

# 研究報告

第 4 号(2009)

Bulletin of Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute No. 4



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4号  
平成21年

目次

論文

|                                                            |                                       |    |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----|
| 廃ガラス発泡体のリン酸吸着能の改良とその特性                                     | 中澤 亮二 小山 秀美                           | 2  |
| 小規模印刷工場および塗装工場におけるVOC排出の実態調査                               | 水越 厚史 野口 美由貴 倪 悦勇 柳沢 幸雄               | 8  |
| バイオレメディエーションに向けた<br>遺伝子解析によるVOC分解菌のプロファイリング                | 秋山 恭子 紋川 亮                            | 12 |
| 天然放射性炭素C-14 を用いたバイオ燃料の由来判別技術                               | 斎藤 正明 中村 優 山崎 正夫                      | 16 |
| 照射食品検知用PSL装置の性能評価に使用する標準物質に関する研究                           | 関口 正之 中川 清子 後藤 典子 山崎 正夫               | 20 |
| 魚及び魚エキスを用いた調味料の放射線照射履歴の検知<br>- 食品より分離した鉍物質のTL分析と適用上の配慮事項 - | 関口 正之 中川 清子 柚木 俊二                     | 24 |
| 電子部品からのイオン成分の溶出と定量                                         | 栗田 恵子 杉森 博和 田熊 保彦                     | 28 |
| リアルタイム性を保証したフィールドバスの高速通信方式の実現                              | 金田 泰昌 入月 康晴 横田 裕史                     | 32 |
| FPGAの構成変更による組込みシステムの消費電力低減手法                               | 大原 衛 入月 康晴 清水 雄一郎                     | 36 |
| SIFTアルゴリズムを応用した環境地図作成方法                                    | 大平 倫宏 富山 真一                           | 40 |
| DLC膜の海洋中への適用                                               | 川口 雅弘 清水 綾 梶山 哲人 渡邊 禎之<br>森河 和雄 湯川 泰之 | 44 |

|                                   |                                        |    |
|-----------------------------------|----------------------------------------|----|
| ジュエリー用ダイヤモンドのカラー描画技術の開発           | 谷口 昌平 渡邊 宝 齊藤 幸典                       | 48 |
| 赤外線顕微鏡を用いた電子機器・部品の故障診断法           | 豊島 克久 小林 丈士 原本 欽朗<br>高松 聡裕 西野 義典 三上 和正 | 52 |
| 直流・交流電流を併用した高精度消磁                 | 伊藤 清                                   | 56 |
| ノート                               |                                        |    |
| デジタル抵抗測定装置による校正の不確かさ評価            | 水野 裕正 沼尻 治彦 佐々木 正史                     | 62 |
| K熱電対校正における熱処理効果                   | 沼尻 治彦 佐々木 正史 水野 裕正                     | 64 |
| ステンレス鋼における最適疲労設計基準の確立             | 櫻庭 健一郎                                 | 66 |
| 長さ計測機器の校正における不確かさ評価               | 中西 正一 中村 弘史 樋口 英一                      | 68 |
| 室温変動が電圧測定に及ぼす影響                   | 佐々木 正史 沼尻 治彦 水野 裕正                     | 70 |
| クロム代替金属を用いた亜鉛めっき上への化成皮膜の検討        | 梶山 哲人 水元 和成 土井 正                       | 72 |
| 交互積層法を用いためっき上への高分子電解質系皮膜の作製       | 梶山 哲人                                  | 74 |
| 水性塗料濁水の浄化再利用装置                    | 荒川 豊 田熊 保彦 小山 秀美 簗輪 高一郎 有富 正憲          | 76 |
| 水中トリエチルアミンの評価方法及び鶏骨炭のトリエチルアミンの吸着性 | 柳 捷凡                                   | 78 |
| 活性炭の効率的な脱着方法の検討                   | 佐藤 俊彦                                  | 80 |

|                                  |                                       |     |
|----------------------------------|---------------------------------------|-----|
| 塩素系揮発性有機物の高分子吸収挙動                | 秋山 恭子 紋川 亮                            | 82  |
| 音響パワーレベル測定の不確かさ評価への取組み           | 梶本 博司 高田 省一 神田 浩一 中田 修<br>加藤 光吉 石橋 睦美 | 84  |
| 波動有限要素法によるサンドイッチ片持ちはりの解析         | 高田 省一                                 | 86  |
| アーク発光分光分析の雰囲気制御による希土類元素の測定       | 樋口 智寛                                 | 88  |
| 顕微赤外イメージング法における多変量解析手法の向上        | 藤巻 康人 島田 勝広                           | 90  |
| マイクロ波加熱分解処理による化学分析前処理の効率化        | 湯川 泰之 木下 健司                           | 92  |
| グラフト重合を利用した傾斜機能材料の開発             | 榎本 一郎 添田 心 関口 正之 櫻井 昇                 | 94  |
| ケナフ廃材と植物性プラスチックとの複合化             | 山本 清志 池田 善光 河原 豊                      | 96  |
| 中小企業向けビデオ配信システムの構成               | 高崎 英承 北原 枢 山田 一徳 小山 元子                | 98  |
| 振動制御を用いたアクティブ遮音硝子の開発             | 福田 良司                                 | 100 |
| 正逆回転の可能な回転耐久試験機の開発               | 小西 毅 原本 欽朗 久慈 俊夫                      | 102 |
| 減圧吸引ピグによる排水管更生における下地処理と塗膜性能評価    | 小野澤 明良 木下 稔夫 山口 美佐子 林 信夫 安藤 雅志        | 104 |
| 電子機器の試験規格と製品設計                   | 小林 丈士 五十嵐 美穂子 三上 和正                   | 106 |
| EMCを考慮したプリント基板設計ルール構築のための基礎実験の実施 | 西野 義典 片桐 健 原本 欽郎 五十嵐 美穂子              | 108 |

|                             |                             |     |
|-----------------------------|-----------------------------|-----|
| Excel VBAによる低周波イミュニティ試験の自動化 | 黒澤 大樹 瀧田 和宣                 | 110 |
| 雑音端子電圧対策用電磁界プローブの開発         | 上野 武司 高松 聡裕                 | 112 |
| 絹糸の部分接着加工とその製品化             | 窪寺 健吾 樋口 明久 藤田 茂 山本 悦子      | 114 |
| 金属繊維編成用DLC膜コーティング編針の開発      | 堀江 暁 池上 夏樹 森河 和雄 三尾 淳 川口 雅弘 | 116 |
| ワーキングマザーのためのビジネスウェア商品開発     | 藤田 薫子 平山 明浩 大橋 健一 森山 やよい    | 118 |
| リ・デザインに関する研究(カット&ソーの製品開発)   | 平山 明浩 小林 敏信 添田 心            | 120 |
| マテリアルリサイクルを考慮したアパレル製品の設計・試作 | 大橋 健一 加藤 貴司 平山 明浩 藤田 薫子     | 122 |
| 外部発表一覧                      |                             |     |
| 論文                          | .....                       | 125 |
| 口頭発表                        | .....                       | 131 |
| 総説                          | .....                       | 145 |

BULLETIN OF TOKYO METROPOLITAN  
INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

NO.4 2009

Papers

|                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Improvement and characterization of phosphate-adsorption capacity of porous glass materials<br>Ryoji Nakazawa, Hidemi Koyama                                                                                                        | 2  |
| Field survey of VOC emissions in small-scale printing and paint factories<br>Atsushi Mizukoshi, Miyuki Noguchi, Yueyong Ni, Yukio Yanagisawa                                                                                        | 8  |
| Profiling of Reductively VOC Bacteria by Gene Analysis for Bioremediation<br>Kyoko Akiyama , Akira Monkawa                                                                                                                          | 12 |
| A Speciation of Bio-Fuel by Easy C-14 Measurement<br>Masaaki Saito, Masaru Nakamura, Masao Yamazaki                                                                                                                                 | 16 |
| Investigation of the effectiveness of standard materials used to the performance evaluation of the PSL detectors for irradiated foods<br>Masayuki Sekiguchi, Seiko Nakagawa, Michiko Goto, Masao Yamazaki                           | 20 |
| Detection of irradiation history of seasoning mixes composed of dried fish and its extract<br>- TL analysis and application considerations for mineral separation from foods -<br>Masayuki Sekiguchi, Seiko Nakagawa, Syunji Yunoki | 24 |
| Measurement and extraction of ionic contaminants on electric parts<br>Keiko Kurita, Hirokazu Sugimori, Yasuhiko Takuma,                                                                                                             | 28 |
| Implementation of High Speed Real-time Communication at Field Bus<br>Yasuaki Kaneda, Yasuharu Irizuki, Hiroshi Yokota                                                                                                               | 32 |
| A reconfiguration-based approach for reducing power consumption of embedded systems with FPGAs<br>Mamoru Ohara, Yasuharu Irizuki, Yuichirou Shimizu                                                                                 | 36 |
| Environmental map generation applying scale invariant feature transform algorithm<br>Norihiro Ohira, Shinichi Tomiyama                                                                                                              | 40 |
| Application of DLC films for marine elements<br>Masahiro Kawaguchi, Aya Shimizu, Tetsuto Kajiyama, Sadayuki Watanabe,<br>Kazuo Morikawa, Yasuyuki Yukawa                                                                            | 44 |

|                                                                                                         |                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Development of color drawing processes for diamond by Ion beam                                          | Shohei Taniguchi, Takara Watanabe, Yukinori Saito                                                                   | 48 |
| Failure diagnosis of electronic circuit boards and components using infrared microscope                 | Katsuhisa Toshima, Takeshi Kobayashi, Yoshiaki Haramoto,<br>Toshihiro Takamatsu, Yoshinori Nishino, Kazumasa Mikami | 52 |
| Precise Demagnetization with Direct and Alternating Current                                             | Kiyoshi Itoh                                                                                                        | 56 |
| <b>Notes</b>                                                                                            |                                                                                                                     |    |
| Evaluation of uncertainty for the calibration of Digital resistance bridges                             | Hiromasa Mizuno, Haruhiko Numajiri, Masashi Sasaki                                                                  | 62 |
| Aging Effect on Mineral-insulated Type K Thermocouples                                                  | Haruhiko Numajiri, Masashi Sasaki, Hiromasa Mizuno                                                                  | 64 |
| Defining the design rule of the fatigue strength of stainless steel                                     | Kenichiro Sakuraba                                                                                                  | 66 |
| Uncertainty evaluation in calibration of length measurement equipment                                   | Shoichi Nakanishi, Hiroshi Nakamura, Eiichi Higuchi                                                                 | 68 |
| The influence room temperature variation on Voltmeters                                                  | Masashi Sasaki, Haruhiko Numajiri, Hiromasa Mizuno                                                                  | 70 |
| Study on Chemical Conversion Coating to Replace Chromating on Zinc Plating<br>Using Transition Elements | Tetsuto Kajiyama, Kazunari Mizumoto, Tadashi Doi                                                                    | 72 |
| Preparation of polyelectrolyte layer on plating using layer-by-layer assembly                           | Tetsuto Kajiyama                                                                                                    | 74 |
| Equipment for purifying and recycling turbid water with water-based paint                               | Yutaka Arakawa, Yasuhiko Takuma, Hidemi Koyama,<br>Takaichirou Minowa, Masanori Aritomi                             | 76 |
| Evaluation method of triethylamine in water and its adsorption by chicken bone carbon                   | Shohan Yanagi                                                                                                       | 78 |
| Efficiency of VOC Desorption from an olive-based activated carbon                                       | Toshihiko Sato                                                                                                      | 80 |

|                                                                                                                                      |                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Adsorption behavior of volatile chlorinated organic compounds using adsorbent polymer                                                | Kyoko Akiyama, Akira Monkawa                                                                     | 82  |
| Some estimates of uncertainty on sound power level measurements                                                                      | Hiroshi Masumoto, Shoichi Takada, Koichi Kanda, Osamu Nakata,<br>Kokichi Kato, Mutsumi Ishibashi | 84  |
| An analysis of a cantilevered sandwich beam using wave finite element method                                                         | Shoichi Takada                                                                                   | 86  |
| Analysis of rare-earth metals by controlling atmosphere on arc optical emission spectroscopy                                         | Tomohiro Higuchi                                                                                 | 88  |
| Improvement of the multivariate analysis technique in infrared microspectroscopic imaging                                            | Yasuto Fujimaki, Masahiro Shimada                                                                | 90  |
| Improvements of Pretreatment Method in Analysis Pretreatment<br>by Microwave Digestion                                               | Yasuyuki Yukawa, Kenji Kinoshita                                                                 | 92  |
| Development of functionally graded materials using graft polymerization                                                              | Ichiro Enomoto, Shin Soeda, Masayuki Sekiguchi, Noboru Sakurai                                   | 94  |
| Preparation of Green Plastic Compounds using Kenaf-core Waste                                                                        | Kiyoshi Yamamoto, Yoshimitsu Ikeda, Yutaka Kawahara                                              | 96  |
| Video Delivery System Configuration for Small and Medium Enterprises                                                                 | Hidetsugu Takasaki, Kaname Kitahara, Kazunori Yamada, Motoko Koyama                              | 98  |
| Improving Sound Transmission Loss of a Window Pane Using Active Vibration Control                                                    | Ryoji Fukuda                                                                                     | 100 |
| Development of clockwise and a counterclockwise tester                                                                               | Takeshi Konishi, Yoshiaki Haramoto, Toshio Kuji                                                  | 102 |
| Surface Preparation of Drainpipe Renewal Construction in Decompression Suck Pigu Lining<br>System and Evaluation of the Painted Film | Akiyoshi Onozawa, Toshio Kinoshita, Misako Yamaguchi,<br>Nobuo Hayashi, Masashi Andou            | 104 |
| Examination standard and product design of electronic equipment                                                                      | Takeshi Kobayashi, Mihoko Igarashi, Kazumasa Mikami                                              | 106 |
| Drawing up of Rules of PCB design for EMC based technology                                                                           | Yoshinori Nishino, Ken Katagiri, Yoshiaki Haramoto, Mihoko Igarashi                              | 108 |

|                                                                                  |                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Automation of low frequency immunity test by Excel VBA                           | Taiju Kurosawa, Kazunori Takita                                                  | 110 |
| Electromagnetic field probe for measuring terminal voltage noise                 | Takeshi Ueno, Toshihiro Takamatsu                                                | 112 |
| Partial adhesion process of silk thread and its application                      | Kengo Kubotera, Akihisa Higuchi, Shigeru Fujita, Etsuko Yamamoto                 | 114 |
| Development of knitting needle for coating DLC to metallic knit fiber            | Akira Horie, Natsuki Ikegami, Kazuo Morikawa, Atsushi Mitsuo, Masahiro Kawaguchi | 116 |
| Product development of business dress for working women                          | Kaoruko Fujita, Akihiro Hirayama, Kenichi Oohashi, Yayoi Moriyama                | 118 |
| Research on cut & sewn product by Redesign                                       | Akihiro Hirayama, Toshinobu Kobayashi, Sin Soeda                                 | 120 |
| A design and trial production of apparel products considering material recycling | Kenichi Oohashi, Takashi Kato, Akihiro Hirayama, Kaoruko Fujita                  | 122 |
| Abstracts other published papers and presented at society meeting                |                                                                                  |     |
| Papers                                                                           |                                                                                  | 125 |
| Presentations                                                                    |                                                                                  | 131 |
| Review                                                                           |                                                                                  | 145 |

# 論文

# 廃ガラス発泡体のリン酸吸着能の改良とその特性

中澤 亮二<sup>\*1)</sup> 小山 秀美<sup>\*1)</sup>

## Improvement and characterization of phosphate-adsorption capacity of porous glass materials

Ryoji Nakazawa<sup>\*1)</sup>, Hidemi Koyama<sup>\*1)</sup>

Eutrophication in a closed water system is caused by waste water produced by households, industry, livestock, and so on. Phosphate in waste water is a key substance that contributes towards eutrophication. On the other hand, phosphate is a key nutrient for maintenance of crop productivity. Phosphate fertilizer sources (phosphate deposits) are however, predicted to be exhausted at some point in the twenty-first century. To deal with the above problems, we have proposed the establishment of a recycling system of phosphate in the soil-water/plant system. In this system, phosphate-adsorption materials are added to waste water, such as those produced by households, industry and livestock effluent. Following this, the phosphate-adsorbed materials are collected, and are then used as phosphate fertilizer. In a previous paper, porous glass material (PGM) is proposed as a possible candidate of the adsorbents which are applied to phosphate recycling systems. In present research, we developed a PGM which has phosphate-adsorption ability 8 times higher than that reported previously. The adsorption capacity of the developed PGM was 12g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg. In the process of manufacturing, dolomite (10%(w/w)) and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> were used as a foaming reagent and additive, respectively. The PGM was manufactured by incineration at 750 °C for 15 min. Phosphate adsorbed onto the PGM can be recovered by extraction by 0.005 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, followed by neutralization with NaOH. In addition, the mechanism of phosphate onto PGM was discussed based on electron microscope observations.

キーワード：ガラス発泡体，ドロマイト，炭酸ナトリウム，リサイクル，リン酸

Keywords : dolomite, phosphate, porous glass materials, recycling, sodium carbonate

### 1. まえがき

生活排水・産業排水・畜産排泄物等に由来するリン酸は、水質汚濁や水系の富栄養化を引き起こしている。この問題に対処するため、水質汚濁防止法や湖沼水質保全特別措置法などによって、リン酸の排出基準が定められている。しかしながら、湖沼などの閉鎖系水域では、リン酸等の栄養塩類は蓄積傾向にあり、富栄養化は進行しているのが現状である<sup>(5)(7)(9)</sup>。この対策として、嫌気・好気法、晶析脱リン酸法、凝集沈殿法、吸着法などによる排水中からのリン酸除去が行われており、吸着法については安価で簡便な点がメリットである<sup>(6)</sup>。

一方、リン酸肥料の原料であるリン鉱石の産地は、アメリカ合衆国やモロッコ王国などに偏在しており、その生産量および経済的埋蔵量から約80年後には枯渇するものと推定されている<sup>(4)</sup>。

このようなリン酸資源の枯渇への対策のひとつとして、リン酸リサイクルシステムの構築を考えた。すなわち、富栄養化の原因物質の発生源である生活排水・産業排水・下水処理水等へ、リン酸吸着能を有する資材を投入してリン酸を吸着させた後、使用資材を回収することによって、水

系に蓄積するリン酸量を低減させること、および回収したリン酸吸着担体を土壤に施用するなどして、リン酸肥料として再利用することである。

著者らは前報<sup>(3)</sup>において、リン酸水溶液に廃ガラス発泡体（以下、発泡体）を浸漬すると、溶液のリン酸濃度が低下することを見出した。発泡体とは、ガラス瓶や板ガラスなどのガラス性廃棄物の粉末に、炭酸カルシウムや貝殻粉末などの発泡剤を混合・成型し、高温にて焼成したもので、発泡剤に由来する気泡を多く含む軽量・多孔質のリサイクルガラス資材である<sup>(2)(8)</sup>。また前報<sup>(3)</sup>では、上記の発泡体による溶液中のリン酸濃度低下現象が発泡体へのリン酸吸着によるものであること、およびその吸着には発泡剤として添加したカルシウムが関与していることを明らかにした。さらに著者らは、発泡体に吸着されたリン酸は植物可給態であり、かつリン酸質化学肥料に匹敵するリン酸供給能があることを明らかにした<sup>(6)</sup>。

しかしながら、前報<sup>(3)(6)</sup>までに供試したガラス発泡体のリン酸吸着能は、効率的なリン酸リサイクルシステムを成立させるためには不十分であった。そこで本研究では、発泡体のリン酸吸着能を向上させるため、発泡剤の種類・量、添加剤の種類・量、焼成条件、原料ガラス粒径等の最適化をはかった。さらに、最大のリン酸吸着能を示した試作品

\*1) 資源環境グループ

の特性および吸着機構についても検討した。

## 2. 材料および方法

2.1 ガラス発泡体の調製 ガラス粉末の原料として、一般家庭から排出されるガラス容器を用いた。このガラス容器からラベル、金属冠などの異物を除去し、水洗、乾燥させて、ハンマーを用いて粒径 10 mm 程度に粗粉碎した。その後、スタンプミル（日陶科学製 ANS143）を用いて粒径 1000 μm 以下に粉碎した。

ガラス粉末に発泡剤および添加剤を混合したものを、750～900 で 5～60 分間焼成した。調製された発泡体を破碎した後、2～4 mm に篩別、水洗・乾燥し実験に用いた。使用した発泡剤は炭酸カルシウム（関東化学特級）、ドロマイト（火の国製苦土石灰、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  が主成分）、添加剤は炭酸ナトリウム（関東化学特級）である。原料ガラス粒径、発泡剤の種類・添加量、添加剤（炭酸ナトリウム）の添加量、焼成温度、焼成時間等を変え、ガラス発泡体を調製し、各調製品についてリン酸吸着能を評価した。

2.2 分析方法 発泡剤および添加剤の示差熱天秤測定はリガク製 TG8120 を用いて行った。各試料粉末 10 mg を、昇温速度 10 /分、1000 まで測定した。

廃ガラス発泡体のリン酸吸着能を評価するため以下の実験を行った。すなわち、前述の調製発泡体 1 g に対し、100 ml のリン酸水溶液（P として 1 mg/l）を添加、室温にて 24 時間静置後の上澄み液中のリン酸濃度をモリブデン青法にて測定した<sup>(1)</sup>。

リン酸を飽和吸着させた発泡体を調製するため、発泡体 1 g あたり 5 ml の 1000 mg/l リン酸水溶液（リン酸二水素カリウム水溶液で調製）を添加し、室温にて 24 時間静置し、上澄み液をデカントによって回収し、そのリン酸濃度を、モリブデン青法を用いて定量した。残った発泡体 1 g あたり 5 ml の 1000 mg/l リン酸水溶液を再び添加し、同様の操作を行った。この操作をリン酸吸着反応が収まるまで、計 8 回繰り返し、最後に残った発泡体を約 1.5 倍容の 80 % (v/v) エタノールにて軽く洗浄することで、表面に付着しているリン酸水溶液を除去後、洗浄残液をデカントにて除去した後、室内にて自然乾燥させた。なお、この時の発泡体のリン酸吸着量は 12 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ /kg 発泡体であった。

リン酸を吸着させた廃ガラス発泡体からのリン酸溶出特性を解析するため以下の基本条件で実験を行った。すなわちリン酸を飽和吸着させた上記のガラス発泡体（径 2-4 mm）1 g に対し、200 ml の 0.005 mol/l 硫酸水溶液を添加・攪拌、2 時間後の上澄み液中のリン酸濃度を測定した。溶出に必要な硫酸濃度の影響を検討する場合は上記の硫酸濃度の条件を変化させることで検討した。さらに、溶出したリン酸の不溶性塩としての回収・再資源化を想定して、溶出液に、pH3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 になるように 1 mol/l NaOH を滴下し、各 pH 段階での上澄み液中のリン酸濃度を測定した。

リン酸を保持したガラス発泡体上におけるリン酸の存在形態を調べた。上記のリン酸を飽和吸着させたガラス発泡体について、走査型電子顕微鏡（エネルギー分散型検出器付属、日立ハイテック社製 Miniscope TM-1000）を用いて観察した。すなわち、まず倍率 150, 2500 倍、加速電圧 15 kV で観察し、結晶析出部位の検索を実施、認められた結晶および近傍のガラス質部分について、主成分分析を行った。

ガラス発泡体の細孔径分布の測定は、水銀圧入計（静電容量式（株）島津製作所製 PORE SIZER9320）を使用し、測定条件は接触角 140 度、表面張力 484 dynes/cm とした。

## 3. 結果および考察

3.1 Ca 系発泡剤使用と添加量増量によるリン酸吸着能の改良 従来のリン酸の吸着法においては、吸着したリン酸の脱離・再生のためには 0.1 mol/l 程度と濃度の高い硫酸で処理する必要があり、発生する廃液の処分が問題であった<sup>(10)</sup>。これはリン酸の吸着が吸着材表面のアルミニウムや鉄による化学吸着に起因するものであり、これらの元素がリン酸を強固に吸着しているため、解離させるのに高濃度の硫酸を要するためであると考えられる。

しかし、リン酸と吸着反応する元素としてはアルミニウムや鉄のほかカルシウムがある。これらの金属とリン酸との塩の溶解度を比較すると、アルミニウム < 鉄 < カルシウムの順序で大きいことから、アルミニウム > 鉄 > カルシウムの順でリン酸とこれらの金属が強く結合しているものと推定される。上記の溶解度の関係は、水溶液中における各金属イオンとリン酸との相互作用についての現象であるが、これらの金属が吸着材表面に存在している場合も概ね同様の現象が起きているものと推察される。

したがって、カルシウムはアルミニウムや鉄とは異なり、リン酸と緩やかに吸着することで、廃液処理が容易な低濃度の酸によって解離・回収できるのではないかと著者らは考えた。カルシウム成分を表面に富化した吸着材を作製できれば吸着したリン酸の希酸による回収が可能となるものと考え、吸着材の多孔質化により吸着材の表面積を増やすことでカルシウム成分を表面に富化させる方法を検討した。すなわち、吸着材の性能は吸着材表面の反応基（カルシウム）の存在量と、表面積とによって規定されると推測した。

そこでまず、吸着性能の高い炭酸カルシウムの添加条件を検討した。ガラス発泡体のリン酸吸着には吸着材表面のカルシウムの分布量が関わっているものと考えられるため、炭酸カルシウムの添加量が異なるガラス発泡体を調製し、それらのリン酸吸着能を比較することで、カルシウムの含有量とリン酸吸着能との関係について検討した。その結果、炭酸カルシウム添加量 5 % (w/w) までは添加量の増加にともなってリン酸吸着能も増大し、5 % (w/w) におけるリン酸吸着能は 0.5 % (w/w) の場合と比較して 35 倍程度にまで増大した（図 1）。このように炭酸カルシウムの添加量を増大させることでリン酸吸着能が向上した理由としては、添

加した炭酸カルシウムが焼成によって二酸化炭素が脱離し、残余したカルシウムがリン酸と反応するためと推察される。一方で、7.5%(w/w)以上添加した場合は発泡構造が認められなくなったため、7.5%(w/w)以上添加ではリン酸吸着能が低下したものと考えた。十分に発泡し表面積が確保される条件においては、発泡体のカルシウム量がリン酸吸着能を規定しているものと考えられる。原料ガラス粒径、焼成温度、焼成時間についても、リン酸吸着能を指標として最適条件を検討したところ、原料ガラス粒径：500～150 μm、焼成温度：900，焼成時間：30分間が最適であった（データ不掲載）。

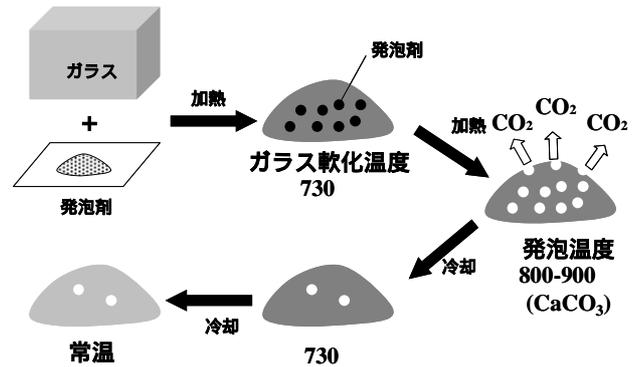


図2. 炭酸カルシウムを発泡剤とするガラス発泡体の製造工程を表した概念図（一般に採用されている製造方法）

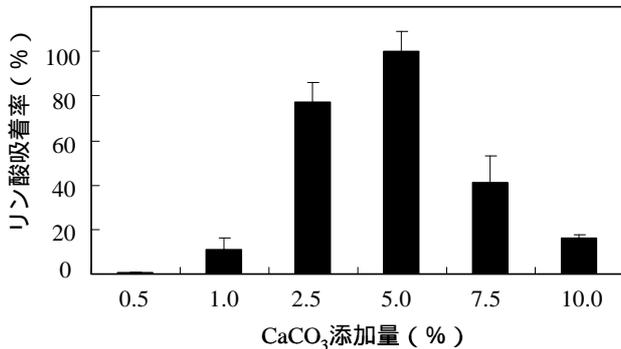


図1. 炭酸カルシウム添加量がガラス発泡体のリン酸吸着能に及ぼす影響

リン酸吸着能は最高値（炭酸カルシウム添加量 5%(w/w)）を 100%とした相対値で示した

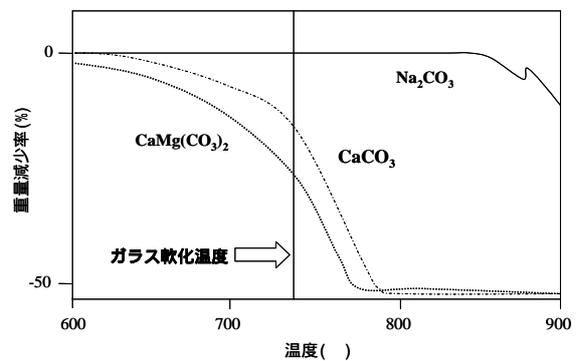


図3. 各種炭酸塩の示差熱分析

3.2 ガラス発泡体の多孔質化：ドロマイトの使用 図2には、従来のガラス発泡体の製造工程を表した概念図を示す。ガラス発泡体の表面積は発泡反応によって生成された孔隙の量と密接な関わりがある。例えば、ガラス粉末と発泡剤（炭酸カルシウム）の混合物を昇温させていくと、図2に示すように、まず730 付近でガラスの軟化が始まり、さらに加温していくと次いで炭酸カルシウムの分解・発泡反応が起こり、孔隙が形成される。ガラス粉末と発泡剤との混合物を加熱する際に、ガラスの軟化温度は730 程度であり、炭酸カルシウムを発泡剤として使用する場合の焼成炉の運転温度は通常800 から900 であることから、730 から更に加熱して発泡温度に上げて発泡させる必要がある。このようにガラス発泡体の生成過程においてガラスの軟化と発泡反応は同時に開始するわけではなく、発泡反応のほうがより高温域で起こる。このために、高温域で発泡剤を発泡させて孔隙を多く形成させたとしても、その後、温度を降下させていく過程で、発泡剤によって生成した孔隙が塞がれてしまい、発泡反応の減速・孔隙量の減少が起こり、多孔質化が不十分であることで吸着性能が良好でない原因であると考えられる。

そこで、この現象を回避するためにはガラスの軟化点付近で発泡する炭酸塩の使用が有効であると考えた。このような炭酸塩であり、かつ吸着基であるカルシウムを含むも

のとしてドロマイト（炭酸マグネシウムカルシウム）について検討し、更に同じ炭酸塩である炭酸ナトリウムを試料として用い、これら炭酸カルシウム、ドロマイト、炭酸ナトリウムそれぞれについて、示差熱分析を行った。その結果、炭酸カルシウム（一点鎖線で示す）は620 付近から発泡が始まり、790 付近で完全に発泡が終わっている（図3）。一方、ドロマイト（点線で示す）については600 付近から発泡が始まり、700 付近で発泡速度が高まり、770 付近で終わっている。これらの結果から、ドロマイトをガラス発泡体の発泡剤として用いることで、冷却工程における孔隙の閉塞は防止でき、多孔質化、リン酸の吸着性能の向上が期待された。

そこでドロマイトを発泡剤としたガラス発泡体のリン酸吸着能について検討した。その結果、図4に示すように、ドロマイトの添加量が高くなるにしたがってリン酸吸着能が向上し、添加量10%(w/w)で最大となり、12.5%(w/w)ではかえって低下した。ドロマイトの添加量が10%(w/w)におけるリン酸吸着能は炭酸カルシウムの添加量が5%(w/w)における吸着能に比べ2 倍程度に向上した。このリン酸吸着能の向上は、ドロマイトの発泡温度とガラスの軟化温度が比較的近いため、上述の冷却工程を経る間に発泡剤によって生成した孔隙が塞がれることなく多孔質化が図れ、表面積が増えたことによるものと考えられる。なお、リン酸吸着能を最適化するドロマイトの添加量が10%(w/w)と炭酸カル

シウムの最適添加量である 5 % (w/w) の 2 倍となったのは、リン酸吸着基である Ca の含有率が炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) 中では 40.0 % (w/w) であるのに対し、ドロマイト ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) 中では 21.7 % (w/w) と約 2 倍の差があるためと推察される。

焼成温度については 750 ℃、焼成時間については 15 分間の条件が最適であり (データ不掲載)、炭酸カルシウムの場合と比較して 150 ℃ 低く、15 分間短かった。この結果から炭酸カルシウムよりもドロマイトを使用した方が製造時の電力コストが低減できるものと期待される。

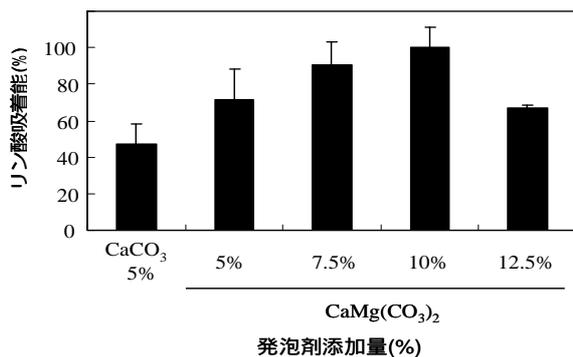


図 4. ドロマイトの添加量がガラス発泡体のリン酸吸着能に及ぼす影響

リン酸吸着能は最高値 (ドロマイトの添加量 10 % (w/w)) を 100% とした相対値で示した。

### 3.3 ガラス発泡体の多孔質化：炭酸ナトリウムの使用

図 3 で示した示差熱分析の結果、炭酸ナトリウム (実線で示す) については、830 ℃ 付近までは全く発泡が認められず、850 ℃ 付近で始まっていることが分かる。炭酸ナトリウムは、ガラスの軟化温度付近では分解しないが、水には溶解しやすい。したがって、ガラス粉末に発泡剤だけではなく更に炭酸ナトリウムを加えて混合し、加熱・焼成、発泡後、水浸、炭酸ナトリウムを溶出させれば、ガラス発泡体中には炭酸ナトリウムが抜けた後の孔隙ができ、更なる多孔質化を図ることができると考えた。図 5 には、炭酸ナトリウムを用いたガラス発泡体の多孔質化の工程を表した概念図を示す。

そこで、更なるガラス発泡体の多孔質化を図るため、ドロマイト (炭酸マグネシウムカルシウム) の他に、更に炭酸ナトリウムを添加してガラス発泡体を調製、リン酸吸着能に及ぼす影響を検討した。

ガラス発泡体の調製の基本条件は、ガラス粉末粒径 1000 μm 以下 (1000 μm 以下の粒径の混合物)、焼成条件を昇温速度 10 ℃/分、最高温度 750 ℃ で 15 分間、降温速度 10 ℃/分、ドロマイト添加量を 10 % (w/w) に設定した。なお、この際、10 % (w/w) 炭酸ナトリウムを添加して作製したガラス発泡体を純水に常温で 2 時間浸漬させた後、通風し乾燥させたところ 10 % (w/w) の重量減少が認められたことから、炭

酸ナトリウムは焼成過程で分解されず、作製されたガラス発泡体に残存していることが確認された。

上記のガラス発泡体のリン酸吸着能の結果を図 6 に示すように、炭酸ナトリウム添加量が高くなるにしたがってリン酸吸着能が向上し、添加量 10 % (w/w) で最大となり、12.5 % (w/w) ではかえって低下した。炭酸ナトリウムの添加量 10 % (w/w) におけるリン酸吸着能はドロマイトのみを発泡剤として用いたガラス発泡体の吸着性能 (図 6 中に炭酸ナトリウムの添加量 0 % (w/w) のときの値) に比べて 2 倍程度に向上した。

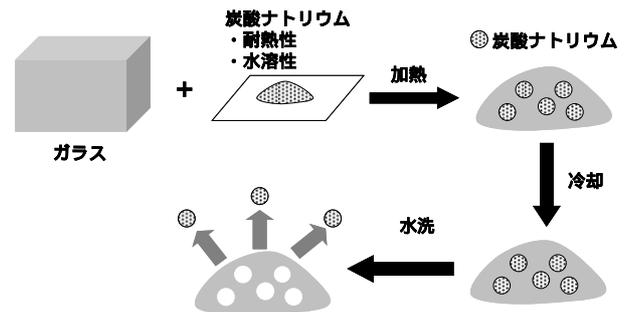


図 5. 炭酸ナトリウム添加によるガラス発泡体の多孔質化の概念図

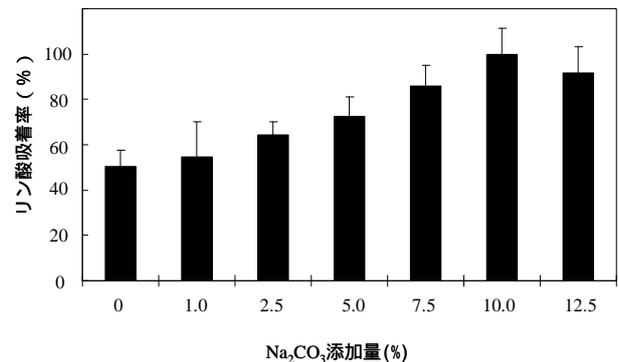


図 6. 炭酸ナトリウムの添加量がガラス発泡体のリン酸吸着能に及ぼす影響

リン酸吸着能は最高値 (炭酸ナトリウムの添加量 10 % (w/w)) を 100% とした相対値で示した

3.4 ガラス発泡体の細孔径分布 水銀圧入法によって炭酸カルシウム (5 % (w/w)) を用いたガラス発泡体、ドロマイト (10 % (w/w)) を用いたガラス発泡体及びドロマイト (10 % (w/w)) および炭酸ナトリウム (10 % (w/w)) を用いたガラス発泡体の細孔径分布を測定・比較した。なお、原料ガラス粒径、焼成温度、焼成時間の条件はそれぞれ上記の最適条件にて調製した。結果は図 7 に示すように、炭酸カルシウムを用いたガラス発泡体 (一点鎖線) では数 μm 内外の細孔径が主であるが、ドロマイトを用いたガラス発泡体 (点線) では数十 nm 内外の微細の細孔を富化させることができた。この付近の細孔径は表面積の増大に寄与している

ものと推察される。ドロマイトおよび炭酸ナトリウムを用いたガラス発泡体（実線）では細孔径分布が10～100 nmの領域と10～100 μmの領域にそれぞれ極大値（第1極大値，第2極大値）をとることが確認された。また，ドロマイトおよび炭酸ナトリウムを用いたガラス発泡体では，ドロマイトのみを用いたガラス発泡体による数十 nm 内外の微細な細孔径分布（第1極大値）がさらに富化していた。更に，20 μm 前後の孔隙（第2極大値）も増加していた。この領域の孔は吸水に貢献すると思われるので，リン酸水溶液のガラス発泡体内部への浸入を促進している可能性が考えられる。

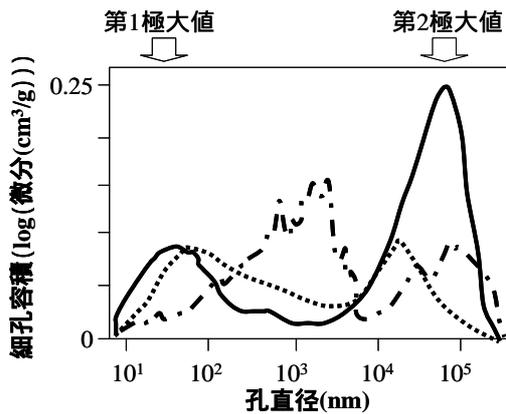


図7. 各種ガラス発泡体の細孔径分布

一点鎖線：炭酸カルシウム，点線：ドロマイト，実線：ドロマイト+炭酸ナトリウム

3.5 SEM-EDS によるガラス発泡体の表面観察 次に，本研究で開発したガラス発泡体の外観および電子顕微鏡像（×150）で示されるように，従来の炭酸カルシウムを発泡剤としたガラス発泡体とは異なり微細な孔の発達を確認された（図8）。また，リン酸を吸着したガラス発泡体表面を走査型電子顕微鏡によって観察したところ，多孔質のガラス質の部位のほかに直径数 μm 前後の結晶が散見された（図9）。この結晶の主成分を分析したところ Ca および P が主成分であった（図9）。リン酸カルシウムの結晶が析出しているものと推察された。周囲のガラス質の部位も対照として分析したところ Si および Ca が主成分であった（図9）。ピングラスの主成分であるソーダ石灰ガラスを検出したものと推察された。以上の結果から，ガラス発泡体上に発泡剤に由来する Ca 分が局在しており，リン酸はリン酸カルシウムの形態でガラス発泡体上に保持されていることが確認された。

3.6 ガラス発泡体からのリン酸の溶離と回収 更に，ガラス発泡体に吸着されたリン酸を溶離・回収するための硫酸処理がガラス発泡体からのリン酸脱離に及ぼす影響を検討した。リン酸を吸着させた発泡体として，前記の12 g/kgのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を保持したドロマイトおよび炭酸ナトリウムを用いたガラス発泡体を用いた。ガラス発泡体の硫酸水溶液にお

けるリン酸溶出率の測定結果を図10に示す。0.005 mol/lの硫酸水溶液には吸着したリン酸のすべてが溶出した。なお，硫酸の代わりに塩酸を用いた場合には高濃度（0.025 mol/l，溶出率79%）の場合でもリン酸のすべてを溶出させることはできなかった（データ不掲載）。これは硫酸イオンのイオン交換作用（硫酸イオンは塩素イオンよりカルシウムとの親和性が強い）によるものと推察される。

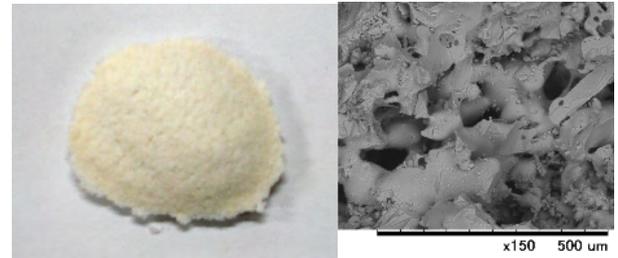


図8. 本研究で開発したガラス発泡体（10%（w/w）ドロマイトおよび10%（w/w）炭酸ナトリウム使用）の外観（左）と電子顕微鏡像（×150）

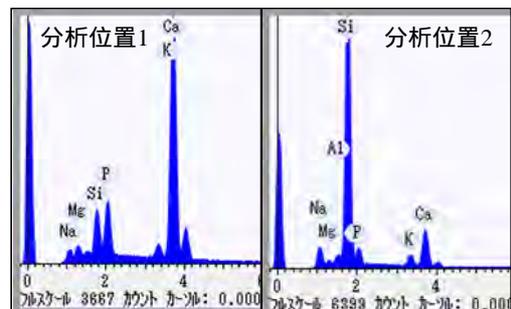
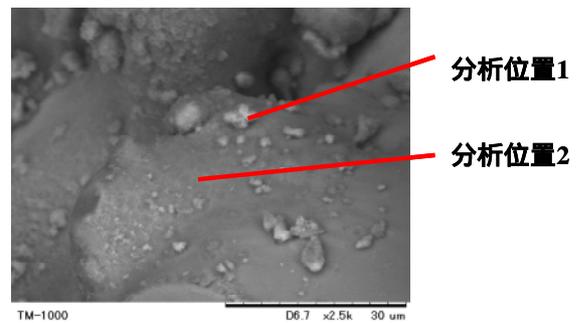


図9. リン酸を吸着させたガラス発泡体表面の電子顕微鏡像（上図，×2500）と主成分分析結果（下図，分析位置1：結晶析出部位，分析位置2：ガラス質部位）

次に，この溶離させたリン酸を回収するために，硫酸溶出液にアルカリを添加することでpHを上昇させてリン酸を不溶性塩として沈殿させた。すなわち，0.005 mol/l硫酸水溶液により溶出させたリン酸水溶液に1 mol/l水酸化ナトリウム水溶液を滴下して，リン酸水溶液の上澄み液中のリン酸濃度とpHの測定を行った。この上澄み液中のリン酸残存率とpHとの関係を図11に示す。リン酸水溶液の上澄み液のpHを11にすることで溶出したリン酸を沈殿として回収することができた。

## 文 献

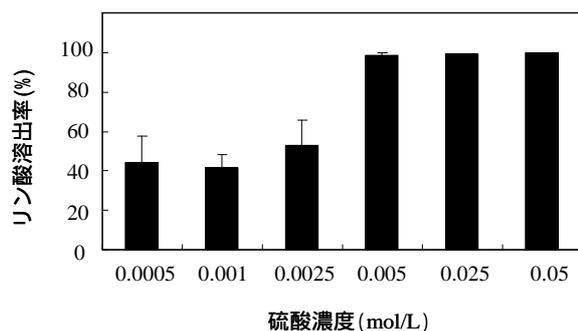


図 10. リン酸を吸着させたガラス発泡体からの硫酸水溶液によるリン酸溶出率

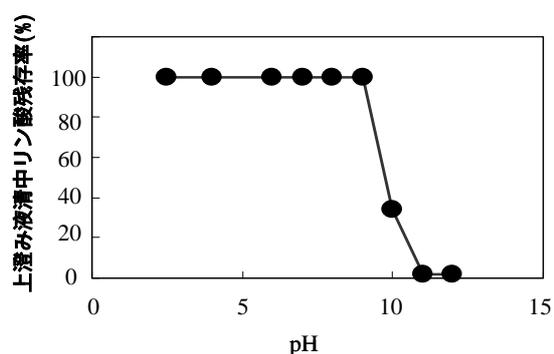


図 11. リン酸を吸着させたガラス発泡体から硫酸水溶液により溶出させたリン酸の pH 調整による回収

#### 4. まとめ

以上、本研究で得られた知見を総括すると、高リン酸吸着能を有するガラス発泡体の製造条件は以下のとおりである。原料ガラス粉末（粒径 1000 ~ 150  $\mu\text{m}$ ）に、発泡剤としてドロマイトを 10 % (w/w) および、添加剤として炭酸ナトリウムを 10 % (w/w) 添加する。この混合物を 750 にて 15 分間焼成、冷却後、水洗・乾燥させ、炭酸ナトリウムを除去する。このガラス発泡体のリン酸吸着容量は 12 g  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$  と前報<sup>(6)</sup>までのガラス発泡体のそれ（1.5 g  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ ）の約 8 倍に向上した。さらに、吸着したリン酸は 0.005 mol/l 硫酸で溶出後、NaOH で pH を 11 に調整することで沈殿・回収することができる。今後は、今回開発したガラス発泡体の肥料効果、水質浄化能力、冒頭で述べたリン酸リサイクルシステムにおけるガラス、処理水、リン酸のマスバランスについて検討する必要がある。

（平成 21 年 7 月 6 日受付，平成 21 年 8 月 18 日再受付）

- (1) 麻生末雄, 後藤逸男, 高木孝雄, 武長宏, 吉羽雅昭:「モリブデン青法」, 無機化学実験書, 東京農業大学農学部農芸化学科, pp. 175 - 177 (1985)
- (2) 原裕, 鬼塚克忠, 吉武茂樹, 麻生夏雄, 横尾磨美:「廃ガラス材を用いた斜面緑化工法の事例」, 第 33 回地盤工学研究発表会, pp.2253 - 2524.(1998)
- (3) 稲永忍, 中澤亮二, 留森寿士, 平野亜津子, 村上真由美, 望月秀俊:「廃ガラス発泡体のリン酸吸着機構」, 人間と環境, Vol.31, No.1, pp.11 - 16.(2005)
- (4) 越野正義:「リン酸肥料」, 土壌・植物栄養・環境事典, 松坂泰明・栗原淳監修, 博友社, pp. 256 - 257 (1994)
- (5) 国松隆男, 「水資源と水環境」, 農業と環境, 久馬一剛・祖田修編, 富協協会, pp. 73 - 147.(1995)
- (6) Nakazawa, R., Tomemori, H., Hirano, A., Mochizuki, H., An, P., Inanaga, S.: "Effects of application of porous glass materials treated with phosphate on the growth of tomato plants and phyto-available phosphate in soil." Soil Science and Plant Nutrition, Vol. 52, No.4, pp.540 - 544 (2006)
- (7) 大村邦男:「家畜糞尿の活用と酪農地帯の環境保全」, 北海道土壌肥料研究通信第 42 回シンポジウムと特集, 物質循環からみた環境保全, 北海道土壌肥料懇話会編, pp.17 - 24 (1995)
- (8) 鬼塚克忠, 横尾磨美, 原裕, 吉武茂樹:「発泡ガラス材の工学的特性と有効利用の一例」, 土と基礎, pp.19 - 22.(1999)
- (9) 多賀光彦, 那須淑子:「地球の化学と環境」, 三共出版, pp. 145 (1994)
- (10) 柳田 友隆:「水質浄化用剤およびそれを用いた水質浄化装置」特開平 9-103608 (1997)

## 論文

## 小規模印刷工場および塗装工場における VOC 排出の実態調査

水越 厚史<sup>\*1)</sup> 野口 美由貴<sup>\*2)</sup> 倪 悦勇<sup>\*3)</sup> 柳沢 幸雄<sup>\*2)</sup>

## Field survey of VOC emissions in small-scale printing and paint factories

Atsushi Mizukoshi<sup>\*1)</sup>, Miyuki Noguchi<sup>\*2)</sup>, Yueyong Ni<sup>\*3)</sup>, Yukio Yanagisawa<sup>\*2)</sup>

In Air Pollution Control Act revised in 2004, voluntary effort of small and medium-sized factories out of the regulation is a key to VOC emission reductions. Thus the development of VOC treatment devices which can be introduced by employers of small and medium-sized factories is necessary. In this study, to get information for developing effective treatment devices we conducted field surveys of VOC emissions in small-scale printing and paint factories. VOC and carbonyl compound concentrations in printing booths, painting booths, drying ovens and each duct were measured by GC/MS and HPLC. As a result, it was suggested that many kinds of VOC other than VOC components consisting of ink and paint were emitted by chemical reaction in operation processes or from solvents used in other processes. In addition, VOC concentrations and compositions varied according to the operation process. It can be concluded that treatability of various VOC is important in the case of developing effective treatment devices

キーワード：VOC，印刷工場，塗装工場

Keywords：VOC, printing factory, paint factory

## 1. まえがき

2004年の大気汚染防止法の改正<sup>(1)</sup>に伴い、VOCの排出削減に注目が集まっている。これは、大規模事業所に対する法規制と中小規模事業所の自主的取り組みの組み合わせによる効率的な排出削減を目指したもので、規制対象外の中小規模事業所での削減が鍵となっている<sup>(2)</sup>。そのため、東京都地域結集型研究開発プログラムでは中小規模の塗装工場や印刷工場を対象とし、中小事業者にも導入可能なVOC処理装置の開発を行っている<sup>(3)</sup>。これらの工場では多様なVOCが使用され、作業工程によっても濃度や組成が変化すると考えられる。したがって、適切に処理できる装置を開発するためには、排出されるVOCの実態を把握することが重要であるが、このような報告例はあまりない<sup>(4)</sup>。そこで本論文では、小規模の印刷工場1ヶ所と塗装工場2ヶ所においてVOCとカルボニル化合物の測定を行い、処理装置の開発に必要な知見をまとめた。

## 2. 調査概要

2.1 印刷工場 対象とした印刷工場は、東京都内の住宅および店舗が密集した地域に立地している。UV硬化型インキを使用して、紙や特殊原反へのオフセット印刷および

UV表面加工を行っている。印刷工程における排出ガスは、活性炭フィルターとイオン化フィルターを経て排気されている。印刷機稼働時に、印刷ブースの印刷箇所とUV照射ブース、排気ダクトの活性炭フィルターとイオン化フィルターの前後でVOCとカルボニル化合物を捕集した(図1)。VOCはポンプ(pocket pump: SKC製)を用いて100 ml/minで30分間、ATDチューブ(Perkinelmer製、吸着剤Tenax TA; 100 mg + Carboxen 1000; 70 mg: Supelco製)およびCharcoalチューブ(SIBATA製)に捕集した。カルボニル化合物はポンプ(Air Check 2000: SKC製)を用いて1 l/minで30分間、DNPHカートリッジ(Waters製)に捕集した。

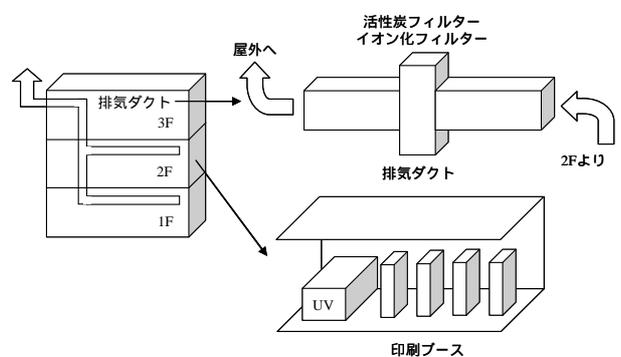


図1. 印刷工場の測定位置

印刷箇所 UV照射ブース フィルター前 フィルター後

\*1) 地域結集事業推進部

\*2) 東京大学大学院新領域創成科学研究科

\*3) 船井電機株式会社

2.2 塗装工場 A 塗装工場 A は東京都内の住宅地であり、川に面して立地している。手吹ガンにより金属製品への塗装を行っている。主な塗料としてエポキシ樹脂系プライマー、メラミンアルキッド樹脂系上塗塗料を用い、溶剤として塗料用シンナーと洗浄用シンナーを使用している。塗装および乾燥作業時に、塗装ブースと乾燥炉の排気ダクトで VOC とカルボニル化合物を捕集した(図 2)。捕集方法は印刷工場と同様である。ただし Charcoal チューブの捕集時間は 60 分間とした。また、塗装工程で使用された塗料および溶剤を密閉式容器に採取した。同時に PID モニタ (miniRAE, RAE systems 製) で各ダクトの作業時の TVOC 濃度変化を記録した。

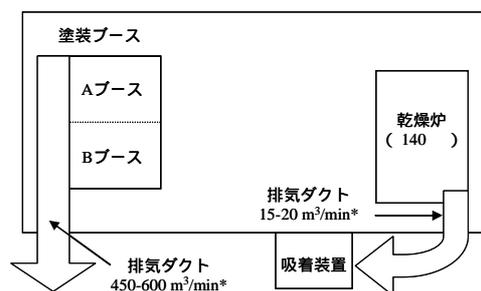


図 2. 塗装工場 A の平面図および測定位置 (\*排気量)

2.3 塗装工場 B 塗装工場 B は埼玉県内の住宅地であり、川に面して立地している。ロボット塗装と手吹塗装によりプラスチック製品への塗装を行っている。塗装にはアクリルウレタン樹脂系塗料とその硬化剤を用い、溶剤として塗料用シンナーと洗浄用シンナーを使用している。1 階と 3 階にそれぞれ塗装ブースと乾燥炉があり、塗装および乾燥工程における排出ガスは 3 階のダクトから別々に排気されている(図 3)。3 階での塗装および乾燥作業時に、両排気ダクトで VOC とカルボニル化合物を捕集した。また、塗装ブース(1 階 1 箇所, 3 階 3 箇所)においても塗装作業時に捕集を行った。捕集方法は印刷工場と同様である。ただし Charcoal チューブと DNPH カートリッジの捕集時間は 60 分間とした。

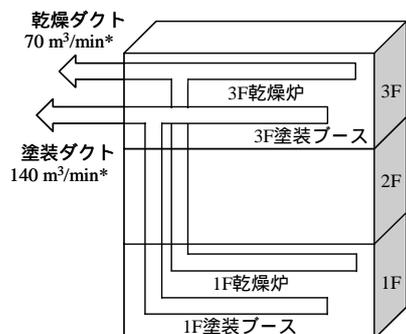


図 3. 塗装工場 B の測定位置 (\*1 基あたりの排気量)

2.4 分析方法 ATD チューブは加熱脱着し、GC/MS で分析した。Charcoal チューブは二硫化炭素 1 ml で抽出し、GC/MS で分析した。DNPH カートリッジはアセトニトリル 10 ml で抽出し、HPLC で分析した。また、採取した塗料等は 25℃ で保管した後、ヘッドスペースガス 10 μl を GC/MS に導入し、分析した。分析条件の詳細を表 1 に示す。

表 1. 各サンプルの分析条件

| ATDチューブ               |                                                        |
|-----------------------|--------------------------------------------------------|
| Desorption instrument | ATD650 TurboMatrix (Perkin Elemer)                     |
| Primary desorption    | 300°C, 15 min                                          |
| Secondary desorption  | 5°C 40°C/min 300°C                                     |
| GC/MS                 | HP6890/HP5973N (HewlettPackard)                        |
| Column                | HP-1 (60 m×0.25 mm×0.25 μm)                            |
| Carrier gas           | He (1 ml/min)                                          |
| Column temperature    | 40°C (4 min) 7°C/min 280°C (4 min)                     |
| Charcoalチューブ・塗料等      |                                                        |
| GC/MS                 | HP6890/HP5973N (HewlettPackard)                        |
| Column                | HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)                          |
| Carrier gas           | He (1 ml/min)                                          |
| Column temperature    | 40°C(4 min) 7°C/min 280°C(4 min)                       |
| DNPHカートリッジ            |                                                        |
| HPLC                  | HP1100 (HewlettPackard)                                |
| Column                | Supelco Discovery ® RP Amide C16 (250 mm×4.6 mm, 5 μm) |
| Mobile phase          | CH <sub>3</sub> CN: H <sub>2</sub> O=65%: 35%          |
| Flow rate             | 1.0 ml/min                                             |
| Injection volume      | 20 μl                                                  |
| Column temperature    | 35°C                                                   |
| Detector              | Diode Array Dector (360 nm)                            |

### 3. 結果

3.1 印刷工場 各測定点における VOC (Charcoal チューブ) とカルボニル化合物の濃度を表 2 に示す。印刷工程においては、1-プロパノールの濃度が最も高く、トルエンなど PRTR で定められている物質については低い濃度であった。一方、印刷箇所における GC/MS のクロマトグラム(ATD チューブ)を見ると(図 4)、表 2 以外にも様々な物質が検出され、なかでもアルキルベンゼン類の物質が多種類存在した。例として、トリエチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼン、*p*-エチルトルエン、*p*-プロピルトルエン、1-メチル 3-プロピルベンゼン、シメン、3-エチル-*o*-キシレン、4-エチル-*o*-キシレン、5-エチル-*m*-キシレン、ナフタレンなどが挙げられる。UV 硬化型インキは VOC 成分の量が少なく (MSDS によると 1% 未満)、上記の VOC の発生源とは考えづらい。印刷工程に印刷機の洗浄も行われ、洗浄剤として MSDS によるとアルコール系溶剤 (60%) と芳香族系溶剤 (40%) を含む溶剤を使用していたため、上記の 1-プロパノールやアルキルベンゼン系の VOC は洗浄剤成分の可能性がある。このように印刷以外の作業も VOC の排出に影響することが示唆された。

表2. 印刷工場のVOCとカルボニル化合物の濃度(μg/m<sup>3</sup>)

| 物質名             | 印刷ブース  |         | 排気ダクト  |        |
|-----------------|--------|---------|--------|--------|
|                 | 印刷箇所   | UV照射ブース | フィルター前 | フィルター後 |
| Toluene         | 100    | 110     | 70     | 70     |
| 1-Propanol*     | 23000  | 33000   | 14000  | 19000  |
| Formaldehyde    | 40     | 56      | 260    | 190    |
| Acetaldehyde    | 17     | 83      | 140    | 98     |
| Acetone         | N.D.** | 270     | 140    | 44     |
| Propionaldehyde | 120    | 100     | 370    | 290    |
| Butylaldehyde   | 23     | 14      | 11     | 11     |
| Benzaldehyde    | 17     | 18      | 11     | 7      |

\*ATD-GC/MSによるIPA換算値

\*\*検出されず

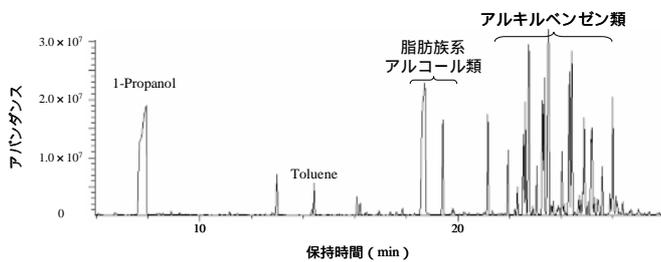


図4. 印刷箇所のGC/MSのTICクロマトグラム  
一つのピークが少なくとも一つの物質の存在を示す

表2をみると、排気ダクト内( )では印刷ブース( )と比較してほとんどの物質の濃度は低いですが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドは高い濃度を示していた。これらのアルデヒド類は、ダクト内でVOCがUV照射のために発生したオゾンによって酸化あるいは酸化分解され生成した可能性がある<sup>(5)</sup>。アルデヒド類などの含酸素物質は低濃度でも悪臭となることがあるため<sup>(6)</sup>、外気に放出する際には注意が必要である。また、排気ダクトのフィルター前とフィルター後の濃度には大きな差が見られず、活性炭フィルターによる除去が難しい状況であることがわかった。

3.2 塗装工場A 塗装工場Aの塗装および乾燥ダクトにおけるVOC(Charcoalチューブ)とカルボニル化合物の濃度を図5に示す。塗装ダクトでは溶剤成分のトルエン、エチルベンゼン、キシレンのほか、ホルムアルデヒド、アセトンなどのカルボニル化合物が検出された。また、乾燥ダクトのトルエン、エチルベンゼン、キシレン、ホルムアルデヒドの濃度は塗装ダクト濃度の5倍以上であり、塗装ダクトでは検出されなかった成分(酢酸エチル、スチレン、1,2,4-トリメチルベンゼン)が検出された。さらに、GC/MSのクロマトグラム(ATDチューブ)から各ダクトにおける微量成分を同定したところ、塗装ダクトではイソプロパノール、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、酢酸ブチル、

1-ブタノール、イソブタノール、乾燥ダクトではギ酸、メチルエチルケトン、酢酸ブチル、イソブタノール、アルキルベンゼン類など多種類の物質が検出された。

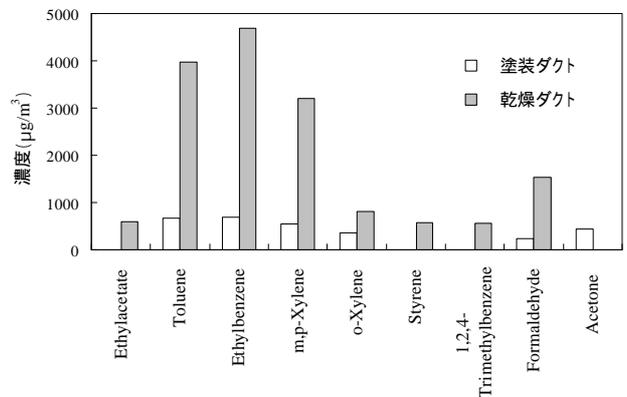


図5. 塗装工場Aの塗装・乾燥ダクトにおけるVOCとカルボニル化合物の濃度

一方、使用されていた塗料および溶剤のヘッドスペースガス中には、1-ブタノール、イソブタノール、トルエン、エチルベンゼン、*m,p*-キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、MIBK、トリメチルベンゼンなどが検出された。塗装および乾燥ダクトで検出された上記のVOCには、塗料および溶剤のヘッドスペースガス中に含まれない物質が存在した。これらの物質は塗料や溶剤以外の発生源から放散しているか、塗装や乾燥工程における反応生成物の可能性が考えられる。

PIDモニタによる各ダクトのTVOC濃度変化を図6に示す。塗装ダクトでは塗装作業内容(塗装ガン使用)による大きな濃度変動は見られなかったが、濃度レベルは作業開始から徐々に上昇した。一方、乾燥ダクトでは加熱(140 )開始から濃度が上昇し、終了後はすみやかに減少して乾燥前の濃度レベルに戻る事がわかった。

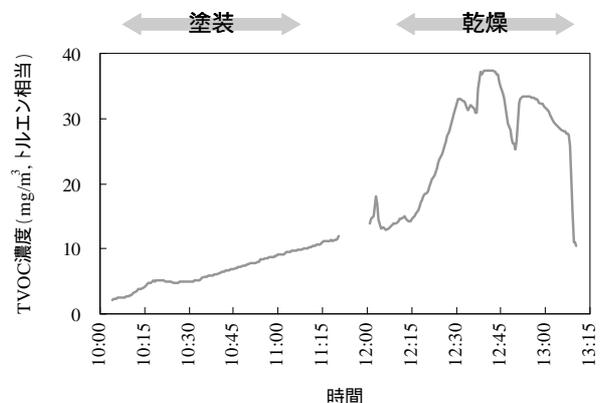


図6. 塗装および乾燥ダクトにおけるTVOC濃度変化

3.3 塗装工場 B 塗装工場 B の塗装および乾燥ダクトでの VOC (Charcoal チューブ) とカルボニル化合物の濃度を図 7 に示す。両ダクトとも芳香族を主とする多種類の VOC が検出された。工場 A とは異なり、乾燥ダクトでは塗装ダクトより濃度が低い物質が多かった。一方、アセトアルデヒドやアセトンは塗装時よりも乾燥時の濃度が高かった。これは、乾燥によって塗料から発生した可能性が考えられるが、一般環境レベルの濃度であり (アセトアルデヒド  $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , アセトン  $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 塗料成分以外の発生源の影響も考えられる。

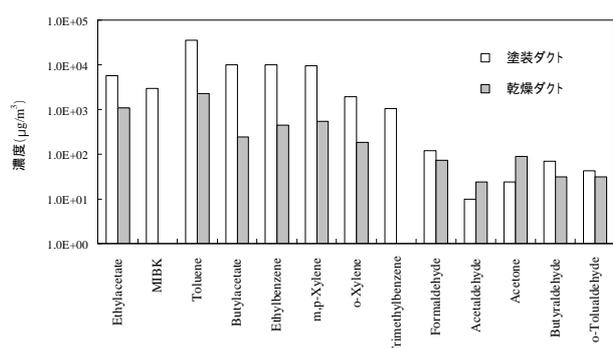


図 7. 塗装工場 B の塗装および乾燥ダクトにおける VOC とカルボニル化合物の濃度

表 3 に VOC (Charcoal チューブ) およびカルボニル化合物の濃度割合を示す。塗装ブースでも多種類の VOC が検出されたが、ブースごとにその組成は異なり一定の傾向はみられなかった。これは、使用する塗料によって発生する VOC が異なったからと考えられる。

表 3. 塗装工場 B の VOC とカルボニル化合物濃度割合 (%)

| 物質名              | 1F    | 3F     | 3F     | 3F     |
|------------------|-------|--------|--------|--------|
|                  | 塗装ブース | 塗装ブース1 | 塗装ブース2 | 塗装ブース3 |
| Ethylacetate     | 1.3   | 16.0   | 24.6   | 10.8   |
| MIBK             | 8.5   | 10.8   | 1.1    | 8.3    |
| Toluene          | 52.5  | 72.5   | 52.8   | 36.2   |
| Butylacetate     | <1.0  | <1.0   | 6.8    | 11.5   |
| Ethylbenzene     | 13.5  | <1.0   | 6.3    | 15.3   |
| m,p-Xylene       | 13.7  | <1.0   | 5.9    | 13.6   |
| o-Xylene         | 2.7   | <1.0   | <1.0   | 2.6    |
| Trimethylbenzene | <1.0  | <1.0   | <1.0   | <1.0   |
| Formaldehyde     | <1.0  | <1.0   | <1.0   | <1.0   |
| Acetaldehyde     | <1.0  | <1.0   | <1.0   | <1.0   |
| Acetone          | 1.1   | <1.0   | <1.0   | <1.0   |
| Butyraldehyde    | 6.0   | <1.0   | <1.0   | <1.0   |
| o-Tolualdehyde   | <1.0  | <1.0   | 1.8    | <1.0   |

#### 4. まとめ

小規模の印刷工場と塗装工場において VOC の排出の実態調査を行った。印刷工場では様々な物質が検出され、印刷機の洗浄作業による VOC の排出や UV 照射のために発生したオゾンとの酸化反応による含酸素物質の生成の可能性が示唆された。一方、塗装工場においても塗料成分に検出されない物質が塗装や乾燥ダクトで検出され、塗装や乾燥工程において VOC が生成している可能性が考えられた。また、塗装工程ではブースによって VOC 組成が異なり、使用している塗料の違いが影響していると考えられた。以上のことから印刷工場や塗装工場では、印刷や塗装に使用されるインキや塗料を構成する VOC 成分以外にも多様な VOC が排出されること、作業内容によって排出される VOC の濃度や組成が変わることが明らかとなった。したがって、VOC 処理装置の開発においては多種類の VOC を処理できることが重要であり、導入にあたっては濃度や組成に応じた処理技術を備えていることが望ましいといえる。

#### 謝辞

本研究は、NEDO プロジェクト「有害化学物質リスク削減基盤技術研究開発」「直接加熱式 VOC 吸着回収装置の研究開発」および(独)科学技術振興機構 (JST) 東京都地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」のもとで実施された。深く感謝申し上げます。

(平成 21 年 7 月 7 日受付, 平成 21 年 9 月 25 日再受付)

#### 文 献

- (1) 環境省: 「大気汚染防止法の一部を改正する法律案」の閣議決定について (2004-03-08)  
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=4763> (参照 2009-08-20)
- (2) 中央環境審議会専門委員会: 「揮発性有機化合物の排出抑制に係る自主的取組のあり方について」(2006-08-14)  
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=7055> (参照 2009-08-20)
- (3) 東京都地域結集型研究開発プログラム: 「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」(2009-06-23)  
<http://create.iri-tokyo.jp/about/index.html> (参照 2009-08-20)
- (4) 木下稔夫: 「小規模工業塗装工場における VOC 排出実態調査・研究」, 塗装工学, Vol.42, No.7 pp208-213 (2007)
- (5) Kagi N., Kawajiri D., Namiki N. and Fujii S.: "Aerosol formation of VOC by ozone in indoor air.", J. Environ. Eng., AIJ, No. 585, pp.35-39 (2004)
- (6) 永田好男, 竹内教文: 「三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果」, 日本環境衛生センター所報, No.17 pp.77-89 (1990)

## 論文

# バイオレメディエーションに向けた 遺伝子解析による VOC 分解菌のプロファイリング

秋山 恭子<sup>\*1)</sup> 紋川 亮<sup>\*1), \*2)</sup>

## Profiling of Reductively VOC Bacteria by Gene Analysis for Bioremediation

Kyoko Akiyama<sup>\*1)</sup>, Akira Monkawa<sup>\*1), \*2)</sup>

It is well known that tetrachloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE) are organic pollutants in soil and are used in various fields including the manufacture of semiconductors, metallic instrument processing, and in dry cleaning as cleaning agents or solvents. Bioremediation is an attractive method in the technological field of the cleanup of polluted environments based on natural processes. The detection of microbes by molecular biology is important to understand the effect of bioremediation and its influence on the ecosystem. Real-time PCR is a powerful tool for bioremediation to detect and enumerate the target bacteria that are directly related to the degradation of contaminants. The 16S ribosomal RNA (16S rRNA) gene and dehalogenase (RDase) genes provide fingerprinting of bacterial cells. We demonstrated that dechlorinated anaerobic bacteria such as *Dehalococcoides* sp. were detected by the Real-time PCR approach targeting 16S rRNA genes and three *Dehalococcoides* reductive dehalogenase (RDase) genes with assigned function (i.e., *tceA*, *verA*, and *bvcA*).

キーワード：揮発性有機化合物，バイオレメディエーション，遺伝子解析，リアルタイム PCR

Keywords: VOC ( Volatile Organic Compound ), Bioremediation, Gene analysis, Real-time PCR.

### 1. はじめに

2003年の土壤汚染対策法の施行により，有害物質使用特定施設の使用廃止時や土壤汚染による健康被害が生ずるおそれがあると都道府県等が認める土地においては，土地汚染状況の調査報告が義務付けられている。このような背景から，近年，土壤浄化法による浄化措置がより一層求められている。土壤汚染物質としては，揮発性有機化合物（VOC：Volatile Organic Compound）に分類されるテトラクロロエチレン（PCE）やトリクロロエチレン（TCE），ジクロロエチレン（DCEs）などの塩素系化合物が挙げられる。これら塩素系 VOC は難分解性で比重が水より重いため，容易に土壤へ浸透し帯水層に到達し，地下水へと汚染を広げる。PCE や TCE は，ドライクリーニングや金属，機械，電子産業の洗浄剤，化学産業の溶媒に使用され，企業規模に関わらず，様々な業種が汚染源になる可能性が指摘されている。

VOC 浄化方法として，物理的処理方法（掘削除去方法，土壤ガス吸引法等），化学的処理方法（ホットソイル法，鉄

粉混合法等）等の処置がなされている。しかしこれらの方法はコストが高く，作業フィールドも大きいため，大規模企業での導入に限られる。また汚染が低濃度になるにつれ，コスト，処理時間に見合った浄化効果が得られなくなる問題がある。そこで，注目されているのがバイオレメディエーション法である（栄養剤を投入し汚染物質分解菌の活性を促進する方法を，特にバイオスティミュレーション法と呼ぶ）。一般的に浄化に2~3年を要するものの，安価でエネルギー投入量が小さく，小規模企業での導入が可能なVOC浄化法としても期待されている。この工法には分解菌が現場に存在していることが必須であり，且つ分解菌の菌相変動を追跡することで，栄養剤の適切な投入が可能になる。

VOC 分解菌として，PCE 脱ハロゲン化嫌気性菌の *Dehalococcoides ethenogenes* 195<sup>(1)</sup> や硫酸還元菌の *Desulfitobacterium frappieri* 等が知られている。表1に示した通り，VOC 分解菌は脱ハロゲン化により PCE を TCE，DCEs，塩化ビニル（VC），エチレンへと段階的に分解する<sup>(2)</sup>。だが，難培養性である VOC 分解菌の有無を，培養し，同定調査することは難しい。そこで，本研究では，VOC 分解菌として最もよく知られている *Dehalococcoides* 属菌の

\*1) 地域結集事業推進部

\*2) ライフサイエンスグループ

表1. 分解菌による VOC の脱ハロゲン化反応

| 分解に関する菌                                  | 分解経路                                      |                               |                   |                             |                                          | 嫌気性<br>or<br>好気性 |
|------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------------------------|------------------|
|                                          | PCE<br>CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub> | TCE<br>CCl <sub>2</sub> =CHCl | DCEs<br>CHCl=CHCl | VC<br>CH <sub>2</sub> =CHCl | エチレン<br>CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> |                  |
| <i>Dehalococcoides ethenogenes</i> 195   | →                                         |                               |                   |                             |                                          | 嫌気性              |
| <i>Dehalococcoides</i> sp. FL2           |                                           | →                             |                   |                             |                                          | 嫌気性              |
| <i>Dehalococcoides</i> sp. VS            |                                           |                               | →                 |                             |                                          | 嫌気性              |
| <i>Dehalococcoides</i> sp. BAV1          |                                           |                               | →                 |                             |                                          | 嫌気性              |
| <i>Desulfitobacterium hafniense</i>      |                                           |                               | →                 |                             |                                          | 嫌気性              |
| <i>Desulfitobacterium frappieri</i>      | →                                         |                               |                   |                             |                                          | 嫌気性              |
| <i>Desulfitobacterium hafniense</i> TCE1 | →                                         |                               |                   |                             |                                          | 嫌気性              |
| <i>Desulfuromonas chloroethenica</i>     | →                                         |                               |                   |                             |                                          | 嫌気性              |
| <i>Clostridium formicoaceticum</i>       | →                                         |                               |                   |                             |                                          | 嫌気性              |
| <i>Acetobacterium woodii</i>             | →                                         |                               |                   |                             |                                          | 好気性              |
| <i>Rhodococcus rhodochrous</i>           |                                           |                               | →                 |                             |                                          | 好気性              |
| <i>Xanthobacter flavus</i>               |                                           |                               | →                 |                             |                                          | 好気性              |
| <i>Mycobacterium aurum</i> L1            |                                           |                               |                   | →                           |                                          | 好気性              |

存在を、分子生物学的手法を用いて確認することを目的とした。本研究においては、*Dehalococcoides* 属菌が普遍的に保有している 16SrRNA 遺伝子と、表 2 に示す VOC 分解酵素遺伝子<sup>(3)</sup>のうち 3 種 (*tceA*, *vcrA*, *bvcA*) についてリアルタイム PCR (Polymerase Chain Reaction) 法で解析し、VOC 汚染土壌において VOC 分解能を有する *Dehalococcoides* 属菌の有無を調査した。

## 2. 遺伝子解析の実験方法

2.1 DNA の抽出 地域結集プログラムの浄化試験で利用している K 市の汚染場所 A, B 2 地点で採取された土壌から ISOIL (NIPPON GENE 社製) を用い、以下のように DNA を抽出した。用いた土壌試料を表 3 に示す。

0.5 g の土壌サンプルを 2 ml の滅菌チューブに入れ、950 μl の Lysis Solution HE と 50 μl の Lysis Solution 20S を添加し、転倒混和にて十分に混合した。その後、65 °C で 1 時間保持した後、遠心分離 (15,000 rpm, 1 分間, 室温) した。上精 600 μl を新しい滅菌チューブに移し、400 μl の精製溶液を添加し、十分に混合した。さらに 600 μl のクロロホルムを添加し、15 秒間ボルテックスミキサーで攪拌した後、遠心 (15,000 rpm, 15 分間, 室温) によりタンパク質と DNA を分離させた。タンパク質の中間層が混ざらないよう、DNA が存在する水層 800 μl を新しい滅菌チューブに移動した。水層に 800 μl の DNA 沈澱溶液を添加し、十分に混合した後、遠心 (15,000 rpm, 25 分間, 4 °C) した。上精を捨て、1 ml の洗浄溶液を加えて転倒混和し、遠心 (15,000 rpm, 25 分間, 4 °C) により DNA を沈殿させた。上精を捨て、1 ml の 70 % エタノールと 2 μl のエタチンメイトを加えてボルテックスミキサーにて攪拌した後、遠心 (15,000 rpm, 25 分間, 4 °C) により DNA を精製した。上精を捨て、風乾した

後、50 μl の TE 緩衝液 (pH 8.0) に溶解し、DNA 溶液を得た。

表 2. VOC 分解段階と VOC 分解酵素遺伝子の対応

| PCE →       | TCE →       | DCEs →                     | VC →                       | エチレン |
|-------------|-------------|----------------------------|----------------------------|------|
| <i>pceA</i> | <i>tceA</i> | <i>tceA</i><br><i>vcrA</i> | <i>tceA</i><br><i>bvcA</i> |      |

表 3. 土壌試料

| 土壌試料 No. | 土壌地点と採取深度         | 土の状態                 |
|----------|-------------------|----------------------|
| 1        | A GL-1.8 ~ -1.9 m | 黒く水分が少ない             |
| 2        | A GL-3.8 ~ -3.9 m | 明るい茶色の粘土質で、砂粒が観察される  |
| 3        | A GL-5.9 ~ -6.0 m | 灰茶色で水分が少なく固い         |
| 4        | B GL-1.8 ~ -1.9 m | 黒く水分が少ない             |
| 5        | B GL-3.8 ~ -3.9 m | 明るい黄土色の粘土質で、砂粒が観察される |
| 6        | B GL-5.8 ~ -5.9 m | 明るい灰茶色で水分が少なく固い      |

表4. プライマーおよびプローブの配列

| プライマーおよびプローブ名 |       | 配列 (5' 3')                                  | 検出目的遺伝子名<br>(accession no.)                              |
|---------------|-------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Dhc16S        | For   | GGTAATACGTAGGGAAGCAAGCG                     | <i>Dehalococcoides</i> sp.<br>16SrRNA gene<br>(CP000027) |
|               | Rev   | CCGGTTAAGCCGGGAAATT                         |                                                          |
|               | Probe | FAM-ACATCCAACCTTGAAAGACCACCTACGCTCACT-TAMRA |                                                          |
| tceA          | For   | ATCCAGATTATGACCTGGTGAA                      | <i>tceA</i> gene (AF228507)                              |
|               | Rev   | GCGGCATATATTAGGGCATCTT                      |                                                          |
|               | Probe | FAM-TGGGCTATGGCGACCGCAGG-TAMRA              |                                                          |
| vcrA          | For   | CTCGGCTACCGAACGGATT                         | <i>vcrA</i> gene (AY322364)                              |
|               | Rev   | GGGCAGGAGGATTGACACAT                        |                                                          |
|               | Probe | FAM-CGCACTGGTTATGGCAACCACTC-TAMRA           |                                                          |
| bvcA          | For   | GGTGCCGCGACTTCAGTT                          | <i>bvcA</i> gene (AY563562)                              |
|               | Rev   | TCGGCACTAGCAGCAGAAATT                       |                                                          |
|               | Probe | FAM-TGCCGAATTTTCACGACTTGATGAAG-TAMRA        |                                                          |

(For : Forward Primer , Rev : Revers Primer)

2.2 アルタイム PCR 法 抽出した各 DNA 溶液をリアルタイム PCR (7500 fast Real - time system / Applied Biosystems 社製) に供するため、PCR 反応溶液を調製した。プライマー終濃度 500 nM，プローブ終濃度 100 nM，DNA 溶液 2 μl を Taqman fast Universal PCR Master Mix (Applied Biosystems 社製) にて調製し、総量を 20 μl とした。*16SrRNA*，*tceA*，*vcrA*，*bvcA* を検出するために用いたプライマー，およびプローブセットを表 4 に示す<sup>(4)</sup>。リアルタイム PCR 測定は，同一試料において 3 回繰り返した。またネガティブコントロールにヒトの cDNA を用いた。PCR の反応条件は 1 ステージ目が 60 秒，1 分，2 ステージ目が 95 秒，3 分，3 ステージ目の 1 ステップ目が 95 秒，10 秒，2 ステップ目が 61.5 秒，30 秒，4 ステージ目を 60 秒，1 分に設定し，3 ステージ目を 40 サイクル繰り返すことで目的の遺伝子を増幅させた<sup>(5)</sup>。

### 3. 実験結果と考察

3.1 遺伝子抽出方法の検討 土壌試料から遺伝子を抽出する方法として，本研究では，ISOIL キットを用いた。この抽出法では，界面活性剤存在下，加熱抽出法にて細胞壁膜を溶かすとともに，核酸を分解する酵素類を変性させ DNA を抽出する。ビーズビート法のように物理的な力を加えることなく土壌中の DNA を抽出するため，高分子の DNA が得られる。ただし，強固な細胞壁を持つ微生物などは破碎されない可能性があるが，本実験ではターゲットとなる遺伝子が高分子量のため，この抽出法を選択した。

本実験で抽出した DNA 量について，0.5 g の土壌から 7 ~ 60 μg/ml の濃度で得られた。得られた DNA 量は生物の存在量に反映される。各土壌試料での DNA 抽出量は試料 No. 1 が最も多く，No. 1 > 6 > 3 > 4 > 5 > 2 の順になっており，採取した土壌によって存在する生物量の違いが明らかになった。

3.2 アルタイム PCR による分析結果 リアルタイム PCR 法は PCR 増幅産物をモニタリングするため，指数関数的増幅域で遺伝子の正確な定量ができる方法である。よって，SNPs (1 塩基多型) タイピングや遺伝子組み換え食品の検査，ウイルスや病原菌の検出，導入遺伝子のコピー数の解析など様々な用途に応用されている。遺伝子発現解析のような定量解析は，リアルタイム PCR の得意とするところであるが，検出感度に優れるため，目的の遺伝子，つまり目的の生物の有無を判断する解析にもその威力を発揮する。

今回測定に用いた汚染土壌 6 試料における 4 遺伝子 (*16SrRNA*，*tceA*，*vcrA*，*bvcA*) の検出結果を表 5 に示した。

表5. 各遺伝子の発現

| 土壌試料<br>No.    | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------------|---|---|---|---|---|---|
| 遺伝子名           |   |   |   |   |   |   |
| <i>16SrRNA</i> |   | - | - | - |   |   |
| <i>tceA</i>    | - | - | - | - | - | - |
| <i>vcrA</i>    | - | - | - | - | - | - |
| <i>bvcA</i>    |   | - | - | - |   |   |

( - : 不検出， : 3 反復中すべて検出 )

*16SrRNA* 遺伝子は，*Dehalococcoides* 属菌由来の遺伝子である。*16SrRNA* 遺伝子は，試料 No. 1，5，6 から検出され，*Dehalococcoides* 属菌の存在が確認された。一方 *tceA*，*vcrA*，*bvcA* の 3 種の遺伝子は *Dehalococcoides* 属菌の中でも，VOC 分解能力を有するものに存在する VOC 分解酵素遺伝子で，VOC を嫌気的環境下で脱ハロゲンのに分解するために欠か

## 文 献

せない遺伝子である。分析の結果、TCE を DCEs に分解する *tceA* と DCEs を VC に分解する *vcrA* の VOC 分解酵素遺伝子は確認されなかったが、VC をエチレンに分解する *bvcA* が試料 No. 1, 5, 6 から検出された。

VOC 完全分解菌として知られる *D. ethenogenes* 195 は、*tceA* 酵素遺伝子を保有するが、今回 *tceA* 酵素遺伝子は検出されなかった。本結果は、*D. ethenogenes* 195, および TCE を DCEs に分解できる菌が存在していないことを示唆している。また、*vcrA* 酵素遺伝子は、例えば VOC 分解菌である *Dehalococcoides* sp. VS などに存在するが、本遺伝子も今回測定した試料からは検出することができなかった。本結果は、DCEs を VC に分解できる菌が存在していないことを示している。一方、*bvcA* 酵素遺伝子は、例えば *Dehalococcoides* sp. BAV1 などに存在する。本測定の結果、*bvcA* 酵素遺伝子が検出され、VC をエチレンに分解する *Dehalococcoides* 属菌が存在していることが明らかになった。

以上の結果から、リアルタイム PCR 分析により、土壤試料の *Dehalococcoides* 属細菌の検出に成功するとともに、その VOC 分解能の有無を検出することに成功した。本 VOC 汚染土壤は *Dehalococcoides* 属菌の中でも VC をエチレンに分解できる菌が存在しているが、PCE, TCE, DCEs の 3 種類の VOC を分解できる菌が存在していないことが明らかになった。この結果は、本汚染サイトにおいて、もともと存在していた PCE, TCE, DCEs がすでに VC まで分解し、浄化ステージが VC をエチレンに分解する最終段階に位置していることが示唆される。リアルタイム PCR 法による VOC 分解菌の検出法は、ガスクロマトグラフィー法による土壤サンプル中の VOC 濃度検出と併用することにより、土壤浄化の進捗状況を詳しく把握することが可能となる。

今後は、増幅された遺伝子を塩基配列解析（シーケンス解析）することにより、VOC 分解菌の特定を進める予定である。塩基配列決定により、新たな VOC 分解菌の発見につながることを期待される。また、PCR-DGGE 法を用いて網羅的に VOC 汚染土壤の菌群を解析し、VOC 分解に良好な菌群を解析することが可能になる。VOC 分解菌として知られている菌だけでなく、VOC 分解菌を活性化する菌の挙動も解析することで、VOC 分解をより促進させることが期待できる。

## 4. まとめ

リアルタイム PCR を利用した遺伝子解析は VOC 汚染土壤分解菌のプロファイリングに有効であった。今後、この遺伝子評価方法と土壤ガス分析法を組み合わせることによって、新規バイオレメディエーション技術を構築する際のツールとして利用できると期待される。

(平成 21 年 7 月 8 日受付,平成 21 年 8 月 21 日再受付)

- (1) Maymo-Gatell, X., Y. T. Chien, J. M. Gossett, and S. H. Zinder et.al. : " Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethane ", Science, Vol. 307, No.105, pp.1568-1571 (1997)
- (2) 伊藤善孝, 鈴木圭一, 安藤卓也, 梨本一男, 丹羽和裕, 島田和哉 : 「土壤・地下水浄化有用微生物の検出技術とバイオレメディエーション」, Matsushita Technical Journal, Vol. 53, No. 1, pp.16-21 (2007)
- (3) 埜原盛, 草場周作, 養王田正文, 西村実 : 「クロロエテン類を対象とした原位置バイオレメディエーションにおける *Dehalococcoides* 属細菌の挙動解析」, 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究会講演集 (CD-ROM), 14th, ROMBUNNO, S4-15 (2008)
- (4) Patrick K, H. Lee, Tamzen W. Macbeth, Kent S. Sorenson, Jr., Rula A. Deeb, and Alvarez-Cohen. : " Quantifying genes and transcripts to assess the in situ physiology of "*Dehalococcoides*" spp. in a trichloroethene - contaminated groundwater site ", Appl. Environ. Microbiol., Vol. 74, No.9, pp.2728-2739 (2008)
- (5) Sebastian Behrens, Mohammad F. Azizian, Paul J. McMurdie, Andrew Sabalowsky, Mark E. Dolan, Lew Semprini, and Alfred M. Spormann, : " Monitoring abundance and expression of "*Dehalococcoides*" species chloroethene-reductive dehalogenases in a flow column" , Appl. Environ. Microbiol., Vol. 74, No. 18, pp.5695-5703 (2008)

## 論文

## 天然放射性炭素 C-14 を用いたバイオ燃料の由来判別技術

齋藤 正明<sup>\*1)</sup> 中村 優<sup>\*2)</sup> 山崎 正夫<sup>\*3)</sup>

## A Speciation of Bio-Fuel by Easy C-14 Measurement

Masaaki Saito<sup>\*1)</sup>, Masaru Nakamura<sup>\*2)</sup>, Masao Yamazaki<sup>\*3)</sup>

Gasoline containing bioethanol (E-gasoline) is being promoted. We developed a simple method for determining the bioethanol content in E-gasoline. Liquid scintillation counting (LSC) was employed based on the principle that <sup>14</sup>C exists in bioethanol but not in synthetic ethanol. Bioethanol was extracted in two steps by water from 3% E-gasoline (E3). Their C-14 radioactivity was measured by LSC, and converted to the amount of bioethanol. The bioethanol content in E-gasoline was determined from the amount of bioethanol in the water phases. It appears that the method can be used to determine bioethanol content in E-gasoline quickly and easily.

キーワード：バイオ燃料，E3 ガソリン，水抽出，液体シンチレーションカウンタ，C-14

Keywords：E3 gasoline, water extraction, liquid scintillation counter, carbon-14

## 1. はじめに

化石燃料を燃やすと，地下に固定された炭素成分が大気圏の二酸化炭素 CO<sub>2</sub> 総量を増加させることになるが，図1に示すように，大気圏 CO<sub>2</sub> を吸収した植物由来のバイオ燃料は燃やしても CO<sub>2</sub> 総量を増加させない。温室効果ガス排出抑制のため，バイオエタノールを自動車燃料に混合するバイオ燃料の利用が推進されつつある。バイオ燃料は価格が高めとなることから，バイオマス比率を容易に評価できることが，優遇措置を想定した商業ベースでの普及の必須条件となる。

天然の放射性炭素 C-14 は宇宙線起源であり，CO<sub>2</sub> の大気循環を通じて植物中に取り込まれる。その比放射能は，生成速度と壊変速度の関係から大まかには古今東西一定で約 15 dpm/gC とされている。一方，宇宙線の影響から隔離された化石燃料では半減期 5730 年の C-14 が壊変し尽くして含有量はほぼゼロである（図1下側）。この違いを利用してバイオ度を評価するが，現状では次の問題がある。

(1) 米国分析規格の評価法<sup>(1)</sup>「燃焼ガスの CO<sub>2</sub> から計測試料を得る」手法は，あらゆる有機試料に対し有効であるが，高度な技術を必要とし，一般には普及しがたい。

(2) 当面，日本政府が推進する植物起源のエタノール 3% 混合ガソリンは計測試料中の C-14 含有量が少なすぎ，定量は困難である。

本研究では，対象をバイオエタノールガソリンに限定し，C-14 含有量を簡易な濃縮操作だけで直接液体シンチレシ

オン計測する技術の開発を試みた。水を使用してバイオガソリンからエタノール分を抽出することで，計測妨害物質の除去並びにエタノール分の濃縮を達成し，簡易な実用測定の手をつけたことを報告する。エタノールが水に可溶であり，ガソリン及び着色剤は水に不溶という物性の違いを利用したものである。

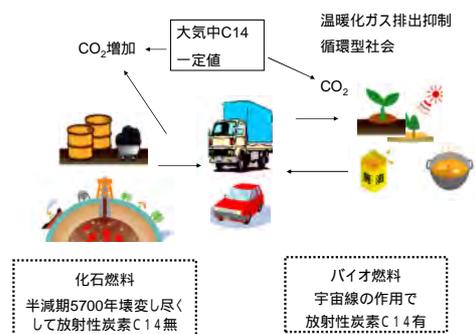


図1. カーボンニュートラルと放射性炭素

## 2. 従来の C-14 計測法

2.1 米国分析規格 物質中の C-14 分析法として，図2に示すように，その特徴を利用した次の二種類がある。一つは放射能計測法であり，もう一つは質量分析法である。ASTM（米国材料試験協会；American Society for Testing and Materials）では，物質中の C-14 測定について図2のように，三通りの手法を提示している<sup>(1)</sup>。LSC 計測とは液体シンチ

\*1) ライフサイエンスグループ

\*2) 経営企画室

\*3) 東京都環境科学研究所（前ライフサイエンスグループ）

レーションカウンタ (Liquid Scintillation Counter) を使用し、C-14 の  $\beta$  線を数える放射能計測である。AMS 計測とは加速器質量分析計 (Accelerator Mass Spectrometry) を使用し、C-14 原子数を直接数えるものである。

AMS 法では、カーボングラファイト試料 イオン化 加速 磁場というプロセスを経て、C-12 と C-14 とを質量の違いで分離し、電流あるいはパルス信号として両者の原子数の比を得る。試料所要量は数 10 mg である。

LSC 計測では、1 g の天然炭素から 1 分間に 15 本の  $\beta$  線を数えるのに対し、AMS 計測では、数 10 mg の天然炭素から瞬時に数百万個もの C-14 原子を数えることができ、断然有利である。

ところで、揮発性の E3 ガソリンを分析対象としたときに、AMS 測定の本所である試料の取扱量が微量すぎることが定量上の問題になることが懸念される。これについては図 6 測定結果の比較で後述する。

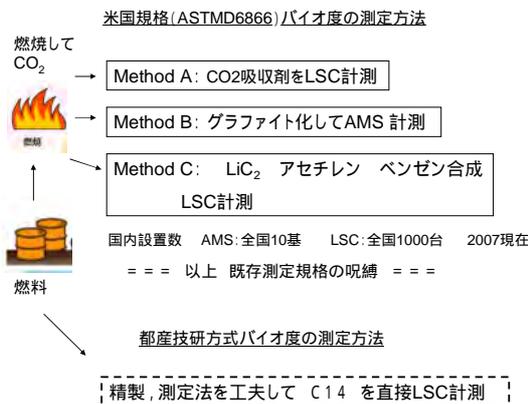


図2. ASTMのC-14測定法と都産技研方式

2.2 液体シンチレーション計測器 バイオエタノールにシンチレータと呼ばれる蛍光物質を添加し、C-14 の  $\beta$  線を光エネルギーに変換して検出する計測器が LSC 計測器である。

(1) 光は物質間を伝わって、あるいは相互作用を経ずに遠くまで到達できる。

(2) 放射線は電子のエネルギーに比例した数の光子に引き継がれる。

(3) 1 個の光子はある一方向に進むが、1 本の  $\beta$  線できわめて多数の光子が発生するために全方位に向けて放出される結果、光検出器 1 個だけでもいずれかの光子を捕らえることが可能となる。

すなわち、LSC 計測器の特長は 1 個の放射線発生という事象を光に変換することで、そのエネルギーに比例した大きさのパルス電流を確実に検出できることである。LSC 計測器は 1950 年代から開発が進み、今日では完成した放射線の汎用機器として、医療、放射線管理など我が国内でも 900

台以上の規模で普及している<sup>(2)</sup>。

2.3 バイオガソリンの直接溶解計測 バイオガソリン E3 をトルエンシンチレータに直接混合し、LSC 計測を試みたところ、妨害が著しく、計測は不可能であった。仮に燃焼させ、CO<sub>2</sub> から純物質を得たとしても、3 %バイオエタノールの理論値は放射能の単位で、1 dpm 程度しかなく、正味計数が少なすぎると予想される。確認のため、計数妨害の少ない模擬試料として 3 %バイオエタノールを含有する n-ヘキサン試料 6.0 g を実測したところ、バックグラウンド計数率約 20 cpm に対し、正味計数率 1 cpm であり、1000 分間計測を行っても、計数誤差は  $2\sigma = \pm 40\%$  となった。辛うじて検出の有無を論じられるレベルであるが、定量は困難である。(dpm : 1 分間当たりの放射能壊変数, cpm : 1 分間当たりの放射能計数値)

各種エタノールの C-14 濃度の実測例を図 3 に示す。蒸留酒からエタノール分を精製し、炭素 1 g 当たりの C-14 量を比較したものである<sup>(3)</sup>。図中縦軸で例えば 15 dpm/gC と表示した量は、C-14 の放出する  $\beta$  線(陰電子)の数が 1 分間当たり 15 個という意味である。C-14 の放射能と原子の数(物質質量)との関係は半減期を秒単位で扱った速度定数で直結して、放射能 =  $(\ln 2 / \text{半減期}) \times \text{原子数}$  である。上記の 15 dpm/gC を物質質量に換算すると、1/10000 ppt (10 の 16 乗分の 1) レベルである。石油や天然ガスを原料とする合成エタノールの C-14 濃度は予想通りゼロであった。わが国ではアルコール課税が徹底しており、市中に合成エタノールが出回るメリットはないと考えられる。実験試薬というものは 100 %バイオエタノールであったことがわかる。

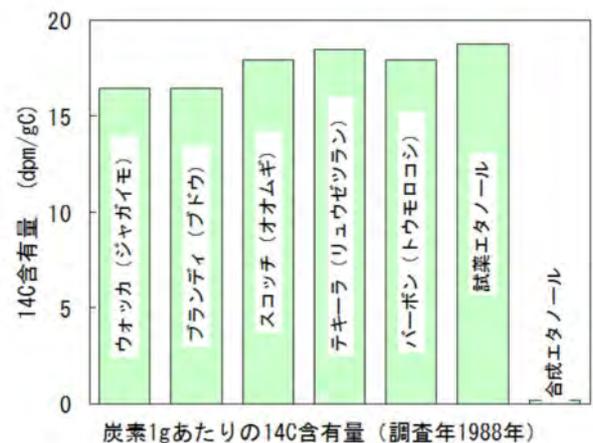


図3. 各種エタノールのC-14濃度

### 3. 都産技研方式の分析法

3.1 計測妨害除去と濃縮の同時達成 LSC 計測の特徴的な障害の一つが、光を吸収してしまう試料の着色問題である。この現象はとくにクエンチング (quenching : 消失,

抑制)と呼ばれる。放射線発生という事象が直ちに光に変換されても、光が消失してしまっただけではどうすることもできない。よく見かける油はしばしば黄色みを帯びている。黄色は蛍光色を吸収する現象で、とりわけ計測上好ましくない。ガソリンは識別のためにオレンジ色に着色が施されている。着色物質は除いてやらなければ、正確な測定は期待できない。

もう一つの問題として、E3 ガソリンのようなバイオエタノール濃度 3 % というのは、バイオエタノールの量が少なすぎ、誤差 10 % の定量測定は困難である。

以上の二つの問題を一挙に解決したのが、エタノールの水抽出技術<sup>(4)</sup>である。水とガソリンとは混じり合わない。それぞれを水相、ガソリン相と呼ぶ。図 4 のように、ポリプロピレン製のディスパーザブル遠沈管を抽出器として、

- (1) ガソリンに少量の水を加え、激しく振り混ぜる。水微粒子の比表面積は大変大きなものとなり、界面を通してエタノール分子が二相間を行き来する。この場合、都合の良いことにエタノールの多くが水相に移り、色素など妨害物質はガソリン相に残る。
- (2) ピペットを用いて、抽出器の底部から水相だけを計数バイアルに採取する。
- (3) 計数バイアルにシンチレータを加え、LSC 計測で C-14 を定量する。

以上の簡単な操作だけで、妨害除去とエタノール濃縮が同時に達成できた。E3 ガソリン 100 g に 4 g の抽出水を用いた場合、エタノールは約 11 倍に濃縮された。



図 4. エタノール成分抽出実験の手順

3.2 バイオエタノールガソリンの定量測定 抽出という操作を分子運動の現象として記述すると次のようになる。一定温度で水とガソリンを接触させると、熱運動によって二相間を分子が行き来し、水中のエタノール分子数とガソリン中のエタノール分子数の比は一定になる。これは熱平衡状態と呼ばれる現象である。このようにしてガソリンに溶けているエタノール分を水相に濃縮あるいは分離する操作は抽出と呼ばれる。

この際の抽出率が既知ならば、水相のエタノール分を分析するだけでガソリン相のエタノール量を算出することが可能で、両者を合算してエタノールの全量が判明する。

どれだけ割合のエタノールがガソリン相に残され、水相に移るかは、分子間力及び分子の運動エネルギーが関係する。単純なモデルでは温度を変数とした指数式によって、

エタノールの水相及びガソリン相への分配比

$\chi = Z \exp(-\Delta G/RT)$  が定まる<sup>(5)</sup>。意味としては、気体定数  $R$  と絶対温度  $T$  の積である熱運動エネルギー  $RT$  を持つエタノール分子がギブス自由エネルギー  $\Delta G$  を超える確率と頻度  $Z$  の積である。ここで実験を行い、 $\Delta G, Z$  を決定して、抽出率式を誘導するのが通常の手法である。ここでは、とにかく抽出率の関係式は温度の関数ということが重要である。

ここで更に問題が発生する。その一つが、ガソリンは種々の混合物で、厳密な意味での成分が生産ロットごとに不定な物質であるということである。溶解度など物性定数を決定することは、おおよそで有用とはいえ、あまり意味のあることとは思えない。

もう一つの問題は相手が水だということである。水は身近な物質でありながら、最も特異な性質を持つ物質ともいえる。理論は単純でも、記述に多項式が必要になったり、あるいは温度毎に定数を羅列したりする場合が多い。

前述したように一つのバイオエタノールガソリン、一つの平衡温度の条件下で抽出率  $r$  は一定値であろう。とりあえず、 $r$  不明値のまま話を進める。抽出後の水に含まれるエタノール量を  $A1$  とすると、E ガソリンに含まれていたエタノール量  $C$  は次式 (1) で表される。

$$A1 = r \cdot C \quad \dots (1)$$

すると、抽出済みの E ガソリンには、 $C - A1$  のエタノールが残ることになる。従って、この抽出済みガソリンに対して「再度、抽出操作を行い」、抽出後の水に含まれるエタノール量を  $A2$  とする。ここで、E ガソリンに残されたエタノール量  $C - A1$  は次式 (2) で表される。

$$A2 = r \cdot (C - A1) \quad \dots (2)$$

連立方程式 (1) 及び (2) を解くと、不明ながら一定値であった抽出率  $r$  を数式の上で消去できる。

$$C = A1 \cdot A1 / (A1 - A2) \quad \dots (3)$$

この (3) 式こそが求めていた理論式である。2 段階にわたる抽出水のバイオエタノール量を計測することによって、抽出率  $r$  を未知数のままで E ガソリンに含まれていたエタノールの量を知ることができるようになった<sup>(6)-(8)</sup>。

3.3 抽出実験の最適条件と測定結果 上述した理論式は、1 段階抽出率と 2 段階抽出率とが等しいという仮定の上で成り立っている。溶解のモデルを分子の高次構造から推定してみる。分子間力の強い水相では、図 5 分子模型のように、エタノールのエチル基同士が隣り合った二量体を酸素原子の混成軌道に沿って 6 個の水分子が水和した構造が安定であろうと推察される。エタノール 1 分子に対する水分子数の比は 6/2 で、水和数 3 となる。水和数 3 以下では想定した水和構造が維持できないだろうということである。

実測値から、温度 18 °C で E3 ガソリン 100 g に対し、3 g の抽出水を添加した場合の水和数は 5.4 であった。また、2 g の抽出水を添加した場合でも水和数は 4.5 であった。以上のいずれの場合でも計算上は水和構造を満たせることになる<sup>(9)</sup>。

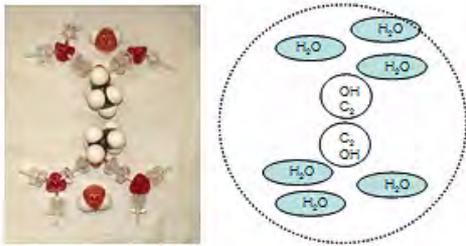


図5. 水相, ガソリン相のエタノール分子の推定構造

3.4 測定結果及び既存の測定法との比較 計測エタノール量を増量させ精度を向上させるには, 水の比率は少ない方が好ましい。しかし, 実用に供される温度範囲で上記の水和構造が保たれるか, 今後, 確認が必要である。エタノールが最大量抽出されても図5の構造が維持される添加水量として, 抽出水 4 g を使用した場合の測定結果<sup>(9)</sup>を図6に示す。図中のエラーバーは計数誤差  $2\sigma$  である。最上段のプロットが模擬 E3 ガソリン調製値, 2 段目が 2 段抽出 LSC 法で測定した実測値である。期待通り計数誤差範囲内で真の値が再現されたものとみなせる。

図6の3段目以下は全て同一の試料を国内2社及び米国1社に委託して AMS 計測したものである。期待に反して計測値が調製値と合ったとは言いがたい。前処理段階で扱うガソリン試料が数 10 mg で比表面積がきわめて大きいので, エタノール少量成分の揮発損失分が組成に影響した可能性が考えられる。計測自体が極めて精密なだけに, 前処理で生じる誤差が大き過ぎる。今後の問題解決に期待したい。

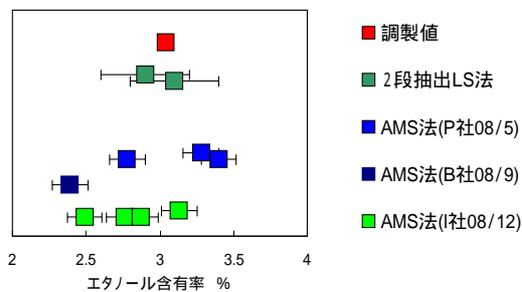


図6. E3 ガソリンのバイオエタノール含有率及び再現値の比較

#### 4. おわりに

大阪府下では 2008 年秋に本格的に E3 ガソリンの市販が開始された。公正取引委員会は 2009 年 7 月, 石油連盟及び各石油元売会社がバイオエタノール直接混合方式に協力しないようにさせることは独占禁止法に違反する行為であると断定した。E3 ガソリンの市販には追い風となる。本稿の 2 段抽出 LSC 法については 2009 年度から公定法化作業も始まった。

頻発した偽装事件以来, 商品の信ぴょう性に国民は強い関心を持つようになった。バイオ由来度の証明は公正な社

会形成に不可欠である。科学的根拠に基づき, E3 ガソリンの品質証明が容易であることを公表することは, 実質的な品質証明のみならず, 詐欺や偽装を未然に防止し, 健全な社会を形成する上でも有用である。

(平成 21 年 7 月 9 日受付, 平成 21 年 8 月 21 日再受付)

#### 文 献

- (1) American Society for Testing and Materials, ASTM D6866-06(2006)
- (2) 日本アイソトープ協会: 「放射線利用統計 2006」, p.5(2007)
- (3) 高田茂, 他: 「天然に存在する  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{222}\text{Rn}$  の液体シンチレーションカウンタによる測定法」, 東京都立アイソトープ総合研究所研究報告書, No.8, 87-99(1991)
- (4) 斎藤正明, 他: 「水を使用した抽出濃縮法によるバイオガソリン E3 の  $^{14}\text{C}$  簡易測定」, RADIOISOTOPES, Vol.56, No.7, pp.383-385(2007)
- (5) 斎藤正明, 他: 「ラドンの 1,2-ジメチルベンゼン, 1,3-ジメチルベンゼン, 1,4-ジメチルベンゼン, 1,3,5-トリメチルベンゼン, 1,2,4-トリメチルベンゼンおよび 1-イソプロピル-4-メチルベンゼン に対する溶解度測定」, 日本化学会誌, Vol.1999, No.6, pp.363-368(1999)
- (6) 斎藤正明, 他: 「2 段階水抽出濃縮法によるバイオガソリン E3 の  $^{14}\text{C}$  簡易測定」, RADIOISOTOPES, Vol.56, No.9, pp.529-531(2007)
- (7) 斎藤正明: 「自動車燃料中の植物由来エタノール含有量の測定法」, 特願 2007-146932, 特開 2008-297489
- (8) YUNOKI, S. et al.: "A facile method to determine bioethanol contents in gasoline using two-step extraction and liquid scintillation counting", Biores. Tech., Vol.100,(2009),印刷中
- (9) 柚木俊二, 他: RADIOISOTOPES, 投稿中

## 論文

## 照射食品検知用 PSL 装置の性能評価に使用する標準物質に関する研究

関口 正之<sup>\*1)</sup> 中川 清子<sup>\*1)</sup> 後藤 典子<sup>\*2)</sup> 山崎 正夫<sup>\*3)</sup>

## Investigation of the effectiveness of standard materials used to the performance evaluation of the PSL detectors for irradiated foods

Masayuki Sekiguchi<sup>\*1)</sup>, Seiko Nakagawa<sup>\*1)</sup>, Michiko Goto<sup>\*2)</sup>, Masao Yamazaki<sup>\*3)</sup>

Six different minerals (dolomite, bentonite, montmorillonite, kaolin, talc, activated clay), gloss sheets for laser(LP) and ink-Jet printer(IP), and four types of glass fiber filters (GA-100, GB-100R, GD-120, GF/C) have been investigated for availability as the standard material for maintenance and calibration of photostimulated luminescence (PSL) detectors for irradiated foods. Montmorillonite applied to a paper disc had an adequate PSL intensity caused by natural radiation in comparison with other minerals, but the stability of the PSL was affected by light exposure in the manufacturing process. The PSL intensity of IP was drastically decreased one day after irradiation but LP had an adequate PSL intensity with the exception of high level background counts just after irradiation. The glass fiber filters, except for GF/C, differed little in PSL intensities between the upper and under side, but compression in the filter caused fluctuation in the PSL intensity. Changes in PSL intensities of LP and GA-100 with time differences after irradiation were further studied. The cumulative photon counts were markedly decreased in the first two months for GA-100, and in the first month for LP after irradiation. GA-100 showed relatively less variation in cumulative photon counts compared with LP and the paprika standard in a series of studies.

キーワード：光刺激ルミネッセンス, 照射食品, 検知法, 標準物質, ガラス繊維ろ紙, 天然鉱物

Keywords: Photostimulated luminescence, Irradiated food, Detection method, Standard materials, Glass fiber paper, Natural minerals

## 1. まえがき

照射食品検知のための光刺激ルミネッセンス(PSL)法は、英国スコットランド大学環境科学研究所(SUERC)のSandersonらのグループにより開発された。欧州諸国を中心にパルスPSL(PPSL)照射食品スクリーニングシステムとして普及し国際試験所間試験に使用され<sup>(1)</sup>, EN13751<sup>(2)</sup>の標準機ともなっている。しかし、わが国では価格と保守の問題で普及しなかった。著者らは新たにPSL装置を開発し、3つの判定方式(積算発光量, 発光の増加及び減少)を備えた廉価な市販機を2006年より提供を開始した<sup>(3)</sup>。PSL法は、迅速、簡便、低コストであるため食品事業者及び検査機関に普及が進んでいる。SUERCのPSL装置では、感度管理や装置間の校正を目的に発光量を安定化させたパブリカなどを標準試料として使用している。しかし、食品を標準にした場合は試料の量や偏りが測定値に大きな変動を与える可能性がある。著者らはトリチウムと蛍光物質からなる自発光素子(Glowell<sup>TM</sup>スタンダードグリーン:LUX biotechnology Inc.)及び赤外光照射により可視光を発光する赤外レーザ検出ターゲット(Edmund Optics Inc.)を用いた校正方法について、高

発光量域で精度よく測定する条件を明らかにした。<sup>(4)</sup>

本研究では、低発光量域でパブリカに代わる安定した標準物質の探索と評価を目的として、積算発光量による判定閾値(5000カウント)付近で安定した発光を示す物質の検討を行った。

## 2. 方法

## 2.1 実験試料

(1) 鉱物試料 カオリン, モンモリロナイト, 活性白土, ベントナイト, タルク(和光試薬)及びドロマイト(JDo-1:産総研)を3%ポリビニルアルコール溶液に均一に懸濁させたものをろ紙(ADVANTEC M-85:直径47mm)に添加, 乾燥したものを使用した。鉱物試料については熱ルミネッセンス(TL)測定により未照射のものを選んだ。

(2) プリント用紙 粘土鉱物をコーティングした光沢紙:インクジェットプリンタ用紙(ナカバヤシ製, IP)及びレーザプリンタ用紙(コクヨ製, LP)を直径47mmの円形にカットし, 遮光包装して使用した。

(3) ガラス繊維ろ紙 PSL装置の測定に使用されるシャーレのサイズに対応した直径47mmの円形のものを使用した。アドバンテック製GA-100(110 g/m<sup>2</sup>), GB-100R(95 g/m<sup>2</sup>), GD-120(123 g/m<sup>2</sup>)及びワットマン製GF/C(53 g/m<sup>2</sup>)の4種類を遮光包装して用いた。なお, 包装箱に入っている紙

\*1) ライフサイエンスグループ

\*2) 東京都福祉保健局(元駒沢支所)

\*3) 東京都環境科学研究所(前ライフサイエンスグループ)

の上方を表, 下側を裏とした。ろ紙の加圧処理は約 20 g/cm<sup>2</sup> の条件で1昼夜行った。

(4) パブリカ標準物質 SUERC の標準パブリカ (reference: sp 9932, 照射日 2006/6/27, 8.7 kGy) を使用した。

2.2 実験装置

(1) γ線照射 産技研の <sup>60</sup>Co-γ線照射装置 (185TBq) を用い, 常温で照射した。

(2) 照度測定 測定環境の照度測定は, 照度計 (デジタルライトメーターLX-105 ((株) カスタム製)) を使用した。

(3) PSL 測定 PSL 測定装置は, 日本放射線エンジニアリング (株) (JREC) 製の市販機 (ES-7340A 型) を用い, 比較のため実験では SUERC 製 PPSL 装置を使用した。

JREC の PSL 装置では, 10 秒間のバックグラウンド測定後, 90 秒間の光照射で生じる PSL 発光量を測定した。判定には「積算発光量」及び光照射直後から測定終了時での「発光量の減衰」, ダークカウントから光照射直後の「発光量の増加」を使用した。SUERC の PPSL 装置では, 60 秒間の積算発光量を使用した。

(4) 熱ルミネッセンス (TL) 測定 Harshaw 3500 型装置で 70~400 の測定温度範囲, 6 /min の昇温速度で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 標準試料に適した鉱物の選択と標準発光試料の試作

標準試料に用いる鉱物は, 強い PSL 発光を持たないこと, 経時的な減衰のない自然放射線に起因する PSL 発光を示すことが必要である。一方, 未照射で発光の観察されない鉱物の場合でも, 照射により適度の発光を持ち, 保存後に発光量が安定することが必要である。検討した鉱物の PSL と TL の発光特性を表 1 に示す。ドロマイトは PSL 発光量が大きく濃度調整が難しく不適であるが, モンモロロナイト及びベントナイトは適正な発光を示した (図 1)。しかも TL 測定で Glow1 の発光ピークが 250 以上で観察され (図 2), TL 比が 0.1 以下であること (表 1) から人為的照射を受けていないことを確認した。

モンモロロナイト, ベントナイト, 活性白土について 3% PVA に一定量の鉱物を懸濁した試料を作り, 未照射でろ紙に添加したもの, またそれを遮光包装して照射したものについて PSL 発光量の変動を調べた (表 2)。

照射なしでは, 発光量の小さい活性白土の変動が大きかった。照射した 3 つの鉱物では変動が大きくなり, ろ紙に付着した鉱物質が照射により発光し, そのばらつきが影響を与えている可能性がある。一方照射なしの場合は, この影響を受けないため変動が小さい。しかし, ろ紙への添加乾燥段階で外光が入ると急速に発光量が減少するという欠点があり (図 3), 変動は比較的少ないが, 全くの暗所で素子の作製をするのは難しいことがわかった。

3.2 光沢紙及びガラス繊維ろ紙の選択 自作の難しい素子に代わり, 光沢紙及びガラス繊維ろ紙といった規格化された市販品を対象に特性を調べた。LP と IP の光沢紙

の照射前後の発光曲線の変化を図 4 に示す。LP は, 照射直後は励起光照射なしの場合でも発光が継続して観察されたが, 翌日にはその発光は消失し励起光照射による発光だけが残った。一方 IP の場合は, LP に比べ照射直後の発光量も

表 1. 鉱物の TL 比, Glow1 発光ピーク, PSL 積算発光量

| 鉱物名      | TL 比* (G1/G2) | 150-250 の発光ピーク | 積算発光量 (counts)** |
|----------|---------------|----------------|------------------|
| ドロマイト    | 0.09          | なし             | 490000           |
| ベントナイト   | 0.03          | なし             | 72000            |
| モンモロロナイト | 0.03          | なし             | 7000             |
| カオリン     | 0.12          | なし             | <300             |
| タルク      | 0.10          | あり             | <300             |
| 活性白土     | 0.02          | なし             | <300             |

\* 積算温度範囲 (TLD-100 で設定した 167-232 ) で評価した。  
\* TL 試料皿に満たした条件で PSL を測定した。

表 2. 鉱物の PSL 積算発光量

| n=10      | ベントナイト          | モンモロロナイト       | 活性白土           |
|-----------|-----------------|----------------|----------------|
|           | 0.4mg/disc      | 0.4mg/disc     | 0.2mg/disc     |
| 照射なし      | 30625.4 (15.9%) | 1719.6 (16.8%) | 62.7 (509%)    |
| 100Gy 線照射 | 56687.4 (21.8%) | 2552.4 (47.1%) | 2079.4 (36.0%) |

\* 表中の数値は積算発光量 (counts), 括弧内の数字は変動係数

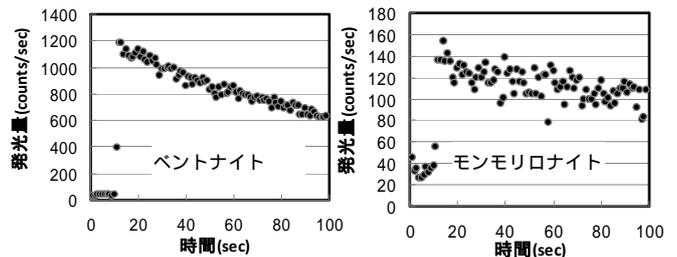


図 1. ベントナイト, モンモロロナイトの PSL 発光曲線

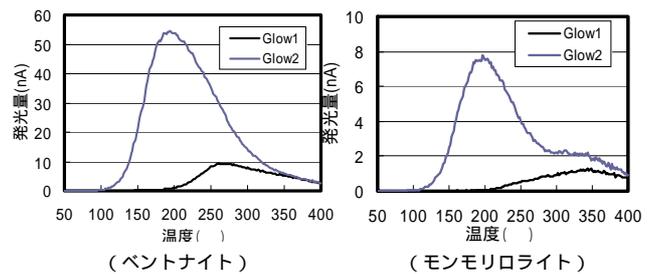


図 2. ベントナイト, モンモロロナイトの TL 発光曲線

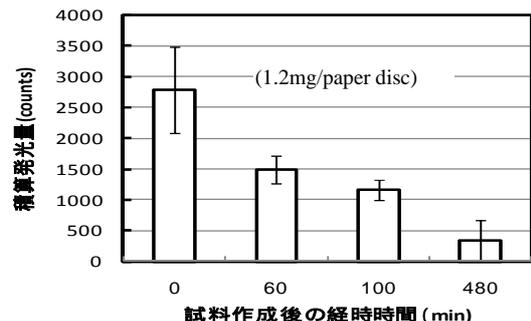


図 3. モンモロロナイト添加後の積算発光量の減衰 (n=5)

小さく，励起光照射による発光が1日後には減衰して観察されなくなった。そのためその後の検討にはLPを用いた。

次に，ガラス繊維ろ紙では裏と表で発光量に違いのないことが望ましい。4種類のガラス繊維ろ紙について表及び裏側のPSL発光量の違いを調べた結果を図5に示す。GF/Cは，裏側が表側より発光量が約2倍大きくなった。他の試料では最大で10%台の差に収まっていた。

また，ガラス繊維ろ紙は柔らかく包装する際に変形が起りやすい。そのため，加圧処理した場合の発光量への影響を調べた。加圧処理したガラス繊維ろ紙の場合，GA-100及びGB-100Rでは発光量が未加圧のものより18~30%大きくなった。最も厚さのあるGD-120では未加圧のものより発光量が13%小さくなる傾向を示した。以上の結果から廉価で取扱の容易なGA-100を候補としてPSLの特性を調べた。

3.3 GA-100及びLPの発光量の経時変化 GA-100は260Gy照射したもの，LPについて158Gy照射したものについて，積算発光量及び発光の増加と発光量の減少の3つの判定基準について経時変化を調べた(図6)。

GA-100は4ヶ月後に「積算発光量」は5000カウント程度となり，減衰も次第に緩やかになった(図6左上)。「発光量の増加(図6左中)」及び「発光量の減少(図6左下)」についても積算発光量と同様な減衰傾向を示した。各測定時におけるPSL発光量の3つの測定値の変動係数は，積算発光量は7.4~19.2%，発光量の増加は8.9~23.6%，発光量の減少は16.5~58.2%と変化した。発光量の減少は，他に比べてばらつきが大きく指標には適していなかった。LPは，照射1ヶ月以後は減衰が小さくなった。変動係数は「積算発光量」で7.7~29.6%，「発光量の減少」で8~17.4%，「発光量の増加」で6.2~14.2%と変化した。

次に，GA-100の積算発光量の線量応答曲線(照射13日後測定)は直線的関係を示すが，高線量域で変動が大きくなった(図7左)。各線量値における測定値の変動係数は14.7~20.9%であった。LPの場合(7日後測定)は，800Gy以上では飽和する傾向を示した(図7右)。変動係数は7.7~15.6%と変化した。以上より，GA-100及びLP共に低線量域では照射に対して積算発光量は，ほぼ直線的に増加した。

3.4 GA-100及びLPに与える室内照明の影響 150Gyを照射6日後のGA-100及びLPを用いて，PSL測定時に室内照明が積算発光量に与える影響を調べた(図8)。

暗所及び蛍光灯が点灯している条件(630Lux)ですぐにシャーレに移し，測定0秒及び20~180秒間照明に曝露する条件で行った。GA-100の場合，暗所に比べ明所での試料の測定容器への移動により約10%発光量が増加した。0秒に比べ照明曝露20~60秒は約2%，180秒では発光量は12~15%減少した。また，この間の変動係数は，8.5~16.2%であった。LPの場合，照明曝露時間の増加により連続して積算発光量は減少し180秒後には27.5%まで減少した。この間の変動係数は14~18.5%であった。

ダークカウント(counts/sec)は，曝露時間の増加に伴い

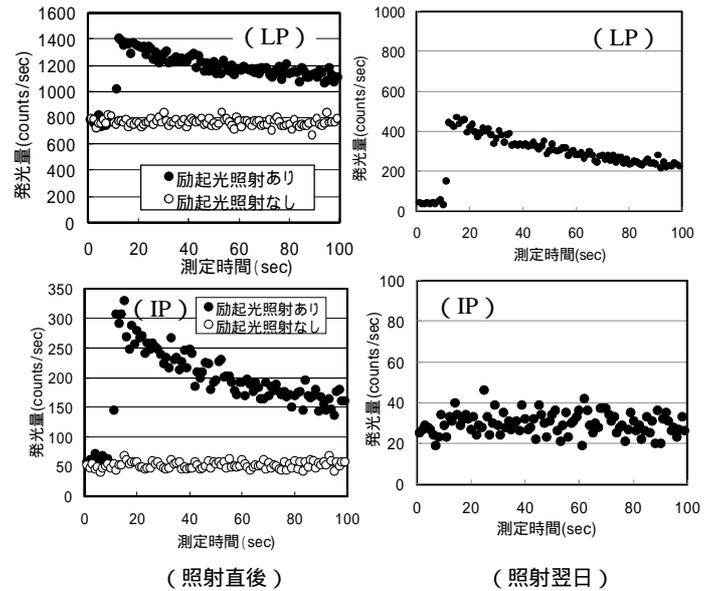


図4. 照射直後及び翌日の各光沢紙のPSL発光曲線の変化 (上図：レーザー用光沢紙，下図：インクジェット用光沢紙)

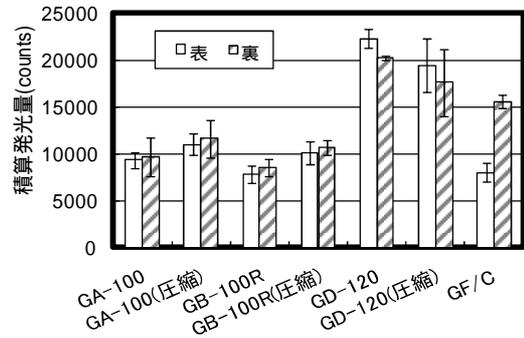


図5. ガラス繊維ろ紙の裏・表及び圧縮による積算発光量への影響 (n=5)

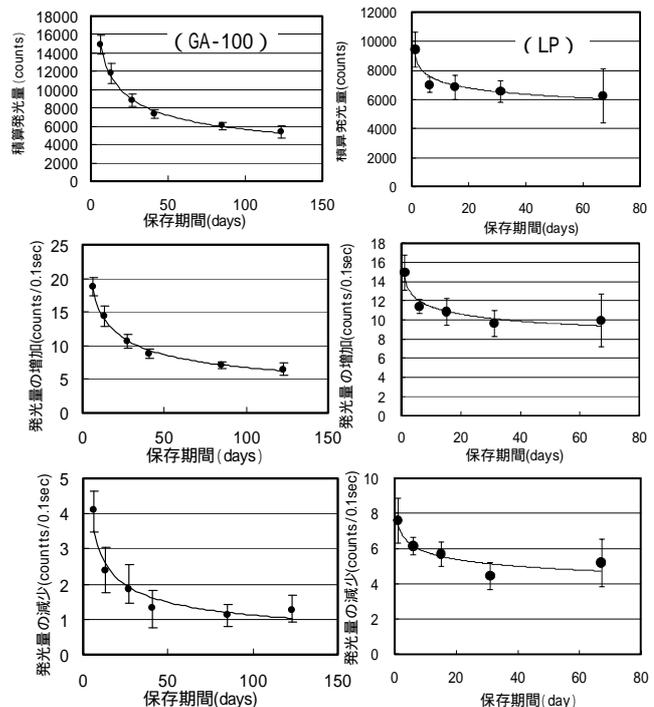


図6. GA-100及び光沢紙(LP)の積算発光量(上)及び発光量の増加(中)，減衰(下)の経時変化 (n=10~12)

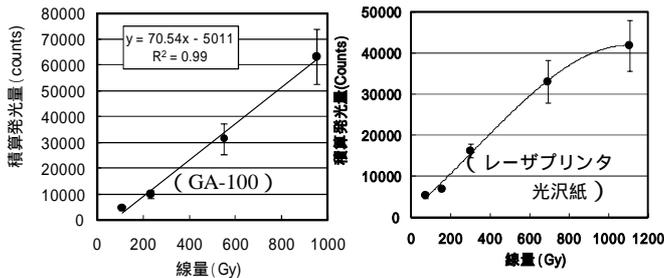


図7. ガラス繊維ろ紙(GA-100)及び光沢紙(LP)の積算発光量の線量応答曲線(n=10)

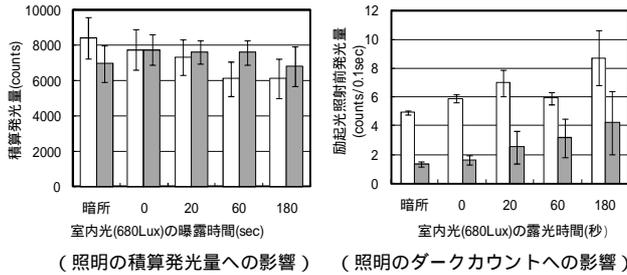


図8. GA-100(n=5)及び光沢紙(LP: n=10)の積算発光量の測定時の照明の影響  
\* 白棒:LP, 黒棒: GA-100

表3. GA-100及びLP, パブリカ標準による装置感度の比較

| 測定装置   | JREC_ES7340A   | SUERC_PPSL     |
|--------|----------------|----------------|
| GA-100 | 8383 (7.8%)    | 10338 (15.7%)  |
| LP     | 8113 (20.4%)   | 7102 (15.6%)   |
| パブリカ標準 | 452385 (18.6%) | 168546 (17.9%) |

\* n=10-12, 数値は積算発光量(counts), 括弧内は変動係数

GA-100では暗所1.3から180秒後には4.2に増加し, LPの場合は, 暗所4.9から180秒後には8.7に増加した。暗所に比べ外光による遅延発光又は蛍光物質による発光の影響が考えられた。以上から0~60秒以内で測定することで一定の結果が得られることが分かった。

3.5 GA-100, LP及びパブリカ標準を用いたPSL装置感度の比較 装置間の感度比較及び発光量のばらつきを調べた結果を表3に示す。JRECのPSL装置では, GA-100で測定した場合に変動係数は7.8%とLP及びパブリカ標準より測定値の変動は小さくなった。SUERCのPPSL装置でGA-100を測定した場合, 変動係数は15.7%と大きくなった。LP及びパブリカ標準の場合は, GA-100よりも変動係数が高くなり, 試料の均質性と測定条件が影響を与えらる。SUERCのプロジェクト研究の報告書<sup>(5)</sup>によるパブリカ標準の複数機関での測定値は, 10回測定で変動係数は, SUERCで34.2%, 26カ国の平均は36.4%であり, SUERCの測定値を1としたときの相対感度は0.53から1.98まで変動した。以上からGA-100はPSL法の標準物質として使用できるものと考えられる。一方, パブリカ標準のPSLは装置により感度が大きく異なっており, 励起光及びPSLの発光スペクトル, 装置のフィルターセットの波長範囲の異なる

ことが影響を与えたと推定される。

#### 4. まとめ

鉱物(6種)及び光沢紙(2種), ガラス繊維ろ紙(4種)のPSL発光特性を調べた結果, 以下のことが分かった。

- (1) モンモリロナイトは, 自然放射線を受けPSL発光を示す鉱物として標準素子作製に適した発光強度を持っていた。しかし, 暗所で安定した素子の作製は困難であった。
- (2) 光沢紙の場合, IPは照射後急速に発光が消失し使用できないが, LPは照射後も比較的安定した発光を示した。
- (3) ガラス繊維ろ紙の中ではGA-100が裏表の差が少なく圧縮に配慮すれば廉価なので有用と考えられた。
- (4) 照射したLP及びGA-100のPSLの経時変化は, GA-100の場合, 照射後4ヶ月で積算発光量がPSL法の上限閾値の5000カウント程度まで減衰し, LPでは照射後1ヶ月以降で緩やかに減衰する傾向を示した。
- (5) 発光量の経時変化を3つ判定方式で調べた結果, GA-100では, 「発光量の減少」で測定値のばらつきが大きくなり, LPの場合はいずれの判定方式でも変動は比較的大きくなった。
- (6) 測定時における短時間の光曝露(630Lux)は, GA-100及びLP共に測定値を減少させた。
- (7) GA-100及びLP, パブリカ標準をJRECのPSL装置とSUERCのPPSL装置で測定した結果, GA-100とLPはほぼ同じ値を示したが, パブリカ標準ではJRECの方がSUERCの装置より大きな値を示した。

(平成21年7月6日受付, 平成21年9月18日再受付)

#### 文 献

- (1) Sanderson, D. C. W. et al.: "Photostimulated luminescence detection of irradiated herbs, spices and seasonings. International interlaboratory trial", Journal of AOAC International., 86, 5, pp.990-997(2003)
- (2) EN13751:Foodstuffs - Detection of irradiated food using photostimulated luminescence (2002)
- (3) 関口正之: 「展望 光ルミネッセンス法を利用した照射食品検知装置の開発と実用化」, Isotope News, No.637, pp.2-6, May (2007)
- (4) 籾原昌司, 等々力節子, 鍋谷浩志, 関口正之, 山崎正夫, 後藤典子, 本田克徳, 多田幹郎: [PSL計測装置の校正方法の検討 - 発光素子による装置間差の校正について], 第45回アイソトープ・放射線研究発表会要旨集, p.45(2008)
- (5) Sanderson D. C. W. et al.: "Development of Proficiency Testing For Detection of Irradiated Food", Project E01068, Result of second round PSL Trial, SUERC September (2006)

## 論文

# 魚及び魚エキスをを用いた調味料の放射線照射履歴の検知 - 食品より分離した鉱物質の TL 分析と適用上の配慮事項 -

関口 正之<sup>\*1)</sup> 中川 清子<sup>\*1)</sup> 柚木 俊二<sup>\*1)</sup>

Detection of irradiation history of seasoning mixes composed of dried fish and its extract  
- TL analysis and application considerations for mineral separation from foods -

Masayuki Sekiguchi<sup>\*1)</sup>, Seiko Nakagawa<sup>\*1)</sup>, Syunji Yunoki<sup>\*1)</sup>

In the present study, the thermoluminescence (TL) method (EN1788) was used to detect the irradiation treatment of Japanese traditional seasoning mixes mainly composed of dried fish (bonito etc.) and its extract. The Glow 1 curves of minerals separated from the seasoning mixes using a heavy liquid showed significant single peaks at temperatures between 146.5°C and 175.4°C. The peaks are typical for irradiated food, despite the samples being not irradiated. The Glow 2 curves showed single peaks at temperatures higher than that of the Glow 1 curves (175.4°C to 217.9°C). The peak temperature of Glow 2 is usually lower than that of Glow 1 because the peaks from irradiated silicate minerals shift to higher temperatures with time. The TL glow ratios (Glow1/Glow2) calculated in the temperature ranges (167-232°C) defined by means of irradiated TLD-100 were above 0.1, suggesting that the mineral samples were contaminated with organic materials such as protein or bio-inorganic materials such as bone. In order to remove the possible contaminants, acid hydrolysis and subsequent heavy liquid separation were employed. The minerals thus obtained showed no Glow 1 peaks. A significant peak was observed at 213°C instead of peaks at lower temperature for the case of irradiated seasoning mixes (2.45 kGy). These results suggest that the TL method may provide false positives for the Japanese traditional seasoning mixes because of luminescence from some components other than silicate minerals. It appears that EN1788 needs some modification to precisely detect food irradiation for the seasoning mixes.

キーワード：熱ルミネッセンス法，照射食品検知，鉱物分離，EN1788，魚及び魚エキス調味料

**Keywords** : Thermoluminescence analysis, Irradiated food detection, Mineral separation, EN1788, Fish and its extracts

## 1. まえがき

食品照射は，食品の病原性微生物の汚染による健康被害や保存期間の延長を目的とする保存手段の一つである。現在では 50 ヶ国を超える国々で色々な食品を対象に実施されているが，国によりその許可品目及び検査の対応は異なっており，このことが，国際的な流通において課題となっている。

そのため，照射食品の検知技術の実用化は急務であり著者らは熱ルミネッセンス (TL) 法について食品から回収した鉱物質の発光特性や判定方法の信頼性評価等の研究を行ってきた<sup>(1) - (4)</sup>。TL 法は欧州では EN1788(2001)<sup>(3)</sup>，国内では厚生労働省通知<sup>(4)</sup>で公定法となっているが，香辛料やハーブ，乾燥及び生鮮野菜などが対象でありそれ以外の食品については照射の有無を適正に判定できるかどうかは明らかでない。日本の伝統的調味料である魚及び魚エキスをを用いた調味料もこのようなケースに該当し，輸出時には照射していないことの証明を要求される場合がある。本研究では，鰹節等を主な原料とする調味料について，EN1788 の食品からの鉱物質の

分離方法を適用し TL 発光曲線及び TL 比，照射の有無の判定に与える影響を調べ，適正な試験方法の確立を目的とした。

## 2. 実験方法

2.1 試料の調整 (食品からの鉱物質の分離) 日本の伝統的調味料に用いられる鰹節及びその中間原料等を製造元より入手し試験試料とした。試料の測定は，EN1788(2001)に準じて実施した。試料からの鉱物質の分離については，試料が魚由来でありタンパク質や骨成分が多く含まれていることから，比重差を利用した密度分離法 (図 1-I) 及び甲殻類に適用される酸加水分解法<sup>(5) - (7)</sup>に一部密度分離を組合せた方法 (図 1-III) を適用した。図 1-I では，30 g の試料を 300 ml の純水 (イオン交換/透析水) に懸濁後，超音波処理 (5 min) を行い付着している鉱物質を離脱させた。全体を 125 µm ナイロンメッシュでろ過し，ろ液を 500 ml のピーカーに集めた。純水を加え攪拌，静置後数回のデカンテーションにより有機物を含む上澄みを除き，沈殿部分を遠心管に入れ濃縮した (1000 g × 1 min)。沈殿にポリタングステン酸ナトリウム (比重: 2.0 : 以下 SPT と略す) を 5 ml 加え攪拌，超音波処理

\*1) ライフサイエンスグループ

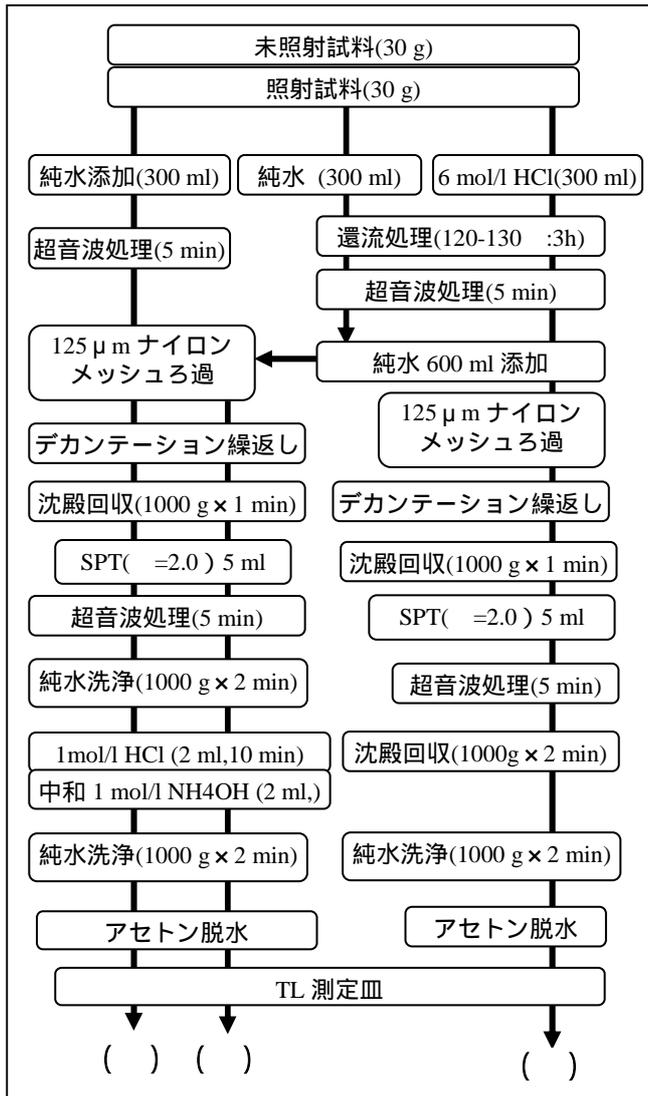


図 1. 鰹節及びその中間原料の鉱物質分離手順

(5 min)を行った後に遠心処理(1000 g × 2 min)を行い、沈殿を純水で洗浄した。次に沈殿に 1 mol/L 塩酸 2 ml を加え攪拌後 10 分間放置し 1 mol/L アンモニア水 2 ml で中和した。沈殿は純水洗浄後、3 ml アセトンを加え脱水し TL 測定皿に載せた。図 1-III では、1 l ナス型フラスコに試料 30 g と 6 mol/l 塩酸 300 ml を加え、120 ~ 130 °C で 3 時間還流処理を行った。

還流後溶液を 1 l ビーカーに移し超音波処理(5 min)を行い、純水を 600 ml 加え攪拌後 125 μm ナイロンメッシュでろ過した。ろ液を静置後、デカンテーションし沈殿部分を集める操作を上澄みが透明になるまで数回繰り返した。沈殿部分を 50 ml 遠沈管に入れ濃縮し、15 ml 遠心管に移し遠心分離して得た沈殿に SPT 溶液(ρ=2.0)を 5 ml 入れ超音波処理後、再度遠心分離(1000 g × 2 min)を行った。本試料については 1 mol/l による酸処理を省略し、以下は図 1-I と同様の方法をとった。また、図 1-III の酸処理に伴う高温での還流が TL 発光曲線に与える影響を評価するため 6 mol/l 塩酸の代わりに純水を添加した系での比較測定を行った(図 1-II)。

2.2 放射線照射 産技研の  $^{60}\text{Co}$  線照射装置(185 TBq)で TL 比算出のため 1 kGy の基準照射を行った。また、照射

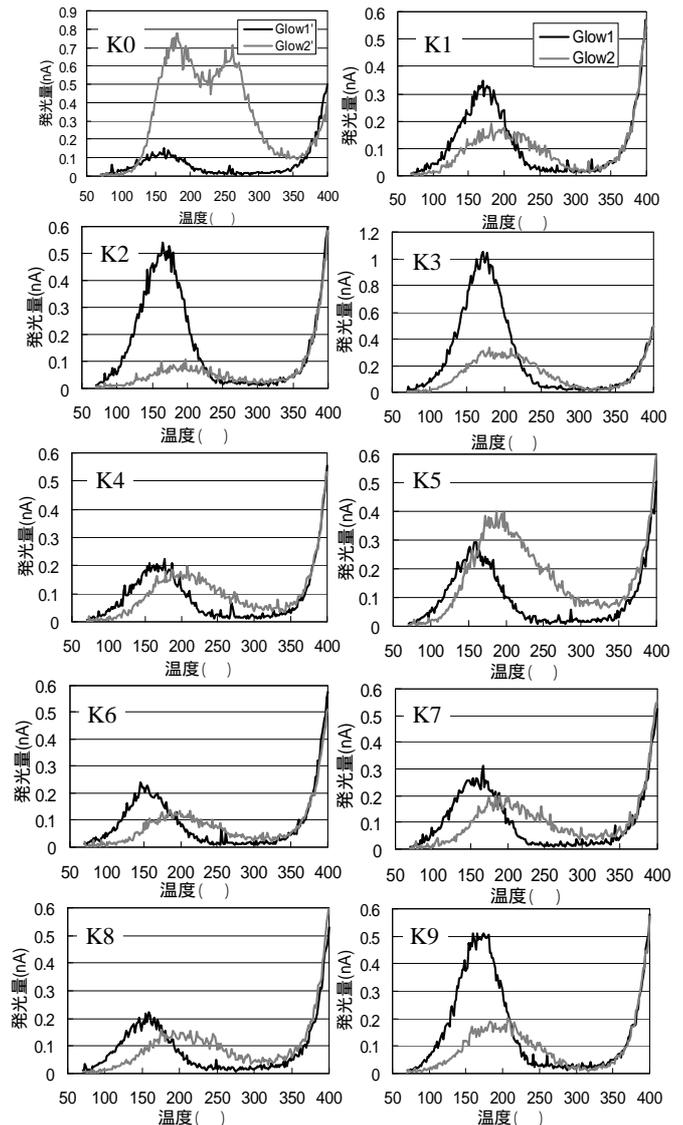


図 2. 鰹節及びその中間原料の TL 発光曲線

試料の作成のため試料により 2.45 ~ 3 kGy を照射した。

2.3 TL 測定 TL 測定用試料皿に入れた鉱物質は、アニール(50 °C : 16 時間)処理後に第一発光(Glow1)の測定を行った。次に  $^{60}\text{Co}$  線で基準照射(1 kGy)とアニール処理後に第二発光(Glow2)を測定した。TL 測定は、Harshaw 3500 型装置で窒素気流中(2 l/min)、測定温度範囲 70 ~ 400 °C、昇温速度 6 °C/sec の条件で行った。TL 比算出のための積算温度範囲については、0.5 Gy を照射した LiF 素子(TLD-100)の発光曲線のピークから算出した温度範囲(167-232 °C)を用いた。なお、Glow2 の発光量が最小検出発光レベル(MDL)の 10 倍以下の試料については TL 比の計算から除外した。

### 3. 結果及び考察

3.1 鰹節及びその中間原料等 9 種類及び鯖節、秋刀魚節の中間原料の TL 発光特性 未照射の鰹節及びその中間原料(K0~K9)及び鯖節の中間原料(Sb)、秋刀魚節の中間原料(Sn)の TL 発光曲線を図 2 及び図 3 に示す。K0~K9 の組成はそれぞれ異なるが Glow1 及び Glow2 の発光曲線は一つのピ

表1. 鯉節及びその中間原料の TL 発光ピークと TL 比

| 試料     | ピーク温度(°C) |       | TL比(積分温度範囲) |
|--------|-----------|-------|-------------|
|        | Glow1     | Glow2 |             |
|        |           |       | 167-232     |
| K0No.1 | 160.1     | 180.5 | 0.099       |
| K0No.2 | 156.7     | 195.8 | 0.06        |
| K1No.1 | 170.3     | 182.2 | 1.33        |
| K1No.2 | 161.8     | 192.4 | 0.66        |
| K2No.1 | 165.2     | 180.5 | -           |
| K2No.2 | 163.5     | 183.9 | 2.44        |
| K3No.1 | 172       | 180.5 | 2.19        |
| K3No.2 | 163.5     | 175.4 | 4.23        |
| K3No.3 | 166.9     | 190.7 | 4.56        |
| K4No.1 | 156.7     | 207.7 | 0.78        |
| K4No.2 | 163.5     | 182.2 | 0.96        |
| K4No.3 | 156.7     | 183.9 | 0.67        |
| K5No.1 | 160.1     | 187.3 | 0.37        |
| K5No.2 | 168.6     | 175.4 | 0.51        |
| K6No.1 | 146.5     | 185.6 | 0.86        |
| K6No.2 | 153.3     | 192.4 | -           |
| K7No.1 | 166.9     | 192.4 | 0.79        |
| K7No.2 | 156.7     | 206   | -           |
| K7No.3 | 160.1     | 206   | 0.94        |
| K8No.1 | 165.2     | 200.9 | -           |
| K8No.2 | 155       | 214.5 | 0.67        |
| K9No.1 | 175.4     | 217.9 | -           |
| K9No.2 | 165.2     | 207.7 | 1.81        |
| K9No.3 | 166.9     | 200.9 | -           |
| 平均     | 162.4     | 193.1 | *K: 鯉節中間原料  |
| SDV    | 6.5       | 12.4  | * : 判定感度以下  |

表2. 鯖節及び秋刀魚節の中間原料の発光ピークと TL 比

| 試料    | ピーク温度(°C) |       | TL比(積分温度範囲)  |
|-------|-----------|-------|--------------|
|       | Glow1     | Glow2 |              |
|       |           |       | 167-232      |
| SmNo1 | 161.8     | 173.7 | 1.09         |
| SmNo2 | 166.9     | 192.4 | -            |
| SbNo1 | 168.6     | 199.2 | -            |
| SbNo2 | 161.8     | 194.1 | -            |
| 平均    | 164.8     | 189.9 | *Sb:秋刀魚節中間原料 |
| SDV   | 3.0       | 9.7   | *Sm: 鯖節中間原料  |

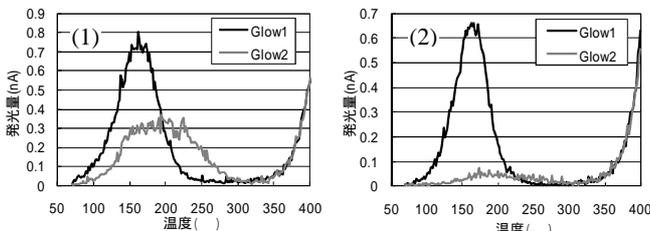


図3. 鯖節(1)及び秋刀魚節(2)の中間材料の TL 発光曲線

ークからなる類似した形状を示した(図2)。鯖節(図3(1))及び秋刀魚節(図3(2))の中間原料も同様の傾向を示した。Glow1 ではいずれの試料も 150~250 の範囲に発光ピークが認められた。表1及び表2に試料の TL 発光ピークの温度

と TL 比を示す。Glow1 のピーク温度は平均で 162.7 を示し、Glow2 のピーク温度の 193.0 に比べて約 30 低温側に現れた。Sb 及び Sn の場合も、Glow1 のピーク温度は平均で約 25 も Glow2 より低くなった。TL 比を調べた結果、Glow1 に比べ Glow2 の発光量が小さいため TL 比はほとんどの場合で照射判定基準の 0.1 を大きく超えており、照射品と判定されることが分かった。

これらの試料では、付着している鉱物質の量が少なく、食品へ強く吸着しているため、比重  $\rho=2.0$  の SPT による密度分離では、鉱物質とともに多量の有機物(タンパク質及び骨等)と一緒に沈殿物に混入する。そのため、TL 測定後の炭化物量は明らかに多く、さらに有機物に不規則に分散した鉱物質の存在は測定毎の TL 比のばらつきに大きく影響を与える可能性がある。EN1788 でも、有機物の混入が多いと偽発光を生じ、TL 比の判定を不確かなものにする指摘している。

また、通常は Glow1 の発光ピーク温度が Glow2 のものよりも同等以上の高い温度を示すにもかかわらず、数十 も低いピーク温度を示した。この結果は、Glow1 と Glow2 の発光ピークが異なる鉱物質に由来する、又は Glow1 の発光が有機物など鉱物質以外のものによる偽発光であるという可能性を示唆する。

3.2 鯉節及びその中間原料の鉱物質分離条件の TL 発光曲線への影響 図1の鯉節及びその中間原料の中で Glow1 の発光ピークの一番大きい K3 を対象として、未照射及び 2.45~3 kGy を照射した試料を作成し、照射及び加熱還流処理による発光曲線及び TL 比への影響を調べた(表3)。

未照射の K3 について EN1788 8.2.3 項の甲殻類からの酸加水分解による鉱物の回収方法の改良法(図1の III)を適用し、鉱物質を分離した。6 mol/l 塩酸を用いた加熱還流処理により有機物の多くは分解されたが黒色化した沈殿物が処理後に残った。EN 規格では生鮮又は冷凍の甲殻類を対象として酸加水分解処理を行い、洗浄/脱水後に沈殿物を直接 TL 試料皿に載せて測定を行っている。それらに比べ鯉節は乾物であり重量当たりの有機物の含有量が大きいので分解が不十分な可能性がある。そのため、黒色化した沈殿物を再度 SPT で密度分離を行い得られた鉱物質について TL 測定を行った。

但し、塩酸還流処理で得た沈殿は  $\rho=2.0$  の SPT で分離した場合、黒色の有機物残渣と共に大部分が浮上した。そのため SPT の実質的な密度を  $\rho=1.7$  程度に落として分離することにより、適切な鉱物質の回収ができた。

図4(1)に塩酸で還流した未照射の K3 の発光曲線を示す。塩酸還流処理により Glow1 の低温側の大きなピークは減少し、基準照射(1 kGy)による Glow2 の高温側発光ピークが 190 付近に観察された。167~232 の積分温度範囲で算出した TL 比も酸処理なしで 2.62~9.56 であったものが、0.03~0.07 と著しく減少した(表3)。高温での還流処理が Glow1 の低温側ピークの減少に寄与していることを検討するため、未照射 K3 を純水で還流して Glow1 の低温側発光ピークの変化を調べた(図4(2))。純水による還流では、Glow1 の低温側発光ピークは消失しないことから、酸加水分解により

表 3. K3 の発光ピークと TL 比

| 試料名: K3       | ピーク温度(°C)      |                 | TL 比(積分温度範囲) |
|---------------|----------------|-----------------|--------------|
| 処理条件          | Glow1          | Glow2           | 167-232      |
| 未照射HCl還流No.1  | 160.1          | 187.3           | 0.03         |
| 未照射HCl還流No.2  | 148            | 194             | 0.07         |
| 未照射純水還流No.1   | 170.3          | 209.4           | 4.35         |
| 未照射純水還流No.2   | 173.7          | 209.4           | 2.62         |
| 未照射純水還流No.3   | 173.7          | 214.5           | 9.56         |
| 照射純水還流No.1*   | 178.8          | 197.5           | 5.09         |
| 照射純水還流No.2*   | 209.4          | 178.8           | 1.55         |
| 照射HCl還流No.1*  | 212.8<br>301.2 | 199.2,<br>318.2 | 1.18         |
| 照射HCl還流No.2** | 217.9<br>260.4 | 158.4<br>258.7  | 0.93         |
| 照射HCl還流No.3** | 209.4<br>270.6 | 178.8<br>304.6  | 1.91         |

\*は 2.45 kGy, \*\*は 3 kGy 照射した K3. No. は測定回数を示す。

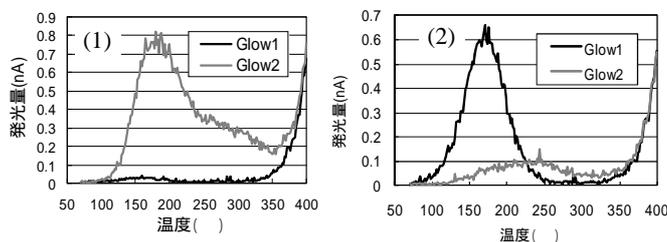


図 4. 塩酸還流 (1) 及び純水還流 (2) した K3 (未照射) の TL 発光曲線

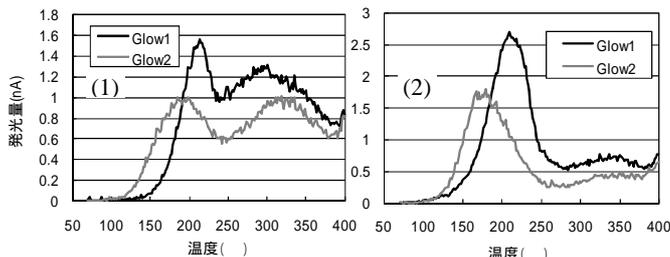


図 5. 塩酸還流 (1) 及び純水還流 (2) した K3 (2.45 kGy 照射) の TL 発光曲線

Glow1 の発光ピークが消失した可能性の高いことが分かった。

次に基準照射の約 2.5 倍の線量を照射した K3 について還流処理の影響を調べた。K3 について塩酸還流した場合の例を図 5(1) に示す。Glow1 の発光曲線は約 210 と 300 付近に 2 つの発光ピークを示した。照射に特異的なピークの温度は 212.8 であり、未照射純水還流した試料で確認される低温側のピークは認められなかった。Glow2 の発光量は Glow1 より小さいが類似の発光曲線を示した。Glow2 の発光ピーク温度は 199.2 と Glow1 より低くなり、TL 比は 1.0 をわずかに超える値を示した。また、3 kGy を照射した K3 を塩酸還流した場合もほぼ類似の結果を示した(表 3)。

同じ線量を照射した K3 を純水で還流した場合、Glow1 の発光ピークが未照射(163.5~172 : 表 1) に比べ高温側(178.8~209.4 : 表 3) にシフトした。図 5(2) に代表的な発光曲線を示す。この事例では Glow1 のピークが Glow2 のピークより高温側となり未照射純水還流した場合と異なる結果が認められた。照射線量の増加は Glow1 鉱物質由来の発光を

増加させ、低温側ピークを含める形で Glow1 のピーク温度を高温側にシフトさせたと考えられる。しかし、中の有機物量と鉱物質の相対的な関係によりこのような顕著な事例が認められない場合もあった。

以上の結果から、鰹節等からなる調味料の分析において鉱物質に混入する有機物(骨、たんぱく質等)が発光曲線や TL 比に与える影響の大きいことが分かった。

#### 4. まとめ

日本の伝統的調味に用いられる鰹節及びその中間原料等について TL 法による照射の有無の判定について、EN1788 の SPT を用いた密度分離による鉱物質の回収と測定結果について評価を行った。

未照射試料であるにもかかわらず、高い TL 比と照射に特異的な Glow1 発光ピークを示した。また、いずれの試料も Glow1 発光ピークが Glow2 発光ピークより 30 程度低くなるという一般的には考えられない測定結果を示した。

回収した鉱物質への有機物の混入や測定値のばらつきが大きいことから、照射及び未照射の試料について有機物の酸加水分解と SPT による密度分離を組み合わせた方法を用いて鉱物質を分離し、分析した。酸加水分解により Glow1 の 160~170 の低温側発光ピークは消失すること、照射した試料からは Glow1 に 200 を超える照射に特有な発光ピークが検出されたことから、特異的な Glow1 発光ピークは酸分解性有機物等による偽発光の可能性が高いことが分かった。

以上より、鰹節等を原料とする調味料に TL 法を適用する場合、密度分離法だけではなく酸加水分解を併用することが望ましい。しかし、今回の試験試料は魚由来の乾燥品であり、生鮮品を対象とした EN 規格の酸加水分解の条件とは適合しないため、今後より適切なものに見直す必要がある。

(平成 21 年 7 月 8 日受付, 平成 21 年 8 月 31 日再受付)

#### 文 献

- (1) 後藤典子, 山崎正夫, 関口正之, 等々力節子, 宮原誠: 「非照射香辛料に混合した照射香辛料の熱ルミネセンス法による検知, RADIOISOTOPES, 56, pp.103-113 (2007).
- (2) 関口正之, 山崎正夫, 等々力節子, 荻原昌司, 後藤典子: 「熱ルミネセンス法による照射食品の検知 - TL 発光曲線の積分温度範囲と TL 比の関係 - 」, 食品照射, 42, 14-23 (2007).
- (3) "Foodstuffs - Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated", EN 1788, European Committee for Standardization(2001)
- (4) 厚生労働省通知 食安発第 0706002 号 放射線照射された食品の検知法について, 平成 19 年 7 月 6 日
- (5) Carmichael L. A. and Sanderson D. C. W.: "The use of acid hydrolysis for extracting minerals from shellfish for thermoluminescence detection of irradiation.", Food Chemistry, Vol.68, pp. 233-238(2000)
- (6) Sanderson D. C. W., Carmichael L. A., Spencer J. Q. and Naylor J. D., "Luminescence Detection of Irradiated Shellfish", Current Status, ISBN 085 4047700, pp.139-148(1996)
- (7) Sanderson D. C. W., Carmichael L. Naylor J. D.A., and Fisk S., "An International collaborative blind trial of thermoluminescence detection of irradiated shellfish", SURRC report to MAFF(1997)

## 論文

## 電子部品からのイオン成分の溶出と定量

栗田 恵子<sup>\*1)</sup> 杉森 博和<sup>\*1)</sup> 田熊 保彦<sup>\*1)</sup>

## Measurement and extraction of ionic contaminants on electric parts

Keiko Kurita<sup>\*1)</sup>, Hirokazu Sugimori<sup>\*1)</sup>, Yasuhiko Takuma<sup>\*1)</sup>,

The method for evaluating ionic contamination on electric parts has been examined to better understand the causes of corrosion accidents. Firstly, a simple procedure to provide a clean area is proposed in the situation when clean room facilities are not available for pretreatment in the analysis of trace components; clean air blown into the area enclosed by sheets of polyvinyl chloride. In this area, environmental contaminants were analyzed and demonstrated to be 1/10 to 1/5 of the values in the laboratories at normal conditions. Secondly, the container and bag material for extraction was examined and polypropylene is most suitable, having least impurities and high transmission property of ultrasonic waves. To compare the method of extraction in pure water, plates of copper, stainless steel etc. with equal amount of ionic contaminants were prepared. Contamination was implemented by exposing the sample plates to acidic and alkali gases. The samples were immersed in high purity water in polypropylene containers and ionic contaminants were extracted. As a result, an extraction time exceeding 30 minutes is preferable. The extracted amounts at 60°C are stabilized rapidly rather than at room temperature. On the other hand, to obtain stable extraction from real samples, a longer extraction time is needed. This is probably due to the complexity of the components and the shape of the real samples.

キーワード：イオン成分，溶出，イオンクロマトグラフ，クリーンエリア

Keywords : ionic component, extraction, ion-chromatograph, clean area

## 1. はじめに

電子部品材料等の腐食事故の原因として，材料へのイオン成分の付着が挙げられる。付着したイオン成分を評価するために材料の溶出試験が行われるが，この溶出試験方法は，公定法が定められておらず，それぞれの機関が独自の方法で溶出及び定量を行っており<sup>(1,2,3)</sup>，多くの場合それらの方法は公開されていない。このため異なる機関で実施された結果を比較し，その数値を評価することはできない。このような状況を解決するためには，溶出方法を一般化する必要がある。今回，材料の溶出に関して基本的な検討を行ったので，報告する。

## 2. 実験

2.1 定量下限値 イオン成分の定量はイオンクロマトグラフ(IC)分析で行った。使用した装置と分析条件を表1に示す。

2.2 クリーンエリアの確保 室内空気を酸化触媒と活性炭，シリカゲル，フィルターに通して得られた清浄空気を 20 l/min で塩化ビニール(PVC)シートで覆われた領域(500×500×700 mm)に導入した。図1に清浄空気発生装置の流路図を示す。この領域と実験室内に純水 10 ml を入れた

直径 90 mm のシャーレを 24 時間放置し，その後この液を回収して IC 分析した。

2.3 容器材質の検討 ステンレス，ガラス，ポリプロピレン(PP)，ポリエチレン(PE)，テフロン<sup>®</sup>の各チューブ型容器と PE，PP，内面 PE コーティングアルミニウムの各袋に純水 10 ml を入れ，70 °C の温水中で 30 分間溶出させ，その液を IC 分析した。

表1. イオンクロマトグラフ分析条件

| 装置     | ダイオネクス イオンクロマトグラフ ICS-3000                                                                                                                                                                                         |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 分離カラム  | ダイオネクス IonPac AG17 + IonPac AS17                                                                                                                                                                                   |
| 溶離液    | 0.3 ~ 45 mM KOH<br>0 ~ 5 min : 0.3 mM KOH (保持)<br>5 ~ 8 min : 1 mM KOH (リニア)<br>8 ~ 10 min : 10 mM KOH (リニア)<br>10 ~ 12 min : 35 mM KOH (リニア)<br>12 ~ 12.1 min : 45 mM KOH (リニア)<br>12.1 ~ 15 min : 45 mM KOH (保持) |
| 送液     | 1.3 ml/min                                                                                                                                                                                                         |
| サンプル注入 | 25 µl                                                                                                                                                                                                              |
| 検出器    | 電気伝導度検出器                                                                                                                                                                                                           |

2.4 模擬汚染試料の作成 塩酸，酢酸，アンモニアの各水溶液を入れたシャーレを底に置いたデシケーターにステンレス(16×22×0.4 mm)，銅(16×22×0.5 mm)，ポリエチレン(16×22×0.5 mm)，ベークライト(16×22×1.0 mm)の試験片及びガラス(カバーガラス:16×22×0.5 mm)を入れ蓋をし，24 時間暴露した。暴露はそれぞれの水溶液毎に行った。そ

\*1) 資源環境グループ

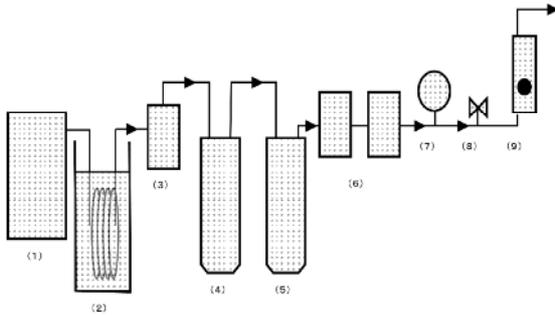


図1. 清浄空気発生装置流路図

(1): コンプレッサー, (2): 冷却管, (3): スナップドレイン, (4): 酸化触媒+活性炭, (5): シリカゲル, (6): フィルター, (7): レギュレーター付圧力計, (8): ニードルバルブ, (9): 流量計

の後, 各試験片を取り出し, PP の容器に入れて数日間放置後, 5 ml の純水を加え室温で 15 分間溶出し, この液を IC 分析した。

2.5 溶出方法の検討 暴露後の試験片について, 室温および 60 °C で純水 10 ml への浸漬溶出を行った。浸漬時間を変えて実験を行い, 溶出量の変化を IC 分析で調べた。

2.6 実試料の分析 溶出試験評価用の実試料として, プリント基板 (BS), USB 端子 (USB), IC チップ (IC) を用いた。模擬汚染試験片と同様に塩酸, 酢酸, アンモニアガスにこれらの電子部品を暴露した。実試料については酸に暴露した後 24 時間放置し, その後同じ試料をアンモニアに暴露してその後 24 時間放置した。この実試料を室温および 60 °C で純水 10 ml への浸漬溶出を行った。浸漬時間を変えて実験を行い, 溶出量の変化を IC 分析で調べた。

### 3. 結果と考察

3.1 定量下限値 たとえば, 電子部品において要求される清浄さとして, イオン成分の付着量を  $4 \text{ ng/cm}^2$  以下とし,  $100 \text{ cm}^2$  の試料片を 50 ml の純水で溶出する場合,  $4 (\text{ng/cm}^2) \times 100 (\text{cm}^2) / 0.05 \text{ l} / 1000 = 8 (\mu\text{g/l})$  となる。この場合, イオンクロマトグラフで必要な定量下限値は  $8 \mu\text{g/l}$  以下である。

使用した装置の定量下限値を求めた結果を表 2 に示す。陽イオンの定量下限値はすべて  $2 \mu\text{g/l}$  以下であり, 陰イオンについてもギ酸, 酢酸, 硫酸, リン酸を除いて  $8 \mu\text{g/l}$  以下となっており, 上述の基準を満たす測定は可能である。表 1 の分析条件に示したようにここでのサンプル導入量は  $25 \mu\text{l}$  である。これを 10 倍大きくすることにより定量下限値を 1/10 に下げることができる。IC 分析では KOH 系の溶離液を使用しているため, サンプルの導入量を大きくすることに特段の問題はない。

3.2 クリーンエリアの確保 微量成分の分析においては試料を扱う環境からの汚染が懸念される。通常は前処理などをクリーンルーム内で行うが, 今回は簡易的に PVC シートで覆った領域に清浄空気を吹き込むことでクリーンエ

リアを設置した。清浄空気は実験 2.2 の項で述べた方法で発生させ,  $20 \text{ l/min}$  でクリーンエリア内に導入した。エリア内での清浄度を実験室内と相対的に比較した結果を図 2 に示す。これよりクリーンエリア内では, イオン成分による汚染が, 実験室内の 1/10 ~ 1/5 であることがわかる。このような簡易な方法でもある程度の清浄度を保てることばかり, 以後の実験では前処理をこのクリーンエリア内で行った。

3.3 容器材質の検討 次に溶出に用いる容器の材質の選定を行った。各容器と袋に純水を入れ, 実験手順通りに溶

表 2. ICS3000 の定量下限値(25  $\mu\text{l}$  サンプルループ使用)

| カチオン             | Conc. [ $\mu\text{g/l}$ ] | アニオン                      | Conc. [ $\mu\text{g/l}$ ] |
|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $\text{Li}^+$    | 0.35                      | $\text{F}^-$              | 1.9                       |
| $\text{Na}^+$    | 0.02                      | $\text{CH}_3\text{COO}^-$ | 13.                       |
| $\text{NH}_4^+$  | 0.36                      | $\text{HCOO}^-$           | 13.                       |
| $\text{K}^+$     | 0.55                      | $\text{Cl}^-$             | 2.9                       |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 0.95                      | $\text{NO}_2^-$           | 3.4                       |
| $\text{Ca}^{2+}$ | 1.5                       | $\text{Br}^-$             | 5.5                       |
|                  |                           | $\text{NO}_3^-$           | 3.8                       |
|                  |                           | $\text{SO}_4^{2-}$        | 9.7                       |
|                  |                           | $\text{PO}_4^{3-}$        | 23.                       |

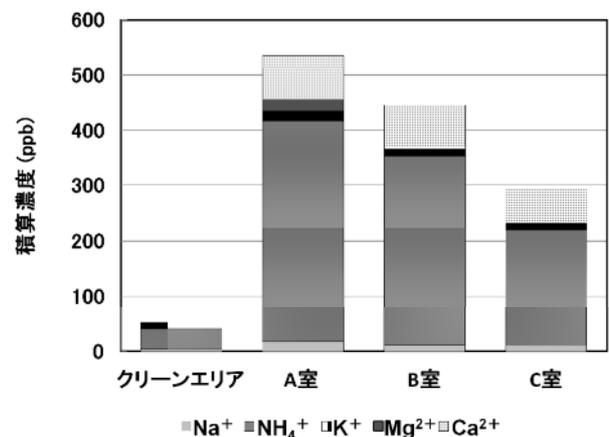
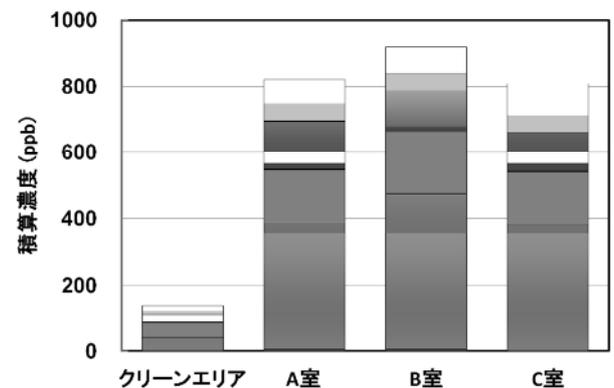


図 2. クリーンエリアの汚染度

出させた結果を図3に示す。これより材質がPPのものが溶出成分が少ないことが分かった。溶出方法として超音波を照射する方法もあるが、一般的に照射条件の制御が難しい。超音波を利用する場合は、溶出試験用の容器が超音波を透過することを確認する必要がある。図3(c)は超音波を照射した実験の結果であるが、容器f, gは亜硝酸(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)が生成しており、超音波の透過性が良いことが分かる。以後の実験はPPの材質の容器を使用して行った。

3.4 模擬汚染試料の作成 溶出方法を検討するためには同程度に汚染された多数の試料が必要である。汚染試料の作成方法として水溶液を一定量滴下する、水溶液を噴霧

するなどいろいろな方法が考えられるが、ここでは汚染ガスに暴露することにより試料を作成した。これにより、複雑な形状の試料に対してもより均一で、実際の汚染機構により近い状態の汚染を再現することが、可能と考えられる。暴露方法を図4に示す。

作成した模擬汚染試料を用いた溶出試験の結果を図5に示す。各材質10試料の溶出量のばらつきを標準偏差として図中に示した。これよりある程度均一な模擬汚染試料が得られていることが分かる。

3.5 溶出方法の検討 3.4で得られた試料を用いて、溶出方法の検討を行った(図6参照)。アンモニアに曝露した銅の溶出試験では、室温(R.T.)および60℃共におよそ15分後には溶出量が安定した。一方、塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)の溶出試験では、室温、60℃共に、15分以降でも溶出量が増加する傾向にあった。また、室温と60℃における実験結果を比較すると、60℃の方が、溶出量が早い段階で安定する傾向が見られた。これらの結果から、溶出時間について、室温では30分以上、60℃でも30分程度必要であると考えられる。ステンレスやガラスを用いた溶出試験でも、ほぼ同様の結果が得られた。

3.6 実試料の分析 模擬試料と同様にガスに暴露したプリント基板(BS)、USB端子(USB)、ICチップ(IC)の溶出試験結果を図7に示す。酢酸(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)の溶出試験結果では、30分~60分程度で溶出量が比較的安定していたが、アンモニア(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)は溶出量が安定するのが60分以降であった。このことから、実試料では模擬汚染試料よりも長時間溶出試験を行う必要があると考えられる。また、ア

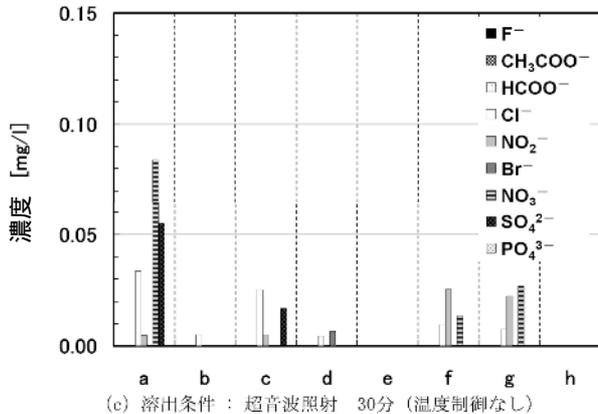
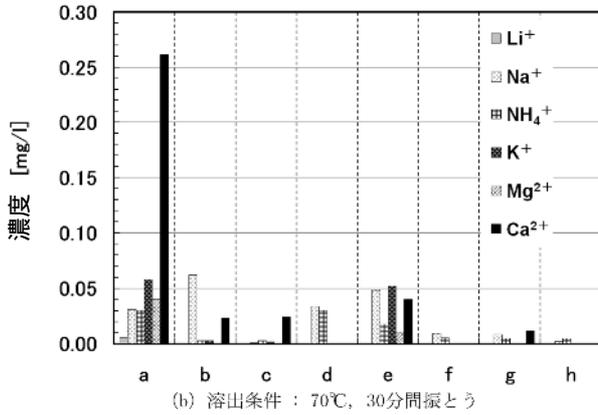
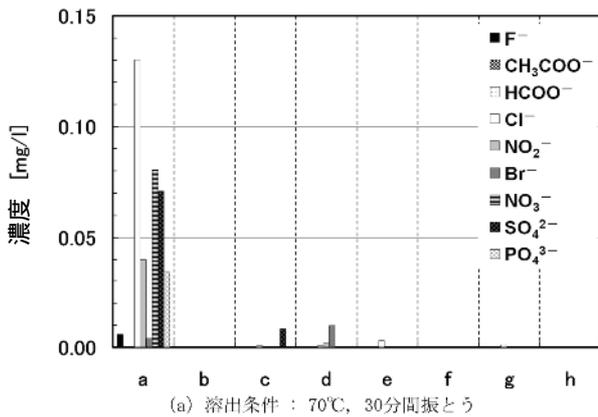


図3. 容器材質の検討

a : ステンレス, b : ガラス, c : PP-10 ml, d : 高密度PE, e : 内面テフロンコーティング, f : PP-アイボリー, g : PP-SCR-50 ml, h : テフロンボトル

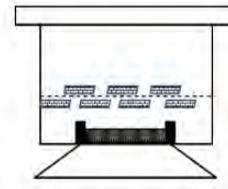


図4. 模擬汚染試料暴露

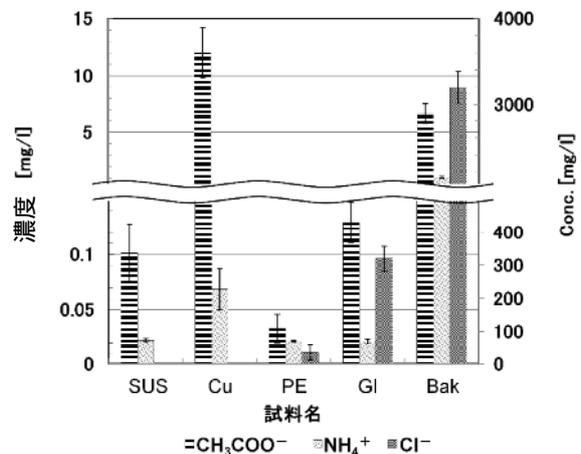


図5. 模擬汚染試料の均一性の確認

SUS : ステンレス, Cu : 銅, PE : ポリエチレン, GI : ガラス, Bak : ベークライト

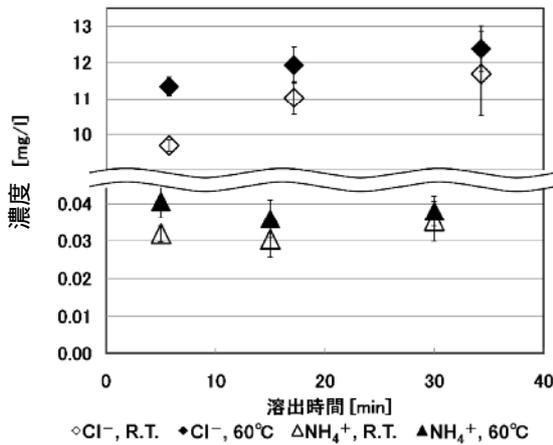


図 6. 溶出方法の検討  
 模擬汚染試料：銅 (Cu) 純水 10 ml への浸漬溶出, RT:室温

ンモニアの結果では,室温と 60℃で溶出量に違いが見られた。この理由は明らかではないが,実試料の材質や形状の複雑さが関係している可能性があり,実際の溶出の際には個々に検討が必要と考える。

#### 4. まとめ

部品材料等の腐食事故の原因究明のための材料の溶出試験方法について検討した。先ず,ポリ塩化ビニールシートで覆った領域に清浄空気を吹き込むことによりクリーンなエリアを確保するための簡易的な手段を示した。この領域のイオン成分による汚染は実験室の 1/10 ~ 1/5 であった。

次に溶出容器の材質の検討を行い,ポリプロピレンがイオン成分の溶出が少なく,また超音波の透過率も高いことから,試験に適していることが分かった。

溶出方法については銅やステンレスなどに酸やアルカリのガスを暴露し模擬汚染試料を作成し,純水への浸漬溶出方法を検討した。その結果,溶出時間は 30 分以上に設定することが望ましいことがわかった。また,室温よりも 60℃で溶出する方が,短時間で溶出量が安定することがわかった。一方実試料では,安定した溶出を得るのにおよそ 60 分程度必要であった。これは実試料の材質や形状の複雑さに依るものと推定される。

実際の溶出の際には個々に検討が必要ではあるが,今回の研究で溶出の基本となる手法を確立することができた。

(平成 21 年 6 月 25 日受付,平成 21 年 8 月 31 日再受付)

#### 文 献

- (1) 百地加奈,飯川玲子,今井 眞,竹田菊男:「シリコンウェーハ表面上の酸性物質のイオンクロマトグラフィーによる微量定量」,第 61 回分析化学討論会要旨集 2D01, p.60 (2000)
- (2) 橋本芳美,林勝,岡田章:「イオンクロマトグラフィーによる超大規模集積回路用有機材料中の微量陰イオンの定量」分析化学 Vol.49, No.8, pp.611-617(2000)
- (3) 田辺健二:「電子材料分野でのイオン分析」ダイオネクスセミナー 2007 要旨集, pp.58-70 (2007)

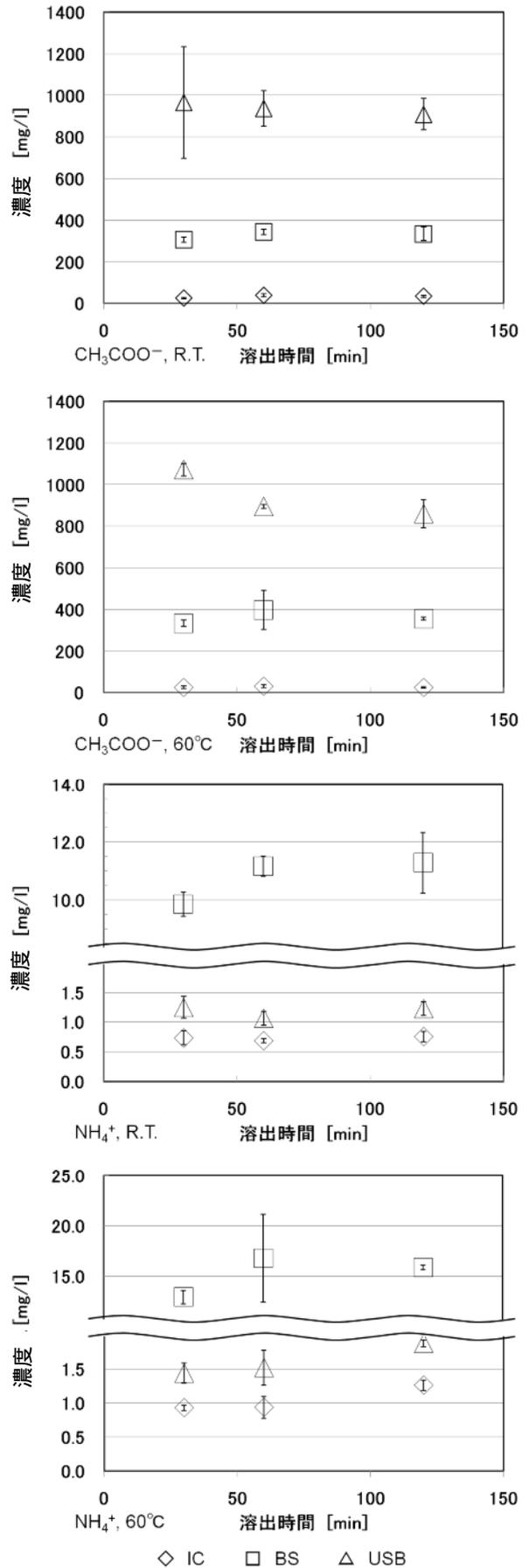


図 7. 実試料の溶出 RT:室温 (25 )

## 論文

## リアルタイム性を保証したフィールドバスの高速通信方式の実現

金田 泰昌<sup>\*1)</sup> 入月 康晴<sup>\*1)</sup> 横田 裕史<sup>\*2)</sup>

## Implementation of High Speed Real-time Communication at Field Bus

Yasuaki Kaneda<sup>\*1)</sup>, Yasuharu Irizuki<sup>\*1)</sup>, Hiroshi Yokota<sup>\*2)</sup>

Recently, in control systems such as factory automation, automobiles, and robots, etc, controllers are networked by using field buses. This is to give systems high functionality and capability. There are many benefits to using a field bus; controllers can communicate mutually, system functions can be expanded, high dependability communication can be realized, and also cable harness can be reduced. In this research, to ensure real-time communication at a field bus, we have adopted a time triggered (TT) method to a field bus and constructed a communication model using the TT method. In addition, we have modified the TT method such that a transmission window is efficiently and dynamically assigned to the band used by the field bus. As a result, it has real-time capability, while also realizing high speed communication.

キーワード：フィールドバス，CANバス，リアルタイム性，高速通信

Keywords：Field bus, CAN bus, Real-time, High speed communication

## 1. はじめに

近年，生産設備，自動車内，ロボット等に代表される制御システムにおいて，高機能化・高性能化のためにフィールドバスによるコントローラのネットワーク化が加速している。フィールドバスを用いることで，機器の相互接続が可能になり機能が拡張されることはもちろんのこと，従来までのアナログ通信に比べ信頼性の高い通信が可能となったり，またバス線を共有することでハーネスの削減が可能となったりと，非常に多くのメリットがある。しかし，バスに接続する機器（ノード）の増加，ネットワークの複雑化に伴い，所定の時間内における送信完了の保証（通信のリアルタイム性の保証）が困難になってきている。

そこで，本研究では，タイムトリガ（TT）と呼ばれる方式に着目する。TT方式<sup>(1)</sup>とは，各ノードに予め送信できるタイミングを割り振ることで送信のスケジュールを作成し，その割り振られたタイミングに基づいてデータの送信を行う手法である。フィールドバスにおいて，このTT方式を採用した通信モデルを確立することで，フィールドバスのリアルタイム性を保証することができる。ただし，TT方式は，自身の送信タイミングのときに必ず送信データがあるとは限らない。すなわち，各ノードは決められたタイミングのみの送信となるため，送信データが少ない場合はバスの帯域に無駄が生じてしまう可能性がある。そこで，バスの帯域を有効に利用するために，自身の送信タイミングが来た際に送信データが存在しない場合は，再スケジュール

リングを行うことで，リアルタイム性を保証しつつ，バスの帯域を有効活用し，転送レートを向上させている。

2章ではフィールドバスの概要を示し，フィールドバスの1つでありかつ，本研究の具体的な対象であるCANバスについて説明する。そして3章ではTT方式および，提案手法であるバスの帯域を有効活用するための再スケジュールリング方式について説明する。その有効性を検証するために4章で実験結果を示し，5章で本論文をまとめる。

## 2. フィールドバス

2.1 概要 フィールドバスとは，工場内での計測・制御機器間，自動車内のECU間，ロボット内のセンサ・アクチュエータ間といったように，フィールドで使用される機器のコントローラ間の通信に特化したネットワークのことである<sup>(2)</sup>。図1に従来までのアナログ接続と，フィールドバス接続の接続図をそれぞれ示す。フィールドバスはデジタル通信を採用しており，従来までのアナログ信号が主体の

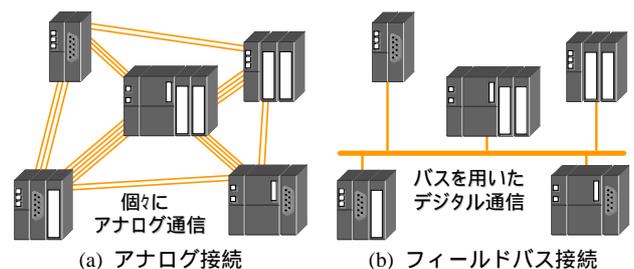


図1. コントローラ間の接続図

\*1) 情報技術グループ

\*2) 東京都産業労働局

表 1. 主要なフィールドバスの比較

|          | CAN/Device Net                | PROFIBUS                           | CC-Link                         |
|----------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| 起源<br>発祥 | 独自動車メーカ<br>米制御機器メーカ           | 欧制御機器メーカ                           | 三菱電機                            |
| 普及<br>地域 | 欧米日                           | 欧米日                                | 日本, アジア                         |
| 実績       | 500 万ノード                      | 900 万ノード                           | 157 万ノード                        |
| 特徴       | 通信量少<br>低コスト                  | 高速大容量                              | 高速<br>PLC との接続容易                |
| 方式       | CSMA/NBA                      | マスタ・スレーブ<br>+ トークン                 | ブロードキャストポ<br>ーリング               |
| 速度       | 50 k ~ 1 Mbps                 | 9.6 k ~ 12 Mbps                    | 156 k ~ 10 Mbps                 |
| 距離       | 1000 m (50 k) ~<br>40 m (1 M) | 1000 m (187.5 k) ~<br>100 m (12 M) | 1.2km (156 k) ~<br>100 m (10 M) |

配線と比べ、時分割・多重化が可能となる。そのため、システムの高性能化・高信頼化を実現することが可能となる。また、従来までは 1 対 1 で接続していたのに対し、フィールドバスを用いることで配線を共通化することが可能となるため、コスト面でも大きなメリットをもたらしている。

フィールドバスはその成り立ち、用途、地域等の特性により、様々なものが存在する。主要なフィールドバスの一覧を表 1 に示す。本研究では、コスト面や IC の入手性を考慮して、次節で説明する CAN バスを対象とする。

2.2 CAN バスの特徴 CAN の仕様は現在 CAN2.0B が主流となっている。その特徴<sup>(3)</sup>は次の通りである。

- ・ バス型のネットワークポロジ
- ・ バス値は、ドミナント(0)/ レセシブ (1) の 2 値
- ・ メッセージ ID によるメッセージの識別と優先度指定
- ・ マルチマスタと CSMA/NBA 方式
- ・ ブロードキャストによる送信
- ・ 遠隔データの要求が可能
- ・ エラーの検出・通知・リカバリーが可能

表 2. CAN をベースとした規格の例

| 規格名          | 通信速度[bps]                                               | 物理層の主な仕様                          |
|--------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| ISO 11898    | 125 k ~ 1 M                                             | ループバス, 2 線式,<br>ツイストペア            |
| ISO 11519    | ~ 125 k                                                 | オープンバス, 2 線式,<br>ツイストペア           |
| SAE J1939-11 | 250 k                                                   | 2 線式, ツイストペア+シールド                 |
| SAE J1939-12 | 250 k                                                   | 2 線式, ツイストペア+シールド,<br>電源供給(12 V)  |
| SAE J2284    | 500 k                                                   | 2 線式, ツイストペア                      |
| SAE J2411    | 33.3 k, 83.3 k                                          | 1 線式                              |
| NMEA -2000   | 62.5 k, 125 k,<br>250 k, 500 k, 1 M                     | 2 線式, ツイストペア+シールド,<br>電源供給        |
| Device Net   | 125 k, 250 k,<br>500 k                                  | 2 線式, ツイストペア+シールド,<br>電源供給(24 V)  |
| CANopen      | 10 k, 20 k, 50 k,<br>125 k, 250 k, 500<br>k, 800 k, 1 M | 2 線式, ツイストペア+シールド,<br>電源供給(オプション) |

その他の特徴として、CAN2.0B では ISO/OSI 基本参照モデルのうち、データリンク層および、トランスポート層と物理層の一部を対象としたプロトコルになっている。そのため、例えば物理層では、信号が実際にどのように送信されるのか、ビットタイミング、ビットのコード化・同期化の手順については定義している。しかし、信号レベルや通信速度、サンプルポイント値、ドライバやバスの電気的特性、コネクタの形態などは定義されていない。そこで、CAN2.0B 仕様がカバーしていない部分については、標準化団体や各業界団体において、CAN をベースとした規格が新たに策定され、運用されている。CAN をベースとした代表的な規格の一覧を表 2 に示す。

本研究では、ISO11898 準拠の CAN トランシーバを用いて、TT 方式および再スケジューリング機能を追加した TT 方式を実装したので以下に報告する。

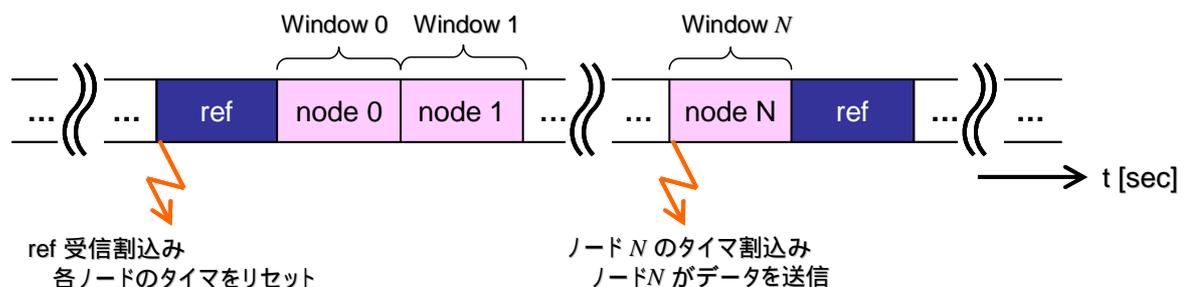


図 2. タイムトリガ方式の基本概念

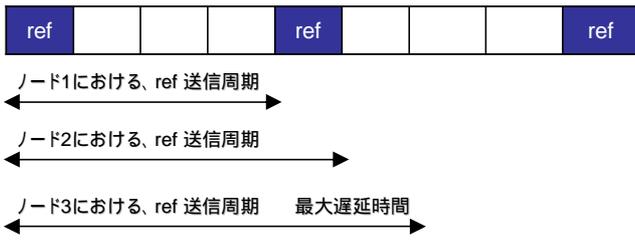


図3. refデータの送信の仕組み(ノードが3つの場合)

### 3. リアルタイム性を保証した転送レート向上技術

3.1 既存方式の原理 図2に,既存方式であるタイムトリガ(TT)方式の基本概念を示す。ウィンドウと呼ばれる領域を予め時分割しておき,各ウィンドウに各ノードを割り当てる。これにより,各ノードが衝突せず確実にデータの送信を行うことができ,データの送信周期が確定的となる。

TT方式の実現方法を以下に示す。リファレンスとなるデータ(図中のrefデータに相当)の受信割込みを各ノードが検出すると,各ノードは自身のウィンドウまでの時間をタイムアウト時間としてタイマをセットする。そしてタイマのタイムアウトに応じてデータを送信することで,予め設定されたタイムスケジュールで送信することが出来る。

2.2節で示したように,CANバスはマルチマスタであるため,全ノードがrefデータを送信することが出来る。ただし,refデータを同一タイミングで送信してしまうと,データの衝突が生じ,送信タイミングが不確定になってしまう。そのため,図3のように各ノードのref送信周期をずらすことで,refデータの衝突を回避する。この例において,万が一ノード1がrefデータを送れなかったとしても,最大の遅延時間はノード3のref送信周期との差分のみとなる。

3.2 提案手法の原理 3.1節で示したように,TT方式は送信タイミングが確定していることがリアルタイム性の保証につながっている一方で,送信データが存在しない場合はバスの帯域に無駄が生じる。そこで,自身の送信タイミングの際に送信データが存在しない場合は,送信権を他のノードに譲るよう,再スケジューリングする。

基本概念を図4に示す。送信データが無い場合は次のノード

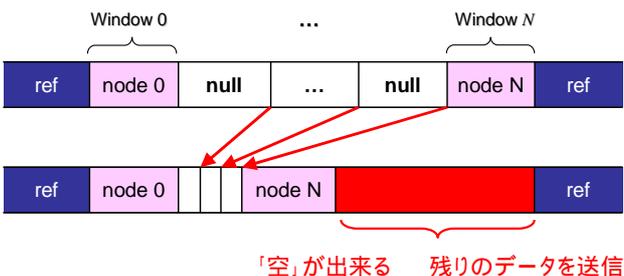


図4. 再スケジューリングの基本概念

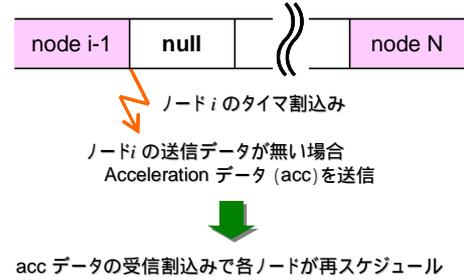


図5. 再スケジューリングの実現方法

ノードに送信権を渡す。その結果,帯域に余裕が生じる。この帯域を用いて送信することで,より多くのデータを送信することが可能となる。つまり,リアルタイム性を保証した状態で,より多くのデータを送信することが可能となる。ただし,この手法を用いることで,タイムスケジュールの後半に配置されたノードは,送信時間が初期の送信時間より早くなる。一方で,前半に配置されたノードは再スケジューリングの影響を受けないため,例えば機械制御のように送信周期を必ず一定にする必要がある場合,その様なノードはタイムスケジュールの前半に配置する必要がある。

図5に具体的な実現方法を示す。今ノード*i*の送信データが無いと仮定する。このとき,ノード*i*は送信データが無いことを意味するデータ(Acceleration: acc)を送信する。他のノードは,accデータの受信割込みを検知すると,acc受信時からの送信時間を再計算する。*k*番目のノードをnode(*k*)

$$\begin{aligned} \text{node}(k)\text{の新送信時間} &= \text{node}(k)\text{の初期送信時間} - \text{node}(i+1)\text{の送信時間}, \quad (1) \\ &k = i+1, \dots, N \end{aligned}$$

と表すと,送信時間の再計算式は式(1)として表される。

提案手法のアーキテクチャを図6に示す。スケジューラは以下の3つタイマを有し,各タイミングを管理している。

- ・ refデータの送信タイミングを通知するタイマ
- ・ 自身の送信タイミングを通知するタイマ
- ・ 余った帯域(余帯域)の存在を通知するタイマ

各タイマの通知に従い,スケジューラはrefデータを送信したり,アプリケーションから送信バッファに格納されたデータを送信したり,また余った帯域を用いて送信バッファのデータを送信したりする。



図6. 提案手法のアーキテクチャ

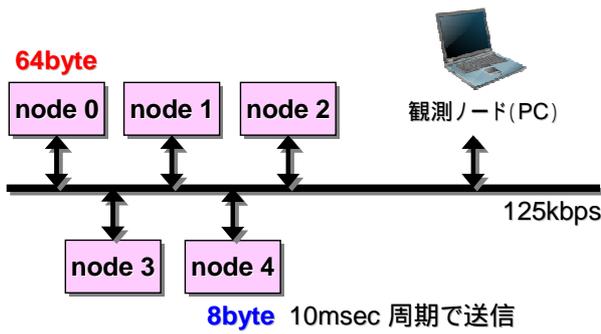


図 7. 実験環境

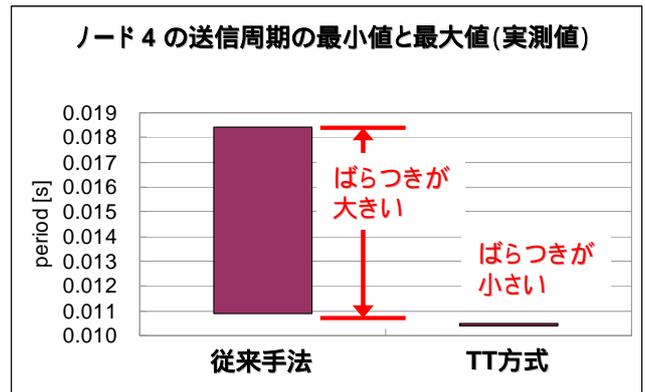


図 8. 実験 1 の結果

#### 4. 実験

4.1 実験条件 実験環境を図 7 に示す。5 つのノードと観測ノードを CAN バスに接続し、次の 2 項目の実験を実施する。

(実験 1) TT 方式の基本性能の確認

高負荷状態のバスに 10 msec でサイクリック送信を行うノード(ノード 4)を接続し、そのデータの送信サイクルを観測ノードで測定する。

(実験 2) 提案手法の評価

TT 方式で動作しているバスにおいて、ノード 0 から大量のデータ(64 byte)を送信し、そのデータの転送レートを観測ノードの測定用ソフトを用いて測定する。

4.2 実験結果 TT 方式の基本性能の確認結果(実験 1)を図 8 に示す。図 8 は送信周期の peek to peek を表している。この結果より、従来方式は送信周期に 0.001 ~ 0.018 sec のばらつきが生じていることが分かる。一方、TT 方式を用いることで送信周期のばらつきが抑えられており、通信のリアルタイム性が保証されていることが分かる。

提案手法の評価実験結果(実験 2)として、図 9 に転送レート測定ソフトの画面をキャプチャしたものを示す。この結果より、TT 方式を改良することで、リアルタイム性を確保しつつ、転送レートを最大で約 5 倍向上できることが確認された。

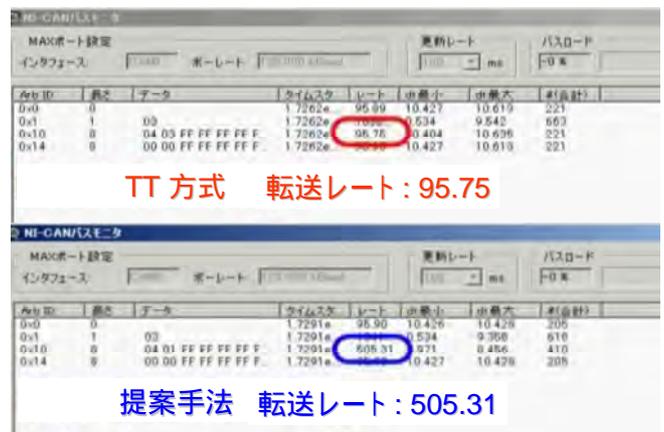


図 9. 実験 2 の結果

る。近年、生産現場で用いられる機器は IT 化されており、大量の生産データを高速に処理することが求められている。そのような大量データ伝送時に信頼性が求められる場面において、本方式が効果的であると考える。

(平成 21 年 7 月 2 日受付、平成 21 年 8 月 7 日再受付)

#### 文 献

- (1) Nicolas Navet, et al. : "Trends in Automotive Communication Systems", Proc. of the IEEE, Vol. 93, No. 6 (2005)
- (2) 元吉伸一: 「フィールドバス入門」, 日刊工業新聞社 (2000)
- (3) 五十嵐, 佐藤, 玉城: 「CAN 入門講座」, 電波新聞社 (2006)

#### 5. まとめ

本研究では、高信頼な高速通信を目指し、フィールドバスのリアルタイム性の確保と大量データの高速通信の両立手法として、TT 方式の採用ならびに、帯域を有効活用するためのスケジューリング方式を提案した。これにより、フィールドバスのリアルタイム性の確保ならびに、リアルタイム性を保証した上で転送レートを向上させることが可能となった。

本方式を用いることで、限られた通信路においてリアルタイム性を崩すことなく、大量のデータの転送が可能とな

## 論文

## FPGA の構成変更による組込みシステムの消費電力低減手法

大原 衛\*<sup>1)</sup> 入月 康晴\*<sup>1)</sup> 清水 雄一郎\*<sup>2)</sup>

## A reconfiguration-based approach for reducing power consumption of embedded systems with FPGAs

Mamoru Ohara\*<sup>1)</sup>, Yasuharu Irizuki\*<sup>1)</sup>, Yuichirou Shimizu\*<sup>2)</sup>

In recent years, an increasing number of embedded systems have been equipped with Field Programmable Gate Array (FPGA) chips. An FPGA is a special kind of IC, in which user-defined logic circuits can be configured freely. Using FPGAs, small and medium-sized enterprises can more easily equip a dedicated IC designed for low-volume production. One disadvantage of FPGA against a common IC is its high power consumption. This makes it difficult to use FPGAs in some applications such as battery-powered equipment. In this paper, we discuss the power consumption of an evaluation board mounting an FPGA by means of simulation and actual measurements. From these results, we propose an approach for reducing the expected total power consumption of embedded systems with FPGAs, in which we will reconfigure an FPGA so that we use both simple and low-power circuits and more complex and faster circuits as the situation demands. We also introduce our studies on dynamic reconfiguration techniques for implementing such an approach on embedded FPGA systems.

キーワード：FPGA，組込みシステム，低消費電力，再構成

Keywords：FPGA, embedded systems, low power, reconfiguration

## 1. まえがき

近年，Field Programmable Gate Array (FPGA) を搭載した組込み製品が増加している。FPGA は，内部の回路がユーザによって変更可能な特殊な IC である。通常の IC は大量生産によってコストの低減を図るため，1つの品種を数万個以上生産しなければならないが，FPGA を用いれば製品ごとに専用の IC を搭載する組込みシステムを，少量でも開発・生産することが可能になる。

FPGA は通常の IC に比べて消費電力の高いものが多い。一般に IC の消費電力は，IC に含まれるトランジスタ数に比例する静的消費電力と，IC の動作周波数に比例する動的消費電力から成る。FPGA の構造は，ユーザによる回路の変更を可能とするため，通常の IC よりも複雑である<sup>(1)</sup>。すなわち，通常の IC と同等の性能・機能を実現するために，より多くのトランジスタを必要とする。現在の典型的な FPGA は，通常の IC の約 5～10 倍程度の電力を消費すると言われていた。このため，バッテリーで駆動する携帯型機器のように特に省電力が求められる製品分野では，FPGA の採用例は多くない。

本稿では，少量生産される組込み製品における FPGA の適用可能範囲を拡大することを目的として，FPGA の期待消費電力量を低減する手法について考察する。FPGA の構造に

大きく依存するが，直感的には FPGA 内に書き込まれる回路の規模が大きいほど，その消費電力は大きくなるものと予想される。消費電力量の低減手法を構築する準備として，本研究では，まずシミュレーションおよび FPGA 評価ボードを用いた消費電力の実測によってこの予想について検証した。この結果，先述の直感的予想が実測結果と概ね合致することが確認された。本稿の第 2 章では，この実測で得られた数値例を示す。

多くの場合，高速な MPU (Micro Processing Unit) は，低速な MPU に比べて複雑な回路構成を有する。前述の通り，複雑な回路は静的消費電力が大きい，演算性能が高く，処理を短時間で完了できる。第 3 章では，2 種の MPU の構成を用いて，単位時間当たりの消費電力と同一の演算処理の実行所要時間を実測し，これらの積からなる消費電力量について議論する。

第 2 章および第 3 章で示される結果から，FPGA を用いた組込みシステムの消費電力量を期待的に低減するには，FPGA 内に書き込まれる回路をその時々必要に応じて変更し，平均的に回路規模を小さく保つことが有効であると考えられる。第 4 章では，このような着想に基づく期待消費電力量低減手法を提案し，これを実装するために利用可能な動的再構成技術について述べる。

最後に，第 5 章は本稿のまとめを与える。

\*1) 情報技術グループ

\*2) 日本大学大学院理工学研究科

## 2. 消費電力の測定

**2.1 消費電力シミュレーション** 次節で用いる評価ボードが搭載する FPGA の開発環境には、FPGA の消費電力を見積もるためのシミュレータが付属する。本章では、このシミュレータを用いて、FPGA に書き込む回路の規模とその消費電力の関係について観察する。

表 1 にシミュレーションの対象とした回路構成を示す。すべての回路構成は 1 つのソフトコア MPU を含む。また、1 つ以上の MPU 周辺回路を含む。ソフトコア MPU には、ユーザが設定可能なオプションが複数存在する。表中の丸印は、各構成におけるこれらの周辺回路およびオプション設定の有無を表している。

これらの構成に対して、それぞれ消費電力シミュレーションを行った結果を表 2 に示す。本研究で使用したシミュレータは、FPGA の消費電力を電源系統 (3.3 V, 5 V, 12 V) ごとに分けて見積もることができるが、表ではこれらを合算して示した。また、動的消費電力については評価を行っていない。動的消費電力を正しく見積もるには、FPGA への入力信号が平均的にどのように振る舞うかをシミュレータに与える必要があるが、異なる回路が書き込まれた FPGA に共通して入力できる信号パターンを想定することが難しいためである。FPGA の動的消費電力については、次節で述べる実験を通じて評価する。

表から、FPGA に書き込む回路のゲート数 (回路規模) が大きいほど、静的消費電力が大きいことが分かる\*3)。また、これらは比例関係にはないことも読み取れる。

**2.2 評価ボードを用いた実測** 図 1 に示す FPGA 評価ボード (Xilinx 社 ML401) を図 2 の電源に接続し、5 V の直流電源を供給した。この状態で FPGA ボードに回路を書き込み、実際に動作させた際の電源電流を図 2 の電源の表示から読み取り、消費電力を計測した。評価ボードに搭載されている主なデバイスを表 3 に示す。

図 3 に FPGA に書き込む回路の規模と評価ボードの消費

電力の関係を示す。横軸の項目名は表 1 の構成名とそれぞれ対応する。また、「未構成」は評価ボードに電源投入後、FPGA に回路の書き込みを行っていない状態での消費電力を表す。折れ線は各構成のゲート数、棒グラフは各構成での評価ボード全体の消費電力を示す。

FPGA に回路を書き込んでいない状態での消費電力は約 2.8 W であった。これは、FPGA の使用の有無にかかわらず、評価ボードが消費する電力であると見なせる。また、FPGA に回路を書き込むことによって明らかに消費電力が増加し、最大で約 4.8 W を消費した。FPGA の使用の有無によって消費電力が約 7 割増加していることから、評価ボード全体の消費電力における FPGA の寄与が比較的大きいことが分かる。また、回路規模が大きいほど消費電力も大きくなるが、その消費電力は回路規模に比例するものではないことが分かる。これは、評価ボードの消費電力は、基本的に

表 3. 評価ボードが搭載する主なデバイス

|        |                                                                      |
|--------|----------------------------------------------------------------------|
| FPGA   | Xilinx 社 XC4VLX25                                                    |
| メモリ    | 64 MB DDR SDRAM, 8 Mb ZBT SRAM<br>64 Mb Flash, 4 kb I <sup>2</sup> C |
| ディスプレイ | 16x2 キャラクタ LCD                                                       |
| クロック   | 100 MHz オシレータ                                                        |
| その他    | XC95144XL (CPLD), XCCACE (CF), XCF32P (Flash)                        |



図 1. FPGA 評価ボード  
Xilinx 社 ML-401

表 1. シミュレーション対象回路の構成

| 構成名   | 1         | 2         | 3         | 4         | 5         |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| スライス数 | 4,510     | 4,433     | 4,313     | 4,073     | 2,907     |
| ゲート数  | 2,543,166 | 2,541,932 | 2,540,184 | 2,531,764 | 2,182,541 |
| MPU   | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         |
| GPIO  | ○         |           | ○         | ○         | ○         |
| CF    | ○         | ○         |           | ○         | ○         |
| FPU   | ○         | ○         | ○         |           | ○         |
| SDRAM | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         |
| SRAM  | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         |

表 2. シミュレーションによる消費電力の見積もり

| 構成名       | 1       | 2      | 3      | 4      | 5     |
|-----------|---------|--------|--------|--------|-------|
| 消費電力 [mW] | 1,979.3 | 1982.1 | 1975.8 | 1965.9 | 847.7 |



図 2. 電源  
エヌエフ回路設計ブロック社 EC 10000S

\*3) ゲートは論理回路の基本的な構成要素で、1 ゲートを構成するのに通常、2~6 個のトランジスタを要する。

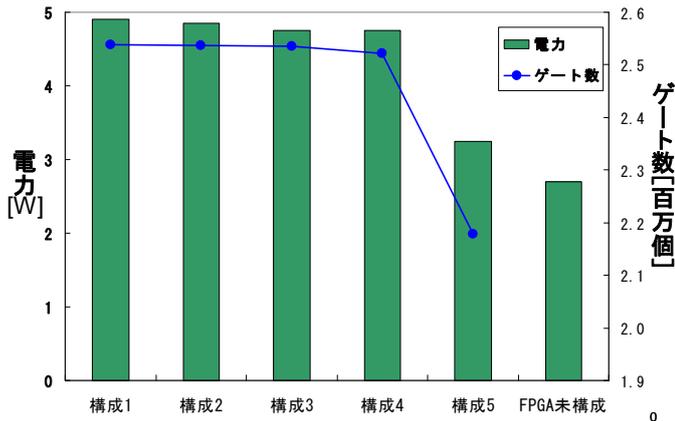


図3. 回路規模と消費電力の実測値  
各構成の詳細は表1を参照。

FPGAの静的消費電力を反映して増減するが、SDRAM制御回路などの特定の回路の動的消費電力が比較的大きいためと考えられる。

次に、評価ボードの動作周波数を変化させたときの消費電力を評価した。MPUの動作周波数と、MPUと周辺回路を接続するバスの周波数をそれぞれ50～100 MHzの間で変化させたときの消費電力を図4に示す。FPGAに書き込む回路の構成は、表1の構成5と同じものとした。一般にICの動的消費電力はその動作周波数に比例するので、動作周波数が高いほど消費電力が大きくなる。図4においても明らかにこの傾向が読み取れる。MPUおよびバスの周波数をともに50 MHzとしたものと、ともに100 MHzとしたものの消費電力の差が0.4 Wであることから、動作周波数を低く設定することによる省電力化手法は、この評価ボードでは効果があまり期待できないと言える。

### 3. 消費電力量の検討

前章で使用したソフトコアMPUは、その内部の回路構成についていくつかの設定可能なオプションを有する。本章では、このうちパイプライン処理のステージ数を変更した2種のMPUを用いて、同一のプログラムを実行した際の消費電力と所要時間の実測結果を示す。

表4に使用したパイプラインステージ数の設定値と、このときの回路規模を示す。また、これらのMPUを用いてベンチマークプログラムDhrystone 2.1を実行した際の消費電力、所要時間、消費電力量を示す。Dhrystoneは、広く普及しているベンチマークプログラムの1つである。本研究では、Dhrystone 2.1のソースコードから画面表示などの処理部分を除き、評価ボード上で経過時間を測定するためのタイマ機能を付加した。これを開発環境の標準的な設定を用いてコンパイルし、実行した。MPUおよびバスの動作周波数はともに100 MHzとし、消費電力の測定には前章と同じ方法を用いた。

どちらのMPU構成においても、消費電力はプログラム実行中と実行後で変化しなかった。また、これらの回路規模の差は小さく、消費電力はパイプラインステージ数が多い

表4. MPUのオプション設定と回路規模

| 構成名 | ステージ数 | ゲート数      | 消費電力 [W] | 所要時間 [s] | 消費電力量 [mWh] |
|-----|-------|-----------|----------|----------|-------------|
| A   | 3     | 2,538,963 | 3.2      | 72       | 64          |
| B   | 5     | 2,551,251 | 3.15     | 68       | 59.5        |

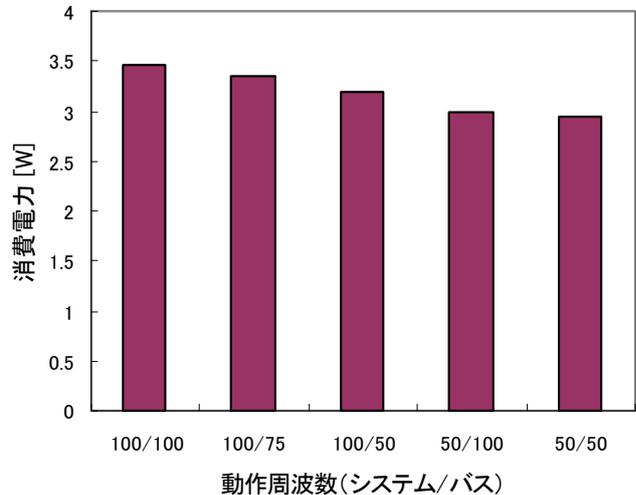


図4. 動作周波数と消費電力の実測値  
使用回路は図3の構成5と同一。

構成Bの方がむしろ小さい。この理由は使用したMPUの内部詳細が不明であるため明らかではない。

ベンチマークプログラムの実行にかかった時間は、構成Bが構成Aより約4秒短かった。この結果として、構成Bは構成Aよりも約4.6%少ない消費電力量で同一の演算処理を完了することができている。このことから、組込みシステムの消費電力低減の目的で、むやみに回路規模の縮小を目指すのは、長期的視点では必ずしも良い結果をもたらすとは限らないと言える。特に多くの演算処理が必要とされる画像処理や音声処理の分野などでは、比較的複雑であっても高速な回路構成を用いて、短時間で演算処理を完了させた方が期待的な消費電力量が削減できる場合がある。

### 4. FPGAの構成変更による消費電力量低減手法

これまでの結果から、FPGAを用いた組込みシステムの消費電力について、以下のことが示された。

- (1) 内部に書き込む回路の規模が大きいくほど、FPGAの消費電力は大きくなる。
- (2) 同一の演算処理を完了するまでの消費電力量は、複雑であっても高速な回路構成を用いる方が、単純で低速なものを用いるよりも少ない場合がある。

以上の知見から、FPGAを用いた組込みシステムの消費電力を低減する手法の1つとして、以下のような手法を提案する。すなわち、多くの演算処理を必要としない待機時間などには小規模で低速な回路構成(図5左)を用い、演算処理が必要な局面では処理性能の高い回路構成(図5右)を用いるようにして、組込みシステムの稼働時間全体での期待消費電力量を低減する手法である。これらの回路の切

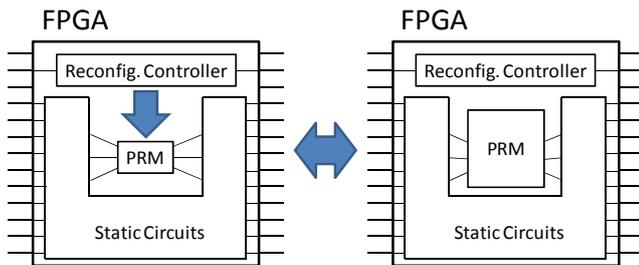


図 5. 提案手法の FPGA 内部ブロック図

Reconfig. Controller: 再構成制御回路ブロック

Static Circuits: 常に組み込まれる回路ブロック

PRM (Partial Reconfigurable Module): 再構成で変更される回路

り替へは、後述の動的再構成技術などを用いて実現できる。組み込みシステムには、通常は待機状態にあり、ユーザの入力などの外部要因で演算処理が起動されて短時間に集中して処理を行うものが多くあるため、このような手法は省電力化に有効であると思われる。

演算処理の必要に応じて FPGA に書き込まれる回路構成を変更するためには、従来は FPGA 外部に特殊な回路を追加する必要があり、あまり実用的でなかった。しかし、近年、このような追加回路を設けることなく、システムの動作中に FPGA を書き換えることのできる動的再構成技術を組み入れた FPGA が実用化され始めている<sup>(2)</sup>。図 6 は、FPGA の内部回路を動的再構成可能にするための設計作業の画面例である。FPGA の動的再構成は新しい技術であるため、その開発環境は必ずしも十分に整備されていない。例えば、通常の FPGA 設計では、回路の配置・配線を開発環境が自動的に行うが、動的再構成を行う FPGA 回路の設計では、一部を手で行う必要がある<sup>(3)</sup>。この際には、配線長やタイミング制約を考慮しながら、試行錯誤で設計を行わなければならない<sup>(4)</sup>。

動的再構成を用いた FPGA の設計手法は、未だ発展途上であり、その応用例の蓄積が少ない。動的再構成の FPGA の消費電力に対する影響に関する報告は少ないが<sup>(5)(6)</sup>、過度に頻りに動的再構成を行うと FPGA の期待的な消費電力が増大することが報告されている。このように、動的再構成と FPGA の消費電力に関する評価は必ずしも十分になされていない。このため本研究では、現況で省電力化が期待できる手法として、比較的低頻度で FPGA の回路構成を変更することによる消費電力の低減手法を提案する。例えば、通常は待機状態にあり、人が操作したときだけ演算処理を行う家電などの組み込み機器への適用が考えられる。この際の再構成頻度は、1 日に数回～数十回程度であると思われる。情報技術グループでは、今後も継続して動的再構成技術に関するノウハウの蓄積に努め、その省電力化への応用と評価手法の確立に取り組む。

## 5. まとめ

情報技術グループでは、中小企業の組み込みシステム開発において、多品種少量生産や知的財産保護に効果的な手法

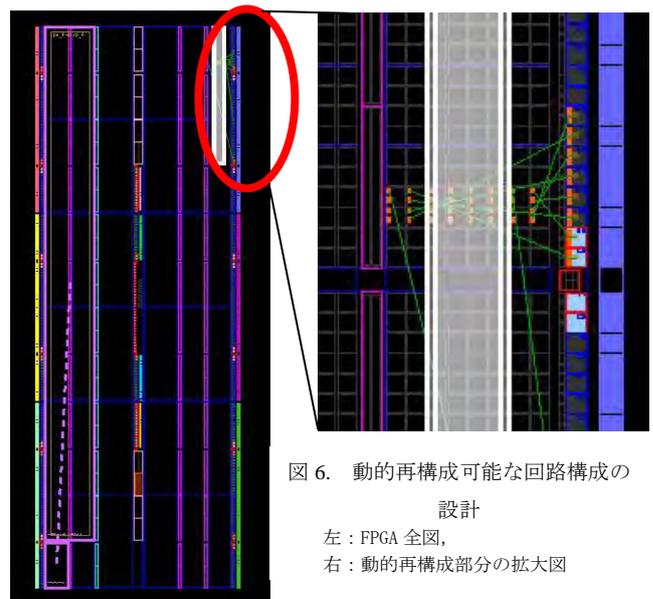


図 6. 動的再構成可能な回路構成の設計

左: FPGA 全図,

右: 動的再構成部分の拡大図

の 1 つとして、FPGA 関連技術の普及に取り組んできた。本研究では、FPGA の弱点の 1 つである消費電力の大きさに対応するため、FPGA に書き込まれる回路を用途によって変更する手法について検討した。

まず、シミュレーションおよび実測によって FPGA 評価ボードの消費電力を見積もり、FPGA に書き込まれる回路と消費電力の相関について検討した。この結果、回路規模が大きいほど FPGA の消費電力が大きいこと、多くの演算処理を必要とする場合は回路規模が大きくても高速な回路を用いることで総合的に省電力化が図れる場合があることなどが示された。

FPGA 内部の回路構成を切り替えるための手法の 1 つとして、近年実用化され始めた動的再構成技術について検討した。動的再構成技術を応用した FPGA 開発は、発展途上段階にあり、複雑なシステムへの応用例は少ない。情報技術グループでは、待機時間の長い組み込みシステムの待機電力低減手法などに動的再構成技術を適用することを提案し、システム構築ノウハウの蓄積を行っている。

(平成 21 年 7 月 2 日受付, 平成 21 年 9 月 8 日再受付)

## 文 献

- (1) 末吉敏則, 天野英晴: リコンフィギャラブルシステム, オーム社, p. 143 (2005)
- (2) P. Sedcole, B. Blodget, T. Becker, J. Anderson and P. Lysaght: "Modular Dynamic Reconfiguration in Virtex FPGAs", IEE Proc.-Comput. Digit. Tech., Vol.153, No.3, pp.157-164 (2006)
- (3) B. Jackson: Partial Reconfiguration Design with PlanAhead, Xilinx, pp.15-19 (2008)
- (4) Early Access Partial Reconfiguration User Guide, Xilinx, p.26 (2008)
- (5) X. Zhang, H. Rabah and S. Weber: "Dynamic Slowdown and Partial Reconfiguration to Optimize Energy in FPGA Based Auto-Adaptive SoPC", Proc. 4<sup>th</sup> IEEE Int'l Sympo. Electronic Design, Test & Applications, pp.153-157 (2008)
- (6) 堀洋平, 横山浩之, 坂根広史, 戸田賢二: 「FPGA の自己動的部分再構成を利用したセキュアなコンテンツ配信システムの構築」, 信学技報, Vol.106, No.602, CPSY2006-86 pp.7-12 (2007)

## 論文

## SIFT アルゴリズムを応用した環境地図作成方法

大平 倫宏\*<sup>1)</sup> 富山 真一\*<sup>2)</sup>

## Environmental map generation applying scale invariant feature transform algorithm

Norihiro Ohira\*<sup>1)</sup>, Shinichi Tomiyama\*<sup>2)</sup>

A method of environmental map generation is reported herein. In the case of generating an environmental map, we usually input featureless images like images of the ceiling or a floor and their illumination change. The SIFT (Scale Invariant Feature Transform) algorithm detects local feature points and extracts image features that are reasonably invariant to changes in illumination, image noise, rotation, scaling, and small changes in viewpoint.

In this paper, we focused our attention on the image composition of featureless images applying the SIFT algorithm and proposed one simple method. The proposed method could run in the order of  $n \log n$  time to compose two images of order  $n$  pixels. Also, the image composition was precise enough to be used, inputting featureless data like images of a ceiling.

キーワード：環境地図, SIFT アルゴリズム, 画像合成

Keywords : Environmental map, SIFT algorithm, images compose

## 1. はじめに

今日の少子高齢化社会に対応するために、自立的に複数のカメラを連動させて、防犯や福祉目的のために活用するシステムへの関心が高まってきている。このようなシステムの構築のためには、周辺の様子（ドアの開閉や障害物の存在）を記述した地図（環境地図）の作成が必要となる。しかし、環境地図は変化の乏しい天井や床等の画像から作成する機会が多いため、従来の画像合成法では、合成のずれが大きくなる可能性がある。

そこで本研究では、特徴量抽出アルゴリズム SIFT (Scale Invariant Feature Transform) を応用して、変化の乏しい画像群から環境地図を合成する方法を考案した。本提案手法の合成の最悪時間計算量は、画像の画素数を  $n$  として、入力画像が 2 枚の時にオーダー表記で  $O(n \log n)$  時間となり、全探索するような方法でかかる  $O(n^2)$  時間に比べ、高速に合成が可能となる。

## 2. 画像合成方法

**2.1 SIFT アルゴリズム** SIFT アルゴリズムは、画像における局所的な特徴点を抽出した後各特徴点に対応する特徴量を抽出するアルゴリズムである<sup>(1)</sup>。SIFT アルゴリズムは、画像のスケール・回転・圧縮率の変化等に対して不変な特徴量を抽出が可能であることが報告されている<sup>(2)</sup>。また、照明変化に対しても、影響の少ない特徴量となること

が知られており、照明変化の有り得る環境において環境地図を作成するのに適していると思われる。

図 1 を入力画像として、SIFT アルゴリズムによる特徴量抽出を行った画像を図 2 に示す。各矢印が特徴量を示しており、矢印の根元が特徴点を表している。



図 1. 原画像

\*1) 情報技術グループ

\*2) 日本大学大学院理工学研究科

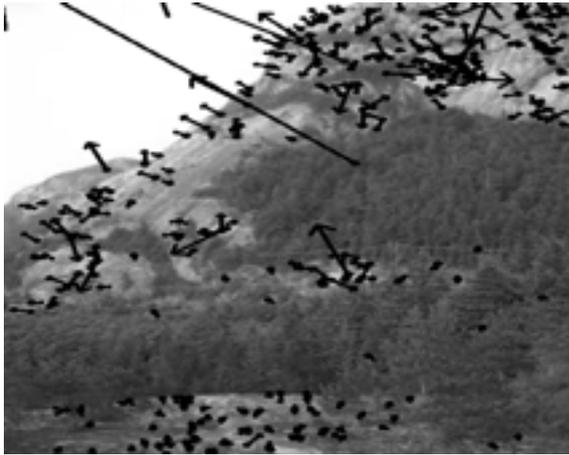


図2. 2枚の画像に対し特徴点の対応付けを行った結果

**2.2 提案する画像合成手順** 本研究では、SIFT アルゴリズムを用いて、異なる画像間における共通する特徴点、特徴量を算出し、画像合成を行う。以下に本研究で提案する画像合成アルゴリズムの処理手順についてまとめる。

(1) **特徴点・特徴量の算出** 入力画像全てに対して、それぞれの特徴点・特徴量を、SIFTアルゴリズムにより算出する。

(2) **共通する特徴量の検索** 入力画像間で抽出された各特徴量の比較を行い、一致する場合にその特徴点同士を対応付ける。また、一致する特徴量の個数に閾値を設定し、一致する特徴量の個数が閾値以上かつ最大であれば、合成対象候補として(3)以降の処理を行う。閾値以下であった場合は、合成対象の候補から除外する。

図3に特徴点の対応付けを行った結果を表す。右側と左側で別の入力画像となっており、対応する特徴点同士を線で結んでいる。



図3. 2枚の画像に対し特徴点の対応付けを行った結果

(3) **対応付ける特徴点の絞り込み** 単に特徴量が同じ特徴点を対応付けるだけでは、図3の中で傾きが小さく長い線の場合のように、明らかに無関係であると思われる点まで、対応付けられてしまうことがある。このようなノイズを削減するために、対応する特徴点の絞り込みを行う。具体的には、図6に示すように特徴点を対応付けた線の角度

ヒストグラムを作成し、最頻の値となる対応付けだけに絞り込む。このような操作を行うことで、図4のように絞り込むことができる。



図4. 図3で対応する特徴点の絞り込みを行った結果

(4) **合成に最適な座標候補の検索** 合成対象候補の画像の組に対して、対応する特徴点間の距離の平均が最小となるような位置を探索し、その位置で合成を行う。探索方法としては、2分探索法を利用する。

図5は図4の2枚の画像に対して、対応する特徴点間の距離の合計が最小となるような位置を探索し、合成した結果を表している。なお、合成により画像が重なる部分については、平均を取った後に明度を上げて表示している。



図5. 最適な位置の探索結果

(5) **終了条件の判定** (2)の処理において一致する特徴量の個数が閾値以下の場合もしくは、入力画像全てに対して(2)~(4)の処理を行った場合に終了する。それ以外は上記処理を繰り返す。この手法による画像合成にかかる最悪時間計算量は、画像の画素数を  $n$  として、入力画像が2枚の時に  $O(n \log n)$  となり、入力画像が  $m$  枚の時には  $O(m! n \log n)$  なる。

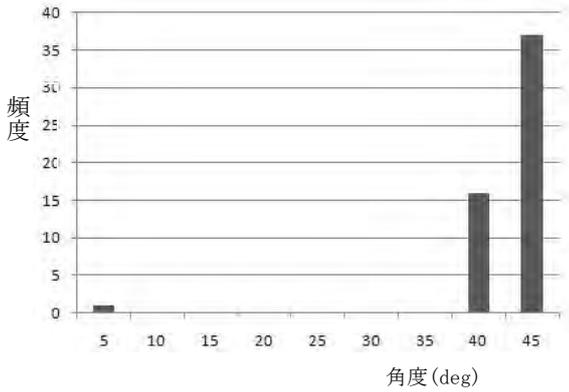


図6. 角度ヒストグラム

### 3. 結果と考察

**3.1 合成の精度** 合成対象として、当初の目的であった変化に乏しい画像を用いて提案手法の合成精度を調査した。入力画像は、図7のような天井画像3枚とした。比較対象として、画像合成によく用いられるフリーソフトである AutoStitch<sup>(3)</sup>で合成を試みたが、入力画像が変化に乏しく十分な特徴量が抽出できなかつたためか、エラーとなり合成ができなかつた。そのため、商用のソフトである ArcSoft PhotoBase Pro<sup>(4)</sup>の試用版を用いて、手動でおおまかな合成位置を入力し、比較を行った。ArcSoft PhotoBase Pro では、おおまかな合成位置を手動で入力する必要があり、そこからより精密な合成位置を探索しているようである。

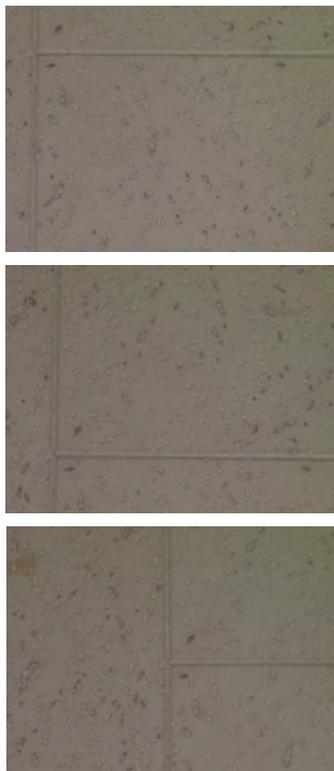


図7. 合成ソフトへの入力画像：天井画像3枚



図8. 天井画像に対して従来法を用いた画像合成結果



図9. 天井画像に対して提案法を用いた画像合成結果

実際に合成を行った結果は図8、図9のようになる。ArcSoft PhotoBase Pro を用いて合成した結果が図8である。今回提案手法を用いて、2.2節の(1)から(5)の手順に従って合成した結果が図9である。ただし、図9では、合成処理により重なった部分の明度を上げる処理を行わないで、上から重ねて表示してある。また、比較のために、どちらの図にも、合成画像に対して、縦の溝の線に沿って黒の点線を補助的に上から書き加えて表示してある。実際の合成画像自体には、点線は引かれていないため、注意が必要である。

図8と図9において、特に縦に入っている溝の部分を目安として比べると、図9では黒の点線のずれがほぼないが、図8においては黒の点線がずれて合成されているのが見て取れる。図8は実際には、10 pixel ほどずれて合成されている。このように、環境地図を作成する際に、入力画像として用いられる変化の乏しい画像においては、AutoStitch では画像合成そのものが出来ず、他の合成ソフトでは手動でお

おまかな合成位置の入力を行っても 10 pixel ほどずれるとい結果になった。提案手法は、そのような従来方法に比べ、環境地図を作る際に変化に乏しい画像を入力としても精度良く合成可能であると思われる。また、入力画像さえ指定すれば、後の計算は全て自動で行うので、その面でも優れていると思われる。

**3.2 合成の処理時間** 今回提案した手法を用いて、画像合成処理にかかった時間をまとめた表が表 1 である。それぞれ同じ入力画像に対して画像サイズの変更を行い、2 枚の画像を合成した際の処理時間を表している。

実行環境としては、OS は Windows XP 上で、CPU は Pentium M 1.6 GHz、メモリ 512 MB の PC で、開発は Visual C++ 2005 Express Edition 上で行っている。表から見てわかるように、入力画像のサイズが大きくなっても、処理時間はそれほど大きく変わらない。これは 2 枚の画像を合成する際の全体の計算量が  $O(n \log n)$  となることに起因する。

表 1. 合成処理時間

|       | 入力画像の幅 | 入力画像の高さ | 提案法の処理時間[s] |
|-------|--------|---------|-------------|
| ケース 1 | 448    | 336     | 21.7391     |
| ケース 2 | 640    | 480     | 23.3579     |
| ケース 3 | 1024   | 768     | 22.2624     |
| ケース 4 | 1600   | 1200    | 26.8014     |

#### 4. まとめ

合成の方法として、SIFT アルゴリズムを使用した環境地図作成方法を提案した。SIFT アルゴリズムを活用することで、照明変化等にも比較的強い合成アルゴリズムとなっている。また、今回作成したソフトウェアでは、入力画像が他の入力画像に対して回転している場合には対応していないが、合成位置の探索において回転方向の探索を付け加えることで、対応することが可能である。実際の応用としては、天井、床の外観検査や、複数台の自律移動型ロボットによる環境地図の作成などが挙げられる。今後は共同開発研究などを通して、中小企業との連携を図って行きたい。

(平成 21 年 7 月 2 日受付, 平成 21 年 9 月 8 日再受付)

## 文 献

- (1) D. G. Lowe, "Object recognition from local scale-invariant features", Proc. of IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV), pp.1150-1157, 1999.
- (2) 藤吉弘亘, "Gradient ベースの特徴抽出 -SIFT と HOG -", 情報処理学会研究報告 CVIM 160, pp. 211-224, 2007
- (3) Matthew Brown, "AutoStitch." AutoStitch. 2009-06-10.  
<http://www.cs.ubc.ca/~mbrown/autostitch/autostitch.html>, (参照 2009-11-26)
- (4) 株式会社ジャングル, "ArcSoft Panorama Maker 4 Pro." ARCSOFT-JUNGLE.JP.  
<http://www.arcssoft-jungle.jp/products/pm/>, (参照 2009-11-26)

## DLC 膜の海洋中への適用

川口 雅弘\*<sup>1)</sup> 清水 綾\*<sup>2)</sup> 梶山 哲人\*<sup>3)</sup> 渡邊 禎之\*<sup>2)</sup>  
 森河 和雄\*<sup>1)</sup> 湯川 泰之\*<sup>4)</sup>

## Application of DLC films for marine elements

Masahiro Kawaguchi\*<sup>1)</sup>, Aya Shimizu\*<sup>2)</sup>, Tetsuto Kajiyama\*<sup>3)</sup>, Sadayuki Watanabe\*<sup>2)</sup>,  
 Kazuo Morikawa\*<sup>1)</sup>, Yasuyuki Yukawa\*<sup>4)</sup>

DLC (diamond-like carbon) films have the extraordinary properties of high hardness, low-friction, high wear resistance and so on. Recently, DLC films are utilized in a wide range of friction and wear applications such as cutting tools, mechanical automobile components, die surfaces and hard-disks. On the other hand, DLC films have almost no applications in mechanical components for marine technology although they have good chemical stability. This is caused by presence of pin holes on DLC film surfaces. Particularly the growth of pin holes on the film surface, which implies the degradation of protective ability during the deposition process, causes serious fractures of mechanical components in marine surroundings. In this study, corrosion and wear test of a steel surface coated by the films are accomplished in order to classify the protective ability of the films in marine surroundings. From the results of this study, not only the number of pin holes but also the relative radius of pin holes decrease with increasing deposition time, i.e., the thickness of DLC films. Longer deposition times definitely restrain the growth of pin holes of the films. In addition, the corrosion and wear properties of steel surface in a NaCl solution which simulates marine surroundings are improved by the deposition of DLC films. The size of pin hole expected by SEM (Scanning Electron Microscope) and EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) is discussed in this paper.

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン, ピンホール, 高周波一高電圧パルス重畳型プラズマイオン注入成膜法

Keywords : DLC, pin hole, Plasma Based Ion Implantation and Deposition (PBII&D)

## 1. 背景

船舶や海洋構造物など、海洋・沿岸部で用いられる構造用鋼、機械要素鋼部品などの鋼材は、海水暴露下での長期の使用に耐える必要がある。このような鋼材の耐食性は、①鋼中へ Ni や Cr といった希少元素を高濃度で添加することにより、鋼材そのものの耐食性を向上する手段（高耐食鋼の使用）、②塗装やめっきなどを利用した、犠牲防食、電気防食などの手段、により確保されることが多い。高耐食鋼は基本的にメンテナンスの必要がなく、数十年以上使い続けることができることが利点である。しかしながら、近年の希少元素の枯渇化・高騰化に伴い、耐食鋼の低合金化が進んでおり、耐食性不足による構造物・機械要素部品の破損が問題となっている。低合金耐食鋼について、その組成や組織制御による Ni, Cr の機能向上に関する研究が盛んに行われているが<sup>1)</sup>、従来の高合金耐食鋼ほどの性能が得られていないのが現状である。一方、塗装やめっきなどによ

り防食する手段は、さまざま方法が検討されており十分期待に応える技術であるが、定期的なメンテナンスを行う必要がある。そのため、常時波の荒い場所や岩場、海中深くなどのインフラ環境の悪い場所では、技術を適用しにくい。

加えて、海洋・沿岸部で用いられる鋼材は、海洋中において過酷な摺動環境にさらされることが多い。また、波に漂う海洋中の物体や、海洋中の生物（フジツボの影響は特に深刻である）が鋼材表面を攻撃することも少なくない。そのため、海洋・沿岸部で用いられる鋼材は、耐摩耗性も必要不可欠な特性といえる。以上より、海洋・沿岸部で用いられる鋼材に求められる特性は、①高耐食性（化学的安定性）、②高耐摩耗性（高寿命）、③メンテナンスフリー、の3点が特に重要である。

一方、DLC (diamond-like carbon) 膜は、近年急激に実用化が進んでいる表面改質技術のひとつであり、その市場規模は2002年から2008年の6年間で約3倍に成長している<sup>2)</sup>。DLC 膜は、硬さ、低摩擦、高耐摩耗などの優れたトライボロジー特性を有することから、表面特性の向上・付与を目的として自動車摺動部品、金型表面、切削工具、ハードディスクなどの製品に適用されている。DLC 膜は、トライボ

\*1) 先端加工グループ

\*2) 材料グループ

\*3) 資源環境グループ

\*4) 城南支所

ロジ特性のみならず、優れた化学安定性、電気安定性を有することも知られており、ペットボトル内壁などにも用いられている。本研究では DLC 膜の優れたトライボロジー特性、化学安定性に着目し、海洋中用構造用鋼の防食皮膜としての適用を目指す。DLC 膜に関するこれまでの研究動向を振り返ると、耐食性について、塩水を含めた様々な溶剤における浸漬試験結果がいくつか報告されている<sup>(3)</sup>。これらの報告を大まかにまとめると、塩水中や海水中において DLC 成膜による鋼材の耐食性向上を達成するためには、緻密でピンホールの無い膜が必要となる。以上を考慮しつつ、本研究では、プラズマイオン注入成膜法 (PBII&D; Plasma Based Ion Implantation and Deposition) により成膜した DLC 膜の適用の可能性について検討する<sup>(4,5)</sup>。

本研究は、海洋・沿岸部で用いられる鋼材に強く求められる特性に対して、DLC 成膜という表面改質処理の観点からアプローチを試みるものである。本研究の最大の利点は、従来海洋・沿岸部などの腐食環境に向かない鋼表面に対しても、DLC 膜を成膜できることである。この技術により、鋼種を問わず、種々の鋼を腐食環境で使用できる可能性を十分に秘める。加えて、本研究で用いる PBII&D は、複雑形状品に対して均一な成膜を行うことができることから、これまで表面改質処理の適用が難しかった機械要素部品などにも適用が可能である。以上より、まずは初期的な研究として、本研究では SUS304 (オーステナイト系ステンレス鋼) 表面上に DLC を成膜し、適用の可能性について検討した。

## 2. 実験

**2.1 実験試料** 本研究では、日本工業規格 (JIS; Japanese Industrial Standards) の、SUS304 を試料基板として用いた。試料基板の大きさは  $\phi 20$  mm、厚さ 8 mm の円板形状である。試料基板の表面に対して、ダイヤモンドパウダーによる鏡面研磨を行った。さらに必要に応じて、アセトンなどによる超音波洗浄を行った。

**2.2 PBII&D<sup>(6)</sup>** 試料を研磨後、PBII&D により DLC 膜を成膜した。PBII&D の概略を図 1 に示す。本装置では、被加工物は高周波電源および高電圧パルス電源とつながっている。被加工物の周辺を原料ガスで満たし、高周波電源により被加工物を中心としてプラズマを発生させる。つづいて、被加工物に負の高電圧パルス電源を印加し、プラズマ中の正イオンを被加工物に引き寄せる。高周波電源と高電圧パルス電源のタイミングはパルス制御コントローラにより行う。本装置は、被加工物がプラズマアンテナの役目を果たすため、被加工物を中心としてプラズマが発生することが最大の特徴である。したがって、プラズマを被加工物へ導く必要がなく、被加工物周辺に均一な密度のプラズマを形成できる。被加工物表面にプラズマ正イオンを注入できるだけでなく、原料ガス次第で成膜も行うことができる。本研究では、 $\text{CH}_4$  ガスを原料として、0.5~3 時間成膜を行った。DLC 膜厚は 0.2~0.25  $\mu\text{m}$ 、超微小硬さ試験による平均

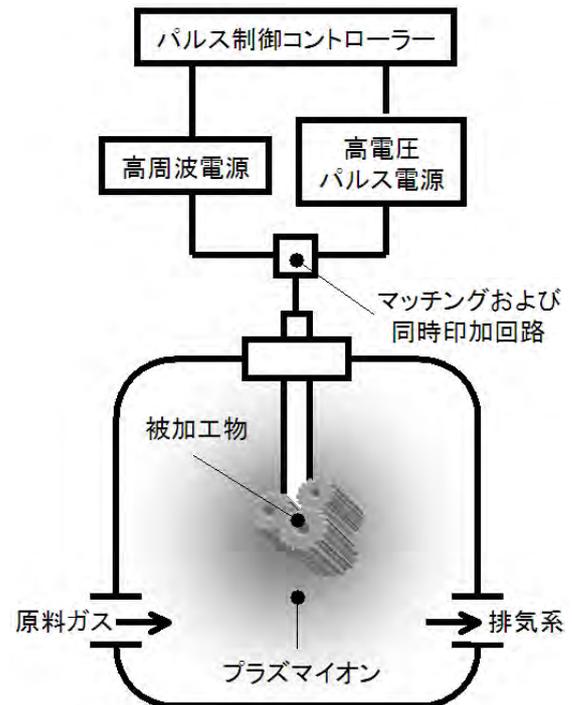


図 1. PBII&D の概略

のインデンテーション硬さは 8~10 GPa (最大負荷荷重 5 mN, 保持時間 1 s で測定) である。

**2.3 塩水噴霧試験および摩擦摩耗試験** 作成した試料の塩水噴霧試験、塩水中での摩擦摩耗試験を行い、鋼材の耐食性、耐摩耗性に及ぼす DLC 膜の影響を検討した。本研究では、濃度 5 % の塩水で約 7 日間の塩水噴霧試験を行った。摩擦摩耗試験はボールオンディスクタイプの試験機を使用した。負荷荷重、線速度、摺動距離はそれぞれ、0.5 N, 26 mm/s, 300 m である。接触子には  $\phi 6$  mm の軸受鋼 (JIS-SUJ2) を用いた。

## 3. 結果と考察

**3.1 塩水噴霧試験** 塩水噴霧試験後の試料の走査電子顕微鏡 (SEM; Scanning Electron Microscope) 観察結果を図 2 に示す。観察領域に関してエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) による元素の面分析を行ったところ、観察像の中央部 (空孔と思われる部分) において、試料表面の DLC 膜由来の炭素元素シグナルの消失に加えて、試料基板由来の鉄、クロム、ニッケルなどの元素シグナルも消失していることを確認した。したがって、図 2 の観察像は、腐食が DLC 膜を貫通して試料基板まで達し、空孔となっている (孔食が起こっている) ことを意味する。このような孔食は、試料全面に点在することを確認した。一方、上述の孔食が起こっていない表面において、黒い斑点模様が観察できた。SEM 観察結果を図 3 に、EDX 面分析結果の概略を図 4 に示す。図 3 より、黒点部を拡大したところ、特に空孔らしき観察像は得られな

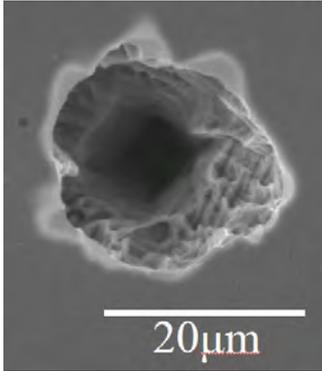


図2. 塩水噴霧試験後の試料表面のピンホール

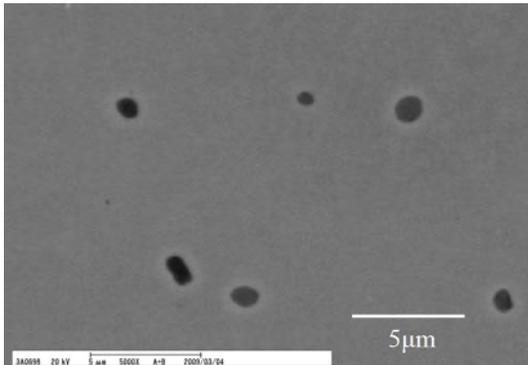


図3. 黒色斑点部

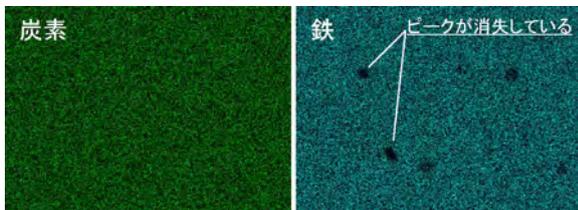


図4. 黒色斑点部のEDX面分析

った。また，図4より得られる特徴的な事実は，①観察領域は全面DLC膜由来の炭素元素シグナルで覆われている，②黒点部は試料基板由来の鉄，クロム，ニッケルなどのシグナルが消失している，である。一方，未処理のSUS304表面に対して観察・分析を行ったところ，このようなピンホールは確認できなかった。を同様にこれらの結果を鑑みると，黒点部はSEMでは観察できない，およびEDXでは検出できない程度の小さなピンホールがDLC成膜時に存在し，そこを起点として試料基板内部に腐食が及んでいるモデルが考えられる。田中らは<sup>(3)</sup>，陰分極法と銅めっき法の併用により膜のピンホール部の大きさを定量化している。田中らは，そのサイズは10 μm程度としつつも，試験時のピンホールの成長の影響についても提言しており，ピンホール成長前の膜のピンホールの初期サイズは10 μmよりも小さいことを本文に含意している。本研究における図3，図4の特徴的な事実についても，10 μmよりも小さいピンホールが存在することを示すことから，試料基板の腐食を妨げることができる，膜の限界ピンホールサイズが存在すること

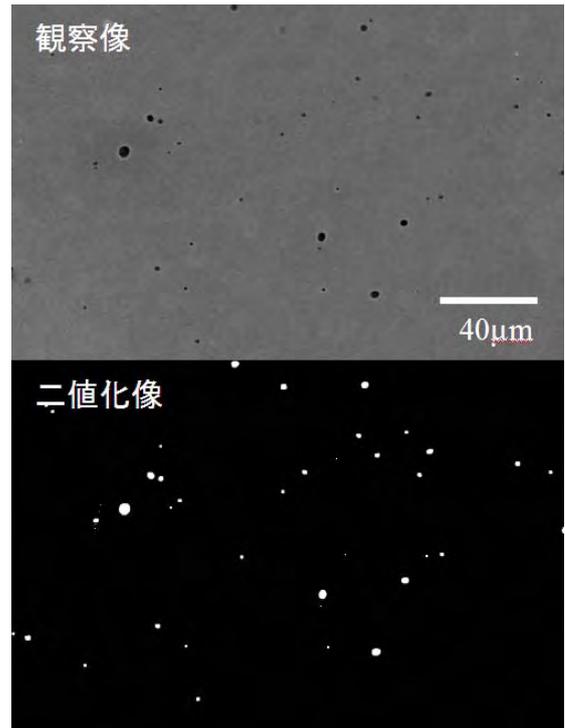


図5. SEM観察像の二値化

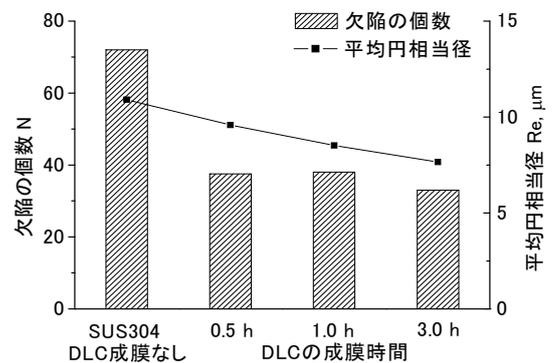


図6. ピンホールの個数およびその平均的な大きさにおよぼすDLC成膜時間の影響

を示唆する。

**3.2 画像処理によるピンホールの定量化** ピンホールの定量化は，ピンホールの成長に及ぼす成膜条件・試験条件の影響を明らかにする上で大変重要である。本研究では，SEM観察結果を二値化し，単位観察領域におけるピンホールの個数と大きさを定量化した。SEM観察像とその領域を二値化した結果を図5に示す。二値化した結果の白色部はSEM観察像におけるピンホールを意味する。成膜時間を変化させた試料に関する，ピンホールの個数および大きさの変化を図6に示す。平均円相当径 $R_e$ は，次式で計算した。

$$R_e = \sqrt{\frac{\sum A_i}{\pi N}} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $A_i$ は*i*番目のピンホールの面積、 $N$ はピンホールの総数である。したがって  $R_e$ は、ピンホールを真円形状と仮定したときの、観察領域における真円の平均的な半径を意味する。DLC を成膜していない場合はピンホールの個数、平均円相当径ともに大きい、DLC を成膜することで、ピンホールの個数、平均円相当径ともに小さくなるのがわかる。これは、DLC 膜が試料基板表面を保護することで、耐食性が増すことを意味する。また、成膜時間の増加に伴いピンホールの個数、平均円相当径ともに減少することから、DLC 膜を厚くすることで試料基板の孔食が低減するといえる。しかしながら、ピンホールの低減は十分ではないため、前述した限界ピンホールサイズの定量化と、成膜時のピンホールの発生メカニズムについて、より深い解明が必要である。

**3.3 塩水中における摩擦摩耗試験** 本研究では、塩水中における摩擦摩耗試験を行った。その結果を図 7 に示す。DLC を成膜していない試料 (SUS304) に比べて、DLC を成膜した試料 (SUS304+DLC) は摩擦係数が明らかに低下することがわかる。また、SUS304 は摺動試験開始直後より試料表面に摺動痕が目視できたのに対して、SUS304+DLC は摺動距離 200~250 m 辺りから摺動痕が目視できた。したがって、DLC 成膜により塩水中のトライボロジー特性は向上することがわかる。トライボロジー特性が向上した一つの要因として、DLC 膜と SUS304 との表面エネルギーの違いがあげられる<sup>(7,8)</sup>。塩水中の試料と接触子の摺動を考えた場合、試料および接触子の摩耗が起こっていることから、摺動界面では少なからず固体接触が起こっていると考えられる。DLC 膜と SUS304 の場合、表面エネルギーは SUS304 の方が大きい、摺動界面の摩擦力におよぼす表面エネルギーの影響は SUS304 の方が大きい。一方、塩水中における DLC 膜の摺動メカニズムをより詳細に解明するために

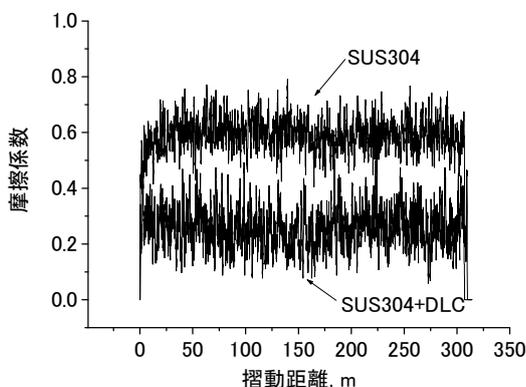


図 7. 塩水中における摩擦摩耗試験結果

は、塩水や表面粗さなど、多くの影響因子を考慮する必要がある。

#### 4. 結論

本研究では、DLC 膜の海洋中への適用の可能性を検討するために、PBII&D を用いて SUS304 基板表面に DLC を成膜した。作成した試料の塩水噴霧試験、塩水中における摩擦摩耗試験を行った。得られた結果は以下の通りである。

(1) DLC の膜厚に伴い試料基板の耐食性は向上する。しかし、試料基板の腐食を完全に抑えることはできなかった。さらなる耐食性向上のためには、DLC 膜の限界ピンホールの定量化と成膜時のピンホールの発生メカニズムの解明が必要と考える。

(2) DLC を成膜し、試料基板表面を保護することで、塩水中における試料の摩擦係数は低下する。また、試料の摩耗特性も向上する。

#### 謝辞

本研究の一部は、財団法人日本科学協会の笹川科学研究助成により行なわれました。厚く御礼申し上げます。

(平成 21 年 7 月 6 日受付, 平成 21 年 9 月 11 日再受付)

#### 文 献

- (1) 石井和秀, 石井知洋, 太田裕樹: 「Ni, Mo フリー高耐食フェライト系ステンレス鋼 JFE443CT」, JFE 技報, No.20, 10-15 (2008)
- (2) 斎藤秀俊, DLC 膜ハンドブック, 株式会社 NTS, 495-601 (2005)
- (3) 田中慎一, 斎藤英樹, 森河和雄, 棚木敏幸: 「陰分極法による DLC 膜の欠陥面積の決定」, 表面技術, 45, 7, 710-713 (1994)
- (4) Y. Nishimura, A. Chayahara, Y. Horino, and M. Yatsuzuka: "A new PBIIID processing system supplying RF and HV pulses through a single feed-through", Surf. Coat. Techn., 156, 50-53 (2002)
- (5) A. Mitsuo, S. Uchida, K. Morikawa, M. Kawaguchi, K. Shiotani and H. Suzuki: "Effect of deposition parameter on hardness of amorphous carbon film prepared by plasma immersion ion implantation using C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>", Nucl. Instr. Meth. B, 257, 753-757 (2007)
- (6) 川口雅弘, 「プラズマイオン注入法による表面改質技術」: Journal of the JSTP, 50, 582, 639-642 (2009)
- (7) 加藤孝久, 益子正文: 「トライボロジーの基礎」, 培風館, 第 6 章 表面粗さと接触, 第 7 章 固体の摩擦係数, 第 8 章 表面と潤滑剤の相互作用
- (8) F. P. Bowden and D. Tabor: "The Friction and Lubrication of Solids", International Series of Monographs on Physics, Oxford University Press, Chapter 10 Mechanism of Boundary Lubrication

## 論文

## ジュエリー用ダイヤモンドのカラー描画技術の開発

谷口 昌平<sup>\*1)</sup> 渡邊 宝<sup>\*2)</sup> 齊藤 幸典<sup>\*3)</sup>

## Development of color drawing processes for diamond by Ion beam

Shohei Taniguchi<sup>\*1)</sup>, Takara Watanabe<sup>\*2)</sup>, Yukinori Saito<sup>\*3)</sup>

In order to draw marks on a gem diamond, three processes using an ion accelerator were investigated. The results of trails using a 0.1mm pencil beam method, a photo-resist method and a photo-resist and silver deposition method clarified that drawing with an ion beam is possible. The drawn marks were colored yellow-green, brown and black. Analysis by a laser Raman scattering spectroscopy suggests that the diamonds were colored by deformations in the diamond crystal.

キーワード: イオン照射, ダイヤモンド, カラー化, 描画技術

Keywords: Ion irradiation, Diamond, Coloring, Drawing technology

## 1. はじめに

ダイヤモンドは透明無色で大きいものが高価値である。しかしほとんどのダイヤモンドは透明度が低く、小さいものは工業用に選別されることもある。一方、ジュエリーにカラーダイヤモンドを使用するデザインが多くなり、需要が伸びてきている。そこで、価値の低いダイヤモンドをカラー化してジュエリー用として利用できるように、カラー化処理が行われている。現在、カラー化法として、高压高温 (HPHT) 処理, 電子線照射処理, 中性子線処理, ラジウム処理などが開発されている<sup>(1)~(5)</sup>。

また、ダイヤモンドの保証価値を高めるために、ブランド名や鑑定書番号を刻印する方法が開発されており、プラズマエッチング法, レーザー刻印法が知られている。これらの方法は、ダイヤモンド表面を削り、文字を書く方法であるので、様々な色で文字を書くことはできない。

以上の様に現状のカラー化技術は、ダイヤモンド全体をカラー化する技術であり、刻印する技術はダイヤモンド表面に凹凸を形成することにより文字を書く技術である。

これまで、イオン照射によるカラー化は可能であることが示され、そのカラーはイオンの原子番号が低いとグリーン系の色、高いとブラウン・ブラック、その中間は黄緑あるいはブラウンとグリーンの間色となることが明らかになった。また、イオン照射量を増やしていくと、色濃度が濃くなることが明らかになった<sup>(6)~(8)</sup>。そこで、ダイヤモンドの任意の部分のみをカラー化することにより、カラーの文字やマークなどを描画する技術を開発することを目的に、高エネルギーイオン照射によるカラー描画法を検討し

た。

## 2. 実験方法

**2.1 試料および処理条件** ダイヤモンド試料は直径約1~2mm (1/15カラット以下)のブリリアントカットしたメレダイヤモンドを用いた。

図1に示す描画法を検討した。(a) ビーム走査法: 金属プレートに開けた穴を通してイオンビームを取り出し、走査することで描画する方法。(b) フォトレジストマスク法: フォトレジストを塗布し、ガラスマスクに描いたマーク等を紫外線露光し、エッチング後イオン照射を行う方法。(c) フォトレジスト+銀蒸着マスク法: 銀蒸着膜を付けた後、フォトレジストを塗布し、(b)と同様に露光後、イオン照射を行う方法。イオン照射は、イオン種を珪素 (Si)、金 (Au) イオン、エネルギーを1.5 MeV~3 MeV、照射量を $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>の範囲で行った。

**2.2 ラマン分光分析** カラー化の原因を検討するために、レーザーラマン分光分析装置 (in Via Raman Microscope; RENISHAW社)を用いて分析を行った。YAGレーザー (波長:532 nm)により、測定範囲を約10 μmとし測定を行った。

\*1) ライフサイエンスグループ

\*2) 有限会社ゼロポイント

\*3) 山梨大学大学院医学工学総合研究部

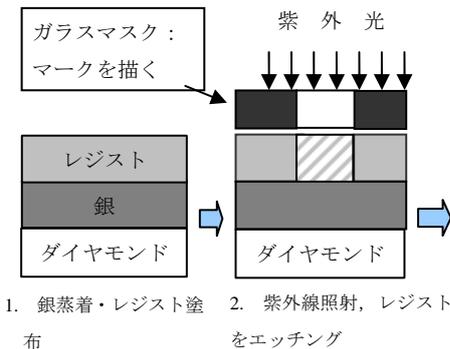
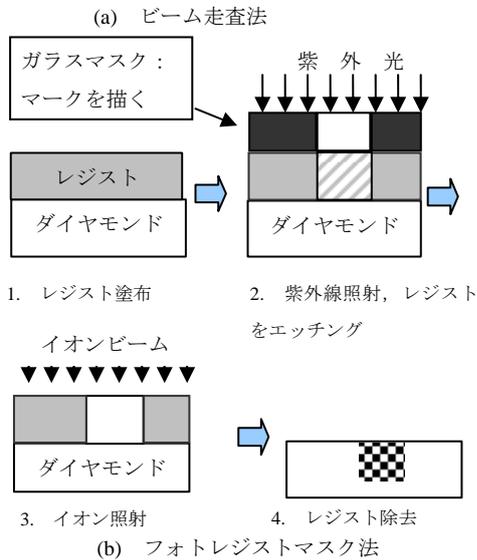
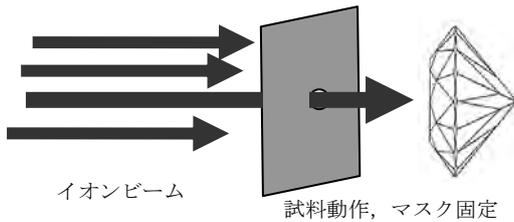


図1. ダイヤモンド描画法

### 3. 結果および考察

**3.1 イオン照射によるカラー描画** 図2にビーム走査法により矩形にカラー化したダイヤモンドの写真を示す。0.1 mmの孔にイオンビームを通し、サンプルをXYステージにより走査した。その結果、走査した形に線が描画できることが示された。

図3にフォトリソマスク法により、数字「12357」を描画したダイヤモンドの写真を示す。Auイオンを  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 照射した結果、文字が描画できることが明らかになった。しかし、 $5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> に照射量を増加すると、フォトリソマスクが炭化し、描画できなかった。これはイオン照射時の温度上昇が原因と考えられる。

図4にフォトリソ+銀蒸着マスク法により、様々な星座のマークを描画した写真を示す。銀蒸着膜を用いることにより、イオン照射時のマスクの炭化や変形が起らず、マーキングができた。しかし、(a) ~ (c) に示す Siイオン、3 MeV で照射したものは、全体的にカラー化してしまい、マーキングが出来なかった。これは、銀蒸着膜の厚さ約 200 nm に対して、Siイオンの飛程が約 1 μm と大きいためマスクされた部分も Siイオンが透過してしまったことが原因である。そのため、イオンの飛程を銀蒸着の膜厚以下にするために、イオン種を原子番号の高い Au とし、エネルギーを 1.5 MeV として照射した。このときの Auイオンの銀膜における飛程は約 150 nm である。その結果を (d) ~ (f) に示す。この場合は、マーキングが可能であった。以上の結果から、イオンの飛程よりも銀蒸着膜が薄いとイオンが透過してしまい、全体が着色してしまうので、エネルギーやイオン種を適切に選択し、膜厚よりもイオンの飛程を短くする必要があることが明らかになった。

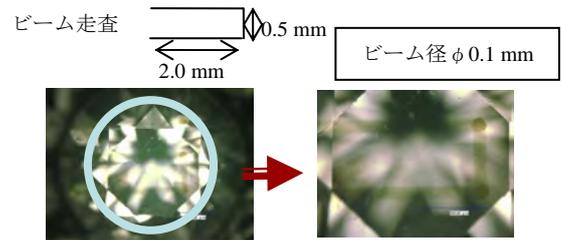


図2. ビーム走査法による描画

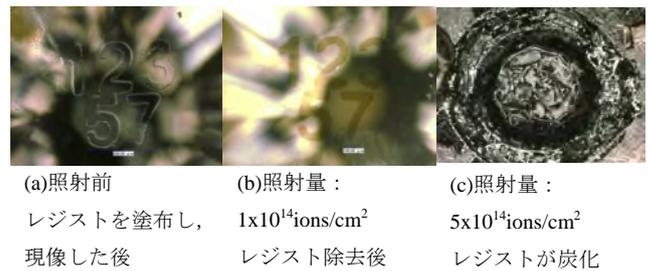


図3. フォトリソマスク法による描画

Auイオン照射, エネルギー : 3 MeV

**3.2 ラマン分光分析結果** 図5に Auイオン照射したダイヤモンドの照射量  $1 \sim 5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> のラマンスペクトルを示す。照射量が増加するごとにダイヤモンドのピーク強度が低下し、Gバンド付近にブロードなピークが現れることが明らかになった。Gバンドのピークは、グラファイト構造の不規則配列に起因すると考えられている。このことから、イオン照射量を増加していくとダイヤモンド構造が崩れ、不規則な構造に変化していると考えられた。

図6(a)に示すようにイオンが通過した領域では、イオンとダイヤモンド中の炭素原子の相互作用により、格子欠陥の形成や原子の移動が起こり、結晶構造の変化や結晶ひずみが発生し、その影響で着色すると示唆される。これらの変化は、イオン照射量が多くなるほど、あるいはイオン種の原子番号が大きくなるほど増加する。このため、カラーとイオン照射量やイオン種の関係は、図6(b)のような関係になると考えられる。

このように結晶構造や結晶ひずみを変化させカラー化する方法は、電子線や中性子などの放射線による着色と同類

の現象である。しかし数 MeV のイオンの場合、電子線や中性子と比較して、ダイヤモンド構造に与える影響は大きく、短時間処理で着色するという特長がある。また、透過力の高い電子線や中性子の場合はダイヤモンド全体がカラー化するのに対し、イオンビームは、透過力が低いためダイヤモンドの表面から数マイクロンの深さまでカラー化するという違いがある。またイオンビームは直進性が強いので、マークや文字の形に穴を形成したマスクを通して照射すると、その形にカラー化できることが特徴である。

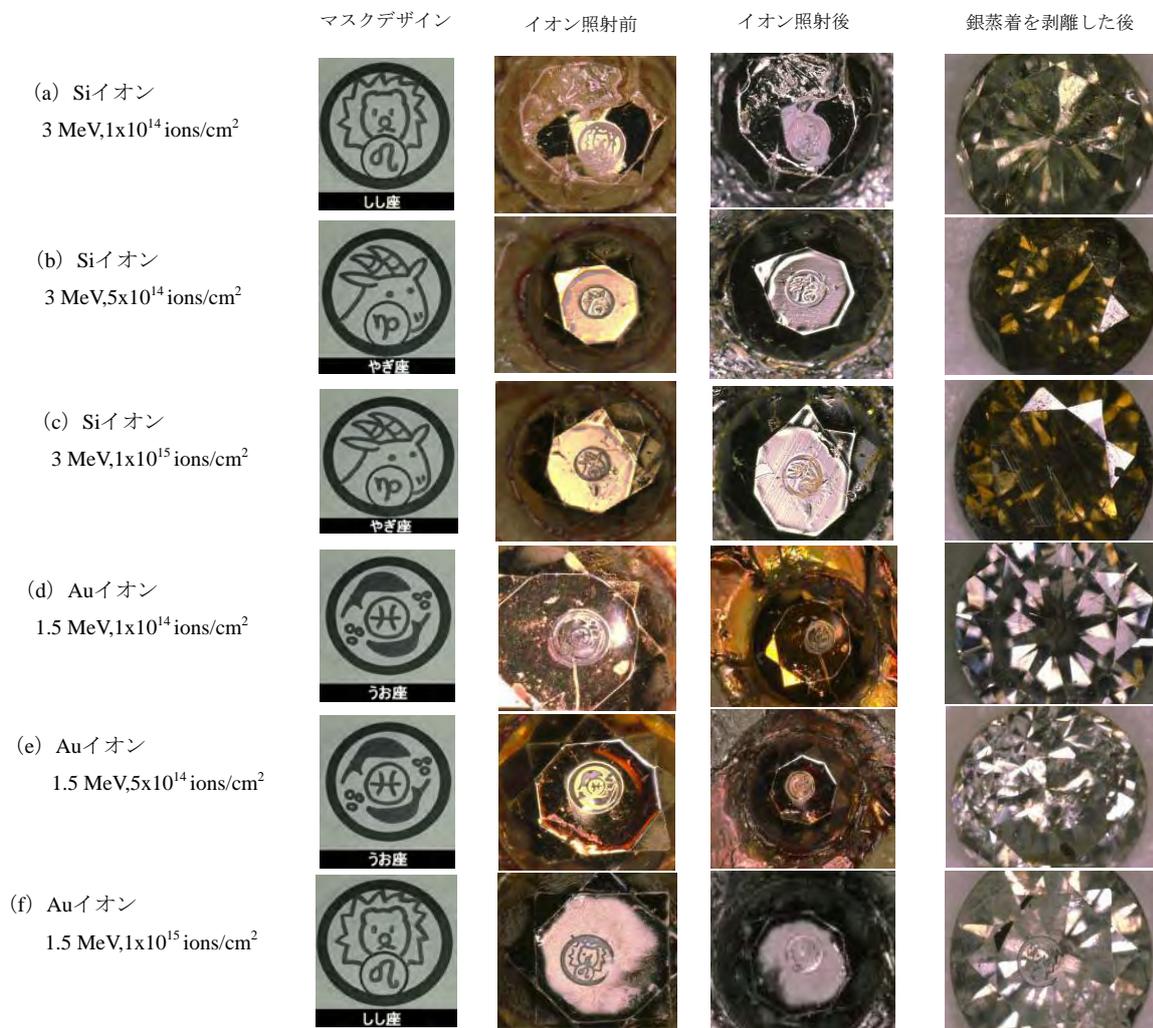


図4. フォトリジスト+銀蒸着マスク法による描画

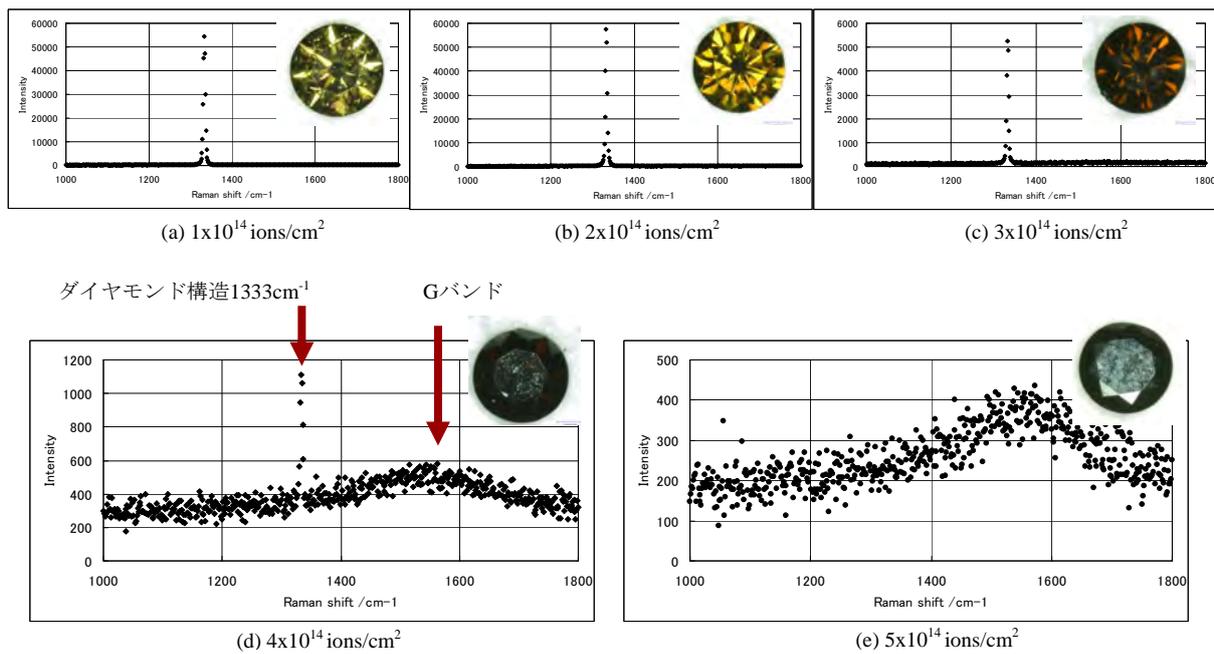
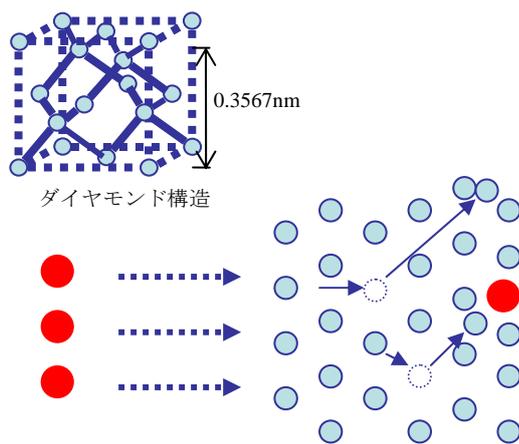


図5. Auイオン照射量とラマンスペクトルの関係

メッセージやオリジナルマークを任意に描画できるので、オリジナルジュエリーの作製にも寄与できると考えられる。

(平成 21 年 7 月 7 日 受付, 平成 21 年 9 月 5 日 再受付)



(a)イオンによる格子欠陥, 歪の発生

|                         |
|-------------------------|
| グリーン→イエローグリーン→ブラウン→ブラック |
| 小 ← 格子欠陥, 結晶性の乱れ → 大    |
| 小←イオンの原子番号(照射量が等しい場合)→大 |
| 小←イオンの照射量(イオン種が同じ場合)→大  |

(b)結晶構造変化とカラーの関係

図6. イオン照射によるカラー化

#### 4. まとめ

イオンビームによる描画技術は、カラー文字やロゴを傷つけることなく描画できる技術であるという特長を持つ。この方法により、ダイヤモンド表面に鑑定書番号やブランドロゴなどを描画でき、信頼性の向上につながる。さらに、

#### 文 献

- (1)梅田巖, 飯田孝一:「ダイヤモンドの放射線着色」, 放射線と産業, Vol.63, p.36-40(1994)
- (2)梅田巖:「陽子線照射によるダイヤモンドの着色試験」, 放射線と産業, Vol.67, pp.56-57(1995)
- (3)依田六郎:「宝石としてのダイヤモンド」, 材料科学, Vol.22, No.1 pp.35-38(1985)
- (4)F. H. Pough, A. A. Schulke:「The Recognition of Surface Irradiated Diamonds」, GEMS & GEMOLOGY, Vol.VII, No.1 pp.3-11(1951)
- (5)A. T. Collins:「The detection of colour-enhanced and synthetic gem diamonds by optical spectroscopy」, Diamond and related materials, Vol.12, No.10/11 pp.1976-1983(2003)
- (6)谷口昌平, 他:「イオン照射によるダイヤモンド表面へのカラー文字描画法」, 表面技術協会第 116 回講演大会講演要旨集, pp.174(2007)
- (7)谷口昌平:「イオン照射によるダイヤモンドへのカラー描画技術」, Isotope News, No.644, pp.11-13(2007)
- (8)谷口昌平, 他:「イオン照射によるダイヤモンドのカラー化技術」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第 2 号, pp.112-113(2007)

## 論文

## 赤外線顕微鏡を用いた電子機器・部品の故障診断法

豊島 克久<sup>\*1)</sup> 小林 丈士<sup>\*1)</sup> 原本 欽朗<sup>\*1)</sup>  
 高松 聡裕<sup>\*2)</sup> 西野 義典<sup>\*1)</sup> 三上 和正<sup>\*1)</sup>

## Failure diagnosis of electronic circuit boards and components using infrared microscope

Katsuhisa Toshima<sup>\*1)</sup>, Takeshi Kobayashi<sup>\*1)</sup>, Yoshiaki Haramoto<sup>\*1)</sup>,  
 Toshihiro Takamatsu<sup>\*2)</sup>, Yoshinori Nishino<sup>\*1)</sup>, Kazumasa Mikami<sup>\*1)</sup>

This paper presents a diagnosis of the failure and degradation for electronic components and circuit boards using an infrared microscope. For example, overload tests of electrolytic capacitors, operation tests of printed circuit board relays, and pulsed high voltage tests of carbon film resistors, are demonstrated by measuring the temperature changes corresponding to the degradation of the components. Furthermore the applicability of this to estimate the failure and degradation of components on an electronic circuit board was estimated. The experimental data obtained from this report are useful for technical consultation on the, recently increasing, failure of electronic equipment and components.

キーワード：故障診断，赤外線，信頼性

Keywords：Failure diagnosis, Infrared camera, Reliability

## 1. はじめに

今日，製品の安全性が疑われる事故例が多発しており，企業の存続に関わる重大な問題となっている。例えば，電解コンデンサの劣化による破裂事故，基板に実装された抵抗器の焼損，また電磁スイッチの接点部の磨耗により接触抵抗が増加し，発熱が生じることで発火事故が起こることがある。産技研においても，このような電子機器や電子部品の不具合発生による相談依頼が増加している。しかし，現状の特性測定や目視・拡大観測程度では，対応が困難となっている。

一方，赤外線を用いた電子部品の故障診断については，赤外線温度測定装置の機能向上に伴い，検討され始めている<sup>(1)</sup>。最近では，0.025（30 黒体炉にて）の温度分解能を有し，拡大レンズにより 10 μm の画像分解能を得ることが可能な赤外線顕微鏡が出現しており<sup>(2)</sup>，集積回路などの小型部品においても温度差異をより高精度に捉えることが可能なため，故障部品等の検出や劣化診断等への応用が期待される。

そこで本研究では，先に述べた赤外線顕微鏡などを用いて，回路基板や電子部品等を対象に，非破壊による故障の検出や劣化診断を行い，実験データの蓄積を行った。

## 2. 実験方法

赤外線顕微鏡を用いて，電子部品および電子基板の劣化に伴う発熱観測を行った。電子部品の劣化試験としては，電解コンデンサの過電圧印加，プリント基板用リレーの ON/OFF 繰り返し，カーボン皮膜抵抗（1/8 W）の高電圧パルス印加，等を行った。

また，最終製品の電子基板を対象としたものでは，スイッチング電源基板においてスナバ抵抗値を増加させたときの影響を観測し，さらに，LAN 用ハブの故障品の熱画像観測を行うなど不具合データの収集を行った。尚，赤外線顕微鏡は，TVS-8502（日本アビオニクス社製）を用いた。

## 3. 結果・考察

3.1 電解コンデンサの劣化 図 1 は電解コンデンサの劣化程度に対応した発熱状態を赤外線顕微鏡により観測したものである。耐圧 160 V，容量 47 μF の電解コンデンサにおいて，50 Hz，実効値 67 V の交流電圧を印加し，試料 R-2 では DC 95 V を重畳し，試料 R-3 では AC 成分のみ加え，2 種類の劣化を実現させた（図 2）。

試料 R-2 については，電圧印加の際に，電流値のほかに，試料の内圧上昇に伴う試料頭部の膨張を監視しながら，劣化を進行させた。試料 R-3 については，試料の破裂が生じるまで電圧印加を行った。

発熱の観測は，一定電圧印加（AC 7.1 V + DC 10 V）の条件で行い，劣化程度に対応した発熱差異が示された。

\*1) エレクトロニクスグループ

\*2) 多摩支所

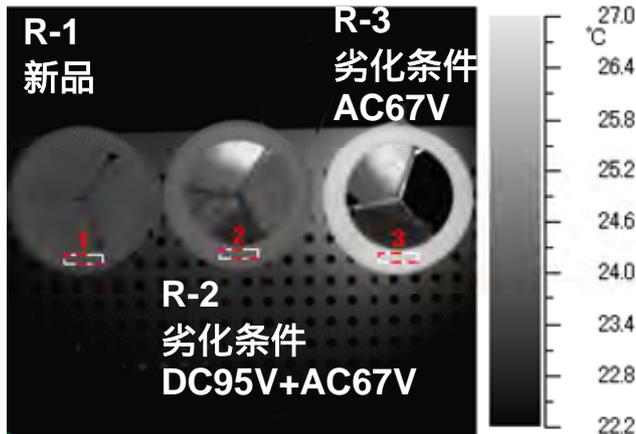


図1. 電解コンデンサの赤外線画像

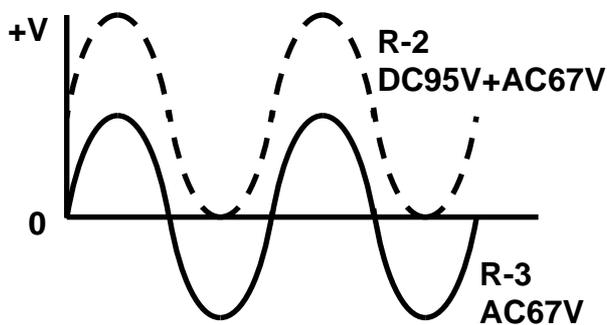


図2. 電解コンデンサの過負荷試験における印加電圧波形 (周波数: 50 Hz)

3.2 プリント基板用リレーの劣化 プリント基板用リレーに定格電圧・電流を印加した状態で、スイッチのON/OFFを繰り返した場合に、接点部の接触抵抗の変化を熱的に検出できないかどうかの検討を行った。つまり、接触抵抗による発熱を検出することで、接触抵抗値の変化を捉えるものである。実験に用いたリレーの定格は、駆動コイルがDC 5 V, 40 mA, 閉閉部がDC 30 V, 5 Aである。また、リレーの開閉頻度は、1800回/時間として、実験を行った。

図3および図4に示される温度変化は、リレーのON/OFF繰り返し動作を開始してから十分に時間が経過し、駆動コイルの発熱に伴うリレー表面の温度が一定となり飽和したときの値を基準としている。つまり、駆動コイルの発熱分が含まれた状態で温度を計測している。温度の測定は、赤外線顕微鏡でリレー表面の熱画像を捉え、表面温度が最も高く検出された点の温度をプロットしたものである。また、接触抵抗は、接点両端の電位差の測定値から算出した。

図3は、リレーのON/OFF動作を行っているときの10万回経過後におけるリレー表面の熱画像温度、およびリレーの接触抵抗値について示している。さらに図4は、60万回経過後の同様のものである。図3では、接触抵抗値は3 mΩと低く安定しているが、図4では接触抵抗値が安定しておらず、高く計測されることが度々起こり、温度変化としても検出されることが分かる。

図5は、試験前と60万回ON/OFF後における、リレーのX線透視画像である。両者を比較すると、矢印で示される接点部において磨耗が確認できる。図4に示される接触抵

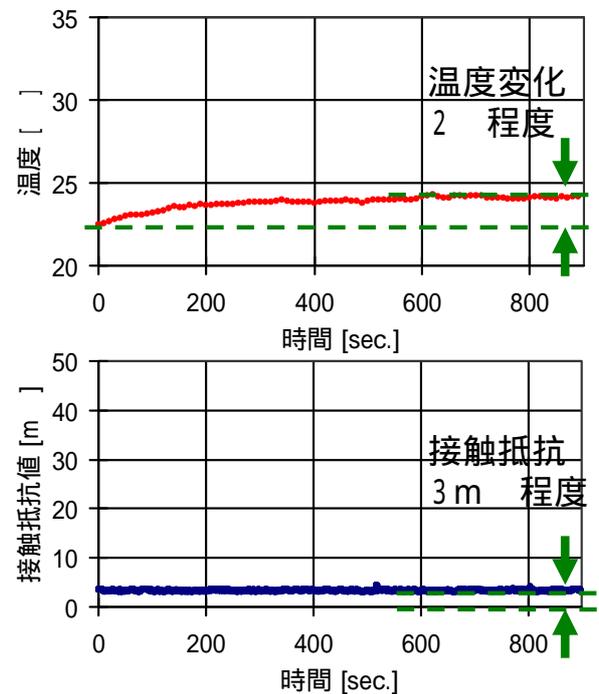


図3. プリント基板用リレーのON/OFF繰り返し試験時の表面温度測定値および接触抵抗値 (10万回ON/OFF後)

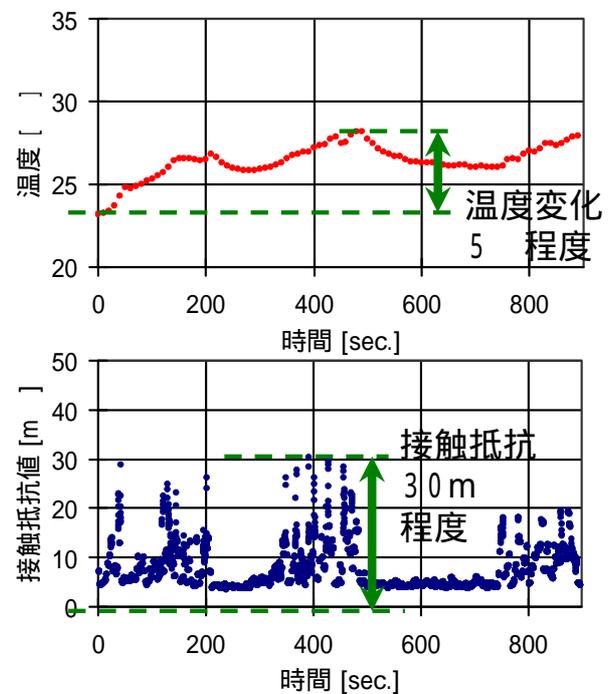
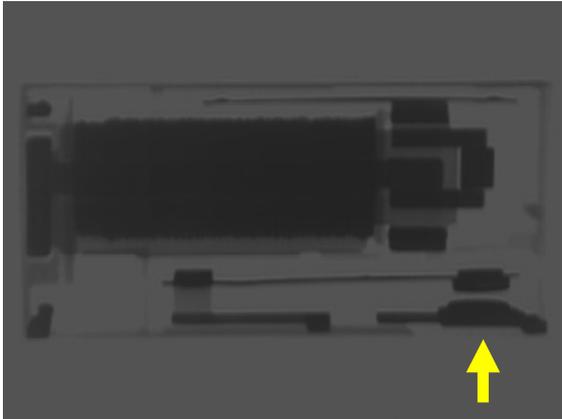
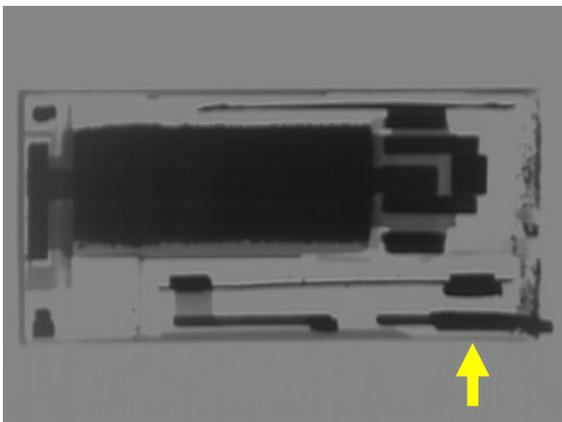


図4. プリント基板用リレーのON/OFF繰り返し試験時の表面温度測定値および接触抵抗値 (60万回ON/OFF後)

抗値の変動は，接点の磨耗の影響により生じたものと推測できる。本実験結果より，リレーの接点劣化は，赤外線顕微鏡により熱的に検出できることが実証された。



(a) 試験前



(b) 60万回 ON/OFF 後

図5. プリント基板用リレーの ON/OFF 繰り返し試験時の X線透視画像

3.3 抵抗器の劣化 赤外線顕微鏡を用いた故障・劣化診断では，発熱体の温度変化を捉える必要がある。本実験では，電子回路における身近な発熱体として，カーボン皮膜抵抗器に着目し，劣化との関係について検討した。

カーボン皮膜抵抗器において定格を大きく超える電圧を連続して印加すると異常発熱により表面に焼損が生じると予測される。部品表面に焼損が観測されれば，内部が劣化している可能性が高いと判断できるので，赤外線顕微鏡をあえて劣化診断に用いる必要がないということになってしまう。

そこで，本実験では高電圧の単発パルス印加し，抵抗器表面での焼損等を抑え，表面観測では確認できない劣化を実現させることを検討した。劣化による抵抗変化については，印加電圧一定条件での発熱差異を赤外線顕微鏡により観測した。本実験では定格電力 1/8 W のカーボン抵抗器を用いた。

図6は，劣化前のカーボン皮膜抵抗器(公称抵抗値: 91 Ω, 100 Ω および 110 Ω) が抵抗値によってどれだけの温度差異

があるかを測定したものである。測定は，抵抗器をプリント基板上に半田付けを行い，赤外線顕微鏡で抵抗器表面の最高温度を捉え，公称抵抗値 100 Ω のリファレンス抵抗の温度を基準に各々の試料について行った。その結果，同じ公称抵抗値の試料でも検出温度のバラつきがあることが観測された。

図7は，5 msec 幅の単発パルスにおいて電圧を徐々に上げ，カーボン抵抗器に印加した際の抵抗値の変化を示した。本実験では，パルス発振源で出力可能な電圧・電流の制約上，公称抵抗値 100 Ω の試料を用いたが，印加電圧 80 V 付近から抵抗値の増加，すなわち劣化の実現が確認できた。

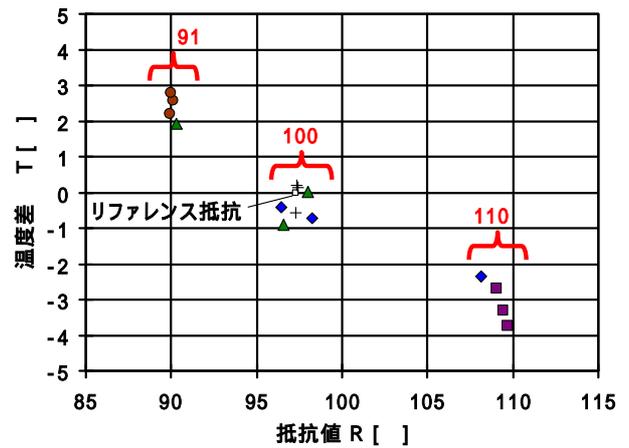


図6. 抵抗器の発熱差異

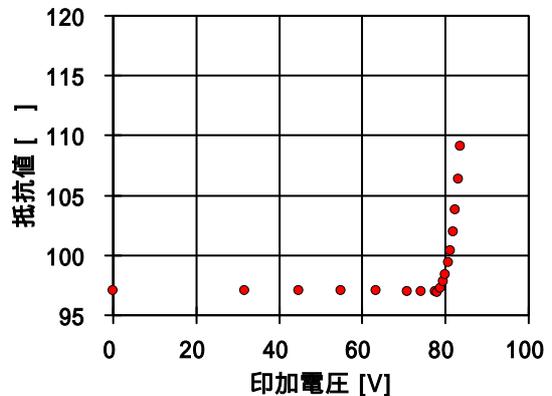


図7. パルス印加による抵抗の劣化実現

図8は，公称抵抗値 100 Ω の3試料をそれぞれ劣化させたときの温度差異の変遷について示した。公称抵抗値が同じ試料でも 2 程度のバラツキの範囲にあるため，複数の試料の中から劣化品を判別するには，少なくとも 10 % 程度の抵抗変化が伴わなければ，判別は難しいと思われる。しかし，各々の試料の劣化の変遷については，2~3 % の抵抗変化でも検出可能と判断した。従って，同一試料における劣化変遷を観測する場合には 2~3 % の抵抗変化率，正常品および不具合品を比較する場合には 10 % 程度の抵抗変化率，のように劣化判定の基準を変える必要があることが本実験結果より示された。

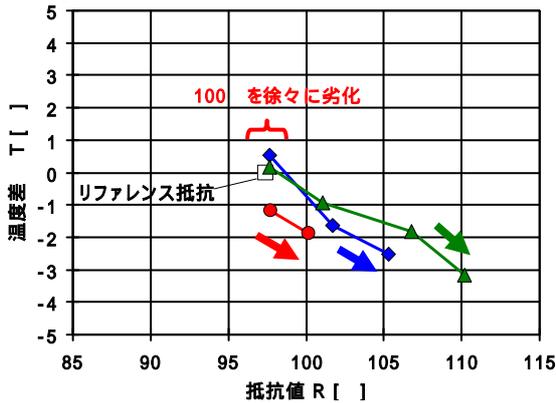


図 8. 抵抗器の劣化程度に対する発熱差異

3.4 基板実装された FET の温度変化の検出 図 9 はスイッチング電源を定格負荷で動作させたときの赤外線顕微鏡画像であり、スイッチング素子として用いられている FET と、過渡的に発生する高電圧から FET を保護するためのスナバ回路を捉えたものである。基板実装された回路部品においても熱的に劣化診断が可能かどうかの検討を行った。

図 10 は、スナバ抵抗値を 2.2 kΩ から 3.0 kΩ に変化させたときの FET 表面の温度応答性である。FET 表面温度の応

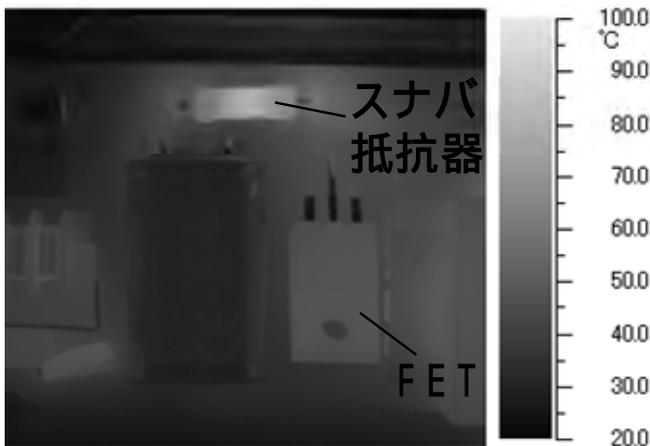


図 9. スwitching電源のスナバ回路

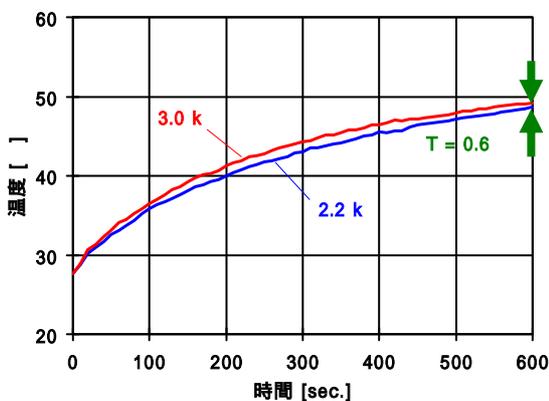


図 10. スwitching素子 (FET) の温度応答性

答性の違いから、スナバ抵抗器の劣化が推測可能であることが実験的に観測できた。スナバ抵抗値が大きくなるとスナバ抵抗器の発熱が小さくなることは別途確認しているが、スナバ回路の機能の低下した分が FET において発熱増加として現れ、温度が上昇したと考える。

3.5 LAN 用ハブの不具合 図 11 は LAN 用ハブの不具合品の内部基板を観測したものであり、焼損した部品の付近が高温に上昇することが観測できた。産技研では、このほか LED 駆動回路や IC の不具合解析に 赤外線顕微鏡を活用した。

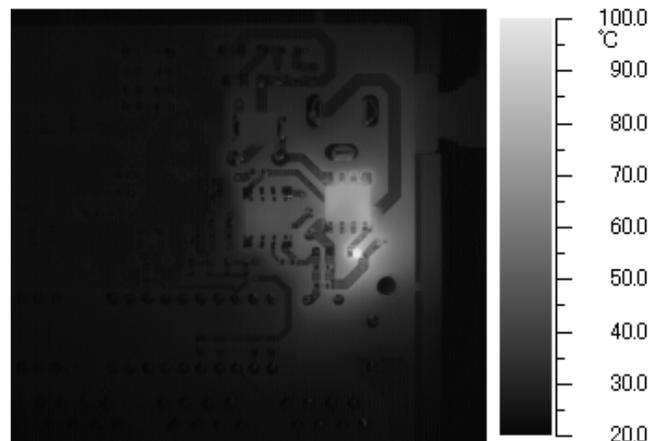


図 11. LAN 用ハブの内部基板 (不具合品)

#### 4. まとめ

赤外線顕微鏡を用いて、電子機器・部品の故障・劣化診断を行い、各種事例における実験データを収集した。

電解コンデンサ、リレー、抵抗器などの電子部品を試験により劣化させたもののほか、故障した実基板について、赤外線観測、X 線透視画像解析 (部品にて実施) を行った。その結果、このような非破壊検査法において、劣化診断が行えることを実証した。

本報告の実験データや観測事例は、産技研での技術相談や機器利用等に活用し、故障や劣化の解析に役立つものとする。

(平成 21 年 7 月 3 日受付,平成 21 年 9 月 8 日再受付)

#### 文 献

- (1) 安達健二:「赤外線温度測定装置を用いた故障部品検査方法の検討」,第 36 回日科技連信頼性・安全性シンポジウム, pp. 277-282 (2006)
- (2)「赤外線サーモグラフィによる非破壊試験 - 電子部品・基板検査 - 」,日本アビオニクス株式会社技術情報 (2003)

## 論文

## 直流・交流電流を併用した高精度消磁

伊藤 清\*<sup>1)</sup>

## Precise Demagnetization with Direct and Alternating Current

Kiyoshi Itoh\*<sup>1)</sup>

In measuring the magnetic properties and magnetic particle testing on magnetic materials or products, an accurate demagnetization of specimens is required. The effects of dc and ac current demagnetizing methods are investigated. In measuring the magnetic properties using ring specimens (a closed magnetic circuit), specimens cannot be demagnetized with an ac current demagnetizing method. With a dc current demagnetizing method, the maximum permeability and initial permeability differ from real permeability when the current inversion frequency is increased. When using a dc current demagnetizing method after an ac current demagnetizing method, specimens can be demagnetized precisely. In measuring magnetic properties using pillar specimens (an open magnetic circuit), specimens can be demagnetized precisely when using a dc current demagnetizing method after an ac current demagnetizing method.

キーワード：消磁，直流消磁，交流消磁

Keywords：Demagnetization，Dc current demagnetizing，Ac current demagnetizing.

## 1. まえがき

磁粉探傷を行った後や磁気特性を測定する場合において消磁を行わなければならない場合があるが，時によって消磁が完全には行われず問題となる<sup>(1,2,3)</sup>。

一般に消磁方法には，①熱消磁，②交流消磁，③直流消磁がある。①は完全に消磁が可能であるが，対象物の形状が変形してしまうので良い方法とは言えない。②は一般に行われている方法であり，コイルにより発生させた交流磁場により磁性体内の磁束密度を低減させる方法であるが，完全に消磁させることは出来ない。③は完全に磁性体内の磁束密度をゼロにする方法であるがその機構が難しく，一般には行われていない。

本研究では，交流消磁後に直流消磁する方法を考案し，その方法について各種実験を行った。

## 2. 閉磁路における消磁

軸通電法や電流貫通法において直流磁化した場合，また，直流磁化特性測定装置を用いて初期磁化曲線やヒステリシス曲線を求める場合における消磁について，高精度に消磁する手法について実験を行った。

外形 45 mm，内径 33 mm，厚さ 5 mm のリング状強磁性試料において，図 1 に示す直流磁化特性測定装置によって各種消磁方法について消磁の程度を測定した。

まず，飽和磁化まで磁化した場合の直流磁化特性を測定



図 1. 直流磁化特性測定装置

した。図 2 に示す磁化特性となった。この試料を図 3 に示す消磁回路により交流消磁を行った。その結果，図 4 に示す直流磁化特性を示した。ヒステリシスループが上下非対象となり消磁が不完全であることが分かる。消磁回路に流す電流値を変化させ，最大交流磁界の値を変化させた。消磁回路により発生する最大交流磁界と消磁率の関係を図 5 に示す。

ここに，

消磁率＝測定した残留磁束密度／正確な残留磁束密度として，計算した。

消磁回路に流す最大交流磁界を大きくするに従い消磁の

\*<sup>1)</sup> 城南支所

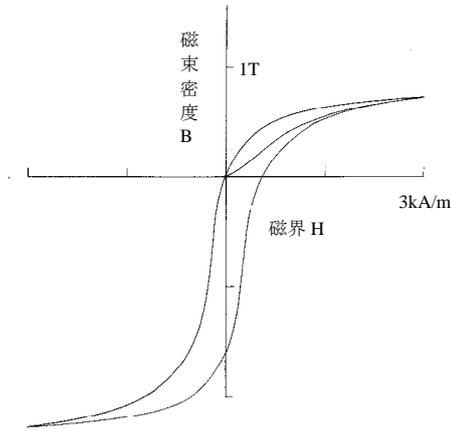


図2. 残留磁束密度が有る場合の磁化曲線

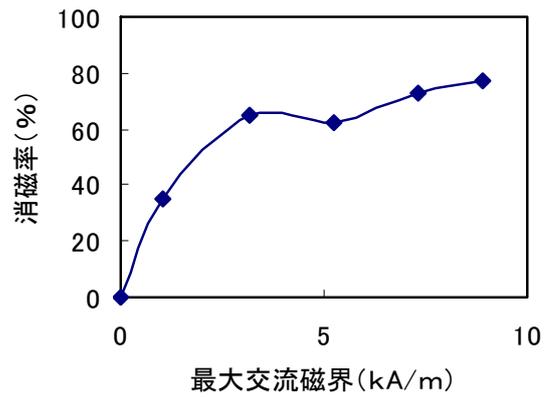


図5. 交流消磁における最大磁界と消磁率の関係

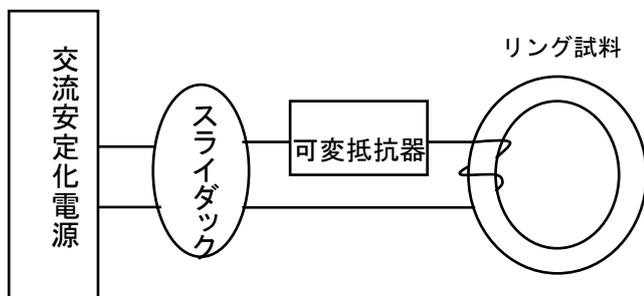


図3. 交流消磁回路

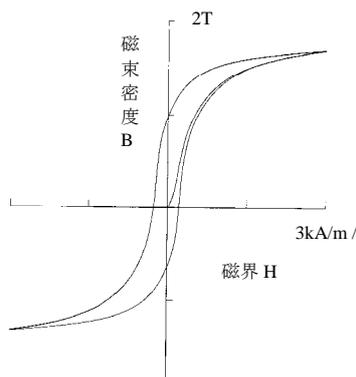


図4. 交流消磁後の磁化特性

割合も大きくなるが、飽和磁束密度以上になると消磁効果は80%にとどまり、完全には消磁できない。その原因は、交流消磁の場合は表皮効果により、磁性体内部まで外部磁場が浸透しないために、消磁が不完全であると考えられる。一方、図6に示すように、直流磁界を反転させながら徐々に減少させる方法によって、直流消磁をおこなった。この試料において、直流磁化特性を測定すると、ヒステリシスループが上下対称となり完全に消磁されていることが分か

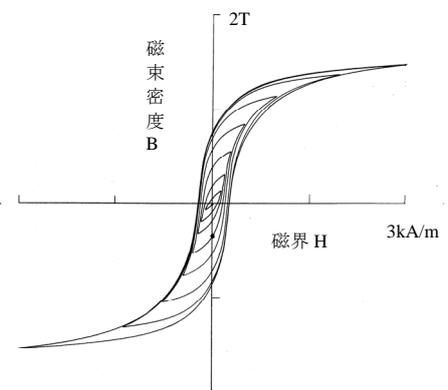


図6. 直流消磁方法

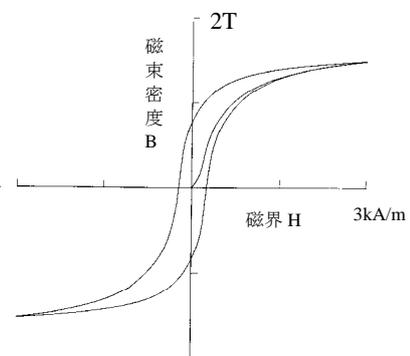


図7. 直流消磁後の直流磁化特性

る(図7)。しかし、この方法は、直流磁化特性測定装置のドリフトや消磁操作が面倒であるなど問題点が多い。次に、図8に示す反転を一回のみによる直流消磁によって消磁を行った。この方法も、直流磁化特性を測定すると、ヒステリシスループが上下対称となり一見消磁されているように見える(図9)。しかし、初期磁化曲線は図7に示す初期磁化曲線とは異なっていることが分かる。そこで、直流消磁の反転の回数を変えて直流磁化特性を測定した。その結果、図10に示すように、反転の回数が少ない場合は反転回数が多い場合に比べ、最大微分透磁率は大きく、初透磁率は小さいことが分かった。一般には、図11に示すような初透磁

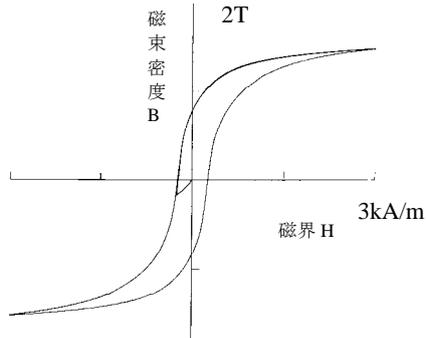


図 8. 反転が 1 回の場合の直流消磁

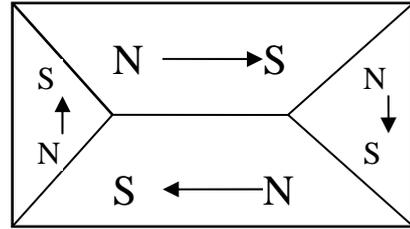


図 12. 反転が 1 回のみによる直流消磁の場合

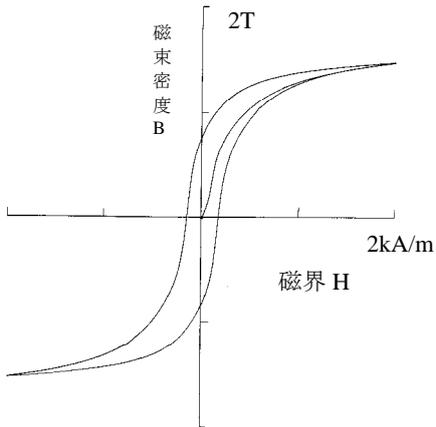


図 9. 反転一回直流消磁の場合の直流磁化特性

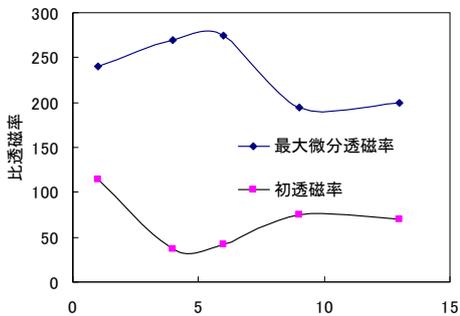


図 10. 直流消磁の反転の回数と透磁率の関係

率範囲は、磁壁の移動が可逆であり、不連続磁化範囲（微分透磁率が最大となる過程）では磁壁の移動が大きく変化し不可逆となる<sup>(4)</sup>。したがって、反転の回数が少ないほど、最大透磁率は大きく、初透磁率は小さいという実験結果に一致している。したがって、反転回数が少ない直流消磁は、全体としては、消磁されているが、完全な消磁状態とは言えない。図 8 に示す反転を一回のみによる直流消磁の場合も、図 12 に示す単純な閉磁路を形成していると考えられる。ただし、この場合は全体としては消磁状態とはなっていないが、小さな領域では消磁状態ではない。表面の磨耗などにより一部が欠けた場合は磁極が表面に現れることになる。

そこで、直流と交流を併用して簡易に完全な消磁する方法を考案し、実験を行った。まず、図 3 と同じ回路により交流消磁を行いその後、図 13 に示す直流消磁を行った。結果を図 14 に示す。直流消磁に近い消磁状態となった。

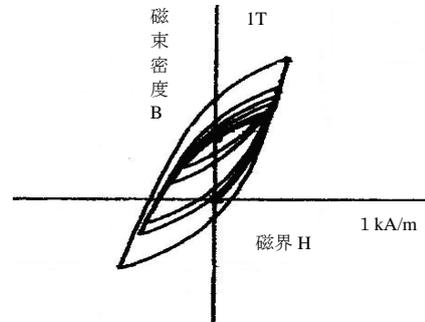


図 13. 交流消磁後の直流消磁

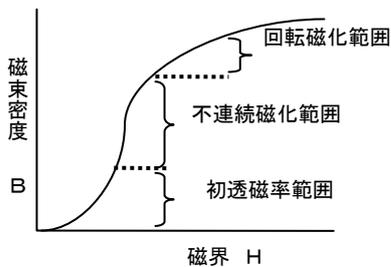


図 11. 初期磁化曲線と磁化過程

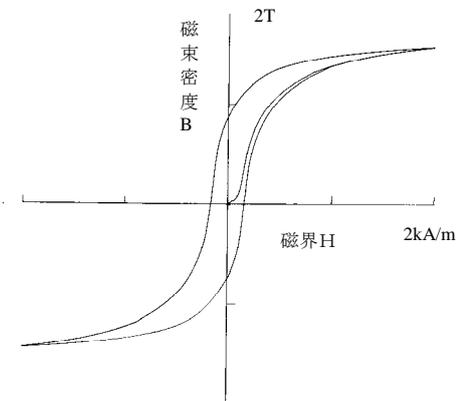


図 14. 交流消磁後直流消磁の磁化特性

### 3. 開磁路における消磁

コイルにおいて直流磁化した場合は、開磁路となり磁性体の外部に磁場が漏洩する。この開磁路の場合に、高精度に消磁する方法について実験を行った。直径 30 mm 長さ 90 mm の円柱状磁性体試料において、磁粉探傷機（電子磁気工業（株）製 ER26FS）によって各種消磁方法について実験を行った。コイル法により直流磁場を 22 kA/m 加えた後に、残留磁束密度を測定した。テスラメータ（電子磁気工業（株）製 GM-4120）で測定した結果、 $63 \times 10^{-4} \text{T}$ であった。この試料に交流磁場 22 kA/m を加え、印加磁場をゼロに逡減した（交流消磁）。その結果、残留磁束密度は  $3.4 \times 10^{-4} \text{T}$  に減少した。

交流消磁した状態の試料においてさらに直流消磁を行った。残留磁束密度に逆方向に 3.7 kA/m の直流磁場を加え、さらに順方向に 1.9 kA/m の直流磁場を加えて 0 kA/m に戻した。その結果、残留磁束密度は  $1.2 \times 10^{-4} \text{T}$  に減少した。この状態から、さらに、残留磁束に対して逆方向に 0.94 kA/m の直流磁場を加え 0 kA/m に戻した。その結果、残留磁束密度は、さらに  $0.2 \times 10^{-4} \text{T}$  に減少した。開磁路においても、交流消磁を行った後に直流消磁を 2, 3 回行うことにより残留磁束密度は交流消磁のみの場合に比べると大きく減少することが分かった。

### 4. まとめ

- ① 閉磁路であるリング試料において以下の結果が得られた。
  - (1) 「交流消磁」は消磁に使う交流磁界が大きいほど消磁状態に近いが、大きい残留磁気がある。
  - (2) 「直流消磁」は完全な消磁状態に近いが、機構が複雑となる。
  - (3) 「交流消磁後の直流消磁」は、高精度な消磁状態となった。
- ② 開磁路である円筒状の試料において、①-(3)と同様に「交流消磁後の直流消磁」を行うことにより高精度な消磁が得られた。

（平成 21 年 7 月 8 日受付, 平成 21 年 8 月 26 日再受付）

### 文 献

- (1)伊藤清：「消磁回路に接続する空心インダクタンスの効果」, 東京都立工業技術センター研究報告, No.10, pp. 84-87 (1981)
- (2)毛利佳年：電子通信学会論文誌 56C-2, p130 (1973)
- (3)毛利佳年：電子通信学会論文誌 95C-2, p179 (1975)
- (4)山田一：基礎磁気工学 (1975) ,54,学献社

# 技術ノート

## ノート

## デジタル抵抗測定装置による校正の不確かさ評価

水野 裕正<sup>\*1)</sup> 沼尻 治彦<sup>\*1)</sup> 佐々木 正史<sup>\*1)</sup>

## Evaluation of uncertainty for the calibration of Digital resistance bridges

Hiromasa Mizuno<sup>\*1)</sup>, Haruhiko Numajiri<sup>\*1)</sup>, Masashi Sasaki<sup>\*1)</sup>

キーワード：校正，抵抗，不確かさ

Keywords：Calibration，Resistance，Uncertainty

## 1. はじめに

製品の信頼性や安全性を確保するために，計測のトレーサビリティが重要となっている。デジタル抵抗測定装置を用いて特定二次標準器（1Ω及び10kΩ）の標準抵抗器を基準として校正用ワーキングスタンダード（以下，校正用WS）である1Ω，10Ω，100Ω，1kΩ及び10kΩの標準抵抗器の校正の不確かさの評価を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

特定二次標準器（1Ω及び10kΩ）は日本電気計器検定所で校正され，国家標準（特定標準器）につながっている。その校正の不確かさは2.5ppm（ $k=2$ ）である。図1にデジタル抵抗測定装置を示す。校正用WSの校正値は，デジタル抵抗測定装置のRs端子に基準となる特定二次標準器を接続し，Rx端子に校正用WSを接続することにより表示されるRx/Rsの抵抗比に特定二次標準器の校正値を乗算して求めた。今回は，特定二次標準器の1Ωを基準としてデジタル抵抗測定装置の抵抗比（1:1，1:10，1:100）を用いて校正用WSの1Ω，10Ω及び100Ωの校正を行った。同様に特定二次標準器の10kΩを基準としてデジタル抵抗測定装置の抵抗比（100:1，10:1，1:1）を用いて校正用WSの100Ω，1kΩ及び10kΩの校正を行った。また，特定二次標準器及び校正WSは25℃に設定した恒温油槽中に24時間以上入れて十分温度馴らしを行ってから校正を行った。

## 3. 結果と考察

3.1 校正用WS（1Ω）の校正値の比較 特定二次標準器の1Ωを基準として校正用WSの1Ωを校正した時の校正値の比較を表1に示す。表1にある計測器のAのデジタルマルチメータを使用する校正方法はJCSS登録認定のシ

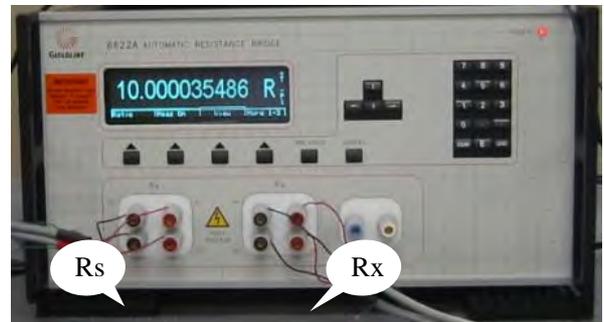


図1. デジタル抵抗測定装置

表1. 校正用WS（1Ω）の校正値の比較

|   | 計測器             | 基準抵抗<br>( ) | 抵抗比         | 校正値 ( )     |
|---|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| A | デジタル<br>マルチメータ  | 1.0000000   | 0.999999375 | 0.999999375 |
| B | ダイヤル式<br>抵抗測定装置 | 1.0000000   | 0.9999994   | 0.9999994   |
| C | デジタル<br>抵抗測定装置  | 1.0000000   | 0.999999382 | 0.999999382 |

表2. 抵抗比1:1の直線性の評価

|                 | (1):抵抗比<br>(b/a) | (2):抵抗比<br>(a/b) | (1)×(2)     | 理論値<br>との差<br>(ppm) |
|-----------------|------------------|------------------|-------------|---------------------|
| a 特定二次標準器<br>1Ω | 0.999999382      | 1.000000724      | 1.000000105 | 0.105               |
| b 校正用WS<br>1Ω   |                  |                  |             |                     |

ステムである。Bのダイヤル式抵抗測定装置を使用する校正方法は平成17年に参加したJEMIC技能試験（2005年度標準抵抗器技能試験）において $E_n < 1$ の評価結果を得ることにより技術能力は認められている。Cはデジタル抵抗測定装置による校正結果である。AデジタルマルチメータとCデジタル抵抗測定装置との校正値の差は，0.007ppmであった。Bダイヤル式抵抗測定装置とCデジタル抵抗測定装置との校正値の差は，0.018ppmであった。同様に特定二

\*1) 技術経営支援室

次標準器の 10 kΩ を基準として校正用 WS の 10 kΩ を校正した時の校正値の差は、A - C で 0.05 ppm、B - C は 0.02 ppm であった。それぞれの差は特定二次標準器の不確かさ（1 Ω 及び 10 kΩ 共に 2.5 ppm）の範囲内であることから C デジタル抵抗測定装置による校正方法の妥当性は確認できたと考える。

3.2 抵抗比の直線性 抵抗比 1:1 の直線性の評価を表 2 に示す。表 2 の (1) は a 特定二次標準器 1 Ω を基準に b 校正用 WS 1 Ω を測定した時の抵抗比である。表 2 (2) は (1) とは逆に b 校正用 WS 1 Ω を基準に a 特定二次標準器 1 Ω を測定した時の抵抗比である。この (1) と (2) を乗算した時に理論上は 1 になるが、抵抗比 1:1 では表 2 の理論値との差に示すように 0.105 ppm の差が生じた。この差を抵抗比の直線性の不確かさとして見積もることとした。同様に抵抗比 1:10 は 0.144 ppm、抵抗比 1:100 は 0.219 ppm であった。また、抵抗比 1:100 を使用して特定二次標準器 1 Ω を基準に校正用 WS 100 Ω を校正した時と特定二次標準器 10 kΩ を基準にして校正用 WS 100 Ω を校正した時の比較を表 3 に示す。その差分は 0.0051 ppm であり、特定二次標準器の不確かさの 2.5 ppm と比較しても充分小さい値であることが確認できた。

3.3 不確かさ要因 個々の不確かさの要因とその大きさを推定し、一覧にした表をバジェット表と呼ぶ。表 4 に校正用 WS 1 Ω のバジェット表を示す。表 4 の不確かさ要因の ~ は、デジタル抵抗測定装置に関するものであり、~ は特定二次標準器に関するものである。抵抗比のばらつきは、抵抗比を 5 回測定して標準偏差を求めた結果、校正用 WS 1 Ω は、0.016 ppm であった。この値の標準不確かさを求めるために、2.78 (t 分布における自由度 4 と信頼レベル 95 % の値) で除算した値が表 4 の 0.006 ppm である。同様に 10 Ω の標準不確かさは 0.004 ppm、100 Ω は 0.008 ppm、1 kΩ 及び 10 kΩ は 0.004 ppm であった。抵抗比の直線性の標準不確かさは、抵抗比 1:1 は表 2 の 1 との差 0.105 ppm を矩形分布と判断し、 $\sqrt{3}$  で除算した値が表 4 の 0.061 ppm である。同様に抵抗比 1:10 と 1:100 の標準不確かさは、それぞれ 0.084 ppm と 0.127 ppm であった。入力抵抗は、デジタル抵抗測定装置の入力抵抗が 10 GΩ 以上であるため、表 1 の C に示す校正値 (0.999999382 Ω) と基準抵抗の差 ( $6.18 \times 10^{-7}$ ) を 10 GΩ で除算した値 ( $6.18 \times 10^{-17}$ ) と表 2 に示す A:抵抗比を乗算し、 $6.18 \times 10^{-17} = 6.18 \times 10^{-11}$  ppm が求められる。これも矩形分布と判断し、入力抵抗の標準不確かさは  $\sqrt{3}$  で除算した値が表 4 の  $3.57 \times 10^{-11}$  ppm である。同様に、10 Ω が  $2.78 \times 10^{-10}$  ppm、100 Ω が  $2.13 \times 10^{-9}$  ppm、1 kΩ が  $2.58 \times 10^{-8}$  ppm、10 kΩ が  $2.12 \times 10^{-7}$  ppm であ

表 3. 抵抗比 1:100 の比較

| 1 Ω, 10 kΩ<br>(特定二次標準器) | 抵抗比   | 校正用 WS 100 Ω<br>の校正値 (Ω) | 差分<br>(ppm) |
|-------------------------|-------|--------------------------|-------------|
| 1.0000000               | 1:100 | 99.999973421             | 0.0051      |
| 10000.052               | 100:1 | 99.999972912             |             |

表 4. バジェット表 (校正用 WS 1 Ω)

| 不確かさ要因           | 不確かさ (ppm)             |      |
|------------------|------------------------|------|
| 抵抗比のばらつき         | 0.006                  |      |
| 抵抗比の直線性          | 0.061                  |      |
| 入力抵抗             | $3.57 \times 10^{-11}$ |      |
| 分解能              | $5.78 \times 10^{-5}$  |      |
| 特定二次標準器の校正値      | 1.25                   |      |
| 特定二次標準器の温度差      | 0.057                  |      |
| 特定二次標準器の経年変化     | 0.174                  |      |
| 校正値: 0.999999382 | 合成標準不確かさ               | 1.27 |
|                  | 拡張不確かさ (k=2)           | 2.54 |

った。分解能は 0.0001 ppm を矩形分布と判断し、分解能の標準不確かさは  $\sqrt{3}$  で除算した値が表 4 の  $5.78 \times 10^{-5}$  であった。10 Ω ~ 10 kΩ の分解能の標準不確かさも  $5.78 \times 10^{-5}$  であった。特定二次標準器 (1 Ω 及び 10 kΩ) の不確かさは 2.5 ppm (k=2) であるので、2.5 ppm を 2 で除算して表 4 の 1.25 ppm となる。特定二次標準器の温度差は、日本電気計器検定所で 25.0 で校正されているが、産技研の恒温油槽の温度分布が実測で 0.05 あるためである。その標準不確かさは 1 Ω で 0.057 ppm、10 kΩ で 0.005 ppm である。特定二次標準器 (1 Ω 及び 10 kΩ) の経年変化は過去 20 年の履歴により共に 1 年で最大に変化した値が 0.3 ppm であった。これも矩形分布と判断し経年変化の標準不確かさは  $\sqrt{3}$  で除算して 1 Ω 及び 10 kΩ 共に 0.174 ppm であった。表 4 の合成標準不確かさは、全ての不確かさ要因を二乗和平方根で求めて 1.27 ppm であった。拡張不確かさは包含係数 k=2 (信頼レベル 95 %) を乗算して 2.54 ppm であった。同様に 10 Ω の拡張不確かさは 2.56 ppm、100 Ω は 2.57 ppm、1 kΩ は 2.56 ppm、10 kΩ は 2.54 ppm であった。

#### 4. まとめ

特定二次標準器 (1 Ω 及び 10 kΩ) 2.5 ppm (k=2) の標準抵抗器を基準として校正用 WS の 1 Ω、10 Ω、100 Ω、1 kΩ 及び 10 kΩ の標準抵抗器の校正の不確かさが全て 2.6 ppm (k=2) で評価が行えた。このことにより中小企業に信頼性の高い校正結果を提供できる。信頼性の高い校正結果を中小企業に供給することは、中小企業の品質管理や製品の品質保証をサポートできることにつながる。本研究で確立した不確かさは、製品開発を行う中小企業の技術振興に役立つものと期待される。

(平成 21 年 7 月 13 日受付、平成 21 年 8 月 31 日再受付)

## K 熱電対校正における熱処理効果

沼尻 治彦<sup>\*1)</sup> 佐々木 正史<sup>\*1)</sup> 水野 裕正<sup>\*1)</sup>

### Aging Effect on Mineral-insulated Type K Thermocouples

Haruhiko Numajiri<sup>\*1)</sup>, Masashi Sasaki<sup>\*1)</sup>, Hiromasa Mizuno<sup>\*1)</sup>

キーワード：K 熱電対，熱処理，校正

Keywords：type K thermocouple, aging, calibration

#### 1. はじめに

鉄鋼，石油，ガラス，窯業，半導体や発電など産業界の多くでは取扱いが容易であるなどの理由で熱電対が使用されており，産技研における温度計校正に関する依頼試験でも9割が熱電対となっている。その中でも R 熱電対に代表される貴金属熱電対に比べ安価でありながら，1000 までの高温測定用として広く利用されている K 熱電対の依頼が大部分を占めている。しかしながら K 熱電対は短範囲規格格子変態（ショートレンジ・オーダリング）の影響によって，350 ~ 550 近傍で使用すると短時間で熱起電力が大きく変化する<sup>(1)</sup>ことが知られている。これに起因する測定エラーを緩和するため，校正前に熱処理を行うことが推奨されており，産技研においても過去に研究<sup>(2)</sup>を行ってきた。また最近でも国際会議などでの報告<sup>(3)</sup>があり，K 熱電対を用いた高精度測定の課題となっている。

一方，近年の品質保証体制の需要の高まりに応え，産技研では新たな熱電対校正システム<sup>(4)(5)</sup>を導入し，平成20年9月に熱電対（比較測定）において JCSS（計量法校正事業者登録制度）登録認定を受けた。

そこで今回，新システムで K 熱電対を校正したときの校正値へのショートレンジ・オーダリングの影響を調べ，さらに熱処理の効果を確認したので，ここに報告する。

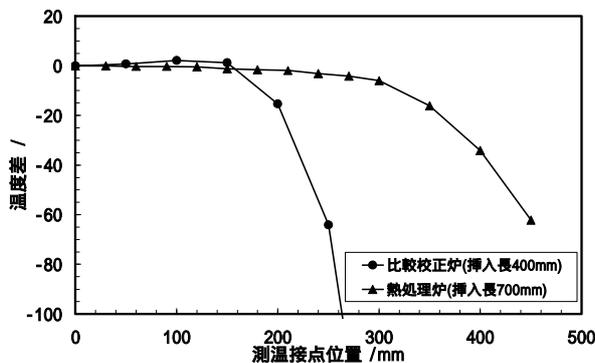


図1. 比較校正炉および熱処理炉の温度分布(550 付近)

#### 2. 装置

図1に熱電対校正を行った熱処理炉および比較校正炉の温度分布を示す。熱処理炉および比較校正炉への熱電対の挿入長はそれぞれ700mm，400mmである。図の横軸0mmが熱処理または校正時の測温接点の位置となり，右方向に向かって炉心管入り口に近づく。縦軸は測温接点を基準とした温度差である。また，標準器として JCSS 校正された R 熱電対を用いた。

#### 3. 実験及び結果

新品のシース熱電対，外径2.2mm，3.2mm，4.8mmの3種類を用意し，熱処理（550 / 1時間）施した熱電対と未処理の熱電対に対して校正を行った。校正温度はショートレンジ・オーダリングが顕著に現れるとされる350 ~ 550 間の3点（350，450，550）とし，熱処理の有無による校正値の差をそれぞれ比較した。校正値およびその不確かさを表1に示す。また測定回数を横軸に，校正値を縦軸にして校正温度ごとにそれぞれ図2~4に示す。図中の凡例項目はシース外径の後，無印が熱処理なし，A付が熱処理を施した結果である。グラフ中，実線はその温度における K 熱電対の規準熱起電力<sup>(1)</sup>，破線は JIS クラス1相当の許容差のプラス側の温度範囲<sup>(1)</sup>を示している。また図中の矢印はその温度域の1 相当の熱起電力の幅を示す。

熱処理が未処理のもの熱起電力が1回目から2回目にかけて大きく変化していることが分かる。さらに校正温度が低い方がその傾向が顕著になっている。校正温度350における測定回数に対して熱起電力変化をプロットし図5に示す。熱処理を施したものが0.5 以内の変化であるのに対し，未処理のものは1 を大きく上回る変化となっている。一方，図2~4のとおり，熱処理を施したものにはクラス1の許容差を超えているものがある。

ここで JCSS 登録認定された産技研の校正作業手順では，低温から高温へと測定し，最後に最も低い温度で再度

\*1) 技術経営支援室

表1. 校正値と不確かさ

| 校正温度 / | シース径<br>熱処理         | 2.2 mm  |         | 3.2 mm  |         | 4.8 mm  |         |
|--------|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|        |                     | なし      | あり      | なし      | あり      | なし      | あり      |
| 350    | 校正値 / $\mu\text{V}$ | 14301.1 | 14356.4 | 14268.4 | 14318.7 | 14282.7 | 14347.1 |
|        | 不確かさ /              | 2.8     | 2.4     | 2.8     | 2.4     | 2.8     | 2.4     |
| 450    | 校正値 / $\mu\text{V}$ | 18544.7 | 18591.6 | 18518.0 | 18552.7 | 18526.9 | 18580.3 |
|        | 不確かさ /              | 2.7     | 2.3     | 2.8     | 2.3     | 2.7     | 2.3     |
| 550    | 校正値 / $\mu\text{V}$ | 22822.5 | 22870.9 | 22802.0 | 22839.8 | 22811.0 | 22857.6 |
|        | 不確かさ /              | 2.8     | 2.4     | 2.9     | 2.4     | 2.8     | 2.4     |

( $k=2$ )

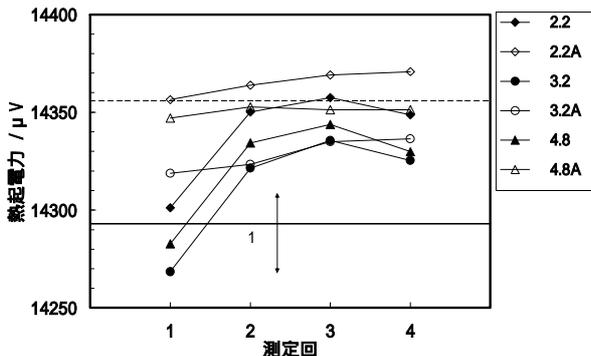


図2. 校正値 (350 )

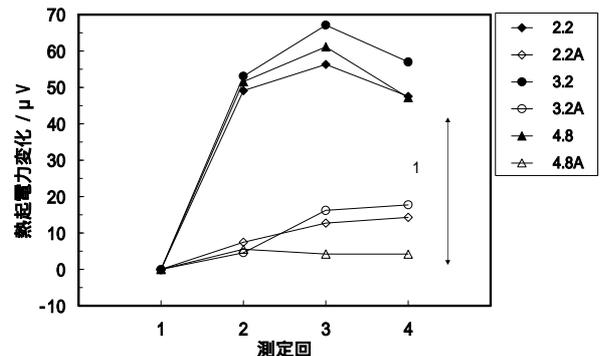


図5. 校正値のドリフト(350 )

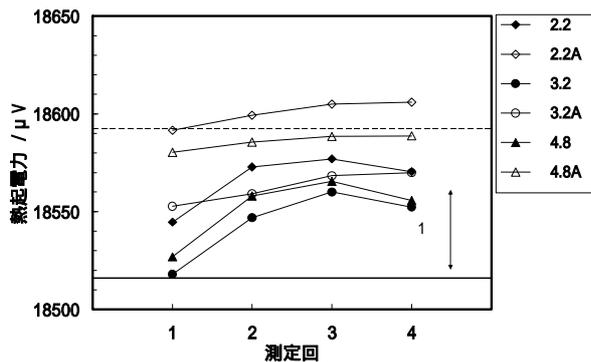


図3. 校正値 (450 )

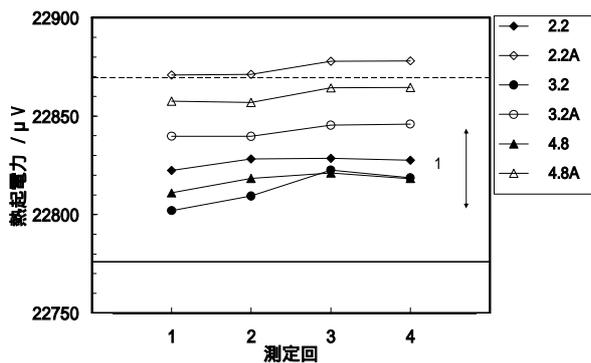


図4. 校正値 (550 )

熱起電力となっていると考えられる。これでは校正証明書記載の校正値をもとに測定を行うと既に熱起電力が変化しているため、1 以上のずれが生じてしまう。一方、熱処理を施すと、それによる熱起電力変化でクラス 1 の許容差を超えてしまう可能性があることがわかった。

#### 4. まとめ

今回、K 型シース熱電対について熱処理を施したものと未処理のものの校正結果を比較した。熱処理を施したものは JIS クラス 1 相当の許容差の温度範囲を超える可能性があることが確認された。一方、未処理のものでは校正値とユーザーサイドが実際に使用するときの熱起電力値に大きな差が生じてしまうことも確認された。ここで校正の目的がロット管理の場合の熱処理の必要性は低いが、校正の重要な目的の一つが、「より正確な温度を測る」ことであるという観点からすると、熱処理が有効であり、産技研でも推奨するところである。

(平成 21 年 6 月 29 日受付, 平成 21 年 8 月 26 日再受付)

#### 文 献

- (1) JIS C 1605, シース熱電対 (1995)
- (2) 林国洋, 尾見和人: 「K 熱電対の焼鈍による熱起電力変化」, 東京都立工業技術センター研究報告, 第 15 号, pp.93-96 (1986)
- (3) Hans Liedberg: "THERMOELECTRIC INHOMOGENEITY OF METAL-SHEATHED TYPE K THERMOCOUPLES", TEMPMEKO 2004 Proceedings, Vol.1, pp.453-458 (2004)
- (4) 沼尻治彦, 尾出順: 「熱電対自動校正装置の開発」, 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター平成 19 年度研究発表会要旨集, p.2 (2007)
- (5) 沼尻治彦, 尾出順: 「熱電対比較校正の不確かさ評価」, 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター平成 20 年度研究発表会要旨集, p.42 (2008)

測定を行うことになっている。ただし全ての校正温度で 1 回目の結果を校正値として採用し、最低温度での 1 回目と 2 回目の差を不確かさの一項目として組込んでいる。そのため校正値とともに不確かさでも大きな差が出ているが、産技研の最高測定能力は 2.8 ( $k=2$ ) のため、校正証明書記載の不確かさは 2.8 となり、この点に関しての影響はない。しかし、ユーザーサイドが実際に使用する場合は、350 では 3 回目以降、450 と 550 では 2 回目以降の

ノート

# ステンレス鋼における最適疲労設計基準の確立

櫻庭 健一郎<sup>\*1)</sup>

Defining the design rule of the fatigue strength of stainless steel

Kenichiro Sakuraba<sup>\*1)</sup>

キーワード：ステンレス鋼，疲労強度，加工硬化

Keywords：Stainless steel, Fatigue strength, Work-hardening effect

## 1. はじめに

オーステナイト系ステンレス鋼は，非常に加工硬化しやすい性質を有しているため，これら塑性加工製品においては，加工硬化の影響が残留する可能性がある。安全に使用できる製品を設計するうえでは，加工硬化が製品の強度におよぼす影響を明確化する必要がある。これまで，加工硬化が機械的性質および疲労特性におよぼす影響を調査した研究は数多く報告されている<sup>(1)(2)(3)</sup>。しかしながら，実製品の疲労強度設計および品質管理に主眼を置き，表面硬さから機械的性質および疲労強度を総合的に推測することを目的とした定量的データを示した研究は少ない。そこで本研究では，SUS304 ステンレス鋼における加工硬化が，機械的性質，疲労強度におよぼす影響を定量化し，最適な疲労設計基準を確立することを目的とした。

## 2. 実験方法

本研究では，SUS304 鋼板を母材として使用した。機械的性質の測定は，厚さ 1.5 mm の JIS 5号引張試験片を用いて行った。図 1 に疲労試験片の形状を示す。疲労試験片は，平行部の長さ 20 mm，幅 10 mm，厚さ 1.5 mm のダンベル形試験片とした。この供試体において，固溶化熱処理により加工硬化を除去した試料（以下，ひずみ無と称す）および 3%，5%，10%ひずみに相当する応力を加えて加工硬化させた試料を作成し（図 2），機械的性質の測定，疲労試験を行った。疲労試験は，室温大気中にて片振り（引張荷重）の正弦波による応力繰返し試験とし，応力を変化させ，それぞれの応力における破断までの繰返し回数を測定した。

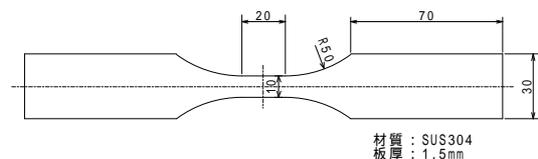


図 1. 疲労試験片形状

## 3. 結果及び考察

図 3，図 4 に引張強さおよび 0.2%耐力の測定結果を示す。ひずみ無に比較して，ひずみ付加量が増加するにしたがって，引張強さ，0.2%耐力の値も増加する傾向が確認できる。一方，図 3 に観られる破断伸び量は，ひずみ付加量の増加とともに減少しており，ひずみを加えることによって延性が失われていく傾向があることがわかる。

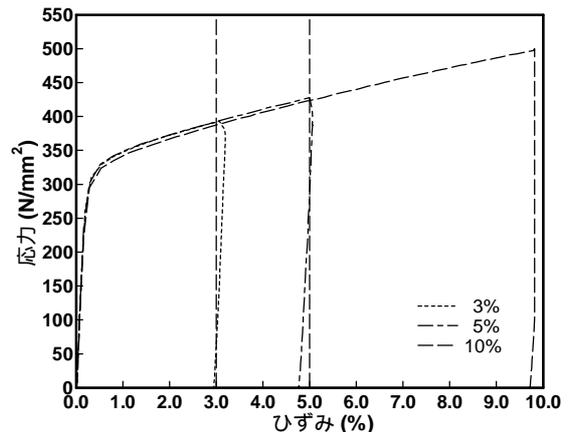


図 2. 疲労試験片作成時（ひずみ負荷時）における応力 - ひずみ線図

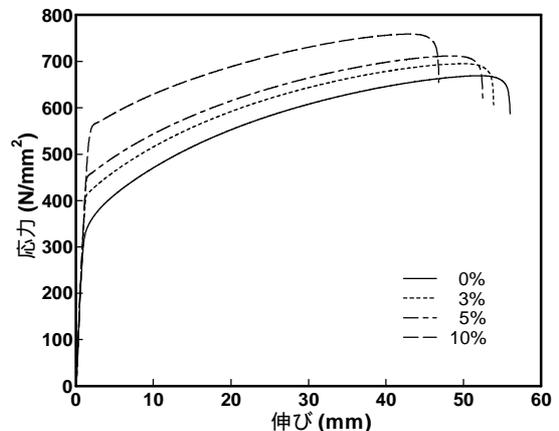


図 3. 各試料の機械的性質（引張強さ）評価における荷重-伸び線図

\*1) 技術経営支援室

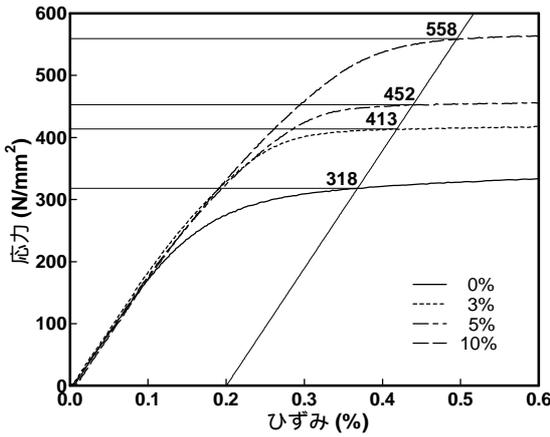


図4. 各試料の機械的性質(0.2%耐力)評価における応力-ひずみ線図

表1. 試料表面ピッカース硬さ

| 試料     | HV0.5 |
|--------|-------|
| ひずみ無   | 187   |
| 3%ひずみ  | 211   |
| 5%ひずみ  | 217   |
| 10%ひずみ | 246   |

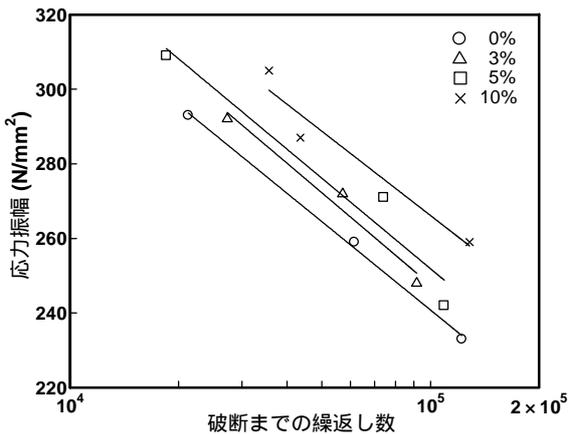


図5. ひずみを付加した SUS304 鋼板の S-N 線図

表1は、試料表面のピッカース硬さを測定した結果である。ひずみ無に対して、ひずみ量が増加するにしたがって、加工硬化により試料表面の硬度が著しく増加することが確認できる。

図5は、各試料において疲労試験を行った結果得られたS-N線図である。ひずみを付加することで引張強度も増加することから、疲労強度においてもひずみ量の増加とともに向上していることが確認された。

図6に、各試料において測定された機械的性質とピッカース硬さの関係を示す。硬度の増加とともに、引張強さ、0.2%耐力、降伏比(=100×0.2%耐力/引張強さ(%))が比例的に増加することがわかる。しかしながら、伸び(=100×(1-l₀)/l₀(%), l:破断面を突き合わせた時の標点間の長さ, l₀:標点距離(=50mm))は著しく低下しており、加工硬化により脆性破壊しやすくなる傾向が観察される。

図7に、2×10⁴回、5×10⁴回、2×10⁵回における時間強度、疲労限度比(=100×時間強度/引張強さ(%))とピッカース硬さの関係を示す。

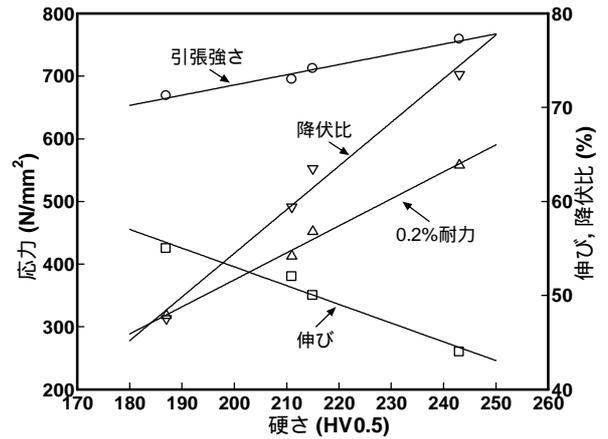


図6. 機械的性質(引張強さ, 0.2%耐力, 伸び, 降伏比)とピッカース硬さの関係

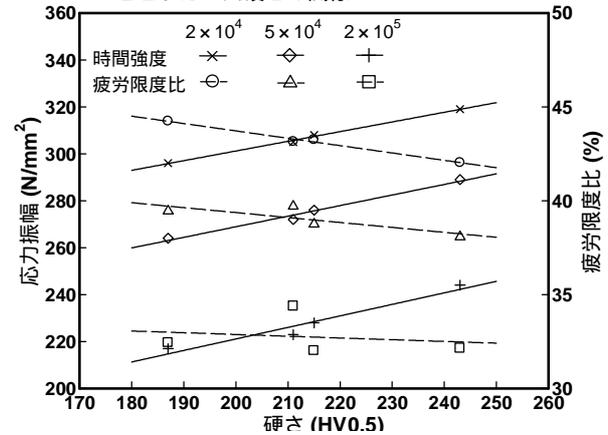


図7. 2×10⁴回, 5×10⁴回, 2×10⁵回における時間強度, 疲労限度比とピッカース硬さの関係

ース硬さの関係を示す。疲労特性においては、ピッカース硬さの増加とともに時間強度の増加および疲労限度比の低下が認められるが、ともに硬さの変化と良い相関性が確認できる。したがって、表面硬さから疲労強度の推測が可能であることがわかる。

#### 4. まとめ

SUS304鋼板に3%, 5%, 10%ひずみを加え、それぞれの機械的性質、疲労特性の比較を行った結果、加工硬化による硬さの変化と機械的性質、疲労特性に相関性が確認された。実製品の設計において、表面硬さから機械的性質および疲労強度を総合的に推測することが可能となった。

(平成21年7月7日受付, 平成21年9月2日再受付)

#### 文 献

- (1) 中島正貴, 秋田正之, 植松美彦, 戸梶恵郎:「オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 の疲労挙動に及ぼす予ひずみの影響」, 日本機械学会論文集(A編), 73-731, pp. 796-802 (2007)
- (2) 松岡三郎:「低炭素オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 の加工硬化材における 0.2%耐力とピッカース硬さの関係」, 日本機械学会論文集(A編), 70-698, pp. 1535-1541 (2004)
- (3) ステンレス協会:「ステンレス鋼便覧」, 日刊工業新聞社, 194 (1995)

## ノート

## 長さ計測機器の校正における不確かさ評価

中西 正一<sup>\*1)</sup> 中村 弘史<sup>\*2)</sup> 樋口 英一<sup>\*3)</sup>

## Uncertainty evaluation in calibration of length measurement equipment

Shoichi Nakanishi<sup>\*1)</sup>, Hiroshi Nakamura<sup>\*2)</sup>, Eiichi Higuchi<sup>\*3)</sup>

キーワード：校正，不確かさ

Keywords：calibration, uncertainty

## 1. はじめに

ISO9000 ファミリーや JNLA 制度等の普及により，測定結果の信頼性において計測機器のトレーサビリティは必要不可欠となってきている。計量法校正事業者登録制度 (JCSS) の階層化に伴い，現場で使用する計測機器にも JCSS 校正証明書が発行が可能である。トレーサビリティ確保のためには不確かさ評価が必要である。そこで本報告は，製造現場で多く使用されているノギスを，ブロックゲージを標準器として産技研西が丘本部精密測定室で行ったときの校正の不確かさを評価した。

## 2. 評価対象

2.1 標準器 ノギスの校正に使用する標準器は，25-200 mm の 8 個組，125-500 mm の 8 個組及び 600 mm でそれぞれ JIS<sup>(1)</sup> 1 級相当のブロックゲージを使用する。

2.2 対象ノギス JIS<sup>(2)</sup> に規定されている最大測定長 600 mm までの M 形及び CM 形ノギスを対象とし，読取形式及び分解能をすべて含むものとする。本報告では，電子式デジタル表示で最小表示値 (分解能) 0.01 mm，最大測定長 600 mm のノギスを評価している。

## 3. 関数モデル

ノギスの器差  $E$  は，次式<sup>(3)</sup>より求まる。

$$E = I - T + L_i \quad (1)$$

ここで， $E$  は器差， $I$  はノギスの指示値， $T$  はブロックゲージの長さ， $L_i$  は各種補正項である。ノギスの校正の合成標準不確かさ  $u_c(E)$  は，(1) 式の関数モデルから次式により導くことができる。

$$u_c^2(E) = u^2(I) + u^2(T) + u^2(L_i) \quad (2)$$

ここで， $u(I)$  はノギスの指示値の標準不確かさ， $u(T)$  はブ

ロックゲージの長さの標準不確かさ， $u(L_i)$  は各種補正項の標準不確かさである。これらの成分の標準不確かさを算出し校正の不確かさ評価を行う。

## 4. 不確かさ評価

ノギスの校正の不確かさを以下のように評価した。

4.1 指示値の標準不確かさ  $u(I)$  指示値の標準不確かさを読み取り分解能と繰返し性/ランダム効果から評価した。

(1) 読み取り分解能  $u(l_1)$  読み取り分解能として最小表示値の半値幅を限界値とする矩形分布として評価した。最小表示値 (分解能) が 0.01 mm の場合， $\pm 0.005$  mm を限界値とする矩形分布として算出でき， $2.9 \mu\text{m}$  の結果を得た。

(2) 繰返し性/ランダム効果  $u(l_2)$  繰返し性/ランダム効果としてアッベ (Abbe) の誤差，測定力の個人差やジョウウの平面度・平行度などの影響で校正値にばらつきができる。そこで，以下に示す条件で測定した結果から評価した。

同測定者において，2 個のノギスを測定範囲の 6 箇所における繰返し 10 回の測定結果から標準偏差により評価した。測定結果から標準偏差により評価した結果， $5.3 \mu\text{m}$  の結果を得た。

異測定者 (3 名) において，測定範囲の 6 箇所における繰返し 5 回の測定結果から最大偏差を限界値とする矩形分布として評価した。測定結果から最大偏差 0.01 mm を限界値とする矩形分布から  $5.8 \mu\text{m}$  の結果を得た。

上記及び から繰返し性/ランダム効果  $u(l_2)$  としては，次式より算出できる。

$$u(l_2) = \sqrt{\{5.3\}^2 + \{5.8\}^2} = 7.9 \mu\text{m} \quad (3)$$

(3) 指示値の標準不確かさ  $u(I)$  の算出 (1) 及び (2) の結果から指示値の標準不確かさ  $u(I)$  は，次式により算出できる。

$$u(I) = \sqrt{u(l_1)^2 + u(l_2)^2} = \sqrt{\{2.9\}^2 + \{7.9\}^2} = 8.5 \mu\text{m} \quad (4)$$

4.2 標準ブロックゲージの長さの標準不確かさ  $u(T)$ 

標準ブロックゲージの長さの標準不確かさを標準器として

\*1) 技術経営支援室

\*2) 城東支所

\*3) 城南支所

使用するブロックゲージの校正値の無補正及び寸法の経年変化から評価した。

(1) 校正値の無補正  $u(T_1)$  一般的にノギスの校正では、ブロックゲージの寸法誤差の補正は時間等の節約のため省略することが多い。そこで、本報告においても寸法誤差の補正は省略し、補正しない分を不確かさに盛り込むことにした。JIS<sup>(1)</sup> に規定されている 1 級の寸公差 (600 mm では  $\pm 3 \mu\text{m}$ ) を限界値とする矩形分布として算出でき、 $1.8 \mu\text{m}$  の結果を得た。

(2) 寸法の経年変化  $u(T_2)$  ブロックゲージを新規購入したため、過去の校正履歴からは算出できない。従って、JIS<sup>(1)</sup> に規定されている 1 級の寸法の安定度 (600 mm では  $\pm 0.35 \mu\text{m}$ ) を限界値とする矩形分布として算出でき、 $0.2 \mu\text{m}$  の結果を得た。

(3) 標準ブロックゲージの長さの標準不確かさ  $u(T)$  の算出 (1) 及び (2) の結果から標準ブロックゲージの長さの標準不確かさ  $u(T)$  は、次式により算出できる。

$$u(T) = \sqrt{u(T_1)^2 + u(T_2)^2} = \sqrt{(1.8)^2 + (0.2)^2} = 1.9 \mu\text{m} \quad (5)$$

4.3 各種補正項の標準不確かさ  $u(L_i)$  各種補正項の標準不確かさとして熱的効果を次式<sup>(4)</sup> から評価した。

$$u^2(L_{\text{thermal}}) = L^2 \theta^2 u^2(\delta\alpha) + L^2 \alpha^2 u^2(\delta\theta) + L^2 u^2(\theta) u^2(\delta\alpha) \quad (6)$$

ここで、 $L$  はブロックゲージの長さ、 $\alpha$  はノギスの熱膨張係数、 $\theta$  はブロックゲージの熱膨張係数、 $\delta\alpha$  はノギスの 20 からの温度偏差、 $\delta\theta$  はブロックゲージの 20 からの温度偏差、 $\theta$  はブロックゲージとノギスの熱膨張係数の差、 $\delta\alpha$  はブロックゲージとノギスの温度差である。(6) 式の  $u^2(\delta\alpha)$ 、 $u^2(\delta\theta)$  及び  $u^2(\theta)$  を算出することにより、この標準不確かさを評価することができる。また、本報告ではノギスとブロックゲージは同材質の鋼製で、熱膨張係数は  $(10.8 \pm 1) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  としている。

(1) ブロックゲージとノギスの熱膨張係数の差  $u(\delta\alpha)$  ブロックゲージとノギスの材質による熱膨張係数の最大偏差を限界値とする矩形分布として算出でき、 $7.22 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$  の結果を得た。

(2) ブロックゲージとノギスの温度差  $u(\delta\theta)$  温度慣らし後、実測により温度差を求め、その温度差を限界値とする矩形分布として算出でき、 $0.09$  の結果を得た。

(3) ノギスの 20 からの温度偏差  $u(\theta)$  産技研精密測定室の温度環境を 1 年間実測し、 $0.26$  の結果を得た。

(4) 各種補正項の標準不確かさ  $u(L_i)$  の算出 (1)、(2) 及び (3) の結果から (6) 式を使って熱的効果  $u(L_{\text{thermal}})$  を算出した結果を次式に示す。

$$u^2(L_{\text{thermal}}) = (600\text{mm})^2 (0.1)^2 (7.22 \times 10^{-7} \text{K}^{-1})^2 + (600\text{mm})^2 (10.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1})^2 (0.09)^2 + (600\text{mm})^2 (0.26)^2 (7.22 \times 10^{-7} \text{K}^{-1})^2 = 0.7 \mu\text{m} \quad (7)$$

## 5. 評価結果

表 1 にノギスの各成分での不確かさ評価結果を不確かさバジェット表として示す。

表 1. ノギス (600 mm) 校正の不確かさバジェット表 (分解能 : 0.01 mm)

| 不確かさ成分                               | 各成分の                                | 感度係数               | $u_c$ への寄与<br>( $\mu\text{m}$ ) | タイプ |
|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|---------------------------------|-----|
|                                      | 不確かさ                                |                    |                                 |     |
| ノギスの指示値の標準不確かさ $u(I)$                |                                     | 1                  | 8.5                             |     |
| 読み取り分解能 $u(I_1)$                     | 2.9 $\mu\text{m}$                   |                    |                                 | B   |
| 繰返し性/ランダム効果 $u(I_2)$                 | 7.9 $\mu\text{m}$                   |                    |                                 | A   |
| 標準BGの長さの標準不確かさ $u(T)$                |                                     | 1                  | 1.9                             |     |
| 校正値の無補正 $u(T_1)$                     | 1.8 $\mu\text{m}$                   |                    |                                 | B   |
| BG寸法の経年変化 $u(T_2)$                   | 0.2 $\mu\text{m}$                   |                    |                                 | B   |
| 各種補正項による標準不確かさ $u(L_i)$              |                                     |                    |                                 |     |
| 熱的効果 $u(L_{\text{thermal}})$         |                                     |                    | 0.7                             |     |
| (a) ノギスとBGの熱膨張係数の差 $u(\delta\alpha)$ | $7.22 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ | $L\theta$          | 0.05                            | B   |
| (b) ノギスとBGの温度差 $u(\delta\theta)$     | 0.09                                | $L\alpha_s$        | 0.62                            | B   |
| (c) ノギスの温度 20 からの偏差 $u(\theta)$      | 0.26                                | $Lu(\delta\alpha)$ | 0.13                            | B   |
| 合成標準不確かさ                             |                                     |                    | $u_c(D) = 8.8 \mu\text{m}$      |     |
| 拡張不確かさ ( $k=2$ )                     |                                     |                    | $U = 0.02 \text{mm}$            |     |

## 6. 不確かさの合成

各成分の合成標準不確かさは、表 1 より  $8.8 \mu\text{m}$  となった。また拡張不確かさ  $U$  は、合成標準不確かさ  $u_c(E)$  と包含係数  $k$  から次式により求める。

$$U = k \times u_c(E) \quad (8)$$

計量法トレーサビリティ制度などでは一般的に信頼の水準が 95 % となる  $k=2$  が使われている。従って、ここでは包含係数を 2 として、拡張不確かさは  $0.02 \text{mm}$  となった。

## 7. まとめ

今回、ノギスの校正における不確かさ評価を行った。結果として最大測定長 600 mm、最小表示値 (分解能)  $0.01 \text{mm}$  のノギスは拡張不確かさで  $0.02 \text{mm}$  ( $k=2$ ) を得た。

産技研では、「電気」区分及び「温度」区分の JCSS を取得しているが、今回の結果で「長さ」区分においても将来的に JCSS 取得が可能である。また、不確かさを付与した信頼性の高い校正結果を供給することで中小企業の品質管理や製品の品質保証のサポートに役立つものと期待される。

(平成 21 年 7 月 9 日受付, 平成 21 年 10 月 6 日再受付)

## 文 献

- (1) JIS B 7506, ブロックゲージ (2004)
- (2) JIS B 7507, ノギス (1993)
- (3) 社団法人日本計量振興協会: 「不確かさの事例集」平成 15 年 1 月 (第一版)
- (4) 日本規格協会: ISO 国際文書「計測における不確かさの表現のガイド」(1996)

## ノート

## 室温変動が電圧測定に及ぼす影響

佐々木 正史\*<sup>1)</sup> 沼尻 治彦\*<sup>1)</sup> 水野 裕正\*<sup>1)</sup>

## The influence room temperature variation on Voltmeters

Masashi Sasaki\*<sup>1)</sup>, Haruhiko Numajiri\*<sup>1)</sup>, Hiromasa Mizuno\*<sup>1)</sup>

キーワード：室温変動，電圧計

Keywords：Room temperature variation, Voltmeter

## 1. はじめに

近年，産業界において，国内競争力の向上や海外への輸出など製品の信頼性の向上のため ISO9000s の取得と維持管理に力を入れており，計測のトレーサビリティの要求に対して産技研では校正事業<sup>(1)(2)</sup>を行っている。

計測器の使用にあたって，動作環境を定めた一般仕様と，計測器が持つ精度を十分に発揮するための仕様があり，それぞれ測定を行う環境が定められている。そのため測定方法だけではなく環境の影響に配慮しなければならない。特に校正試験を行う場合には，計測器の性能を正しく評価する必要があるため，決められた環境を実現した恒温恒湿室内にて試験を行う。しかしながら，恒温恒湿室内の少ない環境変化であっても，全くその影響を受けないわけではなく，高精度の試験や不確かさ評価が必要になる場合にはその影響を確認する必要がある。そこで産技研の校正室の室温変動が電圧測定に及ぼす影響について評価を行った結果を報告する。また産技研は信頼性の高い校正を実施するために常に校正室の環境条件の管理を行っている。そこで環境が良好であるか年間を通して定点観測を行った結果についても報告する。

## 2. 実験

**2.1 実験環境** 実験は産技研の温度計校正室にて行った。校正室の環境条件は室温 23 °C ± 5 °C ・湿度 80 % 以下である。これは JIS Z8703<sup>(3)</sup>温度 5 級 (室温 23 °C ・湿度 50 % を標準状態として等級はそこからの許容差を示している) を満たした環境である。実際の室温・湿度の変動については温湿度計 FLUKE 1620A (図 1 上) を用いて観測した。

**2.2 電圧測定試験** 被試験器としては現在，校正事業に使用している参照標準級精度を有しているリファレンス・マルチメータ FLUKE 8508A (図 1 下) を使用し，直流電圧レンジに対して評価を行った。評価方法としては，電圧計の測定端子間に付属のショートバーを用いてショートし，その時の室温変動における電圧測定の影響を観測した。

\*<sup>1)</sup> 技術経営支援室

その他，下記の条件を満たし，室温変動及び電圧を 10 日間連続で観測した。

- ・測定には電圧計の前面パネルの入力端子を使用した。
- ・電圧計の内部温度が安定した後に実験を行うため，電源投入後 4 時間ウォームアップを行った後，測定を開始した。
- ・レンジは，直流 200 mV レンジを使用した。
- ・分解能は 7.5 桁スケールとした。



図 1. 評価に用いた温湿度計 1620A(上)，電圧計 8508A(下)

## 3. 結果・考察

実験を行った校正室の環境として室温，湿度を観測した結果を図 2 に示す。この時，室温 20～23 °C ・湿度 65 % 以下であり，電圧計の一般仕様にある動作時，温度 5～40 °C ・湿度 90 % 以下である条件を満たしている事が確認できた。

2.2 で述べた条件にて実験を行い，室温変動が電圧計に及ぼす影響を評価した結果を図 3 に示す。実験を行った 10 日間の室温変動は，最大で 3 °C であり，その時の電圧変化は 0.16 μV であった。

実験を行った校正室の環境にて電圧測定を行った場合の影響を考えると，200 mV レンジの使用で 0.8 ppm の変化で

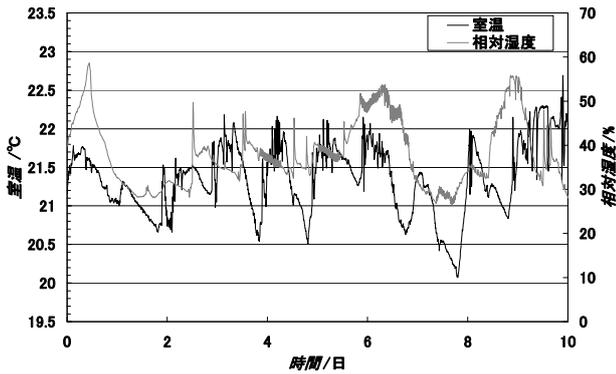


図 2. 校正室の室温・湿度

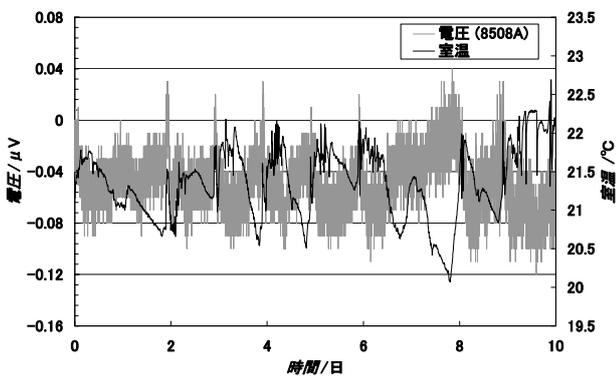


図 3. 室温変動と電圧変化

図 4 は一年間を通して室温・湿度を観測した結果である。大きく変化している部分は停電等の影響によるものである。全体を通してみると季節による傾向は見られるものの、短期間内の変動は小さい事がわかる。校正試験は環境条件を満たした時のみ実施する事としているが、その際の季節や時間帯における傾向を表す指標として有用な結果が得られた。実験を行った校正室では積極的に湿度をコントロールする仕様にはなっていないため梅雨のある日本では動作仕様範囲を超える場合も予想されていたが観測を行った結果、測定に問題ない環境条件を満たしている事が確認できた。今回の結果より年間を通しての安定性を確認することができた。

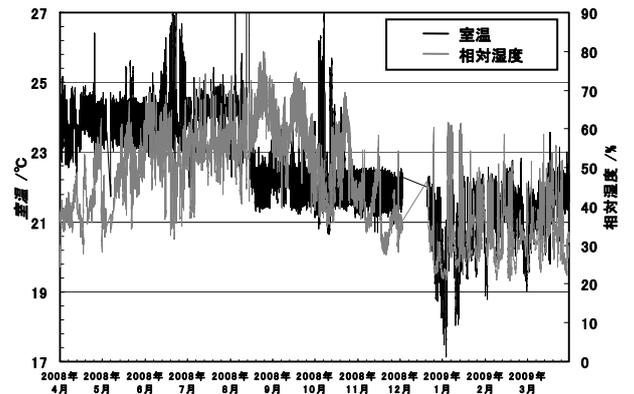


図 4. 恒温室内の環境変化

ある。今回は分解能を最大スケールよりも一桁落として実験を行っているが、電圧計のメーカー仕様<sup>(4)</sup>における温度係数 0.4 ppm/°C にて換算した結果 1.2 ppm となり、仕様を満たしている事が分かる。産技研で電圧校正を行う場合は、JIS 標準状態の温度 0.5 級・湿度 20 級を満たした恒温恒湿室内にて試験を実施しているため、今回の結果より更に影響は小さいと予想される。また、産技研での電圧計校正の試験精度は 100 ppm として行っている事から、仮に今回の結果を見積っても影響のない範囲であることが確認された。

同様に熱電対の起電力測定を行った際に及ぼされる影響を考えた場合は、表 1 のような結果となる。R 及び K 熱電対を用いて 200 °C、600 °C、1000 °C の温度測定を行った時に、室温変動が熱電対の起電力測定に及ぼす影響を温度換算した結果を表している。産技研の熱電対校正は JCSS 校正 (200~1000 °C) を実施しており、現在の最高測定能力は 2.8 °C ( $k=2$ ) の不確かさである<sup>(2)</sup>。この中には室温変動における影響も見積られているが、本実験の結果より現在の恒温室内の環境が試験結果に対して支配的な影響を与える事はなく、十分に良好な校正が行える事が確認できた。

表 1. 熱電対起電力測定に及ぼす影響

| 室温変動 $\Delta T=3$ °C<br>電圧変化 $\Delta E=0.16$ $\mu$ V | R 熱電対 | K 熱電対  |
|------------------------------------------------------|-------|--------|
| 200 °C における影響                                        | 19 mK | 4 mK   |
| 600 °C における影響                                        | 14 mK | 3.8 mK |
| 1000 °C における影響                                       | 12 mK | 4 mK   |

#### 4. まとめ

以上、室温変動による電圧測定への影響を評価した結果を報告した。実験結果より産技研の校正試験中の温度変動が計測器へ与える影響はわずかであり、環境条件を満たした良好な校正事業が行えている事が確認された。また今回はあくまで環境の整った状態での測定であったが、その条件下であっても本報告で述べてきた程度の影響がある。そのため産業界における一般ユーザーの使用上では更に大きい影響が見込まれるため、電圧測定並びに計測器全般の使用上において十分に注意しなくてはならない。

(平成 21 年 7 月 1 日受付, 平成 21 年 9 月 18 日再受付)

#### 文 献

- (1) 水野裕正 他:「直流電圧校正自動化システムの開発」, 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 2 号, pp.6-9 (2007)
- (2) 沼尻治彦, 尾出順:「熱電対校正の不確かさ」, 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター平成 20 年度研究発表会要旨集, p.42 (2008)
- (3) JIS Z 8703, 試験場の標準状態 (2005)
- (4) The FLUKE 8508A リファレンス・マルチメータ仕様書

ノート

# クロム代替金属を用いた亜鉛めっき上への化成皮膜の検討

梶山 哲人\*<sup>1)</sup> 水元 和成\*<sup>1)</sup> 土井 正\*<sup>2)</sup>

## Study on Chemical Conversion Coating to Replace Chromating on Zinc Plating Using Transition Elements

Tetsuto Kajiyama\*<sup>1)</sup>, Kazunari Mizumoto\*<sup>1)</sup>, Tadashi Doi\*<sup>2)</sup>

キーワード：亜鉛めっき，化成皮膜，遷移元素

Keywords：Zinc plating, Chemical conversion coating, transition elements

### 1. 緒言

亜鉛めっきは鉄鋼材料の防錆力に優れ，コストも安いので広く用いられている。亜鉛は鉄よりもイオン化傾向が大きいので，めっき皮膜に欠陥があっても亜鉛の犠牲防食作用により鉄素地のさびを防止する。

鉄鋼材に防錆を目的として亜鉛めっきを施す場合，後処理として亜鉛めっき層の保護や防錆，装飾性の付与，および塗料・染料との密着性の向上を目的としてクロメート処理が行われる（図1）。このうち有色クロメート系の処理には，六価クロム（Cr<sup>6+</sup>）が使用されているが，現在RoHS指令やELV指令といった一連の有害物質規制の対象となっている。

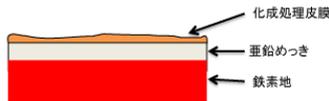


図1. 化成処理皮膜

代替技術として，三価クロム（Cr<sup>3+</sup>）を利用した処理法<sup>(1)</sup>が実用化されてはいるが，三価クロムが皮膜内，または溶出時に有害な六価クロムへと酸化され，周囲を六価クロム汚染してしまう危険性が指摘されている<sup>(2)</sup>。また防錆能に関しても同等レベルとは言い難いのが現状である。よって，クロメート処理と同様の防錆能を有し，六価クロム・三価クロムも使用しない化成処理法の開発<sup>(3)</sup><sup>(4)</sup>が産業界から強く要請されている。

本研究では，数種類の遷移金属化合物をクロム代替元素として用いて作製した化成皮膜の，耐食性および被膜構造について体系的に検討を行ったので報告する。

### 2. 実験

2.1 試薬 クエン酸鉄（III），塩化ニッケル（II）六水和物，メタバナジン（V）酸ナトリウム，タングステン酸アンモニウム五水和物，モリブデン（VI）酸二ナトリウム二

水和物，塩化コバルト（特級），酸化亜鉛，1 mol/l 水酸化ナトリウム溶液，硝酸ナトリウム（一級），および水酸化ナトリウム（特級）は市販品を使用した。亜鉛めっきの光沢剤として用いたイミダゾール-エピクロルヒドリン反応生成物は土井らの開発品を使用した<sup>(5)</sup>。

2.2 亜鉛めっき ジンケート浴（3000 ml ビーカー）を用いて，冷間圧延鋼板（SPCC 100×25×1 mm）に化成処理実験用亜鉛めっき下地（膜厚 10 μm）を調製した。

2.3 化成処理 200 ml トールビーカーに各種遷移金属化合物を用いた化成処理液を調製し，皮膜形成の最適条件の検討（溶液中の遷移金属化合物濃度，pH，反応時間，各種イオン添加効果など）を行った。

また，浸漬に関しては，まず鋼板の下部 1/3 を 30 秒浸漬，次いで 2/3 まで浸漬して 30 秒（計 60 秒），最後に 3/3 浸漬して 60 秒（計 120 秒）反応させ処理時間の異なる化成処理を行った。また，一連の実験の流れを図2に示した。



図2. 実験の流れ

2.4 塩水噴霧試験 スガ試験機製（型番 ISO-3-CYR）の塩乾湿複合サイクル試験機を用い，JIS H 8502-7.1 準拠の試験を行い，白さび発生面積を目視により評価した。

\*<sup>1)</sup> 資源環境グループ

\*<sup>2)</sup> 城東支所

2.5 表面分析 堀場製作所製（型番 GD-Profiler2）のグロー放電発光分光分析装置（GD-OES）を用いて得られた皮膜の分析を行った。

### 3. 結果と考察

3.1 各種遷移金属化成皮膜の作製 イオン化傾向を考慮して選定した各種遷移金属化合物 10~20 g, 硝酸ナトリウム 30 g, 塩化コバルト 0.9 g, クエン酸 7.5g を添加して 300 ml に調整した各種溶液を用いて化成皮膜を作製した。いずれの遷移金属からも皮膜が形成されていることを目視により確認した。

次に、皮膜の耐食性を検討するために塩水噴霧試験を行ったところ、バナジウム系皮膜に耐食性が確認された（図 3）。

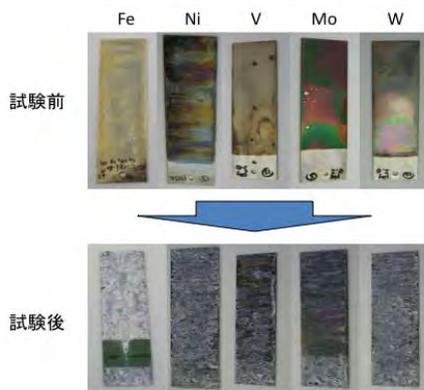


図 3. 塩水噴霧試験 1

Fe の試験時間は 24 時間、それ以外は 8 時間

3.2 バナジウム系の検討 バナジウム系皮膜に耐食性が確認されたので、更に詳細に検討を行った。まず、pH を検討（3.0, 5.0, 7.0, 9.0）したところ、9.0 の時に最も外観が良好であった。次に反応時間を検討したところ、反応時間と共に皮膜の耐食性が向上することがわかった（図 4）。この結果より、バナジウム系の場合は時間をかけて均一な皮膜を形成させ、耐食性が発現されたと推測される。

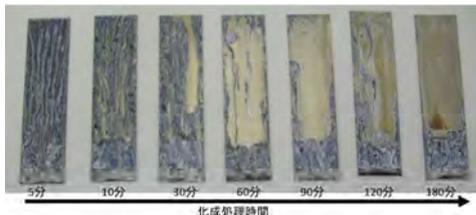


図 4. 塩水噴霧試験 2

3.3 化成皮膜の分析 GD-OES を用いて各種化成皮膜の分析を行った結果を図 5~7 に示す。

比較のために分析した六価および三価クロメート皮膜ではクロム主体の耐食性皮膜を確認することができた（図 4）。しかしながら、今回検討した遷移金属系皮膜を分析したところ、いずれの皮膜でも亜鉛を含んでいることが確認された（図 5, 6）。また、得られたチャートの不均一さから、ク

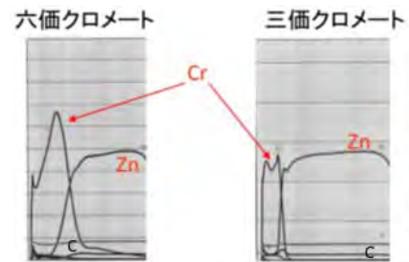


図 5. GD-OES チャート 1

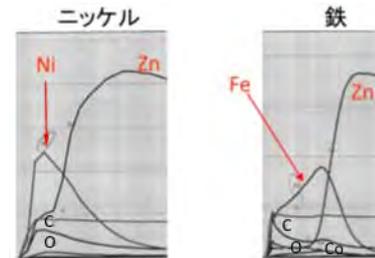


図 6. GD-OES チャート 2

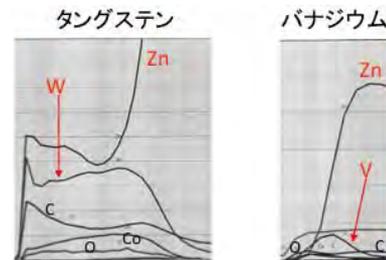


図 7. GD-OES チャート 3

ロメート皮膜と比較すると、皮膜形成反応が不均一に起こっていることが推測された。

これらの結果は、クロメートレベルまでに耐食性を向上させるには形成される皮膜中の亜鉛含有量制御が重要であることを示しており、今後は錯化剤などの検討を行い、解明していきたい。

### 4. まとめ

本研究により、統一条件での各種遷移金属化合物系化成皮膜を作製し、耐食性評価を行い、バナジウム系に耐食性皮膜の可能性を見出した。今後は、バナジウム系の化成処理時間の短縮化、更に詳細な皮膜構造解析を行う。

（平成 21 年 7 月 6 日受付, 平成 21 年 8 月 25 日再受付）

### 文 献

- (1) 藤原裕, 小林靖之:「亜鉛めっき用 3 価クロム化成処理」, 表面技術, Vol.57, No.12 pp.855-859 (2006)
- (2) 青江徹博:「クロメート代替処理法の動向」, 表面技術, Vol.49, No.3 pp.221-229 (1998)
- (3) 植松崇, 渡部修:「亜鉛めっき皮膜上への架橋タンニン酸化処理皮膜の作製と耐食性評価」, 表面技術, Vol.58, No.12 pp.858-859 (2007)
- (4) 川舟功朗, 吉川修一:「タングステン塩を用いたクロメート代替化成皮膜の膜形成に及ぼす浴添加剤の効果と膜の組成分析」, 表面技術, Vol.59, No.2 pp.126-132 (2008)
- (5) 土井正ら:「ジンケート浴からの亜鉛の電着-イミダゾール, エピクロロヒドリン合成物質の添加剤的性能と構造の推定-」, 社団法人金属表面技術協会第 50 回学術講演大会講演要旨集, pp.12-13 (1974)

## ノート

## 交互積層法を用いためっき上への高分子電解質系皮膜の作製

梶山 哲人<sup>\*1)</sup>

## Preparation of polyelectrolyte layer on plating using layer-by-layer assembly

Tetsuto Kajiyama<sup>\*1)</sup>

キーワード：高分子電解質，亜鉛めっき

Keywords：Polyelectrolyte, Zinc plating

## 1. 緒言

亜鉛めっきは鉄鋼材料の防錆のために広く用いられている。亜鉛は鉄よりもイオン化傾向が大きい卑な金属なので、めっき皮膜に欠陥が生じて亜鉛の犠牲防食作用により鉄素地をさびから守る性質を有している。

鉄鋼材に亜鉛めっきを施す場合、後処理としてクロメート処理が行われる(図1)。近年、この処理液に含まれる六価クロム(Cr<sup>6+</sup>)が有害物質規制の対象となっている。よって、クロムフリーの耐食性皮膜の開発が盛んに行われている<sup>(1)(2)</sup>。

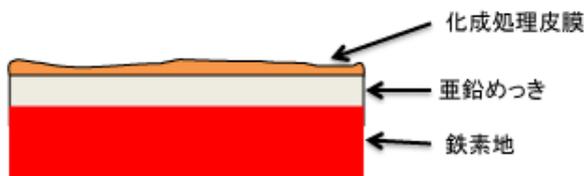


図1. 化成処理皮膜

一方、溶液キャスト法や薄膜作成法による高分子薄膜作成は、簡便な手法であるため従来から用いられてきたが、水溶性の高い高分子のコーティングは困難であった。G. Decherらは、水溶性の高分子電解質をコーティング素材として、それらの多層薄膜を作製させる技術を報告している<sup>(3)</sup>。そして現在では、交互積層法として世界中の多くの研究者らが興味深い研究を行っている。例えば、芹澤らはキトサンとデキストラン硫酸から作製された薄膜上での血液凝固を検討している<sup>(4)</sup>。その結果、最外層がキトサンの場合は血液凝固が促進され、デキストラン硫酸の場合には凝固が抑制されることを報告している。

筆者らは、遷移金属化合物系のクロムフリー化成皮膜に関する検討を行っている<sup>(5)</sup>が、有機系材料を用いた代替皮膜に関しても検討を行っていく必要がある。そこで本研究では、交互積層法を用いてめっき表面上に高分子電解質系

積層膜を作製し、得られた膜の耐食性皮膜としての可能性を模索することを目的とした。

## 2. 実験

2.1 試薬 酸化亜鉛，ポリアクリル酸水溶液（約25%）平均分子量10000，水酸化ナトリウム（特級），ポリアクリルアミド水溶液（約50%）分子量10000は市販品を使用した。亜鉛めっきの光沢剤として用いたイミダゾール-エピキロールヒドリン反応生成物は土井らの開発品を使用した<sup>(6)</sup>。

2.2 亜鉛めっき ジンケート浴（3000 ml ビーカー）を用いて、冷間圧延鋼板（SPCC 100×25×1 mm）に化成処理実験用亜鉛めっき下地（膜厚10 μm）を調製した。

2.3 交互積層法 交互積層膜は正および負の電荷を有する高分子電解質水溶液を二種類用意し、これらの水溶液に材料を交互に浸漬するだけの単純な手法である。材料表面においてポリイオンコンプレックスを逐次的に形成させながら交互に高分子電解質を積層させていくものである(図2)。

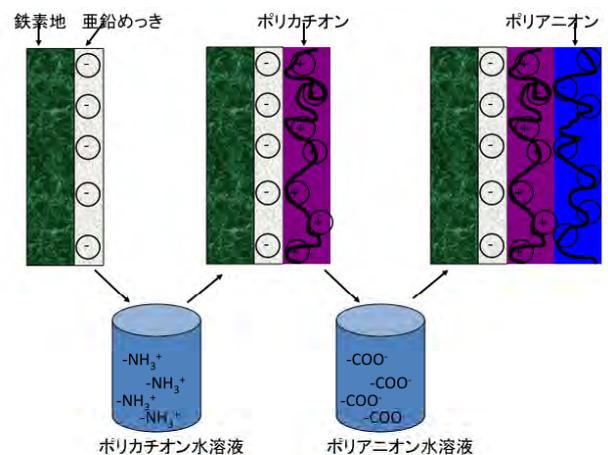


図2. 交互積層法

\*1) 資源環境グループ

本研究では、ポリカチオンとしてポリアクリルアミド（重量平均分子量約 10000）、ポリアニオンとしてポリアクリル酸（平均分子量 8000～12000）の水溶液を用いた（図 3）。

また、一連の実験の流れを図 4 に示した。

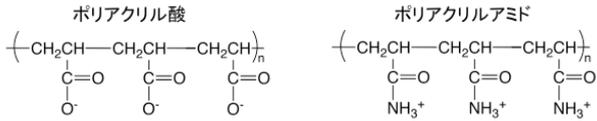


図 3. ポリマーの構造

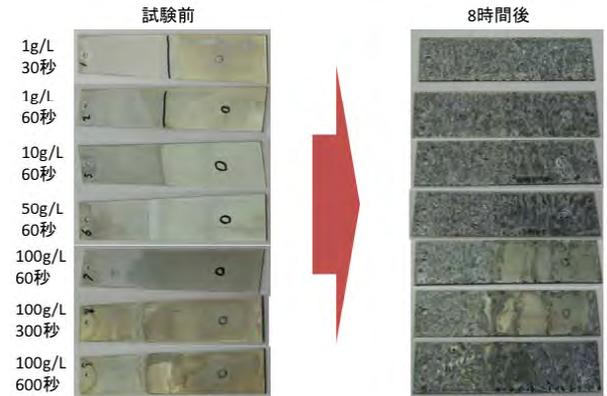


図 6. 塩水噴霧試験

★純度の高い皮膜が得られるジンケート浴を使用

ジンケート浴の組成とめっき条件

|                |                           |
|----------------|---------------------------|
| 酸化亜鉛(ZnO)      | 10g/L                     |
| 水酸化ナトリウム(NaOH) | 110g/L                    |
| 光沢剤(S47年開発品)   | イタダール-エドコロヒドリン反応生成物(2g/L) |
| 温度、攪拌          | <30℃、緩やか                  |
| 陰極電流密度、時間      | 2A/dm <sup>2</sup> 、20分   |

亜鉛めっき

0.5%硝酸浸せき(5秒)

交互積層

乾燥

耐食性などの評価



図 4. 実験の流れ

8 時間の中性塩水噴霧試験を行った結果、100 g/l のポリマー水溶液にそれぞれ 60 秒、300 秒浸漬した時に耐食性の皮膜が形成されることがわかった（図 6）。しかしながら、600 秒の反応時間で得られた皮膜は耐食性が低下した。以上の結果より、本検討に用いたポリマーの最適反応条件は 100 g/l のポリマー水溶液にそれぞれ 60 秒間の浸漬であることがわかった。

しかしながら実験結果より、亜鉛めっきとポリカチオン間の結合は非常に弱い静電的な結合であると推察され、いかにして簡便な方法で金属-ポリマー界面の結合を高め、密着性を向上させるかが今後の大きな課題である。

### 3. 結果と考察

**3.1 ポリマー水溶液濃度の影響** ポリマー水溶液濃度を 1 g/l～100 g/l に変化させた溶液を用い、反応時間は 30 秒～600 秒で交互浸漬を行ったところ、いずれの条件でも皮膜の形成を目視により確認した（図 5）。

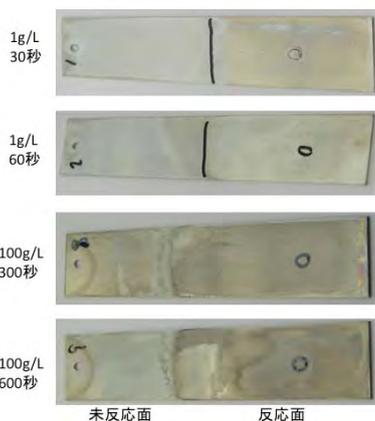


図 5. 形成された交互積層皮膜の例

**3.2 耐食性試験** 塩水噴霧による耐食性試験はスガ試験機製（型番 ISO-3-CYR）の塩乾湿複合サイクル試験機を用い、JIS H 8502-7.1 準拠の試験を行い、白さび発生面積を目視により評価した。

### 4. まとめ

本研究により、交互積層法を用いて亜鉛めっき上への皮膜形成が確認され、その皮膜に耐食性が得られることが明らかとなった。

（平成 21 年 7 月 6 日受付，平成 21 年 8 月 25 日再受付）

### 文 献

- (1) 植松崇，渡部修：「亜鉛めっき皮膜上への架橋タンニン酸化処理皮膜の作製と耐食性評価」，表面技術，Vol.58, No.12 pp.858-859 (2007)
- (2) 川舟功朗，吉川修一：「タングステン酸塩を用いたクロメート代替化成皮膜の膜形成に及ぼす浴添加剤の効果と膜の組成分析」，表面技術，Vol.59, No.2 pp.126-132 (2008)
- (3) D. Decher, "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites", Science, Vol.277, pp.1232-1237 (1997)
- (4) T. Serizawa, et al., "Alternating Bioactivity of Polymeric Layer-by-Layer Assemblies: Anti- vs Procoagulation of Human Blood on Chitosan and Dextran Sulfate Layers", Biomacromolecules, Vol.1, pp.306-309 (1997)
- (5) 梶山哲人，土井正ら：「クロメート代替化成処理皮膜の検討」，投稿中
- (6) 土井正ら：「ジンケート浴からの亜鉛の電着-イミダゾール-エピクロロヒドリン合成物質の添加剤的性能と構造の推定」，社団法人金属表面技術協会第 50 回学術講演大会講演要旨集，pp.12-13 (1974)

## 水性塗料濁水の浄化再利用装置

荒川 豊\*<sup>1)</sup> 田熊 保彦\*<sup>1)</sup> 小山 秀美\*<sup>1)</sup> 簗輪 高一郎\*<sup>2)</sup> 有富 正憲\*<sup>3)</sup>

## Equipment for purifying and recycling turbid water with water-based paint

Yutaka Arakawa\*<sup>1)</sup>, Yasuhiko Takuma\*<sup>1)</sup>, Hidemi Koyama\*<sup>1)</sup>, Takaichirou Minowa\*<sup>2)</sup>, Masanori Aritomi\*<sup>3)</sup>

キーワード：水性塗料，濁水，浄化，再利用

Keywords：Water-based paint, Turbid water, Purification, Recycling

## 1. はじめに

今日，建築塗装分野において VOC 低減技術の中核をなしているのが水性塗料である<sup>(1)</sup>。しかし一方では，水性が故の濁水の発生という新たな問題も発生している。図1に，大阪府の郊外にある船橋川で平成16年に発生した水質事故の事例を示す<sup>(2)</sup>。このような塗料濁水流出による水質事故発生の背景には，水性塗装現場において確立された塗料濁水の循環再利用方法が無いことが原因と考えられる。移動性を兼ね備え，塗料濁水を塗装用具の洗浄水として循環再利用できる装置を開発したので報告する。



図1. 水性塗料による水質事故事例  
(平成16年5月，大阪府船橋川)

## 2. 実験

本システムを開発するための，塗料濁水の管理指標として「濁度<sup>(3)</sup>」を用い，模擬試料濁水の濃度設定，凝集剤及び濾過材の選定等の処理条件を検討した。この結果を基に，1次試作機を製作し，処理特性を調査するとともに種々の問題点を抽出した。抽出された問題点は2次試作機に反映され，さらに1次，2次の両試作機の短所を補い長所を生かすかたちで，3次試作機を製作し評価した。

\*<sup>1)</sup> 資源環境グループ\*<sup>2)</sup> 特定非営利活動法人再生舎\*<sup>3)</sup> 国立大学法人東京工業大学

## 3. 結果及び考察

3.1 塗料稀釈液の濁度と模擬試料の調整 各種塗料の種々の濃度における濁度の測定結果を図2に示す。図2から測定に用いた全ての塗料において，その濃度と濁度の間には良好な直線性が認められた。さらに同じ濃度であれば外装用ウレタン系塗料が最も濁度が高く，内装用アクリル系塗料が最も低いことがわかった。そこで，これらの塗料の付着した刷毛やローラー及塗料缶などを水道水で洗い，その懸濁した洗い水の濁度を測定し，図2の結果（検量線）を適用したところ，塗料用具の洗浄水の塗料濃度は，用いた塗料や洗い方等にもよるが，およそ0.05～0.5%であることがわかった。ただし手荒に洗った場合，その塗料濃度がまれに1.0%レベルに達したことから，後述する試作機の評価においては，模擬濁水試料として，内装用アクリル系塗料（エコフラット100），外装用ウレタン系塗料（オーデフレッシュ U100II，いずれも日本ペイント（株）社製）のおののにおに対し，0.5%および1.0%の2種類の濃度の塗料水溶液を模擬試料として用いることとした。

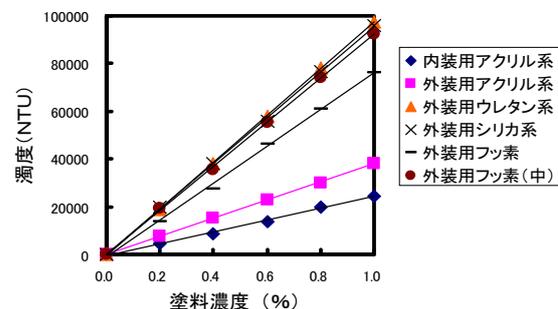


図2. 各種塗料の種々の濃度における濁度

3.2 凝集剤及び濾過材 6種類の水性塗料に対し，市販の6種類の凝集剤をジャーテストによりその凝集能力を比較した。その結果，最も凝集能力が高かったK社製の無機・高分子系複合凝集剤を凝集剤として選定した。

濾過材は，スラッジとともに産業廃棄物として処分されることから，安価で入手の容易な以下のA，B，2種類を用

いた。濾過材 A は、農耕用に用いる霜よけのネットとして普及している不織布（ダイオ化成（株）社製：型番 1-A1810）であり、濾過材 B は、エアフィルター用として普及している不織布（日本バイリン（株）社製：型番 FC-1006）である。

3.3 試作機の評価 図 3～5 に 1 次～3 次試作機のシステムフローを示す。また、図 6 には各試作機の処理特性を示す。

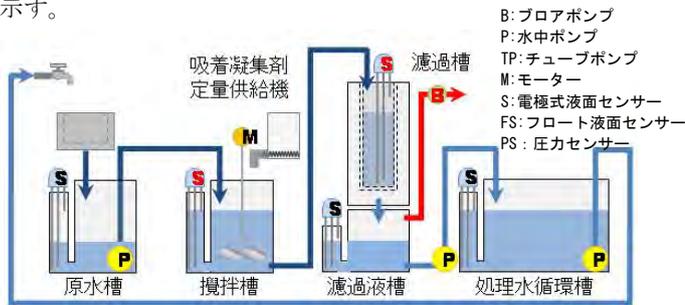


図 3. 1 次試作機のシステムフロー

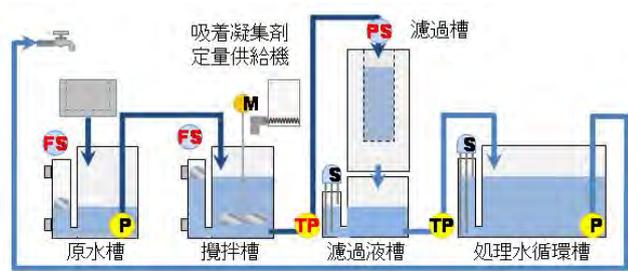


図 4. 2 次試作機のシステムフロー

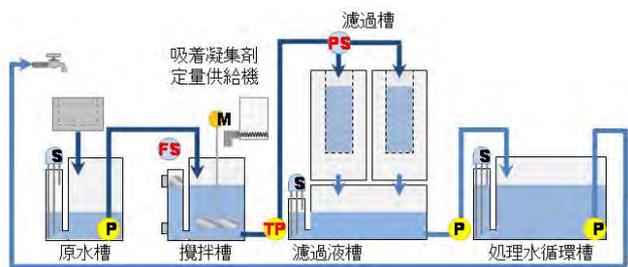


図 5. 3 次試作機のシステムフロー

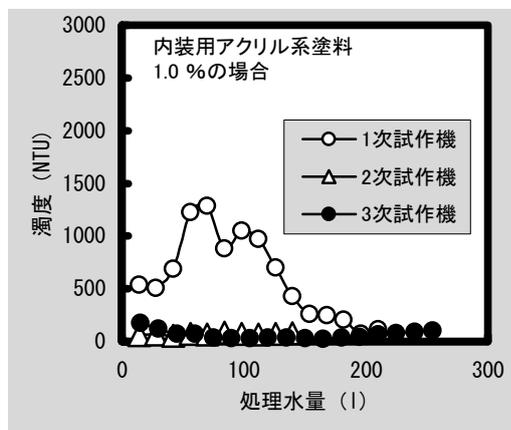


図 6. 各試作機の処理特性

本装置は、いずれの試作機においても「凝集沈殿・濾過法<sup>(4)</sup>」を基本原理としている。処理された濁水は、再び塗装用具の洗浄水として再利用できるように設計されており、この点が大きな特徴である。1 次試作機においては、この濾過法として、ブローポンプによる吸引濾過方式を用いた。また装置を制御するために設けられた各槽の液面検知センサーはすべて電極方式のものを用いた。この 1 次試作機の処理特性が図 6 の○プロットである。処理の序盤から中盤にかけて濁度が約 1500 NTU まで上昇し、その後濁度が低下してゆくことがわかった。濁度 1500 NTU という値は、洗浄水としては使用可能なレベルであったので一応の開発目的は達成した。しかし、以下の 2 点の問題点が抽出された。①ブローポンプが濾過水槽にたまった泡を吸い込んでしまいショートし装置が停止してしまうこと。②攪拌槽及び濾過槽の液面センサーがフロックやスラッジにより誤動作を起こすこと。これらの問題点を解決すべく、2 次試作機では、ブローポンプからチューブポンプに変更して自然濾過方式とし、攪拌槽には非接触式電磁誘導型フロートセンサーを導入し、さらに濾過槽には圧力センサーを用いて安定化を図った。これにより上記の問題は解決し、さらに処理水の濁度は、図 6 の△プロットが示すように格段に改善された。しかし、部材調達の関係から濾過槽が小さくなり処理水量（能力）は大幅に減少した。このことから、3 次試作機においては、濾過槽を 2 基設けることにより、図 6 の●プロットが示すように、2 次試作機の良い水質を維持しつつ、1 次試作機を上回る処理水量を達成できた。この 3 次試作を製品試作機とし、製品化することとした。

#### 4. おわりに

本装置は、そのサイズ重量ともに軽トラックに積載できるものであり、移動性を兼ね備えている。また塗料濁水を塗装用具の洗浄水として循環再利用できる装置である。水溶性塗料の普及に伴う水質事故の未然防止や下水道システムに対する負荷低減の目的から、今後、さまざまな水性塗装現場での活用が期待される。

(平成 21 年 7 月 2 日受付,平成 21 年 8 月 10 日再受付)

#### 文 献

- (1) 西村信国：「建築塗装分野における水性塗装の進展と今後の展開」, 塗装技術, No. 1, pp87-91 (2009).
- (2) 淀川水質協議会：ホームページ, 船橋川白濁事故, (2005-3-29).  
<http://www.yodosuikyo.jp/activity/accident03.html>, (2009-3-2).
- (3) 日本水道協会：上水試験方法, pp82-95 (1998).
- (4) 栗田工業株式会社：これでわかる水処理技術, pp36-37, 日本実業出版社 (2008).

## ノート

# 水中トリエチルアミンの評価方法 及び鶏骨炭のトリエチルアミンの吸着性

柳 捷凡\*<sup>1)</sup>

## Evaluation method of triethylamine in water and its adsorption by chicken bone carbon

Shohan Yanagi\*<sup>1)</sup>

キーワード：鶏骨炭，吸着，トリエチルアミン，評価

Keywords：chicken bone carbon, adsorption, triethylamine, evaluation

### 1. はじめに

トリエチルアミンは揮発性有機化合物（VOC）の一つで、塗料添加剤、界面活性剤や鋳物用を含む樹脂硬化剤など幅広い分野に利用されている。トリエチルアミンは大気汚染防止法により有害大気汚染物質に指定され、環境省により水環境保全のための要調査項目に指定されている。また、悪臭の原因物質でもあることから、環境中からの除外法の確立が望まれている。本研究では、水中トリエチルアミンの評価方法と廃棄鶏骨を原料にした鶏骨炭に対する、トリエチルアミンの水中吸着性を検討したので、その結果を報告する。

### 2. 実験方法

**2.1 水中トリエチルアミン濃度の評価** 水中トリエチルアミン濃度の測定は、高分子薄膜の膨潤に基づく干渉増幅反射法式 VOC センサー（O.S.P.Inc.製）を利用したヘッドスペース法<sup>(1)</sup>を適用した。実験の方法は次の通りである。まず、純水にマイクロシリンジでトリエチルアミンを注入して所定濃度のトリエチルアミン溶液を調製した。次に、濃度が既知のトリエチルアミン溶液 300 ml を容量 500 ml のガラス瓶に入れて密閉させ、液相と気相中のトリエチルアミンが平衡状態になった際の気相中のトリエチルアミン濃度を VOC センサーにより測定した。VOC センサーの出力と既知の水中トリエチルアミン濃度との相関関係図を作成し、これを検量線として利用した。図 1 に測定装置の外観を示す。測定する前に、純水を使ってゼロ点校正を行った。測定は、測定ガスが循環される循環方式を採用した。

**2.2 鶏骨炭の吸着性** 乾燥した鶏大腿骨（図 2）をふるいにかけて残留肉類を取り除いてから粉碎し、次に電気炉（F0510 型，ヤマト科学（株）製）を用いて 300 °C で仮焼し、鶏骨炭を得た。粉末状の鶏骨炭を既知濃度のトリエチ

\*<sup>1)</sup> 先端加工グループ

図 1. 測定装置の外観



図 2. 原料となる乾燥鶏大腿骨の外観

ルアミン溶液に投入し、1 分間振とうと 1 分間静置した後、水中トリエチルアミンの濃度を測定した。また、人工ゼオライト（中部電力製）を用いて鶏骨炭との比較検討を行った。

### 3. 結果及び考察

**3.1 水中トリエチルアミン濃度の評価** 図3に示したように、トリエチルアミン水溶液の温度を一定に保持すれば、VOCセンサー出力と水中トリエチルアミン濃度との間に直線関係が成り立つことが分かった。これを検量線として利用すれば、温度を厳密に制御した濃度未知のトリエチルアミン水溶液の濃度を定量的に分析できる。干渉増幅反射式VOCセンサーは、VOCの濃度に比例して瞬時にVOCを吸収・放出する疎水性高分子薄膜素子を使っているため、高湿度VOCガスに対して安定かつ再現性のよい信号が得られる特徴がある。これまでは水中に溶存混入した微量なベンゼン、トルエン、灯油・軽油、塩素系溶剤など水に溶解しにくいVOCの簡易検出方法として利用されているが、水中アミン類VOC濃度を測定した例が報告されていない。本研究は水中トリエチルアミン濃度測定に干渉増幅反射式VOCセンサーが利用できることを明らかにした。ほかのアミン類VOCの水中濃度測定については、現在確認実験を進めている。

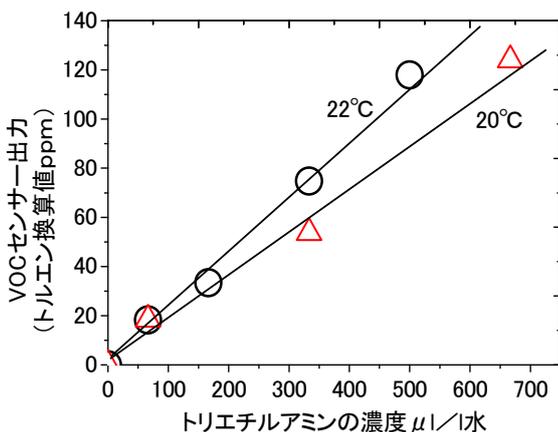


図3. 水中トリエチルアミン濃度とVOCセンサー出力との関係

**3.2 鶏骨炭の水中吸着性** 3.1で示したトリエチルアミンの評価法を用いて鶏骨炭の水中吸着性能評価を行った。すなわち、濃度が既知のトリエチルアミン溶液に鶏骨炭を投入し、鶏骨炭の吸着による水中トリエチルアミンの濃度減少度合いを用いてトリエチルアミンに対する鶏骨炭の吸着性能を評価した。同じ方法により、トリエチルアミンに対して種々の浄化材のスクリーニング的評価を行い、浄化材の水中トリエチルアミンの吸着能力を比較検討することを試みた。図4は、鶏骨炭と人工ゼオライトとの比較結果を示す。トリエチルアミン溶液中のトリエチルアミン濃度を検出下限以下に達するために必要な浄化材の量が、人工ゼオライトより鶏骨炭の方が少ないことが分かった。人工ゼオライトは、産廃物である石炭灰を原料にして製造された浄化材で、水や空気の浄化に実用化されている。鶏骨炭を水中VOCの浄化材とした研究例は報告されていないが、

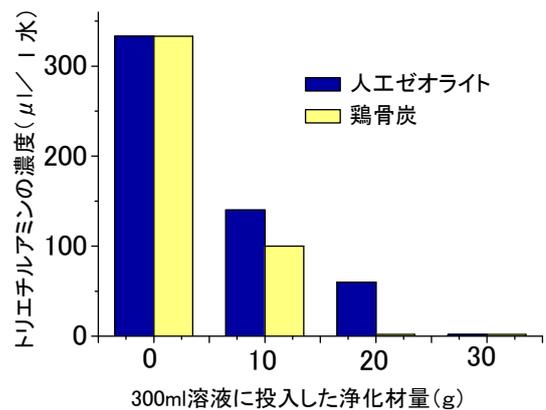


図4. 浄化材投入前及び10g, 20g, 30g投入後水中トリエチルアミンの濃度

本研究の実験結果によれば、これまでに有効に利用されていないエキス抽出後の大量の鶏骨がアミン類VOCを吸着除去する脱臭材の原料として再利用の可能性があることがわかった。また、浄化材の製作条件と吸着性能との関連性を把握し最適な製造条件を確立するために、本研究で考案した評価方法が利用できる。鶏骨だけではなく、種々の廃棄天然骨を浄化材として生まれ変わらせることが環境保全という重要な課題の解決策の一つとして期待できる。

### 4. まとめ

水中のトリエチルアミン濃度の評価に、干渉増幅反射式VOCセンサーを利用したヘッドスペース法が簡便な方法であることが確認された。また、当評価方法を用いて、鶏骨炭と市販人工ゼオライトに対するトリエチルアミンの吸着特性を比較し、鶏骨炭が優れていることが確認された。

本研究は平成20年度JST東京都地域結集型研究開発プログラムの成果によるものである。

(平成21年6月29日受付,平成21年9月25日再受付)

### 文 献

- (1) 山本弘信, 梅沢彰: 環境浄化技術 2005年9月号 (Vol.4 No.9) p.65

## ノート

## 活性炭の効率的な脱着方法の検討

佐藤 俊彦<sup>\*1)</sup>

## Efficiency of VOC Desorption from an olive-based activated carbon

Toshihiko Sato<sup>\*1)</sup>

キーワード：VOC，揮発性有機化合物，吸着，脱着，活性炭

Keywords：VOC, Volatile Organic Compounds, absorption, desorption, activated carbon

## 1. まえがき

VOC（揮発性有機化合物）処理装置において，吸着処理方式の場合は，一般的に活性炭が使用されている。活性炭は，VOCの吸着と脱着を繰り返して使用されているが，脱着が不完全で，処理効率が悪化することが問題となっている。特に，印刷工場で使用されるイソプロピルアルコール（IPA）と塗装工場で使用されるトルエンについて，中小企業向け小型VOC処理装置を開発するために，安価で効率の良い脱着方法をもとめて本研究を実施した。

## 2. 実験方法

2.1 吸脱着特性測定装置 はじめに，活性炭の吸脱着特性を測定する装置を製作した。図1に構成を示したとおり，排気側に設置した真空ポンプで管内を負圧にして，①に接続し処理ガスを発生させる，②活性炭槽（ステンレス製の円筒で内径42 mm，高さ175 mm）を通過させ，③でドラフトへ排気をする。VOC気化器は自作で，液体を定量滴下し加熱蒸発させる方式である。活性炭槽の前後にはVOC用のガスセンサを配置し，連続監視を行う（入力側は触媒燃焼型，出力側は半導体型センサ）。

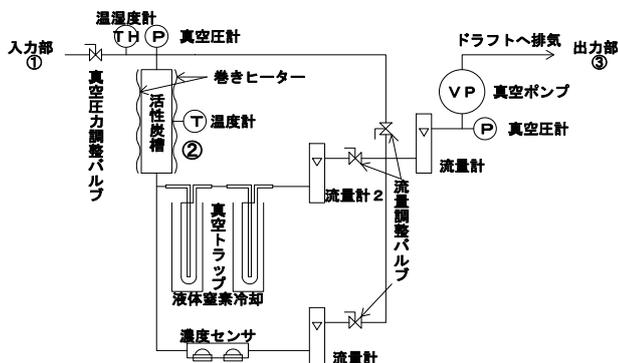


図1. VOC吸脱着特性測定装置の構成

脱着時には，活性炭槽の温度を槽の外壁に巻いたヒータで制御して昇温し，活性炭槽からの排気ガスは液体窒素で冷却してVOCを回収する。吸脱着時の送風はダウンフローで，

\*1) 地域結集事業推進部

データは専用ソフトウェアでリアルタイムに記録する。図2に製作した吸脱着特性測定装置とその周辺機器の写真を示す。

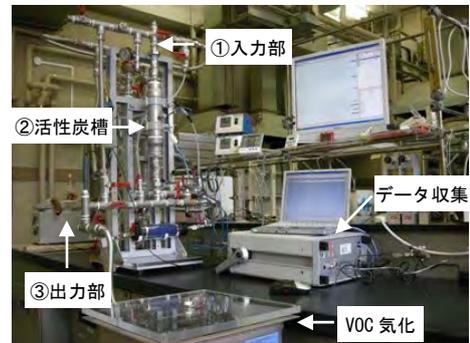


図2. 吸脱着特性測定装置と周辺機器

2.2 試料 活性炭1種類とVOC2種類を使用した。

活性炭：日本ノリット（株）製GF45（粒状，オリーブベース）を活性炭槽に120 g装填し，吸脱着開始前に温度160℃，圧力0.01 MPa以下で6時間以上脱ガスした。

VOC：イソプロピルアルコール（IPA）及びシンナー（成分はトルエン53（v/v）%，キシレン20（v/v）%，n-ブタノール27（v/v）%）。試薬は，すべて和光純薬工業（株）製和光1級品を使用した。

2.3 実験手順 IPAとシンナーについて，1条件当たり吸着3回，脱着3回を下記の通り行った。

(1) 吸着 入力部①（図1）に接続したVOC気化器で約3,000～6,000ppm濃度のVOCを発生させ，活性炭槽②へ12 l/min（線速度0.14 m/s）で送風する。吸着中は，活性炭槽通過後のVOC濃度をセンサで監視をして，濃度が50 ppmになったところで活性炭が飽和（破過）したとみなしてガス導入を終了する。なお，この閾値50 ppmは，日本産業衛生学会のトルエンの許容濃度に関する勧告値<sup>(1)</sup>である。図3に破過状態に至るガスセンサと湿度センサの出力変化を示す。

縦軸の出力値はセンサ毎に増幅度が異なるので同一スケールではない。横軸は共通で経過時間を表している。ガスセンサ（出力側）の曲線から，活性炭槽から低濃度のVOC

が漏れ出してから約 2 時間で 50 ppm に至ることが読み取れる。活性炭槽の破過後と吸着前の重量の差を吸着量とし、活性炭重量で割ったものを吸着率とした。

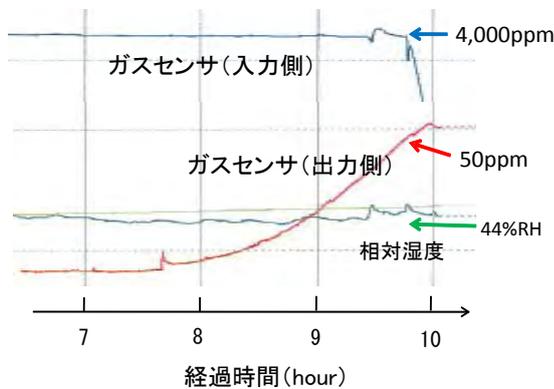


図 3. 吸着時のガスセンサと湿度センサの出力 (破過は 50 ppm)

(2) 脱着 IPA の場合は、VOC を含まない空気を 5 l/min (線速度 0.06 m/s) 一定で流して 2 時間の脱着を行った。活性炭槽の外壁には温度制御機能の付いたヒータを取り付け、外壁の温度を 80 °C または室温に設定した。また、流量調整バルブを用いて活性炭槽内の圧力を 0.03 又は 0.01 MPa にした。シンナーの場合は、圧力を 0.02 MPa として、送風量を 30 l/min (線速度 0.36 m/s), 10 l/min (0.12 m/s), 5 l/min (0.06 m/s), 1 l/min (0.012 m/s) と変化させた。外壁の温度は 80 °C としたが、送風量 1 l/min のときは室温の特性も測定した。活性炭槽の脱着前後の重量差を脱着量とし、活性炭重量で割ったものを脱着率とした。

### 3. 実験結果と考察

3.1 IPA の吸脱着率 活性炭槽の外壁温度と圧力を変化させて吸脱着率を測定した結果を図 4 に示す。

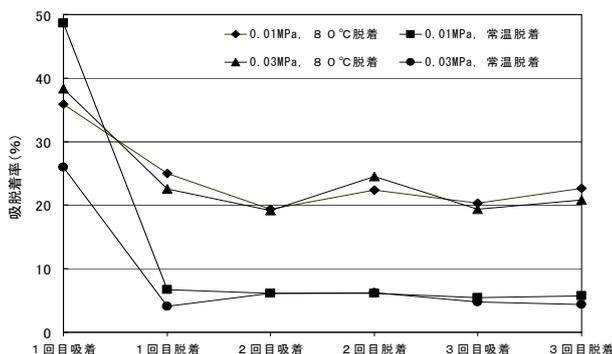


図 4. IPA の吸脱着率に及ぼす温度と圧力の影響

温度 80 °C の脱着率は、平均 23 % であった。これに対して室温で脱着させた場合、脱着率は平均で 5.5 % であった。第 1 回目の脱着率が悪くなるとその後の吸着量も小さくなり、吸脱着サイクル全体の効率が悪化した。第 1 回目の吸着率は試料により大きな差があったが、第 2 回目以降の吸着率は同一脱着条件下では差が小さかった。また、圧力による吸脱着率

の変化は実験の範囲内では認められなかった。

IPA で第 1 回目の吸着率にバラつきが現れたのは、吸着実験時の湿度が影響したためと思われる。VOC 気化器には室内の空気をそのまま導入して使用したために、実験室内の水蒸気が活性炭に優先的に吸着され、そのまま残留して水溶性の IPA の吸着を増加させたことが考えられる。Juan ら<sup>(2)</sup>に同様の現象が報告されているが、現在、湿度の影響について実験を準備しており次回に報告をしたい。

3.2 シンナーの吸脱着率 脱着時の送風量を変化させて吸脱着率を測定した結果を図 5 に示す。

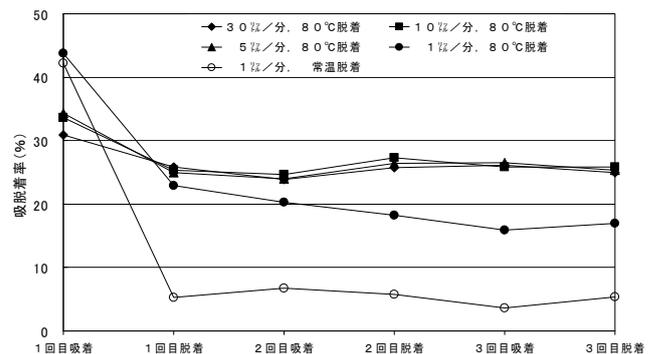


図 5. シンナーの吸脱着に及ぼす送風量と温度の影響

送風量 5~30 l/min の範囲では吸脱着特性は同様であったが、送風量を 1 l/min と小さくした場合には脱着率が悪化した。また、温度を室温にした場合は IPA の場合と同様に低い吸脱着率になった。

### 4. まとめ

IPA とシンナーに関して、実験に使用した活性炭では、温度 80 °C、2 時間程度の脱着で、活性炭重量の約 20 % の吸脱着サイクル運転が、可能であることが明らかになった。脱着時の活性炭槽の温度が、吸脱着の効率に大きく影響し、圧力は実験した 0.01 と 0.03 MPa (約 0.1 と 0.3 気圧) では効率の変化が認められなかった。また、脱着時の送風量は、シンナーの場合 5 l/min (線速度 0.06 m/s) 以上で脱着効率に影響がなかった。VOC 処理装置で、脱着時に有効かつ最少の送風量が存在し、低コストで効率の良い運転につながる可能性があることが明らかになった。

なお本研究は、科学技術振興機構 (JST) の委託による東京都地域結集事業プログラム「都市の安心・安全を支える環境浄化技術の開発」の一部として実施された。

(平成 21 年 7 月 17 日受付, 平成 21 年 10 月 23 日再受付)

### 文 献

- (1) 石油化学工業協会 製品安全データシート(20005) <http://www.jpca.or.jp/>
- (2) Juan J. Rodriguez: "Influence of Water Vapor on the Adsorption of VOC's on Lignin-Based Activated Carbons," Separation Science and Technology, 40, pp. 3113-3135 (2005)

## ノート

## 塩素系揮発性有機物の高分子吸収挙動

秋山 恭子\*<sup>1)</sup> 紋川 亮\*<sup>1), 2)</sup>

## Adsorption behavior of volatile chlorinated organic compounds using adsorbent polymer

Kyoko Akiyama\*<sup>1)</sup>, Akira Monkawa\*<sup>1), 2)</sup>

キーワード: 揮発性有機物, 高分子吸収材

Keywords: Volatile organic compounds, Adsorbent polymer

## 1. はじめに

塗装, 印刷, 洗浄等の様々な分野の工場・施設において大量に使用されている有機溶剤の多くは, 有害性を有する揮発性有機物 (VOC) を多量に含んでいる。上記のような工場・施設などでは安全対策が講じられている。しかしながら, 極微量の VOC の流出・飛散は防ぐことができていないのが実情であり, 土壌汚染の原因にもなっている。

特に土壌汚染に関しては, テトラクロロエチレン (PCE) やトリクロロエチレン (TCE), ジクロロエチレン (DCE) 等の塩素系 VOC による汚染がかなりの範囲で拡がっていると考えられている。塩素系 VOC は, 難分解性であるため, 次第に蓄積し, 土壌中に残留したものが雨水等により地下水中に溶解して周辺地域一帯に拡がる可能性が指摘されている<sup>(1)</sup>。そのため, 塩素系 VOC を除去, 分解して, 汚染土壌や地下水等の水性媒体, 土壌及びそれに伴う周辺気相の浄化を図ることは, 環境保全の観点から重要な課題である。

このような問題を解決するために用いられる VOC 除去方法としては, 掘削浄化方法 (低温加熱法や酸化還元法, ホットソイル工法等), 原位置浄化方法 (揚水曝気, 真空吸引, エアスパーキング法等) が知られている。また, 活性炭による吸着処理, 光触媒や熱触媒による分解処理も知られている。

最近, 原位置浄化方法の一つであるバイオレメディエーション法の中で, 汚染土壌中にある原位置の微生物を担持体に担持させて VOC を分解・処理する方法が注目されている。微生物による分解・処理方法は, (1) 用いる微生物を選択することで無害な物質までに VOC を分解・処理できる, (2) 基本的には特別な薬品が不要である, (3) メンテナンスにかかる労力やコストを軽減できるといった利点がある。これまで用いられてきた担持体は, 炭または多孔質セルロースのみからなるものであり, VOC 分解菌の担持には優れているが, VOC の吸収能力が低い。担持体が VOC 吸収能を有すればこの問題点を解決できるため, VOC の吸収と VOC 分解菌の担持能力を有した高分子吸収材に注目した。本研究では, 高分子吸収材を合成し, それらに対する塩素系 VOC の吸収量を明らかにした。

\*<sup>1)</sup> 地域結集事業推進部\*<sup>2)</sup> ライフサイエンスグループ

## 2. 実験方法

2.1 高分子吸収材の合成 (A; EGDMA/ODA=0.01) オクタデシルアクリレート (ODA) 9.7 g (30 mmol), アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.1 g (0.3 mmol), エチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) 0.06 g (0.6 mmol) トルエン 20 ml に溶解させる。混合溶液を耐圧ガラス容器に入れ, 液体窒素で凍結させる。容器を真空ラインに繋ぎ, 脱ガス後, 容器を密閉する。常温で放置し, 溶液を液体に戻した後, 60 °C のオーブンに入れ 24 時間熱重合させる。重合物は, トルエン 50 ml に 10 時間浸漬し, 洗浄する。トルエンを除去し, 高分子吸収材 A を得た (収率 88 %)。図 1 に反応式と合成した高分子の構造を示す。

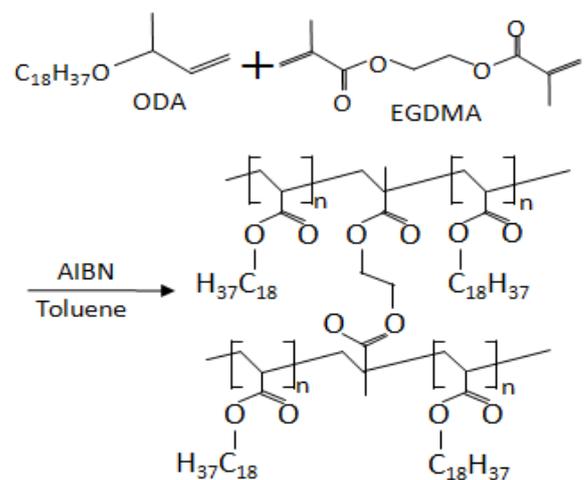


図 1. 高分子吸収材の構造

2.2 高分子吸収材の合成 (架橋度の変化) 高分子吸収材 A の合成において, 架橋度を変化させるために EGDMA の添加量を 0.61 g (B; EGDMA / ODA=0.1), 3.0 g (C; EGDMA / ODA=0.5), 6.1 g (D; EGDMA / ODA=1) と各々変化させた以外は, 高分子吸収材 A と同条件で, 高分子吸収材 B~D を合成した。

**2.3 高分子吸収材の塩素系 VOC 吸収特性** 合成した高分子吸収材 A～D の 4 種の高分子吸収材の塩素系 VOC 吸収特性を調べるため、トリクロロエチレン (TCE) の吸収量を測定した。具体的には、50 ml のガラス瓶中に高分子吸収材 A～D の粉末 0.25 g と TCE を 10 ml 加え、25 °C で 48 時間、静置した。その後上澄みを除去し、直ちに吸収材のみの質量を測定した。吸収材の質量に対する TCE の吸収量は、下記式 (1) により求めた。

$$Q = (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}} \quad (\text{wt/wt}) \quad (1)$$

ここで、Q は、試料単位重量当たりの塩素系 VOC の吸収量、 $W_{\text{wet}}$  は浸漬後の試料重量、 $W_{\text{dry}}$  は浸漬前の試料重量である。

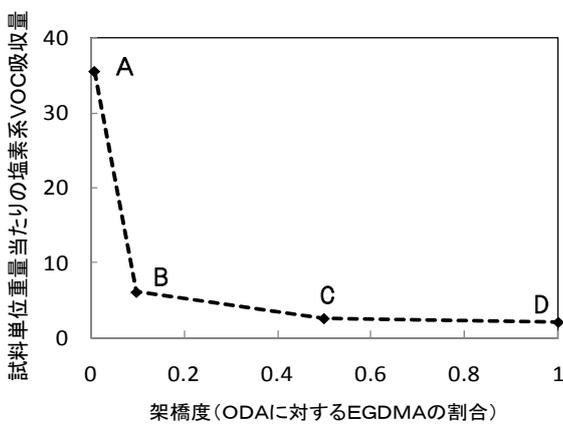


図 2. 架橋度と塩素系 VOC (TCE) の吸収量の関係

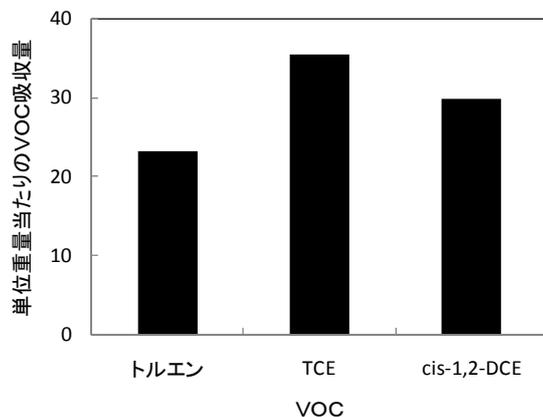


図 3. 架橋度(ODA に対する EGDMA の割合) 1 % の吸収材 A における VOC 吸収量

### 3. 結果および考察

塩素系 VOC などの低極性溶媒は、長鎖アルキル基を有した高分子によく吸収されることが知られている。そこで、塩素系 VOC を吸収する主骨格構造としてオクタデシルアクリレート (ODA) を用いた。架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) を所定の割合で混合して重合及び架橋させることにより、架橋構造 (図 1 の上側の連鎖及び下側の連鎖を結合する酸素と酸素とを結ぶ結合) を有する

高分子ゲルを得た<sup>(2)</sup>。

ODA に対する EGDMA の割合と吸収材の質量に対する塩素系 VOC の吸収量の関係を図 2 に示す。EGDMA の割合が増加するにしたがって、TCE の吸収量が減少している。EGDMA を 1 % 含む A は、吸収材の質量に対して約 35 倍の TCE を吸収することがわかった。また、A に対する cis-1,2-ジクロロエチレン (cis-1,2-DCE) の吸収量を測定した。実験条件は、TCE の場合と同様である。その結果、cis-1,2-DCE においても約 30 倍吸収する能力を有していることが明らかになった。

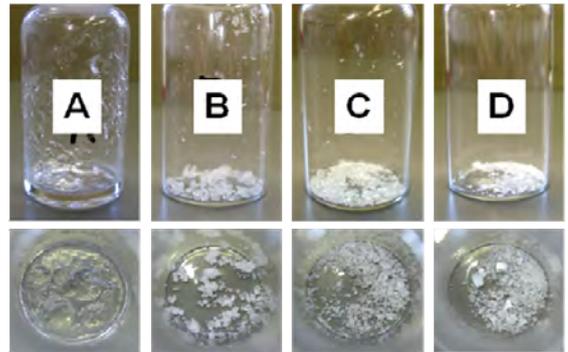


図 4. 吸収実験後における各試料の観察結果

図 4 に吸収実験後における各試料の状態を示す。この結果は、ODA に対する EGDMA の割合 (EGDMA / ODA) が 0.1 から 1 に上昇すると極端に自重に対する吸収量が減少することを示している。EGDMA の割合は、吸収材における架橋度を示しており、架橋度の割合により塩素系 VOC の吸収量を制御することが可能である。特に、EGDMA / ODA が 0.05 以下であれば、20 倍以上の VOC 吸収が期待できる。

### 4. まとめ

本研究の結果、架橋度を制御することにより、塩素系 VOC をかなり高い割合で吸収できることが明らかになった。本材料を土壌浄化に用いることにより、土壌中の塩素系 VOC を吸収・固定化することができ、汚染の拡大を防ぐことが期待できる。さらに、本材料と微生物栄養剤とを複合させることにより、VOC 分解菌を誘引することができると期待される。今後は、本材料を利用し、VOC 分解菌による塩素系 VOC の分解実験を実施する予定である。

本研究は地域結集事業プログラムの一環として実施した。

(平成 21 年 7 月 6 日受付, 平成 21 年 8 月 31 日再受付)

### 文 献

- (1) 三宅西作, 熊谷清己, 前田武士, 迫田章義, 鈴木基之: 活性炭素繊維による真空吸引土壌ガスの吸着処理とその再生, 水環境学会誌, Vol. 25, No7, pp. 395-401, (2002)
- (2) T. Ono, T. Sugimoto, S. Shinkai, K. Sada: "Lipophilic polyelectrolyte gels as super-absorbent polymers for nonpolar organic solvents" Nature Mater., Vol. 6, pp. 429-433, (2007)

ノート

# 音響パワーレベル測定の不確かさ評価への取組み

榎本 博司<sup>\*1)</sup> 高田 省一<sup>\*1)</sup> 神田 浩一<sup>\*1)</sup> 中田 修<sup>\*1)</sup> 加藤 光吉<sup>\*2)</sup> 石橋 睦美<sup>\*3)</sup>

## Some estimates of uncertainty on sound power level measurements

Hiroshi Masumoto<sup>\*1)</sup>, Shoichi Takada<sup>\*1)</sup>, Koichi Kanda<sup>\*1)</sup>, Osamu Nakata<sup>\*2)</sup>, Kokichi Kato<sup>\*3)</sup>, Mutsumi Ishibashi<sup>\*3)</sup>

キーワード：不確かさ，A タイプ，B タイプ，JIS Z 8103:2000，合成不確かさ，拡張不確かさ

Keywords：uncertainty, Type A, Type B, JIS Z 8103:2000, synthesis uncertainty, expanded uncertainty

### 1. はじめに

事務機器，産業機器等に関する JIS 規格は，音源の全エネルギーであるパワーレベルで騒音を評価するように改正されてきている。一方，測定時のトレーサビリティへの関心が高まる中で，音響パワーレベルにも不確かさの提示が求められている。それに応えるためには，従来の規格で定める測定場所の騒音レベル（音圧）測定に必要な1本のマイクロホンを外部校正機関で校正するだけでは不十分なため，音響パワーレベルの測定で使用する10本のマイクロホンについて内部校正の体制整備が急務となった。

従前から測定器管理は，外部校正機関の校正を実施していたが，改めて測定器類のトレーサビリティも含めた測定不確かさに取組み，同時にマイクロホンの内部校正体制の整備に努め不確かさについて検討することになった。

### 2. 測定の不確かさへの準備

不確かさとは，JIS Z 8103:2000 計測用語には，

「不確かさ（uncertainty）：合理的に測定量に結びつけられ得る値のばらつきを特徴づけるパラメータ。」と定義されている。不確かさを一言で表現すると，測定のばらつき（測定値の大きさがそろっていないこと）を示している。

2.1 不確かさの概要 不確かさには，図1に示す多くの因果があるが，実験後のデータの統計的解析から求める A タイプと，校正証明書などに記載事項から求める B タイプに分類される。

A タイプは，測定の数学的モデルとデータの構造モデルを検討し実験計画を立て，実験を実施し，測定データから不確かさを求める。

B タイプは，使用する測定器類（温度計，湿度計，圧力計なども含む）の校正の有無またはカタログデータから不確かさを求める。図2は，その一覧表の作成例である。

\*1) 光音グループ

\*2) 産業交流室

\*3) 元光音グループ

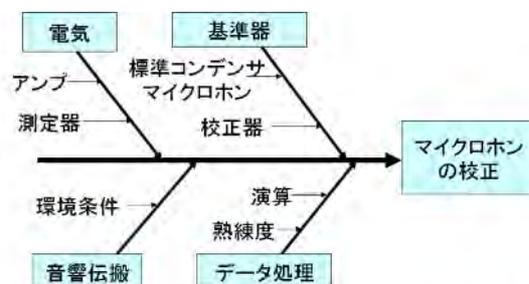


図1. 不確かさの要因

| 記号   | 測定器名称                | 校正表からの値 | タイプ | 標準不確かさ (単位 dB) | 校正機関 |
|------|----------------------|---------|-----|----------------|------|
| u(m) | 多周波校正器 4226          | 0.11 dB | B   | 0.055          | B&K  |
| u(m) | マイクロホン 40 AU / 74128 | 0.3 dB  | B   | 0.15           | JQA  |
| u(m) | マイクロホン 40 AU / 81108 | 0.3 dB  | B   | 0.15           | JQA  |
| u(s) | 基準音源 4204/1725572    | 0.4 dB  | B   | 0.2            | B&K  |

図2. B タイプの一覧表の例

測定量の数学的モデルは， $Y=(X_1, X_2, \dots)$  としたとき推定値としての測定結果

$$y = f(x_1, x_2, \dots) + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots$$

$x_1, x_2, \dots$  : 入力量  $X_1, X_2, \dots$  のそれぞれの推定値  
 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$  : 不確かさ要因 (入力量  $X_i$  間の相関が無いとして不確かさの伝播則を適用。)

A タイプでの不確かさは

$$u(\bar{y}) = \sqrt{u(m)^2 + u(e)^2 + u(s)^2}$$

実験標準偏差

$$s(x) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

を求める。平均値の実験標準偏差  $s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}}$  を求めると，この値が標準不確かさとなる。

合成不確かさは，A タイプ及び B タイプで得られた標準不確かさの二乗和のルートを取ると得られる。

拡張不確かさは，合成不確かさに包含係数  $k$  を乗じて求

めるが、 $k=2$  とすることが多い。

### 3. 実験方法

測定用マイクロホンの校正、残響室法パワーレベルの評価と半無響室の逆二乗則の評価について示す。

3.1 測定用マイクロホンの校正 今回の測定用マイクロホンの校正に先立ち、新たに標準コンデンサマイクロホン、多周波校正器を導入し国内校正機関で校正された値との差を比較するところから始めた。

測定用マイクロホンの校正は 1 本のみ実施し、多周波校正器の 31.5 Hz, 63 Hz, 125 Hz, 250 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 2 kHz, 4 kHz, 8 kHz, 16 kHz と 12.5 kHz の 12 点について測定を実施した。

3.2 残響室法パワーレベルの評価 図 3 に示す残響室において直接法により、6 箇所順番に校正直後の基準音源の音響パワーレベルを測定した。

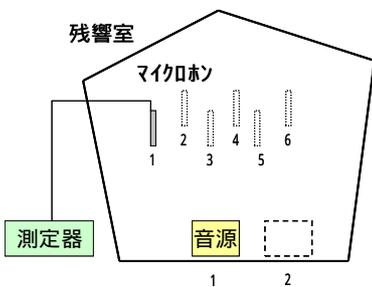


図 3. 残響室の実験

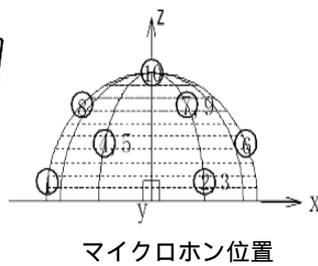


図 4. 半無響室の実験

3.3 半無響室法逆二乗則の評価 半無響室の逆二乗則のチェックからはじめた。

JIS Z 8732:2000 (精密法) の附属書 A に準じて、距離の逆二乗則の実現状況をチェックした。ただし、試験信号として広帯域ノイズを用いた点が異なる。また、同規格の数式  $q_i = 10^{0.05L_{pi}}$  は指数のマイナス記号が脱落したものと考えられるので、修正して用いた。JIS Z 8739 による校正直後の基準音源の音響パワーレベルを、図 4 に示す半球を用意し、3 つの半球面半径 1.3 m, 1.6 m, 1.8 m で複数回測定した。

### 4. 結果・考察

表 1 は測定用マイクロホンのバジェット表を、表 2 は残響室のバジェット表を示す。

表 1. 測定用マイクロホンのバジェット表

| 不確かさ成分           | タイプ | 標準不確かさ |
|------------------|-----|--------|
| 測定系              |     |        |
| マイクの繰返し性         | A   | 0.018  |
| マイクの安定性          | B   | 0.03   |
| マイクの再現性          | B   | 0.03   |
| 多周波校正器 4226      | B   | 0.055  |
| 合成不確かさ (各成分の二乗和) |     | 0.0717 |
| 拡張不確かさ (k = 2)   |     | 0.1434 |

半無響室の実験結果は、図 5 に実測値と逆二乗則の理論値との偏差を、図 6 に基準音源の音響パワーレベルの測定値を示す。図 5 から図 4 に示す 1 から 9 の位置のマイクロホンの測定データは、40 Hz ~ 20 kHz で JIS が定める最大許

容偏差の範囲内であり、良好な環境であることを示している。図 5、図 6 の低周波領域まで良好なのは、内室と外室との間の空間も吸音に有効に機能しているためと推定される。

表 2. 残響室のバジェット表

| 不確かさ成分           | タイプ | 標準不確かさ |
|------------------|-----|--------|
| 1. 測定系 (m)       |     |        |
| マイクの所内校正         | B   | 0.0717 |
| マイク位置の選択 (6 箇所)  | A   | 0.05   |
| マイクの安定性          | B   | 0.03   |
| マイクの再現性          | B   | 0.03   |
| 音源位置の選択 (2 箇所)   | B   | 0.03   |
| 測定レンジ間           | B   | 0.03   |
| 2. 環境 (e)        |     |        |
| 温度と湿度の変動         | B   | 0.18   |
| 気圧の変動            | B   | 0.04   |
| 3. 測定対象 (s)      |     |        |
| 音源の安定性           | A   | 0.06   |
| 音源の再現性           | B   | 0.03   |
| 合成不確かさ (各成分の二乗和) |     | 0.223  |
| 拡張不確かさ (k = 2)   |     | 0.446  |

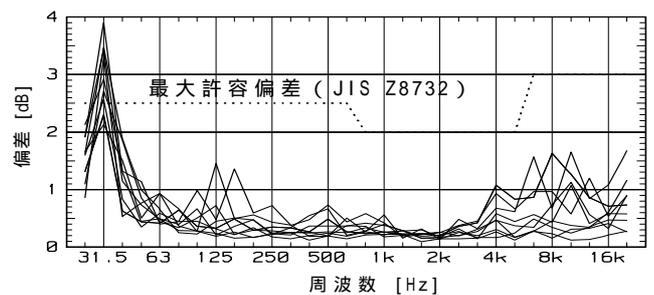


図 5. 実測値と逆二乗則の理論値との偏差

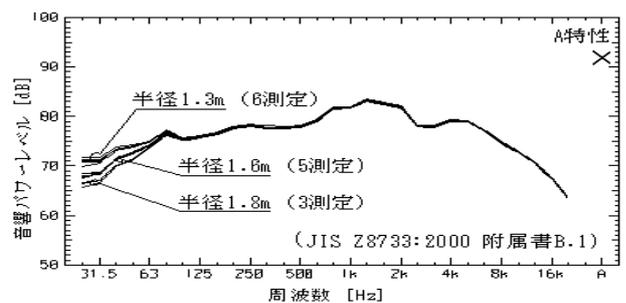


図 6. 基準音源の音響パワーレベルの測定値

### 5. まとめ

今回のマイクロホン校正技術の成果は、コスト削減だけでなく測定器の精度向上が期待できることから、環境計量事業、依頼試験、オーダーメイド試験にも反映させたい。

なお、音響関係の各施設の現状の評価は、平成 23 年度の区部拠点移転後の音響施設評価にも参考になると考える。

(平成 21 年 7 月 28 日受付,平成 21 年 10 月 29 日再受付)

### 文献

- (1) 産業技術総合研究所 応用統計研究室編、「NMIJ 不確かさクラブ 不確かさ事例研究会 不確かさ評価事例集」,(2009.3)

ノート

# 波動有限要素法によるサンドイッチ片持ちはりの解析

高田 省一<sup>\*1)</sup>

An analysis of a cantilevered sandwich beam using wave finite element method

Shoichi Takada<sup>\*1)</sup>

キーワード：制振，はり，粘弾性，損失係数，波動有限要素法，有限要素法

Keywords：Damping, Beam, Viscoelasticity, Loss factor, Wave finite element method, Finite element method

## 1. まえがき

積層制振パネルの素材に用いられる粘弾性材の複素弾性率（ヤング率，損失係数等）の測定方法として，積層はり特性の逆算による（inferring）方法がある。これらの方法は，通常の音響振動測定用の測定器を用いて，材料が実用される周波数帯域の複素弾性率を測定できる利点があり，現時点で制定されている規格として，ASTM E756<sup>(1)</sup>がある。

この規格では，単層，二層および三層サンドイッチはり等の特性からの逆算方法が規定されている。ただし，制振材料として重要な比較的軟らかい材料に適するサンドイッチはりを用いる方法については，規定された固定部付き試験片の用意が難しく，逆算式の精度が不明な点が指摘されてきた。そのため，三次元有限要素法による逆算も試みられ，有効性が報告されている<sup>(2)</sup>。しかしながら，実用的な方法とするには，より計算量の少ない方法を用いる必要がある。

本研究では，そのような解析方法として，筆者が以前開発した粘弾性材に対する波動有限要素法<sup>(3)</sup>に境界条件を適用し，強制加振時の機械インピーダンス特性を計算する方法を検討した。ここでは，その計算処理の概要を記し，従来の解析の数値解<sup>(4),(5)</sup>との比較により，妥当性を検証する。なお，ここでの解析は，図1に示すように，有限要素法としては厚さ方向  $x_2$  のみの分割による一次元解析，現象的には厚さ方向  $x_2$  および伝播方向  $x_1$  の二次元解析とする。また，要素は2次要素を使用する。

## 2. 計算方法

2.1 波動の有限要素法による伝播モードの解析 図1の無限長はりにおいて，変位ベクトル  $\mathbf{u}$  を次式で表す。

$$\mathbf{u} = \mathbf{N}\mathbf{U} \exp j(\Omega t - \xi x_1) \dots\dots\dots (1)$$

ここに， $\mathbf{U}$  は節点変位ベクトル， $\mathbf{N}$  は形状関数マトリックス， $\Omega$  は角振動数（実数）， $\xi$  は伝播定数（複素数）である。履歴減衰系（粘弾性）の場合には，外力 0 の時， $\xi$  に

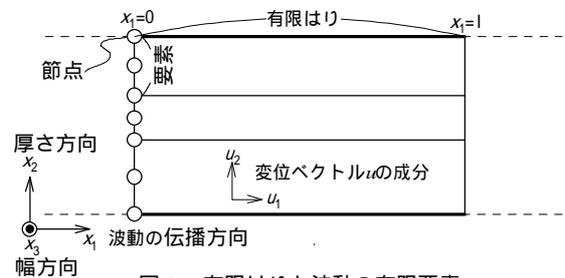


図1. 有限はりおよび波動の有限要素

ついて2次，1次，0次の項を含む固有方程式となり，演算量の多い特殊な解法が必要となる。ところが，弾性率の対称性がある条件を満足する場合（等方性は当然含まれる）には，相似変換により  $\xi$  の1次の項を消去し，一般型の固有方程式に変換することができる<sup>(3)</sup>。

ここでの二次元解析においては，各節点は  $x_1$  方向および  $x_2$  方向の2自由度を持つので，節点数を  $N$  とすれば，固有方程式は  $2N$  次となる。したがって， $2N$  個の固有値があり，そのうちのたとえば  $\xi_i^2$  は， $\pm \xi_i$  による互いに伝播方向が逆向きで鏡像的な2つのモードを示すので，モード数としては  $4N$  個となる。

2.2 境界条件の設定 角振動数  $\Omega$  における強制応答振幅を求めるには，加振力を含む境界条件により， $4N$  元の連立一次方程式を構成し，モード振幅を求める必要がある。

(1) 固定境界条件 単純にモードの合成による節点変位を0にすれば良い。

(2) 自由境界条件 軸方向応力  $T_1$  およびせん断応力  $T_6$  が，はりの端部  $x_1 = 0$  または  $x_1 = l$  で0になることであるので，各節点での応力値の係数を境界条件方程式の係数とする。ただし，有限要素間で共有される節点において，応力計算値が不連続となるため，それらの平均値を用いる。

(3) 先端加振条件 ここで設定する加振力は，はりの先端の最下点で厚さ方向に働く加振力である。一般的なはりの理論では，加振力をモーメントの微分により求めるが，これは，回転慣性を無視する近似において，本来の加振力であるせん断力に一致するためである。そこで，ここでは，せん断力そのものを加振外力に関係付けることとする。両

\*1) 光音グループ

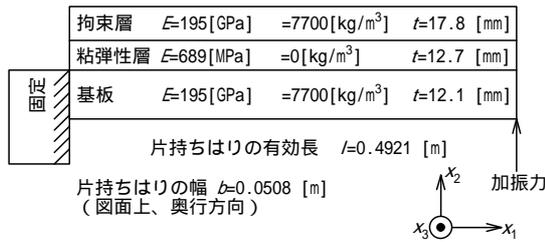


図 2. Douglas-Yang<sup>(4)</sup>による片持ちはりの例

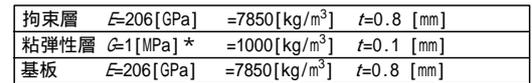


図 4. 中央加振はりの例

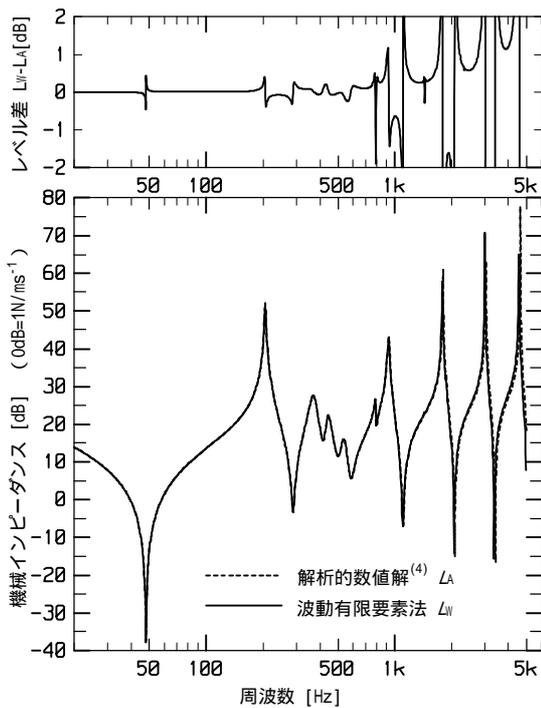


図 3. FEM と解析的近似の比較：片持ちはり

者による機械インピーダンス特性がほぼ一致することは確認済みである。要素ごとに、せん断力を求める式の係数を計算し、合計することで境界条件方程式の係数を決定する。そして、この方程式を、加振点における  $T_0 = 0$  の式に置き換える。

(4) 両端自由中央加振はりの場合 自由境界条件は第 1 項と同じであるが、これは一端のみに設定する。そして、もう一端の分の代りとするのが、中央における対称条件であり、 $u_1 = 0$  および  $u_{2,2} = 0$  ( $_{,2}$  は  $x_2$  に関する微分を示す) である。加振力は第 3 項と同様にせん断力により決定し、その式で、加振点における  $u_{2,2} = 0$  の式を置き換える。

### 3. 計算例

図 2 に示す厚いコアを持つはりの機械インピーダンス特性を計算した結果を図 3 に示す。Douglas-Yang<sup>(4)</sup>の解析的数値解による計算値と比べた差分が、700 Hz までは 0.5 dB にとどまり、良く一致している。なお、ここでは、有限要素法を解析的近似に近づけるため、計算用の、基板および拘束層のせん断弾性率を 1000 倍し、せん断ひずみが生じにく

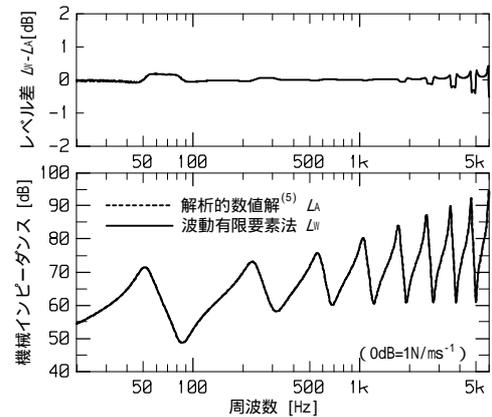


図 5. FEM と解析的近似の比較：中央加振はり

くしている。なお、高周波側の差が大きい原因として、板厚が大きいため、解析的近似では無視されている回転慣性の影響が大きいことが推定される。

図 4 に示す、粘弾性層のせん断ひずみにより制振効果が得られるサンドイッチ制振鋼板の両端自由はりにつき、柴田らの解析方法<sup>(5)</sup>による結果との比較を図 5 に示す。4 kHz までの周波数範囲で、計算方法による機械インピーダンスのレベル差が、0.3 dB にとどまり、この問題に対し、2つの解析法は概ね等価と考えられる。

### 4. むすび

有限要素解析の有効性を示すものと考えられる。今後さらに、三次元化への拡張を検討し、複素弾性率の高精度逆算手法を確立してゆきたい。

(平成 21 年 7 月 9 日受付、平成 21 年 8 月 14 日再受付)

### 文 献

- (1) ASTM E 756-05 “Standard Test Method for Measuring Vibration Damping Properties of Materials”
- (2) Hambric, S. A., Jarret, A. W., Lee, G. F., Fedderly, J. J.: “Inferring Viscoelastic Dynamic Material Properties From Finite Element and Experimental Studies of Beams With Constrained Layer Damping”, J Vib Acoust, Vol.129, pp. 158-168 (2007)
- (3) 高田省一: 「有限要素法による積層制振梁の損失係数計算法」, 日本音響学会誌, Vol.51, No.4 pp. 259-271 (1995)
- (4) Douglas, B. E. and Yang, J. C. S.: “Transverse compressional damping in the vibratory response of elastic-viscoelastic-elastic beams”, AIAA Journal, Vol.16, No.9, pp. 925-930 (1978)
- (5) 柴田勝久, 伊藤耿一, 遠藤紘, 門脇伸生, 松岡徹郎: 「制振鋼板のはりの損失係数におよぼす支持条件の影響」, 日本機械学会論文集, Vol.60, No.580, C 編, pp. 4092-4097 (1994)

## ノート

## アーク発光分光分析の雰囲気制御による希土類元素の測定

樋口 智寛<sup>\*1)</sup>

Analysis of rare-earth metals by controlling atmosphere on arc optical emission spectroscopy

Tomohiro Higuchi<sup>\*1)</sup>

キーワード：希土類，アーク発光分光分析

Keywords：rare-earth metals, arc optical emission spectroscopy

## 1. はじめに

希土類元素は磁性・光学材料として用途が広がり，これに伴い，これらを含む異物の発生機会が増加している。異物が発見された場合，発生原因を特定する手段の一つとして，それらの定性分析が行われる。産技研では，試料の酸分解等の前処理を行わず，固体および液体に含まれる主に金属元素の多元素同時定性分析が可能という事から，アーク発光分光分析法を依頼試験に多用している。しかし，大多数の希土類元素のアーク発光線は，大気等に起因する発光線（シアンバンド，約 350-550 nm 付近）と重複し，通常の測定では含有量によらず同定不可能である。そのため，希土類元素の含有が疑われる場合，他手法による分析も必要となるが，異物や付着物は試料量が少ないため分析が不可能な場合も多い。本研究ではアーク発光分光分析による希土類元素の定性が可能となる測定法の開発を試みた。

## 2. 実験

実験には DC アーク発光分光分析装置（Jarrell-Ash 製，AURORA）を用い，電極間隔 2 mm，励起電流 12 A，励起時間 50 s とした。対極および補助電極には，炭素棒（Carbon of America 製）を，コーンおよびカップ型に成型して用いた。希土類元素の内，一般的に用いられるランタノイド系元素のアーク発光線は 350-500 nm 付近である。今回，この波長領域をほぼ満たす 378，401，411 および 430 nm に主なアーク発光線を有する酸化ネオジウム（和光純薬工業製，99.9%）を，炭素粉と混合して濃度を調整し，試料として用いた。

シアンバンドは，炭素と窒素との反応により発生するため，希土類元素の発光波長と重複しない発光線を有するアルゴンに装置発光部を置換した<sup>(1)</sup>。アルゴン流量，置換時間，噴射位置を変更し，シアンバンドの発生挙動を観察し，希土類元素の定性が可能となる条件を得た。

## 3. 結果および考察

図 1 に酸化ネオジウムのアーク発光挙動を示した。矢印（四

<sup>\*1)</sup> 材料グループ

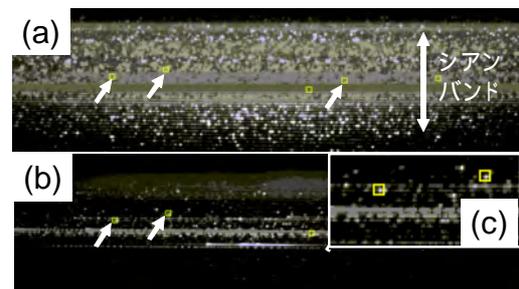


図 1. 測定雰囲気による酸化ネオジウムのアーク発光挙動 (a) 大気雰囲気，(b) アルゴン雰囲気，(c) (b) のネオジウム発光線の拡大像，ネオジウム元素濃度：約 7 % (m/m) 矢印（四角枠）によりネオジウム発光線が観測される位置を示した。

角枠）により，ネオジウムの発光線が観測される位置を示した。本装置はエッセル回折格子により，得られる回折パターン（縦方向：波長，横方向：回折次数）は二次元となる。図 1 (a) は大気中における発光挙動であり，シアンバンドの発光とネオジウムの発光が重複し，含有の判定は不可能であった。発光部をアルゴンに置換していくと，シアンバンドの発光が低減していき，電極から約 5 mm の位置へアルゴンを同軸上の二方向からそれぞれ  $1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ，600 s 流し，その後，アルゴン流量を保持しながら測定を行うと，図 1 (b) の様にシアンバンドの発光強度が著しく低下した。図 1 (c) に示した図 1 (b) の拡大像において，ネオジウムの発光線が明確に確認され，容易に含有の判定が可能となった。また本法による，ネオジウムの検出下限は約 0.01 % (m/m) であった。

## 4. まとめ

アーク発光分光分析による定性分析について，アーク近傍へ同軸上の二方向からのアルゴンの噴射により，シアンバンドを大きく低減させることができた。これらから，ネオジウムを初め，希土類元素の含有を容易に判定することが可能となったと推察される。

（平成 21 年 7 月 3 日受付，平成 21 年 10 月 5 日再受付）

## 文 献

- (1) 佐々木，山崎，鈴木，石田：「アーク発光分光分析による鋼材中の炭素分析方法の開発」東京都立産業技術研究センター研究報告，1，118 (2006)



## ノート

## 顕微赤外イメージング法における多変量解析手法の向上

藤巻 康人\*<sup>1)</sup> 島田 勝広\*<sup>2)</sup>

## Improvement of the multivariate analysis technique in infrared microspectroscopic imaging

Yasuto Fujimaki\*<sup>1)</sup>, Masahiro Shimada\*<sup>2)</sup>

キーワード：多変量解析，顕微赤外分光法

Keywords：multivariate analysis, infrared microspectroscopy

## 1. はじめに

工業製品における異物の付着や混入，接着や塗装の不良など，材料表面の状態に由来する製品のトラブル事例は数多い。通例，これらのトラブルを解決するために，材料表面に対してさまざまな化学分析を行っている。そうした材料表面の分析手法の一つに顕微赤外イメージング法が挙げられる。これは，顕微鏡などの観察技術と赤外分光法を組み合わせた手法で，二次元の化学情報（ケミカルマッピングデータ）を得ることができる。しかし，顕微赤外イメージング法によって得られたケミカルマッピングデータは，赤外分光法に基づく原理的な限界から，未知成分や多成分系の材料には適用しづらい面がある。そこで，こうした複雑なマッピングデータを解析するための一手段として，難解なアルゴリズムをもつ多変量解析（ケモメトリックス）がしばしば用いられている<sup>1)</sup>。

本研究では，顕微赤外イメージング法によって得られたケミカルマッピングデータに対して，理解が比較的容易で単純な多変量解析手法であるPCA法を適用し，得られたデータを比較検討した結果を報告する。

## 2. 実験装置および方法

モーターを利用したコーティング装置と，実際にコーティングした試料ディスクを図1に示す。コーティング装置に設置した直径30mmの鏡面金属板を回転させながら，上から樹脂のアセトン溶液を滴下・乾燥した。得られた樹脂薄膜の一部をアセトンではがし，その境界部分に他の樹脂のアセトン溶液を滴下・乾燥することで，他成分系の樹脂薄膜試料ディスクを作製した。用いた樹脂は以下の3種である。

PVAc：ポリ酢酸ビニル

PMMA：ポリメタクリル酸メチル（アクリル樹脂）

PS：ポリスチレン



図1. (左) コーティング装置 (右) 試料ディスク

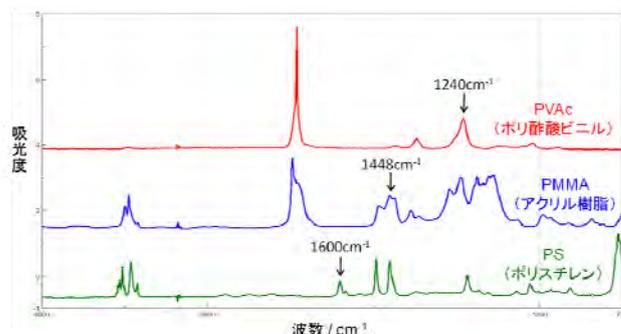


図2. 顕微赤外分光装置の観察部

顕微赤外分光装置の観察部を図2に示す。検出器はリニアアレイを用い，200μm×200μmの領域を256pixel（16pixel×16pixel）に区切って測定した。積算時間は16回積算/1測定のときに約15分だった。

## 3. 実験結果および考察

3.1 ピーク強度によるイメージング（従来法） 測定している成分が既知のときや単成分のときは，各スペクトル

図3. 各樹脂の赤外吸収スペクトル  
各樹脂に特徴的なピークがある(PVAc 1240 $\text{cm}^{-1}$ : PMMA 1448 $\text{cm}^{-1}$ : PS 1600 $\text{cm}^{-1}$ )\*<sup>1)</sup> 城東支所\*<sup>2)</sup> 技術経営支援室

ル同士を比較し、特徴的なピーク（図3）の強度から成分分布のイメージを得ることができる。

例として、図3で選択した波数（ピーク）の強度分布を図4に示す。PMMAに由来するピークの強度分布は、実際のPMMAの分布と一致していた（図4（中））。しかしPVAcに由来するピークの強度分布では、PVAcに由来するピークがPMMAの持つ他のピークと重なってしまっているため、PVAcの分布がPMMAの分布と混同してしまっていることがわかる（図4（右））。

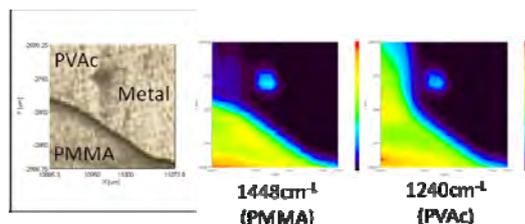


図4. CCD画像および特徴的なピークの強度分布  
単波数の強度分布だと、実際の分布とは一致しない場合がある

**3.2 PCA 解析モデルの作成** 3種の樹脂の参照スペクトル（各32スペクトル）を用いて主成分分析を行い、マッピングデータを解析するためのPCA解析モデルを求めた。スペクトル前処理やデータ変換等の数学的処理条件を比較検討することで、各成分がPC1およびPC2スコア値のみで分類できる解析モデルが得られた（図5）。これをPCA解析に最適なモデルと考え、以下マッピングデータの解析に用いることとした。



図5. PCA解析に最適と考えられたモデル  
正規化処理によって全体のスペクトル強度を同等にするとともに、ベースライン変動やスペクトルノイズを低減させる処理を経ている

**3.3 マッピングデータの解析** 3.2で作成されたPCA解析モデルのデータセットにマッピングデータ（ $16 \times 16 = 256$ スペクトル）を加えて、再び主成分分析を行った。PCA解析モデル上にプロットされた各スペクトルをPCスコア値によって領域判定し、「1: PVAc, 2: PMMA, 3: PS, 4: その他の成分」に帰属した。

図6および図7では、3種の樹脂およびその他の成分として、各成分の分布状態が適切に示されていることがわかる。

また図8に示すように、未知成分としてポリエステル的一种PBTをベース成分としてPVAcとPSを滴下・乾燥した試料では、PBT膜の部分を実際のスコアプロット上でも、PBT部分とMetal部分が異なる成分として分類できていることが確認できた。

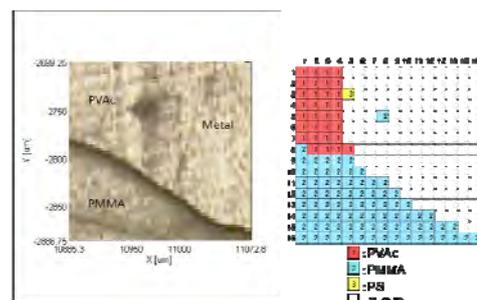


図6. CCD画像（左）と解析結果（右）の比較1  
PVAcとPMMAを適切に見分けていることがわかる

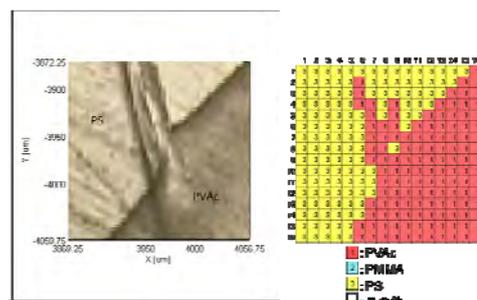


図7. CCD画像（左）と解析結果（右）の比較2  
PVAcとPSを適切に見分けていることがわかる

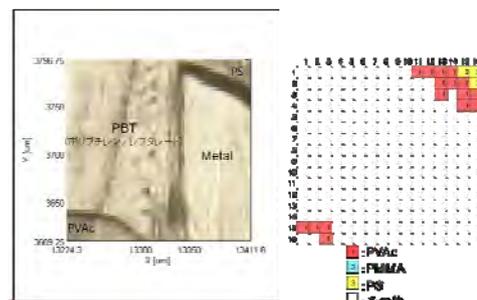


図8. CCD画像（左）と解析結果（右）の比較3  
PVAcとPSおよびPBTを適切に見分けていることがわかる

#### 4. まとめ

多変量解析を用いることにより、従来法では困難だった多成分系の成分分布を容易に視覚化することができた。また、解析モデルに含まれていない未知成分でも誤認することなく見分けることができた。本実験では既知の限られた成分のみを用いたため、比較的容易に最適なPCA解析モデルが得られたが、参照スペクトルの選び方や未知成分の数によっては頑健な解析モデルが得られにくくなる上、モデルの科学的な裏付けも慎重に行う必要が出てくる。また、実用に耐えうる汎用性を持たせるためには膨大なデータセットが必要になるなど、運用面での問題も多いが、多変量解析は今まで得られなかった情報を得るための有用な手法として研究を進めていく必要があると考えられる。

（平成21年7月10日受付，平成21年11月2日再受付）

#### 文 献

- (1) 尾崎幸洋, 宇田明史, 赤井俊雄: 「化学者のための多変量解析」, (2002年)

## ノート

## マイクロ波加熱分解処理による化学分析前処理の効率化

湯川 泰之\*<sup>1)</sup> 木下 健司\*<sup>1)</sup>Improvements of Pretreatment Method in Analysis Pretreatment  
by Microwave DigestionYasuyuki Yukawa\*<sup>1)</sup>, Kenji Kinoshita\*<sup>1)</sup>

キーワード：RoHS，前処理，マイクロ波加熱，原子吸光分析

Keywords：RoHS, pretreatment, microwave digestion, atomic absorption spectrometry

## 1. はじめに

カドミウム (Cd), クロム (Cr) および鉛 (Pb) などの環境負荷物質などに対する RoHS 指令などの規制により、電子部品等を製造する企業には自社製品中の有害元素濃度を測定することが求められている。通常、これらの元素に対するスクリーニング分析には固体試料を非破壊で迅速に分析することが可能な蛍光エックス線分析法が用いられる。より精密な定量分析には誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) 法や原子吸光分析法などが用いられるが、これらの分析法は溶液分析のひとつであり、固体試料は適切な前処理によって分解処理が必要となる。固体試料の分解法としてはホットプレートを用いて開放系で湿式酸分解を行う方法やケルダール分解があるが、分解に長時間を要することや熟練した技術が必要な場合が多い<sup>(1)</sup>。

そこで、本研究では固体試料を迅速に前処理できる方法として近年普及が進んでいるマイクロ波加熱分解処理法<sup>(2)</sup>を用いて、樹脂試料中の有害元素濃度測定に対する分解処理条件について検討し、湿式酸分解 (従来法) と回収率および分解時間を比較した。

## 2. 実験方法

樹脂試料には重金属として Cd, Cr および Pb を含む認証標準物質 (NMIJ CRM-8103a ABS 樹脂) のほか、市販のポリエチレン (PE), ポリエチレンテレフタレート (PET), ポリアミド (PA) およびメチルメタクリレート (MMA) のペレットに Cd, Cr および Pb の 1000 mg/l 金属標準溶液 (関東化学製) を添加したものをを用いた。市販の樹脂ペレットについては Cd, Cr および Pb 濃度が 1 mg/kg 以下であることを事前に確認した。

分解操作は樹脂試料 0.2 g を 100 ml のテフロン製分解容器に秤取りし、分解試薬を添加した後、マイクロ波加熱分解装置 (パーキンエルマー Multiwave3000) を用いてマイクロ波

加熱分解処理を行った。加熱プログラムには図 1 に示した 1 段階の昇温プログラムを用い、分解容器の最高使用温度 260℃、使用圧力 60 bar を超えないようマイクロ波出力を 1000 W 以下で自動制御させた。分解試薬には原子吸光分析用の硝酸、過酸化水素水および塩酸 (いずれも関東化学製) を希釈せずに単独あるいは混合して用いた。硫酸についても有機物を含む試料に対する分解試薬として一般に用いられるが<sup>(3)</sup>、Pb を含む試料では硫酸鉛の沈殿が生じる可能性があるため、用いなかった。

また、マイクロ波加熱分解法との比較としてホットプレートとピーカーを用いた湿式酸分解 (従来法) についても同様の酸を用いて加熱分解実験を行った。

分解後の試料はメスフラスコを用いて定容し、Cd, Cr および Pb の濃度をフレイム原子吸光法 (日立 偏光ゼーマン原子吸光光度計 Z 5010) を用いて検量線法により定量した。

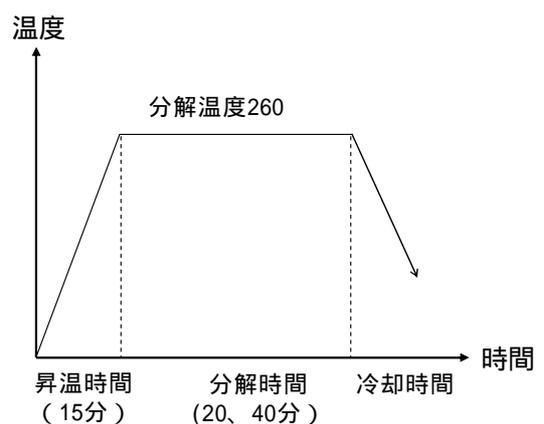


図 1. マイクロ波加熱分解プログラム

\*<sup>1)</sup> 城南支所

表 1. 樹脂試料に対する分解試薬の組み合わせと分解結果一覧

| 分解試薬                       | ABS |     | PE  |     | PET |     | PA  |     | MMA |     |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                            | 20分 | 40分 |
| 60%硝酸 6 ml                 | ×   | ×   |     |     | ×   | ×   |     |     | ×   | ×   |
| 60%硝酸 10 ml                | ×   | ×   | -   | -   |     |     | -   | -   |     |     |
| 60%硝酸 6 ml - 30%過酸化水素 1 ml | ×   | ×   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| 60%硝酸 8 ml - 30%過酸化水素 1 ml | ×   | ×   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| 60%硝酸 6 ml - 35%塩酸 0.2 ml  | ×   |     | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
| 60%硝酸 8 ml - 35%塩酸 0.2 ml  |     |     | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |

結果： 分解， ほぼ分解， ×不完全分解

### 3. 結果及び考察

樹脂試料に対する分解試薬の組み合わせと分解結果の一覧を表 1 に示す。分解の成否はマイクロ波加熱分解処理終了後、試料溶液の外観を目視にて確認し、沈殿や浮遊物が生じていない状態のものを分解（ ）とした。わずかに濁りや浮遊物が確認されたものについてはほぼ分解（ ）とし、不溶性の沈殿が明らかに生じたものは不完全分解（ × ）と表記した。

20 分の加熱時間において濁りや浮遊物が認められた試料についても、加熱時間を長くすること、および酸化力の強い過酸化水素および塩酸を添加した分解試薬を用いることにより分解が進む傾向がみられた。

マイクロ波加熱分解法と従来法における Cd, Cr および Pb の回収率の比較を表 2 に示す（ABS は認証標準物質であり、認証値に対する分析値を回収率として表記した）。回収率はいずれの元素も 92 ~ 104 % の範囲内にあり、マイクロ波加熱分解法の回収率は従来法と同等であることがわかった。回収率が良好な範囲内であることから、マイクロ波加熱分解における分解の成否は前述したように分解後の試料溶液中の沈殿、浮遊物の有無で判断できるとと思われる。

図 2 にマイクロ波加熱分解法と従来法による各樹脂試料の分解所要時間の比較を示す。いずれの樹脂も種類によらず、マイクロ波加熱分解法では分解容器の密封操作および試料冷却までの時間を含めてもほぼ 2 時間以内で分解処理が完了した。従来法に比べて分解時間は約 2/3 ~ 1/10 以下となり、前処理に要する時間が短縮された。

表 2. 樹脂試料に対する Cd, Cr, Pb の回収率 (%)

| 樹脂  | マイクロ波加熱分解法 |     |     | 従来法<br>(湿式酸分解) |     |     |
|-----|------------|-----|-----|----------------|-----|-----|
|     | Cd         | Cr  | Pb  | Cd             | Cr  | Pb  |
| ABS | 97         | 98  | 100 | 95             | 96  | 98  |
| PE  | 104        | 99  | 102 | 95             | 98  | 100 |
| PET | 100        | 99  | 101 | 95             | 100 | 101 |
| PA  | 102        | 99  | 102 | 96             | 99  | 101 |
| MMA | 100        | 100 | 102 | 97             | 92  | 99  |

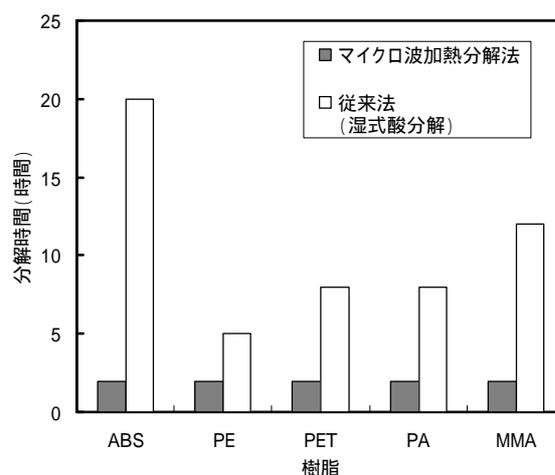


図 2. マイクロ波加熱分解法と従来法の分解時間の比較

### 4. まとめ

Cd, Cr および Pb の分析における固体試料の前処理について、マイクロ波加熱分解法を用いて従来法に比べてより短時間で分解処理を行うことができた。なお、マイクロ波加熱分解法は密閉系で分解処理を行うため、一度に分解できる試料量が限られ、また分解処理後に容器を開封するまでは分解の成否が判別できない短所もある。しかしながら予め分解試薬の組み合わせおよび添加量などの分解条件を最適化しておくことにより、マイクロ波加熱分解法は従来法に比べて大幅に前処理時間を短縮することができ、化学分析前処理の効率化に有用である。

(平成 21 年 7 月 9 日受付, 平成 21 年 8 月 18 日再受付)

### 文 献

- (1) 住友雅巳, 田中美穂, ぶんせき (Bunseki), No. 7, pp. 369-372, (2005)
- (2) 野網靖雄, 小笠原弘, ぶんせき (Bunseki), No. 7, pp. 373-376, (2005)
- (3) C. Vandecasteele, C.B. Block 著, 原口紘丞, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之共訳: 「微量元素分析の実際」, 丸善, pp. 10-20 (1995)

## グラフト重合を利用した傾斜機能材料の開発

榎本 一郎<sup>\*1)</sup> 添田 心<sup>\*1)</sup> 関口 正之<sup>\*2)</sup> 櫻井 昇<sup>\*3)</sup>

## Development of functionally graded materials using graft polymerization

Ichiro Enomoto<sup>\*1)</sup>, Shin Soeda<sup>\*1)</sup>, Masayuki Sekiguchi<sup>\*2)</sup>, Noboru Sakurai<sup>\*3)</sup>

キーワード：グラフト重合，傾斜機能材料

Keywords：graft polymerization, functionally graded materials

## 1. まえがき

高分子材料単独では使用目的に合った耐熱性や接着性が得られない場合があり，他の素材との複合化による改良が行われている。しかし複合材料では，長期使用による界面はく離や界面破壊が問題となっており，材料の組成を傾斜配合することにより，これらを改善する方法が提案されている。

本研究では，比較的薄い材料（数十  $\mu\text{m}$  ~ 数  $\text{mm}$ ）を対象とし，グラフト重合により異なる機能を傾斜配合する材料作成方法を検討した。

## 2. 実験

2.1 材料及び照射 実験には，厚さ 1  $\text{mm}$ ，平均分子量  $5.5 \times 10^6$ ，比重 0.95 の超高分子量ポリエチレン（SKS エンジニアリング製）をアセトンで洗浄して使用した。

照射には加速電圧が 80 ~ 250 keV の低エネルギー電子線加速器（岩崎電気製 EC250/30/20mA）を用いた。電子線照射は，加速電圧 200 keV で線量を 25 kGy として行った。照射雰囲気は，窒素ガスをパージしながら行い，照射中の酸素濃度が 300 ppm 以下となるように調整し，室温で行った。

2.2 酸化処理 電子線照射済み試料への過酸化物の付与を目的として，電子線照射後の試料を常温，大気中に放置することで酸化処理を行った。

2.3 グラフト重合 グラフト重合に使用するモノマーには，メタクリル酸メチル（MMA）を用いた。MMA モノマーはメチルアルコールで希釈し，モール塩，濃硫酸を加え，各濃度を  $5.6 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ， $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ， $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$  とした。この溶液を試料の入ったガラス製アンプルに入れ，窒素置換をした後，70 °C の湯浴で 8 時間重合を行った。反応後，MMA の未反応モノマーとホモポリマーを取

り除くため，アセトンで 24 時間ソックスレー抽出し減圧乾燥した。

2.4 評価試験 顕微鏡 FT-IR（島津製作所製 AIM-8000M）を使用して，グラフト重合後の試料の深さ方向へのグラフト鎖の分布を調べた。測定領域は，25  $\mu\text{m}$   $\times$  150  $\mu\text{m}$  である。接着性は，引張強度試験機（エー・アンド・ディー製 RTF-1250）を用いて評価した。

## 3. 結果及び考察

電子線を利用したグラフト重合では，主として電子線照射により試料に生成したラジカルを利用する。しかし，生成したラジカルは大気中の酸素と反応して酸化物を形成し，活性を失う。このため連続処理による方法が好ましいが，このような設備は限られている。ラジカルの消滅を抑えるため，不活性ガス中での保存や液体窒素による低温保存が行われるが，これらの作業は実用化を困難にしている。

一方，過酸化物を利用したMMAのグラフト重合が報告されている<sup>(1)</sup>。過酸化物をグラフト重合の開始剤に利用する利点は，照射及び照射後の試料の保管を大気中で行えることにある。本研究も過酸化物を利用してグラフト重合を行った。

図 1 に過酸化物を含む酸化物の試料内への深度分布を示した。図 1 の試料は，電子線照射後大気中に 10 日間保管し，顕微鏡 FT-IR で 25  $\mu\text{m}$  毎に測定した結果である。ここで酸化指数は，1717  $\text{cm}^{-1}$  をピークとするカルボニルと 2019  $\text{cm}^{-1}$  のメチレンとのピーク比である<sup>(2)(3)</sup>。酸化物が，試料表面から 300  $\mu\text{m}$  程度まで傾斜的に分布していることが分かる。酸化物がグラフト重合の直接の開始剤ではないが，照射後の試料の酸化物の中には過酸化物が含まれ，その量は酸化物の量に依存するので，酸化物の分布を調べるのが重要となる。

電子線照射の場合，電子線のエネルギーによってラジカルの深度分布が異なる。特に 200 keV 以下の電子線では，エネルギーが著しく影響する。200 keV で超高分子量ポリエチレンを照射したとき，ラジカルは表面から 150  $\mu\text{m}$  内部へ入

\*1) 墨田支所

\*2) ライフサイエンスグループ

\*3) 駒沢支所

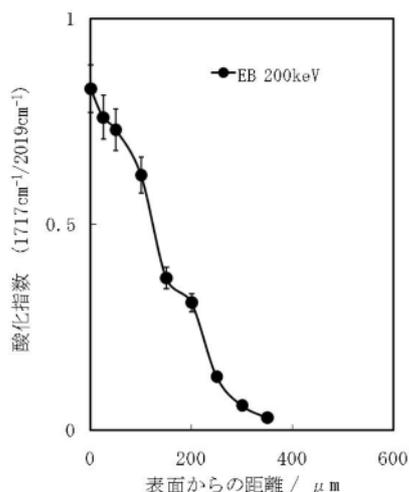


図1. 試料内への酸化物の分布

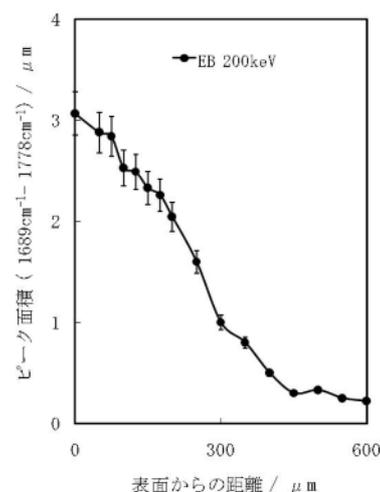


図2. 試料内への MMA グラフト鎖の分布

った辺りから 300  $\mu\text{m}$  付近まで急激に減少する<sup>(4)</sup>。図 1 の酸化物の分布は、表面付近を除いてこの報告のラジカルの深度分布に類似している。ラジカルの分布は表面から 100  $\mu\text{m}$  程度内部で最大となるが、図 1 の酸化物は最表面が最大となっている。これは試料内部への酸素の拡散が影響していると考えられる。

図 2 は、この試料に MMA をグラフト重合させた結果である。縦軸は、 $1689\text{ cm}^{-1} \sim 1778\text{ cm}^{-1}$  のカルボニル類のピーク面積を厚さで補正した値である。グラフト重合によるこの範囲のピークは、図 1 で標準ピークとした  $2019\text{ cm}^{-1}$  のメチレンに対して大きすぎるため、厚さで補正した。図 1 の酸化物の傾斜分布に類似した分布が見られた。しかし、MMA のグラフト鎖は、酸化物の分布より試料の内部深くまで分布している。これは、グラフト重合により試料が膨張したことが影響していると考えられる。さらに、酸化物の検出外である 400 ~ 600  $\mu\text{m}$  にグラフト鎖の分布が見られるが、グラフト鎖が成長して内部へ進入したためと考えられる。また酸化物量に対して MMA 量は多いので、FT-IR 測定での検出感度の違いによる影響も考えられる。

図 3 に接着強度試験の結果を示した。市販のアクリル系接着剤を使用して試験を行った。グラフト処理した試料は、未処理試料の約 3 倍の接着強度を示した。接着強度の向上には表面改質だけでなく、接着剤と改質層との密着性が必要である。今回使用した接着剤と MMA との密着性は良好であり、接着強度の向上につながった。

#### 4. まとめ

試料への電子線照射により生成した過酸化物をグラフト重合の開始剤として利用すると、照射後の冷却保管等が不要になり、作業効率が向上する。

高分子材料の傾斜配合は、今回使用した超高分子量ポリエチレン（軟素材）と MMA（硬素材）との組み合わせで効果があり、接着強度を向上させることができた。

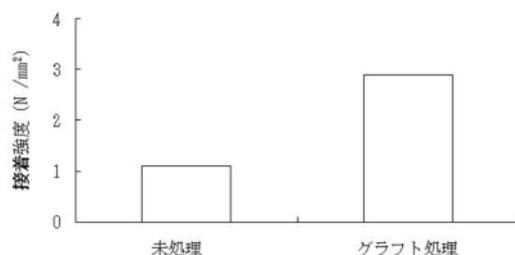


図3. 接着強度試験結果

高分子材料における傾斜配合は、顕微鏡 FT-IR を試料断面に沿って移動しながら測定することにより確認できた。同様に、検出感度の低い電子線照射後の試料内への酸化物（過酸化物）の傾斜分布もこの測定方法で確認できた。

本研究において、傾斜機能材料の新規作成方法だけでなく、新たな評価方法においても成果が得られた。

（平成 21 年 7 月 8 日受付，平成 21 年 9 月 8 日再受付）

#### 文 献

- (1) Kwon, O.H., Nho, Y.C., Jin, J.H., Lee, M.J., Lee, Y.M., "Graft polymerization of methyl methacrylate onto radiation-peroxidized ultrahigh molecular weight polyethylene in the presence of metallic salt and acid" J. Appl. Polym. Sci. Vol.72, No.5, pp.659-666(1999)
- (2) Yeom, B., Yu, Y.J., McKellop, H.A., Salovey, R., "Profile of oxidation in irradiated polyethylene" J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. Vol.36, No.2, pp.329-339(1998).
- (3) Shen, F.W., Yu, Y.J., McKellop, H., "Potential errors in FTIR measurement of oxidation in ultrahigh molecular weight polyethylene implants" J. Biomed. Mater. Res. Vol.48, No.3, pp.203-210(1999).
- (4) Enomoto, I., Katsumura, Y., Kudo, H., "Depth profiles of low energy electron beams in PE multilayer films – comparison of simulations and ESR measurements" J. Photopolymer Sci. Tech. Vol.22, No.3, pp.301-304(2009).

## ノート

## ケナフ廃材と植物性プラスチックとの複合化

山本 清志<sup>\*1)</sup> 池田 善光<sup>\*1)</sup> 河原 豊<sup>\*2)</sup>

## Preparation of Green Plastic Compounds using Kenaf-core Waste

Kiyoshi Yamamoto<sup>\*1)</sup>, Yoshimitsu Ikeda<sup>\*1)</sup>, Yutaka Kawahara<sup>\*2)</sup>

キーワード：ケナフ，ポリ乳酸，熱処理

Keywords：Kenaf-core, Green plastic, Heat treatment

## 1. はじめに

ケナフは二酸化炭素吸収能力が高いため、環境適合素材として幅広く利用されている。最近では植物性プラスチックであるポリ乳酸と複合化したものが自動車内装材や電子機器筐体として実用化されるなど、これまで石油系プラスチックが独占していた高付加価値分野にも進出している<sup>(1)</sup>。しかし、ケナフをプラスチック用補強材（フィラー）として用いる場合は、補強効果の見込める靱皮繊維部のみが使われ、それ以外の芯部（コア）は廃棄されることが多い。本研究では、現状では用途のないケナフコアを種々の手法で処理することによって、ポリ乳酸強化用フィラーとしての適用可能性を探る。

## 2. 実験

2.1 原料 使用したケナフコアは、靱皮繊維を除去した廃棄予定のもの（富士工業（株）入手）を用いた。比較のためプラスチックコンパウンド用として、繊維長 3~5 mm にカットした靱皮繊維（（株）ユニバクス製）を用意した。ポリ乳酸（PLA）は三井化学製レイシア H-100 を利用した。

2.2 ケナフコアの処理方法 ケナフコアは、富士工業（株）所有の粉碎機によって粉末状にし、その粉碎品に対する処理として、撥水处理と乾熱処理、スチーム処理をそれぞれ行った。撥水处理は、トルエンとアルキルケテンダイマー（AKD；日本油脂製ニューペルハード 76G）の 1：1 混合液を用い、AKD 添加量が 5 wt% となるよう粉碎品とハンドブレンドした。乾熱処理は、送風乾燥機（ヤマト科学（株）製 DN63）にドレン装置を組み込み（図 1 参照）、170 設定で 8 時間処理を 2 回行った。スチーム処理は、蒸し器（辻井染機工業（株）製 SS-1S）を用い、128 のスチームによる 6 時間の処理を 2 回行った。

また、乾熱処理したケナフコア粉碎品については、群馬大学所有の連続式ミル装置（フリッチュ社製 P-14 型）によって、さらに微細化した。

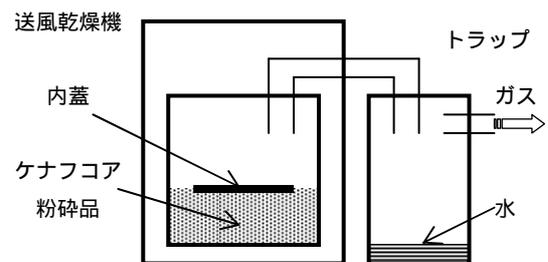


図 1. 乾熱処理の概要図

2.3 複合化方法 押出装置（（株）池貝製 PCM-30）を用い、シリンダー温度を最高 180 に設定して、ポリ乳酸に対して 20 wt% の割合で、ケナフコア粉碎品またはその処理品、靱皮繊維を溶融混合した（表 1 参照）。

表 1. 複合樹脂の配合処方

| 複合樹脂 | ポリ乳酸(80 wt%) | 強化用フィラー(20 wt%)        |
|------|--------------|------------------------|
| A    | H-100        | ケナフコア粉碎品               |
| B    | H-100        | 乾熱処理(170, 8 h) × 2 回   |
| C    | H-100        | スチーム処理(128, 6 h) × 2 回 |
| D    | H-100        | AKD 撥水处理               |
| E    | H-100        | 靱皮繊維 (カット長 3~5 mm)     |

また、ケナフコア粉碎品と、乾熱処理後にミルで微細化したものについては、H-100 に対して 30 wt% の溶融混合も行った。

2.4 評価方法 「フィラー 20 wt% の複合樹脂は、射出成形機（クロックナー F85）によって、金型温度 100~110 の条件で、JIS K 7139 多目的試験片 A 形に成形した。成形

\*1) 八王子支所

\*2) 群馬大学大学院 工学研究科 応用化学・生物化学専攻

品の耐熱性評価として、JIS K 7191-2 B 法 (曲げ応力 0.45 MPa) によって荷重たわみ温度を測定した。フィラー30 wt% の複合樹脂は、熱プレス法によって、175 で JIS K 7162 試験片 5A 形に成形し、引張試験機 (島津製作所製 EZ-TEST) によって応力 - ひずみ曲線を求めた。

### 3. 結果および考察

ケナフコア粉砕品と靱皮繊維の違いについて SEM で確認した (図 2 参照)。靱皮繊維はアスペクト比が高く、繊維直径が 100 ~ 200 μm の範囲内にあるのに対して、ケナフコア粉砕品のたてよこ比は低くて多孔質であり、粒子サイズの分布が広いことがわかる。

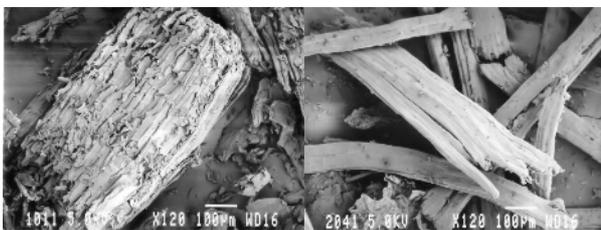


図 2. コア粉砕品と靱皮繊維カット品の SEM 写真

表 1 の配合処方で作した複合樹脂の耐熱特性について、射出成形品の荷重たわみ温度で比較した結果、ケナフ靱皮繊維で補強した場合には及ばないものの、一定の耐熱性向上効果がみられる (図 3 参照)。

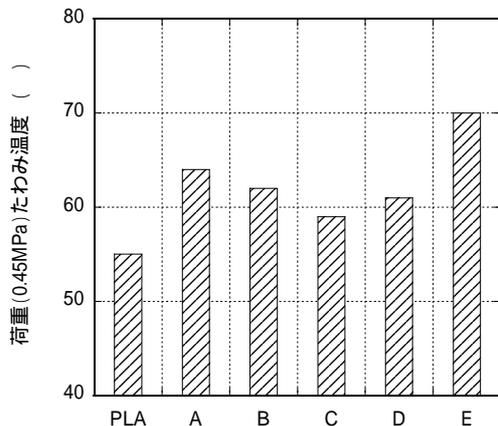


図 3. 複合樹脂の耐熱特性

ケナフコアは多孔質であり、乾燥処理を行わないと、かなりの水分を含んでいると予測できる。この場合、押出プロセスにおけるポリ乳酸の加水分解と、発生する水蒸気による原料のフィード不良を招く懸念がある。また、未処理のケナフコアは、粘りが強い力学的性質を有するため、一般的なミル装置で処理する場合、機械負荷が過大となって微細化が極端に難しくなるという問題も抱えている<sup>(2)</sup>。

乾熱処理では、含有水分の除去に加え、粘り強さの原因

と考えられるリグニン成分の劣化による原料の脆化が期待できる。これによって、ポリ乳酸の分解や押出プロセスにおけるトラブルの回避と、ミル装置によるフィラー微細化が両立できると考えられる。

170 で長時間乾熱処理した粉砕品は、連続式ミル装置 (回転速度 6 krpm) で処理できるようになり、その結果、ミルのフィルターメッシュ (500 μm 相当) サイズ未満の微細化が達成できる (図 4 参照)。

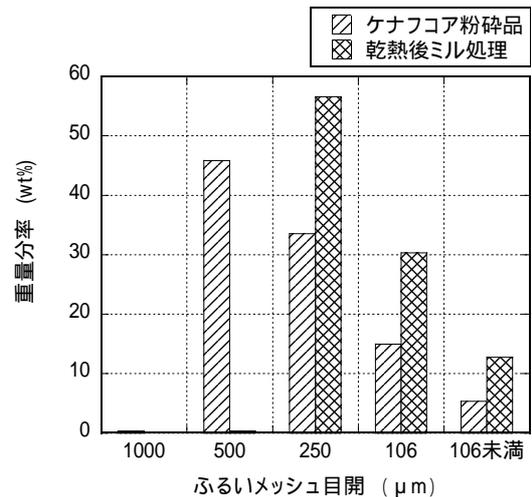


図 4. 粉砕品と乾熱後ミル処理したものの粒径分布

ポリ乳酸に対して微細化したフィラーを 30 wt% 溶解混合した場合、成形品の引張特性における最大応力と伸びの改善が著しく、複合樹脂の物性改良手法として乾熱処理が有効に作用することがわかる (表 2 参照)。

表 2. フィラー微細化による複合樹脂引張特性に及ぼす影響

| 強化用フィラー<br>(対ポリ乳酸 30 wt%) | ヤング率<br>GPa | 最大応力<br>MPa | 伸び<br>% |
|---------------------------|-------------|-------------|---------|
| ケナフコア粉砕品                  | 2.13        | 34.0        | 1.57    |
| 乾熱処理後ミル処理品                | 2.22        | 49.2        | 2.38    |

本研究は、群馬大学大学院と連携して行ったものである。

(平成 21 年 7 月 3 日受付,平成 21 年 8 月 20 日再受付)

### 文 献

- (1) 井上和彦, 芹澤 慎, 位地正年:「ケナフ添加バイオプラスチックの開発」, N E C 技報, Vol. 57, No. 1, pp. 77-80 (2004)
- (2) 唐木由佑:「ケナフ芯材を用いたポリ乳酸複合体の物性」, 群馬大学工学部生物化学工学卒業研究報告, p. 4 (2007)

## ノート

## 中小企業向けビデオ配信システムの構成

高崎 英承\*<sup>1)</sup> 北原 枢\*<sup>1)</sup> 山田 一徳\*<sup>1)</sup> 小山 元子\*<sup>1)</sup>

## Video Delivery System Configuration for Small and Medium Enterprises

Hidetsugu Takasaki\*<sup>1)</sup>, Kaname Kitahara\*<sup>1)</sup>, Kazunori Yamada\*<sup>1)</sup>, Motoko Koyama\*<sup>1)</sup>

キーワード：ビデオ配信，安価

Keywords：Video Delivery, Inexpensive

## 1. はじめに

事業所間ネットワークを構築している企業においては、ビデオ配信システムを導入することにより、社内研修や社内集会など各種イベントの映像コンテンツを配信することが可能となる。これにより事業所間の移動にかかるコストの削減、イベントへの参加機会の増加などの効果が期待できる。しかし、一般的にビデオ配信に必要な配信装置は高価であるため、ビデオ配信に興味があったとしても、簡単に導入することができない。本研究では、中小企業におけるビデオ配信システム導入の促進を目的に、東京都立産業技術研究センター（以下、産技研）に、市販配信装置を使ったビデオ配信システムと、市販配信装置を使わない安価なビデオ配信システムの2つのシステムを構築し、両者の性能について比較評価を行った。

## 2. 市販配信装置を使ったビデオ配信システムの構築と評価

最初に、市販配信装置を使ったビデオ配信システムを産技研内に構築し性能の確認を行った。構築したシステムの構成を図1に示す。西が丘本部に市販配信装置、各支所にPCを設置し、市販配信装置に入力した映像/音声を、産技研ネットワークを使って各支所に配信し、PCで再生した。市販配信装置には、報道現場や教育現場のビデオ配信で実績があり、装置1台で4配信まで可能な「XVD CamCast SX（株式会社ビー・エイチ・イー）」を、6支所に配信するため2台使用した。2台の市販配信装置には、映像分配機を使って同じ映像/音声を入力した。市販配信装置の設置の様子を図2に示す。この市販配信装置を使ったビデオ配信システムを用いて実際にビデオ配信を数回実施し、視聴した産技研職員にアンケートを行うことで、性能の確認を行った。

アンケートの結果（抜粋）を表1に示す。発表資料の文

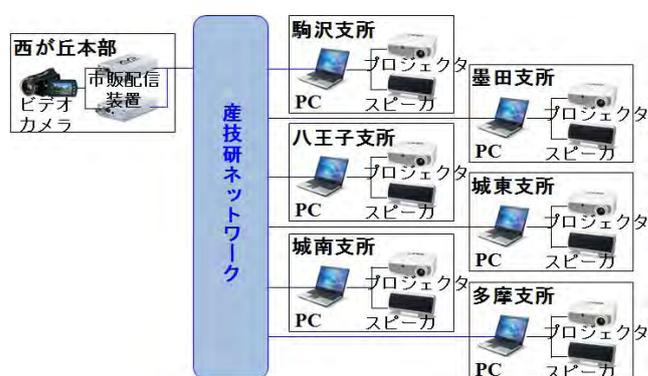


図1. 市販配信装置を使ったビデオ配信システムの構成

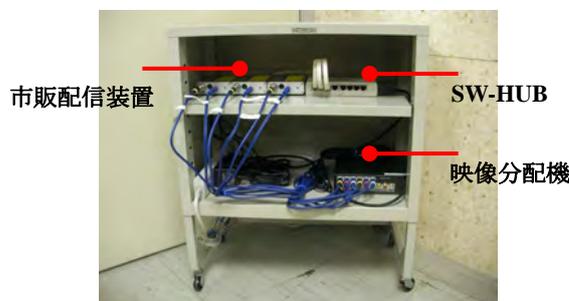


図2. 市販配信装置の設置の様子（西が丘本部）

字が読めない、照明が暗く映像が不鮮明な感じがする、などの意見があったが、これは配信したコンテンツに問題があったためで、映像/音声の配信性能そのものには問題がないことが確認できた。

表1. アンケート結果（抜粋）

- ・特に問題点はない。
- ・発表資料の小さな文字が読めなかった。
- ・映像/音声にノイズはなかった。
- ・照明が暗く映像が不鮮明な感じがした。
- ・カメラを2台（人物映像+資料映像）使って欲しい。
- ・もっと解像度を高くして欲しい。

\*<sup>1)</sup> 経営情報室

表 2. 比較評価の結果

|        | 画質 | 音質 | 遅延 (秒) | 最大配信数   | 構築難度 | 費用 (万円) |
|--------|----|----|--------|---------|------|---------|
| 市販配信装置 | ○  | ○  | 1~2    | 8 (4×2) | ○    | 50~60   |
| 構成 A   | ○  | ○  | 5~10   | 10      | △    | 6~7     |
| 構成 B   | ○  | ○  | 2~3    | 10      | △    | 6~7     |
| 構成 C   | ○  | ○  | 2~3    | 制限なし    | ×    | 5~6     |

### 3. 配信 PC を使ったビデオ配信システムの構築と評価

次に、中小企業向けとして、市販配信装置を使わない安価なビデオ配信システムを構築し性能の評価を行った。システムの構成は、図 3 のように、市販配信装置を配信 PC で代替する構成で、低価格化を図った。配信 PC は、PC 本体、映像を取り込むためのキャプチャカード、OS、ビデオ配信を実現する配信ソフトウェアで構成した。配信 PC を実現する OS と配信ソフトウェアの組み合わせは、OS および配信ソフトウェアにかかる費用と、配信ソフトウェアの最大配信数を勘案して、図 4 の 3 構成とした。

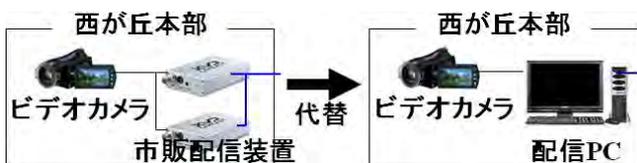


図 3. 配信システムの低価格化

#### 構成A.

|                                                |
|------------------------------------------------|
| 配信ソフトウェア: Windows Media Encoder <sup>(1)</sup> |
| OS: Windows XP                                 |
| キャプチャカード                                       |
| PC本体                                           |

#### 構成B.

|                                           |
|-------------------------------------------|
| 配信ソフトウェア: VLC Media Player <sup>(2)</sup> |
| OS: Windows XP                            |
| キャプチャカード                                  |
| PC本体                                      |

#### 構成C.

|                                           |
|-------------------------------------------|
| 配信ソフトウェア: VLC Media Player <sup>(2)</sup> |
| OS: Linux                                 |
| キャプチャカード                                  |
| PC本体                                      |

図 4. 配信 PC の構成

- (1) <http://www.microsoft.com/japan/windows/windowsmedia/9series/encoder/default.aspx>  
(2) <http://www.videolan.org/vlc/>

構築したシステムの評価は、図 5 のような評価環境を用いて、市販配信装置を使った場合と、構成 A~C の配信 PC を使った場合との性能を比較することで行った。評価環境は、DVD で再生した映像を映像分配機で市販配信装置、配信 PC、再生 PC に入力し、再生 PC で、オリジナル映像と

各配信映像を同時に再生する。この再生映像を 5 名の産技研職員で視聴し、画質、音質、遅延について比較評価を行った。

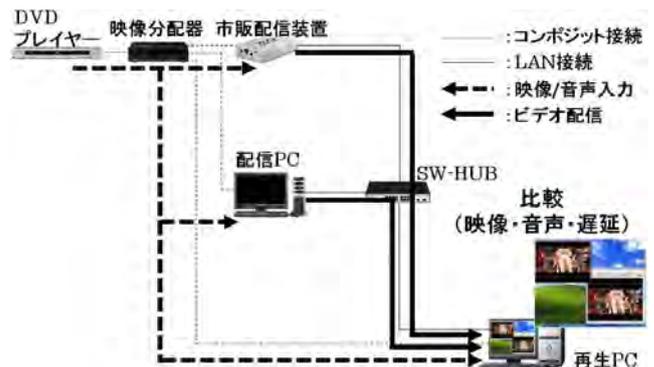


図 5. 市販配信装置と配信 PC の評価環境

比較評価の結果を表 2 に示す。画質についてはエンコード方式の違いなどによりブロックノイズが目立つ、映像がぼやけた感じになるなど、それぞれの場合で特徴が現れたが、映像の認識度という点では差は感じられなかった。音声についても、各場合で音声品質に差は感じられなかった。遅延については、構成 A の遅延が目立ったが、これは映像の再生ソフトウェアの設定に起因するもので、全体的に運用に支障がでるほどの遅延はなかった。構築難易度は、基本的に接続するだけで済む市販配信装置が最も優れていた。構成 A, B は、必要なドライバや構築情報が揃っており、構築は難しくなかったが、構成 C は OS に Linux を使用しているため、必要なドライバがない、デバイスファイルなど Linux の知識がないと配信ソフトウェアが設定できない、などの扱いづらい面があり、構築情報も構成 A, B に比べて少なかった。

### 4. まとめ

産技研内に市販配信装置を使ったビデオ配信システムを構築し、ビデオ配信を行った。また、配信 PC を使ったビデオ配信システムの構成を検討し、その性能について市販配信装置を使った場合と比較した。市販配信装置を使った場合が映像品質や構築難易度などで最も優れていたが、配信 PC を使った安価なシステム構成でも、運用に十分な性能を確保できることがわかった。本研究により、ビデオ配信に興味を持つ中小企業の皆様に安価なビデオ配信システムを具体的に提案することができるようになった。

(平成 21 年 7 月 23 日受付,平成 21 年 9 月 14 日再受付)

# 振動制御を用いたアクティブ遮音硝子の開発

福田 良司<sup>\*1)</sup>

## Improving Sound Transmission Loss of a Window Pane Using Active Vibration Control

Ryoji Fukuda<sup>\*1)</sup>

キーワード：アクティブ遮音，実稼動モード解析，振動制御，クラスター制御

Keywords：Active Transmission Loss, Operational Modal Analysis, Vibration Control, Cluster Control

### 1. はじめに

東京のような都市部においては，住宅と工場が隣り合わせになっている「住工混在地域」と呼ばれるエリアが存在し，騒音に関する問題が後を絶たない。騒音対策は，音源側と受動側の対策に大別され，また，能動的な手法と受動的な手法とに大別されよう。それぞれの手法には一長一短があるが，比較的低コストである遮音材や防音壁の設置といった，受動的な手法が選択される場合が多い。しかしながら受動的な手法は，高周波領域においては有効であるものの，低周波領域においては騒音低減効果が大幅に減少する。そこで本研究では新たな騒音低減手法として，振動制御を用いたアクティブ遮音硝子を提案する。

### 2. サッシの振動モード解析

構造物には必ず共振周波数が存在し，それとあわせて振動モードが存在する。振動制御を行う際に，振動モードの影響を考慮せずに制御系を構築すると，ノードラインの影響を受け，制御が講じられないモードが生じることがあ

る<sup>(1),(2)</sup>。これを防ぐために，本研究では制御対象であるアルミサッシ窓（以下サッシ）の振動モードを確認することから始める。本研究ではサッシを音響加振し，実稼動モード解析（OMA：Operational Modal Analysis）によりモード形状を確認した。OMAは，構造物への入力信号を必要とせずにモード形状が得られる。このことから，本研究対象のように構造物が音によって加振される場合は，ハンマリングによる実験モード解析と比較して，有効な手法と言える。

本研究で用いるサッシは遮音効果検証のため，図1に示すようにコンクリート製エンクロージャの開口部（500 mm × 700 mm）に設置されており，ガラスの寸法は386 mm × 626 mm × 3 mmである。サッシ上に63点（7 × 9）の振動計測点を設定し，サッシを音響加振した際の各点の振動速度を，レーザ振動計により計測した。OMAにより得られたサッシのモード形状の一部を図2に示す。この結果から，サッシの各振動モードにおけるノードラインの位置と，モード形状の特性を確認した。

### 3. 振動制御によるアクティブ遮音

遮音を実現するために，センサとアクチュエータをサッシに設置して振動制御系を構築する。本研究では振動制御

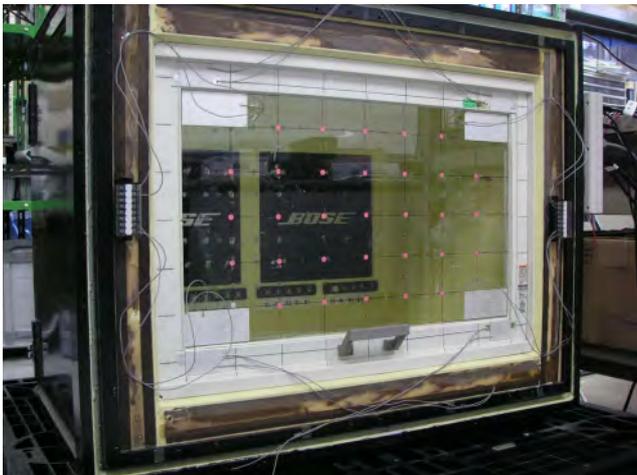


図1. コンクリート製エンクロージャとアクティブ遮音硝子

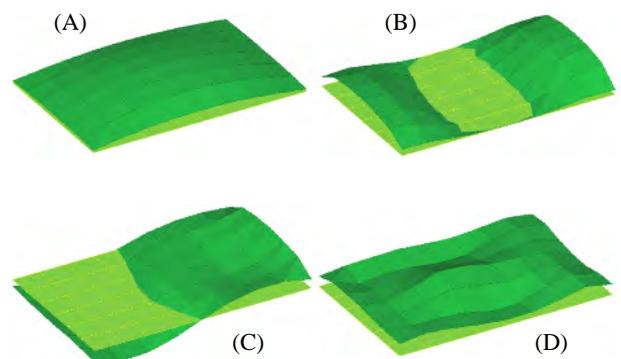


図2. アルミサッシの振動モード(実稼動モード解析結果)

(A):47Hz, (B):125Hz, (C):250Hz, (D):370Hz

\*1) デザイングループ

による遮音の実現を目指すため、センサには加速度ピックアップを用いた。またアクチュエータには、サッシへの取り付け性を考慮し、圧電セラミックスを用いた。使用したセラミックスの寸法は 50 mm × 100 mm × 1 mm である。センサとアクチュエータのセットアップの様子を図 3 に示す。また、振動制御法にはクラスタ制御を採用し、filtered-X LMS

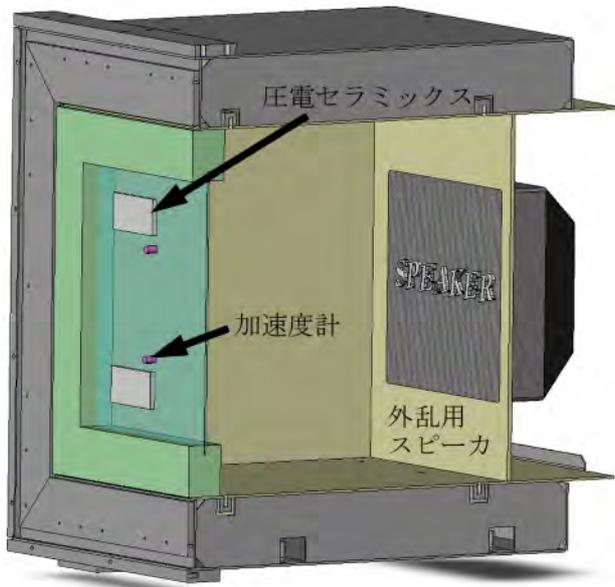


図 3. アクティブ遮音実験装置断面図

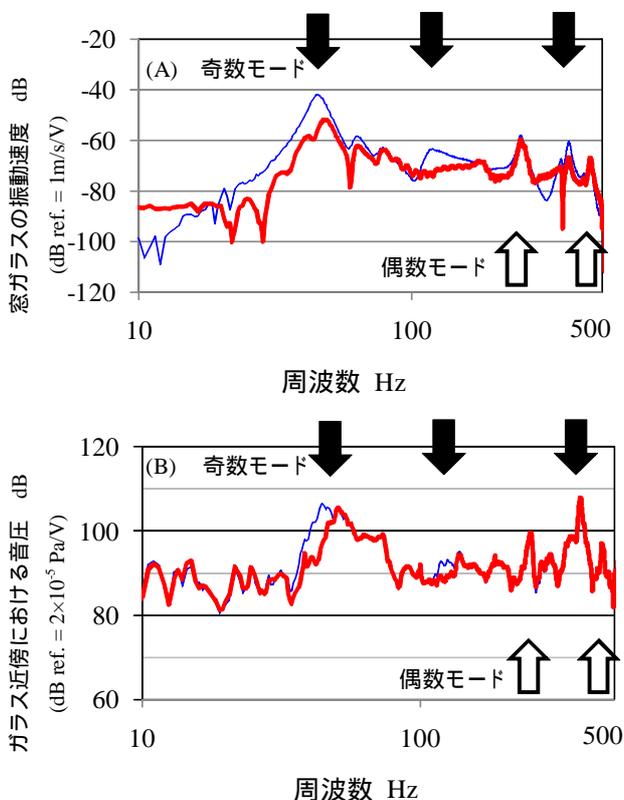


図 4. 振動制御によるアクティブ遮音効果  
制御なし 制御あり  
(A)サッシの振動速度, (B)音圧の空間平均

アルゴリズムによるフィードフォワード制御を講じた。クラスタ制御の詳細については関連文献<sup>(3)</sup>を参照されたい。本実験では奇数クラスタのみを制御対象とするので、500 Hz までに存在する 5 つの振動モードのうち、3 つのモード(図中の黒塗り矢印)が制御対象となり、残り 2 つのモード(図中の白抜き矢印)は制御対象外である。奇数クラスタを制御対象としたのは、奇数クラスタが音響放射効率の高いモード群であることを利用し、騒音低減に向けて効率の良い制御系を実現するためである。

上記の制御結果を図 4 に示す。まず図 4 (A) は、クラスタ制御前後のサッシの振動速度を示している。この結果をみると、制御対象とした 3 つのモードのみに制御力が作用し、制御対象外の 2 つのモードについては全く影響を与えていない。したがって、音響放射効率の高い奇数モードの振動のみが抑制されたことが分かる。次に、クラスタ制御前後の音圧を図 4 (B) に示す。サッシの振動と同様に、制御対象である奇数モードの音圧は低下しているが、非制御対象である偶数モードに起因する音圧については、制御前後で変化していないことが分かる。なお、370 Hz 付近に存在するモードによる音が抑制されなかったのは、エンクロージャ内部の音響モードの影響によるものと考えられる。

#### 4. まとめ

以上、本研究では振動制御によるアクティブ遮音の実現を目指し、サッシのモード形状を確認した上で振動制御系を構築した。そして、実験によりアクティブ遮音効果が得ることを実証した。本研究での成果をまとめると、以下の通りである。

- (1) 実稼動モード解析を行い、サッシの振動モードを確認した。
- (2) 加速度ピックアップ、圧電セラミックスを用いた振動制御系を構築し、クラスタ制御によりサッシの振動を抑制した。
- (3) 振動制御(クラスタ制御)により、サッシから放射される音圧が低減できることを実験により実証した。

最後に、本研究は財団法人トステム建材産業振興財団平成 18 年度研究助成を受けて行われたことを記し、感謝の意を表す。

(平成 21 年 7 月 6 日受付, 平成 21 年 9 月 20 日)

#### 文 献

- (1) 田中信雄, 福田良司:「スマートクラスターセンサーに関する研究」, 日本機械学会論文集 C 編, 第 67 巻, 第 653 号, pp.51-58(2001)
- (2) 福田良司, 田中信雄:「矩形平板における一般化スマートクラスターフィルタリングとスマートクラスター制御について」, 日本機械学会論文集 C 編, 第 68 巻, 第 667 号, pp.825-832(2002)
- (3) 福田良司, 貝塚勉, 田中信雄, 中野公彦:「ガラス窓の能動遮音制御:クラスタ制御の適用」, 日本機械学会 Dynamics and Design Conference 2009, 講演番号 364, 2009 年 8 月発表予定

## ノート

## 正逆回転の可能な回転耐久試験機の開発

小西 毅\*<sup>1)</sup> 原本 欽朗\*<sup>2)</sup> 久慈 俊夫\*<sup>3)</sup>

## Development of clockwise and a counterclockwise tester

Takeshi Konishi\*<sup>1)</sup>, Yoshiaki Haramoto\*<sup>2)</sup>, Toshio Kuji\*<sup>3)</sup>

キーワード：正逆回転，耐久試験

Keywords：Clockwise and a counterclockwise, tester

## 1. はじめに

中小企業からのニーズとして「人が手で操作する回転運動により機能を発揮する機械部品の耐久性を評価したい」等の繰返し回転耐久試験の需要がある。産技研では，次の2種類装置でニーズに応えている。1つは技術経営支援室の株式会社島津製作所製の TTM-3000N・mA 型<sup>(1)</sup>，もう一方はデザイングループの株式会社プロテック製の負荷トルク総合システム<sup>(2)</sup>である。前者は3 kNmの試験トルクで，繰返し正逆回転(1,000回まで)を供試体に与えることができ，大きいボルト等のねじり試験に適している。後者は10 Nmのトルク試験機で容量の小さいギヤボックス等のトルク測定に適している。

一方，繰返し耐久性評価は，10,000回以上の繰返し回数が必要される。上記の試験機では繰返し回数に制限があり，回数ごとのトルク値を測定することが困難だった。したがって，小型の製品や部品に対応可能な回転耐久試験機（以下，試験機）を開発し，安全な製品開発に必要な回転耐久試験のニーズに対応することにした。

## 2. 開発内容

**2.1 開発品の構造** 試験機は10 Nm以下のトルクにて機能を満たす小型製品を対象とする。試験機の利用は操作の効率を向上させるべく，簡易的なシステムが必要である。システム構成図を図1に示す。

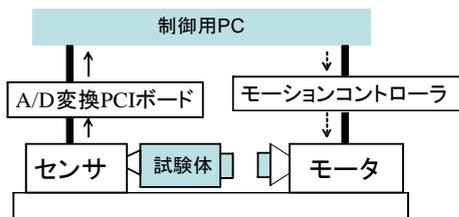


図1. システム構成図

**(1) 駆動部** 試験機の動力源としてステッピングモータ

\*1) デザイングループ  
\*2) エレクトロニクスグループ  
\*3) 経営企画室

を用いることにした。ステッピングモータはオリエンタルモータ株式会社製 ASM98ACE-T30 を採用した。本機種は運動量が駆動パルスの数に比例し，かつ開ループ制御，ゆえに全体のシステム構成が複雑ではない利点がある。また，試験機の目標値である10 Nmに対し，12 Nmが最大トルクである点があげられる。

**(2) センサ部** センサは駆動部からのトルクを測定することを目的とし日本特殊測機株式会社の TCF-10N を採用した。また TCF-10N は DC ストレインアンプを必要とするため同社製の NTS-1240 を採用した。本機種は，非回転型であり，回転式のトルクセンサに比べ回転軸の慣性モーメントの影響を抑える利点がある。

**(3) A/D 変換器 PCI ボード** センサ部からはアナログ電圧信号±10 V が出力される。Visual Basic 6.0 にて開発したアプリケーションで試験機を制御するため，サンプリング周波数100 kHz・分解能16bitの株式会社インターフェース製 LPC-361416, A/D 変換器 PCI ボードにてアナログ信号からデジタル信号へ変換する必要がある。

**(4) モーションコントローラ** ステッピングモータはパルス制御であるので PC から DC5 V のパルス信号を送信する必要がある。そこで最大パルスレート100 kHz出力でき，送信中のパルス変更が可能である株式会社インターフェース製 LPC-742020 を採用した。

**2.2 試験機の外観と仕様** 完成した正逆回転可能なトルク試験機を図2に示す。



図2. 試験機の外観

モータ部とトルクセンサ部にそれぞれチャックを設け製品を固定し回転を与えることを可能とした。試験機の主な仕様を表1に示す。

表1. 試験機の仕様

|        |           |
|--------|-----------|
| 定格トルク  | ±10 Nm    |
| 回転角速度  | 90 rpm    |
| 回転方向   | 時計・反時計回り  |
| トルク分解能 | 100 mNm   |
| 回転角分解能 | 0.018 deg |

### 3. 試験の適用例

試験機においてネジふた式の市販のペットボトルの蓋及び口を試験体として試験を実施した。

**3.1 締付け試験** 本試験は試験体が破壊に至るまで締付け、計測されるトルクを時系列のトルク変化として示す。

<試験条件>

- ・モータ起動回転速度：0.09 deg/s
- ・モータ加速度：3 deg/s<sup>2</sup>
- ・モータ速度：4.5 deg/s
- ・モータ減速度：-3 deg/s<sup>2</sup>

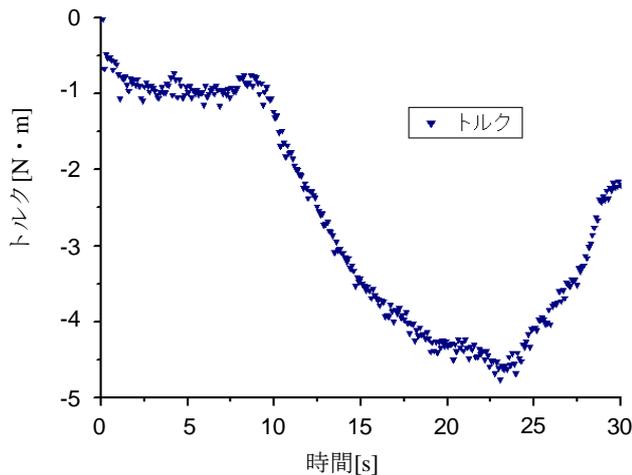


図3. ペットボトルのトルク変化

ペットボトルを締付けた時のトルク変化を図3に示す。試験機の結果から-4.5 Nmでトルク値が最小値であることが確認できる。また、トルクのばらつき値は0.17 Nmである。試験後ペットボトル蓋のねじ部が試験前と比較すると変形に至ったことがデジタルマイクロスコープ（株式会社キーエンス製 VHX-200）において観察された（図4参照）。



図4. ねじふた式ペットボトルの蓋と口金

**3.2 繰返しの回転耐久試験** 次に繰返しの回転耐久試験を行った。試験機の動きはCW（時計回り）の回転を試験体に加え、試験体が-2.5 Nmのトルクに達するとトルクを開放するためCCW（反時計回り）に90 deg回転する。この一連の動きを5000サイクル繰返す。

<試験条件>

- ・モータ起動回転速度：1.8 deg/s
- ・モータ速度：18 deg/s
- ・モータ加速度：9 deg/s<sup>2</sup>
- ・モータ減速度：-9 deg/s<sup>2</sup>

図5はトルク変化を時系列に表した図である。1サイクル目と5000サイクル目が比較可能なようにトルク変化の履歴を示した。

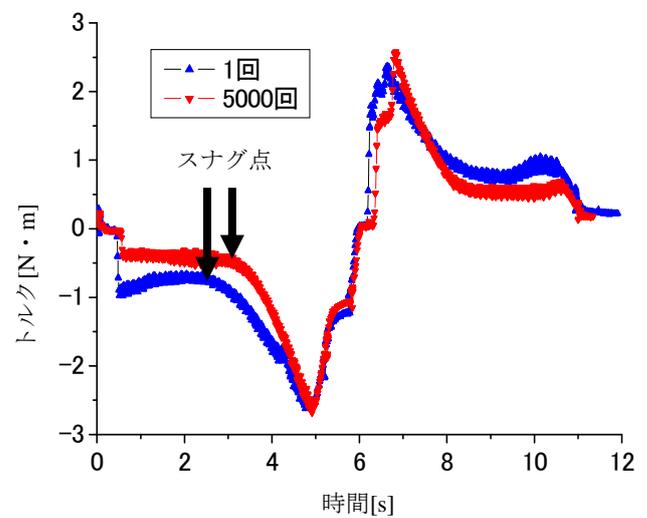


図5. 時系列のトルク変化

図5からスナグ点<sup>(3)</sup>が後退しスナグ点に至るトルク値が低下していることがわかる。これはペットボトルの口と蓋が摩擦あるいは変形しているからであると考えられる。

### 4. まとめ

実用的な正逆回転の可能な回転耐久試験機を開発した。飲料用ペットボトルの締付け試験の実施により、ねじ部が破壊に至るまでのトルク値の軌跡を確認できた。また、繰返し回転耐久試験を行い同試験体が摩耗し、スナグ点が後退することが明らかとなった。開発した試験機がお客様の開発の一助となることを望む。今後の検討課題は、1万回の耐久試験を行い、試験機としての実用化を目指す。

（平成21年7月7日受付，平成21年8月25日再受付）

### 文 献

- (1) 産技研ホームページ ねじり試験機：  
<http://www.iri-tokyo.jp/annai/setubi/F/ev13.html>
- (2) 都産技研ホームページ 負荷トルク総合試験システム  
<http://www.iri-tokyo.jp/annai/setubi/C/p09.html>
- (3) 日本工業規格：JISB-1083 ねじの締付け通則 pp.4-1

## ノート

# 減圧吸引ピグによる排水管更生における 下地処理と塗膜性能評価

小野澤 明良<sup>\*1)</sup> 木下 稔夫<sup>\*1)</sup> 山口 美佐子<sup>\*2)</sup> 林 信夫<sup>\*3)</sup> 安藤 雅志<sup>\*3)</sup>

## Surface Preparation of Drainpipe Renewal Construction in Decompression Suck Pig Lining System and Evaluation of the Painted Film

Akiyoshi Onozawa<sup>\*1)</sup>, Toshio Kinoshita<sup>\*1)</sup>, Misako Yamaguchi<sup>\*2)</sup>, Nobuo Hayashi<sup>\*3)</sup>, Masashi Andou<sup>\*3)</sup>

キーワード：排水管更生，ブラスト工法

Keywords：Drainpipe renewal，Blast cleaning

### 1. はじめに

排水管更生工法（UPL-s 工法）<sup>(1)</sup>は、老朽化したビル・マンション等の住宅配管や、工場・化学プラント等の曲がり管や分岐管、埋設管の内壁に塗装を施し、更生を図る工法である。工程としては、排水管内壁の付着物およびさびを洗浄、研磨除去（クリーニング）した後、減圧吸引によりライニング用ボールピグを走行させ、管内壁に二液型エポキシ樹脂塗料の塗布を行う（図1）。

本工法では、クリーニングを行う際に、過度の研磨による管の破損の恐れ、または不十分なさびの除去による塗装不具合の発生などの課題がある。そのため塗装時に管内の下地処理状態を管理することが必要である。本研究では、下地処理状態が異なる管を作成し、ライニング後の塗膜性能評価を行うことで、この工法に適する下地処理状態を標準化したので報告する。



図1. 吸引ピグによる排水管更生工法（UPL-s 工法）

### 2. 実験方法

2.1 下地処理が異なる管の作成および塗装 実験は、集合住宅の本排水管（たて管）に多く用いられている内径105 mm 老朽管を長さ200 mm に切断し、配管設備に取り付けて実施した。

下地処理状態の異なる管を作成するため研磨はブラスト工法を選択した。ブラスト工法は加圧式ブラスト装置（UPL クリーニング装置）を用い、表1に示すブラスト条件のよ

うに、ブラスト移動速度を3段階に変えて実験を行った。ブラスト後の下地状態観察は目視で行い、下地処理状態の違いに関してはISO8501 塗料及びその関連製品の施工前の鋼材の素地調整-表面洗浄度の目視評価を参考に表面洗浄度として示した。

下地処理条件が異なる管を作成後、UPL-s 工法によりライニングを行い試験体を得た。また、比較用としてワイヤー研磨した新管を塗装した。ライニング用の塗料は無溶剤2液型エポキシ樹脂塗料（アルブロン FL-1758 冬用：日米レンジ（株）製）を用いた。

表1. ブラスト条件

|          |          |       |        |
|----------|----------|-------|--------|
| 先端ノズル形状  | R型       |       |        |
| ブラスト用研磨材 | 珪砂4-6mm  |       |        |
| 研磨材吐出量   | 22kg/min |       |        |
| 噴霧圧力     | 0.5MPa   |       |        |
| ブラスト移動速度 | 3mm/s    | 5mm/s | 10mm/s |

2.2 塗膜性能評価 塗膜性能評価は曲面塗膜付着強度試験（付着性）および塩水噴霧試験（耐食性）で行った。

曲面塗膜付着試験は、WSP 051-95 水道用無溶剤型エポキシ樹脂塗料塗装方法（日本水道鋼管協会技術資料）に準じて行った。塗装管の塗膜付着強度を検証するために曲面用の治具を試作した。試験片は塗装管を幅40 mm に切断し、管内壁位置による付着強度のバラツキを確認するために8等分に切断したものについてすべて測定した。

塩水噴霧試験は、JWWA K135:2000 水道用液状エポキシ樹脂塗料塗装方法に準じて行った。試験片は塗装管を幅70 mm に切断し、管内壁位置による耐食性のバラツキを確認するために4等分に切断したものをを用いた。試験片の切断面周辺および裏面は粘着テープで保護した。また、単一刃を用い試験片中央部にスクラッチを入れた。試験時間は2400時間とし120時間毎に観察し、目視による塗膜のさびおよ

\*1) デザイングループ

\*2) 経営企画室

\*3) 有信株式会社

びふくれの有無で評価した。ただし、スクラッチ部から片側 3 mm と試験片の周辺 10 mm は観察の対象外とした。

### 3. 結果と考察

3.1 下地処理が異なる管の作成状態 下地処理条件(ブラスト移動速度)と表面洗浄度・外観写真を表 2 に示した。ブラスト移動速度が遅くなるにつれ、表面洗浄度の Sa2, Sa2<sup>1/2</sup> の比率が増す傾向にあった。低速度になるとブラスト用研磨材が管内壁に当たる単位面積当たりの時間が長くなるので、表面洗浄度の比率の異なる管を作成することができた。

表 2. 下地処理条件と表面洗浄度・外観

|               |                                                                                     |                                                                                     |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 移動速度 (mm/s)   | ブラスト前                                                                               | 10                                                                                  |
| 表面洗浄度 ISO8501 | - - -                                                                               | Sa1=70%<br>Sa2=30%                                                                  |
| 外観            |    |    |
| 移動速度 (mm/s)   | 5                                                                                   | 3                                                                                   |
| 表面洗浄度 ISO8501 | Sa1=50%<br>Sa2=50%                                                                  | Sa1=20%<br>Sa2=50%<br>Sa2 <sup>1/2</sup> =30%                                       |
| 外観            |  |  |

Sa1 : 表面には目に見える泥土および弱く付着したさび、塗膜、異物がないこと。  
 Sa2 : 表面には目に見える泥土および殆どのさび、塗膜、異物がないこと。  
 Sa2<sup>1/2</sup> : 表面には目に見える泥土およびさび、塗膜、異物がないこと。

3.2 塗膜性能結果と考察 曲面塗膜付着強度試験結果の付着強度を図 2 に示した。移動速度 10 mm/s では新管よ

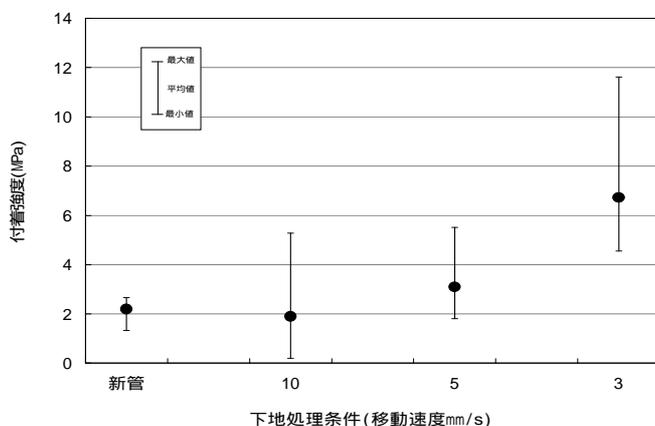


図 2. 下地処理条件による塗装後の曲面付着強度

り付着性が弱いが移動速度の低下と共に付着性が向上することがわかった。移動速度 10 mm/s の付着強度が弱いのは研磨後の下地状態にさびが残り、さびの層間で剥離を生じたためである。また、移動速度の低下と共に強度が強くなったのは、下地状態が清浄となると共に凹凸になることで、塗料が入り込みアンカー効果により付着性が増したためと考えられた。

塩水噴霧試験の結果を表 3 に示す。移動速度 3 mm/s では 600 時間後にふくれが発生したのに対し、新管、移動速度 10, 5 mm/s の試験片に関してはふくれが発生しなかった。これは移動速度 3 mm/s では老朽管内壁を過剰に研磨したことで、管内壁が微細な凹凸状態になり塗料が凹部に流れ込めず空隙が発生したと考えられた。

表 3. 塩水噴霧試験結果

| 試験時間   | 移動速度 (mm/s) |    |   |   |
|--------|-------------|----|---|---|
|        | 新管          | 10 | 5 | 3 |
| 600時間  |             |    |   |   |
| 900時間  |             |    |   |   |
| 2400時間 |             |    |   |   |

: さび・ふくれの発生が認められない。  
 ○ : さびの発生が認められない。ふくれの発生が認められる。  
 × : さび・ふくれの発生が認められる。

付着性は移動速度の低下と共に強くなったが、逆に最も付着性の良い移動速度 3 mm/s の試験片では、耐食性は弱くなることが判明した。このことから過剰な研磨は管を損傷するおそれがあるばかりでなく、耐食性能の面でも UPL-s 工法の下地処理に適さないことがわかった。このことから、移動速度 5 mm/s つまり表面洗浄度 Sa1=50%, Sa2=50% が付着強度と耐食性の点でバランスが取れており、最適な下地処理状態であることが示唆された。

### 4. まとめ

ブラスト工法により異なる下地処理状態の作成およびライニング後の塗膜性能評価・解析を検討することで、下地処理の条件設定ができた。また、下地状態の違いによる塗膜性能についての基礎的データを得ることができた。

今後は、基礎的データをもとに現場での実用化ブラスト装置の開発に取り組んでいく予定である。

(平成 21 年 7 月 7 日受付平成 21 年 9 月 1 日再受付)

### 文 献

(1) 特定非営利活動法人 日本管更生工業会 : 「管更生工法の種類と特徴」 <http://www.kankousei.org/pipe.html>

ノート

# 電子機器の試験規格と製品設計

小林 丈士<sup>\*1)</sup> 五十嵐 美穂子<sup>\*1)</sup> 三上 和正<sup>\*1)</sup>

## Examination standard and product design of electronic equipment

Takeshi Kobayashi<sup>\*1)</sup>, Mihoko Igarashi<sup>\*1)</sup>, Kazumasa Mikami<sup>\*1)</sup>

キーワード：試験規格，製品設計，信頼性，電磁環境適合性

Keywords：Examination standard, Product design, Reliability, EMC

### 1. はじめに

電子機器のコストダウン要求に対応するため，電子機器の製造，さらには回路や基板設計等が海外へシフトされており，それらの製品の中には不具合品も多くなってきている。そのため，製品の信頼性等を評価するために，各種信頼性試験や EMC 試験等が重要となってきている。それらの試験を行なう際に参考とするものとして，電子機器に関する国際規格，国内規格等各種規格が存在する。そこで，電子機器に関する各種規格について述べる。

一方，電子機器が，高機能化・多機能化するに従い，消費電力の増大及び高周波数化が進み，発熱や EMC が問題となってきている。そのため，従来から行われてきた試作段階からの対応では，開発費用及び開発期間の増大をまねく危険が指摘されている。そこで，試作段階からの対応ではなく，設計段階からの検討が必要となってきている<sup>(1)</sup>。そこで，電子機器の製品設計について EMC の視点から述べる。

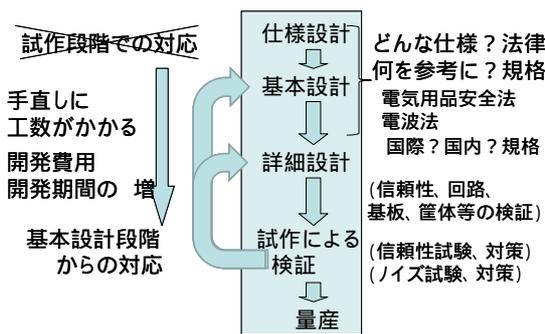


図1. 電子機器の製品設計

### 2. 電子機器の試験規格

試験規格には，国際規格，地域規格，国家規格及び団体規格等様々なものが存在する。ただ，現在国家規格等は国際規格に準拠しつつある。

#### 2.1 国際規格 国際規格は，IEC ( International

<sup>\*1)</sup> エレクトロニクスグループ

Electrotechnical Commission：国際電気標準会議)が電気・電子分野の標準化を担当している。その規格の中には，試験方法や特定製品向けの規格などがある。

ここでは，表1に示すような信頼性及び EMC 関連について述べる。

表1. 国際規格の例

|        | 規格の概要      | 規格番号            |
|--------|------------|-----------------|
| 環境条件等  | 環境条件，環境分類等 | IEC60721 シリーズ   |
| 環境試験関連 | 環境試験方法の手順等 | IEC60068 シリーズ   |
| EMC 関連 | イミュニティ試験   | IEC61000-4 シリーズ |

(1) 環境試験と信頼性 表1にあるものの他 IEC60300-1ではディペンタビリティプログラム管理がある。

(2) EMC 試験 EMCとは，電磁環境適合性と訳され，電子機器から放射される不要輻射によるエミッションと，外部から侵入する電磁波に耐えるイミュニティを扱う。

**基本規格** 基本規格は，すべての製品に適用できる規格であり，試験法の多くが規定されている。

例：イミュニティ試験：IEC61000-4 シリーズ

**共通規格** ある環境での使用を意図した様々な製品に横断的に適用することを意図した規格となっている。

例：IEC 61000-6-3 住宅，商業，及び軽工業環境向け

**製品群規格** 製品群，すなわち同一規格が適用できる同種の製品に対して適用するための規格である。

例：CISPR 22 (情報技術機器のエミッション)

**製品規格** 特有の条件を考慮することが望ましい特定の製品に対して適用するための規格である。

例：IEC 61131-2 (プログラマブル・コントローラの規格)

2.2 地域規格 ある限定された地域内で制定・適用される規格である。

例：EN (欧州統一規格) ヨーロッパ電気標準化委員会

2.3 国家規格 国家的に規格の制定を認められた機関によって，作られた規格である。現在では，国際規格を元に策定されたものが多い。

例：JIS（日本）日本工業規格

2.4 団体規格 標準化をとりあげている学会や工業会などが、その構成員の合意によって作成したものである。

例：VCCI 日本 情報処理装置等電波妨害自主規制協議会

2.5 規格の適用 ある電子機器に対して試験を行なう際には、法律上の規制（日本で言えば電気安全取締法、電波法）がない場合は、上記の規格あるいは社内の規格等から、検討することになる。一般的には、その製品に適用可能な最も狭い適用範囲を持つ規格を選択する。

2.6 規格の動向 EMC 規格では、無線利用機器等の高周波化に伴う技術進歩による電磁環境の変化により、また試験の再現性向上を考慮し、EMC 関連の規格において、新たな規格制定や改正作業が活発に行われている<sup>(2)</sup>。最近の改正動向を表 2 に示す。

規格が新たに制定され、また改正されてから、移行期間が設けられる場合が多いが、これら製品に関係する企業においては、これらの動向を踏まえておく必要がある。

表 2. 最近の改正動向

| 国際規格 | コンピュータと AV 機器の規格の融合 |  | 検討中         |
|------|---------------------|--|-------------|
|      | CISPR13, 22         |  |             |
|      | CISPR20, 24         |  | CISPR35     |
| 欧州   | e マーク（自動車）指令        |  | 2009 年      |
|      | 自動車完成品および           |  | すべての車載電子機器  |
|      | 自動車純正の車載機器          |  |             |
| VCCI | 放射エミッション            |  | 2010 年 10 月 |
|      | 30M ~ 1GHz          |  | 30M ~ 6GHz  |

### 3. 電子機器の製品設計

3.1 EMC を考慮した製品設計手法 基本設計、詳細設計段階から EMC を考慮する必要がある、その検証の一つの手法としてのデザインレビュー<sup>(3)</sup>（以下、DR）について述べる。

基本設計では、機能を満足するための電子機器であることは当然であるが、以下にノイズを出さず外部からのノイズで誤動作等しない、ノイズを伝播、放射させない、を前提にノイズ障害や EMC に関する規制、試験法及び試験規格等を調査する必要がある。

詳細設計では、筐体、回路及び基板設計段階において表 3

表 3. デザインレビュー

|      |                                                           |
|------|-----------------------------------------------------------|
| 概要   | 開発における各フェーズの成果物を、複数の人がチェックしたり、その成果物を使って検討したりする行為を体系化したもの。 |
| 目的   | 文書化された成果物を、客観的に複数の人が様々な視点でレビューすることで、より上流で品質を確保すること。       |
| ポイント | 欠陥は下流で発見されるほど、手直しに工数がかかる。                                 |

に示すデザインレビューを行うことで、チェックをする。これにより試作後の手戻りを小さくすることができる。試作段階では、各種ノイズ試験を行い、規制値をオーバーしたり、誤動作が起きた場合には、ノイズ対策を行う。ノイズ対策を行った場合には、設計にその状況をフィードバックして見直しを行い、再度試作を行うこととなる。

3.2 試作段階のノイズ試験とノイズ対策 試作段階のノイズ試験とノイズ対策は、図 2 のような手順で行われる。社内規定あるいは規格を元に試験を行う。試験結果から、状況の把握、発生源の検討、及びノイズ対策を行い、評価を行う。最終的には、いかにコストが低く、規格をクリアできるかが、ポイントとなる。

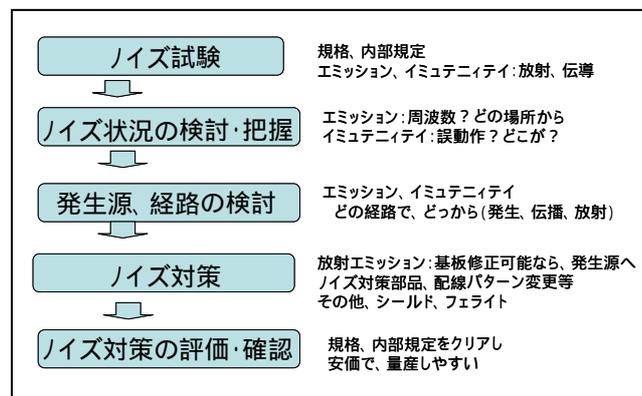


図 2. ノイズ試験とノイズ対策

3.3 検証手法 検証手法としては、長年つちかかってきたノウハウを元に設計ガイドやチェックリスト等を作成し、回路や基板等を検証する等がある。

例 デザインガイドやチェックリストを用いた手法

検証用ソフトウェアを用いた手法

電磁界シミュレータ等を用いた検証

### 4. まとめ

本報告では、電子機器の試験規格である環境試験、及び EMC 試験について述べ、更には、電子機器の EMC から見た製品設計について述べた。

### 謝辞

研修にて大変お世話になった三菱電機株式会社設計システム技術センターの皆様方に、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

また日頃から、産技研信頼性研究会会員の皆様から、貴重なアドバイスを頂き、厚く御礼申し上げます。

（平成 21 年 7 月 3 日受付 平成 21 年 9 月 4 日再受付）

### 文献

- (1) 中岡邦夫, 堺宏明, 小林孝: 電子機器の実装設計におけるフロントローディング設計手法, エレクトロニクス実装学会システム実装 CAE 研究会研究報告, CAE03-5, 2003-11
- (2) 井上博史: これからの EMC, 電磁環境工学情報 EMC ミマツ p62 No.239, 2008-1
- (3) 市田嵩, 牧野鉄治: デザインレビュー, 日科技連, 1981.8

## ノート

## EMC を考慮したプリント基板設計ルール構築のための基礎実験の実施

西野 義典\*<sup>1)</sup> 片桐 健\*<sup>1)</sup> 原本 欽郎\*<sup>1)</sup> 五十嵐 美穂子\*<sup>1)</sup>

## Drawing up of Rules of PCB design for EMC based technology

Yoshinori Nishino\*<sup>1)</sup>, Ken Katagiri\*<sup>1)</sup>, Yoshiaki Haramoto\*<sup>1)</sup>, Mihoko Igarashi\*<sup>1)</sup>

キーワード：プリント基板，設計ルール，EMC 対策，ノイズ対策，デジタル回路，測定

Keywords：Printed Circuit Board，Design rule，EMC，Noise，Digital Circuit，Measurement

## 1. はじめに

電子機器の高速化に伴い，機器のノイズ対策が重要課題となっている。ノイズ対策のテーマは古くて新しい課題であり，ノウハウとしての蓄積が重要である。産技研においても，EMC（電磁両立性）を考慮した高速デジタル回路・高周波回路設計に関する技術相談が増加している。このような要望に応えるために，EMC を考慮した新たな設計ルールの収集を行い，企業指導のためのノウハウ・データベース作りが必要であった。

本研究では，高周波測定技術に必要な，プリント基板を用いた伝送線路に関する基礎的な実験を行った。これにより，回路パターンにおける設計手法と技術データの収集を行った。

## 2. 実験方法

伝送路特性に関して，図 1～4 の実験基板を作成し，①～④の基礎的な実験を行い，回路とパターンの関係を調べると共に，高周波特性を測定した。

## ① 実験 1：ストリップラインの線幅と特性インピーダンスの関係観測（図 1）

TDR（時間領域反射測定器）を用いて，ストリップラインの線幅と特性インピーダンスの関係を調べた。

## ② 実験 2：信号の反射の影響の観測（図 2）

信号発生器と 50 Ω 終端抵抗器を用い，ストリップラインの線幅により特性インピーダンスを変化させた場合の伝送信号を測定した。



図 1. 実験 1 用基板



図 2. 実験 2 用基板



図 3. 実験 3 用基板



図 4. 実験 4 用基板

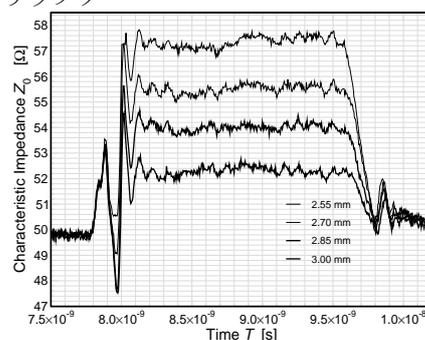


図 5. 線幅と TDR 信号波形

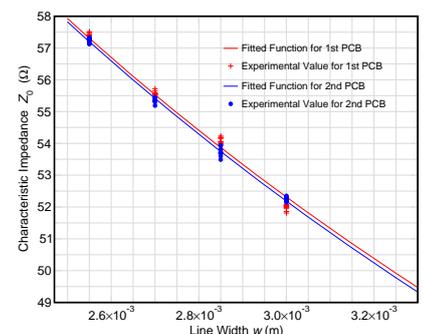


図 6. 特性インピーダンス解析

## ③ 実験 3：ダンピング抵抗の効果観測（図 3）

ダンピング抵抗とは，信号に直列に挿入して，波形のゆがみを整える役目を持つ抵抗であり，かつ反射の影響を抑える目的の抵抗器で，その効果を観察するために，50 Ω 伝送線路を伝播した信号の測定を行った。

## ④ 実験 4：クロストークノイズの観測（図 4）

クロストークの線間距離依存性を調べた。被誘導線は両端を 50 Ω で終端し，測定にはアクティブプローブとオシロスコープを用いた。

なお，各実験で用いるプリント基板（板厚 1.6 mm，銅箔 35 μm）は，産技研で保有している基板加工機を使用して作成した。

## 3. 実験結果

以下に，各実験の結果について述べる。

3.1 実験 1 ストリップラインの線幅を 2.55 mm，2.70 mm，2.85 mm，3.00 mm の 4 通りに変化させて，線幅と特性インピーダンスの関係を測定した（図 5）。線幅が大きくなるにつれて，インピーダンスが低下している。図 6 には，板厚と特性インピーダンスの関係をプロットした。本実験で使用した伝送線路（ガラスエポキシ基板，厚さ 1.6 mm，銅箔 35 μm）で  $Z_0=50 \Omega$  とするには， $w$ （線幅）=3.34 mm とする必要があることを導出した。

\* 1) エレクトロニクスグループ

**3.2 実験2** 実験1で特性インピーダンスが50Ωになる線幅は3.34mmであることが判明した。終端マッチングしていない線路は反射が大きくなることを確認するために実験2を実施し、線幅を0.4mm, 1.3mm, 3.34mmと変えて反射の影響を観測した。

整合していない線路 (w=0.4, 1.3mm) では、整合している線路 (w=3.34mm) に比べて、歪みの大きい信号が測定された (図7)。

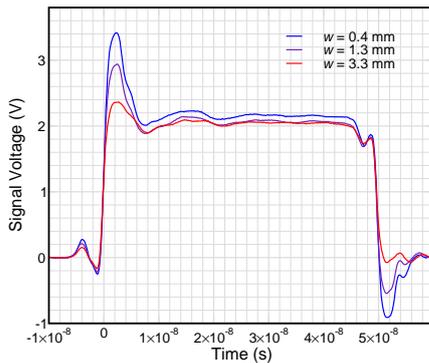


図7. 線幅と反射の影響

W=0.14, 1.3 では、W=3.34 に比して大きなオーバーシュート、アンダシュートが観測される

**3.3 実験3** ダンピング抵抗を伝送線路に直列に挿入して、反射の影響を観察した。10MHzの発振回路を装着した伝送線路を準備し、ダンピング抵抗器 (0Ω, 15Ω, 27Ω, 47Ω, 100Ω) を直列に挿入し、50Ω伝送線路を伝播した信号の測定を行った。

測定結果から、ダンピング0Ωでは反射の影響が残り、ダンピング抵抗値が大きくなるにつれて、電圧レベルが低下する様子が観測できた (図8)。

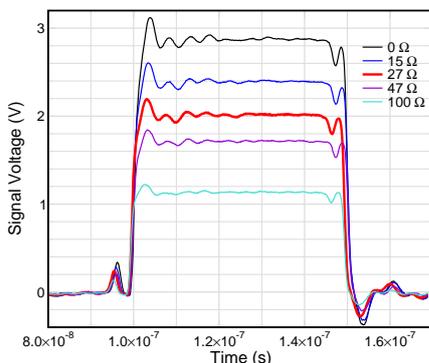


図8. 終端抵抗値と電圧レベル

波形は、上から0Ω, 15Ω, 27Ω, 47Ω, 100Ω

抵抗値が大きくなるにつれてレベルが低下する様子を観測

**3.4 実験4** 線幅3.34mmのパターン2本を基板上に所定の間隔で配線し、クロストークの線間距離依存性を調べた。平行間隔は、1mm~6mmと変化させた。被誘導線は50Ωで両端を終端。測定にはアクティブプローブとオシロスコープを用いた。参考のために図9に実験4の測定系を図示する。

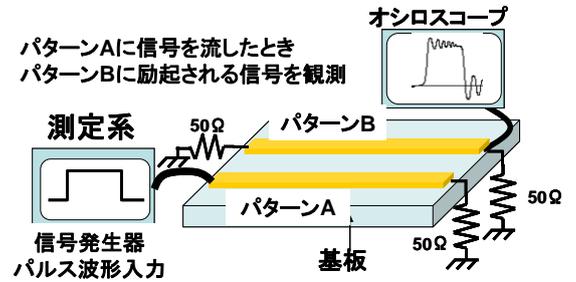


図9. 実験4の測定回路

線間間隔の増加と共にクロストークノイズの値はおおよそ低下した (図10)。パターン間隔で励起される信号の振幅が変わることが観測できた。しかし、クロストークは信号の速さ、パターン幅、パターン間隔、パターン長が関与するが、今回は、パターン間隔のみの評価となった。今後、残りのパラメータの評価が必要である。

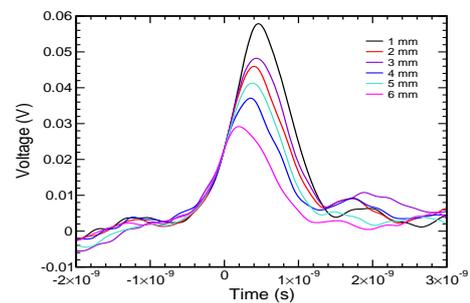


図10. 被誘導線のノイズレベル

線間隔が広くなるに従って、励起される電圧が低くなっている

#### 4. まとめ

本研究で、プリント基板設計ルールを構築するために基礎データを収集した。今後、EMC対策部品の使い方等の研究を重ね、産技研オリジナルの設計ルール構築を目指す。

(平成21年7月3日受付, 平成21年8月21日再受付)

ノート

# Excel VBA による低周波イミュニティ試験の自動化

黒澤 大樹\*<sup>1)</sup> 瀧田 和宣\*<sup>1)</sup>

## Automation of low frequency immunity test by Excel VBA

Taiju Kurosawa\*<sup>1)</sup>, Kazunori Takita\*<sup>1)</sup>

キーワード：Excel-VBA，イミュニティ試験

Keywords：Excel-VBA, immunity test

### 1. はじめに

パソコンを始めとした情報機器等の電子機器は機能が格段に向上したが，ノイズなどの異常電圧や電源の変動に弱いものとなっている。このような機器の電源の妨害に対する耐性（イミュニティ）を評価する試験として，図1，図2のような電圧波形を模擬して行う瞬時停電・電圧変動，及び周波数変動等の低周波イミュニティ試験がある。

本研究では，電子機器の商用電源に対するイミュニティを向上，試験の効率化を図るため，パソコン上から計測機器や交流安定化電源の試験装置の制御を行う低周波イミュニティ試験の自動化プログラムの開発を行った。

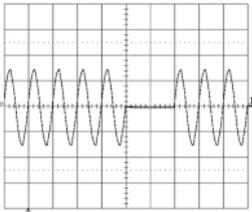


図1. 瞬時停電

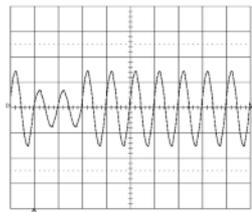


図2. 瞬時低下

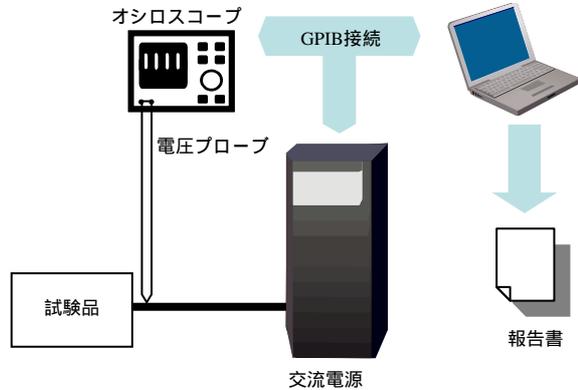


図3. 測定システム概要

表1. 試験機器

| 装置      | メーカー名                     | 型番      |
|---------|---------------------------|---------|
| 交流電源    | NF ELECTRONIC INSTRUMENTS | 4420    |
| オシロスコープ | TEKTRONIX                 | TDS3032 |
| 電圧プローブ  | TEKTRONIX                 | P5100   |

### 2. プログラム

本研究では，NATIONAL INSTRUMENTS 社（以下 NI 社）の GPIB（General Purpose Interface Bus）インタフェースを使用し，Excel に組み込まれている VBA（Visual Basic for Applications）を用いて，専用のソフトを必要としない自動化プログラムの開発を行った。

図3に測定システムの概要，表1に使用した試験機器を示す。パソコンと交流安定化電源は GPIB により接続した。さらに，電圧波形をモニターするために，オシロスコープを接続した。

これらの機器に対し，パソコン上から設定した試験条件や，オシロスコープのトリガ条件等を送信，試験を実行し，波形データを取得するようにした<sup>(1)(2)</sup>。

2.1 VBA VBA は，Microsoft Office などのマクロ言語である。Visual Basic（VB）がベースであるため，VB が使えるとともにオフィスのほとんどの機能を操作することができる。Excel の機能を利用することで，入出力データのグラフ化やデータ処理を容易に行うことができる。

2.2 GPIB 制御 VBA で記述したプログラムから，GPIB ボードをコントロールするため，NI 社で提供している VBIB-32.BAS ファイルと NIGLOBAL.BAS ファイルの2つを標準モジュールに組み入れた。プログラム例として，アドレス1のオシロスコープの情報を取得し，Excel のシートに表示するプログラムを以下に示す。

\*<sup>1)</sup> 技術経営支援室

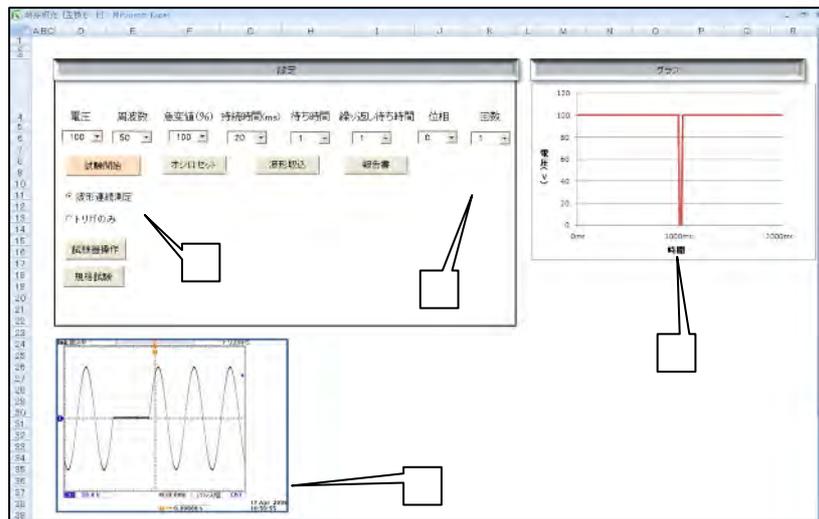


図 4. 操作画面

```
Dim tek As Integer //変数宣言
Dim dt As String * 30 //変数宣言

Call ibdev(0, 1, 0, T10s, 1, 0, tek) //GPIB
ボード初期化
Call ibwrt(tek, " * IDN?") //コマンド送信
Call ibrd(tek, dt) //受信データの取り込み
Worksheets("Sheet1").Range("B2")=dt
//取得した情報をシートへ書き込む
```

まず初めに、変数を宣言する。そして GPIB ボードの初期化、コマンドの送信を行い、データを受信し、シート上にデータを表示するプログラムとなっている。

2.3 操作画面 プログラムの操作画面を図 4 に示す。試験ごとにシートを作成し、試験条件等をシート上から入力して試験を実行した。波形データもシート上に表示するようにした。

で示すコンボボックスでは、試験条件を入力する。で示すボタンでは、入力された条件を元に試験を実行する。で示すグラフでは、入力された条件による電圧変化を表示する。で示すオシロスコープの波形は、取得した電圧波形である。さらに、報告書作成のボタンを押すことで、Word を起動し、図 5 に示すような、電圧グラフや取得した波形データを報告書として作成することができる。この報告書により、データをすぐに提供できるようにした。

### 3. まとめ

VBA を用いた自動化プログラムの開発を行った。パソコン上から試験の実行、波形データの取得ができるようになった。さらに、Word の機能も利用しデータの提供も効率的に行うことができるようになった。VBA を用いることで十分な自動計測環境を構築することができた。

プログラムを追加することで、試験品の出力等に電圧変動を同期させた測定が可能となる。これにより、電圧プローブを追加して試験品の出力端子に当てることで、電圧低下時の出力電圧の変化や、電流プローブを追加することで電流変動なども測定することが可能となる。

今後は他の試験装置についても自動化について検討し、プログラムを開発していくことにより依頼試験業務の効率化を図っていきたい。

(平成 21 年 7 月 9 日受付,平成 21 年 8 月 24 日再受付)

### 文 献

- (1) Tektronix: Programmer Manual TDS3000 & TDS3000B Series Digital Phosphor Oscilloscopes
- (2) NF ELECTRONIC INSTRUMENTS: 4400 SERIES AC POWER SUPPLY システム交流電源 4471 インタフェース 取扱説明書

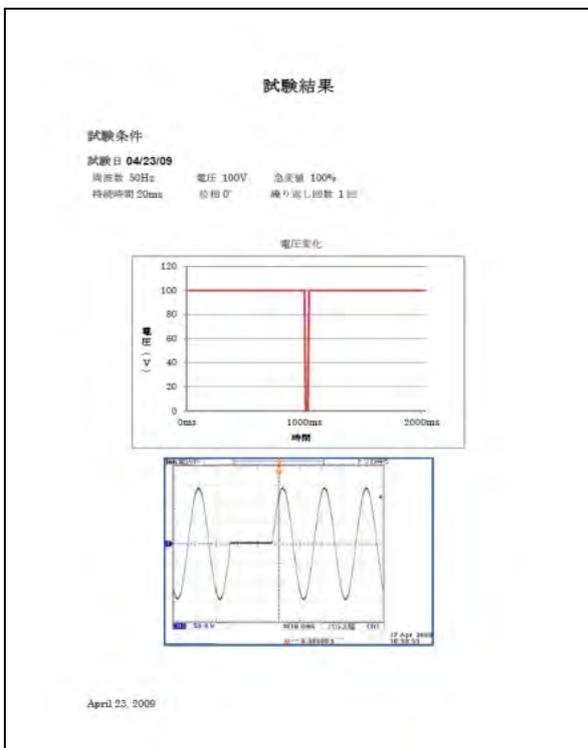


図 5. 報告書例

## 雑音端子電圧対策用電磁界プローブの開発

上野 武司\*<sup>1)</sup> 高松 聡裕\*<sup>1)</sup>

### Electromagnetic field probe for measuring terminal voltage noise

Takeshi Ueno\*<sup>1)</sup>, Toshihiro Takamatsu\*<sup>1)</sup>

#### 1. はじめに

情報機器，医療機器等，様々な電子機器は EMC（電磁両立性）試験が求められている<sup>(1)</sup>。EMC 試験の一つとして，電源線を伝導して外部に放出される電氣的雑音を測定する雑音端子電圧測定の実験があり，規制値以上の電氣的雑音が発見された場合には，EMC 対策を施す必要がある。EMC 対策の方法としては対策部品を回路基板に接続すること，電子回路の設計変更等様々があり，限度値以下に電氣的雑音を抑えること等が必要である。そのためには，電氣的雑音の詳細な内容である電氣的雑音の発生源の確認，雑音の大きさ，方向等を明確にする必要がある。ただし雑音端子電圧測定の結果は，機器から電源線に集約された電氣的雑音を測定するものであり，この雑音の詳細な内容を検出するものではない。そのため，対策も，経験や勘に頼る場合があり，EMC 対策に時間がかかることが多い。そこでこの雑音端子電圧測定に電磁界プローブを併用して，電氣的雑音の内容を確認し，適切な対策を行えるようにする必要がある。

従来から電磁界プローブが開発されてきているが，通常放射雑音測定用が一般的に市販されていて，これに対して本研究では周波数 150 kHz から 30 MHz までの電源線を伝導する電氣的雑音を対象とすることから，電氣的配線に合わせた電磁界プローブを作製する必要がある。そのためには，形状及び寸法を最適化することが求められている。電氣的雑音の検出には，電磁界プローブとして電圧プローブ，電界プローブ，磁界プローブの 3 種類があり，それらの出力特性を明確に示す必要がある。

そこで，本研究では，これら 3 種類のプローブを試作し，それぞれの出力特性を評価した。また試作した各種プローブの基本的な特性について，マイクロストリップラインを用いて評価した。さらに，これらのプローブを効果的に使い分けることで，実際の製品の電氣的雑音を評価し，適切な EMC 対策に結びつけた事例も一部紹介する。

#### 2. 実験方法

作製したプローブを図 1 に示す。

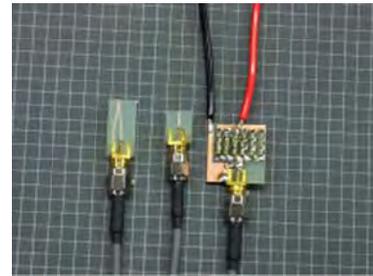


図 1. 作製したプローブ

(左：磁界，中央：電界，右：電圧)

**2.1 電圧プローブ** 電圧プローブは，試験品である電子回路基板の配線に接触させて電氣的雑音を取り出すプローブであり，抵抗とコンデンサによるフィルタ回路で構成されている。信号から雑音成分を取り出し，オシロスコープやスペクトラムアナライザを用いて，電氣的雑音を観察するものである。この回路の抵抗の抵抗値とコンデンサの静電容量は，電子回路シミュレータを用いて解析を行い，150 kHz から 30 MHz の周波数で測定可能であることを確認した。プローブの出力については，50 Ω 系のマイクロストリップライン（近似式から特性インピーダンスが 50 Ω になるように設計した。）に発信器を用いて正弦波を印加し，プローブを接触させたときの周波数特性を評価した。また雑音端子電圧測定結果と電圧プローブの出力とを比較し，電気低雑音が同様に検出できることを確認した。

**2.2 電界プローブ** 電界プローブは，試験品である電子回路基板の配線から放出される電界を測定するものであり，非接触で用いるものである。これは，電圧プローブと動作原理は同じであり，配線とプローブ間の空隙がコンデンサの役割を，また測定機の内部抵抗（例えば，スペクトラムアナライザであれば 50 Ω，オシロスコープであれば 1 MΩ あるいは 50 Ω 等）が抵抗の役割を果たしている。この空隙の静電容量をインピーダンスアナライザで測定した。また，このプローブの周波数特性を測定するとともに，プローブの出力とマイクロストリップラインとの位置，角度との関係を明らかにした。

\*<sup>1)</sup> 多摩支所

**2.3 磁界プローブ** 磁界プローブは、電界プローブと同様に非接触で用いるプローブであり、試験品である電子回路配線の周囲に形成される磁界を検出するものである。この磁界プローブは、ループ型をしており、このループを差交する磁界の時間微分成分を検出する。そのため、試験品の配線に矩形波電流を流しても、出力波形は時間微分した成分が現れる。この波形を確認し、電界プローブと同様、周波数特性を測定した。また、電界プローブの出力とマイクロストリップラインとの位置、角度との関係を明らかにした。

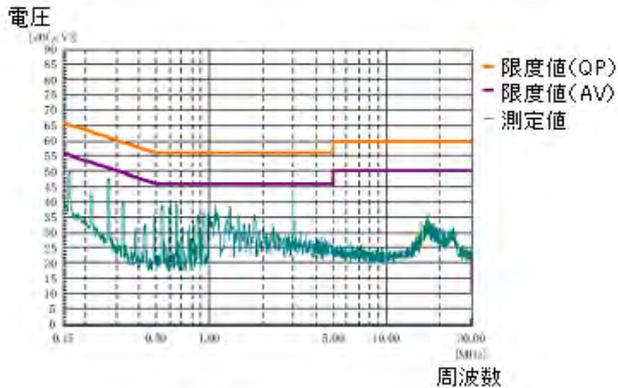


図2. 電圧プローブによる電氣的雑音の測定例

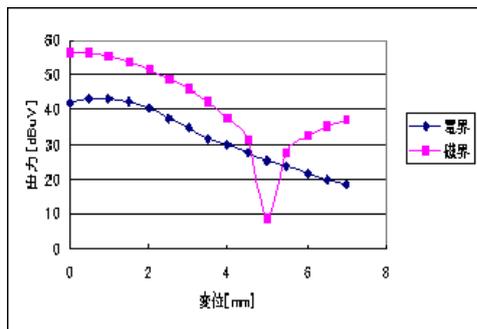


図3. マイクロストリップラインとプローブとの位置関係

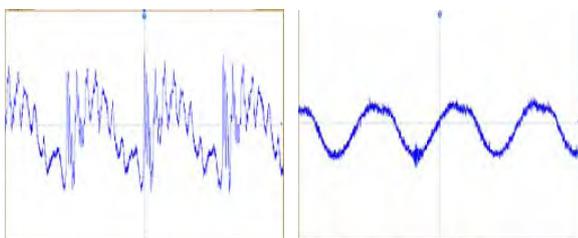


図4. 電氣的雑音の波形例

左：磁界プローブの波形，右：電界プローブの波形

### 3. 結果・考察

**3.1 電圧プローブの実験結果** 図2は、電圧プローブの出力特性を示したものである。周波数と電氣的雑音の電圧値を表したものであるが、ピークの周波数は、雑音端子電

圧測定の結果に対応している。電圧プローブを用いることにより、どの配線に電氣的雑音が流れているかを検出することができる。

### 3.2 電界プローブ及び磁界プローブの実験結果

図3は、マイクロストリップラインと電界プローブならびに磁界プローブとの位置と出力との関係を示したものである。磁界プローブは、徐々にマイクロストリップラインの配線から離れていくと、出力において一部落ち込みが見られる。これは、磁界成分がプローブの差交する方向と垂直になり、磁界が検出できないことが考えられる。ただし、電氣的雑音によるクロストークを予測するために用いることが可能である。

図4は、ある製品の電子回路の雑音を検出したものである。上が磁界プローブによるもの、下が電界プローブによるものである。磁界プローブの出力は、電界プローブの出力の時間微分に対応することが、この結果から推測できる。

このように、各種プローブは、それぞれ特徴があり、実際に現場に適用する場合、おおよその電氣的雑音の位置を磁界プローブで測定後、電界プローブ、電圧プローブで検出すると効果的である。

## 4. 製品適用事例

実際に試験品にプローブを適用した事例を紹介する。試験品は、雑音端子電圧測定の結果、数MHzの周波数で電氣的雑音を検出された。そこで、電子回路のどの部分から電氣的雑音が生じているかを、磁界プローブでおおよその位置を確認し、さらに電界プローブで電氣的雑音が強い配線を確認した。回路図及び内部回路と照合した結果、配線と電源線との間にクロストークが生じていることが確認でき、電源線にクランプフィルタを挿入したところ、数dB電氣的雑音を下げる事ができた。

このように、各種プローブを用いて、雑音端子電圧測定で問題となる電氣的雑音の原因を究明し、適切なEMC対策に用いることができることが確認できた。

## 5. まとめ

各種電磁界プローブの出力例を示すことで特徴を明確にすることができた。また実際の現場に適用し、プローブの活用がEMC対策に有効であることが確認できた。

さらに実際の現場で、技術支援の一環として、これらのプローブを活用していく予定である。

(平成21年7月6日受付,平成21年8月21日再受付)

## 文 献

- (1) Clayton R Paul : "Introduction to electromagnetic compatibility", (2006)

## 絹糸の部分接着加工とその製品化

窪寺 健吾<sup>\*1)</sup> 樋口 明久<sup>\*1)</sup> 藤田 茂<sup>\*1)</sup> 山本 悦子<sup>\*1)</sup>

## Partial adhesion process of silk thread and its application

Kengo Kubotera<sup>\*1)</sup>, Akihisa Higuchi<sup>\*1)</sup>, Shigeru Fujita<sup>\*1)</sup>, Etsuko Yamamoto<sup>\*1)</sup>

キーワード：部分接着，のり剤，絹糸

Keywords：partial adhesion process, paste, silk thread

## 1. はじめに

絹織物の一つであるネクタイ生地は、柔軟な風合いを持たせるため、よこ糸には甘撚り糸が使用されている。甘撚り糸は抱合力が弱いため摩擦により毛羽立ちが発生し、ネクタイのクレーム事故につながっている。そこで甘撚りの絹糸に部分的接着加工を施し、その糸をよこ糸として使用することで、毛羽立ちを予防しかつ風合いを維持した高品質な織物の製造を目標とした。本研究では甘撚りの絹糸に部分的な接着加工を施す技術を検討するとともに、その加工装置の開発を行った。

## 2. 試験方法

2.1 絹糸の部分接着の概要 甘撚りの片撚り糸に、等間隔にのり剤を塗布し、皮膜率の高い接着部とやわらかな風合いを維持した非接着部を交互に形成する。部分接着加工の概要を図1に示す。

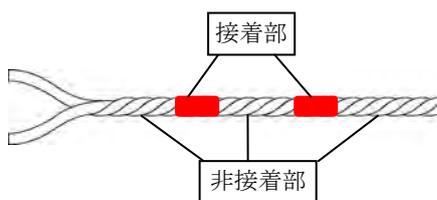


図1. 部分接着加工の概要

2.2 部分接着加工装置の開発 絹糸に部分接着加工を連続的に施す装置の検討を行った。また加工の間隔や圧力等、加工条件の制御が可能な機構を検討した。

2.3 加工糸の試作 作製した加工装置を用いて、甘撚り絹糸の加工糸を試作した。また加工条件として加工間隔、のり剤濃度<sup>(1)</sup>を変化させ実施した。原料糸と加工条件を表1に示す。

表1. 原料糸と加工条件

| 使用原料糸 | 撚り合わせ本数              | 絹糸 23 dtex×6 本 |
|-------|----------------------|----------------|
|       | 撚り数                  | S100 回/m       |
| のり剤   | でんぶん系のり剤             |                |
| 加工圧力  | 0.02 MPa             |                |
| 加工間隔  | 10 mm, 30 mm, 50 mm  |                |
| のり剤濃度 | 1 wt%, 5 wt%, 10 wt% |                |

2.4 加工糸の摩擦抱合力の評価 糸摩擦抱合力試験機を用いて、未加工糸と加工糸の摩擦抱合力の比較を行い、加工効果の確認を行った。試験は加工間隔 10 mm の条件にて試作した糸を使用した。

2.5 製織試験 試作した加工糸をよこ糸として用いて、表2に示した製織条件にて、製織試験を行った。また製織時、加工糸の供給は、よこ糸給糸装置(図2参照)を使用した。

表2. 製織条件

|       |                |
|-------|----------------|
| 織機    | 片側レピア織機 (図3参照) |
| たて糸密度 | 105.8 本/cm     |
| よこ糸密度 | 43.9 本/cm      |
| 織物組織  | 12 枚朱子織        |



図2. よこ糸給糸装置



図3. 片側レピア織機

2.6 試織品の剛軟性試験 製織試験にて作成した試織品を JIS L 1096 により、ハンドルオメータ法により 200 mm × 200 mm の試験片を用いて剛軟性を試験し、加工による変化を検討した。

\*1) 八王子支所

### 3. 結果と考察

**3.1 部分接着加工装置** 加工装置は図4に示すように、糸にのり剤を塗布する加工部と、2台のワインダーで構成されている。加工部は2台の電動アクチュエータを上下に配置し、上アクチュエータに加工治具、下アクチュエータにプレートを設置した。また2台のワインダーは、積極送り出し、巻き取り機能を備え、この2台のワインダー間に加工部を配置した。

加工部の上下に設置された2台のアクチュエータを連動した状態で稼働させ、加工治具とプレートにて、絹糸を挟み込み、部分接着加工を施す。また加工部を2台のワインダー間に配置することで、図5に示す様な部分接着加工を連続的に施すことを可能とした。

加工条件は、ワインダーの送り出し、巻き取り速度を調整することで、加工間隔の変更が行える。またアクチュエータの稼働部のストローク調整を行うことで、加工圧力の制御を可能とした。

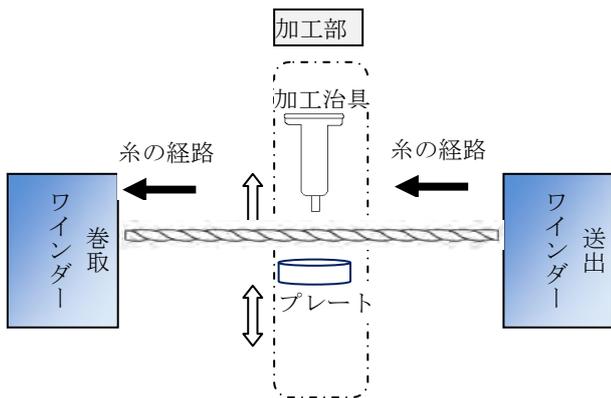


図4. 部分接着加工装置の構成



図5. 部分接着加工糸 100倍拡大  
(のり剤濃度 10 wt%)

**3.2 加工糸の摩擦抱合力** 試験は糸摩擦抱合力試験機にて、加工間隔 10 mm にて試作した加工糸を用いて行った。摩擦抱合力試験の結果を図6に示す。加工糸は未加工糸と比較し、摩擦抱合力の向上が見られた。またのり剤濃度の増加にともない、摩擦抱合力は強くなる傾向を示した。これは、分散分析の結果でも有意となり、のり剤濃度と摩擦抱合力の効果が確認された。

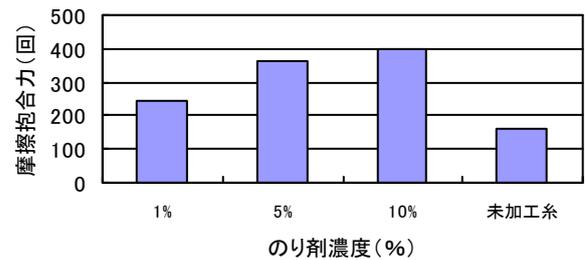


図6. 加工糸, 未加工糸の摩擦抱合力

(測定数: 各条件につき5点)

**3.3 製織性** 製織試験の結果、糸切れ、レピアヘッドからの糸抜け等、製織性に異常は見られなかった。また加工糸はよこ糸給糸装置を用いたが、問題なく供給することができた。

**3.4 試織品の剛軟性試験** 試織品の剛軟性試験の結果を図7に示す。未加工品と比較し、加工品は剛性の増加が見られた。また摩擦抱合力と同様に、分散分析の結果、のり剤濃度の増加にともない剛性は高くなる傾向を示した。

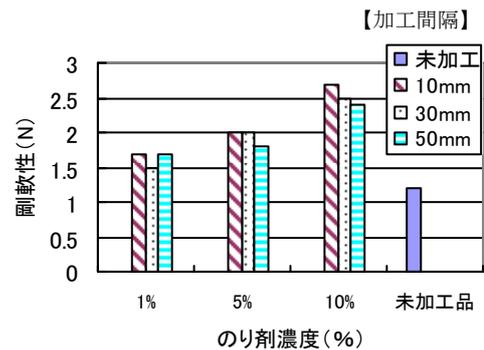


図7. 試織品の剛軟性

(測定数: 各条件につき5点)

### 4. まとめ

開発した加工装置にて、連続的に絹糸に部分接着加工を施すことが可能となった。また本加工を施すことで摩擦抱合力の向上が見られ、ネクタイ生地の毛羽立ち予防効果が期待できる。摩擦抱合力、剛軟性はともにのり剤濃度に依存し、濃度の増加にともない、抱合力、剛性共に高くなる傾向を示した。生地の厚み、芯地の素材など、製品仕様に適した条件での加工が必要である。

本件の技術は、絹以外の糸種に対しても加工が可能であり、様々な用途展開が期待される。

(平成21年7月6日受付, 平成21年9月14日再受付)

### 文 献

- (1) 深田 要, 一見 輝彦: 「たて糸糊付」日本繊維機械学会, pp. 64-67 (1981)

## ノート

## 金属繊維編成用 DLC 膜コーティング編針の開発

堀江 暁<sup>\*1)</sup> 池上 夏樹<sup>\*1)</sup> 森河 和雄<sup>\*2)</sup> 三尾 淳<sup>\*2)</sup> 川口 雅弘<sup>\*2)</sup>

## Development of knitting needle for coating DLC to metallic knit fiber

Akira Horie<sup>\*1)</sup>, Natsuki Ikegami<sup>\*1)</sup>, Kazuo Morikawa<sup>\*2)</sup>, Atsushi Mitsuo<sup>\*2)</sup>, Masahiro Kawaguchi<sup>\*2)</sup>

## 1. はじめに

近年、環境意識の高まりの中で東京都は、大気環境の改善を重要施策としている。また産技研では東京都地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」で有害ガス塵埃処理装置の開発を行っており、金属繊維を使用したVOCミスト捕集フィルターを編成している。

しかし、横編機で金属繊維を編成すると編針にキズやさびが発生し(図1)、1回の編成で数十～数百本単位の編針の交換が必要となっていた。

本研究では、編針に発生するキズやさびを防ぐ事を目的とし、編針にダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜のコーティングを検討した<sup>(1)(2)</sup>。

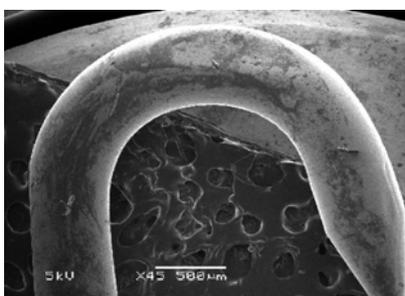


図1. 編針に発生したキズ

## 2. 実験

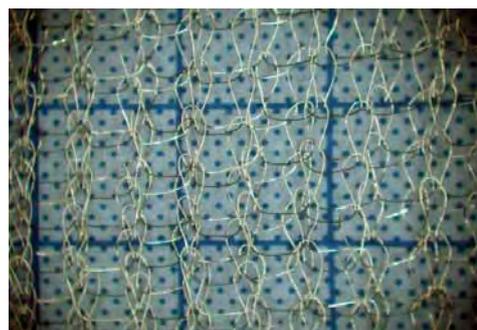
**2.1 キズおよびさびの発生部位** 横編機(島精機製作所製 SWG-V14G)で金属繊維(SUS304 直径 0.1 mm)を編成した後、編針を顕微鏡等で観察した。結果、編針に発生するキズやさびは、編針のフック側面及び内側、ベラに多く発生することを確認した。

編針へのDLC膜のコーティングは、フック、ベラを中心に目移し用の羽根まで施すこととした。

## 2.2 イオン化蒸着法による成膜と編針の耐久性試験

DLC成膜法のうち、各分野で著しい成果を上げているイオン化蒸着法(表1)で編針への成膜を行った。成膜時間は1時間、編針表面に約0.3 μmのDLC膜を形成した。

作製したDLC編針と未加工編針を用いて横編機(島精機製作所製 SWG-V14G)による編針の耐久性試験を行い、比較した。金属繊維はSUS304 直径 0.1 μm、編み速度は0.4 m/s、組織は両面編とした(図2)。

図2. 金属繊維による編成物  
(編成物後方の方眼は1cm×1cm)

編成後、編針を光学顕微鏡および電子顕微鏡にて観察したところ、未加工編針は100コース編成後、キズが確認されたが、DLC編針では確認されなかった。また、未加工針は300コース編成後にさびが確認された。DLC編針ではさびは確認されなかったが、DLC膜の剥離が確認された(図3)。

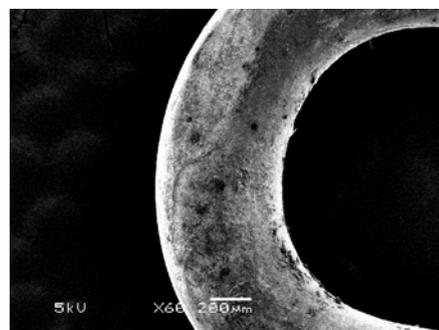


図3. DLC膜の剥離(フック)

イオン化蒸着法は、DLC膜が剥離するもののDLC膜がキズやさびを防ぐ可能性が示された。

\*1) 墨田支所

\*2) 先端加工グループ

2.3 プラズマイオン注入成膜法 (PBII 法) による成膜と編針の耐久性試験 イオン化蒸着法では DLC 膜の剥離が認められたため、イオン化蒸着法より基板との密着性がよいプラズマイオン注入成膜 (PBII) 法 (表 1) で編針に DLC 膜を成膜した。横編機による耐久性試験を行ったところ、800 コース編成後もキズやさびが確認されなかった。

そこで、PBII 法の成膜時間を変化させ 3 タイプの DLC 編針 (表 2) を作製し、SUS304 糸で 8,000 コース、アルミナ前駆体糸で 2,000 コース、計 10,000 コースの編成試験を行った。

表 1. DLC 膜のコーティング条件

|        | イオン化蒸着法               | PBII法           |
|--------|-----------------------|-----------------|
| RF電源出力 | —                     | 500W            |
| 基板電圧   | 1kV                   | 1.5kV (パルス1kHz) |
| 成膜圧力   | $2 \times 10^{-2}$ Pa | 1.0 Pa          |
| 成膜時間   | 1hr                   | 1hr             |
| 原料ガス   | $C_6H_6$              | CH4             |

表 2. PBII 法で試作した編針

| 編針名         | 成膜時間 | 膜厚            |
|-------------|------|---------------|
| 未加工針        | —    | —             |
| 30minPBII編針 | 30分  | 約0.05 $\mu$ m |
| 1hrPBII編針   | 1時間  | 約0.1 $\mu$ m  |
| 3hrPBII編針   | 3時間  | 約0.3 $\mu$ m  |

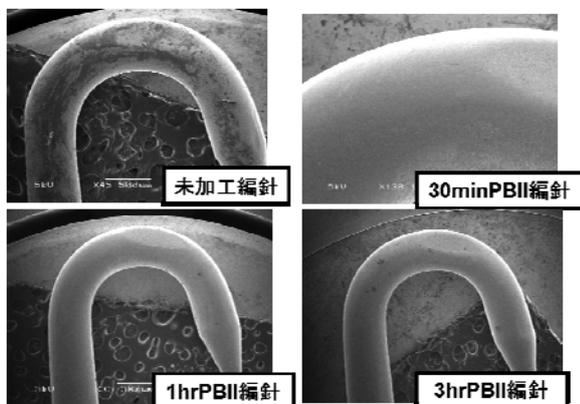


図 4. 10,000 コース編成後の編針 (フック)

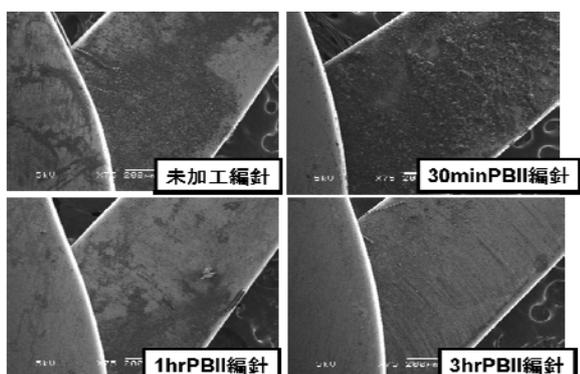


図 5. 10,000 コース編成後の編針 (ベラ)

10,000 コース編成後の編針を図 4, 図 5 に示す。フックは未加工編針には著しくキズが発生した。PBII 法で DLC 膜を施した編針には成膜時間に関係なくキズ・さび共に発生していなかった (図 4)。ベラを観察する (図 5) と成膜時間 30minPBII 編針はさびが確認されたが、1hrPBII 編針, 3hrPBII 編針にはサビが発生しなかった。しかし、1hrPBII 編針, 3hrPBII 編針ともに、ベラの開閉に伴うキズが確認された。

また、金属繊維 10,000 コース編成後、ポリエステル等一般衣料用糸を編成し、ニット生地さびによる汚染を調べた。未加工編針ではさびによる汚染が発生したが、DLC 編針においては汚染が発生しなかった。

### 3. 結言

金属繊維編成用編針として DLC 編針を作製したところ、以下の成果を得た。

- ①DLC 編針は未加工編針と比較して耐キズ・さび性が著しく向上した。
- ②成膜方法はイオン化蒸着法より PBII 法が適している。
- ③DLC 編針はさびによる生地への汚染を起こさなかった。

これらにより、金属繊維編成後の編針の交換作業をなくし、金属繊維の編成を容易にして中小ニット製造業者の衣料品以外のニット製造という新規事業への進出を支援できる。

今後は、成膜時間の最適化、ベラ部への成膜方法を検討し、DLC 編針を完成させたい。

特許出願中 (特願 2008-145511 号)

「編針及びその製造方法、並びに、編針を用いた編成物及びその製造方法」

(平成 21 年 7 月 3 日受付, 平成 21 年 10 月 6 日再受付)

### 文 献

- (1) 鈴木秀人, 池永勝: 「事例で学ぶ DLC 成膜技術」, 日刊工業新聞社 (2003 年)
- (2) 池永勝監修, (財) 近畿高エネルギー加工技術研究所ドライコーティング研究会編: 「高機能化のための DLC 成膜技術」, (2007 年)

ノート

ワーキングマザーのためのビジネスウェア商品開発

藤田 薫子\*<sup>1)</sup> 平山 明浩\*<sup>1)</sup> 大橋 健一\*<sup>2)</sup> 森山 やよい\*<sup>3)</sup>

Product development of business dress for working women

Kaoruko Fujita\*<sup>1)</sup> , Akihiro Hirayama\*<sup>1)</sup> , Kenichi Oohashi\*<sup>2)</sup> , Yayoi Moriyama\*<sup>3)</sup>

キーワード：マタニティ，ワーキングマザー

Keywords：maternity, working mother

1. はじめに

ワーキングマザーの就労人口は年々増加傾向にある。なかでも自身のキャリアや社会に対する貢献など各々、就労意義を求め生き生きと働く女性の姿が多く見られる。しかし、勤務中のワーキングマザーを支える職場環境や衣生活環境の整備は、まだ充分ではないのが現状である。そこで更なる女性の社会進出を支援するため、体型変化の大きい妊娠期間における衣服について、ユニバーサルデザインの視点から取り組み、職場で働き易く快適に過ごせる機能や妊娠時のマイナートラブルに配慮したビジネス・マタニティウェアの開発を試みた。

2. 内容及び結果

2.1 ターゲットモニターへのアンケート調査 ビジネス用マタニティウェアに対する意向，嗜好，ビジネスシーンに求められる機能について，表1のアンケート調査を実施した。

表1. アンケート，インタビュー調査

|      |                                             |
|------|---------------------------------------------|
| 調査方法 | 郵送によるアンケート調査<br>インタビュー調査                    |
| 対象条件 | ①現在妊娠中でありフルタイムで就業<br>②1年以内に出産経験がありフルタイムで就業。 |
| 調査人数 | ①都内在住 20歳代女性 30名<br>②全国在住 30歳代女性 28名        |

(1) 調査結果

- ①調節機能としてサイズ調節，体温調節，着脱への配慮，等の要望があった。(34名)
- ②授乳口，ポケット，腰痛サポート等，便利機能の付加について要望があった。(18名)
- ③ジャケットとパンツのコーディネートが好まれ，ジャケットはバリエーション展開の要望があった。(24名)
- ④着脱の際，お腹周りのニット素材と連動するアジャスタ

一仕様の要望があった。(31名)

⑤スカートはウエストのサイズ調節機能と共に，丈調節機能の要望もあった。(13名)

2.2 ターゲットモニターによる体型計測 サイズ調整機能を工夫するため，図1に示すように体型変化の大きい5ヶ月～10ヶ月までの隔週の体型を表2のとおり計測した。

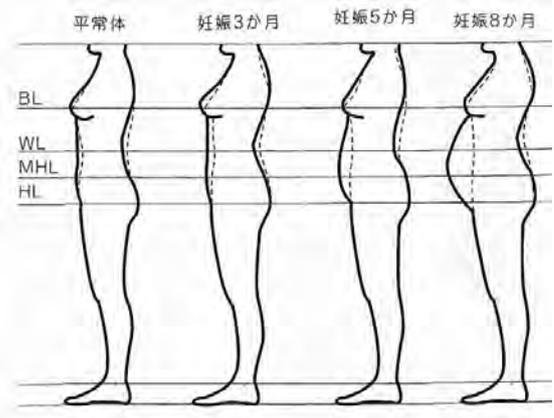


図1. 体型線の変化

表2. 体型計測の内容

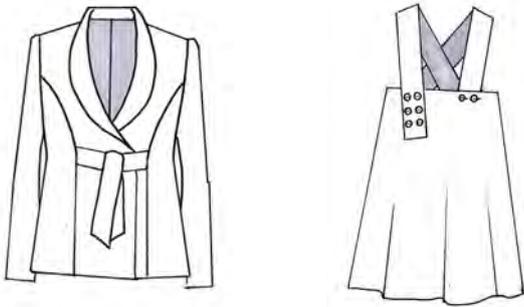
|      |                                                 |
|------|-------------------------------------------------|
| 計測方法 | マルチン計測器，メジャーによる計測                               |
| 被験者数 | フルタイム就業ワーキングマザー 6名                              |
| 計測箇所 | バスト，アンダーバスト，ウエスト，ミドルウエスト，ヒップ，ミドルヒップ，肩幅，着丈，背丈，身長 |

(1) 計測結果 被験者の非妊娠時と妊娠時との体型変化の特徴は，下記の結果（傾向）となった。

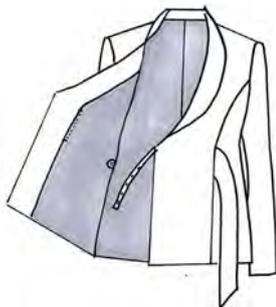
- ①6ヶ月以降からウエスト間隔が約4cmピッチで増加。  
非妊娠時：W66cm 妊娠7ヶ月 W96cm (平均値)  
例 被験者A(測定結果 2週目：79.8cm 4週目：84.3cm)
- ②バスト～ウエストまでの差異が少ない。  
非妊娠時：B82cm 妊娠7ヶ月：B92cm (図1)  
7ヶ月近くより顕著な傾向が見られた。
- ③6ヶ月以降，下腹部に重さがかかり僧帽筋周辺の厚みが増加傾向にある。

\*<sup>1)</sup> 墨田支所 \*<sup>2)</sup> 技術経営支援室 \*<sup>3)</sup> 株式会社オブティマミー

**2.3 デザインと機能** 身体を動かしやすく、ビジネスウェアとして軽量、耐久性ストレッチ性に優れ伸張回復性のある素材（中空糸ポリエステル70%、ウール26%、ポリウレタン4%）をジャケットに使用した。アンケートと体型計測の結果をもとにサイズ調節、便利機能、快適性などに配慮し図2のデザイン特徴とした。



(a) ジャケット



(b) スカート

図2. デザイン特徴

上記ジャケット（図2-a）は、サッシュリボンと内側のアジャスターが連動することで、平常時のウエスト63cmから妊娠時96cmまで対応可能にした。僧帽筋周辺の厚みに対し背中心のキセ分量を多くとり、動きやすさに配慮した。スカート（図2-b）については、サスペンダー仕様とし、ボタン位置の移動でサイズ調節できるようにした。

**2.4 モニターによる試着試験** 図2のデザイン特徴を生かした試作品を作成しモニター6名の勤務中の試着試験を行った。（図3）



図3. 試着試験

**(1) 試着試験結果** 着用後のインタビュー結果は以下のとおりである。

- ①いままでのジャケットに比較して素材の軽さ、着心地の良さが感じられた。（6名）
- ②ジャケット、スカート全てにポケットがついており、利便性を感じた。（4名）
- ③スカート釦式サイズ調整機能、内臓アジャスターは、締め付けず動きやすい（6名）
- ④フォーマルなアイテム必要不可欠だが、手持ちウェアとコーディネートしやすいデザインが高評価（4名）
- ⑤ジャケットの内臓アジャスト部位が目立たず、リボンでカモフラージュされスマートに見える（5名）

### 3. まとめ

ターゲットモニターの意向、嗜好調査、体型計測によりユーザーが求めるビジネスウェアの機能が明確となった。商品開発において、配慮すべきポイントをまとめると以下のとおりである。

- ①ビジネスシーンに適応するテーラードをベースにしたジャケットバリエーションがデザイン展開が必要。
- ②お腹まわりの調節機能は内蔵型アジャスターが有効。
- ③体型特徴をできるだけカバーするパターン設計が重要。
- ④ポケットやイージーケアなど日常の利便性に配慮する。
- ⑤体型変化に合わせて、産前産後のウェア利用を考慮したデザイン設計が有効。
- ⑥衣服の負担をなくす軽量素材や、伸張回復性の高い機能的な素材が有効。

以上の点に配慮し、ビジネスウェアの商品展開を行った。



図4. ビジネス用マタニティウェア

この研究をもとに平成21年2月に機能性と快適性を兼ね備えた「新・ビジネス用マタニティウェア」の販売が開始され大変好評を得ている。（図4）

これまでの研究結果を、アパレル企業に向けた技術支援に活用し、市場活性化の一助としたい。

（平成21年7月13日受付、平成21年10月8日再受付）

## ノート

## リ・デザインに関する研究（カット&amp;ソーの製品開発）

平山 明浩\*<sup>1)</sup> 小林 敏信\*<sup>2)</sup> 添田 心\*<sup>1)</sup>

## Research on cut &amp; sewn product by Redesign

Akihiro Hirayama\*<sup>1)</sup>, Toshinobu Kobayashi\*<sup>2)</sup>, Sin Soeda\*<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

ファッション業界では、独自性の追求により他社との差別化ができる商品開発が望まれている。本研究では、古着の良さ(使い込んだ風合い、柄等)を引き出し、リ・デザイン(素材、機能、技術、美的造形性の見直し)を行ってジーンズ等にコーディネートできるカット&ソーの製品開発を行った。

## 2. リ・デザインの開発(古着を活用したデザイン)

**2.1 古着収集** アンティークショップの倉庫よりデザインイメージに合ったニットセーター、Tシャツ、アンティークレース、残反等を材料として収集した。(ビンテージ感覚の風合い重視 約350点)

**2.2 インクジェットプリントによるデザイン開発** 古着セーターの色落ちや破れ、ほつれ等を「味わい」として捕らえ古着の風合い、柄等に着目したデザイン開発をした(図1)。



図1. インクジェットプリントデザイン

**(1) インクジェットプリント用ダメージ加工済みデザイン見本作成** 見本作成の工程を以下に示す。①デザイン②型紙作成<sup>(1)</sup>③古着裁断<sup>(2)</sup>④スキャナ入力⑤画像編集⑥生地前処理⑦プリント⑧蒸し⑨水洗い⑩乾燥

**(2) インクジェットプリント用ダメージ加工** アンティーク感覚のTシャツを前身頃、後身頃、袖に切り分けハードなイメージになるようにそれぞれの部位にケミカルブリーチ、破れ、ほつれ等の加工を行った。また、着想のイメージを想定して立体的(前、脇、後等)にダメージ加工ポイントを決めデザインバランスを重視した(図2)。



図2. Tシャツダメージ加工

**(3) スキャナによるデジタルデザイン加工** 実物の編地幅をリアルに再現するためには、スキャナ入力が必要である。ダメージ加工を行った実物大のTシャツを9分割しA3スキャナで取り込みコンピューターソフトで柄のつながりが自然になるように編集し作成した。

**(4) インクジェットプリント用カラーテーブル作成** コンピューターディスプレイでの色と生地(綿100%)に出力した色が異なるためデザインソフトの明度、彩度を調整し、18種類のオリジナルカラーテーブルを作成した。そのカラーテーブルからデザインイメージにあった色を選定した。

**2.3 古着セーターを材料としたカット&ソーセーターのデザイン開発** 古着セーターを材料としたカット&ソーセーターのデザインを開発した(図3)。



図3. カット&amp;ソーセーターデザイン

**(1) 型紙作成のポイント** 服のサイズはJISサイズを参考にしているが、本研究では、雰囲気づくりを重視し、ストリートカジュアルファッションの着こなし丈(袖丈が長い、着丈を短め等)に注目し、型紙に反映させたものづくりを行った。

\*<sup>1)</sup> 墨田支所  
\*<sup>2)</sup> 八王子支所

(2) カット&ソー縫製工程

- ①古着セーターをデザインどおりに裁断し端の始末をほつれないようハーフバイアスの接着テープを使用した(図4)。
- ②古着と新しい生地寸法変化を考慮し、スポンジング処理を行い生地寸法変化の安定化処理を行った。
- ③本縫いミシン針をレギュラー針からSFボールポイント針に変え地糸切れ対策を行った(図5)。



図4. バイアステープの補強 図5. SFボールポイント針

2.4 古着再編デザインの開発 古着 T シャツ, 残反を紐状に裁断し再編したデザインを開発した(図6)。



図6. 古着再編デザイン工程

T シャツ素材を 5 mm~20 mm の 6 種の幅に切り分け紐を作り、紐を結んで引っ張り糸を作り、編地作成を行った。紐が太くなるほど糸が太くなり編地は厚くなる。図7よりデザインイメージにあった糸を選択し編地を作ってデザイン開発に使用した(図7)。

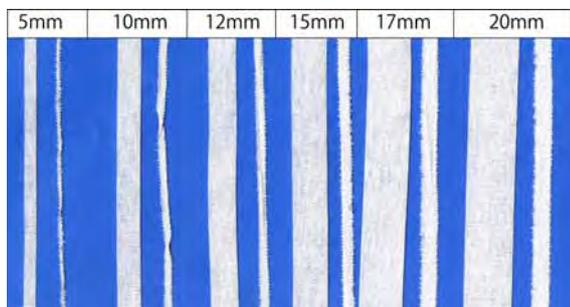


図7. 裁断紐と太さ(細紐は引っ張ったもの)

T シャツ等を紐状に裁断しても長さが身幅である。そこで、カットした紐を結ぶ事によって長くし、糸を作り編地をつくる必要がある。制約として紐を結びながら糸を作る

ため、結び目も考慮したデザイン開発が必要である。図8は、紐の太さが異なる編み地サンプルである。デザインイメージに合わせるためには、編地にしてから選ぶ必要がある。本研究では、編み地をデザインポイントとし、布と縫製して子供服の製品開発を行った(図9)。

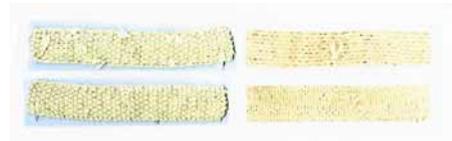


図8. 裁断した生地を糸として使用した編地例



図9. 編地をデザインポイントにした子供服

3. まとめ

本研究は、デザイナーの意図するイメージから商品化するために必要な、デザイン・設計(型紙作成)・試作を行い以下の結論を得た。

- (1) ファッション商品を開発するためには、時代のファッションニーズを理解し商品開発の中で具体的に特徴を生かす必要がある(破れ、ほつれ、使い込んだ風合い等)。
- (2) インクジェット用プリント生地は、プリント前にスポンジング処理を行う等の寸法安定化対策が必要である。
- (3) 型紙作成は JIS サイズを基本にファッションストリートでの「着こなし特徴」を生かして作成する。
- (4) 生地や古着 T シャツを紐状に裁断し糸作りを再編したデザインは、紐のカット幅によって編地のデザインイメージが異なる。従って、編地でデザインイメージを確認する必要がある。

本研究をもとに中小企業と共同研究を実施し、商品化を実現した。生産は国内生産にこだわり、セレクトショップ等ファッション製品を扱うショップへの新規販路開拓で成果をあげた。

(平成 21 年 7 月 13 日受付, 平成 21 年 11 月 4 日再受付)

文 献

- (1)中澤愈, 衣服解剖学 (1996 年)
- (2)安藤武男 カッティングシステム (1959 年)

## ノート

## マテリアルリサイクルを考慮したアパレル製品の設計・試作

大橋 健一<sup>\*1)</sup> 加藤 貴司<sup>\*2)</sup> 平山 明浩<sup>\*2)</sup> 藤田 薫子<sup>\*2)</sup>

## A design and trial production of apparel products considering material recycling

Kenichi Oohashi<sup>\*1)</sup>, Takashi Kato<sup>\*2)</sup>, Akihiro Hirayama<sup>\*2)</sup>, Kaoruko Fujita<sup>\*2)</sup>

キーワード：繊維リサイクル，アパレル，3R政策

Keywords：Fiber Recycle, Apparel, 3R Policies

## 1. はじめに

中小企業基盤整備機構が実施した平成18年度の繊維製品リサイクルの現状調査によると、日本の繊維製品のリサイクル率は10%程度であり、先進国の中でも非常に低い値である。また最近ではアパレル製品の低価格化、流行の短サイクル化等に伴い、廃棄される衣料品が増加傾向にあり、専門業者が回収しても何らかの原因で行き場が無く、廃棄される衣類が増えている。そこで今後のアパレル製品のリサイクル率向上のために、アパレル製品のリサイクルの現状を調査し、製品の企画・設計段階でマテリアルリサイクルに有効な方法を検討し、試作を行った。

## 2. 繊維リサイクル業の調査

2.1 繊維リサイクル業の業種 行政の分別回収や地域の集団回収等によって集められた古衣料は、図1に示す業種、過程でリサイクルされる。本研究では繊維リサイクル産業が集積する愛知県岡崎市を中心に、繊維原料回収業者2社、反毛工場3社、フェルト及び特紡工場各1社を聞き取り及び写真撮影により調査した。

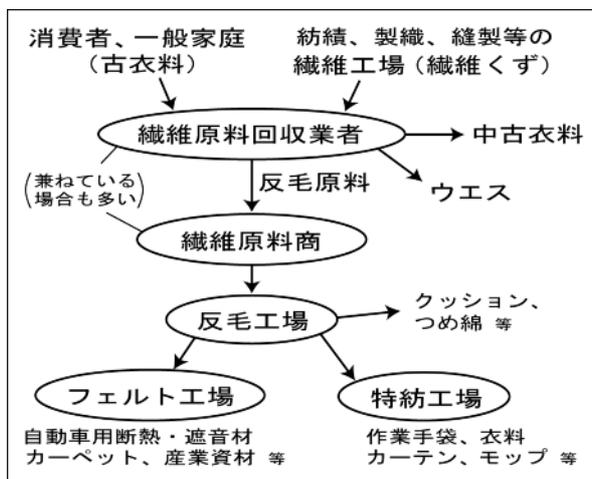


図1. 繊維リサイクルの業種と過程

2.2 繊維原料回収業 繊維原料回収業者は原料商も兼ねている場合が多く、リサイクルの初期過程で古衣料を目的別に選別する重要な役割を担っている。選別数は100種以上にも及ぶが、大きくは下記の3種類に分けられる。

## (1) 中古衣料となるもの

主に輸出用で輸出先は東南アジア。当地の気候に合う春夏物で損傷のないもの。Tシャツ等の軽衣料が中心。国別に色や柄等の嗜好も考慮する。

## (2) ウエスに加工

綿65%以上の布帛，カットソー製品。薄手のほうが高級品となる。専用裁断機でウエスに加工する。

## (3) 反毛原料

古着として市場性のない物，秋冬物衣料（オーバーコート，スーツ，セーター等），ダメージ品等。素材の混用率が50~60%以上であることが条件となる。

上記のうち，(1)(2)は3Rでいうリユースにあたり，(3)がマテリアルリサイクルの原料である。またビニール製衣料やカーペット等，上記選別に該当せず廃棄品となるものが10%程度発生している。

2.3 反毛，フェルト，特紡製造業 これらの業種は愛知県岡崎市とその周辺地域に集積しており，この地区は日本の繊維リサイクル産業の一大集積地となっている。

## (1) 反毛製造業

岡崎地区に80社ほどあり，殆どが中小・零細企業である。各企業の反毛機の種類，リング数等の違いにより，繊維工場由来の繊維くずと古衣料を加工する企業に大別される。

## (2) フェルト製造業

現在，岡崎地区で生産される反毛綿の約80%がフェルト用である。自動車向けが多く，建築・土木・農業用資材，その他エアコン，野球用グローブの詰め物等に用いられる。

## (3) 特紡業

反毛綿を原料に紡績し糸を製造する。かつては軍手等，大きな需要があったが，輸入品におされ企業数は減少している。リサイクル系使用の織物やニット製造には欠くことのできない業種であるため，確かな存続が望まれる。

\*1) 技術経営支援室

\*2) 墨田支所

### 3. アパレル製品の易リサイクル化の考察

繊維リサイクル産業の現状調査から、アパレル製品の易リサイクル設計に関して考察した。反毛リサイクルは、繊維原料回収業者により一定の条件で選別された古衣料が原料となる。リサイクル後の用途にもよるが、一般的に種類の繊維素材の比率が高くなるよう製品設計し、純度の高い高付加価値な反毛綿が得られるとメリットが大きい。

3.1 素材の統一化 アパレル製品は、表地、裏地、副資材（芯地、ボタン、ファスナー等）によって構成される。企画時の素材選定の際、デザイン面、機能性等に留意するのは当然だが、併せてリサイクル面での高付加価値化のために、製品全体として素材を統一する意識をもつことが重要である（図2参照）。理想は、100%単一素材で設計することである。

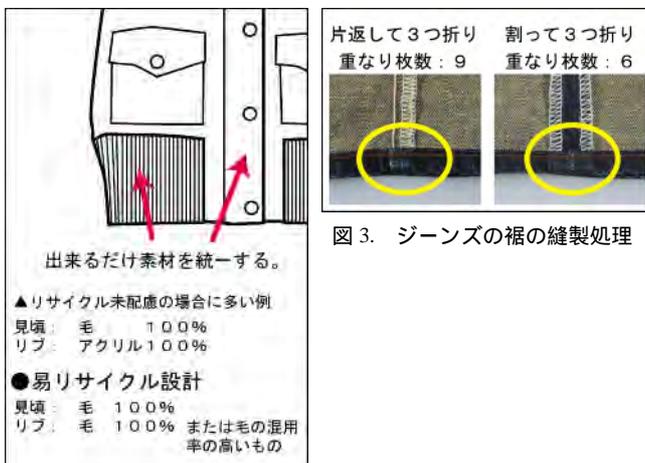


図2. ブルゾンの裾用リブ素材の選定

3.2 反毛機による開織のしやすさ 反毛機は金属の針や突起が植えられた回転ドラムで生地を引きちぎり綿状にほぐしていく。また原料の分別、搬送は重力、風力、磁力により行われる。このため、見返しやヘム等の縫い代が重なる重い部分が、ラインから除去され廃棄物となることが多い。厚地の素材を用いる場合は、縫い代部分の薄型化を考慮したい（図3参照）。また強撚糸使い、高密度な素材等も反毛加工がしにくい素材といえる。

3.3 副資材の選択 ボタン・ファスナー等は、反毛工程で人手または機械により除去されるので、現時点では製品設計時の特別の配慮は不要である。平ゴム中のゴムや、下げ札用のタグピン等も反毛工程の除去物質中に多く含まれていたことから、将来的にこれらも含めて副資材全般のリサイクル対応型製品の開発も期待される。

### 4. 易リサイクル化を考慮した製品試作

考察結果を基に、素材の統一化を念頭にジャケット（フィールドジャケットタイプ 綿100%追求設計）を試作した。

写真及び使用素材の詳細を図4および表1に示す。



図4. 綿100%追求設計ジャケット（フィールドジャケットタイプ）

表1. 試作ジャケットの使用素材

| 図4表示部分 |           |          |                 |
|--------|-----------|----------|-----------------|
| NO     | 部分        | 生地名・製品名等 | 素材              |
|        | 見頃        | サージ      | 綿100%           |
|        | 衿         | リブニット    | 綿100%, ポリウレタン5% |
|        | ヘム        | プリント柄    | 綿100%           |
|        | 見頃裏上部     | フランス綾スレキ | 綿100%           |
|        | 見頃裏下部, 袖裏 | オーガージー   | 綿100%           |
| その他の部分 |           |          |                 |
|        | エルボパッチ    | 平織       | 綿100%           |
|        | ポケット袋布    | 袋地       | 綿100%           |
|        | 接着芯       | 織物       | 綿100%           |
|        | 縫い糸       | カタン糸     | 綿100%           |

作成において工夫した点は、綿製の裏地が市場に皆無だったため、滑りの良いスレキおよびオーガージーを使用した点と、通常ポリエステルであるミシン糸（地縫い用）をカタン糸としたことである。100%追求設計を掲げているが、例えばウールの場合は、薄さや滑りやすさの面で裏地としての機能を十分に満たす生地は殆ど無く、素材の種類により設計の基準や限界は異なってくる。

### 5. まとめ

アパレル製品のリサイクル率向上を考える際、従来アパレルメーカーの多くは用途開発（リサイクルの出口製品）を考慮、確立してこなかったが、この点を自ら行っていけば、それに向けて最適化した製品設計が行えるはずである。また、川上～川下の繊維業界が、リサイクル産業との連携、情報の共有化を強化していく必要もある。なお本研究の成果をまとめたリーフレット「アパレルリサイクルを考える」を作成したので、関連業界に配布し普及を図っていきたい。（平成21年7月7日受付、平成21年8月19日再受付）

調査協力：中部反毛工業協同組合，ナカノ株式会社

## 外部発表一覧 / 論文

### A Hierarchical Approach for Active Mobile Robot Localization

周洪鈞 (都産技研), 坂根茂幸 (中大)

INFORMATION, Vol.12, No.1, pp.87-115, (2009)

本研究では, 移動ロボットの位置決めのために移動コストを考慮する方法を提案した。位置決めのためのシステムは二階層あり, 階層間の情報共有により, 移動ロボットは効率的で誤差の少ない位置決めができるようになった。また, シミュレーションと実データに基づく実験により, 本手法の有効性を証明した。

### A manufacturing XML schema definition and its application to a data management system on the shop floor

Toshio Kojima, Shigeko Ohtani, Takahiro Ohashi

Robotics and Computer-Integrated Manufacturing, Vol.24, Issue 4, pp.545-552, (2008)

加工前, 溶接プロセス, 加工後の試験評価にアーク溶接事例の技術情報を分類し表現する手法を提案し, その標準的な XML Schema 表現を定義した。この結果を利用して, 収集した加工事例データの容易な比較を可能にし, 適切な加工条件の判定や加工トラブルの原因分析に利用できることを示した。

### A new technique to measure the temperature of a rotating motor shaft

長谷川孝 (都産技研), 川島徳道 (桐蔭大)

Applied Thermal Engineering, 29, pp.317-323, (2009)

試薬を用いた温度計測法を応用して, モータ回転時における回転軸の温度と温度上昇時間を, モータから 1m 離れた安全な位置において計測することに成功した。

### ANALYSIS OF THE METABOLIC TRANSFORMATION OF MUTAGENIC NITROBENZANTHRONES BY MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS

大島茂, 小野里磨優 (東邦大), 藤巻康人 (都産技研), 久松由東 (国立保健医療科学院)

Polycyclic Aromatic Compounds, Vol.28, No.4-5, pp. 418-433, (2008)

強力な変異原性をもつニトロベンゾアントロン類は, 分子構造の違いで活性が大きく異なることが知られている。これらの構造活性相関を明らかにするため, 分子軌道法計算によってニトロベンゾアントロン類の代謝経路の解析を行った。その結果, ヒドロキシルアミノ代謝体の親分子の LUMO エネルギーとニトロソ代謝体の HOMO エネルギーに相関があることがわかった。

### Bio-sniffers for ethanol and acetaldehyde using carbon and Ag/AgCl coated electrodes

月精智子, 加沢エリト (都産技研), 工藤寛之, 斉藤浩一, 三林浩二 (医科歯科大)

Microchim Acta, Volume165, Numbers1-2, pp.179-186, (2009)

ろ紙の両面に炭素と Ag/AgCl をそれぞれスクリーン印刷により塗布して電極とし, 炭素電極にアルコール酸化酵素とアルデヒド脱水素酵素を固定化してガスセンサ (バイオスニファ) を作製した。これらのバイオスニファは, 1.0 ~ 100 ppm のエタノール及び 0.2 ~ 4.0 ppm のアセトアルデヒドに対して良好な応答を示した。

### Characterization of the reaction film formed by zinc dialkyldithiophosphate using two different ellipsometry

青木才子 (都産技研), 鈴木章仁, 益子正文 (東工大)

Thin Solid Films, 517, pp.560-567, (2008)

本報では, 一般的な軸受鋼とエンジン油添加剤のジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZnDTP) との摩擦化学反応により形成した ZnDTP 反応被膜に着目した。この膜厚測定法は摺動部品用熱処理鋼における潤滑油の物理化学的作用を評価する効果的な分析手法となると考えられ, 今後の研究開発の発展につながると期待できる。

### Chemical mapping of tulobuterol in transdermal tapes using Microscopic Laser Raman Spectroscopy

坂本知昭, 檜山行雄, 川西徹 (国立衛研), 松原智之, 笹倉大督, 三浦剛 (ブルカー・オプティクス), 高田恭憲, 間和之助, 肥後成人, 寺原孝明 (久光製薬), 藤巻康人 (都産技研)

Die Pharmazie, Vol.64, Issue 3, pp. 166-171, (2009)

気管支拡張薬として気管支喘息等へ適用されているツロブテロールは, 角質への浸透性が高いことから結晶状態とすることにより放出速度を制御している。経皮吸収テープ剤中からのツロブテロールの放出特性について, 顕微レーザーラマン分光法を用いたケミカルマッピングを取得することにより解析を行った。

### Degradation of hydroxymaleimide in 2-propanol by irradiation of energetic heavy ions (I): Air-saturated system

中川清子 (都産技研), 田口光正 (原子力機構), 太田信昭 (広大院工), 広田耕一 (原子力機構)

Radiation Physics and Chemistry, Vol.77, Issues 10-12, (2008)

ヒドロキシマレイミドを空気飽和の 2-プロパノール中

で重イオン照射した。分解の微分 G 値は, 同じイオン種の照射において, LET の増加に伴って減少した。He イオン照射で得られた微分 G 値は, 同じ LET 領域での重イオン照射での微分 G 値より小さい傾向があり, イオン種による LET 効果の違いが確認された。

#### **Distribution of ethenzamide and other ingredients on granule surfaces studied by Raman microspectroscopy and mapping**

藤巻康人(都産技研), 松原智之, 笹倉大督, 三浦剛(ブルカー・オプティクス), 坂本知昭, 檜山行雄(国立衛研) *Die Pharmazie*, Vol.64, Issue 5, pp. 316-322, (2009)

固形剤の造粒過程は, 溶出特性や崩壊性など製剤の各種物性に大きな影響を与える。エテンザミドを主薬としたモデル製剤を作製し, 造粒過程における顆粒表面のエテンザミドおよびその他の成分の分散について, 顕微ラマン分光法およびマッピング手法によって解析した。

#### **Effect of Heat Treatment Temperature on PFPE Molecules Bonded on DLC surface**

川口雅弘, 青木才子(現東工大), 三尾淳(都産技研), 崔俊豪, 加藤孝久(東大)

*Tribology Online*, Vol. 3, No. 5, pp.259-263, (2008)

DLC 膜表面に PFPE 分子が付着した場合の, 膜の熱特性に関する研究を行なった。その結果, 分子の吸着は DLC 膜表面上の対電子にて行なわれること, 吸着反応は反応速度論で説明できることなどを明らかにした。

#### **Estimation of DLC Wear Process by Micro Laser Raman Spectroscopy**

川口雅弘, 青木才子(現東工大), 三尾淳, 森河和雄, 内田聡(都産技研), 崔俊豪, 加藤孝久(東大)

*Tribology Online*, Vol. 3, No.2, pp.110-115, (2008)

摺動による DLC 膜の構造変化について, 顕微レーザーラマン分光分析を用いて評価した。その結果, 摺動中心において特に激しい構造変化が起こることを確認した。また, 構造変化の要因のひとつとして, 摺動による摩擦熱の可能性を見出した。

#### **Fresnel Diffraction Correction by Phase-considered Iteration Procedure in Soft X-ray Projection Microscopy**

椎名達雄, 鈴木剛志, 本田捷夫(千葉大), 伊藤敦(東海大), 金城康人(都産技研), 吉村秀恭(明大), 矢田慶治(榊東研), 篠原邦夫(早大)

*Journal of Physics: Conference Serie (in press)*, (2008)

ガラス・キャピラリー, ラテックスビーズ, 細胞, 染色体などを試料とし, 軟 X 線拡大投影型顕微鏡で生画像を取得した。これらの像に含まれる回折ボケを, 位相分布を考慮したフレネル逆フレネル変換を用いたイタレ

ーション法により除去する像修正を試みた結果, 強(あるいは極度に弱)コントラスト試料や複数の試料が密集した像以外では, 良好な修正を行うことができた。

#### **HOPG surface irradiated by metal cluster complex ions**

寺西義一(都産技研), 近藤貢二, 溝田武士, 藤原幸雄, 久志野彰寛, 小林洋平(産総研), 中村和正(中大), 石束真典, 横沢毅(都産技研), 野中秀彦(産総研)

*Materials Science and Engineering: B*, Volume 148, Issues 1-3, 25, Pages 132-135, (2008)

金型の開発材料として注目している炭素材料の一種として, 結晶性の高い黒鉛材料である HOPG(高配向性黒鉛)にクラスターイオンを照射する事による表面特性変化と形状変化について分析, 解析を行った。

#### **Instability and surface diffusion of ultrathin liquid perfluoropolyether films on amorphous carbon surfaces**

川口雅弘(都産技研), M. S. Mayeed, G. M. Newaz(ワシントン州立大), 加藤孝久(東大)

*Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, Vol.222, No.1, pp.7-13, (2008)

ハードディスク用 PFPE 超薄潤滑膜の不安定性と拡散現象を検証した。実験は, 非晶質カーボン膜表面上に PFPE を 0.9~3.0nm の範囲でディスク片側に塗布, および溝状に塗布し, 潤滑膜の流動をエリプソメータにより観測することで行なった。実験結果に拡散モデルを適用し, 超薄潤滑膜の拡散現象について言及した。

#### **Interior graphitization of furan resin-derived carbon by hot isostatic pressing**

寺西義一(都産技研), 安田榮一, 前田亨, 西澤節(東工大), 小林知洋(理研), 福島学(産総研), 中村和正(中大), 田邊靖弘(名大)

*Materials Science and Engineering: B*, Volume 148, Issues 1-3, 25, Pages 270-272, (2008)

金型の開発の一環として金型の基材として炭素材料の glass-like-carbon(GC)の HIP 処理品に注目した。GC の HIP 処理品は高密度でかつ自身に潤滑があることが推測され, その分析, 解析を行った。

#### **NIR spectroscopic investigation of two fluoroquinolones, levofloxacin and ofloxacin, and their tablets for qualitative identification of commercial products on the market**

坂本知昭, 檜山行雄(国立衛研), 藤巻康人(都産技研) *Die Pharmazie*, Vol.63, Issue 9, pp. 628-632, (2008)

近年, 日本国内だけでなく国際的にも偽薬が問題とな

っているが、これらを解決するための定性・定量分析には長時間を要する。また微量な場合では定量精度に困難さが伴うこともあり、迅速かつ非破壊な分析手法の確立が求められている。市販されているキノロン系抗菌薬およびこれらの錠剤を用い、近赤外分光法による異同識別を行った。

### Orientation of Cylindrical Microdomains of Triblock Copolymers

清水研一(都産技研), 齋藤拓(農工大)

Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Volume 47 Issue 7, (2009)

SEPS の一軸伸張過程における応力と複屈折の同時測定を行い、セグメントの配向複屈折と棒状ドメインの配向に由来する形態複屈折を分離評価した。その解析結果から、PS 棒状ドメインは降伏ひずみからひずみ量 0.5 までの間に急激に配向して、伸張方向に対して傾いたものになるが、その後はひずみが増加してもほとんど変化せず、EP セグメントのみが配向し続けることを明らかにした。

### Sensor Planning for Mobile Robot Localization---A Hierarchical Approach Using a Bayesian Network and a Particle Filter

周洪鈞(都産技研), 坂根茂幸(中大)

IEEE Transactions on Robotics, Vol.24, Issue 2, pp.481-487, (2008)

本研究では、移動ロボットが位置決めのために、移動コストと位置決めの信念度を両方考慮して、能動的にセンシング行動を行う方法を提案した。そのシステムは二階層があり、階層間の情報共有により、移動ロボットは効率的、かつ、精密に位置決めができた。シミュレーションと実データの実験により、本システムの有効性を証明した。

### Studies on the influence of uniformity of particle size of powder, tapping and sample replacement for diffusion reflectance quantitative NIR spectrometric analysis

坂本知昭, 檜山行雄(国立衛研), 藤巻康人(都産技研)

Die Pharmazie, Vol.62, Issue 11, pp. 841-846, (2007)

医薬品粉体の近赤外拡散反射スペクトルの定量分析における変動要因としては、粒子径、タッピング操作や固定の状況などが挙げられる。高純度の乳糖を用いて、これらの変動要因における定量精度に対する影響を調査し、その度合いから測定時の誤差範囲を推定した。

### Thermal Stability of SiBCN Films

川口雅弘(都産技研), 林尚宏, チェジュンホ, 熊谷和久, 加藤孝久(東大), 中尾節男, 池山雅美(産総研)

Tribology Online, Vol. 3, No. 5, pp.254-258, (2008)

DLC 膜と比較すべく、SiBCN 膜の熱特性を定量化し、比較検討した。その結果、SiBCN 膜は 600 まででは十分な熱安定性を有すること、800 を超えるとシリコン酸化物の生成により膜が不安定になることなどを明らかにした。

### PRPC 法によるアルミニウム合金ダイカストのシャルピー衝撃強さ向上

半谷禎彦(群大), 北原総一郎(ゲンダイ), 佐藤健二(都産技研), 桑水流理(東大), 宇都宮登雄(芝工大), 吉川暢宏(東大)

日本機械学会論文集. A 編, 74, pp.133-134, (2008)

300 でダイカスト圧縮による塑性加工 (PRPC 法) を行い、シャルピー衝撃試験片のポロシティを X 線 CT 像での観察によって形態を調べ、ポロシティ量を定量した。PRPC によって巣の大幅な低減が可能となり、また、破壊様式に違いが認められ、衝撃値の向上が認められた。

### XML で記述した溶接加工事例による溶接設計支援手法の研究

大谷成子(産総研), 綿貫啓一(埼玉大), 小島俊雄(都産技研)

設計工学, Vol.43, No.10, pp.569-574, (2008)

アーク溶接の加工事例情報の構造化を検討し、その XML Schema 表現を求めた。また、この表現を溶接に関する加工知識に関係付けた。そして、加工知識の中で対象とする加工事例がどこに位置づけられるかを、3 次元グラフ表示等の分かりやすい形で表示する機能を実装して有効性を確認した。

### イペ材の抽出成分を注入したスギ材の耐朽性

飯田孝彦, 瓦田研介(都産技研), 福田清春(農工大)

木材保存, Vol.34, No.5, pp. 223-230, (2008)

高耐朽性樹種イペ材の二次代謝物を抽出し、耐朽性の低いスギ材に注入し耐朽性の付与を試みた。抽出成分注入試験片は、強制腐朽後の質量減少率が 3% 以下であり、スギ材に耐朽性が付与できた。注入試験片はかさ効果が見られ、抽出成分は仮道管内部に加え細胞壁内にも浸透している事が示唆された。これは抽出成分が木材の代謝物であり、木材と親和性が高いためであると考えられた。

### インタラクティブ型触覚グラフィックディスプレイのユーザインタフェース向上とその応用

山本卓, 内田優典(電通大), 島田茂伸(都産技研), 篠原正美(産総研), 下条誠, 清水豊(電通大)

日本バーチャルリアリティ学会論文誌, Vol.13, No. 1, pp. 49-57, (2008)

触図ディスプレイの画面を手指の力によって直接操作するという新規性に基づいたハプティック型装置におけ

る新たなユーザインタフェースならびに当該装置の特長を活かした応用システムを構築し，その有効性を重度視覚障害者での評価実験により確かめた。

### 薄肉亜鉛合金ダイカストのプレス成形性

佐藤健二(都産技研)，岡野良武(千葉工大)，西直美(日本ダイカスト協会)，早野勇(プログレス)  
 鑄造工学, Vol. 81, 131-135, (2009)

厚さ 0.2mm の超薄肉ダイカストを鑄造することができた。ダイカストとの複合加工を目的に JIS ZDC2 と Zn-Al-Cu 系合金ダイカストのプレス成形性をエリクセン試験で評価した。エリクセン値は引張試験による伸びと良い相関関係がある。ZDC2 が最も優れ，過共晶 Zn-Al-Cu 合金も加工性がよい。これらの結果を組織とポロシティの分布から考察した。

### オプタコンの機械特性と人間の触覚特性との適合度に関する研究

島田茂伸(都産技研)，篠原正美(産総研)，安彦成泰，下条誠(電通大)  
 電気情報通信学会 D 論文誌, Vol. J91-D, No. 5, pp. 1296-1304, (2008)

視覚障害者の読書支援機器としてオプタコンがあるが，触知ピンが皮膚へ与える変位は不明であり，基礎資料が不足している。本研究ではオプタコンの周波数特性を計測し，得られた資料とヒトの振動検出しきい曲線との対比から，オプタコンの情報伝達の仕組みを再考した。本研究の知見は神経生理学の分野で触覚提示装置として広く用いられているオプタコンの機械的な基礎資料を与え，新たな触覚情報伝達装置設計の基盤となるものである。

### 降水中におけるトリチウムとカルシウムイオンとの間の濃度相関性

高橋優太，今泉洋，狩野直樹(新潟大)，斎藤正明(都産技研)，加藤徳雄(愛媛医大)，石井吉之，斎藤圭一(北大)

RADIOISOTOPES, 第 57 巻, 6 号, pp. 375-383, (2008)

降水中のトリチウムと各種陽イオン濃度の測定を行い，次のことを明らかにした。(1)降水中トリチウム濃度とカルシウムイオン濃度との間に相関性が認められた。(2)季節によって，降水起源気団の持つトリチウム濃度が異なる。(3)季節依存性は大陸性気団において顕著に表れる。(4)降水中のトリチウム濃度は大陸性気団の降水と海洋性気団の降水との混合比によって決まると推定できる。

### 蒸留/電量ヨウ素滴定法によるホワイトメタル中ヒ素の定量

加藤徳雄(愛媛医大)，斎藤正明(都産技研)

分析化学, 57 巻, 6 号, pp. 465-468, (2008)

ホワイトメタル標準試料のヒ素の値付けについて，JIS

法の蒸留操作に改良を加え，従来値 86% から 99.9% の回収率の向上を達成した。本法は標準物質や検量線を必要とせず絶対量を測定できるので有用である。

### 吸込みによる後向きステップを有するチャンネル乱流の制御

佐野正利，鈴木一平(千葉工大)，櫻庭健一郎(都産技研)  
 日本機械学会論文 .B 編, 74 巻, 744 号, pp. 1762-1769, (2008)

後向きステップ流れに対してステップ下端にスリットを設け，主流に対して水平方向および垂直方向に流体を吸い込む制御を行い，圧力特性や熱伝達特性に及ぼす影響および流動特性の調査を行った。その結果，吸込方向の相違は圧力特性，熱伝達特性にほとんど影響を及ぼさないこと，吸込みを行うことでステップ近傍の乱れが増大し，熱伝達率が高い値を示すことが明らかとなった。

### スギフレックチップを表層に用いた 3 層パーティクルボードの圧縮比および細孔構造が材質に及ぼす影響

瓦田研介(都産技研)，鈴木吉助，斉藤吉之(東京ボード工業)，飯田孝彦(都産技研)，田村靖夫(秋田県大)  
 日本接着学会誌, 44 巻, pp. 451-457, (2008)

スギ間伐材から調製したチップを表層に用いて表層圧縮比の異なる 3 層パーティクルボードを調製して強度特性について調べた。その結果，表層圧縮比が高くなると曲げ強さ，湿潤曲げ強さおよび吸水厚さ膨張率が大きくなることがわかった。水銀圧入法で細孔分布を調べた結果，熱圧縮時に高い圧縮力がチップに負荷されると仮道管が変形して負荷された圧力を緩和することがわかった。

### ダイヤモンドコーテッド工具によるドライ絞り加工技術に関する研究

玉置賢次(都産技研)，片岡征二(湘南工大)，神田一隆(福井工大)，高野茂人(不二越)

材料試験技術, Vol. 53, No. 4, pp. 247-253, (2008)

CVD ダイヤモンド膜のドライ絞り加工用工具への適用について検討した。CVD ダイヤモンド膜は研磨を施さなければ利用できないため，その研磨レベルを明らかにした。また，ダイヤモンドコーテッド工具を用いた純アルミニウム板の連続 1 万回のドライ絞り加工を実施し，達成した。よって，ダイヤモンドコーテッド工具に十分な耐久性，耐摩耗性，耐焼付き性があることを確認した。

### チクソモールドした AZ91 マグネシウム合金とチタンとの摩擦攪拌接合

青沼昌幸(都産技研)，津村卓也，中田一博(阪大接合科研)

鑄造工学, 第 80 巻, 第 4 号, pp. 219-224, (2008)

難溶接材の AZ91 マグネシウム合金チクソモールド材とチタンについて，厚さ 2mm の薄板を摩擦攪拌接合法

により接合し、接合性と接合メカニズムについて検討した。その結果、鋳造マグネシウム合金での接合欠陥の生成を抑制しつつ、液相で二相分離するチタンとの接合が可能であることが明らかになった。

#### 超薄肉 Zn-Al-Cu 系合金ダイカストの機械的性質

佐藤健二(都産技研),岡野良武(千葉工大),西直美(日本ダイカスト協会),早野勇(プログレス)  
 鋳造工学,vol.81,pp.24-26,(2009)

肉厚 0.2mm で 70×100mm の超薄肉ダイカストの高強度化を目的に、Al 及び Cu の高合金組成の試料の機械的性質を引張試験で評価した。Al 及び Cu の高濃度化によって、引張強さは 30-70% 上昇するが、伸びは低下する。2 元共晶と 3 元共晶組成は ZDC2 に比べ、伸びの低下が大きい。過共晶系の Zn-Al 系合金は伸びの低下が少ない。破面と組織を調べ、機械的性質との関係を考察した。

#### 導電性セラミックス工具を用いた無潤滑角筒絞り加工

玉置賢次(都産技研),片岡征二(湘南工大),皆本鋼輝(日本タングステン)

塑性と加工,Vol.50,No.577,pp.124-128,(2009)

従来のセラミックスの型成形は困難であったが、導電性セラミックスを工具材料として用いることにより、型成形を簡便に行うことができ、かつ、トライボロジー特性に関しても従来のセラミックスに劣るものではないことを確認した。さらに、導電性セラミックス工具を用いた冷間圧延鋼板の連続 1 万回の無潤滑角筒絞り加工を達成し、実用化の可能性を得た。

#### 反応性スパッター法による微結晶シリコンゲルマニウム半導体薄膜の作製

磯村雅夫(東海大),中村勲(都産技研)

真空,Vol.51,No.10,pp.663-667,(2008)

微結晶シリコンゲルマニウム薄膜を水素とアルゴン混合ガスを用いた反応性 RF スパッタリング法により作製した。反応性スパッタ法を用いることで、シリコンとゲルマニウムを全ての組成域で 100 の低温で結晶化することができ、光感度を持つ薄膜を作製することができた。スパッタガスへの水素の添加は、結晶化温度を下げる効果と膜質を改善する効果があることを見出した。

#### 光刺激ルミネッセンス技術を用いた照射食品の検知 -PSL 検知装置の性能評価のためのガラス繊維ろ紙の選択-

関口正之,山崎正夫(都産技研),後藤典子(元都産技研)  
 食品照射,第 43 巻(1,2 号),pp19-24,(2008)

共同開発研究,共同研究により開発・市販した光ルミネッセンス(PSL)装置は国内で 20 台以上販売され,装置の保守や校正に簡易に使用できる標準物質が必要とな

ってきている。この目的のために市販されている製品の中で鉱物質を均一に含むものとしてガラス繊維ろ紙に着目し,PSL 発光特性を調べた。

#### 光触媒とマイクロ化学チップを利用した揮発性有機化合物ガス分解処理デバイスの可能性

渡邊禎之(都産技研)

光触媒技術情報,第 52 号,(2008)

可視光応答型光触媒をマイクロ化学チップの流路に塗布した揮発性有機化合物(VOC)分解デバイスを試作し,VOC 分解性能を評価した。デバイスは 100 μm の幅と深さの流路で構成されており,反応空間を微小にすることで,光触媒と VOC の接触確率を高め,分解効率の向上を期待した。デバイスの VOC 分解効率は,平板に光触媒を塗布した場合と比較すると,約 100 倍であった。

#### メカニカルアロイング法による Mg-Al-Zn 系焼結合金の作製と機械的性質

岩岡拓(都産技研),中村満(岩大)

粉体および粉末冶金,Vol. 55, No. 6 June, pp.452-458,(2008)

MA 粉末の平均粒子径は,ミリング時間 108ks,ステアリン酸亜鉛 4.0mass% のとき 5.6 μm となった。この MA 粉末を用いて HP 体を作製した。この HP 体の硬さおよび 0.2% 耐力はそれぞれ HV164, 546MPa を示した。これらは既存の AZ91 合金のそれぞれおよそ 2.5 倍, 3.2 倍の値である。この機械的性質の変化は,微細かつ高ひずみ相がマトリックス中に均一分散したためと考えられる。

## 外部発表一覧 / 口頭発表

### Analysis of the degradation tendency of industrial manufacturing devices and development of a general-purpose remote monitoring system

坂巻佳壽美(都産技研), 中村英夫(日大理工) International Conference on Industrial Technology, ICIT 2009(2009)

稼働寿命の長い産業用製造装置の信頼性・安全性を確保するためには, 経年劣化などによって生じる信号の変化(劣化傾向)を検出し予防保全を行なうことが有効である。しかし, 一般に観測系を具備しない装置に予防保全機能を導入することは個別的な対応が要求されるため, コスト的問題から困難視されていた。本論文では産業用製造装置の故障傾向を分析することにより, 汎用的な予防保全用監視系の開発が可能であることを明らかにし, 具体的なシステムを提案する。

### Bio Chemical Gas Sensor for Toluene Measurement (Bio-Sniffer)

月精智子(都産技研), 三林浩二, 工藤寛之, 斉藤浩一, 鈴木祐貴(医科歯科大)

JUNBA 2009 ~ Next Step to a Greener Earth ~ (2009)

本研究では, トルエンが機能性タンパク質である酵素(ブチリルコリンエステラーゼ)の代謝活性を阻害する性質を利用し, 環境中の VOC を簡便かつ高感度に計測することを目的とした, 新しい生化学式ガスセンサ(バイオスニファ)を開発したことに基づく。

### Bioelectronics gas sensor (bio-sniffer) for formaldehyde vapor

月精智子, 加沢エリト(都産技研), 三林浩二, 工藤寛之, 斉藤浩一(医科歯科大)

Pacific Rim Meeting 2008 (PRiME 2008) (2008)

ホルムアルデヒドガスを, 酵素反応を利用して計測するための電気化学的ガスセンサ(バイオスニファ)に関する研究発表。

### Biosensor for toluene using enzyme inhibition

月精智子(都産技研), 三林浩二, 工藤寛之, 斉藤浩一, 鈴木祐貴(医科歯科大)

Pacific Rim Meeting 2008 (PRiME 2008) (2008)

ブチリルコリン分解酵素の阻害を利用した, トルエン計測用のバイオセンサに関する研究発表。

### Comparison of Sliding Friction and Wear Characteristics among Tool Steel Implanted Different Elements by Plasma Ion Immersion Implantation

青木才子(現東工大), 川口雅弘, 寺西義一, 三尾淳(都産技研), 益子正文(東工大)

第 17 回熱処理国際会議(IFHTSE2008)(2008)

鋼表面に窒素およびフッ素を注入し, 潤滑環境下での 3 球摩擦摩耗試験を行い, トライボロジー特性を評価した。その結果, 未処理のものと比較して摩擦・摩耗特性の向上が確認できた。境界潤滑下において, 鋼の極表面に対してイオン注入を行うことで, 摩擦低減効果が発現したと考えられる。

### Degradation of hydroxymaleimide in N2-saturated 2-propanol by irradiation of energetic ions

中川清子(都産技研), 田口光正(原子力機構), 太田信昭(広大院工), 広田耕一(原子力機構)

日本放射線化学会 APSRC2008(2008)

ヒドロキシマレイミドを窒素飽和状態の 2-プロパノール中で, 初期エネルギーおよび線量率を変化させて重イオン照射した。分解の G 値は空気飽和の系に比べて 3 ~ 5 倍大きく, 溶媒ラジカルの酸化による分解効率の低下が線照射より大きかった。また, 線量率の低い照射の方が, 分解効率が高いことがわかった。

### Effect of Alloying Elements on Interface Microstructure of Mg-Al-Zn Magnesium Alloys and Titanium Joint by Friction Stir Welding

青沼昌幸(都産技研), 中田一博(阪大接合科研)

Joint Conferences of The 2nd International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics and The 1st International Conference on Science and Technology of Solid Surface and Interface (2008)

Al 量の異なる三種類の市販 AZ 系マグネシウム合金とチタンとを摩擦攪拌接合法により接合し, 合金元素量の違いが接合界面の組織に及ぼす影響について検討した。同条件での接合の場合, 接合界面に形成する組織は Al 量によって変化し, 継手の接合強さに影響を及ぼすことが判明した。

### Effect of flash temperature on change in DLC film structure during sliding

川口雅弘(都産技研), 青木才子(現東工大), 三尾淳, 森河和雄, 内田聡(都産技研), 崔峻豪, 加藤孝久(東大)

17th IFHTSE Congress 2008 (第 17 回熱処理国際会議)

(2008)

硬質アモルファス炭素膜の基礎特性評価として, 摺動による膜の構造変化について調べた。摺動により DLC 膜が構造変化(グラファイト化)を起こすこと, 摩擦熱の観点から, 負荷荷重および線速度(摺動速度)がパラメータであることを実験的に明らかにした。

### Fran resin derived carbon behavior in hot

### **isostatic pressing**

寺西義一(都産技研), 中村和正(中大), 小林知洋(理研), 安田栄一(東工大), 田邊靖博(名大)

Joint Conferences of The 2nd International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics and The 1st International Conference on Science and Technology of Solid Surface and Interface (2008)

微細金型の基材として炭素材料の glass-like carbon (GC) の HIP 処理品の使用を検討した。GC の HIP 処理品は高密度でかつ自身に潤滑があることが推測された。

### **Glass mold surface property modified by the carbon and fluorine ion irradiation**

寺西義一(都産技研), 小林知洋(理研), 石束正典, 中村勲, 植松卓彦, 玉置賢次, 横沢毅, 三尾淳(都産技研)  
The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008) (2008)

金型にパイレックスを使用し, その表面改質の手段として, 金型表面にイオンの照射を行った。この表面改質を行うことで微細転写に成功した。

### **Graphitization behavior of the implanted furan resin derived carbon**

寺西義一(都産技研), 中村和正(中大), 小林知洋(理研), 田邊靖博(名大)

16th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM2008) (2008)

微細金型の炭素金型へのイオン照射による表面改質の方法を検討した。特に炭素表面の変化照射前後の変化と熱処理について考察した。

### **Improving transmission loss of a rectangular panel using cluster control**

福田良司(都産技研), 田中信雄(首都大)

15<sup>th</sup> International Congress on Sound and Vibration (2008)

騒音対策としては, 遮音壁の設置といった受動的な手法が一般的である。しかしながら受動的な手法は, 高周波領域においては有効であるものの, 低周波領域においては, 騒音低減効果が大幅に減少する。そこで本研究では, この低周波領域の騒音低減に有効な手法として, 振動制御を用いたアクティブ遮音手法を提案する。本手法について, 数値解析により遮音効果を検証した。

### **Localizing Objects During Robot SLAM in Semi-Dynamic Environments**

周洪均(元都産技研), 坂根茂幸(中大理工経営システム工学科)

IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics (2008)

自律移動ロボットの構成において環境地図の生成と自

己位置決めは重要な役割を果たす。本研究ではマッピングのための方法として準動的環境におけるローカライズを提案し, 移動ロボットの地図生成と位置決めを同時に行う新たな手法(SALM-SOL)を提案した。

### **New Design for a Dynamic Tactile Graphic System for Blind Computer Users**

島田茂伸(都産技研), 篠原正美(産総研), 清水豊, 下条誠(電通大)

11th International Conference on Computers Helping People with Special Needs (ICCHP2008) (2008)

ペンディスプレイと6軸力覚センサを組み合わせ, ユーザーが触っている位置を同定する視覚障害者用入出力装置の開発について発表を行った。被験者実験のタスク設定の妥当性やその評価法について議論を行い, 今後の研究活動の方向や実証すべき項目が明確となった。また, 実機を持ち込みデモンストレーションを行うことで, 世界中から集まった専門家から当該装置の評価を受け, 盛んに議論した。

### **New Design for a Dynamic Tactile Graphic System for Blind Computer Users**

島田茂伸(都産技研), 山本卓, 内田優典(電通大), 篠原正美(産総研), 清水豊(電通大), 下条誠(電通大)  
The SICE Annual Conference 2008 (2008)

開発を続けている触覚ペンディスプレイのユーザビリティ向上, および触地図提示方式について発表を行った。国際会議ならではのレベルの高いディスカッションを行う機会に接し本テーマの推進に有用な意見を得た。

### **Nondestructive Observation of Porosity Reducing and Improvement of Mechanical Properties by PRPC Method of Aluminum Alloy Die Castings**

半谷禎彦, 高橋俊也(群大), 宇都宮登雄(芝工大), 北原総一郎(グンダイ), 桑水流理(東大), 佐藤健二(都産技研), 吉川暢宏(東大)

4th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2008) (2008)

内部にポロシティを多く含む ADC12 ダイカストを高温での塑性加工, PRPC 法によって加工処理を行った。X線 CT によって処理によるポロシティの形態と量の変化を調べ, その減少効果と機械的性質との関係について考察した。

### **Observation of mammalian chromosomes prepared by surface-spreading technique**

金城康人(都産技研), 渡部真(元神戸市看護大)

The 3rd Asian chromosome colloquium (2008)

染色体の多様な階層構造の多くを一度に表出させることができる界面展開法を用い、哺乳類細胞染色体の乾燥および含水双方の試料について、様々な顕微鏡によりこれを観察してきた。その結果、用いた細胞、試料の含水の有無、顕微鏡の種類に関わらず、ヌクレオソーム繊維から染色分体にいたる染色体の高次構築過程には、多様なサイズの粒子構造が存在することが示された。

### Preparation and properties of all-in-one composites for adsorption, desorption and photolysis of VOCs

田中大介(慶大理工), 渡辺洋人(都産技研), 柳捷凡(都産技研), 仙名保(慶大理工)

International Conference on "Multi-functional Materials and Structures"(MFMs2008), July 29, 2008, Honk Kong (2008)

揮発性有機化合物(VOC)の吸着と光触媒性能を同時に持ち、新しい複合物の開発を目指して、N, Fドープチタニア(NFT)の調製及びNFTと天然骨由来ヒドロキシアパタイトとのメカノケミカル複合化プロセスに関する検討を行った。得られた微粒子複合材料のVOCの吸脱着および光分解特性を評価した。

### Study on Measurement Uncertainty in Immunity Testing: IEC61000-4-6

黒澤大樹(都産技研), 作左部剛視, 高橋文博, 渋谷昇(拓大)

2008 Asia-Pacific Symposium on EMC.&19th International Zurich Symposium on EMC.(2008)

現在、IEC61000-4-3や4-6などの電磁ノイズイミュニティ試験に対して、測定の不確かさの導入が議論されている。本研究では、IEC61000-4-6の不確かさ要因について推定し、計算、評価を行い、問題点を検討した。結果から、試験の際のセットアップ要因が試験結果に大きな影響を及ぼす可能性があることがわかった。

### Surface Modification of Ultra High Molecular Weight Polyethylene by Radiation Induced Graft

榎本一郎, 添田心(都産技研), 勝村庸介(東大院工/原子力機構・先端基礎研), 工藤久明(東大院工)

The 2nd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (2008)

放射線グラフト重合により超高分子量ポリエチレンの表面改質を行った。グラフト化超高分子量ポリエチレン繊維を染色したところ、アクリル酸のグラフト物とスルホン化したスチレンのグラフト物で濃色に染めることができた。摩擦堅牢度試験の結果も良好であった。

### The role of hydroperoxide as a precursor of radiation induced graft polymerization

榎本一郎, 添田心(都産技研), 勝村庸介(東大院工, 原子力機構・先端基礎研), 工藤久明(東大院工)

8th International Conference on Pulse Investigations in Chemistry, Biology and Physics PULS'2008(2008)

放射線を利用してメチルメタクリレート(MMA)のグラフト重合をおこなった。このときに反応開始剤となる活性種を特定するため、ESR及びFT-IR測定を行った。酸化物及び過酸化物、グラフト物の深度分布から、ヒドロパーオキサイドがグラフト重合を支配することがわかった。

### Thermal Stability of SiBCN Films

川口雅弘(都産技研), 崔峻豪, 林尚宏, 加藤孝久(東大), 中尾節夫, 池山雅美(産総研)

The 4<sup>th</sup> Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (2009)

BCN(ボロンカーボンナイトライド)膜にSi元素を添加し、その高温安定性について検討した。その結果、過熱温度800ではシリコン酸化物の生成が支配的となり、膜の構造が変化することがわかった。加えて、高温安定性が低下することを確認した。800以上における膜の酸化をいかにして低減するかが今後の課題である。

### A1050 アルミニウム合金とマグネシウム合金との薄板摩擦攪拌接合性

菅野文嵩(芝工大工院), 青沼昌幸(都産技研), 村上雅人(芝工大工)

軽金属学会第115回秋期大会(2008)

板厚1mm以下のアルミニウム合金とマグネシウム合金板材とを摩擦攪拌接合し、金属間化合物の生成と機械的性質の関連性など、薄板の異材摩擦攪拌接合性について検討した。その結果、従来の溶接では困難だった異種金属極薄板についても、接合界面での金属間化合物の生成を抑制し、高い接合強さを得られることが明らかとなった。

### AC4CHとAC7Aの合わせ湯による複合材料の機械的特性

渡部友太郎(都産技研)

日本鑄造工学会第153回全国講演大会(2008)

強度特性に優れるAl-Si系合金であるAC4CHと韌性に優れるAl-Mg系合金であるAC7Aについて、前報で合わせ湯による複合材料化を試みた。合わせ湯用黒鉛型によって作製された試験片は、界面で破断せず、母材と同程度の引張強度が得られた。本報では、さらに曲げ試験を行い、その機械的特性について、合わせ湯界面の組織、注湯温度の影響について検討した。

### AC4CHとAC7Aの合わせ湯による複合材料の作製と組織

渡部友太郎 (都産技研)

日本鑄造工学会第 152 回全国講演大会(2008)

Al-Si-Mg 系合金である AC4CH と高韌性を特徴とする Al-Mg 系合金 AC7A を液相同土 (合わせ湯) によって複合材料とし, その可能性, および, 引張強度と組織の関係について発表した。

### Al-Mg-B 系高ホウ化物の作製

田中実 (都産技研), 東以和美 (千葉工大), 工藤邦男 (神大)

日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム,(2008)

Al-Mg-B 系高ホウ化物を Al フラックス法で合成した。原料は, Al 4N, Mg 4N, B 99.5%であった。過剰量の Al とそれぞれの原料を混合し, アルミナルツボを用いてアルゴンガス雰囲気炉中で溶融(1500℃, 2~3 時間保持)し, 結晶をアルミニウム融液から冷却しながら成長させた。過剰なアルミを塩酸で溶かし結晶を回収した。得られた結晶は AlMgB14, AlB12 であった。

### Al-Mg 系合金鑄造材の韌性に及ぼす不純物元素の影響

佐藤健二 (都産技研), 菊池政男, 長澤理 (東京理化), 岩岡拓 (都産技研)

日本鑄造工学会第 153 回全国講演大会(2008)

Al-Mg 合金の衝撃値に及ぼす Si, Fe, Ti 添加による影響をシャルピー衝撃試験で評価した。衝撃値は添加元素や不純物元素による組織形態と共晶領域面積に依存する。特に Si 量と良い相関性があり, ミクロ組織の画像解析の結果から, Al-Mg<sub>2</sub>Si 共晶の生成量の増加に伴い, 衝撃値は低下する。

### Al-Mg 系合金半凝固ダイカストの韌性に及ぼす不純物元素の影響

佐藤健二 (都産技研), 菊池政男, 長澤理 (東京理化), 岩岡拓 (都産技研)

日本鑄造工学会第 153 回全国講演大会(2008)

セミソリッドダイカストのナノキャスト法 (半凝固法) によって鑄造した Al-Mg 系半凝固ダイカストの韌性をシャルピー衝撃試験で評価した。普通ダイカスト法によるダイカストよりも高韌性である。韌性値は共晶領域の面積率及び半溶融状態で急凝固された際に晶化する微細な晶の分布形態に依存することを考察した。

### Bio-Inspired 法を用いた HAp/Col 複合体の機械的特性評価

天白真理子, 吉岡朋彦 (東工大), 柚木俊二 (金工大), 篠崎和夫, 田中順三 (東工大)

第 24 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会(2008)

コラーゲン(Col)分子の線維化の過程で Col 分子間・線維間に化学架橋を導入する bio-inspired 法を水酸アパ

イト(HAp)との複合体に応用した。bio-inspired 法により得られた Col 線維ゲルに疑似体液を用いて HAp を析出させた場合, 得られる複合体ゲルの強度と弾性率は bio-inspired 法の方が従来架橋法よりもそれぞれ約 170 倍 (320 kPa) および約 10 倍 (2.7 MPa) 高い値を示した。

### BioMEMS デバイス

楊振 (都産技研), 市川直樹, 松本壮平, 前田龍太郎, 高橋正春 (産総研)

第 7 回国際バイオ EXPO(2008)

BioMEMS デバイス合成及び分析実験のため, PDMS, プラスチック及びガラス製のチップを開発した。合わせてチップと外部の接続方法も開発した。

### Ce, Co 系熱触媒と可視光応答型光触媒を組み合わせた VOC(トルエン)分解に関する研究

染川正一 (都産技研), Leny Yulianti (東大), 石川麻子 (元都産技研), 石川明生, 堂免一成 (東大)

触媒学会 第 102 回触媒討論会(2008)

セリウムとコバルトの酸化物は VOC を比較的低温で分解できる熱触媒として働き, 触媒同士の接触を大きくするとその分解効率も上昇した。またそれらの触媒は光を熱に変換する作用も持ち合わせており, 太陽光を利用することによって VOC 分解時の経費削減にも貢献できる。さらに酸化鉄などの可視光を十分吸収する触媒の添加によって低温領域での分解が促進された。

### CVD ダイヤモンド膜を用いたマグネシウム合金板の温間ドライプレス加工

基昭夫 (都産技研), 神田一隆 (不二越), 坂本満 (産総研), 高橋孝誠 (熊本産技セ), 深川和良 (鹿大), 神彦彦 (日本工大)

平成 20 年度(第 39 回)塑性加工春季講演会(2008)

マグネシウム合金 AZ31, AMCa602 を CVD ダイヤモンド膜コーティング金型を用いて温間ドライ絞り加工試験を行った。その結果, AZ31 材は加工温度 180~210℃ の範囲においてダイス肩 R4mm で限界絞り比 2.2 まで加工できた。試験は限界絞り比 2.2 までの範囲で行ったが, 2.3 以上の可能性の感触を得た。AMCa602 は加工温度 300℃ で限界絞り比はダイス肩 R6mm で 2.1, R4mm で 2.0 まで加工できた。

### DLC 表面上に塗布した PFPE 化学吸着膜の厚化に及ぼす加熱温度の影響

川口雅弘, 青木才子, 三尾淳 (都産技研), 崔竣豪, 加藤孝久 (東大)

トライボロジー会議 2008 春東京(2008)

DLC 表面上に PFPE 分子を真空蒸着法および浸漬法で塗布し, PFPE 分子の吸着に及ぼす加熱温度の影響を実験的に定量化した。加えて吸着モデルを考え, 実験結果

と比較検討した。実験と計算の比較より、PFPE 分子は DLC 表面の対電子に吸着し、その過程は反応速度論で説明できることがわかった。

### FPGA の動的再構成を用いた組み込み機器の省電力化に向けた一検討

大原衛 (都産技研), 清水雄一郎 (日大), 入月康晴 (都産技研), 中村英夫 (日大)

電子情報通信学会総合大会(2009)

近年, Field Programmable Gate Array (FPGA)の集積度と性能の向上による製造の効果により, 低コスト化が進み普及が進んでいる。現在, FPGA は組み込み機器に必要不可欠なものとなっている。しかし, 現在の FPGA は通常の IC に比べて消費電力の高いものが多い。本稿では, 動作周波数の低減による消費電力削減効果と FPGA の動的再構成による消費電力削減効果を比較し, 動的再構成が消費電力削減に有効な事を示す。

### JTAG を用いた組み込みシステムのセキュリティ向上に関する一考察

入月康晴, 大原衛, 坂巻佳壽美 (都産技研)

日本信頼性学会第 21 回秋季信頼性シンポジウム(2008)

近年, ネットワークに接続される組み込み機器が増加し, 安心・安全の確保のためのセキュリティの向上が求められている。本稿では, 書き換え可能な IC チップである FPGA (Field Programmable Gate Array)を用いた組み込みシステムを対象に「安心・安全性の確保」と「ネットワークを介した外部からの攻撃に対する防護」などセキュリティ向上に対する効果的な対策手法について検討する。セキュリティ向上のためには, システムの誤動作の防止と情報の機密性の向上の 2 つの観点が必要であると考え, これらの観点に基づく 4 つの具体的課題を提案し, システムの構築とデモ機の試作を行うことで, 提案手法の有効性を確認した。

### PBII&D 法で成膜した DLC 膜の摩擦熱の解析

川口雅弘, 青木才子 (現東工大), 三尾淳 (都産技研), 崔峻豪, 加藤孝久 (東大)

トライボロジー会議 2008 - 9 名古屋(2008)

海中用 DLC 膜の開発に伴い, DLC 膜の基礎的知見を得るべく, PBII&D 法で成膜した DLC 膜の摩擦熱の解析を行った。摺動中心における DLC 膜の構造変化は, Flash Temperature が支配的であることを明らかにした。

### PBII&D 法により成膜した DLC 膜の耐塩水性評価

川口雅弘, 渡邊禎之, 梶山哲人, 湯川泰之, 森河和雄 (都産技研)

表面技術協会第 119 回講演大会(2009)

海中用硬質アモルファス炭素膜の可能性を検討するために, 塩水中における DLC 膜の表面保護性, 耐摩耗性に

ついて実験を行なった。その結果, DLC を成膜した SUS304 基板の腐食メカニズムは DLC 膜の初期ピンホールサイズが影響因子であること, 塩水中においても DLC 成膜により表面の摩擦摩耗特性が向上することを明らかにした。

### PRPC 法の有無による AI 合金ダイカストの機械的性質への影響

高橋俊也, 半谷禎彦 (群大), 北原総一郎 (グンダイ), 桑水流理, 吉川暢宏 (東大), 佐藤健二 (都産技研), 宇都宮登雄 (芝工大)

社団法人日本鑄造工学会第 153 回全国講演大会(2008)

ADC12 ダイカストを高温で圧縮加工する PRPC 法を適用し, その強度特性や衝撃値を調べた。ダイカストのポロシティ減少に対する PRPC 法の効果は X 線 CT による鑄巣の形態変化から観察した。X 線 CT の結果から, 大きな鑄巣の体積減少や分断によって機械的性質の向上に繋がることが分かった。

### PSL 計測装置の校正方法の検討 - 発光素子による装置間差の校正について -

萩原昌司, 等々力節子, 鍋谷浩志 (農研機構・食品総合研究所), 関口正之, 山崎正夫 (都産技研), 後藤典子 (元都産技研), 本田克徳 (放射線エンジニアリング), 多田幹夫 (中国学園大)

第 45 回アイソトープ・放射線研究発表会(2008)

PSL 装置の計測値は, 装置ごとの光検出部 (光電子増倍管), 光励起用赤外光 LED 照射部等の違いにより影響を受ける。装置ごとの感度差を的確に把握し, 発光強度を校正 (補正) するために標準発光素子の選定及びその測定法を検討し, 光電子増倍管の感度補正用に自発光素子を用い, 光励起強度校正用に赤外励起・可視光発光素子の利用の可能性を検討し 精度の高い計測方法を見出した。

### PSL 法による照射食品検知のための標準試料の作製

関口正之, 山崎正夫 (都産技研), 後藤典子 (元産技研)

第 45 回アイソトープ・放射線研究発表会 (2008)

PSL 法は照射食品検知におけるスクリーニング法として, 簡便かつ短時間に実施できることから, 普及が進んでいる。現在, 欧州の標準 PSL 装置 (SURRC 製) 及び国内開発 PSL 装置が実際には使用されている。両装置の感度比較及び装置の保守管理のため, 標準照射した食品試料を標準物質として用いるのではなく, より安定で精度の高い標準物質として鉍物質を含むガラス繊維ろ紙と光沢紙を選び出し特性を調べた。また, 両装置について比較も行った。

### SiBCN 膜の高温安定性

川口雅弘 (都産技研), 林尚宏, 崔峻豪, 熊谷和久, 加藤

孝久 (東大), 中尾節男, 池山雅美 (産総研)

トライボロジー会議 2008 春東京(2008)

BCN(ボロンカーボンナイド)膜に Si 元素を添加し, その高温安定性について検討した。その結果, 加熱温度 600 °C では添加によって優れた熱安定性を有するが, 800 °C では酸化が進み, 膜の構造が変化することがわかった。

### Si-DLC 膜の摩擦特性に対する酸素プラズマ処理の影響

川口雅弘 (都産技研), 角田篤史, 崔俊豪, 熊谷智久, 加藤孝久 (東大), 中尾節夫, 池山雅美 (産総研)

トライボロジー会議 2008 - 9 名古屋(2008)

Si-DLC 膜に及ぼす酸素プラズマ処理の影響について実験的解析を行った。その結果, 酸素プラズマ処理による Si-DLC 表面のシリコン酸化物生成を確認した。シリコン酸化物は摩擦特性向上を促すが, 摺動によりシリコン酸化物が摩滅すると, 酸素プラズマ処理前をほぼ同等の摩擦特性に戻ることを明らかにした。

### SIFT アルゴリズムを応用した画像合成の検討

大平倫宏, 大原衛 (都産技研)

電子情報通信学会総合大会(2009)

近年, デジタルカメラやプリンタにおいて画像処理を応用した機能を搭載する機器が増加しており, 画像処理の応用が欠かせない状況である。本研究では, 画像処理アルゴリズムの 1 つで物体認識及び検出に用いられる SIFT(Scale Invariant Feature Transform)アルゴリズムを応用した画像合成について検討を行ったのでその結果を示す。

### SPE 電解濃縮法におけるトリチウム分離係数への磁場の強さ (及び温度) の影響

関谷喜史, 高橋洋輔, 吉田陽, 今泉洋, 狩野直樹, 福井聡, 斎藤正明 (都産技研)

第 45 回アイソトープ・放射線 研究発表会(2008)

強磁場下において温度一定条件で SPE 電解濃縮を行った結果, 電流が直交する条件において(1)トリチウム分離係数は 0 -4 T の範囲で磁場の強さの増加に伴い分離係数も増加する。(2)分離係数に関わる温度変化については, HTO の解離反応の温度依存性が予想される。

### VOC 吸着装置の処理効果の実態調査

水越厚史 (都産技研), 野口美由貴, 柳田秀隆, 山下喬子, 柳沢幸雄 (東大)

第 49 回大気環境学会年会(2008)

JST 東京都地域結集型研究開発プログラムでは, 中小工場を対象とした安価な処理装置の開発を進めている。本研究では, この開発に先立ち, 既存の VOC 吸着装置の処理効果の実態調査を行い, VOC 処理装置に求められ

る処理性能を明らかにすることを目的としている。

### アリールアミノ基を有する新規フェナジン系色素の合成と 線検出材料への応用

川合貴史, 太刀川達也 (埼玉大), 関口正之 (都産技研) 日本化学会 第 88 回 春季年会(2008)

線の照射によるフェノキサジン系カラーフォーマーの発色はフェナジン系カラーフォーマーより発色の感度が劣っている。青色の発色をするフェノキサジン系カラーフォーマーの発色感度を高めるため, 色素のアリール置換基を導入し機能評価を行った。

### アルコール溶媒中ヒドロキシ化合物の重イオン照射効果

中川清子 (都産技研), 村上健 (放射線医学総研) H I M A C 共同利用研究成果発表会(2008)

ヒドロキシマレイミドをイソプロピルアルコール中で, L E T 及び線量率を変化させて C イオン照射した。溶媒アルコールのラジカルが付加した化合物が生成し, ヒドロキシマレイミドの分解の G 値は, L E T の増加に伴って減少した。また, 同じ L E T でも, 線量率の低い照射の方が, 分解効率が高いことがわかった。

### アルミ誘起結晶成長による多結晶 SiGe 薄膜の作製

中村勲 (都産技研), 岩佐健広, 磯村雅夫 (東海大院工) 第 69 回応用物理学学会学術講演会(2008)

アルミ誘起結晶成長法を用いて多結晶 SiGe を結晶化させる際, アルミの表面酸化膜が重要な役割を持つため, Al 酸化条件が結晶成長に及ぼす影響について検討を行った。アルミを室温酸化と 100 °C で熱処理した場合, 100 °C の方が効果的に層交換が生じた。しかしながら, Si と Ge が個別に結晶化していることが示唆され, 今後, Si と Ge が固溶するような熱処理条件を検討する。

### イオンビームスパッタ装置を用いた Mg-Ni 合金薄膜の構造制御

目黒佑一 (芝工大), 三尾淳 (都産技研) 村田清, 村上雅人 (芝工大)

軽金属学会第 115 回秋期大会(2008)

電極材やセンサー用材料として用いることを目的に Mg-Ni 系合金に着目し, 薄膜化による合金作製を行った。ターゲットや基板がプラズマに直接暴露されないようイオンビームを用いたスパッタ法による Mg-Ni 薄膜の成膜を試み, その膜構造の検討を行った。ターゲット回転速度を上昇させた状態で, 適切な Mg/Ni 面積比のターゲットによって, 均一な構造を持つ Mg-Ni 合金薄膜が得られる。

### インダミン色素の合成と 線検出材料への応用

山田裕樹, 太刀川達也( 埼大工), 関口正之( 都産技研)  
日本化学会 第 88 回 春季年会(2008)

線の照射によるインダミン系カラーフォーマーについて、発色感度を高めるためにラジカル発生剤として共存する溶媒のアセトニトリルにクロロフォルムを添加して発色の变化を調べた。クロロフォルム添加量の増加に伴い 725nm の吸光度は増加したが、添加量が多くなるに従い増加割合は小さくなるのがわかった。また、照射線量により発色の極大波長が変化することがわかった。

#### 薄肉亜鉛合金ダイカストのマイクロ組織と欠陥事例 佐藤健二( 都産技研)

第 14 回亜鉛合金ダイカスト年間大会(2008)

薄肉の亜鉛合金ダイカストでは、湯流れ改善のため、鋳造条件の最適化が課題となる。薄肉化による湯流れの問題点を X 線透過試験による欠陥の形態と分布から紹介した。超薄肉 ZDC2 と Zn-Al-Cu 系合金のマイクロ組織事例、急冷凝固や高速射出の湯流れに起因する様々な形態の欠陥事例を紹介した。

#### 液体シンチレーション計測によるバイオエタノールガソリン判別技術( AMS 法との比較)

斎藤正明, 山崎正夫, 中村優( 都産技研)

第 45 回アイソトープ・放射線 研究発表会(2008)

当所で開発した液体シンチレーション計測によるバイオエタノールガソリン判別技術と別個の三機関による加速器を用いた米国規格( AMS 法) のクロスチェックを行い両者の結果を比較検討した。AMS 法による結果は誤差範囲を超え、揮発性試料について AMS 測定における前処理法の開発が望まれる。

#### 塩ビ系壁紙のリサイクル技術の開発

樋口明久, 窪寺健吾, 小沼ルミ( 都産技研), 網本吉之助, 西下孝夫, 赤星裕( アールインバーサテック)

社団法人日本繊維機械学会第 61 回年次大会(2008)

建築系内装廃材である塩ビ系壁紙の再利用は、樹脂は再生樹脂原料として利用されているが、繊維はその殆どが焼却や埋立処分されており、有効な利用技術の開発が求められている。壁紙を分離処理した後の塩ビ樹脂含有量が少ないパルプ繊維回収技術を確認し、回収された繊維を紙状に加工して再生品化するとともに、補強や防かび加工を施して付加価値化を行った。

#### 押出成形したブロック共重合体のシリンダードメイン構造

清水研一, 安田健( 都産技研), 斎藤拓( 農工大工)

成形加工シンポジウム ' 08 (2008)

幅 5mm, 厚さ 1mm, 長さ 10mm のダイスから熔融温度 220 , 押出し速度 0.5 および 500mm/min の条件で押出して試料を作製し、ブロック共重合体が示すシリンダ

ー状マイクロドメイン構造を小角 X 線散乱法により詳細に観測した。その結果、特に試料の中央部において、成形条件に依存した特異なパターンが発現することが分かった。

#### 過熱水蒸気処理した照射香辛料の TL 法及び PSL 法による検知

関口正之, 山崎正夫( 都産技研), 後藤典子( 元産技研), 等々力節子, 萩原昌司, 多田幹夫( 農研機構・食品総研)  
第 45 回アイソトープ・放射線研究発表会(2008)

香辛料( カイエンペッパー, ジンジャーパウダー, ブラックペッパーホール) を対象に未照射及び 5kGy 照射, 5kGy 照射後 180 , 200 , 250 の各温度で 1 分間過熱水蒸気殺菌処理を行った試料を作製した。これらの試料について熱ルミネッセンス法及び光刺激ルミネッセンス法により放射線履歴の判定を行い、過熱処理の発行曲線及び発光量への影響について報告した。

#### ガラス金型表面への炭素イオン注入による潤滑性の向上

寺西義一, 石東正典, 安田健, 清水研一, 中村勲, 植松卓彦, 玉置賢次, 横沢毅, 三尾淳( 都産技研), 小林知洋( 理研)

第 19 回プラスチック成形加工学会(2008)

微細金型の剥離の促進に有効な方法として、特にパイレックス金型への潤滑成分として炭素イオン照射による表面改質の方法を検討した。

#### カルバモイル基を有するロイコフェノキサジン系カラーフォーマーの合成と 線検出材料としての機能評価

稲垣翔( 埼大院理工学研究科), 太刀川達也( 埼大工), 関口正之( 都産技研)

日本化学会 第 88 回 春季年会(2008)

カルバモイル基を保護基中に有する新規フェノキサジン系カラーフォーマーを合成し、カルバモイル基中の窒素に置換したプロトン数やアルキル基に置換した塩素のガンマ線に対する感度に与える影響を評価した。

#### 曲面にコーティングされた CVD ダイヤモンド膜の研磨技術 - 研磨装置の開発 -

横沢毅( 都産技研), 片岡征二( 湘南工大), 佐藤隆( ノンク), 寺西義一( 都産技研)

第 59 回塑性加工連合講演会(2008)

砥粒レス超音波研磨法によって、平面にコーティングされた CVD ダイヤモンド膜を、ドライプレス加工が可能な表面状態にまで仕上げることが出来ることを確認している。従って、本研究ではさらに実用化に近付けることを目的とし、打抜きダイスの穴内面や絞りダイスの肩部曲面においても平面研磨同様の表面仕上げを可能とす

る装置の開発を行い, その実用性について検証した。

### グラフト化超高分子量ポリエチレン繊維への染料の染着機構

榎本一郎, 添田心(都産技研), 勝村庸介(東大院工/原子力機構・先端基礎研), 工藤久明(東大院工)

第13回高分子表面研究討論会(2009)

放射線グラフト重合法によりグラフト化した超高分子量ポリエチレン繊維に各種染料で染色を行った。アニオン性の繊維に酸性染料の一部が着色する機構について考察した。

### 顕微赤外イメージング法の表面分析への適用

藤巻康人, 吉川光英(都産技研)

日本化学会 第88春季年会(2008)

プラスチック材料の新しい表面分析技術として, 顕微赤外イメージング法の適用性を検討した。ポリエチレン, ポリ塩化ビニル, アクリル樹脂等の代表的な各種プラスチックに対して表面反射スペクトルを測定し, 各材料の判別分析および材料表面の付着物質の同定を行った。その結果, 本手法がさまざまなプラスチックの材料表面に対する非破壊分析技術として適用できることを見出した。

### 高エネルギーイオン照射による超高分子量ポリエチレンの耐摩耗性向上

谷口昌平, 関口正之, 金城康人, 宮崎則幸, 加沢エリト(都産技研)

社団法人日本機械学会第19回バイオフロンティア講演会(2008)

人工関節の摺動部に用いられる超高分子量ポリエチレンに高エネルギーイオン照射を行い表面改質した。その試料の摩擦摩耗特性および硬さを試験し, 耐摩耗性向上を確認した。また, SIMS 分析, ラマン分光分析などにより評価し, 特性向上の要因を検討した。

### 高感度反射赤外吸収スペクトル法を用いた DLC 膜厚の測定

藤巻康人, 基昭夫(都産技研), 笹倉大督(ブルカー・オプティクス), 池山雅美, 坂本満(産総研), 高野茂人(不二越), 寺山暢之(神港精機)

日本化学会 第89春季年会(2009)

現在, 金属面にコーティングされた DLC (Diamond Like Carbon)膜の厚さ測定には, 球面研磨法, 切断面測定法, 形状測定機による方法などが用いられているが, いずれの手法もテストピースを用いて DLC 膜厚を推定している。製品の DLC 膜厚を直接測定する方法の一つとして高感度反射赤外吸収スペクトル法の適用性を検討し, 本手法による測定結果は通例よく用いられている球面研磨法と同等の値で得られることがわかった。

### 工業用純チタンと ZK60 マグネシウム合金との摩擦攪拌接合性

青沼昌幸(都産技研), 津村卓也, 中田一博(阪大接合科研)

社団法人軽金属学会第114回春期大会(2008)

工業用純チタンと ZK60 マグネシウム合金とを摩擦攪拌接合法により接合し, 接合界面での金属間化合物の生成状態について検討を行った。その結果, ZK60 マグネシウム合金に含まれる1%未満の Zr は, 接合ツールで切削された Ti と反応し, Zn とともに接合部の性質へ影響を及ぼすことが明らかとなった。

### 古紙への無電解ニッケルめっきの試み

竹村昌太, 上野武司, 高松聡裕, 五十嵐美穂子, 棚木敏幸, 島田勝広(都産技研), 岡山隆之(農工大)

第19回廃棄物学会研究発表会(2008)

古紙にニッケルめっきを施して導電性を持たせることによる, 電磁波シールド紙への活用を試みた。本研究では無電解ニッケルめっきを用い, 古紙は, 塗工紙, 光沢紙とした。塗工紙, 光沢紙共に紙表面に導電性を付与することができ, 電磁波シールド紙としての利用可能性が見出せた。

### 固体高分子トリチウム電解濃縮の反応プロセスの検討

斎藤正明(都産技研), 今泉洋, 関谷喜史(新潟大工), 加藤徳雄(愛媛医技大), 石井吉之(北大低温科研)

第45回アイソトープ・放射線 研究発表会(2008)

従来法高分子電解の陰極陽極を通じる通水孔を塞ぎ, 陽極室だけにトリチウム水を入れて, 電解濃縮を試みた結果, 陽極部ではトリチウム濃縮は起きず陰極部でのみ濃縮倍率一定値で電解濃縮が生じることがわかった。

### 近赤外分光分析及びイメージング技術による経皮薬物伝送システム(TDDS)製剤中の主薬結晶の特異的検出に関する研究

坂本知昭, 檜山行雄(国立衛研), 笹倉大督, 三浦剛(ブルカー・オプティクス), 高田恭憲, 間和之助, 寺原孝明

(久光製薬 TDDS 研究所), 藤巻康人(都産技研)

第23回近赤外フォーラム(2007)

ツロブテロール(TBR)は気管支拡張作用をもつ2プロックターとして気管支喘息患者に適用されている。TBRは皮膚透過性が高いため, 主薬の結晶化は重要品質特性である。TBRの結晶化に特異的な吸収を検出し, TDDS製剤中の主薬結晶化の確認できるNIR手法の開発を行った。またNIRイメージングシステムを用いたTBR結晶の分布の経時的な変化から, 高分子基剤中のTBR結晶化プロセスについて検討を行った。

### 魚鱗由来コラーゲンを高密度化した水酸アパタイ

### ト複合人工骨の物性と骨再生

杉浦弘明(北大院医), 柚木俊二(都産技研), 生駒俊之(物材機構), 田中順三(東工大理工), 安田和則(北大院医)

第12回生体関連セラミックス討論会(2008)

生体吸収性を保持しながら水酸アパタイト/コラーゲン複合人工骨の強度向上を達成するために, コラーゲン線維の高密度化技術を適用した。人工骨の曲げ弾性率は約柔軟性を保持しながら 3MPa まで向上した。家兎大腿骨への埋植試験の結果から, 埋植後 6 週で人工骨が完全に吸収され, 骨組織が完全に修復することが明らかになった。

### 魚コラーゲンを用いた HAp/Col 複合体の作製と機械的特性

天白真理子, 吉岡朋彦(東工大院), 柚木俊二(金工大), 篠崎和夫, 田中順三(東工大院)

第21回日本セラミックス協会秋季シンポジウム(2008)

コラーゲン(Col)分子の線維化の過程で Col 分子間・線維間に化学架橋を導入する bio-inspired 法により得られた Col 線維ゲルを疑似体液に浸漬すると, HAp の析出はゲル表面部位に優先的に起こった。そこで, bio-inspired 法における架橋・線維化工程のゾルに HAp ナノ粒子を混合させたが, HAp 複合化による強度の向上は bio-inspired 法に比べて低かった。

### 産業機械制御システムの設計・仕様記述の標準化動向 ~メモリ解析によるプログラマブルコントローラの命令仕様導出の試み~

武田有志(都産技研)

電子・情報・システム部門大会(電気学会)(2008)

産業機械の寿命は非常に長く, 部分的な修繕により 30 年以上稼働し続ける。しかし, IEC61131-3 が定められる以前のプログラマブルコントローラ(PC)では, 命令コードが特殊であり, 電子デバイスの急激な進歩が相まって, コントローラの復旧が一層困難となっている。本発表では, 実際に故障したメモリを持つ PC を対象に, その命令仕様を導出し, その解決を試みた事例を報告する。

### 潤滑油添加剤からのトライボフィルム形成に及ぼす鋼表面への窒素添加の影響

青木オ子(現東工大), 川口雅弘, 三尾淳(都産技研), 鈴木章仁, 益子正文(東工大)

トライボロジー会議 2008 春東京(2008)

本研究では, 境界潤滑下において窒素イオン注入により窒素添加された鋼の摩擦摩耗特性を明らかにすることを目的とした。鋼内部の窒素濃度が増大するに伴い硬さが増大すること, 無添加鉱油を用いた場合窒素添加により摩擦および摩耗が低減されたことなどを成果として得た。

### 照射香辛料の TL 発光特性に与える加熱処理の影響

関口正之, 山崎正夫(都産技研), 後藤典子(元産技研), 等々力節子, 萩原昌司(農研機構・食品総合研究所), 多田幹夫(中国学園大・農研機構・食品総合研究所)  
第44回日本食品照射研究協議会 年次大会(2008)

照射香辛料の TL 発光特性に与える過熱水蒸気殺菌処理及び香辛料から分離した鉱物質にヒートプレートにより前者と同等の温度で加熱処理を行い, 発光曲線のピークの変動及び積算発光量の変化を比較した結果を報告した。香辛料表面における過熱水蒸気処理の熱的效果について考察した。

### 照射による超高分子量ポリエチレンの微細構造変化

榎本一郎, 添田心(都産技研), 池田重利, 工藤久明(東大院工), 勝村庸介(東大院工/原子力機構・先端基礎研)  
第45回アイソトープ・放射線研究発表会(2008)

ガンマ線, 電子線, イオン(プロトン)照射によって生じる超高分子量ポリエチレンの微細構造変化を熱分析, X 線回折で解析し, 線量, 線量率, 線源の違いを発表した。低エネルギー電子線加速器のグラフト重合への適用について発表した。

### 振幅圧伸法を用いた再生音声の聴取改善

服部遊(都産技研), 東谷昂(梨大院), 鈴木裕(梨大), 阪田治(梨大院), 今村俊一, 遠藤周一郎, 水越昭仁(梨大)

日本福祉工学会第12回学術講演会(2008)

前職場で行っていた研究内容の発表を行った。  
内容: 難聴者のための聴取補助システムの開発とその評価方法, および評価結果について。

### 生体認識材料を利用したトルエン計測用バイオスニファ

月精智子,(都産技研), 鈴木祐貴, 斉藤浩一, 工藤寛之, 三林浩二(医科歯科大)

第2回化学センサー・バイオセンサーおよび計測技術合同ワークショップ(2008)

ブチリルコリンエステラーゼに対する酵素反応阻害を利用したトルエン計測用のバイオスニファを作製した。トルエンガス濃度の増加に応じて酸素消費出力が減少し, トルエンの ACGIH 管理濃度である 50ppm を含む濃度範囲で定量可能であることを確認した。

### セラミックス工具を用いたドライせん断加工の実用化

玉置賢次(都産技研), 片岡征二(湘南工大), 皆本鋼輝(日本タングステン), 荒金初夫(フジキン), 久野拓律(アイダエンジニア)

#### 第59回塑性加工連合講演会(2008)

セラミックス工具を用いたドライ加工が有効であることは、これまでの研究により明らかである。しかし、せん断加工の実用化レベルでのデータは存在しない。そこで、本研究では、各種セラミックスおよび各種被加工材を用いて、連続10万回ドライせん断加工の実用化試験を実施した。その結果、ドライ加工可能なセラミックスと被加工材の組み合わせがあることを明らかとした。

#### ダイヤモンドコーテッド工具によるステンレス鋼のドライせん断加工

片岡征二(湘南工大), 玉置賢次(都産技研), 加藤忠郎(日進精機), 神田一隆(福井工大), 高野茂人(不二越), 久野拓律(アイダエンジニア)

#### 第59回塑性加工連合講演会(2008)

ダイヤモンドコーテッド工具を用いてステンレス鋼のドライせん断加工を実施し、ドライ加工用工具としての可能性を調査した。実用化のための目標としては、10万回の連続ドライせん断加工の達成を目指した。その結果、10万回の加工を達成した。加工後の工具摩耗もほとんど観察されず、抜かれたブランクのバリ高さも初期と10万回で大きな差は無かった。

#### ダイヤモンドコーテッド工具によるステンレス鋼のドライ絞り加工

片岡征二(湘南工大), 玉置賢次(都産技研), 加藤忠郎(日進精機), 神田一隆(福井工大), 高野茂人(不二越), 久野拓律(アイダエンジニア)

#### 第59回塑性加工連合講演会(2008)

ダイヤモンドコーテッド工具を用いてステンレス鋼のドライ絞り加工を実施し、ドライ加工用工具としての可能性を調査した。これまでの研究では、板厚0.3mmの薄板、絞り比1.65で連続1万回のドライ絞り加工を達成した。本研究では更なる実用化のために、板厚0.5mm、絞り比1.85での連続10万回のドライ絞り加工を実施した。その結果、6.7万回のドライ絞り加工を達成した。

#### ダイヤモンドコーテッド工具によるドライ絞り加工技術に関する研究

玉置賢次(都産技研), 片岡征二(湘南工大), 神田一隆(福井工大), 高野茂人(不二越)

日本材料試験技術協会第237回材料試験技術シンポジウム(2008)

CVDダイヤモンド膜のドライ絞り加工用工具への適用について検討した。CVDダイヤモンド膜は研磨を施さなければ利用できないため、その研磨レベルを明らかとした。また、ダイヤモンドコーテッド工具を用いた純アルミニウム板の連続1万回のドライ絞り加工を実施し、達成した。よって、ダイヤモンドコーテッド工具に十分な耐久性、耐摩耗性、耐焼付き性があることを確認した。

#### 脱水素酵素を利用したホルムアルデヒド用生化学式ガスセンサ

月精智子, 加沢エリト(都産技研), 齊藤浩一, 工藤寛之, 三林浩二(医科歯科大)

日本分析化学会化学センサー研究懇談会(2008)

本研究は、ガスセンサの母材として多孔質膜使用し、これにホルムアルデヒド脱水素酵素を塗布するという単純な構造とすることで製品化を目指したホルムアルデヒド用のガスセンサ(バイオスニファ)を開発した。

#### 脱水素酵素を利用したホルムアルデヒド用生化学式ガスセンサ(バイオスニファ)

月精智子, 加沢エリト(都産技研), 齊藤浩一, 工藤寛之, 三林浩二(医科歯科大)

第2回化学センサー・バイオセンサーおよび計測技術合同ワークショップ(2008)

製品化を目指して、単純な構造のホルムアルデヒド用バイオスニファをMEMS技術により作製した。ホルムアルデヒドガス濃度に応じた出力電流値の変化を観測した。

#### 炭素繊維含有ポリプロピレンの衝撃特性 第二報

安田健, 清水研一(都産技研)

成形加工シンポジウム'08(2008)

混練方法を変えて炭素繊維含有ポリプロピレンの作製をした。そのときの衝撃特性を計装化衝撃試験機と高速ビデオカメラで観察した結果を報告した。

#### 超高分子量ポリエチレンの放射線グラフト重合における時間依存症

榎本一郎(都産技研), 工藤久明(東大院工), 勝村庸介(東大院工/原子力機構・先端基礎研)

日本化学会 第89回 春季年会(2009)

大気中室温で線を照射した超高分子量ポリエチレンにメタクリル酸メチルをグラフトし、照射後の保管時間に対してグラフト率を求めた。この結果、照射後大気中に数日保管したときにグラフト率が最大となることがわかった。保管時間に対するハイドロパーオキシドの深度分布の変化が、グラフト重合に影響を及ぼしていることを報告した。

#### 超薄肉ZDC2ダイカストの強度特性と塑性加工性

佐藤健二(都産技研), 岡野良武(千葉工大), 西直美(日本ダイカスト協会), 早野勇(プログレス)

2008日本ダイカスト会議(2008)

0.2mm厚の超薄肉亜鉛合金ZDC2の強度特性を評価し、特性に影響する要因について検討した。超薄肉ダイカストは組織の微細化により強度特性が著しく向上するが、オーバフロー側では、内在するポロシティの影響で特性が低下する。薄肉ダイカストの機能性向上のため、塑性

加工性についてエリクセン試験で評価し,その結果から,製品化事例として 0.2 mm 厚の名刺入れを作成した。

### 超薄肉亜鉛合金ダイカストの金型方案の違いによる湯流れ性

佐藤健二(都産技研),岡野良武(千葉工大),西直美(日本ダイカスト協会),早野勇(プログレス)

日本鑄造工学会第 152 回全国講演大会(2008)

70×100mm で 0.2mm 厚の薄肉矩形形状の ZDC2 のゲート方案を変え,湯流れ性を検討した。湯流れシミュレーションを行い,鑄造品との充填性を比較検討した。ゲート方案の違いによる X 線透過試験による内部欠陥の分布,肉厚変化, DAS の関係から,方案に違いはゲート側の欠陥減少に効果はあるが,ミクロ組織の違いは小さい。

### 鉄鋼材料における粒界浸潤性抑制機構解明に向けた銅鉄界面近傍のホウ素の分布

上本道久(都産技研),長崎千裕(東大院工)

素材産業に係る新しい分析・解析技術,東北大学金属材料研究所ワークショップ(2008)

空間分解能の優れた軽元素のサンプリング方法として有用なレーザーアブレーション-高分解能 ICP 質量分析法を用いて,表面赤熱脆性抑制に向けたインプラント試験における銅鉄界面近傍のホウ素の分布を調べた。その結果,銅-ホウ素合金と接触させて加熱した鉄界面近傍にホウ素が濃縮していることや,加熱時間に伴いホウ素が鉄相に広まっていくことが確認された。

### 導電性セラミックス型による冷間圧延鋼板の絞り加工,しごき加工

清水透(産総研),高橋進(タカハシテクノ),皆本鋼輝(日本タングステン),玉置賢次(都産技研),片岡征二(湘南工大)

第 59 回塑性加工連合講演会(2008)

導電性セラミックス工具を用いたドライ加工のこれまでの研究では 1 万回レベルの加工であり,実用化には不十分であったと言える。そこで,10 万回レベルの絞り加工,しごき加工を実施し,実用化の可能性を検討した。その結果,導電性セラミックス工具を用いた冷間圧延鋼板のドライ絞り加工,ドライしごき加工において 10 万回の加工を達成することができた。

### ナフトアントロンの蛍光増強:温度,濃度,重水素化溶媒の効果

柳下真由子,中村竹博,坂口翔一,大島茂(東邦大),藤巻康人(都産技研)

日本化学会 第 89 春季年会(2009)

ナフトアントロンのエタノール溶液について,脱気中で光照射すると蛍光強度が数十倍に増大されることがわかった。この現象はナフトアントロンが溶媒分子と会合

することに起因していると推測されるが,本研究では蛍光増強の温度依存性および濃度依存性,重水素化溶媒の効果調べ,その機構について考察した。

### 鉛フリーはんだの酸溶解法の検討

林英男,清水綾,上本道久(都産技研)

日本分析化学会第 57 年会,(2008)

溶解用の酸として塩酸-硝酸系及び硫酸-硝酸系について検討した結果,硫酸と硝酸(1+1)を 1:1 の体積比で混合した酸を用いることにより,沈澱を生じることなく鉛フリーはんだを溶解できることを見出した。酸分解した後,ICP 発光分析法で測定することにより,鉛フリーはんだの合金構成元素及び不純物元素の定量が可能となった。

### 半凝固法による Al-Mg 系合金ダイカストの機械的性質に及ぼす不純物元素の影響

佐藤健二,岩岡拓(都産技研),菊池政男,長澤理(東京理化工業所)

日本鑄造工学会第 153 回全国講演大会(2008)

Al-Mg 系合金ダイカストの高靱性の特性を活かすため,半凝固ダイカストを適用し,種々の元素を添加し,機械的特性を引張試験で評価した。半凝固法の適用により,強度特性の向上と偏差の縮小が認められた。特に Si 量は共晶領域を拡大し,強度と伸びに強く影響する。不純物としての強度低下に強く作用する Fe の影響が大幅に緩和される。Ti による 晶の微細化効果は認められない。

### フェナジン色素の合成と 線検出材料としての応用

千葉博資,太刀川達也(埼工大),関口正之(都産技研)

日本化学会 第 88 回 春季年会(2008)

フェノキサジン系カラーフォーマーよりもガンマ線検出感度の高いフェナジン系カラーフォーマーを合成し,これを元にカルバモイル基を保護基中に有する新規フェナジン系カラーフォーマーについても合成した。新規フェナジン系カラーフォーマーについて 線照射による発色特性を調べた。

### プラズマイオン注入法により鋼表面に注入された元素イオンの潤滑特性評価

青木オ子(現東工大),川口雅弘,三尾淳(都産技研),鈴木章仁,益子正文(東工大)

トライボロジー会議 2008 秋 名古屋(2008)

窒素など各種元素を用いて表面改質された鋼試験片を作製して,潤滑下において摩擦摩耗試験を実施した後に摩擦面の表面分析を実施した。鋼表面に窒素イオンを注入することにより,表面硬度の増大のみならず,摩擦摩耗特性に影響を及ぼすこと,また摩擦後の表面においても窒素注入による硬度が維持されていることなどを成果

として得た。

### プレス金型向け導電性セラミックス材料の開発と諸特性

皆本鋼輝(日本タングステン), 玉置賢次(都産技研), 片岡征二(湘南工大), 永野光芳, 堤幸太(日本タングステン)

第59回塑性加工連合講演会(2008)

昨今の環境問題を背景に, 塩素フリーやその他の有害物質除去等の環境への配慮がなされてきている。そこで, ドライ環境でのプレス生産を目的として, 導電性セラミックス材料の開発と諸特性の検討を行った。その結果, 50vol%の  $ZrO_2$ -WC が優れた特性を示すことが明らかとなった。よって, 導電性セラミックスをプレス金型材料として利用可能であることを示した。

### 平板のクラスタ制御による音響透過損失の向上について

福田良司(都産技研), 貝塚勉(東大), 田中信雄(首都大)

社団法人日本機械学会

Dynamics & Design Conference 2008 (2008)

国土面積が豊かとはいえない日本において, 騒音に関する問題が後を絶たない。東京のような都市部においては, 住宅と工場が隣り合わせになっている「住工混在地域」と呼ばれるエリアが存在し, 騒音対策の難しさを増す要因となっている。そこで本研究では騒音低減対策の一手法として, 振動制御を用いたアクティブ遮音手法を提案する。

### ペーパーラッジ炭化物の脱塩化水素効果

島田勝広(都産技研), 土田裕人, 岡山孝之(農工大), 竹村昌太(都産技研)

木質炭化学会第6回研究発表会(2008)

古紙リサイクル時に多量に発生するペーパーラッジより炭化物を試作した。この炭化物をポリ塩化ビニルの熱分解に共存させることにより, 塩化水素の発生を抑制できた。

### 放射線グラフト重合による超高分子量ポリエチレンの染色特性

榎本一郎(都産技研), 勝村庸介(東大院工), 添田心, 藤代敏(都産技研)

平成20年度繊維学会年次大会(2008)

前照射法により超高分子量ポリエチレンに過酸化物を形成させ, 加熱により分解した過酸化物から生成するラジカルを利用してグラフト重合を行った。グラフト鎖となるモノマーと染料との反応性および染色堅牢度結果について発表した。

### 放射線照射によりチミン類から生成するラジカル種の線量率およびLETの効果

中川清子(都産技研), 太田信昭(広大院), 村上健(放医研)

第51回放射線化学討論会(2008)

チミン及びその誘導体を線と炭素イオンビームを照射して, 生成するラジカル種を調べた。高線量率の線照射で生成した5-チミルラジカルは, 低線量率の照射では, 確認できなかった。また, プロピルチミンおよびペンチルチミンでは照射の条件にかかわらず, アルキルラジカルが生成した。ラジカルの生成機構について検討した。

### マグネシウム合金とCVDダイヤモンドの摩擦特性の温度依存性

基昭夫(都産技研), 神田一隆(不二越), 坂本満(産総研), 高橋孝誠(熊本産技セ), 深川和良(鹿大), 神彦彦(日本工大)

トライボロジー会議 2008 春東京(2008)

マグネシウム合金AZ31, AMCa602およびAZCa912と, 表面粗さを0.5Rz以下に研磨したCVDダイヤモンド膜との摩擦特性について室温から300°Cの大気中ドライ環境下でピンオンディスク試験を実施した。その結果, 室温では摺動時間の経過とともに摩擦係数は0.15から0.25へと上昇した。100°Cおよび200°Cの試験では0.1付近あるいはそれ以下で安定した。300°Cではカルシウム非添加は摩擦初期から0.1以下の低摩擦で, カルシウム添加の方は摺動初期に高い摩擦係数を示すが, その後0.1前後の低摩擦係数で推移した。

### 無電解ニッケルめっきによる導電紙の作製

竹村昌太, 上野武司, 高松聡裕, 五十嵐美穂子, 棚木敏幸, 島田勝広(都産技研), 岡山隆之(農工大)

第59回日本木材学会大会(2009)

紙の高機能化を目的として, 針葉樹及び広葉樹パルプの抄紙への無電解ニッケルめっきにより導電紙を試作した。紙への適正なめっき条件(温度, 時間)は, 木材へのめっき条件から導いた。試作導電紙の抵抗率は抵抗率計で評価した。また, 導電紙の電磁波シールド材への利用を考慮し, 電磁波シールド効果を測定した。広葉樹パルプにおいて60dBのシールド効果が得られた。

### 輸液セットからのエンドトキシンの回収方法の確立

細淵和成(都産技研), 棚元憲一(医薬品食品衛生研)

日本防菌防黴学会第35回年次大会(2008)

医療機器は, 構造が複雑であること, 素材が多種多様であること, などの理由から, 医療機器のエンドトキシン試験方法は品目ごとに確立することが必要である。そこで, 前大会のAVF金属針に引き続き, 今回は輸液セッ

トを取り上げ、本品の添加回収試験を行い、エンドトキシンの最適な回収方法を明らかにした。

### 指先と掌におけるピンディスプレイでの形状情報伝達の違いに関する研究

島田茂伸（都産技研），武市隆太，下条誠（電通大）

第 13 回日本バーチャルリアリティ学会大会(2008)

近年の高解像度化，大画面化する触覚ピンディスプレイを効率よく使用するために，指先に比して接触面積の大きい掌に注目した。掌の触覚パターンの認知可能性について基礎的な実験を行い，触パターンが運動している状態では指先と比較して掌の方が認識率，およびユーザの確信度ともに高いことが示されたので報告を行った。

### ラピッドプロトタイピングシステムによる弦楽器の作製

横山幸雄（都産技研）

日本音響学会秋季研究発表会（2008）

製品試作の現場において活用されているラピッドプロトタイピングシステムは，場合によっては実用製品に近い丈夫さを具えた品物を作製し得る。同システムの適用例として，弦楽器（ヴァイオリン）の作製を紹介した。

### ラマン分光測定による DLC 膜の摩耗評価

川口雅弘，青木才子（現東工大），三尾淳，森河和雄，内田聡（都産技研），崔竣豪，加藤孝久（東大）

トライボロジー会議 2008 春東京(2008)

各種鋼種に DLC 膜を PBII 法により成膜し，摩擦摩耗試験を行った。摩耗痕のラマン分光分析を行い，DLC 膜の構造変化を測定した。その結果，摩耗痕中心部は DLC 膜が構造変化を起こし，グラファイト化していることがわかった。

### ロイコフェノチアジン系カラーフォーマーの合成と線検出材料としての機能評価

倉知由佳，太刀川達也（埼大工），関口正之（都産技研）

日本化学会 第 88 回 春季年会(2008)

線に対する発色感度，及び経時的な安定性の高い新規フェノチアジン系カラーフォーマーを合成し，機能評価を行った結果を報告した。特に，色素部位の保護基部位の違いによる影響を調べた。

### わが国における放射線滅菌の経済規模

細澁和成（都産技研），柳澤和章（日本原子力研究開発機構），大岡紀一（社）日本溶接協会，貴家恒男（放射線利用振興協会），田中隆一（NPO 法人放射線教育フォーラム）

日本防菌防黴学会第 35 回年次大会(2008)

科学技術の普及度合いを測る指標として，経済規模の算出がある。放射線滅菌に関する経済規模については，

平成 11 年に調査を行ったが，すでに十年近く経っている。そこで，経時的な変化を知るために，今回わが国における放射線滅菌の経済規模を求めた。この結果，二千億円の経済規模であることがわかった。

## 研究発表一覧 / 総説

### ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際—装置を使いこなすために—

上本道久 (都産技研)

社団法人日本分析化学会関東支部編 (株)オーム社, (2008)

ICP 発光分析法および ICP 質量分析法の理論, また, 装置のハードウェア, 装置環境, 運転環境などの基礎的な事項を解説するとともに, 金属材料, 半導体, セラミックス, 高純度試薬, 河川水・底質, 食品, 廃棄物の各種試料の分析を行ううえでのポイントや実際の装置の扱い方, 分析値の取り扱いなどを実務者向けに解説した。

### VOC 対策・臭気対策の現状と課題

木下稔夫 (都産技研)

産業と環境, Vol.37, No.12, pp.51-54, (2008)

大気汚染防止法の改正に伴う産業界, 国, 自治体の取り組みの現状と課題について解説した。東京都が実施している JST 事業についての概要についても紹介した。

### イソシアネートを用いた天然系接着剤の改質

瓦田研介 (都産技研)

イソシアネート化合物の反応メカニズムと応用・安全性・特許動向, 藤本登企画編集, 技術情報協会, (2008)

天然高分子として有望な絹タンパクを用いた木材用接着剤の開発を行い基礎的知見を得た。絹タンパクのなかで絹フィブリンは常態接着力が高いが耐水性に劣ることがわかった。そこで, イソシアネート化合物を少量添加すると, 耐水性が著しく向上することを見出した。

### 医療現場の滅菌 電子線滅菌

関口正之 (都産技研)

電子線滅菌, 医療現場の滅菌, 改訂第3版, へるす出版, pp.78-93, (2008)

日本医療機器学会の第1種滅菌技術師認定制度の教科書において, 技術解説として, 従来から研究・指導を行ってきた医療機器の電子線滅菌に関する内容を記載した。電子線滅菌の歴史, 特性, 電子加速器の種類と動向のほか, 最新の改訂 ISO 規格や国内 JIS 化を含めた電子線滅菌の関わる規格基準とバリデーションの動向を解説した。

### 医療現場の滅菌 ガンマー線滅菌

細淵和成 (都産技研)

ガンマー線滅菌, 医療現場の滅菌, 改訂第3版, へるす出版, pp.77-91, (2008)

放射線滅菌のうち, 線滅菌について, その歴史, 定義, 照射施設, 長所と短所, 滅菌される対象物, さらに最近の線滅菌の研究動向, などを記載した。特に,

線滅菌が医療機器分野の滅菌に欠くことのできない滅菌法となった歴史的経過を詳細に述べた。その上で, 線滅菌の将来性も展望した。

### 薄肉亜鉛合金ダイカストのミクロ組織と欠陥事例

佐藤健二 (都産技研)

会報ダイカスト, No.129, pp.107-113, (2009)

薄肉に特化した亜鉛合金ダイカストの組織と欠陥形態を光学顕微鏡, SEM, X線透過試験で調べた。内容として, 湯流れと凝固, 異常組織を含むミクロ組織形態, 欠陥の形成と分布, ZDC2 と Zn-Al-Cu 系合金の典型的及び特徴的なミクロ組織, 精度に及ぼす要因, 異常組織と欠陥について解説した。

### 漆の焼付けによる硬化法

木下稔夫 (都産技研)

最新・工業塗装ハンドブック, pp.653-655, (2008)

漆の焼付け塗装について, 伝統的な技法の見地から調査を行い解析した知見と最適な焼付け条件, 漆膜性能などについて解説した。

### エアスプレー塗装におけるハイソリッド塗料への転換による VOC 削減効果

木下稔夫 (都産技研)

塗装工学, Vol.43, No.8, pp.256-263, (2008)

ハイソリッド塗料を, 工場内塗装で最も一般的な塗装方法であるエアスプレー塗装法により塗装した場合の VOC 抑制効果について検討した内容を述べた。

### 金型にコーティングされた CVD ダイヤモンド膜の研磨技術

横沢毅 (都産技研), 片岡征二 (湘南工大), 佐藤隆 (ノック)

プレス技術, Vol.47, No.3, pp.62-65, (2009)

砥粒レス超音波研磨法によって, 例えば, 打ち抜きダイスの穴内面や絞りダイスの肩部といった曲面にコーティングされた CVD ダイヤモンド膜を, 最大高さで 0.5 μm Rz 程度にまで仕上げることを可能とする装置の紹介と, その研磨方法についての解説記事である。

### ガラス製品の破損事故解析

上部隆男 (都産技研)

NEW GLASS, Vol.23, No.3, pp.19-24, (2008)

壊れたガラス製品を調べることにより破損の原因を明らかにし, 再発防止対策を考えることを破損事故解析という。安全で信頼性の高い製品をつくるには, 破損事故解析は必要であり, 「モノづくりの重要な役割」を担っている。ガラスはなぜ壊れやすいのかなど基礎的な話を発端として, ガラス製品の破損のメカニズム, 破面の見方, 事故解析の方法について解説した。

## 組込みシステムのハードウェア絵設計入門講座

坂巻佳壽美（都産技研）

組込みシステムのハードウェア絵設計入門講座，電波新聞社，(2008)

組込みシステムのハードウェア設計に必要な基礎知識を網羅して解説した。

## 顕微赤外・顕微ラマン分光法の基礎と応用（第6章 第4節 3.3 高速攪拌造粒による造粒物および造粒過程の解析に関する研究）

藤巻康人（都産技研），坂本知昭（国立衛研），松原智之，笹倉大督（ブルカー・オプティクス）

技術情報協会，pp.362-378，(2008)

エテンザミド，コーンスターチ，メチルセルロース，乳糖の4成分系について，高速攪拌造粒による造粒物および造粒過程について検討を行った。各成分のラマンスペクトルを測定し，特徴的なピークの積分値を元に各造粒段階における造粒物のラマンマップを作成した。これらのケミカルマップの解析から，混在する成分においても各成分の同定が可能であった。

## シリーズ 暮らしの最前線「竹を原料とした繊維について」

池田善光（都産技研）

日本家政学会誌，Vol.59，No.5，pp.351-352，(2008)

エコ素材として人気の高い竹繊維ではあるが，現在流通している竹繊維に関しては多くの疑問点がある。そこで，新たに開発した竹繊維の鑑別技術や，竹繊維本来の消費性能について概説することで，竹繊維の本当の姿を伝えることとした。

## 制振工学ハンドブック 第6編基礎資料

高田省一（都産技研）

制振工学ハンドブック，コロナ社，(2008)

このハンドブックは第1編から第6編からなっており，担当者は，第6編基礎資料のうち，2.研究の動き 2.3 文献調査資料 3.基準，規格 3.1 用語，単位 3.2 材料関係規格の3つの節を執筆した。解説中で，当センターで実施した，短冊状制振試験片の測定法に関する研究につき，コメントした。

## 制振はり損失係数試験の素材複素弾性率推定への応用に関する一考察

高田省一（都産技研）

制振工学研究会会報，第38号，(2008)

積層制振はり試験片の共振特性からの粘弾性素材複素弾性率の逆算例につき紹介し，二層型試験片からの逆算は精度が高いが，ガラス転移温度以上のデータはほとんど得られないことを示した。そのため，サンドイッチ試

験片の活用が必要になるが，境界条件を考慮しない従来の逆算方法では精度に問題があると述べた。

## セラミックス工具を用いたドライせん断加工の実用化

片岡征二（湘南工大），玉置賢次（都産技研），久野拓律（アイダエンジニアリング）

プレス技術，Vol.47，No.3，pp50-53，(2009)

セラミックス工具を用いたドライせん断加工の実用化のための技術解説とした。具体的には，各種セラミックスを材料としたセラミックス工具を用いて，アルミニウム板，冷間圧延鋼板，ステンレス鋼板の連続10万回のドライせん断加工の実施結果を示した。

## 測定値と分析値

上本道久（都産技研）

ぶんせき，No.6，pp.262-269，(2008)

掲載誌の特集テーマ「はかるための基礎知識」の一環として，標記の解説稿を執筆した。定量分析において取り扱わねばならない多くの数値について，それらの算出方法と不確かさの概念を整理した。また，分析値の信頼性にかかわる用語や有効数字の丸め方法にも触れ，測定値より分析値を提出する指針を提示した。

## ダイヤモンドコーテッド工具によるアルミニウムのドライ絞り加工

玉置賢次（都産技研），片岡征二（湘南工大）

プレス技術，Vol.47，No.3，pp58-61，(2009)

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実用化のための技術解説とした。具体的には，CVDダイヤモンド膜の研磨レベルを明らかとし，さらにダイヤモンドコーテッド工具を用いた純アルミニウム板の連続1万回のドライ絞り加工の実施結果を示した。

## 竹繊維の特徴とその用途開発

池田善光（都産技研）

繊維学会誌，Vol. 65，No. 1，pp.45- 48，(2009)

竹繊維の鑑別方法とその応用について解説した。

## 電子機器の試験規格と製品設計

小林丈士，五十嵐美穂子，三上和正（都産技研）

日本信頼性学会誌，Vol.31，No.2，pp.132-137，(2009)

現在，電子機器の製造ライン及び回路や基板設計等も海外へシフトし，不具合品も多くなってきている。そのため，各種試験による信頼性等の確認が重要となり，電子機器に関する各種の規格を概説し，今後の展望について述べた。一方，電子機器の高機能化等により，発熱やEMCが問題となり，設計段階からの考慮が必要である。そこで，製品設計手法におけるデザインレビューについても解説した。

## 塗装分野の VOC 対応実務知識

木下稔夫（都産技研）

最新・工業塗装ハンドブック,pp.869-874,(2008)

塗装分野の VOC 対応に関して，塗装工場の VOC 発生要因から対策の概要，具体的な工程内対策，排ガス処理装置による対策等について解説した。

## ハンドスプレー塗装における VOC 削減の手法

木下稔夫（都産技研）

塗装技術,Vol.47,No.7,pp.57-66,(2008)

小規模塗装工場において最も一般的な塗装方法であるハンドスプレー塗装において，VOC 排出量を左右するスプレーガンの操作技術と VOC 排出削減の考え方について解説した。

## マグネシウム合金板材の新しい加工技術 - ダイヤモンドコーティング金型を用いた熱間完全ドライプレス加工技術 -

坂本満（産総研），基昭夫（都産技研），神田一隆（不二越），高橋孝誠（熊本産技セ），深川和良（鹿大），神雅彦（日本工大）

アルトピア,Vol.38,No.8,pp.17-21,(2008)

マグネシウム合金板は軽量材料として輸送機器や家電分野で実用が期待されている。市販の AZ31 材と難燃性材として開発された AMCA602 材について CVD ダイヤモンド膜コーティング金型を用いて熱間ドライ絞り加工を行った。AZ31 材が 200℃，肩 R4mm で界絞り比 2.2，AMCA602 材が 300℃，肩 R6mm で界絞り比 2.1 とドライ熱間加工の可能性が示唆された。

## 無鉛低融ホウ珪酸塩ガラスフリットの開発

田中実（都産技研）

マテリアルインテグレーション,Vol.21, No.4, pp.18-21,(2008)

低融ガラスは，ソーダ石灰系の通常のガラスに比べ低い温度で軟化・変形するガラスであり，従来，酸化鉛を主成分としたホウ珪酸鉛系ガラスが最もポピュラーなものとして利用されてきた。しかし近年においては，国内外での鉛規制(特に欧州においては RoHS 規制)や環境負荷の低減課題から無鉛化が求められるようになり，製品中における鉛の代替実用化対策が望まれている。こうした背景，研究開発の実際，成果事例について紹介した。

## 無鉛低融ホウ珪酸塩系ガラスフリットの開発と利用

田中実（都産技研）

化学工業,Vol.59,No.5,pp.388-393,(2008)

ソーダ石灰系の通常のガラスに比べ低い温度で軟化・変形する低融ガラスは，従来，耐水性などの特長を考

慮して，酸化鉛を主成分としたホウ珪酸鉛系ガラスやホウ酸亜鉛系ガラスが最もポピュラーなものとして利用されてきた。しかし近年において，鉛規制や環境負荷の低減課題から脱鉛化が求められ，低融ガラス使用製品中における鉛の代替実用化対策が望まれている。無鉛化の背景から当センターの研究開発成果を紹介した。

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 中島 茂  
委員 澤近洋史 榎本博司 小山秀美 伊東洋一  
事務局 竹内由美子 久保 茂  
表紙デザイン 藤田 茂

登録番号 21(西)19

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4号

ISSN 1881-8676  
CODEN : KHCDBB

平成 21 年 12 月 22 日発行

発行 地方独立行政法人  
東京都立産業技術研究センター  
〒115-8586 東京都北区西が丘 3-13-10  
TEL (03) 3909-2151 (代表)  
FAX (03) 3909-2590  
URL <http://www.iri-tokyo.jp/>

印刷会社 シンソー印刷株式会社  
〒161-0032 東京都新宿区中落合 1-6-8  
TEL (03) 3960-7221 (代表)  
FAX (03) 3950-7227

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、  
了承を得て下さい。本研究報告の内容は、ホームページからも  
PDFファイルとして提供しております。

研究報告 第4号  
平成21年

