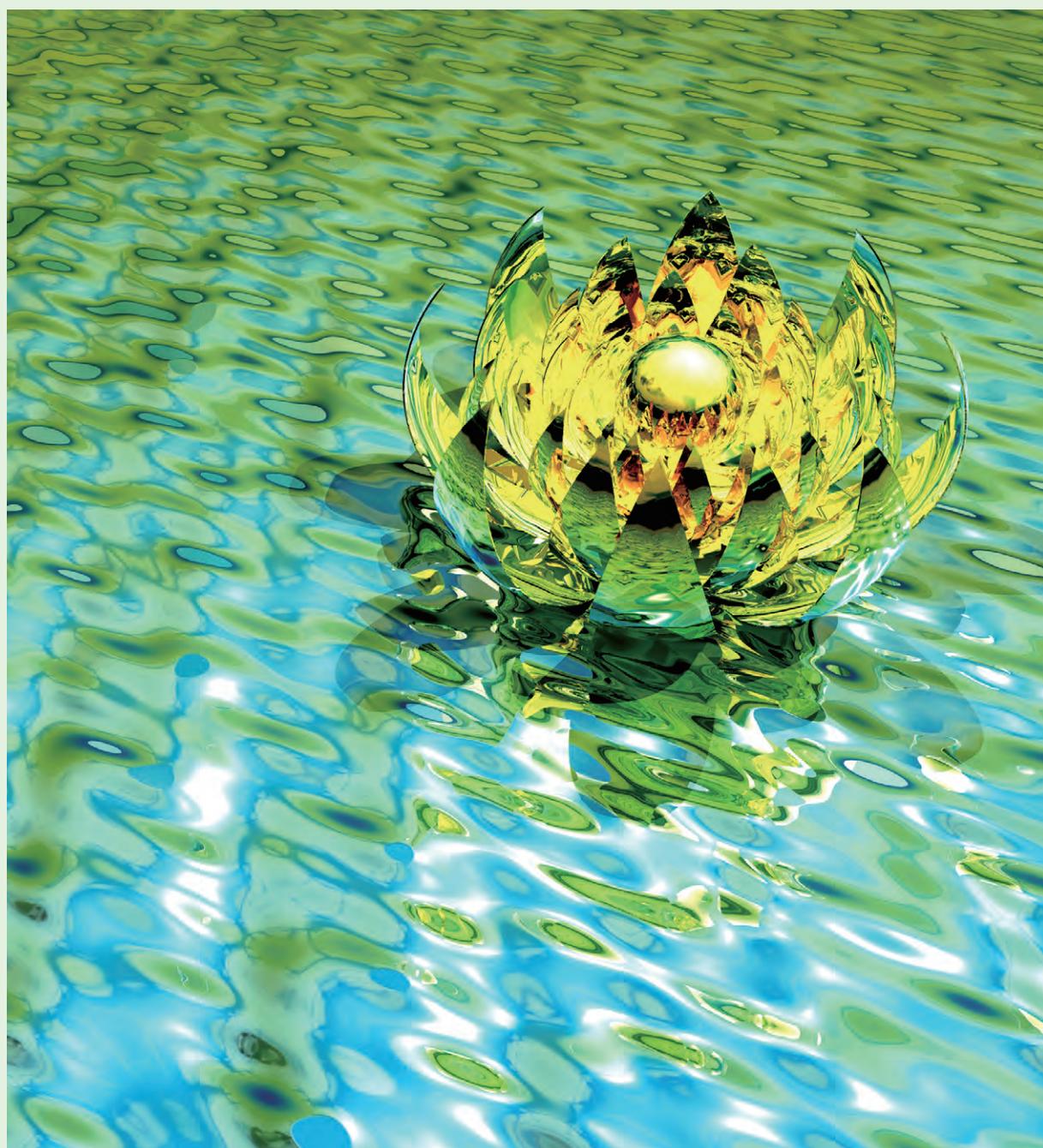


ISSN1881-8676  
CODEN:KHCDBB

# 研究報告

第8号 (2013)

Bulletin of Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute No.8



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8号  
平成 25 年

目次

論文

外れ値除去フィルタリングの開発

金田 泰昌 入月 康晴 2

マルチレイヤ中間ノード装置のルーティング制御法

中川 善継 入月 康晴 山口 隆志 6

動画中の害鳥認識方法の開発

大平 倫宏 富山 真一 宮武 和史 平井 佑佳 犬塚 利栄子 10

DLCコーテッドゴムの金属との摩擦特性

中村 健太 藤邨 克之 村木 正芳 14

元素粉末添加による焼結マグネシウムの強度特性

岩岡 拓 青沼 昌幸 寺西 義一 森河 和雄 18

金型用鋼の超精密切削加工におけるダイヤモンド工具の寿命向上

藤巻 研吾 平野 康之 横澤 毅 22

色見えを改善したLED照明器具の開発

岩永 敏秀 中村 広隆 市原 茂 山下 利之 下川 昭夫 石原 正規 26

パナナ繊維を用いたポリブチレンサクシネート複合体の機械特性

梶山 哲人 安田 健 清水 研一 林 孝星 30

高価な貴金属を使用しないCo, Ce系酸化物触媒と省エネ型処理装置の実用化に向けて

染川 正一 井上 潤 水越 厚史 萩原 利哉 藤井 恭子 小島 正行 篠田 勉 34

赤色に着色されたガソリンに含まれるETBE濃度の液体シンチレーション計測による定量

柚木 俊二 斎藤 正明 永川 栄泰 38

グルコサミンを含む錠剤の照射履歴検知	関口 正之 中川 清子 柚木 俊二 大藪 淑美	42
ポリエチレンペレットのバイオマス由来を判別する試験方法の開発	永川 栄泰 柚木 俊二 斎藤 正明	46
抗菌性創傷被覆材の開発に向けたPVAハイドロゲルからの抗菌剤の溶出性制御	柚木 俊二 光田 益士 大藪 淑美 久保 貴史 関口 正之 岩岸 徹治	50
揮発性有機物 (VOC) 測定用センシングシステムの開発	紋川 亮 中川 朋恵 杉森 博和 加沢 エリト 武井 孝 春田 正毅	54
フェムト秒LA-ICPTOFMSによる微小試料の分析	林 英男 清水 綾	58
三次元座標測定機簡易チェックゲージの開発	中西 正一 西村 信司 中村 弘史 樋口 英一 小西 毅 小船 論史	62
生活環境に調和した小型省エネルギー機器の開発 ー家電製品用高調波・力率改善装置の開発ー	三上 和正 小林 丈士 藤原 康平 清水 敏久 和田 圭二	66
粉末焼結型造形による造形物の機械的性質に対する造形方向の影響	木暮 尊志 横山 幸雄 山内 友貴 山中 寿行	72
CFRP製環状ばねの製作と基本特性評価	西川 康博 佐野 宏靖 小船 論史	76
リモートセンシング状況に基づいた低消費電力プロトコルの開発	仲村 将司 武田 有志	80
オゾン・マイクロバブルによる綿布の漂白効果	榎本 一郎 武田 浩司 長尾 梨沙 添田 心 星 幸則 高橋 芳郎 渋谷 良一 増子 富美 美谷 千鶴	84
黒色漆膜の変色問題に関する基礎的研究 ー鉄と反応させた黒漆の紫外線照射に伴う表面変化ー	神谷 嘉美 西村 信司	88

ノート

非同期式設計によるFPGA向け低消費電力システムの開発

岡部 忠 入月 康晴 金田 泰昌 96

LSPRセンサヘッドの開発

加沢エリト 若林 正毅 98

高い信頼性を有するガス電子増幅器の開発とその特性評価

小宮 一毅 藤原 康平 小林 丈士 100

マイクロ波帯における電波吸収体の評価法の開発

藤原 康平 志水 匠 小林 丈士 102

圧電セラミクスを用いた矩形平板のアクティブ振動制御

福田 良司 104

組込みシステム上で動作するRTミドルウェアによる運動制御 – 模型回転翼機への適用

佐々木 智典 島田 茂伸 106

有機化合物モデルを用いた凝固形態の検討

西村 信司 108

ステンレス鋼と異種金属のレーザ溶接界面の高信頼性化

青沼 昌幸 岩岡 拓 寺西 義一 森河 和雄 110

光を用いた生体組織配向評価法の開発

海老澤 瑞枝 112

LED電球の全光束出力安定度評価方法の開発

澁谷 孝幸 岩永 敏秀 横田 浩之 114

面発光パネル照明に対応した小型配光測定装置の開発

横田 浩之 岩永 敏秀 澁谷 孝幸 116

試料面積の違いによる音響透過損失の差異

渡辺 茂幸 神田 浩一 服部 遊 西沢 啓子 118

塗装による粉末焼結型RP造形品のカラーモデルの作製

小野澤 明良 村井 まどか 神谷 嘉美 木下 稔夫 山内 友貴 120

炭素材へのイオン照射とアニールによる復元効果

寺西 義一 渡部 友太郎 長坂 浩志 三尾 淳 田邊 靖博 122

ボール型Co, Ce系酸化物触媒の開発

井上 潤 染川 正一 水越 厚史 萩原 利哉 篠田 勉  
藤原 哲之 川見 佳正 三橋 賢司 永富 徳文 124

難燃性マグネシウム合金の強度特性の改善

藤巻 康人 小金井 誠司 小林 祐次 辻 俊哉 神 雅彦 基 昭夫 126

微生物防除剤による木材汚染カビの抑制法の検討

飯田 孝彦 小沼 ルミ 水越 厚史 浜野 智子 瓦田 研介 128

被災地で発生した廃木材中塩素の高精度分析法の確立

安藤 恵理 田熊 保彦 杉森 博和 荒川 豊 瓦田 研介 130

環境経営支援ツールとしてのマテリアルフローコスト会計 (MFCA) の中小企業への適用事例

水越 厚史 瓦田 研介 田井 洋雄 小林 秀樹 富士森 みつ 下垣 彰 安城 泰雄 132

低エネルギー電子線照射によるスチレン・マレイミド系共重合体の合成

中川 清子 関口 正之 柚木 俊二 134

波長選別した光照射とESRを組み合わせたOHラジカル消去能評価システムの開発

中川 清子 関口 正之 136

R熱電対の熱処理条件と熱起電力変化

沼尻 治彦 佐々木 正史 水野 裕正 138

関数型プログラミング言語を用いた対話的なソフトウェア開発ー簡易な全身運動解析への適用事例ー

後濱 龍太 140

プラスチック製品に含まれる臭素系難燃剤 (PBB・PBDE) の精密分析手法の最適化

佐々木 直里 中澤 亮二 田中 真美 水越 厚史 142

微小目合いを有する農業用防虫編地の開発	唐木 由佑 堀江 暁	144
介助者なしで着脱可能な衣服の開発	平山 明浩 加藤 貴司 佃 由紀子 鈴木 明子	146
直管型LEDランプの照度調整による省エネシステムの研究	佐藤 研 佐野 宏靖 白井 志朗 隅 徳至	148
ボンベガスを用いた窒素酸化物促進試験	岡田 明子 小柴 多佳子	150
グラフト法によるはっ水加工技術の開発	榎本 一郎 池田 重利 鈴木 秀人 田畑 米穂 大島 知也 山口 和男	152
CRTガラスを使った放射性廃棄物の固化	小山 秀美 平井 和彦 池田 沙織 櫻井 昇 永川 栄泰 岡澤 立夫 島地 英夫 田旗 裕也	154
環境低負荷型のめっき皮膜の開発	水元 和成 逸見 英一 平井 和彦 竹村 昌太 浦崎 香織里 大川原 敏夫	156
層状鉱物を用いた水道管用ゴムパッキンの開発	飛澤 泰樹 清水 研一 菅野 彰 本田 壽男	158
引張試験機を用いた編針の編み易さの評価	堀江 暁 唐木 由佑 川口 雅弘	160
<b>外部発表一覧</b>		
論文		165
口頭発表		171
ポスター発表		179
総説		183

**BULLETIN OF TOKYO METROPOLITAN  
INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE**

**NO.8 2013**

**Papers**

- Development of an outlier reduction filter  
Yasuaki Kaneda, Yasuharu Irizuki 2
- Multi layer control applied middle-routing node in wireless sensor network  
Yoshitsugu Nakagawa, Yasuharu Irizuki, Takashi Yamaguchi 6
- Development of harmful birds recognition in video  
Norihiro Ohira, Shinichi Tomiyama, Kazushi Miyatake, Yuka Hirai, Rieko Inuzuka 10
- Friction characteristics of DLC coated rubber used AISI 52100 steel under un-lubricated condition  
Kenta Nakamura, Katsuyuki Fujimura, Masayoshi Muraki 14
- Strength and ductility properties of sintered magnesium due to addition of elemental powder  
Taku Iwaoka, Masayuki Aonuma, Yoshikazu Teranishi, Kazuo Morikawa 18
- Improvement of diamond tool life in ultra precision cutting of mold steel  
Kengo Fujimaki, Yasuyuki Hirano, Tsuyoshi Yokosawa 22
- Developing a new LED luminaire for improved color appearance  
Toshihide Iwanaga, Hirotaka Nakamura, Shigeru Ichihara,  
Toshiyuki Yamashita, Akio Shimokawa, Masami Ishihara 26
- Mechanical properties of poly (butylene succinate) composites using banana fiber  
Tetsuto Kajiyama, Takeshi Yasuda, Kenichi Shimizu, Kose Hayashi 30
- Commercial production of noble-metal-free Co, Ce oxide catalyst and energy saving odor  
elimination system  
Shouichi Somekawa, Jun Inoue, Atsushi Mizukoshi, Toshiya Hagiwara,  
Kyoko Hujii, Masayuki Kojima, Tsutomu Shinoda 34

Determination of ETBE contents in red-dyed gasoline by liquid scintillation counting	Shunji Yunoki, Masaaki Saito, Yoshiyasu Nagakawa	38
Detection of gamma ray irradiated glucosamine-based tablets	Masayuki Sekiguchi, Seiko Nakagawa, Shunji Yunoki, Yoshimi Ohyabu	42
Development of a method for detecting bio-based polyethylene pellets	Yoshiyasu Nagakawa, Shunji Yunoki, Masaaki Saito	46
Controlled release of antibacterial agents from PVA hydrogel as a wound dressing	Shunji Yunoki, Masushi Kohta, Yoshimi Ohyabu, Takabumi Kubo, Masayuki Sekiguchi, Tetsuji Iwasaki	50
Sensing system for volatile organic compounds (VOC)	Akira Monkawa, Tomoe Nakagawa, Hirokazu Sugimori, Erito Kazawa, Takashi Takei, Masatake Haruta	54
Simultaneous determination of elemental composition in small solid samples by femtosecond LA-ICP-TOFMS	Hideo Hayashi, Aya Shimizu	58
Development of simple check gauge for a Coordinate Measuring Machine	Shoichi Nakanishi, Shinji Nishimura, Hiroshi Nakamura, Eiichi Higuchi, Takeshi Konishi, Satoshi Kobune	62
The study of small-scale energy-saving apparatus harmonized with the living environment. (An device with improved harmonics and power factor was developed for use as a home electrical appliance.)	Kazumasa Mikami, Takeshi Kobayashi, Kohei Fujiwara, Toshihisa Shimizu, Keiji Wada	66
Influence of part-build orientation on mechanical properties of resin plates built by SLS	Takashi Kigure, Yukio Yokoyama, Yuki Yamauchi, Toshiyuki Yamanaka	72
Fabrication and Evaluation of CFRP Loop-Spring	Yasuhiro Nishikawa, Hiroyasu Sano, Satoshi Kobune	76
Development of low power protocol based on remote sensing conditions	Masashi Nakamura, Yuji Takeda	80

Effect of cotton bleaching using ozone micro-bubbles	Ichiro Enomoto, Koji Takeda, Risa Nagao, Shin Soeda, Yukinori Hoshi, Yoshiro Takahashi, Ryoiti Shibuya, Fumi Masuko, Chizuru Mitani	84
Basic study on issue of change of color of the black lacquer film -Surface change due to the ultraviolet irradiation of the reacted black lacquer with iron-	Yoshimi Kamiya, Shinji Nishimura	88
<b>Notes</b>		
Development of low power system for fpgas using asynchronous circuit design	Tadashi Okabe, Yasuharu Irizuki, Yasuaki Kaneda	96
Development of the LSPR sensor head	Elito Kazawa, Masaki Wakabayashi	98
Development and evaluation of the stability gas electron multiplier	Kazuki Komiya, Kohei Fujiwara, Takeshi Kobayashi	100
Development of evaluation method for a wave absorber in microwave	Kohei Fujiwara, Takumi Shimizu, Takeshi kobayashi	102
Active vibration control of rectangular plate using piezoelectric ceramics	Ryoji Fukuda	104
Motion control with robotic technology middleware on embedded system - application to a model rotorcraft	Akinori Sasaki, Shigenobu Shimada	106
Investigation of solidification morphologies used on organic materials	Shinji Nishimura	108
Improvement of reliability in joint interface between stainless steel and dissimilar metal by YAG laser welding	Masayuki Aonuma, Taku Iwaoka, Yoshikazu Teranishi, Kazuo Morikawa	110
Development of aligned tissue evaluation method using optical techniques	Mizue Ebisawa	112

Development of stability evaluation method and monitoring system in total luminous flux measurement	Takayuki Shibuya, Toshihide Iwanaga, Hiroyuki Yokota	114
Development of compact goniophotometer for flat panel light source	Hiroyuki Yokota, Toshihide Iwanaga, Takayuki Shibuya	116
The difference of the sound reduction index by the difference of the sample area	Shigeyuki Watanabe, Koichi Kanda, Asobu Hattori, Keiko Nishizawa	118
An application of painting technology to the coloring of models made with selective laser sintering	Akiyoshi Onozawa, Madoka Murai, Yoshimi Kamiya, Toshio Kinoshita, Yuki Yamauchi	120
Effect of ion implantation on carbon and restoration after annealing	Yoshikazu Teranishi, Tomotaro Watanabe, Hiroshi Nagasaka, Atsushi Mitsuo, Yasuhiro Tanabe	122
Development of ball-type $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ catalysts	Jun Inoue, Shoichi Somekawa, Atsushi Mizukoshi, Toshiya Hagiwara, Tsutomu Shinoda, Hiroyuki Fujiwara, Yoshimasa Kawami, Kenji Mitsuhashi, Tokufumi Nagatomi	124
Improvement of strength properties of non-combustible magnesium alloy	Yasuto Fujimaki, Seiji Koganei, Yuji Kobayashi, Toshiya Tsuji, Masahiko Jin, Akio Motoi	126
The antifungal properties of biocontrol agents for moulds inhabiting woods	Takahiko Iida, Rumi Konuma, Atushi Mizukoshi, Tomoko Hamano, Kensuke Kawarada	128
High precision analysis of chlorine contained in wasted woods in tsunami stricken areas	Eri Ando, Yasuhiko Takuma, Hirokazu Sugimori, Yutaka Arakawa, Kensuke Kawarada	130
Application of Material Flow Cost Accounting (MFCA) as a support tool for environmental management to a medium-sized company	Atsushi Mizukoshi, Kensuke Kawarada, Hiroo Tai, Hideki Kobayashi, Mitsu Fujimori, Akira Shimogaki, Yasuo Anjo	132
ACopolymerization of styrene with maleimide induced by irradiation with a low-energy electron beam	Seiko Nakagawa, Masayuki Sekiguchi, Shunji Yunoki	134

Estimation of relative reaction rate of hydroxyl radical using spin-trapping ESR combined with wavelength-selected photolysis	Seiko Nakagawa, Masayuki Sekiguchi	136
EMF changes of the type R thermocouples in high temperature	Haruhiko Numajiri, Masashi Sasaki, Hiromasa Mizuno	138
Interactive software development using Functional Programming Language - example of simple whole body motion analysis -	Ryuta Atohama	140
Optimization of precise analysis methods of brominated flame retardants (PBB · PBDE) in plastic products	Naori Sasaki, Ryoji Nakazawa, Mami Tanaka, Atsushi Mizukoshi	142
Development of a knitted insect control net for agriculture with a very fine mesh	Yusuke Karaki, Akira Horie	144
Development of garment removable without attendants	Akihiro Hirayama, Takashi Kato, Yukiko Tukuda, Akiko Suzuki	146
Development of energy saving system using a light control system for straight-type LED lamp	Ken Satoh, Hiroyasu Sano, Shiroh Shirai, Noriyuki Sumi	148
Nitrogen oxide accelerating test using a gas cylinder	Akiko Okada, Takako Koshihara	150
Development of water-repellent finishing by graft polymerization	Ichiro Enomoto, Shigetoshi Ikeda, Hideto Suzuki, Yoneho Tabata, Tomoya Oshima, Kazuo Yamaguchi	152
Radioactive waste sintered with CRT glass	Hidemi Koyama, Kazuhiko Hirai, Saori Ikeda, Noboru Sakurai, Yoshiyasu Nagakawa, Tatsuo Okazawa, Shimaji Hideo, Tahata Hironari	154
Development of low environmental load electroplating	Kazunari Mizumoto, Eiiti Henmi, Kazuhiko Hirai, Shohta Takemura, Kaori Urasaki, Toshio Ookawara	156

Development of the rubber packing for water pipes using stratified mineral	
Taiki Tobusawa, Kenichi Shimizu, Akira Kanno, Toshio Honda	158

Evaluation of the ease to knit for the knitting needles by using a tension tester	
Akira Horie, Yusuke Karaki, Masahiro Kawaguchi	160

**Abstracts other published papers and presented at society meeting**

<b>Papers</b> .....	165
<b>Presentations</b> .....	171
<b>Poster</b> .....	179
<b>Review</b> .....	183

## 外れ値除去フィルタリングの開発

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

## Development of an outlier reduction filter

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

Recently, remote sensing methods, e.g., GPS, ultrasonic wave sensors, image measurements, radar measurements, and so on, are the focus of attention. However, noise from external environments often comprises part of the sensor signals and causes the normal Gaussian distribution to be distorted. In order to reduce effect of the outliers, some heuristic methods have been proposed, but design validation is difficult in these methods. In this research, we develop a method to reduce the outlier without heuristic design methods. The proposed method can be derived from an assumption that outliers are sparse and can be estimated by solving an optimization problem with  $l_1$  regularization. In addition, regularization parameters of the proposed method can be designed automatically by statistics of Gaussian measurement noise. The effectiveness is also demonstrated by some numerical simulations and experiments.

キーワード : 外れ値,  $l_1$ 正則化, ロバストカルマンフィルタ, パラメータ設計

Keywords : Outlier, Robust Kalman filter,  $l_1$  regularization, Parameter design

## 1. はじめに

近年自動制御システムにおいて, 超音波センサや画像計測, レーダ計測といった非接触型の計測手法が注目を集めている。しかしながら, これらの計測手法は外界の影響により外れ値と呼ばれる, 通常のガウスノイズでは表す事のできないノイズが生じる事が知られている。例えば, GPSを用いた位置制御システムでは障害物による電波遮断によりデータが欠損する場合がある<sup>(1)</sup>。また, 動画像から位置を計測し, それをフィードバックするビジュアルフィードバックシステムでは, 背景コントラストの変化による突発的なノイズが外れ値として生じる<sup>(2)</sup>。更に, レーダ計測を用いた飛行物体のレーダ追尾系では反射波等のノイズの影響により, クラッタと呼ばれる外れ値がレーダの距離情報や角度情報に生じる事が知られている<sup>(3)</sup>。これらの外れ値ノイズは状態推定精度や制御性能に悪影響を及ぼす事になるため, 外れ値を除去する手法が求められている。

外れ値を除去するために, 非ガウスノイズに対応したカルマンフィルタ (KF) が数多く提案されており, これらはロバストカルマンフィルタ (RKF) と呼ばれている。その中でも特に,  $l_1$ 正則化をKFに適用したRKFが注目を集めている<sup>(4)</sup>。 $l_1$ 正則化は最適化問題に対しある閾値に従ってスパースな解 (空間的に疎な解, まれに非ゼロとなる解) を与える手法であり, 外れ値をスパースな解とみなしてKFに $l_1$ 正則化を適用する事で, 外れ値をしきい値処理する事ができる。

そのため他の手法に比べて信号の遅延が少ない。また, 構造がシンプルでかつ凸最適化問題であるため, 実装及び計算が比較的簡単であるという利点がある。しかしながら, パラメータ設計が試行錯誤的になってしまうという課題がある。

そこで本研究では, パラメータを何かしらの見積りが可能な指標にしたがって設計できる外れ値除去フィルタリングを開発する。具体的には, 文献<sup>(4)</sup>の手法に対して, ガウスノイズの分散値からパラメータを設計する手法を提案する。これにより, パラメータの試行錯誤設計を無くし, パラメータ設計の物理的な妥当性を保証する。また, 本研究で提案する外れ値除去手法は, 外れ値を推定して, それを観測値から差し引く。そのため, 外れ値検出への応用が可能となる。

## 2. 外れ値除去アルゴリズムとその設計手法

本節では外れ値除去アルゴリズムと, そのパラメータの設計手法について説明する。 $x_k \in R^n$  及び  $y_k \in R^m$  をそれぞれ状態及び観測値とする。今, 扱うシステムは次式で与えられる離散時間線形時不変システムとする。

$$\begin{aligned} x_k &= Ax_{k-1} + w_k \\ y_k &= Cx_k + v_k + z_k \end{aligned} \quad (1)$$

ここで,  $A \in R^{n \times n}$  はシステム行列であり,  $C \in R^{m \times n}$  は観測行列である。また  $w_k \in R^n$  は時刻  $k$  における状態ガウスノイズを,  $v_k \in R^m$  は時刻  $k$  における観測ガウスノイズを, そして  $z_k \in R^m$  は時刻  $k$  における外れ値をそれぞれ表す。各ノイズ

事業名 平成23年度 基盤研究  
\*1) 情報技術グループ

は互いに独立であると仮定する。今、状態誤差の共分散行列を  $P \in R^{m \times n}$ , 状態ガウスノイズ及び観測ガウスノイズの共分散行列をそれぞれ  $Q \in R^{n \times n}$ ,  $R \in R^{m \times m}$  とすると, RKF の予測式と更新式はそれぞれ次式のようになる<sup>(4)</sup>。

$$\begin{aligned} \text{予測式: } \hat{x}_{k|k-1} &= A\hat{x}_{k-1|k-1} \\ P_{k|k-1} &= AP_{k-1|k-1}A^T + Q \\ \hat{z}_k &= \arg \min_{z_k} (e_k - z_k)^T W (e_k - z_k) + \sum_{i=1}^m \lambda_i |(z_k)_i| \\ \hat{x}_{k|k} &= \hat{x}_{k|k-1} + L(e_k - \hat{z}_k) \\ \text{更新式: } e_k &= y_k - C\hat{x}_{k|k-1} \\ P_{k|k} &= (I - LC)P_{k|k-1} \\ L &= P_{k|k-1}C^T(CP_{k|k-1}C^T + R)^{-1} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで,  $W = (I - CL)^T R^{-1} (I - CL) + L^T P_{k|k-1}^{-1} L$  である。また, 添え字の  $i$  はベクトルの要素を表す。また,  $\lambda_i$  は設計パラメータであり, 1出力系の場合次式で設計する事ができる<sup>(5)</sup>。

$$\lambda = 2W\sigma_{e_i} \quad (4)$$

ここで,

$$\sigma_{e_i}^2 = E \left[ \left( e_k \Big|_{z_i=0} \right)^2 \right] = CP_{k|k-1}C^T + R \quad (5)$$

である。また,  $E[\cdot]$  は期待値を表す。  $W$  は与えられたパラメータから自動的に計算できる。更に,  $\sigma_{e_i}$  は式 (5) で計算され, これは観測ガウスノイズの分散  $R$  より決定される事を意味する。よって, 式 (4) より, 設計パラメータ  $\lambda$  もまた観測ガウスノイズの分散より設計される事がわかる。

### 3. シミュレーションによる提案手法の性能評価

**3.1 システム** システムの出力を位置情報とし, 状態を位置情報とその微分値 (速度) とすると, 離散時間線形時不変システム (1) は次式で与えられる。

$$A = \begin{bmatrix} 1 & T_s \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$C = \begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (7)$$

$$Q = \sigma^2 \begin{bmatrix} 0.25T_s^4 & 0.5T_s^3 \\ 0.5T_s^3 & T_s^2 \end{bmatrix} \quad (8)$$

ここで,  $T_s$  はサンプリング周期,  $\sigma$  は加速度の標準偏差を表す。以降の評価では, これら式を RKF に適用する事で, ノイズが生じた位置情報から, ノイズを除去した位置と速度を推定する。

**3.2 シミュレーション条件** 2通りの評価を行う。1つ目の評価は提案するパラメータ設計の妥当性を評価するものであり, 2つ目の評価はノイズ除去手法として広く用いられている KF との性能の比較を評価するものである。

まず, パラメータ設計の妥当性評価の条件を以下に述べる。外れ値が含まれた正弦波信号 (振幅 1, 周波数 1 Hz) に対して, RKF のパラメータを試行錯誤に設計した場合と提案手法を用いた場合とで, 位置に関する推定精度を比較する。推定精度の評価として, 次式で表される推定誤差率を用いる。

$$\frac{\sqrt{\sum_k (x_k - \hat{x}_k)^2 / N}}{\max x_k} \times 100 \quad [\%] \quad (9)$$

ここで  $x_k$  は真値を,  $\hat{x}_k$  は推定値を,  $N$  はサンプル数をそれぞれ表す。今評価に用いる信号は正弦波であるので, この式は, 振幅に対する推定誤差の割合を表している指標となる。試行錯誤設計として, 推定誤差率が最も小さくなる様な設計パラメータを計算機により探索する。また, 観測ノイズにはガウスノイズが常時混入するとし, その平均は 0, 標準偏差は振幅の 1 割の大きさとする。そして, このガウスノイズに対して, 次式で表されるコーシー分布を持つノイズを外れ値として印加する。

$$\frac{1}{\pi} \frac{\delta}{\delta^2 + (x - x_0)^2} \quad (10)$$

ただし,  $x_0 = 0$ ,  $\delta = 1 \times 10^{-2}$  とする。コーシー分布は裾の広い分布で, インパルスの様なセンサノイズを表す際にしばしば用いられる。

KF との性能評価に関する条件を以下に述べる。前述同様, 正弦波信号に外れ値が混入している状況を考える。正弦波信号の振幅は 1 とし, 周波数は可聴領域を想定し, 1 Hz, 10 Hz, 20 Hz, 30 Hz の 4 通りの周波数について評価する。常時生じるノイズとしてガウスノイズを考え, その平均は 0 とし, 標準偏差は振幅の 1 割の大きさとする。先述したコーシー分布は外れ値モデルとしてしばしば用いられるものの, 外れ値の割合を定量的に設定できない。そこで, ここでは外れ値ノイズとして, 常時生じるノイズの 5 倍の大きさのガウスノイズがある確率で発生するものとする。今回, 外れ値の発生確率として 10%, 20%, 30% の 3 通りを考える。また, サンプリング周期を 0.1 ms とし, 加速度の標準偏差は正弦波を 2 階微分して得られる理論値を用いる。

**3.3 パラメータ設計手法の妥当性評価の結果** 表 1 に, 試行錯誤設計を行った場合と, 提案設計手法を用いた場合の RKF の性能を示す。この結果より, 両者の数値誤差が 5% 以内に入っており, 提案設計手法を用いる事で試行錯誤設計の最もよい性能と同程度の性能が得られている事が分かる。提案設計手法は, 事前に計算機で探索しなくとも, 自動でパラメータが決定されるメリットがある。

**3.4 RKF と KF の性能評価の結果** 表 2 に KF を用いた場合の推定誤差率を, 表 3 に RKF を用いた場合の推定誤差率をそれぞれ示す。また, 一例として, 10 Hz の正弦波信号に 30% の外れ値を混入したときの観測値を図 1 に, KF 及び提案手法による推定結果の時系列をそれぞれ図 2 に示す。KF は外れ値を完全に除去する事ができず, 推定誤差率が大きくなっている。一方, 提案手法を用いる事で全ての組合せにおいて推定誤差率が 1% 以内となっている事がわかる。

表 1. 試行錯誤設計と提案手法設計を用いた場合の推定誤差率 [%] の比較

	Heuristic	Proposed
Position	0.0740	0.0773

表2. KFを用いた場合の推定誤差率 [%]

	10 %	20 %	30 %
1 Hz	0.927	0.179	2.52
10 Hz	7.06	15.9	23.5
20 Hz	13.9	30.8	41.3
30 Hz	17.3	48.0	78.0

表3. RKFを用いた場合の推定誤差率 [%]

	10 %	20 %	30 %
1 Hz	0.113	0.154	0.186
10 Hz	0.228	0.340	0.529
20 Hz	0.305	0.767	0.825
30 Hz	0.337	0.615	0.976

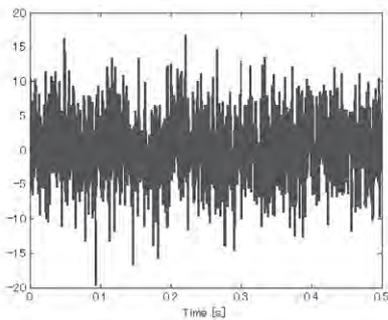
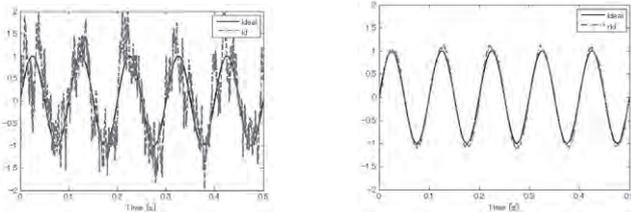


図1. 10 Hzの基本信号に30%の外れ値を混入させた時の観測値



(a) KFによる結果

(b) RKFによる結果

図2. 10 Hzの基本信号に30%の外れ値を混入させた時の推定結果

#### 4. 実データによる性能評価

4.1 フィルタの実装環境 図3に，実験に用いるFPGAボードの外観を示す。また主な仕様を表4に示す。FPGA内部のアーキテクチャは図4の通りである。今回，RKFを

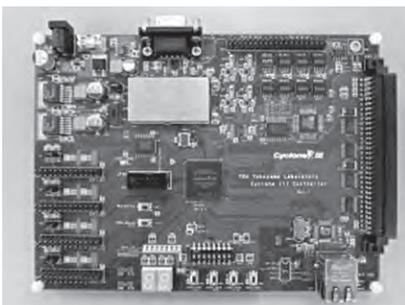


図3. FPGAボードの外観

表4. FPGAボードの主な仕様

Hardware	Specifications
FPGA	Altera Cyclone III (EP3C25F324C8N)
Clock	50 MHz
Memory	SRAM 4 MB
A/D	8 ch 13 bit 1 Msps ( $\pm 10$ V)
D/A	8 ch 12 bit 2 Msps ( $\pm 10$ V)

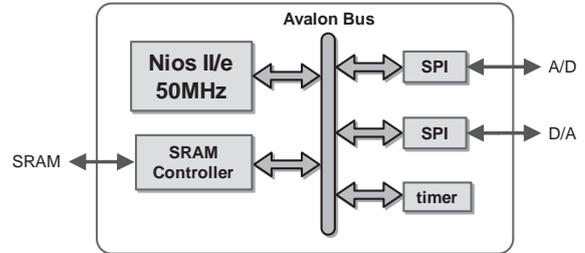


図4. FPGAの内部アーキテクチャ

FPGA (Nios) に実装するため，式(6)～(8)をRKFに適用する際，行列形式ではなく，以下の様書き下す。

$$\text{予測式: } \begin{cases} \hat{x}_{k|k-1}^1 = \hat{x}_{k-1|k-1}^1 + T_s \hat{x}_{k-1|k-1}^2 \\ \hat{x}_{k|k-1}^2 = \hat{x}_{k-1|k-1}^2 \\ P_{k|k-1}^{11} = P_{k-1|k-1}^{11} + T_s (P_{k-1|k-1}^{12} + P_{k-1|k-1}^{21}) + T_s^2 P_{k-1|k-1}^{22} + Q^{11} \\ P_{k|k-1}^{12} = P_{k-1|k-1}^{12} + T_s P_{k-1|k-1}^{22} + Q^{12} \\ P_{k|k-1}^{21} = P_{k-1|k-1}^{21} + T_s P_{k-1|k-1}^{22} + Q^{21} \\ P_{k|k-1}^{22} = P_{k-1|k-1}^{22} + Q^{22} \end{cases} \quad (11)$$

$$\text{更新式: } \begin{cases} L^1 = \frac{P_{k|k-1}^{11}}{P_{k|k-1}^{11} + R} \\ L^2 = \frac{P_{k|k-1}^{21}}{P_{k|k-1}^{11} + R} \\ \hat{x}_{k|k}^1 = \hat{x}_{k|k-1}^1 + L^1 (y - \hat{x}_{k|k-1}^1 - \hat{z}_k) \\ \hat{x}_{k|k}^2 = \hat{x}_{k|k-1}^2 + L^2 (y - \hat{x}_{k|k-1}^1 - \hat{z}_k) \\ P_{k|k}^{11} = (1 - L^1) P_{k|k-1}^{11} \\ P_{k|k}^{12} = (1 - L^1) P_{k|k-1}^{12} \\ P_{k|k}^{21} = P_{k|k-1}^{21} - L^2 P_{k|k-1}^{11} \\ P_{k|k}^{22} = P_{k|k-1}^{22} - L^2 P_{k|k-1}^{12} \end{cases} \quad (12)$$

ここで， $\hat{z}_k$ は次式で計算され，その中で用いるパラメータ $\lambda$ は式(5)で計算される。

$$\hat{z}_k = \begin{cases} e_k - \frac{\lambda}{2W} & \left( e_k \geq \frac{\lambda}{2W} \right) \\ 0 & \left( -\frac{\lambda}{2W} \leq e_k < \frac{\lambda}{2W} \right) \\ e_k + \frac{\lambda}{2W} & \left( e_k < -\frac{\lambda}{2W} \right) \end{cases} \quad (13)$$

4.2 実験環境・条件 図5に実験環境を示す。シグナルジェネレータにて外れ値を含むテスト信号を生成し，フィルタを実装したFPGAに入力する。FPGA内では10 msサンプリングでデータを処理し，その後FPGAから出力された信号をオシロスコープにて観測する。テスト信号としては，

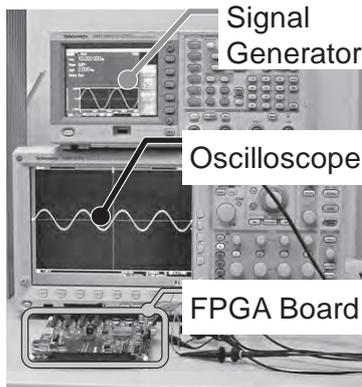


図5. 実験環境

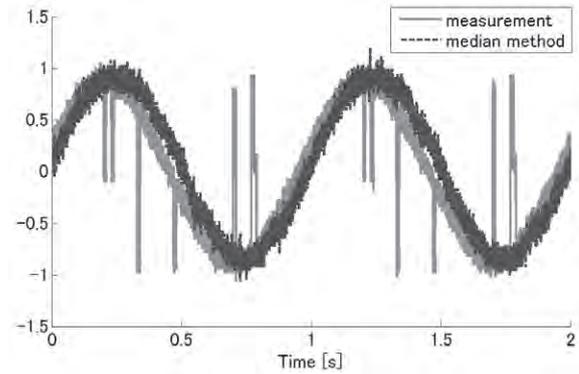
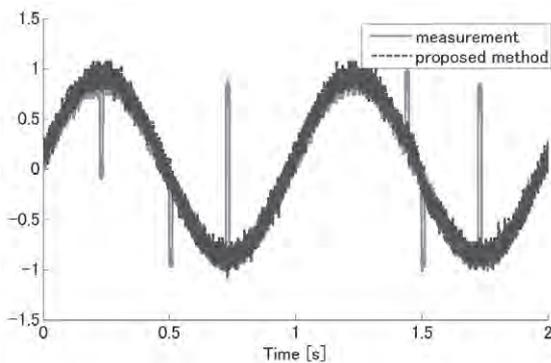
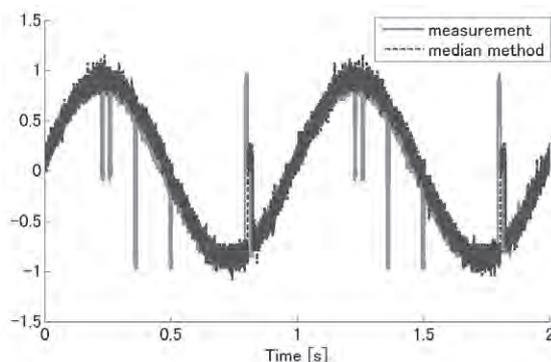
図8. データ長10のメディアンフィルタによる結果  
(点線：観測値，実線：推定値)

図6. RKFによる結果比較 (点線：観測値，実線：推定値)

図7. データ長3のメディアンフィルタによる結果  
(点線：観測値，実線：推定値)

振幅1 V，周波数1 Hzの正弦波信号とする。FPGAに実装するフィルタは，提案手法と，外れ値除去手法として良く用いられるメディアンフィルタとする。

**4.3 結果** 図6に提案手法による結果を示す。この結果からわかる様に，提案手法を用いる事で外れ値が除去できている事が確認できる。

図7にデータ長が3の場合のメディアンフィルタによる推定結果を示す。また，図8にデータ長を10とした場合の結果を示す。データ長が3の場合には外れ値が一部取り除けていないのに対して，データ長を10にする事で外れ値が完全に取り除けている。しかしながら，データ長を長くする事でメディアンフィルタの推定値に遅延が生じている事がわか

る。一方，図6より，提案手法は外れ値が除去でき，かつ推定値の遅延が少ない事がわかる。

## 5. まとめ

本論文では， $l_1$ 正則化を用いたRKFを対象とし，そのパラメータをノイズに関する統計量を用いて自動的に決定できる手法を開発した。これにより，試行錯誤設計が必要なく，設計パラメータの妥当性が保証される。また，シミュレーションならびに実機を用いてその効果を検証した。

今後の課題は，多出力系に対する設計手法の導出が挙げられる。また，本手法は外れ値を推定できるため，外れ値検出への応用も今後の課題である。

(平成25年7月16日受付，平成25年8月20日再受付)

## 文 献

- (1) K. Kurashiki, T. Fukao, K. Ishiyama, T. Kamiya, and N. Murakami, "Orchard Traveling UGV Using Particle Filter Based Localization and Inverse Optimal Control," *Proc. IEEE/SICE Int. Sympo. System Integration*, pp.31-36 (2010)
- (2) N. Guenard, I. Hamel, and R. Mahony, "A Practical Visual Servo Control for Unmanned Aerial Vehicle," *IEEE Trans. Robotics*, Vol.24, No.2, pp.331-340 (2008)
- (3) P. Tsakalides and R. Raspanti, "Angle/Doppler Estimation in Heavy-Tailed Clutter Backgrounds," *IEEE Trans. Aerospace and Electronics Systems*, Vol.35, No.2, pp.419-436 (1999)
- (4) J. Mattingley and S. Boyd, "Real-Time Convex Optimization in Signal Processing – Recent Advances That Make It Easier to Design and Implement Algorithm --," *IEEE Signal Processing Magazine* (2010)
- (5) Y. Kaneda, et al., "Design Method of Robust Kalman Filter via  $l_1$  Regression and Its Application for Vehicle Control with Outliers," *Proc. IECON*, pp.2210-2215 (2012)

## 論文

## マルチレイヤ中間ノード装置のルーティング制御法

中川 善継<sup>\*1)</sup> 入月 康晴<sup>\*1)</sup> 山口 隆志<sup>\*1)</sup>

## Multi layer control applied middle-routing node in wireless sensor network

Yoshitsugu Nakagawa<sup>\*1)</sup>, Yasuharu Irizuki<sup>\*1)</sup>, Takashi Yamaguchi<sup>\*1)</sup>

Today, monitoring using wireless sensor networks is being utilized in many fields including environment, welfare and agriculture. In particular, wide spread coverage of sensing of outside regions is known to cause operational problems such as cost and traffic reliability when transmitting information from a density covered region. Clustering is an efficient method to collect data and many such studies have been carried out. In this study, we construct representative nodes in a small range clustered sub-network that can transmit interactively with a nucleus network. We focus on the middle-routing nodes which bridges between two different layers of the network. The middle-routing nodes both collect data in the cluster and transmit the data between clusters which efficiently transmit the data across the whole wide region of a network outside.

キーワード：無線センサネットワーク, モニタリング, マルチレイヤ, 中間ノード

Keywords : Wireless sensor network, Monitoring, Multi layer, Middle-routing node

## 1. はじめに

無線センサネットワーク技術は、人感・温湿度・照度・ジャイロなどのセンサ情報を多地点から定期的に収集しホスト側で分析、制御し応用する技術の一つである。近年ユビキタス社会の実現に向けて、電力制御を行うスマートエナジ(SE)や遠隔からの家電制御を目的としたホームオートメーション(HA)の製品とそのシステムが話題となっている。また、福祉高齢社会を反映し無線センサネットワーク技術を活用した都市課題の解決に関する研究が進められている。その中で注目されるものとして、病院等建物内において患者のモニタ情報から異常を検知する事や、患者からの緊急メッセージを音声等の連絡手段を使わず迅速に伝達する手段の開発、更に独居高齢者が増える中、生活安否を活動の中から見守るサービスの普及があげられる。この様に、無線センサネットワーク技術は、屋内環境をはじめ地域や敷地内の防災、防犯、監視、環境データ収集を目的としたモニタリングにおいて有線によるネットワークと比べ敷設の自由度、コスト面のメリットからその適用範囲を広げている。

屋外を対象とする無線センサネットワークの活用においては、行政や自治体が主となる環境モニタリングや災害時における通信インフラの一部として主に利用されている。例えば、センサを広範囲に配備して地殻の微振動をモニタリングし地震発生を予知するためのデータ、豪雨による川の水面上昇から氾濫の危険性を判断し周辺住民へ避難警報

を発令するためのデータなど、平時から収集するシステムとして採用されている<sup>(1)</sup>。産業用途においても、農作物の生育監視や工場内の車両通行往来など特定された範囲で、それぞれの目的に応じた監視システムに幅広く採用されている<sup>(2)</sup>。

一般に、屋外の活用においてはデータを伝搬する距離が電信柱のように延伸し、かつ伝搬経路が放射状に広がる事が想定されることから、データを収集する地点に近づくに従い伝送トラフィックの不均衡が発生して、伝送の信頼性が低下する原因となり得る。また、センサの敷設がより広域な範囲に及ぶ場面においては、センシングエリアを分割しそれぞれ代表ノードとなる地点がデータを集約し、そこから3G回線などを利用してインターネット網にあるデータセンタに送信する手法が用いられる。このようなシステムでは、他エリアのデータの取り込みは、データ伝送負荷の増大やそれに伴う伝搬遅延、通信の干渉が発生する原因となる。今後より広範囲にセンサが設置されるに従って伝送到達の信頼性の低下が懸念される。

本研究では、広域なエリアをクラスタとして分割し、クラスタ単位で集約したデータをクラスタの代表ノード間を結ぶもう一つ別の無線センサネットワークを利用して、エリア間を転送させる階層構造(マルチレイヤ)を持つ。これにより前述の他クラスタ内の伝送負荷や干渉を防ぎデータ伝送を効率化し、広域センシングのデータを伝搬させる仕組みを提案する。

## 2. 関連研究

無線センサネットワークはネットワークを構成するノー

事業名 平成23年度 基盤研究  
\*1) 情報技術グループ

ド間でデータを伝搬 (Hopping) させるために、ハードウェアレベル、ソフトウェアレベル双方で制御を行う。この時、複数経路でノード間でデータが伝搬するマルチパスや、ノード間で無線通信するためのコネクションを複数確立するマルチチャネル通信により、より複雑なデータ伝送を実現し通信システムの性能を向上させる研究がなされている。従来研究によれば、あるノードが複数の相手ノードからデータフレームを収集する場合に不通信の相手ノードが待機する時間を短縮する手法としては、収集する側のノードとの間で不通信を把握するためのリクエストとして通信ハンドシェイクを使う方式、ノードが近接して通信干渉を回避する、あるいは通信オーバーヘッドを低減するために複数チャネルを使い分ける方式が提案されている<sup>(3)</sup>。この場合、ノードが相手と通信する時間的な機会を増やす事ができ、その結果、通信スループットが向上する事が期待できるが、制御が煩雑となる。また、指向性を動的に制御可能なスマートアンテナを用いた研究によれば、送信側ノード周辺にあるノードに受信干渉を与えず、目標とするより遠方のノードへ電波を照射しデータを伝送する事が可能な技術である<sup>(4)</sup>。この場合、遠方の目標となる位置、方角が既知である事が条件であり、場合によっては敷設の自由度が損なわれる可能性がある。

本研究はこれらの手法の利点を複合的に活用する事の特徴とする。第一にマルチチャネルを使い、クラスタを代表するノードがクラスタ内のセンサノードからデータを収集するチャンネルと、収集したデータをクラスタ外へ転送するチャンネルとを使い分ける。また、収集するクラスタ内のネットワーク層 (クラスタレイヤ) とクラスタ間を結ぶネットワーク層 (基幹レイヤ) の2階層のマルチレイヤ構造とする事で遠方のノード、クラスタの代表ノード間を伝搬させ目的地へとデータ伝送する事を実現する (図1)。

前述の従来技術を融合する事で、本研究の新規性を見出している。特徴の違いとして、従来技術は単一ネットワークを広域化するのに対し、提案手法では別のネットワークから成る階層構造となっている。

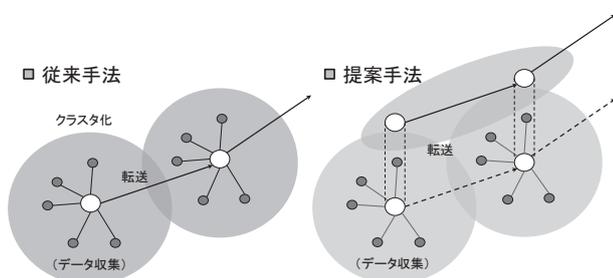


図1. 無線センサネットワークの広域化概念図  
従来手法 (5 Hop), 提案手法 (3 Hop, 2 Hop)

ここでクラスタの代表ノードは、小規模なクラスタレイヤとそれより広範囲な基幹レイヤとを接合する中間ノードとして位置しており、本ノードをマルチレイヤ中間ノード装置と呼ぶ。

### 3. 提案手法

**3.1 データの収集と転送** 中間ノードの配下にあるクラスタレイヤのネットワークは、クラスタ内のセンサ情報を中間ノードが収集するためのネットワークである。クラスタレイヤのネットワークは任意のトポロジを構成する事が可能であるが、データ収集の信頼性と厳密性が求められる場合を除いて、シンプルなルーティングを実装する事が可能なスター型、あるいはクラスタツリー型が適当である。クラスタ内にあるセンサノード及びルーティングをつかさどる中継ノードは、IEEE802.15.4規格のPHY, MACプロトコルと、更に上位層のネットワークプロトコルを使ってデータを伝搬させる。例えば、センサネットワーク通信方式として普及しているZigBeeを使って実装する事ができる。

クラスタネットワークが群をなし、互いにその代表ノードである中間ノード同士がおのおのに隣接するクラスタネットワークと連結する形状の代表として、メッシュトポロジがある。各中間ノードには収集されたデータが蓄積されている。伝送する経路が一意に決められるツリートポロジでは、局所的に経路途中にある中継地点に負荷が集中する場合、経路選択の柔軟性、自由度がないとしてネットワーク構成に何らかの欠陥があると見なされる。メッシュトポロジではこうした伝送路の過度な負荷を回避するルーティング機能が実装されている場合が多い。

本研究においては、中間ノード配下のクラスタレイヤネットワークと中間ノード同士を連結するメッシュネットワークによりこれまでより規模の大きな無線センサネットワークによるデータ伝送を構築する。

従来手法において、中間ノード及びルーティング経路に位置するノードでは、データの収集と収集したデータの転送処理は同時に行えない。一方、提案手法では中間ノードにおいて、複数ノードからデータを収集するシーケンスと中間ノードからデータを転送するシーケンスを同時に実行可能であり、従来方式に比べ密なデータ伝送が実現可能となる (図2)。これは収集と転送にかかる無線通信のチャンネルが異なるためである。中間ノードにおいては、中間ノード配下の無線送受信と中間ノード間の無線送受信を行うことで、収集と独立して効率的に転送をスケジューリングする事が可能となる。このとき、中間ノードが2つの異なるネットワークレイヤに介在するための要件は、互いに非同期的なネットワークにデータをのせかえるデータバッファを持つことと、配下のクラスタレイヤネットワークを管理する管理テーブルを持つことである。

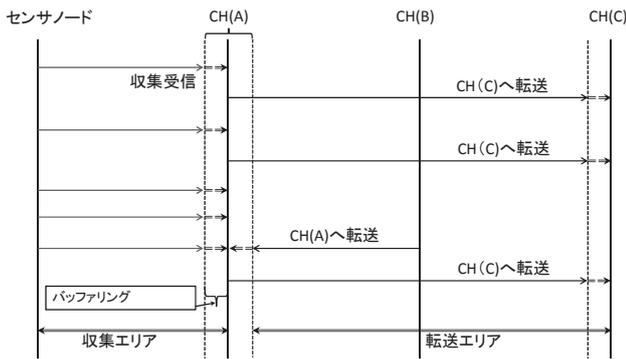
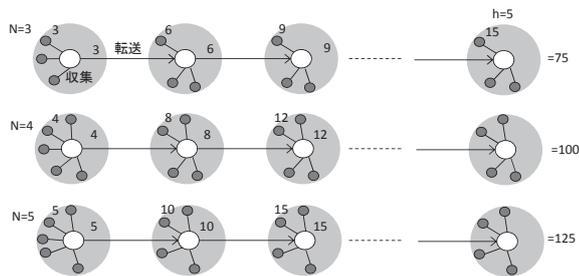


図2. 中間ノード装置における収集/転送シーケンス

3. 2 ホッピング数の削減とデータ伝送効率 データ伝送効率を定量的に評価するにあたり，評価トポロジをあらかじめ規定する必要がある。一般にネットワークを構成する前のノードが点在しているだけの状態からノード間を一つ一つ連結する事でネットワークを構成する事ができるが，シンプルなものから複雑な接続までとりうる場合が多岐に渡る。従来手法における代表的なネットワークとして，クラスタ間リレーホッピングがある。この方式は，中間ノードの様にクラスタ内にあるセンサ情報を収集し隣接するクラスタへデータを転送し伝搬させていくものであり，中間ノード間ホッピングという点では提案手法と変わりがない。ただし，クラスタ内とクラスタ間の伝送チャンネルが共通である事から，クラスタ内の受信とクラスタ外への転送が排他で行われる事が相違点となる。

クラスタ内のセンサ数を一定としクラスタ間をホッピング（伝搬）して目的ノードに到達するまでに必要な資源の対比を図示したものを図3，図4に示す。この様に，評価トポロジを規定する事で，各図において期待される資源を数式で表す事ができる。

□ (従来手法) クラスタ間リレーホッピング



各クラスタをホッピングして最終ノードに到達する資源 =  $\sum_{k=1}^h N \times k + \sum_{k=1}^{h-1} N \times k$

N: クラスタ内ノード数 h: ホッピング数

図3. 従来手法（リレー方式）のホッピングによる伝送量資源

クラスタ内ノード数 N，1ホッピング単位のホッピング数 h における各クラスタにあるセンサ情報が目的ノードに到達する従来手法での伝送資源は式（1）で表わされる。

$$P = \sum_{k=1}^h N \times k + \sum_{k=1}^{h-1} N \times k \dots\dots\dots (1)$$

□ (提案手法) クラスタ間リレーホッピング (ホッピング数削減)

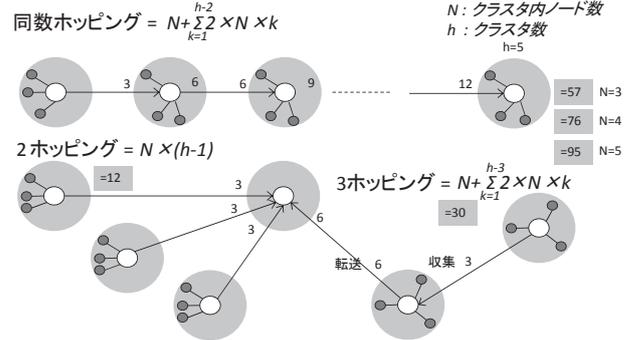


図4. 提案手法（マルチレイヤ方式）のホッピングによる伝送量資源

一方，同数ホッピングした提案手法での伝送資源（式2）で表わされる。

$$P = N + \sum_{k=1}^{h-2} 2 \times N \times k \dots\dots\dots (2)$$

従来手法では，隣接するクラスタから見た場合，転送元となる中間ノードはクラスタ内のノードの一つとして取り扱われるが，提案手法では，クラスタ内でデータを1点で収集するツリートポロジとは別のトポロジを選択する事が可能で，基幹レイヤでメッシュネットワークを構築し転送する事ができる。このため基幹レイヤでの転送先が1ホッピング単位以上の送信出力とし，一度にホッピングする間隔が増える事でホッピング数を削減する事ができる。ホッピング数が増える事で連結する形状が変わる事によって最終ノードに到達する資源の数式（2）は適用できなくなるが，本提案手法の特徴としてホッピング数が削減されるに伴い目的ノードに到達する資源の数を減らせる効果がある。

4. 所要伝送時間短縮の定量的評価

4. 1 評価手順 本研究の定量的効果を示すにあたり，表1に示すパラメータを用いてシミュレーション評価を行う。この時，図5で表すホッピングモデルを評価対象とし，全てのセンサノードが1回データを伝送するのに必要とする時間を1タームとして，伝送量に対する経過時間を算出し評価した。

表1. 評定に用いた形容詞

ノード転送量	5 ms/回 (1.2 kbit/ max)
クラスタ内センサノード数	10 (総数50)
ホッピング数	5 (従来法) 2または3 (提案手法)
送受交替割合	50 %

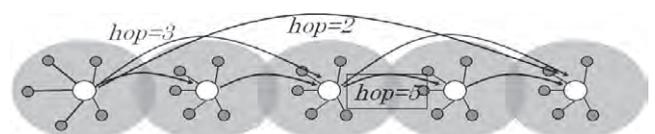


図5. 評価対象とするホッピングモデル 従来手法 (5Hop), 提案手法 (3Hop, 2Hop)

4.2 評価結果 伝送量に対する経過時間を算出し評価した結果を図6に示す。リレー方式による従来手法に対して、提案手法はホップ数を削減しつつスケールメリットを出す事ができる事から、その削減例として3ホップ、2ホップでの算出を行った。

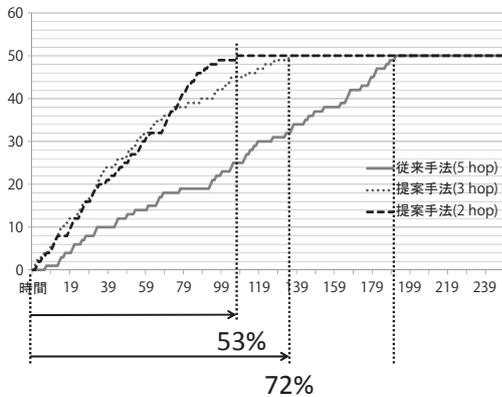


図6. 従来手法と提案手法との伝送効率の対比  
従来手法 (5 Hop), 提案手法 (3 Hop, 2 Hop)

従来手法による所要時間推移とその達成時間を100%とした。提案手法におけるホップ数を削減した例として従来比5ホップから3ホップへ削減した場合で72%, 2ホップへ削減した場合で53%となる。式(2)で与えられる静的な効率との相違として、データの送受信を切り替える時に考慮すべきタイミングがある。これは、送信するノード側と受信するノード側が共に無線通信の呼を確立する必要があるためである。送信するノード側が送る時点において受信する側が他ノードから受信しているか他のノードへ送信中である可能性があるため、送信するノード側では待機時間となる。シミュレーションではこれが発生する確立を50%と仮定した。ネットワークを構成する各ノードのこうした振る舞いはガウス分布を持つと仮定した複雑な資源算出を行う事が好ましい。

## 5. まとめと今後の課題

周辺のセンサデータをひとまとめに収集するクラスタに分割して周辺のセンサ情報のデータを収集し、各クラスタを代表する中間ノードを連結して別の基幹レイヤのネットワークを構成するマルチレイヤ無線センサネットワーク方式の提案を行った。従来は縦列によるホッピングであり、収集・転送の各負荷の増大が無線通信の衝突・干渉の原因であった。これに対し提案手法では、クラスタ内通信とは別の通信チャネルを使用し、データの収集と転送を分離する事で、広域化に不可欠な通信ホップ数を削減する事ができる。また、効率的な伝送を実現する事をシミュレーションにより示した。

本研究の中で行ったシミュレーションにおいては、広範囲に点在するノードがクラスタ分割後も均一に散在し、どのクラスタのネットワーク負荷も均一であると仮定した。ところが、実際のネットワークにおいては局所的に負荷が

高まるボトルネックノードや、マルチフェーシングなどの無線通信をする上で障害となる環境の違いが存在する。これらの課題をテーマとした現象の推論やその解決について議論する事が重要である。

マルチレイヤ中間ノード装置は無線センサネットワークを使って広域にデータ伝送させる基本技術であり、今後、付加技術を実装する可能性を有している。その一例として、無線センサネットワークにおけるネットワーク上でのエネルギー効率を考えたデータ負荷を削減するために、データ収集地点となる中間ノードにおいて集計関数(合計, 最大/最小, ヒストグラムなど)を適用する研究と融合させる事ができる<sup>(5)</sup>。これらがもたらす結果として、ネットワークで送受信されるデータ量を大幅に減らし、帯域幅の消費量及びエネルギー量を削減することが可能となる。これらの手法については、センサノードから送信されるデータ項目にアクセスできる必要がある。この場合、主にプレーンテキストでデータを送信する事が多いため、外部からの盗聴に関する脆弱性が指摘されている。セキュリティ面での信頼性を向上させるための研究の継続、発展が期待できる。  
(平成25年7月22日受付, 平成25年8月14日再受付)

## 文 献

- (1) K.K. Khedo, R. Perseedoss, and A. Mungur: "A Wireless Sensor Network Air Pollution Monitoring System", *International Journal of Wireless & Mobile Networks*, Vol.2, No.2 (2010-5)
- (2) 戸部義人: 「無線センサネットワークの技術動向」, 信学論B, Vol.J90-B, No.8, pp711-719 (2007)
- (3) 間瀬憲一, 阪田史郎: 「アドホック・メッシュネットワーク ユビキタスネットワーク社会の実現に向けて」, pp.116-124, コロナ社(2007)
- (4) 坂本浩, 渡辺正浩, 満代雅希, 小花貞夫, 渡辺尚, 「S-UNAGI: スマートアンテナを用いた階層型センサネットワークの実装」, 「マルチメディア, 分散, 協調とモバイル (DICOMO2008) シンポジウム」
- (5) W.S. Zhang, C. Wang, and T.M. Feng: GP2S: Generic Privacy-Preservation Solutions for Approximate Aggregation of Sensor Data. In: *Proc of 6th Annual IEEE International Conference on Pervasive Computing Society Press*, pp.179-184 (2007)

## 論 文

## 動画中の害鳥認識方法の開発

大平 倫宏<sup>\*1)</sup> 富山 真一<sup>\*1)</sup> 宮武 和史<sup>\*2)</sup> 平井 佑佳<sup>\*2)</sup> 犬塚 利栄子<sup>\*2)</sup>

## Development of harmful birds recognition in video

Norihiro Ohira<sup>\*1)</sup>, Shinichi Tomiyama<sup>\*1)</sup>, Kazushi Miyatake<sup>\*2)</sup>, Yuka Hirai<sup>\*2)</sup>, Rieko Inuzuka<sup>\*2)</sup>

A new method for recognizing harmful birds in video has been developed. Some conventional methods recognize birds on power cables, branches or on the ground. However, from the perspective of preventing bird injuries, it is important to recognize birds before, rather than after, they land. Thus, we devoted our study to detecting birds before they land.

We focused on the characteristic that birds flap their wings during landing, and we developed a method to detect fluttering birds. A Hidden Markov Model (HMM) was used to improve recognition rate. In the HMM we correlated the state of regions with a bird's state such as flapping or stopped and estimated the state and number of birds in the frame. We confirmed that this method has a 95% recognition rate via HMM and 70% without HMM.

キーワード：動画像認識，害鳥，隠れマルコフモデル

Keywords：Video recognition, Harmful birds, Hidden markov model

## 1. はじめに

米穀類倉庫などの食品を管理する場所において，ハトなどの鳥類に対する管理・防除を行う事は，衛生面などの観点から重要な事である。従来は，磁気などを用いて鳥類を忌避する方法や，建屋にネットを張り侵入を防ぐなどの受動的な方法が用いられてきたが，現時点では十分な効果を得るまでには至っていない。そこで，鳥類を自動的に認識して，能動的にアクションを行うといった従来とは違う観点からの防除が必要となる。本研究では，その準備段階として，特に動画中の鳥類の認識について，研究・開発を行った。

## 2. 方法

2.1 従来の方法 従来の鳥類の認識を行うシステムとしては，認識対象とする鳥類の音声によって認識を行う方法<sup>(1)</sup>や電線などに停留する鳥類をテンプレートマッチングなどの方法を用いて認識する方法<sup>(2)</sup>などが存在する。

鳥類の音声を認識するシステムについてのものでは，認識対象とする鳥類が鳴き声を発していない場合や悪天候などにより音声の取得が困難な場合に，認識が不可能である。また，電線などに停留中の鳥類のみを認識可能な方法のものでは，飛行中の鳥類には認識不可能である。このため，鳥類が停止するまでは認識が不可能であり，鳥類の識別に即応性が要求される場合や飛行中・歩行中の鳥類の認識が

必要とされる場合などに，利用ができないなどの問題を抱えている。

本開発では，鳥類防除のための認識方式の開発が目的であり，素早く効果的な防除を行うためには飛行・歩行中の鳥類の識別が必要となる。したがって本研究では，鳥類が着地する時に羽ばたくという点に着目し，鳥類の羽ばたきを検知する方式について，研究開発を行った。

2.2 実験方法 鳥類認識方法を開発するにあたって，国際衛生株式会社を中心となり，実際に鳥害が問題となっている場所で，鳥画像約400枚，鳥類動画約30時間分の取得を行った。これらのデータを，認識方法中でのテンプレートや，認識処理の精度の確認に用いた。図1は今回開発した処理全体のフローチャートである。ここでは，読み込んだ

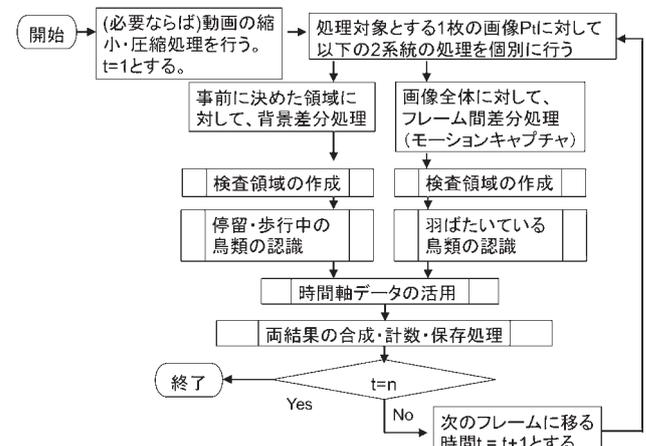


図1. 処理全体のフローチャート

事業名 平成24年度 共同研究

\*1) 情報技術グループ

\*2) 国際衛生株式会社

だ動画に対して、 $n$ 枚の画像が存在するとして、それぞれの画像を順に $P_t$ としている( $t$ は1から $n$ の整数)。

(1) 歩行・停留中の鳥類の判定方法 フローチャート左側のパートでは、歩行・停留中の鳥類の判定処理を行う。最初の差分処理では、あらかじめ取得しておいた基準となる背景画像と $P_t$ との背景差分画像を得る。この時、飛行中の鳥類を誤って認識する事を防ぐため、あらかじめ背景部分内で、鳥類の止まりうる屋根や地上部分、電線部分を調査しておき、その部分についてのみ背景差分の対象とする。

また、得られた差分結果からノイズを取り除くため、メディアンフィルタなどのノイズ除去フィルタを利用する。例えば図2の背景画像に対して、図3の空白部分のみを識別領域とした場合、図4のフレーム画像から、図5の背景差分画像を得る。

得られた背景差分画像に対して、縦横一定数の領域を決めておき、その領域内で、背景差分処理により抽出された画素数が一定以上の場合に、その領域を次の検査処理の対象領域として記憶する。

検査領域の作成処理で得られたそれぞれの領域に対して、停留・歩行中の鳥類の存在を判定処理する。この判定処理は、画像の色ヒストグラムの類似度を用いて行う。

色ヒストグラムを用いた類似度の判定は以下の様な方法を採用した。まず、あらかじめ取得しておいた認識対象とする鳥類の画像データを複数枚用いて、その種類ごとに、図6の様にRGB値毎に範囲を決め、1画素ごとに対応する範囲の頻度を計数し、色ヒストグラムの作成を行い、その後色ヒストグラムの正規化を行い、基準の色ヒストグラムとする。検査対象とする領域に対しても、同様に色ヒストグラムの作成、正規化を行い、その基準の色ヒストグラムに対しての類似度を、Bhattacharyya 距離<sup>(3)</sup>によるヒストグラム間の距離を表す値を用いて計算する。得られた値が一定値以下であった場合に、双方の色ヒストグラム間の距離が近いとして、その領域に該当する鳥類が存在すると判定する。



図3. 差分領域画像

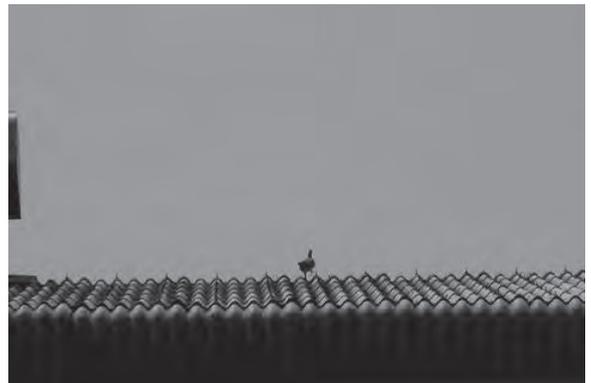


図4. 差分対象フレーム画像

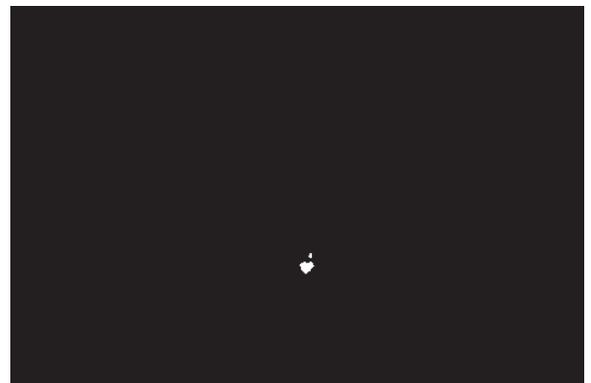


図5. 差分画像

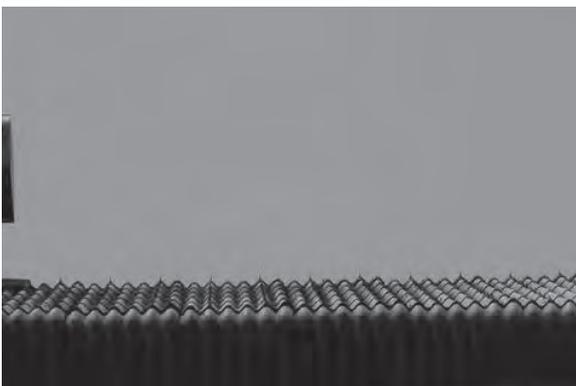


図2. 背景画像

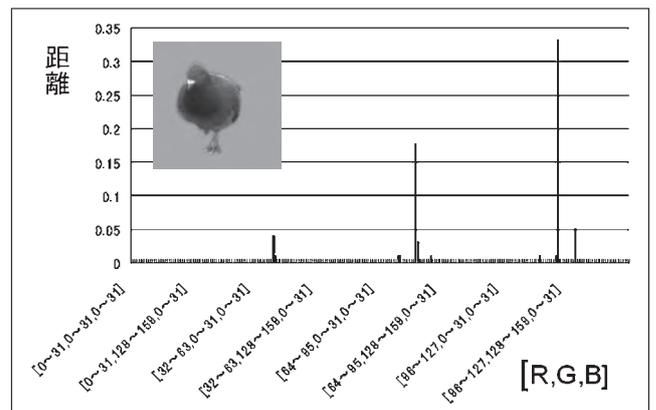


図6. 鳥類画像の色ヒストグラム

(2) 羽ばたき状態の鳥類の判定方法 フローチャート右側のパートでは、羽ばたき状態の鳥類の判定処理を行う。基本的には(1)歩行・停留中の鳥類の判定処理中の背景差分処理の代わりに、モーションキャプチャ処理を行い、その後動画の乱雑性などを利用した羽ばたき物体の認識処理を行う。

(3) 時間軸データの活用 上記(1)(2)の判定により、鳥類が歩行・停留している領域及び羽ばたいている領域を判定した後、その情報を用いて、より精度の高い認識結果とする方法についても研究開発を行った。具体的には、確率モデルとして、隠れマルコフモデル(HMM)<sup>(4)</sup>を利用して、停留・歩行・羽ばたき鳥類の判定結果を出力シンボルとして、ある領域の現在の状態(鳥類がいない、羽ばたいている、歩行・停留中であるのいずれか)を推定する方法について、開発を行った。

まず、図7の状態遷移図の様に、あるフレーム時刻 $t-1$ の各状態から、次のフレーム時刻 $t$ において、状態が遷移すると考える。各遷移確率は、事前に経験的なデータを取得するなどして、あらかじめ定めておく。ここでは、状態S0を対象領域中に鳥類がいない状態、S1を歩行停止中の鳥類が存在する状態、S2を羽ばたいている鳥類が存在する状態としている。例えば、図中では、S0からS0に推移する確率を $a_{00}=0.975$ としている。

次に、時刻 $t-1$ から $t$ に遷移する際に、例えば次の様なシンボルのうち、ただ一つが発生していると考える。

シンボル $O_0$ ：領域中に歩行・停留中の鳥類が存在せず、羽ばたいている鳥類も存在していないと判定された時

シンボル $O_1$ ：領域中に歩行・停留中の鳥類が存在し、羽ばたいている鳥類が存在していないと判定された時

シンボル $O_2$ ：領域中に歩行・停留中の鳥類が存在せず、羽ばたいている鳥類が存在すると判定された時

シンボル $O_3$ ：領域中に歩行・停留中の鳥類が存在し、羽ばたいている鳥類も存在すると判定された時。

ここでは、遷移元と遷移先の状態の組ごとにシンボルの発生確率が異なっていると考え、それぞれについて、事前に経験的なデータなどを用いて、シンボルの発生確率を定めておく。具体的には、 $b_{xy}(O_z)$ を、 $x$ を遷移前の状態、 $y$ を遷移後の状態として、シンボル $O_z$ を出力する確率として、すべての $x, y, z$ の組について定めておく。例えば、 $b_{00}(O_0)=0.98$ とした場合、状態S0から状態S0に遷移する際に、シンボル $O_0$ が発生する確率が0.98であると定める。

この様に、状態の遷移確率とシンボルの発生確率を定め、過去から現在までに実際に得られたシンボルの系列を用いて、現在の状態として最もあり得る状態の最尤推定を行う。状態の最尤推定の方法としては、ビタビアルゴリズム<sup>(5)</sup>の

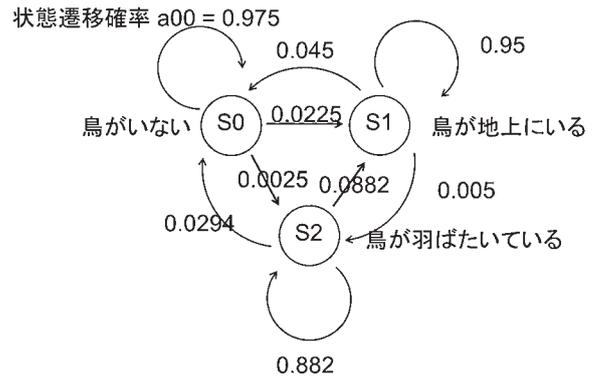


図7. 状態遷移図

考え方を用いて、最終状態のみを計算する以下の式を使用する。

$$\delta_t(j) = \max_{0 \leq i \leq 2} [\delta_{t-1}(i) a_{ij} b_{ij}(O(t))] \quad (1 \leq t \leq T, 0 \leq i, j \leq 2)$$

$$S_t = \arg \max_{0 \leq i \leq 2} [\delta_t(i)] \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $T$ は最終時刻、 $t$ は途中の状態の時間を表している。式(1)を用いて、認識の対象とするフレーム画像 $P_t$ の各領域に対して、 $t$ を一つずつ進めて計算を行い、その $t$ に対する $S_t$ を計算し、その結果を領域の認識結果とする。

### 3. 結果・考察

0~30メートル遠方から屋根に向けて設置して得られた720×480画素の動画(総計900フレーム)に対して、動画中の鳥類の認識を行った。

表1はこの時の認識結果を示した表である。認識処理1は2.2(3)のHMMを用いた処理を行わず、認識処理2ではHMMを用いた処理を行って、比較を行った。正解データとしては人手により900フレームすべてに対して、各領域の状態をS0(対象領域中に鳥類がいない状態)、S1(歩行停止中の鳥類が存在する状態)、S2(羽ばたいている鳥類が存在する状態)のどれかに振り分けたデータを用いた。

表1中の誤検出率は、フレーム毎に実際には鳥類がいないにも関わらず鳥類がいると判断した率であり、(誤検出領域数/実際には鳥類が存在しない領域数)で計算される。また、未検出率は、実際には鳥類が存在するにもかかわらず、鳥類が存在しないと判断した率であり、(未検出領域数/実際に鳥類が存在する領域数)で計算する。誤検出率、未検出率の双方とも低い値である事が望ましい。また、未検出率(隣接可)では、対象領域で未検出である場合も、その上下左右の隣接領域で検出された場合には未検出とせず、未検出率を算出した。また、全体の認識率は、停留、歩行、飛行すべての状態の鳥類を一まとめに鳥類のいる状態として、フレーム毎の認識総数をその実際の出現総数で割った率とし、(検出数/実際に鳥類が存在する領域数)で計算した。その際の飛行中の鳥類の認識では上述の様に隣接する鳥類の認識を許した。

表1. 評定に用いた形容詞

	停留・歩行中の鳥類の誤検出率	停留・歩行中の鳥類の未検出率	飛行中の鳥類の誤検出率	飛行中の鳥類の未検出率	飛行中の鳥類の未検出率(隣接可)	全体の認識率
認識処理1	0.00030	0.23	0.00028	0.83	0.68	0.70
認識処理2	0.0060	0.011	0.0027	0.57	0.31	0.95

表1の認識処理1, 2を比べると, 隠れマルコフモデルに基づく認識結果の再計算を行う事で, 未検出率を大幅に改善する事ができた。これは, 確率論を用いた再計算を行う事で, 未検出であったフレームに対して検出を行う事が可能となり, より精度の良い判定が行えた。また, 飛行中の鳥類の未検出率については, 認識処理1, 2のどちらでも好ましくない結果となっているが, これは, 正解データを人手で作成している事と, 鳥類の動きが想定よりも早いため, 両方の領域にまたがって鳥類が存在するフレームが存在する事などが原因であると思われる。これは, 未検出率(隣接可)では改善されているため, 正解画像の領域とは, ずれた領域で認識されているといえる。全体としては, 認識率は95%だった。

図8は, 実際に認識処理を行った動画中の1フレームである。認識した鳥類を白の点線枠で囲っており, 正しく4羽のハトが認識されている。

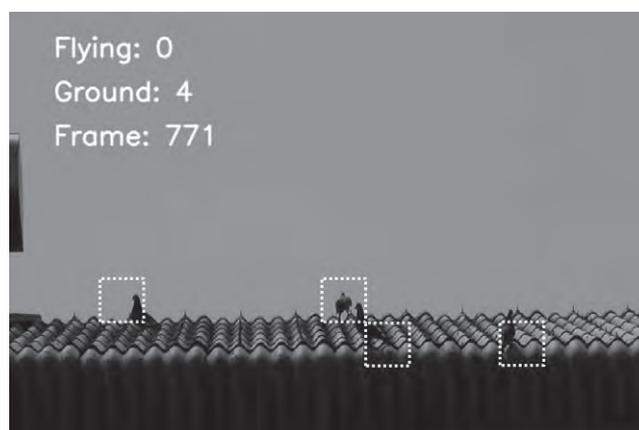


図8. 認識結果

#### 4. まとめ

羽ばたき動作を検出する事により, 停留前の鳥類を認識する方法を開発した。更に隠れマルコフモデルを用いた後処理を行う事で, 高精度な検出を行う事が可能となった。これらにより, 効果的な害鳥防除の実現が期待される。また, 本研究で得られた成果については「鳥獣識別装置, 鳥獣識別方法, 及びプログラム」の名称で2012年10月に特許出願を行った。

(平成25年7月12日受付, 平成25年8月13日再受付)

#### 文 献

- (1)株式会社ビスキャス, 古河電気工業株式会社, 株式会社フジクラ, 鳥追払い装置及び鳥追払いシステム, 特開2009-207438, 2009-9-17
- (2)国立大学法人長岡技術科学大学, 有害鳥類の数及び停留位置の確定方法及びその確定装置並びに有害鳥類の防除方法, 特開2011-138310, 2011-7-14
- (3)A. Bhattacharyya., "On a Measure of Divergence Between Two Statistical Populations Defined by Their Probability Distribution", Bulletin of the Calcutta Mathematical Society, Vol.35, pp.99-110 (1943)
- (4)L.R. Rabiner and B.H. Juang, "An Introduction to Hidden Markov Models", IEEE ASSP Magazine, Vol.3, No.1, pp.4-16 (1986)
- (5)A.J. Viterbi, "Error Bounds for Convolutional Codes and an Asymptotically Optimum Decoding Algorithm", IEEE Transactions on Information Theory, Vol.13, No.2, pp.260-269 (1967)

## 論文

## DLCコーテッドゴムの金属との摩擦特性

中村 健太<sup>\*1)</sup> 藤邨 克之<sup>\*2)</sup> 村木 正芳<sup>\*3)</sup>

## Friction characteristics of DLC coated rubber used AISI 52100 steel under un-lubricated condition

Kenta Nakamura<sup>\*1)</sup>, Katsuyuki Fujimura<sup>\*2)</sup>, Masayoshi Muraki<sup>\*3)</sup>

Friction characteristics of DLC coated rubber and an AISI 52100 steel ball were studied with a ball-on-disk type tribo-tester. Experiments were conducted under a sliding speed of 0.1m/s and a load of 0.5N. When the coefficient of friction  $\mu$  was plotted against coating conditions, the  $\mu$  of DLC coated rubber was shown to be lower than the substrate. And, it was also found that friction characteristics of DLC coated rubber depended upon the type of rubber. The result of a tribo-test suggested that friction becomes lower because there is not wear of the DLC film. Since adhesive friction can be reduced by DLC coating, it is thought that friction became reduced by coating a rubber surface with DLC. Moreover, it was found that the difference in substrate influences the form of the rubber surface after DLC coating. It was suggested that the change of surface form results in the difference of frictional force based upon hysteresis.

キーワード: ダイヤモンドライクカーボン, ゴム, 摩擦特性

Keywords: Diamond-like carbon (DLC), Rubber, Friction characteristics

## 1. はじめに

油空圧機器や制御機器の駆動部には、ゴム製シール材が使用されており、密閉されるガスや流体の化学的性質によってゴムの材質が決められ、求められる性能により形状が決定される。一般には、ゴムは摩擦抵抗が大きいため、潤滑剤が使用され、例えばOリングの潤滑状態は、Oリングと金属が直接接触する部分と潤滑剤が介在する部分が混在する混合潤滑状態であるために、潤滑油やグリースが摩擦抵抗低減の目的で使用される。

近年の地球環境保護と省エネルギー化の観点から、ゴム表面にDLC (Diamond-like Carbon) をコーティングし、直接接触部における摩擦抵抗を小さくすることや、DLCをコーティングする事で、潤滑油やグリースを使用せずに、使用時と同等の摩擦特性を得たいとの要望がある。

そこで本報では、DLCを成膜したゴム(以下、DLCゴム)と金属との摩擦係数の測定と、摩擦前後の試料の表面観察・分析を行って、DLCの成膜とゴム基材の種類が摩擦特性に及ぼす影響を調査した結果を報告する。

ところで、DLCと金属の摩擦特性について論じた報告は多数あるが、ゴムに関してはゴムへのDLCの成膜方法に関するものは多いが、DLCゴムの摩擦特性について調べた研究は少ない。近年では、マグネトロンスパッタリング法で

DLCをゴムに成膜し、その時の摩擦特性を評価した報告や、化学気相蒸着法によりDLCを成膜し、その時の摩擦特性を評価した報告<sup>(1)(2)</sup>があり、いずれもDLC成膜後の表面に適当なクラックが存在する事が摩擦係数を低くする要因であると述べている。ところが、これらの報告ではクラックが入る事により摩擦係数が低減するメカニズムについては十分に議論されていない。

そこで本報では、ゴムにDLCを成膜する事で表面にクラックが得られる成膜装置を用いて、DLCの成膜と表面のクラックが摩擦特性に及ぼす影響を中心に考察を加えた。

## 2. DLCゴム

2.1 ゴム用DLC成膜装置 ゴム用に開発したDLC成膜装置の外観を図1a)に示す。装置の設置には、装置本体の幅330 mm, 奥行き500 mmの面積と、ガス供給用のボンベを置くスペースがあればよく、また、装置の高さは成膜部を開口した状態であっても2000 mm程度である。また、DLCのコーティング方法は、図1b)にその原理を示す様に、成膜部を所定の真空度まで排気し、そこに任意のガスを充填し、パルス電圧を印加してガスをプラズマ化させ、被成膜物の表面に原料ガス由来の膜を成膜させる化学気相蒸着法(以下、CVD法)である。

2.2 試験片 硬度はいずれもA60(デュロメータタイプA)に調整したニトリルゴム(以下、NBR)とエチレンプロピレンゴム(以下、EPDM)、シリコーンゴム(以下、SiR)をゴム基材として、原料ガスにアセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)を用いて

事業名 平成24年度 共同研究

\*1) 機械技術グループ

\*2) セントラル技研工業株式会社(関東学院大学大学院)

\*3) セントラル技研工業株式会社(湘南工科大学)

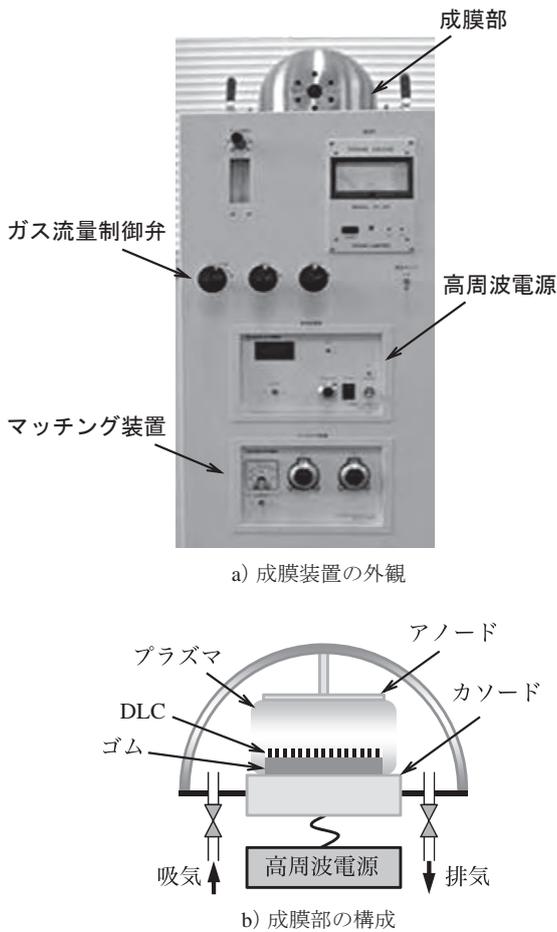


図1. 成膜装置の外観と成膜部の構成

DLCを成膜した。

成膜条件は、基材となるゴムを、エタノールを染み込ませた布で脱脂、洗浄し、ゴムを真空槽に入れ脱気、乾燥を行い、アルゴンガスを用いたボンバード処理を5分間行い、その後DLCを成膜した。なお、NBRの成膜時に、同時に成膜(30分間)したシリコンウェハの走査型電子顕微鏡(以下、SEM)による断面観察の結果、100~200 nmのDLCがコーティングされている事を確認した。

**2.3 試験片の表面のラマン分光分析と形状観察** 図2はNBRとSiRの基材とDLCゴムのラマンスペクトルである。まず、いずれの基材においても、1380  $\text{cm}^{-1}$ と1580  $\text{cm}^{-1}$ 付近にピークが認められ、これはゴムに充填されているカーボンブラック由来のピークと考えられる。また、SiRには1250  $\text{cm}^{-1}$ と1400  $\text{cm}^{-1}$ にピークが認められるが、これは充填されているシリコン由来のピークと考えられる。一方、DLCをコーティングすることで、基材に由来するピークが消失し、DLCに特有な1300  $\text{cm}^{-1}$ から1600  $\text{cm}^{-1}$ にかけてブロードなピークが現れた。

図3はDLCのコーティングによる表面形状の変化を、自然長に対して52%の引張りを作用させた状態のSEMによる二次電子像である。摺動時には表面は摺動方向と逆方向に引っ張られた状態なので、摺動時にボールと接触しているDLCゴムの表面に近い状態を再現するために、引張りを

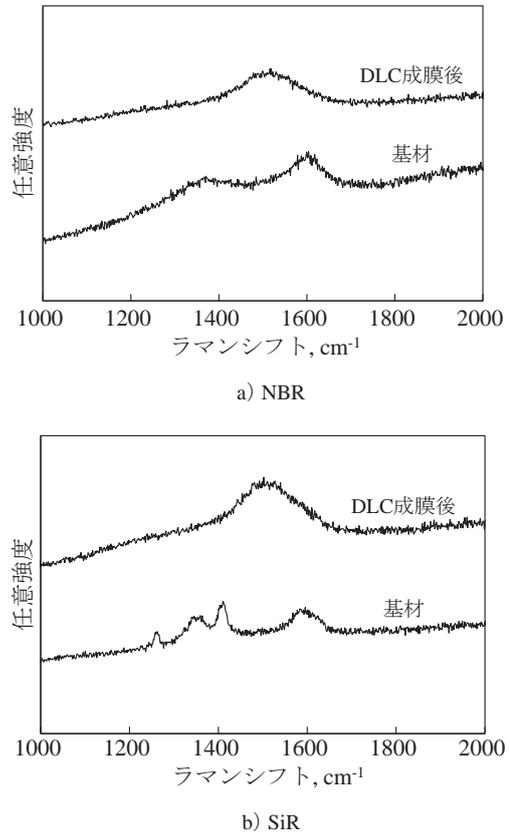


図2. 基材とDLCゴムのラマンスペクトル

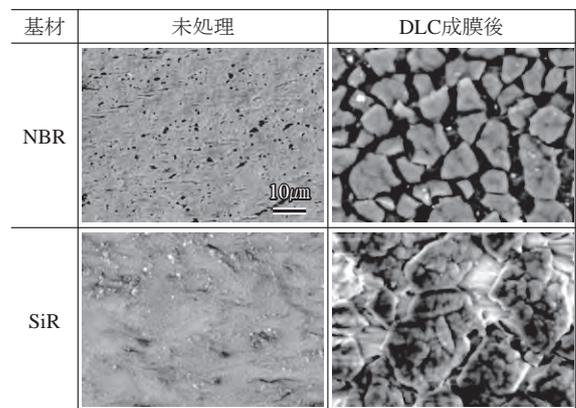


図3. 成膜前後のゴムの表面形状

作用させた。NBRとSiRを比較すると、いずれの表面にも1 $\mu\text{m}$ 程度のセグメントが密集した大きいセグメントが存在しており、両者の違いは大きいセグメントの分布にある。即ち、NBRはセグメントが散漫に存在しているのに対して、SiRではセグメント同士が密に存在していることがわかる。なお、EPDMを対象に行った同様の観察では、NBRと同様にセグメントが散漫に存在していた。

### 3. DLCゴムの摩擦特性

**3.1 摩擦試験** DLCゴムと金属ボール(AISI 52100)の摩擦係数は、ボールオンディスク型摩擦試験機を用いて測定した。試験は、ボールを鋼製のディスクに貼り付けた基

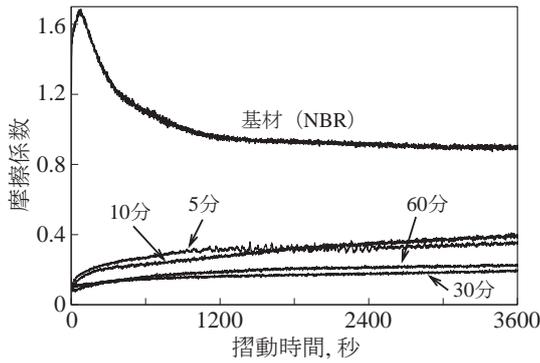


図4. 成膜の効果と成膜時間が摩擦特性に与える影響

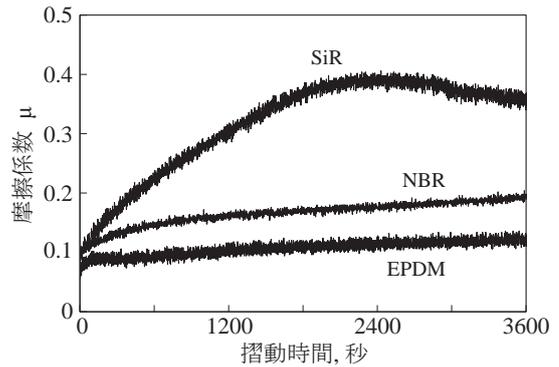


図5. 基材の種類が摩擦特性に与える影響

表1. NBRを基材とした場合に成膜時間が表面形状に与える影響

0分 (基材)	5分
10分	30分

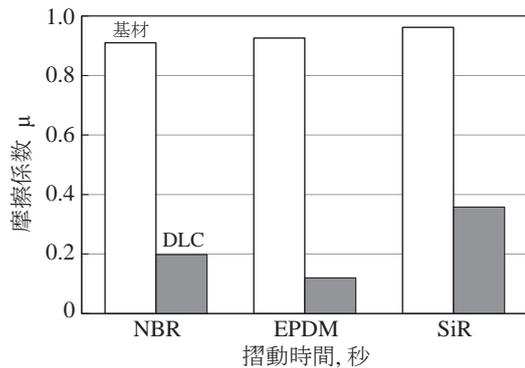


図6. 基材とDLCゴムの摩擦係数の比較

材あるいはDLCゴムに所定の荷重で押し付けた状態で、ゴムを回転させることで行った。荷重は0.5N, 相対湿度は50%, 接触部での周速は0.1 m/s (100 rpm) とし, 潤滑剤を供給しない完全ドライ条件で1時間の試験を行った。

**3.2 成膜の効果** 図4には, NBRを基材としたDLCゴムの摩擦係数 $\mu$ の時間推移を示す。図中には基材の $\mu$ も合わせて示しているが, 試験開始直後から $\mu$ は1.0を超える値を示し, その後最大値を示して徐々に低くなり, 1200秒付近から1.0程度の $\mu$ で安定した挙動を示す。一方, DLCゴムは, 試験開始直後から0.1程度の $\mu$ となり, その後漸増して試験終了に至る。

ここで, 成膜時間に着目すると, 成膜時間5分の試験片では, 1000秒付近から $\mu$ の増減の幅が大きくなる事がわかる。ところで, 成膜時間ごとの表面の様子を表1に示すが, 5分の成膜ではその表面形状は基材と同様で, DLCの膜厚は薄いと考えられる。つまり, 5分の試験片ではゴムとの接触が生じたために $\mu$ が大きく増減したと考えられる。一方, 成膜時間が長くなることで,  $\mu$ の増減は小さくなり, 30分の試験片では試験終了時の $\mu$ は0.15程度の値となる。ところで, 60分の試験片では試験終了時の $\mu$ は30分よりも高くなる。さらに, 成膜時間を120分, 180分とした場合でもこれらの値と同程度であったので, 30分程度の成膜により摩擦特性が向上するDLCを成膜できると考えられる。

**3.3 基材の影響** 基材となるゴムの種類を変えた場合に得られる摩擦係数 $\mu$ の時間推移を示したものが図5であ

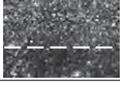
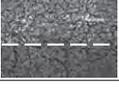
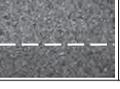
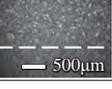
る。なお, 試料のDLC成膜時間は30分とした。

まず, EPDMの $\mu$ の変化の傾向はNBRと同様で, EPDMの方が試験時間を通して $\mu$ が低い。一方, SiRを基材に用いた場合, 初期の $\mu$ はNBRやEPDMと同程度であるのに対し, 摩擦距離の増大に伴って1800秒付近まで $\mu$ が増大し, その後最大に達し, 漸減しながら試験終了に至る。

図6は試験終了直前の $\mu$ をそれぞれの基材と比較したものである。基材の $\mu$ はいずれも0.9程度で同じであるが, DLCゴムでは明らかに違いがあり, EPDMを基材とした場合が最も低く0.1強, SiRを基材とした場合が最も高く0.4弱の値である。

**3.4 摩耗特性** 試験終了後のボールと, 基材(NBR), DLCゴムの摩耗痕周辺の金属顕微鏡写真を表2に示す。ゴム試験片の写真は点線より上が摩擦面, 下が非摩擦面である。まず, 基材(NBR)は摩擦により著しく摩耗が進行しており, ボール表面にはDLCとゴムの混合物と考えられる凝着物がある。一方, DLCゴムではDLCの摩耗が支配的で, 図中の光沢のある部分が摩耗部である。また, 摩耗の程度は基材の種類により異なる。まず, EPDMにおいてはほとんど摩耗痕が見られず, ボール側には摺動方向に微小な傷が見られる。次いで, NBRにおいては摺動方向に連続的な摩耗が生じ, ボール表面には摺動方向に凝着物や傷が存在する。最後に, SiRはNBRに比べて摩耗が少なく, ボール表面に摺動方向の傷もない。

表2. 摩擦試験後の摩擦面

	基材	DLCゴム		
	NBR	NBR	EPDM	SiR
ボール				
ゴム				

## 4. 考察

4.1 ゴムと金属の摩擦機構 弾性体と金属の摩擦機構について述べる。潤滑剤が介在しない条件で摺動させた場合、式(1)に示すように、弾性体と金属の凝着摩擦と弾性ヒステリシスが摩擦の要因となる。ここで、式(2)は弾性体をDLCゴムとした場合の式(1)の凝着項である。

$$F = \alpha F_{adh} + (1 - \alpha) F_{hys} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$F_{adh} = \beta F_{DLC} + (1 - \beta) F_{rub} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中、Fは接触部全体の摩擦力、Fadhは凝着による摩擦力、Fhysは弾性ヒステリシスによる摩擦力、FDLCはDLCとの接触部における凝着摩擦力、Frubはゴムとの接触部における凝着摩擦力、 $\alpha$ は凝着部の接触部に占める割合、 $\beta$ はDLCでの接触割合である。つまり、DLCゴムと金属との接触を考えた場合、摩擦力は、表面の変形を無視できれば、接触部での摩擦力は $\beta$ 、FDLC、Frubで決まり、変形のみを考慮する場合は、Fhysで決まる。

ところで、Fhysは弾性体の損失正弦と貯蔵弾性率に依存しており、損失正弦が大きいほど、あるいは貯蔵弾性率が小さいほど摩擦力が大きくなる事が知られている<sup>(3)</sup>。ここで、試験における回転数は100 rpmであり、任意の摩擦面に摩擦が作用するのは1.6秒に1回であり、損失正弦の基材間の違いは無視できると考えられる。また、貯蔵弾性率と接触部におけるゴムと金属の接触体積には比例関係がある事が知られている<sup>(3)</sup>。

4.2 凝着摩擦に基づく摩擦特性 図4のように、DLCを成膜する事で基材に比べて摩擦係数が小さくなるのは、凝着力の関係がFDLC < Frubとなるからである。一方、同図で5分と30分のデータを比較すると、表1に示した様に、5分の成膜時間ではゴム表面に十分なDLCが形成されておらず、ゴムと金属の接触割合が30分の場合に比べて高くなり、1000秒あたりから $\mu$ の増減の幅が大きくなったと考えられる。すなわち、DLCが部分的に摩耗した事で接触面において $\beta$ が小さくなり、凝着力の大きいゴムとの接触が部分的に生じ、スティック・スリップが発生したと考えられる。

ここで、同一表面形状をもつNBRとEPDMの摩擦特性の違いに着目すると、硬さと形状が同じであることから、式(1)の弾性ヒステリシスの項を無視できるとすれば、NBRとEPDMの摩擦特性の違いは式(2)により説明できる。す

なわち、表2より、NBRはEPDMに比べて摩擦が進行しており、ゴムとの接触割合が高い状態となったために、 $\beta$ が小さくなり摩擦係数が高くなったと考えられる。

4.3 弾性ヒステリシス損失に基づく摩擦特性 ところで、SiRの摩耗はNBRよりも少ないにもかかわらず摩擦係数はSiRの方が高い。つまり、上述したような凝着摩擦ではこれらの摩擦係数の違いを説明できないのである。ここで図3より、金属球との接触時にはSiRの表面はNBRに比べて接触面積が大きくなる事が予測される。つまり、式(1)の弾性ヒステリシス項を無視する事ができなくなる。すなわち、金属球のDLCゴムとの接触体積が大きいので、貯蔵弾性係数が大きくなり、弾性ヒステリシスが大きくなる。したがって、SiRのFadhはNBRよりも小さいにもかかわらず、摩擦係数が大きくなったと考えられる。

4.4 DLCゴムの摩擦低減機構 DLCゴムと金属球の摩擦特性を理解するには、凝着摩擦に加えて弾性体特有の摩擦因子である弾性ヒステリシスを考慮すべきである。即ち、DLCの成膜はFadhに、材質はDLCとの密着性と成膜後の形状に基づくFhysに影響を与えると考えられる。よって、成膜後に平滑な表面でクラックが発生することで式(1)の $\alpha$ を小さくでき、DLCを成膜することでFadhが小さくなり、接触部全体の摩擦力を小さくできたと考えられる。

## 5. おわりに

汎用的な3種類のゴム基材(ニトリルゴム, エチレンプロピレンゴム, シリコンゴム)にCVD法によりDLCを成膜した時の摩擦特性について、摩擦特性と表面状態を調べた結果、以下の事がわかった。

- 1) ゴム基材にDLCを成膜する事で、ゴムと金属球の摩擦係数を基材に比べて半分以下にできる事がわかった。
- 2) 摩擦特性の改善はDLCをゴム表面に成膜する事で、金属との凝着摩擦が小さくなったためである。
- 3) 低摩擦係数を持続的に機能させるためには、DLCと基材の密着性を高める事が必要である。

(平成25年7月16日受付, 平成25年8月9日再受付)

## 文 献

- (1) Y. T. Pei, X. L. Bui, X. B. Zhou and J. Th. M. De Hosson : "Tribological behavior of W-DLC coated rubber seals", Surface and Coatings Technology, Vol.202, p.1869 (2008)
- (2) Y. T. Pei, X. L. Bui and J. Th. M. De Hosson : "Deposition and Characterization of Hydrogenated Diamond-like Carbon Thin Films on Rubber Seals", Thin Solid Films, Vol.518, pp.S42-S45 (2010)
- (3) 網野直也・内山吉隆・岩井智昭 : 「シリカ配合およびカーボン配合SBRの摩擦機構に関する研究－乾燥面と摩擦－」, 日本ゴム協会誌, Vol.74, No.3, pp.56-61 (2001)

## 論文

## 元素粉末添加による焼結マグネシウムの強度特性

岩岡 拓<sup>\*1)</sup> 青沼 昌幸<sup>\*1)</sup> 寺西 義一<sup>\*2)</sup> 森河 和雄<sup>\*3)</sup>

## Strength and ductility properties of sintered magnesium due to addition of elemental powder

Taku Iwaoka<sup>\*1)</sup>, Masayuki Aonuma<sup>\*1)</sup>, Yoshikazu Teranishi<sup>\*2)</sup>, Kazuo Morikawa<sup>\*3)</sup>

Magnesium alloys are the lightest metallic materials for practical use, and are regarded as environmentally-friendly materials. Powder metallurgy may lead to the creation of new magnesium alloys that are industrially useful. In order to compact and sinter magnesium powders, special consolidation processes must be used. These processes are obviously complex and not cost effective. Thus, a new approach for easy handling is necessary. This study considered magnesium powder metallurgy using aluminum, zinc and tin powders. The magnesium powder mixtures, which consist of these elemental powders, were consolidated by pulsed current pressure. It was found that the strength and ductility properties of magnesium sintered compacts were remarkably higher than that of as-cast AZ91. The high quality compacts are easily obtained in a shorter time than conventional processes such as hot-pressing. Therefore, this process may be offered as a new alloy system for magnesium powder metallurgy.

キーワード : マグネシウム, 粉末冶金, 抗折力, AZ91 合金

Keywords : Magnesium, Powder metallurgy, Transverse rupture strength, AZ91 alloy

## 1. はじめに

Mg合金は、低密度かつ高比強度であり、軽量性を重視する電子機器の筐体や自動車関連の部品に用いられる。その他、制振性<sup>(1)</sup>に優れるため、駆動系部品の振動吸収材としても用いられる。Mgは、結晶構造に依存するホール・ペッチ係数が、他の結晶構造の金属に比べて大きく、Mg合金の強度は、結晶粒径に強く依存する<sup>(2)</sup>。

そこで、Mgの焼結法としてパルス通電加圧による焼結に着目した。この焼結法は、加圧と同時に粉末あるいは粉末を充填した型にパルス電流を直接通電させて、粉末あるいは型の抵抗加熱を利用する加熱効率に優れる焼結法である。したがって、ホットプレス等の外熱式に比べて、生成相や結晶粒の粗大成長の抑制作用があり、原料粉末の微細組織を保持した焼結体が得られ易い特長がある。更に、粉末の電気抵抗及び圧粉圧力条件によっては、粉末粒子間の放電やジュール熱による粉末表面の吸着ガスの排出や酸化皮膜の破壊作用がある<sup>(3)</sup>。

本研究では、焼結に及ぼすパルス通電加圧の影響と元素粉末添加の影響を分けて検討するために、まず、純Mg粉末に及ぼすパルス通電加圧の影響について検討した。更に、Al及びZnの元素粉末を純Mg粉末と混合した混合粉を焼結し、得られた焼結体の抗折力を求め、既存合金の抗折力と比較し、純Mg粉末の液相焼結におけるAlとZnの添加の影響

について検討した。

## 2. 実験方法

供試粉末は、純Mg粉末 (CM-100, 中央工産株式会社)、純Al粉末 (VA-200, 山石金属株式会社)、及び、Zn粉末 (Zn-At-350, 福田金属箔粉工業株式会社)を用いた。母粉末である純Mg粉末に他の粉末を0.1~1.5 mass%添加したものを乳鉢混合する事で混合粉を準備した。ただし、パルス通電加圧の焼結体強度に及ぼす影響については純Mg粉末を用いて検討した。パルス通電加圧焼結の模式図を図1に示す。黒鉛型の内壁に黒鉛-有機バインダー系離型剤を塗布し、各混合粉を黒鉛型に充填し、パルス通電加圧焼結装置 (SPS-625, 富士電波工機株式会社)のチャンバー内に黒鉛型を設置した。

図2は焼結処理条件を示す。パルス通電加圧の影響を調べるために、昇温中の圧粉圧力を10, 50 MPaとし、昇温速度を5 K/s, 焼結温度を823 K, 保持時間を600 sとして焼結を行った。焼結中の雰囲気は減圧し続け、焼結開始時のチャンバー内圧力は2 Pa程度とした。焼結温度は黒鉛型内部を測温する事で制御した。

作製した焼結体の焼結性を評価するために、万能試験機 (AG-10TD, 株式会社島津製作所)を用いて抗折試験を行った。試験片寸法は、10×35×6 mm<sup>3</sup>とし支点間距離は30 mmとした。クロスヘッド速度は、1 mm/minとし、試験片が破壊されるまで試験を行った。焼結体の組織及び抗折試験後の破面の観察は、光学顕微鏡及びSEM (ERA-8900FE, 株式会社エリオニクス)を用いた。

事業名 平成24年度 基盤研究

\*1) 機械技術グループ

\*2) 表面技術グループ

\*3) 高度分析開発セクター

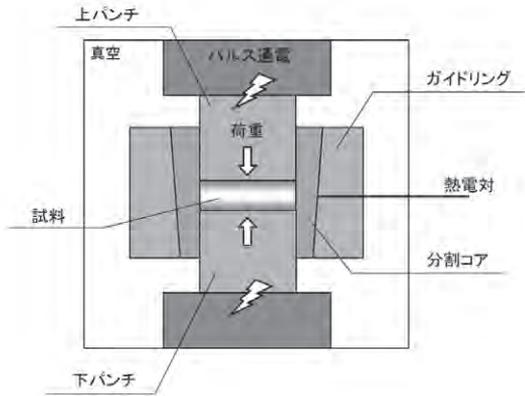


図1. パルス通電加圧焼結法の模式図

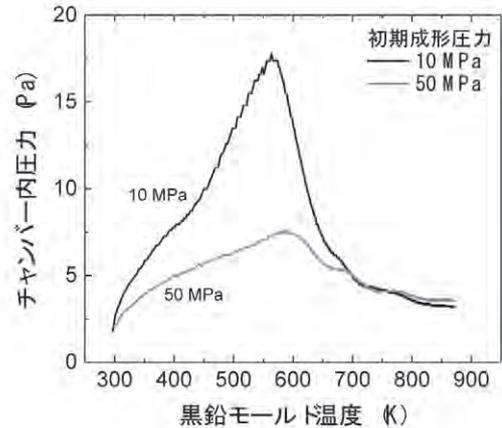


図3. チャンバー内圧力に及ぼす初期成形圧力の影響

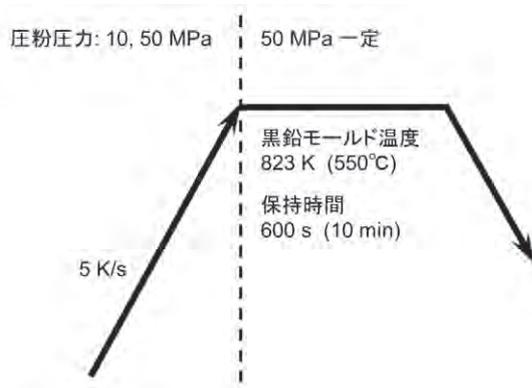


図2. 焼結条件

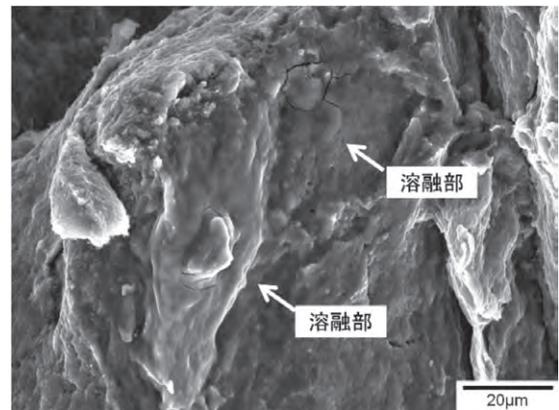


図4. パルス通電加圧した純Mg粉末の表面

### 3. 実験結果及び考察

3. 1 純Mg粉末に及ぼすパルス通電加圧の影響 黒鉛型温度変化に対するチャンバー内圧力の変化を図3に示す。温度上昇に伴いチャンバー内圧力は増加し、保持温度に到達するまでに再び減圧された。また、そのピーク値は、圧粉圧力が小さい方が、大きい事がわかった。圧粉圧力を低くする事で、成形体からのガス排出が顕著になり、チャンバー内の真空度が低下したと考えられる。図4は、圧粉圧力が10 MPaで昇温したままの粉末表面のSEM像を示す。粉末表面には部分熔融が認められた事から、パルス通電によって、粉末間の接触部が、通電による抵抗加熱によって黒鉛型温度よりも高温となり、接触部が熔融したと考えられる。

焼結体の抗折力の変化が粉末間の結合面積のみに依存すると仮定すると、結合面積率と抗折力は比例関係となる。図5は、冷間成形後に常圧焼結を行って作製した焼結体の抗折試験後の破面観察結果を示す。この試料は、301 Kで500 MPaの成形圧力で圧粉した後に、873 Kで60 minの焼結を行ったものである。この破面観察像から求めた結合面積率の測定例を図6に示す。破面形態から結合部分とする箇

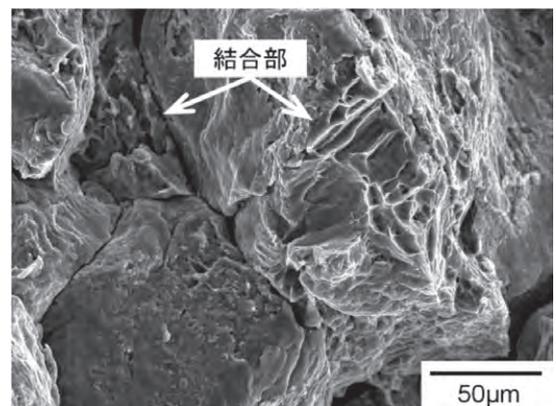


図5. 冷間成形及び常圧焼結による焼結体の破面

所を切り抜いて、その部分の結合面積率を画像解析により求めた。画像の下側にその結合面積率を示した。この結合面積率は、任意の3箇所視野における結合面積率の平均とした。ただし、結合面積率は、粉末の粒内破断した部分を、観察像から画像処理し求めているため、真の結合面積率ではない。なお、温間成形及びパルス通電加圧を行った焼結

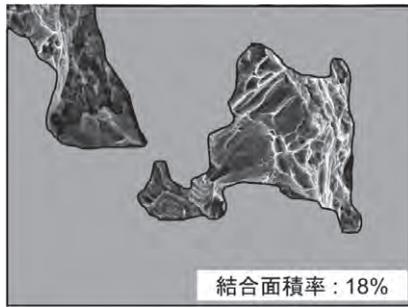


図6. 図5の破面による結合面積率の測定例

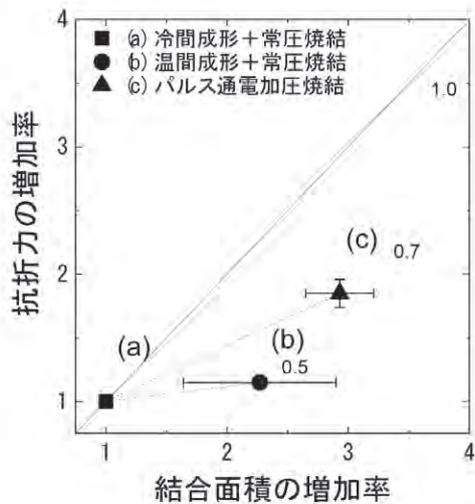


図7. 抗折力に及ぼす結合面積の影響

体についても同様の方法で結合面積率を算出した。

図7は、抗折力の増加率に及ぼす結合面積の増加率の影響を示す。冷間成形から温間成形に移行すると、結合面積率はおよそ2.3倍増加するのに対して、抗折力はおおよそ1.2倍の増加であった。冷間成形からパルス通電加圧に移行すると、2.9倍の結合面積の増加率に対して、1.9倍の抗折力の増加率であった。したがって、抗折力に対する結合面積率の寄与度は、最大を1.0とした場合、温間成形では約0.5、パルス通電加圧では約0.7である。即ち、パルス通電加圧は、酸化皮膜で覆われたマグネシウム粉末間の結合面積を増加させ、その増加率の約70%が抗折力の増加に寄与していると考えられる。

**3. 2 元素粉末混合の影響** 各種混合粉の焼結体の抗折力と曲げ歪の関係を図8に示す。比較のため純Mg及びAZ91のas-cast材の値も示す。抗折力及び曲げ歪がどちらも優れる値を示す試料は、05Zn (0.5 mass%Zn)、1Zn (1 mass%Zn)であった。これらは、AZ91のas-cast材よりも合金元素量が少量であるにも関わらず、AZ91のas-cast材の抗折力に近い値を示し、曲げ歪は、AZ91のas-cast材よりも優れた結果となった。

図9は、1Znの抗折試験後の破面近傍の断面組織を示す。

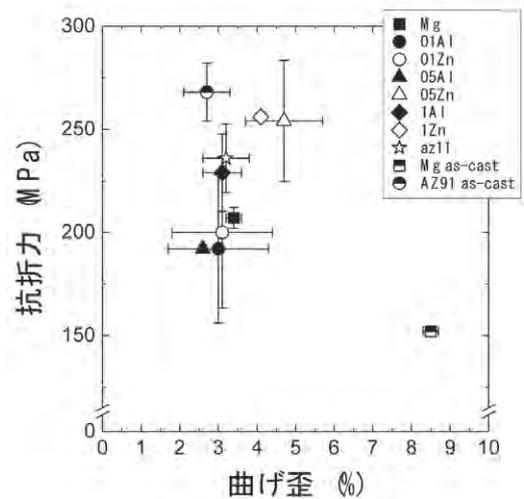


図8. 焼結体の抗折力と曲げ歪

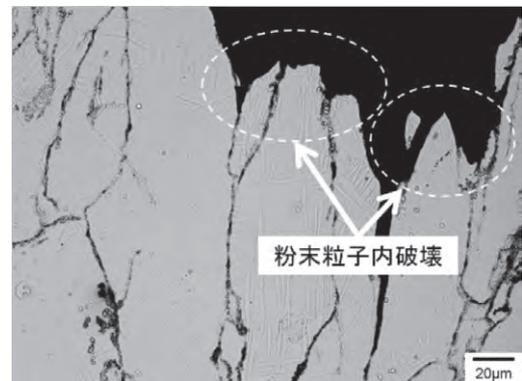


図9. 1Zn焼結体の破面近傍の断面組織

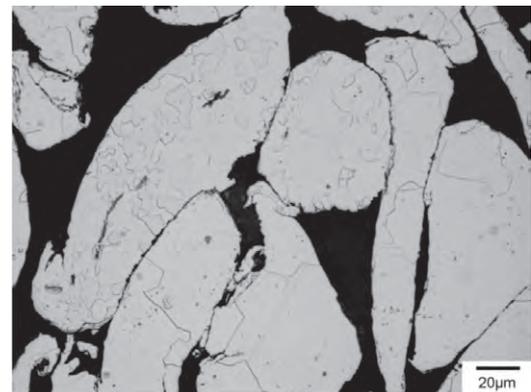


図10. 原料粉末の断面組織

破壊は粉末粒子間の他に粉末粒子内でも生じていたことから、粉末間の結合は強化されたと考えられる。一方、添加元素による生成相は観察されず、焼結組織は $\alpha$ -Mg単相であった。本実験では黒鉛型温度と成形体の温度差はおおよそ50 Kであった。黒鉛型温度を823 Kに制御した場合、成形体温度はおおよそ873 Kであった。Mgの場合、873 Kでは、本実験の組成では添加元素は $\alpha$ -Mg相に固溶する事が考えられるため、添加元素による生成相の影響は考えにくい。また、添加量が少量であるため固溶強化による抗折力の増

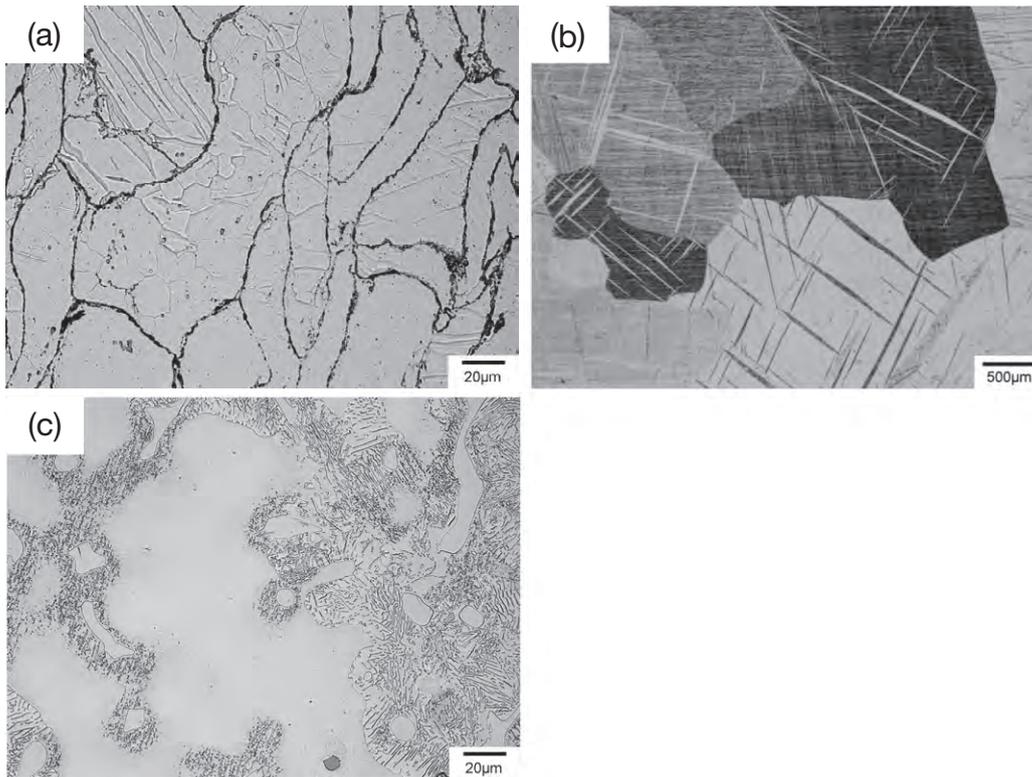


図11. 各プロセスによるMg材料の組織：(a) パルス通電加圧焼結体，(b) as-cast純Mg，(c) as-cast AZ91

加も考えにくく、元素添加は粉末間の結合強化に作用した可能性が高い。

図10は、原料粉の断面組織を示す。粉末内部は5~60  $\mu\text{m}$ の結晶粒が観察された。図11は、元素粉末を添加した混合粉のパルス通電加圧による焼結体の代表的な組織(図11(a))、純Mgのas-cast材(図11(b))及び、AZ91のas-cast材の組織(図11(c))の観察結果である。図11(a)のパルス通電加圧による焼結体では、元素粉末の添加による生成相は見られなかったが、平均結晶粒径が10  $\mu\text{m}$ の結晶粒が観察された。図10の原料粉内部に観察される微細結晶粒が、短時間焼結によって焼結後も極端な粗大化が起こらず維持されている事がわかった。また、原料粉の粒子界が明瞭に観察された事から、原料粉末表面の酸化皮膜は、パルス通電加圧による焼結後も、結合された原料粉の粒子界に残存していたと考えられる。図11(b)の純Mgのas-cast材では、平均結晶粒径が約1.5 mmの粗大粒が観察され、図11(c)のAZ91のas-cast材では、 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相及び $\alpha$ - $\beta$ 共晶相が観察された。

パルス通電加圧によるMg焼結体は、原料粉の粒子界に酸化皮膜が残存していたにもかかわらず、図8に示す通り、as-cast材に比べて特異な強度特性が示された。この事から、元素粉末添加によって原料粉の結合が強化され、原料粉内部の組織がMg焼結体の強度特性に影響を及ぼしたと考えられる。即ち、図11の結果から、他のプロセスでは得られない $\alpha$ -Mg単相及びMgの微細結晶粒によって、as-cast材とは異なる強度特性が得られたと考えられる<sup>(4)</sup>。

#### 4. まとめ

変形双晶の形成等、Mg特有の力学的性質について今後考慮する必要があるが、微細組織を有する原料粉末を他の元素粉末と混合し、パルス通電加圧により短時間で焼結する事で、原料粉末の微細結晶粒の有効活用によるMg焼結合金の強度特性の向上が示された。

例えば、マグネシウムのヤング率が更に1.6倍に増加すれば、アルミニウム製品の設計を変更せずに、アルミニウムからマグネシウムに置き換えるだけで、約30%の軽量化が見込まれる。即ち、マグネシウムの軽量性や機能(制振性、放熱性等)と、粉末冶金の特長(ニヤネットシェイプ、寸法精度等)を活かした製品への適用が期待される。

(平成25年7月18日受付，平成25年8月15日再受付)

#### 文 献

- (1)杉本：“防振合金—その基礎と展望”，日本金属学会会報，Vol.14, No.8, pp.491-498 (1975)
- (2)小池，宮村：“多結晶マグネシウム合金における塑性変形の微視的機構”，軽金属，Vol.54, No.11, pp.460-464 (2004)
- (3)尾崎，小林，西尾，松本，杉山：“パルス通電焼結における焼結初期の現象”，粉体及び粉末冶金，Vol.47, No.3, pp.293-297 (2000)
- (4)岩岡，中村：“Mg-Al-Zn系粉末混合物の焼結に及ぼすパルス通電加圧の影響”，粉体及び粉末冶金，Vol.59, No.12, pp.685-692 (2012)

## 論文

## 金型用鋼の超精密切削加工におけるダイヤモンド工具の寿命向上

藤巻 研吾<sup>\*1)</sup> 平野 康之<sup>\*1)</sup> 横澤 毅<sup>\*1)</sup>

## Improvement of diamond tool life in ultra precision cutting of mold steel

Kengo Fujimaki<sup>\*1)</sup>, Yasuyuki Hirano<sup>\*1)</sup>, Tsuyoshi Yokosawa<sup>\*1)</sup>

In general, diamond tools such as cutting tools or grinding wheels are not appropriate for the machining of mold steel because iron has a chemical affinity for the carbon at the high temperature caused by the machining heat. This paper experimentally demonstrates a significant improvement of single-crystal diamond tool life in the ultra precision cutting of mold steel by using an ultrasonic elliptical vibration system and selecting an optimum kind of mold steel as the workpiece material. The cutting surface roughness of the mold steel (improved SUS420J2) was 10 nmRa without employing a polishing process using abrasives. The carbide particles of high carbon mold steel (improved SUS440C) abrasively wore the cutting edge of the diamond tool.

キーワード：超精密切削加工，単結晶ダイヤモンドバイト，金型用鋼，工具摩耗

Keywords : Ultra precision cutting, Single-crystal diamond cutting tool, Mold steel, Tool wear

## 1. はじめに

超精密切削加工では，非常に硬く耐摩耗性の高いダイヤモンド及びcBN (cubic Boron Nitride, 立方晶窒化ホウ素) が工具の材種として用いられる。プラスチック部品等の金型に使用される金型用鋼は，一般に耐食性を持たせるため一定量のクロムを含んだ鉄系の合金であり，熱処理を行うため微量の炭素を含んでいる。これらの材料の主成分である鉄は炭素との熱化学的な反応が大きいため，一般にダイヤモンド工具は加工中の刃先の摩耗が激しく適していないとされている。

一方，cBNはホウ素と窒素のみで構成されており炭素のみで構成されるダイヤモンドとは異なり，鉄との熱化学的な反応は小さく，それに起因した摩耗は生じないため，従来においても鉄系材料の加工に使用されてきた。しかし，cBN工具は単結晶体のものがなく焼結体に限られるため鏡面レベルの加工面を得る事が難しい。極微粒のcBNをバインドレス焼結した工具を用いる事で鏡面加工を実現した研究が報告されているが<sup>(1)</sup>，実用化には至っていない。また，単結晶ダイヤモンド工具などと同様に，焼結体のcBN工具の刃先をスカイフ盤で仕上げる事で切れ味を向上させて加工面の粗さを低下させる方法も報告されているが<sup>(2)(3)</sup>，完全な鏡面を得るには至っていない。

そのため，超精密切削加工において実用レベルで鏡面を得るには単結晶ダイヤモンド工具を使うほかに，工具の熱化学的な摩耗の抑止に効果があるとされる楕円振動切削加工法の提案もなされている<sup>(4)</sup>。しかし，これまで行われ

てこなかった工具と被加工材の組み合わせだけに実施例に乏しく，加工ノウハウにおいて未確立の部分が多い。よって，単結晶ダイヤモンド工具による金型用鋼の加工に関して種々の実験を行い，工具の摩耗を抑えて鏡面加工を実現する事を目指し研究を行った。

## 2. 通常切削による加工実験

2.1 実験方法 まず，通常切削による金型用鋼の加工実験を行い，単結晶ダイヤモンド工具の工具摩耗及び加工面の状態の評価を行った。使用した加工機はファナック製ROBONANO α-0iBである。加工方法は図1，図2に示す様に加工機のテーブル送りを利用したプレーナ加工であり，ノーズ半径2.0 mmの単結晶ダイヤモンドバイトによる平面加工を行った。被加工材はプラスチック部品用の精密金型に使用される事の多い金型用鋼のSUS420J2改良鋼(ウッデホルム製STAVAX)とした。その他の実験条件は表1に示す通りである。

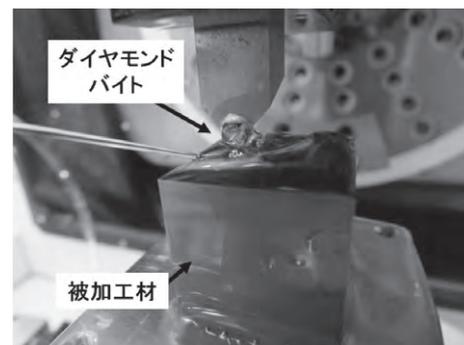


図1. 実験の様子 (通常切削)

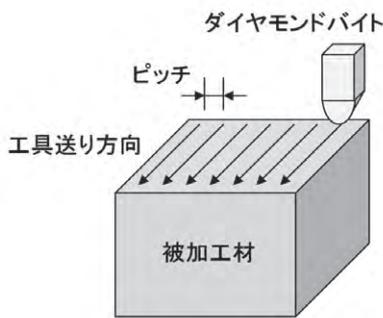


図2. 実験方法

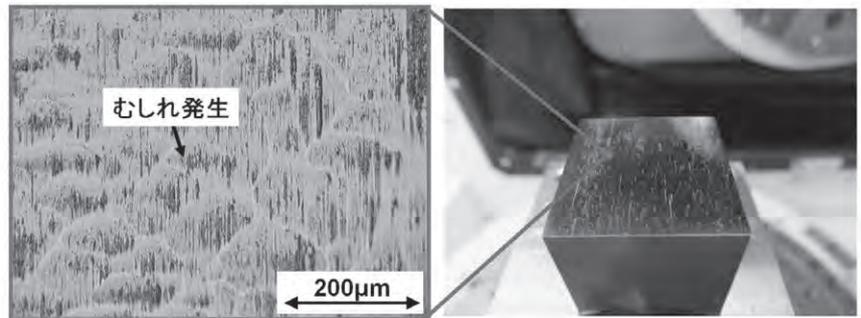
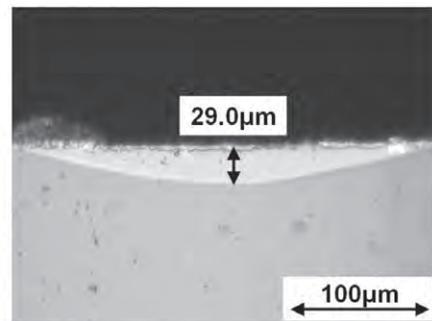


図3. 通常切削における加工面の様子 (被加工材SUS420J2改良鋼)

表1. 実験条件

工具	単結晶ダイヤモンドバイト (ノーズ半径2.0 mm)
切込	5 μm
送り速度 (切削速度)	500 mm/min
ピックフィードのピッチ	0.01 mm
被加工材サイズ	20 mm × 20 mm × 20 mm

図4. 通常切削におけるバイト刃先の逃げ面摩耗  
(被加工材SUS420J2改良鋼, 切削距離40 m)

2. 2 結果及び考察 上記の条件で20 mm × 20 mmの領域全体を加工した後の加工面の様子を図3に示す。全体画像からも期待した鏡面は得られておらず、光学顕微鏡の拡大画像からもむしれの発生が確認できる。また、加工した後のバイト刃先の逃げ面摩耗の様子を図4に示す。逃げ面摩耗とは刃先後退に伴う工具逃げ面の平滑化した部分の幅を指し、工具の摩耗状態を評価する代表的な方法の一つである。この結果から、わずかに切削距離40mで逃げ面摩耗の幅は29.0に達しており、バイト刃先が大きく摩耗している事がわかる。ダイヤモンドの工具により鉄系の材料を切削した場合の工具刃先の摩耗は熱化学的な反応によるものが支配的であり<sup>(5)~(8)</sup>、温度が大きく関係しているとされている。しかし、刃先の温度上昇を抑えるためにより低い切削速度で加工を行うなどの実験も行ったが、ほぼ同様の結果となり加工条件の調整のみで工具摩耗を抑えて鏡面加工を実現する事は難しい事がわかった。

### 3. 楕円振動切削による加工実験

3. 1 実験方法 次に、楕円振動切削による金型用鋼の加工実験を行い、工具摩耗及び加工面の状態の評価を行った。加工方法は前章2.と同様に加工機のテーブル送りを利用したプレーナ加工である。図5に示す様にノーズ半径2.0 mmの単結晶ダイヤモンドバイトを楕円振動装置(多賀電気製ソニックインパルスEL-50Σ)に装着し、周波数42 kHz、振幅4 μm(真円)として実験を行った。前章2.でも述べた様に、ダイヤモンド工具により鉄系の材料を切削した際の摩耗の大部分は鉄とダイヤモンド中の炭素との熱化学的な

反応によるものであり、刃先温度を低く抑える事が重要になる。工具に楕円振動を与える事で被加工材とダイヤモンド刃先の接触が間欠的になり刃先の温度上昇を抑える事が可能である。実験条件は比較のため楕円振動の付加する点を除いて前章2.と同様のものを実施した。

3. 2 結果及び考察 被加工材の20 mm × 20 mmの領域全体を加工した後の加工面の様子を図6に示す。全体画像から反射像がきれいに映っており鏡面となっている事がわかる。光学顕微鏡による拡大画像においても、ピックフィードのピッチ0.01 mmと同じ間隔で工具送り方向(縦方向)の切削痕がわずかに見られるが、前章2.の通常切削の時の様なむしれの発生は確認できない。触針式粗さ計で測定した結果、加工面の粗さは10 nmRaであった。

一方、被加工材の20 mm × 20 mmの領域全面を加工した後のバイト刃先の逃げ面摩耗の様子は図7(a)に示す結果と

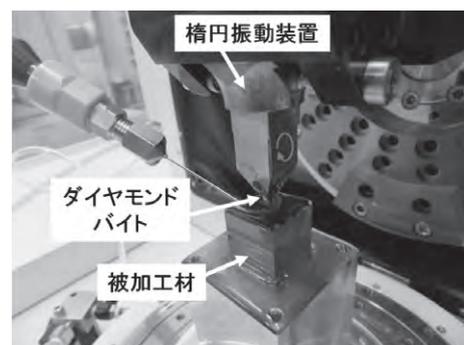


図5. 実験の様子(楕円振動切削)

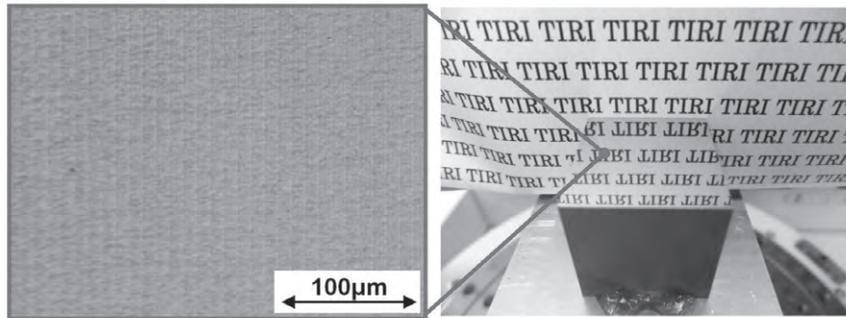


図6. 楕円振動切削における加工面の様子(被加工材SUS420J2改良鋼)

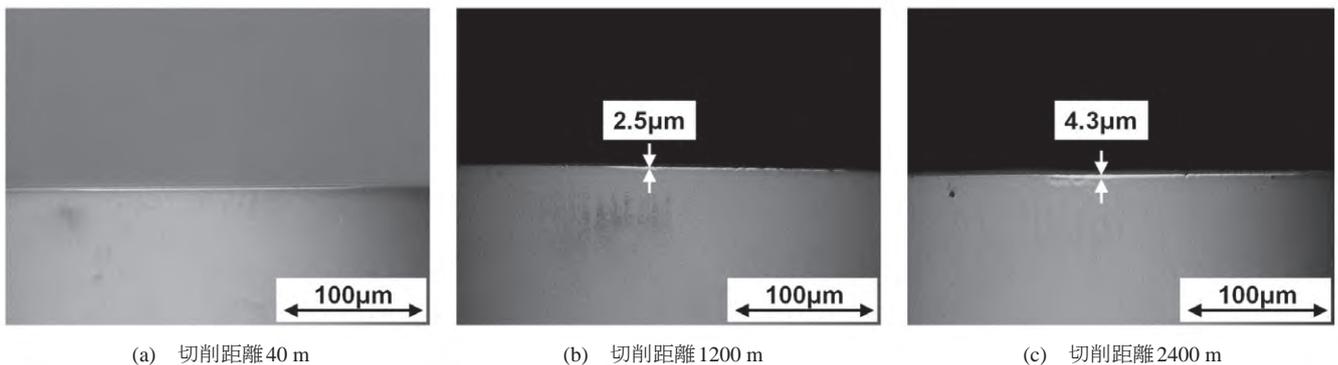


図7. 楕円振動切削におけるバイト刃先の逃げ面摩耗(被加工材SUS420J2改良鋼)

なりほとんど摩耗が見られず，図4の通常切削の結果と比べると楕円振動の付加による工具摩耗の低減が非常に顕著である事がわかる。20 mm×20 mmをピッチ0.01 mmのピックフィードで加工した時の切削距離は40 mである。これを30パス，60パス繰り返して加工を行う事でそれぞれ切削距離が1200 m，2400 mとなった時のバイト刃先の逃げ面摩耗は図7(b)，(c)に示す様になった。逃げ面摩耗の幅はそれぞれ2.5  $\mu\text{m}$ ，4.3  $\mu\text{m}$ となり，実用的なレベルの工具寿命で加工が行える事がわかる。また，一般に工具摩耗の進行に伴い加工面の粗さは増加するが，今回の実験の範囲では工具摩耗に伴う加工面の粗さの増加は特に確認されなかった。

#### 4. 被加工材による工具摩耗特性の検討

**4.1 実験方法** 以上の実験はいずれも代表的な金型用鋼のSUS420J2改良鋼を対象としたものであった。しかし，金型用鋼にも多くの種類がある。そのため，使用する被加工材によっても工具寿命は影響されると考えられ，ここでは特に被加工材中の炭素量に着目して検討を行った。ダイヤモンド工具によって鉄系材料を切削した時の顕著な工具摩耗は鉄と炭素の熱化学的な反応によるものであるため，もともと含有する炭素量の多い金型用鋼においては異なる結果となる可能性がある。前章3の実験で被加工材として使用したSUS420J2改良鋼(ウッデホルム製STAVAX)は炭素量0.38%であるため，ここでは含有する炭素量が多い金型用鋼のSUS440C改良鋼(ウッデホルム製ELMAX，炭素量1.7%)を被加工材として使用した。SUS440C改良鋼

もSUS420J2改良鋼と同様にプラスチック部品の精密金型に使用される材料である。加工方法及び条件は前章3.の楕円振動切削による加工実験と同様である。

**4.2 結果及び考察** 被加工材の20 mm×20 mmの領域全面を加工した後の加工面の様子を図8に示す。全体画像では鏡面となっている様に見えるが，光学顕微鏡による拡大画像では表面に数 $\mu\text{m}$ 程度の炭化物粒子が浮き出ており，微小な凹凸が生じている事がわかる。一般に炭化物粒子の硬度は1000 HV以上であり，周りのマトリックス部分に比べて非常に硬いため，これらの硬さの差異により加工面に微小な凹凸が生じたものと考えられる。触針式粗さ計で測定すると加工面の粗さは19 nmRaであり鏡面としても問題ない水準ではあるが，前章3.のSUS420J2改良鋼の場合の10 nmRaに比べて粗さが大きくなっている事がわかった。

一方，切削距離が1200 mとなった時のバイト刃先の逃げ面摩耗の様子は図9に示す様になった。この時の逃げ面摩耗の幅は21.7  $\mu\text{m}$ であり，前章3.のSUS420J2改良鋼の場合の2.5  $\mu\text{m}$ に比べて大幅に増加している事がわかる。図9の結果は熱化学的な摩耗が支配的であった図4や図7の逃げ面摩耗の様子とは異なり，切削方向(縦方向)にスクラッチの様な痕が生じており，先に述べた炭化物粒子によるアブレイブ摩耗であると考えられる。以上より，楕円振動の付加により熱化学反応による摩耗を抑える事はできるが，炭化物粒子を含む高炭素量の金型用鋼においてはアブレイブ摩耗が生じ，工具寿命を低下させる事がわかった。

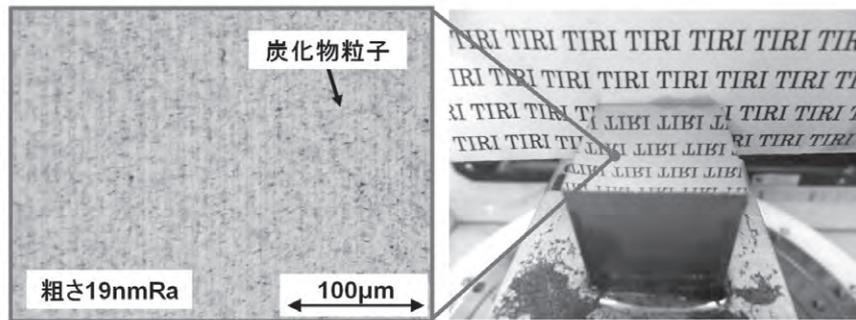


図8. 楕円振動切削における加工面の様子 (被加工材 SUS440C 改良鋼)

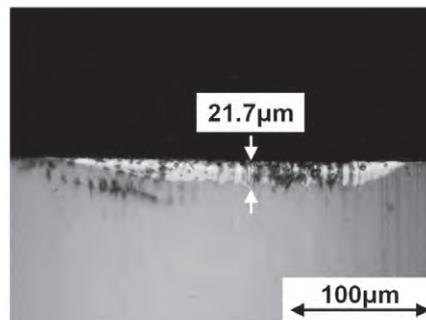


図9. 楕円振動切削におけるバイト刃先の逃げ面摩耗 (被加工材 SUS440C 改良鋼, 切削距離 1200 m)

## 5. おわりに

ダイヤモンド工具 (単結晶ダイヤモンドバイト) へ楕円振動を付加して金型用鋼 (SUS420J2 改良鋼) の超精密切削加工を行う事で、粗さ 10 nmRa の鏡面加工を実現する事ができた。この時、切削距離 2400 m においても工具の逃げ面摩耗は 4.3 µm 程度であり、加工面の粗さの上昇も特に確認されなかった。

一方、楕円振動付加によってダイヤモンド工具の熱化学的な摩耗を抑制する事はできるが、高炭素量の金型用鋼 (SUS440C 改良鋼) の加工においては炭化物粒子によるアブレッシブ摩耗が顕著であり工具寿命が低下する事が明らかになった。

(平成 25 年 7 月 16 日受付, 平成 25 年 8 月 15 日再受付)

## 文 献

- (1) K. Fujisaki, H. Yokota, N. Furushiro, Y. Yamagata, T. Taniguchi, R. Himeno, A. Makinouchi and T. Higuchi : "Development of ultra-fine-grain binderless cBN tool for precision cutting of ferrous materials", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.209, No.15-16, pp. 5646-5652 (2009)
- (2) 平石誠・宮口孝司・斎藤博・石川淳・馬場大輔 : 「cBN エンドミル工具による鉄系材料の鏡面加工」, *工業技術研究報告書*, No.38, pp.26-31 (2009)
- (3) 平石誠・宮口孝司・宮口弘明・石川淳・斎藤博 : 「cBN エンドミル工具による鉄系材料の鏡面加工 (第 2 報)」, *工業技術研究報告書*, No.39, pp.41-46 (2010)
- (4) 社本英二・鈴木教和 : 「楕円振動を用いた超精密切削」, *精密工学会誌*, Vol.72, No.4, pp.440-443 (2006)

- (5) 田中宏明・島田尚一・井川直哉 : 「超精密切削におけるダイヤモンド工具の微小摩耗機構の解明と摩耗抑制技術の開発」, *大阪電気通信大学研究論集 自然科学編*, No.39, pp.55-62 (2004)
- (6) 島田尚一・田中宏明・樋口誠宏・山口智美・本田索郎・小島一志 : 「鉄系金属の加工におけるダイヤモンド工具の損耗機構」, *2005 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集*, pp.681-682 (2005)
- (7) 高橋功奈・古城直道・樋口誠宏・山口智実・杉本隆史・寺内俊太郎・松田茂敬・島田尚一 : 「鋼のダイヤモンド切削における工具摩耗」, *2010 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集*, pp.17-18 (2010)
- (8) 寺内俊太郎・松田茂敬・古城直道・杉本隆史 : 「ダイヤモンド工具の摩耗に及ぼす鋼材組織の影響」, *鉄と鋼*, Vol.97, No.12, pp.631-636 (2011)

## 論文

## 色見えを改善したLED照明器具の開発

岩永 敏秀<sup>\*1)</sup> 中村 広隆<sup>\*2)</sup> 市原 茂<sup>\*3)</sup> 山下 利之<sup>\*3)</sup> 下川 昭夫<sup>\*3)</sup> 石原 正規<sup>\*3)</sup>

## Developing a new LED luminaire for improved color appearance

Toshihide Iwanaga<sup>\*1)</sup>, Hiroataka Nakamura<sup>\*2)</sup>, Shigeru Ichihara<sup>\*3)</sup>, Toshiyuki Yamashita<sup>\*3)</sup>, Akio Shimokawa<sup>\*3)</sup>, Masami Ishihara<sup>\*3)</sup>

We have developed a spectral distribution design method for color appearance by applying a color appearance model to visual experimental results using commercially available LEDs with mutually different spectra. Two prototype LED lights were developed by application of this design method, and the color appearance was estimated for the LEDs by visual experiment. As a result, compared to the commercial LEDs, the effects of 1) –reducing the color difference between illumination from the developed LED light and daylight illumination, and 2) –increasing the chroma of the color red have been shown.

キーワード：LED，色見え，CIECAM02，分光分布設計

Keywords：LED, Color appearance, CIECAM02, Spectral distribution design

## 1. はじめに

LED照明器具は，高効率，長寿命の光源として，非常に期待されているが，その一方で，照明した物体の色見えに課題があると指摘されている。例えば，赤色の見え方が良くない，色見えの評価方法について，広く普及している演色評価数がLED照明の実際の見え方を正しく再現していないといった課題がある<sup>(1)</sup>。

本研究では，首都大学東京との共同研究により，LED照明器具の色見えに関する視感評価実験，主成分分析及び色見えモデルを利用した実験結果の解析を行った<sup>(2)~(4)</sup>。更に解析結果を受け，色見えの改善を行ったLEDの分光分布を導出し，照明器具の試作とその評価を行ったので報告する。

## 2. 市販照明器具の視感評価実験

2.1 実験方法 視感評価実験は，試験光源と基準光源との一対比較により行った。評価用ブース2個を一組とし，左側に試験光源を，右側に基準光源（D65蛍光ランプ）を設置した。図1に実験ブースの外観を示す。試験光源は，LED光源A（青色LED＋黄色蛍光体），LED光源B（青色LED＋RG蛍光体），LED光源C（紫外LED＋RGB蛍光体），電球形蛍光ランプ（3波長形），白熱電球の5種類とし，市販されている製品の中から選択した。一組のブース底面中央部に同じ色票（演色評価数R1～R15を評価するための色票，4 cm × 4 cm）を一つずつ配置し，実験参加者（大学生45名）には，

その色票の見えを比較して評価する事を求めた。相対的な見えの印象の程度を20個の形容詞(表1)に関して，「全くそう思わない(1)」～「非常にそう思う(7)」の7段階で答えさせた。(質問例：右側の色に比べて，左側の色の方が，明るいですか?)。



図1. 実験ブースの外観

表1. 評定に用いた形容詞

違って見える，鮮やか，明るい，赤みが強い，緑みが強い，青みが強い，黄みが強い，自然である，好ましい，落ち着いた，華やかな，気がやすまる，清潔な，重い，やわらかな，まろやかな，なめらかな，快い，しっとりした，上品な

この実験結果について，さらに主成分分析を施し，形容詞間の関係を把握し，その評価次元を明らかにした。実験及び分析結果について，各光源の分光分布等から計算されるCIECAM02-UCS<sup>(5)(6)</sup>の色差 $\Delta E'$ ，ブライトネスQ，カラフルネスMによる計算値との比較を行った。

## 2.2 実験結果と考察

2.2.1 “違って見える”評定値の結果 CIECAM02-UCSによる色差 $\Delta E'$ の計算値と視感評価実験による実験結果（質問「違って見える」に対する評定値の平均）を各光源毎に表したグラフを図2に示す。両者の相関係数は，LED光源A：0.70，LED光源B：0.87，LED光源C：0.83，

事業名 平成22,23,24年度 都市課題解決のための技術戦略プログラム

\*1) 経営企画室

\*2) 光音技術グループ

\*3) 首都大学東京

蛍光灯: 0.38, 白熱電球: 0.76であった<sup>(2)</sup>。このように、CIECAM02-UCSによる色差の計算値は「基準光源と違って見える」という結果を相関係数0.38~0.87の範囲で予測している。また、色差 $\Delta E'$ と実験結果全体の関係を図3に示す。

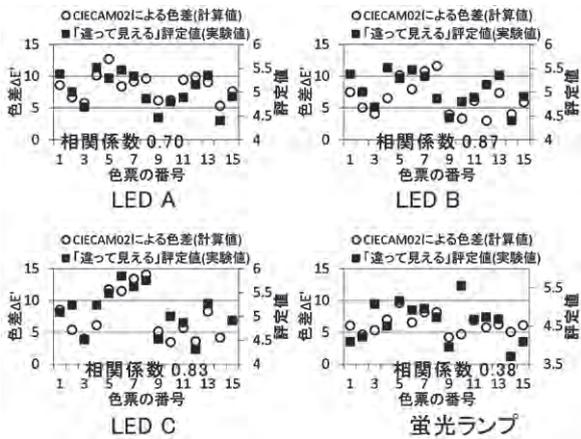


図2. CIECAM02-UCSによる色差と実験値の比較

演色性の評価方法として、現在、広く用いられている演色評価数は、 $U^*V^*W^*$ 色空間を用いて算出される。 $U^*V^*W^*$ 色空間による色差 $\Delta E'$ と評定値との関係を図4に示す。図4では、(フォン・クリース型)色順応を考慮しない場合を示している。この時の決定係数 $R^2=0.17$ が得られ、評定値との相関が十分ではない事を示している。また、図にはないが、色順応を考慮した場合も $R^2=0.04$ であり、相関が良くない事がわかった。

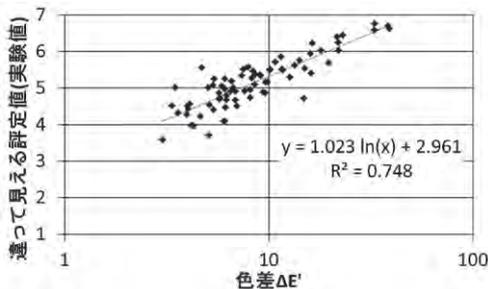


図3. CIECAM02-UCSによる色差と実験値の相関  
実験値は、色差(計算値)の対数に比例している

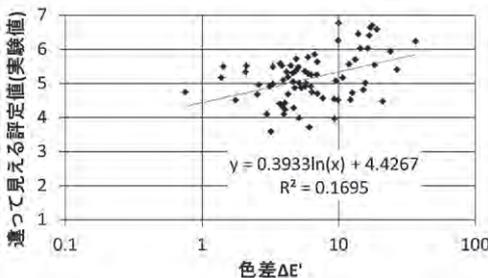


図4.  $U^*V^*W^*$ 色空間による色差(計算値)と実験値の相関  
(フォン・クリース型)色順応を考慮しない場合の結果について示している

色見えの差が出やすい様に、上記の実験は、基準光源の相関色温度を6500 K、試験光源の相関色温度を約5000 Kとして行っている。しかし、演色評価数は本来、同じ(相関)

色温度同士の光源の見え方を評価するものであるので、相関色温度5000 K (D50)の基準光源との比較測定も行った。D65との比較に比べてD50との比較は色差が小さくなるため、評定値のばらつきが大きくなる。しかし、D50との比較についてもCIECAM02-UCSによる色差は評定値との相関が高く( $R^2=0.60$ )、 $U^*V^*W^*$ 色空間による色差は評定値との相関が低い( $R^2=0.23$ , “順応なし”)。

2. 2. 2 主成分分析の結果 次に“違って見える”評定値を除く19個の形容詞の評定値に主成分分析を適用した。その結果、表2の5つの主成分が抽出された。

表2. 抽出された主成分

主成分	主成分負荷量の高かった用語
第1主成分	鮮やか、明るい、好ましい、快い、華やかな、清潔な
第2主成分	気がやすまる、やわらかな、まろやかな、なめらかな、しっとりした
第3主成分	青みが強い、黄みが強い(-)
第4主成分	重い
第5主成分	緑みが強い、赤みが強い(-)

このうち、第1主成分に着目した。第1主成分は、(鮮やか、明るい、好ましい、快い、華やかな、清潔な)の形容詞で負荷量が高く、鮮やかさ、明るさ、好ましさを表す指標であるといえる。第1主成分を説明するためにCIECAM02のブライトネス $Q$ とカラフルネス $M$ による重回帰分析を行った。用いた重回帰式を次に示す。

$$Y_n = a_0 + a_1 \cdot \Delta Q_n + a_2 \cdot \Delta M_n \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $a_0, a_1, a_2$ : 回帰係数、 $Y_n$ : 主成分得点、 $\Delta Q_n$ : 基準光源とのブライトネスの差、 $\Delta M_n$ : 基準光源とのカラフルネスの差、 $n$ : 色票番号 ( $n=1\sim 15$ )である。 $Y_n, \Delta Q_n, \Delta M_n$ は、規格化を行っている。分析の結果、LED光源3種類の回帰係数の平均値は、 $a_0=0, a_1=0.39, a_2=0.26$ と算出された。この回帰式による主成分得点の実験値と予測値を図5に示す。

このうち、色票番号9~15(高彩度色、木の葉の色及び肌色についての色票)についての重相関係数は、LED光源A:

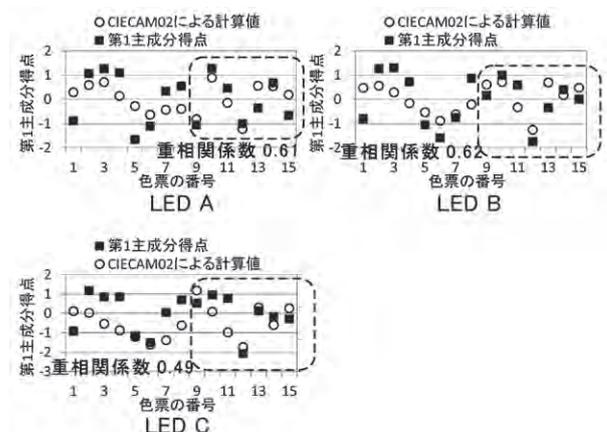


図5. 第1主成分得点の計算値と実験値の比較  
相関係数は、色票の番号9~15についての計算値と実験値の相関を表す

0.61，LED光源B：0.62，LED光源C：0.49，蛍光ランプ：0.76，白熱電球：0.78であった。また，色票9～15についての主成分得点全体と回帰式による予測値の関係を図6に示す。この結果，決定係数 $R^2=0.57$ の相関が得られた。この様に第1主成分得点をブライトネスQとカラフルネスMの重回帰式によって，ある程度予測する事ができると考えられる。

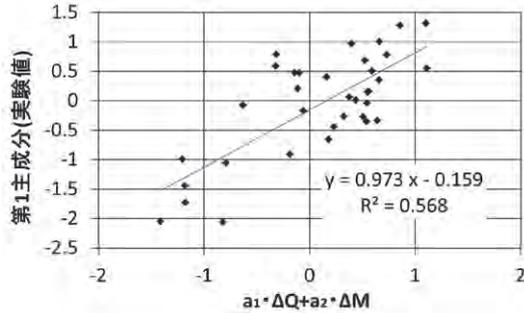


図6. CIECAM02による回帰式と実験値の相関  
第1主成分は，CIECAM02のパラメータ(Q,M)の回帰式と相関関係を示す

### 3. 実験結果を利用した照明器具の試作

3.1 分光分布の設計 実験及び分析結果を受け，CIECAM02を用いた分光分布設計を行った。分光分布は，次の様な手順で算出した。白色LEDと青色，青緑色，緑色，赤色の単色LEDを用い，加法混色して目的に適した白色光を合成する。この時，次式で目的とする白色光の分光分布 $P(\lambda)$ を表す事ができる。

$$P(\lambda) = P_w(\lambda) + k_1 \cdot P_b(\lambda) + k_2 \cdot P_{bg}(\lambda) + k_3 \cdot P_g(\lambda) + k_4 \cdot P_r(\lambda) \dots \dots \dots (2)$$

上式において， $P(\lambda)$ :求めたい白色光の分光分布， $P_w(\lambda)$ :白色LEDの分光分布， $P_b(\lambda)$ :青色LEDの分光分布， $P_{bg}(\lambda)$ :青緑色LEDの分光分布， $P_g(\lambda)$ :緑色LEDの分光分布， $P_r(\lambda)$ :赤色LEDの分光分布， $\lambda$ :波長380nm～780nm， $k_1 \sim k_4$ :各LEDの混色比である。(2)式の分光分布のうち，相関色温度を一定値(今回は，5000K)及び色相差 $\Delta h$ を一定値以下にする制約条件の下，①CIECAM02-UCSの色差 $\Delta E'$ を最小にする，及び②色票番号9(高彩度の赤)の $\Delta Q_9$ 及び $\Delta M_9$ について， $0.39 \Delta Q_9 + 0.26 \Delta M_9$ を最大にする様に係数 $k_1 \sim k_4$ の最適化計算を行った。設計した分光分布の例を図7に示す。図8は，①の分光分布による色差の計算値であり，市販の高効率LEDに比べて，自然光(D50)との色差が小さく抑えられている(自然光の色見えに近い)事を示している。図9は，②の分光分布による $0.39 \Delta Q_9 + 0.26 \Delta M_9$ の計算値(第1主成分得点の予測値をあらわす)であり，色票番号9の第1主成分得点を増大させている。即ち，赤色の明るさ，鮮やかさを高める効果が期待できる。

LEDチップ，調色コントローラ，ダウンライト用筐体等を組み合わせ，上記の分光分布を有するダウンライト形LED照明器具の試作を行った。試作品は①白色LED(黄色+YAG蛍光体)+赤，青緑LEDを組み合わせさせたタイプと②

白色LED(黄色+YAG蛍光体)+赤，緑，青色LEDを組み合わせさせたタイプとした。

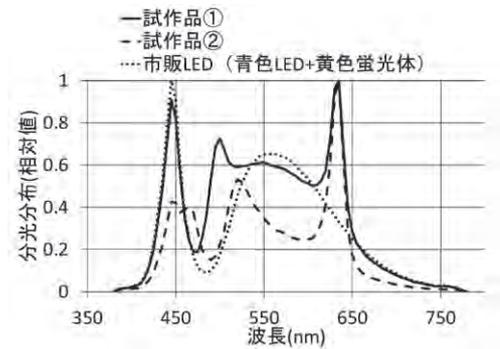


図7. 設計したLED照明器具の分光分布

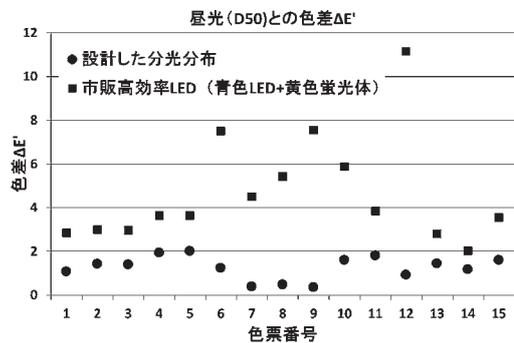


図8. 設計した分光分布(試作品①)と市販品の色差比較

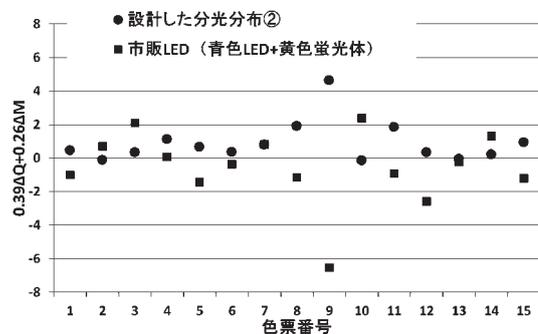


図9. 設計した分光分布(試作品②)と市販品の $0.39 \Delta Q_9 + 0.26 \Delta M_9$ の比較

3.2 試作照明器具の評価 被試験照明器具(ダウンライト形)は，試作品①(昼光の色見えに近い照明器具)，試作品②(赤色の明るさ，鮮やかさを高める照明器具)，市販LED照明器具(青色LED+黄色蛍光体タイプ， $R_a=70$ )とした。基準光源としてD50(相関色温度5000Kの昼光)に近似した蛍光ランプを用いた。実験は，2章の実験で使用した評価箱を用い，次に示す実験条件で行った。暗箱2台の左側に被試験照明器具を，右側に基準光源を設置した。暗箱底面中央部の照度を450lxになる様に調整し，試作品①，②及び市販LED照明器具のもとで観察される演色評価用色票(全15色)の見えについて，11個の形容詞及び7段階尺度(非常にそう思う(7点)～どちらともいえない(4点)～全くそう思わない(1点))からなる質問紙を用いた印象評

価を行った。両暗箱には同じ色票の一つを配置し、被験者には、その見えを基準光源と比較して評価する事を求めた。被験者は31名(大学生16名, 中高年15名)とした。

3.3 結果と考察 図10に“違って見える”評定値の実験値と予測値を、図11に第1主成分得点の実験値と予測値をそれぞれ示す。実験値と予測値の良い相関が得られている。

図12は、試作品①と市販LEDについて、基準光源(D50に近似した蛍光灯)との“違って見える”評定値の差を表す。色票番号4, 5, 11, 14以外の色票について、試作品①の“違って見える”評定値は、市販LED照明器具のそれと比較して、有意に小さい、即ち基準光源との色見えの差が抑えられている事を示している。図13は、試作品②と市販LEDについて、形容詞「鮮やかさ」に対する評定値の比較である。試作品②は、市販LED照明器具と比較して、色票番号9(赤色の色票)の評定値が大きく上回っている、即ち赤色の鮮やかさを高める効果がある事を示している。

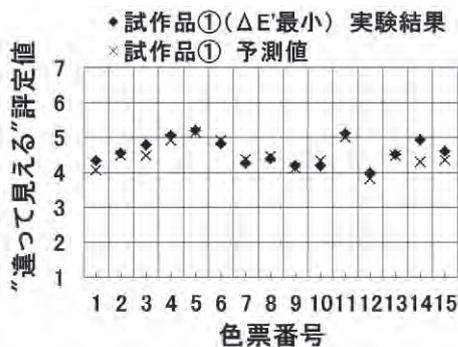


図10. “違って見える”評定値の実験値と予測値の比較

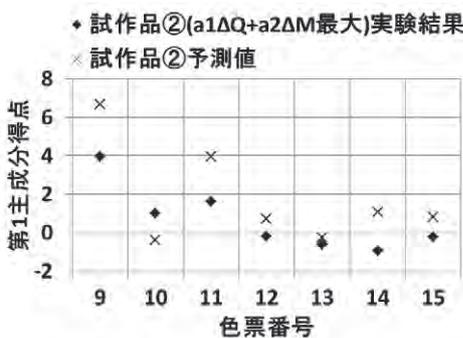


図11. 第1主成分得点の実験値と予測値の比較

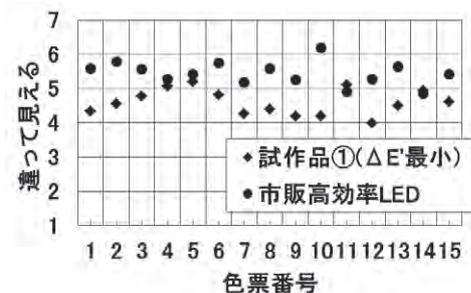


図12. 試作品①と市販LEDの“違って見える”評定値の比較  
色票番号4,5,11,14を除いて、試作品①の方が有意に小さい

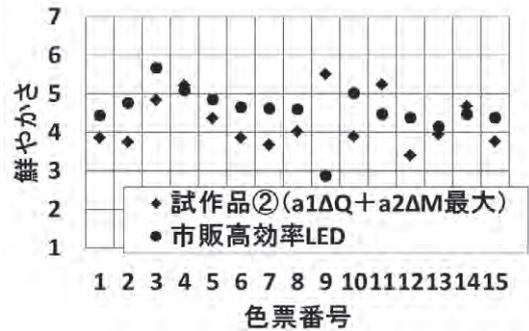


図13. 試作品②と市販LEDについて、形容詞「鮮やかさ」に対する評定値の比較

#### 4. まとめ

市販LED照明器具について、視感評価実験を行い、色見えの評価を行った。実験結果に主成分分析と色見えモデル(CIECAM02)を適用する事で色見えの予測を行い、分光分布設計に応用できる事を示した。本分光分布設計を利用して、色見えを改善した照明器具の試作を行った。試作品の視感評価実験を実施した結果、分光分布設計で想定した①昼光の色見えに近い照明器具及び②赤色の明るさ、鮮やかさを高める効果を確認する事ができた。

本照明器具は、美術館・博物館、診療所、店舗照明など色の見え方に特に配慮すべき用途に適していると考えられる。製品化に当たっては、青色LEDと蛍光体を組み合わせたチップ構成などにより、効率の改善、器具の小型化や色の均一性向上などを図っていく必要がある。

#### 謝辞

本研究は、東京都の「都市課題解決のための技術戦略プログラム」の支援により実施した。

(平成25年7月21日受付, 平成25年8月13日再受付)

#### 文 献

- (1) Colour rendering of white LED light sources, CIE Publication 177 (2007)
- (2) 岩永敏秀, 中村広隆, 市原茂, 山下利之, 石原正規: 「光源の色みえの違いに関する視感評価実験」, 照明学会全国大会講演論文集, No.44, p.177 (2011)
- (3) 岩永敏秀, 中村広隆, 市原茂, 山下利之, 石原正規: 「色みえを改善したLED照明器具の試作」, 照明学会全国大会講演論文集, No.9-18(2012)
- (4) 市原茂ほか: 「LED照明下での色彩評価」, 日本官能評価学会誌, Vol.15, No.1, p.49 (2011)
- (5) A Colour Appearance Model for Colour Management Systems : CIECAM02, CIE Publication 159 (2004)
- (6) M.R.Luo, G.Cui and C.Li : Uniform Colour Spaces Based on CIECAM02 Colour Appearance Model, Color Res.Appl.31-4, pp.320-330 (2006)

## 論文

## バナナ繊維を用いたポリブチレンサクシネート複合体の機械特性

梶山 哲人<sup>\*1)</sup> 安田 健<sup>\*1)</sup> 清水 研一<sup>\*1)</sup> 林 孝星<sup>\*1)</sup>

## Mechanical properties of poly (butylene succinate) composites using banana fiber

Tetsuto Kajiyama<sup>\*1)</sup>, Takeshi Yasuda<sup>\*1)</sup>, Kenichi Shimizu<sup>\*1)</sup>, Kose Hayashi<sup>\*1)</sup>

Banana fibers obtained from banana leaves can be used to develop new products, nevertheless, over one billion tons of banana leaves are discarded yearly throughout the world. Banana fiber (BF) / poly(butylene succinate) (PBS) composites were prepared using hexamethylene diisocyanate (HDI) as a compatibilizer, and the BF was treated with an NaOH aqueous solution. Tensile of BF/PBS composites were studied. When the HDI content in composites was increased, tensile strength increased. In addition, when blending times were increased, tensile strength increased. On the other hand, elongation at break of BF/PBS composites was lower than PBS. The fracture surface morphologies obtained by scanning electron microscope show that HDI improved adhesion between PBS and the BF. These results suggest that the two isocyanate groups (-NCO) of HDI reacted with the end hydroxy group (-OH) of PBS and/or hydroxyl groups of banana fiber and BF can be used as a reinforcement agent for polyester type plastics such as PBS.

キーワード：ポリブチレンサクシネート，バナナ繊維，ヘキサメチレンジイソシアネート

Keywords：Polybutylene succinate, Banana fiber, Hexamethylene diisocyanate

## 1. はじめに

1年間に排出されるバナナの葉は世界中で10億トン以上と推計されており，天然繊維として資源化が検討されてきた<sup>(1)~(3)</sup>。その結果，紡績糸化したバナナ繊維が事業化に至っている。天然繊維を資源化するための他の方法として，外皮をはがした繊維質をそのまま樹脂と複合化する事がある<sup>(4)(5)</sup>。この方法では紡績によるコストアップを回避できるが，複合体の機械的物性向上には図1に示す様な繊維-樹脂界面の接着性改善の必要性が指摘されている<sup>(6)</sup>。

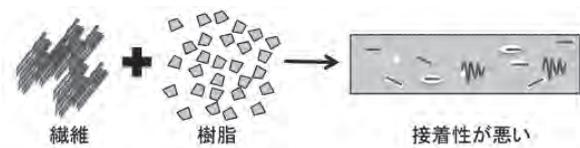
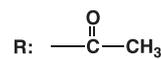
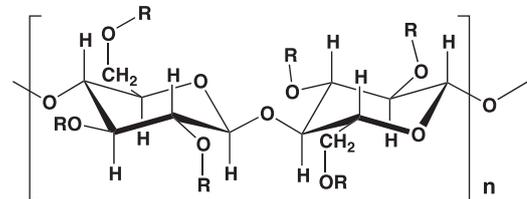


図1. 繊維-樹脂複合体の課題

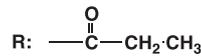
筆者らは，環境中で水と二酸化炭素に分解される高付加価値材料である脂肪族ポリエステルとバナナ繊維を複合化すれば，機械的強度の改善がされた環境に優しいエコマテリアルを創製できると考え，相容化剤による複合体の繊維-樹脂間の界面接着性の改善を期待して，バナナ繊維 (BF) とポリブチレンサクシネート (PBS) 及びポリカプロラク톤の複合体に図2に示すセルロースエステル類 (CEs) を非反応

型相容化剤として添加する検討を行った。その結果，添加するCEsの側鎖が長くなるほど繊維-樹脂間の密着性が改善され，引張特性の向上が見られた事を報告している<sup>(7)</sup>。更に，セルロースプロピオネート (CP) 及びセルロースアセテートブチレート (CAB) の添加量と引張強さの関係について詳細に検討し，CP及びCABは含有量が増えると相容化剤として作用するよりは，むしろPBSの可塑剤として作用する様になり，結果として引張強さが低下する事を報告している<sup>(8)</sup>。

そこで，我々は更なる機械的強度向上を期待してBFとポリブチレンサクシネート (PBS) の複合体に反応型相容化剤



セルロースアセテート (CA)



セルロースプロピオネート (CP)



セルロースアセテートブチレート (CAB)

図2. セルロースエステル類 (CEs) の化学構造式

としてヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) を添加する方法を考案した。本研究では、HDIの添加効果を引き出すためのBFのアルカリ処理条件、HDIの添加量及び混練時間が機械的強度に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験

**2.1 材料** BFには図3に示すフィリピン産のバナナ葉部を使用した。PBSにはビオノーレ#1020 (昭和高分子株式会社) を用いた。相容化剤として、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI, 関東化学) を用いた。図4にHDIの化学構造式を示す。

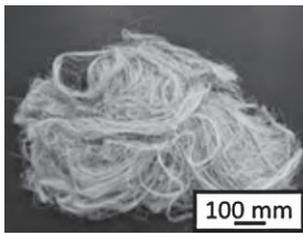


図3. 使用したフィリピン産バナナ繊維

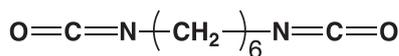


図4. ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) の化学構造式

**2.2 バナナ繊維のアルカリ処理** BFを10から20 wt%の水酸化ナトリウム水溶液に室温で2時間浸漬し、流水で洗浄した (図5)。水酸化ナトリウム水溶液の量はBF100 gに対して3000 mlとした (浴比1:30)。また、洗浄はバナナ繊維に付着した水のpHがアルカリ性を示さなくなるまで行った。その後、70℃で一晩乾燥し、5 mm程度にカットして使用した。以下、10 wt%水酸化ナトリウム水溶液で処理したBFをBF-A-10、20 wt%水酸化ナトリウム水溶液で処理したBFをBF-A-20とする。

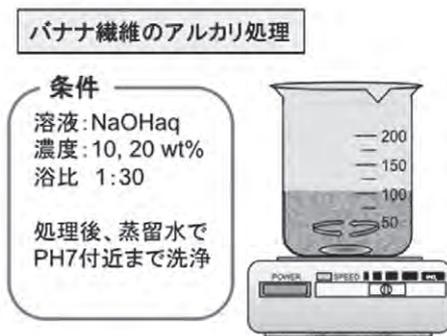


図5. バナナ繊維のアルカリ処理方法

**2.3 複合体の作製** アルカリ処理の有無にかかわらずBFとPBSの混合比を2:8とし、目的に応じてHDIを0から5 per hundred resin (phr) 添加して、バッチ式混練機 (IMC-188B型, 井元製作所) を用いて複合体を作製した (図6)。混練温度は130℃とし、混練時間は10から30分とした。その後、

シリンダー温度130℃とした空圧式射出成形機 (Mining & Chemicals Co. Ltd.) を用いてダンベル試験片 (平行部の長さ40 mm×幅5 mm×厚さ3 mm) を作製した。

**2.4 引張試験** テンシロン (オリエンテック) を用いて試験速度1 mm/min, チャック間距離65 mm, n=3の条件で行った。

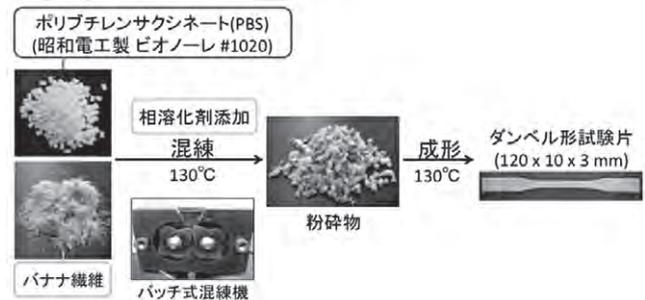


図6. 試験片の作製手順

**2.5 破断面観察** BF/PBS複合体の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM, VE-98000, キーエンス) を用いて観察した。

## 3. 結果と考察

**3.1 引張特性に及ぼすBFの前処理における水酸化ナトリウム水溶液濃度の効果** HDIを1 phr添加して複合体を混練時間10分で作製し、引張試験を行った。結果を図7, 8に示す。図7, 8中には比較のため、BFを混練していないPBS (PBS) とHDI無添加のBF-A-20/PBS複合体 (No-HDI) の結果を示した。図7に示すように、No-HDIやBFをアルカリ処理していないBF/PBS/HDIは、PBSよりも引張強さが低下した。これに対し、BFをアルカリ処理した時のNaOH濃度を10 wt%以上にしたBF-A/PBS複合体にHDIを1 phr添加したBF-A-10/PBS/HDI, BF-A-20/PBS/HDIでは、PBSに比べて引張強さが向上した。一方、図8に示す様にBFのアルカリ処理の有無によらずBFとPBSの複合体の破断時の伸びはPBSよりも低下し、アルカリ処理したBFとHDIを組み合わせても、BF/PBS/HDIやNo-HDIと比較してほとんど差が無かった。

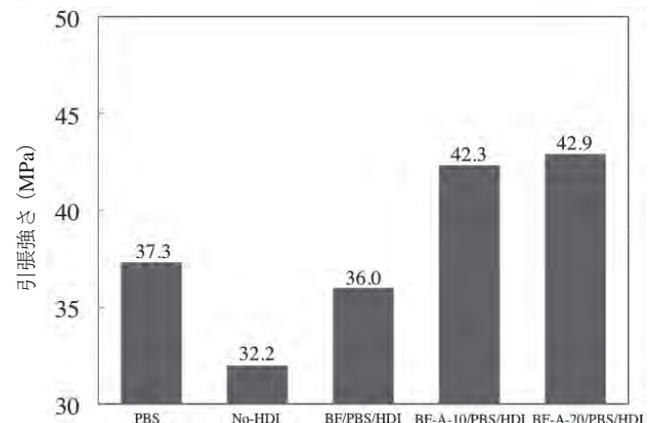


図7. 引張強さに及ぼすBFの前処理における水酸化ナトリウム水溶液濃度の効果

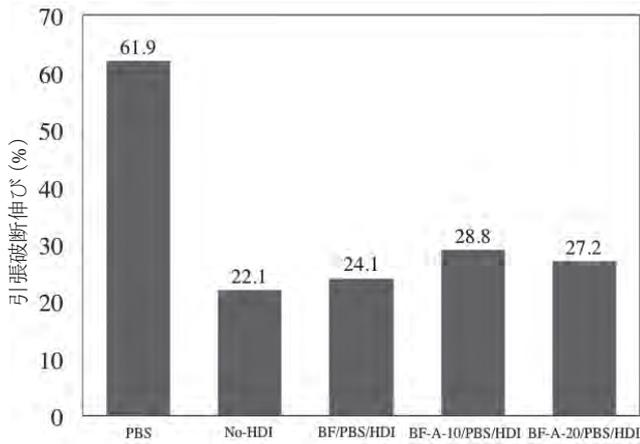


図8. 破断時の伸びに及ぼすBFの前処理における水酸化ナトリウム水溶液濃度の効果

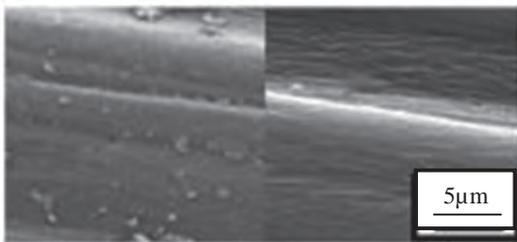


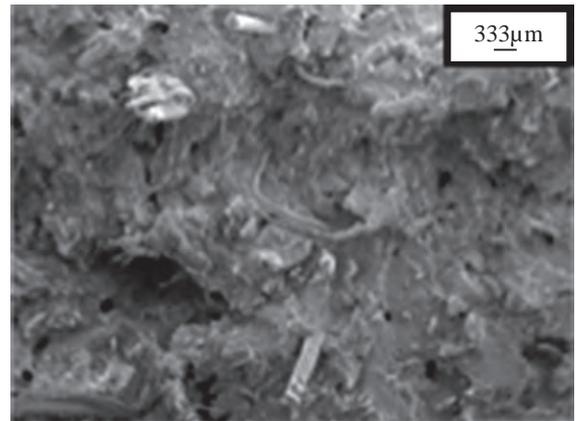
図9. バナナ繊維のSEM写真(左：未処理，右：アルカリ処理後)

図9に示す様にバナナ繊維をNaOH濃度10%以上でアルカリ処理する事により，バナナ繊維表面のリグニンなどが除去され，マイクロな繊維質が観察される様になる。このため，アルカリ処理したBF表面は，未処理のBFの場合に比べて多数のセルロース水酸基(-OH)が存在する状態になっていると考えられる。これにより，図10に模式的に示す様なセルロースの水酸基とHDIのシアネート基(-NCO)が反応しやすくなる。更に，HDIのもう一つのシアネート基がPBSの分子末端水酸基と反応する事によって，未処理の場合よりもBF-PBS間の界面接着性が向上し，引張強さの改善が見られたと考えられる。しかしながら，BFとPBSの界面での応力集中は相変わらず存在し，高分子/フィラー複合体で一般に見られる様に破断時の伸びの低下は改善されなかった。

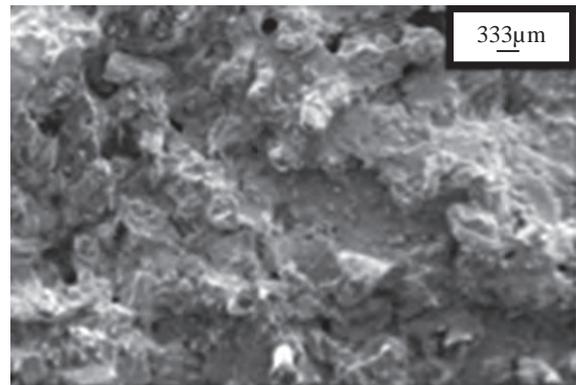
上記の仮説を裏付けるため，No-HDIとBF-A-20/PBS/HDIの破断面のSEM観察を行った。結果を図11に示す。No-HDI(図11上)とBF-A-20/PBS/HDI(図11下)の破断面を比較すると，No-HDIの破断面ではBFの引き抜けた穴やBFのほどけが多く見られたのに対し，BF-A-20/PBS/HDIの破断面ではBFの引き抜け穴がほとんど見られなかった。BFの長さはおよそ5mm以下であり，BFどうしの絡み合いが起るほどには長くない。このため，BFと樹脂の界面の接着性が悪ければ，BFが破断する以前にPBSから引き抜かれる機会は増加する。したがって，この結果はHDIの添加がBFとPBSの界面接着性の向上をもたらすという仮説を支持している。



図10. HDIの相容化剤としての作用



No-HDI



BF-A-20/PBS/HDI

図11. 複合体破断面のSEM写真

3. 2 引張特性に及ぼすHDI添加量の効果 図12にBF-A-20/PBS/HDIにおけるHDIの添加量と引張強さの関係を示す。混練時間は10分である。図12のようにHDIを添加するとBF-A-20/PBSの引張強さが劇的に向上した。一方，添加量を1 phrから5 phrに増加させても，引張強さに大きな差は無かった。HDIの添加量を増せば，BFとPBSの界面欠陥が改善される機会が増加すると思われたが，実際には，この効果を得るために必要なHDIの添加量は1 phrほどで十分である事がわかった。定量的な評価は行っていないが，反応に関与するPBSの水酸基は末端にしか存在しないため，少量のHDI添加でPBSの水酸基のほとんどが反応したと考えられる。

3. 3 引張特性に及ぼす混練時間の効果 図13にHDIを1 phr添加したBF-A-20/PBS/HDI複合体作製時の混練時間

## 文 献

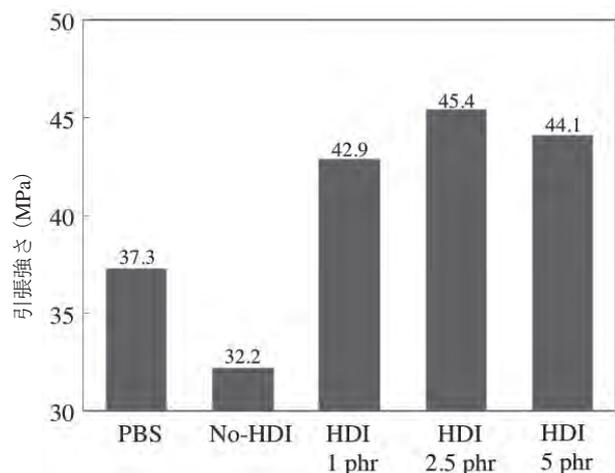


図12. 引張強さに及ぼすHDI添加量の効果

と引張強さの関係を示す。混練時間を10分から30分にすると引張強さは徐々に増加した。しかしながら、その増加の割合は10分の混練によってBF-A-20/PBSへのHDIの添加効果が得られるのに比べると小さかった。混練時間が長時間になるほど引張強さが向上したのは、時間の経過と共にBF-HDI、PBS-HDI間の反応が進行し、より多くのウレタン結合が形成されて界面接着性が向上したためと考えられるが、HDI添加の本質的な効果は10分程度の非常に短時間で得られる事がわかった。

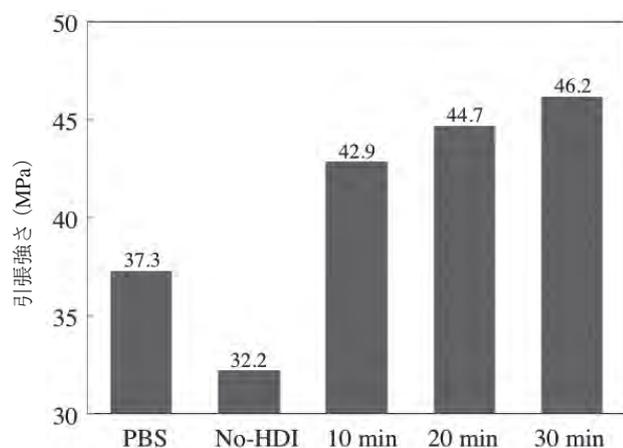


図13. 引張強さに及ぼす混練時間の効果

## 4. まとめ

本検討により、アルカリ処理したバナナ繊維を用い、HDIを添加することでバナナ繊維/PBS複合体の機械的物性が向上し、HDIの添加効果は1 phr程度と少量かつ混練時間10分程度と短時間で得られる事がわかった。未利用バナナ繊維の有効利用法の一つとしてプラスチック材料との複合化を挙げる事ができるようになり、中小企業などが、現在盛んに行われている様々な環境に優しい材料作製と同様な検討<sup>(9)~(12)</sup>を行うための一つのモデルとなる事ができた。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月12日再受付)

- (1) 樋口明久, 橋本京子, 山本直文:「バナナの繊維化技術と実用化に向けて」, 加工技術, Vol.40, pp.225-230 (2005)
- (2) 小川俊彦, 高田誠, 佐藤幸泰, 久保修, 鬼頭秀和, 安立光宏, 永井しのぶ, 品川俊一:「バナナ・パイナップル繊維のパルプ化および製紙適正」, 機能紙研究会誌, No.43, pp.29-33 (2004)
- (3) R. Zuluaga, J.L. Putaux, A. Restrepo, I. Mondragon, P. Ganan: "Cellulose Microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization", Cellulose, Vol.14, pp.585-592 (2007)
- (4) M. Avella, G.B. Gaceva, A. Buzarovska, M.E. Errico, G. Gentile, A. Grozdanov: "Poly(lactic acid)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers", J. Appl. Polym. Sci., Vol.108, pp.3542-3551 (2008)
- (5) S.H. Lee, S. Wang: "Biodegradable polymers/bamboo fibers, biocomposite with bio-based coupling agent", Composites Part A, Vol.37, pp.80-91 (2006)
- (6) M. Takatani, K. Ikeda, K. Sakamoto, T. Okamoto: "Cellulose esters as compatibilizers in wood/poly(lactic acid) composite", J. Wood Sci., Vol.54, pp.54-61 (2008)
- (7) 梶山哲人, 安田健, 清水研一:「未利用バナナ繊維を用いた脂肪族ポリエステル改質」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, No.6, pp.98-99 (2011)
- (8) 梶山哲人, 安田健, 清水研一, 林孝星:「バナナ繊維を用いたポリブチレンサクシネート複合体」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, No.7, pp.114-115 (2012)
- (9) T. Ohkita, S.H. Lee: "Effect of aliphatic isocyanates (HDI and LDI) as coupling agents on the properties of eco-composites from biodegradable polymers and corn starch", J. Adhesion Sci. Technol., Vol.18, pp.905-924 (2004)
- (10) E. Ranucci, Y. Liu, M.S. Lindblad, A.C. Albertsson: "New biodegradable polymers from renewable sources. High molecular weight poly(ester carbonate)s from succinic acid and 1,3-propanediol", Macromol. Rapid. Commun., Vol.21, pp.680-684 (2000)
- (11) Y. Tachibana, T. Masuda, M. Funabashi, M. Kunioka: "Chemical synthesis of fully biomass-based poly(butylene succinate) from inedible-biomass-based furfural and evaluation of its biomass carbon ratio", Biomacromolecules, Vol.11, pp.2760-2765 (2010)
- (12) T. Willke, K.D. Vorlop: "Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry", Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol.66, pp.131-142 (2004)

## 論文

## 高価な貴金属を使用しないCo, Ce系酸化物触媒と省エネ型処理装置の実用化に向けて

染川 正一<sup>\*1)</sup> 井上 潤<sup>\*1)</sup> 水越 厚史<sup>\*2)</sup> 萩原 利哉<sup>\*3)</sup> 藤井 恭子<sup>\*4)</sup>  
 小島 正行<sup>\*5)</sup> 篠田 勉<sup>\*5)</sup>

## Commercial production of noble-metal-free Co, Ce oxide catalyst and energy saving odor elimination system

Shouichi Somekawa<sup>\*1)</sup>, Jun Inoue<sup>\*1)</sup>, Atsushi Mizukoshi<sup>\*2)</sup>, Toshiya Hagiwara<sup>\*3)</sup>, Kyoko Hujii<sup>\*4)</sup>  
 Masayuki Kojima<sup>\*5)</sup>, Tsutomu Shinoda<sup>\*5)</sup>

A noble-metal-free catalyst was developed using Co, Ce oxide for odor control. The catalyst has some merits, for example tar and ethyl acetate can be decomposed totally at a lower temperature than using a commercial Pt catalyst. In practical applications with extremely high gas flow rates, coating the catalyst on a honeycomb-type or pellet-type ceramic is essential because this lowers the pressure drop prevalent in large-scale reactors. In this study, a porous Co, Ce oxide catalyst was coated on a honeycomb-type ceramic, and the results show increased performance. Manufacturing of the Co, Ce catalysts and cost reduction of the odor control system (52% down of energy saving, 25% down from the initial cost) were achieved. Field tests were carried out using the Co, Ce catalysts in painting and printing factories, and the like. The performance of odor cleaning in the field was confirmed by the test using the honeycomb-type Co, Ce oxide catalysts.

キーワード：金属酸化物触媒，悪臭処理，省エネ，製品化，処理装置付き塗装乾燥炉

Keywords：Metal oxides catalysts, Odor control, Energy-saving, Manufacturing, Printing dryer with odor control unit

## 1. はじめに

VOC（揮発性有機化合物）は大気汚染，健康被害及び悪臭苦情の原因となりうる。VOC処理のニーズは塗装，印刷，クリーニング，ごみ処理，食品など多業種に渡っている。VOCを処理する方法として，吸着法，薬液吸収法，燃焼法などがある。触媒を用いる方法は燃焼法に該当し，VOC等の有機物を燃焼させて，水と二酸化炭素にする事で浄化している。触媒を用いずに直接排ガス中のVOCを燃焼させるためには700～800℃の高温が必要であるのに対し，触媒を用いると250～350℃の比較的低い温度でもVOCを完全燃焼する事が可能となる。また，触媒層に加熱した排ガスを通過させ，分解対象物と触媒を0.05秒ほど接触させるだけで処理が達成される。

これまで我々は白金等の高価な貴金属を用いないCo, Ce系酸化物の触媒を開発してきた<sup>(1)~(3)</sup>。工場での大流量排ガ

スに対応可能で，低圧損，且つ従来の白金触媒と代替可能な成形触媒の作製技術を確立した。このCo, Ce系酸化物触媒は酢酸エチルなどの脂肪酸エステルやヤニ類を市販の白金触媒より100℃程度低温で分解可能である事，ヤニやSi系触媒毒に強い事等，従来の白金触媒には無い利点を有する事も明らかになっている<sup>(3)</sup>。試作したハニカム型Co, Ce系酸化物触媒の外観を図1に示す。Co, Ce系酸化物触媒は市販のハニカム型セラミック担体表面にコーティングされている。

触媒の製品化のためには，実環境下での性能試験が必要である。そこで，触媒作製の製品化に向けて，量産化の検討，

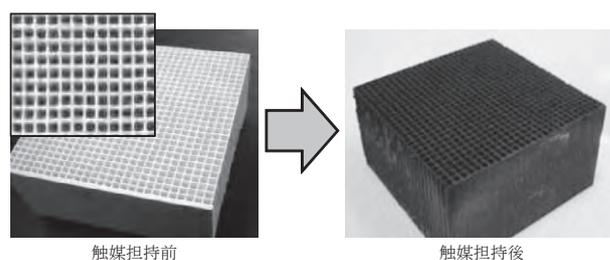


図1. 触媒担持前のセラミック担体とCo, Ce系酸化物触媒を担持したハニカム型触媒の外観（150 cm角×高さ5 cm）

事業名 平成23年度 基盤研究

\*1) 材料技術グループ

\*2) 環境技術グループ

\*3) 城南支所

\*4) バイオ応用技術グループ

\*5) 地域結集事業推進室

長時間耐久実験，可搬式触媒処理試験装置を各種工場に持ち込んでの排ガス処理実証試験，開発触媒を搭載した処理装置一体型塗装乾燥炉試作機を用いた省エネ効果確認のための実負荷試験を行った。

## 2. 実験

**2.1 量産化に向けた触媒作製技術の探索** 触媒の低コストでの量産化に向けて，浸漬時間の割り出しや工業用試薬へ原料の変更等の検討を行った。触媒担持手順の概略を図2に示した。作製後の触媒品質確認は流通式の触媒反応装置を用いた触媒活性評価にて行った。

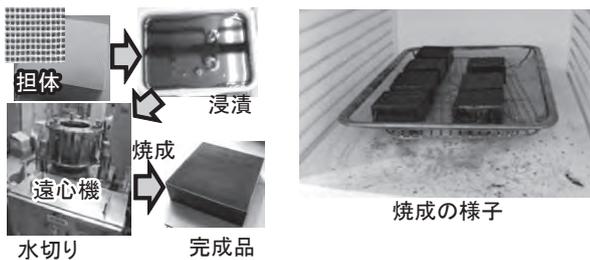


図2. 触媒担持手順の概略

**2.2 長時間耐久試験** 長時間運転時の触媒活性変化を調べるため，流通式触媒反応装置（触媒量：250 ml）を用いて実機同様の風速と処理温度の負荷を連続的にかけ，その処理性能を測定する試験を行った。活性評価する際の分解対象物として酢酸エチルを用い，反応前後の酢酸エチルの濃度はPID（光イオン化検出）式センサを用いて測定した。

**2.3 実証試験** 可搬式触媒試験装置（図3）を工場現場に持ち込み，実際の排ガスを取り込んで試験を行った。本装置は，ガス導入用の送風機，空気加熱ヒータ，触媒槽及び計測部から構成される。触媒槽の入口温度が設定温度に到達した後，一定量の排ガスを取り込み，処理前の原ガス及び処理後のガスを臭気袋に採取し，3点比較式臭袋法にて臭気濃度を測定した。3点比較式臭袋法は5名のパネラーで，何倍に薄めた時ににおいがなくなるかでのにおいの程度を数値化する官能試験であり，悪臭処理の指標によく用いられる。

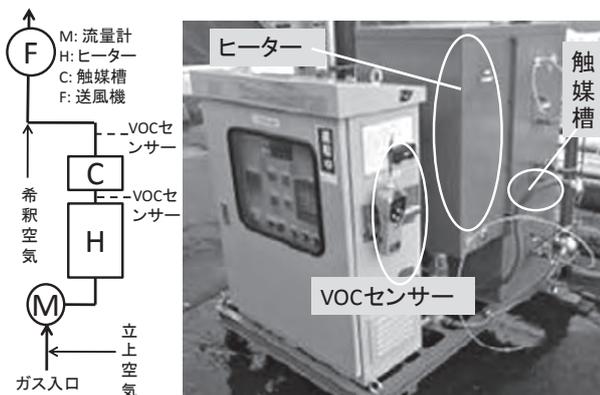


図3. 処理のフロー（左）と可搬式触媒試験装置の外観（右）

**2.4 処理装置一体型塗装乾燥炉の実負荷試験** 試作した処理装置一体型塗装乾燥炉（図4）に開発触媒を搭載し，塗装工程を再現（図5）して実負荷試験を行った。本装置は乾燥炉の上部に処理装置を組み込み，反応熱を利用して省エネを実現する仕組みである。メラミン系塗料をアルミ板にスプレーし，それを130℃の乾燥温度で乾燥させた。このとき排出されるガスを処理装置に導いた。触媒には15 cm角のハニカムタイプを用いた。空間速度（SV）は30000 h<sup>-1</sup>になる様に設定した。触媒層の温度は300℃とした。



図4. 試作した処理装置一体型塗装乾燥炉と充填した開発触媒の様子

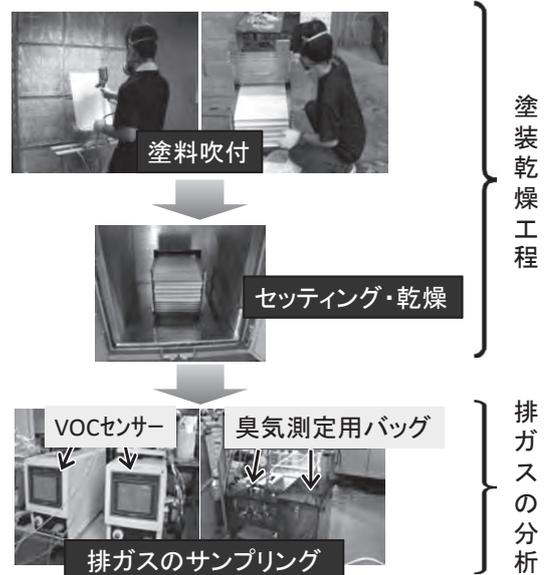


図5. 塗装乾燥工程実負荷試験の様子

## 3. 結果と考察

**3.1 量産化に向けた触媒作製条件の探索** 量産に適した触媒の最適な担持法を確立するため，焼成温度や焼成時間，浸漬液の微調整，浸漬時間，工業用試薬への変更等の

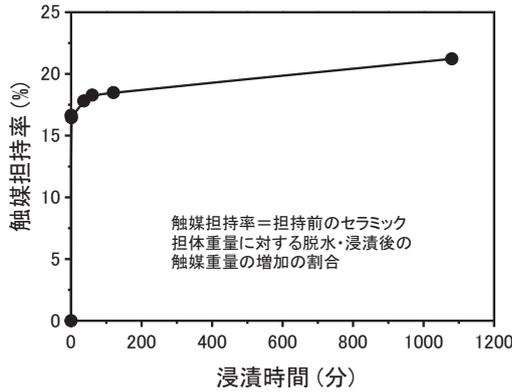


図6. 浸漬時間と担持量の関係

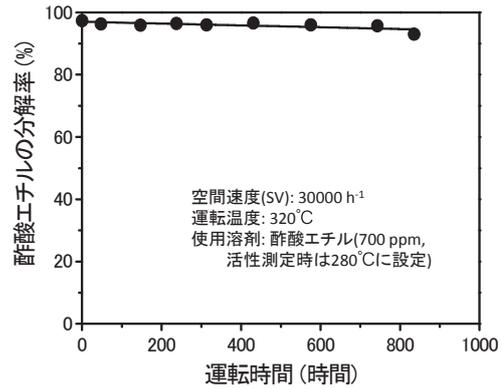


図8. 長時間運転時の酢酸エチル分解活性の経時変化

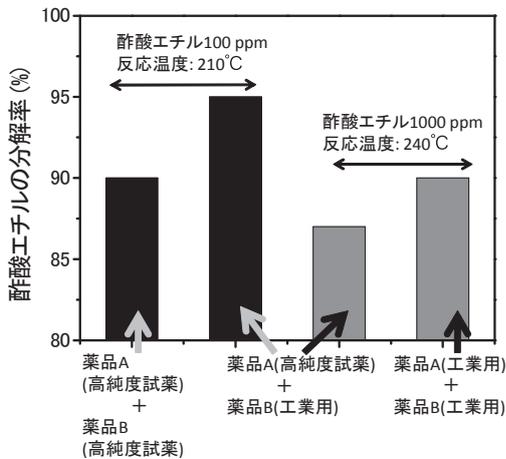


図7. 高純度試薬から工業用試薬に変えた際の活性変化 (SV : 22000 h<sup>-1</sup>)

検討を行った。ここでは浸漬時間と試薬の変更について述べる。触媒液への浸漬時間(図6)については、1000時間浸漬しても1分の浸漬の場合と比べて担持量の増加はわずかである事がわかった。時間が短い事は、製造工程の短縮化にとって有利になる。また、量産のためには、安価な工業用試薬を用いる必要がある事から、工業用試薬への変更を試みた。結果を図7に示す。工業用薬品を使用しても同一の反応条件での分解率の低下は見られず、むしろやや増加している事がわかった。この理由としては不純物が触媒活性に効いた、粒子径が小さくなった等、活性が高くなる要因が存在した事が推測された。

**3.2 長時間耐久試験** 触媒評価装置の運転条件を実機同様の風速と処理温度、即ちSV : 30000 h<sup>-1</sup>、処理温度 : 320°Cに設定し、連続運転を行い、定期的に触媒活性の変化を調べた。SV(空間速度)とは触媒量に対する排ガス処理量を表しており、例えば、SV : 30000 h<sup>-1</sup>とは、触媒1Lに対して1時間当たり30000Lの排ガスを処理するという意味である。結果を図8に示した。約800時間の連続運転において、分解率は高いレベルを維持しており、劣化の兆候は見られなかった。活性劣化の原因となりうる熱によるシンタリングや触媒層の剥離は起きていない事が推測された。

**3.3 実証試験** VOCを含む排ガスが発生する幾つかの工場にて実証試験を実施した。ここでは印刷工場と塗装工場の試験結果について述べる。

表1には印刷工場にて実証試験を行った結果をまとめた。原ガス濃度は臭気濃度50000から79000まで変化していた。これは紙幅や紙面上のインク量等の運転条件の違いによるものと推定される。開発触媒と白金触媒では処理風量を若干低減した負荷比0.75の場合で臭気濃度300前後の数値が得られた。臭気濃度300という値はしばしば装置保証値として使用されている事もあり、臭気濃度300くらいまで下がればほぼ無臭近くまで処理できたとみなす事が可能なレベルである。一方、負荷比1の触媒の場合には臭気濃度300以下を満足できなかった。その理由として、出口温度が400°Cに達していた既設設備の温度上昇率に比べて、可搬型実験装置の触媒層出口温度の上昇率が少なかった事から、発熱量の多いガス成分が既設処理装置から可搬式触媒試験装置に排ガスを導入するためのフレキ管内で冷却凝固された事による反応熱不足がその一因として考えられる。負荷比0.75の場合には処理量が少なかったため、反応熱が不足しても十分分解が可能であったと推測される。

表2は塗装工場で実施した実証試験結果を示している。塗料の種類や塗装品の量(乾燥量)、乾燥温度、乾燥時間等の違いによって原ガスの臭気濃度は500から32000まで変

表1. 排ガス処理実証試験の結果(印刷工場)

使用触媒	開発触媒		白金触媒	
	1	0.75	1	0.75
触媒層の入口温度	351°C	353°C	349°C	352°C
触媒層の出口温度	355°C	342°C	361°C	343°C
臭気濃度(処理前)	79000	79000	50000	50000
臭気濃度(処理後)	2500	250	1000	320

\*既設設備の空間速度(SV)を1とした  
(可搬型触媒試験装置: 触媒 250 ml, 導入ガス量 0.09 Nm<sup>3</sup>/min (SV : 22000 h<sup>-1</sup>=負荷比: 1), 入口設定温度: 350°C)

化した。処理後は1300から79まで臭気濃度が減少していた。一部処理後臭気濃度の高いもの(エポキシ)が出てきた原因については、触媒燃焼過程で生じた副生成物が関与している可能性があり、現在調査中である。

これら実証試験によって、開発触媒は市販白金触媒とほぼ同等の性能で排ガス処理が可能である事がわかった。

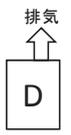
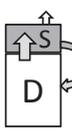
表2. 排ガス処理実証試験の結果(塗装工場)

塗料(液)の種類	メラミン		エポキシ	ウレタン	
	触媒層の入口温度	285℃	285℃	285℃	310℃
臭気濃度(処理前)	3200	25000	32000	2500	500
臭気濃度(処理後)	79	250	1300	100	130

(可搬型触媒試験装置：触媒 250 ml, 導入ガス量0.13 Nm<sup>3</sup>/min (SV : 30000 h<sup>-1</sup>), 処理温度285-310℃)

**3. 4 試作した開発触媒搭載の処理装置一体型塗装乾燥炉を用いた実負荷試験による省エネ検証** 試作した乾燥容量1 m<sup>3</sup>の処理装置一体型塗装乾燥装置で実負荷試験を行い、その省エネ性と排ガス処理能力を評価した。触媒入口温度が300℃に到達後、乾燥炉内に塗装物を入れ、乾燥炉扉を閉めて乾燥を開始した。触媒出口温度はVOCの分解反応熱により30℃程度上昇、その間に、乾燥炉は乾燥ヒータと調整弁で制御される処理装置からの熱風で昇温され130℃に到達した。試作機の本来の乾燥炉吸気量1 m<sup>3</sup>/minを0.6 m<sup>3</sup>/minまで落とし、その反応熱を含む触媒出口から排出される浄化ガスを再び乾燥炉内に循環させることで、加熱エネルギーの大幅な削減を図ると共に、一部熱交換器を経由さ

表3. 排ガス処理実証試験の結果(印刷工場)

方式	従来方式		開発品方式
	乾燥炉(処理装置なし)	乾燥炉+処理装置(別々)	乾燥炉+処理装置(一体)
構造模式図(D: 乾燥炉, S: 処理装置)			
設備電力	40.4 kW	112.2 kW	51.7 kW
電気代	37.5万円/年	112.2万円/年	48.7万円/年
消耗品費	6万円/年	29万円/年	20万円/年
運転費	43.5万円/年	141.2万円/年	68.7万円/年
脱臭効率*	—	—	99.8%

\*臭気濃度により算出した  
(エネルギー計算に用いた運転条件→乾燥炉容積：5 m<sup>3</sup>, 昇温時間：60分, 乾燥時間：80分, 稼働回数：2回/日×260日/年, 電気代：20円/kWh, 気温：20℃)

せて処理装置流入ガスの昇温に利用する事で省エネ運転を行う事ができた。開発触媒はヤニを分解しやすいため、発生するヤニによる製品への影響はみられなかった。表3に装置性能をまとめた。効果として、運転費は68.7万円/年で従来方式より52%減少し、省面積性では上部搭載機構の採用で設置面積がゼロとなった。また、イニシャルコストも2~3割削減できた。これらの結果を踏まえ、小塗装工場のニーズである省面積、運転費、本体価を満足する、Co, Ce系酸化物触媒を搭載した乾燥炉容積5, 10 m<sup>3</sup>の排ガス処理装置一体型塗装乾燥炉を製品化した。

#### 4. まとめ

開発したCo, Ce系酸化物触媒の製品化に向けて、製造技術開発や長時間耐久試験、工場における実証試験、開発触媒を搭載した処理装置の省エネ性の検討を行った。開発触媒は白金触媒とほぼ同等の性能を持ち、白金触媒の代替品としての使用が期待できる事がわかった。また、乾燥炉用処理装置の実負荷試験の結果から、処理装置浄化ガスを乾燥炉に戻す方式とヤニ分解に優れた開発触媒の採用で、VOCとヤニの同時処理が可能になり、省面積・省エネ・低維持費を満足できる結果となった。

今後はサンプル出荷を行うと同時に数年単位の長期的な影響を調査し、製品の普及を進めていく。現在、環境浄化用触媒(主に白金触媒)の市場は150億円ほどであるが、白金触媒にはない利点を生かして関係機関と連携しながら市場拡大を目指していく予定である。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月14日再受付)

#### 文 献

- (1) Shouichi Somekawa, Leny Yuliati, Asako Ishikawa, Kazuhiro Takanabe, and Kazunari Domen, "Simple, Low-cost Preparation of High Surface Area Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> Catalysts for Total Decomposition of Toluene, Chemis. Lett. 39, pp.26-27 (2010)
- (2) 染川正一, 堂免一成: 「安価な金属酸化物触媒を用いたVOCの処理」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, No.5, pp.48-51 (2010)
- (3) 堂免一成, 染川正一, 藤井恭子, 篠田勉, 萩原利哉, 小島正行, 瀬戸山亨: 「VOC分解触媒の開発」, 東京都地域結集型研究開発プログラム成果集II, pp.29-30 (2011)

## 論文

赤色に着色されたガソリンに含まれるETBE濃度の  
液体シンチレーション計測による定量柚木 俊二<sup>\*1)</sup> 斎藤 正明<sup>\*1)</sup> 永川 栄泰<sup>\*1)</sup>

## Determination of ETBE contents in red-dyed gasoline by liquid scintillation counting

Shunji Yunoki<sup>\*1)</sup>, Masaaki Saito<sup>\*1)</sup>, Yoshiyasu Nagakawa<sup>\*1)</sup>

Ethyl tert-butyl ether (ETBE) added in colorless gasoline can be theoretically measured by liquid scintillation counting (LSC), where  $^{14}\text{C}$  is measured to determine the contents of bio-based carbons. However, red fuel dye in gasoline may cause "color quenching" in LSC measurements, which disturbs precise counting of  $^{14}\text{C}$ . In this study we evaluated the effect of removing the red dye on the determination of ETBE contents in simulated gasoline (10% and 25% ETBE in petroleum benzene (E10 and E25)) by LSC. As expected, the red dye caused quenching in LSC, decreasing counting efficiency. This disturbance in LSC could not be completely corrected by the routinely applied external standard method. When E10 and E25 were treated with activated clay at the weight ratio of activated clay to simulated gasoline increased to 0.05, the counting efficiency increased to be similar levels when the dye was absent. On the other hand, the counting efficiency of the colorless simulated gasoline significantly decreased when the weight ratios of activated clay reached 0.2. We concluded that LSC could precisely determine ETBE contents in E10 and E25 by removing the red dye with activated clay at concentrations of 0.05-0.1.

キーワード：バイオ由来含量，バイオ燃料，エチルターシャリーブチルエーテル，液体シンチレーション，放射性炭素，ガソリン

Keywords : Bio-based content, Biofuel, Ethyl tert-butyl ether, Liquid scintillation, Radiocarbon, Gasoline

## 1. はじめに

自動車用燃料としてのバイオ燃料の利用が国際的に進められている。国際的に最も普及したバイオ燃料はバイオエタノールであるが、我が国においてガソリンに混合されるバイオ燃料としてはエチルターシャリーブチルエーテル (ethyl tert-butyl ether (ETBE)) が先んじている。平成24年3月30日に日本工業規格 JIS K2202 が改正され、ガソリンの種類としてバイオ燃料を10%含むガソリンE10燃料が規定された。また、平成24年4月1日「揮発油等の品質の確保等に関する法律施行規則の一部を改正する省令」が施行され、E10対応車用の燃料としてE10燃料を消費者に販売する事が認められた。

ETBE混合ガソリンの利用を促進するために、ガソリンに含まれるETBEの判別と定量を簡便に行う方法が求められている。ガソリンの様な化石燃料に含まれたバイオマス由来の化合物は、バイオマス炭素に含まれる放射性炭素 $^{14}\text{C}$  (半減期 5730年) を液体シンチレーション計測 (LSC) する事で定量可能である。米国工業規格 ASTM D6866において、液体試料に含まれるバイオマス由来化合物の含有量をLSCで決定する方法が示されている。しかし、試料を完全燃焼

させてベンゼンを合成するという複雑な前処理が要求され、液体試料を直接計測できるというLSCの利点が活かされていないという問題があった。

ガソリンが無色であれば、LSCによる直接計測でバイオ燃料の含有量を定量する事ができる<sup>(1)(2)</sup>。しかし、我が国で流通するガソリンはJIS K2202の規定により赤～橙に着色され、LSCで直接計測する試料としては好ましくないと予想された。なぜならば、LSCによる $^{14}\text{C}$ 計測は試料の着色により生ずる“色クエンチング”によって妨害され、赤～橙は特に妨害の強い色だからである。都産技研がバイオエタノール混合ガソリン用に開発した“二段階水抽出法”<sup>(3)~(5)</sup>は着色料を除去する有効な手段の一つであるが、水に抽出されないETBEには応用できない。

本研究では、赤色着色料の除去によってガソリン中のETBE濃度を定量できる事を実証する。石油ベンジン、ETBE、及びSolvent Red 26により赤色模擬ガソリンを調製した。脱色は活性白土により行った。活性白土はガソリン中の赤色着色料を吸着・除去する効果を持つ一方で、ETBEも吸着する事が明らかになったが、ETBE濃度を低下させずに脱色を行う活性白土/ガソリンの量比が存在する事を明らかにした。赤色に着色されたガソリンを脱色し、ガソリン中のETBE濃度をLSCで定量できると結論した。(なお、LSCに関連する専門用語の説明を論文末尾に付記した)

事業名 平成23,24年度 基盤研究

\*1) バイオ応用技術グループ

## 2. 実験方法

**2.1 模擬ガソリンの調製** 石油ベンジン（和光純薬工業）とETBE（東京化成工業）を混合して模擬ガソリンを調製した。着色料を含まない無色透明な模擬ガソリン（白色模擬ガソリン）を、ETBE濃度0～25%の範囲で調製した（白色E0～E25）。白色模擬ガソリンに赤色着色料Solvent Red 26を5 ppm添加し、赤色模擬ガソリン（赤色E0～E25）を調製した。濃度5 ppmは市販ガソリンと目視で類似させた濃度である。

**2.2 模擬ガソリンの脱色** 活性白土を用いて赤色模擬ガソリンを脱色した。容量50 mLのポリプロピレン製遠心チューブ（Nunc）に粉末状の活性白土（和光純薬工業）を0.25～6 gの範囲で入れ、赤色模擬ガソリン20 gを加えた。活性白土の使用量は模擬ガソリンに対する重量比で表記した。1分間振り混ぜ、遠心分離機（2,500 rpm, 3 min）で活性白土を沈殿させた。上清をマイクロピペットで吸い上げ、ガラスバイアル中に保管した。

### 2.3 液体シンチレーション計測

(1) 計測操作 模擬ガソリンをLSC計数バイアルに5 g加え、総容量が約15 mLになる様に液体シンチレータ（Scintisol AL-1, 同仁化学研究所）を加えて混合した。白色模擬ガソリン及び脱色した赤色模擬ガソリンのバックグラウンド試料には石油ベンジンを、脱色しない赤色模擬ガソリンのバックグラウンド試料としては同濃度に着色した石油ベンジンをを用いた。石油ベンジンとETBEのtSIE値（後述）はほぼ同じであり、模擬ガソリン計測のバックグラウンド試料として石油ベンジンが利用可能と判断した。

LSC装置（Tri-Carb 3180 TR/SL, パーキンエルマー）を用いて、 $^{14}\text{C}$  normal counting modeでバイアル中の $^{14}\text{C}$ 量を計測した。各試料を300 min計測し、計数率（counts per minute; cpm）を得た。得られた計数率からバックグラウンド計数率を差し引き、正味計数率とした。正味計数率を計数効率で除して壊変率（disintegration per minute; dpm）を算出し、試料中の $^{14}\text{C}$ 含有量すなわちETBE濃度の指標とした。計数誤差は $\pm 2\sigma$ で表記した。脱色操作をしていない試料のLSCを上記手順で実施する事を本研究では“直接LSC”と呼んだ。

(2) クエンチング補正機能 本研究に用いたLSC装置にはクエンチング補正のための外部標準線源として $^{133}\text{Ba}$ ガンマ線源が内蔵され、外部標準法としてtSIE（transformed spectral index of external standard）法を用いて計数効率を求める。外部標準法とは、クエンチングの無い試料にガンマ線を照射して得られるコンプトン電子のエネルギースペクトルを対照として、未知試料から得られるスペクトルの減衰から未知試料のクエンチングを見積もる方法である。エネルギースペクトルの強度はtSIE法によるフィッティングにより数値化される。クエンチングがゼロの場合のtSIE値が1000となり、クエンチングが強くなるにつれて小さくなる。tSIE値から未知試料の計数効率を求めるため、壊変率が既知で化学クエンチングの程度が異なる標準試料から得た計

数効率とtSIE値の関係式（クエンチカーブ）が作成される。

## 3. 結果

**3.1 模擬ガソリンの直接LSC** 赤色模擬ガソリンの直接LSCを行い、得られた壊変率を白色模擬ガソリンと比較した（図1）。白色模擬ガソリンのETBE濃度と壊変率はE5～E25の範囲で直線関係にあり、着色がなければ直接LSCによりETBEを濃度5%まで定量できる事を明確に示していた。

赤色模擬ガソリンの壊変率は白色模擬ガソリンよりも高くなる傾向があり、赤色模擬ガソリンと白色模擬ガソリンの壊変率の差はE8, E10, 及びE25において $2\sigma$ を超えた（図1）。ETBE濃度の異なる4種類の赤色模擬ガソリンの計数効率は79.1～80.9%の範囲であり、5種類の白色模擬ガソリンの計数効率85.8～86.6%よりも低かった。

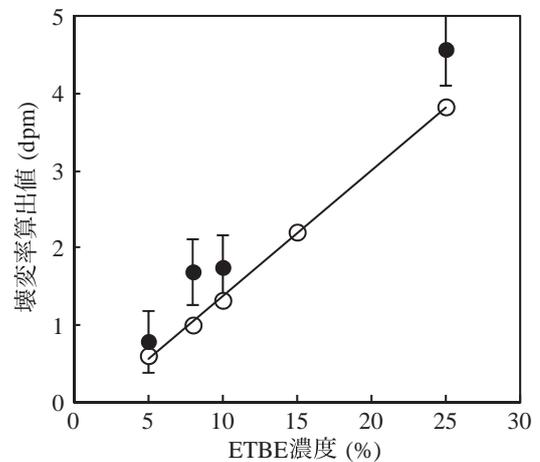


図1. 赤色模擬ガソリン（●）及び白色模擬ガソリン（○）の直接LSC計測により得られた壊変率とETBE濃度の関係  
誤差は $\pm 2\sigma$

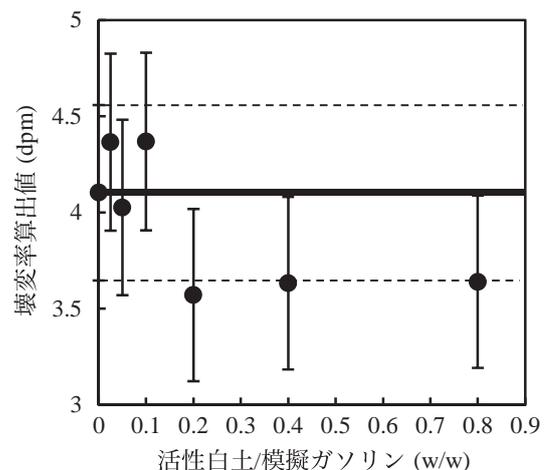


図2. 活性白土処理による白色E25の壊変率の変化  
誤差は $\pm 2\sigma$ 。図中の太い実線は活性白土処理を行っていないE25（横軸0）の壊変率を、破線はその $\pm 2\sigma$ の上限と下限を示す。

### 3. 2 模擬ガソリンのLSCに及ぼす活性白土処理の影響

活性白土処理によるETBE濃度の変化が起こるかどうかを確認するため, 白色E25に脱色操作と同じ活性白土処理を行った(図2)。活性白土使用量が0.2 w/w以上になると, 得られた壊変率と活性白土処理をしていない白色E25の壊変率の差は計数誤差と同等もしくは超えた。活性白土にETBEが吸着された事を示唆していた。

### 3. 3 脱色処理を行った赤色E25のLSC

活性白土により赤色E25を脱色し, LSCを行った(図3)。活性白土の使用量が増加するにつれて計数効率が増加し, 活性白土使用量が0.1 w/w以上で安定化した。その計数効率(85.2及び85.4%)は白色E25の計数効率86.1%に近似し, 脱色がほぼ完全になされた事を示していた。壊変率については, 全ての試料において白色E25の壊変率の計数誤差内に収まったが, 活性白土の使用量が0.05 w/wまでは使用量に依存した増加傾向を示した。

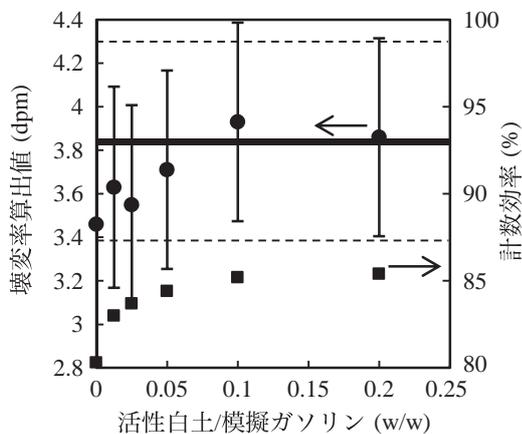


図3. 活性白土処理による赤色E25の計数効率(■)と壊変率(●)の変化  
誤差は±2σ。図中の太い実線は白色E25の壊変率を, 破線はその±2σの上限と下限を示す。

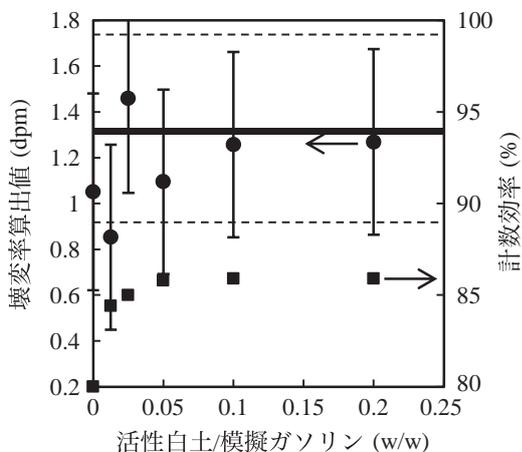


図4. 活性白土処理による赤色E10の計数効率(■)と壊変率(●)の変化  
誤差は±2σ。図中の太い実線は白色E10の壊変率を, 破線はその±2σの上限と下限を示す。

### 3. 4 脱色処理を行った赤色E10のLSC

活性白土により赤色E10を脱色し, LSCを行った(図4)。活性白土の使用量が増加するにつれて計数効率が増加する傾向は赤色E25と同じであったが, 計数率の安定化が低い(0.05 w/w)活性白土使用量で達成された。その計数効率(85.8~85.9%)は白色E10の計数効率85.8%と一致し, 脱色が完全になされた事を示していた。壊変率については, 活性白土の使用量が0.0125 w/wのデータを除き, 全ての試料において白色E10の壊変率の計数誤差内に収まった。活性白土の使用量が0.05 w/w以下では, 赤色E25の結果と異なり, 使用量と計数率の関係はばらついた。

## 4. 考察

試料中にバイオマス由来化合物がどの程度含まれているかを知る技術には, いくつかの重要なニーズがある。例えば, 石炭火力発電に木質ペレットや生ごみ由来の燃料(Solid recovered fuel)が使われる場合<sup>6)</sup>, あるいは化石資源由来の工業製品である汎用プラスチックにバイオプラスチックなどが混合される場合<sup>7)</sup>などが挙げられる。これらのニーズに対しては, LSCとは別の<sup>14</sup>C計測法である加速器質量分析(AMS)で応える事ができ, すでにASTM D 6866法として運用されている。一方, バイオ燃料などの液体試料に対してはLSCが有用であり, 簡便性の点でAMSよりも優れている。しかし, バイオ燃料の分析法としてAMSとLSCのどちらを運用していくのかについてはまだ法整備がなされていない。我々の研究の主な目的は, 法整備に先駆けて, 国内ですでに流通しているETBE含有ガソリンのLSCによる定量方法を開発する事にある。

ガソリンを直接シンチレータと混合してLSCを行う事ができれば, それが最も簡単な方法である。しかし, ガソリンに含まれる赤色着色料によるクエンチングの影響を補正しきれず, 正確なETBE濃度を求められない事がわかった。脱色が必要である事は明らかであった。

脱色のための色素吸着材として, 我々は活性白土を用いた。斎藤は, バイオディーゼルが黄色であり直接LSCが困難という問題を解決するため, 活性白土を充填したガラスカラムを通す事により脱色に成功した<sup>8)</sup>。この成果を参考にし, 本実験では, カラム式ではなく密閉容器内で活性白土と振り混ぜるバッチ式を用いた。ガソリンの揮発による組成変化<sup>9)</sup>を避けるためである。活性白土による脱色は, ガソリン中のETBE濃度を変えない事が前提である。そこで我々は, 脱色実験の前に, 白色E25を活性白土処理し, LSCで求められる壊変率即ちETBE濃度が変化するかどうかを確認する実験を行った。白色E25に対する活性白土の使用量が0.2 w/w以上になると壊変率が有意に低下する事がわかった。ETBEが活性白土に吸着した事が示唆された。

モンモリロナイトの熱酸処理で得られる活性白土は化学式(Na,Ca)<sub>0.33</sub>(Al,Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oで表わされ, ナノスケールの層間に静電的吸着能により化合物を吸着する。Solvent Red 26の様な着色料と同じくETBEも極性を持ち,

## 文 献

活性白土に同時に吸着されたと推定された。これは一見問題であるが、正確なLSC計測にとって十分な脱色が活性白土の使用量0.2 w/w以下で達成されれば、ETBEの定量が可能と考えた。そこで、赤色模擬ガソリンを脱色し、LSCを行う実験に移行した。

活性白土で脱色した赤色E10とE25をLSCで評価したところ、ガソリンに対する活性白土使用量が0.1~0.2 w/wの範囲であれば、ほぼ完全な脱色とETBEの定量を同時に達成できる事が明らかになった。活性白土使用量が0.1 w/w未満でもETBEは定量されたが、計数効率が白色模擬ガソリンよりも低かった。着色料が除去しきれずに残存した事が目視でも確認された。本研究で用いたLSC装置が着色料の残存による計数効率の低下を補正した事を意味するが、バックグラウンド計数率が本研究で用いたLSC装置よりも高い装置でも同様の補正が成されるとは断定できない。着色料の残存はできるだけ避けるべきであり、活性白土使用量0.1~0.2 w/wが適切であると考えられた。

## 5. 結論

我々は、赤色に着色されたガソリンを活性白土で脱色し、ガソリンに含まれるETBEをLSCで定量可能である事を実証した。活性白土にはETBEを吸着する性質があり、ガソリンに対する活性白土の適切な使用量は0.1~0.2 w/wの範囲であった。赤色に着色されたガソリンの直接LSCはクエンチングを補正しきれないため困難である事が明らかになった。活性白土による脱色操作は簡単であり、AMSよりも安価で操作が容易なLSCはバイオ燃料の検知法として有用であると結論した。

## (用語説明)

・LSC：液体試料に含まれるベータ線放出核種 ( $^3\text{H}$ 及び $^{14}\text{C}$ 等)を計測する手法。 $^{14}\text{C}$ から放出されたベータ線の運動エネルギーが液体シンチレータの溶媒を励起させ、励起エネルギーが蛍光物質に移行して蛍光パルスが生じる。光電子増倍管で計数される蛍光パルス数とベータ線量と $^{14}\text{C}$ 数がそれぞれ比例関係にあるので、蛍光パルス数から $^{14}\text{C}$ 数を求める事ができる。

・壊変率：試料に含まれるベータ線放出核種 (本報告では $^{14}\text{C}$ )が単位時間あたりにベータ崩壊する数。

・計数率：試料に生じた壊変のうち、実際に計測される単位時間あたりの数。

・正味計数率：試料由来の計数率。計数率から試料由来ではない計数率(バックグラウンド計数率)を差し引いて得られる。

・計数効率：[正味計数率]÷[壊変率]×100で与えられる。 $^{14}\text{C}$ の壊変が計測される割合。

・クエンチング：計数効率が低下する現象。特に、生じた蛍光が試料の着色によって吸収される現象を“色クエンチング”と呼ぶ。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月13日再受付)

- (1) Balat M and Balat H : “Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel.”, *Appl Energ*, Vol.86, No.11, pp.2273-2282 (2009)
- (2) Dijks IJ, van der Windt E, Kaihola L, and van der Borg K : “Quantitative determination by  $^{14}\text{C}$  analysis of the biological component in fuels.”, *Radiocarbon*, Vol.48, No.3, pp.315-323 (2006)
- (3) Saito M and Nakamura M : “Easy C-14 measurement of bio-gasoline E3 by extraction with water.”, *RADIOISOTOPES*, Vol.56, No.7, pp.383-385 (2007)
- (4) Saito M and Nakamura M : “Easy C-14 measurement of bio-gasoline E3 by double-extraction with water.”, *RADIOISOTOPES*, Vol.56, No.9, pp.529-531 (2007)
- (5) Yunoki S and Saito M : “A simple method to determine bioethanol content in gasoline using two-step extraction and liquid scintillation counting”, *Biores Technol*, Vol.100, No.23, pp.6125-6128 (2009)
- (6) Garg A, Smith R, Hill D, Simms N and Pollard S : “Wastes as co-fuels : The policy framework for solid recovered fuel (SRF) in Europe, with UK implications”, *Environ Sci Technol*, Vol.41, No.14, p.4868 (2007)
- (7) Kunioka M, Inuzuka Y, Ninomiya F, Funabashi M : “Biobased Contents of Biodegradable Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) Composites Polymerized and Directly Molded Using Aluminium Triflate from Caprolactone with Cellulose and Inorganic Filler”, *Macromol Biosci*, Vol.6, No.7, p.517 (2006)
- (8) Saito M : “Radiocarbon measurement of purified bio diesel fuel by a liquid scintillation counter”, *RADIOISOTOPES*, Vol.58, No.7, p.455 (2009)
- (9) Saito M, Yunoki S, Suzuki T : “Possibility of Content Change in Bioethanol Gasoline during Pre-treatment Process for Using Accelerator Mass Spectroscopy”, *RADIOISOTOPES*, Vol.59, No.12, p.727 (2010)

## 論文

## グルコサミンを含む錠剤の照射履歴検知

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

## Detection of gamma ray irradiated glucosamine-based tablets

Masayuki Sekiguchi<sup>\*1)</sup>, Seiko Nakagawa<sup>\*1)</sup>, Shunji Yunoki<sup>\*1)</sup>, Yoshimi Ohyabu<sup>\*1)</sup>

The main objective of this study was to create a database previously unexamined on food products and associated raw materials in order to identify their irradiation status. Photostimulated luminescence (PSL), thermoluminescence (TL), and electron spin resonance spectroscopy (ESR) were applied to detect whether glucosamine hydrochloride powders and tablets were irradiated or not. The glucosamine powders (Special grade chemical and food additive) and 3 types of tablets of different strengths manufactured with varying composition were irradiated with <sup>137</sup>Cs gamma rays at 1kGy. The glucosamine powders and a type of tablet had photon counts less than the lower threshold value (700 counts /min) in PSL measurements and also had no significant TL glow curve intensities for irradiation samples, so those had insufficient mineral debris. ESR signal of radiation-induced glucosamine radical was change from ESR triplet spectrum to a quadplex spectrum with storage time and ESR spectra of the tablets were somewhat affected by other components. However, those were stable for about 6 months. The typical cellulosic radicals of the cellulose powders isolated from the tablets were rapidly decreased after irradiation, but were possible to detect in two of three samples after about three months.

キーワード：光刺激ルミネッセンス，熱ルミネッセンス，電子スピン共鳴，グルコサミン，セルロース，照射食品

Keywords : Photostimulated luminescence, Thermoluminescence, Electron spin resonance, Glucosamine, Cellulose, Irradiated food

## 1. はじめに

国内では平成24年9月10日の食安発0910第2号にてESR法が放射線照射食品の検知法として通知された<sup>(1)</sup>。この通知が対象とするのは放射線照射によりラジカルを生成する食品及び結晶性の糖を含む食品とされている。経口摂取による，変形性関節症，関節リウマチ等に対する有効性について報告事例の多いグルコサミンは，近年注目を受けている。

グルコサミンは動物の皮膚や軟骨，甲骨類（エビ・カニ）の殻に含まれるキチン，またはトウモロコシ由来の原料を微生物で培養して得たキチンから生産される。天然由来のグルコサミンは殺菌のため放射線処理をされる事が考えられるがその検知方法については報告がない。グルコサミン（塩酸塩・硫酸塩）は水溶性であり鉍物質が少なく，熱ルミネッセンス（TL）法や光刺激ルミネッセンス（PSL）法での検知が難しいと考えられる。韓国のグループはセサミシード<sup>(2)</sup>や薬用ハーブ<sup>(3)</sup>について，TL法とPSL法に加えて電子スピン共鳴（ESR）法を併用した照射履歴の判定についての比較研究を実施しており，本研究ではグルコサミン及びそれを含有する健康食品（錠剤）についてもESR法を併用した検知試験が可能かどうかを調べた。

## 2. 方法

標準試料として試薬（WAKO製）及び食品添加物グレードのグルコサミン塩酸塩粉末，またグルコサミン塩酸塩を

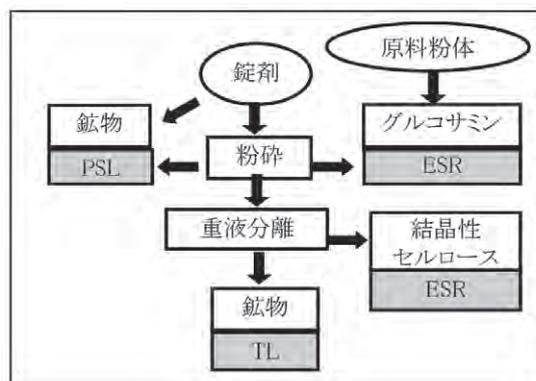


図1. 錠剤とグルコサミン原料粉末の分析の概要

表1. 試験に用いた錠剤の種類とグルコサミン含量

成分	A社	B社	C社
グルコサミン	250mg/錠	150mg/錠	167mg/錠
(結晶性)セルロース	含有	含有	含有
酸化ケイ素	含有	—	—
グルコサミン含有率/錠	56%	45%	67%
TL, PSL 試験の試料量	15 錠/5g	12 錠/5.3g	20 錠/5g

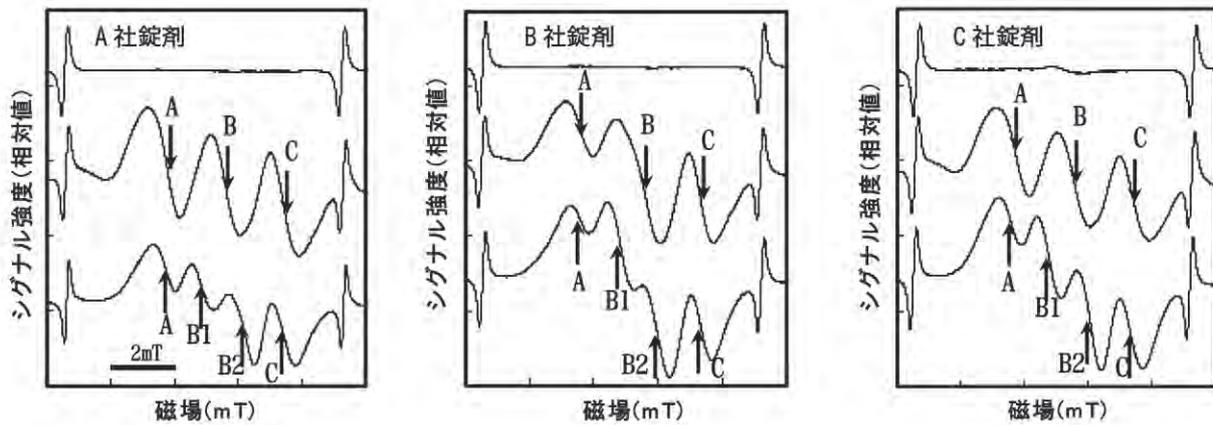


図2. 錠剤のESRスペクトル(実線上:未照射, 実線中央:照射3日後, 実線下:照射120日後)  
注:下矢印:照射3日後のシグナル, 上矢印:照射120日後のシグナルの位置

む錠剤3種類を実験試料とした(表1)。測定の概要は図1に示すフローでESR<sup>(4)(5)</sup>法及びTL法<sup>(6)</sup>, PSL法<sup>(7)</sup>を用いて行い結果を比較した。グルコサミン塩酸塩の場合は水溶性であり試薬, 食品添加物では錠物質が含まれずTL法, PSL法で有意な結果が得られなかったためESR法のみ比較に用いた。ESR測定は, グルコサミン塩酸塩の場合は試料量80±1 mg, 錠剤中の結晶性セルロースの場合は試料量150±2 mgとした。錠剤は約5 gをメノウ乳鉢で粉碎しTL法及びPSL法の試料とした。錠剤に含まれるセルロースは, TL法において錠物質を分離する際の重液分離処理(比重2.0)で上層に浮上したものを採取し純水で5回洗浄, アセトン脱水2回行い風乾後, 一昼夜凍結乾燥してESR測定試料とした。沈降した錠物質は所定の回収処理の後TL測定を行った。

ESR測定は日本電子FA-200装置を用い, グルコサミンに対しては中心磁場360 mT, 掃引幅15 mT, 変調幅0.6 mT, 時定数0.03秒, 出力1.01 mW, 掃引時間1分, ゲイン30で行った。分離した結晶性セルロースについては, 中心磁場360 mT, 掃引幅5 mT, 変調幅0.4 mT, 時定数0.1秒, 出力0.796 mW, 掃引時間1分(積算3回), ゲイン50~200で行った。なお, シグナル強度はMn<sup>2+</sup>マーカーと試料シグナルの波高比として求めた。

TL測定はHarshaw QS3500型を用い昇温速度6°C/min, 50~400°Cの温度範囲で測定し150~250°Cの温度範囲で発光量の積算を行った。Glow1測定後の校正照射はポニー工業製<sup>137</sup>Csガンマ線照射装置(約350 Gy/h)で1 kGyを照射した後Glow2を測定し, TL比(Glow1/Glow2)を求めた<sup>(2)</sup>。TL法では, Glow1の発光ピークが150~250°Cの範囲にあり, TL比が0.1より大きい場合に“照射”と判定する。しかし, TL比が0.1以下でもGlow1の発光ピークが150~250°Cの範囲にある場合は, 照射品の混合又は汚染が疑われる。

PSL測定は, 日本放射線エンジニアリング株式会社ES-7340A型を用いた。錠剤(約5g)をそのまま測定し, 90秒間の積算発光量が700 counts未満を“未照射”, 700から5000 countsの間を“照射の疑い”, 5000 countsを超える場合を“照射”として判定を行い, 発光曲線の特徴と検出の可能性を検討した。

### 3. 結果と考察

3.1 グルコサミン塩酸塩及び錠剤のESR測定 グルコサミン塩酸塩の試薬及び添加物, 各錠剤についてESR測定を行った結果, いずれの試料のESRスペクトルでも照射直

表2. 照射直後の試薬グレード及び錠剤グルコサミンのESRシグナルのG値

シグナル	グルコサミン	A社錠剤	B社錠剤	C社錠剤
A	2.0143 ±0.0001	2.0140 ±0.0003	2.0141 ±0.0001	2.0141 ±0.0001
B	2.0021 ±0.0002	2.0019 ±0.0011	2.0015 ±0.0016	2.0026 ±0.0001
C	1.9912 ±0.0006	1.9918 ±0.0002	1.9917 ±0.0003	1.9916 ±0.0002

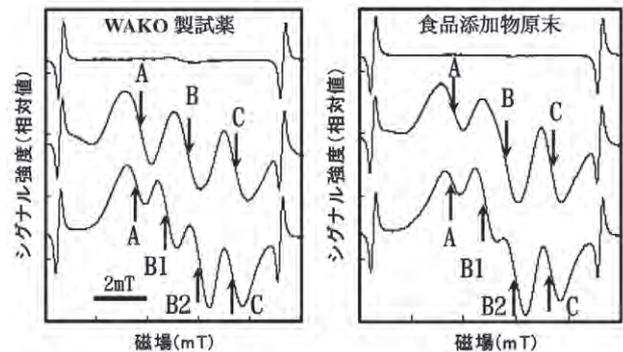


図3. 試薬WAKO及び食品添加物原末のESRスペクトル  
(実線上:未照射, 実線中央:3day, 実線下:170及び190day)

表3. 照射数週間以上経過後の試薬グレード及び錠剤グルコサミンのESRシグナルのG値

シグナル	グルコサミン	A社錠剤	B社錠剤	C社錠剤
A	2.0147 ±0.0004	2.0141 ±0.0002	2.0143 ±0.0002	2.0144 ±0.0001
B1	2.0073 ±0.0002	2.0071 ±0.0001	2.0069 ±0.0001	2.0067 ±0.0002
B2	1.9996 ±0.0003	1.9995 ±0.0003	1.9995 ±0.0002	1.9999 ±0.0002
C	1.9918 ±0.0001	1.9920 ±0.0001	1.9919 ±0.0001	1.9919 ±0.0001

後では3つのシグナルが観測されたが、照射後次第に4つのシグナルへと変化した(図2, 図3)。ラジカルを持つ化合物は、分子の形や方向によって固有のg値を持つため、g値は分子構造を推定する指標である。照射直後の3本のシグナルのg値を表2に、数週間以上経過し4本に変化したシグナルのg値を表3に示す。時間経過後もAとCのシグナルにほとんど変化はなく、BのシグナルがB1とB2へ変化した。分子の構造の変化を示唆するが本研究では検討していない。グルコサミン塩酸を主剤とする錠剤では照射に特異的なシグナルを確認する事で照射の判定が可能であり、この様なシグナルの変化は照射後の経過時間を推定する上で有益と考えられる。一方、照射後のスペクトルの変化に伴い全体のシグナル強度の増加が認められ、スペクトルの変化が落ち着いた2週間~40日以降ではシグナル強度はほぼ一定の値を示した(図4)。また、同一重量の試薬のラジカル強度と比較して錠剤のラジカル強度はグルコサミン含有量に比例した強度を示さず、これは他の有機成分(コンドロイチン硫酸等)の影響が考えられる。

**3. 2 錠剤セルロースのESR測定** 錠剤セルロースの照射によるラジカルを調べた結果、TL法による水洗、重液分離、アセトン脱水処理にもかかわらず、照射試料ではセルロースに特異的なシグナルが観察され、照射錠剤の検知指標となる事がわかった。マンガンマーカ無の条件で測定した場合、照射直後よりセルロースに特異的な2つのサテライトシグナルが観測された。EN1787(2000)ではシグナル間の磁場間隔 $6.05 \pm 0.05$  mTである事が判定基準である(図5)。錠剤のサテライトシグナル間の磁場間隔は、それぞれA社錠剤 $6.09 \pm 0.01$  mT, B社錠剤 $6.02 \pm 0.03$  mT, C社錠剤 $6.08 \pm 0.02$  mTであった。また、平成21年度厚生労働科学研究報告書「放射線照射食品の検知技術に関する研究」<sup>(6)</sup>では、カーボンラジカルピーク(Pca)から低磁場側 $2.8 \sim 3.4$  mTにセルロースラジカルピーク(Pce)がある事をセルロース照射品の判定基準としている(図5)。1 kGyを照射した錠剤のセルロースラジカルは、錠剤Aのセルロースシグナルは1ヵ月以内に急速に消失し判別不能となった。錠剤B及びCは、照射3か月後でもサブシグナルは確認できた。錠剤のセルロースにより非常に異なった減衰挙動を示す事がわかった(図6)。錠剤のセルロースラジカルのシグナル(Pce)とPca

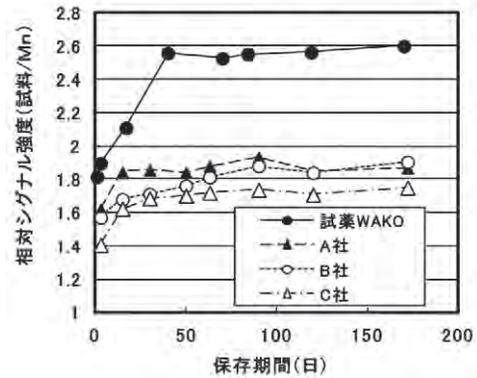


図4. 試薬及び錠剤グルコサミンのシグナル強度の経時変化

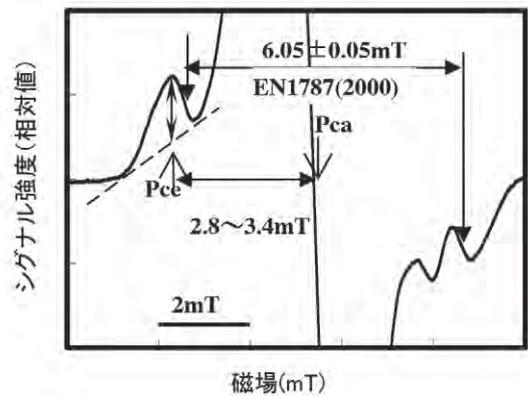


図5. セルロースラジカルの同定と判定基準

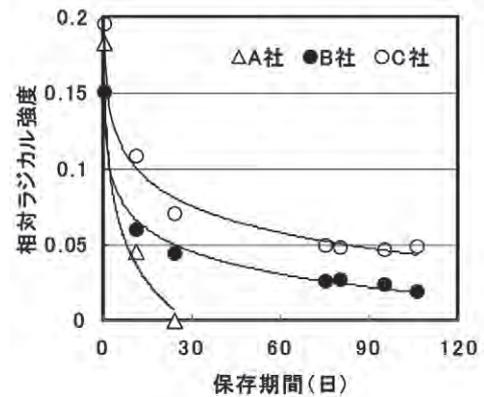


図6. セルロースラジカルの照射後の経時変化(1kGy照射)

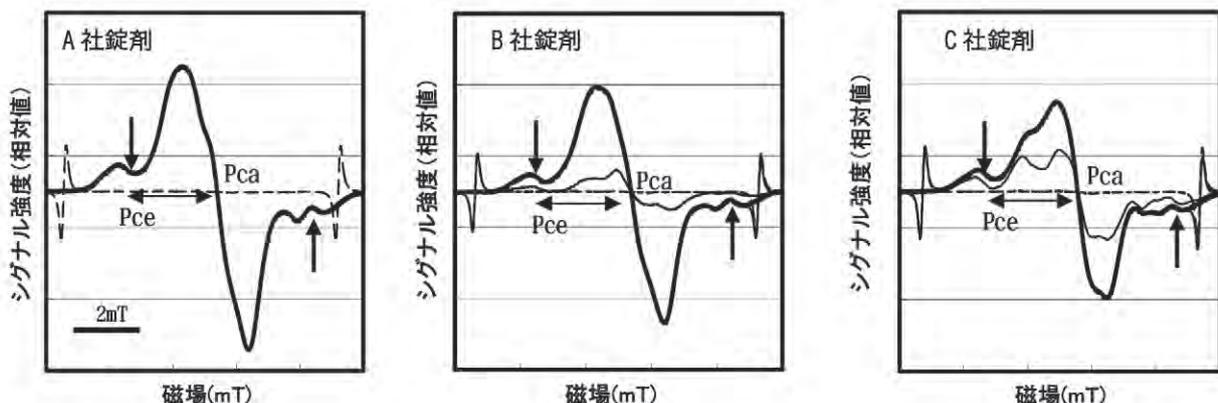


図7. 錠剤から比重液分離したセルロースの照射ラジカル(破線: 未照射, 太実線: 照射1日後, 細実線: 照射80日後)

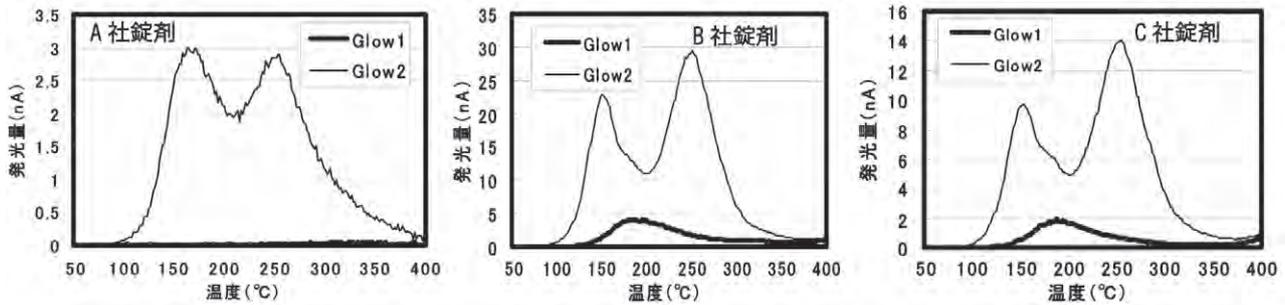


図8. 照射 (1kGy) した錠剤の代表的TL発光曲線(Glow1及びGlow2) : 照射後80日後

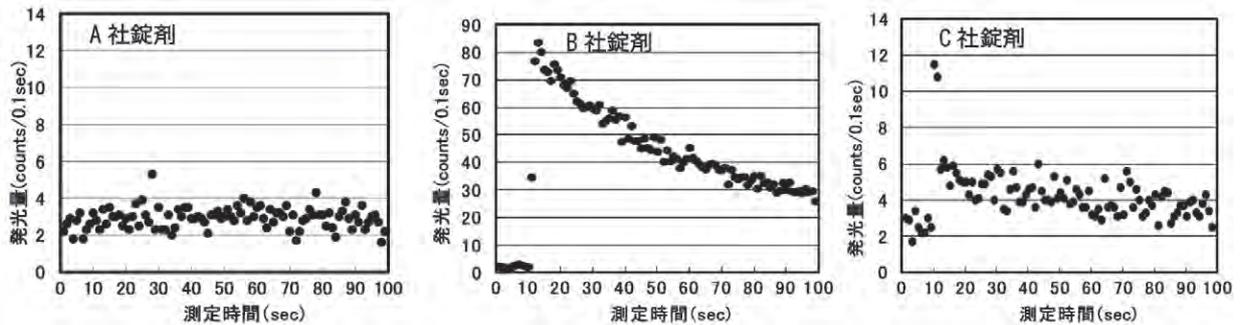


図9. 照射 (1kGy) した錠剤の代表的PSL発光曲線 : 照射後80日後

の磁場間隔は、それぞれA社錠剤 $3.17 \pm 0.08$  mT, B社錠剤 $3.18 \pm 0.05$  mT, C社錠剤 $3.17 \pm 0.15$  mTとなり照射品の条件を満たしていた(図7)。

**3. 3 錠剤のTL及びPSL測定** 1 kGyを照射した錠剤についてTL及びPSL測定を行った結果を図8及び図9に示す。TL測定のため錠剤約5 gから分離できた鉍物質はいずれも0.05 mg以下と微量であった。Glow2のTL発光曲線はいずれの錠剤も2つの極大を持ち類似した特徴ある形状を示したが、積算発光量の違いは大きかった。また、150~250°C範囲でのTL発光比 (n=3) は、それぞれ $0.005 \pm 0.004$ ,  $0.526 \pm 0.38$ ,  $0.568 \pm 0.39$ となり、錠剤BとCについてはGlow1の発光極大が150~250°Cの範囲にあり、またTL比が0.1を超えるため照射を正しく判定できた。しかし、A社錠剤は鉍物質が非常に少なく、また照射後の発光量の減衰も大きい可能性がありGlow1では照射に特異的な発光ピークも確認できず、TL比も0.1より小さかった。次に、錠剤(約5g)を破砕せずそのままPSL測定(スクリーニング測定)をした結果、A社錠剤の積算発光量は $163 \pm 323$  counts/90 sec, B社錠剤は $26272 \pm 1417$  counts/90 sec, C社錠剤 $3683 \pm 3077$  counts/90 secとなり、それぞれNegative, Positive, Intermediateと判断は分かれた。しかし、JRECのPSL測定装置では、励起光照射直後の“発光の増加”及び“励起後からの発光の減衰”という判定モードを持ち、その規準に基づき判定を行った場合、錠剤CもPositiveとなった。特にC社錠剤は、励起光照射直後のみ強い発光を示すため積算発光量で判定した場合に、照射を適切に判定できない可能性があった。

#### 4. まとめ

食品添加物及び試薬グレードのグルコサミン塩酸粉末

は、鉍物質が少ないのでTL法及びPSL法で照射履歴を検知する事は難しいが、ESR法は錠剤への適用も含め有効と考えられる。また、一部の錠剤ではTL, PSL法が適用可能であり、セルロースのラジカルも一部については一定期間安定して検知する事が可能であった。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月14日再受付)

#### 文 献

- (1)食安発0910第2号 平成24年9月10日  
「放射線照射された食品の検知法について」
- (2)Lee, T. Kausar, B. Kim, and J. Kwon : “Detection of  $\gamma$ -irradiated Sesame Seeds before and after Roasting by Analyzing Photostimulated Luminescence, Thermoluminescence, and Electron Spin Resonance”, J.Agric. Food. Chem., 56, No.16, pp.7185-7188 (2008)
- (3)S. Pal, B. K. Kim, W. Y. Kim, M. J. Kim, H. A. Ki, K-H. Lee, W. S. Kang, I. H. Kang, S. J. Kang, J. M. Song : “Identification of  $\gamma$ -irradiated medicinal herbs using pulsed photostimulated luminescence, thermoluminescence, and electron spin resonance spectroscopy.”, Anal. Bioanal. Chem, 394, pp.1931-1945 (2009)
- (4)EN1787 : 「Foodstuffs-Detection of Irradiated Food Containing Cellulose by ESR Spectroscopy」, European Committee of Standardization (CEN). Brussels, Belgium (2001)
- (5)EN13708 : 「Foodstuffs-Detection of Irradiated Food Containing crystalline sugar by ESR Spectroscopy」, European Committee of Standardization (CEN). Brussels, Belgium (2002)
- (6)EN1788 : 「Foodstuffs-Thermoluminescence Detection of Irradiated Food from Which Silicate Minerals Can Be Isolated,」, European Committee of Standardization (CEN). Brussels, Belgium (2001)
- (7)EN13751 : 「Foodstuffs-detection of Irradiated Food Using Photostimulated Luminescence,」, European Committee of Standardization (CEN). Brussels, Belgium (2009)
- (8)宮原 誠, 増水章季, 堤 智昭, 松田りえ子, 平成21年度厚生労働科学研究報告書 「放射線照射食品のESR検知試験に関する研究-資料3 セルロースを含む食品」(平成22年5月)

## 論文

## ポリエチレンペレットのバイオマス由来を判別する試験方法の開発

永川 栄泰\*<sup>1)</sup> 柚木 俊二\*<sup>1)</sup> 斎藤 正明\*<sup>1)</sup>

## Development of a method for detecting bio-based polyethylene pellets

Yoshiyasu Nagakawa\*<sup>1)</sup>, Shunji Yunoki\*<sup>1)</sup>, Masaaki Saito\*<sup>1)</sup>

The bio-based polyolefins are chemically identical to conventional fossil-based materials, and therefore some method to distinguish bio- and fossil-based materials must be urgently established until they are widespread. The only method for distinguishing bio- and fossil-based materials is radiocarbon (<sup>14</sup>C) analysis. Liquid scintillation counting (LSC) is a possible candidate for the screening method. We investigated LSC of bio-polyethylene (PE) and fossil-PE. The counting rate of bio-PE pellets in a toluene-based scintillation cocktail was significantly higher than that of fossil-PE. PE was not dissolved in the scintillation cocktail. Pre-soaking of PE in toluene enhanced the counting rate of bio-PE pellets. Bio-PE with higher crystallinity showed lower counting rate. These results suggest that toluene of the scintillation cocktail permeated into non-crystalline region induced scintillation of bio-PE pellets under solid state. LSC is a useful screening method for detecting bio-PE.

キーワード: バイオポリエチレン, 由来判別, 放射性炭素, 液体シンチレーション, 非晶領域

Keywords: Bio-polyethylene, Detection, Radiocarbon, Liquid scintillation counting, Non-crystalline region

## 1. はじめに

二酸化炭素排出による地球温暖化防止の為、従来は石油資源由来から生産されていた燃料やプラスチックがバイオマス由来のものに置き換わりつつある。近年ではポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) 等、我々の生活に必要な不可欠な汎用ポリオレフィンがバイオマスより生産されており、生産量は増加が見込まれる<sup>(1)(2)</sup>。これらの利用推進に当り様々な補助制度が設けられており、適切な利用・普及に際してはバイオ/石油の由来判別技術が必須となる。

バイオマス由来のポリオレフィンと石油資源由来のポリオレフィンとは化学的に等価である。これらを区別する唯一の手段は放射性炭素 (<sup>14</sup>C) の検知である。放射性炭素は半減期が約 5730 年の天然放射性核種で、大気中の宇宙線からの中性子と窒素原子との核反応で生成される (式 (1))。



<sup>14</sup>C の同位体比は環境中ではほぼ一定 (<sup>12</sup>C : <sup>13</sup>C : <sup>14</sup>C = 0.99 : 0.01 : 10<sup>-12</sup>) である。バイオマス中の炭素は環境中と同程度に <sup>14</sup>C を含んでいる。一方、石油資源は炭素が固定されて長時間が経過しており、放射性壊変により <sup>14</sup>C は含まれていない。したがって、<sup>14</sup>C を定量することによりバイオ/石油の判別が可能となる。

プラスチックのバイオマス度評価技術は加速器質量分析 (AMS) 法が確立している<sup>(3)</sup>。AMS 法は高感度の測定技術で

あるが、装置が希少であり国内での分析機関が限られていることから、広範な普及に向けた手法が求められている。

我々は液体シンチレーション (LSC) に着目した。LSC は広く普及した装置で取扱も容易であり、プラスチックのバイオマス由来を判別できるスクリーニング法としての可能性を持つ。都産技研では LSC の優位性を活かして、ガソリン中のバイオエタノール濃度を定量する方法を開発した<sup>(4)~(6)</sup>。しかし LSC は測定原理上、固体試料の計測は難しいとされている。試料と液体シンチレータを均質に混和する必要があり、測定試料は液体に限られているからである<sup>(7)</sup> (図 1)。溶媒に不溶である PE や PP は固体内部で β 線エネルギーを損失してしまい計測ができない為、LSC 計測は困難であると考えられた。

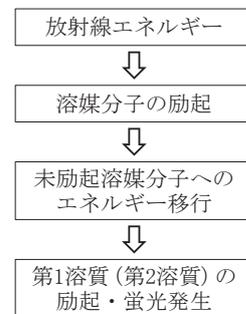


図 1. LSC の発光過程

<sup>14</sup>C のような軟 β 線放射性試料を液体シンチレータと混和する事により試料の自己吸収をなくす。試料が固体の場合、放射線エネルギーは固体内部でエネルギーを損失して溶媒へのエネルギー移行がなされず、発光に寄与できない。

我々は有機溶媒がポリオレフィンに浸透する現象に着目した<sup>8)</sup>。ポリオレフィンの固体内部で損失し計測に関与できない<sup>14</sup>Cのβ線エネルギーが、溶媒の浸透によりペレット外部に達し発光・計数に寄与できると仮定した。本研究ではPEペレットを固体状態でLSC計測し、バイオマス由来が判別可能であるかを検証した。

## 2. 方法

**2.1 試薬** バイオPEペレット (SGF4950 ; Braskem社製)、及びバックグラウンド試料として石油PEペレット (ノバテックHD HJ360 ; 日本ポリエチレン社製) を用いた。LSC計測用の液体シンチレータ (Scintisol AL-1 ; 同仁化学研究所製) の組成はトルエン : キシレンを95 : 5で混合した溶媒1ℓに第一溶質2,5-Diphenyloxazole (DPO) 4 g, 第二溶質1,4-Bis-2-(5-phenyloxazolyl) benzene (POPOP) 0.1 gが溶解したものである。

**2.2 LSC計測用のPEペレットの調製** まず、未処理の各PEペレットを計測用試料とした。次に前処理として各PEペレットを溶媒で加熱した。溶媒はAL-1のベースであるトルエン及びキシレンの2種類を用いた。加熱条件は温度60℃、時間は0.5 h, 2 hとした。LSC計測する試料量は未処理及び加熱したPEペレットとも7 gとした。

ペレットの溶解の可能性を検討する為、PEペレット20 gを液体シンチレータ (AL-1) 40 mlに浸漬し15℃で三日間静置した。静置後、上清の液体シンチレータのみを15 ml回収し、LSC計測用試料とした。

**2.3 形状及び結晶化度を変えたPEの調製** PEペレットを粉体化処理した。PEペレットを液体窒素で冷却後、ニューパワーミル (PM-2005m ; 大阪ケミカル社製) で粉砕した。LSC計測する粉体の試料量は3 gとした。

次にPEペレットを円柱に成形した。PEペレットを金型 (φ15 mm, 高さ15 mm) に入れ、小型熱プレス機 (AH-1TC ; アズワン社製) にて200℃に加熱し円柱に成形した。

結晶化度の異なる円柱試料を調製する為、徐冷した試料 (加熱後一晩放置)、及び急冷した試料 (氷水で急冷) を作成した。それぞれの試料を示差走査熱量計 (DSC-60 ; 島津製作所製) にて結晶化度を測定した。LSC計測する円柱の試料量は徐冷試料は6.2 g, 急冷試料は6.7 gとした。

**2.4 LSC計測** LSCはPerkin-Elmer社製 Tris-Carb 3180 TR/SLを用いた。計測条件は<sup>14</sup>C normal counting mode, 測定レンジは5-156 keV, とした。LSC計測用バイアルにPE試料及び液体シンチレータ (AL-1) 10 mlを加え測定試料とした。

計測時間は約80 hとし50 minごとの計数率 (Count Per Minute) の時間変化を解析した。測定終点のバイオPEの計数率がBG試料の計数率より±2σの範囲で統計的に有意であれば、バイオマス由来と判別した。



図2. 試料の形状—左からペレット, 円柱, 粉体  
PEペレットの粒径はφ2~3mmである。

## 3. 結果

**3.1 溶媒の加熱処理による計測値への影響** 溶媒の浸透促進が計測値に与える影響を調べる為、本研究で使用したAL-1の溶媒のベースとなっているトルエン及びキシレンでPEペレットを加熱し、LSCで計測した。バイオPEペレット及びBG試料 (石油PEペレット) の計数率の時間変化を図3に示す。

バイオPEの計数率は未加熱試料, 加熱試料とも時間依存的に上昇傾向を示した。未加熱試料の計数率は計測開始後約2000 minで飽和に達した。加熱試料では約1000 minと飽和に達する時間が短縮された。BG試料では計数率の時間変化は見られなかった。

バイオPEペレット及びBG試料の測定終点における計測値は表1の通りであった。バイオPEペレットの計数率 (35~51 cpm) はBG試料の計数率 (3.3 cpm) よりも統計的に明らかに有意であったことから、LSCを用いてPEペレットのバイオマス由来を簡易に判別可能である事が示された。また、溶媒で加熱処理を行う事により、計数率の飽和値は上昇した。

PEの溶解を検討した結果、上清の計数率はBG試料とほぼ同様の値 (3.5±0.5 cpm) を示した事から、PEペレットが液体シンチレータに溶解していない事が明らかになった。

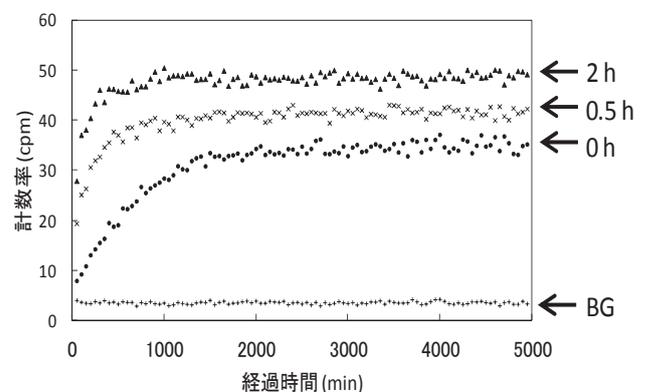


図3. LSC計測によるPEペレットの計数率の時間変化  
図はトルエンで加熱した計測結果を示した。キシレンもほぼ同様の傾向を示した (表1参照)。矢印は溶媒の加熱時間を示す。

表1. 各溶媒の加熱時間ごとの計数率と計数誤差

加熱溶媒	加熱時間 (h)	計数率 (cpm)	計数誤差 ( $\pm 2\sigma$ )
————	0	35.2	1.7
トルエン	0.5	42.3	1.8
トルエン	2	49.2	2.0
キシレン	0.5	41.8	1.8
キシレン	2	50.9	2.0

BG 試料 (石油PEペレット) の計測値は  $3.3 \pm 0.5$  (cpm)

表2. 各形状の結晶化度及び1g当りの計数率と計数誤差

試料の形状	結晶化度 (%)	1g 当りの計数率 (cpm/g)	計数誤差 ( $\pm 2\sigma$ )
粉体	————	8.92	0.19
ペレット	————	5.01	0.14
円柱	52	1.16	0.07
円柱	73	0.96	0.06

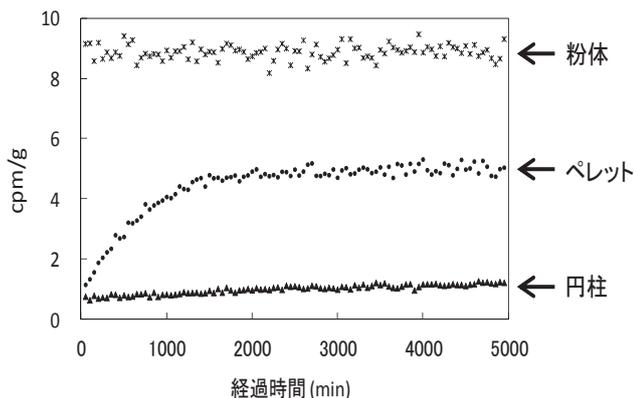
BG 試料 (石油PEペレット) の計測値は  $0.48 \pm 0.04$  (cpm/g)

図4. 各形状におけるバイオPEの計数率の時間変化

3. 2 形状及び結晶化度が計測値へ与える影響 形状が計測値に与える影響を調べる為、PEをペレット、粉体、円柱の3条件でLSC計測し1g当りの計数率で計測値を解析した(図4, 表2)。ペレットは計数率が飽和に達するまで約2000 minを要したが、粉体試料では計測開始直後から飽和値に達した。円柱試料では計数率の上昇は緩やかで、計測開始80 hを経ても飽和に達しなかった。測定終点での計測値は、粉体(8.92 cpm/g) > ペレット(5.01 cpm/g) > 円柱(1.16 cpm/g) となり、粉体が最大値を示した。

更に結晶化度が計測値に与える影響を評価する為、結晶化度の異なる円柱試料をLSC計測した(表2)。結晶化度の異なる試料では、結晶化度の低い試料の計数率が結晶化度の高い試料の計数率よりも統計的に有意であった。

## 4. 考察

4. 1 溶媒の加熱処理が計測値へ与える影響 バイオPEペレットの計数率の時間依存的な上昇が見られた原因として、2つの原因が考えられた:

- 1) ペレットが液体シンチレータに溶解している
- 2) ペレットに液体シンチレータが浸透している

実験の結果、PEは溶解していない事が明らかとなった。図4及び表1の結果から、加熱処理によりペレット内部へ溶媒の浸透が促進されている事が示された。加熱処理により得られる計数率の飽和値が上昇した事から(35 cpmから最大51 cpmまで上昇)、適切な前処理により判別の精度は上がるものと考察される。本研究ではDPOやPOPOPといった溶質がペレットに浸透しているかは明らかでない。溶質の浸透の有無を明らかにする事が今後の課題である。

4. 2 形状及び結晶化度が計測値へ与える影響 粉体試料のcpm/gは計測開始直後から飽和値に達し、測定終点の計測値は3つの形状で最大値を示した。これには2つの理由が考えられる:

- 1) 粉体処理によりPEと液体シンチレータの接触面積が向上し、飽和に達する時間が短縮された
- 2) 粉体処理により発光に寄与できるβ線が増加した

粒径 $\phi 2 \sim 3$  mmのペレットでは、飽和値に達するまでに2000 minを要した。円柱試料は粉体・ペレットと比較して溶媒との接触面積が小さい事から、計測開始後80 hを経ても飽和に達しなかったと考えられる。粉体試料はミルで粉碎した為、正確な表面積は明らかでない。しかし粉体試料は溶媒との接触面積がペレット、円柱と比較して大きい事は明らかである(図2)。溶媒との接触面積が他2つよりも

大きかったことから、溶媒の浸透が促進され飽和に達する時間も短縮されたと考察される。

$^{14}\text{C}$ の $\beta$ 線はエネルギーが低く ( $E_{\text{max}}=156\text{ keV}$ )、炭化水素中での平均飛程は数十 $\mu\text{m}$ である。ペレットの粒径は $\phi 2\sim 3\text{ mm}$ であり結晶領域に溶媒は浸透できない為、ペレットでは計数されていない $\beta$ 線があると予測される。粉体処理により発光に寄与できる $\beta$ 線が増加したと考察される。

結晶化度の異なるバイオPEを計測した結果では結晶化度低い試料の計数率が統計的に有意であった。この結果からPEの非晶領域に溶媒が浸透している事が示唆された。

## 5. 結言

本研究ではプラスチックのバイオマス由来を簡易判別する手法の開発を目的とした。既存技術としてAMS法が確立しているが、本研究ではAMSより取扱が容易なLSCに着目し、代表的な汎用ポリオレフィンであるPEを用いて研究を行った。バイオPEの計数率は石油PEより統計的に有意であった事から、LSCでPEのバイオマス由来が簡易に判別可能である事が示された。

バイオプラスチックを始めとして、バイオマスの有効利用は今後とも拡大していくと予想される。バイオマス由来の製品を適切に普及させる為には、偽称防止の観点から由来判別技術が必須である。判別技術は偽称の抑止力だけでなく、納税者への安心にも繋がる。AMS法は高精度な手法であるが、分析にかかる費用が高価である事や分析機関が少ない事から、依頼分析が増えた際のボトルネックとなる事が懸念される。本研究で開発した手法は広範に普及したLSCを用いており、簡易な手法で判別ができる。LSCを用いた本手法は、測定精度はAMS法に劣るが、スクリーニング法として広範な普及が可能な技術である。本手法はバイオプラスチックの利用拡大に資する技術である。

## 謝辞

本研究の実施に当り、豊田通商株式会社よりバイオマス由来のポリエチレンを無償でご提供頂きました。ここに深謝の意を表します。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月13日再受付)

## 文 献

- (1) Guo-Qiang Chen, Martin K. Patel, *Plastics Derived from Biological Sources: Present and Future: A Technical and Environmental Review*, Chem. Rev. 112, pp.2082-2099 (2012)
- (2) Antonio U. B. Queiroz, Fernanda P. Collares-Queiroz, *Innovation and Industrial Trends in Bioplastics*, Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 49, pp.65-78 (2009)
- (3) Yuya Tachibana, Takashi Masuda, Masahiro Funabashi, Masao Kunioka, *Chemical Synthesis of Fully Biomass-Based Poly(butylenes succinate) from Inedible-Biomass-Based Furfural and Evaluation of Its Biomass Carbon Ratio*, Biomacromolecules 11, pp.2760-2765 (2010)
- (4) Shunji Yunoki, Masaaki Satio, *A simple Method to Determine Bioethanol Content in Gasoline Using Two-step Extraction and Liquid Scintillation Counting*, Bioresource Technology, 100, pp.6125-6128 (2009)
- (5) Masaaki Saito, Masaru Nakamura, *Easy C-14 Measurement of Bio-gasoline E3 by Extraction with Water*, RADIOISOTOPES, Vol.56, No.7, pp.383-385 (2007)
- (6) Masaaki Saito, Masaru Nakamura, *Easy C-14 Measurement of Bio-gasoline E3 by Double-extraction with Water*, RADIOISOTOPES, Vol.56, No.9, pp.529-531 (2007)
- (7) 石河寛昭:「最新 液体シンチレーション測定法」, 南山堂, pp.6-7 (1992)
- (8) T.V. Prasad, K.W. Brown, J.C. Thomas, *Diffusion Coefficients of Organics in High Density Polyethylene (HDPE)*, Waste Management & Research, 12, pp.61-71 (1994)

## 論文

# 抗菌性創傷被覆材の開発に向けたPVAハイドロゲルからの 抗菌剤の溶出性制御

柚木 俊二<sup>\*1)</sup> 光田 益士<sup>\*2)</sup> 大藪 淑美<sup>\*1)</sup> 久保 貴史<sup>\*2)</sup>  
関口 正之<sup>\*1)</sup> 岩寄 徹治<sup>\*2)</sup>

## Controlled release of antibacterial agents from PVA hydrogel as a wound dressing

Shunji Yunoki<sup>\*1)</sup>, Masushi Kohta<sup>\*2)</sup>, Yoshimi Ohyabu<sup>\*1)</sup>, Takabumi Kubo<sup>\*2)</sup>  
Masayuki Sekiguchi<sup>\*1)</sup>, Tetsuji Iwasaki<sup>\*2)</sup>

Recently, antibacterial wound dressings have been developed and clinically used on the basis of the fact that moist, warm and nutritious environments of wound beds provides ideal conditions for microbial growth. Controlled release of antibacterial agents is a critical issue for wound dressing. We prepared polyvinyl alcohol (PVA) hydrogels containing cetylpyridinium chloride (CPC) or polyhexamethylene biguanide (PHMB) by gamma irradiation, and evaluated the release of the antibacterial agents and antibacterial properties. A half of PHMB released from the hydrogel soaked in saline for 6 h, whereas CPC showed little or no release during 72 h. The difference in the release characteristics was reflected in the antibacterial activity around the hydrogels: only the PHMB-containing hydrogels created an inhibition zone against *Staphylococcus aureus* cultured on agar plates. On the surface of the hydrogels CPC also showed concentration-dependent antibacterial activity. We demonstrated that antibacterial hydrogels could be created by gamma irradiation on PVA solutions. The hydrogels are expected to be useful as a wound dressing having immediate and long-term antibacterial activities.

キーワード: 創傷被覆材, 褥瘡, 抗菌性, ポリビニルアルコール, 塩化セチルピリジニウム, ポリヘキサメチレンビグアニド

Keywords: Wound dressing, Pressure ulcer, Antibacterial property, Polyvinyl alcohol, Cetylpyridinium chloride, Polyhexamethylene biguanide

### 1. はじめに

潰瘍の治療に用いられる創傷被覆材としてハイドロゲルやハイドロコロイドが盛んに利用されるようになった<sup>(1)</sup>。創傷被覆材は創傷部を物理的に保護するのみならず、湿潤環境を保ち治癒を促進する効果がある。潰瘍の中でも褥瘡(床擦れ)は寝たきりの患者に頻発する。免疫力が低下している場合は菌に感染し易く、ひとたび感染すると難治化する場合があるため、抗菌剤を含んだ“抗菌性創傷被覆材”が治療に用いられる。

抗菌剤は潜在的に細胞毒性を有するため、基材からの溶出性制御 (controlled release) が重要になる。有機系抗菌剤をハイドロゲル創傷被覆材に混合すると、良く知られた溶液の拡散現象<sup>(2)(3)</sup>によって速やかに溶出してしまう。一方、創傷被覆材の基材に用いられるポリマー鎖に抗菌剤をグラフトし、抗菌剤の溶出を抑える方法が多数開示されている。しかし、化学合成の利用は製造コストの増加を招くうえ、

ポリマー鎖自体が既存のものでも新規物質として扱われるため安全性の立証に時間と労力がかかる。そこで、安全性が立証された材料を組み合わせ、化学合成を経ずに有機系抗菌剤の溶出性を制御する技術が望まれている。

本研究では、基材としてのポリビニルアルコール (PVA) の二つの特性に着目した。

(1) 水酸基が分極して静電的な吸着特性を示す<sup>(4)</sup>

(2) 放射線照射で架橋してハイドロゲルを形成する<sup>(5)</sup>

我々は、有機系抗菌剤を含んだPVA水溶液に放射線を照射すると、PVAハイドロゲルに包含された有機系抗菌剤はPVAと静電的に結合して溶出性が抑えられると予測した。

本研究の目的はこの予測を実証する事である。医療機器として利用された実績のある材料のみを用いて、簡易な工程で、抗菌剤の溶出性が制御された創傷被覆材が作製可能である事を示す。有機系抗菌剤として塩化セチルピリジニウム (CPC) 及びポリヘキサメチレンビグアニド (PHMB) を用い、これらを含有了したPVA水溶液にガンマ線を照射してハイドロゲルを作製した。抗菌剤の溶出特性、抗菌性、及び細胞毒性を *in vitro* で評価し、抗菌性創傷被覆材としてのポテンシャルを評価した。

事業名 平成23年度 共同研究A

\*1) バイオ応用技術グループ

\*2) アルケア株式会社

## 2. 実験方法

**2.1 PVA水溶液の作製** PVA水溶液にガンマ線を照射し、水溶液を調製した。濃度18%に調製したPVA（けん化度，87～89%；4%水溶液の20℃での粘度，23～27 mPa・s（和光純薬工業））を調製し，ゲル作製後の吸水性を高める目的でポリビニルピロリドン（PVP）（PVP K90；4%水溶液の20℃での粘度，50～90 mPa・s（和光純薬工業））を2%添加した。この混合水溶液約11 gを気密性プラスチックバッグに充填し，寸法が約2×60×90 mmになる様に形状を整え，ヒートシールした。ガンマ線を線量50 kGyで照射し，架橋・ゲル化させた。抗菌剤含有PVA水溶液の作製は，CPCもしくはPHMBをPVA/PVP混合水溶液に所定量添加し，同様にガンマ線を照射して行った。作製した7種類のPVA水溶液の抗菌剤含有量を表1に示す。

表1. PVA水溶液の抗菌剤含有量

抗菌剤含有量 (%)	
CPC	PHMB
0.08	0
0.16	0
0.2	0
0.24	0
0	0.1
0	0.2
0	0

**2.2 抗菌剤のガンマ線耐性** 濃度40 µg/mLのCPC標準液もしくは濃度8 µg/mLのPHMB標準液をマイクロチューブに入れ，脱酸素剤A-500-50S（アズワン社製）とともにガスバリア性バッグに封入した。50 kGyのガンマ線を照射したのち，得られた水溶液のUVスペクトルを測定した。CPCとPHMBそれぞれに特異的な波長260 nm及び235 nmのUV吸収から各抗菌剤濃度を定量した。各水溶液に少量の重水を加え，<sup>13</sup>C NMR測定（JEOL）も行った。

**2.3 ハイドロゲルの動的粘弾性** PVA水溶液の硬さを，動的粘弾性装置（HAAKE Mars III；サーモフィッシャーサイエンティフィック）を用いて測定した。作製したシート状の水溶液を内径約22 mmの円盤状に切り出し，内径20 mmの平行プレートセンサーを用いて法線応力が1.5～3.0 Nになる様に挟み込んだ。Stress sweep測定（振動数，1 Hz；応力範囲，10<sup>0</sup>～10<sup>3</sup> Pa；温度，37℃）を行い，線形粘弾性領域を達成した応力50 Paにおける貯蔵弾性率を求め，硬さの指標とした。

**2.4 抗菌剤の吸着試験** 抗菌剤を含有しないPVA水溶液（以下，コントロールゲル）を凍結乾燥し，1 gを切り出してポリスチレン容器に入れた。濃度40 µg/mLのCPC標準液もしくは濃度8 µg/mLのPHMB標準液10 mLを

加え，37℃で72 h静置した。その後，吸水して膨潤したコントロールゲルを除去した。メンブランフィルタで液中の微粒子を除去し，波長220～280 nmのUVスペクトルを測定した。CPCとPHMBそれぞれに特異的な波長260 nm及び235 nmのUV吸収から各抗菌剤濃度を定量した。

**2.5 抗菌剤の溶出試験** PVA水溶液（300～700 mg）を37℃の生理食塩水20 mLに浸漬し，6，24，及び72 h後に水溶液を取り出した。メンブランフィルタで液中の微粒子を除去し，波長260 nm及び235 nmのUV吸収からCPC及びPHMB濃度を定量した。

**2.6 抗菌性試験** 水溶液の抗菌性を2つの方法で評価した。

(1) ディスク拡散法 JIS L 1902を参考に，水溶液周囲の抗菌性を評価した。単位面積当たりのコロニー形成単位（CFU/cm<sup>2</sup>）が10<sup>7</sup>になる様に黄色ブドウ球菌（ATCC 12783）を寒天培地上で培養した。寒天培地の中央に直径20 mmの円盤状水溶液を置き，37℃で18 h培養した後，水溶液周囲の阻止帯を観察した。

(2) ディスク接触法 ディスク拡散法を行った後，下記の試験に移行して水溶液表面の抗菌性を評価した。阻止帯を観察した寒天培地から水溶液を剥がし，水溶液が接触していた部位の寒天培地を顕微鏡で観察し，コロニー数を計数した。

## 3. 結果

**3.1 抗菌剤のガンマ線耐性** CPC標準液及びPHMB標準液に50 kGyのガンマ線を照射し，波長260 nm及び235 nmのUV吸収から濃度を求めたところ，各抗菌剤の濃度減少は5%未満であった。<sup>13</sup>C NMRスペクトルは照射前後で変化していなかった（スペクトルは示さない）。以上の結果から，CPCとPHMBは50 kGyのガンマ線によって分解や構造変化をほとんど生じない事が示された。

### 3.2 抗菌剤がPVA水溶液の硬さに及ぼす影響

抗菌剤濃度とPVA水溶液の弾性率との関係を図1に示す。CPCとPHMBのどちらも含有量が増加するにつれてゲルの弾性率が低下した。弾性率の実用下限は7 kPaと推定されたが，CPCとPHMBの上限濃度0.24%及び0.2%においてPVA水溶液の弾性率は7 kPaよりも高かった。

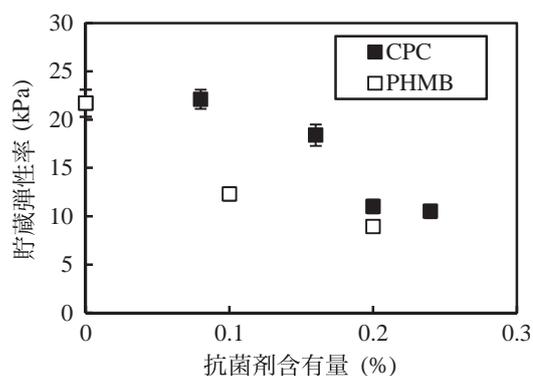


図1. PVA水溶液の硬さに及ぼす抗菌剤含有量の影響

**3. 3 PVAヒドロゲルへの抗菌剤の吸着** CPC標準液及びPHMB標準液に乾燥PVAを浸漬し，浸漬前後のUVスペクトルを比較した（図2）。吸着試験後の標準液にはCPC及びPHMBに特異的なUV吸収が見られなかった。

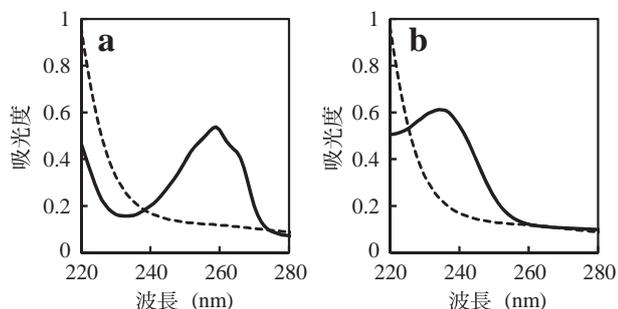


図2. PVAの浸漬によるCPC標準液(a)及びPHMB標準液(b)のUVスペクトルの変化  
実線，PVA浸漬前；破線，PVA浸漬後

**3. 4 PVAヒドロゲルからの抗菌剤の溶出** 抗菌剤含有PVAヒドロゲルを生理食塩水に所定時間浸漬した場合の抗菌剤の溶出率を図3に示す。CPCとPHMBは全く異なる溶出挙動を示した。CPCの溶出はどの濃度においても浸漬時間72hまでほとんど見られなかった。対照的に，PHMBは浸漬後6hで含有量のおよそ半量が溶出し，その後72hまで溶出率はほとんど増加しなかった。

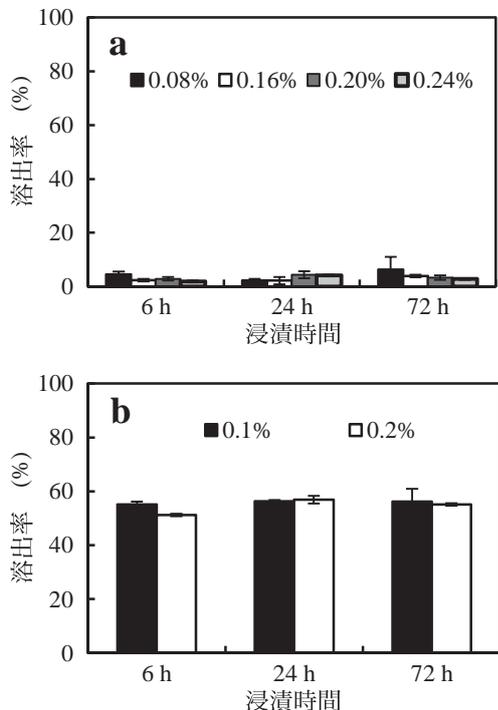


図3. PVAヒドロゲルからのCPC(a)及びPHMB(b)の溶出  
図中の濃度(%)はヒドロゲル中の抗菌剤含有量

**3. 5 黄色ブドウ球菌に対する阻止帯形成** 抗菌剤の溶出によるゲル周囲の抗菌性を評価するため，ディスク拡散法を実施した（図4）。CPC含有ゲルはどの濃度においても

コントロールゲルと同様に阻止帯を生じなかった（図4a～d）。PHMB含有ゲルは明確な阻止帯を形成し，阻止帯の幅はPHMB濃度が高いほうが大きかった（図4e及びf）。

**3. 6 ゲル表面における黄色ブドウ球菌に対する抗菌性**

ゲル表面での抗菌性を評価するため，ディスク接触法を実施した（図5）。PHMB含有ゲルとの接触部位におけるコロニー数は，PHMB濃度0.1%及び0.2%のどちらも定量下限値まで減少していた。CPC含有ゲルとの接触部位におけるコロニー数はCPC濃度が高くなるにつれて減少し，CPC濃度が0.2%に達するとPHMB含有ゲルに匹敵する抗菌性を示した。コントロールゲルの値が初期値（ $10^7$  CFU/cm<sup>2</sup>）とほぼ同じだった事から本試験の妥当性が示された。

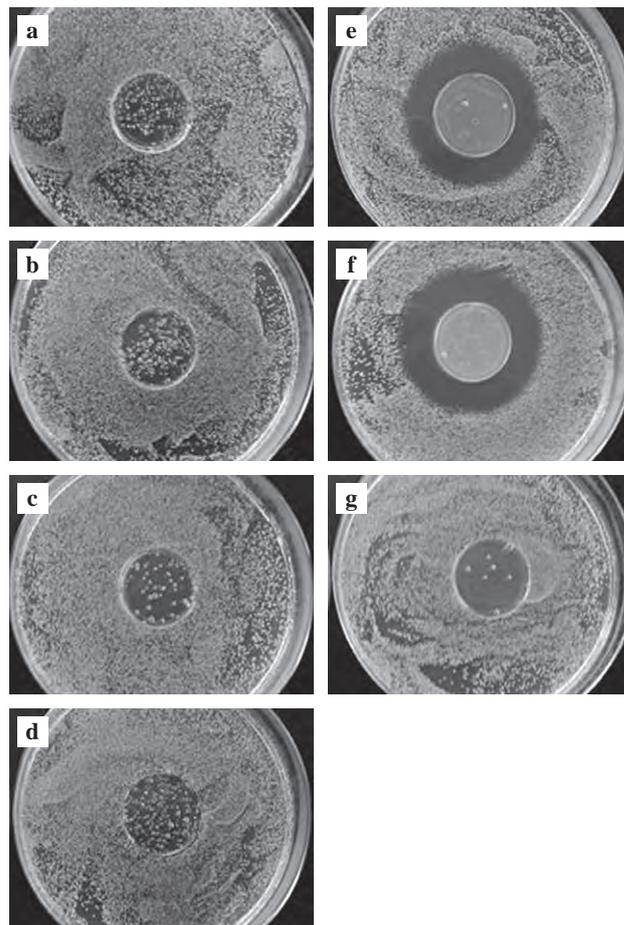


図4. ディスク拡散法による抗菌剤含有PVAヒドロゲルの抗菌性評価結果  
(a) CPC 0.08%，(b) CPC 0.16%，(c) CPC 0.2%，(d) CPC 0.24%，  
(e) PHMB 0.1%，(f) PHMB 0.2%，(g) 抗菌剤不含

**4. 考察**

我々の研究の焦点は，有機系抗菌剤の溶出性が制御されたヒドロゲルを，医療機器として実績のある材料のみを用いて，できるだけ簡単な工程で作製する方法を開発する事である。薬剤の溶出性を制御する技術は，ポリマー鎖へのグラフト，ミセルへの包埋，あるいは架橋ゲルによる包埋など多種多様である。しかし，新しい材料や化学合成の

利用は機能性を向上させる一方で、製造コストや安全性を立証するためのコストが増加する。更に、薬事承認に要する時間が長くなる事で海外の製品にシェアを奪われる場合があり、“ドラッグラグ・デバイスラグ”<sup>6)</sup>として問題視されている。本研究の特長は、PVAという安全なポリマーを基材とし、医療機器の滅菌で使用されるガンマ線照射のみでハイドロゲルを製造し、医療機器として実績のある有機系抗菌剤の溶出性を制御する事にある。

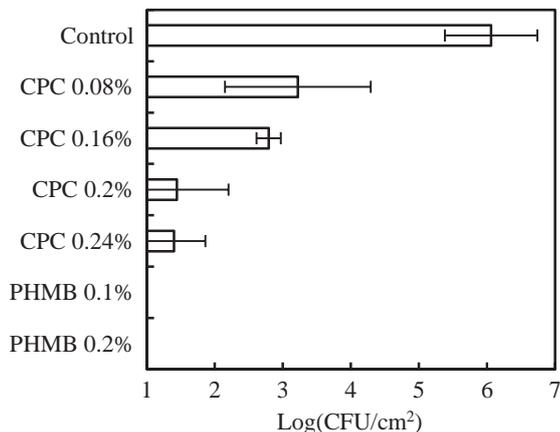


図5. ディスク接触法による抗菌剤含有PVAハイドロゲルの抗菌性評価

図中の濃度はハイドロゲル中の抗菌剤濃度  
Control: 抗菌剤不含

はじめにガンマ線照射に対するCPCとPHMBの安定性を確認した。CPC及びPHMB水溶液に50 kGyのガンマ線を照射しても構造変化や分解の痕跡がほとんど見られなかった事から、抗菌剤含有PVA水溶液にガンマ線を照射してハイドロゲルを作製するという簡易な工程が可能である事が示された。

CPCとPHMBは50 kGyのガンマ線に安定であったが、PVAの架橋効率を低下させる事がわかった。PVA水溶液中に発生するヒドロキシラジカルが抗菌剤によって消去され、PVAへのラジカルの移行が妨害されたと推定された。本実験におけるCPC及びPHMBの上限濃度ではコントロールゲルに比べて軟質化が進行したが、実用レベルの硬さを保った。抗菌剤濃度を更に高める場合、ガンマ線量を増加させる事が必要であろう。以上の結果から、50 kGyのガンマ線をPVA水溶液に照射して抗菌剤含有PVAハイドロゲルを作製できる事がわかった。

そこで、表1に示した7種類のゲルを作製し、創傷被覆材としての特性評価へと移行した。CPCがゲルからほとんど溶出しなかった事は我々の予想通りであり、架橋PVAへのCPCの静電的吸着によって説明できると考えられた。グラフト結合など化学反応を経ずに低溶出性を付与された抗菌性ハイドロゲルとして、CPC含有PVAハイドロゲルは価値がある。

CPCはゲルから溶出しないために黄色ブドウ球菌に対して阻止帯を形成しなかったが、ゲル表面では抗菌性を示し

た。抗菌剤の過度な溶出は細胞毒性を惹起するのみならず、抗菌性が早期に喪失する原因となる。CPCの低溶出性は“長期的抗菌性”に寄与するものと期待できる。

CPCとは対照的に、PHMBはゲルから短時間に溶出し、ゲル表面のみならずゲルの周囲にも抗菌性を示して阻止帯を形成した。架橋PVAはPHMBに対しても吸着特性を有していたが、溶出試験の結果は吸着特性と矛盾した。現時点では、この矛盾に対する明確な説明をするための証拠がない。もしPHMBにガンマ線が照射された事によりPVAとの静電的相互作用を失ったのであれば、CPCと併用する事で、短期的な抗菌性(高溶出性)と長期的な抗菌性(低溶出性)を付与したハイドロゲルを作製可能と考えられた。

我々は本研究により、簡便なガンマ線照射のみで有機系抗菌剤CPC及びPHMBのハイドロゲルからの溶出性を制御できる事を示した。PVAは生体に接触しても安全であり、医療機器として豊富な実績がある。ガンマ線は医療機器に必須な滅菌工程を兼ねる事ができる。CPC及びPHMBは医療機器として使用実績がある。この抗菌剤含有ハイドロゲルの作製方法は、低コストかつ高機能な抗菌性創傷被覆材の開発につながると期待できる。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、高度分析開発セクターの林英男研究員から微量金属の分析法について、同セクターの渡邊禎之研究員からNMR測定について助言を受けた。

(平成25年7月26日受付, 平成25年8月23日再受付)

#### 文 献

- (1) Boateng JS, Matthews KH, Stevens HNE, Eccleston GM: "Wound healing dressings and drug delivery systems: A review", J Pharm Sci, Vol.97, No.8, p.2892 (2008)
- (2) Korsmeyer RW, Gurny R, Doelker E, Buri P, Peppas NA: "Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers", Int J Pharm, Vol.15, No.1, p.25 (1983)
- (3) Sujja-areevath J, Munday DL, Cox PJ, Kahn KA. "Relationship between swelling, erosion and drug release in hydrophilic natural gum mini-matrix formulations", Eur J Pharm Sci, Vol.6, No.3, p.207 (1998)
- (4) Bajpai AK: "Adsorption of bovine serum albumin onto glass powder surfaces coated with polyvinyl alcohol", J Appl Polym Sci, Vol.78, No.8, p.933 (2000)
- (5) Park KR, Nho YC: "Synthesis of PVA/PVP hydrogels having two-layer by radiation and their physical properties", Radiat Phys Chem, Vol.67, No.8, p.361 (2003)
- (6) 厚生労働省 "医療イノベーションに関する資料" 第7回社会保障改革に関する集中検討会議資料 平成23年5月19日

## 論文

## 揮発性有機物 (VOC) 測定用センシングシステムの開発

紋川 亮<sup>\*1)</sup> 中川 朋恵<sup>\*1)</sup> 杉森 博和<sup>\*2)</sup> 加沢 エリト<sup>\*3)</sup>  
 武井 孝<sup>\*4)</sup> 春田 正毅<sup>\*4)</sup>

## Sensing system for volatile organic compounds (VOC)

Akira Monkawa<sup>\*1)</sup>, Tomoe Nakagawa<sup>\*1)</sup>, Hirokazu Sugimori<sup>\*2)</sup>, Erito Kazawa<sup>\*3)</sup>,  
 Takashi Takei<sup>\*4)</sup>, Masatake Haruta<sup>\*4)</sup>

Volatile organic compounds (VOC) are emitted as vapors from certain solids or liquids, including a variety of chemicals with short- and long-term adverse health effects. Therefore, it is important to monitor the concentration of the vapors to safeguard the health of the workers, and also to keep atmospheric emissions under control in order to avoid environmental hazards. Optical sensors based on localized surface plasmon resonance (LSPR) for detecting of VOCs are possibly applied to a wide range of the field due to a simple construction and low cost. In this study, we describe the high sensitive and wide range (1-26000 ppm) LSPR sensor employing Au dot pattern with porous silica film.

キーワード : VOC, 局在プラズモン共鳴 (LSPR), 金ナノパターン, 多孔質シリカ

Keywords : VOC, Localized surface plasmon resonance (LSPR), Gold nanopattern, Porous silica

## 1. はじめに

VOCは大気中で気体状となる有機化合物の総称であり、トルエン、キシレン、酢酸エチルなど多種多様な物質を含む。VOCは光化学オキシダントの二次生成粒子や浮遊粒子状物質 (SPM) の原因物質とされている。光化学オキシダントは高濃度になると、目やのどの粘膜を強く刺激するなど健康被害を引き起こす。また、SPMは呼吸器系の沈着する事で、喘息などのアレルギー疾患を引き起こす可能性が指摘されている。VOCは塗料や接着剤などの溶媒として用いられており、コーティングや乾燥過程で、気化したVOCガスが大気中に放出される。また、ガソリンや工業用洗浄剤などの中にも含まれており、これらを扱うガソリンスタンドや中小工場など、近隣に住宅地が存在する固定発生源の存在が指摘されている。近年、この様な健康被害に対して、工場等の固定発生源からのVOC排出及び飛散に関する排出規制、自主的取組の促進が進んでいる。排出基準としては、工場の種類に応じて異なるが、600~1400 ppmC (トルエン換算 85~200 ppm) である。

現状、固定発生源を有する工場などは、吸着処理、触媒分解、生物処理など様々な方法を用いて、発生したVOC

を排出基準以下にする事が求められている。VOC除去装置の除去効率向上のためには、例えば、工場から排出されるVOC総量をモニタリングする事ができるVOCセンサやVOC除去装置から排出された清浄空気に規制値を超えたVOC量が混入した場合にそれを検知し、警報装置や及び安全装置を作動させるVOCセンサなど規制値以上のVOC量を連続モニタリングする技術が必要である。

VOCのモニタリングは、水素炎イオン化検出器 (FID)、光イオン化検出器 (PID)、赤外線式ガス分析計 (NDIR) などのモニタリング機器が、用いられている。これらの装置は、携帯性、可燃ガスを用いる危険性、測定に用いる光源の寿命や価格、物質の認識性などに課題があった。そこで、処理装置への組み込みや作業現場での測定に有利な小型センサの開発が進められている。VOCセンサに求められる性能としては、感度、選択性、簡便性、迅速性、信頼性、安定性が挙げられる。小型センサの代表である半導体式ガスセンサは、多孔質酸化スズ (SnO<sub>2</sub>) に吸着した酸素が還元性物質で消費される際に発生する電気抵抗などの電気的性質変化を利用してガス濃度を測る事ができるセンサが提案されている<sup>1)</sup>。しかしながら、従来用いられてきた酸化半導体センサには、検出感度が不十分、高い作動温度 (300~500℃)、長期劣化、ガス種の識別能等の点で多くの問題点がある。

そこで、本研究では、1 ppm~飽和蒸気濃度のVOCを連続計測可能なセンサの開発を目指し、研究を進めてきた。今回、センシング技術として、プラズモニクスを用いた光

事業名 平成22,23,24年度 都市課題解決のための技術戦略プログラム

\*1) バイオ応用技術グループ

\*2) 環境技術グループ

\*3) 電子半導体技術グループ

\*4) 首都大学東京

センシング技術に注目した。プラズモニクスは、光が照射された金属ナノ粒子が、局在プラズモン(LSPR)現象により、特定の波長の光を強く散乱すると同時に、粒子近傍に強い近接場を作る現象を制御・利用する技術の総称であり、近年、特にナノテクノロジーの発展に伴って様々な高機能光デバイスへの展開が期待されている<sup>(2)(3)</sup>。特に、光センサへの応用は、従来から利用されてきたセンサと比較して、高感度化が期待できる。更に、実用化が進んでいるLEDを光源として用いる事で、長寿命かつ消費電力の低い光センサを開発する事が可能である。本研究では、プラズモニクスを利用した高感度光センシングシステムとして、金ナノパターンに多孔質シリカをコーティングしたLSPR基板を開発し、環境汚染物質を迅速かつ正確に検出できる認識システムの構築に取り組んだ。

## 2. 実験方法

**2.1 金ナノパターン基板の作製方法** 金ナノパターンは、石英ガラス基板表面に、電子線ビームリソグラフィ法により作製した。基板は、洗浄液(70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及び30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ )に浸漬させ、30分間超音波洗浄した。洗浄基板にスパッタ法により金属Crを厚さ2 nm堆積させ、次に電子線レジスト(ZEP-520A)を厚さ350 nmになる様にスピコートした。フォトリソをコーティングした基板は、180℃で3分間ベーキングした後、電子線描画装置ELS-7500EX(エリオニクス)を用いて電子線を照射し、現像処理する事で直径100 nm~1000 nmの大きさの微細開口を形成した。スパッタ法を用いて金属Auを厚さ40 nmまで堆積させた後、レジスト剥離液に8時間浸漬し、超音波加振する事によりレジストを除去し、石英基板上にAuナノドット構造を得た。

**2.2 多孔質シリカ薄膜の作製方法** 金ナノパターン基板表面への多孔質シリカ薄膜の形成方法を図1に示す。多孔質シリカ前駆体は、まず、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB) 12.15 gを蒸留水111 gに温めながら溶解し、硝酸を加え、pHを2に調製した。この溶液にテトラエトキシシラン(TEOS) 55.55 gを室温で攪拌しながら加えた。室温で3時間程度攪拌する事により透明な多孔質シリカ前駆体溶液が得られた。

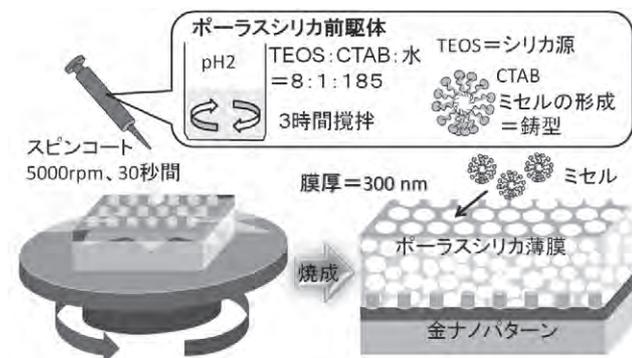


図1. 多孔質シリカ薄膜の形成方法

金ナノパターン基板をスピンコータに固定し、調製した前駆体溶液を数滴垂らし、回転速度5000 rpmで60秒間回転させ、多孔質シリカ前駆体薄膜を作製した。多孔質薄膜中に存在する界面活性剤を除去するため、電気炉中で450℃、1時間焼成した。昇温速度は20℃/分とした。

**2.3 作製基板の評価方法** 金ナノパターン基板は、原子間力顕微鏡(AFM) SFT3500(島津製作所)により、パターン形状を評価した。多孔質シリカコート金ナノパターン基板における多孔質シリカ薄膜の膜厚は、基板を切断し、電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM) S-4800(日立ハイテクノロジー)を用いて測定した。多孔質シリカ薄膜の窒素吸着等温線及び比表面積、細孔径は、自動比表面積/細孔分布測定装置BellSorp-max(日本ベル)により測定した。

**2.4 VOCガス発生システム** 本研究では、VOCのモデルガスとして、トルエンを用いた。1 ppm~飽和蒸気圧までのトルエンガスを発生させるために、高濃度のトルエンガス(100~20000 ppm)を発生させる事が可能なバブリング法と低濃度のトルエンガス(1~100 ppm)を発生させる事が可能な拡散法を組み合わせたVOCガス発生システムを構築した。バブリング法によるガス濃度の調整方法は、トルエン液体に乾燥空気をバブリングする事で得たトルエン飽和蒸気を乾燥空気で希釈するものである。拡散法は、パーミエータPD-1B-2(ガステック)により、濃度を調整した。トルエンガス濃度は、ガスクロマトグラフィーGC-2010(島津製作所)を用いて校正した。センサシステムに導入したトルエンガスの流速は、マスフローコントローラで0.2 l/minに調整した。

**2.5 VOCセンシングシステム** 金ナノパターン基板を用いたVOCセンシングシステムを図2に示す。基板を検出チャンバ内に固定し、光ファイバを用いて、ハロゲンランプ、基板、紫外可視近赤外分光器USB-4000(オーシャンフォトニクス)の順に接続した。検出チャンバ内にVOC発生装置によって濃度を調整したVOCガスを導入し、センサシステムの性能を評価した。

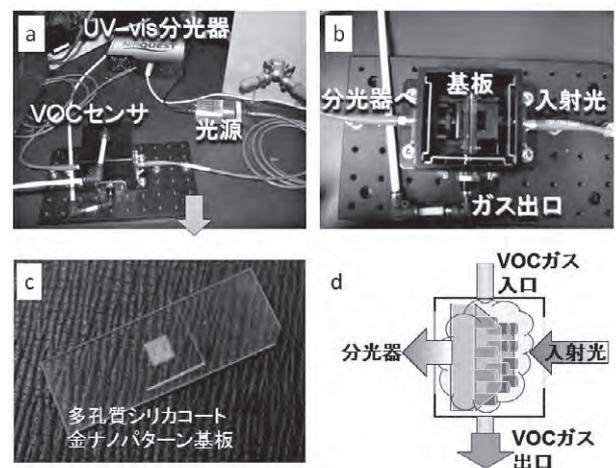


図2. VOCセンシングシステム

### 3. 結果と考察

**3.1 金ナノパターン基板の評価** 図3にナノサーチ顕微鏡で測定した多孔質シリカコーティング前の金ナノパターン基板のAFM写真を示す。金ナノパターンはドット形状であり，ドット径が約400 nm，ドット中心の間隔が800 nm，ドットの高さが約50 nmであった。多孔質シリカコート金ナノパターン基板は，AFM測定の結果，金ドットパターンを観察する事ができなかった。これは，パターン表面が多孔質シリカ薄膜でおおわれている事を示唆している。また，FE-SEM観察の結果，多孔質シリカの膜厚は，約300 nmであった。

図4に自動比表面積／細孔分布測定装置を用いて測定した多孔質シリカ薄膜の窒素吸着等温線の結果を示す。この結果から求めた多孔質シリカ薄膜の比表面積と細孔径は，それぞれ797.9 m<sup>2</sup>/gと2.67 nmであった。これらの結果は，ガス吸着能の高いメソポーラスシリカやゼオライトの比表面積や細孔径に比較的近い<sup>(4)</sup>。

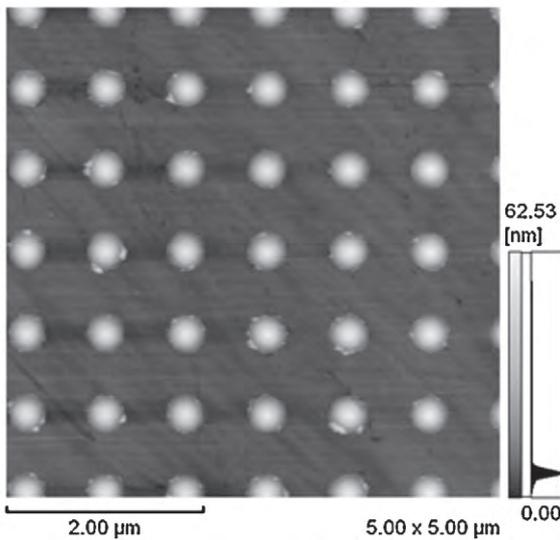


図3. 金ナノパターン基板のAFM画像

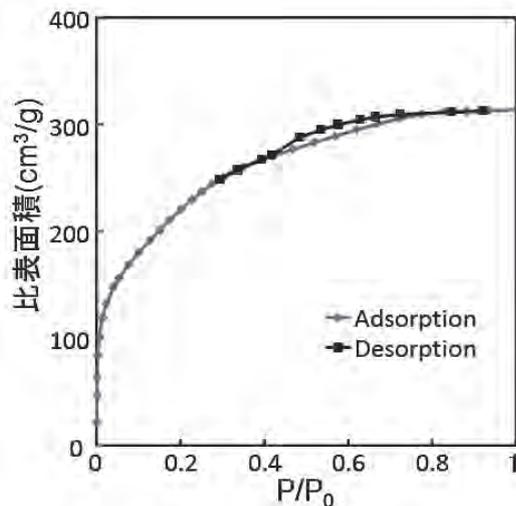


図4. 多孔質シリカ薄膜の窒素吸着等温線

図5に，多孔質シリカコート金ナノパターン基板のLSPRスペクトルを示す。ピーク位置は1232 nmで，半値幅が約50 nmであった。比表面積測定及びスペクトル測定の結果，作製した基板が，ガス吸着に最適な多孔質構造を持ったLSPR測定基板である事が明らかになった。

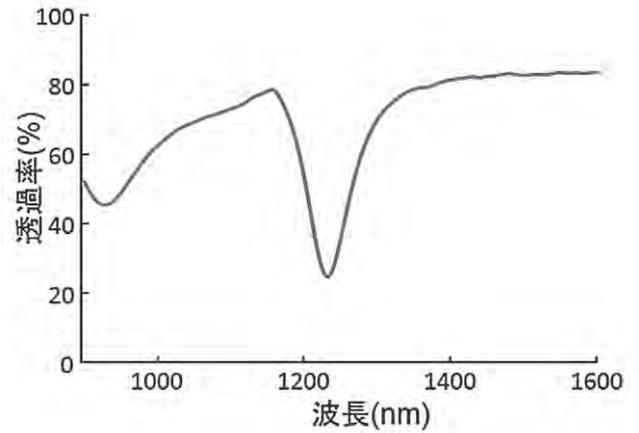


図5. 多孔質シリカコート金ナノパターン基板のLSPRスペクトル

**3.2 VOCセンサの検出原理** 多孔質シリカコート金ナノパターン基板を用いたVOCの検出原理を以下に示す。LSPRによるVOCガスの検出原理は，金ナノパターン表面に空気より屈折率の高いVOCガスが吸着する事で，LSPRスペクトルが，高波長側にシフトする事を利用している。本研究では，多孔質シリカ薄膜を金ナノパターン表面にコーティングし，低濃度ガスを効率よく金ナノパターン表面に誘引する基板を作製し，低濃度のVOCガスの検出を目指した。

図6にトルエン濃度とLSPRスペクトルの関係を示す。その結果，トルエンガスの流入と共に，LSPRスペクトルが高波長側にシフトする事が明らかになった。シフト量に関しては，VOC濃度が高いほど大きくシフトする事がわかった。このような現象をVOCセンサとして利用する場合，ピークトップのシフト量でセンシングする方法と任意波長におけるカウント数変化でセンシングする方法が考えられる。

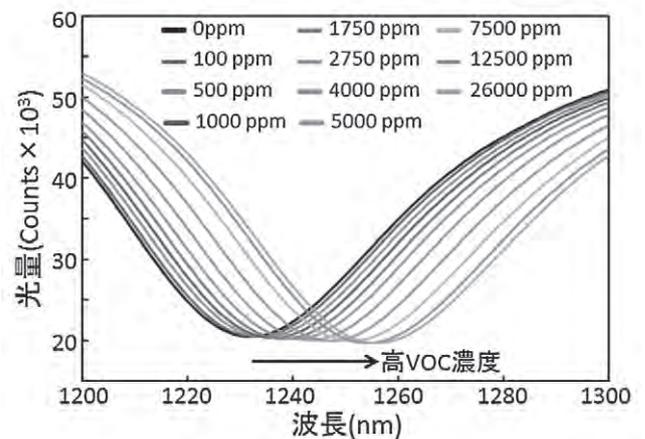


図6. 多孔質シリカコート金ナノパターン基板によるトルエン濃度とLSPRスペクトルの関係

ピークトップのシフト量を利用する場合、シフト量が最大になる飽和トルエンガスであっても、シフト量は約22 nmであった。そのため、高感度でのガス計測には、波長分解能が高い分光器を用いる必要があり、装置の大型化、高価格化が問題となる。一方、カウント数変化を利用した場合、1200~1300 nmにおける波長ごとの飽和トルエンガスと空気のカウント数の差は、1265 nmにおける差が最も大きく、 $1.3 \times 10^4$  カウントであった。これは、シフト量を利用する場合と比較して、より低濃度のトルエンガスを検出できる事を示唆している。そこで、本研究では、波長を1265 nmに固定して、カウント数の増減をリアルタイム計測する事により、VOC濃度を測定した。

**3.3 VOCセンサを用いたリアルタイム計測** 図7に250 ppmのトルエンガス繰り返し計測の結果を示す。最初、空気を流している際は、カウント数の変化が起こらず、一定であったが、トルエンガスの導入に伴って、カウント数の減少がみられた。これは、金ナノパターン表面にコーティングした多孔質薄膜にVOCが捕捉され、LSPRピークがシフトした事を示している。トルエンガスを100秒間流し続けた後、300秒間乾燥空気を導入するとトルエンガス導入前の透過率まで復帰した。これは、多孔質に吸着していたトルエンが脱着した事を示している。この操作を5回繰り返し、センサの繰り返し精度を求めた。その結果、カウント数の差は、平均1136カウントで、繰り返し測定誤差は、約1%であった。

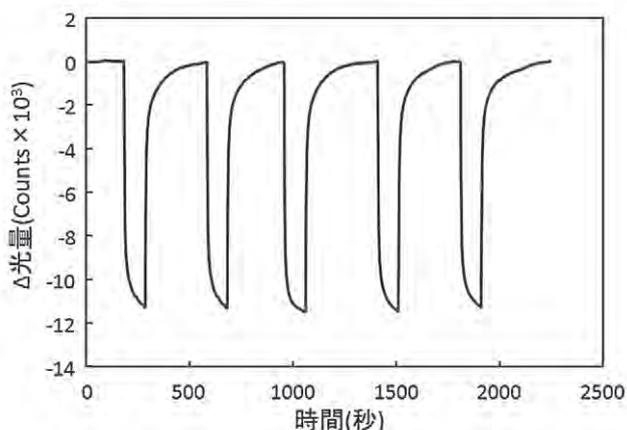


図7. トルエンガスのon-offに伴うVOCセンサの応答性

**3.4 VOCセンサを用いた高感度計測** 図8に1 ppmのトルエンガスの測定結果を示す。トルエンガス導入後、約70カウント減少した。この結果は、開発したセンサシステムが、低濃度のVOCガスを捉える事ができる事を示している。これまで、LSPR現象を利用したVOCセンサが報告されているが、その検出濃度は、メタキシレンで660 ppmであった<sup>(5)</sup>。トルエンは、メタキシレンより揮発しやすく、低濃度のトルエンガスを金ナノパターン表面に補足する事は難しい。そのため、従来の方法では、高濃度のトルエンガスの検出しかできないと考えられる。本センサは、金ナノパターン表面に多孔質シリカをコーティングする事で、非常

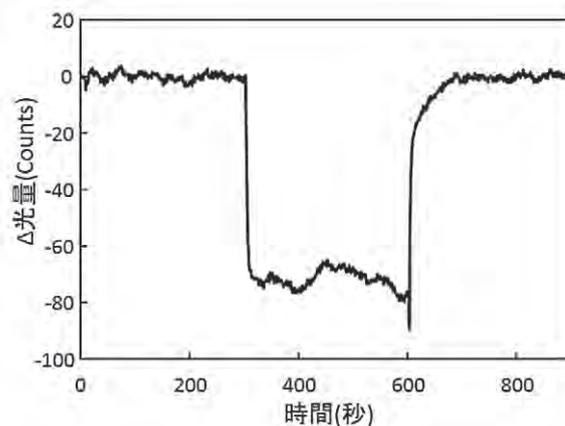


図8. VOCセンサによるトルエンガス1 ppmの測定結果

に低濃度のトルエンガスを検出できる事が明らかになった。多孔質シリカをコーティングする前には、透過率の変化がみられなかった事から、本センサが、動的環境下において有用である事が証明された。金ナノパターンのみの場合、ほとんど透過率の変化は観察されない事から、多孔質薄膜が、本センサの感度向上に大きな役割を果たしていると考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、多孔質シリカコート金ナノパターン基板を用いたトルエンガスのリアルタイム計測に関して報告した。リアルタイム計測の結果は、金ナノパターン表面にコーティングした多孔質シリカ薄膜にトルエンガスが捕捉され、金ナノパターン表面の屈折率が変化し、LSPRピークがシフトしている事を示唆している。また、トルエンガスの濃度と透過率の減少量との間に相関関係があり、VOCの濃度変化をリアルタイムで検出できる事が明らかになった。開発したセンサシステムは、VOC除去装置やハンディタイプのVOC測定器としての利用が期待される。

#### 謝辞

本研究は、東京都の「都市課題解決のための技術戦略プログラム」の支援により実施した。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月13日再受付)

#### 文 献

- (1) N. Barsan, D. Koziej and U. Weimar: "Metal oxide-based gas sensor research: How to?" *Sens. Actuat. B*, 121, pp.18-35 (2007)
- (2) J. Shi, Y. Zhu, X. Zhang, W.R.G. Baeyens, and A.M. Garcia-Campana: "Recent developments in nanomaterial optical sensors." *Trends Anal. Chem.*, 23, pp.351-360 (2004)
- (3) A.J. Haes, D.A. Stuart, S. Nie, R.P. Van Duyne: "Using Solution-Phase Nanoparticles, Surface-Confined Nanoparticle Arrays and Single Nanoparticles as Biological Sensing Platforms." *J. Fluoresc.*, 14, pp.355-367 (2004)
- (4) M. Ogawa and T. Kikuchi: "Microporous and Mesoporous Mater" Vol.38, pp.35-41 (2000)
- (5) Y. Chena and C. Lu: "Surface modification on silver nanoparticles for enhancing vapor selectivity of localized surface plasmon resonance sensors" *Sens. Actuat. B*, 135, pp.492-498 (2009)

## フェムト秒LA-ICPTOFMSによる微小試料の分析

林 英男<sup>\*1)</sup> 清水 綾<sup>\*2)</sup>

## Simultaneous determination of elemental composition in small solid samples by femtosecond LA-ICPTOFMS

Hideo Hayashi<sup>\*1)</sup>, Aya Shimizu<sup>\*2)</sup>

The femtosecond-pulsed laser beam (Ti:Sapphire, wavelength 263 nm, pulse width *ca.* 180 fs, pulse energy 0.50 mJ/pulse) was focused into a solid sample surface, and then small particles were removed. These particles were transported to the ICP-TOFMS (Inductively Coupled Plasma Time-of-Flight Mass Spectrometer) with a stream of helium gas for elemental analysis. Calibration curves for glass samples were prepared from standard reference materials (NIST SRM 93a, 610, 612, 614, 620 and 621). The signal intensities for glass samples were increased with increasing the laser spot diameter from 1 to 65  $\mu\text{m}$ . The maximum signal intensities were obtained at the 65  $\mu\text{m}$  diameter. The detection limits for B and Pb were approached the fractional ppm levels. Compared with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (XRF-EDX) and scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX), the proposed method was successfully applied to the analysis of small solid samples.

キーワード：微小試料分析, 微量分析, ICP-MS, レーザーアブレーション

Keywords : Small sample analysis, Trace analysis, ICP-MS, Laser ablation

## 1. はじめに

工業製品や食品等に混入した微小異物の分析は, 異物の発生・混入の経路特定による再発防止に活用されている。微小異物の元素組成分析は, 一般的にエネルギー分散型蛍光エックス線分析装置 (XRF-EDX) や分析機能を有する走査電子顕微鏡 (SEM-EDX) などが用いられる。しかしながら, 検出感度が十分でない事, リチウムやベリリウムなどの軽元素の検出が困難である事が問題となる。また, 得られる分析値についてもファンダメンタルパラメータ法 (FP法) やZAF補正法による簡易定量値であり, 分析値の信頼性が低い事も問題の一つとなっている。

XRF-EDXやSEM-EDXの欠点を克服した固体試料の分析方法として, レーザ光を固体試料に照射し, 試料の一部を爆発的に剥離させて生じた微粒子を, ICP-MSへ導入して測定を行うLA-ICPMS (レーザーアブレーション-誘導結合プラズマ質量分析法) がある<sup>(1)</sup>。LA-ICPMSは, 固体試料を最小限の前処理 (洗浄, 研磨など) で分析できる事に加え, リチウムやホウ素などの軽元素も高感度な測定が可能である。そのため, LA-ICPMSは工業や地球科学など, 幅広い分野で固体試料の迅速分析法として活用されている<sup>(2)(3)</sup>。しかし, 微小異物の様に試料サイズが小さな試料を分析対象とした

場合, レーザ光を照射可能な箇所が限定されるため, 短時間で信号強度が増減する過渡的な信号が得られる。一般的なLA-ICP-MS装置では, 四重極型の質量分析計を備えているため, 過渡的信号の多元素同時分析には適していない<sup>(4)</sup>。一方, 質量分析計に飛行時間型 (TOF) を採用したICP-TOFMSを用いれば, 原理的には過渡的な試料導入でも多元素の同時分析が可能となる。

そこで, 本研究では元素検出にICP-TOFMSを採用し, フェムト秒パルスレーザー光を試料サンプリングに用いた「フェムト秒LA-ICPTOFMS装置」による微小試料分析を試みた。更に, 従来の分析手法であるSEM-EDXと分析能力の比較を行った。

## 2. 実験方法

2.1 装置 フェムト秒LA装置には, ESI社製NWR-FEMTOを用いた。LA装置の試料セル内寸は, 幅100 mm×奥行100 mm×高さ40 mmで, 高さについては任意で変更可能である。また, 試料セルにはフェムト秒レーザー光が透過可能な窓と, 微粒子搬送用のヘリウムガスの供給, ICP-MSへの搬送チューブ接続口が備え付けられている。また, ICP-TOFMS装置にはGBC Scientific社製OptiMass 9500を用い, LA装置とICP-TOFMS装置との間は長さ約1 m×内径4 mmのナイロンチューブで接合した。装置の概略を図1に示す。

事業名 平成24年度 基盤研究

\*1) 高度分析開発セクター

\*2) 材料技術グループ

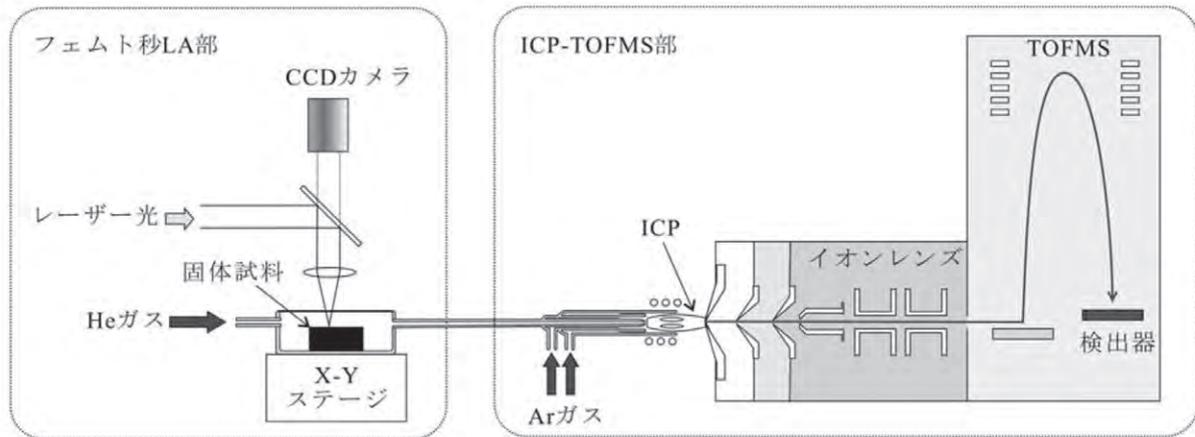


図1. LA-ICP-TOFMS装置概略図

2. 2 標準試料の調整方法 ガラス標準物質として、National Institute of Standard and Technology (NIST) 製 SRM 93a, 610, 612, 614, 620, 621, 1411, 1412, 1831 の9種類を用いた。各標準物質は、使用前に超純水（比抵抗 18.2 M $\Omega$ ）中で超音波洗浄した後、クリーンルーム（清浄度クラス 6）中で乾燥させた。

2. 3 測定手順 フェムト秒LA装置の試料セルに固体試料を入れ、試料表面にレーザー光を照射した。レーザー光照射によって生じた試料微粒子は、ヘリウムガスにより ICP-TOFMS 装置に搬送し、質量スペクトルを測定した。表1に装置の操作条件を示す。

表1. 装置操作条件

フェムト秒LA装置	
レーザー媒質	: Ti:Sapphire
波長	: 263 nm
パルス幅	: 約 180 fs
パルス周波数	: 250 Hz
エネルギー	: 0.5 mJ/pulse
ヘリウムガス	: 0.85 L/min
ICP-TOFMS装置	
RF出力	: 1.2 kW
プラズマガス	: 10 L/min
中間ガス	: 0.5 L/min
キャリアガス	: 0.8 L/min

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 レーザ光の操作条件が及ぼす信号強度への影響

試料セルに、ガラス標準物質 NIST SRM 612 を入れ、レーザー光を照射径と出力を変化させながら照射し、レーザーの照射条件が及ぼす信号強度 ( $^{29}\text{Si}^+$ ) への影響について検討を行った。その結果、レーザー光の照射径が大きくなるにつれて信号強度の増大が観測され、照射径が 30  $\mu\text{m}$  の結果を境にして信号の増大率が大きく異なった (図2)。30  $\mu\text{m}$  以上の領域での増加率は、半径の二乗に比例しているが、30  $\mu\text{m}$  以下の領域では半径の二乗以上の増加率を示した。

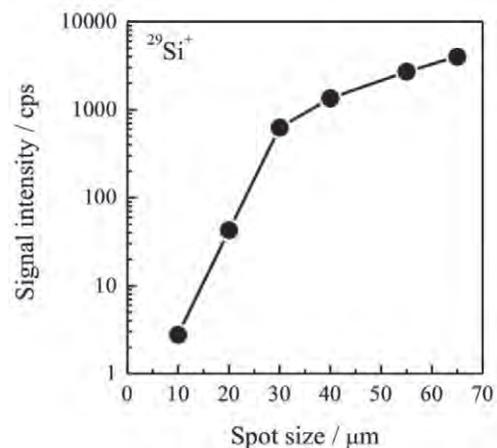


図2. 照射径と信号強度の関係

一方、レーザー光の出力を変化させ、信号強度を測定したところ、40%以上の出力では、レーザー光の出力と信号強度には直線関係があり、出力が増すと微粒子化する試料が単調増加する事が判明した。一方、40%以下の領域では著しく信号強度の低下が観察された。なお、照射径 65  $\mu\text{m}$  で出力 100% の条件で照射した場合、そのフルエンスは 15 J/cm<sup>2</sup> である。以上の結果より、操作条件の変化によって著しく信号強度変化を引き起こした条件を避け、今後の測定ではレーザー光の照射径は 30  $\mu\text{m}$  以上、出力は 40% 以上を用いる事とした。

#### 3. 2 一点照射による多元素同時分析の検討

試料セルに、ガラス標準物質 NIST SRM 612 を入れ、一点照射による多元素同時分析の可能性について評価を行った。まず最初に、照射するレーザー光のパルス数と信号強度の関係を調査した。その結果、少なくとも 10 パルスのレーザー光を照射すれば、ppm レベルで含まれる元素の検出が可能である事が判明した。図3に 10 パルス照射によって得られた信号の一例を示す。レーザー光を試料に照射してから約 2 秒後にいずれの元素とも信号が検出され、半値幅として約 1 秒の信号が検出された。また、NIST SRM 612 中に含まれるホウ素濃度は、32  $\mu\text{g/g}$  と微量であるにもかかわらず、主要構成元素であるケイ素やナトリウム、アルミニウムと同様の S/N

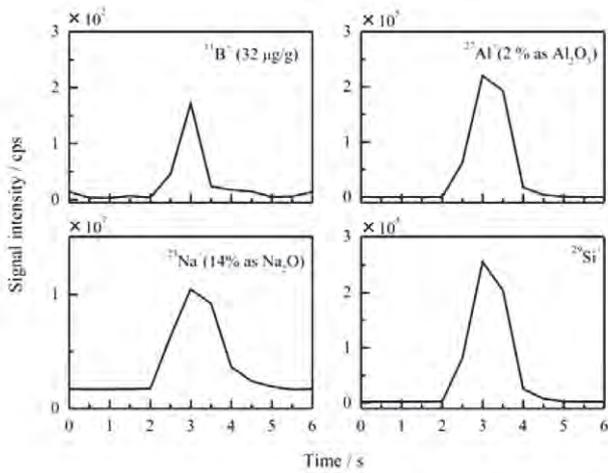


図3. 10パルス照射によって得られた信号

また、一点照射によって検出した全元素のマススペクトルを図4に示す。図4の上部は全スペクトルで、主成分であるナトリウムやケイ素のスペクトルが得られている。なお、質量電荷比40に観測されるピークは、イオン化源であるICPに由来するアルゴンである。一方、下段は質量スペクトルの一部を拡大した結果である。図4下部左は軽元素のスペクトルで、微量のリチウム、ベリリウム、ホウ素が検出可能である事を示している。図4下部右は、希土類元素のスペクトルでXRF-EDXやSEM-EDXではスペクトル分離が難しい希土類の元素についても、容易に分析が可能である事がわかる。

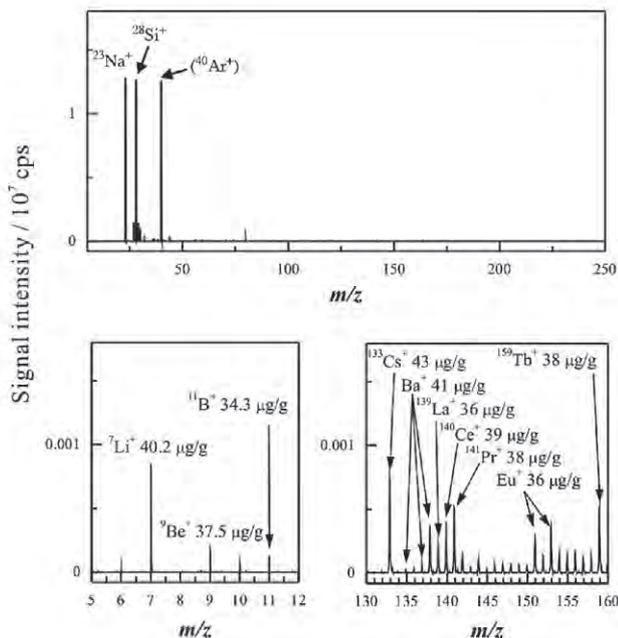


図4. 一点照射によって得られた質量スペクトル

また、試料に場所を変えながらレーザー光を照射し、信号の繰り返し再現性の評価を行った。その結果、主成分であるアルミニウム(含有量2%)については相対標準偏差1.0%と優れた信号再現性が得られた。

ガラスの固体標準物質(NIST SRM 93a, 610, 612, 614, 620, 621, 1412)を測定し、各元素の含有量と信号強度の関係をプロットした。その結果、いずれの元素についても、含有量と信号強度との間には直線関係が得られた。なお、カルシウムの測定において、NIST SRM 1412の結果のみ検量線から逸脱する結果が得られた。これは、SRM 1412に含まれる高濃度のストロンチウム(SrOとして4.55%)に由来する<sup>88</sup>Sr<sup>2+</sup>イオンが<sup>44</sup>Ca<sup>+</sup>イオンの分析に干渉する事が原因であった。シリコンウエハ(純度11N)をブランク試料として用い、各元素の検出限界を求めたところ、ホウ素については0.1 µg/g、鉛については0.8 µg/gの値が得られた。

ガラス試料として、NIST SRM 1831(Soda Lime Sheet Glass)とNIST SRM 1411(Soft Borosilicate Glass)を選択し、本分析手法によって得られた分析値と認証値の比較を行った(表2及び表3)。なお、分析値はレーザー光を9か所に照射して得られた値の平均値と標準偏差を示しており、分析に要した試料面積は500 µm角であった。いずれの試料についても、分析値と認証値はよく一致した結果が得られており、本分析法における微小ガラス試料分析の有用性を示す事ができた。

表2. NIST SRM 1831の分析結果

	濃度,%	
	分析値	認証値
SiO <sub>2</sub>	(71.7)	73.08 ± 0.08
Na <sub>2</sub> O	14.6 ± 1	13.32 ± 0.05
CaO	8.73 ± 0.2	8.20 ± 0.05
MgO	3.45 ± 0.01	3.51 ± 0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.11 ± 0.01	1.21 ± 0.04
K <sub>2</sub> O	0.34 ± 0.01	0.33 ± 0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09 ± 0.01	0.087 ± 0.003
TiO <sub>2</sub>	0.01 ± 0.01	0.019 ± 0.002

表3. NIST SRM 1411の分析結果

	濃度,%	
	分析値	認証値
SiO <sub>2</sub>	(57.8)	58.04 ± 0.16
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.1 ± 0.12	10.94 ± 0.23
Na <sub>2</sub> O	10.4 ± 0.10	10.14 ± 0.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.59 ± 0.05	5.68 ± 0.11
BaO	4.84 ± 0.16	5.00 ± 0.14
ZnO	3.87 ± 0.30	3.85 ± 0.19
K <sub>2</sub> O	2.99 ± 0.03	2.97 ± 0.10
CaO	2.08 ± 0.17	2.18 ± 0.05
MgO	0.20 ± 0.01	0.33 ± 0.04
SrO	0.09 ± 0.01	0.09 ± 0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05 ± 0.01	0.050 ± 0.008
TiO <sub>2</sub>	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01

3. 3 実試料分析への応用 ガラス破片の分析に本分析法を適用した。分析前のガラス破片のSEM像を図5に示す。また、ガラス破片にレーザー光を照射し、得られた質量スペクトルを図6に示す。質量スペクトルより、今回分析を行ったガラス破片は、ケイ素を主成分とし、ホウ素、ナトリウム及びアルミニウムを含むガラスである事がわかる。更に、ガラス標準試料を用いて作成した検量線から、ホウ素の含有率は13.2% ( $B_2O_3$ として)、ナトリウムの含有率は3.85% ( $Na_2O$ として)、アルミニウムの含有率は1.95% ( $Al_2O_3$ として)である事が判明した。

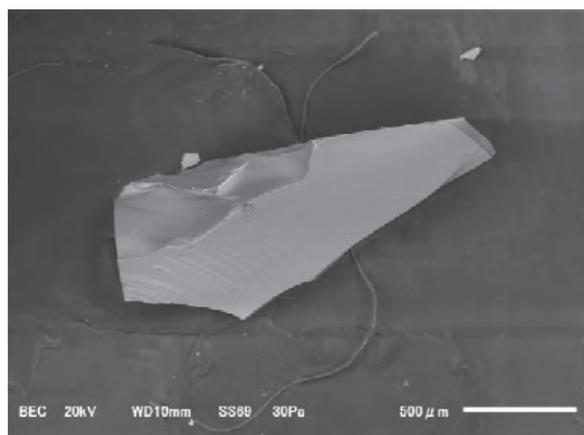


図5. 分析前のガラス破片(反射電子像)

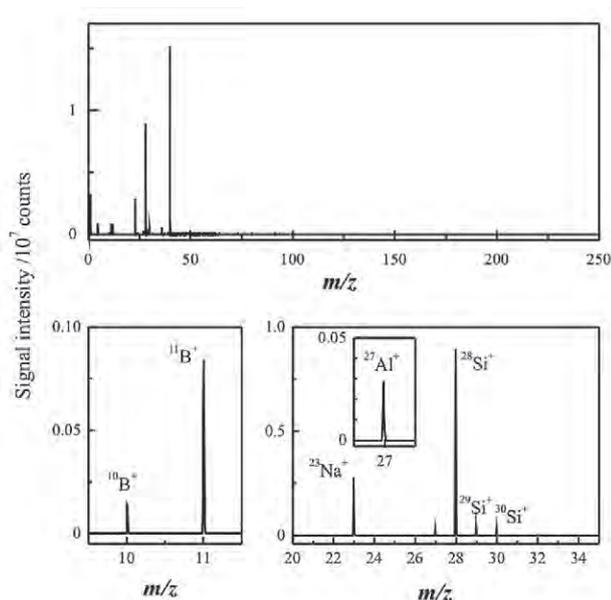


図6. ガラス破片の質量スペクトル

一方、従来の分析手法であるSEM-EDXを用いてガラス破片を分析したところ、ケイ素、ナトリウム、アルミニウムについては検出できた(図7)。しかしながら、SEM-EDXは軽元素の感度が低いため、 $B_2O_3$ として10%以上含まれているホウ素を検出できなかった。なお、SEM-EDXで検出された炭素は、試料表面に付着した有機物汚れに起因するものと考えられる。

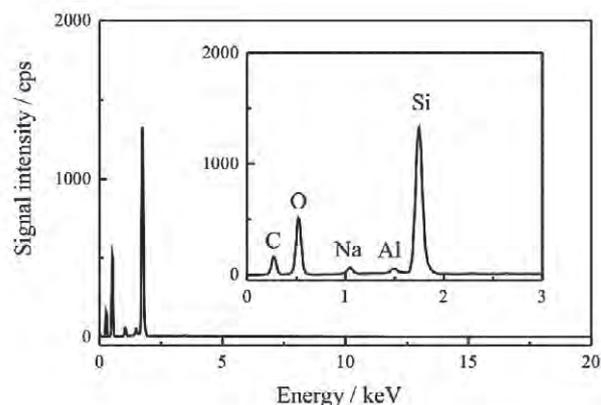


図7. SEM-EDXによる分析結果

#### 4. まとめ

フェムト秒LA-ICPTOFMSを用いれば、従来の分析法では見落としていた軽元素についても高感度に分析する事が可能であった。更に、固体標準試料を用いて検量線を作成すれば、定量分析も可能である。そのため本分析法は、従来の微小試料分析方法であるXRF-EDXやSEM-EDXに比べ、優れた微小試料の分析手法であると言える。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月15日再受付)

#### 文 献

- (1) A. L. Gray : "Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry", Analyst [London], Vol.110, pp.551-556 (1985)
- (2) S. Carter, A. S. Fisher, M. W. Hinds and S. Lancaster : "Atomic spectrometry update. Industrial analysis : metals, chemicals and advanced materials", J. Anal. At. Spectrom., Vol.27, pp.2003-2053 (2012)
- (3) O. T. Butler, W. R. L. Cairns, J. M. Cook and C. M. Davidson : "Atomic spectrometry update. Environmental analysis", J. Anal. At. Spectrom., Vol.28, pp.177-216 (2013)
- (4) M. Resano, M. Verstraete, F. Vanhaecke and L. Moens : "Evaluation of the multi-element capabilities of electrothermal vaporization quadrupole-based ICP mass spectrometry", J. Anal. At. Spectrom., Vol.16, pp.1018-1027 (2001)

## 論文

## 三次元座標測定機簡易チェックゲージの開発

中西 正一\*<sup>1)</sup> 西村 信司\*<sup>2)</sup> 中村 弘史\*<sup>3)</sup> 樋口 英一\*<sup>4)</sup> 小西 毅\*<sup>5)</sup>  
 小船 諭史\*<sup>6)</sup>

Development of simple check gauge for a Coordinate Measuring Machine  
 Shoichi Nakanishi\*<sup>1)</sup>, Shinji Nishimura\*<sup>2)</sup>, Hiroshi Nakamura\*<sup>3)</sup>, Eiichi Higuchi\*<sup>4)</sup>, Takeshi Konishi\*<sup>5)</sup>,  
 Satoshi Kobune\*<sup>6)</sup>

The accuracy check of a coordinate measuring machine (CMM) was performed with the gauges such as a block gauge. The defects with this gauge can be estimate with only a single stylus.

There are many fields that make conventional measurements using a multi-stylus probing system. Then, we developed a gauge which can also evaluate a multi-stylus probing system simultaneously. In the present work, this gauge was measured using the CMM at our headquarters, the Joto branch office, the Jonan branch office, and the Tama techno plaza. We evaluated the dimensional errors and the multi-stylus probing system from these results.

キーワード：三次元座標測定機，中間精度チェック，マルチスタイラス

Keywords : CMM, Middle accuracy check, Multi stylus probing system

## 1. はじめに

三次元座標測定機（以下，CMM）は，機械部品等の三次元形状，寸法や幾何偏差などを測定するために広い分野で利用され，ものづくりにおいて品質評価を行う際に重要な役割を担う測定機である。測定機器は，日々の状態を検査しながら使用する事で精度を常に保ち，測定の信頼性が確保できる。CMMにおいても同様であり，CMMの日々の状態を短時間で検査するためのゲージ類は，既にいくつかの企業等で開発され販売されているものもある。

これらのゲージ類やJIS B 7440-2<sup>(1)</sup>に準拠した定期検査は，様々な誤差要因を排除するため1本のスタイラス又は1姿勢での寸法検査のみに重点がおかれている。しかし，CMMの測定において，測定対象物に合わせてマルチスタイラス（図1）又は複数姿勢による測定を行う場面も多い（図2）。この測定では，スタイラス間又は姿勢間の相関が確認できていなければならない。このような検査はJIS B 7440-5<sup>(2)</sup>で規定されているが，実施されていないのが現状である。そこで，CMMの寸法検査と同時にマルチプロービングシステムの検査を簡易的に短時間で行う事ができる日常点検として使用可能な簡易チェックゲージを開発した。



図1. マルチスタイラス  
 左：固定式マルチスタイラスプロービングシステム  
 右：回転式プロービングシステム

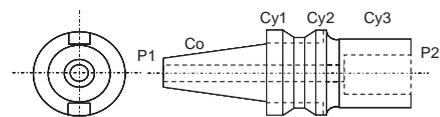


図2. マルチスタイラス測定例

事業名 平成22年度 基盤研究

\*1) 高度分析開発セクター

\*2) 機械技術グループ

\*3) 城東支所

\*4) 城南支所

\*5) 多摩テクノプラザ電子・機械グループ

\*6) 実証試験セクター

## 2. CMM 中間精度チェックの必要性

CMMの検査は，JIS B 7440-2に準拠した定期検査を1年

毎又は複数年毎にメーカーに委託しているケースが多い。このJIS B 7440-2に準拠した定期検査は、ブロックゲージの様な端度器を標準器として、図3の様にX軸、Y軸及びZ軸と対角線方向の合わせて7方向においてそれぞれ寸法検査を行う。CMMユーザ自身が検査を行う事もできるが、検査に数日間要する上に必要な機器や維持費等が高額で高度な作業を必要とするため、メーカーに委託せざるを得ないのが実情である。

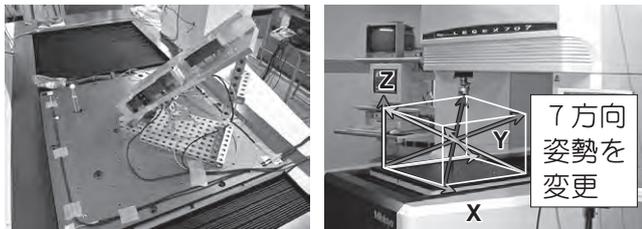


図3. JIS B 7440-2に準拠した定期検査例

一方、JIS Q 17025などでは、計測機器の定期検査周期内に使用前点検や中間精度チェックなどをする事で計測機器を常に適正に維持管理する体制を要求している。CMMにおいてもメーカーに委託するJIS B 7440-2に準拠した定期検査周期の1年又は複数年の間の日常管理体制を構築できれば、測定の信頼性が確保できる。そのためには、簡単に短時間でCMMの状態を簡易的に検査できるゲージ類や手法等が必要であり、CMMにおいても使用前点検や中間精度チェックが可能となる。常に精度が維持できているかを確認しながら使用する事で早期異常発見、定期検査周期の見直しにも繋げる事ができる。

### 3. 開発した簡易チェックゲージの概要

開発した簡易チェックゲージを図4、仕様を表1に示す。半球状の本体で、シャフトに9個の窒化けい素球を取り

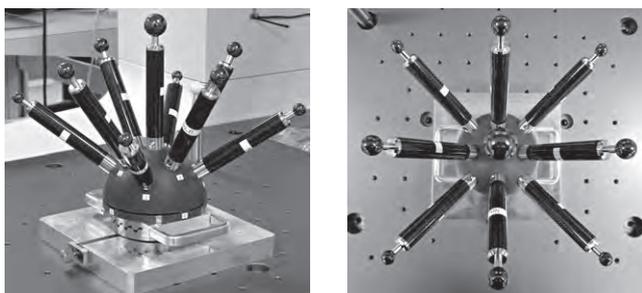


図4. 開発した簡易チェックゲージ

表1. 簡易チェックゲージの仕様

サイズ(W×D×H)	250 mm × 250 mm × 280 mm
本体材質	ネクセラ(超低熱膨張ファインセラミックス)
本体熱膨張係数	0 ± 0.02 × 10 <sup>-6</sup> / K
シャフト長さ	130 mm
シャフト材質	炭素繊維強化プラスチック【CFRP】
球材質	窒化ケイ素
球直径	25.40 mm (中央), 19.05 mm (中央以外)
総重量	約6 kg

付けた構造になっている。この9個の球を測定し、各球の中心座標値を算出すれば検査は完了する。測定環境による結果の補正の必要がなく20℃以外の環境下に設置されているCMMの検査にも対応できる様な材質を選定した。半球状の本体材質を超低熱膨張ファインセラミックス<sup>(3)</sup>、シャフトの材質をステンレスと負の熱膨張係数である炭素繊維強化プラスチック(CFRP)を組み合わせる様に配慮した。また、重量約6 kgであり、安全に持ち運ぶ事が可能である。更に、簡易チェックゲージの姿勢を変更せずに一つの球を複数のスタイラス又は複数姿勢のスタイラスが重複して全ての球を測定する事ができ、通常の寸法検査の他にマルチスタイラス間の相関を確認する事ができる。姿勢を変更しない事で図1に示す固定式マルチスタイラスプロービングシステムの5本のスタイラスで簡易チェックゲージの9個の球全てを測定しても約30分で検査を終了する事ができ、複数のスタイラスを用いた測定の信頼性が向上する。

また、近年、ISO9000や17025等の広がりから機械部品等の高度化に加え、測定データの信頼性についての要求が増している。データの信頼性確保においては、トレーサビリティが必要不可欠であり、市販されている同様のゲージ類も独立行政法人産業技術総合研究所(以下、産総研)で校正されたものが販売されている。開発した簡易チェックゲージは、CMMの日常的な精度チェックのゲージである事から、同様に産総研での値付けを行いトレーサビリティを確保している。

## 4. 実験方法

4.1 CMMの仕様 都産技研が所有している本部、城東支所、城南支所及び多摩テクノプラザのCMMの仕様を表2に示す。開発した簡易チェックゲージを用いて、下記CMMの検査を行った。

表2. 都産技研のCMM仕様

	本部	城東支所	城南支所	多摩テクノプラザ
型式	LEGEX 9106	LEGEX 574	Crysta-Apex C9106	Crysta-Apex C9106
プローブ	固定型(MPP310Q)	固定型(MPP310Q)	回転型(SP25M)	回転型(SP25M)
最大許容指示誤差	0.35+L/ 1000 μm	0.35+L/ 1000 μm	1.7+4L/ 1000 μm	1.7+4L/ 1000 μm
最大許容プロービング誤差	0.45 μm	0.45 μm	1.7 μm	1.7 μm

4.2 測定方法 測定方法が違っていると測定結果も違ってくる。したがって、測定方法の統一を図る必要があり、測定マニュアルを作成し、座標系設定方法それぞれの球の測定ポイントなどを統一した。産総研での値付けにおいても使用した本マニュアルの測定方法に従って持回りを実施した。座標系の設定は、下記の様に行った。(図5)

- (1) No.1-No.3球を球測定し、基準面として設定
- (2) No.9-No.1球を測定しX軸に設定(基準面に投影)
- (3) No.9球を原点に設定(基準面に投影)

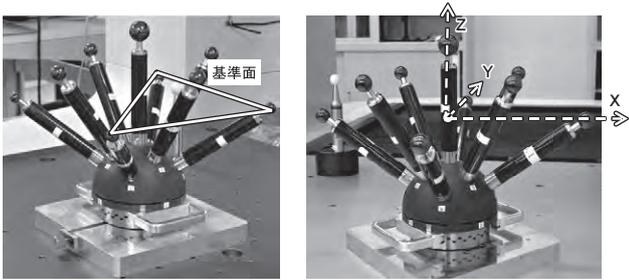


図5. 座標系設定

各球の測定ポイントは、各スタイラス方向の頂点（極座標）と赤道上の4点 合計5ポイント（図6）から中心座標値を算出した。各スタイラスの方向を図7に示す。

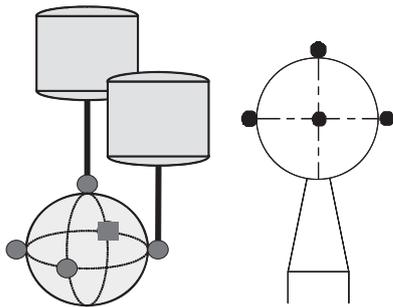


図6. 各球の測定ポイント

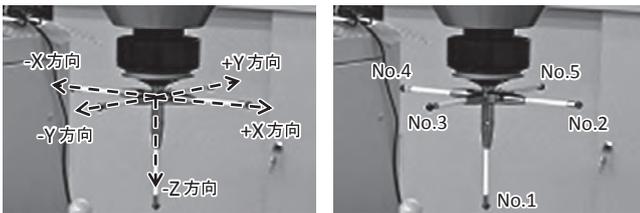


図7. スタイラス方向

## 5. 結果と考察

各スタイラス又は各スタイラス方向で簡易チェックゲージの各球を測定し、中心座標値(XYZ)を算出し、産総研と結果の比較を行う事でCMMの寸法及びプロービングシステムの検査を行った。

**5.1 寸法検査結果** JIS B 7440-2に準じた定期検査は、いろいろな誤差要因を極力排除し、CMMの寸法の評価を行うために下向き No.1 スタイラスで評価する事から、簡易チェックゲージの結果においても本部、城東支所、城南支所及び多摩テクノプラザのNo.1 スタイラスの結果を寸法検査とし、本部、城東支所、城南支所及び多摩テクノプラザの結果を図8～図11に示す。横軸が簡易チェックゲージのボール番号、縦軸が産総研との偏差を表す。表2に示すCMMの最大許容指示誤差から本部及び城東支所のCMMでは0.5 μm程度、城南支所及び多摩テクノプラザのCMMでは2 μm程度がメーカーが保証する最大許容指示誤差の目安になる。図10の結果から、城南支所のCMMの結果が悪いが、この様な日常検査から早期にCMMの異常を発見する事が可能であった。

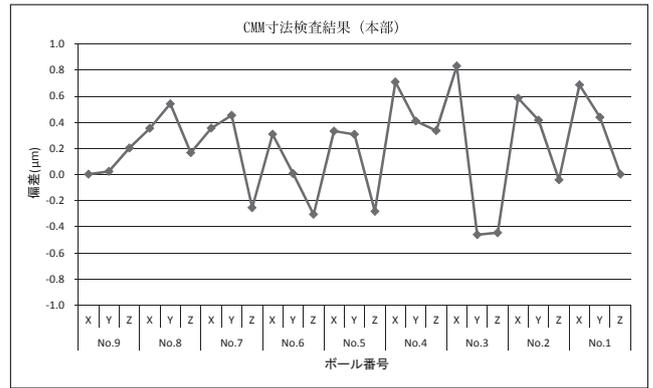


図8. 本部寸法測定結果

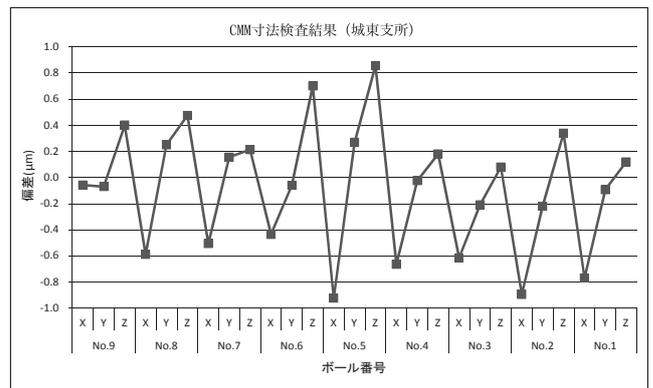


図9. 城東支所寸法測定結果

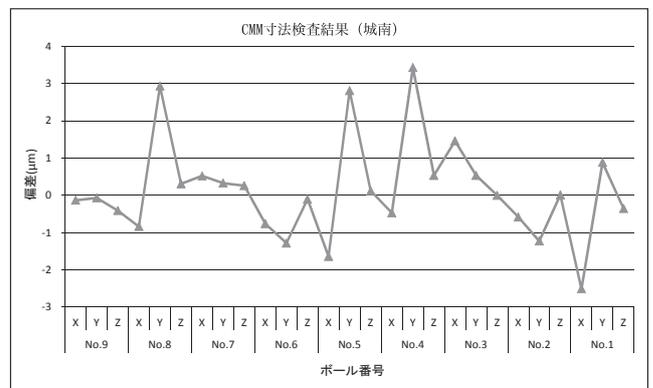


図10. 城南支所寸法測定結果

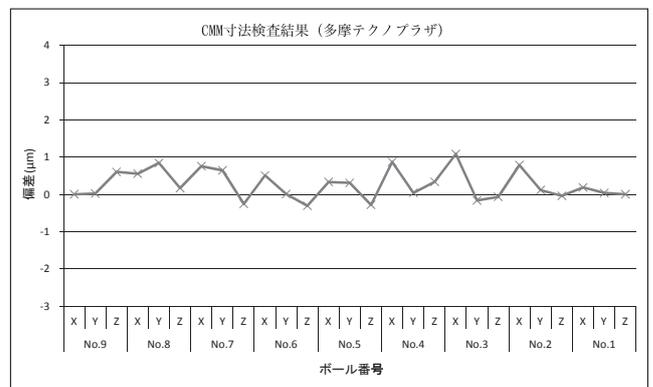


図11. 多摩テクノプラザ寸法測定結果

5. 2 マルチプロービングシステム検査結果 図7に示す5本のスタイラス又は方向において簡易チェックゲージを測定した本部, 城東支所, 城南支所及び多摩テクノプラザの結果を図12~図15に示す。横軸が簡易チェックゲージのボール番号, 縦軸が産総研との偏差を表す。図12及び図13から本部及び城東支所のCMMにおいては, No.2~No.5のスタイラス結果においても偏差が1 μm以下であり, マルチスタイラス間の相関が確認できる。図14から城南支所のCMMにおいては, 本部及び城東支所のCMMとは最大許容指示誤差及び最大許容プロービング誤差が違うものの, No.2~No.5のスタイラス結果において偏差が大きく, マルチスタイラス間の相関が取れていない事がわかる。図15から多摩テクノプラザの特にNo.4スタイラスの結果のみが悪い事がわかる。この様な検査はJIS B 7440-2に準じたメーカ検査では行われなため, 自身で何らかの検査が必要になる。

この様に簡易チェックゲージを使用して, 固定式プローブ及び回転式プローブを含めた多種のCMMの寸法検査及びマルチスタイラスプロービングシステムの検査が同時に可能である。

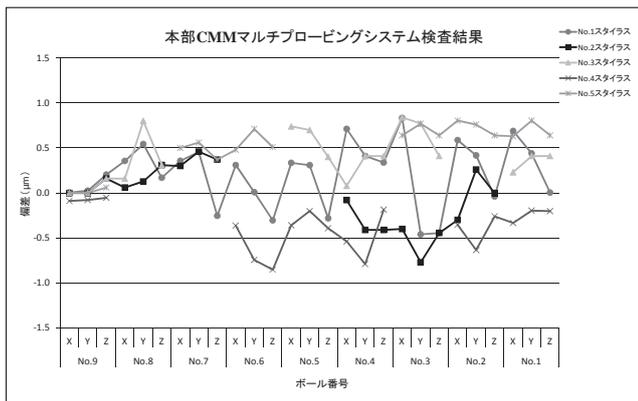


図12. 本部マルチプロービングシステム検査結果

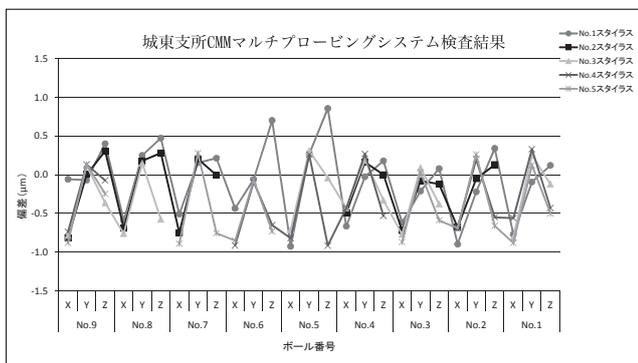


図13. 城東支所マルチプロービングシステム検査結果

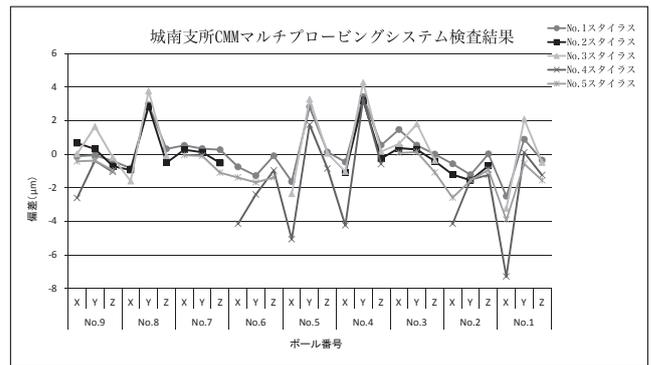


図14. 城南支所マルチプロービングシステム検査結果

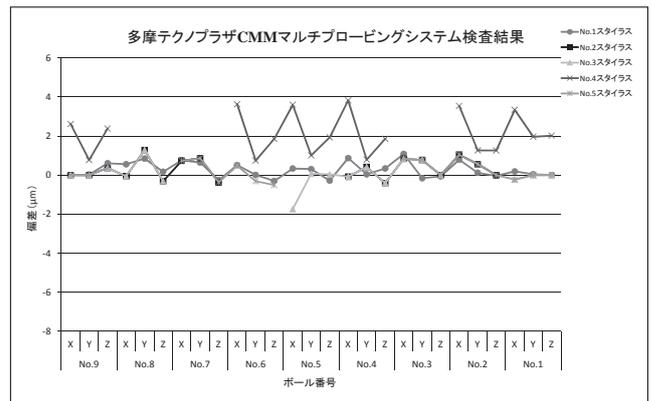


図15. 多摩テクノプラザマルチプロービングシステム検査結果

## 6. まとめ

簡易チェックゲージの測定時間は, 全てのボールを全てののスタイラスで測定しても30分程度で終了する。日常的に複数本のスタイラス又は複数姿勢での測定を行う場合, 通常実施されている寸法検査の他にプロービングシステムの誤差も極めて重要である。簡易チェックゲージは, 全てのボールを複数のスタイラス又は複数の姿勢で重複して測定する事で, 寸法検査の他にマルチスタイラスプロービングシステムを同時に簡易的に検査が可能であり, 複数のスタイラス又は複数姿勢を用いた測定の高信頼性化に繋がる事が期待される。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月7日再受付)

## 文 献

- (1) JIS B 7440-2 製品の幾何特性仕様 (GPS) 一座標測定機 (CMM) の受入検査及び定期検査—第2部: 寸法測定, (2003)
- (2) JIS B 7440-5 製品の幾何特性仕様 (GPS) 一座標測定機 (CMM) の受入検査及び定期検査—第2部: マルチスタイラス測定, (2004)
- (3) 野瀬哲郎, 高橋史明, 中林正史, 森田英彦, 小杉展正: 低熱膨張セラミックス “NEXCERA”, 新日本技法 第374号, p.6 (2001)

## 論文

# 生活環境に調和した小型省エネルギー機器の開発 — 家電製品用高調波・力率改善装置の開発 —

三上 和正<sup>\*1)</sup> 小林 丈士<sup>\*2)</sup> 藤原 康平<sup>\*2)</sup> 清水 敏久<sup>\*3)</sup> 和田 圭二<sup>\*3)</sup>

The study of small-scale energy-saving apparatus harmonized with the living environment.  
(An device with improved harmonics and power factor was developed for use  
as a home electrical appliance.)

Kazumasa Mikami<sup>\*1)</sup>, Takeshi Kobayashi<sup>\*2)</sup>, Kohei Fujiwara<sup>\*2)</sup>, Toshihisa Shimizu<sup>\*3)</sup>, Keiji Wada<sup>\*3)</sup>

The number of OA devices, home electrical appliances and the electronic equipment is enormous in the big city. Furthermore, a lot of devices are used which exclude harmonics regulations. Most of these have low power factors. When the quantity of devices increases, electricity transmission efficiency decreases. Further side-effects include an increased distortion in the electric current in power lines, such as in indoor wiring, and an increase in electromagnetic noise. In addition, this is a cause for other devices to malfunction. We propose that the living environment is degraded due to the prevalence of OA devices in the big city.

We have developed a cheap, small-scale power factor improvement device. This device is compatible with general home electrical appliances and small electronic equipment. As a result, it possible to clean indoor electricity and save energy.

キーワード：力率改善装置，高調波，歪電流，屋内電力，電磁ノイズ，誤動作

Keywords：Power factor improvement device, Harmonics, Distortion current, Indoor electricity, Electromagnetic noise, Malfunction

## 1. はじめに

大都市のOA機器，家庭電化製品及び各種照明機器の数は膨大で，かつ高調波規制の対象外の機器類が多用されている。これらの多くは低力率の機器のため，その量が増加すると，電力の送電効率が低下するだけでなく，屋内配線などの電力線内の歪電流（図1）の増加や他の機器の誤動作等の要因にもなりえる。そして，この歪電流は従来の力率改善方式（進相・遅相調整）では改善が不可能である事等から，都市における小型照明機器やOA機器の普及が生活環境を害する可能性が想定される。

本研究は，「都産技研」と「首都大学東京」が連携し，家電製品や小型電子機器に利用でき，屋内電力のクリーン化実現を目的に，小型の力率改善装置を試作・開発した。

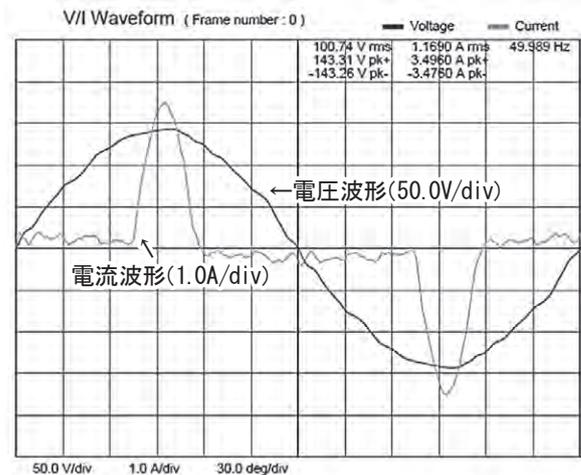


図1. LED照明器具の歪電流の実例

## 2. 低力率危機の実態調査と高調波電流

2.1 家庭電気製品の力率測定 一般家庭にある電気製品を対象に，力率，消費電力及び通電電流の測定を行った結果を表1に示す。

力率の判定基準として，◎印は97%以上で良好，○印は80%以上で普通，\*印は60%以下の低力率機器，\*\*印は低力率機器で長時間使用，一印は比較的低力率であるが使用時間が短いと判断した。

事業名 平成22,23,24年度 都市課題解決のための技術戦略プログラム

\*1) 実証試験セクター

\*2) 電子半導体技術グループ

\*3) 首都大学東京

表1. 家庭電気製品の力率測定(一例)

力率判定	家電品名	力率 [%]	消費電力 [W]	通電電流 [A]
**	電球型LEDランプ(60W相当)	58	7	0.12
**	電球型蛍光灯(23W)	60	22	0.36
**	蛍光灯(サークライン40W)	52	48	0.90
**	蛍光灯(サークライン30W)	62	33	0.53
**	蛍光灯(インバータ式22W)	62	18	0.29
-	DVDレコーダ(ON待機)	65	20	0.30
-	DVDレコーダ(稼働)	79	43	0.54
◎	液晶TV(38インチ)	98	187	1.85
*	石油ファンヒータ(強風時)	72	148	2.06
**	石油ファンヒータ(微弱風時)	59	16	0.27
*	全自動洗濯機(最大360W)	58~74	244	3.29
**	冷蔵庫PAM(モータ153W)	71	73	0.95
◎	電子レンジ(出力800W)	98	1371	14.09
◎	電子レンジ(出力600W)	97	985	10.00
◎	電磁調理機(IHI)	99	1310	13.44
-	掃除機(最大1kW)	71	895	12.60
○	エアコン(2.2kW)インバータ式	84	405	4.82
*	FAX電話器(待機)	59	1	0.02
*	FAX電話器(通話)	51	7	0.14
*	インクジェットプリンタA4(ON待機)	57	5	0.09
*	インクジェットプリンタA4(待機)	56	1	0.03
*	ノートパソコン	55	27	0.48

力率測定の結果、蛍光灯等の照明器具は低力率であり、特に事務所等では長時間点灯させている事、更に低力率のノートパソコンも多く使用されており、力率改善の必要性が求められる。

2.2 小型電気機器への高調波規制 国際規格等(IEC/JIS C61000-3-2)により、電気・電子製品の高調波限度値は厳しく規制されており、その一例として、照明機器(クラスC)で消費電力が25W以上についての限度値を表2<sup>(1)</sup>に示す。なお、表2において、最大許容高調波電流とは「照明機器の基本波入力電流の百分率として表される最大許容高調波電流」の事である。しかし、家庭用照明器具では消費電力が25W以下、及び小型電子機器では75W以下の機器においては、その限度値を規定しないとしている。したがって、今日普及が拡大している25W以下のLED照明機器類には、現時点で限度値の適応が無いと言える。なお、我が国の高調波規制ガイドラインにおいては、更に家庭用照明器具に限って25W以下の場合を、35W以下に置き換えて適応するとしている。

表2. 照明器具(クラスC)の相対的限度値

高調波次数 n	最大許容高調波電流 (%)
2	2
3	$30 \times \lambda$
5	10
7	7
9	5
$11 \leq n \leq 39$	3
注: $\lambda$ は回路力率。	

注: 本限度値は、JIS C61000-3-2表2の一部を引用した

### 2.3 高調波電流(歪電流)による悪影響

(1) 過電流による効率の低下 低力率機器への線路電流は、高調波成分の重畳により実質的に大きな電流値(過電流)となる。そして、この過電流を供給するため、配電系統を構成する機器全てを増強する必要があり、過剰設備の設置や各機器内での損失の増大等、設備効率の低下となる。例えば配電系統においては、線路の抵抗R、通電電流Iとすると、その損失Pは、通電電流の2乗に比例( $P=I^2R$ )して増加し、損失分は熱として消費される。これらの損失は、電力系統として非常に大きいため、最近においては損失低減法などが研究<sup>(1)</sup>されている。

(2) 高調波電流による発熱問題 同配電系統に接続されている力率改善用コンデンサには、インピーダンス的に高い周波数成分が流れやすくなるため、誘電体内の損失が増加し、発熱や振動などによる不具合の発生が問題となる。実例として、平成6年に博物館で受電設備内のコンデンサが焼損や爆発する事故<sup>(2)</sup>も発生している。

(3) 周辺電子機器の誤動作 位相角制御を行う機器においては、歪波形により制御ポイントに誤差が生じ、誤動作や制御不能に至る場合もある。また、半導体を用いた保護継電器等においては、高周波感度特性が良好なため、逆に誤動作に繋がる事がある。そのため、これらのノイズ対策を施した商品もある。

(4) 高調波障害の実態 表3は、最近の高調波障害の発生件数<sup>(3)</sup>を「調相設備」、「家電汎用品」、「その他」毎にまとめたものであり、家電汎用品に関しては増加傾向にある事を示している。

そして、表1に示されている様に電球型LEDランプは低力率であり、ここ数年その出荷個数<sup>(4)</sup>が飛躍的に増加している事を表4に示す。図1に示す様な高調波歪の発生源でもあるLED照明器具の場合、個々の高調波発生量は微小でも、その総量が膨大となる事が予想される。

表3. 2011年度電力系統における高調波の実態

	2008年	2009年	2010年
調相設備(リアクトル)	35	15	44
調相設備(コンデンサ)	16	12	12
家電汎用品	5	13	26
その他	24	5	4
合計	80	45	86

したがって、LED照明器具の普及拡大、ノートパソコンの多用により、一般住宅や小規模の事務所等における高調波電流は増加傾向にあり、これに基づいて配電系統全体としての高調波障害は、今後より一層顕著になると考える。

表4. LED電球の出荷個数

年度	出荷個数(個)
2010	300万
2011	1200万
2012	3000万

### 3. 並列型アクティブフィルタ(AF)による検証実験

3.1 AFによる力率改善効果の検証 図2に示す電子回路で構成したアクティブフィルタ(AF)を高調波発生源となる実験用負荷に並列に接続し，発生する高調波電流に対し逆相の高調波電流を注入する事で，系統電流の高調波歪を低減させる効果を検証するため，実験用AF基板を作成した。本基板は，系統及び負荷電流を検出し，逆相の高調波電流を発生させるための制御器，フルブリッジインバータ，並びに連系リアクトルより構成した。

AFの制御器にFPGAを用い，サンプリング周期10 $\mu$ sとし，系統電圧 $V_s$ の位相同期はゼロクロス点を利用した。なお，本AFの詳細は参考文献<sup>(4)~(6)</sup>にて解説している。

実験回路において，系統電流 $i_s$ ，負荷電流 $i_L$ ，補償電流(AFの出力) $i_{AF}$ として，補償前と補償後の各波形を図3に示す。

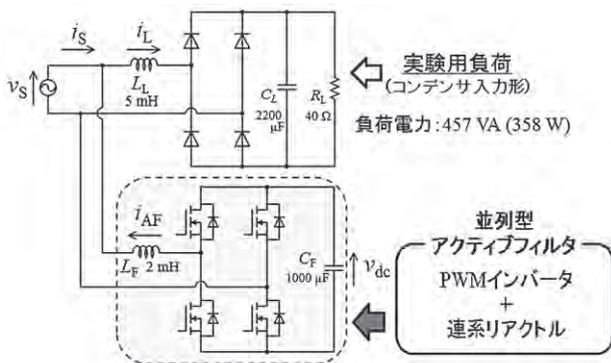


図2. 力率改善効果の検証実験回路

本実験において，補償後の系統電流波形が系統電圧波形とほぼ同一となった事，更に総合歪率 (THD) においても補償前の53.6%から補償後の2.6%とほとんど無歪状態となった事などから，並列型アクティブフィルタによる補償(力率改善)手法が有効である事が検証できた。また，この実験において，補償前の電力容量は457 VA (消費電力358 W)であり，補償後の所要容量(AFの作動容量)は270 VAを要した事で，今後の小型化への検討課題とした。

3.2 AFの所要容量低減への検証 製品化を含むより小型化を目的に，AFの出力電流を制限する手法として，次の3つの制限方法を提案した。

①「ピーク値制限」は，最も一般的な手法で，回路素子が低容量化でき小型化や安価な装置への有効性が高い。しかし，出力電流を定値で抑制するため，補償後の電流が非線形となり，高調波電流の増大が想定される手法である。

②「実効値制限」は，前項の様なピークカットは行わず，補償電流全体を可変ゲインで制御し，AFの出力電流の振幅を制御する手法で，各高調波の実効値を指令値通りに自動調整する事が可能となる。したがって，各高調波は減少させる事ができても，全ての高調波の残存が想定される。

③「周波数制限」は，基本波に加え第3高調波も検出し，

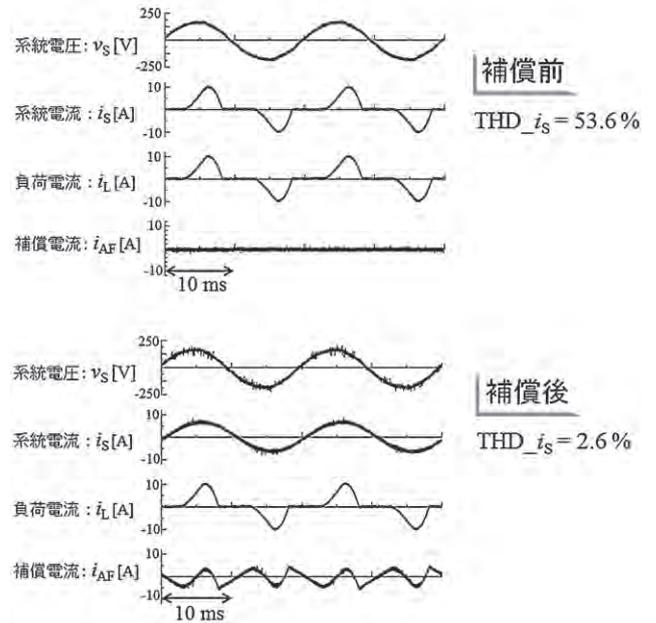


図3. 補償前及び補償後の検証回路の各部の電流波形

負荷電流からこの2つの成分を減算し補償対象とした。したがって，全ての高調波の補償ではなく，第5次以降の高調波電流を補償する手法のため，第3次高調波は補償されない。

以上の3つの制限方法について，その補償効果等を検討するため，図2の実験用負荷を使用し，各手法において残存する高調波電流値(3次，5次，7次)，及びその時の所要容量を実測し比較を行った。その結果を表5に示す。

表5. 所要容量低減手法の検証

制限手法	高調波電流 [A]			所要容量 [VA]
	第3次	第5次	第7次	
最大補償 (通常動作)	0.1	0	0	270
ピーク値制限 (1.4A)	1.8	0.6	0.2	73 (27%)*
実効値制限 (1A)	1.5	0.5	0.2	101 (37%)*
周波数制限 (3次無補償)	2.4	0.1	0	91 (34%)*

注) \*印は，最大補償時に対する各所要容量の比率である。

### 3.3 三相交流系統への周波数制限法の検証

(1) 第3次高調波の挙動 近年の三相3線配電系統では柱上変圧器側と $\Delta-\Delta$ 結線が用いられているため，第3次高調波の挙動は他の高調波成分と異なる。例えば，平衡負荷の場合，図4の $\Delta$ 結線において第3次高調波電流は，矢印の様に還流し相殺されるため，第5次や第7次高調波成分に比べ小さくなる。

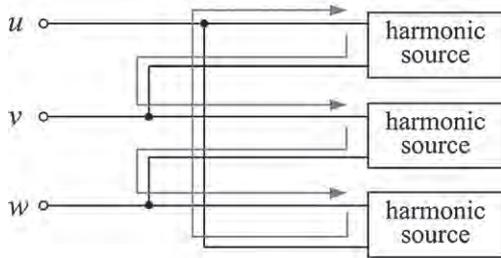


図4. 第3次高調波の流れ

即ち、3相交流系にAF装置を適応する場合、第3次高調波よりも第5次以降の高調波成分を補償する事が容量削減などに有効な手法と考えられる。

(2) 三相交流系への適応実験 AF装置を3台使用し、 $\Delta$ 結線した負荷(ダイオードブリッジ回路)3組を図5に示す回路において、周波数制限機能を有するAFの各動作状態における系統電流の波形とその高調波成分を測定した(図6と表6)。

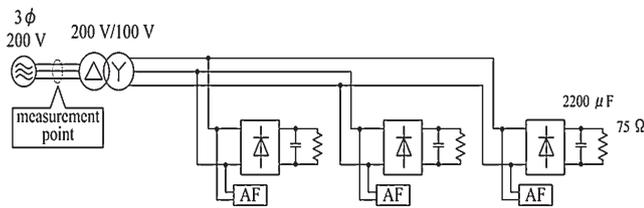


図5. 三相交流への適応回路

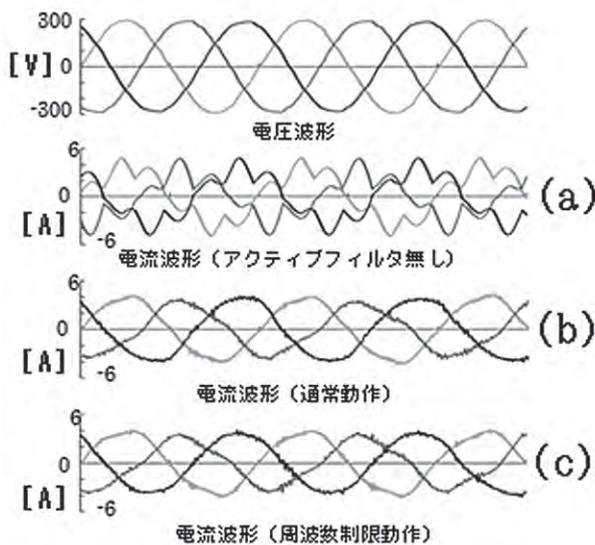


図6. AFの各動作における系統電流波形(三相)

図6において、(a)ではAF停止状態のため各相とも歪電流が流れているが、(b)の通常動作と(c)の周波数制限動作では双方とも同様な波形状態となり、正弦波に類似している。更に、表6から第3次高調波電流は、いずれの状態においても小さな値であり、(b)と(c)の歪率(THD)も小さく同様の電流値であった。以上の結果から、 $\Delta$ 結線された平衡三相負荷において第3次高調波電流は想定通り $\Delta$ 結線内を還

流し、上流への流出量は減少した事がわかった。そのため、(b)と(c)の動作では、高調波電流の補償効果は同程度で、かつ所要容量は(b)の144VAが(c)の49VAへと約1/3に低減した。

表6. 三相交流系統での高調波成分波

AFの動作状態	高調波電流 [A]			高調波歪 THD [%]	所要容量 [VA]
	第3次	第5次	第7次		
AF停止	0.1	0.7	0.3	29.4	-
通常動作	0.1	0.1	0	6.3	144
周波数制限動作	0.1	0.1	0	4.7	49

#### 4. 力率改善装置の試作

本研究では、力率改善装置を2機種設計・試作した(図7)。最初に力率改善能力の実証のための3次モデルを試作し、その後に製品化を目的に小型化や安全性を検討してノイズ特性等の機能を付加した4次モデルを試作した。



図7. 機能優先の3次モデルと製品化を目指した4次モデル

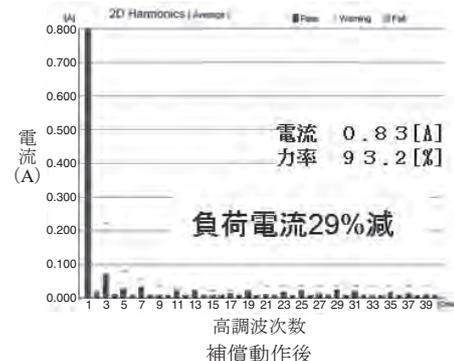
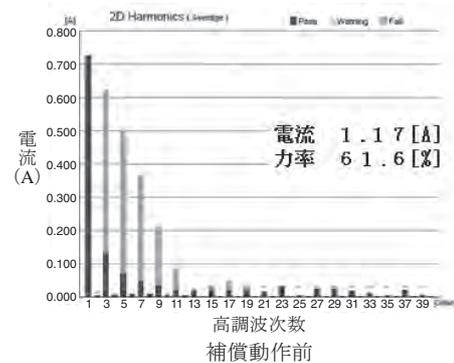


図8. 模擬負荷による補償動作(高調波測定結果)

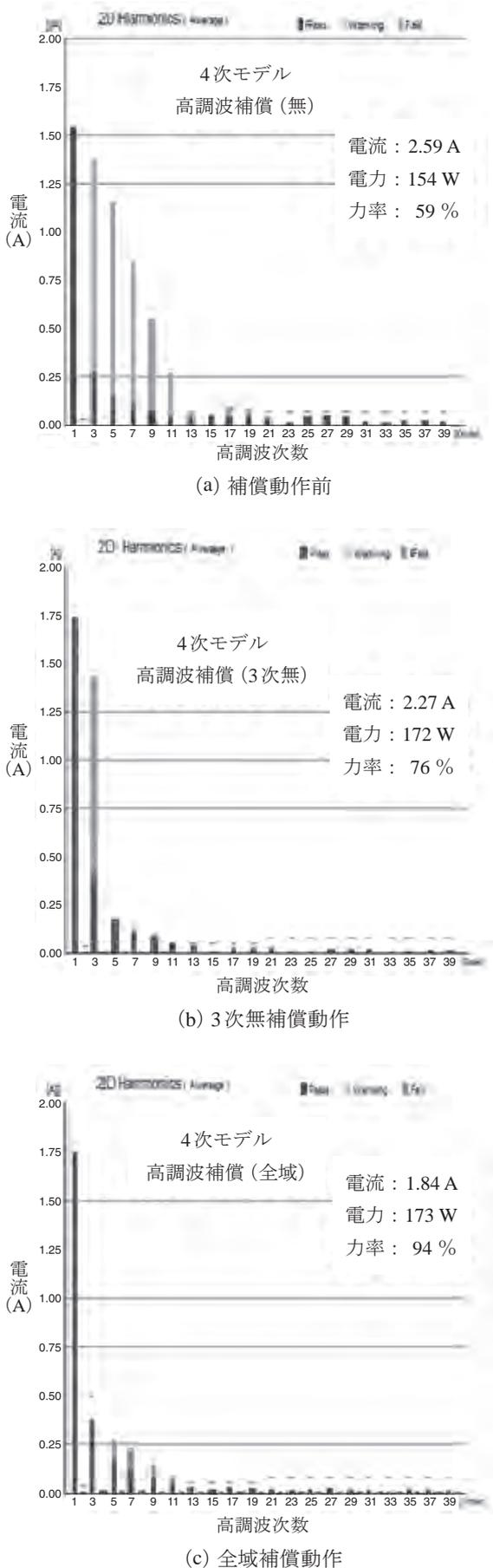


図9. 4次モデルの補償動作性能 (中央は第3次高調波無補償)

4. 1 3次モデルによる力率改善効果の実証 最初に試作した3次モデルによる高調波の抑制と力率改善効果を確認するため，一般的なインバータ機器と同様な歪波形を有する模擬負荷装置を用いて実験を行い，高調波次数及び力率測定の結果を図8に示した。

図8より，補償動作後の高調波成分が激減しており，力率も61%が93%へと30%以上も向上し，その補償能力として十分な性能である事が確認できた。更に，負荷電流も1.17 Aが0.83 Aへと29%の減少となり，配電系統での省エネ化・省力化が期待できる結果となった。

4. 2 4次モデルの性能評価 4次モデルは，小型化を実現した他に，3次モデルの機能に①第3次高調波無補償機能，②放射ノイズ特性の改善，③過電流防止機能などを付加し，製品化を目指したモデルとした。補償動作の性能評価結果を図9示した。

図9より，第3次高調波無補償機能が有効に動作しており，三相交流用としての利点を有している事がわかる。

図10及び図11は，2種類の放射ノイズを測定した結果を示し，3次モデルからの改善効果の比較を表している。

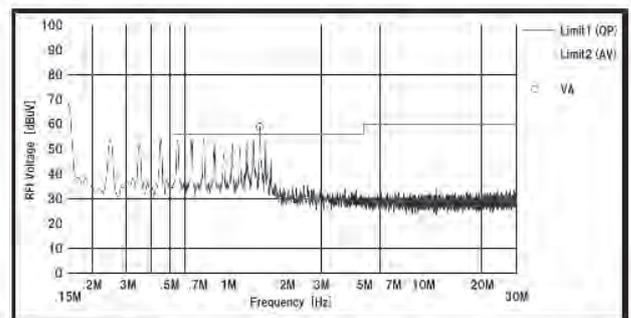
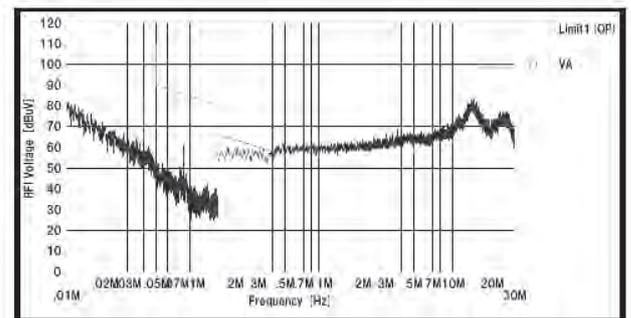


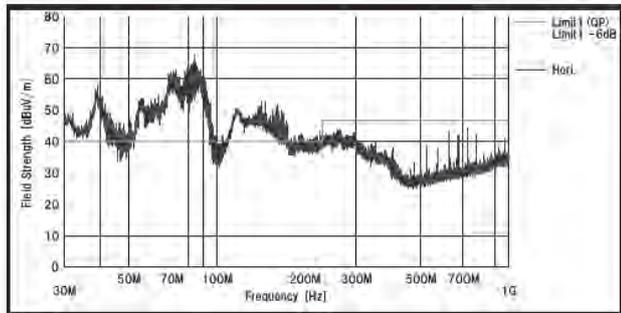
図10. 雑音端子電圧特性 (3次モデルと対比)

図10は，電源ラインより放出される雑音端子電圧特性の測定結果を示し，3次モデルでは周波数0.3 MHz以上の範囲において規格値をオーバーしていたが，4次モデルではノイズフィルタ等により規格値以内に減少できた。

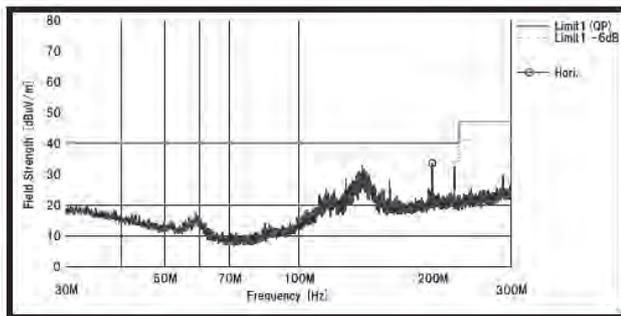
また，図11は，空間に放出される不要電波の放射電界強度特性の測定結果を示し，3次モデルでは周波数200 MHz以下の範囲で，規制値を40 dB程度オーバーしていたが，部

分密閉やシールド等の対策により、ノイズ低減効果が確認できた。

これら4次モデルの性能評価結果より、力率改善の効果の有効性やノイズ特性として規制値をクリアできた事で、製品化が可能となる性能を有していると判断できる。



(a) 3次モデルの放射電界強度特性



(b) 4次モデルの放射電界強度特性

図11. 放射電界強度特性(3次モデルと対比)

## 5. まとめ

今日、照明器具のLED化やOA機器の急激な普及により、住宅や事務所等の少規模電力需要家において、高調波電流の発生は増加傾向にあり、今まで適切な補償設備が無かった電力容量が数k~数十kVAの配電系での高調波抑制及び力率改善が、本研究により可能となった。そして、情報機器や家電製品の誤動作削減、並びに配電系統内の省エネ化と効率化等で屋内電力のクリーン化に貢献できると考える。今後、三相交流での利点を生かし、配電設備としての200V仕様を含め、製品化への企業支援を行う予定である。

## 謝辞

本研究は、東京都の「都市課題解決のための技術戦略プログラム」の支援により実施した。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月9日再受付)

## 文 献

- (1) 佐々木千陽, 他3名: 「高調波に起因する受電用変圧器の損失解析と力率改善コンデンサの低圧側設置による損失低減効果の検証」, 電気学会半導体電力変換研究会資料, SPC-10-018 (2010)
- (2) 能見和司: 「高調波講座」, 三松株式会社, p.58 (2006)
- (3) 電気事業連合会: 「20011年度電力系統における高調波の実態」, 電気用品調査委員会, No.9-2, pp.6-7 (2011)
- (4) 吉田秀人, 和田圭二, 清水敏久, “住宅用アクティブフィルタの補償特性と所要容量に関する実験検討”, 平成24年度電気学会全国大会, 第4分冊, pp.274-275 (2012)
- (5) 吉田秀人, 和田圭二, 清水敏久, “補償制限機能を付加した住宅用アクティブフィルタの所要容量と補償特性に関する研究”, 電気学会半導体電力変換研究会, SPC-12-88, pp.51-56 (2012)
- (6) 吉田秀人, 和田圭二, “三相系統における3次高調波の挙動を考慮した単相アクティブフィルタ”, 平成24年度電気学会全国大会, 第4分冊, pp.265-266 (2013)
- (7) 特許出願: 「高調波抑制装置」, (特願2012-2529332)

## 論文

粉末焼結型造形による造形物の  
機械的性質に対する造形方向の影響木暮 尊志<sup>\*1)</sup> 横山 幸雄<sup>\*2)</sup> 山内 友貴<sup>\*2)</sup> 山中 寿行<sup>\*3)</sup>

## Influence of part-build orientation on mechanical properties of resin plates built by SLS

Takashi Kigure<sup>\*1)</sup>, Yukio Yokoyama<sup>\*2)</sup>, Yuki Yamauchi<sup>\*2)</sup>, Toshiyuki Yamanaka<sup>\*3)</sup>

The mechanical properties of a resin plates built by selective laser sintering (SLS) were investigated. SLS is one of process to build a model directly from 3D digital data and is a very promising technology. However it is known that models built using this process show different characteristic in different orientation.

In this study, Tensile strength, fracture strain and Young's modulus on the resin plates built in various orientations by SLS were measured via a tensile test. Specimens were built in the direction between 0° and 90°. 0° was defined as parallel to the lamination plane and 90° was defined as layer direction. The material used in this study was Nylon-12 which is a popular material in SLS. As a result of tensile tests, tensile strength and fracture strain was found to depend on part-build orientation (anisotropy); however Young's modulus was not depended on it.

In order to describe the difference in tensile strength, the Tsai-Hill failure criterion which is a popular theory for anisotropic material was applied for the test result. It is considered that this theory is able to estimate the tensile strength of the parts built by SLS. And this criterion showed good coincidence with the test results.

キーワード：粉末焼結型積層造形，異方性，機械的性質，造形方向

Keywords : Selective laser sintering (SLS), Anisotropy, Mechanical property, Part-built orientation

## 1. はじめに

積層造形法はAdditive Manufacturing (AM) とも3Dプリンタとも呼ばれ，現在非常に注目を集めている技術である。その最大の特徴は三次元のデジタルデータから直接的に造形ができる事にある。造形において型を必要としないため，製品開発段階における設計から試作，評価のサイクルを短くし，大幅な効率化を行う事が可能である。更には，工具による制約が非常に少ないため，今まで不可能であった複雑な形状も造形する事ができる。これは，今までは理論上でのみ可能であった形状をもつ高性能，高付加価値製品の生産が実現できる事を意味し，更なる発展が期待されている。

積層造形法にはインクジェット，光造形，粉末石膏など数種類あるが，その中で粉末焼結型積層造形法は，ワークエリアに薄く敷いた粉をレーザービームで溶かし固めて造形を行う手法である。その特徴として，熱により材料を溶かして固めるため，経時的な変化が少なく，比較的丈夫な品

物を造形できるという点がある。このような特徴を有しているため，形状確認用のモデルにとどまらず，機能確認や機構確認を目的とした性能評価用の試作品の作製にも利用されている。最近では小ロットのオーダーメイド品などで実際に製品に組み込まれ，使用されている例も存在する<sup>(1)</sup>。

実用にあたっては，作製される造形品の力学的性質を把握しておく事は非常に重要な要素となっている。

積層造形法による造形品はその工法の特性上，製品に積層による段差が生じる。この積層による段差が造形品に対しどの様な方向に生じるかにより機械的性質が異なる事が知られており，造形品の評価を行う際に十分に留意する必要がある。この造形方向による機械的性質が異なる事の研究はCulfield<sup>(2)</sup>やMajewski<sup>(3)</sup>など，海外を中心に活発に研究が行われている。都産技研でも阿保らが弾性率に関して研究を行っている<sup>(4)</sup>。しかしながら，これらの研究は全て段差方向と積層方向の直交する2方向の機械的性質を求めるとのみであり，段差が斜めになる方向の特性まで着目して行われていないのが現状である。

そこで本研究では，粉末焼結型積層造形装置による造形品に関して段差方向，積層方向にとどまらず，斜め方向も含めて造形した試験片の引張試験を行い，全方向の機械的性質を明らかにする事を目的とした。また，試験結果で得

事業名 平成23年度 基盤研究

\*1) 城東支所

\*2) システムデザインセクター

\*3) 材料技術グループ

られた引張強さに対して、異方性材料の破壊基準によく用いられている Tsai-Hill 則が適用可能か検討した。

## 2. 実験方法

**2.1 粉末焼結型積層造形装置** 積層造形法は三次元のデジタルデータを輪切りの断面データに変換し、断面ごとに作製、積層して造形していく手法である。粉末焼結型積層造形法は、材料に粉末を用い、粉面にレーザを照射して材料を溶かす事により各断面形状を描画し作製する。この手法による造形品は比較的長時間耐久性に優れ、丈夫な品物ができるという特徴がある。造形プロセスの概略図を図1に示す。

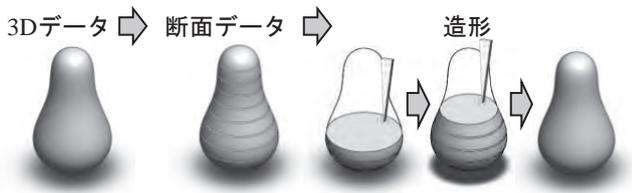


図1. 造形プロセスの概略図

本研究ではRaFaEl550C<sup>®</sup> (アスペクト製) を用いて試験片の造形を行った。装置外観を図2に示す。



図2. 粉末焼結型造形装置

**2.2 試験片** 本研究で使用する試験片の形状はJIS K7162に記載されているダンベル型試験片とした。図3に試験片の形状と各部寸法を記載したものを示す。材料には粉末焼結型積層造形法で最も一般的に用いられているナイロン12 (ASPEX<sup>®</sup>-PA (アスペクト製)) を用いた。

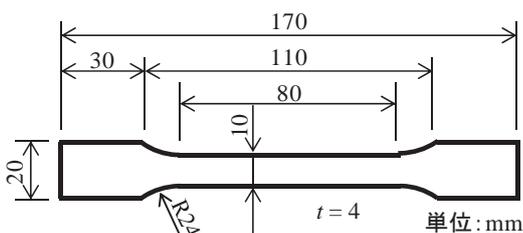


図3. 試験片形状と寸法

試験片の作製において、造形物の機械的性質に対する造形方向の影響を調べるために積層段差が試験片の長手方向に対して5つの方向になる様にデータを配置し、造形を行った。積層段差の方向と試験片の長手方向が一致する方向を0°とし、そこから、30°、45°、60°、90°傾けたものをそれぞれ造形した。その配置を図4に示す。

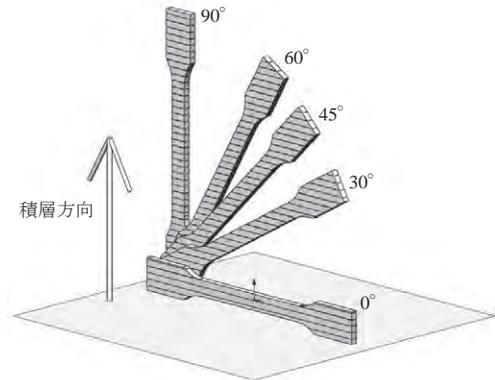


図4. 試験片の造形方向

**2.3 引張試験** 各機械的性質の測定はJIS K7161及びJIS K6920-2に準拠した方法で引張試験を実施した。試験機は図5に示すオートグラフAG-X plus<sup>®</sup> (島津製作所製) を用いた。試験における荷重の測定は試験機に装着されたロードセルによって行い、破断伸びの測定はクロスヘッド変位を用いた。弾性率の測定におけるひずみの測定は試験片にひずみゲージ (KGF-5-120-C1-11 (共和電業製)) を張り付けて行った。試験速度は引張強さ、破断伸びの測定では5 mm/minで行い、弾性率の測定では1 mm/minで行った。



図5. 引張試験機

## 3. 実験結果及び考察

**3.1 引張強さ** 図6に各角度での引張強さを示す。横軸が角度、縦軸が引張強さを示している。全体の傾向として角度が大きくなるにつれ引張強さが低下している事がわ

かる。代表的な角度として、0°、45°、90°の結果に注目し、それぞれの結果を比較する。まず、0°と45°の結果を比較するとおよそ6%強度が低下しており、0°と90°の結果を比較すると約20%強度が低下している。このことから、造形物の引張強さは造形方向に依存しているといえる。

更に、その下げ幅の違いに注目すると、0°から45°にかけてよりも45°から90°にかけての方が強度の下げ幅が大きい事がわかる。このため、造形物の強度と造形方向の関係は線形ではなく、その挙動は曲線を描く事が予想できる。そこで曲線挙動を描く原因を考えるために、それぞれの中間の角度である30°、60°の結果を加えて全体を見てみると、30°の結果は45°と、60°の結果は90°とあまり大きな差がない事が確認できる。

これは試験片の破壊に対して30°、45°では積層面同士が滑る方向であるせん断方向の荷重が支配的であったのに対し、60°、90°では積層面に対して垂直な方向の力が支配的になったためであると考えられる。

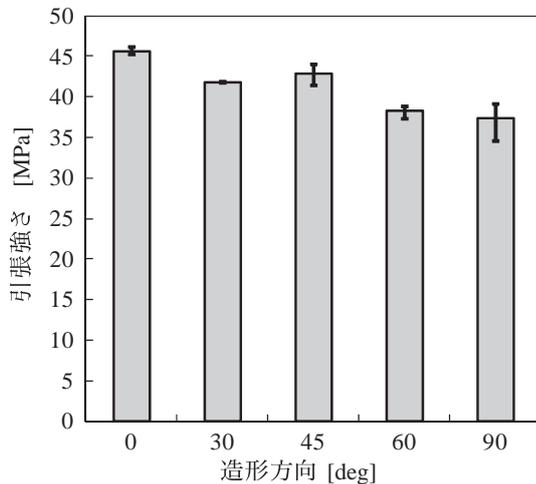


図6. 各造形方向における引張強度

**3.2 破断伸び** 次に、図7に各角度での破断伸びを示す。横軸が角度、縦軸がひずみ量を示している。引張強さと同様、角度が大きくなるにつれて、破断伸びが低下している事がわかる。0°と45°の結果を比較すると、45°の伸び量は0°のものよりも約40%低く、最も大きな差である0°と90°では、およそ70%低下している。このことから、破断伸びは造形方向に強く依存し、角度が大きくなるほど造形物は脆性的な挙動を示す事がわかる。このため、一定荷重で変形が進行していくクリープ試験や、それに準じた状況での使用が予想される製品の造形時には造形方向を十分考慮して行わなければならない事を示している。

その造形方向と破断伸びの関係は、引張強度と同じく線形ではなく、曲線になる事が図7よりわかる。その傾向は引張強さとは異なり、0°から45°までの間で大きく低下し、45°と60°の間ではやや横ばいで、60°から90°にかけて再び大きく低下するという複雑な挙動を示している。

これらの現象の原因として、引張強さと同様に造形方向

が変化するにつれて支配的になった荷重が変化した事に加え、造形物表面に生じる積層段差に荷重が加わる事により応力集中が生じたと考えられる。これらの二つの要素が関係し合ったために、造形方向による結果が大きく変化し、複雑な挙動を示したものと思われる。この原因を検討するためには、表面を研磨して表面の積層段差をなくした試験片で実験を行う必要があると考えられる。

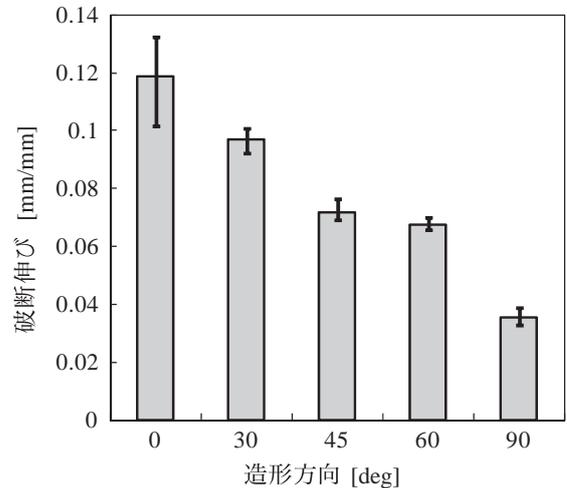


図7. 各造形方向における破断伸び

**3.3 弾性率** 図8に各角度での弾性率を示す。横軸が角度、縦軸が弾性率を示している。全ての結果を見渡すと、造形方向にかかわらずほぼ一定の値を示している事がわかる。このことから、本研究で用いた条件における造形物では、弾性率は造形方向に依存しないと言える。

このため、微小変形のみを考える様な造形品を作製する際には方向によって性質の変わらない等方性材料による造形品と同じ様に扱う事ができると予想される。

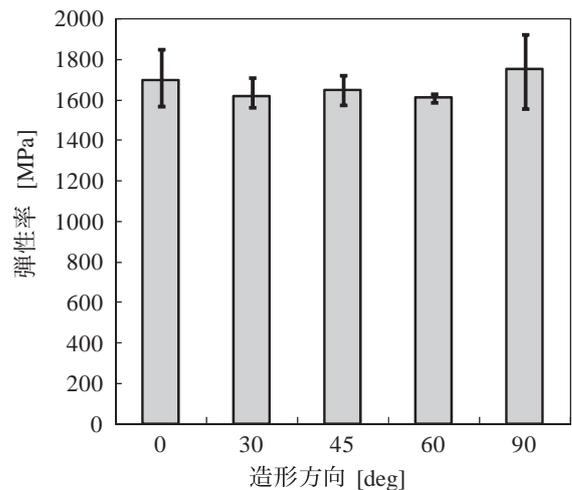


図8. 各造形方向における弾性率

3. 4 Tsai-Hill 則の引張強さへの適用 Tsai-Hill 則とは非常に強い異方性を示す繊維強化複合材料 (FRP) などに良く使用される強度則で、主軸方向の強度から、斜め方向の強度を予測する事ができる<sup>(5)</sup>。主軸方向とは X 軸, Y 軸, Z 軸方向の事である。本研究は、X 軸方向を 0°, Y 軸方向を 90°とした。σ を任意の方向の引張強さとすると Tsai-Hill 則を用いて以下の様に表す事ができる。

$$\frac{1}{\sigma} = \left(\frac{m^2}{\sigma_x^f}\right)^2 + \left(\frac{n^2}{\sigma_y^f}\right)^2 + m^2 n^2 \left\{ \frac{1}{(\tau_{xy}^f)^2} - \frac{1}{(\sigma_x^f)^2} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

$$m = \cos \theta$$

$$n = \sin \theta$$

σ<sub>x</sub><sup>f</sup>: 0°方向の引張強さ

σ<sub>y</sub><sup>f</sup>: 90°方向の引張強さ

τ<sub>xy</sub><sup>f</sup>: 0°, 90°方向のせん断強さ

ここで XY 方向のせん断強度 τ<sub>xy</sub><sup>f</sup> は 45°の引張試験から、座標変換の式を用いて

$$\tau_{xy}^f = \sigma_{\theta=45^\circ}^f \sin \theta \cos \theta \dots\dots\dots (2)$$

より求めた値を使用した。図9に Tsai-Hill 則で求めた曲線と実験結果を重ねた図を示す。45°の結果で若干曲線と実験結果が離れてしまっているが、30°, 60°においては両者が非常に近い値を取っている事が確認できる。この事から、今回行った条件での造形品の造形方向における引張強さは Tsai-Hill 則を用いて概ね表現できる事を示している。Tsai-Hill 則は汎用の有限要素解析ソフトウェアにも組み込まれている事の多い強度則であり、これを用いて造形前に強度予測を行う事が可能である事がわかった。

表1に本研究で得られた各種物性値と、Tsai-Hill 則で計算した引張強さを併せて示す。

表1. 各試験結果と Tsai-Hill 則による引張強度予測結果

造形方向	0°	30°	45°	60°	90°
引張強さ [MPa]	45.7	41.9	42.9	38.3	37.4
Tsai-Hill 則 [MPa]	45.7	39.8	37.2	36.5	37.4
破断伸び [mm/mm]	0.119	0.097	0.072	0.067	0.035
弾性率 [MPa]	1697	1620	1650	1610	1750

#### 4. まとめ

本研究では、粉末焼結型積層造形装置により作製される造形品について造形方向と基本的な機械的性質との関係を明らかにする事を目的として引張試験を実施し、以下の知見を得た。

- ・引張強さは造形方向に依存し、積層面に対する荷重角度が大きくなるにつれ引張強度は低下する。
- ・引張強さと積層方向の関係は角度と線形ではなく、曲線的な関係を描く。
- ・破断伸びは造形方向に強く依存し、その差が最大となる 0°と 90°では70%近い差を生じる。
- ・破断伸びと造形角度との関係は引張強さと同様に線形ではなく、曲線関係を描く。
- ・弾性率は造形方向に依存せず、どの角度でも概ね同じ値を示す。
- ・Tsai-Hill 則を試験結果に適用した結果、概ね良い一致が見られ、強度予測が可能である事が示唆された。

今後は今回で明らかになった造形品の異方性を緩和する様な造形方法を模索し、品質の向上を図る予定である。

(平成25年7月19日受付, 平成25年8月8日再受付)

#### 文 献

- (1)新野俊樹:「積層造形—第3加工法への挑戦—」, 日本機械学会誌, Vol.115, No.1120, pp.160-161 (2012)
- (2)B. Culfield, P.E. McHugh, S.Lohfeld : “Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process”, Journal of Materials Processing Technology, Vol.182, pp. 477-488 (2007)
- (3)Cndice Majewski, Neil Hopkinson : “Effect of section thickness and build orientation on tensile properties and material characteristics of laser sintered nylon-12 parts”, Rapid Prototyping Journal, Vol.17, issue3, pp.176-180 (2010)
- (4)阿保友二郎, 横山幸雄:「ナイロン RP による造形物の異方性について」, 東京都立産業技術研究所研究報告, No.3, pp.62-63 (2008)
- (5)S. W. Tsai, E. M. Wu : “A General Theory of Strength for Anisotropic Materials”, Journal of Composite Materials, Vol.5, No.1, pp.58-80 (1971)

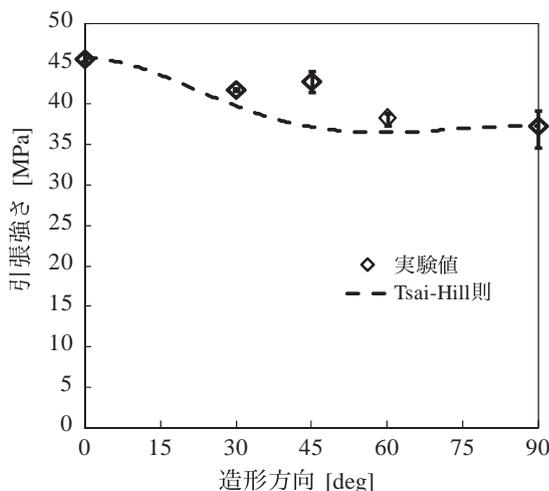


図9. Tsai-Hill 則による引張強度予測曲線と実験結果

## 論文

## CFRP製環状ばねの製作と基本特性評価

西川 康博<sup>\*1)</sup> 佐野 宏靖<sup>\*1)</sup> 小船 諭史<sup>\*2)</sup>

## Fabrication and evaluation of CFRP loop-springs

Yasuhiro Nishikawa<sup>\*1)</sup>, Hiroyasu Sano<sup>\*1)</sup>, Satoshi Kobune<sup>\*2)</sup>

In this study, unidirectional carbon/epoxy composite (CFRP) loop-springs were fabricated using a mass-production method. The loop-springs consists of circular arc sections, straight-line sections and flat attachment surfaces. Two types of CFRP loop-springs with different straight line section lengths were tested to evaluate the spring constant, ultimate load and fatigue lives. CFRP loop-springs were approximately 9 times lighter than metallic coil springs with the same spring constant. A comparison of the experimental spring constant with the calculated spring constant, based on the cantilever model, showed good agreement. CFRP loop springs had fatigue lives beyond two million cycles under a maximum cyclic load of approximately 60% of the ultimate load.

キーワード : CFRP, 環状, ばね, ばね定数, 片持ち梁モデル, 疲労

Keywords : CFRP, Loop, Spring, Spring constant, Cantilever model, Fatigue

## 1. はじめに

ばねはあらゆる機械, 装置あるいは機構に用いられており, 産業分野や工業分野をはじめ幅広い分野で必要不可欠な機械要素である。ばねは金属製のものが一般的である。しかし, 最近では構造物を軽量化する目的から, ばねの軽量化も求められている。単位重量当たりの弾性変形エネルギーで比較すると, 高い比強度・比剛性を有する炭素繊維強化プラスチック (CFRP) が軽量化効果の高いばね材料である事が知られている<sup>1)</sup>。

これまでにCFRPを素材とした様々な形態のばねが考案されている。例えば, CFRP製コイルスプリング<sup>2)</sup>がある。これは, 熱可塑性樹脂の芯にCFRPを角度をつけて巻き付けて素線を作る。この素線をらせん状の溝を持った金型に巻き付けて加熱・硬化する事で, 高いせん断強度を持つコイルスプリングが得られる事が示されている。また, CFRP製リーフスプリング<sup>3)</sup>も考案されている。曲げ変形による圧縮破壊を防止・低減するために, リーフスプリングの積層構造を中立軸に対して非対称にして, 圧縮側の弾性率を低くする事が提案されている。

しかし, ばねの製作工程は複雑であり, また, 費用対効果の面からCFRP製ばねの実用化事例は見られない。そこで本研究では, 簡易な製作工程によりコストを抑え, 他部品との接続, 及び, 変形中の接触防止を考慮した円弧部と直線部, 接続平面部で構成されるCFRP製環状ばねを製作する。

また, 基本特性であるばね定数と最大荷重 (破壊荷重), 疲労寿命について評価する。

## 2. 試験方法

2.1 環状ばねの製作 材料には炭素繊維とエポキシ樹脂からなるCFRP-UDプリプレグシート (PYROFIL TR380G250 : 三菱レイヨン製) を用いた。繊維方向と周方向が一致する様にプリプレグシート (厚み0.25 mm) を離型処理した金型に4周巻き付けた。電気炉内で80℃×1.5時間, 更に, 135℃×2.5時間加熱する事でCFRPパイプを成形した。図1に成形手順を示す。また, 同様の成形条件により一方方向強化CFRP積層板を製作し, JIS K 7165及びJIS K 7017に準じた引張試験及び曲げ試験を行った。表1に引張特性及び曲げ特性を示す。

ダイヤモンド工具を用いてCFRPパイプを幅20 mmごとに切り出した。図2に製作した環状ばねの形状及び寸法を示す。以後, 直線部の長さが40 mmである環状ばねをType-L40, 直線部の長さが20 mmである環状ばねをType-L20と呼ぶ。この様に, CFRPパイプを成形した後に, 一定幅で切断するという一連の工程により, 環状ばねを簡易かつ量産的に製作する事が可能となる。

2.2 試験方法 試験では, 環状ばねの円弧部及び直線部のみが変形する様に, 環状ばねの上下平面部を挟む様にして, 厚さ5 mmのアルミ合金板をボルトで取り付けた。また, 全ての試験は実験室環境下 (23±2℃, 50±5%RH) で行った。

ばね定数及び最大荷重の測定には万能材料試験機 (AG-100kNX ; 島津製作所製) を用いた。試験は変位制御で行い,

事業名 平成24年度 基盤研究

\*1) 電子・機械グループ

\*2) 実証試験セクター

表1. 一方向強化CFRPの引張・曲げ特性

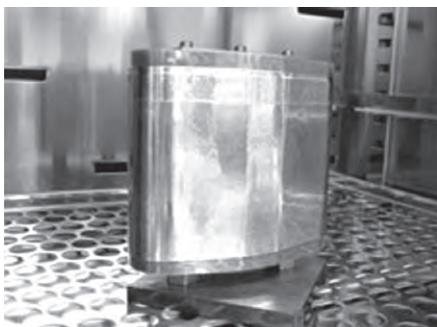
	弾性率 [GPa]	強度 [GPa]	破断ひずみ [%]
引張	124	2.12	1.59
曲げ	123	1.60	1.36



① 金型に離型処理



② プリプレグシートの巻き付け



③ 電気炉内で加熱・硬化



④ 型抜き

図1. CFRPパイプの成形手順

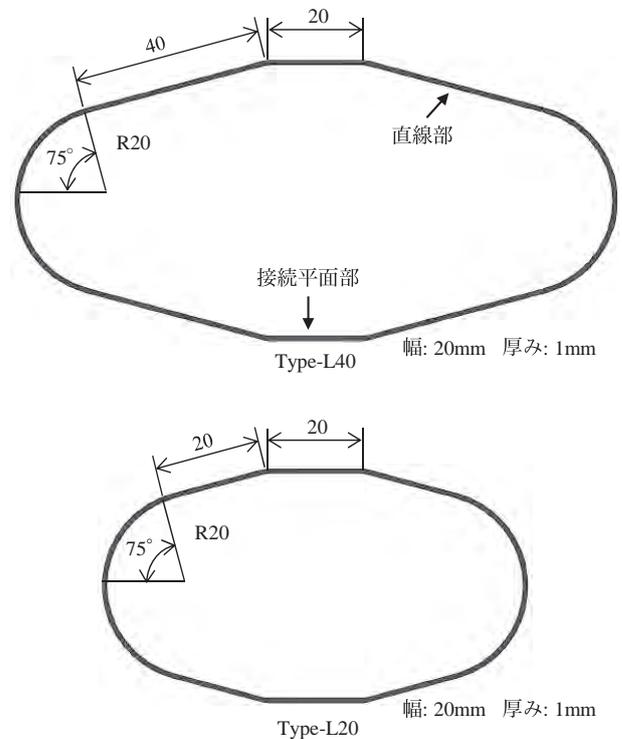


図2. 環状ばねの形状及び寸法

変位速度は5 mm/minとした。

繰り返し荷重に対する耐久性評価には、リニアモータ式疲労試験機 (ElectroPuls E1000 ; INSTRON製) を用いた。試験は荷重制御で行い、波形を正弦波、周波数を3 Hz、荷重比を0.1とした。

### 3. 試験結果及び考察

3. 1 ばね定数と最大荷重 図3に Type-L40 と Type-L20, 更に、比較のために金属製コイルばね (ばね定数 : 6.95 N/mm, 材質 : SWP-A, 線径 : 4 mm, ばね径 : 40 mm, 巻数 : 5.5, 高さ : 60 mm) の荷重-変位線図を示す。また、表2に各環状ばねのばね定数及び最大荷重を示す。図3に示す様に、Type-L40 と金属製コイルばねのばね定数は同じであった。一方、質量について比較すると、Type-L40 が 9.34 g, 金属製コイルばねが 89.1 g となり、Type-L40 の方が約9倍軽量である事がわかった。

3. 2 環状ばねのモデル化 図4にType-L40の変形挙動を示す。図に示す様に，円弧部は押しつぶれる様に変形し，直線部はばね内側に凸型になる様に変形した。この変形挙動を基に，環状ばねを片持ち梁として表したモデルを図5に示す。微小変形範囲において，片持ち梁のばね定数 $k$ は，

$$k = P / \delta = E W t^3 / 12 (\Delta R + \Delta L) \dots\dots\dots (1)$$

と表す事ができる。ここで， $P$ は荷重， $\delta$ は変位， $E$ は引張弾性率， $W$ は幅， $t$ は厚みである。また， $\Delta R$ 及び $\Delta L$ は，それぞれ，円弧部及び直線部の形状係数を表し，

$$\Delta R = R^3 (\sin 2\theta / 4 - 2\sin\theta + 3\theta / 2) \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta L = L (a_1^2 + a_1 a_2 + a_2^2) / 3 \dots\dots\dots (3)$$

となる。環状ばねは片持ち梁モデルを直列・並列に並べた形であるため，そのばね定数も式(1)として表される。

図6に環状ばねのばね定数の実測値と式(1)を用いた計算値を示す。図には，厚みを0.75 mm，1.25 mmとしたType-L40及びType-L20のばね定数の実測値も示した。図に示す様に，ばね定数の実測値と計算値は概ね一致した。

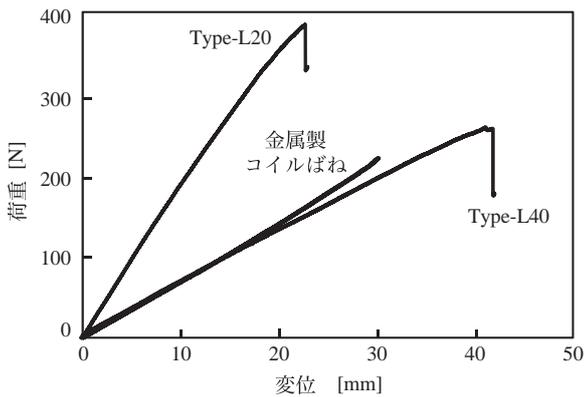
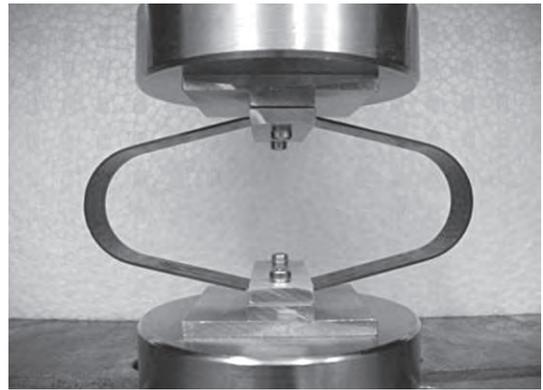


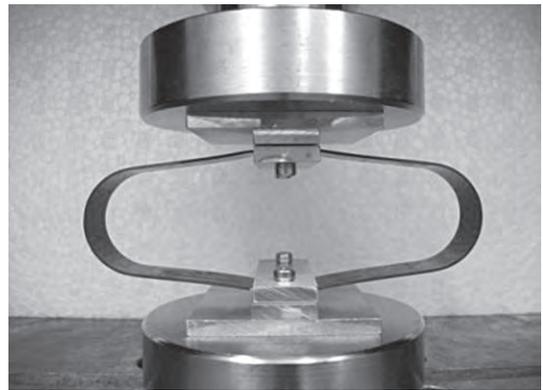
図3. 荷重-変位線図

表2. 環状ばねのばね定数と最大荷重

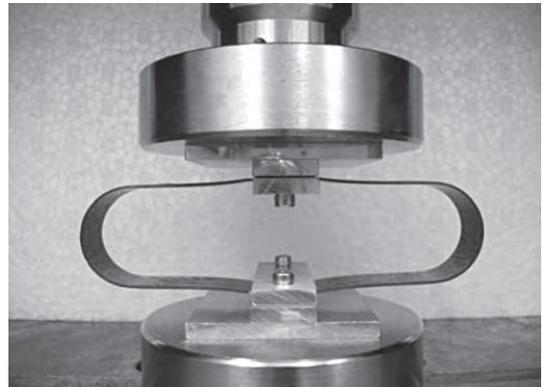
名前	ばね定数 [N/mm]	最大荷重 [N]
Type-L40	6.84	246
Type-L20	18.6	370



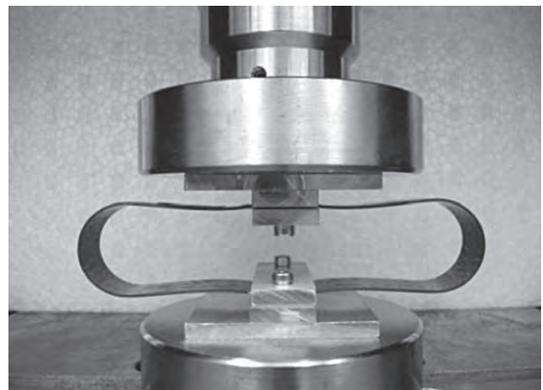
① 変位：0 mm



② 変位：10 mm



③ 変位：20 mm



④ 変位：30 mm

図4. Type-L40の変形挙動

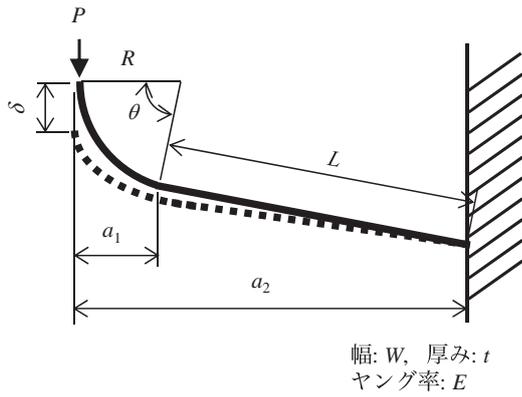


図5. 片持ち梁モデル

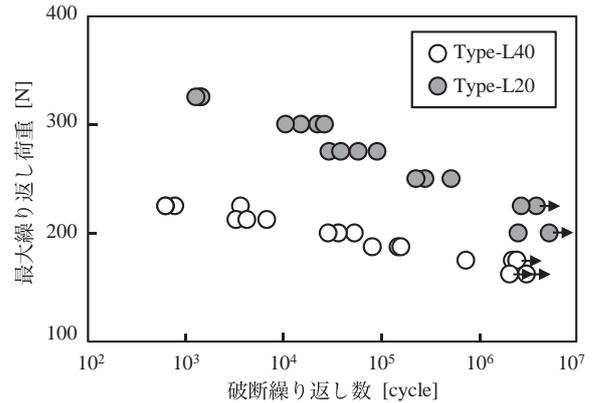


図7. 最大繰り返し荷重と破断繰り返し数の関係

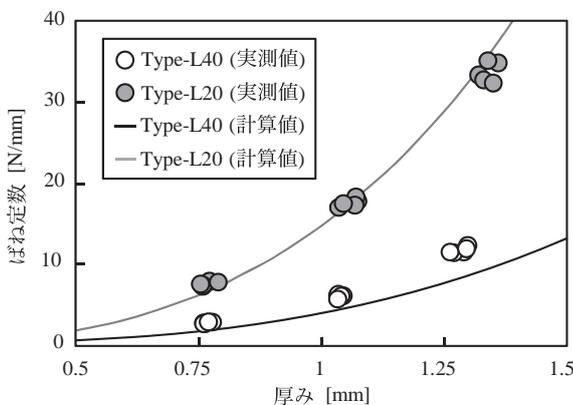


図6. ばね定数の実測値と計算値の比較

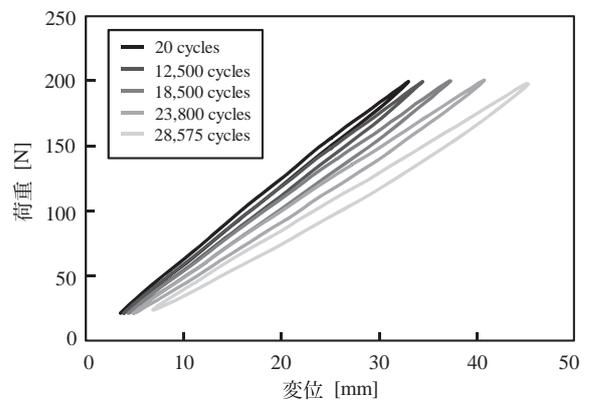


図8. 繰り返し荷重下における荷重-変位関係  
(最大繰り返し荷重: 200 N, 破断繰り返し数: 28,575 cycles)

3. 3 疲労寿命と動的ばね定数 図7に最大繰り返し荷重と破断繰り返し数(疲労寿命)の関係を示す。図に示す様に、各環状ばねともに最大荷重の約60%の荷重条件であれば、疲労寿命は200万回以上となった。

図8にType-L40における任意の繰り返し数での荷重と変位の関係を示す。図に示す様に、荷重-変位線図はヒステリシスを描く。荷重-変位線図の傾き、いわゆる動的ばね定数は、繰り返し数が増加するに伴い、低下する事がわかる。動的ばね定数の低下は、環状ばね内部における微小損傷の発生及び進展に起因すると考えられる。初期損傷は、円弧部内側の表層において発生した。この初期損傷が、繰り返し負荷により連続的に進展し、最終的に円弧部において疲労破壊が生じた。

#### 4. まとめ

本研究では、簡易かつ量産可能な方法により、円弧部と直線部、接続平面部で構成されるCFRP製環状ばねを製作した。また、環状ばねの基本的な性能を評価した。以下に、得られた結果を示す。

(1) 同じばね定数を持つ金属製コイルばねの質量と比較すると、製作した環状ばねの質量は約1/9となった。

- (2) 環状ばねのばね定数に関して、片持ち梁モデルから導出した計算値と実測値は概ね一致する。
- (3) 最大荷重(破壊荷重)の約60%の荷重条件であれば、環状ばねの寿命は200万回以上となる。

本研究で製作したCFRP製環状ばねは実用新案(登録第3183939号)を取得した。今後は、初期損傷が生じる円弧部内側の表層を改善し、疲労寿命を更に向上させる。また、制振材料を組み込み、減衰特性を向上させたCFRP製環状ばねを用いた除振・防振テーブルの製作、軽量性を生かした車いすや動作補助具などの福祉・介護分野への適応を目指す予定である。

(平成25年7月18日受付, 平成25年8月7日再受付)

#### 文 献

- (1)植村益次ら:「FRP構造設計便覧」, 培風館, pp.237-238 (1994)
- (2)特開平7-42778:「炭素繊維強化樹脂製コイルスプリング」
- (3)特開20111241845:「繊維強化プラスチック製ばね」

## 論文

## リモートセンシング状況に基づいた低消費電力プロトコルの開発

仲村 将司\*<sup>1)</sup> 武田 有志\*<sup>2)</sup>

## Development of low power protocol based on remote sensing conditions

Masashi Nakamura \*<sup>1)</sup>, Yuji Takeda \*<sup>2)</sup>

Intermittent operation is the general power saving method in a wireless sensing network, and we propose a Group Control Method (GCM) to reduce the power-intensive data transmission time. Noting that the sensor value does not change significantly in the sensing of environment measurements, then by grouping together terminals showing the same trends, power consumption can be controlled by setting a normal sleep cycle to groups with a lot of battery life remaining and a long sleep cycle to groups with little battery life remaining. This research experimentally evaluated algorithms implemented in a real device, as well as in a simulation, and verified its effectiveness. The results of each evaluation verified the power-saving effect of this technique.

キーワード：無線センサネットワーク，間欠動作，環境計測

Keywords : Wireless sensor networks, Intermittent operation, Environmental measurements

## 1. はじめに

近年，M2Mの関心の高まりや無線デバイスの低価格化により，M2Mのコア技術である無線センサネットワークが注目されている。また，それに伴い無線センサネットワークに適した無線通信規格であるZigBeeも注目されている。ZigBeeは，アドホック通信やマルチホップ通信・メッシュネットワークといった特徴があり，これを生かせる場面として環境計測分野での利用が進んでいる。

環境計測は屋外で行われる事が多く，計測エリアが広範囲に渡る事がある。そうした場合，全てのノード端末に有線電源を確保する事は配線のコストや敷設労力の面でもデメリットが大きいため，電池で駆動させての運用が一般的である。しかし，無線センサネットワークは多くのノード端末により構成されるため，電池コストや電池交換作業の負担は運用上の問題となっている。また，これらの問題を解決する手段としてエネルギーハーベスティング技術の利用があるが，電力供給が不安定である事やセンサ端末サイズの増大といった問題があり実用実績が少ない状況である。そのため，環境計測における駆動時間の延命は無線センサネットワークを長期稼働させる上で重要な要件となっている。

本研究では，無線センサネットワークの省電力化手段である間欠動作をセンシングデータの傾向を基にコントロールする事で，エネルギー消費効率を向上させるアルゴリズムを考案した。

## 2. 提案手法

本研究では，環境計測分野に最適な無線センサネットワークの省電力化手法として群制御手法を考案した。本手法は収集したセンシングデータの変化を読み取り，同じ傾向を示すものをグルーピングする。そして，グループの中で電池残量の多い端末を通常のSleep，それ以外のものをLong Sleepで駆動させる事で省電力化を図る(図1)。

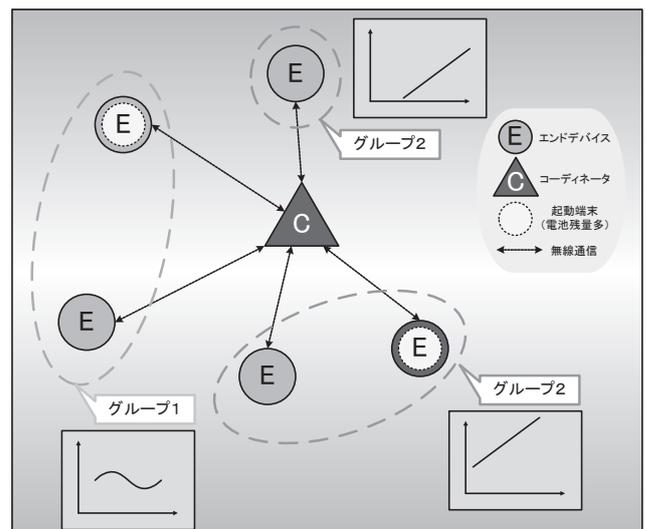


図1. 群制御手法イメージ

事業名 平成24年度 基盤研究

\*<sup>1)</sup> 電子・機械グループ

\*<sup>2)</sup> 生活技術開発セクター

2.1 想定するネットワークとその動作 ネットワーク形態は、図2の様なクラスタツリーを想定している。各エンドデバイスとルータは間欠動作をしており、エンドデバイスのみが一定間隔でセンシングを行う。センシングにより得られたデータはルータを介しコーディネータに収集される。収集したデータはPCのデータベースへ蓄積される。また、コーディネータは、収集データを基にグルーピングを行いSleep時間の変更命令をルータとエンドデバイスに送信する。グルーピングは全てのエンドデバイスがActiveになった時に行われる。また、本機能はZigBeeプロトコルのApplication Objectsで実現される(図3)。

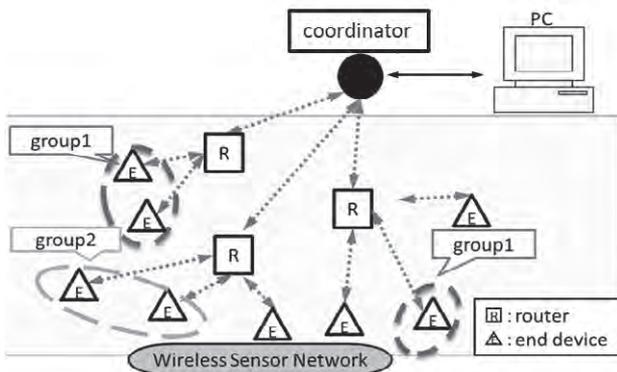


図2. ネットワークトポロジ

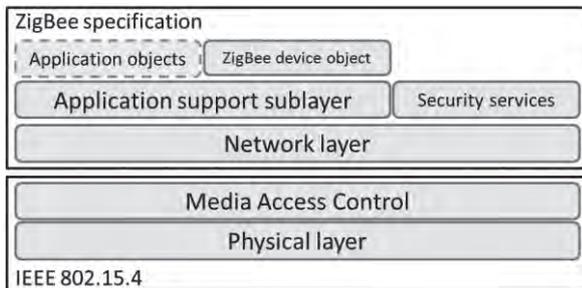


図3. ZigBee プロトコルスタック

2.2 グルーピング手法と予測値の算出 センシングデータの傾向を判定する方法として導関数を用いた。最初にラグランジュ補間に基づいた数値微分のn+1点公式<sup>(1)</sup>を使用する。このうち、 $L_k$ はラグランジュ補間多項式である。本論では、この公式を用いる事により求められる3点近似公式により、ある時区間のノード毎のセンシングデータの傾向を求める<sup>(2)</sup>。なお、丸め誤差は無視できるものとした。この導関数値の差が閾値 $\theta$ 以内である時、同じ傾向であると判断する<sup>(3)</sup>。また、Longer Sleep時はセンシングを行わないためセンサ値を知る事ができない。その対策方法として同じグループ内の起きているノードのセンサ値を用いて<sup>(4)</sup>の計算式により予測値を求める。

$$f'(x_j) = \sum_{k=0}^n f(x_k) L'_k(x_j) + \frac{f^{(n+1)}(\xi(x_j))}{(n+1)!} \prod_{k=0}^n (x_j - x_k) \dots\dots\dots (1)$$

( $L_k$ はラグランジュ補間多項式)

$$f'(x_0) = \frac{1}{2h} (f(x_0 - 2h) - 4f(x_0 - h) + 3f(x_0)) \dots\dots\dots (2)$$

$$|f'(x) - g'(x)| \leq \theta \quad (\theta: \text{閾値}) \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{Pre } g(x_0) = f(x_0) + (g(x_0 - h) - f(x_0 - h)) \dots\dots\dots (4)$$

(Pre  $g(x_0)$ ): 時刻 $x_0$ での推定値)

2.3 同期手法 本手法では、ルータ及びエンドデバイスが間欠動作を行う。そのためSleep時間を不適切に決めてしまうとルータと同期がとれなくなり、センシングデータを上手くコーディネータに送る事ができなくなる。そこで、Longer Sleep時間を式<sup>(5)</sup>の様に定義した。Sleep状態に移したノードは、設定したタイマがTs (Usual Sleep time) またはTls (Longer Sleep time) 経過した後にActive状態に移す。ノードのタイマの同期は全てのノードがActive状態の時に行う(図4)。

$$Tls = kTs + (k - 1) Ta \dots\dots\dots (5)$$

( $k \in \mathbb{N}$ )

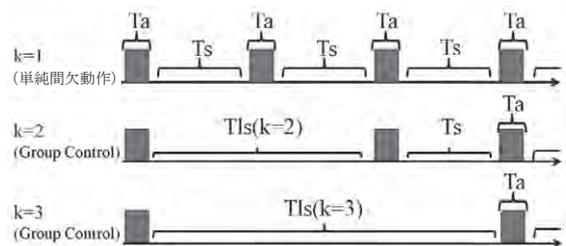


図4. kの違いによるLonger Sleep時間の変化

### 3. シミュレーションによる省電力評価

提案手法と単純間欠動作を行った場合で、消費電力とLonger Sleep時の予測値と実測値の誤差をシミュレーションにより評価を行った。ルーティングの影響による電力の消費を省くため、コーディネータを中心としたスター・トポロジ(コーディネータ1台、エンドデバイス5台)を用いた。評価データは4種類の気象庁提供の気温データを用いた(表1)。また、評価には表2の様なパラメータを設定した。閾値( $\theta$ )は、関数間の導関数の値の近さを表している。Active PowerとSleep Powerの値は実機評価で使用する無線モジュール(Digi International社製のXbee)がActive時とSleep時で約1000倍の差がある事より決定した。

表1. 使用データ

pattern	area	period
1	Saitama	1/1/2011~1/20/2011
2	Saitama	7/1/2011~7/20/2011
3	Kyoto	1/1/2011~1/20/2011
4	Kyoto	7/1/2011~7/20/2011

表2. 設定パラメータ

indefinite number	
Threshold	$\theta$
Active Time	1 sec
Sleep Time	10 min
Longer Sleep Time (k=2)	20 min1sec
Active Power	10 mW
Sleep Power	0.00 1mW

3. 1 シミュレーションの評価結果 シミュレーションの評価結果を図5，図6，図7，図8に示す。消費電力と閾値との関係では横軸 $\theta$ の値が0.0001よりも大きくなるにつれて消費電力が減っている（図5）。また，予測値と実測値の誤差と閾値に関しては，横軸 $\theta$ の値が0.0001よりも大きくなるにつれて誤差が大きくなる（図6）。この結果により，閾値を大きくすれば消費電力は下がるが，誤差が大きくなる事がわかる。

次に，表1 pattern2における閾値0.001の時の消費電力を図7に，予測誤差を図8に示す。この時，単純間欠動作時の消費電力は30.5 W，群制御手法の平均消費電力は20.4 Wとなり，33.2%削減される事がわかった。また，図7のノード毎の消費電力を見てみると，消費電力が極端に高いノードが無く，どのノードも約20 W程度となっているためネットワーク全体の寿命が延びた事がわかる。予測値との誤差は平均0.253°Cとなった（図8）。

以上の結果により，群制御手法の方が定間隔スリープの様な単純間欠動作を行うよりも電力の消費が少ないという結果が得られた。また，地域や日にちによって，消費電力と予測誤差が異なるのは，センシングデータの類似性によ

るところが大きい。類似性が大きければ，グルーピング回数が増えるため，消費電力が下がる事になる。

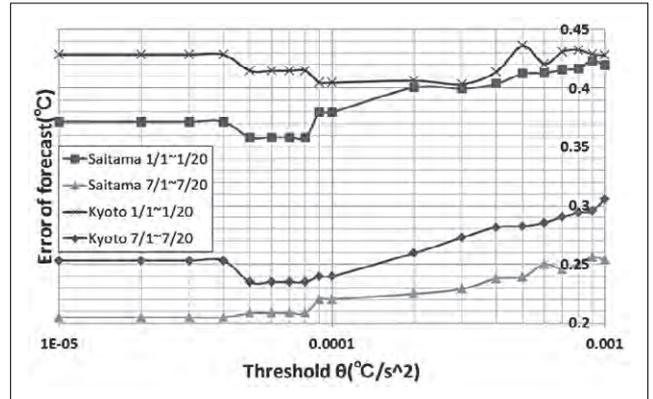


図6. 閾値と予測誤差との関係

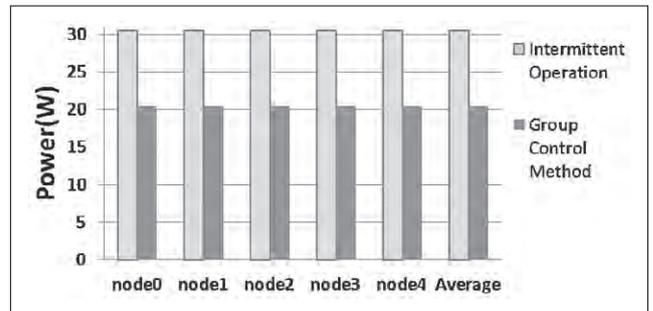


図7. ノード毎の消費電力

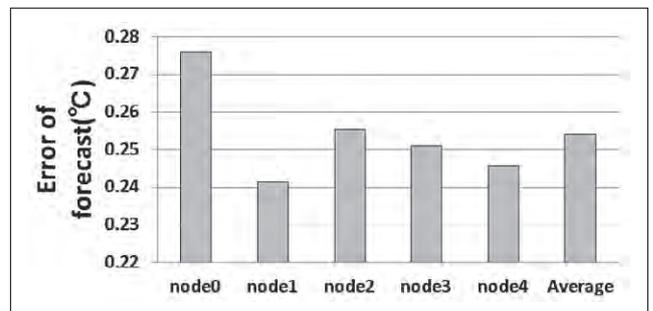


図8. ノード毎の予測値との誤差

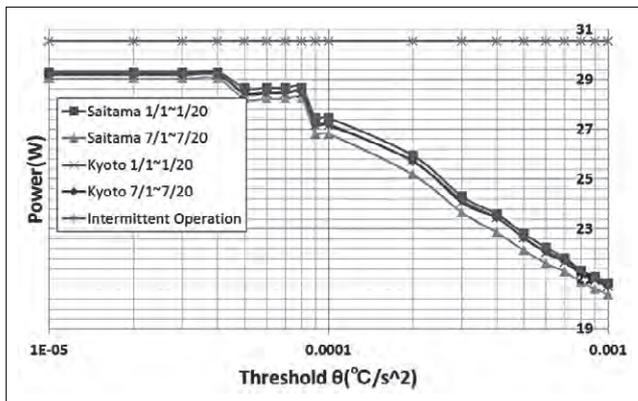


図5. 閾値と消費電力との関係

#### 4. 実機による省電力評価

4. 1 評価環境 今回の評価にはZigBee Coordinator (ZC) を1台，ZigBee End Device (ZE) を6台使用し，スター・トポロジを構築した。ZEの内，5台は群制御アルゴリズムを実装し，1台は単純間欠動作をするプログラムを実装した（図9）。実環境での使用を想定した評価を行うために，恒温恒湿槽を3台使用し，恒温槽2台にはセンサ端末を2台ずつ，残りの恒温槽1台にはセンサ端末を1台設置した（図10）。それぞれの恒温槽は，実環境での温度計測を基に，温度を設定した（図11）。

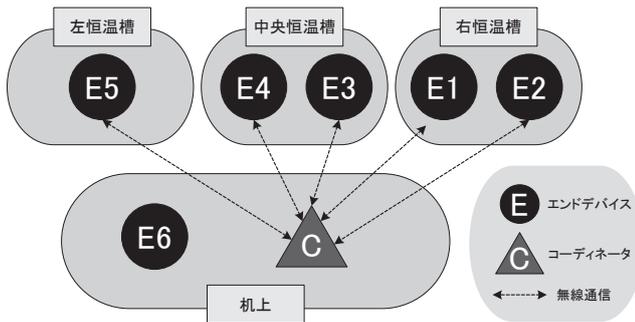


図9. 構築ネットワークと端末の配置図



図10. 実験の様子

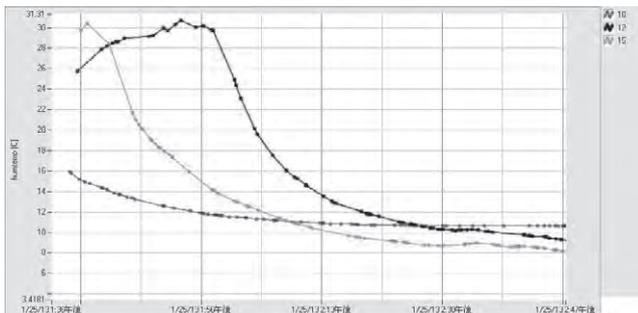


図11. 実環境における温度変化

4. 2 実機による評価方法 無線の Active と Sleep を確認するために、ZE 端末から Sleep 中は出力を OFF (0 V)、Active 中は出力を ON (5 V) する様に設定し、メモリハイログで1時間モニタリングした。このログを基に、群制御手法と単純間欠動作時における消費電力を Active と Sleep 時間の積算合計から求めた。今回は Active 時間を5秒、通常 Sleep 時間を20秒、Longer Sleep 時間を50秒に設定した。なお、各状態での消費電流はマルチメータを使用して計測し、Sleep 時は0.639  $\mu$ A、Active 時は16.57 mA である事をあらかじめ確認した。これらの結果を基に以下の算出式により消費電力を計算し、消費電力の削減率を割り出した。

$$\text{Total 消費電力} = \text{電圧 } V \times \text{電流 } mA \times \text{稼働時間 } h$$

4. 3 実機による評価結果 今回の評価で群制御手法の場合の Active の Total 時間は8112秒、Sleep の Total 時間は21888秒。単純間欠動作の場合の Active の Total 時間は1935秒、

Sleep の Total 時間は4065秒である事がわかった。これを基に求めた消費電力を以下に示す。

$$\text{Total 消費電力 (群制御手法)} : (3.3 \text{ V}) \times ((8112/3600) \text{ 時} \times 16.57 \text{ mA}) + (3.3 \text{ V}) \times ((21888/3600) \text{ 時} \times 0.000639 \text{ mA}) \approx \underline{0.123 \text{ Wh}}$$

$$\text{Total 消費電力 (単純間欠動作)} : (3.3 \text{ V}) \times ((1935/3600) \text{ 時} \times 16.57 \text{ mA} \times 5) + (3.3 \text{ V}) \times ((4065/3600) \text{ 時} \times 0.000639 \text{ mA} \times 5) \approx \underline{0.147 \text{ Wh}}$$

$$\text{削減率} : (0.147 \text{ Wh} - 0.123 \text{ Wh}) / 0.147 \times 100 \approx \underline{16.3 \%}$$

## 5. まとめ

無線センサネットワークの駆動時間を延命させるため、センシングデータから導く省電力化手法として群制御手法を考案した。本研究では、本手法の評価をシミュレーション及び実機で行ったが、シミュレーションでは消費電力が33%削減できる事、実機においては16%削減できる事がわかった。それぞれの結果より、本手法が無線センサネットワークの消費電力を削減する手段として有効である事がわかった。特に、本手法はグループ内の端末1台を起動させ他を休ませるといった方法をとっているため、必要となる端末の数が多きアプリケーションには有効である。今回は温度データのみを用いたが、今後は他のセンシングデータ(湿度・照度など)を含めた省電力化手法の検討を行っていきたいと考えている。

(平成25年7月22日受付、平成25年8月9日再受付)

## 文 献

- (1) ZigBee Specification, ZigBee Alliance (2007)
- (2) Deborah Estrin, Akbar Sayeed, and Mani Srivastava, Wireless Sensor Networks, Mobicom 2002 Tutorial (2002)
- (3) Merlin, C. J and Heinzelman, W. B, Schedule Adaptation of Low-Power-Listening Protocols for Wireless Sensor Networks, IEEE Trans. Mobile Computing, Vol.9, No.5, pp.672-685 (2010)
- (4) W. Ye, J. Heidemann and D. Estrin, An energy-efficient MAC protocol for wireless sensor networks, IEEE INFOCOM, Vol.3, pp.1567-1576 (2002)
- (5) Shinya Kondo, Akimitsu Kanzaki, Takahiro Hara, Shojiro Nishio, Energy-Efficient Data Gathering using Sleep Scheduling and Spatial Correlation based on Data Distribution in Wireless Sensor Networks, NBIS2011, pp.194-201 (2011)
- (6) Akihiro Arai, Yuji Takeda, Masashi Nakamura, Takashi Yamaguchi, Masahiro Inoue, Network Power Saving with Sensing Data Characteristic, ISCE2011, pp.166-170, Singapore (2011)
- (7) William H. Press, et al., Numerical recipes in C the art of scientific computing, Cambridge University Press (1998)

## 論文

## オゾン・マイクロバブルによる綿布の漂白効果

榎本 一郎<sup>\*1)</sup> 武田 浩司<sup>\*1)</sup> 長尾 梨沙<sup>\*1)</sup> 添田 心<sup>\*2)</sup> 星 幸則<sup>\*3)</sup>  
 高橋 芳郎<sup>\*3)</sup> 渋谷 良一<sup>\*4)</sup> 増子 富美<sup>\*5)</sup> 美谷 千鶴<sup>\*5)</sup>

## Effect of cotton bleaching using ozone micro-bubbles

Ichiro Enomoto<sup>\*1)</sup>, Koji Takeda<sup>\*1)</sup>, Risa Nagao<sup>\*1)</sup>, Shin Soeda<sup>\*2)</sup>, Yukinori Hoshi<sup>\*3)</sup>, Yoshiro Takahashi<sup>\*3)</sup>,  
 Ryoiti Shibuya<sup>\*4)</sup>, Fumi Masuko<sup>\*5)</sup>, Chizuru Mitani<sup>\*5)</sup>

Cotton fabrics bleached using ozone micro bubbles were examined. Since the solubility of ozone in water improves in acid, the effect of adding an acid (acetic acid) to water, and the effect of adding an electrolyte (NaCl) to stabilize micro-bubbles were investigated; a low temperature and pH 6 with 45 g of electrolyte gave the best conditions, and 1 hour of bleaching a cotton fabric gave a whiteness of more than 85. The scale of the experiment was expanded based on these processing conditions, a 2.2 kW micro-bubble generator was used, and 1 kg of cotton fabric was processed. The same whiteness of more than 85 was achieved from 1 hour of ozone micro-bubble processing, just like the previous experiment. The ozone concentration at this time was about 11 mg/L, a high concentration. Degradation of the cotton fabric due to ozone oxidization was investigated, and tensile strength was found to be comparable to the original fabric, and no degradation due to the bleaching processing was seen. However, since a merit of using ozone is expected to be an antibacterial effect, we used coliform bacillus in an examination and after the ozone micro-bubbles process was implemented, none of the bacteria could be detected.

キーワード：綿布, 漂白, 白色度, オゾン・マイクロバブル

Keywords : Cotton fabrics, Bleaching, Whiteness, Ozone micro bubble,

## 1. はじめに

地球規模での環境問題が数多く顕在化している現代社会において、今日の産業には地球環境に配慮した新しい仕組みを構築する事が求められている。染色加工業における精練・漂白及び染色では、高温で繊維処理を行うため多くの熱エネルギーを必要とする。事業規模にもよるが使用される用水量も多く、光熱用水コストは年間数千万円から数億円となり、製造原価の20%前後を占めるケースも少なくない。加えて、精練・漂白では化学薬品を大量に使用しており、染色加工業におけるエネルギーと薬品使用量の低減化が課題となっている。

一方、近年広範囲の分野においてマイクロバブル技術に対する関心が非常に高まってきている。マイクロバブルとは、従来からよく用いられてきたミリバブルとは異なる固有の物理化学的特性を示す事が知られている。厳密な規定はないが、一般には気泡径が50 μm以下のものをマイクロ

バブルと呼び通常の気泡と区別している。マイクロバブルを利用した技術は湖沼の水質浄化や機械部品類の脱脂洗浄、水産業におけるカキの養殖等で既に効果が報告されている。繊維産業においても、マイクロバブルとオゾンガスを併用して羊毛の防縮を行う加工<sup>(1)(2)</sup>や、綿織物の漂白処理等で研究<sup>(3)</sup>が進められている。オゾンは酸化力が高く、綿に存在する色素を分解して漂白する特性がある。オゾンを用いた漂白は室温で処理を行う事ができるため、エネルギーの消費量や漂白時の薬品使用量の低減化が期待されている。

本研究では、オゾンマイクロバブル化して効率よく液中に分散させる事で染色槽内の溶存オゾン濃度を高め、綿布を効率的かつ環境にやさしい方法で漂白する事を検討した。

## 2. 実験

2.1 試料及び漂白試験 試料として、質量351.09 g/m<sup>2</sup>、厚さ1.49 mmの綿布を使用した。マイクロバブル発生装置は株式会社シンワ製のプログレス750を用い、オゾン発生装置は、最大オゾン発生量2 g/hの有限会社環境技研開発製のものを用いた。漂白試験は、試験浴槽の温度の影響、酸添加の影響、電解質(塩)の添加効果に関して行った。

2.2 評価試験 試料の漂白効果は、処理後の白色度で調べた。白色度は、綿布の収縮を防ぐため漂白処理後

事業名 平成23,24年度 共同研究

\*1) 繊維・化学グループ

\*2) 生活技術開発セクター

\*3) 株式会社バイカダイニングワークス

\*4) 株式会社シンワ

\*5) 日本女子大学

の綿布を平ら干しにより乾燥させ、測色機で計測をした。測色機は株式会社日本電色工業のSD6000を使用し、JIS L 1916:2000 7.1 a), c) に従い綿布の白色度を求めた。

オゾン酸化による漂白のため生地劣化が予想されることから、引張強度試験を行い劣化の程度を調べた。漂白処理前後の生地の引張強度をJIS L 1096:2010 8.14.1 a) に準拠して試験を行い、過酸化水素法による漂白生地と比較した。加えて、オゾンを利用する事により殺菌効果が期待できることから、殺菌性を調べた。高圧蒸気滅菌(120℃, 15分)したタオル生地に大腸菌を滴下し、試験試料とした。試料を常温の60 Lの水槽で60分攪拌洗浄したものと、オゾン・マイクロバブルを使用して同様に処理したものとの比較を行った。洗浄水には蒸留水を使用した。

### 3. 結果及び考察

**3.1 漂白試験** 綿布の実用的な漂白条件を確立する事を目的として、オゾン・マイクロバブルによる試験を行った。オゾンの水中への溶解性は低温側で良くなる事が知られており、溶存オゾン濃度は0℃で39.4 mg/l, 25℃で13.9 mg/l, 60℃で0.0 mg/lとされている<sup>1)</sup>。図1に常温(約23℃)と低温(約10℃)での溶存オゾン濃度を示す。但し、試験に使う水槽の水はマイクロバブル発生装置のポンプで循環しているため、装置のモータの熱で温められ、約23℃で開始した常温での水温は、90分後には40℃近くになった。冷却器を使用しての低温でも、約10℃で開始したものが90分後には27℃程度に温められた。

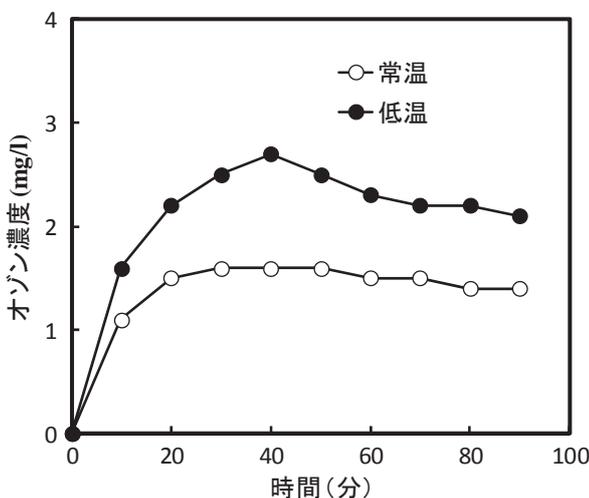


図1. 水温の違いによる溶存オゾン濃度の影響

図1から、低温側で溶存オゾン濃度が高くなる事がわかる。常温、低温ともに試験開始から40分経過した頃、溶存オゾン濃度が最大となり、常温で溶存オゾン濃度が1.6 mg/l, 低温で溶存オゾン濃度が2.7 mg/lと常温時の倍近い値となった。その後処理時間の増加に伴い、溶存オゾン濃度は両者とも緩やかに減少した。オゾンの水中への溶解性は低温側で良い事から、これらの結果は水温が関係していると考える。

この条件で60分及び90分処理した時の白色度を図2に示

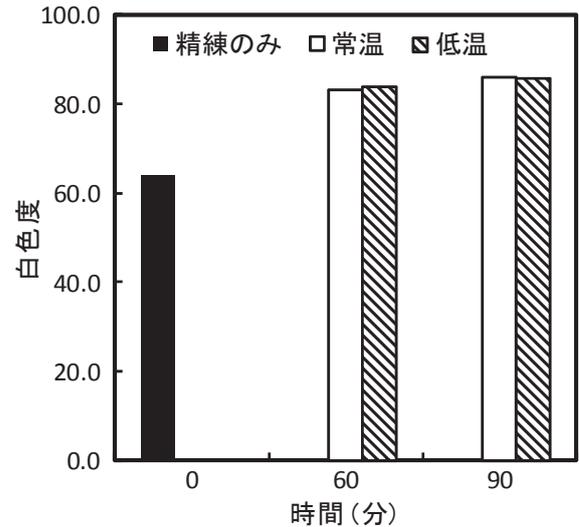


図2. 水温の違いによる白色度の影響

す。常温60分の処理での白色度83.2に対して、低温60分の処理での白色度は84.0と、両者で大きな違いは見られなかった(図2)。更に30分処理を継続して90分処理しても、両者とも白色度が86程度となった。白色度86という数値は、一般に行われている過酸化水素による綿布の漂白と同等の値であり、精練のみの白色度が64.1であったので、オゾン・マイクロバブルによる処理で、綿布を十分な白さに漂白できる事ができた。

オゾンは酸性側とアルカリ側で性質が異なり、半減期も異なる事が知られている<sup>1)</sup>。酸化力を示す酸化還元電位のオゾンの値は、2.07 Vとフッ素の2.87 Vに続いて高く、半減期はpH 2の時 $10^5$ 秒とpH 10の約1秒に比べて格段に長い。これらの事から、綿布を処理する水槽を酸性にする事がオゾンの効果を促進させる事になる。

図3に酸の添加による白色度の結果を示す。また、マイクロバブル自体、表面にマイナスの電荷を帯びている事か

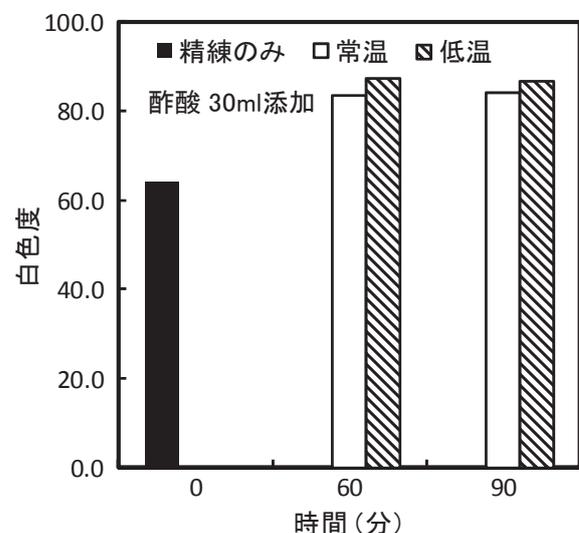


図3. 酸の添加による白色度の変化

ら，水中でマイクロバブルを安定化させるためには電解質の添加が効果的とされており，この効果について検証した(図4)。電解質として塩化ナトリウム(NaCl)を使用した。

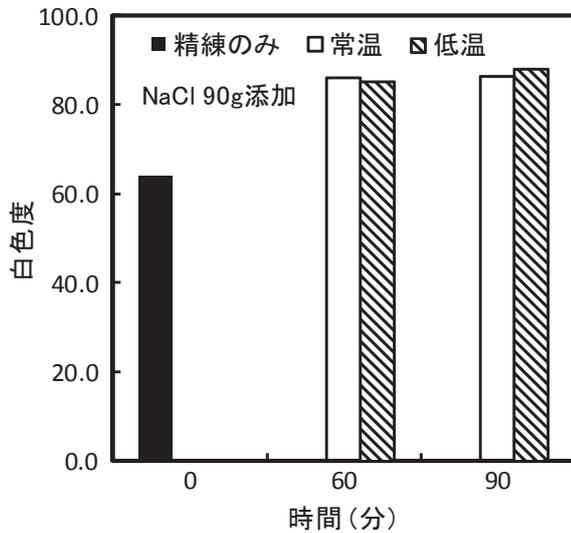


図4. 電解質の添加による白色度の変化

酢酸 30 ml 添加した水槽で，常温 60 分の処理での白色度 83.8 に対して，低温 60 分の処理での白色度は 87.3 と，酸を添加しない図 2 の結果と比較して低温時にわずかな漂白効果が表れた。90 分処理に関しては，常温で 84.1，低温で 86.8 と，図 2 に比べて常温処理でわずかに白色度の低下が見られたものの，相対的にわずかではあるが低温時に酸の添加効果がある事がわかった。

塩化ナトリウム 90 g を添加した水槽で，常温 60 分の処理での白色度 85.9 に対して，低温 60 分の処理での白色度は 85.2，90 分処理に関しては，常温で 86.3，低温で 88.1 となり，図 2 の無添加の値に比べて白色度が向上した。

図 3 及び図 4 の結果から，酢酸と塩化ナトリウムの両方を添加した水槽で更に白色度の向上が望めると考えたが，予想に反して白色度はよくなかった。この原因に関して現在詳細に検討しているところである。

**3. 2 評価試験** オゾン・マイクロバブルによる処理で，綿布を漂白できる事が確認できたが，酸化により生地劣化が予想される事から，引張強度試験を行い劣化の程度を調べた。表 1 に試験結果を示す。

オゾン・マイクロバブルによる漂白と過酸化水素による漂白はともに 1 時間処理を行い，白色度はそれぞれ 85.4 と 86.7 のものである。表から，オゾン・マイクロバブルで漂

表 1. 綿布の引張強度試験

生地	たて方向 (N)	よこ方向 (N)
原布	304	378
オゾン・マイクロバブル漂白布	307	380
過酸化水素漂白布	280	372

白した綿布は原布とほぼ同じ数値であり，この漂白処理による生地劣化は生じなかった。一方，主流の過酸化水素漂白では生地劣化が見られ，特に糸本数の少ないたて方向で顕著であった。図 5 に引張強度試験に使用した綿布の写真を示す。ここでのオゾン・マイクロバブルによる漂白では，pH 調整のための酢酸とマイクロバブルの水中での安定化のための塩化ナトリウム以外，薬剤を使用していない。更に，過酸化水素漂白は 90℃～95℃の熱湯で行うが，オゾン・マイクロバブル漂白は常温で行っている。



図 5. 各種漂白後の綿布

①：綿原布，②：オゾン・マイクロバブル漂白布，③：過酸化水素漂白布

綿布への漂白以外でオゾンを利用する事の利点として殺菌効果が期待できる事から，大腸菌を使ってその効果を調べた。結果を表 2 に，図 6 に写真を示した。

表 2. オゾン・マイクロバブルによる綿布の殺菌試験

試験菌	試料 1 枚当たりの生菌数		
	検体作動前	検体作動後①	検体作動後②
大腸菌	$1.5 \times 10^6$	$2.7 \times 10^5$	< 10

①：オゾン・マイクロバブル無し，②：オゾン・マイクロバブル有り

表 2 の① (図 6 の b) オゾン・マイクロバブル無しは，浴槽で攪拌のみを行った状態であり，表 2 の② (図 6 の c) オゾン・マイクロバブル有は浴槽で攪拌した状態でオゾン・マイクロバブルを作動させて試験を行っている。大腸菌を滴下した綿布を攪拌しただけでは多くの大腸菌が綿布に残っているが，オゾン・マイクロバブルで 1 時間処理すると，検出限界以下となった。今回，漂白処理と同じ 1 時間での殺菌効果を調べたが，短時間の処理でも十分に効果のある事が考えられる。以上のことから，オゾン発生装置とマイクロバブル発生装置を組み合わせる事で，従来の過酸化水素漂白による方法と同程度の白色度が得られることがわかった。

次に，これら試験条件を基に実験規模を拡大して綿布の漂白処理を行った。マイクロバブル発生装置はこれまでの実験機の約 3 倍の出力 2.2 kW の装置を利用した。これに伴いオゾン発生装置もこれまでのオゾン発生量 2 g/h の装置からオゾン発生量 9 g/h の装置を利用した。これらの設備を利

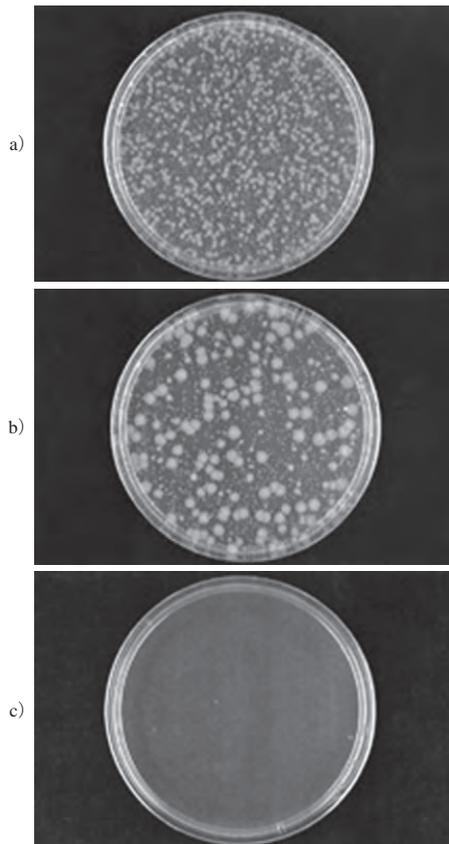


図6. 綿布の生菌数を測定した寒天平板

- a) : 作動前, b) : オゾン・マイクロバブル無し,  
c) : オゾン・マイクロバブル有り

理では、溶存オゾン濃度が約4 mg/Lと実験室条件より高いものの十分な白色度は得られなかった。スケールアップした設備一式を図7に示す。実験室では溶存オゾン濃度が約3 mg/Lでも十分な白色度が得られていたが、この時の生地は10 gであったので漂白処理に十分なオゾン量であったものとする。

#### 4. まとめ

オゾン・マイクロバブルによる綿布の漂白試験で、処理温度を低温にする事や酸及び電解質の添加により、従来の過酸化水素漂白と同等の白色度を得る事ができた。このことから、オゾン・マイクロバブルによる綿布の漂白は染色加工業で課題となっている消費エネルギーと薬品使用量の低減化が可能な方法と言える。

染色加工におけるオゾン・マイクロバブルの効果は、工業分野や農水産業分野に比べてまだまだ手探りの段階であり、多くの検証が必要である。本研究を含め、オゾン・マイクロバブルの特性を十分に理解し、活用していく事が重要となる。今後、更に実用的な規模に引き上げて、消費エネルギーや使用薬剤の削減量の効果を明らかにしていきたい。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月19日再受付)

#### 文 献

- (1)中瀬一博, 大島邦裕:「獣毛の改質方法」, 特開2001-164460.
- (2)市村 恒, 梅原 亮:「防縮性に優れた獣毛繊維およびその製造方法」, 特開2002-105851.
- (3)小林孝之, 浅野春香, 山本周治:「オゾンマイクロバブルによる綿繊維の新規漂白法」, 繊維機械学会誌, Vol.63, No.7, pp.374-377 (2010).

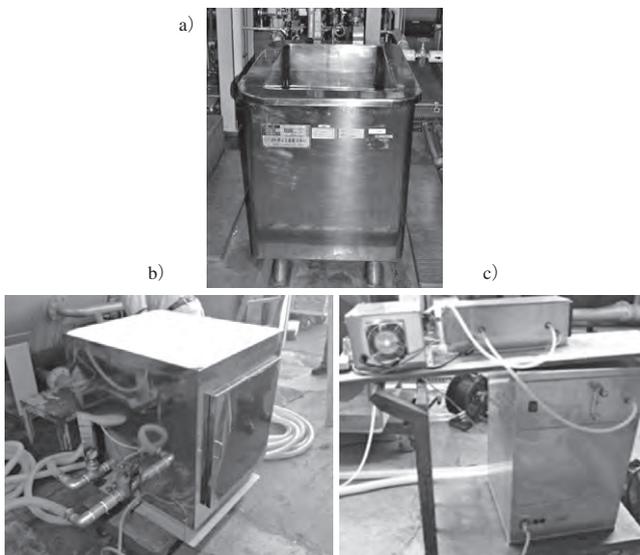


図7. スケールアップした設備一式

- a) : 染色槽 200 L, b) : マイクロバブル発生装置 2.2 kW  
c) : オゾン発生装置 9g/h

用して、綿布1 kgを200 Lの水槽に入れて1時間オゾン・マイクロバブルで漂白処理を行ったところ、白色度85以上が得られた。この時の溶存オゾン濃度は約11 mg/Lと高濃度であった。更にスケールアップして綿布を10 kgとした処

## 論文

# 黒色漆膜の変色問題に関する基礎的研究

## — 鉄と反応させた黒漆の紫外線照射に伴う表面変化 —

神谷 嘉美\*<sup>1)</sup> 西村 信司\*<sup>2)</sup>

### Basic study on issue of change of color of the black lacquer film - Surface change due to the ultraviolet irradiation of the reacted black lacquer with iron -

Yoshimi Kamiya\*<sup>1)</sup>, Shinji Nishimura\*<sup>2)</sup>

Oriental lacquer, called urushi, is a natural polymer that has been in use since ancient times. Recent studies have made it clear that oriental lacquer films are weak against ultraviolet irradiation and that exposure to ultraviolet rays light could cause these films to deteriorate (e.g. flaking, loss in gloss, dulling, or cracking might occur). There are many research data of ultraviolet irradiation using samples of a glass plate coated with a single lacquer coating film. Therefore, the influence of ultraviolet irradiation was verified by the change in surface profile of the polished black lacquer film under the assumption that real lacquer ware had a four-layer structures. The purpose of this study is determine the mechanism behind the complicated deterioration phenomenon of the natural polymer.

キーワード：黒漆, 紫外線照射, 劣化

Keywords : Black lacquer, Ultraviolet irradiation, Deterioration

## 1. はじめに

漆はアジア地域に育成する漆樹より採取される樹液であり, 高い耐水性や耐薬品性などの特徴を持つ天然高分子化合物の一つである。漆のもつ独特の質感や防錆性などから, 我が国では日常品, 武具・仏具, 建造物などの塗装や接着剤として, 古来より広く用いられてきた。実用塗料としての長い歴史は, 数多く伝世する漆文化財や出土品が示しており, 日本で最古のものは土壌のC14分析の結果から約9000年前と判定された朱漆塗り遺物と言われている。しかしながら優れた耐久性の一方で, 紫外線に曝されると天然材料ゆえに非常に弱く, 光沢の低下や変色, 白化現象等を生じてしまう。合成塗料と比べて漆膜は複雑な三次元網目構造を成し, 劣化機構は複雑である事が指摘される<sup>(1)</sup>。だが, 一度塗膜を形成すると有機溶媒に不溶となるため分析手法は限定的で, 未だ塗膜構造や劣化機構の詳細は解明されていない。

一方「漆黒」という語に象徴される黒色の漆は, 17世紀以降のヨーロッパで王侯貴族を魅了し, 西欧に黒くて艶のある合成塗料を生み出させるきっかけとなった<sup>(2)</sup>とされる塗料である。だが本来の漆の樹液の色彩は, 乳白色～褐色をしており「黒色の漆」を作るためには複数の手法が存在

する。近年主流となっている黒色漆の製造方法は, 鉄分とウルシオールを化学反応させる手法で, 熱水などによる変色が激しいと報告され, 漆器産業界で問題となってきた。しかし化学反応機構や漆膜の構造さえ確定されておらず, 劣化機構の解明にまで至っていない。これまでの先行研究は, 劣化現象の評価手法として1~3種ほどの分析方法を使用しているものが多かった。また大部分は単層膜に対する実験が中心<sup>(3)~(5)</sup>で, 実際の漆器を想定した複層構造の研究例は少ない。そこで著者は単層膜だけでなく, 捨て塗り, 下塗り, 中塗り, 上塗りを想定した「塗り重ね手板」も作製し, 黒色漆塗膜の変色を解明する手掛かりを得る事を目的として, 様々な手法によって製作した黒色塗膜の紫外線劣化について検証してきた。そして複数の分析法を併用する事で, 各種製作法による差異を見出せるという結論を得た。

本稿では鉄と反応させて作った黒漆に注目して, 作製した塗り重ね手板に紫外線を照射し, 7種の分析方法を用いて時間ごとの劣化現象を観察した結果について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 漆について

ウルシノキから採取した漆液に含まれる木屑を除去した精製生漆には, 主成分のウルシオール, 水分, 多糖類と糖タンパク, ラッカーゼ酵素が含まれており, ウルシオールには図1に示す様に様々なタイプの側鎖を持つものが混在している。漆は一般的に使用されている

事業名 平成22,23,24年度 外部資金(科学研究費補助金)

\*<sup>1)</sup> 繊維・化学グループ

\*<sup>2)</sup> 機械技術グループ

多くの合成塗料とは異なり、有機溶剤を一切含まずに酵素を用いて重合する唯一の塗料である。その重合機構は図2に示す様に、大別して2段階<sup>(6)</sup>に分けられているが、最終的な塗膜構造は解明されていない。

**2.2 試料** 素地は柾目の檜材とした。使用した黒液は中国城口産の生漆に水酸化鉄を入れて化学反応をさせた後、攪拌と脱水工程を行った。塗布後は20±5℃、65±5%RHの環境下にて硬化させ、駿河炭にて炭研ぎしてから次の漆塗りを行った。上塗りを研いだ後は生漆にて摺り漆を施して胴摺りし、更に生漆を摺り重ねて磨き粉にて艶を上げる蠟色磨きを行った。鏡面仕上げにした後は暗所にて半年以上放置した後に、促進劣化試験を実施した。

**2.3 紫外線促進劣化試験** 試験には紫外線カーボンアークランプを光源とする紫外線オートフェードメータ(FAL-AU スガ試験機株式会社義気会社製)を使用し、48時間を一区切りとして最長192時間実施した。

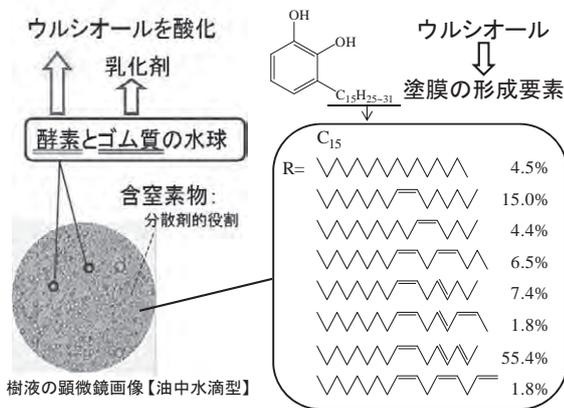


図1. 漆液の構成

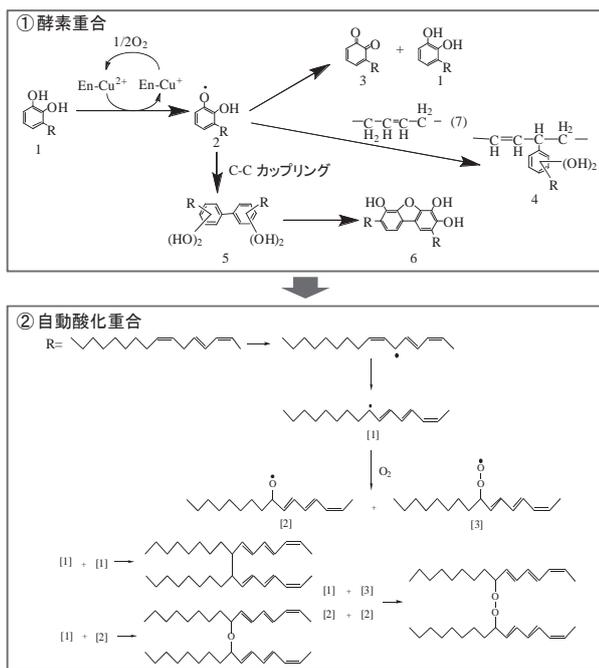


図2. ウルシオールの重合機構

**2.4 評価方法** 以下の7種類の分析を組み合わせることで劣化現象を多角的に観察する事とした。表面の状態は、実体顕微鏡や走査型電子顕微鏡による観察と、鏡面光沢度と色彩を測定する事で評価した。劣化に伴う性質の変化は、赤外吸収スペクトル測定(KBr法)及び発生ガス分析を用いて観察した。発生ガス分析とは、試料が加熱される際に発生するガスを直接、検出器へ導入し分析する手法で、加熱温度と発生ガスの関係を示すサーモグラムが得られる。更に、劣化に伴う表面形状を詳細に観察するため、走査型白色干渉計を用いて測定を行った。

3. 結果及び考察

**3.1 表面の状態** 図3に紫外線照射時間と残存光沢率及び明度の関係を示す。残存光沢率は96時間照射後で初期光沢の半分以下に減少し、明度は48時間照射後で大きく上昇していた。

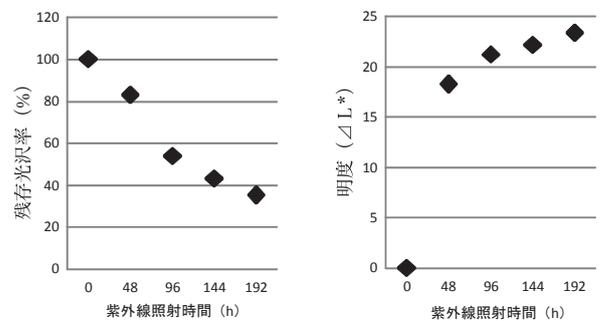


図3. 紫外線照射時間ごとの変化

(左) 残存光沢率: 照射前の光沢を100として算出  
(右) 照射前との明度差(ΔL\*)

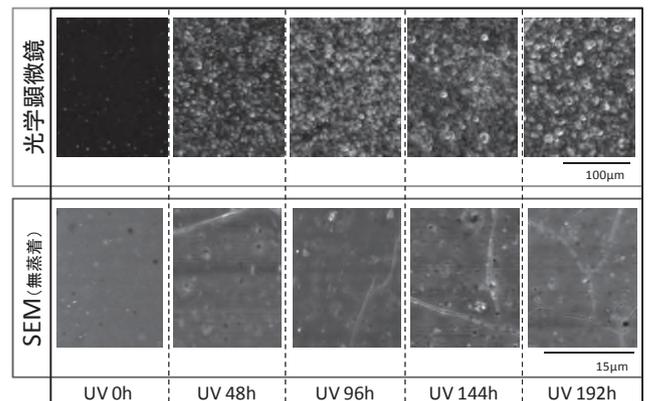


図4 紫外線照射時間ごとの表面変化

図4は、紫外線照射時間ごとの光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果である。紫外線の照射により、塗膜表面は小さな粒子の凹凸が現れ、照射時間の経過とともに増加する傾向にあった。照射時間が長くなるほど表面の平滑性は失われ、円形の間隙孔(ピンホール)の発生を確認した。SEM画像でも紫外線照射前と比べて小さな粒子が出現しており、亀裂の発生を確認できた。豊島<sup>(7)</sup>は表層部でウルシオール重合物が分解して気化消失し、塗膜の

白色化は相対的に増したゴム質であるとした。著者の研究<sup>(8)</sup>において、紫外線照射に伴う揮発生成物はウルシオール重合物の構造に深く関与する事を明らかにしている。以上の点から、紫外線照射によって揮散する物質に起因して塗膜表面の平滑度は低下し、その結果、光沢の減少や色彩変化が生じたものと考察する。

**3. 2 化学的性質の変化** 図5に赤外吸収スペクトルの結果を示す。主な変化として990 cm<sup>-1</sup>の吸収が消失し、1711 cm<sup>-1</sup>や1628 cm<sup>-1</sup>付近の吸収は増加している。これらの変化は一般的な光劣化に伴う酸化反応と同様の結果であり、ウルシオール分子の側鎖の酸化によってカルボン酸類やアルデヒド類を生じたものと考察する。

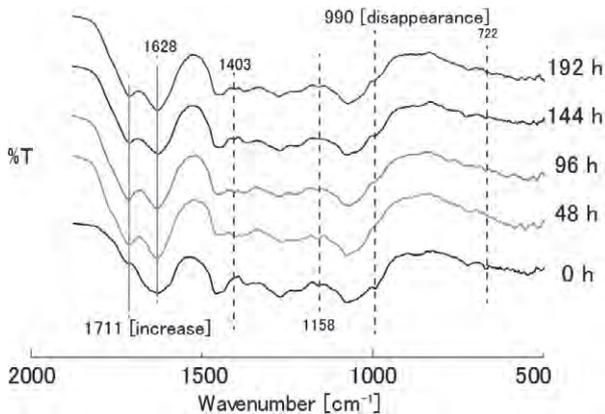


図5. 紫外線劣化に伴うIRスペクトルの変化

50℃から600℃の間の熱的挙動変化を、昇温条件を10℃/分とし、紫外線照射時間ごとに比較した(図6)。ピーク頂温度は紫外線照射によって高温側にシフトするとわかった。多くの合成高分子材料の劣化過程ではピーク頂温度は低温側へシフトし、ポリマー骨格の開裂分解に伴う分子量の低下が指摘されている。図2に示した様に、漆塗膜の形成では酵素重合が進行した後、ウルシオール側鎖の2重結合によって自動酸化重合が引き起こされる。そのため漆塗膜は大別して(1)図2②に示した様に側鎖の2重結合部分から構成された密に架橋が進行した部分と、(2)側鎖に不飽和部を複数持たない構造によって構成された部分という2つの構造が存在していると考えられる。漆塗膜が形成されてもウルシオール側鎖の2重結合は完全には消失しないため、

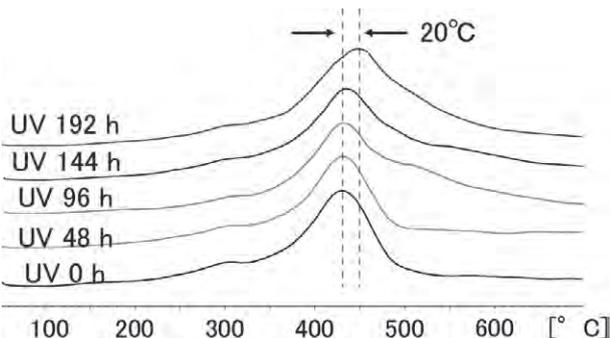


図6. 紫外線照射時間ごとのサーモグラム

紫外線などによってこれらの架橋反応に関与しなかった2重結合部位は、酸素と紫外線によって切断や付加といった反応が起こりやすいと考えられる。この事は紫外線照射によって酸素を介した架橋反応が生じ、基材ポリマーの分子量が増加する可能性だけでなく、漆膜の場合には塗膜中に残存していた高分子の末端に存在する架橋していなかった2重結合部分の末端側が、紫外線照射によって切断され小さな化合物となり揮発し、見ためとして三次元網目構造が“密になった様な状態”になる事も考えられる。これらの点の検証は今後の検討課題としたい。

**3. 3 表面形状の変化** 非接触での三次元表面の形状測定はJISやISOによる規定が無い。そこで形状特徴をより明確にしたフィルタリング処理を行って、三次元での評価としての検討を試みた。本研究では、JIS<sup>(9)(10)</sup>とは異なるロバストガウシアンフィルタとカットオフ値(λCを20 μm, λSを1 μm)を用いて表面粗さの解析を行った。紫外線照射時間に対する劣化の進行を算術平均粗さSa [Ra]で評価し、形状変化は三次元表面画像〔立体図〕とヒストグラムを用いて検討した。Saとは断面輪郭曲線方式におけるRaを三次元に拡張したものであり、高さ残差を平均したものである。図7にSaと紫外線照射時間の関係を示す。照射時間と共にSaは増加しており、表面は粗くなっているとわかる。この結果は、鏡面から粗面への変化が起きているため、図3の残存光沢率の低下と一致する。また、図8に示す三次元表面画像でも図示的に凹凸高さが大きくなっている事がわかる。だが図7と図8のみでは、支配的な形状を検討する事は難しい。そこで、図9に示すヒストグラムを用いて検討を行った。横軸は高さ残差、縦軸は任意の高さ範囲にある三次元表面を構成する点の量を示す。このヒストグラムは、JIS規格<sup>(9)</sup>における確立密度関数に相当し、面を支配している波形形状を得るために用いられるものである。確立密度関数とは、任意の高さ範囲にある離散高さ値の数をカウントし全離散点数nで除したもので、全数nがすべて高さ0である場合に完全平面となる。例えば平均値のマイナス側に関数の頂点を持てば上に凸形状、プラス側は下に凸という形状傾向を表す。この凸形状の高さはSa同様に、時間ごと増加した(図9)。時間ごとのヒストグラムからは、関数の頂点がマイナス側にあるため上に凸形状が支配的になっていくと推察する。

以上、凹凸の形状の傾向としては比較的平らな面から凸

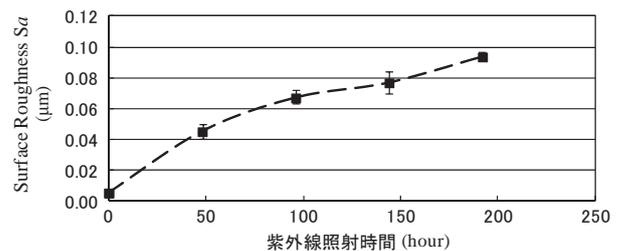


図7. 算術平均粗さSaと紫外線照射時間の関係

形状が現れ、最終的には大小の様々な高さの凸形状が形成されるものと考察する。揮発性生成物の検討<sup>(8)</sup>と合わせて考えると、表面全体が一様に劣化するのではなく、特定の局部を残しながら平滑面が掘られる様にして、劣化現象は進行している可能性がある。

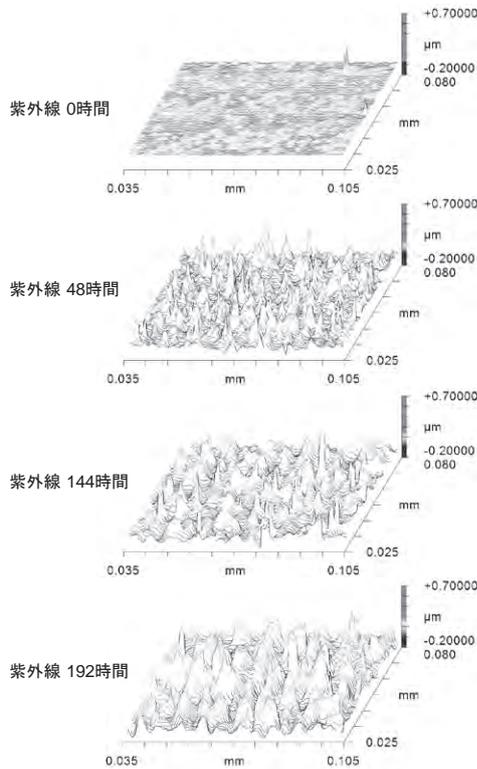


図8. 紫外線照射時間ごとの三次元表面画像

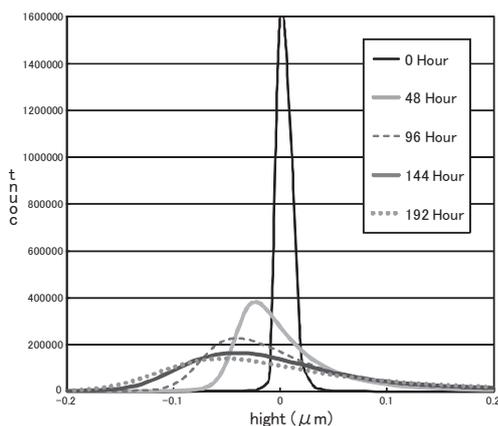


図9. 紫外線照射時間ごとのヒストグラム

#### 4. おわりに

本研究では、黒色漆塗膜の変色問題を解決する手掛かりを得る事を目的として、様々な手法によって生み出される黒色膜が存在する中から、近年主流となっている「鉄分と生漆を化学反応させて作った黒漆」に着目し、紫外線照射による促進劣化試験を実施した。7種類の分析法を用いて

時間ごとの劣化現象を観察した結果、紫外線照射に伴う物理的・化学的变化を多角的に把握できた。

製品の劣化現象を総合的に評価する事は、品質を保証するために欠く事ができない。加えて、様々なアプローチによって材料の性質を観察して理解する事は、長期的な製品の変化を予測する意味からも重要となる。技術革新や製品開発のスピードが益々求められる中で、耐久性評価の手法が一面的にならないよう注意する必要がある。特に近年の塗装業界を取り巻く環境は、更なるコスト削減・高付加価値化と共に「安心・安全」が叫ばれ、地球環境問題への配慮が強く求められている。多くの企業は生き残りをかけて、差別化を図るための競争へ突入している。今だからこそ、一側面に囚われる事なく様々なアプローチによって現象を評価し、理解しようとする姿勢を忘れずにいたい。

#### 謝辞

本研究で発生ガス分析の測定を行うにあたり、明治大学理工学部 宮腰哲雄教授に装置の使用を快諾して頂き、本多貴之講師にご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。なお本研究は、平成22年度科学研究費補助金(若手研究A)[22680057](代表研究者:神谷嘉美)の助成を受けて実施したものである。

(平成25年7月19日受付, 平成25年8月20日再受付)

#### 文 献

- (1)熊野谿從: 色材協会誌, Vol.70, No.12, pp.808-819 (1997)
- (2)加藤寛: 日本の美術, Vol.428, p.74 (2002)
- (3)見城敏子: 色材協会誌, Vol.46, No.7, pp.420-428 (1973)
- (4)小川俊夫, 藪武宜, 坂本誠: マテリアルライフ学会誌, Vol.4, No.3, pp.130-138 (1992)
- (5)大藪泰, 阿佐見徹, 小川俊夫: マテリアルライフ学会誌, Vol.10, No.1, pp.43-51 (1998)
- (6)宮腰哲雄, 永瀬喜助, 吉田孝: 「漆科学の進歩—バイオポリマー漆の魅力—」, (株)アイピーシー発行 (2000)
- (7)豊島清: マテリアルライフ学会誌, Vol.8, No.1, pp.28-35 (1996)
- (8)神谷嘉美, 武田紫穂里, 渡辺忠一, 宮腰哲雄: 分析化学, Vol.60, No.3, pp.269-274 (2011)
- (9)JIS B 0601: 製品の幾何特性仕様 (GPS) —表面性状: 輪郭曲線方式—用語, 定義及び表面性状パラメータ (2013)
- (10)JIS B 0633: 製品の幾何特性仕様 (GPS) —表面性状: 輪郭曲線方式—表面性状評価の方式及び手順 (2001)

## 非同期式設計によるFPGA向け低消費電力システムの開発

岡部 忠<sup>\*1)</sup> 入月 康晴<sup>\*1)</sup> 金田 泰昌<sup>\*1)</sup>

## Development of low power system for fpgas using asynchronous circuit design

Tadashi Okabe<sup>\*1)</sup>, Yasuharu Irizuki<sup>\*1)</sup>, Yasuaki Kaneda<sup>\*1)</sup>

キーワード：非同期式設計，FPGA，消費電力

Keywords：Asynchronous circuit design, FPGA, Power consumption

## 1. はじめに

近年ではシステムの基盤デバイスとしてFPGA（Field Programmable Gate Array）を用いたシステム開発が多くなされている。FPGAは半導体の微細化によりデバイス自体の消費電力は低減されているが，ASIC（Application Specific Integrated Circuit）等の他デバイスと比較すると十分な水準とはいえない。そこで本研究では，デジタル回路の主流な設計法である同期式設計ではなく，非同期式設計によってFPGA応用回路の消費電力低減を試みる。本研究では，システムの消費電流と処理時間を実測し，非同期式設計の有効性を確認したので報告する。

## 2. 非同期式設計

2.1 デジタル回路設計手法 デジタル回路の設計手法は同期式設計と非同期式設計に区別される。同期式設計はFF（フリップフロップ）やレジスタ等の順序回路のデータ取り込みをクロック信号の遷移を基準として制御する。一方，非同期式設計は個々の順序回路のデータ取り込みをクロックの様な単一の信号の遷移で制御するのではなく，順序回路間でハンドシェイクし，個々の順序回路向けに局所的なクロックの遷移を使って制御する。

デジタル回路を設計する場合には同期式設計を用いるのが通例である。非同期式設計が使われない理由として，同期式設計と比較して設計自体が難しく，設計ツールやFPGA等のプログラマブルデバイスが同期式設計を推奨しているためである。しかしながら，先行研究や一部の製品に対しては非同期式設計が用いられており，同期式設計よりも回路性能が向上するといった報告がなされている<sup>(1)(2)</sup>。

先行研究の多くは対象がASICに限られ，FPGA等のプログラマブルデバイスでの非同期式設計に関する先行研究は少ない<sup>(3)</sup>。本稿では，同期式設計が推奨されるFPGAを対象デバイスとして，FPGA向けの汎用設計ツールと非同期式設計を使い，ブロック暗号のAES（Advanced Encryption

Standard)<sup>(4)</sup>を用いた暗号処理システムを構築した。

2.2 4相束データ方式 非同期式設計手法はデジタル回路の黎明期から研究されてきているが，かつては非同期式設計を使うと局所的なクロックラインにグリッチが発生し，正しく動作しないことから敬遠されていた。しかしながら，近年では非同期式設計も様々な手法が提案されている。本稿では回路のタイミング制御が比較的容易な4相束データ方式を採用した。

この手法を用いると，同期式設計の回路アーキテクチャを大幅に変更する事なく設計でき，非同期式設計特有の遅延の見積りや回路のタイミング収束の問題を比較的容易に解決できる。この方式は同期式設計された回路のクロックラインを非同期式向けハンドシェイク信号に置換するだけであり，容易に設計や実装が可能である。また，束データ方式では制御信号の立ち上りあるいは立ち下りの一方のみを使う4相方式と両遷移のエッジを使う2相方式がある。

本稿では，試作に用いるFPGA内部の順序回路が立ち上がり立ち下りの両エッジに対応したものでないという制約と設計の簡便さの観点から，2相方式ではなく4相方式を採用した。本稿で使用した4相束データ方式のパイプラインのブロック図を図1に，プロトコルを図2に示す。束データ方式の設計において図1にあるCが記載されたセルはMullerのC素子と呼ばれるものであり，束データ方式に限らず他の方式の非同期式設計でも使われている<sup>(1)(2)</sup>。本稿で用いた図1のパイプラインは一般的な4相束データ方式のパイプラインとは破線内のハンドシェイク回路部分が異なる<sup>(1)~(3)</sup>。これを用いたのは，ハンドシェイク回路の制御が容易でFPGAの実装に適しているためである<sup>(6)~(8)</sup>。図2にある様に，REQとACKのハンドシェイク信号を組み合わせた4種類の信号遷移（図2の中の円で囲まれた部分）を経てデータバス上のデータが有効である事を順序回路に通知してデータの転送が行われる。

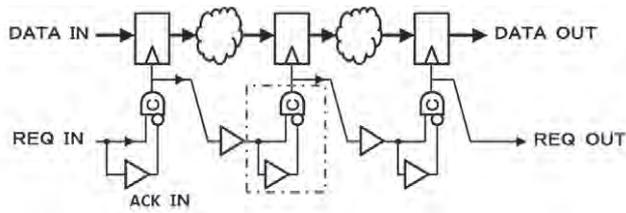


図1. 本稿で用いた4相束データ方式のパイプライン

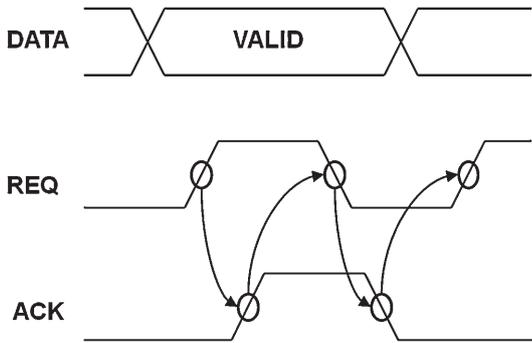


図2. 4相束データ方式のデータ伝送プロトコル

### 3. 試作と評価

3.1 試作システム 本節では、試作システムについて述べる。図3のブロック図にあるシステムを試作した。システム全体に占める非同期式回路部分の回路規模が小さいと消費電力評価の点で同期式と非同期式の差異が結果として得にくいため、本研究では暗号化IPとしてブロック暗号のAES<sup>(4)</sup>を用いた。これを用いる事でシステムの8割以上を非同期式設計回路で占有でき、性能評価結果の判別が容易になる。本研究のAESは、定型の処理(図3にあるRound部分)を繰り返す型のアーキテクチャとして試作している<sup>(8)</sup>。

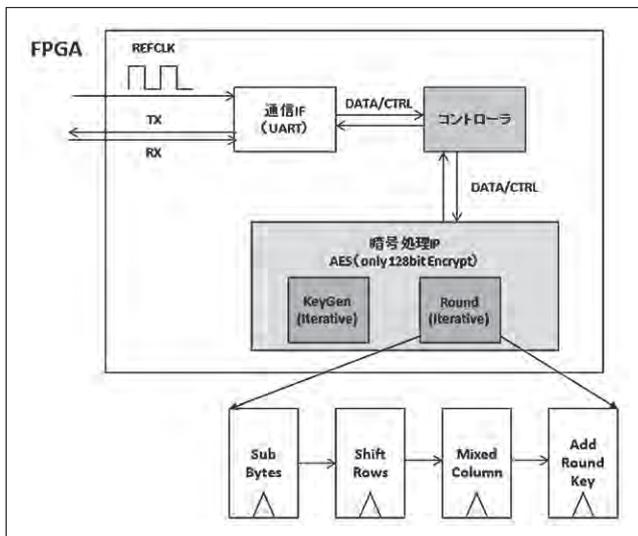


図3. 試作暗号処理システムのブロック図

3.2 結果と考察 暗号化IPとしてAESを同期式設計と非同期式設計で設計し、周辺機器としてUART (Universal Asynchronous Receiver Transmitter) と暗号処理の制御回路を同期式設計で構築したシステムをFPGAに実装し、表1の結果を得た。表1では、図3のUARTを経由してFPGA外部からテストデータを入力し暗号化処理を行わせた際のFPGAコアの電源ラインを流れる直流電流を、設計手法別に測定している。設計手法は同期式設計と2.2節で述べた4相束データ方式の非同期式設計を用いた。

表1から、同期式設計は多くの電流を消費している事がわかる。更に、非同期式AESの方が、同期式AESよりも処理時間が短く、消費電流の低減も両立できている。また非同期式設計では遅延回路部分やハンドシェイク回路部に回路リソースを要するため、回路規模の点では同期式設計の方が非同期式設計よりも回路規模を抑えられている。非同期式設計されたAESコアでは各FF間の遅延素子を変える事で処理性能を上昇させる事や性能を維持しながら更に消費電力を低減させる事も柔軟に調整できる。

表1. 評価結果

	消費電流 [mA]	処理時間 [ns]	回路規模 [Slice]
同期式	82.00	945	2,801
非同期式	17.67	480	3,117

### 4. まとめ

本稿では、ブロック暗号であるAESを用いた暗号処理システムを例に挙げ、同期式設計向けデバイスであるFPGAを使ってシステムを構築する場合にも、非同期式設計により設計されたデジタル回路の方が消費電力を大きく抑えられる事を紹介した。更に、消費電力だけでなく処理速度の向上も同時に達成できる事を報告した。今後、非同期式設計が広く産業へ応用される事を期待したい。

(平成25年7月12日受付, 平成25年8月9日再受付)

### 文献

- (1) Sparso, J., Furber S.: "Principles of Asynchronous Circuit Design", Kluwer Academic Publishers (2001)
- (2) 齋藤寛: 「FPGAを対象とした束データ方式による非同期式回路の設計」, 信学技法, Vol.110, pp.157-162 (2011)
- (3) 齋藤寛: 「非同期式回路の設計技術」, IEICE Trans. Fundamentals, Vol.3, No.3, pp.64-70 (2010)
- (4) "Specification for the ADVANCED ENCRYPTION STANDARD", Federal Information Processing Standards Publication, <http://csrc.nist.gov/publications/fips/fips197/fips-197.pdf> (2012)
- (5) 岡部忠: 「束データ方式による非同期式回路のFPGA実装とその性能評価」, 信学技法, Vol.111, No.31, pp.37-42 (2011)
- (6) 岡部忠, 金田泰昌, 入月康晴: 「非同期式設計によるブロック暗号回路の性能評価」, 電子情報通信学会2012年総合大会講演論文集, D-18-6 (2012)
- (7) 岡部忠: 「非同期式設計によるFPGA向け省電力化手法」, 第14回3都市FPGAカンファレンス2011東京招待講演予稿集 (2012)
- (8) 岡部忠: 「非同期式設計によるFPGA向け低消費電力化手法」, JPCA show アカデミックプラザ2012講演論文集 (2012)

## ノート

## LSPR センサヘッドの開発

加沢エリト\*<sup>1)</sup> 若林 正毅\*<sup>2)</sup>

## Development of the LSPR sensor head

Elito Kazawa\*<sup>1)</sup>, Masaki Wakabayashi\*<sup>2)</sup>

キーワード：ガスセンサ，局在表面プラズモン共鳴，金ナノドットアレイ，電子ビームリソグラフィ，グレースケール露光

Keywords：Gas detector, Localized surface plasmon resonance, Arrays of gold nanodots, Electron beam lithography, Grayscale photolithography

## 1. はじめに

金(Au) ナノドット基板に多孔質体を積層する事で，幅広いガス濃度に応答するガスセンサを構築できる事を既に報告した<sup>(1)</sup>。このシステムは，多孔質体に吸着した気体の毛管凝集をAuナノドットで生じる局在表面プラズモン共鳴(localized surface plasmon resonance：LSPR)<sup>(2)</sup>の変化で検出するものである。LSPRガスセンサシステムの応答特性を図1に示す。このガスセンサシステムはトルエン換算で2 ppm～3 %濃度の揮発性有機化合物(volatile organic compounds：VOC)を検知できるもので，既存の工業用ガスセンサより遥かにワイドレンジである。その一方で，試作したシステムは250 mm×380 mm×h100 mmの大きさで，かつ高価な分光器を用いて計測しているので工業用ガスセンサとしては不向きであった。そこで本研究では，LSPRガスセンサシステムを小型・安価に構成する事を検討した。

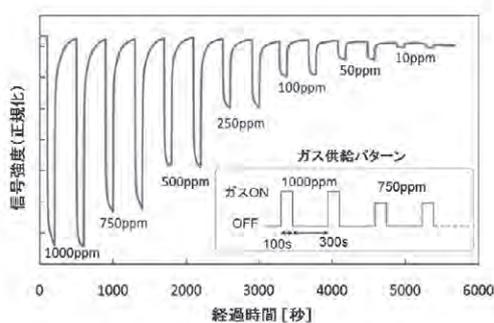


図1. LSPRガスセンサシステムの応答特性  
図中に示したガス濃度変化に対する応答信号を正規化して示す

## 2. 設計

2.1 LSPRセンサの原理 金などの金属ナノ粒子に光を照射すると，LSPRを生じて特定波長の光を吸収する。この光吸収波長は金属ナノ粒子近傍の媒質の屈折率によって変

化するため，バイオセンサなど物質検知としての応用が提案されている<sup>(3)(4)</sup>。一般的には，分光器を用いて光透過スペクトル変化を測定する手法が用いられているが，ナノ粒子の条件を整えると，特定波長の光強度変化を計測するだけで周囲媒質変化を検知できるようになる。たとえば，図2に示したナノドット構造では，波長1250 nmの光強度を測定する事で3種類のアアルコールを識別する事ができる。

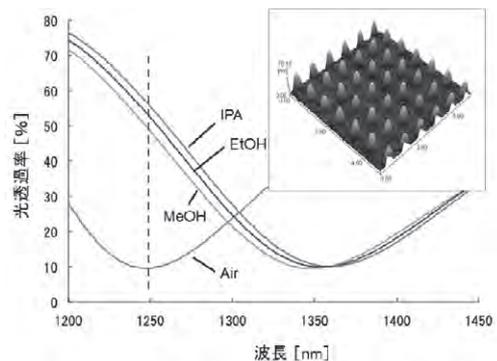


図2. AuナノドットアレイのLSPR特性<sup>(5)</sup>

直径400 nm 高さ60 nmのAuドットを800 nmピッチで格子状に配置した時のLSPR特性(波長-透過率特性)。波長1250 nmの強度変化に着目すると，空気(Air)，イソプロピルアルコール(IPA)，エタノール(EtOH)及びメタノール(MeOH)の識別が可能である。図中はナノドットアレイのAFM像(5 μm×5 μm)

2.2 検出波長の設定 以前の研究においては，LSPRの共鳴波長を1200 nm付近に設定していた。しかしながら，波長1200 nm付近に感度を持つ受光素子はInGaAsフォトダイオードの様に比較的高価である。同様に，波長1200 nmの光源はハロゲンランプなど高価である。そこで，本研究では製造コストが低くなる様に汎用の光半導体部品を用いる事を検討した。受光素子には，最大感度波長が800 nm付近のSiフォトディテクタを選定し，光源としては，高輝度かつ安価である発光波長800～950 nmのIR-LEDを用いる事とした。

従前の共鳴波長1200 nmを900 nm付近に変更するためにはAuナノ粒子の大きさを変更する必要がある。そこで，電磁解析手法のひとつであるFinite-difference time-domain

事業名 平成24年度 基盤研究

\*<sup>1)</sup> 電子半導体技術グループ\*<sup>2)</sup> 元電子半導体技術グループ

method (以下FDTD法)を用いてAuナノ粒子の最適寸法を求めた。FDTDシミュレーションの例を図3に示す。直径300 nm, 高さ50 nmのAuナノドット構造を600 nm間隔で配置するのが望ましいという結果になった。

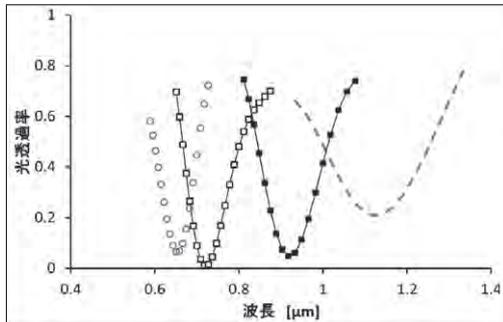


図3. FDTDシミュレーションの結果  
微粒子径と共鳴波長の関係を示す

2.3 EBL条件 Auナノドット構造の作製には、以前の研究と同様に、電子線リソグラフィ (electron beam lithography: EBL) 及びリフトオフ法を用いた。工程概要を図4に示す。電子線描画の時間を短縮するために一般的なスキャン描画法ではなくスポット描画法を用いた。スポット描画法は電子ビーム電流及び、ビーム照射時間によってパターン寸法が大きく変化するばかりか、パターン間隔によってもパターン寸法が大きく変化してしまう。そこで、直径300 nmの円形パターンを600 nm間隔で配置するために必要な描画条件を実験で求めた。描画時間が短く、かつパターン径の微調整が可能である理由から、照射時間1200  $\mu$ s, ビーム電流200 pAを標準条件として選定した。

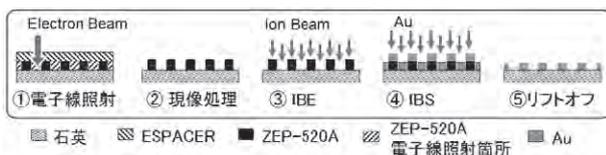


図4. Auナノドットアレイの作製工程

①電子線レジストZEP-520A及び導電性樹脂ESPACERを塗布した石英基板に電子線を照射し、②現像処理を行う。③更にArイオンビームエッチング (ion beam etching: IBE) で表面処理した後、④イオンビームスパッタ (ion beam sputter) 法で金を成膜する。⑤最後に不要なレジストを溶剤等で除去するとAuナノパターンが得られる (リフトオフ)。

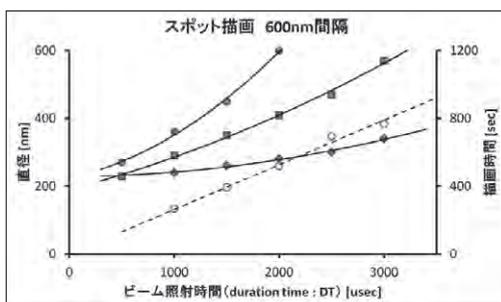


図5. スポット描画条件

ビーム電流及び照射時間を変えた時に得られる円形パターンの径を比較した。描画時間はビーム照射時間に依存する

### 3. 試作・今後の課題

新しく試作したLSPR波長900 nmのAuナノドットアレイ基板及び干渉フィルタを用いてセンサユニットの試作を行った。Auナノドット基板のLSPR特性及び試作ユニットの外観を図6に示す。光源には発光波長940 nmのレンズ付き狭指向IR-LEDを用いると共に、受光素子にはフォトセンサIC TSL-230を使用し、8bitマイクロコントローラボード Arduino UNO (MPU: ATmega328) を用いて光信号強度をLCD表示している。センサヘッドユニットには直径1 mmのテフロンチューブを挿入できる様にしており、Auナノドット基板表面に液体試料を滴下できる。

試料滴下の有無によって信号が変化する事を確かめた。高価な分光器を用いる事なく、安価な光半導体部品を用いてLSPRセンサを構成できる事を確かめた。

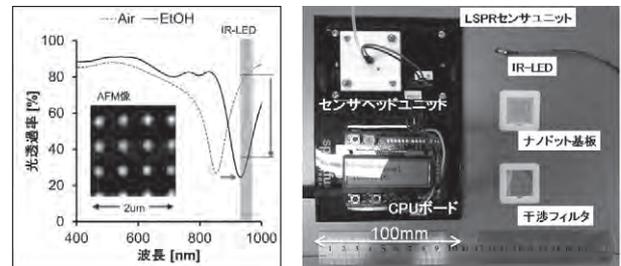


図6. 試作結果

左) ナノドットのLSPR特性。図中はナノドットのAFM像  
エタノールを滴下すると、共鳴波長が80 nmシフトする。この時、波長940 nmでの光透過率変化は約52ポイントである。  
右) 試作したLSPRセンサユニット及び構成部品

本研究では、高価で低スループットの電子ビームリソグラフィ (EBL) を用いており、工業用ガスセンサ製造には適していない。今後はナノインプリント法を用いて金属ナノ構造を安価に大量複製する技術を開発する。また、本研究ではLSPRセンサヘッドを小型化・低コスト化する原理確認までを行っているが、ガス吸着膜をコーティングして実際にガスセンサとして動作するかまでは確認していない。今後はガスセンサとしての動作確認を行い実用化を目指す。

本研究の一部は (独) 科学技術振興機構・東京都地域結集研究開発プログラムのもとで実施したものである。

(平成25年7月25日受付, 平成25年8月9日再受付)

### 文 献

- (1) 秋山 恭子, 紋川 亮, 加沢 エリト: 「メソポーラスシリカ薄膜を利用した局在表面プラズモン (LSPR) による揮発性有機化合物 (VOC) 応答特性」, 平成22年電気学会全国大会予稿集, p.228 (2010)
- (2) 岡本 隆之, 梶川 浩太郎: 「プラズモニクス」, 講談社 (2010)
- (3) 岡本 隆之, 山口 一郎: 局在プラズモン共鳴センサー: 特許第3452837号 理化学研究所: 1999.6.14 出願 2003.7.18 登録
- (4) Sarah Kim, Jin-Mi Jung, Dae-Geun Choi, Hee-Tae Jung, and Seung-Man Yang: Patterned Arrays of Au Rings for Localized Surface Plasmon: Langmuir 22, pp.7109-7112 (2006)
- (5) 加沢 エリト: 「金属ナノドットアレイのLSPR特性」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第6号, pp.14-17 (2011)

## ノート

## 高い信頼性を有するガス電子増幅器の開発とその特性評価

小宮 一毅<sup>\*1)</sup> 藤原 康平<sup>\*1)</sup> 小林 丈士<sup>\*1)</sup>

## Development and evaluation of the stability gas electron multiplier

Kazuki Komiya<sup>\*1)</sup>, Kohei Fujiwara<sup>\*1)</sup>, Takeshi Kobayashi<sup>\*1)</sup>

キーワード：ガス電子増幅器，PTFE

Keywords：Gas Electron Multiplier, PTFE

## 1. はじめに

ガス電子増幅器(Gas Electron Multiplier：以後GEMとする)は，Micro Pattern Gas Detector (MPGD) の一種であり，X線や荷電粒子を2次元で読み出し可能な検出器である。GEMは，素粒子・原子核実験だけでなく，放射線医療分野や非破壊検査などへの応用が期待されている<sup>(1)</sup>。現在，GEMには使用中に電極シートが異常放電により電極間で短絡する問題があり，信頼性の向上が急務となっている。

これまでに，我々は短絡の原因を絶縁樹脂の炭化と考え，耐アーク放電特性が他の樹脂に比べ優れているポリテトラフロロエチレン (PTFE) を絶縁層に選定し加工実験を行ってきた<sup>(2)</sup>。その結果，フェムト秒レーザを用い電極加工が可能である事を見出してきた。

本報では，20 mm角に貫通孔を形成した PTFE 製 GEM の試作を行い，X線源を用いた増GEMの増幅率評価を行ったので報告する。

## 2. GEMとは

GEMは図1に示す様に，ArとCO<sub>2</sub>などの混合ガスで満たされたチェンバ内のカソードとリードアウト部の間に，GEMフォイルが増幅率に応じて複数配置された構造である。GEMフォイルは厚み50 μm～100 μm程度の絶縁体の表裏に銅箔が貼り付けられ，φ50 μm～100 μmの貫通孔がφ100 μm～200 μmのピッチで形成された電極シートである。GEMフォイル表裏の電極に電位差を与えると，放射線によって生じた荷電粒子が貫通孔を通過する間に，電子雪崩により増幅される仕組みである。GEMフォイルの貫通孔形状や穴ピッチが位置分解能や増幅率といったGEMの性能に影響を与える事が知られている。

## 3. GEMフォイルの作製実験

3.1 成膜実験 市販のGEMフォイルは，電極として両面に厚さが数μmの銅を熱圧着したものが使用されてい

る。本研究では市販品と同等に銅極の厚みを1 μmとした。

銅電極の成膜にはマグネトロンスパッタ装置 (ULVAC社製SX-200) を用いた。成膜条件は，プロセスガスにArガスをを用いRF100 W，T/S距離154 mm，基板回転数10 rpm，プロセス圧力 0.67 Pa，時間30 sで表面処理したのち，銅の成膜をDC1kW，T/S距離120 mm，基板回転数10 rpm，プロセス圧力 0.67 Paとし熱ダメージを軽減するため成膜30 sごとに冷却を30 s行い，膜厚が1 μmになるまで同サイクルを繰り返した。

成膜した銅の密着性を評価するため，セロハンテープによる剥離試験 (JIS K 5400，付着性-基盤目試験) を行った。試験は成膜したワーク表面に対して10 mm角の領域に1 mm間隔で格子状に切れ込みを入れ，セキスイ社製のセロハンテープを用いた結果，剥離は見られず密着性が高い事がわかった。

3.2 貫通孔加工実験 フェムト秒レーザを用い，貫通孔の加工を行った。使用したフェムト秒レーザは中心波長780 nm，平均出力800 mW，発振周波数1 kHzである。また，レーザ光はガルバノミラーにより所望の位置に走査し，焦点距離100 mmのfθレンズによりワーク表面に収束した。ワークには銅を両面に厚み1 μmで成膜したPTFEを使用した。レーザ光を0.1 mm/sでφ50 μmの円形に走査し1つの貫通孔を加工した。この走査を200 μmピッチの千鳥配列で繰り返すことで20 mm角の範囲に貫通孔を形成した。

## 4. 特性測定

試作したPTFE製GEMフォイルの増幅率と市販のLCP製GEMの増幅率と比較した。測定装置の概略図を図2に示す。放射線源には<sup>55</sup>Feを用い，ガスチェンバ内はAr：CO<sub>2</sub> (7：3)でガス置換して実験を行った。増幅された電子はRead-out padで検出され，<sup>55</sup>Feのエネルギーと検出された電圧より増幅率が算出される。今回は電子を加速させるためのドリフト領域の電位勾配を2 kV/mmで一定になるようにV<sub>d</sub>，V<sub>c</sub>を入力した。これによって生じるGEMフォイル表裏の電極間の電位差をΔV<sub>GEM</sub>とする。実験では，測定装置側の安全を考慮しΔV<sub>GEM</sub>=300～740 Vの範囲でデータを取得した。今回

事業名 平成24年度 基盤研究

\*1) 電子半導体技術グループ

作製したPTFE製GEMは、 $\Delta V_{GEM}=520\sim 740$  Vで放射線の検出が可能であった。市販されている50  $\mu\text{m}$ 厚LCP製GEMと比べ、試作したPTFE製GEMは同じ電極間電圧 $\Delta V_{GEM}$ では増幅率が10倍低い $\Delta V_{GEM}$ が550 V以上の電圧でも動作する事が分かった。また、市販されている100  $\mu\text{m}$ 厚LCP製GEMと比べ増幅率は同等であるが、 $\Delta V_{GEM}$ が高い電圧で使用可能であるためPTFE製GEMは市販品に比べ高い増幅率を得る事に成功した。取得した増幅率の測定結果を図3に示す。

市販品よりも高い $\Delta V_{GEM}$ が必要な原因は、貫通孔のテーパ部に荷電粒子がトラップされてしまう事や、市販されているLCP製GEMの穴ピッチが140  $\mu\text{m}$ である一方、試作したPTFE製GEMは200 nmと単位面積当たりの貫通孔数が少ない事によるものと考えられる。また、今回、増幅率の取得中にのべ10,000回以上の放電が生じたが、増幅率低下や短絡といった不具合が生じる事はなかった。測定前後のPTFE製GEMの電子顕微鏡観察結果を図4に示す。同図より、放電によるダメージや炭化した様な痕跡は見られず、PTFEがGEMフォイルの絶縁材料として有効である事が確かめられた。

5. まとめ

GEMの信頼性向上のため、絶縁層にPTFEを用いたGEMフォイルの作製プロセスの検討とその特性評価を行った。電極作製実験では、マグネトロンスパッタ装置による銅の最適な成膜条件を明らかにすると共に、GEMフォイルに使用可能な電極部を得た。貫通孔形成実験では、両面成膜したPTFE基材に対してフェムト秒レーザによる加工を行い絶縁層にPTFEを用いたGEMフォイルを得た。また、市販の100  $\mu\text{m}$ 厚LCP製GEMフォイルに相当する高いゲインを得られたこと、10,000回以上の異常放電でも電極間が短絡しないという今までにない高い信頼性を実現した。今後は、X線や放射線がPTFEに及ぼす影響も考慮しGEMフォイルとしての性能評価を行う予定である。

謝辞

本稿は、昨年度、東京大学、理化学研究所と行った共同研究『電極フォイルの高電圧印加実験による信頼性評価』で得られた結果の一部を含みます。また、フェムト秒レーザの使用に際し、ご協力頂きました理化学研究所 洲之内啓博士に深く感謝いたします。

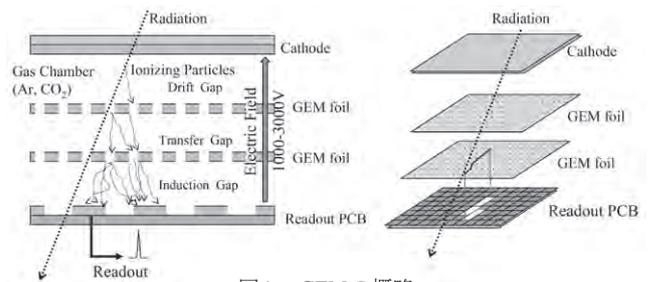


図1. GEMの概略

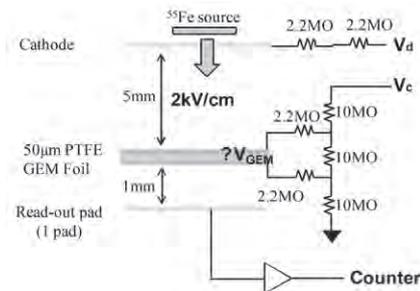


図2. 増幅率の測定セットアップ

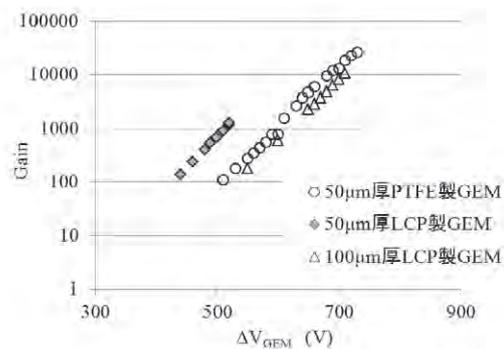
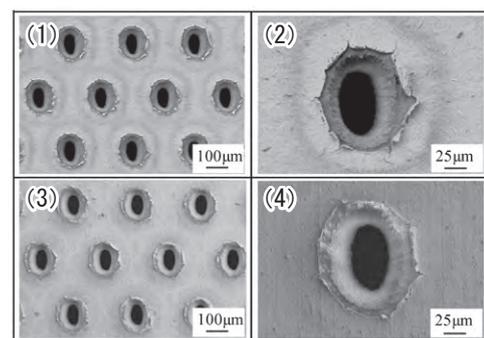


図3. 増幅率と $\Delta V_{GEM}$



(1)測定前 表面SEM像 (2)測定前 表面SEM像 拡大  
(3)測定後 表面SEM像 (4)測定後 表面SEM像 拡大  
図4. 測定前後の表面状態変化

(平成25年7月25日受付, 平成25年8月9日再受付)

文 献

(1)宇野彰二, MPGDを用いた中性子・硬X線画像装置開発, HIGH ENERGY NEWS, Vol.30, No.2, p.66 (2011)  
(2)若林正毅, et al, ガス電子増幅器における電極基材の検討, 2012年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, pp.25-26

## ノート

## マイクロ波帯における電波吸収体の評価法の開発

藤原 康平<sup>\*1)</sup> 志水 匠<sup>\*1)</sup> 小林 丈士<sup>\*1)</sup>

## Development of evaluation method for a wave absorber in microwave

Kohei Fujiwara<sup>\*1)</sup>, Takumi Shimizu<sup>\*1)</sup>, Takeshi Kobayashi<sup>\*1)</sup>

キーワード：電波吸収体，ミリ波，電磁界シミュレーション，複素誘電率，複素透磁率

Keywords：Wave absorbent material, Mm-wave, Electro-magnetic simulation, Complex dielectric constant, Complex magnetic permeability

## 1. はじめに

ノイズ対策用途の電波吸収体は市場に多く出回っているが、マイクロ波，ミリ波に対応した電波吸収体は市販されている物が少ない上に、複素誘電率などの特性が公開されていない場合が多い。したがって、ノイズ周波数に対応した電波吸収体の選択が試行錯誤的であり効率が悪かった。

そこで、本研究ではアンテナ暗室内をモデル化し電磁界シミュレーションで電波吸収体の透過減衰率を計算し、実測値と比較する事でマイクロ波からミリ波帯までの電波吸収体の有効な評価方法の開発を行った。

## 2. 研究内容

本研究では以下の三項目を実行し、アンテナ暗室での測定と電磁界シミュレーション結果との近似性を調査しマイクロ波からミリ波帯までの電波吸収体評価方法を開発する。

- 1) 各試料のアンテナ暗室内における遠方界での透過減衰特性の測定
- 2) 各試料の複素誘電率と複素透磁率を0.5 GHzから50 GHzまで測定
- 3) 各試料の電波吸収特性を電磁界シミュレーション

## 3. 測定

## 3.1 アンテナ暗室内における遠方界での透過減衰率測定

(1) アンテナ暗室内での測定系の構築 アンテナ暗室内で電波吸収体の透過減衰特性の評価系を図1に示す。

送信アンテナと試料である電波吸収体は、送信アンテナから101.5 mm離して設置する。また、送受信アンテナ間の距離は2.95 mである。試料の保持は絶縁物で構成する必要があり、硬質発泡スチロールで基台を製作し、角度と位置をマイクロメータで微調できるステージを用意して測定を行った。

透過減衰率は、ステージに何も取り付けない状態で透過減衰率を測定する。次にステージに試料を取り付けて透過減

衰率を測定する。それらの差分を試料の透過減衰率とした。

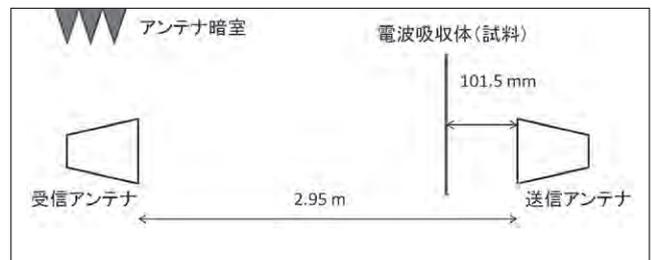


図1. アンテナ暗室内における測定系

(2) 試料の測定結果 試料は、アクリル板(厚さ1.47 mm)、ベニヤ板(厚さ12.03 mm)、電波吸収体(MG10A, 厚さ0.5 mm)を用いた。この結果から、25 GHz～30 GHzにおいてアクリル板の透過減衰率が、電波吸収体と比較して最も小さい事が確認できた。

3.2 各試料の複素誘電率と複素透磁率の測定 複素誘電率と複素透磁率はベクトルネットワークアナライザ(VNA)でSパラメータを測定し、それを演算して算出する。試料のSパラメータの測定は、同軸管法、フリースペース法、導波管法を採用した。

フリースペース法は、送受信アンテナを対向させその中点に試料を設置してSパラメータ計測を行う手法であり、試料面積が大きい場合や試料を加工せずに測定が行える。同軸管法と導波管法はそれぞれ試料を同軸管及び導波管の断面形状に合わせて加工し、試料のSパラメータを計測する。アクリル板の加工を省くためにフリースペース法を、電波吸収体は厚さ1 mmであり導波管内に安定して保持させる事が困難なので同軸管法を採用した。

試料の測定結果として、表1にフリースペース法で測定したアクリル板の複素誘電率と複素透磁率を、表2に導波管法で測定したベニヤ板の複素誘電率と複素透磁率を、表3に同軸管法で測定した電波吸収体の複素誘電率と複素透磁率を示す。なお、表の結果は実部と虚部それぞれ正である値を掲載し、負となった結果はN/Aで表す。

表1. フリースペース法で測定したアクリル板の複素誘電率と複素透磁率

周波数	$\epsilon_r$	$\epsilon_r^*$	$\mu_r$	$\mu_r^*$
29.11 GHz	2.444	0.032	1.089	0.021
33.18 GHz	2.510	0.013	1.064	0.003

表2. 導波管法で測定したベニヤ板の複素誘電率と複素透磁率

周波数	$\epsilon_r$	$\epsilon_r^*$	$\mu_r$	$\mu_r^*$
50 GHz	2.026	0.083	N/A	N/A

表3. 同軸管法で測定した電波吸収体の複素誘電率と複素透磁率

周波数	$\epsilon_r$	$\epsilon_r^*$	$\mu_r$	$\mu_r^*$
18 GHz	308.91	66.13	0.868	0.589

#### 4. 電波吸収特性を有する試料の電磁界シミュレーション

4.1 シミュレーションモデルの作成 透過減衰率の電磁界シミュレーションは、Agilent社のEMPro2011のFDTD (Finite-Difference Time-Domain method) エンジンを用いた。このエンジンは、GPU上で演算が行えるのでCPUを用いる場合よりも計算時間の短縮に貢献できる。シミュレーションは周波数25 GHz~40 GHzで行い、モデルはホーンアンテナとアンテナ暗室内を模擬して作成した。シミュレーションで使用するGPUメモリ容量が10 GBと制限があるので実測ではアンテナ間距離が2.95 mであるのに対し、FDTDシミュレーションではアンテナ間の距離を624.972 mmに短縮した。試料は実測時と同様に101.5 mm送信アンテナから離してある。

4.2 測定値との比較 透過減衰率測定のシミュレーションでは、試料のモデルへ表に掲載した複素誘電率と複素透磁率、厚さを与えて計算を行った。図2に実測とシミュレーションで得たアクリル板の透過減衰率、図3に実測とシミュレーションで得た電波吸収体の透過減衰率を示す。

アクリル板では、実測とシミュレーションが $\pm 1$  dBで良好に近似した。電波吸収体では、実測とシミュレーションが35 GHzまでの領域で良好に近似しているが、それ以上の周波数領域では差異が生じた。これは、シミュレーションで使用した複素誘電率が18 GHzにおける値のために計算誤差が生じたためと考えられる。

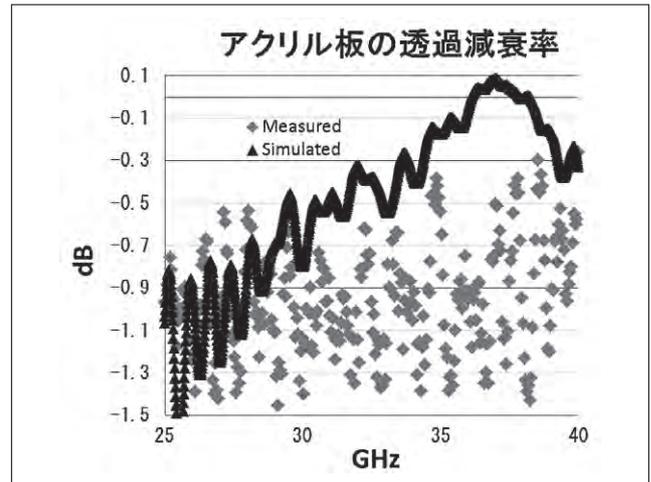


図2. 実測とシミュレーションで得たアクリル板の透過減衰率

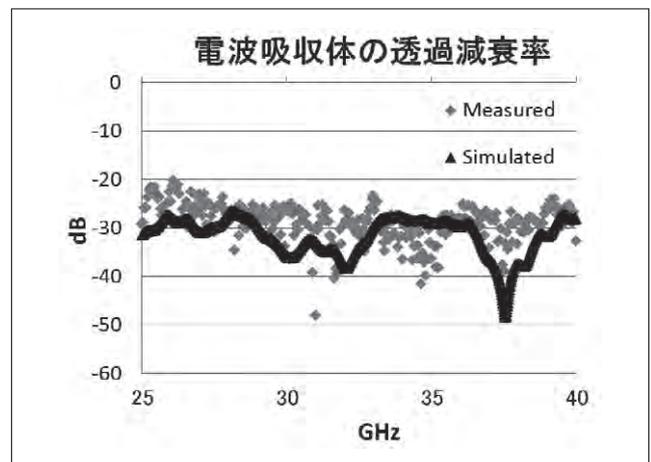


図3. 実測とシミュレーションで得た電波吸収体の透過減衰率

#### 5. まとめ

本研究により、ミリ波帯である40 GHzまでの透過減衰率特性の測定と電磁界シミュレーションが可能となった。これにより、レーダのレドーム材などの評価とシミュレーションが可能になる。

今後は、次世代高速無線LAN (IEEE802.11adなど) が割り当てられている60 GHz帯や76 GHz帯の自動車用レーダまでの評価を目標とする。

(平成25年7月31日受付, 平成25年8月12日再受付)

#### 文 献

- (1)橋本修：電波吸収体入門，森北出版株式会社
- (2)Agilent Technologies：誘電体測定の基礎，Application Note 5989-2589JAJP

ノート

# 圧電セラミクスを用いた矩形平板のアクティブ振動制御

福田 良司<sup>\*1)</sup>

## Active vibration control of rectangular plate using piezoelectric ceramics

Ryoji Fukuda<sup>\*1)</sup>

キーワード：アクティブ振動制御，圧電セラミクス，スピルオーバー

Keywords：Active vibration control, Piezoelectric ceramics, Spillover

### 1. はじめに

構造物にアクティブ制御を講じる際には，センサ，アクチュエータ，コントローラが必要である事は改めて述べるまでもないが，スピルオーバー問題を回避する事も，アクティブ制御を講じる上で，重要な考え方である。このスピルオーバー現象を招いてしまうと，いかに高等な制御系を構築しても，制御効果を得る事ができないか，制御を講じた事によって状況を悪化させてしまう事がある。これは振動制御において，逆加振を招く事になり，最悪の場合，対象構造物にダメージを与えてしまう恐れがある。したがって，スピルオーバー問題は制御系設計の際に回避しておきたい問題であるが，物理的に避けられない事もある。例えば，加速度ピックアップに起因する観測スピルオーバーがある。振動計測においてもっとも一般的なセンサであるが，センサの設置位置によって，観測スピルオーバーが生じる。なお，スピルオーバーには観測スピルオーバー，制御スピルオーバーなどの種類があるが，本研究で対象とするのは制御スピルオーバーである。

本研究では，分布定数系アクチュエータを用いて，不可制御モードの発現を防ぐ立場から，スピルオーバーを回避する手法を提案する。はじめに，アクチュエータの形状について，先の論文で提案している，スマート・クラスタ・センサ<sup>(1)</sup>を用い，アクチュエータとの間に相反性が成り立つとの仮定のもとに，形状関数を提案する。次いで，提案した形状関数によってシェーピングされたアクチュエータが，不可制御モードの発現を防ぐ事ができる事を示す。最後に，振動制御系のアクチュエータとしての性能を検証するため，クラスタ制御系を構築し，提案する新たなアクチュエータによる振動制御効果を実証する。

### 2. 分布定数系アクチュエータ

振動モードのノードラインの影響を受けずに，構造物の振動情報を検出するセンサとして，スマート・クラスタ・センサを提案した<sup>(1)</sup>。本研究では，制御のアクチュエーション

ンにおいて，センサと同様に，振動モードのノードラインの影響を受けずに，制御力を確実に講じる事ができるアクチュエータを提案する。先のクラスタ制御における研究において，クラスタフィルタリングとクラスタアクチュエーションの間には相反性がある事が報告されている<sup>(2)</sup>。これは集中定数系のセンサ，アクチュエータにおける議論であったが，分布定数系のセンサ，アクチュエータにおいても同様に相反性がある事が考えられる。そこで，センサと同様の形状を有するアクチュエータを具現化すれば，アクチュエータ上をノードラインが通過しても，当該モードを励起する事が可能なアクチュエータを実現できる。

まず，形状関数 $\psi(\mathbf{r})$ によってシェーピングされた2次元分布定数系アクチュエータが貼付された平板において，当該アクチュエータによる平板の振動方程式は次式の様に記述できる。

$$D\nabla^2\nabla^2w(\mathbf{r},t) + \rho h\ddot{w}(\mathbf{r},t) = -ke(t)\left(d_{31}\frac{\partial^2\psi(\mathbf{r})}{\partial^2x} + d_{32}\frac{\partial^2\psi(\mathbf{r})}{\partial^2y}\right) \dots\dots\dots (1)$$

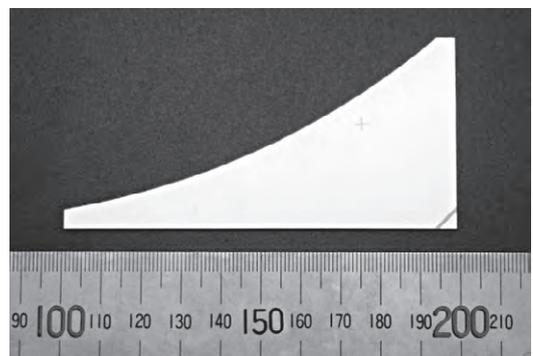


図1. 2次関数に従ってシェーピングした圧電セラミクス

事業名 平成21,22,23年度 科研費若手 (B)  
\*1) 機械技術グループ

ここで、 $D$ は平板の曲げ剛性、 $\nabla$ は微分演算子、 $\rho$ は平板の密度、 $\kappa$ は圧電材料の厚さに関する定数、 $e$ は入力電圧、 $d_{31}$ 及び $d_{32}$ は圧電材料の圧電定数をそれぞれ表す。本研究では、2次元分布定数系アクチュエータの形状関数を、先の研究成果から2次関数とし、図1に示す様な圧電セラミクスを作成した。

### 3. 矩形平板の振動制御

2章で提案したアクチュエータを用いて、矩形平板(0.628 m × 0.4 m, 板厚0.0016 m)の振動制御実験を行う。本研究では、制御スプルーオーバー問題を解決するために、圧電セラミクスのアクチュエータを採用しているが、集中定数系のアクチュエータでは対処できない振動モードの例として、図2に平板の(1, 3)モードと(2, 3)モードの振動形状を示す。これらは、いずれもスキヤニングレーザ振動計により計測したものである。本実験では、図2に示すモードのノードライン上にアクチュエータを貼付し、制御力が得られる事を実証する。なお、本アクチュエータを用いて(1, 3)モード、(2, 3)モードが励振できる事を実験により確認したが、紙面の都合上、実験結果は省略する。

次に、振動制御実験による制御効果を図3に示す。はじめに、本制御系で制御対象となるのは13個存在するモードのうち、奇数/奇数クラスタに属する5つのモードである。これを踏まえたうえで図3をみると、5つのピークに制御効果が表れている事がわかる。たとえば、48 Hzの(1, 1)モードは、制御を講じた事により10 dBの低減効果が得られている。同様に308 Hzの(3, 1)モードは15 dBの低減など、5つの奇数/奇数モードに制御効果が表れている。なお、アクチュエータ上をノードラインが通過する(1, 3)モードについては、(2, 1)モードが近接しているため、制御効果がわかりにくい、10 dBの低減効果が得られている。この結果から、振動モードのノードラインがアクチュエータ内を通過しても、当該モードを十分に抑制できる事が実証された。更に、制御対象とするモードのみに制御力を講じ、他のモードには影響を与えないという、クラスタ制御の特徴も、本実験結果から明らかになった。

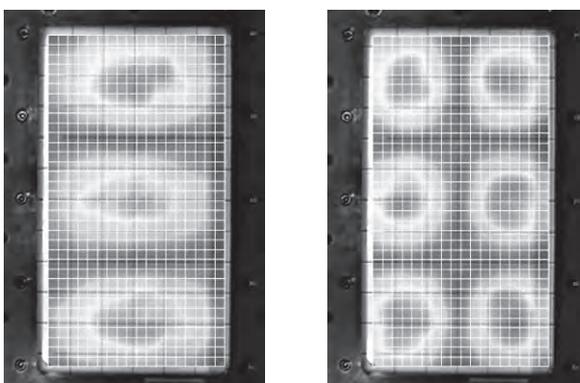


図2. 平板の振動形状 [左](1, 3)モード [右](2, 3)モード

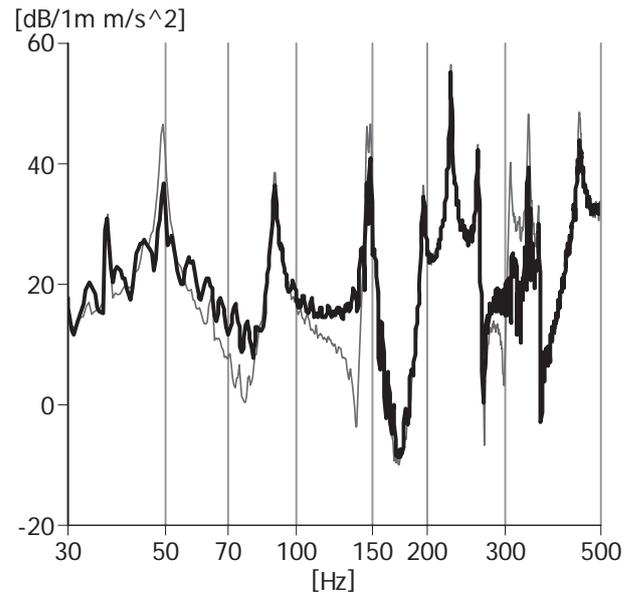


図3. 矩形平板の振動制御実験結果  
——: 制御なし ———: 制御あり

### 4. まとめ

本研究では、ポイントアクチュエータに起因する制御スプルーオーバー問題の回避を指向し、圧電セラミクスを用いた分布定数系のアクチュエータについて提案し、その効果について検証した。はじめに、先の研究で提案したスマート・クラスタ・センサをベースに、センサ形状を提案した。最後に、制御系としての効果を確認するため、クラスタ制御系を構築した。本研究では、アクチュエーションのみクラスタ制御とし、センシングは平板の加速度をダイレクトにセンシングする、いわばセミクラスタ制御系を構築した。実験の結果、振動モードのノードラインが分布定数系のアクチュエータ上を通過しても、制御対象の振動モードのピークを十分に抑制する事が可能な事を実証した。

最後に、本研究は平成21~23年度科学研究費補助金若手研究(B)によって行われたものである事を記し、ここに感謝の意を表す。

(平成25年7月19日受付, 平成25年8月15日再受付)

### 文 献

- (1) 福田良司, 田中信雄: 「矩形平板における一般化スマート・クラスタフィルタリングとスマート・クラスタ制御について」, 日本機械学会論文集C編, Vol.68, No.667, pp.825-832 (2002)
- (2) 田中信雄, 菊島義弘: 「分布定数系構造物の振動制御に関する研究: クラスタ制御の提案」, 日本機械学会論文集C編, Vol.64, No.619, pp.780-787 (1998)

## ノート

# 組み込みシステム上で動作するRTミドルウェアによる運動制御 — 模型回転翼機への適用

佐々木 智典<sup>\*1)</sup> 島田 茂伸<sup>\*1)</sup>

## Motion control with robotic technology middleware on embedded system — application to a model rotorcraft

Akinori Sasaki<sup>\*1)</sup>, Shigenobu Shimada<sup>\*1)</sup>

キーワード：RTミドルウェア，クアッドロータ，飛行制御，組み込みLinux

Keywords：RT-middleware, Quadrotor, Flight control, Embedded Linux

### 1. はじめに

RTミドルウェアはロボットシステムを構築するためのソフトウェアプラットフォームであり，独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のプロジェクトにおいて独立行政法人産業技術総合研究所，他により開発された<sup>(1)</sup>。RTミドルウェアを利用したシステム構築の機能的単位となるコンポーネントの仕様は国際標準化団体Object Management Group（OMG）による標準として策定されている<sup>(2)</sup>。RTミドルウェアの実際の標準実装であるOpenRTM-aistはオープンソースソフトウェアとして公開されている。本研究ではOpenRTM-aistを組み込みLinuxボード上で利用し，模型回転翼機（図1）の運動制御を行うシステムを構築した。



図1. 模型回転翼機

### 2. システム構成

2.1 ハードウェア OpenRTM-aistの利用のためには，同じくOMG標準のミドルウェアであるCORBA及びTCP/IPプロトコルスタックが必要となり，相応の計算機

性能が要求される。このため，RTミドルウェアの利用においてはPCベースのシステムの事例が多いものの，上記要求を満たしうる組み込みボードによるシステムの構築も行われている。本研究では，組み込みLinuxボードの一つであるArmadillo-440（株式会社アットマークテクノ）を用いる。Armadillo-440にはARM9コアを備えたSystem-on-Chip LSIであるi.MX25（Freescale Semiconductor, Inc.）が搭載されており，設定によりPWM出力機能4チャンネル，USBホストコントローラ機能1チャンネルがそれぞれ利用可能である。

図1の模型回転翼機F330（DJI Innovations Technology, Co. Ltd.）はクアッドロータ（あるいはクアッドコプタ）と呼ばれ，4個のロータを備える。その姿勢（ロール，ピッチ，ヨー角）を制御するには，姿勢に応じた4個のロータの回転速度の調節が必要となる。ロータには順ピッチと逆ピッチの2種類がそれぞれ1対あり，ヨー軸まわりに発生する力のモーメントを打ち消しあう様に配置する。

姿勢の計測には3軸ジャイロITG-3205（InvenSense Inc.），3軸加速度センサBMA180（Bosch Sensortec GmbH），3軸地磁気センサHMC5883L（Honeywell International Inc.）を利用する（これらを搭載したボードCRIUS MultiWii SEのファームウェアを書換えて利用）。ロータを駆動するブラシレスDCモータDJI 2212/920KVの回転速度制御にはRC模型用の速度制御器（DJI 18A OPTO ESC（Electric Speed Controller），マイコン及びモータドライバ回路）を使用し，その目標速度をi.MX25のPWM出力により指令する。

推力，姿勢の目標値はユーザによるゲームパッド（またはジョイスティック）操作により指定される。ゲームパッドは別のホストPCに接続されており，操作に基づく指令は無線LAN（IEEE802.11g）によりクアッドロータに送信される。機体側ではUSB-無線LANアダプタWLI-UC-GNM2（株式会社バッファロー，Ralink RT3070搭載）により送受信を行う。

事業名 平成24年度 基盤研究  
\*1) 機械技術グループ

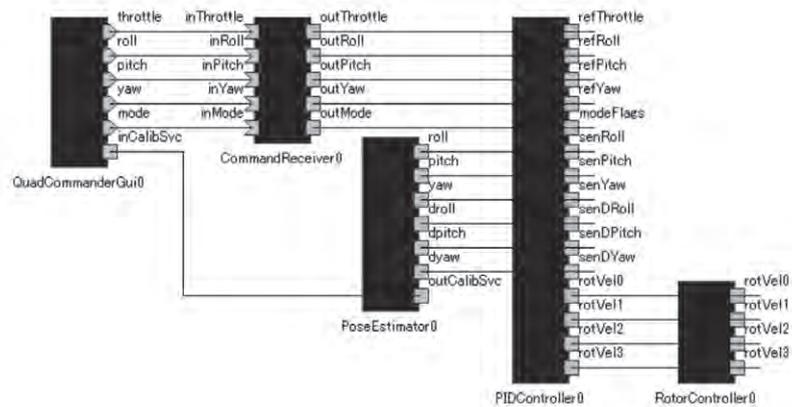


図2. RTコンポーネント間の接続

2.2 ソフトウェア 機体制御ソフトウェアはOpenRTM-aist 1.1.0を利用して構成され、Linux (カーネル2.6.26-at13)上で動作する。RTミドルウェアにより構成するシステムにおいて、2.1節に述べた計測、制御を複数の機能単位により分担して行う。この機能単位をRTコンポーネントと呼ぶ。RTコンポーネントの接続関係はRTミドルウェアのツール (OpenRTP RT System Editor) により図2の様に表示され、その状態のモニタリングが可能である。図2において矩形がRTコンポーネントを表し、その間の線は通信のための接続を表す。図2のRTコンポーネントそれぞれについて以下に述べる。以下のコンポーネントのうち、QuadCommanderGui以外はC++言語により実装され、クアッドロータ上で動作する。QuadCommanderGuiのみPython言語により実装され、クアッドロータと別のPC上で動作する。RTコンポーネント間の接続は言語に依存しない。

(1) RotorController 4個のロータの回転速度を制御する。実際上の制御はESCが行うので、このコンポーネントは入力の回転速度目標値に対応するPWM信号のパルス幅を計算し、そのPWM出力を実行する。

(2) PoseEstimator 3軸ジャイロ、3軸加速度センサ、3軸地磁気センサによる測定値を基に姿勢 (ロール、ピッチ、ヨー角) の推定を行う。この推定値は姿勢制御に使われる。

(3) PIDController 姿勢制御を行うため、PoseEstimatorの出力である推定姿勢とユーザ入力に基づいて、ロータ回転速度の目標値を計算する。対称にロータを配置した構成のクアッドロータが水平に近い姿勢であれば、ロール、ピッチ、ヨー角はそれぞれ独立に制御できる<sup>(3)(4)</sup>。

(4) QuadCommanderGui ユーザのゲームパッド (ジョイスティック) 操作に対応した指令を次のCommandReceiverに送信する。また、PC画面上のGUIによりスティック角度を表示しユーザにフィードバックする。

(5) CommandReceiver 外部のコンポーネントとのインタフェースとして働く。後述する様にクアッドロータ機体上で動作するRTコンポーネント間のデータ通信に共有メモリを利用している都合があり、このコンポーネントのみ標準のデータポートを配備し、外部との通信を行える様にする。

これらのコンポーネントの実行に関して、全てを同一

のプロセスにまとめて実行する方法 (複合コンポーネント機能の利用) が比較的に実装容易であるものの、本研究ではコンポーネント分割のケーススタディとして別々のプロセスとして実行する方法を採用した。この時、コンポーネント間の通信の遅延が問題となるため、これを低減する共有メモリを利用したコンポーネント間接続の方法を開発した。また、カーネルのプリエンブション機能を有効にする事により、制御周期の遅延の低減を図り制御を行う。

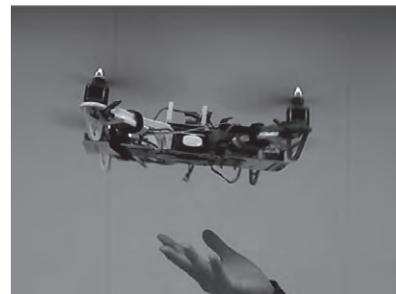


図3. 飛行中の模型回転翼機

以上のRTコンポーネントにより構成したシステムにおいて、10 msec前後の制御周期での姿勢制御を行える事を確認した。図3に、実験における飛行の様子を示す。

### 3. まとめ

RTミドルウェアを用いて複数のコンポーネントによる模型回転翼機 (クアッドロータ) の制御について試作開発を行った。今後、更に制御性能の改善等について検討する。

(平成25年7月16日受付)

### 文 献

- (1) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構研究評価委員会: 『『ロボットの開発基盤となるソフトウェア上の基盤整備』事後評価報告書』(2006)
- (2) Object Management Group: “Robotic Technology Component, version 1.1” (2012)
- (3) E. Altug, J. P. Ostrowski, and C. J. Taylor, “Control of a Quadrotor Helicopter Using Dual Camera Visual Feedback”, The International Journal of Robotics Research, Vol.24, No.5, pp.329-341 (2005)
- (4) K. Nonami, F. Kendoul, S. Suzuki, W. Wang, and D. Nakazawa. “Autonomous Flying Robots: Unmanned Aerial Vehicles and Micro Aerial Vehicles”. Springer (2010)

## ノート

## 有機化合物モデルを用いた凝固形態の検討

西村 信司\*<sup>1)</sup>

## Investigation of solidification morphologies used on organic materials

Shinji Nishimura\*<sup>1)</sup>

キーワード：一方向凝固，その場観察，凝固形態

Keywords：Unidirectional solidification, *In-situ* observation, Solidify morphology

## 1. はじめに

Al-9mass%Si合金の凝固組織は、図1に示すデンドライト組織と共晶組織に大別できる。これら組織の大きさは、共晶Siの大きさ・分散に従い、機械的性質に大きく影響を与える。このため、組織の大きさを自由に制御できれば性能改善が行える。

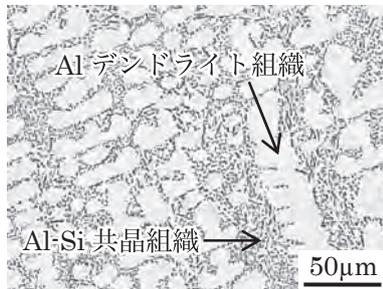


図1. Al-9mass%Si合金の凝固組織

これら組織の大きさは、組成及び凝固条件によって変化する。このため、目的の組織及び組織サイズが得られる条件を理論的及び実験的に得る研究がなされてきた。理論的に組織サイズと条件を得るには、固/液界面近傍の熱・物質の移動を詳細に検討する必要がある。そのため、凝固中の固/液界面を“その場観察”する事が望ましい。“その場観察”には金属結晶成長形態を模せる有機化合物が用いられてきた。これらの理論的検討の多くはデンドライトと共晶組織のいずれかを対象としてきた。二つの組織が同時に形成される凝固（速度）領域がある場合の理論予測研究は少ない。また、三元系以上の合金では、二種以上の凝固組織の複合界面が存在する可能性が高い。

そこで、複合した組織形成がなされる場合の新しい組織サイズ予測法を検討するために“その場観察”装置を新た

に作製した。装置構造は宮田らの報告<sup>(1)</sup>を参考にした。本稿では、装置構造と仕様及び装置から得られる形態及び組織サイズとその妥当性について報告する。

## 2. その場観察装置

2.1 装置構成及び仕様 装置は凝固界面を観察できるように図2に示す構成とした。実験試料を融解し、凝固させるための部分である融解・凝固部、試料セルを等速で移動させるための駆動部、凝固過程を観察し記録するための観察・記録部からなる。各部構成要素の仕様を表1に示す。温度制御はデジタルプログラム調節計によって供給電流量を調整し、温度（勾配）制御を行った。融解部と凝固部の間には10 mm程度の隙間があり顕微鏡による“その場観察”及びCCDカメラを用いた画像データの記録が可能となっている。

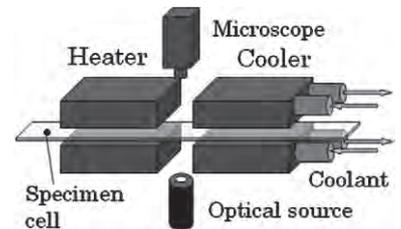


図2. その場観察装置模式図

2.2 実験試料及び試料セル 実験試料として溶媒にサクシノニトリル (Succinonitrile,  $\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , 以下SCNと略記)を用いた。溶質にはアセトンとしょう脳を用いた。実験に用いたSCNは減圧蒸留及びゾーンリファインを行い、純度を99.9%以上（不純物をアセトンと仮定した場合）に高めたものである。SCN-アセトン系はデンドライト組織、SCN-しょう脳系は共晶組織を模すために使用され、物性値も既

表1. 構成要素の主な仕様

融解部	最高温度	200 °C	熱源：ラバーヒーター	プログラム温調計によるPID制御
凝固部	最低温度	-25 °C	熱源：ペルチェ素子	冷却液を循環させることにより氷点下を実現
駆動部	最低速度	0.05 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	駆動形式：ステッピングモータによるステップ制御	
観察部	最小倍率	等倍	透過型顕微鏡 (CCDカメラとの接続により凝固界面の録画が可能)	
	最大倍率	144倍		

知であるため、理論予測との検討が容易である。

図3に示す試料セルに試料を封入し実験に供した。試料セルはテンパックス®ガラス製である。また、ガラス板厚は0.5 mmであり、試料を封入する空間の厚みは約0.5 mmである。試料セル内には凝固方向に垂直になる様にK熱電対を配置しており、凝固中の温度勾配を測定できる。

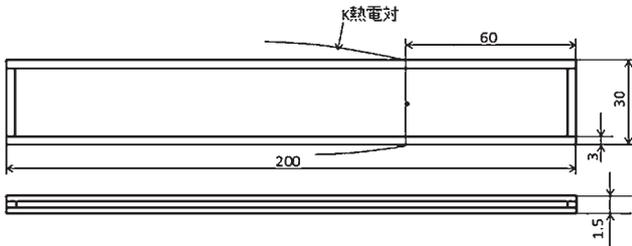


図3. 試料セルの構造

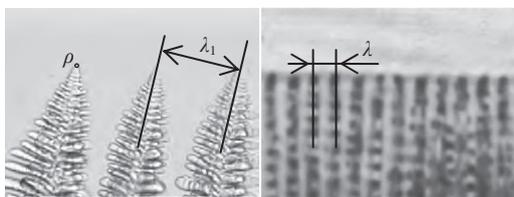
### 3. 実験

3.1 実験及び評価方法 一方向凝固実験を行い、これまでの予測理論と比較する事で妥当性を評価する。実験条件を表2に示す。

表2. 実験条件

材料系	SCN-アセトン系	SCN-しょう脳系
溶質濃度	0.25 mol% アセトン	24 mass% しょう脳 (共晶組成)
凝固速度	0.01~0.1 mm・s <sup>-1</sup>	0.0001~0.0007 mm・s <sup>-1</sup>
温度勾配	1.8±0.2 K・mm <sup>-1</sup>	

SCN-アセトン系では図4(a)に示す先端曲率半径 $\rho$ 及び一次アーム間隔 $\lambda_1$ を、SCN-しょう脳系では図4(b)に示すラメラ間隔 $\lambda$ を測定量とした。 $\rho$ 及び $\lambda_1$ はKurz&Fisher<sup>(2)</sup>によって式(1)及び式(2)であると提案されている。また、ラメラ間隔 $\lambda$ はJackson&Hunt<sup>(3)</sup>により式(3)となる。このとき式(1)~(3)の $V$ は凝固速度、 $D$ は溶質拡散係数、 $\Gamma$ はGibbs-Tomson係数、 $k$ は平衡分配係数、 $\Delta T_0$ はある溶質濃度における液相線と固相線温度の差、 $\alpha^L$ は凝固潜熱、液相線勾配及び界面張力からなる定数、 $Q^L$ は体積比、溶質濃度及び拡散係数によって決まる定数である。



(a) デンドライト組織 (b) 共晶組織  
図4. 各組織の測定量

$$\rho = \sqrt{4\pi^2 D \Gamma / \Delta T_0 k V} \dots\dots\dots (1)$$

$$\lambda_1 = 4.34 (\Delta T_0 D \Gamma)^{0.25} / (kV)^{0.25} \cdot G^{0.5} \dots\dots\dots (2)$$

$$\lambda = \sqrt{\alpha^L Q^L V} \dots\dots\dots (3)$$

3.2 実験結果 実験より得られた固/液界面形態を図5に示す。SCN-アセトン系ではデンドライト形態が、SCN-

しょう脳系の共晶組成では共晶組織であるラメラロード形態が現れた。図6に図5より得られた測定量(先端曲率半径 $\rho$ 、一次アーム間隔 $\lambda_1$ 及びラメラ間隔 $\lambda$ )を示す。凝固速度の増加に従い、 $\rho$ 、 $\lambda_1$ 及び $\lambda$ が小さくなっている。この結果は式(1)~(3)をよく満たしている。

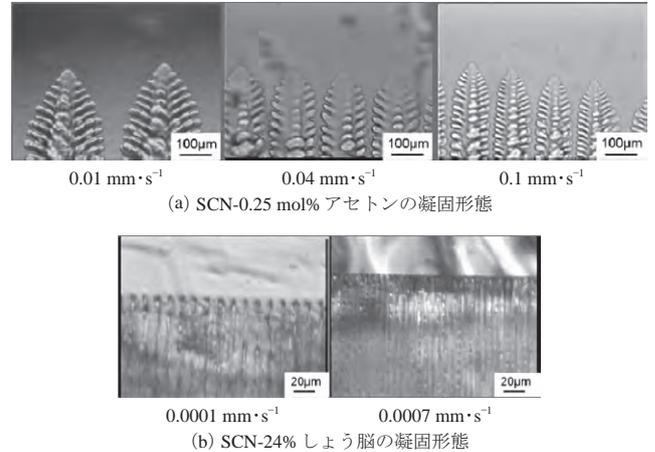


図5. 有機化合物モデルの凝固形態

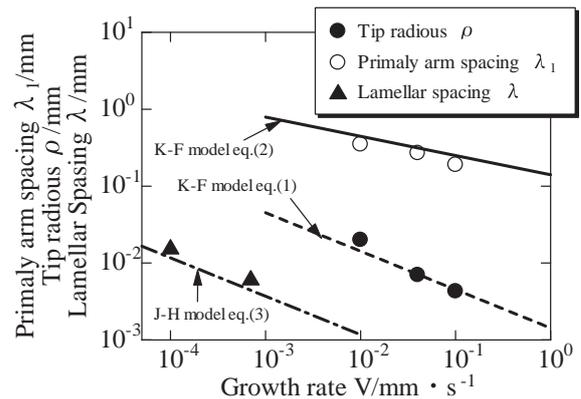


図6. 先端曲率半径 $\rho$ 、一次アーム間隔 $\lambda_1$ 、ラメラ間隔 $\lambda$ の凝固速度依存性

### 4. まとめ

試料を調整する事により、本装置を用いて任意の凝固形態を現す事ができ、その組織サイズはこれまでの理論予測をよく満たす。

本報告で、有機化合物モデルを用いて詳細な凝固形態が検討可能である事が確認できた。今後更なる実験検討を繰返す事で、予測理論の確立に役立つと期待できる。

(平成25年7月19日受付, 平成25年8月15日再受付)

### 文 献

(1) Y. Miyata, H. Takahashi, M. Herai : 「Constrained solidification in high rate and transition of morphology」, J. Japan inst. Metals, No.71, pp.1032-1040 (2007)  
 (2) W. Kurz, D.J. Fisher : 「Fundamentals of solidification」, Trans Tech. Publ., Paris, (1984)  
 (3) K. A. Jackson, J. D. Hunt : 「Lamellar and rod Eutectic growth」, Trans. Metall. Soc. AIME, Vol.236, pp.1129-1142 (1966)

## ノート

## ステンレス鋼と異種金属のレーザ溶接界面の高信頼性化

青沼 昌幸\*<sup>1)</sup> 岩岡 拓\*<sup>1)</sup> 寺西 義一\*<sup>2)</sup> 森河 和雄\*<sup>3)</sup>

## Improvement of reliability in joint interface between stainless steel and dissimilar metal by YAG laser welding

Masayuki Aonuma\*<sup>1)</sup>, Taku Iwaoka\*<sup>1)</sup>, Yoshikazu Teranishi\*<sup>2)</sup>, Kazuo Morikawa\*<sup>3)</sup>

キーワード：ステンレス鋼，銅，異種金属溶接，YAGレーザ溶接，接合界面

Keywords：Stainless steel, Copper, Dissimilar metal welding, YAG laser welding, Joint interface

## 1. はじめに

異種金属との接合需要の高い市販合金として，ステンレス鋼が挙げられる。特に，ステンレス鋼と銅合金の異材接合は高い需要を有し，産業において最も普及している組合せの一つといえる。ステンレス鋼と銅との溶接は，実用化されているものの破断トラブルが多く，また，溶接可能といった報告も従来から多く認められるが，接合強度に最も影響を及ぼす接合界面の微細構造を含めた報告例は少ない<sup>(1)(2)</sup>。本研究では，主成分が同一（Fe）で合金元素が異なる，純鉄，フェライト系ステンレス鋼，オーステナイト系ステンレス鋼とタフピッチ銅とのYAGレーザ溶接部について，接合界面の比較検討を行い，溶接条件と母材組成が，異材溶接性と溶接部の信頼性に及ぼす影響について明らかにする事を目的とした。

## 2. 実験方法

表1に本研究で用いた母材の化学組成と機械的性質を示す。この他，比較用に純鉄（99.99 mass%Fe）を用いた。溶接においてはYAGレーザの平均出力を600 W，ビーム径を0.6 mmと固定し，溶接速度を50～450 mm/minと変化させる事で入熱量を制御した。母材の形状は，長さ150 mm，幅50 mm，厚さは1 mmとした。溶接では純鉄，SUS430及びSUS304を上側に配置し，下側にC1100（以下Cuと表記）を配置して，純鉄及びSUS側からレーザを照射して重ね溶接を行った。溶接後，光学顕微鏡による組織観察，走査型電子顕微鏡（SEM）及びエネルギー分散型X線分光分析器（EDS）による観察と分析を行い，溶接部での元素分布状態について検討した。接合界面については，集束イオンビーム加工装置（FIB）を用いて，透過型電子顕微鏡（TEM）観察用の薄片試料を作製し，STEM-HAADF像での観察とEDSに

よる元素分析を行った。また，静的強度評価として，5 mmの試験片による引張せん断試験を行った。

## 3. 実験結果及び考察

純鉄/Cu，SUS430/Cu及びSUS304/Cuの重ね接合部の，純鉄及びSUS側溶融部の光学顕微鏡組織を図1に示す。Cuは，Feのオーステナイト領域を拡大するオーステナイト安定化元素として知られる。しかし本研究においては，純鉄の組織にCuは影響を及ぼしておらず，全てフェライトとなり，結晶粒の粗大化のみが認められた。SUS430/Cu溶融部では，急冷により一部がマルテンサイト化し，フェライトとマルテンサイトが混在した組織が形成された。SUS304/Cu溶接部では，フェライトとオーステナイトによるデンドライト組織が認められ，粒界に沿って部分的に割れが認められた。図2に，各溶接部の接合界面断面の光学顕微鏡組織を示す。純鉄/Cu及びSUS430/Cu溶接部の接合界面において，それぞれ，純鉄とCu，SUS430とCuとの混在領域が生成しており，溶接割れ等の欠陥は認められなかった。しかし，SUS304/Cuの接合界面では，接合界面近傍のSUS304側に割れが認められた。この割れは溶接速度150 mm/min以上では発生しないが，100 mm/min以下に溶接速度が減少すると発生し，入熱量の増加により，割れを生じる領域は増加した。SEM-EDSによる分析の結果，SUS304/Cu溶接部では，溶接割れを生じた部分でCuの濃化が明瞭に認められた。以上の結果から，SUS304/Cu溶接部の割れについて検討した結果を以下に示す。SUS304母材はオーステナイト単相であるが，溶接した場合，溶融部の凝固はFAモード（初晶フェライト＋二相凝固）となり，フェライトとオーステナイトが混在した組織となる。しかし，オーステナイト安定化元素のCuが多

表1. 供試材の化学組成と機械的性質

母材	Chemical Composition (mass%)								Tensile Strength (MPa)	Hardness (HV)
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe		
SUS430	0.02	0.16	0.73	0.027	0.004	16.12	0.10	Bal.	447	153
SUS304	0.06	0.41	1.11	0.031	0.002	18.00	8.00	Bal.	660	172
C1100	(99.97% Cu)								242	89

事業名 平成24年度 基盤研究

\*<sup>1)</sup> 機械技術グループ\*<sup>2)</sup> 表面技術グループ\*<sup>3)</sup> 高度分析開発セクター

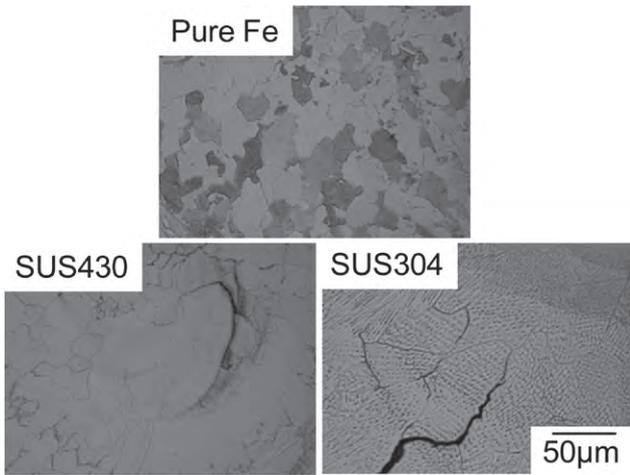


図1. 重ねYAGレーザー溶接による、純鉄及びSUS側溶融部の光学顕微鏡組織 (溶接速度 50 mm/min)

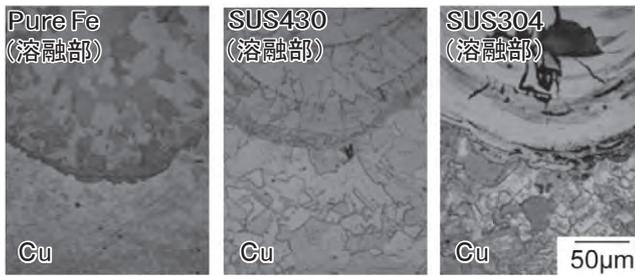


図2. 接合界面断面の光学顕微鏡組織 (溶接速度 50 mm/min)

く含まれる領域においては、フェライト量が減少してのFAモード、AFモード(初晶オーステナイト+二相凝固),あるいはAモード(オーステナイト単相凝固)となる。この場合、S, Pなどの低融点不純物を固溶するフェライトが減少するために、デンドライト粒界にこれらの低融点元素が偏析し、高温割れを生じやすい。また、これらの領域ではCu量が過剰となっており、融点の低いCuは、粒界に偏析し、遅れて凝固する事となる。以上の事から、凝固前後の高温状態において、粒界に偏析して凝固したCuが要因となり、溶融部で凝固割れを生じたと考えられる。

図3に、SUS304/Cu溶接部の接合界面での、STEM-HAADF像及び特性X線像を示す。SUS304/Cu溶接部では、NiとCuを含む幅1.5µmの領域が認められた。しかし、光学顕微鏡観察で認められた著しい高温割れや、マイクロクラックは確認されなかった。この事から、溶接部での割れは、凝固時にCuが粒界に偏析する事が主な要因で、CuとNiとの固溶体生成は割れの要因にはならないと考えられる。以上から、急冷となるYAGレーザー溶接においても、主成分のFeとの固溶度が小さいCuとの溶接では、入熱量が過剰となった場合に高温割れを生じる事が判明した。

図4に各溶接部の引張せん断強さを示す。純鉄/Cu及びSUS430/Cu溶接部では、溶接速度を減少して入熱量を増加する事で強度は増加するが、SUS304/Cu溶接部では入熱量が過剰となった場合に強度が著しく減少した。これらの結

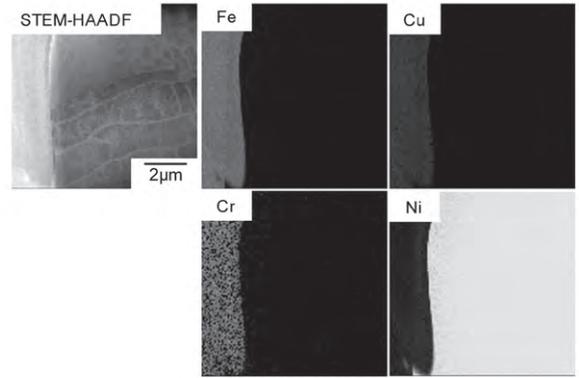


図3. SUS304/Cu溶接部の接合界面での、STEM-HAADF像及び特性X線像

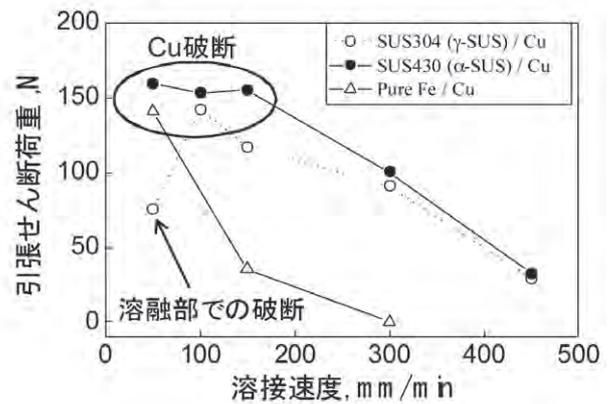


図4. 溶接部の引張せん断強さ

果は組織観察による結果と良く対応しており、接合強度の安定には、入熱量の制御によるCuの溶融量制御及び組織制御が重要である事が明らかとなった。

#### 4. まとめ

ステンレス鋼の合金元素と溶接条件が、銅との異材溶接性と溶接部の信頼性に及ぼす影響について組織要因を中心に検討した結果、接合強度の安定と高信頼性化には、Cuの溶融量制御による組織制御が重要である事が判明した。

(平成25年7月17日受付, 平成25年8月15日再受付)

#### 文 献

- (1) C. Yao, B. Xu, X. Zhang, J. Huang, J. Fu, Y. Wu: "Interface microstructure and mechanical properties of laser welding copper-steel dissimilar joint", Optics and Lasers in Engineering, Vol.47, Issues 7-8, pp.807-814 (2009)
- (2) M. Sahin, E. Çıl, C. Misirli: "Characterization of Properties in Friction Welded Stainless Steel and Copper Materials", Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 22, Issue 3, pp.840-847 (2013)

ノート

# 光を用いた生体組織配向評価法の開発

海老澤 瑞枝\*<sup>1)</sup>

## Development of aligned tissue evaluation method using optical techniques

Mizue Ebisawa \*<sup>1)</sup>

キーワード：偏光計測，ミュラー行列，混濁媒質，複屈折，旋光性

Keywords：Polarimetry, Mueller matrix, Turbid media, Birefringence, Optical rotation

### 1. はじめに

生体組織の配向特性は，組織の形態や強度と密接な関係があり，再生医療や硬組織疾患の治療法の開発等に不可欠な情報である。透明な高分子材料の配向評価では，偏光を用いて配向方向とその垂直方向とで生じた屈折率の差を計測する複屈折計測が広く用いられている。生体組織においても複屈折は繊維状高分子や微小構造の配向性を評価する上で重要な指標となるが，たんぱく質分子のらせん構造や結晶構造では旋光性も生じ，偏光特性が混在している。更に生体組織の多くは光を強く散乱する混濁媒質でもあるため，試料を透過した検出光は，複屈折と旋光からなる偏光成分と散乱による非偏光成分を含む。本稿では，偏光成分と非偏光成分を弁別し，各偏光特性を分離して定量化する方法について報告する。

### 2. 配向評価法

**2.1 評価法の原理** 生体組織の配向評価のために，複屈折，旋光性，偏光解消などの情報が同時に得られる Mueller 行列を計測する。Mueller 行列は4次の正方行列で各要素が物質の偏光特性を表し，物質入射前後での光の偏光状態の変換行列である。行列の要素を計測する光学系を図1に示す。光源の光強度を  $I_m$  とし，試料入射前の1/4波長板の回転角を  $\theta$ ，出射後の1/4波長板の回転角を  $5\theta$  とすると検出器における光強度  $I_\theta$  は，

$$I_\theta = \frac{I_m}{4} \left\{ a_0 + \sum_{n=1}^{12} (a_n \cos 2n\theta + b_n \sin 2n\theta) \right\} \dots\dots\dots (1)$$

となる。フーリエ級数  $a_0, a_n, b_n$  は Mueller 行列要素  $m_{ij}$  ( $i, j=0, 1, 2, 3$ ) からなる関数であるため，検出光強度から行列の要素が得られる。また，試料の偏光特性が単一の場合，各種偏光特性のパラメータは行列要素から直接算出できる<sup>(1)</sup>。

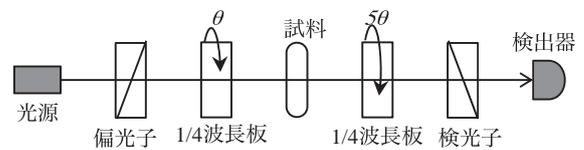


図1. Mueller行列計測のための光学系  
波長633nmのHe-Neレーザを光源とし，検出器にはSiフォトダイオードを用いた。また，1/4波長板の回転角 $\theta$ を $0^\circ$ から $180^\circ$ の間で等間隔に32回変化させ光強度 $I_\theta$ をサンプリングした。

**2.2 計測性能の評価** 本研究で構築した光学系の計測性能を調べるために既知の偏光特性をもつ光学素子を試料として計測を行った。まず，偏光子を試料として，透過軸を $0^\circ$ から $90^\circ$ まで $10^\circ$ 毎に回転し，偏光軸方位を計測した。結果を図2に示す。この時の設定角度と計測角度の平均誤差は $0.2^\circ$ であった。また，1/4波長板を試料として，主軸方位を $0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$ と回転させそれぞれ計測した結果，主軸方位の平均誤差は $0.2^\circ$ ，複屈折位相差は $89.2^\circ$ （平均誤差 $0.3^\circ$ ）であった。この1/4波長板は，複屈折計測専用機器によるメーカー計測値が位相差 $88.4^\circ$ （平均誤差 $0.2^\circ$ ）であり，複屈折計測専用機器とほぼ同等の結果が得られた。

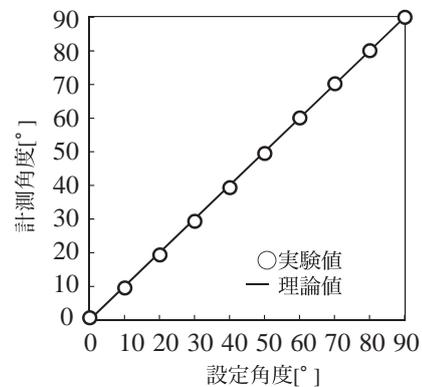


図2. 偏光子の透過軸方位の計測結果

事業名 平成23,24年度 科研費若手研究B (22760203)  
\*<sup>1)</sup> 光音技術グループ

### 3. 生体組織模擬試料の偏光特性計測

3.1 偏光特性の分離方法 複数の偏光特性が混在する場合、試料を偏光解消層  $M_\Delta$ 、位相変調層  $M_R$  と吸収層  $M_D$  からなる構造とし、2.1の計測から得られた Mueller 行列を個々の偏光特性に分離する<sup>(2)</sup>。ここで、試料の Mueller 行列  $M$  は、

$$M = M_\Delta M_R M_D \dots\dots\dots (2)$$

$$M_R = M_{\delta,\phi} M_\gamma \dots\dots\dots (3)$$

とする。  $\delta$  は複屈折位相差、  $\phi$  は主軸方位、  $\gamma$  は旋光角である。まず、  $M_D$  は次の様に表される。

$$M_D = \begin{bmatrix} 1 & \vec{D}^T \\ \vec{D} & m_D \end{bmatrix},$$

$$m_D = \sqrt{1 - D^2} I + (1 - \sqrt{1 - D^2}) \hat{D} \hat{D}^T, \dots\dots\dots (4)$$

$$\vec{D} = \frac{1}{m_{00}} [m_{01}, m_{02}, m_{03}]^T, \quad \hat{D} = \frac{\vec{D}}{|\vec{D}|}$$

ここでの  $I$  は単位行列とする。式 (2) より吸収層  $M_D$  を除いた残りの行列は

$$M M_D^{-1} = M' = M_\Delta M_R \dots\dots\dots (5)$$

となる。  $M_\Delta$ 、  $M_R$  および  $M'$  はそれぞれ、

$$M_\Delta = \begin{bmatrix} 1 & \vec{0} \\ \vec{P}_\Delta & m_\Delta \end{bmatrix}, M_R = \begin{bmatrix} 1 & \vec{0} \\ \vec{0} & m_R \end{bmatrix}, M' = \begin{bmatrix} 1 & \vec{0} \\ \vec{P}_\Delta & m' \end{bmatrix} \dots (6)$$

と表され、式 (6) の各行列のベクトル及び部分行列は以下の通りである。

$$\vec{P}_\Delta = \frac{\vec{P} - m\vec{D}}{1 - D^2}, \quad \vec{P} = \frac{1}{m_{00}} [m_{10}, m_{20}, m_{30}]^T,$$

$$m' = m_\Delta m_R, \quad m_R = m_\Delta^{-1} m', \dots\dots\dots (7)$$

$$m_\Delta = \left[ m' (m')^T + (\sqrt{\lambda_1 \lambda_2} + \sqrt{\lambda_2 \lambda_3} + \sqrt{\lambda_3 \lambda_1}) I \right]^{-1}$$

$$\times \left[ (\sqrt{\lambda_1} + \sqrt{\lambda_2} + \sqrt{\lambda_3}) m' (m')^T + \sqrt{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} I \right]$$

ここでの  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  は  $m' (m')^T$  の固有値である。以上の計算より各層に分離した行列が得られる。

3.2 複数の偏光特性をもつ混濁媒質の計測 生体組織と同様に複屈折、旋光および偏光解消の混在した模擬試料を作製し、各偏光特性を分離し計測した。模擬試料の材料には、結晶構造において旋光性を示す PLLA (ポリ-L-乳酸) を用いた。PLLA のペレットを 230°C で融解させた後、結晶化が促進するとされる<sup>(3)</sup>100°C 付近まで温度を下げてから一軸応力を加え、複屈折性を与えた。PLLA を固化させた後、試料を回転ホルダに取り付け応力を加えた方位を 10° 毎に回転し、図 1 の光学系において各設置角度での複屈折位相差、主軸方位、旋光角、偏光解消を計測した。図 3 に計測結果と試料外観を示す。PLLA の非結晶試料では偏光解消

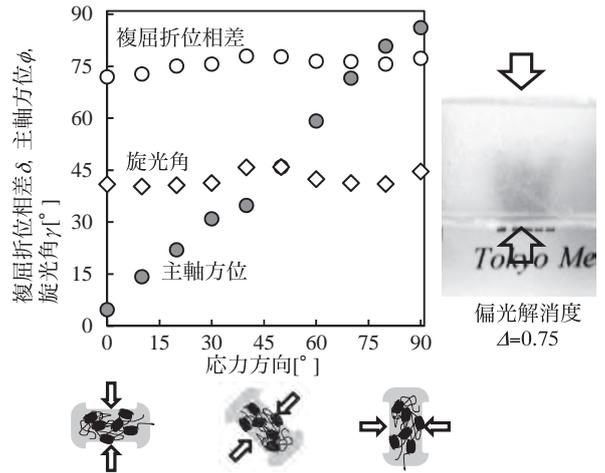


図3. PLLA の偏光特性の計測結果と試料外観

度が 0.003 で外観も透明であったのに対して<sup>(4)</sup>、本試料の偏光解消度(各角度の平均値)は 0.75 で外観も白く濁っており、充分結晶領域が成長した試料と言える。

計測結果の横軸は応力を加えた方位の設置角度とし、縦軸を偏光特性の計測結果とする。光の透過距離に比例する複屈折位相差と旋光角は、試料の厚みを 1 mm として規格化した。主軸方位は応力方向の設置角度とよく一致している。これに対して複屈折位相差と旋光角は、主軸方位の変化とは独立にほぼ一定の値を示している。これらのことから、散乱による非偏光成分と偏光成分とを弁別し、偏光成分からは複屈折(複屈折位相差、主軸方位)と旋光性が分離して得られていると言える。

### 4. まとめ

生体組織のように複数の偏光特性が混在する試料の計測方法を示した。複屈折と旋光性が混在し、散乱による偏光解消が生じる模擬試料を作製し、本分離方法が有効である事を実験的に確認した。

これより、本計測法が生体組織の配向特性の定量化において有効な手法となる可能性を示した。

謝辞

本研究は、科研費若手研究 B (22760203) の助成を受けたものである。

(平成 25 年 7 月 17 日受付、平成 25 年 8 月 7 日再受付)

### 文 献

- (1) R. M. A. Azzam : "Photopolarimetric measurement of the Mueller matrix by Fourier analysis of a single detected signal", Opt. Lett., 2, 6, pp.148-150 (1978)
- (2) S. Y. Lu, and R. A. Chipman : "Interpretation of Mueller matrices based on polar decomposition", J. Opt. Soc. Am. A, 13, 5, pp.1106-1113 (1996)
- (3) 望月政嗣 : 「高 L 組成ポリ乳酸(LLA-rich PLA)の結晶化挙動」, 繊維と工業, Vol.66, No.2, pp.70-77 (2010)
- (4) 海老澤瑞枝 : 「結晶性生体吸収材料の光学特性の計測」, 電気学会論文誌 A, Vol.132, No.6, pp.458-459 (2012)

## ノート

## LED 電球の全光束出力安定度評価方法の開発

澁谷 孝幸<sup>\*1)</sup> 岩永 敏秀<sup>\*2)</sup> 横田 浩之<sup>\*1)</sup>Development of stability evaluation method and monitoring system  
in total luminous flux measurementTakayuki Shibuya<sup>\*1)</sup>, Toshihide Iwanaga<sup>\*2)</sup>, Hiroyuki Yokota<sup>\*1)</sup>

キーワード：LED (Light Emitting Diode)，全光束，出力安定度評価

Keywords：LED (Light Emitting Diode)，Total luminous flux，Stability evaluation

## 1. はじめに

近年，LED (Light Emitting Diode) を用いた照明器具の製品開発が活発化しており，市場の大幅な拡大に伴って性能評価に関する依頼試験数が上昇傾向にある。中でも全光束測定は，単位消費電力あたりの明るさであるランプ効率 (lm/W：ルーメン毎ワット) を求める事で光源そのものの性能評価や省エネ指標の一つとして用いるなど，重要な項目の一つである。LED照明器具の全光束値はLEDの温度上昇により時間とともに徐々に減少していくため，安定状態を見定めて測定を行う必要がある。安定度評価方法は，現状球形光束計を用いた全光束測定について規定する JISC7801<sup>(1)</sup> では具体的な規定が存在せず，光度測定の方法を規定する JISC8105-5<sup>(2)</sup> において，一定時間毎の全光束値を比較して出力の変動率を算出する評価法が存在するという状況である。しかし，後者の算出方法も特段の理論的根拠があるわけではなく，白熱灯や蛍光灯の測定方法を準用しているため，LED照明器具に対して常に精度よく測定ができていたとは言い難い。本稿では，LED照明器具の全光束測定において精度の良い出力安定度評価を行うため，LED照明器具の全光束-時間特性モデルを提案し，検証を行った結果について報告する。

## 2. 全光束値の経時減衰モデル

LEDを光源とし，温度調節や電流制御を行わない照明器具の温度は，熱源 (P-N ジャンクション)，放熱部 (回路等も含む)，熱浴 (大気など) の三つの要素が主なパラメータとなっている。このような構造のLED照明器具温度は，環境温度から熱時定数  $\tau_{th}$  で定常状態に緩和するため (1) 式の様な指数関数の形で表す事ができると考えられる。

$$T(t) = T_0 + \Delta T \left( 1 - \exp \frac{-t}{\tau_{th}} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで， $T(t)$  は時刻  $t$  における LED 照明器具の温度， $T_0$  は器具の初期温度 (環境温度)， $\Delta T$  は定常状態に至る温度変化である。一方，図1はある LED 電球について，電球管体の温度に対する全光束値 (最大値を1とした相対値) を示したグラフである。グラフから，全光束値の減少と温度の上昇は比例の関係にある事がわかる。

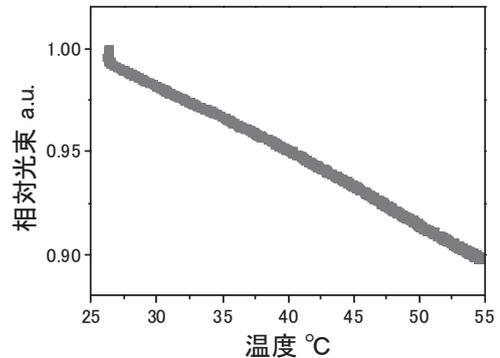


図1. LED電球管体温度と全光束(相対値)との関係

(1) 式において温度の上昇に関するパラメータは  $\Delta T$  であるから，図1の結果と合わせて時刻  $t$  における全光束値及び定常値 (十分に温度が安定した時の全光束値) は次式のように仮定する事ができると考えられる。

$$\Phi(t) = \Phi_0 - \Delta\Phi \left( 1 - \exp \frac{-t}{\tau} \right) \dots\dots\dots (2)$$

$$\Phi_{\infty} = \Phi_0 - \Delta\Phi \dots\dots\dots (3)$$

ここで， $\Phi(t)$  は時刻  $t$  における全光束値， $\Phi_0$  は点灯直後の全光束値 (初期値)， $\Delta\Phi$  は定常状態に至る全光束値変化， $\tau$  は時定数， $\Phi_{\infty}$  は  $t$  を無限大にとった場合の全光束値の定常値である。

事業名 平成23年度 基盤研究  
\*1) 光音技術グループ  
\*2) 経営企画室

### 3. モデル式の検証

(2) 式の妥当性について、既存の全光束測定装置を用いて全光束-時間特性計測を行うシステムを構築し、検証を行った。全光束測定は、球形光束計法により行った。図2に、時間経過に対するLED電球の全光束値特性について、定格値210lm(電球色)、280lm(昼白色)、310lm(電球色)、420lm(昼白色)を測定した結果を示す。また取得したデータについて式(2)によるフィッティングを行った結果を表1に示す。表1から、全てのLED電球において寄与率が99%以上となっており、LED電球の全光束-時間特性のモデル式として、今回測定を行った試験品の範囲で、(2)式の妥当性を確認した。

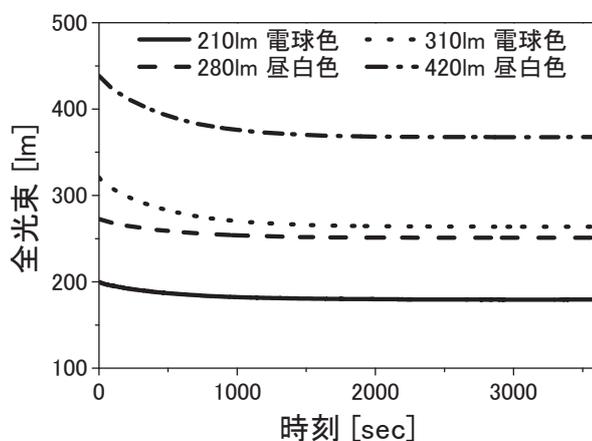


図2. LED電球の全光束値-時間特性

表1. 各種試験品のパラメータとフィッティング寄与率

試験品名	初期全光束 $\Phi_0$	全光束変動 $\Delta\Phi$	時定数 $\tau$	寄与率 $R^2$
210lm 電球色	199	19.4	514	0.9996
280lm 昼白色	272	21.1	502	0.9995
310lm 電球色	319	54.9	466	0.9998
420lm 昼白色	437	69.5	480	0.9998

### 4. モデル式を用いた安定度評価方法の提案

検証を行ったモデル式を用い、全光束安定度評価方法の開発の検討を行った。安定度を評価する際、一定時間間隔で全光束値のモニタリングを行うが、各時刻までに得られた全光束値の時系列データから、(2)式を用いて逐次フィッティング処理を施す事で、各種パラメータの予測が可能である。ここで、(3)式から求まる全光束定常値を安定度の評価基準とし、現在の全光束値との比較を行う事で、より精度の高い安定度評価が可能になると考えられる。

### 5. まとめと今後の展望

今回、温度調節や電流制御を行わないLED電球について、全光束出力値の時間変動モデルを仮定し、検証を行った。検証の結果、測定を行った試験品の範囲においてフィッティングの精度を表す寄与率が99%以上と良好な結果が得られ、モデル式の妥当性を確認する事ができた。更に、フィッティング処理により得られた全光束定常値を安定度の評価基準とし、現在の全光束値との比較を行う事で、より精度の高い安定度評価法とする提案を行った。今後、モデル式から算出されるパラメータによって、全光束の定常値や、定常状態に至る時間といった光源性能の明確化による製品情報の付加価値化などが可能になると考えられる。

(平成25年7月17日受付、平成25年8月9日再受付)

### 文 献

- (1) JIS C 7801 : 2012 一般照明用光源の測光方法  
(2) JIS C 8105-5 : 2011 照明器具-第5部 : 配光測定方法

ノート

# 面発光パネル照明に対応した小型配光測定装置の開発

横田 浩之<sup>\*1)</sup> 岩永 敏秀<sup>\*2)</sup> 澁谷 孝幸<sup>\*1)</sup>

## Development of compact goniophotometer for flat panel light source

Hiroyuki Yokota<sup>\*1)</sup>, Toshihide Iwanaga<sup>\*2)</sup>, Takayuki Shibuya<sup>\*1)</sup>

キーワード：配光測定，面発光パネル照明，光源の細分化，小型化

Keywords：Measuring distribution of luminous intensity, Flat panel light source, subdivision of light source, Miniaturization

### 1. はじめに

現在一般的に行われている配光測定では，光源を点光源とみなせる測光距離（発光面の最大寸法の5倍以上）を確保する必要があるため<sup>(1)</sup>，配光測定装置は広い空間を必要としていた。本研究では，面発光パネル照明の測定範囲を細分化し，自動ステージにより走査して測定する新しい配光測定方法を開発した。これにより装置の大幅な小型化を実現したので報告する。

### 2. 原理

**2.1 装置の概要** 今回開発した方式は，中心部に開口部を設けた遮光板で，測定する面発光パネル照明の発光面を覆い，開口部からの光を取り出す事で，測定範囲の細分化を行っている（図1）。これにより従来の配光測定装置と比べて，測光距離を大幅に短くしている。面発光パネル照明は自動XYステージで移動させ，各測定点の配光が測定できる様になっている。最後に各測定点の配光特性を全て積算する事により，発光面全体の配光特性が得られる。

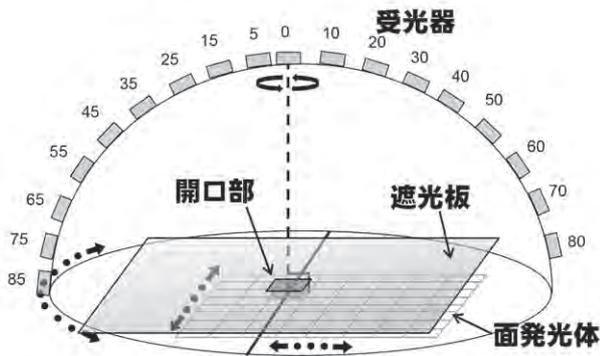


図1. 小型配光測定装置の概要図

**2.2 測定原理の検証** 本方式について，計算実験による検証を行った。計算結果を図2に示す。

光源には面発光パネル照明で1.0×0.2mの光源を仮定し，測光距離は0.6mとした。光源の配光はランバーシアンとし，配光の測定方向は長手方向の断面とした。

図2に示す様に，測光距離を0.6mとして測定すると，面光源を十分な距離で測定した時の結果と比べて，配光特性に大きな歪みが生じる。一方，今回開発した方法は，従来の配光測定方法と，配光特性がほぼ一致する事を確認した。

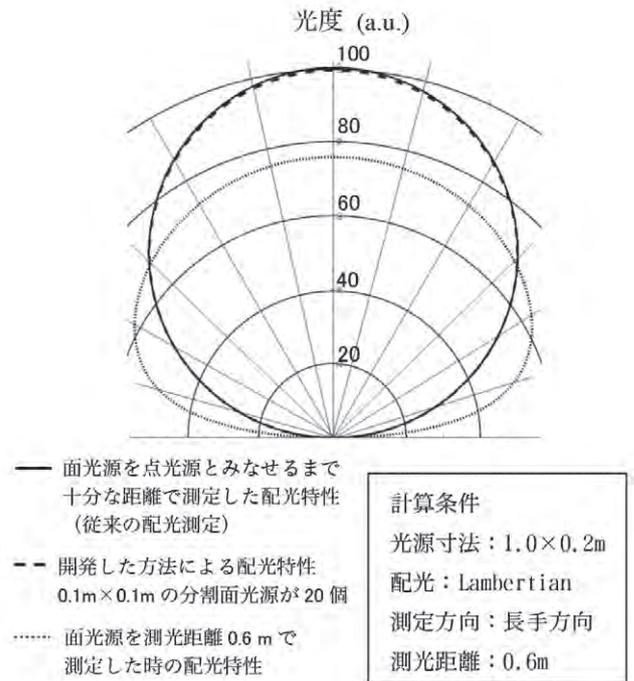


図2. 従来の配光測定方法と開発した配光測定方法の比較

2. 3 開口部の大きさの検証 面発光パネル照明を分割して測定する方法では、開口部の大きさが大きいほど分割数が少なくなり、測定時間も短縮できる。しかし測定する発光範囲が相対的に大きくなってしまいうため、測定の誤差は大きくなる。ここでは適切な開口部の大きさの検証を数値計算により行った。計算条件は2.2と同じである。図3は開口部の大きさを変化させて配光を測定した時の光度を、十分な測光距離を取って測定した時の光度と比較した時のずれを表している。

これによると測光距離が0.6 mにおいては、開口部の大きさを50×50 mm以下にする事で、光度のずれを±0.2%以内に抑えられる事が確認できた。

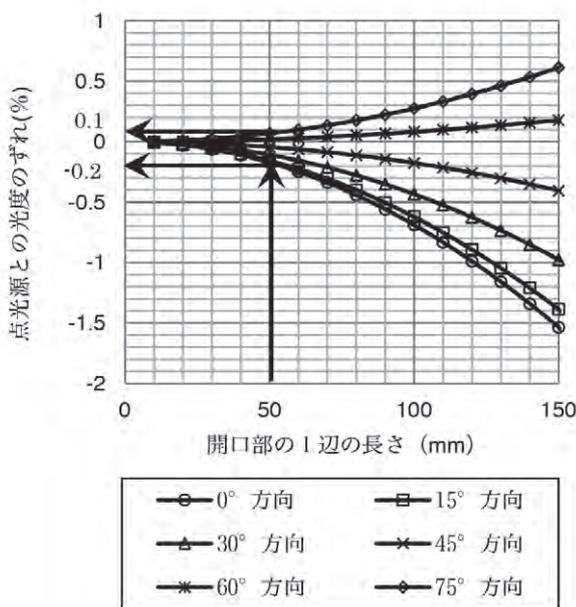


図3. 開口部の大きさを変化させた時の点光源との光度のずれ

今回開発した配光測定装置を図4に示す。測光距離は0.6 mで、装置の大きさは1.6×1.6×1.6 mである。測定角度間隔は水平角1°、鉛直角5°以上で設定することができる。

この配光測定装置を用いてLEDベースライト(865(L)×212(W)×44(H)mm)の配光測定を行い、従来方法による大型配光測定装置(測光距離12 m、装置の大きさ4(W)×10(L)×5(H)m)との比較を行った(図5)。今回開発した小型配光測定装置は大型配光測定装置と比較して、0~50°の範囲では、光度のずれが±1%で測定できる事が確認できた。配光特性から球帯係数法により算出した全光束は、大型配光測定装置が4640(lm)、開発した装置では4720(lm)と1.6%のずれに収まり、実用上十分な精度で測定できる事が示された。

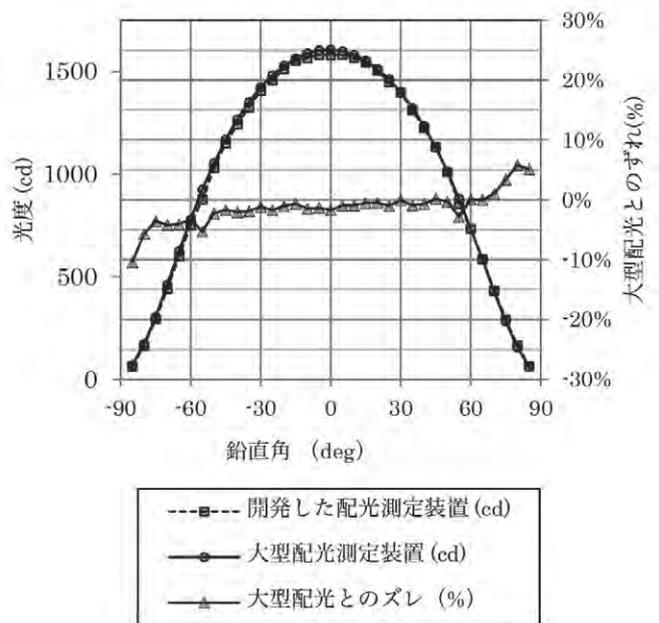


図5. 今回開発した配光測定装置による配光測定結果

### 3. 開発した装置の概要と評価

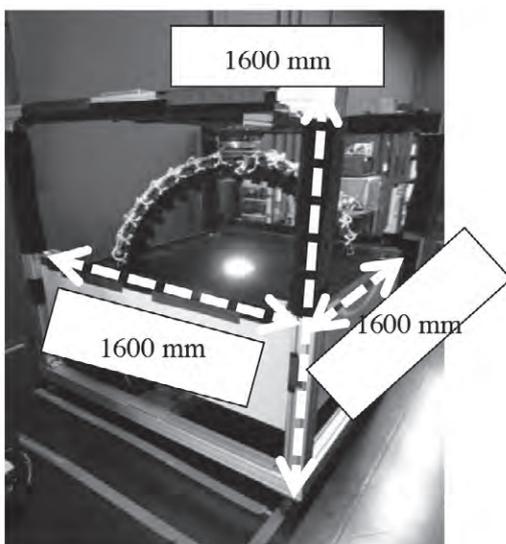


図4. 今回開発した配光測定装置

### 4. まとめ

今回開発した小型配光測定装置の有効性を検証する事ができた。今後OLEDなどの面発光パネル照明の配光測定に応用できると考えている。

(平成25年7月17日受付, 平成25年8月9日再受付)

### 文 献

- (1) JIS C 8105-5:2011 照明器具 ー第5部：配光測定方法

ノート

# 試料面積の違いによる音響透過損失の差異

渡辺 茂幸<sup>\*1)</sup> 神田 浩一<sup>\*1)</sup> 服部 遊<sup>\*1)</sup> 西沢 啓子<sup>\*1)</sup>

The difference of the sound reduction index by the difference of the sample area.

Shigeyuki Watanabe<sup>\*1)</sup>, Koichi Kanda<sup>\*1)</sup>, Asobu Hattori<sup>\*1)</sup>, Keiko Nishizawa<sup>\*1)</sup>

キーワード：音響透過損失，小試料面積

Keywords：Sound reduction index (Sound transmission loss), Small area samples

## 1. はじめに

音響透過損失は建材・構造物などの遮音性能を表す基本的な指標の一つで，設計・開発段階における材料の選定や製品の性能評価を行う際に用いられる。その測定方法はJIS A 1416に規定されており，試験開口への設置条件や試料の大きさの影響を軽減するため試料面積はおおよそ10 m<sup>2</sup>と記載されている。

都産技研では，図1及び表1に示すタイプII試験室を平成23年度に新設して，依頼試験業務である音響透過損失測定を数多く行っている。性能評価を目的として規格に準拠した測定依頼が多いが，試料の準備，搬入出及び設置に多くの手間と費用がかかるため，研究開発段階ではより小面積の試料で効率的に測定・評価を行いたいという要望も数多くある。

しかし，試料面積が小さい場合には，その面積の違いによる影響及び試料の共振周波数の違いによる影響により試料面積が10 m<sup>2</sup>の場合の測定結果と差異が生じる可能性がある。また，試料面積が10 m<sup>2</sup>の場合には試験開口全体に試料を設置するが，それ以下の場合には試験開口の一部に試料を設置して，残りの部分は試料よりも充分な遮音性能を有する開口部調整壁を設置して試験を行うため，同じ小面積の試料でもその設置位置の違いによる差異も考えられる。

本研究では，試料の共振周波数による影響を極力低減させ，試料面積の違い及び施工位置による測定結果の差異について検討を行った。

## 2. 実験の概要

試料の正面図を図2に示す。試料は，厚さ9.5 mmの石膏ボード（以下PB1～PB6）を用いた一重壁とした。共振周波数の影響を極力無視するため，0.91 m×0.91 mの木枠を格子状に設置して下地とした。また試験方法はJIS A 1416に準拠して行い，試験開口四周及び目地の隙間は粘土で処理した。

試料面積は，10 m<sup>2</sup>，5.0 m<sup>2</sup>，3.3 m<sup>2</sup>，1.7 m<sup>2</sup>の4種類を対象として測定を行った。試料の断面図の一例を図3に示す。試料面積が10 m<sup>2</sup>の場合にはPB1からPB6までが試料である。



図1. タイプII試験室の外観

表1. タイプII試験室の仕様

容積	音源室：65 m <sup>3</sup> (W4.2 m × D5.12 m × H3.0 m)
	受音室：58 m <sup>3</sup> (W4.2 m × D4.6 m × H3.0 m)
床面積	音源室：21.5 m <sup>2</sup> 受音室：19.3 m <sup>2</sup>
表面積	音源室：99 m <sup>2</sup> 受音室：91 m <sup>2</sup>
試験開口	No.1：W3.65 m × H2.74 m (10 m <sup>2</sup> ) *厚さ：0.25 m
	No.2：W3.65 m × H2.74 m (10 m <sup>2</sup> ) *厚さ：0.38 m
	No.3：W2.70 m × H1.80 m (4.8 m <sup>2</sup> )
	No.4：W1.50 m × H2.74 m (4.1 m <sup>2</sup> )
	No.5：Φ0.31 m孔 6か所

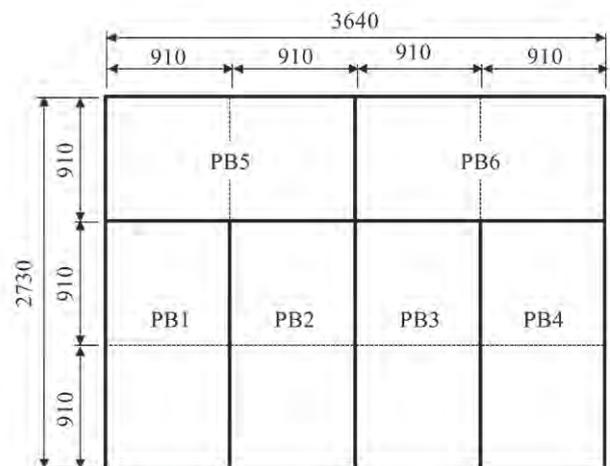


図2. 試料正面図 (音源室側) \*点線は木枠を表す

事業名 平成23年度 基盤研究  
\*1) 光音技術グループ

試料面積が5.0 m<sup>2</sup>の場合はPB1からPB3までを、3.3 m<sup>2</sup>の場合はPB2とPB3、1.7 m<sup>2</sup>の場合はPB2を試料とした。それ以外の部分については、木枠の内部に厚さ50 mm、密度48 kg/m<sup>3</sup>のグラスウール (GW) を入れ、受音室側より厚さ31.5 mm分の石膏ボードを貼り開口部調整壁とした。

設置位置の違いについては、試料を試験開口下部の左右に設置したType A (PB1~PB3) 及びType B (PB2~PB4), 試験開口左部に設置したType C (PB1, PB2, PB5) の3タイプとし、試料面積は5.0 m<sup>2</sup>とした。

### 3. 結果と考察

各試料面積での音響透過損失の測定結果を図4に示す。縦軸は音響透過損失、横軸は1/3オクターブバンドごとの中心周波数である。結果より、500 Hz以上の周波数ではJIS規格に準拠した試料面積10 m<sup>2</sup>の場合の測定結果とほぼ一致しており、試料面積による差異は見られない。200 Hzから500 Hzまでの周波数では、10 m<sup>2</sup>での測定結果に比べ高くなる傾向が見られ、その差は5.0 m<sup>2</sup>と3.3 m<sup>2</sup>で最大約1.5 dB、1.7 m<sup>2</sup>で約3 dBである。200 Hz以下では、試料面積1.7 m<sup>2</sup>の125 Hzを除いて、測定結果が低くなる傾向が見られ、その差は5.0 m<sup>2</sup>と3.3 m<sup>2</sup>で最大約1.5 dB、1.7 m<sup>2</sup>で約3 dBである。

各設置位置での音響透過損失の測定結果を図5に示す。結果より、500 Hz以上の周波数ではばらつきは少なく、よく一致している。Type A及びType Bでは100 Hzで約2 dB程度の差はあるものの、それ以外の周波数ではほぼ一致している。しかし、Type CはType A及びType Bに比べて全体的に結果が低くなる傾向が見られる、その差は最大で4 dBである。

両試験結果ともに、500 Hz以下の周波数で差異もしくはばらつきが大きく生じており、これは低周波数帯域では高周波数帯域に比べて定在波が生じやすく、試料に対する音の入射条件の違いが一つの要因として考えられる。

### 4. まとめ

本研究では、試料の共振周波数による影響を極力低減させ、試料面積及び設置位置の違いによる音響透過損失の差異について検討を行った。その結果、一部の周波数を除いて試料面積が小さいほど差異が大きくなる傾向があった。また、設置位置の違いによって最大で4 dBの差異が生じる事が判った。

以上より、小面積の試料で測定を行う場合には、極力試料面積は大きくし、同試料面積・同設置位置で行う事が望ましいと言える。また、音響透過損失を比較する場合にはその試料面積に注意が必要である。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月16日再受付)

### 文 献

- (1) JIS A 1416: 2000, 実験室における建築部材の空気音遮断性能の測定方法
- (2) 真田明他3名: 音響透過損失測定における試料サイズの影響に関する研究, 日本機械学会論文集(C編), 69巻684号, pp.109-116 (2003)

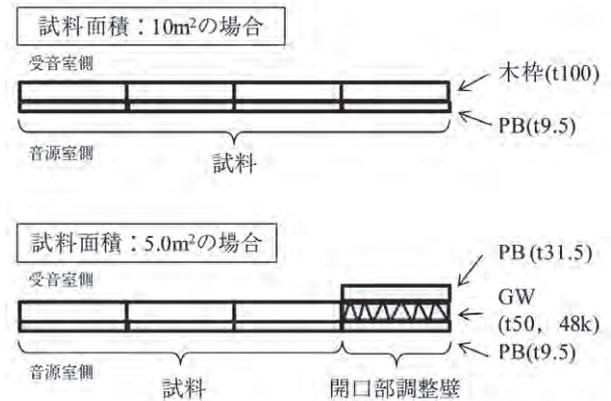


図3. 試料断面図の一例

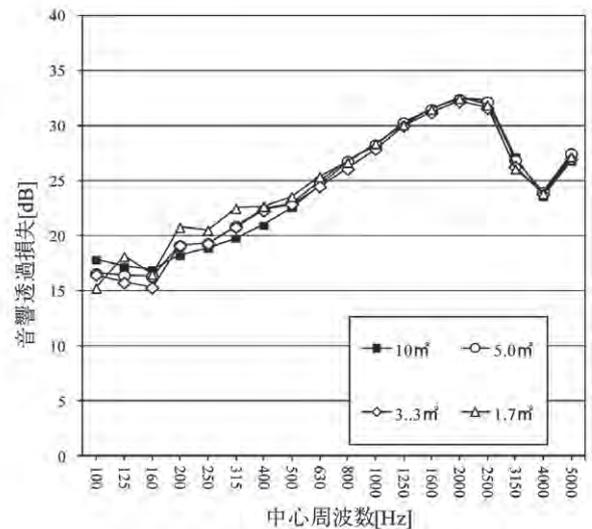


図4. 面積の違いによる音響透過損失

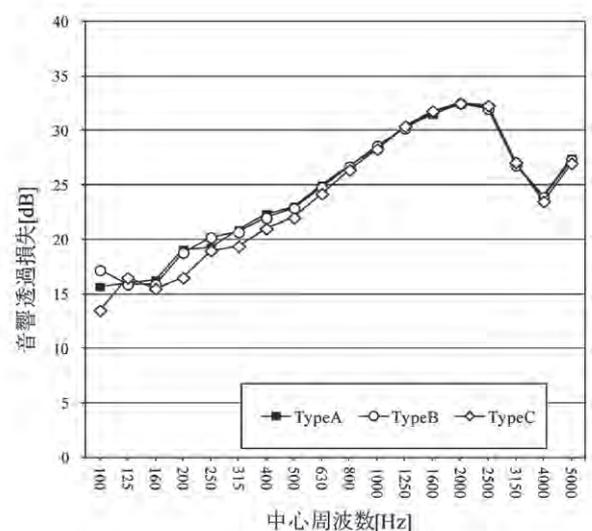


図5. 施工位置の違いによる音響透過損失

# 塗装による粉末焼結型RP造形品のカラーモデルの作製

小野澤 明良<sup>\*1)</sup> 村井 まどか<sup>\*1)</sup> 神谷 嘉美<sup>\*2)</sup> 木下 稔夫<sup>\*1)</sup> 山内 友貴<sup>\*3)</sup>

## An application of painting technology to the coloring of models made with selective laser sintering

Akiyoshi Onozawa<sup>\*1)</sup>, Madoka Murai<sup>\*1)</sup>, Yoshimi Kamiya<sup>\*2)</sup>, Toshio Kinoshita<sup>\*1)</sup>, Yuki Yamauchi<sup>\*3)</sup>

キーワード：ラピッドプロトタイプング，塗装

Keywords：Rapid Prototyping, Paint technology

### 1. はじめに

都産技研では、意匠モデルやコンペ・展示会出展用モデルの作製を目的として、機器利用事業で高速積層造形機(Rapid Prototyping 以下、RP)の需要が多い。RP造形品は、例えばナイロン粉末を積層し、レーザー焼結する工程を繰り返して製作する。そのため表面の凹凸が大きく、実際の製品と同様の色彩・質感に乏しい。また、これらの課題を克服した外観を得るために、塗装によるカラーモデル化の要望があるが、ナイロン素材は難付着材料であり、塗膜の付着性が低い。そこで、本研究では製品と同様の意匠性をもつカラーモデルの作製を目的とし、前処理、塗料、塗装方法など、ナイロン粉末焼結型RP造形品に適した塗装仕様について体系的な検討を行った。

### 2. RP基材への塗装工程の検討

2.1 RP基材の作製 RP基材は長さ150 mm、幅70 mm、板厚2 mmの薄板形状を以下の条件で作製した。

装置：Rafael 550c, Aspect社製

材質：ナイロン12 (品名：Aspex-PA, Aspect社製)

積層条件：積層ピッチ100 μm, スキャンピッチ150 μm

レーザー出力15 W

2.2 適性塗料の検討 一般的にプラスチックに使用されている塗料の調査<sup>1)</sup>及び塗料中の溶剤組成調査<sup>2)</sup>を行った。その結果、塗料はアクリルラッカー、ウレタン樹脂系塗料、溶剤は、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、アセトンが多く使用されている事がわかった。そこで、RP基材の適性塗料を検討するために、JIS K 5600-6-1:1999耐液体性(一般的方法)の方法1(浸せき法)に準じ、これらの溶剤に対する耐性の試験を行った。試験時間は10分とし、目視による外観検査で評価した。いずれの溶剤でも、表面にクラック発生、溶

解などの異常が認められなかった事から、アクリルラッカー、ウレタン樹脂系塗料はRP基材に対して使用可能である事がわかった。

2.3 下・中塗り工程の検討 下塗り工程は、前処理(アセトン脱脂のみ、脱脂+研磨)、塗料(アクリルラッカー、ウレタン樹脂系塗料)の組み合わせ条件でスプレー塗装を行い、塗膜表面の平滑性と塗膜の付着性の評価によって検討した。平滑性は目視による外観評価、付着性はJIS K 5600-5-6:1999付着性(クロスカット法)に準じ行った。

用いた塗料全てで、溶剤による脱脂のみの前処理では、RP基材表面の凹凸を埋められず、平滑性が得られなかった。しかし、各塗料の付着性は良好(分類0)で、この事はRP基材の凹凸によるアンカー効果<sup>3)</sup>によるものだと考えられる。脱脂+研磨の前処理では、研磨の効果により、平滑性のある塗膜表面が得られたが、塗膜の付着性は最低の評価(分類5)になった。これは、表面を平滑にした事でアンカー効果が失われたためと考えられる。

これらの結果から、RP基材の下塗り工程は、付着性を考慮して前処理は脱脂のみとし、表面の平滑性を得るための工程として、パテの塗布及び研磨を検討した。パテは作業性を考慮してへら付け用パテでなく、スプレー可能なパテを調査し、その結果、RP基材に適性のあるウレタン樹脂系のパテを選定した。溶剤による脱脂後、スプレーにより選定したパテを塗装した結果、RP基材の凹凸を埋める事はできたが、これまで用いた下塗り塗料では見られなかった塗膜の内部応力の影響と考えられる基材変形が生じた。そのため、表裏両面にパテをスプレー塗装する事で、塗膜により発生する応力の均衡化を図り、その結果、基材変形を緩和する事ができた。この事から、塗装によるRP基材の変形には、塗膜から発生する応力を考慮して工程を考える事が必要である事がわかった。

下塗り工程後、パテで凹凸を埋めた面を平滑にするため、耐水研磨紙(#400)を用いて研磨工程を行い、中塗り工程として、パテと同系のウレタン樹脂系の下・中塗り塗料であるプライマーサーフェーサー(ブラサフ)を選定し、表面にスプレー塗装した。パテ面の研磨により、部分的にRP基

事業名 平成24年度 基盤研究

\*1) 表面技術グループ

\*2) 繊維・化学グループ

\*3) システムデザインセクター

材の露出が見られたが、塗膜の付着性は良好(分類0)で、表面も平滑になる事が確認でき、下・中塗り工程が決定できた。

**2.4 外観を重視した上塗り工程の検討** 上塗り工程は、アクリルラッカー、ウレタン樹脂系塗料でスプレー塗装により検討した。RP造形品の塗装では、製品モデルとして活用できる外観を得る事が重要であるため、塗膜の付着性に加えて、鏡面光沢度による光学的測定も評価を行った。鏡面光沢度は、JIS K 5600-4-7:1999鏡面光沢度に準じ行い、入射角度60°で測定した。

塗装及び評価の結果、ウレタン樹脂系塗料では、光沢度が90以上で塗膜の付着性も良く(分類0)、塗装モデルに必要な塗装外観と物性を得る事ができた。一方、アクリルラッカーの光沢度はウレタン樹脂系塗料と同等であったが、十分な塗膜の付着性は得られなかった。

以上の結果、上塗り塗膜表面に平滑性と高い光沢度を有し、下塗りから上塗りの各塗膜の付着性に問題のない、塗装モデルのための工程を設定する事ができた(表1)。

表1. RP基材(平板)への基本的な塗装工程及び評価結果

工程		付着性	光沢度
前処理	溶剤脱脂(アセトン)		
下塗り	塗布方法	スプレー(両面)	分類0
	塗料	ウレタン樹脂系パテ	
研磨(水研ぎ)	#400耐水ペーパー		
中塗り	塗布方法	スプレー	分類0
	塗料	ウレタン樹脂系プラサフ	
研磨(水研ぎ)	#400耐水ペーパー		
上塗り	塗布方法	スプレー	93
	塗料	ウレタン樹脂系	

付着性:良 分類0← →分類5 悪

### 3. 立体RP造形品への塗装性の検討

**3.1 立体RP造形品の作製** 市販品立体テストピース(型式:カーシェイプ,長さ200mm,幅100mm,高さ40mm)を3次元デジタイザ(型式:COMET 5,Steinbichler社製)で150mmレンズを用いてスキャンした。得られたデータを2/3に縮小し2.1に記す条件で造形し、立体RP造形品を作製した。

**3.2 立体RP造形品への塗装性の検討** 立体RP造形品への塗装性や外観を表1で示した塗装工程をもとに検討を行った。表面のみの片面塗装では、基材変形の可能性があったが、結果として変形は生じなかった。これは、塗膜の内部応力の影響よりも、造形条件の板厚や立体物の形状安定性が高かったためと考えられる。

一方で、造形品は、積層条件の影響で部分的に大きな凹みが発生し、スプレーパテだけでは十分に凹みを埋められなかった。そこで下塗りと研磨工程の間に、ポリエステル

パテのへら付け工程を入れ、表面の平滑化を図った。中塗りから上塗りは、これまで検討通りの内容で塗装する事ができ、最終的な塗装工程仕様は表2の通りとなった。

表2. 立体RP造形品への塗装工程(例)

工程	使用材料	塗布方法	膜厚(μm)	備考
素地調整	アセトン	—	—	溶剤による脱脂
下塗り	ウレタン樹脂系パテ	スプレー(片面)	130以上	3時間以上放置
パテ付け	ポリエステルパテ	へら	—	大きな凹みに埋める
研磨	#400耐水ペーパー	—	—	水研ぎにより、全面平滑にする
中塗り	ウレタン樹脂系プラサフ	スプレー	20~40	3時間以上放置
研磨	#600耐水ペーパー	—	—	水研ぎにより、全面平滑にする
上塗り	ウレタン樹脂系エナメル	スプレー	40~50	12時間以上放置

### 4. まとめ

粉末焼結型の立体RP造形品に対し、表2の塗装工程仕様により、作製したカラーモデルの外観写真を図1に示す。この様に立体RP造形品に対して製品モデルとして有効に活用できる外観を有する塗装が実現できた。高速積層造形機による造形は、新たなものづくり手法として注目が高まっているが、作製される造形品形状や材質は多岐に渡るため、今後更に材料、板厚や形状の違いなどに対する塗装技術の追求が進めば、中小塗装専門企業へRP造形品の新規の塗装事業として普及が期待できる。



図1. RP立体モデルへの塗装完成品

(平成25年7月18日受付,平成25年8月8日再受付)

### 文 献

- (1)材料技術研究協会,プラスチックのコーティング技術総覧編集委員会:「プラスチックのコーティング技術総覧」,(株)産業技術サービスセンター, pp.93-95 (1989)
- (2)マイスター必携・塗装編編集委員会:「マイスター必携-塗装編-」,全中出版社, pp.73-74 (1970)
- (3)本間精一:「最新・工業塗装ハンドブック」,(株)テクノシステム, pp.123-127 (2008)

## ノート

## 炭素材へのイオン照射とアニールによる復元効果

寺西 義一<sup>\*1)</sup> 渡部 友太郎<sup>\*1)</sup> 長坂 浩志<sup>\*1)</sup> 三尾 淳<sup>\*2)</sup> 田邊 靖博<sup>\*3)</sup>

## Effect of ion implantation on carbon and restoration after annealing

Yoshikazu Teranishi<sup>\*1)</sup>, Tomotaro Watanabe<sup>\*1)</sup>, Hiroshi Nagasaka<sup>\*1)</sup>, Atsushi Mitsuo<sup>\*2)</sup>, Yasuhiro Tanabe<sup>\*3)</sup>

キーワード：ガラス状炭素，高配向熱分解黒鉛，イオン照射

Keywords：Glass like carbon, HOPG (High Orientated Pyrolytic Graphite), Ion implantation

## 1. はじめに

一般に金型の基材として，潤滑・離型性に優れた黒鉛材料が使われる事が多いが，脆性材料であるため壊れやすいという欠点がある。そこで，黒鉛に比べて構造上丈夫で壊れにくい，潤滑と離型性は劣るガラス状炭素 (Glass like carbon；以下，GC) を基材に用いて，その表面処理をする事により黒鉛の潤滑性も兼ね備えた金型の開発を行った (図1)<sup>(1)(2)</sup>。

一方，ガラス状炭素の表面黒鉛化により潤滑・離型性などの機能性を付与した金型が，過度の使用などにより，表面の黒鉛化部分が損傷した場合，機能性が劣化する。今回はこの表面黒鉛成分の復元の可能性について検討した。大きな損傷では寸法が変化してしまうため，本報での復元とは原子レベルでの復元を対象としている。

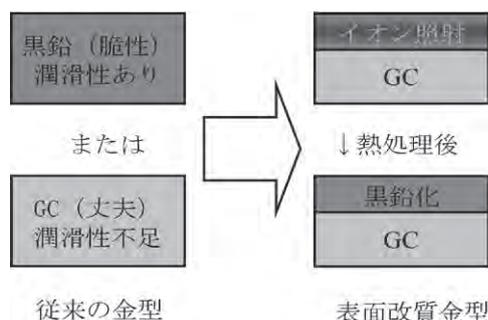


図1. 従来の金型とガラス状炭素を用いた表面改質金型の模式図

## 2. 実験方法

金型などの表面が，過度の使用により黒鉛性成分が破壊，または磨耗した後，再黒鉛化による表面機能性の復元を検討した。基材の出発材料として，表面が黒鉛化してい

事業名 平成20年度 基盤研究

\*1) 表面技術グループ

\*2) 城東支所

\*3) 名古屋大学

るフラン樹脂炭を試料として用いた。このフラン樹脂炭は，フラン樹脂を1000℃の熱処理によって炭素化しGCとした後，更に3000℃で高温処理したものであり，その基材表面には高配向した黒鉛物質ができる<sup>(3)~(5)</sup>。この表面は，黒鉛単結晶化しており，ほぼ高配向熱分解黒鉛 (High Orientated Pyrolytic Graphite) と類似したもので<sup>(5)</sup>，原子レベルの平坦性を得る事ができる。そのため次世代のナノレベル，原子レベルの金型基材として使用できる可能性がある。しかし，黒鉛の原子レベルの配列は乱れやすく，何度も使用する金型などに使う事は困難であった。今回，その表面黒鉛の再生について検討する事で，次世代の原子レベルの金型基材としての可能性を検討した。

試料表面の高配向した黒鉛物質の状態をラマン分光と走査型トンネル微鏡 (Scanning Tunneling Microscope；以下STM) で調べた。また，金型などの表面が，過度の使用により黒鉛性成分が破壊した状態を模擬する目的で，アルバック製IMX-3500<sup>(6)</sup>を用いてAr<sup>+</sup>イオンを照射 (加速エネルギー70 keV，照射量 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>) した。

その後，表面機能性の復元化のため，3000℃熱処理 (= アニール) を行った。アニール前後の照射面がどの様に変化するかを比較し，表面機能性の復元を検証した。

高配向した黒鉛基材試料の表面乱れ評価としてはラマン分光測定を用いた。ラマン分光測定は，黒鉛構造由来のGバンド (1580 cm<sup>-1</sup>) とわずかな構造の乱れ (Disorder) に起因するDバンド (1360 cm<sup>-1</sup>) の2つのラマン分光バンドにより構造の乱れの評価を行う事ができ，わずかな構造の乱れを検出するのに有効な方法である。また高配向した黒鉛原子像を直接観察する方法としてSTMを用いた表面観察を行った。

## 3. 結果・考察

図2にAr<sup>+</sup>イオンを照射後 (照射量 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>) のラマン測定結果を示す。照射量が増えるに従い，黒鉛の構造に起因するGピークが減少し，黒鉛構造の乱れによるDピークが出現している。更に照射量が増えると，これら2つのピークも消滅している。これはGCの表面に存

在する黒鉛の六角網面の構造と規則性がAr<sup>+</sup>イオン照射によって壊されたためと考える。

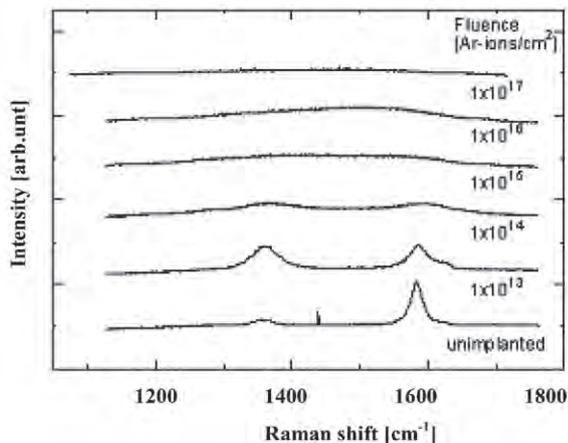


図2. 炭素材のラマン分光測定による注入量依存性 (注入量なし, 及び注入量 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>)

次に図3に黒鉛構造を破壊した後、アニールした試料のラマン分光測定結果を示す。一部の大量にイオンを照射した試料にわずかにDピークが残るが、全ての試料で、図2で消滅したGピークが明瞭に現れており、アニールにより壊された黒鉛構造が復元した事がわかる。

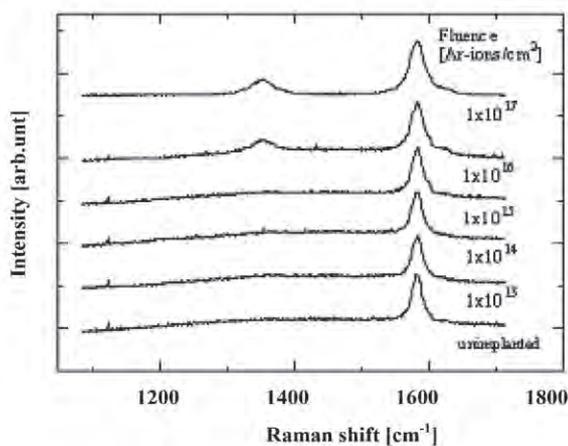


図3. アニール後のラマン分光測定による注入量依存性 (注入量なし, 及び注入量 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>)

更に高配向した炭素表面原子像を観察するためSTMを用いた、表面の観察結果を図4に示す。

図4 (a)にSTM測定によるイオン照射前の表面構造の観察結果を示す。高配向黒鉛単結晶構造に起因する三角格子パターンがある事が確認できた。また金型の使用による黒鉛化部分の損傷を模擬して、大量のArイオン照射 ( $1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>) を行った測定結果を、図4 (b)に示す。図4 (a)で確

認できた三角形格子パターンが、図4 (b)では観測されない事がわかる。その後、同じ試料で3000℃熱処理アニールを行った測定結果を図4(c)に示す。点線囲み中に示す部分に三角形格子パターンが復活している事が観測できた。

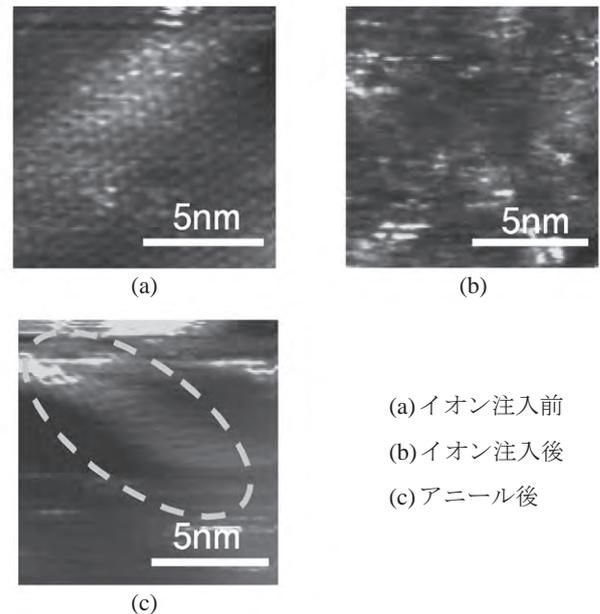


図4. 単結晶黒鉛のSTMによるイオン照射前後の比較

#### 4. まとめ

以上の結果よりGC金型の黒鉛化させた表面が、何らかの要因で黒鉛結晶性成分が損傷した場合でも、3000℃の熱処理によるアニール化によって表面原子レベルでの修復が可能である事が示された。これにより次世代の原子レベルの金型基材として使用する可能性を示す事ができた。

(平成24年7月19日受付, 平成24年8月14日再受付)

#### 文 献

- (1)平成21年度研究成果発表会要旨集 (東京都立産業技術研究センター), p.23 (2009)
- (2)平成24年度研究成果発表会要旨集 (東京都立産業技術研究センター), p.47 (2012)
- (3)A.Oberline and F.Rousseaux J.Appl.Cryst.1, p.218 (1968)
- (4)A.Oberline and F.Rousseaux J.Appl.Cryst.3, p.105 (1970)
- (5)Y.Tanabe et al. Carbon, 39, pp.2347-2353 (2001)
- (6)Tiri News 2012 Vol.076, p.7

## ノート

## ボール型 Co, Ce 系酸化物触媒の開発

井上 潤<sup>\*1)</sup> 染川 正一<sup>\*1)</sup> 水越 厚史<sup>\*2)</sup> 萩原 利哉<sup>\*3)</sup> 篠田 勉<sup>\*4)</sup>  
 藤原 哲之<sup>\*4)</sup> 川見 佳正<sup>\*5)</sup> 三橋 賢司<sup>\*6)</sup> 永富 徳文<sup>\*6)</sup>

Development of ball-type Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts

Jun Inoue<sup>\*1)</sup>, Shoichi Somekawa<sup>\*1)</sup>, Atsushi Mizukoshi<sup>\*2)</sup>, Toshiya Hagiwara<sup>\*3)</sup>, Tsutomu Shinoda<sup>\*4)</sup>,  
 Hiroyuki Fujiwara<sup>\*4)</sup>, Yoshimasa Kawami<sup>\*5)</sup>, Kenji Mitsuhashi<sup>\*6)</sup>, Tokufumi Nagatomi<sup>\*6)</sup>

キーワード：VOC，触媒，ガス処理

Keywords：VOC, Catalyst, Gas treatment

## 1. はじめに

VOC (Volatile Organic Compounds：揮発性有機化合物) は悪臭の原因の一つで、健康問題や住環境問題に直結し、住民苦情件数の上位を占めている<sup>(1)</sup>事から、住工接近の東京都ではVOCの処理が喫緊の課題となっている。塗装工場や印刷工場などから排出されるVOCや悪臭は、各種燃焼法で処理されており、省エネの観点から低温処理が可能な触媒燃焼方式が多く利用されている。その触媒としては白金が多用されているが、白金は高価なため、安価な触媒の開発が求められている。

これまで都産技研では、白金より安価な材料からなるCo, Ce系酸化物を使用したハニカム型触媒の開発を進めてきた<sup>(2)(3)</sup>。ハニカム型触媒は圧損が少なく、SV (Space Velocity：空間速度) を大きくできるため、処理装置を小型化できるメリットがあるが、その一方で、交換作業が煩雑というデメリットがある。このため、比較的処理ガス量が多く、触媒使用量の多い印刷業や半導体工場などでは、触媒充填や交換が容易でハンドリング性の良いボール型の触媒が多く使用されている。そこで、本研究では、比較的処理風量の多い印刷工場などで求められているボール型のCo, Ce系酸化物触媒の開発を行う事とした。

## 2. 内容

2.1 ボール型触媒製造 セラミック製のボール型担体(Φ4～6 mm)を、Co及びCeを含む触媒溶液に所定の時間浸漬し、触媒溶液から取り出した後、余分な溶液を取り除く。

その後、所定の温度及び所定の時間で焼成する事でボール型触媒を作製した(図1)。



図1. 作製したボール型Co, Ce系酸化物触媒

2.2 VOC分解性能評価方法 VOCの分解性能評価に使用した装置構成を図2に示す。評価装置には、水分制御動的吸着量測定装置(ヘンミ計算尺製RVOC-6302)、CO<sub>2</sub>モニタ(理研計器製RI-215D)、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS, Agilent Technologies製GC7890A/MSD5975)を使用した。また、比較として市販の白金触媒についても同様の評価を行った。

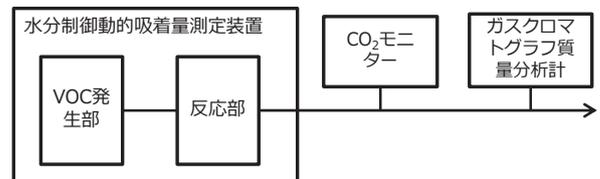


図2. 分解性能評価装置

2.3 分解性能耐久性評価方法 分解性能の耐久性の評価には可搬式触媒性能評価装置(エア・ガシズ・テクノス製)を使用した。耐久性試験は、触媒入口温度を320℃に設定し、300時間連続運転して行った。また、耐久性試験中の触媒の分解性能評価は、触媒入口温度を280℃に設定し、

事業名 平成23年度 共同研究

\*1) 材料技術グループ

\*2) 環境技術グループ

\*3) 城南支所

\*4) 地域結集事業推進室

\*5) 三協興産株式会社

\*6) 株式会社エア・ガシズ・テクノス

酢酸エチルの分解率を測定する事で行った。分解性能評価のガス濃度の測定には、PID式ガス濃度計 (RAE Systems 製 ppbRAE3000) を使用した。

2. 4 実負荷試験 実負荷試験は、都内の塗装工場にて行った。塗装乾燥炉排気配管を分岐して排気ガスを可搬式触媒性能評価装置へ一部導入し、処理前と処理後のガスをテドラーバッグで捕集した。捕集したガスは三点比較式臭袋法により臭気濃度を測定した。

### 3. 結果

3. 1 VOC分解性能 代表的なVOCについて、分解性能評価を行った結果を図3に示す。温度290℃におけるCO<sub>2</sub>転化率で比較をすると、市販白金触媒では、VOCの種類により転化率に差が見られ、特に酢酸エチルの転化率が低いのに対し、Co, Ce系酸化触媒ではVOCの種類による差は少なく、どのVOCにおいても、約290℃で完全分解できる事がわかった。このことから、様々なVOCが発生する環境においては、Co, Ce系酸化触媒は、白金触媒よりも低温でVOC処理が可能であると考えられた。

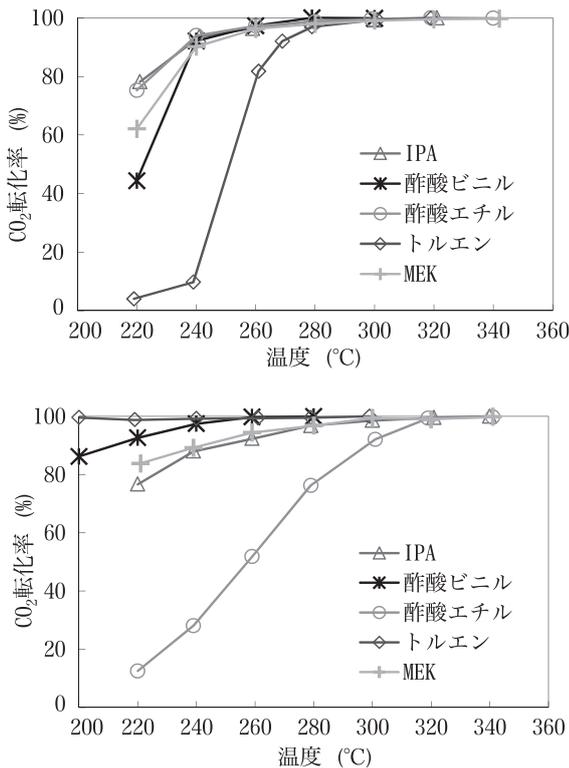


図3. VOC分解性能

Co, Ce系酸化触媒 (上), 市販白金触媒 (下)

3. 2 分解性能耐久性評価結果 触媒活性の耐久性評価結果を図4に示す。320℃, 約300時間の連続運転において、2回の耐久性評価を行ったが、2回とも約300時間経過しても酢酸エチル分解性能はほぼ変わらず、性能の低下は見られなかった。しかし、実際の製品は年単位での耐久性が求められるため、今後は、実環境において年単位での耐久

性の評価実験を行う予定である。

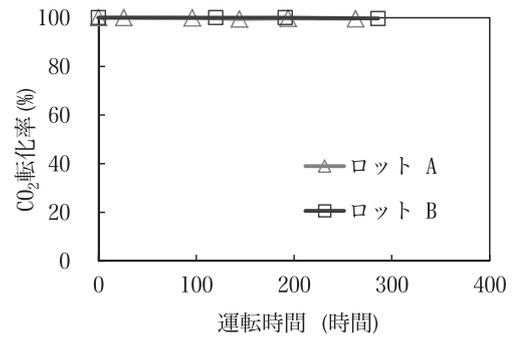


図4. 触媒活性耐久性の評価

3. 3 実負荷試験結果 実負荷試験の結果を表1に示す。実負荷試験を行った工場での悪臭防止法による基準値は臭気濃度1995 (臭気指数33) であるが、今回の評価装置運転条件では、出口臭気濃度100~790は基準値を大きく下回っており、十分に処理ができていている事がわかった。

表1. 実負荷試験結果

塗料の種類	エポキシ (粉体)	エポポリ (粉体)	メラミン	エポキシ	ウレタン	アクリル
触媒槽入口温度	300℃	300℃	300℃	300℃	300℃	285℃
入口臭気濃度※	790	1000	1300	2500	1300	7900
出口臭気濃度	130	130	160	100	790	320

※塗料の種類ごとに入口のVOC濃度は異なる

### 4. まとめ

Co, Ce系酸化触媒は、市販の白金触媒よりもVOCの種類による分解温度の差が少なく、今回使用したVOCは290℃でほぼ完全分解できていた。

320℃, 300時間の連続運転において、酢酸エチルの分解性能の低下はなく、分解性能の耐久性が確認できた。

塗装工場での実負荷試験においては、VOCの排ガスを十分に処理できる事がわかった。

本研究は独立行政法人科学技術振興機構 (JST) ・東京都地域結集型研究開発プログラムの成果を基に共同研究として展開したものである。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月12日再受付)

### 文 献

- (1) 東京都環境局, 「平成23年度公害苦情調査総括表」
- (2) 染川正一, 堂免一成: 「安価な金属酸化触媒を用いたVOCの処理」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, No.5, pp. 48-51 (2010)
- (3) 堂免一成, 染川正一, 藤井恭子, 篠田勉, 萩原利哉, 小島正行, 瀬戸山亨: 「VOC分解触媒の開発」, 東京都地域結集型研究開発プログラム成果集II, pp.29-30 (2011)

## ノート

## 難燃性マグネシウム合金の強度特性の改善

藤巻 康人<sup>\*1)</sup> 小金井 誠司<sup>\*2)</sup> 小林 祐次<sup>\*3)</sup> 辻 俊哉<sup>\*3)</sup> 神 雅彦<sup>\*4)</sup> 基 昭夫<sup>\*4)</sup>

## Improvement of strength properties of non-combustible magnesium alloy

Yasuto Fujimaki<sup>\*1)</sup>, Seiji Koganei<sup>\*2)</sup>, Yuji Kobayashi<sup>\*3)</sup>, Toshiya Tsuji<sup>\*3)</sup>, Masahiko Jin<sup>\*4)</sup>, Akio Motoi<sup>\*4)</sup>

キーワード：難燃性マグネシウム合金，軽量合金，応力腐食割れ，溶接，ショットピーニング

Keywords：Non-combustible magnesium alloy, Lightweight structural materials, Stress-corrosion cracking, Welding, shot peening

## 1. はじめに

近年，地球環境に対する負荷低減策の一つとして，材料軽量化の技術開発が強く求められている。中でも，次世代高速鉄道車両の構造体には，高度な軽量化に加えて高強度・高剛性などの特性も要求されている。マグネシウム合金は実用合金中最も軽く，比強度・比剛性等にも優れている事から，有力な材料の一つとして研究が進められている<sup>(1)(2)</sup>。しかし実際に活用していくには，溶接部の疲労強度低下や応力腐食割れの発生への対策といった展伸材の溶接部における信頼性の確保が必要である。

本研究では，難燃性マグネシウム合金 AMX602 の基材及び溶接部の機械特性の測定・分析を行い，圧縮残留応力を付加するショットピーニング処理による応力腐食割れ軽減効果を比較検討した。評価法には純水を入れた密閉容器内で試料を気相に固定し，温度 35℃，湿度 100% の雰囲気中で保持する方法を用い，マグネシウム合金に対する最適なショットピーニング処理条件を確立した。

## 2. 供試材及び試験方法

2.1 供試材 供試材は難燃性マグネシウム合金 AMX602 の展伸材とし，長さ 55 mm × 幅 20 mm × 板厚 2 mm の板材を基材試験片とした。溶接試験片は開先 60 度の突合せ TIG 溶接を行った基材試験片であり，余盛部分はグラインダ加工によって研磨した。試験片の外観を図 1 に示す。



図 1. 基材試験片とグラインダ加工前の溶接試験片

2.2 ショットピーニング処理 ショットピーニング処理は，表 1 に示した条件で試験片全面に対して行った。投射材の径や投射圧力を大きくする事で，大きな圧縮残留応

力を付加する事ができる。

表 1. ショットピーニング処理条件

Sample No.	Welding	Incident	Size (mm)	Pressure (MPa)
1	×	—		
2	○	No processing		
3	○	Boron ceramics ball (B205)	0.063-0.125	0.05
4	○	Zirconia ceramics ball (Z300)	0.300-0.425	0.05
5	○			0.15
6	○			0.30

2.3 曲げ試験 曲げ試験は JIS Z3122 (突合せ試験の曲げ試験方法) に準じ，オートグラフを用いて図 2 に示す様な 3 点曲げ試験を行い，0.2% 耐力を算出した。支点間距離は 40 mm とした。

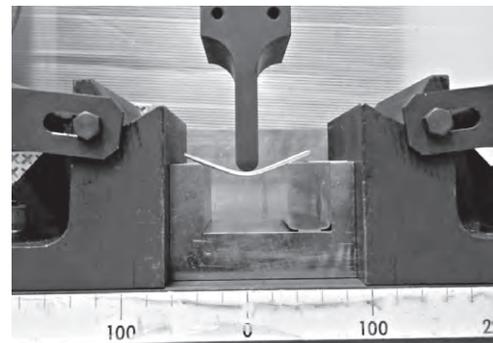


図 2. 曲げ試験の外観

2.4 純水湿気中試験 マグネシウム合金の応力腐食割れ試験方法としては，塩水中での定ひずみ速度引張り試験による評価例が多い<sup>(3)(4)</sup>が，この試験法では応力腐食割れの有無までは判断できない。そこで，応力腐食割れを適切に評価するために，純水を入れた密閉容器内で試験片を気相に固定し，温度 35℃，湿度 100% の雰囲気中で保持する方法を用いた。ここでは，この方法を純水湿気中試験と呼ぶ。更に，応力腐食割れを促進するため，試験片には 16° (破断時の 80% 角度) の負荷をかけた状態 (図 3) で試験を行った。試験時間は最長 400 時間とし，50 時間，100 時間，200 時間，300 時間，400 時間の時点における試験片表面を実体顕微鏡で観察した。

事業名 平成 23 年度 共同研究

\*1) 材料技術グループ

\*2) システムデザインセクター

\*3) 新東工業株式会社

\*4) 日本工業大学



図3. 純水湿気中試験時の応力負荷状況

### 3. 結果と考察

3.1 曲げ試験の結果 曲げ試験の結果を図4に示した。溶接によって曲げに対する耐力は低下していたが、より強い条件のショットピーニング処理によって耐力が回復していく事がわかった。

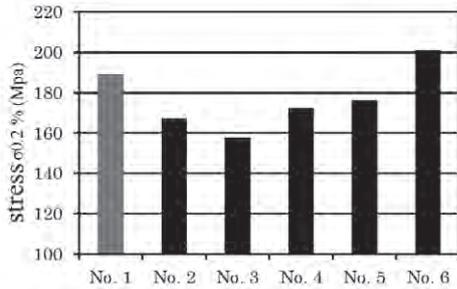


図4. 曲げ試験の結果 (0.2% 耐力)

3.2 純水湿気中試験の結果 純水湿気中試験の結果を表2に、試験後の試験片外観及び断面写真を図5に示す。基材試験片 (No.1) では400時間経過しても応力腐食割れは確認できなかったが、未処理の溶接試験片 (No.2) や弱いショットピーニング処理を施した溶接試験片 (No.3及びNo.4) では応力腐食割れが認められた。一方、強いショットピーニング処理を施すと、400時間を経過しても応力腐食割れは確認できなかった。

表2. 純水湿気中試験の結果

Sample No.	Test time (hour)			
	50	100	200	400
1	○	○	○	○
2	○	○	SCC	SCC
3	○	○	○	SCC
4	○	○	○	SCC
5	○	○	○	○
6	○	○	○	○

SCC : Stress Corrosion Cracking

3.3 考察 マグネシウム合金は腐食の進展が早く、いずれの試験片でも表面から孔食主体の腐食が進行していた。応力腐食割れは、孔食部から内部に向かって進展しており、未処理の試験片 (No.2) では大きな応力腐食割れが生じていた。しかし、ショットピーニング処理を行う事で応力腐食割れが抑制される事がわかった。組織の変化や硬さの影響については不明であるが、ショットピーニング処理によって付加された圧縮残留応力が、溶接時の引張り残留応力を緩和する事で、応力腐食割れの発生を抑制しているものと考えられる。図4の結果から、基材と同程度の0.2%曲げ耐力にまで回復させた試験片No.6では、応力腐食割れを十分に抑制できている事がわかった。したがって、基材と同等以上の0.2%曲げ耐

力に回復させる強さのショットピーニング処理を行えば、溶接部の応力腐食割れが抑制できるものと考えられる。

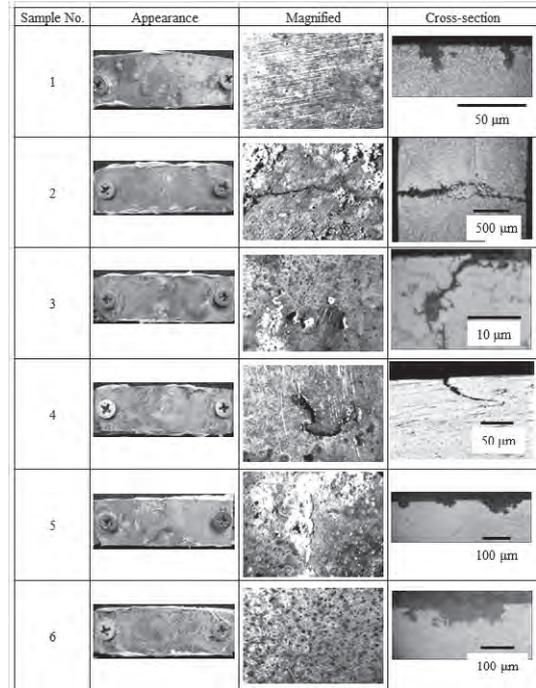


図5. 純水湿気中試験後の試験片外観及び断面写真

### 4. まとめ

マグネシウム合金は軽量で高強度である一方で、非常に腐食しやすいため、通常は塗装などで表面を保護して用いる事が多い。しかし、材料の信頼性確保の観点から、腐食耐性に関する研究が不可欠となる。応力腐食割れに関する研究もほとんど行われておらず、試験方法すら確立されていなかった。難燃性マグネシウム合金AMX602展伸材の溶接部にショットピーニング処理を行い、純水湿気中試験による評価を経て、応力腐食割れ抑制の有効性とショットピーニング条件を検討し、以下の事がわかった。

- ① 純水湿気中試験では孔食主体の腐食が進行していたが、溶接材の一部に応力腐食割れの発生が認められた。
- ② 溶接部に適切なショットピーニング処理を行う事で、応力腐食割れを抑制する効果が認められた。
- ③ 溶接部の応力腐食割れ抑制には、基材と同程度の0.2%曲げ耐力が得られるショットピーニング条件が必要であると考えられる。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月12日再受付)

### 文 献

- (1)平成17年度地域申請コンソーシアム研究開発事業「難燃性マグネシウム合金の高機能組織制御と鉄道車両用部材の開発」成果報告書, pp.41-48 (2006)
- (2)平成16年度自動車用マグネシウム合金の実用化に関する調査報告書. 日本マグネシウム協会 (2005)
- (3)奥村勇人ら: 純マグネシウム及びAZ, AM系マグネシウム合金の応力腐食割れ: 第114回軽金属学会春季大会 (2008)
- (4)N. WINZER et al., "Stress corrosion cracking of gas-tungsten arc welds in continuous-cast AZ31 Mg alloy sheet", Corrosion Science, 51, pp.1950-1963 (2009)

## ノート

## 微生物防除剤による木材汚染カビの抑制法の検討

飯田 孝彦\*<sup>1)</sup> 小沼 ルミ\*<sup>1)</sup> 水越 厚史\*<sup>1)</sup> 浜野 智子\*<sup>1)</sup> 瓦田 研介\*<sup>1)</sup>

## The antifungal properties of biocontrol agents for moulds inhabiting woods

Takahiko Iida\*<sup>1)</sup>, Rumi Konuma\*<sup>1)</sup>, Atushi Mizukoshi\*<sup>1)</sup>, Tomoko Hamano\*<sup>1)</sup>, Kensuke Kawarada\*<sup>1)</sup>キーワード：微生物防除剤，カビ，木材，*Bacillus*，*Pseudomonas*Keywords：Biocontrol agent, Mould, Wood, *Bacillus*, *Pseudomonas*

## 1. はじめに

木材加工工場では，原木保管，製材等の工程において，土壌など由来のカビが木材に付着，侵入し，その菌類の菌体や二次代謝物による木材の汚染が生じ製品の品質や歩留まりの低下を引き起こしている。被害樹種の中には，化粧板などに加工される高級樹種も含まれており微生物汚染対策は急務な課題となっている。一方防カビ対策としては，化学農薬による防除も行われているが<sup>(1)</sup>，化学農薬使用による環境や人体への安全性が懸念されている。しかし，化学農薬を使用しない環境負荷の少ない有効な微生物防除技術について検討した研究例はほとんどない。

そこで本研究では，農業分野で病害虫などの防除に使用されている微生物防除剤を木材試験片に浸漬処理を行い，木材試験片のカビに対する抵抗性について検討した。更に，近年木材に青変色を生じさせるカビとして注目されている木材青変菌（以下，青変菌）についても，微生物防除剤で浸漬処理した木材試験片の青変菌に対する成長抑制効果を検討した。

## 2. 実験方法

2.1 供試菌 微生物防除剤として使用されている *Bacillus subtilis* 水和剤（出光興産株式会社），*Paecilomyces tenuipes* 乳化剤（住友化学株式会社）及び *Pseudomonas fluorescens* 水和剤（セントラル硝子株式会社）の3種類を用いた。各供試菌を，農業用防除剤としての使用濃度を参考に  $2.5 \times 10^6 \sim 2 \times 10^8$  cfu/ml となる様滅菌水で希釈した菌液を以下の実験に用いた。

2.2 公定法に指定されたカビに対する成長抑制効果測定 *Bacillus subtilis*，*Paecilomyces tenuipes* 及び *Pseudomonas fluorescens* の各供試菌溶液 500 ml にスギ (*Cryptomeria japonica* D.Don) 辺材及びブナ (*Fagus crenata* Blume) 辺材試験片 (5 (T) × 20 (R) × 40 (L) mm，二方柁木取り) を，約1分間浸漬処理後十分に風乾させたものを，JIS Z 2911<sup>-2010</sup>カビ抵抗性試験方法（一般工業製品の試験）指定菌4種類 *Aspergillus*

*niger* (NBRC105649)，*Penicillium citrinum* (NBRC6352)，*Chaetmium globosum* (NBRC6347)，*Rhizopus oryzae* (NBRC 31005) に対する成長抑制効果の測定に用いた。

上記カビの単独孢子懸濁液 0.5 mL を滅菌したシャーレ内に静置した各供試菌溶液を浸漬処理したスギ辺材及びブナ辺材試験片に接種して，26°C，95 % RH 以上で2週間培養し，カビの生育状況を，JIS Z 2911<sup>-2010</sup>カビ抵抗性試験方法の判定基準に準じて判定した。

2.3 青変菌に対する成長抑制効果測定 *Bacillus subtilis* 供試菌溶液 500 ml に，スギ辺材試験片 (5 (T) × 20 (R) × 40 (L) mm，二方柁木取り) を約1分間浸漬処理後室温で十分に風乾させたものを，青変菌 *Ophiostoma piceae* (MAFF410555)，*Leptographium truncatum* (MAFF410548)，*Leptographium ini-densiflorae* (MAFF410861) 及び *Leptographium wingfieldii* (MAFF410913) に対する成長抑制効果の測定に用いた。実験方法は，2.2 に準じて青変菌孢子懸濁液を接種し培養後にカビの生育状況を判定した。

2.4 野生株青変菌に対する成長抑制効果測定 *Bacillus subtilis* 及び *Pseudomonas fluorescens* の供試菌溶液 500 ml にスギ辺材及びブナ辺材試験片 (5 (T) × 20 (R) × 40 (L) mm，二方柁木取り) を約1分間浸漬処理後，室温で十分に風乾させたものを野生株青変菌に対する成長抑制効果の測定に用いた。実験方法は，2.2 に準じて野生株青変菌孢子懸濁液を接種し培養後にカビの生育状況を判定した。

なお，野生株青変菌は，富山県産スギ材丸太（直径 15 cm，長さ約 30 cm）から釣菌し単離培養したものをを用いた。単離した青変菌は形態的な観察の結果からトリコデルマ属 (*Trichoderma* spp) の青変菌と同定した。

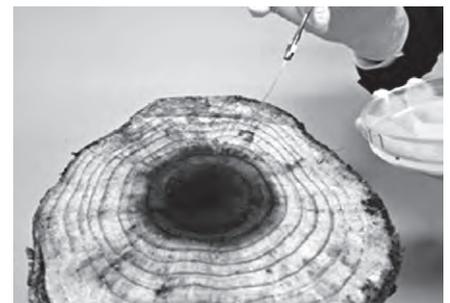


図1. 野生株青変菌釣菌の様子

### 3. 実験結果

#### 3.1 公定法に指定されたカビに対する成長抑制効果

供試菌溶液4種類に浸漬処理した木材試験片のカビ抵抗性試験の結果を表1及び2に示す。*Bacillus subtilis*及び*Pseudomonas fluorescens*菌体溶液で浸漬処理したスギ辺材及びブナ辺材試験片は、無処理試験片に比べてカビ抵抗性を有していた。*Paecilomyces tenuipes*菌体溶液で浸漬処理した試験片は、カビ抵抗性が極めて低かった。

カビ抵抗性試験に用いたカビ4菌種のなかでも、完全にカビの発生が抑制されたカビと一部発生がみられたカビがあり、供試菌で処理した木材試験片のカビに対する成長抑制効果の強さはカビの種類により異なる事もわかった。

表1. 公定法指定カビに対する抵抗性 (1)

微生物製剤の種類	菌体濃度 (cfu/ml)	公定法指定カビに対する抵抗性			
		<i>Aspergillus niger</i>		<i>Penicillium citrinum</i>	
		スギ辺材	ブナ辺材	スギ辺材	ブナ辺材
無処理	—	2	2	1	1
<i>Paecilomyces tenuipes</i>	$2.5 \times 10^6$	2	1	1	2
<i>Bacillus subtilis</i>	$2 \times 10^8$	0	0	0	0
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	$2 \times 10^7$	0	0	0	0

表2. 公定法指定カビに対する抵抗性 (2)

微生物製剤の種類	菌体濃度 (cfu/ml)	公定法指定カビに対する抵抗性			
		<i>Chaetomium globosum</i>		<i>Rhizopus oryzae</i>	
		スギ辺材	ブナ辺材	スギ辺材	ブナ辺材
無処理	—	1	2	2	2
<i>Paecilomyces tenuipes</i>	$2.5 \times 10^6$	0	2	1	2
<i>Bacillus subtilis</i>	$2 \times 10^8$	1	2	1	2
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	$2 \times 10^7$	0	0	1	1

カビ抵抗性判定基準 (準拠: JIS Z 2911)  
 0: 試験片表面にカビの発育が見られない。  
 1: 試験片表面のカビ発育面積が1/3未満  
 2: 試験片表面のカビ発育面積が1/3以上

#### 3.2 青変菌に対する成長抑制効果

供試菌 *Bacillus subtilis* 菌体溶液に浸漬処理したスギ辺材試験片の青変菌に対する成長抑制効果を表3及び4に示す。なお、成長抑制効果の判定は、カビ抵抗性試験判定基準に準拠した。*Bacillus subtilis* 菌体溶液で浸漬処理した試験片は、無処理試験片に比べて代表的な青変菌4種類に対して高い成長抑制効果を有している事が明らかになり、青変菌に対する防カビ剤としての利用の可能性が示唆された。

表3. 青変菌に対する成長抑制効果 (1)

微生物製剤の種類	菌体濃度 (cfu/ml)	木材青変菌の成長抑制効果 (スギ辺材)	
		<i>Ophiostoma piceae</i>	<i>Leptographium truncatum</i>
無処理	—	2	2
<i>Bacillus subtilis</i>	$2 \times 10^8$	0	0

表4. 青変菌に対する成長抑制効果 (2)

微生物製剤の種類	菌体濃度 (cfu/ml)	木材青変菌の成長抑制効果 (スギ辺材)	
		<i>Leptographium pini-densiflorae</i>	<i>Leptographium wingfieldii</i>
無処理	—	2	2
<i>Bacillus subtilis</i>	$2 \times 10^8$	0	0

また、図2に示す様に、*Bacillus subtilis* 菌体溶液で浸漬処理した試験片周囲に阻止帯の形成が認められた事から試験片に着生している *Bacillus subtilis* 菌体が青変菌との拮抗関係において青変菌に対する忌避性の二次代謝物を生成している事が示唆された。

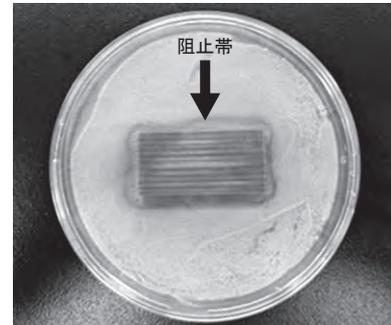


図2. *Bacillus subtilis* による阻止帯

#### 3.3 野生株青変菌に対する成長抑制効果

供試菌 *Bacillus subtilis* 及び *Pseudomonas fluorescens* 溶液に浸漬処理したスギ辺材及びブナ辺材試験片について、スギ丸太材より分離培養した野生株青変菌 (*Trichoderma spp*) を用いて成長抑制効果を検討した結果を表5に示す。なお、成長抑制効果の判定は、カビ抵抗性試験判定基準に準拠した。*Bacillus subtilis* 菌体溶液で浸漬処理したスギ辺材は、無処理試験片に比べて野生株青変菌に対する成長抑制効果を有していた。一方、ブナ材辺材試験片は成長抑制効果がみられたがスギ材に比べて弱かった。

表5. 野生株青変菌に対する成長抑制効果

微生物製剤の種類	菌体濃度 (cfu/ml)	野生株青変菌の成長抑制効果	
		スギ辺材	ブナ辺材
無処理	—	2	2
<i>Bacillus subtilis</i>	$2 \times 10^8$	0	1
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	$2 \times 10^7$	2	2

### 4. まとめ

微生物防除剤 *P. fluorescens* 及び *B.subtilis* で処理した木材試験片はカビや青変菌に対する成長抑制性能を有していた。その成長抑制機能は、木材試験片周囲に形成された阻止帯から微生物防除剤が代謝する忌避性物質によるものと考えられた。

近年、木材加工工場で伐採材や加工材にカビなどに起因する変色被害が問題となっているが、変色被害抑制に微生物防除剤を用いた防除技術の適用の可能性が示唆された。

(平成25年7月25日受付, 平成25年8月12日再受付)

### 文 献

- (1)谷内博規, 小岩俊行:「岩手県内のアカマツから分離された青変菌」, 岩手県林業技術センター研究報告, No.15, pp.21-25 (2007)
- (2)天井伊広:「水稻種子消毒剤「タフブロック」の使用事例」, 第4回「環境保全型農業シンポジウムー環境保全型農業と微生物防除剤の明日を考える」講演要旨集, pp.69-73 (2011)

## ノート

## 被災地で発生した廃木材中塩素の高精度分析法の確立

安藤 恵理<sup>\*1)</sup> 田熊 保彦<sup>\*2)</sup> 杉森 博和<sup>\*1)</sup> 荒川 豊<sup>\*1)</sup> 瓦田 研介<sup>\*1)</sup>

## High precision analysis of chlorine contained in wasted woods in tsunami stricken areas

Eri Ando<sup>\*1)</sup>, Yasuhiko Takuma<sup>\*2)</sup>, Hirokazu Sugimori<sup>\*1)</sup>, Yutaka Arakawa<sup>\*1)</sup>, Kensuke Kawarada<sup>\*1)</sup>

キーワード：被災地，廃木材，塩素，高精度分析

Keywords：Tsunami stricken areas, Wasted woods, Chlorine, High precision analysis

## 1. はじめに

東日本大震災で生じた廃木材は，震災初期では海水浸漬に伴う高い塩素濃度<sup>(1)</sup>が懸念され，再利用が進まない状況にあったが，震災から約2年が経過した現在では除塩処理が施され，その一部は再利用が進められている。この再利用に用いる廃木材は，予め塩素濃度を把握するため，除塩処理現場で分析が行われる。全塩素分析の既存法の一つに，全国木材資源リサイクル協会連合会が推奨する燃焼-イオンクロマトグラフ法が挙げられる<sup>(2)</sup>が，前処理操作が煩雑で塩素回収率に課題がある。そこで本研究では，燃焼-イオンクロマトグラフ法の燃焼分解条件を最適化する事で，既存法より容易かつ高精度な廃木材の全塩素分析の新規法の確立を目指した(図1)。また，現地で採取した廃木材の全塩素分析を行い，塩素汚染の現状を調査した。

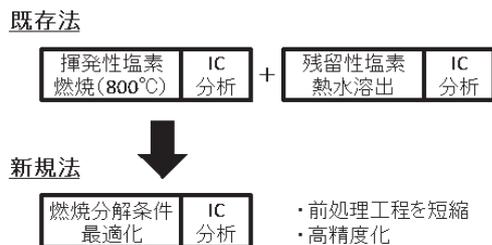


図1. 全塩素分析の既存法と新規法

(IC：イオンクロマトグラフ分析)

## 2. 実験方法

2.1 塩化ナトリウムを用いた燃焼分解条件の検討 予備実験として，塩素含有量が既知の塩化ナトリウム(和光純薬工業株式会社)を用い，燃焼分解条件の最適化を行った。塩化ナトリウム1 mgを，燃焼分解装置(株式会社 ヤナコ機器開発研究所)にて燃焼させ，発生したガスを吸収液に捕集した。吸収液に捕集した塩化物イオンはイオンクロ

マトグラフ(日本ダイオネクス株式会社)にて分析し，塩化ナトリウムの理論塩素量で除する事で算出した塩素回収率(%)を用いて，燃焼分解条件の比較検討を行った。なお，燃焼温度は600°C，800°C，1000°Cとし，助燃剤である酸化タングステン(株式会社 高純度化学研究所)の有効性も確認した。実験条件を表1に示す。

2.2 模擬廃木材を用いた燃焼分解条件の検討 既知濃度の塩素を含有する模擬廃木材を調製し，予備実験で検討した燃焼分解条件の木材への適用性を評価した。また，既存法による全塩素分析を行い，新規法との比較を行った。模擬廃木材の調製は，まず乾燥杉丸太材から辺材部を切り出し，粉砕機(大阪ケミカル株式会社)を用いて約1分間粉砕し，粒度2 mm以下の木粉(塩素含有量0.004%)を調製した。調製した木粉20 mgに対して，海水中の塩化物イオン濃度と同程度に調製した塩化ナトリウム水溶液(19 g/l)を0.1 ml添加し，80°Cに設定した恒温槽で1時間乾燥させた。乾燥後，予備実験で検討した燃焼分解条件，もしくは既存法を適用し，塩素回収率を算出して，燃焼分解条件を比較評価した。

表1. 実験条件

燃焼最高温度	①600, ②800, ③1000°C
燃焼時間	30分間
燃焼ガス	清浄空気
助燃剤	酸化タングステン(VI)
吸収液	240 ppm 過酸化水素水
検出方法	イオンクロマトグラフ(電気伝導度検出器)

2.3 被災地で採取した廃木材の全塩素分析 2.2で確立した全塩素分析法を用いて，実廃木材の塩素分析を行った。サンプルは，平成23年10月及び平成25年3月に岩手県大船渡市災害廃棄物2次選別所にて採取した廃木材チップ(図2)を粉砕機で約2 mm以下に粉砕し，分析に使用した。

事業名 平成23年度 基盤研究

\*1) 環境技術グループ

\*2) 経営企画室



図2. 被災地での廃木材採取の様子

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 予備実験による燃焼分解条件の検討

燃焼分解条件を最適化するため、予備実験として塩素濃度が既知である塩化ナトリウムの燃焼分解を行った。その結果を図3に示す。助燃剤無添加の場合(a)では、燃焼温度が上昇するにつれ、塩素回収率も上昇した。しかしながら、いずれの燃焼温度においても塩素回収率は100%に満たない事から、全塩素分析においては不十分である事を確認した。そこで、燃焼効率を改善するため助燃剤として酸化タングステン(VI)を添加し、同様の条件で塩化ナトリウムの燃焼分解を行った。助燃剤添加の場合(b)では、燃焼温度800℃及び1000℃において、塩素回収率はほぼ100%に到達した。分析精度に関しては、既存法と同じ燃焼温度800℃(助燃剤無添加)では、変動係数が3.3%であるのに対し、燃焼温度1000℃かつ助燃剤添加では1.1%となり、良好な結果を得る事ができた。

3. 2 燃焼分解条件の確立 予備実験で検討した燃焼分解条件の木材への適用可能性を評価した。その結果を図4に示す。図より、助燃剤無添加かつ燃焼温度を800℃及び1000℃とした場合((a)及び(d))では、塩化ナトリウムの結果と同様に、全塩素分析においては不十分な塩素回収率であった。また、既存法による塩素回収率(c)は、90%であり十分に塩素の回収が行えていない事が明らかとなった。一方、助燃剤添加かつ燃焼温度を800℃及び1000℃とした場合((b)及び(e))では、塩素回収率をほぼ100%とする事が可能であった。

以上の事から、燃焼温度を1000℃に上昇させ、助燃剤として酸化タングステンを添加する事で、既存法よりも良好な塩素回収率を得る事ができた。また、確立した全塩素分析法により、これまで2工程で約1時間以上を要していた前処理を、燃焼分解のみの1工程、約30分間で行う事が可能となった。

3. 3 被災地で採取した廃木材の塩素分析 確立した全塩素分析法を用いて廃木材の塩素含有量を分析した結果、平成23年10月に採取した廃木材の塩素含有量は0.2%、平成25年3月に採取した廃木材の塩素含有量は0.05%であった。この結果から、現在では震災当初よりも現場での除塩

処理や降雨によって塩素含有量が低下している事が明らかとなった。

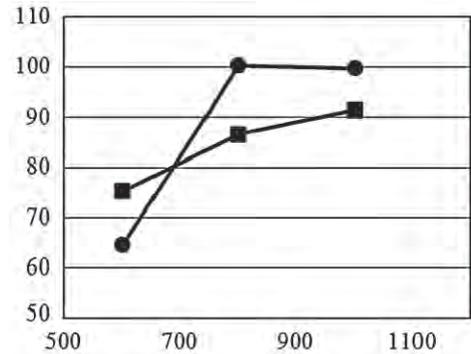


図3. 塩化ナトリウムの塩素回収率

(a) 助燃剤 無添加 (b) 助燃剤 添加

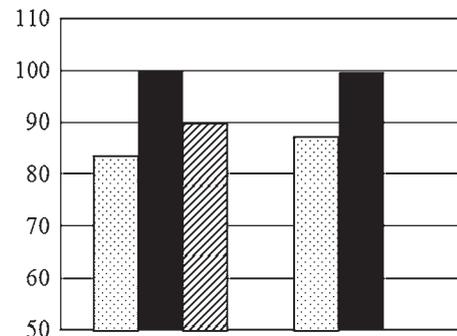


図4. 模擬廃木材中塩素の回収率

燃焼温度800℃：(a) 助燃剤 無添加, (b) 助燃剤 添加, (c) 既存法<sup>\*</sup>  
燃焼温度1000℃：(d) 助燃剤 無添加, (e) 助燃剤 添加

### 4. まとめ

本研究により、既存法よりも良好な塩素回収率が得られ、かつ簡易で迅速な塩素分析法を確立した。本法により、廃木材再利用の推進が期待される。

#### 謝辞

本研究は、経済産業省「震災復興技術イノベーション創出実証研究事業」の支援により実施しました。

(平成25年7月26日受付, 平成25年7月12日再受付)

### 文 献

- (1) 国立環境研究所震災対応ネットワーク：塩分を含んだ廃棄物の処理方法について(第二報)(2011)
- (2) NPO法人 全国木材資源リサイクル協会連合会：東日本大震災における災害木くず運用の提案(2011)

## ノート

環境経営支援ツールとしてのマテリアルフローコスト会計 (MFCA) の  
中小企業への適用事例

水越 厚史\*<sup>1)</sup> 瓦田 研介\*<sup>1)</sup> 田井 洋雄\*<sup>2)</sup> 小林 秀樹\*<sup>2)</sup>  
 富士森 みつ\*<sup>3)</sup> 下垣 彰\*<sup>4)</sup> 安城 泰雄\*<sup>5)</sup>

Application of Material Flow Cost Accounting (MFCA) as a support tool for environmental  
management to a medium-sized company

Atsushi Mizukoshi\*<sup>1)</sup>, Kensuke Kawarada\*<sup>1)</sup>, Hiroo Tai\*<sup>2)</sup>, Hideki Kobayashi\*<sup>2)</sup>  
 Mitsu Fujimori\*<sup>3)</sup>, Akira Shimogaki\*<sup>4)</sup>, Yasuo Anjo\*<sup>5)</sup>

キーワード：環境経営，MFCA，省エネ，省資源

Keywords：Environmental management, MFCA, Energy saving, Resource saving

## 1. はじめに

近年，企業は産業公害への対応や地球温暖化防止への取り組み等，様々な環境対策を行う事が必要となり，環境の視点からの経営，環境経営が必須となっている。一方で中小企業においては，厳しい経済情勢のなかコストのかかる環境対策を行う事は非常に困難な状況である。そこで，環境への負荷を減らし且つコスト削減にもつながるような，環境と経営を両立できる環境経営手法が望まれている。この様な手法の一つとして，マテリアルフローコスト会計 (Material Flow Cost Accounting, 以下，MFCA) が提唱されている<sup>1)</sup>。MFCAは，製造工程における資源やエネルギーのロス (不良品や廃棄物の発生とそれに関連する加工費，廃棄物処理費等) に注目し，ロスを物量とコストで「見える化」する手法である。MFCAによりロスを「見える化」する事で，今まで気付かなかったロスに気づき，新たな省資源・省エネ対策，低コスト化のアイデアを得る事ができる。本手法は，2011年に日本が主幹国となりISO化 (ISO14051) されたもので，今後普及が期待されている。関東経済産業局ではMFCAを普及するため自治体，支援機関等と連携し，地域企業に対して毎年研修会を開催している<sup>2)</sup>。本報ではMFCAの概要を説明し，中小企業へ適用した事例を報告する。

## 2. MFCAの概要

MFCAは，5つの基本ステップ①マテリアルフロー分析，

②マテリアルバランス分析，③ロスの内訳分析，④ロスのコスト分析，⑤改善検討からなる。まず，①マテリアルフロー分析では，材料が製品になるまでの各種加工工程において，製品になった材料と製品にならなかった材料 (廃棄物) をリストアップする。そして，製品になった材料を“正の製品”，製品にならなかった材料 (廃棄物) を“負の製品”と定義する (図1)。次に，②マテリアルバランス分析では，原料の投入量と正の製品の量の差を求め，負の製品の総量 (=ロス総量) を求める。そして，③ロスの内訳分析では，各工程におけるロスの量を調べる (図2左)。この時，ロス総量が各ロスの合計値よりも大きい場合，ロス総量と各ロスの合計値の差が未知のロス量となる (図2右)。未知のロスは管理されていない盲点のロスであり，その要因を明らかにする事で，今まで考えつかなかった改善対策に気付く事ができる。

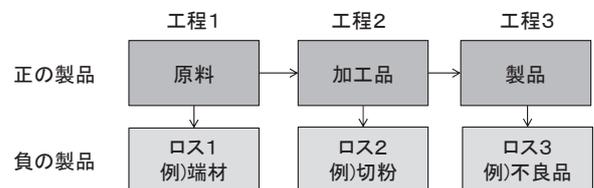


図1. マテリアルフロー分析

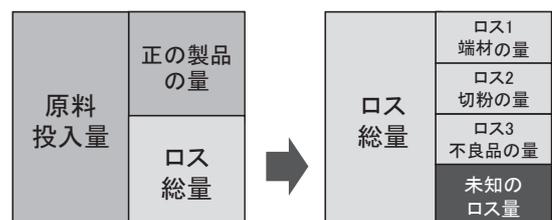


図2. マテリアルバランス分析 (左)，ロスの内訳分析 (右)  
(MFCA 研修会資料より転載)

事業名 平成24年度 技術支援事業

\*<sup>1)</sup> 環境技術グループ

\*<sup>2)</sup> 株式会社トライヤーン

\*<sup>3)</sup> 関東経済産業局

\*<sup>4)</sup> 株式会社FMIC

\*<sup>5)</sup> MFCA 研究所

④ロスのコスト分析では、材料単価を算出し、ロス量からロスコストを算出する。これにより、コストを「見える化」する事ができる(表1)。最後に、⑤改善検討において、明らかになったロスに対して改善課題を考え、改善するメンバーを決め、具体的な対策を行っていく事で低コスト及び低環境負荷を達成する事ができる。

なお、本報ではマテリアル(材料)コストに絞って報告しているが、MFCAは、その他、エネルギーコスト(電力費、燃料費)、システムコスト(労務費、設備償却費、間接費)も同様に計算して、包括的に評価する事もできる。またMFCAは、製造業に加えサービス産業にも適用可能である。

表1. ロスのコスト分析(例)  
(MFCA研究会資料より転載)

内訳	物量/年	金額/年	改善可能性	改善効果の見積金額/年
端材	8,000	24,000	△	6,000
切粉	7,000	21,000	○	3,000
不良品	10,000	30,000	○	15,000
未知のロス	5,000	15,000	◎	9,000

### 3. MFCAの適用事例

3.1 分析対象 都内に本社がある株式会社トライヤーンにおいてMFCAを適用した。工業用機械刃物や産業機械用金属部品等の製造販売を行っている。対象製品はスライドレールとした。製品寸法は1,820×145×15 mmである。原料は特殊鋼であり、製造工程は、素材切断、切削、熱処理、研削、検査からなる。

3.2 分析結果 表2に対象製品のマテリアルフロー分析の結果を示す。マテリアルバランス分析の結果、投入重量の45.7%が負の製品である事が明らかになった(図3)。ロスの内訳分析、コスト分析、改善検討の結果は表3の様になった。ロスの内容は、端材、切粉、削り粉が考えられ、特に切削時の切粉が39.4 kg、15,760円であり、総ロスの大部分を占めている事がわかった。切削によるロスを詳細にみると、長さ及び幅方向の歩留率は99.7%、96.7%であるのに対し、厚み方向は60.0%と低い事がわかった。このロスを低減する方法としては製品寸法に対して特に厚み方向の最適寸法の材料を仕入れる事が挙げられた。

表2. マテリアルフロー分析の結果

工程	素材切断	切削	熱処理	研削	検査	
加工内容	材料を鋸刃で切断	旋盤、フライスで切削加工	1000℃前後で熱処理	砥石で表面を削り、仕上げ	寸法と公差の検査	
インプット	原料 ・鋼 ・切削液 ・水	・切断品 ・工具 ・切削液 ・水	・切削品 ・油冷用油 ・熱処理温度 維持用電力	・熱処理品 ・砥石 ・研削液 ・水	・研削品	
アウトプット	正の製品	・切断品	・切削品	・熱処理品	・研削品	・完成品
	戻り	・端材				
	負の製品	・切粉 ・端材(製品使用不可分)	・不良品 ・製品未投入時の炉の維持電力 ・炉壁輻射熱	・不良品 ・削り粉 ・ウエス	・不良品 ・ウエス	

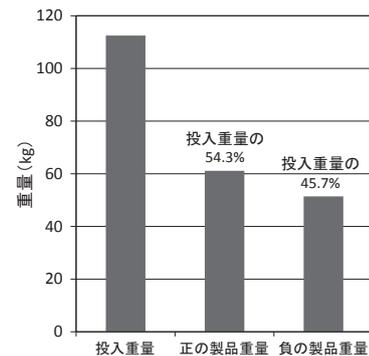


図3. マテリアルバランス分析の結果

表3. ロスの内訳分析、コスト分析、改善検討の結果

工程	ロスの内容	ロス量 (kg)	金額 (円)	改善課題	メンバー
素材切断	端材(廃棄)	4.9	1,960	購入材寸法が必要以上に大きい 端材管理があいまい	生産管理
素材切断	切粉	0.1	48	鋸刃(刃厚)の選定	生産技術 生産管理 品質保証
切削	切粉	39.4	15,760	投入寸法が大きい	生産技術 生産管理
研削	削り粉	6.9	2,776	熱処理の歪みデータの活用が無く、 厚み寸法が大きめで投入されている	生産技術

ただし、対象材料の寸法が無く最適寸法の仕入れには2~3tの発注量が必要となる。したがって、過去の他製品の受注データから幅と厚み寸法の関係性を調べ、発注の多い特定範囲内の寸法で発注量を確保するという対策が考えられた。

以上の分析によりMFCA適用企業は、材料購入時の無駄に気づき、大幅な生産性改善のヒントを得る事ができた。今後は、更なる生産性改善のため、社内へのMFCAの考え方の展開、改善推進リーダーの育成を目標としている。

### 4. まとめ

MFCAは、製造工程内の改善だけでは見えにくいロスを「見える化」する事で、コスト削減、環境負荷低減を同時に達成する方法に気付くための環境経営支援ツールである。実際の適用事例により、製造工程における材料のロスが明らかになり、具体的な改善策を考える事ができ、MFCAの有効性が示された。都産技研では今後、MFCAに関する技術相談やエンジニアリングアドバイザーによる実地技術支援を行っていく。MFCAに興味のある方、適用を検討されている方は、お気軽にご相談ください。

(平成25年7月24日受付、平成25年8月9日再受付)

### 文 献

- (1) 関東経済産業局：中小企業の支援担当者向け省エネ導入ガイドブック、pp.37-44 (2011)
- (2) 関東経済産業局ホームページ  
[http://www.kanto.meti.go.jp/seisaku/kankyo/recycle/20130313mfca\\_houkokukai.html](http://www.kanto.meti.go.jp/seisaku/kankyo/recycle/20130313mfca_houkokukai.html)

## ノート

## 低エネルギー電子線照射によるスチレン・マレイミド系共重合体の合成

中川 清子<sup>\*1)</sup> 関口 正之<sup>\*1)</sup> 柚木 俊二<sup>\*1)</sup>Copolymerization of styrene with maleimide induced by irradiation  
with a low-energy electron beamSeiko Nakagawa<sup>\*1)</sup>, Masayuki Sekiguchi<sup>\*1)</sup>, Shunji Yunoki<sup>\*1)</sup>

キーワード: 低エネルギー電子線, 共重合

Keywords: Low-energy electron beam, Copolymerization

## 1. はじめに

オレフィンにマレイミドを共重合すると耐熱性が向上する事が知られており<sup>(1)</sup>, 電子機器の基板や液晶ディスプレイのフィルム等への利用が進んでいる。現在, マレイミド共重合体は, テトラヒドロフラン (THF) やニトロベンゼン等の有機溶媒中で過酸化物やアゾ化合物等の重合開始剤を使用した熱反応で合成する。このため, 温度・圧力の制御に加え, 有害な溶媒や重合開始剤の環境への排出抑制の対策が必要となる。そこで, 毒性のないエタノールや2-プロパノールを溶媒として, 重合開始剤を使用しない放射線重合でマレイミド重合体を合成できれば, 熱反応での合成では避けられない環境問題への解決に繋がる。特に, 低エネルギー電子線照射装置を使用して合成ができれば, 簡便で環境にやさしいシステムの構築が可能になる。

筆者は, 高エネルギーの電子線やイオンビームを照射して, マレイミド・スチレン共重合体を合成するための条件を検討し, 電子線の電流値が低いほど高分子量のポリマーが合成できる事を明らかにした<sup>(2)</sup>。本研究では, 低エネルギー電子線照射装置を利用してマレイミド・スチレン共重合体を合成するための条件(照射速度, 照射線量, アルコール溶媒の種類等)を検討したので報告する。

## 2. 実験方法

スチレン及びマレイミドを2-プロパノールまたはエタノールに各0.5 mol/L溶解し, 窒素置換した。調整した試料は, 窒素雰囲気中で, 直径5 cm, 高さ1.5 cmのステンレス製容器に分取し, 厚さ7.5 μmのマイラーフィルムで封をした。試料の入った容器を照射用トレイにテープで固定し, エネルギー: 250 keV, 電流値: 1.0 mAの電子線を照射した(岩崎電子社製: LB2005を使用)。照射用トレイはコンベアで輸送され, コンベアの速度を調整する事により, 線量率を制御できる。コンベア速度は10 m/min, 20 m/min及び40

m/minとし, 一回の照射あたりの線量は, 2 kGy, 1 kGy及び0.5 kGyであった<sup>(3)</sup>。

照射した試料は, 溶媒を蒸発乾固し, 残留物をTHFに溶解し, ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC: 東ソー製HLC-8220GPC, カラム: 東ソー製TSK-GEL Super HZM-H 15.0 cm × 6.0 mm × 2本)で分子量分布を測定した。

## 3. 結果及び考察

**3.1 照射速度及び照射線量** 2-プロパノール中で, コンベア速度を変えて10 kGy照射した時の分子量分布を図1に示す。コンベア速度が遅い(線量率が高い)照射ほど, 全ポリマーの生成量が多いが, コンベア速度が速い(線量率が低い)照射では, 高分子量ポリマーの生成割合が高い事がわかる。線量率と生成量及び分子量分布の結果は, 高エネルギー電子線やイオンビームの結果<sup>(2)</sup>と一致する。250 keVの電子線照射においても, 高エネルギー電子線照射と同様のメカニズムでスチレン・マレイミド共重合体の合成が可能である事がわかった。

コンベア速度を40 m/minとして, 2-プロパノール溶液を10 kGy及び20 kGy照射して得られた生成物の分子量分布を図2に示す。線量の増加により, 全体的に高分子量化し, 分子量30,000~40,000程度の高分子ポリマーの割合が増加した事がわかる。20 kGy照射で, 高分子量ポリマーを3割程度生成する事ができた。

**3.2 アルコール溶媒の種類** エタノール溶液を10, 20, 30 kGy照射して得られた生成物の分子量分布を図3に示す。

線量の増加により, 分子量3,000(保持時間: 10.5分付近)程度の生成物の強度が増加するが, 分子量数万のポリマー(保持時間: 8.5~9分付近)はほとんど生成していない。また, エタノール溶液での照射では, 2-プロパノール溶液と比較して, 全体的に生成物の分子量が小さい事がわかった(図4参照)。放射線照射によるラジカル重合反応では, 溶媒のラジカルがスチレンやマレイミドに付加して重合反応が開始される。エタノールのラジカルは, 2-プロパノールのラジカルより付加反応速度が遅く<sup>(4)</sup>, 低エネルギー電子

事業名 平成24年度 基盤研究

\*1) バイオ応用技術グループ

線の様にラジカルが高密度で生成する系では、重合ラジカルの濃度に比べて溶媒ラジカルの濃度が高くなり、重合ラジカルが十分成長する前に溶媒ラジカルと再結合してしまうため、高分子量の生成物ができないものと推測された<sup>(5)</sup>。

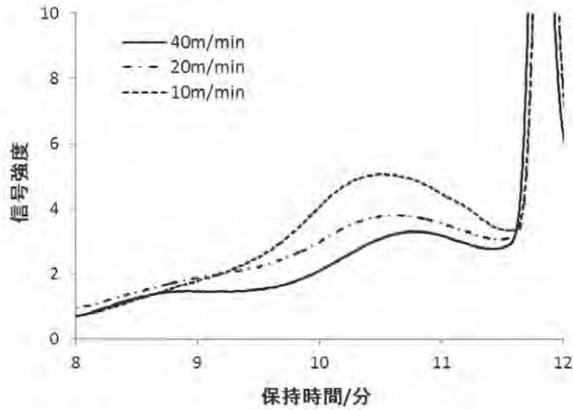


図1. コンベア速度による生成ポリマーの分子量分布の変化

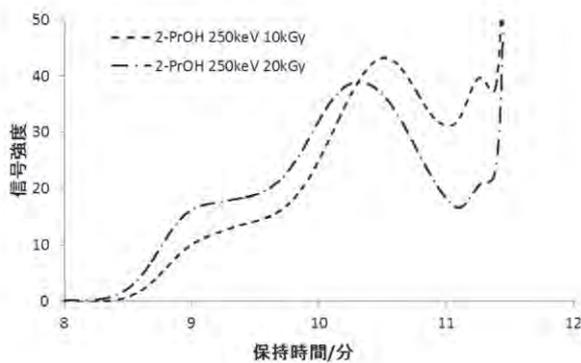


図2. 2-プロパノール中での照射線量による生成ポリマーの分子量分布の変化

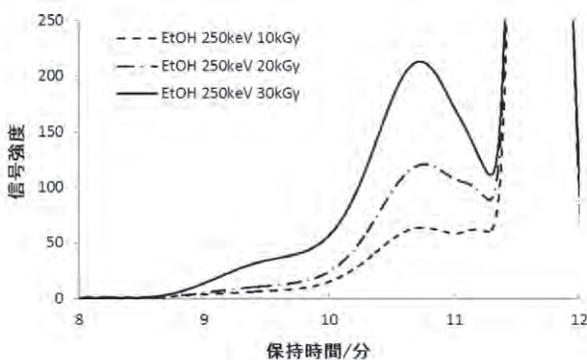


図3. エタノール中での照射線量による生成ポリマーの分子量分布の変化

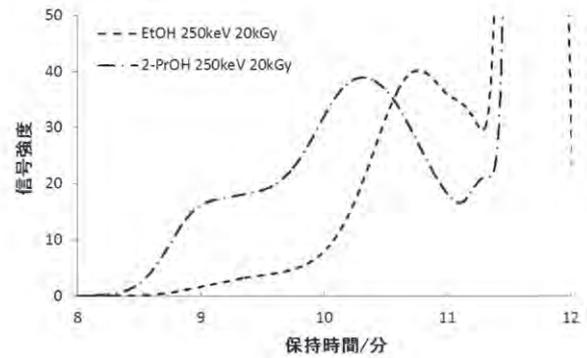


図4. 2-プロパノール及びエタノール中での電子線照射により生成するポリマーの分子量分布の違い

以上の結果から、低エネルギー電子線による共重合では、2-プロパノール中で、コンベア速度 40 m/min で高線量照射する事により、高分子量の共重合体が合成できる事がわかった。

今後、環境負荷の低減に向けて、低エネルギー電子線照射装置を利用した機能性高分子合成システムの開発に繋げていきたい。

(平成25年7月23日受付, 平成25年8月14日再受付)

## 文 献

- (1)高瀬巖, 河津和幸, 和田博, 高亀寿:「アクリロニトリル, N-フェニルマレイミド, 及びN-p-クロロフェニルマレイミドと $\alpha$ -メチルスチレンのラジカル共重合及び共重合体の熱的性質」, 高分子論文集, 47, pp.569-574 (1990)
- (2)S. Nakagawa, M. Taguchi and A. Kimura: "LET and Dose Rate Effect on Radiation Induced Copolymerization of Maleimide with Styrene in 2-propanol Solution", Radiat. Phys. Chem., 80, pp.1199-1202 (2011)
- (3)中川清子, 関口正之, 柚木俊二:「フィルム線量計による低エネルギー電子線照射装置の線量評価」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 7, pp.120-121 (2012)
- (4)S. Nakagawa: "Reaction Mechanism of Hydroxymaleimide Induced by  $\gamma$ -irradiation in Alcohol Solvents", Radiat. Phys. Chem., 79, pp.705-709 (2010)
- (5)S. Nakagawa, M. Taguchi and A. Kimura: "Solvent Effect on Copolymerization of Maleimide with Styrene Induced by Irradiation of Ion and Electron Beams", Radiat. Phys. Chem., 91, pp.143-147 (2013)

## ノート

# 波長選別した光照射と ESR を組み合わせた OH ラジカル消去能評価システムの開発

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

## Estimation of relative reaction rate of hydroxyl radical using spin-trapping ESR combined with wavelength-selected photolysis

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

キーワード：スピントラップ ESR, OH ラジカル

Keywords：Spin-trapping ESR, Hydroxyl radical

### 1. はじめに

生体内では、代謝の過程や紫外線の暴露等により、OH ラジカル・一重項酸素・酸素分子アニオンなどの活性酸素種が生成する事が知られている。これらの活性酸素種は、酸化ストレスとなり発ガンや疾病の原因になる事から、酸化物質を含んだ食品が付加価値の高い食品として注目され、抗酸化作用の評価に関する需要が高まっている。活性酸素除去能の測定法としては、DPPH (2, 2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル・ラジカル) の除去能を分光測定する方法、フルオレセイン等の蛍光物質の酸化度を測定する方法 (ORAC 法)、活性酸素由来のラジカルを電子スピン共鳴 (ESR) で測定する方法などがある。

ESR 法は、活性酸素種の発生源とラジカルを捕獲するスピントラップ剤を含んだ溶液に試料の水溶液を添加し、光照射等で生成した活性酸素種の ESR スペクトルを測定する。試料の添加により、生成する活性酸素種由来のラジカル量が減少すれば、抗酸化性があると評価される。この様に、ESR 法は特定の活性酸素種を生成させて測定できる、実際の生体内での反応系に近い等、の理由により正確な評価法として期待されている。

ESR 法において、OH ラジカル生成のために、ほとんどの研究例では、水銀ランプの紫外線を過酸化水素水に直接照射している。しかし、酸化物質の一種であるフェノール類は、水銀ランプの紫外線を吸収し、電子を放出する事がわかっている<sup>(1)</sup>。放出された電子は、過酸化水素と反応し、OH ラジカルを再生するため、正確な評価ができない可能性がある。そこで、酸化物質の吸収がない波長領域の紫外線を過酸化水素水に照射し、OH ラジカルを再生するための条件を検討した。昨年度の研究で、過酸化水

素：1~1.25 mM, DMPO (5, 5-ジメチル-1-ピロリン-N-オキシド, スピントラップ剤)：200~500 μM の系に 300~400 nm の紫外線を選択的に照射すると、ヒドロキノンの添加に伴い DMPO-OH ラジカルが減少する事がわかった<sup>(2)</sup>。そこで、この条件で、数種のポリフェノール類の OH ラジカル消去能の評価を行ったので、報告する。

### 2. 実験方法

実験装置の外観を図1に示す。過酸化水素：1~1.25 mM, DMPO：200~500 μM に調整した水溶液にポリフェノール類 (カテコール, レソルシノール, ヒドロキノン, ピロガロール) やチミジンの水溶液を試料混合装置を用いて添加し、B370 フィルターで分光した 300~400 nm の紫外線を 10 分間照射した。照射後、速やかに ESR スペクトルを測定し、生成した DMPO-OH ラジカルを定量した。ポリフェノール類の添加による DMPO-OH 生成量の減少割合から、ポリフェノール類と OH ラジカル反応速度比を見積もった。

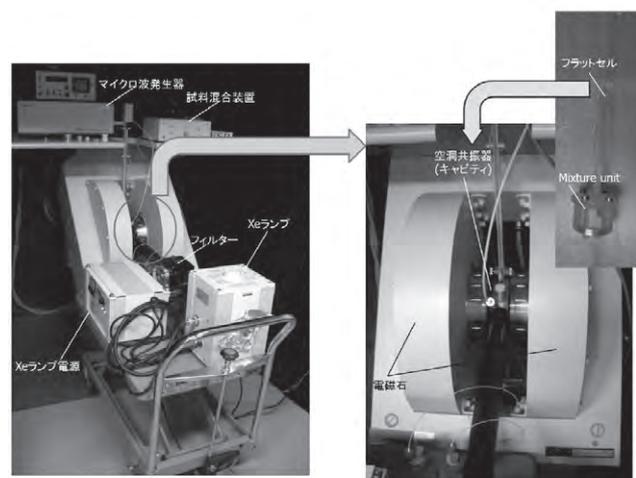


図1. 実験装置の外観

### 3. 結果及び考察

ヒドロキノン添加時のESRスペクトル変化を図2に示す。すべての抗酸化物質で、添加量が増加するとDMPO-OHが減少した。

DMPOとOHラジカルの反応速度を $k_1$ 、抗酸化物質とOHラジカルの反応速度を $k_2$ 、抗酸化物質無添加及び濃度 $[S]$ で添加した時のDMPO-OHの生成濃度をそれぞれ $[DMPO-OH]_0$ 、 $[DMPO-OH]_t$ とすると、

$$\frac{[DMPO-OH]_0}{[DMPO-OH]_t} = 1 + k_2[S]/k_1[DMPO]$$

と表される。

図3に、 $[DMPO-OH]_0/[DMPO-OH]_t$ を抗酸化物質とDMPOの濃度比に対してプロットした。図3の傾きから抗酸化物質のOHラジカルとの反応速度係数が得られた(表1)。ヒドロキノンのOHラジカルとの反応速度係数を1.0とした時の反応速度比の傾向は、パルス電子線を照射してラジカルの吸収を直接測定したパルスラジオリシス法での測定値の比とよく一致している。この結果から、ポリフェノール類の吸収帯を避けた波長の紫外線を照射する事により、精度の高いOHラジカル消去能の評価ができる事がわかった。

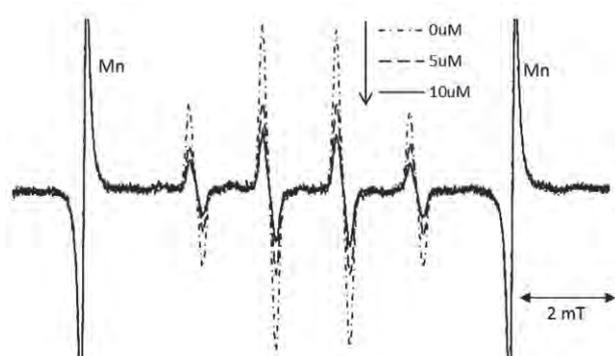


図2. ヒドロキノンの添加によるDMPO-OHラジカルの減少

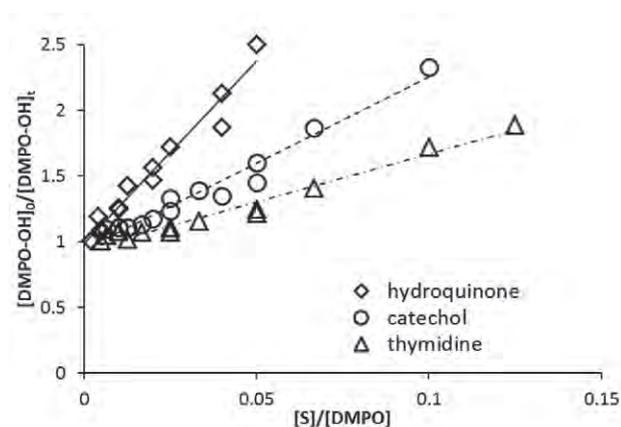


図3. OHラジカルに対するポリフェノール類とDMPOの反応速度比

表1. OHラジカルとポリフェノール類の相対反応速度比

scavenger	apparent relative rate constant <sup>a</sup>	relative ratio <sup>b</sup>	rate constant (10 <sup>10</sup> M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	relative ratio <sup>d</sup>
hydroquinone	27.7	1.00	2.1 <sup>e,f</sup>	1.00
catechol	13.1	0.47	1.1 <sup>f</sup>	0.52
resorcinol	12.5	0.45	1.2 <sup>f</sup>	0.57
pyrogallol	9.5	0.34	-	-
thymidine	7.3	0.26	0.46 <sup>e,f</sup>	0.22

- a) 図3から得られた反応速度  
 b) a)の相対比  
 c) パルスラジオリシス法で得られた絶対反応速度定数  
 d) c)の相対比  
 e) Ebertら<sup>(3)</sup>  
 f) Buxtonら<sup>(4)</sup>

今後、光照射以外の手法とESRを用いた抗酸化能評価システムについても検討する予定である。また、これらの成果を食品の抗酸化能評価や化粧品紫外線除去能評価の試験に繋げていく。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月19日再受付)

### 文 献

- (1) K. Ohara, A. Shimizu, Y. Wada and S. Nagaoka: "Photochemical formation and decay of tocopheroxyl radical in vitamin E emulsion: A laser photolysis.", *J. Photochem Photobiol A*, 210, pp.173-180 (2010)  
 (2) 中川清子, 関口正之: 「ESRを利用したOHラジカル消去能測定システムの検討」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 7, pp.122-123 (2012)  
 (3) M. Ebert, J. P. Keene, A. J. Swallow and J. H. Baxendale: "Pulse Radiolysis", Academic Press, New York (1965)  
 (4) G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross: *J. Phys. Chem. Reference Data*, 17, p.513 (1988)

## ノート

## R熱電対の熱処理条件と熱起電力変化

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

## EMF changes of the type R thermocouples in high temperature

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

キーワード：R熱電対，熱処理，熱起電力

Keywords：Type R thermocouple, Heat treatment, Electromotive force

## 1. はじめに

多くの工業プロセスにおいて，温度は重要な計測項目の一つとなっており，生産効率の改善や品質の向上，あるいは省エネルギーなどを目的として，より精密な温度計測が必要とされてきている。特に鉄鋼，石油，窯業，半導体や発電などの分野では，高温での精密な温度計測の需要が高い。

これらの分野では，熱電対は取扱いが容易であるため，従来から温度計測の主要な温度計として用いられており，高温域においては貴金属を用いた熱電対であるR熱電対（白金ロジウム合金と白金）が安定性を理由に多く用いられている。しかし高温での使用では，曝露時間と共に熱起電力が変化（ドリフト）してしまい，規準の熱起電力または校正値から離れるために，正確な温度計測の妨げになっている。

そこで今回，高温域でも熱起電力変化が起こらない温度計の開発に繋げるため，熱電対作製時の熱処理に注目し，熱処理温度及び熱処理時間とドリフト量の関係について調べた。

## 2. 実験

JIS C 1602「熱電対」<sup>(1)</sup>記載の作製方法を基準にして，熱処理温度及び熱処理時間を変化させたR熱電対を作製した。作製した熱電対を銅の凝固点温度（1084.62℃）において連続曝露し，その間のそれぞれの熱電対の熱起電力を測定した。

**2.1 熱電対の作製** JIS C 1602「熱電対」記載の「参考1 標準熱電対の組立及び熱処理方法例」にある熱処理条件（1100℃，1時間）を基準に，同一ロットのR熱電対素線を用いて，熱処理温度と熱処理時間を変えて熱電対を作製した。熱処理温度及び時間は以下の通りである。

熱処理温度：25，500，800，1100，1200℃（各1時間）

熱処理時間：0，1，10，100時間（1100℃にて）

ここで熱処理を施さずに作製した熱電対については，熱処理温度を変化させたグループでは25℃，熱処理時間を変化させたグループでは0時間として扱った。

**2.2 曝露試験** 作製した熱電対を銅の凝固点温度（1084.62℃）において連続曝露し，その間の熱起電力を測定した。銅の融解と凝固は6時間で1サイクルとした。1サイクル中の過冷却後10～20分の平均値を銅の凝固点における熱起電力値とし，これを繰り返した。

## 3. 結果及び考察

曝露試験結果を図1に示す。横軸は各条件で作製した熱電対の曝露時間，縦軸は銅の凝固点における熱起電力の変化量の絶対値を温度換算した値を示したものである。

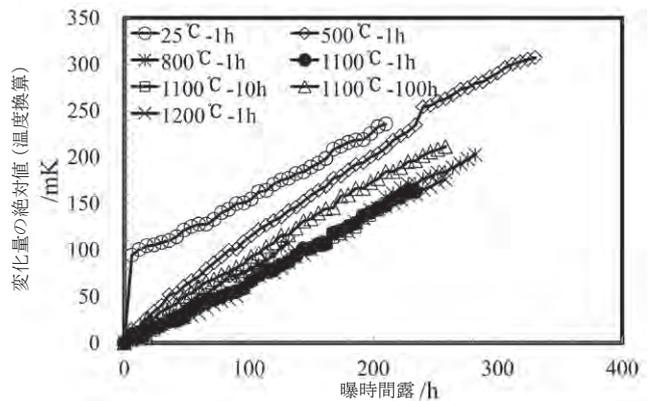


図1. 曝露試験結果

**3.1 熱処理温度** 熱電対作製時の熱処理温度を変化させて得られた曝露時間ごとの結果を図2に示す。横軸は熱処理温度，縦軸は変化量の絶対値（温度換算）を示す。熱処理温度が高くなるほど熱起電力変化は減少する傾向である事がわかる。特に800℃以上では，800℃以下で顕著であった初期ドリフトがなくなるため，少なくとも800℃以上の熱処理を行う事が重要である。

3. 2 熱処理時間 熱電対作製時の熱処理時間を変化させて得られた曝露時間ごとの結果を図3に示す。横軸は熱処理時間、縦軸は変化量の絶対値(温度換算)を示す。熱処理時間に関しては、緩やかではあるが熱処理時間が長くなるにつれ熱起電力変化が大きくなっている。しかし、熱処理を行わなかった場合、初期ドリフトにより大きく変化しているため、1~10時間の熱処理が適当と考えられる。

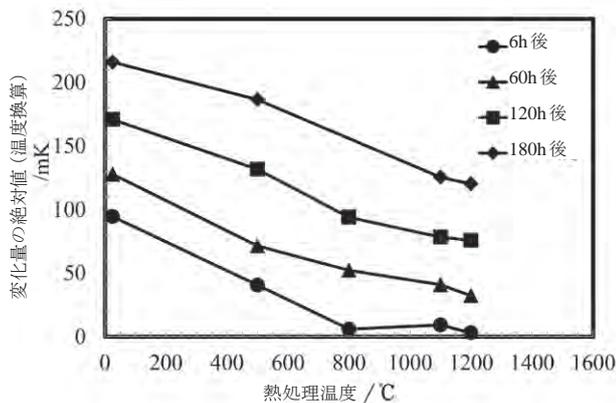


図2. 熱処理温度と熱起電力変化

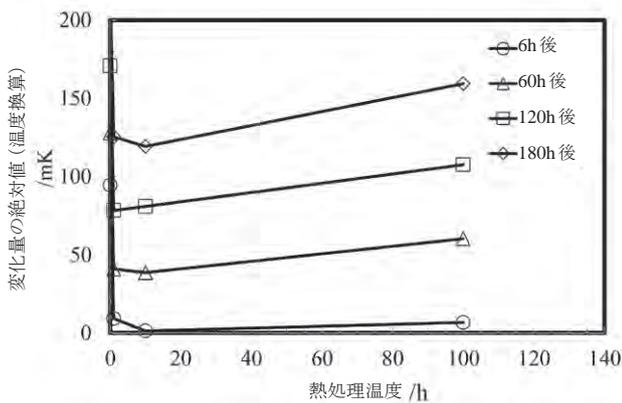


図3. 熱処理時間と熱起電力変化

3. 3 妥当性確認 一般に金属の凝固点を実現する際には、黒鉛ルツボに金属を入れた状態で融解・凝固を行うが、連続的に融解・凝固を繰り返す事で、容器である黒鉛ルツボの劣化等から金属試料が汚染され、凝固点降下により凝固点温度自体が変化する事も考えられる。そのため白金パラジウム熱電対を用いて、曝露試験開始時、中間及び終了時の凝固点温度を測定した。測定結果を図4に示す。曝露試験を行っていた期間、約2000時間において0.04°Cの幅に入っていた。これに対してR熱電対の曝露試験では、変化が大きいものは300時間で0.3°Cの変化がみられた。この事から銅の凝固点温度に変化はなく、熱電対の熱起電力のみに変化があった事が確認できた。

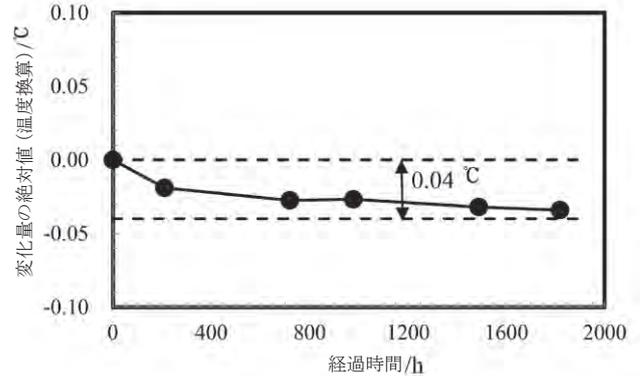


図4. 妥当性確認

#### 4. まとめ

今回JIS規定の作製方法を基に熱処理温度及び熱処理時間を変化させてR熱電対を作製した。作製したR熱電対を銅の凝固点温度(1084.62°C)において連続曝露し、その間のそれぞれの熱起電力を測定した。熱処理時間に関しては1~10時間が適当と考えられ、熱処理温度に関しては更に高温での熱処理効果も期待できる結果であった。今回は銅の凝固点(1084.62°C)での曝露であったが、銀の凝固点(961.78°C)やコバルト-炭素共晶点(1324°C)など異なる温度での曝露試験を行い、幅広い温度域での使用においても有効な熱処理条件であるかを確認する事が必要である。また都産技研における現在の校正範囲の上限である1100°Cから、今後共晶点を用いる事で1300°Cに、将来的には1500°Cまで校正範囲を拡大するためには、更に高温での熱処理を施し、曝露試験を行うことで校正の不確かさを抑える必要があると考えられる。

今回は熱処理条件のみを考慮したが、今後、熱電対素線へのコーティング等によりドリフトを抑制する作製方法の開発も検討していく予定である。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月6日再受付)

#### 文 献

(1) JIS C 1602 -1995 熱電対日本規格協会

## ノート

関数型プログラミング言語を用いた対話的なソフトウェア開発  
— 簡易な全身運動解析への適用事例 —後濱 龍太\*<sup>1)</sup>Interactive software development using Functional Programming Language  
- example of simple whole body motion analysis -Ryuta Atohama \*<sup>1)</sup>

キーワード：関数型プログラミング言語, Clojure, 対話的开发, 全身運動解析, モーションキャプチャ

Keywords：Functional Programming Language, Clojure, Interactive programming, Whole body motion analysis, Motion capture

## 1. はじめに

近年、運動の習慣化による生活習慣病予防の重要性が認識されている<sup>(1)</sup>。筆者は、自己決定理論を援用した「運動の習慣化支援システム」の開発を目的として研究を推進している<sup>(2)</sup>。このシステムのコンセプトは、1人で使用でき、参加者の運動状況をリアルタイムに解析しながら、運動の適切さに応じて視覚効果をリアルタイムに生成する事により、参加者を適切な運動へいざなうものである。

本研究ではこれを、次の2つの動作を行うシステムとして具体化した。①まず簡易モーションキャプチャと無線型心拍センサの2つのハードウェアから情報を取り込み、参加者の運動状況を解析する。②参加者の運動状況に応じて変化する視覚情報をフィードバックする事で、運動状況への理解促進と適切な運動への誘引を行う。

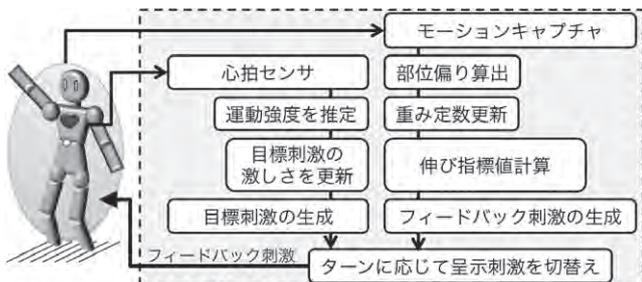


図1. 開発中の運動習慣化支援システム

システムに必要な機能、つまりセンサ入力の処理、ディスプレイ表示内容の生成といった処理の実装に関数型言語Clojureを採用した。本稿では、その概要について報告する。

## 2. 関数型言語Clojureによる開発

## 2.1 開発環境 本稿のプログラムは以下の環境で動作

を確認した。マシンはMacBook Air (OS : Mac OS X 10.7.5, プロセッサ : Intel Core i7 1.8 GHz, メモリ : 4 GB 1333 MHz DDR), エディタとしてEmacs 23.3にSLIMEプラグインを用い、言語はClojure 1.4.0である。また簡易モーションキャプチャはMicrosoft社製モーションセンサKinectを使った。

2.2 Clojureの概要 Clojureとは、Java Virtual Machine (JVM) 上で動作するLisp<sup>(3)(4)</sup>、Clojureを採用する主なメリットは次の5つである。(i)JVMで動作し、Windows, Mac, Androidなど多くのOSで使用可能。(ii)Javaへ透過的にアクセスでき、過去に蓄えたJavaライブラリ等の資産を活用可能。(iii)Read Eval Print Loop (REPL) によって、開発中のソフトウェアを実行しながら機能を付加可能。(iv)文字列、リスト、ベクタ、セットといった、論理的にリストとみなせるデータの抽象「シーケンス」と、シーケンス処理のための関数が用意されており、文字列やリストの処理を統一的に記述可能。(v)Lispの備えるマクロや高階関数など高い抽象化機能を用いてプログラムを簡潔に記述可能<sup>(5)</sup>。

2.3 高階関数による簡潔な記述 運動解析では、腕や足が剛体リンクであると単純化して、その長さや向き、角度を計算した。今回、Clojureの高階関数(引数や戻り値に関数をとる関数)を使う事で、これらの計算を簡潔に記述できた。例としてまずベクトル $a=[a_1, a_2, a_3]$ と $b=[b_1, b_2, b_3]$ の内積をあげる。図2に示したJava実装例では自由変数tmp, iが登場する(2, 3行目)のに対し、図3に示したClojure実装例では高階関数applyやmapを使う事で、同じ内容を、自由変数を使わずに、より短く簡潔に記述した。Clojureでは数式と同様、内側の括弧から評価される。まず、2行目のmapでは第2, 3引数のa, bから要素を1つずつ、第1引数の無名関数へと渡し、各要素を掛け算した結果を集めて要素数3のシーケンスを得る。つぎにapplyでは第1引数の関数(+)をこのシーケンスへ適用し、3要素の和、即ち内積を返す。

```

1 double InnProJava (double a, double b) {
2   double tmp;
3   for (int i=0; i< a.length; i++) {
4     tmp += a[i] * b[i];
5   }
6   return tmp;
7 }

```

図2. 内積を返す関数のJavaでの実装例

```

1 (defn InnProClj [a b]
2   (apply + (map #(* %1 %2) a b)))

```

図3. 内積を返す関数のClojureでの実装例

モーションセンサで計測した姿勢データは、参加者の肩や肘など全身で14の特徴点についてそれぞれ3次元座標を格納している。手首をa, 肩をb, 肘をOrigとした時(図4), 例えば前腕の長さは式1により計算できる。

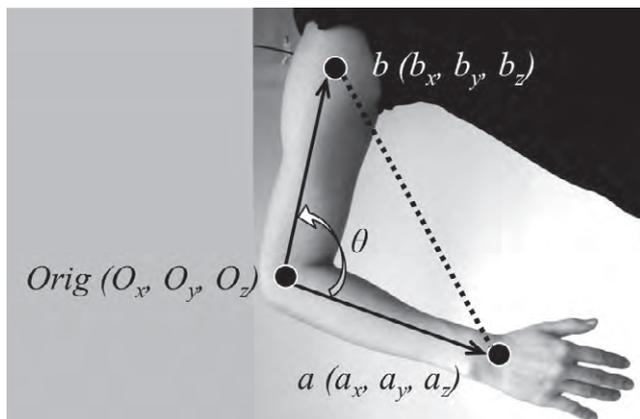


図4. 肩, 肘, 手首を例とした解析のイメージ

$$Abs(Orig, a) = \sqrt{(O_x - a_x)^2 + (O_y - a_y)^2 + (O_z - a_z)^2} \dots\dots (1)$$

高階関数を使う事で式1は図5の様に実装できた。ただしMath/sqrtは平方根である。

```

1 (defn calcAbsClj [o a]
2   (Math/sqrt
3     (apply + (map #(Math/pow (- %1 %2) 2) o a))))

```

図5. リンクの絶対値を返す関数のClojureでの実装例

**2. 4 REPLによる対話的開発の効果** REPLはプロンプト形式のインタフェースを備えており, これを活用すると, ①引数を与えて戻り値を検証するテストを関数単位で対話的に行ったり, ②ソフトウェアを実行中に関数の変更・追加といった編集が可能となる。①, ②の特長により, プログラムに小さな変更を加えるたび, すぐにその妥当性を確かめながら, プログラムの機能を拡張できる。

例えば, 図4中の肘の角度 $\theta$ を余弦定理により計算する関数calcAnglClj(図6)において, 戻り値の単位をラジアンから度へ変更する事を考える(図7)。ここでは2つの変更を行った。(1)ラジアンを引数に取って度を返す関数rad2degを新たに定義し, (2)calcAnglCljの戻り値にrad2degを適用する。この間, プログラムに変更を加えてはREPLで検証する工程を繰り返し, 少しずつ確実に機能を拡張する事で, 結果として迅速にソフトウェアを開発できた。

```

1 (defn calcAnglClj [a orig b]
2   (let [v-oa (map #(- %1 %2) a orig)
3         v-ob (map #(- %1 %2) b orig)
4         abs-oa (calcAbsClj orig a)
5         abs-ob (calcAbsClj orig b)
6         oaob (innProClj v-oa v-ob)]
7     (Math/acos (/ oaob abs-oa abs-ob))))

```

図6. 変更前( $\theta$ をラジアン単位で返す関数の実装)

```

1 (defn rad2deg [theta]
2   (* 180 (/ theta Math/PI)))
3
4 (defn calcAnglClj [a orig b]
5   (let [v-oa (map #(- %1 %2) a orig)
6         v-ob (map #(- %1 %2) b orig)
7         abs-oa (calcAbsClj orig a)
8         abs-ob (calcAbsClj orig b)
9         oaob (innProClj v-oa v-ob)]
10      (rad2deg (Math/acos (/ oaob abs-oa abs-ob))))

```

図7.  $\theta$ を度単位で返す様に変更後(ラジアンから度への変換関数を追加し(1行目), calcAnglCljの戻り値に適用した(10行目))

### 3. まとめ

本稿では, 関数型プログラミング言語Clojureを用いた簡易なモーションキャプチャのデータ解析ソフトウェアの開発について報告した。高階関数を使う事で計算手続きを簡潔に表現できた。また, 対話的なプログラミング環境REPLの活用により, 迅速なソフトウェア開発ができた。

(平成25年7月23日受付, 平成25年8月21日再受付)

### 文 献

- (1)下方 薫：“これからの生命健康科学を考える：今なぞ予防が大切か”，中部大学生命健康科学研究所紀要, vol.2, pp.29-34 (2006)
- (2)後濱龍太：“運動習慣化のための創発的バイオフィードバックシステムの開発”，地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター 平成25年度 研究成果発表会要旨集, p.61 (2013)
- (3)Clojure公式ページ, <http://clojure.org/>
- (4)Stuart Halloway：“プログラミングClojure”，オーム社(2010)
- (5)Paul Graham：“ハッカーと画家”，オーム社(2005)

## ノート

プラスチック製品に含まれる臭素系難燃剤 (PBB・PBDE) の  
精密分析手法の最適化佐々木 直里<sup>\*1)</sup> 中澤 亮二<sup>\*2)</sup> 田中 真美<sup>\*2)</sup> 水越 厚史<sup>\*2)</sup>Optimization of precise analysis methods of brominated flame retardants (PBB・PBDE)  
in plastic productsNaori Sasaki<sup>\*1)</sup>, Ryoji Nakazawa<sup>\*2)</sup>, Mami Tanaka<sup>\*2)</sup>, Atsushi Mizukoshi<sup>\*2)</sup>

キーワード：臭素系難燃剤，RoHS指令

Keywords：Brominated flame retardants, RoHS

## 1. はじめに

近年，欧州ではRoHS指令において，6つの有害物質 (Pb, Cd, Hg, Cr (VI), PBB (ポリ臭化ビフェニル)，PBDE (ポリ臭化ジフェニルエーテル)) の使用が規制されている。このうち，PBB及びPBDEは臭素系難燃剤の一種であり，幅広く使用されていたが，化学構造がダイオキシン類に類似しており，廃棄やリサイクル工程において臭素系ダイオキシン類を生成する事が懸念されている化合物である (図1)。国際規格であるIEC 62321にはRoHS指令における臭素系難燃剤の精密分析手法について，ソックスレー抽出-GC/MS (ガスクロマトグラフ質量分析計) 分析法が記載されているが，分析対象物質が光や熱による脱臭素化が起きやすい事から再現性が課題とされており，現段階では参考法 (Annex) 扱いとなっている<sup>(1)(2)</sup>。そこで，より再現性のある分析手法を検討すると共に，前処理方法の効率化を検討したので報告する。

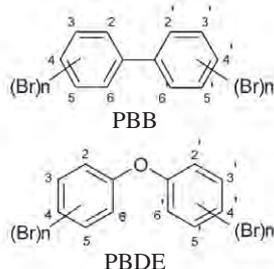


図1. 臭素系難燃剤の構造式

## 2. 実験方法

2.1 GC/MSによる分析条件の検討 規制されている臭素系難燃剤として最も使用されていたDecaBDE (DecaBromodiphenylether: BDE-209, Wellington社製) の標準溶液を用いてGC/MS (7890GC/5975MSD, アジレント・テクノロジー株式会社製) による分析条件を検討した。

2.2 前処理方法の検討 前処理方法の効率化を目的とし，IEC 62321に記載されているソックスレー抽出法と，

マイクロ波前処理装置による抽出方法の比較検討を行った。DecaBDE含有のポリスチレン製認証標準物質 (NMIJ CRM8108-b, 独立行政法人産業技術総合研究所製) を5 mm以下に粉碎後，約0.1 gを精秤し，抽出溶媒にヘキサンを用いて抽出を行った。それぞれ抽出工程後，溶媒を濃縮し，阻害物質の除去を行い，精製した検液をGC/MSにて定量分析し，DecaBDEの回収率を算出した。

2.3 各種樹脂標準試料を用いた抽出条件 臭素系難燃剤を含有しているプラスチックの母材種の違いによる溶出量の変動について検討を行った。抽出方法は第2.2項の結果をもとに選択した。使用する標準物質は，1) ポリスチレン製標準物質に加え，2) 塩化ビニル製認証標準物質 (NMIJ CRM8109-a, 独立行政法人産業技術総合研究所製)，3) ポリエチレン製認定標準物質 (ERM-EC590, Sigma Aldrich社製)，4) ポリプロピレン製認証標準物質 (ERM-EC591, Sigma Aldrich社製) とした。なお，3) 及び4) は目的物質であるDecaBDEに加え，Mono体からNona体までの臭素系難燃剤が含有しているが，今回は難燃剤として最も使用されていたDeca体を対象物質として回収率を算出した。

## 3. 実験結果

3.1 GC/MSによる分析条件の検討 GC/MSの分析条件を表1に示す。本条件を採用し，DecaBDE標準溶液を用い

表1. GC/MSの分析条件

装置	アジレント・テクノロジー株式会社製 7890GC/5975MSD
カラム	FrontalLab製Ultra ALLOY UA-PBDE (0.25 mm × 15 m × 0.05 μm)
昇温条件	80 °C (1 min) - 10 °C/min - 320 °C (2 min)
注入口温度	300 °C
イオン源温度	300 °C
インターフェース温度	300 °C
注入量	1 μL
スプリット比	20 : 1

事業名 平成24年度 基盤研究

\*1) 生活技術開発セクター

\*2) 環境技術グループ

て検量線を作成したところ、濃度とアバンダンスとの間に高い相関関係が得られた事から（決定係数0.9973）再現性のある分析結果が得られる条件であると判断した（図2）。また、抽出スペクトルから確認できる様に、DecaBDEのみが検出されている事から、本条件を利用したGC/MSによる分析手法では光や熱による脱臭素化は起きていない事が確認できた（図3）。

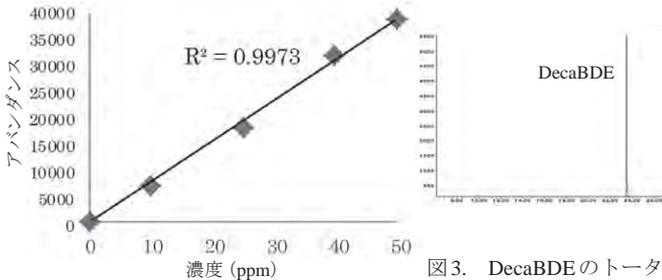


図2. DecaBDEの検量線

図3. DecaBDEのトータルイオンクロマトグラム

**3.2 前処理方法の検討** 前処理方法の違いによるDecaBDEの回収率を図4に示す。グラフより、マイクロ波抽出法での回収率は、IEC 62321に記載されているソックスレー抽出法と同等であった。また、抽出時間にソックスレー抽出法では15時間を要したのに対し、マイクロ波抽出法では35分と約1/30に短縮できた。更に、抽出に要した溶媒量はソックスレー抽出法ではヘキサン80 mLに対し、マイクロ波抽出法では10 mLであった。以上より、抽出工程にマイクロ波抽出法を採用する事で分析方法の効率化が可能である事を見出した。

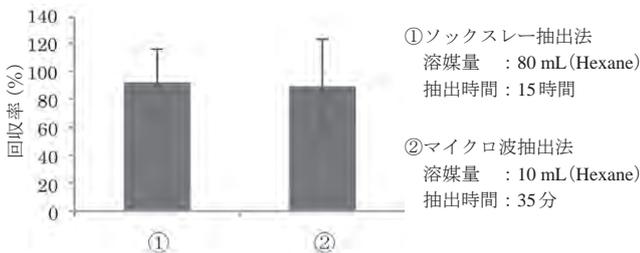


図4. 前処理方法の違いによるDecaBDEの回収率

**3.3 樹脂種がDecaBDEの回収率に及ぼす影響** 第3.2項で採用したマイクロ波抽出法を利用し、他樹脂種においても本抽出条件にてDecaBDEが高回収率で得られるかについて検討した結果を図5に示す。その結果、母材の樹脂種によって回収率が異なる事を確認し、更に抽出に使用する有機溶媒の種類が回収率に影響する事が確認できた。これは、抽出溶媒への各樹脂の溶解度が異なるためと考えられる。使用した樹脂種のうち、PVC（塩化ビニル製標準物質）、PE（ポリエチレン製標準物質）及びPP（ポリプロピレン製標準物質）は耐薬品性が高いとされる樹脂種であり、抽出工程後の樹脂分は溶解せずに固体もしくはゲル状となり抽出溶媒中に分散した状態であった。また、抽出溶媒に溶解したとしても、分析を阻害する残渣を除去する工程でDecaBDEがその残渣に取り込まれたものと考えられる。実際に、その残渣を燃焼イオンクロマトグラフィーによって全臭素を

測定したところ、回収されなかった臭素系難燃剤量に相当する全臭素が検出された。また、回収率低下のもう一つの要因として挙げられるのは、DecaBDEの脱臭素化が起きた事である。第3.1項に示した通り、GC/MSの分析中には測定試料の脱臭素化が起きていない事から、抽出工程中に脱臭素化が起きている事が推察された。実際に、抽出液を分析すると、一部で脱臭素化が起きており、特にTHFを抽出溶媒として使用した際の脱臭素化率が大きい事を確認した。以上より、母材の樹脂種及び使用する抽出溶媒種によって回収率が異なるため、分析条件の一律化は難しい事から、母材の樹脂種ごとに分析条件の検討が必要である事が示唆された。

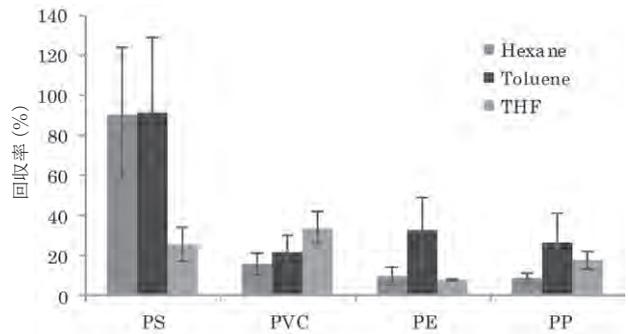


図5. 樹脂種の違いによるDecaBDEの回収率

#### 4. まとめ

プラスチック製品に含まれる臭素系難燃剤の効率的な分析方法を検討した結果、GC/MSによる分析条件は再現性のある結果が得られる事が確認された。また、分析手法の効率化を目的として、前処理方法としてマイクロ波抽出法の検討を行ったが、ポリスチレン製標準物質を対象物質とした際、IEC 62321に記載されているソックスレー抽出法と同等の結果が得られる事が確認できた。更に、ソックスレー抽出法より短時間、かつ少ない溶媒量で抽出可能である事を見出し、従来法より効率的な分析方法を確立した。しかし、本条件下で他樹脂種を分析対象として抽出を行うと、目的対象物質の回収率が低下する事が確認された。今後は、樹脂種ごとの分析条件の更なる検討を進め、精密性を向上させる予定である。

（平成25年7月20日受付，平成25年8月12日再受付）

#### 文 献

- (1) IEC 62321 Ed.1.0:2008. Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)
- (2) J. Pauwel, A. Lamberty, P. De Bievre, K.-H. Grobecker, C. Bauspies : Fresenius' J. Anal. Chem., pp.349, 409 (1994)
- (3) 中村洋：「分析試料前処理ハンドブック」，丸善株式会社 (2002)

# 微小目合いを有する農業用防虫編地の開発

唐木 由佑<sup>\*1)</sup> 堀江 暁<sup>\*2)</sup>

## Development of a knitted insect control net for agriculture with a very fine mesh

Yusuke Karaki<sup>\*1)</sup>, Akira Horie<sup>\*2)</sup>

キーワード：防虫ネット，微小目合い，金属糸編成

Keywords：Insect control net, Minute meshes of a net, Knitting of a metallic fiber

### 1. はじめに

近年，農業生産資材分野では減農薬，無農薬有機栽培等の需要に対して，様々な防虫ネットが利用されている。一般的な防虫ネットはPE等化学繊維製で，目合い（ネットの一つの目の大きさ）が1.0 mm前後であるが，コナジラミ類に代表される微小害虫の防除には，0.4 mm以下の目合いが求められている<sup>(1)</sup>。この様に，目合いの細かい製品は防虫効果は向上するが，通気性や光透過性が低下する。

そこで，目合いが小さく，且つ通気性，光透過性に優れた防虫ネットを開発するために，繊維径が細く，強度が優れている金属繊維の利用を検討した。一般に金属繊維は織物に利用される事が多いが，本研究では一定の伸縮性を付与するために金属繊維製編地の開発を行った。これによって，ビニールハウス被覆作業性を改善する。

### 2. 実験方法

**2.1 編成試験** 本研究では，0.4 mm相当の目合いを有し，各種性能に優れた防虫編地の開発を行った。まず，材料の選定においては，耐久性（強度，耐侯性），コスト面を考慮し，ステンレス繊維を採用した（日本精織株式会社製，ステンレス鋼線SUS304）。繊維径は，細いものを用いて編成する事で空隙率を確保する事ができ，防虫ネットに求められる性能を損なわずに目的の目合いを得る事ができるため，0.01 mm，0.03 mm，0.05 mm，0.1 mmの4種類を用いた。

編成は，伸縮性に優れたよこ編を採用し，編成組織は，生産効率を考慮して，天竺編とゴム編とした。また，編機のゲージ数（1インチ間の針本数）は，16ゲージ，及び20ゲージとした。

**2.2 性能評価試験** 作製した試作品について，目合い，及び空隙率評価，通気抵抗試験，光透過性試験，等の各種性能評価を行った。比較試料として，既存品防虫ネットについて同様の性能評価を実施した（既存品A，B）。既存品

Aは，繊維径0.11 mm（経糸，緯糸）のPE糸で織られた織物，既存品Bは，繊維径0.15 mm（経糸，緯糸1），及び0.13 mm（緯糸2）のPE糸で織られた織物である。比較試料は，Aについては，0.4 mm目合いの防虫ネットとして市販されている中で最も通気性が良く，Bについては，市販されている中で最も微小目合いの防虫ネットを選定した。

各種性能評価のうち，防虫性能の指標となるのが目合い評価である。既存品は織物であり，ネット目の形状が四角形である。そのため，既存品の目合いは，ネットの目の「幅×高さ」で評価される。しかし，試作品の様な編物の場合は，ループ形状が四角形でないため「幅×高さ」の計測のみでは目合い評価として不十分である。そこで，「I. ネット目の幅，高さ」の計測と，「II. ネット目の面積」の計測の結果を合わせ，目合い評価とした。なお，Iは防虫編地のループの最大幅，最大高さを計測し，IIについては，試作品を試料表面に対して垂直方向から，デジタルマイクロスコープ（株式会社ハイロックス製 KH-7700）を用いて40倍率で撮影した画像を，画像処理ソフト（Photoshop CS-3，Adobe製）を用いてピクセル数からネット目1つの面積を算出した。空隙率の評価についても，目合い評価と同様に，試作品，既存品をデジタルマイクロスコープで撮影し，画像処理ソフトを用いてピクセル数から算出した。

### 3. 結果と考察

**3.1 編成試験結果** 編成試験の結果を表1に示す。繊維径0.01 mm，及び0.03 mmは，強度が小さく，給糸の際に断線して編成する事ができなかった。繊維径0.05 mmは16ゲージのゴム，天竺編，20ゲージ天竺編を編成できた。0.1 mmは，16ゲージ天竺編のみ編成できた。以上，得られた4種の試作品について，デジタルマイクロスコープを用いて，倍率40倍にて外観観察を行った（図1）。従来，金属繊維を編成する際は，糸へのカバリング加工や，編針へのDLCコーティング等の加工を施す方法が一般的である<sup>(2)(3)</sup>。本研究で得られた試作品は，非常に繊維径の小さな金属糸を，糸，及び編針に対して無加工で，かつモノフィラメント単体で編成が可能である。しかし，編成時に断線，目落ちを

事業名 平成24年度 基盤研究

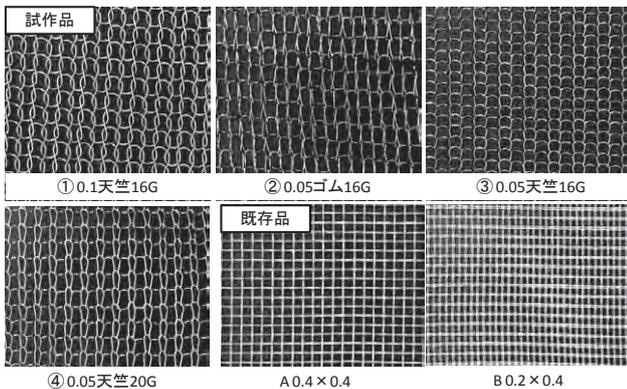
\*1) 生活技術開発センター

\*2) 技術経営支援室

起こしやすく、給糸張力や編成速度の制御、オイルミストの噴霧を施す必要がある。また、量産の際には、編針やシンカー等への負荷、損傷への対策を検討する必要があると考えられる。

表1. 編成試験結果

繊維径 (mm)	ゲージ	組織	試料名
0.1	16	ゴム	—
		天竺	①0.1天竺16G
	20	ゴム	—
		天竺	—
0.05	16	ゴム	②0.05ゴム16G
		天竺	③0.05天竺16G
	20	ゴム	—
		天竺	④0.05天竺20G



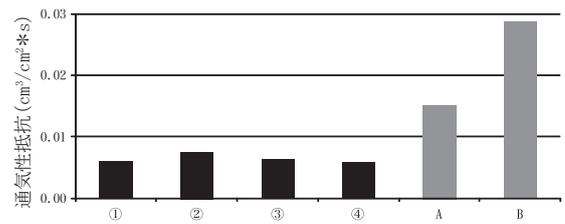
①～④：試作品（編物），A，B：既存品（織物）

図1. 試作品，既存品外観

**3. 2 性能評価試験結果** 目合い，空隙率の評価の結果を，表1に示す。試作品④は「I. ネット目の幅，高さ」は，幅が0.4 mm以下であり，「II. ネット目の面積」は既存品Aよりも小さい事がわかった。したがって，ネット目の幅と面積は0.4 mm目合い製品と同等であるといえる。なお，害虫の体長が目合いの最小の長さに比べ長い場合，ネットを通過できない事が確認されており<sup>(4)</sup>，試作品④は，十分な防虫性を有していると考えられる。また，空隙率は，試作品がいずれも既存品を上回る結果となった。通気抵抗，光透過性試験の結果についても，試作品は既存品を上回る性能を有していた（図2，3）。

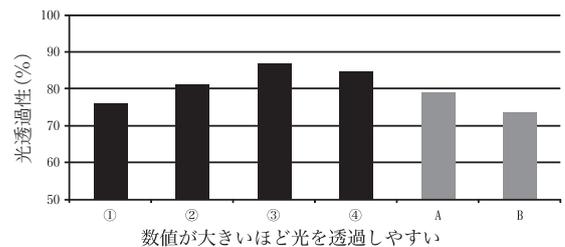
表2. 目合い，空隙率評価結果

	試料	目合い (幅×高さ, mm)	面積 (mm <sup>2</sup> )	空隙率 (%)
試作品	①0.1天竺16G	0.88×0.64	0.65	80.1
	②0.05ゴム16G	0.68×0.94	0.56	86.1
	③0.05天竺16G	0.77×1.01	0.28	78.3
	④0.05天竺20G	0.37×0.86	0.21	88.8
既存品	A 0.4×0.4	0.47×0.48	0.23	62.8
	B 0.2×0.4	0.26×0.40	0.10	47.0



数値が大きいほど通気性が悪く，小さいほど通気性が良い

図2. 通気抵抗試験結果



数値が大きいほど光を透過しやすい

図3. 光透過性試験結果

#### 4. まとめ

繊維径の細いステンレス糸で編地を編成する事により，通気性，光透過性，耐久性を損なわずに防虫性に優れた目合いを有するネットの開発が可能となった。この試作品は，ステンレスの優れた耐侯性によって，長期的な繰り返しの使用ができ，更に，編地の伸縮性によって，既存化学繊維製防虫ネットと同様に，ビニールハウスの曲面や可動部への被覆も可能となった。

(平成25年7月20日受付，平成25年8月14日再受付)

#### 文 献

- (1) 松浦明，田村真理子，志摩五月：「シルバーリーフコナジラミに対する防虫ネットの目合いと侵入防止効果との関係」，九州病害虫研究会報，No.51，pp.64-68 (2005)
- (2) 樋口明久，飯田健一，提坂道明，糸田和弘，小西税：「紙テープを活用したアルミナ長繊維編物の開発」，東京都立産業技術研究センター研究報告，第1号，pp.88-89 (2006)
- (3) 川口雅弘，堀江暁：「金属繊維用編針へのDLC膜の適用（小特集 表面改質，めっき処理による金属材料の機械特性改善とその評価技術）」，材料試験技術，No.57(1)，pp.39-44 (2012)
- (4) 大井田寛ら：「千葉県におけるタバココナジラミバイオタイプQの発生状況および物理的防除法の検討」，関東東山病害虫研究会報，No.54，pp.143-150 (2007)

## ノート

## 介助者なしで着脱可能な衣服の開発

平山 明浩<sup>\*1)</sup> 加藤 貴司<sup>\*1)</sup> 佃 由紀子<sup>\*2)</sup> 鈴木 明子<sup>\*2)</sup>

## Development of garment removable without attendants

Akihiro Hirayama<sup>\*1)</sup>, Takashi Kato<sup>\*1)</sup>, Yukiko Tukuda<sup>\*2)</sup>, Akiko Suzuki<sup>\*2)</sup>

キーワード：ニット素材

Keywords : Knit material

## 1. はじめに

総務省統計局が発表した高齢者人口及び割合の推移によれば，平成37(2025)年には，「団塊の世代」の28.7%が高齢者(65歳以上)になると見込まれている<sup>(1)</sup>。しかし，増加する高齢者の身体機能低下や要望を聞き入れた衣服が極めて少ない現状がある<sup>(2)</sup>。

そこで，本研究は，高齢者の生活の質を高め，日常生活動作の支援をするために，要介護認定「要支援～要介護2(中度)」の方を対象に，介護施設等で衣服生活の実態についてアンケート調査及び着用試験を実施した。

これらの結果から簡易に衣服の着脱が可能となる快適な要介護者用衣服設計及び製品開発を行ったので報告する。

## 2. 内容

衣服について，高齢者の身体機能の低下に伴う課題について把握するため，高齢者施設を中心にアンケート調査及び着用試験を実施した。調査した期間，場所及び人数を表1に示す。

表1. 調査条件 単位：人

実施期間	平成24年8月～12月	
施設名	調査内容	人数
福島県M仮設住宅	アンケート調査	4人
介護施設Y(千葉県浦安市)	面接聞き取り調査	14人
特別養護老人ホームS(世田谷区尾山台)	面接聞き取り調査	8人

2.1 アンケート調査 アンケート調査時の人数及び年齢構成を表2に示す。

表2. 介護認定者の年齢構成

歳	65～	70～79	80～89	90～99	合計
男性	1	4	4	1	10
女性	3	8	4	1	16
合計	4	12	8	2	26

事業名 平成23年度 共同研究

\*1) 生活技術開発センター

\*2) 株式会社Peace21

2.2 着用試験 衣服着用時の問題点を把握するために，上衣着用試験及び下衣着用試験を行った。着用試験は，施設に日常着用する衣服を使用して，衣服の着脱時の問題点について聞き取り調査を実施した。

2.3 製品開発 アンケート調査及び着用試験の結果から問題点を把握し，改良すべき点について対策を取り，試作品を作製，試着する事によって改良の方向性を確認した。

## 3. 結果及び考察

3.1 アンケート調査結果 市販衣服に関する意見について特に不満はないと回答した男性は80%，女性は70%であった。しかし，女性の不満意見として，既製服は，「Tシャツでも衿元の開きが大きいため肌のシワ等が気になる」や「肌を隠せるラインの服がほしい」という意見があった。

## 3.2 着用試験

(1) 上衣着用試験 上衣着用試験において，特に，腕の機能が低下した人にとっては，市販衣服はアームホールが狭いため着用しづらい。腕を回さなくても着られる服が欲しいなどの意見があった。図1に上衣着用試験の状況を示す。



図1. 上衣着用試験

(2) 下衣着用試験 下衣試着試験では，下肢機能低下のため前ジッパーだけでは着脱しにくく，男性では，排泄がしづらい(ファスナーに工夫がほしい)，女性では，スカートでも狭いトイレでは着脱しにくい(着脱の簡易な服がほしい)などの意見が大半を占めた。下衣着用試験の状況を図2に示す。



図2. 下衣着用試験

3.3 製品開発 アンケート調査、市販品着用試験の結果から、排泄サポートパンツ、介護用スカート、バネ鉄線の開発、ラグラン脇開きシャツに反映させた設計及び製品開発を行った。デザイン設計には多品種小ロットにも対応できるようにCGやCAD/CAM等を使用した。

#### (1) 開発事例1：男性用排泄を考慮したパンツ

《品名：排泄サポートパンツ》

特徴：着用試験で、膝を曲げると手が12cm～13cm下まで下げられる事が判明した(図3)。そこで、一般のパンツよりファスナーを13cm下げて、男性の排泄及び着脱し易い脇開き位置を確保した設計(図5)を改良点として開発した。

この結果、車いす介護者の排泄サポートパンツとしても可能な設計である事が確認できた。(図4)

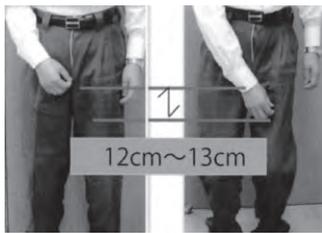


図3. パンツ試着試験



図4. 車椅子での着用



図5. 排泄サポートパンツ

#### (2) 開発事例2：介護用スカート

《品名：バネ鉄線スカート》

特徴：指の負担になるボタン、ファスナー等を使用せず穿ける巻きスカート(図6)を巻きその上からバネ鉄線入りのスカート(図7)を装着する事によって、着脱が簡易な介護用スカートを開発した(図8)。

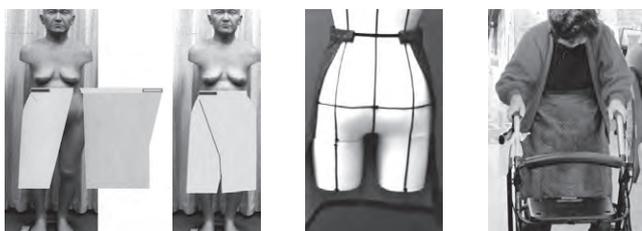


図6. 巻きスカート 図7. バネ鉄線スカート 図8. 製品化

#### (3) 開発事例3：副資材用バネ鉄線の開発

特徴：パンツやスカートアクセサリ等の副資材として体に装着できる様に首(図9)、ウエスト用(図10)、ヒップ用(図11)のバネ鉄線を試作した。スカーフ等のアクセサリ(図12)も簡易に身につける事ができるのでおしゃれも楽しめる。また、入浴介護(図13)でも迅速に体を包む事ができる。



図9. 首用バネ鉄線



図10. ウエスト用



図11. ヒップ用



図12. スカーフとバネ鉄線



図13. 湯上り衣料とバネ鉄線

#### (4) 開発事例4：腕通ししやすい上衣

《品名：ラグラン脇開きシャツ》

特徴：シャツやワンピース等の脇、袖下に上下2カ所からファスナーを開閉できる様に設計し、(図14)腕を曲げた状態でも肘を入れて着用できるシャツを開発した(図15)。



図14. 脇開き機能



図15. 開発品

## 4. まとめ

高齢者介護施設へのアンケート調査及び着用試験から介護認定者が自立して衣服を着用するための衣服改良点は下記のように要約できる。

- (1) 上肢機能の衰えにより、腕を前後に回す動作が困難になり指の力も衰えるため、袖付け(アームホール)や前開きのボタン等を工夫する必要がある。
- (2) 下肢機能の衰えにより、歩く、立つ、座るなどの基本動作が困難になるため、衣服が身体の動作に抵抗する力を与えない下衣の衣服設計が必要である。
- (3) 身体機能の低下は個人差がある。このため、身体機能低下した部分を理解し、必要な機能を付加した着脱の簡易な衣服の開発が求められている。

今後、これらの成果を関連する学会で発表し、次年度以降に介護ブランドを確立し販売する予定である。

(平成25年7月31日受付, 平成25年8月21日再受付)

## 文 献

- (1) [www.stat.go.jp/data/topics/topi141.htm](http://www.stat.go.jp/data/topics/topi141.htm)
- (2) 澤村誠志：「これからのリハビリテーションのあり方」, 青海社(2004)

## ノート

## 直管型LEDランプの照度調整による省エネシステムの研究

佐藤 研<sup>\*1)</sup> 佐野 宏靖<sup>\*1)</sup> 白井 志朗<sup>\*2)</sup> 隅 徳至<sup>\*2)</sup>Development of energy saving system  
using a light control system for straight-type LED lampKen Satoh<sup>\*1)</sup>, Hiroyasu Sano<sup>\*1)</sup>, Shiroh Shirai<sup>\*2)</sup>, Noriyuki Sumi<sup>\*2)</sup>

キーワード：省エネ，直管型LED照明，調光，照度調整

Keywords：Energy save, Straight-type LED lamp, Light control

## 1. はじめに

都産技研と三福株式会社は共同で自然光を利用し省エネを実現した直管型LED照明システム(図1)を開発した。明るさを犠牲にせずに省エネを達成するにはどうすればよいかという課題に対し，調光アルゴリズムと配光特性の両面から解決を行った。



図1. 完成したLED照明システム

## 2. 開発内容

**2.1 開発のポイント** 本照明システムは，1)低コスト，2)明るさを犠牲にしない，3)蛍光灯より省エネ，4)既存の設備を活かす，の4点を重視した開発を行い，調光アルゴリズムと照度コントローラの組込ソフト開発を都産技研が，照明システムを構成するハードウェアとLEDランプ側の組込ソフト開発を企業側が担当した。

**2.2 システム構成** 本照明システムの構成を図2に示す。照度コントローラからAC100Vの電力線によって数珠つなぎにLEDランプを接続している。照度制御の信号は照度コントローラから電力線を使って各LEDランプに送る。LEDランプにはそれぞれアドレスが割り振られ，個別に照

度制御を行う事も可能であるが，運用管理のしやすさからグループ単位で行っている。

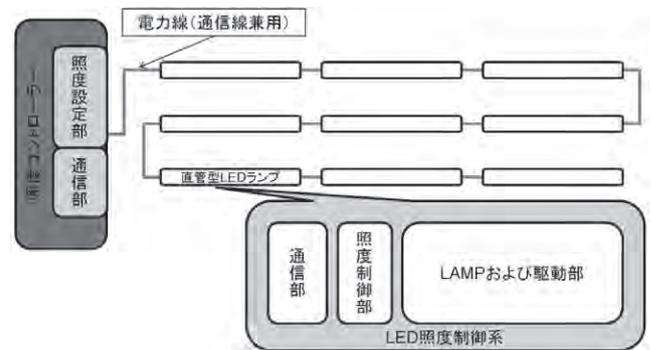


図2. 照明システム構成

**2.3 調光アルゴリズムの開発** 本研究の調光システムは，太陽の光を明るさとして利用できる時間帯には，LED照明の照度を落とす事で省エネを実現するものである。更に低コストとの両立のために，1)光センサを使わない，2)安価な組込みマイコンでも軽く動作する，の2点に配慮し調光アルゴリズムを開発した。

まず光センサを使わず，照度コントローラ内部の安価な組込マイコンによって自律的に太陽光量を予測させた。予測には，緯度・経度，季節によって変化する日出・日没時間を算出する必要がある。この演算は非常に複雑な三角関数の演算となり，組込マイコンでは処理が重くなり他の動作を阻害しかねない。

そこで複雑な三角関数による日出・日没時間の算出結果を台形近似で簡略化した近似式を導出した(図3)。

照度コントローラ内部では，カレンダー時計から得た年月日情報とこの近似式から当日の日出・日没時間を算出し，照明設置環境を考慮した照度制御テーブルと日出・日没時間との関連付けを行う(図4)。その後，現在時刻に対応した照度制御テーブルの値に従いLED照明の調光を行う事で省エネを実現した。

事業名 平成23,24年度 共同研究

\*1) 電子・機械グループ

\*2) 三福株式会社

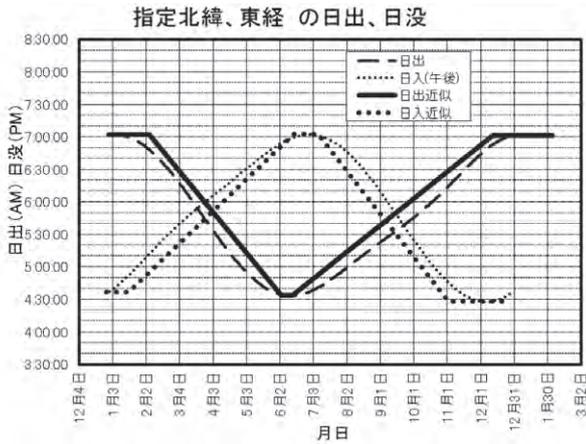


図3. 日出・日没時間近似式

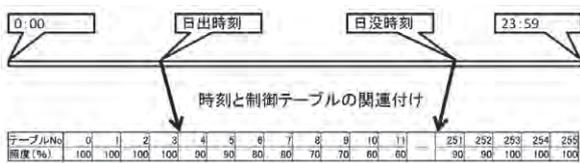


図4. 日出・日没時間と制御テーブルの関連付け

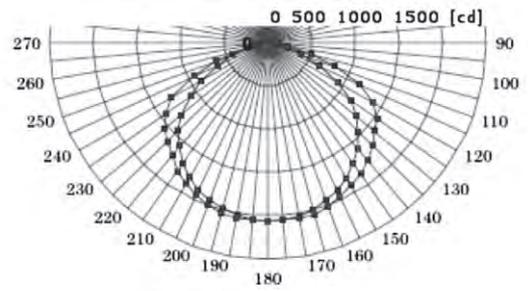
**2.4 配光特性** LEDの光は指向性が強いいため一方への光が強くなる傾向がある。これはスポットライトなどの用途には適しているが、オフィスなどの照明では手元は明るい壁や天井の光量が少なくなり、部屋全体が暗くなった様な印象を与える場合がある。

本研究のLEDランプでは、蛍光灯と同等の配光特性を持たせるために、LEDランプの樹脂カバーで指向性の強い光を拡散させるとともに、角度変更機能を持たせたLEDランプの取付ソケット(図5)を新たに開発した。この機能により用途や設置環境に合わせてLEDランプの向きを変え、最適な配光特性を選択する事ができる様にした。

例えばオフィスなどでよく使われている2灯用蛍光灯器具にLEDランプそれぞれが外側を向く角度で取付た場合、蛍光灯よりも横方向に広がる配光特性(図6)を実現できた。



図5. 取付ソケット(約30度傾斜時)



内側：従来の蛍光灯 外側：開発したLEDランプ

図6. 配光特性測定結果

### 3. まとめ

太陽の光に合わせて自動調光を行う照度制御アルゴリズムと横方向に広がりのある配光特性をもつ省エネLED照明システムが完成した。省エネ効果は企業側が想定したモデルケース(平均照度800 lx以上、採光率20%を想定)によると従来のHf32 W 蛍光灯と比較して約38%の電力削減、配光特性により、明るさを損なう事なく蛍光灯の間引き運用が可能な性能を達成する事ができた。更に企業独自の電力線通信方式や既存照明器具に設置可能なLEDランプ取付ソケット(取付金具)の採用により、置き換え工事の際にも既存設備を活かし廃棄物の低減にも寄与する。

また、電気安全に関してはS-JET認証取得(認証書番号:1571-92120-001)、知財権利化は国内及び海外出願済み(国際出願番号:PCT/JP2012/077719)である。

(平成25年7月19日受付,平成25年8月14日再受付)

### 文 献

- (1)「太陽方位、高度、大気外日射量の計算」  
立正大学地球環境科学部環境システム学科 中川清隆  
([http://www.es.ris.ac.jp/~nakagawa/met\\_cal/solar.html](http://www.es.ris.ac.jp/~nakagawa/met_cal/solar.html))
- (2)「緯度、経度、日付から、一日の太陽高度変化の計算」  
輝(ハンドルネーム)  
([http://homepage3.nifty.com/ueyama/sky2/calcul\\_sunalt.html](http://homepage3.nifty.com/ueyama/sky2/calcul_sunalt.html))

ノート

# ボンベガスを用いた窒素酸化物促進試験

岡田 明子<sup>\*1)</sup> 小柴 多佳子<sup>\*1)</sup>

## Nitrogen oxide accelerating test using a gas cylinder

Akiko Okada<sup>\*1)</sup>, Takako Koshiba<sup>\*1)</sup>

キーワード：窒素酸化物，ボンベガス

Keywords：Nitrogen oxides, Gas cylinder

### 1. はじめに

窒素酸化物による汚染は、染色物の変退色への影響が著しく、衣料品の損傷の観点から問題となっている。窒素酸化物による染色物の変退色を評価するためのJIS規格 (JIS L 0855 : 2005)<sup>(1)</sup> 及びISO規格 (ISO 105-G01 : 1993)<sup>(2)</sup> では亜硝酸ナトリウム飽和溶液を硫酸に滴下し発生させた窒素酸化物を試験に用いる。これまでに、窒素酸化物の供給にボンベガスを用いる方法について検討を行ってきた<sup>(3)</sup>。

本研究では、様々な染料，素材の染色布を用いて，窒素酸化物の供給にボンベからのガスを連続的に供給する方法で，広範囲の濃度・時間の条件で窒素酸化物促進試験を実施し，窒素酸化物による染色布の変退色について検討した。

### 2. 実験方法

**2.1 窒素酸化物供給方法** ボンベからガスを連続的に供給するため，図1に示す試作ガス促進試験装置を試験に用いた。二酸化窒素 NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 濃度約400 ppm及び空気のボンベガスをガス混合装置で混合し，濃度を可変し暴露試験を実施した。供給流量は1 l/minとした。ガスボンベ，ガス混合装置，暴露装置（ガラス製ねじロデシケーター，容量約5 l）はテフロンチューブで接続した。暴露装置との接続は，暴露装置上部のねじ口にシリコン栓をし，そこにテフロンチューブを通し接続した。供給したガスは，暴露装置の側面のシリコン栓に直径3.6 mmの穴を開け暴露装置の外へ排出した。また，装置内の湿度低下を防ぐため，水を入れたシャーレを装置内に設置して試験を実施した。

**2.2 暴露試料** 試料は，アセテート平織布，ポリエステル添付白布，ナイロン添付白布を表1に示す分散染料4種で染色した12点を暴露に用いた。染色濃度はいずれも1 %owfとした。染料の基本構造はいずれもアントラキノン系の分散染料である。また，Blue56は現行のJIS L 0855に規定された標準染色布と同様の染料であり，Blue3についてはISO 105-G01に規定された標準染色布と同様の染料である。

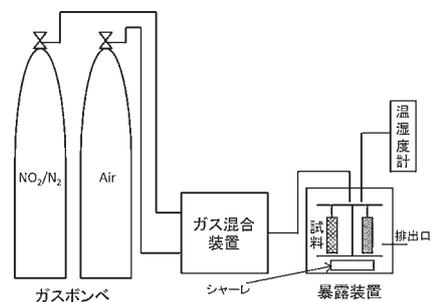


図1. 試作ガス促進試験装置概略図

表1. 使用染料

C.I.name	分子式
Disperse Blue 3	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Disperse Blue 56	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Disperse Violet 1	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Disperse Violet 28	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

**2.3 試料の測色方法** 試料の測色は分光測色方法 (JIS Z 8722 : 2009 (4)) により，分光光度計 (X-Rite社製 CE-7000A) を用いて，測定条件 (de : 8°) Sa10W10，光源D65，視野10°，測定回数3回で測定し，暴露試験後の試料は暴露装置から取り出し直後に測定した。

〈表面染色濃度〉表面染色濃度の計算はKubelka-Munkの式 (1) により K/S 値で求め，最大吸収波長の K/S 値の低下率は式 (2) により求めた。

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここに，K：吸光係数 S：散乱係数 R：表面反射率  
最大吸収波長の低下率 (%) =

$$(未暴露時(K/S) - 暴露後(K/S)) / 未暴露時(K/S) \times 100 \quad \dots \dots \dots (2)$$

〈色相〉色相はJIS Z 8729 (5) に規定する L\*a\*b\* 表色系における色座標 a\*b\* を用いた。

### 3. 結果及び考察

**3.1 総暴露量と変退色の関係** 図2にアセテートを分散染料 (Blue56, Violet1) で染めた染色布の K/S 値と総暴露

事業名 平成23年度 基盤研究  
\*1) 繊維・化学グループ

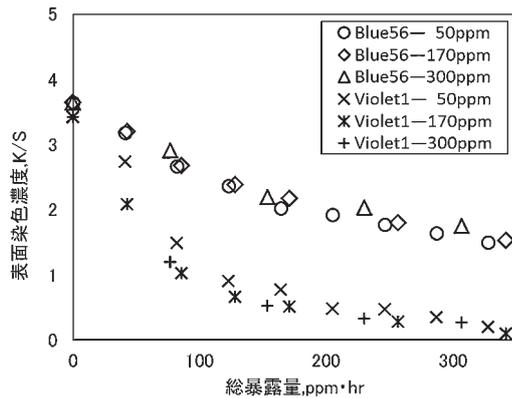


図2. 最大吸収波長におけるK/S値の変化  
(波長: Blue56 630 nm, Violet1 550 nm)

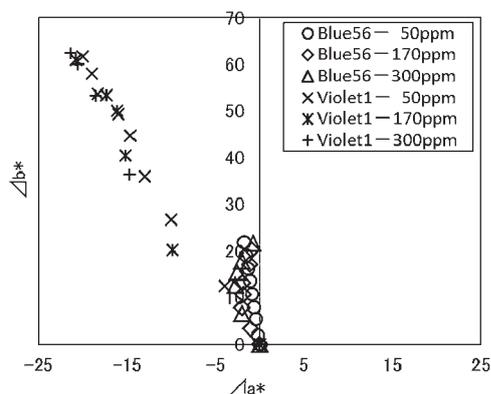


図3. 暴露による色相の変化

量との関係を示した。総暴露量は暴露濃度 (ppm) と暴露時間 (hr) の積とした。窒素酸化物供給濃度は 50 ppm, 170 ppm, 300 ppm とした。いずれの試料においても、総暴露量が大きくなると共に、最大吸収波長の K/S 値が低下する結果となった。また、暴露濃度及び暴露時間が異なる条件でも、各試料の総暴露量における K/S 値の低下はほぼ同じ曲線上に位置する事がわかった。これは暴露による K/S 値の変化が小さい Blue56 についても変化が大きい Violet1 についても同様の結果となった。本研究の範囲内では、暴露濃度が高く、暴露時間が短くても、暴露濃度が低く、暴露時間が長い場合でも総暴露量が同じならば同様の変退色が得られる事がわかった。

図3には暴露による色相の変化を示した。青系の染料である Blue56 は総暴露量が大きくなると共に  $+b^*$  方向へ色相が変化し、赤系の染料である Violet1 については  $+b^*$  方向及び  $-a^*$  方向へ色相の変化が見られた。また、暴露濃度や暴露時間が異なっても色相の変化はほぼ同じ曲線上に位置する事から、色相の変化についても総暴露量との関係性が認められた。

総暴露量と変退色の関係については Blue3, Violet28 の染料についても同様の結果が得られた。

3.2 素材による変退色の相違 素材による変退色の影響を確認するため表2に未暴露時からの最大吸収波長の低下率を示した。いずれの染料についても、アセテートの低下率

表2. 最大吸収波長の低下率

暴露試料	最大吸収波長の低下率 (%)			
	総暴露量 150 ppm·hr	総暴露量 300 ppm·hr	総暴露量 600 ppm·hr	
アセテート	Blue3	80.4	87.5	94.0
	Blue56	39.9	51.9	65.6
	Violet1	84.8	92.0	96.2
	Violet28	50.4	66.1	79.8
ポリエステル	Blue3	13.7	22.0	34.2
	Blue56	2.17	4.69	11.2
	Violet1	13.2	20.6	31.8
	Violet28	2.45	5.11	13.4
ナイロン	Blue3	7.57	12.1	29.2
	Blue56	5.14	7.66	16.8
	Violet1	14.3	23.1	51.6
	Violet28	6.04	11.4	34.5

が一番大きい結果となった。その中でも、Blue3 と Violet1 の変化が顕著で、総暴露量 600 ppm·hr の時には、低下率が 90 % 以上となった。ポリエステルでは、一番変化が大きい Blue3 の総暴露量 600 ppm·hr 時においても低下率が 34.2 % であった。同じ分散染料でも、ポリエステルで変化が小さくなったのは染料と繊維との染着状態が丈夫である事や、繊維内への窒素酸化物の浸透が困難なためである。また、ナイロンについてはポリエステルに比べて、総暴露量が多い時に低下率が大きくなる傾向が見られた。ナイロンは繊維中にアミノ基を含むため繊維自身が窒素酸化物と反応する。ナイロン繊維中のアミノ基が染料より窒素酸化物と反応しやすいため、総暴露量が少ない時には、染料への影響が軽減され変化が小さくなり、総暴露量が多い時には変化が大きい結果となったと考えられる。

#### 4. まとめ

総暴露量による変退色挙動について、暴露濃度及び暴露時間が異なる条件でも K/S 値及び色相の変化はほぼ同じ曲線上に位置する事がわかった。本研究の濃度範囲内では、暴露濃度が高く、暴露時間が短くても、暴露濃度が低く、暴露時間が長い場合でも総暴露量が同じならば同様の変退色挙動が得られる事がわかった。

窒素酸化物による変退色は素材によって大きく異なり、アセテート、ポリエステル、ナイロンではアセテートが一番変化しやすい事がわかった。

(平成 25 年 7 月 22 日受付, 平成 25 年 8 月 14 日再受付)

#### 文 献

- (1) JIS L 0855:2005 ; 窒素酸化物に対する染色堅ろう度試験方法 (2005)
- (2) ISO 105-G01:1993 ; Colour fastness to nitrogen oxides (1993)
- (3) 岡田明子, 朝倉守, 小柴多佳子: 「窒素酸化物に対する染色堅ろう度試験方法の開発」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, No.6, pp.54-57 (2011)
- (4) JIS Z 8722:2009 ; 色の測定方法—反射及び透過物体色 (2009)
- (5) JIS Z 8729:2004 ; 色の表示方法— $L^*a^*b^*$  表色系及び  $L^*u^*v^*$  表色系 (2004)

## ノート

## グラフト法によるはっ水加工技術の開発

榎本 一郎<sup>\*1)</sup> 池田 重利<sup>\*2)</sup> 鈴木 秀人<sup>\*2)</sup> 田畑 米穂<sup>\*2)</sup>  
大島 知也<sup>\*3)</sup> 山口 和男<sup>\*3)</sup>

## Development of water-repellent finishing by graft polymerization

Ichiro Enomoto<sup>\*1)</sup>, Shigetoshi Ikeda<sup>\*2)</sup>, Hideto Suzuki<sup>\*1)</sup>, Yoneho Tabata<sup>\*2)</sup>,  
Tomoya Oshima<sup>\*3)</sup>, Kazuo Yamaguchi<sup>\*3)</sup>

キーワード：放射線グラフト重合, ポリエチレン, テトラフルオロエチレン, はっ水加工

Keywords: Radiation induced graft polymerization, Polyethylene, Tetrafluoroethylene, Water-repellent finishing

## 1. はじめに

ポリエチレンは軽量で耐薬品性や食品衛生性, 低温特性, 電気絶縁性等に優れている事から, 食品包装材や各種容器, 成形品として多くの分野で活用されている高分子材料である。しかしポリエチレンは疎水性でもある事から, 他の材料との接着性やインクの印刷性を付与するためには表面の改質が必要であり, 一般にはコロナ放電処理やプラズマ処理が行われるが, これらの処理法では時間の経過に伴い表面処理の効果が低下する事が知られている。表面処理の効果を持続させるためには, ポリエチレン表面に親水性の官能基を付与する放射線グラフト重合による表面改質が行われる<sup>1)</sup>。

一方, テトラフルオロエチレンの重合体であるポリテトラフルオロエチレンも疎水性の高分子材料であり, 特にはっ水性に優れた高分子材料として知られ, その水滴接触角は115°と汎用高分子材料の中で最も高い。しかし, 材料単価が高く, 比重も2.2と他の高分子材料に比べて重い。

そこで本研究では, ポリエチレンを基材として表面にテトラフルオロエチレンを化学的に修飾する事により, 軽量で安価なポリテトラフルオロエチレンと同等の高いはっ水性を持つ高分子材料の開発を行った。

## 2. 実験

2.1 材料 実験用基材には, 厚さ50 μmの低密度ポリエチレンフィルム: LDPE (プライムポリマー社製), 超高分子量ポリエチレンフィルム: UHMWPE (作新工業製) を用いた。グラフト重合用モノマーには, テトラフルオロエチレンガス: TFE (ダイキン工業製) を使用した。

2.2 グラフト重合 グラフト重合のための照射は, γ線 (日本原子力研究機構 コバルト60) を使用し, 真空下 (10<sup>-4</sup> torr), -78℃, 30~180 kGyの条件で行い試験試料を準備した。グラフト重合には真空ラインを使用し, 0℃, -25℃, -78℃のグラフト反応温度で, 反応時間を変えてグラフト重合を行った。反応終了後, アンブルを開管し未反応のTFEを除去した後, 秤量によりグラフト率を求めた(1)。

$$G (\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

W<sub>g</sub>とW<sub>0</sub>はそれぞれグラフト後の重量とグラフト前の重量である。

2.3 グラフト重合物の解析 グラフト重合の確認には秤量による重量増加の他, 赤外分光光度計 (日本分光製 FT/IR-4200) 及び19F固体核磁気共鳴装置 (日本電子製 JNM-ECA600) の分析機器を用いた。グラフト重合前後の表面状態の観察は, デジタルカメラ及び走査型電子顕微鏡 (キーエンス製 VE-9800) で行った。その他表面特性の評価には, 接触角計 (協和界面科学製 DM-501) を使用した。

## 3. 結果

ポリエチレンへのTFEのグラフト重合において, LDPEでは照射線量が多いほど, また反応温度が高いほどグラフト率が高く, UHMWPEでは反応温度が高いほど, また反応時間が長いほどグラフト率が高くなる事がわかった。しかしグラフト率は20%にも達しなかった。反応温度の上昇に伴ってグラフト率が高くなっている事から, 反応温度を室温付近に持って行けばグラフト率が向上すると思われるが, 本試験条件ではTFEは-25℃付近が気体/液体の境界のため, 0℃ではガラスアンブルの中は気体が充満して内圧が高くなっており, 室温での実験ではガラスアンブルの破損の危険がある。したがって室温での実験には特殊な反応容器等を準備し, 実験方法を検討する必要がある。

事業名 平成23,24年度 共同研究

\*1) 繊維・化学グループ

\*2) 株式会社レイテック

\*3) 工学院大学応用化学科

表1. グラフト処理前後の水滴接触角

試料	状態	線量 (kGy)	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	グラフト率 (%)	接触角 (°)
LDPE	未処理	—	—	—	—	88.0
	グラフト物	30	-25	72	7.0	117.6
UHMWPE	未処理	—	—	—	—	98.1
	グラフト物	30	-25	72	6.8	123.0
PTFE	未処理	—	—	—	—	107.9
PTFE (文献値)*	未処理	—	—	—	—	115.0

\*フッ素樹脂講演会テキスト日本弗素樹脂工業会 1988年

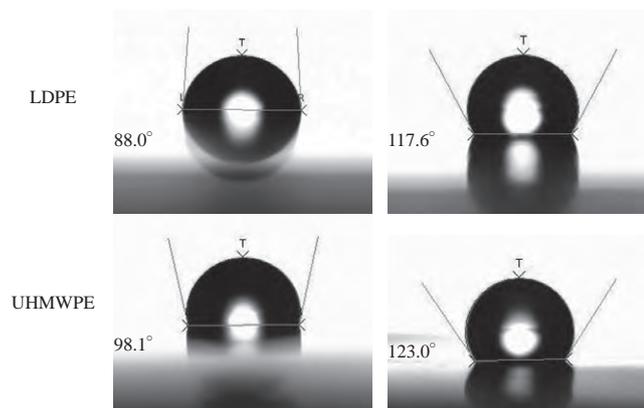
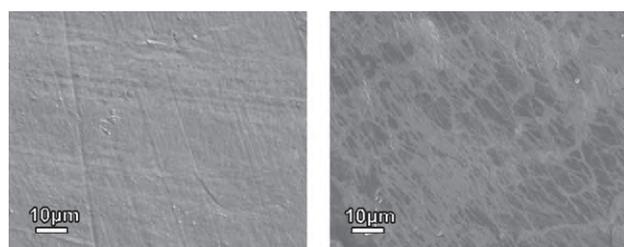
図1. グラフト処理前後の水滴接触角写真  
左) 未処理, 右) グラフト物

表1及び図1から、グラフト処理前後で水滴接触角が大きく変化している事がわかる。ポリエチレン自体が疎水性高分子に分類されるが、TFEをグラフトする事で更に疎水性が増し、結果としてPTFE単独では得られない高い接触角を示した。この要因としては、TFEグラフト物がフィルム上に一様に分布しているのではなく網目状に分布している事から(図2)、微細な凹凸が影響していると考えられる。

図2. UHMWPEの電子顕微鏡写真  
左) 未処理 (1000倍), 右) グラフト物 (1000倍)

TFEグラフト物の構造解析は、FT-IR及び19F固体NMRで行った。FT-IRのスペクトルからは1050 cm<sup>-1</sup>付近に-C-Fの伸縮振動が見られ、未処理の試料と明らかに異なる事がわかった。しかしFT-IRスペクトルではグラフト物に限らず混合物においても類似したピークを検出できる事から、19F固体NMRで結合状態を詳細に調べた。

図3の結果から、-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-の結合と思われるシグナルが確認できた。-110.9 ppmのシグナルはポリエチレン分子鎖

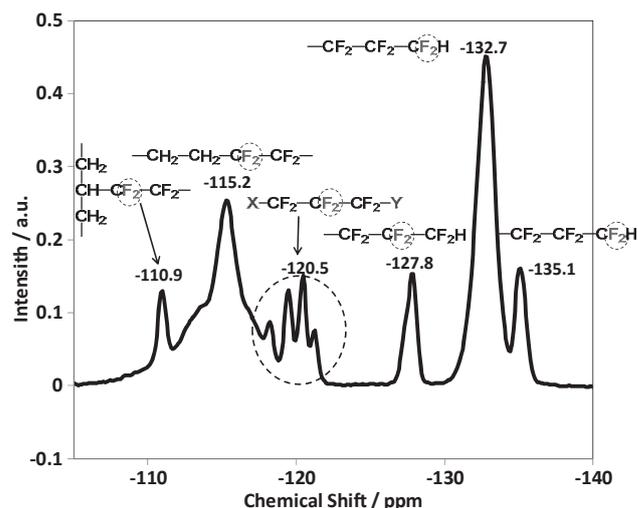


図3. グラフト化UHMWPEの19F固体NMR

に生成したアルキルラジカルにTFEがグラフト重合した構造であり、-115.2ppmのシグナルはポリエチレンの分子鎖末端ラジカルにTFEがグラフト重合した構造であることを文献<sup>(2)(3)(4)</sup>から判断した。FT-IR及びNMRの結果から、ポリエチレンの分子鎖にTFEが化学結合をしている事が明確に示された。

これらの結果から、軽量で安価なポリテトラフルオロエチレンと同等の高い防水性を持つ高分子材料の開発が可能となった。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月19日再受付)

## 文 献

- (1) I. Enomoto, Y. Katsumura, H. Kudo and M. Sekiguchi: "The role of hydroperoxides as a precursor in the radiation-induced graft polymerization of methyl methacrylate to ultra high molecular weight polyethylene" Radiat. Phys. Chem., Vol.79, pp.718-724 (2010)
- (2) J. S. Forsythe, D. J. T. Hill, A. L. Logothetis, T. Seguchi, and A. K. Whittaker: "NMR Study of the Radiation-Induced Cross-Linking of Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoromethyl vinyl ether)" Macromolecules, Vol.30, pp.8101-8108 (1997)
- (3) J.S. Forsythe, D.J.T. Hill, S. Mohajerani, and A.K. Whittaker: "Solid state 19F NMR determination of new structure formation in FEP following radiolysis at 300 and 363K" Radiat. Phys. Chem., Vol.60, pp.439-444 (2001)
- (4) B. Fuchs and U. Scheler: "Branching and Cross-Linking in Radiation-Modified Poly (tetrafluoroethylene): A Solid-State NMR Investigation" Macromolecules, Vol.33, pp.120-124 (2000)

## ノート

## CRTガラスを使った放射性廃棄物の固化

小山 秀美<sup>\*1)</sup> 平井 和彦<sup>\*1)</sup> 池田 沙織<sup>\*1)</sup> 櫻井 昇<sup>\*2)</sup>  
 永川 栄泰<sup>\*2)</sup> 岡澤 立夫<sup>\*3)</sup> 島地 英夫<sup>\*3)</sup> 田旗 裕也<sup>\*3)</sup>

## Radioactive waste sintered with CRT glass

Hidemi Koyama<sup>\*1)</sup>, Kazuhiko Hirai<sup>\*1)</sup>, Saori Ikeda<sup>\*1)</sup>, Noboru Sakurai<sup>\*2)</sup>  
 Yoshiyasu Nagakawa<sup>\*2)</sup>, Tatsuo Okazawa<sup>\*3)</sup>, Shimaji Hideo<sup>\*3)</sup>, Tahata Hironari<sup>\*3)</sup>

キーワード：放射性廃棄物, 焼結, CRTガラス

Keywords: Radioactive waste, Sintering, CRT glass

## 1. はじめに

福島原発事故により放射性物質に汚染された廃棄物が大量に発生した。放射性物質の除染については、方法が確定していない状況の中で、既に様々な方法で除染活動が進められている。しかし、除染後の放射性廃棄物の処理・処分については手が付けられていないのが現状である。特に可燃性の廃棄物については容積を減らすための減容化処理が行われ、焼却灰としての処分が今後必要になる。

そこで、保有特許<sup>1)</sup>を応用し、バイオレメディエーション法(植物を使った浄化)と放射線遮へい効果が期待できる鉛ガラス(CRTブラウン管ガラス)による放射性廃棄物の固化を検討したので報告する。

## 2. 実験方法

2.1 生育試験 ひまわりによるバイオレメディエーションについて検討するために、肥料、炭酸セシウム試薬(放射性セシウムの代りに)を100 ppm土壌に混合してひまわりの生育試験を行った。土壌中セシウム含有(汚染)深さの違い(土壌表面から1 cm, 5 cm, 底まで)によるセシウム吸収の違いについて調べた。ひまわりが吸収したセシウムの分析は、蛍光X線分析装置(日本電子製 JSX-3100R II)を使用した。生育容器については、形状の違う3種類(浅い, 標準, 深い)の透明なアクリル製容器を使用した。生育環境は大型温室内で生育し、温度管理については換気を行う以外は特別な制御(暖冷房)は行わなかった。水分補給については、土壌の乾燥状況を目視で確認して、水分を補給した。

2.2 焼却灰の作製 生長したひまわりを容器から回収し、付着土壌を水で洗い落とし、25℃で自然乾燥後110℃の乾

燥機中で2日間乾燥した。乾燥試料をアルミナるつぼに入れ、大気雰囲気600℃で6時間加熱して焼却灰を作製した。

2.3 焼却灰のガラス固化 ひまわりから作製した焼却灰をCRTブラウン鉛ガラス, びんガラス, 軟化点の違う2種類の低融点ガラス(A, B)の4種類のガラスで固化を行った。固化の方法は、①焼却灰と粒径約100 μmのガラスパウダーを一定の割合で混合した。②試料に水10%を加え均一に混合し、42 mmΦのプレス成型用ダイスに試料を充填し、5 ton荷重でプレス成型した。③成型した試料を電気炉で10℃/minの昇温速度で加熱し650℃(軟化点)前後の設定温度に2時間保持して固化した。

2.4 ガラス固化体の溶出量試験 セシウム含有焼却灰とセシウム含有焼却灰ガラス固化体を作製し、公定法(JIS K 0058-1:2005)に準じて利用有姿(焼却灰, 固化体)で行う溶出量試験を行い、ICP発光分析装置(パーキンエルマー製 Optima8300)でセシウムの分析を行った。

2.5 汚染土壌のガラス固化と放射線測定 安全性の問題から放射性セシウム含有焼却灰が作製できないため、原発事故で放射性セシウムに汚染された乾燥土壌とガラスパウダーとで2.3と同様な方法により固化体を作製し、固化工程(成型, 固化)及び作製した固化体の溶出試験前後でGMカウンタ(日立アロカメディカル製 TDC-105)を用いてセシウムの放射線測定を行った。

2.6 ガラスの放射線遮蔽率測定 ガラスの放射線遮蔽率を測定するためにガラス単独で2.3と同様な方法で固化体を作製し、10 MBqのCs-137 γ線を15 φ鉛ブロックで絞って照射して放射線遮蔽率(対照: 空気)を測定した。

## 3. 結果と考察

3.1 生育試験 深さの違う3種類の容器を使った生育試験の状況を図1に示した。ひまわりの生育状況に大きな差は生じなかったが、根の張り方は、深い容器形状のものは深さ方向に伸び、浅い形状のものは横方向に伸びる事が

事業名 平成23年度 共同研究

\*1) 繊維・化学グループ

\*2) バイオ応用技術グループ

\*3) 東京都農林総合研究センター

確認された。容器形状ごとに、土壌表面からのセシウム含有（汚染）深さとひまわり中セシウム相対濃度の関係を図2に示した（浅い容器・底まで汚染を基準）。いずれの容器形状でも土壌表面からのセシウム汚染深さが、1 cm、5 cmの表層のみではほとんどセシウムの吸収がなかった。しかし、容器の底まで均一にセシウム汚染した土壌では、高濃度にセシウムを吸収する事が確認された。吸収が汚染深さに大きく影響される事が確認された。



図1. ひまわりの生育状況

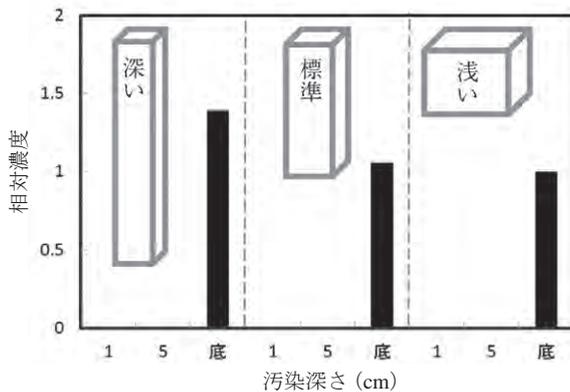


図2. 汚染深さとセシウム相対濃度 (容器ごと)

3. 2 焼却灰のガラス固化 焼却灰とCRTガラスから作製した焼結温度が異なるガラス固化体を図3に示した。焼結は、温度が低い（650℃）と焼結が不十分で脆いが、高温（750℃）になると焼結が進み発泡する事が確認された<sup>(2)</sup>。安定な固化体作製のためには、焼結温度条件が重要であり、今後は、発泡を抑え焼結密度を高くできる減圧（脱泡）焼結についても検討する必要がある。

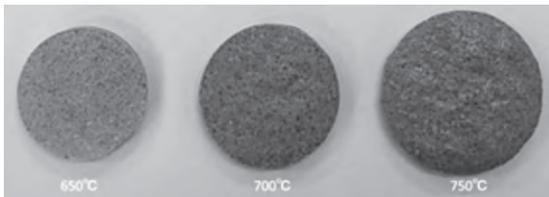


図3. 焼結温度とガラス固化体 (CRTガラス)

3. 3 ガラス固化体の溶出量試験 焼却灰は、水との攪拌により灰が分散し水と反応する表面積も大きいためセシウムの溶出が確認された。一方、固化体はセシウムの溶出はなく固定化の効果が確認された。

3. 4 ガラス固化と放射線測定 ガラス固化工程（プレ

ス後、焼結後、溶出試験後）での放射線量の変化を図4に示した。プレス後と比較して、焼結後、溶出試験後で放射線量に差がなかった事から、ガラス固化によりいずれのガラスでも放射性セシウムが固定化され、加熱飛散や溶出しない事が確認された。

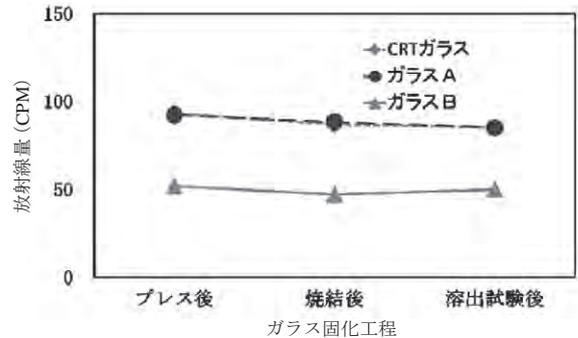


図4. ガラス固化工程と放射線量

3. 5 ガラス固化体の放射線遮蔽率 4種類のガラス単独固化体と放射線遮蔽率の関係を図5に示した。CRTガラスの遮蔽効果が一番高い事が確認された。CRTガラスは鉛を含有し、密度が高いため遮蔽率が高くなると考えられる。ガラスの焼結温度が、低温（SP-20℃）、ガラス軟化点：SP、高温（SP+20℃）の違いでは、高温側は一般的に空隙が減少するため放射線遮蔽率が高くなると考えられる。

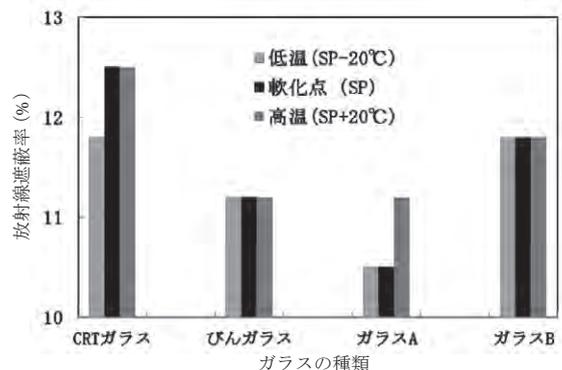


図5. ガラスと放射線遮蔽率 (%)

#### 4. まとめ

ガラス固化法については、他の処理法（熔融固化、コンクリート固化、樹脂・アスファルト固化等）に比べ多くのメリットがある事が既に確認されている<sup>(2)</sup>。今回の研究成果として、福島原発事故により発生した放射性セシウム廃棄物に対してもガラス固化法が適用できる可能性がある事が確認された。更に、鉛を含有するためリサイクルが難しいCRT鉛ガラスの有効活用も期待できる。

(平成25年7月19日受付, 平成25年8月15日再受付)

#### 文 献

- (1) 小山秀美, 小林政行, 神園 博史, 特許第4573174号 (2010)
- (2) 小山秀美, 小林政行, 堀尾正靑: 「廃棄物焼却灰の減容化・安定化方法の開発」, 環境資源工学, Vol.53, pp.171-177 (2006)

## ノート

## 環境低負荷型のめっき皮膜の開発

水元 和成<sup>\*1)</sup> 逸見 英一<sup>\*3)</sup> 平井 和彦<sup>\*1)</sup> 竹村 昌太<sup>\*2)</sup>  
 浦崎 香織里<sup>\*2)</sup> 大川原 敏夫<sup>\*3)</sup>

## Development of low environmental load electroplating

Kazunari Mizumoto<sup>\*1)</sup>, Eiiti Henmi<sup>\*3)</sup>, Kazuhiko Hirai<sup>\*1)</sup>, Shohta Takemura<sup>\*2)</sup>, Kaori Urasaki<sup>\*3)</sup>  
 Toshio Ookawara<sup>\*3)</sup>

キーワード：非シアン浴，亜硫酸金めっき

Keywords：Non-cyanide bath, Goldsulfite plating

## 1. はじめに

従来，装飾品や電気接点部などへの金めっきには，シアン化金塩を用いためっき浴が広く用いられている。しかしこの浴でのめっき加工は，薬品の管理や作業工程の安全面，また電子部品関連での基盤等への加工の場合には，レジストを傷めてしまう等の問題を抱えている。更にボンディング等の目的に用いる場合には，厚さとして最低でも1 μmから数μmの皮膜が要求されるため，めっき速度の速い，高速浴が要求される。

これに対しシアンを用いない安全な浴として，亜硫酸金試薬を用いた亜硫酸浴が知られている。この浴を使用すればレジストを傷める事なく使用できる可能性も示唆されている。しかし現在市販されている金試薬を用いた浴では，経時変化で浴中の金が還元析出してしまったり，めっき加工中に浴が分解したりする事があり，加工現場で用いるめっき浴としては安定性に欠けていた。

今回，共同研究者である共栄メタル株式会社では，この亜硫酸金試薬の安定性についての検討を行い，改善を行った。そこでこの試薬を用いた環境低負荷型の金めっき浴を作製し，実際にめっきを行って，析出条件や光沢剤等の選定を行い析出皮膜の物性を評価すると共に，めっき浴自身の安定性を検証し，実用化を図る研究を行った。

## 2. 実験

2.1 材料 めっき実験用のテストピースには，真鍮製の板を15 mm×500 mmに切断し，コの字型に加工したものを用いた。また，下地のニッケルめっきには実用化の観点から，実際の工場（株式会社特殊鍍金化工所）で使用して

いる，クエン酸ニッケル浴を用いた。

## 2.2 実験方法 以下の実験を行った。

## a) 金めっき

共同研究者が調整した亜硫酸金試薬を元に，電導塩と安定剤等を加えて，ストライク浴と本浴（亜硫酸金めっき浴）の2種類のめっき浴を作製した。

ストライク浴及び本浴の組成を表1と表2に示す。

表1. ストライク浴

亜硫酸金（共栄メタル製）	2.0 g/L
電導塩	60.0 g/L
pH安定剤	10.0 g/L
金属安定剤（A）	10.0 g/L
金属安定剤（B）	1.0 g/L
pH	7.8～8.2
電流密度	3 A/dm <sup>2</sup>
浴温度	40～60 °C
めっき時間	20～30 秒

表2. 本浴

亜硫酸金（共栄メタル製）	5.0 g/L
電導塩	60.0 g/L
pH安定剤	20.0 g/L
光沢剤	0.5～1.0 g/L
pH	8.2～9.8
電流密度	0.1～0.3 A/dm <sup>2</sup>
浴温度	50～60 °C

ストライク浴で金めっきを付けた後試料を秤量し，本浴による金めっき終了後の秤量値から差し引きして，金の付着量を求め，計算により膜厚の値を求めた。なお，めっき工程は図1の通りである。

事業名 平成24年度 共同研究

\*1) 繊維化学グループ

\*2) 表面技術グループ

\*3) 共栄メタル株式会社

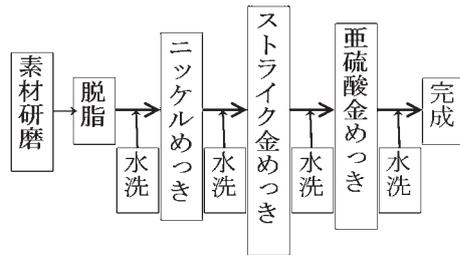


図1. めっき工程

めっき浴の安定性については電流密度、温度、pH等の条件を変えつつめっき実験を繰り返し、めっき浴の自己分解や浴中の金の還元による析出を観察した。

#### b) 表面観察及び成分分析

光沢剤の有無による析出皮膜の違いについて、表面観察及び成分分析を走査型電子顕微鏡+エネルギー分散型エックス線分光器 (SEM+EDX: JSM-6610LV 日本電子株式会社製+NSS 312E サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社) で行った。

### 3. 結果

3.1 金めっき 金の付着量からめっき皮膜の厚さを求め、電流密度毎に時間との関係を求めた。

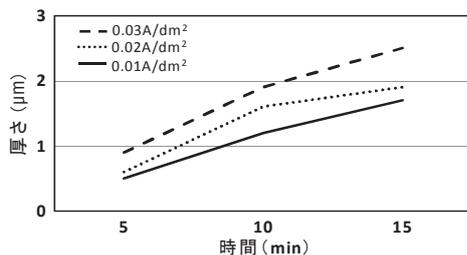


図2. めっき時間とめっき厚さ、電流密度

図2より、めっき時間とめっき厚さの関係から明らかのように、この浴では低電流密度での使用でも10分程度のめっき時間でもボンディングに最低限必要な厚み(1 $\mu$ m)が得られる事がわかる。また電流密度が高ければ析出速度が高まる。この様に電流密度を上下しても、浴の分解及び金の還元析出は起こらなかった。

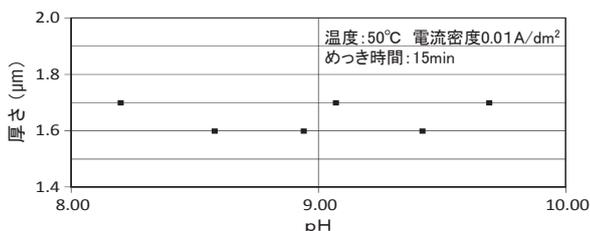


図3. pH変化とめっき厚さ

図3より浴温度が50 $^{\circ}$ C、めっき時間15minではpH 8.2~9.8の間で皮膜の析出厚さはほぼ一定であった。またpHの変動による浴の分解や金の還元析出も起こらなかった。

3.2 表面観察 亜硫酸金めっき浴からの析出皮膜の外とSEMによる観察結果を図4、図5に示す。

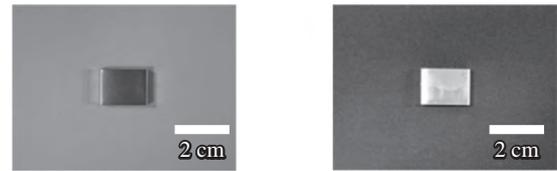


図4. 光沢剤の有無による外観の違い

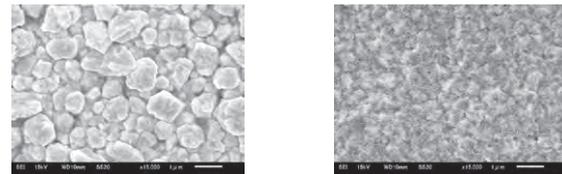


図5. 光沢剤の有無による析出皮膜のSEM像(15,000倍)

皮膜の成分分析では、金と下地めっきのニッケル以外の元素は確認されなかった。光沢剤には非シアン浴用なので、毒性のない有機物を選択した。今回は確認されなかったが、微量の炭素として皮膜中に存在していると考えられる。図4及び図5から、光沢剤を添加しない場合、析出した結晶が粗大化する。このため光沢が半光沢くらいのレベルであったと考えられる。しかし光沢剤を添加した浴では、析出した結晶が微細化しており、外観も美しい光沢面となり光沢剤の効果が確認できた。

### 4. まとめ

亜硫酸金試薬を用い、電導塩と安定剤等を加えて作製しためっき浴により、毒性の強いシアンを用いる事無く、金めっき皮膜が得られた。とくにこの浴では、経時変化による金の自然還元は起こらず、10ヶ月間連続使用してもめっき浴としての使用に問題はなかった。

#### 謝辞

今回、研究のサポートをいただいた共栄メタル株式会社の高岡秀彰社長と、クエン酸ニッケル浴を快く提供して下さいました、株式会社特殊鍍金化工所に厚く御礼を申し上げます。

(平成25年7月30日受付, 平成25年8月14日再受付)

### 文 献

- (1)「貴金属メッキについて(その1)~(その3)」逸見英一, 電気化学 第34巻, pp.519-525, pp.787-792, pp.856-859 (1966)
- (2)「新しい金めっき技術」岩井良太, 千田一敬, THE CHEMICAL TIMES 2009 No.2
- (3)「貴金属めっき」古藤田哲哉, 槇書店(1992)
- (4)「合金めっき I, II」青谷薫, 槇書店(1999, 2001)
- (5)「THEORETICAL CONSIDERATIONS OF GOLD PLATING」P.WILKINSON, TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING 59

## ノート

## 層状鉱物を用いた水道管用ゴムパッキンの開発

飛澤 泰樹<sup>\*1)</sup> 清水 研一<sup>\*2)</sup> 菅野 彰<sup>\*3)</sup> 本田 壽男<sup>\*4)</sup>

## Development of the rubber packing for water pipes using stratified mineral

Taiki Tobusawa<sup>\*1)</sup>, Kenichi Shimizu<sup>\*2)</sup>, Akira Kanno<sup>\*3)</sup>, Toshio Honda<sup>\*4)</sup>

キーワード：ゴム，パッキン，層状鉱物

Keywords：Rubber, Packing, Stratified mineral

## 1. はじめに

一般的に水道管の接続部には、漏水を防ぐためにゴムパッキンが取り付けられている。しかし、地盤の偏位（地盤が傾く等）に対してゴムパッキンが追従できず、水道管の接続部に隙間が生じた場合、従来品では漏水を完全に防げない事が問題となっている。そこで、本研究では、従来の圧縮変形によるシール性に加えて、吸水膨潤する事でシール性を更に高めるゴムパッキンの開発を目的とした。

水道管用ゴムパッキンの場合、日本水道協会規格（JWWA）K156-2004「水道施設用ゴム材料」の物性規格Ⅲ・60からⅢ・80に適合している必要がある（表1<sup>1)</sup>）。規格の特徴は、硬さが増すにつれて、中間伸び（引張応力7MPa時の伸び）が大きく減少する事である。そのため、中間伸びと吸水性の両立が本研究において最も難しい部分であった。

表1. JWWA K156-2004の物性規格

	硬さ <sup>*1)</sup> (HA)	中間伸び <sup>*2)</sup> (%)	引張強さ (MPa)	引張伸び (%)
Ⅲ・60	60±5	≤300	12≤	300≤
Ⅲ・65	65±5	≤250	12≤	300≤
Ⅲ・75	75±5	≤200	12≤	300≤
Ⅲ・80	80±5	≤150	12≤	280≤

\*1) デュロメータ硬さ \*2) 引張応力7MPa時の伸び

本研究では、ベースゴムに吸水性を持たせるために、吸水性材料として層状鉱物を添加した。他にもシリカや吸水性ポリマーも検討したが、シリカは吸水性が不十分であり、吸水性ポリマーは衛生面に不安があった。また、パッキン構造については、従来の単層構造だけでなく三層構造についても検討した。

## 2. 実験

## 2.1 材料 ベースゴムにはスチレンブタジエンゴム

事業名 平成20,21年度 共同研究

\*1) 繊維・化学グループ

\*2) 材料技術グループ

\*3) 三報ゴム株式会社

\*4) 本田技術士事務所（前 三報ゴム株式会社）

（SBR1502，JSR株式会社製）を用い、基礎配合剤として硫黄等17種類を添加した。また、層状鉱物として、ベントナイト（ベンゲル，株式会社ホーゲン製）及び2種類のモンモリロナイト（ベンゲルA・株式会社ホーゲン製，クニピアF・クニミネ工業株式会社製）を用いた。以後、2種類のモンモリロナイトは、ベンゲルAをモンモリロナイト1とし、クニピアFをモンモリロナイト2とする。

2.2 材料の混練及び成形 まず、ミキシングロール（株式会社東洋設計製）を用いて、ロール表面温度40～80℃でベースゴム，基礎配合剤及び層状鉱物を混練し、厚さ約2.5mmの未加硫ゴムシートを作製した。次に、未加硫ゴムシートから側長約100mmのシートを切り出した後、小型熱プレス機（アズワン株式会社製）を用いて、160℃，30MPaで20分間加硫処理を行い、厚さ約2mmの加硫ゴムシートを作製した。

2.3 硬さ試験片作製及び試験 2.2で作製した加硫ゴムシートから、打ち抜きにて側長約30mmの試験片を作製した。その試験片を3枚重ねた状態で、デジタル式ゴム硬度計（ISO-DD2-A型，高分子計器株式会社製）及び定圧荷重器（CL-150，高分子計器株式会社製）を用いてデュロメータ硬さ試験を行った。

2.4 引張試験片作製及び試験 2.2で作製した加硫ゴムシートから、打ち抜きにてJIS K 6251ダンベル状3号形試験片を作製した。そして、引張試験は、23±2℃，50±5%RHの室内において、オートグラフAG-10TD（株式会社島津製作所製）を用いて試験速度500mm/minで行った。また、伸び測定には、長尺型接触式伸び計を用いた。

2.5 吸水率試験片作製及び試験 2.2で作製した加硫ゴムシートから、打ち抜きにて側長約30mmの試験片を作製した。そして、70℃で12時間以上乾燥させた後、約23℃のイオン交換水に所定の期間浸漬させた。その際、電子天秤（ExcellencePlusXP205，メトラー・トレド株式会社製）を用いて浸漬前後の質量を測定し、下記数式から吸水率を算出した。

$$\text{吸水率 (\%)} = \{(m_2 - m_1) / m_1\} \times 100$$

$m_1$  : 浸漬前の試験片質量 (g)

$m_2$  : 浸漬後の試験片質量 (g)

### 3. 結果

**3.1 層状鉱物の比較** ベントナイト, モンモリロナイト1及びモンモリロナイト2を, ベースゴムに対してそれぞれ50 phr (phr: ベースゴム100gに対する量) 添加した。各添加品の硬さ及び引張試験結果を表2に示す。また, 図1に各添加品の吸水率変化を示す。なお, ベントナイト, モンモリロナイト1及びモンモリロナイト2は表中及び図中において, それぞれベント, モンモリ1及びモンモリ2と表記する。

表2. 各添加品の硬さ及び引張試験結果

	硬さ*1 (HA)	中間伸び*2 (%)	引張強さ (MPa)	引張伸び (%)
ベント	67	268	13.0	450
モンモリ1	66	253	13.6	442
モンモリ2	67	260	12.4	416

\*1 デュロメータ硬さ \*2 引張応力7MPa時の伸び

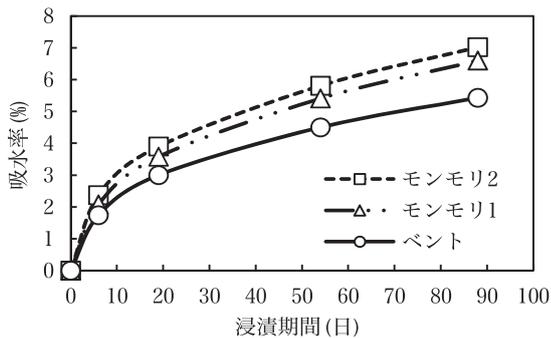


図1. 各添加品の吸水率変化

表2及び図1より, ベントナイトよりもモンモリロナイトを添加した方が中間伸びを低くでき, 吸水率も高くできることがわかった。しかし, 経済性を考慮し, 本研究では主にベントナイトを使用した。

**3.2 パッキン構造の検討** 層状鉱物を添加するだけでは, 物性規格を満たす事はできなかった。特に, 中間伸びの規格値を満たす事が難しかった。そこで, 吸水率が高い層と中間伸びが低い層からなる三層構造について検討した。

吸水率が高い層にはベントナイト120 phr添加品(浸漬期間75日で10%)を用い, 中間伸びが低い層にはベントナイト未添加品を用いた。各層単体の硬さ及び引張試験結果を, 表3に示す。

表3. 各層単体の硬さ及び引張試験結果

	硬さ*1 (HA)	中間伸び*2 (%)	引張強さ (MPa)	引張伸び (%)
吸水率が高い層	76	267	8.6	336
中間伸びが低い層	59	215	14.1	369

\*1 デュロメータ硬さ \*2 引張応力7MPa時の伸び

図2に, 三層構造の模式図を示す。三層構造の厚みは全体で約2mmとし, 各層の厚みは表3の値をもとに, 物性規格を満たすように設計した。

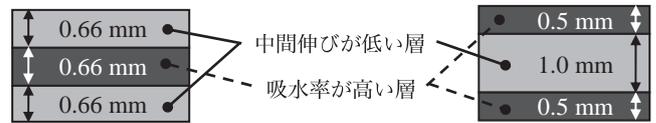


図2. 三層構造の模式図(左: 三層構造A, 右: 三層構造B)

表4に, 各三層構造の硬さ及び引張試験結果を示す。また, 各三層構造A, Bと同量のベントナイトを均一に添加した単層構造A', B'の結果も同表に示す。各構造の添加量は, A, A'が40 phrでB, B'が60 phrであった。

表4. 各構造の硬さ及び引張試験結果

	硬さ*1 (HA)	中間伸び*2 (%)	引張強さ (MPa)	引張伸び (%)
三層構造A	67	235	14.1	398
単層構造A'	66	253	12.3	389
三層構造B	69	233	12.8	410
単層構造B'	70	263	11.8	407

\*1 デュロメータ硬さ \*2 引張応力7MPa時の伸び

表4より, 三層構造は両者とも物性規格Ⅲ・65を満たすが, 単層構造は両者とも満たさなかった。

次に, 各三層構造の吸水率変化を図3に示す。

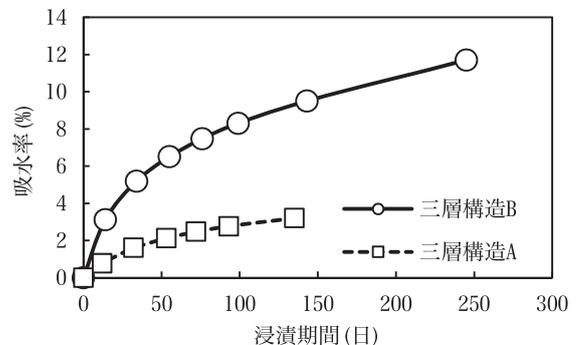


図3. 各三層構造の吸水率変化

図3より, 吸水率が高い層を外側に配した三層構造Bの方が, Aよりも吸水性に優れている事がわかった。

### 4. まとめ

本研究では, 吸水性材料としてベントナイトを使用し, 構造を三層とする事で, 吸水率10%以上有する水道管用ゴムパッキンを開発した(特開2012-21634)。また, ベントナイトの代わりにモンモリロナイトを用いる事で, 吸水率をさらに高められると考えられる。

(平成25年7月22日受付, 平成25年8月13日再受付)

### 文 献

(1) JWVA K 156 : 2003「水道施設用ゴム材料」

ノート

# 引張試験機を用いた編針の編み易さの評価

堀江 暁<sup>\*1)</sup> 唐木 由佑<sup>\*2)</sup> 川口 雅弘<sup>\*3)</sup>

## Evaluation of the ease to knit for the knitting needles by using a tension tester

Akira Horie<sup>\*1)</sup>, Yusuke Karaki<sup>\*2)</sup>, Masahiro Kawaguchi<sup>\*3)</sup>

キーワード：DLC，ダイヤモンドライクカーボン膜，編針，難編成素材，金属繊維，編み易さ

Keywords：DLC, Diamond like carbon film, Knitting needles, Material difficult to knit, Metal fiber, Easy of knitting

### 1. はじめに

近年，金属繊維に代表される難編成素材ニット製品の用途が拡大している。当センターでは，難編成素材の編成のために，ダイヤモンドライクカーボン（以下，DLC）でコーティングした編針を開発してきた<sup>(1)(2)</sup>。その際，編針表面の改質によって難編成素材の編み易さがどのように変わるのかを簡便に計測する手法が無く，開発した編針の評価が課題となった。そこで，編針の編み易さを引張試験機による簡便な方法で評価する事を試みたので報告する。

### 2. 内容

2.1 DLC編針について 当センターでは，編針へのDLC膜の適用について，PBII&D法による成膜とその処理条件の適切化について検討を行ってきた<sup>(1)(2)</sup>。検討内容をまとめた処理指針を図1に示す。図1よりDLCを良好に成膜するには，成膜圧力を小さくする必要がある事，適切な高パルス電圧を設定する事が重要である事がわかる。これらの知見に基づいて処理したものは，図2の様に均一に成膜でき，その厚さがおよそ1.0 μmであった。今回の実験では，これらのDLC編針を編み易さ評価の対象として用いた。

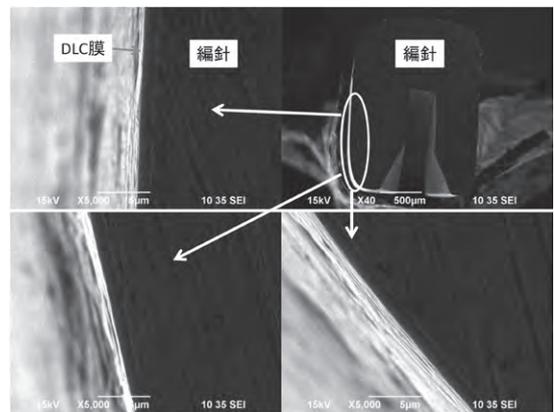


図2. DLC編針の稜線部分の断面観察像

2.2 編み易さの評価 一般に編み易さとは，①編針に糸が引っ掛からない事，②糸によって編針の運動が妨げられない事，③編針に起因する糸の張力変動がない事，が指標となる。これらの指標を満たす事ができれば，編成速度の高速化，生地 of 編ムラの低減，糸切れや編針交換頻度の低減などが期待できる。

これまでに横編機による編成で，DLC膜を成膜していない編針（未処理編針）と比較してDLC編針の方が目落ち・糸切れが少なく，編成速度も上がり，編み易い事が経験的にわかっている。しかし，編針の編み易さを簡便に評価する試験方法がなく，定量的な評価が困難であった。本研究では，DLC編針の編み易さを簡便に評価する方法として，引張試験機を用いる事とした。

#### 2.2.1 引張試験機を用いた編み易さ評価方法の検討

引張試験機（テンシロン万能材料試験機RTF-1250：株式会社エー・アンド・デイ製）を用いて，12G横編機での実編成に近い条件を再現し，編針にかかる荷重を測定した（図3）。①引張試験機のチャックに編針を固定し，②編針のフック部に糸を通す。③この糸を一定の速度（0.4 m/s）で巻き取り続ける。糸を編針に引っ掛け，④間隔3.6 mmのスリットに⑤逆U字状に引き上げる。引張試験機上での編針の移動速度は200 mm/min，最大引張距離は16 mmとした。これらの



図1. DLC成膜処理の指針

事業名 平成24年度 共同研究

\*1) 技術経営支援室

\*2) 生活技術開発セクター

\*3) 高度分析開発セクター

条件は横編機での編成条件を考慮して決定した。

上記条件で未処理編針を用いて試験を行い、最大引張距離に至るまでの、極大点と極小点を計測した。試料として綿100%紡績糸40/2, アラミド長繊維440 dtex, SUS304 φ 0.10 mmについて測定した結果を図4に示す。

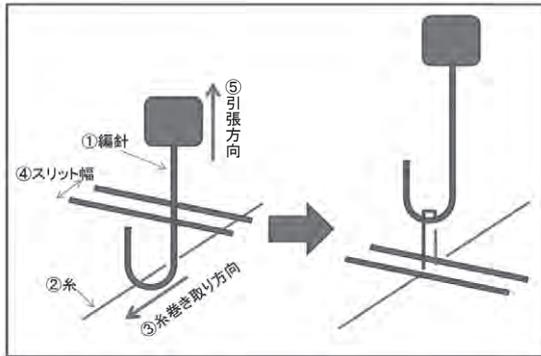


図3. 引張試験機を用いた編み易さ評価装置

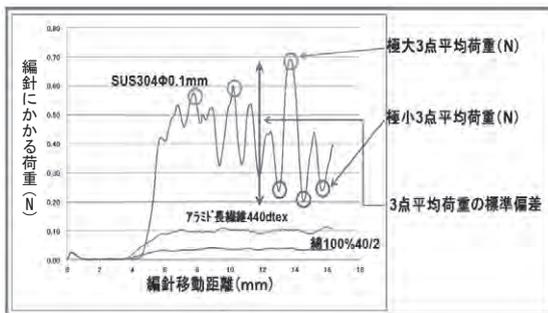


図4. 荷重-移動距離グラフ

編針と編成素材を変えて行った予備実験から、図4に示す編針を引き上げる移動量と編針にかかる荷重の関係曲線を求め、JIS L 3416:2000 7.4.2はく離強さにおける極大、極小の3点平均荷重と標準偏差が、実編成時の事故や編地の欠点に関連すると考え、便宜的にこれらを編み易さの指標に関連する特性値として用いる事とした。

- ①極大3点平均荷重が高い:編針に糸が引っ掛かる(針折れ, 糸切れ, 糸荒れしやすい)
- ②3点平均荷重の標準偏差が大きい:糸によって編針の運動が妨げられる(編むら, 編目荒れが発生しやすい)
- ③極小3点平均荷重と最大3点平均荷重の差が大きい:編針に起因する糸の張力変動がある(糸のテンションむら, 目落ちしやすい)

まず、一種類の編針(DLC2)を用いて、糸を変更した時の各特性値を測定しプロットした例を図5に示す。編み易いとされる綿、アクリルと編み難いとされるアラミド繊維を比較すると、ほぼすべての項目でアラミド繊維の値が大きい事がわかる。

これらの結果から、本試験法では、各項目で小さい値を示すほど編み易いという方向を示している事がわかる。

次に、難編成素材SUS304を用いて、未処理編針と成膜条件の異なるDLC1, DLC2の編針を測定した結果を図6に

示す。明らかに編針の差異により、各項目の値が違っている事がわかる。未処理の編針は、全ての項目で大きな値を示した。

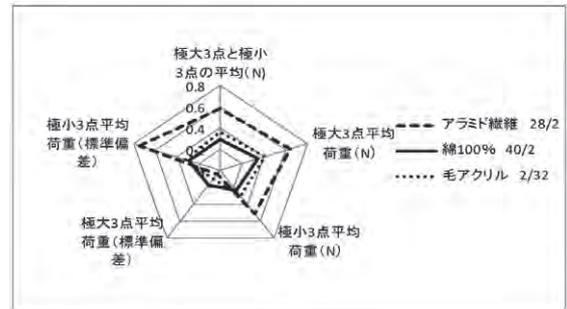


図5. 糸素材の違いによる各特性値

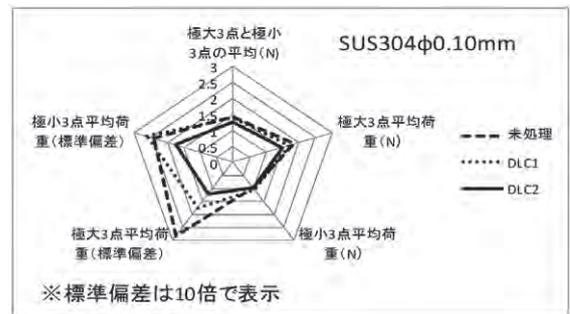


図6. 編針の違いによる各特性値

### 3. まとめ

DLC編針の編み易さを客観的に評価する事を目的として、成膜条件の異なる2種類のDLC編針を試作し、引張試験機を用いた編み易さ試験法の開発を行った。

- ・引張試験機を用いた本試験方法は、編針、糸速度、針間隔等を自由に設定できるため、ローゲージからハイゲージまで対応が可能となった。
- ・成膜条件の異なるDLC編針の編み易さの差を実編成前に把握する事ができるようになった。
- ・実編成前に編成時の注意点をあらかじめ把握する事ができるようになった。

今後、これらの結果を用いて、難編成素材ニットの大量生産の実現に向け取り組んでいきたい。

(平成25年7月30日受付, 平成25年8月7日再受付)

### 文 献

- (1)川口, プラズマイオン注入法による表面改質技術, 日本塑性加工学会誌, 第50巻, 第582号, p.639 (2009)
- (2)川口, 堀江, 金属繊維用編針へのDLC膜の適用, 材料試験技術, vol.57, No.1, p.39 (2012)

## 外部発表一覧／論文

### Control of wall thickness distribution by oblique shear spinning methods

関口明生 (都産技研), 荒井裕彦 (産総研)

Journal of Materials Processing Technology Vol.212, Issue.4, pp.786-793, (2012)

Elsevier B.V.

筆者らの開発した2種類の傾斜スピニング加工法 (湾曲同期ダイレススピニング加工法, 力制御傾斜スピニング加工法) による, 製品の肉厚分布制御のための方法の提案及び実験に関する研究である。

### 加速器質量分析による排気ガス中のバイオ炭素比定量に及ぼす大気中 $^{14}\text{CO}_2$ の影響

柚木俊二・斎藤正明・永川栄泰 (都産技研)

RADIOISOTOPES Vol.61, No.6, pp.307-313, (2012)

(公社) 日本アイソトープ協会

バイオエタノールと化石由来n-ヘキサンの混合燃料をエンジンで燃焼し, 排気ガス中 $\text{CO}_2$ の加速器質量分析を行った。バイオ炭素比3.18%の試料において, 大気中の $^{14}\text{CO}_2$ の寄与を考慮しない場合, バイオ炭素比の計測値は理論値の1.2倍となった。この見積りの違いは, 膨大な炭素量を算定する排出権取引に際しては無視できない。また, 大気中 $^{14}\text{CO}_2$ の混入による寄与分を補正する事でバイオ炭素比は理論値に近づいた。

### 随伴水還流型電解による多段階トリチウム濃縮装置の実証試験

斎藤正明 (都産技研), 今泉洋 (新潟大)

RADIOISOTOPES Vol.61, No.8, pp.407-410, (2012)

(公社) 日本アイソトープ協会

固体高分子電解では水素イオンの移動に伴って随伴水が陽極から陰極に輸送される。陽極だけに試料水を入れ電解すると陽極は濃度変化せず, 陰極のみで濃縮水が得られた。本研究では, 陽極水が分解し尽くした後に電動ポンプの働きで, 陰極に貯留した随伴水を強制的に陽極に還流させるシステムを製作した。従来法の濃縮倍率7.0から10.3へと良好な濃縮効果を達成できた。

### Photostimulated luminescence of corrugated fiberboard as an additional screening method for detecting radiated foods

柚木俊二・関口正之・中川清子 (都産技研)

Radiation Measurements Vol.47, No.7, pp.561-564, (2012)

Elsevier B.V.

段ボールで梱包された食品に放射線が照射された場合, 照射の検知試料として段ボールを利用できるかどうかを検証した。段ボールにガンマ線を照射し, 光刺激ルミネッセンス (PSL) で計測した。蛍光灯の光が照射されても, あるいは $50^\circ\text{C}$ で保管しても, 段ボールの芯部からは照射後6カ月後においても検知に十分なPSLシグナルが検出された。段ボールの芯部は照射食品の検知に

利用できる結論した。

### 降水観測値を利用した初期地下水のトリチウム濃度の推算

斎藤正明 (都産技研), 今泉洋 (新潟大), 石井吉之 (北大), 加藤徳雄 (愛媛医科大)

RADIOISOTOPES Vol.61, No.10, pp.505-510, (2012)

(公社) 日本アイソトープ協会

地下水年代推定には初期地下水のトリチウム濃度を知る必要がある。初期地下水トリチウム濃度の関係式を提案した。全国的な降水トリチウム観測を3年間行い求めた定数は年次変化にもトリチウム濃度の高低にも依存しなかった。日本列島をカバーする定数を地域定数とみなし, 公表観測データを活用し, 過年度の初期地下水濃度を推定する事が可能となろう。

### Effect of Optical Purity of C3-Symmetric Chiral Tris-ureas on Supramolecular Gel Formation

中川朋恵 (都産技研), 天勝まを・宗信佳那子・藤井啓統・山中正道 (静岡大)

Chemistry Letters Vol.42, No.3, pp.229-231, (2013)

The Chemical Society of Japan

末端の3ヶ所にキラリティーを導入したC3対称のキラルトリスウレア化合物を合成した。3ヶ所に同じキラリティーを持つホモキララル分子は様々な有機溶媒に対して低分子ゲル化剤として機能する。光学的に純粋な場合とラセミの場合でのゲル化能の差異を調査したところ, 光学純度の低下に伴い, ゲルの安定性の低下がみられた。ホモキララル分子のゲル化能は末端置換基のキラリティーに強い影響を受けている事が明らかとなった。

### Estimation of relative reaction rate of hydroxy radical with poly-hydroxy benzenes: ESR spin trapping combined with UV-A photolysis

中川清子 (都産技研)

Analytical Sciences Vol.29, No.3, pp.377-380, (2013)

(公社) 日本分析化学会

OHラジカルとチミジン及びポリフェノール (カテコール, レソルシノール, ヒドロキノン, ピロガロール) の相対反応速度を, UV-A光照射と組み合わせたスピントラッピングESR法を用いて測定した。反応速度比は, パルスラジオリシスで得られた速度比とよく一致した。

### Relationships between Fe redistribution and $\text{PO}_2$ during mineral dissolution under low $\text{O}_2$ conditions

杉森博和 (都産技研), 菅崎良貴・村上隆 (東大)

Geochimica et Cosmochimica Acta Vol.84, pp.29-46, (2012)

Elsevier B.V.

Fe (II) を含むケイ酸塩鉱物 (Forsterite) の溶解実験を実施し, 溶出したFe (II) の挙動を調べた。実験はpH4.5-6, 温度 $15-55^\circ\text{C}$ , 溶存酸素濃度0.003-8.1ppmの条件で実施した。実験結果から, 溶存酸素濃度が現在の大气と平衡の条件では, Feの固相・液相再分配は古典的なFe (II) の酸化速度式でよく説明できるが, 溶存酸素濃

度が低下すると従来の酸化速度式ではうまく説明できない事がわかった。

### Development of an air-injection press for preventing blowout of particleboard (Ⅲ) : effects of pressing temperature on board performance

高麗秀昭・Nan Ling・五月女博(森林総研), 飯田孝彦・浜野智子・瓦田研介(都産技研)

Journal of Wood Science Vol.58, pp.216-221, (2012)

Springer

パーティクルボードの製造工程において、熱圧縮中の水蒸気によるパンク防止のため、ボード熱圧縮中に空気を送り込み水蒸気を外に排出させる空気噴射プレスを開発した。製造時の熱圧縮温度を190℃から210℃に増加させると、はく離強さが向上した。また吸水厚さ膨張率も性能の向上が見られた。なお、熱圧縮温度と曲げ強さの間には関係が見られなかった。

### Studies on electrochemical detoxification of trichloroethene (TCE) on Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode from aqueous solution

Pandian lakshmi pathiraj (成蹊大), G. Bhaskar Raju (インド・National Metallurgical Laboratory), 酒井裕香(成蹊大), 田熊保彦(都産技研), 山崎章弘・加藤茂・小島紀徳(成蹊大)

Chemical Engineering Journal Vol.198-199, pp.211-218, (2012)

Elsevier B.V.

Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電極を用いて、水質汚濁物質であるトリクロロエチレン(TCE)の電気化学的酸化を行った。結果として、電気化学的酸化によりTCEを完全に分解する事ができ、またPt電極を用いた場合よりもTi/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電極を用いた場合の方が効率が良い事が示された。

### フォトフェントン反応を用いた気液接触型の新規空気清浄法の開発

徳村雅弘・和田友布子・宇佐美友理・八巻高子(東大), 水越厚史(都産技研), 野口美由貴・柳沢幸雄(東大)

室内環境 Vol.15, No.1, pp.27-38, (2012)

室内環境学会

ガス吸収と液相での酸化反応を組み合わせた気液接触型の新規空気清浄法の開発を行った。液相での酸化分解反応としてフォトフェントン反応を用いた。実験ではアセトアルデヒドガスを97%以上、トルエンガスを50%程度、定常的に除去する事ができた。処理後のガスをPTR-MSにより測定した結果、酸化分解による不完全酸化分解生成物の放散がない事を確認した。

### Method of removal of volatile organic compounds by using wet scrubber coupled with photo-Fenton reaction - Preventing emission of by-products

徳村雅弘・和田友布子・宇佐美友理(東大), 水越厚史(都産技研), 八巻高子・野口美由貴・柳沢幸雄(東大)

Chemosphere Vol.89, No.10, pp.1238-1242, (2012)

Elsevier B.V.

フォトフェントン反応を用いた気相における新規なVOC除去

方法を検討し、その効果を検証した。本手法では、VOCは液相で酸化されるため、有害な不完全酸化生成物が気相に放散しないという利点がある。初期鉄イオン濃度20 mg L<sup>-1</sup>, 初期過酸化水素濃度630 mg L<sup>-1</sup>の時、トルエン(930ppbv)のワンパスの除去率は61%となった(滞留時間17秒)。過酸化水素が存在している限り、除去効率は一定であった。また、PTRMSにより、処理後ガス中に不完全酸化生成物がない事を確認した。

### 鉄粉を用いたフェントン反応によるトリクロロエチレンの分解に及ぼす鉄イオンの溶出とpHの影響

齋藤宏樹・田中秀平・福田加代子(成蹊大), 田熊保彦(都産技研), 加藤茂・里川重夫・山崎章弘・小島紀徳(成蹊大)

化学工学論文集 Vol.38, No.5, pp.312-317, (2012)

(公社)化学工学会

汚染土壌浄化法の一つであるフェントン反応について研究を行った。処理対象物質としてはトリクロロエチレン(TCE)を用いている。本研究では鉄源として鉄粉を用いた場合の鉄イオン濃度とpH変化がTCE分解反応速度に与える影響を検討した。

### Development of an air-injection press for preventing blowout of particleboard IV : effects of air-injection conditions on board performance and formaldehyde emission

高麗秀昭・Nan Ling・五月女博(森林総研), 飯田孝彦・浜野智子・瓦田研介(都産技研)

Journal of Wood Science Vol.58, Issue.5, pp.417-422, (2012)

(一社)日本木材学会

パーティクルボードの製造工程において、熱圧縮中の水蒸気によるパンク防止のため、ボード熱圧縮中に空気を送り込み水蒸気を外に排出させる空気噴射プレスを開発した。高含水率パーティクルを原料として、AIPを用いてボードの製造を行った。AIPの空気噴射孔径と試作ボードの剥離強度を検討した結果、十分な剥離強度を有しており、噴射孔径が1mmで最大値を示した。また、AIPを用いてボードを製造する事でホルムアルデヒド放散量も低減化できた。

### Performance of particleboard manufactured using air-injection press I : effects of air-injection press on preventing blowout of board manufactured from low-moisture particles

五月女博・高麗秀昭(森林総研), 飯田孝彦・浜野智子・瓦田研介(都産技研), 近江正陽(農工大)

Journal of Wood Science Vol.58, Issue.5, pp.423-428, (2012)

(一社)日本木材学会

パーティクルボードの製造工程において、熱圧縮中の水蒸気によるパンク防止のため、ボード熱圧縮中に空気を送り込み水蒸気を外に排出させる空気噴射プレスを開発した。低含水率パーティクルを原料としたボードのパンク防止に、人為的にパンクを起こす様フォーミングしたマットの端部を塞ぎ製造した。AIPによりパンクを防止する事ができ、製造したボードは十分な曲げ強度、

剥離強度を有し、ホルムアルデヒド放散量も低減化できた。

#### 湿式法を用いた空気清浄装置のたばこ煙及び臭気除去性能評価 (第1報)

野口美由貴 (成蹊大), 水越厚史 (都産技研), 前田康博・佐伯寅彦・湯懐鵬 (新菱冷熱工業 (株)), 柳沢幸雄 (東大)

室内環境 Vol.15, No.2, pp.125-134, (2012)

室内環境学会

既存の空気清浄手法に湿式法による臭気除去ユニットを加えた空気清浄装置にアセトアルデヒドあるいはたばこ煙を連続的に導入し、PTRMS等により除去効果を評価した。その結果、浮遊粉じん、ニコチンなど多くのVOCの除去効果が認められ、アセトアルデヒドは95%、臭気濃度は99%低減した。アセトアルデヒド除去の効果はのべ400本のたばこ燃焼時まで持続し、薬液のアセトアルデヒド吸収容量は70mg L<sup>-1</sup>以上であった。

#### 湿式法を用いた空気清浄装置のたばこ煙及び臭気除去性能評価 (第2報) - 模擬オフィスに設置した空気清浄装置付き喫煙ブースの評価 -

野口美由貴 (成蹊大), 水越厚史 (都産技研), 前田康博・佐伯寅彦・深田賢・湯懐鵬 (新菱冷熱工業 (株)), 柳沢幸雄 (東大)

室内環境 Vol.15, No.2, pp.135-145, (2012)

室内環境学会

たばこ煙及び臭気除去性能を有した空気清浄装置を導入した喫煙ブースを模擬オフィス内に設置し、たばこ煙の処理ガスを模擬オフィスに排出した際の、オフィス空間の空気質に及ぼす影響を評価した。その結果、たばこ燃焼後のオフィス空間の空気質に大きな変化は見られず、十分な分煙効果が認められた。また、この結果とCFDによる解析結果とはよく一致したため、喫煙ブースの影響を導入前に推定する事が可能であると考えられた。

#### 遺伝子塩基配列を指標とした食品由来 Fusarium 属分離株の同定

渡辺麻衣子 (国立衛研), 小沼ルミ (都産技研), 米沢隆弘 (復旦大), 瓦田研介 (都産技研), 小西良子・鎌田洋一 (国立衛研)

日本食品微生物学会雑誌 Vol.29, No.4, pp.221-229, (2012)

日本食品微生物学会

マイコトキシン産生カビとして知られる Fusarium 属菌の同定はこれまで形態学的指標を用いて行われてきたが、Fusarium 属菌の形態は多様であり形態学的同定は困難である。そこで、食品由来分離株を対象に理論的にマーカーとして適している事が示唆された数種類の遺伝子を用いて、塩基配列ホモロジーを指標とした同定を行った。更に、その結果明らかとなった実施の同定の場における問題点とその改善策について考察した。

#### Dissimilar metal joining of ZK60 magnesium alloy and titanium by friction stir welding

青沼昌幸 (都産技研), 中田一博 (大阪大)

Materials Science and Engineering: B Vol.177, Issue.7, pp.543-548, (2012)

Elsevier B.V.

高比強度合金のZK60マグネシウム合金と工業用純チタンとを摩擦攪拌接合し、母材合金元素が、接合部の組織と強度に及ぼす影響について検討した。接合部の引張強さは237MPa、継手効率は69%となり、主にZK60合金側の攪拌部と接合界面で破断した。接合界面には厚さ1μm以下のZnとZrに富んだ反応層が生成しており、この層が接合界面の強度に影響を及ぼしている事が判明した。

#### セット組みにおけるRFIDタグを用いた手術器械の個品管理支援

楠田佳緒・太田裕治 (お茶大), 田中慎一・倉岡圭子 (聖医大), 田中聖人・徳田洋子 (京都第二赤十字病院), 本田宏・小美野勝 (済生会栗橋病院), 大林俊彦・齋藤祐平 (東大医学部附属病院), 島田茂伸 (都産技研), 伊福部達 (東大), 大久保憲・山下和彦 (東京医保大)

医療機器学 Vol.82, No.3, pp.249-258, (2012)

(一社) 日本医療機器学会

Radio frequency identification (以下, RFID) タグのユニーク性を利用する事で、手術器械の個品管理システムの開発を試みた。本研究での着目点は以下の3点である。1. 手術器械の適正な読み込み本数の検証, 2. 既存方法と本研究により開発した方法におけるセット組み作業時間の比較, 3. 本研究で開発したエラー検知機能によるコンテナセットの信頼性向上, 以上の着目点から、本システムの有効性について検証を行った。

#### Mg-Al-Zn系素粉末混合物の焼結に及ぼすパルス通電加圧の影響

岩岡拓 (都産技研), 中村満 (岩手大)

粉体及び粉末冶金 Vol.59, No.12, pp.685-692, (2012)

(一社) 粉体粉末冶金協会

パルス通電加圧と元素粉末を用いる事でマグネシウム焼結合金の作製を検討した。この成形体の焼結性は、抗折力を比較する事で評価した。焼結体の抗折力は、昇温中の加圧力に影響された。加熱中の単軸成形圧力が10MPaで形成された純マグネシウム成形体の抗折力は、50MPaのものより約2.7倍大きかった。作製したMg-Al-Zn素粉末混合粉の成形体の抗折力は鑄放しのものと比較した。

#### Bar Spinning as Dexterous Manipulation of Digital Hand Based on Human Hand

橋本洋志 (産技大院大), 佐々木智典 (都産技研), 横田祥 (摂南大), 大山恭弘 (東京工科大), 石井千春 (法政大)

IASTED International Conference on Modeling and Simulation (MS2012) Vol.VIIP, MS, WC 2012, DOI:10.2316/P.2012.783-047

International Association of Science and Technology for Development (IASTED)

本論文は人間の手に基づくデジタルハンドによる器用な操作について述べる。これは道具の形状設計等に資する事を目的とするものであり、その開発には手と物体の接触力の分布の詳細な観測が求められる。このために動力学シミュレーションと実物の手の高速度撮影による観測, 検討を行った。

#### 遊星ボールミルによる Fe-Cu-C 混合粉の焼結に及ぼす強制混合の影響

岩岡拓 (都産技研), 藤木章 (芝浦工大), 浅見淳一 (中小機構)  
材料技術 Vol.30, No.6, pp.187-195, (2012)  
材料技術研究協会, (株)広信社

Cu線などが混入された廃車スクラップは、一緒に潰されて電気炉で溶解される。この様にして必然的に鋼スクラップに含まれる高濃度のCuの除去は困難である。廃車スクラップのリサイクルの観点から、鋼スクラップから得られるFe-Cu合金粉を焼結鋼の原料粉として再利用する事は重要である。そこで、本研究では、遊星ボールミルを用いてFe-4%Cu合金粉を含むFe-Cu-C混合粉を作製し、その焼結に及ぼす短時間ミリングの強制的な混合の影響について検討した。

#### Research on the PM process of high Cu content steel alloy powder as the basic study for wasted automotive materials recycle system

岩岡拓 (都産技研), 藤木章 (芝浦工大), 浅見淳一 (中小機構)  
Proceedings of the 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, CD-ROM, (2012)  
日本粉末冶金工業会, (一社) 粉体粉末冶金協会

先進国では、自動車のリサイクルが重要な問題である。一般に、廃車は、車体と配線と一緒に潰される。そのため、鋳鉄や鉄鋼のリサイクルプロセスを完成させるために鉄鉱石が用いられる。しかし、鉄鋼を得るとき、銅が鉄の結晶粒界に侵入する問題があり、材料を脆くする。対照的に、粉末冶金では銅が利用できる。したがって、我々は、高濃度Cu含有鉄粉と純鉄粉に添加粉として純銅粉と黒鉛粉を用いて粉末冶金を実行した。

#### Basic Study of Magnesium Powder Metallurgy Technique for Easy Handling

岩岡拓 (都産技研), 中村満 (岩手大)  
Proceedings of the 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, CD-ROM, (2012)  
日本粉末冶金工業会, (一社) 粉体粉末冶金協会

粉末冶金は、ニヤネットシェイプ成形によって成形問題を軽減でき、優れた材料特性に特化した新合金の化学組成を提供できる。したがって、粉末冶金によって工業的に価値のある新マグネシウム合金が作製されるかもしれない。そこで、本報告の研究は、各方法より作製されたマグネシウム合金の諸性質を調べ、マグネシウムの取扱い易い粉末冶金への新しいアプローチを検討した。

#### Lossless Compression of Double-Precision Floating-Point Data for Numerical Simulations: Highly Parallelizable Algorithms for GPU Computing

大原衛・山口隆志 (都産技研)  
電子情報通信学会英文論文誌D Vol.E95-D, No.12, pp.2778-2786, (2012)  
(一社) 電子情報通信学会

GPGPU (General-Purpose computing on Graphics Processing Units) の様な大規模並列計算環境における数値シミュレーションでは、GPUなどの外部デバイスからホストに、計算経過や結果を転送する必要がある。このデータ量は非常に大きいため、圧縮するのが望ましい。しかし、従来の浮動小数点圧縮手法は、必ずしも並列処理に適していない。本論文では、複数の浮動小数点データを結合し並び換える事によって圧縮効率の向上を図る並列手法を提案する。

#### 設備データベースと新着情報機能を有する公設試広域連携Webサイトの開発

阿部真也・北原枢・五十嵐美穂子・山田一徳・近藤幹也・吉野学・片岡正俊 (都産技研)  
IPJS Symposium Series Vol.2012, No.5, (2012)  
(一社) 情報処理学会

本稿では、設備データベースと新着情報機能を有する、新しい公設試広域連携Webサイトを提案する。設備データベースは、各公設試の保有設備を横断検索する機能である。新着情報機能は、各公設試の新着情報を一括表示する機能である。既存サイトとの比較検討により保守コストと検索精度の面で優れている事を明らかにし、多くの工業系公設試に適用可能である事を示す。

#### 結晶性生体吸収材料の光学的特性の計測

海老澤瑞枝 (都産技研)  
電気学会論文誌A (基礎・材料・共通部門誌) Vol.132, No.6, pp.458-459, (2012)  
(一社) 電気学会

生体吸収材料として用いられるポリ乳酸の結晶化と光学特性の関係について報告した。結晶化したポリ乳酸の光学特性は旋光と複屈折が混在し、なおかつ強い散乱を示す。本稿では、これらの光学特性の分離・抽出し定量化する計測手法を示した。また、結晶化の度合いの異なる試料を作製し、計測結果から本手法の有用性を確認した。

#### High-sensitivity ozone sensing using 280nm deep ultraviolet light-emitting diode for detection of natural hazard ozone

青柳克信・武内道一・吉田薫・黒内正仁・荒木努・名西やすし (立命館大), 菅野裕靖 ((有) 光電鍍工業所), 阿彦由美 ((株) miura-ori lab), 中村広隆 (都産技研)  
Journal of Environmental Protection Vol.3, No.8, pp.695-699, (2012)  
Scientific Research Publishing (SCIRP)

オゾンは濃度によっては自然環境や人体に損害を与えるため、大気中のオゾン濃度の測定やモニタリングは重要となっており、

利便性が良く、精度が高いオゾン濃度計が求められている。本研究では、発光中心波長約280nmの深紫外発光ダイオード(DUV-LED)を用いた新しいタイプのオゾン計測システムを開発し、0.1ppmより低い濃度のオゾンの測定が可能である事を確認した。

### Effects of Applied Heat and Stress on Structural Changes of DLC Film

徳田祐樹・川口雅弘・清水綾(都産技研), 佐々木信也(理科大)

Tribology Online Vol.7, No.3, pp.119-126, (2012)

Japanese Society of Tribologists

DLC膜の加熱による構造変化のメカニズム解明を目的として、DLC膜にガラス製のボールを押し付け加熱処理し、構造変化のメカニズムについて検討した。その結果、加熱による膜の構造変化は、膜中水素の脱離に起因する事を見出した。

### Effects of Pre-heat Treatment on Tribological Properties of DLC Film

徳田祐樹・川口雅弘・清水綾(都産技研), 佐々木信也(理科大)

Tribology Letters Vol.49, Issue.2, pp.341-349, (2013)

Society of Tribologists and Lubrication Engineers

加熱処理を施したDLC膜に対して摺動試験及び化学分析を行った。その結果、加熱によるDLC膜の低摩擦化は、膜表面構造のグラファイト化が主要因である事を確認した。膜表面のグラファイト化が低せん断力を促し、摺動特性が向上したものと考えられる。

### Mechanical properties and thermal stability of SiBCN films prepared by ion beam assisted sputter deposition

崔埃豪・林尚宏・加藤孝久(東大), 川口雅弘(都産技研)

Diamond & Related Materials, Vol.34, pp.95-99, (2013)

ELSEVIER

ECRタイプのIBASD法を用いてSi-BCN膜を成膜し、その熱的・機械的特性評価を行った。加えて、機械的特性及び温度の影響について検討した。Si-BCNとする事で、BCNよりも優れた特性を達成できる事を確認した。

### Pressure-Induced Crystallization from Amorphous Calcium Carbonate

吉野徹(都産技研), 丸山浩司・鍵裕之(東大), 奈良雅之(東京医科歯科大), Jeong Chan Kim (KIGAM)

Crystal Growth & Design Vol.12, No.7, pp.3357-3361, (2012)

ACS Publications

アモルファス炭酸カルシウムが圧力によって結晶化する事を発見した。また、結晶化する圧力はアモルファス炭酸カルシウム中の水分量に依存する事がわかった。具体的には水分量が少ない程、結晶化する圧力が高い傾向にあった。

### Modification of Adhesion Between Banana Fiber and Poly (Butylene Succinate)

梶山哲人・安田健(都産技研)

The 28th International Conference of Polymer Processing Society (PPS-28)

Polymer Processing Society

近年、廃棄されるプラスチックが増加し世界的な問題となっている。しかしながら、脂肪族ポリエステルは汎用プラスチックに比べて機械的強度で劣っている。本研究では相溶化剤を用いて、年間約10億トンが世界各国・地域で栽培後に廃棄されているバナナの茎部と脂肪族ポリエステルを複合化した。バナナ繊維/ポリブチレンサクシネート複合体はバッチ式ミキサーにて作製した。引張強度は引張試験機により評価した。衝撃強度はアイゾット試験にて評価した。

### Effect of Hexamethylene Diisocyanate as Compatibilizer on the Mechanical Properties of Banana Fiber/Poly (butylene succinate) Composites

梶山哲人・安田健(都産技研), 三本修司(芝浦工大), 清水研一・

林孝星・山中寿之(都産技研), 村上雅人(芝浦工大)

International Polymer Processing, No.1, pp.58-63, (2013)

Polymer Processing Society

反応型相容化剤としてヘキサメチレンジイソシアネートを用いて、バナナの葉部とポリブチレンサクシネートを複合化した。得られたバナナ繊維/ポリブチレンサクシネート複合体の引張強さを評価した。ヘキサメチレンジイソシアネートを2.5 phr添加した複合体の引張強さは45 MPa以上というポリプロピレンと同等程度の値を示した。

### 熱電対用小型共晶点セルの持ち回り試験

沼尻治彦・佐々木正史(都産技研), 相川孝生((株)チノー), 佐藤弘康(日電検), 木村和弘((株)岡崎製作所), 山崎春樹(田中貴金属工業(株)), 石井順太郎(産総研), 山田善郎(産総研) 電気学会論文誌A(基礎・材料・共通部門誌) Vol.132, No.12, pp.1126-1131, (2012)

(一社)電気学会

産業技術総合研究所が開発を行った小型化・頑健化された小型共晶点(Co-C)ルツボを用いて既存のパラジウム点炉に設置可能な小型セルを作製し、民間事業者参加による持ち回り試験を行った。事業者間の差は、測定値とその繰返しの標準偏差の比較ではあるが135mK以内であり、z-スコアによる判定においても妥当性が確認でき、実用標準としては十分使用に耐えうる結果が得られた。

### The AutoShield Pen Needle is Useful for Preventing Accidental Puncture while Administering Insulin to Others by Injection

薬師寺史厚・船木曜子・山川加奈子・工藤明子・藤田浩・安田睦子(都立墨東病院), 西村昭洋・長澤薫(虎の門病院), 石堂均(都産技研), 吉川徹(労働科学研究所), 木下博之(都立墨東病院)

Journal of Diabetes Science and Technology Vol.6, No.3, pp.723-724, (2012)

Diabetes Technology Society

糖尿病患者は通常インスリンの自己注射を行うが介護者により患者に対して用いられる事もある。インスリンの注射針は針刺し事故の原因となり介護者への感染の危険がある。2011年に国内で使用開始になった自動で針が収納される機材(BD AutoShield)について使用感の比較を看護師らによる模擬注射で評価した。結果, 安全性は向上するがデバイスの長さが問題である事がわかった。

### Mg-Gd-Zn-Zr 鋳造合金の機械的性質に及ぼす Cu 添加の影響

尾崎智道・黒木康徳((株)IHI), 星川裕之(長岡技科大), 山田健太郎(都産技研), 本間智之・鎌土重晴(長岡技科大)

軽金属 Vol.62, No.7, pp.272-277, (2012)

(一社)軽金属学会

高強度鋳造品用としてMg-Gd-Zn-Cu-Zr 鋳造合金を開発し, これらの合金のマイクロ組織及び機械的性質を調べた。LPSO相を有する, T6処理した合金では大部分が優れた延性及び加工硬化を示す。一方, LPSO相をほとんど含まないCu添加量の少ない合金では, 顕著な時効硬化にもかかわらず, 伸びがほとんどないために, 低い強度となる。結果として, LPSO相は延性と引張強度を増加させる。

### 可変構造を持つダイナミクスの離散化誤差低減とFPGAを用いた実現

金田泰昌・入月康晴(都産技研), 貞弘晃宜(佐世保高専), 山北昌毅(東京工業大)

電気学会論文誌C(電子・情報・システム部門誌) Vol.132, No.7, pp.1182-1190, (2012)

(一社)電気学会

可変構造を持つダイナミクスの離散化誤差低減のため, リチャードソン補外(RE)及び非整数遅延(FD)を用いたオイラー積分器の性能を検証する。RE及びFDを用いた後退差分器を介して積分器を構成する事で積分器の精度を向上させ, かつナイキスト周波数のゲインが無限大となる事を防ぐ。提案積分器をFPGAで実現し, 実験的に性能を評価した。

### Immobilization of PEGDA on a PE Surface by Plasma Treatment

榎本一郎(都産技研), 飯山圭・三島和也((株)日放電子)

Journal of Photopolymer Science and Technology Vol.25, No.4, pp.507-510, (2012)

The Conference of Photopolymer Science and Technology

プラズマ処理によりポリエチレン繊維への薬剤の固定化を行っ

た。薬剤には官能基を持つPEGDA(ポリエチレングリコールジアクリレート)を使い, プラズマ条件, 薬剤の濃度等を変えて処理し, FT-IRやXPSにより表面解析を行った。表面解析から繊維表面への薬剤の固定化が確認された。

### Mechanical properties of modified banana fiber/ polymer composites

安田健・梶山哲人(都産技研)

The 28th International Conference of Polymer Processing Society (PPS-28)

Polymer Processing Society

バナナの葉は, 年間10億トン以上も廃棄される。本研究では, そのバナナの葉から作られたバナナ繊維とポリブチレンサクシネート(PBS)を用いた。二軸押出機により, 複合体を作製した。試験片を射出成形機により作製した。それらの試験片を曲げ試験, シャルピー衝撃試験を行った。曲げ試験の結果, バナナ繊維を増やす事により, 曲げ弾性率, 曲げ強さは, 高くなった。シャルピー衝撃強さも, バナナ繊維を増やす事により, 高くなった。

### Accurate and Highly Reproducible Picoliter Injection System for Capillary Electrophoresis

Hulie Zeng・Ying Weng(首都大), 池田紗織(都産技研), 中川ゆり・中島秀・内山一美(首都大)

Analytical Chemistry Vol.84, No.24, pp.10537-10542, (2012)

ACS Publications

ピコリットルレベルの試料を精確に再現性良く吐出できるインクジェットマイクロチップを用い, キャピラリー電気泳動のための新規試料導入法を開発した。本法は, 精確な自動試料導入が求められるキャピラリー電気泳動において革新的な方法となりうる。

### Conductive Paper Containing Nickel Plated Pulp Fiber for Electric Field Shielding

上野武司・竹村昌太・島田勝廣(都産技研), 岡山隆之(農工大)

繊維学会誌 報文 Vol.68, No.7, pp.184-191, (2012)

(一社)繊維学会

パルプ繊維に無電解ニッケルめっきを施し, 繊維表面に導電性を付与した。この繊維を抄紙して, 導電紙を形成した。この導電紙が, 電磁波シールド材として利用が可能である事を紹介した。

### Design of low-cross-talk readout pads for time projection chamber

藤原康平(都産技研), 磯辺忠昭(理研), 小林丈士(都産技研), 竹谷篤(理研)

Journal of Instrumentation Vol.7, Issue.06, C06004, (2012)

IOP Publishing, International School for Advanced Studies

理化学研究所のSAMAI実験にけるTPC用読み出しパッドの開発を行った。このTPCは, 入射粒子の識別を行う為に, 読み出しのダイナミックレンジが3200:1を要求されている。本研究では, 電磁界シミュレータを用いて要求されたダイナミックレンジを満たす伝送線路を開発したので報告した。

## 外部発表一覧／口頭発表

### Phthalate emissions from building materials

篠原直秀 (産総研), 水越厚史 (都産技研)

### Healty Buildings 2012 10th International Conference

フローリングや壁紙等の建材からのフタル酸エステル類の放散速度をPFS (パッシブフラックスサンプラー) を用いて測定した。2種のビニルフローリングからの放散量は、拡散空気層の厚さ (PFSの深さ) の逆数と比例し、マイクロチャンバーの測定値と関連した。

### 空調制御による省エネルギー対策の検証 室内CO<sub>2</sub>濃度とTVOC濃度への影響調査

川上梨沙・山口一・大塚俊裕 (清水建設 (株)), 柳沢幸雄 (東大), 野口美由貴 (成蹊大), 水越厚史 (都産技研)

平成24年度空気調和・衛生工学会大会

室内CO<sub>2</sub>濃度及び揮発性有機化合物の総量 (TVOC濃度) と、外気導入量・給気風量の関係を、既存の事務所ビルでの模擬実験や、実際の執務中における長期測定により調査した。また、室内CO<sub>2</sub>濃度とTVOC濃度の両方を計測・管理する空調制御を提案した。

### 材料評価による光触媒の空気清浄性能評価

野口美由貴 (成蹊大), 水越厚史 (都産技研), 村上栄造 ((株) 朝日工業社), 酒井裕香・島仲亜紗美・山崎章弘 (成蹊大)

平成24年度空気調和・衛生工学会大会

TiO<sub>2</sub>/光触媒担持セラミックの物性及び触媒活性の評価を行い、その吸着特性と分解特性を解析した。その結果、吸着は気相中のVOC濃度に依存するLangmuir型単層分子相吸着であり、分解速度は吸着しているVOC濃度に関わらず一定であると考えられた。

### オフセット印刷時に発生する処理前ガス中のVOC分析

水越厚史・萩原利哉・染川正一・井上潤・小島正行 (都産技研)

環境科学会2012年会

主要なVOC排出源の一つであるオフセット印刷時のVOC成分を分析した。印刷時の排ガスは、サンプリング時に冷却されて吸着する可能性があるため、バッグを使用した場合と直接捕集した場合を比較した。また、MSのライブラリ検索により化学構造別のVOC組成を明らかにした。

### 震災関連住宅における温熱・空気環境に関する調査 第18報 南相馬市における応急仮設住宅の室内空気質

篠原直秀 (産総研), 柳宇 (工学院大), 徳村雅弘 (横浜国大), 水越厚史 (都産技研), 吉野博 (東北大)

2012年度日本建築学会大会 (東海)

震災後に福島県南相馬市に建設された応急仮設住宅を対象とし、入居前後に室内空気質を調査した。カルボニル類やVOC類はほとんどの住宅において指針値以下であったが、p-ジクロロベンゼンやNO<sub>2</sub>等は居住者の住まい方によって非常に高く改善の指導が必要であった。

### 設備データベースと新着情報機能を有する公設試広域連携Webサイトの開発

阿部真也・北原枢・五十嵐美穂子・山田一徳・近藤幹也・吉野学・片岡正俊 (都産技研)

第5回Webとデータベースに関するフォーラム

本稿では、設備データベースと新着情報機能を有する、新しい公設試広域連携Webサイトを提案する。設備データベースは、各公設試の保有設備を横断検索する機能である。新着情報機能は、各公設試の新着情報を一括表示する機能である。既存サイトとの比較検討により保守コストと検索精度の面で優れている事を明らかにし、多くの工業系公設試に適用可能である事を示す。

### 色みえを改善したLED照明器具の試作

岩永敏秀・中村広隆 (都産技研), 市原茂・山下利之・下川昭夫・石原正規 (首都大)

平成24年度第45回照明学会全国大会

LEDを照明器具として用いる際には、従来光源と同様に、演色性など照らされた物体の色みえの再現性や良さが求められる。LED照明器具の視感評価実験及び主成分分析の結果、評価光源の色みえは、CIECAM02による計算値との相関を示した。この結果を受け、色みえの改善を行ったLEDの分光分布を導出し、照明器具の試作を行った。

### 中・遠赤外領域における絶対正反射率測定の検討

中島敏晴・中村広隆・海老澤瑞枝 (都産技研)

平成24年度第45回照明学会全国大会 光放射応用分科会主催シンポジウム

都産技研所有のFT-IRに、絶対反射率測定アクセサリを設置し、市販金ミラーなどの特性評価を行った。結果は、約2~20μmの波長域で±0.5%以内の再現性が得られた。また、金属材料の反射率計算式から求めた反射率と比較して、2~9.9μmの波長域で±0.6%以内の偏差であった。

### 銀微粒子層構造の発色現象と誘電関数モデルの検討

海老澤瑞枝・岩永敏秀 (都産技研), 橋本智 ((株) 表面化工研究所), 平野輝美 (平野技術士事務所), 前田秀一 (東海大), 水谷康弘 (徳島大)

2012年第13回構造色シンポジウム

銀微粒子層構造のユニークな発色現象を表す誘電関数モデルの検討を行った。金属微粒子分散体とは異なり、従来の平均誘電率や薄膜干渉ではこの発色現象を表現できない。これに対して、発表者らは一次調和振動子を元にした誘電関数モデルを仮定すると実際の現象とよく一致する事を実験的に示した。

### 水素雰囲気下でのDLC膜の摩擦特性に関する研究

大嶋健太 (理科大・院), 徳田祐樹 (都産技研), 坪井涼・佐々氏信也 (理科大), 川口雅弘 (都産技研)

(一社) 日本トライボロジー学会トライボロジー会議 2012春 東京

DLC膜の水素雰囲気中での摺動による低摩擦現象の発現が報告

されているが、具体的なメカニズムについては解明されていない。本研究では、DLC膜の水素雰囲気中での摩擦により生じた新生面に、水素を多く含む反応膜が生成される事で、低摩擦現象が発現するという事を確認した。

#### 水素環境下における複合DLC膜の超潤滑特性

野坂正隆・椎葉崇・加藤孝久(東大), 川口雅弘(都産技研)  
(一社)日本トライボロジー学会トライボロジー会議2012春 東京  
DLC/PLC複合膜を形成し、水素環境においてボールオンディスク摩擦試験を行った。その結果、超低摩擦性発現を確認した。水素終端表面間の斥力がドライビングフォースのひとつと考えられる。

#### AI集電体へのリチウムイオン二次電池正極活物質の形成技術の開発

松本拓人(芝浦工大), 川口雅弘・林英男・石崎貴裕(都産技研)  
(一社)表面技術協会第127回講演大会  
AI集電体と、正極活物質であるコバルト酸リチウムの中に、AI-Co層状副酸化物を形成し、界面制御を達成する事を目的として、当該形成技術開発を試みた。その結果、AI基板上に正極活物質を固定化できる事を見出した。

#### 水素雰囲気下における複合DLC膜の極超潤滑性の発現

野坂正隆・椎葉崇・加藤孝久(東大), 川口雅弘(都産技研)  
(一社)日本トライボロジー学会トライボロジー会議2012秋 室蘭  
DLC/PLC複合膜を形成し、水素環境においてボールオンディスク摩擦試験を行った。その結果、超低摩擦性の発現メカニズムとして、酸化ジルコニウム表面の触媒反応による水素終端化の可能性を見出した。

#### ラマンスペクトルを用いたDLC膜の構造及び機械的特性評価

日比貴之・崔埃豪・加藤孝久(東大), 川口雅弘(都産技研)  
トライボロジー会議2012秋 室蘭  
バイポーラPBII法によりPLC/DLC/GLC膜を成膜し、そのラマンパラメータと機械的特性との関係について検討した。また、水素量に関してラマンパラメータとの相関を確認し、フェラーリ、ロバートソンらの先行研究結果との比較とその妥当性について検討した。

#### 複合DLC膜の摺動特性に及ぼす水素含有量の影響

川口雅弘(都産技研)  
トライボロジー会議2012秋 室蘭  
水素フリーDLC膜にあえて水素を注入し、摺動特性に及ぼす構造変化の影響について検討した。水素含有量が同じであっても摩擦特性が明らかに異なる事から、成膜時/後処理で、水素の存在状態が明らかに異なる事を示唆する。

#### マイカ充填ポリオレフィン系ブレンドの機械的性質及び流動特性

山中寿行(都産技研), 山本和希・小池太一・西谷要介(工学院大), 清水翼・高橋英一・氏家明彦(未来樹脂), 安田健・梶山哲人・清水研一(都産技研), 北野武(トマスバータ大)  
第23回プラスチック成形加工学会年次大会

ポリオレフィン系(PE/PP)/相溶化剤(SEBS)ブレンドの物性に及ぼすマイカ充填と種類の影響について検討した。流動特性は、マイカ充填及び種類の違いによる影響はほとんどない事がわかった。機械的性質は、マイカ充填により弾性率が著しく増加し、その影響は充填量の増加に伴い顕著に表れ、マイカの種類によっても大きく異なる事がわかった。

#### PE-RSにより評価した全国公設試の促進耐候試験機の現状

清水 研一(都産技研), 大石晃広(産総研), 栗山卓(山形大)  
マテリアルライフ学会第23回研究発表会  
曝露条件がプラスチックの劣化に及ぼす影響を明らかにするため、ポリエチレンリファレンス試験片を各公設試の促進耐候試験機に100時間曝露し、都産技研で曝露後の試験片のカルボニルインデックス(CI)を測定した。その結果、同じ放射照度の条件の中では、槽内温度もしくはブラックパネル温度が高いほどCIが大きくなる事、また、放射照度60W/m<sup>2</sup>の条件の方が3倍の放射照度である180W/m<sup>2</sup>の条件よりCIが大きくなる事が明らかとなった。

#### Co, Ce系酸化物触媒に及ぼす有機シリコンの影響

萩原利哉・水越厚史・染川正一(都産技研)  
環境科学会2012年会  
印刷工場などの排ガスには揮発性有機化合物(VOC)と触媒毒成分である有機シリコンなどが存在している場合があり、触媒毒混入によって熱触媒のVOC分解性能は著しく低下する。我々は白金触媒の代替材料として安価なCo, Ce系酸化物触媒を開発してきた。本研究では白金触媒とCo, Ce系酸化物触媒に対する触媒毒の影響に関する比較検討を目的とし、有機シリコンの一種であるヘキサメチルジシラザン(HMDS)を各触媒に被毒させて性能評価を行った。

#### 高圧下におけるファーターライトの構造変化

丸山浩司・小松一生・鍵裕之(東大院理), 吉野徹(都産技研)  
日本鉱物科学会2012年年会  
炭酸カルシウムの準安定相として知られるファーターライトをダイヤモンドアンビルセルで加圧する事で、高圧条件下で不可逆的な相転移を起こす事、また、その際に未知の高圧相が現れる事がわかった。

#### アモルファス炭酸カルシウムの圧力誘起結晶化

吉野徹(都産技研), 丸山浩司・鍵裕之(東大院理)  
日本鉱物科学会2012年年会  
アモルファス炭酸カルシウムの圧力誘起結晶化という新たに発見された現象について、その概要を述べるとともに、結晶化圧力と含水量との関係やアモルファス炭酸カルシウムを分析する上で

の留意点を報告した。

### Size-Tunable Syntheses of Subnanometer WO<sub>3</sub> Quantum Dots Using Subnanoporous Silica as Templates

渡辺洋人(都産技研), 玉置晴菜・緒明裕哉・今井宏明(慶大)

E-MRS 2012 FALL MEETING

サブナノメートルサイズで細孔径制御が可能な多孔質シリカを開発し, 細孔内で遷移金属酸化物量子ドットを作成した。量子ドットはサブナノメートルサイズまでサイズ選択的に合成できる。WO<sub>3</sub>サブナノ量子ドットでは, バルクには見られない光触媒活性がみられた。

### 難燃性マグネシウム合金溶接部の応力腐食割れ軽減に対するショットピーニングの影響

藤巻康人・小金井誠司(都産技研), 小林祐次・辻俊哉(新東工業㈱), 神雅彦・基昭夫(日工大)

(公社) 腐食防食学会 第59回材料と環境討論会

難燃性マグネシウム合金(AZX602)溶接部の引張り応力の緩和対策として, 鉄鋼材料等で普段多く用いられているショットピーニング処理の適用を検討した結果, 溶接部に対して行ったショットピーニング処理によって応力腐食割れを抑制する効果が認められた。

### 過共晶Al-Si合金とチタンとの摩擦攪拌接合部における接合界面組織

青沼昌幸・森河和雄・寺西義一(都産技研), 中田一博(大阪大)

溶接学会 平成24年度秋季全国大会

スプレーフォーミングにより製造された高ヤング率過共晶Al-Si合金を, 工業用純チタンと異材摩擦攪拌接合し, その接合性と接合界面組織形態, 及び, 接合部の引張強さに及ぼす合金元素の影響について検討を行った。

### Modification of Adhesion Between Banana Fiber and Poly (Butylene Succinate)

梶山哲人・安田健(都産技研)

The 28th International Conference of Polymer Processing Society (PPS-28)

近年, 廃棄されるプラスチックが増加し世界的な問題となっている。しかしながら, 脂肪族ポリエステルは汎用プラスチックに比べて機械的強度で劣っている。本研究では相溶化剤を用いて, 年間約10億トンが世界各国・地域で栽培後に廃棄されているバナナの茎部と脂肪族ポリエステルを複合化した。バナナ繊維/ポリブチレンサクシネート複合体はバッチ式ミキサーにて作製した。引張強度は引張試験機により評価した。衝撃強度はアイゾット試験にて評価した。

### 産業界における1300℃付近での熱電対校正の信頼性

小倉秀樹(産総研), 沼尻治彦(都産技研), 小林正((株)チノー)

(公社) 計測自動制御学会 第29回センシングフォーラム

日本学術振興会 温度計測分科会にて, 高温域熱電対校正技術調

査研究ワーキンググループが設置された。日本国内10事業者が参加し, 1300℃付近での熱電対の持回り測定を行った結果, コバルト-炭素共晶点(1324℃)を温度定点として用いる事により, 産業界における1300℃付近での熱電対校正の不確かさが大きく改善される事がわかった。

### 木材のボルト接合における締付け特性の推定

松原独歩・島田勝廣(都産技研)

2012年度日本建築学会大会(東海)

ボルト接合における初期締付けトルクの評価手法を検討する事を目的として, 木材のボルト締付け試験から, 締付けトルクと回転角及び軸力の関係について検討した。更に, 座金のめり込み試験及びボルトと座金だけの締付け試験結果を用いて木材の締付けトルクと回転角の関係を推定し, 実測値とを比較した。

### 落錘式衝撃試験機による木材の衝撃部分圧縮特性の評価

松原独歩・櫻庭健一郎・島田勝廣(都産技研), 服部順昭(農工大)

第63回日本木材学会大会

落錘式衝撃試験機を用い, 木材の衝撃部分圧縮特性を調べた。面積の異なる2種類の加圧板を用い, 衝撃及び静的試験を行った。その結果, 加圧面積の違いにより衝撃応力とひずみの関係は異なる挙動を示す事, 静的と衝撃で異なる破壊状況である事がわかった。

### 刺し損傷防止付ペン型インスリン注入器用針の注入抵抗の評価

薬師寺史厚(都立墨東病院), 石堂均(都産技研), 木下博之・安田睦子・藤田浩(都立墨東病院), 長澤薫(虎の門病院), 定本清美(東邦大), 吉川徹(労働科学研究所)

第87回日本医療機器学会大会

高齢者など握力の低下したインスリンを必要とする糖尿病患者は増加している。更に自己注射できない患者に介護者が注射するケース(非自己注射)も増加している。非自己注射の際の針刺し損傷防止を目的としたBDオードシールド針について, ユーザビリティの評価として注入抵抗の測定を行い, 他のデバイスと遜色ない低い注入抵抗を示す事がわかった。

### シリコーンライナー装着法の違いによる断端ストレスを客観的に評価する試み

菅谷紘子(都産技研)

第28回日本義肢装具学会学術大会

義足装着の際に用いるシリコーンライナー(以下SL)が普及し, 歩行訓練の導入や継続が容易になったが, 術後の訓練初期では, SL使用でも義足装着で痛みを訴える切断者が多い。SL内の断端の状態を着衣圧の観点で比較し, 自己装着と介助装着の違いによる断端ストレスの差異を検証した。

### バナナ繊維を用いた脂肪族ポリエステル複合体

梶山哲人・安田健(都産技研), 三本修司・村上雅人(芝浦工大)

第23回プラスチック成形加工学会年次大会

ポリブチレンサクシネート/バナナ繊維複合体をバッチ式混練機を用いて作製し, 各種評価を行った。引張強度は引張試験,

衝撃強度はアイゾッド衝撃試験で評価した。バナナ繊維のアルカリ処理条件及び添加量，HMDI添加時の混練時間及び添加量を詳細に検討した結果，引張強度及び衝撃強度との関係が明らかとなった。

#### 容器包装リサイクル材料の付加価値製品への適用

清水翼・氏家明彦・高橋英一（未来樹脂），山本和希・小池太一・西谷要介（工学院大），安田健・梶山哲人・山中寿行・清水研一（都産技研），北野武（トーマスバータ大）

第23回プラスチック成形加工学会年次大会

現在，プラスチック類の多くは焼却処分されている。一方で再原料化では，品質，物理的強度，再生製品イメージにより活用は拡大していない。本研究では容材を高機能化させるための相溶化剤及び無機フィラー材との混練と，付加価値製品への適用について種々検討を行った。

#### 絹織物への膨潤剤を用いたプリーツ加工

武田浩司・木村千明・小林 研吾（都産技研）

（一社）日本繊維製品消費科学会2012年年次大会

プリーツ加工とは，編織物へヒダ（折り目・プリーツ）を付ける加工の事でスカート，ブラウス等の製品に多く行われている。絹織物への従来のプリーツ加工法である湿熱処理や樹脂加工，撥水加工は，織物の硬化や水洗濯によりプリーツが消失する問題があった。絹織物の高付加価値化として，柔らかさとプリーツ性を両立させたプリーツ加工法の開発が求められている。そこで，膨潤剤を利用したプリーツ加工法を新規に開発した。

#### プラズマ処理によるPEGDAの固定化

榎本 一郎（都産技研），飯山圭・三島和也（(株)日放電子）

第29回国際フォトポリマーコンファレンス

環境負荷を低減する表面処理技術として，プラズマによるポリエチレン繊維への薬剤の固定化を行った。官能基を持つ薬剤としてPEGDA（ポリエチレングリコールジアクリレート）を使い，種々の条件で処理し，FT-IRやXPSにより表面解析を行った。表面解析から繊維表面への薬剤の固定化が確認されたが，染色性の改善には更に固定化量を増加させる必要がある。

#### バナナ繊維複合体の機械特性

安田健・梶山哲人（都産技研）

平成24年度繊維学会秋季研究発表会

世界中に存在する資源し，そのほとんどが利用されずに廃棄されるバナナの葉から作製されたバナナ繊維を用いて，二種類（ポリプロピレン，ポリブチレンサクシネート）の樹脂との複合体を作製した。樹脂の種類により，バナナ繊維の機械的特性への寄与の違いがみられた。

#### 灌水労力を軽減する吸水性シートの開発

平井和彦・小山秀美・小柴多佳子・安田健・樋口明久（都産技研），岡澤立夫・田旗裕也・島地英夫（(公財)農総研）

平成24年度 神奈川県ものづくり技術交流会

東京都農林総合研究センターとの共同研究として，壁用フレームにおける灌水労力を軽減するための吸水性シートの開発を行った。使用する繊維素材及びシートの密度について検討した結果，吸水性が向上した。

#### 射出成形金型のゲート幅が流動に及ぼす影響—第2報—

安田健・清水研一・福田良司（都産技研）

第20回プラスチック成形加工学会秋季大会（成形加工シンポジウム'12（東海））

プラスチック射出成形において，金型設計時に金型内の流動を把握できている事が重要となる。異形状多数個取りを行うときの様にゲートの幅を変更させたところ，射出速度，樹脂温度により異なる流れとなった。この傾向は，樹脂の流れ特性が異なるものを使用しても変化がなかった。

#### Mechanical Properties of modification banana fiber/polymer composites

安田健・梶山哲人（都産技研）

The 28th International Conference of Polymer Processing Society

バナナ繊維を，プラスチック材料のフィラーとして利用する為，生分解する特性を持つポリブチレンサクシネートとの複合体を作製した。未処理のバナナ繊維（BF）とアルカリ処理時に引張力を加えたバナナ繊維（BF-AT）を使用した。BF，BF-ATを用いた複合体では，共に含有量が増加すると弾性率，曲げ強さが上昇した。シャルピー衝撃強さはBFよりBF-ATを有した複合体で高かった。

#### 雑音端子電圧の抑制効果計算手法の評価

大橋弘幸・高橋文緒（都産技研）

2013年電子情報通信学会総合大会

EMC試験では雑音端子電圧測定を行い，規制値未満である事を確認する。これを超えた場合，ノイズ対策部品等を追加して雑音端子電圧を減らす必要がある。しかし，後対策の場合には効果を見積りにくい。本研究はノイズ抑制効果の計算手法の検討，雑音端子電圧の測定方法の検討を行い，対策前後の計算値と実測値を比較した。

#### 絶縁層にPTFEを用いたガス電子増幅器の電極開発

小宮一毅・若林正毅・藤原康平・小林丈士（都産技研），玉川徹・武内陽子・竹谷篤・青木和也（理研），浜垣秀樹（東大）

2013年度精密工学会春季大会学術講演会

GEM（Gas Electron Multiplier）は放電を起こし，絶縁層が炭化し電極間が短絡する事が以前より大きな問題となっている。我々は炭化の原因がトラッキング現象であると考え，PTFEフィルムを絶縁層としたGEMを考案し，作製した。新しく開発したGEMフォイルの作製過程とその結果について報告する。

### ベクトルネットワークアナライザを用いた60GHz帯用ハーモニックミキサーの評価

藤原康平・小林丈士(都産技研), 柴垣信彦・羽生広((株)日立製作所)

2013年電子情報通信学会総合大会

60GHz帯のアップ及びダウンコンバータをハーモニックミキサーを用いて試作した。これを、ベクトルネットワークアナライザを用いてベクトル的に評価を行った。その結果を補正データとする事で、EVM値を改善する事に成功した。

### 電子スピン共鳴法による放射線照射した乾燥果実及び貝の検知

高防功・堤智昭・松田りえ子(国医研), 岡野和史(JEOL RESONANCE), 亀谷宏美・等々力節子(食総研), 菊地正博(原子力機構), 後藤浩文(日本食品分析センター), 関口正之(都産技研), 原英之(ブルカー・バイオスピ), 廣庭隆行(コーガアイソトープ)

日本食品衛生学会 第103回 学術講演会

放射線照射した食品を監視するため、熱ルミネッセンス法とアルキルシクロブタン法が通知されている。しかし、乾燥果実及び貝では、適用が難しい場合がある。そこで結晶性の糖及び貝殻の炭酸カルシウムに生じたラジカルを電子スピン共鳴(ESR)法で測定し、照射後のラジカルの安定性、測定手順と判定条件について検証した。

### 新潟市における降水中のトリチウム濃度測定や他のイオン測定と気団解析とから得られた福島第一原発事故の影響評価

守橋真菜美・沼川菜摘・高橋羽月・今泉洋・狩野直樹(新潟大), 斎藤正明(都産技研), 加藤徳雄(愛媛医科大), 石井吉之・斎藤圭一(北大), Jiao Yurong・片岡憲昭(新潟大)

(公社)日本アイソトープ協会 第49回アイソトープ・放射線研究発表会

降水を採取し、固体高分子電解濃縮を行って、トリチウム濃度を測定した。また、短期降水については後方流跡線解析を行い、気団の経路を考慮に入れた福島第一原発事故の影響を調査した。

### 福島第一原子力発電所事故に係る都内大気浮遊塵中の放射能測定及び被ばく線量評価

永川栄泰・鈴木隆司・櫻井昇・外立貴宏・伊瀬洋昭・朝倉守(都産技研)

(公社)日本アイソトープ協会 第49回アイソトープ・放射線研究発表会

都産技研では福島原発事故直後の3月13日より大気浮遊塵中の放射能濃度のモニタリングを開始した。最も濃度の高かった3月15日の $\gamma$ 線スペクトル解析の結果、15種類の核種が同定された。これらの核種に着目し、一年間の経時変化及び被ばく線量を評価した。

### Localized surface plasmon resonance sensor with high sensitivity and wide dynamic range for volatile organic compounds

紋川亮・中川朋恵・杉森博和・加沢エリト(都産技研), 武井孝・春田正毅(首都大)

Gold 2012 - The 6th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications

光が照射された金属ナノ粒子は、局在プラズモン(LSPR)現象により、特定の波長の光を強く散乱すると同時に、粒子近傍に強い近接場を作る。本研究では、LSPRを利用した高感度光センシングシステムとして、金ナノ粒子や金ナノパターンチップを用いた高感度簡易光センシングデバイスを開発した。

### 食品添加物の放射線履歴の検知—有機酸カルシウム塩及び原料—

関口正之・中川清子・柚木俊二・大藪淑美(都産技研)

第48回日本食品照射研究協議会 教育講演会

有機酸カルシウム塩では、原料の炭酸カルシウム由来の自然放射線曝露の鉱物質が混入し、TL法やPSL法では陽性判定を受ける事が課題となっている。原料の炭酸カルシウムとそれから合成される有機酸カルシウムに生じるラジカルをESR法で測定する事により照射履歴を的確に判定できる事を示した。また、ESR法が適用できるカルシウム系添加物の事例を示した。

### 貝類のESR及びTL法による放射線履歴の検知

関口正之・中川清子・柚木俊二・大藪淑美(都産技研)

第48回日本食品照射研究協議会 教育講演会

アサリ、ハマグリ、しじみ、ムール貝の4種の貝について粉碎粒度を変えてESR法・TL法で放射線照射履歴を調べスペクトル安定性、強度への影響を調べた。粒度が細かいほど未照射での破碎ラジカルが大きくなった。ESR法では照射履歴を正確に評価できた。粉碎した貝殻をTL測定した場合は、ムール貝やしじみで未照射と照射品で発光スペクトルに違いが認められたが、時間経過にともなう減衰も大きく判別が困難となった。

### グルコサミン及び錠剤の放射線履歴の検知

関口正之・中川清子・柚木俊二・大藪淑美(都産技研)

第48回日本食品照射研究協議会 教育講演会

グルコサミン及びそれを原料とする錠剤の照射履歴を検知できるかを調べた。グルコサミンは照射で安定なラジカルを生じESR法で感度よく検知できた。しかし、照射後2週間程度でシグナル波形が3本線から4本線に変化した。また、錠剤に添加される結晶性セルロースは、使用される種類により長期に亘って安定して検知可能であった。しかし、鉱物質の含量が少ない原料から製造される錠剤ではTL・PSL法の適用が難しかった。

### Controlled Releases of Antibacterial agents from PVA / PVP Hydrogels Cross-linked by Gamma Irradiation

柚木俊二 (都産技研), 光田益士 (アルケア (株)), 大藪淑美 (都産技研), 久保貴史 (アルケア (株)), 関口正之 (都産技研), 岩崎徹治 (アルケア (株))

The 9th SPSJ International Polymer Conference

抗菌性ドレッシング材を開発するため, ガンマ線架橋したPVAゲルからの抗菌剤 (塩化セチルピリジニウム (CPC) 及びポリヘキサメチレンビグアナイド (PHMB)) の溶出特性を調べた。CPCは3日にわたりほとんど溶出せず, PHMBは数時間に半分が溶出した。対照的な溶出性を持つ抗菌剤を複合し, 短期的及び持続的抗菌効果をあわせ持つゲルの開発が可能になると考えた。

### バイオセンサを用いたホルムアルデヒド測定器の開発

和田俊明・左成信之・小山博巳 (柴田科学 (株)), 月精智子・紋川亮 (都産技研), 工藤寛之・三林浩二 (東医歯大)

平成24年度室内環境学会学術大会

VOCの一つであるホルムアルデヒドを高感度で選択的に測定可能な生化学式ガスセンサが東京医科歯科大学の三林らの研究グループで開発された。本研究では, この生化学式ガスセンサの特徴を有効に活用し, 室内環境測定に適した可搬型ホルムアルデヒド測定器の開発を行った。

### Elucidation of the Ultraviolet Deterioration Mechanism of Lacquer Film Using Online Ultraviolet Irradiation Py-GC/MS

神谷嘉美 (都産技研), 本多貴之・RONG Lu・宮腰哲雄 (明治大)

19th International Symposium on Analytical and applied Pyrolysis

漆塗膜の紫外線劣化のメカニズムを解明するために, 複数の分析手法を用いて検証した。特に, 単層塗膜を作製してオンラインUV照射Py-GC/MS法を用いた劣化機構の検証により, 漆塗膜の初期劣化の反応を明らかにした。

### Determination of the type of lacquer of Ryukyu lacquer ware by pyrolysis? gas chromatography/mass spectrometry

本多貴之 (明治大), 宮里正子・岡本亜紀 (浦添市美術館), 吉田邦夫 (東大), 神谷嘉美 (都産技研), 陸榕・宮腰哲雄 (明治大)

19th International Symposium on Analytical and applied Pyrolysis

浦添市美術館の収蔵品の中から, 元に戻す事のできない微小な剥落片を使用して漆片のPy-GC/MS分析を行った。その結果, 日本や中国に生育する漆樹の主成分ウルシオールが確認されるタイプと, ベトナムなどに育成する漆樹の主成分ラッコールが確認されるタイプという様に複数の漆樹液の利用を示唆する結果を得た。

### クエン酸浴からのニッケル電析反応に及ぼす緩衝剤の電気化学的解析

尾家義明 (関東学大), 浦崎香織里 (都産技研), 山下嗣人 (関東学大)

日本材料科学会 第19回材料科学若手研究者討論会

ニッケル濃度を一定とし, 緩衝剤としてのクエン酸濃度がニッ

ケル電析に及ぼす影響について, 電気化学的検討を行った。ニッケル電析挙動に及ぼすクエン酸濃度の影響を電気化学的及び構造的に解析した結果, ニッケルの電析速度はクエン酸濃度の増加とともに減少したが, 反応機構に変化なく1電子2段反応である事がわかった。

### CVDダイヤモンドの摩擦係数の荷重依存性

中村健太 (都産技研), 神田一隆 (福井工大), 橋本賢樹 (福井県工業技術センター), 玉置賢次 (都産技研)

(一社) 日本トライボロジー学会トライボロジー会議 2012春 東京

CVDダイヤモンドと金属材料の摺動において発現する低摩擦が, 金属材料の種類や雰囲気によって異なる事が見出されている。雰囲気の影響を小さくするためにAr雰囲気での摺動試験を行った結果, 大気雰囲気に比べて低摩擦となり, 大気中では荷重依存性が認められたものの, Ar中では荷重依存性が認められなかった。また, 大気中とAr中ではトライボフィルムの構造が異なる事がわかった。

### Mg-Al-Zn系素粉末混合物の焼結に及ぼすパルス通電加圧の影響

岩岡拓 (都産技研), 中村満 (岩手大)

(一社) 粉体粉末冶金協会 平成24年度春季大会 (第109回講演大会)

粉末冶金において, マグネシウム粉末表面の酸化皮膜によって通常の成形と焼結は適用されず, 熱間塑性加工等を併用する事で酸化皮膜の破壊と同時に加工ひずみの導入や集合組織制御により高強度な焼結体を得ている。本研究では, 電気エネルギーによるマグネシウム粉末表面の酸化皮膜の破壊作用とその焼結性に注目し, 放電プラズマ焼結 (SPS) 法のパルス通電加圧によるMg-Al-Zn系素粉末混合物の焼結性への影響について検討を行った。

### Fe-Cu-C系混合粉の圧粉と焼結に及ぼすFe-Cu合金粉のCu濃度

岩岡拓 (都産技研), 藤木章 (芝浦工大)

(一社) 粉体粉末冶金協会 平成24年度春季大会 (第109回講演大会)

粉末冶金を用いたリサイクリングの観点から, 従来のFe-Cu-C系混合粉の代替材としてFe-Cu合金粉を含む混合粉の適用を検討してきた。しかし, 圧縮性が低く, 更に, 純Fe粉への炭素の拡散もほとんど起こっていない事が問題として判明した。そこで本研究ではCu濃度を変化させたFe-Cu合金粉を含む混合粉を用意しその圧縮性及び焼結性に及ぼすFe-Cu合金粉のCu濃度の影響について検討を行った。

### ダイカスト用アルミニウム合金の溶湯酸化とハードスポット

佐藤健二 (都産技研)

(公社) 日本鑄造工学会 第160回全国講演大会

ダイカスト用合金のAD12の溶湯酸化に及ぼす不純物元素の影響を調べた。FeとMnの影響は極めて小さく, 蒸気圧の高いMgとZnが溶湯酸化を促進する。溶湯酸化メカニズムと介在物生成形態を検討した。

### 健康維持のための習慣的運動を動機づけるBF体操システムの開発 後濱龍太(都産技研), 岩田浩康(早大)

第40回日本バイオフィードバック学会学術総会

有酸素運動の継続には内発的動機づけが重要である。また内発的動機づけは自己決定感を高める事で促進される。本研究では、運動の参加者自らが「どう動かすか」を考え自己決定可能とする事で、内発的動機づけに至る支援を行う運動プログラムを開発した。

### Bar Spinning as Dexterous Manipulation of Digital Hand Based on Human Hand (口頭発表分)

橋本洋志(産技大院大), 佐々木智典(都産技研), 横田祥(摂南大), 大山恭弘(東京工科大), 石井千春(法政大)

IASTED International Conference on Modeling and Simulation (MS2012)

本発表では人間の手に基づくデジタルハンドによる器用な操作について述べた。これは道具の形状設計等に資する事を目的とするものであり、その開発には手と物体の接触力の分布の詳細な観測が求められる。このために動力学シミュレーションと実物の手の高速度撮影による観測, 検討を行った。

### 実時間操作型デジタルハンドの開発と応用

橋本洋志(産技大院大), 佐々木智典(都産技研), 横田祥(摂南大), 大山恭弘(東京工科大), 石井千春(法政大)

平成24年電気学会電子・情報・システム部門大会

本発表では、実時間操作型デジタルハンドの開発と応用について報告した。デジタルハンドはデータグローブを装着した手の動きを伝達する事で動作する。これを用いて設計した形状を力学シミュレーション空間内で操作する事につき実験を行った。

### 広範囲の静粛化を目指したANC適用に関する実験的検討

福田良司(都産技研), 田中信雄(首都大)

日本機械学会2012年度年次大会

本研究では、閉空間を対象としたANCによる空間全体の騒音低減効果を実験的に検証した。閉空間の音響モードに対してANCを講じ、閉空間外部の騒音レベル分布を計測して、空間内の広い領域で騒音が低減される事を実証した。

### CVDダイヤモンドとステンレス鋼の真空下の摩擦特性

中村健太(都産技研), 神田一隆(福井工大), 玉置賢次(都産技研)  
トライボロジー会議2012秋 室蘭

CVDダイヤモンドとステンレス材の真空下の摺動において、SUS304を用いた場合に低摩擦係数となる事を見出した。一方で、SUS304を用いても高摩擦係数となる場合があり、この時SUS304に形成される炭素膜の構造が、低摩擦の場合と異なる事がわかった。

### 圧電セラミクスを用いた矩形平板のクラスタ制御

福田良司(都産技研), 田中信雄(首都大)

Dynamics and Design Conference 2012

本研究では、分布定数系アクチュエータを用いて、不可制御モードの発現を防ぐ立場から、スピルオーバーを回避する手法を提案した。クラスタ制御系を構築し、提案する新たなアクチュエータによる振動制御効果を実証した。

### Research on the PM process of high Cu content steel alloy powder as the basic study for wasted automotive materials recycle system

岩岡拓(都産技研), 藤木章(芝浦工大), 浅見淳一(中小機構)

PM2012 (Powder Metallurgy World Congress)

先進国では、自動車のリサイクルが重要な問題である。一般に、廃車は、車体と配線と一緒に潰される。そのため、鋳鉄や鉄鋼のリサイクルプロセスを完成させるために鉄鉱石が用いられる。しかし、鉄鋼を得るとき、銅が鉄の結晶粒界に侵入する問題があり、材料を脆くする。対照的に、粉末冶金では銅が利用できる。したがって、我々は、高濃度Cu含有鉄粉と純鉄粉に添加粉として純銅粉と黒鉛粉を用いて粉末冶金を実行した。

### 焼結ダイヤモンド工具を用いたステンレス鋼板のドライせん断加工

玉置賢次(都産技研), 片岡征二(山陽プレス工業(株)), 加藤忠郎(日進精機(株)), 中村健太(都産技研)

第63回塑性加工連合講演会

トライボロジー特性及び耐摩耗性に優れた焼結ダイヤモンドをせん断加工用工具に適用し、ドライせん断加工の可能性について検討した。連続14万回のドライせん断加工が可能な条件がある事を確認した。

### 離型剤フリーによる亜鉛合金ダイカストの離型力

佐藤健二(都産技研), 西直美(ダイカスト協会), 早野勇・渡辺茂美((株)プログレス)

2012日本ダイカスト会議/2012日本ダイカスト会議論文集

亜鉛ダイカストの環境問題解決のため、カップ試験片で離型剤フリー castingを試みた。抜き勾配や casting 条件の離型力や摩擦係数への影響を調べた。セラミック被覆金型による連続 casting 実験から、離型剤フリーは可能である事を認めた。

### 真空下でのCVDダイヤモンドとステンレス鋼の低摩擦発現機構

中村健太(都産技研), 神田一隆(福井工大), 玉置賢次(都産技研)  
第20回機械材料・材料加工技術講演会

CVDダイヤモンドとステンレス鋼の真空下の摺動において、SUS304を用いた場合に極低摩擦となる事を見出した。本研究では、実験的に極低摩擦発現機構を調べ、摩擦面の炭素膜の構造により低摩擦が発現する事がわかった。

### 外れ値を含むセンサ情報に対する微分推定

金田泰昌・入月康晴(都産技研), 山北昌毅(東工大)

第56回システム制御情報学会研究発表講演会

本論文では外れ値を含むセンサ信号から外れ値を除去し、微分信号を推定する手法を提案する。外れ値除去手法としてスパース正則化を利用したロバストカルマンフィルタを用いる。そしてノイズを除去した信号から、リチャードソン補外と非整数遅延による高精度微分器を用いて微分信号を推定する。この有効性をシミュレーションにより示した。

### 生活支援ロボットにおける帯電フレームモデルのESDイミュニティ試験法の検討～電動車いすの製品規格で規定された試験法に関する考察～

村上真之(都産技研), 池田博康((独)労働安全衛生総合研究所)

(一社)電子情報通信学会電子情報通信学会技術研究報告(環境電磁工学)

電動車いすのEMC製品規格(ISO 7176-21)では、イミュニティ試験として帯電フレームESD試験を独自に規定している。この試験法を考察し、放電ガンを用いて供試機器を帯電させる試験仕様について、その妥当性を実験により調べた。

### 生活支援ロボットにおける帯電フレームモデルのESDイミュニティ試験法の検討～ロボット支持台に関する要件～

村上真之(都産技研), 池田博康((独)労働安全衛生総合研究所)

(一社)電子情報通信学会電子情報通信学会技術研究報告(環境電磁工学)

電動車いすのEMC製品規格では、イミュニティ試験として帯電フレームESD試験を独自に規定している。この試験法に基づく絶縁支持台の材質によっては正しく試験が実行できないため、支持台の要件を実験で確認した。

### 機能安全を導入した生活支援ロボットのための放射RF電磁界イミュニティ試験システムの開発

村上真之(都産技研), 池田博康((独)労働安全衛生総合研究所)

(一社)電子情報通信学会電子情報通信学会技術研究報告(環境電磁工学)

生活支援ロボットの安全性検証のためのイミュニティ試験法とそのシステムを開発した。機能安全のイミュニティ試験と通常のイミュニティ試験を効率よく実施できる複合式放射イミュニティ試験システムを提案した。

### 非同期式设计によるFPGA向け低消費電力化手法

岡部忠(都産技研)

JPCA show 2012

現在、多くの基盤デバイスとしてFPGAが採用されている。しかし、電力消費量という観点では電力消費は十分に低い水準とはいえない。近年では、低消費電力化のため、クロック信号を用いない非同期式设计が注目を集めている。本講では電子回路を設計した場合の効果について、暗号処理システムの実装を例に紹介する。

### Reduction of Discretization Errors of Dynamics with Variable Structure and Its Realization Using FPGA

金田泰昌(都産技研), 貞弘晃宜(佐世保高専), 山北昌毅(東工大)

2012 IEEE International Conference on Control Applications

可変構造を持つダイナミクスの離散化誤差低減のため、リチャードソン補外(RE)及び非整数遅延(FD)を用いたオイラー積分器の性能を検証する。RE及びFDを用いた後退差分器を介して構成する事で、精度を向上させる。これらの積分器をFPGAで実現し、実験的に性能を評価した。

### Design Method of Robust Kalman Filter via l1 Regression and Its Application for Vehicle Control with Outliers

金田泰昌・入月康晴(都産技研), 山北昌毅(東工大)

38th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society

非接触型センサを用いた制御系などで問題となる外れ値の対策として、近年l1正則化を用いたロバストカルマンフィルタ(RKF)が注目を集めている。しかし、パラメータを試行錯誤的に決定する必要があるため、システムチェックにRKFのパラメータを決定する手法を提案する。そして、外れ値を含む車両制御へ適用し、その有効性を示す。

### 生活支援ロボットにおける帯電フレームモデルのESDイミュニティ試験法の検討～ロボット使用者からの放電の模擬～

村上真之(都産技研), 池田博康((独)労働安全衛生総合研究所)

(一社)電子情報通信学会技術研究報告(環境電磁工学)

生活支援ロボットには人が搭乗・装着するロボットがある。帯電フレームESDには、ロボット使用者からの放電が含まれるため、試験時にその放電を模擬する手段にファントムを使用し、放電波形から妥当性を評価した。

## 外部発表一覧／ポスター発表

### 設備データベースと新着情報機能を有する公設試広域連携Webサイトの開発

阿部真也・北原枢・五十嵐美穂子・山田一徳・近藤幹也・吉野学・片岡正俊(都産技研)

第5回 Web とデータベースに関するフォーラム

本稿では、設備データベースと新着情報機能を有する、新しい公設試広域連携Webサイトを提案する。設備データベースは、各公設試の保有設備を横断検索する機能である。新着情報機能は、各公設試の新着情報を一括表示する機能である。既存サイトとの比較検討により保守コストと検索精度の面で優れている事を明らかにし、多くの工業系公設試に適用可能である事を示す。

### Effect of surrounding hydrogen gas on friction and wear characteristics of DLC films

大嶋健太(理科大), 徳田祐樹(都産技研), 坪井涼・佐々木信也(理科大), 川口雅弘(都産技研)

15th International Conference on Experimental Mechanics

DLC膜は摺動雰囲気により摩擦挙動に変化が生じる事が知られている。本研究では、大気中、真空中、水素雰囲気にてDLC膜の摩擦試験を行った。真空中では良好な摩擦特性が得られず、水素雰囲気中では大気中に比べ、低い摩擦挙動を示す事を確認した。

### 心地よさの感性デザイン：都産技研の製品化支援事例??

森豊史(都産技研)

日本感性工学会大会

「感性デザイン」をテーマとして、新機能に基づいた環境設計とユーザビリティ設計をまとめた「コンセプトデザイン」、新規機能をわかりやすくする「グラフィックデザイン支援」、それらを中小企業のブランド作りとして総合的に支援する「ブランド化支援」など、システムデザインセクターの持つ中小企業デザイン支援事業を総合的に展示発表した。

### 産業界における1300℃付近での熱電対校正の信頼性

小倉秀樹(産総研), 沼尻治彦(都産技研), 小林正((株)チノー)  
(独)計量標準総合センター 2012年度成果発表会

日本学術振興会 温度計測分科会にて、高温域熱電対校正技術調査研究ワーキンググループが設置された。日本国内10事業者が参加し、1300℃付近での熱電対の持回り測定を行った結果、コバルト-炭素共晶点(1324℃)を温度定点として用いる事により、産業界における1300℃付近での熱電対校正の不確かさが大きく改善される事がわかった。

### 非同期式设计によるFPGA向け低消費電力化手法

岡部忠(都産技研)

ESS2012

ハードウェアアクセラレーションとしてデジタル回路をFPGAに実装する事が多いが、同期式回路のFPGA実装に際して電力消

費が大きな課題となっている。本稿では、非同期式设计を用いて設計したデジタル回路をFPGAに実装し、消費電力を削減した事例について報告した。

### Biofuel Contents in Blue Gasoline can be Determined by Liquid Scintillation Counting

柚木俊二・斎藤正明・永川榮泰(都産技研), 野川憲夫(東大)

World Bioenergy 2012

バイオエタノール混合ガソリンのバイオエタノール濃度を液体シンチレーションで計測する場合、国内で用いられる赤色着色料が妨害となっていた。本研究では、シンチレーション光を通しやすしい青色着色料に変更する事で、E10及びE25ガソリンのバイオエタノール濃度を正しく求められる事を実証した。

### 低エネルギー電子線照射によるスチレン・マレイミド共重合体の合成

中川清子・関口正之・柚木俊二(都産技研)

第14回放射線プロセスシンポジウム

低エネルギー電子線照射装置を用いて、2-プロパノール中でスチレン・マレイミド共重合体の合成が可能である事がわかった。コンベア速度を速くする事により、高分子量ポリマーの割合が増加した。

### 放射線重合反応における溶媒効果

中川清子(都産技研), 田口光正・木村敦(原子力機構)

第55回放射線化学討論会

スチレン及びマレイミドをメタノール及びエタノールに溶解し、電子線及びイオンビームを照射し、放射線重合の効率を2-プロパノール中での重合と比較した。メタノール中での放射線重合の効率は、2-プロパノール中より低下したが、エタノール中では2-プロパノールとほぼ同等であった。

### スピントラッピングESR法によるポリフェノール類とOHラジカルの反応速度比の検討

中川清子(都産技研)

第51回電子スピンスサイエンス学会年会(SEST 2012)

OHラジカルとチミジン及びポリフェノール(カテコール, レゾルシノール, ヒドロキノン, ピロガロール)の相対反応速度を、UV-A光照射と組み合わせたスピントラッピングESR法を用いて測定した。反応速度比は、パルスラジオリシスで得られた速度比とよく一致した。

### 細胞搬送に利用可能な高融点ゼラチンの開発

大藪淑美・柚木俊二(都産技研)

日本バイオマテリアル学会シンポジウム2012

細胞外マトリクスであるコラーゲンと化学的に等価なゼラチンを使用して温度変化によりゾル-ゲル転移する、細胞搬送に利用可能な高融点ゼラチンを開発した。従来のゼラチンゲルに比べて、細胞育成環境である30℃においてもゲル状態の維持が可能であった。また、ゲル内に包埋した細胞を単離後、フローサイトメ

トリーにより細胞生存率を測定したところ,  $79.4 \pm 8.3\%$  と高い値を示した。

#### IPS細胞等幹細胞／フィーダー細胞の分離培養膜の開発

柚木俊二・畑山博哉(都産技研)

日本バイオマテリアルシンポジウム2012

本研究ではiPS細胞とフィーダー細胞を隔離して, フィーダー細胞が産生する液性因子をiPS細胞に作用させるタンパク質透過性の細胞親和性分離膜材料の開発を報告する。開発した膜で分離培養が可能となり, 未分化維持率が従来法より格段に上昇した。

#### Temperature-responsive gelation of Type I collagen solution containing genipin that keeps fluidity at room temperature

柚木俊二・畑山博哉・大藪淑美(都産技研)

The 9th SPSJ International Polymer Conference

室温で長時間流動性を保ち, 生体内温度で急激にゲル化するコラーゲン水溶液を開発した。従来の生体内温度でのコラーゲンのゲル化はコラーゲン分子の自己組織化による物理ゲル(線維ゲル)であり, 強度が低いという課題があった。本技術では, 水溶液に生物由来架橋剤Genipinを共存させ, 架橋反応とコラーゲンの自己組織化を同時に引き起こす。このため, 強度が線維ゲルよりも大幅に向上した。

#### Measurement of radioactivity in airborne dust and estimation of public dose in Tokyo after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident

永川栄泰・鈴木隆司・金城康人・櫻井昇・外立貴宏・伊瀬洋昭(都産技研)

東京電力福島第一原子力発電所事故における環境モニタリングと線量評価 国際シンポジウム

福島原発事故直後の3月13日より大気浮遊塵中の放射能濃度のモニタリングを開始した。1年間のモニタリングデータより, 放射能濃度の経時変化, 吸入による内部被ばく線量評価, 浮遊塵重量と放射能濃度との相関について考察を行った。

#### 舞鶴旧鎮守府赤レンガ倉庫施設に関する塗装調査

神谷嘉美(都産技研), 木本泰二郎((株)文化財保存計画協会), 渡部友太郎(都産技研), 高山大典・石井正明・矢野和之((株)文化財保存計画協会)

文化財保存修復学会第34回大会

平成20年に重要文化財に指定された舞鶴旧鎮守府赤レンガ倉庫施設を保存するにあたり, 近年の改変部分を旧規に戻しながら構造補強が行われた。併せて創建当初の塗装色ならびに塗料の判定や塗装履歴の確認を目的とした研究を実施したため, その内容について発表した。

#### 黒色漆膜の変色問題に関する基礎的研究 —単層膜の実験報告—

神谷嘉美(都産技研)

漆サミット2012 in 浄法寺

異なる手法によって調整した単層の黒色漆塗膜に対し, 紫外線強制劣化試験(高圧水銀ランプ)を実施した。顕微鏡観察・残光沢率・明度変化・FT-IR・EGA-MSによって観察した結果, 各々異なる劣化の現象を見せる分析法と区別出来ない化学分析法が存在するとわかった。

#### 種類の異なる漆塗膜の紫外線照射に伴う表面形状の比較

神谷嘉美・西村信司(都産技研), 宮腰哲雄(明治大)

第17回高分子分析討論会

IRスペクトルでは区別しにくい場合, 分類する意味はないとされてきた製法の異なる3種類の黒漆膜を対象に紫外線劣化試験を実施した。三次元表面性状を測定し詳細に解析した結果, 各種の塗膜の変化の傾向を区別できる可能性は高いとわかった。表面形状の差異を確認すると, 黒色の漆膜を一括で議論すべきではなく, 劣化を考慮し, 適当な制作手法を現場で選択する意味からも, 技法ごとに識別する事は必要であるとわかった。

#### Property of Low Environmental Load Nickel Electroplating (環境低負荷型ニッケルめっきの特性)

浦崎香織里・土井正(都産技研), 山下嗣人(関東学大)

INTERFINISH 2012

ホウ素の排水規制に対応するために開発した環境低負荷型クエン酸ニッケルめっきの特性(ニッケル配向性, 組織, 表面形態)について検討したところ, 従来法と異なる事がわかった。一方, クエン酸ニッケルめっきにおける浴中金属不純物の皮膜外観への影響が従来法よりも少ない事が示され, これはニッケルめっきの特性の違いによるものと推察した。

#### 燃焼-イオンクロマトグラフ分析による震災廃木材中塩素の分析

安藤恵理・田熊保彦・杉森博和・瓦田研介(都産技研)

Separation Sciences 2012

震災で生じた廃木材は海水浸漬による塩素含有量が懸念され, 有効利用に至っていない。塩素含有量は燃焼-イオンクロマトグラフ(IC)法(燃焼温度800度)で求められるが, 時間を要する等課題が多い。本研究では燃焼-IC法において燃焼温度及び助燃剤について検討し, 容易かつ高精度に全塩素分析を行った。加えて, 被災地でサンプリングした廃木材中に含まれる塩素濃度を分析した。

#### Aspergillus fumigatus アレルゲン遺伝子の変異と菌分離由来の影響

小沼ルミ(都産技研), 渡辺麻衣子(国立衛研), 瓦田研介(都産技研), 高島浩介(NPO法人カビ相談セ), 小西良子・鎌田洋一(国立衛研)

日本防菌防黴学会 第39回年次大会

アレルギーの正確な診断や適正な治療には, 均一な性質のアレルゲンの整備が必須となる。真菌アレルゲンの標準化を目的に,

*Aspergillus fumigatus* のアレルゲン遺伝子 Asp f 1, Asp f 2, Asp f 3 の塩基配列を調べた。

#### 石巻市内におけるボランティアによる避難所の寝具・環境清掃活動 (ダニバスターズ) とカビ環境の変化

角泰人・横瀬英里子・原田奈穂子・林健太郎 (PCAT), 渡辺麻衣子・入倉大祐 (国立衛研), 小沼ルミ・瓦田研介 (都産技研), 小西良子・鎌田洋一 (国立衛研) ※PCAT=日本プライマリ・ケア連合学会東日本大震災支援プロジェクトPCAT  
日本防菌防黴学会 第39回年次大会

東日本大震災の発生直後から支援プロジェクト (以下PCAT) を立ち上げ、宮城県石巻圏における避難所の寝具・環境清掃活動を行い、同環境から検出されるカビの調査を行ったので、清掃活動を合わせて報告した。

#### 津波被災地域における避難所施設内の真菌叢

渡辺麻衣子 (国立衛研), 小沼ルミ (都産技研), 入倉大祐 (国立衛研), 瓦田研介 (都産技研), 角泰人・横瀬英里子・原田奈穂子・林健太郎 (PCAT), 小西良子・鎌田洋一 (国立衛研) ※PCAT=日本プライマリ・ケア連合学会東日本大震災支援プロジェクト・PCAT  
日本防菌防黴学会 第39回年次大会

東日本大震災の避難施設の中には、浸水被害を受けたにもかかわらず被災者の生活の場所になっているものもある。そこで、施設内住環境の真菌叢の実態とその変動を評価する事を目的として、宮城県石巻市内の避難施設内の汚染真菌調査を行った。

#### イオン液体を用いた木材からのセルロース抽出—白色腐朽菌を用いた抽出効率の高効率化—

浜野智子・飯田孝彦・小沼ルミ・水越厚史・瓦田研介 (都産技研)  
第63回日本木材学会大会

原料が食物と競合しないリグノセルロースはバイオエタノールの原料として注目されている。バイオエタノール製造の前処理として近年ではイオン液体を用いた前処理が検討されているが、リグニンがイオン液体処理の障壁となっておりセルロース抽出が効率的ではない。本研究では白色腐朽菌のもつ選択的リグニン分解能力を生かした前処理を行った結果、従来のイオン液体処理に比べおよそ2倍の再生セルロースを得た。

#### 担子菌の菌体を用いた排水中の重金属吸着

小沼ルミ・瓦田研介・杉森博和 (都産技研), 吉田誠 (農工大)  
第63回日本木材学会大会

本研究では排水中の重金属の吸着剤に廃菌床を活用するための基礎的知見を得る事を目的として、担子菌の菌体を用いた重金属吸着の可能性を検討したので報告した。

#### 創発的バイオフィードバック体操による運動継続支援手法の構築

後濱龍太 (都産技研), 菅野重樹・岩田浩康 (早大)

ロボティクス・メカトロニクス講演会2012

有酸素運動の継続には内発的動機付けが重要である。また内発

的動機づけは自己決定感を高める事で促進される。本研究では、運動の参加者自らが「どう動くか」を考え自己決定可能とする事で、内発的動機づけに至る支援を行う運動プログラムを開発した。

#### Basic Study of Magnesium Powder Metallurgy Technique for Easy Handling

岩岡拓 (都産技研), 中村満 (岩手大)

PM2012 (Powder Metallurgy World Congress)

粉末冶金は、ニヤネットシェイプ成形によって成形問題を軽減でき、優れた材料特性に特化した新合金の化学組成を提供できる。したがって、粉末冶金によって工業的に価値のある新マグネシウム合金が作製されるかもしれない。そこで、本報告の研究は、各方法より作製されたマグネシウム合金の諸性質を調べ、マグネシウムの取扱い易い粉末冶金への新しいアプローチを検討した。

#### Interfacial microstructure of commercial titanium and AZ31 magnesium alloy joint by friction stir welding

青沼昌幸・森河和雄・寺西義一 (都産技研), 中田一博 (接合研)

Visual-JW 2012

純チタンとAZ31マグネシウム合金との異材摩擦攪拌接合界面の組織形態及び微細構造について、TEM-EDS, NBDにより詳細に観察し、異材接合界面の組織形成と微細構造に及ぼす母材合金元素の影響について検討した。

#### フェムト秒LA-ICPTOFMSによる微小試料の分析

林英男・清水綾 (都産技研)

日本分析化学会第61年会

フェムト秒LA-ICPTOFMSによる固体試料の分析を行い、分析精度や信号の再現性に及ぼす諸条件について評価を行った。更に、1mm程度の大きさの微小試料の分析に本法を応用し、本法の有用性について紹介した。

#### Preparation of CuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> pelleted catalysts and its application for industrial odor control

染川正一・萩原利哉・藤井恭子・小島正行・篠田勉 (都産技研), 高鍋和広 (サウジアラビア王立科学技術大), 堂免一成 (東大)

15th International Congress on Catalysis (15th ICC)

排ガス浄化装置に触媒を搭載するため、各種金属酸化物触媒を押し出成形法にてペレット状に成形し、その特性を調べた。Cu, Coの酸化物が機械的強度に貢献する事、CeO<sub>2</sub>がシタリング抑制に効果がある事、CuやCo等の酸化物を複合すると活性が向上する事を見出した。また、ペレット化したCuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>触媒により、塗装乾燥現場の悪臭をほぼ無臭にできる事を確認した。

### スーパーマイクロポラスシリカを用いた機能性有機分子の集積制御と特性評価

若山卓也(慶大), 渡辺洋人(都産技研), 緒明佑哉・今井宏明(慶大)  
第2回CSJ化学フェスタ2012

シングル～サブナノ細孔を有するシリカ中への蛍光有機分子の導入を行い, 発光挙動の細孔径依存性を調査した。シリカ細孔をホストに用いる事で, モノマー発光のみの蛍光・高い量子効率を維持しながら, 高密度の分子集積を可能にした。

### 分散型 NIR 分光器を用いた In-line 高速透過錠剤含量測定

坂本知昭(国立衛研), 藤巻康人(都産技研), 村山広大(横河電機(株)), 小金井誠司(都産技研), 北川正博(エーザイ(株)), 檜山行雄(国立衛研), 小宮山誠(横河電機(株)), 香取典子・奥田晴宏(国立衛研)

公益社団法人日本薬学会 第133年会(横浜)

高速でスキャン可能な分散型の近赤外分光器を用いて, モデル錠剤の透過スペクトルを測定した。第二倍音領域の特徴的な吸収について, 新しい多変量解析手法を用いる事で, 簡便に検量モデルを構築する事が可能であった。

### TFE グラフト化ポリエチレンの構造解析と表面特性

大島知也(工学院大), 榎本一郎(都産技研), 池田重利・鈴木秀人((株)レイテック), 田畑米穂(東大), 山口和男・大川春樹(工学院大)

第14回放射線プロセスシンポジウム

放射線グラフト重合により, ポリエチレンにテトラフルオロエチレンを化学修飾させ, 構造を解析し表面特性を調べた。19F固体NMRの解析からポリエチレン骨格にテトラフルオロエチレンがグラフトしている事がわかった。グラフト体表面の水滴接触角は120°を超え, 新規な表面特性を持ったポリエチレンの開発に成功した。

### Fundamental study on application of the low environmental load nickel electroplating used citric acid to plating of electronic components (クエン酸を用いた環境低負荷型ニッケルめっきの電子部品用めっきへの適応に関する基礎的検討)

浦崎香織里・竹村昌太・土井正(都産技研), 尾家義明・山下嗣人(関東学大学)

International Conference on Electronic Materials 2012 (電子材料国際会議2012)

クエン酸ニッケルめっきを電子部品用めっきに適用するため, 回転型めっき法を用いて陰極電流密度がめっき皮膜に及ぼす影響について検討した結果, 電流密度の違いによって皮膜外観及び皮膜特性が異なる事がわかった。

## 外部発表一覧／総説

### キャッチャー剤に頼らないホルムアルデヒド放出量の低減化 —空気噴射プレスで製造した木質ボードのVOC放散特性—

瓦田研介 (都産技研)

第33回木材接着研究会講演要旨集

(一社) 日本木材学会・木材接着研究会

乾燥工程を省略して高含水率のチップから木質ボードを製造するために開発した空気噴射プレスがVOC(揮発性有機化合物)に及ぼす影響を調べた。その結果、空気噴射プレスを用いると木質ボードのホルムアルデヒド及びVOC放散量を低減できる事が判明した。

### セラミックス工具によるドライせん断加工

玉置賢次 (都産技研)

第87回金属プレス加工技術研究会

(一社) 日本金属プレス工業協会

トライボロジー特性に優れるセラミックスをせん断加工用工具に適用し、各種被加工材のドライせん断加工の可能性について紹介した。セラミックスは衝撃や引張に弱い事からせん断加工に適用する事は難しいと考えられていたが、連続10万回のドライせん断加工が可能な条件がある事を明らかにした。

### ダイヤモンドコーテッド金型の研磨品質改善の試み

藤巻研吾 (都産技研)

第5回日本ドライ加工振興会通常総会 記念講演

日本ドライ加工振興会

ドライプレス用ダイヤモンドコーテッド金型の超音波研磨工程で発生する金属凝着物を除去するための仕上げ研磨技術について解説を行った。また、ダイヤモンド膜のチップングを抑えた軽負荷の研磨が可能になるワイヤーブラシを使った熱化学研磨法について紹介した。

### 金属繊維立体構造織物の開発

樋口明久 (都産技研)

機械の研究

(株) 養賢堂

紙乾燥炉・ガラス除冷炉・食品加熱用バーナ等に用いられる表面燃焼バーナー用マットの欠点を克服するため、金属長繊維と水溶性収縮繊維を活用し、水溶性収縮繊維の収縮力で段ボール状の立体構造となり、厚みを有する金属繊維織物を開発した。本稿では、この金属繊維立体構造織物の製造技術について紹介する。

### 応急仮設住宅の遮音性能に関する現場実測

渡辺茂幸・神田浩一 (都産技研)

平成24年度 千葉県産業支援技術研究所 研究成果発表会

千葉県産業支援技術研究所

大規模災害時に建設される応急仮設住宅では、隣戸からの物音・室外からの騒音などが問題視されており、要因の一つとして住戸

間を間仕切る界壁や室内外を仕切る外壁の遮音性能の低さが考えられる。そこで東日本大震災で建設された応急仮設住宅にて現場実測を行い、界壁と外壁の遮音性能及び遮音欠損要因となりうる可能性のある箇所を把握した。

### 燃焼—イオンクロマトグラフィーによる有機・無機ハロゲン及び硫黄自動分析装置の開発

長嶋潜 (株) ナックテクノサービス, 出羽好 (株) ヤナコ機器開発研究所, 上野博志 (都産技研)

日本分析化学会第61年会

(公社) 日本分析化学会

各国の環境規制強化に対応するため、製品や材料に含まれるハロゲン・硫黄の分析ニーズは高まっている。これら背景のうけて、3種類のハロゲン硫黄分析システムとこれらの迅速な分析を可能にした検量線作成用標準物質を開発した。

### PBI&D法により成膜したDLC膜の各種特性評価及びその事業化に向けた取り組み

川口雅弘 (都産技研)

招待講演

東京大学 地殻化学セミナー

通常、DLCは物理蒸着法や化学蒸着法などで成膜される。中でも高周波—高電圧パルス重畳型プラズマイオン注入成膜法は、イオン注入を行いながら成膜できる事が魅力の一つであり、今後の発展が期待される。これを用いたイオン注入成膜技術の取り組みについて、応用研究(実証試験)段階に移行している2つの案件について紹介した。

### 表面技術協会ナノテク部会第48回研究会での依頼講演

川口雅弘 (都産技研)

表面技術協会ナノテク部会第48回研究会 (SURTECH展示会)

(一社) 表面技術協会

近年、カーボンナノチューブ、フラーレン、グラフェン等は、「ナノ炭素材料」として種々の産業応用が期待されている。中でもダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、耐磨耗性や高硬度を付与するための材料として利用されている。カーボン系材料は様々な機能を付与する事ができるため、工学的にも産業的にも重要な素材である。本研究会では、グラフェンやDLC等の炭素系材料の作成法とその応用について、実際の分析事例を交えてその新展開について解説した。

### 表面形態測定を利用した耐候性評価

清水研一・西村信司・中西正一 (都産技研)

プラスチック

日本プラスチック工業連盟

プラスチック成形品の耐候性評価を適切に行うためには、力学物性の評価のみでは不十分であり、何らかの構造解析手段を組み合わせるべきである。一つの手段として走査型白色干渉計による表面形態測定を用いた事例を紹介した。

## 高温標準の簡易的実現方法

佐々木正史 (都産技研)

第25回国際計量計測展 Intermeasure 2012

(一社) 日本計量機器工業連合会

高温用熱電対を校正するための次世代の定点である金属-炭素共晶点の標準供給が始まった。そこで校正事業所等で簡易に実現でき、実用標準として使用可能である金属-炭素共晶点セルを開発、評価した結果を紹介した。

## 技術情報誌 OHM 3月号に記事「自然光を利用し省エネを実現したLED照明システム」掲載

佐藤研 (都産技研)

技術総合誌 OHM

(株) オーム社

三福(株)を含めた2社と、都産技研が共同開発した直管型LED照明システムを紹介した。自然光の恩恵を最大限に活かしつつ、配光特性に注目する事で、省エネと必要照度の確保を両立した調光システムであることを紹介した。

## Development of the PTFE electrode fail for a gas electron multiplier

若林正毅・小宮一毅・藤原康平・小林丈士 (都産技研), 浜垣秀樹 (東大), 竹谷敦 (理研)

RIKEN Accelerator Progress Report, Vol.45, (2011)

(独) 理化学研究所 仁科加速器研究センター

GEMは使用中に放電による絶縁層の炭化が起り電極間が短絡する故障がしばしば発生する。この原因は絶縁層樹脂のトラッキング現象と考えアーク放電特性がより良好であるPTFEフィルムを用いてGEMフォイルの作製を行った。

## Failure analysis methods of GEM

小宮一毅・若林正毅・藤原康平・小林丈士 (都産技研), 浜垣秀樹 (東大), 竹谷敦 (理研)

RIKEN Accelerator Progress Report, Vol.45, (2011)

(独) 理化学研究所 仁科加速器研究センター

ガス電子増幅器の故障解析手法として研磨法, イオンミリング法, ミクロトーム法を用い評価を行った。その結果, GEMの断面解析に最も向いていたのはミクロトーム法であった。

## 絶縁にテフロンフィルムを用いたGEMフォイルの開発

小宮一毅・藤原康平・小林丈士 (都産技研), 若林正毅・玉川徹・武内陽子・竹谷篤 (理研), 浜垣秀樹 (東大)

第9回 Micro-Pattern Gas Detector 研究会

長崎総合科学大学, 高エネルギー加速器研究機構・測定器開発室  
通常GEMフォイルは絶縁層にはポリイミド/LCP (Liquid Crystal polymer) フィルムが用いられる。また, 電極の成形, 加工の難しさ, コストなどの問題で他のフィルムを用いて試作をされた例はほとんどない。我々は炭化の原因がトラッキング現象であると考え, 従来のものに比べアーク放電特性が強いPTFEフィルムを絶縁層としたGEMを考案, 作製した。この新しく開発したGEMフォ

イルの作製過程とその結果について発表した。

## どんな時代も生き抜いたシンプルな塗装技術と向き合う一拭き漆 [摺り漆] 仕上げ

神谷嘉美 (都産技研)

塗装工学, Vol.47, No.4, pp.119 (13) -124 (18), (2012)

日本塗装技術協会

もっともシンプルな塗装技術である「拭き漆」に着目し, 塗布回数ごとの材質の変化について, 表面観察・色彩・光沢・断面などについて調査した結果をまとめた。更に塗装前の木材加工の表面状態について, 表面粗さ測定を行った事例について紹介した。

## Application of low environmental load nickel electroplating used citric acid to plating of electronic components (環境低負荷型クエン酸ニッケルめっきの電子部品用めっきへの適用)

浦崎香織里, 土井正 (都産技研), 尾家義明, 山下嗣人 (関東学大学)

International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2012

平成24年度採択文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業

クエン酸ニッケルめっきの電子部品用めっきへの適用を目的とし, 陰極板を回転させてめっきを行う装置を用いて浴中の電流密度がめっき皮膜に及ぼす影響について検討したところ, 電流密度の違いによって皮膜外観及び皮膜特性が異なる事が示された。よって, 高電流密度で行う電子部品用めっきに適用するにはめっき浴組成の検討が必要である事がわかった。

## 摩擦攪拌接合法による異種金属接合

青沼昌幸 (都産技研), 中田一博 (接合研)

塑性と加工 53巻, 621号, 869-873, (2012)

(一社) 日本塑性加工学会

摩擦攪拌接合法は従来の溶接法と比べて優れた特徴を持ち, 今後, 異種金属接合を含めて適用が進むと思われる。本稿では, 従来法による異種金属接合の問題点を挙げるとともに, 摩擦攪拌接合法による異種金属接合について, 研究・検討例を中心に解説した。

## 市販マグネシウム合金の異材摩擦攪拌接合性と接合界面微細構造

青沼昌幸・岩岡拓・寺西義一・森河和雄 (都産技研)

平成24年度 埼玉県産業技術総合センター 研究発表会

埼玉県産業技術総合センター

工業用純チタンを, 市販マグネシウム合金と摩擦攪拌接合し, 母材組成と母材を構成する相が, 接合性と異種金属接合界面の組織形態及びその微細構造に及ぼす影響について検討を行った結果について解説した。

## Mg-Al-Zn混合粉の焼結とその焼結体の強度

岩岡拓・青沼昌幸 (都産技研)

平成24年度 千葉県産業支援技術研究所 研究成果発表会

千葉県産業支援技術研究所

近年開発されている高強度・耐熱マグネシウム焼結合金のプロ

セスは工程の複雑化により生産性に課題が残されている。そこで、取扱いやコスト面で利点のあるプロセスの適用のための基礎検討について紹介した。

#### 環境対応型亜鉛合金ダイカストの調査研究

佐藤健二 (都産技研)

鉛と亜鉛, Vol.50, No.269, 56-66, (2013)

日本鋳業協会

亜鉛合金ダイカストの離型剤フリー技術の開発のため、カップ試験片を用い、離型剤有無によるダイカスト押出時の離型力や金型/ダイカスト間の摩擦係数を調べた。離型剤なしの場合の金型への焼付きやかじり防止のためのセラミック被覆金型の効果を調べた。

#### 亜鉛合金ダイカストの粒間腐食

佐藤健二 (都産技研)

鉛と亜鉛, Vol.49, No.266, 12-18, (2012)

日本鋳業協会

亜鉛合金ダイカストは3次元的な形状生成性と強度特性に優れた特性を持つが、Pb, Cd, Snの不純物元素の数十ppm程度の過剰混入によって粒間腐食を引き起こす。特に最近、主に東アジアからの輸入品の粒間腐食による破損事故などのトラブルが多発している。ここでは、粒間腐食のマクロやミクロ組織解析事例から、その特徴と解析・試験法等について解説した。

#### 超音波振動の摩擦低減メカニズムの解明と板成形への援用

片岡征二 (山陽プレス工業(株)), 玉置賢次 (都産技研)

塑性と加工, 53巻, 618号, 601-605, 2012

(一社)日本塑性加工学会

超音波振動により摩擦が低減する事が知られている。しかしながら、摩擦低減メカニズムはまだ十分に解明されていない。そこで、摩擦低減メカニズムを明らかにするための研究の一部を紹介し、塑性加工への超音波振動の利用についても紹介した。

#### ダイヤモンドコーテッド工具によるドライプレス加工

片岡征二 (山陽プレス工業(株)), 玉置賢次・横澤毅・中村健太 (都産技研)

塑性と加工, 54巻, 626号, 215-219, (2013)

(一社)日本塑性加工学会

ダイヤモンド膜をプレス加工用金型にコーティングし、ステンレス鋼板の絞り加工及びせん断加工のドライプレス加工実現の可能性について検討した研究の一部を紹介した。ダイヤモンド膜を塑性加工で利用する上でのトライボロジー特性についても紹介した。

#### 導電性セラミックス工具によるドライプレス加工

玉置賢次 (都産技研), 真鍋健一 (首都大), 片岡征二 (山陽プレス工業(株))

塑性と加工, 54巻, 626号, 230-234, (2013)

(一社)日本塑性加工学会

導電性セラミックスをプレス加工用金型に適用し、絞り加工、しごき加工、せん断加工のドライプレス加工実現の可能性について検討した研究の一部を紹介した。また、併せて導電性セラミックスの放電加工性についても紹介した。

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 近藤 幹也

副委員長 田中 実 竹内 由美子

委員 横澤 毅 瓦田 研介 櫻井 昇

事務局 梶本 博司 中田 修 植松 卓彦 秦 由梨加

表紙デザイン 中田 恵子

※本研究報告から転載する場合には、前もって都産技研に連絡の上、了承を得てください。

本研究報告の内容は、ホームページでも PDF ファイルをご覧ください。

ホームページ：<http://www.iri-tokyo.jp/>

登録番号 25 (本) 6

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

研究報告 第 8 号 (2013)

平成 25 年 9 月 20 日発行

ISSN1881-8676

CODEN:KHCDBB

発行 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

経営企画部 広報室

〒135-0064 東京都江東区青海 2-4-10

TEL. 03-5530-2521

FAX. 03-5530-2536

URL. <http://www.iri-tokyo.jp/>

印刷所 株式会社信英堂

〒160-0022 東京都新宿区新宿 5-14-11

TEL. 03-3357-6711

FAX. 03-3357-6890



古紙パルプ配合率70%以上  
白色度70%再生紙を使用しています。

石油系溶剤を含まないインキを使用しています。

研究報告 第8号 平成25年(2013)  
平成25年9月



古紙配合率70%  
白色度70%の再生紙を使用しています

石油系溶剤を含まないインキを使用しています