる。また、その安全性における衝突リスクを軽減させるために、バンパーセンサを搭載し、衝突したら停止する機能や距離センサを搭載し、対象物の距離による減速停止機能を追加する。また、施設内のドアを通過可能なサイズまでロボットの小型化を図る。

2. 運搬ロボットに必要な安全性

図 1 に前回開発した運搬ロボットを用いて、施設実験を行った様子を示す。①駐車場、②廊下、③ドア、④エレベーター付近の実験の様子を示し、各実験により得られた結果を表 1 に示す。表 1 から対処法をまとめると、

1. ロボットの小型化
2. 衝撃の軽減化
3. センサによる検知
4. 衝撃の回避手法の必要性
5. 手動制御
6. 非常停止による電源停止

が挙げられている。1 については、ドアや人との衝突を考えると、前回のロボットのサイズ 1000×1000 mm では、サイズが大きく、ドアを両開きにしないと通過できない。また、小型化することによって軽量化され、衝突力も小さくなることから、有効だと考えた。今回は、機構部品として、バイクの部品を使用することで、運搬の機能を満たす最小のサイズとした。これらについては、3. 1 節で述べる。また 2 の衝撃の軽減化については、家電ロボットや産業機械を例とすると、家庭用掃除機の iRobot 社の Roomba⁽³⁾は、障害物感知用の距離センサとして赤外線センサと衝撃緩和用のバンパーセンサ、業務用掃除機の FIGLA のエフロボ⁽⁴⁾は超音波センサとバンパーセンサ、明電舎の無人搬送車⁽⁵⁾は、レーザーレンジファインダー (LRF) とバンパーセンサを搭載し

事業名 平成 26 年度 基盤研究

^{*1)} ロボット事業推進部 ロボット開発センター



図1. 前回の施設実験の様子

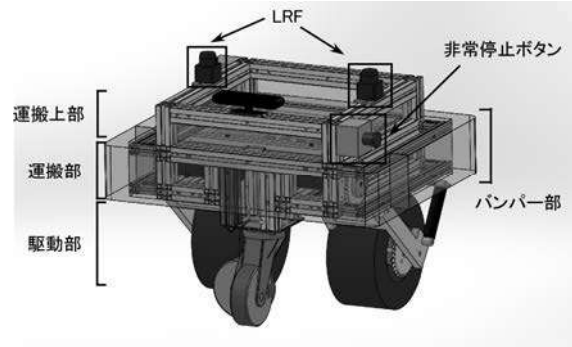


図2. 運搬ロボット(CAD)

表1. 施設実験による懸念事項，影響，対処法について

実験場所	懸念事項	影響	対処法
駐車場	段差	段差の踏破 人認識可否	問題なし 問題なし
	ドア	衝突	小型化 衝突回避
	壁	擦る	センサ検知
	人	衝突	衝撃軽減化 センサ検知 衝突回避
廊下	壁	擦る	センサ検知
	人	衝突	衝撃軽減化 センサ検知 衝突回避
ドア	ドア	衝突	小型化 衝突回避
	人	衝突	センサ検知 衝撃軽減化 衝突回避
エレベータ	エレベータドア	衝突	小型化 衝突回避
	エレベータ内	暴走 人認識解除	非常停止 手動制御
	人	衝突	センサ検知 衝撃軽減化 衝突回避
全体	夜	センサ認識	問題なし

ている。これらの実用例から、衝撃の軽減化について、バンパーセンサを用いることが最低限必要である。また、3についても上記と同様で、何かしらの距離センサが有効だと考えられる。4については、産業用機械では、迂回するなどの回避ではなく停止によって回避している。また、人追従をする上で人の後を付いていきながら、迂回によって回避してしまうと人を見失う可能性があるため、今回は、避けるなどの回避行動ではなく、停止することによって衝突を回避することとした。これらについては、3.2節で述べる。

3. 運搬ロボットの開発と実験

3.1 運搬ロボットの小型化軽量化 図2に本研究で再設計した運搬ロボットの全体図を示す。アクチュエータやプーリー、チェーン、アルミフレームで構成されている駆動部、制御用PCやモータドライバー等の回路、フレーム等で構成されている運搬部、運搬物や緊急停止ボタン、距離センサ、フレーム等で構成されている運搬上部、バンパーセンサやフレームで構成されているバンパー部と分けて設計を行った。それぞれのパートについて、説明する。

駆動部について、従来の運搬ロボットから小型化、軽量化をするために、まず、タイヤのサイズを従来の8インチから6インチに変更した。また、駆動用モータは、Maxon社製のRE50のギア比を21:1に小さく変更したことによって、モータ全体の長さが短くなり、横幅が縮まった。サスペンションについては、バイク用から自転車用のものを流用することによって、長さが短くなった。また、従来のロボットは、モータとタイヤにあるスプロケットが水平に搭載されていたが、今回は、小型化するために、斜めに取り付けた。また、リアフォークについては、前回は、左右対称のものがなく、モータのエンコーダ部分が剥き出しであり、衝突時に危険であったが、左右対称のリアフォークを製作したため、エンコーダ部分が接触して故障する可能性が低くなった。

運搬部については、駆動部のサイズが小さくなったことによって、運搬物を載せられるスペースは、500mm²となった。また、制御端末をIntel社製のNUC(515RYK)にしたことによって、アルミフレームの厚み40mm内に納まり、その他の制御回路、モータドライバー、電源ボードが中央の亚克力板内に納まった。キャスターや駆動部の取り付けのために、10本の支柱によって支えるような設計にした。

運搬上部については、人追従用のHokuyo社製のLRFの型番URG-04LX-UG01を2つ搭載した。また、安全面を考慮して非常停止ボタンを正面、背面に立って常に右手で押せるように側面に搭載した。

バンパー部は、次節で述べるが、実験では、エッジスイッチを使用した。結果的に衝撃を緩和させるためにクッション性があるバンパーセンサを使用した。このクッショ

ンの内部にテープスイッチが入っており, ある程度の力で押すと停止の信号が伝達される仕組みである。このセンサが運搬部や駆動部に取り付け可能なようにユキ技研製の 25 タイプのアルミフレームを使用した。

これらの設計を基に組み立てた実機を図 3 に示す。全体としては, これらに加えて, シシク社製キャスターが搭載されており, 今回は, スペースの問題があったため, キャスターを 1 つとした。バンパー無しの全体のサイズとしては, 横幅 500 mm, 奥行き 500 mm, 高さ 554 mm, 重量 50 kg となり, 前回の運搬ロボットは, 横幅 780 mm, 奥行き 860 mm, 高さ 890 mm, 重量 104 kg であったので, サイズも重量に関しては, 半分以下程度となり, 小型化, 軽量化が十分に図れた。

3.2 安全性の強化 2章で述べたように, 衝撃の軽減化として, バンパーセンサを用いることが多い。バンパーとしては, iRobot 社のルンバやソフトバンク社の Pepper のようなプラスチック製の外殻が押されるとスイッチが作動し, 停止するようなものもあるが, 今回は, 東京センサ社製のエッジスイッチによるバンパーセンサを採用した。制御用のプログラムが起動し, ある程度の力が加わってバンパーが作動すると, プログラムが停止する。そして, ソフトウェア上で解除し, プログラムを再スタートすると正常に戻るといった流れである。対物実験として, 顕著に反応しやすい壁の角を選び実験を行った。その実験模様を図 4 に示す。一定の速度で前進し, 壁に衝突する様子がわかる。図 5 にバンパーセンサのアナログ値の出力値を示す。バンパーが壁に接触し, アナログ値が 100 以上の値を出力すると, 停止するようにプログラムを組んでいる。また, 今回は, ソフトウェアによって停止, 解除を行う流れであるが, 今後は, バンパーセンサが作動したら, 駆動源を遮断する流れとする方が, 安全性が高まる。

次に, LRF を用いた減速停止制御について述べる。LRF は, Hokuyo 社製の URG-04LX-UG01 を使用した。主な仕様としては, 測距距離は, 0.02~5.60 m であり, 角度範囲は, 240 度, 測距精度は 0.06~1 m では, ± 30 mm, 1~4 m では, 距離の 3% である。この LRF を運搬ロボットの前方に 2 つ搭載した。減速停止制御の流れは, 手動制御のコントローラや人追従等で通常走行中に, 障害物を検出した場合に, 減速を 2 段階とし, 500 mm になると減速 1, 300 mm になると減速 2, 100 mm で停止である。LabVIEW の LRF 入出力プログラムからシェア変数と呼ばれる変数を用いて, 制御プログラムに LRF の数値データを読み込み, その値がある閾値以上であれば, 減速する。今回は, 左右に搭載しているので, 左右の値のどちらかが閾値以上であれば, 減速するようにした。

次に, LRF を用いた減速停止制御による実験を壁に対して行った。一定速度でロボットが壁に前進していき, LRF の距離に応じて 2 段階で速度が減速し, 最終的には, 停止するようなプログラムを組んだ。壁に接近するとロボットが減速し, 停止する様子が見られた。その模様を図 6, ロボ

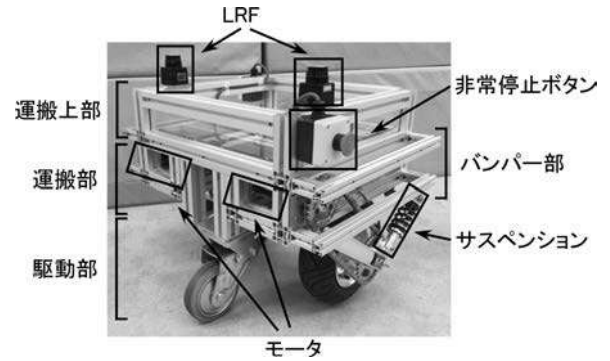


図 3. 運搬ロボット (実機)

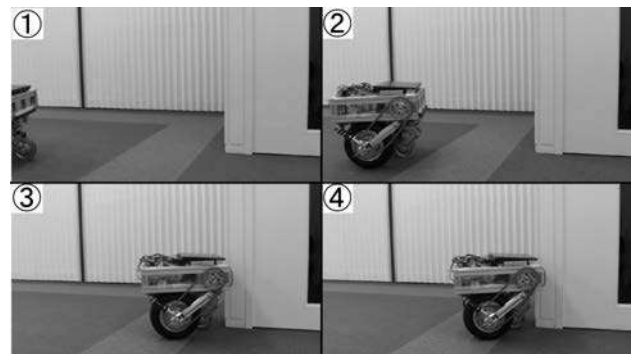


図 4. バンパーセンサによる衝突停止実験

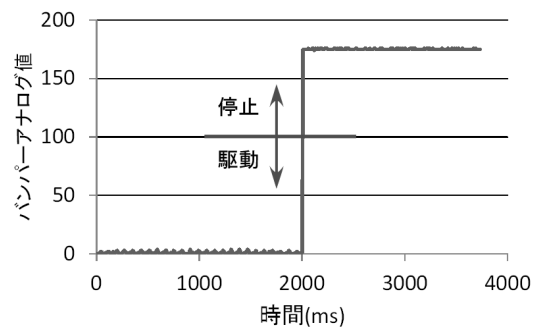


図 5. バンパーセンサの出力値

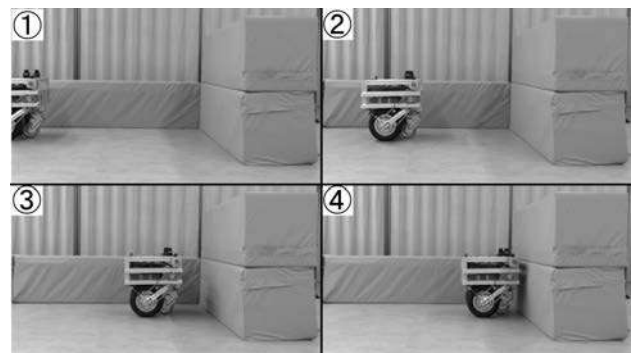


図 6. LRF による減速停止制御実験

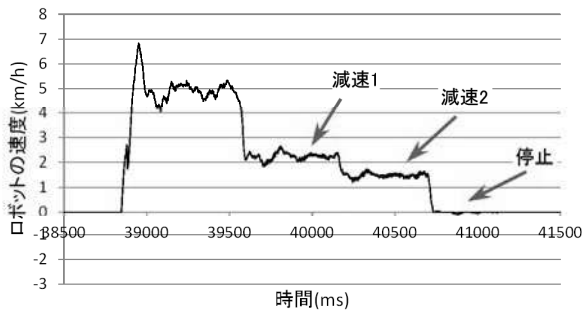


図 7. LRF 減速停止制御の速度出力結果

ットの速度の出力値結果を図 7 に示す。この図から、一定速度 5 km/h (1.38 m/s) で前進し、LRF の距離の値が 700 mm になると速度が 2.4 km/h (0.66 m/s)、300 mm 以内になると 1.6 km/h (0.44 m/s) となり、停止する結果が示されている。この結果をみると、初速がオーバーシュートしているため、ゲイン値を調整する必要があることもわかった。最後に、クラッシュパッドや椅子を使用して施設を模擬した実験を行った様子を図 8 に示す。図 8 の左側は、ロボットの右側に搭載された LRF が感知した点群データの表示であり、右側が実験の様子である。①や②をみると、ロボットの右側にある壁の角を検知していることがわかる。また、⑦でも壁が検知されているが、撮影用カメラ付近にある壁を検知している様子が見られた。これらの実験により設定した距離であれば、適切に減速を行うことがわかった。

4. まとめ

1 章では、産業から運搬ロボットの必要性や背景を述べ、これまでの開発や目的について述べた。2 章では、施設実験により運搬ロボットに必要な安全性について、1. ロボットの小型化、2. 衝撃の軽減化、3. センサによる検知、4. 衝撃の回避手法の必要性、5. 手動制御、6. 非常停止による電源停止が必要であることを述べた。また、家庭用掃除機や業務用掃除機、無人搬送車の例からセンサの 2 重化についての例を述べ、バンパーセンサと距離センサが必要であることを述べた。3 章の 3.1 では、運搬ロボットの小型化軽量化について述べた。その中で全体の設計図から 4 つの部に分けてそれぞれの機能や役割について述べた。また、小型化、軽量化のために、モータ、サスペンション、タイヤなどを選定することによって、サイズも重量も半分程度になり、小型化、軽量化が図れた。3 章の 3.2 では、安全性の強化として、バンパーセンサや LRF を搭載し実機による実験を行った。バンパーセンサ搭載実験では、壁に衝突すると、ロボットが正常に停止することがわかった。また、LRF の搭載実験では、減速停止制御を実装し、3 段階に分けて、減速から停止するようにした。壁や椅子、施設を模擬したいくつかの実験により減速停止制御の有効性を示した。

今後は、クッションバンパーの実験や、施設実験等を行

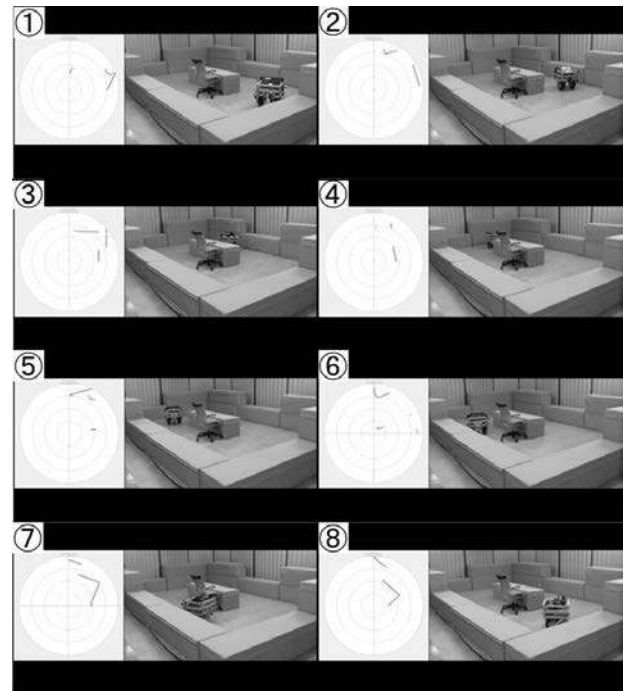


図 8. 施設を模擬した実機実験

い、都産技研での試験運用をしていきたい。次段階として屋外用の運搬ロボットを開発していく予定である。今回、安全性の評価として、バンパーセンサを用いたが、実際に人に衝突させることは、倫理的にも難しい上に、特に人の痛覚を評価するのは難しい。今後は、ロボットの安全性の研究⁽⁶⁾ や評価のための研究^{(7),(8)} を参考にし、荷重センサが組み込まれているダミー人形を用いて評価するなど、ロボットの安全性評価を行っていきたい。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 7 月 29 日再受付)

文 献

- (1) Panasonic, “病院内自律搬送ロボット HOSPI®の販売を開始”, <http://news.panasonic.com/press/news/official.data/data.dir/2013/10/jn131024-1/jn131024-1.html>(2013), (参照日2016年6月24日)
- (2) 益田俊樹, 佐々木智典, 森田裕介, 村上真之, 坂下和広, “人追従機能を用いた運搬ロボットの研究開発”, ロボティクスメカトロニクス講演会 2015 in Kyoto, No.15-2, p.98(2015)
- (3) アイロボット・コーポレーション, “最新モデル発売”, <https://www.irobot-jp.com/>(参照日 2016 年 6 月 24 日)
- (4) フィグラ株式会社, “ロボット部” <http://www.figla.co.jp/ft/robot/> (参照日 2016 年 6 月 24 日)
- (5) 株式会社明電舎, “AGV ナビ”, <http://agv.meidensha.co.jp/top/index.html>(参照日 2016 年 6 月 24 日)
- (6) DAIFUKU, “「エリア管理システム」を開発し、ISO 認証を取得”, http://www.daifuku.co.jp/dbps_data/_material/_DFK_Japan/ir/library/_res/pdf/20140217.pdf (参照日 2016 年 6 月 24 日)
- (7) 山田陽滋, 吹田和嗣, 今井孝二, 池田博康, 杉本旭, “痛覚耐性値に基づく安全な人間の接触検出および停止機能を有するロボットシステム”, 日本機械学会論文集(C 編), 63 巻, 614 号, pp.232-237(1997-10)
- (8) 齋藤剛, 池田博康, “人間協調型ロボットの機械的刺激に対する人体痛覚耐性限界の測定” 産業安全研究所特別研究報告, NIIS-SRR-NO.33(2005)

論文

RT ミドルウェアによる移動ロボットの
ナビゲーションフレームワークの構築

佐々木 智典^{*1)} 中庄 貴之^{*2)} 塩沢 恵子^{*2)} 坂下 和広^{*1)}
 村上 真之^{*1)} 益田 俊樹^{*1)} 森田 裕介^{*1)} 小林 祐介^{*1)}

Building a mobile robot navigation framework with RT-middleware

Akinori Sasaki^{*1)}, Takayuki Nakasho^{*2)}, Keiko Shiozawa^{*2)}, Kazuhiro Sakashita^{*1)},
 Masayuki Murakami^{*1)}, Toshiki Masuda^{*1)}, Yusuke Morita^{*1)}, Yusuke Kobayashi^{*1)}

This paper describes the development of a navigation framework for mobile robots. The navigation framework is designed for a mobile robot base developed in TIRI. The framework is based on RT-middleware, which allows developers to make software components interoperable among various computing platforms. Such interoperability makes it easy to perform prototyping related to service robot applications.

キーワード: 移動ロボット, ナビゲーション, RT ミドルウェア

Keywords: Mobile robots, Navigation, RT-middleware

1. はじめに

本稿では移動ロボットのナビゲーションフレームワークの構築について述べる。

いわゆるサービスロボットあるいは生活支援ロボット等に分類されるロボットには、家電製品の延長にある掃除ロボットのように、市場を確立しつつある製品もある。しかし、製造工程の自動化に利用されている産業用ロボットに比べて、広く普及しているとは言い難い段階にある。DARPA Urban Challenge 等のロボティクス関連研究⁽¹⁾から派生した自動運転車 (self-driving car) に見られるように、技術的に高度な自動化・自律化が達成可能となってきたが、一方、実際の事業として展開するに当たっては、開発・製造・運用コストと収益性の兼ね合いを含めて、妥当なレベルのサービス、製品を達成することは困難である。したがって、サービスロボットの開発にあたっては、ハードウェア、ソフトウェア、サービス運用等の様々なレベルで試行錯誤の過程を経ざるをえない。

このようなプロトタイプングの段階においては、開発の容易性が重要である。一方で、高度な自動化・自律性を達成しようとする場合、ハードウェア、ソフトウェアの規模も大きくなる。これを整理・整頓し、かつ多様な組み合わせでのプロトタイプングを実現するには、様々なレベルでのモジュール化やモジュール間の相互作用の仕組みが必要となる。

このようなモジュール化を実現するソフトウェア基盤として RT ミドルウェア⁽²⁾や ROS⁽³⁾が提案されており、様々なシステム構築が行われている。RT ミドルウェアや ROS の実装はオープンソースソフトウェアとして公開されており、これを基盤とするモジュールにも、オープンソースソフトウェアとして公開されているものがある。RT ミドルウェア、ROS のいずれもソフトウェアのモジュール化とモジュール間の連携を実現する仕組みとして類似した部分もあるが、その仕様や関連ツールなどを含めて様々な違いがある。本研究では、既存のモジュールを連携させることを考慮して、RT ミドルウェアの標準的実装である OpenRTM-aist を利用した。

本稿は以下のように構成される。第 2 章では、本稿で想定するナビゲーション (自律移動機能) の概説を示す。次に、第 3 章において開発したフレームワークにおけるハードウェアとソフトウェアの構成について述べ、第 4 章でその使用例を示す。最後に第 5 章において結論を述べる。

2. ロボットの自律移動の基本

移動ロボットを活用したサービス (例えば、道案内) を実現しようとする場合に、ロボットに自律移動の機能、すなわちナビゲーションが求められる^{(5),(6)}。

ロボットの自律的な移動を次のような段階に分けて考える。

- (1) 地図構築 (mapping)
- (2) 測位 (localization)
- (3) 経路計画 (path planning)
- (4) 経路追従制御 (path tracing)

事業名 平成 26 年度 共同研究

*1) ロボット開発セクター

*2) 株式会社 アドイン研究所

(1) 地図構築は、ロボットが移動する空間にある壁や柵などの静的な物体の配置のデータを準備する作業である。地図は手動で作成するか、あるいはロボットに搭載したセンサのデータから半自動的に作成する。

(2) 測位は、ロボットが環境（地図）の中でどこにいるかを自ら測定する処理である。屋外であれば GPS のような外部装置を利用する測位方法が使用可能であるが、ここではそのような装置を使わずに、ロボットに搭載したセンサのみで自己位置推定を行うものとする。自己位置推定は、センサデータや推定時点までの動作の系列を基に行う。

(3) 経路計画は現在位置から目標位置に至るまでの経路を決定する処理である。経路を決定する基準としては、壁などに衝突しないこと、経路全体の長さを短くすること（遠回りをしないこと）が挙げられる。このためには地図の情報が必要である。

(4) 経路追従制御は、計画した経路をたどるように機体運動の制御を行う過程である。これには時々刻々と変化するロボットの位置を測定しつつ、適宜、所定の経路をたどるように運動の方向を調節する。

2.1 地図構築 地図は、ロボットが移動する空間にある壁や柵などの静的な物体の配置のデータである。地図の具体的表現として、占有度格子地図（occupancy grid map）を利用する。占有度格子地図は空間の離散的な表現であり、2次元配列 $m[x, y]$ で表現される。ここで x, y は格子の座標とする。各格子につき、 $0 \leq m[x, y] \leq 1$ の範囲の値を割り当てる。この値を画素値に対応付けると、地図 $m[x, y]$ はグレースケール画像として表現される。

占有度格子地図 $m[x, y]$ を構築する方法としては、画像編集ソフトウェアなどを利用して、手動で作成する方法と、ロボットの搭載センサのデータから半自動的に構築する方法がある。後者は SLAM（Simultaneous Localization And Mapping）と総称される^{(5),(6)}。

2.2 測位 ロボットの運動を制御するには、その位置を測定する必要がある。自己位置推定は、ロボットに搭載したセンサデータを基に、地図座標系におけるロボットの位置を推定する問題である。本フレームワークでは確率統計に基づく自己位置推定手法である MCL（Monte-Carlo Localization）を使用する。

センサとして次の二つを利用する。一つはロボット機体の車輪回転角度を検出するロータリエンコーダである。もう一つは、赤外レーザにより周囲の物体への距離を測定するレーザレンジファインダ（laser range finder, LRF）である。例えば、LRF の一種である URG-04LX-UG01（北陽電機（株））は、100 msec に 1 回のスキャンごとに、240 deg の範囲の 682 点分の距離を測定する。

確率統計に基づく自己位置推定は、動作データ u_t および観測データ z_t の系列 ($u_{1:t} \equiv \{u_1, \dots, u_t\}$, $z_{1:t} \equiv \{z_1, \dots, z_t\}$), そして地図 m が与えられたときの現在位置（および

姿勢） x_t に関する事後確率分布 $p(x_t | z_{1:t}, u_{1:t}, m)$ を推定する問題として定式化される。動作データ u_t は、ロータリエンコーダのデータから、機体の機構に基づいて計算される。また、観測データ z_t として LRF のデータが使用される。

MCL においては事後確率分布 $p(x_t | z_{1:t}, u_{1:t}, m)$ を、標本（パーティクル）の集合によって表現する。MCL では時間の進行とともに、取得される動作データ u_t , 観測データ z_t を用いて、ベイズ則に基づく反復計算により、パーティクルの集合を更新する。その結果のパーティクルの集合が事後確率分布 $p(x_t | z_{1:t}, u_{1:t}, m)$ に対応しており、その期待値がロボットの推定位置として計算される。

2.3 経路計画 次にロボットの推定位置に基づいて、目標位置に至るまでの経路を計画する。この経路計画問題は、マルコフ決定過程として定式化される。この下で、障害物に衝突せず、かつ、目標地点までの距離がなるべく短くなるような経路について高い値を与える評価関数を用いる。これを最大化することにより経路を決定する問題を解く。単純化のため、距離として格子距離を採用するため、生成される経路は必ずしも直感的な最短経路とはならないが、経路追従制御において機構制約から運動学的に無理がないような運動を行うように制御することで対処する。

2.4 経路追従制御 次に計画した経路をたどるように機体運動の制御を行う（障害物がある場合には一時停止または回避を行う）。目標地点に到達することのみを目的とすると、所定の経路追従制御は必要とは限らない。例えば、反射運動的な方式として、障害物の検出と、瞬時・局地的な移動先決定を繰り返す方法がありうる（ただし、なるべく最終目標地点に近づくようなバイアスをつけて移動先を選択する）。しかしながら、道案内をさせるような応用においては所定の経路をたどることが求められる。

制御の目標値は、計画した経路、すなわち経路点の系列から決定する。一方、フィードバック量であるロボットの位置は自己位置推定によって与えられる。

3. ハードウェアおよびソフトウェアの構成

本章では開発したフレームワークのハードウェア及びソフトウェアの構成を示す。

3.1 ハードウェア構成 制御対象とするロボットのハードウェアは以下により構成される。

- (a) T型ロボットベース: 都産技研において開発
- (b) LRF: 北陽電機（株）SCIP2.0 規格に準拠の製品
- (c) 上位コントローラ: 例えばノート PC（OS は Ubuntu 14.04 LTS）
- (d) USB 接続ゲームパッド（HID 規格準拠製品）

T型ロボットベース以外はすべて市販品である。ゲームパッドは地図構築の際など、運用作業者による手動操作が必要となるときに利用する。

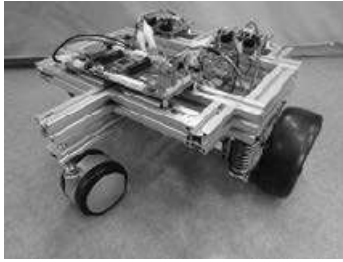


図 1. T 型ロボットベース

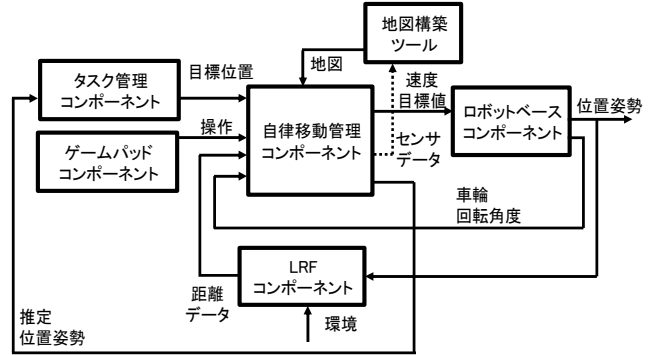


図 2. フレームワークのソフトウェアの構成

3.2 移動ロボット 本フレームワークで制御対象とする移動ロボットは都産技研において開発した T 型ロボットベースである (図 1)。この移動ロボットは 4 個の車輪を持ち、このうち二つが駆動輪、残り二つが受動輪である。二つの駆動輪は同一の軸まわりに回転するように配置され、それぞれ個別のモータにより駆動される。この機構では、二つの駆動輪を同速度で逆方向に駆動することでその場での旋回運動が可能である。

ロボットベースには二種類の基板が搭載されている。一つは制御基板であり、もうひとつはモータドライバ基板である。制御基板は PSoC (Programmable System-on-Chip, Cypress Semiconductor Corp.) を備え、ファームウェアを実行する。制御基板は二つのモータの回転速度の制御を行い、また、モータの回転方向および速度を検出するロータリエンコーダの信号処理も行う。

上位コントローラは、制御基板と USB 2.0 インタフェースにより接続される。上位コントローラは制御基板 (PSoC) に左右の車輪の回転速度制御の目標値を送信する。一方、制御基板に接続された各種センサのデータを受信する。センサデータにはロータリエンコーダのデータが含まれる。これは各駆動輪の回転角度に対応し、これを基にロボットの運動の推定、すなわちオドメトリの計算が可能である。

3.3 ソフトウェア構成 制御対象とするロボットのソフトウェアは以下により構成される。

- (a) ロボットベースと通信するコンポーネント
- (b) 自律移動を管理するコンポーネント
- (c) LRF のデータを取得するコンポーネント
- (d) ゲームパッドの操作を取得するコンポーネント
- (e) タスクを管理するコンポーネント (応用ごとに異なる)
- (f) 地図構築ツール (オフライン実行)

これらの実行時の関係を図 2 に示す。Intel Core i7 のノート PC でこれらを実行した際の CPU 占有率は、総計で最大でも 50~60% 程度であった。

これらのコンポーネントは C++ 言語により実装しているが、OpenRTM-aist が提供する通信基盤によって、よりプロトタイピングに適した Python 言語で実装されたコンポーネントとも連携が可能である。

フレームワークの実装においては、既存のライブラリである、MRPT (Mobile Robot Programming Toolkit) ⁽⁷⁾ を利用した。設計にあたり、MRPT の他には Karto SDK ⁽⁸⁾、Player ⁽⁹⁾、ROS navigation stack ⁽¹⁰⁾ など既存のライブラリの利用を検討した。ツールの充実性、導入容易性 (プロプライエタリ/オープンソース/ライセンスの観点) などから MRPT を選定した。

4. フレームワークの適用実験

本章ではフレームワークを使用してナビゲーションを実施した事例とその結果を示す。

4.1 地図構築 最初に、ロボットを運用する環境の地図の構築を行った。同一の環境でナビゲーションを実施するのであれば、この作業は事前に一度だけ実行すればよい。まず、ロボットを運用環境において走行させ、センサデータ (オドメトリおよび LRF のデータ) を時系列で取得した。

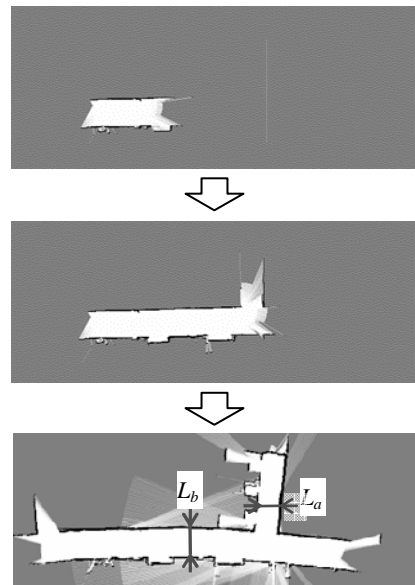


図 3. SLAM による地図構築の例



(a) 来訪者向け案内図。太線内が構築した地図に対応 (b) 図 (a) の T 字分岐から左側を見て撮影

図 4. 計測を行った環境

表 1. 地図の一部の寸法

	画素単位での測定	cm への換算	巻尺測定
L_a	28 pixels	196 cm	198 cm
L_b	35 pixels	245 cm	248 cm

次に、このデータを用いて、SLAM により占有度格子地図を構築した。構築の事例を図 3 に、計測を行った環境を図 4 に示す。図 3 において最上段の地図は、ロボットが動き始めて数秒の段階に対応し、データ収集の進展とともに地図が拡張されて構築される。図 4 (b) に示す左側の壁には、ガラスの部分があり、これは LRF では検出されない。図中の L_a 、 L_b の寸法を、地図上での画素単位での測定と、実環境上での巻尺による測定とにより比較すると表 1 のようになった。なお、この地図構築においては地図の分解能を 7 cm/pixel と設定した。

4.2 経路計画 次に、構築された地図、現在位置、そして目標位置のデータを基に、ロボットの走行経路を計画した。目的位置は、ユーザからの指示により与えた。一方、現在位置は自己位置推定によって与えられる。目的位置は、ロボットにより実現するサービスに依存するが、運用中に変動するデータであり、経路計画は目的位置の変更に応じて繰り返し行われる。

経路計画の例を図 5 に示す。図中の小矢印の先端は経路点に対応し、この点列をたどるようにロボットを移動させることが制御の目標となる。

4.3 自己位置推定および経路追従制御 事前に計画された経路に基づいて、ロボットが自律移動を行わせた。図 6 に自己位置推定の様子を示す。この図中において地図の空白部分にプロットされた点群がパーティクルの集合を表し、センサデータの取得と推定の更新処理に応じてその分布は変化する。この分布の期待値に相当する位置・姿勢がロボットの推定位置・姿勢に相当する（パーティクルは姿勢についての成分も持っている）。図中では右上から左下に向かってロボットが移動している。

5. まとめ

本稿では、移動ロボットのナビゲーションフレームワークの構築について述べた。本フレームワークにより、制御対象のロボットベースに搭載されたセンサから収集されるデータに基づきロボットの自律移動が実現される。本フレームワークは OpenRTM-aist をソフトウェアの基盤とし、コ

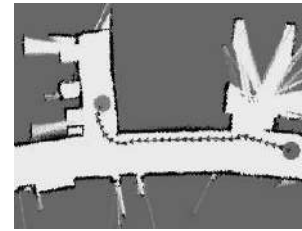


図 5. 経路計画の例

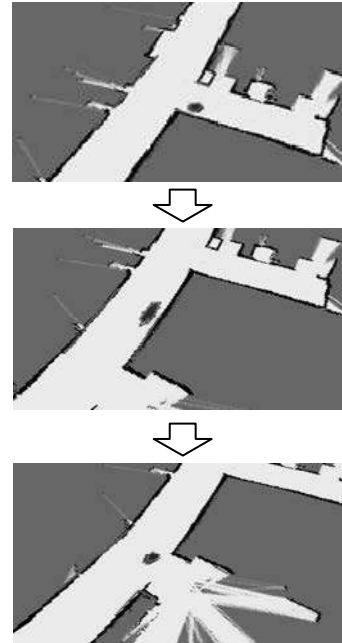


図 6. MCL による自己位置推定の例

ンポーネントを単位として構築されており、サービスロボットのプロトタイピングに利用可能である。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 7 月 29 日再受付)

文 献

- (1) Anna Petrovskaya and Sebastian Thrun: "Model Based Vehicle Detection and Tracking for Autonomous Urban Driving", *Autonomous Robots*, Vol.26, No.2-3, pp.123-139 (2009)
- (2) 安藤慶昭: 「OMG における Robotic Technology Component (RTC) および関連仕様の標準化動向」, *日本ロボット学会誌*, Vol.29, No.4, pp.333-336 (2011)
- (3) Steve Cousins and Brian Gerkey: "Milestones: First ROScon and OSRF", *IEEE Robotics & Automation Magazine*, Vol.3, No.19, pp.14-15 (2012)
- (4) OpenRTM-aist: <http://www.openrtm.org/openrtm/ja/>, 2016.07.01 閲覧
- (5) Sebastian Thrun, Wolfram Burgard, and Dieter Fox, "Probabilistic Robotics", MIT Press (2005)
- (6) 友納正裕: 「[解説] 移動ロボットのための確率的な自己位置推定と地図構築」, *日本ロボット学会誌*, Vol.29, No.5, pp.423-426 (2011)
- (7) MRPT (Mobile Robot Programming Toolkit): <http://www.mrpt.org> 2016.07.01 閲覧
- (8) Karto SDK: <http://www.kartorobotics.com>, 2016.07.01 閲覧
- (9) Player Project: <http://playerstage.sourceforge.net>, 2016.07.01 閲覧
- (10) ROS navigation stack. <http://wiki.ros.org/navigation>, 2016.07.01 閲覧

論文

直撃雷用 SPD 分離器構成方法の検討

黒澤 大樹*¹⁾

A study of the SPD separator configuration method for direct lightning strikes

Taiju Kurosawa*¹⁾

A SPD (Surge Protective Device) is used to protect a low voltage power supply circuit against lightning. However, it may fail in a short circuited state due to deterioration of the SPD caused by repeated surges etc. Under the Japanese Industrial Standards JISC5381, the installation of a SPD separator such as a circuit breaker or fuse etc. to separate the SPD from the power supply system when the SPD is short circuited is stipulated. The role of the SPD separator is to ensure the lightning current does not cause any damage. In the event that the SPD is degraded and a short circuit current flows from the power supply line to the ground, it will quickly isolate the short circuit current. However, there is no ideal SPD separator for direct lightning strikes at the present moment. In this study, by connecting a link fuse in series with the SPD separator, we aimed to resolve the problems faced by a SPD separator for direct lightning strikes.

キーワード：SPD, MCCB, ヒューズ, 雷インパルス電流

Keywords：SPD, MCCB, Fuse, Impulse current

1. はじめに

低圧電源回路の雷保護には、サージ防護デバイス（SPD：Surge protective device）を使用する。一般的な電源用 SPD には、金属酸化バリスタ（MOV：Metal oxide varistor）を使用している。MOV は繰り返しのサージなどにより劣化が進み、短絡状態で故障する場合がある。このため、日本工業規格 JIS C5381-11:2014, -12:2014^{(1), (2)}では、SPD の短絡時に SPD を電源系統から切り離すために必要な装置として、SPD 分離器（配線用遮断器やヒューズ等）の設置を規定している。図 1 に SPD と SPD 分離器の関係について示す。

雷電流が電源線に重畳してきた場合には、SPD と SPD 分

離器の役割は、雷電流で破壊することなく雷電流を確実に大地に逃がし、SPD 分離器の役割は SPD が劣化し短絡電流が流れた場合には、速やかに短絡電流を遮断し火災などの被害を防ぐことである。SPD 分離器は、雷インパルス電流耐量が SPD と同等以上の性能を有し、SPD が故障して短絡した際には、速やかに短絡電流を遮断できることが理想である。また、誘導雷用の SPD 分離器は、十分な性能を持った SPD 分離器用の SPD ヒューズ⁽³⁾ が市販されている。しかし、直撃雷用は、理想的な SPD 分離器が存在しない。雷インパルス電流耐量を考慮して SPD 分離器を選定すると、定格電流が大きくなり、短絡電流を遮断できない。または、遮断するまでに数十秒かかってしまう領域（以下、遮断不可領域）が存在してしまうことが課題となる。

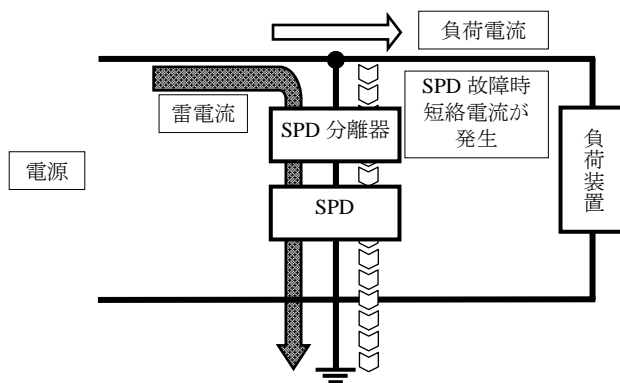


図 1. SPD と SPD 分離器

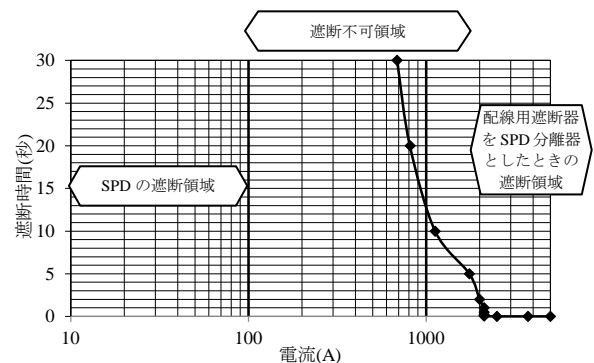


図 2. SPD と SPD 分離器の遮断領域の例

事業名 平成 26 年度 基盤研究 B
*¹⁾ 電気電子技術グループ

例えば、SPD 分離器として、250 アンペアフレーム、定格

電流 125 A の配線用遮断器を今回の実験で使用する SPD 分離器の 1 つとして選んだ場合の SPD 分離器の遮断領域を図 2 に示す。SPD 本体に電流遮断性能を備えた製品も市販されている。しかし、SPD では 100 A を超えるような短絡電流が遮断できないため⁽⁴⁾、図 2 に示す SPD の遮断領域を除いた 100 A～2000 A の遮断不可領域が存在してしまう。

本研究では、図 2 で示す遮断不可領域を解決するために、配線用遮断器と協調の取れた配線用つめ付きヒューズ⁽⁵⁾（以下、つめ付きヒューズ）を直列に接続した直撃雷用 SPD 分離器について検討した。

2. 実験

2.1 ヒューズの雷インパルス電流耐量 複数のヒューズについて雷インパルス電流耐量の実験を行った。実験には直撃雷を想定し、JIS 規格で規定しているクラス I¹⁾（10/350 μs の電流波形）の電流発生装置を用いた。電流波形を図 3 に示す。

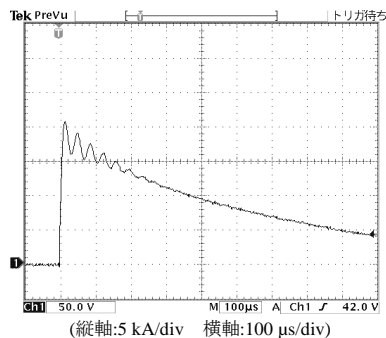
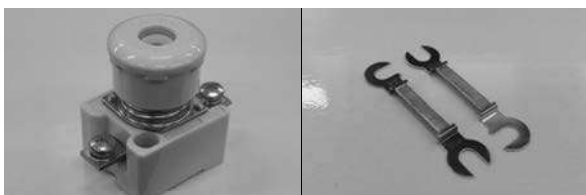


図 3. 20 kA 雷インパルス電流波形

(1) 実験試料 使用した試料①～⑥を表 1、試料の外観を図 4 に示す。実験は定格電流の異なる栓型ヒューズ⁽⁶⁾とつめ付きヒューズに対して行った。

表 1. ヒューズの実験試料

試料番号	種類	定格電流(A)
①	栓型	60
②	栓型	100
③	つめ付き	30
④	つめ付き	50
⑤	つめ付き	60
⑥	つめ付き	100



(左) 栓型ヒューズ (右) つめ付きヒューズ
図 4. 実験試料

(2) 実験条件 実験条件を表 2、実験回路を図 5 に示

す。新品のヒューズに対し、それぞれ雷インパルス電流を 1 回通電しヒューズエレメントの状態を確認した。ヒューズエレメントが切れなかった最大の電流をそのヒューズの雷インパルス電流耐量（1 回）とした。

表 2. ヒューズの雷インパルス電流耐量の実験条件

電流波形	クラス I (10/350 μs)
通電電流 (kA)	5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20
通電回数	1 回（新品状態の試料に通電）

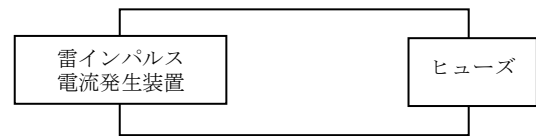


図 5. ヒューズの雷インパルス電流耐量の実験回路

2.2 交流電流に対する遮断特性 SPD が短絡したとき、連続して流れる電流を短絡電流とする。実験では、想定する短絡電流を安定的に通電するため、交流定電流電源を使用する。

(1) 実験試料 表 3 に示す試料③～⑥について実験を行った。

表 3. 交流電流に対する遮断特性の実験試料と実験条件

試料番号	種類（定格電流）	交流電流 (A)
③	つめ付き(30 A)	65, 70, 80, 100
④	つめ付き(50 A)	100, 110, 120, 130
⑤	つめ付き(60 A)	125, 150, 170, 200
⑥	つめ付き(100 A)	250, 270, 300, 350

(2) 実験条件 実験は交流定電流電源装置（株式会社 YAMABISHI 型番 MTS-15HRCX）を使用した。実験条件として交流電流を表 3、実験回路を図 6 に示す。試料③～⑥に対し、表 3 に示した交流電流を通電し、遮断するまでの時間を測定した。



図 6. 交流電流に対する遮断特性の実験回路

2.3 提案する SPD 分離器の実験 配線用遮断器単体を直撃雷用 SPD 分離器として使用すると図 2 の遮断不可領域が課題となる。一方、つめ付きヒューズ単体で直撃雷用 SPD 分離器として使用するには、短絡電流の遮断性能が不十分である。そのため、配線用遮断器とつめ付きヒューズの特徴を組み合わせ、より信頼性の高い SPD 分離器を検討した。

(1) 提案する SPD 分離器の構成 提案する SPD 分離器の目標とした仕様を表 4、外観を図 7 に示す。定格遮断容量は、市販品である誘導雷用 SPD 分離器の SPD ヒューズ⁽³⁾

と同等の 10 kA とした。今回の実験では、250 アンペアフレームで定格電流 125 A の配線用遮断器を選定したため、定格遮断容量の目標は満たすことができた。

表 4. SPD 分離器の仕様

雷インパルス電流耐量	定格遮断容量	交流 100 A
10 kA 以上	10 kA 以上	5 秒以内に遮断

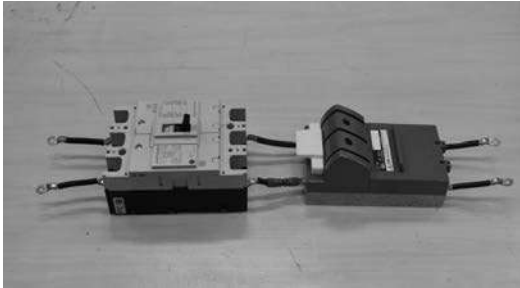


図 7. 提案する SPD 分離器

(2) 雷インパルス電流耐量 提案する SPD 分離器の雷インパルス電流耐量について実験を行った。実験条件を表 5, 実験回路を図 8 に示す。

表 5. 雷インパルス電流耐量の実験条件

電流波形	クラス I (10/350 μs)
通電電流	20 kA 1 回
通電方法	2 極一括 (u, w 極一括)
通電後の確認方法	配線用遮断器のトリップボタンによる確認。目視による外観確認。

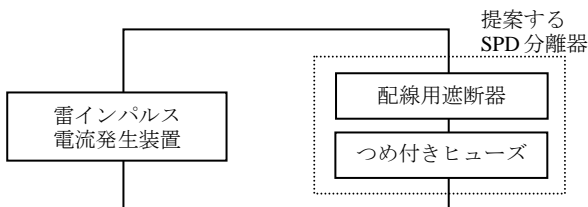


図 8. 提案する SPD 分離器の雷インパルス電流耐量の実験回路

(3) 電流遮断性能 提案する SPD 分離器の電流遮断性能について実験を行った。実験回路を図 9 に示す。短絡電流を模擬した 100 A を u, w 極について 1 極ごとに通電し遮断時間を測定した。

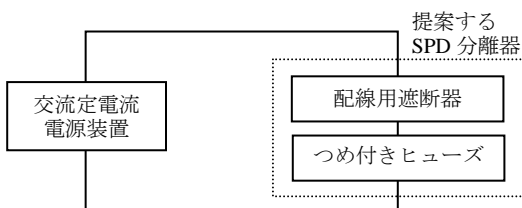


図 9. 提案する SPD 分離器の電流遮断性能の実験回路

3. 結果

3.1 ヒューズの雷インパルス電流耐量 試料①～⑥の雷インパルス電流耐量の測定結果を表 6 に示す。

表 6. 雷インパルス電流耐量 (10/350μs)の測定結果

試料番号	種類	電流耐量(kA)
①	栓型(60 A)	5
②	栓型(100 A)	10
③	つめ付き(30 A)	5
④	つめ付き(50 A)	12.5
⑤	つめ付き(60 A)	17.5
⑥	つめ付き(100 A)	20

例えば、定格電流 60 A の栓型ヒューズとつめ付きヒューズを比較すると、つめ付きヒューズの方が約 3 倍程度の雷インパルス電流耐量を有している。

表 6 から、つめ付きヒューズの雷インパルス電流耐量は、定格電流の同じ栓型ヒューズと比較すると、つめ付きヒューズの方が大きな雷インパルス電流耐量を有していることがわかる。

3.2 交流電流に対する遮断特性 つめ付きヒューズの遮断特性の測定結果を表 7 および図 10 に示す。図 10 から、100 A の電流を定格電流 30 A のつめ付きヒューズは 0.9 秒、定格電流 50 A のつめ付きヒューズは 12 秒で遮断した。

表 7. つめ付きヒューズの交流電流に対する遮断特性の結果

定格電流	交流電流(A)	66	71	82	102
		遮断時間(s)	遮断時間(s)	遮断時間(s)	遮断時間(s)
定格電流 30 A	交流電流(A)	66	71	82	102
	遮断時間(s)	5.9	4.7	3	0.9
定格電流 50 A	交流電流(A)	100	113	123	133
	遮断時間(s)	12	8.2	6.2	5
定格電流 60 A	交流電流(A)	125	149	169	199
	遮断時間(s)	13.2	6.9	4.8	3.2
定格電流 100 A	交流電流(A)	248	271	299	350
	遮断時間(s)	6.6	5	3.9	2.7

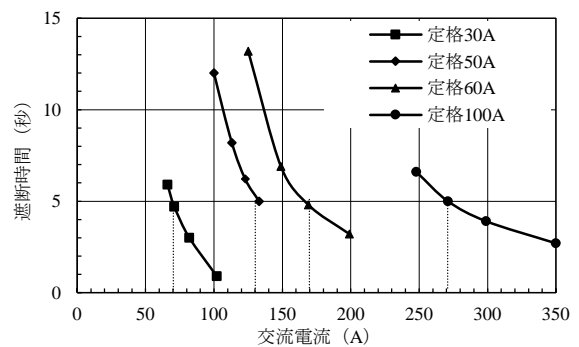


図 10. つめ付きヒューズの交流電流に対する遮断特性の結果

3.3 提案する SPD 分離器の結果 3.2 交流電流に対する遮断特性結果から、提案する SPD 分離器のつめ付きヒューズは定格電流 50 A とした。雷インパルス電流耐量と電流遮断特性を表 8 に示す。雷インパルス電流耐量は 1 極あたり

10 kA であった。雷インパルス電流通電後の配線用遮断器の動作確認および目視による外観検査において、特に異状は認められなかった。

交流電流 100 A の遮断時間は u, w 極ともに 11.2 秒であった。提案する SPD 分離器の遮断特性を図 11 に示す。図 11 から、配線用遮断器に定格電流 50 A のつめ付きヒューズを直列接続すると、100 A～200 A では 10 秒前後、200 A～2000 A では 5 秒以下で遮断できることがわかる。

表 8. 提案する SPD 分離器の雷インパルス電流耐量と遮断特性の結果

配線用遮断器	つめ付きヒューズ	電流耐量 (1 回)	電流遮断性能
AF 250/125 A	定格電流 50 A	10 kA (1 極毎)	11.2 秒遮断

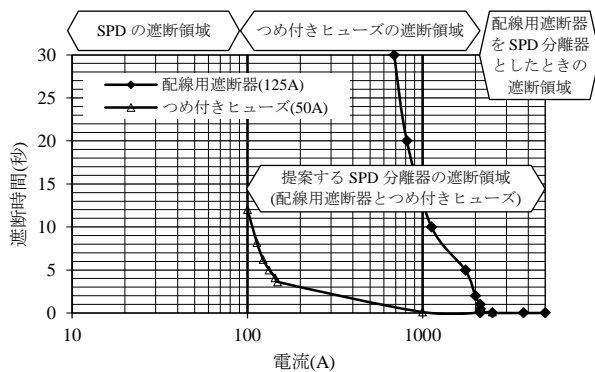


図 11. 提案する SPD 分離器の遮断特性

4. 考察

①ヒューズの雷インパルス電流耐量の結果から、栓型ヒューズとつめ付きヒューズの雷インパルス電流耐量を比較すると、つめ付きヒューズは定格遮断電流 2.5 kA でエレメントは棒状 (図 4)、栓型ヒューズは定格遮断電流 100 kA でエレメントはハニカム状である。図 12 に雷インパルス電流で溶断した栓型ヒューズのエレメントを示す。図 12 のように、栓型ヒューズのエレメントはハニカム状の細くなっている部分で溶断していた。これは栓型ヒューズの遮断性能が雷インパルス電流に対しても応答したためである。その結果、表 6 に示すように栓型ヒューズとつめ付きヒューズの雷インパルス電流耐量の違いが表れたと考えられる。



図 12. 溶断したヒューズエレメント

②交流電流に対する遮断特性の結果から、提案の SPD 分離器の表 4 の仕様を満たすようなつめ付きヒューズは存在

しなかった。表 4 の仕様が一番近いつめ付きヒューズは定格電流 50 A のつめ付きヒューズであった。図 10 から、定格電流 50 A のつめ付きヒューズが 5 秒で遮断することができる電流の境界は約 140 A であることがわかる。例えば、SPD の遮断性能が 100 A から 150 A へ向上すると、定格電流 50 A のつめ付きヒューズで表 4 に示す SPD 分離器が構成できる。

③提案する SPD 分離器の実験結果から、図 2 に示す 100 A～2000 A までの遮断不可領域の短絡電流は、つめ付きヒューズで遮断することができた。このように協調の取れたつめ付きヒューズを選定することで、配線用遮断器とつめ付きヒューズで構成した SPD 分離器の信頼性の向上が可能である。

5. まとめ

配線用遮断器やつめ付きヒューズを単体で SPD 分離器として使用するには遮断不可領域の存在が課題となる。今回、配線用遮断器と協調の取れたつめ付きヒューズを直列に接続することで、図 11 に示すように遮断不可領域を解決した。この組み合わせにより、信頼性の高い SPD 分離器を構成することができた。

今後 SPD の性能が向上すると、図 2 に示す SPD の遮断領域が広がり、遮断不可領域が狭くなる。例えば、SPD 単体で 200 A の短絡電流を遮断できれば、定格電流 60 A のつめ付きヒューズを選定する。このときの配線用遮断器とつめ付きヒューズを組み合わせた SPD 分離器の性能は、雷インパルス電流耐量が 15 kA 1 回、短絡電流は 200 A～2000 A の範囲で 5 秒以内に遮断でき、より信頼性の高い SPD 分離器が構成できることになる。

今回 100 A の電流を 5 秒以内に遮断する SPD 分離器は実現できなかったが、従来にない 100 A～200 A の短絡電流を 10 秒前後、200 A～2000 A までの短絡電流を 5 秒以内に遮断する SPD 分離器が構成できた。直撃雷用 SPD 分離器における課題解決の 1 つとして、配線用遮断器とつめ付きヒューズを接続した SPD 分離器を提案する。今後も継続して SPD と SPD 分離器の関係を検討していく。

(平成 28 年 7 月 11 日受付, 平成 28 年 7 月 26 日再受付)

文 献

- (1) JIS C 5381-11²⁰¹⁴ 低圧配電システムに接続する低圧サージ防護デバイスの要求性能及び試験方法
- (2) JIS C 5381-12²⁰¹⁴ 低圧配電システムに接続するサージ防護デバイスの選定及び適用基準
- (3) 株式会社サンコーシャ ホームページ サンコーシャ安心・安全な社会インフラ構築へ新技術による SPD と SPD 分離器 http://www.sankosha.co.jp/products/lightning/spd_power/BF3_p_20150319.pdf 2016.6.22 閲覧
- (4) 電子情報技術産業協会規格 RC-4502 低圧サージ防護デバイス用分離器 SPD 分離器ヒューズ(SFD)の選定及び適用基準 2013 年 12 月
- (5) JIS C 8313²⁰¹⁶ 配線用つめ付きヒューズ
- (6) JIS C 8319²⁰¹⁶ 配線用栓型ヒューズ

論文

絞り加工における摩擦力の評価方法

中村 健太*¹⁾, 水垣 裕介*²⁾

Evaluation method of the friction force in deep drawing

Kenta Nakamura*¹⁾, Yusuke Mizugaki*²⁾

From the view point of environmental protection and industrial safety-and-health, chlorine-free type lubricants was developed and used for deep drawing. The friction force between tools and blank is an important parameter for developing new lubricants and new lubrication systems. In general, the friction force is determined with the mold used in product line. However, the results from such an evaluation only serve to indicate whether deep drawing using a new lubricants or lubrication systems is possible or not. Therefore, a way to measure the friction force without requiring a new measuring instrument was proposed. The friction force can be determined by making use of a full-lubrication condition. A full-lubrication condition on the die tool surface was made by a polyethylene sheet and a lubricant. Using this measuring method, the friction force between the die tool and the blank can be measured. In addition, it was found that the friction force between die-flange part as well as die-radius part can be determined separately. Moreover, the study also suggested the possibility of evaluating the changes in the friction force due to adhesion using this method.

キーワード：深絞り加工, 摩擦力, 潤滑剤, ステンレス鋼板

Keywords: Deep drawing, Friction force, Lubricants, Stainless steel sheets

1. はじめに

絞り加工は飲料缶やフライパンのように, 板材から立体的な形状を得る加工である。絞り加工は, 板材をパンチでダイに押し込むことで, 自動車のドアの外板のように比較的複雑な形状を一つの加工で製造できるため多用されている。また近年では, 生産効率向上の観点から, 従来溶接とプレス加工を組み合わせて得られた製品は, 鍛造要素を含んだ絞り加工で製造されるようになってきている。つまり, 従来のプレス加工に比べて凝着が生じやすい条件で, 絞り加工が行われている。

絞り加工において, 特に鍛造要素が含まれる場合, 潤滑剤に含まれる添加剤や工具にコーティングされた硬質膜が, 摩擦力の低減と耐凝着性の向上を担っている⁽¹⁾。ところが, 添加剤や硬質膜の性能は, 製品を加工する金型を用いて評価されることがほとんどであり, 添加剤やコーティングの処方ば専門メーカーの知識と経験に頼っているのが現状である。

絞り加工における潤滑剤の性能を調べた研究は, 春日ら⁽²⁾や河合ら⁽³⁾による例があるが, 提案された手法を生産用金型に適用するのは困難で, 現場レベルでの評価が難しい。また, 水野ら⁽⁴⁾により, 絞り加工の潤滑条件を仮定した解析と

実験結果を組み合わせて, 潤滑剤が加工のどの段階で作用するかを検討した例もあるが, 解析に用いた潤滑状態に関わる仮定が, 実際の現象と一致していないことが指摘されている。つまり, 従来の方法を用いて, 生産用金型で潤滑剤や硬質膜の性能を評価することは容易ではない。一方, 村木ら⁽⁵⁾はポリテトラフルオロエチレンのシートと加工油を併用した完全潤滑を利用し, これにより材料の変形抵抗力を無視できると仮定し, 絞り加工時のダイと被加工材間に作用する摩擦力を容易に導出する方法を提案した。

本報では, 村木らの手法を応用して, 絞り加工における, 潤滑剤や硬質膜の作用機構や性能の評価を, 実験や加工の現場で容易に行えるようにするための手法を提案し, 検証した結果について報告する。

2. 絞り加工における摩擦力の導出

2.1 加工力と摩擦力 図1に, 絞り加工中に被加工材あるいは工具に作用する力を示す。加工中に検出される加工力 P は次式で与えられる。

$$P = R + (F_p + F_h + F_d) \dots \dots \dots (1)$$

式中, R は材料が絞られる時に生じる, 工具の形状と, 被加工材の形状と材質に依存する変形抵抗力, F は被加工材と工具間で作用する摩擦力である。ここで, パンチー被加工材間の摩擦力には添え字の p を, しわ押えー被加工材間の摩擦力には添え字の h を, 被加工材ーダイ間の摩擦力には添

事業名 平成 26 年度 基盤研究, 産業交流 (提携先学生受入)

*¹⁾ 機械技術グループ

*²⁾ 芝浦工業大学材料工学科

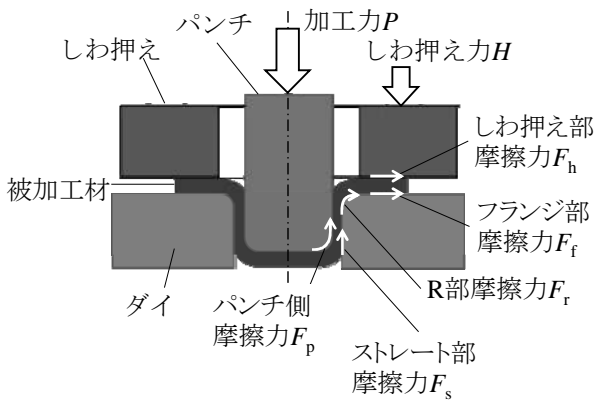


図 1. 絞り加工の概略と加工中に生じる力

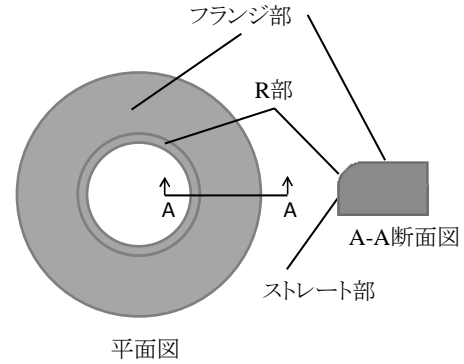


図 3. 円筒絞り加工摩擦発生箇所

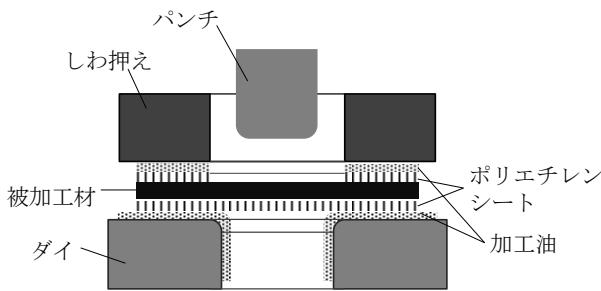


図 2. 変形抵抗力測定時の実験条件

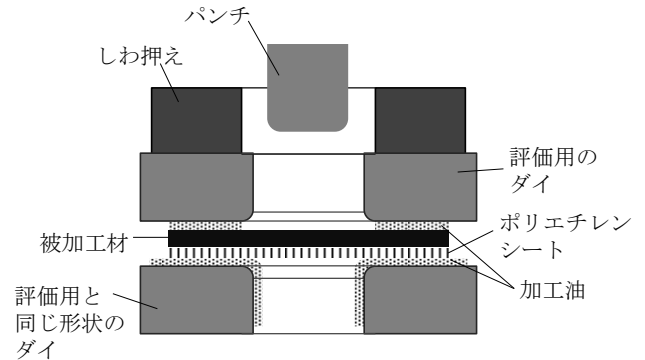


図 4. フランジ部の摩擦力の測定方法

え字の d を付した。

2.2 摩擦力の導出 式 (1) によれば、 P から R を引くことで F を得ることができる。ところで、 R は被加工材の材質や製品の形状により異なるため、実際に使用する金型を用いた加工で得ることが望ましい。式 (1) によれば、加工中に生じる F を無視できる程度に小さくすることで、 R を導出することができる。そこで、図 2 のように、しわ押え-被加工材間ならびに被加工材-ダイ間を、ポリエチレンシートを挟み込んで潤滑する完全潤滑状態にして R を導出する。

ここで、実際の加工においては、製品の高さを得るためにパンチ-被加工材間は潤滑されないため、被加工材やパンチが同一であれば、摩擦力 F_p は一定とみなすことができる。したがって、 F_p も変形抵抗力の一部と仮定し、 R に F_p を加えた R' を変形抵抗力とした。

2.3 ダイ表面における摩擦力の分離 ダイと被加工材の接触部は、図 3 に示すようにフランジ部、被加工材を絞るための R 部、絞り工程後のストレート部から構成される。つまり、摩擦力 F_d は次式のように分離される。

$$F_d = F_f + F_r + F_s \dots\dots\dots (2)$$

式中の添え字は、フランジ部が f 、 R 部が r 、ストレート部が s とした。フランジ部の摩擦力を求める場合には、 R 部とストレート部を完全潤滑状態とする必要があるが、絞り加工は連続的な加工であるためできない。ところで、しわ押え-被加工材間の接触状態は、フランジ

部におけるダイ-被加工材間の接触状態と同じとみなせる。そこで、図 4 に示すように、被加工材-ダイ間を完全潤滑状態にして、評価対象となるダイをしわ押えと被加工材の間に供した状態で得られる加工力 P_h から R' を引くことで F_f を導出する。したがって、式 (1)、式 (2) より、 $F_r + F_s$ は次式により導出される。

$$F_r + F_s = P - R' - (F_f + F_h) \dots\dots\dots (3)$$

式中の F_h は、しわ押え-被加工材間と被加工材-フランジ間の潤滑状態が同じであれば F_f となり、潤滑状態が異なる場合は F_f の導出と同じ手法で求めることができる。次章で述べる実験方法で、ポリエチレンシートのみで潤滑した場合の F_h は、加工力 P に比べてずっと小さく、無視できる程度であった。

なお、 R 部あるいはストレート部のみを完全潤滑とすることが困難であるため、 F_r と F_s を実験的に分離することはできない。そこで、ストレート部の摩擦力は、後述するように、パンチストロークと被加工材の形状から分離することにした。

3. 摩擦力の分離試験

3.1 絞り加工試験機 試験に用いたのは、外観を図 5 に示す荷重能力 100 kN の油圧式万能試験機を改造した絞り加工試験機である。装置は、油圧ポンプと制御部、試験部、データ収集部から構成されており、試験部はクロスヘッド

部にパンチ制御ユニットとしわ寄せ制御ユニットが組み込まれている。クロスヘッドとパンチの上下方向の移動は同一の油圧ポンプで制御され、しわ寄せは別系統の油空圧ポンプによって制御されている。また、試験機の台座部にはダイを固定するための治具を設置できる。加工力はパンチと同一軸上に設けた荷重計で検出し、パンチに作用する力をデータロガーにより収集する。

3.2 工具と被加工材, 試験条件 絞り加工に用いる工具は、パンチ、ダイともにダイス工具鋼 (JIS SKD11) で、熱処理により表面硬度をロックウェル C スケール硬さで 60 前後に仕上げた。パンチは円筒形状で、直径 29.2 mm、先端の角部は曲率半径 3 mm とした。ダイはドーナツ形状で、外形 66 mm、内径 30 mm、R 部は曲率半径 3 mm とした。被加工材には、直径 60.0 mm、厚さ 0.3 mm のステンレス鋼板 (JIS SUS304 BA) を用いた。

試験は、パンチの押込み速度 5 mm/s、しわ寄せ面圧 4 MPa の条件で行った。加工油には、合成炭化水素油にオレイン酸を 0.5mass% 添加したものを用いた。基本となる加工では、加工油は被加工材-ダイ間に供給し、しわ寄せ側の表面の状態と摩擦力を一定とするために、しわ寄せ-被加工材間にはポリエチレンシートのみを供した。摩擦力を分離する時は、2章で述べたように、ポリエチレンシートと加工油を供する部位を変えた。

3.3 試験結果 図 6 に加工力 P と変形抵抗力 R' 、フランジ部のみの摩擦を再現した時の加工力 P_h の、パンチストロークに対する変化を示す。加工力は加工の進行に伴って増大し、押込み量 15 mm のあたりで最大となり、その後減少に転じる。変形抵抗力も加工力と同様の曲線となるが、最大値は加工力よりも小さく、減少に転じる押込み量も小さい。

ここで、パンチストロークに対する被加工材の変形と加工力の変化について説明する。まず、パンチの移動に伴って被加工材はダイの R 部に沿うように変形し、ダイと被加工材の接触面積が最大となり、加工力が最大となる。その後、パンチによる押込み力がフランジ部 (ダイとしわ寄せに被加工材が挟まれている部分) および R 部と被加工材間

に作用している摩擦力に打ち勝ち、被加工材が R 部に流入し始めると加工力の低下が始まる。

また P_h は、 F_f が作用する加工条件のため R とは挙動が異なる。すなわち、 R' が P よりも小さくなる押込み量から R' よりも大きくなり、最大値を過ぎてから減少し、 R' と重なるように試験終了に至る。

次に、 P 、 R' 、 P_h から 2 章に示した方法で導出した摩擦力 F_f と F_r+F_s を図 7 に示す。図中に、基本となる加工を任意の押込み量で止めて、被加工材とダイの接触状態を観察した結果の概略も示す。まず F_f は、押込み量の増加に伴って徐々に増大し、9 mm のあたりで最大値を示し、その後減少に転じ、20 mm あたりで 0 になる。一方、 F_r+F_s は押込み量 5 mm のあたりから増大し、23 mm のあたりで最大値を示し、減少に転じる。一方、摩擦力の推移と押込み量ごとの接触状態が一致したことから、ダイ表面における摩擦力の分離ができたといえる。

4. ダイへの被加工材の凝着と摩擦力

絞り加工において摩擦力の増大の要因となるのは、被加工材の凝着である。摩擦力の測定は、3章で述べた基本となる加工で、加工力を連続で 21 回測定し、その後、摩擦力を分離するための加工を連続で 21 回行った。基本となる加工では潤滑は、加工ごとにしわ寄せ-被加工材間のポリエチ

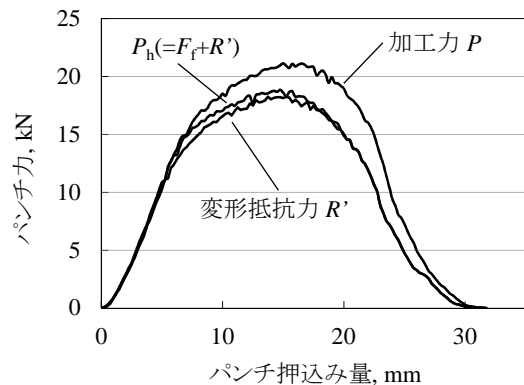


図 6. P, R, P_h の測定例

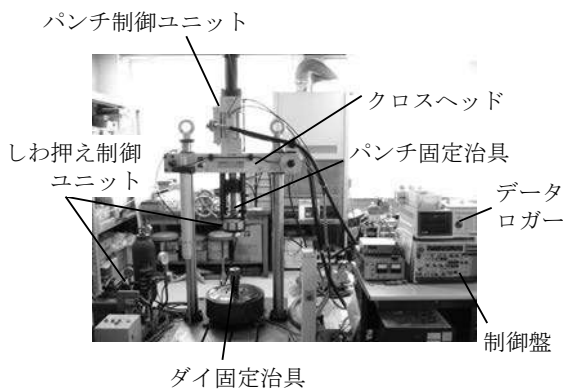


図 5. 試験機の外観と構成

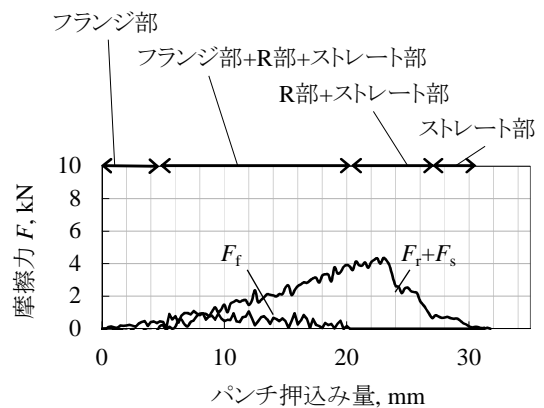


図 7. 絞り加工中のダイ表面における摩擦力の推移

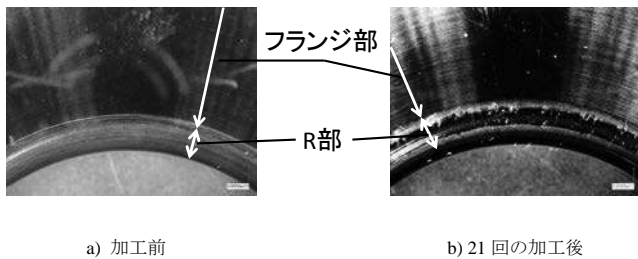


図 8. 連続加工前後のダイ表面

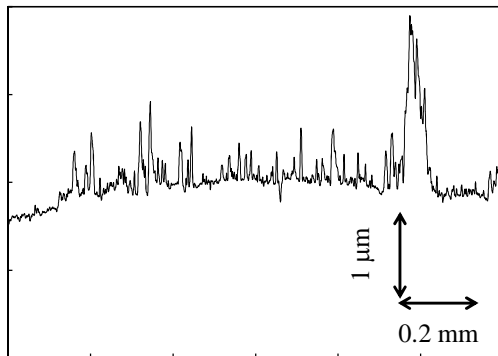


図 9. 連続加工後のダイの表面形状

レンシートを新しくし、被加工材-ダイ間に加工油を供給した。また、摩擦力を分離する実験では、被加工材-ダイ間を完全潤滑状態にし、図 4 のしわ押え側のダイのフランジ部には、加工ごとに加工油を供給した。なお、R はダイ側の表面の状態に依存しないため、1 回目の加工を行う前に測定した結果を利用した。

図 8 に連続加工前後のダイ表面の写真を示す。連続加工により、R 部の入口と出口以降に円周方向の筋が観察される。また、R 部の入口に付着物が観察される。図 9 に触針式の形状測定器により、R 部の入口を円周方向に測定した結果を示す。入口には、平滑な所と粗い所が混在しており、特に付着物は凸形状で、周辺に比べて高くなる。また、筋の粗い個所や凸形状の付着物からは、EDS 分析により、被加工材に由来する元素 (Ni) が検出されることがわかった。以上より、連続加工によって、R 部からストレート

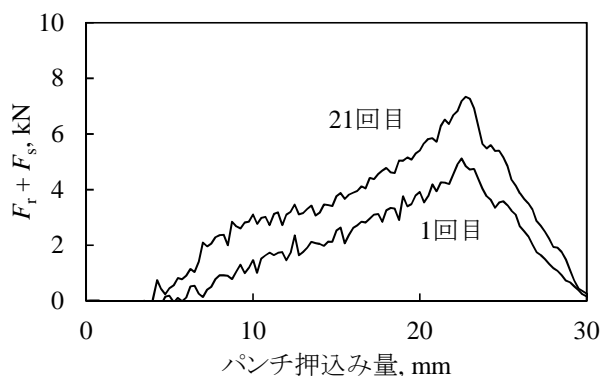


図 10. 凝着による摩擦力の変化

部にかけて被加工材の凝着が発生したと判断できる。

図 10 に R 部とストレート部の摩擦力 $F_r + F_s$ を示す。初回と 21 回目の摩擦力を比較すると、連続加工により摩擦力が増大することがわかる。凝着の位置と摩擦力の推移から、凝着が発生することで摩擦力が大きくなることがわかった。なお、加工中に生じる摩擦力の内、ダイ R 部の摩擦力が支配的になることは、被加工材が異なるものの水野らの研究⁽⁴⁾により見出されており、本研究で得られた結果もこれと一致している。

5. まとめ

絞り加工時の摩擦力を、ポリエチレンシートを用いて実験的に導出する方法を提案した。既報⁽⁴⁾とは異なり、ダイ表面の摩擦力をフランジ部と、R 部とストレート部に分離して測定することが可能になった。また、各部の摩擦力を加工開始から終了まで連続して測定することができた。さらに、摩擦力の測定結果は、ステンレス鋼板の絞り加工時の、凝着による摩擦力の増大を良く表現できることがわかった。

本手法を用いることで、生産に使う金型を用いた実験であっても、特殊な装置を用いずに、潤滑剤やコーティングの性能を、摩擦力といった定量的な指標をもって評価することができるようになる。今後、生産現場における摩擦力評価への適用を検討していく。

(平成 28 年 7 月 11 日受付, 平成 28 年 7 月 27 日再受付)

文 献

- (1) 中村健太:「工具寿命延長のための潤滑の基礎知識」, プレス技術, Vol.53, No.11, pp.56-61 (2016)
- (2) 春日保男, 山口勝美:「塑性加工における工具面, 材料面間の摩擦および潤滑」, 日本機械学会論文集, Vol.33, No.252, pp.1294-1301 (1967)
- (3) 河合望, 近藤一義, 中村保:「塑性変形金属の表面における摩擦機構」, 塑性と加工, Vol.39, No.326, pp.3181-3189 (1973)
- (4) 水野高爾, 片岡久明:「深絞り加工における潤滑機構」, 塑性と加工, Vol.45, No.398, pp.1173-1181 (1979)
- (5) 村木正芳, 井出英夫, 田川一生, 中村保:「亜鉛めっき鋼板のプレス成形性に及ぼす潤滑油の効果に関する研究 (第 2 報)」, トライボロジスト, Vol.38, No.10, pp.903-910 (1993)

論文

クエン酸ニッケルめっきにおける水素発生反応の抑制機構

土井 正*¹⁾

Inhibition mechanism of hydrogen evolution reaction in the nickel citrate electroplating

Tadashi Doi*¹⁾

In response to the strict regulations on the discharge of boron that have been established for environmental protection in Japan, the authors developed a new nickel electroplating bath known as a “citrate bath” using citric acid instead of boric acid in the Watts bath. The citrate bath offers an excellent, practical and more environmentally friendly plating method in decorative and anti-corrosion applications. The citrate bath exhibits the same level of cathode current efficiency and pH buffering capacity of the bath as the Watts bath. To clarify the acting mechanism of the hydrogen evolution reaction in the citrate bath, we investigated the relationship between the electroplating properties and the form and existing state of the complexes formed with the nickel ions using citric acid and acetic acid. These results indicate that abundant nickel ions are present in the citrate bath and that nickel electrodeposition from the nickel citrate complexes is carried out. The results also suggest the possibility that the citrate bath results in inhibition of the hydrogen evolution reaction, resulting in a high cathode current efficiency and excellent pH buffering capacity of the bath.

キーワード：クエン酸, 電気ニッケルめっき, クエン酸ニッケルめっき浴, 水素発生反応, クエン酸ニッケル錯体

Keywords : Citric acid, Nickel electroplating, Nickel citrate electroplating bath, Hydrogen evolution reaction, Nickel citrate complexes

1. はじめに

電気ニッケルめっきは、主に各種めっきの下地めっきとして、装飾や防食を目的としたものから機械、電子部品などへの工業的用途まで、最も幅広く利用されている。めっき浴は、1916年にWatts氏により開発された、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、およびホウ酸で構成されるワット浴が最も広く使用されている。その浴の構成成分の役割は、硫酸ニッケルはニッケルイオンの供給源、塩化ニッケルはニッケル陽極の溶解促進とめっき液の電導性の向上、ホウ酸はめっきの副反応である水素の発生により生じる焦げの発生を防止して使用電流密度の範囲を広げ、浴のpH変動を抑制して、皮膜の内部応力や延性などの物性を改善する必要不可欠な成分とされている。しかしながら、ホウ酸のホウ素が、水質汚濁防止法により排水基準値が設けられ、そのホウ素の排水処理技術がないことから、著者らは、ホウ酸の代わりにクエン酸を用いたクエン酸ニッケルめっき浴（以下、クエン酸浴と略記する）を開発した^{(1)~(5)}。クエン酸浴は、ワット浴中のホウ酸をクエン酸に置き替えためっき浴で、ワット浴と同様の設備、および作業条件で同等のめっき特性を有し、装飾・防食用途の電気ニッケルめっき

法としてすでに実用化され稼働実績を得ている。このようにクエン酸浴がワット浴と同様に、高い陰極電流効率と浴のpH変動を抑制する優れためっき特性を有することは、クエン酸がホウ酸と同様にめっきの副反応である水素の発生を抑制する作用をもつためと考えられる。しかしながら、水素の発生に関わるホウ酸の作用機構については、水素の発生により生じた水酸化イオンをホウ酸から一つの水素を解離して中和することにより、陰極表面でのpHの上昇を防ぐpH緩衝剤としての作用、あるいはホウ酸がニッケルとの錯体を形成し、その錯体が水素発生反応そのものを抑制するとの二通りの説^{(6), (7), (8)}が報告されているものの、その作用機構を含めて未だ解明されていない。

ここで、著者は、クエン酸浴の皮膜特性について、ホウ酸を使用したニッケルめっき浴では得られない平滑で硬く、かつ、配向性のない微細な皮膜特性が得られる要因について、クエン酸浴中のクエン酸ニッケル錯体の構造を明らかにし、そのクエン酸ニッケル錯体の特有の構造からのニッケル電析に起因することを報告した⁽⁹⁾。したがって、クエン酸ニッケル錯体からのニッケル電析は、水素発生反応にも関与することが考えられる。

そこで、本研究では、クエン酸浴における陰極電流効率、および浴のpH緩衝性などの溶液特性に関与する水素発生反応の抑制機構について、クエン酸浴とワット浴、およびクエン酸浴と異なる皮膜特性が得られた酢酸浴⁽⁹⁾を用いて、

事業名 平成20~22年度 (財)東京都中小企業振興公社
基盤技術産業グループ支援事業

*¹⁾ 表面・化学技術グループ

3種のめっき浴のめっき特性やめっき浴中のニッケルイオンの形態を比較することにより検討を行った。

2. 実験方法

2.1 実験に供しためっき浴 実験に供しためっき浴は、硫酸ニッケル;1.07 M (ただし、Mは mol/dm³である)と塩化ニッケル;0.19 Mとの混合液を無添加浴とし、この浴に、クエン酸浴はクエン酸;0.1 M, ワット浴はホウ酸; 0.5 M, 酢酸浴は酢酸;0.1 Mを添加し、希硫酸、および塩基性炭酸ニッケルを用いて所定の pHに調整した。また、光沢ニッケルめっきにおける光沢剤には、サッカリンナトリウムと 2-ブチン 1,4-ジオールを用いた。

2.2 ハルセル試験 広範囲の電流密度におけるクエン酸、ホウ酸、酢酸の作用と役割を確認するために、上記の4種のめっき浴についてハルセル試験を行った。ハルセル試験は、陰極にはハルセル黄銅板、陽極には電解ニッケル板を用い、ハルセル試験条件は、液量 250 mL, 総電流は、3 A一定とし、5分間通電した。めっき浴の pHは 4.2, 温度は 50°C に設定し、めっき浴の攪拌は行わなかった。ハルセル試験終了後、ニッケルめっき面の外観観察を目視にて行った。また、ハルセル試験前後のめっき浴の pHを測定し、浴の pH変動を調べた。

2.3 陰極電流効率の測定と浴 pHの変動 水素発生反応へのクエン酸などの作用を調べるために、3 A/dm²の条件でめっきを行い陰極電流効率と浴の pH変動の測定を行った。めっきは、(株)山本鍍金試験器製めっき実験装置を使用して、既報²⁾と同様に行った。なお、浴の pH条件は、浴 pHによってクエン酸、および酢酸の化学種が異なる pH4.2 (標準 pH), および pH3.2 (低 pH) の2条件とした。陰極電流効率は、試料のめっき前後の質量差から計算により求めた。また、めっき前後の pHを測定し、浴の pH変動を調べた。

2.4 めっき外観の評価 めっき外観の評価は、3 A/dm²でめっきした陰極電流効率測定試料を用いて、光沢度、およびめっき試料面の観察を目視により行った。

2.5 皮膜中の炭素含有量の分析 光沢剤の作用効果を調べるために、皮膜中の炭素、および硫黄共析量の分析を行った。分析試料は、同様のめっき装置を使用してステンレス上に 3 A/dm²でめっきを行い、めっき皮膜をはく離して箔を作製し分析試料に用いた。皮膜中の炭素、および硫黄共析量は、(株)堀場製作所製炭素/硫黄分析装置(酸素気流中高周波加熱燃焼—赤外線吸収法)により測定した。

3. 結果と考察

3.1 ハルセル外観と浴の pH変動 光沢剤を添加しない各無光沢めっき浴から得られたハルセル試験でのめっき外観と、ハルセル試験前後の浴 pHの変化を図 1 に示す。

無添加浴から得られたハルセル外観には、ハルセル中央部の中電流部には水素発生反応が起きたことによると考えられる条痕が認められ、高電流部では水素ガスの発生 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$) により生じた水酸化物イオンとニ

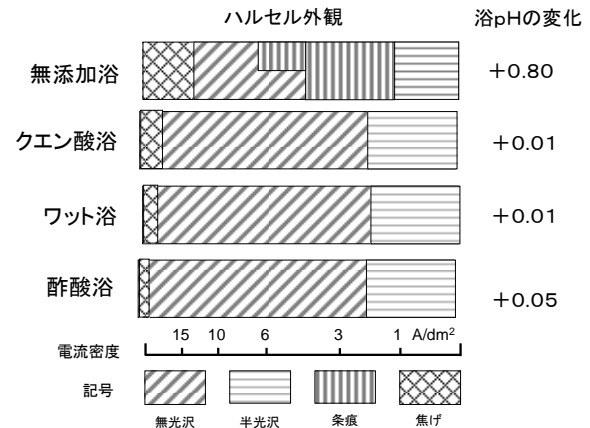


図 1. ハルセル外観と浴の pH変動

ッケルイオンとが反応して生じた水酸化ニッケルの析出 ($2\text{OH}^- + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$) などによる焦げが生じた。また、水素ガスの発生に伴う水酸化物イオンの生成によりハルセル試験後の浴の pHが上昇した。一方、クエン酸浴やワット浴、および酢酸浴では、いずれも条痕は生じず、高電流部の焦げも極少なくなり、広い電流密度の範囲において無光沢、および半光沢のめっき面が得られた。また、ハルセル試験後の浴 pHの変動は極わずかであった。

このことからクエン酸、ホウ酸、酢酸は、いずれも水素の発生に起因する焦げや条痕の発生を防止して、浴の pH変動を抑制する作用があると考えられる。しかし、これらのハルセル試験の結果から、クエン酸などの添加剤が水素発生反応そのものを極力抑制するからか、または水素発生後に陰極表面での pHの変動を抑制する pH緩衝剤として作用するのかわかりにくい。

3.2 陰極電流効率と浴 pHの変動 既報⁹⁾において、カルボン酸であるクエン酸と酢酸は、浴の pHによりその化学種の形態が変化し、皮膜特性に影響を及ぼすことを報告した。そこで、化学種の形態と陰極電流効率、および浴 pHの変動との関係を調べるために、pH4.2近傍(標準 pH)、および pH3.2(低 pH)近傍での各光沢ニッケルめっき浴の陰極電流効率を調べた結果を図 2 に、その時のめっき前後の浴の pH変化を調べた結果を図 3 に示す。

標準 pH条件でのクエン酸浴の電流効率はワット浴とほぼ同等で 91~92%であった。電流効率低下の要因は、主に水素発生反応である。一方、酢酸浴は両浴に比べて 87%と低くなった。めっき浴の pHが低くなると水素イオン濃度が高くなるため水素発生反応が起こりやすくなる。低 pH条件でのワット浴の電流効率は、標準 pH条件と比べてほぼ同等であるが、めっき後に浴の pHが大きく上昇した。これは、電流効率の低下に相当する水素発生反応が起こり、発生した水素が水素ガスとして放出したことで水酸化物イオンが浴に残留し浴 pHが上昇したことによると考えられる。一方、低 pH条件でのクエン酸浴と酢酸浴の電流効率は、標準 pH条件に比べて明らかに低下し、ワット浴より電流効率が低下したにもかかわらず浴 pHの変動が認められなかつ

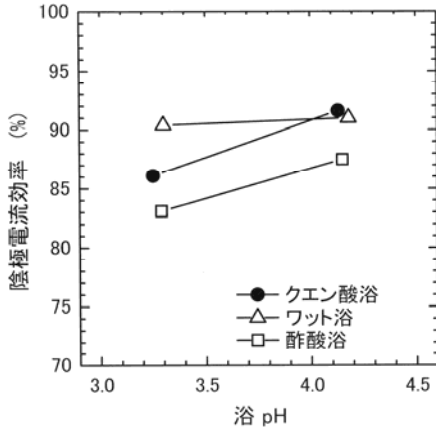


図 2. 光沢めっき浴の陰極電流効率と浴 pH との関係

た。これらのことから、水素発生反応と浴の pH 変動の傾向は、めっき時のニッケルイオンの形態に大きく関与することが考えられる。

ここで、クエン酸浴、および酢酸浴において、標準 pH 条件ではクエン酸ニッケル錯体、および酢酸ニッケル錯体が主に存在し、低 pH 条件においては酸性クエン酸ニッケル錯体、および酢酸が共存し平衡状態を形成する⁽⁹⁾。したがって、浴 pH4 以上の領域において、水素が全て解離したカルボン酸 (RCOO⁻) とニッケルイオンとの錯体が主に存在する場合には、水素発生が起こり難く、一方、水素が配位したカルボキシル基 (-COOH) を持つ酸性クエン酸ニッケル錯体、および酢酸が共存する低 pH 条件下では、水素発生反応が起こりやすくなる傾向を示した。また、低 pH 条件において、水素が配位したカルボキシル基が存在する条件下で電流効率の低下に相当する水素発生反応が起こるにも関わらず浴 pH の変化が小さいのは、水素ガスの発生によって陰極近傍に生成した水酸化物イオン OH⁻ に対して、水素が配位したカルボキシル基から H⁺ を供給し、水酸化物イオンを中和することで浴の pH 変動を抑制する pH 緩衝剤として作用するためと考えられる (RCOOH ⇌ RCOO⁻ + H⁺, OH⁻ + H⁺ → H₂O)。これらのことから、高い電流効率が得られる標準 pH 条件でのクエン酸浴、およびワット浴では、水素発生反応そのものが極力抑制されるものと考えられる。また、低 pH 条件でのクエン酸浴、および酢酸浴では pH 緩衝剤としての作用も有すると考えられる。

3.3 光沢めっき皮膜の外観 光沢めっきの光沢・レベリング不良の原因の一つに、浴 pH の不適合が知られている⁽¹⁰⁾。したがって、水素の発生はめっきの外観に影響を及ぼすことが考えられる。既報⁽¹⁾において、標準 pH 条件における光沢剤を添加したクエン酸浴、およびワット浴からの光沢めっき皮膜の断面組織に光沢めっきの特徴である明瞭な層状組織が認められるのに対して、酢酸浴から得られた皮膜には層状組織が認められないことを報告した。これらの結果からも、クエン酸、およびホウ酸と酢酸との光沢剤への作用の違いが考えられる。

pH 条件を変えた 3 種のめっき浴から得られた光沢めっき

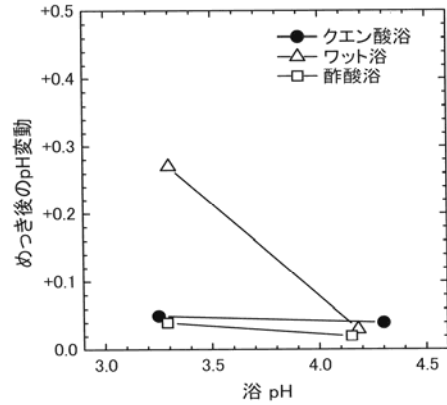


図 3. めっき後の pH 変化

表 1. 光沢めっき皮膜の外観の評価

めっき浴	pH 3.2	pH 4.2
クエン酸浴	○	◎
ワット浴	◎	◎
酢酸浴	△	△

◎：鏡面光沢，○：僅かな曇り，△：曇り

皮膜の外観を、目視により評価した結果を表 1 に示す。

標準 pH 条件におけるクエン酸浴とワット浴から得られためっき試料外観は、鏡面光沢めっきとなった。一方、酢酸浴から得られためっき試料外観には曇りが観察された。また、低 pH 条件におけるめっき外観は、ワット浴では標準 pH 条件と同様に鏡面光沢めっきであった。一方、クエン酸浴ではわずかに曇りを認める光沢めっき、酢酸浴では曇りの外観を示した。光沢度の低下の傾向は、陰極電流効率の結果と同様の傾向を示し、電流効率が低くなるほど光沢度は低下する。したがって、水素発生反応が抑制される条件下の浴からは光沢度の高いめっきが得られ、一方、pH 緩衝剤としても作用する条件下の浴では、水素発生反応が促進され、その結果、光沢度が低下するものと考えられる。

3.4 光沢めっき皮膜中の炭素含有量 光沢ニッケルめっき皮膜には、光沢作用をもたらすブチンジオール成分である炭素が共析する。ブチンジオールは、不飽和結合により電極に強く吸着し、その大部分は水素化されて脱着する。その一部は還元されて、めっき膜中に炭素質として残留する。また、水素添加反応により分解し、ブテンジオールに変化するとされている⁽¹¹⁾。したがって、皮膜中の C 含有量は、水素発生反応が関与すると考えられる。pH 条件を変えた 3 種のめっき浴から得られた光沢めっき皮膜中の炭素 (C) 共析量の結果を図 4 に示す。

クエン酸浴から得られた皮膜の C 含有量は、標準 pH 条件ではワット浴と同等であり、低 pH 条件では酢酸浴と同等であった。酢酸浴から得られた皮膜の C 含有量は、いずれの pH においても明らかに少ない傾向を示した。3 種のめっき浴からの皮膜の C 含有量の傾向は、陰極電流効率の結果と同様の傾向を示すことから、水素の発生によりブチンジオールが水素化されめっき表面への吸着作用が低下すること

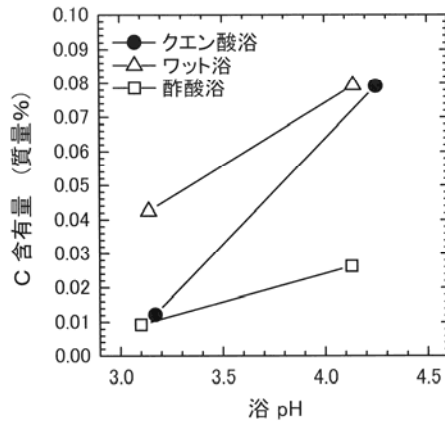


図4. 皮膜中の炭素含有量と浴 pH との関係.

が考えられる。電流効率が他浴に比べて低い酢酸浴の場合、電流効率の低下に相当して発生した水素はブチンジオールの三重結合を水素化してブテンジオールに還元する。このため、吸着能が低下し、その結果、皮膜中への炭素の共析量が少なくなると考えられる。よって、酢酸浴では光沢度が低下する。標準 pH 条件でのクエン酸浴とワット浴では、水素発生反応が起こりにくくなり、わずかに発生した水素はガス化してブチンジオールの吸着作用に大きな影響を及ぼさないため、正常な光沢めっきが得られると考えられる。

3.5 ニッケルイオンの形態と水素発生反応 クエン酸浴とワット浴、および酢酸浴とのめっき特性を比較し、水素発生反応に関わるニッケルイオンの形態からニッケル電析の機構を考察した。

ここで、弱酸性のニッケル塩溶液での反応機構は、水和ニッケルイオン $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ から $(\text{NiOH})^+$ の中間体が陰極表面の近傍で形成され、陰極表面で吸着分子となり放電し、ニッケル電析が行われ、これとともに水素発生反応が生じるとされている⁽¹²⁾。したがって、硫酸ニッケルと塩化ニッケルのみの浴からは水素の発生が多く起きたことから、水分子が配位した水和ニッケルイオンからの中間体を経由したニッケル電析は水素発生反応を多く伴うこととなる。一方、クエン酸浴は、解離する水素が配位していないクエン酸ニッケル錯体からニッケル電析が行われるため、水和ニッケルイオンからの中間体を経たニッケル電析が排除されるため、水素発生反応が起こりにくくなると考えられる。したがって、クエン酸ニッケル錯体からニッケル電析が行われることが、水素発生反応そのものを抑制する機構と考えられる。

ここで、ワット浴のホウ酸の作用については、従来から言われている陰極表面で生成した OH^- に対して H^+ を供給する pH 緩衝剤として作用する⁽¹³⁾のではなく、弱いホウ酸ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{BO}_3)_2]$ ^{(7), (8)} を形成し、ニッケル電析はクエン酸ニッケル錯体と同様に解離する水素を持たないホウ酸ニッケル錯体から行われることで水素発生反応を抑制するものと考えられる。しかし、ホウ酸ニッケル錯体の存在は確認されていないほど、その錯体の安定度はごく弱いと考

えられる。ワット浴では全ニッケルイオン濃度が 1.1 M ほどに対してホウ酸濃度は 0.6 M 以上の高濃度で使用する。このことは、水素発生反応を抑制するホウ酸ニッケル錯体を十分に存在させるために、あえてホウ酸を高濃度に存在させているものと考えられる。このことは、ワット浴がクエン酸などの有機カルボン酸類を低濃度で使用するためめっき浴とは異なり、低 pH 条件においても水素発生反応が抑制され、高い電流効率が得られる要因と考えられる。

4. まとめ

クエン酸浴における水素発生反応に関与するクエン酸の作用機構を明らかにするため、ワット浴、および酢酸浴とのめっき特性を比較し調べた結果、以下のことを明らかにした。

クエン酸浴は、めっき浴中にニッケルイオンを十分に存在させ、かつ、1/10 M ほどのカルボキシル基の水素が全て解離したクエン酸ニッケル錯体からニッケル電析が行われる。このことにより、ニッケル電析の副反応である水素発生反応が抑制され、クエン酸浴からは高い陰極電流効率と浴の pH 緩衝性能が得られると考えられる。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 8 月 2 日再受付)

文 献

- (1) 土井正, 水元和成, 茅島正資, 田中慎一:「電気ニッケルめっき浴のホウ酸の代替物質の検討」, 表面技術, Vol.51, No.7, pp.718-723 (2000)
- (2) 土井正, 水元和成, 茅島正資, 田中慎一:「クエン酸を用いた電気ニッケルめっき浴」, 表面技術, Vol.52, No.6, pp.462-466 (2001)
- (3) 土井正, 水元和成, 青沼昌幸, 田中慎一:「クエン酸を用いた電気ニッケルめっきの皮膜特性」, 表面技術, Vol.53, No.5, pp.335-340(2002)
- (4) T. Doi, K. Mizumoto, S. Tanaka, T. Yamashita: "Bright Nickel Plating from Nickel Citrate Electroplating Baths", Metal Finishing, Vol.102, No.4, pp.26-35 (2004)
- (5) T. Doi, K. Mizumoto, S. Tanaka, T. Yamashita: "Effect of Bath pH on Nickel Citrate Electroplating Bath", Metal Finishing, Vol.102, No.6, pp.104-111 (2004)
- (6) 津留豊, 高松亮汰, 細川邦典:「ワット浴からのニッケルめっきに及ぼすホウ酸の影響」, 表面技術, Vol.44, No.1, pp.39-43 (1993)
- (7) B. V. Tilak A. S. Gendron and M. A. Mosoiu: "Borate buffer equilibria in nickel refining electrolytes", J. Appl. Electrochem., Vol.7, pp.495-500(1977)
- (8) J. Horkanse: "On the Role of Buffers and Anions in NiFe Electrodeposition", J. Electrochem. Soc., Vol.126, pp.1861-1867 (1979)
- (9) 土井正:「クエン酸ニッケルめっきの皮膜特性に及ぼすクエン酸の作用機構」, 東京都立産業技術研究センター 研究報告 第10号, pp.18-21 (2015)
- (10) 職業能力開発総合大学校 能力開発研究センター編:「二級技能士コース めっき科」, (一財) 職業訓練教材研究会, p.164 (2000)
- (11) 春山志郎:「表面技術者のための電気化学 第2版」, 丸善(株), p.178(2005)
- (12) I.Epelboin and R.Wiart: "Mechanism of the Electrocrystallization of Nickel and Cobalt in Acidic Solution", J.Electrochem.Soc, Vol.118, pp.1577-1582 (1971)
- (13) 職業能力開発総合大学校 能力開発研究センター編:「二級技能士コース めっき科」, (一財) 職業訓練教材研究会, p.158 (2000)

剪断応力を用いた配向コラーゲン 線維ゲル製造のための要件

畑山 博哉^{*1)} 柚木 俊二^{*1)} 海老澤 瑞枝^{*2)}
大藪 淑美^{*1)} 近藤 英司^{*3)} 安田 和則^{*3)}

Required conditions for the fabrication of collagen gels comprising aligned collagen fibrils using shear stress

Hirosuke Hatayama^{*1)}, Shunji Yunoki^{*1)}, Mizue Ebisawa^{*2)}, Yoshimi Ohyabu^{*1)},
Eiji Kondo^{*3)}, Kazunori Yasuda^{*3)}

Shear stress to collagen sols is useful for fabricating aligned collagen fibrils, but the fibrils are thinly deposited on hard substrates and do not form three-dimensional constructs. In this paper, we report required conditions for undestructive production of thick collagen gel constructs comprising uniaxially aligned fibrils. The fabrication method using a rheometer involved application of rotary shearing to dense collagen sols and warming the sols from 23°C to 37°C to trigger gelation upon rotation. When the collagen fibril formation slowly occurred in a neutral phosphate buffer (1×NPB) of which the ionic strength was similar to that of PBS, the shearing during collagen fibril formation resulted in slurry of fibrils (i.e. destructed collagen gel). The acceleration of collagen fibril formation by increased concentrations of NPB allowed for undestructive fabrication of collagen gels between the parallel sensors of the rheometer. The fibril alignment was determined only in 20 s at the early stage of the rapid gelation, producing undestructed collagen gels comprising uniaxially aligned fibrils. In contrast, rotary shearing to dense collagen sols before gelation had little effect on collagen fibril alignment. We have revealed the shearing conditions for creating collagen gels of uniaxially aligned fibrils undestructively: rapid fibril formation during shearing.

キーワード : 配向コラーゲン線維, 線維形成, 剪断応力, 細胞足場

Keywords : Aligned collagen fibrils, Fibril formation, Shear stress, Cell scaffold

1. はじめに

骨や網膜、腱・靭帯等の生体組織を構成するコラーゲン線維は、配向構造を形成することによって特有の生体力学特性を有する^{(1),(2)}。例えば、細胞接着の足場となるコラーゲン線維が秩序的に配向して束化した腱・靭帯では、階層構造の空隙に細胞が入り込んで組織を形成することによって、強靱な力学強度を示す。組織工学分野においては、生体構造を模倣した材料を用いることで、組織構造やその力学強度が細胞機能に与える影響を評価することができる。そのため、コラーゲンなどの細胞足場分子を配向させて生体構造を模倣した医療用足場材料の開発が盛んに行われている。

コラーゲンの配向化技術としては、磁場、電場、剪断応力を利用する方法^{(3),(4)}が存在する。中でも剪断応力による分子配向技術が、量産性の観点から医療機器の製造方法とし

て最も実用化に近いと考えられる。磁場や電場を用いた方法では、高磁場や高電圧を発生させるため、量産性とスケールアップに制限がある。これまで開発されてきた剪断応力による配向化技術は、コラーゲンの線維化工程において高速剪断を付与し、コラーゲン単線維を基板へ付着させる薄膜作製しかできない^{(5),(6)}。

しかし、生体移植マトリクスとして配向コラーゲン線維束を用いる場合、ミリメートルサイズの厚みを有するマトリクスとして製造することが要求される。従来の薄膜作製技術では高速剪断を付与し続けると、基板に付着した以外のコラーゲン線維の立体的構造が破壊される。非破壊的に配向コラーゲン線維束を得るため、従来のコラーゲン線維配向化技術におけるコラーゲン線維化のメカニズムを解明する必要がある。

本報告では、生体内のコラーゲン線維配向構造を模倣したゲル状配向コラーゲン線維束 (CGAF) の作製を目的として、剪断応力の付与によるコラーゲン線維化メカニズムを解明したので報告する。

平成 25 年度 基盤研究

剪断応力によるコラーゲン線維配向技術の開発

*1) バイオ応用技術グループ

*2) 先端材料開発セクター

*3) 北海道大学大学院医学研究科

2. 実験方法

2.1 中性コラーゲン水溶液の調製 ブタ皮膚製コラーゲン溶液（日本ハム製）を原料とし、エバポレーターを用いた減圧濃縮によって2.4%まで濃縮した濃縮コラーゲン溶液を調製した。中性（pH7）のリン酸緩衝液には、塩化ナトリウム 140 mM を含有した 50 mM リン酸水素ナトリウム緩衝液（1×NPB）およびその濃度を高めた $n \times \text{NPB}$ ($n \leq 10$) を使用した。温度応答性架橋剤であるゲニピン（和光純薬製）を $n \times \text{NPB}$ に溶解し、濃縮コラーゲン溶液と混合することで $n \times \text{NPB}$ ($1 \leq n \leq 3$) を溶媒とし、2.5 mM のゲニピンを含む濃度 0.5%~1.8% 中性コラーゲン水溶液を調製した。

2.2 線維形成反応によるコラーゲンゲルの作製 動的粘弾性測定装置 HAAKE MARS III（サーモフィッシャーサイエンティフィック製）の平板センサー（ ϕ 60 mm）に中性コラーゲン水溶液を充填し、温度を 23°C から 37°C まで上昇させたときの動的粘弾性測定（微小振動測定）もしくは回転測定を実施し、センサー間にコラーゲンゲルを作製した。動的粘弾性測定は、剪断応力によるコラーゲン配向化のコントロールとなるゲルの作製手段として行ったほか、コラーゲンの線維化によるゲル化を追跡するために行った。図 1 は動的粘弾性測定から得られる典型的なゲル化曲線を示している。ゲル化曲線は 3 つの状態に分かれる：流動性期、ゲル形成期、およびゲル熟成期。センサー温度が 23°C においては流動性期であるが、23°C から 37°C へと 30 s かけて上昇させると、温度に応答したコラーゲンの線維化が生じてゲル形成期へと移行し、貯蔵弾性率 (G') が上昇する。その後、ゲル化がプラトーに達して G' が変化しなくなる。

一方、回転測定は、センサー間に充填した中性コラーゲン水溶液に対して回転剪断を付与しながら線維化させ、円盤状のコラーゲン線維ゲルを作製するために行った。このとき、作製工程での剪断応力変化もモニターした。図 1 のようなゲル化曲線を描く中性コラーゲン水溶液に対して、23°C から継続した回転測定を 37°C に到達してからも所定時間継続させ（その時間を t_{37} と定義する）、その後回転測定を停止して動的粘弾性測定へと移行した。20 min 経過後にセンサーをリフトし、センサー間のサンプルの状態を観察した。円盤状のゲルが形成されていた場合、回収して各種試験に供した。回転測定においては以下の条件を制御した：剪断速度、 t_{37} 、およびセンサーギャップ。

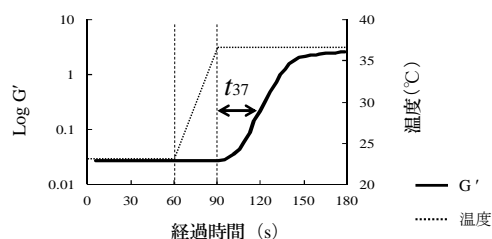


図 1. 温度に応答して生じるコラーゲン線維化の動的粘弾性測定によって得られる典型的なゲル化曲線およびそれをリファレンスとした回転測定での t_{37}

2.3 コラーゲンゲルの複屈折位相差測定 レーザー光を用いた複屈折位相差測定⁷⁾により、ゲル中のコラーゲンの線維配向度を評価した。作製した円盤状コラーゲンゲルの外縁部から、長軸方向が剪断ひずみの方向と平行になるように 7×12 mm の大きさに切り出したゲルを試験片として二枚のガラス板で挟み込み、偏光子と 1/4 波長板の間に固定した。He-Ne レーザー（633 nm）を照射することで透過光の複屈折位相差を計測した。

2.4 コラーゲン線維の走査電子顕微鏡観察 走査電子顕微鏡 Miniscope TM3000（SEM, 日立ハイテクノロジーズ製）を用いて、コラーゲンゲル中のコラーゲン線維の形状を観察した。複屈折位相差と同様に採取したコラーゲンゲル試験片をエタノールで脱水し、その後 t-ブチルアルコール凍結乾燥を行い、金コーティングを施して観察に供した。

2.5 熱電対によるセンサー実温度の測定 動的粘弾性測定装置の平板センサーに、熱電対をテープで固定して、センサー間にコラーゲン水溶液が充填されている状態で、装置温度を 23°C から 37°C まで上昇した際のセンサー実温度上昇の時間変化を追跡した。センサーギャップを変えることで 1 mm ならびに 3 mm 厚のコラーゲンゲルを作製した。

3. 結果

3.1 配向したコラーゲン線維ゲルの作製 動的粘弾性装置を用いた回転測定により、中性コラーゲン水溶液の条件に依存してコラーゲン線維のスラリーもしくはゲルが得られた。過去の湿式紡糸研究ではリン酸緩衝生理食塩水（PBS）を溶媒とした 0.3%~0.5% コラーゲン水溶液が絮用されていたので、それと類似の条件として 1×NPB を溶媒とした 0.5% コラーゲン水溶液を用いた。コラーゲン水溶液に対して回転剪断 (40 s^{-1}) を付与し、温度上昇によってコラーゲンの線維化を生じさせたところ、センサー間には円盤状ゲルが形成されずスラリー状のコラーゲンが得られた（図 2a）。コラーゲン濃度を 1.8% まで高めてもゲルは形成されなかった。連続的に付与される剪断ひずみによってゲルの破壊が生じていることが目視で確認できた。回転剪断によって破壊されたスラリー中には、0.5% コラーゲン水溶液では観察されなかったマクロな繊維状凝集体が観察され（図 2b）、凝集体中には一部配向したコラーゲン線維が観察された（図 2c）。そこで、以後の実験では 1.8% の中性コラーゲン水溶液を用いた。

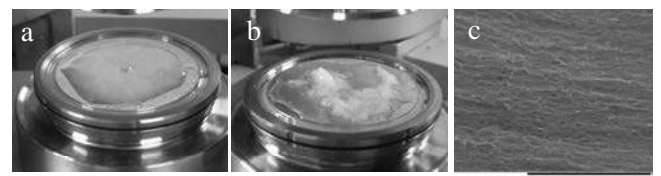


図 2. コラーゲン線維の配向

(a) スラリー状の 0.5% コラーゲン, (b) マクロな線維凝集体 (1.8% コラーゲン), (c) 局所的に配向した線維構造

短時間で線維化を完了させてゲルの破壊を防ぐため、溶媒の NPB 濃度を増加させ、温度応答性のコラーゲン線維化を加速させた。濃度を増加した NPB を溶媒とした中性コ

ラーゲン水溶液の動的粘弾性測定により得られたゲル化曲線を図 3 に示す。コラーゲン線維化の温度応答性が NPB 濃度に依存して高められた。溶媒が 2.25×NPB の時, 37°C 到達後に急速なゲル化を示し, t_{37} が 90 s に達する前に G' が 10^3 Pa を超えた。そこで, 2.25×NPB を溶媒とした 1.8% コラーゲン水溶液に対して回転測定を行ったところ, センサー間にはセンサーと同型の円盤状コラーゲングルが非破壊的に作製され (図 4a), ゲルの外縁部から矩形状の試験片を採取することができた (図 4b)。これ以降の実験では, コラーゲングルを作製するための中性コラーゲン水溶液として, 溶媒が 2.25×NPB で 2.5 mM のゲニピンを含有した 1.8% コラーゲン水溶液を用いた。

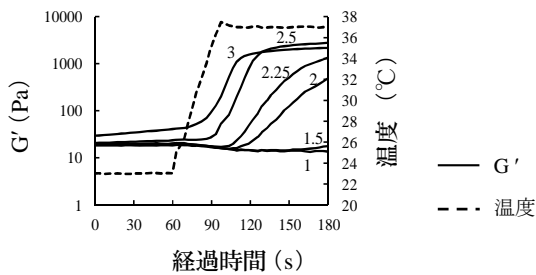


図 3. 動的粘弾性測定によって得られた, 溶媒の NPB 濃度を変えたコラーゲン水溶液の温度応答性ゲル化曲線

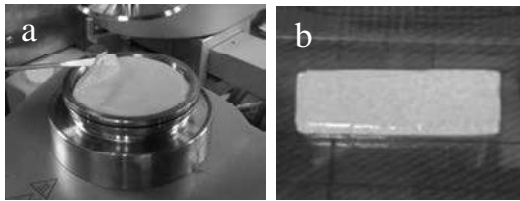


図 4. コラーゲングルの概観
(a) 回転測定によって得られた円盤状コラーゲングル, (b) その外縁部から採取した矩形状の試験片

3.2 配向コラーゲン線維ゲルの配向度及ぼす剪断条件の影響 配向したコラーゲングル作製用として選定された中性コラーゲン水溶液を用いて, センサーギャップを 1 mm に固定し, 剪断速度と t_{37} を変えた回転測定によりコラーゲングルを作製した。線維化開始の直前に回転剪断が停止するように t_{37} を 0 s に設定し, 剪断速度を変えて得られたゲルの複屈折位相差を図 5a に示す。剪断速度 2~100 s^{-1} の範囲で変化させても, 対象サンプルの複屈折位相差 (2°) より高い値が得られたものの 30° 前後に留まった。一方, t_{37} を 20 s に設定して剪断速度を変化させたところ, 剪断速度とゲル内部の線維配向度を表す複屈折位相差のプロットは 2~5 s^{-1} を極大域とする凸型となった (図 5b)。以後, コラーゲン線維の配向度を高めるための適切な剪断速度を 2 s^{-1} とした。

剪断速度を 2 s^{-1} とした回転測定において配向化がどの時点で生じているかを明らかにするため, t_{37} を変えてゲルを作製した場合の複屈折位相差を求めた (図 6)。 t_{37} の増加につれて複屈折位相差が増加し, $t_{37} = 20$ s で複屈折位相差はほぼプラトーに達した (図 6a)。図 6b は回転時間を $t_{37} = 50$ s

まで継続した場合の応力をモニターした結果を示している。複屈折位相差がほぼプラトーに達した $t_{37} = 20$ s で剪断応力が極大値を示し, その後は経時的に減少を続けた。センサーがゲル表面でスリップを起こしていることが目視で確認できた。

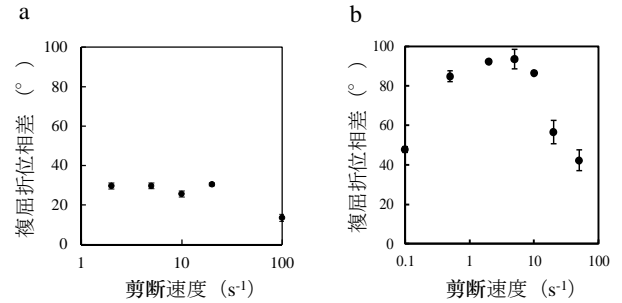


図 5. コラーゲン線維配向に及ぼす回転剪断速度の影響
(a) $t_{37} = 0$ s (流動性期), (b) $t_{37} = 20$ s (ゲル形成期)

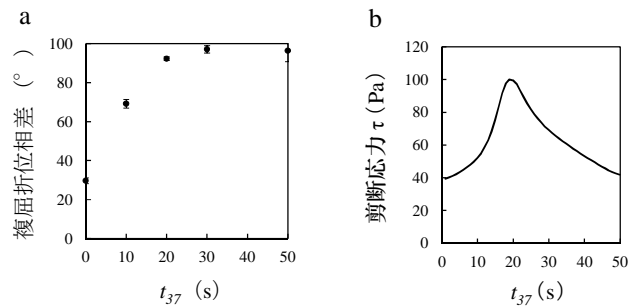


図 6. t_{37} がコラーゲン線維配向に及ぼす影響
(a) t_{37} の増加に伴う複屈折位相差の変化,
(b) t_{37} の増加に伴う剪断応力の変化 (剪断速度 2 s^{-1})

3.3 配向コラーゲン線維ゲルの配向メカニズム 回転剪断下でのコラーゲン線維配向過程を明らかにするため, t_{37} を変えた 2 mm 厚の配向コラーゲングルを作製し, ゲルの横断面の下部, 中部, および上部の SEM 観察を行った (図 7)。全層にわたり無秩序な線維構造を示すコントロール試料と比べ, $t_{37} = 0$ s において下部にわずかな配向が認められた。 t_{37} が増加するに従って内部の線維配向が促進されるとともに下部側から上部側へと移行した, $t_{37} = 40$ s でゲル内部の線維は全層配向した。ここに CGAF (collagen gels comprising unialigned fibrils) が作製された。

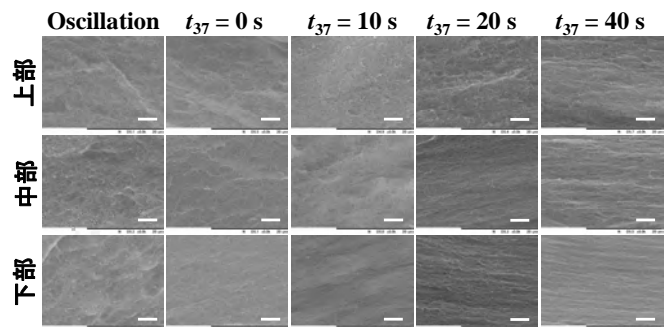


図 7. ゲル内部の線維配向構造の様子

3.4 センサー間の実温度差が線維化に与える影響 動的粘弾性測定時の上下センサーの温度上昇の時間変化を図8に示す。センサー間距離を1 mm から3 mm に拡大してゲルをスケールアップする場合、ゲルの下部から上部にかけて温度上昇速度に遅延が生じた(図8a)。図8bは、温度センサーが37°Cに到達した時の上下プレート表面の実温度の温度差を、上下センサー間距離に対してプロットした図である。センサー間距離が1 mm の時には2°Cであった温度差が、3 mm 厚のゲルでは約9°Cまで増大した。

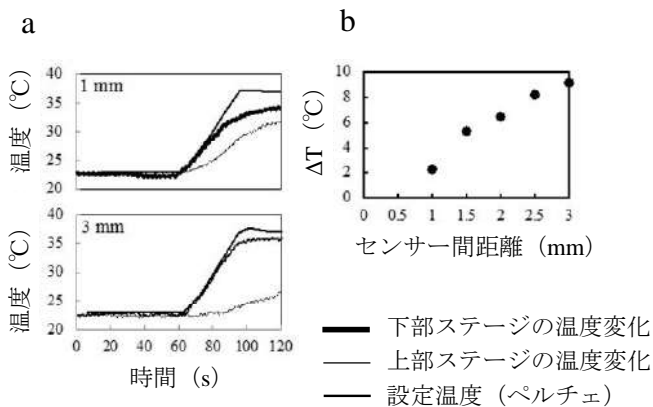


図8. 動的粘弾性装置でコラーゲン水溶液を加温してゲル化させた場合の上下センサーの温度プロファイル

(a) センサーギャップ1 mm、または3 mm に固定して作製したゲルの線維化時の温度プロファイル、(b) ゲルの厚みに対する上下センサー間の温度差

4. 考察

我々は、剪断付与下におけるコラーゲン線維配向化のメカニズムを解明し、生体内コラーゲン線維配向を模倣した立体的なCGAFの作製に成功した。CGAFの厚さを2 mmまで増大させた時の線維配向を確認し、硬質基板へ薄膜サンプルを付着させるに留まっていた従来の剪断配向化技術にブレークスルーをもたらした。

配向化メカニズムの検証のためには非破壊的にCGAFを作製する条件が必要であり、その条件とは“高濃度なコラーゲン”と“加速された線維化”の二条件であることを明らかにした。特に重要な条件は線維化の加速であり⁽⁸⁾、数十秒という短時間で線維化によるゲル化が完了するため、連続的に剪断を付与しても、破壊を生じずにゲル化を完了させることができた。この場合、ゲル化の完了に伴いセンサーがスリップを開始し、回転剪断が破壊的に作用することはなかった。これに対し、コラーゲン研究で繁用されるPBSに近似した溶媒を用いた場合、生じるコラーゲンの線維化は遅く、連続的に付与される剪断応力がコラーゲン線維ネットワークの形成を許さずに破壊的に作用することがわかった。

回転剪断によるCGAFの作製において、コラーゲン線維の配向化はどの時点で生じていたのであろうか。 t_{37} を制御した実験により、線維化が開始した直後(動的粘弾性装置の温度が37°Cに達してからわずか20秒)に配向化が決定付けられることがわかった。この事実は、従来の研究で示唆されていた“高速剪断によって配向したコラーゲン分子がそのまま配向線維化へと移行する”というモデル⁽⁵⁾と合致しない。事実、動的粘弾性装置の温度が37°Cに達する前に回

転剪断を停止すると、コラーゲン線維の配向は促進されなかった。線維化した、あるいはしつつあるコラーゲンに対する作用の結果としてコラーゲンの配向化が生じていた。

作用させる適切な剪断速度に関しても、過去の研究から推定された値とかけ離れていた。マイクロ流路やスピノーターを用いたコラーゲン線維の剪断配向化は、数100~数1000 s^{-1} の剪断速度で行われた^(6,9)。一方、本研究の最適な剪断速度はわずか2~5 s^{-1} であり、異なるメカニズムで線維配向が生じていると考えられる。また、このように低い剪断速度で線維が配向したという結果は、シリンジポンプ等の汎用の押し出し装置を用いた円筒形状の連続紡糸へと応用できる可能性を示唆している。配向度と剪断速度のプロットが凸型となった理由としては、低剪断速度域では線維化完了までの変位の不足が、高剪断速度域では乱流の発生が推察された。

ここで、回転は上部プレート、加温は下部プレートに担わせる回転測定を用いた配向化が均一に生じるのか、あるいは不均一に生じるのかの疑問が生じる。この疑問を解消するため、我々はセンサーギャップを2 mmまで拡大し、得られるゲルの断面の線維構造を経時的に追跡する実験を行った。加温される下部プレートに近いほど線維の配向化が早い時期に生じる様子が確認されたことから、線維形成中のコラーゲンが剪断応力を受け、配向化が温度の伝導に沿って厚み方向へと逐次的に促進されることが分かった。従来技術では、コラーゲンモノマーが高速剪断によって一軸に並び、やがて長時間かけて線維化することでコラーゲン線維ゲルが形成すると考えられてきたが、本研究におけるコラーゲン線維の配向化メカニズムは、これまでの配向化技術とは異なるメカニズムで進行することがわかった。

このように線維形成が段階的に生じて形成したCGAFは、粘弾性装置の上下プレート間距離を拡大することによって3 mm厚までスケールアップが可能となる。しかし、上下センサー間の温度ギャップが拡大すると、いずれは線維化が完了した部分とまだまだ流動性を保った部分がセンサーギャップ内に生じる。このような状態で流動性部分に剪断応力を加えると、線維化の完了した部分にも応力が加わり破壊的に作用するため、全層配向したCGAFの非破壊的な作製には厚みに限界が存在すると予想される。

本研究のCGAF作製技術は、配向コラーゲン線維を立体的なゲルの状態で作製できるため、多孔質体やフィルムなどの成型体への加工が容易となる利点がある。剪断応力を付与できればどのような形状へも応用できるため、例えば金属管やTダイからの連続押し出しも可能である。

5. まとめ

剪断付与下におけるコラーゲン線維化のメカニズムを解明し、生体内のコラーゲン線維が配向した構造を模倣したCGAFの作製法を確立した。作製したCGAFは、生体腱の一次構造を模倣した構造を有していた。今後は配向構造を階層化させることにより、腱のコラーゲン階層構造を模倣した人工腱マトリクス等の医療材料開発へと展開する。なお、本研究の詳細は引用文献⁽¹⁰⁾に記述されている。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（課題番号：24500534）の支援を受けて実施した。

（平成 28 年 7 月 13 日受付，平成 28 年 7 月 27 日再受付）

文 献

- (1) 岩指仁, 坂根正孝, 堀田裕司, 他, 配向連通孔を有するハイドロキシアパタイト他抗体の骨伝導能, 日整会誌, 80, S937 (2006)
- (2) Silver F H, Freeman J W, Seehra G P: "Collagen self-assembly and the development of tendon mechanical properties", *J Biomech*, 36, pp.1529-53 (2003)
- (3) Guo C, Kaufman L J: "Flow and magnetic field induced collagen Alignment", *Biomaterials*, 28, pp.1105-14 (2007)
- (4) Cheng X, Gurkan U A, Dehen C J, Tate M P, Hillhouse H W, Simpson G J, Akkus O: "An electrochemical fabrication process for the assembly of anisotropically oriented collagen bundles", *Biomaterials*, 29, pp.3278-88 (2008)
- (5) Lanfer B, Freudenberg U, Zimmermann R, Stamov D, Körber V, Werner C: "Aligned fibrillar collagen matrices obtained by shear flow Deposition", *Biomaterials*, 29, pp.3888-3895 (2008)
- (6) Saeidi N, Sander E, Zareian R, Ruberti J W: "Production of highly aligned collagen lamellae by combining shear force and thin film confinement", *Acta Biomater*, 7, pp.2437-2447 (2011)
- (7) 海老澤瑞枝, 結晶性生体吸収材料の光学的特性の計測, 電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌), 132, 6, pp.458-459 (2012)
- (8) S. Yunoki, Y. Ohyabu, H. Hatayama: "Temperature-responsive gelation of type I collagen solutions involving fibril formation and genipin crosslinking as a potential injectable hydrogel", *Int J Biomater.*, article ID. 620765 (2013)
- (9) Saeidi N, Sander E A, Ruberti J W: "Dynamic shear-influenced collagen self-assembly", *Biomaterials*, 30, pp.6581-6592 (2009)
- (10) S. Yunoki, H. Hatayama, M. Ebisawa, E. Kondo, K. Yasuda: "A novel fabrication method to create a thick collagen bundle composed of uniaxially aligned fibrils: An essential technology for the development of artificial tendon/ligament matrices", *J Biomed Mater Res A.*, 103A, 9, pp.3054-3065 (2015)

論文

らせん構造の変性 - 構造回復現象を利用した
コラーゲングルマトリックス高強度化技術大藪 淑美^{*1)} 畑山 博哉^{*1)} 井田 昌孝^{*2)} 柚木 俊二^{*1)} 平岡 陽介^{*2)}Three-dimensional cell culture using fabrication of high-density collagen fibril matrix gels
by renaturation of triple-helix collagen from gelatinYoshimi Ohyabu^{*1)}, Hirosuke Hatayama^{*1)}, Masataka Ida^{*2)}, Shunji Yunoki^{*1)}, Yosuke Hiraoka^{*2)}

Fibril formation of collagen is frequently used for encapsulating cells and 3D cell culture, but the weak mechanical properties of collagen fibrillar gel limits its use in regenerative medicine. To improve the mechanical properties by increasing the density of the collagen gel, we have developed a novel method for creating high-density collagen gels by renaturing denatured collagen. Pepsin-digestion collagen was denatured gently to avoid cleavage of the molecules to produce uncleaved gelatin (UCG). UCG having a denatured collagen triple-helix structure exhibited a more rapid and efficient renaturation of the triple-helix structure than cleaved gelatin (CG) over a broad range of temperature settings. The UCG solution formed an opaque gel having high-density reconstituted collagen fibrils at 28–32°C and a transparent gel similar to CG at <25°C. The unique gelation properties of UCG enabled the encapsulation of cultured cells by CFM with a high cell viability even at a high concentration (>5%) and high elasticity (1.28 ± 0.15 kPa at 5% and 4.82 ± 0.38 kPa at 8%). The elastic modulus was higher than that of conventional CFM containing 0.5% collagen. High-strength CFM may provide more durable hydrogels for tissue engineering and regenerative medicine.

キーワード：コラーゲン，ゼラチン，3重螺旋再生，線維，3次元細胞培養

Keywords: Collagen, Gelatin, Renaturation of triple-helix, Fibril, Three-dimensional cell culture

1. はじめに

世界初の自家 iPS 細胞による細胞治療が 2014 年から開始され、2017 年には他家 iPS 細胞による細胞治療の臨床試験も予定されている。iPS 細胞は作製に長期間を要するため、高コスト化が産業化の課題となっていたが、iPS 細胞のバンク事業による解決が期待されている。

細胞の供給体制が整いつつある一方で、移植する培養組織の成形が課題として残されている。幹細胞治療の臨床研究で多用されている細胞シートは積層化および筒状に成形され、心筋組織および血管を模した成形体として利用される^{(1)~(3)}。しかし、細胞シートは機械的強度を担うマトリクスを持たないため脆弱で、その成形には高度な技術や特殊な機械が必要である。

懸濁状態の細胞にも同様の問題があり、強度を担う生体材料と複合させた細胞/材料成形体が医療に用いられる。そのような生体材料の中でも、コラーゲンは生体親和性・吸収性・成形性に優れているためにこれまで多くの臨

床応用事例がある⁽⁴⁾。コラーゲン線維が形成するハイドロゲルで細胞を複合化すると、生体環境に類似した三次元環境での培養が増殖および分化を促進するため、すでに軟骨損傷の細胞治療では軟骨細胞とコラーゲンを複合化して利用されている^{(5),(6)}。

しかし、コラーゲングルは強度が低く、細胞/材料成形体が大型化すると自重で変形してしまう。架橋剤の利用ができない細胞/材料成形体にとって、強度を上げるにはコラーゲンの緻密化しかない。しかし、ゲル作製の原料となるコラーゲン水溶液は 2%以上の濃度で流動性をほぼ喪失し、細胞との複合化が困難になる。そこで我々は、この課題を解決する新たなアプローチを模索し、“コラーゲンを変性させたゼラチンを経由してコラーゲングルを作製する”方法を着想した。

ゼラチンがコラーゲンの三重らせん構造を再生し線維形

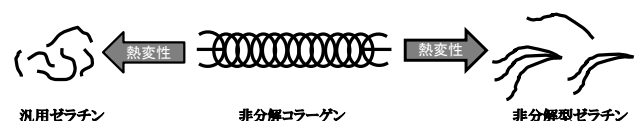


図 1. 汎用ゼラチンと非分解型ゼラチンの違い

事業名 平成 25 年度 共同研究, 平成 23-26 年度 日本学術振興会 科学研究費助成事業

*1) バイオ応用技術グループ

*2) 新田ゼラチン株式会社経営企画部ライフサイエンス室

成能させ回復し得ること⁽⁷⁻⁹⁾は希薄な溶液系で既に実証されているが、その構造回復現象を細胞包埋用の高密度コラーゲンマトリクス作製方法として利用した試みはない。本研究では、図 1 に示すように、コラーゲンをコラーゲン分子が分解しない条件で熱変性させて、非分解型ゼラチン (uncleaved gelatin, UCG) を作製して、高密度・高強度コラーゲン線維ハイドロゲルを開発し、そのハイドロゲルで細胞を包埋して高い生存率を維持できるという仮説を検証した。

2. 実験方法

2.1 材料 UCG の調製と評価には、ブタ皮膚由来ペプシン可溶性コラーゲン水溶液 (新田ゼラチン株式会社製, pH3 希塩酸溶媒, 濃度 0.5%), ブタ皮膚由来 TypeA ゼラチン (MP Biomedicals LCC 製), リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) 調製用タブレット (Sigma-Aldrich Co. 製), SDS ポリアクリルアミドゲル電気泳動は 0.1% 含有の 5% スラブゲル (PAGEL, Atto 製), 泳動バッファー (pH 8.5), 分子量マーカー (Spectra Multicolor High Range Protein Ladder, Thermo Fisher Scientific Inc. 製) および Quick-CBB (和光純薬株式会社製) を用いた。細胞培養にはヒト間葉系細胞株 UBE6T-7 (理化学研究所バイオリソースセンター提供, RCB2157), POWEREDBY10 (株式会社グライコテクニカ製), 細胞分散液 (Thermo Fisher Scientific Inc. 製, 0.25% トリプシン), コラーゲンゼ (和光純薬株式会社製), トリプシンインヒビター (Sigma-Aldrich Co. 製), 35 mm 細胞培養皿 (Corning Inc. 製), および 0.5% トリパンブルー染色液 (ナカライテスク株式会社製) を用いた。

2.2 UCG の調製 コラーゲン水溶液の熱変性をできるだけ温和な条件で行い、UCG を調製した。500 ml のコラーゲン水溶液を 60°C の温浴に入れ、攪拌しながら液温を上昇させた。コラーゲン水溶液が 50°C に達した時点で、1 N 水酸化ナトリウムを滴下して pH を 7.0 に調製した。この熱変性コラーゲン水溶液を、エバポレータ (50°C) を用いて 10% に濃縮し、UCG 水溶液を得た。2 × PBS を等量加え、1 × PBS を溶媒とした 5% UCG 水溶液を得た。対照サンプルとして市販のブタ皮膚由来 Type A ゼラチン (CG) を用い、直接 1 × PBS に溶解して 5% 水溶液を調製した。

2.3 UCG の構造解析ならびに物性評価

(1) SDS ポリアクリルアミドゲル電気泳動 UCG ならびに CG の分子量分布を Laemmli⁽¹⁰⁾ の方法に従って SDS ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (SDS-PAGE) により確認した。定電流 (20 mA) で泳動した後のゲルを Quick-CBB で染色し、可視化されたバンドをデジタルカメラで撮影した。

(2) UCG のゲル化の温度特性 UCG 水溶液のゲル化の温度特性を HAAKE MARS III (Thermo Fisher Scientific Inc. 製) を用いた動的粘弾性測定により評価した。センサーには上フタ付きの DC60/1Ti (Diameter of 60 mm, cone angle of 1°) を用い、測定中のサンプル乾燥の影響を最

小化した。動的粘弾性測定は応力制御モード (せん断応力, 1 Pa) で実行し、貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') を得た。50°C で融解した UCG 水溶液を 4°C へ冷却 (-1.2°C/min) し、2h 保持, その後 4°C から 50°C へ加温 (-1.2°C/min) した。DC60/1Ti センサーを用いて応力制御モード (1 Pa の一定せん断応力) で周波数 1 Hz の微小振動を与え、 G' および G'' を測定した。冷却中の $G' = G''$ となる温度を T_g とした。次に、50°C から異なる温度 (4~37°C) へ冷却 (-6°C/min) して、12 h 保持し、 G' の変化を追跡した。

(3) UCG ゲルの融解の温度特性 UCG ゲルの融解の温度特性を動的粘弾性測定装置により評価した。50°C で融解した UCG 水溶液を 4°C へ冷却 (-1.2°C/min) し、2 h 保持し、その後 4°C から 50°C へ一定速度 (-1.2°C/min) で加温した。DC60/1Ti センサーを用いて応力制御モード (1 Pa の一定せん断応力) で周波数 1 Hz の微小振動を与え、 G' および G'' を測定した。加温中の $G' = G''$ となる温度を T_m とした。

(4) ゲルの弾性率 UCG ゲルの硬さを、動的粘弾性測定により計測される G' から評価した。50°C で融解した UCG 水溶液 2 ml を 35 mm 細胞培養皿に加えて、4°C で 1 h ゲル化させた後、23°C で 1 h 静置した。室温にて、内径 20 mm の平行平板センサーを用いて応力制御モード (1 Pa の一定せん断応力) で周波数 1 Hz の微小振動を与えたときの G' を測定した。センサーとゲルの滑りを防ぐため、上部センサーにはサンドペーパーを貼り付けて使用した。 G' は線形粘性領域で測定された値を用いて、 $E = 3 \times G'$ より弾性率 (E) を求めた。

2.4 UCG ゲルの SEM 観察 UCG ゲル内部のナノスケール構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) 装置 Miniscope® TM3000 (日立製作所株式会社製) を用いて観察した。UCG ゲルをグルタルアルデヒドにより固定し、組織脱水溶液で脱水し、t-ブチルアルコールに置換して凍結乾燥した。その後、ゲル内部を露出させ、Au 蒸着後、加速電圧 15 kV にて観察した。

2.5 円偏光二色性測定 UCG のコラーゲンらせん回復挙動を、JASCO J-725 spectrometer (日本分光株式会社製) を用いた円偏光二色性測定により評価した。サンプルを 500 μ M リン酸ナトリウム緩衝液 (pH 7.0) により 0.0667% に希釈した後、50°C に加温して石英キュベットに添加し、保温された装置内に設置した。以下の温度プロファイルにより測定した。

(1) 冷却測定 37°C から 10°C に冷却速度 -1.2°C/min で冷却し、221 nm のピーク高さ変化をモニターした。

(2) 定温測定 50°C から 30°C に冷却速度 -10°C/min で冷却し、221 nm のピーク高さ変化を 120 min モニターした。

2.6 細胞包埋試験 UCG ゲル包埋後の細胞生存率を計測し、UCG ゲル包埋操作の細胞侵襲性を評価した。対数増殖期の間葉系細胞株 UBE6T-7 を、細胞分散液により回収した後、培養液を溶媒とした UCG 水溶液に分散した。UCG

の濃度は 5% および 8% とし、細胞濃度は 2.6×10^6 cells/ml とした。細胞と UCG の混合液を細胞培養皿に添加して、18 h, 30°C に静置して線維形成した後、37°C で 1 および 3 日間培養した。1% コラゲナーゼ - 0.2% トリプシンインヒビターによりゲルを消化して細胞を回収し、培養液に分散した。トリパンプルー染色液を細胞分散液に等量加えて、血球計算盤を用いて青く染色された死細胞と未染色の生細胞を計測し、細胞生存率を求めた。

3. 結果

3.1 UCG の構造 UCG および CG の電気泳動パターンを図 2 に示す。コラーゲンの $\alpha 1$, 2 および β 鎖の分子量である 140, 125 および 250 kDa のバンド⁽¹¹⁾が、UCG の泳動パターンに確認できた。一方、CG ではコラーゲンに帰属されるバンドが不明瞭であり、140 kDa よりも分子量が小さいバンドが多数観察された。

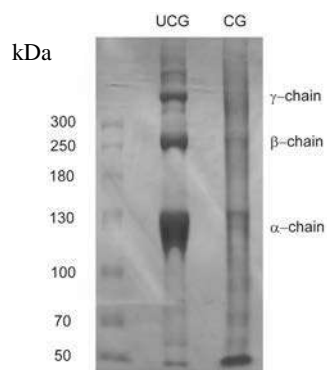


図 2. SDS-PAGE による UCG および CG の分子鎖⁽¹²⁾

3.2 UCG のゲル化-融解の温度特性 UCG のゲル化曲線および融解曲線を図 3 に示す。50°C でゾル状態 ($G' < G''$) であった UCG 水溶液は 35°C 付近で急激な G' の増加を示し、 G' の値は G'' を超えた。20°C 以下では G' が 10^3 Pa を超える硬いゲルを形成した。UCG の T_g は $22.7 \pm 0.4^\circ\text{C}$ 、 T_m は $34.9 \pm 0.2^\circ\text{C}$ と計測された。一方、CG の T_g は $18.7 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 、 T_m は $31.3 \pm 0.1^\circ\text{C}$ であり、UCG に比べていずれも約 4°C 低かった。

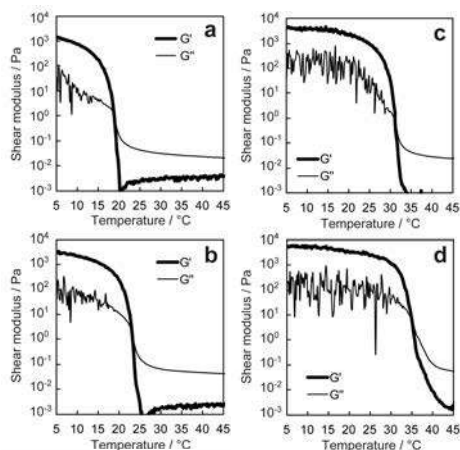


図 3. ゲル化曲線 (a および b) および融解曲線 (c および d) . CG は a および c, UCG は b および d. ⁽¹²⁾

3.3 ゲル化特性に及ぼす温度の影響 温度によるゼラチン水溶液の G' の変化を図 4 に示す。UCG および CG のどちらにおいても G' の増加は 4°C で最も急速に生じ、温度が高くなるにともない G' の増加速度は減少した。CG の G' は 25°C 以上ではほとんど上昇せず、ゲル化に至らなかった。一方、UCG の G' の増加速度は 25°C でさえ、CG の 20°C における増加速度よりも高かった。UCG の G' は 28, 30 および 32°C で約 2 h 後から緩やかに上昇し続けてゲル化したが、37°C では全く上昇しなかった。このように、UCG は CG より高い温度でゲル化した。設定温度に応じて、UCG ゲルは透明または不透明な外観を示した (図 4c)。25°C 以下で急激にゲル化した UCG ゲルは CG ゲルと同様に透明であったが、28°C 以上ではコラーゲン線維ゲルに類似した白濁を呈した。

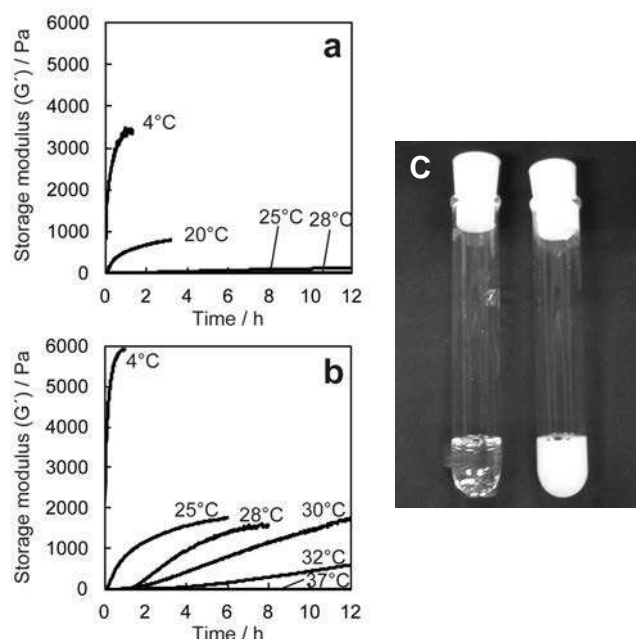


図 4. 各設定温度における CG (a) および UCG (b) のゲル化挙動とそのゲルの外観 (c 左:ゲル化温度 4°C, 右:30°C) ⁽¹²⁾

3.4 SEM による線維構造 30°C で静置した不透明な UCG ゲル内部構造の SEM 観察結果を図 5a に示す。コラーゲン水溶液から調製した線維ゲル (図 5c) と同様な線維ネットワークが見られた。一方、4°C で静置した透明な UCG ゲル内部構造では、線維構造はまったく見られなかった (図 5b)。

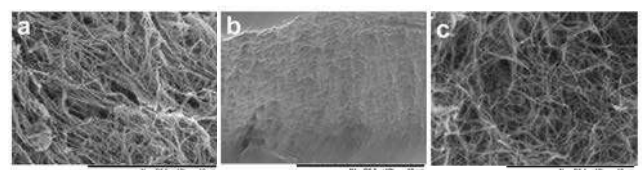


図 5. SEM 観察像: 30°C でゲル化した 5% UCG ゲル (a), 4°C でゲル化した 5% UCG ゲル (b) および 0.5% コラーゲン線維ゲル

3.5 UCG の三重らせん構造の再生 特定温度に 120 min 保持した場合のゼラチン水溶液の CD スペクトルを図 6 に示す。UCG および CG のいずれも設定温度が低いほど、コラーゲンの三重らせん構造に特有の 221 nm のピーク⁽¹³⁾は高くなったが、UCG のピーク高さは CG よりも高かった。30°C に保持した UCG および CG の CD スペクトルの時間変化を図 7 に示す。UCG では 60 min 後からピークが見られ、120 min 後にはさらに高くなった。対照的に、CG では時間が経過してもピークは見られなかった。

3.6 UCG 包埋細胞の生存率 UCG ゲルに包埋された細胞の生存率を表 1 に示す。5% UCG に包埋された細胞にトリパンブルーで青く染色される死細胞は見られなかった。生存率のわずかな減少は 8% UCG ゲルに包埋された 1 日目の細胞に見られた。

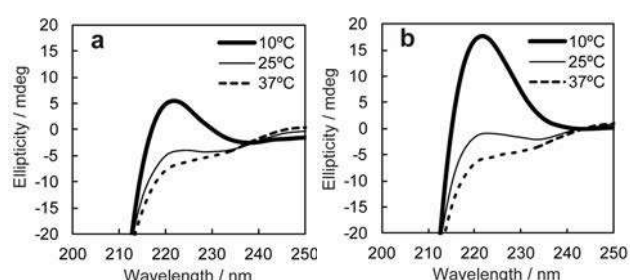


図 6. 冷却温度による CG (a) および UCG (b) の CD スペクトル⁽¹²⁾

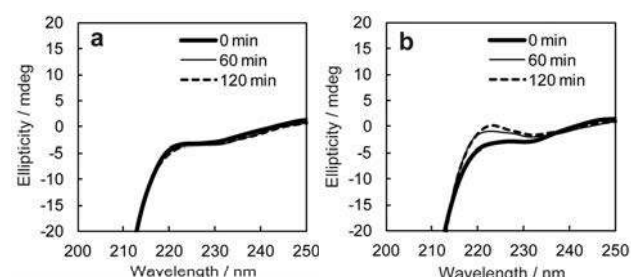


図 7. 70°C での時間経過による CG (a) および UCG (b) の CD スペクトル⁽¹²⁾

表 1. UCG ゲルに包埋された細胞の生存率とその弾性率⁽¹²⁾

ゲルの種類	基質濃度 (%)	細胞の生存 (%)		弾性率 (kPa)
		1日	3日	
UCG	8	92 ± 9	100	4.82 ± 0.32
UCG	5	100	100	1.28 ± 0.15
Collagen	0.5	-	-	0.38 ± 0.08

3.7 細胞包埋された UCG ゲルの弾性率 細胞を用いていないことを除き、細胞包埋実験と同一条件で調製したゲルの弾性率を表 1 に示す。対照として、従来の 0.5% コラーゲン線維ゲルの弾性率も測定した。UCG ゲルの弾性率は、コラーゲン線維ゲルよりも顕著に高かった。

4. 考察

本研究では、三次元培養用ハイドロゲルとして生物学的に優れた特性を示すコラーゲンゲルの強度が低いという問題に取り組んだ。コラーゲン線維ゲルはコラーゲン水溶液

から作製される。コラーゲン水溶液の濃度を高められればゲルの強度を向上することが理論上は可能であるが、コラーゲン水溶液はわずか 2% 前後で流動性を消失し、市販されているコラーゲン水溶液の濃度は高くても 1% である。そこで、コラーゲン濃度を高める方法とは違ったアプローチが求められた。我々は、UCG の持つ 2 つの性質に着目した：ゼラチンと同様に UCG もコラーゲン水溶液に比べて大幅に低い粘度を示すこと、および UCG はコラーゲン線維様の構造体を再構築できること。これら二つの性質を組み合わせ、従来にないアプローチによるコラーゲン線維ゲルの高密度化・高強度化を実現した。

コラーゲンが変性してゼラチンになると、棒状構造がランダムコイルへと構造変化するため、粘度が大幅に低下する。室温における 0.5% コラーゲン水溶液の G' は 10^0 Pa であるが、融解状態の UCG 水溶液では、5% という高濃度でさえ G' は 10^{-1} Pa を下回り、流動性に富む。したがって、細胞を 5% の UCG に包埋することが容易であり、そのまま UCG を線維化へと移行できれば、5% のコラーゲン線維マトリックスに細胞が包埋された状況を創り出すことができる。以上がコラーゲン高密度化への我々の新規なアプローチであるが、既存のゼラチンでは実現できない。既存のゼラチン（本研究における CG）には線維化へ移行する性質がほとんどないためである。

UCG と CG が線維化に移行する性質の違いは、その分子構造に原因がある。SDS-PAGE のパターンが示すように、UCG には α 鎖分解がないため、三重らせん構造の再生能が高く、コラーゲンが線維の再形成能を獲得した⁽⁸⁾。一方、低分子量化されたゼラチンである CG はコラーゲンの三重らせん構造を部分的には再生する^{(7)~(9)}が、 α 鎖分解により再生能が低く⁽¹³⁾線維形成にいたらないことが報告されている。

UCG の線維化には明確な温度依存性があり、28~32°C においてのみ維形ゲルを形成する一方、25°C 以下では通常のコラーゲンと同様な透明なゲルとなった。この相反する性質は、コラーゲンの線維化とゼラチンのらせん回復の温度依存性の違いで説明できる。高温域ではらせん回復が遅い反面、コラーゲンの線維化には有利であることが知られている。UCG は 2h のインターバルを経た後に徐々に線維化へと移行したと考えられた。一方、低温域ではゼラチンのらせん回復が活発に起こり速やかにゲル化する反面、コラーゲンの線維化は弱いことが知られている。今回の実験では UCG 濃度が 5% と高かったため、低温域では CG のゲル化と同様に線維化へと移行せずにそのままゲル化へと至ったと考えられた。

UCG 水溶液が線維化する温度域は細胞にとって温和な温度であり、我々は、UCG の線維化に細胞を共存させ、UCG 線維ゲルによる細胞包埋を行った。UCG 包埋の細胞侵襲性が低かったことには二つの理由があると考えている：①従来のコラーゲン水溶液では急激な線維形成を避けるために氷冷した水溶液に細胞を混合するが、UCG は 30°C で混合して線維形成に移行する。このため、UCG の包埋作業は温度

変化が小さく細胞への負担が少なかった。②37°Cにおける5% UCG 水溶液の粘性は2 mPa·sと極めて低く(0.3%コラーゲン溶液では64 mPa·s)、水溶液に細胞を分散する包埋作業において粘性の低いUCG水溶液が細胞への負担が少ない。これらの二つの理由から、3日間の包埋後の高い生存率が得られたと考えられた。

UCGゲルの課題として、培養温度(37°C)での安定性が十分でない点が判明した。UCG水溶液から再構築したコラーゲン線維様の構造体は培養温度(37°C)で見かけ上変化しないが、培養の継続により徐々に軟化することがわかった。UCGにはゼラチンに類似する分子も含まれており、ゼラチンに類似する分子を減少させて最適な分子で構成するために、UCGに含まれる分子 α -、 β -、 γ -鎖およびオリゴマー構造の線維形成およびゲル化への影響を解析しなければならない。

5. まとめ

我々は、高濃度のUCG水溶液を用いた高密度・高強度コラーゲン線維様ハイドロゲルの作製技術を開発した。高強度で細胞生存率を高く維持するコラーゲン線維様ハイドロゲルは、三次元培養用ゲルとして生物学的に優れた特性を示すコラーゲンゲルの唯一の欠点である低強度を解決するための画期的なブレイクスルーとなる。本研究で開発された高強度コラーゲン線維様ゲルは、再生医療を始めとして多くの用途を展開できると期待される。なお、本論文の図は引用文献⁽¹²⁾から転載されたものであり、本研究の詳細も記述されている。

謝辞

本研究は、平成23-26年度JSPS科研費23791678の支援を受けて実施された。また、文部科学省による「ナノテクノロジープラットフォーム事業」を利用し、指導ならびに実施された。

(平成28年7月6日受付, 平成28年8月8日再受付)

文 献

- (1) C. Burillon, L. Huot, V. Justin, S. Nataf, F. Chapuis, E. Decullier, O. Damour, K. Nishida, M. Yamato, Y. Hayashida, K. Watanabe, N. Maeda, H. Watanabe, K. Yamamoto, S. Nagai, A. Kikuchi, Y. Tano, T. Okano: "Cultured autologous oral mucosal epithelial cell sheet (CAOMECS) transplantation for the treatment of corneal limbal epithelial stem cell deficiency", *Invest Ophthalmol Vis Sci.*, Vol.53, pp.1325-1331 (2012)
- (2) Y. Sawa, S. Miyagawa, T. Sakaguchi, T. Fujita, A. Matsuyama, A. Saito, T. Shimizu, T. Okano, T. Nishida, M. Yamato, Y. Hayashida, K. Watanabe, K. Yamamoto, A. Adachi, S. Nagai, A. Kikuchi, N. Maeda, H. Watanabe, T. Okano, Y. Tano: "Tissue engineered myoblast sheets improved cardiac function sufficiently to discontinue LVAS in a patient with DCM: report of a case", *Surg. Today*, Vol.42, 2, pp.181-184 (2012)
- (3) T. Ohki, M. Yamato, M. Ota, R. Takagi, D. Murakami, M. Kondo, R. Sasaki, H. Namiki, T. Okano, M. Yamamoto: "Prevention of esophageal stricture after endoscopic submucosal dissection using tissue-engineered cell sheets", *Gastroenterology*, Vol.143, 3, pp.582-588 (2012)
- (4) C.H. Lee, A. Singla, Y. Lee: "Biomedical applications of collagen", *Int. J. Pharm.* Vol.221, pp. 1-22 (2001)
- (5) M. Ochi, Y. Uchio, K. Kawasaki, S. Wakitani: "Transplantation of cartilage-like tissue made by tissue engineering in the treatment of cartilage defects of the knee", *J. Bone Joint Surg. Br.* Vol.84, pp.571-578 (2002)
- (6) H. Tohyama, K. Yasuda, A. Minami, T. Majima, N. Iwasaki, T. Muneta, I. Sekiya, K. Yagishita, S. Takahashi, K. Kurokouchi, Y. Uchio, J. Iwasa, M. Deie, N. Adachi, K. Sugawara, M. Ochi: "Atelocollagen-associated autologous chondrocyte implantation for the repair of chondral defects of the knee: a prospective multicenter clinical trial in Japan", *J. Orthop. Sci.* Vol.14, pp.579-588 (2009)
- (7) A. Veis, J. Anesey, J. Cohen: "The long range reorganization of gelatin to the collagen structure", *Arch. Biochem. Biophys.* Vol.94, pp. 20-31 (1961)
- (8) K. Kühn, J. Engel, B. Zimmermann, W. Grassmann: "Renaturation of Soluble Collagen. 3. Reorganization of Native Collagen Molecules from Completely Separated Units", *Arch. Biochem. Biophys.* Vol.105, pp. 387-403 (1965)
- (9) C. Tkocz, K. Kühn: "The formation of triple-helical collagen molecules from alpha-1 or alpha-2 polypeptide chains", *Eur. J. Biochem.* Vol.7, pp. 454-462 (1969)
- (10) U.K. Laemmli: "Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4", *Nature*, Vol.227, pp.680-685 (1970)
- (11) S. Kaori, E. Tetsuya, A. Eijiro, K. Seiichi, H. Shunji: "Possible Involvement of Aminotelopeptide in Self-assembly and Thermal Stability of Collagen I as Revealed by Its Removal with Proteases", *J. Biol. Chem.* Vol.275, pp.25870-25875 (2000)
- (12) Y. Ohyabu, S. Yunoki, H. Hatayama, Y. Teranishi: "Fabrication of high-density collagen fibril matrix gels by renaturation of triple-helix collagen from gelatin", *Int J Biol Macromol.* Vol.62, pp.296-303 (2013)
- (13) T. Nishio, R. Hayashi: "Regeneration of a collagen-like circular dichroism spectrum from industrial gelatin", *Agric. Biol. Chem.* Vol.49, pp. 1675-1682 (1985)

論文

ゲル化温度が向上したゼラチンを保護材として用いた 細胞シート輸送システム

大藪 淑美^{*1)} 井田 昌孝^{*2)} 畑山 博哉^{*1)} 柚木 俊二^{*1)} 平岡 陽介^{*2)}

Cell-sheet transportation system using a gelatin with improved gelation temperature as a cell protection material

Yoshimi Ohyabu^{*1)}, Masataka Ida^{*2)}, Hirosuke Hatayama^{*1)}, Shunji Yunoki^{*1)}, Yosuke Hiraoka^{*2)}

Regenerative medicine using living cells frequently employs "cell-sheet engineering", which fabricates cell monolayer for transplantation. When the cell monolayers are transported among facilities, the quality of the cells degrades easily due to shear stress. To address this issue, we fabricated a gelatin (HTG) with a gelation temperature (T_g) that is much higher than that of previous gelatins, and developed a novel cell-sheet transplantation system using HTG as a cell protection material. In order to achieve protection using this HTG gel, this system allows cell-sheets to be collected by injecting HTG gel heated to 37 °C onto the cell-sheets from the top, transporting the cell-sheets without temperature control, and then dissolving the HTG gel at 37 °C. Using this method, cell-sheets containing NIH3T3 cells could be collected with a cell survival rate in excess of 90%. In contrast, a control experiment using a commercially available gelatin with a lower T_g failed to protect the cell-sheets because of a failure in preventing the cell-sheets from being detached from the dish before the gelation of the gelatin sol. The cell sheet transportation system using HTG is a promising system for establishing regenerative medicine.

キーワード：ゼラチン, 細胞輸送

Keywords : Gelatin, Cell transportation

1. はじめに

薬事法が改正され, 再生医療の実用化が加速しつつある。再生医療で用いられる細胞は, 生体材料と複合化され, あるいは細胞シートに加工されて利用される。特に, 細胞シートに加工する技術すなわち“細胞シート工学”は再生医療の臨床研究に広く利用され, 国内外で多くの臨床研究や治験が進んでいる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。温度応答性ポリマーでコートされた

温度応答性培養皿で培養された細胞は, 温度を下げるだけで培養皿から剥離して, 化学的, 物理的にも損傷を受けずに, 細胞自身の接着タンパク質を保持したまま移植できる技術である^{(4),(5)}。

細胞シートは, 細胞加工施設で専門の培養士により加工され, 医療機関へと既存の輸送手段によって輸送される。しかし, 細胞シートを用いた再生医療の実用化を目前にして, 細胞の品質を低下することなく輸送する技術が確立し

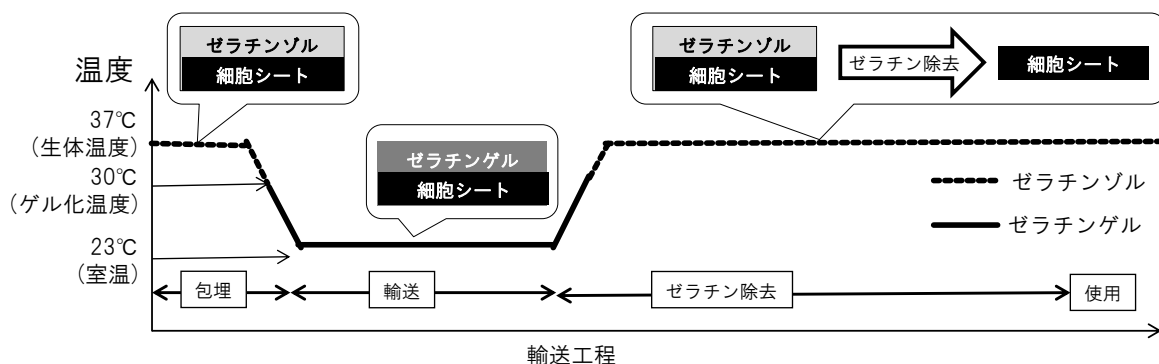


図 1. ゼラチンゲルを用いた細胞シート輸送

事業名 平成 25 年度 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP
シーズ顕在化

*1) バイオ応用技術グループ

*2) 新田ゼラチン株式会社 経営企画部 ライフサイエンス室

ていない問題が顕在化した。培養状態の細胞シートをそのまま輸送すると、輸送時に液体が振動してシヤーストレスを細胞に与え、細胞の分化・脱分化が起こる。

輸送環境温度が 27°C を下まわると、培養皿から細胞シートが剥離して品質が低下する。よって、伝統的な凍結保存法は利用できない。現状では厳密な温度管理のもと細胞状態で輸送されているが、再生医療の普及に向けて輸送方法の簡素化が強く求められている。

そこで我々は、ゲルで細胞シートを包埋して物理的にシートを押さえ、シヤーストレスや剥離の問題を回避する方法を提案した。図 1 に示すように 30°C でゲルを形成して細胞シートを包埋し、厳密な温度管理なく室温で輸送したのち、生体温度 37°C まで昇温すると速やかに融解し、細胞を低侵襲に回収することができるゼラチンがあれば、簡便ならびに安定して細胞シートを輸送できると仮説を立てた。既存のゼラチンのゲル化温度は 23°C 付近であり⁶⁾、細胞シートの輸送には使えない。本研究では、ゲル化温度 T_g を飛躍的に高めたゼラチン HTG を開発し、HTG を用いて細胞シートを包埋して形状を維持し、高い生存率を維持したまま輸送できる可能性を見出した。

2. 実験方法

2.1 材料 HTG の調製と評価には、ブタ由来コラーゲン水溶液（新田ゼラチン株式会社製、pH3 希塩酸溶媒、濃度 0.3 %）、beMatrix gelatin LS-H（新田ゼラチン株式会社製）、およびリン酸緩衝生理食塩水（Dulbecco's PBS）調製用タブレット（Sigma-Aldrich Co.製、D-PBS）を用いた。細胞培養にはマウス皮膚線維芽細胞 NIH3T3（理化学研究所バイオリソースセンター提供、RCB2726）、仔ウシ血清（MP Biomedicals LLC 製、CELLect®, CS）、Dulbecco's Modified Eagle's Medium（Sigma-Aldrich Co.製、DMEM）、および細胞分散液（Life Technology Co.製、0.25% トリプシン）、細胞シート回収用温度応答性細胞培養皿（セルシード株式会社製、UpCell®）および 35 mm 細胞培養皿（Corning Inc.製）0.5% トリパンプルー染色液（ナカライテスク株式会社製）を用いた。

2.2 製造 我々が開発した非分解型ゼラチンの調製法⁶⁾を用いて、ブタ組織由来コラーゲン水溶液の熱変性により T_g の異なる HTG を製造した。D-PBS を溶媒とした濃度 5% の HTG 水溶液を調製し、各種実験に供した。汎用ゼラチンは beMatrix gelatin LS-H を D-PBS に溶解して、濃度 1~5% に調製した。

2.3 ゼラチンの物性評価

(1) 弾性率測定および傾斜試験 動的粘弾性測定装置（Thermo Fisher Scientific Inc.製、HAAKE MARS III）を用いてゲルの弾性率を測定した。40°C で融解した汎用ゼラチン水溶液 2 ml を 35 mm 細胞培養皿に加えて、4°C で 1 時間ゲル化させたのち、23°C で 1 時間静置した。室温にて、内径 20 mm の平行平板センサーを用いて応力制御モード（1 Pa の一定せん断応力）で周波数 1 Hz の微小振動を与えた時の

貯蔵弾性率 (G') を測定した。センサーとゲルの滑りを防ぐため、上部センサーにはサンドペーパーを貼り付けて使用した。

動的粘弾性測定を実施した後、ゼラチンゲルに対して傾斜試験を実施した。ゲルが入った培養皿を 90° 傾斜し、ゲルの崩壊が生じるかどうかを確認した。動的粘弾性から得られた G' と傾斜試験結果を比較し、崩壊が生じない下限の G' を決定した。

(2) ゲル化時間測定 動的粘弾性測定装置を用いて HTG のゲル化時間を測定した。60°C で融解した 5% HTG 水溶液 3 ml をフタ付きセンサー（DC60/1Ti, 内径 60 mm, コーン角度 1°）に設置し、冷却 (-1.2°C/min) して一定の温度に静置したのち、 G' が 30 min 後に 50 Pa となる温度を T_g -max とした。

(3) 輸送工程のゲル化挙動 細胞輸送を想定した温度プロファイルによる HTG の G' の変化を測定した。センサーおよび HTG の添加方法は 2.3 (2) と同様とした。次の 4 段階の温度設定で、 G' を測定した。① 50°C から 37°C に冷却 (-1.2°C/min) して 10 min 静置した。② 37°C から各サンプルのゲル化温度に冷却 (-1.2°C/min) して 60 min 静置した。③ 各サンプルのゲル化温度から 23°C に冷却 (-1.2°C/min) して 60 分間静置した。④ 23°C から 37°C に加温 (1.2°C/min) して 60 min 加温した。

2.4 HTG を用いた細胞輸送の有効性試験 細胞シートを HTG で包埋して室温での細胞形態の観察と細胞回収後の生存率を定量し、HTG を用いた細胞輸送の可能性を評価した。UpCell® でマウス線維芽細胞 NIH/3T3 をオーバーコンフルエントになるように培養して細胞シートを作製し、37°C で融解した HTG 水溶液を D-PBS で洗浄した細胞シートに加え、30°C のサーモプレート上でゲル化させて包埋した。ゲル化直後の細胞シートの形状を目視で観察し、シートが剥離しないことを確認した。ゲル化直後および 23°C にて 7 日間静置した後の細胞形態を、倒立顕微鏡（オリンパス株式会社製、IX53）を用いて観察した。

その後、37°C で HTG を融解させて除去し、D-PBS で洗浄した。細胞分散液を加えて、顕鏡下で剥離を確認したのち、培養液を加えて分散させた。トリパンプルー染色液を細胞分散液に等量加えて、血球計算盤を用いて青く染色された死細胞と未染色の生細胞を計測し、細胞生存率を求めた。

3. 結果

3.1 実用的なゲル化温度の決定法 ゼラチン濃度を変えたゲルの傾斜試験において、崩壊した場合としない場合のゲルの写真を図 2 に示す。濃度を低くしてゲル弾性率が低下すると、シャーレの傾斜によってゲルが崩壊した。ゼラチン濃度を 0.5% ごとに作製した場合、崩壊しなかった最低濃度 1.5% の G' は 50 Pa であった。そこで、細胞シート保護材としての実用的な弾性率を $G' \geq 50$ Pa と規定した。

次に、再生医療における細胞操作の迅速性を考慮し、実

用的なゲル化時間を 30 min として, ゼル状態から 30 min 後に $G' = 50 \text{ Pa}$ となる設置温度の決定方法を検討した。このような温度を直接求めることは困難なので, 任意の設定温度 T におけるゲル化時間 T_g を求め, T vs T_g のプロットから最小二乗法によって得られる近似式を用いた。設置温度を変えた 3 点の実験から直線性の良好な近似式が得られたため, 近似式の T_g に 30 min を代入し, ゼル状態から 30 min 後に $G' = 50 \text{ Pa}$ となる設置温度 $T_{g\text{-max}}$ を決定した。

3.2 $T_{g\text{-max}}$ の測定 HTG および汎用ゼラチンの $T_{g\text{-max}}$ 測定結果を表 1 に示す。HTG の $T_{g\text{-max}}$ は 30.8°C であり, 汎用ゼラチンと比べて 7°C 高く, 温度応答性培養皿からの細胞シートの剥離温度 (27°C) を超えた。

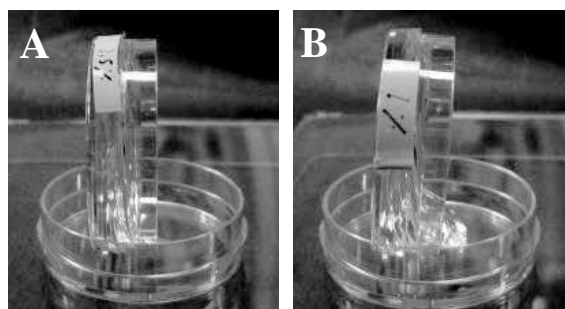


図 2. 異なる濃度の汎用ゼラチンの傾斜によるゲルの外観
A:1.5%汎用ゼラチン, B:1%汎用ゼラチン

表 1. 5%HTG および汎用ゼラチンの $T_{g\text{-max}}$

試料名	$T_{g\text{-max}}(^\circ\text{C})$
HTG	30.8
汎用ゼラチン	23.8

3.3 輸送工程におけるゲル化挙動 輸送工程を想定した温度プロファイルによる HTG の G' の変化を図 3 に示す。 $T_{g\text{-max}}$ 近傍の温度 (30°C) で急激にゲル化し, 60 分後には G' が 260 Pa に達した。 23°C への温度降下でゲル化が促進され G' が 1000 Pa を超えたが, その後の 37°C への温度上昇で急激にゾル化した。

3.4 HTG を用いた細胞輸送の有効性試験 融解した HTG 水溶液を細胞シート上に流し込み, 30°C に静置すると, シートの剥離を生じさせずに HTG がゲル化した。一方, 汎用ゼラチンでは $T_{g\text{-max}}$ である 23°C でゲル化させると, ゲル化前に細胞シートが培養皿の周辺から隔離して収縮した。

HTG で細胞シートを包埋する前および 7 日後の細胞形態の観察結果を図 4 に示す。7 日後の細胞は包埋前と変わらず, 剥離した細胞はなく, 伸展した形態を維持していた。包埋時間と細胞の生存率を表 2 に示す。7 日後においても 90% を超える生存率を維持していた。HTG の細胞シート包埋により, 細胞シートの形状, 細胞の形態および細胞生存率を維持されていた。

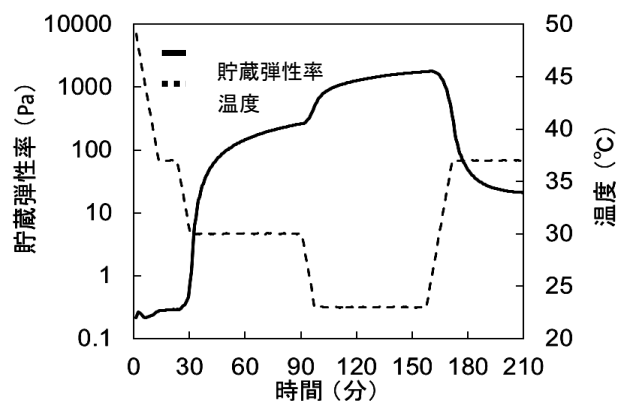


図 3. ゼラチン A の輸送工程におけるゲル化挙動

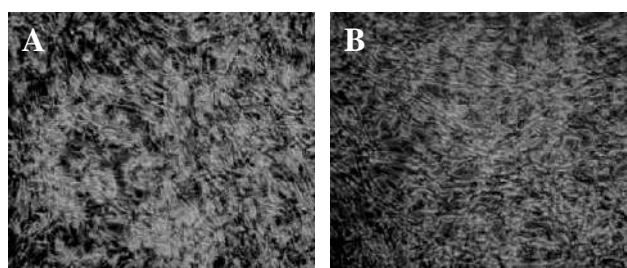


図 4. ゼラチンゲルによる包埋作業前後細胞形態
A:ゼラチンゲルによる包埋前, B:包埋 7 日後

表 2. シート包埋後の細胞生存率

包埋時間(日)	0	2	7
細胞生存率(%)	99.3 ± 0.5	96.3 ± 0.4	92.0 ± 10.2

4. 考察

「ゼラチンは室温以上の温度においてほとんど固まらない」という常識を覆し, 30°C で速やかにゲル化するゼラチンを世界に先駆けて開発した。このゼラチン HTG を用いて, 温度応答性培養皿で作製した細胞シートを保護することができた。これまで開発されてきた細胞輸送システムは基本的に容器の開発・改良である⁽⁷⁾が, いずれも培養液や緩衝液中で輸送する方法が利用されている。これら液中輸送では細胞輸送へのシェアストレスの印加を避けられず, 振動・衝撃で生存率の低下や形質変化(品質劣化)が生じる。このため長距離・長時間の輸送には適さない。一方, 本開発の HTG のゾルゲル転移を用いた細胞シートを包埋・固定して輸送・回収する技術は, 輸送時の細胞へのシェアストレスの問題を解決するのみならず, 温度管理のための特殊容器や設備が不要となる画期的な輸送システムである。

従来の輸送技術としては, 液中輸送のほか, 古典的な凍結保存法^{(8),(9)}をそのまま細胞輸送のための一次保存として応用する試みもある。凍結細胞は安定した状態で簡便に輸送できることが利点であるが, 細胞への侵襲性が高いことや, 融解後に細胞の状態が安定するまで使用できないなどエンドユーザーにおいてはいくつかの欠点がある。HTG を

用いた輸送システムは、細胞を凍結せず、接着細胞も接着状態を維持したまま輸送することができるために高い細胞生存が期待されることや、ゲルを洗い流せば接着した状態の細胞を即刻使用できるなど、従来の凍結細胞輸送システムの欠点も克服されている。

温度応答性のゾル-ゲル転移能を有するゼラチンを活用した新しい細胞シート輸送システムの実現には、HTGの存在が欠かせない。汎用ゼラチンは T_g が低いため、冷蔵(10°C以下)でゲル化させる必要があった。温度応答性培養皿を用いた細胞シートにとって、シートの剥離を惹起する温度降下は禁忌である。我々はゼラチンの T_g を高めるためにその分子構造と T_g の関係を明らかにし、ゼラチンの高分子量化によって T_g が向上することを見出した⁽¹⁰⁾。その知見を基に開発されたHTGは30°Cでも活発にゲル化する。このため、温度応答性培養皿で作製された細胞シートを、剥離温度より高い温度においてゲル状態になったゼラチンにより物理的に押さえつけることが可能になった。

物理的に押さえつけることができても、短期的に細胞死に至るようでは、細胞輸送は実現しない。本研究で実験したHTG包埋は、室温かつPBS溶媒という細胞にとって低温環境下かつ栄養飢餓環境下で行われた。一般に栄養飢餓環境下で室温に放置されると、接着細胞は剥離して細胞死に至るが、HTGに包埋された細胞シートは、同様の環境下で7日間生存率が高く維持された。HTGゲルという硬い細胞接着性マトリクスに包埋されたことが有効であったのか、あるいは細胞を低温(低代謝)かつD-PBS溶媒(貧栄養)環境に置いたことが有効だったのか、現時点では不明である。これら環境因子のいずれか、あるいは両方によって細胞周期が休止期(G0期)へと移行して休眠した可能性を考えている。休眠化現象が実証されれば、安全かつ確実な短期細胞保存システムの創出にも展開が期待される。

今後、HTGを活用した細胞輸送システムの早期実用化を進める。HTG水溶液を用いた細胞保護の工程において、細胞品質に影響を与える因子がすべて検証されたわけではない。各因子の影響を明らかにし、細胞輸送プロトコルを確立することが課題である。

5. まとめ

我々は、高い T_g を持つゼラチンHTGを保護材として用いた新しいコンセプトの細胞輸送システムを開発した。移植用の培養組織を遠隔地まで高品質で輸送すること、さらにはゼラチンを簡便に洗浄して即利用可能な形で供給することは、再生医療の普及と産業化を現実とするための画期的なブレークスルーとなる。本研究で開発されたHTGは、いまだ模索が続く細胞輸送を簡便化・迅速化し、国際標準化をも視野に入れる。

謝辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構平成25年度研究成果最適展開支援プログラムA-STEPシーズ顕在化(課題番号AS2511353P)の支援を受けて実施された。

(平成28年7月6日受付, 平成28年8月8日再受付)

文 献

- (1) C. Burillon, L. Huot, V. Justin, S. Nataf, F. Chapuis, E. Decullier, O. Damour, K. Nishida, M. Yamato, Y. Hayashida, K. Watanabe, N. Maeda, H. Watanabe, K. Yamamoto, S. Nagai, A. Kikuchi, Y. Tano, T. Okano: "Cultured autologous oral mucosal epithelial cell sheet (CAOMECS) transplantation for the treatment of corneal limbal epithelial stem cell deficiency", *Invest Ophthalmol Vis Sci.*, Vol.53, pp.1325-1331 (2012)
- (2) Y. Sawa, S. Miyagawa, T. Sakaguchi, T. Fujita, A. Matsuyama, A. Saito, T. Shimizu, T. Okano, T. Nishida, M. Yamato, Y. Hayashida, K. Watanabe, K. Yamamoto, A. Adachi, S. Nagai, A. Kikuchi, N. Maeda, H. Watanabe, T. Okano, Y. Tano: "Tissue engineered myoblast sheets improved cardiac function sufficiently to discontinue LVAS in a patient with DCM: report of a case", *Surg. Today*, Vol.42, 2, pp.181-184 (2012)
- (3) T. Ohki, M. Yamato, M. Ota, R. Takagi, D. Murakami, M. Kondo, R. Sasaki, H. Namiki, T. Okano, M. Yamamoto: "Prevention of esophageal stricture after endoscopic submucosal dissection using tissue-engineered cell sheets", *Gastroenterology*, Vol.143, 3, pp.582-588 (2012)
- (4) M. Yamato, M. Utsumi, A. Kushida, C. Konno, A. Kikuchi, T. Okano: "Thermo-responsive culture dishes allow the intact harvest of multilayered keratinocyte sheets without dispase by reducing temperature", *Tissue Eng.*, Vol.7, pp.473-480 (2001)
- (5) M. Harimoto, M. Yamato, M. Hirose, C. Takahashi, Y. Isoi, A. Kikuchi, T. Okano: "Novel approach for achieving double-layered cell sheets co-culture: overlaying endothelial cell sheets onto monolayer hepatocytes utilizing temperature-responsive culture dishes", *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol.62, pp.464 (2002)
- (6) Y. Ohyabu, H. Hatayama and S. Yunoki: "Evaluation of gelatin hydrogel as a potential carrier for cell transportation", *J Biosci Bioeng.*, Vol.118, 1, pp.112-115, (2014)
- (7) 中島亮太, 千田直子, 野崎貴之, 小林豊茂, 武田志津: 「再生医療に向けた細胞シートの自動培養装置と輸送技術」 *Innovative R&D Report*, Vol.95, 6, pp.478-485(2013)
- (8) T. Hikichi, S. Wakayama, E. Mizutani, Y. Takashima, S. Kishigami, Van Thuan N., H. Ohta, Bui HT, S. Nishikawa, T. Wakayama: "Differentiation Potential of Parthenogenetic Embryonic Stem Cells is Improved by Nuclear Transfer", *Stem Cells*, Vol.25, pp.46-53 (2007)
- (9) N. Nishishita, M. Muramatsu, S. Kawamata: "An effective freezing/thawing method for human pluripotent stem cells cultured in chemically-defined and feeder-free conditions", *Am. J. Stem. Cells* Vol.4, 1, pp.38-49 (2015)
- (10) Y. Ohyabu, S. Yunoki, H. Hatayama, Y. Teranishi: "Fabrication of high-density collagen fibril matrix gels by renaturation of triple-helix collagen from gelatin", *Int J Biol Macromol.*, Vol.62, pp.296-303 (2013)

論文

サポートベクター回帰による多次元非線形センサの出力推定

村上 知里^{*1)} 金田 泰昌^{*1)}Output estimation for multi-dimensional nonlinear sensors
using support vector regressionChisato Murakami^{*1)}, Yasuaki Kaneda^{*1)}

Sensor principle modeling and stochastic modeling are known mathematical approaches used in estimating outputs of a sensor. These models can express sensor characteristics well. However, a modeling precision of the sensor principle model is subject to constraints depending on the number of observable physical quantities. On the other hand, the stochastic approach allows models to be constructed with only input and output information in an assembled sensor without facing such constraints. In this study, we investigated accuracies of output estimations using a stochastic model. Support vector regression (SVR), which is a powerful tool used for nonlinear regression, was used as the stochastic model. A multi-dimensional nonlinear displacement sensor with four degrees of freedom was used as a case study for the sensor output estimation.

Average full-scale errors in the output estimation were 2.42% and 4.59% using SVR and the sensor principle model, respectively. In evaluating the full-scale errors, we verified that SVR is a better technique for estimating the output of a multi-dimensional nonlinear sensor.

キーワード：サポートベクター回帰, 出力推定, 多次元非線形センサ

Keywords : Capacitive sensors, Displacement measurement, Parameter estimation, Support vector regression, Multi-dimensional nonlinear sensor

1. はじめに

計測した物理量から他の物理量を推定し, 出力するセンサがある。例としては, 抵抗や静電容量などの電気量から位置や変位などを推定するセンサが挙げられる。センサの出力値を推定する方法として, テーブル法がよく知られている。テーブル法は, 入力値と対応する出力値を保存し, 計測値が得られれば, これを入力値として即時に出力値が決定される。組込みシステムへの実装が容易となり, 応答性が高いという特徴を持つ。しかし, 組込みシステムにおけるメモリ制限から, テーブルの容量に制限がある。線形センサの場合, 直線的な特性を少ないデータから推測することが容易であるため, テーブルサイズの削減が可能である。しかし, 非線形センサの場合は大規模なテーブルを必要とするため, テーブル法の適用は難しくなる。そこで, センサ特性を数式モデルとして表し, モデルパラメータを保管する方法を利用する。数式モデルを作成する方法として, センサ原理を用いる方法と回帰モデルを用いる方法がある。

センサ原理を用いる方法では, センシングに用いられた物理・化学・電気現象を表す数式モデルが利用される。このモデルパラメータとして, センサ構造や材料物性などの

物理量が組み込まれていることが多い。原理式は簡易化されたものから複雑なものまで様々である。多くの場合, 複雑な原理式は現象を忠実に表現することが可能だが, モデルパラメータの数が増加する。しかし, 複雑なモデルは, センサの応答性を損なう恐れがある。また, モデルパラメータの値が既知である必要がある。

真の物理量と使用した物理量を含むモデルパラメータとの間に差異があると, モデル誤差が生じる。この要因として, センサの組み立て時に使用した固定材や保護材の追加による影響^{(1), (2)}や気泡の混入, 劣化⁽³⁾などが挙げられる。線形センサの場合, 校正時にゲイン補正量やオフセット補正量を計算することで誤差を低減することが容易である。しかし, 非線形センサの場合には, 補正量を割り出すことに大変な労力が必要になる。さらに, 複数の出力変数を持つ多次元非線形センサにおいては, 変数同士が相互に影響を及ぼし合うため, 補正量の計算は困難である。

一方, 回帰モデルを用いる方法では, センサ特性の曲線形状を適当な数式で近似したモデルが利用される。センサの入力値と出力値の統計的關係からモデルを作成する。センサ原理に関する物理量が不明であっても, モデル精度を高めることが可能である。また, 線形から非線形まで, 複雑な特性形状を表現可能なモデルも多く存在する。ただし, どのようなモデルが適切であるか, モデルにどの程度の表現能力があれば出力推定に有効であるかは明確でない。

事業名 平成 27 年度 基盤研究

^{*1)} 情報技術グループ

物理量の取得が困難な場合や原理式の表現能力が十分ではない場合には回帰モデルを用いたセンサ出力値の推定を検討したい。その際、回帰モデルを用いた方法とセンサ原理を用いた方法との推定精度はどのように異なるのであろうか。また、これらの手法の利点と欠点はなにか。この二点についての検討結果を報告する。回帰モデルとしてサポートベクター回帰⁽⁴⁾⁽⁵⁾を用いた方法を使用した。サポートベクター回帰は、非線形回帰のための強力なツールの一つとして知られている。本報告では、推定精度を誤差率の比較によって評価した。また、例題として、多次元非線形センサである生体用静電容量型変位センサ⁽⁶⁾を取り上げ、計算された入力値と出力値における出力推定方法の比較を行った。

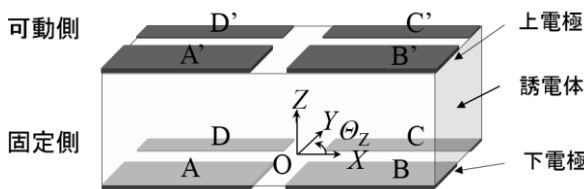
2. 生体用静電容量型変位センサとその原理

例題として取り上げたセンサは、生体の骨突出部における4次元の変位を取得するために開発された。生体用変位センサにおいて求められているのは、骨突出部の皮膚表面のある一点にかかる力や変位の方向成分と大きさである。複数のセンサを用いて4次元の変位を求めることは技術的に可能であるが、各センサにおける検出点に変化してしまう。

評価に使用するセンサの概略図を図1に示す。センサは、誘電体(シリコーンジェル、20mm×20mm×5mm)を電極基板で挟んだ構造を持っている。2枚の電極基板にはフレキシブル基板を使用し、それぞれ4個ずつの電極(銅、7mm×7mm)が配置されている。固定側の下電極をA、B、C、D、可動側の上電極をA'、B'、C'、D'と定義する。これらの上下電極組が16個の平行平板型コンデンサとして機能する。各コンデンサにおける理論上の静電容量Cは(1)のように記述される。 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ϵ_r はシリコーンジェルの比誘電率、Sは電極面積、Dは各コンデンサの電極間距離である。

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r S / D \dots\dots\dots (1)$$

可動面に力がかわると誘電体は変形する。それに伴い、各コンデンサの電極間距離が変化し、静電容量が変化する。



この静電容量を測定量とし、変位量を推定する。したがっ

図1. 多次元非線形センサの概略図

表1. センサの動作範囲

X [mm]	-2.0 ~ +2.0
Y [mm]	-2.0 ~ +2.0
Z [mm]	0 ~ +2.0
θ_z [deg]	-10 ~ +10

て、16次元の静電容量 $C_1, C_2, \dots, C_{15}, C_{16}$ から、4次元の変位 X, Y, Z, θ_z を推定する問題になる。センサ特性は強い非線形性を持っており、指数関数型や二次関数型となる。センサのフルスケールを表1に示す。

3. 出力推定方法

3.1 サポートベクター回帰による推定 サポートベクター回帰は回帰問題を解くための学習モデルの一つである。事前に取得した訓練データを与え、(2)に示すモデルに当てはめを行う。訓練データはセンサ入力 $\mathbf{x}=(x_1, x_2, \dots, x_d)^T$ とセンサ出力 $\mathbf{y}=(y_1, y_2, \dots, y_d)^T$ とする。

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{x}^{(i)} \in SV} (\alpha_i^+ - \alpha_i^-) k(\mathbf{x}^{(i)}, \mathbf{x}) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 α_i^+, α_i^- はラグランジュ乗数、 $k(\mathbf{x}^{(i)}, \mathbf{x})$ はカーネル関数である。また、SVは訓練データから得られたサポートベクターの集合を表している。サポートベクターに成り得るサンプルであるかは後述の(4)における ϵ で決定される。

カーネル関数は(3)に示すような内積関数である。

$$k(\mathbf{x}^{(i)}, \mathbf{x}) = \langle \phi(\mathbf{x}^{(i)}), \phi(\mathbf{x}) \rangle \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 \langle, \rangle は内積、 ϕ は非線形写像を表している。一般的に、データに対し非線形写像による変換を行うことで線形問題として解くことができる。その際、変換後のデータに関する内積計算を必要とする。そこで、内積計算の代わりに、正定値性を満たす任意の関数でカーネル関数を置換する。カーネル関数にはガウス関数や多項式など、様々な関数を入れ込むことができる。それぞれ、ガウスカーネルや多項式カーネルなどとよばれる。

サポートベクター回帰においても他の回帰問題と同様に、訓練データを再現するような回帰モデルパラメータを算出する。この際、サポートベクター回帰では(4)に示す損失関数 r_ϵ を使用し、訓練データにおける y と回帰モデル $f(\mathbf{x})$ との誤差を減らしていく。

$$r_\epsilon = \begin{cases} y - f(\mathbf{x}) - \epsilon & (\epsilon \leq y - f(\mathbf{x})) \\ 0 & (-\epsilon \leq y - f(\mathbf{x}) < \epsilon) \dots (4) \\ -(y - f(\mathbf{x})) - \epsilon & (y - f(\mathbf{x}) < -\epsilon) \end{cases}$$

(4)を使用することにより、二乗誤差を損失関数とする最小二乗法に比べ、損失値の振れ幅は小さくなる。そのため、モデルパラメータを計算する際、外れ値が過大評価されることを防ぐことができる。また、 ϵ 以下の誤差に対するペナルティが存在しない。これにより、データに含まれている

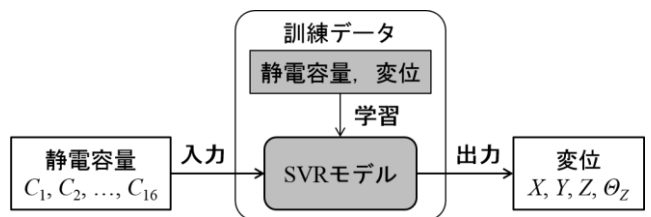


図2. サポートベクター回帰による出力推定の流れ

ランダムノイズを考慮した回帰モデルを作成できる。

本検討では, 訓練データ \mathbf{x} を 16 次元の静電容量, \mathbf{y} を 4 次元の変位として組み立てを行った。出力推定の際は入力を静電容量, 出力を変位とした。サポートベクター回帰による出力推定の流れを図 2 に示す。また, カーネル関数は (5) に示す RBF カーネルを使用した。

$$k(\mathbf{x}^{(i)}, \mathbf{x}) = \exp\left(-\gamma\|\mathbf{x}^{(i)} - \mathbf{x}\|^2\right) \dots\dots\dots (5)$$

ここで, γ はあらかじめ適当に設定するパラメータである。

3. 2 センサ原理による推定 まず, 測定量である静電容量を使用し, (1) から各コンデンサの電極間距離を算出する。ここで, シリコンジェルの比誘電率 ϵ_r と電極面積 S は既知であるとし, それぞれ $\epsilon_r = 4.8$, $S = 49 \text{ mm}^2$ とする。この電極間距離が示しているのは, 下電極の中心点から上電極の中心点までの距離である。下電極の中心座標を (x_i, y_i, z_i) , 変位後の上電極の中心点座標を (x'_u, y'_u, z'_u) とすると, 三次元座標における二点間の距離の方程式 (6) を立てることができる。

$$(x'_u - x_i)^2 + (y'_u - y_i)^2 + (z'_u - z_i)^2 = D^2 \dots\dots\dots (6)$$

ここで, 固定側である下電極の座標は既知であるが, 変位後の上電極座標は未知である。そのため, 同じ上電極を使用している 3 個のコンデンサによる三元連立方程式を(6)から組み立てることで, 変位後の上電極中心点座標 (x'_u, y'_u, z'_u) を得ることができる。その後, (7) を変位 X, Y, Z, θ_Z について解く。

$$\begin{pmatrix} x'_u \\ y'_u \\ z'_u \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_Z & -\sin \theta_Z & 0 & 0 \\ \sin \theta_Z & \cos \theta_Z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & X \\ 0 & 1 & 0 & Y \\ 0 & 0 & 1 & Z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_u \\ y_u \\ z_u \\ 1 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (7)$$

ここで, (x_u, y_u, z_u) は初期 (変位がかかっていない) 状態の上電極中心点座標である。

4. 評価方法

訓練データとして, 表 2 に示す変位の組み合わせを使用した。行は変位を示しており, 列は各変位の状態を示す。4 次元の変位 X, Y, Z, θ_Z はそれぞれ 5 状態あるため, 変位の組み合わせは合計で $5^4=625$ 点である。625 点の変位の組み合わせを基に, 各コンデンサの電極間距離を求めた。その後, (1)に当てはめ, 静電容量を算出した。この訓練データはサポートベクター回帰モデルの学習のために使用した。

一方, 評価データは表 3 に示す変位の組み合わせ (ただし, $X: 0 \text{ mm}, Y: 0 \text{ mm}, Z: 1.2 \text{ mm}, \theta_Z: 0 \text{ deg}$ の条件を除く) 624 点を使用した。評価データはサポートベクター回帰による出力推定, センサ原理による出力推定のそれぞれの入力値として使用し, 変位の推定値と真の変位データとの誤差率を算出した。誤差率には(8)に示す%フルスケール誤差を使用した。

$$FSE = \frac{|\hat{x} - x|}{x_{FS}} \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

ここで, \hat{x} は推定値, x は真値, x_{FS} は各変位のフルスケールである。%フルスケール誤差 1%は絶対誤差として $X: 0.04 \text{ mm}, Y: 0.04 \text{ mm}, Z: 0.02 \text{ mm}, \theta_Z: 0.2 \text{ deg}$ に相当する。開発には統計ソフトウェア R, サポートベクター回帰のためにパッケージ kernlab を使用した。また, サポートベクター回帰モデルの学習において, パラメータ ϵ, γ は試行錯誤的に選択を行った。

5. 結果

サポートベクター回帰モデルのパラメータ ϵ は 0.01 とした。また, パラメータ γ は各変位のフルスケールと特性形状

表 2. 訓練データの変位条件

X [mm]	-2.0	-1.0	0	1.0	2.0
Y [mm]	-2.0	-1.0	0	1.0	2.0
Z [mm]	0.5	0.8	1.2	1.6	2.0
θ_Z [deg]	-10	-5.0	0	5.0	10

表 3. 評価データの変位条件

X [mm]	-1.8	-0.9	0	0.9	1.8
Y [mm]	-1.8	-0.9	0	0.9	1.8
Z [mm]	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8
θ_Z [deg]	-8.0	-4.0	0	4.0	8.0

変位条件の組み合わせにおいて $X: 0 \text{ mm}, Y: 0 \text{ mm}, Z: 1.2 \text{ mm}, \theta_Z: 0 \text{ deg}$ の 1 条件は除く

表 4. センサのフルスケールに対する平均誤差率 [%]

出力推定手法	X	Y	Z	θ_Z
サポートベクター回帰による推定	0.47	0.47	2.29	2.42
センサ原理による推定	4.59	4.59	0.00	0.00

が異なるため、変位ごとに別の数値 $X: 0.06$, $Y: 0.06$, $Z: 0.43$, $\theta_Z: 0.48$ を採用した。

評価データ 624 点におけるサポートベクター回帰による出力推定、センサ原理による出力推定の平均フルスケール誤差を表 4 に示す。サポートベクター回帰による出力推定では $X: 0.47\%$, $Y: 0.47\%$, $Z: 2.29\%$, $\theta_Z: 2.42\%$, センサ原理による出力推定では $X: 4.59\%$, $Y: 4.59\%$, $Z: 0.00\%$, $\theta_Z: 0.00\%$ であった。

6. 考察

平均フルスケール誤差の最大値は、サポートベクター回帰による出力推定では 2.42%, センサ原理による出力推定では 4.59% となり、サポートベクター回帰による出力推定はセンサ原理による出力推定に比べて推定誤差が小さくなることを確認された。したがって、サポートベクター回帰を用いる方法は多次元非線形センサの出力推定への適用が可能であると思われる。

センサ原理による出力推定は、原理式 (1) を用い、数値的に変位を算出する方法であった。本報告における評価では、入力値として真値から逆算した静電容量を使用しているため、直感的には、表 4 で示される推定誤差よりも小さくなるはずである。推定誤差が生じた理由として、次のことが挙げられる。一つ目に、計算誤差の発生である。(1)(6)(7)を使用し変位について解いたが、それぞれの数値計算において計算誤差が発生したことが考えられる。二つ目に、(6)(7)に示すモデルがセンサで起こる現象を完全に表現できていないことである。その結果、モデルと現象との差異により、モデル誤差が発生したと考えられる。今回、シリコーンジェルの比誘電率 ϵ_r は既知として出力推定を行った。比誘電率はシリコーンジェルの単一材料で計測された数値であるため、組み立てられたセンサにおいては電極の固定材などの影響を受けて実際の比誘電率との差異が発生することが考えられる。さらに長期的にはシリコーンジェルが劣化するため、モデル誤差の増加につながる。しかし、センサ組み立て後における材料特性値の計測は難しいため、正確な値の取得が期待できず、モデル誤差の削減は難しい。

一方、回帰モデルによる出力推定は、センサの入出力値を訓練データとして使用し、あらかじめ回帰モデルを学習する方法である。センサ特性を事前に取得することが可能であれば、多くのセンサ出力推定に適用可能な方法である。センサ原理を用いた方法と同様に、回帰モデルと実際のセンサの挙動との間に差異がある場合はモデル誤差が発生する。そのため、回帰モデルはセンサ特性を十分に表現できなければならない。本報告では、例題とした多次元非線形センサの特性形状（指数関数型や二次関数型）をサポートベクター回帰モデルにより表現可能であることが確認できた。センサの組み立て後、センサ特性に変化が起ったとしても、訓練データを再取得することで対応できる。しかし、どの程度の訓練データ数を使用すれば所望の出力推定

精度を得られるのか、適当に定めるモデルパラメータをどのように設計するのかなど、試行錯誤的な事前検討が必要である。そして、これはセンサの特性形状や再現性、確度に依存することが予想される。

最後に、センサ原理による出力推定では、ランダムノイズを含む測定データを使用した出力推定の際、ノイズに対し有効な別の処理を追加する必要がある。一方、サポートベクター回帰はランダムノイズや外れ値を含むデータに対しロバストであるという特徴がある。測定値を使用したロバスト性の評価については今後、検討する予定である。

7. まとめ

本報告では、サポートベクター回帰を用いた方法とセンサ原理を用いた方法との推定精度を検討した。推定精度の評価のため、多次元非線形センサを取り上げ、16 次元の静電容量から 4 次元の変位を推定する問題を例題とした。計算された静電容量と変位について出力推定を実行し、フルスケール誤差による評価を行った。平均フルスケール誤差はサポートベクター回帰による出力推定で 2.42%, センサ原理モデルによる出力推定で 4.59% であった。フルスケール誤差の評価において、サポートベクター回帰を用いる方法は多次元非線形センサの出力推定への適用に耐えうると思われる。今後は、訓練データ数およびモデルパラメータの検討、多次元非線形センサの測定値での出力推定方法の比較を行う予定である。

(平成 28 年 7 月 6 日受付, 平成 28 年 7 月 22 日再受付)

文 献

- (1) 安藤幸也, 新帯亮, 薫田智仁: 「高感度センサにおける微小接着層の影響」, デンソーテクニカルレビュー, Vol.9, No.2, pp.110-113 (2004)
- (2) 下条誠: 「触覚センサにおける弾性体カバーの空間周波数フィルタリング効果」, 日本機械学会論文集, Vol.59, No.567, pp.3458-3463 (1993)
- (3) 酒井武信, 河本洋: 「圧電材料の繰り返し疲労試験方法と特性変化」, 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.105, No.1227, pp.1032-1036 (1997)
- (4) 伊藤健太郎, 中野良平: 「サポートベクトル回帰におけるハイパーパラメータの最適化法」, 電子情報通信学会技術研究報告, Vol.102, No.508, pp.7-12 (2002)
- (5) 赤穂昭太郎: 「カーネル多変量解析」, pp.85-103 (2008)
- (6) C. Murakami, Y. Ishikuro, M. Takahashi: "Feasibility of novel four degrees of freedom capacitive force sensor for skin interface force," Biomed Eng Online, Vol.11, No.90 (2012)

3次元画像からの空隙測定方法の開発

大平 倫宏*¹⁾ 富山 真一*²⁾

Development of a void measuring method from 3D images

Norihiro Ohira*¹⁾, Shinichi Tomiyama*²⁾

Voids in materials and industrial products are important from the perspective of quality management and performance management. In this paper, we developed a non-destructive image processing method that can measure voids using X-ray computed tomography equipment. A newly-developed 3D labeling technique with a memory saving and high speed processing performance was used. In the experiment, we took measurements of the voids in the solder on circuit boards, confirming that it is possible to calculate the voids using one-twentieth of the memory space compared with the conventional method.

キーワード: X線 CT, 空隙, ラベリング, 画像処理

Keywords: X-ray computed tomography, Void, Labeling, Image processing

1. はじめに

工業用素材全般の開発・生産において, その素材の空隙が重要となることがある。特に, 電子製品のはんだ中の空隙は, 品質管理上重要視され, 大きな空隙が存在する場合や全体に占める空隙の割合が大きくなった場合, 製品寿命の低下を招くことが知られている。

素材の内部構造を確認するために用いられる方法は, 破壊検査と非破壊検査に分類できる。破壊検査では, 素材を切断するなどの非可逆操作を行い, その断面を見るなどの方法が存在する。しかし, 破壊検査では, 素材によっては切断中の衝撃によって空隙が変化してしまい, 正しいデータが得られないなどの問題が生じる。一方, 非破壊検査では, X線 CT (Computed Tomography: コンピュータ断層撮影) 装置や超音波 CT 装置が利用されている。超音波 CT は, 対象が水分を多く含んでいる場合は有効であるが, 一般的に水分をあまり含まない工業用素材に対しては正しいデータが得られない。そこで, X線 CT 装置を用いた非破壊検査で空隙を測定することが求められている。

本研究では, 電子機器のはんだ中の空隙を測定する方法の開発を行った。図 1 の電子基板のはんだ中の空隙を X線 CT 装置を用いて撮像した断層画像を図 2 に示す。空隙部分が黒く鮮明に映されている。このように, 電子基板のはんだ中の空隙については, 比較的鮮明な画像が得られる傾向がある。このため, 従来よく使用されている方法である 2 値化処理⁽¹⁾とラベリング処理によって空隙の計数, 個々の空隙の大きさの測定, 全体に占める空隙の割合の測定が可能

であることが期待される。ここで, ラベリング処理とは, 図 3 のように, 2 値画像に対して連結している部分を同じグループとして識別し, 個々のグループに異なるラベルを付ける処理を言う。

X線 CT 装置を用いて空隙を発見するためには, 複数の断層画像についてラベリング処理を行う必要がある。このため, 計算量とメモリ消費量が多い。そこで, 本研究では Graphics Processing Unit (以下, GPU) を用いたラベリング処理の並列実行⁽²⁾によって処理時間の短縮を図る。一方, GPU を用いた並列処理では, Central Processing Unit (以下, CPU) を用いた場合に比べて利用できるメモリ容量が少ない。X線 CT 画像を対象としたラベリング処理ではメモリが不足する可能性がある。そこで本研究では, GPU を用いた並列計算が可能であり, 消費メモリ量が従来に比べて少ないラベリング手法を開発した。

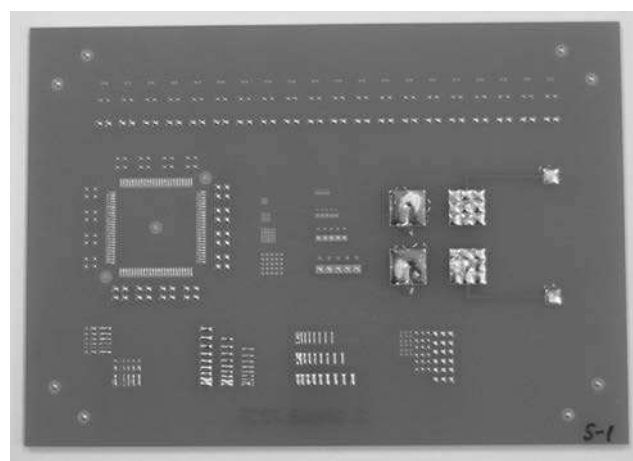


図 1. はんだ付けされた電子基板

事業名 平成 27 年度 基盤研究 「3次元画像からの空隙率測定方法の開発」

*¹⁾ 生活技術開発セクター

*²⁾ 情報技術グループ

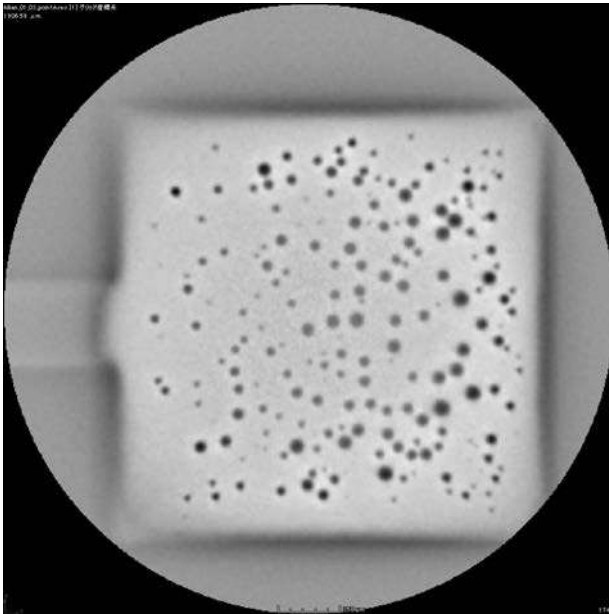


図2. 図1の基板の断層画像

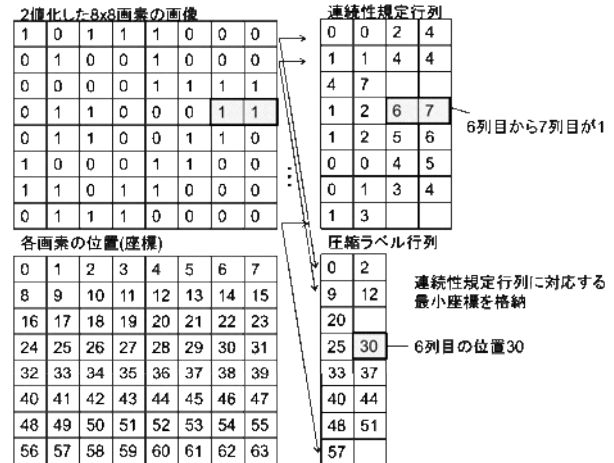


図4. 連続性規定行列・圧縮ラベル行列の計算例

憶領域を利用して処理を続行する。

本研究では、2次元画像用の Stripe-based 法を基に、3次元画像に対して省メモリかつ並列にラベリングを行う方法を開発した。以下では、特に断りのない限り GPU を用いた並列計算を扱うが、CPU だけを利用して同様の並列計算を行うことも可能である。

実際のラベリング処理は以下の手順に従って行う。簡単のためそれぞれの断層画像は 8×8 画素の画像からなるとしている。

(1) 連続性規定行列・圧縮ラベル行列の計算 すべての断層画像に対して、図4のように各行を走査して、連続性規定行列と圧縮ラベル行列を作成する。

図4左上は2値化した画像であり、0が背景、1が空隙を表している。図4左下は、各画素に対応する3次元空間上の位置である。図4右上は、同図左上の2値化画像の各行について、連続した空隙を開始列番号、終了列番号の順で順次記憶した連続性規定行列である。また、図4右下は同様に2値化画像から計算する圧縮ラベル行列であり、各行に対して連続性規定行列に対応する最小の位置を順次記憶する。各行に対して、圧縮ラベル行列の列数は、連続性規定行列の列数の半分となる。

図では、例として、3行目に対する処理を示している。まず、3行1~2列目に空隙が連続するため、連続性規定行列の3行0列、1列にそれぞれ1、2を記録する。同様に2列、3列にそれぞれ6、7を記録する。また、圧縮ラベル行列に対しては、空隙の連続の開始位置(座標)である25、30を順次記録する。

各行の処理は、他の行の処理に関係なく独立して並列計算可能である。また、GPUメモリ上には、その都度に必要な部分の画像データだけを転送して、メモリ使用量を削減することが可能である。

(2) 隣接関係の計算 (1)で計算した連続性規定行列と圧縮ラベル行列から、各行に対して、図5のように隣接関

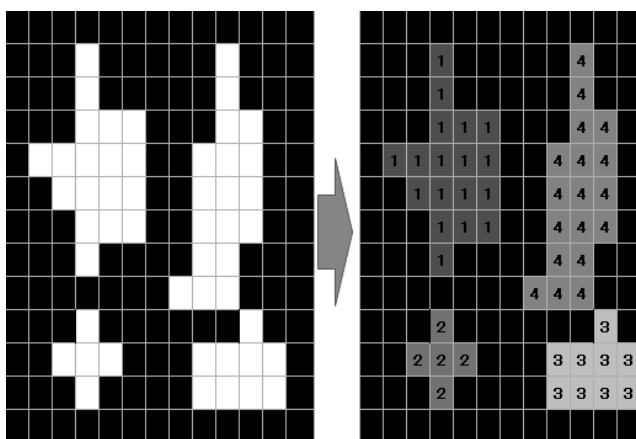


図3. 2次元画像に対するラベリングの例

2. 開発した方法

2.1 処理手順 開発手法の処理の流れは以下のようになる。

- (1) 2値化 得られた断層画像のすべてを対象として、空隙部分と背景の2種類に分けるため、2値化処理を行う。
- (2) ラベリング 2値化した画像に対して、以下に述べる3次元ラベリング処理を行い、空隙毎にグループ分けを行う。
- (3) 空隙の測定 空隙のグループ数を計数することや、グループ毎の体積を求めることで、空隙の測定を行う。

2.2 3次元ラベリング方法 2次元画像を対象とした逐次ラベリングアルゴリズムで、メモリ消費量の削減を目的とした方法として、Stripe-based⁽³⁾法がある。Stripe-based法では、最初に1方向の直線状に隣接関係を走査しながら、記憶領域を圧縮する処理を行い、以後はその圧縮された記

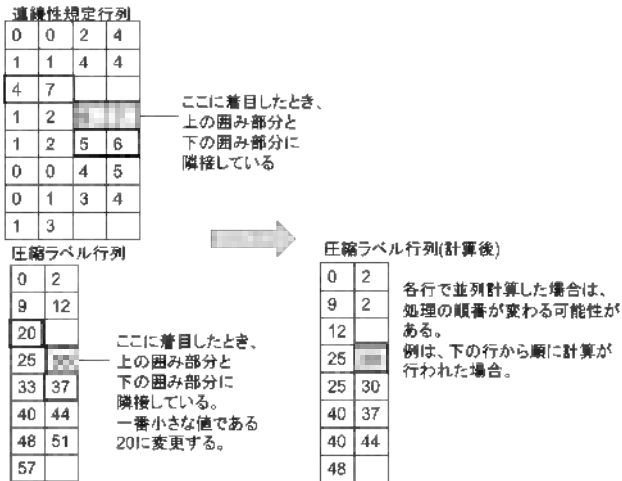


図 5. 隣接関係の計算例

係の計算を行う。

例として、連続性規定行列の 3 行 2 列目から 3 行 3 列目の値に着目した場合の処理を示す。この値は、2 値画像の 3 行 6 列から 7 列に空隙が連続することを意味している。次に連続性規定行列の着目行に隣接する 2 行について、連続する空隙の位置を探索する。2 行 0 列目が 4、2 行 1 列目が 7 であるため、開始列、終了列の区間は [4, 7] となり、着目区間 [6, 7] と重なっているため、元の断層画像において隣接している。その際、隣接部分に対応する圧縮ラベル行列の値は 20 である。ここで 2 区間の重なり判定は、2 区間を $[s1, e1]$, $[s2, e2]$ と表した時、 $s1 \leq e2$ かつ $e1 \geq s2$ である場合に、2 区間が重なっていると判定する。

同様に、一つ下の行である 4 行目については、1 つめの区間は [1, 2] となり、着目区間 [6, 7] とは重なっていない。次に、2 つめの区間 [5, 6] は、着目区間 [6, 7] と重なっており、元の断層画像において、隣接している。ここでは、隣接部分に対応する圧縮ラベル行列の値は 37 である。

次に、隣接部分が存在する場合、着目部分に対応する圧縮ラベル行列の値を、隣接部分および着目部分に対応する圧縮ラベル行列の値のうちで最小の値に更新する。例の場合では、着目部分に対応する圧縮ラベル行列の値は 30 であり、隣接している圧縮ラベル行列の値が 20 と 37 であるため、着目部分に対応する圧縮ラベル行列の値を 20 に更新する。

図 5 では、簡単のため 2 次元画像の着目行列に対して、同じ画像の 1 行前と 1 行後だけを参照しているが、実際には 3 次元の隣接関係を計算するため、3 次元的に隣接する断層画像の同じ行に対しても、同様に隣接関係の計算を行う必要がある。その場合でも、各行の処理は他の行と独立に並列計算可能である。

これらの手順を圧縮ラベル行列に変化がなくなるまで繰り返して、隣接関係の計算を終了する。圧縮ラベル行列は上の行ほど小さな値を持つため、隣接関係の計算は上の行から行われることが望ましい。しかし非同期の並列処理で



図 6. ラベリング画像の計算例

は、並列に実行されるそれぞれの処理がどのような順番で実行されるかを規定することはできない。図 5 右下は、下の行の処理が先に行われた最悪の場合を表している。このような場合でも、早期に計算を収束させるための手法として、Find Root 処理^{(2), (3)}が存在するが、ここでは詳細については割愛する。Find Root 処理は必ずしも行う必要はないが、今回の開発では、実装を行った。

(3) ラベリング画像の計算 (2) で計算した圧縮ラベル行列から、最終結果であるラベリング画像の計算を行う。基本的には(1)と逆の処理であり、各行に対して、連続性規定行列から空隙の開始列番号と終了列番号を、圧縮ラベル行列から対応する空隙のグループを取得して、それらの情報を基に、ラベリング画像を作成する。

図 6 の例では、連続性規定行列の 0 行 2 列目から 0 行 3 列目の値と圧縮ラベル行列の 0 行 1 列目の値に着目した場合の処理を示している。連続性規定行列では、列の 2 番目から 4 番目までが空隙であり、圧縮ラベル行列では、その時のラベルのグループが 2 であることを示しており、それらに応じてラベリング画像に反映している。

2.3 結果 株式会社ユニハイトシステム製の XVA-160

α を用いて取得した 3 次元断層画像について提案法を適用した。断層画像は、図 2 のような縦横 1000×1000 ピクセルのグレースケール画像とし、1 回の撮像で 600 枚を取得した。この中で、はんだ中の空隙が映っている 100 枚ほどを対象として、Label Equivalence 法⁽²⁾と提案手法の計算時間、消費メモリ量を比較した(表 1 参照)。実行環境は、

- OS: Windows 7
- CPU: Core i7-3770K 3.5GHz
- ホストメモリ: 16 GB
- GPU ボード: STRIX-GTX980-DC2OC-4GD5 (GPU メモリ 4 GB)
- プログラム開発環境: Visual Studio 2013
- プログラム言語: C++, CUDA7.5

である。

究や開発支援事業での利用が可能である。

(平成 28 年 7 月 5 日受付, 平成 28 年 8 月 8 日再受付)

文 献

- (1) 大津 展之: 「判別および最小 2 乗規準に基づく自動しきい値選定法」, 電子情報通信学会論文誌, Vol.J63-D, No.4, pp.349-356 (1980)
- (2) K. A. Hawick, A. Leist, D. P. Playne: “Parallel Graph Component Labelling with GPUs and CUDA”, Parallel Computing, Vol.36, No.12, pp.655-678 (2010)
- (3) H. L. Zhao, Y. B. Fan, T. X. Zhang and H. S. Sang: “Stripe-based Connected Components Labelling”, Electronics Letters, Vol.46, No. 21, pp.1434-1436 (2010).

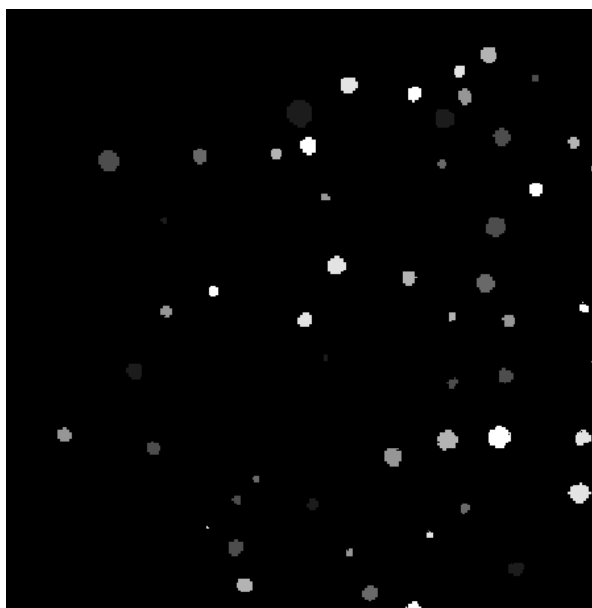


図 7. ラベリング画像(図 2 対応部分の一部)

表 1. ラベリング方法の比較

手法	処 理 時 間 (msec)	消 費 メ モ リ (GB)
Label Equivalence 法 ⁽²⁾	778	約 0.8
提案法 (メモリ 削減なし)	25	約 0.53
提案法 (メモリ 削減)	315	約 0.04

提案法では Find Root 処理を利用した。また, 処理時間は PC メモリ上に画像を読み込んだ後から計測を開始し, GPU における計算時間, GPU と PC メモリ間のメモリ転送時間を含む。

表 1 から, 提案法が従来法と比べて, GPU 上の消費メモリ量が少ないことがわかる。特に, 都度部分画像データを転送するようにした場合, PC と GPU メモリ間のデータ転送を繰り返すことによって処理時間は長くなるが, GPU の消費メモリ量は大きく削減される。

図 7 は, 実際に, 図 2 を含む 3 次元断層画像に対して提案法を適用した結果の一部であり, 各ラベルに対して異なった濃淡をつけている。

3. まとめ

X 線 CT から得られる 3 次元断層画像に対して, その空隙を計測する方法について, ラベリング処理を用いる方法を新たに開発した。データ量の多い 3 次元断層画像に対応するため, 従来の方法に比べて, ボトルネックとなり得るメモリ使用量を減少させる並列ラベリング方法を考案した。提案法では, ラベリングを行うことで, 空隙の計数や各空隙の大きさの計測, 全体における空隙の割合の計測等が可能となる。

今回開発した方法については特許出願中である。共同研

論文

粉末焼結型 AM 技術における 3D データ補正による寸法精度向上

小林 隆一*¹⁾ 小金井 誠司*¹⁾ 山内 友貴*¹⁾

Accuracy improvement by correcting 3D data in laser sintering AM technologies

Ryuichi Kobayashi*¹⁾, Seiji Koganei*¹⁾, Yuki Yamauchi*¹⁾

Plastic parts built by Additive Manufacturing (AM) technologies contribute to an acceleration of the product development process. This is because AM allows 3D objects to be obtained from 3D CAD data directly and quickly compared to traditional methods. However, parts built by AM face problems such as accuracy etc. In this study, we focused on a method of feeding back the first prototype information to the next prototype so as to improve its accuracy. A box shape with an opening was first built using laser sintering and then shape data of the box was obtained using a 3D digitizer. The shape data was compared to the CAD data and the deformation causes were estimated based on the comparison results. These are then expressed as boundary conditions in a simulation using the finite element method. Moreover, a corrected shape was generated by inverting the boundary conditions. Using this method, we managed to suppress deformation by modeling the corrected shape.

キーワード: 3D プリンター, 付加製造, 粉末焼結, データ補正, フィードバック, 有限要素法

Keywords: 3D printer, Additive manufacturing, Laser sintering, Data correction, Feedback, Finite element method

1. はじめに

Additive Manufacturing (以下, AM), または 3D プリンティングと呼ばれる造形技術, 特に樹脂を用いた造形の普及が進み, より迅速に試作品を作製することが可能になってきた。従来の試作作製は切削や部材の貼り合わせなどが用いられていたが, 形状自由度の高い AM を用いることで 3D データと同等の形状を迅速に得られるようになった。

樹脂を用いた AM は, 材料押出法, インクジェット法, 光造形法, 粉末焼結法など複数の方式があり, 用いられる材料も多岐にわたる。その中で, ナイロン 12 を用いた粉末焼結型 AM による造形は, 形状自由度が高く, 高じん性を有するといった特長から, 外観だけでなく機能を確認するための試作や, 金型を作製する前の射出成形品の試作に用いられる。一方で, そりやゆがみなどによって寸法精度の確保が難しい, 表面に積層段差が残るなどの課題がある。特に寸法精度は製品の検証を行う上で重要な因子であり, 造形品の寸法精度の向上が望まれている。寸法精度の向上によって, より精度の高い検証だけでなく, 実製品への適用なども期待できる。

寸法精度向上のために, 造形に使用する 3D データに補正する手法がある。これは, 造形時に意図しない変形が生じるならば, 造形するデータに補正を施すことで変形を抑制し, 所望の形状を得るといった考え方である。粉末焼結型 AM においては, 山内ら⁽¹⁾ がそりの逆変形補正, Eschey ら

⁽²⁾ が FFD を用いた造形領域全体の収縮量補正について報告している。また, 筆者らも枠のゆがみについて報告している⁽³⁾。しかし, いずれの報告もそりやゆがみなどの単一の現象に着目しているが, 各現象が同時に発生する場合については考慮されていない。

そこで本研究では, ナイロン 12 を用いた粉末焼結型 AM において, そりとゆがみが同時に発生する形状についてデータ補正による造形品の精度向上に取り組んだ。データの補正にはそりやゆがみの状態を把握することが必要だが, 本研究では補正前のデータで造形を行い, 3D デジタイザで測定することで形状データを取得した。また, データ補正についてはシミュレーション技術を活用し, 計算によって補正形状の生成を行った。

2. 粉末焼結型 AM

粉末焼結型 AM は図 1 の a から d に示すように, 樹脂粉末を敷き, レーザで描画することで局所的に熔融させ, これを繰り返し積層することで立体形状を作製する。粉末焼結型 AM では結晶性の樹脂を用いることが一般的である。積層プロセス中は積層した粉末を融点より低く, かつ再結晶温度よりも高い温度に保温することで積層中に発生する変形を抑制する。積層が終了した後は熔融した樹脂をガラス転移点以下まで冷却し, 粉の中から造形品を取り出すことで完成する。また, 冷却によって樹脂が収縮するため, あらかじめ収縮を考慮して数%拡大したデータで造形される。

事業名 平成 26 年度 基盤研究

*¹⁾3D ものづくりセクター

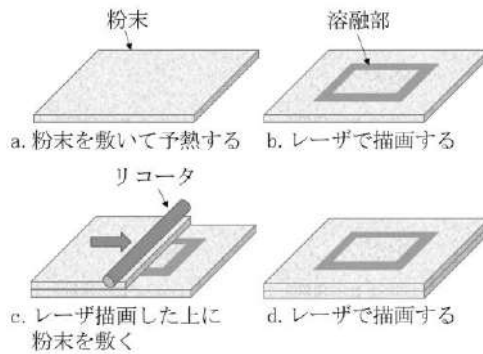


図1. 粉末焼結型 AM の積層プロセス

3. 実験方法

本研究では以下の方法で実験を行った。

- ① 設計データの作成
- ② 設計データでの造形
- ③ 3D デジタイザを用いて造形品の形状を測定
- ④ 測定データと設計データを比較
- ⑤ シミュレーションによるデータ補正
- ⑥ 補正データでの造形

とした。⑥終了後に、補正データでの造形品に対して再度③、④を実施し、補正前のデータでの造形品の測定結果と、補正を行った造形品の測定結果を比較することでデータ補正による寸法精度向上の効果を確認した。

3.1 設計データの作成 図2に本研究で設計データとして用いた箱形状を示す。箱形状はケースなどの試作でよく作製される形状である。一方で、造形時にはそりやゆがみが生じる形状である。形状データの作成には SolidWorks を用いた。また、図2に示す座標系の位置を原点とする。

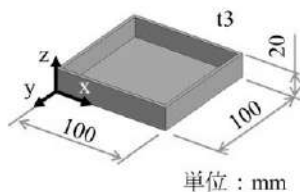


図2. 設計データ

3.2 造形 粉末焼結型 AM 装置である RaFaEl550C (アスペクト製) を用いて、図2に示した設計データでの造形を行った。表1に主要な造形条件を示す。

表1. 造形条件

材料	ASPEX-PA(ナイロン 12)
積層ピッチ	0.10 mm
積層時の粉面(中心)温度	173°C
造形開始高さ	40 mm
収縮を考慮したデータの拡大率	x = 1.024
	y = 1.027
	z = 1.031

3.3 形状測定 作製した造形品の形状測定はパターン投影式 3D デジタイザ COMET5 (Steinbichler 製) を用いた。

測定により点群データを取得し、さらに STL データに変換することで形状測定データを取得した。表2に主要な測定条件を示す。また、測定時にはハレーション防止スプレーを使用した。

表2. 測定条件

測定領域	155×105×70 mm
点群間隔	0.038 mm(高解像度)

3.4 設計データと測定データの比較 設計データと測定データの比較を spGauge (Armonicos 製) を用いて行った。まず、設計データを基準とし、最小二乗法を用いて誤差が最も小さくなる位置へ測定データを配置した。配置後に設計データと測定データの距離を調べることで設計データからの変位を数値化した。

3.5 シミュレーションによるデータ補正 データの補正には SolidWorks simulation を使用し、有限要素法を用いて行った。まず、設計データをメッシュデータに変換し、そりやゆがみを境界条件で表現する。補正形状の生成は境界条件を反転させてシミュレーションを実施することで計算によって取得した。本研究ではそりを温度勾配、ゆがみを荷重によって表現し、条件を反転することで補正形状を生成した。

4. 結果と考察

4.1 造形結果 図3に補正前の設計データで造形した結果の写真を示す。



図3. 造形品の外観

4.2 設計データと測定データの比較結果 設計データと、補正前の造形品の測定データを比較した結果を図4に示す。図4aにおいて A1 は設計データと一致していることがわかった。一方、A1 から A2 に近づくにつれて、設計データに対して y+方向の変位が大きくなることがわかった。さらに A1 から A3 に近づくにつれて、設計データに対して y+方向の変位が大きくなることがわかった。また、他の側面においても変形の傾向は同様であった。図4bにおいて底面は中心部から B1 にかけて設計データと一致していることがわかった。一方、B2 近傍では、設計データに対して z+方向の変位が大きいことがわかった。底面四隅の他の部分においても変位の傾向は同様であった。

以上の結果を基に、変形の模式図を図5に示す。図5aに示すように各側面の中央よりも四隅が箱の中心に向かって変形した。また、図5bに示すように、開口部である上面よりも底面の収縮が大きくなった。また、図5cに示すように底面は、z+方向にそりが発生した。以上から、側面のゆがみと、底面のそりが同時に生じていることがわかった。

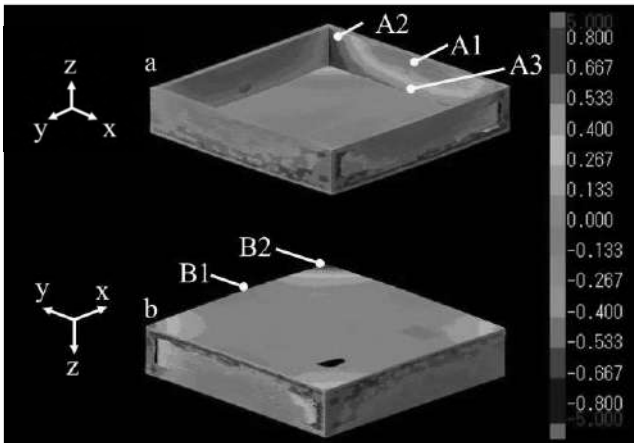


図 4. 設計データと測定データの比較結果 (全体)
a は Z+方向から, b は Z-方向から見た図

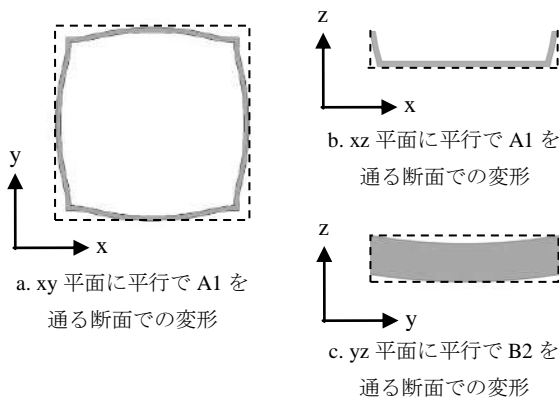


図 5. 変形の模式図
点線は設計データを示している

4.3 補正データの生成 測定データの解析結果を基に, 設計データに対する変形を反転させた形状補正を行えば, 設計データに近い形状を得ることができる。図 6a では各側面の中央よりも四隅が外側に変形させる補正を示している。図 6b では開口部である上面よりも底面の収縮を小さくする補正を示している。図 6c では底面において z-方向のそりを生じさせる補正について示している。

次に, この形状をシミュレーションによって生成する方法を説明する。図 5 で示した変形はいずれも何らかの原因で収縮が不均一であるために生じるといえる。したがって, シミュレーション上で収縮を表現する必要があるが, 本研究では造形品に温度変化を生じさせることで表現し, 造形時と同様に初期状態を高温, 最終状態を低温とすることで収縮を表現した。ただし, 単純な温度変化のみでは図 6 の形状は生成されず, 条件を加えていくことで図 6 の a から c の形状を同時に表現する。まず, 図 6a, 図 6b の形状を表現するために, 荷重条件を追加した。図 6a, 図 6b の形状は箱の各側面の内側に, 中心方向に荷重をかけて引っ張ることで表現した。次に図 6c の形状を表現するために温度勾配を追加した。そりは先行研究によって温度が要因であると報告がある⁽⁴⁾。そりを表現するには温度勾配のほかに曲げモー

メントを付加する方法も考えられるが, 本研究では温度勾配のみで表現した。図 6c で示す z-方向のそりを表現するには底面と開口部上面の間に温度勾配がある状態を初期状態とし, この状態から低温の状態まで変化させた。これにより底面と開口部上面の収縮量の差を生じさせ, z-方向のそりを発生させた。以上の条件を図 7 に示す。F は荷重を示しており, 各面において等分布荷重とした。Ta と Tb はそれぞれ開口部上面と底面の初期温度を示しており, Ta < Tb の関係にある。また冷却によって到達する温度を T とする。

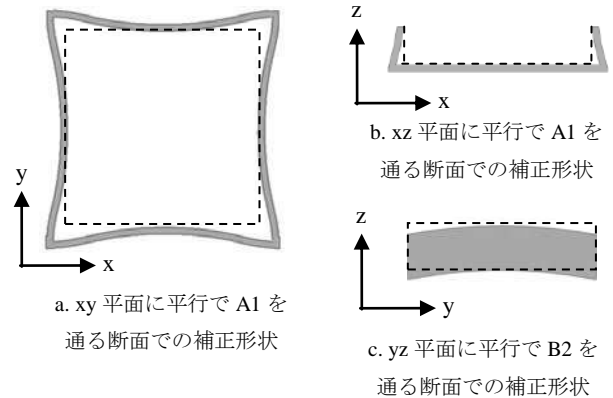


図 6. 補正形状の模式図
点線は設計データを示している

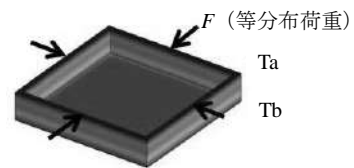


図 7. 補正形状を生成する境界条件

図 4 の変位では, 各側面の変形, 底面の四隅のそりの傾向は同じであるが, 各側面や底面における最大変形量は 0.4 ~ 0.8 mm であり同じではない。シミュレーションでは中間の 0.6 mm を補正量の目標値に設定した。この補正を実施した際の境界条件の値および物性値を表 3, 表 4 に示す。

線膨張係数	2.0 × 10 ⁻⁴ /K
ヤング率	8300 MPa
ポアソン比	0.28

4.4 補正データでの造形品の評価結果と考察 シミュレーションによって生成した補正データを用いて, 3.2 から 3.4 に示す実験を再度行った。補正データによる造形品を測定したデータと設計データを比較した結果を図 8 に示す。設計値からの変位が大きかった図 4 の A2, A3 と, 対応する A5, A6 を比較すると A5, A6 の方が設計データからの変位が少ないことがわかった。同様に図 4 の B2 と B4 を比較すると, B4 の方が設計データからの変位が少ないことがわかった。

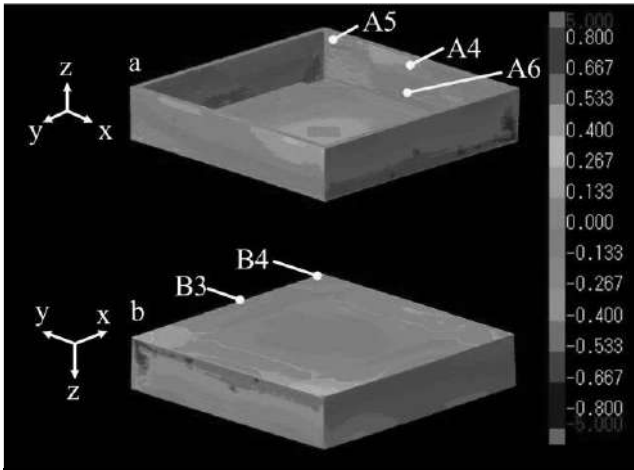


図 8. 設計データと補正データにて造形した測定データの比較結果

①は Z+方向から、②は Z-方向から見た図

また、定量的に捉えるために、図 4 の A1 と変位の大きかった A2 を結ぶ直線上について、補正がなかった場合と補正があった場合の設計データとの差分を図 9a にグラフで示す。同様に B1 と B2 についても図 9b にグラフで示す。

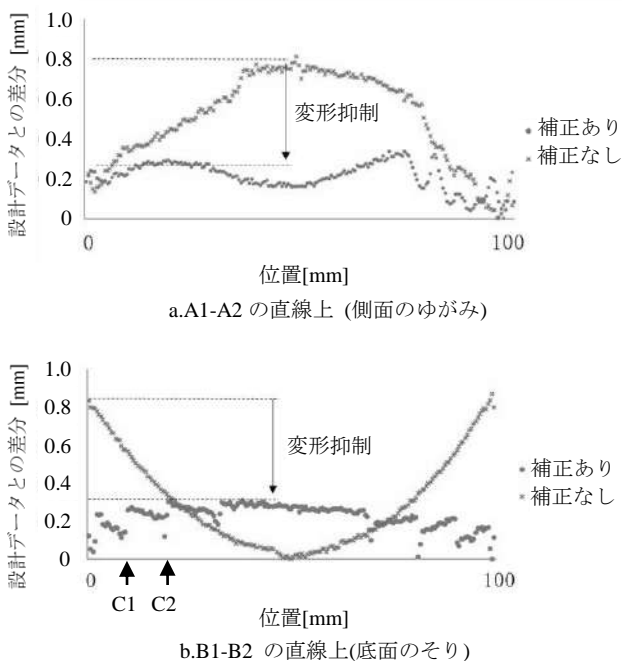


図 9. 補正ありと補正なしの測定データ比較データ比較

各グラフの最大変位量で見ると、図 9a では 0.81 mm が 0.34 mm まで低下していることがわかった。図 9b では 0.87 mm が 0.31 mm まで低下していることがわかった。以上の結果から、箱形状において発生した側面のゆがみと底面のそりを同時に抑制させることができたことを確認した。ここで図 9b の C1, C2 のプロットに注目すると、プロットが断続的に途切れていることがわかる。これは、補正データは緩やかな曲面だが、造形時には積層段差によって離散的に表現されたことが原因だと考えられる。

5. まとめ

ナイロン 12 を用いた粉末焼結型 AM の造形において、データ補正を用いた精度向上について実験を行った。本研究の結果を以下にまとめる。

- ・箱形状の造形品を 3D デジタイザで測定し設計データと測定したデータを比較し、解析を行うことで、箱形状には側面のゆがみと底面のそりが同時に生じていることがわかった。
- ・有限要素法を用いて設計データに温度条件と荷重条件を与えることで計算によって補正データを生成した。
- ・生成した補正データを用いて造形した結果、そりとゆがみを同時に抑制することができた。

AM におけるデータ補正技術と AM を活用した製品開発プロセスを組み合わせればより良い試作が可能になる。さらに、今後期待されている AM の実製品適用において試作と実製品が直結するようなケースではデータ補正技術はより効果的である。今後は実製品に近い形状での検証を行い、実用性を向上させていきたい。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 7 月 21 日再受付)

文 献

- (1) 山内友貴, 小金井誠司, 横山幸雄, 安田健: 「粉末焼結型 AM 技術におけるそりの測定と補正」, 精密機械工学会秋季大会学術講演会講演論文集, pp.539-540 (2015)
- (2) C. Eschey, S. Feldmann, M. F. Zaeh: “RULE-BASED FREE-FORM DEFORMATION FOR ADDITIVE LAYER MANUFACTURING”, Solid Freeform Fabrication Symposium 2011, <http://sffsymposium.engr.utexas.edu/2011TOC>, 2016.6.14 閲覧
- (3) 小林隆一, 山内友貴, 小金井誠司: 「粉末床溶融結合における溶融部と未溶融部の収縮差による変形と造形データの補正に関する研究」, 精密機械工学会春季大会学術講演会講演論文集, pp.545-546 (2016)
- (4) 佐藤和樹, 新野俊樹: 「粉末焼結積層造形における供給粉末の圧粉の効果に関する研究 — ポリアミド樹脂を利用した際のそり低減の効果の評価 —」, 精密機械工学会秋季大会学術講演会講演論文集, pp.763-764 (2008)

論文

金属粉末積層造形における モデル形状に対する条件データベースの構築

藤巻 研吾^{*1)} 横山 幸雄^{*1)} 小金井 誠司^{*1)} 千葉 浩行^{*1)} 大久保 智^{*1)}

Construction of condition database for model shapes used in metal additive manufacturing

Kengo Fujimaki^{*1)}, Yokoyama Yukio^{*1)}, Koganei Seiji^{*1)}, Chiba Hiroyuki^{*1)}, Okubo Satoshi^{*1)}

Metal AM (Additive Manufacturing) using metal powder as a raw material can produce prototype parts of a higher strength compared to conventional AM using plastic materials. A drop in the quality of a part shape manufactured by metal AM is caused by three major factors - collapse of overhanging shapes, warping of thin shapes, and impact of the support piece for securing the manufacturing part to the build plate. Metal AM is a relatively new technology and know-how for practical use is still lacking. In this paper, we built a database for the manufacturing quality of model shapes produced using metal AM. In the experiments, we used a powder bed fusion metal AM system that uses the stainless steel metal powder 17-4PH (equivalent to JIS SUS630). The research results of this paper serve to advance the quality and reliability of manufacturing services using metal AM.

キーワード：付加製造，金属 3D プリンター，粉末床溶融結合，ステンレス鋼，造形品質

Keywords : Additive manufacturing, Metal 3D printer, Powder bed fusion, Stainless steel, Manufacturing quality

1. はじめに

都内中小企業への 3D デジタルものづくり支援を強化するため、新たに金属粉末積層造形装置(金属 3D プリンター)を導入した。本装置は粉末床溶融結合法⁽¹⁾と呼ばれる方式を採用しており、図 1 に示すように薄く敷かれた材料粉末をレーザー光で溶融させて結合させ、それを繰り返して積層していくことで、立体的な部品を造形することができる。材料として金属粉末を使用することで強度のある部品を作ることが可能であり、試作した部品で製品の動作テストを行うなど、プラスチックの粉末積層造形装置では困難であった高度な試作支援が実現できる。

一方で金属粉末積層造形は、積層方向に対して下向きの面を有するオーバーハング形状が崩れて造形不良が発生する、造形時に生じる残留応力に起因した造形品の反りが発生し精度が低下する、造形品をビルドプレートに固定していたサポートを後工程で除去する必要があるなど、多くの制約が存在する。

よって、金属粉末積層造形を用いて質の高い円滑な試作支援を行うため、以下に示す 3 点について詳細なデータを収集して条件データベースを構築することを目指して研究を行った。

- (1) オーバーハング角度と造形品質
- (2) 造形品の厚みと反り
- (3) サポートの特性

2. オーバーハング角度と造形品質

2.1 実験方法 材料としてステンレス鋼 17-4PH (SUS630 相当) を用い、装置メーカーから提供された表 1 に示す標準条件において、図 2 に示すオーバーハング部分を持った形状をテストピースとして造形した。オーバーハング角度は、下向きの水平面の場合を 0° 、垂直面の場合を 90° としている。テストピースのオーバーハング部分の幅は設計値で 10 mm である。各オーバーハング角度のテスト

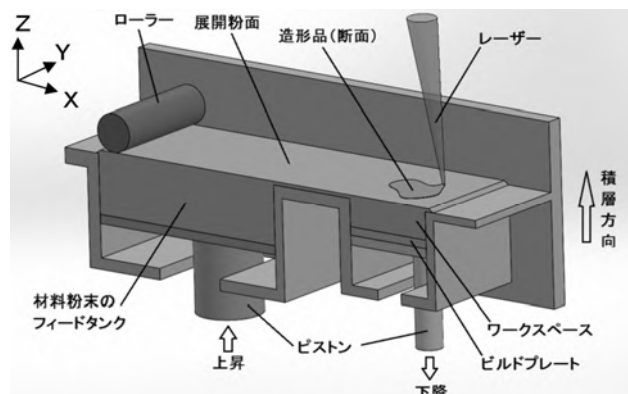


図 1. 造形の仕組み

表 1. 造形条件

条件項目	パラメータ
材料	ステンレス鋼 17-4PH
積層ピッチ	40 μm
レーザー波長	1070 nm
レーザー出力	150 W
レーザー走査速度	1200 mm/s
ハッチ間隔	60 μm
パターン	ヘキサゴン
雰囲気	窒素ガス
酸素濃度	1000 ppm

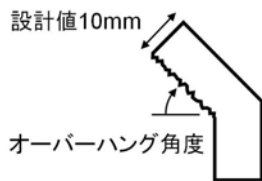


図 2. オーバーハングのテストピースの形状

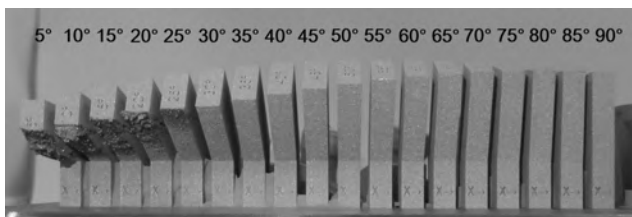


図 3. オーバーハングのテストピースの造形結果

ピースについて、それぞれ表面粗さおよび寸法を測定し、造形品質の状態のデータを収集した。表面粗さ測定は表面粗さ・輪郭形状測定機（小坂研究所製 SEF580-M50）、寸法測定はデジタルノギスを用いて行った。

2. 2 実験結果と考察 造形したテストピースの外観を図 3 に示す。5° ～90° まで 5° 間隔でオーバーハング角度を設定したテストピースが並んでおり、左側になるほどオーバーハング角度が小さくなっている。この結果、20° 以下のオーバーハング角度においては目視で確認できるほどオーバーハング部分に大きな崩れが発生しており、25° のオーバーハング角度においても上層部分でわずかな崩れが発生していることがわかった。これはオーバーハング角度が小さくなり 1 層あたりのオーバーハング量（X-Y 面の方向に突き出す量）が長くなったことで積層状態が不安定になったことが原因と考えられる。以上の結果から、崩れが発生せずに造形できるオーバーハング角度は 30° 以上であることが明らかになった。

さらに造形の状態を詳しく調べるためオーバーハング部分の表面粗さおよび設計値 10 mm の部分の寸法を測定した結果を図 4 および図 5 に示す。X と Y の方向は図 1 に示したようにビルドプレートの面上で、ローラーが移動する方向を X、それと垂直の方向を Y としている。図 4 よりオー

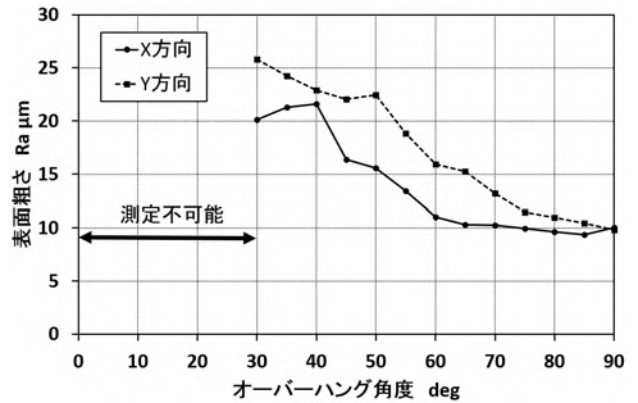


図 4. オーバーハング角度と表面粗さの関係

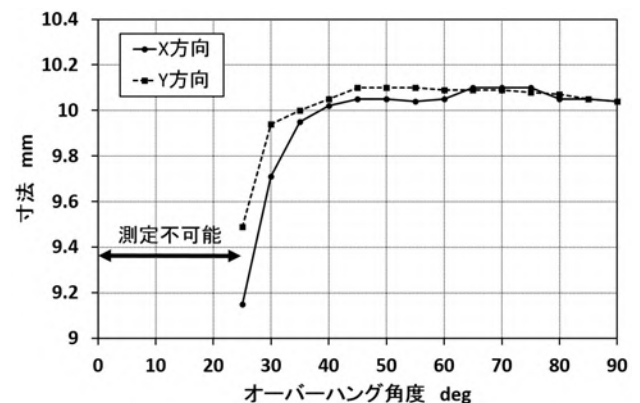


図 5. オーバーハング角度と寸法の関係

バーハング角度が小さくなるにつれて表面粗さが Ra 10 μm 程度から Ra 20 μm を超えるまで緩やかに上昇していることがわかった。一方、図 5 よりオーバーハング部分の寸法についてはオーバーハング角度が大きい場合はおおむね一定であるが、オーバーハング角度が 40° 以下になると急激に寸法が減少し、精度が低下することがわかった。オーバーハング角度が 30° 以上では目視確認できる崩れは発生していないものが、オーバーハング角度が小さくなるほど表面粗さが増加している。特に安定した高い寸法を求める場合はオーバーハング角度を 45° 以上とする必要があることがわかった。

3. 造形品の厚みと反り

3. 1 実験方法 図 6 に示すように X 方向に 10 mm、Y 方向に 60 mm の大きさで Z 方向の厚みをそれぞれ変えたテストピースを造形し、残留応力による反りを測定した。造形は同様に表 1 の条件において行った。測定は表面粗さ・輪郭形状測定機を使用し、50 mm の長さに対する反りを評価した。反りの値は測定した輪郭曲線のうち、両端に対する中心部分の高さの最大値としている。反りがあるワークの場合、評価する長さが大きくなれば反りの絶対値も大きくなるが、現時点での造形支援事業では本実験と同じく 50 mm 程度の手のひらサイズの造形品のニーズが多い。ビルド

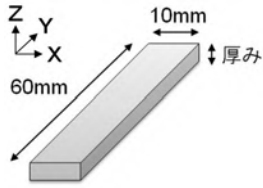


図 6. 反りのテストピース

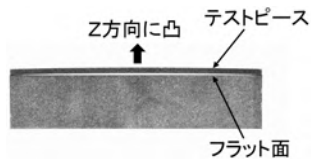


図 7. 反りの様子 (厚み 1.5 mm)

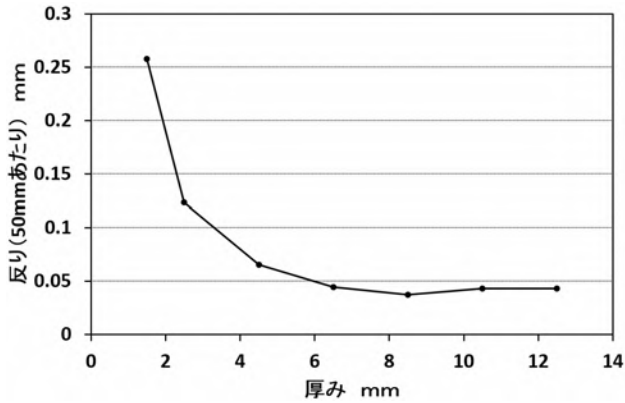


図 8. 厚みと反りの関係

プレートからのテストピースの切り離しにはワイヤー放電加工機を用いている。ワイヤー放電加工による熱影響でテストピースに反りが発生する可能性があるが、残留応力がないことがわかっているワークを 1 mm の厚みで切断して反りを測定してほぼゼロであることを事前に確認している。よって、1 mm 以上の厚みであればワイヤー放電加工による実験結果への影響は無視することができる。

3.2 実験結果と考察 造形およびビルドプレートからの切り離しを行った厚み 1.5 mm のテストピースを X 方向から観察した様子を図 7 に示す。この結果から造形したままの状態では Z 方向に凸の向きで反りが生じることがわかる。Z 方向に凸の向きを正として 1.5~12.5 mm の厚みのテストピースの反りをそれぞれ測定した結果を図 8 に示す。この結果からいずれの厚みでも Z 方向に凸の向きで反りが生じるが、厚みが大きくなるほど反りは小さくなることがわかった。これはいずれの厚みでも残留応力は生じているが、厚みが大きくなったことで曲げに対する剛性が大きくなったことが原因と考えられる。この結果から長さ 50 mm の造形品でおよそ 4 mm 以上の厚みがあれば、金属粉末積層造形に期待される目標精度である 0.1 mm に収まることが明らかになった。

4. サポートの特性

4.1 実験方法 サポートが必要になる基本的な形状である直径 20 mm の球をテストピースとして、同様に表 1 の条件で造形を行った。図 9 に示すように球の最下部とビルドプレートの間が 10 mm になるようにレイアウトし、その間にサポートを付加した。代表的なサポートとしてコーンサポートとグリッドサポートの 2 種類を使用した。コーンサポートは、Z 方向にピン形状を多数配置して造形品を固定

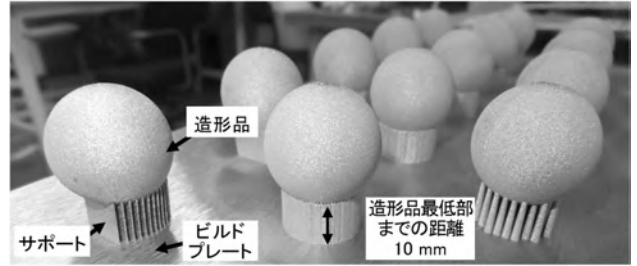
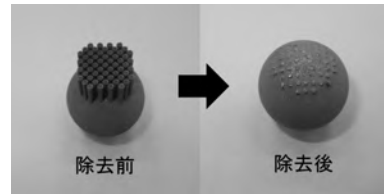
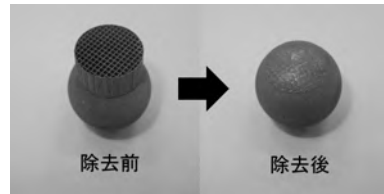


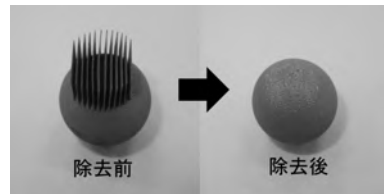
図 9. サポートのテストピース



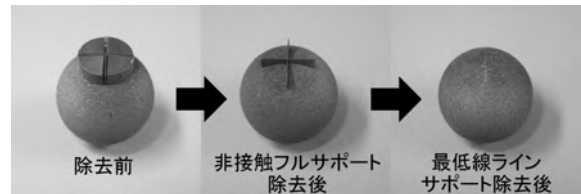
(a) コーンサポート



(b) グリッドサポート



(c) 平行ラインサポート



(d) 組み合わせサポート

図 10. 各種サポートの除去前後の比較

するサポートであり、ピンはそれぞれ独立しているため 1 本ずつ個別に切断して外すことができる。グリッドサポートは、2 方向のクロスハッチの薄いブレードの上に造形品を固定するサポートであり、サポートが取れやすいように造形品に接する部分はミシン目のような歯が付いている。

さらに上記 2 種類に加えて、除去が容易と考えられる試験的なサポートとして、平行ラインサポートおよび組み合わせサポート（最低線ラインサポート+非接触フルサポート）をテストした。平行ラインサポートはグリッドサポートのような 2 方向クロスハッチブレードではなく、1 方向のみの平行ラインのブレードを配置したサポートである。ブレードの向きとローラーの移動する方向を一致させることで粉敷きの荷重に耐えることができ、かつ各ブレードは独立しているため除去が容易であると考えられる。組み合わ

表 2. 各種サポートの特性

サポートの種類	除去性	除去後の表面状態	形状の安定性
コーン	○	×	○
グリッド	△～×	○	○
平行ライン	○	○	○～△
組み合わせ	○	○	○

○：良好 △：やや不良 ×：不良

せサポートは、造形物の最低部分を十字のラインサポートで固定しており、それだけでは粉敷きの荷重に耐えられないため他の部分を 0.2 mm の隙間を設けて造形品と非接触にしたフルサポートで支える構造をしている。フルサポートは非接触のためビルドプレートから切り離れた段階で自然に外れ、その後十字のラインサポートを外すのみでよく、サポート除去が容易である。

4.2 実験結果と考察 コーンサポート、グリッドサポートおよび平行ラインサポート、組み合わせサポートを用いた場合の実験結果を図 10 にそれぞれ示す。コーンサポートは根元をニッパーなどで切断することで除去可能であったが、図 10 (a) のようにサポート除去後の面が粗く、最終的にヤスリなどの処理が必要となることがわかった。グリッドサポートは、図 10 (b) のように形状の歪みもなく安定しており、除去後の面も良好であるが、造形物に強固に付いているため万力で押し潰すなどの方法で除去する必要がある。造形品の形状によってはフライス盤などによる機械加工が必要な場合も考えられる。図 10 (c) に示す平行ラインサポートは、除去性および除去後の表面ともに良好でありスループット向上が期待できる。しかし、サポート自体にあまり剛性がないため、複数造形したもののうち形状に歪みが発生しているものがあり、形状の安定性に問題が生じる可能性が確認された。組み合わせサポートは、図 10 (d) に示すように除去は極めて容易で除去後の面も良好であり、かつ形状の歪みもなく安定しており優れたサポートであることが明らかになった。しかし、サポートの構造が複雑であり、モデルの形状によっては取り付けられない場合があることに注意が必要である。上記の各サポートの定性的な特徴をまとめると表 2 のようになる。

5. まとめ

上記したように金属粉末積層造形で問題となるオーバーハング角度と造形品質、造形品の厚みと反り、サポートの特性の 3 点について各種実験を行い、データベースを構築した。本研究で得られた結果をまとめて以下に示す。

(1) オーバーハング角度と造形品質

- ・ 30° 未満のオーバーハング角度においてオーバーハング部分に崩れにより造形不良が発生する。
- ・ 崩れが生じないオーバーハング角度であっても、オーバーハング角度が小さくなるほど表面粗さが増大し、特に 45° 未満になると寸法精度が急激に低下する。

(2) 造形品の厚みと反り

- ・ 造形品の反りは Z 方向に凸の向きに発生する。
- ・ 厚みが 4 mm 以上であれば 50 mm の長さに対して 0.1 mm 以内の反りの大きさに収まる。

(3) サポートの特性

- ・ コーンサポートはニッパーによる手作業の除去が可能であるが除去後の表面が粗く、グリッドサポートは強固で手作業での除去が難しい。
- ・ 平行ラインサポートは、除去も容易で除去後の面の良好であるが、形状に歪みが発生する可能性がある。
- ・ 最低線ラインサポートと非接触フルサポートを組み合わせることで、除去性および除去後の表面が良好で、かつ形状の歪みを生じることなく造形が可能である。
(平成 28 年 6 月 30 日受付, 平成 28 年 7 月 19 日再受付)

文 献

- (1) 清水透, 中野禅, 萩原正, 佐藤直子:「金属三次元積層造形法の最新動向」, 精密工学会誌, Vol.80, No.12, pp.1066-1070 (2014)
- (2) 新野俊樹:「金属の付加製造技術の最新動向と期待」, 型技術, Vol.29, No.2, pp.18-23 (2014)

論文

燃料電池用中空シェル状メタルフリー窒素ドーブカーボン触媒の開発

立花 直樹^{*1)} 池田 紗織^{*2)} 湯川 泰之^{*3)} 川口 雅弘^{*4)}

Nitrogen-doped hollow carbon nanoparticles as oxygen reduction electrocatalysts for fuel cells

Naoki Tachibana^{*1)}, Saori Ikeda^{*2)}, Yasuyuki Yukawa^{*3)}, Masahiro Kawaguchi^{*4)}

Fuel cells and metal-air batteries have attracted the attention of many researchers because of their superior power storage capacity. Rare metal nanoparticles supported on carbon black have long been regarded as excellent catalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) at air electrodes in the fuel cells and metal-air batteries. However, rare metals are expensive materials and limited resources. In this study, nitrogen-doped carbon was prepared by pyrolyzing a mixture of the commercial carbon black and cyanamide used as a nitrogen source. The synthesized nitrogen-doped carbon catalyst with a large surface area consists of macro-, meso- and microporous structures, which can be made to achieve gas supplying and maximize the power density. Gas diffusion electrode (GDE) using the nitrogen-doped carbon catalyst shows significantly improved ORR activity. The current density for the GDE using the nitrogen-doped carbon catalyst at -65 mV obtained from a steady-state polarization curve was ~100-fold higher than that using non-treated carbon.

キーワード: 窒素ドーブカーボン, 燃料電池, 金属空気電池, 酸素還元触媒, メタルフリー

Keywords: Nitrogen-doped carbon, Fuel cell, Metal-air battery, Oxygen reduction catalyst, Metal free

1. はじめに

近年, 地球温暖化や化石燃料資源価格の激しい変動が社会問題になっており, 炭酸ガスの排出量低減および化石燃料資源依存脱却の観点から, 水素エネルギーが注目されている。2014 年 4 月に閣議決定された「エネルギー基本計画」では, 東日本大震災後, 原子力発電所の停止とこれに伴う化石燃料への依存の増大や, 温室効果ガス排出量の増加といった社会情勢の大きな変化により, 水素は将来の二次エネルギーの中心的役割を担うことへの期待が示されるとともに, 水素を日常の生活や産業活動で利用する「水素社会」の実現を目指している。このための取り組みとして, 定置用燃料電池および燃料電池自動車の普及・拡大を目指して「水素・燃料電池戦略ロードマップ」が策定された。

しかし, 燃料電池は希少貴金属を用いた触媒を使用するためコストが高いという問題がある。例えば燃料電池車ではおよそ 700 万円で市販化され, 普及に伴う量産効果による生産コスト低減にしたがって, さらなる価格の低下が期待されているが, 貴金属触媒を使用しているため材料コストは低減できず, 現行のガソリン車程度の価格で販売するためには, さらなる白金使用量の低減, 白金代替触媒の使

用が欠かせないものと考えられている。

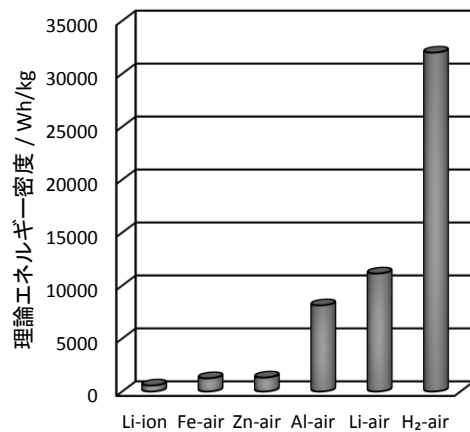


図 1. 各種電池の理論エネルギー密度

燃料電池や金属空気電池 (あるいは金属燃料電池) は, 酸素を正極活物質とし, 水素あるいは金属, 金属化合物の負極活物質との化学反応のエネルギーを電気エネルギーとして取り出す電気化学エネルギーデバイスである。図 1⁽¹⁾に示すように燃料電池 (H₂-air) や金属空気電池 (Fe, Zn, Al, Li-air) は, 現行のリチウムイオン電池と比較して, 極めて高い理論エネルギー密度を有する。燃料電池や空気電池は, 自動車車載用電源, 家庭や工場などの定置式分散電源, あるいは携帯電子機器用の電源などとして利用することができるものである。燃料電池や空気電池の空気極側では, 酸

事業名 平成 25 年度 基盤研究

*1) 先端材料開発セクター

*2) 環境技術グループ

*3) 城南支所

*4) 表面・化学技術グループ

素還元反応が進行する。この酸素還元反応は低温では進行しにくく、そのため酸素還元反応には貴金属微粒子触媒が一般的に用いられている。それでもなお、酸素還元反応における低温での反応性の低さが、燃料電池や空気電池のエネルギー変換効率を下げる主要因のひとつとなり、また材料コストの高さがこれらの電池の普及を妨げている。したがって、金属酸化物などの希少金属を使用しない代替触媒が、これまで検討されてきた⁽²⁾。また、近年では、窒素ドーブグラフェンや窒素ドーブカーボンナノチューブといった窒素をドーブした炭素材料が高い酸素還元活性を有することが報告されている⁽³⁾。窒素ドーブカーボンはアルカリ型燃料電池、アルカリ膜型燃料電池、金属空気電池だけでなく、酸性・酸化雰囲気曝される固体高分子型燃料電池でも使用することができる。

燃料電池や金属空気電池の空気極には一般的にガス拡散電極が使用される(図2)。ガス拡散型電極とは気体反応物質の電気化学的酸化還元反応を直接起こさせることができる電極のことで、この反応は電極内部に三次元的に存在する活物質(酸素)―電解質―触媒からなる三相界面で反応が進行するため、大きな電流密度を得るためには、反応サイトである三相界面を、より多く生成させる必要がある。したがって、ガス拡散電極は、使用する触媒の活性が高いだけでなく、ガス拡散性の高い構造をとる必要がある。

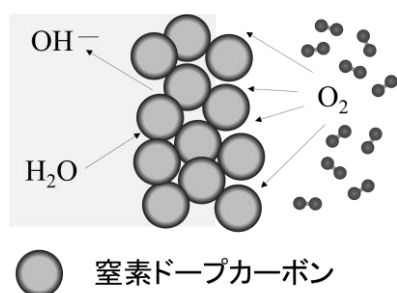


図2. ガス拡散電極の概略

そこで、本研究では燃料電池および金属空気電池用の酸素還元触媒としてマイクロ、メソ、マクロポーラスな構造をとる中空シェル状の窒素ドーブカーボンを含浸法により合成した。この窒素ドーブカーボンは貴金属を使用せず、また、市販のカーボンブラックを原料として、アンモニアガスや特殊な装置を使用せずに合成できるため、材料および製造コストの両面から優れている。はじめに、合成した触媒の微細構造および窒素の化学結合状態を評価した。次に、合成した触媒の酸素還元反応電子数や酸素還元開始電位から、その酸素還元活性を評価した後、この触媒を用いたガス拡散電極を作製して、 i - E (電流密度-電位)特性を評価した。

2. 実験方法

2.1 窒素ドーブカーボンの合成 窒素ドーブカーボンは、市販のカーボンブラック(EC600JD, ライオン(株)), シアナミド水溶液(Sigma-Aldrich Co. LLC.)を、それぞれ、

炭素源、窒素源として含浸法により合成した。まず、カーボンブラックを900℃で4時間、窒素フロー下の管状炉で熱処理し、室温まで自然冷却させた。界面活性剤としてTriton-X(キシダ化学(株))を混合した脱イオン水中に、熱処理したカーボン粉末を超音波分散させた後、この分散液にシアナミド水溶液を添加し、再度、超音波分散処理を実施した。オイルバスを用いてゆっくりと分散液を蒸発乾燥させた後、280℃の電気炉で3時間加熱して、界面活性剤を除去した。得られた粉末を窒素流通下の管状炉にて550℃で4時間熱処理して、窒化炭素の重合体を生成させた後、続けて900℃で4時間熱処理して、窒素ドーブカーボンを得た。

2.2 窒素ドーブカーボンの材料解析 合成した窒素ドーブカーボンの結晶構造を同定するためにX線回折パターンをX線回折装置(X'Pert Pro, Spectris製)を用いて測定した。走査透過電子線(STEM)像は電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM; S-4800, Hitachi High-Technologies製)にSTEMディテクターを取り付けて得た。試料表面の窒素の化学結合状態を分析するために、XPSパターンをAl K α (1486.6 eV)をX線源としてX線光電子分光分析装置(Quantera SXM, Ulvac-phi製)を用いて得た。また、自動比表面積/細孔分布測定装置(BELSORP-max, Nihon BEL製)を用いて得られた吸着等温線より、BET法、BJH法および t -plot法により、比表面積と細孔容積を算出した。

2.3 窒素ドーブカーボンの触媒活性評価および反応機構解析 触媒インクは、触媒10 mgに対して5% Nafion溶液を20 μ l混合し、インク全体積が1.25 mlとなるように、2-プロパノールで希釈して氷水中で30分以上超音波分散させて得た。この触媒インクをグラッシーカーボン電極(ϕ 5 mm)上にマイクロピペットを用いて4 μ l滴下し、設定温度60℃の乾燥機で30分間乾燥させ、測定用触媒電極を得た。作製した電極を回転ディスク電極法により評価した。 O_2 を30分以上パージすることにより得た酸素飽和の1.0 mol/l水酸化カリウム水溶液を電解液とし、溶液中に試験電極を配置した。測定温度は25℃、参照電極はHg/HgO、対極は白金線とした。ポテンショスタット(HZ-5000, 北斗電工製)を用いて電位の走査速度を5 mV/sとし、任意の回転数で電極を回転させながら電流値を測定し、リニアスイープボルタモグラムの得た。観測される電流 i はKoutecky-Levich(K-L)の式⁽⁴⁾より回転数 ω (rpm)を用いて

$$i^{-1} = i_k^{-1} + i_l^{-1} = i_k^{-1} + B^{-1}\omega^{-1/2} \dots\dots\dots (1)$$

と表される。 i_k は活性化支配電流、 i_l は限界拡散電流、 B は

$$B = 0.621nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}S(2\pi/60)^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

で表され、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 C_0 は溶存酸素濃度(mol/cm³)、 D_0 は溶液中の酸素の拡散係数(cm²s⁻¹)、 ν は溶液の動粘度(cm³/s)、 S は電極面積(cm²)である。1.0 M KOHにおける C_0 は 7.8×10^{-7} mol/cm³、 D_0 は 1.8×10^{-5} cm²/s、 ν は 1.0×10^{-2} cm³/sの値を使用した⁽⁵⁾。これらの値を用いて、K-Lプロットの傾きより、反応電子数 n を算出

した。

2.4 窒素ドーブカーボンを酸素還元触媒として用いたガス拡散電極の特性評価 本研究の触媒体を用いる燃料電池の一例であるアルカリ型燃料電池は、電池モジュール内に組み込まれたセルがアルカリ性の電解液を挟むようにして対面配置されるアノード（燃料極）およびカソード（空気極）とから構成されている。触媒粉末は空気極のガス拡散電極上の触媒層に使用され、集電体とガス拡散層と合わせてホットプレスなどで密着することにより、一体化される。調製した触媒と結着材となる PTFE を 30 重量パーセント混合した粉末を触媒層用粉末とし、ガス拡散層は市販のカーボンブラック（HS-100, 電気化学工業製）と PTFE を 30 重量パーセント混合した粉末をガス拡散層粉末として、集電体となる 100 メッシュのニッケルメッシュ上に 360°C でホットプレスしてガス拡散電極を得た。活性評価における燃料極の影響を避けるために三電極法を採用し、ポテンシオスタットを用いて、定常状態における電流に対する電位を測定した。図 3 に測定に用いた装置の概略図を示す。対極を白金メッシュ、参照極を Hg/HgO, 供給ガスを純酸素、電解液を 8.0 mol/l KOH, 測定温度は 65°C に固定した。また、電解液抵抗をポテンシオスタットにより測定し、測定電位に含まれる液抵抗由来の電位の低下を補正した。

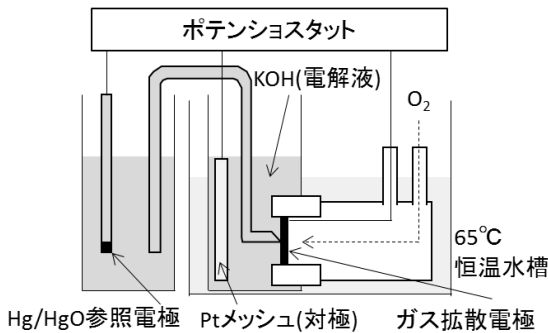


図 3. ガス拡散電極測定装置 (i-E 測定)

3. 結果と考察

3.1 窒素ドーブカーボンの材料解析 図 4 に窒素ドーブカーボン、窒素ドーブカーボン前駆体、未処理カーボンの X 線回折パターンを示す。また、比較試料として、シアナミド粉末を窒素流通下で 550°C, 4 時間熱処理して得た窒化炭素重合体の回折パターンを示す。また、窒素ドーブカーボン前駆体は同様に窒素流通下で 550°C, 4 時間熱処理して得た。窒素ドーブカーボンおよび未処理カーボンの回折

パターンは、アモルファス構造に由来するおよそ $2\theta = 20^\circ$ をピークとするブロードなハローピークと重なって、グラファイト構造に起因するピーク ($2\theta = 25^\circ, 43^\circ$) が確認できる。一方、窒素ドーブカーボン前駆体の回折パターンは、窒化炭素重合体由来の二つのピーク ($2\theta = 13^\circ, 26^\circ$) と、上記のカーボンのパターンが重なっていることが確認できる。合成した窒素ドーブカーボンにはこれらのピークが確認できないことから、900°C の熱処理によって、窒化炭素重合体が除去されていることが確認できた。

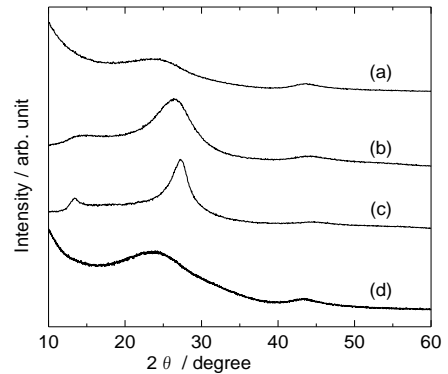


図 4. (a)窒素ドーブカーボン(900°C熱処理), (b)窒素ドーブカーボン前駆体(550°C熱処理), (c)窒化炭素重合体, (d)未処理カーボンの X 線回折パターン

図 5 に窒素ドーブカーボンの同一箇所 SEM 像および STEM 像を示す。試料の表面形状に敏感な SEM 像より、窒素ドーブカーボンの一次粒子はおよそ直径 30 nm の球状をとることがわかり、また、試料を透過した電子の密度を反映した STEM 像より、一次粒子内部は電子線が透過しやすくコントラストが明るいいため、一次粒子は中空構造をとることがわかった。さらに、この一次粒子が鎖状に連なってアグロメレート（直径 100-300 nm）を形成し、さらにアグロメレートが集合してアグリゲート（直径 1-3 μm）を形成していることを確認した。また、表 1 に窒素ドーブカーボン、未処理カーボンの BET 表面積、各種細孔容積およびマイクロ細孔面積を示す。マイクロポアは細孔直径が 2 nm 以下の細孔、メソポアは細孔直径が 2-50 nm の細孔、マクロポアは細孔直径が 50 nm 以上の細孔を指す。窒素ドーブカーボンは未処理カーボンと比較して一次粒子表面のマイクロポアが発達していた。また、アグロメレート中の細孔 (~2-20 nm) および、アグロメレート間の細孔 (>20 nm) を有しているため、メソポア容積およびマクロポア容積が大きいと

表 1. 窒素ドーブカーボン、未処理カーボンの表面積、各種細孔容積およびマイクロ細孔面積

	BET 表面積 / m^2/g	細孔容積 (マイクロポア) / cm^3/g	細孔面積 (マイクロポア) / m^2/g	細孔容積 (メソポア) / cm^3/g	細孔容積 (マクロポア) / cm^3/g
窒素ドーブカーボン	1.42×10^3	0.91	679	2.17	0.73
未処理カーボン	1.32×10^3	0.38	419	1.58	0.65

考えられる。

次に、XPS を用いて窒素ドーブカーボン表面の窒素の化学結合状態について評価した。図 6A, B に窒素ドーブカーボンの N1s の XPS スペクトルおよび窒素の化学結合状態について示す。この N1s スペクトルを低結合エネルギー側から順に、pyridinic N (398.4–398.5 eV), pyrrolic N (400.0–400.2 eV), quaternary N (401.0–401.4 eV), oxidized N (402.4–403.0 eV)⁽³⁾ にピーク分離した。各化学結合状態の占める割合は、それぞれ、37.8%, 28.9%, 23.4%, 9.9%であった。この結果より、カーボン表面に炭素—窒素結合が生成されていることを確認した。

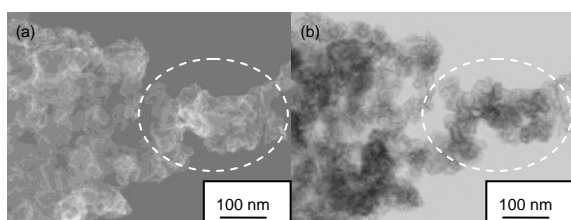


図 5. 窒素ドーブカーボンの(a)SEM 像および(b)STEM 像
(破線はアグロメレートを指す)

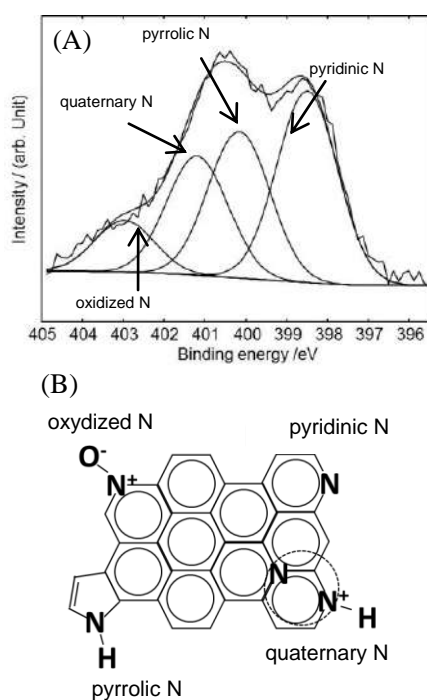


図 6. 窒素ドーブカーボンの (A) N1s の XPS スペクトルおよび (B) 表面化学結合状態の概略

3.2 回転ディスク電極法による窒素ドーブカーボンの触媒活性評価および反応機構解析 図 7A に無処理カーボンおよび窒素ドーブカーボンのリニアスイープボルタモグラムの示す。この図より、窒素ドーブカーボンは 5 mV s^{-1} で卑な方向に電位を掃引した際に、酸素還元反応により電流が生じる電位 (酸素還元開始電位) が無処理カーボンと比較して、より貴であるため、酸素還元活性が高いことがわ

かった。次に、窒素ドーブカーボンの酸素還元反応機構を解析した。アルカリ性水溶液中で進行する酸素還元反応は下記の通りである。

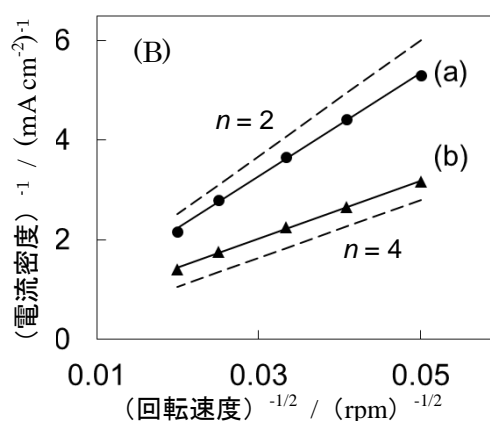
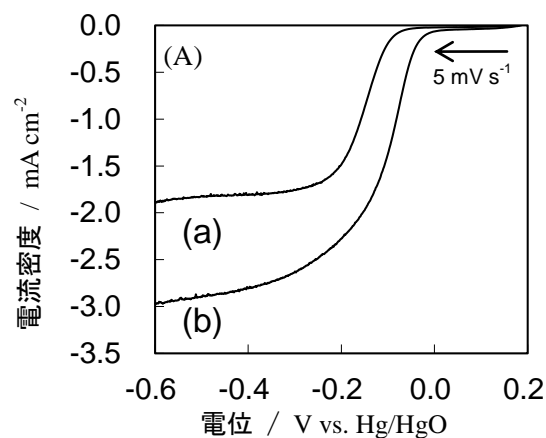
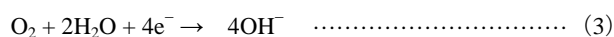
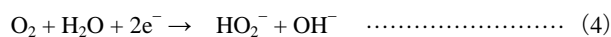


図 7. (a) 無処理カーボンと (b) 窒素ドーブカーボンの (A) リニアスイープボルタモグラム (回転速度: 1600 rpm, 電解液: 1.0 mol/L KOH) および (B) Koutecky–Levich プロット (回転速度: 400, 600, 900, 1600, 2500 rpm, 電位: -0.5 V)

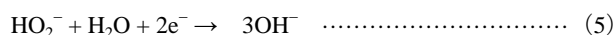
直接四電子還元経路:



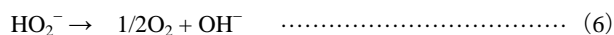
二電子還元経路:



中間体 HO_2^- はさらに、電気的還元経路



あるいは、接触分解反応



が進行する経路が考えられる。

図 7B の K-L プロット (1) 式の傾きより、無処理のカーボンの反応電子数はおよそ 2 であったが、窒素ドーブカーボンの反応電子数はおよそ 4 であった。したがって、無処理カーボンは (4) 式の二電子還元反応のみが進行していると考えられる。一方、窒素ドーブカーボンは、(3) 式、あるいは (4) 式の二電子還元反応が進行した後、生成した HO_2^- 中間体はさらに、(5) 式もしくは (6) 式の反応が進行

し、電氣的に還元もしくは接触分解されているものと考えられる。窒素ドーブカーボンは、酸素 1 分子に対して四つの電子を伴う効率の良い酸素還元反応が進行していることがわかった。

3.3 窒素ドーブカーボンを酸素還元触媒として用いたガス拡散電極の特性評価 窒素ドーブカーボンを酸素還元触媒として使用したガス拡散電極の定常状態における電流密度-電位の分極特性の測定を行った (図 8)。図中に窒素ドーブカーボンの分極曲線を比較のために示す。窒素ドーブカーボンは無処理のカーボンや窒素ドーブグラフェンと比較して貴な電位を示した。還元反応では電位が貴なほど過電圧が小さくなるため、同じ電流密度において電位が貴なほどガス拡散電極として性能が高い。窒素ドーブグラフェンは、シート状の構造をとり、ガス拡散のチャンネルとなる直径 10 nm 以上の細孔をほとんど有しない。したがって、酸素ガスの拡散性が低く、低い電流密度領域において、ガス拡散が律速となっていると考えられる。一方、窒素ドーブカーボンや無処理のカーボンは、表 1 に示すように、ガスの拡散チャンネルとなる細孔直径 10 nm 以上のメソポアやマクロポアを有しているため、電流密度が大きな領域でも、ガス拡散律速とならなかった。3.2 で示したように無処理カーボン上では効率の低い二電子還元反応のみが進行するが、窒素ドーブカーボンは直接的に、もしくは間接的に、効率の高い四電子還元反応が進行するため、窒素ドーブカーボンをガス拡散電極に酸素還元触媒として用いたとき、その電極性能が高かったものと考えられる。

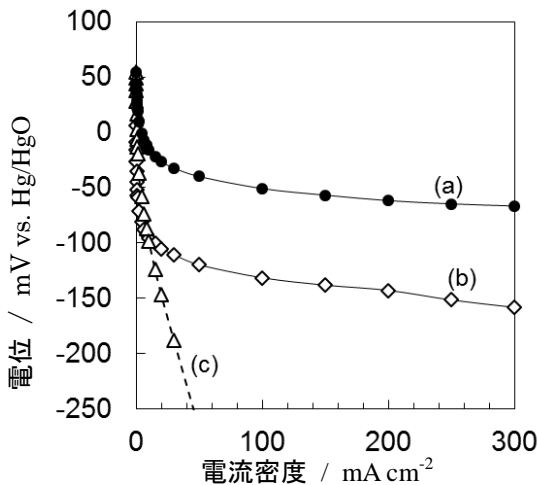


図 8. (a) 窒素ドーブカーボン, (b)無処理カーボン, (c)窒素ドーブグラフェンの分極曲線

また、図 9 に無処理カーボン、調製した窒素ドーブカーボン、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{C}$ ⁽⁶⁾、 Ag/C ⁽⁷⁾ の電位-65 mV vs. Hg/HgO のときの電流密度を比較して示す。窒素ドーブカーボン触媒を用いたガス拡散電極は無処理カーボンを用いた電極と比較して、100 倍を超す電流密度を示し、また、貴金属フリーの代表的な触媒である $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{C}$ や貴金属を含む Ag/C を用いた電極を上回る電流密度を示し、窒素ドーブカーボン触媒を用いたガス拡散電極は極めて性能が高いこと

がわかった。

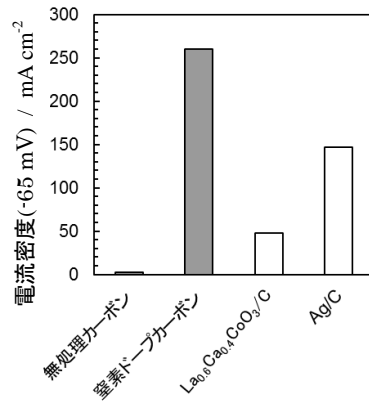


図 9. 各ガス拡散電極の電流密度

4. 結論

市販のカーボンブラックを用いて、含浸法により、窒素ドーブカーボンを合成した。この窒素ドーブカーボンは中空のシェル状構造であり、無処理のカーボンと比較してマイクロポアが発達し、また、反応する酸素ガスの拡散に適したメソポアやマクロポアを有していることがわかった。調製した窒素ドーブカーボンは酸素 1 分子に対して四つの電子を伴う効率の高い酸素還元反応が進行した。この多孔性の窒素ドーブカーボンをを用いたガス拡散電極は報告されている $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3/\text{C}$ や Ag/C を用いた電極より高い性能を示した。本研究において調製した窒素ドーブカーボンは貴金属を含まず安価であるため、貴金属代替触媒として有望である。また、ガス拡散電極に適した細孔構造を有していることから、触媒担体としての使用にも適しているものと考えられる。

(平成 28 年 6 月 29 日受付, 平成 28 年 7 月 27 日再受付)

文 献

- (1) F. Chenga, J. Chen, "Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts", *Chemical Society Reviews*, Vol.41, pp.2172-2192 (2012).
- (2) M. Yuasa, N. Tachibana, K. Shimano, "Oxygen Reduction Activity of Carbon-Supported $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Nanoparticles", *Chemistry of Materials*, Vol.25, pp.3072-3079 (2013).
- (3) H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, "Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications.", *ACS Catalysis*, Vol.2, pp.781-794 (2012).
- (4) I. Morcos, E. Yeager, "Kinetic Studies of the Oxygen-peroxide Couple on Pyrolytic Graphite" *Electrochimica Acta*, Vol.15, pp.953-975 (1970).
- (5) J. Qiao, L. Xu, L. Ding, P. Shi, L. Zhang, R. Baker, J. Zhang, "Effect of KOH Concentration on the Oxygen Reduction Kinetics Catalyzed by Heat-Treated Co-Pyridine/C Electrocatalysts", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol.8, pp.1189-1208 (2013).
- (6) M. Bursell, M. Pirjamali, Y. Kiros, " $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ and LaNiO_3 as Bifunctional Oxygen Electrodes", *Electrochimica Acta*, Vol.47, No.10, pp.1651-1660 (2002).
- (7) N. Wagner, M. Schulze, E. Gülzow, "Long term investigations of silver cathodes for alkaline fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol.127, pp.264-272 (2004).

論文

構造解析を利用したコンセプトデザイン

上野 明也^{*1)} 角坂 麗子^{*2)} 濱野 智子^{*3)}

Design concept using structural analysis

Akinari Ueno^{*1)}, Reiko Kakusaka^{*2)}, Tomoko Hamano^{*3)}

Topological optimization (phase optimization) in structural analysis can indicate the optimal material layout by applying conditions such as material and load etc. in the given design domain. Usually, a topological optimization function is used to study how to maximize rigidity and minimize mass in structural design, but in this study, topological optimization is used in the initial stage of shape study during product design to study techniques on designing structurally suitable shapes with a high aesthetic beauty while deriving ideas on new shapes.

A “chair” requiring aesthetic beauty and strength, which is a typical theme in product design, was adopted as a design theme in the development.

キーワード：構造解析，コンセプトデザイン，トポロジー，位相最適化

Keywords：Structural analysis, Concept design, Topology, Topological optimization

1. はじめに

プロダクトデザインの形状コンセプト決定において、プロダクトデザイナーは使用する材料の強度を考慮に入れて審美性を持った形状をデザインする⁽¹⁾。しかし、デザイン後の構造解析やモックアップモデルの検証後、強度不足から大幅な形状変更が必要になることがある。プロダクトデザイナーが事前に強度解析することにより、安全な製品の開発が短期化できる。さらに、強度解析の最適構造はコンセプトデザインの造形ソース⁽²⁾としても利用が可能である。

また、近年 Additive Manufacturing（以下 AM）などのデジタル加工技術を活用した個人の作家活動“パーソナルファブリケーション”が目立ってきている⁽³⁾。AM によるパーソナルファブリケーションのアウトプットは試作品レベルのものも多く、構造的な安全性の部分はほとんど考慮されていない⁽⁴⁾。メーカーズ⁽⁵⁾のように個人が事業を行う場合にも、デザインできる手法や、安全性を考慮して商品開発できる環境が必要である。

そこで本研究では、コンセプトデザインの際に、構造解析のひとつであるトポロジー最適化の最適構造から造形ソースを得るとともに、審美性が高い形状をデザインする手法を提案する。

具体的には、プロダクトデザインの代表的テーマの一つであり、強度を重視する“椅子”を本研究のテーマと

して手法開発を行った。

2. デザインプロセス

2.1 トポロジー最適化の条件設定 はじめに、トポロジー最適化の条件設定方法を検討した。構造解析ソフトウェアのトポロジー最適化機能を用いて、造形ソースを得るための最適構造を作成した。ここでは、構造解析ソフトウェアはアルテアエンジニアリング製 SolidThinking Inspire、三次元 CAD システムは PTC 製 CREO を使用した。

椅子は、ソファを使えないような狭いリビング等で利用する 4 本脚の座椅子とした。使用状況や生産現場の金型などの制約を想定し、サイズは 480×480×480 mm 以内とした。座面はバランスを考慮し、床から 190 mm とした。以上の仕様でソリッドモデリングが可能な三次元 CAD で基本形状となる設計領域を作製した。設計領域の材料は ABS 樹脂とした。

荷重は JIS S 1203₋₁₉₉₈ の座面と背もたれの静的強度試験より以下の通り設定した（図 1）。

A) 座面全体：1100 N

B) 背もたれ全面：410 N, 座面全体：1100 N

トポロジー最適化の目標値は剛性最大化とした。脚の位置となる支点は、前脚二本を前方および側面から 100 mm 内側、後ろ脚二本を後方から 50 mm 側面から 100 mm 内側の位置に設定した。

事業名 平成 25 年度 基盤研究

*1) 城東支所

*2) デザイン技術グループ

*3) 環境技術グループ

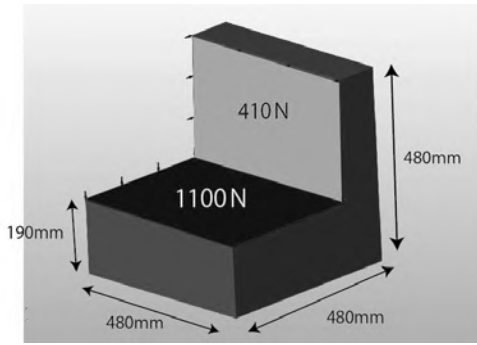


図 1. 基本形状と加える荷重

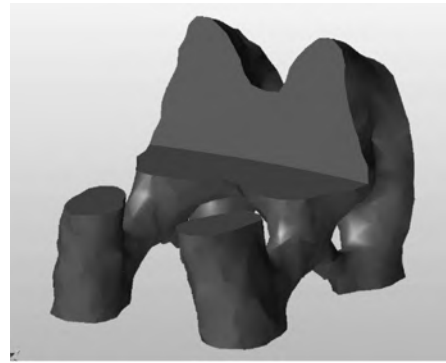


図 4. トポロジー最適化による最適構造
(座面当て板と背もたれ当て板に荷重)

2.2 トポロジー最適化の結果と考察 2.1 の条件設定から、トポロジー最適化を行った結果、約 3 分のソフトウェアの計算で図 2 のような最適構造が得られた。このような座面全体と背もたれ全面に対し四方へ枝分かれする複数のトラス構造となった理由としては面全体に力が加わり、それを支えるために広がった形状になったと考えられる。そこで JIS S 1203-1998 の座面当て板と背もたれ当て板をモデリングし、座面と背もたれに図 3 に示すように荷重を加えた。その結果、トラス構造がなく、座面と背もたれを追加すれば椅子のフレームとなる形状で、造形ソースとして活用可能な最適形状が得られたと考える。次に図 4 と同様条件で目標質量を最小に変更して計算を行った結果、図 5 のような最適形状を得ることができ、図 4 と同様の理由に、椅子の造形ソースとして活用可能な結果となったと考える。

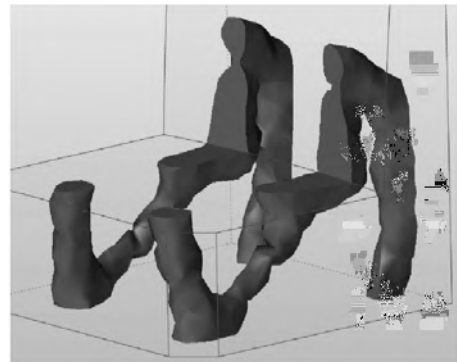


図 5. 剛性最大化，目標質量最小での最適構造

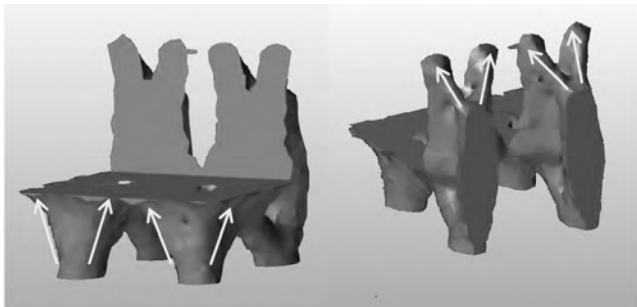


図 2. トポロジー最適化による最適構造
(座面全体と背もたれ全体に荷重)

さらに、脚の位置となる支点の位置が最適構造にどの程度影響を及ぼすのか検証を行った。前後左右に 10 cm 以内の位置移動では計算結果に大きな変化はなかった。前脚 2 本の間隔を 5 cm とした場合の結果を図 6 示す。3 点支持の状態と考え、前脚 1 本，後ろ脚 2 本の 3 点で計算を行ったところ、図 6 とほぼ同様の結果を得ることができた。図 4 と同様に造形ソースとして活用可能と考える。

以上の結果から①荷重を与える範囲の限定，②最適化の目標質量設定，③支点の変更が造形ソースを得るためのトポロジー最適化の条件設定のポイントと考察する。

参考として、今回のトポロジー最適化の実質的な作業は設計領域の作製は 1 時間程度，構造解析の条件設定および解析は 2 時間程度であった。

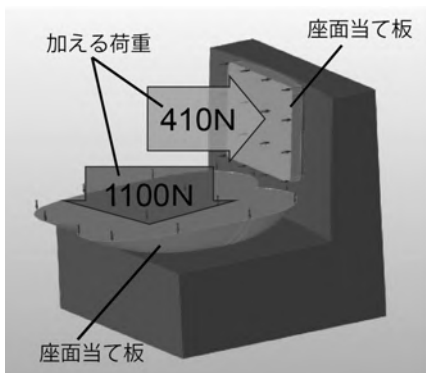


図 3. 座面当て板と背もたれ当て板に加える荷重

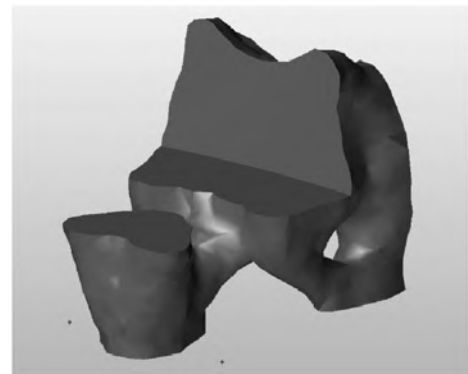


図 6. 前脚 2 本の間隔 5 cm での最適構造

2.3 トポロジー最適化の最適構造のコンセプトデザイン
 トポロジー最適化の最適構造からのコンセプトデザイン化する手法の検討は、フレームが他に比べて細く、試作工程が容易な図 5 で行った。特殊なソフトウェアを使用することなく、多くのデザイナーが利用できる「トレース法」と「押し出し法」2種類のデザイン手法で開発を試みた。加えて工芸品や AM の造形に利用が可能な「モチーフ法」の開発を試みた。

(1) トレース法 図 5 の最適構造は形状変更等の再編集が一般的に行われていないポリゴン形式の 3D データである。また、凹凸の多い最適構造を三次元 CAD 上でトレースしながらデザインするには、曲面が複雑で高いモデリング技術が必要となる。そこで、最適構造を投影図化し(図 7)、ドローイングソフト(Adobe 製 Illustrator)によるトレースを行い、輪廓図による三面図を作製した(図 8)。本研究の椅子は側面図から制作を行った。側面図の制作は複雑な透視図法を用いるより容易に行うことが可能だけでなく、発想の幅と展開数を増やす際にも有効となる⁽⁶⁾。

トレースの留意点は、凹凸の多い最適構造の輪廓を忠実に再現しようとせず、一つの線分をできるだけ一定方向の曲線か直線でトレースすることである。このトレースした線が境界線となり、構成される面もシンプルな形状となり、モデリングが容易になる(図 9)。また、最適形状をブロックごとに分けることにより、一つの面を構成する境界線の数を減らすことができる(図 10)。境界線の数が減った面はシンプルな形状になり、モデリングが容易になる。今回の最適化形状は座面や背もたれがないため、座面と背もたれをトレーススケッチの際に加えた(図 11)。

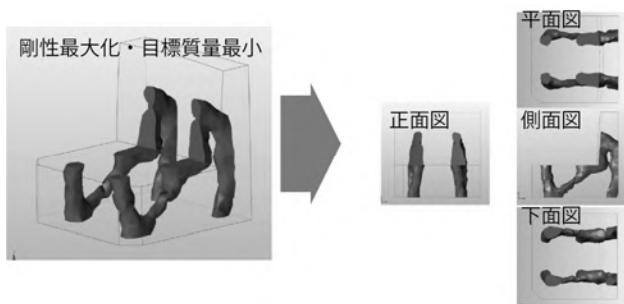


図 7. 最適構造の投影図化

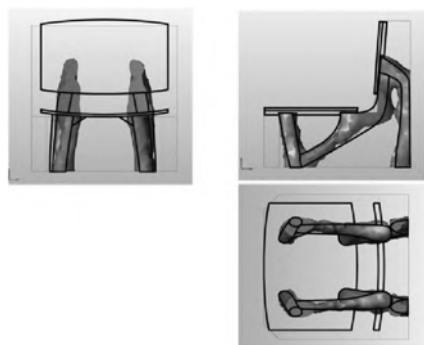


図 8. ドローイングソフトを利用しての3面図化

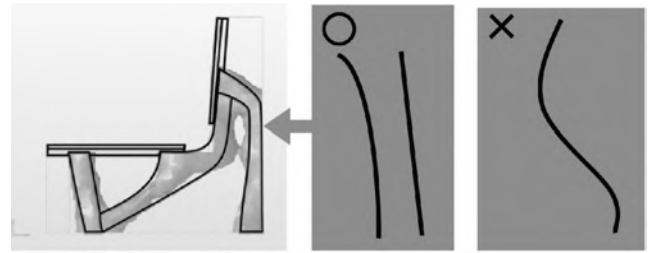


図 9. 一定方向の曲線か直線でトレース

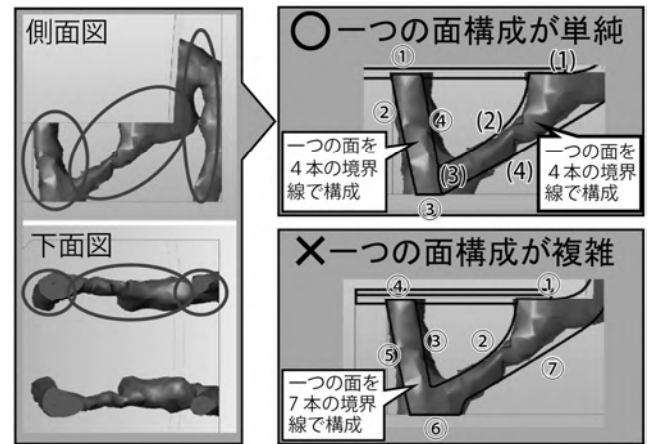


図 10. 最適構造のブロック化

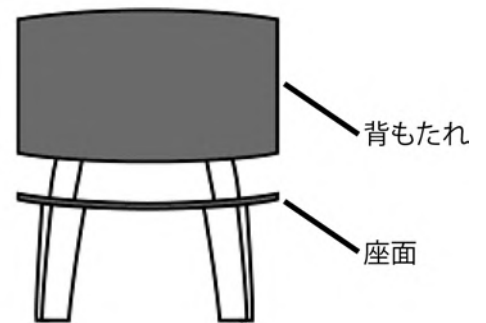


図 11. 座面と背もたれの追加

次に、図 8 の三面図から三次元 CAD によりソリッドモデルを作成した。モデリングによる三次元データ化後に、デザインの確認のために CG を作製した(図 12)。デザインした椅子は造形ソースとした図 5 の最適構造に

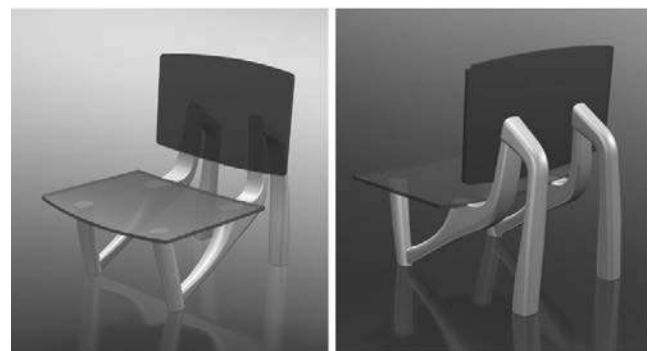


図 12. 剛性最大化質量最小化のデザイン

従い、フレームは左右に分割している。左右フレーム、座面、背もたれがそれぞれ独立していることから、樹脂成型や鋳造など様々な方法での製造が可能になると考える。

今回の最適化の条件は、上からの座面への荷重と背もたれへの荷重のみで、横からの荷重を考慮していないため、座った時の横揺れ発生が推測される。そこで、試作品は座面と背もたれのフレームの間に脚貫による補強を行った（図 13）。脚貫の位置や大きさなどは図 4 の最適構造で左右のフレームがつながっている部分を参考にした。

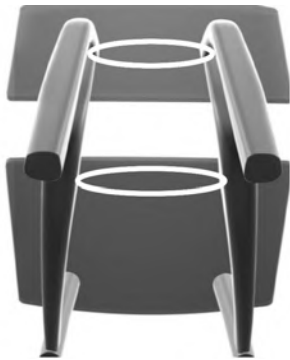


図 13. 脚貫による補強箇所

(2) 押し出し法 図 5 の最適構造投影図のより座面、背もたれ、脚の形状が確認できる側面図を選択し、ドローイングソフトで断面図を作成した（図 14）。次に、断面図を押し出し、立体化することにより椅子の形状を作成した（図 15）。立体化の方法はドローイングソフトのデータを DXF 形式などで書き出した二次元データを 3 次元 CAD で取り込み、数値入力で断面図を押し出して三次元データを作成した。次に、三次元データを基に CG を作製した（図 16）。素材はアクリルに限らず、板金や MDF 合板の曲げ加工などで平板を立体形状に曲げて、製造する製品に展開できると考える。最適構造の厚みの変化を剛性に反映する場合は、厚みが一定のデザインではなく、断面図作製の際に最適構造を参考に、厚みを変化させる方法があると考えます。また、押し出し形状に限定しない場合は、押し出した形状の中心付近を取り除き、フレームとして使用できるようなデザインも可能となる（図 17）。

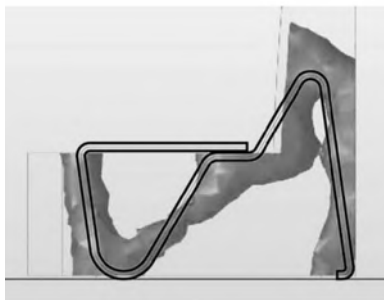


図 14. 断面図の作成

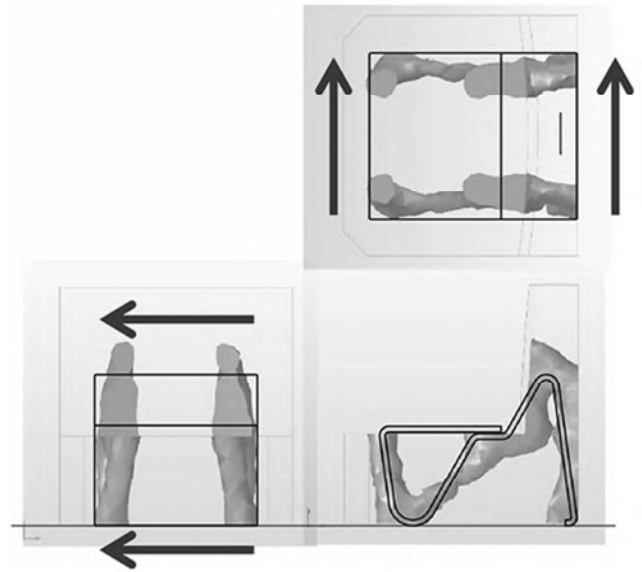


図 15. 断面図の押し出し

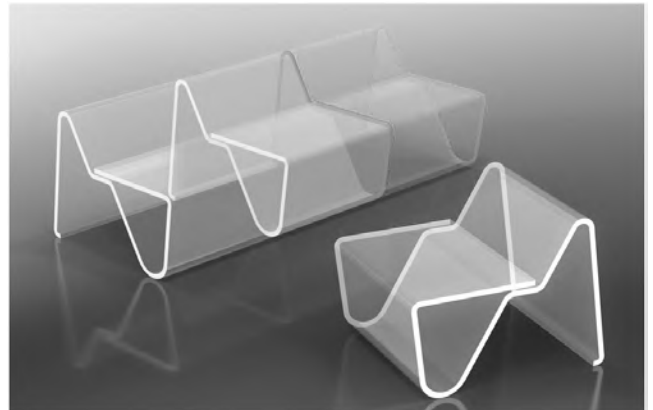


図 16. 押し出し形状の CG

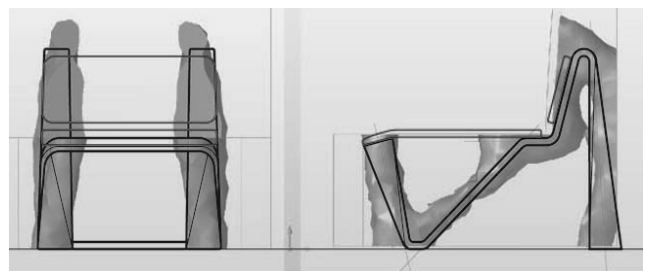


図 17. 押し出し形状からのフレーム形状

(3) モチーフ法 花や幾何学形状などをモチーフとして AM で造形する際には、最適構造に沿わせてモチーフとなる形状を複数配置する手法が考えられる。例えば図 18 に示す三角形を変形させた基本形状を三次元 CAD 上で図 4 の最適構造に沿って配置する（図 19, 20）。最適構造に沿わせ、デザイン作成後の強度不足による大幅な形状変更が回避できると考える。

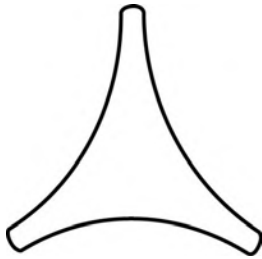


図 18. モチーフとなる基本形状

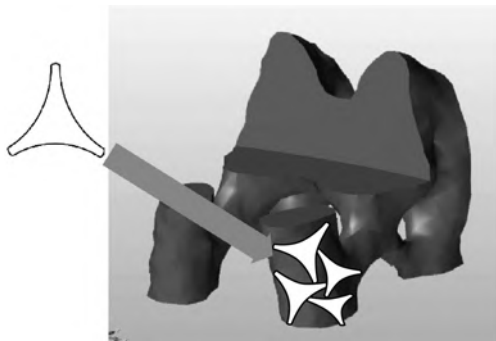


図 19. モチーフを配置

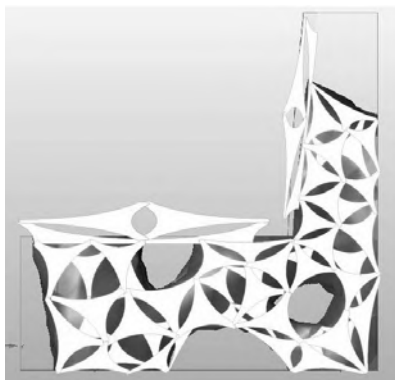


図 20. モチーフをレイアウトした椅子

2.4 試作品の製作および評価 図 5 の最適構造から、トレース法でデザインした図 12 を試作し、強度評価を行った。

(1) 試作 フレーム部分は、トポロジー解析の条件 ABS 樹脂とし、座面と背もたれはアクリル樹脂として CNC 加工機で制作した。フレームはウレタン塗装し、フレーム、座面、背もたれを貼り合せた (図 21)。

(2) 評価 試作品の評価は、トポロジー最適化の条件設定に利用した、JIS S 1203₁₉₉₈ の静的強度試験で行った。座面は区分 3 (負荷位置決めジグによって決まる座面負荷位置に対して 1300 N の力を 10 秒間ずつ 10 回荷重) とした。最適化形状の解析は剛性の最大化であり耐荷重ではないので、荷重を上げて試作品は耐えることができると判断したため、トポロジー最適化の条件設定である区分 2 (1100 N) から、実際の試験では区分 3 (1300 N) に上げた。結果を表 1, 2 に示す。座面の静的強度は、負荷 0~8 回目まで



図 21. 試作品

はたわみ量が 6.1 mm から 6.4 mm まで変化しているが、8 回目以降は 6.4 mm の数値で安定している。たわみ量が途中から変化していないことから、試作品は同様の荷重を繰り返し加えても耐え得ると推測される。また、試験中の椅子のたわみは、アクリルの座面で起こっており、フレーム部分はたわんでいないことを目視で確認した。

背もたれの静的強度試験は座面と同様に区分 3 (負荷位置決めジグによって決まる座面負荷位置に対して 1300 N の力と、後方の脚にストップを当てて座面負荷位置に 560 N の力を 10 秒間ずつ 10 回荷重) とした。結果を表 2 に示す。座面のたわみ量は 6.3~6.6 mm まで変化しているが、負荷 4 回目から 10 回目では 6.5 mm のたわみ量となっており、数値は安定していることから、試作品は荷重を繰り返し加えても耐え得ると推測される。試験中の椅子のたわみを目視で確認したところ、アクリルの座面とアクリルの背もたれで起こっており、フレーム部分はたわんでいないことが確認できた。背もたれのたわみ量は負荷 1 回目のたわみ量 10.5 mm から 10 回目の 9.6 mm まで座面とは逆にたわみ量が減っていく結果となったが、試作品は同様の繰り返し荷重を加えても耐え得ると推測される。座面のたわみ量より背もたれのたわみ量の方が大きい理由としては、座面のアクリル板は 4 隅 4 点をフレームで支えているが、背もたれのアクリル板は下半分のみでフレームを支えているためと考える。

さらに、JIS S 1203₁₉₉₈ で定められている静的強度試験前と試験後の変形量の測定試験を行った。測定のポイントを 8 か所決め (図 22)、ポイント間の距離を試験前後で測定した結果を表 3 に示す。変化量はすべて 0.1 mm 以内に収まった。都産技研における樹脂製の椅子の変形量の試験は 5~10 mm のものが多い。以上より変形しにくい剛性の高い椅子が試作できたと考える。

表 1. 座面の静的強度試験結果

回数 [回]※	変位 [mm]	試験力 [N]	たわみ [mm]
0	105.9	0	0
1-1	112.1	1293.8	6.1
1-2	108.1	0.4	2.1
2-1	112.2	1297	6.2
2-2	108.3	0	2.3
3-1	112.2	1294	6.2
3-2	107.7	0.6	1.7
4-1	112.3	1292.2	6.3
4-2	106.7	0.4	0.7
5-1	112.3	1295.4	6.3
5-2	108.1	0.4	2.1
6-1	112.3	1297	6.3
6-2	108.3	0.4	2.3
7-1	112.3	1294.6	6.3
7-2	108.5	0.4	2.5
8-1	112.4	1292.6	6.4
8-2	108.6	0.4	2.6
9-1	112.4	1290.2	6.4
9-2	108.7	0	2.7
10-1	112.4	1293.4	6.4
10-2	108.4	0	2.4

※-1 は負荷状態, -2 は負荷を除いた状態で測定

表 2. 背もたれの静的強度試験結果

背もたれ				座面			
回数 [回]	変位 [mm]	試験力 [N]	たわみ [mm]	回数 [回]	変位 [mm]	試験力 [N]	たわみ [mm]
0	0	44.8	0	0	105.9	0.6	0
1-1	10.5	561.4	10.5	1-1	112.2	1292	6.3
1-2	0.1	44.8	0.1	1-2	108.5	12.2	2.6
2-1	10.5	568.8	10.5	2-1	112.3	1293.2	6.4
2-2	0.1	45	0.1	2-2	108.6	9.4	2.7
3-1	10.4	568.2	10.4	3-1	112.3	1300.6	6.4
3-2	0.1	45.2	0.1	3-2	108.7	19.6	2.8
4-1	10.3	565	10.3	4-1	112.4	1289.4	6.5
4-2	0.1	44.4	0.1	4-2	108.7	23.8	2.8
5-1	10.1	571	10.1	5-1	112.4	137.8	6.5
5-2	0.1	44.6	0.1	5-2	108.7	23	2.8
6-1	10	567	10	6-1	112.3	1288.2	6.5
6-2	0.1	44.2	0.1	6-2	108.7	11.8	2.8
7-1	9.9	567	9.9	7-1	112.4	1288.2	6.5
7-2	0.1	45.4	0.1	7-2	108.8	23	2.9
8-1	9.7	569.8	9.7	8-1	112.4	1304	6.5
8-2	0.1	44.8	0.1	8-2	108.8	23	2.9
9-1	9.7	566.6	9.7	9-1	112.5	1287.4	6.6
9-2	0.1	44.2	0.1	9-2	108.7	16.8	2.8
10-1	9.6	560.4	9.6	10-1	112.4	1303.8	6.5
10-2	0.1	45.2	0.1	10-2	108.8	24	2.9

※-1 は負荷状態, -2 は負荷を除いた状態で測定

化, 目標質量最小からのデザインのみであったが, 最適形状とそこからのデザインの試作品を製作し, 強度評価を行うことにより, デザイン手法の提案を試みた。その結果, 最適形状からどの程度デザイン後に強度が再現されるのかを比較検証することの可能性を見出した。さらに, AM での試作品を完成品として利用するパーソナルファブリケーションへの応用にも繋がると考える。

今後は, 本研究の手法を活用して椅子以外の強度と審美性を必要とする製品の開発の, 応用事例を増やすとともに, デザイナーに限らず設計者やクリエイターなどが実務で利用できるデザイン手法を検討する予定である。また応用事例の拡充を行う際には, 木や複合素材の製品, 複数の部品や材料で構成される製品に対して本研究のデザイン手法が応用可能であるか追及を進めていきたい。

(平成 28 年 7 月 6 日受付, 平成 28 年 7 月 22 日再受付)



図 22. 変化量の測定

3. まとめ

コンセプトデザインにトポロジー最適化形状を利用した結果, 3 時間程度でコンセプトとなる形状を得ることができた。また, 最適構造からのデザイン, 試作により変形の少ない剛性の高い椅子を製作することもできた。本研究での試作は CNC 加工機による切削で制作するため, 剛性最大

表 3. JIS S 1203 静的強度試験前と試験後の変形量の測定試験結果

測定箇所	試験前の距離[mm]	試験後の距離[mm]	変化量[mm]
1-2	36.3	36.4	0.1
2-3	26.7	26.6	0.1
3-4	36.1	36.1	0.1
4-1	25	25.1	0.1
1-3	43.9	44	0.1
2-4	43.7	43.7	0.1
5-6	44.3	44.2	0.1
7-8	44	44.1	0.1

文 献

- (1) 日本インダストリアルデザイナー協会:「プロダクトデザイナー—商品開発に関わるすべての人へ」, ワークスコーポレーション, pp.210-211 (2009)
- (2) 日本インダストリアルデザイナー協会:「プロダクトデザイナー—商品開発に関わるすべての人へ」, ワークスコーポレーション, pp.132-133 (2009)
- (3) 田中浩也:「FABLIFE デジタルファブリケーションから生まれるつくりかたの未来」, オライリージャパン, pp.12-26 (2012)
- (4) Neil Gershenfeld, 糸川洋訳:「Fab パーソナルコンピュータからパーソナルファブリケーションへ」, オライリージャパン, pp.28-73 (2012)
- (5) Chris Anderson, 関美和訳:「MAKERS 21 世紀の産業革命が始まる」, NHK 出版, pp.130-154 (2009)
- (6) 福田哲夫:「スケッチの基本と立体化」, DESIGN PROTECT No.103, p.56 (2014)

バナナ繊維を用いた金属イオン捕集材の合成と レアメタルイオンの吸着特性

梶山 哲人*¹⁾ 井上 潤*¹⁾ 吉野 徹*²⁾

Synthesis of a metal ion adsorbent using banana fibers and its rare metal ions adsorption properties

Tetsuto Kajiyama*¹⁾, Jun Inoue*¹⁾, Toru Yoshino*²⁾

The synthesis of metal ion adsorbents using modified banana fibers having a Schiff base as a base material was investigated. In addition, the metal ion adsorption properties of the derived adsorbent were evaluated. Banana fibers (BF)-g-(glycidyl methacrylate)(GMA)(BF-GMA) were synthesized. A Schiff base derivative, 2-2'-(iminobis[ethane-2,1-diyl]nitriolo(E)methylidene)] bisphenol, was synthesized by the reaction of diethylenetriamine with 5-bromo-salicylaldehyde in methanol. A metal ion adsorbent (BF-GMA(Br)) was synthesized by the reaction of the Schiff base derivative with BF-GMA. Over 90 % of all the metal ions (La^{3+} , Gd^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Lu^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} , Eu^{3+} and Er^{3+}) from pH 6.0 to 6.6 were adsorbed by the synthesized metal ion adsorbent. In addition, a maximum adsorption rate of almost 100 % at a pH of 3.0 to 4.0 for In^{3+} , and about 95% at a pH 3.9 for Ga^{3+} was demonstrated. For In^{3+} , an adsorption rate of about 15% at a pH of 1.4 to 1.6, and about 25 % at a pH of 1.8 was demonstrated. For Ga^{3+} , almost no adsorption property was demonstrated at a pH of 1.4 to 1.8. Therefore, separation of In^{3+} and Ga^{3+} is possible at a pH of 1.4 to 1.8. These results demonstrate the possibility of using banana fibers as a metal ion adsorbent.

キーワード：バナナ繊維，レアメタルイオン，捕集材

Keywords : Banana fiber, Rare metal ion, Adsorbent

1. はじめに

赤道近辺の国を中心に廃棄されている植物系廃棄物は年間十億トンをはるかに超えると言われており，バイオマス資源として有効活用が検討されている^{(1)~(5)}。著者らも，バイオマス資源を用いた各種金属イオンの分離回収法に関する研究を行っている^{(6),(7)}。

本研究では廃棄物であるバナナ葉部に着目し，バナナ繊維 (BF) にシッフ塩基を導入した (図 1)。得られた新規バ



図 1. 新規バイオマス系金属イオン捕集材

イオマス系金属イオン捕集材のレアメタル吸着能について検討したので報告する。レアメタルは先端材料科学に関連する様々な分野で利用されており，工業的に応用できる価値の高い重要な元素である。よって，今後の安定供給に向けて各金属間の分離技術を構築していくことは重要である。

2. 実験

2.1 材料 BF はフィリピン産のバナナ葉部を後述のようにアルカリ処理して使用した。メタクリル酸グリシジル (GMA)，ジエチレントリアミンおよび 5-ブromo-サリチルアルデヒドは東京化成工業製，硝酸二アンモニウムセリウムはナカライテスク製を使用した。各種金属イオン標準溶液は和光純薬工業製を用い，水で希釈して使用した。

2.2 バナナ繊維のアルカリ処理⁽⁴⁾ BF (図 2) を 20 mass% の水酸化ナトリウム水溶液に室温で 2 時間浸漬し，流水で洗浄した (図 3)。水酸化ナトリウム水溶液の量は BF100 g に対して 3000 cm^3 とした。また，洗浄はバナナ繊維に付着した水の pH がアルカリ性を示さなくなるまで行った。その後，70°C で一晩乾燥し，5 mm 程度にカットして使用した。

事業名 平成 25 年度 基盤研究

*¹⁾ 城南支所

*²⁾ 環境技術グループ



図 2. 使用したフィリピン産バナナ繊維⁽⁸⁾

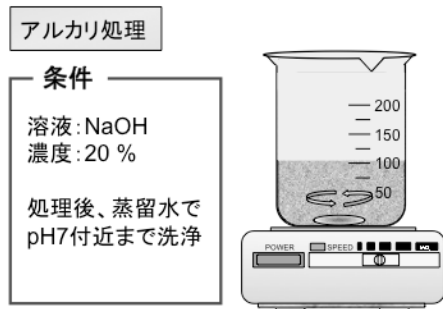


図 3. バナナ繊維のアルカリ処理方法

2.3 SEM 観察 BF をカーボンテープでアルミニウム製試料台に固定し, そのまま走査型電子顕微鏡 (SEM) で BF 表面を観察した。

2.4 シッフ塩基の合成⁽⁹⁾ シッフ塩基 (2-2'-{イミノビス[エタン-2,1-ジイルニトリロ(E)メチルリジン]}ビスフェノール誘導体) は 10.3 g のジエチレントリアミンと 40.2 g の 5-ブromo-サリチルアルデヒドを 1000 cm³ のメタノール中, 室温, 5 日間反応させて合成した (図 4)。

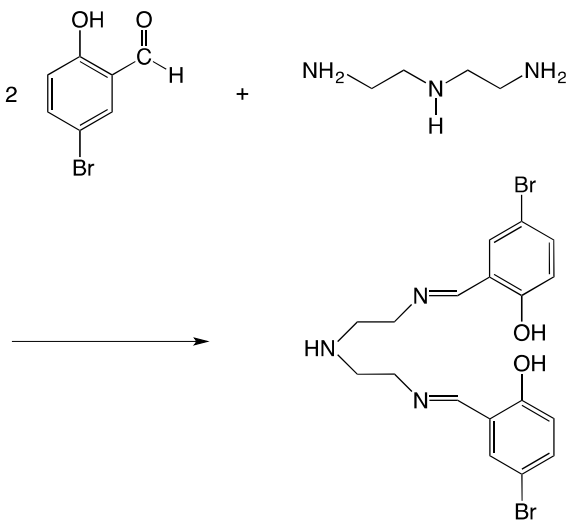


図 4. シッフ塩基の合成

得られた黄色粉末をメタノールにより数回洗浄した。黄色

粉末は ¹H NMR により同定した。収量: 31.1 g (収率: 66.4%), 融点: 60.0~62.0°C, ¹H NMR (アセトン-d₆): 2.9 ppm (-CH₂, 4H), 3.7 ppm (-CH₂-, 4H), 6.8 ppm (-CH=N-, 2H), 7.4 ppm-8.5 ppm (C₆H₃, 6H), 13.6 ppm (-OH, 2H)。

2.5 BF-GMA の合成⁽¹⁰⁾ BF-GMA は 10.0 g の BF と 4.0 g の GMA と 0.1 g の硝酸二アンモニウムセリウムを 200 cm³ の水中, 60°C, 窒素下にて 25 分間反応させて合成した (図 5)。得られた合成物は FT-IR により同定した。FT-IR: 1719 cm⁻¹ (カルボニル基), 849 cm⁻¹ (エポキシ基)。

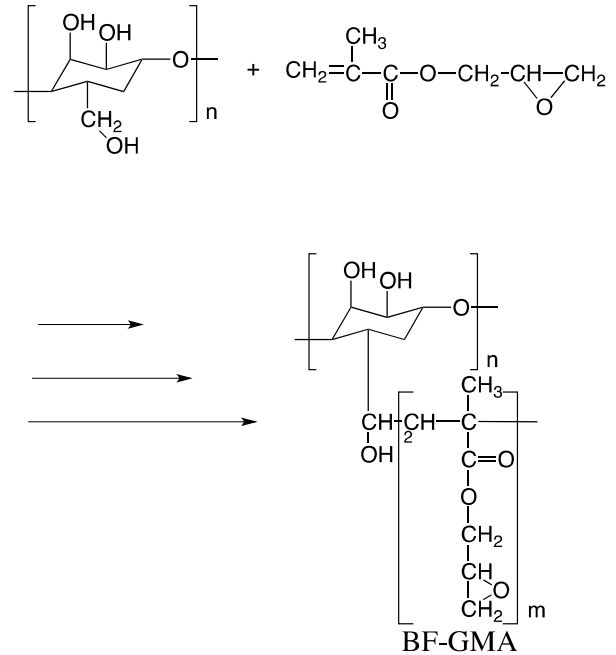


図 5. BF-GMA の合成

2.6 BF-GMA(Br)の合成 金属イオン捕集材 BF-GMA(Br) は 10.0 g の 2-2'-{イミノビス[エタン-2,1-ジイルニトリロ(E)メチルリジン]}ビスフェノール誘導体と 5.0 g の BF-GMA を 200 cm³ のメタノール中, 室温, 1 日間反応させて合成した (図 6)。得られた合成物は FT-IR により同定した。FT-IR: 1718 cm⁻¹ (カルボニル基), 818 cm⁻¹ (フェニル基)。

2.7 レアアース吸着能の評価 水相は金属イオン (La³⁺, Gd³⁺, Tm³⁺, Pr³⁺, Tb³⁺, Yb³⁺, Nd³⁺, Dy³⁺, Lu³⁺, Sm³⁺, Ho³⁺, Eu³⁺, Er³⁺) 2.0×10⁻⁵ mol/dm³ と過塩素酸ナトリウム 1.0×10⁻² mol/dm³ を混合し, 緩衝剤として 2-モルホリノエタンスルホン酸, 一水和物 (MES) 1.0×10⁻² mol/dm³ と酢酸 1.0×10⁻² mol/dm³ を加えて調製した。遠心沈殿管に水相 20 cm³ と捕集材 0.2 g を加え, 14 日間, 室温で振とうした。捕集材をろ過し, 水相の pH を測定後, 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) を用いて金属イオン濃度を測定し, 水相の初濃度との差から吸着量を求めた。

2.8 In³⁺ と Ga³⁺ 吸着能の評価 水相は金属イオン (In³⁺, Ga³⁺) 1.0×10⁻⁴ mol/dm³ と過塩素酸ナトリウム 1.0×10⁻¹

mol/dm³を混合し、緩衝剤として酢酸 1.0×10⁻² mol/dm³を加えて調製した。遠心沈殿管に水相 30 cm³と捕集材 0.3 gを加え、5日間、室温で振とうした。捕集材をろ過し、水相のpHを測定後、ICP-OESを用いて金属イオン濃度を測定し、水相の初濃度との差から吸着量を求めた。

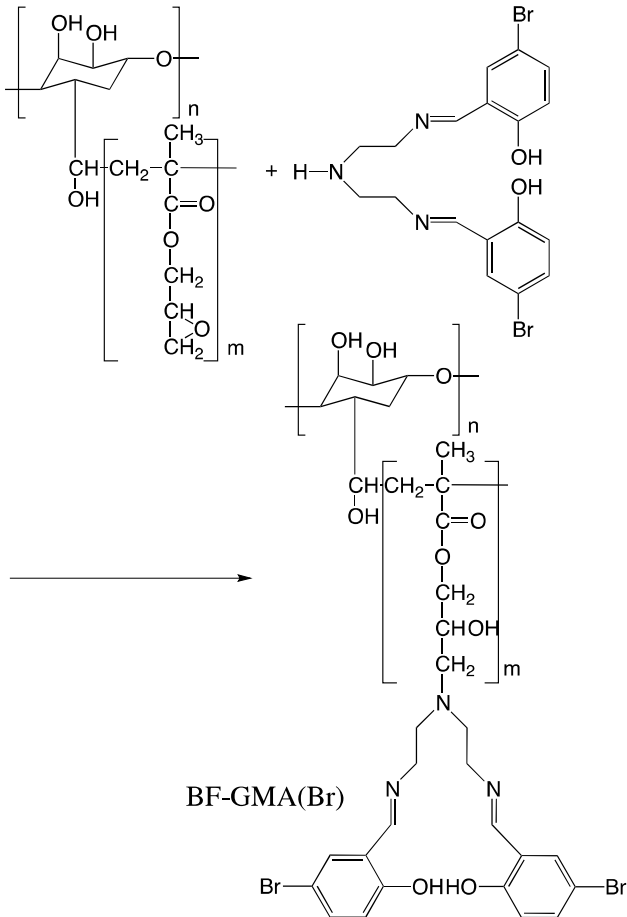


図 6. BF-GMA(Br)の合成

3. 結果と考察

3.1 BFのアルカリ処理 SEMにより観察したBF表面の写真を図7, 8に示す。

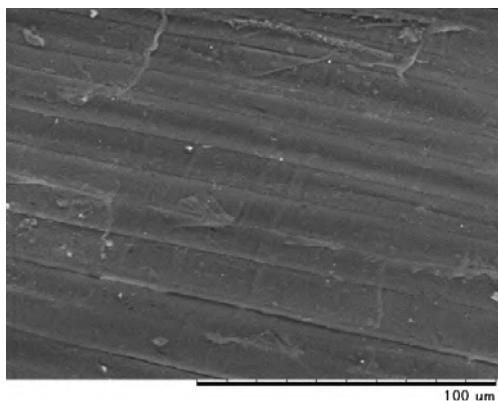


図 7. バナナ繊維のSEM写真(未処理)⁽⁸⁾

たのみであり、多くのリグニンおよびヘミセルロースが存在していると考えられる^{(11),(12)}。アルカリ処理を行うことにより、凹凸のある表面状態になっており、リグニンおよびヘミセルロースが除去されたことを示している。

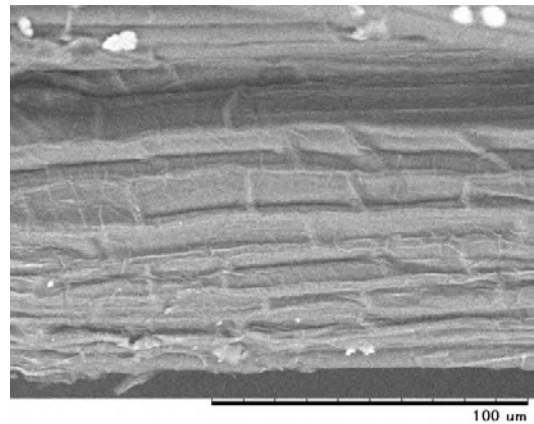


図 8. バナナ繊維のSEM写真(アルカリ処理後)⁽⁸⁾

そして、アルカリ処理したことによってセルロース由来の水酸基がBF表面に多数存在し、GMAとの反応が速やかに行われると考えられる。

3.2 BF-GMA(Br)のレアメタル吸着特性 図9に合成した捕集材であるBF-GMA(Br)のレアアース吸着能とpHの関係を示す。

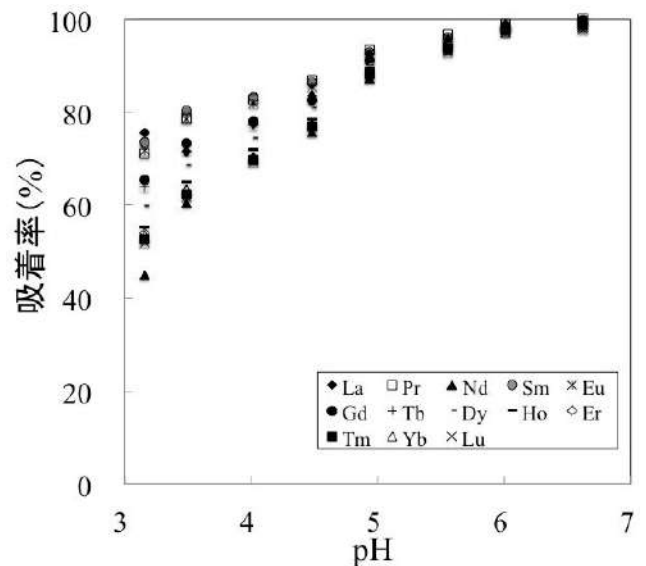


図 9. レアアースの吸着におけるpHの影響⁽⁸⁾

pH 6.0から6.6においては全ての金属イオンが90%以上の吸着率を示した。pHが6.0以下になると徐々に吸着率が低下する傾向を示した。これらの結果は、BF-GMA(Br)はレアアースイオンを分離できる可能性は低い、捕集材としては高い可能性を持つことを示している。

また、検討した全レアアースイオンに関してpHと吸着率の関係性は類似しており、イオン交換反応機構および生成

フィリピンから購入したBFは現地では石けん洗浄を行っ

する配位子構造は同一であると推察される。

3.3 BF-GMA(Br)の In^{3+} と Ga^{3+} 吸着特性 図 10 に In^{3+} と Ga^{3+} の吸着能と pH の関係を示す。 In^{3+} と Ga^{3+} の吸着率は、酸性側から pH 3 付近まで向上するが、pH 4 以上では加水分解の影響により低下していった。

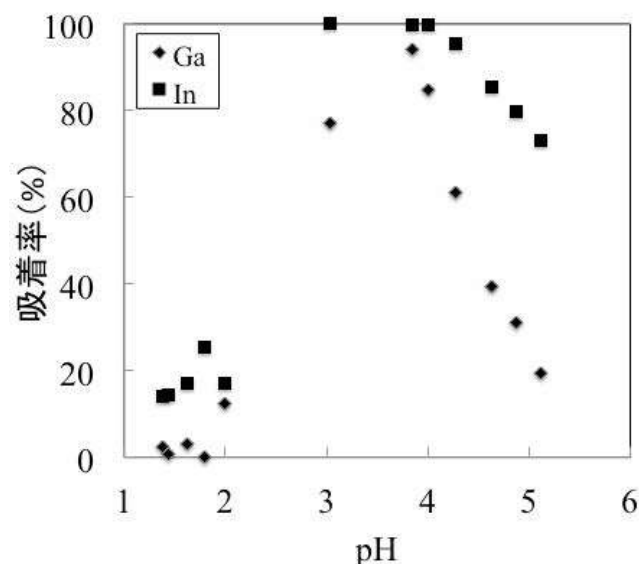


図 10. In^{3+} と Ga^{3+} の吸着における pH の影響⁸⁾

また、 Ga^{3+} は pH 1.9 まではほとんど吸着されないが、 In^{3+} は約 20% の吸着率を示した。この結果は、BF-GMA(Br)を用いることによって In^{3+} と Ga^{3+} の分離ができることを示している。しかしながら、pH 1.4 から 1.8 における In^{3+} の吸着率は決して高くない。よって、BF-GMA(Br)中へシッフ塩基である 2-2'-[イミノビス[エタン-2,1-ジイルニトリロ(E)メチルリジン]]ビスフェノール誘導体の導入率を向上させるなどの検討を行う必要があると考えられる。

また、レアアースと In^{3+} と Ga^{3+} を別々に検討した理由は、 In^{3+} と Ga^{3+} の分離に関しては、具体的に電子機器廃棄物および処理残渣中からの In^{3+} と Ga^{3+} の分離を想定しているためである。

4. まとめ

金属イオン捕集材 BF-GMA(Br)の合成条件について詳細に検討した。

合成した捕集材のレアメタルイオンの吸着特性を評価したところ、pH 6.0 から 6.6 においては検討した全てのレアメタルイオンが 90% 以上の吸着率を示した。pH 6.0 以下になると徐々に吸着率が低下する傾向を示した。本結果は、バナナ繊維がレアメタルイオン捕集材として活用できる可能性を示唆した。

また In^{3+} と Ga^{3+} の吸着特性を評価したところ、 In^{3+} では、pH 1.4 から 1.6 において約 15%、pH 1.8 の時に約 25% の吸着率を示したのに対して、 Ga^{3+} は pH が 1.4 から 1.8 ではほとんど吸着性を示さなかった。したがって、pH 1.4 から 1.8

では In^{3+} と Ga^{3+} の分離が可能であることが明らかとなった。

今後は、BF-GMA(Br)中へのシッフ塩基である 2-2'-[イミノビス[エタン-2,1-ジイルニトリロ(E)メチルリジン]]ビスフェノール誘導体の導入率を向上させるなどの検討を行う必要がある。

本技術は、水溶液中からの各種金属イオン回収・分離に応用することができるので、排水処理メーカーおよびレアメタル精錬メーカーなどでの活用が期待される。

謝辞

本研究の一部は、環境省の環境研究総合推進費補助金(3K143003)により実施された。

(平成 28 年 7 月 1 日受付, 平成 28 年 7 月 29 日再受付)

文 献

- (1) 樋口明久, 橋本京子, 山本直文:「バナナの繊維化技術と実用化に向けて」, 加工技術, Vol.40, pp.225-230 (2005)
- (2) 小川俊彦, 高田誠, 佐藤幸泰, 久保修, 鬼頭秀和, 安立光宏, 永井しのぶ, 品川俊一:「バナナ・パイナップル繊維のバルブ化および製紙適正」, 機能紙研究会誌, No.43, pp.29-33 (2004)
- (3) R. Zuluaga, J.L. Putaux, A. Restrepo, I. Mondragon, P. Ganan: "Cellulose Microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization", Cellulose, Vol.14 pp.585-592 (2007)
- (4) T. Kajiyama, T. Yasuda, S. Mimoto, K. Shimizu, T. Yamanaka and M. Murakami: "Effect of hexamethylene diisocyanate as compatibilizer on the mechanical properties of banana fiber/poly(butylene succinate) composites", Int. Polym. Process., pp. 58-63 (2013)
- (5) 安田健, 梶山哲人, 「改質天然繊維/ポリブチレンサクシネート複合体の機械的特性」, 成形加工, Vol. 25 pp. 592-597 (2013)
- (6) T. Kajiyama, S. Sakai, J. Inoue and H. Kokusen: "Adsorption properties of modified banana fiber to transition metal ions", J. Ion Exch., Vol. 25, No.4, pp. 155-159 (2014)
- (7) T. Kajiyama and H. Kokusen: "Study of adsorption behavior of cesium and strontium ions with banana fiber adsorbent", J. Ion Exch., Vol. 27, No.1, pp. 8-12 (2016)
- (8) T. Kajiyama, S. Sakai, J. Inoue, T. Yoshino, S. Ohmuro, K. Arai and H. Kokusen: "Synthesis of metal ion adsorbent using banana fibers and its adsorption properties to rare metal ions", J. Ion Exch., Vol. 27, No.3, (2016)
- (9) L. Shi, H.-M. Ge, S.-H. Tan, H.-Q. Li, Y.-C. Song, H.-L. Zhu and R.-X. Tan: "Synthesis and antimicrobial activities of Schiff bases derived from 5-chloro-salicylaldehyde", Eur. J. Med. Chem., Vol.42 pp.558-564 (2007)
- (10) C. Tyagi, L.-K. Tomar and H. Singh: "Surface modification of cellulose filter paper by glycidyl methacrylate grafting for biomolecule immobilization: Influence of grafting parameters and urease immobilization", J. Appl. Polym. Sci., Vol.11 pp.1381-1390 (2009)
- (11) N. Venkateshwaran, and A. Elayaperumal: "Banana fiber reinforced polymer composites - a review", J. Reinf. Plast. Comp., Vol.66 pp.2387-2396 (2010)
- (12) Nilza, G. J-Smith, G. Jr. Virgo, and V.-E. Buchanan: "Potential of Jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials", Mater. Char., Vol.59 pp.1273-1278 (2008)

論文

複数クロック動作時における高調波ノイズ源識別モジュールの開発

佐野 宏靖*¹⁾ 佐々木 秀勝*¹⁾

Development of a harmonic noise source identification module in multiple clock operation

Hiroyasu Sano*¹⁾, Hidekatsu Sasaki*¹⁾

On a high-speed communication board, the harmonic noise of a clock signal poses a serious problem in radiated emission tests. One of the reasons for this is that clock signals generally have a high level of radiated noise in the steady state. Although near field measurement can be used as a means to explore the noise distribution of clock signals, as multiple clocks are implemented in electronic devices in recent years, the harmonic noise of each clock signal overlaps, making it impossible to identify which clock IC and circuit wiring is causing the radiated noise.

In this study, the clock IC and circuit wiring causing the radiated noise in a radiated emission test is identified by studying ways to inject signals to resolve these problems, creating prototype modules, and carrying out near field distribution measurements and far field measurements when these signals are injected into the product circuit boards and test circuit boards.

キーワード：放射ノイズ，近傍磁界，クロック高調波ノイズ

Keywords :Emission noise, Near field magnetic noise, Clock harmonic noise

1. はじめに

高速通信基板では、クロック信号の高調波ノイズ（信号周波数の通倍）が放射エミッション試験で大きな問題となる。一般的にクロック信号は定常的に放射ノイズレベルの大きい状態であることが理由の一つにある。クロック信号を発振するICのノイズ分布を探る手段として近傍磁界測定がある。しかし近年の電子機器では複数のクロックが実装されているため、それぞれのクロック高調波ノイズの周波数が重なってしまい、放射ノイズの原因となるクロックICおよび回路配線を特定できない問題がある。図1にその様子を示す。

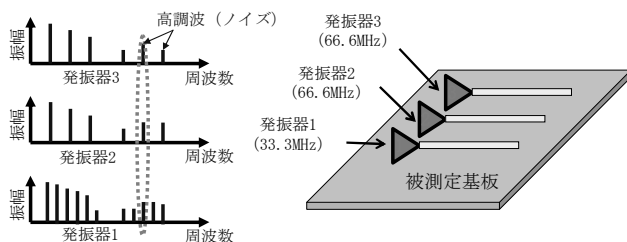


図1. 高調波の重なり

上記問題を解決する手法の一つに、外部から信号を注入する方法⁽¹⁾がある。だが、同軸ケーブルが近傍磁界測定に影響を及ぼしたり、発振装置から信号源を注入したりするため、装置全体の構成が大きくなるという問題があった。

事業名 平成26年度 基盤研究

*¹⁾ 多摩テクノプラザ 電子・機械グループ

本研究では、これら問題を解決する信号の注入方法について検討し、モジュールの試作を行い、評価基板や製品基板において信号を注入した時の近傍磁界測定や遠方界測定を行うことにより、放射エミッション試験で問題となるクロックICおよび回路配線の特定を行った。なお、本稿ではこの注入した信号のことを「検出信号」とする。

2. 識別手法

2.1 識別手法の概要 本研究で識別しようとしているノイズは、クロックに接続している回路配線から発生する高調波ノイズである。回路配線にスリットがあったり、GNDが脆弱なコネクタを経由していたりした場合、大きなコンモードノイズが発生する⁽²⁾⁽³⁾。回路配線がアンテナとなって放射ノイズに影響を及ぼすので、検出信号もクロックと同様に回路配線に注入し、検出信号の放射レベルの大小で判断するのが、本研究の基本的識別手法である。検出信号スペクトラムを図2に示す。また、今回の手法では、被測定基板のクロック信号に同期した検出信号を生成する。

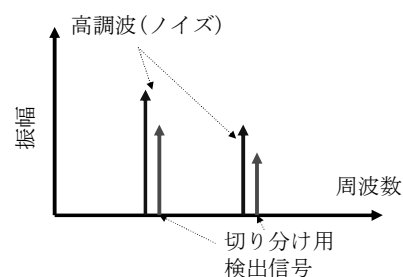


図2. 検出信号

この検出信号を生成する装置のことをモジュールとする。モジュールの使用イメージを図 3 示す。モジュールを用いることで、外部から信号注入用の装置が不要になり、かつ、回路動作を止めずに測定が可能になる。

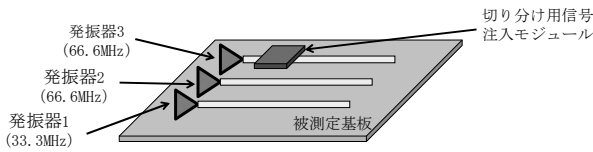


図3. モジュールの使用イメージ

2.2 識別信号生成方法と動作 検出信号を生成するモジュールの内部ブロックを図 4 に示す。システムのクロック発振器より 1% 周波数の高い発振器 (+1% クロック) を用意し、位相検出回路を用いてクロックと +1% クロックが一致した時に +1% クロックを出力、それ以外は通常のクロックを出力する。動作タイミングを図 5 に示す。検出信号はこの +1% クロックにあたる。この手法により、システム発振器に対し位相を大きくずらさず、回路動作に影響を与えない検出信号を注入する。なお、本試作では様々なクロックに対応できるようにプログラマブル PLL 発振器 (セイコーエプソン製 SG8003CG) を使用した。

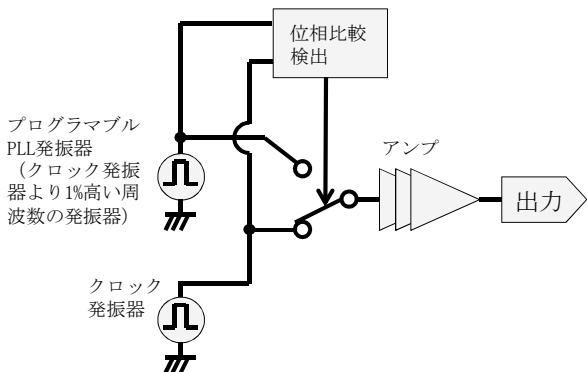


図4. モジュールの内部ブロック

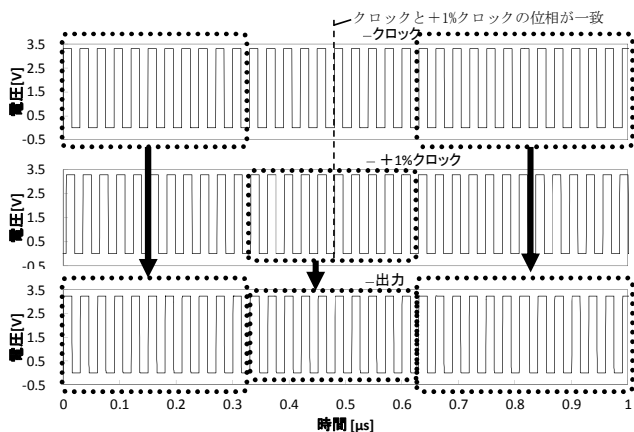


図5. 出力信号のタイミング

+1% クロックの割合を多くした方がスペクトラムアナライザのピークホールドで検出する頻度やレベルを多くできるが、多くしすぎるとクロックから位相がどんどんずれて

しまい、信号ジッタが大きくなり、回路動作に支障がでてしまう。図 5 より、 $0.5 \mu\text{s}$ で位相が一致するのを境に、時間が経つにつれて位相のずれが大きくなっていることが確認できる。この場合のクロックと +1% クロックは $3 \mu\text{s}$ 周期で位相が一致する。本研究では、位相のずれを $\pm 5\%$ 程度に収めるため、 33.333 MHz の場合 (周期 30 ns)、位相が一致した時から ± 5 パルス分 ($\pm 0.15 \mu\text{s}$) +1% クロック側にスイッチを ON させる。よって、モジュール出力信号は、+1% クロックをクロック全体の 1 割注入させることになる。

さらに注入割合を増やすため、+1% クロックの出力をインバータで 180 度位相をずらしたものを生成し、スイッチで切り替えて注入した。このことにより、+1% クロックの割合を通常クロック全体の 2 割に増やした。

モジュール接続ブロックを図 6 に示す。クロック配線のダンピング抵抗を外し、被測定基板のドライバ出力をモジュールの入力信号線に、被測定基板の回路配線をモジュール出力信号線に接続する。モジュールの電源は被測定基板のドライバの電源から供給し、GND は被測定基板のドライバ直近の GND と接続する。シミュレーション (Linear Technology 製 LTspice) で解析したレシーバ端のモジュール出力波形の FFT 解析結果を図 7 に示す。クロック (33.333 MHz) の高調波に加えて、+1% クロックの (33.666 MHz) の高調波 (検出信号) が出力されていることがわかる。

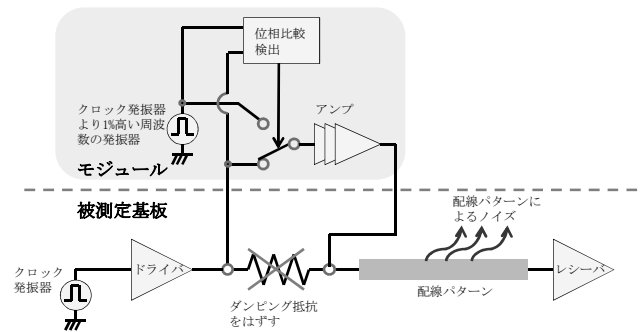


図6. モジュール接続ブロック

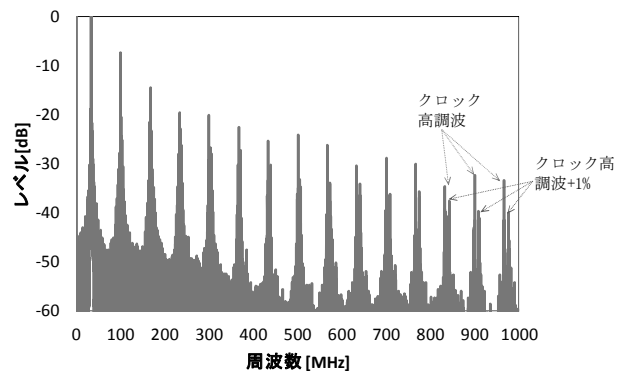


図7. レシーバ端波形の FFT 解析 (シミュレーション)

2.3 動作検証 試作したモジュールを図 8 に示す。4 層基板で作製している。発振器信号入力線、発振器信号出力線、電源線、グラウンド線の 4 つを被測定基板にはんだづけで接続する。

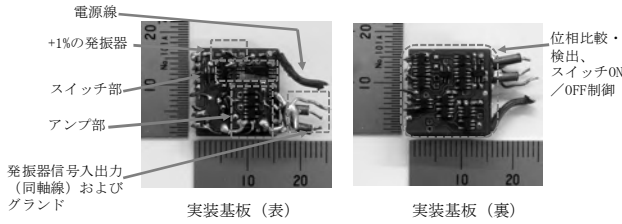


図8. 試作モジュール

オシロスコープで実測した時間波形のFFT解析結果を図9に示す。この結果より、図7のシミュレーション結果と同等の動作をしていることを確認した。

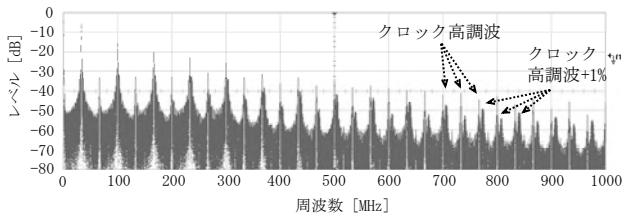


図9. オシロスコープで実測した時間波形のFFT解析結果

3. 実験基板

3.1 評価基板 評価基板は、信号発生基板とクロックを受ける終端基板の2種類で構成する。評価基板回路を図10に示す。ドライバ1つで配線A、配線Bに分岐する実験を行ったが、配線Aにモジュールを取り付けたとき、配線Bに本来流れる電流がモジュール側に電流が流れてしまい、意図せず配線Bから放射されるノイズレベルが下がってしまう問題があった⁽⁴⁾。この問題を避けるため本実験ではドライバを2つにする。

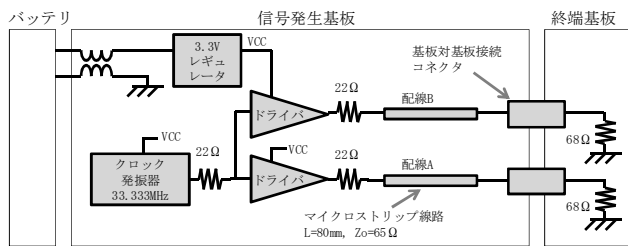


図10. 評価基板回路

信号発生基板は、33.333 MHzのクロック発振器（水晶発振器）を励振源とし、ダンピング抵抗 $22\ \Omega$ を介してドライバ IC (TC7SZ04FU) に入力し、ドライバ IC の出力ポートからダンピング抵抗 $22\ \Omega$ を経由して、マイクロストリップ線路 ($L=80\ \text{mm}$, $Z_0=65\ \Omega$) を介してコネクタに接続している。電源はバッテリーより6Vを供給し、信号発生基板上のリニアレギュレータで3.3Vに降圧し、クロック発振器およびドライバICを駆動している。終端基板は、 $68\ \Omega$ でクロック信号をシグナルグランドへ終端する。

3.2 製品基板 製品基板としては、CompactPCI I/F を搭載した産業用コンピュータを使用する。バックプレーンボードに供給する CompactPCI バスクロックから放射される

ノイズの影響を確認する。バスクロックの基本的な回路構成は図10の実験回路とほぼ同じであるが、クロックドライバは6つ使用している。通常の Windows OS を駆動し、Gigabit Ethernet や DDR などのさまざまなクロック信号が動作している状態で試験を行う。

4. 測定方法

4.1 近傍磁界測定 測定に使用した近傍界測定装置 (FDK 製 NES-300) は、単一周波数の近傍磁界測定を表示する機能を搭載している。検出信号の周波数のみを観測することで、測定に無関係の信号と周波数が重ならず、回路配線からのノイズを近傍磁界測定で観測することができる。測定条件としては、5 mm ステップで、基板および実装部品から磁界プローブ (MP-10L) までの距離が一定 ($0.1\ \text{mm}$) となるように測定した。

ノイズ源として問題となる周波数に対して、注入無し時の近傍磁界分布は全体に広がると考えられるが、配線Aによるものなのか、配線Bによるものなのかかわからない。そこで、配線Aもしくは配線Bのみにモジュールを接続し、問題となる周波数より+1%高い周波数のみを表示することで、どちらの配線によって近傍磁界ノイズが広がっているか確認する。

4.2 遠方界測定 放射ノイズ測定は5面電波暗室を用いて、被測定物から3m遠方にパイログアンテナを置いた。測定帯域は30 MHz~1000 MHzで、アンテナ高さは1m~2.5mに0.5m刻みで上下させながら被測定物をターンテーブル上で360°回転させ、水平偏波および垂直偏波の最大電界強度を観測する。なお、今回の製品基板の測定では、金属シールドラックではなく、ノイズを出しやすい開放型の筐体を使用した。

5. 結果と考察

5.1 近傍界測定 評価基板の近傍界測定結果を図11に示す。

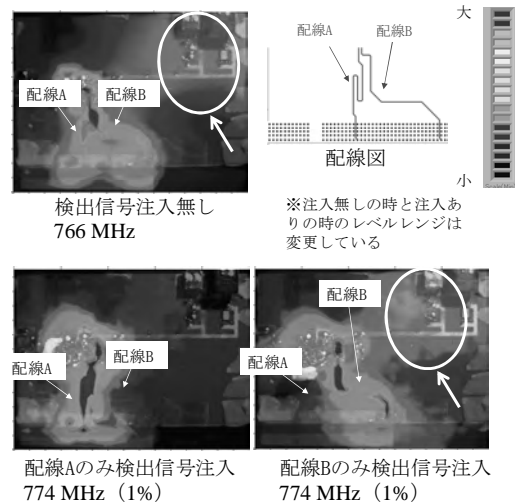


図11. 検出信号注入時における評価基板の近傍界測定結果の比較

配線 A および配線 B の +1% 高い周波数の近傍磁界分布をみると配線 B の方が全体にノイズが広がって見え, 配線 B によるノイズが支配的であると推測できる。配線 B のノイズが大きく見えるのは, 信号発生基板と終端基板を接続するコネクタの GND が弱く, ドライバ IC と終端抵抗までのリターン電流距離が長いためと考えられる。

図 11 の結果をみると, 検出信号注入無しの方が, 検出信号注入ありに比べて, 色の階調数が多いような印象を与えている。この理由として, 検出信号注入無しの方が, 近傍磁界測定レベルの S/N 比 (図 2 でいうと矢印の長さ) が高いことが考えられる。さらなる S/N 比向上を目指す場合, 検出信号の注入割合を増やすため, 位相を 45 度, 90 度ずらしてスイッチ回路で切り替えながら供給すればさらなる S/N 比向上が期待できるが, 位相比較やスイッチ回路が追加となり回路規模が大きくなってしまふ。

製品基板の近傍磁界測定を図 12 に示す。図 11 の結果と同様に配線 B のみに検出信号を注入している方が磁界レベルの広がりが大きく見え, 配線 A と比べて配線 B の方が放射ノイズが大きいことが推測される。

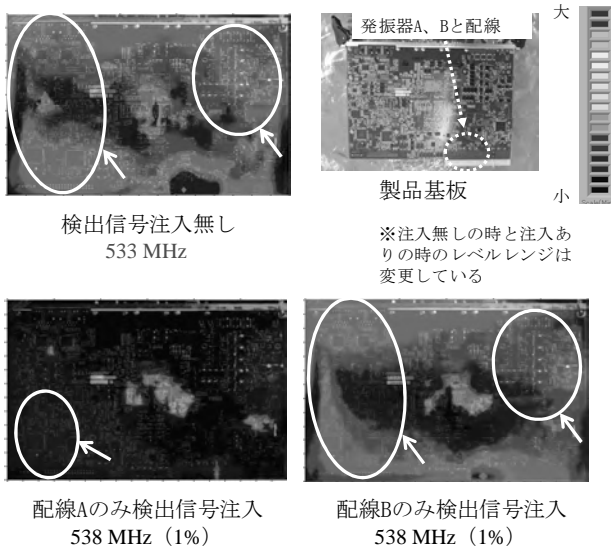


図12. 検出信号注入時における製品基板の近傍磁界測定結果の比較

5.2 遠方界測定 評価基板の遠方界測定結果を図 13 に示す。

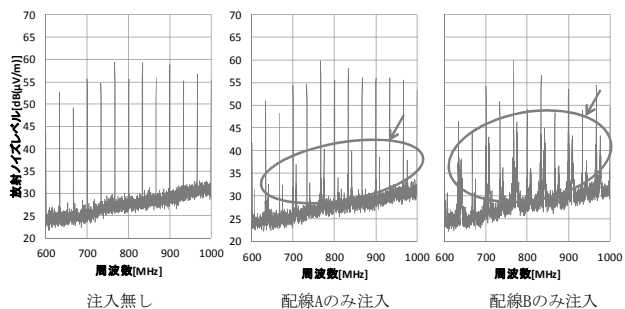


図13. 検出信号注入時における評価基板の遠方界測定結果の比較

766 MHz において, 配線 B に検出信号を注入した時の方

が, 配線 A に注入した時に比べて, 6 dB 程度放射ノイズレベルが大きい。近傍磁界測定結果と同様の結果であると確認できた。製品基板の遠方界測定結果を図 14 に示す。

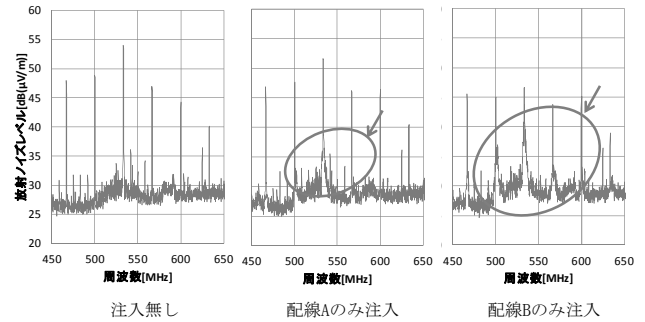


図14. 検出信号注入時における製品基板の遠方界測定結果の比較

図 12 の近傍磁界測定結果より配線 B の検出信号のレベルが大きいことを推測したが, 遠方界においても同様の結果 (533 MHz において 4 dB 大きい) であることがわかった。以上の結果から, コンピュータのような複数クロックが存在し, さまざまな信号が混在していても切り分けられることが確認できた。

6. まとめ

検出信号を注入する手法およびモジュールについて検討し, 評価基板および製品基板において近傍磁界および遠方界の測定結果から効果を確認した。この結果, 検出信号を注入し近傍磁界や遠方界を測定することで, 放射エミッション測定で問題となる回路配線が特定可能であることを確認した。この手法を用いることでアンテナとなっている配線を簡易的にチェック可能になることが期待できる。ただし, 今回試作したモジュールでは, はんだ付けの箇所が 4 つあり, 微細であるため取り付けが難しいこと, また, 対応動作周波数は 66 MHz (Compact PCI バスクロック) までであることなどの課題がある。容易なプロービングと高速化への対応が必要である。

(平成 28 年 7 月 6 日受付, 平成 28 年 7 月 25 日再受付)

文 献

- (1) 株式会社リコー, プリント基板のノイズ注入装置, 特開 2006-234803, 2006-9-7
- (2) 貞利章文, 酒井陽平, 渡辺哲史, 豊田啓孝, 五百旗頭 健吾, 古賀隆, 和田修己: 「コモンモードアンテナモデルによるコネクタ接続されたプリント回路基板からの放射電磁波予測」, 信学技報 EMCJ2007-9, pp.49-54 (2007)
- (3) 佐野宏靖, 山下俊紀, 時川昌大: 「基板対基板接続コネクタのグランド構造によるケーブル放射ノイズの影響」第 28 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会論文集, pp.47-49 (2014)
- (4) 佐野宏靖, 佐々木秀勝: 「複数クロック動作時における高調波ノイズ源識別手法の検討」第 30 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会論文集, pp.358-360 (2016)

促進酸化法による綿布不純物分解プロセスの開発

榎本 一郎^{*1)} 中川 清子^{*2)}

Development of a cotton fabrics impurities decomposition process using the advanced oxidation method

Ichiro Enomoto^{*1)}, Seiko Nakagawa^{*2)}

Bleaching of cotton fabrics by UV-hydrogen peroxide method and ozone- microbubbles method was carried out. Both methods achieved the targeted whiteness of 80 (for dark color dyes) and whiteness of 85 (for light color dyes). In addition, compared to the bleaching of cotton fabrics using the conventional heat treatment, it was possible to significantly reduce the energy consumption and chemicals used. However, it was not possible to adequately demonstrate the combined effect of both methods at the present stage.

キーワード：促進酸化，紫外線，オゾン・マイクロバブル，綿布，漂白

Keywords : Advanced oxidation, Ultraviolet, Ozone-microbubbles, Cotton fabrics, bleaching

1. はじめに

微細気泡「ファインバブル」技術に関して，経済産業省の主導により国際標準化に向けた活動（ISO/TC281）や効果・効能のメカニズムの解明等を目的として，平成24年に一般社団法人ファインバブル産業会が設立されるなど，微細気泡利用技術への期待や関心が高まっている。特に綿布の漂白においては，愛媛県今治市の企業で事業化されるなど進展が著しい。しかし，現状では従来と同等の処理時間（約1時間）で行うためにはオゾン・マイクロバブル設備を大型化する必要がある，新たな設備に億単位の投資が必要なことから，広く普及するまでには至っていない。一方で，過酸化水素水に紫外線を当て，酸化力の強いヒドロキシラジカルを利用した綿布の漂白について研究されている^{(1)~(3)}。しかし，この技術では処理に時間を要することなどから，実用化に至っていない。そこで，両技術を併用することで設備の小型化および処理時間の短縮が期待できると考え，両技術の併用効果を検討した。

2. 実験方法

2.1 材料および設備 試験布には綿ニット（40番単糸，目付165 g/m²，（株）色染社製）を使用した。紫外線ライトは，殺菌ライト（中心波長：254 nm），UV-Bライト（中心波長：306 nm），ブラックライト（中心波長：365 nm），UV-LED（中心波長：365 nm）の4種類を使用した。試薬として，関東化学（株）製の過酸化水素（特級）を使用した。

マイクロバブル発生装置は（株）シンワ製のプログレス750を，オゾン発生装置は（有）環境技研開発製の最大オゾン

発生量2 g/hのものを使用した。白色度測定のための測色機には（株）日本電色工業のSD6000を用いた。白色度の測定は，JIS L 1916-2000に準拠し，都内の染色業が基準に定めている淡色用85および濃色用80を白色度の目標値とした。ラジカル量の測定には，日本電子（株）製のJES-FA200を使用した。

2.2 漂白実験 紫外線・過酸化水素による漂白では，5 cm角の綿布を任意の濃度の過酸化水素溶液に浸し，綿布を取り出した後，1 kgの重りを10秒間載せて水分を除去してから各紫外線ライトで照射した。紫外線照射の強度は，ライトと綿布との高さ（距離）を変えることで調整した。

オゾン・マイクロバブルによる漂白では，昨年度までの研究^{(4),(5)}から，60分で白色度85に達することが明らかとなっていることから，紫外線・過酸化水素との併用効果に主眼を置き，全体で50分の処理時間となるよう試験を行った。

3. 結果および考察

3.1 紫外線強度および波長の違いによる漂白処理の効果

図1に20 Wのブラックライト2本を使用し，5%過酸化水素溶液に浸したときの綿布の漂白試験の結果を示す。紫外線の強度は3,600 μW/cm²とし，目標の白色度80および85に達するまで紫外線に暴露した。ここでは，紫外線が一方向から当たるため，綿布の表面と裏面でそれぞれ白色度を求めた。表面の白色度は，100分照射のとき白色度80，200分照射のとき白色度85の目標値に達した。紫外線が直接当たらない裏面では，180分照射のとき白色度80に達したが，240分（4時間）照射しても白色度85にはわずかに達しなかった。この結果から，以降の試験においては10分ごとに試験布の表裏を変えることにした。

図2に紫外線強度の影響を調べた結果を示す。試験条件は図1と同様で，紫外線強度を3,600 μW/cm²と4,800 μW/cm²

事業名 平成26年度 基盤研究

*1) 複合素材開発セクター

*2) バイオ応用技術グループ

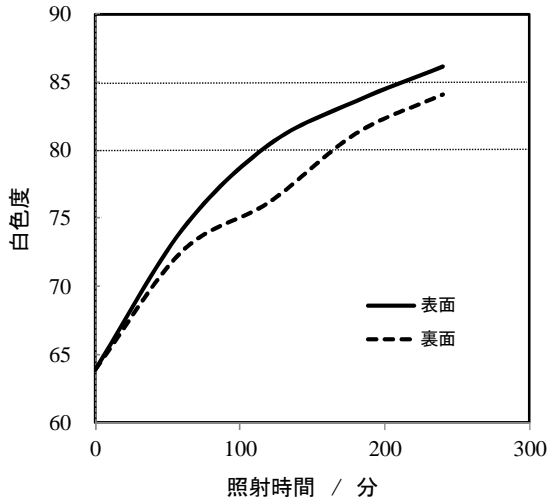


図 1. 紫外線・過酸化水素漂白による表面・裏面の白色度の違い
*強度: 3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 波長: 365 nm (20 W ブラックライト 2 本)

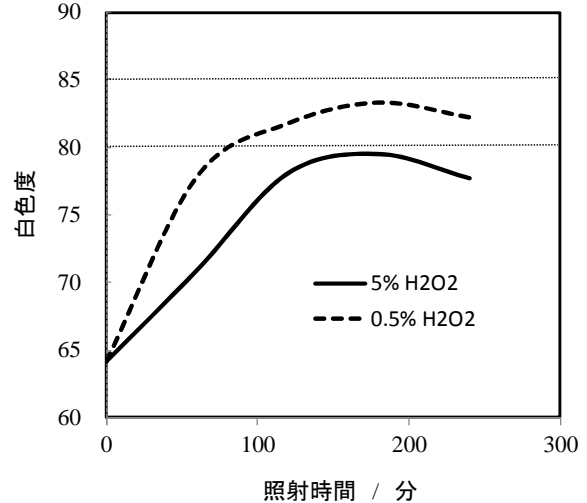


図 3. 紫外線・過酸化水素漂白による過酸化水素添加量の影響
*強度: 3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 波長: 254 nm (20 W 殺菌ライト 2 本)

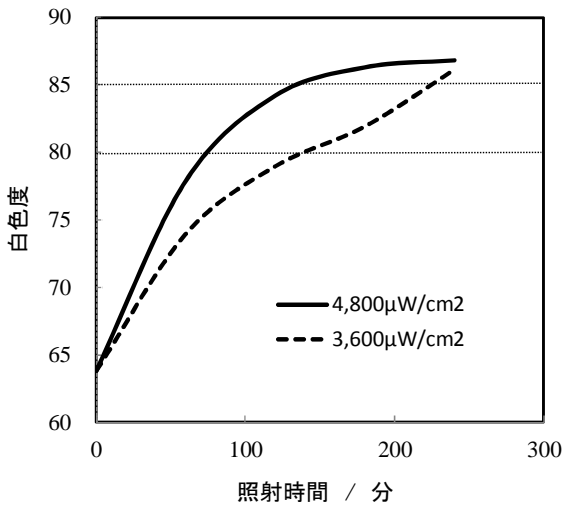


図 2. 紫外線・過酸化水素漂白による紫外線強度の影響
*波長: 365 nm (20 W ブラックライト 2 本), H_2O_2 :5%

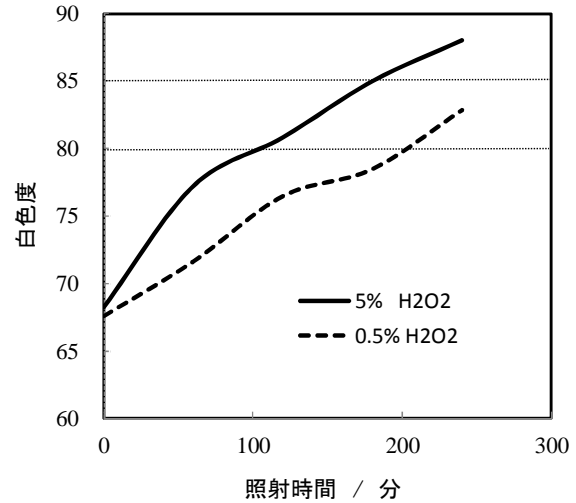


図 4. 紫外線・過酸化水素漂白による過酸化水素添加量の影響
*強度: 3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 波長: 306 nm (20 W UV-B ライト 2 本)

で行った。紫外線強度の強い時 (4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)、約 60 分の照射で白色度 80、約 120 分の照射で白色度 85 と漂白時間を短縮できることがわかった。

紫外線の波長が綿布の漂白に与える影響を図 3 から図 6 に示す。試験条件は、いずれの波長領域でも紫外線強度を 3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ とし過酸化水素溶液の濃度を 0.5% および 5% とした。

図 3 に 20 W の殺菌ライト 2 本を使用したときの結果を示す。殺菌ライトの中心波長は 254 nm であり、過酸化水素溶液 0.5% のとき約 60 分照射で白色度 80 に達したが、それ以上照射時間を増やしても白色度 85 には達しなかった。過酸化水素溶液 5% のときは白色度 80 に達しなかった。波長 254 nm の紫外線ライトでは過酸化水素溶液の濃度が高くなると、白色度に良い影響を与えないことがわかった。

図 4 に 20 W の UV-B ライトを使用したときの結果を示す。UV-B ライトの中心波長は 306 nm で、過酸化水素溶液 5% のとき約 100 分照射で白色度 80 に達し、約 180 分照射で白色

度 85 に達した。過酸化水素溶液 0.5% のときも約 200 分照射で白色度 80 に達することがわかった。

図 5 は 20 W のブラックライト 2 本を使用したときの結果である。図 1 の試験に過酸化水素溶液 0.5% の試験を加えたものであるが、図 4 の UV-B ライトと異なり、過酸化水素溶液 0.5% では目標の白色度に達しなかった。

図 6 は UV-LED を使用したときの結果である。LED はライトの寿命が長く省エネ効果があることから従来型の蛍光灯に置き換わっているため、ここでもその効果を確認する目的で試験した。紫外線の中心波長 365 nm はブラックライトと同じである。紫外線強度を 3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ と同じ条件にして試験を行った。過酸化水素溶液の濃度の影響はあるものの目標の白色度には達せず、特に過酸化水素溶液 0.5% のときはほとんど漂白されない結果となった。

これらの試験結果から、UV-B ライトとブラックライトを使用して以降の試験を行うこととした。

3. 2 適正な過酸化水素添加量の評価 過酸化水素の

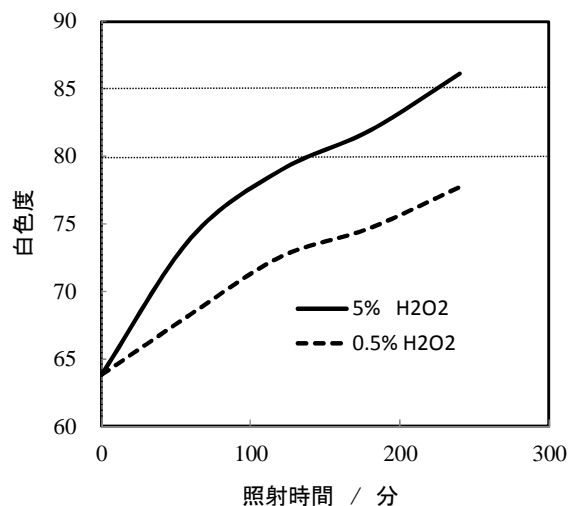


図5. 紫外線・過酸化水素漂白による過酸化水素添加量の影響

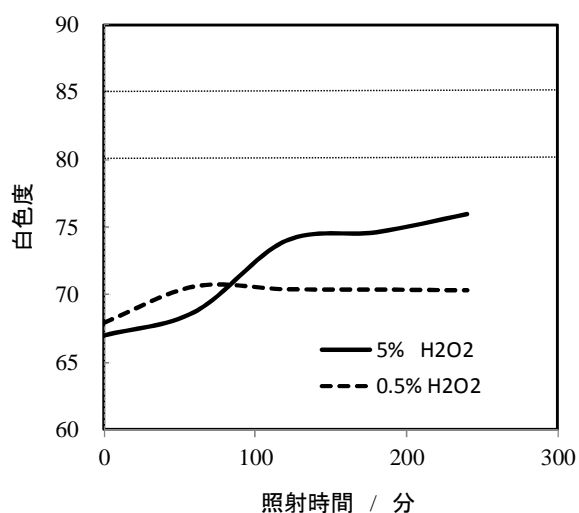
*強度：3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：365 nm (20 W ブラックライト 2本)

図6. 紫外線・過酸化水素漂白による過酸化水素添加量の影響

*強度：3,600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：365 nm (UV-LED 一体型)

適正な添加量を求めるため、照射時間を60分に固定し、過酸化水素の添加量を変えて綿布の白色度を調べた結果を表1および表2に示す。紫外線強度を4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ とし、それぞれ20Wのライトを8本使用した。

表1および表2から、UV-Bライトにおいては試験した過酸化水素の濃度に関係なく高い白色度を示した。ブラックライトでは過酸化水素の濃度が高くなるほど白色度も良くなる傾向を示した。UV-Bライトでは60分の照射、4%以上の過酸化水素添加で目標となる白色度85に達した。ブラックライトでは60分の照射、4%以上の過酸化水素添加で目標となる白色度80に達し、30%の過酸化水素添加で目標となる白色度85に達した。

図7および図8に処理時間の影響を調べた結果を示す。表1および表2の条件から過酸化水素4%と30%を比較したものである。図7のUV-Bライトを使用した試験では、過酸化水素の濃度に関係なく、20分の照射で白色度80となり30分の照射で白色度85と大幅に時間短縮となった。図8の

表1. 適正な過酸化水素添加量の評価-20W UV-B ライト

H ₂ O ₂ %	照射時間 (min)	白色度
漂白前 (精練後)	0	66.4
30%	60	91.1
15%	60	90.1
8%	60	90.7
4%	60	89.4

*強度：4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：306 nm (20W UV-B ライト 8本)

表2. 適正な過酸化水素添加量の評価-20W ブラックライト

H ₂ O ₂ %	照射時間 (min)	白色度
漂白前 (精練後)	0	65.3
30%	60	86.0
15%	60	84.0
8%	60	82.0
4%	60	81.2

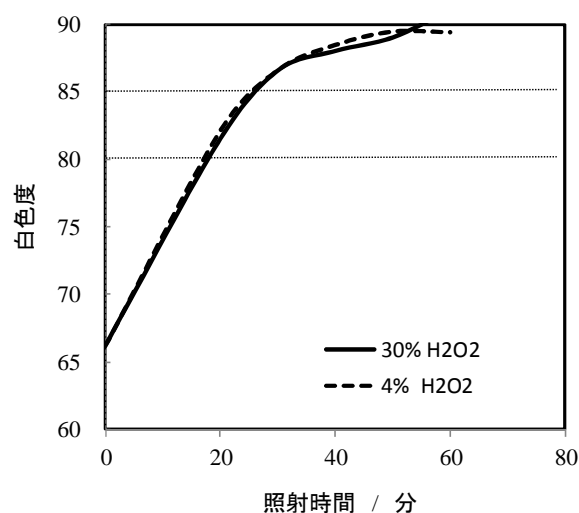
*強度：4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：365 nm (20 W ブラックライト 8本)

図7. 過酸化水素添加量の効果および処理時間の短縮

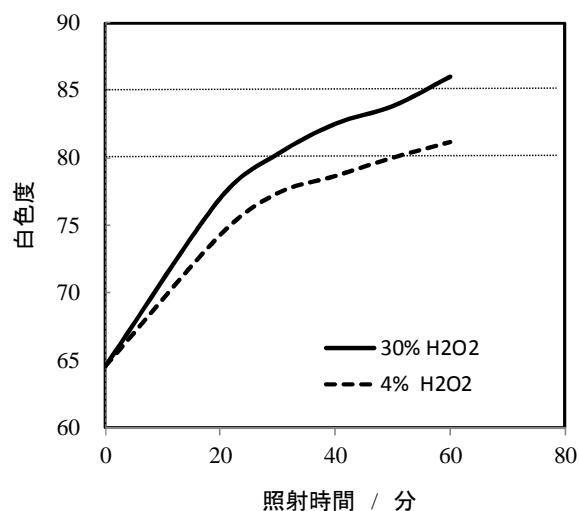
*強度：4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：306 nm (20 W UV-B ライト 8本)

図8. 過酸化水素添加量の効果および処理時間の短縮

*強度：4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：365 nm (20 W ブラックライト 8本)

結果から、ブラックライト照射では過酸化水素の濃度の影響を受け過酸化水素 4% 添加では白色度 80 に達するのに 60 分必要とした。過酸化水素 30% 添加では 30 分で白色度 80 に達し、60 分で白色度 85 に達した。

3.3 紫外線・過酸化水素水とオゾン・マイクロバブルとの併用効果 表 3 に試験結果を示す。これまでの試験結果から紫外線・過酸化水素では 60 分で目標の白色度 85 に達することがわかった。オゾン・マイクロバブルにおいても昨年度までの研究^{(4),(5)}から、60 分で白色度 85 に達することが明らかとなっているため、併用による処理時間は全体で 50 分としている。試験条件は、30% 過酸化水素添加、紫外線強度 4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、20 W ブラックライト 8 本使用である。表から、50 分処理では白色度 85 には達せず、紫外線の処理時間が長いほど白色度が良くなる傾向を示した。紫外線照射 20 分以上で目標値 80 に達することがわかった。

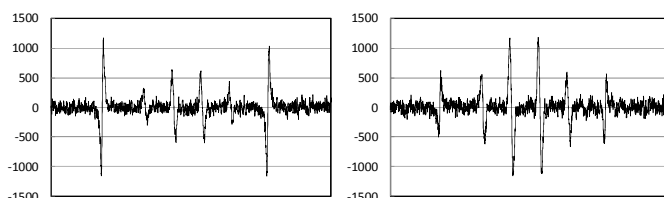
表 3. 紫外線・過酸化水素とオゾン・マイクロバブルの併用効果

処理条件	処理時間(min)		白色度
	紫外線	オゾン・バブル	
漂白前(精練後)	0	0	65.6
30% H_2O_2	10	40	75.4
30% H_2O_2	20	30	80.3
30% H_2O_2	30	20	81.6
30% H_2O_2	40	10	83.5

*強度：4,800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，波長：365 nm (20 W ブラックライト 8 本)

3.4 ESR による生成ヒドロキシラジカルの計測 紫外線・過酸化水素による酸化漂白では、紫外線照射により過酸化水素がヒドロキシラジカルと水に分解し、酸化力の強いヒドロキシラジカルが綿布の漂白に関与する。このため紫外線照射により過酸化水素からどの程度ヒドロキシラジカルが生成するか調べることが重要となる。しかし、20 W のライトでは強度が弱すぎて計測が困難なことから、ここでは 500 W の超高圧水銀ライトおよびキセノンライトを使用した。図 9 に結果を示す。U-340 のフィルターを使い 280 nm ~ 380 nm の紫外光を利用した。超高圧水銀ライトでは 365 nm 付近に強い波長ピークが見られるが、キセノンライトの結果に比べてヒドロキシラジカルの生成量が少なかった。超高圧水銀ライトでは 150 秒照射しており、キセノンライト照射 30 秒の 5 倍にもあたる。一方、キセノンライトは太陽光に近いスペクトルを示し、U-340 フィルターのかからない領域のスペクトルピークは少ない。この試験に関しては過酸化水素の濃度等条件設定を行い、より詳細な計測が必要となる。

3.5 消費エネルギーおよび薬品使用量の削減効果 消費エネルギーおよび CO_2 の削減は、従来法の高温加熱処理による漂白方法との比較を行った。オゾン・マイクロ



超高圧水銀ライト (150 秒) キセノンライト (30 秒)

図 9. 紫外線照射による生成ヒドロキシラジカルの計測

バブルによる綿布の漂白において、四国電力が消費エネルギーを 10~50% 削減、二酸化炭素排出量を 40~50% 削減できると試算している。今回、オゾン漂白協会による評価方式で試算した結果、消費エネルギーおよび二酸化炭素の削減率が紫外線・過酸化水素法で 50% 以上、オゾン・マイクロバブル法で 60% 以上と試算できた。薬品使用量の削減においては、従来法で使用する過酸化水素の使用量を 20 g/l と仮定した場合、紫外線・過酸化水素法では、従来法と同量の綿布を漂白するため、1/5 程度の過酸化水素のみの使用であり、他の薬品類を使用しないことから 80% 以上の削減と試算できた。オゾン・マイクロバブル法では pH 調整のための酸のみで過酸化水素および他の薬品類は使わないため、95% 以上の削減と試算できた。これらの試算結果により、消費エネルギーおよび薬品使用量を大幅に削減することがわかった。

3. まとめ

紫外線・過酸化水素による酸化漂白およびオゾン・マイクロバブルによる酸化漂白それぞれ単独では、はじめに設定した目標表値を大幅に更新したが、両者の併用効果は見られなかった。要因の一つとして両者の連続処理ができなかったことが考えられる。連続処理を行うためには、生地の自動搬送設備が必要になるため、今後の課題としたい。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 8 月 5 日再受付)

文 献

- (1) 大内秋比古：「布帛の漂白方法」, 特許 3579720.
- (2) (株) 山東鐵工所, 大内秋比古：「編織物の連続漂白方法および装置」, 特許 3689726.
- (3) (株) 山東鐵工所, 大内秋比古：「編織物の連続漂白方法および装置」, 特許 3689727.
- (4) 榎本一郎, 武田浩司, 長尾梨沙, 添田 心, 星 幸則, 高橋芳郎, 渋谷良一, 増子富美, 美谷千鶴：「オゾン・マイクロバブルによる綿布の漂白効果」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第 8 号, pp.84-87(2013)
- (5) 榎本一郎：「染色加工におけるオゾン・マイクロバブルの活用」, 繊維学会誌, 70, pp.46-48(2014)

高強度繊維不織布を用いた防護材料の開発

榎本 一郎^{*1)} 長尾 梨紗^{*2)}

Development of protective materials using a high-strength fiber non-woven fabric

Ichiro Enomoto^{*1)}, Risa Nagao^{*2)}

In this study, we examined non-woven fabric made by a needle punch machine using high-strength fibers whose applications are expanding in various fields. Compared with the fibers of garment applications such as wool, needle breakage is known to occur even in thin, high-strength fibers when the density gets higher. Therefore, with the aim of producing non-woven fabric made of high-strength fibers with existing equipment, we managed to produce non-woven fabric made of aramid fibers with a targeted thickness of 2.0mm and density of 200g/m² by using needles arranged with 8 barbs on one edge after changing the thickness, shape, etc. of the needles to find out the penetration strength and gripping quantity. During an incision strength test, a prototype non-woven fabric was found to have the same or better performance compared to commercial products. As an example of an aramid non-woven application, a prototype disaster prevention hood was subjected to performance tests for fire prevention certification purposes and this was found to have met the fireproofing and impact absorbing performance requirements.

キーワード：不織布，高強度繊維，アラミド，目付け，防災頭巾

Keywords：Non-woven fabric, High-strength fiber, Aramid, Mass per unit area, Disaster prevention hood

1. はじめに

これまで都産技研ではウールやポリエステルなどの衣料用繊維を対象としてニードルパンチ機による不織布化に対応してきた。一方で、アラミド繊維等高強度繊維についての不織布化に関する研究^{(1)・(3)}が進められている。これまでの衣料用繊維で行っていた試験条件でアラミド繊維の不織布化を行うと、ニードルパンチ機の針の大部分が破損して不織布化できないことがわかった。対策としてニードルパンチ機の針を打ち込む深さを浅くする、またはm²当たりの繊維量を少なくするなどの方法で不織布化できるものの、繊維同士の交絡が少なく十分な強度が得られないなどの課題が生じた。

そこで、本研究では既存のニードルパンチ機で目付けや厚さを変えたアラミド繊維の不織布化を目指し、使用する針の選定や試験条件を検討した。アラミド繊維は高強度、強靱性等に特徴があることから、防護・防刃服などでの用途は知られている。また難燃性繊維であることも大きな特徴の一つである。したがって、ここではより身近な防護製品として防災頭巾を試作しその性能を評価することで、広く一般に普及する機会も増えると考えた。

2. 実験方法

2.1 フェルト針の貫通力試験 生地を貫通する際、針に

事業名 平成26年度 基盤研究

*1) 複合素材開発セクター

*2) 開発企画室

かかる荷重が大きすぎるために針が折れると考え、不織布への貫通力を調べる試験を行った。試験は、JIS L 1913-2010の一般短繊維不織布試験法に準じて行い、(株)エー・アンド・デイ製の万能材料試験機 RTC-1210Cを用いて圧縮モードで測定した。試験布には、目付 500 g/m²のポリエチレン不織布を用いた。フェルト針は一般衣料で多く用いられる32番手、9バーブの針を使用した。フェルト針の太さ、バーブ形状、バーブ数、バーブ間隔が異なる針を使用してそれぞれ最大点荷重を求めた。

ニードルパンチ機のフェルト針は基の部分に直角に曲がっているため、試験機の取り付け治具に直接取り付けられて試験を行うことができない。そこで、はじめにニードルパンチ機のフェルト針が固定できる治具を試作して試験を行った。

2.2 不織布の作製 フェルト針の貫通力試験を行った結果から針を選定し、目付 100 g/m² ~ 200 g/m²を目途にニードルパンチ機によりアラミド繊維の不織布を作製した。アラミド繊維は、東レ・デュポン(株)製のケブラー(平均繊維長 51 mm)を用いた。

2.3 切創抵抗試験 試作したアラミド不織布の特性を評価するため、JIS T 8052-2005の切創抵抗試験を行った。この試験は、不織布試料と接触させた試験用刃物に負荷荷重を徐々に加えながら、試験用刃物をゆっくりと移動させ、刃物が試料を貫通したときの力から切創力を評価する。評価方法は、試験装置に取り付けた試験片上を、試験用刃物が20 mm移動して試験片を切断する時に必要な切創力で表す。試験の特徴として、試験用刃物の移動する速度は1分間に150 mm

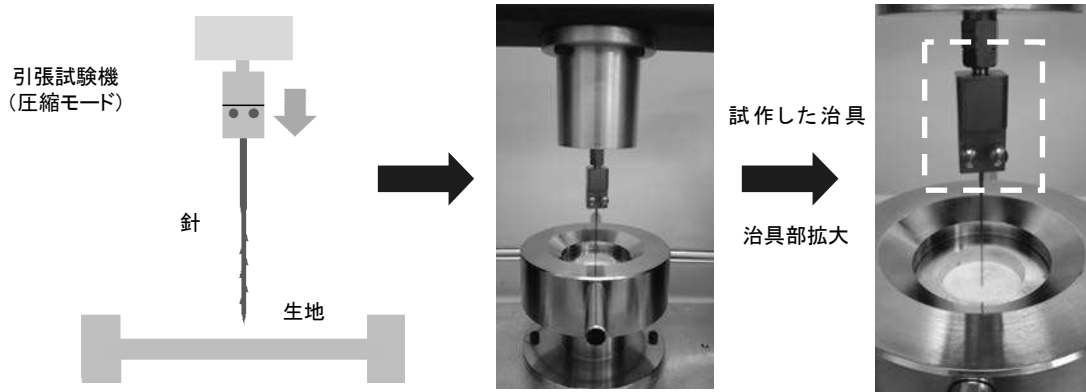


図 1. フェルト針取り付け用治具および圧縮試験の概要

とゆっくり移動するため、衝撃性の要素は含まれないことにある。

2.4 防災頭巾の試作 アラミド繊維が難燃性繊維である特徴を生かし、身近な防護製品として防災頭巾の試作を行った。アラミド不織布を中綿として用い、表生地および裏生地、縫製糸は市販の難燃性素材を使用した。市販されている防災頭巾の中綿は約 200 g であったが、最終製品としてのコストも考慮してできるだけ少量の中綿で試作を行った。

2.5 防災性能試験 試作した防災頭巾の防災性能を評価した。防災製品としての判定基準は、45° エアーミックスバーナー法による試験で残炎時間が 20 秒以下、炭化長が最大 10 cm 以下である。燃焼試験に加えて、5 kg のおもり（鉄製）を 10 cm の高さから落下させて、衝撃力が 9.8 kN 以下である。

3. 結果および考察

3.1 フェルト針の評価 図 1 に試作したフェルト針の取り付け治具および圧縮試験の概要を示す。この治具により試験機にフェルト針をしっかりと固定できるため、針が試験体に対して垂直に移動して正確な値が得られるようになった。

図 2 に貫通力試験の結果を示す。図 2 の測定結果から、初期値の 5 mm/min では負荷が大きく、10 mm/min, 20 mm/min と速度が速くなるに従い最大点荷重が少なる傾向を示した。その後、50 mm/min, 100 mm/min と試験速度が速くなるとほぼ一定の最大点荷重になった。この値は 10 mm/min とほぼ同じであることから、以降の試験は 10 mm/min の試験速度で測定することとした。

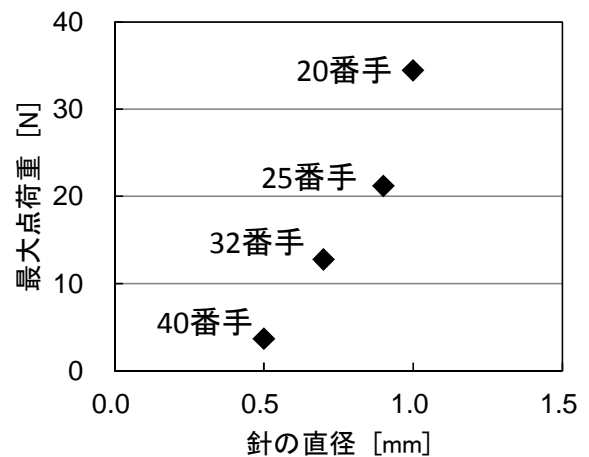


図 3. 貫通力試験における針径の影響

図 3 に貫通力試験における針径の影響を調べた結果を示す。フェルト針は数値が大きくなるほど針径が細くなる。図 3 より、針番手が小さくなる、つまり針径が太くなるほど荷重が大きくなることから、針径が太くなることにより不織布への抵抗が増すことから、このような傾向を示したと考える。

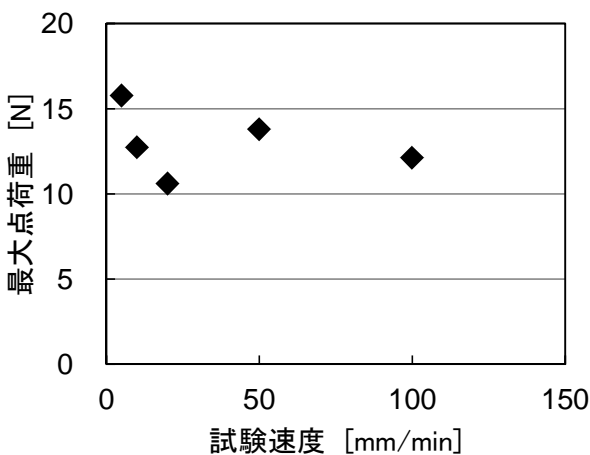


図 2. 貫通力試験における試験速度の影響

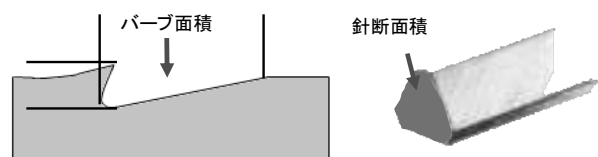


図 4. バンプ面積および針断面積の概略図

図4にバーブ面積および針断面積の概略図を、図5にバーブ面積・針断面積と荷重の関係を示す。図4より、バーブとはフェルト針に設けられた繊維が引っ掛かる溝の部分を示す。形状の異なるものもあるが、一般に針が太くなればそれに準じてバーブ面積も大きくなる。また、フェルト針は三角形の断面を持ち、各エッジの部分にバーブの溝が切られている。図5の番手の異なる各フェルト針から、バーブ面積と針断面積との積を求め、最大点荷重との関係を調べたところ、ほぼ直線になることがわかった。

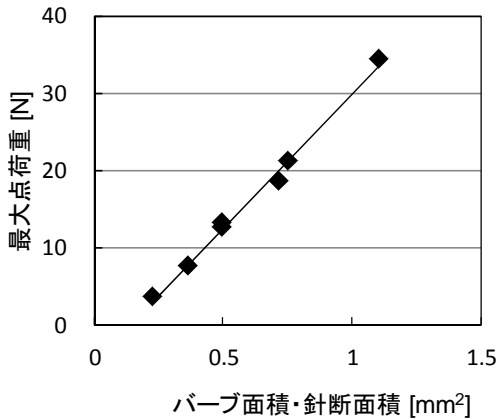
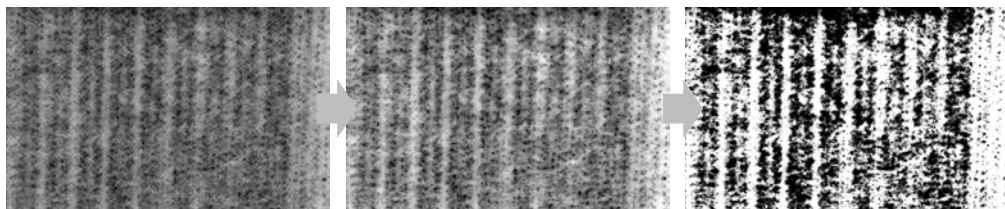


図5. バーブ面積・針断面積と荷重の関係

アラミド繊維を用いた場合、一般衣料用の32番手、9バーブのフェルト針が折れてしまったことを考えると、32番手より細い針またはバーブ面積の少ない針を使う必要があると考える。しかし、細い針やバーブ面積の少ない針では繊維間の交絡が少なく強度のある不織布化が課題であった。そこで、繊維の交絡の状態を調べるため、色の付いた繊維を上面に置き、不織布を作製したときに裏面にどの程度色の付いた繊維が現れるかを目視により確認した。結果を図6に示す。色の付いた裏面を白黒の画像に変換した後、黒の数をピクセル数(個/cm²)で表した。この結果、不織布裏面のピクセル数は太い針で多くなるものの、針を打ち込む深さによって大きく変わることがわかった。打ち込む深さが深くなるほど裏面のピクセル数は当然増えるが、バーブ面積の少ない針でも同程度のピクセル数になることがわかった。特に、32番手のFTP-96 32CSMは1稜に8バーブと、一般的な32番手のフェルト針と比べてバーブの数が少なく面積も少ないことを確認している。

3.2 アラミド繊維の不織布化および特性評価 32番手のFTP-96 32CSMフェルト針でも交絡が多いことから、このフェルト針を使用してアラミド繊維の不織布化を行った。市販品として売られているアラミド繊維の不織布は特殊なニードルパンチ機で作られているとのことであり、都産技研に設置してある汎用型の機器とは異なっていると考える。



裏面に抜けた糸系(画像処理により白黒に変換し、ピクセル数(個/cm²)で計算)

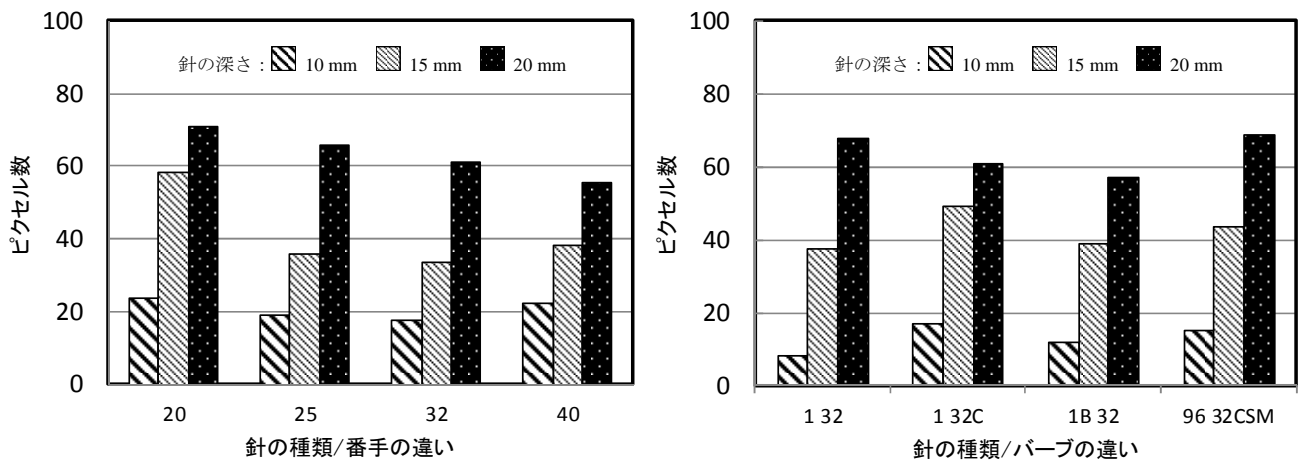


図6. 各種フェルト針とピクセル数との関係

しかし都産技研のニードルパンチ機で 200 g/m² の目付を一つの目標とし，同程度の目付の不織布を試作することができた。フェルト針，打ち込み深さ，打ち込み回数などを調整した結果，針折れがなく十分に交絡したアラミド繊維の不織布化が可能となった。

表 1 に切創抵抗試験の結果を示す。厚さ 2.0 mm，目付 200 g/m² の市販品と比較するため，厚さ 2.0 mm で目付 100 g/m² と目付 200 g/m²，厚さ 4.0 mm で目付 400 g/m² の試作品を準備した。この結果，目付の低い試作品は市販品の切創力に劣るものの，同じ目付の試作品は同等以上に良い結果となった。特に両面からニードルパンチ機にかけた試作品は片面処理よりわずかではあるが切創力が高くなった。厚さおよび目付を倍にした試作品では，切創力もほぼ倍になった。このことから，切創力是不織布の厚さおよび目付に依存することがわかった。これまで行えなかった高強度繊維であるアラミド繊維の不織布化が，フェルト針をはじめとする諸条件を検討することで汎用型のニードルパンチ機でも可能であることが一連の試験で明らかとなった。

表 1. 切創抵抗試験結果

試料	切創力/N
市販品 (200 g/m ²)	6.8
100 g/m ²	4.9
200 g/m ²	7.0
200 g/m ² *	8.0
400 g/m ² **	16.0

*両面ニードルパンチ，**厚さ 4mm (他は 2mm)

3.3 防災頭巾の性能試験 試作したアラミド不織布の実用化を図るため，防災頭巾を試作して防災性能試験を実施した。試作した防災頭巾を図 7 に示す。難燃製品は火元があるうちは燃えるが，火元が取り除かれると燃え広がらない製品であり，不燃製品とは異なる。したがって，火元に接していると薬剤からの燃焼ガスが少なからず発生している。



図 7. 試作した防災頭巾

アラミド不織布の防災頭巾は，アラミド繊維自体が難燃性であるため特別に薬剤で難燃加工を行う必要がない利点に加えて，薬剤を使わないことは燃焼時に有害ガスを発生しないことも大きな利点である。

表 2 に防災性能試験の結果を示す。表 2 から，燃焼性の試験ではいずれの試験品も防災性能試験の基準を満たしている。衝撃力においては中綿の少ない試験品で一部基準を満たしていない品もあるが，140 g 以上の中綿量があれば衝撃を吸収できることがわかった。

表 2. 防災性能試験結果

試料 No.	①	②	③	④	⑤
表生地	防災7#ミックス	防災7#ミックス	カネカロン	カネカロン	防災ローランド
裏生地	カネカロン	カネカロン	カネカロン	カネカロン	カネカロン
中綿	120 g	140 g	140 g	160 g	160 g
残炎時間 (秒)	1	0	0	0	1
炭化長 (cm)	4.3	4.6	3.3	3.7	4.3
衝撃力 (kN)	116	7.8	4.2	5.4	2.7
判定	×	○	○	○	○

4. まとめ

高強度繊維を用いたニードルパンチ機での不織布製造では，汎用型の設備でもフェルト針を選択するなど処理条件を整えることである程度の目付および厚さのある不織布を製作できることがわかった。

ニードルパンチ機を利用した不織布は開織が可能で，リサイクルしやすいという特徴がある。これはサーマルボンド法やケミカルボンド法にない特徴であり，環境に配慮した不織布の製造方法であるといえる。

今回，高強度繊維の代表ともいえるアラミド繊維を用いて不織布化を行ったが，他の高強度繊維に関しても適応が可能と考える。これまでの衣料用繊維に加えて，産業用繊維および高強度繊維の不織布化に本研究の成果を役立てていきたい。

(平成 28 年 7 月 4 日受付，平成 28 年 8 月 5 日再受付)

文 献

- (1) A. Watanabe, M. Miwa, T. Yokoi, A. Nakayama: "Fatigue Behavior of Aramid Nonwoven Fabrics Under Hot-Press Conditions Part IV: Effect of Fiber Fineness on Mechanical Properties", Textile Research Journal, Vol.68, pp.77-86 (1998)
- (2) A. Watanabe, M. Miwa, T. Yokoi, A. Nakayama: "Fatigue Behavior of Aramid Nonwoven Fabrics Under Hot-Press Conditions Part V: Effect of Punching Density on Mechanical Properties", Textile Research Journal, Vol.68, pp.171-178 (1998)
- (3) A. Watanabe, M. Miwa, T. Yokoi: "Fatigue Behavior of Aramid Nonwoven Fabrics Under Hot-Press Condition Part VI: Effect of Stable Base Fabrics on Mechanical Properties", Textile Research Journal, Vol.69, pp.1-10 (1999)

金属繊維を用いた固体酸化物形燃料電池用集電材の開発

窪寺 健吾^{*1)} 峯 英一^{*1)} 樋口 明久^{*2)} 山本 悦子^{*1)} 岡村 秀基^{*3)}

Development of a metal current collector for SOFC using metal fibers

Kengo Kubotera^{*1)}, Eiichi Mine^{*1)}, Akihisa Higuchi^{*2)}, Etsuko Yamamoto^{*1)}, Hideki Okamura^{*3)}

Metal current collectors such as porous metal, metallic felt and metallic knit etc. are proposed for solid oxide fuel cells (SOFC) because of their high operating temperature (ca. 800 °C). Current collectors for SOFC are required to have a cushioning property towards adjacent parts in the cell stack. In this study, we produced a multi-layered woven fabric (MLWF) made of stainless steel as a high cushioning current collector. The structure of the twisted yarn, tension control when warped, and the supply method of weft yarn during weaving had a great impact on the ease of producing the MLWF. The cushioning property of the MLWF was higher than that of porous metal and metallic knit. Moreover, the area surface resistance of MLWF was lower than that of metallic felt and knit at 800 °C. These results indicate the possibility of MLWF being used as a good substitute material for the current collector of a SOFC.

キーワード：多層織物，集電材

Keywords：Multi-layered woven fabric, Current collector

1. はじめに

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) のセパレータで使用される部材は、作動時と停止時に熱膨張と収縮を繰り返すため、熱による寸法変化が生じる状況下でも各部材を密着させるクッション性が要求される。しかし既存の集電材は、不織布状のフェルト構造か、発泡構造のポーラスメタルであるため十分な圧縮性や圧縮回復性などのクッション性を得ることができなかった。そこで、本研究では金属繊維を活用したクッション性を有する多重織物構造の集電材の開発を試みた。また連続生産が困難である汎用織機における金属繊維織物の生産性の向上を目的とした。開発において、金属繊維と水溶性繊維の撚糸方式や製造条件が製織性に及ぼす影響を調べ、多重織物状 SOFC 集電材の製織条件と圧縮特性の関係を検討した。さらに多重織物状 SOFC 集電材のクッション性と電気特性について既存の金属フェルトやポーラスメタルと比較評価を行った。

2. 試験方法

2.1 金属繊維材料 金属繊維は線径φ100 μm、組成は、Feが76.09wt%、Crが22.8wt%、Mnが0.45wt%、Alが0.13wt%、Siが0.1wt%、Tiが0.08wt%、Laが0.07wt%、Cuが0.05wt%、

Pが0.016wt%、Cが0.005wt%、Sが0.002wt%で構成された特殊ステンレス線（以下、Crofer22線）（Crofer22APU ティンセンクルップ・VDM社製）を使用した。

2.2 撚糸試験と特性評価

(1) 撚糸試験 金属繊維は伸度や柔軟性などの特性上、単線での多重組織の製織は困難であった。また糸密度が高いため、製織中に糸同士の接触が多く生じ、糸切れなどの製織不良が発生した。そこで、製織可能な糸の試作を目指して、金属繊維と水溶性繊維の撚糸加工技術を検討した。水溶性繊維には、繊度が110 dtex、フィラメント数が25本、水中溶解温度が55°C以上のタイプ (SFタイプ 株式会社ニチビ製) の2本片撚糸 (S105回/m) および4本片撚糸 (S105回/m) を用いて試織を実施した。撚糸形状としては金属繊維と水溶性繊維を片撚りしたものを合撚した諸撚り形状と、金属繊維の片撚り糸を芯糸、水溶性繊維をカバー糸として使用したカバーリング撚糸形状の試作を実施した。諸撚り形状は合撚糸機 (KF-32 須賀機械社製) を使用し、下撚りは、金属繊維1本、水溶性繊維1本を片撚りし、上撚りとしてこの合撚糸を3本または4本撚り合わせた。撚り数 Z224 T/m S294 T/m にて実施した。またカバーリング形状はダブルカバーリング撚糸機 (KE-4 カキノキ社製) を使用した。芯糸は金属繊維3本または4本を S105 T/m にて撚り合わせた合撚糸を使用し、カバーリング糸には水溶性繊維2本または4本を 105 T/m にて撚り合わせた、合撚糸を用いた。カバーリング撚り数は 500 T/m, 750 T/m, 1000 T/m

事業名 平成25年度 共同研究

*1) 複合素材開発セクター

*2) 開発第2部

*3) 岡村織物

にて試験を実施した。

(2) 撚糸の特性評価 試作した諸撚り糸およびカバーリング糸について、糸の曲げかたさ、動摩擦係数を測定し、製織性を評価した。曲げ試験は、20℃、65%の標準湿度状態で純曲げ試験機（KES-FB2-AUTO-A カトーテック社製）を用い、初荷重 30.0 g、最大曲率±2.5 cm⁻¹、曲げ変形速度 0.5 cm⁻¹/s の条件で、曲げかたさは曲率 0.5 cm⁻¹～1.5 cm⁻¹ の範囲の値を 10 回測定してその平均値を算出した。

2.3 織物構造と製織試験

(1) 織物構造 撚糸形状の特性評価結果から、製織に優れた金属繊維と水溶性繊維のカバーリング糸をたて糸、よこ糸ともに用いて試織を実施した。また織物組織は図 1 に示すたてよこ三重組織を用いた。この三重組織は一般的に三丁ひで交互に織ることで、表、中、裏の 3 枚の離れた織物組織ができる。これを密着接合させ厚地織物にする場合、接結技法を用いる。本研究では変形の接結技法を用いて、接結糸により表面と裏面が直接接続する組織を作成し、各層間に発生する接触抵抗を抑制した織物構造を検討した。

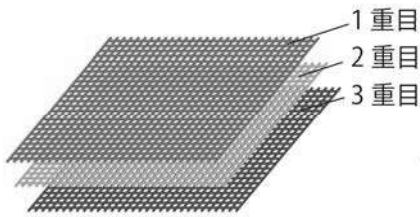


図 1. 多重織物（三重組織）

(2) 製織試験 カバーリング糸の製織は、ドビー織機（K型津田駒社製）を使用した。カバーリング糸のビレやキンク発生を抑制するため、よこ糸給糸装置を改良した。試織は表 1 に示す 3 種の織物組織を用いて実施した。なお、織物の水溶性繊維の溶解除去には、小判ダライを用いて浴槽中に浸漬し沸騰水処理を施した。

表 1. 試織品の織物組織

サンプル名	各層の織物組織	接結点間のよこ糸本数
A	平織	8 本
B	平織	16 本
C	朱子織	16 本

2.4 金属多重織物の評価

(1) 圧縮特性 圧縮率・圧縮回復率 試作した金属多重織物について、金属繊維、水溶性繊維の織度や織物組織が圧縮特性に及ぼす影響を検討した。圧縮試験は、20℃、65%の標準湿度状態で圧縮試験機（KES-G5 カトーテック社製）を用い、最大圧縮荷重 49.0 kN/m²、圧縮速度 0.1 mm/s、加圧板が円形 2.0 cm² の条件で、試験片の 10 カ所について

圧縮率と圧縮回復率を測定してその平均値を求めた。

比較する既存の集電材として、細孔を有する Ni 材料からなり、厚みが 1.82 mm、目付が 0.44 kg/m² の発泡金属（以下、ポラスメタル）と線径φ100 μm の Crofer22 線からなり、厚みが 1.18 mm、目付が 1.03 kg/m² の不織布（以下、金属フェルト）、線径φ100 μm の Crofer22 線からなり編成組織 1×1 両面編成組織で厚み 1.90 mm の金属ニットの 3 種類を用いた。

(2) 接触抵抗（ASR：Area Surface Resistance）試験

図 2 に示す装置により各集電材について、加圧時の ASR の変化を評価した。本装置は、ステンレスプレートを持する圧力の微調整が可能なプレス機を備えた電気炉と、ガス供給可能な装置で構成されている。

試験は各集電材をφ500 mm に裁断し、厚さ約 2 μm の Ni-Co めっきを施し試料とした。

試料は、集電材を直径φ50 mm 厚さ 1 mm の白金めっきしたプレートの上に挟み込んだ状態で、φ50 mm 厚さ 5 mm のガス供給プレートで挟み込み、その中心を加圧して、ASR を評価した。

接触抵抗の測定は、図 2 に示す装置に混合ガスを流量 2 l/min で流しながら 300 時間行った。測定条件は印加電流 5 A(0.25 A/cm²)、槽内温度 800℃とした。接触抵抗 ASR(mΩ・cm²)は測定電圧 V(V)と接触面積 S(cm²)から(1)式により算出した。

$$ASR(m\Omega \cdot cm^2) = V \cdot S / 2 \cdot I \quad (1)$$

比較した既存の集電材は、金属ニット、金属フェルトの 2 種類を用いた。

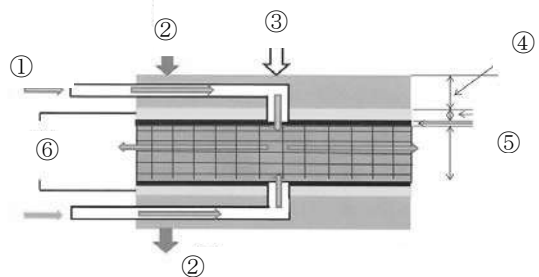


図 2. ASR 測定装置構造

- ① ガス
- ② 電流 (A)
- ③ 荷重 (100 N)
- ④ ガス供給プレート
- ⑤ 白金めっきしたプレートおよび集電材
- ⑥ 電圧測定 (V)

3. 結果と考察

3.1 金属繊維の撚糸条件と曲げ特性 金属繊維の撚糸形状、撚り数を変化させ、撚糸条件と曲げかたさ ($\mu\text{N}\cdot\text{m}^2$) の関係を調べた結果を図3に示す。一般的に曲げかたさが低いほど製織性が高いことを表している。

いずれの撚糸形状においても金属繊維の本数が増すことで曲げかたさが増加する傾向を示した。またカバーリング撚糸形状と諸撚り形状を比較すると、金属繊維、水溶性繊維の織度、本数が同一の状態でも、諸撚り形状の方が、曲げ剛性が低くなる傾向を示した。

カバーリング撚糸形状は諸撚りと比較し撚り数の変化により、水溶性繊維量を容易に変化させられるため、撚り数を変え、水溶性繊維の曲げかたさへの影響を確認した。その結果、撚り数が増加することで、曲げかたさは減少する傾向を示した。すなわち水溶性繊維の割合に大きく依存することがわかった。

これらの結果、曲げ剛性は撚糸形状や金属繊維の本数に依存するが、カバーリング撚糸であれば、同一線径においても水溶性繊維の織度、撚り数の設定により、曲げかたさを一定範囲内に制御することが可能であることがわかった。またカバーリング撚糸も設定により、諸撚りと同程度の曲げかたさまで低下することが明らかになった。

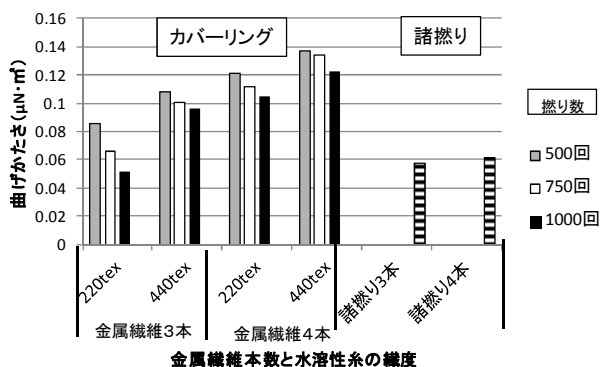


図3. 撚糸条件と曲げかたさの関係

3.2 金属繊維の撚糸条件と動摩擦係数 金属繊維の撚糸形状や撚り数を変化させ、撚糸条件と動摩擦係数の関係を調べた結果を図4に示す。一般的に動摩擦係数が低いほど、製織性が高いことを表している。

いずれの撚糸形状においても金属繊維の本数が増すことで動摩擦係数は増加する傾向を示した。カバーリング撚糸形状と諸撚り形状を比較すると、金属繊維、水溶性繊維の織度、本数が同一の状態でも、カバーリング撚糸形状の方が、動摩擦係数が低くなる傾向を示した。

またカバーリング撚糸形状において、撚り数が増加することで、動摩擦係数は減少する数値を示した。これはカバーリング数の変化により、水溶性繊維での被覆率が上昇し、剛性の高い金属繊維の表面露出量が減少したため、動摩擦抵抗が低下したと考える。

すなわち、曲げ剛性と同様に、金属繊維の本数、水溶性繊維の織度や撚り数の変化に伴う水溶性繊維の割合に、動摩擦係数は大きく依存することが明らかになった。

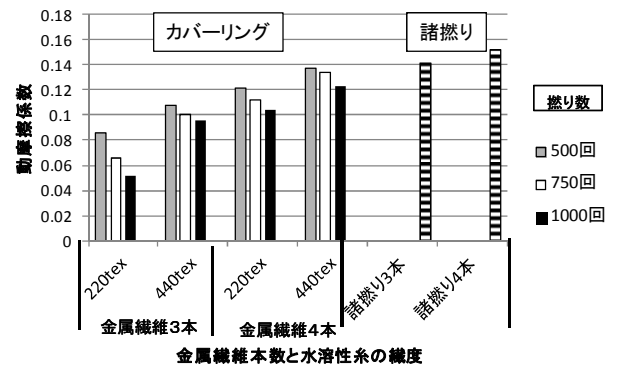


図4. 撚糸条件と動摩擦係数の関係

3.3 製織試験 製織試験にて、諸撚り形状は、自動織機での連続製織に必要な、たて糸開口量が得られず、よこ糸挿入装置がたて糸に接触し、糸切などの製織不良を起こした。カバーリング撚糸は動摩擦係数の高い金属繊維4本、水溶性繊維織度が440texのものを除き、問題なく自動織機での連続製織が可能であった。このことから、連続製織を実施するためには、たて糸の動摩擦係数を一定以下に制御する必要があることがわかった。

またよこ糸として供給する際、糸の解じょ法を引き出し法にて実施すると、ビレヤキングが発生し、安定したよこ糸供給は困難であった。そこで、次の改良をよこ糸給糸装置に施し、転がし法による解じょを実施した。改造点は、①バッファ駒の設置、②転がし解じょ法での積極送り出し機構の設置、③巻取りモーターの設置である(図5)。以上の改良を施したことで、安定した転がし解じょが可能となり、金属繊維の撚糸条件に関わらず安定したよこ糸運動を行い、キックを防止した多重織物が製織可能となった(図6)。

織物組織は各織物層をつなげる接結点間に挿入される。よこ糸本数と各層の織物組織を変化させ、表1に示す3種にて試織した。接結点間数が少ないサンプルAに、たて糸張カムラが生じたが、著しい製織性への影響は確認されなかった。サンプルB、Cに問題は見られなかった。

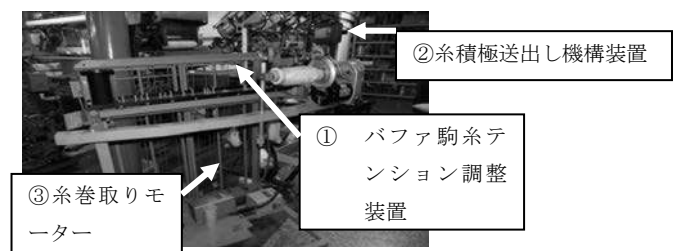


図5. よこ糸供給装置の改良ポイント

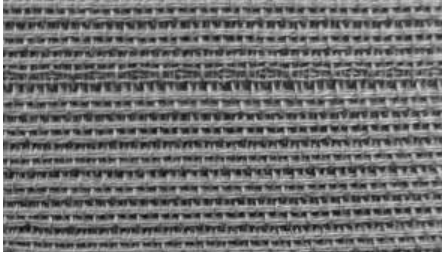


図 6. 金属多重織物の試織品

3.4 金属多重織物の織物組織と圧縮特性の関係

前項で製織したサンプルについて、金属繊維の本数、織物組織を変化させて、撚糸条件と圧縮率 (%), 圧縮回復率 (%) の関係を調べ、既存の集電材であるポーラスメタル、金属フェルト、金属ニットと比較した結果を図 7 と図 8 に示す。

いずれの金属多重織物においても金属繊維の本数が増えることで圧縮しにくくなる傾向を示したが、圧縮回復率に顕著な差は見られなかった。織物組織と圧縮特性の関係は、接結点間隔が狭いものほど、圧縮しにくく、圧縮回復率が高くなる傾向を示した。

これは、接結点の密度が増加することで、荷重が分散し、圧縮しにくくなり、また回復性も向上したと考える。

また、既存の集電材との比較において金属多重織物は、金属ニットと同様に、圧縮しやすく、圧縮回復率が高くなる傾向を示した。

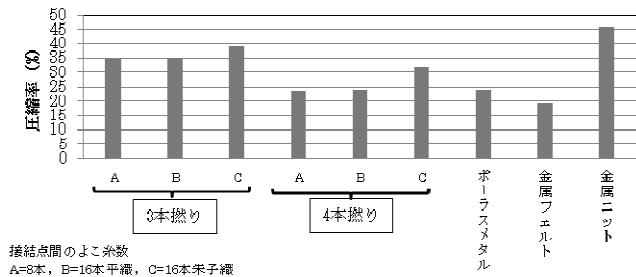


図 7. 集電材構造と圧縮率の関係

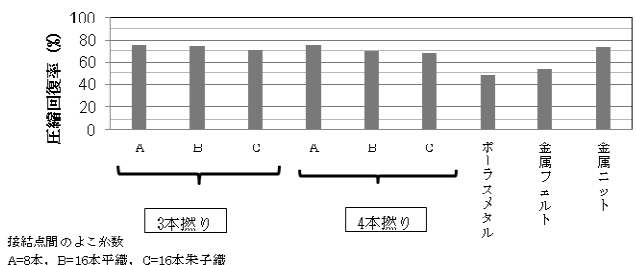


図 8. 集電材構造と圧縮回復率の関係

3.5 金属多重織物の接触抵抗 (ASR) 集電材としての

電気特性の評価として、高温雰囲気下にて加圧した際の接触抵抗について、市販の集電材との比較を行った。その結果を図 9 に示す。

金属多重織物の接触抵抗は、金属フェルトや金属ニットなどの市販品と比較し、サンプル C のものを除き、低い数値を示した。

これは、糸密度の高い金属多重織物構造は金属ニットやフェルトと比較し、白金めっきした導電プレートとの接触面積が大きく、接触抵抗の低下が生じたと考える。しかしサンプル C は各織物層の組織点が多く、たて糸とよこ糸の結合が弱いため、荷重を受けることで織物構造が変化し、高い抵抗値を示し、また抵抗値の経時変化が大きかったと推測できた。

以上の結果より、金属多重織物は織物組織を制御することで、圧縮特性を変化させることができ、集電材の接触抵抗を低下させる設計も可能であると考える。

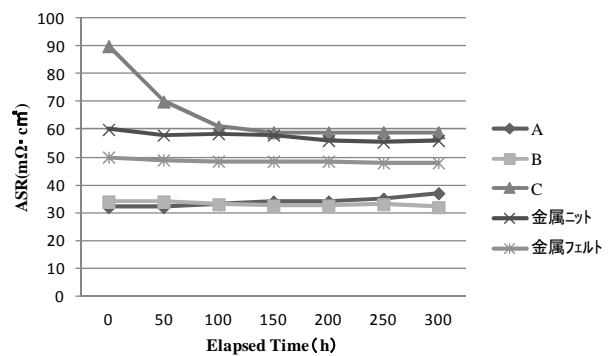


図 9. 集電材の ASR

4. まとめ

本研究では多重金属織物の燃料電池用集電材への検討を図るとともに、連続生産が困難であった汎用織機における金属繊維織物の生産性の向上が目的であった。撚糸技術の活用や製織技術を検討することで多重織物構造の製織性の向上が図れ、連続的な自動生産が実現した。

また開発した金属多重織物の構造と圧縮特性、電気特性の関係を明らかにし、金属繊維の本数や織物組織、水溶性繊維の織度を変化させることで、製織性、圧縮特性を制御することがわかった。

燃料電池用集電材としての適合性を評価した結果、電気特性も製造条件により制御することが可能であり、集電材として必要な要素をバランスよく持ち合わせた部材であることが明らかになった。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 8 月 5 日再受付)

文 献

- (1) 蟹井松正:「繊維工学Ⅱ織物」, pp. 53-58(1974)
- (2) 高橋秀也:「e-テキスタイル実用化への課題」, 繊維機械学会誌 JOURNAL OF THE TEXTILE MACHINERY SOCIETY OF JAPAN 月刊せんい, Vol. 63, No. 11, pp. 23-26(2010)
- (3) マグネクス株式会社 ホームページ <http://www.magnex.co.jp/> 2016.6.22 閲覧

ノート

ノート

麻繊維/ポリアミド 11 複合材料の曲げ特性に及ぼす溶融混練の影響

山中 寿行*¹⁾ 梶山 哲人*²⁾ 西谷 要介*³⁾

Influence of melt mixing on the bending properties of hemp fiber / polyamide 11 composites

Toshiyuki Yamanaka*¹⁾, Tetsuto Kajiyama*²⁾, Yosuke Nishitani*³⁾

キーワード: 麻繊維, 植物由来ポリアミド 11, 溶融混練, 曲げ特性

Keywords: Hemp fiber, Bio-based polyamide 11, Melt mixing, Bending properties

1. はじめに

持続可能型社会の構築に向けて, 植物由来材料の積極的な利用に関心が寄せられている。プラスチックは主に石油をはじめとする化石資源から製造されるが, 資源循環の観点から, 植物由来プラスチックの普及が期待されている。一方, プラスチックの強化材としてガラス繊維がよく使用されているが, 廃棄処分時の問題などから, 有機系繊維, 特に資源として豊富な天然繊維が注目を集めている⁽¹⁾。

我々は, 植物由来材料で構成される天然繊維強化高分子系複合材料の開発に取り組んできた⁽²⁾。天然繊維とプラスチックを溶融混練によって複合化するとき, 繊維の折損を防止し, 複合材料の機械的性質を最大限向上させることが重要である。本報では, 溶融混練条件が複合材料の機械的性質に及ぼす影響について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 材料 植物由来プラスチックとして, トウゴマを原料に製造されるポリアミド 11(アルケマ製 Rilsan BMN O, 以下 PA11) を用いた。強化材として, 麻繊維(ヘンプレボ製, 以下 HF) を用いた。PA11 との界面接着性改善のため, HF は約 5 mm に切断した後, 水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ処理およびウレイド基を有するシランカップリング剤による表面処理を施したものを使用した⁽²⁾。

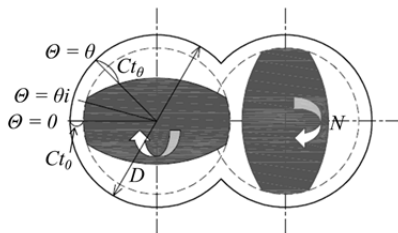


図 1. バッチ式二軸混練機の断面図

2.2 溶融混練 PA11 と HF の溶融混練は, バッチ式かみ合い型二軸混練機(東洋精機製作所製ラボプラストミル KF15V) を用いて行った。混練機の断面図を図 1 に示す。高瀬ら⁽³⁾の報告と同様に, シリンダ内径 D , 最小クリアランス C_{t0} , 任意の角度におけるクリアランス $C_{t\theta}$, 回転速度 N から最大せん断速度 $\dot{\gamma}_{max}$, 最小せん断速度 $\dot{\gamma}_{min}$, 平均せん断速度 $\dot{\gamma}_m$ をそれぞれ(1)-(3)式より求めた。

$$\dot{\gamma}_{max} = \pi(D - 2C_{t0})N/C_{t0} \quad (0 \leq \theta \leq \theta_i) \dots \dots \dots (1)$$

$$\dot{\gamma}_{min} = \pi(D - 2C_{t\theta})N/C_{t\theta} \quad (\theta = 90^\circ) \dots \dots \dots (2)$$

$$\dot{\gamma}_m = \left[\frac{\pi(D - 2C_{t0})N\theta_i}{C_{t0}} + \int_{\theta_i}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\pi(D - 2C_{t\theta})Nd\theta}{C_{t\theta}} \right] / \frac{\pi}{2} \quad (0 \leq \theta \leq 90^\circ) \quad (3)$$

図 2 に混練機の回転速度とせん断速度との関係を示す。回転速度に比例してせん断速度が増加していることがわかる。本実験における溶融混練条件は, 回転速度を 60, 180 および 300 rpm に設定した。このとき, $\dot{\gamma}_m$ は順に 28.8, 86.4 および 144 s^{-1} である。混練時間 t は 60 および 300 秒とし, 溶融温度は 200°C に固定した。材料は混練前に 80°C で 12 時間以上真空乾燥した。

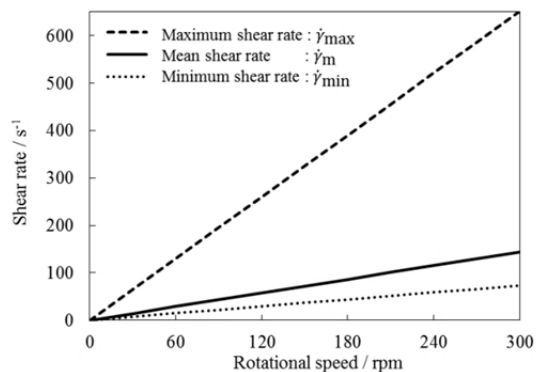


図 2. 混練機の回転速度とせん断速度の関係

2.3 試験片の作製 混練物を破砕し, 80°C で 12 時間以上真空乾燥した後, 空圧式射出成形機(井元製作所製 IMC-193C 改良型) を用いて小型矩形試験片(長さ 40 mm, 幅 5 mm, 厚さ 1 mm) を作製した。

事業名 平成 26 年度 基盤研究, 平成 26 - 27 年度 共同研究
 *1) 経営企画室
 *2) 城南支所
 *3) 工学院大学

2. 4 曲げ試験 機械的性質の測定として、万能試験機（島津製作所製オートグラフ AG-Xplus）を用い、ロードセル容量 50 N、支点間距離 16 mm、試験速度 1 mm/min の条件で試験片の 3 点曲げ試験を行った。

3. 結果と考察

$\dot{\gamma}_m$ を変化させて熔融混練した HF/PA11 複合材料の代表的な曲げ応力-ひずみ曲線を図 3 に示す。PA11 に対して HF の充填により曲げ応力の初期勾配から求められる曲げ弾性率および曲げ強さが向上していることがわかる。また、 $\dot{\gamma}_m$ の違いが複合材料の曲げ特性に影響を及ぼし、曲げ弾性率と曲げ強さはともに $\dot{\gamma}_m$ が小さいほど高く、 $\dot{\gamma}_m$ が 28.8 s⁻¹ のとき曲げ弾性率 2460 MPa、曲げ強さ 78.9 MPa を示した。試験片を加熱圧縮した約 100 μ m の薄膜を光学顕微鏡で観察した写真を図 4 に示す。 $\dot{\gamma}_m$ が 28.8 s⁻¹ のときと比べ、144 s⁻¹ のとき複合材料中の繊維が短く切断されていることが確認できた。このとき、図 2 に示すように $\dot{\gamma}_m$ や $\dot{\gamma}_{min}$ と比べて $\dot{\gamma}_{max}$ は著しく増大し、クリアランスの最小部で発生するせん断応力によって繊維折損が生じたと予測される。 $\dot{\gamma}_m$ が異なれば PA11 の粘度も変化するため単純な比較はできないが、 $\dot{\gamma}_m$ が高いとき、熔融混練中に大きなせん断応力が負荷され、複合材料中の繊維長が短くなった結果、曲げ特性を低下させたと考えられる。これらの結果から、低いせん断速度での熔融混練が天然繊維の折損防止に効果的と判断できる。

HF/PA11 複合材料の曲げ弾性率に及ぼす総せん断ひずみ量の影響を図 5 に示す。総せん断ひずみ量とは $\dot{\gamma}_m$ と混練時間 t の積のことである。 $\dot{\gamma}_m$ が一定のとき、つまり粘度一定のとき、総せん断ひずみ量が増加しても、曲げ弾性率の低下は少なかった。曲げ強さも同様の傾向を示し、 $\dot{\gamma}_m$ 一定で総せん断ひずみ量が増加しても曲げ強さの低下は少なく、混練時間の増加が曲げ特性に与える影響は少ないことがわかった。これらの結果から、混練初期過程でせん断応力によって繊維は切断され、それ以上混練を続けても複合材料の曲げ特性に大きな影響を与えるほどの繊維長の変化や繊維の損傷がなかったと推察される。また、天然繊維の熱劣化の影響を考慮すれば、短い混練時間のほうが天然繊維とプラスチックの複合化に適切であると考えられる。

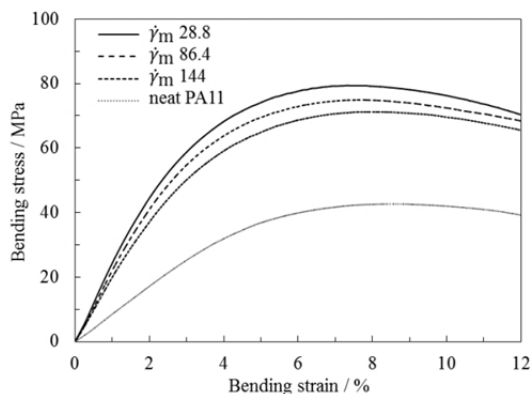


図 3. HF/PA11 複合材料の代表的な曲げ応力-ひずみ曲線

HF 含有量: 20 vol.%, 混練時間 t : 60 s

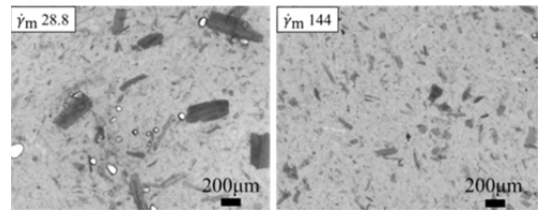


図 4. HF/PA11 複合材料薄膜の光学顕微鏡写真

HF 含有量: 20 vol.%, 混練時間 t : 60 s

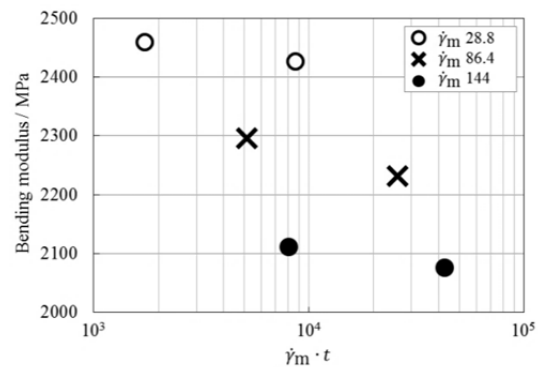


図 5. HF/PA11 複合材料の曲げ弾性率と総せん断ひずみ量の関係

HF 含有量: 20 vol.%

4. まとめ

麻繊維/ポリアミド 11 複合材料の曲げ特性に及ぼす熔融混練条件の影響を検討した結果、低いせん断速度かつ短い混練時間のとき、複合材料は最も高い曲げ弾性率および曲げ強さを示し、特にせん断速度が与える影響が大きかった。天然繊維とプラスチックの複合化について、繊維折損を防止する熔融混練条件に関する指標を得ることができた。

謝辞

本研究の一部は工学院大学総合研究所プロジェクト研究の助成を受けたものであり、関係各位に謝意を示します。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 7 月 26 日再受付)

文 献

- (1) 木村昭夫:「環境に優しい複合材料を目指して 3. 環境に優しい天然繊維強化複合材料」, 材料, Vol.50, No.10, pp.1158-1163 (2001)
- (2) 向田準, 西谷要介, 山中寿行, 梶山哲人, 北野武:「3 成分系植物由来複合材料 (麻繊維/ポリアミド 1010/TPE) の機械的およびトライボロジーの性質に及ぼす植物由来 TPE の種類の影響」, 材料試験技術, Vol.61, No.1, pp.3-11 (2016)
- (3) 高瀬博文, 見片康彦, 松田聡, 村上惇:「二軸押出機によるポリマー中のカーボンナノチューブの分散」, 成形加工, Vol.14, No.2, pp.126-131 (2002)

ノート

筋電と加速度センサを用いた手腕の動作識別の検討

志水 匠^{*1)} 福司 達郎^{*2)}

Hand motion recognition using EMG and acceleration sensors

Takumi Shimizu^{*1)}, Tatsuro Fukushi^{*2)}

キーワード: 筋電, 動作識別, 機械学習

Keywords: EMG, Motion recognition, Machine learning

1. はじめに

スマートフォンやウェアラブル機器の普及に伴い、ヒューマンマシンインターフェイス (以下, HMI) として慣性センサ (加速度, ジャイロ) を用いた動作識別の研究や実用化が進んでいる。また、生体信号を用いた HMI は直感的な操作が可能であるため以前から研究開発が進められている。しかし実用化に至っているものは数少ない。

これは生体信号の個人差, 非正常性, 低再現性等が信号解析を難しくしており⁽¹⁾, システムが複雑になるからだと考えられる。また生体信号のみで多くの動作を識別しようとするとよりシステムは複雑化する。このようなことから生体信号応用の実用化を促進するためには複雑なシステムを独自に構築することなく生体信号を扱えるようにする必要がありと考えられる。そこで本研究では, 生体信号と慣性センサを組み合わせ, センサデータのみを出力するのではなく HMI に必要なデータを出力するセンサモジュールの開発を目標としている。今回は, 筋電と加速度センサを組み合わせることで手腕の動作識別の検討を行った。

2. センサおよびマイコンボードの試作

2.1 筋電アンプの設計・試作 表面筋電位 (以下, sEMG) を測定するためには体表面に現れる数百 μV から数 mV の微弱信号を増幅するための筋電アンプが必要である。一般的な筋電アンプは PC との接続を前提としておりマイクログントローラ (以下, マイコン) と直接接続できる製品が少ないため, まず筋電アンプの設計・試作を行った。仕様を表 1 に示す。なお, 電極は湿式ディスプレイ電極 F ビロード (日本光電製) を使用した。

2.2 加速度センサ 加速度センサは“MPU-9250 9 軸センサモジュール⁽²⁾”を使用した。加速度センサとマイコンとの通信は SPI 通信を用いた。

2.3 マイコンボードの設計・試作 今回はデータ処理や動作識別を PC 上で行うためセンサ出力を PC へ送信する必要がある。そこでセンサ出力を取得し PC へ送信するためにマイコンボードの設計・試作を行った。またマイコン-PC 間の通信を行うマイコン用および PC 用ソフトウェアも作成した。マイコンボードの仕様を表 2 に示す。また試作したシステム全体を図 1 に示す。

表 1. 筋電アンプの仕様

電源電圧	3.3 V
ゲイン	約 800 倍
カットオフ周波数	ハイパスフィルタ : 7 Hz ローパスフィルタ : 100 Hz

表 2. マイコンボードの仕様

電源電圧	3.3 V
AD 変換器	サンプリング周波数 : 1 kHz チャンネル数 : 6 分解能 : 14 bit
マイコン	PSOC5LP CY8C5688LTI

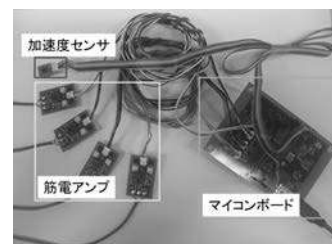


図 1. システム全体

3. 動作識別器の構築

3.1 特徴量抽出 動作識別を行うためには測定データに前処理を施し特徴量とする必要がある。sEMG に関しては一般的な特徴量である積分筋電位⁽³⁾を用いた。今回, 積分筋電位は sEMG を絶対値処理し, 50 点の移動平均を行うことで取得した。加速度に関しては測定データの 10 ミリ秒前のデータとの差分をとり, その値を絶対値処理し, 40 点の移

事業名 平成 26 年度 基盤研究

*1) 経営情報室

*2) 元 電気電子技術グループ

表 3. 動作識別評価結果

被験者	センサ	手首曲げ (上)	手首曲げ (下)	手首曲げ (左)	手首曲げ (右)	手の開閉 (握)	手の開閉 (開)
A	sEMG	100 %	90 %	100 %	100 %	90 %	70 %
	sEMG + 加速度	100 %	90 %	100 %	100 %	90 %	90 %
B	sEMG	100 %	100 %	90 %	100 %	100 %	40 %
	sEMG + 加速度	100 %	100 %	90 %	100 %	100 %	100 %

動平均を行うことで取得し、特徴量とした。特徴量抽出には MATLAB⁽⁴⁾を使用した。

3.2 動作識別器 動作識別器には汎用性が高いサポートベクタマシン (以下, SVM) を用いた。カーネルは 3 次の多項式カーネル, 多クラスへの拡張は one-versus-rest method を用いた。動作識別器は統計解析ソフトウェア “R”⁽⁵⁾ の “kern lab” ライブラリ⁽⁶⁾ を用いて構成した。

4. 動作識別器の評価

4.1 測定方法 測定箇所を図 3 に示す。筋電センサは 4 チャンネル, 加速度センサは 1 チャンネルの構成とした。加速度センサは筋電センサ ch1 の直上に装着した。動作識別を行うにあたり動作の開始を判定する必要がある。今回は以下の方法で動作の開始を判定した。

- (1) 定常状態から手の開閉および手首の曲げ (左右) の動作を数回測定
- (2) 測定した sEMG から特徴量を抽出
- (3) 特徴量の最大値の 35% の値を閾値として, 閾値を超えたときを動作の開始と判定

閾値は個人差によるばらつきやノイズ等の観点から経験的に最大値の 35% に決定した。

また動作識別器を学習させるための教師データとして動作開始の前後 125 ミリ秒分のデータを使用し, 動作識別器への入力データは動作開始点から 10 ミリ秒後のデータを使用した。動作開始点, 教師データ, 動作識別器への入力データの関係を図 4 に示す。

4.2 評価方法 識別する動作は手首曲げ (上下左右) と手の開閉 (握開) の 6 動作とした。測定の際は各動作間に 1 秒間程度の定常状態を含め, 上記 6 動作を 1 セットとして計 10 セット測定した。測定したデータから特徴量抽出を行い, 10 セットの内 9 セットを教師データ, 残りの 1 セットを動作識別用データとして使用した。教師データと動作識別用データの組み合わせは 10 通りあるので, 学習と識別とを 10 回繰り返し識別率を算出した。

4.3 評価結果 評価は被験者 2 名 (健康者, 成人男性) に対して行った。sEMG 単体と, 加速度と組み合わせた場合の評価結果を表 3 に示す。加速度の微小変化を特徴量として sEMG と組み合わせることで sEMG 単体よりも識別率を向上させることができた。

5. まとめ

湿式電極用の筋電アンプ, 加速度センサとそれらを統合

するマイコンボードを試作し, PC 上へ測定データを送信するシステムを開発した。また SVM を用いた動作識別において, sEMG と加速度を組み合わせることで sEMG 単体と比較して識別率を向上させることができた。今後, PC 上での処理をマイコン上に実装することで HMI に必要なデータを出力するセンサモジュールの開発を目指す。



図 3. センサ装着位置
(左), (中央) 筋電センサ (右) 加速度センサ

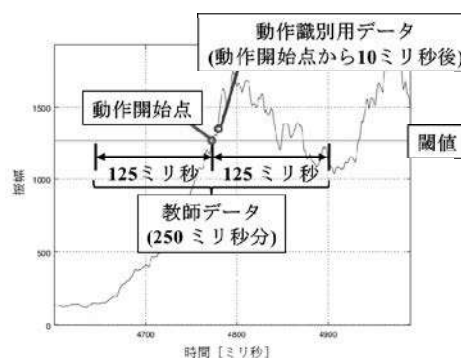


図 4. 測定データと各データの関係

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 7 月 27 日再受付)

文 献

- (1) 辻 敏夫, 福田 修, ト 楠 : 「生体信号解析の新展開」, 日本 AEM 学会誌, Vol.13, No.3, pp.201-207 (2005)
- (2) 株式会社ストロベリーリナックス 通販ページ <https://strawberry-linux.com/catalog/items?code=12250> 2015.2.17 閲覧
- (3) Dr. Roberto Merletti, Politecnico di Torino, Italy : “Standards for Reporting EMG Data”, Journal of Electromyography and Kinesiology, 9 III-IV (1999)
- (4) MathWorks MATLAB ホームページ <http://jp.mathworks.com/products/matlab/> 2016.6.17 閲覧
- (5) The R Foundation ホームページ <https://www.r-project.org/> 2015.6.17 閲覧
- (6) kernlab Reference manual <https://cran.r-project.org/web/packages/kernlab/kernlab.pdf> 2015.6.17 閲覧

ノート

電力変動からの操作機器推定アルゴリズム

武田 有志*¹⁾ 後濱 龍太*²⁾ 岡野 宏*³⁾

Algorithm to estimate the operating equipments by power fluctuation analysis

Yuji Takeda*¹⁾, Ryuta Atohama*²⁾, Hiroshi Okano*³⁾

キーワード: 電力変動解析, 操作機器推定

Keywords: Power fluctuation analysis, Operating equipment estimation

1. はじめに

総務省統計局の調査では, 65 歳以上の人口が 2025 年に全体の 48.0% になると予想されている。これに伴い, 数多くの高齢者安否確認システムが開発されている⁽¹⁾。大別すると, これらのシステムは水道や電気等の使用量を測定するライフライン型, ZigBee 等を活用した無線端末型に分かれる。ライフライン型では, 各家庭に 1 台の装置を取り付けられれば良いが, 1 時間等の単位時間使用量で表されることが多く, 生活パターンを掴むには粒度として不十分である。一方, 無線端末型では, 機器や部屋に取り付けることで様々な観測を可能にするが, 端末導入費用や通信網の構築など, 設置コストに課題が残る。

本稿では今後の HEMS (Home Energy Management System) を見据えてライフライン型の問題を解決するため, 分電盤での電力変動から操作機器を推定する手法を提案する。

2. システム構成

2.1 電力解析環境 図 1 は電力変動を解析して, 操作機器を抽出するためのシステムを示している。分電盤の電力線 U (+100 V) と W (-100 V) には, 各々電流プローブ (以下, CT) が取り付けられており, 現在の電流量は端子台および A/D 変換器を通じて小型 PC へと渡される。小型 PC には, (a) 電流量のデータから実効値 (RMS) および 50 Hz 奇数次高調波を周期 20 msec で連続記録する機能, (b) 電流量の立上りを検知し, 類似度を求めて操作機器を分類する機能が備わる。ここで記録周期 20 msec は, 家庭用電力の周波数 50 Hz に対して 1 周期ごとに全て解析できることを意味する。

PC のハードウェア基盤には, Intel Core i7 4770R (3.2 GHz, 6 MB キャッシュ), メモリ 16 MB, SSD 256 GB が搭載されており, ソフトウェア基盤には, Windows 7 Professional,

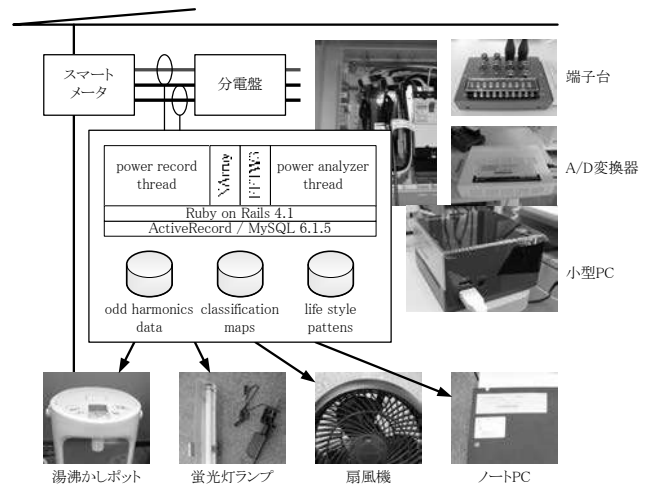


図 1. システム構成

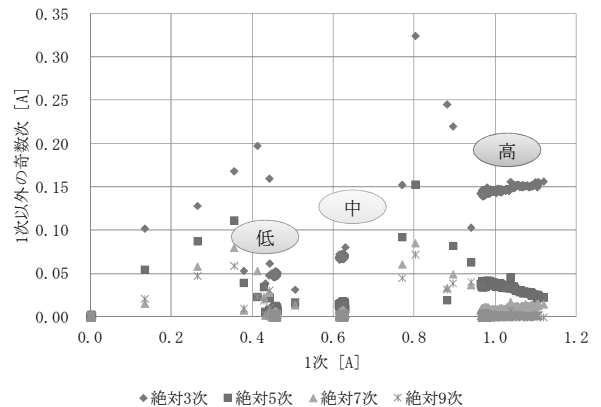


図 2. 周波数解析による 1 次と奇数次の相関

MySQL, Ruby on Rails が搭載されている。RMS 計算, 高速フーリエ変換 (FFT) 解析, ノイズ除去等にはリアルタイム処理が必要であるため, 行列計算と FFT 解析を高速化するライブラリとして NArray, FFTW3 を用いている。

2.2 機器推定方法の検討 各機器の推定を行う前段階として, ヒトによって直接操作される機器に対し, 電力消費がどのような特徴を持つのかを周波数解析した。図 2 は,

事業名 平成 26 年度 基盤研究

*1) ロボット開発セクター
*2) 生活技術開発セクター
*3) 城東支所

扇風機の風量を切の状態から高・中・低・切に切り替えてFFT解析をかけ、横軸を1次の係数、縦軸を奇数次の係数でプロットしたものである。この結果、動作切替直後の関係性は低いが、一定時間経過すると1つの点、あるいは、電力消費が変わっても特定のカーブに落ち着くことがわかった。これらの関係性は、湯沸かしポット、蛍光灯ランプ、ノートPCについても見られた。

3. 機器推定アルゴリズム

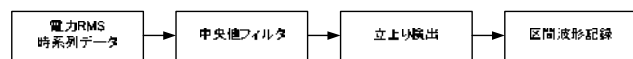
3.1 機器開始の検出 2.2の推定方法の検討から、機器の開始に対する波形の記録方法は図3(a)とし、実際に記録する区間波形は図3(b)とした。この記録方法の特徴は、電力消費の立上り開始前のレベル P_B を記録しておき、立上りが完了した後の時系列レベル $P(t)$ から P_B を減じるものである。その結果、電源投入直後のばらつく区間を排除して、その後の短い区間で起こった奇数次の係数増分が区間波形として記録される。

通常、電気信号の立ち上りは、あらかじめ設定した閾値を超えることによって検出される。しかし、任意の機器が動作している環境下では、基準値が常に変動する。そこで、今回はラグランジュ補間を使用し、直前の2値で予想された次の値が、大きく異なる場合に検出するものとした。

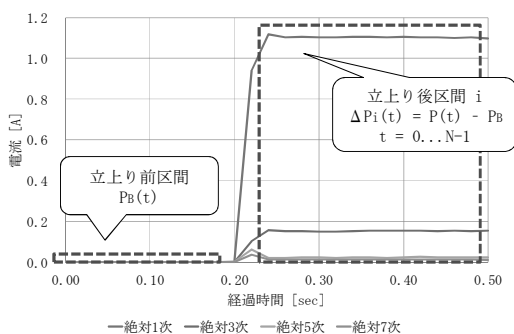
3.2 機器との対応付け 機器との対応付けには、記録された区間波形との類似度により行う。しかし、各家庭の分電盤配下には、埋込型ヒータや電灯といったコンセントプラグを取り外しての測定ができない機器が存在する。また、現場で機器を一つ一つ取り外して学習させるのでは、設置コストに問題が生じる。

そこで、機器との対応付けには3.1で取得した区間波形を一定時間かけて測定し、図4に示すように区間波形のユークリッド距離での類似度(値が小さいほど高い類似性)を求めて分類する。すると、どの機器がいつ、どの位の頻度で動作したのかを導き出すことができ、複数の機器を取り外さずに学習させることができる。

3.2 推定アルゴリズムの評価 図5は、本アルゴリズムを評価するため、あらかじめ記録した2.2の電力波形を任



(a) 区間波形記録までの流れ



(b) 記録される区間波形

図3. 時系列データからの波形記録

順序	機器	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	対応
1	A	0.02	0.98	0.15	0.02	0.15	0.50	0.98	0.02	0.02	0.15	0.99	0.49	0.15	0.51	A
2	B		0.00	0.83	0.98	0.81	0.90	0.15	0.98	0.98	0.80	0.02	0.93	0.81	0.89	
3	C			0.02	0.15	0.02	0.57	0.83	0.15	0.15	0.02	0.85	0.58	0.02	0.57	C
4	D				0.00	0.15	0.50	0.98	0.00	0.00	0.15	0.99	0.49	0.15	0.51	A
5	E					0.00	0.57	0.82	0.15	0.15	0.00	0.82	0.58	0.00	0.57	C
6	F						0.02	0.91	0.50	0.50	0.57	0.92	0.02	0.57	0.02	F
7	G							0.00	0.98	0.98	0.81	0.15	0.93	0.81	0.90	
8	H								0.00	0.00	0.15	0.99	0.49	0.15	0.51	A
9	I									0.00	0.15	0.99	0.49	0.15	0.51	A
10	J										0.00	0.82	0.58	0.00	0.57	C
11	K											0.00	0.95	0.83	0.91	
12	L												0.00	0.58	0.02	F
13	M													0.00	0.57	C
14	N														0.00	F

図4. 区間波形の類似度に基づく機器の分類

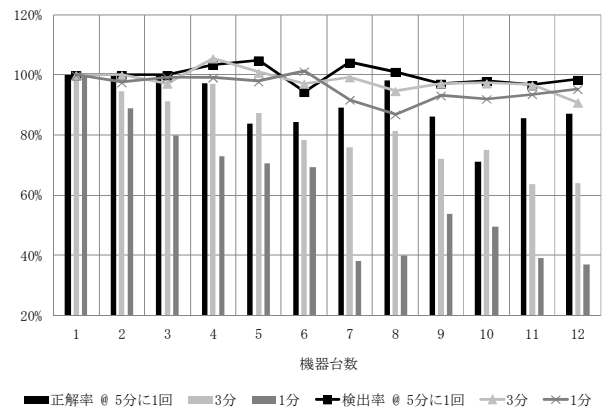


図5. 機器動作頻度を変化させたときの検出率と正解率

意の機器数と任意の時刻で合成し、3.1による機器開始の検出率と、3.2による分類された機器での開始時刻の正解率を示している。検出率については概ね100%となっているが、機器増加に伴う電力波形の重なり具合によって、過剰に検出される場面があった。また、正解率については、機器増加に伴って下降する傾向にある。結果として、現在のアルゴリズムでは、3分に1回の頻度で動作する機器が5台以下であれば正解率80%になることが分かった。

4. まとめ

本稿では、分電盤での電力変動から操作機器を推定するアルゴリズムを提案した。推定アルゴリズムの性能評価に当たっては、各機器の波形自体に実データを用いているが、ソフト的に合成しているため、実環境での更なる実験が必要である。また、近年では本稿のように機器を推定するシステム⁽²⁾があり、今後も注目していく必要がある。

(平成28年7月11日受付, 平成28年7月28日再受付)

文 献

- (1) 神奈川県ホームページ:「センサー・機器等による高齢者の見守り・安否確認サービス実施企業」
<http://www.pref.kanagawa.jp/cnt/f470004/> (2016.07.04 閲覧)
- (2) 中野 幸夫, 上野 剛:「電気の使用方から独居高齢者を見守るシステム:その1:世帯の総負荷電流から居住者による電気機器の直接操作の有無を推定する方法」, 電気学会論文誌C, Vol.135, No.5, pp.471-480 (2015)

ノート

非破壊検査装置のための放射線検出器の開発

小宮 一毅^{*1)} 藤原 康平^{*1)} 小林 丈士^{*1)}

Development of radiation detectors for non-destructive test equipment

Kazuki Komiya^{*1)}, Kohei Fujiwara^{*1)}, Takeshi Kobayashi^{*1)}

キーワード : ガス電子増幅器, 放射線検出器

Keywords : Gas Electron Multiplier, Radiation detector

1. はじめに

ガス電子増幅器 (以下 GEM) は 1997 年に欧州原子核研究機構 (CERN) の F.Sauli によって開発されたマイクロパターンガス検出器の一つである⁽¹⁾。現在はまだ素粒子物理実験などの検出器のみに使用されているが, X 線, β 線や中性子線等を検出することが可能なため放射線を用いた非破壊検査装置等への応用が期待される。

図 1 に GEM の構造を示す。GEM は Cathode 電極, GEM 電極, Readout Pad からなる。GEM 内部は電離ガスとして希ガスが充填されている。荷電粒子が検出器を通過する際, 充填されている希ガスと衝突, 電離した電子をアバランシェ効果によって増幅し Readout Pad で電荷として検出する。

この中の GEM 電極は, 絶縁層にポリイミド (PI) や液晶ポリマー (LCP) といった有機材料が使われておりプリント基板のプロセスで生産が行われ, 安価に大型のものが生産されている。

しかし, 有機材料を絶縁層に用いた GEM は使用中に発生する放電で絶縁層内に炭化導電路を形成する場合があります。電極間が短絡する。このため, 耐久性に課題があった。

我々は以前, 絶縁材料の耐アーク放電特性を向上することで耐放電性を付与できると考え, テフロン (PTFE) を絶縁層に用いて実験をおこなった⁽²⁾。この PTFE-GEM は放電で故障することはなかった。しかし, テフロンの加工が難しいことや電極形成が難しいといった問題があった。

そこで, 低温焼結セラミックス (LTCC) と呼ばれるセラミックスを用いて GEM 電極を試作した。LTCC は, 焼結前ではやわらかく加工性に優れる。そのため抜き加工で孔を作ることができる。またセラミックのため耐アーク放電に優れる材料である。

2. 実験

2.1 材料選定 放電による絶縁層の炭化導電路の形成

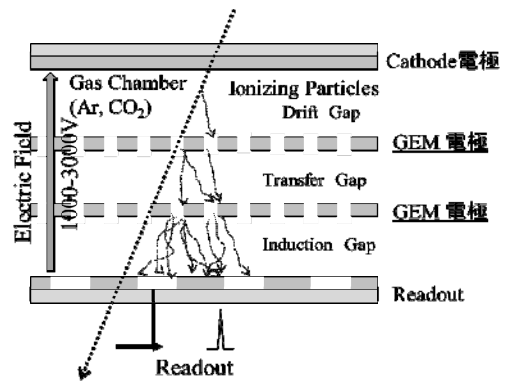


図 1. GEM の模式図

は耐アーク放電特性で評価が可能である。表 1 は, GEM によく用いられる材料と LTCC の耐アーク放電特性である。

LCP, PI と比べ LTCC は耐アーク放電特性に非常に優れる。これは, LTCC が無機材料であり, 炭素を含まないためである。また, LTCC は焼結前では柔軟性に富み, 抜き加工で孔をあけることが可能である。我々はこれらの長所を考慮し, LTCC を絶縁層として用いることとした。

表 1. 各材料の耐アーク放電特性

	LTCC	LCP	PI
耐アーク放電特性 (秒)	>300	186	135
耐絶縁性 (kV/mm)	>16.7	37	230

2.2 構造 図 2 に本研究で試作した LTCC-GEM 電極の構造を示す。

孔径とピッチは従来の GEM と同じ開口率とするため, 孔径 100 μm , ピッチ 200 μm とした。また, 絶縁材料の厚みは取り扱いやすさを考慮し, 厚み 100 μm とした。

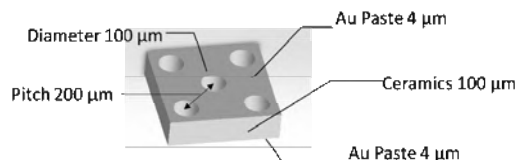


図 2. GEM 電極の模式図

事業名 平成 25 年度 基盤研究
*1) 電気電子技術グループ

3. 結果

3.1 評価装置 試作した電極について、増幅率、耐放電特性の評価を行った。評価装置を図3に示す。ガスはAr/CO₂ガス(混合比70%/30%)を用いた。また、放射線源には⁵⁵Fe標準放射線源を用いた。Cathode電極となるDrift planeとGEM間を5.5 mm, GEMとReadout Pad間を1 mmとした。Drift領域の電場E_dは1.5 kVcm⁻¹とした。測定はGEM電極間電圧ΔV_{GEM}を変化させたときの放電回数と増幅率である。また、比較として市販されているLCP-GEMをベンチマークとして用いた。

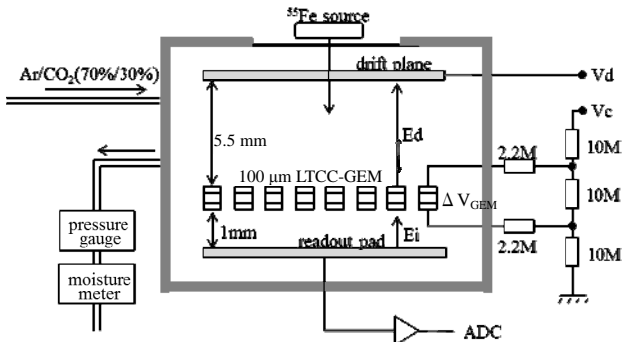


図3. 評価装置

3.2 耐放電特性 図4に放射線3000カウント内に発生した放電回数を示す。LCP-GEMはΔV_{GEM}が500~680 V間は放電がない。

ΔV_{GEM}が720 Vになると放電により電極間は短絡した。一方、LTCC-GEMはΔV_{GEM}が500~680 V間、放電が発生したが短絡しない。今回使用した電源装置の出力限界となる、ΔV_{GEM}=750 VでもLTCC-GEMは短絡が起こることはなかった。

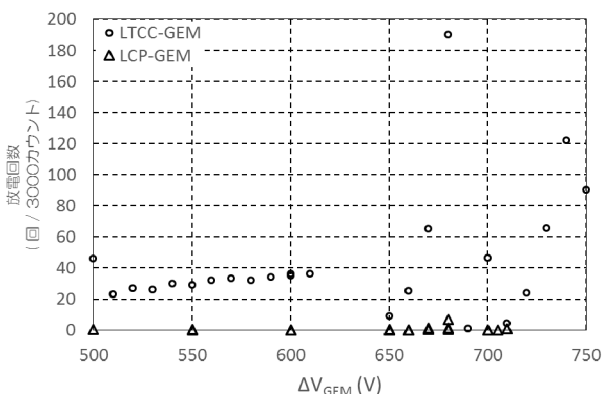


図4. 耐放電特性グラフ

3.2 増幅率 増幅率は、以下の式を用いて算出した。

$$G_{eff} = Const \times \frac{S_{mean}}{q_e \cdot n_e}$$

S_{mean}は、検出された波高値のADCチャンネル数であり、

q_eは電荷量(1.602×10⁻¹⁹ C)である。また、n_eはガス中での電離電子の個数を示す。Ar/CO₂ガス(70%/30%)中で⁵⁵Fe放射線源を用いた場合の電離電子数は約210個であることが知られている⁽³⁾。Constは装置の校正で得られた値である。

図5にΔV_{GEM}を変化させたときの増幅率を示す。LCP-GEMとLTCC-GEMで増幅率曲線は同じである。LTCC-GEMはΔV_{GEM}を700 V以上に上昇させてもGEM電極間で短絡が起こらないためΔV_{GEM}=750 Vの時、2万倍以上の増幅率を得る。

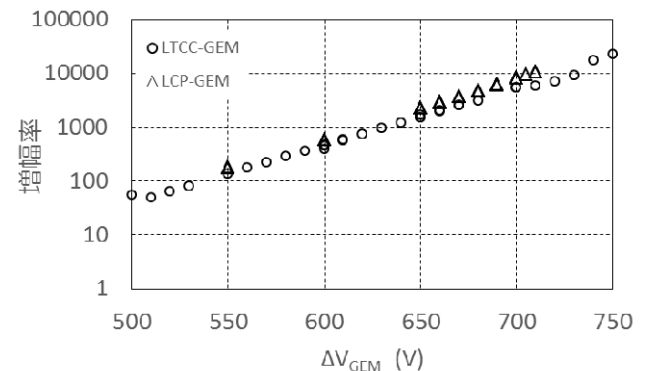


図5. 増幅率特性グラフ

4. まとめ

LTCCを用いて耐放電特性に優れるGEM電極を開発した。LTCC-GEMの性能は従来使用されているLCP-GEMと比較し、増幅率は同等であり耐放電特性に優れる。このためGEMを使用する際、懸念される放電による短絡故障がない。このため従来に比べGEMの取り扱いが容易になると期待できる。

現状では、LTCC-GEMはLCP-GEMに比べ500~680 V間の放電回数が多い。放電中は測定ができない不感時間に影響を及ぼす。今後は、放電回数の抑制対策を行い実用化に近づけていく。

謝辞

本研究は共同研究B「無機材料を用いた放射線検出器用電極の開発」の結果の一部を含んでおり、共同研究者である、理化学研究所 若林正毅氏、玉川徹氏、元東京大学 CNS 浜垣秀樹氏のご協力、ご助言に感謝いたします。

(平成28年7月4日受付, 平成28年7月25日再受付)

文 献

- (1) F. Sauli, GEM: "A new concept for electron amplification in gas detectors", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Vol.386, pp.531-534 (1997)
- (2) M. Wakabayashi et al., "Development of a Diehard GEM using PTFE insulator substrate", Journal of Instrumentation, Vol.9, C03043 (2014)
- (3) F.Sauli, "Principles of operation of multiwire proportional and drift chambers", CERN yellow report, CERN 77-09(1977)

ノート

オシロスコープへ接続する IEEE802.11ad 用ダウンコンバータの開発

藤原 康平*¹⁾ 浮田 潤一*²⁾ 本城 義和*²⁾ 小林 丈士*¹⁾

Development of an IEEE802.11ad down-converter to connect to an oscilloscope

Kohei Fujiwara*¹⁾, Junichi Ukita*²⁾, Yoshikazu Honjo*²⁾, Takeshi Kobayashi*¹⁾

キーワード: IEEE802.11ad, ハーモニックミキサ, ダウンコンバータ

Keywords: IEEE802.11ad, Harmonic mixer, Down converter

1. はじめに

通信速度が数 Gbps 得ることができる無線 LAN 規格である IEEE802.11ad は, 60 GHz 帯に 2.16 GHz 幅の 4 チャンネル分が割り当てられている。これは, 第四世代移动通信の約 100 MHz 幅と比較しても, 従来の無線通信技術では比較にならない超広帯域変調信号である。

その信号を評価するには, 高額なミリ波帯の測定器類を調達する必要がある。その中でも高精度なフロントエンド部であるダウンコンバータの価格は約 1,000 万円と非常に高額である。このような理由から, この規格に準じた製品の市場への投入が遅れている。

そこで, 本規格に準じた製品開発を中小企業も手掛けられるように, 普及型デジタルオシロスコープと接続して IEEE802.11ad 信号の変調解析やパケット信号解析等が行える 100 万円台のダウンコンバータを株式会社キャンドックスシステムズと開発した。

2. 提案する測定ソリューション

図 1 に目標とする IEEE802.11ad 規格用の廉価な測定ソリューションの概念図を示す。ダウンコンバータで 60 GHz 帯の信号を 4.75 GHz へ周波数変換し, テクトロニクス社の MDO4104B-6 ミックスドメインデジタルオシロスコープのリアルタイムスペクトラムアナライザ機能を用いて観測する。

観測した波形は, 信号解析ソフトウェアでコンステレーションや, Error Vector Magnitude (EVM) などの解析を行い, 送信機などの性能評価を行う。

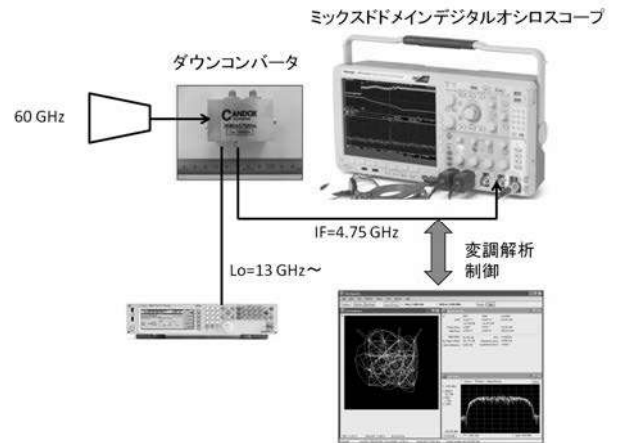


図 1. 提案する廉価な測定ソリューションの概念図

3. ダウンコンバータの開発

3.1 開発の方針 一般的に, ミリ波の信号を周波数変換するには二台の周波数変換器を用いるダブルスーパーヘテロダイン方式が採用される。この理由は, ミリ波の信号を数 GHz のマイクロ波帯の信号へ周波数変換する場合に必要なミリ波帯の局部発振器が高価であることと, 広い周波数帯において周波数特性の良好な周波数変換器の製造が難しいことが挙げられる。

そこで, 本研究では, 低コスト化を図るために, 周波数変換を一度で行えるシングルスーパーヘテロダイン方式でミリ波の信号を観測できることを目標とした⁽¹⁾。ダウンコンバータには, イメージ特性などが基本波ミキサと比較して良好ではないが, システムの構成を大幅に簡略化できるハーモニックミキサを採用した。ダウンコンバータの歪みは, ダウンコンバータの位相と振幅特性を取得し, それらで信号補正を行う⁽¹⁾。この補正により, 測定系としての残留誤差をソフトウェア的に最小化できる。

3.2 開発仕様 ダウンコンバータの設計仕様を表 1 に, ブロック図を図 2 に写真を図 3 に示す。局部発振信号

事業名 平成 26 年度 共同研究

*¹⁾ 電気電子技術グループ*²⁾ 株式会社キャンドックスシステムズ

(f_{LO}) 用に二通倍器を内蔵し、ハーモニック数 N を 2 とすることで、内部で発生するイメージを低減した⁽²⁾。周波数変換後の信号とオシロスコープの入力感度を合わせるために、出力信号を増幅するプリアンプを内蔵した。

表 1. ダウンコンバータの設計仕様

入力周波数 (f_{RF})	57 ~ 66 GHz
ハーモニック数(N)	2
局部発振周波数 (f_{LO})	13.83 ~ 15.45 GHz
局部発振信号電力	5 dBm
中間周波数 (f_{IF})	3 ~ 5 GHz
中間周波数幅	2 GHz 以上
周波数変換利得	10 dB

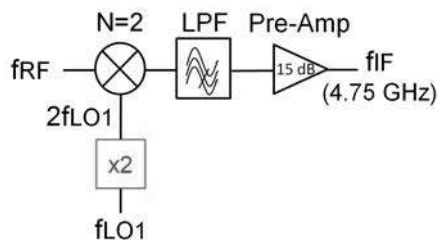


図 2. ダウンコンバータのブロック図

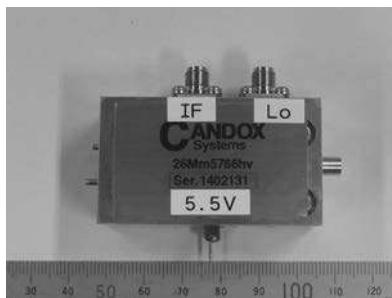


図 3. ダウンコンバータの写真

4. 性能評価

ダウンコンバータの補正データの取得には、Agilent社のミリ波ベクトルネットワークアナライザ N5247A を用いた。ここでは、SMC+Phase 校正法を実施した後にダウンコンバータの位相と振幅歪 (S21 パラメータ) を測定した。これは、コムジェネレータを用いて広範囲に位相補正を施し、パワーセンサーで振幅補正を行う手法である⁽³⁾。

次に図 4 に示すダウンコンバータの測定系では、送信機にベースバンド信号を生成する任意信号発生器 (AWG) と各アップコンバータで 60 GHz 帯の IEEE802.11ad 信号を生成し、受信機のダウンコンバータへ与える。AWG、各アップコンバータは、個々の位相と振幅特性を用いて残留誤差を最小にしてある⁽⁴⁾。

取得したダウンコンバータの位相と振幅歪でプリディストーションを AWG に対して行い、補正を施した 60 GHz 帯の $\pi/2$ BPSK 信号を生成する。その信号が、ダウンコンバータを通過して得られた中間周波数 (IF) 信号を広帯域オシ

ロスコープで観測し EVM 値を評価する。

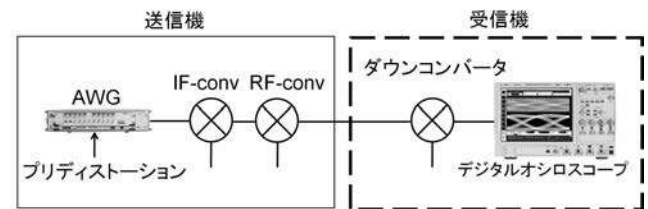


図 4. ダウンコンバータの測定系

図 4 に示す評価系を用いて CH3 (中心周波数 62.64 GHz) において、ダウンコンバータに対して補正を行わない場合と、行った場合のコンステレーションを図 5 に示す。この結果、補正を行わないと、EVM が 47.9% であるが補正により 6.2% まで改善できた。この結果、ハーモニックミキサで構成したミリ波ダウンコンバータでも、IEEE802.11ad の様な超広帯域変調信号を評価できるフロントエンド部が構築できることが確認できた。

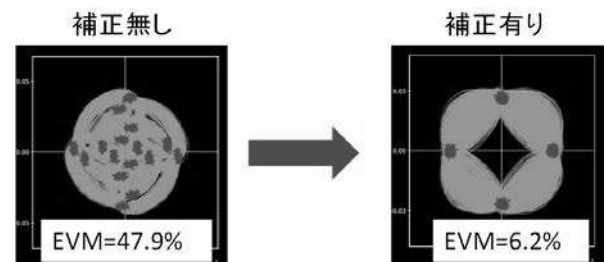


図 5. CH3 における補正の有無によるコンステレーション

5. まとめ

ハーモニックミキサで、ミリ波の超広帯域変調信号を評価する廉価なダウンコンバータの開発に成功し、ダウンコンバータの位相と振幅で補正を行うと残留誤差を最小化でき、6.2% の EVM が実現できた。このことから、本コンバータと、普及型デジタルオシロスコープを組み合わせた IEEE802.11ad 規格信号の評価を行える廉価な測定ソリューションとしてユーザへ提供できるようになった。

(平成 28 年 6 月 30 日受付, 平成 28 年 7 月 27 日再受付)

文 献

- (1) Kohei Fujiwara, "A low-cost IEEE802.11ad wireless network appliance test system with Mixed Domain Oscilloscope and down converter," in Proceedings of European Microwave Week 2015. Paris, France, September (2015)
- (2) 特願2014-039680「周波数変換器、計測システム及び計測方法」
- (3) Joel P. Dunsmore, "Handbook of Microwave Component Measurement." John Wiley & Sons, Ltd., Publication, USA, pp. 455-472 (2012)
- (4) Nobuhiko Shibagaki, "Accurate EVM measurement technique for wideband millimeter-wave communication system," 6th Global Symposium on Millimeter Waves 2013. Sendai, Japan, April 22-23, (2013)

ノート

アークアシストグロー放電を利用した低炭素鋼のプラズマ窒化処理

中村 勲^{*1)}

Plasma nitriding of low carbon steel using arc assisted glow discharge

Isao Nakamura^{*1)}

キーワード: プラズマ窒化, 低炭素鋼, 表面分析, 金属組織

Keywords: Plasma nitriding, Low carbon steel, Surface analysis, Microstructure

1. はじめに

鉄鋼材料に窒化処理を施すと表面から拡散した窒素により, 高硬度な化合物層と拡散層が形成され, 疲労強度や摩耗特性が向上する。窒化処理の代表的な特徴として, 化合物層による摺動特性の付与と 727°C の A_1 変態温度以下での低い処理温度による熱処理変形の少なさがある⁽¹⁾。

数ある窒化処理法の中でも, プラズマ窒化処理は, プロセス温度の低温化による基材変形量の抑制, 機械的強度低下の抑制および処理時間短縮が期待されている⁽²⁾。

本研究ではアークアシストグロー放電を利用したプラズマ窒化処理を試みた。アークアシストグロー放電とは, Ti のアーク蒸着により発生した電子をプラズマ生成に利用することでプラズマを高密度化するプロセスである^{(3),(4)}。そのアークアシストグロー放電と基板へのパルス電圧印加を組み合わせることで効率的なプラズマ窒化を実現できる。

外部加熱温度 450°C 以下でのプラズマ窒化処理の開発を試み, 冷間圧延鋼板に対してプラズマ窒化処理を適用し, 基板への印加電圧と外部加熱温度に対する窒化層生成挙動との相関性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験条件

2.1 アークアシストグロー放電によるプラズマ窒化

本研究で用いた窒化装置のチャンパー内概略図を図 1 に示す。チャンパー扉の内側にはアーク蒸着源とそこからの蒸発物がチャンパー内で成膜されないようにターゲットと対極に遮蔽板が設置されている。アークにより蒸発した Ti がイオン化されることで電子も生成される。電子は遮蔽板の隙間からアノード電極に向かって加速する中で, チャンパー内のプロセスガスと衝突することで高密度プラズマを生成している。

基板材料として, 炭素量 0.15 mass% 以下の冷間圧延鋼板 (SPCC) を用いた。20 mm × 15 mm × 3 mm に切断後, 鏡面研

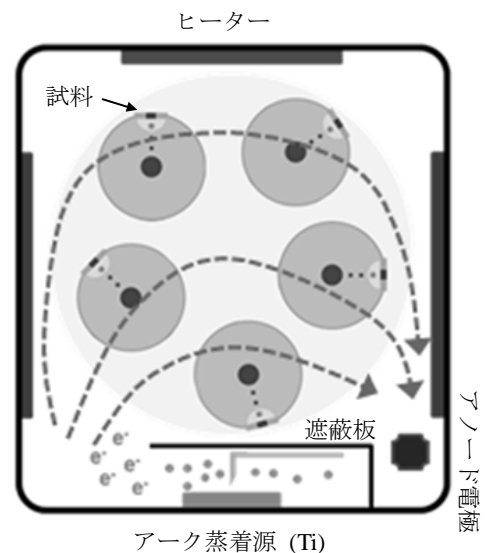


図 1. 窒化装置概略図

磨を施し, アセトンによる超音波洗浄後, プラズマ窒化処理に供した。プロセスガスには, Ar および N_2 ガスを用い, それぞれの流量を 40 sccm と 120 sccm, プロセス圧力を 5 Pa とした。基板への印加電圧を 100, 200, 300 および 500 V とし, パルス周波数を 20 kHz とした。外部加熱温度を加熱なし (RT), 300, 400 および 450°C, 処理時間を 60 分および 120 分とした。

2.2 評価方法 金属顕微鏡を用いて, 窒化層の金属組織を観察した。エッチング液には, 5%硝酸-エタノールを用いた。窒化層の結晶構造をエックス線回折法によって評価した。化合物層の硬さをナノインデンテーション法により評価した。押し込み圧子には Berkovich 圧子を用いて, 最大押し込み荷重を 5 mN, 保持時間を 10 秒とした。

3. 実験結果と考察

本研究で得られた典型的な窒化層の金属組織を図 2 に示す。印加電圧 300 V, 外部加熱温度 450°C で 120 分間プラズ

マ窒化処理した場合、矢印で記した範囲が窒化層であり、化合物層および拡散層を含めた全窒化層厚さは約 250 μm であった。金属組織は、素地は αFe 、最表面には数 μm の化合物層、その直下には針状および粒状の $\gamma\text{Fe}_4\text{N}$ からなる拡散層が観察された⁽⁶⁾。なお、最表面の化合物層については、エックス線回折法によって $\epsilon\text{Fe}_2.3\text{N}$ の結晶構造を確認した。

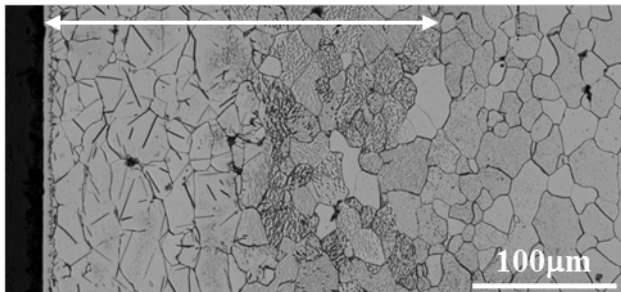


図 2. プラズマ窒化処理した SPCC の金属組織

図 3 に印加電圧および外部加熱温度に対する窒化速度の変化を示す。窒化速度は、各条件の金属組織観察から全窒化層厚さを測定し、プラズマ窒化処理時間を除して定義した。外部加熱なし (RT) の印加電圧 100 および 300 V では、表面および金属組織観察の結果、表面は鏡面状態をほぼ保っており、金属組織は αFe のみが観察されており窒化はされていなかった。印加電圧を 500 V に上げると、1 μm 程度の化合物層と粒状の拡散層が確認され、窒化速度は 30 $\mu\text{m}/\text{h}$ であった。外部加熱温度を 450 $^{\circ}\text{C}$ とすると、印加電圧 100 V でも窒化層の形成が認められ、窒化速度は 97 $\mu\text{m}/\text{h}$ を示した。

印加電圧および外部加熱温度のいずれも増加させると窒化速度は向上した。印加電圧の増加により Ar^+ や N_2^+ イオンが試料に衝突する際のエネルギーが高くなるため、スパッタリング効果ならびに自己加熱効果により窒素と鉄の反応が促進されるため、表面での化合物層形成と窒素の内部拡散に寄与したと考えられる。また、外部加熱温度の増加も窒素と鉄の反応および窒素の内部拡散を促進し、窒化速度の向上に寄与している。

ナノインデンテーション法により、外部加熱温度 450 $^{\circ}\text{C}$ で

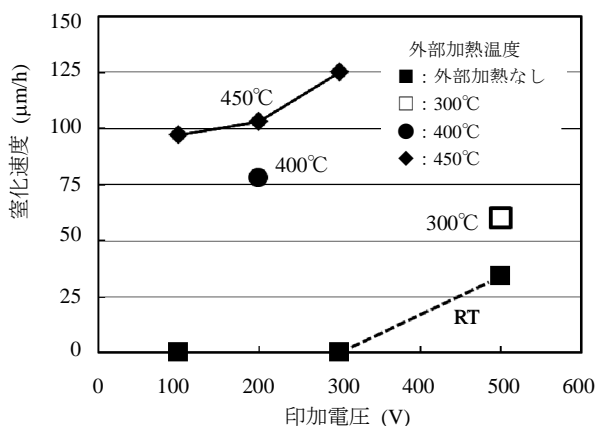


図 3. 印加電圧および外部加熱温度に対する窒化速度の変化

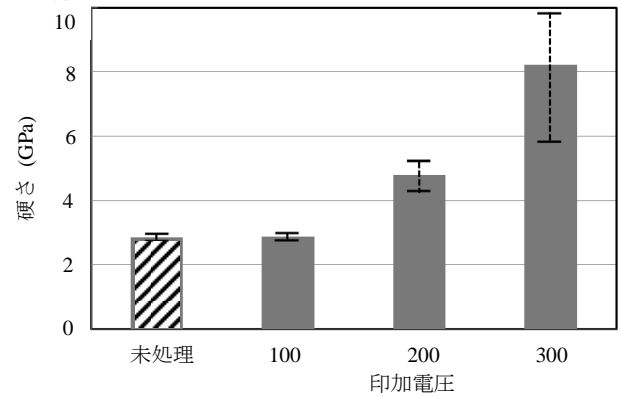


図 4. ナノインデンテーション法による印加電圧に対する硬さの変化

印加電圧を変化させた際の硬さを図 4 に示す。未処理 SPCC の硬さは 2.9 GPa であった。印加電圧 100 V では 3.0 GPa であり未処理の硬さと同等であった。これは Berkovich 圧子が表層の薄い化合物層を突き抜けて素地の硬さを測定しているためである。一方、印加電圧の増加とともに化合物層も厚くなるため、300 V では 8.2 GPa と高い値を示した。

4. まとめ

アークアシストグロー放電を利用したプラズマ窒化を試み、印加電圧および外部加熱温度の影響について検討し、化合物層と拡散層からなる典型的な窒化層が生成できた。印加電圧および外部加熱温度の増加に伴い、窒化速度が向上することがわかった。外部加熱温度 450 $^{\circ}\text{C}$ 、印加電圧 300V での処理条件では、窒化速度が約 125 $\mu\text{m}/\text{h}$ であった。外部加熱温度 450 $^{\circ}\text{C}$ 、印加電圧 300 V の SPCC の硬さは 8.2 GPa であった。今後は、 Ar/N_2 ガス流量比やパルス周波数などによるプラズマ窒化条件の最適化を図り、400 $^{\circ}\text{C}$ 以下でのプラズマ窒化の高速化と適用鋼種の拡大を検討する予定である。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 7 月 29 日再受付)

文 献

- (1) 河田一喜:「本当によくわかる窒化・浸炭・プラズマCVD」, 日刊工業新聞社 (2012)
- (2) 市井一男:「窒化処理の基礎と窒化処理系」, 熱処理, 45, pp.268-273 (2005)
- (3) J. Vetter, T. Wallendorf, "Plasma diagnostics of arc-enhanced glow discharge", Surface and Coatings Technology, 76-77, pp. 322-327 (1995)
- (4) G. Erikens, J. Vetter, J. Muller, T. Brinke, M. Fromme and A. Mohnfeld: "Plasma Assisted Surface Coating", verlag modern industrie (2011)
- (5) 石田憲孝訳:「鉄の窒化と軟窒化」, アグネ技術センター(2013)

ノート

耐水通気薄膜の音響透過特性の解析

神田 浩一*¹⁾ 服部 遊*¹⁾

Analysis of sound transmission characteristics of waterproof ventilation film

Koichi Kanda*¹⁾, Asobu Hattori*¹⁾

キーワード：耐水通気薄膜, 携帯端末, 音響等価回路

Keywords : Waterproof ventilation film, Mobile terminal, Acoustic equivalent circuit

1. はじめに

耐水通気薄膜は厚さ数十 μm の高分子フィルムで, 耐水性とともに通気性を有している。これらはスマートフォンをはじめとした携帯端末やノート型パソコンに内蔵されているマイクロホンやスピーカの音孔の保護膜として使用されている。この耐水通気薄膜を携帯端末マイクロホンの防水保護膜として使用した場合に音響伝達特性が低下することがある。その理由として, 薄膜の装着条件による, 音響エネルギーの損失が考えられる。薄膜の装着条件による音響透過性の差異を確認するために, 実験と解析を行った。

2. 実験方法

2.1 キャビティによる実験 ハンズフリー携帯端末のマイクロホン実装部を参考にしてモデルを作成した。作成したモデルの形状寸法を図 1 に示す。ここでは実形状に近似したキャビティを作成し, 装着位置による音響透過性能を評価した。

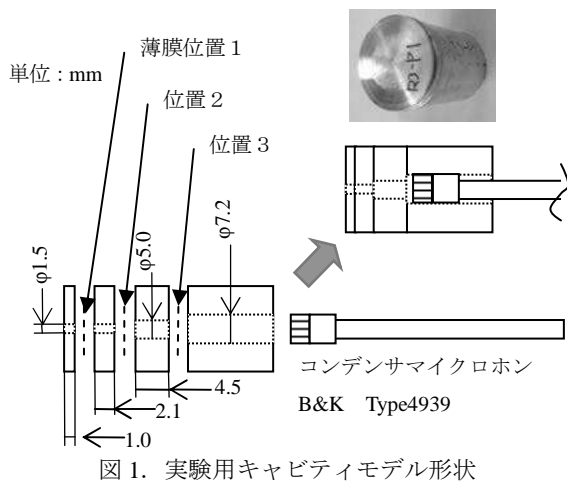


図 1. 実験用キャビティモデル形状

表 1 に示す供試フィルムを, 薄膜位置 1 ~ 3 に順次挟み込み, キャビティ本体と供試フィルムはワックスを介して密着させた。

表 1. 供試フィルムの特性

供試体	素材	膜厚(μm)	体積密度(kg/m ³)	流れ抵抗(Ns/m ⁴)
A	NF-PU	110	389.8	1.5×10 ⁶
B	NF-PI	50	251.4	1.1×10 ⁶
C	PTFE	50	443.6	1.0×10 ⁸

NF-PU : ナノファイバー(ポリウレタン)

NF-PI : ナノファイバー(ポリイミド)

(1) キャビティの音響伝搬特性測定 薄膜を装着しない状態のキャビティ中心軸上で, 前方 50 cm の位置に音源スピーカを配置し, 100 Hz ~ 20 kHz, 74 dB 一定の 1/24 オクターブの純音を放射し, キャビティに装着したマイクロホンにより, 周波数応答特性を測定した。

(2) 挿入損失測定 (1) と同様の配置でスピーカよりピンクノイズを放射し, マイクロホン出力の 1/3 オクターブバンドレベルを求めた。薄膜位置 1 ~ 3 の位置のレスポンスと薄膜を装着しない状態でのレスポンスのレベル差を挿入損失とした。

2.2 音響等価回路による解析⁽¹⁾

モデルの形状はヘルムホルツ共鳴器と考えられ, 図 2 の等価回路で模擬できる。マイクロホンのダイアフラムに生じる音圧は式 (1) で示され, 薄膜がない場合の共振周波数は式 (2) で求められる。

$$P_o = \frac{1/j\omega C_0}{j\omega M_0 + 1/j\omega C_0 + Z_f} P_i \dots \dots \dots (1)$$

$$f_0 = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{S}{Vl}} \dots \dots \dots (2)$$

ここで, c : 空気中の音速(m/s), S : 首部の断面積(m²), V : 空洞部の容積(m³), l : 首部の有効長さ(m)。

事業名 平成 25 年度 共同研究
*¹⁾ 光音技術グループ

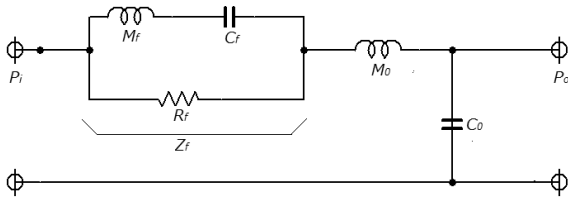


図 2. 音響等価回路

M_o : 首部の等価質量, C_o : 空洞部及びマイクロホンの等価容積,
 M_f : 薄膜の等価質量, C_f : 等価コンプライアンス, R_f : 流れ抵抗,
 Z_f : 薄膜の音響インピーダンス

3. 結果と考察

キャビティの薄膜を装着しない条件の周波数応答特性の計算値と実測値を図 3 に示す。実測での共振周波数は約 2 kHz であった。実測では、マイクロホンのグリッドが位置 3 の面に接触しないように配置した。解析では、位置 3 とマイクロホンダイアフラムの距離を 5 mm として音響等価回路による計算した結果、低中域の周波数応答が実測とほぼ一致した。

供試体 B を各位置に装着したときの挿入損失の実測値、および音響等価回路による計算値を図 4 に示す。計算値と実測値は同様の傾向を示しているが、挿入損失の絶対値に違いがみられる。この要因として、薄膜径が 1.5 mm と微小であることや、周辺拘束条件と薄膜の音響モデルとの乖離が影響していると推定される。周辺を拘束された薄膜の音響特性の理論解析は、高田が薄膜部分を板として解析し、最小で直径 5 mm まで検討しているが^{(2),(3)}、さらに微小な面積の場合には、より詳細な条件での理論解析が必要と考える。位置 1 および 2 の挿入損失が薄膜を装着しない場合の共振周波数で急激に増加していることがわかる。一方、位置 3 では共振周波数で最大値 7 dB で、他の周波数域は 5 dB 以下であった。位置 1 および 2 では、共振周波数で首部の粒子速度が最大となるため、ここに音響抵抗を付加することにより、挿入損失が増加したといえる。

挿入損失が最小の位置 3 での供試体による挿入損失の差異を比較した (図 5 参照)。供試体 B, C に比して供試体 A の挿入損失が大きくなっている。要因として供試体 A は同じナノファイバーの供試体 B に比して面密度が大きいと考えられる。

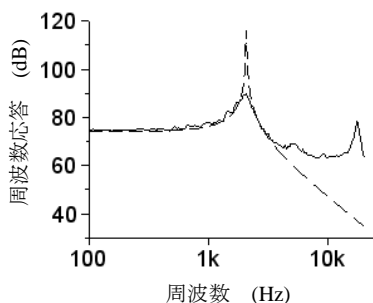


図 3. 周波数応答特性(実線:実測, 破線:計算)

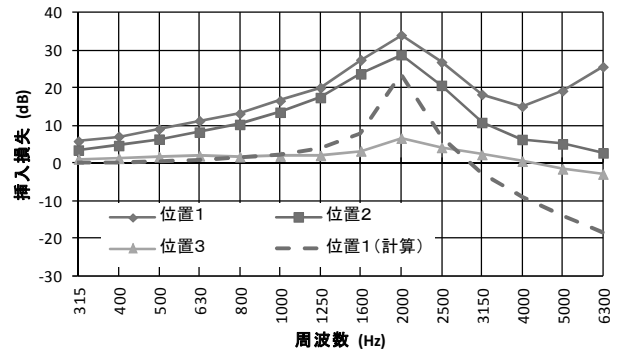


図 4. 挿入損失 (挿入位置による差異)

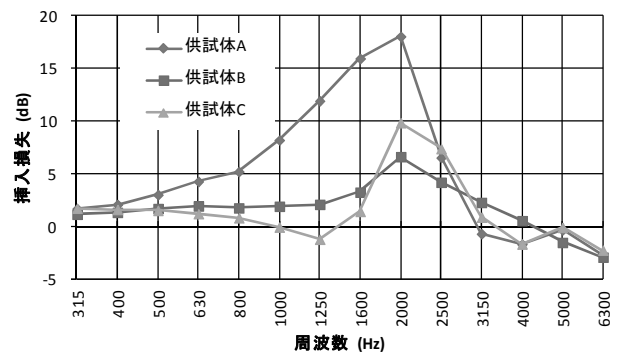


図 5. 挿入損失 (供試体による差異, 位置 3)

4. まとめ

携帯端末機器等の音響機器の防水保護膜に使用する耐水通気薄膜の音響特性について検討した。

防水保護膜の装着位置によっては、音響伝搬特性が急激に悪化することが確認された。また、音響等価回路による解析が微小空間における音響伝搬の予測に寄与できる事が示唆された。

薄膜自体の音響透過損失は小さいが、装着条件によっては音響伝搬を悪化させる。これを防止するには、防水保護フィルムの装着位置、方法等をはじめとして、音響実装部の形状、音響機器の実装条件を十分考慮することが必要である。

(平成 28 年 6 月 30 日受付, 平成 28 年 7 月 22 日再受付)

文 献

- (1) 西巻正郎: 「電気音響振動学」, コロナ社, pp.72-93(1961)
- (2) 高田省一: 「音響透過性円形フィルムの解析」, 日本音響学会誌, 53 巻, 6 号, pp. 448-449 (1997-6)
- (3) 伊藤毅: 「音響工学原論(上巻)」, コロナ社, p.152(1955)

ノート

メカニカルシール用多結晶ダイヤモンド膜の成長速度と摩擦摩耗特性

長坂 浩志*¹⁾ 中村 勲*²⁾

Growth rate and tribological properties of polycrystalline diamond films for mechanical seal

Hiroshi Nagasaka*¹⁾, Isao Nakamura*²⁾

キーワード: 熱フィラメント化学気相成長法, 多結晶ダイヤモンド, 摩擦摩耗特性

Keywords: Hot-Filament Chemical Vapor Deposition, Polycrystalline Diamond, Tribological properties

1. はじめに

メカニカルシールとは, ポンプや攪拌機など, 様々な機械の回転部分からの流体漏れを防止する機器であり, 石油化学, 医療, 食品, 半導体, エネルギー関連分野などで利用されている。シール搭載部の断面を図 1 に示す。メカニカルシールは, 通常の運転時に, プロセス流体膜を形成して混合潤滑となる端面シールの構造になっているが, 始動および停止時に, 固体間の滑り接触が起こるため, 摩擦係数が低く, かつ耐摩耗性に優れた材料が要求される。回転シールリングの従来材料として, 耐摩耗性に優れた炭化ケイ素 (以下 SiC と略す) などの焼結材料が利用されてきた。SiC 材料は, ウェットの特殊な環境 (酸性液体, アルカリ液体, 超純水⁽¹⁾) などで使用した場合, SiO₂ の発生により短期間に異常摩耗が進展し, 漏洩に至ると考えられる。

本研究では, ユーザーの要望である長寿命化, 高信頼性に対応することを目的に, 多結晶ダイヤモンド (Polycrystalline Diamond, 以下 PCD と略す) の耐摩耗性と低摩擦性⁽²⁾に着目し, シール部材に適した PCD 膜メカニカルシール⁽³⁾を開発した。本稿では, その概要を紹介する。

2. 熱フィラメント CVD 法による高速成膜技術

化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition, 以下 CVD と略す) 法は, 大気圧以下の圧力で原料ガス (通常, メタンなどの炭化水素と水素) を熱またはプラズマによって分解し, 生成した成長種が基板表面で化学反応して PCD 膜を成長させる方法⁽⁴⁾である。代表的な手法として, 熱フィラメント CVD (Hot-Filament CVD, 以下 HF-CVD と略す) 法とマイクロ波プラズマ CVD 法が挙げられる。マイクロ波プラズマ法は, 他の手法に比べて高品質のダイヤモンド合成が可能であるが, 均一プラズマ形成技術の難しさから, 大型部品, 量産化を対象とした大面積化処理には不向きである。一方, HF-CVD 法は, 処理面積の制約がないといった利点があるが, 成膜速度は 0.5 μm/h 以下であり, 処理コスト高となる課題がある。

CVD 法によるダイヤモンド成長機構は, まだ明確に解明されていない。Harris らは, HF-CVD 法を用いた実験で, ダイヤモンド成膜速度が炭化水素ラジカル濃度に依存していることを報告している⁽⁵⁾。最近, Lommatzsch らは, 半導体レーザを使ったキャビティリングダウン吸収分光法 (CRDS: Cavity Ring Down Spectroscopy) を用いて, HF-CVD 装置のチャンパー内の炭化水素ラジカルの活性種の in-situ 測定結果を報告している⁽⁶⁾。フィラメントからの距離に応じた炭化水素ラジカル生成密度を測定した結果, PCD 膜を効率よく生成するには, 基板とフィラメント間の距離が極めて重要であることを示している。ダイヤモンド成長速度を高めるためには, 基板表面にフィラメントをできるだけ近づけ, 熱フィラメント近傍で発生する炭化水素ラジカルを基板表面に多く導くことが重要である。さらに, 加熱された複数のフィラメント線が均一の張力で張られている必要となる。

PCD 成膜速度および膜厚分布の均一性に及ぼすフィラメント線/基板間距離の影響を調べることを目的として, 複数のフィラメント線の張架治具, 基板ホルダー上下機構および基板回転機構を有する有効処理径 φ100 mm の HF-CVD 装置を試作した。基板ホルダー上下機構を導入することで,

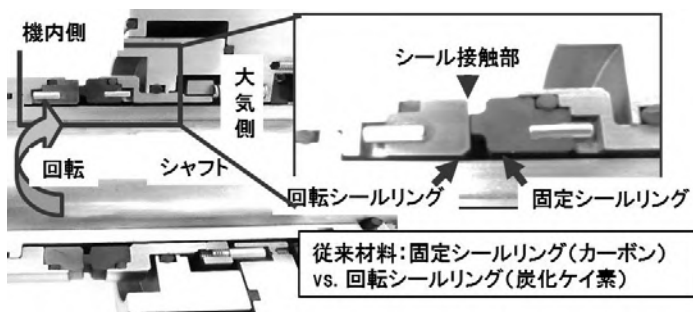


図 1. メカニカルシール搭載部の断面

事業名 平成 22 年度 基盤研究

*¹⁾ 表面・化学技術グループ*²⁾ 機械技術グループ

フィラメント線/基板間距離を 0.01 mm 精度で任意の調整を可能とした。基板には、常圧焼結 SiC を用いた。

PCD 成長速度に及ぼすフィラメント/基板間距離の影響を調べた。基板間距離が小さくなるに従い、PCD 成長速度が増大することが認められた。基板間距離が 5 mm で、PCD 成膜速度が 5 $\mu\text{m/hr}$ 以上となった。フィラメント線と基板間距離を調整することによって、ダイヤモンドの成長速度を制御できることがわかった。また、基板回転機構を設けてサンプルリングを回転させると、膜厚の均一性が $\pm 20\%$ から $\pm 10\%$ に向上することが確認された。PCD 膜の表面を SEM 観察した結果を図 2 に示す。得られた PCD 膜は、X 線回折測定から (111) 面に優先配向していることが確認された。

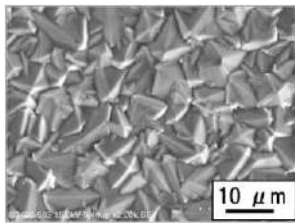


図 2. PCD 膜表面の SEM 像

3. 水中における摩擦摩耗特性

試作したポンプ用メカニカルシールの外観および試験部概略図を図 3 に示す。シール面は、高精度の加工技術が要求されるので、PCD 膜は、仕上げ面(平面度:1 μm 以下、表面粗さ:0.1 μm 以下)まで研磨加工を行った。なお、従来材料には、常圧焼結 SiC (回転リング) とカーボン (固定リング) を使用した。リング形状および仕上げ面は開発材料と同一とした。ポンプ用メカニカルシール試験装置を用いて、リング形状の試験片同士を一定のすべり速度 (13.3 m/s)、密封圧力の下で互いに摺動させた摩擦摩耗試験を行った。

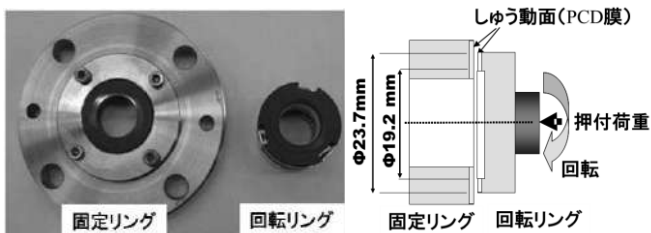


図 3. すべり面に PCD 膜を形成したポンプ用メカニカルシールの外観および試験部概略図

水道水中 (室温) における従来材料と開発材料の摩擦特性を図 4 に示す。0.2 MPa から開始し、0.2 MPa ずつ段階的に最大 5.0 MPa まで増加させ、トルクが急激に上昇するか、あるいは基準値の漏れ量 (1 ml/20 min) を超えた場合を限界密封圧力とした。従来材料の場合、密封圧力 2.6 MPa までトルクが安定した摩擦特性を示したが、密封圧力 2.8 MPa になると、トルクが急激に上昇しており、限界密封圧力となった。一方、開発材料の PCD 膜の場合、密封圧力が試験機の限界である 5.0 MPa になっても安定した摩擦係数を示し、漏

れ量も基準値以下であることから、限界密封圧力は 5.0 MPa 以上であることが判明した。

摩擦摩耗試験後、従来材料および開発材料の摺動面を観察した結果、従来材料の摺動面に、数 μm 以上の凹状の溝が観察された。一方、PCD の開発材料では、わずかな摺動痕が認められるが、摩耗損傷が極く軽微であった。これらの結果から、PCD 膜は、従来材料と比較すると、優れた摩擦摩耗特性を示すことが確認された。

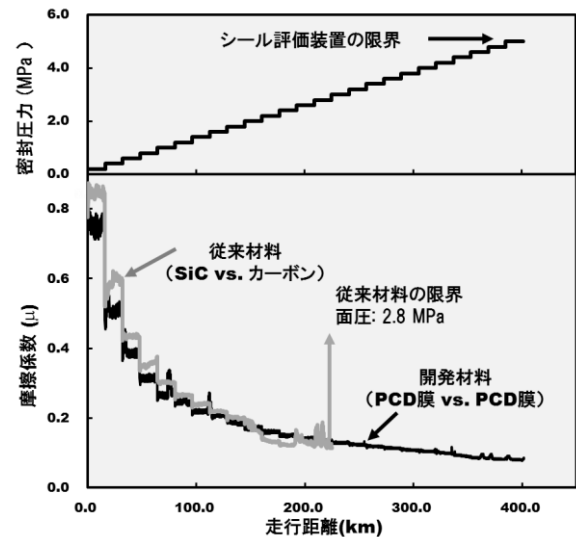


図 4. 水中における PCD 膜の摩擦摩耗特性

4. まとめ

開発された PCD 被覆メカニカルシールは、従来材料と比較して高い耐摩耗性を得ることができた。現在、高温高压用回転機械への応用を目指した本メカニカルシールの各種試験および耐久試験を実施中である。

本研究の成果は、回転機械および流体機械等への幅広い応用展開が期待できると考える。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 7 月 25 日再受付)

文 献

- (1) 杉山憲一:「超純水潤滑すべり軸受の開発」,エバラ時報, 245, pp.3-7(2014)
- (2) B. Bhushan, V. V. Subramaniam, A. Malshe, B. K. Gupta, and J. Ruan: "Tribological properties of polished diamond s films", J. Appl. Phys. 74, pp. 4174 (1993)
- (3) 長坂浩志, 森穰:「回転機械用メカニカルシールへの応用を目的としたCVD多結晶ダイヤモンド成膜技術の開発」, NEW DIAMOND, Vol.32, No.1, pp.21-24(2016)
- (4) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setake: "Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane", Jpn. J. Appl. Phys. 21, L183 (1982)
- (5) S.J. Harris, A.M. Weiner, T.A. Perry: "Measurement of stable species present during filament - assisted diamond growth", Appl. Phys. Lett. 53, 1605 (1988)
- (6) U. Lommatzsch, E.H. Wahl, T.G. Owano, C.H. Kruger, and R.N. Zare: "Cavity ring-down spectroscopy of CH and CD radicals in a diamond thin film chemical vapor deposition reactor", Chem. Phys. Lett.320, 339 (2000)

ノート

亜鉛めっき用クロムフリー化成皮膜形成に関する検討

浦崎 香織里*¹⁾ 土井 正*¹⁾ 桑原 聡士*¹⁾ 寺西 義一*¹⁾ 竹村 昌太*¹⁾

Study regarding the formation of a chrome free conversion coating on zinc plating

Kaori Urasaki*¹⁾, Tadashi Doi*¹⁾, Satoshi Kuwahara*¹⁾, Yoshikazu Teranishi*¹⁾, Shota Takemura*¹⁾

キーワード: クロムフリー, 亜鉛めっき, 化成皮膜, 耐食性

Keywords: Chrome free, Zinc plating, Conversion coating, Corrosion resistance

1. はじめに

クロメート皮膜は亜鉛めっきに耐食性や装飾性を付与するものとして広く用いられていたが, 6 価クロムが RoHS 規制などの一連の有害物質規制の対象となったため, 代替技術の開発が求められている。現在は, 毒性の少ない 3 価クロム系化成皮膜が実用化されているものの, 共存物質によっては皮膜中や排水中の Cr^{3+} が酸化されて Cr^{6+} を生じることが懸念される。そのため, 産業界からはクロムフリー化成処理技術の開発が強く要望されている。

筆者らは, 先行研究により, クロム代替金属としてバナジウムを用いた耐食性化成皮膜の形成に成功している¹⁾。しかしながら, その耐食性は 6 価クロメート皮膜や 3 価クロム系化成皮膜には及んでいない。これまでに明らかになっていない点はバナジウム系化成皮膜の構造および形成メカニズムであり, これらが解明できれば耐食性を向上するための指針が得られると考えられる。本研究では, 先行研究で実施していないバナジウム系化成皮膜の構造および形成メカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 亜鉛めっきおよび化成処理 25(W)×50(H)×0.1(D) mm の冷間圧延鋼板をジンケート浴による電気亜鉛めっきを 8 μm 施したものを試験片として用いた。実験に用いた化成処理液の組成を表 1 に示す。3 価クロム系化成処理液は文献²⁾を参考に市販の試薬を用いて作製し, pH2.0 になるよう調製した。また, バナジウム系化成処理液の組成は, 先行研究で耐食性が認められた組成¹⁾で作製し, pH は 3 価クロム系と同様に 2.0 に調製した。化成処理は, 60°C に加熱した各化成処理液中に亜鉛めっき鋼板を 1 分間浸漬および乾燥により行い, 各化成皮膜を形成した。

表 1. 化成処理液組成

	組成(mol/l)	
	バナジウム系	3 価クロム系
NaVO_3	0.016	-
CrCl_3	-	0.316
NaNO_3	1.117	1.117
マロン酸	0.077	0.300
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	-	0.016

2.2 評価方法 集束イオンビーム加工観察装置 (FIB-SEM, 日立ハイテクノロジーズ(株)製, Xvision200TB) を用いて, 各化成皮膜の断面観察を行った。また, 走査型 X 線光電子分光分析装置 (XPS, アルバックファイ(株)製, PHI Quantera II) により, 各化成皮膜の深さ方向分析を行った。あらかじめ膜厚がわかっている SiO_2 により算出したスパッタレート (8.8 nm/min) を用いて, SiO_2 換算により各化成皮膜の膜厚を算出した。

3. 結果と考察

3.1 化成皮膜の断面観察 FIB-SEM で断面観察したバナジウム系化成皮膜および 3 価クロム系化成皮膜の SEM 画像を図 1 に示す。図の矢印で示した部分がそれぞれの化成皮膜であり, 亜鉛めっき上に化成皮膜の形成が確認できた。

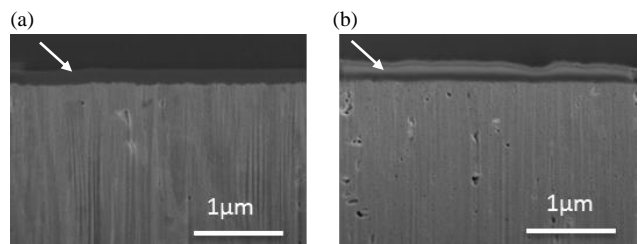


図 1. FIB-SEM による断面観察

(a) バナジウム系化成皮膜 (b) 3 価クロム系化成皮膜

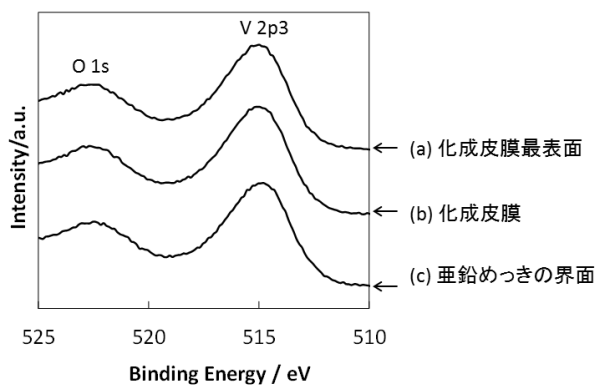


図2. バナジウムのXPS スペクトル

3.2 バナジウム系化成皮膜の形成メカニズム XPSによる深さ方向分析により得られたバナジウムのスペクトルを図2に示す。(a) 化成皮膜最表面, (b) 化成皮膜, (c) 亜鉛めっきとの界面の各点におけるスペクトルを, スパッタリングに用いたアルゴンに帰属されるピークを基準としてそれぞれシフトした。ここで, 結合エネルギー515 eV 付近のV2p3に帰属されるピークはバナジウムの価数によってシフトすることが知られており, 五酸化バナジウム: V₂O₅では517.6 eV, 四酸化バナジウム: V₂O₄では516.3 eV, 三酸化バナジウム: V₂O₃では515.7 eVである³⁾。バナジウム系化成皮膜のスペクトルのうち, バナジウムに帰属されるピークは(a), (b), (c)のいずれも515.7 eV 付近に存在しており, ピークの波形分離を行ったところ, 三酸化バナジウム: V₂O₃を主体とするバナジウムの酸化物であることが確認された。この結果から推察したバナジウム系化成皮膜の形成メカニズムを下記に示す。

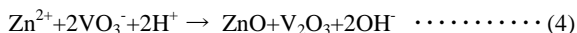
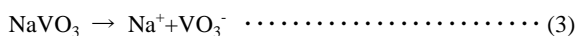
金属溶解反応 (アノード反応)



還元反応 (カソード反応)



皮膜生成反応



まず, (1) に示すように酸性溶液に浸漬された亜鉛が処理液中に溶出し, めっき表面近傍のpH値が上昇する。ここで, (3) に示すように, NaVO₃は化成処理液中でNa⁺とVO₃⁻として存在しており, このVO₃⁻が亜鉛めっき表面から溶出したZn²⁺と反応して, (4) のようにV₂O₃が析出すると推察した。

3.3 化成皮膜構造

各化成皮膜のXPSによる深さ方向分析結果を図3および図4に示す。亜鉛とバナジウムまたはクロムとの交点を亜鉛めっきとの界面とし, SiO₂換算で算出した各化成皮膜の膜厚は, バナジウム系: 200 nm, 3価クロム系: 140 nmであり, 同程度の膜厚で形成されていることがわかった。ここで, バナジウム系(図3)はバナジウムと亜鉛の共存領域が界面近傍に限定されているのに対

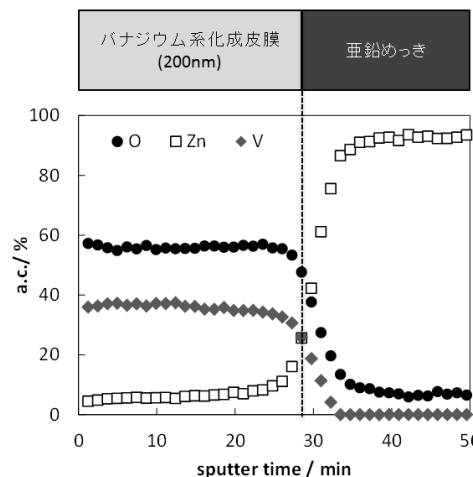


図3. バナジウム系化成皮膜のXPSによる深さ方向元素分析

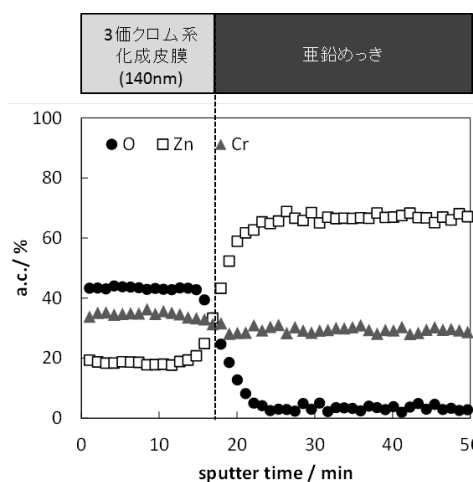


図4. 3価クロム系化成皮膜のXPSによる深さ方向元素分析

し, 3価クロム系(図4)はクロムと亜鉛がめっきおよび化成皮膜の両領域に幅広く共存することから, 構造の違いを認めた。今後は亜鉛めっきとの界面に着目し, 化成処理液成分と亜鉛の溶解反応の関係を明らかにすることで, バナジウム系化成皮膜の耐食性向上について検討する。

4. まとめ

耐食性を有するバナジウム系化成皮膜の構造解析を行った結果, V₂O₃を主体とする皮膜であることを確認し, 皮膜形成メカニズムを推察した。また, バナジウム系と3価クロム系の界面構造が大きく異なることがわかった。

(平成28年7月4日受付, 平成28年7月25日再受付)

文 献

(1) 浦崎香織里, 土井正, 山崎章弘:「クロムフリー化成処理液及び化成処理方法」, 特開2015-48513 (2015)
 (2) 電気鍍金研究会編:「環境調和型めっき技術」, pp.136-140 (2006)
 (3) John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data, Physical Electronics (1995)

ノート

セルロースナノファイバーとセルロース誘導体による酸性紙の強化

村井 まどか*¹⁾ 木下 稔夫*²⁾ 青木 繁夫*³⁾

Reinforcement of acid paper with cellulose nanofibers and cellulose derivatives

Madoka Murai*¹⁾, Toshio Kinoshita*²⁾, Shigeo Aoki*³⁾

キーワード: 酸性紙, セルロースナノファイバー, 強化処理

Keywords: Acid paper, Cellulose nanofiber, Reinforcement

1. はじめに

19世紀半ば以降に発行された書籍が茶色に変色し、ぼろぼろに崩れていく「酸性紙問題」は、世界各地の図書館や公文書館で深刻な問題として認識されている。インキのじみ止めとして、製紙工程で添加された硫酸ばん土（主成分は硫酸アルミニウム）が原因で酸性度が低くなり、紙の劣化が進行する⁽¹⁾⁽²⁾。紙の保存のために、一般的には劣化抑制処理と強化処理が行われている。劣化抑制処理としては、アルカリ性物質を紙に定着させるブックキーパ法やドライ・アンモニア・酸化エチレン法などが開発されており、劣化速度を遅くして紙の寿命を延ばすことが可能となった⁽¹⁾。一方、脆弱な酸性紙に対して強度を付与する強化処理に関しても様々な検討が行われているが、実用的な方法が見出されたわけではない。本研究では、透明性と強度が高いセルロースナノファイバーに着目し、酸性紙にコーティングすることによって、酸性紙を強化する効果を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料 1899年にパリで刊行された書籍の自然劣化した酸性紙を供試した。“LesContemporains, etudes et portraits litteraires”の書籍を用い、(株)プリザーベーション・テクノロジー・ジャパンから提供を受けた。強化処理には以下の材料を選定し、セルロースナノファイバーと紙の接着などに使用されているセルロース誘導体3種類を用いた。

- (1) セルロースナノファイバー (CNF, 長繊維工業材料用 BiNFi-s セルロース WMa-10002, (株)スギノマシン) の 0.4w/v(%)水分散液
- (2) ハイドロプロキシセルロース (HPC, 商品名クルーセル G) の 0.5w/v(%)水分散液
- (3) カルボキシメチルセルロースナノファイバー (CMC, BiNFi-sCMC TMa-10002, (株)スギノマシン) の 0.5w/v(%)

水分散液

(4) メチルセルロース (MC) の 0.5w/v(%)水分散液

強化処理の仕様を表1に示す。それぞれの強化材料を単体で処理した場合とセルロースナノファイバーとセルロース誘導体を併用した場合の相乗効果について検討した。書籍から切り離した酸性紙に強化材料を刷毛で均一に塗布した後、常温で乾燥した。複数回塗布する場合は、乾燥させた後に次の塗布を行った。

表 1. 強化処理の仕様

試料	仕様
blank	未処理
CNF	0.4w/v(%)CNF 水分散液両面 2 回塗布
HPC	0.5w/v(%)HPC 水分散液両面 1 回塗布
CNF+HPC	0.4w/v(%)CNF 水分散液両面 2 回塗布後 0.5w/v(%)HPC 水分散液両面 1 回塗布
CMC	0.5w/v(%)CMC 水分散液両面 1 回塗布
CNF+CMC	0.4w/v(%)CNF 水分散液両面 2 回塗布後 0.5w/v(%)CMC 両面 1 回塗布
MC	0.5w/v(%)MC 水分散液両面を 1 回塗布
CNF+MC	0.4w/v(%)CNF 水分散液両面 2 回塗布後 0.5w/v(%)MC 水分散液両面 1 回を塗布

2.2 強度試験 試験片の比引張強さを評価した。強化処理後の酸性紙の長期保存が可能かを確認するために、加速劣化試験後の比引張り強さも評価した。加速劣化試験は ISO 5630-5 に従って、ガラス管に幅 10 mm に切断した試験片を入れ密封した状態で、恒温槽で 100°C±2°C の処理を 10 日間行った。引張試験は試験片をスパン 60 mm, クロスヘッド速度 10 mm/min で行った。引張試験にはオートグラフ (AG-10TD, 島津製作所) を用いた。

3. 結果

図1に厚さ測定の結果を示す。強化処理後も本を閉じるためには、処理後に厚くならないことが望ましい。Dunnettの多重比較検定より、CNF, HPC, CNF+HPC, CMCの強化材料を塗布した試料は、blankと比較して厚くなる傾向が、有

事業名 平成 26 年度 共同研究

*1) 表面・化学技術グループ

*2) 技術開発支援部

*3) (独) 東京文化財研究所名誉研究員

意水準 5%で認められた。中でも CNF+HPC が最も厚く、blank に比べ 10 μm 以上増加した。

図 2 に比引張強さの結果を示す。Tukey-Kramer の多重比較検定を用いて加速劣化試験前の試料の比引張り強さを比較した。CNF+MC 以外は blank に比べ引張強さが大きく増加し、処理の効果が認められた。CNF 単体と MC 単体の塗布はいずれも補強効果が認められたが、CNF+MC では blank の比引張強さと変わらず補強効果が認められなかった。CNF と MC は相性が悪かったため、強度が増加しなかったと推測される。CNF+MC 以外の強化材料の間では有意な差は認められず、また、単体の場合と併用した場合の間にも有意な関係はなく、セルロースナノファイバーとセルロース誘導体の併用による相乗効果は認められなかった。

加速劣化試験前後の比引張り強さを t 検定により比較した。劣化試験後の blank の比引張強さは加速劣化試験前の試験片に比べ低下したが、他の強化した材料では HPC を除いて、加速劣化試験前後で有意な差は認められなかった。このことから、HPC を除いて、今回検討した強化材料には、初期の強度を増加させるだけでなく、劣化による強度低下の進行を遅らせる効果があると示唆される。

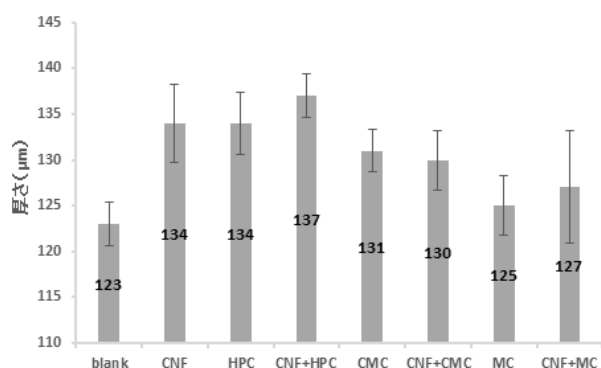


図 1. 酸性紙および強化処理後の酸性紙の厚さ

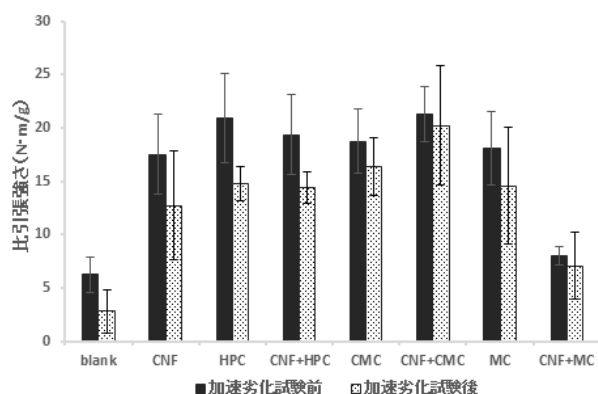
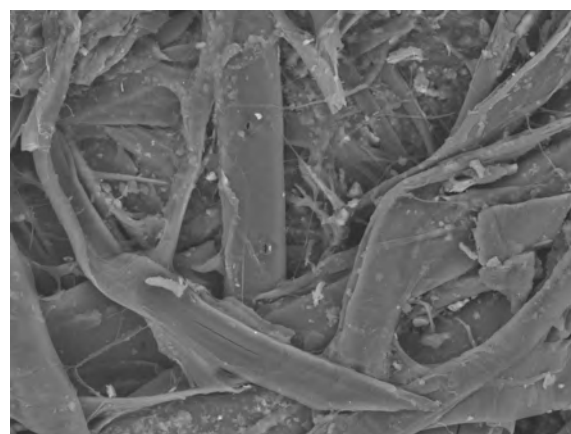
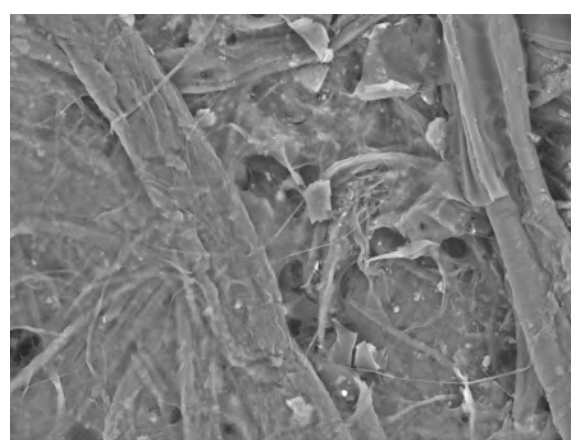


図 2. 酸性紙および強化処理後の比引張強さ

図 3 に blank である酸性紙と CNF を塗布した表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。CNF の処理により、パルプ繊維の間に CNF が充填していることが見てとれた。このパルプ



(a) blank



(b) CNF

図 3. 試料表面の電子顕微鏡写真

繊維間の充填により、blank よりも引張強さが大きくなったと推察される。

4. まとめ

本研究は、脆弱した酸性紙を強化することを目的に行った。セルロースナノファイバーとセルロース誘導体を単体あるいは併用して塗布することにより、酸性紙の補強効果があることを見出した。また、補強効果だけでなく、劣化による強度低下の進行を遅らせる効果もあることがわかった。

今回の試験結果から、セルロースナノファイバー単体の処理だけでも脆弱した酸性紙を強化する効果が十分に得られると考えられる。今後はさらに効果的な処理方法を見出すために、セルロースナノファイバーの種類や塗布方法、乾燥方法を検討し、耐折性なども評価する予定である。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 7 月 29 日再受付)

文 献

- (1) 岡山隆之:「酸性紙の劣化と劣化抑制処理」, 繊維と工業, Vol.53, No.12, pp.407-411 (1997)
- (2) 国立国会図書館収集書誌部:「平成 21 年度国立国会図書館における大量脱酸性化処理に関する試行結果報告」(2009)

ノート

担子菌およびイオン液体を併用した高効率セルロース抽出法の開発

濱野 智子^{*1)} 飯田 孝彦^{*1)} 小沼 ルミ^{*1)} 瓦田 研介^{*2)}

Development of high-efficiency cellulose extraction methods using basidiomycetes and ionic liquid

Tomoko Hamano^{*1)}, Takahiko Iida^{*1)}, Rumi Konuma^{*1)}, Kensuke Kawarada^{*2)}

キーワード: セルロース, 白色腐朽菌, イオン液体, バイオエタノール

Keywords: Cellulose, White-rot fungus, Ionic liquid, Bioethanol

1. はじめに

東日本大震災による深刻な原子力発電所事故を受けてエネルギー政策の転換が求められ, 再生可能エネルギーや未利用資源の有効利用に対する期待が高まっている。木材などに含有されるセルロースの賦存量は多く, 原料が食料と競合しないため第二世代のバイオエタノール原料として注目されている。ところが木材などのリグノセルロース中のセルロースは強固な結晶構造を有しており, さらにセルロースが化学的に安定なリグニンに覆われているため, そのままではエタノールへの糖化効率が悪く, 適切な糖化前処理技術の開発が求められている。近年ではイオン液体を用いた新しい糖化前処理技術も検討されているが, リグニンがイオン液体処理の障壁となっており, 効率的なセルロースの抽出が課題となっている⁽¹⁾。そこで本研究では担子菌(白色腐朽菌)がもつリグニンの分解能を利用し, 再生セルロース抽出の高効率化を検討した。

2. 実験方法

2.1 白色腐朽菌の選定 供試菌をリグニンを含む液体培地中で培養し, リグニンの分解能力を比較した。供試菌には白色腐朽菌のカワラタケ, ナメコ, エノキタケ, ブナシメジおよびヒラタケの 5 菌種を用いた。供試菌は分譲機関から入手後, ポテトデキストロース寒天 (PDA) 培地上で培養したのち, 滅菌した内径 5 mm の管を用いて直径 5 mm のディスク打ち抜き, リグニンを含む液体培地に接種し, 26°C, 100 rpm で 3 週間振とう培養した。液体培地の組成を表 1 に示す。培養終了後, 液体培地をろ過し, 分光光度計を用いてろ液の紫外吸収スペクトルを測定し, リグニンに由来する吸収ピークの強度からリグニン分解能力の比較を行った。

事業名 平成 24 年度 基盤研究

*1) 環境技術グループ

*2) ロボット事業推進部

2.2 木材の腐朽処理 ブナ材を, JIS Z 2101:2009 を参考にして, 供試菌を用いて腐朽処理を行った。試験片の形状は, 20 mm(T)×20 mm(R)×10 mm(L) (二方桁木取り) とした。供試培地には PDA 培地を用いた。PDA 培地に供試菌を一白金耳接種し, 2 週間培養し菌糸が十分に生育したことを確認後, 試験片を培地上に置き, 26±2°C, 80%RH 以上の条件で所定の期間腐朽処理を行った。腐朽処理後, ブナ材に付着した菌糸を取り除き, 60°C で恒量になるまで乾燥し, (1) 式により質量減少率を求めた。

$$\text{質量減少率 (\%)} = \frac{\text{腐朽前の質量} - \text{腐朽後の質量}}{\text{腐朽前の質量}} \times 100 \dots (1)$$

2.3 イオン液体によるセルロース抽出 腐朽処理を行ったブナ材および無腐朽のブナ材をそれぞれ粉碎し, イオン液体によるセルロース抽出を行った。セルロースの抽出には 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド ([C4mim][Cl]), 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド ([C2mim][Cl]), 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート ([C2mim][OAc]) および 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムホスホネート ([C2mim][PO₄]) の 4 種類のイオン液体を用いた。イオン液体をガラス容器に 5 g 量りとり, 120°C のオイルバスの中で 15 分加熱し, イオン液体を溶解させた。次に粉碎した試料 0.25 g をイオン液体中で, 120°C, 3 時間, 加熱攪拌を行い, イオン液体中にセルロースを溶解させた。その後, 残渣をろ過し, ろ液に過剰量の純水を加えセルロースを遊離させた。得られた再生セルロースをガラスろ紙を用いてろ過し, ジメチルスルホキシド (DMSO), アセトンおよび純水で洗浄し, 105°C で恒量になるまで乾燥させた後, 質量を測定し, 木粉に対する再生セルロースの収率を (2) 式により求めた。

$$\text{再生セルロース収率 (\%)} = \frac{\text{再生セルロースの質量}}{\text{用いた木粉の質量}} \times 100 \dots (2)$$

表1. リグニン分解用液体培地の組成

成分	濃度[g/l]
ポテトデキストロースブロス	24
マンガン	0.0241
ポリペプトン	1
リグニン	2

3. 結果と考察

供試菌 5 菌種（カワラタケ、エノキタケ、ナメコ、ヒラタケ、ブナシメジ）を用いた、リグニン含有液体培地培養後の吸光度を測定した結果を表 2 に示す。リグニンに由来する 205 nm および 280 nm の吸収ピークはカワラタケが最も低く、リグニン分解能力はカワラタケが最大と考えられた。

表2. リグニン含有液体培地の吸光度の比較

白色腐朽種	吸光度 (205 nm)	吸光度 (280 nm)
カワラタケ	0.84	0.31
エノキタケ	1.61	0.43
ナメコ	1.21	0.43
ヒラタケ	1.96	0.48
ブナシメジ	1.84	0.48
菌接種なし	1.96	0.48

さらに、供試菌 5 菌種の木材腐朽能力を調べた結果を図 1 に示す。カワラタケは他の 4 菌種に比べて質量減少率が最も大きく、木材の腐朽能力が高いことがわかった。またその他の菌種においては、ナメコとヒラタケがカワラタケに次いで質量減少率が大きかった。

以上の結果からイオン液体を用いたセルロース抽出の前処理にはカワラタケを用いた。

カワラタケにより 60 日間腐朽処理を行ったブナ材を用い

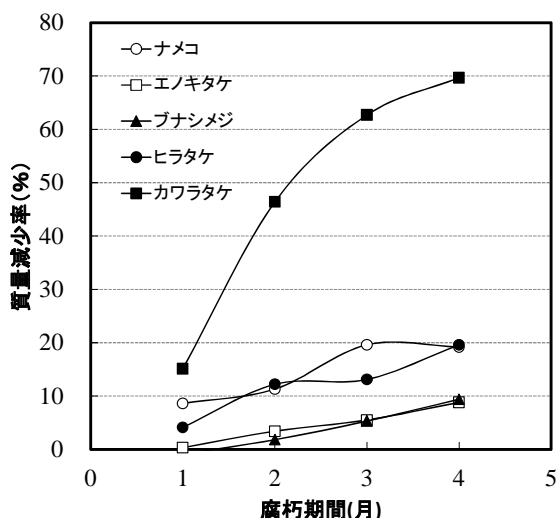


図1. 白色腐朽菌 5 菌種の質量減少率の経月変化

て、4 種類のイオン液体によるセルロース抽出を行った。イオン液体[C4mim][Cl], [C2mim][Cl]および[C2mim][OAc]で抽出した再生セルロースの収率を図 2 に示す。ただしイオン液体[C2mim][PO₄]を用いた場合はセルロースの回収ができなかった。再生セルロースの収率は[C2mim][OAc]を用いた場合が最大となった。イオン液体[C4mim][Cl], [C2mim][Cl]および[C2mim][OAc]のいずれにおいてもカワラタケで腐朽処理を行ったブナ材は無処理に比べ再生セルロースの収率が高くなった。このことよりカワラタケによる前処理はイオン液体を用いたセルロース抽出の高効率化に有効であることがわかった。

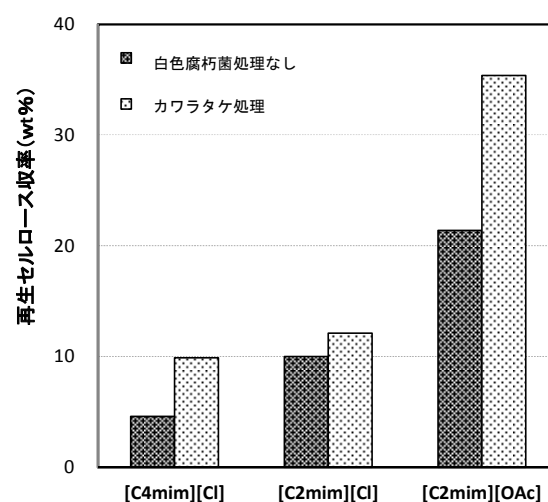


図2. カワラタケ腐朽処理と再生セルロース収率

4. まとめ

リグニン分解能力を持つ白色腐朽菌およびイオン液体を併用し、高効率なセルロース抽出方法を開発した。5 種類の白色腐朽菌についてリグニン分解能力を比較したところ、カワラタケのリグニン分解能力が高くイオン液体を用いたセルロース抽出の前処理に適することがわかった。さらにカワラタケで腐朽処理を行った木材をイオン液体を用いてセルロース抽出を行ったところ、[C4mim][Cl], [C2mim][Cl]および[C2mim][OAc]のいずれのイオン液体を用いた場合も、再生セルロースの収率が無処理の木材に比べ向上することが明らかになった。これらの結果からカワラタケによる前処理は、イオン液体を用いたセルロース抽出の高効率化に有効であることがわかった。

(平成 28 年 7 月 7 日受付, 平成 28 年 7 月 28 日再受付)

文 献

- (1) VO Huyen thanh, KIM Chang Soo, AHN Buoung Sung, LEE Hyunjoo: "Study on Dissolution and Regeneration of Poplar Wood in Imidazolium-Based Ionic Liquids", J Wood Chem Technol, Vol.31, No.2, pp.89-102 (2011)

ノート

バイオルミネッセンス法による腐朽木材中の担子菌の検出

飯田 孝彦*¹⁾ 小沼 ルミ*¹⁾ 浜野 智子*¹⁾ 田中 真美*¹⁾ 瓦田 研介*²⁾

Detection of basidiomycetes in decayed wood specimens using bioluminescence assay

Takahiko Iida*¹⁾, Rumi Konuma*¹⁾, Tomoko Hamano*¹⁾, Mami Tanaka*¹⁾, Kensuke Kawarada*¹⁾

キーワード: 木材腐朽, アデノシン三リン酸 (ATP), 質量減少率

Keywords: Wood decay, Adenosine triphosphate (ATP), Mass loss

1. はじめに

木造住宅は適切な維持管理により長い耐用年数を示す一方, 維持管理が不十分だと躯体の構成成分が天然高分子であることから, 担子菌などによる腐朽を受け短期間で強度低下を生じることがある。阪神淡路大震災後の被害調査結果から, 倒壊した木造住宅の多くに腐朽被害が確認された。国内の戸建住宅の 90%以上が木造構造物であることから, 倒壊リスク評価に有効な木材の腐朽診断技術の開発は, 都市直下型地震などの発生が懸念される中急務である。

腐朽診断は感覚的な手法による一次診断 (目視, 触診, 打診) および機器類を用いた二次診断 (ピロディン穿孔深度, 貫入抵抗測定など) がある。これらの既存診断技術は, 習得に長年の経験が必要とし, 節穴など木材の有する不均一構造から誤診も多い。また, 既存診断技術は, 強度低下が生じる腐朽段階まで進行しないと検知できないことが多く, 初期の腐朽検出が難しい。近年, 分子生物学的手法による腐朽菌検出の報告例^{(1)~(3)}があるが, 同法は遺伝子解析用機器と高度な操作技術を必要とするため, 簡易で迅速な診断技術としての利用は難しい。

一方, 腐朽菌が木材を腐朽する過程でアデノシン三リン酸 (ATP) を代謝する。ATP は木材細胞の生分解に伴う菌体増殖などの腐朽過程で, 代謝される高エネルギー物質である。そこで本研究では, バイオルミネッセンス法を用いて, 木材腐朽の進行に伴い腐朽菌が代謝する木材内部の ATP の相対発光量を測定し, 質量減少率測定法およびピロディン穿孔深度測定法と比較して, 腐朽診断技術としての利用可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 腐朽処理 JIS Z 2101⁻²⁰⁰⁹ 木材の試験方法 (耐朽性試験) を参考にして, 供試菌として担子菌オオウズラタケ (*Fomitopsis palustris* (Berk. et Curt.) Gilbn. & Ryv., FFPRI 0507) およびカワラタケ (*Trametes versicolor* (L.: Fr.) Pilat FFPRI

1030) を用いて, 26±2°C, 70%RH 以上の条件で腐朽操作を行った。

なお, 試験片は, スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 辺材の二方柱木取りとし, 試験片形状は, 質量減少率測定用には, 20 mm (T) × 20 mm (R) × 10 mm (L), ピロディン穿孔深度測定用には, 30 mm (T) × 30 mm (R) × 30 mm (L) のものを用いた。また, 培養基には, プラスチック製角型培養瓶 (柴田科学機器 (株) 製, 内容量約 500 ml) に, ポテトデキストロース寒天 (PDA) 培地を 100 ml 分注し高圧蒸気滅菌したものを用いた。1 培養基上に静置する試験片数は, 質量減少率測定用では 5 個, ピロディン穿孔深度測定用では 2 個とし, それぞれ同じ培養基を 4 組用意した。

2.2 質量減少率測定 腐朽操作中の培養基から, 1 週目, 3 週目, 6 週目, 8 週目および 10 週目まで, 1 培養基から試験片 1 個ずつ合計 4 個を取り出し, 試験片表面に付着した菌糸を丁寧に除去した。最初に, 試験片の中央部で均等に切断し, 切断面の中心部 5 mm × 5 mm を専用スワブ (クリーントレース™ 衛生モニタリング製品 ATP 測定用 UXL100) を用いて, 10 往復拭き取り, 直ちに, ルミノメーター (住友スリーエム (株) 製, ルミノメーター UNG3 型) を用いて相対発光量を測定した。次に, 切断後の試験片を合わせ秤量びんに入れ, JIS Z 2101⁻²⁰⁰⁹ 木材の試験方法 4. 含水率の測定方法を参考にして, 60°C で恒量になるまで乾燥し質量減少率を求めた。

2.3 ピロディン穿孔深度測定 腐朽操作中の培養基から, 2 週間ごとに 4 週目まで, 1 培養基から試験片 1 個ずつ合計 4 個を取り出し, 試験片表面に付着した菌糸を丁寧に除去した。取り出した試験片から 2 個を用いて, 2.2 と同様に質量減少率を求めた。次に, 質量減少率測定後の試験片について, ピロディン測定器 (プロセク社製, 型番 6J) を用いて, ピロディン穿孔深度を測定した。残りの試験片 2 個については, 2.2 と同様に中央部で切断し相対発光量を測定した。

事業名 平成 25 年度 基盤研究

*¹⁾ 環境技術グループ*²⁾ ロボット事業推進部

3. 結果と考察

オオウズラタケおよびカワラタケによるスギ辺材試験片の腐朽期間と試験片の質量減少率の関係を図 1 に示す。腐朽の進行にともないセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンなどの木材細胞構成成分の生分解が進むと考えられるが、オオウズラタケおよびカワラタケいずれの菌種も、腐朽開始後 1 週間までは試験片に質量減少が生じなかった。いずれの菌種も 3 週目以降は急速に木材の分解が進み、10 週目の質量減少率は、オオウズラタケで 42.4%、カワラタケで 30.7%を示した。

次に、オオウズラタケおよびカワラタケによるスギ辺材試験片の腐朽期間と試験片内部の相対発光量の関係を図 2 に示す。腐朽開始 1 週間後の試験片内部の相対発光量は、オオウズラタケ処理試験片で 2.0×10^4 RLU、カワラタケ処理試験片で 7.4×10^4 RLU を示した。いずれの菌種も腐朽開始後 1 週間で高い値を示し、その後は大きな増加は見られなかった。

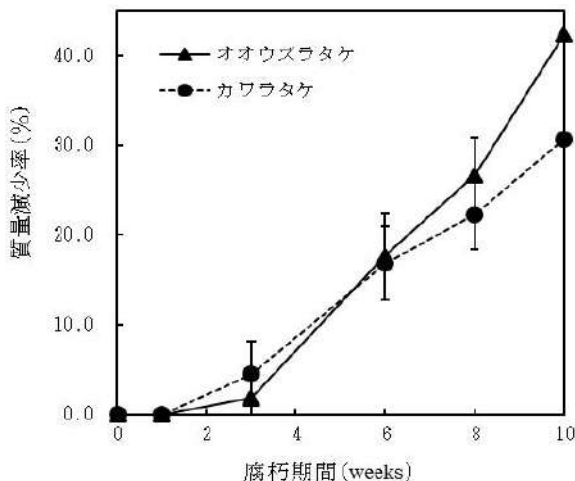


図 1. 腐朽期間と質量減少率の関係

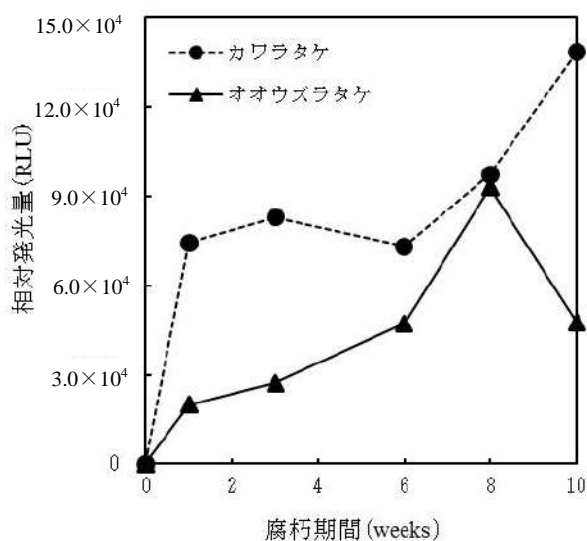


図 2. 腐朽期間と相対発光量の関係

これらの結果から、腐朽開始後 1 週間程度は、菌糸は木材細胞内に侵入し細胞内で成長するが、木材細胞構成成分の生分解がこの段階では生じていないことがわかった。バイオルミネッセンス法では、腐朽による質量減少が生じる前から、高感度に担子菌を検出できることがわかった。一方、他の腐朽診断法では、質量減少が生じる段階にならないと腐朽を確認できないことから、バイオルミネッセンス法は初期の腐朽段階で担子菌を検出できる優位性があることがわかった。

次に、オオウズラタケによるスギ辺材試験片の腐朽期間と試験片のピロディン穿孔深度の関係を表 1 に示す。腐朽を開始してから 2 週間後において、ピロディン穿孔深度は未腐朽試験片（健全材）と比べてほとんど変化が見られなかった。一方、腐朽開始 2 週間後の相対発光量は高い値を示した。このことから、バイオルミネッセンス法は木材劣化が生じない初期腐朽の段階で、高感度に担子菌を検出できることがわかった。

表 1. 腐朽初期のピロディン穿孔深度 (オオウズラタケ)

腐朽期間 (weeks)	質量減少率 (%)	ピロディン穿孔深度 (mm)	相対発光量 (RLU)
0	—	22	—
2	1.4	24	3.5×10^4
4	17.7	貫通	2.5×10^4

4. まとめ

木材腐朽の進行過程の検出を、バイオルミネッセンス法による相対発光量により試みた。その結果、木材腐朽の指標である質量減少率およびピロディン穿孔深度が、ほとんど健全材と変わらない腐朽の初期段階で、高感度に担子菌を検出することができた。これは、木材細胞内に侵入した菌糸が、細胞構成成分を分解する前に細胞内で成長する段階を検出したためと考えられた。腐朽診断は、総合診断技術であり、バイオルミネッセンス法と既存診断技術の相補的利用が期待される。

本研究では、供試菌としてオオウズラタケおよびカワラタケを用いたが、実環境の住宅土台材などでは、供試菌以外の担子菌、糸状菌、細菌、藻類およびシロアリなど多様な微生物相がかかわっている。糸状菌、細菌および藻類の多くは木材腐朽を起こさないことから、今後これらの微生物が代謝する ATP の影響を調べ、バイオルミネッセンス法による腐朽診断技術の開発を継続していく予定である。

(平成 28 年 7 月 7 日受付, 平成 28 年 7 月 27 日再受付)

文 献

- (1) 北海道立北方建築総合研究所：「既存木造住宅の生物劣化診断手法の開発」,平成 19 年度年報, p.9 (2007)
- (2) 吉田 誠：「遺伝子解析を木材保存学にいかす(1)-腐朽菌の検出技術を中心として-」, 木材保存, Vol.37, No.4, pp.158-164 (2011)
- (3) 吉田 誠：「遺伝子解析を木材保存学にいかす(2)-腐朽菌検出の原理とその具体例-」, 木材保存, Vol.37, No.5, pp.204-212 (2011)

TMAH 溶解法を用いた LiNbO₃ 前駆体溶液の作製方法紋川 亮^{*1)} 藤井 恭子^{*1)} 中川 朋恵^{*2)} 瀧本 悠貴^{*1)} 月精 智子^{*1)}Preparation of LiNbO₃ precursor solution using TMAH dissolution methodAkira Monkawa^{*1)}, Kyoko Fujii^{*1)}, Tomoe Nakagawa^{*2)}, Yuki Takimoto^{*1)}, Tomoko Gessei^{*1)}キーワード: LiNbO₃, TMAH, リンドキュービストイオンKeywords: LiNbO₃, TMAH, Lindqvist ion

1. はじめに

優れた誘電性・圧電性を有する LiNbO₃ 薄膜は、薄膜光導波路、光スイッチ等などのアクチュエーターや各種センサーや強誘電体不揮発性メモリー (FeRAM) に使用されている⁽¹⁾。これらの薄膜は、今後も、MEMS 分野の様々なデバイスへの応用が期待されている。薄膜の形成方法としては一般的に物理的な気相成長法 (PVD) や化学的気相成長法 (CVD), ゼル-ゲル法などが用いられている。ゼル-ゲル法は、金属アルコキシドを溶液中で加水分解し、縮合重合が進むとともにゼルからゲルになる反応を利用している。このゲルを高温加熱処理することにより金属酸化物を得ることが可能である。ゼル-ゲル法は、精密な組成制御が可能であり、低温条件下で大面積均一薄膜が容易に作製できるという利点を有している。さらに、真空装置などの高価な設備が不要であり、低コスト化が図れるといった利点も有している。このような利点から、LiNbO₃ 薄膜は、主にゼル-ゲル法が一般的である。しかしながら、ゼル-ゲル法には、原料のアルコキシドが非常に高価である点と材料を溶解させるために有機溶媒が必須であるため、防爆仕様や環境に配慮した製造設備が必要になる点といった 2 つの問題が存在する。

本研究では、このような課題を解決するために、アルコキシドの代替材料として安価な含水酸化ニオブ (Nb₂O₅ · nH₂O) を四級アンモニウム水溶液で溶解することによって得られる LiNbO₃ 前駆体を提案する。四級アンモニウムの一つである水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) は、半導体製造に不可欠なポジ型フォトレジストの現像液として用いられている。また、触媒用途として重合・縮合反応などに広く用いられている。このように、既に利用法が確立されている第四級アンモニウムを用いることにより、アルコキシド法における防爆や安全性の問題を回避できる。

2. 実験方法

2. 1 LiNbO₃ 前駆体溶液の作製と物性評価 LiNbO₃ 前駆体溶液は、Nb-TMAH 溶液と LiOH を混合することで得た。Nb-TMAH 溶液は、含水酸化ニオブ 9.05 g を 21.88 ml の TMAH(25%)溶液に、80°C で 2 時間、加熱攪拌することで得た。LiNbO₃ 前駆体溶液は、Nb-TMAH 溶液に 1 mol/l の LiOH 溶液 30 ml を滴下することで得た。前駆体溶液の物性は、質量分析装置(ESI-MS)および FT-IR を用いて評価した。

2. 2 LiNbO₃ 前駆体溶液から得られた焼成物の評価 LiNbO₃ 前駆体溶液から得られた焼成物の物性評価は、粉末 X 線回折装置(XRD)および熱分析装置(TG-DTA)を用いた。焼成物は、3 g の前駆体溶液をアルミナ坩堝に入れ、300~800°C で 5 時間焼成することで得た。

3. 結果と考察

含水酸化ニオブは、TMAH 水溶液により、低温かつ短時間で、溶解させることが可能である。溶解物 (Nb-TMAH) の色は透明であり、沈殿物は見られなかった。溶解物は、室温で 6 か月間安定であった。本研究では、Nb₂O₅ に対する TMAH の割合を 2 以上にすることにより、塩を析出させることなく、水酸化ニオブを TMAH 水溶液に完全溶解させることが可能であることを見出した。この溶解メカニズムは、



であると考えられる。

図 1 に ESI-MS 分析の結果を示す。MS スペクトルは、強度の強い +2 イオン、+1 イオンのピークが 4 つ観察された。これらのピークは、H₂TMA₈[Nb₆O₁₉]²⁺ (m/z = 728.3), HTMA₅[H₃Nb₆O₁₉]⁺ (m/z = 1235.85), HTMA₆[H₂Nb₆O₁₉]⁺ (m/z = 1309.3), H₂TMA₇[HNb₆O₁₉]⁺ (m/z = 1382.5) であった。これらのピークの中で最も強いピークは、HTMA₆[H₂Nb₆O₁₉]⁺ のピークであった。これは、式(1)に示した溶解メカニズムの提案を支持するものである。ESI-MS の結果は、ニオブが、TMAH 溶液中にリンドキュービストイオン ([Nb₆O₁₉]⁸⁻) として存在していることを示している。

事業名 平成 24 年度 共同研究

*1) バイオ応用技術グループ

*2) 交流連携室

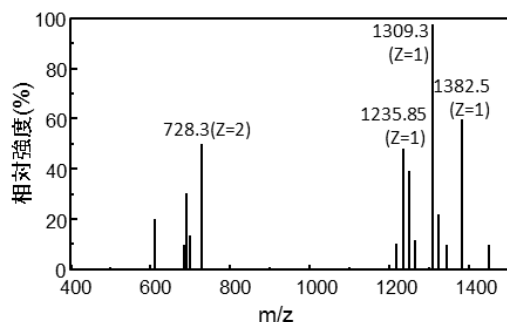


図1. Nb-TMAH 溶液の ESI-MS 測定結果

得られた Nb 前駆体溶液に LiOH-TMAH 溶液を滴下し、ニオブ酸リチウム前駆体を作成した。この前駆体溶液は、沈殿物は観察されず、Nb 前駆体溶液と同様、6 か月間、安定な状態を保っていた。前駆体溶液を 100°C で加熱し、水分量を減少させると白色沈殿が晶出した。図 2 に白色沈殿の FT-IR 分析の結果を示す。FT-IR 分析は、400-1000 cm^{-1} に Nb-O (850 cm^{-1}), Nb-O-Nb (542 cm^{-1} , 668 cm^{-1}) の分子振動が観察された。これらは、 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ に特徴的にみられる分子振動であり、白色沈殿が、リンドキュービスト塩であることを示している⁽²⁾。また、3000 cm^{-1} に H_2O に由来するピークが存在することから、白色沈殿が、水和物であることを示している。XPS 分析の結果、白色沈殿の Nb/Li 比は 1.03 であった。TMA₆[H₂Nb₆O₁₉] の TMA が Li と置換することにより、Li₆[H₂Nb₆O₁₉]・nH₂O として、沈殿したと考えられる。

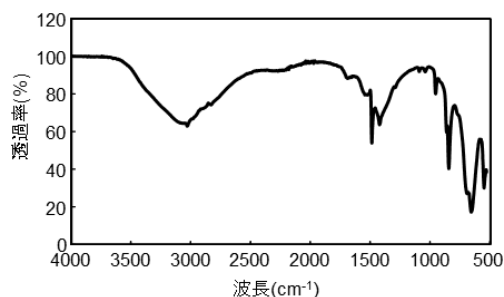


図2. 白色沈殿の FT-IR 分析の結果

得られたニオブ酸リチウム前駆体溶液を電気炉で加熱することにより、LiNbO₃ を合成した。図 3 に、XRD 測定の結果を示す。加熱条件は、300°C, 350°C, 400°C, 800°C であった。300°C 以上で、ブロードではあるが、ピークが観察された。シャープな XRD スペクトルは、400°C 以上で観察された。すべての XRD ピークは、ニオブ酸リチウムに帰属された。低温でのニオブ酸リチウムの合成は、ストイキオメトリを制御する上で、重要である。XPS 分析の結果、800°C で加熱したものの Li/Nb 比が 0.95 であったのに対し、400°C で加熱したものは 1.01 であった。これは、前駆体溶液の Li/Nb 比を維持していることを示している。図 4 に前駆体溶液の TG-DTA 分析の結果を示す。90°C 付近に大きな DTA ピークが観察される。これは、前駆体溶液中の水が揮発したためである。次に、139°C に観察されるピークは、135~140°C で生じる TMAH の分解のためである。196°C のピークは、

TMAH の分解で生じた残渣が完全分解したことを示している。この結果から、ニオブ酸リチウムは、200°C 以上で、ニオブ酸リチウムの結晶化が進行すると考えられる。

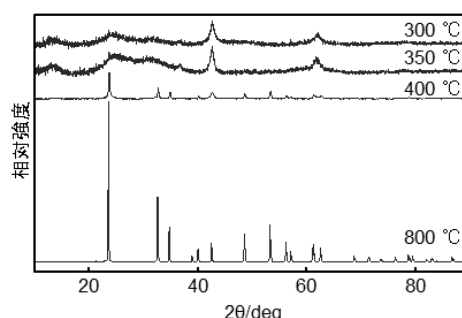
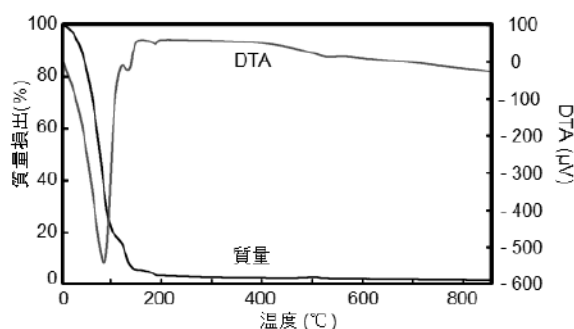
図3. LiNbO₃ 粉末の XRD 測定結果

図4. 前駆体溶液の TG-DTA 分析結果

4. まとめ

酸化ニオブからリンドキュービストイオンを作成する方法は、NaOH などのアルカリ溶媒により、アルカリ溶融して作成される。これらの方法は、Na, Rb などの別の金属イオンが残ってしまうため、いったん、Li₆[H₂Nb₆O₁₉]・nH₂O を結晶化させ、単離したものを用いて、LiNbO₃ を合成する必要がある。本研究は、Nb の溶解溶媒としてアルカリ有機溶媒である TMAH を用いた。TMAH は有機物であるため、加熱処理の際に分解除去できる。TMAH による溶解により、Li₆[H₂Nb₆O₁₉]・nH₂O の再結晶化することなく LiNbO₃ を作成することが可能である。

謝辞

日下レアメタル研究所、加藤勝弘氏には試薬の提供をいただいた、ここに感謝申し上げます。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 8 月 8 日再受付)

文 献

- (1) D. Xue, K. Kitamura, J. Wang: "Atomic packing and octahedral linking model of lithium niobate single crystals", *Opt. Mater.*, 23, pp.399-402 (2003)
- (2) A.V. Besserguenev, Dickman M.H. Pope M.T. Robust: "Robust, Alkali-Stable, Triscarbonyl Metal Derivatives of Hexametalate Anions, $[\text{M}_6\text{O}_{19}\{\text{M}^+(\text{CO})_3\}_n]^{(8-n)-}$ (M = Nb, Ta; M⁺ = Mn, Re; n = 1, 2)", *Inorg. Chem.* 40, pp.2582-2586 (2001)

金属ナノ粒子の高速電磁界解析

山口 隆志*¹⁾ 海老澤 瑞枝*²⁾ 寺西 義一*³⁾ 磯田 和貴*⁴⁾

High speed electromagnetic analysis of metal nano particles

Takashi Yamaguchi*¹⁾, Mizue Ebisawa*²⁾, Yoshikazu Teranishi*³⁾, Kazuki Isoda*⁴⁾

キーワード: プラズモン共鳴, FDFD, GPGPU

Keywords: Plasmon resonance, FDFD, GPGPU

1. はじめに

金属に光が入射すると、金属内部の自由電子は光の時間的な変化に応じて振動する。光の波長に比べてサイズが非常に小さい金属ナノ粒子の場合、入射光の空間分布は粒子内部において均一と考えられるため、自由電子の運動は集団的なものとなる。電子の移動は電流が流れることと等価であるから、金属ナノ粒子はアンテナのような役割を果たし新たな光を発生させる。入射光の波長が、粒子の形状と誘電率によって決まる特定の条件を満たすと、電子の運動によって生じた光がさらに電子の運動を誘発するという共鳴現象が起こる。この現象はプラズモン共鳴と呼ばれ、色材や環境センサ、導波路など様々な光学デバイスへの応用が期待されている。

著者らは、金属ナノ粒子が分散している液体のプラズモン共鳴波長を制御する方法として、光照射により粒子を凝集させ粒子形状を変化させる方法を報告した⁽¹⁾。本研究ではさらに、金属ナノ粒子の凝集メカニズムを解明し、より高度な光学特性制御を可能とするための検討を行う。分子間力による凝集を妨げるため、分散液中の金属ナノ粒子は、表面に+の電荷を帯電させるなどの処理が施されている。光が照射されると、粒子内部に分極が生じローレンツ力による引力が異なる粒子間に働く。このローレンツ力が+電荷による反発力を超えると凝集が促進される。粒子間に働くローレンツ力の強さは粒子内部または表面の電磁界によって決まる。したがって、金属ナノ粒子の凝集メカニズムを解明するためには、入射光の条件や粒子の形状を考慮した透過散乱電磁界を数値的に解析する必要がある。そこで本研究では、金属ナノ粒子に光を入射したときの応答を高速かつ高精度に解析可能な電磁界シミュレータを開発した。解析結果の正当性を検証するため、数学的に厳密解の求ま

る球に働くローレンツ力を計算し比較した。

2. 解析法

金属ナノ粒子によって散乱される光は次の方程式を満足する。

$$\nabla \times \mathbf{E}^s + j\omega\mu_0\mathbf{H}^s = \mathbf{0} \quad (1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}^s - j\omega\epsilon_1\mathbf{E}^s = j\omega(\epsilon_1 - \epsilon_2)\mathbf{E}^i \quad (2)$$

ただし、 \mathbf{E}^s は散乱電界、 \mathbf{H}^s は散乱磁界、 \mathbf{E}^i は入射電界、 ω は入射光の角周波数、 μ_0 は真空中の透磁率、 ϵ_1 はナノ粒子の誘電率、 ϵ_2 は溶媒の誘電率、時間因子は $e^{j\omega t}$ である。本研究では、モデル化の容易さを考慮し、式(1)と(2)の微分方程式を差分法によって離散化して解く FDFD (Finite-Difference in Frequency-Domain) 法を採用した。また、金属の光学的性質を表す誘電率は Lorentz-Drude モデル⁽²⁾によって与えられる値を用いた。

離散化された式(1)と(2)は行列を用いて

$$\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{b} \quad (3)$$

と書ける。ここで、 \mathbf{A} は係数行列、 \mathbf{x} は \mathbf{E}^s と \mathbf{H}^s からなる未知数ベクトル、 \mathbf{b} は入射光の条件によって決まる定数ベクトルである。式(3)は多元連立一次方程式であり、解を求める様々な方法が存在するが、本研究では反復法の一つである BiCGStab(l)法⁽³⁾ (Bi-Conjugate Gradient Stabilized (l) method) を用いた。BiCGStab(l)アルゴリズムにおける行列計算 $\mathbf{A}\mathbf{r}$ (\mathbf{r} : 任意のベクトル) は、CUDA⁽⁴⁾を使って GPU (Graphics Processing Unit) 用のコードを実装し、並列に処理することで高速化した。

差分法は、直交格子を用いるため立方体を組み合わせるように散乱体のモデル化を行う。したがって、有限要素法などに用いられる非構造メッシュと異なり、曲がった境界が階段状となり解析精度が低下する。この問題に対し、境界近傍の誘電率に中間値を導入し平滑化を行う Subpixel smoothing⁽⁵⁾ (SS) を用い高精度化を行った。

ナノ粒子に働くローレンツ力 \mathbf{F} は、散乱電磁界と入射電

事業名 平成 27 年度 基盤研究

*¹⁾ 情報技術グループ*²⁾ 先端材料開発セクター*³⁾ 表面・化学技術グループ*⁴⁾ 光音技術グループ

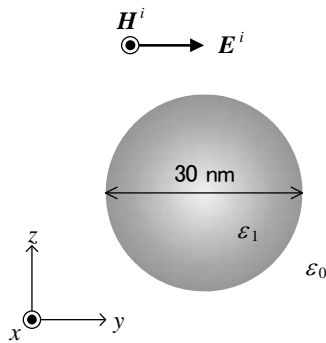


図1. 解析モデル

磁界の和である \mathbf{E}^t と \mathbf{H}^t を用いて次式から計算される。

$$\mathbf{F} = \frac{1}{2} \text{Re} \int_V [(\epsilon_2 \nabla \cdot \mathbf{E}^t)(\mathbf{E}^t)^* + \mu_0 (\nabla \times \mathbf{H}^t - j\omega\epsilon_2 \mathbf{E}^t) \times (\mathbf{H}^t)^*] dv \quad (4)$$

積分は粒子の体積 V について行う。

3. 数値結果

シミュレータでの解析結果と厳密解を比較するため、平面波が球に入射したとき、球に働くローレンツ力を解析した。解析モデルを図1に示す。球の半径は15 nm、材質は金、周囲は真空とした。入射光の条件として

$$\mathbf{E}^i = \mathbf{u}_y e^{j(\omega t + k_0 z)} \quad (5)$$

を与えた。ただし、 t は時間、 k_0 は真空中の波数であり、波長は550 nmとした。解析領域最外壁からの不要な反射を防ぐため、吸収境界条件として10層のUPML⁽⁶⁾ (Unsplit Perfectly Matched Layer)を用いた。反復法の打ち切り条件は相対残差2ノルムが 10^{-7} 以下とした。

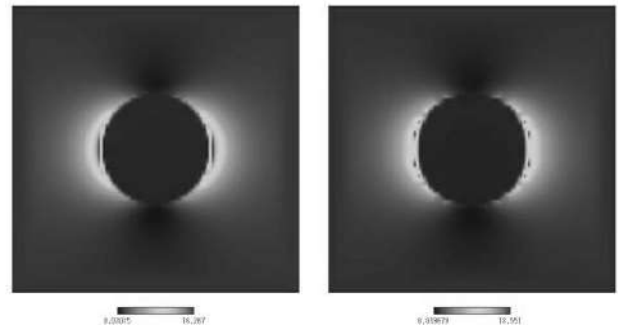
図2に、 $x = 0$ の y - z 平面上におけるエネルギー分布 ($|\mathbf{E}^t|^2$)を示す。図2 (a)はSSを適用した時の解析結果、図2 (b)は通常のFDFD法による解析結果である。金属ナノ粒子に光が入射すると、近接場光と呼ばれる局在波が粒子表面近傍に発生する。通常のFDFD法を用いると強いエネルギーが格子形状に従って点状に現れるのに対し、SSを適用した場合エネルギー分布はなめらかになっている。

差分法による離散間隔を徐々に小さくしていった時の解の収束を図3に示す。同じ離散間隔で解析した場合にSSを適用したほうがより厳密解に近いため、数値的に見ても精度が向上していることがわかる。球表面近傍の電磁界はローレンツ力の計算に大きく影響することから、SSによる高精度化は非常に効果が高いと言える。

4. まとめ

金属ナノ粒子に光を照射した時に発生する散乱光およびローレンツ力を精度よく解析できる高速シミュレータを開発した。今後は、様々な入射条件や粒子形状に対する解析を行い、光照射による凝集現象のメカニズムをより詳細に説明していく。

(平成28年7月4日受付, 平成28年7月26日再受付)



(a) Subpixel smoothing を適用 (b) 通常の FDFD 法

図2. y - z 平面上におけるエネルギー分布 ($|\mathbf{E}^t|^2$)

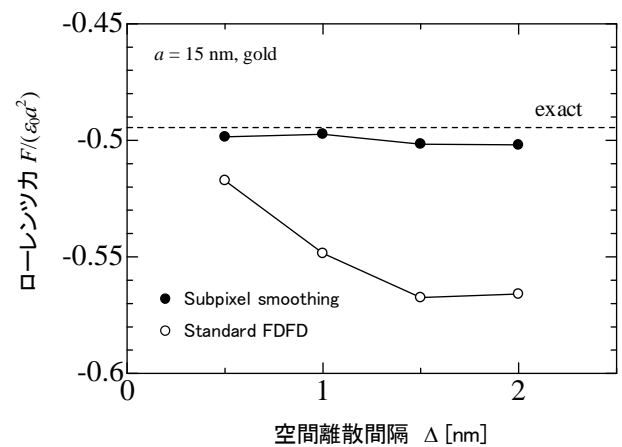


図3. 解の収束

文 献

- (1) 海老澤, 山口, 寺西, 磯田: 「プラズモンによる銀コロイドの凝集制御と光学特性」, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 13p-PA2-11 (2015)
- (2) A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski: “Optical Properties of Metallic Films for Vertical-Cavity Optoelectronic devices”, *Appl. Opt.*, 37, pp. 5271-5283 (1998)
- (3) G. L. G. Sleijpen and D. R. Fokkema: “BiCGstab(l) for linear equations involving matrices with complex spectrum”, *ETNA 1*, pp. 11-32 (1993)
- (4) NVIDIA Accelerated Computing: <https://developer.nvidia.com/accelerated-computing> 2016.6.28 閲覧
- (5) A. Farjadpour, D. Roundy, A. Rodriguez, M. Ibanescu, P. Bermel, J. Joannopoulos, S. Johnson, and G. Burr: “Improving accuracy by subpixel smoothing in the finite-difference time domain”, *Opt. Lett.* 31, pp. 2972-2974 (2006)
- (6) J. A. Roden and S. D. Gedney: “Convolutional PML (CPML): An efficient FDTD implementation of the CFS-PML for arbitrary media”, *Micro. Opt. Tech. Lett.*, 27, pp. 334-339 (2000)

天然繊維の有機導電加工と活用

添田 心^{*1)} 古田 博一^{*1)} 池田 善光^{*2)}

Organic conductive processing and use of natural fibers

Shin Soeda^{*1)}, Hirokazu Furuta^{*1)}, Yoshimitsu Ikeda^{*2)}

キーワード: 導電, 繊維, 有機導電体, 導電加工, 絹, 綿, ポリアニリン

Keywords: Conductivity, Fiber, Organic conducting materials, Conductive processing, Silk, Cotton, Polyaniline

1. はじめに

従来, 導電性繊維は電磁波遮蔽(吸収)や帯電防止(制電)などに幅広く利用されており, 金属を繊維表面にコーティングしたものや, カーボンや金属細線を使用した繊維などが利用されてきた⁽¹⁾。これらの繊維は, 疎水性であり硬いことから, 生体用電極などのバイオインターフェイスとして課題があった。

一方, 近年では, ポリチオフェン系導電性高分子(PEDOT/PSS: ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(スチレンスルホン酸))を繊維素材の内外に固定化させた複合素材が提案されている⁽²⁾。しかし, PEDOT/PSS は高価であり, 絶縁体のバインダーを必要とするため, 導電率が低下する傾向にある。

そこで, 安価なアニリンを使用し, 親水性である天然繊維にバインダーを使用せずに導電性ポリアニリンを付加する加工法を検討し, 酸化重合によって天然繊維に直接ポリアニリンを付加させる方法を見出した。さらに, 作製した導電性複合繊維を手袋に編成し心電計の生体用電極として活用を試みたので報告する。

2. 実験

2.1 試料および装置 導電性複合繊維を作製する繊維素材として, 絹(変わり一越ちりめん)と綿(カナキン 3号)を湯洗しし試料とした。有機導電加工には, アニリン塩酸塩(和光純薬工業㈱)と n-ドデシルベンゼンスルホン酸(関東化学㈱), 酸化剤としてペルオキソ過硫酸カリウム(関東化学㈱)を使用した。pH 調整として塩酸(関東化学㈱)を用いた。合成装置は, ラウンダーメーター(大栄精器製作所㈱)および冷却装置(アズワン㈱)を用いた。合成は酸性サイドで行うため, 反応容器はテフロンコートをしたステンレスポットを用いた。

2.2 有機導電加工 加工に用いた反応溶液は, アニリン塩酸塩と n-ドデシルベンゼンスルホン酸をモル濃度比が 1:1 となるように調整し, ペルオキソ過硫酸カリウムは, アニリン塩酸塩と同モル使用した。合成の pH を 1.5 程度とし, 浴比は 1:85 とした。反応後の天然繊維/ポリアニリン複合繊維は, 湯洗(50℃)およびトルエンによるソックスレー洗浄後, 繊維へのポリアニリン固着を確認し, 反応前後の絶乾重量よりポリアニリン固着率を算出した。導電率は, 抵抗率計(ロレスタ G P: 三菱化学㈱)を用いて四端針法にて測定した。加工は, 下記 3 通りの方法にて実施した。

(1) 一般法 アニリン塩酸塩, n-ドデシルベンゼンスルホン酸, 酸化剤等と繊維素材を一度に投入し 5℃以下の下で, 24 時間反応させた。

(2) 2段階処理合成法(絹) 温度を変化させ段階的に合成を進める加工手法を検討した。1 段階は低濃度のアニリン塩酸塩で 30℃, 2 時間反応させ, 水洗し, 2 段階目は新たな浴を調整し 5℃以下, 22 時間反応させた。

(3) 逐次投入合成法(綿) 試薬の投入タイミングを調整し合成を進める加工手法を検討した。アニリン塩酸塩, 綿繊維および開始剤等を投入し 5℃以下, 24 時間反応させた。合成開始 1 時間後に, n-ドデシルベンゼンスルホン酸を投入した。

2.3 ニット手袋の試作と評価 作製した綿/ポリアニリン複合繊維を用いて, 編機(SWG091N(株)島精機製作所)によりニット手袋を製作した。この手袋を生体用電極として心電(心拍)計測を行った。心電(心拍)計測装置は携帯型心電計リードマイハート Plus((株)トライテック)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 有機導電加工

(1) 絹の加工方法(2段階処理合成法)

一般法では, アニリン塩酸塩濃度にかかわらず, 固着率が 7~8 %o.w.f.であった。2段階処理合成法では, アニリン塩

事業名 平成 26, 27 年度基盤研究

*1) 生活技術開発セクター

*2) 複合素材開発セクター

酸塩濃度の増加に伴い、繊維上で合成されたポリアニリン固着率が增大する傾向が確認され、固着率が約 30%o.w.f.に到達した(図 1)。また、アニリン固着率の増加に伴い導電性の向上が見られ、 10^2 S/cm オーダーを示した(図 2)。

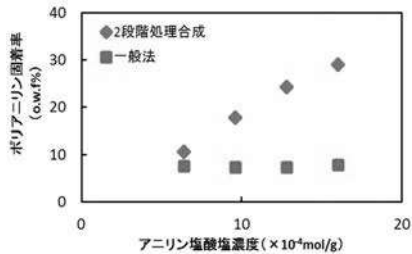


図 1. 絹の有機導電加工結果 (ポリアニリン固着率)

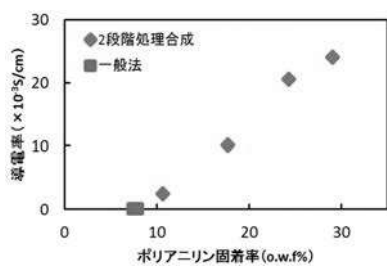


図 2. 絹の有機導電加工結果 (導電率)

(2) 綿の加工手法 (逐次投入合成法)

一般法では、アニリン塩酸塩濃度にかかわらず、固着率が 1%o.w.f.程度であった。逐次投入合成法では、アニリン塩酸塩濃度の増加に伴い、繊維上で合成されたポリアニリン固着率が增大する傾向が確認され、固着率が約 20%o.w.f.に到達した(図 3)。また、アニリン固着率の増加に伴い導電性の向上が見られ、 10^2 S/cm オーダーを示した(図 4)。

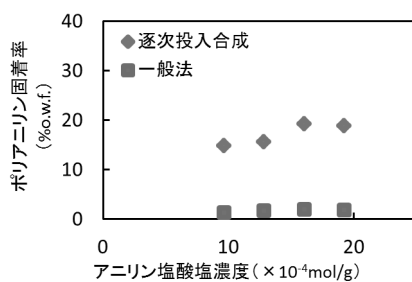


図 3. 綿の有機導電加工結果 (ポリアニリン固着率)

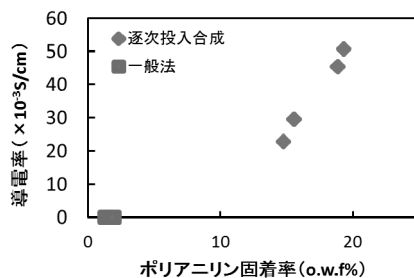


図 4. 綿繊維の有機導電加工結果 (導電率)

一般法による加工では繊維素材に関わらず、ポリアニリンの固着率が増加しなかった。一般法は、液相で酸化重合によりポリアニリンを合成する方法であるため、固相である繊維素材に固着することが困難であったと推測する。本研究の 2 段階処理合成法や逐次投入合成法は、固相である繊維素材に重合反応を促すことが可能となり、ポリアニリンの固着率が向上したと考えられる。

以上のことから、2 段階処理合成法や逐次投入合成法により天然繊維に直接ポリアニリンを付加することが可能となった。

3.2 ニット手袋の試作と評価 ニット手袋を着用し、ワニグチクリップで結線して心電計測を実施した(図 5)。その結果、心電計が正常に動作し、心電および心拍の計測が可能であった。開発した繊維素材が柔軟で伸縮性に優れ指先の凹凸にフィットし、 10^2 S/cm オーダーの導電性能の電極として機能することが確認できた。これにより、生体情報をモニタリングするスマートテキスタイル製品への応用の可能性を見出した。

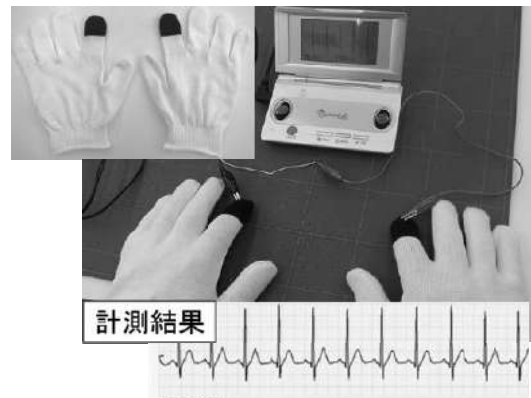


図 5. 開発素材の活用事例 (手袋による生体情報モニタリング)
(左上) 手袋型スマートテキスタイル (人差し指先端部に開発素材を使用)

4. まとめ

本研究では、絹または綿/ポリアニリン複合繊維の合成を検討し、新たな導電性繊維素材を開発した。また、この繊維素材を手袋に利用することで、これまで心電の計測に必要となっていた導電性ゲルを用いずとも、生体情報のモニタリングが可能となった。

なお、本件は特許出願中(特願 2016-068938)である。

(平成 28 年 7 月 5 日受付, 平成 28 年 8 月 5 日再受付)

文 献

- (1) 日本化学繊維協会編集:「先端繊維素材総覧」, pp.2-3 (2013)
- (2) 塚田信吾, 導電性高分子繊維, 導電性高分子の製造方法, 生体電極, 生体信号測定装置, 体内埋め込み型電極, および生体信号測定装置, 特許 WO2013073673A1

ノート

低エネルギー光照射によるナノ粒子の凝集制御

海老澤 瑞枝*¹⁾ 山口 隆志*²⁾ 寺西 義一*³⁾ 磯田 和貴*⁴⁾

Aggregation control of nanoparticles by low-energy light irradiation
Mizue Ebisawa*¹⁾, Takashi Yamaguchi*²⁾, Yoshikazu Teranishi*³⁾, Kazutaka Isoda*⁴⁾

キーワード: 金属ナノ粒子, 凝集, 散乱力

Keywords: Metal nanoparticles, Aggregation, Scattering force

1. はじめに

金属ナノ粒子における局在表面プラズモン共鳴の応用は、色材からセンシングまで多岐にわたる。共鳴特性は粒子と媒質の誘電率のみならず粒子の形状にも強く依存するため、球形以外のナノ粒子の作製技術が注目されている。これまでに、溶液からの金属ナノ粒子生成過程において光を照射することで局所的に化学反応を促進し、ロッド状やプリズム状の粒子が作製できることが報告されている^{(1),(2)}。本研究では、既に安定に分散している球形の金属ナノ粒子コロイド溶液に対して、溶液からの粒子生成時の形状変化と同様の共鳴特性の変化を与えるために、光による粒子の凝集制御を試みた。

2. 凝集の原理

2.1 光照射による金属ナノ粒子の凝集

媒質中に分散する粒子は Van der Waals 引力によって凝集する。そのため一般的な金属コロイド溶液の粒子は、一定距離より粒子同士が近づかないよう、表面に物理的な障壁となる有機層や静電反発力を生じる同一電荷が付与されている。本研究では、このようなポテンシャルの障壁をもつ粒子同士を密着させるために、光照射による散乱力と双極子相互作用を利用する。近接する粒子に光を照射すると強い双極子相互作用が生じ粒子間に引力が働くことが知られており⁽³⁾、数時間の白色光照射で近接した金ナノ粒子が凝集する様子が報告されている⁽⁴⁾。一方、光の反射および吸収によって粒子が受ける散乱力は、粒子に運動量変化を引き起こす。我々は、この粒子に対する散乱力によって粒子が近接し、粒子間の距離が長い希薄な分散液でも凝集が促進すると考えた。

2.2 照射光源の選定

粒径が波長に対して非常に小さ

くレイリー散乱と近似できる金属ナノ粒子での散乱力 F の時間平均は、

$$\langle F \rangle = \frac{n_m}{c} (\sigma_{abs.} + \sigma_{scat.}) (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \dots\dots\dots (1)$$

と表される⁽⁵⁾。 $\sigma_{abs.}$, $\sigma_{scat.}$ は吸収断面積と散乱断面積を表し、 $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ は入射光のポインティングベクトル、 n_m は媒質の屈折率、 c は光の速度を表す。式 (1) より、平行光の場合は光の照射方向に散乱力が働き、消衰断面積 $\sigma_{abs.} + \sigma_{scat.}$ が最大のととき散乱力も最大となるのがわかる。ところで、金属ナノ粒子の場合、消衰断面積が最大となる波長はプラズモン共鳴波長に他ならない。

今回は、純水に分散する銀ナノ粒子を凝集させるため、これらの材料の複素誘電率を計算に用いて分極を算出し⁽⁶⁾、求めた消衰断面積スペクトルより光源を選定した。計算から得られた消衰断面積のスペクトル (ピーク波長 $\lambda_p=410$ nm) と、これより選定した光源 (青色 LED, $\lambda_p=405$ nm) のスペクトルを、それぞれ最大値で規格化し図 1 に示す。

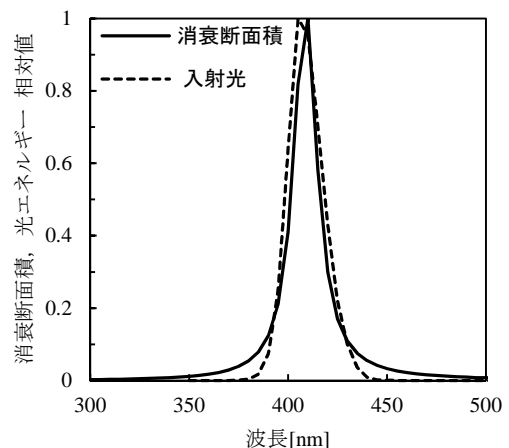


図 1. 消衰断面積および入射光のスペクトル

3. 実験

3.1 光照射による銀ナノ粒子コロイド溶液の透過率の変化

市販の銀ナノ粒子コロイド溶液 (媒質:イオン交換水,

事業名 平成 27 年度 基盤研究, 平成 25 年度 科研費

*1) 先端材料開発センター

*2) 情報技術グループ

*3) 表面・化学技術グループ

*4) 光音技術グループ

平均粒子直径:30 nm) を PMMA 製の透明セルに封入し, 2.2 で選定した光源を平行光としセルに照射した。周囲温度の影響を低減するため, セルは設定温度 40°C のホットプレート上に設置した。照射位置における光の放射照度を $500 \mu\text{W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{nm})$ @ $\lambda_p = 405 \text{ nm}$ とし, 照射時間を 0 から 40 分まで 5 分毎に変えたときのコロイド溶液の分光透過率を図 2 に示す。分光透過率は, ダブルモノクロメーター Solid Spec 3700DUV (株)島津製作所) を用いて計測した。照射時間の増加に伴い, プラズモン共鳴波長の 410 nm 付近では透過率が増加し, 500 nm より長い波長域では透過率が減少した。これは消衰断面積のピークが長波長方向にシフトしていることを示しており, これまでに報告されている銀ナノ粒子の形状変化によるスペクトル変化⁽¹⁾と同様の傾向である。

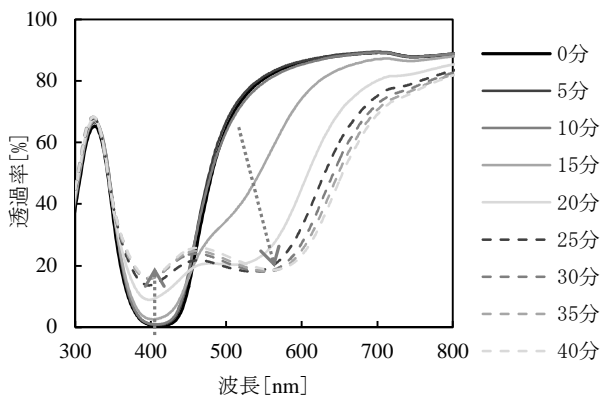


図 2. 光照射時間による銀ナノ粒子コロイド溶液の透過率の変化

3. 2 光を照射したコロイド溶液中の凝集体の観察
光を照射した銀ナノコロイド溶液中の粒子の凝集状態を調べるために, 溶液をシリコンウエハー上に滴下し自然乾燥させた後, 走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。乾燥による凝集を防ぐために, 観察用の分散液には界面活性剤を加えた。その結果, 未照射の粒子は単体で存在し, 照射時間 15 分では 2 から 3 個の粒子からなる凝集体となり, 照射時間 30 分では 10 数個の粒子が集まり一辺約 100 nm のフレイク状の凝集体が観察された⁽⁷⁾。さらに, 光照射時間が 0 分, 15 分, 30 分の分散液を粒度分布計で分析した。初期の粒子単体の径を 1 とし, 照射時間に対する光照射後

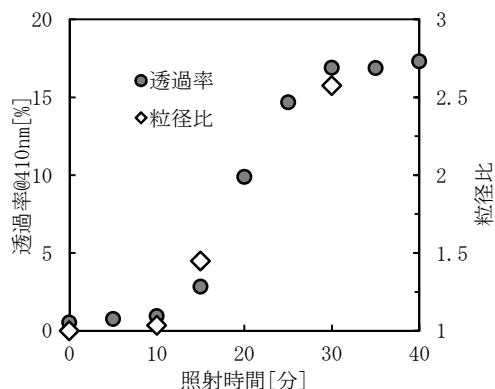


図 3. 光照射時間に対する単粒子の共鳴波長での透過率および粒径の変化

の粒径比をプロットした (図 3)。SEM での観察結果に加えて粒度分布計の分析結果においても, 光照射によって粒子が凝集し照射時間に応じて凝集体が粗大化していることが示された。併せて, 図 3 に光照射時間に対する波長 410 nm の透過率の変化を示す。410 nm の透過率は単体の粒子における共鳴吸収を表すことから, 粒子の粗大化に伴って単体粒子の数が減少していると考えられる。

4. まとめ

銀ナノ粒子コロイド溶液に散乱力が最大となるプラズモン共鳴波長の光 (青色 LED) を照射することで, 粒子が数 10 分オーダーで凝集し, 凝集体は光照射時間の増加とともに粗大化することを実証した。また, 凝集によって共鳴波長が長波長側にシフトすることを確認した。本報告では, 化学的な変化を伴わず共鳴特性が後付可能なことを実験結果から示し, 新たな光学材料作製のプロセスとなる可能性を示した。

謝辞

本研究の一部は, 科研費若手研究 B (25820326) の助成を受けて実施したものである。

(平成 28 年 6 月 28 日受付, 平成 28 年 7 月 6 日再受付)

文 献

- (1) R. Jin, YW Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and J. G. Zheng: "Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms", *Science*, Vol.294, pp.1901-1903 (2001)
- (2) T. Tsuji, Y. Okazaki, T. Higuchi, and M. Tsuji: "Laser-induced Morphology Changes of Silver Colloids Prepared by Laser Ablation in Water: Enhancement of Anisotropic Shape Conversions by Chloride Ions", *J. Photochem. Photobiol. A*, Vol.183, No.3, pp.297-303 (2006)
- (3) M. Fujii: "Radius-dependent binding or repelling forces exerted on metal nano-sphere clusters by infrared-induced plasmonic resonance", *Opt. Commun.*, Vol.285, pp.4553-4557 (2012)
- (4) N. Satoh, H. Hasegawa, K. Tsuji, and K. Kimura: "Photoinduced Coagulation of Au Nanocolloids", *J. Phys. Chem.*, Vol.98, No.8, pp.2143-2147 (1994)
- (5) K. Svoda and S. M. Block: "Optical trapping of metallic Rayleigh particles", *Opt. Lett.*, Vol.19, No.13, pp.930-932 (1994)
- (6) C. F. Bohren and D. R. Huffman: "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", Wiley-VCH, New York, 2nd ed., Part 1, Chap. 4 (1998)
- (7) 海老澤瑞枝, 山口隆志, 寺西義一, 磯田和貴 "プラズモンによる銀コロイドの凝集制御と光学特性", 第 76 回 応用物理学会秋季学術講演会 予稿集, 03-132 (2015)

ノート

有機薄膜太陽電池用の新規アクセプター材料開発

小汲 佳祐^{*1)}松尾 豊^{*2)}

Development of new acceptor materials for organic solar cells

Keisuke Ogumi^{*1)}, Yutaka Matsuo^{*2)}

キーワード: フラーレン, フラーレンカチオン, 7員環骨格, 有機薄膜太陽電池, 開放電圧

Keywords: Fullerene, Fullerene cation, 7-Membered ring structure, Organic solar cells, V_{oc}

1. はじめに

エネルギー問題や環境問題が深刻な課題となっている昨今において、有機薄膜太陽電池の集める注目度は高い。有機薄膜太陽電池は無機型太陽電池に比べ、軽量性や透明性、柔軟性に優れていることから建築産業や自動車産業など多くの分野へ応用が期待されており、現在も世界中で多くの研究・開発が進められている。その発展速度も目覚ましく、2008年当時3.4%程度だった変換効率が2012年には12%まで達し、アモルファスシリコン太陽電池の値を抜き、実用化の目安といわれる10%を超えるまでに成長した。日本でも産学官の各方面から研究がなされており、2016年には有機薄膜太陽電池の生産も決定している。このように、実用化に到達した有機薄膜太陽電池だが、現状でも変換効率や耐久性は無機型太陽電池のレベルには達しておらず、より一層の研究・開発が望まれている。有機薄膜太陽電池において、電力を発生させる活性層にはドナー（電子供与体）とアクセプター（電子受容体）という2種類の有機化合物が用いられている（図1）。ドナー材料には π 共役系化合物が、アクセプター材料にはフルーレン誘導体が主に用いられる。一般的にドナー材料に比べ、アクセプター材料の研究・開発は未発達とされている。そこで本研究では、新しいアクセプター材料の開発を目的として新規フルーレン誘導体を合成し、デバイスの作製・性能評価に取り組んだ。

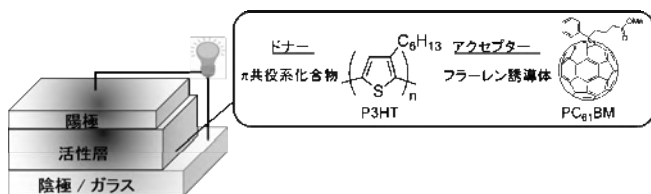


図1. 有機薄膜太陽電池の模式図

2. フラーレン誘導体の合成

フルーレンカチオンは反応性が高く、様々な化合物の前駆体としてふるまうことから注目を集めている^{(1),(2)}。しかし本来フルーレンは電子求引性が高いため、正の電荷に帯電するフルーレンカチオンは生成が困難であり、その報告例も少数であった。我々はこれまでに、フルーレンカチオンを中間体として経由する合成法を確立し、新規化合物を合成した（図2）。得られた化合物を用いて実際にデバイスの作製を試みたが、化合物の溶解性が悪く薄膜を形成することができなかった。

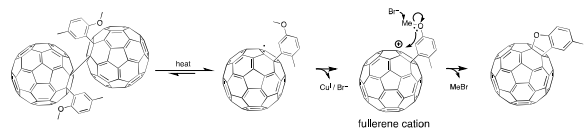


図2. フラーレンカチオンを経由する新規化合物の合成反応

本研究では、この合成法を用いてフルーレン部位に7員環骨格が隣接する構造を持つ新規化合物（SiOF-7）の合成に成功した（図3）。

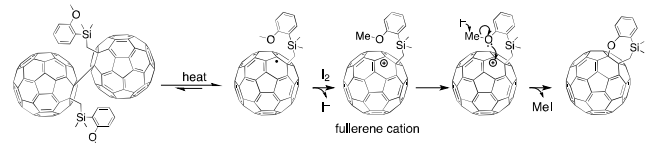


図3. 新規フルーレン誘導体（SiOF-7）の合成反応

SiOF-7は、図2に示す生成物の課題であった溶解性の低さを改善するためにジメチルシリル基を導入した環骨格を持つ。また、SiOF-7のように、フルーレン部位に7員環骨格が隣接した構造をもつフルーレン誘導体は合成が難しくこれまでほとんど合成例がない⁽³⁾。アクセプター材料としても、これまでに3~6員環までの各環状骨格を持ったフルーレン誘導体がデバイス応用された例は報告されているが7員環型が応用された例はない。また、SiOF-7は7員環骨格に伴う歪んだ構造に由来する特徴的なフレキシビリティや配向性が期待できる。

事業名 平成27年度 基盤研究 共同研究

*1) 先端材料開発センター

*2) 東京大学理学系研究科

得られた SiOF-7 について NMR, HRMS, UV, CV 等による化学特性の調査を行った。特筆すべきは SiOF-7 の LUMO 準位が高いということである。現在、アクセプター材料として主流なフラレン誘導体である PC₆₁BM ([6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) の LUMO 準位が -3.74 eV であるのに対して SiOF-7 の LUMO 準位は -3.65 eV となった。これはフラレンに直結する酸素原子の持つ電子求引性がフラレン側にまで作用した結果と考えられる。

3. デバイスへの応用

本研究で作製したデバイスモデルを図 4 に示す。ドナーには一般的な材料として知られる P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) を、バッファ層には PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) 用いた。活性層の構造はドナー材料とアクセプター材料を混ぜた状態で成膜されるバルクヘテロジャンクション構造とした。本研究ではドナーとアクセプターの比率 (D:A 比) およびアニーリング温度の 2 項目における条件検討を行った。

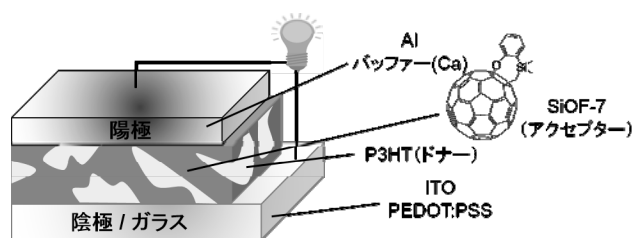


図 4. 本研究で作製したデバイスモデル

D:A 比のデバイス性能への影響を表 1, アニーリング温度のデバイス性能への影響を表 2 に示す。この結果から, D:A = 5:4 の場合に最も性能が良くなった。したがって続くアニーリング温度の検討では D:A 比を 5:4 に固定して行った。最適条件はアニーリング温度 80°C の場合であり, 変換効率 PCE は 1.74% を記録した。80°C 以上の高温ではデバイス表面に凝集体が確認された。そのため高温でアニーリング処理をしたデバイスでは性能が極端に低下したと考えられる。

表 1. D:A 比とデバイス性能

D:A ratio	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
5:3	2.89	0.68	0.42	0.82
5:4	3.84	0.71	0.48	1.30
1:1	3.72	0.65	0.49	1.17

表 2. アニーリング温度とデバイス性能

°C	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
rt	3.84	0.71	0.48	1.30
80	4.78	0.71	0.51	1.74
120	1.23	0.68	0.41	0.34

注目すべきは最適条件時の開放電圧 V_{oc} であり, この値は PC₆₁BM を用いた際のデバイス性能と比べて 0.1 V 程度高い値となる。この結果は PC₆₁BM に比べて SiOF-7 の LUMO 準位が高いことと相関がある。一般的に, 有機薄膜太陽電池における変換効率 PCE は, 短絡電流密度 J_{sc} , 開放電圧 V_{oc} , 曲線因子 FF の積で求められる。それら 3 つの要因のうちのひとつである V_{oc} は, ドナーの HOMO とアクセプターの LUMO のエネルギー差に由来する。したがって SiOF-7 は PC₆₁BM と比較して, ドナー (P3HT) の HOMO とのエネルギー差がより大きくなるため結果的に V_{oc} が高くなったと考察できる (図 5)。

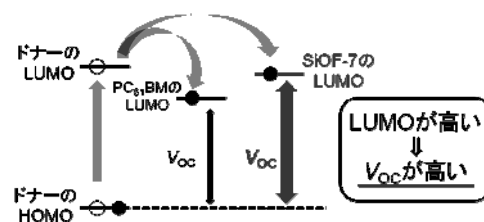


図 5. 活性層におけるエネルギー準位と開放電圧 V_{oc} の関係

4. まとめ

フラレンカチオンを中間体として経由する特殊な合成法により, フラレン部位に含酸素 7 員環骨格が隣接する新規化合物 (SiOF-7) の合成に成功した。

SiOF-7 についてはデバイスの応用まで達成し, 現在主流のアクセプター材料である PC₆₁BM を用いたものに比べて高い開放電圧 V_{oc} を示した。7 員環型フラレン誘導体をデバイスへ応用した報告例は本研究が世界初であり, その有機半導体材料としての挙動を解析するとともに有機薄膜太陽電池のさらなる進展に貢献できた。

今後は SiOF-7 に更なる置換基を導入することで溶解性の向上や LUMO 準位の制御などのデバイス応用に最適な特徴を持たせ, 最終的には PC₆₁BM に替わるスタンダードマテリアルの開発を目指す。

(平成 28 年 6 月 28 日受付, 平成 28 年 7 月 27 日再受付)

文 献

- (1) Y. Zhang, Y. Matuso, C-Z. Li, H. Tanaka and E. Nakamura: "A Scalable Synthesis of Methano[60]fullerene and Congeners by the Oxidative Cyclopropanation Reaction of Silylmethylfullerene", J. Am. Chem. Soc., Vol.133, pp.8086-8089 (2011)
- (2) Y. Zhang, Y. Matuso and E. Nakamura: "Regiocontrolled Synthesis of 1,2-Di(organo)fullerenes via Copper-Assisted 1,4-Aryl Migration from Silicon to Carbon", Org. Lett., Vol.13, No.22, pp.6058-6061 (2011)
- (3) M-R. Cerón, M. Izquierdo, A. Aghabali, J-A. Valdez, K-B. Ghiassi, M-M. Olmstead, A-L. Balch, F. Wudl and L. Echegoyen: "Tethered Bisadducts of C₆₀ and C₇₀ with Addends on a Common Hexagonal Face and a 12-Membered Hole in the Fullerene Cage", J. Am. Chem. Soc., Vol.137, pp.7502-7508 (2015)

ノート

π 共役系分子と無機系量子ドットの機能性複合体の開発

藤巻 康人^{*1)} 渡辺 洋人^{*1)} 染川 正一^{*1)} 林 孝星^{*1)}

Development of functional composites using inorganic quantum dots and π-conjugate molecules

Yasuto Fujimaki^{*1)}, Hiroto Watanabe^{*1)}, Shouichi Somekawa^{*1)}, Kosei Hayashi^{*1)}

キーワード: 量子ドット, π共役系分子, 電荷移動遷移, 可視光応答

Keywords: Quantum dot, π-conjugate molecule, Charge transfer transition, Visible light harvesting

1. はじめに

近年, 太陽光エネルギーの変換材料の一つとして, 二酸化チタン (TiO₂) に代表される遷移金属酸化物を用いた光触媒の開発が求められている。しかしながら, 一般的に還元活性が低いことや, 高いエネルギーをもつ紫外光でしか動作しないことなどが問題となり, 広範な普及への障害となっている。特に, 太陽光線の大半を占めながらも低エネルギーである可視光で動作することは, 太陽光エネルギーの有効利用の観点からも重要な要件であると言える。

本研究では, これらの問題を解決する新しい光触媒材料として, π共役系分子と無機系量子ドットによる複合体の開発を目的とした。π共役系分子は, 分子構造の制御や官能基導入によってさまざまなエネルギー準位をとることが可能で, 光エネルギーの受け手として適している。一方, 遷移金属を用いた無機系量子ドットは量子サイズ効果により高い伝導帯準位を有するため, 高い還元活性を發揮できる。したがって, これらを組み合わせることにより, 可視光で高い還元活性を發揮する新しい光触媒材料の開発が可能になると考えられる。光触媒はエネルギー材料としてだけでなく, 環境浄化や悪臭防止など身近な環境でも製品化が進められており, こうした新しい光触媒材料の開発は, 多岐にわたる産業界の飛躍的な発展への寄与が期待できる。

2. 実験方法

2.1 試料および測定装置 π共役系分子には, ベンゼンおよびナフタレンの各種誘導体を用いた。無機系量子ドットの原料には, 紫外光でのみ活性を示す TiO₂ を用いた。その他, 実験に使用した試薬はすべて高純度の市販品を精製することなく用いた。

紫外可視吸収スペクトルは, 絶対 PL 量子収率測定装置

C9920-02G (浜松ホトニクス株式会社製) の吸収計測モードによって, 300 ~ 900 nm の領域のスペクトルを測定した。

2.2 TiO₂ 量子ドットの作製 ナノ細孔をもつ多孔質シリカ (SMPS: スーパーマイクロポーラスシリカ) を鑄型とした浸漬法⁽¹⁾によって, TiO₂ 量子ドットを作製した。すなわち, 平均細孔径約 2.6 nm の SMPS に 20% 塩化チタン水溶液を浸漬させ, ろ過水洗後, 600°C で焼成することでシリカ細孔内に TiO₂ 量子ドットを生成させた。

2.3 π共役系分子-TiO₂ 量子ドット複合体の作製 SMPS 細孔内に生成した TiO₂ 量子ドットを, 種々の官能基をもつ π共役系分子の飽和ベンゼン溶液に浸漬させ, 複合体形成に伴う発色の様子を目視で観察した。浸漬溶液を密閉したまま室温で最長 6 時間静置し, その時点での色変化を複合体形成の可否の最終判断とした。複合体を内包した SMPS は, ベンゼンおよびアセトンを用いて数回洗浄し, 室温で真空乾燥した。

3. 結果および考察

3.1 π共役系分子-TiO₂ 量子ドット複合体の形成 π共役系分子と TiO₂ 量子ドット, およびそれらの複合体におけるバンド構造の模式図を図 1 に示す。π共役系分子の最高被占軌道 (HOMO) から TiO₂ 量子ドットの伝導帯準位への電荷移動 (CT: Charge Transfer) 遷移は, 可視領域の光吸収を生じさせる。したがって, もともと可視領域に光吸収のない π共役系分子を利用すれば, 複合体形成の可否は発色の有無で判断できる。

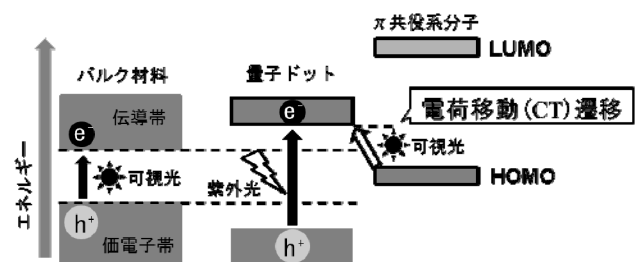


図 1. バンド構造の模式図

事業名 平成 26 年度 基盤研究

*1) 先端材料開発セクター

実際に複合体形成による CT 遷移の発現の調査結果を表 1 に示した。色素増感太陽電池における TiO_2 表面への複合体に関する先行研究ではカルボキシ基を有する色素が汎用されている⁽²⁾ことから、本研究では単純な分子構造を有する安息香酸との複合体を出発点として、各種官能基や分子構造との相関関係を調査した。

カルボキシ基やハロゲン基、官能基を持たない π 共役系分子では可視光吸収は観測されなかったが、水酸基をもつ π 共役系分子では可視光吸収が観測された。 TiO_2 量子ドット表面への水酸基の配位⁽³⁾によって複合体が形成され、CT 遷移が発現したと考えられる。特にフェノール性水酸基が 2 つ以上の分子、かつそれらが隣接する位置にある分子では、極めて迅速に可視光吸収が観測され、この部分構造が TiO_2 量子ドットとの複合体形成に有利に働いていると考えられる。

表 1. π 共役系分子- TiO_2 量子ドット複合体における複合体形成の可否

π 共役系分子	複合体形成
安息香酸	×
フタル酸	×
フェナントレン	×
コラニユレン	×
フェノール	○
カテコール	◎
レゾルシノール	○
ヒドロキノ	○
ピロガロール	◎
2,3-ジヒドロキシナフタレン	◎
2,3-ビス (ヒドロキシメチル) ナフタレン	△
<i>o</i> -ジクロロベンゼン	×

×: CT 遷移が発現しない △: CT 遷移発現まで 1 分以上かかる
○: 1 分以内に CT 遷移が発現する ◎: 数秒以内に CT 遷移が発現する

3.2 TiO_2 量子ドットの物性 SMPS 細孔内に生成した TiO_2 量子ドットの紫外可視吸収スペクトルを測定した(図 2 の実線)。吸収端の波長より、バンドギャップは約 3.3 eV であり、有効質量近似より算出した TiO_2 量子ドットのサイズは約 1.4 nm と見積もられた。

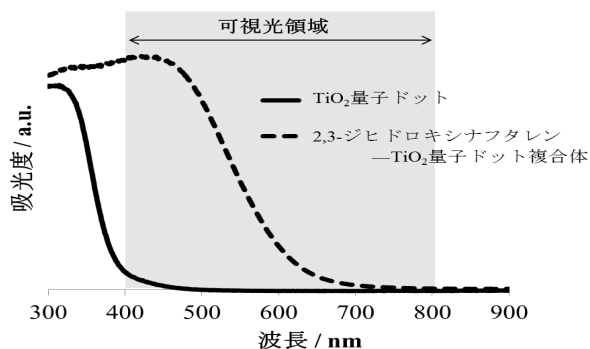


図 2. TiO_2 量子ドットと 2,3-ジヒドロキシナフタレン- TiO_2 量子ドット複合体の紫外可視吸収スペクトル

3.3 複合体の紫外可視吸収スペクトル 目視で可視光吸収が観測された π 共役系分子のうち、飽和ベンゼン溶液を滴下してから、最も迅速に可視光吸収が観測された 2,3-ジヒドロキシナフタレンとの複合体について、紫外可視吸収スペクトルを測定した(図 2 の破線)。複合体は、400~600 nm にも及ぶ大きな可視光領域の吸収が生じており、このとき実際の複合体は橙色を示していた。

4. まとめ

π 共役系分子と TiO_2 量子ドットの複合体実験を行い、複合体の形成にはフェノール性水酸基を隣接する位置に有する分子構造が有効であることがわかった。特に、2,3-ジヒドロキシナフタレンと TiO_2 量子ドットの複合体は、CT 遷移に伴う大きな可視光吸収を有していた。先行研究の結果⁽³⁾から、2,3-ジヒドロキシナフタレンは TiO_2 量子ドット表面に配位していると考えられるため、SMPS 細孔内の複合体は図 3 に示すような状態で存在していると考えられる。本研究の成果を活用し、今後は可視光応答型の光触媒材料などの開発を進めていく予定である。

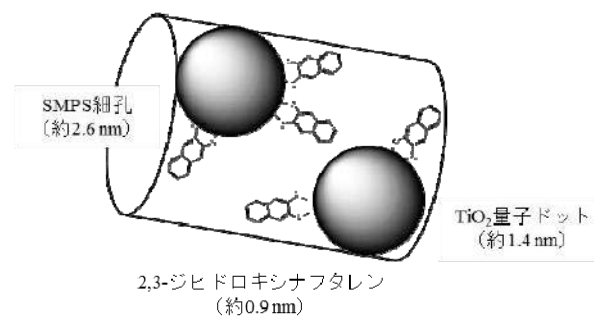


図 3. 2,3-ジヒドロキシナフタレン- TiO_2 量子ドット複合体のモデル図

謝辞

本研究の実施にあたりご協力いただいた慶應義塾大学理工学部応用化学科材料化学研究室 今井宏明教授、緒明佑哉准教授に厚く御礼申し上げます。

(平成 28 年 6 月 28 日受付, 平成 28 年 7 月 27 日再受付)

文 献

- (1) Hiroto Watanabe, Kenji Fujikata, Yuya Oaki and Hiroaki Imai: "Band-gap expansion of tungsten oxide quantum dots synthesized in sub-nano porous silica", Chem. Commun., Vol.49, pp.8477-8479 (2013)
- (2) Peng Wang, Bernard Wenger, Robin Humphry-Baker, Jacques-E. Moser, Joel Teuscher, Willi Korte, Jochen Mezger, Edmond V. Stoyanov, Shaik M. Sakeeruddin and Michel Gratzel: "Charge Separation and Efficient Light Energy Conversion in Sensitized Mesoscopic Solar Cells Based on Binary Ionic Liquids", J. Am. Chem. Soc., Vol.127, pp.6850-6856 (2005)
- (3) Shaozheng Hu, Fayun Li, and Zhiping Fan: "Preparation of Dihydroxy Naphthalene/ TiO_2 Complex via Surface Modification and Their Photocatalytic H_2 Production Performances Under Visible Light", Bull. Korean Chem. Soc., Vol.34, p.7 (2013)

透過電子顕微鏡による Nb ドープ TiO₂ 透明導電膜の膜内構造観察小川 大輔^{*1)} 中尾 祥一郎^{*2)} 森河 和雄^{*1)} 廣瀬 靖^{*2,3)} 長谷川 哲也^{*2,3)}Microstructural analysis of Nb-doped anatase TiO₂ transparent conductive films by transmission electron microscopeDaisuke Ogawa^{*1)}, Shoichiro Nakao^{*2)}, Kazuo Morikawa^{*1)}, Yasushi Hirose^{*2,3)}, Tetsuya Hasegawa^{*2,3)}

キーワード: 透明導電膜, 透過電子顕微鏡, 酸化物半導体, 酸化物エレクトロニクス

Keywords: Transparent conducting film, Transmission electron microscopy, Oxide semiconductor, Oxide electronics

1. はじめに

透明性と導電性を併せ持つ透明導電膜は、タッチパネルや太陽電池など、光と電気を扱うデバイスに不可欠な材料である。現在、スズを添加した酸化インジウム (ITO) が実用的に用いられている。しかしながら、ITO は主成分であるインジウムが希少元素であり、供給に不安があることから、代替材料の開発が強く求められている。

2005 年に開発された Nb ドープアナターゼ型 TiO₂ (TNO) 透明導電膜⁽¹⁾は、インジウムフリーであることに加えて、二酸化チタンを母体とすることに由来する高い耐薬品性や高屈折率⁽²⁾、また伝導度の広い可変性⁽³⁾などの特長を有する新規透明導電膜であり、ITO の有力な代替材料である。

TNO の製品化・実用化に向けては、スパッタ法など工業的製法で成膜することが必要である。しかしながら、RF マグネトロンスパッタ法で作製した TNO 多結晶薄膜 (スパッタ膜) は、パルスレーザー堆積法で作製した TNO 多結晶薄膜 (PLD 膜) より高抵抗⁽⁴⁾であることが報告されている。

両者の膜構造の違いは透過型電子顕微鏡 (TEM) によって研究^(4,5)されており、スパッタ膜には PLD 膜には見られない不均質なコントラストが観察される。このコントラストは膜内の不均質さを反映している。スパッタ膜の低抵抗化のためには均質な膜を得ることが重要と予想される。

従来、このコントラストはスパッタダメージによると考えられてきた。しかしながら、高いプロセス圧力 (P_w) に起因する膜密度の揺らぎ (空隙前駆体) も同様のコントラストを生じ得ることが報告されている⁽⁶⁾。

本研究ではこのような背景を踏まえ、スパッタ膜の低抵抗化を実現すべく、スパッタ膜の膜構造の P_w 依存性を調べた。

2. 実験

2.1 TNO 透明導電膜の作製 非晶質の TNO 薄膜を RF マグネトロンスパッタ法で無アルカリガラス基板上に成膜した。Ti/Nb 比が 94/6 のターゲットを用いた。基板加熱は行わなかった。ガスは Ar に少量の酸素を混合した。 $P_w = 0.50, 0.75, 1.00$ Pa とした。比較のため、PLD 膜も作成した。PLD 膜の成膜条件の詳細は文献⁽⁷⁾のとおりである。得られた非晶質の TNO 膜を、電気炉を用いて 573 K、60 分の条件で加熱し、多結晶の TNO 薄膜とした。さらに、イメージ炉を用いて、水素雰囲気中、873 K で 60 分間アニールして過剰酸素を除去し、透明導電膜とした。

2.2 TNO 透明導電膜の評価 X 線回折測定により、試料の結晶構造がアナターゼ型 TiO₂ であることを確認した。触診式段差計を用いた膜厚測定の結果は約 150 nm であり、堆積レートは約 2.5 nm/min であることがわかった。抵抗率、キャリア濃度、Hall 移動度を、Van der Pauw 測定と Hall 効果測定により求めた。薄膜内の微細構造観察は、集束イオンビームにより加工した試料の TEM 観察により行った (加速電圧 300 kV)。

3. 結果および考察

図 1 に、抵抗率、キャリア濃度、ならびに Hall 移動度の酸素比率依存性を示す。 P_w が低いほど、抵抗率は低く、キャリア濃度は低く、移動度は高くなる傾向を示した。

図 2 に、TNO 多結晶薄膜の断面 TEM 像を示す。 P_w が低くなるほど、コントラストはより均質になり、PLD 膜に近付くことがわかった。また、 P_w を低くするほど表面粗さの小さな薄膜が得られていることから、 P_w の減少とともにシャドウイング効果が抑制されることがわかった。低い P_w においては、高いエネルギーをもった Ar によりスパッタダメージは増加するが空隙前駆体の生成は抑制されることがから、これらの結果は TEM 像で観られる不均一なコントラストが、従来のスパッタダメージによるものではなく膜密度

事業名 平成 27 年度 基盤研究

*1) 先端材料開発センター

*2) 神奈川科学技術アカデミー

*3) 東京大学

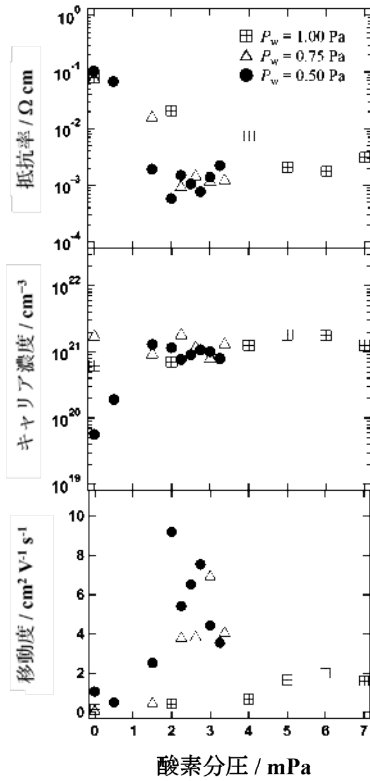


図1. TNO 薄膜の抵抗率, キャリア濃度, 移動度の P_w と酸素比率に対する依存性

のゆらぎに由来することを示している。

表1は、断面 TEM 像を観察した試料の輸送特性まとめたものである。注目すべき点として、 $P_w = 0.50$ Pa において、PLD 膜に匹敵する、最も低い抵抗率と最も高いホール移動度を示した。また、 P_w を低くするとキャリア濃度が低下する結果が得られており、この点を改善することによって、さらなる低抵抗化が期待できる。

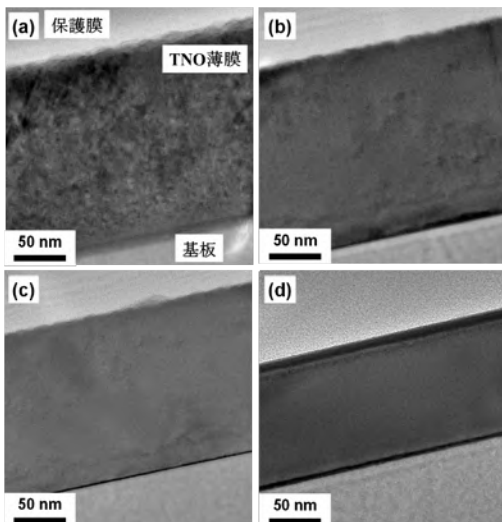


図2. TNO 薄膜の断面 TEM 像 (a) スパッタ膜 ($P_w = 1.00$ Pa), (b) スパッタ膜 ($P_w = 0.75$ Pa), (c) スパッタ膜 ($P_w = 0.50$ Pa), (d) PLD 膜 ($P_w = 0.05$ Pa)

表1. 本研究で作製した TNO 薄膜の輸送特性

製法	スパッタ法			PLD 法	
	P_w / Pa	1.00	0.75	0.50	0.05
抵抗率 / Ω cm		1.8×10^{-3}	9.2×10^{-4}	5.8×10^{-4}	5.7×10^{-4}
キャリア濃度 / cm^{-3}		2.0×10^{21}	1.8×10^{21}	1.2×10^{21}	1.4×10^{21}
移動度 / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$		2.0	3.8	9.2	8.1

4. まとめ

スパッタ法と PLD 法の二通りの製法で得られた TNO 透明導電膜の膜内構造と輸送特性を調べた。スパッタ法において P_w が、膜内構造と輸送特性の双方に大きく影響することを見出した。薄膜の断面 TEM 観察により、 P_w が低くなるほど、均質な膜構造となり、また低抵抗率な薄膜となることが明らかになった。この結果は、スパッタ膜に観られる不均質なコントラストは、スパッタダメージではなく、膜密度むらに由来することを示している。注目すべき点として、 $P_w = 0.50$ Pa において、PLD 膜に匹敵する、最も低い抵抗率と最も高いホール移動度を示した。 P_w を低くするとキャリア濃度が低下する結果が得られており、この点を改善することによって、さらなる低抵抗化が期待できる。

(平成 28 年 6 月 28 日受付, 平成 28 年 7 月 28 日再受付)

文 献

- (1) Y. Furubayashi et al.: "A Transparent Metal: Nb-Doped Anatase TiO_2 ", Appl. Phys. Lett., Vol.86, p.2521011 (2005)
- (2) J. Kasai et al.: "Properties of TiO_2 -based transparent conducting oxide thin films on GaN(0001) surfaces", J. Appl. Phys., Vol.107, p.053110 (2010)
- (3) I. Jeon et al.: "Indium-free inverted organic solar cells using niobium-doped titanium oxide with integrated dual function of transparent electrode and electron transport layer", Adv. Electron. Mater., Vol.1, p.1500341 (2016)
- (4) T. Hitosugi et al.: "Structural study of TiO_2 -based transparent conducting films", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.26 (4), p.1027 (2008)
- (5) N. Oka et al.: "Transparent conductive Nb-doped TiO_2 films deposited by reactive dc sputtering using Ti-Nb alloy target, precisely controlled in the transition region using impedance feedback system", Appl. Surf. Sci., Vol.301, p.551 (2014)
- (6) R. Messier and R. C. Ross: "Evolution of microstructure in amorphous hydrogenated silicon", J. Appl. Phys., Vol.53, p.6220 (1982)
- (7) S. Nakao et al.: "Effects of reductive annealing on insulating polycrystalline thin films of Nb-doped anatase TiO_2 : recovery of high conductivity", J. Semicond., Vol.37, pp.022001-1 (2016)

ノート

粉末焼結型AMによる造形品の機械的性質と異方性材料モデルについて

木暮 尊志*¹⁾ 山内 友貴*²⁾ 山中 寿行*³⁾

Anisotropic material model and mechanical properties of polyamide parts built by laser sintering

Takashi Kigure*¹⁾, Yuki Yamauchi*²⁾, Toshiuki Yamanaka*³⁾

キーワード: 付加製造, レーザー焼結, 破壊強度則, 異方性

Keywords: Additive manufacturing, Laser sintering, Failure criterion, Anisotropy

1. はじめに

Additive manufacturing (以下 AM) は3D プリンティングとも呼ばれ, 国内では試作を中心に広く利用されている。この技術は3D データから直接造形が可能で, 除去加工とは対照的に材料を接合しながら形状を作成する。このような技術的特徴から, 除去加工では不可能な複雑形状の加工や, 異なるデータを並べての同時造形が可能などの利点を有する。力学的に理想的な形状や高意匠性を持つ高付加価値製品製造, 個人にフィットしたカスタマイズ品の大量生産(マスカスタマイゼーション)の実現などが期待されている。

AMの多くは積層による三次元造形を行っており, 構造上の理由から, 引張強さなどの機械的性質は異方性を示すことが知られている。このため, 造形時の方向によって造形品の性能が変わることが予想されるため, 造形品を正しく評価するには異方性の知識は必要不可欠である。

本研究では, 一部で最終製品製造技術として使用されている AM の手法, レーザー焼結法 (LS 法) により造形されたナイロン 12 とナイロン 11 に対して引張試験を実施し, 引張強さ, 破断伸び, 弾性率を求め, 引張強さに一般的な異方性破壊則である Thai-Hill 則を適用した。

2. 試験方法

2.1 造形装置と材料 株式会社アスペクト社製レーザー焼結型造形装置, RaFaEI500C と RaFaEI300F により試験片の造形を行った。前者は CO₂ レーザー搭載モデル, 後者はファイバーレーザー搭載の微細造形用モデルである。RaFaEI500C にはアスペクト社製ナイロン 12 粉末 ASPEX-PA を, RaFaEI300F にはアスペクト社製ナイロン 11 粉末 ASPEX-FPA を材料として用いた。どちらの材料もメーカー公表の平均粒径は 45 μm である。

2.2 試験片形状と試験装置 試験片の形状は造形時の反りによる影響を軽減するため JIS K 7139 に準拠した短尺試験片 A12 とした。表面粗さの影響を除去し, 層間強度のみを測定する目的でフライス盤により試験片形状に加工した。異方性を調査するために, 積層平面と長手方向が一致したものを 0° とし, 45°, 90° の合計 3 方向で造形した。レイアウトの模式図を図 1 に示す。

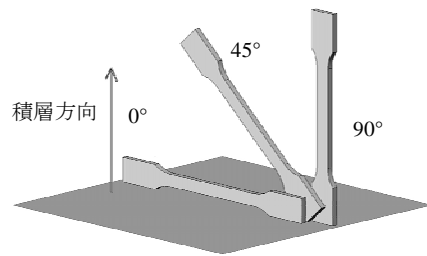


図 1. 造形レイアウト

引張試験を島津製作所製オートグラフ AG-X plus により実施した。試験速度は 1 mm/min とし, 荷重の測定はロードセルを用いた。試験は破断まで行い, 引張強さ, 破断伸びを測定した。弾性率の測定は共和電業製ひずみゲージ KFG-5-120-C1-11 により行った。

2.3 Thai-Hill 則 Thai-Hill 則は繊維強化複合材料 (FRP) など強い異方性を示す材料に使用される破壊則である。式(1) に示すように主軸方向の引張強さとせん断強さをを用いて異方性材料の各方向の強度を表現することができる。

$$\frac{1}{\sigma} = \left(\frac{m^2}{\sigma_x^f} \right)^2 + \left(\frac{n^2}{\sigma_y^f} \right)^2 + m^2 n^2 \left\{ \frac{1}{(\tau_{xy}^f)^2} - \frac{1}{(\sigma_x^f)^2} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

$m = \cos \theta$ $n = \sin \theta$
 σ_x^f : X 方向の引張強さ
 σ_y^f : Y 方向の引張強さ
 τ_{xy}^f : XY 方向のせん断強さ

事業名 平成 27 年度 基盤研究

*¹⁾ 城東支所

*²⁾ 3D ものづくりセクター

*³⁾ 経営企画室

本研究では、X方向を0°、Y方向を90°とした。せん断強度 τ_{xy}^f は JIS K 7079 の A 法である $\pm 45^\circ$ 引張法を引用し、 45° の引張強さを座標変換により

$$\tau_{xy}^f = \sigma_{\theta=45^\circ}^f \sin \theta \cos \theta \dots\dots\dots (2)$$

より求めた値を使用した。

3. 結果と考察

図2に試験で得られた引張強さと Thai-Hill 則により記述した曲線を示す。横軸は造形方向を表している。試験結果に注目すると、CO₂ レーザーによるナイロン 12 (以下 CO₂ Nylon12) は異方性を示していないが、ファイバーレーザーによるナイロン 11 (以下 fiber Nylon11) は造形方向に引張強さが依存し、異方性を示した。両者の挙動の違いは材料の特性ではなく、レーザーが異なることによる樹脂の溶融のメカニズムの違いにあると考えられる。

また、Thai-Hill 則により造形方向と引張強さの関係が記述されたが 45° の試験結果と離れている。これは、せん断強さを簡易的手法により算出したが、 45° の試験片で純粋なせん断破壊が生じていなかった可能性が考えられる。今後、より詳細なせん断試験を行うことにより、精度を向上できると考えられる。

図3に破断伸びの結果を示す。こちらは CO₂ Nylon12, fiber Nylon11 ともに異方性を示した。これは、内部に微小な欠陥が生じていると考えられる。破断伸びはクリープ変形や疲労寿命に大きく影響する特性であるため、一定荷重を長期間うけるような環境での使用には造形方向が製品性能を大きく左右することを示唆している。

最後に図4に示す弾性率では、CO₂ Nylon12 では異方性が見られないのに対し、fiber Nylon11 では異方性が確認できる。これは、引張強さと同様に溶融のメカニズムが異なるためであると考えられる。

4. まとめ

CO₂ レーザーによるナイロン 12 造形品は破断伸びで異方性を示し、長期間の荷重が想定されるときは造形方向が重要になる。また、ファイバーレーザーによるナイロン 11 造形品は機械的性質で異方性を示し、造形方向が特性に大きく影響する。最後に一般的異方性強度則 Thai-Hill 則を適用することで異方性強度の記述が可能になるが、より精度を向上させるにはせん断強さを詳細に測定する必要がある。

(平成 28 年 7 月 1 日受付, 平成 28 年 7 月 21 日再受付)

文 献

(1) Ythomas L. Starr, Timothy J. Gornet, John S. Usher : "The effect of process conditions on mechanical properties of laser-sintered nylon", Rapid Prototyping Journal, Vol.17, issue6, pp.418-423 (2011)
 (2) 木暮尊志, 横山幸雄, 山内友貴, 山中寿行: 「粉末焼結型造形による造形物の機械的性質に対する造形方向の影響」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, Vol.8, pp.72-75 (2013)

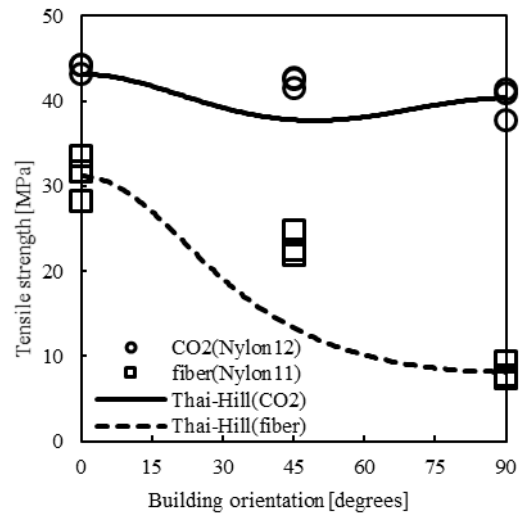


図2. 引張強さと造形方向の関係

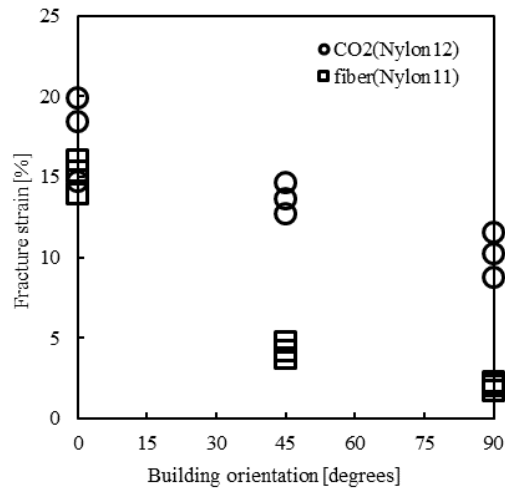


図3. 破断伸びと造形方向の関係

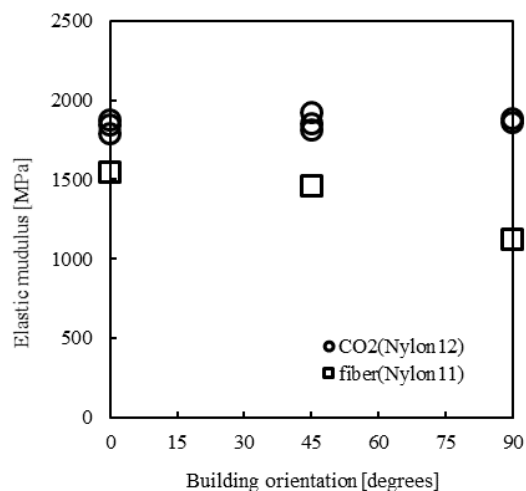


図4. 弾性率と造形方向の関係

ノート

超音波疲労試験機を用いたねじ締結体のギガサイクル軸力負荷試験法

櫻庭 健一郎*¹⁾ 新垣 翔*²⁾

Giga-cycle axial load test method of bolted joints using ultrasonic fatigue testing machine

Kenichiro Sakuraba*¹⁾, Sho Niigaki*²⁾

キーワード: 超音波疲労試験機, ねじ締結体, ギガサイクル, ゆるみ

Keywords: Ultrasonic fatigue testing machine, Bolted joint, Giga-cycle, Loosening

1. はじめに

ねじ締結体の疲労強度やゆるみに関する特性は、安全確保の上で重要な要素である。特に近年、疲労強度は 10^8 から 10^9 回オーダー（ギガサイクル）での評価が求められてきている。各種金属材料に関しては、S-N 線図（応力-繰返し数線図）に 2 段折れ現象が生じることが明らかになってきた⁽¹⁾⁽²⁾。一方、ねじ締結体⁽³⁾⁽⁴⁾に対するギガサイクル疲労特性については、評価事例がないため知見を有しておらず、データの蓄積が急務となっている。本研究では、超音波疲労試験機⁽⁵⁾を用いたねじ締結体のギガサイクル疲労試験方法を提案する。超音波疲労試験機⁽⁵⁾で共振するねじ締結体試験片の作製を行い、共振の得られる締付け条件と試験片長さの関係性を明らかにする。

2. 実験装置および測定方法

本研究で用いた超音波疲労試験機（(株)島津製作所製：USF-2000）の概略を図 1 に示す。試験機は、振動源、振幅増幅部、試験片および冷却部で構成される。試験は、 piezo 素子アクチュエータによる 20 kHz の縦波振動をブースタ及びホーンで増幅し、試験片へ振動を負荷する。試験片に生じる応力は、試験片端面に設置された渦電流変位計により測定される試験片端面振幅から次式より算出される。

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \dots\dots\dots (1)$$

（ σ ：応力, E ：ヤング率, ε ：ひずみ）

超音波疲労試験機は、共振周波数が 20 kHz に固定されているため、20 kHz に近い共振周波数を持つ試験片を作成する必要がある。本研究では、図 2 に示す試験片全長 136 mm、試験片中央部に呼び径 M6 のねじ締結部を有する試験片形状を設計、製作した。ねじ締結部は「めねじ」「軸力測定リング」「おねじ」の 3 ピース構造となっている。軸力測定リングにはひずみゲージが貼付されており、ねじ部に生じた

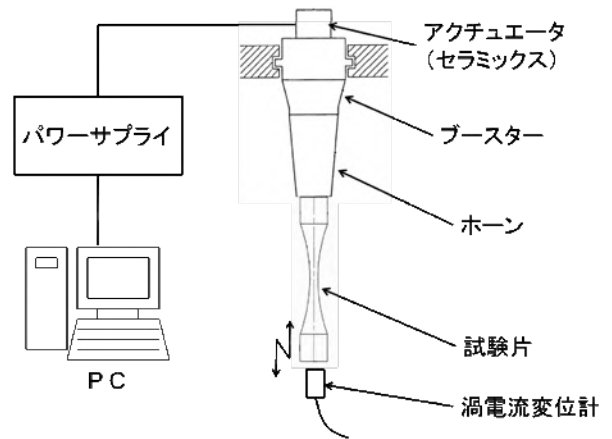


図 1. 超音波疲労試験機概略

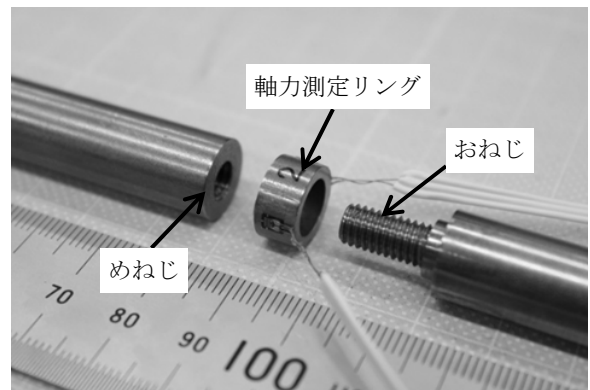
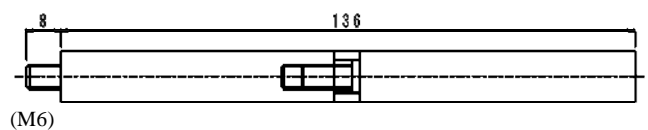


図 2. ねじ締結体試験片

事業名 平成 25, 27 年度 基盤研究

*¹⁾ 城東支所

*²⁾ 実証試験セクター

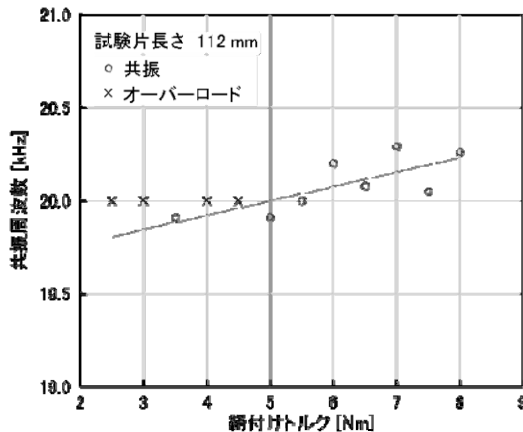


図3. 共振周波数と締付けトルク

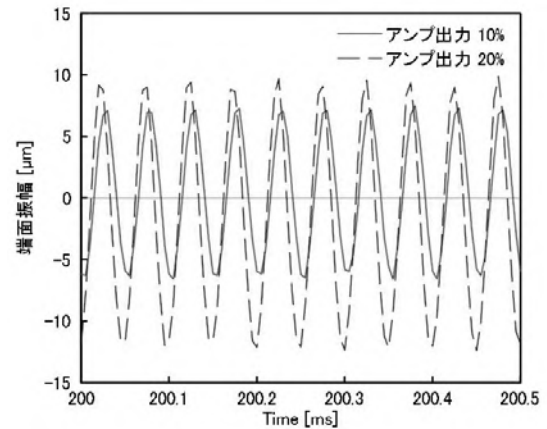


図4. 試験片端面振幅

軸力（圧縮ひずみ）を測定することができる。

3. 実験結果および考察

3.1 最適共振長さ と 締付けトルク 作製した試験片の端面を1 mm 間隔で切削し、超音波疲労試験機で共振可能な長さを調査した。図3に、試験片長さ112 mmの試験片に対し、各種締付けトルクを加えた際の共振周波数を調査した結果を示す。試験片長さ112 mmの場合、締付けトルク3.5 Nmおよび5 Nm以上の条件において、共振が得られている。各共振周波数における回帰直線では、締付けトルク5 Nm付近において、最適共振周波数20 kHzを得られることが判明した。

3.2 試験片の端面振幅 図4は、試験片長さ112 mm、締付けトルク5 Nmの試験片において、超音波による加振を行った際、試験片の端面振幅を測定した結果である。アンプ出力10%の試験条件では端面振幅が約8 μm、アンプ出力20%の試験条件では端面振幅が約13 μm得られることがわかった。

3.3 試験片ねじ部の軸力変化 図5に、試験片長さ112 mm、締付けトルク5 Nmの試験片を加振した際、試験片ねじ部に生じる軸力を計測した結果を示す。試験開始前（アンプ出力0%）では、試験片ねじ部に610 Nから660 Nの軸力が発生している。軸力に幅が生じているのは、計測時のノイズが原因と考えられる。アンプ出力10%で試験を行った場合、試験開始直後にわずかな軸力の低下が観察できる。その後、加振を停止すると軸力が回復し、試験前と同程度に回復する。これは、加振中は試験片に引張の応力が負荷されており、片振り振幅が生じているためと考えられる。アンプ出力20%では、試験開始直後に30 N程度軸力が低下し試験機は停止する。試験機停止後は、軸力が10 N程度回復するが、試験前よりも軸力は低下しており、試験片のねじ部がわずかに緩んでいることが確認できる。

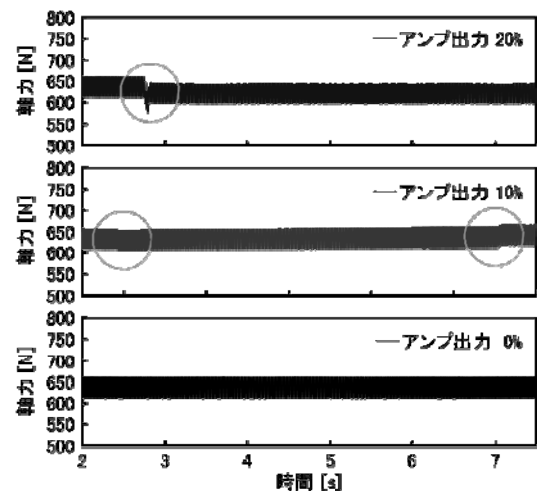


図5. 軸力の変動

4. まとめ

本研究では、超音波疲労試験機を用いたねじ締結体のギガサイクル軸力負荷試験方法の検証を行った。その結果、試験片長さ112 mmにおいて、締付けトルク5 Nmで約20 kHzの共振を得ることができた。また、この試験片において、アンプ出力10%の試験条件では端面振幅が約8 μm、アンプ出力20%の試験条件では端面振幅が約13 μm得られることがわかった。今後は、S-N線図の取得を行い、ねじ締結体のギガサイクル軸力負荷試験法の確立を目指す。

(平成28年7月4日受付, 平成28年7月19日再受付)

文 献

- (1) 金澤健二, 杉本真優, 戸塚美菜: 「オーステナイトステンレス鋼の高温疲労における内部破壊」, 日本材料学会学術講演会講演論文集, Vol.59, pp.139-140 (2010)
- (2) 森田繁樹, ほか4名: 「マグネシウム合金押出材のギガサイクル疲労特性」, M&M 材料力学カンファレンス, pp.1019-1021 (2010)
- (3) 酒井達雄, ほか4名: 「各種締結ボルトの疲労特性解明に関する研究」, 機講論, Vol.58, pp.79-80 (2009)
- (4) Thomala Wolfgang: 「ねじ締結体のより高い安全性」, 日本ねじ研究協会誌, Vol.11, No.8, pp.231-241 (1980)
- (5) 松浦融: 「超音波疲労試験機におけるギガサイクル疲労」, 材料試験技術, Vol.57, No.3, pp.114-117 (2012)

ノート

DLC 膜の二層化による摩擦特性への影響

徳田 祐樹^{*1)} 川口 雅弘^{*2)}

Effect of bi-layered process on friction properties of DLC films

Yuuki Tokuta^{*1)}, Masahiro Kawaguchi^{*2)}

キーワード: トライボロジー, ダイヤモンドライクカーボン膜

Keywords: Tribology, Diamond-like carbon films

1. はじめに

近年, オイルレス摺動部材の摩擦低減のために, 優れた摩擦特性を有する水素含有ダイヤモンド・ライク・カーボン (Diamond-like carbon; DLC) 膜が注目を集めている。水素含有 DLC 膜 (以下, DLC 膜) は sp^2 結合と sp^3 結合の炭素および, 水素で構成されたアモルファス構造の炭素薄膜であり, 高硬度・高耐摩耗性・低摩擦係数など優れた特性を有する。本稿では, オイルレス環境における DLC 膜の摩擦特性に及ぼす, 「表面テクスチャ」と「膜構造の二層化」の影響について調査した結果を報告する。

2. 表面テクスチャによる DLC 膜の摩擦特性向上

我々は先行研究⁽¹⁾において, DLC 膜の摩擦特性に及ぼす表面テクスチャ (表面凹凸) の影響について検討した。オイルレス環境にて, 表面テクスチャの有無による摩擦係数の変化を比較した結果, 「表面テクスチャなし」の DLC 膜は摩擦係数が約 0.17 であったのに対し, 「表面テクスチャあり」の DLC 膜は約 0.10 であった。適切に表面テクスチャを付与する⁽¹⁾ことで摩擦係数を低減することは可能であることを見出している。摩擦面に対する各種分析を行った結果, 表面テクスチャなしと比較して, 表面テクスチャありの DLC 膜では, グラファイト化 (sp^2 結合の炭素が多い構造に変化) した摩耗粉が摩擦面に多く介在していることを確認した。以上より, 図 1 の概略図に示すように, 表面テクスチャを付与することで下記の効果が発現したと考えられる。

- ①表面凸部の直接接触による摩耗粉のグラファイト化
- ②表面凹部への摩耗粉の堆積 (トラップ) による, 摺動界面への摩耗粉の安定供給

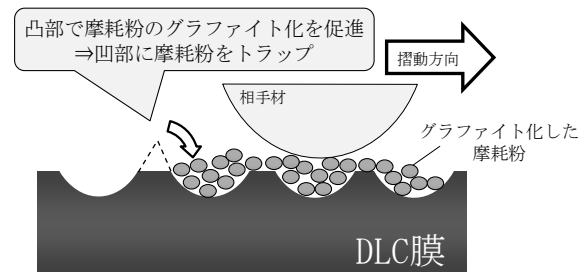


図 1. 表面テクスチャによる低摩擦化メカニズムの概略図

したがって, DLC 膜の摩耗粉の「グラファイト化」および「摺動界面への安定供給」が, 摩擦特性の向上に寄与する因子と考えられた。

3. 二層化による DLC 膜の摩擦特性向上

本研究では, 前述の「摩耗粉のグラファイト化」の発現について詳細に検討するために実験を行った。表面テクスチャを付与した基材表面に DLC を成膜し, さらにその膜表面にグラファイトライクな膜 (sp^2 結合炭素の多い DLC 膜) を成膜した二層 DLC 膜を作製し, グラファイトライクな膜が摩擦特性に及ぼす影響について検討した。

基板材料として, 高炭素クロム軸受鋼 (SUJ2) を用いた。重畳型イオン注入成膜装置 (PEKURIS, 栗田製作所製)⁽²⁾により, 印加電圧: 5 kV, 7 kV および 11 kV の条件で, 各種 DLC 膜を作製した。DLC 膜の硬さは, ナノインデンテーション硬度試験機 (TI-950, HYSITRON 社製) で測定した。膜内炭素結合状態は, X 線光電子分光分析 (XPS) 装置 (QUANTERA, ULVAC-PHI 社製) で測定し, $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比を算出した。各 DLC 膜の膜硬度および $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比を図 2 に示す。図より, 成膜時の印加電圧の増加に伴い, 膜内部の $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比および膜硬度が増加することがわかる。また印加電圧 5 kV の DLC 膜は, 膜硬度, $sp^3/(sp^3+sp^2)$ 比ともに低いことから, 印加電圧 11 kV の DLC 膜と比較してグラファイトライクな膜と考えられる。本研究では, 一層目は

事業名 平成 27 年度 基盤研究

*1) 城東支所

*2) 表面・化学技術グループ

印加電圧 11 kV で成膜し、二層目は印加電圧 5 kV で成膜した二層 DLC 膜に対して摩擦試験を行った。比較対象として、印加電圧 11 kV で単層 DLC 膜を製作し、同様の摩擦試験を行った。単層および二層 DLC 膜の摩擦試験結果を図 3 に示す。図より、摩擦試験終了時の単層 DLC 膜の摩擦係数は約 0.12 であるのに対し、二層 DLC 膜は約 0.08 であることから、最表面のグラファイトライクな膜は摩擦低減に寄与すると考えられる。

摩擦試験後の DLC 膜の摩擦面に対して、ラマン分光分析装置 (In Via Reflex, RENISHAW 社製) を用いて摩耗粉の構造を解析した。DLC 膜のラマン分光分析より得られるスペクトルは、Disorder 構造に起因した D ピーク、および Graphite 構造に起因した G ピークに分離した。得られた D ピークと G ピークの高さ強度比 I_D/I_G を算出し、膜構造を解析した。単層 DLC 膜および二層 DLC 膜の摩擦面と、非摩擦面の I_D/I_G 比を比較した結果を図 4 に示す。図より、単層および二層 DLC 膜ともに、非摩擦面と比較して摩擦面の I_D/I_G 比は高いことがわかる。摩擦試験後における I_D/I_G 比の増加は、DLC 膜構造のグラファイト化が進行することを示唆する⁽³⁾ことから、いずれの DLC 膜の摩擦面でも、グラファイト化した摩耗粉が存在すると考えられる。一方、非摩擦面の I_D/I_G 比に対する摩擦面の I_D/I_G 比の増加割合は、二層 DLC 膜の方が大きい (単層 DLC 膜で 10%、二層 DLC 膜で 23%) ことから、単層 DLC 膜と比較して、二層 DLC 膜の方が摩耗粉のグラファイト化が進行していると考えられる。

以上より、基材表面に同じ表面テクスチャを付与したにもかかわらず、単層 DLC 膜と比較して二層 DLC 膜の摩擦特性は向上した。表面にグラファイトライクな膜を形成することで、グラファイト化がより進行した摩耗粉が生成し、その潤滑効果により摩擦係数が低減したと考えられる。したがって、DLC 膜の摩擦特性の向上に対して、摩耗粉のグラファイト化とその促進が重要な因子の一つであると考えられる。

4. まとめ

本研究では、二層化による DLC 膜の摩擦特性に及ぼす影響について検討した。その結果、表面にグラファイトライクな膜を形成することで摩擦係数が低減することを確認した。また、摩擦特性の向上に対して、摩耗粉のグラファイト化とその促進が重要な因子であることを見出した。

今後は当該研究により得られた知見を活用し、膜構造制御や異種元素の添加など、表面テクスチャ付 DLC 膜のさらなる低摩擦化を実現する手法について検討する。

謝辞

本研究の遂行において、PBII&D 成膜装置による DLC 膜作製にご助力いただきました、株式会社フジメタル新規事業開発室の伊東隆氏、潮崎隆彦氏に厚く御礼申し上げます。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 7 月 19 日再受付)

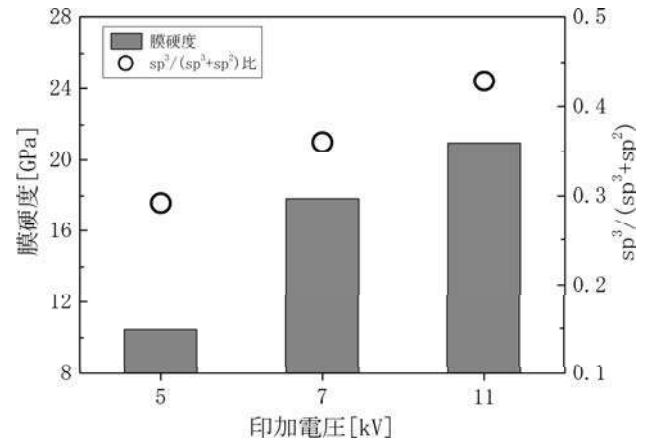


図 2. 印加電圧と膜硬度および $sp^3/(sp^3+sp^2)$ の関係

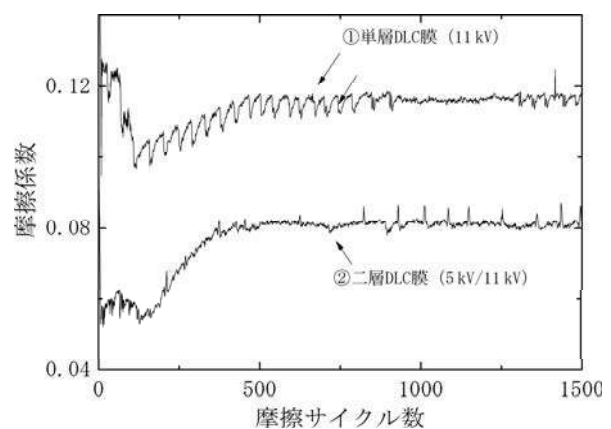


図 3. 単層 DLC 膜および二層 DLC 膜の摩擦挙動

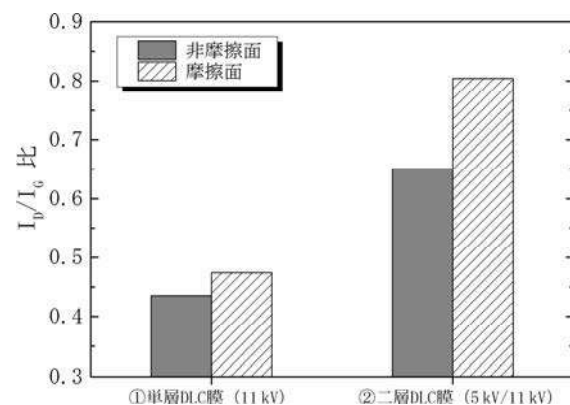


図 4. 摩擦面と非摩擦面の I_D/I_G 比の比較

文 献

- (1) Y. Tokuta, M. Kawaguchi, S. Sasaki: "Effects of Surface Texture for Improving Friction Properties of Hydrogenated Amorphous Carbon Films", Tribology Online, Vol.11, No.2, pp.203-208 (2016)
- (2) Y. Nishimura, M. Shinohara, Y. Sato: "Development of Superimposed PBIID Equipment for Uniform and Superthick DLC Coatings", New Diamond and Frontier Carbon Technology, Vol.16, pp.29-54 (2006)
- (3) A.C. Ferrari, J. Robertson: "Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond", The Royal Society, Vol.362, pp.2477-2512 (2004)

ノート

X 線 CT 装置を用いた寸法測定評価

竹澤 勉^{*1)} 樋口 英一^{*1)} 中西 正一^{*2)} 紋川 亮^{*3)} 上本 道久^{*1)}

Evaluation of size measurement using X-ray computed tomography (CT) instrument

Tsutomu Takezawa^{*1)}, Eiichi Higuchi^{*1)}, Shouichi Nakanishi^{*2)}, Akira Monkawa^{*3)}, Michihisa Uemoto^{*1)}

キーワード：X 線 CT 装置，寸法測定，三次元計測，信頼性

Keywords：X-ray computed tomography instrument, Size measurement, Three-dimensional measurement, Reliability

1. はじめに

近年，X 線 CT 装置は X 線管球，検出器およびコンピュータの進歩により，従来に比べて非常に高精細な画像を取り扱うことができるようになってきた。そのため従来の断層画像を生成し断線等の故障診断に用いるという利用方法ばかりではなく，得られた精細な断層画像により 3D 画像を生成することで，1) 異物・ボイド（空隙）等の内部介在物の解析，2) 外部および内部寸法の測定，3) 肉厚の計測，4) CAD データとの比較等が可能になってきている。

X 線 CT 装置による寸法測定は X 線 CT 画像の高精細化や表面だけではなく内部構造を観察できるため，非常に注目されている⁽¹⁾⁽²⁾。それは従来の三次元座標測定機（CMM）や非接触三次元寸法測定機による内部寸法の測定では，プローブや光線が入る限られた範囲での測定に制限されてしまうためである。

その一方で，CMM による寸法測定に比べ X 線 CT 装置による寸法測定は信頼性が十分ではない。そこで本稿において X 線 CT（GE 社製 v|tome|x L300）と CMM（カールツァイス社製 UPMC CARAT HSS）の測定値を比較することにより，X 線 CT による寸法測定値の信頼性について評価を行った。

2. 実験

2.1 外径および内径の寸法測定評価 20℃付近で膨張率がほぼゼロになるセラミックであるネクセラ製ステップシリンダー型テストピース（図 1 参照）を用い，φ14，18 および 22 mm の寸法測定値について CMM と比較した（n = 5，X 線出力 16 W，取得枚数 2400 枚，検出器位置 800 mm および解像度 30 μm）。

2.2 X 線 CT 条件による影響 X 線 CT 条件のうち，X 線出力，取得枚数，位置および解像度（ボクセルサイズ）

の 4 つのパラメータについてネクセラ製ステップシリンダー型テストピースを用い，φ14，18 および 22 mm の外径の寸法測定を行い X 線 CT 条件が測定値に及ぼす影響について検討した。



図 1. 内外径評価用テストピース

表 1. 外径の寸法測定値

	外径 1 (mm)	外径 2 (mm)	外径 3 (mm)
CMM	14.0013	18.0046	22.0022
CT-1	14.0073	18.0091	22.0058
CT-2	14.0073	18.0092	22.0060
CT-3	14.0073	18.0093	22.0062
CT-4	14.0075	18.0095	22.0061
CT-5	14.0069	18.0089	22.0057

表 2. 内径の寸法測定値

	内径 1 (mm)	内径 2 (mm)	内径 3 (mm)
CMM	14.0147	18.0203	22.0182
CT-6	14.0108	18.0151	22.0166
CT-7	14.0097	18.0160	22.0166
CT-8	14.0106	18.0160	22.0164
CT-9	14.0104	18.0157	22.0160
CT-10	14.0094	18.0158	22.0164

事業名 平成 26 年度 基盤研究

*1) 城南支所

*2) 3D ものづくりセクター

*3) バイオ応用技術グループ

表 3. X線出力による寸法測定値の比較

X線出力	外径 1 (mm)	外径 2 (mm)	外径 3 (mm)
40 W	14.0099	18.0112	22.0070
16 W	14.0069	18.0089	22.0057
8 W	14.0084	18.0104	22.0074
4 W	14.0069	18.0092	22.0061
Max. - Min.	0.0030	0.0023	0.0017

表 4. 取得枚数による寸法測定値の比較

取得枚数	外径 1 (mm)	外径 2 (mm)	外径 3 (mm)
3600 枚	14.0083	18.0100	22.0064
2400 枚	14.0069	18.0089	22.0057
1600 枚	14.0064	18.0080	22.0048
800 枚	14.0068	18.0087	22.0054
Max. - Min.	0.0030	0.0020	0.0016

表 5. 位置による寸法測定値の比較

検出器位置	外径 1 (mm)	外径 2 (mm)	外径 3 (mm)
1600 mm	14.0079	18.0105	22.0076
1200 mm	14.0075	18.0096	22.0065
800 mm	14.0073	18.0091	22.0058
Max. - Min.	0.0006	0.0014	0.0018

表 6. 解像度による寸法測定値の比較

解像度	外径 1 (mm)	外径 2 (mm)	外径 3 (mm)
90 μm	14.0295	18.0305	22.0259
60 μm	14.0176	18.0189	22.0142
30 μm	14.0073	18.0092	22.0060
24 μm	14.0054	18.0070	22.0036
Max. - Min.	0.0241	0.0235	0.0223

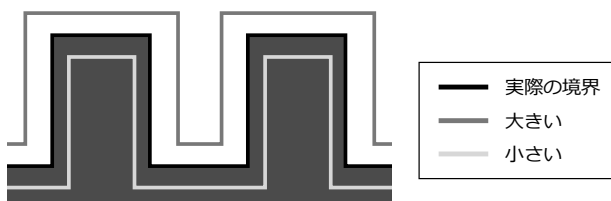
3. 結果および考察

3.1 外径および内径の寸法測定評価 外径および内径のCMMおよびCTにおける測定値について表1および2に示す。

$\phi 14$, 18 および 22 mm の外径評価において再現性 ($n=5$) は順に 0.6, 0.6 および 0.5 μm であった。CMM との差は順に +5.6 ~ +6.2 μm , +4.3 ~ +4.9 μm および +3.5 ~ +4.0 μm と CMM に対して大きい値を示す傾向にあった。

同様に内径評価において再現性 ($n=5$) は, 1.4, 0.9 および 0.6 μm , CMM との差は順に -5.3 ~ -3.9 μm , -5.2 ~ -4.3 μm および -2.2 ~ -1.6 μm と外径評価の場合と比較して逆に小さくなる傾向を示した。

これは空気とサンプル(材料)の境界面を決定するCTデータの表面抽出工程において、実際の境界面に比べ空気側に表面抽出されたため、CMMに対して測定値が外径ではプラス、内径ではマイナス方向の傾向を示したと考えられる(図2参照)。



実際より大きい: 外径 → 大、内径 → 小

実際より小さい: 外径 → 小、内径 → 大

図 2. 表面抽出による境界面の寸法測定値への影響

3.2 X線CT条件による影響 X線出力, 取得枚数, 検出器位置および解像度(ボクセルサイズ)といったX線CT条件をそれぞれ単独で変動させた際の寸法測定値および最大と最小の差を表3~6に示す。寸法測定値のバラツキはX線出力, 取得枚数および検出器位置については3.0 μm 以内と変動は小さかった。その一方で解像度(ボクセルサイズ)を変動させた場合のバラツキは, 22.3 ~ 24.1 μm と他の条件と比べて寸法値に及ぼす影響が大きいことが示された。

4. まとめ

低膨張セラミックスであるネクセラ製のステップシリンダーを用い、X線CT装置における寸法測定の信頼性について評価した。 $\phi 14$, 18 および 22 mm の内外径の寸法測定において再現性は数 μm 以下、CMMとの寸法値の差については $\pm 7 \mu\text{m}$ 未満であった。

寸法測定値へのボクセルサイズの変化による影響が大きく、サンプルの大きさに対して小さな寸法測定をする際には注意が必要であるとともに、表面抽出のパラメータについて今後検討していく必要があることがわかった。

本稿で得られた知見は、X線CTによる寸法測定の信頼性向上に寄与し、中小企業のものづくりにおけるリバーエンジニアリングに活かすことができる。

(平成28年7月1日受付, 平成28年7月29日再受付)

文 献

- (1) Alexander Suppes, Eberhard Neuser: "Metrology with μCT : Precision Challenge", Proc. of SPIE, Vol.7078, 70781G (2008)
- (2) Albert Weckenmann, Philipp Krämer: "Computed tomography in quality control: chances and challenges", Proc IMechE, Part B: J Engineering Manufacture, Vol.225, No.5, pp.634-642 (2013)

ノート

バナナ繊維のセシウムおよびストロンチウムイオン捕集特性

梶山 哲人*¹⁾

Cesium and strontium ion adsorption properties of a banana fiber

Tetsuto Kajiyama*¹⁾

キーワード: バナナ繊維, セシウムイオン, ストロンチウムイオン, 捕集材

Keywords: Banana fiber, Cesium ion, Strontium ion, Adsorbent

1. はじめに

2011 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災に伴い福島第一原子力発電所内から放射性物質汚染水が大量に放出され続けている。汚染水には、¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs などの放射性核種が大量に含まれており、修復作業の障害や環境汚染を引き起こすので、その除染は必要不可欠である。現在、除染材料としてはゼオライトなどの無機イオン交換体が用いられているが、廃棄時の減容化が困難であり、減容化が容易な新たな除染材料の開発が期待されている。

バナナ繊維 (BF) は未利用天然繊維として様々な分野で研究されている⁽¹⁾。金属イオン捕集特性⁽²⁾も研究されているが、この材料のメリットの一つとして廃棄時に減容化が容易であることが挙げられる。

本研究では収穫物の十倍以上が廃棄されているバナナ葉部に着目し、BF のセシウムイオン (Cs⁺) およびストロンチウムイオン (Sr²⁺) 吸着能について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 材料 BF は図 1 に示すフィリピン産のバナナ葉部を 5 mm にカットして使用した。Cs⁺ と Sr²⁺ 標準溶液は和光純薬工業株式会社製を用いて、水で希釈して使用した。

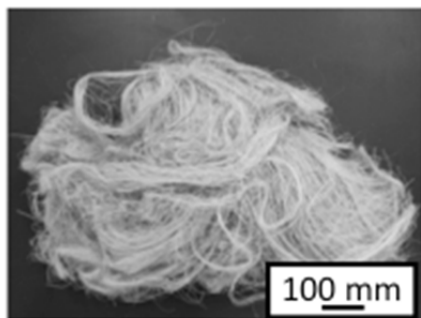
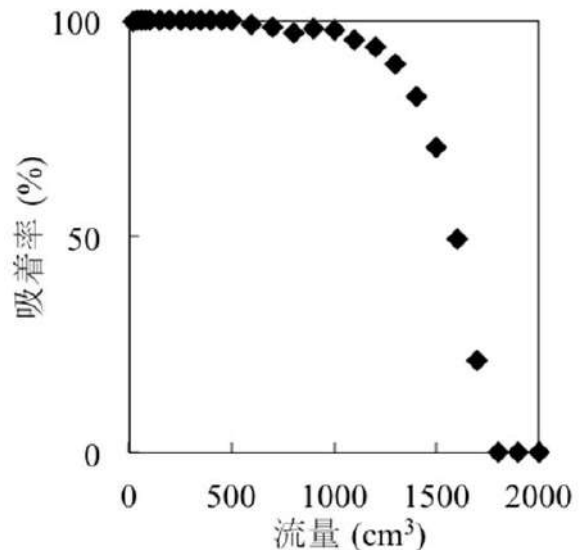


図 1. 使用したフィリピン産バナナ繊維

2.2 カラム法による捕集能の評価 ガラス製カラム (内径 10 mm, 長さ 200 mm) に 3.0 g の BF を充填して、流速 30 cm³/min で Cs⁺ および Sr²⁺ 水溶液を通した。得られた水溶液に関して原子吸光光度計 (AAS) を用いて金属イオン濃度を測定し、水相の初濃度との差から吸着量を求めた。また、本研究では吸着率が 90% に達した点を破過点と定義した。

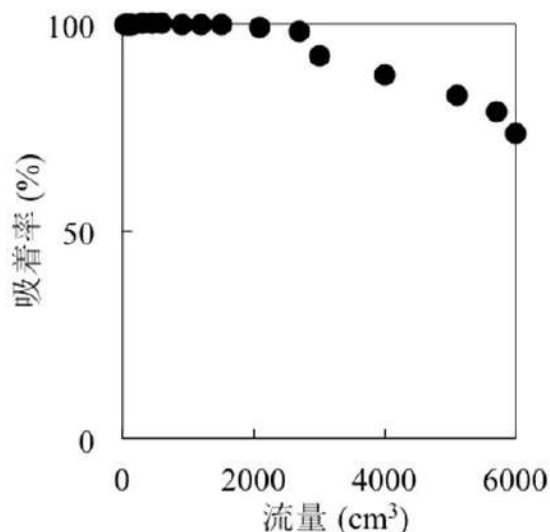
3. 結果と考察

3.1 カラム法による BF への Cs⁺ と Sr²⁺ の吸着特性 流速 30 cm³/min で濃度 100 μg/dm³ の Cs⁺ を通した時の吸着率を図 2 に示す。

図 2. BF の Cs⁺ 吸着特性⁽³⁾

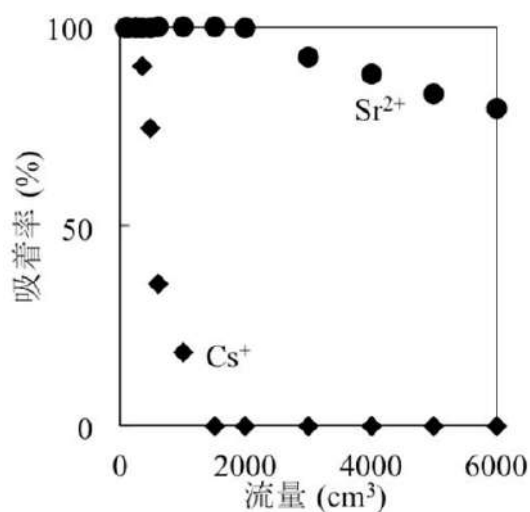
最初にはほぼ 100% の Cs⁺ が吸着され、流量 1300 cm³ 付近で破過点に達した。

次に、流速 30 cm³/min で濃度 1000 μg/dm³ の Sr²⁺ を通した時の吸着率を図 3 に示す。

図3. BFのSr²⁺吸着特性⁽³⁾

最初はほぼ100%のSr²⁺が吸着され、流量3500 cm³付近で破過点に達した。BFはCs⁺よりもSr²⁺を多く吸着できることがわかり、BFにはCs⁺よりもSr²⁺の吸着サイトが多数存在していることが推測される。

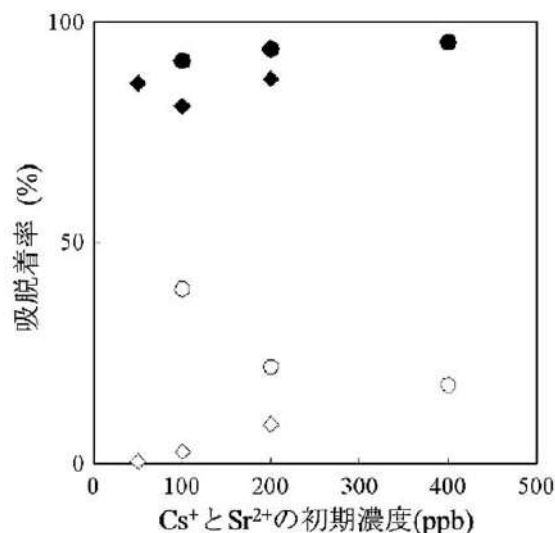
次に、流速30 cm³/minで濃度1000 µg/dm³のSr²⁺と濃度100 µg/dm³のCs⁺混合水溶液を通した時の吸着率を図4に示す。

図4. BFのCs⁺およびSr²⁺吸着特性⁽³⁾

最初はCs⁺およびSr²⁺ともにほぼ100%が吸着され、Cs⁺は流量100 cm³付近、Sr²⁺は流量3500 cm³付近で破過点に達した。

3.2 バッチ法によるBFからのCs⁺とSr²⁺の吸脱着特性

バッチ法によるBFからのCs⁺およびSr²⁺の吸脱着率を図5に示す。1.0 mol/dm³硝酸水溶液を用いてCs⁺とSr²⁺の脱着を検討したところ、Sr²⁺の一部は脱着したが、Cs⁺はほとんど脱着しなかった。本研究で用いたBFは特に精製していないため、多くのリグニンおよびヘミセルロースが存在している。よってBFの吸着サイトはリグニンもしくは他の官能基であると推測される。

図5. BFのCs⁺およびSr²⁺吸脱着特性⁽³⁾

◆: Cs⁺の吸着率, ◇: Cs⁺の脱着率, ●: Sr²⁺の吸着率, ○: Sr²⁺の脱着率, BF: 0.3 g/30cm³, 吸着には50-400 µg/dm³のイオン溶液を使用, 脱着には1.0 mol/dm³の硝酸水溶液を使用

また、イオン交換反応で吸着している場合には硝酸水溶液によって脱着が起これと考えられる。よって、Sr²⁺はイオン交換反応部位およびその他の反応部位でバナナ繊維に吸着しているが、ほとんどのCs⁺の吸着はイオン交換反応部位ではないと考えられる。

4. まとめ

バナナ繊維を充填したカラムに100 µg/dm³に希釈したCs⁺と1000 µg/dm³に希釈したSr²⁺の入った水溶液を流速30 cm³/minで注入したところ、最初はほぼ100%の両イオンが吸着したが、Cs⁺は流量100 cm³、Sr²⁺は流量3500 cm³付近で破過点に達した。

次に、1.0 mol/dm³硝酸水溶液を用いてCs⁺とSr²⁺の脱着を検討したところ、Sr²⁺の一部は脱着したが、Cs⁺はほとんど脱着しなかった。この結果から、Sr²⁺はイオン交換反応部位およびその他の反応部位でバナナ繊維に吸着しているが、Cs⁺の吸着はイオン交換反応部位ではないことが推察された。

(平成28年7月1日受付, 平成28年7月29日再受付)

文 献

- (1) T. Kajiyama, T. Yasuda, S. Mimoto, K. Shimizu, T. Yamanaka and M. Murakami: "Effect of hexamethylene diisocyanate as compatibilizer on the mechanical properties of banana fiber/poly(butylene succinate) composites", *Int. Polym. Process.*, pp. 58-63 (2013)
- (2) T. Kajiyama, S. Sakai, J. Inoue and H. Kokusen: "Adsorption properties of modified banana fiber to transition metal ions", *J. Ion Exch.*, Vol. 25, No.4, pp. 155-159 (2014)
- (3) T. Kajiyama and H. Kokusen: "Study of adsorption behavior of cesium and strontium ions with banana fiber adsorbent", *J. Ion Exch.*, Vol. 27, No.1, pp. 8-12 (2016)

ノート

CVD ダイヤモンド膜の共擦り研磨法の評価

平野 康之^{*1)} 中村 健太^{*2)} 藤巻 研吾^{*3)}
 春日井 雅登^{*4)} 前場 宜^{*4)} 林 佑樹^{*4)}

Evaluation of mutual abrasion polishing method for CVD diamond films

Yasuyuki Hirano^{*1)}, Kenta Nakamura^{*2)}, Kengo Fujimaki^{*3)}, Masato Kasugai^{*4)}, Noburu Maeba^{*4)}, Yuki Hayashi^{*4)}

キーワード: 研磨, CVD ダイヤモンド, 共擦り

Keywords: Polishing, CVD diamond, Mutual abrasion

1. はじめに

熱交換器等で用いられる金属パイプは、塑性加工用工具によって加工されている。図 1 に示すパイプの拡管、引抜加工は、工具（プラグ）の摩耗が大きく、ダイヤモンド被覆による耐摩耗性などの向上が求められている。しかし、ダイヤモンド膜は、成膜後の表面粗さが大きく工具自体の研磨工程を要し、製品化の障害となっている。

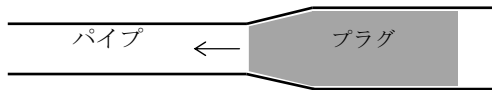


図 1. プラグを用いたパイプの拡管加工

曲面状のダイヤモンドの研磨は、様々な装置が提案されているが、高価格であり、生産現場においては、ダイヤモンド砥粒の共擦りによる手研磨が広く行われている。しかも、ダイヤモンドの共擦り研磨は、経験的なものであり、短時間化等の効果的な研磨方法の研究報告例も少ない。

本研究は、機械研磨の基礎式であるプレストンの法則⁽¹⁾によって、ダイヤモンドの共擦り研磨を評価し、研磨に効果的な要素を明らかにすることを目的としている。

2. 平面状ダイヤモンド膜の従来式研磨

平面状のダイヤモンドは、既存の機械研磨方法で研磨可能である。はじめに、平面状試料の表面粗さの変化から、研磨速度と研磨圧力との寄与を評価した。

2.1 理論 ダイヤモンドの共擦り研磨において、ダイヤモンド表面の粒子間は狭く谷部が研磨されない時、研磨面積はダイヤモンド膜の見かけの面積に等しいとすれば、

研磨量は、粒子の高さの変化量から求められる（図 2 参照）。すなわち、前述の法則は、表面粗さにおける最大高さ R_z を用いることができ、研磨圧力を P 、研磨速度を V 、研磨時間を t 、研磨係数を k とすれば、次式で表せる。

$$R_{z0} - R_z = k P V t \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 R_{z0} は研磨前の最大高さである。



図 2. ダイヤモンド膜の断面模式図

2.2 実験および考察 ラップ盤（本体：ビューラーITW ジャパン（株）製、エコメット 3/オートメット 2 型、研磨紙：同社製、ウルトラプレップダイヤモンドディスク 45 μm）を用い、図 3 に示す構成で、平面状 CVD (Chemical Vapor Deposition) ダイヤモンド膜試料（研磨面積 933 mm²、外径 35、内径 6 mm）を研磨し、 R_z を評価する。

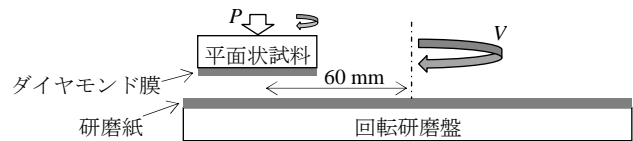


図 3. 平面研磨概略図

(1) 実験条件 ラップ盤で一般的に行われる研磨条件の範囲から基準条件を設定し、実験条件は、基準条件から研磨圧力または研磨速度を 4 倍とした 3 条件とした（表 1 参照）。研磨紙は、1 試料につき 1 枚、かつ加工液を用いないドライ研磨とした。

試料の最大高さは、レーザ顕微鏡（(株)キーエンス製、VK9710 型）によって非接触の計測を行い、 R_z 1 μm 以下になるまで研磨を継続した。

(2) 考察 最大高さの変化を図 4 に示す。試料 B と C は、前述の法則では等しい研磨負荷であるが、試料 C すな

事業名 平成 26 年度 共同研究

*1) 城南支所

*2) 機械技術グループ

*3) 3D ものづくりセクター

*4) 富士ダイス株式会社

わち高研磨圧力が効果的であることを示している。

また、4 時間後の高速と高压の研磨紙を比較すると、高速条件は、砥粒の摩耗が大きいことが観察された。これは、研磨紙の高速回転によって研磨紙の放熱時間が短くなり、研磨紙が軟化したためと推測される。

表 1. 平面状試料実験条件

試料名	P [kPa]	V [km h ⁻¹]
A(基準)	23.9	2.26
B(高速)	23.9	9.04
C(高压)	95.4	2.26

試料は、研磨紙回転半径 60 mm の位置に試料中心を固定し、2.26 km h⁻¹ は 100 rpm、23.9 kPa は 5 Lbs の入力値に相当する。

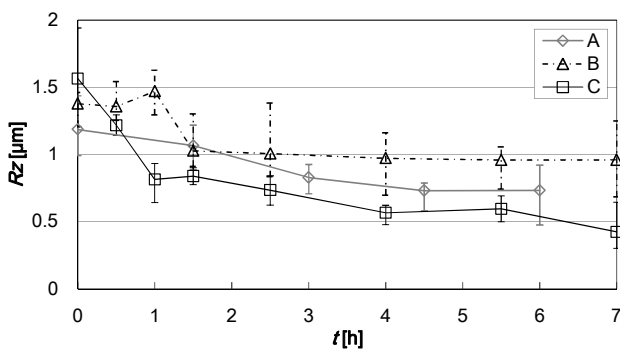


図 4. 平面状試料実験結果

3. 円柱状ダイヤモンド膜の研磨

塑性加工用プラグを想定して、単純な曲面形状の円柱側面を研磨可能な機構を用いて、平面と同様に研磨速度と研磨圧力との寄与を評価した。

3.1 曲面研磨装置 円柱状のダイヤモンド膜試料は、旋盤（理研製鋼(株)製、RBL-51）で固定し、旋盤の回転数によって研磨速度を調整した。

前章で用いた研磨紙は柔軟性を有し円柱形状に沿うため、研磨圧力は、研磨紙を固定するガイドを介し、旋盤の刃物台に固定したばね（ばね定数：2.9 N mm⁻¹）によって加圧する機構とし、刃物台の距離によって研磨圧力を調整した。曲面研磨装置を図 5 に示す。

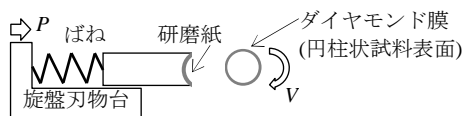


図 5. 曲面研磨概略図

表 2. 円柱状試料実験条件

試料名	P [kPa]	V [km h ⁻¹]
D(低压)	44.8	2.68
E(低速)	89.5	1.34
F(高压)	179	2.68
G(高速)	89.5	5.37

研磨圧力は、研磨紙面積 324 mm² とばねの力から設定した。

3.2 実験および考察

(1) 実験条件 外径 19 mm の円柱状試料を用い、実験条件は、平面での高負荷条件から研磨圧力または研磨速度をおよそ 0.5 倍、2 倍とした 4 条件とし、研磨時間は 4 時間とした（表 2 参照）。加圧面積 18×18 mm² 時の研磨面積は 1074 mm² であり、前章に比較し研磨紙の負荷が大きいため、30 分毎に研磨紙を交換した。

(2) 考察 最大高さの変化を図 6 に示す。高負荷条件の F と G の差異は小さく、研磨圧力と研磨速度は同様な研磨効果を示している。

研磨係数を表 3 に示す。低負荷と高負荷の研磨係数を比較すると大きく異なる。これは、前述の法則 (1) は成立しないことを意味する。その一方で、高負荷条件において、高速と高压の研磨係数は同等であり、限定的には成立することを示している。これは、試料の高速回転によって試料の放熱時間が短くなることによる膜硬度の低下⁽²⁾が推測される。

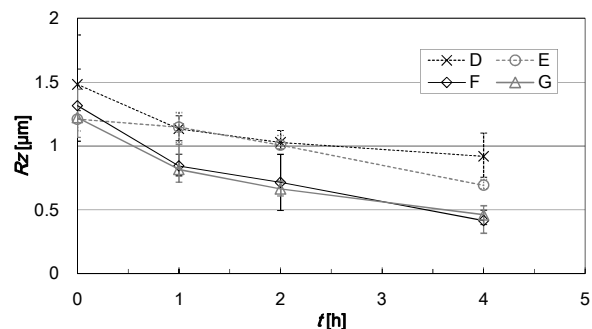


図 6. 曲面実験結果

表 3. 研磨係数 $k \times 10^{-3}$ [μm km⁻¹ kPa⁻¹]

試料名	0~1 h	1~2 h	2~4 h	0~4 h
D(低压)	2.90	0.89	0.46	1.17
E(低速)	0.52	1.17	1.31	1.08
F(高压)	0.99	0.27	0.31	0.47
G(高速)	0.85	0.32	0.21	0.40

4. まとめ

本研究は、円柱側面を機械研磨可能な機構を構築し、ダイヤモンドの共擦り研磨では砥粒の摩耗によってプレストンの法則から乖離することを明らかにした。しかし、膜と砥粒の研磨条件によっては限定的に成立することを示した。

今後、研磨時の熱収支の影響を検討し、ダイヤモンドの短時間研磨を確立する。本研究成果を加工企業へ提案し、ダイヤモンド被覆工具の普及を図る。

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 7 月 21 日再受付)

文 献

(1) F. W. Preston: "The Theory and Design of Plate Glass Polishing Machines", J. Soc. Glass Tech., Vol.11, pp.214-256 (1927)
 (2) 島田尚一, 井川直哉: 「工業用材料としてのダイヤモンド」, 材料, Vol.34, No.384, pp.1003-1011 (1985)

ノート

新規バイオポリエステル合成系構築の検討

渡辺 世利子^{*1)} 井上 潤^{*2)} 菊池 有加^{*3)} 木下 健司^{*3)} 山中 寿行^{*4)}

Study on the construction of a synthesis system for novel biopolyesters

Yoriko Watanabe^{*1)}, Jun Inoue^{*2)}, Yuka Kikuchi^{*3)}, Kenji Kinoshita^{*3)}, Toshiyuki Yamanaka^{*4)}キーワード: バイオポリエステル, 化学合成, β -ブチロラクトンKeywords: Biopolyester, Chemical synthesis, β -Butyrolactone

1. はじめに

バイオポリエステル的一种であるポリヒドロキシアルカン酸 (PHA) は, 環境中の微生物により合成可能で, 生分解性を有する。また, 天然由来の物質としては珍しく熱可塑性を示すことから汎用化が期待されている。最も一般的な PHA であるポリ (3-ヒドロキシブタン酸) (P(3HB)) は, 硬くて脆いため, 機械的物性の改善が汎用化への課題となっている。3HB と 3-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸 (3H2MB) との共重合体 (P(3HB-co-3H2MB)) は, 熱的物性測定の結果⁽¹⁾から機械的物性の改善が期待されているがその評価は行われていない。理由として, 生合成で得られる P(3HB-co-3H2MB) の収量がおくわずかであることに加え, モノマー組成比の変化に伴い分子量が大きく変化するため, 3H2MB が機械的物性に及ぼす影響を評価しにくいことが挙げられる。P(3HB-co-3H2MB) のモノマー組成比と分子量を同時に制御できる手法として本研究ではブチロラクトンの開環アニオン重合法⁽²⁾を考え, その準備として, 3H2MB モノマーとなる α -メチル- β -ブチロラクトンの合成について検討した。

2. 実験

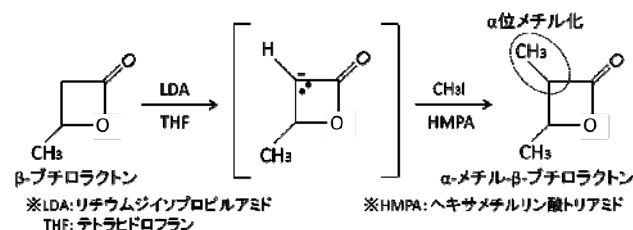
ラクトンのモノメチル化を行った Paul らの報告⁽³⁾を参考とし, 3H2MB モノマーとなる α -メチル- β -ブチロラクトンの合成を試みた。また, 生合成 PHA を想定し, 原料モノマーおよびモノマー前駆体となる β -ブチロラクトンの (R) 体分取を試みた。

2.1 (R)- β -ブチロラクトンの分取 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて, (R)- β -ブチロラクトン (東京化成工業(株)製) の分取を試みた。設定した分取条件を表 1 に示す。

表 1. (R)- β -ブチロラクトンの分取条件

HPLC 装置	システムコントローラー: CBM-20A 送液ユニット: LC-6AD 検出器: SPD-20A (株島津製作所製)
カラム	CHIRALPAK IA (ϕ 2 cm \times 25 cm) (株ダイセル製)
移動相	<i>n</i> -ヘキサン/メタノール=98/2, 99/1 (v/v)
流速	5.3 ml/min
カラム温度	25°C
検出波長	207 nm
サンプル濃度	10 g/l 移動相
サンプル注入量	1890, 1000, 700, 500, 300 μ l

2.2 α -メチル- β -ブチロラクトンの合成 合成経路を図 1 に示す。三口フラスコに滴下ロートを 2 つ取り付け, 片方 (a) には 29 ml のテトラヒドロフラン (THF) と 1.6 ml (20 mmol) の β -ブチロラクトンを, もう片方 (b) には 5.3 ml の THF と 5.3 ml (30 mmol) のヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) を入れ, フラスコに 30 ml の THF と 20 ml (30 mmol) の 1.5 M リチウムジイソプロピルアミド (LDA) を入れた。フラスコを低温恒温槽で -78°C に冷却し, 30 分間攪拌した後, a の混合物を約 1 時間かけて滴下し, 20 分間攪拌した。攪拌後, 1.9 ml (30 mmol) のヨウ化メチルを加えた b の混合物をフラスコへ一気に加え, 低温恒温槽を -40°C に上昇させた。-40°C で 3 時間攪拌した後, 液体窒素で凍らせたメタノール約 2 ml を投入し, 溶解, 混合を確認した上で 100 ml の 10% 塩酸を添加し, 反応を停止させた。

図 1. α -メチル- β -ブチロラクトンの合成

事業名 平成 25, 26 年度 基盤研究

*1) 複合素材開発センター

*2) 城南支所

*3) 表面・化学技術グループ

*4) 経営企画室

反応混合物を分液ロートに移し、200 ml のジエチルエーテルを加えてよく振り混ぜ、静置した後に下層（水層）を除いた。この後、100 ml の純水で3回洗浄し洗浄液が中性であることを確認してから100 ml の飽和食塩水で1回洗浄し、下層を除き、上層（有機層）を褐色瓶に移した。褐色瓶に無水硫酸マグネシウムを過剰量入れ、よく攪拌したのち、1晩静置した。ひだ付きろ紙で硫酸マグネシウムを、減圧乾燥によりジエチルエーテルなどを除くことで粗精製物を得た。得られた粗精製物について、赤外分光分析およびガスクロマトグラフィー質量分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 (R)- β -ブチロラク톤の分取 サンプル濃度は一定とし、サンプル注入量を変えて得られたクロマトグラムのうち、サンプル注入量が1890 μ l と300 μ l の結果を図2に示す。

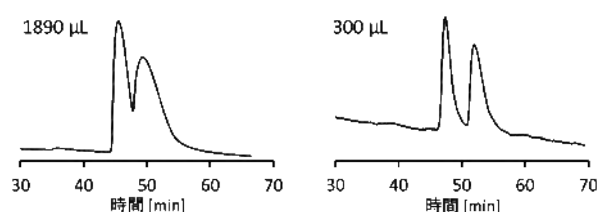


図2. β -ブチロラク톤のHPLCクロマトグラフ
サンプル注入量…左: 1890 μ l, 右: 300 μ l

溶出時間50分前後に見られる2つのピークを(R)体と(S)体由来とみなし、これらのピークの分離を試みた。注入量の減少に伴いピーク面積全体に対するピークの重複面積が減少し、完全分離はしなかったが注入量300 μ lにおいて最も良い分離が示された。分取効率などを考慮し、注入量の減少ではなく移動相組成をn-ヘキサン/メタノール=99/1に変更し移動相の極性を下げることで分離の向上を図ったが、ピーク全体がブロードになった。よって、今回の検討で完全分離は達成できなかったが、(R)体の分取が可能であることが示された。

3.2 α -メチル- β -ブチロラク톤の合成 合成により得られた粗精製物は濃褐色の粘性液体であり、不純物が多く含まれることがわかった。そのため、シリカゲルを用いた固相抽出を行ったが、赤外分光分析の結果、粗精製物の主成分は目的物の α -メチル- β -ブチロラク톤ではなく別のエステル化合物などの混合物であった。目的物が合成されている場合にもその収量はわずかであると予想されたため、複数の精製操作による目的物の減少を防ぐために、固相抽出を行っていない粗精製物についてガスクロマトグラフィー質量分析を行った。得られた全イオンクロマトグラムを図3(a)に示す。保持時間5.3, 7.5, 7.9 minに大きなピークが観測されたものの、夾雑物であることがわかった。 α -メチル- β -ブチロラク톤の開裂パターンを図3(b)のように予想し、 $m/z=55$ および85のマスキロマトグラムを参照したところ、保持時間5.5 minに α -メチル- β -ブチロラク톤の

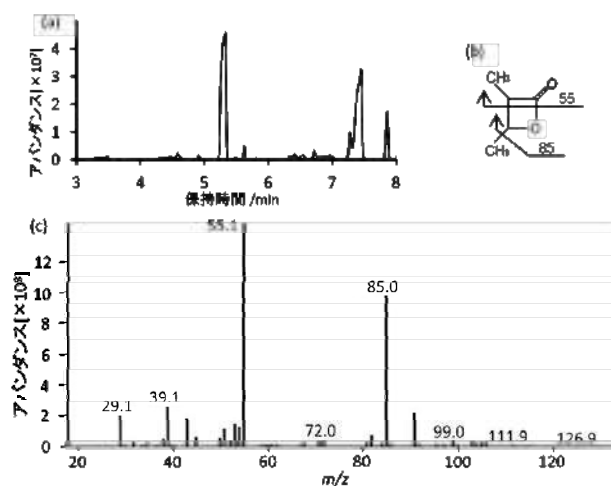


図3. 粗精製物のガスクロマトグラフィー質量分析結果
(a): 全イオンクロマトグラム, (b): α -メチル- β -ブチロラク톤の開裂パターン予想, (c): 保持時間5.5 minにおけるマススペクトル

可能性のある物質が検出されていることがわかった。保持時間5.5 minのマススペクトルを図3(c)に示す。

目的物に比べて副生成物などの夾雑物のはるかに多いことが図3(a)よりわかり、収率はわずかであると推察されるが、今回の β -ブチロラク톤へのメチル付加により、 α -メチル- β -ブチロラク톤が合成された可能性が示唆された。夾雑物については、 β -ブチロラク톤の分解物とみられるエステル類やLDAなどが由来とみられるアミド類が多数検出された。原料の β -ブチロラク톤やその他溶媒などは脱水し使用したが、わずかに残る水分により β -ブチロラク톤が分解された可能性や、LDAから生じた水酸化リチウムが合成系のpHを上げ、分解を促進した可能性が考えられる。

4. まとめ

β -ブチロラク톤の α 位へのメチル付加による α -メチル- β -ブチロラク톤の合成を検討した。その結果、収量はわずかであるものの α -メチル- β -ブチロラク톤が得られた可能性が示唆された。また、原料となる(R)- β -ブチロラク톤は、市販の β -ブチロラク톤から高速液体クロマトグラフィーを用いて分取可能であることが示された。

(平成28年7月4日受付, 平成28年7月28日再受付)

文 献

- (1) Y. Watanabe, K. Ishizuka, S. Furutate, H. Abe, T. Tsuge: "Biosynthesis and characterization of novel poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxy-2-methylbutyrate): thermal behavior associated with α -carbon methylation", RSC adv., Vol.5, pp.58679-58685(2015)
- (2) I. Noda, P. R. Green, M. M. Satkowski, L. A. Schechtman: "Preparation and Properties of a Novel Class of Polyhydroxyalkanoate Copolymers", Biomacromolecules, Vol. 6, No. 2, pp.580-586(2005)
- (3) P. A. Grieco, M. Miyashita: "Organoselenium chemistry. α -Phenylseleno lactones. New general route to the synthesis of fused α -methylene lactones", J. Org. Chem., Vol.39, No.1, pp.120-122 (1974)

ノート

環境低負荷型のめっき皮膜の開発 (第二報)

水元 和成*¹⁾ 逸見 英一*⁶⁾ 平井 和彦*²⁾ 池田 紗織*³⁾

浦崎 香織里*⁴⁾ 竹村 昌太*⁴⁾ 山岡 英彦*⁵⁾ 大川原 敏夫*⁶⁾

Development of low environmental load Electroplating (Secand report)

Kazunari Mizumoto*¹⁾, Eiiti Henmi*⁶⁾, Kazuhiko Hirai*²⁾, Saori Ikeda*³⁾, Kaori Urasaki*⁴⁾, Shohta Takemura*⁴⁾, Hidehiko Yamaoka*⁵⁾, Toshio Ookawara*⁶⁾

キーワード: 非シアン浴, 金-パラジウム合金めっき,

Keywords: Non-cyanide bath, Gold-Palladium alloy plating

1. はじめに

従来, 電子部品関連の接点部に用いられている金めっきには, シアン化物を用いためっき浴が用いられている。しかしめっき加工に伴う薬品管理や作業工程での安全面の問題と, 基板のレジストを傷めるなどの課題があり, 以前より各種代替浴が提案されてきたが, 安定性に欠けるため実用化が進んでいない。

我々が平成 24 年度に行った共同研究では, 亜硫酸金試薬の安定性を改良し, シアンを使わず金めっき可能な安定した浴を開発することに成功した⁽¹⁾。

本研究では接点部への適応を目指し, 開発した亜硫酸金からなる浴を応用し, シアン浴からは容易に電析しない金-パラジウムの合金皮膜の電析が可能めっき浴の開発⁽²⁾⁽³⁾と, 接点部に用いる場合に必要な 1 μm の膜厚形成を目標とした。

2. めっき

2.1 めっき浴 亜硫酸金試薬を用いた非シアン浴にパラジウム化合物を添加して, 金-パラジウムのめっき浴を建浴し, 浴の安定性と皮膜の物性について検討した。

試験片は黄銅板 (C2680) を 15 mm (w) × 500 mm (l) × 0.2 mm (t) に切断し, コの字型に加工したものを用いた。

2.2 実験方法

a) 金-パラジウム合金めっき

調整した亜硫酸金試薬を元に, 電導塩と安定剤などを加えて, 金ストライク浴と金-パラジウム合金浴の 2 種類のめっき浴を作製した。

金ストライク浴および合金浴の組成を表 1 に示す。

表 1. ストライク浴および合金浴

金ストライク浴		合金浴	
亜硫酸金	2.0 g/l	亜硫酸金	5.0 g/l
電導塩	60.0 g/l	電導塩	60.0 g/l
pH安定剤	10.0 g/l	pH安定剤	20.0 g/l
金属安定剤 (A)	10.0 g/l	パラジウム化合物	0.4~1.0 g/l
金属安定剤 (B)	1.0 g/l	光沢剤	0.5~1.0 g/l
pH	7.8~8.2	pH	8.2~9.2
電流密度	3A/dm ²	電流密度	0.1~0.3A/dm ²
浴温度	40~60℃	浴温度	50~60℃
めっき時間	20~30秒		

金ストライク浴で金めっきを付けた後, 試料を秤量し, 本浴による合金めっき終了後の秤量値から差し引きして, 合金の付着量を求め, 膜厚の値を算出した。膜厚が約 1 μm 程度の皮膜を用いて物性評価を行った。めっきの工程は図 1 の通りである。

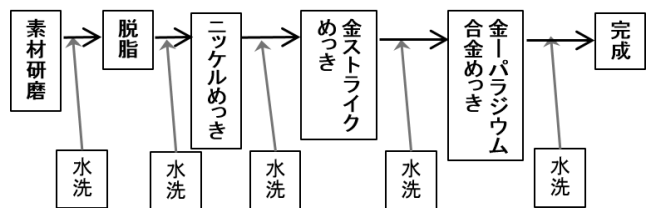


図 1. めっき工程

めっき浴の安定性については温度, pH, 電流密度の各条件を変えつつ実験を繰り返し, めっき浴中の金およびパラジウムの自己分解や自然還元による析出と紫外線照射による還元析出を観察した。

b) 皮膜の物性評価

得られた合金めっき皮膜 (膜厚 1 μm 以上) の硬さをヌーブ硬さ計 (HM-22 株式会社ミットヨ製) で評価した。ボンディング性能については, ボールワイヤボンダ (MODEL-7700D ハイソル株式会社製) でボンディングを行った後, ボンディングテスト (PTR-1101 株式会社レス

事業名 平成 25 年度 共同研究
 *1) 複合素材開発セクター *2) 広報室 *3) 環境技術グループ
 *4) 表面・化学技術グループ *5) 電気電子技術グループ
 *6) 共栄メタル株式会社

カ製)で測定した。

c) 表面観察および成分分析

光沢剤の有無による析出皮膜の違いについて、表面観察および成分分析を走査型電子顕微鏡+エネルギー分散形エックス線分光器 (SEM+EDX : JSM-6610LV 日本電子株式会社製+NSS 312E サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製)で行った。

3. 結果

3.1 浴の安定性と物性評価 温度, pH, 電流密度の各条件を変え、めっき浴を観察した。紫外線照射以外の条件では自己分解などを起こさず非常に安定していたが、紫外線照射すると図2 (B) に示すような分解・黒変が見られた。

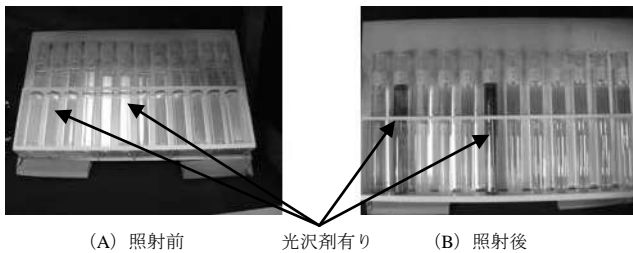


図2. 紫外線照射前後の変化

図2 (B) 中の還元析出を起こした浴は、亜硫酸金めっき用の光沢剤を含んでおり、合金めっき用の光沢剤の選定の必要があることが判明した。

合金の付着量からめっき皮膜の厚さを求め、膜厚を1 μm程度に調整し、ヌープ硬さの測定を行った。市販のシアン浴および亜硫酸金浴および合金浴からなる皮膜の、ヌープ硬さの比較結果を表2に示す。この結果からパラジウム添加による硬さの向上が明らかになった。

表2. めっき皮膜の硬さ

硬さ	市販浴 (硬質金)	亜硫酸金 めっき浴	亜硫酸金-パラジウム 合金めっき浴
(HK)	90~120	70~110	120~150

図3に IEC60749-22 (方法 G) に準拠して行ったシェア強度試験の測定結果を示す。

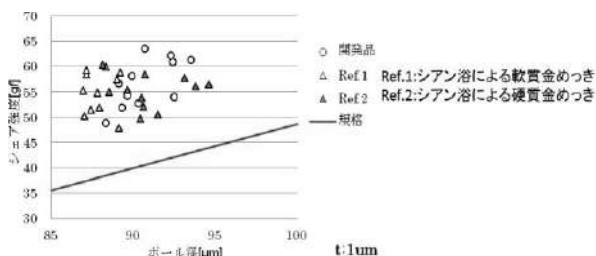


図3. ボンディングテストによるシェア強度

測定では概ねシェア強度が規格以上を示したためボンディング性能に問題がないことを確認した。

3.2 表面観察 安定性の実験から、新たに合金めっき浴用の光沢剤の選定を行った結果、析出皮膜に光沢が得られた。浴の違いによる外観とSEMによる観察結果を図4, 図5に示す。光沢剤は金めっき同様に非シアン浴ということから、毒性のない有機物を選択し添加した。

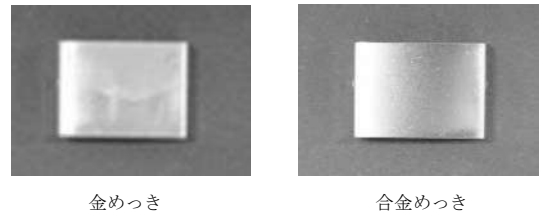


図4. 適切な光沢剤による外観

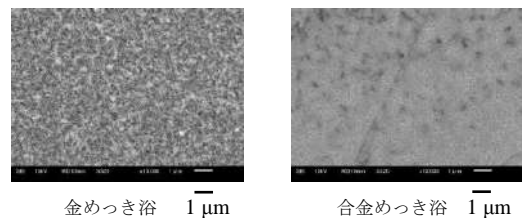


図5. 浴の違いによる析出皮膜のSEM像

なお、この添加浴での紫外線照射による変化はなかった。皮膜の成分分析では、金めっき浴同様に金、パラジウムと下地のニッケル以外の元素は確認されなかった。図5より、光沢剤を添加した浴では、金めっきよりも析出した結晶が微細化しており、外観も美しい光沢面となり光沢剤の効果が確認できた。

4. まとめ

亜硫酸金めっき浴を応用し、パラジウム化合物を添加しためっき浴を作製した。亜硫酸金めっき浴用の光沢剤では浴が不安定になったものの、適切な光沢剤の選定により安定化した。得られた合金皮膜は膜厚1 μm以上であり、シアン浴からの皮膜と比較して、硬さが上昇しボンディング性能においては優れた性能を示した。

謝辞

クエン酸ニッケル浴を提供していただいた、株式会社特殊鍍金化工所に御礼を申し上げます。

(平成28年7月4日受付, 平成28年8月5日再受付)

文 献

- (1) 水元和成 他:「環境低負荷型のめっき皮膜の開発」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第8号, pp.156-157 (2013)
- (2) 青谷薫:「合金めっきII」, 槇書店, pp.119-133 (2001)
- (3) 田辺良美, 清水保雄:「銅素地上の電析金-パラジウム合金皮の生成と形態」, 金属表面技術, Vol.26, No.1, pp.19-26 (1975)

ノート

汚染ガスと光による複合試験

岡田 明子^{*1)} 小柴 多佳子^{*1)}

Composite tests using pollution gases and light

Akiko Okada^{*1)}, Takako Koshiba^{*1)}

キーワード: 窒素酸化物, オゾン

Keywords: Nitrogen oxides, Ozone

1. はじめに

繊維製品は、製造から保管、消費過程において光や熱、汚染ガス等、種々の作用を受けることにより変退色するといわれている。繊維製品はこれらの作用を単独または重複して受けるが、重複して受けた場合の変退色は単独での作用に対する変退色からは説明できないような結果を示すこともあり、相互作用の有無を測定することができる試験機器が求められている⁽¹⁾。本研究では、汚染ガスとしてオゾンおよび窒素酸化物を用いて、それらのガスに暴露しながら紫外線を同時に照射できる装置を試作し、汚染ガスと紫外線の複合作用が染色布に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 オゾンおよび紫外線複合試験方法 オゾンと紫外線を同時に暴露するため、図 1 に示すガス複合試験装置（オゾンガス、紫外線）を試作した。オゾンの供給はオゾン発生装置（オーニット株式会社製 AS-50、オゾン発生方法：低温プラズマ発生体）を用いて供給し、試験槽内のオゾン濃度はオゾン濃度制御盤（オーニット株式会社製 OMB-10、オゾン濃度測定方法：定電位電解法 拡散式）を用いて、試験槽内のオゾン濃度を 10 ppm に設定して暴露を行った。紫外線の照射については紫外線照射装置（岩崎電気株式会社製 LHPUV385/2501、主要波長：385 nm、照度：80 mW/cm²（WD100 mm 時））を用いて行った。試験槽は容量約 3 l のガラス槽を使用し、材質は上部（紫外線照射部）を石英ガラス、それ以外をテンパックスとした。

2.2 窒素酸化物および紫外線複合試験方法 2.1 と同様の試験槽および紫外線照射装置を用いて、窒素酸化物と紫外線を同時に暴露できる試作ガス複合試験装置を製作した。窒素酸化物の供給は二酸化窒素 NO₂/N₂ 濃度約 400 ppm のボンベガスをガス混合装置で希釈し、二酸化窒素濃度約

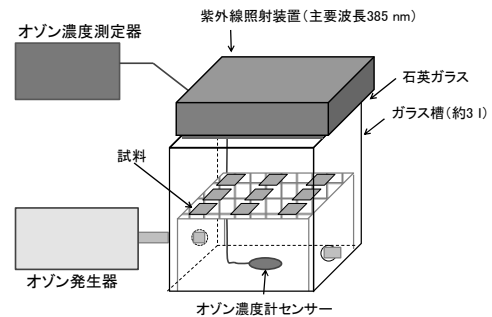


図 1. ガス複合試験装置概略図（オゾン、紫外線）

30 ppm, 供給流量は 1 l/min とした。試験槽内の窒素酸化物濃度は化学発光法 NO-NO₂-NO_x 分析計（日本サーモ社製 MODEL42C）を用いて測定した。

2.3 単独試験方法 オゾン、窒素酸化物、紫外線の単独暴露については、2.1 の試験機、2.2 の試験機を用いてそれぞれ単独での暴露試験を実施した。

2.4 暴露試料 試料は、アセテート平織布、ナイロン添付白布を分散染料 2 種（C.I.Disperse Blue27 と C.I.Disperse Yellow42 の配合、C.I.Disperse Blue56）で染色した 4 点とした。染色濃度について Blue27 は 0.5%owf, Yellow42 は 0.2%owf, Blue56 は 1%owf とした。Blue27 と Yellow42 は、JIS L 0890.2006⁽²⁾ のオゾン標準染色布に用いられている染料であり、Blue56 は、JIS L 0855.2005⁽³⁾ の標準染色布に用いられている染料である。

2.5 試料の測色方法 試料の測色は分光測色方法（JIS Z 8722.2009⁽⁴⁾）により、分光光度計（X-Rite 社製 7000A）を用いて、測定条件（*de*:8°）Sa10W10、測色用イルミネラント D₆₅、視野 10°、測定回数 3 回とし、暴露試験後の試料は暴露装置から取り出した直後に測定した。

〈色相〉色相は JIS Z 8781-4.2013⁽⁵⁾ に規定する *L*a*b** 表色系における色座標 *a*b** を用いた。

〈色差〉色差は JIS Z 8730.2009⁽⁶⁾ 7.1.1 *L*a*b** 表色系による色差によって求めた。

事業名 平成 26 年度 外部資金導入研究

*1) 複合素材開発セクター

3. 結果

3.1 オゾンおよび紫外線による影響 図2に Blue27 と Yellow42 の配合で染めた試料のオゾンおよび紫外線暴露による色相の変化を示した(暴露時間 3, 6, 9, 12 時間)。

アセテート染色布では、オゾン単独の暴露(O₃)とオゾンおよび紫外線を同時に暴露(O₃+UV)したときに、暴露時間の経過とともに+b* (黄) 方向および+a* (赤) 方向へ色相が変化し、紫外線単独で暴露(UV)したときには+a* (赤) 方向への変化はみられたが、+b* (黄) 方向への変化はみられなかった。

ナイロン染色布では、オゾンおよび紫外線を同時に暴露、紫外線を単独で暴露、オゾンを単独で暴露のいずれの場合においても+a* (赤) 方向への変化は確認されたが、+b* (黄) 方向への変化はみられなかった。

表1には、暴露後の試料と未暴露試料との色差を示した。アセテート染色布では、Blue27 と Yellow42 の配合、Blue56 のいずれの染色布についても色差の大きさは、オゾン単独の暴露>オゾンと紫外線を同時に暴露>紫外線単独暴露の順となり、ナイロン染色布についてはオゾンと紫外線を同時に暴露したときと、紫外線を単独で暴露したときがオゾン単独での暴露に比べて色差が大きい結果となった。

3.2 窒素酸化物および紫外線による影響 図3に Blue56 で染めた試料の窒素酸化物および紫外線暴露による色相の変化を示した(暴露時間 1, 2, 3, 4, 5, 6 時間)。

アセテート染色布では、窒素酸化物単独の暴露(NOx)のときに、暴露時間の経過とともに+b* (黄) 方向および-a* (緑) 方向へ色相が変化したのに対して、窒素酸化物と紫外線を同時に暴露(NOx+UV)したときには、+b* (黄) 方向および+a* (赤) 方向へ色相が変化し、紫外線単独の暴露(UV)では-b* (青) 方向および+a* (赤) 方向への変化がみられた。Blue56 については複合暴露と単独暴露で異なる方向へ色相が変化する結果となり、これは、田中⁽¹⁾

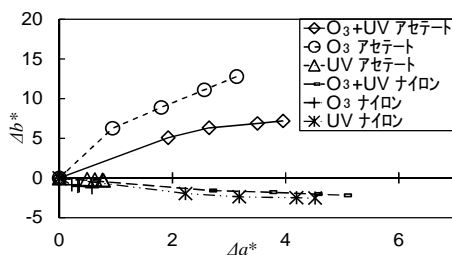


図2. 暴露による色相の変化 (Blue27 と Yellow42 の配合)

表1. オゾン, 紫外線暴露試料と未暴露試料との色差

暴露試料	試験条件	未暴露との色差(ΔE*ab)			
		暴露 3時間	暴露 6時間	暴露 9時間	暴露 12時間
アセテート	O ₃ +UV	2.3	4.1	5.4	7.5
	O ₃	6.1	10.2	14.0	16.9
Blue56	UV	2.1	2.7	2.8	2.7
	O ₃ +UV	7.1	8.9	9.9	10.6
アセテート	O ₃	7.3	10.6	13.3	15.4
	UV	0.6	0.8	0.8	0.9
Blue27,Yellow42	O ₃ +UV	3.3	4.0	4.2	4.6
	O ₃	0.5	0.7	0.8	1.1
Blue56	UV	2.3	3.0	3.5	4.0
	O ₃ +UV	3.6	5.0	5.9	6.6
ナイロン	O ₃	1.6	1.8	1.8	2.1
	UV	3.1	4.3	5.7	6.1

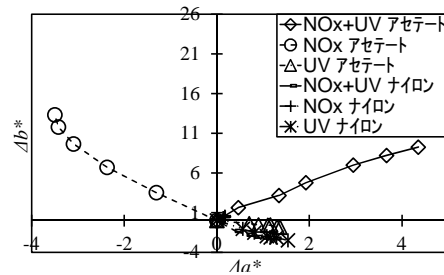


図3. 暴露による色相の変化 (Blue56)

表2. 窒素酸化物, 紫外線暴露試料と未暴露試料との色差

暴露試料	試験条件	未暴露との色差(ΔE*ab)					
		暴露 1時間	暴露 2時間	暴露 3時間	暴露 4時間	暴露 5時間	暴露 6時間
アセテート	NOx+UV	1.8	3.5	5.2	7.7	9.0	10.3
	NOx	3.8	7.2	10.2	12.4	13.9	15.3
	UV	0.8	1.1	1.3	1.3	1.6	1.6
アセテート	NOx+UV	1.6	1.9	2.2	2.4	2.6	2.8
	NOx	1.0	1.2	1.7	2.1	2.4	2.8
	UV	0.7	0.8	0.9	0.9	1.0	0.9
Blue27,Yellow42	NOx+UV	1.4	2.0	2.4	2.6	2.8	2.9
	NOx	0.5	0.4	0.4	0.4	0.6	0.6
	UV	1.2	1.9	2.4	2.7	2.9	3.2
ナイロン	NOx+UV	2.0	3.0	3.6	4.3	4.8	5.1
	NOx	1.0	0.9	0.7	1.1	0.9	1.0
	UV	1.4	3.2	3.7	4.5	4.9	4.5

がいうように、汚染ガスと紫外線の相互作用によるものである可能性が考えられる。

ナイロン染色布では、いずれの暴露においても-b* (青) 方向および+a* (赤) 方向へ色相が変化した。

表2に、暴露後の試料と未暴露試料との色差を示した。アセテート染色布では、窒素酸化物単独の暴露と窒素酸化物と紫外線を同時に暴露したときの色差が紫外線単独の暴露と比較して大きく、ナイロン染色布については紫外線単独の暴露と窒素酸化物と紫外線を同時に暴露したときの色差が窒素酸化物単独の暴露と比較して大きい結果となり、これはオゾン暴露の場合にも同様で、アセテート染色布は汚染ガスによる影響が大きく、ナイロン染色布については紫外線による影響が大きいことが確認された。

4. まとめ

汚染ガスと紫外線を同時に暴露した時には、単独での暴露とは異なった色相の変化を示す染料と素材の組み合わせがあることが確認された。また、素材により、汚染ガスによる影響と紫外線による影響が異なることを確認した。

これらの結果および試作した複合試験装置を繊維製品のクレーム解析等に活用していきたい。

謝辞

本研究の一部は、(公財)スガウエザリング技術振興財団研究助成により実施した。

(平成 28 年 7 月 1 日受付, 平成 28 年 7 月 28 日再受付)

文 献

- (1) 田中敏夫:「いろいろばなし」, 加工技術, Vol.49, No.12, p.32 (2014)
- (2) JIS L 0890-2006
- (3) JIS L 0855-2005
- (4) JIS Z 8722-2009
- (5) JIS Z 8781-4-2013
- (6) JIS Z 8730-2009

ノート

光硬化性エポキシ樹脂 AM の塗装によるカラーモデル作製

小野澤 明良*¹⁾ 峯 英一*¹⁾ 村井 まどか*²⁾ 木下 稔夫*³⁾ 石堂 均*⁴⁾

Color model production by applying a photosetting epoxy resin AM

Akiyoshi Onozawa*¹⁾, Eiichi Mine*¹⁾, Madoka Murai*²⁾, Toshio Kinoshita*³⁾, Hitoshi Ishido*⁴⁾

キーワード: 積層造形, 3D プリンター, 塗装

Keywords : Additive Manufacturing, 3D Printer, Paint technology

1. はじめに

意匠モデルやコンペ・展示会用モデルの作製を目的として、AM (Additive Manufacturing: 積層造形, 3D プリンター) の利用が増加している。ナイロン樹脂 AM 造形品への塗装技術の開発成果に加え⁽¹⁾, 光硬化性樹脂 AM 造形品の塗装によるカラーモデル化が可能になれば、AM 造形品による中小企業の製品開発の促進が期待できる。しかし、光硬化性樹脂 AM 造形品は、一般的な金型成形によるプラスチック製品と比べ滑らかな表面が得られないこと、単色造形品となることから、実際の製品と同様の色彩・質感とすることができない。そこで、本研究では製品と同様の意匠性をもつカラーモデル作製を目的として、前処理、塗料、塗装方法など、光硬化性エポキシ樹脂 AM 造形品に適した塗装仕様の体系的な検討を行った。

2. AM 基材への塗装工程の検討

2.1 AM 基材の作製 AM 基材は長さ 150 mm×幅 70 mm×板厚 2 mm の薄板形状を以下の条件で作製した。

装置: NRM 6000, シーメット社製

材質: 紫外線硬化型エポキシ・アクリル樹脂

(型式: TSR-832, シーメット社製)

積層ピッチ: 100 μm

基材色: 透明

2.2 適性塗料の検討 プラスチックに使用されている一般的な塗料の調査⁽²⁾, および塗料中の溶剤組成調査⁽³⁾を行った。その結果、塗料はアクリルラッカー、ウレタン樹脂系塗料、溶剤は、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、アセトンが多く使用されていることがわかった。そこで、AM 基材の適性塗料を検討するために、JIS K 5600-6-1-1999 耐液体性 (一般的

方法) の方法 1 (浸せき法) に準じ、これらの溶剤に対する耐性の試験を行った。試験時間は 10 分とし、目視による外観検査で評価した。いずれの溶剤でも、表面にクラック発生、溶解などの異常が認められなかったことから、アクリルラッカー、ウレタン樹脂系塗料が AM 基材に対して使用可能であることがわかった。

2.3 塗装工程の検討 作製した AM 基材をレーザー顕微鏡 (型式: LEXT OLS4000, オリパス株式会社製) で表面粗さを測定した結果、表面粗さ (Ra) は 4 μm であった。基材表面の凹凸は、塗料の付着性や塗膜の仕上がりに影響し、さらに基材の透明色が、塗装による外観付与に影響することも推測されるため、塗膜の付着性、塗膜表面の平滑性、色調付与の検討をした。

付着性は、前処理 (アセトン脱脂)、塗料 (アクリルラッカー、ウレタン樹脂系塗料) の組み合わせ条件でスプレー塗装を行い、塗膜の付着性 (JIS K 5600-5-6-1999) の評価を行った。結果、アクリルラッカー (分類 1) よりウレタン樹脂系塗料 (分類 0) の方が付着性が良好であり、ウレタン樹脂系塗料が AM 基材に適していることがわかった。

塗膜表面の平滑性は、レーザー顕微鏡を用いて検討した。前処理 (アセトン脱脂)、アクリルラッカーの組み合わせ条件でスプレー塗装を行い、塗膜厚さの異なる試験片を作製した。膜厚を増やしたときの表面粗さ結果を図 1 に示す。

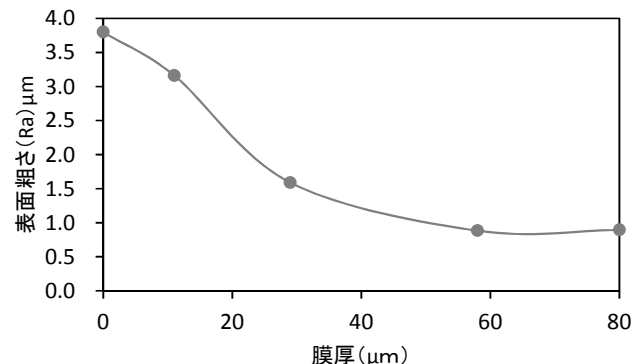


図 1. 塗膜厚と表面粗さの関係

事業名 平成 26 年度 基盤研究 (各種 RP 基材への塗装技術の確立)

*¹⁾ 複合素材開発セクター*²⁾ 表面・化学技術グループ*³⁾ 技術開発支援部*⁴⁾ 城南支所

溶剤による脱脂のみの前処理では、塗膜の膜厚を増やしても AM 基材表面の凹凸を埋められず、平滑性が得られなかった。塗膜の膜厚を 30 μm 以上に塗装し、さらに表面研磨することにより素地の露出もなく表面粗さが 0.3 μm の製品レベルの平滑性を得ることができた。

色調付与性は、アセトン脱脂後に AM 基材へアクリルラッカーをスプレー塗装した板と見本板との色差を比較した。見本板には、乳白アクリル板にアクリルラッカー赤をスプレー塗装した板を用いた。色差は、色測定 (JIS Z 8722:2009) を行い、結果から色差を算出 (JIS Z 8730:2009) した。結果を表 1 に示す。

AM 基材へ赤塗料を直接スプレー塗装し、さらに膜厚を増やしただけでは、見本板の色に近づかなかった。下塗りに白色を入れることで、見本板の色に近づけることができた。これは AM 基材が透明色であることが影響し、加えて塗料自体に隠ぺい性がないからと考えられる。このことから、白色系の下塗り工程が必要であることがわかった。

表 1. 見本板と色差の関係

構成	膜厚 (μm)	色差 (ΔE (ab))
下塗り (なし)	25	54.4
	53	36.2
	89	32.0
下塗り (白色)	下塗り : 25 上塗り : 25	0.2

これらのことから光硬化性樹脂 AM 造形品の塗装においては、白色系の下塗りを行い、乾燥後に平滑に研磨する工程が重要であることがわかった (表 2)。

表 2. AM 基材 (平板) への基本的な塗装工程および評価結果

工程		付着性
前処理	溶剤脱脂 (アセトン)	分類 0
下塗り	塗布方法	
	塗料	ウレタン樹脂系ホワイト
研磨 (空研ぎ)	フィルムタイプ研磨材 (P2000~2500相当)	分類 0
上塗り	塗布方法	
	塗料	ウレタン樹脂系

付着性 : 良 分類 0 ← → 分類 5 悪

3. 立体 AM 造形品への塗装性の検討

3.1 立体 AM 造形品の作製 市販品の立体テストピース (型式 : カーシェイプ, 長さ 200 mm×幅 100 mm×高さ 40 mm) を三次元デジタル (型式 : COMET 5, Steinbichler 社製) で 150 mm レンズを用いてスキャンした。得られたデータを 2/3 に縮小し 2.1 に示した条件で造形し、立体 AM 造形品を作製した。

3.2 立体 AM 造形品への塗装性の検討 立体 AM 造形

品への塗装性や外観を表 2 で示した塗装工程を基に検討した。ナイロン樹脂 AM では、積層条件の影響で大きな凹みが発生し、ポリエステルパテの工程を追加したが⁽¹⁾、光硬化性樹脂 AM では大きな凹みは生じなかったため、設定した仕様通り塗装することができた。今回検討した立体 AM 造形品の塗装工程は表 3 の通りとなった。

表 3. 立体 AM 造形品への塗装工程

工程	使用材料	塗布方法	膜厚 (μm)	備考
前処理	アセトン	—	—	溶剤による脱脂
下塗り	ウレタン樹脂系ホワイト	スプレー	30~40	常温乾燥 : 1時間以上放置
研ぎ	フィルムタイプ研磨材 (P2000~2500相当)	—	—	空研ぎで、全面平滑にする。形状により、機械式研磨も可能
上塗り	ウレタン樹脂系エナメル	スプレー	30~40	常温乾燥 : 12時間以上放置

4. まとめ

光硬化性樹脂の立体 AM 造形品に対し、表 3 の塗装工程で、作製したカラーモデルの外観写真を図 2 に示す。立体 AM 造形品に対して製品モデルとして有効に活用できる外観を有する塗装が実現できた。AM による造形は、新たなものづくり手法として注目が高まっている。作製される造形品形状や材質は多岐にわたり、さらに材料、板厚や形状の違いなどに対する塗装性の追求が進むことにより、中小塗装専門企業の新規の塗装事業として展開が期待できる。

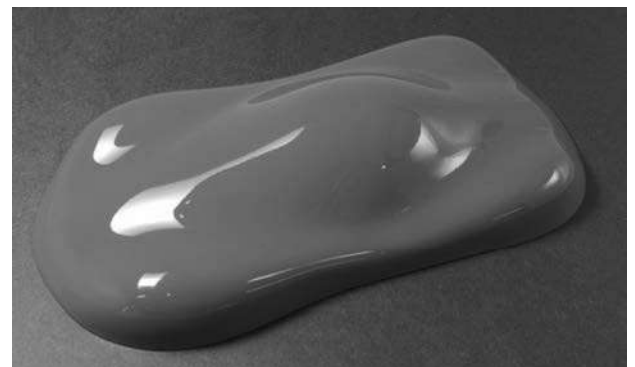


図 2. 立体 AM モデルへの塗装完成品

(平成 28 年 7 月 4 日受付, 平成 28 年 7 月 22 日再受付)

文 献

- (1) 小野澤明良 他, 都産技研研究報告, 第8号, pp.130-131(2013)
- (2) 材料技術研究協会, プラスチックのコーティング技術総覧編集委員会:「プラスチックのコーティング技術総覧」, (株)産業技術サービスセンター, pp.93-95(1989)
- (3) マイスター必携・塗装編編集委員会:「マイスター必携-塗装編-」, 全中出版社, pp.73-74(1970)

外部発表一覧／論文

ファイルバージョン機能を備えた分散データレプリケーションプロトコルの提案

池田貴彦（首都大），大原衛（都産技研），福本聡（首都大），新井雅之（日大），岩崎一彦（首都大），木村光宏（法政大）
電子情報通信学会和文論文誌 D, Vol.98-D, No.4, pp.684-699 (2015)
電子情報通信学会

大規模災害に対する耐性などの観点からデータレプリケーション技術が注目されている。本論文では、複数バージョンを管理するレプリケーションシステムのリソース配分について議論する。多くの応用では、各バージョンへのユーザの要求頻度は一定ではなく、新しいものが古いものよりも頻繁に要求される。このような応用においてレプリカノードの負荷を分散させながら耐故障性を確保するシステム構成法およびプロトコルを提案した。

Dynamic Adsorption of Toluene on Pore-Size-Tuned Supercritical Porous Silicas

渡辺洋人（都産技研），藤方健次・緒明佑哉・今井宏明（慶大）
Microporous and Mesoporous Materials, Vol.214, No.15, pp.41-44 (2015)
ELSEVIER

スーパーマイクロ孔を有する多孔質シリカ（SMPS）を用いたトルエンの動的吸着実験を行った。動的吸着効率は SMPS の細孔径の減少に伴い増加し、トルエンの分子径に接近した細孔径の SMPS で最大値をとることを明らかにした。

Impact of pulse duration in high power impulse magnetron sputtering on growth of wurtzite phase (Ti, Al) N films with high hardness

清水徹英（首都大），寺西義一・森河和雄・小宮英俊・渡部友太郎・長坂浩志（都産技研），楊明（首都大）
Thin Solid Films, Vol.581, pp.39-47 (2015)
ELSEVIER

通常 DC スパッタリング方法と大電流パルススパッタリング方法によって、低温度で TiAlN を成膜した。その特性比較をナノインデントによる硬度測定，SEM，AFM による表面形態観察，XRD や TEM による構造分析等により行った。

褐色腐朽菌オオウズラタケが放散する揮発性有機化合物の分析手法の検討

小沼ルミ・水越厚史・瓦田研介（都産技研），吉田誠（東京農工大）
木材保存, Vol.41, No.3, pp.108-118 (2015)
（公社）日本木材保存協会

木材腐朽菌が放散する MVOC を 3 種類の分析装置（加熱脱着 GC/MS, PTR-MS および HS-SPME-GC/MS）によって分析し、木材腐朽菌が放散する MVOC を分析するために適した手法を検討することを試みた。本研究により得られた情報は、実際に木材中で生育する木材腐朽菌が生産する MVOC を測定する際の技術的基盤となるものである。

Analysis of microbial volatile organic compounds produced by wood-decay fungi

小沼ルミ（都産技研），梅沢究（東京農工大），水越厚史（近畿大），瓦田研介（都産技研），吉田誠（東京農工大）
Biotechnology Letters, Vol.37, No.9, pp.1845-1852 (2015)
Springer

褐色腐朽菌 *Fomitopsis palustris* および白色腐朽菌 *Trametes versicolor* が木材腐朽過程で放散する揮発性有機化合物（MVOCs）の分析を行った。その結果、木材腐朽に伴って産生される MVOCs を見出し、木材腐朽の早期発見のためのマーカーとして MVOCs を利用できる可能性を見出した。

歩行型腰部柔らかかダミーを用いた衣服圧測定方法の確立

菅谷紘子・岩崎謙次（都産技研）
デサントスポーツ科学, Vol.36, pp.30-40 (2015)
（公財）石本記念デサントスポーツ科学振興財団

人体の柔らかさ分布に相似した歩行型腰部柔らかかダミーを用い、新しい衣服圧測定の可能性を検討した。静的な測定では柔らかかダミーと硬質ダミーでは、部位により測定値のレベルは異なるが、試料間の測定値の傾向は近似していた。開脚静止時では、直立姿勢と比較して鼠蹊部や臀溝部などの部位において、測定値に差がみられた。動的な測定では時系列変化があるため、静止時と異なる考え方を示唆された。

ブラウン管パネルガラス粉末および貝殻粉末を原料とした造粒焼結体を用いたリン酸循環利用システム

中澤亮二・佐々木直里・田中真美・小山秀美・平井和彦（都産技研），坂本浩介・松浦里江・金牧彩・南晴文（農総研），阪口員一・高橋知己・山崎文男（パナソニック株式会社アプライアンス社）
人間と環境, Vol.41, No.2, pp.17-27 (2015)
日本環境学会

ブラウン管パネルガラス粉末および貝殻粉末を原料とした造粒焼結体の製造方法を開発した。畜産排水処理水を対象とした造粒焼結体のリン吸着能を評価したところ高いリン吸着能が確認できた。あわせて、回収されたリン酸の肥料効果を検証したところ市販リン酸肥料と同等の効果を確認できた。開発した造粒焼結体を用いたリン酸循環利用システムを提案した。

The effect of Si poisons on Co₃O₄-CeO₂ oxide catalyst: comparison with a Pt/Al₂O₃ catalyst

染川正一・萩原利哉（都産技研）
Rangsit Journal of Arts and Sciences, Vol.5, No.1, pp.43-48 (2015)
Rangsit University

Co₃O₄-CeO₂ 触媒は Pt/Al₂O₃ 触媒と比較して Si 被毒が活性に及ぼす影響が小さかった。HMDS（ヘキサメチレンジシラザン）を Si 被毒のモデル物質として使用した。SiO₂ 以外の Si 種が Pt 触媒により悪影響を与えたことが示唆された。HMDS のほとんどは両触媒において反応中に SiO₂ に変化し、それらはエアブロー処理によって触媒表面から飛ばされることが示唆された。

Structural analyses of thin SiO₂ films formed by thermal oxidation of atomically flat Si surface by using synchrotron radiation X-ray characterization

永田晃基 (都産技研), 小椋厚志 (明大), 広沢一郎 ((公財) 高輝度光科学研究センター), 諏訪智之・寺本章伸・服部健雄・大見忠弘 (東北大学)

ECS Journal of Solid State Science and Technology, Vol.4, No.8, pp.N96-N68 (2015)

The Electrochemical Society

シリコン酸化膜は半導体デバイスなどに用いられる絶縁材料のひとつで, これまで熱酸化法により形成されたシリコン酸化膜は非晶質構造であると考えられてきた。本研究では, シンクロトロン放射光 X 線を用いた構造解析を提案し, 10 nm 以下の極薄膜において配向性を持つ結晶性構造の存在を示した。また, 酸化温度による結晶性構造の変化を示唆する回折ピークの変化を観測した。

東北スマートコミュニティ事業における既存情報モデルによるユースケースの実現に向けた検討と課題

中川善継 (都産技研), 小坂忠義 (日立製作所)

電子情報通信学会技術研究報告, Vol.115, No.95, pp.77-82 (2015)
(一社) 電気学会

スマートコミュニティをもたらすセンサネットワーク活用分野の一つとして, 国内電力サービスの観点から事業者と需要家間の特定インタフェースを対象に情報の授受からのデマンド・レスポンスを論理的に表現するアプローチを行ってきた。国内のスマートコミュニティプロジェクトを題材に, 需要家視点での共通情報モデルの対応付けを行うことで, 国内ユースケースに対する適合性を考察し, 実システムで想定される課題を報告した。

環境低負荷型クエン酸ニッケルめっきの電子部品用下地めっきへの適用

浦崎香織里・土井正 (都産技研)

日本材料科学会誌「材料の科学と工学」, Vol.52, No.3, pp.94 (2015)
日本材料科学会

環境低負荷型クエン酸ニッケルめっきの電子部品用下地めっきへの適用を図り, フープめっき法のモデルとして, 回転めっき法を用いてめっき皮膜を作製し, その特性について従来法との比較評価を行った。クエン酸ニッケルめっきを下地とした金めっき皮膜の外観および耐食性は従来法よりも優れており, ニッケル配向性および表面粗さに起因するものと推察した。

Development of a very low-cost down converter for the IEEE802.11ad wireless network appliance test

藤原康平 (都産技研), 柴垣信彦 (日立), 小林丈士 (都産技研), 羽生広 (日立)

Radio & Wireless Week 2015, pp.117-119 (2015)

IEEE

IEEE802.11ad/15.3c 規格に対応した 60 GHz 帯のダウンコンバータをハーモニック・ミキサを用いて開発した。これを, パワーセンサによる絶対電力校正とコムジェネレータによる位相校正を行っ

たベクトルネットワークアナライザで, ダウンコンバータの位相と振幅を取得した。これらのパラメータでダウンコンバータを補正したところ, 受信系単独の EVM が約 5% まで改善する事に成功した。

Biosynthesis and characterization of novel poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxy-2-methylbutyrate): thermal behavior associated with a-carbon methylation

渡辺世利子 (都産技研), 石塚洗也・古館祥 (東工大), 阿部英喜 (理研), 柘植丈治 (東工大)

RSC Advances, Vol.5, pp.58679-58685 (2015)

Royal Society of Chemistry

3-ヒドロキシブタン酸 (3HB) と 3-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸 (3H2MB) との共重合体の合成手法を初めて示した。熱物性解析の結果, この共重合体は, 3H2MB 分率が 7 および 23mol% の際に低温結晶化温度が低下するなど, 既知の共重合体とは異なる挙動が確認され, 2HB ホモポリマーをも上回る結晶化のしやすさが予想された。

Development of a novel fabrication method to create a thick collagen bundle composed of uniaxially aligned fibrils: An essential technology to develop an artificial tendon/ligament matrix

柚木俊二・畑山博哉・海老澤瑞枝 (都産技研), 近藤英司・安田和則 (北大)

Journal of Biomedical Materials Research part A, Vol.103, No.9, pp.3054-3065 (2015)

Wiley Periodical

腱・靭帯の構造を模倣した一軸配向コラーゲン線維束の作製技術を開発した。この方法はシンプルであり, 高濃度コラーゲン水溶液の温度応答性の線維化を緩衝液の無機塩濃度により高め, その急劇なゲル化工程で適切な速度のせん断を付与することを要件としている。配向コラーゲン線維束の力学的特性は腱と同様の異方性を示し, 線維芽細胞が配向構造を認識した。人工腱としてのポテンシャルを有することが示唆された。

低融点金属粉を添加した焼結マグネシウムの組織と強度

岩岡拓・青沼昌幸 (都産技研), 中村満 (岩手大)

軽金属, Vol.65, No.7, pp.269-274 (2015)

(一社) 軽金属学会

一般に, マグネシウム粉は熱間押しによる大きい塑性変形と表面酸化物の破壊で焼結されるが, 本研究では, 低融点金属粉 (Sn, Bi, Sb) と表面酸化物がある純マグネシウム粉の二成分混合物を, 加熱中に脱ガスされた後に, 遷移的液相 (TLP) により焼結することを検討した。旧粉末粒子境界と結晶粒界に形成された金属間化合物の寸法は, 焼結体の強度特性に影響を及ぼした。

Fiber-optic sorbitol biosensor based on NADH fluorescence detection toward rapid diagnosis of diabetic complications

月精智子 (都産技研), 荒川貴博・工藤寛之・三林浩二 (東京医科歯科大学)

Analyst, Vol.140, No.18, pp.6335-6342 (2015)

Royal Society of chemistry

糖尿病の罹患者数は増加しており大きな社会問題となっている。糖尿病は自覚症状に乏しいものの進行すると重篤な合併症を併発する。合併症の一因として、慢性的な高血糖状態によるポリオール代謝異常に伴うソルビトールの蓄積が報告されている。本研究では高い基質特異性を有する微生物由来のソルビトール脱水素酵素に注目し、血中及び尿中ソルビトールから簡便に合併症を評価するための NADH 蛍光検出型バイオセンサを開発した。

圧粉成形における二分割金型を用いた側圧測定による拔出壁面摩擦の基礎検討

岩岡拓 (都産技研), 尾崎由紀子 (JFE スチール), 藤木章 (芝浦工大システム理工)

粉体および粉末冶金, Vol.62, No.8, pp.422-430 (2015)

(一社) 粉体粉末冶金協会

圧粉成形において、金型に拘束された圧粉体の拔出特性は、圧粉体側面と金型壁面との間の摩擦に影響を及ぼされる。拔出特性は圧粉体の最終的な成形性に対して重要な要素である。したがって、本研究では、拔出摩擦に及ぼす影響因子について検討した。新たに粉末に関する材料係数を検討することで拔出特性を説明できた。単純形状かつ低降伏強さの粉末ほど、拔出特性に優れることが明らかになった。

Simultaneous Organic and Inorganic Analysis of Colored Oriental Lacquerware by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry

神谷嘉美 (都産技研), 本多貴之 (明治大), 大淵敦 ((株) リガク), 宮腰哲雄 (明治大)

International Journal of Polymer Science, doi.org/10.1155/2015/725467

Hindawi Publishing Corporation

有機成分と無機成分の測定の多くは、原理が異なるため同時に情報を得ることは困難である。しかし Py-GC/MS を利用した漆器の分析を行った結果、塗料の樹脂成分と一部の無機成分について同時に検出可能とわかった。無機分析で用いられる XRF, XRD, SEM-EDS と比較した結果、ヒ素と硫黄の結合情報を得られる手法であると確認された。

A low-cost IEEE802.11ad wireless network appliance test system with Mixed Domain Oscilloscope and down converter

藤原康平・小林丈士 (都産技研), 浮田潤一・本城義和 ((株) キャンドックスシステムズ)

Microwave Conference (EuMC), 2015 European, doi.10.1109/EuMC.2015.73, pp.1551-1554 (2015)

IEEE

IEEE802.11ad/15.3c 規格に対応した 60 GHz 帯のダウンコンバータをハーモニック・ミキサを用いて開発した。これと標準的なデジタルオシロスコープと組み合わせて、従来は高価・複雑な評価システムを廉価・単純化する事に成功した。システムの EVM は、高級オシロスコープを用いた場合と比較して+3%の増加に抑制できた。

VOC decomposition over a wide range of temperatures using thermally stable Cr⁶⁺ sites in a porous silica matrix

染川正一・渡辺洋人 (都産技研), 緒明裕哉・今井宏明 (慶大)

Catalysis Communications, Vol.72, No.5, pp.161-164 (2015)

ELSEVIER

1~2 nm の孔の領域を有するシリカマトリックス内で Cr 種の合成を試みた結果、濃い濃度の前駆体を用いた浸漬法で作製した場合でも六価 Cr が安定して優先的に存在できることがわかった。この合成した六価クロム種は低温領域では酸化剤として、高温領域では燃焼触媒として働くとともに六価が再生されることを利用し、昇温室温時から高温領域まで各種 VOC の分解が可能な新しい処理方法として利用できることを示した。

窓ガラスを構成要素とする直方体キャビティにおける強連成モードとその抑制

福田良司 (都産技研), 田中信雄 (首都大)

日本機械学会論文集, Vol.81, No.830 (2015)

(一社) 日本機械学会

本論文は、現実を重視する立場から、市販の窓ガラスと五面の剛壁で構成される直方体キャビティを試作し、実験的アプローチにより窓ガラスに発現する連成現象を解明すると共に、振動・音響制御の立場から連成現象の抑制を図ることを目的とした。振動制御と音響制御を併用することにより、窓ガラスに発現する全ての連成モードは抑制され、その際には二つの制御法による相乗効果が発生し、より高い制御効果が得られた。

統計量に基づく L1 最小化問題のパラメータ設計手法

金田泰昌・入月康晴 (都産技研)

電気学会論文誌 C 偏, Vol.135, No.11, pp.1419-1426 (2015)

(一社) 電気学会

スパース正則化手法の一つである L1 最小化問題において、代表的な問題である L1 正則化付き線形回帰と L1 正則化付きロジスティック回帰を取り上げ、それらに対する設計手法を提案した。L1 正則化付き線形回帰では、正則化パラメータと観測ガウスノイズの共分散行列との関係性を数学的に明らかにし、観測ガウスノイズの共分散行列からシステムチックに正則化パラメータが設計できる手法を提案した。

Characterization of the optical properties of 2D-to-3D conversion imaging screens using bidirectional transmittance distribution function

青木逸・児玉晃季 (東海大学大学院), 宮間千歳・奥田浩輝 (東海大学), 横田浩之 (都産技研), 黒田章裕 (黒田総合技研株式会社), 前田秀一 (東海大学大学院)

日本画像学会誌, Vol.54, No.6, pp.526-531 (2015)

日本画像学会

人の肌に近い拡散透過性を持つシートを用い、そこにプロジェクタで画像を投影することで、2D の画像を 3D に変換することが可能となる。本研究では、拡散透過性シートの拡散性を定量化し、上記現象を解析したものを報告した。

3 成分系植物由来複合材料 (麻繊維/ポリアミド 1010/TPE) の機械的およびトライボロジーの性質に及ぼす植物由来 TPE の種類の影響
 向田準 (工学院大院), 西谷要介 (工学院大), 山中寿行・梶山哲人 (都産技研), 北野武 (Tomas Bata University in Zlín)
 材料試験技術, Vol.61, No.1, pp.3-11 (2016)
 日本材料試験技術協会

新規高分子系トライボマテリアルの開発を目的に, 麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 複合材料の機械的およびトライボロジーの性質に及ぼす植物由来エラストマーの種類の影響を実験的に検討した。ポリアミド 11 エラストマーを添加した 3 成分系複合材料が, 相反する機械的性質とトライボロジー的性質の両者をバランスよく改善できることがわかった。

Color change mechanism of niobium oxide thin film with incidental light angle and applied voltage

小松功 (東海大), 青木逸 (東海大), 海老澤端枝 (産技研), 黒田章裕 (黒田総合技研 (株)), 黒田孝一 (黒田総合技研 (株)), 前田秀一 (東海大)

Thin Solid Films, doi:10.1016/j.tsf.20 (2016)

Elsevier

陽極酸化プロセスによって処理したニオブ酸化膜の薄膜干渉による着色現象について報告した。印加電圧と反射スペクトルの関係, 膜の光学定数を明らかにした。都産技研は, ニオブ酸化膜の反射スペクトルの計測とエリプソメータによる膜厚解析等を担当した。

Growth rate and electrochemical properties of B-doped diamond films prepared by hot-filament chemical vapor deposition methods

長坂浩志・寺西義一・近藤ゆりこ (都産技研), 宮本武・清水徹英 (首都大)

e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol.14, pp.53-58 (2016)

(公社) 日本表面科学会

ダイヤモンド電極は, 化学的安定性が高く, 大きな酸素過電圧をもつことから, 難分解性物質を含む有機物の分解に適用できることが報告されている。本研究では, 熱フィラメント CVD 法により BDD (ボロンドープダイヤモンド) 電極を作製し, BDD 電極の電気抵抗, 結晶性および電気化学的特性に及ぼすボロンドープ量の影響を調べ, 最適なボロンドープ量を明らかにしたので, 報告する。

Study of adsorption behavior of cesium and strontium ions with banana fiber adsorbent

梶山哲人 (都産技研), 國仙久雄 (東京学芸大学)

Journal of Ion Exchange, Vol.27, No.1, pp.8-12 (2016)

日本イオン交換学会

バナナ繊維を用いたセシウムイオンとストロンチウムイオン捕集能の基礎検討を行った。バッチ法によりバナナ繊維はセシウムイオンとストロンチウムイオンに対して捕集能が高いこと, 捕集速度が速いこと, セシウムイオンとストロンチウムイオンの捕集能はバナナ繊維の量に影響すること, 捕集した状態を 5 日間は保つことが

わかった。

Effect of Contrast Enhancement Prior to Iteration Procedure on Image Correction for Soft X-ray Projection Microscopy

Erdenetogtokh Jamsranjav・椎名達雄・柘植賢一 (千葉大), 金城康人 (都産技研), 中村雄一・篠原邦夫・伊藤敦 (東海大)

4th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology, doi:10.1177/1350650116636797 (2016)

Institute for Systems and Technologies of Information, Control and Communication

投影型 X 線顕微鏡には回折ボケが不可避で, 通常これをイタレーション (ITR) という演算画像処理で除去するが, 低コントラスト試料や高倍率の画像ではこの手法が不首尾に終わる。そこで ITR に先立ち, 増コントラスト処理およびノイズ除去フィルター処理を施したところ, 高コントラスト試料のラテックス・ビーズでは倍率によらず, また低コントラスト試料の染色体では少なくとも低倍率で, それぞれ良好な修正が可能になった。

Stability of friction fade-out at polymer-like carbon films slid by ZrO₂ pins under alcohol-vapored hydrogen gas environment

野坂正隆・草場亮太・森崎優士 (東大), 川口雅弘 (都産技研), 加藤孝久 (東大)

Journal of Engineering Tribology, doi:10.1177/1350650116636797

SAGE

エタノールを添加した水素雰囲気下において, ZrO₂ 圧子を用いて, PLC の摩擦試験を行ったところ, 10⁻³ 以下の極超低摩擦現象が発現することを確認した。

C-A-S-H への Cs の収着挙動の評価

湊大輔 (一般財団法人電力中央研究所), 渡邊禎之 (都産技研), 原澤修一 (株式会社太平洋コンサルタント), 山田一夫 (国立研究開発法人国立環境研究所)

セメント・コンクリート論文集, Vol.69, No.1, pp.53-60 (2015)

(一財) セメント協会

セメント系材料と Cs の相互作用を評価するために, セメント系材料の主成分であるカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) や C-S-H に Al が固溶した C-S-H (C-A-S-H) を合成し, Al が Cs の収着特性に与える影響を評価した。Cs 収着前後の ²⁷Al NMR のスペクトル変化から, Al が C-A-S-H 中の SiO₄ にブリッジングし, ブリッジングした Al は Cs を帯同することが示唆された。

Noise Influence on Low Contrast Image Correction for Soft X-ray Projection Microscopy

Erdenetogtokh Jamsranjav (千葉大), 椎名達雄 (千葉大), 柘植賢一 (千葉大), 伊藤敦 (東海大), 金城康人 (都産技研)

Proceedings of the 4th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology, pp.169-176 (2016)

Institute for Systems and Technologies of Information, Control and communication

これまで弱コントラスト試料の X 線画像修正に有効であること

が判明している修正前増コントラスト処理はしかし、バックグラウンドノイズの影響を受けやすく、そのレベルによっては十分に効果を発揮しない。そこで乱数を用いて得たノイズのシミュレーションにより、まず高コントラスト試料におけるその影響を評価した。その上で、低コントラスト試料の代表である染色体の画像について、修正可能なノイズレベルの最大値を決定した。

外部発表一覧／口頭発表

C-A-S-H への Cs の収着挙動の評価

渡邊禎之 (都産技研), 湊大輔 ((一財) 電力中央研究所), 原澤修一 ((株) 太平洋コンサルタント), 山田一夫 (国立環境研究所)

第 69 回セメント技術大会

(一社) セメント協会

福島第一原子力発電所の事故に伴い発生した放射性 Cs を含む廃棄物の処分が検討されている。Cs を含む焼却飛灰等はセメント固型化することも検討されており, セメント系材料と Cs の相互作用を評価することが必要である。本検討ではセメント水和物中のカルシウムシリケート水和物(C-S-H)とC-S-HにAlが固溶したC-A-S-Hを合成し, Alの固溶がCsの収着特性に与える影響を評価した。

軸受・シール部材用多結晶ダイヤモンド成膜技術の開発

長坂浩志 (都産技研)

平成 27 年度 第 1 回表面改質技術研究委員会

(一社) 日本溶接協会

本発表では, 多結晶ダイヤモンドの高速成膜及び膜厚の均一性を確立する目的で, 熱フィラメント CVD 装置を試作し, 最適な合成条件の追究を行ったので, 報告した。

微量放射能計測のための水試料自動蒸発濃縮システムの開発

松江登久・吉田秀美・飯出純・常井博人・守屋孝樹・新井秀樹 (柴崎製作所), 森本隆夫・伴場滋・瀬戸博文・児玉理恵 (日本分析センター), 紺野慎行 (福島県原子力センター), 斎藤正明 (都産技研)

第 75 回分析化学討論会

(公社) 日本分析化学会

放射性降下物や水試料中の放射能測定では, 文部科学省の放射線測定マニュアルに従い, 前処理として試料の蒸発濃縮が実施され, 100 L 以上もの水分を, 1 週間程度の作業時間をかけて手動で蒸発させている。我々はこの蒸発作業を効率化する完全自動処理装置を実用化した。

高温下におけるサーメット溶射膜の摩耗特性

清水隆司・岩本勝美・田中健太郎・外山一雄 (海洋大), 川口雅弘 (都産技研)

トライボロジー会議 2015 姫路

日本トライボロジー学会

本研究では 300℃以上の高温下におけるサーメット溶射膜の摩耗特性について検討した。その結果, 摩耗特性向上に資するトライボフィルム形成には, 摩耗粉の堆積, 溶着, 酸化などの条件が関連していることを見出した。

高荷重下における DLC 複合膜の摩擦フェイドアウトの安定的発現

草場亮太・森崎優志・野坂正隆・加藤孝久 (東大), 川口雅弘 (都産技研)

トライボロジー会議 2015 姫路

日本トライボロジー学会

本研究では, 微量なアルコール蒸気や水分を添加した水素雰囲気下において, 二層 DLC 複合膜の高荷重 (荷重 63.7N) 下での FFO の安定性に与える, アルコール蒸気の種類や水分の影響を評価した。また, 耐摩耗性に優れるナノ積層 DLC 複合膜の高荷重下での FFO の安定性を調べた。

Mg-Sn-Zn 系アトマイズ粉の焼結によるマグネシウムの高強度・高延性化

岩岡拓・青沼昌幸 (都産技研), 中村満 (岩手大)

平成 27 年度春季大会

(一社) 粉体粉末冶金協会

Sn 量を変化させた Mg-Sn-Zn 系アトマイズ粉を焼結し, そのミクロ組織と強度特性の関係について調べた。Sn 量の増加にともない焼結性は良好になるが, 平均結晶粒径サイズおよび金属間化合物サイズは増加し, 強度特性は低下した。最適な Sn 量を選択することで汎用 Mg 合金よりも優れた強度特性を得た。これは, 固溶強化と結晶粒微細化効果によるものと考えられる。

A Note on Rejuvenation in Time Warp-Based Distributed Systems

大原衛 (都産技研), 福本聡 (首都大)

The 9th International Conference on Mathematical Methods in Reliability

日本信頼性学会他

タイムワープ手法へのソフトウェア若化法 (Software rejuvenation) の適用について議論する。既存のソフトウェア若化プロトコルをタイムワープ手法に適用した場合の最適なスケジュールについて解析モデルを用いて評価した。

軽量ブロック暗号, SPECK のハードウェア開発

岡部忠 (都産技研)

JPCAshow2015 アカデミックプラザ

(一社) エレクトロニクス実装学会

都産技研の情報技術グループでは, 小規模な FPGA を実装対象とした軽量ブロック暗号規格の IP 開発を行っている。本発表では, 軽量ブロック暗号化方式として提案されている SPECK の IP 開発事例を報告した。

麻繊維強化ポリアミド 1010 複合材料のトライボロジー的性質に及ぼす表面処理方法の影響

向田準 (工学院大院), 西谷要介 (工学院大), 梶山哲人・山中寿行 (都産技研), 北野武 (Tomas Bata University in Zlín)

第 26 回年次大会

(一社) プラスチック成形加工学会

植物由来原料を用いた天然繊維強化複合材料の更なる高性能化を目的とし, ポリアミド 1010 (PA1010) に麻繊維 (HF) を充填した植物由来 HF/PA1010 複合材料のトライボロジー的性質について麻繊維の表面処理の方法の違いが同複合材料のトライボロジー的性質に及ぼす影響を実験的に検討した。

電子部品用ホウ素フリーニッケルめっきの開発

浦崎香織里・土井正 (都産技研)

平成 27 年度学術講演大会

日本材料科学会

環境対応型ホウ素フリーニッケルめっき(クエン酸ニッケルめっき)を電子部品用めっきに適用することを目的とし、陰極板を回転させてめっきを行う装置を用いて皮膜を作製し、皮膜特性評価を行った。クエン酸ニッケルめっきを下地とした金めっき皮膜の外観および耐食性は従来法よりも優れており、ニッケル配向性の違いおよび水素発生抑制などに起因するものと推察した。

The effect of molecular structure on the tribological properties of ionic liquids against carbon coatings

近藤ゆりこ(都産技研), 大久保光(東京理科大), 寺西義一・長坂浩志(都産技研), 佐々木信也(東京理科大)

The European Conference on Tribology 2015 (Ecotrib2015)

Swiss, Austrian, Italian and Slovenian Tribology Society

イオン液体は低蒸気圧、高熱酸化安定性などの特徴から、真空中などの極限環境中で使用できる新規潤滑剤として期待されている。イオン液体の潤滑特性は、主にイオン液体分子に含まれる元素から生成されるトライボ反応膜によって評価されることが一般的である。しかし先行研究において、同じ構成元素を持ち分子構造の異なるイオン液体が、硬質炭素膜に対し異なる潤滑特性を示すことを確認した。本研究では、イオン液体の分子構造がイオン液体の潤滑特性に及ぼす影響を解明するため、同じ構成元素からなり分子構造の異なるイオン液体による摺動試験および摺動試験実施後の摺動表面分析を行った。

塗布加工による金属線織物の接触抵抗低減

峯英一・窪寺健吾・小野澤明良・樋口明久・伊東洋一(都産技研), 首藤登志男・志村渉(首都大)

平成 27 年度繊維学会年次大会

(一社) 繊維学会

燃料電池部材としても活用可能なステンレス系金属線織物は、燃料電池に使用される膜電極複合体中の炭素繊維不織布であるカーボンペーパーとの接触抵抗が高い。そこで本研究では、スクリーン印刷(捺染)技術により、接触抵抗を低減する中間層の塗布について検討した。本発表では印刷状況と電気抵抗の低減について報告した。

Multicolor and Multiple QR Code based Information Support System during Disaster for Elderly People

ユスフ・バクティアル(首都大), 加藤貴司(都産技研), 橋本美芽・武田隆宏(首都大), 岩崎 謙次・菅谷 紘子(都産技研), 久保田直行(首都大)

the 4th International Conference on Informatics, Electronics & Vision
IEEE Bangladesh Section

地震などの都市災害が起こった場合、円滑な救助活動を行うため高齢者や障がい者などから保護者や持病などの個人情報に取得する手段が必要だった。そこで情報を二次元バーコードに内包させ、衣類として日用品に装着できるシステムの開発を行った。本論文では衣類に使用されるため、様々な色彩を使用した二次元バー

コードの読み取り方法や複数個のバーコードに対しての読み取り技術に関する処理方法を述べた。

尿とりパットずれ防止パンツの開発

佃由紀子(株式会社 Peace21), 平山明浩(都産技研)

日本繊維製品消費者学会 2015 年年度大会

(一社) 日本繊維製品消費者学会

ユーザーにより尿とりパット装着時にパット位置がズレる問題点があった。そこで、パットずれ防止を考慮したデザイン・設計・縫製の説明と製品販売をした事例の発表を行った。

ヤモリテープを用いた極微量分析の可能性

一輸出漆器の分析事例から一

神谷嘉美(都産技研), 本多貴之(明大理工), 川村やよい(オビエド大学), 宮腰哲雄(明大)

文化財保存修復学会第 37 回大会

(一社) 文化財保存修復学会

文化財のように貴重な資料は、分析可能なサンプル提供量は極微量である。また、劣化しているために材料の多くは脆弱で、サンプリングの際には粉末化してしまう。分析前段階での試料損失を減少させ、簡便に分析を実施するために新規素材を「回収保持材料」として応用するための検討について発表した。

応急仮設住宅住民を対象とした呼吸器アレルギー集団検診 1・真菌叢調査

渡辺麻衣子(国立医薬品食品衛生研究所), 斎藤明美・押方智也子(国立病院機構相模原病院), 小沼ルミ(都産技研), 石田雅嗣・小林誠一(石巻赤十字病院), 鎌田洋一(岩手大)・寺嶋淳(国立薬品食品衛生研究所), 矢内勝(石巻赤十字病院), 釣木澤尚実(国立病院機構相模原病院)

第 46 回日本職業・環境アレルギー学会総会・学術大会

日本職業・環境アレルギー学会

演者は、宮城県石巻市内の仮設住宅において真菌が異常発育していることをこれまでに明らかにしており、このような室内環境ではダニの増殖も予測される。そこで、真菌およびダニアレルギーの観点から室内真菌叢およびダニ汚染量の調査を行った結果、応急仮設住宅室内では真菌汚染が進行し、Aspergillus 属菌を中心とした真菌およびダニアレルギー患者の発症・増悪に関与する可能性が示唆された。

タイムワープシミュレーションにおけるソフトウェア若化法に関する一考察

大原衛(都産技研), 福本聡(首都大)

第 73 回 FTC 研究会

FTC 研究会

タイムワープ手法へのソフトウェア若化法(Software rejuvenation)の適用について議論する。既存のソフトウェア若化プロトコルをタイムワープ手法に適用した場合の最適なスケジュールについて解析モデルを用いて評価した。

電気用品安全法と安全性試験

新井宏章・小林丈士 (都産技研)

第 45 回信頼性・保安全性シンポジウム

(一社) 日本科学技術連盟

電気製品の安全性規格の中には、様々な安全性試験が規定されている。今回、その一部について評価法・事例、規格による差異について紹介した。また、安全性試験の課題として、信頼性との協調を挙げ、スイッチの耐久性試験を一例として、安全性と信頼性の融合の必要性について述べた。

クラスタ制御を適用した振動試験用垂直加振台の数値解析

福田良司 (都産技研)

Dynamics and Design Conference 2015

(一社) 日本機械学会

近年、工業製品に対して 2000 Hz という比較的高い周波数までの振動試験を要求されるケースが増えている。これに対し一般的な振動試験装置の加振台には、2000 Hz までに複数の共振点が存在することから、試験実施の際に問題となることがある。本発表ではこの問題の解決手法として、クラスタ制御法を基本とする新たな振動試験システムについて、数値解析の観点からその優位性を検証したので報告した。

L1 正則化付き線形回帰の逐次型アルゴリズム

金田泰昌・入月康晴 (都産技研)

平成 27 年度 電気学会 電子・情報・システム部門大会

(一社) 電気学会

L1 正則化付き線形回帰に対して、データを一括で処理するのではなく、一つ前のステップで得られた解から逐次的に計算することができるアルゴリズムを提案した。また、提案するアルゴリズムの推定誤差を容易に見積もる指標を導出した。これにより、真値が分からない場合でもどれくらい誤差が生じているかを評価することができるようになった。数値シミュレーションにより提案設計手法の有効性を検証した。

色みえと光源効率を考慮した照明用 LED ランプの開発

岩永敏秀・中村広隆 (都産技研), 白井志朗 (株式会社テラシア),

市原茂・石原正規 (首都大)

平成 27 年度 (第 48 回) 照明学会全国大会

(一社) 照明学会

前報 (H25 年度照明学会) では、赤色の鮮やかさ・明るさを増すことができる分光分布設計方法について、報告を行った。しかし、色みえの効果を最大化すると、光源効率が低下する課題がある。本報告では色みえの効果を損なうことなく、光源効率を確保する分光分布設計方法について考察し、それに基づく LED ランプの試作を行った。本設計方法により、色みえの効果を確保しつつ、約 25% の光源効率向上を実現した。

ハイパワータイプ LED の点光源化技術の開発

横田浩之 (都産技研), 國井恒和・根本則夫 (有限会社 恒和精工),

岩永敏秀 (都産技研)

平成 27 年度 (第 48 回) 照明学会全国大会

(一社) 照明学会

最近のハイパワータイプの LED は発光量の増大とともに、発光部の面積が増大していく傾向にある。そのため従来のフィラメント等の点光源を想定した光学系に、そのまま LED を転用することは難しい。更にフィラメント等の点光源は全方位に光を放射する 4π 配光であることが多いが、ハイパワータイプの LED は基本的に片面側の 2π 配光であるため、この点においても LED で点光源を代替することは難しい。本研究ではこれら 2 つの課題を克服するために新たな光学系について模索し、良好な結果が得られたので報告した。

放射線照射—ESR 法による OH ラジカル消去能システムの改良

中川清子・関口正之 (都産技研)

(公社) 日本食品科学工学会 第 62 回大会

(公社) 日本食品科学工学会

流通法と水の放射線分解を組み合わせた OH ラジカル消去能評価法において、配管の接続を見直した。これにより、 O_2 との反応性の高い抗酸化物質を含めて、OH ラジカル消去能の比が反応速度定数の比と一致することが確認できた。

黒色表面の赤外分光放射率の角度依存性評価

中島敏晴・磯田和貴 (都産技研)

平成 27 年度 (第 48 回) 照明学会全国大会

(一社) 照明学会

黒色表面を対象として、波長領域 2~20 μm における赤外分光放射率の角度依存性評価の研究結果を報告した。評価にあたっては、既存の赤外分光放射率測定装置と、新たに製作したサンプルステージを組み合わせて行った。測定の再現性は $\pm 3.0\%$ 以内 (放射率換算値) であり、評価結果から求めた全放射率を用いて、放射温度計によるサンプル表面温度の測定では、0~70 度の角度で $\pm 0.5\%$ 以内の精度での測定が可能となった。

便座からの立ち上がり動作に関する実験的検討

近井学 (産総研), 小澤恵美 (昭和伊南総合病院), 中嶋香奈子 (産総研),

細野美奈子 (静岡工技研), 島田茂伸 (都産技研), 土井幸輝 (特総研), 和田親宗 (九工大), 井野秀一 (産総研)

ヒューマンインタフェースシンポジウム 2015

ヒューマンインタフェース学会

水素吸蔵合金を用いたトイレなどの狭小空間での起立・着座時の身体的負担を軽減するための小型動作支援デバイスの開発を目指している。本研究では、その基礎計測実験として、便座の前傾角度をパラメータとした、起立・着座動作時の表面筋電図計測や動作分析などの人間工学実験を行い、その結果を考察した。

レーザー焼結の低温造形における造形物のスケール効果

木暮尊志・山内友貴 (都産技研), 新野俊樹 (東大)

2015 年度秋季大会

(公社) 精密工学会

レーザー焼結において粉末床を再結晶温度に保つ低温造形は材

料のリサイクル性の向上や使用樹脂材料の拡大など利点が多い。一方、造形物の大きさによって充填率が異なるなどの問題も生じている。本研究では、造形物の充填率と大きさの関係を調査し、寸法依存性を低減する加工手順やパラメータを提案する。これにより、造形物の大きさによらず 90%以上の充填率が得られた。

現場環境における三次元測定機の高度化に関する研究

—低熱膨張ブロックゲージの寸法の違いを用いた温度補正の評価—
大西徹（都産技研）、高増潔（東京大学）

2015 年度秋季大会

（公社）精密工学会

CMM（三次元測定機）の普及に伴い、CMM の設置環境も測定機としては過酷な環境に設置されることが多くなってきている。しかし、過酷な環境においても測定精度への要求は益々高くなってきている。そこで、現場環境においても高度化が実現できる方法を検討する。本報では目盛誤差の要因となる誤差を熱膨張補正の誤差として検討し、低熱膨張ブロックゲージの寸法の違いを用いた温度補正法について提案する。

粉末焼結型 AM 技術におけるその測定と補正

山内友貴・小金井誠司・横山幸雄・安田健（都産技研）

2015 年度秋季大会

（公社）精密工学会

粉末を熔融し積層する PBF は、その工法ゆえ造形品にそりが発生し問題となっているが、現状では恒久的な対策が行われていない。本研究では、そり量のデータ化によって変形に関連するパラメータを導出する。パラメータを得ることで変形をシミュレートし、設計に反映させ、精度の高い造形品を提供することができる。

RSNP と RT ミドルウェアを利用した移動ロボット遠隔操作システムのシングルボードコンピュータ上での構築

佐々木智典（都産技研）、成田雅彦（産業技術大学院大学）

第 33 回日本ロボット学会 学術講演会

（一社）日本ロボット学会

本発表では、移動ロボットの遠隔操作システムの構築事例について述べた。本遠隔操作システムにおいてユーザは Web ブラウザ経由で操作を行う。サーバマシンと移動ロボット間の通信には RSNP ライブラリを利用する。移動制御用ソフトウェアは RT ミドルウェアを基盤として構成されている。低コストでの実装を考慮し、移動ロボット側サブシステムをシングルボードコンピュータ上に構築した。

ファイバーレーザを用いたポリアミドの粉末焼結における低温造形の試み

山内友貴・木暮尊志（都産技研）、新野俊樹（東大）

2015 年度秋季大会

（公社）精密工学会

粉末を熔融し積層する AM 技術である PBF（Powder Bed Fusion）において、以前より低温造形という手法を提案している。本報では集光性の高いファイバーレーザを用い、汎用性の高いポリアミドに

対して低温造形を実施したので報告した。

MECHANICAL PROPERTIES OF ¹³C DLC FILMS DEPOSITED BY PBIID

川口雅弘・徳田祐樹（都産技研）、高橋淳・内田弘樹・国村伸祐（理科大）

42nd Leed-Lyon Symposium on Tribology

SAGE IMechE Part J: J. Eng. Trib.

PBIID 法を用いて ¹³C-DLC を成膜し、その構造変化などについて検討した。その結果、粉末化処理前後、基板の種類などによって構造が変化すること、トライボロジー特性が変化することなどを見出した。

Stability of friction fade out at PLC films slid by ZrO₂ pins under ethanol added hydrogen gas environment

野坂正隆・草場亮太（東大）、川口雅弘（都産技研）、加藤孝久（東大）

42nd Leed-Lyon Symposium on Tribology

SAGE IMechE Part J: J. Eng. Trib.

エタノールを添加した水素雰囲気下において、ZrO₂ 圧子を用いて、PLC の摩擦試験を行ったところ、10⁻³ 以下の極超低摩擦現象が発現することを確認した。

アークアシストグロー放電を利用したプラズマ窒化処理に関する検討

中村勲・渡部友太郎（都産技研）

第 132 回講演大会

（一社）表面技術協会

アークアシストグロー放電とパルス印加電圧の組み合わせを利用したプラズマを用いて冷間圧延鋼板に対してプラズマ窒化を試みた。印加電圧および外部加熱温度が窒化層生成に及ぼす影響について検討した結果、印加電圧および外部加熱温度増加が高くなると共に窒化層は厚くなった。印加電圧 300 V、外部加熱温度 450°C、処理時間 2 時間において化合物層と拡散層からなる約 250 μm の典型的な窒化層が得られた。

直流パルス GD-MS による薄板試料の微量成分の迅速高感度定量

山田健太郎・上本道久（都産技研）

日本分析化学会第 64 年会

（公社）日本分析化学会

アルミニウムおよびチタン 0.1~1 mm 板および認証標準試料を用いて、直流パルス放電を用いたグロー放電質量分析（GD-MS）による極微量成分の定量に関し検討を行った。直流パルス放電のパルス幅、放電圧、アルゴン流量と、スパッタ速度や分析値との相関を調べ、相対感度係数（RSF）の変動および分析値の信頼性について評価した。

AI 固溶の C-S-H（C-A-S-H）のセシウム収着特性に関する検討

原澤修一・芳賀和子・長瀬孝宏（太平洋コンサルタント）、渡邊裕之（都産技研）、湊大輔（電力中央研究所）、山田一夫（国立環境研究所）

日本原子力学会 2015 年秋の大会

(一社) 日本原子力学会

本研究では、セメント系材料と Cs の相互作用を評価するため、セメント系材料の主構成物であるカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) や C-S-H に Al が固溶した C-S-H (C-A-S-H) を合成し、収着試験を行い、C-S-H への Al の固溶が Cs の収着特性に与える影響を検討した。

電場印加による六方晶窒化アルミニウム (h-AlN) のバンドギャップ変調

太田優一 (都産技研)

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会

(公社) 応用物理学会

窒化アルミニウム (AlN) はウルツ鉱構造が安定な半導体であるが、最近六方晶系の窒化アルミニウム (h-AlN) の合成が報告された。この構造は窒化ホウ素 (h-BN) と同じ結晶構造であるため、h-BN と同じような物性が期待される。今回は h-BN で実現可能な外部電場によるバンドギャップ変調が、h-AlN でも可能か第一原理計算によって検証した。

バルーンロボットの開発

小林祐介・佐々木智典・益田俊樹・坂下和広 (都産技研)

2015 年度年次大会

(一社) 日本機械学会

本研究では、軽量な移動ロボットの開発を目的とし、ロボットを軽量化できる風船 (バルーン) に着目した。研究では、機構、制御システムの開発を行った。機構開発では、以前より軽量の重心移動機構の設計・試作を行った。開発した機構を搭載することで、その場での宙返りなどの動きを可能とした。また、制御システムの開発では、Bluetooth による制御基板を新規に制作し、姿勢制御および推進機構制御を可能とした。

高剛性・難剥離の曲げに強いサンドイッチコア材

高橋俊也・西川康博・阿保友二郎 (都産技研)

TAMA 新技術説明会

独立行政法人科学技術振興機構

本コア材は、従来のサンドイッチパネルにコア材として使用されているハニカム構造を多面体に改善したコア材である。多面体構造にすることで、本コア材はハニカムよりもスキン材と剥離しにくく、さらに高い曲げ剛性がある。

Shape Optimization of Chipless RFID Tags Composed of Fractal Structure

渡部雄太 (都産技研), 五十嵐一 (北大)

The 17th International Symposium on Applied Electromagnetics and Mechanics

日本 AEM 学会他

本研究ではフラクタル構造を有するチップレス RFID タグの形状最適化を行った。本最適化ではチップレスタグからの後方散乱波を FDTD 法により解析した。またその結果を用いてチップレスタグか

らの後方散乱波の周波数を決定するために、マイクロ遺伝的アルゴリズムにより形状最適化を行った。形状最適化により得られたフラクタル構造を有するチップレス RFID タグは所望の反射周波数を得ることがわかった。

¹³C DLC films deposited by PBI&D

川口雅弘 (都産技研), 高橋淳・内田弘樹 (東京理科大), 徳田祐樹 (都産技研), 国村伸祐 (東京理科大)

International Tribology Conference, Tokyo 2015

(一社) 日本トライボロジー学会

固体 NMR を用いて DLC 膜の構造評価を行う場合、膜の粉末処理が必須となる。そこで本研究では ¹³C メタンで DLC を成膜し、粉末処理前後での DLC の構造について検討した。その結果、粉末処理前後で構造は変化するが、その程度を見積もることで固体 NMR による構造評価は可能であることを見出した。

Effect of Polyalkylmethacrylates on Drawability of Stainless Steel Sheets

中村健太 (都産技研), 村木正芳 (湘南工科大学), 奥出裕介 (都産技研)

International Tribology conference, Tokyo 2015

(一社) 日本トライボロジー学会

油膜形成能に優れるポリアルキルメタクリレー添加油を用いて、ステンレス材の絞り加工を行った結果、従来利用されている塩素系加工油を用いた場合よりも加工力が小さくなることを見出し、これがポリマー分子の吸着に基づくことがわかった。

一軸配向した線維からなる太いゲル状コラーゲンバンドルの作製技術 ー人工腱を創製するための要素技術ー

柚木亮二・畑山博哉・海老澤瑞枝 (都産技研), 近藤英司 (北大医), 安田和則 (北大医)

第 64 回高分子討論会

(社法) 高分子学会

自家腱移植に替わる人工腱マトリクスの開発が求められている。自家腱に見られるコラーゲン線維の一軸配向を模倣した人工マトリクスを創製するためのコラーゲン配向化技術を開発した。高濃度化したコラーゲン水溶液の温度応答性の線維化を加速し、線維化による急速なゲル化工程に適切な剪断を付与することで、配向コラーゲン線維束を非破壊的に製造することに成功した。

Friction Fade-Out of DLC Composite Films at Heavier Loads under Various Hydrogen Environments

草場亮太・森崎優志・野坂正隆・加藤孝久 (東大), 川口雅弘 (都産技研)

International Tribology Conference, Tokyo 2015

(一社) 日本トライボロジー学会

異なる水素雰囲気下において、高荷重を荷した摩擦試験を行い、複合 DLC 膜の評価を行った。その結果、摩擦係数が 10⁻³ 以下となる現象を確認した。

Tribological properties of hydrogenated DLC films optimized by surface topography

徳田祐樹・川口雅弘（都産技研）、佐々木信也（東京理科大学）

International Tribology Conference, Tokyo 2015

（一社）日本トライボロジー学会

水素含有 DLC 膜は、優れた摺動特性を示す硬質炭素薄膜として知られており、無潤滑環境下での応用が期待されている次世代コーティングである。一方、水素含有 DLC 膜と表面性状の関係性については十分に解明が成されておらず、摺動面に適用する際にどのような表面性状を選択するべきかが不明である。本研究では、MSE 加工により表面性状を制御した水素含有 DLC 膜の摺動特性を評価し、最適な表面性状について検討した。

Tribological properties affected by the structures of ionic liquids against ceramic materials

近藤ゆりこ（都産技研）、坪井涼（大同大学）、長坂浩志（都産技研）、佐々木信也（東京理科大学）

International Tribology Conference, Tokyo 2015

（一社）日本トライボロジー学会

イオン液体はアニオンとカチオンのみからなる常温で液体の塩であり、蒸気圧が低いなどの特徴から真空環境中など極限環境での新たな潤滑油として期待されている。従来、イオン液体の潤滑特性は、イオン液体の構成元素由来の反応潤滑膜によって評価されてきた。本研究では、イオン液体の分子構造が潤滑特性に及ぼす影響に着目し、摺動試験および化学分析を行った。本発表ではセラミックス材料に対して行った試験の結果を報告した。

非晶質炭酸カルシウムを経由したカルサイト中への不純物ドーブによる蛍光体の合成と蛍光波長の制御

榎本大佑・鍵裕之（東大）、吉野徹（都産技研）

日本鉱物科学会 2015 年年会

日本鉱物科学会

非晶質炭酸カルシウムの圧力誘起結晶化を利用して、不適合元素であるストロンチウムをカルサイト結晶中へドーブすることで蛍光体の合成に成功した。さらに、ストロンチウムのドーブ量を変化させることで蛍光波長の制御に成功した。

シャフル表現による非同期イベント系列の形式的記述

阿部真也（都産技研）

平成 27 年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会

電気学会東海支部、他 6 団体

システムの動作テストにおいて、実行時のイベント系列が、設計者の意図する系列であるかを判定するのは重要である。イベント系列の記述言語には、一般に正規表現が用いられる。ところが、各々のイベントが非同期並行的に実行されるシステムでは、正規表現の記述能力では不十分であることが知られている。そこで本稿では、シャフル表現による非同期イベント系列の形式的記述法を提案し、主な動作モデルに対する記述例を与える。

ヤモリテープを用いた Py-GC/MS のための新規サンプル保持方法

神谷嘉美（都産技研）、永井義隆・本多貴之（明大）

高分子分析研究懇談会 第 379 回例会

（公社）日本分析化学会 高分子分析研究懇談会

異物分析や微量分析に威力を発揮する Py-GC/MS では、微小試料や粉末試料の取り扱いに細心の注意を必要とする場合がある。そこで、極微量試料のサンプリング採取法の煩雑さの解消を目的として、真空状態の試料固定テープとして開発された材料を熱分析分野で利用することを提案した。本発表では、前処理方法や分析条件、再利用性などの検討結果を報告した。

都産技研における FPGA 開発支援について

岡部忠（都産技研）

CEATEC2015 プログラマブルデバイスプラザ オープンセミナー

CEATEC JAPAN 実施協議会

FPGA は試作・研究開発に最も適したプログラマブルデバイスであり、都産技研では FPGA を活用した製品開発支援ならびに研究開発を行っている。本発表では、開発支援事例として都産技研で行っている高速シリアル伝送規格の規格適合試験と FPGA に実装した高速シリアル伝送規格の規格適合試験の結果について紹介する。また、研究開発事例としてこれまでに製品開発支援等で開発・評価した IP について述べた。

X 線 CT 装置による寸法測定値の信頼性評価

竹澤勉・樋口英一・中西正一・紋川亮・上本道久（都産技研）

秋季講演大会

（一社）日本非破壊検査協会

近年 X 線 CT 装置の性能が大きく向上し、従来では困難であった寸法計測への応用が検討されている。そこで X 線 CT 装置を用いた基礎的な評価を行うとともに、一般的に用いられる三次元座標計測器 (CMM) と比較し、X 線 CT 条件が寸法値に及ぼす影響について調査した。ステップシリンダー (φ14, 18 および 22 mm) を用いた評価では CMM と比較し、+3.5~+6.2 μm の差であった。

Al-4%Mg 合金の溶湯酸化とその酸化機構

佐藤健二・林英男（都産技研）、大城直人・宮尻聡（大紀アルミニウム）

第 167 回全国講演大会

（公社）日本鋳造工学会

Al-4%Mg 合金を純空気雰囲気中で溶湯保持温度を 973~1373 K まで変化させ、保持時間 72 ks までの溶湯酸化特性を調べた。溶湯酸化は 973~1273 K の温度範囲で、表面からの Al, Mg と O の相互拡散によって単層の酸化皮膜を形成する低温型と、1373 K の多層の酸化皮膜を形成する高温型の 2 タイプに分類できる。皮膜の組織観察から、これらの酸化機構を検討した。また、溶湯中に混入した種々の酸化物の形態観察から、酸化物の生成と成長機構を考察した。

麻繊維強化 PA1010 バイオマス複合材料を用いた機械材料の開発 — 繊維表面処理の最適化検討 —

向田準・菅原夏希（工学院大院）、西谷要介（工学院大）、山中寿行・梶山哲人（都産技研）、北野武（Tomas Bata University in Zlín）

第 27 回高分子加工技術討論会

(一社) 日本レオロジー学会 高分子加工技術研究会

麻繊維強化ポリアミド 1010 バイオマス複合材料を用いた機械材料の開発を目的に, 各種物性に及ぼす繊維表面処理方法を実験的に検討した。アルカリ脱脂の種類およびシランカップリング剤を組み合わせた表面処理方法の最適化により物性が大きく改善され, 繊維表面形状と繊維/樹脂間の界面接着性が強く影響していることがわかった。

WE43 マグネシウム合金小径管の液圧バルジ加工

高木祐・吉原正一郎・三井智史 (山梨大), 奥出裕亮 (都産技研), 網倉嘉博 (山梨大), Bryan J. MacDonald (DCU)

第 66 回塑性加工連合講演会

(一社) 日本塑性加工学会

ステント等に使用される小径管において, 拡張時の破断危険性があるが, 血管内に適用されるようなサイズの小径管の液圧バルジ加工例はほぼないのが現状であり, 小径管の拡張時の変形挙動を解明する必要がある。そのため, 医療用に開発されたマグネシウム合金管の簡易液圧バルジ試験を行い, 同条件でマグネシウム合金小径管の形状による材料特性を考慮した小径管のバルジシミュレーションを行った。その結果, 実験と解析において, 変形形態, 局所的な肉厚減少および肉厚の減少率が一致する傾向を示し, 小径管の形状による材料特性を考慮したシミュレーションを行うことで, 破断予測の可能性を示唆した。

麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料のレオロジー的性質に及ぼすアルカリ処理の影響

西谷要介 (工学院大), 向田準 (工学院大院), 山中寿行・梶山哲人 (都産技研), 北野武 (Tomas Bata University in Zlín)

第 23 回秋季大会 (成形加工シンポジウム'15 (福岡))

(一社) プラスチック成形加工学会

麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 複合材料の麻繊維の前処理が熔融状態における動的粘弾性に及ぼす影響について, 平行円板型レオメータを用いて実験的に検討した。貯蔵弾性率やみかけの活性化エネルギーなどがアルカリ処理やシラン処理の種類により異なる挙動を示すことがわかった。

麻繊維強化植物由来 PA1010 バイオマス複合材料の機械的性質に及ぼす繊維長の影響

向田準・菅原夏希 (工学院大院), 小田嵩人・西谷要介 (工学院大), 山中寿行・梶山哲人 (都産技研), 北野武 (Tomas Bata University in Zlín)

第 23 回秋季大会 (成形加工シンポジウム'15 (福岡))

(一社) プラスチック成形加工学会

麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 複合材料の機械的性質に及ぼす繊維長の影響を実験的に検討した。複合材料の機械的性質は初期繊維長が強く影響し, 引張特性, 曲げ特性, アイゾット衝撃特性, トライボロジー特性, それぞれに最適な臨界繊維長を有することがわかった。

麻繊維およびガラス繊維ハイブリッド型植物由来ポリアミド 11 複合材料の機械的およびトライボロジー的性質

菅原夏希・向田準 (工学院大院), 西谷要介 (工学院大), 梶山哲人・山中寿行 (都産技研), 北野武 (Tomas Bata University in Zlín)

第 23 回秋季大会 (成形加工シンポジウム'15 (福岡))

(一社) プラスチック成形加工学会

植物由来ポリアミド 11 に麻繊維およびガラス繊維を複合化した, ハイブリッド型複合材料の機械的およびトライボロジー的性質を実験的に検討した。引張強さ, 曲げ強さおよび比摩耗率はハイブリッド化により改善されることを明らかにした。

小径銅管の液圧バルジ加工

高木祐・吉原正一郎・中野陸 (山梨大), 網倉嘉博 (山梨大), 奥出裕亮 (都産技研)

日本銅学会 第 55 回講演大会

日本銅学会

冷却用の配管に使用されている銅および銅合金小径管において, 拡張時の破断危険性があるため, 加工負荷経路 (軸押し込み量と内圧の負荷の関係) と変形挙動の関係を解明する必要がある。そのため, りん脱酸銅および真鍮において, 加工負荷経路の異なる簡易液圧バルジ試験を行い, 同条件で材料特性を考慮した小径管のバルジシミュレーションを行った。その結果, 実験と解析の両方において, 変形形態, 局所的な肉厚減少および肉厚の減少率が一致する傾向を示した。

Effect of the mean size of fine intermetallic compounds on the strength property of sintered magnesium alloy by gas atomization

岩岡拓・青沼昌幸 (都産技研), 中村満 (岩手大)

3rd International Conference of Powder Metallurgy in Asia (APMA2015)

(一社) 粉体粉末冶金協会 (JSPM), 日本粉末冶金工業会 (JPMA)

マグネシウムは様々な合金化が検討されている。しかし, 合金元素を単純に添加することによる脆化は問題である。本研究では, マグネシウムの諸性質を向上させる元素を添加したアトマイズ粉を作製し焼結を行った。焼結体の抗折試験と組織観察の結果から, 強度と延性に及ぼす金属間化合物の平均寸法の影響について考察した。

ゲル状配向コラーゲン線維束の作製とその in vitro および in vivo 評価

柚木俊二・畑山博哉・海老澤瑞枝 (都産技研), 近藤英司・安田和則 (北大院医)

第 37 回日本バイオマテリアル学会大会

日本バイオマテリアル学会

一軸配向コラーゲン線維を太いゲル状の線維束 (CGAF) として作製する技術の開発をおこない, 人工腱マトリクスとしてのポテンシャルを評価した。CGAF が生体内で腱マトリクスとして機能する可能性が示された。

Topology Optimization of Tag Structures for Chipless RFID

渡部雄太 (都産技研)

International Symposium on Antennas and Propagation (ISAP2015)

IEEE 他

本研究はチップレス RFID タグの形状最適化を行った。本最適化では、チップレスタグの特性は FDTD 法により解析した。チップレスタグの形状は後方散乱波の Q 値と振幅を最大化するために、マイクロ波伝搬のアルゴリズムと移動平均フィルタを導入したオンオフ法により最適化された。最適化されたチップレスタグは高い振幅と Q 値を持つことがわかった。

ガスアトマイズ法による Mg-Sn-Zn 系微粉末の作製と物性評価 (第 2 報)

小林凌 (岩手大), 岩岡拓 (都産技研), 中村満・水本将之 (岩手大)
平成 27 年度秋季大会

(一社) 粉体粉末冶金協会

Mg-Sn-Zn 系微粉末は粉砕粉よりも粉末表面の酸素量が低いことがわかっている。そこで、本研究では、Mg-Sn-Zn 系微粉末は従来の焼結技術で焼結可能であり、軽量素材の材料プロセスとして有望なことから、Mg-Sn-Zn 系微粉末の焼結実験を行い、そのマイクロ組織と強度特性について調べた。

L1 正則化を用いたロバストカルマンフィルタとその設計手法

金田泰昌・入月康晴 (都産技研)

第 58 回 自動制御連合講演会

システム制御情報学会

外れ値にロバストなカルマンフィルタとその設計手法を提案した。従来の線形カルマンフィルタの更新式を最適化問題で再定式化し、L1 正則化を導入することで線形ロバストカルマンフィルタを導出した。また、正則化パラメータを自動で設計する手法および繰返し計算が不要なアルゴリズムを提案した。さらに線形ロバストカルマンフィルタを UKF に拡張することで非線形ロバストカルマンフィルタを導出し、そのパラメータ設計を提案した。

Software rejuvenation schemes for time warp-based PDES

福本聡 (首都大), 大原衛 (都産技研)

The 21st IEEE Pacific Rim International Symposium on Dependable Computing

IEEE Computer Society

TimeWarp シミュレーションへのソフトウェア若化法 (Software rejuvenation) の適用について議論する。TimeWarp シミュレーションの特性について述べ、それを考慮した手法の設計について述べた。

フルボ酸の鉄結合能力評価方法の検討

木下健司 (都産技研)

日本腐植物質学会 第 31 回講演会

日本腐植物質学会

フルボ酸の有用性の一つに金属イオン保持能があるものの、フルボ酸は不形態であるために入手源により保持能に差がある可能性が考えられた。そのためにフルボ酸の鉄結合能力を評価する手法の検討を行った。飽和量の鉄を加えてフルボ酸と鉄の結合体を調製し、固相抽出法により遊離の鉄イオンを分離し、結合体のみ鉄量

を測定した。複数の市販フルボ酸溶液について評価を行った結果、鉄結合能に差異を確認することができた。

Al 基 50%SiC 粒子分散型複合材と熱処理型アルミニウム合金の重ね摩擦攪拌接合性

肥澤拓也・青沼昌幸 (都産技研)

(一社) 軽金属学会 第 129 回秋期大会

(一社) 軽金属学会

Al 基 SiC 粒子分散型複合材は高い耐摩耗性と剛性を持つ軽量材料であるが、溶接が困難である。本研究では、高比強度で安価な熱処理型アルミニウム合金との複合化を目的に、重ね摩擦攪拌接合を行い、その接合性について検討した。

難聴者の音声聴取に適したスピーカシステムの開発

服部遊 (都産技研), 中石真一路 (ユニバーサル・サウンドデザイン株式会社), 宮入徹・渡辺茂幸・西沢啓子・神田浩一 (都産技研)

日本福祉工学会第 19 回 (2015 年) 学術講演会

(一社) 日本福祉工学会

本研究では、難聴者が補聴器など個別の機器を用意しなくても明瞭な音声を享受することが可能なスピーカシステムの開発を行っている。難聴者がスピーカから再生された音声を聴取すると、肉声を聴取するよりも明瞭度が低下する可能性があるがその要因が明確でない。本報告では、明瞭度が低下しにくいハニカムフラットスピーカに着目し、音響特性の分析と模擬難聴状態による被験者の評価により、その要因を検討した結果を報告した。

シャフル表現による Web システム動作系列の記述

阿部真也 (都産技研)

第 7 回 Web インテリジェンスとインタラクション研究会

ARG Web インテリジェンスとインタラクション研究会

システムの動作テストにおいて、実行時のイベント系列が、設計者の意図する系列であるかを判定するのは重要である。イベント系列の記述言語には、一般に正規表現が用いられる。ところが、非同期並行システムにおいては、正規表現の記述能力では不十分であることが知られている。そこで本稿では、シャフル表現による形式的記述法を提案し、複数のユーザが非同期並行的にアクセスする Web システムの記述例を与える。

麻繊維強化植物由来エンブラ系複合材料を用いたトライボマテリアルの開発

西谷要介 (工学院大), 向田準 (工学院大院), 山中寿行・梶山哲人 (都産技研), 北野武 (Tomas Bata University in Zlín)

2015 年度材料技術研究協会討論会

材料技術研究協会

麻繊維強化植物由来エンブラ系複合材料を用いたトライボマテリアルの開発を目的に、複合材料の成形と物性に及ぼす表面処理、繊維長ならびに、第 3 成分添加の影響を実験的に検討した。亜塩素酸ナトリウムとウレイドシランカップリング剤を組み合わせた表面処理が最も大きな改善効果を得られることがわかった。

FABRICATION OF HEMP FIBER REINFORCED PLANTS-DERIVED POLYAMIDE 1010 BIOMASS COMPOSITES AND THEIR MECHANICAL PROPERTIES

向田準 (工学院大院), 西谷要介 (工学院大), 山中寿行・梶山哲人 (都産技研), 北野武 (Tomas Bata University in Zlín)

14th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE14)
先端材料技術協会 (SAMPE Japan)

麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 複合材料の機械的性質に及ぼす表面処理剤の種類, 処理方法および熱可塑性エラストマー添加の効果を検討した。亜塩素酸ナトリウムによるアルカリ処理とウレイドシランカップリング剤による表面処理, 自転公転ミキサーによる湿式処理, ポリアミド 11 エラストマーの添加が機械的あるいはトライボロジック的性質の改善に最も効果的であった。

熱伝達向上を目的としたヒートシンクの開発

富山真一 (都産技研)

ディペンダブルコンピューティング研究会 (DC 研究会)
(一社) 電子情報通信学会

熱対策の 1 つとして, 発熱部品にヒートシンクを設置する方法がある。しかし, 発熱部品周辺の風速が遅いため放熱不足が解決できない可能性がある。本研究では, 発熱部品周辺の風速を速めるヒートシンクの形状を提案した。提案したヒートシンクを発熱部品に実装し温度測定を行った結果, 従来形状よりも放熱を促進することが可能となった。

使用済み製品からの素材回収時に混在する他素材由来の鉄鋼リサイクル材中の不純物濃度の国間比較

藤村怜央 (東大), 林英男 (都産技研), 醍醐市郎・後藤芳一 (東大)
第 11 回日本 LCA 学会研究発表会

日本 LCA 学会

家電等の使用済み製品から, 鉄をリサイクルするために素材を回収する際, 混在する他素材に由来する成分が鉄鋼リサイクル材中に混入する。本研究では, その不純物濃度の国間比較を行い, 鉄鋼資源の循環利用に及ぼすトランプエレメントの影響について評価を行った。

導波管マイクロストリップ変換器を用いた 90GHz 帯ハーモニックミキサの開発

藤原康平・小林丈士 (都産技研)

2016 年総合大会

(一社) 電子情報通信学会

廉価なテフロン基板で WR10 導波管・マイクロストリップ変換器を開発した。この変換器は 75 GHz から 102 GHz において変換損失が約 0.75 dB の低損失特性を有する。この変換器とハーモニックミキサを組み合わせて 90 GHz 帯の入力信号を 10 GHz へ周波数変換する周波数変換器の開発を行い, 変換損失 22 dB が得られたので報告を行った。

再構成可能デバイス MRLD とテスト応用

佐藤正幸 (株式会社 TRL), 大原衛・岡部忠 (都産技研)

2016 年総合大会

(一社) 電子情報通信学会

プログラマブルロジックデバイスは (PLD) は, 製造後にその内部論理を変更可能な論理素子である。本稿では, メモリ素子で構成される新たな PLD である MRLD について述べる。MRLD は SoC (System on a Chip) に適している。その応用例として 1 チップで半導体テストを実現する ToC (Tester on a Chip) を提案する。

平面型 LSPR センサの検討

加沢エリト・永田晃基 (都産技研)

平成 28 年電気学会全国大会

(一社) 電気学会

極微量の物質検知が可能である LSPR センサを小型化するために, 垂直反射光学系のセンサ構造を検討した。電磁解析手法のひとつである FDTD を用いてアルミニウムナノホール構造を解析するとともに, センサ基板を試作・評価した。センサの小型化が可能であることが示唆された。

放射線除染のための無線モニタリング向け表面汚染箇所検出とその評価

中川善継 (都産技研)

2016 年総合大会

(一社) 電子情報通信学会

福島原発事故由来の放射線汚染において, 除染により低減されたものの高汚染箇所 (ホットスポット) として残存する放射線量を検出する効果的な方法として, 検出器から得た値 (線量率) から表面汚染密度 (Bq/cm²) に変換する換算係数を導出し, 除染に適した計測とその評価について報告した。

レーザー焼結の低温造形における密度と造形時間の形状依存性

木暮専志・山内友貴 (都産技研), 新野俊樹 (東京大学生産技術研究所)

2016 年度精密工学会春季大会学術講演会

(公社) 精密工学会

レーザー焼結の粉末床温度を通常よりも低く設定する低温造形には, 利用可能材料種の拡大, 高い粉末再利用率, 高微細性などの利点がある一方, 密度の形状依存性が大きく, 形状に応じてレーザー照射条件を変更する必要がある。本研究では, 低温造形で得られる造形物の密度と造形時間の形状依存性を調査し, 細かな断面形状では低密度で長時間の造形になる傾向にあり, 大きな断面形状では高密度で短時間の造形となる傾向を得た。

粉末床溶融結合における溶融部と未溶融部の収縮差による変形と造形データの補正に関する研究

小林隆一・山内友貴・小金井誠司 (都産技研)

春季大会学術講演会

(公社) 精密工学会

粉末床溶融結合において溶融部の収縮方向に未溶融部が存在すると, ゆがみが生じることを明らかにした。ゆがみの原因は溶融部の収縮量を未溶融部の収縮量が異なることで生じたと考えられる

実験結果を得た。さらに、造形データにゆがみとは逆の変形を与えてから造形することにより、ゆがみが打ち消され所望の寸法に近い造形品ができることを示した。

ファイバーレーザを用いたレーザ焼結における低温造形時に生ずる密度の寸法依存性

山内友貴・木暮尊志（都産技研）、新野俊樹（東大）

春季大会学術講演会

（公社）精密工学会

ファイバーレーザによる低温造形は、粉末の熱ダメージが小さく、低消費電力といった利点を持つ。一方で造形時の条件に大きく左右されるため、最適化が重要である。たとえばCO₂レーザによる低温造形では、試料の寸法が密度に影響することがわかっている。本研究では、ファイバーレーザによる低温造形における密度の寸法依存性について調査した。レーザ走査方向よりも積層方向への寸法依存性が高く、寸法が増加すると密度は低下した。

軽量ブロック暗号 FeW の FPGA 実装

岡部忠（都産技研）

2016 年総合大会

（一社）電子情報通信学会

FPGA (Field Programmable Gate Array) は試作・研究開発に最も適したプログラマブルデバイスであり、都産技研では FPGA を活用した製品開発支援ならびに研究開発を行っている。本研究では軽量ブロック暗号の一つである FeW を小規模な FPGA に実装し、既に提案されている数種類の軽量ブロック暗号との性能比較を行った。

セラミックスを用いた GEM フォイルの評価

小宮一毅（都産技研）、若林正毅・玉川徹（理研）、浜垣秀樹（東大）、平井孔明・河野成克（平井精密工業）、武内陽子・窪田めぐ（理科大）

春季大会

（一社）日本物理学会

ガス電子増幅器 (GEM) は電子なだれ効果を利用し荷電粒子を検出する。現在の GEM は 2 つの大きな問題点がある。一つは、装置内に用いられる孔あき電極が動作中に放電し絶縁体層の抵抗低下を招き短絡する事、二つ目は絶縁層に有機材料を用いているため、材料の温度が上がると放出ガスが増え、ガス劣化を招くことである。そこで、耐絶縁性が高く、放出ガスが少ないセラミックスを絶縁材料に用いた電極を試作し評価を行った。

複数クロック動作時における高調波ノイズ源識別手法の検討

佐野宏靖・佐々木秀勝（都産技研）

第 30 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会

（一社）エレクトロニクス実装学会

高速通信基板におけるクロックノイズを探る手段として近傍界測定があるが、複数のクロックがある場合、クロック高調波の周波数が重なってしまい、問題の原因となる IC が特定できない問題がある。本研究ではこの問題を解決するため、「切り分け用検出信号」を注入するモジュールを試作検討し、「切り分け用検出信号」を注入した近傍界分布を測定することで、放射エミッション試験で問題

となる IC を特定することを確認した。

臭素置換低分子オルガノゲル化剤を用いたカラーフォーマーオルガノゲルによるガンマ線の可視化

太刀川達也・小池裕也（埼玉大）、関口正之・中川清子（都産技研）

第 96 春季大会

（公社）日本化学会

目視でγ線を検出するためのカラーフォーマーゲル化剤の発色能を高めるため、尿素原子を導入した。リノリルクロリドを L-フェニルアラニンや L-バリン、L-イソロイシンと作用後、ドデシルアミンと縮合させ臭素を付加し、4 個の臭素が置換したオルガノゲル化剤を合成した。これにカラーフォーマーを有機溶媒中で分散しゲル化させたものはγ線照射による発色が高まった。

外部発表一覧／ポスター発表

人追従機能を用いた運搬ロボットの研究開発

益田俊樹・森田裕介・佐々木智典・村上真之・坂下和広 (都産技研)
ロボティクス・メカトロニクス講演会 2015

(一社) 日本機械学会 ロボティクス・メカトロニクス部門

少子高齢化により, ロボットの需要が高まっている。しかし, 実用的なロボットは少ない。本研究では, どの産業でも必須であろう物を運ぶという作業を元に運搬ロボットを研究開発した。本論文では, その仕様や施設における実験模様を紹介した。

高齢者のためのスマートデバイス運動型シニアカー

中村佳雅 (都産技研), 田松孝慈・久保田直行 (首都大), 坂下和広 (都産技研)

ロボティクス・メカトロニクス講演会 2015

(一社) 日本機械学会 ロボティクス・メカトロニクス部門

近年, 高齢者の外出機会が減少していることが問題視されている。この背景には高齢者の移動手段の少なさが挙げられる。また, 近年の高齢者の特徴として, スマートフォン・タブレット端末などのスマートデバイスの保有率が増加していることが挙げられる。本研究では, スマートデバイスを中心とした高齢者の日常生活を支援するためにスマートデバイス運動型シニアカーシステムを開発した。また, 簡略化ファジィ推論を用いたシニアカーの加減速についてファジィ制御を行い, 走行時における高齢者にかかる加速度を抑え, 安全性を向上させた。

熱処理木材の耐候性に及ぼす塗装効果

村井まどか・小野澤明良・神谷嘉美・木下稔夫 (都産技研)
第 31 回年次大会

(公社) 日本木材保存協会

熱処理木材の美観を維持したまま長く使用するために, 熱処理木材に対する一般的な木材保護塗料の塗装の効果を検討した。塗装により熱処理木材の変色の抑制は認められた。しかし, 無処理材に比べ, 塗膜のはがれ, 表面の割れが生じ, 通常の木材用の塗料では熱処理木材に対し, 十分な耐候性が得られないことがわかった。今後は熱処理木材用の塗料の開発が重要である。

Change of transient absorption spectra induced by irradiation in alcohol containing 1, 2-dibromotetrafluoroethane

中川清子 (都産技研), 山下真一・勝村庸介 (東京大学)

15th International Congress of Radiation Research

Committee of 15th International Congress of Radiation Research

100 mM のハロン 2402 を溶解したメタノールおよび2-プロパノール溶液の過渡吸収スペクトルを測定したところ, 照射線量の増加に伴い 360 nm 付近に吸収を持つ過渡種が生成することがわかった。ハロン 2402 から解離した Br^- から $\text{Br}^{\cdot 2}$ が生成したと考えられる。反応機構と溶媒効果について検討を行った。

3成分系バイオマス複合材料 (麻繊維/PA11/TPE) の機械的性質に及ぼす植物由来 TPE 添加量の影響

菅原夏希・向田準 (工学院大院), 西谷要介 (工学院大), 梶山哲人・山中寿行 (都産技研), 北野武 (Tomas Bata University in Zlín)

第 26 回年次大会

(一社) プラスチック成形加工学会

植物由来原料を用いた多成分系バイオマス複合材料の更なる高性能化を目的として, 植物由来ポリアミド 11 (PA11) に麻繊維 (HF) および熱可塑性エラストマー (TPE) の 1 種である植物由来ポリアミド 11 エラストマーまたは植物由来熱可塑性ポリウレタンをブレンドした HF/PA11/TPE 複合材料の機械的性質に及ぼす TPE 添加量の影響を実験的に検討した。

Experimental Study on Usability Evaluation of a Hydraulic Jack Lever

菅間敦 (労働安全衛生総合研究所), 西村崇宏・土井幸輝 (特総研), 島田茂伸 (都産技研), 近井学 (産総研), 布川清彦 (東京国際大学), 井野秀一 (産総研)

IUPESM 2015 WORLD CONGRESS ON MEDICAL PHYSICS & BIOMEDICAL ENGINEERING

International Union for Physical and Engineering Sciences in Medicine

災害時の倒壊物除去に有効な機器に油圧ジャッキがある。出力の定格圧力や定格変位は明記されているものの, 油圧ジャッキを操作したときのヒトの負担については検討が進んでいない。そこで本研究では油圧ジャッキ操作中の人のモーションキャプチャと筋電計測, および床反力計による生理的な計測を行い, 一試行におけるタスクタイムと筋疲労, 負荷について論じるものである。

Thermal Properties of Hemp Fiber Filled Polyamide 1010 Biomass Composites and the Blend of These Composites and Polyamide 11 Elastomer

西谷要介 (工学院大), 向田準 (工学院大院), 山中寿行・梶山哲人 (都産技研), 北野武 (Tomas Bata University in Zlín)

The 31st International Conference of the POLYMER PROCESSING SOCIETY

Polymer Processing Society

麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 複合材料および植物由来熱可塑性エラストマーをブレンドした複合材料の高機能化のため, 複合材料の熱的性質を固体動的粘弾性測定, 示差走査熱量測定および, 熱重量分析によって明らかにした。

セルロースナノファイバーとセルロース誘導体で強化された酸性紙の強度試験

青木繁夫 (東京文化財研究所), 村井まどか・木下稔夫 (都産技研)
文化財保存修復学会第 37 回大会

(一社) 文化財保存修復学会

脆くなった酸性紙の強化には MC, HPC などのセルロース誘導体を用いられることがある。本研究では, 近年開発されたセルロースナノファイバーに注目した。セルロースナノファイバーを用いて処理した酸性紙は, 未処理の酸性紙よりも約 3 倍引張強度が大きくな

り、MC や HPC で処理した場合と同程度の強度であった。このことから、セルロースナノファイバーによる処理でも脆弱化した酸性紙の補強効果を十分得られると考えられる。

水の放射線分解を利用した OH ラジカル消去能評価システムの検討 中川清子・関口正之（都産技研）

第 52 回アイソトープ・放射線研究発表会

（公社）日本アイソトープ協会

流通法と水の放射線分解を組み合わせて、抗酸化物質の OH ラジカル消去能を測定した。OH ラジカルをトラップしたラジカルの生成量は、抗酸化物質の添加に伴って減少し、反応速度定数の比に対応した評価が可能なシステムを構築することに成功した。

陶磁器の上絵層における有機物分析の試み

一焼成に伴う膠成分の変化を中心に一

樋口智寛（都産技研）、二宮修治（東京学芸大学）

日本文化財科学会第 32 回大会

日本文化財科学会

これまでに、膠を混合した上絵具を用いてガラス板上に絵付けしたモデルを作製し、その断面に対して飛行時間型二次イオン質量分析を行った結果、上絵層に有機物が残存していることがわかってい。今回、残存有機物成分の同定に向けた試みとして、熱分析などを用いて焼成の各段階での膠の変化に関する分析を行った。その結果、膠と上絵具との混合の有無により、熱分析による挙動が大きく異なることがわかった。

Electronic structures of bilayer hexagonal boron nitride under vertical electric field

太田優一（都産技研）

第 34 回電子材料シンポジウム

電子材料シンポジウム運営委員会

二層六方晶窒化ホウ素の電子状態計算を実施した。窒化ホウ素の電子状態はバルクの状態でも積層の仕方によって電子状態が異なることが指摘されている。そこで本研究では窒化ホウ素の安定構造と予測されている二種類の結晶構造を二層のみのスラブ（薄膜）モデルとし、電子状態計算を実施した。さらにその二層モデルに電場を印加することによって、電子状態の電場強度依存性が異なることを見出した。

黒色漆塗膜の製作手法が耐光性に及ぼす影響

神谷嘉美（都産技研）

2015 International Symposium on Conservation of East Asian Cultural Heritage in Nara

東アジア文化遺産保存学会

漆塗膜は有機物ゆえに紫外線に対して脆弱である。原料の加工法が異なれば、劣化現象に差異が発生することは言うまでもない。茶褐色の漆液を黒色にする手法ごとに塗膜を作製し、各手法の差異を明確にするため耐光性試験を利用して複数の評価法による解析を試みた。

Application of Metal Hydride Paper to Simple Pressure Generator for use in Soft Actuator Systems

井野秀一・榎浩司（産総研）、細野美奈子（静岡工技研）、土井幸輝（特総研）、島田茂伸（都産技研）、近井学（産総研）

37th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society

IEEE Engineering in Medicine and Biology Society

水素吸蔵（MH）合金は、熱を加えると水素を放出し、冷やすとその水素を吸収する特殊な金属である。MH 合金は熱伝導を改善するために MH 粉末が利用されることが多いが、粉末ゆえに飛散するなど取扱いが困難である。そこで MH 粉末と炭素繊維を組み込んだ MH 紙を開発した。基礎実験により MH 紙の水素吸蔵および放出速度は MH 粉末のものより優位に高かったことを示した。

球帯係数法による赤外放射体の放射束測定方法の開発

磯田和貴・澁谷孝幸・横田浩之・海老澤瑞枝・中島敏晴（都産技研）

平成 27 年度（第 48 回）照明学会全国大会

（一社）照明学会

非接触での加熱などに利用される遠赤外ヒータの放射束について、反射板などを含まない遠赤外ヒータ単体の放射束を測定するための JIS 規格（JIS R1803）による導出値と、照明器具の配光特性および全光束を測定する手法として知られる球帯係数法による導出値を比較した。JIS R1803 による導出値に補正を行うことで球帯係数法による導出値と一致することが明らかとなった。

Development of Haptic Pin-Display for Tactile Map Users

島田茂伸（都産技研）、下条誠（電通大）、井野秀一（産総研）

37th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society

IEEE Engineering in Medicine and Biology Society

視覚障害者への非言語情報伝達の試みとして触覚ピンディスプレイと六分力計を組み合わせたインタラクティブ型触覚ディスプレイを開発してきた。本稿ではこれに腕の関節感覚を重畳したハプティクス型触覚ピンディスプレイを提案しそのシステムについて論述した。

放射光 X 線回折による熱酸化 SiO₂ 薄膜の構造評価

永田晃基（都産技研）、小椋厚志（明大）、広沢一郎（（公財）高輝度光科学研究センター）、諏訪智之・寺本章伸・服部健雄・大見忠弘（東北大学）

第 12 回 SPring-8 産業利用報告会

（公財）高輝度光科学研究センター（JASRI）

シリコン酸化膜は半導体デバイスなどに用いられる絶縁材料のひとつで、これまで熱酸化法により形成されたシリコン酸化膜は非晶質構造であると考えられてきた。本研究では、シンクロトロン放射光 X 線を用いた構造解析を提案し、10 nm 以下の極薄膜において配向性を持つ結晶性構造の存在を示した。また、酸化温度による結晶性構造の変化を示唆する回折ピークの変化を観測した。

A low-cost IEEE802.11ad wireless network appliance test system with Mixed Domain Oscilloscope and down converter

藤原康平・小林丈士 (都産技研), 浮田潤一・本城義和 ((株) キャンドックスシステムズ)

European Microwave Week 2015

The European Microwave Association (EuMA), IEEE MTT-S

IEEE802.11ad/15.3c 規格に対応した 60 GHz 帯のダウンコンバータをハーモニック・ミキサを用いて開発した。これと標準的なデジタルオシロスコープと組み合わせて、従来は高価・複雑な評価システムを廉価・単純化する事に成功した。システムの EVM は、高級オシロスコープを用いた場合と比較して+3%の増加に抑制できた。

プラズモンによる銀コロイドの凝集制御と光学特性

海老澤瑞枝・山口隆志・寺西義一・磯田和貴 (都産技研)

秋季学術講演会

(公社) 応用物理学会

安定した分散状態にある金属コロイドに、大きな電気双極子の生じるプラズモン共鳴吸収波長付近の準単色光を照射することで、これまで報告されている白色光照射による凝集の数十分の一の時間で凝集が促進し、再現性よく凝集度合を制御できることを確認した。

透過型電子顕微鏡による Nb ドープ TiO₂ 透明導電膜の膜内構造観察

小川大輔 (都産技研), 中尾祥一郎 (KAST), 森河和雄 (都産技研), 廣瀬靖 (KAST・東京大学), 長谷川哲也 (KAST・東京大学)

秋季学術講演会

(公社) 応用物理学会

Nb ドープ TiO₂ (TNO) 透明導電膜ではドーパントの Nb からほぼ 100%の高効率でキャリアが生成する。唯一の例外が低プロセス圧力で作製されたスパッタ膜 (低圧膜) である。本来低圧膜は緻密な薄膜が得られ、導電性の観点からは好ましい。もし低圧膜のキャリア濃度の減少が解消されれば、TNO の高性能化が期待できる。本研究ではプロセス圧力を系統的に変えて TNO を作製しその膜内構造を透過電子顕微鏡で評価した。

液体シンチレーション計測によるポリエチレンのバイオマス度評価法の開発

永川栄泰・柚木俊二・斎藤正明 (都産技研)

第 64 回高分子討論会

(公社) 高分子学会

液体シンチレーション計測 (LSC) によりポリエチレン (PE) のバイオマス度を定量する技術を開発した。バイオ PE ペレットをシンチカクテルに入れ 100°C で加熱し、溶媒で膨潤した PE を作製した。LSC により得られたバイオマス度と、国際規格法である加速質量分析により得られた値は、誤差の範囲で一致した。本法は国際規格法に比べ、前処理及び測定が簡易であり、普及に向けた技術である。

酸素雰囲気下での深紫外光照射による ta-C 薄膜損傷

神津知己 (レニショー), 山口誠 (秋田大), 川口雅弘 (都産技研),

西田謙 (防衛大)

秋季学術講演会

(公社) 応用物理学会

酸素雰囲気下において ta-C 薄膜表面に深紫外光を照射したところ、照射部において ta-C 薄膜の損傷が激しくなることを確認した。

Mechanical properties comparison of hydrogenated DLC films deposited by ¹³C methane or regular methane gases

徳田祐樹・川口雅弘 (都産技研), 佐々木信也 (東京理科大学)

International Tribology Conference, Tokyo 2015

(一社) 日本トライボロジー学会

水素含有 DLC 膜は高硬度、高耐摩耗性、低摩擦係数などの優れた摺動特性を示すことで知られており、次世代硬質薄膜としての応用が期待されている。水素含有 DLC 膜は炭素と水素を主成分とした非晶質構造の炭素膜であり、成膜方法や条件により様々な膜構造および特性を示す。本研究では、通常使用されているメタンと、¹³C で構成されたメタンのそれぞれの原料ガスにより DLC 膜を成膜し、機械的特性について比較を行った。

Effect of Fiber Content on the Tribological Properties of Ternary Biomass Composites (HF/PA1010/PA11E)

向田準 (工学院大院), 西谷要介 (工学院大院), 山中寿行・梶山哲人

(都産技研), 北野武 (Tomas Bata University in Zlín)

International Tribology Conference, Tokyo 2015

(一社) 日本トライボロジー学会

3 成分系植物由来複合材料 (麻繊維/ポリアミド 1010/ポリアミド 11 エラストマー) の機械的およびトライボロジー的性質に及ぼす繊維含有量の影響を調べた。複合材料の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率、摩擦係数、比摩耗率および限界 PV 値のような機械的およびトライボロジー的性質は繊維含有量の増加に伴い向上することがわかった。

Effect of Blend Ratio of Plants-Derived TPE on the Tribological Properties of Hemp Fiber Reinforced Polyamide 11 Composites

菅原夏希・向田準 (工学院大院), 西谷要介 (工学院大院), 山中寿行・梶山哲人 (都産技研), 北野武 (Tomas Bata University in Zlín)

International Tribology Conference, Tokyo 2015

(一社) 日本トライボロジー学会

3 成分系植物由来複合材料 (麻繊維/ポリアミド 11/植物由来熱可塑性エラストマー (TPE)) のトライボロジー的性質に及ぼす TPE の種類と含有量の影響をリングオンプレート型すべり摩耗試験機によって評価した。トライボロジー的性質に優れたトライボマテリアルが 10 重量%の TPE の添加によって得られた。

Evaluation of frictional behavior of textured surface by using a newly proposed GPS parameter

長崎博志・田所千治 (東理大), 坪井涼 (大同大), 徳田祐樹 (都産技研), 佐々木信也 (東理大)

International Tribology Conference, Tokyo 2015

(一社) 日本トライボロジー学会

近年、製品の低エネルギー損失化への要求を背景に、機械要素部品の低摩擦化が求められている。この要求に対し、製品の表面粗さ制御による摩擦係数の最適化などの試みがなされている。本研究では、実製品の摺動特性と表面粗さの関連性を結び付けることを目的として、FFT解析を用いた表面性状パラメーターを考案し、低摩擦化を実現する手法について研究を行った。

線維化が加速されたコラーゲン／架橋剤混合水溶液のゲル化挙動

畑山博哉・柚木俊二・大藪淑美（都産技研）、浦岡俊夫（東京医療センター）

第 64 回高分子討論会

（公社）高分子学会

中性コラーゲン水溶液を加温すると、コラーゲンの線維化によって数 10 分～数時間かけてゲル化する。生理濃度よりも食塩濃度を高くすることで、線維化速度を飛躍的に高めることに成功した。架橋剤ゲンピンを添加すると、体温応答性の急激なゲル化とその後の架橋反応による硬化が逐次に生じた。

小型共晶点セルによる熱電対の高温校正

佐々木正史・沼尻治彦（都産技研）

電気学会 基礎・材料・共通部門大会

（一社）電気学会

共晶点を用いた熱電対校正において、再現性の良い安定したプラトーを実現するためには専用の共晶点実現装置と大型のセルが必要であった。そこで、産業界においてより使い勝手のよいものとするために、産業技術総合研究所によって作製された小型共晶点のつぼを用いて小型共晶点セルを開発し、不確かさ評価を行った。その結果、実用標準としての Co-C 小型共晶点セルの合成標準不確かさは、27 mK であった。

弾性床上の梁理論を用いた座金のめり込み挙動解析

松原独歩・中野貴啓・島田勝廣（都産技研）、服部順昭・船田良（東京農工大学）

日本木材加工技術協会第 33 回年次大会

（公社）日本木材加工技術協会

木材のボルト接合におけるせん断性能や引抜性能は座金のめり込み挙動に支配される場合が多い。そこで、座金のめり込み挙動について、弾性床上の梁理論および木材のめり込み理論を用いて、めり込み剛性とめり込み降伏荷重を評価した。

Development of a new generation GEM using a fine ceramic

小宮一毅・藤原康平・小林丈士（都産技研）、玉川徹（理研）、若林正毅（理研）、浜垣秀樹（東大）

4TH International Conference on Micro Pattern Gaseous Detector 2015

INFN Trieste

ガス電子増幅器（GEM）は荷電粒子を検出する検出器である。GEM には 2 つの問題がある。一つは、装置内に用いられる孔あき電極が動作中に放電し絶縁体層の抵抗低下・短絡する事、二つ目は絶縁層に有機材料を用いているため、材料の温度が上がると放出ガスが増えガス劣化を招くことである。そこで、耐絶縁性が高く、放

出ガスが少ないセラミックスを絶縁材料に用いた電極を試作した。この電極はガス放出がほぼ無いこと、放電による短絡故障がないことに加え加工が簡単でコストを抑えることが可能となった。

Morphological property of the ion implanted Hydroxyapatite ceramics

寺西義一・長坂浩志・近藤ゆりこ（都産技研）、小林訓史（首都大学）

The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9)

日本セラミックス協会、日本 MRS、東京工業大学他

ヒドロキシアパタイト（HA）は骨と歯の主要な無機的なコンポーネントであり、それらの高い生体適合性がある。そのため HA は骨の欠損修理のための材料として使われている。HA は、体液中のイオンと反応して自己骨の表面に、骨似膜を形成する。われわれは、この HA セラミックの表面改質をする新しい方法としてイオン注入を用いた。色々なイオンを HA へ注入してその効果を調査している。特に今回はリンイオンなどを注入した場合の効果について調査した。

バナナ繊維を用いたセシウムおよびストロンチウムイオン捕集特性の検討

梶山哲人（都産技研）、國仙久雄（東京学芸大学）

2015 年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会（第 31 回日本イオン交換研究発表会）

日本イオン交換学会、日本溶媒抽出学会

バナナ繊維を用いたセシウムイオンとストロンチウムイオン捕集能の基礎検討を行った。バッチ法によりバナナ繊維はセシウムイオンとストロンチウムイオンに対して捕集能が高いこと、捕集速度が速いこと、セシウムイオンとストロンチウムイオンの捕集能はバナナ繊維の量に影響すること、捕集した状態を 5 日間は保つことがわかった。

ヤモリテープを用いた Py-GC/MS による合成高分子の熱分解挙動の解析

永井義隆（明大院理工）、神谷嘉美（都産技研）、本多貴之（明大理工）

第 20 回高分子分析討論会

（公社）日本分析化学会 高分子分析研究懇談会

ヤモリテープという新規材料が熱分解 GC/MS の保持材料に利用可能かについての検討として、PS や PE などの合成高分子材料との組み合わせでの実験を行った。その結果、樹脂の種類によっては不安定になり、保持材料として使用しにくい場合があるとわかった。

グラファイト状 ZnO の電子状態計算

太田優一（都産技研）

第 4 回 結晶工学未来塾

（公社）応用物理学会 結晶工学分科会

ZnO はウルツ鉱構造を取る結晶として知られているが、最近になってグラファイト状 ZnO (g-ZnO) の合成が報告された。この構造は h-BN と同様であり、積層によってバンド構造等の物性が異なる可能性がある。そこで本研究では 2 原子層 g-ZnO の AA' 積層と AB

積層の電子状態の違いを第一原理計算によって検証した。

Strength Test of Acid Paper Reinforced with Cellulose Nanofibers and Cellulose derivatives

青木繁夫 (東京文化財研究所), 村井まどか・木下稔夫 (都産技研), Dai Ill Kang (Korea National University of Cultural Heritage)

The 42nd International Conference of the Korean Society Conservation Science for Cultural Heritage

The Korean Society of Conservation Science for Cultural Heritage

茶色に変色して崩壊していく「酸性紙」の保存は深刻な問題である。本研究では、セルロースナノファイバーを酸性紙の繊維間や表面にコーティングすることによってどの程度強化ができるのか、その効果を評価した。セルロースナノファイバーを用いて処理した酸性紙は、未処理の酸性紙よりも約 4 倍引張強度が大きくなり、また、パルプ繊維間にセルロースナノファイバーが架橋・充填されていることが観察された。

表面処理麻繊維/ポリアミド 11 複合体の熔融混練に関する検討

山中寿行 (都産技研), 西谷要介 (工学院大), 向田準・菅原夏希 (工学院大院), 梶山哲人 (都産技研)

第 23 回秋季大会 (成形加工シンポジウム'15 (福岡))

(一社) プラスチック成形加工学会

表面処理麻繊維/ポリアミド 11 複合体への熔融混練の影響を明らかにするため、バッチ式混練機を用いて、熔融混練条件と複合体の曲げ特性との関係について検討した。曲げ弾性率と曲げ強さは回転速度が高いほど、また混練時間が長いほど低下し、特に回転速度の影響が大きいことが示され、複合体中の繊維の折損が影響していることが確認された。

放射線照射-ESR 法による OH ラジカルおよび O₂-消去能の測定

中川清子・関口正之 (都産技研)

第 54 回電子スピンスサイエンス学会年会 (SEST2015)

電子スピンスサイエンス学会

スピントラップ剤とポリフェノール等の抗酸化物質を溶解した水を亜酸化窒素で置換後、流通系で X 線照射し、OH ラジカルとスピントラップ剤および抗酸化物質との競争反応の結果生成したラジカルを ESR 観測した。スピントラップ剤と抗酸化物質の濃度比と生成したラジカル量から得られた反応速度の比は、パルスラジオリシス法で得られた速度定数の比と一致することがわかった。

ゲル化温度が向上したゼラチンによる細胞シート輸送の可能性

柚木俊二・大藪淑美・畑山博哉 (都産技研), 井田昌孝・平岡陽介 (新田ゼラチン㈱)

第 37 回日本バイオマテリアル学会大会

日本バイオマテリアル学会

γ 鎖を超える高分子量成分がゲル化温度の向上に影響を与えることを明らかにし、30℃以上でゲル化する高分子量ゼラチンを開発した。細胞シート移送を想定した培養試験の結果、27℃以上で細胞シートをゼラチンゲルで固定して室温で移送し、37℃で融解させて細胞を回収した。30℃以上でゲル化するゼラチンの細胞輸送キャリア

としての使用可能性が示唆された。

Effect of boron incorporation on the structural quality of BAIN layers grown by MOVPE

井村将隆 (物質材料研究機構), 太田優一 (都産技研), ライアン G パナル・小出康夫 (物質材料研究機構)

The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides

Organizing Committee of ISGN6

AIN (窒化アルミ) に B (ホウ素) を導入し BAIN (窒化ホウ素アルミニウム) の結晶成長を行った。成長条件は AIN を母体とし、そこに B を加えることによって、MOVPE 法での BAIN の成長を実現した。本研究では BAIN 結晶のモルフォロジーが B 濃度依存することを見出し、またその濃度に応じて結晶性が大きく異なることがわかった。

NIR 分光法を用いた市場流通医薬品検査のための錠剤精密切削面の成分分析

坂本知昭 (国立衛研), 藤巻康人 (都産技研), 峯木絃子 (ジャスコエンジニアリング), 小金井誠司 (都産技研), 関林直人 (ジャスコエンジニアリング), 福田晋一郎 (ジャスコエンジニアリング), 香取典子・合田幸広 (国立衛研)

第 31 回近赤外フォーラム

近赤外研究会

曲率の大きい錠剤でもフラットな切削が可能で新開発のスライサーを利用し、市販製剤の錠剤断面を作製した。広範囲にわたる断面の NIR イメージを比較し、溶出特性に影響を与える品質特性 (成分分布) を精密に解析した。NIR による主薬成分の均質性評価を検討した結果、本法を偽造医薬品の検出や工程品質の恒常性の確認に応用できる可能性が示唆された。

スギ材の腐朽に伴って放散される揮発性有機化合物 (MVOC) の測定

小沼ルミ・杉森博和・瓦田研介 (都産技研), 吉田誠 (東京農工大学)

室内環境学会学術大会

(一社) 室内環境学会

木材腐朽菌が発育時に放散する「におい」を目印にした木材腐朽の探知技術を目指し、木造住宅の構造部材として日本国内で広く用いられているスギ材を褐色腐朽菌 *Fomitopsis palustris* が腐朽する際に放散する揮発性物質を測定し、菌種による比較を行った。

ゲル法シリカを配合した非架橋ゴムの塑性変形性

飛澤泰樹・小沼ルミ・村上祐一 (都産技研)

第 27 回エラストマー討論会

(一社) 日本ゴム協会

本研究では、ゲル法シリカを非架橋ゴムに配合することで、塑性変形性が向上することを見出した。作製した非架橋ゴムシートを用いて、常温下で素手による造形を試みたところ、折り紙のように鶴を折ることができた。

便座からの起立・着座動作時の頭部運動に着目した身体的負担に関する考察

近井学・小澤恵美（産総研），土井幸輝（特総研），島田茂伸（都産技研），和田親宗（九州工業大），井野秀一（産総研）

第 82 回福祉情報工学研究会

電子情報通信学会福祉情報工学研究会

加齢に伴う筋力低下により移乗時の動作などの日常生活で不自由を抱えている人たちの運動機能のサポートを行うため、水素吸蔵合金を用いたコンパクトで静かな小型動作支援デバイスの開発を目指している。便座の傾斜角度をパラメータとした、起立動作時の頭部運動に着目した動作計測を表面筋電図計測や足圧分布計測から行い、同一被験者での比較から、前傾角度が 5 度の場合に最も動作のばらつきが小さいことが示された。

Highly sensitive and rapid gas biosensor for formaldehyde

瀧本悠貴・月精智子・城照彰・紋川亮（都産技研），和田俊明・左成信之（柴田科学（株））

The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)

The American Chemical Society

簡易かつ高感度、高選択性、および、迅速な応答性を持ったホルムアルデヒドセンサーの開発を行った。本手法では、脱水素酵素とジアホラーゼを用いた酵素サイクリング法で、テトラゾリウムをホルマザン色素へと還元し、その吸光度測定によりホルムアルデヒドを検出した。3 分間で 3.3 ppb のホルムアルデヒド水溶液、5 分間で 1.5 ppb のホルムアルデヒドガスの検出を達成し、ガスのリアルタイム測定にも成功した。

Adsorption properties of banana fiber to metal ions.

梶山哲人（都産技研），荒井健介（日本薬科大学），國仙久雄（東京学芸大学）

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies

American Chemical Society

バナナ繊維の金属イオン捕集材としての評価を行った。 In^{3+} は pH が 1 付近から 4 付近において捕集されることがわかったが、 Ga^{3+} は同じ pH においてほとんど捕集されなかった。従って、バナナ繊維は In^{3+} と Ga^{3+} の分離が可能であることが明らかとなった。

Fiber-optic biosensor with a UV-LED excitation system for sensitive determination of sorbitol-induced diabetic complications

月精智子・瀧本悠貴・紋川亮（都産技研），荒川貴博・三林浩二（東京医科歯科大学）

The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies

The American Chemical Society

糖尿病合併症は、ポリオール代謝経路の活性化によるソルビトールの蓄積が成因の 1 つであることが知られている。そこで本研究では、糖尿病合併症の予防を目的として、ソルビトールを高感度に計測可能な光ファイバ型バイオセンサを開発し、評価した。その結果、開発したバイオセンサは、糖尿病合併症の診断基準値を含む範囲で、ソルビトール濃度の定量が可能であることがわかった。

High sensitive inspection chip for influenza virus based on the local surface plasmon resonance

紋川亮・瀧本悠貴・月精智子・中川朋恵・加沢エリト（都産技研）

The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies

The American Chemical Society

新型インフルエンザウイルスは、日本だけで 3200 万人が感染し、最悪の場合 64 万人が死亡すると予測されている。新型インフルエンザの感染拡大を防ぐためには、迅速な診断法を確立し、感染者を封じ込めることが不可欠である。本研究の目的は、自宅でインフルエンザウイルスの罹患を調べることができる、簡易な検査チップを開発し、パンデミックの発生を最小限に抑え込むシステムを提案することにある。

Dissimilar metal joining of commercial pure titanium and stainless steel by friction stir welding

青沼昌幸・肥澤拓也・岩岡拓・寺西義一・森河和雄（都産技研）

Twenty-Fourth International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials (PFAM 24)

Kansai University

高強度溶接が困難な、チタンとステンレス鋼の薄板について、摩擦攪拌接合法により重ね接合し、これらの攪拌領域および接合界面における金属間化合物生成の抑制効果について検討した。接合界面には厚さ 200 nm の TiFe 金属間化合物層が生成したが、従来の溶接法と比較して厚さは減少した。このことから、摩擦攪拌接合法の適用により、これらの異材接合部の脆化抑制効果を得られることが確認された。

鉄鋼リサイクル材中の極微量不純物元素の濃度分布に関する検討

作間春香・葛原俊介（仙台大専），林英男（都産技研），醍醐市朗（東大）

第 21 回高専シンポジウム

高専シンポジウム協議会，香川高等専門学校

フェムト秒レーザーアブレーション ICP-TOFMS を用いて、鉄鋼中に含まれる銀やスズ、鉛等の微量不純物元素の定量を試みた。その結果、鉄鋼中不純物元素の分布を定量的な元素マッピング法にて図示することを可能にした。本法を、鉄鋼リサイクル材の分析に適用し、鉄鋼のリサイクル時に混入した成分に由来する極微量元素の存在を明らかにした。

Synthesis of Fullerene Derivatives Having Cyclic Structure through Cationic Intermediate for Organic Solar Cells Application

小汲佳祐（都産技研），岡田洋史・中川貴文・松尾豊（東京大学）

第 50 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム

フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会

有機薄膜太陽電池用材料として新規フラーレン誘導体を開発した。本研究で開発した化合物は中間体としてフラーレンカチオンを経由する。7 員環が付随したフラーレン誘導体は合成が困難でありこれまでデバイス応用をした例はなく、本研究では初めて有機薄膜太陽電池の作製を達成した。既存の材料に比べ高い Voc を持つなど、太陽電池用材料としての有用性を示した。

福島県と新潟市の阿賀野川水系における湖沼中のトリチウム並びにセシウムの経年挙動

片岡憲昭・永川栄泰 (都立産研), 森田尚悟・王瑩・狩野直樹・今泉洋 (新潟大)

第 17 回「環境放射能」研究会

高エネルギー加速器研究機構放射線科学センター 日本放射化学会 α 放射体・環境放射能分科会

福島原発事故によって放出された湖沼水中のトリチウムと底質中の放射性セシウムの濃度を 2012 年～2015 年の期間で調査した。その結果, トリチウムは影響がなく, 放射性セシウムについても年々, 減少傾向にあった。また, セシウムの深度分布と粒度分布を測定した結果, 原発事故前の放射性セシウムが蓄積されていたこと, さらに粒度の小さいものほど放射性セシウムは高濃度であることが明らかとなった。

The growth rate and the electrochemical properties of boron doped diamond films prepared by hot-filament chemical vapor deposition methods

長坂浩志 (都産技研), 伊藤慧竜・佐々木信也 (東京理科大)

ISPlasma2016/IC-PLANTS2016

(公社) 応用物理学会

ダイヤモンド電極は, 化学的安定性が高く, 大きな酸素過電圧をもつことから, 難分解性物質を含む有機物の分解, 微量生体物質・環境汚染物の高感度検知をはじめとする電気化学的分野への電気化学的手法による処理が期待されている。本研究では, 都産技研が独自開発した小型熱フィラメント CVD 装置を利用して, ボロンをドーピングした導電性ダイヤモンド合成技術を開発した。

工業塗装における環境配慮のためのプロセスモデリング

山岸達矢・上原恵美 (東大), 小野澤明良・木下稔夫 (都産技研), 平尾雅彦 (東大)

化学工学会第 81 年会

(公社) 化学工学会

工業塗装のセッティング工程における溶剤蒸発機構の解析することを目的に, 塗料希釈用シンナーや希釈率, 塗膜厚み等の主要なパラメータと蒸発速度との関係を分析した。常温での溶剤の乾燥機構を解析することで, 塗装条件や環境条件から溶剤の乾燥速度などを推算することができた。解析データに基づくプロセスのモデル化を行うことで, セッティング工程を含めた工業塗装プロセスの工程別の分析が可能になった。

ゲル化温度が向上したゼラチンによる細胞シートの保護

大藪淑美・畑山博哉・柚木俊二 (都産技研), 平岡陽介・井田昌孝 (新田ゼラチン株式会社)

第 15 回日本再生医療学会総会

(一社) 日本再生医療学会

我々はゾルゲル転移温度を飛躍的に高めたゼラチンの細胞輸送用キャリアとしての可能性を見出した。実用的なゲル化能は①27°C 以上で 30 分以内にゲル化, ②ゲル弾性率が 50 Pa を超えることであった。ゼラチンで被覆された細胞の 7 日後生存率は 90% を超えた。

一方, 23°C でゲル化する市販ゼラチンではゲル化前にシートが剥離した。ゲル化温度が 27°C を超えるゼラチンは細胞シート輸送キャリアとして有用と考えられた。

Synthesis of the Seven-Membered Ring Fullerene Derivative for Organic Photovoltaics

中川貴文 (東大), 小汲佳祐 (都産技研), Zhang Ying・岡田洋史・松尾豊 (東大)

第 63 回応用物理学会春季学術講演会

(公社) 応用物理学会

有機薄膜太陽電池用材料として新規フラレン誘導体を開発した。本研究で開発した化合物は中間体としてフラレンカチオンを経由する。7 員環が付随したフラレン誘導体は合成が困難でありこれまでデバイス応用をした例はなく, 本研究では初めて有機薄膜太陽電池の作製を達成した。既存の材料に比べ高い Voc を持つなど, 太陽電池用材料としての有用性を示した。

多孔質シリカを鋳型にして作製したナノクロム酸化物を用いた室温から機能する VOC 分解材料の開発

染川正一・渡辺洋人 (都産技研), 緒明裕哉・今井宏明 (慶応大学)

第 117 回触媒討論会

(一社) 触媒学会

1~2 nm の細孔を有するシリカマトリックス内では六価 Cr が安定して優先的に生成することがわかった。この合成した六価クロム種は低温領域では酸化剤として, 高温領域では燃焼触媒として働くとともに高温で六価が再生されやすいことを利用し, 室温から機能する新しい VOC 処理用の酸化剤/触媒として応用した。

アルゴン雰囲気下での加熱による ta-C 薄膜損傷のラマン分光観察

神津知己 (レニシヨ一), 山口誠 (秋田大), 川口雅弘 (都産技研)

第 63 回応用物理学会春季学術講演会

(公社) 応用物理学会

これまで紫外光照射損傷の挙動を調べるために, アルゴン雰囲気下での ta-C の熱損傷のラマン分光観察を行った。その結果, 大気雰囲気と比較してアルゴン雰囲気の方が熱損傷が小さいことを確認した。

WS₂/h-AIN ヘテロ構造の電子状態

太田優一 (都産技研)

第 63 回応用物理学会春季学術講演会

(公社) 応用物理学会

遷移金属ダイカルコゲナイド WS₂ と h-AIN の原子層ヘテロ構造の電子状態計算を行った。WS₂ と h-AIN は格子定数が近いために, 格子不整合が小さく, 良好なヘテロ構造形成が期待できる。そこでモノレイヤー同士の積層を全部で 6 種類検討し, 最も安定な積層構造を見出した。またその時のバンド構造を解析し, 間接遷移型のバンドギャップを有することを明らかにした。

亜鉛めっき用クロムフリー耐食性化成皮膜の開発

浦崎香織里・桑原聡士・竹村昌太・寺西義一・土井正 (都産技研)

表面技術協会第 133 回講演大会

(一社) 表面技術協会

クロムフリー化成皮膜としてバナジウムを用いた化成皮膜の耐食性向上に関する検討を行った。表面分析結果から、バナジウム系化成皮膜は三酸化バナジウム:V₂O₃を主体とするバナジウム酸化物であることがわかった。また、バナジウム系化成処理液成分であるバナジン酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、マロン酸のうち、硝酸ナトリウムが皮膜の耐食性に大きく関与することを明らかにした。

木材の摩擦を用いた耐力壁の開発 その3 塑性域トルク算定法の検討

松原独歩(都産技研), 若島嘉朗, 清水秀丸, 藤澤泰士(富山木研), 北守顕久(京大生存圏), 石川浩一郎(福井大)

第 66 回日本木材大会(名古屋)

(一社) 日本木材学会

塑性域の締付けトルクと締付け軸力の関係をバイリニアとして考えることで、塑性域トルクの算定式を提示した。この算定法を用いて算出した算定トルクが、目標締付け軸力をどの程度捉えるのか既発表データを用いて検討したところ、概ねではあるが目標軸力を捉えることがわかった。しかし、新たに定義した塑性域トルク係数の考え方については今後の検討課題となった。

木材の摩擦を用いた耐力壁の開発 その4 湿度変動が応力緩和挙動に与える影響

若島嘉朗, 清水秀丸, 藤澤泰士(富山木研), 北守顕久(京大生存圏), 石川浩一郎(福井大), 松原独歩(都産技研)

第 66 回日本木材大会(名古屋)

(一社) 日本木材学会

比較的高い初期応力を与えた木材の応力緩和試験を温湿度制御下において実施し、乾湿繰り返しが応力緩和挙動に与える影響について検討した。その結果、塑性域でも弾性域でも湿度変動によってほぼ同様に応力が低下して行くこと、圧縮木を用いるとある程度応力の低下が小さくなること、ラグスクリューボルトの引抜力はその引抜力をほぼ維持することがわかった。

耐火集成材ラミナにおけるドリルとレーザーによるインサイジングの注入特性について

崔華暉・安藤恵介・服部順昭(農工大院農), 上川大輔・原田寿郎(森林総研), 松原独歩(都産技研), 宮林正幸(ティー・イー・コンサルティング)

第 66 回日本木材学会大会(名古屋)

(一社) 日本木材学会

ドリルとレーザーによるインサイジングを施したラミナと無処理ラミナで構成される実大柱試験体を作製し、2時間加熱試験を行った。さらに、インサイジング方法の違いが難燃薬剤の注入特性に及ぼす影響について調べた。

金電極上におけるガリウムおよびインジウムのサイクリックボルタンメトリー

宮沢駿(日本薬科大), 梶山哲人(都産技研), 國仙久雄(東京学芸

大), 荒井健介(日本薬科大)

日本薬学会第 136 年会

(公社) 日本薬学会

ガリウムやインジウムは最先端電子デバイスの製造に必要な不可欠な重要元素であるが、それらの安定な供給は不透明である。したがって、電子機器廃棄物の回収・リサイクルシステムの構築による両元素の資源確保が急務である。本研究では、電析によるガリウムやインジウムの回収のための基礎検討として、両元素のサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。

外部発表一覧／総説

スーパーマイクロポラスシリカの環境浄化技術への応用

染川正一・渡辺洋人 (都産技研)

コンバーテック (コンバーテック総合情報誌)

株式会社加工技術研究会

VOC (揮発性有機化合物) 処理を目的として細孔径が 1 nm 程度の多孔質シリカを開発した。今回は、スーパーマイクロポラスシリカを鋳型とし、その中にクロム酸化物を導入した。サイズの小さくなったクロムの酸化物は六価が安定であることがわかった。六価の強い酸化作用を利用して、室温～低・中温度領域では酸化剤として、高温では触媒として働か再生可能な機能性材料を開発した。環境浄化技術への応用が期待される。

木材のボルト接合におけるボルト締付け

松原独歩 (都産技研)

日本ねじ研究協会誌

日本ねじ研究協会

木材のボルト接合におけるボルトの締付けは、明確な基準がないのが現状であるが、近年、それに関連した研究が進展してきた。本報では、木材のボルト接合におけるボルト締付けについて、著者がこれまでに他学協会に発表した内容およびデータを紹介し、今後の展望について述べた。

応急仮設住宅の遮音性能

渡辺茂幸 (都産技研)

東日本大震災合同調査報告 建築編 8 建築設備・建築環境

日本建築学会, 地盤工学会, 土木学会, 日本機械学会, 日本原子力学会, 日本地震学会, 日本地震工学会, 日本都市計画学会

応急仮設住宅では隣戸からの話し声や物音などの生活騒音, 周辺からの外部騒音が指摘されており, これらの騒音によるプライバシーの喪失や睡眠の妨害によって身体的・精神的な障害を引き起こすことが報告されている。しかし, これまでの調査・研究の中では実際の仮設住宅の壁などの遮音性能は把握されていなかった。そこで本報告では, 東日本大震災発生後に建設された仮設住宅を対象に行った遮音性能の実測調査結果について報告した。

東北スマートコミュニティ事業における既存情報モデルによるユースケースの実現に向けた検討と課題

中川善継 (都産技研), 小坂忠義 (日立製作所)

電気学会スマートファシリティ研究会

(一社) 電気学会

スマートコミュニティをもたらすセンサネットワーク活用分野の一つとして, 国内電力サービスの観点から事業者と需要家間の特定インタフェースを対象に情報の授受からのデマンド・レスポンスを論理的に表現するアプローチを行ってきた。国内のスマートコミュニティプロジェクトを題材に, 需要家視点での共通情報モデルの対応付けを行うことで, 国内ユースケースに対する適合性を考察し, 実システムで想定される課題を報告した。

IEEE802.11ad 測定ソリューションの開発とその可能性

藤原康平・小林丈士 (都産技研)

TIF2015 テクトロニクス/ケースレー イノベーション・フォーラム
テクトロニクス社/ケースレーインストルメンツ社

最近, 60 GHz 帯のミリ波を用いる高速大容量な近距離通信が行える IEEE802.11ad に対応した製品が販売され始めていることから, 今後はミリ波を応用した産業が活発になって行くと考えられる。本セッションでは, 都産技研において特に中小企業がミリ波産業へ参入出来ることを目指した廉価な測定ソリューションの研究開発に関して講演した。

構造解析を利用したコンセプトデザイン

上野明也・角坂麗子・小林隆一・薬師寺千尋・濱野智子 (都産技研)

Altair テクノロジーカンファレンス (2015 Japan ATC)

アルテアエンジニアリング株式会社

研究の目的構造解析におけるトポロジー最適化は与えられた設計領域内で材料や荷重等の条件を与えることにより, 最適な材料レイアウトを表示することが可能である。プロダクトデザインにおけるアイデア構築段階の形状検討 (コンセプトデザイン) の際にその材料レイアウトから形状のアイデアを得るとともに, 構造的に適した形状で且つ審美性が高い製品をデザインする手法の開発を目的とした。

船舶貨物用振動試験の提案と青果物輸送損傷について

小西毅 (都産技研), 宗芳光 (小笠原亜熱帯農業センター), 数野千恵子 (実践女子大)

第 207 回輸送包装研究会

(公社) 日本包装技術協会

包装貨物のランダム振動試験について解説し, 特に重要である PSD の作成方法もランダム振動試験方法に研究をもとに解説した。さらに, 実際に船舶で輸送される品物として小笠原産パッションフルーツ「台農 1 号」の振動損傷について研究を実施した内容について解説した。

金型を対象とした研削加工・研磨への応用 (2) 金型の研磨への適用 横澤毅 (都産技研)

プレス技術 2015 年 9 月号

(株) 日刊工業新聞社

金型の研磨において, 機械的な研磨と熱化学的な研磨に超音波を援用した場合の効果について解説を行った。すなわち, 機械的な研磨方法では超音波を援用することによって, 砥粒が通常の研磨の数千倍の往復動をすることから研磨効率の向上が図られと同時に表面性状の向上も図られる。また, 超音波振動による摩擦熱を利用することでそれまで研磨に時間を要した金型にコーティングされた CVD ダイアモンド膜も, 効率的に研磨できることを解説した。

Property of boron free nickel electroplating with citric acid

浦崎香織里・土井正 (都産技研)

Japan-Korea International Symposium on Materials Science and Technology 2015 (JKMST2015)

日本材料科学会・韓国材料学会

ホウ素排水規制に対応するために開発した新規環境低負荷型クエン酸ニッケルめっき浴で作製したニッケルめっき皮膜の特性（ニッケル配向性、組織、表面形態）は従来浴によるめっき皮膜との違いが確認された。また、クエン酸ニッケルめっき浴における浴中金属不純物の皮膜外観への影響は従来浴よりも少ないことが示された。

イオン注入による表面改質（生体セラミックスへのイオン注入効果）

寺西義一（都産技研）、小林訓史（首都大学）

表面－界面物性研究会

マテリアルライフ学会

ヒドロキシアパタイト（HA）は骨と歯の主要な無機的なコンポーネントであり、それらの高い生体適合性がある。そのため HA は骨の欠損修理のための材料として使われている。HA は、体液中のイオンと反応して自己骨の表面に、骨似膜を形成する。今回、この HA セラミックの表面改質をする新しい方法としてイオン注入を用いた。色々なイオンを HA へ注入してその効果を調査し、特に燐イオンなどを注入した場合の効果について発表した。

金型を対象とした研削加工・研磨への応用（3）ダイヤモンドコーテッド金型の研磨への適用

横澤毅（都産技研）

プレス技術 2015 年 10 月号

（株）日刊工業新聞社

潤滑油や洗浄剤を使用しないドライプレス加工を行うために CVD ダイヤモンド膜をコーティングした金型に着目した。ところが CVD ダイヤモンド膜は多結晶体であるため、研磨が必要であることから、曲面にコーティングした CVD ダイヤモンド膜を効率的に研磨する方法として砥粒レス超音波研磨法を開発した。本法では超音波研磨法の解説と、CVD ダイヤモンド膜コーテッド金型でステンレスの深絞り加工を行った結果について記した。

「プラスチック成形加工技術者のための光学講座」測定方法（透過率・反射率）

海老澤瑞枝（都産技研）

成形加工

（一社）プラスチック成形加工学会

プラスチック材料を扱う技術者向けに、材料の光学特性の中で最も基本的で馴染み深い、透過率・反射率の測定原理と方法、材料の特性による測定時の留意点についてまとめた。

釉薬開発に向けた耐つまとび性能評価方法の改良

吉野徹（都産技研）

平成 27 年度珪瑯技術講演会

（公社）日本セラミックス協会珪瑯部会

ほうろくの不具合に“つまとび”という現象が知られている。現在、市場に出回っているほうろろ製品のほとんどは、耐つまとび性能に優れたほうろろ用鋼板が用いられている。しかし、その価格は近年高騰しており、より一般的な鋼板への代替が望まれている。そ

の解決策として、耐つまとび性能の高い釉薬の開発が求められており、それに必要な耐つまとび性能の評価システムの構築を行った。

無潤滑環境における a-C:H 膜の低摩擦化に及ぼす表面テクスチャリングの効果

徳田祐樹（都産技研）

2015 年度テクスチャリング表面のトライボロジー研究会

（一社）日本トライボロジー学会 テクスチャリング表面のトライボロジー研究会

a-C:H 膜は、炭素と水素を主成分とした非晶質構造の硬質炭素薄膜であり、潤滑油を使用しない無潤滑環境において優れた低摩擦係数を示すことで知られている。この低摩擦化は、a-C:H 膜の摩擦により生じた微細な摩擦粉が摺動界面に介在することで発現するといわれている。本研究では、この摩擦粉を有効活用し、更なる低摩擦化を促す手法として表面テクスチャリングに着目し、摺動特性の関連性について調査を行った。

水素含有 DLC 膜の表面性状制御による低摩擦化手法の開発

徳田祐樹（都産技研）

第 448 回 トライボロジー懇談会

（一社）日本トライボロジー学会

水素含有 DLC 膜は潤滑油を使用しない無潤滑環境において優れた摺動特性を示すことで知られている。この低摩擦化は、DLC 膜の摩擦により生じた微細な摩擦粉が摺動界面に介在することで発現するといわれている。本研究では、DLC 膜の表面性状を制御することで、摩擦粉の高効率生成および摺動界面へのトラップを促進する手法について研究を行った。

溶湯酸化による粗大酸化物「オバケ」の生成と成長

佐藤健二（都産技研）

第 97 回シンポジウム「アルミニウム溶解炉における複合酸化物の異常生成」

（一社）軽金属学会

アルミニウム合金溶解炉のメタルラインに生成する粗大酸化物の生成と成長について紹介した。ダイカスト用合金の代表的な AD12（Al-Si-Cu 系）の不純物元素の Zn および Mg の溶湯酸化に及ぼす影響、AD6（Al-Mg 系）の保持温度と時間の影響、およびそれぞれの系における酸化機構を述べた。

真菌類に由来する揮発性有機化合物の木材保存への可能性

小沼ルミ（都産技研）

木材保存

（公社）日本木材保存協会

微生物によって放散される揮発性有機化合物は特に MVOC（Microbial Volatile Organic Compounds の略称）と呼ばれ、他の揮発性化学物質と区別されている。MVOC の測定方法に加えて、微生物の「におい」を、木材保存分野を含む種々の産業へ応用するための試みについて述べた。

回転機械用メカニカルシールへの応用を目的とした CVD 多結晶ダイヤモンド成膜技術の開発

長坂浩志 (都産技研), 森穰 (タンケンシールセーコウ)

NEW DIAMOND

(一社) ニューダイヤモンドフォーラム

回転機械の小型・高速・大容量化のニーズに伴い, 高速かつ大荷重に対応することが環境負荷の少ないメカニカルシールに要求されている。特に, 超純水中で使用されている回転機械用メカニカルシール部材では, 従来材料 (炭化珪素など) の耐久性が課題となっている。本稿では, 多結晶ダイヤモンドの高速成膜及び膜厚の均一性を確立する目的で, 熱フィラメント CVD 装置を開発し低摩擦性および耐摩耗性を向上させたメカニカルシールを開発したので, 報告した。

「低熱膨張セラミックスの開発と精密測定での標準器への活用」技術賞受賞とその後

菅原潤 (黒崎播磨 (株)), 松浦章彦 ((株) ミットヨ), 佐藤理 (産総研), 和合健 (岩手県工技セ), 大西徹 (都産技研)

精密工学会誌

(公社) 精密工学会

受賞時に紹介した事例は主に, 数百 mm から 1 m 程度の測定領域を持つ CMM を対象とした標準器についてであった。本稿では「受賞とその後」として, より大きな測定領域を持つ CMM にも適用できる標準器や, 歯車測定機の新しい評価方法 (JIS B1757 シリーズ) に利用できる標準器, 近年活用事例が増えている X 線 CT による三次元計測の高精度化に有用な標準器について紹介した。

Effect of contrast Enhancement Prior to Iteration Procedure on Image correction for Soft X-ray Projection Microscopy

椎名達雄・J. Erdenetogtokh (千葉大), 金城康人 (都産技研), 伊藤敦・篠原邦夫 (東海大)

PF Activity Report

Institute of Material Structure Science

投影型 X 線顕微鏡の画像には回折ボケが不可避で, 通常これをイタレーションという演算画像処理により除去するが, 従来試料によりその首尾・不首尾が分かれていた。このほどイタレーションに先立ち, 取得画像にコントラスト増強とノイズ除去フィルター処理を施したところ, 高コントラスト試料であるラテックス・ビーズについては倍率によらず, また低コントラスト試料である染色体についても低倍側では良好な再生が可能になった。

環境対応型ニッケルめっきの開発

浦崎香織里 (都産技研)

平成 27 年度第 11 回広島表面処理技術研究会

(公財) 広島市産業振興センター 広島表面処理技術研究会

ホウ素の排水規制に対応した環境低負荷型クエン酸ニッケルめっきの開発経緯および実用化について述べた後, クエン酸ニッケルめっきの特性 (皮膜構造, 硬さ, 金属不純物の影響) について説明した。また, クエン酸ニッケルめっきの工業的用途拡大のため, 電子部品用下地ニッケルめっきに適用した研究成果についても講演

した。

グリーン製造技術を目指したドライプレス加工への取り組み

玉置賢次 (都産技研)

日本塑性加工学会 金型分科会 第 37 回セミナー

(一社) 日本塑性加工学会 金型分科会

環境負荷低減のために取り組んできた潤滑剤を用いないドライプレス加工について紹介した。セラミックス工具, DLC コーテッド工具およびダイヤモンドコーテッド工具を用いたドライプレス加工の概要とこれまでの成果, 工具と被加工材の組み合わせによっては連続 10 万回のドライせん断加工, 絞り加工, しごき加工が達成可能であることを紹介した。

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 三尾 淳

副委員長 大久保 一宏

委員 小林 丈士, 櫻井 昇, 入月 康晴, 清水 研一

事務局 山口 美佐子, 加澤 エリト, 平井 和彦

表紙デザイン 中田 恵子

※本研究報告から転載する場合には、前もって都産技研に連絡の上、了承を得てください。
本研究報告の内容は、ホームページでも PDF ファイルをご覧ください。

ホームページ : <http://www.iri-tokyo.jp/>

登録番号 28 (本) 6

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 11 号 (2016)

平成 28 年 9 月 26 日発行

ISSN1881-8676

CODEN:KHCDBB

発行 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

経営企画部 広報室

〒135-0064 東京都江東区青海 2-4-10

TEL. 03-5530-2521

FAX. 03-5530-2536

URL.<http://www.iri-tokyo.jp/>

印刷所 タナカ印刷株式会社

〒135-0023 東京都江東区平野 2-2-39

TEL. 03-6240-3830

FAX. 03-6240-3499

URL.<http://www.tanaka-p.co.jp/>

研究報告 第11号 平成28年(2016)
平成28年9月



古紙配合率70%
白色度70%の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