ISSN　1883-2350（Print）

REPORTS
OF THE
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE
OF SHIZUOKA PREFECTURE

No.2　SEPTEMBER　2009

静岡県工業技術研究所研究報告

第　２　号
平成21年9月

静岡県工業技術研究所
静岡市葵区牧ヶ谷2078番地

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE OF SHIZUOKA PREFECTURE
2078 Makigaya, Aoi-ku, Shizuoka city, Shizuoka, 421-1298 Japan

目　　次

静岡県工業技術研究所（静岡）

Ⅰ　報　　告

Ⅱ　研究ノート

Ⅲ　抄　　録

沼津工業技術支援センター

Ⅰ　研究ノート

Ⅱ　抄　　録

富士工業技術支援センター

Ⅰ　報　　告

Ⅱ　研究ノート

Ⅲ　抄　　録

浜松工業技術支援センター

Ⅰ　報　　告

Ⅱ　研究ノート

Ⅲ　抄　　録

分野別目次

材料分野

Ⅰ　報　　告

Ⅱ　研究ノート

Ⅲ　抄　　録

機械電子分野

Ⅰ　報　　告

Ⅱ　研究ノート

Ⅲ　抄　　録

食品分野

Ⅰ　研究ノート

環境分野

Ⅰ　報　　告

Ⅱ　研究ノート

Ⅲ　抄　　録

バイオ分野

Ⅰ　研究ノート

Ⅱ　抄　　録

ユニバーサルデザイン・工芸分野

Ⅰ　報　　告

Ⅱ　研究ノート

製紙分野

Ⅰ　報　　告

Ⅱ　研究ノート

繊維高分子材料分野

Ⅰ　報　　告

プロジェクト研究

Ⅰ　報　　告

Ⅱ　研究ノート

Ⅲ　抄　　録

REPORTS
OF THE
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE
OF SHIZUOKA PREFECTURE

静岡県工業技術研究所研究報告

静岡県工業技術研究所

静岡市葵区牧ヶ谷2078番地

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE OF SHIZUOKA PREFECTURE

2078 Makigaya, Aoi-ku, Shizuoka city, Shizuoka, 421-1298 Japan

【報告】

におい情報処理の産業応用に関する研究

― におい計測装置開発 ―

におい計測プロジェクトスタッフ　田中　進*　宮原鐘一**　油上　保***
竹居　翼****

Study about industrial application of Odor information processing

- Development of the Odor measurement devices -

Susumu Tanaka, Shouichi Miyahara, Tamotsu Yugami, and Tasuku Takei

There are many Industries that have a close relation in Odor as food, cosmetics, spice, various agriculture and forestry marine products, in Shizuoka prefecture.

Shizuoka prefecture adopted the study of the odor measurement technique for industrial application with 'the prefecture project study' from 2006 to 2008. We studied about measurement technique that had the following characteristics.

1) Development of QCM (Quartz Crystal Microbalance) odor sensors (gas-chromatography material type, SAM type) that have membranes which adsorb odor molecules.
2) Development of Odor measurement devices that using QCM sensors.
3) Study of Odor data analyzing tequnique.

We report the odor measurement devices that developed in last 3years.

１．はじめに

静岡県では、食品、化粧品、香料、様々な農林水産物、内装材など「におい」に深いかかわりを持つ産業が盛んである。そこで、県プロジェクト研究として、平成18年度から平成20年度に渡り、産業応用可能な高速・高精度なにおい計測手法について研究を行った。この中で我々は、

１）水晶振動子の表面ににおい（ガス）を吸着する性質を持つ膜（感応膜）を形成するタイプのにおい計測センサであるQCM（Quartz Crystal Microbalance）センサ（液相型・SAM型）開発。

２）QCMセンサを用いた様々なにおい計測装置開発

３）計測結果解析手法の研究

等を中心に研究を行ってきた。

本報告においては、プロジェクトの３年間で開発してきた「におい計測装置」について述べる。

２．方法

２－１　「におい計測セル」の開発

計測を行うためには、においセンサの周りを計測しようとするサンプルガスで満たす必要がある。計測したい空間にセンサを剥き出しで設置することも考えられるが、いつでも可能な訳ではなく、またセンサ動作温度の安定化や薄い水晶板であるセンサ保護の観点からも、センサを容器に入れた状態で計測することが一般的である。この計測用センサ容器をセルと呼ぶ。計測は、サンプルガスをセルに導き、排出することで行う。計測は通常、感応膜の種類の異なる複数のQCMセンサを用いるので、複数のセンサをセットできるセルも有用である。センサの材質としては、におい物質との反応や吸着を抑えるた

*）現 ユニバーサルデザイン工芸科長　**）現 材料科　***）現 機械電子科　****）現 沼津工業技術支援センター

めにテフロン系の素材が望ましいが、形状や強度等の問題で困難であれば、金属で作製して内側をテフロンコートすることも行う。

２－２　「におい計測用回路」の開発

QCMセンサは水晶振動子の共振現象を応用したセンサであるので、安定した発振を起こし、におい物質吸着による周波数変化を正確に計測できる回路が必要となる。また、発振周波数のみでなくにおい信号に相当する周波数変動成分のみの取り出しも回路で実現した。

２－３　「におい計測装置」の開発

現場や研究室等用途に応じて以下の計測装置を開発した。

１）標準型

研究室で使うことを想定して開発。水晶振動子の温度特性から測定誤差が１Hz未満となるような温度補償機能（恒温槽±0.2℃）を付けた。

外気温やサンプルの温度変化に関わらず安定した計測が行える。８以上のセンサを同時に使用可能で、チューブポンプを利用することにより、各センサに独立して流量制御を行うことが可能。研究室内の「乾燥無臭空気製造システム（18年度開発）」、や「におい成分ガス供給システム（18、19年度開発）」と併用して様々な計測を行う。

２）車載型

標準型の計測能力を落とさずにバンタイプの荷台に積載可能とした。工場排気等現地でなければ計測できない対象用。

３）屋外設置型

工場等の敷地境界や野原など周囲に電源等の取れない場所で１週間程度の連続計測することを想定して開発。におい情報以外に風向風速情報なども同時計測。データ記録、無線データ送信などの機能を持たせた。

４）携帯型

片手で持てる簡易計測用として開発。表示、通信機能を持たせた。

５）温度可変型

食品や内装材などの素材から発するにおいを安定して計測するために、加熱冷却機能を備えた計測装置。標準型と併用して使用する。

の５つである。

３．結果と考察

３－１　「におい計測セル」の開発

写真１にパラレルにおい計測セル（８チャンネル）を示す。下からサンプルガスを吸引し、８方向に等量ずつ排出する。各チャンネルには、それぞれQCMセンサをセットする。すべてのセンサがお互いに干渉することなく同時に計測できる利点がある。

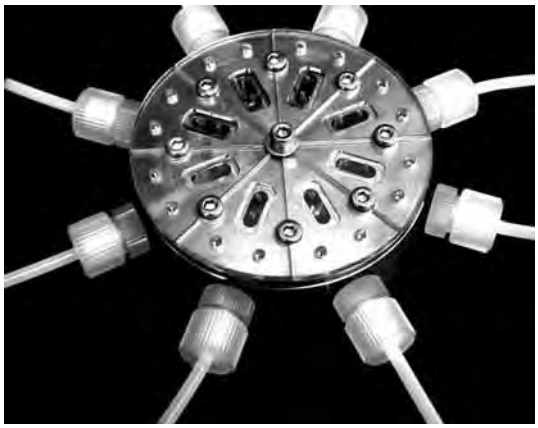


写真１　パラレルにおい計測セル

写真２　シリアルにおい計測セル

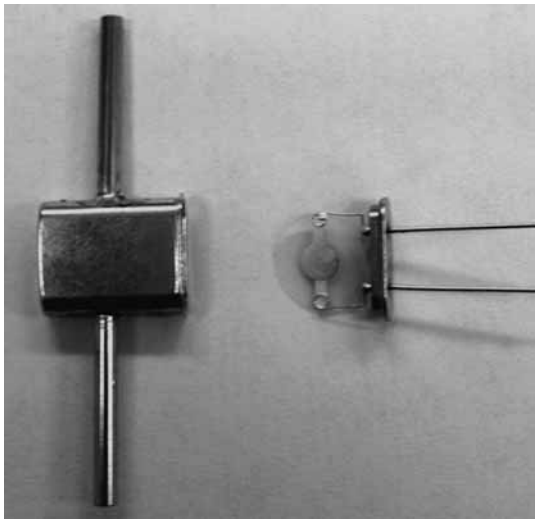


写真３　モノラルにおい計測セル

写真２にシリアルにおい計測セル（４チャンネル）を示す。４つのセンサを１つのサンプルガス流路に直線的に配置してある。すべてのセンサに同サンプル、同時間、同流量で供給することが容易でありサイズも小さくポンプも１台で済むという利点がある。

写真３にモノラルにおい計測セルを示す。超小型の容器にセンサを一つだけ収めたもので、接続法によりパラレル、シリアルなど自由にレイアウトできる。軽量でセルの容量も非常に少ないので、同じサンプルガス量でも、切り替わりが速いという利点がある。

３－２　「におい計測用回路」の開発

写真４　差分検出回路（１チャンネル分）

QCMセンサ出力と基準信号発生素子の双方の出力をアナログ信号と見て、アナログミキシングを行なうことにより、差分周波数をアナログ信号として取り出すことに成功した。（写真４）

５Ｖ単一電源の小基板でアナログ信号（サイン波）またはデジタル信号（方形波）として差分信号を出力する基板を開発した。

３－３　「におい計測装置」の開発

写真５～10に開発したにおい計測装置を示す。

写真５　標準型におい計測装置

標準型仕様

○センサ8CH（増設可能）
○恒温槽機能（±0.2℃）
○毎秒計測
○チューブポンプ（吸引）または
　マスフロー経由（押出）
○各種システムと連携可能

写真６　車載型におい計測装置

標準型仕様

○センサ8CH
○恒温槽機能（±0.2℃）
○毎秒計測
○チューブポンプまたは
　ダイヤフラムポンプ（吸引）
○AC100V

写真７　設置型におい計測装置

【報告】

標準型仕様

○センサ4CH
○風向風速、雨量、温湿度、気圧を同時計測
○毎秒計測
○無線通信機能：Bluetooth
○マイクロポンプ内蔵（吸引）

写真８　携帯型におい計測装置

標準型仕様

○片手で持てるサイズ
○センサ4CH
○通信機能付き
○専用マイクロポンプ内蔵（写真9）
○アダプタにより無線でデータ送信可能
○使用時間　３時間（006P×1）

写真９　専用マイクロポンプ

４．まとめ

工場の排気口や周囲、食品や内装材等のサンプルなど、におい計測を必要としているケースは多い。今回開発した計測装置を用い、QCMセンサの高速応答性を活かす形で、におい強度、におい成分、品種や状態の判別等に役立てて行きたい。

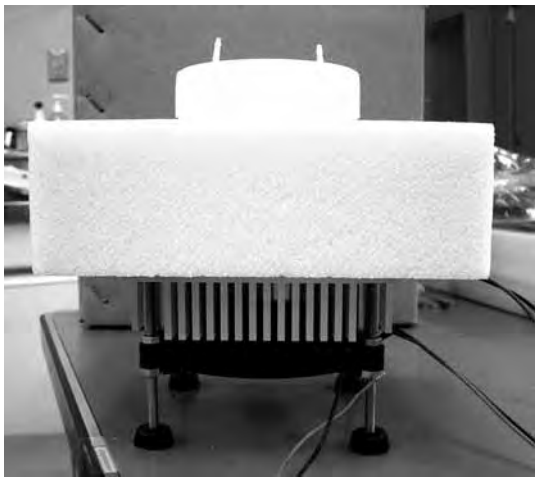


写真10　温度可変型におい計測装置

標準型仕様

○加熱冷却：ペルチェ素子（18W）
○温度可変範囲：10℃～100℃
○通信機能（RS-232C）
○外部制御可能
○DC12V
○専用容器：テフロン、ステンレス+テフロンコーティング。
容量150～300ml

謝辞

本研究の遂行に当たり、懇切丁寧なご指導を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科の中本高道准教授に、深く感謝の意を表します。

参考文献

１）田中：電気学会研究会資料目次，ケミカルセンサ研究会，27-30，2006.
２）田中，宮原，油上，竹居：静岡県静岡工業技術センター研究報告第52号，１-４，2007.
３）田中，宮原，油上，竹居：静岡県工業技術研究所研究報告第１号，1-4，2007.

【報告】

におい情報処理の産業応用に関する研究

― 自己組織化単分子膜を利用したQCMガスセンサ ―

におい計測プロジェクトスタッフ　宮原鐘一*　田中　進**　竹居　翼***

Study about Industrial Application of Ordor Information Processing.

― QCM Gas Sensor Using Self-Assembled Monolayer ―

Shouichi Miyahara, Susumu Tanaka and Tasuku Takei

QCM (Quartz Crystal Microbalance) operates based on the principle of controlling piezoelectric property of quartz crystal substrates from the surface, as a surface control type electric ceramic device. The oscillation frequency of QCM decreases in proportion to the weight of molecules adsorbed on QCM, so its utilization for various sensors have been intensively studied.

To control the molecular sensing performance of QCM by using functions of thin membranes, we have investigated surface modification method using Self Assembled Monolayer (SAM). In this report, thiol species were chosen among many candidates for SAM materials, and modification conditions of Au-electrodes surface on QCM using them were studied. Thiol molecules mostly form monolayer through a self-assembled process on gold, namely normal-SAM with hydrophobic surface.

In order to get hydrophilic one, a novel surface modification method based on SAM technique to form special membrane was devised and examined, namely hybrid-SAM. It was composed of thiol and linear-alkyl long-chained alcohol in which OH groups of alcohol were probably fixed outward in the membrane, as expected, because of the result that the surface hydrophilicity increased. Furthermore, the sensitivity for vaporized acetone of QCM modified with hybrid-SAM was found to be higher than that with normal-SAM.

The results implied that thiol-based normal- and hybrid-SAMs would contribute to the selective adsorption of gaseous molecules on QCM.

1．はじめに

におい計測という技術分野は、産業への応用が遅れていると言われている。しかし、近年では産業応用へ展開するための研究開発が活発化しており、食品をはじめ、様々な工業製品の生産や品質管理等に利用できるにおい計測システムが様々な研究機関で検討されている。静岡県においても企業ニーズ等に対応するための特別研究を遂行中であり、複数のガスセンサを組み合わせた「におい計測システム」の実現を目指している[1-4]。

水晶振動子微小天秤（Quartz Crystal Microbalance；QCM）は、液体や気体中の特定成分量を検知する電子素子（センサ）に応用できる[5-7]。素子構造の概略図を図１に示す。基板（φ８㎜）となる水晶は一般に人工単結晶が用いられることが多く、セラミックス基板の圧電特性を極表層から制御するという観点から、表面制御型のセラミックスセンサといえる。QCMの発振周波数は電極（φ４㎜）の表面に吸着した分子の重さに応じて減少するため、電

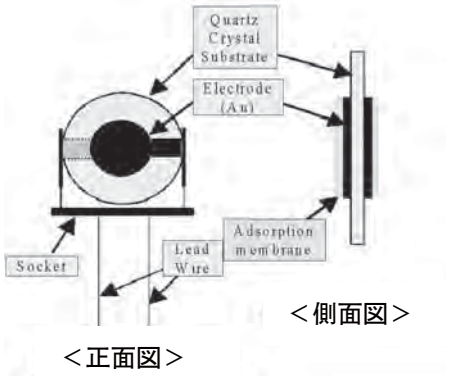


図１．QCMセンサの基本構造

*）現　材料科　　**）現　ユニバーサルデザイン工芸科長　　***）現　沼津工業技術支援センター

極上に付与した感応膜の表面特性がセンサ性能に大きな影響を及ぼす。

QCMの基本構造は比較的単純で扱い易いため、古くから膜厚計等に利用されてきた。感応膜の研究も進められており、電極表面に感応膜を付与することにより表面改質したQCMセンサが盛んに検討されている。近年、バイオセンサ等への応用例も数多く報告されている[8-13]。工場排気のにおいやガス成分の連続測定に適した機構であり、理論的には高精度測定に展開できる可能性も有している。ただし、半導体式ガスセンサが幅広く普及しているのに対し、QCMガスセンサの実用例に関する報告は非常に少ない状況にある。

QCMのセンサ性能においては、電極表面の吸着特性が最も重要な因子となるため、様々な感応膜が研究されている。本報告ではできるだけ薄い感応膜で表面修飾するという観点から自己組織化単分子膜（Self Assembled Monolayer；SAM）に注目し[14-19]、単分子膜あるいは単分子膜に準ずる感応膜で金電極の表面を改質する方法について検討した。

ナノレベルに薄膜化した感応膜を用いて表面改質した場合、多孔質感応膜と比較して表面積は低下するため応答感度では不利になる。一方、感応膜中での分子拡散が抑制されるため、応答速度では有利になると考えられる。さらに、集積化・微細化においても有利になり、電子素子としての設計自由度が向上する。ノイズ低減や信号増幅等による性能改善も期待できるため、におい計測を複合的に解析する計測システムに発展できる可能性も高まると考えられる。

アルカンチオールは、特定金属上に自己組織化的に単分子膜を形成する（図２参照）。金電極等を有するQCMにおいては、電極表面にチオール系のSAMを形成することは容易であり、アルカンチオールのSAMが感応膜になるように表面改質すると、アルキル基に起因して疎水性の表面が得られる。ヒドロキシルアルカンチオール等のように末端に親水基を有するチオール化合物を用いれば、親水性への表面改質も可能である。様々な末端官能基を有するチオール化合物が提案されているが、全般的に高価である。

本報告では、チオール系のSAMを基本構造としながらも、より簡便な手順で表面官能基を導入する方法について検討した結果の一部について報告する。アルカンチオール分子とアルコール分子が混在した膜構造を想定し（図３参照）、金の表面改質に利用できるか否かを検討した。自己組織化膜が形成する際にアルコール水酸基が膜表面に偏析することを期待したものであり、単分子膜に準ずる親水性薄膜が得られると考えた。金電極の表面改質に応用するための成膜条件や膜物性を評価した結果、この膜構造

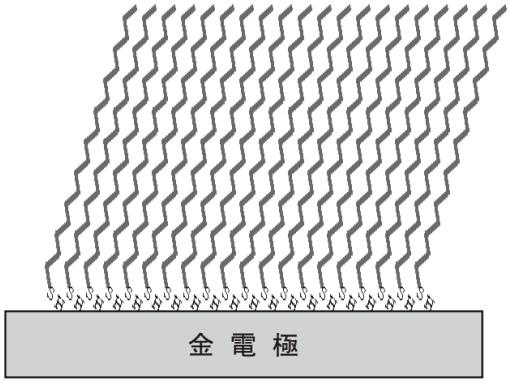


図２．オクタデカンチオールによる膜構造
（normal-SAM of ‘C18SH’）

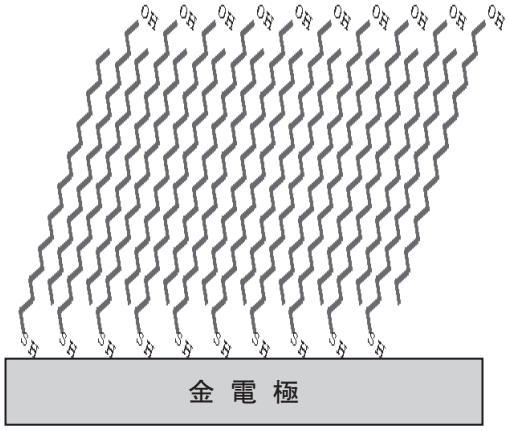


図３．オクタデカンチオールとオクタデカノールが混在した膜構造
（hybrid-SAM of ‘C18SH+C18OH’）

をQCM上に成膜できる可能性があり、ガスセンサの感応膜として有効であることが確認できた。

２．実験方法

２.１　表面改質概念

図２に示すSAMの基本構造を、normal-SAMと呼ぶこととする。金電極上に形成するチオール系S

AMにおいては、チオール基と金の密着性は非常に高いため、アルカンチオールが自己組織化的にAu（111）のホローサイト（隣接する３つの金原子の空隙部分）に結合する。ファンデルワールス力の影響により、アルキル鎖同士が相互作用し、金平面の垂線に対して約30°傾いて成膜する。高い配向性を持つ膜厚が数nm程度の単分子膜を形成し、金表面を疎水性に改質できる。

単分子膜の表面特性は膜表面に位置する官能基の性質に起因するため、チオール基の反対側の末端に所定の官能基を導入したチオール化合物を用いれば、様々な表面特性を得ることができる。ただし、目的に応じたチオール化合物を得るためには、複雑な合成反応を繰り返す必要がある。チオール基の反応性を配慮しながら、同一のアルキル鎖上に特定の官能基を共存させることは容易ではない。例えば、水酸基を導入すれば親水性の表面を実現できるが、11-hydroxy-1-undecanethiolは約￥12,000/10mgと非常に高価であり[20]、反応性が高いという観点からも、一般には扱い難い試薬である。

本報告では、normal-SAM表面にできるだけ簡便な手順で所定の官能基を配置する方法を検討した。例えば水酸基を導入するためには、オクタデカンチオールとオクタデカノールの組み合わせで対応できるのではないかと考えた。異種分子のアルキル鎖間でも相互作用が働き、オクタデカンチオールのSAM構造にオクタデカノールが取り込まれることを期待した。図３に示す長鎖アルコールとnormal-SAMのアルキル鎖が絡み合う膜構造を想定し、hybrid-SAMと呼ぶこととする。この新しい概念の膜構造が実現できれば、膜表面に編析したアルコール分子の水酸基の効果で親水性の表面が得られる。

一方、SAM構造の安定性は高く、表面官能基を導入したnormal-SAMを形成した後、二次的な反応を用いて官能基置換している例がある程であり、normal-SAMの状態からhybrid-SAMに展開することは困難である。そこで、自己組織化膜形成過程と二分子間のアルキル鎖相互作用過程を同時進行させることを考えた。アルカンチオールを用いてnormal-SAMを成膜する場合、通常はアルカンチオールのエタノール溶液を調製し、金を付与した基板を浸漬して成膜する。このSAM原料溶液に長鎖アルコールを添加することにより、hybrid-SAMが成膜することを期待した。すなわち、SAM原料溶液中でオクタデカンチオールとオクタデカノールを共存させれば、オクタデカンチオールのSAM構造にオクタデカノールのアルキル鎖が挿入される可能性があると考えた。

２.２　表面改質条件

金を付与したガラス基板上に各種膜を形成し、表面改質の効果を評価した。ガラス基板は、大きさは18×22㎜で厚さ1.1㎜のコーニング1737を用いた。スパッタリング法用いて、約100nmの厚さでAu（111）を成膜した。成膜後に大気中500℃で１時間のアニールを行い、金の密着性・結晶性・導電特性等を改善した。

表面改質の条件を、表１に示す。SAM原料溶液の組成および表面に導入されると思われる官能基が記載されている。‘Au’は金のみであり、表面改質していないことを示す。‘C18SH’はオクタデカンチオールを用いたSAM原料溶液による表面改質を示しており、表面にアルキル基を有するnormal-SAMの付与を想定している。‘NH2-C2SH’はアミノエタンチオールを用いたSAM原料溶液による表面改質を示しており、表面にアミノ基を有するnormal-SAMの付与を想定しているが、アルキル鎖が短いことが懸念される。

‘C18SH＋C18OH’はオクタデカンチオールとオク

表１．感応膜の形成に用いた各種原料溶液の組成

記号	チオール種	アルコール種	混合比(mol) チオール：アルコール	溶媒	膜表面へ導入を 期待する官能基
Au	－	－	－	－	なし（ 未処理のAu ）
C18SH	1 -octadecanethiol	－	－	ethanol	-CH 3 （normal-SAM）
NH2-C2SH	2 -aminoethanethiol	－	－	ethanol	-NH 2 （normal-SAM）
C18SH＋C18OH	1 -octadecanethiol	1 -octadecaneol	1 ： 1	ethanol	-OH（hybrid-SAM）

タデカンノールを１:１のモル比で混合したSAM原料溶液による表面改質を示しており、表面に水酸基を有するhybrid-SAMの形成を期待している。いずれのSAM原料溶液も低濃度（数mM）のエタノール溶液であり、各基板を室温中で浸漬した。所定時間後に取り出し、エタノールで洗浄しスピンドライで乾燥した後、表面改質した金表面の親水・疎水性（水接触角）等の変化を評価した。

２.３　QCMガスセンサ

金を付与した水晶基板について２.２節と同様の条件にて表面改質を行い、QCMガスセンサとしての応答特性を評価した。水晶基板は、直径８㎜で厚さ80μmのATカット人工単結晶を用いた。両面の金電極は直径４㎜であり、スパッタリング法を用いて膜厚約100nmで成膜した後、大気中500℃で１時間のアニールを行った。

３．結果および考察

３.１　表面改質効果

水接触角の測定結果を図４に示す。金膜を付与したガラス基板の水接触角（θ[°]）は浸漬時間と共に飽和する傾向があり、その値は表面改質条件により異なっている。表面改質の効果により、電極表面の親水・撥水性が変化していることが確認できる。

水接触角は浸漬時間が数十時間以上で飽和し、その値はC18SH＞C18SH＋C18OH＞NH2－C2SH≧C18OH＞Auの順番になっている。C18SHにおいては、膜表面のアルキル基の効果により撥水性を示している（θ≒130°）。これに比較して、C18SH＋C18OHではC18SHよりも親水化しているため（θ≒100°）、膜表面に水酸基が導入されている可能性が高いと予測される。NH2-C2SHにおいては、膜表面のアミノ基の効果により親水性を示していると思われる（θ≒80°）。

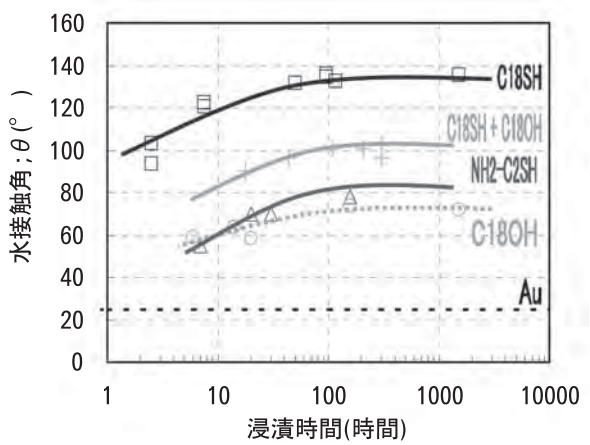


図４．各種溶液への浸漬時間と得られた膜の水接触角の関係（金膜付ガラス基板使用）

３.２　ガス応答特性

蒸留水のヘッドスペースガスと乾燥空気の混合比を変えることにより、相対湿度を調整した。また、メタノールやアセトンのヘッドスペースガスと乾燥空気の混合比を変えて、メタノールガスやアセトンガスの雰囲気濃度を調整した。様々な表面改質を施したQCMガスセンサについて、相対湿度に対する応答特性を図５～７、メタノールガス濃度に対する応答特性を図８、アセトンガス濃度に対する応答特性を図９～10に示す。低感度ながらも出力値としては安定しており、処理方法により応答特性が異なる

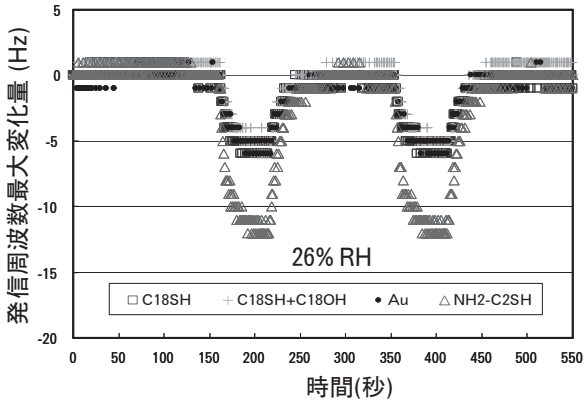


図５．相対湿度26%RHの空気を導入した際のQCMガスセンサの応答挙動（生データ）

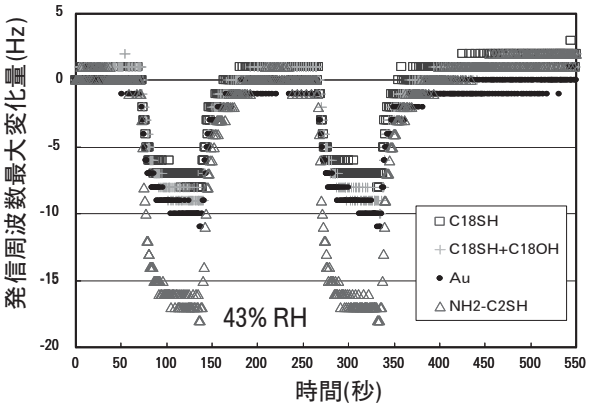


図６．相対湿度43%RHの空気を導入した際のQCMガスセンサの応答挙動（生データ）

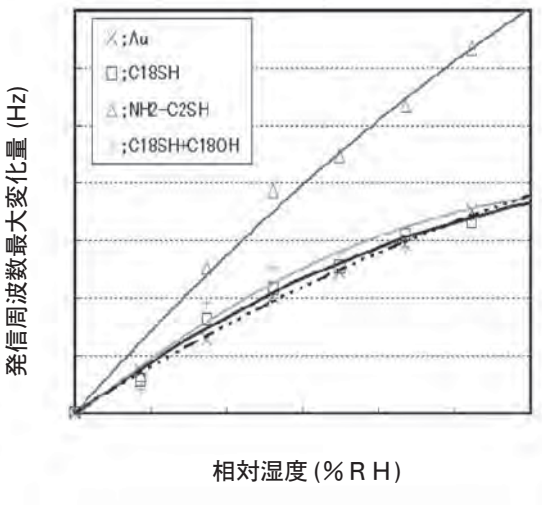


図７．相対湿度に対するQCMガスセンサの発信周波数最大変化量（感度特性）

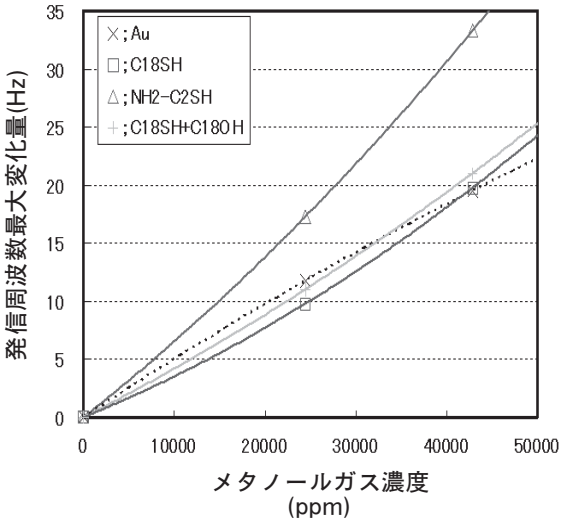


図８．メタノールガス濃度に対するQCMガスセンサの発信周波数最大変化量（感度特性）

ことから、表面改質による効果の差が確認できる。

感度特性としては、湿度やメタノールガスに対してNH2-C2SH＞C18SH≒C18SH＋C18OH≒Auの順番になっているが、アセトンガスに対してはNH2-C2SH＞Au＞C18SH＋C18OH＞C18SHの順番になっている。

C18SH＋C18OHとC18SHを比較して、アセトンガス濃度に対する感度はC18SH＋C18SHの方が高くなっており、膜表面に水酸基が導入された効果が類推される。18SH＋C18OHにおいては、図３に示すhybrid-SAMに準ずる膜構造が実現できている可能性が高いと考えられる。NH2-C2SHではアルキル鎖は短いためSAM構造が乱れている可能性はあるが、いずれのガス種に対しても本報告中で最も高感度な感応膜であることが確認された。ただし、ガス選択性は乏しいように見受けられる。また、Auのみでも応答感度を有していることは確認できたが、感応膜としての安定性や汚れ等により経時変化等が懸念される。

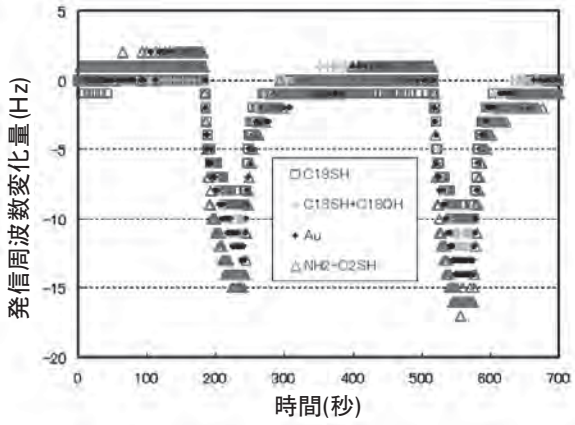


図９．アセトンガス濃度が31740ppmおよび37040ppmの乾燥空気を導入した際のQCMガスセンサの応答挙動（生データ）

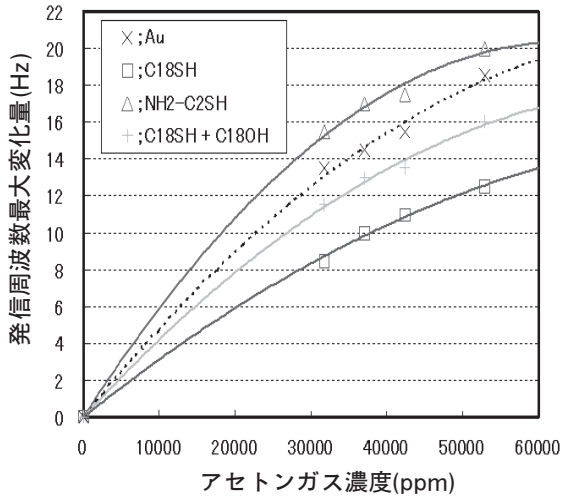


図10．アセトンガス濃度に対するQCMガスセンサの発信周波数最大変化量（感度特性）

４．まとめ

超薄膜による表面改質技術を利用しQCMガスセンサのガス応答特性を制御する目的で、SAM系感応膜の実用化の可能性について検討した。特に、直鎖アルコールをnormal-SAMに組み込むという新しい概念に基づいたhybrid-SAM感応膜を考案し、その効果について検討した。オクタデカンチオール

とオクタデカノールの組み合わせることにより、オクタデカンチオールのSAM構造にオクタデカノールのアルキル鎖が挿入され、オクタデカノールの水酸基が膜表面に安定配列することを期待した。

実際に金表面を表面改質してみると、水接触角や有機溶剤系ガスの吸着特性等を制御できることが確認できた。要するに、hybrid-SAMという新しい概念の膜構造を用いて、金表面に水酸基を導入できる可能性があることが分かった。さらに、水酸基以外の官能基導入にも展開できる可能性も考えられる。膜構造や成膜機構等に関して充分に解明できている訳ではないが、hybrid-SAMの実現性について提案できるレベルに到達できたと考えている。

QCMガスセンサは応答感度やガス選択性等に課題を残しており、複数センサからの情報を同時解析する試みも開発途上にある。normal-SAMやhybrid-SAMを用いた表面改質法も未だ研究途上の技術と言えるが、ガス感応膜として利用できる可能性があることは確認できた。自己組織化的に形成する薄膜を感応膜に利用することができれば、センサの小型化や集積化において有効であり、複数のセンサを統合した計測システムを構築するのにも適している。さらに、測定ガスサンプリング時のガス濃縮や積分化、測定回路設計による信号増幅やノイズ低減等を検討することにより、“におい”計測システム実用化の可能性は益々拡大できると思われる。

謝辞

本研究は平成18年度静岡県プロジェクト研究「におい情報処理の産業応用に関する研究」の一環として実施したものであり、個々に期して関係各位に謝意を表します。

また、本研究の遂行に当たり、懇切丁寧なご指導を賜りました静岡大学工学部の田中康隆准教授、奥谷昌之准教授、久保野敦史准教授、鈴木久男教授並びに藤波達雄教授に、深く感謝の意を表します。

参考文献

１）宮原鐘一，静岡工業技術センター研究報告，No50，5-10，2005.

２）田中進，電気学会研究会資料,ケミカルセンサ研究会，27-30，2006.

３）田中進，宮原鐘一，油上保，竹居翼，静岡工業技術センター研究報告，No52，1-4，2007.

４）宮原鐘一，田中進，油上保，竹居翼，静岡工業技術センター研究報告，No52，5-11，2007.

５）G. Sauerbrey，Z. Phys.，No.155，206-222，1959.

６）I. Reviakine，A. N. Morozov and F. F. Rossetti，J. Appl. Phys.，Vol.95，No.12，7712-7716，2004.

７）黒岩真弓．中澤光男，IEEJ Trans. SM，Vol.124，No.3，93-97，2004.

８）岡畑恵雄，ぶんせき．Vol.10，606-609，2003.

９）岡畑恵雄，古澤宏幸，IEEJ Trans. SM，Vol.123，No.11，459-464，2003.

10）S. Kurosawa，H. Aizawa and J. W. Park，Chem. Sens.，Vol.19，No.3，130-138，2003.

11）野村俊明，山村聡，蟻川幸彦，IEEJ Trans. SM，Vol.125，No.1，21-26，2005.

12）高藤智史，秋谷昌宏，IEEJ Trans. SM，Vol.125，No.3，141-145，2005.

13）菊地正志，伊藤司，白鳥世明，IEEJ Trans. SM，Vol.126，No.12，631-636，2006.

14）J. Sagiv，J. Am. Chem. Soc.，Vol.102，92-98，1980.

15）R. G. Nuzzo and D. L. Allara，J. Am. Chem. Soc.，Vol.105，4481-4483，1983.

16）K. Shimazu，I. Yagi，Y. Sato，and K. Uosaki，Langmuir，Vol.8，1385-1387，1992.

17）桑畑進，Electrochemistry，Vol.67，No.1，90-95，1999.

18）近藤敏啓，魚崎浩弘，DOJIN NEWS，No.91，3-7，1999.

19）櫂田俊一監修，21世紀版薄膜作製応用ハンドブック，535-540，2004.

20）㈱同仁化学研究所，総合カタログ，第24版，362，2004.

【報告】

におい情報処理の産業応用に関する研究

― におい識別に関する試み ―

におい計測プロジェクトスタッフ　油上　保*　田中　進**　竹居　翼***

Study about Industrial Application of Odor Information Processing

- Experiment of Odor Identification -

Tamotsu Yugami, Susumu Tanaka and Tasuku Takei

We worked on the research and development from 2006 to 2008 about the odor measurement technique that is high speed / high precision. We developed the odor measurement system which we used a QCM (Quartz Crystal Microbalance) sensor.

One purpose of this research is achievement of the odor recognition system. We tried the oder identification by using the neural network for the response of the QCM sensor of a multi channel.

We report on the case using LVQ as one technique of the neural network in this report.

1．はじめに

工場や商業施設の臭気対策、食品・化粧品の商品開発や品質管理等をはじめとして、様々な分野でにおいの計測や評価・分析などのニーズが拡大している。従来からにおいの評価や分析は、人の鼻による官能試験やガスクロマトグラフや質量分析（GC/MS）等の機器分析により行われている。しかし、官能試験では体調や疲労の影響、機器分析では、測定に要する時間が長い、前処理が必要、連続的な測定ができないといった問題もある。

我々は、平成18年度から平成20年度の静岡県プロジェクト研究において、水晶振動子に感応膜を形成したＱＣＭ（Quartz Crystal Microbalance）においセンサを利用した高速・高精度なにおい計測手法について研究開発を行った。ＱＣＭにおい計測システムのセンサ応答は、においサンプルごとに特有な異なる応答パターンを示すため、センサ応答を各においサンプルごとに分類できれば、ＱＣＭにおいセンサを用いたにおい識別装置の実現が期待できる。

におい評価への応用を目的として、においの識別について、①温度可変型におい計測装置の開発、②同装置を用いた計測、③計測データのニューラルネットワークを利用した解析、といった内容により取り組んだ。

2．方法

2.1　温度可変型におい計測装置の開発

におい物質は温度により揮発量が変化するため、指定した温度条件下でのサンプルが発生するにおいを計測できることが望まれる。そこで測定対象サンプルを、温度コントロールしながらにおいの計測が行える温度可変型におい計測装置[1)]を開発した。

2.2　においサンプルの計測

においサンプルとして４種類の発泡素材（ウレタン発泡体２種類、ポリエチレン発泡体、ゴム発泡体）を前項で示した温度可変型におい計測装置を用いて、80℃に加温し、加温開始から１時間経過した時点から計測を行った。図１に測定系の概要を示す。ひと

*）現　機械電子科　　**）現　ユニバーサルデザイン工芸科長　　***）現　沼津工業技術支援センター

【報告】

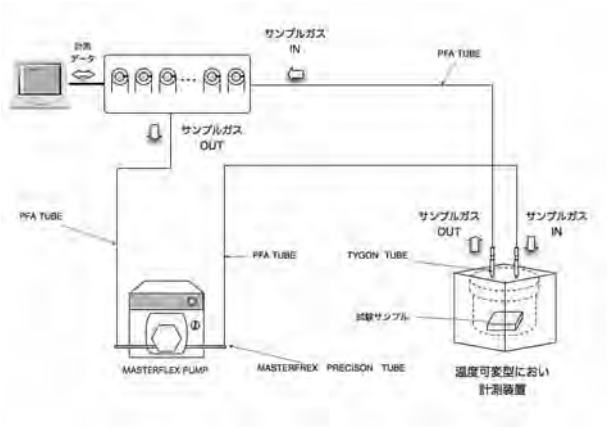


図１　測定系の概要

つの試料に対して、計測とドライエアーによるセンサのパージをそれぞれ20分間ずつ３回繰り返して１計測とした。計測には、温度センサと６chのＱＣＭにおいセンサを用いた。

２.３　データ前処理と主成分分析（PCA）

計測におけるＱＣＭにおいセンサの応答の最大値を特徴ベクトルとして採用し、データの前処理として正規化を式(1)により行った。

$$Xn_i(t) = \frac{x_i(t)}{\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i(t)^2}} \qquad (1)$$

N：センサ数
$x(t)$：センサ応答の最大値

においサンプルごとの分離の度合いを確認するため、特徴ベクトルの主成分分析（PCA）を行った。主成分分析は、試料Ａ～Ｄの各試料No.1～８の計測データからそれぞれ22個の特徴ベクトルを用いて行った。また、主成分分析は、特徴ベクトルの正規化を行った場合と行わなかった場合の両方について行い、前処理の効果を確認した。

２.４　学習ベクトル量子化法（LVQ）

学習ベクトル量子化法（LVQ：Learning Vector Quantization）[2]は、Kohonenによって提案された競合型ニューラルネットワークの一種であり、入力データのパターン分類を行う教師あり学習である。図２にLVQのネットワーク構造を示す。

競合層の各ニューロンはそれぞれコードブックベクトルを持っており、式(2)を満たすような、入力ベクトルに対して最もユークリッド距離が近いコードブックベクトルを持つニューロンｃに対して、ｃが属するクラスと入力ベクトルのクラスが同じ場合は、m_cを式(3)に従い入力ベクトルに近づけ、クラスが異なる場合はm_cを式(4)に従い入力ベクトルから遠ざける。この過程を繰り返して学習を行っていく。（図３）

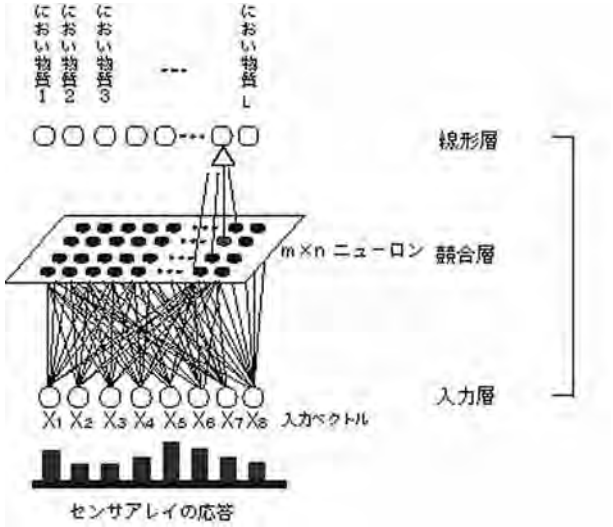


図２　LVQのネットワーク構造

$$c = \arg\min\{\|x - m_i\|\} \qquad (2)$$

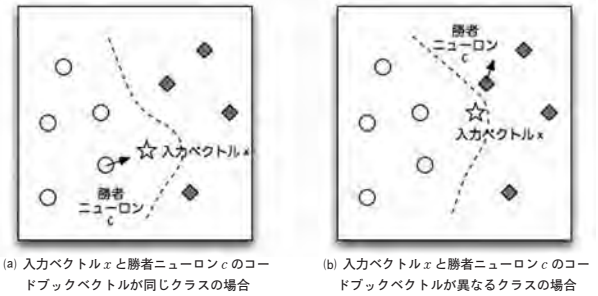
$$m_c(t+1) = m_c(t) + \alpha(t)[x(t) - m_c(t)] \qquad (3)$$

if x and m_c belong to the same class

$$m_c(t+1) = m_c(t) - \alpha(t)[x(t) - m_c(t)] \qquad (4)$$

if x and m_c belong to the different classes

x：入力ベクトル
m_i：競合層のコードブックベクトル
m_c：入力ベクトルに最も近い競合層のコードブックベクトル
α：学習係数（初期値 0.1以下）
t：学習回数



(a) 入力ベクトルxと勝者ニューロンcのコードブックベクトルが同じクラスの場合
(b) 入力ベクトルxと勝者ニューロンcのコードブックベクトルが異なるクラスの場合

図３　LVQの学習原理

各試料とも２.３項にて採用した22個の特徴ベクトルデータの中から、LVQの参照ベクトルの初期値として、３、５、７個を選び、学習用ベクトルとして８、９、10個を、残りを識別評価用として、９

通りに対して、組み合わせをランダムに変えて学習と識別テストをそれぞれ20回繰り返した。この時、学習回数を100回、学習率を0.01とした。

また、主成分分析の場合と同様、特徴ベクトルの正規化処理の有無による結果の比較を行い、正規化による前処理の効果を確認した。

3．結果

3.1　温度可変型におい計測装置

測定対象サンプルを、ペルチェ素子を用いて温度コントロールしながらにおいの計測が行える温度可変型におい計測装置（写真１）を開発した。

温度コントロール範囲：10℃～100℃

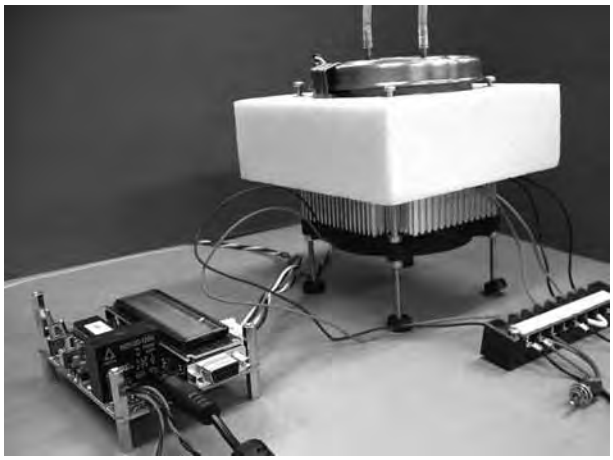


写真１　温度可変型におい計測装置

3.2　QCMにおいセンサ応答

試料Ａから試料Ｄのセンサ応答を図４から図７に示す。

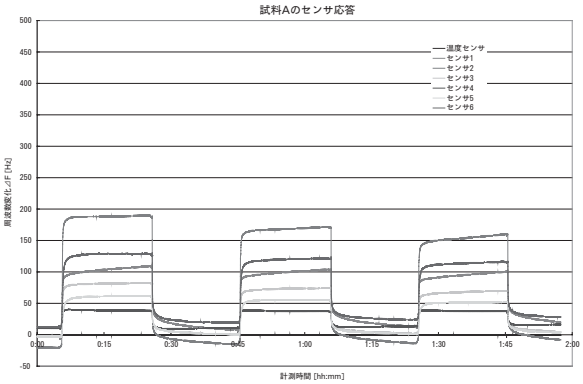


図４　試料Ａのセンサ応答

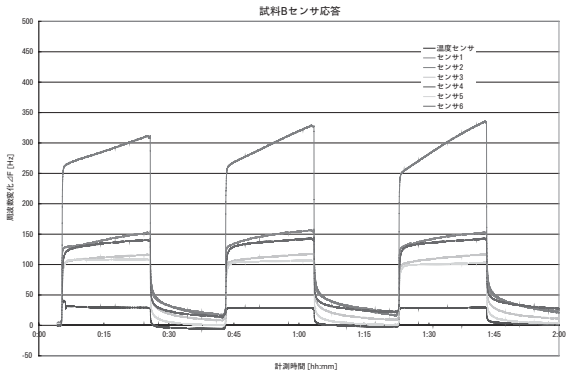


図５　試料Ｂのセンサ応答

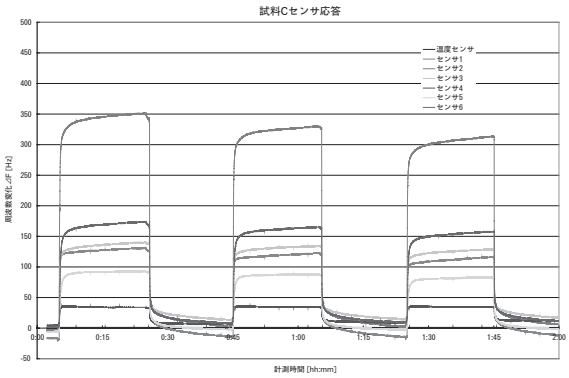


図６　試料Ｃのセンサ応答

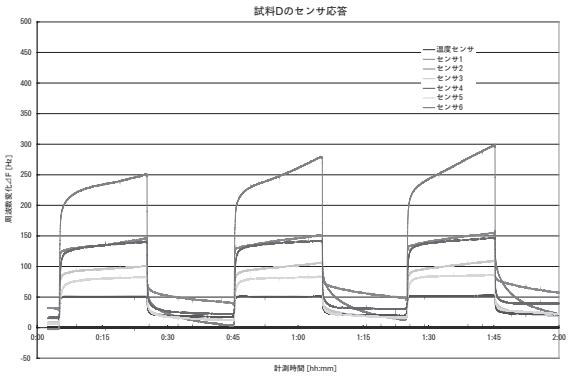


図７　試料Ｄのセンサ応答

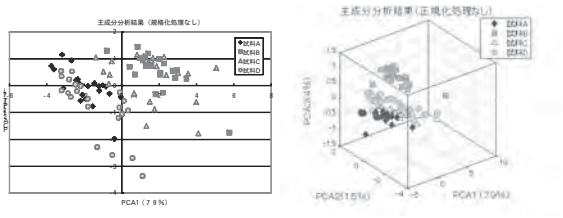
3.3　主成分分析（PCA）

各試料のセンサ応答から２.３項にて抽出した特徴ベクトルに対して、正規化処理なしと正規化処理後についてそれぞれ主成分分析を行った結果を図８、図９に示す。(a)は第１主成分（PCA1）と第２主成分（PCA2）のプロット、(b)は第１主成分（PCA1）から第３主成分（PCA3）までのプロットである。

図８に示した正規化処理なしは、PCA2までの寄与率が94%でほとんどの特徴がPCA1とPCA2で表されており、(a),(b)より各試料の群が重なっていることが確認できる。

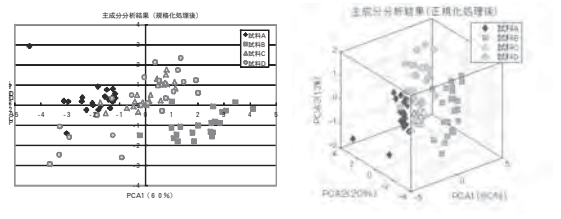
一方、図９に示した正規化処理後はPCA2までの

寄与率が80％であるが、PCA3の寄与率も13％あるため、(b)により３つの軸で特徴を見ると、各試料の群がある程度分離できると考えられる。



(a)　　(b)

図８　主成分分析結果（正規化処理なし）



(a)　　(b)

図９　主成分分析結果（正規化処理後）

３.４　学習ベクトル量子化法（LVQ）

正規化処理なし、正規化処理後とも参照ベクトル、学習ベクトルの個数を増減させた組み合わせ９通りの中からLVQによる識別率が最も高かった結果のみ表１、表２に示す。どちらの場合も参照ベクトルの個数が７個の場合が最も識別率が高かった。

また、データの正規化処理については、処理後の方が平均で５％、試料によっては10％以上の識別率の向上が確認できた。

表１　LVQによる識別結果（正規化処理なし）

	識別結果				87%
識別データ	A	B	C	D	識別率
A	184	0	7	12	91%
B	0	187	16	0	92%
C	2	10	181	10	89%
D	28	0	18	157	77%

表２　LVQによる識別結果（正規化処理後）

	識別結果				92%
識別データ	A	B	C	D	識別率
A	180	0	15	3	91%
B	0	190	1	7	96%
C	11	0	187	0	94%
D	9	3	12	174	88%

４．考察

４種類の発泡素材のにおいをＱＣＭにおい計測システムで計測を行い、得られたＱＣＭセンサ応答からLVQによるにおい識別を行った結果、90％以上の比較的良好な識別結果が得られた。

LVQによる学習と識別に用いた特徴ベクトルは、各試料とも20分間の計測データにおける最大値としたが、試料やセンサによっては20分間では定常状態まで到達せず応答値が増加中のものもあるため、今回のような特徴ベクトルの選び方では識別結果を悪くする要因が含まれていると思われる。特徴ベクトルとして最大値を用いる場合は、定常状態に達していない応答については最大値を推定するなどの工夫が必要であると考えられる。

その他の特徴ベクトルの選び方として、応答の微分値を用いることなどを含めて、識別率の向上のため検討を行っていく予定である。

謝辞

本研究は平成18年度～平成20年度の静岡県プロジェクト研究「におい情報処理の産業応用に関する研究」の一部として行ったものである。

本研究を遂行に当たり、ニューラルネットワークによる解析について懇切丁寧なご指導を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科中本准教授、並びに大阪府立大学大学院工学研究科大松教授に深謝いたします。

参考文献

１）田中、宮原、油上、竹居：静岡県工業技術研究所研究報告第１号,1-4（2008）

２）自己組織化マップ（改定版）　T.コホネン／著　徳高平蔵／大薮又茂／堀尾恵一／藤村喜久郎／大北正昭／監修　シュプリンガー・ジャパン（2005）

【報告】

におい情報処理の産業応用に関する研究

― スピンコート法によるQCMにおいセンサの作製とその評価について ―

におい計測プロジェクトスタッフ　竹居　翼*　田中　進**　油上　保***　宮原　鐘一****

Study about Industrial Application of Odor Information Processing

- The evaluation and making method for the QCM sensors used by spin coat machine -

Tasuku Takei , Susumu Tanaka , Tamotsu Yugami and Shouichi Miyahara

Shizuoka prefecture adopted the study of the odor measurement technique for industrial application with ‘the prefecture project study’ from 2006 to 2008. We decided to study mainly on the QCM (Quartz Crystal Microbalance) sensor. The QCM sensor has the characteristic that the output obtained according to the kind of the induction film changes. So, it was thought that the sensor corresponding to the gas element of the measurement object was able to be made. Then, we selected the column material of the gas chromatography as an odor-sensitive or responding film. And also, we selected the method of using a spin coat machine introduced easily from some methods of making an inducement film.

This report explains the improvement of making QCM sensor method that using spin coat machine and the evaluation process of QCM odor sensor.

１．はじめに

県プロジェクト研究として、平成18年度から20年度にかけて高速かつ高精度なにおいセンサの作製手法について研究を行ってきた。[1),2)]

QCMにおいセンサは、水晶振動子上の質量変化を周波数変化として計測する。従って、電極表面に形成された感応膜のガス親和性により、センサ感度が変化するという特性を持っている。そのため、感応膜材料を適切に選定することによって、計測対象のガス成分に応じた、においセンサの作製が見込める。

また、センサの作製方法は、スピンコータを用いる作製法（スピンコート法）、超音波霧化装置による作製法（霧化法）、膜材料溶液中への直漬けによる作製法（ディップ法）など様々な手法がある。

ここでは、ガスクロマトグラフィ用のカラム充填剤を感応膜の材料として利用することとし、スピンコート法で作製したセンサの特性について検討を行った。

２．方法

２.１　センサ製作

まず、においセンサ用感応膜の材料として、ガスクロマトグラフィ（GC）用のカラム充填剤として用いられている液相剤を利用することとした。これは、ガス物質に対する吸脱着特性があること、Mc Reynolds定数[3)]などの公表されているガス親和性データが特定ガス用のセンサ感応膜を選定する際の参考となること、試薬として市販されており入手が容易等の点が理由である。20種類以上の液相剤を用いてセンサの作製を行ってきたが、本報告では主にDS10についての試作・評価について述べる。

また、作製法ではスピンコート法、霧化法、ディップ法の特徴について検討を行った。

*）現 沼津工業技術支援センター　**）現 ユニバーサルデザイン工芸科長　***）現 機械電子科　****）現 材料科

スピンコート法は、高速回転する水晶板へ膜材料溶液を滴下することにより、薄く均一なセンサ感応膜を作製する手法である。コスト的には安価であり、導入が比較的容易という利点がある。ただし感応膜物質の付着量の制御が難しく、事細かに条件を定めなければ安定したセンサができない可能性が高いという欠点がある。さらに、高速回転させる関係で水晶板にリードは付けていないため、そのままではQCMセンサとして動作させて製膜前後での感応膜相当の質量変化を知ることが難しいという問題もある。

霧化法は、膜材料溶液に超音波振動を加えることで霧化し、水晶板に吹き付けるという手法である。こちらはスピンコート法とは異なり、水晶板にリードを付けた状態で、QCMセンサとして動作させながら製膜することが可能である。感応膜材料の付着状態をセンサ作製中にリアルタイムで観測可能であるため、製膜時の制御が比較的容易であるという特徴がある。しかし、霧化させた膜材料の多くを捨てることになるために無駄が多くなりやすく、センサ製作に必要とする時間が長くなりやすいという欠点がある。

ディップ法は、膜材料溶液中に水晶板を漬けて引き上げることにより作製する手法である。他の２つの手法に比べて簡易にセンサを作製することができ、条件次第では最も無駄が少なくなるという利点がある。しかし、スピンコート法よりも製膜時の制御が難しく、安定して製膜するためには条件出しを事細かに行うことが必要不可欠になるという問題がある。

今回は、導入が比較的容易であり、時間的、コスト的にも利点のあるスピンコート法について検討を行い、スピンコート法での問題点である、リードが付いていない水晶板をQCMセンサとして動作させること、及び感応膜としての付着量の制御について、それぞれ専用の治具を製作することによって改善を試みた。

２.２　センサ評価

感応膜表面の表面形状の観察と、センサ応答の測定より、センサ特性の評価・検討を行った。

表面の観察は、KEYENCE製デジタルマイクロスコープVHX-100を用いて行った。センサ応答の測定には、本プロジェクトで開発した「におい成分調製装置」と「におい計測システム」を使用した。測定は、一定濃度のサンプルガスを一定時間計測することで行った。今回は、サンプルガスとして濃度100ppmに調製した1-Butanolガスを用いた。計測時間は、サンプルガスを１分、乾燥空気によるセンサクリーニングを２分と決め、これを１サイクルとして複数サイクルの繰り返し計測を行った。また、日を置いて同様の実験を同一センサで行うことで、センサ特性の経時変化も調べた。

３．結果と考察

３.１　センサ製作

スピンコート法の問題点を改善するための治具を２種類製作した。水晶板専用保持具（図１）と液滴下位置固定用治具（図２）である。

水晶板保持具は、金属片を接点電極として水晶板を挟み込むことで保持し、水晶板のリードの代わりとするものである。水晶板を保持する際に錘とバネを用いて常に一定の力を加えることにより、接触抵抗などの変動を抑えている。また保持機構は片手で容易に操作可能とし、測定する水晶板を交換する際

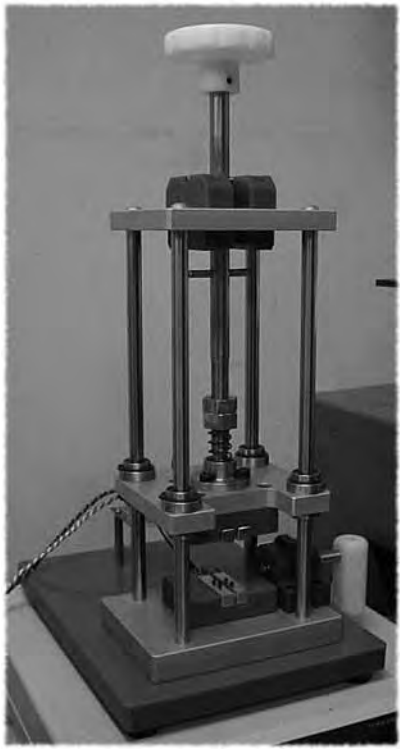


図１　水晶板専用保持具

図２　液滴下位置固定用治具

の作業効率の向上も狙っている。この治具により、製膜前後での周波数変動量の計測が容易になり、作業性の向上を達成できた。

液滴下位置固定用治具は、電動式マイクロピペットとＸ／Ｙ／Ｚ軸テーブル、φ8.0㎜水晶板専用スピンコータ試料台で構成される。これにより液滴下位置の水晶板中心へ調整および固定を可能とし、製作時の手ぶれ等の要因を除外することができるようになった。また、ピペット先端の高さを調整できるようになったため、液滴が落着するまでの時間による影響を調べることも可能となった。

製作した液滴位置固定治具の評価として、未使用時と使用時による製膜時のばらつきを比較した。感応膜材料は常温で固体となるDS-10を用い、溶液濃度を変えて製膜前後の周波数変動量のばらつきを調べた。（図３,４）この結果、製膜前後の周波数変動量のばらつきが、治具の使用により小さくなること

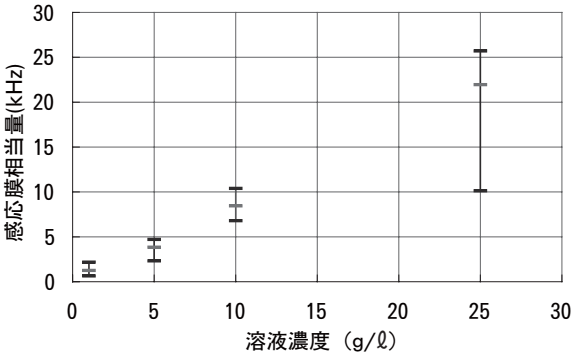


図３　治具未使用時の感応膜相当量の変動

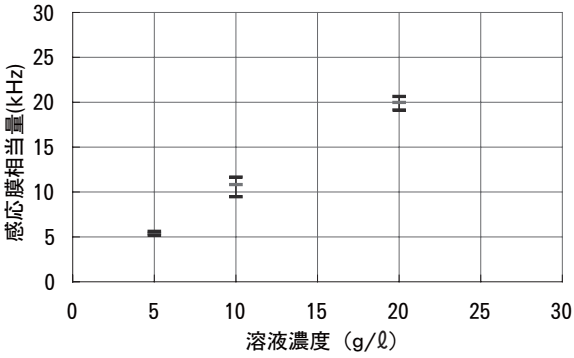


図４　治具使用時の感応膜相当量の変動

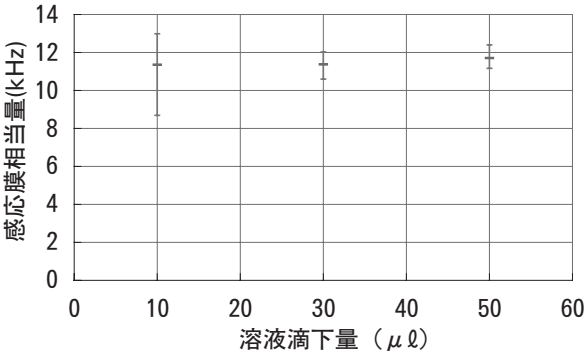


図５　滴下溶液量と感応膜相当量の関係

が確認でき、治具による改善の効果が現れていることが分かった。また、溶液濃度と感応膜相当量には比例的な相関があることがわかった。

また、製膜時に使用する溶液量（滴下量）と感応膜相当質量の関係を調べた。（図５）滴下量10μℓの時は水晶板全体を覆うには溶液量が不足していたため、感応膜相当量として変動幅が大きくなったと考えられ、30μℓや50μℓの時は溶液量が必要十分あったため、変動幅が近い結果になったと考えられる。従って、製膜時の滴下溶液量の影響は必要十分な量があるとすれば、感応膜の製膜に与える影響は少ないものといえる。

これらの関係より、感応膜製膜時に影響の大きな溶液濃度を高くすれば膜の厚みも増加するであろうと考えられ、必要とする溶液量は30μℓ前後あればよいであろうと考えられる。

３.２　センサ評価

①　感応膜表面観察

デジタルマイクロスコープにより撮影した写真を図６～８に示す。

【報告】

図６は感応膜の無い状態（ブランク品）である。感応膜を作製する前の状態であるため、平坦であり特異な形状は見られない。黒い斑点状のものは水晶板上に形成された金電極の欠陥である。

図７はスピンコート法での感応膜の形状である。図より、放射状の溝が多数存在していることがわかる。この溝は作製中に回転を加えているために生じたと考えられる。結果的に感応膜としての総表面積を大きくする効果が得られている。

図８は霧化法での感応膜の形状である。図７と比較すると、スピンコート法とは明らかに異なった表面形状であることがわかる。こちらは溝ではなく、微細な粒子が満遍なく付着しているように見える。この形状の違いから、スピンコート法による感応膜よりも、更に総表面積を大きくすることができると考えられる。

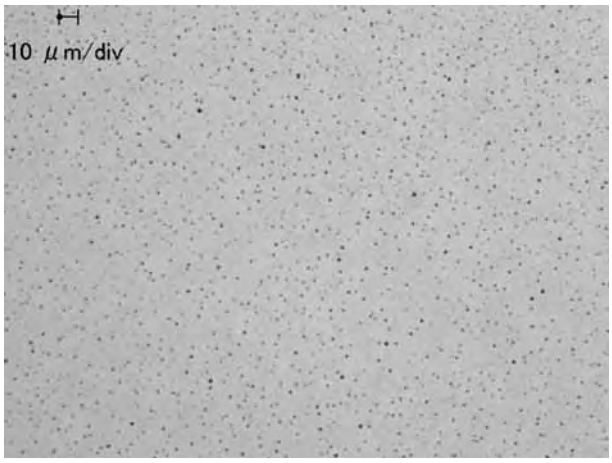


図 6　感応膜表面形状（ブランク）

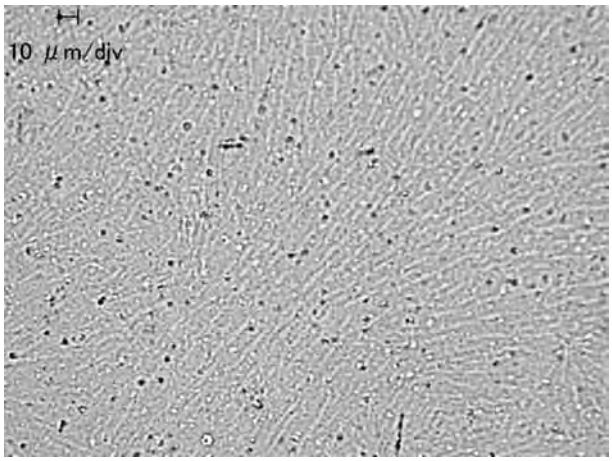


図 7　感応膜表面形状（スピンコート）

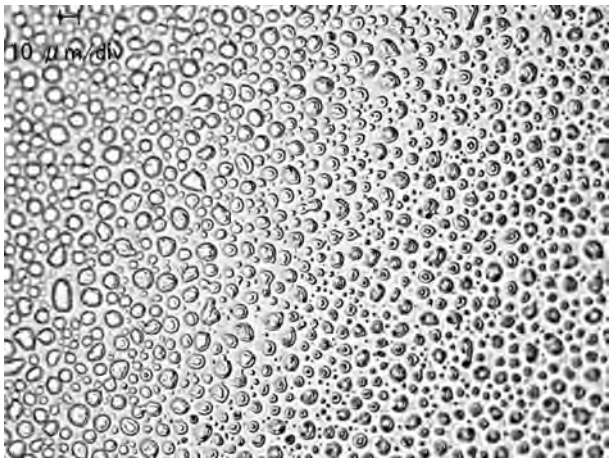


図 8　感応膜表面形状（霧化法）

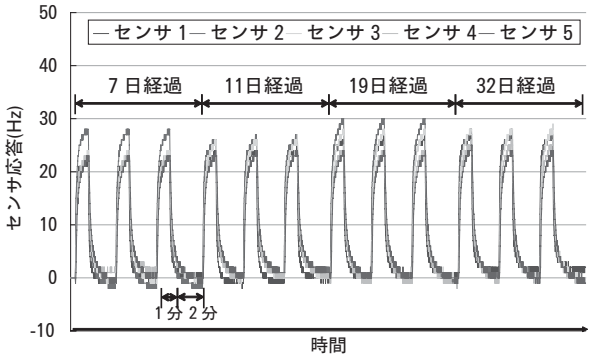


図９　センサ応答特性

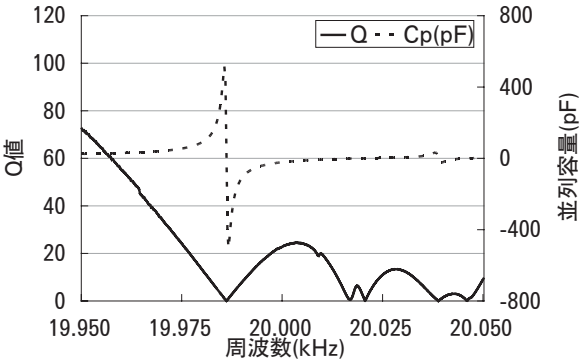


図10　不安定なセンサのQ値

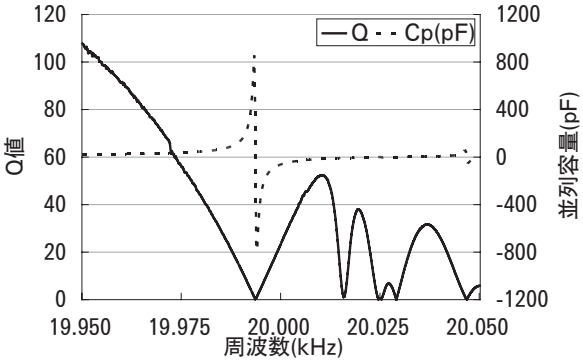


図11　安定したセンサのQ値

② センサ応答

作製直後は、感応膜材料を溶かした溶媒が完全に気化していないためか、発振周波数のドリフトが大きかったため、センサとして作製後１週間から１ヶ月程度の時間経過によるセンサ応答の変化を示す。（図９）

図より、センサ応答上ではセンサ毎の変動幅は数Hz程度であることがわかる。そこで、センサの安定性を電気的に評価するため、共振の鋭さを示すQ値を測定した。（図10,11）

安定したセンサと不安定なセンサのQ値を比較すると、共振点前後のQ値の高さが違うことがわかる。センサ応答上で変動幅が大きく、時間経過によらず不安定な応答を示したセンサは、共振点前後のQ値が低く、発振が不安定になりやすいことが確認できた。また、時間経過とともに安定した応答を示すセンサは、共振点前後のQ値が高く、安定した発振ができるものが多かった。従って、センサを作製する前に素材である水晶板をQ値で選別することで、より安定したセンサを作製することができると考えられる。

４．まとめ

スピンコート法で作製してQCMにおいセンサの特性の検討を行った。その結果、液滴下位置固定治具等を用いることによって、スピンコート法でのセンサ作製時における再現性および安定性の向上を達成することができた。

謝辞

本研究の遂行に当たり、懇切丁寧なご指導を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科の中本高道准教授、感応膜観察に当たってご協力してくださった工業技術研究所の杉山治機械電子科長、富士工業技術支援センターの中山洋主任研究員に、深く感謝の意を表します。

参考文献

１）田中 他：静岡県静岡工業技術センター研究報告第52号，1-4，2007
２）田中 他：静岡県工業技術研究所研究報告第１号，１-４，2008
３）W.O.Mcreynolds,J.Chromatogr.Sci.8,685（1970）

【報告】

彫刻ロールの高度レーザ加工技術に関する研究開発（第１報）

― 彫刻ロール表面の特性評価 ―

材料科　材料スタッフ　　大竹正寿　萱沼広行*
村田ボーリング技研株式会社　　村田省三

Research and development on advanced laser engraving of micro-patterns on roll surfaces (1st Report)

- Surface morphology characterization of engraving ceramic roll -

Masatoshi Otake, Hiroyuki Kayanuma and Shozo Murata

Engraving ceramic roll is widely used as flexographic anilox roll or other coating applications such as alignment layer for liquid crystal. Cr_2O_3 was sprayed on the surface of steel roll, and then the roll was engraved by fiber laser combined with an electro-optic modulator and its control units. Surface morphology characterization of this roll was conducted by confocal laser scanning microscope and scanning electron microscope. The results obtained were as follows:

(1) Replica method was effective to morphology evaluation of engraving roll because distance between two locations can be measured by this method with an accuracy of approximately ０.15%.
(2) The stable and precise cell structure was obtained by the process in 1000 line/inch, but the engraved cells in 1600 line/inch were inhomogeneous and distorted.
(3) Cell depth is dependent on engraving rate, radiation distance, duty cycle and number of radiation, while the geometry of cells is dependent on duty cycle and MAD amplitude.
(4) The whole action of engraving system and the geometry of cells can be calculated theoretically from process parameters.

１．はじめに

彫刻ロールは、凸版印刷の一種であるフレキソ印刷や液体のコーティングに使用されるロールである。従来はメッシュ状に機械加工したロール表面を硬質クロムメッキして作製されていたが、近年、酸化クロム（Cr_2O_3）の溶射膜をレーザ加工[1)]する方法が主流となり、耐久性が数十倍に向上した（図１）。なお、表面のメッシュ状の模様は「セル」と呼ばれ、大きさと深さに応じて塗布量をコントロールできるが、形状が半球状で液体の抜け性がよいため、精密で常に安定したコーティングをすることが可能である。

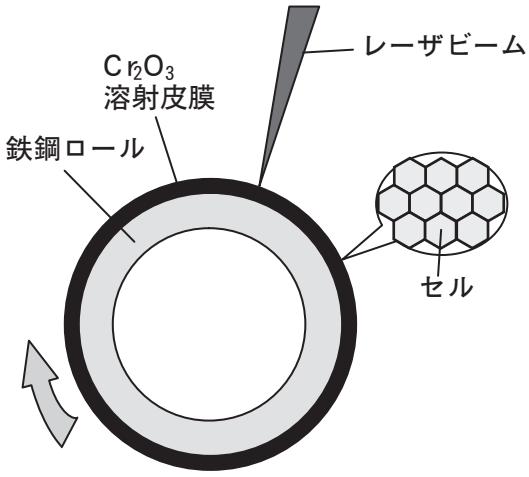


図１　ロールのレーザ加工

この彫刻ロールを使った液晶の配向膜塗布により、液晶パネルが盛んに製造されており、需要の急増および大型化が今後も見込まれている。ところが、大型液晶パネル用の大型のロールを製造する場合、セルが均一に加工できない問題点があり、大型化する液晶パネル生産のネックになっている。一方、印刷

*）現　環境衛生科学研究所

用途でも、印刷品質の向上を背景にロールのセルは高精細化の傾向にあるが、高精細なセルの加工は技術的に難しく、歩留まりが悪い状況である。

本研究では、これらの問題点を解決するために、彫刻加工の安定化および高度なセル形状制御技術を確立させ、最終的に高品位な彫刻ロールが製造可能な、加工システムを試作することを目的とした。手始めとして、本報告では、既存装置の性能の限界を調査し、加工条件が彫刻品質に与える影響について調査を行った。

2．方法

2.1　レプリカ評価法の有効性検証

製造しているロールは大型で、切断することが簡単にできないため、レプリカ法（樹脂で表面の形状を写し取って樹脂を評価する方法）によりロールの評価を行うこととした。ここでは、その前段階として、レプリカによって、ロールの表面形状が精度よく写し取られているか調査し、この方法が有効であるかどうかの検証を行った。

⑴　評価実験１

金属顕微鏡用スケール（金属製、最小目盛10μm）を利用し、スケールそのもの(オリジナル)および写し取ったもの（レプリカ）の形状を測定し比較した。測定箇所はスケール溝間隔Ⓐ、スケール溝幅Ⓑ、溝深さⒸ（図２）。なお、レプリカ樹脂は丸本ストルアス製　レプリセットＦ５を使用し、オリンパス製のレーザ顕微鏡OLS3000で計測した。

⑵　評価実験２

彫刻したロール（Φ65㎜）を利用し、ロールそのもの（オリジナル）と写し取ったもの（レプリカ）の形状を測定したあと、比較した。評価箇所はセルの幅、高さ、体積（図３）。

2.2　高精細彫刻

溶射済みのロールに300, 500, 1000, 1600 line/inchの彫刻を行った後、前節で行った同様の方法で表面のレプリカを採取し、このレプリカをレーザ顕微鏡および走査型電子顕微鏡（㈱日立ハイテクノロジーズ製　S-3700N）で観察を行った。

2.3　彫刻模様と加工パラメータの関係

既存彫刻機の装置設定条件（加工パラメータ）とセル形状の相関に関する調査を行った。加工パラメータを変えて彫刻したロールのレプリカを採取した後、レプリカ形状をレーザ顕微鏡で計測し、さらにレプリカ表面を走査型電子顕微鏡で観察した。

3．結果

3.1　レプリカ評価法の有効性検証

図４に、彫刻ロール表面の光学顕微鏡写真（オリジナルおよびレプリカ）を示した。セルの形状は、

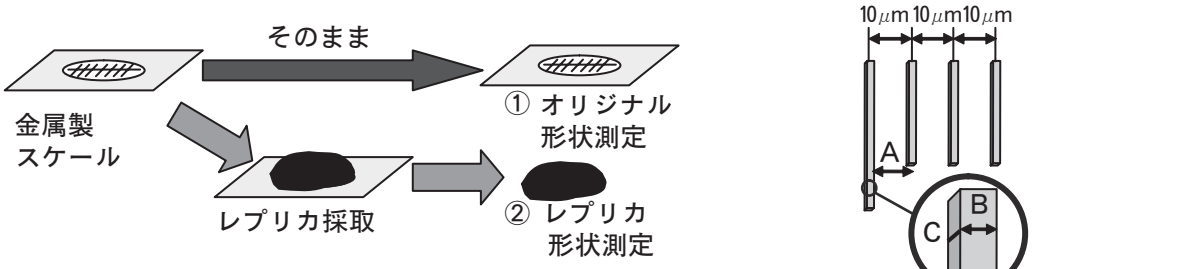


図２　レプリカ法評価実験⑴

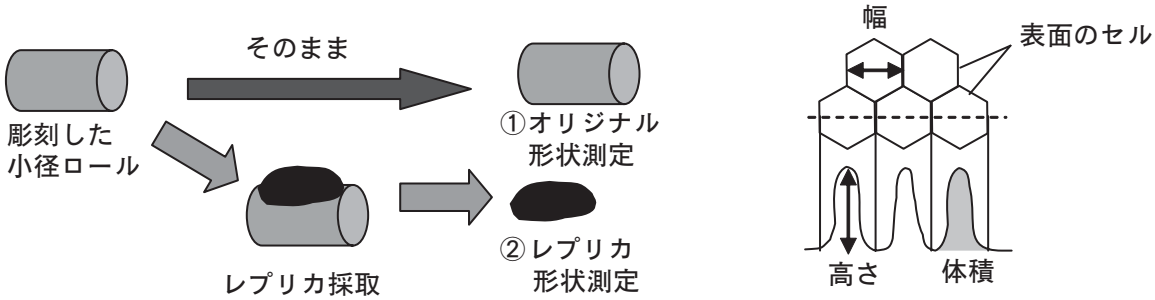


図３　レプリカ法評価実験⑵

レプリカによって、ミラーのようにほぼ正確に写し取られていることが確認できた。さらに、オリジナルおよびレプリカの形状を計測し、比較した結果を表１に示した。スケール溝の間隔やセルの幅は、非常によい一致（それぞれ0.5および0.15％の誤差）をしており、レプリカ法によって、２点間の距離がよい精度で計測できることがわかった。一方、体積や深さを評価する場合、オリジナルとレプリカでは25～30％程度値が異なる結果が得られた。しかしながら、レプリカ法でもデータの再現性はよいため、相対的な値の評価には十分利用できると考えられた。

３.２　高精細彫刻

図５に、300～1600 line/inchでセルのサイズを変化させ加工を行った場合の、ロール表面の電子顕微鏡写真およびセル形状の計測値を示した。生産現場では、通常500 line/inch以下の加工がほとんどであるが、加工条件を最適化することにより、1000 line/inchまで、許容できる加工精度を得ることができた。一方、1600 line/inchでは、１）セル形状がきれいな６角形になっていない、２）セル形状が均一でなく、隣接するセルの重なり合う、といった問題が観測された。

この結果より、現状の彫刻機の性能では1600line/inchの加工精度が出ないことがわかった。現状装置のビーム径では、高精細な彫刻には限界があり、高精細彫刻を可能とする新装置開発の必要性が実験的に確認された。

３.３　彫刻模様と加工パラメータの関係

(1)　加工パラメータがセル深さに及ぼす影響

彫刻後のロールの色はセルの深さと関係があり、セルが深いほど、銀色から濃い青色になる。また、次に示す加工パラメータによって、影響を受けるこ

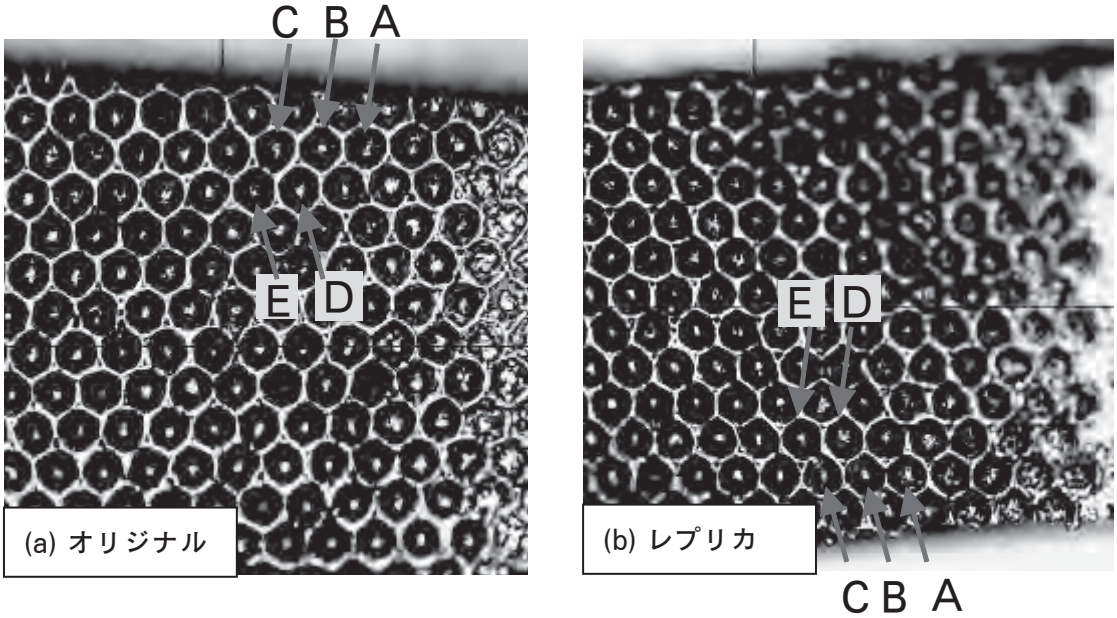


図４　彫刻ロールの光学顕微鏡像

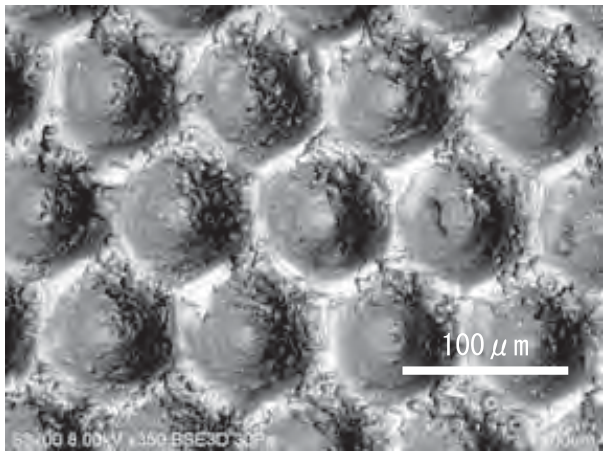
表１　オリジナルとレプリカの形状計測値

		スケールの溝				彫刻したセル		
		溝の間隔 A	溝の幅 B	溝の幅 B	溝の深さ C	セルの幅	セルの深さ	セル体積
		μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm^3
		上面画像から		断面画像から		断面画像から		
オリジナル (形状凹)	平均値	9.81	2.61	3.45	0.268	62.7	17.0	17949
	σ	0.02	0.12	0.04	0.053	1.38	0.78	1382
レプリカ (形状凸)	平均値	9.86	3.12	2.84	0.124	62.6	21.2	23699
	σ	0.05	0.25	0.25	0.034	1.50	1.46	2495

①300 line/inch

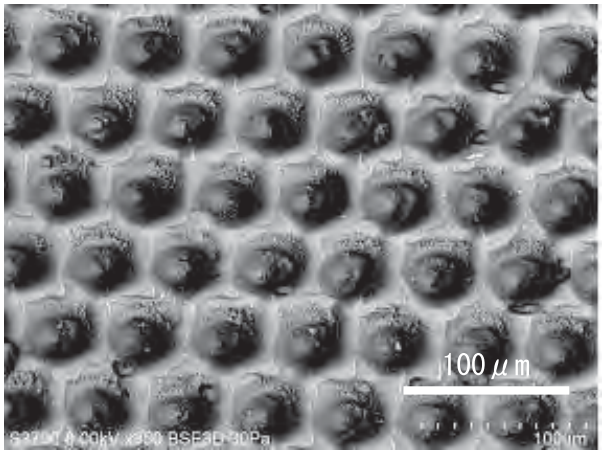
横幅a	50.55	μm
(σ)	0.78	
横幅b	49.02	
(σ)	1.06	
縦幅c	59.27	
(σ)	0.50	
高さh	25.28	
(σ)	1.02	
セル間 l	88.87	
(σ)	0.85	

横幅 a: 断面から測定
横幅 b: 上面から測定



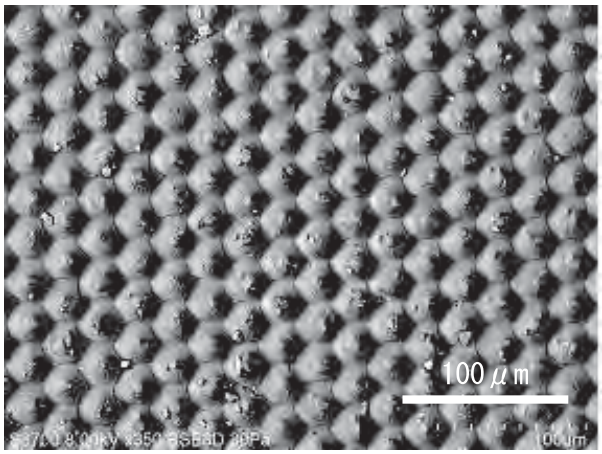
②500 line/inch

横幅a	50.55	μm
(σ)	0.78	
横幅b	49.02	
(σ)	1.06	
縦幅c	59.27	
(σ)	0.50	
高さh	25.28	
(σ)	1.02	
セル間 l	88.87	
(σ)	0.85	



③1000 line/inch

横幅a	24.15	μm
(σ)	1.18	
横幅b	25.15	
(σ)	1.01	
縦幅c	29.75	
(σ)	0.40	
高さh	7.90	
(σ)	0.64	
セル間 l	41.79	
(σ)	6.76	



④1600 line/inch

横幅a	15.25	μm
(σ)	0.94	
横幅b	15.41	
(σ)	0.95	
縦幅c	17.42	
(σ)	0.30	
高さh	2.19	
(σ)	0.35	
セル間 l	28.13	
(σ)	0.93	

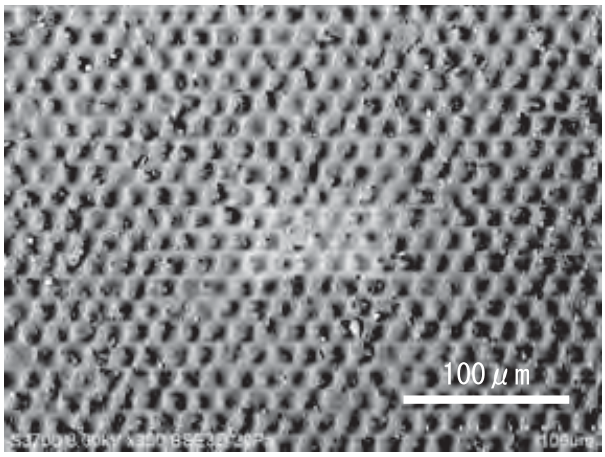


図５　セル形状計測値(左)　および　電子顕微鏡（3D-BSE）像(右)
電子顕微鏡：低真空BSE-3D像、加速電圧８ｋV、真空度30MPa、無蒸着

とが明らかになった。

①　彫刻速度（回転数）の影響

彫刻速度（ロールの回転数）を大きくすると、セル深さは浅くなった。これは、彫刻速度が大きくなると１つのセルに照射する時間が短くなるためだと考えられた。また、照射エネルギーを横軸にとると、セル深さと照射エネルギーはほぼ比例していることがわかった(図６)。

②　照射距離の影響

通常の照射位置からレーザヘッドを遠ざけると（＋１㎜および＋２㎜)、セル深さは急激に浅くなった。一方、近づけると（－１㎜および－２㎜）徐々にセル深さが深くなった（図７)。これは、ロール表面におけるビーム径が変化することで、単位面積当たりのエネルギー密度が変わるためだと考えられた。なお、この結果から、照射位置は、焦点より少し遠ざかったデフォーカス位置だと推測できた。

③　ビーム照射数MBNBの影響

１つのセルに１～３回重ね照射を行った場合、ビーム照射回数（MBNB）にほぼ正比例して、セル深さが深くなることが明らかとなった（図８)。

④　デューディサイクル（DC）の影響

DCに正比例して、セル深さが深くなることがわかった（図９)。これは、DCの増加によって、PL（パルス幅＝照射している時間）が増加するためだと考えられた。

⑵　加工パラメータがセル形状に及ぼす影響

①　デューディサイクル（DC）の影響

DCを増加させると、セル形状が大きく変化し、セルの縦方向が長くなることが明らかとなった（図10)。

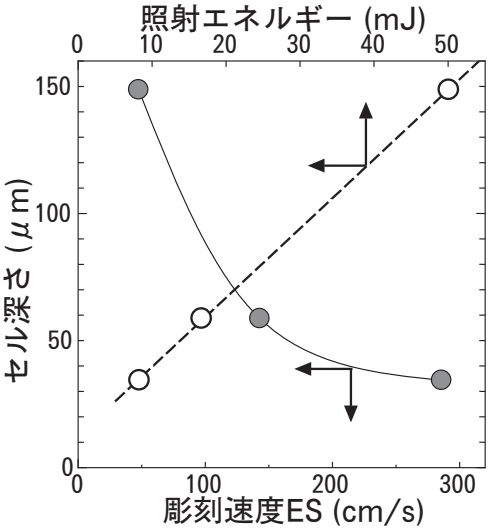


図６　彫刻速度とセル深さ

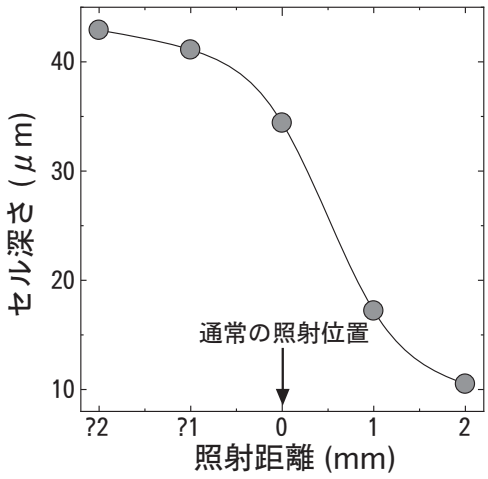


図７　照射距離とセル深さ

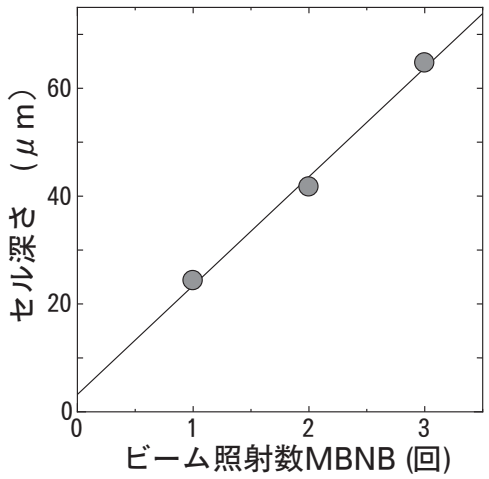


図８　ビーム照射数とセル深さ

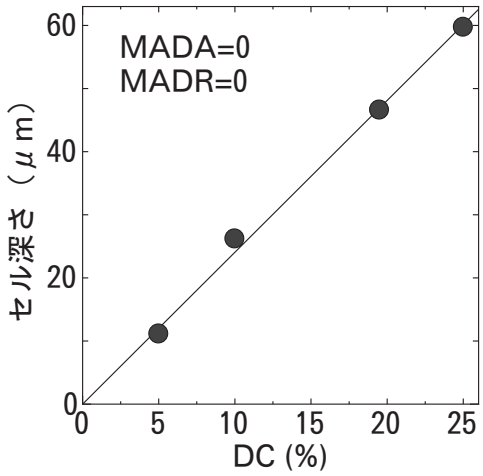


図９　DCとセル深さ

② ビームの振り幅（MADA）の影響

この装置では１つのセルにビームを照射する時に、セル内で軸方向（横方向）に細かくビームを振っている（振幅の大きさ：MADA)。MADA＝０ではセルの最も深い部分が中心にあるが、 MADAを増加させると、中心部分が横方向にずれていくことがわかった（図11)。なお、MADAには上限値が存在した。

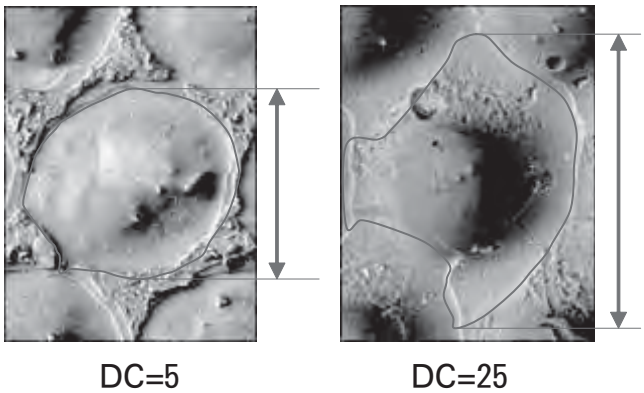


図10　DCによるセル形状の変化

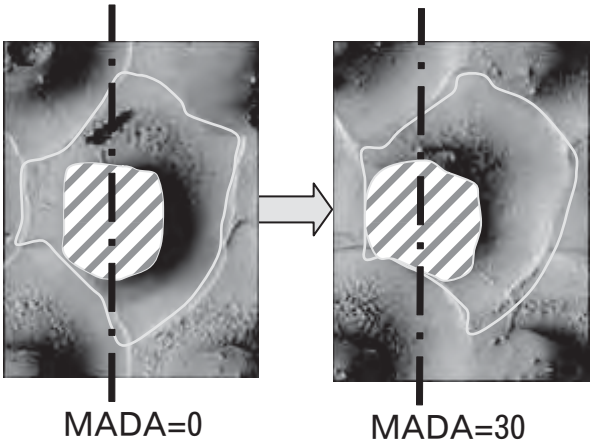


図11　MADAによるセル形状の変化

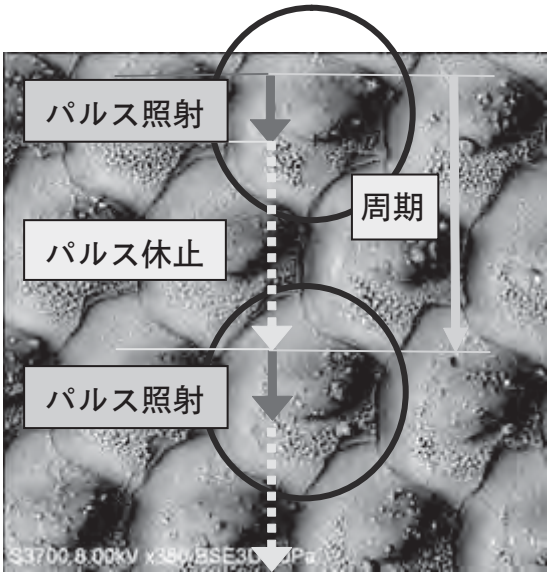


図12　パルス照射および休止の長さ（計算値）

⑶　加工パラメータと装置動作の関係

加工パラメータとセル形状・装置の動きの関係式を導出し、加工形状が直ちに予測できるようになった。また、パラメータは装置の①運転条件（回転数等）と②幾何学的な条件(彫刻線数等)の両方に関係している。そのため、あるパラメータを変化させると、それに応じて関連パラメータが影響を受ける。

図12にパルス照射および休止の長さを理論計算し、実際の電子顕微鏡像に当てはめた結果を示したが、非常によい一致がみられた。なお、彫刻速度（回転速度）を変えても、パルス繰り返し周期、パルス照射中の距離およびパルス休止中の距離が変化しないために、セルの形状は不変である。

４．まとめ

⑴　レプリカ評価法は、２点間の距離が0.15％程度のよい精度で測定できるため、ロール表面の形状評価に有用である。

⑵　加工条件の最適化により、1000 line/inchの高精細加工が可能になった。しかしながら、1600 line/inchは既存の彫刻装置では加工精度が得られず、現状装置では、高精細な彫刻に限界があることが明らかとなった。

⑶　セル深さは、彫刻速度、照射距離、デューティサイクル（DC)、照射回数から影響を受ける。

⑷　セル形状はDCおよびMADAから影響を受ける。

⑸　回転/軸方向の動きやセル形状は、全て加工パラメータから理論計算可能である。また、パラメータは独立ではなく相互に関係している。

参考文献

１）新井武二：はじめてのレーザプロセス,工業調査会（2004）

【報告】

凝固制御技術の活用による新チクソキャスティング装置の開発

材料科　材料スタッフ　　岩澤　秀　河部昭雄
株式会社浅沼技研　　上久保佳則　高橋正詞　杉浦泰夫

Development of New Thixocasting Apparatus Applied to Solidification Control Technique

Shigeru Iwasawa, Akio Kawabe
Yoshinori Kamikubo, Masashi Takahashi and Yasuo Sugiura

In general, most billet for thixocastings are obtained by either the electromagnetic stirring or mechanical stirring of molten alloys during alloy solidification. However, both process are costly and require very large equipment. The purpose of this study is to develop casting technique for low cost billets using thixocasting. The microstructures of billets produced by developed casting technique exhibited granular and homogeneous primary aluminum crystals. Trial products produced by thixocasting using the developed billets showed good mechanical properties, high quality and light weight than conventional casting processes.

１．はじめに

自動車をはじめ多くの輸送機関が石油資源燃料に強く依存している昨今、大気汚染、酸性雨、地球温暖化などの諸問題に対して、様々な規制が強化されてきた。CO^2ガスの排出量の多い、自動車産業では燃費の向上が大きな命題となっており、それに伴う駆動系、エンジンの性能向上、ハイブリッドシステムの開発などが急務となってきた。しかし、車両の高性能化、高機能化、安全性の向上から車両重量の増加は避けられず、並行して燃費向上の技術革新が要求されるようになっている。車両重量の軽量化は、燃費を上げる効果が大きいために、様々な工夫がなされている。

このような背景の中で、鋳物製造業界においては、低燃費化に対する方策として部材・部品の軽量化対策が講じられ、高品質鋳物を得るための新しい鋳造技術として、半溶融（チクソキャスティング）法が注目されてきた。チクソキャスティング法は、連続鋳造時に機械的又は電磁攪拌を加えながら凝固させた丸棒形状のビレットを所要なサイズに切断して、これを高周波誘導加熱装置などで半溶融状態まで再加熱し、得られた半溶融スラリーを射出スリーブに移動させ、加圧成形する方法である。一般の鋳造法では、完全な液相状態の溶融金属を用いるのに対して、低温の半溶融スラリーを使用するチクソキャスティング法の特長を簡単に列挙すると、

⑴　成形時に層流に近い状態で充てんされるために酸化物やガスを巻込みにくく熱処理が可能となり強度向上が期待できる。

⑵　液相が少ないために凝固収縮率が少なくなり収縮孔が減少する。

⑶　凝固過程における冷却速度が速まり微細な組織が得られ、加えて内部欠陥を低減できることから健全な品質が得られる。

⑷　固液共存温度領域から成形するため凝固潜熱及び熱容量の減少により金型寿命が延長する。

⑸　流動性、変形能が比較的高い半溶融スラリーを成形するためにネットシェイプ化が可能となる。

ところで、チクソキャスティング法の最大の課題は、製品コストの改善である。すなわち、チクソキャスティング法に用いる組織調整されたビレットの製造には、特許や技術的ノウハウと共に大掛かりな電

磁撹拌装置等の特殊な装置が必要なためにビレットの製造費が大きく嵩むこと、国内では、ビレットの製造は行われておらず、海外からの輸入に依存しており、ビレットの供給も不安定であること、また、チクソキャスティング法の成形装置は現在、既存のダイカストマシンを改造しているものが主流であるが、欠点として非常に高価な設備であること、大掛かりな設備のために大きな作業空間が必要となることなどが必然的に製品コストを増加させて、チクソキャスティング法の普及が妨げられる要因となっている。したがって、チクソキャスティング法の拡大を図るためには、本法の特長を維持しつつ、かつ低コスト化を達成する必要がある。

本研究開発では、電磁撹拌など特別な処理を行わずに低コストで安定したチクソキャスティング用ビレットの製造技術及び量産装置開発を行った。

2．凝固制御技術の活用によりビレットの製造技術

亜共晶組成のAl-Si系鋳造用アルミニウム合金は、Siを4～10%程度含んでおり、溶湯状態から金型または砂型鋳造した場合、通常初晶α相は図1に示すようなデンドライト状に晶出する。しかし、チクソキャスティング法では、固相と液相が共存した半溶融状態の金属材料を成形するため、固相部分である初晶α相の形状が鋳造性に大きく影響し、湯流れや充填性を阻害しないように初晶α相の形状を制御することが不可欠である。すなわち、図2に示すような初晶α相が十分に粒状であることが必要である。これまでチクソキャスティング法では、半溶融状態において初晶α相を粒状化させる手段としては、主に連続鋳造時に電磁撹拌を付加し、それによって得られた材料を再加熱する方法が提唱されてきた[1)]。

本研究開発では、安価なビレットを製造する目的で基礎試験を行い、アルミ合金溶湯を鉄製容器に注ぐだけで初晶α相が粒状化する鋳造条件を見出した。図3に基礎鋳造試験によって得られたビレットのミクロ組織写真を示す。電磁撹拌したビレットと同様なα相が粒状となっていることがわかる。

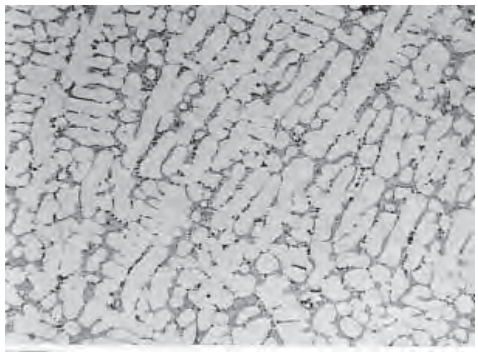


図1　普通鋳造材のミクロ組織

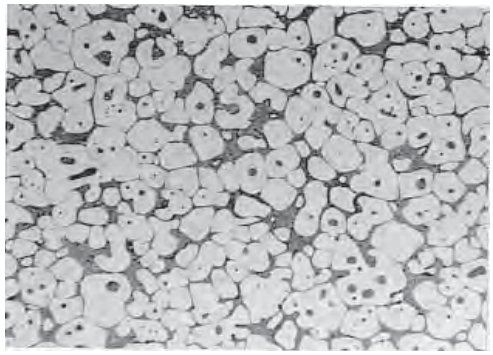


図2　電磁撹拌ビレットのミクロ組織

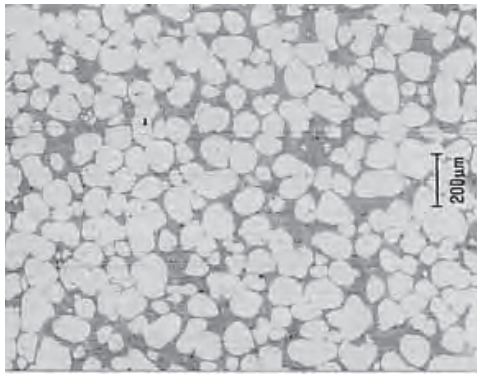


図3　本開発ビレットのミクロ組織

3．ビレット量産装置開発

基礎試験により粒状α相が得られる鋳造諸条件を明らかにすることができた。そこで、ビレットの量産技術を確立するためにビレット量産装置を製作した。図4に製作したビレット量産装置、図5に鋳造工程を示す。装置は、容量300kgのアルミニウム合金を溶解可能なガス溶解炉及びビレット鋳造装置から構成される。①溶解炉にて溶解、成分調整および脱ガスなどの溶湯処理されたアルミ合金溶湯を所定の温度に保持する。②セラミックス製のラドルで溶湯を汲み上げる。ラドルに汲み上げられる溶湯量は一定となるように溶湯検地センサーが取り付けられ

ている。③ラドルは搬送機により容器上辺部まで移動し、④鉄製容器に注湯される。⑤注湯された容器は１タクトずつビレット排出位置まで自然冷却されながら移動し、上方に設置された容器取出し装置にて鉄製容器のみが持ち上げられる。⑥固化したビレットは、エアプッシャーにより排出され、上方に持ち上げられた鉄製容器がもとの位置に戻る。これらの工程が連続的に行われる。

今回製作したビレット量産装置では、直径100㎜および150㎜のビレットが製造可能である。

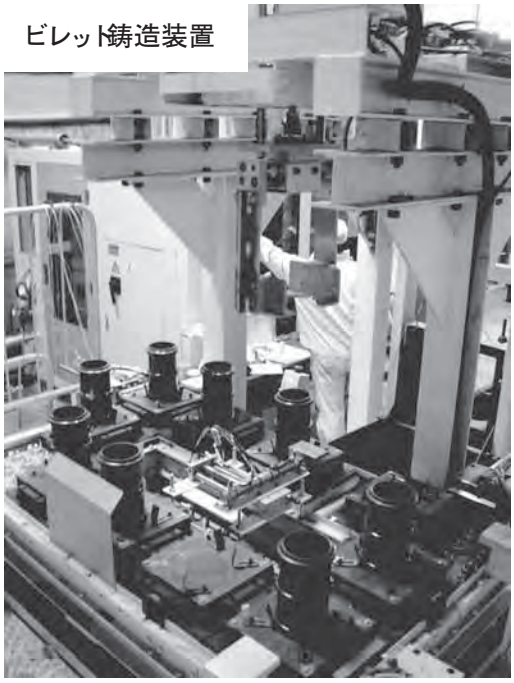


図４　ビレット量産装置の外観

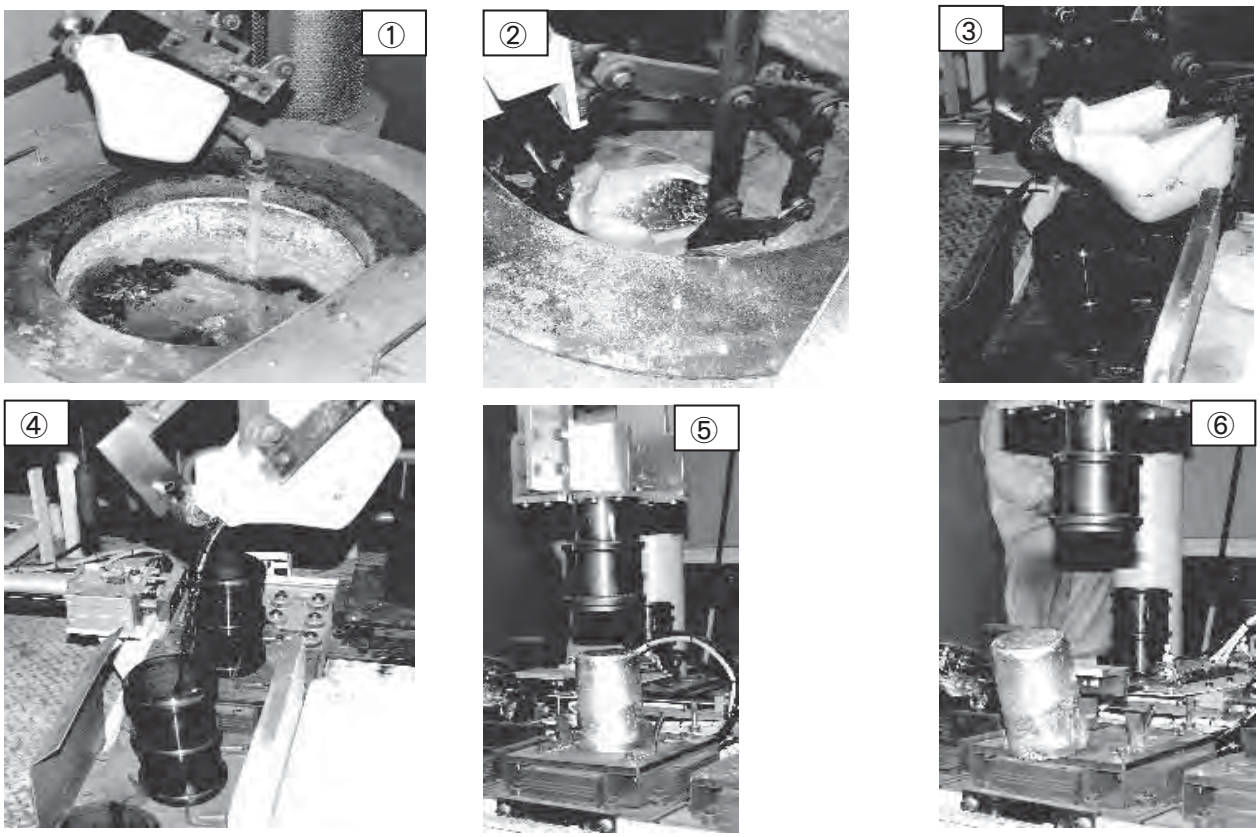


図５　ビレット鋳造工程

4．試作

開発したビレットの性能評価を目的として実部品形状の試作を行い、得られた鋳物の組織及び機械的性質を調べた。

4.1　エンジンマウントブラケット

図6に試作したエンジンマウントブラケットを示す。試作品のカラーチェック、マクロ組織及びX線写真を調べた結果内部欠陥は認められず、健全な鋳物であった。図7にX線写真を示す。また実体からの切出し試験片による引張試験結果から従来品に比べて高強度・高延性であることも確認できた。

4.2　ハウジング

図8に試作品の外観写真を示す。チクソキャスティング品は、その特長を活かすために、既存のダイカスト品に比べて極力薄肉形状とした。鋳抜きの抜け勾配は1°、最少肉厚を3㎜とし、ダイカスト品に比べて約30%軽量化した。図9には、X線写真を示す。内部欠陥は無く、健全な鋳物を成形することができた。また、断面マクロ組織を調べたところ、偏析等の欠陥は無かった。断面のミクロ組織を図10に示す。ゲート側、フランジ側（ゲートから最も遠い部位）及びそれらの中間部分においても、均一な粒状α相と微細な共晶組織が観察されており、引けやポロシティは認められない。表1には、実体切出しテストピースによる引張試験結果を示す。チクソキャスティング品のT6材の引張強さ及び伸びはそれぞれ320N/㎟～330N/㎟及び10%～13%となり、既存のダイカスト品に比べて極めて良好な引張特性を示した。ダイカストに比べて内部品質を含め強度・延性とも良好であり、大幅な薄肉化、軽量化が可能であることがわかった。

4.3　18インチホイールディスク

直径150㎜ビレットを用いて試作品の成形試験を行った。成形は、800トン成形プレスを用いた。

図11には、型締力及び成形圧力を変えて成形した鋳物の写真を示す。成形速度及び金型温度は同じとした。いずれも不廻りなどの外部欠陥は認められなかった。成形力が最も低い40トン（成形圧力177kgf/㎠）においても十分成形可能であることが明らかとなった。成形力40トンで成形した鋳物のX線写真を図12に示す。内部欠陥は認められず、健全な鋳物を成形することができた。図13に成形力50トンで成形したホイールディスクの各部のミクロ組織を示す。各部とも粒状α相と微細な共晶領域が観察され、均一な組織であった。異なる成形力で成形したホイールディスクの実体切出しテストピースによる引張試験結果を表2に示す。引張強さは、265N/㎟～280N/㎟、伸びは13%～18%の範囲となり、良好な特性を示した。このことから、成形圧力が388kgf/㎠～177kgf/㎠においては、成形圧力によらず同等な鋳物が得られたことが明らかとなった。図14に18インチホイールディスクの外観を示す。今回、肉厚を積極的に薄肉化し、リブ構造により剛性を保つ形状とした。そのために、同一の大きさのホイールディスクに比べて約20%の軽量化が達成された。

図6　エンジンマウントブラケットの外観

図7　エンジンマウントブラケットのX線写真

【報告】

図８　ハウジングの外観

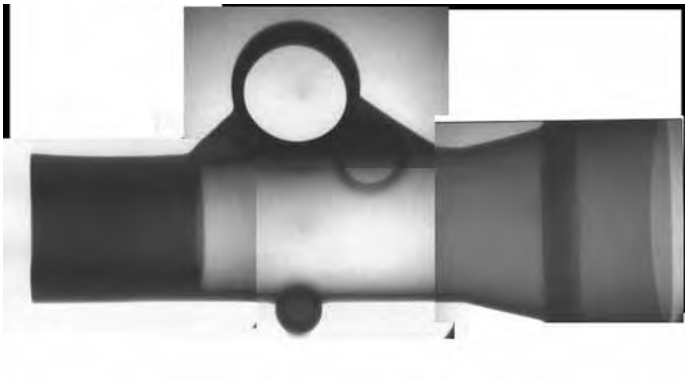


図９　ハウジングのX線写真

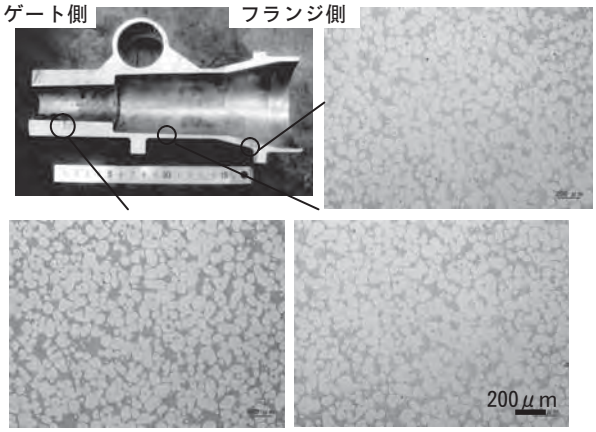


図10　ハウジングのミクロ組織

表１　ハウジングの引張試験結果

製法－処理	引張強さ（N/㎟）	伸び（%）
チクソ　357合金-T6（開発品）	320～330	10～13
ダイカスト-鋳放し（ADC12）（既存品）	150～270	1 ～ 3

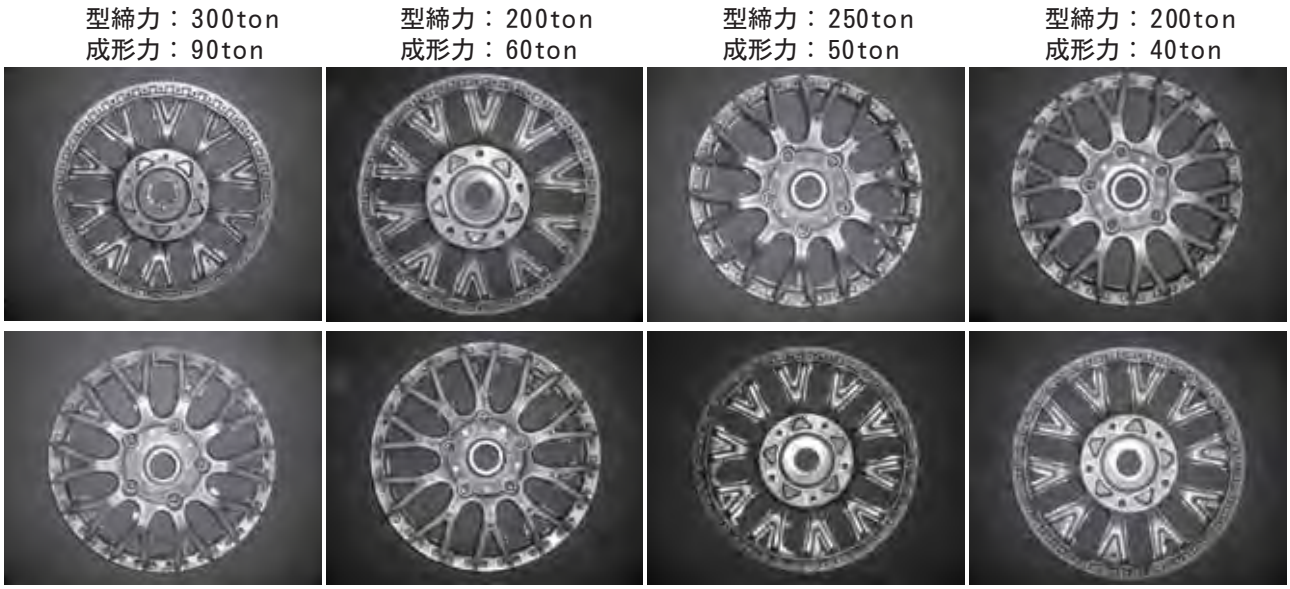


図11　成形した18インチホイールディスクの外観

図12　18インチホイールディスクのX線写真

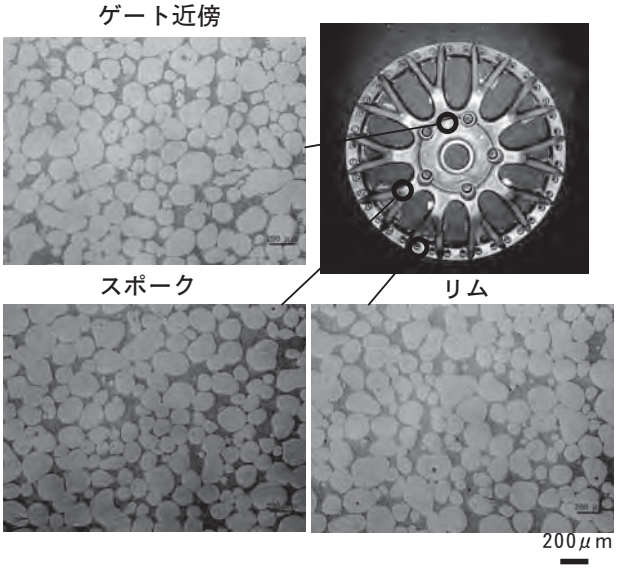


図13　18インチホイールディスクのミクロ組織

5．まとめ

低コストで安定したチクソキャスティング用のビレット製造技術開発及び性能評価を行った。結果を要約する。

⑴　凝固制御技術を活用することで、直径150㎜までのビレットを製造出来た。ビレット量産装置を製作、量産技術を確立することが出来た。

⑵　試作品の評価を行った結果、既存の製造法に比べて内部品質、機械的性質が向上することが明らかとなり、鋳物部品の高品質化、軽量化に大きく寄与することが示された。

表２　18インチホイールディスクの引張試験結果

成形圧力（成形力）	引張強さ（N/㎟）	伸び（%）
258kgf/㎠（60ton）	280	15.5
216kgf/㎠（50ton）	265	18.1
177kgf/㎠（40ton）	273	13.0

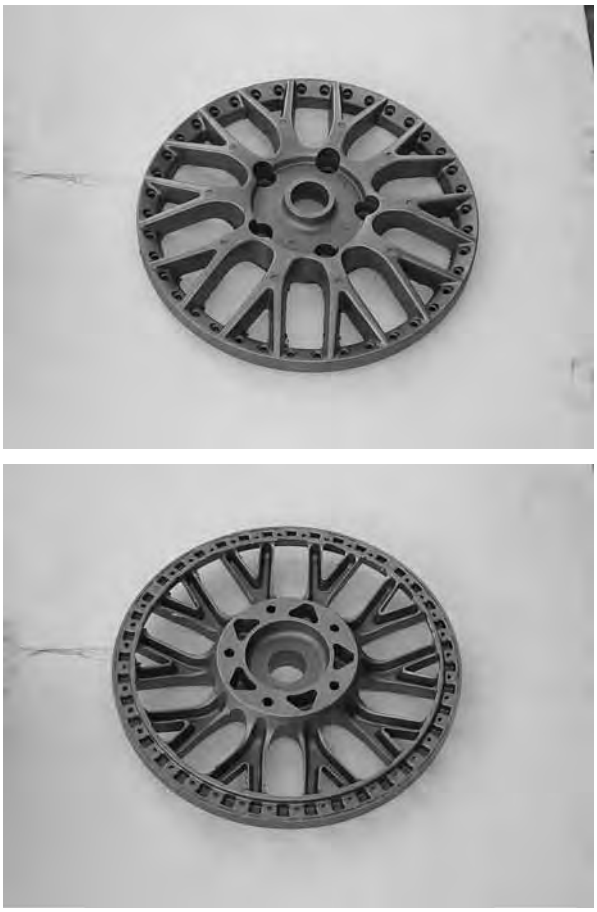


図14　18インチホイールディスクの外観写真

6．参考文献

1）㈳日本鋳造工学会：研究報告96　軽量金属セミソリッド加工技術、3-9（2006）.

本研究は、平成18年度採択経済産業省戦略的基盤技術高度化支援事業により行われた。

【報告】

マイクロニードルの開発

― フォトファブリケーション技術による微細構造体の作製 ―

材料科　材料スタッフ　増井裕久　高木　誠*　田光伸也

Development of the micro needle

― Production of the micro structure by photofabrication technology ―

Hirohisa Masui , Makoto Takagi and Shinnya Takou

In medical and biotechnology fields, such as a micro total analysis system (μ-TAS) and drug delivery system (DDS), fluid MEMS technology is expected . Fine parts are needed in μ-TAS or DDS. However, when producing fine parts by machining,there are problems, producible form has restriction or like cost is high . Then, in this research, the production method of fine parts by photofabrication technology was considered, and the micro needle was developed. In this research, the cause of modification of regist, such as softening of a regist, shortage of the amount of exposure, and surface tension at the time of dryness, has been improved. The micro needle with a diameter of 125 micrometers and a height of 270 micrometers was producible using the thick film register (SU-8).

１．はじめに

マイクロマシン・MEMS技術の応用として、医療バイオ分野での活躍が期待されている。なかでも微小化学分析システム（μ-TAS）やドラッグデリバリーシステム（DDS）など微小流体を扱うシステムに注目が集まっている。これらシステムでは微細な部品が必要となるが、それらを機械加工で作製する場合、形状の制限や高コストなどの問題がある。サンプリングや薬品投与などに必要なマイクロニードルについても、従来品であるマイクロシリンジやガラスキャピラリーが用いられ、システム側がそれらに合わせなければならないのが現状である。またシステムに合わせたパーツが作製できても、機械加工などでは形状の制限やコストが高いなどの問題がある。

そこで本研究では、フォトファブリケーション技術と精密電鋳技術を用いてマイクロニードルの開発を行った。ここでは、フォトファブリケーション技術によるマイクロニードルの作製について報告する。

本研究により、微細金型や超精密部品など微細構造体を比較的容易に安価で供給する方法の確立を目指す。

２．実験方法

ガラス基板の上にネガ型の厚膜レジストを滴下し、ホットプレート上で95℃、20時間、熱処理を行った。通常、レジストの成膜はスピンコート法が用いられるが、粘度の高い厚膜レジストでは均一なコーティングも厚膜化することも難しく、スプレー法などが用いられる。しかしこの場合、装置の導入コストが高く、また500μm以上の厚膜の形成は難しい。またどちらの方法もエッジ部分の厚みの均一性に問題がある。一般的には膜厚が均一で高い膜厚を実現する方法としては、フィルム状にしたレジストを用いるなど別の方法が必要になるが、コストがかかる。

そこで本研究では、PDMS（ポリジメチルシロキサン）で型枠を作製し、その中にSU-8を滴下してSU-8の厚膜を作製した。その後、PDMSの枠を除去してからSU-8を塗布していない基板の面方向からマスクを用いてUV露光を行った。（基板透過露光法）この方法を用いることで、枠と接する面など膜厚の不均一の問題を排除した。現像前に95℃で

*）現　富士工業技術支援センター

6分間、熱処理（PEB）を行った後、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）を用いて現像を行い、現像終了後、2-プロパノールを用いて洗浄、乾燥を行った。その後、SEMによる観察を行った。

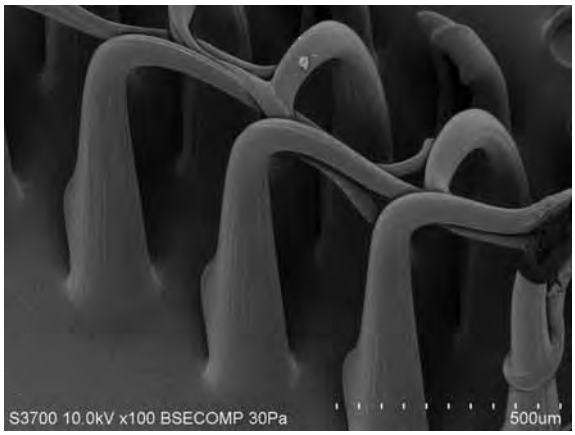
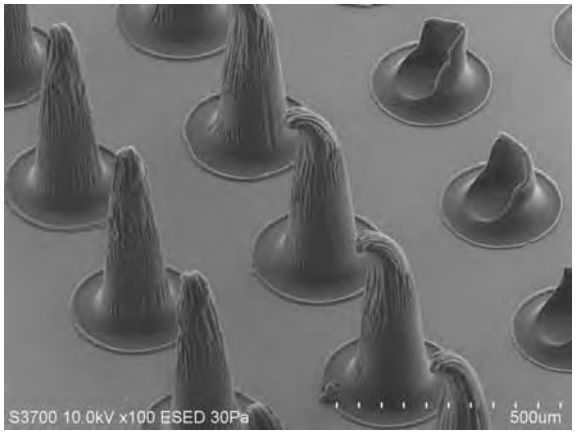
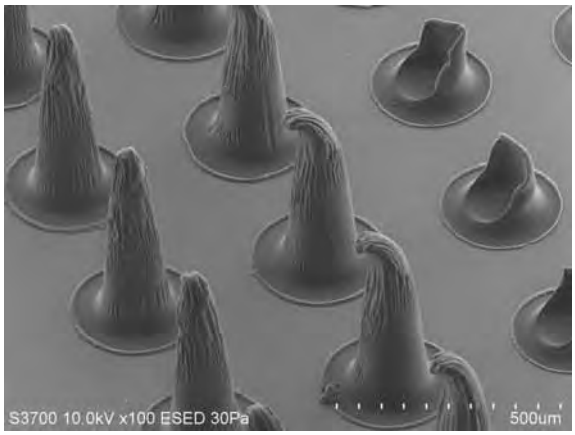


図1　通常の方法で作製した
マイクロニードル



(a) PEB条件：95℃　6 min



(b) PEB条件：40℃　24時間

図2　変形、未露光レジストの流動性を
改善したマイクロニードル

使用した材料は、ガラス基板がカバーガラス（厚み0.12〜0.17㎜、マツナミ製）、厚膜レジストがSU-8 10及びSU-8 3050（化薬マイクロケム製）、PDMSがシルポット184（東レダウコーニング製）を用いた。また露光機は、PEM-1000（ユニオン光学製）を用いた。

3．結果と考察

3.1　露光・現像過程での歪みについて

図1に露光現像後のマイクロニードルを示す。本研究では、マスクとして円形の紫外線透過部と一つの円の中で光の透過量を変化させたグレイスケールマスクの両方を用いてマイクロニードルの作製を試みた。これまで報告したグレイマスクリソグラフィーによる方法[1),2)]はマイクロニードルの作製が容易に想像できるが、グレイスケールではない場合も基板透過露光法を用いた場合、先端が細くなるテーパー形状になる特性があり検討した。図1の左から1列目が通常の円形マスクで左から2列目がグレイスケールマスクで作製した構造体である。（以降の図においても同様）図1から確認されるように、先端に向かって細くなる形状が確認できるが、歪みが大きく、近くの構造体と絡まってしまっている。この原因として、SU-8が露光時にアライナの試料台とコンタクトすることにより変形してしまうこと、この変形がPEBを行ったときのSU-8の軟化による流動を引き起こし、露光形状が変形することなどが考えられた。そこで、これらの改善について検討を行った。

3.2　露光時の変形及びPEBの流動性の改善

露光時にコンタクトすることによる変形およびPEB時の流動性の対策として、型枠として利用したPDMSを取り付けたままの露光を行うこと、そしてPEBの温度条件や昇温、冷却方法などについて検討した。

結果を図2に示す。図2(a)は、ホットプレート上で室温から95℃まで昇温した後、95℃で6分間保持、その後、室温まで自然冷却した。図2(b)はホットプレート上で40℃で24時間保持した後、室温まで自然冷却した。室温で48時間静置した後、現像についても検討したが、密着力が弱く、現像中に剥離したた

め、熱処理は必要であった。

図２(a)、(b)どちらについても大きく改善は見られたが、先端部分に歪みを生じている。これはグレイスケールの歪みの方向が(a)、(b)で異なることからレジストが露光されたことによる応力ではないと考えられる。また図２(a)に見られるように、非常に狭い範囲の左右の列で歪みの方向が違うことから、PEBの流動によるものではないと考えられる。以上のことから、図２で確認された歪みは、現像中もしくは乾燥時に生じたものと考えられた。

３.３　現像および乾燥方法の改善

露光後の現像は、ビーカー内でPGMEAに浸積して行っている。現像後の構造体をPGMEAから取り出さずに浸積したままマイクロスコープで確認したところ、この段階で小さな変形が確認された。これは先端部が充分な露光量を得られないことで細くなる代わりに、完全に硬化されてもいないため、柔らかい状態であることが考えられる。本方法でニードル構造を作製した場合、この柔らかい状態は避けられない。そこでレジスト側を下に向け、静置した状態で現像を行った。この現像方法は、現像液の液の対流による影響や構造体そのものの重力による影響を受けにくいことが考えられた。また現像液により溶解したレジストは下に沈むため、現像効率も低下しないといった利点がある。ただし、露光量が不足した先端部分の硬度が改善されるわけではないので、この部分を硬化させるため、現像後、現像液に浸した状態のままで再度、紫外線露光を行った。

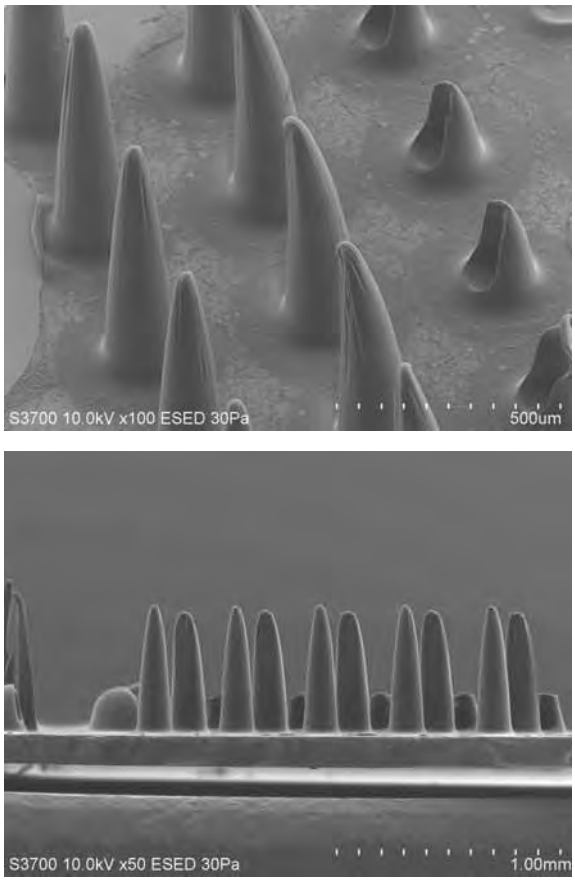


図３　現像、乾燥方法を改善して作製したマイクロニードル

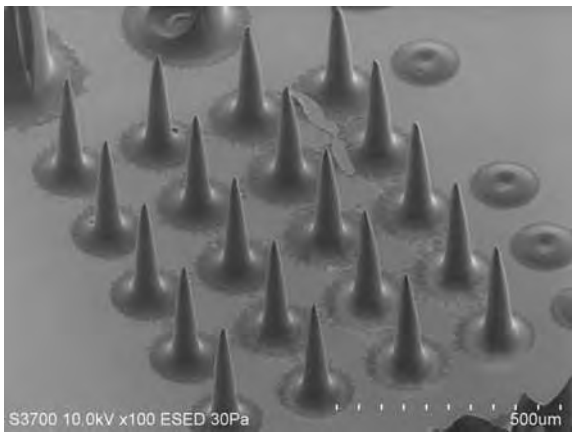
乾燥工程については、洗浄に用いた2-プロパノールの表面張力の影響によるものと考えられたため、表面張力の小さい溶媒の選定や乾燥方法について検討を行った。その結果、簡易的で効果があったのは、溶媒にエタノールを用い、更に表面張力を下げるために60℃、飽和蒸気圧の環境で乾燥を行う方法であった。

以上の方法により作製したマイクロニードルのSEM写真を図３に示す。グレイスケールマスクにより作製した構造は若干の歪みがあるが、再現性があることからこれは、レジストの硬化による応力と考えられる。作製方法を検討することで、幅230μm、高さ590μmのマイクロニードルを作製することができた。しかし、応力に対する影響は抑えられたものの、針として使用するには先端が丸くなっているため改善が必要である。

３.４　125μmφのマイクロニードルの作製

図３と同様の方法で作製した径を小さくした（125μmφ）マイクロニードルのSEM写真を図４に示す。（図中の左側の２列が通常の円形マスクで左側の２列がグレイスケールマスクによる構造体である。）隣接するマイクロニードル同士が接触していることから、細くなることで柔らかさが増し、乾燥時の表面張力の影響が現れたものと考えられる。しかし簡易的な方法で改善は難しいと考え、レジストをSU-8 3050からSU-8 10に変更して同様の実験を行った。SU-8 10の密着性はあまり良くないが、露光による硬化能力が高いため、露光後の変形が抑えられると思われた。作製したマイクロニードルのSEM写真を図５に示す。幅125μm、高さ270μmの先端も鋭利で歪みのない良好な針形状作製できた。

図４　SU-8 3050による
125μmφマイクロニードル



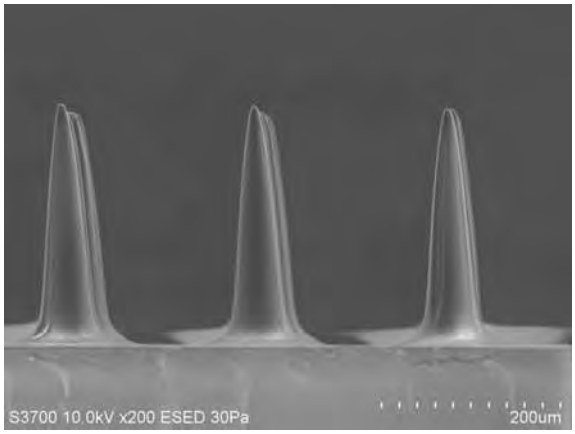


図５　SU-8 10による
125μmφマイクロニードル

４．まとめ

⑴　幅125μm、高さ270μmの先端も鋭利で歪みのない良好なマイクロニードルが作製できた。

⑵　厚膜レジストの基板透過露光法における露光・現像時の変形の要因として、露光後PEB時にレジストが流動すること、先端部の露光量不足なために充分な硬さが得られていないこと、乾燥時の表面張力の影響が確認され、それぞれについての改善を行った。

参考文献

１）増井裕久他：静岡工業技術センター研究報告，52，64-65，(2007).

２）増井裕久他：静岡県工業技術研究所研究報告１，5-8，(2008).

【報告】

新規な余剰汚泥減容化システムの開発（第２報）

食品環境科　環境スタッフ　岡本哲志
カルト株式会社　山本須美夫
特定非営利活動法人　炭化リサイクル研究会　戸塚好之

Development of New Reduction System for Excess Sludge (2nd Report)

Tetsuji Okamoto, Sumio Yamamoto and Yoshiyuki Totsuka

The rising disposal cost for excess sludge tasks economically business establishments which own waste water treatment facilities. In this study, we developed new reduction system for excess sludge by utilizing both gaseous ozone and thermophilic bacteria. First of all, we made experimentally the equipment which could solubilize high concentration (MLSS : more than 10,000mg/L) of excess sludge by circulating with ozone in closed system. Moreover, we found that 87% of excess sludge could be reduced by the tandem combination of the solubilizaton with ozone and the digestion with thermophile, and that phosphate phosphorus, which is available as fertilizer, was eluted (maximum 40% of phosphorus content in sludge) in supernatant of sludge solubilized by ozone.

１．はじめに

県内で産業廃棄物として排出された余剰（下水）汚泥は、平成15年度で142万トン（産業廃棄物の排出量全体の12%）に上り、４年前に比べて25万トンも増加した[1)]。排水処理設備を持つ県内事業所では、余剰汚泥の処分（脱水後埋立）を、産廃業者に脱水重量１トン当たり約２～３万円で依頼しており、発生量の増加に伴う処分費用の高騰が県内企業の経済的負担となっている。

既存の減容化技術では、難分解性である汚泥（主として微生物）の細胞壁を溶かすことで生分解性を高める「可溶化」プロセスと、可溶化した汚泥を微生物に食べさせる「消化」プロセスの２段階を経る。この２段プロセスによって、活性汚泥処理による「汚泥の発生」と可溶化及び消化処理による「汚泥の減容」を均衡させ、余剰汚泥発生量を大幅に減らそうとするものである。

このような減容化技術は、県内の事業所でも導入が進んでいる。しかし、導入事例（オゾンで可溶化→曝気槽で消化）では、曝気槽に過大な有機物負荷が掛かり、安定した排水処理ができないこともしばしば指摘されている。

そこで、本研究では、既存の技術が抱える課題を克服する新規な余剰汚泥減容化システム（図１）の開発を目的としている。具体的には、１）オゾンを利用した密閉循環型の汚泥可溶化装置を開発することにより、従来技術（開放型）に比べオゾンの利用効率を高める、２）汚泥減容化の各段階に最適な処理技術（可溶化：オゾン、消化：好熱菌）を配置することで全体の効率を高める（目標：余剰汚泥の70%削減）、３）余剰汚泥の減容化に留まらず、汚泥可溶化の過程で得られる上清から肥料として利用可能なリンを回収する、の３つの特徴を有する小型で

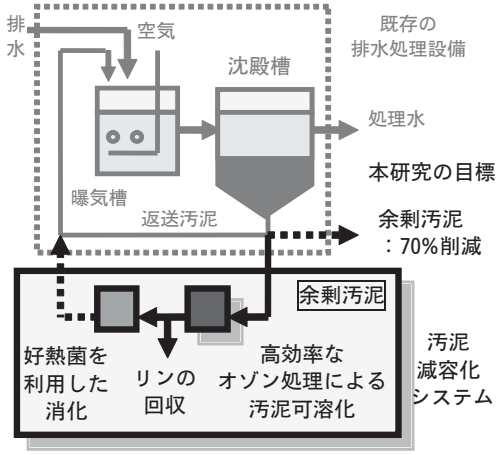


図１　本研究で開発する余剰汚泥減容化システム

高効率な処理装置を目指した。

2．実験方法

2.1　余剰汚泥の調製

余剰汚泥の性状は、流入する排水の性質や管理方法により変動するため、独自に活性汚泥処理系を構築することにした。また、人工的な排水の調製が容易であり、菌叢が安定していることから、単一炭素源で生育する活性汚泥を育種することにした。具体的には、化学系排水として高濃度（1,000mg/L）の微生物処理が可能であり、県内の化学系事業所でも実際に排水処理を行っているフェノール排水を対象にした。

活性汚泥（以下、汚泥）は、静岡市内にある食品加工関連の事業所から譲り受けた。容量３Lのビーカーに、2.5Lの汚泥（MLSS（活性汚泥浮遊物質）[2]濃度：約7,000mg/L）及びフェノール排水（調製法：フェノールを所定の濃度で水道水に溶かし、COD（化学的酸素要求量）：N：P ＝ 100：５：１となるよう硝酸塩及びリン酸塩を添加）を添加し、エアーポンプで曝気（１L/min）することで馴養を行った。フェノールの初発濃度を100mg/Lとし、１日毎に汚泥上清のフェノール濃度を高速液体クロマトグラフ（8010型、東ソー）で定量し、フェノール濃度が１mg/L以下になった時点で新たな排水を添加するという操作を繰り返した。所定濃度のフェノールが１日以内で分解できる様になった段階で初発濃度を２倍に高め、最終的に1,000mg/Lのフェノールを１日以内で分解可能な汚泥を獲得した。

2.2　開放系オゾン処理による基礎試験

最初に、既存の可溶化技術である開放系のオゾン処理を検証した。２.1で獲得した余剰汚泥（MLSS濃度：9,850mg/L）100mLをガラス管（30㎜（φ）x 600㎜(L)）に添加し、発生装置（カルト㈱）でオゾンガスを吹き込む基礎試験（処理時間：10, 20, 30, 40, 60分）を行った（図２）。100mLの蒸留水にオゾンガス（0.1L /min）を吹き込んだ時のオゾン濃度の経時変化を図３に示す。この条件では、10分程で３mg/Lの飽和溶解濃度が得られた。汚泥の可溶化効率はMLSS濃度[2]の減少で評価した。また、汚泥中の有機成分及び無機成分（灰分）の可溶化効率を、それぞれMLVSS（活性汚泥有機性浮遊物質）濃度[2]及び強熱残留物濃度[2]の減少で評価した。尚、本研究では、遠心分離（TM-305型、トミー精工）の条件を10,000rpm、10分間（25℃）に固定した。さらに、汚泥の可溶化に伴い、上清に溶出する有機物濃度を全有機体炭素（TOC）濃度としてTOC分析計（TOC-500型、島津製作所）で定量すると共に、上清のpHをpHメータ（D-53型、堀場製作所）で測定した。

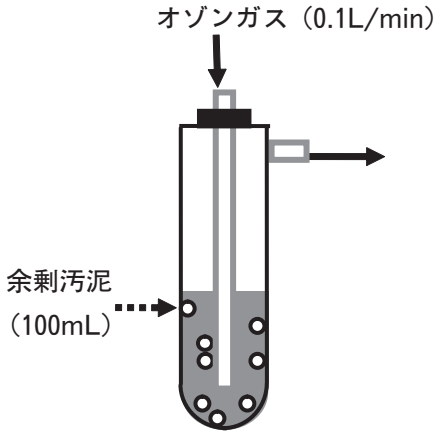


図２　開放系汚泥可溶化試験装置

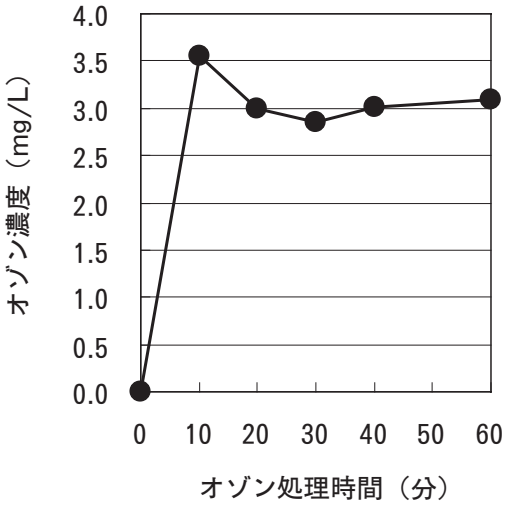


図３　水中のオゾン濃度の経時変化

2.3　可溶化汚泥からのリン回収の検討

本研究では、オゾンによる余剰汚泥の可溶化と同時に上清からリンを回収することを検討している。そこで、２.２で調製した各処理時間（10, 20, 30, 40, 60分）の可溶化汚泥上清中のリン（全リン及びリン酸態リン）濃度、及び元の汚泥に含まれるリン（全リン）濃度に対する溶出率を調べた。

最初に汚泥中の全リン濃度を定量した。乾燥汚泥50mgに対し硝酸５mLを添加し、マイクロウェーブ分解装置（Multiwave、パーキンエルマー）を用いて加圧酸分解することで、試料中の有機物を酸化分解し水溶液化した。純水で25mLにメスアップしたものを供試試料とし、ICP発光分光分析装置（Optima 3300DV、パーキンエルマー）でリン由来の発光（213.6nm）の強度を測定することで、リン濃度を定量した。

次に、可溶化汚泥上清中の全リン濃度をICP発光分光分析で定量した。試料の水溶液化で、上清１mLに硝酸４mLを添加した以外は、乾燥汚泥における手順に従った。得られた測定値を、汚泥中の全リン濃度と共に、汚泥100mLに含まれるリン含有量に換算し、リン溶出率を求めた。

さらに可溶化汚泥上清中のリン酸態リン濃度をイオンクロマトグラフ（DX-320型、日本ダイオネクス）で定量した。測定に先立ち、試料中のリン酸イオン濃度が標準溶液（陰イオン混合標準液Ⅳ、関東化学）のリン酸イオン濃度（30mg/L）以下になるように純水で希釈した。得られた測定値から、全リンと同様にリン溶出率を求めた。

２.４　密閉循環型汚泥可溶化装置の性能評価

前回の報告[3)]では、従来技術（開放型）に比べオゾンの利用効率が高く、高濃度（MLSS濃度：10,000mg/L以上）の余剰汚泥を短時間で処理できる密閉循環型の汚泥可溶化装置を試作・評価した。この密閉系と開放系（２.２）の２つの処理条件の間で相関を取ることにした。具体的には、前回に比べ可溶化槽を20Ｌに大容量化した改良機（図４）を使用し、次項の好熱菌による汚泥消化で、効率が最も高くなる可溶化汚泥を与える処理条件を検討した。

図４　密閉循環型汚泥可溶化装置（改良機）

２.５　好熱菌による汚泥消化技術の開発

オゾン処理を極限まで効率化しても、MLSS濃度が０mg/Lになるまで行うのはコスト的に見合わない。オゾン処理後の可溶化汚泥は、細胞壁が破砕され細胞質が溶出しているため、糖類、タンパク質等の生分解性の高い有機物を豊富に含んでいる。従って、可溶化汚泥の処理には生物処理が適しているが、本研究では好熱菌による消化を検討した。分離源としては、可溶化前の余剰汚泥を採用した。これは、種菌（分離菌株）を用いず汚泥が発生する現場に常在する菌から選抜する方が、結果として菌が優占化し安定した処理ができると考えたからである。最初に、２.２で得られた各処理時間の可溶化汚泥を炭素源として好熱菌の馴養を行った。具体的には、容量100mLのマイヤーフラスコに余剰汚泥25mLと可溶化汚泥（処理時間：10, 20, 30, 40, 60分）25mLを添加し、シリコ栓を装着後60℃で３日間旋回振とう（150rpm）した。得られた馴養汚泥25mLに新たに可溶化汚泥25mLを添加し、同様に培養する操作を１ヶ月間継続した（図５）。

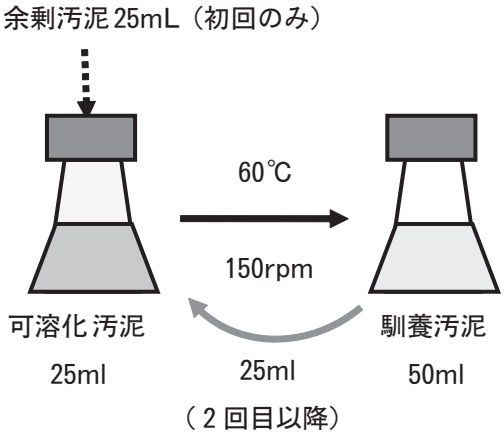


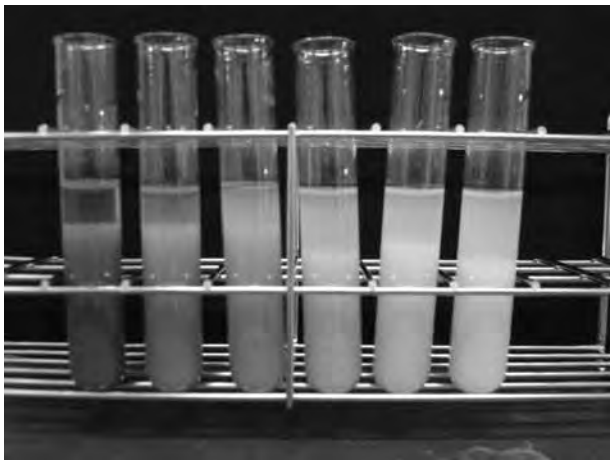
図５　可溶化汚泥を炭素源とした馴養

得られた馴養汚泥に対し可溶化汚泥の消化試験を行い、その結果から、オゾン処理の最適条件を検討した。試験方法は馴養と同様に行った。処理性能はMLSS濃度の残存率で評価したが、その際、試験後のMLSS濃度から馴養汚泥のMLSS初発濃度を引き、可溶化汚泥のMLSS初発濃度を基準に残存率を求めた。

3．結果及び考察

3.1　開放系オゾン処理による基礎試験

図6より、処理時間の経過と共に、細胞壁の破砕による汚泥の減容、及び細胞質成分の溶出による上清の濁度の増加が観察された。より定量的には、汚泥の減容はMLSS濃度の減少（30分以上で50%減少、図7）から、上清の濁度の増加はTOC濃度の増加（図8）からそれぞれ明らかとなった。また、（MLSS濃度の減少分）/（TOC濃度の増加分）は、処理時間10分を除いて2.4～2.6の範囲にあったことから、MLSS成分の可溶化とTOC成分の無機化に消費されるオゾンガスの割合は一定であることがわかった。更に、上清のpHは処理時間の経過と共に低下したが、これはTOC成分がオゾン酸化され、有機酸が生成したためと考えられた（図8）。一方、MLSSはMLVSSと灰分からなり、図7ではこの変化も示した。本図より、MLVSS濃度の減少割合はMLSS濃度のそれと同程度であったが、灰分濃度の減少割合（40分以上で70%減少）はMLSS濃度のそれ以上



0　10　20　30　40　60（分）

図6　開放系オゾン処理における汚泥性状の経時変化（撹拌後2時間経過）

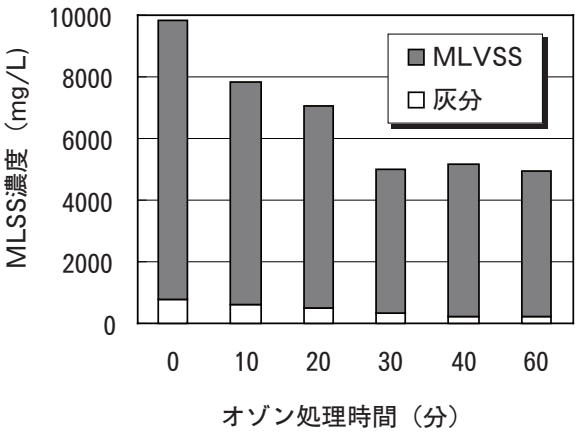


図7　開放系オゾン処理におけるMLSS（MLVSS＋灰分）濃度の経時変化

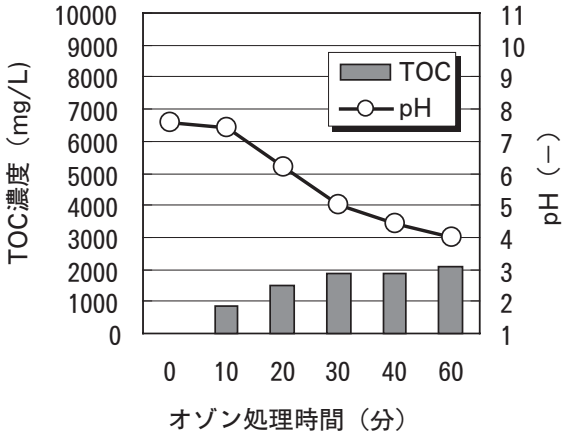


図8　開放系オゾン処理におけるpH及び上清のTOC濃度の経時変化

であった。従って、汚泥の可溶化により汚泥中の無機成分も溶出していることがわかった。これは、3.2で検討するリンの回収において、大いに期待させる結果であった。

しかし、その反面、このような開放系のオゾン処理では、汚泥が泡化し処理の操作性が悪化すると共に、汚泥とオゾンガスとの接触効率も低下することがわかった。従って、オゾンの利用効率を高め、より高濃度の余剰汚泥を大量に可溶化するために、密閉系での処理を検討することとした。

3.2　可溶化汚泥からのリン回収の検討

ICP発光分光分析の結果、汚泥から調製した供試試料のリン濃度は23.1mg/Lであった。この値を3.2で使用した余剰汚泥（MLSS濃度：9,850 mg/L）100mLに含まれるリン含有量に換算すると

13.8mgであり、乾燥汚泥（985mg）の1.4%に相当した。通常の活性汚泥法で発生する余剰汚泥中のリン含有比率は１～３％であり、本分析結果はこの範囲に含まれた。また、余剰汚泥の灰分（79mg）に占めるリンの割合は17%だった。汚泥からのリン回収技術において、最近汚泥の焼却灰が注目されているのは、乾燥汚泥に比べて焼却灰に含まれるリン含有比率が高いことにある[4)]。しかし、この場合、リン回収コストの削減分と汚泥の焼却に必要な熱エネルギーコストの上昇分とのトレードオフになる。

図９から、オゾン処理時間の経過と共に、リン（全リン及びリン酸態リン）の溶出率が高まることがわかった。３.２で余剰汚泥の灰分も可溶化と共に溶出してくることがわかったが、その溶出割合は、25%（処理時間10分）、37%（同20分）、59%（同30分）、71%（同40分）、71%（同60分）であった。この結果と全リンの溶出率を比較すると、処理時間40分を除き、全リンの溶出率は灰分の溶出割合の85～88%に相当し、全リンの溶出は灰分の溶出に依存することがわかった。一方、リン酸態リンの溶出率は、処理時間20分を除き、全リンの溶出率の54～64%に相当し、上清に溶出した全リンの約６割をリン酸態リンが占めていた。

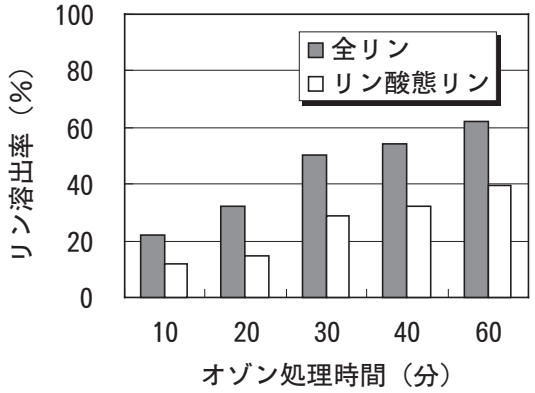


図９　可溶化汚泥上清からの全リン（T-P）及びリン酸態リン（PO_4-P）の溶出率

３.３　密閉型汚泥可溶化装置の試作及び評価

既報[3)]の結果で、３.２の開放系試験（処理時間：40, 60分）と同程度のMLSS残存率が得られたRun①（オゾン量：2.4g、供試汚泥量4.0L）について追試を行った。今回使用した装置は、前回に比べ可溶化槽の容量が２倍であったため、オゾン量、供試汚泥量共に２倍にした。その結果、処理時間40分の開放系試験で得られたものと同じ性状（MLSS濃度、汚泥上清のTOC濃度、及びpH）の可溶化汚泥（次項の好熱菌による消化で最適条件を与える）が、同装置ではわずか５分で得られた。

３.４　好熱菌による汚泥消化技術の開発

図10より、消化試験開始１日後では、オゾン処理30分以上の可溶化汚泥でMLSS濃度の残存率が50%まで低下した。さらに同試験開始３日後では、同処理40分以上の可溶化汚泥で残存率が25%前後まで低下した。本結果より、開放系のオゾン処理を40分間（３.３の追試条件に相当）行った可溶化汚泥が後段の好熱菌処理に最適であることがわかった。

以上の結果から、オゾン処理による可溶化（MLSS濃度の残存率：51%）及び好熱菌による消化（MLSS濃度の残存率：24%）を組み合わせることで、余剰汚泥を87%減容化（MLSS濃度の残存率：13%）できることがわかった。

４．まとめ

本研究から以下のことがわかった。

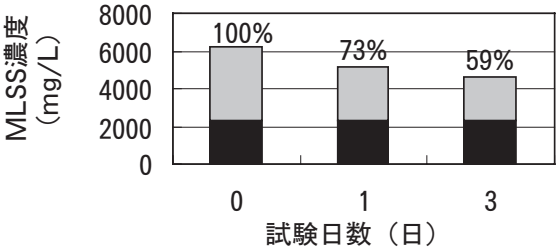
１）従来技術（開放型）に比べオゾンの利用効率が高く、高濃度（MLSS濃度：１%以上）の余剰汚泥を短時間（５分）で処理できる密閉循環型の汚泥可溶化装置を試作・評価した。

２）オゾン処理による可溶化（MLSS残存率：51%）及び好熱菌による消化（MLSS残存率：24%）を組み合わせることで、余剰汚泥を87%減容化（MLSS残存率：13%）できた。

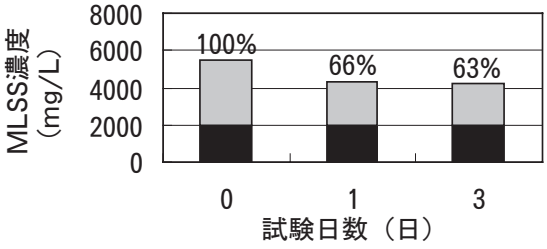
３）汚泥の可溶化処理で発生する上清中に、肥料として利用可能なリン酸態リンが、汚泥中に含有するリンの内最大40%溶出した。

謝辞

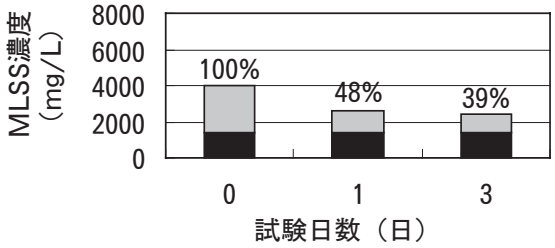
本研究は、静岡市の「平成20年度地域課題に係る産学共同研究委託事業」として行った。ここに謝意を表します。



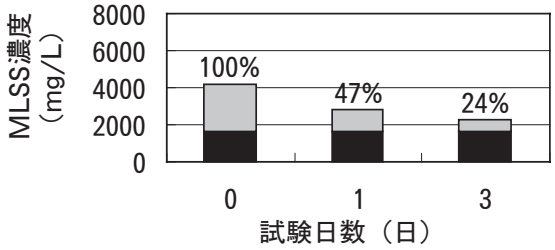
(1)　オゾン処理 10 分



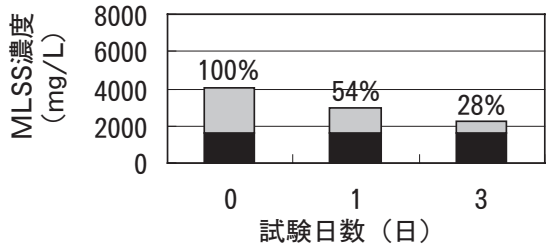
(2)　オゾン処理 20 分



(3)　オゾン処理 30 分



(4)　オゾン処理 40 分



(5)　オゾン処理 60 分

図10　馴養汚泥によるオゾン処理汚泥の消化試験

（数値は、可溶化汚泥のMLSS濃度の残存率（%）
■ は、馴養汚泥のMLSS濃度初発濃度）

参考文献

1）静岡県環境森林部（現：県民部環境局）：平成16年度静岡県廃棄物実態調査報告書，pp.32（2005）

2）㈳日本下水道協会：下水試験方法（上巻）－1997年版－，pp.269-271（MLSS），pp.271（MLVSS），pp.297（強熱残留物）（1997）

3）岡本哲志、松本豊、山本須美夫：新規な余剰汚泥減容化システムの開発（第1報），静岡県工業技術研究所研究報告第1号，pp.39-40（2008）

4）守屋由介：焼却灰からの『下水リン鉱石』製造システムについて，第46回下水道新技術セミナー講演要旨集，㈶下水道新技術推進機構，2009.2.20.

【報告】

水素ガス中の二酸化炭素が燃料電池発電に及ぼす影響

食品環境科　環境スタッフ　　酒井　奨
静岡大学工学部物質工学科　　山本　新　須藤雅夫

Effect of Carbon Dioxide in Hydrogen Gas on Performance of Fuel Cell

Susumu Sakai, Arata Yamamoto and Masao Sudoh

In order to make sure the effect of carbon dioxide in hydrogen gas on the performance of fuel cell, single cell experiments were performed. Carbon dioxide of approximately 30％ in hydrogen gas was prepared and fed to the fuel cell on the assumption that hydrogen gas formed from the biogas was utilized. The carbon dioxide led inferior performance of the fuel cell strongly and unexpectedly. It lets the output power dropped down to approximately 60％ of the maximum, but it was not dilution effect. It was, however, found that the inferior effect of carbon dioxide on the performance were exploded remarkably by the utilization of PtRu catalyst on the anode electrode and/or Nafion®-covered technique. The results are of interest for studies on the combined system with the biomass utilization and the fuel cell power generation.

１．はじめに

㈶新エネルギー財団による定置型（家庭用）燃料電池の大規模実証試験が2008年度末に終了した。全国に約３,000台の燃料電池が稼働し、耐久性や安全性、経済性や環境性などが試験された。2009年５月からは一般販売が開始されるが、燃料電池に供給される燃料も都市ガスや灯油、LPGなど様々であり、地域分散型電源を目指している。燃料電池発電システムは、二酸化炭素排出量が従来の発電、給湯方法に比べて約１/３に削減できることから、大きな期待が寄せられているが、今後はさらに、太陽光や水力、風力やバイオマスなどと組み合わせた複合技術の開発も望まれている。

酒井らは、学校給食センターから出る生ごみから水素を作り、燃料電池で発電する実証試験を実施している[1)]。生ごみをメタン発酵させて作ったバイオガス（メタンガス）を、都市ガス改質の時と同じ様に水蒸気改質で水素に転換する。通常、バイオガスには硫化水素やアンモニアなど、燃料電池発電に悪影響[1-7)]を及ぼす不純物が含まれているため、改質前に脱硫や脱臭などの対策を採っている。バイオガスから精製される水素の濃度は約65％程度であり[8)]、残りは二酸化炭素である。不活性ガスとして知られる二酸化炭素だが、その濃度が高くなると、燃料電池に悪影響を及ぼす可能性がある[9-13)]。だた、実用機に即した実験条件で検証し、報告された研究例は少なく、さらに対策（対処）法まで論じている報告は殆どない。そこで本研究では、酒井らの実証試験[1)]に沿った実験条件で、単セルを用いた燃料電池発電試験を実施し、二酸化炭素が発電にどのような影響を及ぼすかを再検証した。さらに効果的な対策（対処）法を検討した。

２．実験方法

実験は、二酸化炭素を混合させた水素ガスを単セル燃料電池に供給し、その発電能力から二酸化炭素の影響を調べた。さらに燃料電池内部の触媒の選択やMEA（膜・電極接合体）の改良によって、二酸化炭素への耐性力の変化を実験的に検証した。

MEAの作製方法[12-14)]は次のとおりである。アノードおよびカソードには、商品化されたBASF Fuel Cell Inc.社（旧E-TEK社）製のELAT®ガス拡散電極を使用し、触媒担持量はアノード電極にPtまたはPtRuが1.0mg/㎠塗布されたものを、カソード電

極にはPtが0.5mg/㎠塗布されたものものをそれぞれ使用した。触媒が担持された2枚の電極と電解質膜（Nafion® 117）は、10MPa、125℃で2分間圧着させて、MEAを作製した。MEAはカーボン製のバイポーラプレートとステンレス製の集電体エンドプレートに挟み込み、単セル燃料電池を組み立てた。

図1に実験装置図を示す。カソード側には、酸素ボンベより酸素を加湿させながら約150mL/minで燃料電池に供給した。一方のアノード側には、水素ボンベと二酸化炭素ボンベから、二酸化炭素の濃度を調整した水素ガスを作り、加湿させて燃料電池に供給した。なお、燃料電池に対する水素供給量が常に一定（150mL/min）になるように、二酸化炭素濃度の変化に応じて、アノード側のガス流量を調整した。発電中は燃料電池を約60℃で加温し、電流-電圧（I-V）特性と出力特性を測定し、発電能力を評価した。

3．結果および考察

まずアノードおよびカソードにPt触媒のみを塗布した電極を使ってMEAを作製し、発電を行なった。図2(a)、2(b)に電流-電圧（I-V）特性および出力特性を示す。アノード側には二酸化炭素濃度を30％に調整した水素ガス（水素70％）と、純水素ガスを供給した。二酸化炭素を混合すると水素濃度は相対的に低くなるため、同濃度の窒素を混合した水素ガス（窒素30％、水素70％）も供給し、比較検討した。図より、純水素と窒素混合ガスとの発電性能の差は殆どないが、二酸化炭素が30％混入すると発電性能が著しく低下していることが分かる。限界電流密度（図2(a)のプロットとX軸との交点）は約1.0A/㎠から約0.6 A/㎠へ、最大出力密度（図2(b)）は約209mW/㎠から約123mW/㎠へと低下し、それぞれ約41％の劣化が見られた。バイオガスから水素を製造すると、二酸化炭素が約35％混入することを考えると、同じような発電性能の劣化が懸念される。よってこの劣化のメカニズムの解明と対策(対処)法が急務と言える。

二酸化炭素の混入による劣化のメカニズムは、本研究では現在検証中だが[15]、Bruijnらは[9]、Pt触媒上で二酸化炭素の逆シフト反応が起き、一酸化炭素（CO）が発生してPt表面に吸着、被毒するためと報告している。こうしたCO被毒にはPtとRuなどのとの合金触媒が有効とされ、広く利用されている[16]。酒井らの実証試験[1]で使用している燃料電池にもPt

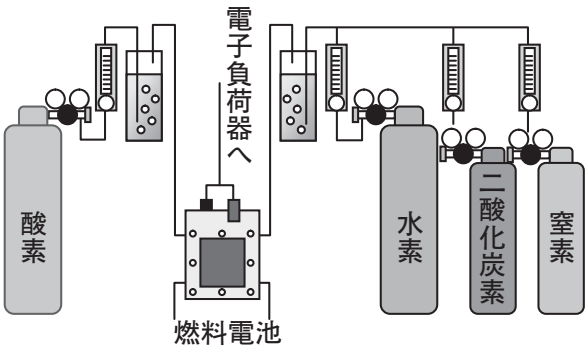
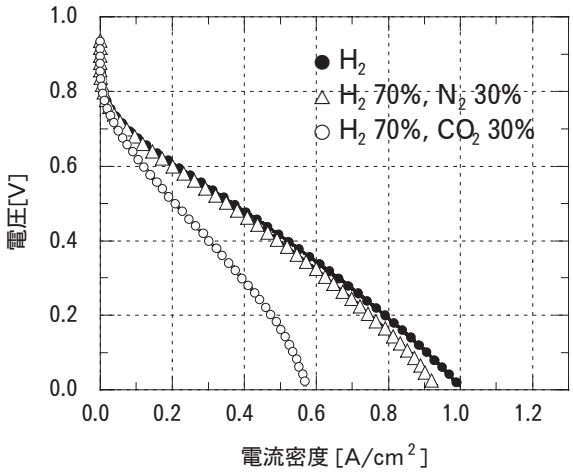
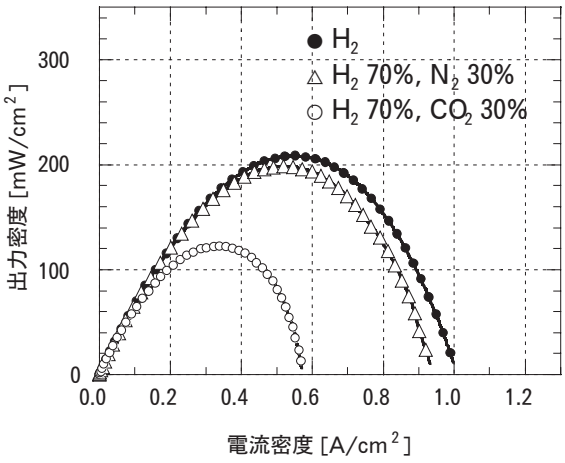


図1　実験装置の概要



(a)　I-V特性



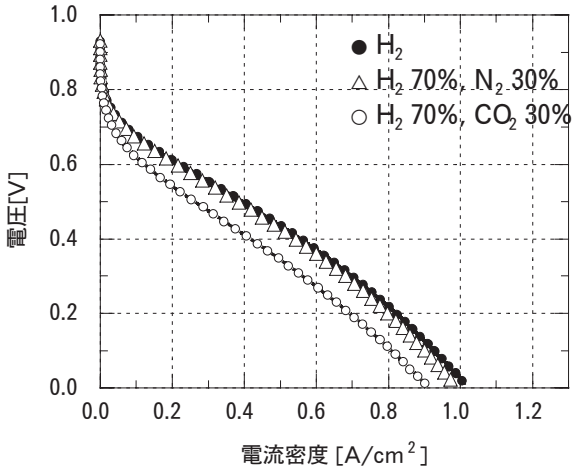
(b)　出力特性

図2　発電に及ぼす二酸化炭素の影響
(a) I-V特性、(b) 出力特性

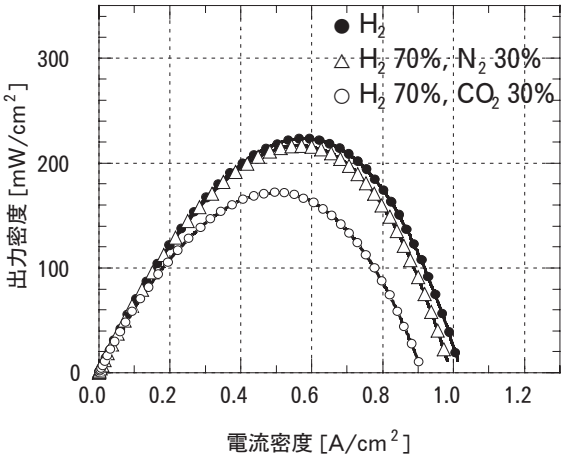
【報告】

Ru触媒を利用していることから、本研究でもPtRu触媒について、その効果を検証することにした。アノード側にPtRu触媒1.0mg/㎠を塗布したものを用意し、図２と同じ条件で実験を行なった。図３(a)、３(b)に電流-電圧（I-V）特性および出力特性を示す。図２と同様に、純水素と窒素混合ガスとの発電性能の差は殆どないが、二酸化炭素が30%混入すると発電性能がやや低下した。しかし劣化幅は小さく、限界電流密度は約1.0A/㎠から約0.9A/㎠へ、最大出力密度は約223mW/㎠から約172mW/㎠へと、それぞれ約23%の低下に留まった。このことから確かにRu効果は認められ、二酸化炭素が混入する場合には、非常に有効な対策法のひとつであることが分かった。

定置型燃料電池は一般に約10年の耐久性が求められる。図２および図３から、Ru触媒により約20%の劣化を防ぐことが分かったとしても、その耐久性には未だ不安がある。Bruijnら[9]やYamamotoら[14,15]は、PtやPtRuの触媒表面に電解質溶液などで薄膜層を形成することで、二酸化炭素が触媒表面に接触して逆シフト反応が起こるのを防ぎ、COの発生を抑制する方法を提案している。そこで本研究では、アノード側の触媒層表面にNafionR溶液を約1.0mg/㎠ほどスプレーし、その効果を確認することにした。図４(a)、４(b)はその時の電流-電圧（I-V）特性および出力特性である。図２や図３と比較すると、出力の低下が殆どないことが分かる。限界

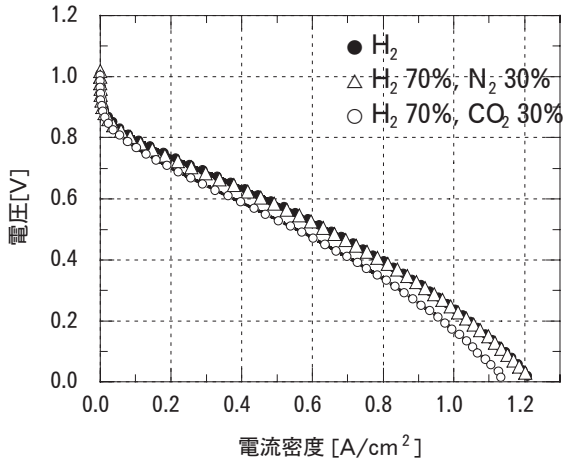


(a)　Ⅰ-Ⅴ特性

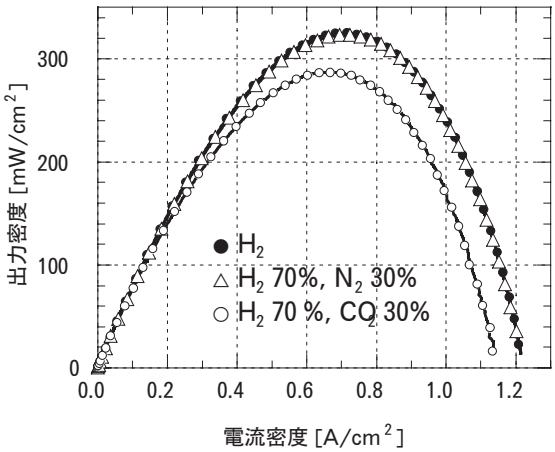


(b)　出力特性

図３　発電に及ぼす二酸化炭素の影響
（PtRu触媒（アノード）の効果）
(a) I-V特性、(b) 出力特性



(a)　Ⅰ-Ⅴ特性



(b)　出力特性

図４　発電に及ぼす二酸化炭素の影響（Nafion® 溶液スプレーの効果）

電流密度や最大出力密度の絶対値も上昇しており、燃料電池としての能力も向上した。Furukawaら[17]は、ダイレクトメタノール型燃料電池でNafion®溶液によるスプレー法を提唱し、同様の効果を検証している。図4のとおり、水素ガスに混入する二酸化炭素への対策にも絶大な効果を発揮することが分かった。

4．まとめ

将来のバイオマスと燃料電池との複合技術開発を見据え、バイオガス由来の水素ガスに含まれる二酸化炭素が燃料電池に及ぼす影響について調べた。

不活性ガスとして知られる二酸化炭素だが、水素に約30％混入すると、燃料電池の出力が約40％も低下することが分かった。劣化を防ぐには、アノード電極にPtRu触媒を利用するとともに、触媒表面にNafionR溶液をスプレーコーティングすることが非常に効果的であることが分かった。

バイオガスから水素を製造すると、約35％の二酸化炭素が混入する。よってバイオガスと燃料電池を組み合わせた将来の技術を考えるときは、本研究で得られた知見と対策は必須になると考える。二酸化炭素混入による燃料電池発電の劣化のメカニズムや、耐久性試験については、さらに検討[15]が必要である。

引用文献

1）酒井奨他：メタン発酵からのエネルギー回収，空気調和・衛生工学会誌，Vol.81，No.3，pp.35-41（2007）.

2）F.A.Uribe et al.：Effect of Ammonia as Potential Fuel Impurity on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance, J. Electrochem. Soc., 149(3), pp.A293-A296（2002）.

3）秋葉謙次他：生ごみ発電におけるバイオガス発生とセル電圧特性，平成15年度電気学会新エネルギー環境研究会，FTE-04-5（2004）.

4）小林洋臣他：不純物混入ガスのセル特性への影響，平成16年度電気学会新エネルギー環境研究会，FTE-15-11（2005）.

5）R.Halseid et al.：Effect of Ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources, 154, pp.343-350（2006）.

6）X.Cheng et al.： A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, J. Power Sources, 165, pp.739-756（2007）.

7）W.Shi et al.：Hydrogen sulfide poisoning and recovery of PEMFC Pt-anode, J. Power sources, 165, pp.814-818（2007）.

8）酒井奨他：バイオガスを利用した固体高分子型燃料電池システムの開発（第3報），静岡県静岡工業技術センター研究報告，51，pp.68-73（2006）.

9）F.A.de Bruijn et al.：The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes, J. Power Sources, 110, pp.117-124（2002）.

10）D.C.Papageorgopoulos and F.A.de Bruijn：Examining a Potential Fuel Cell Poison -A Voltammetry Study of the Influence of Carbon Dioxide on the Hydrogen Oxidation Capability of Carbon-Supported Pt and PtRu Anodes-, J. Electrochem. Soc., 149(2), pp.A140-145（2002）.

11）G.J.M.Janssen：Modeling study of CO^2 poisoning on PEMFC anodes, J. Power Sources, 136, pp.45-54（2004）.

12）S. Hoshino et al.：Effect of co-existent gas in hydrogen gas through methanation of food waste on PEMFC performance, The 6th International Conference on Global Research and Education Inter-Academia 2007（Japan），YBP-15（2007）.

13）新井健志他：アノードガス中二酸化炭素のPEMFC発電性能に及ぼす影響，化学工学会第40回秋季大会，F220（2008）.

14）A. Yamamoto et al.：The Effect of Carbon Dioxide in Reformed Anode Gas on PEMFC Performance, 3rd Asian

Conference on Electrochemical Power Sources (Seoul), Pf-55 (72301) (2008).

15) A. Yamamoto et al.：Improvement of Carbon Dioxide Tolerence of PEMFC using Reformed Hydrogen from Biogas, R'09 Twin World Congress, in preparation (2009).

16) 内田裕之、渡辺政廣：電子とイオンの機能化学シリーズ Vol.4 固体高分子形燃料電池のすべて, エヌ・ティー・エス, pp.398-414 (2003).

17) K.Furukawa et al.：Generation Performance of Gas-Feed Direct Methanol Fuel Cell, Int. J. Green Energy, 1 (1), pp.123-135 (2004).

【報告】

シロップ廃液のバイオガス化およびコジェネレーションシステムの開発

食品環境科　環境スタッフ　　酒井　奨　松本　豊*
渡辺建設株式会社　　増田直己
山梨罐詰株式会社　　松尾朋美　望月光明

Investigation of Cogeneration System by Biogas from Syrup Waste

Susumu Sakai, Yutaka Matsumoto, Naoki Masuda, Tomomi Matsuo and Mitsuaki Mochizuki

It is confirmed that energy recycling system from syrup waste at canning plant has a lot of benefits. Biogas was generated about 300-650mL/g-TS/day from the syrup waste by methane fermentation technique. Same potentialities were obtained even if methane fermentation operated in 12m^3 tank scale under feeding less than 10g-TS/L/day. The syrup waste of 2,500kg/day will make biogas of about 188m^3/day, and gas-engine supplies electric power and heat to the plant with it. This cogeneration system lightens about half of cost imposed on the charge of drainage treatment in the company. It was also found that the cogeneration system provided the electric power with ￥16/kWh without any funds for building if 10 years repayment is considered. It means more financial benefits lies on this system under any founds from country or municipality. Furthermore, the proposed system reduces the emission of carbon dioxide of about 175.7 ton-CO_2 /year from the plant. Under these findings, our proposed system has a lot of merits financially and environmentally.

1．はじめに

約400年前にフランスで発明された食品缶詰は、今や世界中で生産され、その種類は1,200種類を越えると言われている。缶詰は長期保存ができ、その殆どが殺菌済みであるため食中毒にもなりにくく、湯煎加熱などの簡単な前処理で食せるものや、開封してそのまま食せるものなど、その手軽さが大きな市場を獲得している。

㈳日本缶詰協会の調査によると、現在、みかん、桃、パイナップルなどの果実缶詰の国内における生産量は、10年前の半分以下の約４万トンに留まっている。これは缶詰以外の加工食品の台頭もさることながら、中国をはじめとするアジア圏からの逆輸入の構図が浮き彫りになってきている。2006年度の調査報告[1)]によると、桃缶、パイナップル缶、柑橘類缶（みかん）の主要３缶詰に対する年間総輸入量は、約18万トン（内訳は桃缶32%、パイナップル缶28%、柑橘類40%）にも上っている。この事は、静岡県内の缶詰工場の生産形態をも変化させた。例えば、県内の代表的な果樹であるみかんの缶詰生産を実施していた工場は、かつて数多く存在していたが、現在は皆無となっている。今やみかんをはじめとする果実缶詰のほとんどは海外から輸入されている。県内の缶詰工場では、輸入された果実缶詰は、シロップ液と果実とに分離され、国内の消費者向けに調整された新たなシロップ液を工場内で製造し、果実と合わせて販売している。従って新たに海外からのシロップ廃液が生じ、排水処理に回されるか、希釈処理により、下水道放流されている。この排水処理に伴う電気料金、余剰汚泥処理費、薬品費、下水道料金などは、企業の経営を大きく圧迫している。

そこで本研究では、排水処理への負担を軽減することを目的に、メタン発酵技術とガスエンジン技術を組み合わせたシロップ廃液からのエネルギー回収システムを提案した。本報では、シロップ廃液の現状調査とメタン発酵の実験結果に基づきながら、工場内に設置できるコジェネレーション（熱電併給）システムの可能性とその将来性について報告する。

*）現　食品環境科長

【報告】

２．　シロップ廃液

山梨罐詰株式会社（静岡市清水区、以下山梨罐詰）は、レトルト食品やカップデザート、水産品や果実の缶詰製造、販売を手掛けている。先述の通り、山梨罐詰に輸入される果実缶詰は、果実とシロップ液に分けられる。缶詰の約40wt％を占めるシロップ液は、山梨罐詰の工場内にある活性汚泥式排水処理施設で処理され、河川放流されている。

表１にシロップ廃液の性状を示す。シロップ廃液は、その主成分がショ糖からなり、他にビタミンCやクエン酸、メチルセルロースなどが少量含まれている。糖度（Brix）で約15％、有機物濃度（TS）では12～14％にも達する。山梨罐詰に限らず、全国に約45０を数える缶詰工場（約350社）の共通の課題として、この廃液に対する排水処理の経済的な負担が挙げられている。事実、山梨罐詰でのシロップ廃液に対する排水処理への費用負荷は、全体の約２/３を占めるに至っている。

図１は、平成19年４月から平成20年１月までの10ヶ月間に山梨罐詰から排出されたシロップ廃液量の推移を示す。これは月間の総排出量を、土日祝日の操業休止日を除いた稼動日で割った、月別の平均排出量をまとめたものである。冬季より夏季の排出量が比較的多いなど、季節間のばらつきはあるものの、平均すると約2,205kg/日のシロップ廃液が排出されている。平成19年度に排水処理に掛かった費用（汚泥処理費、電気代および薬品費など）は総額約1,000万円にも達している。本報では、経営を圧迫するこのシロップ廃液から、メタン発酵技術とガスエンジンによりエネルギーを回収することで、どの程度のメリットがあるのかを次章以降で検討する。

３．　メタン発酵によるバイオガス化

本研究では、シロップ廃液からメタン発酵技術によりバイオガス（メタンガス）を発生させて、エネルギー変換することにより、電力と熱を回収する。メタン発酵については、表１のようにシロップ廃液の主成分がショ糖であり、SS成分（浮遊懸濁物濃度）も少ないため、グラニュール状菌体を用いたUASB（上向流嫌気性汚泥床）型メタン発酵法[2)]が適用できると判断した。

表１　シロップ廃液の性状

シロップ廃液	成分	糖度 Brix. [%]	pH	全蒸発残留物 [%]	有機物 [%]	無機物 [%]	SS [mg/L]	TOC [mg/L]
みかん	ショ糖 ビタミンC クエン酸 メチルセルロース	15.4	4.3	12.2	12.0	0.2	170	72,600
パイン		14.9	4.2	13.6	13.5	0.1	720	71,300
混合		15.2	4.2	13.0	12.8	0.2	400	71,000

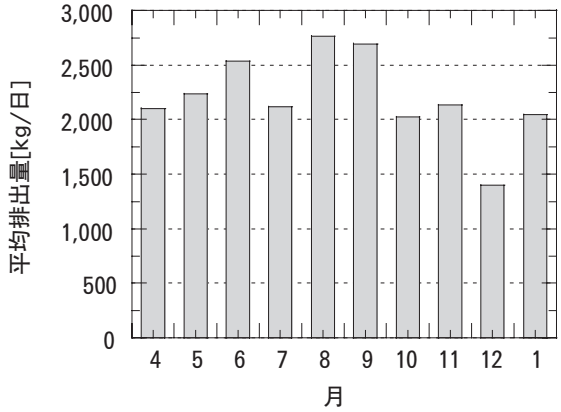


図１　シロップ廃液の排出量（平成19年度）

３.１　発酵試験（ビーカースケール）

シロップ廃液をメタン発酵させるにあたって、その能力を測るため、まずは実験室で発酵試験を行なった。容積１Lの丸底セパラブルフラスコ内に約0.7Lのグラニュール菌を含んだ発酵液（汚泥濃度MLSSは約27,000mg/L）を入れ、約60rpmで緩やかに攪拌するとともに、約38℃のウォーターバスの中に保持した。実験装置は既報[3,4)]と同じものを用いた。原料のシロップ廃液は適宜希釈し、約70mL/日ずつ発酵槽に投入するとともに、処理液を同量抜く作業を繰り返した。滞留日数は10日間であった。シロップ廃液は表１のように栄養バランスが偏っているため、液中の炭素量に対し、尿素による窒素源とリン酸二水素カリウムによるリン源を加え、その割合をそれぞれC/N＝15、C/P＝100になるように調整した。シロップ廃液の希釈については、メタン発酵槽に投入する有機物負荷量を定め、0.9から8.6g-TS/L/日まで変化させて実験を行なった。

図２に有機物負荷量の変化と発酵液のpHの変化を、図３に発酵によるTOC（全有機炭素量）の除去率を、そして図４にバイオガスの発生量を示す。有機物負荷量が8.6g-TS/L/日に達するとややpHが

減少し始めたが、全体を通してほぼ一定でコントロールできた。発酵は30日目以降に馴養が進んで安定し、TOC除去率は約80%でほぼ一定となった。バイオガスは有機物負荷量の増加とともに減少したが、発酵が安定する30～60日目に約300～650mL/g-TS/日のガスが得られた。この値は、生ごみを原料にしたメタン発酵処理の既報の結果[5]とほぼ一致した。また、図中には示していないが、バイオガス中のメタン、二酸化炭素の濃度は、それぞれ53%、41%となり、ややメタン濃度が低いものの既報値[5]とほぼ一致した。残り約６%は窒素であったが、これは発酵槽内を嫌気状態にするため、窒素で置換した影響が出たものと考えられる。その他、硫化水素は10ppm以下と少なく、アンモニアに至っては全く検出されなかった。これは、シロップ廃液の主成分がショ糖であり、その他の成分が殆ど存在しなかったためと考えている。

以上、ビーカースケールの実験ではあるが、有機物負荷量を10g-TS/L/日以下で制御すれば、シロップ廃液をメタン発酵することは容易であることが確認できた。

３.２　発酵試験（ベンチスケール）

酒井らは、学校給食センターの生ごみを利用したメタン発酵の実証試験を実施している[6,7]。平成17年度末に完成した同設備は、平成18年度にメタン菌の馴養運転を実施したが、馴養原料にシロップ液を利用した[8]。発酵槽の大きさは約12㎥、シロップ廃液の発酵槽への投入量は、馴養期間であったため約48L/日と非常に小さかった。シロップ廃液の性状はほぼ表１と同じで、希釈せずにそのまま発酵槽に投入した。栄養源については、学校給食センターの生ごみを少量加えて調整した。この時の有機物負荷量は約0.48g-TS/L/日、滞留日数は約８ヶ月であった。図５に発酵槽内のTOCおよびSSの変化を、図６にバイオガス発生量を、そして図７にバイオガス中のメタン、硫化水素、アンモニアの濃度変化を示す。SS、TOCとも約３,000mg/L前後で安定して処理できた（図５）。シロップ廃液のTOCが約70,000であったことから（表１）、TOC除去率は約96%にも達している。バイオガスは３～６㎥/日発生して

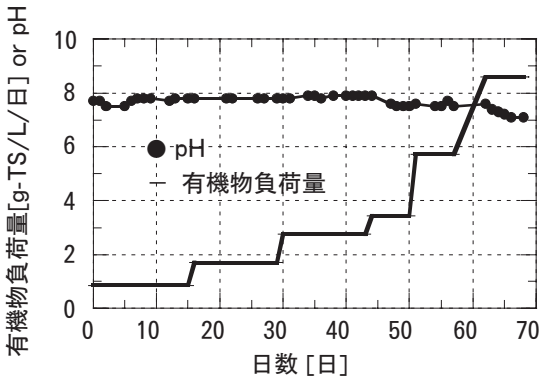


図２　有機物負荷量とpHの変化（ビーカースケール）

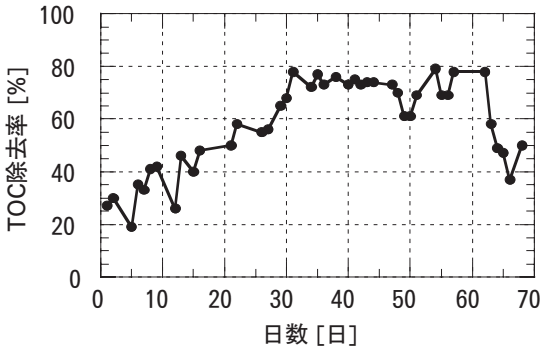


図３　TOC除去率の変化（ビーカースケール）

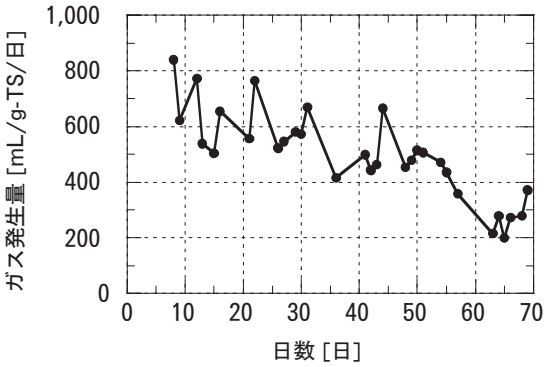


図４　バイオガス発生量の変化（ビーカースケール）

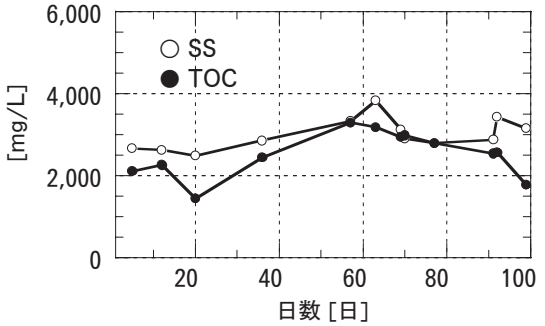


図５　SSおよびTOCの変化（ベンチスケール）

おり（図６）、520～1,042 mL/g-TS/日に相当する非常に高いガス発生率を得た。バイオガス中のメタン濃度は約60%、硫化水素やアンモニアについては殆ど検出されず（図７）、３.１節のビーカースケールでの実験結果と一致した。

以上、ベンチスケールでのメタン発酵試験でも、シロップ廃液からのバイオガスの回収は可能であることが確認できた。さらにシロップ廃液は生ごみのように破砕や摩砕のような前処理が不要なため、より経済的にバイオガスを回収できる。そしてバイオガス中に硫化水素やアンモニアなどの不純物が殆ど含まれないため、ガスの脱硫、脱臭工程などが簡素になるという利点も確認できた。

４．コジェネレーションシステム

３章までの検証から、図８のようなコジェネレーションシステムを考案した[9]。山梨罐詰から排出されるシロップ廃液量（メタン発酵処理する廃液量）を、図１で調査した平均排出量よりやや多めの2,500kg/日に設定した。無希釈で発酵槽に供給して滞留時間を約10日間とすると、25㎥の発酵槽が必要となる。この時、シロップ廃液中の有機物濃度（TS）を15%とすれば、有機物負荷量は15kg-TS/㎥/日となり、３章で推奨した値の1.5倍の負荷量がメタン発酵槽に掛かることになる。そこで、有機物負荷量を軽減させるために発酵槽の容量を大きくするが、滞留時間を維持することや、図１のような廃液排出量の変動への対応、メンテナンス性の向上、さらには発酵に最適なグラニュール菌の育種培養の場を設けるなどの点に配慮して、本研究では15㎥のメタン発酵槽を２槽用意することにした。筆者らはこれを「デュアルメタン発酵法」と呼んでいる。

有機物負荷量に対するバイオガスの発生率を、３章の検討結果から500mL/g-TS/日程度と仮定すると、2,500kg/日のシロップ廃液からは約188㎥/日のバイオガスが発生する。このガスをバイオガス用に市販されているＹ社製の国産25kW級ガスエンジンに供給する。バイオガス中のメタン濃度を60%と仮定すると、このガスエンジンに必要なバイオガス供給量は、17.85㎥/hである（カタログ値）。一方、

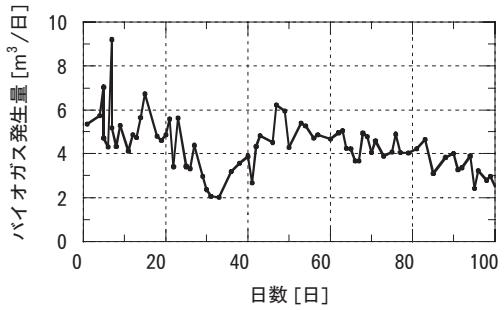


図６　バイオガス発生量の変化（ベンチスケール）

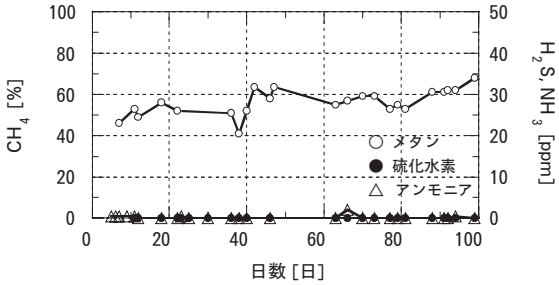


図７　バイオガス中の成分変化（ベンチスケール）

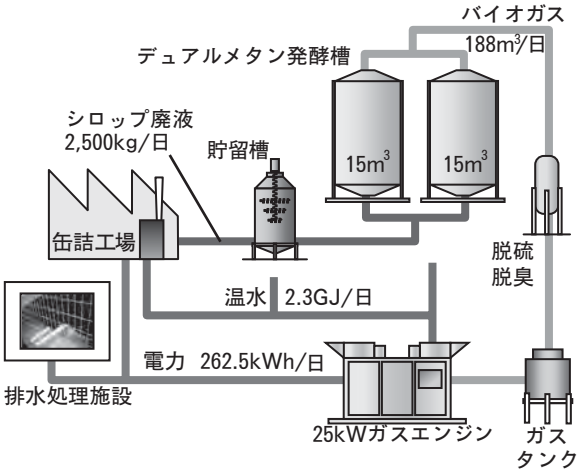


図８　コジェネレーションシステムのフロー図

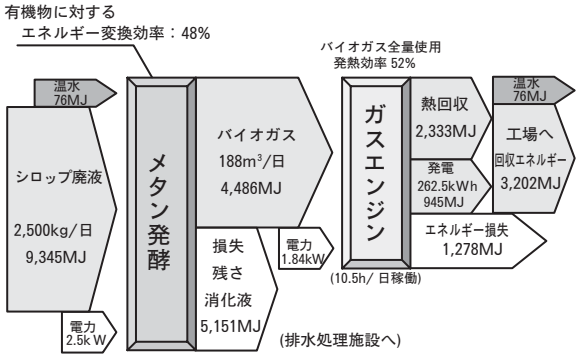


図９　システムのエネルギーバランス（１日当たり）

発生するバイオガスは188㎥/日であるから、供給量は約7.81㎥/hにしか満たない。従って夜間休止するなど、ガスエンジンの稼働時間を10.5h/日の間欠運転とする。

図9にシステム全体のエネルギーバランスを示す。3章よりメタン発酵のTOC除去率は約80%であり、バイオガス中のメタン濃度は約60%であるから、メタン発酵槽のエネルギー変換効率は約48%として計算した。メタン発酵槽を稼働させるのに必要な電力（ポンプ、攪拌など）を約2.5kW、保温のために使用する温水を約76MJ/日分（45℃の温水で約722L/日分）と仮定した。この温水はガスエンジンで発生する熱の一部を利用して作る。ガスエンジンの能力は発電効率32%、発熱効率52%であり、稼働に必要な電力は約1.84kWである（カタログ値）。発生した電力と熱は排水処理施設や工場内で利用する。図から、投入エネルギー量に対する回収エネルギー量の割合（システムの全エネルギー変換効率）は約33%となった。投入エネルギー量のうち、シロップ廃液の持つエネルギーを除くと（使用する商用電力のみを考慮すると）、投入エネルギー量の約10倍のエネルギーが回収できることも分かった。

5．経済性（発電コスト）

表2(a)にイニシャルコストおよび年間のランニングコストを、表2(b)に排水処理への負担軽減による回収コストと、ガスエンジンの発生エネルギーによる回収コストを示す。排水処理の負担軽減量については、排水処理負荷のうち2/3がシロップ廃液に起因していたことと、メタン発酵によるTOC除去率が約80%であることから見積もった。システムの年間稼働日数を250日/年とし、試算した発電コストを表2(C)にまとめた。なお発電コストの計算には、システムを建設する際の国や自治体からの補助金の有無や、償却年数をパラメータにし、(1)式を用いた。

$$C = (I(1-S)r + R-M)/E \qquad (1)$$

ただし、C:発電コスト[円/kWh]、I:イニシャルコスト[円]、S:補助率、r:年経費率、R:ランニングコスト[円]、M:回収コスト[円]、E:年間発電量[kWh]である。年経費率rについては、償却年数n、利子率iとして(2)式より求めた。

$$r = i(1+i)^n/((1+i)^n-1) \qquad (2)$$

表2(C)から、補助金を得ず設備を建設した場合でも、10年間の償却で商用コストと見合う。補助金を期待すれば、さらに高い経済性と事業性が見込めることが分かる。なお表中のマイナス値は、余剰電力として売電すれば利潤が見込めることを意味するが、これには電力会社との系統連系の強化が望まれる。

表2　各種コスト試算

(a)	対　象	内　容	[千円]
イニシャル	メタン発酵システム	貯留槽、メタン発酵槽、ポンプ、攪拌機など	43,500
	発電システム	脱硫塔、ガスタンク、ガスエンジンなど	24,500
ランニング	システム全体	電気代、薬剤費、設備保全費など	2,050

(b)	対　象	内　容	[千円]
回収コスト	排水処理	処理費用×負担軽減率　約53%	6,399
	ガスエンジン	電力 65,625kWh/年×19円/kWh	1,247
		熱 2,257MJ/日→12,342㎥/年(13A)×170円/㎥	2,098

i = 0.03（3%）

(c)	補助金有無	5年償却	10年償却
発電単価 [円/kWh]	補助金なし	109.0	4.2
	1/3補助	33.6	−36.3
	1/2補助	−4.1	−56.5

6．環境特性（二酸化炭素排出削減量）

表3に二酸化炭素排出削減量をまとめた。排水処理にはこれまで年間232.3MWhの電力を要してきたが、処理量が約47%に軽減されることから、約108.4MWhで済む。さらにガスエンジンにより年間約65.6MWhの電力供給が期待できるゆえ、年間の電力使用量が約42.8MWhに軽減され、約89.1トンの二酸化炭素が削減できる[10]。汚泥処理量については、これまで約342.3トン処理してきたものが（平成18年度調べ）、メタン発酵処理により約159.7トンに軽減される。その差、約182.6トンを850℃での無害化燃焼処理する場合、含水率80%として、約58.0トンの二酸化炭素が発生するが[11]、この分が削減できる。ガスエンジンで発生する熱量のうち、工場内に還元できる量が約2,257MJ/日であるから(図10)、この分の約28.6トンの二酸化炭素が削減されることになる。よって本システムが稼働すれば年間約

表３　二酸化炭素の排出削減量

	設置前	設置後	削減量	二酸化炭素削減量
排水処理施設使用電力	232.3[MWh]	42.8[MWh]	189.6[MWh]	89.1[トン]
排水処理量（余剰汚泥量）	342.3[トン]	159.7[トン]	182.6[トン]	58.0[トン]
熱	0.0[MJ]	-2,257[MJ]*	2,257[MJ]	28.6[トン]
合計				175.7[トン]

＊ マイナス値はガスエンジンにより新たにエネルギーが発生したことを意味する。

175.7トンの二酸化炭素排出量が削減できる。１章で述べたように全国で約18万トンの果実缶詰が輸入されていることから、シロップ廃液は全国で約72,000トン/年発生することになり、もし本システムが全国展開できれば、約20,235トン/年の二酸化炭素排出削減量が期待できることになる。

７．まとめ

山梨罐詰の缶詰工場を舞台に、同工場から排出されるシロップ廃液から、メタン発酵とガスエンジンを利用したエネルギー回収システムを考案し、実験を通してその可能性を検証し、さらに経済性や環境性について議論した。

シロップ廃液を原料としたメタン発酵実験では、有機物負荷量を約10g-TS/L/日を目安に制御すれば、約500mL/g-TS/日のバイオガスが発生することが確認でき、ベンチスケールでも実証できた。考案したコジェネレーションシステムは、エネルギーバランスの検証から、全エネルギー変換効率が約33％のシステムになることが分かった。本システムを建設するに当たって、国や自治体からの補助金を得なくても、10年間の償却で商用コストと見合うことが分かり、補助金を期待すればさらに高い経済性と事業性が見込めることが分かった。排水処理費の負担も約47％の軽減が期待できる他、本システムが本格稼働すれば、年間約175.7トンの二酸化炭素排出量が削減でき、環境性に非常に優れたシステムであることが分かった。

なお本研究の内容は、平成21年度環境省「地球温暖化対策技術開発事業」に採択され、同年度中に図８に示したシステムを山梨罐詰の工場内に建設し、翌平成22年度より本格稼働を予定している。

謝辞

本研究は、関東経済産業局「バイオマス等未活用エネルギー実証試験事業」（H18）および静岡市産学交流センター「地域課題に係る産学共同研究委託事業」（H19）の助成を受けて実施した。ガスエンジンについての技術的なアドバイスを静岡ガス㈱より、法令調査や外部評価委員会の開催などのご支援を㈳静岡県環境資源協会より頂いた。静岡大学工学部の中崎清彦教授からは、学術的な見地から懇切なるご助言とご指導を頂いた。

引用文献

１）社団法人日本缶詰協会：缶詰時報，Vol.85, No.3, pp.52-53（2006）.

２）塚原建一郎、澤山茂樹：バイオマスからの気体燃料製造とそのエネルギー利用，エヌ・ティー・エス，pp.169-177（2007）.

３）松本豊他：バイオマス高効率メタン発酵システムの開発（第１報），-生ごみの高濃度メタン発酵とバイオガスの回収-，静岡県静岡工業技術センター研究報告，47，pp.104-106（2002）.

４）Y. Matsumoto et al.：Methane Fermentation and Energy Utilization from Food-Waste Materials, EXPO World Conference on Wind Energy, Renewable Energy, Fuel Cell & Exhibition in Hamamatsu（Japan），No.3019（2005）.

５）松本豊他：バイオマス高効率メタン発酵システムの開発(第３報)，静岡県静岡工業技術センター研究報告，51，pp.74-79（2006）.

６）酒井奨他：メタン発酵からのエネルギー回収，空気調和・衛生工学会誌，Vol.81，No.3，pp.35-41（2007）.

７）酒井奨：小規模バイオガスプラントと天然ガス併用型燃料電池システム，いっとじゅっけん（関東経済産業局・㈶経済産業調査会共同編集），52(6)，pp.28-29（2007）.

８）酒井奨他：小規模バイオガスプラントと天然ガス併用型燃料電池発電システムの開発 -メタン

発酵馴養試験-，静岡県静岡工業技術センター研究報告，52，pp.78-79（2007）.
9）増田直己他：食品工場における高濃度排水バイオガス発電システム，化学工学会第73年会研究発表講演要旨集，p.847（2008）.
10）経済産業省および環境省：平成19年度電気事業者別二酸化炭素排出係数に関する報道資料（官報）（2008.12.19）.
11）環境省および経済産業省：特定排出者の事業活動に伴う温室効果ガスの排出量の算定に関する省令（経済産業省、環境省令第３号）（2006.3）.

【報告】

居住環境改善効果を有する機能性天然抽出物の探索と工業的利用

― 天然抽出物による悪臭除去 ―

ユニバーサルデザイン工芸科　工芸スタッフ　　伊藤　彰　山下里恵

The Search of functional natural extracts having indoor environment improvement effect and their industrial utilization

- Removal of the offensive odor by natural extracts -

Akira Ito and Rie Yamashita

To improve indoor air quality, the offensive odor removal effect of natural extracts was examined in gas-solid reaction and liquid-liquid reaction. It was shown that some of them reduced ammonia and methyl mercaptan concentration to the level that couldn't be detected. These natural extracts are harmless to the human body and the environment, so these extracts were expected to be offensive odor absorbing materials and provide good products.

１．はじめに

生活空間における悪臭除去の従来法としては、合成された両親媒性の化合物、活性炭等の吸着剤があるが、それぞれ人体に対する安全性、低濃度の悪臭除去が難しいという問題点を抱える。

植物由来の天然物は、抗酸化性、抗菌、抗がん性等の様々な機能を有している。消臭活性についても、緑茶抽出物、カカオハスク抽出物等に悪臭を除去する作用があることが知られている[1),2),3)]。また、それらは、植物由来で、従来より生活環境で用いられているため、安全性の高い化合物である。さらに、茶抽出物中に含有されるカテキンは、化学反応によって悪臭を除去することが知られており、悪臭の再放散がなく、低濃度の悪臭ガスを除去できる。以上の知見より同様の機能をもつ化合物が天然に存在する可能性があると考えられる。

本研究は、居住空間内で発生する悪臭を除去する天然抽出物を探索し、これらを利用した室内空気を改善する製品の開発を目的としている。本年は、居住空間で発生する代表的な悪臭であるアンモニア、メチルメルカプタンを対象として除去試験を行った。

２．研究方法

２.１　実験材料及び試薬

消臭試験には、キリヤ化学㈱製の特有の色を有する天然抽出物（フラボノイド系12種、キノイド系２種、カロテノイド系２種、ポルフィリン系２種、その他５種）を使用した。

ポリフェノンは三井農林㈱製を、カカオハスクは、大東カカオ㈱製を使用した。アンモニア消臭試験では、和光純薬㈱製中性リン酸塩pH標準液を使用した。メチルメルカプタン消臭試験では、和光純薬㈱製メチルメルカプタン標準液、リン酸塩pH標準液第２種を使用した。

２.２　気 - 固反応での消臭試験

アンモニア、メチルメルカプタンを対象に試験した。天然抽出物中の色素量25mgを少量の水に溶かし、それをグラスフィルター（面積６㎝×６㎝）に染み込ませ、乾燥させた。そのグラスフィルターとパーミエータ（GASTEC製、PD-１　B-２）で調製した悪臭ガス（初期濃度：アンモニアは約55ppm、メチルメルカプタンは約４ppm）をテドラーバッグに封入し、封入直後及び所定時間経過後のバッグ内の悪臭ガス濃度を測定した。なお、試料はシャーレの上に置き、試験開始までは蓋をして悪臭ガスと触れさせない様にし、蓋を開けた時点を試験開始とした。また、ブランクとしてグラスフィルターとシャーレをテドラーバッグ内に入れたものを対象とした。

悪臭ガス濃度の測定は、対象ガス用の検知管（GASTEC製）を用いて測定し、消臭率を次のように

計算した。

消臭率（%）＝（C 0 -C 1 ）/C 0 ×100

C_0：初期濃度

C_1：試験開始１時間後の濃度

2.3　液 - 液反応での消臭試験

メチルメルカプタンを対象に試験した。池間らの方法[4)]に従い、メチルメルカプタン溶液１ml、リン酸緩衝液１ml、天然抽出物中の色素量25mgを20mlバイアル瓶中で混合し、37℃に加温した。混合液のメチルメルカプタンの最終濃度は、２μl/mℓになるよう調製した。また、ブランクとして天然抽出物を入れないものを対象とした。

悪臭ガス濃度は、バイアル瓶中のヘッドスペースガス300μlを採取し、ガスクロマトグラフィー（SHIMAZSU GC-14A）で測定した。消臭率は、次の計算で求めた。

消臭率（%）＝（C_0-C_1)/C_0×100

C_0：ブランクの濃度

C_1：加温１時間後の濃度

2．4　ガスクロマトグラフィー測定条件

ガスクロマトグラフィーは島津のGC-14Aを使用し、以下の条件で行った。

カラム：β,β´-ODPN 25% Uniport HP,

ガラスカラム：３m×３㎜, カラム温度：60℃

注入量300μl, キャリアガス圧：窒素1.8kg/㎠

検出器：FPD

3．結果と考察

3.1　天然抽出物のアンモニアに対する消臭能

表１に示す天然抽出物を用いて気 - 固反応でのアンモニア消臭試験を行ったところアントシアニジン骨格をもつフラボノイド系化合物、ベニバナ黄、ウコン、タマリンド、ラック、コチニール、マリーゴールド、スピルリナに高い消臭能が見出された。

しかし、アントシアニジン骨格をもつ化合物は、安定剤としてクエン酸が混入していた為、クエン酸との中和反応によるアンモニア除去であると考えられた。そこで、アントシアニジン骨格をもつ赤ダイコン抽出物に対してリン酸緩衝液（pH6.86）を加えてアンモニア試験を行った。その結果を表２に示

表１　アンモニア消臭試験（気 - 固反応）

素材	pH	除去率(%)（１時間後）
フラボノイド系（アントシアニジン骨格）		
ブドウ果皮	2.9	98
赤ダイコン	2.7	96
赤キャベツ	2.7	92
エルダーベリー	2.7	93
ムラサキイモ	2.6	91
ムラサキトウモロコシ	2.6	91
シソ	2.5	91
ブドウ果汁、ブルーベリー	2.6	80
フラボノイド系（その他）		
ベニバナ黄	4.6	75
ウコン	5.8	66
タマリンド	6.6	65
コウリャン	7.8	30
キノイド系		
コチニール	6.8	96
ラック	6.5	82
カロテノイド系		
マリーゴールド	6.6	83
アナトー	7.6	58
ポルフィリン系		
スピルリナ	6.3	100
クロロフィル	8.1	51
その他		
クチナシ黄	5.7	57
クチナシ赤	5.3	36
クチナシ青	6.5	28
ベニコウジ赤	5.8	26
ベニコウジ黄	5.0	20

※pHは0.5g/10ml（色素量/水）の濃度で測定した

表２　アンモニア消臭試験（リン酸緩衝液添加）

素材	pH	除去率(%)（１時間後）
緩衝液	6.94	28
赤ダイコン＋緩衝液	6.4	71

す。pHによる影響を除くとアンモニア濃度の減少が弱かったため、クエン酸によるアンモニア除去効果が高いことが示唆される。それ以外の化合物では、中性付近のpHであるにも関わらず高い消臭能があるため、中和反応ではなく、化合物自体がアンモニアとの反応に関与していると考えられる。

３.２ 天然抽出物のメチルメルカプタンに対する消臭能

メチルメルカプタンを対象に気‐固反応での消臭試験を行った。その結果を表３に示す。液‐液反応においてメチルメルカプタン消臭活性があるとされているカテキン、カカオハスクを用いても気‐固反応では、消臭活性が確認できなかった。

表３　メチルメルカプタン消臭試験（気‐固反応）

素材	除去率（%）（１時間後）
ポリフェノン（カテキン含有90%以上）	0
カカオハスク抽出物	4

そこで、液‐液反応での消臭試験を行ったところブドウ果皮、ベニバナ黄、ウコン、タマリンド、コウリャン、クチナシ青に高い消臭活性が見られた。その結果を表４に示す。

３.３ アンモニア、メチルメルカプタンに対する消臭能

以上の結果よりベニバナ黄、ウコン、タマリンドは塩基性の悪臭ガスであるアンモニア（消臭率65～75%）と酸性の悪臭ガスであるメチルメルカプタン（いずれも消臭率100%）の両方に対して高い消臭能が確認できた。これら化合物については、分子内にある複数のヒドルキシル基が悪臭ガスとの反応に関与していると考えられる。また、タマリンドはフラボノイド重合体であり、その三次元的な構造による包接作用が推測される。

４．まとめ

アンモニア、メチルメルカプタンを対象に天然抽出物を用いて消臭試験を行ったところ、それぞれの悪臭ガスに対して消臭活性のある数種類の化合物を見出した。

これらの製品展開においては、他の悪臭ガスに対する活性や光、熱に対する安定性が必要であるため、今後、それらの検討が待たれる。

表４　メチルメルカプタン消臭試験（液-液反応）

素材	除去率（%）（１時間後）
フラボノイド系	
ブドウ果皮	100
ベニバナ黄	100
ウコン	100
タマリンド	100
コウリャン	100
赤ダイコン	52
キノイド系	
ラック	43
コチニール	42
カロテノイド系	
アナトー	46
ポルフィリン系	
クロロフィル	50
スピルリナ	27
その他	
クチナシ青	100
ビートレッド	27

引用文献

１）宇井美樹、安田英之、日本農芸化学会誌，Vol38，No12，pp1475～1479（1991）.

２）菊地寛，山下里恵，静岡県工業技術研究所研究報告　No１，pp23～26（2008）.

３）清水和正，前田裕一，大澤謙二，志村進，角田正健，日本食品化学工学会誌，Vol48　No４，pp238～245（2001）.

４）池間洋一郎、比嘉三利、沖縄県工業試験場研究報告　No21，pp11～15（1993）.

【ノート】

アーク放電による高性能膜の特性評価

材料科　材料スタッフ　　松野正幸　大竹正寿　萱沼広行*
テクノコート株式会社　　桑原吉英

Characterization of high-performance films made by arc discharge process

Masayuki Matsuno, Masatoshi Otake, Hiroyuki Kayanuma and Yoshihide Kuwabara

1．はじめに

図１のように、回転電極棒および基材に電圧をかけて接触させることで、プラズマアーク放電が発生する。この際、電極材料が基材表面に移行・堆積し、高性能の皮膜が作製される。これまでの研究で、この皮膜がアルミダイカスト金型表面処理に適していることが報告された。

本研究では、この高性能厚膜を金型表面処理以外の用途に適用するため、皮膜の特性評価を行い、成膜装置の性能を明らかにすることを目的とした。

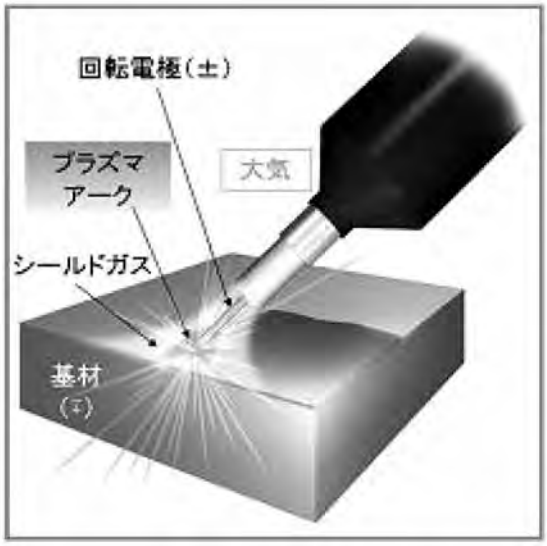


図１　アーク放電による皮膜の作製

2．実験方法

2.1　皮膜の作製

テクノコート㈱製MicroDepo100を使用して皮膜を作製した。S45C鋼(40㎜×40㎜×t３㎜)の基材に、表１に示す組成の電極棒を用いて、５種類の皮膜を作製した。未処理の試験片以外は、皮膜処理を30㎜×30㎜の正方形領域に施した。

2.2　皮膜の表面粗さ測定

触針式表面粗さ計(テーラーホブソン㈱製 フォームタリサーフ PGI 840)を用いて表面粗さ測定を行った。

2.3　皮膜および電極材料の組成分析

試験片および電極材料について、樹脂に埋め込み、鏡面研磨した後、電子線マイクロアナライザ(EPMA, ㈱島津製作所製 EPMA-8705) を使用してそれぞれの断面の元素マッピングおよび点分析を行った。

2.4　皮膜・電極材料の硬さ試験および皮膜の耐摩耗性試験

２.３で作製した試料(試験片および電極材料)について、微小硬度計（㈱明石製作所製　MVK-E)により、押し込み荷重0.98Nで皮膜断面の硬さを測定した。また、摩擦摩耗試験機（CSEM社製 TRIBOMETER)を使用し、SUS304製およびAl_2O_3製ボールに対する皮膜表面の動摩擦係数変化を各々測定した。荷重は２N、周速度は100㎜/secとし、動摩擦係数は、値が安定した時点から最終的な値までの平均値をとった。また、試験前後に試験片およびボールの重量を測定した。

*）現　環境衛生科学研究所

【ノート】

３．結果と考察

３.１　皮膜の表面粗さ評価

表面粗さ計による平均表面粗さは、Raの値が6.1～8.9μm、Rzの値が39～59μmで、５種類とも同程度の値だった。

３.２　皮膜および電極材料の組成分析

EPMAを用いて皮膜断面の元素マッピングを測定したところ、これまでの報告[1)]と同様、皮膜は基材のFeと電極材料中の元素が混じりあった組成であった。また、電極材料の元素が比較的多く分布している部分について、点分析を行った結果を表１に示す。

表１　皮膜および電極材料の組成（wt%）

WC	Fe:75, W:18, Co:3.8, C:1.3
WC-Co 電極材料	W:85, Co:10, C:3.8
TiB_2	Fe:93, C:2.2, Ti:1.5, Co:1.1
TiB_2-Co 電極材料	Ti:52, B:24, Co:19, Fe:2.0, C:1.8
VC	Fe:94, V:2.1, C:1.6
VC-Co 電極材料	V:52, Co:20, C:18, Fe:10
TiC	Fe:89, Ti:3.5, Co:3.1, C:2.2
TiC-Co 電極材料	Ti:54, C:26, Co:17, Fe:1.9, Ni:1
ZrB_2	Fe:86, Zr:5.3, Co:4.0, B:1.5, C:1.1,
ZrB_2-Co 電極材料	Zr:59, B:17, Co:14, Fe:5.4, C2.9
基材	Fe:96

※wt%の値が1.0未満の元素については省略。下線をひいた元素は電極材料の主成分。

電極材料に主成分のWが多く含まれていたWC皮膜では、Wの含有量は18wt%と比較的多かったが、それ以外の４種類については、電極材料の主成分は1.5～3.5wt%程度しか皮膜に含まれておらず、組成の大部分はFeが占めていることがわかった。

３.３　皮膜および電極材料の硬さおよび皮膜の耐摩耗性試験

図２に、電極材料、皮膜および基材の硬さを示す。

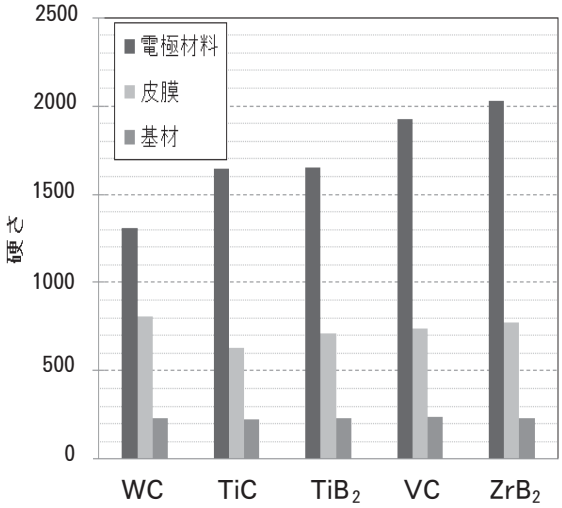


図２　電極材料、皮膜および基材の硬さ（HV0.1）

どの皮膜も基材よりは硬さが増しているが、電極材料ほどの硬さはなかった。これは、組成分析で得られた皮膜の組成が電極材料と基材のFeが混在している結果と対応していた。

摩擦摩耗試験を行ったところ、皮膜処理をしていない基材に対しては、SUS304ボールおよびAl_2O_3ボールどちらに関しても、摩擦係数が１以上の値に達し、一定の値にならなかった。これは、ボールと基材との間に焼き付きが起こったためと考えられる。一方、皮膜処理済みの試験片について、SUS304およびAl_2O_3ボールに対する動摩擦係数を図３に示す。また、試験片およびボールの摩耗量、試験片の比摩耗量をまとめた結果を表２、３に示す。なお、比摩耗量は、表１の結果から皮膜の理論密度を算出し、摩耗重量を体積に換算して、次の式から算出した。

$$Vr = V/LD$$

Vr:比摩耗量(㎟/N)、V:摩耗量(㎣)、L:荷重(N)、D:摺動距離(㎜)

動摩擦係数は、どちらのボールに対してもWC皮膜が突出して大きいことが分かる。一方、表２より、WCはAl_2O_3、SUS304ボールの両方に対して比摩耗量が最小であり、耐摩耗性が大きかった。WC皮膜が他の皮膜より耐久性が高かったのは、皮膜に含

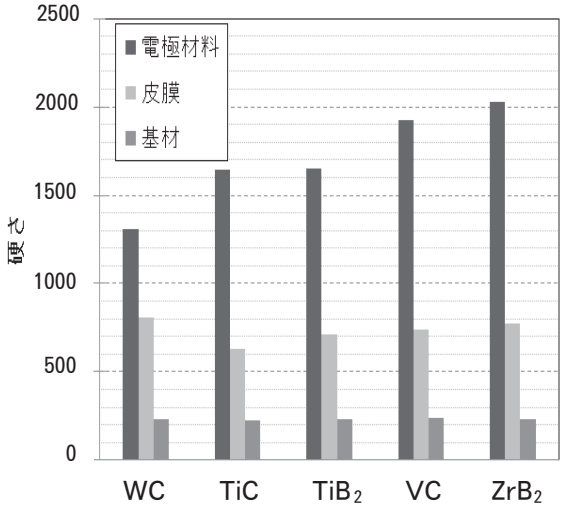


図３　各皮膜の動摩擦係数

表２　試験片およびボールの重量変化（mg）

皮膜	Al_2O_3ボール		SUS304ボール	
	試験片重量変化	ボール重量変化	試験片重量変化	ボール重量変化
基材	−0.5	1.8	−10	−1
TiB_2	−1.1	0	-0.4×10^{-3}	−6
VC	−1.1	0.3	−2.2	−7.5
ZrB_2	−1.8	0.1	-0.5×10^{-3}	−12.2
TiC	−0.4	0	−2.8	−6.5
WC	−0.3	0.3	-0.3×10^{-3}	−10.2

表３　試験片の比摩耗量（$\times10^{-6}$ ㎟/N）

皮膜	Al_2O_3ボール	SUS304ボール
基材	0.96	0.78
TiB_2	2.24	3.27×10^{-5}
VC	2.24	0.18
ZrB_2	3.48	3.91×10^{-5}
TiC	0.81	0.23
WC	0.46	2.17×10^{-5}

まれるＷの重量が比較的多く、超硬合金の特徴を残していたためだと考えられた。

４．まとめ

アーク放電により、５種類の電極材料基材表面に移行・堆積させて皮膜を作製した。これらの皮膜について組成分析および硬度試験、摩擦摩耗試験を行い、以下の結果を得た。

①皮膜は、電極材料と基材の元素が混じりあった組成だった。

②皮膜は、基材と電極材料の中間の硬さを示し、①の結果を反映していた。

③耐摩耗性試験の結果、基材では起こった焼き付きが皮膜処理したものでは起こらず、皮膜が耐焼き付き性の向上に効果があることが明らかとなった。また、今回調査した５種類の皮膜の中では、WC皮膜が最も硬く、耐摩耗性も高いことがわかった。

謝辞

本研究を進めるにあたり、御助言いただきました東京大学工学部　毛利尚武教授、武蔵工業大学工学部　白木尚人准教授に深く感謝いたします。

参考文献

１）大竹正寿他：静岡県工業技術研究所研究報告，第１号，9-14（2008）.

※本研究は、しずおか産業創造機構による平成20年度産学官共同研究開発助成事業の採択を受け実施した。

【ノート】

マイクロニードルの開発

― 精密電鋳について ―

材料科　材料スタッフ　　高木　誠*　増井裕久　田光伸也

Development of Micro-Needles for bio-technorogy and medical science

- Fine micro plate forming -

Makoto Takagi , Hirohisa Masui and Shinya Tako

１．はじめに

マイクロマシン(MEMS)技術は、医療・バイオ系にも利用が拡がっている。昨年度研究で、グレーマスクを利用した三次元構造体のニッケル（Ni）電鋳による転写に取り組み、精密な電鋳手法を見出した。ポリジメチルシロキサン（PDMS）型による電鋳は、金属をMEMSに利用できるために期待が大きく、転写性向上のための表面処理は必須である。昨年カーボン微粒子（以下カーボン）を使用した導電化処理でPDMS上にNi電鋳を可能とした。従来の付き回り性に劣るスパッタ処理や部分コンタクトなどを用いた電鋳に対してカーボン導電化は優れている。しかし、カーボン塗布はスパッタと同じく狭隘な隙間などには入り込まず転写性が低い。そのため隙間にカーボン分散液を圧力で押し込み導通を確保した。その結果、隙間でカーボンが過多となり、電鋳の造形表面が荒れて強度も劣った。

今年度はPDMS表面の親水化・導電化処理により電鋳の細密化・転写性を向上させ中空構造のニードル作製を実現可能とする事を目標とした。

２．実験

２.１　母型への親水化処理の検討

まず、PDMS表面親水化を試みた。親水化すれば一般的な樹脂めっき法である無電解めっきの触媒付加が可能なため、幾つかの親水化処理法を試した。

最初に行ったのは紫外線（UV）照射である。表面にラジカルを生じさせ、無機・有機物一般に有効だがPDMSの親水性は向上しなかった。一方で表面劣化が激しかったため、PDMS表面改質は検討から外した。

続いてPDMS表面に親水化剤の処理を行った。現在、市販・試用されている親水化剤の幾つかをPDMS表面に塗布した。しかし、親水化剤自体がPDMSに付着しないため親水化しなかった。表面エッチング作用のある親水化剤も表面が粗化した。

２.２　母型への導電化処理の検討

PDMS親水化は検討から外し、PDMS表面への導電性付加を検討した。カーボン以外の導電性微粒子塗布、導電性塗料塗布などである。

検討したのは、炭化ケイ素（SiC)、窒化チタン（TiN）微粒子である。SiC、TiN共に、高硬度、高耐久性で若干の導電性を持つ。このため、電鋳内に取り込まれても複合材料として高強度・高機能化が期待された。またSiC、TiNのような粉末利用の場合、粉体がPDMS表面に付着しやすい。従って、粉末をまぶすだけで導電化が可能で、表面は濡れやすくなる。また、粉末を間隙に付ける事も可能で、余分な微粒子は超音波洗浄などで取り除く事が出来る。

SiC粉末は平均粒径５μm、TiN粉末は平均粒径50nmを利用した。SiC、TiN粉末を塗布して電鋳を試みた結果、Niは析出しなかった。導電性塗料として利用したのは、ポリアニリン系の導電性高分子材料（日産化学社製：商品名　オルメコン）である。ポリアニリンは高い導電性を持ち、様々な溶媒に溶解する。ポリアニリンエタノール溶液をPDMS上に塗布し電鋳を行ったがNiは析出しなかった。しかし、ポリアニリンは間隙に入り込みやすく内部塗布が容易なため、カーボン塗布と組み合わせると、間隙内にも析出が拡がる。間隙内はポリアニリンを

*）現　富士工業技術支援センター

塗布、外側にカーボンを塗布する事で転写性良く電鋳を行う事に成功した。

3．結果

カーボンとポリアニリン併用の電鋳が、図１である。表面状態が滑らかである。

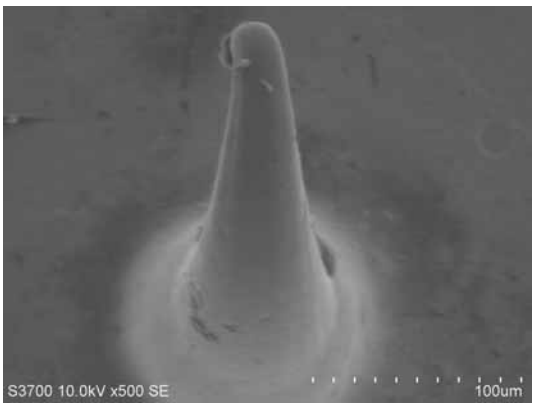


図. 1　Ni電鋳針　長さ500μm　SEM観察像

また、この針形状の断面を観察したのが図２である。針の外径は80μm、内径40μmであり、充分な強度を持たせつつ中空構造とする事が出来た。

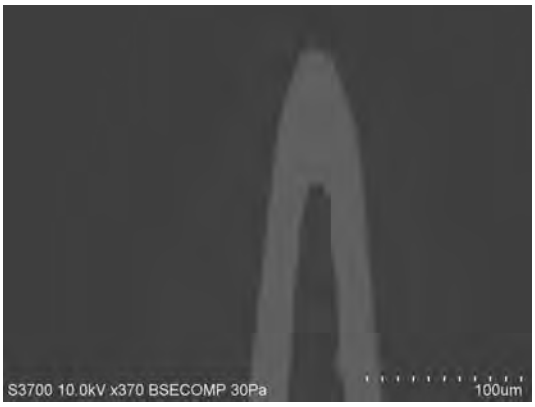


図. 2　Ni電鋳針断面　SEM観察像

現在のプロセスは以下の通りである。

1．ポリアニリン溶液にPDMSを浸し、真空脱気と超音波撹拌により型全体に行き渡らせる
2．充分に乾燥させ、再びポリアニリン溶液に浸す　これを型がポリアニリンで染まるまで繰り返す
3．PDMS表面にカーボン微粒子を塗布する
4．電鋳を行う

電鋳のめっき溶液は一般的なスルファミン酸ニッケル浴である。電流条件は、初期は0.7～0.8Vでデューティー比10：１の矩形パルス状で電圧印加を行った。表面にNiが付き始めると電流量が増加するが、２A/dm^2～３A/dm^{2}に達したところで、定電流で電鋳を行う。電流値が高いとNi膜の応力で剥離が生じやすい。また間隙に均一な電鋳が行われる前に塞がれてしまう。この条件で細部にまで行き渡るのは２時間ほどだが、カーボンやポリアニリンの付着具合で幅がある。電鋳が薄い場合、型から外した段階で破損するため、強度が出るよう電鋳を行う必要がある。

4．考察

PDMSの親水化には成功しなかった。PDMS自体撥水性に優れ、親水性付加は困難である事が知られている。一方で、PDMSは粉体などを付着しやすい。この性質を利用した導電性付加の方が適当と判断し、SiCやTiNのような導電性粉末を利用したが、カーボン以外には電鋳に成功しなかった。この事は、導電性の問題ではなく、カーボンにはNi析出を促す「成長核」の役割がある事が予想される。より高い導電率のポリアニリン膜の利用でもNi析出が起きなかった事から類推される。だが、ポリアニリン被覆された型の間隙にはNi析出が起こる事から、導電性がNi析出の要因である事も伺える。現在の予想は、カーボンはNi析出時にNiを保持するのではないか、という事である。他材料もNiを析出させるが保持が出来ない。導電性部分にカーボンにより析出したNi膜の成長点があれば、そこからNi析出が進んでいくと予想する。

カーボンとポリアニリン塗布併用により付き回り性の高い中空構造が可能となった。現在、アスペクト比５で長さが500μm程度まで可能で、各所の開発するマイクロニードルと比べても遜色無い。

5．今後の課題

今後の課題として、針自体の強度や鋭利の向上が必要である。また、医療等に用いるならば先端口が必要となる。幅広く実用化に向けた研究を進める予定である

参考文献

1）入門新めっき技術　斎藤囲，本間英夫，山下嗣人，小岩一郎　共著　工業調査会

【ノート】

グレイスケールリソグラフィー技術を利用した微細モールド製作技術に関する研究
― 電鋳用鉄めっき液の開発 ―

材料科　材料スタッフ　田光伸也　増井裕久　高木誠*

Study on the production of fine parts by grayscale lithography
－Development of plating solution for iron electroforming－

Shinya Tako, Hirohisa Masui and Makoto Takagi

１.はじめに

これまで我々はグレーマスクを利用して作製したPDMS母型を用い、ニッケル電鋳による三次元構造体の作製に取り組んできた[1)]が、ニッケルはその毒性が懸念されており、用途拡大のためには他金属材料を使用する必要がある。そこで、優れた機械強度を持ち、毒性が低く、ニッケルより安価である等様々な長所を持つ鉄により微細な三次元構造を得るための精密電鋳用鉄めっき液を開発した。

２．実験方法

２.１　基本組成の検討

⑴　供試体

ハルセル陰極板・黄銅（㈱山本鍍金試験器製）に、前処理として10wt％水酸化ナトリウム水溶液中で90秒間アノード電解脱脂（３Ｖ定電圧、室温）を行い、10wt％硫酸で活性化した。

⑵　コンジョイント分析

基本的なめっき液の性能をつかむため、コンジョイント分析を利用した[2)]。直交表Ｌ18を用いるため、制御因子としてＡ～Ｆの６条件を選定し、任意の水準を設定した。これらを表に示す。一定の条件でハルセル試験を行い、基準に従って評価を行った。

（A）緩衝剤

鉄イオンの錯塩化による皮膜性能の向上を見込んで緩衝剤を添加した。

表　制御因子と水準

制御因子	水準 1	2	3
A：緩衝剤	塩化物	硫酸塩	－
B：塩化鉄（II）	低濃度	中濃度	高濃度
C：硫酸鉄（II）	低濃度	中濃度	
D：アスコルビン酸	低濃度	中濃度	高濃度
E：浴温度	低温	中温	高温
F：pH	強酸	中間	弱酸

（B,C）塩化鉄（Ⅱ）、硫酸鉄（Ⅱ）

濃度条件が諸説あるため[3) 4)]、適切な鉄イオン源濃度を検討した。

（D）アスコルビン酸

鉄めっき液は酸化剤によって容易に$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$となり、水に不溶な水酸化鉄を生じるため、酸化防止剤としてアスコルビン酸を添加した。

（E）浴温度

事前試験より、室温より加熱した場合の方が均一なめっきが出来ることが分かっていたため、室温を基準に３水準を設定した。

（F）pH

鉄の主原料や文献によって差が大きいため、鉄イオンが安定して存在できる酸性領域で検討した。

⑶　評価

高い電鋳性能を得るため、電流効率が良いこと、

*）現　富士工業技術支援センター

広範囲な電流密度においてめっきが可能であることを目標とし、それぞれ判定基準を策定し得点を与え、平均値を各試料の得点とし回帰分析を行った。

2.2　めっき液寿命に関する検証

鉄めっき液は空気中の酸素と容易に反応し、水酸化鉄の沈殿を発生し劣化するため、液の劣化抑制は非常に重要な課題である。供試体として使用済みめっき液の4.5mLを遠沈管に取り、72時間後の沈殿発生量に応じて得点を与え回帰分析を行った。

2.3　アスコルビン酸濃度の検討

アスコルビン酸は光沢剤としての作用もあるため、添加量によって内部応力に影響を与える可能性が高い。そこでアスコルビン酸濃度と内部応力の関係を調査し、アスコルビン酸の最適濃度を検討した。

⑴　供試体

銅泊が接着されたポリイミド樹脂シートをエタノールで洗浄し、カッターで幅５㎜の長方形に切断した。切り出した銅薄片の内、平滑なものを選択し、めっきの内部応力測定用の供試体とした。

⑵　応力測定

一定の条件で供試体にめっきを施した。めっき後に供試体先端の水平方向の変位を測定した。先端より10㎜付近のめっき厚さを測定し、単位厚さあたりの変位を求めた。装置の概略を図１に示す。

図1　内部応力測定装置

3．結果および考察

3.1　基本組成について

電流効率が良く、正常に析出した電流密度域が広くなるような液組成を目指して評価を行った結果を図２に示す。ここで縦軸は目標に対する正の影響度を表している。これよりアスコルビン酸は低濃度であるほどめっき液の電流効率や管理のしやすさは高い傾向があり、硫酸鉄（Ⅱ）濃度、浴温度、pHは他の要因との交互作用が大きいことが分かった。

3.2　めっき液寿命について

ハルセル試験後のめっき液について、24時間後の沈殿生成量を測定し、回帰分析を行った結果を図３に示す。めっき液の劣化を防止するためには、硫酸塩系の緩衝剤およびアスコルビン酸を用い、低温、低pHでめっきすることが特に有効である。

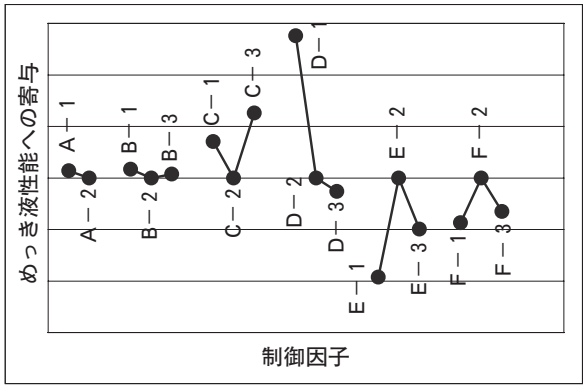


図２　基本組成の影響度グラフ

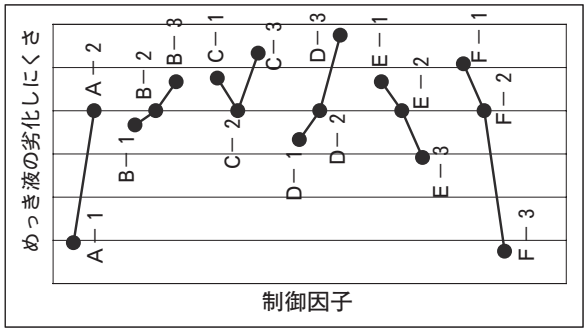


図３　めっき液の寿命に対する影響度グラフ

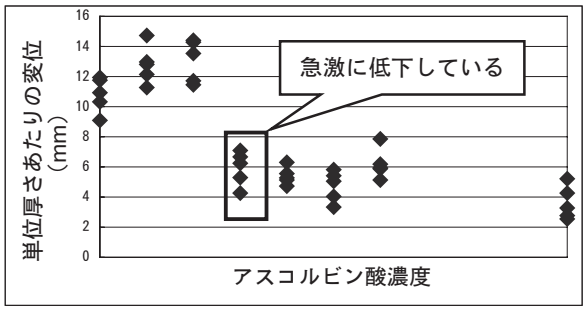


図４　アスコルビン酸濃度と内部応力の関係

3.3　アスコルビン酸濃度について

アスコルビン酸濃度と内部応力の関係を図４に示す。縦軸は大きいほど内部応力が、横軸は右へ行くほどアスコルビン酸濃度が高いことを表している。

内部応力はある濃度で急激に減少し、その後は安定して低い値となった。めっき液寿命の検証において、この濃度域ではめっき液の劣化は十分に抑制されていると考えられるため、めっき効率を考慮してアスコルビン酸の最適濃度を決定した。

４．まとめ

アスコルビン酸濃度、pHを始めとする液組成を最適化し、内部応力の少ない光沢鉄めっき液を得ることができた。

参考文献

１）高木誠他：静岡県工業技術研究所研究報告，１，5-8(2008).
２）広瀬健一，上田太一郎：Excelでできるタグチメソッド解析法入門（同友館，2005).
３）田島栄他：表面処理ハンドブック，236,（産業図書，1955).
４）津留豊，川本実加：表面技術，55，No.1，56-59（2004).

【ノート】

UV照射グラフト重合によるポリ乳酸編布の親水化

材料科　材料スタッフ　　菅野尚子
浜松工業技術支援センター　　鈴木重好
静岡大学教育学部　　森山風美里　澤渡千枝

Surface Modification of Poly(lactic acid) Fabrics by Ultravioret-induced Grafting Copolymerization toward Improving Its Hydrophilicity

Naoko Kanno, Shigeyoshi Suzuki, Fumiri Moriyama and Chie Sawatari

1．緒言

ポリ乳酸（以下PLA）布帛とバクテリアセルロース（以下BC）との複合化において、前報[1]までの不織布に引き続き、平成20年度はPLA編布での検討を進めてきた。しかし、これまでの酢酸菌培養のみによる方法では、BCが編糸の間に物理的に存在するだけでPLAとの吸着性がないために、複合化による物性向上が期待できないことがわかった[2]。そこで、前段階としてPLA編布の親水化により酢酸菌およびBCのPLAに対する親和性を高めた結果、培養工程においてBCを繊維間の隙間に導入することが可能となり、複合化による物性への寄与が確認されたので報告する。

2．実験方法

2.1　PLA編布の親水化処理

高分子の親水化処理の方法としては、プラズマ処理、γ線照射、UV照射等によるグラフト重合[3]が一例として挙げられるが、本報ではUV照射によるOH基の導入[4]を試みた。PLA編布（ユニチカ製テラマック紡績糸20/1cの2本引揃え丸編み、浜松工業技術支援センター試作）を石英ガラス板（厚さ2㎜）2枚に挟み、UV短波長ランプ（254nm、15W）の所定時間照射下（照射量12.4J）、過酸化水素水及びメタクリル酸2-ヒドロキシエチル（HEMA）水溶液の浸漬処理を行った。なお、ホモポリマー生成を抑制するため、重合防止剤として硫酸第一鉄アンモニウム（$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$）を添加した。

2.2　親水化PLA編布へのBC導入

前報[1]と同様、HS培地50mlを入れた角型シャーレ（10㎝×14㎝）に所定量の酢酸菌ATCC53582（*Acetobacter xylinum* NQ-5）溶液を加えた後、突起付ガラス棒枠に固定した2.1の親水化PLA編布を配置し、30℃で静置培養した。培養後の編布（親水化PLA/BC編布）はアルカリ処理後、洗浄し40℃で乾燥した。

2.3　親水化PLA/BC編布の評価

2.2で得られた編布について摩擦試験（㈱東洋精機製作所 染色堅ロウ度摩擦試験機D型、試験荷重：3N、往復速度：30cpm）及び引張試験（㈱エー・アンド・ディ テンシロンRTC-240、ロードセル容量：250N、つかみ具間距離20㎜、試験速度5㎜/min）を行った。

3．実験結果

3.1　PLA編布の親水化

得られた編布の繊維を顕微赤外分光分析（反射法）により確認した（図1）。UV照射処理を行った編布は、未処理の編布に存在しなかったO-H吸収帯が3400cm^{-1}付近に見られ、グラフト重合によりOH基が導入されたことを確認した。また、UV照射処理により編布の重量は1割程度増加した。なお、過酸化水素処理や石英ガラス板（酸素遮蔽用）のサンド

を行わなかった場合には、OH基の導入が確認できなかった。さらに、UV照射時間が長いと過酸化物の分解が進むために、大量のホモポリマーを生じる結果となった。

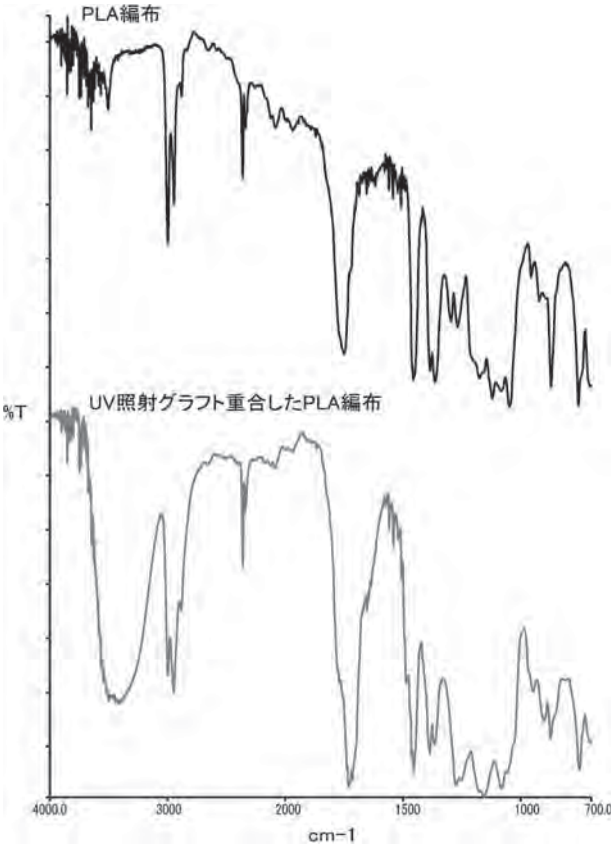


図１　UV照射処理前後の
赤外吸収スペクトルの変化

３.２　親水化PLA編布へのBC導入

５日間の培養によるBC導入割合は、平均で11.0重量％であり、同条件の未処理編布の場合（8.9重量％）と比較して若干高めであった。また、培養後の親水化PLA編布の断面をSEMで観察した（図２）。

未処理編布の場合には、BCの分布が不均一で、編糸の繊維を覆うBCが少ないが、親水化編布の場合には繊維表面にBCの微細繊維が足場を形成し、繊維間の隙間に多く入り込んでいる様子が観察された。

３.３　親水化PLA/BC編布の評価

摩擦試験（1,000回往復摩擦）後の試料表面の実体顕微鏡観察写真を図３に示した。未処理PLA/BC編布は表面を覆っていたBCにひびや擦れが生じたが、親水化PLA/BC編布の損傷は比較的軽度であった。

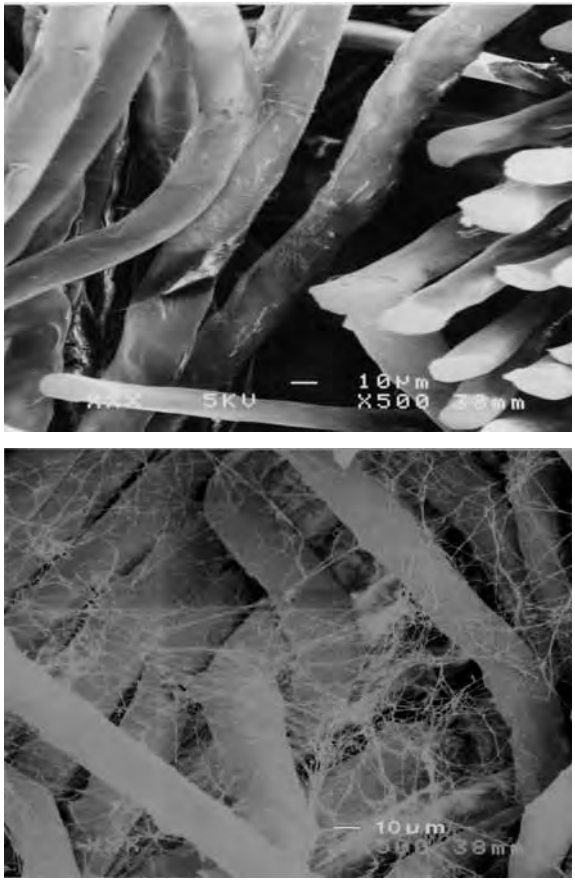


図２　断面の観察
（500倍、上：未処理PLA/BC編布、下：親水化PLA/BC編布）

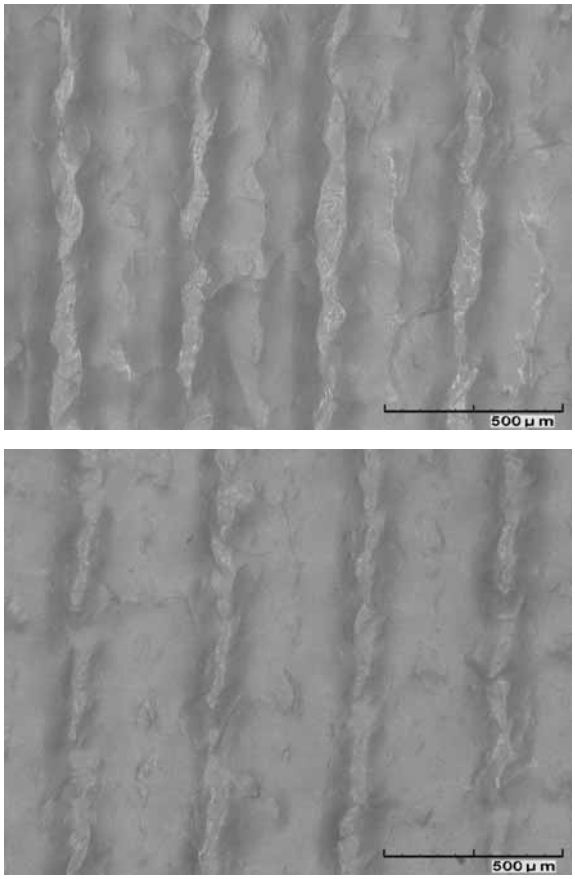


図３　摩擦試験後の試料表面
（50倍、上：未処理PLA/BC編布、下：親水化PLA/BC編布）

また引張特性については、本研究の試料布が編布であるため、前報[1)]の不織布に比べ引張応力や弾性率が低いのは自明のことであるが、ここでは親水化処理の有無においてPLA/BC編布を比較することによりPLA-BC間の吸着性を評価する指標とした。その結果、親水化PLA/BC編布において引張応力が17%増加し、剥離しにくい複合材料化が達成されたことが確認できた（図４）。

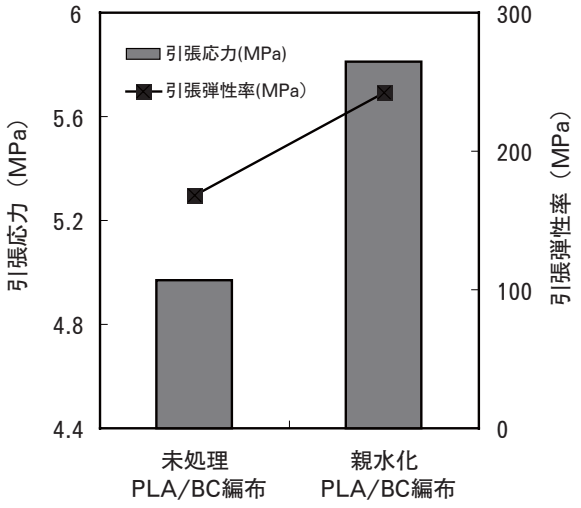


図４　引張特性の比較

４．考察およびまとめ

BCとPLA編布との複合化において課題となっていた、PLAの疎水性の問題を解決するため、UV照射グラフト重合によりPLA繊維表面に水酸基を導入した。その結果、酢酸菌培養後の編布断面において、親水化されたPLA繊維表面を足場としてBCが繊維間の隙間に多岐に広がっている様子を確認することができた。また、UV照射による多少の繊維の損傷が認められるものの、摩擦特性及び引張特性は未処理の場合よりも向上し、親水化の効果を裏付けることができた。

布帛の仕様や培地の組成等、検討すべき条件もまだあるが、これまでの実験で難しいと結論づけてきた織布を用いた複合化も、親水化処理により実現の可能性を見出すことができた。

参考文献

１）菅野尚子他：静岡県工業技術研究所研究報告，１，29-30（2008）
２）菅野尚子他：酢酸菌培養過程でのバクテリアセルロースとポリ乳酸編布の複合化，繊維学会予稿集，63，140（2008）.
３）岩森暁：高分子表面加工学，37-38，技報堂出版（2005）.
４）Zuwei Ma et al.；Journal of Applied Polymer Science，Vol.85，2163-2171（2002）.

※本研究は、平成20年度科学研究費補助金（奨励研究）の交付を受け実施した。

【ノート】

製品開発技術者における企画・調査活動の現状

― 工業技術研究所来所者へのアンケート調査 ―

機械電子科　機械スタッフ　　加藤　俊文

Current state of planning and research activities by product development engineers

-Questionnaire Survey for Visitors to Industrial Research Institute of Shizuoka Prefecture-

Toshifumi Kato

１．はじめに

製品開発の成功には、技術的な開発や設計のみならずその製品の企画やマーケティングなど、開発前段階が重要となる。この開発前段階の重要性は広く認識され、その工程は大量生産の消費財を中心に、製品開発システムに広く組み込まれている。そして、それら企業では、一般的にその開発前工程を担当する部門が設定されている。

学術的には、長平や黒川などにより、この開発前段階の活動による製品開発の成功や失敗について検討されている。[1)2)] ただし、これらはいずれも大量生産の消費財を中心とする大企業を対象にした、開発前段階と開発の成功についてのアンケート調査結果である。多品種少量生産品の製品開発では、その実態があまり明確ではない。これは、開発規模が小さくその内容が外部へ出てくる機会が少ないのと、製品が多岐にわたり一般的な方法論が確立しづらいためであり、また基本的に企業はその開発実体を表に出したがらないためであると思われる。

日野によれば、[3)]トヨタでは、開発前工程を担当する部門として商品企画部、技術企画部、個別品製品企画部が存在し活動している。商品企画部は、全社的長期的な商品構成の企画、技術企画部ではそれに伴う技術開発の方向性検討、そして、個別の車種に関しては、それ専用の企画部門がある。このように大手企業には、多層的に企画を行う部門がある場合もある。他の大手の企業の会社組織図を見ても、企画部門が組織として設定されている場合が多い。一方で、中小企業ではない企業が多い。

静岡県工業技術研究所（以下、工技研）では、県内企業向けに製品開発の支援を行っている。そして、製品開発支援には、開発前段階への支援も必要であると考えている。これは、製品開発がうまくいかないのは、その技術力よりも開発前段階の不備によるものが多いと考えるからである。特に中小企業では、高度なものづくり技術を持ち、その製品が世界的な技術レベルにある企業でも、自力での新規の製品開発の経験が少ない場合が多い。今まで、親会社等の方針に沿って製品をつくっていた場合は、新規製品開発にかかわる開発前段階を担当する人材とそのノウハウの蓄積がない。加えて規模の小さな市場向け製品では、専任担当者を置く余裕が無く、開発技術者がその部分を担当せざるえない状態だと思われる。技術者は受けてきた教育が技術中心であり、開発前段階の企画や調査についての教育は受けていない。

これらのことから工技研では、支援の第一段階として、技術者に技術だけでなく市場へ目を向けてもらうため、「市場調査方法」「マーケティングの基礎」「製品のアイデア出し方法」などの講習会を開催している。

２．調査内容

効果的な開発支援のためには、技術者の置かれている状態の把握が必要である。そのため、今回工技研機械電子科機械スタッフが行う講習会への参加者を中心に、製品開発に向けて企画・市場調査へのかかわり状態をアンケート調査した。アンケート調査対象が、あくまで工技研の講習会への参加者である

ため、企業全体の現状を反映するわけではない。しかし、製品開発などに比較的積極的な企業の概要は把握できると推測している。また、この調査は現在も続行中であり、ここでその中間概要を報告する。質問①は、2007年と2008年の講習会参加者におこない、対象者数は100である。質問②～⑦は2008年秋から行い対象者数は35である。またこの35人の仕事内容は下記のようになっている。

表１　質問②～⑦のアンケート対象者の業務

仕事内容	人数
経営／管理	6
営業	1
製造	1
研究／開発	27
企画／マーケティング	0

３．調査結果

質問とそれに対する回答結果は次のようになった。

①　質問：御社では、製品の企画や市場調査は主としてどの部門がおこないますか。

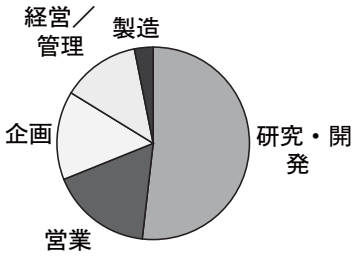


図１　新製品を考える部門

企画部門がある企業は、当然その部門で開発製品の企画を行っている。注目すべきはその他の場合で、企画部門が無い場合には製品の企画を研究開発部門が行う企業が多いことである。研究開発部門が製品の企画や市場調査を行うという事は、技術者が企画や市場調査を行うと考えてよい。

②　質問：企画や市場調査に、就業時間のうち最大どのぐらいの時間までかけられると思いますか。

回答者に企画や調査が専門の方がいないため、他の業務を行いながら、企画や調査活動にどの程度時間をさけられるかという質問である。

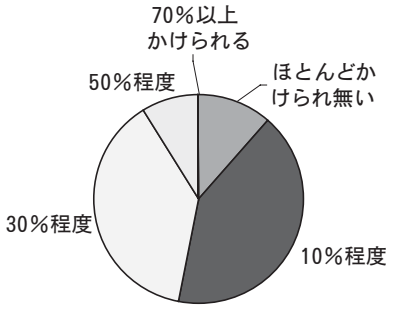


図２　市場調査等に掛けられる時間

市場調査等にかけられる時間は、勤務時間の最大30％程度までと考える人が90％をしめる。状況的にも、製品開発などに忙しくそれほど時間を掛けられないであろうと予想できる。このため、あまり時間を掛けない調査等の方法論が望まれる。

③　質問：マーケティングや市場調査の知識についてどの様に入手しますか。

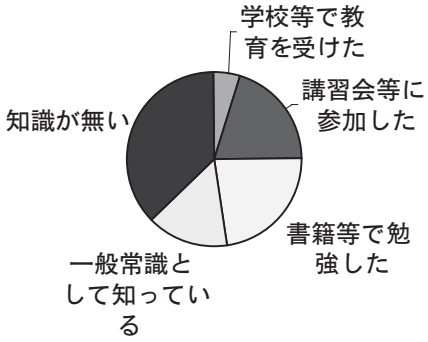


図３　知識の入手方法

製品企画や市場調査の基本となる知識について、あまりその知識を得る機会がないことが読み取れる。学校教育の中にも、マーケティング教育が徐々に導入されているが、まだ特殊であまり一般的ではない。その結果、知識の入手方法としては、就労後に講習会や書籍で行うのが主体となっている。このため、当工業技術研究所での講習会も当を得ていると考える。

④　質問：客先などでのヒアリングについて、現状を教えてください。

最も基本的な市場情報収集方法である、客先でのヒアリングを定常的に（「定期的」＋「必要に応じて」）行っているのは、１／４程度である。

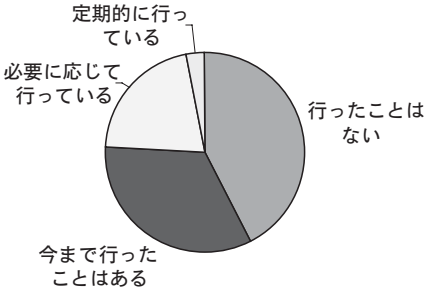


図４　ヒアリングの実行状況

あまり、市場での情報収集をおこなっているようには思えない。製品開発に際しては、この客先でのヒアリングを定常的におこなう事が望ましい。

⑤　質問：ヒアリングを行う時の問題について、どれを強く思いますか。

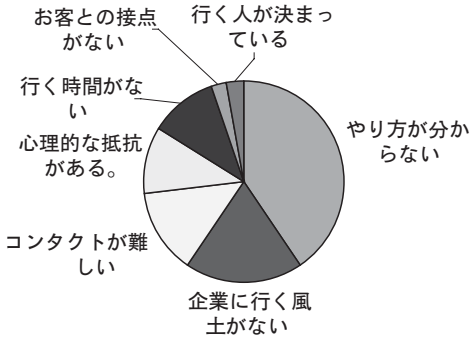


図５　ヒアリングの問題点

客先でのヒアリングを活発にするため、その課題を聞いた。ヒアリングを行う場合の課題として、「やり方がわからない」「コンタクトが難しい」「心理的な抵抗がある」という回答が多い。これから、技術者などを客先へのヒアリングに出す場合に、教育が必要であると言える。

⑥　質問：競合する製品の調査状態について答えてください

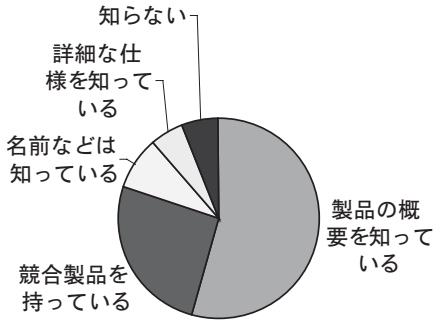


図６　競合製品調査状況

【ノート】

製品開発を行うときには、競合製品の把握が非常に重要になる。図６の回答結果をどの様に判断するか微妙なところであるが、競合する製品の概要はおおむね知っているようである。後は、それをどの程度まで、分析しているかにかかってくる。できれば「詳細な仕様を知っている」ところまで、もって行きたい。

⑦　質問：特許の調査状態について答えてください。

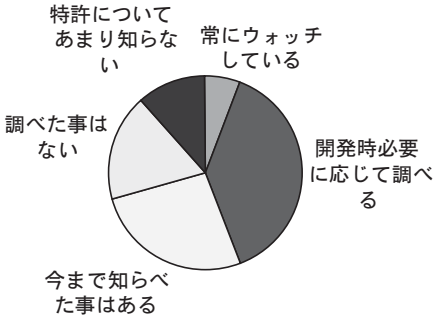


図７　特許の調査状態

特許に対する考えは、業種によりかなり異なるが、製品開発の技術者が特許を調査したことがないことや、よく知らないことは望ましくない。やはり、開発技術者への特許の啓蒙・教育が必要であろう。

４．考察

調査結果から、製品開発技術者に対する、企画・調査の講習会の必要性が再確認された。本結果を元に製品開発前段階への支援を継続して行い。企業の製品開発に役立てたい。

参考文献

１）長平彰夫・高橋修：新製品開発における不確実性低減のための開発前段階（フロントエンド）におけるマネジメントの効果に関する研究，ルネッサンスプロジェクト電子ジャーナル

２）黒川文子：新製品開発のタイプ別成功要因とケース・スタディ，情報科学研究　第21号

３）日野三十四：トヨタ経営システムの研究，ダイヤモンド社

【ノート】

非線形の材料特性を用いた生体力学シミュレーションの実施

機械電子科　機械スタッフ　船井　孝　長津義之　加藤俊文
人間住環境評価プロジェクトスタッフ　鈴木敬明*
独立行政法人　理化学研究所　片岡弘之　横田秀夫　姫野龍太郎

A biomechanics simulation used non-liner material properties

Takashi Funai, Yoshiyuki Nagatsu, Toshifumi Kato, Taka-aki Suzuki, Hiroyuki Kataoka, Hideo Yokota and Ryutaro Himeno

1．研究の背景、目的

実験を行わずに製品の効果が確認できる生体力学シミュレーションは医療・福祉機器開発の有効なツールとなる。生体力学シミュレーションの実施には①解析対象となる人体の形状モデル、②解析ツール（ソルバー）、③身体組織の物性値が必要となる。このうち、①は（独）情報通信研究機構から数値人体モデルデータ[1)]が公開され、②は、市販のソフトウェアに加え、理研のVCAD[2)]などが公開され、生体力学シミュレーションを行う環境が整いつつある。

平成18～19年度には静岡県工業技術研究所と理化学研究所が共同で身体組織の物性値を調査し、データベースを構築した。また、多くの企業、研究機関で活用できるようにwebで公開した[3)]。

本研究では、構築したデータベースの活用事例として、製品開発を視野に入れた生体力学シミュレーションを実施した。具体的には、人がマットに寝た状態を想定し、マットおよび人体の変形を解析した。

2．具体的な利用内容、計算方法

2.1　解析目的

本研究では、webで公開中の身体組織の機械的性質を用いた生体力学シミュレーションの実用性、有効性を確認するために、複数組織を含んだ人体モデルについて生体力学シミュレーションを行った。解析対象は、人がマットに寝た状態を想定し、マットおよび人体の変形、応力の解析を行った。

2.2　解析方法

解析には、非線形の構造解析に対応したANSYS Release11を用いた。ANSYSは材料非線形、幾何学的非線形、接触問題に対応しているので、物性値データベースからは非線形の材料特性を引用し、マットと人体の間には接触条件を追加した。できるだけ現実に近い境界条件で解析を実施するために、物体力として1Gの重力加速度をかけることとした。

2.3　解析モデル作成

解析モデルは理化学研究所で構築した人体モデルから解析対象となる腰部を切り出し、図1に示すように二分の一モデルとした。切り出したモデルには表1に示す8種類の組織が含まれる。このモデルの断層画像（BMPファイル）を作成し、VOXELCON（㈱くいんと）で画像の積層、メッシュ作成、境界条件の追加を行った。境界条件は、図1に示す断面ⅰおよびⅱにZ方向の拘束、断面ⅲにX方向の拘束、そして物体力として重力加速度9,806.65㎜/s^{2}を追加した。VOXELCONからANSYSに入力可能なcdb形式で境界条件および解析モデルを出力し、ANSYSに読み込ませた。

解析対象は人がマットに寝た状態を想定しているので、腰部のモデルにマットを追加する必要がある。マットの形状を直方体としてANSYSのプリプロセッサでモデルを作成した。マットのサイズは243㎜×

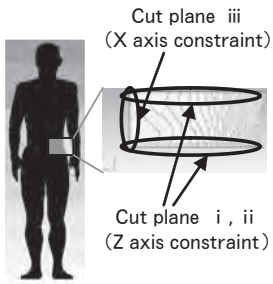


表1 モデルに含まれる組織

Organs	Properties
Skin	Skin(Young Module)
Cartilage	Cartilage(Ogden)
Cortical bone	Cortical bone(Young Module)
Muscle	Muscle(Ogden)
Adipo	Adipo(Ogden)
Myelon	Nerves(Ogden)
Renal, Liver, Pancreas	Liver(Ogden)
Bowel	Small bowel(Ogden)

*）現　機械電子科

53㎜×60㎜とした。マットにも、人体と同様に図２に示すような拘束条件と、マット下面にY方向の拘束を加えた。また、マットの一部は腰部と接触するように配置し解析開始時にモデルが不安定にならないようにした。また、図２に示す部分は重力により変形した後に接触すると想定されるため、接触条件を追加した。作成したモデルは六面体メッシュで、要素数は51,214であった。

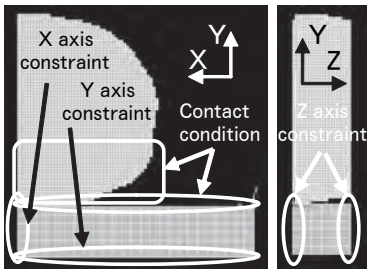


図２　境界条件

２.４　解析方法

ANSYSにcdbファイル入力後、非線形の物性値を入力した。今回の解析では、webで公開されている、応力－ひずみ線図を数値化したcsvファイルを使い、ANSYSで近似した物性値を使用した。近似モデルはOgdenモデルとした。各組織の密度はデータベースに記載されていないため、30～39歳男性の50パーセンタイルの体重である68.20kg[4)]を、数値人体モデルデータの体積64,393,368㎣で除して得られた密度である1.06×10^{-9}tonne/㎣を各組織に与えた。

このようにして表１の組織のうち軟骨、筋肉、脂肪、腎臓・肝臓・すい臓、脊髄、腸にOgdenモデルの物性値を入力し、残りの皮膚、皮質骨の物性値はヤング率とした。これは、皮膚、皮質骨はデータベースにヤング率しかなかったからである。

２.５　解析方法

以上のように作成したモデルに対してANSYSで非線形解析を実施した。解析は静的大変形とし、荷重ステップ１、サブステップの初期値を20、最小サブステップ10、最大サブステップ30とした。計算は約2.5時間で終了し、サブステップ数は12であった。

３．結果

解析結果のうち、ひずみの分布を表示したものを図３に示す。接触部近傍の人体側に大きなひずみが見られる。寝たきり等になったとき、組織が壊死する褥瘡が生じることがあるが、この原因は、皮膚や軟組織の圧迫による血行障害と考えられる。本研究における解析結果に見られた人体の大きなひずみはマットに圧迫されることによって生じた変形であり、褥瘡を引き起こす原因となり得る人体の変形をシミュレーションで再現することができたと考える。

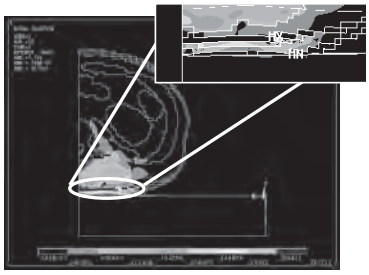


図３　解析結果

４．まとめ

本研究では、現在webで公開中の物性値データベースの応用事例として、製品開発を視野に入れた１Ｇの環境を想定したで解析を実施した。その結果、人がマットに寝た状態の解析を実施することで、マットとの接触部近傍に褥瘡を引き起こす原因となり得る大きなひずみを数値解析で再現することができた。今回のような解析を実施することで、褥瘡が発生しにくいマットの固さを数値解析で推定することが期待できる。

以上のことから、物性値データベースを人体モデルや市販の解析ソフトと併用することで、医療、福祉機器の開発に大きく貢献できると考えられる。

参考文献

１）長岡智明、櫻井清子、国枝悦夫、渡辺聡一、本間寛之、鈴木 保、河合光正、酒本勝之、小川幸次、此川公紀、久保田勝巳、金 鳳洙、多氣昌生、山中幸雄、渡辺 敏：日本人成人男女の平均体型を有する全身数値モデルの開発、生体医工学 Vol.40,No.4,pp.23 9 -24 6 ,2002.

２）VCADシステム研究会：http://www.vcad.jp/

３）物性値データベース：
http://cfd-duo.riken.jp/cbms-mp/index.htm

４）日本人の人体寸法データブック2004～2006：㈳人間生活工学研究センター

【ノート】

養液栽培システムのネットワーク化に関する研究（第２報）

機械電子科　電子スタッフ　　長谷川和宏　齊藤和明
農林技術研究所　栽培技術部　　大石直記

Studies on hydroponics system with networked control (2nd Report)

Kazuhiro Hasegawa, Kazuaki Saito and Naoki oishi

１．はじめに

平成19年度、低価格化や利便性の向上を目的として、安価なPICマイコンを利用したネットワーク対応型高糖度トマト向け給液制御システム（以下、「前システム」）を開発した。実証試験から、前システムは既存システムとほぼ同等の評価結果（株あたりの果重や糖度）が得られた。

平成20年度は、制御精度向上に向けて給液制御方法を検討し、ネットワーク機能の強化を図ると共に新たな給液制御システムを試作したので報告する。

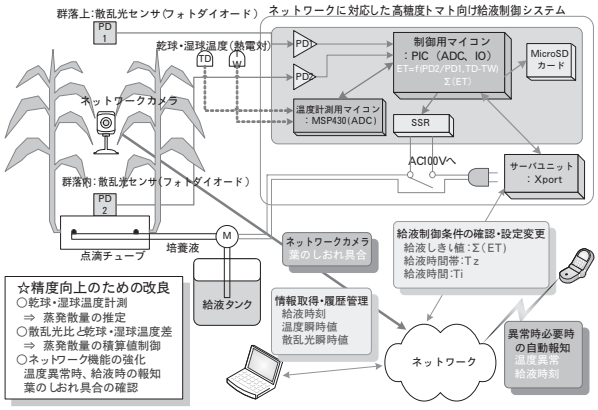


図１　システムの概要

２．開発方法

２.１　給液制御方法の検討

前システム[1)]では、給液の判断に群落上と群落内散乱光の差（ΔP＝PD１－PD２）の積算値を利用した。この指標は群落の繁茂程度（LA：葉面積）と受光量を反映することとなり、植物の成長段階と温室内の受光量を加味して、植物の蒸発散量（ET）に合わせた給液制御を実現できる。しかし、ΔPによるETの推定はその他の環境変動により推定誤差が生じやすい。そこで、群落内群落上散乱光の比から葉面積を、また黒色乾球湿球温度差から水分の失われやすさを求め、ETの積算値を指標とする給液制御方法[2)]を実証試験により検討した。

２.２　新たな給液制御システム

新たな給液制御システムの概要を図１に示す。前システムでも用いた群落内外に設置した散乱光センサの出力値から葉面積の動態を推定する。また、水分の失われやすさの検出に黒色の不織布を被せた熱電対を利用して、乾球・湿球温度を計測するハードウェアとしてMSP430マイコンを追加した。熱電対の熱起電力は数mVの微小電圧であるためMSP430内蔵PGAで増幅した。また、熱電対の基準温度はMSP430内蔵の温度センサを利用した。

さらに、異常時や必要時に自動で報せる機能をXPort（小型デバイスサーバユニット）のメール送信機能を利用することで実現する。給液制御方法の変更に伴い、PICマイコン制御用及び遠隔監視・制御用アプリケーション[1)]の改良も行った。また、ネットワークカメラの導入により葉のしおれ具合を確認できるシステムとした。

３．結果

実証試験結果から、日中におけるETと黒色乾球湿球の温度差（ΔT＝TD－TW：水分の失われやすさ）は高い相関関係[2)]が得られた。また、群落内対群落上散乱光比（PD２/PD１×100：相対光量(%)）とLA、及びLAとΔT-ET直線の傾きが共に高い相関関係[2)]が得られた。そこで新たなシステムにおける給液の判断は、PD２/PD１から求めたΔT-ET直線の傾きとΔTの積により ETを推定[2)]し、その積

【ノート】

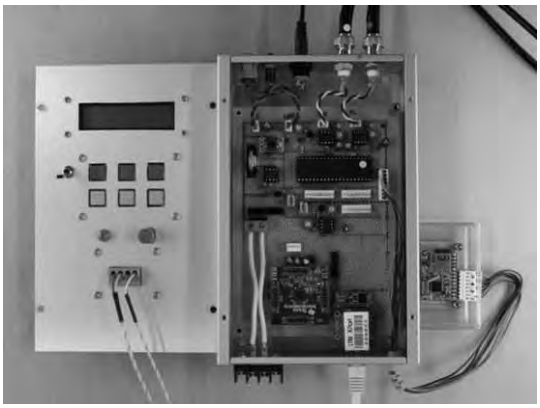


写真１　新たに開発した給液制御システム試作機

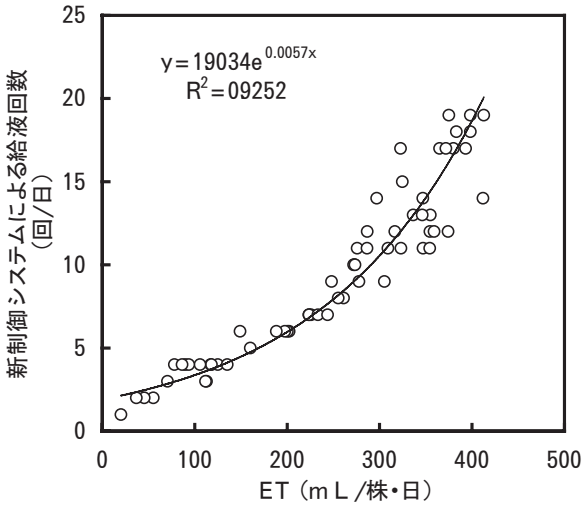


図２　給液回数とETとの関係

算値を用いた。

新たに開発した給液制御システム試作機（写真１）により、推定ETに基づく給液制御が可能となった。今後、様々な栽培条件において、本システムによる給液制御の適確性を検証する必要がある（図２）。

一方、ネットワーク機能については遠隔地（所内事務室）における制御設定値や制御状況の確認及び制御の設定変更が容易に行えた（図３）。また、ネットワークカメラの導入により、ある程度近接画像であれば葉のしおれ具合を充分に確認でき、補完的な制御状況の確認に有効であった。

４．まとめ

今回の制御方法は温室内の水の失われやすさと植物の成長段階を加味して、植物の蒸発散量に応じた高精度な給液制御を実現できると考えられる。

ネットワーク機能を備えた本システムを高糖度トマト栽培農家等へ導入することにより、①省力化・利便性の向上、②栽培規模の拡大、③収量・品質の向上が期待できる。

図３　改良した遠隔監視・制御用アプリケーション

植物栽培時のかん水管理の自動化を目的とする本給液制御システムは、植物群落の繁茂程度が変化（増加）する期間があり、栽培期間を通じて少量多頻度のかん水を行う養液栽培への適用が有効である。作目として野菜類では高糖度トマトの他、普通トマト、温室メロン、イチゴなど、花卉類ではバラ、ガーベラ、キク、カーネーションなどがある。なお、各作目における株の繁茂状況や畝の方向（温室メロン）によりセンサのサイズや制御システムの変更が必要となる場合がある。

現在、開発した試作機の実用化を目指し、製品化の実施が可能な企業を、実用化の助けとなる助成金事業と共に選定中である。

参考文献

１）長谷川和宏他：静岡県工業技術研究所研究報告第１号，33-34，静岡県工業技術研究所（2008）.
２）大石直記他：静岡県農林技術研究所　平成20年度研究成績の概要（2008）.

【ノート】

遠隔監視・制御システムに関する市場調査

機械電子科　電子スタッフ　　齊藤和明　長谷川和宏
機械スタッフ　　加藤俊文

Market research on remote monitoring and control system

Kazuaki Saitoh, Kazuhiro Hasegawa and Toshifumi Katoh

1．はじめに

総務省によるu-Japan政策を受け、ネットワークインフラが整備され、情報通信技術の高度化が進んでいる。ユビキタスネットワークを活用する一例である遠隔監視・制御システムは、離れた場所から建物や装置などを監視・操作ができ、遠くまで足を運ぶ必要がないため、効率的に業務を進められる。加えて制御を自動化すれば、省人化も可能で更なる効率化が期待できる。

これまで、静岡県工業技術研究所（以下、県工技研という）では情報技術を活用した様々な遠隔監視・制御システムを研究開発してきた。現在は情報通信技術が高度化して、選択と集中が必要不可欠であり、生産性向上に有効な遠隔監視・制御システムなどに関して、企業のニーズを把握する必要がある。

遠隔監視・制御システムに関するニーズを捉え、今後の研究業務にフィードバックすることで、より効果的な研究開発及び実用化研究を実施することを目的として市場調査を行ったので、その結果をここに報告する。

2．調査方法

市場調査にはいくつかの方法があるが、今回はコスト、人手、時間及び信頼性から、インターネット（Web）調査、電話調査及び訪問面接調査を採用した。インターネット調査でWebアンケートを実施し、追加調査として電話で聞取り調査を行った。より詳細に遠隔監視・制御システムに関するニーズを聞くため、訪問面接調査を行った。以下に具体的に記す。

2.1　Webによるアンケート調査

インターネットを利用したWebアンケート調査を次の通り実施した。調査の名称は「遠隔監視・制御システムに関するアンケート調査」で、対象者は県工技研に関連ある民間企業、各種団体及び研究機関に勤める人々を母集団とした。県工技研で管理する電子メールアドレスリスト（計375名）あてに調査協力依頼・案内を送信した。回答はWeb上で受け付け、期間は平成20年12月16日に調査協力依頼を送信してから平成21年１月30日までとした。平成21年１月８日からWeb公開し、県工技研のホームページに調査協力依頼へのリンクを載せて誘導した。調査票はプログラミング言語PHP：Hypertext Preprocessor及びスクリプト言語 JavaScriptで動的なウェブページとして作成した。回答結果はリレーショナルデータベース管理システムMySQLにレコード追加して保存した。

2.2　電話によるアンケート調査

電話による追加のアンケート調査を次の通り実施した。対象者は、インターネット調査で県工技研から連絡を受けても良いと記名した17名の回答者とした。調査期間は平成21年２月２日から平成21年２月26日であった。インターネット調査の回答結果（MySQLレコード）から回答毎にPHPで動的に作成した調査票にしたがって聞取りを行った。回答は電話にて聞取りを行ったが、回答しやすいように電子メールで調査票を送信し、回答者からの返信メールを回答とした場合もある（５名分）。

2.3　訪問面接による市場調査

訪問面接による追加調査を次の通り実施した。電話調査で遠隔監視・制御システムを業務で利用した時に生産性が向上する具体例を挙げた２名を対象者とした。平成21年３月某日に回答者の勤務先を訪問し、製造現場にてどのようなニーズがあるか聞取り

【ノート】

調査を実施した。

３．調査結果

Webアンケートでは調査協力依頼・案内の送信数計375に対し、10分の１弱の37の回答（有効回答数も同じ）が得られた。

電話等による追加調査では回答者の不在時に改めて電話連絡したり、電子メールにて調査票を送信したりした結果、追加調査依頼数に対して100％の17の回答（有効回答数も同じ）を得ることができた。

訪問面接による追加調査は、回答数は２であった。

以上の調査結果の詳細内容は県工技研Webサイトにすでに報告した。集計結果について、一部を簡単に以下に示す。

回答者は全て静岡県内企業の人で、製造業の人がインターネット調査全体の86.5％、電話調査全体の94.1％、訪問面接調査の100％と大多数であった。

業務で遠隔監視・制御システムを利用できれば便利（未利用・利用済）だと思う回答者は70.2％（45.9％・24.3％）であった。利用したい用途としては施設・装置等の状態監視が最も多かった。

生活で遠隔監視・制御システムを利用できれば便利（未利用・利用済）だと思う回答者は78.4％（67.6％・10.8％）であった。利用したい用途としては、防犯・防災が大多数であった。

便利だと思う遠隔監視・制御システムを利用していない理由として、業務・生活共にコスト（価格）が要因であるという回答が最も多かった。

利用したいネットワーク接続について、業務においては有線接続が多く、生活においては無線接続が多い、対照的な回答結果となった。

これまでの県工技研の遠隔監視・制御システムに関する研究成果を利用したいと回答したのは、全体の35.1％であった。

４．考察

図１にインターネット調査の累積回答者数と回答率の推移を示す。インターネット調査の回答者数は37で多いとは言えないが、調査協力依頼（調査TOP）閲覧に対する回答率16.2％、調査票閲覧に対する回答率27.8％で、回答率は高かったと考えられる。Web特有の動的な調査票で、必要な質問以外は表示しない・未回答な質問に対する回答をお願いするなど、回答しやすくする工夫が活きたものと考えられる。

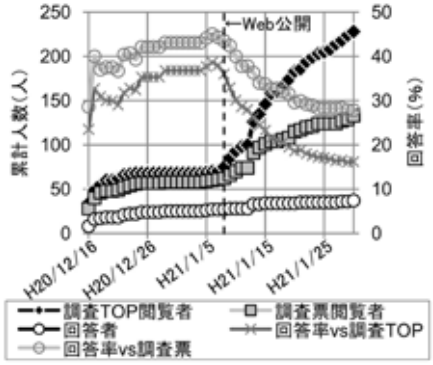


図１　累積回答者数と回答率の推移

インターネット調査は、結果の信頼性が低いとされる。今回、追加調査の目的もあり、連絡先を入力項目とした。記名（17名）・無記名（20名）で調査結果を比較すると、信頼性が損なわれているような差異は認められなかった。記名欄は調査票の最後にあるため、違いがなかったとも考えられるが、調査結果は全体として妥当と判断できるため、インターネットも市場調査に十分利用可能だと考えられる。

業務における遠隔監視・制御システムに関して、価格は仕様次第という回答が多かった。生活面では低価格化が必須だが、需要は大きかった。業務用では高コストでも汎用性の高いシステムを開発し、それを部分的にでも転用すれば民生用は低価格に抑えることができ、いずれも普及に繋がると思われる。

５．まとめ

市場調査によって、遠隔監視・制御システムに関するニーズの把握に努めた。また、これまでに研究開発した遠隔監視・制御システムについて、一定の評価を得た。成果普及や研究開発を効果的に実施するに当たり、参考となる結果を得ることができた。

インターネットを活用することによって、低コストで回答率の高いWebアンケートができた。

謝辞

業務御多用の折、本市場調査に御協力いただいた全ての皆様に、深く感謝いたします。

【ノート】

音質評価技術を用いた騒音対策方法（第１報）

機械電子科　電子スタッフ　　上野貴康

Noise reduction method using the sound quality evaluation technique (1st Report)

Takayasu Ueno

１．はじめに

製品の騒音対策方法として一般的な手法は、騒音値を下げることである。騒音値は製品において品質の一つとしてカタログ等に掲載されているため、製造者はこの騒音値の低減に注力している。しかし、騒音値の低減は物理的に限界がある。また、動作確認や注意喚起等必要な音もある。製品音の中でも、不快な音だけを低減できれば効果的である。

製品の騒音対策として、音質評価技術により不快に感じない仮想音を追求し、この仮想音を製品の目標音として騒音対策を実施する手法の確立に取り組んでいる。

今回は、「うるさい」と苦情のある製品について、デジタル処理等を行って仮想音を作成し、客観評価及び簡単な主観評価実験を行った結果について報告する。

２．実験方法

２.１　仮想音作成

「うるさい」と苦情のある製品について、その騒音を録音し周波数解析を行った。その結果を図１に示す。この製品音は、複数の周波数ピークがあり、低周波域が大きいことが分かる。そこで、ピークや低周波域をデジタルフィルタ処理した仮想音を４種類作成した。作成した各仮想音のフィルタは表１に示すとおりである。

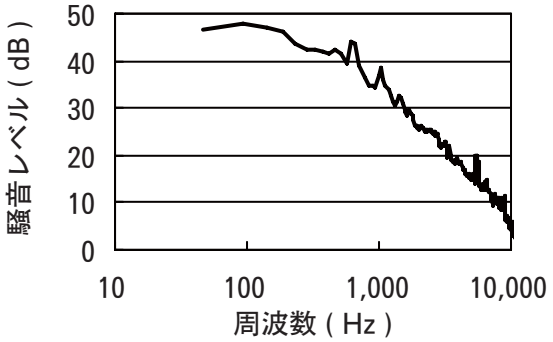


図１　製品音の周波数解析結果

表１　仮想音作成フィルタ

仮想音名	フィルタ種類（※１）	中心（遮断）周波数
仮想音Ｂ	ＢＥＦ	1024Ｈｚ
仮想音Ｃ	ＢＥＦ	630Ｈｚ
仮想音Ｄ	ＢＥＦ	100Ｈｚ
仮想音Ｅ	ＨＰＦ	100Ｈｚ

※１ＢＥＦ：Band-elimination filter
　　ＨＰＦ：High-pass filter

２.２　客観評価

録音した製品音及び作成した各仮想音についての客観評価には、周波数解析及び心理音響物理量算出を用いた。心理音響物理量とは、人間の聴覚を考慮した物理量であり、表２に示すようなものがある。

表２　心理音響物理量の例

ラウドネス	音の大きさ。 ISOで規格化されている。
シャープネス	甲高さ。 高い音の成分が大きいと大。
ラフネス	粗さ。 低い変調成分が大きいと大。
変動強度	変動感。 さらに低い変調成分が大きいと大。

２.３　主観評価

主観評価実験は、被験者が30代から60代の健康な男性６名による試聴実験を行った。

作成した仮想音の印象を一対比較法により調べた。製品音及び仮想音１種類を被験者に提示し、製品音に対する仮想音の印象を自由に記載させた。作成し

た４種類の仮想音すべてについて行った。

快・不快度合いについてはＳＤ法で実験を行った。製品音及び各仮想音４種類（全５種類）を提示し、各音源について「－２」から「＋２」の５段階で評価させた。また、順位付けにより優越を求めた。

３．結果

客観評価として、製品音及び各仮想音（各音源）について実施した周波数解析結果を図２に示す。各仮想音は、デジタルフィルタ処理した周波数帯においてレベルの減衰が確認できた。

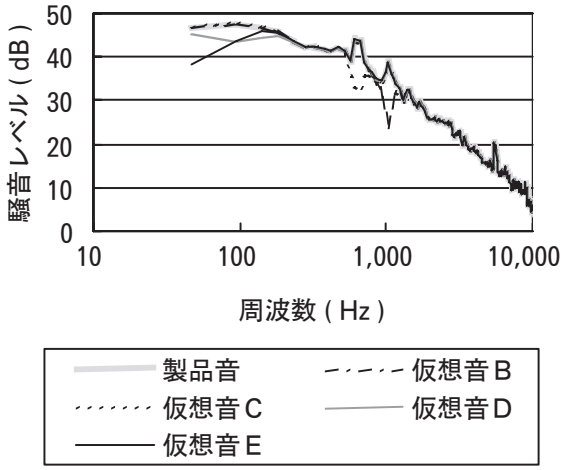


図２　周波数解析結果

次に、各音源について心理音響物理量を算出した結果を表３に示す。デジタルフィルタ処理することにより、各仮想音は製品音と比べて各物理量に多少の変化があり、各々音質が変わったことが確認できた。

主観評価において、製品音に対する各仮想音の印象を調べたが、被験者の回答には様々な表現があり、個人差があった。例えば、製品音に対する仮想音Ｂの表現には、「重い」「落ち着いた」「パワーが小さい」等であった。

表３　心理音響物理量算出結果

	ラウドネス	シャープネス	ラフネス	変動強度
製品音	10.6	0.976	1.55	0.993
仮想音Ｂ	10.3	0.976	1.54	0.928
仮想音Ｃ	10.1	0.988	1.61	0.933
仮想音Ｄ	10.1	1.02	1.60	0.999
仮想音Ｅ	9.65	1.06	1.58	1.00

各音源の騒音レベル値及び快・不快度合いについて調べた試聴実験結果（平均値）を図３に示す。製品音に比べて各仮想音は騒音レベルがわずかに減少しており、騒音レベルが最大である製品音は不快度合いも最大であった。しかし、最も不快に感じなかったのは騒音レベルが製品音より０．４ｄＢしか減少していない仮想音Ｃであった。

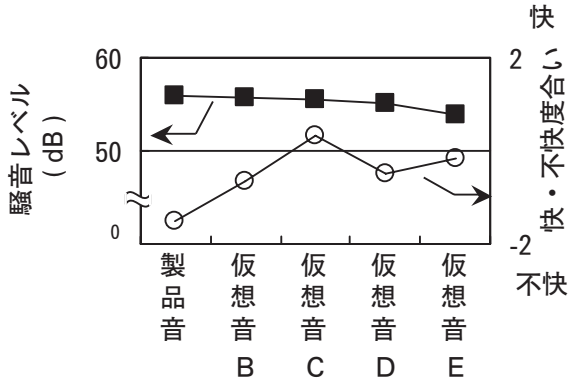


図３　不快度合いと騒音レベル

各音源における順位付けの結果は、最下位については被験者全員が製品音と回答し、１位については被験者６人中５人が仮想音Ｃと回答した。また、順位付けの結果は、快・不快度合い結果の順位と一致していた。

なお、各音源の心理音響物理量算出結果と順位付け結果との相関を調べた結果、ラウドネス及びラフネスの値と順位には強い相関（各々、－0.7、0.75）があった。

４．おわりに

騒音値の減少がわずかでも音質改善により不快感を低減できる可能性を見出した。

今後、客観評価結果及び主観評価結果を用いて、さらに不快でなくなるような音質の仮想音を追及する。そして、この仮想音に近い音質の得られる物理的対策方法について検討する。

【ノート】

浜名湖うなぎを活用した新たなペットフードの開発

― うなぎ加工副産物（頭）中の有用成分の分析とその応用 ―

食品環境科　食品スタッフ　　志田英士　渡瀬隆也　望月一男　鈴木敏博
株式会社海老仙　　柴田正人

Development of New Pet Food Using Eel from Lake Hamana

－Analysis of Effective Components of Eel Waste (Head) and its Application－

Eiji Shida , Takaya Watase , Kazuo Mochizuki , Toshihiro Suzuki and Masato Shibata

1．はじめに

静岡県のうなぎ生産量は1,426t/年で全国４位に位置し（平成18年)、静岡県の「地域産業資源活用事業の促進に関する基本的な構想」において地域資源として認定されている。うなぎは蒲焼、白焼きなどに加工され、製造過程で産出される頭、骨などの加工副産物は、現在その大半が廃棄されている。そこで、我々は、浜名湖産のうなぎ加工副産物を使用した、高級感を持たせた新たなペットフードを開発し、有効な地域資源として再利用を目指した。

本研究は、うなぎ加工副産物のペットフード素材としての特性を明らかにすることを目的に、脂質関連成分について分析を行った。

2．実験方法

2.1　試料の調製

実験には㈱海老仙より提供された浜名湖産うなぎの頭部を使用した。冷凍ブロック状のうなぎ頭部をフローズンカッターFZ型（湘南産業㈱製）で切削し、コンパクトチョッパーMK-BC22型（増幸産業㈱製）でペースト状に調製し、試料として用いた。

2.2　一般成分の分析方法

うなぎ頭部の一般成分（水分、灰分、脂質、タンパク質、炭水化物およびエネルギー）を食品衛生検査指針理化学編[1]に従って分析した。分析方法は、１)水分；常圧加熱乾燥法、２）灰分；直接灰化法、３）脂質；エーテル抽出法、４）タンパク質；マクロ改良ケルダール法、５）炭水化物；他成分の合計を差し引き、６)エネルギー；Atwaterの係数で計算、により求めた。

2.3　油脂の抽出および組成分析

うなぎ頭部の脂質の抽出は、Bligh & Dyer法によった。脂質に含まれる単純脂質と複合脂質の比率を調べるため、B&D抽出脂質（以下全脂質）を固相抽出用シリカカートリッジSep Pak Plus（Waters社製）に保持させ、クロロホルム20mlで洗い出して単純脂質を分離し、メタノール20mlで洗い出して複合脂質を分離した。単純脂質と複合脂質は薄層クロマトグラフィー（TLC）により脂質の組成を分析した。40％硫酸を噴霧し、加熱して発色させた。

展開溶媒は、単純脂質に対しては石油エーテル / ジエチルエーテル / 酢酸（体積比80：20：１)、複合脂質に対してはクロロホルム / アセトン / メタノール / 酢酸 / 水（体積比６：８：２：２：１）を用いた。

2.4　脂肪酸組成の分析[2),3)]

全脂質、単純脂質、複合脂質をメタノール－塩酸法でメチルエステル化し、ガスクロマトグラフ（㈱島津製作所製GC-17A）で分析した。カラムにはCAPILLARY COLUMN TC-WAX（30ｍ，内径0.25㎜，層厚0.25m，GLサイエンス社製）を用いた。分析条件としてカラム温度：130～230℃（昇温１℃/ min），注入口温度：250℃，検出器温度：270℃，キャリアーガス：ヘリウム（１ml/min）である。各種脂肪酸エステルの同定は、脂肪酸メチルエステ

ル標準試薬（Supelco 37 Component FAME Mix, SUPELCO社製）の保持時間との比較で行った。

２.５　不ケン化物の定量および組成分析[2)]

全脂質をメタノール性NaOHとともに１～２時間還流し、不ケン化物を石油エーテルで抽出して定量した。得られた不ケン化物の組成をTLCで分析した。展開溶媒組成は、石油エーテル / ジエチルエーテル / 酢酸　（体積比80：20：１）である。脂質を展開した後、40％硫酸を噴霧し、加熱して発色させた。

３. 実験結果

３.１　うなぎ頭部の一般成分

うなぎ頭部の一般成分の分析結果を表１にまとめた。参考値として、うなぎ生肉の値を併せて示した。生肉と比較してうなぎ頭部は水分が多い。乾物換算で比較して、脂質含量は少ないことが明らかとなった。

表１　うなぎ頭部の一般成分（% Dry Base）

成分	うなぎ頭部	うなぎ生肉（養殖）※)
水分[%]	71.2	62.1
灰分[%]	2.9（10.1）	1.2（3.2）
脂質[%]	9.7（33.7）	19.3（50.9）
タンパク質[%]	13.5（46.8）	17.1（45.1）
炭水化物[%]	2.7（9.4）	0.3（0.8）
エネルギー[kcal]	152	255

※）文献　４）

３.２　脂質含量

うなぎ頭部から抽出された脂質は4.6％であった。抽出された脂質の単純脂質と複合脂質の割合はそれぞれ90.8％と9.2％だった。

図１および２にTLCの結果を示す。単純脂質のスポットのRf値は0.60および0.99で、それぞれトリグリセリドと炭化水素であると推定された。複合脂質は、Rf値が0.20、0.32、0.67のスポットがそれぞれリゾレシチン、レシチン、ホスファチジルエタノールアミンであると推定された。主要成分はレシチンであると推定された。

３.３　脂肪酸組成

分析結果を「五訂増補食品成分表2006」に記載されているうなぎ生肉の値とともに表２に示した。うなぎ頭部の全脂質の組成は、うなぎ生肉と比較してドコサヘキサエン酸の割合が高く、オレイン酸、イコセン酸の割合が低かった。

全脂質に含まれる単純脂質と複合脂質について組成を比較すると、単純脂質にはオレイン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸が多く含まれている。複合脂質ではトリデカン酸、ベヘン酸、ドコサヘキサエン酸の占める割合が高かった。

３.４　不ケン化物の含量および組成

不ケン化物は全脂質の2.2％に相当する。不ケン化物の組成をTLCで分析した結果を図.３に示した。成分として４成分が検出された。各成分のうち、スポットのRf 値が0.25、0.55および0.99の成分は、それぞれ補酵素Q（コエンザイムQ10）、ビタミンK、炭化水素と推定した。主成分は補酵素Qであると推定された。Rf 値 ＝ 0.80の成分は未同定である。

４. まとめ

うなぎ加工副産物として廃棄されている頭部を有効活用するため、頭部に含まれる有用成分の分析を行ったところ、以下のことが明らかになった。

１）うなぎ頭部は、生肉と比較して水分が多く、脂質やタンパク質の含量は少ない。

２）うなぎ頭部から抽出した脂質の単純脂質と複合脂質の割合は９：１で、それぞれの主成分はトリグリセリドとレシチンだと推定された。

３）うなぎ頭部の脂質の脂肪酸組成は、生肉と比較してドコサヘキサエン酸の割合が高く、オレイン酸の割合が低い。

４）うなぎ頭部の複合脂質は、単純脂質と比較してドコサヘキサエン酸の割合が高い。

５）うなぎ頭部の不ケン化物の主成分は補酵素Q（コエンザイムQ10）であると推定された。

本事業は、㈱海老仙が地域資源活用新事業展開支援事業費補助金を受け行ったものであり、脂質関連成分について、工業技術研究所に委託したものであ

る。

5．参考文献

1）食品衛生検査指針理化学編　㈳日本食品衛生協会
2）生化学実験法５　脂質研究法　MORRIS　KATES著　東京化学同人
3）守田麻由子他：日本太平洋岸の上りカツオおよび下りカツオの各部位における脂質変化，日本水産学会誌，Vol.69，№6，pp.960-967(2003)
4）「五訂増補　食品成分表2006」（女子栄養大学出版部）

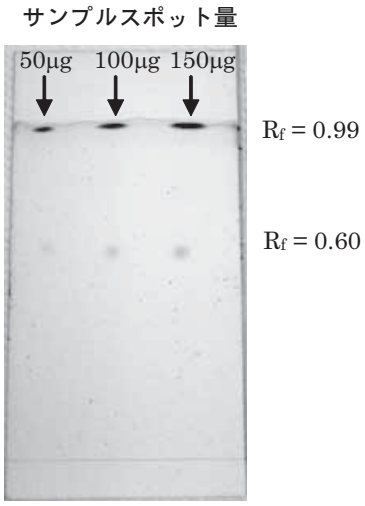


図１　単純脂質のTLC結果

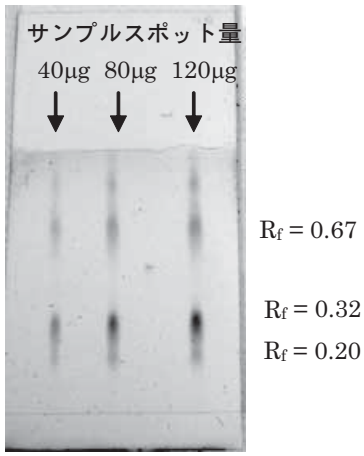


図２　複合脂質のTLC結果

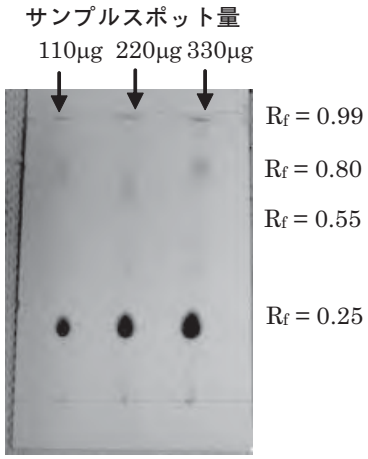


図３　不ケン化物のTLC結果

表２　うなぎ頭部の脂肪酸組成

脂肪酸		全脂質	単純脂質	複合脂質	うなぎ生肉*)
C8:0	オクタン酸	0.8	0.6	0.4	0.0
C10:0	デカン酸	0.1	0.2	0.1	0.0
C13:0	トリデカン酸	4.5	2.1	16.2	0.0
C14:0	ミリスチン酸	2.9	3.4	1.3	3.6
C15:0	ペンタデカン酸	0.3	0.3	0.1	0.1
C16:0	パルミチン酸	17.2	18.3	13.2	18.0
C16:1	パルミトレイン酸	5.2	5.9	2.5	6.3
C17:0	ヘプタデカン酸	0.2	0.2	0.0	0.1
C18:0	ステアリン酸	3.6	3.4	4.2	4.6
C18:1n9c	オレイン酸	32.0	34.3	19.6	38.1
C18:2n6	リノール酸	1.7	1.9	0.8	1.4
C20:1	イコセン酸	1.6	1.7	0.8	6.9
C18:3n3	α－リノレン酸	0.1	0.2	0.0	0.4
C20:3n6	Cis-8,11,14-イコサトリエン酸	0.7	0.5	2.0	0.1
C20:3n3	Cis-11,14,17-イコサトリエン酸	2.7	2.6	3.5	
C22:2	ドコサジエン酸	0.3	0.2	0.4	0.0
C22:0	ベヘン酸	2.3	1.1	8.1	0.0
C22:5n3	ドコサペンタエン酸	2.2	2.2	1.7	2.9
C22:6n3	ドコサヘキサエン酸	9.6	8.5	15.7	6.9

＊）文献４）

【ノート】

食品廃棄物を利用したバイオエタノール製造

食品環境科　環境スタッフ　　鈴木光彰　酒井　奨
静岡油化工業株式会社　　池ヶ谷明　長島磯五郎
静岡県立大学　　小林祐子　関川貴寛　岩堀恵祐

Production of Bioethanol from Food Wastes

Mitsuaki Suzuki, Susumu Sakai, Akira Ikegaya, Isogoro Nagashima,
Yuko kobayashi, Takahiro Sekikawa and Keisuke Iwahori

１．はじめに

地球温暖化防止のためバイオマスを原料とするバイオエタノール生産技術が注目されている。日本は2005年４月に定めた「京都議定書目標達成計画」で、2010年までに原油50万キロリットル相当分を植物由来のバイオ燃料でまかなうことにしている[1)]。バイオ燃料であるバイオエタノールの原料は、糖質原料（テンサイやサトウキビ搾汁等）とデンプン質原料（コーン、サツマイモ等）などが主に利用されている。これらは食糧との競合が問題になっており、バイオエタノール製造量の増大が、コーンスターチや大豆の世界的な高騰の一因と考えられている。そこで、食糧と競合しない食品廃棄物からのバイオエタノール製造の研究開発を行うことが重要である。静岡油化工業株式会社では、オカラ及び廃ポテトを回収するシステムがすでに出来上がっており、特にオカラについては、これを乾燥して肥料や飼料として転売するビジネスを成立させている。今後の展開として、オカラ及び廃ポテトなどの食品廃棄物を利用したバイオエタノールの製造を考えている。昨年度は、オカラをアルコール発酵するために酵素法を利用した糖化プロセスの構築を目指して研究を行った[2)]。今年度は、バイオマスとしてオカラと廃ポテトの混合原料を使用したエタノール発酵の効率向上を目指した実験を行った。

２．実験方法

１）グルコースからのバイオエタノール生産に関するオカラの添加効果

乾燥オカラはタンパク質が４分の１を占め、エタノール発酵において有効な窒素源となる。それを確かめるべく、グルコースにオカラを添加し、エタノール発酵試験を行い、エタノール生産に与えるオカラの添加効果について検討を行った。

滅菌水50ml中にグルコース(20%(w/v))、乾燥オカラ（０,１,３,６,12%(w/v)）を加え、そこに酵母液を５%(w/v)接種した。酵母液は市販のパン酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）を５%YPD培地（表１）で30℃、130rpm、15時間前培養したものを使用した。

エタノール発酵サンプルから１mlずつ採取し、フィルター（Sartorius Stedim Biotech社、ミニザルトRC15、0.45μm）で濾過し、10倍希釈し、HPLCを用いてエタノール、グルコースの定量をした。HPLC分析にはSC1211カラム（昭和電工㈱、６㎜×250㎜）を用いた（図１と図２）。

２）オカラと廃ポテトの混合原料からのバイオエタノール生産

イオン交換水１L中に廃ポテト（20%(w/v)）を加え、塩化カルシウム二水和物80mgを添加し、pH６に調整した後、α―アミラーゼ(Novozyme社、ターマミル120L、*Bacillus lichenifirmis* 由来の耐熱性酵素)を２ml加えて、85℃、２時間液化を行った。塩化カルシウムはα―アミラーゼの安定性を保つために添加した。液化したサンプルをジャーファーメンター（東京理科器機㈱、MBF-300ME）に入れ、乾燥オカラ（０,３,６%(w/v)）を添加した。温度を55℃に設定した後、グルコアミラーゼ（ナガセケムテックス㈱、グルコチーム、*Rhizopus niveus*由

来）を２g加えて、400rpm、２時間糖化を行った。その後、温度を30℃まで下げ、酵母液を１％(w/v)接種し、嫌気条件下で30℃、50rpmにてエタノール発酵を行った。

ジャーファーメンターからサンプルを適時採取し、12,000rpmで２分間遠心分離した上澄み液を希釈し、フィルター濾過したものをHPLCにてエタノールの定量を行った（図３）。

表１　５％YPD培地組成

グルコース	50g/L
ポリペプトン	20g/L
酵母エキス	10g/L

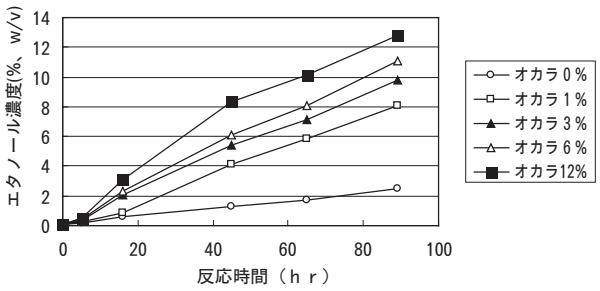


図１　オカラ添加によるエタノール発酵の影響

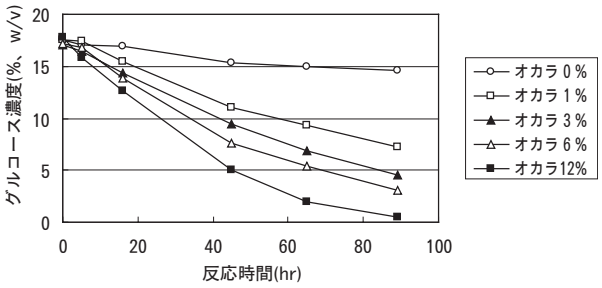


図２　エタノール発酵によるグルコースの減少

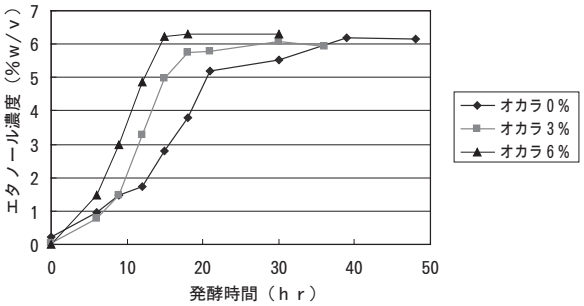


図３　オカラ添加によるエタノール発酵の影響

３．結果と考察

図１より、オカラを添加していない場合は、発酵開始から90時間経過しても生産されたエタノールは４％（w/v）以下であった。しかし、オカラの添加量を増やしていくとエタノール発酵量は徐々に増えて行き、オカラを12％（w/v）添加した場合、発酵開始から90時間で、約13％（w/v）までエタノールが生産された。以上の結果から、グルコース溶液にオカラを添加することで、エタノール生産速度と生産量が増加することがわかった。

図２より、オカラを添加していないグルコース溶液は、発酵によるグルコース減少が少ないが、たとえ、１％（w/v）でもオカラを添加することにより、発酵によるグルコース減少が急激に生じることがわかる。12％（w/v）のオカラ添加の場合、90時間でグルコースがほぼ無くなり、エタノール発酵が終了している。

これらの結果から、酵母がエタノール発酵を行うためには、基質となるグルコースの他の栄養源を必要とするため、オカラを添加しない場合、栄養源の不足のためエタノール発酵が進行していかない。タンパク質が豊富なオカラを添加することで、オカラを窒素源として酵母の働きが活発になり、エタノール生産速度は向上し、生産量も増加したと考えられる。

図３より、オカラを添加せずに廃ポテトのみを原料としたとき、エタノール濃度が６％（w/v）になる時の発酵時間は40時間であった。これに対してオカラを添加した場合の発酵時間はオカラ３％（w/v）のときは30時間、オカラ６％（w/v）のときは18時間に短縮された。この結果、廃ポテト単独より、廃ポテトとオカラの混合原料を使用したほうが、エタノール生産原料として、適していることがわかった。

参考文献

１）図解　バイオエタノール製造技術　㈳アルコール協会　工業調査会（2007）
２）鈴木光彰：静岡県工業技術研究所研究報告第１号，pp.37-38（2008）

【ノート】

「ソース等調味料」向け パッケージの開発

ユニバーサルデザイン工芸科　ユニバーサルデザインスタッフ　多々良哲也　小松　剛
株式会社鳥居食品　鳥居大資

Development of package for “Seasoning like Sauce etc.”

Tetsuya Tatara,Takeshi Komatsu and Daishi Torii

１．はじめに

1997年に議決された「京都議定書」において、温室効果ガスの削減が提唱されている。食品において地産地消は、輸送コストの削減、排出ガスの削減につながる。鳥居食品では、地産地消を含め、高品質なソース作りを目指している（写真１）。

▲ 写真１　こだわりを示した展示会用パネル
（デザイン作成に協力）

本研究では、鮮度の高い商品提供とエコロジー（以下、エコ）に配慮した容器の開発に取り組んだ。共同研究相手は、静岡県西部・中部圏において、ソース用ガラス瓶のリサイクル・リユースに取り組んでいるが、県外等離れた地域では、瓶の回収が困難であり、コストも掛かるので、解決策を模索していた。消費者が食卓に置いて使用する容器ホルダーについて、広域展開が可能なパッケージデザイン開発を行った。

２．方　法

食品パッケージは、購入者にとって味と共に重要な役割を果たしており、液体調味料の場合、容器の使い勝手も考慮すべき重要な部分である。開発当初の段階では、液体容器（化粧品・シャンプー等）で、利用されているポンプ式に着目し、それを調味料に置き換えられるか検討した。ノズル等市販品を組み合わせて、ポンプ式のカートリッジを作成し、ソースを入れて滴下テストを行った。結果、滴下に若干の課題を残したものの、ソース容器として使用可能な試作ができ上がった。この試作容器を利用して評価を行った。

２.１　商品化に向けたデザイン・仕様について

主なターゲットは、ソースを使用するための容器を購入しているユーザーである。プラスチックは、大量生産に向いているが、金型代も掛かるので、小ロットには適さない。今回は、ポンプ式の機構で、中身はパウチ式（交換）、それを入れるアウターケース（継続使用）という構成について検討し、ボトルを試作した。併せて特許等[1)]の確認を行った。

２.２　試作品の評価

▲ 写真２　試作ポンプ式ボトル

試作ボトル（写真２）について、ユニバーサルデザインステップアップ事業を活用して、アンケートによる評価（写真３）を行った。

製品モニタリング／日時：平成20年９月18日　場所：県庁別館

求評会／日時：平成20年12月８日　場所：浜松市福祉交流センター

モニタ期間／平成20年10月末日～11月末日、モニタ／NPO法人18名［E&C静岡、ライフケア浜松、はままつ子育てネットワークぴっぴ］

実施元：静岡県産業部マーケティング室）

▲ 写真３　アンケート評価・事前説明

２.３　製品化に向けての展開

試作ボトルのアンケート結果を受けて、今後の方向性を検討し、押し出し式ホルダーの試作、差込式簡易ホルダーを試作した。

３．結　果

３.１　商品化に向けたデザイン・仕様について

エコを前提に開発を行ったが、ユーザーは、エコに対する認識はあるが、実際に使う場合には、機能よりも簡単に使えることを求めていた。そこで、当初予定していたポンプ式から、パウチ単独でも使うことのできる押し出し式ホルダー型に形状を変更し、３DCAD[1)]によるデータ作製を行った（写真４）。知的財産保護のため、発明協会静岡支部にて特許[2)]の類似調査を行ったが、今回開発する容器に該当する案件は見あたらなかった

▶ 写真４
押し出し式
試作ホルダー
（左：ABS樹脂/正面、
右：3DCAD/背面）

３.２　試作品の評価

１）評価項目

①食卓に調味料を置く場合の容器への移し替えに関する意見［N＝18］

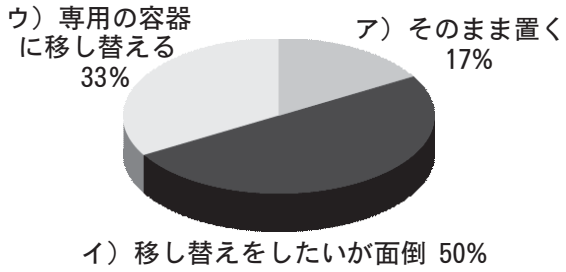
②調味料の滴下方法［N＝32］

③詰替式構造について［N＝19］

④容量について［N＝18］

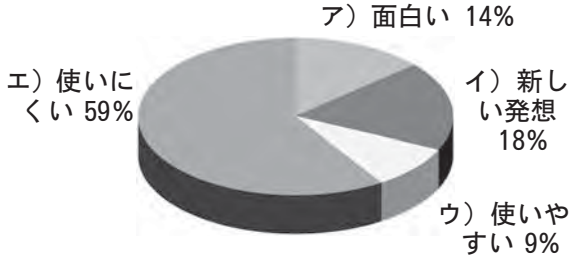
２）評価結果（評価者18名、一部複数回答あり）

①１/３の方が、専用容器に移し替えると回答した。（図１）。



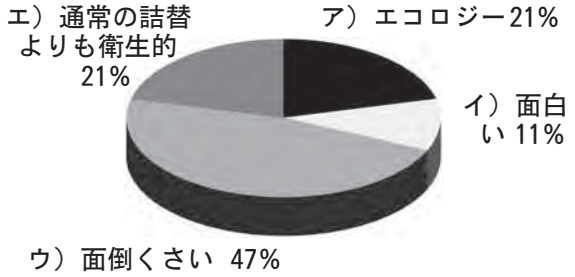
▲図１　食卓に調味料を置く場合の容器への移し替えについて

②機能に対する意見聴取の目的が、試作容器の使い勝手の評価となったため、押すのが面倒、液体が詰まりやすい等の意見があった（図２）。



▲図２　ポンプ式の調味料入れについて

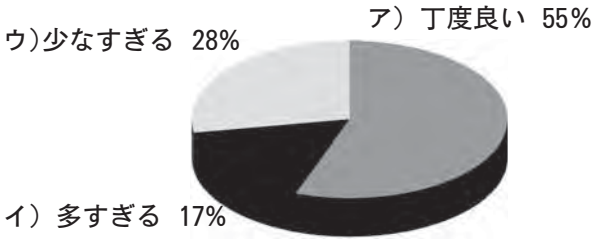
③半数近くの人が、詰替えは面倒と回答した（図３）



▲図３　ゴミを減らす詰替式の構造について

④今回約150mlとしたが、量は適当と答えた人が半

数以上いた（図４）。



▲図４　ソースの容量について

［全体を通しての個別意見］

- パウチだけで間に合う。
- 押せば出るタイプがよい。
- もう少し広範囲に出る工夫がほしい。
- 美味しそうに見えるデザイン。
- ソースの無駄掛けは、防げる。

３.３　製品化に向けての展開

１）押し出し式ホルダーの試作

３Dプロッタにより、押し出し式ホルダーの試作を行った。これを使用して、中濃ソースの滴下を検証した（写真５）。押し出し式による方法は、パウチに入っているソースをほぼ100％摘下することは可能であるが、体積が大きくなる。現状のままスリム化すると100％摘出が困難になるので、現段階での商品化には、もう少しデザインを含めた検討が必要となった。

▲写真５　押し出し式ホルダーの滴下を検証

２）差込式簡易ホルダーの試作

簡易ホルダーも同様に３Dプロッタによる試作を行った。機能付加は伴わないが、パウチ式を導入するにあたり、比較的ローコストで提案できる方法として効果があるのではないかと思われる。また、地産地消を目的とした天竜ヒノキによるホルダーの試作も行った。

４．まとめ

ポンプ式の機構を中心に試作モニターを行い、形状を中心に検討を進めたが、コスト面を含め、製作困難な課題が出てきた。これらの結果を基に、より簡易な押し出し式ホルダーの試作モデルを作成し、商品化を目指していく。今後は、さらに差込式簡易ホルダー（写真６）を作成し、その反応を見ながら、商品化に向けた開発を継続していく。

▲写真６　差込式簡易ホルダーの試作
（天竜ヒノキ＋焼印）

謝　辞

本研究について、御指導いただいた静岡文化芸術大学・教授の黒田宏治氏、開発に御協力いただいたドレークデザイン・鴨志田靖彦氏、丸紅情報システムズ㈱・大塚康輔氏、日本バイナリー㈱・杉山哲也氏、天竜ウッドワーク事業協同組合並びに静岡文化芸術大学・インターンシップ研修生に深く感謝する。

参考文献

１）是枝靖久 著：Rhinoceros入門，㈱ラトルズ，100-101P，180-183P，196-201P（2007）.
２）特許電子図書館ガイドブック：独立行政法人工業所有権情報・研修館，6-21P（2008）.

【ノート】

「入浴用リフトの快適性」を評価する方法の検討

ユニバーサルデザイン工芸科　ユニバーサルデザインスタッフ　小松　剛　多々良哲也
株式会社アマノ　長尾　仁　山田貴弘　松浦脩博
豊橋技術科学大学　三好孝典　澤野倫宏

The evaluation method of “Amenity of Bath Lift”

Takeshi Komatsu, Tetsuya Tatara,
Hitoshi Nagao, Takahiro Yamada , Nobuhiro Matsuura,
Takanori Miyoshi and Tomohiro Sawano

1　はじめに

介護者の身体的負担の大きい作業の一つが「入浴介護」であり、入浴介護の負担を軽減するために、図１のような「入浴用リフト」が数社から発売されている。しかし、利用者の中にはリフトを機械的な介護だと感じて嫌がる人もいる。そこで、介護者と利用者の両者に優しい入浴用リフトを目指して、静岡県工業技術研究所、㈱アマノ及び豊橋技術科学大学が共同開発を行うことにした。目標は、パワーアシスト機能を組み込んだ「安全・安心・快適な入浴用リフト」の実現である。試作機の評価、改良を繰り返して開発を進めている。

優しい入浴用リフトを実現するためには、「介護者の操作性」だけでなく、「利用者の快適性」を評価する手法が必要である。しかし、10秒以下の短い時間の動作の快適性を評価するのは簡単ではない。そのため、利用者が不快と感じる状態を定量的に判断できる指標について検討した。

図１　入浴用リフト（既存品）

2　方法

既存の入浴リフトよりも速い速度で、上昇下降させることで、利用者に怖さを体感してもらうことにした。既製品では、モータ出力が小さく上昇25㎜/s、下降35㎜/s程度の速度でしか動作できない。大型のモータ（750W）を組み替えて実験したが、人の重さを高速で動かすのは回路の負担が大きく、速度や制振制御の条件を変えながら、連続運転する実験ができなかった。そこで、豊橋技術科学大学の実験設備であるクレーンに、㈱アマノ製の介護用の椅子を吊下げて、リフトを模擬した実験を行うことにした。

JIS T9241-３(2008)移動・移乗支援用リフト-第３部：設置式リフトには、最大質量負荷時での下降速度は150㎜/s以内、無負荷時の昇降速度は250㎜/s以内とすると決められている。このクレーンの性能は最大で600㎜/s程度までの動作が可能であるが、規格よりも若干速い300㎜/sを最大と決めた。動作速度は、50㎜/s、100㎜/s、300㎜/sの３種類として、それぞれの速度について、制振制御を行うローパスフィルタ（LPF）が有る場合と無い場合で、合計６種類の条件で実験をした。

ただし、実際の入浴用リフトは、上下のストロークを550㎜で設計しているが、クレーン実験では、高さに制限があるため可動範囲は約300㎜とやや短く、動作時間もやや短い。

「動作速度」や「制振制御」を変えながら、①安静時、②上昇させた後、③下降させた後に、30秒間

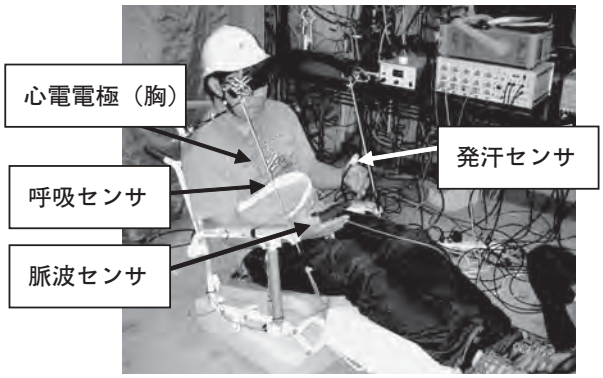


図２　入浴リフトを模擬したクレーンでの昇降実験の様子

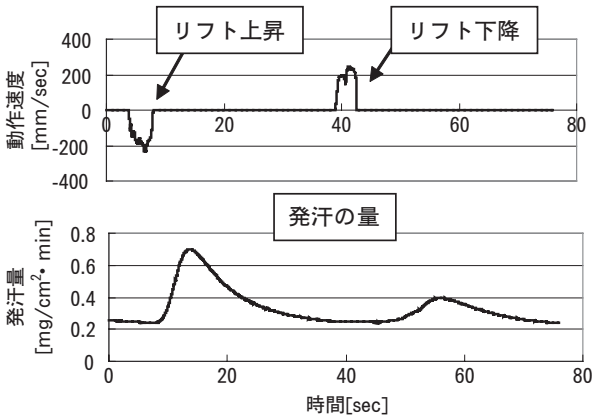


図４　リフトの動作速度と発汗量の様子（300mm/s, LPF有）

ずつ、利用者の生体信号（心電、脈波、発汗、呼吸）を測定した。被験者は、健常者（男子大学生）７名である。実験の様子を図２に示す。

３　結果と考察

利用者の生体信号（心電、脈波、発汗、呼吸）を測定したその結果、利用者の主観では、300㎜/sの動作速度に対しても怖さをほとんど感じていない。実際に生体信号を測定してみても、心拍数や脈波伝搬時間等には大きな変化は現れにくく、有意な傾向は見られなかった。例としてLPF無しの条件で下降した後の心拍数を図３に示す。

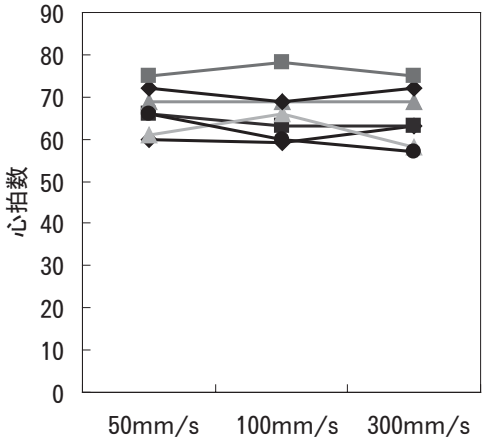


図３　心拍数（LPF無）

ただし、発汗に関しては、リフト動作後に反応が大きく出る人がいることを確認できた。発汗の測定結果の例を図４に示す。人は、刺激や感情により手のひらに汗をかく。この精神性の発汗量が多いことは不快であることを表わしている。発汗量の測定が最も有効な指標になりそうである。

呼吸は、リフトが動作するタイミングで波形が乱れる人がいることを確認した。測定結果の例を図５に示す。ただし、本人の意識によって簡単に変わり易い指標であるので、参考データとして評価することにする。

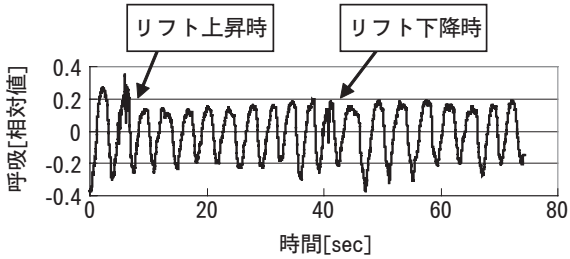


図５　呼吸曲線の乱れ　（300mm/s, LPF無）

４　まとめ

今回の実験で、評価のための指標を得ることができた。発汗を中心にして、試作リフトの評価を行い、動作条件の最適化を目指し、介護者と利用者の双方にとって優しい「安全・安心・快適」な入浴用リフトの開発を行っていく。

生体反応には個人差が大きいため、被験者の数を増やして、主観を含めた多くの情報から、総合的に判断していく予定である。

謝辞

この研究を実施するにあたり、協力していただいた東海大学の山崎清之教授、学生の皆様にお礼申し上げます。

【ノート】

UV硬化型インクジェットプリンタとカッティングマシンを応用した建具の開発

ユニバーサルデザイン工芸科　工芸スタッフ　赤堀　篤
共和成産株式会社　新村雄一　山内裕貴

Development of the housing part using of a UV hardening inkjet printer and a cutting machine

Atsushi Akahori,Yuuichi Sinmura and Yuuki Yamauchi

1．はじめに

現在市販されている建具の多くは化粧紙貼りフラッシュパネルを用いており、大量生産には向いているものの、ユーザーの独自要求には応じられない。これは、化粧紙が大手メーカで抑えられ、１巻き5000mが最小ロットとなっているためである。

そこで、共同研究企業は、MDFなど素材に直接印刷すれば、多品種小ロットに対応できると考え、商品化に取り組んできた。しかし、デザイン、インクの付着性、耐候性、溶剤の臭いなど解決すべき課題が多く残っている。今回はインクの付着性や硬度、耐摩耗性を向上させる方法について検討した。

2．実験方法

2.1　試料の作成

試料は、約300×300×５㎜のMDFを基材とし、UVインクジェット印刷（以下IJ）は黄、赤、青、黒、白の５色について、約150×150㎜の面積に一様に塗ったものを用意した。

塗料は、アクリルラッカーエナメル白（以下LW、関西ペイント㈱製）、ウレタン白サフェイサ（以下TXL、カシュー㈱製）、１液型ウレタン（以下１U、㈱ユニオンペイント製）、ウレタンサンディングシーラ（以下US、和信化学工業㈱）、ウレタンクリア（以下UC、和信化学工業㈱）、タフハードクリア（以下TH、㈱ユニオンペイント製）、シリコン系ハードコート（以下SH）を、下塗り、中塗り、上塗りについて、組み合わせて用いた。

2.2　塗膜物性試験

硬度の測定は、JIS K 5600-5-4：1999に準じ、鉛筆引っかき試験機（太佑機材㈱）を用い、鉛筆先端へ750gの荷重が加わるようにした。

付着性の測定はJIS K 5600-5-6：1999に準じて行った（以下碁盤目試験）。格子間隔は１㎜、マス目の数は５×５とした。

耐摩耗性はJIS K 5600-5-9：1999に準じ、テーバー形摩耗試験機（AB-101、テスター産業㈱）を用い、摩耗輪CS-10、片側の摩耗輪への負荷500g、回転数60rpmの条件で、100回転当たりの重量減少値（mg）で比較した。

2.3　表面拡大観察と測色

印刷、塗膜の表面と界面の状態を確認するため、CCDマイクロスコープ顕微鏡VCR-7700（オムロン㈱製）を用い、100倍の拡大観察を行った。

また、分光測色計CM-1000（コニカミノルタ㈱製）を用い、表面の色を計測した。

3．結果と考察

下表１に塗膜物性試験の結果を示した。

（表１）　塗装の違いによる硬度、付着性、摩耗値

下塗	中塗		上塗	鉛筆硬度	碁盤目	摩耗値 (mg/100回転)	判定
IJ	-		-	2B	5	7.5	×
-	IJ		US	H	3	6.6	×
-	IJ		SH	HB	4	2.1	×
-	IJ		UC	H	0	3.6	○
LW	IJ		-	H	4	5.7	×
LW	IJ		LC	H	4	5.0	×
TXL	IJ		-	2B	4	9.7	×
TXL	IJ		SH	HB	4	1.0	×
TXL	IJ		TH	HB	3	2.1	×
TXL	US	IJ	UC	H	0	3.5	○
TXL	US	IJ	TH	H	0	2.1	○
TXL	US	IJ	SH	HB	4	2.7	×
1 U	TXL	IJ	SH	HB	2	2.7	×
1 U	TXL	IJ	UC	F	3	3.5	×

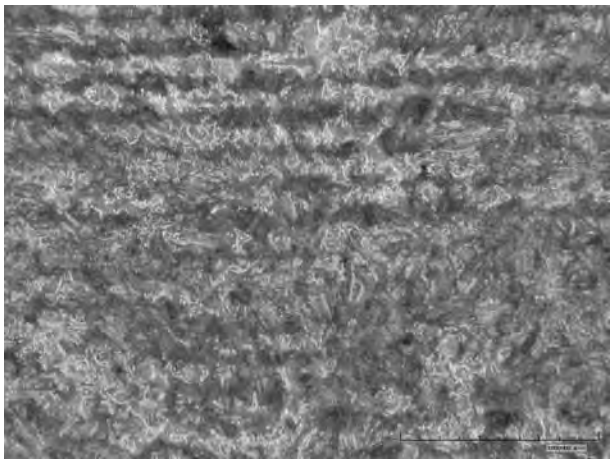
※碁盤目試験の評価は０がはがれなし。はがれ面積が大きくなるに従い、数字も増加する。
鉛筆硬度はH以上、摩耗値は４mg/100回転以下を合格とした。

基準を満たした組合せは、①MDF→IJ→UC、②MDF→TXL→US→IJ→UC、③下からMDF→TXL→US→IJ→THの３種類のみであった。

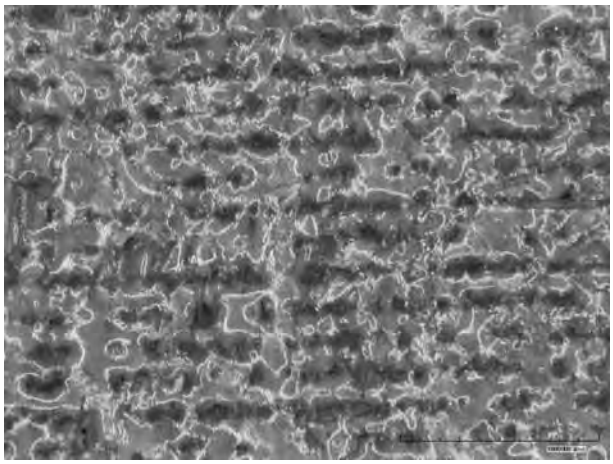
摩耗値のみではSHが最も優れていたが、下地との付着性が悪く、硬度試験時もキズでなく、はがれが生じていた。

また、図１～３に示したように、表面の拡大観察結果から、インクジェット印刷品は、点状に分布しているため、基材との接触面積が小さいため、物性が出ないことが考えられた。

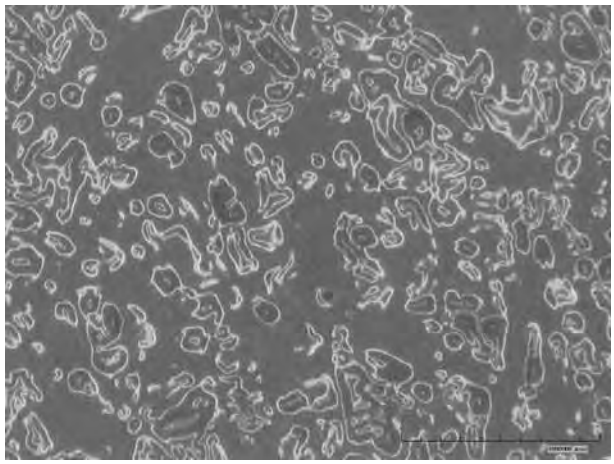
測色結果からも隠ぺい力が不足していることが伺えた。図４に白色に塗装した試料の分光反射率データを示した。



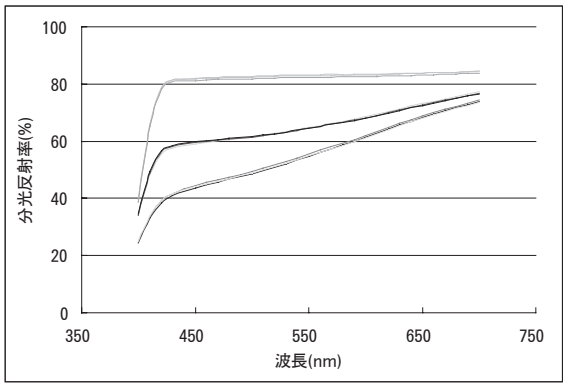
▲図１　表面拡大写真（100倍）
（インクジェット白１回塗り）



▲図２　表面拡大写真（100倍）
（インクジェット白２回塗り）



▲図３　表面拡大写真（100倍）
（アクリルラッカー白１回塗り）



▲図４　白色塗装品の分光反射率
（上からアクリルラッカー１回塗り、インクジェット白２回塗り、インクジェット白１回塗り）

４．まとめ

今回は、選定した塗料とUVインクの付着性の影響が最も大きかった。UVインクがアクリル系であるため、当初、TXLの下塗りが、IJの隠蔽力を補い、硬度、付託性も向上すると予想していたが、TXLとIJの間に、US、IJ後の上塗りにUCやTHを塗装しないと、はがれが生じてしまった。

以上の結果から、共同研究企業が所有する設備では、ウレタン系樹脂分の多い塗料を下塗り、上塗りに用いることが良いことがわかった。

参考文献（スタイル設定「参考・謝辞見出し」）

１）色材協会誌：J．Jpn.Soc.Color Mater.,81〔12〕,493-540,2008

【ノート】

床暖房対応木質フローリングの寸法安定性と蓄熱性の付与

ユニバーサルデザイン工芸科　工芸スタッフ　赤堀　篤
佐藤工業株式会社　佐藤信之
株式会社アルコン　岩井謙秀

Dimensions stability and heat storage of the quality of wood flooring for floor heater-related grant

Atsushi Akahori,Nobuyuki Sato and Kanehide Iwai

1．はじめに

床暖房用フローリングは、夏の多湿環境から冬の乾燥環境までの広い温湿度範囲で寸法安定性が要求されている。現状は、樹種の選択と木取りの工夫で対応しているが、歩留まりが悪く、ユーザーが要求する高級樹種が使えないなどの課題が解決できていない。木材の寸法安定化には、ポリエチレングリコール（以下PEG）含浸やホルマール化、アセタール化といった化学加工が有効であることは古くから知られている。1990年代に、全国各地で工業化が図られたが、コストがネックとなり、実用化されているのは、文化財の保護など極一部である。近年は、高付加価値製品を求める市場ニーズがあるため、コスト面はクリアできるが、建築基準法によるVOC規制から、使用できる化学処理剤が限られている。これらの課題可決のために今回は、ヒノキ、カバ、メープル、ナラの４樹種について、PEGまたはポリエステル系樹脂の減圧加圧注入処理、ポリエチレングリコールメタクリレート（商品名ブレンマーPE-350G　日油株式会社）の浸せき処理について、寸法安定効果の確認に関する研究を行った。

2．実験方法

2.1　実験材料の準備（佐藤工業株式会社）

前記の４樹種について、各処理用に、巾85㎜及び170㎜、厚3.2㎜及び17㎜、長さ２m、板目木取りの人工乾燥材を５枚ずつ用意し、長さ１/２に切断、一方を化学加工処理、残りを比較対象用とした。

2.2　減圧加圧注入処理（株式会社アルコンほか）

PEGの減圧加圧注入は株式会社アルコンが行い、PEGの番手は1000番と2000番の２種類、30％水溶液を用いた。ポリエステル系樹脂の注入（以下WPC）は北斗製材株式会社に外注した。

2.3　ブレンマー浸せき処理

3.2㎜厚の試料は、40℃95％RH48時間の加湿処理、17㎜厚の試料は105℃20分間の蒸煮処理を行った後、30wt％のブレンマー水溶液に24時間浸せきした。取り出し後、40℃80％RH48時間、40℃35％RH120時間の順で乾燥した。

2.4　乾湿試験による寸法変化の測定

40℃95％RH（加湿）、40℃35％RH（乾燥）それぞれ48時間以上の処理により、含水率で10％程度の変化を与え、その際の寸法の変化をノギス、マイクロメータを用いて計測し、以下の式①により、抗膨潤能（ASE）を求めた。

$$\mathrm{ASE}(\%)=\frac{(\text{木材の膨張率})-\text{処理材の膨張率}}{\text{木材の膨張率}}\times 100$$

2.5　軟X線透過装置による注入分布の観察

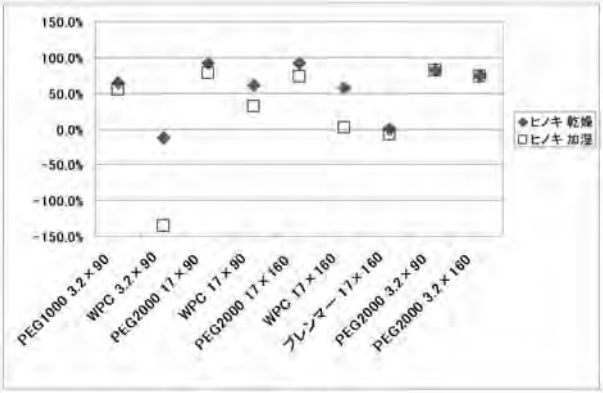
乾湿試験後、試料の両端及び中央部を20㎜の幅で切り出し、軟X線透過装置（PROTEST-1000、ソフテックス㈱製）を用い、木口面に垂直方向の透過観察を行い、注入分布を確認した。

3．結果と考察

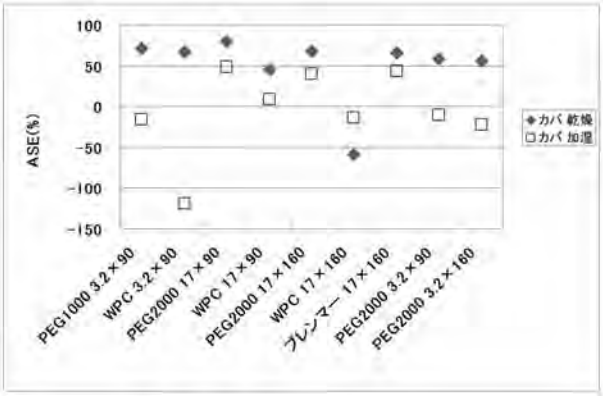
各樹種のASEを次ページ図１～４に示した。

WPC材を除き、乾燥側では50％以上のASE値が得られたが、加湿側は、ヒノキを除き、効果が低かった。

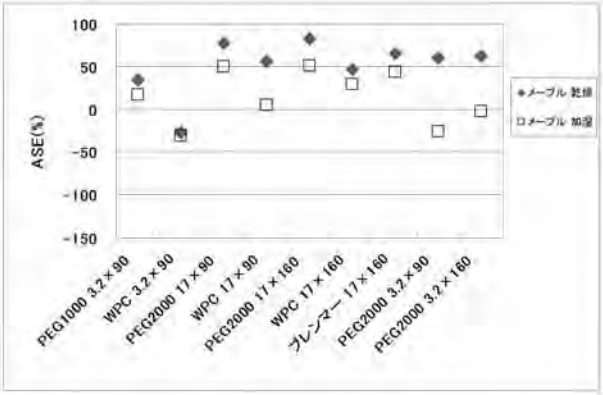
【ノート】



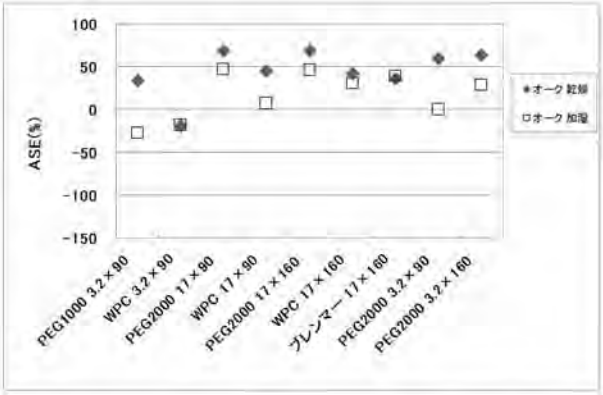
▲図１　処理の種類と抗膨潤能（ヒノキ）



▲図２　処理の種類と抗膨潤能（カバ）



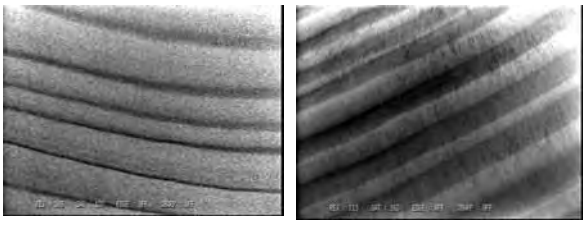
▲図３　処理の種類と抗膨潤能（メープル）



▲図４　処理の種類と抗膨潤能（オーク）

これは、高湿度環境でPEG自身が吸湿[4]したためと考えられ、WPC材が未処理材よりも寸法変化が大きいのは、加圧処理時に材が圧縮され、加湿処理時に復元したためと考えられた。

また、軟X線透過観察により、減圧加圧注入処理では道管や仮導管から処理液が侵入し、乾燥時に徐々に材中に分散していくことが確認できた。一例を図５に示した。



▲図５　軟X線透過写真（ヒノキ）
（左：未処理材中央、右：PEG注入材中央）

４．まとめ

PEG2000処理により、寸法安定化を図ることができた。また、乾燥時に結合水と置換、材に分散していくことで寸法安定効果が発揮されることが確認できた。

※本研究は、独立行政法人　科学技術振興機構による平成20年度重点地域研究開発推進プログラム（地域ニーズ即応型）の採択を受け実施した。

参考文献

１）伊藤洋一、菅谷恵美子、中嶌敦史：PEG処理によるフローリングの寸法安定性，J. Hokkaido For. Prod. Res. Inst. Vol.10, No.6, 21-26,1996
２）中野隆人、山科創、川上秀夫：樹脂低含浸処理による木材の改質（第４報），北海道立林産試験場月報351号 p.5-10(1981-4)
３）林産試だより：木材の化学処理（その３），p.14-15（1996-6）
４）日本木材学会研究分科会報告書：木材の科学と利用技術,五.寸法安定化,1989
５）日本木材学会研究分科会報告書：木材の科学と利用技術Ⅱ,二.木材の化学処理,1991

【抄録】

草木の香りの心理・生理作用 精油による悪臭ストレスの低減化

―生理・心理的評価―

工業技術研究所　　櫻川智史

Deodorizing effects of essential oils against bad odors.

-Physiological and psychological evaluation-

Satoshi Sakuragawa

AROMA RESERCH, Vol.9, No.2, p113-117 (2008)

感覚的消臭の効果を評価するための心理的および生理的評価方法について紹介した。ユーカリ精油では、悪臭による不快感が解消された場合に、前頭前野における脳血流の上昇が抑制され、心理的および生理的評価の両面において消臭効果を示した。ヒノキおよびヒバ精油では、主観的評価において消臭効果を示さなかったが、それらは生理的評価において消臭効果を示した。これらの結果は、主観的快/不快レベルと生理的ストレスレベルの差異を示す。植物由来の精油は、悪臭に対する生理的ストレスの軽減効果を有すると考えられる。

【抄録】

木材への接触が血圧ならびに主観評価に及ぼす影響

工業技術研究所　櫻川智史　兼子知行*
千葉大学　環境健康フィールド科学センター　宮崎良文

Effects of contact with wood on blood pressure and subjective evaluation

Satoshi Sakuragawa, Tomoyuki Kaneko and Yoshifumi Miyazaki

Journal of Wood Science, Vol.54, No.2, 107-113 (2008)

木材等への接触が生体に及ぼす影響を生理指標ならびに主観評価を用いて明らかにすることを目的とした。生理指標には連続血圧計測、主観評価にはSD法を用いた。また、木材と他の素材との熱伝導率の違いによる熱流速度の影響を除去するため、室温時の接触以外に、材料を冷却、加温した場合についても検討を加えた。その結果、木材への接触は、粗く自然な感じを与え、収縮期血圧の上昇は認められなかった。冷却した木材への接触は、主観的には危険で不快であると感じられていたが、粗さ/自然感は残しており、血圧は上昇せず、主観評価と生理応答は対応しなかった。アルミニウムやアクリルへの接触は、室温および冷却時において、平滑で人工的、危険で不快であると感じられ、有意な血圧上昇が認められ、主観評価と生理応答が良く一致した。つまり、木材への接触においては、室温であっても冷却した場合であっても、アルミニウム等の人工物とは異なり、生理的なストレス状態は生じさせないことが明らかとなった。

*）現　産業部技術振興室

【抄録】

有彩色背景上に表示された有彩色文章の可読性の定量化

東芝テック株式会社、横浜国立大学　原口　健
横浜国立大学　岡嶋克典
工業技術研究所　鈴木敬明

Quantitative Visibility Evaluation of Chromatic Text Presented on Chromatic Backgroundt)

Takeshi Haraguchi、 Katsunori Okajima and Taka-aki Suzuki

映像情報メディア学会誌 63 No.3，323-330 (2009)

本研究では、文字色と背景色が有彩色の場合の可読性に着目し、それらの色が可読性に与える影響を定量的に扱うことで、色の効果も反映させられるよう文字輝度、背景輝度および文字サイズより文章の可読性を推測する可読性評価関数VIFを拡張し、より汎用性を高めることを検討した。

無彩色文章の可読性を推測するVIFを用いて有彩色を含む文章の可読性を定量的に推測できるかを試みた結果、その推測値と主観評価による実測値との間には系統的なずれが存在した。今回確認された色の効果は、①「有彩色文字時の輝度差が小さくなるにつれてVIFによる推測値と実測値のずれが大きくなり、実測値は推測値より大きくなる」、②「有彩色背景時の文字サイズが大きくなるにつれてVIFによる推測値と実測値のずれが大きくなり、実測値は推測値より小さくなる」という傾向として説明できた。そこで各効果に対し、①「有彩色文字時の輝度差は、輝度差が小さいほど無彩色文字時より強く寄与する」、②「有彩色背景時の背景輝度は文字サイズが大きいほど無彩色背景時より強く寄与する」という仮説を設定した。これら仮説に基づいて実験データから有彩色文章時の実効輝度差⊿L'、実効背景輝度Lb'を定式化した。各式より算出される値をVIFに代入して有彩色文章の可読性を推測したところ、文字と背景が同彩度、異なる彩度関係であっても、主観評価による実測値とよく一致した。その際、文字、背景の色相が可読性へ及ぼす影響は無視できることも示された。以上の結果より、文字または背景のみが有彩色の文章、文字および背景共に有彩色の文章であっても、VIFを拡張した評価式を用いることで精度よく可読性を推測できることが示唆された。

【抄録】

LED光源を用いた分光視感効率の加齢変化の簡易推定法

工業技術研究所　　鈴木敬明　岡田慶雄　易　強　櫻川智史
横浜国立大学　　高山圭介　岡嶋克典

Simple estimation method for age-related change of spectral luminous efficiency using LEDs

SUZUKI T, OKADA Y, YI Q, SAKURAGAWA S, TAKAYAMA K, and OKAJIMA K

Proceedings of AIC 2008 Interim Meeting on Colour - Effects & Affects, Paper no 038 (2008)

本研究では分光視感度効率を簡易に計測する方法を確立し、個人の分光視感度およびその加齢度を評価する計測システムを開発した。開発したシステムでは光源にコンピュータに制御されたＬＥＤを用い、４人の若年者と５人の高齢者に対して赤、緑、青ＬＥＤ光に対する等輝度条件を計測した。３つテスト色に対する等輝度条件のデータからの各被験者の分光視感度効率を推定するために、被験者の分光視感度効率価は過去に報告されている年代別分光視感効率に近い特性をとると仮定し、計測した等輝度条件とに最も近い年代別分光視感効率の特性を被験者の分光視感効率とした。実験結果から、本計測手法は個人の分光視感効率の加齢変化を定量的にかつ高速に評価することが出来ることが示唆された。

【抄録】

映像と筋電図の同期計測による車いす移乗技術の習熟前後の筋負担評価

工業技術研究所　易　強　櫻川智史　岡田慶雄　鈴木敬明
静岡県立大学短期大学部看護学科　白石葉子
東京女子医科大学看護学部　鈴木聡美

Evaluation of Muscular Load Measured Before and After Proficiency in Techniques for Transferring was Attained as Assessed by Electromyography Synchronized in Conjunction with Motion Video

Tsuyoshi Yi YOTO, Satoshi SAKURAGAWA, Yoshio OKADA,
Taka-aki SUZUKI , Yoko SHIRAISHI and Satomi SUZUKI

看護人間工学研究誌 Vol.9, p41-42 (2008)

介護技術の習熟度が不足していることが原因で、身体負担を大きくし、腰痛を発生させている一因と考えられる。これを検証するために、介護技術の習熟度と介護動作の筋負担の関係について、間もなく看護職に就く女子短期大学生３年生10名を介護者役にし、右麻痺を模擬する成人女性１名を患者役にして、実験を行った。

介護動作はベッド上で端坐位の状態にある患者役を車いすに移乗するものである。習熟前条件として、模範動作のビデオをみた直後に介護者役が実行した移乗動作である。１回目動作の後に、看護教員の指導に従い、動作を修正しながら合格と判定されるまで10回を限度に介護者役が練習を繰り返した。合格時の動作を習熟後条件とした。上腕二頭筋、脊柱起立筋の皮膚表面筋電図をビデオ映像と同期計測できる無線式筋電計（MQ８, KISSEI COMTEC）で増幅し、1000HzでA/D変換して、 PCに収録した。各人の筋電図を正規化するために、それぞれの最大随意筋力の％値に換算した。介助動作全体の筋負担の指標となる筋電位の積分値を算出した。実験映像から、介護動作を構成する主な４つの動作で区間を設定し、それぞれの区間の筋電位の積分値を求めた。

実験の結果、上腕二頭筋と脊柱起立筋において、習熟前の筋電位の積分値が大きく、習熟後は有意に低減した。脊柱起立筋を４つの動作区間に分けて分析すると、習熟前の立ち上がらせる区間の筋電位積分値が最も大きく、習熟後に有意に低減した。今回の実験結果により、介護技術の習熟度を高めることが、腰の筋負担を低減させ、腰痛予防に寄与する可能性を示した。

【抄録】

メントール含有ゼリー状食品によるラットの嚥下反射誘発に関する研究

工業技術研究所　杉山直人
株式会社大塚製薬工場メディカルフーズ事業部　近藤康得　山村泰久　宮下警一

Effects of a mint jelly on swallowing reflex in rats

Naoto Sugiyama,Yasunori Kondo, Yasuhisa Yamamura and Keiichi Miyashita

Geriatric Medicine(老年医学) ,Vol.47 ,No.2 ,245-251 (2009)

嚥下反射の改善が期待されるメントール含有ゼリー（以下、ミント風味ゼリー）の作用を明らかにするため、ラットを用いて検討した。麻酔下のラットの咽喉頭に水ゼリーあるいはミント風味ゼリーを注入し、誘発される嚥下反射の回数と潜時を比較した。単回刺激の場合、ミント風味ゼリーは水ゼリーに比べ、有意に嚥下回数が多く、潜時が短かった。反復刺激の場合も同様の結果であり、反復による影響は認められなかった。以上の結果から、ミント風味ゼリーは嚥下反射を促進する作用をもつこと、繰り返し適用した場合にも安定した作用をもつことが明らかになり、嚥下困難者において嚥下反射を改善する効果が期待された。

【抄録】

Photocatalytic Ability of TiO_2 Porous Film Prepared by Modified Spray Pyrolysis Deposition Technique

Osamu Sugiyama, Masayuki Okuya and Shoji Kaneko

改良型スプレー熱分解製膜法で作製したTiO_2多孔質膜の光触媒能

工業技術研究所　杉山　治
静岡大学工学部物質工学科　奥谷昌之
株式会社　ＳＰＤ研究所　金子正治

Journal of the Ceramic Society of Japan, 117 [2], 203-207 (2009)

スプレー熱分解製膜（ＳＰＤ）法は、その製膜プロセスにおいて膜原料の堆積と表面構造の形成が同時に起こることから、微構造が制御された薄膜を作製する手法として適している。筆者らはこのＳＰＤ法に改良を加え、酸化チタン多孔質膜を作製し、光触媒性能を評価した。

微細な多孔質構造を得るために最適化したこの改良型ＳＰＤ法は、連続した３つのステップで構成される。第１ステップでは、ガラス基板を70～100℃に加熱した状態で、この上に平均粒径40nmの酸化チタンコロイド粒子とチタンアルコキシドを分散、溶解させたプロピルアルコール溶液を間歇的に10回噴霧する。第２ステップでは、基板温度を150～180℃とし、前のステップで用いた酸化チタンコロイド粒子を水に分散したものを間歇的に10回噴霧する。第３ステップでは、基板温度を500℃に上昇させ、１時間保持した後に放冷する。

この一連の操作で約0.5μmの厚さの膜が形成し、これを繰り返すことで厚さは比例的に増加した。５回の繰り返しで得られた厚さ2.5μmの膜についての走査型電子顕微鏡による表面観察及び透過型電子顕微鏡による断面観察の結果、コロイド粒子がアルコキシド由来の成分を介して疎らに繋がりあって多孔質構造を形成しており、この構造は膜の表面側とガラス基板と接する付近とで差異がないことが確認された。色素吸着を利用した有効表面積の評価の結果、この多孔質膜の表面積は非多孔質膜に比べて８倍大きいことが確認された。

この多孔質膜の光触媒能力を、水中色素及び空気中悪臭成分の紫外線照射下における除去効果により評価した。例えば、メチレンブルーの除去における反応速度係数は非多孔質膜で$0.02min^{-1}$に対して多孔質膜では$0.05min^{-1}$に向上し、ジメチルスルフィドでは$0.05min^{-1}$から$0.14min^{-1}$へと、それぞれ約３倍に反応速度が増加した。このように、改良型ＳＰＤ法で作製する酸化チタン多孔質膜は光触媒用途への有効利用が期待できる。

【抄録】

焼成したモンモリロナイトとピラード粘土（PILCs）に固定化したカタラーゼの吸着作用と酵素活性

工業技術研究所　鈴木光彰　松本　豊
静岡県立大学　環境科学研究所　関川貴寛　岩堀恵祐

Adsorption and Enzymatic Activity of Immobilized Catalase on Calcined Montmorillonite and Pillared Interlayer Clays

Mitsuaki Suzuki, Yutaka Matsumoto, Takahiro Sekikawa and Keisuke Iwahori

Japanese Journal of Water Treatment Biology, Vol.44, No.3, pp.161-167 (2008)

繊維漂白プロセスでのカタラーゼの応用は、高温、アルカリ条件下で使用することが要求されている。そこで、カタラーゼの温度安定性とpH安定性を改善するために、焼成したモンモリロナイトとピラード粘土（PILCs）にカタラーゼを固定化することを検討した。シリカ-ピラード粘土（SiO_2-PILCs）とアルミナ-ピラード粘土（Al_2O_3-PILCs）はモンモリロナイトから調整し、400℃または600℃で焼成した。それら粘土とカタラーゼとの疎水性相互作用がより強くなると、それら粘土に、より強くカタラーゼは吸着した。また、それら粘土に固定化したカタラーゼの温度安定性は55℃以下において、フリーのカタラーゼより高くなった。加えて、２つのPILCsに固定化したカタラーゼのpH安定性は高く、かつフリーのカタラーゼと比べて、よりアルカリにシフトしていた。特に、Al_2O_3-PILCsに固定化したカタラーゼの相対活性（pH7を100％とする）はpH8-12において、フリーのカタラーゼより高かった。さらにその上、600℃で焼成したAl_2O_3-PILCsに固定化したカタラーゼのpH10-11の相対活性はpH7の40-60％も活性があった。しかしながら、焼成したモンモリロナイトに固定化したカタラーゼの相対活性はpH7以上ではフリーのカタラーゼとほとんど同じであった。

REPORTS
OF THE
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE
OF SHIZUOKA PREFECTURE, NUMAZU

静岡県工業技術研究所
沼津工業技術支援センター研究報告

静岡県工業技術研究所
沼津工業技術支援センター
沼津市大岡3981番地1

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE OF SHIZUOKA PREFECTURE, NUMAZU
3981-1 Ooka, Numazu city, Shizuoka, 410-0022 Japan

【ノート】

食品中のステロイドスルファターゼ阻害物質による乳癌抑制に関する研究（第２報）

バイオスタッフ　　岩原健二　室伏敬太

Study on control of breast cancer by steroid sulfatase inhibitors in foods（2nd Report）

Kenji Iwahara and Keita Murofushi

１．緒言

閉経後の乳癌細胞においては、エストラジオール（Ｅ２）がエストロゲンレセプターに結合し、乳癌細胞自身の増殖が亢進される。Ｅ２は17βハイドロキシステロイドデヒドロゲナーゼタイプ１によりＥ１から生成される。また、エストロン（Ｅ１）は、ステロイドスルファターゼ（STS）によりエストロン３硫酸（E1S）から生成され、このSTS の活性は高くなっている[1)]。このSTSを阻害することにより乳癌の増殖の抑制が期待できる。

これまでに、日常摂取する食品（野菜、果物、水産品、キノコ）のエタノール抽出区分にE1SからＥ１への反応を特異的に触媒する微生物由来のSTSを阻害する成分が広く存在していることを見出した。また、阻害効果のあった食品のうちE1Sの取り込み能力があり、STSを発現しているヒト乳癌細胞株、MCF-７の増殖も阻害するものが５割以上見いだされた[2)]。

今回の報告では、日常摂取する食品のエタノール抽出液でSTSを阻害し、ホルモン依存性乳癌細胞株であるMCF-７、及びT47D（MCF-７よりもE1Sの取込み能力が高く、STSを高発現している）の増殖も強く阻害する食品中の阻害成分の分離を試みた。

２．実験方法

２.１　食品成分による乳癌細胞の増殖阻害試験

ヒト乳癌細胞は凍結保存してあるT47Dを用いた。培地は、非働化したFBSを10％含むDulbecco's modified Eagle's medium、DMEM（＋）および増殖因子である性ステロイドやステロイド様作用をするフェノールレッドをチャコール・デキストラン処理して取り除いたDMEM（－）を用いた。

継代５日目のT47Dを回収し、遠心分離しDMEM（＋）を捨ててDMEM（－）に懸濁させ、96ウェルプレートに１×10^4cell /㎠になるように播種し、37℃、５％CO_2インキュベーターに入れた。

培地を吸い取り、各種食品のエタノール抽出液（食品乾燥重量３gに対して100mℓのエタノールで抽出したもの）の100μℓを凍結乾燥し、20μℓのDMSO溶液とした。このDMSO溶液1.5μℓを生育因子であるE1Sを100nM含むDMEM（－）培地1,500μℓに添加し、DMSOの最終濃度0.1％になるようにした。これらを96ウェルプレートに各抽出物につき５ウェルに 100μℓ加えた。２日後同培地にて培地交換してさらに３日後それぞれセルカウントキットにて生細胞数を測定した。

３．結果と考察

３.１　食品－抽出成分によるT47Dの生育阻害

日常摂取する食品（野菜、果物、水産品、キノコ）のエタノール抽出画分のT47Dの増殖阻害について検討した。その結果、表１に示したように、MCF-７と同様に増殖が阻害されており、同時にSTSも阻害している抽出液も認められた。

この中で、シメジ抽出液は、STS活性、MCF-７の増殖も阻害し、T47Dはシメジ抽出液によりもっとも強く阻害された。また、このシメジ－エタノール抽出区分は、図１に示したように濃度依存的に増殖阻害が認められた。そこで、シメジ抽出液中の阻害成分の分離を試みた。エタノール抽出区分の中に

【ノート】

含まれる阻害成分を高速液体クロマトグラフで逆相クロマトグラフィーにより水 - エタノール濃度勾配により分離を行った。その結果、脂溶性の高い区分において阻害効果の高いフラクション（Fr５）が得られた。Fr５は濃度依存的にT47Dの増殖を阻害し、１μg/mℓ以下においても阻害効果を示した。また、乳癌細胞中のSTSを低濃度で強く阻害し、乳癌増殖阻害効果を有する物質として開発されているエストロンスルファメート[1)]と同程度の阻害効果を示した（図２）。

表１　食品－エタノール抽出物によるSTS活性およびT47D、MCF-7の増殖阻害

野　菜	阻害（%）			果　物	阻害（%）		
	STS*	MCF-7*	T47D		STS*	MCF-7*	T47D
パプリカ	60	-5	6	レモン果肉	38	0	11
ネギ(緑色部)	60	-22	-8	レモン皮	22	14	23
ブロッコリー	36	13	6	グレープフルーツ	16	29	16
トマト	33	-11	-3	カキ（くだもの）	14	12	7
ニンジン	30	-1	8	イチゴ	11	2	13
カリフラワー	22	26	15	オレンジ	11	9	34
ダイコン	16	36	14	三ケ日ミカン	5	13	18
ジャガイモ	15	-33	9	海産物			
ネギ(白	15	-28	10				
ショウガ	15	-7	34	カツオブシ	26	-45	15
タマネギ	13	20	13	シラス	14	-26	19
ゴボウ	10	-12	-4	アジ	2	34	22
キャベツ	10	-27	8	マグロ	4	-12	4
カボチャ	8	-6	3	サクラエビ	-5	-12	-2
キュウリ	8	36	1	メカブ	6	-9	-3
ナス	8	13	2	ワカメ	1	-34	0
セロリ	3	4	12	きのこ			
にんにく	0	3	14				
ゴーヤ	1	2	6	エノキ	22	11	6
ダイズ	0	-33	13	マイタケ	9	-17	15
エシャロット	-3	11	15	エリンギ	5	-10	11
ピーマン	-4	6	10	シメジ	5	23	61
シソ	0	-38	11	シイタケ	2	-13	11

*参考文献３）

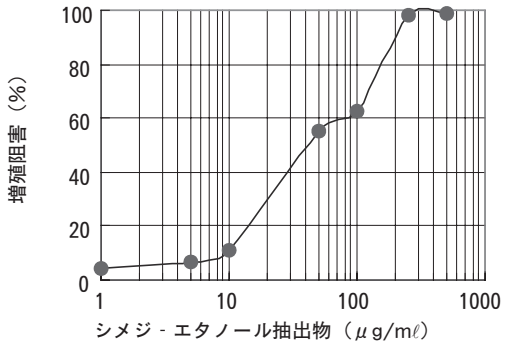


図１　シメジ－エタノール抽出画分によるT47Dの増殖阻害

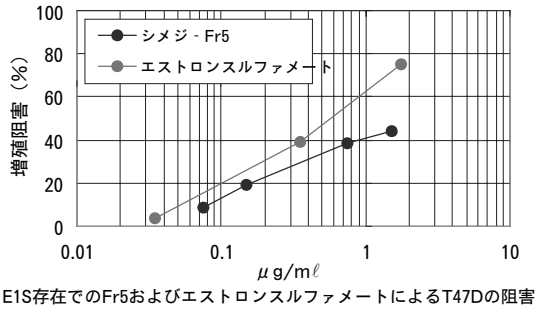


図２　シメジ－Fr５およびエストロンスルファメートによるT47Dの阻害

４．まとめ

シメジのエタノール抽出画分を高速液体クロマトグラフィーにより分離した成分の中には、ホルモン依存性乳癌細胞株（T47D）の増殖をかなりの低濃度（数μｇ/mℓ）において阻害効果を示すものが認められた。

謝辞

本研究を進めるにあたり、実験方法などご指導いただきました静岡県立大学環境科学研究所　大学院生活健康科学研究科　生体機能学研究室　下位香代子教授に感謝いたします。

参考文献

１）M. J. Reed, A. Purohit, L.W.L Woo, S.P. Newman and B.V.L. Potter（2005）Steroid Sulfatase: Molecular Biology, Regulation and Inhibition, Endorcine Reviews. 26(2):171-2.

２）岩原　健二，山岸　政昭：微生物の生産する酵素を利用した乳癌予防食品の開発研究（第３報），静岡県沼津工業技術センター研究報告，15号，p7-9（2007）.

３）岩原　健二，室伏　敬太：食品中のステロイドスルファターゼ阻害物質による乳癌抑制に関する研究（第１報），静岡県工業技術研究所研究報告，第１号，p55-56（2008）.

【ノート】

微生物由来ステロイドスルファターゼ遺伝子のクローニング

バイオスタッフ　　室伏敬太　太田俊也

Cloning of steroid sulfatase genes of Flavobacterium sp. MS-3

Keita Murofushi and Toshiya Ohta

1．緒言

沼津工業技術支援センターで保有する微生物*Flavobacterium sp.*MS-3株[1)]は、2種類のステロイドスルファターゼSTS1およびSTS2をわずかな量であるが生産することがこれまでの研究で分かっている。ステロイドスルファターゼは硫酸ステロイド化合物の硫酸基を加水分解する酵素であり、ヒトの体内ではホルモン物質の調整、古くなった角質細胞の剥離作用など重要な役割を担っている。ステロイドスルファターゼ活性阻害物質は乳がん治療薬としての効果が認められており、ある種の遺伝性皮膚疾患に対してはステロイドスルファターゼの塗布による症状緩和が報告されるなど、ステロイドスルファターゼに関する様々な研究が行われている[2), 3)]。

そこで本研究では、MS-3株由来ステロイドスルファターゼを大腸菌に生産させることを目的として、ステロイドスルファターゼ遺伝子配列の解析を試みた。大腸菌に生産させることでステロイドスルファターゼの収量は飛躍的に増え、精製工程は非常に簡便になる。また、遺伝子配列の操作によるステロイドスルファターゼの機能改良も可能になり、ステロイドスルファターゼの応用研究の発展に貢献すると期待される。

2．実験操作

2.1　ショットガンクローニング法

MS-3株の染色体遺伝子を種々の制限酵素で切断してプラスミドベクターpUC19に組み込み、大腸菌へ導入した。STS1は発色基質p-ニトロフェニル硫酸（PNP-S）を分解して黄色物質を生じるため、PNP-Sを添加した寒天培地上で培養することでSTS1遺伝子が導入された大腸菌が形成するコロニー周辺が黄色に染まると予想した。

2.2　PCRクローニング法

既に公開されている他の微生物由来のスルファターゼ遺伝子配列を参考にして、スルファターゼの保存領域に対応するPCRプライマーを作成した。MS-3株染色体遺伝子を鋳型とするPCR反応を行い、特徴的な増幅を示した遺伝子断片の配列をDNAシーケンサーで解析することでスルファターゼ遺伝子配列の獲得を試みた。

3．結果と考察

MS-3株は増殖とともに多量の粘性物質を産生するため、市販の遺伝子抽出キットを使用するとフィルターが目詰まりしてしまい遺伝子を抽出することができなかった。そこで、フェノール－クロロホルムを用いる一般的な手法[4)]による精製を検討した。リゾチウム・プロテアーゼ処理を長時間かけて丁寧に行う、フェノール－クロロホルム抽出操作を何度も繰り返すなどの改良を加えることで、粘性物質を含むMS-3株から純度の高い染色体遺伝子を回収することができた。（図１、レーン①）

ショットガンクローニング法の結果を以下に示す。MS-3株染色体遺伝子に対して制限酵素Sau3AI、EcoRI、BamHI、HindⅢ、PstI、XbaIおよびKpnI処理を施し、染色体遺伝子を適当な大きさの遺伝子断片に切断した（図１、レーン②－⑧）。ステロイドスルファターゼ遺伝子およびプロモーター配列を含むと予測される約2,000～8,000塩基長の遺伝子断片を回収して大腸菌へ導入した。合計で 9×10^4 程度の大腸菌を評価したが（表１）、ステロイドスルファターゼSTS1を生産してコロニー周辺に黄色を呈する大腸菌株は現れなかった。

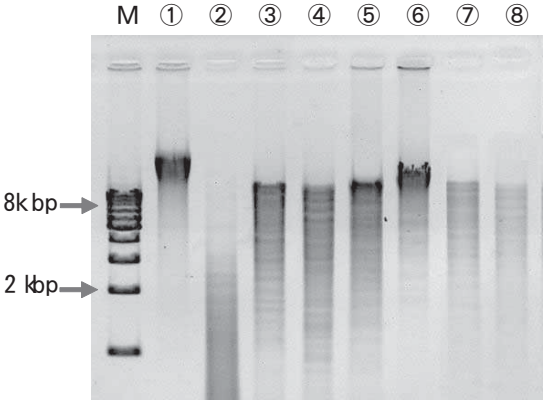


図１　MS-3株染色体遺伝子に対する各種制限酵素処理

表１　クローニングに用いた制限酵素と評価したコロニー数

使用した制限酵素	評価したコロニー数
Sau3AI	1×10^4
EcoRI	2×10^4
BamHI	2×10^4
HindIII	2×10^4
PstI	5×10^3
XbaI	5×10^3
KpnI	1×10^4
合計	9×10^4

ショットガンクローニング法ではステロイドスルファターゼのクローニングを行うことができなかった。MS-3株と大腸菌では生物種が異なるために、MS-3株の由来のステロイドスルファターゼ遺伝子とプロモーター配列をそのまま大腸菌へ導入しても発現が起こりにくいことが理由として考えられる。

一方、PCRクローニング法の結果を以下に示す。DDBJ等のDNAデータベースで公開されている様々な微生物種由来のスルファターゼ遺伝子配列を比較したところ、保存性の高い遺伝子配列領域が存在することが判明した。保存領域に対応する遺伝子配列をPCR用プライマーとして作製して（データ非公開）、MS-3株染色体遺伝子を鋳型とするPCR反応を行ったところ、プライマーの組合せに応じた遺伝子の増幅が確認された（図２、レーン①－⑯）。特に強い増幅を示した遺伝子断片を精製して、DNAシークエンサーによる遺伝子配列解析を網羅的に行ったところ、STS1およびSTS2と推定される遺伝子配列を決定することに成功した。STS1とSTS2の遺伝子配列はこれまで報告されている他の微生物種由来のスルファターゼと相同性が低く、２つのステロイドスルファターゼは共に新規性の高い遺伝子配列を有していることが分かった（データ非公開）。

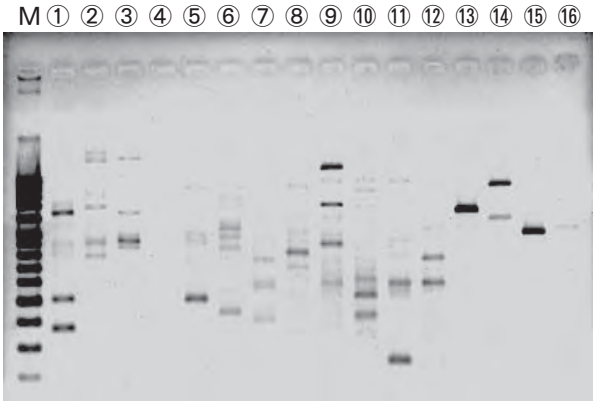


図２　クローニング用プライマーを用いたPCR結果

４．まとめ

PCRクローニング法によってMS-3株由来ステロイドスルファターゼSTS1およびSTS2の遺伝子配列解析に成功した。現在は２種のステロイドスルファターゼ遺伝子を大腸菌へ導入して大量発現系の構築を試みている。

参考文献

１）山岸政昭，大石一男，太田俊也，戸塚好之，田村真有子，芳野恭士：海洋性細菌の生産するスルファターゼの探索，静岡県沼津工業技術センター研究報告，４，15-18（1996）.

２）Stanway SJ, Purohit A, Woo LW, Sufi S, Vigushin D, Ward R, Wilson RH, Stanczyk FZ, Dobbs N, Kulinskaya E, Elliott M, Potter BV, Reed MJ, Coombes RC.（2006）Phase I study of STX 64（667 Coumate）in breast cancer patients: the first study of a steroid sulfatase inhibitor, Clin Cancer Res, 1; 12(5): 1585-92.

３）T. Yoshiike, T. Matsui, T. Kimura, H. Yamada and H. Ogawa（1985）The effect of steroid sulphatase on stratum corneum shedding in patients with X-linked ichthyosis, Br. J. Dermatol, 113, 641-643.

４）生物工学実験書改定版（2002）,培風館，160-162.

【ノート】

金属コロイドの集積を検出する方法の開発

バイオスタッフ　　中野道彦

Fundamental study on a detection of colloidal metal concentration

Michihiko Nakano

1．はじめに

インフルエンザ検査や妊娠検査などの簡易診断薬として用いられるイムノクロマト法に、金コロイドが広く利用されている[1)]。イムノクロマト法は、抗原－抗体反応を基にした簡易検出法で、一般的には、一次抗体に金コロイドや着色ビーズを結合させて使用し、被検出物の存在により、二次抗体固定部にその金コロイド／一次抗体／被検出物の複合体が集積する。この集積の結果、当該部が呈色（金コロイドの場合は赤紫色）し、それを目視で判断する。本研究では、イムノクロマト法への適用を前提に、金コロイドの集積を電気的に計測する方法を検討している。

ここでは、計測手段として二つの方法を試みたので、その方法と結果について報告する。

2．実験

2.1　ニトロセルロース上の金コロイドの測定

既存のイムノクロマト法に適用するため、ニトロセルロース上に集積した金コロイドの測定を試みた。

模擬試料として、C反応性タンパク質（CRP）を検出するイムノクロマト法キットを用いた。測定には、ニトロセルロース上の金コロイド集積部を上下から挟み込むような電極を作製し使用した。

異なる濃度のCRP溶液をそれぞれキットに添加したあと、金コロイド集積部を、図１にあるように作製した電極で挟んだ。そして、その電極間の静電容量を測定した。静電容量の測定には、LCRメーター（HP 4275A、KDK KCA-06 Test Adapter）を用いた（測定周波数：１MHz）。また、対照実験として、ニトロセルロース上の金コロイドの集積を反射光強度で測定する光学測定器（大塚電子DiaScan）[2)]でも同様に測定した。

2.2　マイクロギャップ電極間の金コロイドの測定

一方、新規測定法を試みるために、ガラス基板上に図２に示すようなマイクロギャップ電極（電極間距離：約30μm）を作製した。この電極間に金コロイドを電極間に集積させて、電気抵抗および静電容量を測定した。金コロイドを電極間に集積するために、交流電界による数珠玉形成を利用した[3)]。

金コロイド溶液（50nmφ、0.0065wt%、田中貴金属）をマイクロギャップ電極上に滴下し、50度程度に加温しながら、交流電圧（40kHz、15Vpp、NF Function Generator WF1973）を印加した。これは、乾燥しながら交流電界を印加し数珠玉形成を促し、電極間に金コロイドを集積するためである。金コロイド溶液が乾燥したのち、LCRメーター（日置 ZM2353）で電極間を測定した（測定周波数：40kHz）。

3．結果と考察

最初に、イムノクロマト法キットを挟み込み電極で測定した結果を示す（図３）。反射光強度で測定した場合は、測定下限が0.5ngであった。その一方で、挟み込み電極で静電容量を測定すると、今回使用したCRP量の全ての濃度範囲に渡って（10ng～0.1ng）、感度良く測定できた。また、CRPを添加しないときは、静電容量値が3.4pFであった。これは、0.1ng以下でも測定可能であることを示唆している。

反射光強度測定は目視と同程度の感度であるため、本方法は目視よりも高感度であると言える。

次に、マイクロギャップ電極で測定した結果を示す（図４）。金コロイド溶液を純水で希釈して、その希釈率に応じた電気抵抗／静電容量を測定した。いずれの値も金コロイドの希釈率に依存して変化し

【ノート】

ていることがわかった。ただし、最大でも10分の１程度の希釈率であるので、十分に感度が高いとは言えない。

４．まとめ

金コロイドの集積を測定するために、二種類の電極形状を試みた。既存のイムノクロマト法キットに対応するために、挟み込み型電極を考案した。この電極で静電容量変化を、目視と同程度の反射光強度測定よりも高感度に測定することができた。一方、新規測定系としてマイクロギャップ電極を考案した。金コロイドの集積に対して電気抵抗および静電容量を測定したところ、集積に依存した変化を観測した。しかし、感度が高いとは言えず、今後の改良が必要であることがわかった。

謝辞

本研究は、平成20年度科学研究費補助金（奨励研究）（課題番号：20920017）の補助を受けて行われました。

参考文献

１）岡本浩治：J. Vac. Soc. Jpn，Vol.51，pp.727-730，2008.

２）井上友邦，森正　昭：医科器械学，Vol.72，pp.384-386，2002.

３）Minglin Li et al.：IEEE Trans. Nanotechnol.，Vol.7，pp.477-479，2008.

図１　挟み込み電極

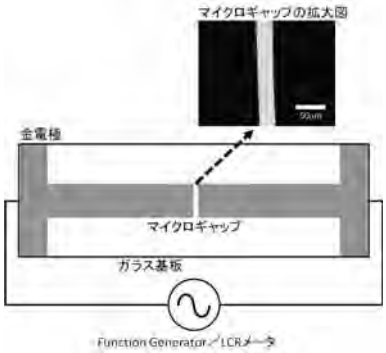


図２　マイクロギャップ電極

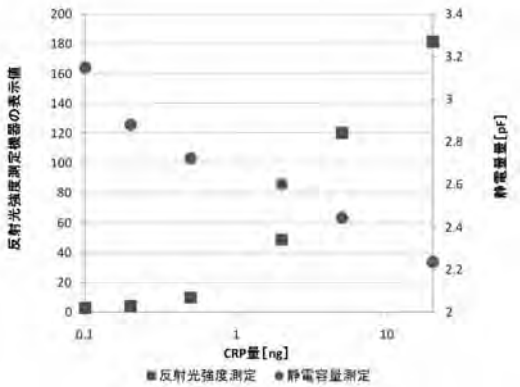


図３　挟み込み電極で測定した結果

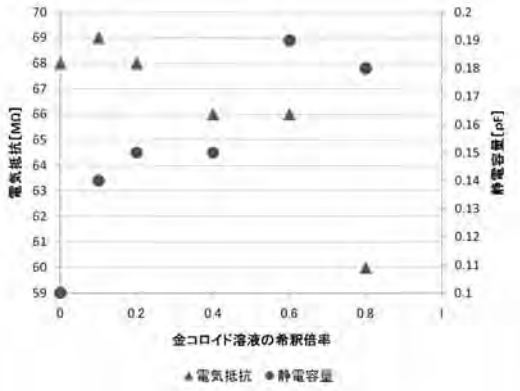


図４　マイクロギャップ電極で測定した結果

【ノート】

ハプティックインタラクションシステムの実用化に関する研究開発（第２報）

機械電子スタッフ　　佐藤廣美*　本多正計　望月建治

Improvement of the Haptic interaction system for Practical use (2nd Report)

Hiromi Sato, Masakazu Honda and Kenji Mochizuki

１．はじめに

これまでハプティックインタラクション技術（ＶＲ）を応用したＶＲリハビリテーションシステムを開発し、リハビリテーションの現場で様々な意見を聞き、このシステムを使う患者および使わせる療法士双方の使い勝手を向上させるべく改良を行ってきた。

今回は、訓練履歴を数値データとして記録したファイルの自動解析について報告する。

２．システムの概要

ＶＲリハビリテーションシステムは東京工業大学で研究開発された力覚提示装置（SPIDAR）およびＶＲライブラリ（Springhead）を応用したシステムである。訓練コンテンツはアプリケーションソフトウェアとは別のファイルとして保存されており、多様な訓練が可能である。また、これまでの開発により、訓練履歴をファイルに記録し、データを多重静止画・動画で提示する機能を有する。

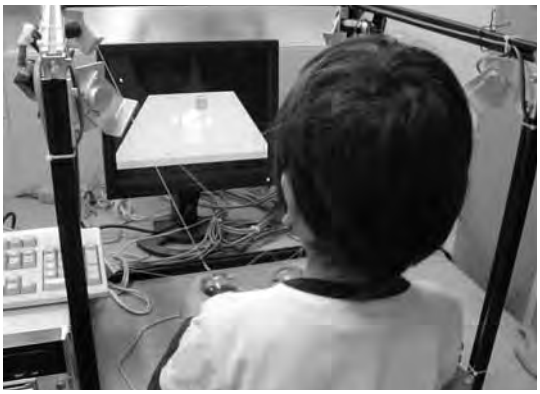


図１　ＶＲリハビリテーションシステム

３．訓練履歴データの解析

訓練履歴データファイルは時間と仮想物体等の姿勢・位置が順次記録されている。つまり、Excel等で見ると、巨大な表（図２）でしかない。こうしたデータから必要な部分を抽出し、訓練の成果を数値化して評価することは非常に重要かつ有用であるが、誰にでもできる作業ではない。しかも、本システムでは大量のデータ収集は容易に可能である。実際データ解析を療法士が手作業で行っていては、リハビリテーションが遅々として進まない事が予想される。そこで、これの自動化を検討した。

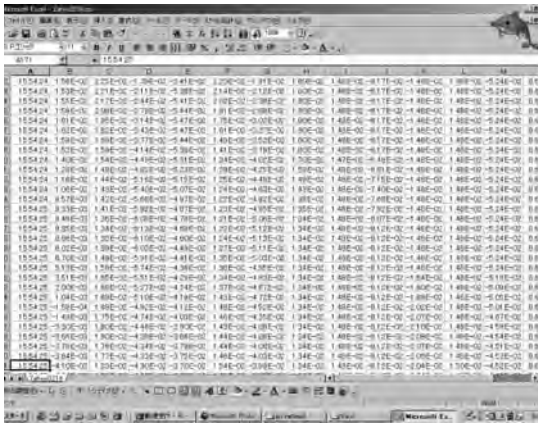


図２　訓練履歴データ（例）

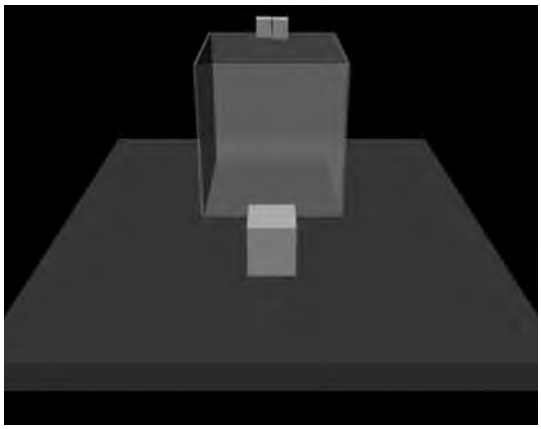


図３　訓練に用いたタスク

＊）現　産業部振興局研究調整室

なお、訓練に使用したタスクは「積木を箱に入れる」という単純なものである（図３）。ただし、積木の自由度により難易度の異なった訓練データを取得している。

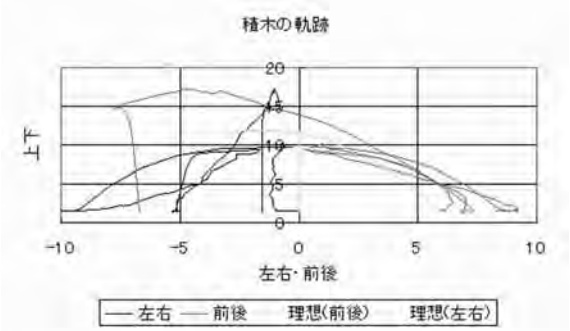


図４　積木の軌跡（全体例）

図４は履歴データの積木の位置データを、グラフ化したものである。表に比べると動きを理解しやすいが、どこでこの積木を持ち、どこで放したかまでは判らない。そこで、積木の動き、左右ポインタとの距離等を考慮して、積木を把持してから放すまでの一連の動作を抽出した。図５は成功した場合の例である。

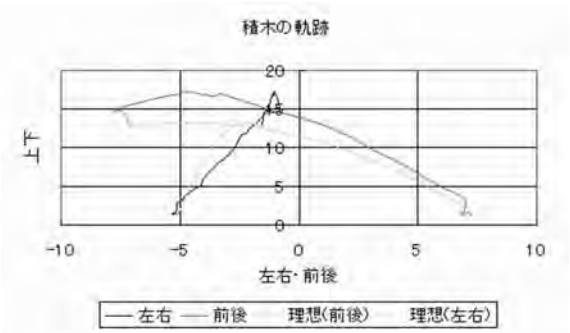


図５　積木の軌跡（抽出例）

また、訓練による効果を客観的に評価するため、経過時間、軌跡の移動距離や理想的な曲線と実際の移動軌跡との差等を計算するようにした（図６）。図中にも示したが、理想的な曲線は「積木を箱の中に入れる」ために、始点、終点、箱の位置・高さおよび積木の大きさ等の条件を考慮して暫定的に２次曲線とした。

なお、手元の履歴データについて解析結果を比較してみたが、データ数が少ないこともあり、明確な傾向等は見られなかった。これら数値の評価値としての妥当性は訓練データを蓄積したうえで、再評価すべきと考える。

データ総数	540						
トライ回数	開始	終了	所要時間	移動距離	理想移動距	面積	結果
1	96	147	2.395303	13.43321	15.46108	34.37602	失敗
2	310	382	3.381605	17.12717	20.08489	173.1263	失敗
3	436	508	3.381605	29.3184	20.75582	139.7108	成功
Total	1	540	25.36204	189.442			

図６　自動解析結果（例）

４．まとめ

ＶＲリハビリテーションシステムの訓練履歴データの解析ソフトウェアを試作した。データ全体から自動的に、訓練を実施している部分を抽出し、経過時間、移動距離等の評価値として数値化した。これら評価値の妥当性は今後更なる検討が必要であるが、この開発により実用的なシステムに一歩近づき、効率的なリハビリテーションに役立つものと期待される。

なお、本システムでは、現在機能ごとに別々のソフトとなっているので、今後はユーザビリティの向上を目指して、統合評価環境として再構築したいと考えている。

謝辞

ＶＲライブラリ(Springhead)についてご指導頂いた電気通信大学長谷川晶一准教授に感謝します。ＶＲリハビリテーションシステムシステムの評価にご協力頂いている静岡県立こども病院鴨下賢一作業療法士に感謝します。

参考文献

１）http://springhead.info/wiki/
２）本多，佐藤，青木：ユーザビリティ評価手法を用いたVRリハビリテーションシステムの有効性検証，静岡県沼津工業技術センター研究報告，No.14，P21-22（2006）.
３）本多，佐藤，青木：ユーザビリティ評価手法を用いたVRリハビリテーションシステムの有効性検証（第２報），静岡県沼津工業技術センター研究報告，No.15，P11-14（2007）.
４）佐藤，本多：ハプティックインタラクションシステムの実用化に関する研究開発（第１報），静岡県工業技術研究所研究報告，No.１，P57-58，(2008).

【抄録】

プロトポルフィリンⅨのHPLC分析方法の開発

沼津工業高等専門学校物質工学科　堀内　愛　稲葉憲子　仲地智代　竹口昌之　蓮実文彦
株式会社ビーエル　渡部　聡　望月　剛
日本大学医学部　土屋達夫　山本敏樹　大谷　豪　高橋勝幸
沼津工業技術支援センター　太田俊也
東京工業大学生命理工学部　大倉一郎

Development of the HPLC analysis method for protoporphyrin Ⅸ

Ai Horiuchi, Noriko Inaba, Chiyo Nakachi, Masayuki Takeguchi, Fumihiko Hasumi, Satoshi Watabe, Tsuyoshi Mochiduki, Katsuyuki Takahashi, Toshiki Yamamoto, Tatsuyuki Tsuchiya, Toshiya Ohta and Ichiro Okura

沼津工業高等専門学校研究報告 第43号, 265-268, 2009年１月

プロトポルフィリンⅨ（PPⅨ）は、分子内に２つのカルボキシル基を有するものの平面構造を有することから、水に難溶性であり、比導電率の小さい溶液にしか溶解しない。従来、一般に用いられるHPLC展開溶媒組成の主成分は比導電率（χ）２×10^{-8}のアセトニトリルである。これに対し、試料調製用の溶媒は比導電率１×10^{-9}の酢酸エチルを用いてきた。この条件では、酢酸エチルに溶解していたPPⅨは、酢酸エチルより比導電率の高いアセトニトリルを中心とした組成の展開溶媒中に導入されることにより、HPLC系内に析出してしまうことが考えられた。そこで本研究では、HPLC分析に用いる試料調製用の溶媒条件とHPLC分析に用いる展開溶媒条件を検討した。

結果、HPLC分析用の試料調製用溶媒は、メタノール：イソプロパノール＝３：１の混合溶液で良好であった。この条件では、PPⅨを析出させず且つ比導電率を展開溶媒の値に近づけHPLC分析系内で試料が析出しないことがわかった。また、従来の展開条件ではPPⅨのカラムへの強固な吸着が生じ、カラムからのPPⅨを溶出しきれないことがわかった。そこで、酢酸エチル、solution A（アセトニトリル：酢酸：酢酸アンモニウム＝80：７：13）及びB（アセトニトリル：酢酸：酢酸アンモニウム＝10：４：86）を使用し、グラジエント分析することにより再現よくPPⅨを分析可能なことがわかった。

【抄録】

糞便中プロトポルフィリンⅨの安定性

沼津工業高等専門学校物質工学科　堀内　愛　稲葉憲子　仲地智代　竹口昌之　蓮実文彦
株式会社ビーエル　渡部　聡　望月　剛
日本大学医学部　土屋達夫　山本敏樹　大谷　豪　高橋勝幸
沼津工業技術支援センター　太田俊也
東京工業大学生命理工学部　大倉一郎

Stability of Protoporphyrin Ⅸ in feces

Ai Horiuchi, Noriko Inaba, Chiyo Nakachi, Masayuki Takeguchi, Fumihiko Hasumi,
Satoshi Watabe, Tsuyoshi Mochiduki, Katsuyuki Takahashi, Toshiki Yamamoto,
Tatsuyuki Tsuchiya, Toshiya Ohta and Ichiro Okura

沼津工業高等専門学校研究報告　第43号，269-272，2009年１月

胃癌または大腸がんなど消化管内にがんが発生した場合、患者糞便中にプロトポルフィリンⅨ（PPⅨ）が検出される場合がある。また、臨床診断のためのマーカーとするためには、試料中での安定性も重要な条件である。しかしながら、糞便中でのPPⅨの安定性に関する知見はない。そこで、PPⅨの糞便中での安定性を調べた。

結果、いずれの温度条件で保存した場合においても、糞便中に添加したPPⅨは、保存開始から４時間後までは、濃度増加傾向にあることがわかった。これは、PPⅨの構造に由来することが考えられた。また、30℃で保存した場合、１日後では10％前後、２日間の保存では半減することがわかった。－15℃に保存した場合１日間、２日間のいずれの保存期間でも10％程度の濃度減少に留まることが示唆された。

REPORTS
OF THE
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE
OF SHIZUOKA PREFECTURE, FUJI

静岡県工業技術研究所
富士工業技術支援センター研究報告

静岡県工業技術研究所

富士工業技術支援センター

静岡県富士市大渕2590番地1

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE OF SHIZUOKA PREFECTURE, FUJI

2590-1 Obuchi, Fuji city, Shizuoka, 417-8550 Japan

【報告】

PSAの塗工用顔料としての基本的性質

― PSA塗工紙の印刷光沢発現機構に関する考察 ―

製紙スタッフ　　深沢博之　齊藤将人

Properties of PSA as a coating pigment

-Study of printing gloss for PSA coated paper-

Hiroyuki Fukasawa and Masato Saito

PSA is paper sludge ash burned for as a material for paper making and coating. Printability for PSA coated paper, especially the mechanism of development of printing gloss, were studied with comparative examinations for coated paper using PSA and ground calcium carbonate(GCC). It was found that the micro cracks were appeared in the surface of PSA and GCC coated paper in case of using smaller particle size of pigments, e.g., 0.6m of PSA or 0.5m of GCC. The origins of these micro cracks are not the discontent of binder but the increase in capillary force occasioned for small particle size of pigments. These micro cracks influence on the ink surface roughness of printings and are a cause of the reduction of printing gloss.

1．はじめに

製紙産業から廃棄物として発生するペーパースラッジ（以下PS）は、焼却により有機分が除去され、焼却灰として残った無機分はセメント原料などに再利用されるものもあるが、埋め立て処分されるものも多い。我々は、PSを再利用することを目的とした焼成により得られたPSA（再利用するために焼成したPS焼却灰のことをPSAと呼ぶ）を、塗工紙の顔料として再利用した製品開発に成功した[1),2)]。

これらの製品化検討の中で、PSAを顔料に用いた塗工紙は、PSAの粒子径を変化させると印刷光沢とインキセット速度が変化し、インキセット速度が速いほど印刷光沢が高いことがわかった。印刷光沢は、塗工紙の品質の中でも、もっとも重要な項目の一つであり様々な要因が影響するが[3)]、インキセット速度と密接な関係があることも知られている。鈴木ら[4)]はインキセット速度が速いほど印刷光沢が低くなるとしているが、PSA塗工紙においては、１μm以上の粒子径では粒子径を小さくするとインキセット速度が速くなり、同時に印刷光沢も高くなった。粒子径を１μm以下までさらに小さくすると、インキセット速度は速くなり、印刷光沢は低下した。これらの原因を追究するために、印刷表面の電子顕微鏡観察を行なったところ、粒子径が１μm以下のPSA塗工紙の印刷表面には、特徴的なひび割れ状の孔があることがわかった[5),6)]。

そこで、本研究では、印刷表面に観察されたひび割れ状の孔の原因を追究すると共に、PSA塗工紙の印刷光沢発現機構について考察した。

2．実験

2.1 顔料

PSAは、王子特殊紙㈱のPSA焼成炉から得られたものを用いた。重質炭酸カルシウム（以下GCC）は、三共精粉㈱製エスカロン#200を用いた。PSA、GCC共に、三井鉱山㈱製湿式粉砕機SC50でジルコニアビーズを用いて湿式粉砕したものを実験用試料とした。粉砕した顔料の粒子径は、㈱堀場製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置LA-500で測定し、メジアン径を平均粒子径とした。

【報告】

２.２　手塗り塗工紙と印刷

⑴　手塗り塗工

PSAは0.7、1.8μmに、GCCは0.5、1.0、1.6、2.5μmに粉砕した顔料を用いた。PSAはそれぞれの顔料に対して市販のラテックスを３～21部と耐水化剤0.3部、GCCは各顔料に対して市販のラテックス12部と耐水化剤0.3部配合し、いずれも固形分47wt%となるように塗工用カラーを調製した。これらのカラーを、手塗り用ロッドバーを用いて塗工量が20～22g/㎡程度となるように王子特殊紙㈱製塗工原紙（坪量96.4g/㎡）に塗工した。乾燥は110℃、30秒で行なった。いずれの塗工紙も、テスト用スーパーカレンダーでロール温度55℃、線圧50kN/mで２回通紙したものを試料とした。

⑵　塗工紙物性と印刷

塗工紙の平滑度はLorentzen & Wettre PPS Tester165を用いて測定した。光沢度は㈱村上色彩技術研究所製GM-26Dを用いて角度60°で測定した。

印刷光沢測定用試料は、熊谷理機工業㈱製万能印刷適性試験機を用い、印刷速度0.2m/s、印刷圧力19.6kN/mで試験印刷を行った。インキは東洋インキ製造㈱製TKハイエコーL墨を用いた。印刷光沢は、異なるインキ転移量となるように印刷した二点以上の試料から、インキ転移量が1.5g/㎡のときの値を計算により求めた。

インキセット評価用試料は、明製作所製RI印刷適性試験機で東洋インキ製造㈱製TKハイエコーL墨を用いてインキ量0.4㎖で印刷後、所定時間経過後にA２コート紙にインキを転写し、転写されたインキの濃度をMacbeth RD918を用いて測定した。

２.３　細孔分布

塗工紙の細孔分布は、島津製作所㈱製PoreSizer9310を用いて測定した。いずれの試料においても1.8μm付近に大きなピークが認められた。このピークを原紙由来の細孔とみなし、ピーク高さが同じとなるように規格化してそれぞれの結果を比較した。

２.４　電子顕微鏡

顔料と手塗り塗工紙及び印刷試料表面を、日本電子㈱製JSM-6400を用いて観察した。顔料は、粉砕後のスラリーを遠心分離→上澄みを除去という操作を、スラリーの分散媒を水→エタノール→アセトンの順に置換して繰り返し、最後に50℃で乾燥したものを観察した。

３．結果と考察

３.１　粒子径を変化させたGCC塗工紙

昨年度までの実験より、PSAの粒子径を変化させて作製した塗工紙では、図１に示すように粒子径を小さくすると印刷光沢は高くなるが、概ね１μm程度より小さくなると印刷光沢が低くなることがわかった。この原因としては、SEM観察より、印刷表面にクラック状の孔が発生することが考えられた[5),6)]。印刷表面のクラック状の孔は、塗工層の細孔によって発生する毛管力が強くなることで、インキ成分が塗工層に引き寄せられるために発生するのではないかと考えた。PSA粒子は、小さな粒子が凝集した形態となっており、塗工層中では粒子と粒子の間にできる細孔と、粒子そのものが持っている細孔がある。このどちらが影響しているのかを判断するのは非常に困難なため、比較実験として単純な粒子形態であるGCCを用いて実験を行なった。

図２にGCCの粒子径を変化させた顔料を用いて作製した塗工紙の印刷光沢を示した。PSAの場合と同じように、GCCの粒子径を小さくすると1.0μmまでは印刷光沢が高くなるが、0.6μmでは低くなった。

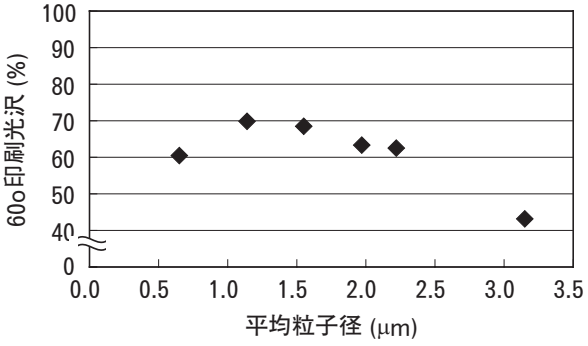


図１　PSAの粒子径を変化させたときの印刷光沢
（バインダー量は12pphで一定）

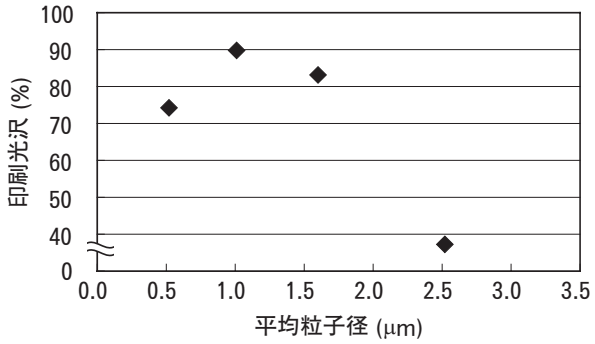


図２　GCCの粒子径を変化させたときの印刷光沢

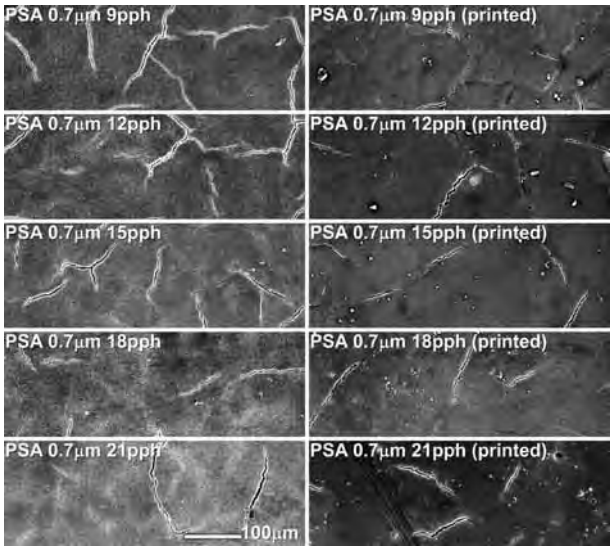


図３　GCC塗工紙の塗工表面（左）と
インキ表面（右）のSEM像

図３は、GCC塗工紙表面と印刷後のインキ表面のSEM像である。PSA塗工紙の場合に観察されたものと同様に、GCCの粒子径が0.5μmでは塗工紙表面、インキ表面共に、クラック状の孔が観察された。PSA塗工紙の場合、クラック状の孔が発生すると白紙光沢は低下せずに印刷光沢だけが低下したが、GCC塗工紙でも同様の傾向だった。

図４は、GCC塗工紙の細孔分布測定結果である。粒子径の変化に伴って、細孔径も変化している。PSA塗工紙では、未粉砕の3.2μmから1.6μmまで粉砕しても塗工紙の細孔径に大きな変化は見られず、１μm程度より小さくなると細孔径が急激に小さくなった。GCC塗工紙でも1.0μmから0.5μmに粒子径を小さくすると細孔径も大きく変化するが、2.5μm～1.0μmの間でも、粒子径の大きさに応じて細孔径も小さくなっていることがわかる。図５に示したように、GCC塗工紙のインキセット速度もPSA塗工紙と同様の傾向を示し、粒子径が小さいほどインキセット速度が早く、細孔分布のピークが0.1μm以下となる、粒子径が0.5μmのGCC塗工紙は他の塗工紙に比べて非常に速いインキセット速度であった。

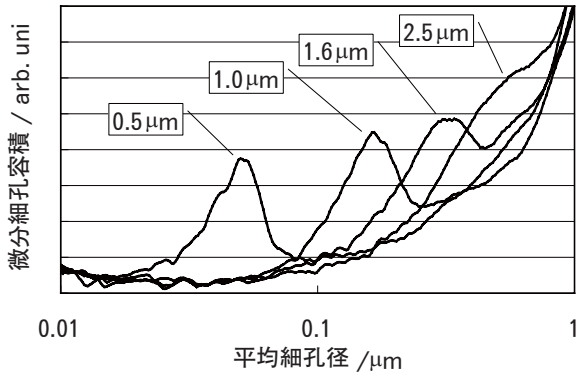


図４　GCC塗工紙の細孔分布

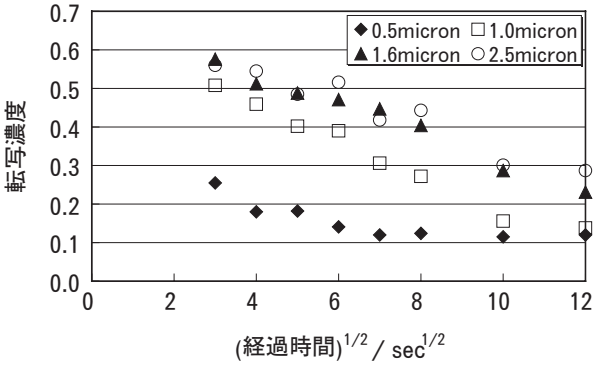


図５　GCC塗工紙の印刷後経過時間と転写濃度の関係

前報[5),6)]で報告したPSA塗工紙、PCC塗工紙と今回のGCC塗工紙におけるインキセットの結果より、寺尾らの報告[3)]とほぼ一致して、細孔径が概ね0.1μmより小さな細孔が多くなるとインキセット速度が早くなることが確認できた。

以上の結果より、PSA、GCCいずれの場合も、平均粒子径を変化させたときの、インキセット速度や印刷光沢の変化の傾向は同じで、平均粒子径が１μm程度より小さくなるとインキセット速度は急激に速くなるが、印刷光沢は低下することがわかった。印刷光沢が低下する原因はインキセット速度が速くなることで、印刷後のインキスプリットパターンのレベリングが十分に進行しないことも考えられるが、SEM観察より、インキ表面のクラック状の孔が平滑性を乱すために印刷光沢が低下したことも原因と考えられる。

【報告】

クラック状の孔は、塗工紙表面にも観察された。白紙光沢は塗工紙表面の平滑性を反映していると考えられるが、PSA塗工紙、GCC塗工紙いずれの場合にも、クラック状の孔が発生しても白紙光沢は低下せずに、今回の実験の範囲内では粒子径が小さければ小さいほど白紙光沢は高かった。これは、今回の塗工紙における白紙光沢の値が10～40％程度であるのに対し印刷光沢の値は40～90％であることから、塗工紙表面はインキ表面に比べて平滑性が低く、そのため粒子径を小さくすることで全体の平滑性が高くなる要因の影響が強くなり、クラック状の孔によって平滑性が乱される要因の影響が比較的小さいためと考えられる。インキ表面では、非常に平滑性が高い表面にクラック状の孔が発生するため、光沢度の値に影響が出やすいと考えられる。

PSA塗工紙とGCC塗工紙で違いがあるのは、粒子径を変化させたときの細孔分布の変化である。PSA塗工紙では3.2μmから1.6μmまで粉砕しても細孔径に大きな変化が見られない。これは、PSAが小さな粒子が凝集した凝集粒子となっているためと考えられる。PSAは、見かけの粒子径が大きくても、凝集粒子を構成している個々の粒子は一度、粉砕処理工程などを経て紙製品に使われた填・顔料なので、塗工層中の、少なくとも一つの凝集粒子内のような局所的なところでは粉砕された顔料を使った場合と同様の効果を示すと思われる。実際、図１からわかるように、平均粒子径を２μmから１μm程度まで粉砕しても、印刷光沢が顕著に高くなることはない。１μm程度より小さく粉砕すると、凝集粒子を構成していた個々の粒子そのものを粉砕することになり、塗工紙の印刷適性も大きく変化する。粒子径は小さければ小さいほど印刷光沢は高くなる傾向があると言えるが、粒子径を１μm程度より小さくすると、塗工層の細孔径が0.1μmより小さな細孔が増えるためインキセット速度が速くなると同時に、塗工紙表面にクラック状の孔が発生し、それが原因でインキ表面にもクラック状の孔が発生するため、結果的に、塗工紙の印刷光沢は低下する。しかし、クラック状の孔が発生する原因が明らかとなっていない。

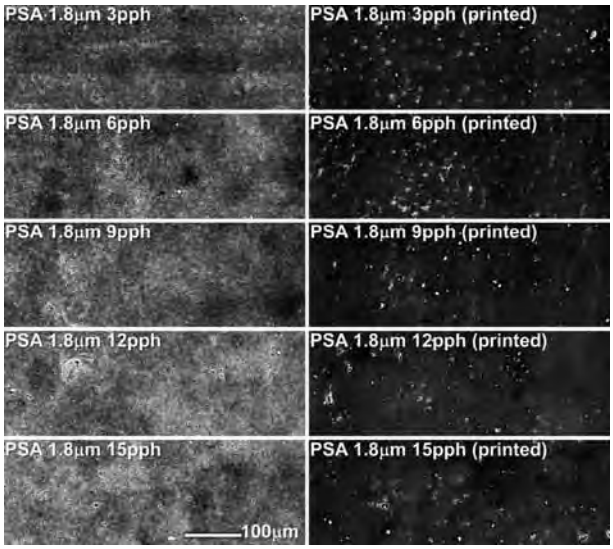


図６　平均粒子径1.8 mのPSA塗工紙の塗工紙表面（左）とインキ表面（右）のSEM像

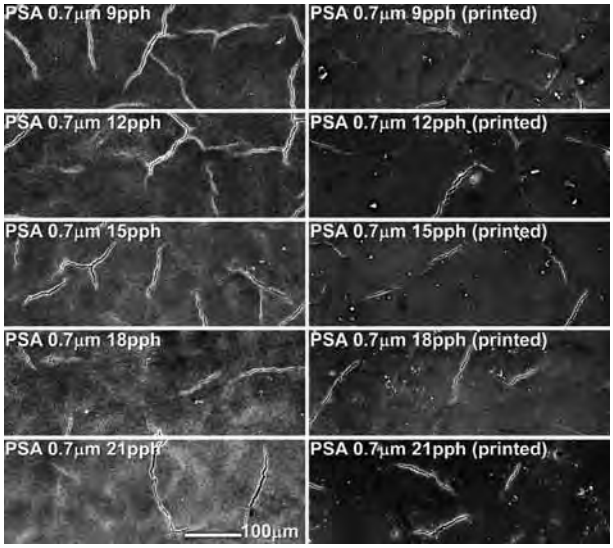


図７　平均粒子径0.7 mのPSA塗工紙の塗工紙表面（左）とインキ表面（右）のSEM像

３.２　バインダー量を変化させたPSA塗工紙

塗工紙表面に発生するクラック状の孔の発生原因を考察するために、平均粒子径が1.8μmと0.7μmのPSA粒子を使い、バインダー量を変化させて塗工紙を試作し、印刷適性を調べた。平均粒子径が1.8μmのPSAではバインダー量を３、６、９、12、15pphで、0.7μmのPSAではバインダー量を９、12、15、18、21pphで変化させた。図６、７にそれぞれの塗工紙の塗工紙表面と印刷後のインキ表面のSEM像を示した。

PSA塗工紙やGCC塗工紙で観察されたクラック状の孔は、バインダー量を一定（12pph）にして塗工紙を作製したことで、粒子径を小さくするに従っ

て相対的にバインダー量が低くなったことが原因の一つと考えた。しかし、平均粒子径1.8μmのPSA塗工紙では、バインダー量を3pphまで減少させてもクラック状の孔は観察できず（図6）、平均粒子径0.7μmのPSA塗工紙では、バインダー量を21pphまで高くしてもクラック状の孔は数が少なくなるが消滅しなかった（図7）。このことより、クラック状の孔が発生する原因は、バインダー不足によるものではないことがわかった。

図8、8にはそれぞれの塗工紙の細孔分布を示した。図8、9より、PSAの平均粒子径が1.8μm、0.7μmいずれの場合も、バインダー量を変化させても細孔径は大きく変化せずに、細孔容積だけが変化することがわかる。これらの結果より、塗工紙表面のクラック状の孔は、バインダー不足によるものではなく、局所的な成膜不良によるものと思われる。顔料の粒子径が小さくなると、塗工層の乾燥が進行すると共に発生するであろう細孔の径が小さくなる。細孔径が小さくなることで毛細管力は大きくなり、乾燥工程で残存する水分を急激に引きつけるなど、

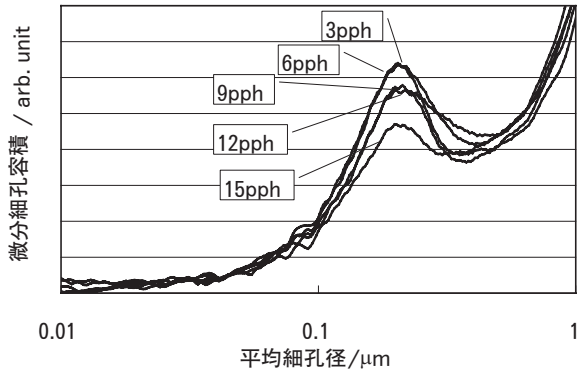


図8　PSA塗工紙の細孔分布
（PSAの平均粒子径は1.8μm）

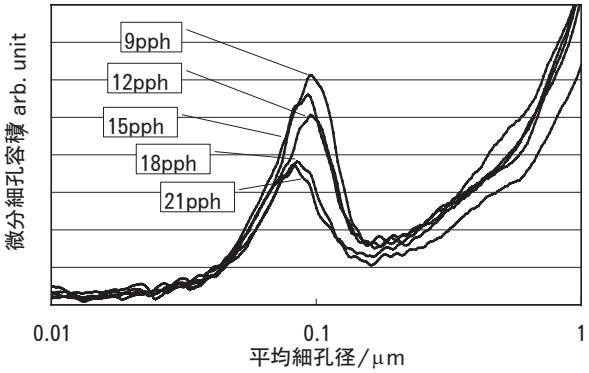


図9　PSA塗工紙の細孔分布
（PSAの平均粒子径は0.7μm）

局所的に水の不均一な部分ができることが、塗工層の成膜性に影響を及ぼし、クラック状の孔が発生するのではないかと考えるが、詳細は不明である。

塗工紙表面のクラック状の孔は、明らかにインキ表面に影響を及ぼし、インキ表面のクラック状の孔は、印刷光沢を低くしていることは明らかである。

4．まとめ

PSAを利用した塗工紙の印刷適性について、GCCの粒子径を変化させた塗工紙との比較や、PSA塗工紙のバインダー量を変化させた結果から考察した。

今回の実験から、塗工紙表面やインキ表面に観察されるクラック状の孔は、バインダー不足ではなく、顔料の粒子径が影響していることがわかった。クラック状の孔が発生するような粒子径では、同時にインキセット速度も速くなるため、インキスプリットパターンのレベリングが不十分になることも併せて、印刷光沢は低下すると考えられる。

これまで我々が行なってきた結果から、PSAを塗工紙に利用する場合の特徴をまとめると以下のようになる。

PSA粒子は小さな粒子が凝集した形態をとっており、粉砕工程で、ある程度の大きさ（今回のPSAの場合には1～1.5μm程度）より小さくなるまでは、凝集粒子が壊れていくだけで、個々の粒子そのものは小さくなっていない。そのため、単純な粒子である重質炭酸カルシウムに比べて、粒子径の変化に対する塗工層の細孔分布の変化は小さい。これは、見かけの粒子径が小さくなっても、塗工紙の印刷適性が大きく変化しないことを意味する。ところが、凝集粒子が壊れて個々の粒子の大きさが変化するまで粉砕を続けると、単純な粒子と同じような振る舞いをするため、急激に塗工紙の印刷適性が変化するように見える。従って、PSAを塗工紙に用いる場合には、粒子径と印刷適性の関係を注意深く検討する必要がある。また、PSの発生場所が変われば、PS中に含まれる顔料の種類や粒子径も大きく変化する。すなわち、PSAの粒子径を変化させたときに印刷適性が急激に変化する粒子径も変わることとなる。さらに、今回の場合、塗工層の細孔径が概ね

１μmより小さい孔が多くなるとインキセット速度は急激に速くなり、同時に、塗工紙表面およびインキ表面にクラック状の孔が観察された。インキセット速度は、恐らくバインダーの種類や量が変化しても同様の傾向を示すと予想されるが、クラック状の孔については塗工層の成膜性によって変化し、バインダーの種類に大きく影響されることが予想される。従って、バインダーの種類や量を考慮しながら、クラック状の孔が発生する直前の粒子径まで粉砕することで、早いインキセットと高い印刷光沢を両立させる最適条件が見出されると考える。

謝辞

本研究を行なうにあたり、PSAの提供を快く承諾して頂いた王子特殊紙㈱に深く感謝いたします。

参考文献

１）深沢博之他：PSAの製紙用填・顔料としての利用に関する研究，富士工業技術センター報告，15，１(2005).

２）深沢博之他：PS灰の製紙用填・顔料への利用，紙パルプ技術タイムス，49(4)，13(2006).

３）寺尾学他：印刷光沢の発現メカニズム，第67回紙パルプ研究発表会講演要旨集，136(2000).

４）鈴木英之他：印刷表面性の印刷光沢に与える影響，第63回紙パルプ研究発表会講演要旨集，82(1996).

５）深沢博之他：PSAの塗工用顔料としての基本的性質-PSA塗工紙の印刷適性について-，静岡県工業技術研究所研究報告，１，61(2008).

６）深沢博之他：PSAの塗工用顔料としての性質，紙パルプ技術タイムス，51(7)，13(2008).

【報告】

トイレットペーパーの柔らかさ評価法の検討

― ‘握感’の評価 ―

製紙スタッフ　　齊藤将人　深沢博之

Concerning Evaluation Method of the Softness of Toilet Paper

- Evaluation of a hold feel -

Masato Saito and Hiroyuki Fukasawa

We investigated the evaluation method for a hold feel of toilet paper. We examined validity of the numerical value evaluation method for a hold feel by using bursting strength tester, pure bending tester, and compression tester. As a result, it was a conclusion that it seemed more effective evaluation method of the hold feel softness by the compression tester because of a high correlation between it and a sensory analysis.

１．はじめに

古紙利用率の上昇や大手製紙会社の古紙利用量増加、また、中国における紙の生産量の飛躍的な伸びと原料古紙の需要の高まりなどにより、国内においては古紙価格の上昇と流通量減少が起こった。その結果、中小製紙会社においては需要に対応する量的な安定確保が難しくなるとともに、製紙原料として良質とは言えない古紙を使用せざるを得ない状況になっている会社も出てきた。そのため、古紙を用いたトイレットペーパーを製造する中小家庭紙製造会社では、紙の強度や製品歩留まりが低下したり、製品の柔らかさや風合いが出にくくなったりするような問題が発生している。

これらを背景に、家庭紙の品質の中で重要な項目の一つであり、消費者が品質の良否を感じやすいと思われる柔らかさに着目し、昨年度から検討を行ってきた。その結果、トイレットペーパーの手触りのような表面感の柔らかさについて、摩擦感テスター（自動化表面試験機）を用いた評価法を提案できた[1)]。

しかし、消費者によるトイレットペーパーの柔らかさ判断基準は手触りのような表面感（触感）だけでなく、握った感触（これを'握感'と名付け、以下、握感と呼ぶ）も重要であるとの指摘もあり、改めて、握感評価の方法について検討した。今回、新たに官能評価を行い、握感の数値評価が行えるようになることを目的として機器評価法の検討を行った。

２．実験方法

２.１ 試料

試料は昨年度と同じトイレットペーパーである。古紙再生パルプ100％使用のトイレットペーパー（以下、古紙パルプ品と表記）15種と、バージンパルプ100％のトイレットペーパー（以下、バージンパルプ品と表記）６種と、古紙再生パルプとバージンパルプの混合製品（以下、ブレンド品と表記）２種を試料として用いた。試料の重ね枚数からみると、シングル製品が６種、ダブル製品が14種、３枚重ね製品が２種、４枚重ね製品が１種である。

表１に、試料の概要を示す。表および図中では、古紙再生パルプ品をR、ブレンド品をM、バージンパルプ品をVで表し、シングル品をS、ダブル品をD、３枚重ね製品をT、４枚重ね製品をQと記す。例えば、古紙再生パルプのシングル製品の１つ目の試料をR-S１となる。

表１　トイレットペーパー試料の概要

		試料名	長さ/m	幅/㎜
古紙パルプ品	シングル	R-S1	60	114
		R-S2	60	114
		R-S3	55	114
		R-S4	130	114
	ダブル	R-D1	30	113
		R-D2	30	114
		R-D3	30	114
		R-D4	30	114
		R-D5	30	114
		R-D6	30	114
		R-D7	30	114
		R-D8	30	114
		R-D9	45	114
	3枚重ね	R-T1	30	114
	4枚重ね	R-Q1	25	113
ブレンド品	シングル	M-S5	55	114
	ダブル	M-D10	27.5	115
バージンパルプ品	シングル	V-S6	60	112
	ダブル	V-D11	30	114
		V-D12	35	115
		V-D13	27.5	113
		V-D14	30	112
	3枚重ね	V-T2	16	97

2.2 紙質評価

坪量は、JIS P 8124により、熊谷理機工業㈱製上皿電子天秤を用いて測定した。１枚ごとの坪量を測定し、１組の坪量を算出した。

紙厚は、製品が嵩高であるため、紙の規格をそのまま用いると、厚みが低く出てしまう。そのため、不織布の厚さ測定を参考にし、JIS L 1913 6.1.2により、テスター産業㈱製繊維用測厚器で10sec後の試料の１組の厚さを測定した。

実測密度は、坪量と紙厚から算出した。

トイレットロール全体のかさ比重は、中芯を除いた試料の内径と外径と紙幅を測定して体積を算出し、その重さを体積で除することで算出した。

破裂強さは、JIS P 8112により、熊谷理機工業㈱製ミューレン低圧型破裂試験機にて測定した。

試料の表面特性の評価は、カトーテック㈱製自動化表面試験機KES-FB４- AUTO-A型を用いて行った。20㎝の長さに裁断した試料をセットし、50gの荷重で、センサーの移動速度を0.1㎝/secとして、表面摩擦係数の平均偏差（MMD）を測定した。

2.3 握感評価

それぞれ、使用する時の基本単位である１組で測定を行った。

(1) ハンドルオメーター

基本的な方法としてはJAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法のNo.34[2)]に従い、スリット幅を規定の6.25㎜から10㎜、20㎜と広げて、測定を行った。測定した試料は全23サンプル中の10サンプルである。

坪量が異なる試料の柔らかさの絶対比較を行うには坪量による補正が必要である[3)]。縦横の平均値を坪量で除した値を相対的柔らかさとして算出した。

(2) 純曲げ試験機

純曲げ特性試験機は、試験片のどの部分でも一定の曲率半径を持つように曲げて測定するのが特徴で、曲げ変形開始時のこわさである初期曲げこわさ、平均曲げこわさ、曲げエネルギー損失、および曲げヒステリシスが測定できる。㈱日本精機製作所製純曲げ特性試験機JTC-１を用い、試料幅50㎜、試料長さ80㎜、クランプ間隔10㎜、曲率等速変化速度５mm^{-1}/sec、最大曲率２.50mm^{-1}の条件で測定を行った。

測定した試料は全23サンプル中の16サンプルである。試料の縦方向と横方向それぞれの２組重ねおよび縦１組と横１組の２組重ねの状態で測定した。

(3) ハンディー圧縮試験機

カトーテック㈱製ハンディー圧縮試験機KES-G５を用いて、試料の圧縮特性の評価を行った。

測定試料は、(A)10mの試料を25㎝幅で折りたたんだもの、(B)試料１ロールそのままとし、２㎠の加圧板を用い、繰り返し測定回数を５回として、(A)では上限荷重を100gf、加圧速度を0.05㎝/sec、(B)では上限荷重を1000gf、加圧速度を0.05㎝/secの条件で測定を行った。

(4) 官能評価

20～60歳代の男女11名を被験者とした。温度23℃、湿度50％の恒温恒湿室にて、被験者に①10mの試料を25㎝幅で折りたたんだもの、②試料１ロールのそれぞれについて、握感の評価をしてもらった。なお、折りたたみの試料として、10mを用いたのは、日本人一人当たりの年間トイレットペーパー使用量が約7.5kgである[4)]ことから、１日あたりの使用量を算出（約20.5g）し、これを平均的なトイレットペーパーである坪量18g、114㎜幅のシングル製品で換算すると、９～10mに当たることからである。シングル10m相当の量をサンプルとし、それを折りたたんだものを評価試料とした。

全試料をA（とても柔らかい）・B（柔らかい）・C（普通）・D（あまり柔らかくない）・E（柔らかくない）の５グループに順位付けし、A～Eを５～１点とし、11名の被験者の平均値を算出した（以下、①は折りたたみ握感指標、②はロール握感指標と表記）。

３．結果と考察

３.１　官能評価結果

握感を評価するため、折りたたんだトイレットペーパーとトイレットペーパーロールの官能評価を行った。それらの結果を図１、２に示す。ここで、この結果と昨年度に提案した柔らかさ評価による測定値（摩擦感テスターによるMMD値）を比較してみる（図３）と、折りたたみ握感指標とMMD値の間にはやや強い相関が認められた。次に、ロール握感指標と摩擦感テスターのMMD値を比較する（図４）と、中程度の相関しか持たない。したがって、摩擦感テスターのMMD値で、握感の評価を行うのではなく、別の評価方法を考える必要が認められた。

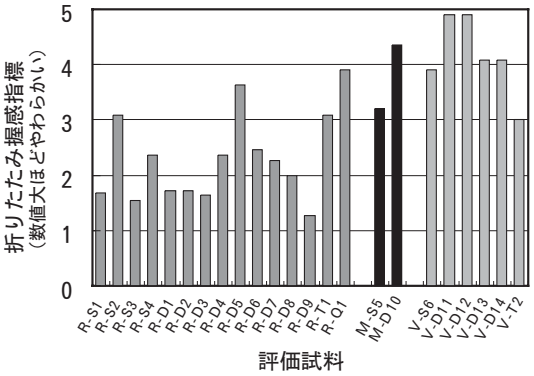


図１　折りたたみ握感指標

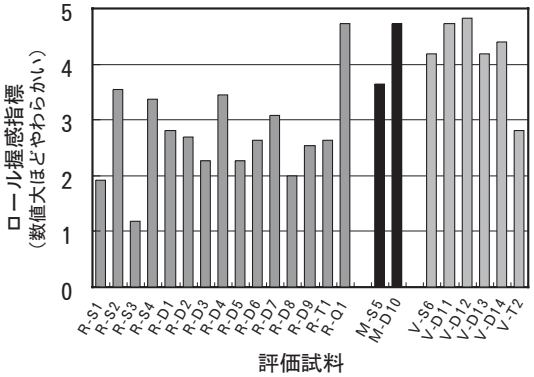


図２　ロール握感指標

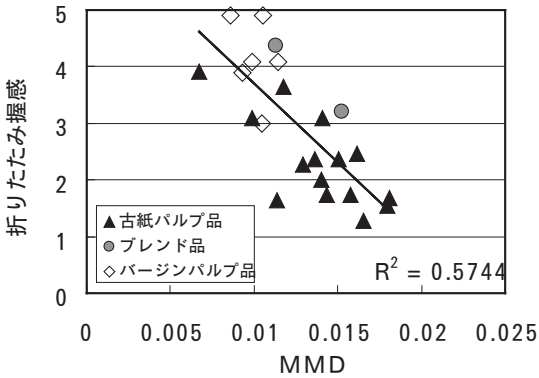


図３　折りたたみ握感指標とMMD値

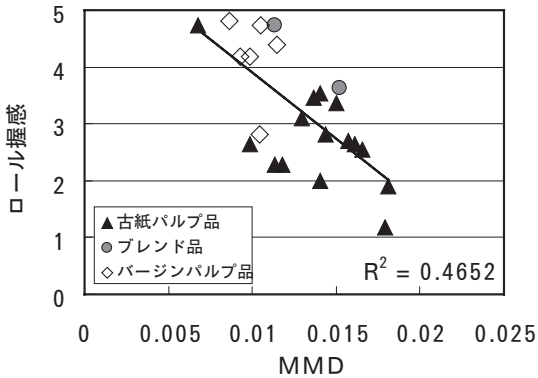


図４　ロール握感指標とMMD値

３.２　破裂強さによる評価

一般的な紙質試験の中で、破裂強さが弱い方が柔らかく感じやすいのではないかと思われたので、まず、比破裂強さと握感指標の関係を検討した。しかし、特に強い相関は認められず、むしろ数値はややばらつくなど、評価法としては適さないと思われた。

３.３　ハンドルオメーターのスリット幅変更による評価

次に、トイレットペーパーの一般的な柔らかさ試験法であるハンドルオメーターによる測定を行うこととした。しかし、前報[1)]のように、JAPAN TAPPI No.34の試験法そのままの測定法では、握感の評価は難しいと考えた。ハンドルオメーターでは、摩擦力と押し込み時の抵抗力の複合された力を測定している[2)]と言われる。そこで、スリット幅を広げることにより、押し込み時の抵抗力のみの数値に近づき、握感の評価が出来るのではないかと考え、測定を行った。

スリット幅を10㎜、20㎜に広げて測定を行い、握

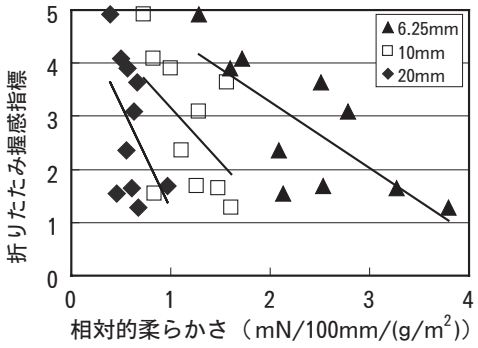


図５　折りたたみ握感指標と相対的柔らかさ

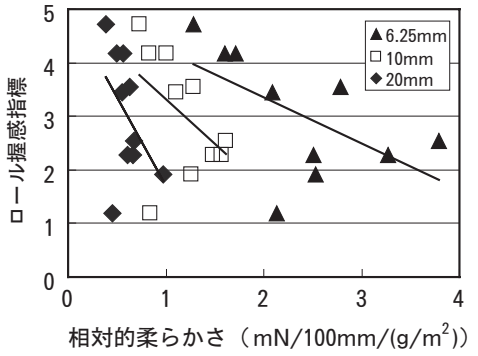


図６　ロール握感指標と相対的柔らかさ

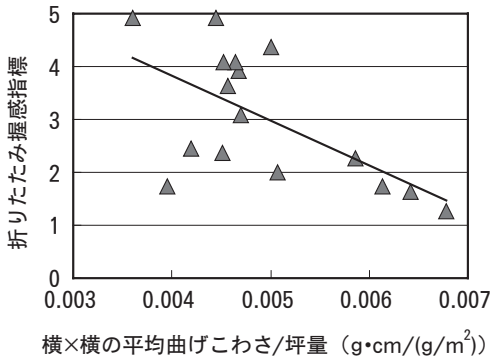


図７　折りたたみ握感指標と平均曲げこわさ

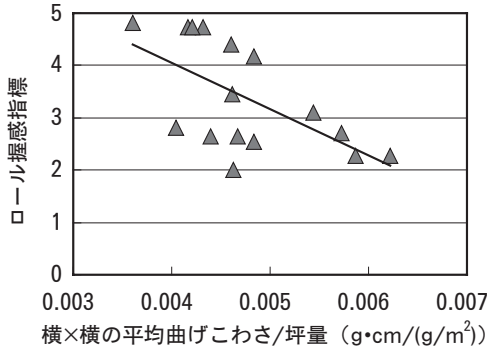


図８　ロール握感指標と平均曲げこわさ

感指標と比較した結果を図５、６に示す。このように、スリット幅を広げることにより、測定値は小さくなることがわかる。しかし、スリット幅の変更しても、握感指標との相関は高くならず、握感の評価法としては適さないと考えられた。

３.４　純曲げ試験機による評価

手の握る動きに近い測定機器として、純曲げ試験機がある。せん断力が０で曲げモーメントのみが作用している状態を純曲げ状態といい、純曲げ試験機は試料のどの部分も同じ一定の曲率で曲げ、その時の曲げモーメントを測定できる試験機である。１組より２組を重ねた方が傾向が現れやすくなったため、２組を重ねた結果と握感指標の関連性を図７、８に示す。また、トイレットペーパーは製法上、紙の縦方向と横方向では全く違う傾向を示す。しかし、折りたたみ握感指標では横方向の平均曲げこわさと弱い相関が認められたのに対し、ロール握感指標では縦横を重ねた場合の方が相関係数は高くなった。今回の結果からは、折りたたんだ状態の握感には横方向、すなわちクレープの法線方向の方が影響を与えるようである。また、ロール状態の握感には縦と横両方向が影響を与えているということがわかった。したがって、ロールを握るときには異方性は感じていないと思われる。しかし、折りたたみについてもロールについても強い相関は認められず、握感評価には適さないと考えられた。

３.５　ハンディー圧縮試験機による評価

そこで、より直接的な評価方法として、圧縮試験機による評価の検討を行った。ハンディー圧縮試験機は一定の極低速度で加圧板を試験体に押し付け、その時の圧縮荷重と変形量を検出し、人間の指先で物体に触れたときに感じる感覚をシミュレートしようとしたものである。圧縮こわさや圧縮仕事量や厚みなどを測定できる。

折りたたんだ試料の圧縮特性の測定結果の中で、特に握感指標と相関の認められた圧縮回復性RCとの関係を図９、10に示す。RCとはある圧縮仕事量で押しつぶされた物質がどのくらいの仕事量で回復するかの割合を示しているもので、RCが大きいほど、ヒステリシスは小さく、弾力性があることを示す。図９のように折りたたみ握感指標とは高い相関が認められた。また、2007年の官能評価指標（１組の試料の手触り的柔らかさ；官能評価指標2007と表

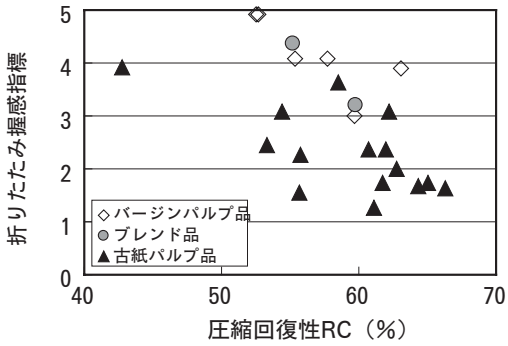


図９　折りたたみ握感指標と圧縮回復性RC

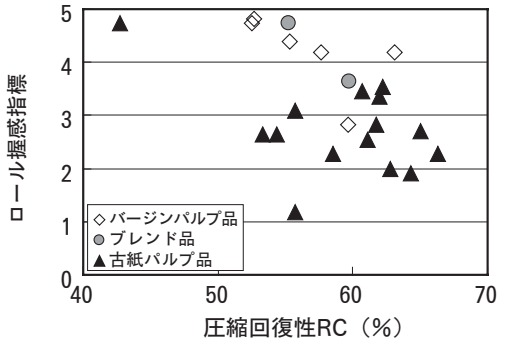


図10　ロール握感指標と圧縮回復性RC

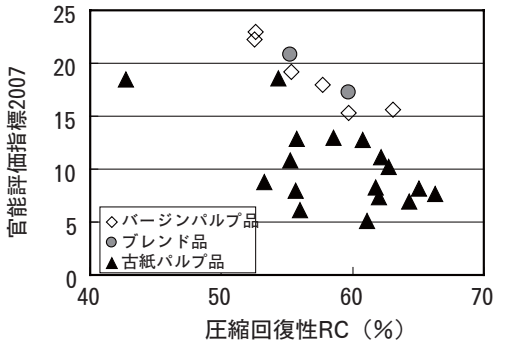


図11　官能評価2007と折りたたみ試料の圧縮回復性RC

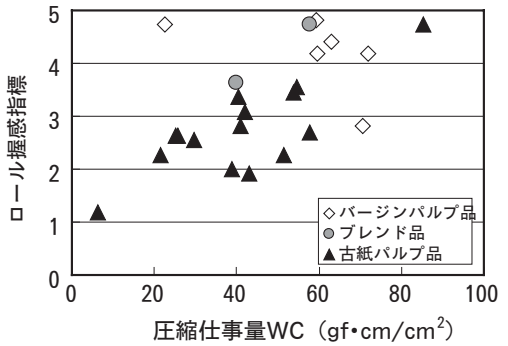


図12　ロール握感指標と圧縮仕事量WC

記）と比較する（図11）と、ある程度の相関が認められる。これらからわかることは、折りたたみ状態の柔らかさも、指に触れる表面の感覚に左右される面があるということである。つまり、試料が１組の状態であっても折りたたみ試料のように幾重にも折重ねられた状態であっても、人間の感じる柔らかさは最表面の状態の影響が大きいということである。したがって、折りたたみ試料の柔らかさは摩擦感テスターのMMD値で代用することも可能と思われた。しかし、ロール握感指標（図10）とは中程度の相関しか認められなかった。ロール状態のトイレットペーパーを握ったり掴んだりする場合の柔らかさを評価するためには、やはり、ロールでの圧縮試験を行う必要があると思われた。

そこで、ロール試料の圧縮試験における圧縮仕事量WCと握感指標の関連性を図12に示す。このように、ロール試料ではWCが大きいほど柔らかく感じる傾向にあり、高い相関が認められた。WCは膨らみや腰感を表し、数値が大きいほど、膨らみ感、腰感に優れるとされるが、それを表す結果となった。これらより、消費者が購入するときの１つの指標となるであろうロールの柔らかさの評価についてはより直接的な圧縮試験を行うのがよいとの結論に至った。

３.６　製品加工と柔らかさ

ロールの柔らかさは巻き硬さに左右されると考えられる。巻き硬さの目安としては、かさ比重が考えられる。そこで、トイレットペーパーの実測密度およびかさ比重とロール握感を比較した。図13に示す。密度でははっきりした傾向が見えないが、かさ比重で見ると、かさ比重が小さいほど、柔らかさを感じやすいことが数値的にも確認できた。トイレットペーパーの性状を分析するためには実測の密度よりかさ比重を求める必要があるという理由の一つになりうる結果だと思われた。

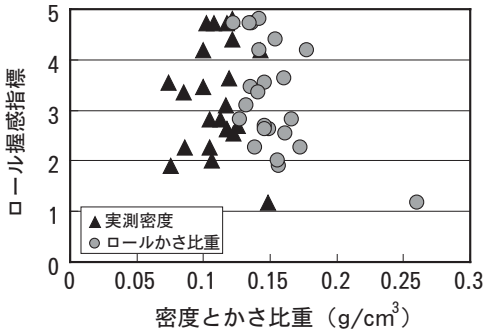


図13　ロール握感指標と密度およびかさ比重

図14　表面粗さデータの一例

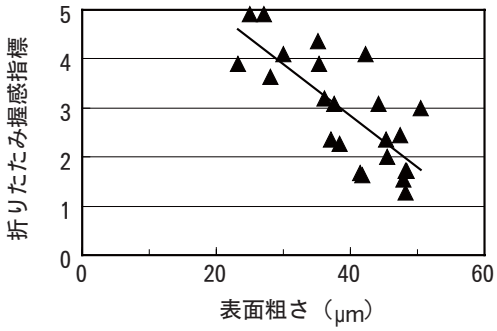


図15　折りたたみ握感指標と表面粗さ

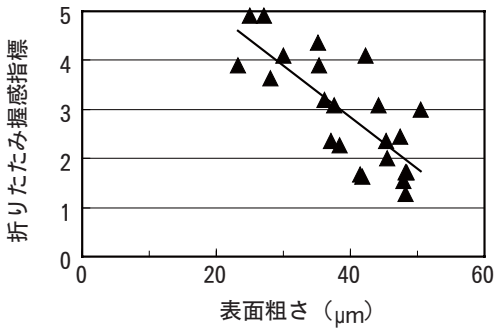


図16　ロール握感指標と表面粗さ

さらに、トイレットペーパーの加工と柔らかさの関係性を調べるもう一つの指標として、クレープの数や形に着目した。図14のような摩擦感テスターの表面粗さデータから、クレープとの関連があると思われる粗さの平均高さと１㎝あたりの粗さの凹凸の個数が推測できた。その結果を基に、握感指標との関連性を見た。高い相関が認められた粗さの程度と握感指標について図15、16に示す。なお、サイズは２乗平均粗さから算出した値である。個数では傾向が見受けられないが、平均高さについては小さい方が握感指標が高くなる傾向であり、特に、折りたたみ握感指標との相関が高かった。表面の粗さが小さい方が手触りの感じとして柔らかく感じやすいということであると思われる。この粗さの数値がクレープそのものの高さを直接表しているという訳ではないが、このように高い相関が認められるということは、この数値と握感柔らかさには関係が深いと言え、表面の状態を把握できている可能性が高いと思われる。

しかし、これらについては製品からの類推である。実際には、同じ原料からクレープの数や形を変えたサンプルを作製し、そのサンプルを用いて評価を行わなければならず、今回は原料や他の因子による影響が出ている可能性もあり、傾向としては認められたが、この結果だけで言い切ることはできない。さらに、データを蓄積する必要があると思われる。

４．まとめ

今回、トイレットペーパーの握った感触（‘握感’）の評価法について検討を行った。破裂強さとの関連性を評価し、ハンドルオメーターや純曲げ試験機、圧縮試験機を用いて機器による数値評価法を検討した。その結果、①破裂強さでは、傾向としては弱い方が柔らかく感じるという想定に沿った結果であったが、評価の方法として考えるには適さなかった。②ハンドルオメーターでは、スリット幅を変えるなど試行を行ったが、握感の評価法としては適さなかった。③純曲げ試験機では、今回の結果からは折りたたんだ状態の握感には横方向の方が影響を与えるようであり、ロール状態の握感には縦と横両方向が影響を与えているということがわかった。しかし、折りたたみについてもロールについても強い相関は認められず、握感評価には適さないと考えられた。④圧縮試験機では、折りたたみ試料の測定から、１枚の状態であっても重ねた状態であっても最表面の状態の柔らかさへの影響は大きいということがわかり、折りたたみ試料の握感評価は圧縮試験が適していた。が、摩擦感テスターのMMD値でも代用できると思われた。ロール試料の握感の評価にはロールでの圧縮試験を行うのが適切であることもわかった。

また、製品加工と柔らかさについては、ロールの巻き硬さと、表面粗さの大きさおよび個数と柔らかさの関係を検討した。その結果、かさ比重が低く巻き硬さが緩い方が握感として柔らかく感じやすい、ま

た、粗さが小さい方が柔らかい表面と感じやすい、という傾向が掴めた。これらについては、可能ならば、同じ原料からクレープ加工の条件を変えて作製したサンプルの評価やその他の加工の影響についての評価を行うなども必要となると思われる。

昨年度と今年度で、トイレットペーパーの手触りのような表面感（触感）と握った感触（握感）の評価法を提案したが、サンプル数を増やすことによる信頼性向上や、製造条件の変更によりどう柔らかさが変化するかの検証などの必要があり、課題はまだ残されていると考えている。

謝辞

圧縮特性の測定に当たり、京都女子大学矢井田修教授にご指導を戴きました。深く感謝致します。

参考文献

1）齊藤将人他：トイレットペーパーの柔らかさ評価法の検討，静岡県工業技術研究所研究報告，1，67-72（2008）.
2）紙パルプ技術協会編：JAPAN TAPPI紙パルプ試験方法.
3）牧田輝夫他：衛生紙の調査，静岡県富士工業技術センター報告，6，1-10（1996）.
4）日本製紙連合会：紙・板紙統計年報.

【ノート】

紙及び板紙の“引張強さ”における不確かさの考察

製紙スタッフ　　堤 真一　河部千香　深沢博之　村松重緒　齊藤将人

Consideration of Uncertainty in Paper and board of “Tensile Strength”

Shinichi Tsutsumi,Chika Kawabe, Hiroyuki Fukasawa, Shigeo Muramatsu, and Masato Saito

１．はじめに

紙の引張強さ試験は、JIS P 8113 3.1に規定されたものであるが、①公的な標準試料がない②同じ試験片を２度測定が出来ない破壊試験である。このため本報告では、平成20年度の客員研究員招へい制度を活用して、紙質試験の引張強さにおける測定の不確かさ算出に取り組んだので報告する。

２．実験方法

不確かさ（＝バラツキ）の算出には、要因を推測して合計していく手法（組立て量）が求められる。そこで、測定における不確かさの要因＝バラツキの原因を大別し、因子を決めて実験を行い、分散分析を行った後、バラツキに大きく関わる因子を取り上げて、バジェット表を作成して不確かさの算出を行なった。今回の不確かさの推定において、要因を「試料」と「測定条件」に大別し、「試料」が“試験片の幅”の１因子とし、「測定条件」が“チャック間隔”と“引張り速度”の２因子とした。

２.１ 引張試験条件

試験は因子の数が３つあるため３元配置とし、各因子の水準数を３、繰り返し数を10回とした（試験片の幅；10,15,25㎜、チャック間隔；80,150,20㎜、引張り速度；10,15,25㎜/min）。試験に供した試料は、坪量69.4g/㎡のPPC用紙（縦×横；364×257.5㎜）で、MD方向の引張強さを求めた。試験機は、テンシロン万能試験機（オリエンテック社製：UTM-500）を用いた。

２.２ 分散分析及び不確かさの算出

３元配置分散分析には、㈱産業技術総合研究所（AIST）の計量標準総合センター（NMIJ）が開発したプログラムAIST-ANOVAを使用した。水準間の有意性と因子に対する引張強さの変化率を求めるため、因子毎に１元配置分散分析を行い、併せて、１次項に分解して、各水準の平均値の直線性を確認するため、水準の平均値から回帰分析を行った。

以上の分析結果を基に、①不確かさの因子を特定する、②特定した因子の標準不確かさU（x_i）と感度係数C_iから不確かさ（U_c）に寄与する値＝【$|C_i|\times U(x_i)$】を求める、③バジェット表に①と②で求めた値を記入する、④不確かさに寄与する値を合成して不確かさ（U_c；合成標準不確かさ）を算出した。

バジェット表の作成手法は、客員研究員の講義やAISTの講義用テキスト[1)]を参考にした。

３．結果と考察

解析プログラムAIST-ANOVAでは、３元配置分散分析の結果として分散値の構造式を表示してくれる。例えば、“チャック間隔”の分散値（V_C）は758.554となり、Ｖｃの構造式は、

$$V_c = \sigma_{e_4}^2 + 10\sigma_{e_3}^2 + 90\sigma_c^2$$

で表される。このため、各因子における純分散成分σを算出する事ができる（表１）。

表１　３元配置分散分析結果（分散値）

因子		分散値	分散値の構造式	純分散の成分	
試験片の幅	a	141974.907	$\sigma e_4^2+10\sigma e_3^2+90\sigma a^2$	σa^2	1576.6017
チャック間隔	b	758.554	$\sigma e_4^2+10\sigma e_3^2+90\sigma b^2$	σb^2	7.5311
引張り速度	c	202.992	$\sigma e_4^2+10\sigma e_3^2+90\sigma c^2$	σc^2	1.3582
３次誤差	E3	80.753	$\sigma e_4^2+10\sigma e_3^2$	σe_3^2	6.7891
４次誤差	E4	12.861	σe_4^2	σe_4^2	12.8614

表１で因子の項目にある誤差は、３次誤差（Ｅ３）が、試験の設定変更に伴う実験誤差（反復誤差）であり、４次誤差（Ｅ４）が10回の繰り返し誤差を表す。

次に、ａ・ｂ・ｃの３因子毎に１元配置分散分析を行ったところ、水準間で有意な差が見られたのがａの“試験片の幅”であった。ｂ及びｃの因子につ

いては、繰り返しの誤差が大きく、有意な差がみられなかった。次に、３因子毎に水準の平均値から回帰分析を行ったところ、因子ａとｂに高い直線性が認められた（図１及び図２）。

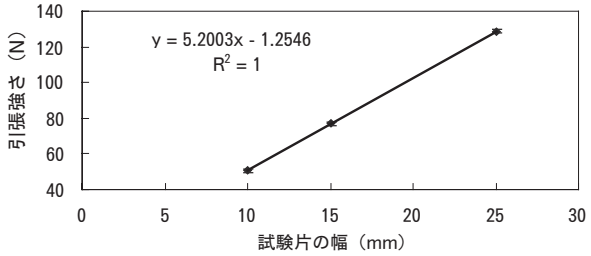


図１　試験片の幅（ａ）と引張強さの関係

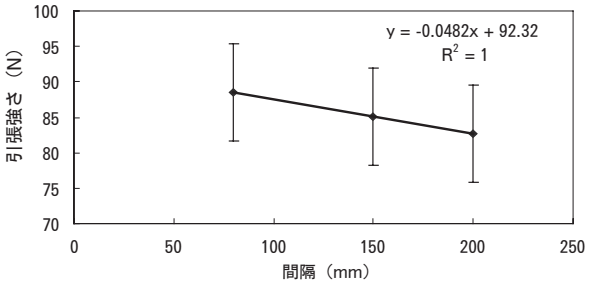


図２　チャック間隔（ｂ）と引張強さの関係

以上の分散分析並びに回帰分析から、不確かさを構成する因子をａとｂに決定した。

因子ａの標準不確かさU（x_i）は、15㎜幅に裁断した試験片を実測して求めるＡタイプ[1)]となり、その値は0.0168467（㎜）となった（標準偏差の値）。因子ｂのU（x_i）は、JISの試験規格を根拠としたためＢタイプ[1)]となり、その値は、Ｂタイプの算出式U（x_i）＝１／$\sqrt{3}$【チャック間隔の規格が±１（㎜）のため】より、0.57735（㎜）とした。因子ａとｂの感度係数Ciは、それぞれの因子（x_i）に関する引張強さ（ｙ）の傾きとした。因子ａでは5.2003（N/㎜）、ｂでは－0.0482（N/㎜）となり、これらの値は、回帰分析におけるx_iの係数である。試験に供する試料が標準物質であれば、感度係数は、因子（x_i）の微少量変化に伴う（ｙ）の変化量（偏微分係数）で求められるが、不均一な試料である“紙料”を扱う場合には、今回の様にxiの水準間を大きく振って、その直線の係数を代用する事で求められる。

また、合成標準不確かさ（U_c）の算出にあたり、因子ａとｂ以外に表１で求めた３次誤差の純分散$\sigma_{e_3}^2$と４次誤差の$\sigma_{e_4}^2$が、引張り試験におけるバラツキ（＝不確かさ）そのものの値となるため、バジェット表の因子に盛り込んで合成標準不確かさを算出した（表２）。

表２　バジェット表

因子	標準不確かさ U（X_i）	評価方法 根拠/タイプ	感度係数 C_i	U_cへの寄与（N） $\lvert C_i \rvert \times$ U（X_i）
a	0.016846647	15回の反復測定（15㎜幅）／A	5.20025	0.0876
b	0.577350269	JIS規格/B	-0.04816	0.0278
σe_3				2.6056
σe_4				3.5863
合成標準不確かさU_c				4.4338

結果として、Ucの値は4.4338（N）となったが、因子ａとｂを除いた場合のUc'の値が4.4329（N）であるため、現行のJISの標準偏差を表す有効数字が３桁であることを考えると、ａとｂの不確かさが影響しない事になる。つまり、因子ａと因子ｂのUcに関する寄与は、３次誤差および４次誤差の寄与に比べはるかに小さい事が判った。

４．まとめ

紙の引張り試験の不確かさは、因子として考えた試験片の幅とチャック間隔より、反復と繰り返しの誤差の方が大きかった。このように、測定条件を因子に取った実験を行うことによって、測定条件の不確かさへの寄与の大きさを知ることができる。今回のように設定した因子の寄与が小さいことが分かった場合には、その条件を含めた枝分かれ実験の解析によって不確かさを評価してもいいことの裏付けとすることができる。

今回は、標準試料が無い場合の不確かさの算出方法を学ぶために、試みとして行ったものである。バラツキの因子と考えられる温度・湿度条件や、試験員の違いなどは考慮していない。このため、真の不確かさを求めるには、因子の洗い出しや、因子の絞り込みのための実験が必要となる。

謝辞

今回の報告にあたりご指導頂いた㈱産業技術総合研究所 計量標準総合センターの小池昌義氏に感謝いたします。

参考文献

１）榎原研正，㈱産業技術総合研究所　：不確かさ評価入門，15P，Version2007-03-03.

【ノート】

リサイクル対応型シール離解性評価法に関する経過報告

製紙スタッフ　　河部千香　齊藤将人

Progress report of standard test method for the wet disintegration potential of recyclable seal

Chika Kawabe and Masato Saito

１．はじめに

平成11年度から、㈶古紙再生促進センター・㈳日本印刷産業連合会のリサイクル紙製商品研究委員会（当センターも委員として参加）は、古紙リサイクル阻害要因を排除することを目的にリサイクル対応型紙製商品開発促進対策事業を推進している。その事業の一環として、平成17年度、リサイクル対応型シール（全離解可能粘着紙）の標準試験法（図１）[1)]を確立し、平成18年10月より運用してきた。しかし、この試験法に関して、リサイクル対応基準をクリアしたにもかかわらず、試験用の６カットスクリーン（スリット間隙 150μm）の通過紙料に著しい粘着性を有するものが残っている可能性があるとして問題提起がなされた。そこで、平成20年度の事業として、標準試験法によるリサイクル適性評価の妥当性を再検討した[2)]。本報では、その経過について報告する。

２．実験方法

２.１　ホールパルプ手すき・粘着物転移法

予備試験として、リサイクル対応型シール（以下 対応品）、および非対応型シール（以下 非対応品）を含めた３種類の試料について、シール５g、上質紙45g、水酸化ナトリウム（添加率 対繊維 0.1%）、水2000mℓ（水温30℃）を入れ、JIS標準離解機により20分離解した。その後、30g/㎡の手すき紙を作製し、ろ紙に転移させ、回転ドライヤーにより乾燥した。そのろ紙をOil Blue Nエタノール溶液により染色し、80%エタノール水溶液で洗浄し、乾燥した後、画像解析によりきょう雑物を測定した。

２.２　ろ液評価法

予備試験として、対応品、および非対応品の２種類の試料について、シール６g、水300mℓ（水温30℃）を入れ、ミキサーで30秒×４＝２分間離解した。150mesh篩でリジェクトとアクセプトに分別し、各々を希釈した後、ガラス繊維ろ紙にとり、セルロース繊維ろ紙で挟んで熱風乾燥機を用い、105℃で１時間乾燥した。ガラス繊維ろ紙とセルロース繊維ろ紙を静かに剥がした後、各々を0.01% Oil Blue Nエタノール溶液により染色し、50%エタノール水溶液で洗浄した。風乾した後、画像解析によりきょう雑物を測定した。この際、セルロース繊維ろ紙に転写したものを強粘着異物、転写しなかったものを弱粘着異物とした。

２.３　６カットスクリーン通過紙料の粘着性評価

リサイクル対応型シール標準試験法に加え、通過紙料の粘着性評価手法として平成16年度に行われた手法に準じて以下のように行った。６カットスクリーン通過分を捕集し、その紙料を用いて手すき紙を作製し、ろ紙で挟んで回転ドライヤーにより95℃で４分間乾燥した。

この後、予備試験としては、手すき紙とろ紙を実際に静かに剥がした時の粘着性を感覚により確認した。本試験としては、３つの予備試験を参考に、ろ紙と手すき紙の各々を0.01% Oil Blue Nエタノール溶液により染色し、50%エタノール水溶液で洗浄した。それぞれを105℃で４分間乾燥した後、画像解析（Spec*Scan2000）によりきょう雑物の測定を行った。

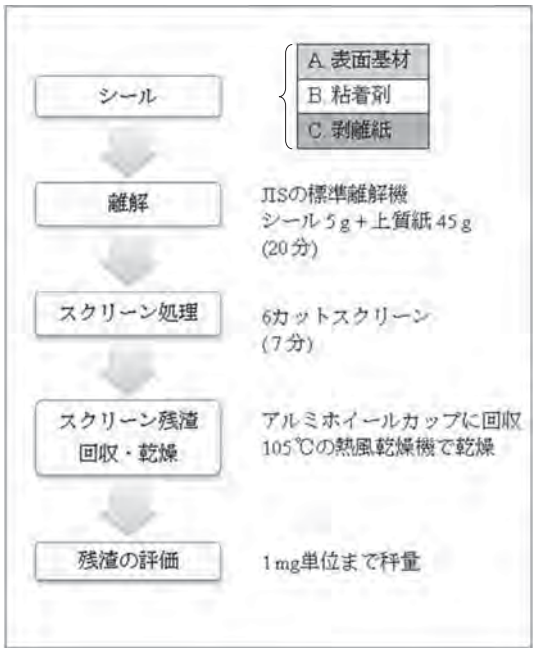


図１　リサイクル対応型シール標準試験

３．結果

３.１　ホールパルプ手すき・粘着物転移法

全てのシートで多大な粘着性が確認されたため、顕著な差を見出すのが困難であり、また、スキャナーのしきい値の設定により検出個数が逆転することもあり、本手法での評価は難しいという結論になった。

３.２　ろ液評価法

リジェクトは、対応品では微細化し、非対応品では明らかに粗大な状態で残存していた。アクセプトは、対応品では微細化した粘着物が多く見られ、非対応品では可視の粘着物がほとんど見られなかった。よって、この手法により対応品と非対応品に明確な差を見出すことができると考えられる。

３.３　６カットスクリーン通過紙料の粘着性の評価

予備試験として、対応品２種と非対応品１種の計３種類の試料で標準試験を行った結果、対応品では平均値51.3mgと6.3mg、非対応品は428.3mgとなり、顕著な差がみられた。実際に剥がして粘着性を確認したところ、ほぼ全ての試料で少なからず粘着性があると感じられた。

そこで、本試験として対応品、および非対応品を含む全10試料について評価を行った。非対応品は残渣重量が196－930mgと多いが、一方、対応品は50mg以下となり、非対応品と対応品の間に、明確な差を見出すことができた。染色の結果を表１に示す。

表１　粘着異物転写率評価結果

試料名	粘着異物個数（個/200㎠）		転写率(%)
	手すき紙	ろ紙	
1．対応型	1947	101	5
2．対応型	1724	350	17
3．対応型	816	38	4
4．対応型	1363	33	2
5．対応型	1288	33	2
6．対応型	1899	55	3
7．非対応型	481	143	23
8．非対応型	68	36	35
9．非対応型	73	29	28
10．非対応型	387	53	12
リサイクル対応品転写率　平均			6
非対応品転写率　平均			25

粘着異物サイズ≧φ100μm
(転写率)＝(ろ紙の粘着物個数)/{(手すき紙の粘着物個数)＋(ろ紙の粘着物個数)}×100

６カットスクリーン通過紙料による手すき紙には非対応品の場合に比べ、対応品に多くの粘着異物が確認されたが、対応品の転写したろ紙上には粘着物が少なかった。つまり、対応品の粘着異物は分散し、アクセプト側で検出されるが、その粘着性は弱く、転写率（強粘着物の割合）という観点からみると、標準試験法の結果と相関が認められるといえる。

４．まとめ

平成20年度の報告書では、「リサイクル対応品はアクセプト側に粘着異物を残しているが、非対応品と比べると強粘着異物はほとんど存在しない。よって、作業量等を考慮し、現行の標準試験法・判断基準によるスクリーン残渣の重量でリサイクル適性を判断することが好ましい」としている。

ただし、「リサイクル適性ランクリストにおける『リサイクル対応型シール（全離解可能粘着紙）』の定義について、リサイクル対応型印刷資材データベースに登録されているもののみとすることを明確化し、同データベースへの新規登録要望があった場合には、標準試験法に基づく試験結果（残渣量評価）、および、必要に応じて、今回実施した粘着性評価手法を参考に、アクセプト紙料を用いた手すき粘着性評価

の実施を求める」としている。

今回実施したろ液評価法もシールのリサイクル適性評価として有効である可能性があるが、この手法を適用するためにはさらなる定量化の検討が必要である。また、本試験で実施した手法についても、シールの粘着性評価手法として確立されたものではないため、改善や検討が必要となる可能性もある。

謝辞

本研究にご指導を賜った本委員会の関係者に深謝いたします。

参考文献

１）㈶古紙再生促進センター・㈳日本印刷産業連合会：古紙リサイクル対応型シール・UVインキの標準試験法確立と評価基準設定に関する調査報告書，平成18年３月

２）㈶古紙再生促進センター・㈳日本印刷産業連合会：リサイクル対応型印刷物の製作及び普及に関する調査報告書，平成20年３月

【ノート】

高耐久ハードコーティングの開発と高度応用

― 高耐久DLCコーティングを応用した骨生検器具の開発 ―

機械電子スタッフ　真野　毅*　田中翔悟*　中山　洋
静岡県立静岡がんセンター　高橋　満
株式会社ホリックス　堀内利雄　堀内喜久二
ビヨンズ株式会社　石川和彦　遠藤浩久

Development of Highly-Durable Hard Coatings and Their Application

Development of Surgical Devices using Highly-Durable DLC Coatings

Tsuyoshi Mano, Shogo Tanaka, Hiroshi Nakayama,
Mitsuru Takahashi, Toshio Horiuchi, Kikuji Horiuchi,
Kazuhiko Ishikawa and Hirohisa Endo

1．はじめに

材料の機能はその表面を改良するだけで大幅に向上できるため、薄膜などの表面処理の研究開発が盛んに行われている。中でも、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）薄膜は、高硬度、耐摩耗、化学的に安定などの優れた特徴を備えたハードコーティングであり、金型や切削工具など機械金属分野への応用展開が期待されている。本研究では、材料分野で適用が進んでいるDLCの用途を広げるため、耐久性に優れたDLCコーティングを医療分野へ応用することを目標とした。DLCを硬質な骨組織を対象とした整形外科用の手術器具にコーティングすることで、切れ味や耐摩耗性の向上などの効果が期待されることに着目し、医療機関、県内企業との連携のもとで研究を行った。医療現場において、患者のクオリティオブライフ（QOL）の向上が重要視されている中で、耐久性に優れ、かつ患者負担を軽減できる手術器具を開発する意義は高い。本報では、ハードコーティング技術を応用した新しい整形外科用の骨生検器具を開発し、共同研究企業によって実用化されたので報告する。

2．骨生検器具の概要および課題

骨のがんといわれる骨腫瘍の診断をするには、腫瘍の一部を採取して検査する骨生検という手法が使われている。国内の骨生検に多く用いられている外国製の太い生検針は、患者に大きな負担がかかるだけでなく、高価でありながら耐久性に乏しいことが知られている[1)]。

本研究では、現在の骨生検の課題を解決するために、医療機関、県内企業との共同により患者負担の少ない骨生検器具を考案した[2)]。本器具による手術方法の一例を図１に示す。細いガイドピンを骨内の病変部に刺入した後に保持器具を入れ、その後、生検針を挿入するもので、先端が鋭いガイドピンは目的の部位に正確に到達する。骨病変の正確な生検ができ、手術時間の短縮が図られることから患者負担が大幅に軽減される効果がある。

この新しい骨生検器具では、患者負担軽減のために生検針をできる限り細くすることが要求され、さらに骨との接触に耐える強度と刃先の摩耗抑制が不可欠である。器具の実用化までには改良の余地が残されていた。

*）現　高度コーティングプロジェクトスタッフ

【ノート】

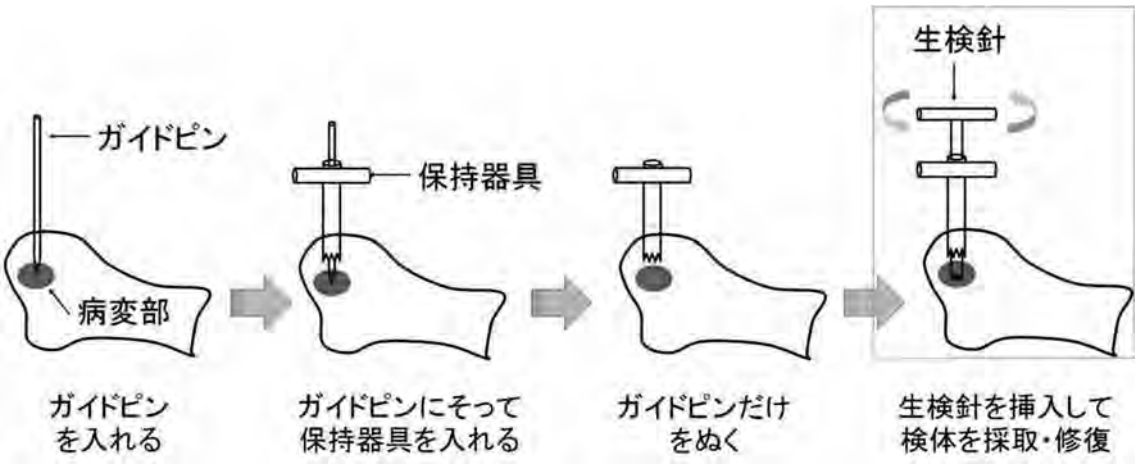


図１　骨生検器具による手術方法の例

３．DLCコーティングによる骨生検器具の改良と実用化

当センターでは、DLCコーティングの欠点であったはがれやすさを克服し、耐久性を向上させる研究を行ってきた。この成果を活用して、本器具素材の表面に高硬度で耐摩耗性に優れた高耐久DLCコーティングを施すことで、切削抵抗の軽減や刃先摩耗の抑制などの効果が期待される。共同研究企業が導入した複雑形状物へのDLC成膜が可能な実用生産機により、骨検体の採取・修復に使用する生検針に高耐久DLCコーティングを施した。

コーティングした生検針について、人骨を模した模擬骨による耐久性試験を行った結果、コーティングによって切削抵抗の低減と刃先の耐摩耗性の向上が確認された。なお、切削抵抗、耐摩耗性およびDLCの生体適合性の評価については既報[1)]を参照されたい。高耐久DLCをコーティングすることにより、生検針を小径化することができ、手術における患者負担を低減することが可能になった。

以上のように、高耐久化に加え、患者負担の軽減にも寄与する新しい骨生検器具を開発し、現在までに共同研究企業による製品化に結びついている。図２に製品化したDLCコーティング骨生検セットを示す。本製品は、今後大学病院等を中心に販路を広げていく予定である。

図２　開発したDLCコート骨生検器具セット（製品）

４．まとめ

医療機関、県内企業との連携により、患者負担を軽減でき、かつ耐久性に優れる新しい手術器具を開発した。高い信頼性が求められる医療分野におけるDLCコーティング応用により、ハードコーティングの用途はさらに広がるものと考えている。

今後の展開として、長寿命化が要求される金型など機械金属分野でも適応可能なコーティング技術の開発を進める計画である。

本研究の一部は、文部科学省都市エリア産学官連携促進事業（富士山麓エリア）可能性試験の助成により実施した。

参考文献

１）真野毅、中山洋、高橋満、堀内利雄、堀内喜久二、石川和彦、遠藤浩久：静岡県工業技術研究所研究報告,１,73（2008）
２）「骨検体採取・修復治具セット及び骨検体採取・修復方法；特開2008-237302

【ノート】

介護福祉施設におけるセンサシステムの開発（第２報）

機械電子スタッフ　中山　洋　田中翔悟*　真野　毅*
株式会社富士セラミックス　岩崎君男　福島利博　鈴木嘉幸
株式会社オーエステクノロジー　尾崎研三

Development of Sensing Systems for persons in Nursing Home(2nd Report)

Hiroshi Nakayama, Shogo Tanaka, Tsuyoshi Mano,
Kimio Iwasaki, Toshihiro Fukushima, Yoshiyuki Suzuki and Keozo Ozaki

１．はじめに

日本は超高齢化社会を迎えており、介護福祉分野では今後、人の代わりとなる機器やセンサ類などの必要性が高まっていくことが予想される。そこで昨年度、介護福祉施設の現状や現場の声を聞くために、施設を訪問して実態・ニーズ調査を行った。その結果を踏まえ、ベッド上での転倒・転落危険検知センサシステムの試作を行った[1)]。本年度は、そのセンサシステムの試作改良、試用評価及び実利用と、屋内での位置情報検知に関する検討を行ったので報告する。

２．方法

２.１　センサシステムの試作改良

ベッド上における被介護者の動き検出情報を、ケアセンターなどの遠距離の場所に無線報知できるようにするために、複数のZigBee[2)]無線中継器を有するセンサシステムに改良した。

２.２　試作センサシステムの試用評価と実利用

２.１で試作したセンサシステムについて、試用評価・改良した後、介護福祉施設において実利用を実施した。

２.３　屋内での位置情報検知に関する検討

介護福祉施設での被介護者の位置情報を把握するために、ZigBee無線中継器を用いる方法を検討した。そしてZigBee位置情報検知システムを試作し、試用評価を行った。

３．結果

３.１　ベッド上での転倒・転落危険検知センサシステム

介護福祉施設のさまざまな状況に対応させるために、ZigBee動き検出センサと受信部との間に、３つのZigBee無線中継器を有するセンサシステムを試作した。試作センサシステムの試用評価・改良を行った結果、ZigBee無線中継器間の通信距離は約40ｍであり、最大通信距離は約160ｍであることがわかった。複雑な建物形状であっても、無線中継器を形状に合わせて配置すれば、遠距離の場所までセンサ情報を無線報知できることが確認された。

そこで、最近主流となっているユニットケア型の介護福祉施設にご協力頂き、実利用を実施した。被介護者は個室を利用しており、夜間、ベッド脇の簡易トイレに行く時にベッドから降りるが、その時に転倒・転落の危険性があるとのことであった。そこで、試作センサシステムの検知エリアをベッド上の降り口に向けて設置した。設置した動き検出センサを図１に示す。

受信部は夜間における報知場所に設置した。報知場所が遠距離で見通しの悪い所にあったため、ZigBee無線中継器をセンサと受信部の間に２ヶ所設置した。設置したZigBee無線中継器の一例を図２に示す。

実利用を行った結果、試作センサシステムの判別処理[1)]（設定時間：15秒、閾値超過回数：２回以上）によって、被介護者が、夜間ベッドから降りようとする転倒・転落の危険性のある動きを、遠距離の離

*）現　高度コーティングプロジェクトスタッフ

図１　施設に設置したZigBee動き検出センサ

れた場所に報知できることが確認できた。

図２　施設に設置したZigBee無線中継器

３.２　屋内での位置情報検知に関する検討

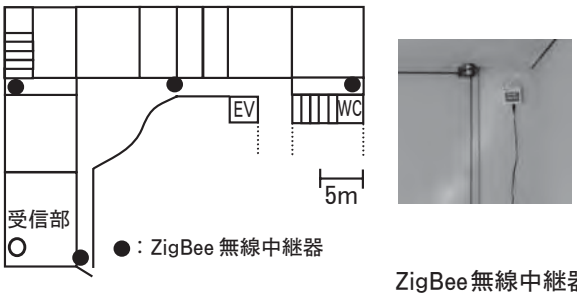
小型化、省電力化、低コスト化に有利な新規ZigBee無線技術は、センサ用無線通信に適した技術である。このZigBee無線通信強度を計測することによって、２つの無線中継器と携帯端末との位置関係が把握できることが確認された。このことから、センサ計測と同時に人の位置情報の検知も可能になり得る。そこで屋内における人の位置情報を、ZigBee無線中継器と携帯端末を用いて検知できるシステムを試作した。試作した屋内ZigBee位置情報検知システムについて、当センターで試用評価を行った。ZigBee無線中継器と受信部の建物内配置図と、無線中継器の配置写真例を図３に示す。

携帯端末は、被介護者が抵抗感なく使用できるようにするために、お守り袋に入れた状態で首からぶら下げて行った。用いた携帯端末とお守り袋の写真を図４に示す。

試用評価の結果、お守り袋を持った人が、現在どこのZigBee無線中継器の近くに居るのか、すなわち建物のどこに居るのか、受信部である試作プログラムソフト（ノートパソコン）上で表示することができた（図５）。このことから、試作ZigBee位置情報検知システムにより、屋内において大まかな人の位置を把握できることがわかった。

４．まとめ

ベッド上での転倒・転落危険検知センサシステム



建物内配置図

ZigBee無線中継器の配置例

図３　位置検知における建物内配置図とZigBee無線中継器

図４　携帯端末とお守り袋

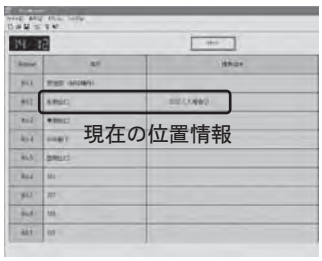


図５　試作位置検知プログラムによる人の位置情報の把握

の試作改良を行い、介護福祉施設において実利用を実施した結果、夜間、被介護者がベッドから降りようとする転倒・転落の危険性のある動きを、遠距離の離れた場所に無線報知できることが確認できた。今後も引き続き実利用を行い、試作センサシステムの最適化や使い勝手などを検証していく予定である。

屋内におけるZigBee位置情報検知システムを試作・試用評価した結果、人の位置情報の把握ができることがわかった。高精度な位置情報ではなく廉価なシステムとして、またセンサの無線通信計測と同時にできる点で有効な方法になり得ると考えられる。

参考文献

１）中山，真野，渋谷，岩崎、福島，鈴木、尾崎：静岡県工業技術研究所研究報告，１，78-82（2008）

２）阪田史郎：ユビキタス技術センサネットワーク，㈱オーム社（2006）

【ノート】

高耐久コーティング技術によるダイカスト金型の長寿命化に関する研究

機械電子スタッフ　　田中翔悟*　真野　毅*

Study on Improvement of Durability of Casting Die using Highly-Durable Hard Coating Techniques

Shogo Tanaka and Tsuyoshi Mano

1．はじめに

ダイカスト法は、溶かしたアルミ合金等を金型に高速、高圧注入し、精巧な鋳物を大量生産する鋳造法である。静岡県は、ダイカスト法の金型により全国２位の生産額を有している。近年では、高速生産によるサイクルタイムの短縮、成型精度の向上による後加工の簡略化（アズキャスト化）などへの要求が強まり、型寿命の延長などダイカスト金型の性能向上が急務となっている。

ダイカスト金型の長寿命化に向けて、当センターで開発に取り組んできた高耐久コーティング技術[1)]を応用できる可能性がある。本研究では、ダイカスト金型に適したコーティング技術を開発するための事前実験として、現行のコーティング技術によって金型の劣化要因の一つである「溶損」（溶融金属との合金化による金型部材の溶解）がどの程度抑制できるかを評価した。

2．実験

2.1 試験片

ピン形状（φ10㎜×100㎜）のテストピース（以下TPと表記）（図１）に窒化処理およびPVD法によるコーティングを施した。TPの材質は、ダイカスト金型の部材として多く用いられている熱間金型用鋼材（SKD61）とした。

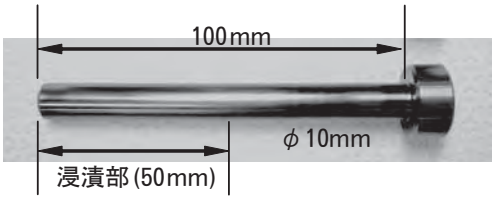


図１　TP外観

2.2 成膜処理

窒化処理およびPVDコーティングはビヨンズ㈱に配備された生産装置（軟窒化炉およびアークイオンプレーティング装置）によって実施した。PVDコーティングの膜厚は約８μ㎜とした。

2.3 試験方法

溶融したアルミニウム合金（ADC12）中にTPを50㎜浸漬し、30rpmで回転させる溶損試験を行った。図２に試験装置の概略を示す。アルミ溶湯温度は約670℃とし、試験時間0.5h、１h、２h、３h、４h後のTPについて、表面に付着したアルミを除去した後、重量測定を行い、試験前の重量から差し引くことによって重量減少（溶損量）を算出した。また、CCDマイクロスコープ（キーエンス製：VHX-100）により表面状態の観察を行った。

3．結果・考察

試験後のTPの溶損量を図３に示す。表面処理を施していないもの（ノンコート品）は２hの試験で著しく溶損している（図４左）。溶融金属の液面に

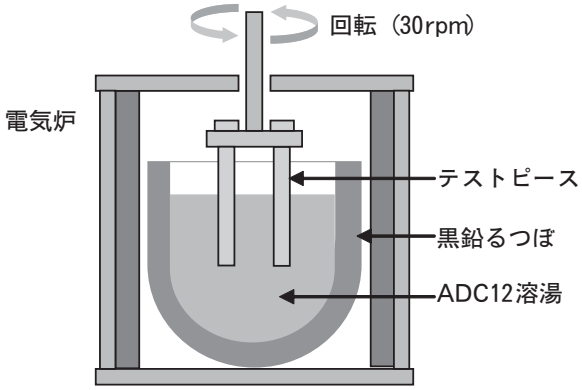


図２　試験装置の概略

*）現　高度コーティングプロジェクトスタッフ

接する部分が大きく減耗しており、特に回転の進行方向にあたる部分の損耗が激しいことがわかった。損耗量は約5.6gfであり、これは概算でピン浸漬部総重量の19%にもあたる。窒化処理を施した場合（図４右）、試験時間２hの溶損量はノンコートの約１/２に抑えられたものの、液面に接する部分の損耗はノンコートと同様に著しかった。なお、ノンコート、窒化のTPに関しては、２h以上の試験での損耗が激しく、実用に耐える限界を超えたと判断したため、３h、４hの試験は実施しなかった。

PVD処理を施したものは耐溶損性が大幅に改善され、４hの長期試験においても大きな損耗は見られなかった（図５左）。緻密で耐熱性、耐摩耗性に優れたPVDコーティングによって部材と溶融金属の接触が抑制され、耐溶損性が向上したものと考えられる。TP表面には液面部の著しい損耗は見られなかったものの、数㎜径の穴状の損耗部が全体にわたって点在していた。全面に減耗するのではなく、点状に分布していることから、コーティング自体の劣化よりも、コーティング内部に存在する欠陥が強く影響して溶損が進行していると考察される。

窒化処理した上にPVDコーティングしたもの（図５右）はPVDのみの場合に比べて溶損量が減少した。溶損による穴の数も減少し、優れた耐溶損性を示すことが確認された。この要因として、

① 部材表面の反応性の低下

② 部材自体の硬さ・耐摩耗性の向上
（PVDコーティングの密着性向上）

③ コーティングの欠陥の低減

などが考えられる。

４．まとめ

表面処理とコーティングを複合させることによって、金型部材の耐溶損性を大きく向上できる可能性が示された。今後は溶損メカニズムの解明と、熱サイクル特性、耐焼き付き性など他の要因についても検討し、ダイカスト金型を長寿命化させるコーティング技術の開発を進める予定である。

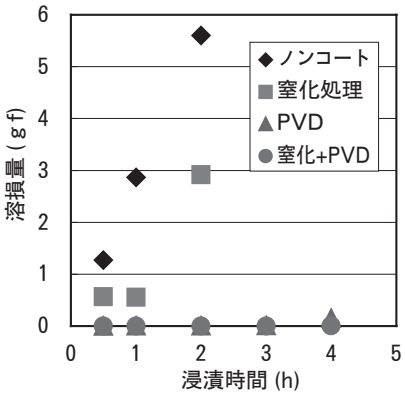


図３　試験時間に対する溶損量の比較

謝辞

本研究を実施するにあたり、ご協力いただいたビョンズ㈱産業機械事業部の石川和彦氏、同部メタルコート課の遠藤浩久氏に感謝の意を表します。また、工業技術研究所材料科の岩澤秀氏、増井裕久氏に感謝いたします。

参考文献

１）真野毅：表面技術，58，18（2007）

図４　２h試験後のTP（ノンコート、窒化）

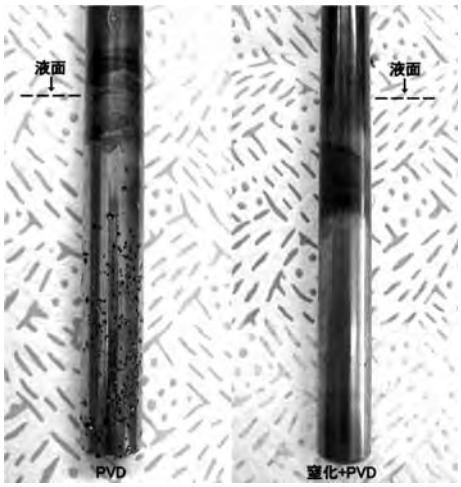


図５　４h試験後のTP（PVD、窒化＋PVD）

【抄録】

DLCコーティングを応用した整形外科用デバイスの開発

富士工業技術支援センター　　真野　毅　田中翔悟

Development of Surgical Devices using Diamond-Like Carbon Coatings

Tsuyoshi Mano and Shogo Tanaka

テクノサロン富士山麓2008講演要旨集,15（2008）

ダイヤモンドライクカーボン（DLC）コーティングは、高硬度、耐摩耗、化学的安定性などの特徴を備え、金型や切削工具等への応用展開が期待されている。当センターでは、DLCの耐久性を向上させる研究に取り組んできた。本研究では、機械金属分野で適用が進んでいるDLCの用途を広げるため、高耐久DLCコーティングを医療分野へ応用することを目標とした。DLCを整形外科用の手術器具にコーティングすることで、切れ味や耐摩耗性の向上などの効果が期待されることに着目し、医療機関、共同研究企業との連携のもとで検討を行った。その結果、耐久性に優れ、かつ患者負担を軽減する新しい整形外科用デバイスを開発し、共同研究企業により製品化された。高度な信頼性が要求される医療分野でのコーティング応用により、DLCの今後の用途はさらに広がるものと予想される。

【抄録】

DLCコーティングを応用した外科用手術器具の開発

富士工業技術支援センター　　田中翔悟　真野　毅

Development of Surgical Devices using DLC Coating

Shogo Tanaka and Tsuyoshi Mano

SURTECH2008ポスターセッションアブストラクト集, 42（2008）

高硬度、耐摩耗、化学的に安定などの優れた特徴を備えたダイヤモンドライクカーボン（DLC）コーティングは、金型や切削工具等への応用展開が期待されている。

当センターで耐久性向上技術の開発を行ってきたDLCの用途を広げ、医療分野へ応用することを目標として、医療機関、共同研究企業との連携のもとで研究を進めた。

骨腫瘍の採取に使用する中空のドリル（生検針）にDLCコーティングを施し、模擬骨の切削による評価試験を行ったところ、コーティングによって生検針の耐摩耗性が大幅に向上することがわかった。

検討の結果、高耐久性に加え、患者負担の軽減にも寄与する新しい外科用手術器具を開発し、共同研究企業による実用化に成功した。

今後は、医療器具への応用展開のほか、長寿命化が要求される金型など機械金属分野への応用も進めていく。

REPORTS
OF THE
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE
OF SHIZUOKA PREFECTURE, HAMAMATSU

静岡県工業技術研究所
浜松工業技術支援センター研究報告

静岡県工業技術研究所

浜松工業技術支援センター

浜松市北区新都田1丁目3番3号

INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE OF SHIZUOKA PREFECTURE, HAMAMATSU

1-3-3 Shinmiyakoda, Kita-ku, Hamamatsu city, Shizuoka, 431-2103 Japan

【報告】

フェムト秒レーザーによる飲食用氷塊内部へのマーキング

レーザー計測制御プロジェクトスタッフ　松田　稔
株式会社大信製作所　近藤信昭

Laser Marking inside a Block of Edible Ice by Use of Femtosecond Laser Processing

Minoru Matsuda and Nobuaki Kondoh

The restaurant and the bar world needs to draw letters and figures inside an ice block. We have been developing the inner marking technique for various transparent materials by use of femtosecond laser processing. In this study, we performed the practical marking inside the edible ice block with the femtosecond laser and the scanning technique of laser beam. The result of this study indicates feasibility of applying the femtosecond pulses to the eating and drinking industries.

1．はじめに

共同研究相手先である㈱大信製作所は、氷塊を溶解して様々な形に成型する機器「アイスモールド」（図１、特許第3588775）を開発・販売している。この機器は金属の熱伝導を利用して氷を溶解し、図２に示すように氷を様々な形に成型することが可能である。近年、「アイスモールド」を導入・利用している飲食業界が、成型した氷にさらなる商品価値を付加するために、氷内部へ任意の文字や像を描画することを要望している。現状では、機器（図１）の型の内面に、あらかじめ文字や模様を作成しておくことにより、氷の表面を凹ませて文字や模様を入れている（図３）。しかし、あらかじめ型に作られた文字だけしか描画できない、氷は表面から溶けるため彫り込んだ文字の持続時間が短い、等の弱点がある。そのため、氷の内部に文字や模様を直接描画する技術の開発が望まれている。

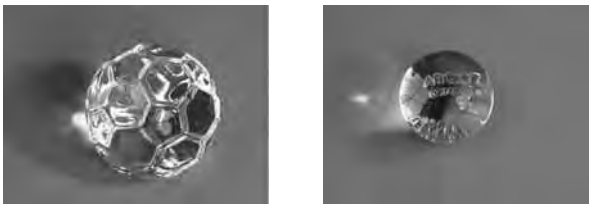
図１　氷溶解型成型器「アイスモールド」

一方、我々はフェムト秒レーザー加工の産業応用を目指して、レーザー光の照射制御基盤技術の開発に取り組んでいる。フェムト秒レーザーは、非常に短い時間幅（≒100×10^{-15}秒）の光パルスを一秒間に数千回程度繰り返して発するレーザーである。フェムト秒レーザー光を用いた材料加工は、加工部周辺への熱的な影響が著しく低い、難加工材料の加工が可能、透明材料内部の局所加工が可能という特徴を持つ[1)]。

そこで我々は、氷内部へ任意の文字や図形を直接描くことを目的として、フェムト秒レーザー光とビーム走査技術を用いて、氷内部に視認性の高い三次元像を描画することを試みた。

(a)球形に成型　(b)ハート型に成型

図２　アイスモールドによる氷成型例



(a)サッカーボール模様　(b)文字刻印

図３　成型による氷表面への文字・模様入れの例

【報告】

２．実験方法・装置

２.１　実験装置

実験装置の基本的な構成を図４に示す。波長805 nm、パルス幅約80fs、パルス繰返周波数１kHz、平均出力約300mWのフェムト秒レーザー再生増幅器光を、ND（Neutral density）フィルタで光量を制御後、対物レンズで氷内部に集光する。加工対象の氷は、コンビニエンスストアで市販されている飲食用氷を使用した。氷はグラスに入れた飲料に浮かべることを前提としているので、約40×50×40㎜の大きさに切り出した。レーザーを入射する氷の面は、あらかじめ平面に整えた。氷が透明体であること、できるだけ氷塊の中心部への描画が望まれていることを考慮して、集光用レンズには、開口数0.26、作動距離30.5㎜の対物レンズを使用した。

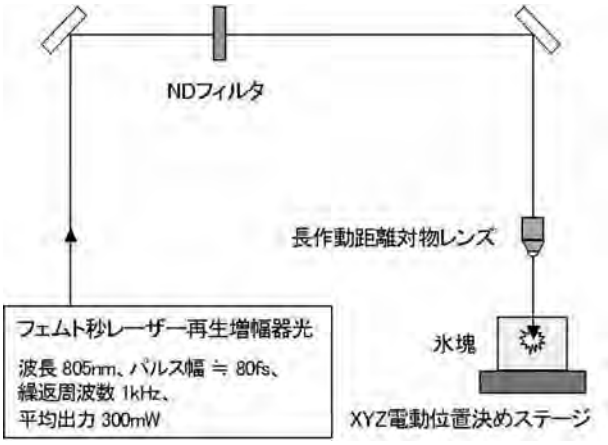


図４　実験装置の概要

２.２　レーザービームの回転走査

一般にフェムト秒レーザー加工では、加工対象試料を移動して加工するので、レーザーの集光点径程度（数十～数百μm）の微細な加工が行われる。今回の氷塊内部加工においては極端な微細加工ではなく、視認性の良い数㎜程度の幅を持った加工痕が必要とされる。このことを実現するためのアイデアを図５に示す。ウェッジプリズムにレーザービームを通過させるとウェッジ角に依存した偏角でビームを偏向することができる。この時ウェッジプリズムを回転すると、レーザービームは円軌跡を描く。円軌跡を描かせながら加工対象試料を移動すると、加工幅を広げることができる[2)]。

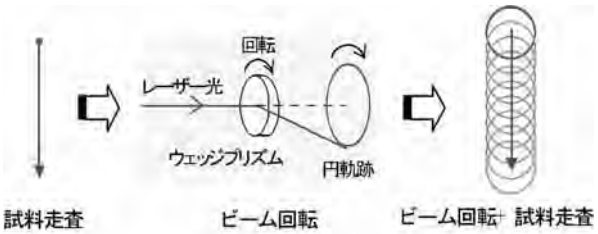


図５　ウェッジプリズムによるビーム回転走査

回転ウェッジプリズムを採用した実験装置の概要を図６に示す。基本的な構成は図５に示したものと変わらないが、集光レンズの前段に回転ウェッジプリズムを挿入し、回転走査しているビームを試料に集光して加工する。描画痕の視認性を高めるために、レーザービームを、高速回転（5,000rpm）するウェッジプリズムを通過させた後に集光した。集光点はステージによる氷塊の動きとは独立して円を描くため、直線移動中に描画する幅が拡大する[2)]。

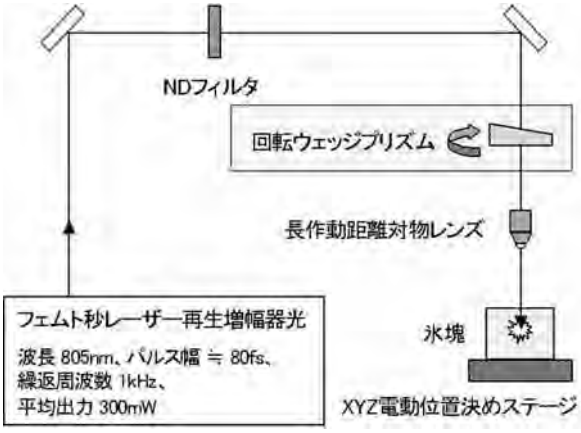


図６　回転プリズムを用いた実験装置概要

３．実験結果と考察

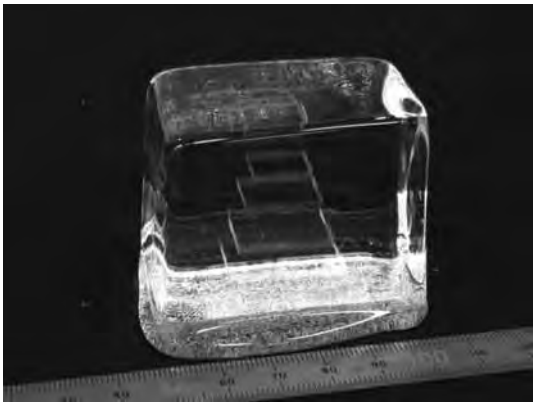
３.１　氷塊内部への描画結果

図４の実験装置で、大きさ約40×50×40㎜の氷塊内部中央に、大きさの異なる正方形６層で構成されたピラミッド状の三次元像（大きさ約20×20×30㎜）を描画した。結果を図７に示す。図７において、(a)は斜め上方から見た図、(b)は真横から見た図、(c)は上方（レーザー光の入射面）から見た図である。氷は、XYZ電動位置決めステージを用いて速度４㎜/秒で移動した。まず、一番下の四角を描き、焦点位置を段階的に上方へずらして三次元的に描画した。氷内部に三次元的に描画を行うことができた。しかし、共同研究相手である大信製作所から、描画痕の

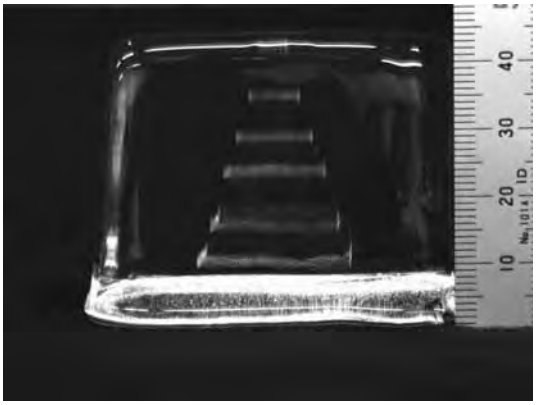
視認性の低さを指摘された。

3.2 レーザービームの回転走査を用いた描画結果

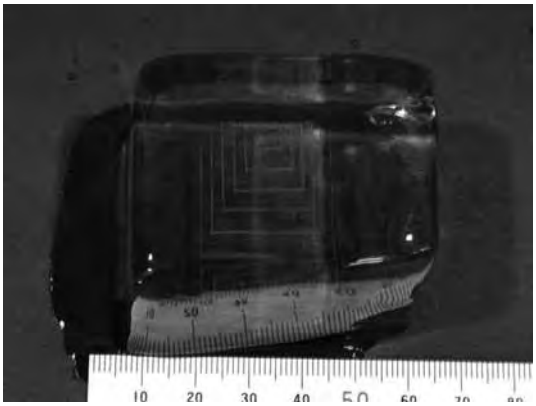
加工痕の視認性を高めるために、ビーム回転走査機構を組み込んだ図6の装置を用いた加工結果を図8に示す。図8中(a)斜め上方、(b)横方向、(c)上方向のいずれにおいても、ビーム回転走査を行わなかった場合の図7の加工痕に比べ描画像の視認性は著しく改善され、ビーム回転走査機構の有用性が確認できた。共同研究相手である大信製作所は、図8の結果について実用に耐える描画レベルであるとの判断を下した。



(a) 斜め上方から見た図

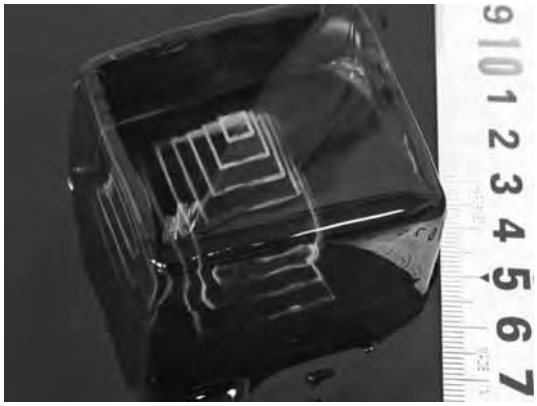


(b) 横方向から見た図

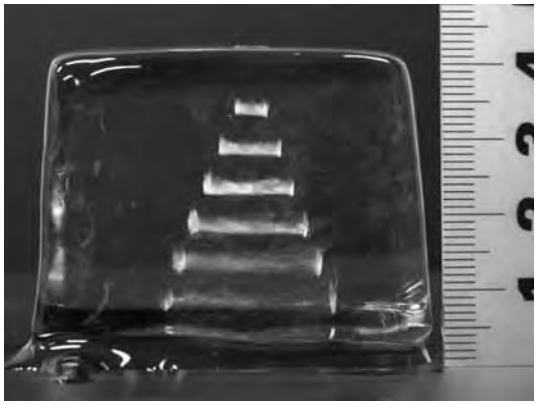


(c) 上方から見た図

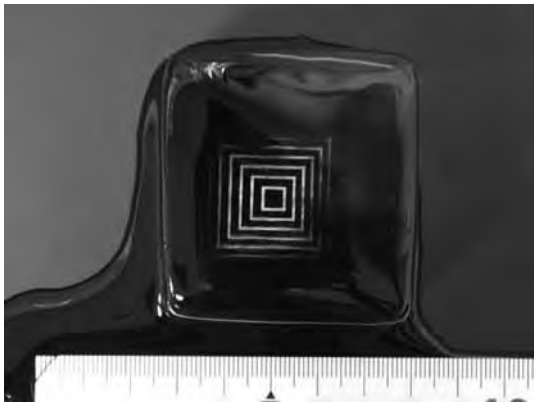
図7 氷塊内部加工結果



(a) 斜め上方から見た図



(b) 横方向から見た図



(c) 上方から見た図

図8 回転プリズムを用いた加工結果

３.３ 飲食業界での応用を目指した実証マーキング

フェムト秒レーザーとビーム回転走査技術を用いて実現した氷内部への三次元加工技術を、飲食業界で応用することを実証するための製品例を作成した。文字や図形を描くためには、前出のような直線のみの加工ではなくステージの動きに高い自由度を持たせる必要がある。工作機械の制御に広く使われているＧコードによる制御を可能としたステージを製作した。

結果を製作過程順に図９に示す。まず(a)氷塊内部に共同研究相手の社名「TAISHIN」と「ハート形」を各々異なる深さに描画する。次に(b)アイスモールドで成型すると、(c)のような製品ができる。実際に飲食業で使われることをイメージして、完成した氷をグラスに浮かせると(d)になる。飲食業界で使用するには必要十分な氷塊内部マーキングであると判断できる。

(a)　STEP1 氷塊に描画（TAISHIN+ハート）

(b)　STEP2 アイスモールドで成型

(c)　STEP3 球形に成型

(d)　完成 グラスに浮かべた商品例

図９　飲食業界へのビジネス展開を想定した加工サンプル例

４．結論

フェムト秒レーザー加工の飲食業界における応用の一つとして、氷塊内部に三次元像を描画した。ビーム円形走査技術を導入することにより、描画痕の視認性を飛躍的に向上することができ、本方法の実用化への目途をつけた。

飲食業界向けの実証加工品を製作し、本方法が実用レベルに達していることを確認した。

今後は、本成果の実用化に向けて、自由度の高い描画を行うための移動ステージの高機能化、描画像の視認性持続時間の延長方法、装置の製作費用等について検討する。また、飲食店への設置や使用環境を考慮した場合、フェムト秒レーザー以外のレーザーによる実現可能性についても探索する必要がある。

参考文献

１）緑川克美：フェムト秒レーザー加工，O plus E，21-９，(1999)，1130.

２）松田稔，土屋裕：フェムト秒レーザー加工における加工効率の向上，浜松工業技術センター研究報告，16，(2006)，77.

【報告】

樹脂シート用レーザー溶着装置の開発

光電子科　光スタッフ　渥美博安
株式会社ニチワ　　阿部留松

Development of Laser Welding System for Transparent Plastic Sheets

Hiroyasu Atsumi and Tomematsu Abe

Generally, plastic sheets have been joined using hotplate welding. However, hotplate welding has some drawbacks, such as high power consumption and distortion of the hot plate. To solve these problems, we carried out studies on applying laser welding to join plastic sheets. In this study, we developed the laser welding system using the semiconductor laser for transparent plastic sheets, and tried to weld low-density polyethylene（LDPE）sheets, and evaluated the processing speed.

１．はじめに

樹脂シート同士を溶着する手法として、熱板溶着法が普及している。加熱した鋼材を樹脂シートに押し付けて溶着するため、大きな鋼材を使用すれば、一度に広い面積を高速に加工することが可能である。一方、大きな鋼材を使用すると熱による変形や温度分布が不均一になる等の問題が発生し、溶着品質を安定させることが難しくなる。また、絶えず鋼材を加熱しているため、消費電力が大きいことも問題となっている。

我々は、樹脂シートの溶着にレーザー溶着法の適用を検討してきた[1),2)]。レーザー溶着法は、照射エネルギーを定量的に制御でき、かつ安定性も高いため、溶着品質の安定性の向上や、加工を開始するまでのセットアップ時間の短縮が期待できる。また、レーザーを走査して溶着するため、熱板溶着法のように、溶着線の形状に合わせた鋼板を用意する必要が無く、他品種少量生産に向いている。

本報では、半導体レーザーを光源とした溶着装置を試作して樹脂シート溶着試験を行い、加工速度の評価を行った結果を報告する。

２．方法

２．１　溶着方法

図１に、樹脂シートの溶着原理を示す。溶着する樹脂シート２枚を透明なガラス板と試料固定台に挟んで固定する。ガラス板の下側には、黒色塗装されたアルミニウムシートをレーザー光の吸収体として貼り付けてある。レーザー光は、ガラスを透過した後、黒色吸収体を加熱して樹脂シートを溶着する。黒色吸収体は幅を２㎜とし、レーザー光は、黒色吸収体全体に照射されるようにビームの径を調整した。

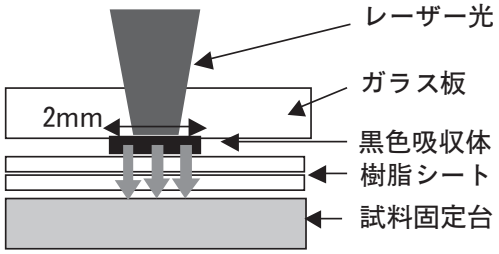


図１　溶着の原理

２．２　溶着装置

図２に、試作したレーザー溶着装置の概要を示す。光源は、光ファイバー出力型の半導体レーザー（スペクトラ・フィジクス社製、波長808nm、出力40W）を使用した。

照射ヘッドは、電動アクチエータに固定されてお

【報告】

り、指定した速度でレーザー光を走査することができる。また、図３に示す様に、光ファイバーから導いたレーザー光を２枚のレンズを用いて、約２㎜のビーム径に集光している。

図４に、照射ヘッドからの距離とビームの直径を測定したグラフを示す。今回の溶着試験では、黒色吸収体の損傷を抑えるために、ビームの中心部がなるべく平らになる約90㎜の位置でレーザー光を試料に照射した。

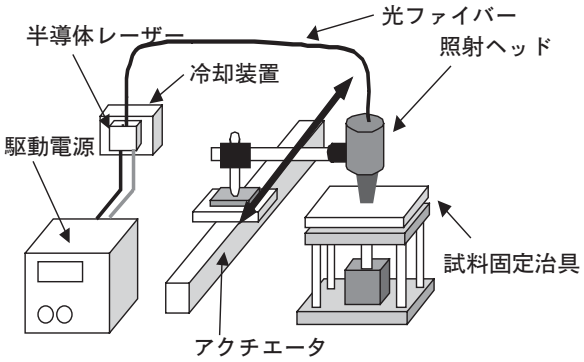


図２　レーザー溶着装置の概要

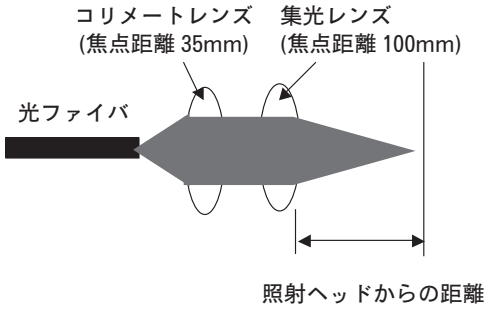


図３　照射ヘッド

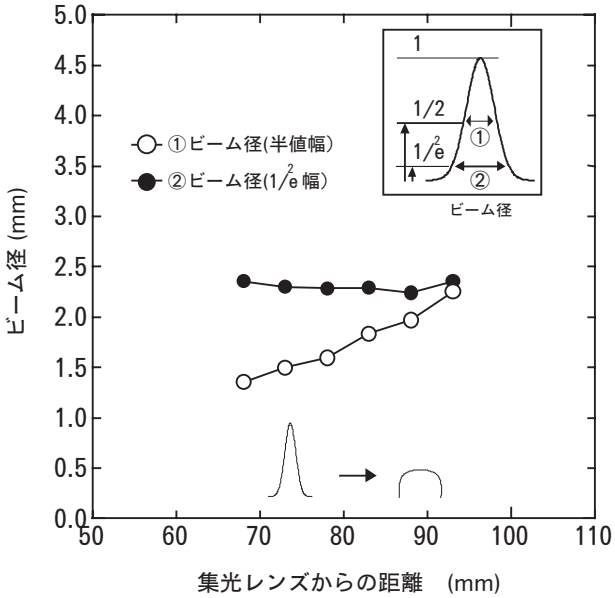


図４　照射ヘッドからの距離とビーム径

２．３　黒色吸収体の温度試験

溶着加工時に、レーザー光が黒色吸収体を通過した時の温度変化を調べるために、図５の様に、黒色吸収体の下側に熱電対を挟んで温度を測定した。使用した熱電対の詳細を下表に示す。

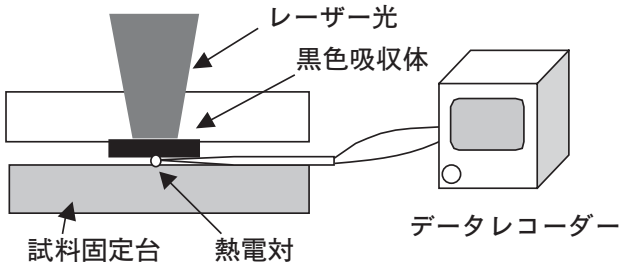


図５　温度測定試験

表　熱電対の仕様

項　目	仕　　様
型　名	ST-50B　理化学工業㈱
種　類	K型
線　径	50μm
測定範囲	最大300度
応答速度	0.4秒（95%）、0.04秒（65%）

２．４　溶着試験

透明な低密度ポリエチレン(LDPE)シートを２枚重ねて溶着実験の試料として使用した。LDPEシートの厚さは、50μm,100μmの２種類を使用した。図６に示す様に、縦100㎜、横50㎜の大きさのLDPEシートを２枚、試料固定台とガラス板の間に置く。試料固定台は、エアーシリンダーにより上側に移動し、LDPEシートを加圧しながら固定する。幅２㎜、長さ80㎜の黒色吸収体を樹脂シートの短軸方向に配置し、ガラス板の上側からレーザー光を照射する。

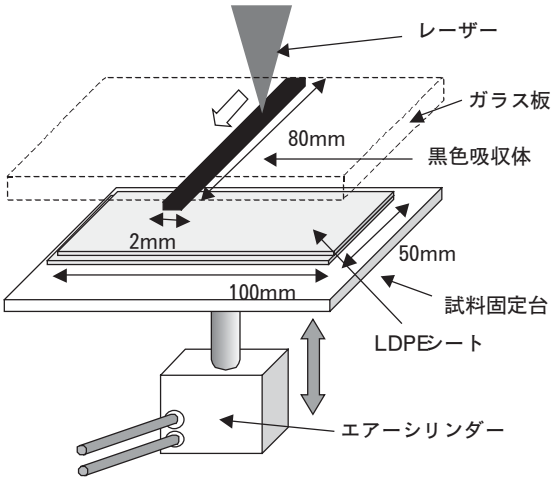


図６　溶着試験

２．５　評価方法

溶着したLDPEシートを幅15㎜に切り取り、図７の様に両端を引っ張って強度を測定した。引張強度の最大値を溶着強度とした。

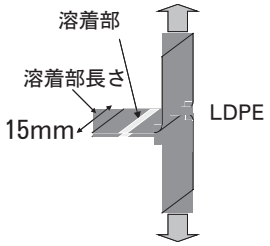
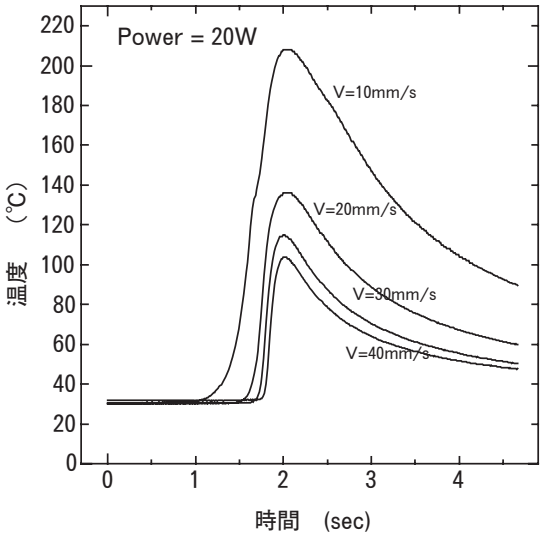


図７　溶着強度試験

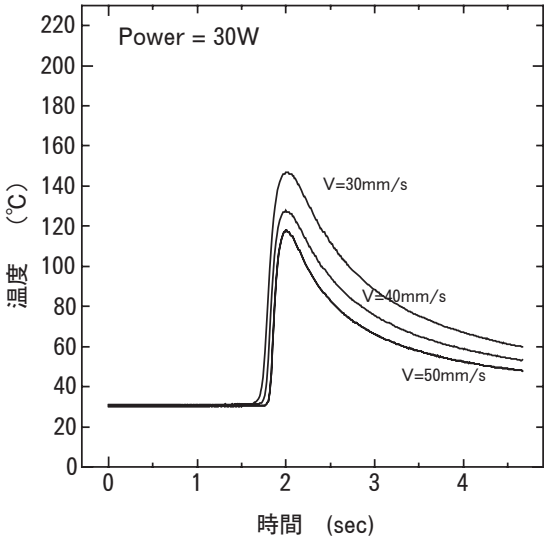
３　結果

３．１温度試験結果

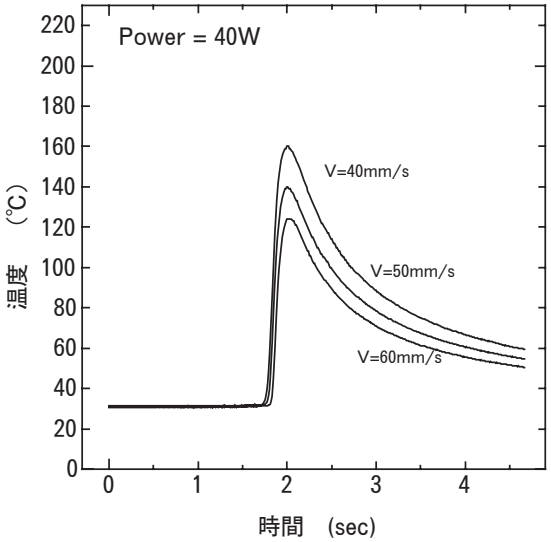
図８にレーザー光の照射パワーと走査速度を変えて、黒色吸収体の温度を測定した結果を示す。レーザー光の走査速度を遅くするにつれて、黒色吸収体の温度が上昇していく様子が分かる。溶着試料であるLDPEシートの融点近傍の百数十度に達するためには、出力20Wでは20㎜/s、出力30Wでは30㎜/s、出力40Wでは40㎜/s程度の走査速度が上限であることが分かる。



(a)　レーザー出力20W



(b)　レーザー出力30W



(c)　レーザー出力40W

図８　温度測定結果

【報告】

３．２　溶着試験結果

図９に、２枚のLDPEシートを溶着した試料に対して強度試験を行った結果を示す。強度試験の際、シートが変形、伸張し始める強度（厚さ50μmで約８N、厚さ100μmで約14N）を溶着可能な強度とした。

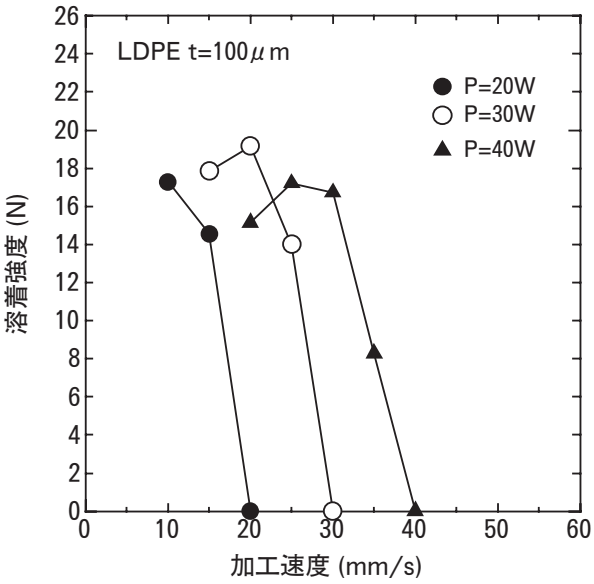
厚さ50μmのLDPEシートでは、出力20Wでは、走査速度25mm/s、出力30Wでは、走査速度35mm/s、出力40Wでは、走査速度50mm/s以下で溶着できることが分かった。また、厚さ100μmのLDPEシートでは、出力20Wでは、走査速度15mm/s、出力30Wでは、走査速度25mm/s、出力40Wでは、走査速度30mm/s以下で溶着できることが分かった。

この結果は、３.１項の温度試験結果から推定される加工速度を超えてしまう。これは、使用した熱電対がレーザー通過時の温度変化に追従できず、実際の温度より低めの値が計測されたためと考えられる。

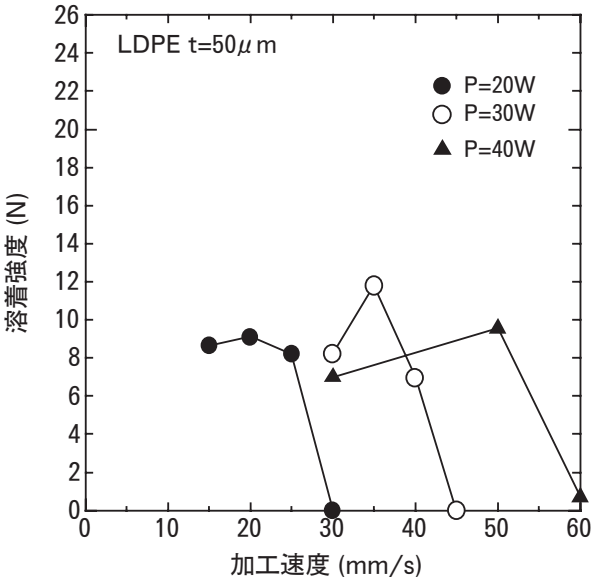
４　まとめ

半導体レーザーを光源とした樹脂シート溶着装置を試作してLDPEシートの溶着試験を行った結果、レーザー光の出力を40W、溶着幅を２mmとした時、シート厚50μmでは、走査速度50mm/s、シート厚100μmでは走査速度30mm/sで溶着できることが分かった。

今後は、本研究で得られた知見を生かして、産業分野への応用を図っていく予定である。



(a)　シート厚 100μm



(b)　シート厚 50μm

図９　強度試験結果

参考文献

１）山下清光：静岡県浜松工業技術支援センター研究報告，17，42-43（2007）
２）山下清光：静岡県工業技術研究所研究報告，１，121-122（2008）

【報告】

GTEMセル内の電界強度分布に対する金属板／棒の影響について

光電子科　電子スタッフ　　長谷川茂

Influence of Metal Plate/Pole on Electric Field Strength Distribution in GTEM cell

Shigeru　Hasegawa

The GTEM cell is the examination facilities which are new in an EMC examination. How the electric field strength(EFS) distribution changed by setting up a metal plate and a metal pole in the cell was experimentally examined by using immunity examination system of the GTEM cell.

With the metal plate, a change was seen in EFS distribution by the influence of the electromagnetic wave reflection, and there was a major influence in the frequency area that had especially corresponded to the size of the plate. With the metal pole, the EFS on long dog point edge became strong and was remarkable in the domain that was lower than a resonance frequency corresponding to the pole length.

１．はじめに

電子機器のEMC試験に用いられる試験設備にGTEM（Gigahertz Transverse Electromagnetic Mode）セルがある。GTEMセルは、標準電界を発生させる装置としてNIST（米国連邦標準局）で開発された同軸伝送路セル（TEMセル）の先端部を大きく拡大し、共振現象を発生させる平行部分をなくすとともに高性能の終端装置を内蔵した構造になっている。高周波数帯域での試験において、特に高価なアンテナや電波暗室を必要としないため、近年、需要が高まっている。イミュニティ試験では、GTEMセルを用いた代替法として試験規格61000-４-20がある。EMC試験では電界強度分布が均一な条件で行われるが、この分布を変化させたとき新たな測定手法の提案、例えば試験体の電磁障害箇所の推定やノイズ源探査等に繋がると考えている。

そこで、本報告ではGTEMセル内部に金属板または金属棒を配置することで電界強度分布がどのように影響を受けるかを実験により調べた結果について報告する。

２．方法

写真１は、当センター所有のGTEMセル、エレナ電子㈱製EGT-500Bである。実験は、この放射イミュニティ試験システムを用いて行った。

２．１　金属板の場合

図１に、金属板を置いたときの電界強度分布測定の実験システム概略を示した。図１において電磁波

写真１　GTEMセル

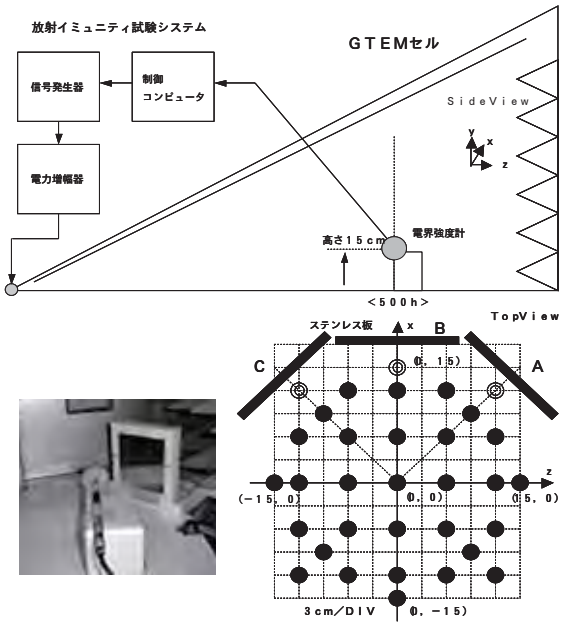


図１　金属板に対する実験概略図

【報告】

電力の進行方向をｚ軸、セル床面の幅方向をｘ軸、高さ方向をｙ軸として、本セルの最適推奨位置（図１中の〈500h〉）を座標原点（z,x）＝（０,０）とし、高さyは15㎝一定とした。

試験は、システムの「置換法によるイミュニティ試験」制御ソフトウェアの手順により進めた。最初に、座標原点に電界強度計（EMR-20）のプローブを図１中の写真のように設置して、電界強度レベル10V/mの設定で校正レベルデータを取得する。そして、電界プローブを図１中の●、◎（金属板の位置によりプローブをセットできない点）で示した測定点32点に置いたときに、校正レベルの電界が原点に出力されるよう制御された後、各点における電界強度計の指示値をコンピュータにより測定し、試験レベルデータとして保存した。試験周波数は、500～1000MHzで100MHz間隔とし、校正モードおよび測定モード共に無変調で行った。

金属板は、ステンレス製で大きさ15㎝×15㎝×厚さ１㎜である。設置する場所は、図１にあるようにｚ軸に対して、A：後方（Back）45°対向、B：横向き（Side）０°、C：前方（Front）45°対向の３方向とした。写真は、金属板をAの位置に置いたときのものである。なお、板の中心が電界強度計の中心高さと同じになるようにしてある。

２．２　金属棒の場合

図２は、金属棒をセル内に置いたときの電界強度分布を測定するための実験システム概略図である。放射イミュニティ試験の手順は、照射電界強度の校正レベルデータを３V/mとした以外は２．１と同様である。

金属棒は直径５㎜の銅で、先端を尖らせた長さ60,120,180㎜の３本を用意した。この銅棒を先の図１で示した座標原点（z,x）＝（０,０）に固定した。図２中にあるように電界プローブを銅棒先端から３㎝上方で、A：X方向およびE：Z方向に１㎝間隔で移動させたときの試験レベルデータを測定した。

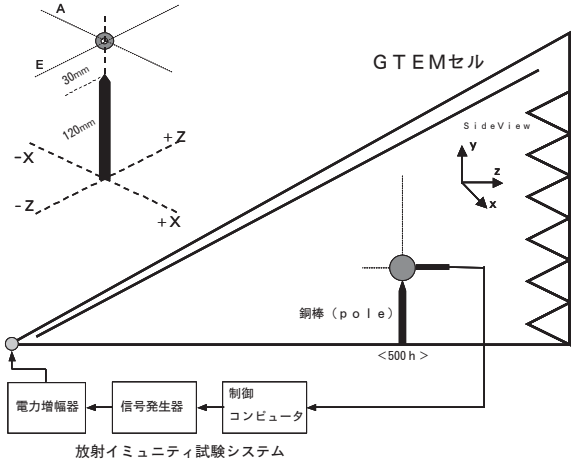


図２　金属棒に対する実験概略図

３．結　果

３．１　金属板配置の結果

金属板が無い場合、イミュニティ試験から得られた電界レベルデータをマッピングして求めた電界分布の結果を図３に示す。上から周波数600、800、1000MHzの分布図で、縦軸は電界レベル（EFS：Electric Field Strength）を表している。校正では原点で電界レベル10V/mとなるようにしたが、800MHzではそれより小さい値となり、また1000MHzでは水平面内で他よりばらついている。これを数値で確かめるため電界レベルの全測定データの平均を求めた。その結果を表１に示す。800MHz付近で平均値が小さく、1000MHzで偏差が大きいことが分かる。原点を中心としたzx平面±15㎝内で、レベルのバラツキが＋１～－２V/mにあると考えられる。これは、校正レベルデータを測定するとき、時間はかかるが各測定点で校正を行えばバラツキは少なくなると考える。

図４、５、６は金属板をGTEMセル内のA：Back45°、B：Side０°、C：Front45°の各位置に設置したときの電界レベル分布である。先と同様に上から周波数が600,800,1000MHzの場合の結果である。

図４では、各周波数とも図３と較べ電界レベルが大きく変化していることが分かる。金属板が後方にあり電磁波の反射の影響が大きいためと考えられる。

表１　GTEMセル内の電界レベルの平均値（V/m）

周波数（MHｚ）	500	600	700	800	900	1000
全測定データから	10.25±0.32	10.35±0.81	8.74±0.70	8.53±0.88	9.08±0.35	10.43±1.07

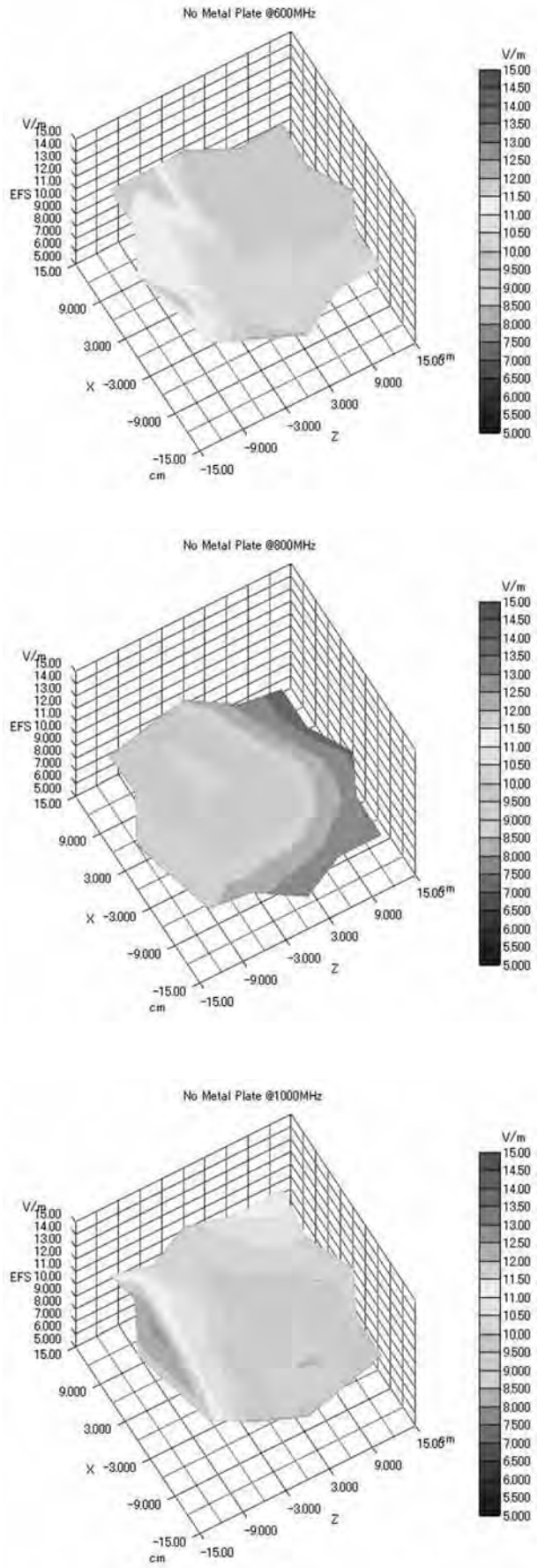


図３　金属板が無いときの電界レベル分布

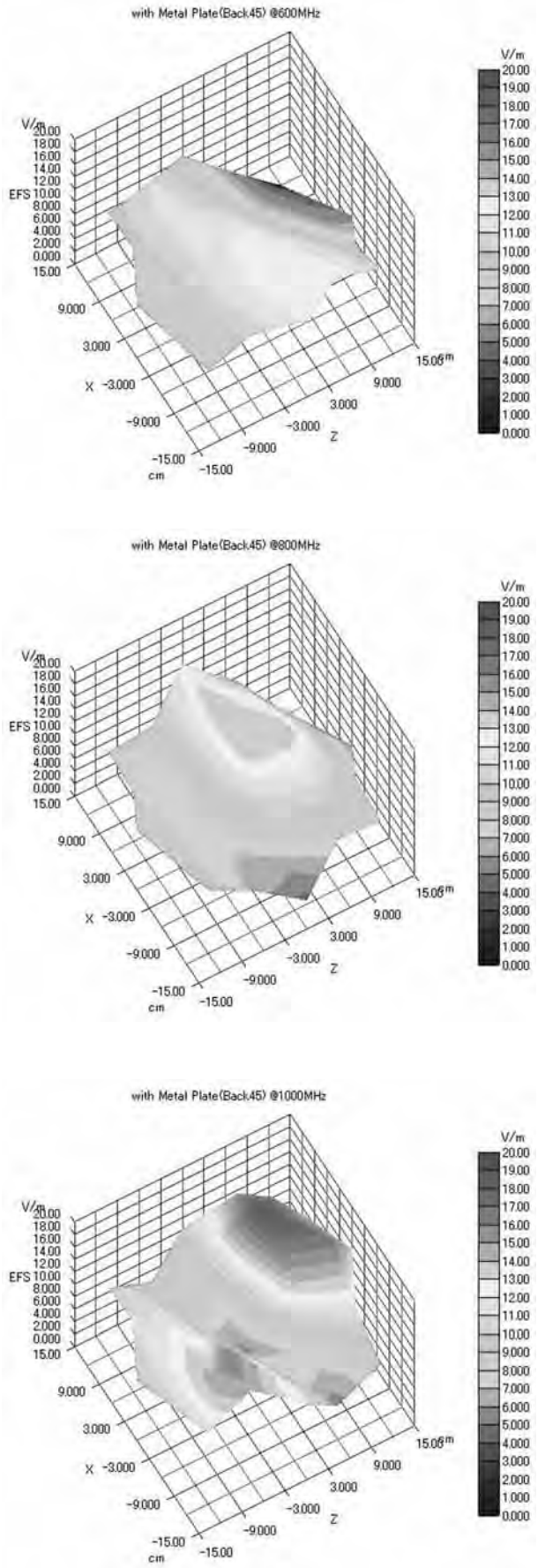


図４　金属板がA位置のときの電界レベル分布

【報告】

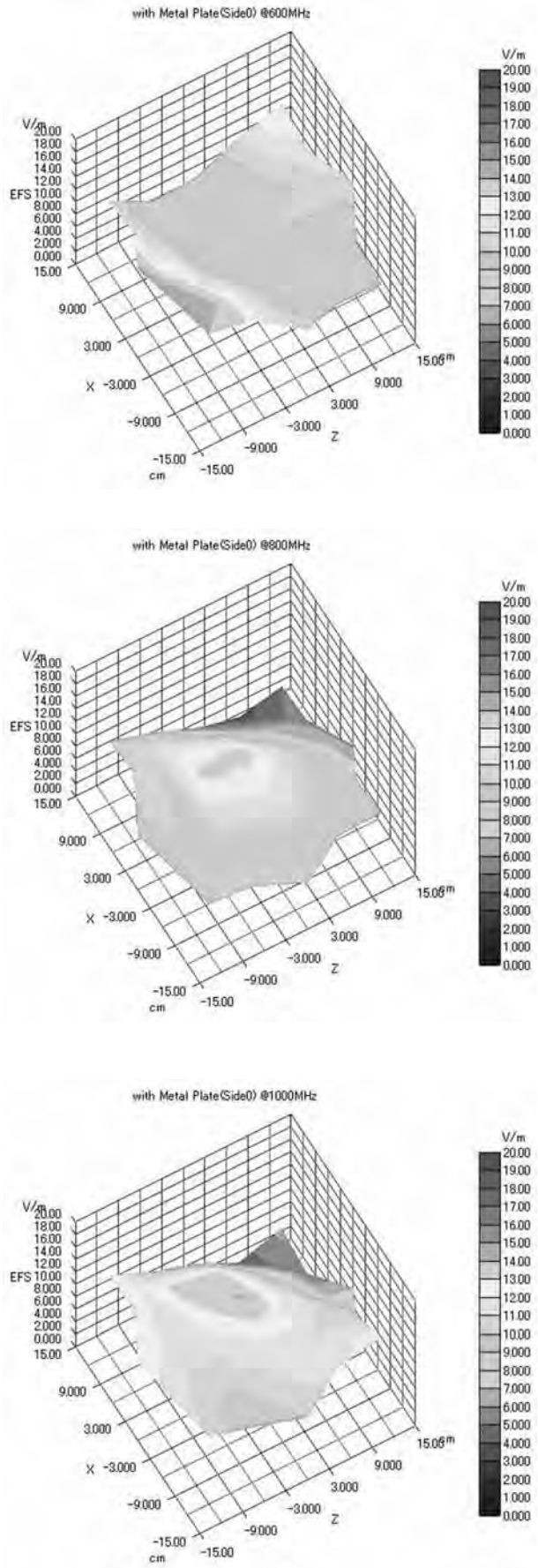


図５　金属板がB位置のときの電界レベル分布

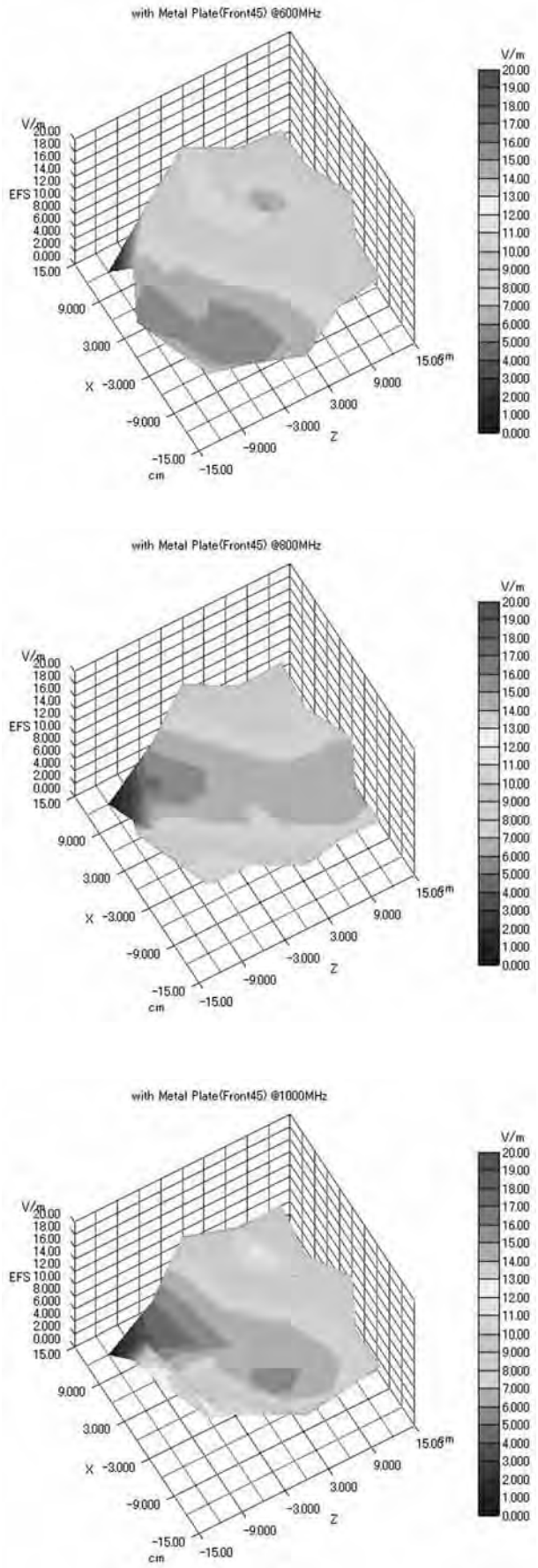


図６　金属板がC位置のときの電界レベル分布

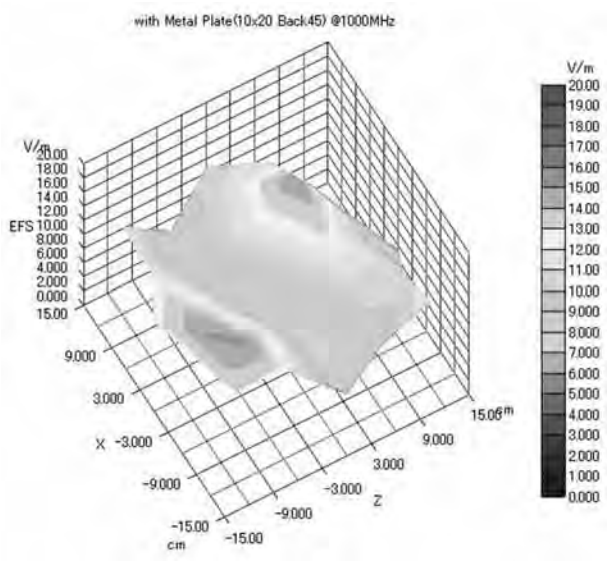


図７　金属板10×20cmのときの電界レベル分布

特に、下段のグラフは1000MHzの結果であるが、金属板に対向する向きでレベルは波打っている。これは板の一辺長さが15㎝で、1000MHzの１/２波長に相当するため共振による強い反射に起因すると考えられる。そこで、金属板を10×20㎝×１㎜にして同様の測定を行った。その結果を図７に示した。図４に較べレベル値は小さかったので、共振の影響が少なくなったと考えられる。しかし板に対向する波打ち形状は同様に現れている。図４および図７どちらも、波の間隔（波長）は約19㎝であるが、金属板とGTEMセル筐体内壁との間で定在波が発生しているものと考えられる。

図５は金属板を真横（B）に置いた場合の結果である。板が無いときと分布の形状が異なっているが、全体に亘ってのレベル値の差異は小さかった。電磁波の進行方向に沿って板が置かれているため、分布に及ぼす影響は小さかったと考えられる。

図６は、金属板が測定点より前方に置かれたときの電界レベル分布である。板の位置の直ぐ後ろ側のレベルが小さくなる傾向が見られた。そして、全体的に測定値は小さかった。

３．２　金属棒配置の結果

図８は、長さの異なる金属棒の上方３㎝に電界プローブ置いたときの電界レベルの測定結果である。横軸は周波数で、電界強度（レベル）が照射周波数により変化しており、また棒の長さにより、その振る舞いが違っている。

棒の長さを１／４波長として共振周波数を換算した。図中の⬇位置がそれである。共振点では強い電界レベル値を示すと考えられたが、低い周波数側から急峻に落ちている。そこで、共振点換算値となる手前のピーク値（図中↙）を読み取って、長さに逆換算した。その結果を図８中のグラフに示した。横軸が実際の棒の長さで、換算値より小さな値を示し、その比率は約0.90であった。これはダイポールアンテナ等の空中線長さの短縮率と関係があるように考えられる。

図９、10、11は、各々の銅棒長さに対応した電界レベルの結果である。左側は、周波数に対する結果、右側が電界プローブのX軸方向変位に対する結果である。長さが120、180㎜の棒では、プローブがどの位置でも先の共振周波数付近で急峻に減少している。なお、60㎜のものはこの図からはっきり分からないが、同様の現象を確認している。また、電界レベル値は、全般的に共振周波数より低い側で校正レベル３V/mより大きくなり、高い側で小さくなる傾向を示している。このことは、図右側のプローブ位置に対するグラフからも言え、各棒長さにおける共振

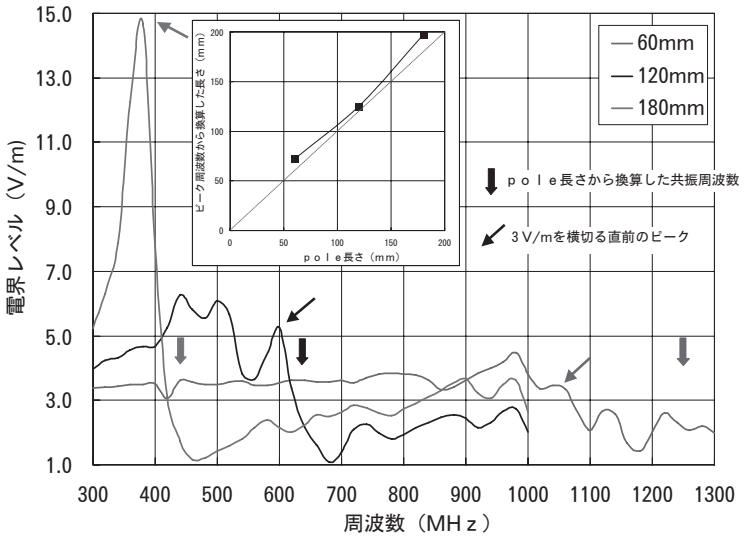


図８　金属棒を置いたときの電界レベルの周波数特性

点より高周波数側で電界レベルが３V/mより低い。しかしながら、共振以前の周波数では金属棒のある位置で電界レベルは最大となっている。周波数を選べば、金属棒先端に強い電界を集中させることができると考えられる。

図12は、棒の長さが120㎜のとき電界プローブをZ軸方向に変位させたときの測定値である。棒の後方２㎝付近で最大値となり、棒の位置とはならなかった。この原因は不明である。

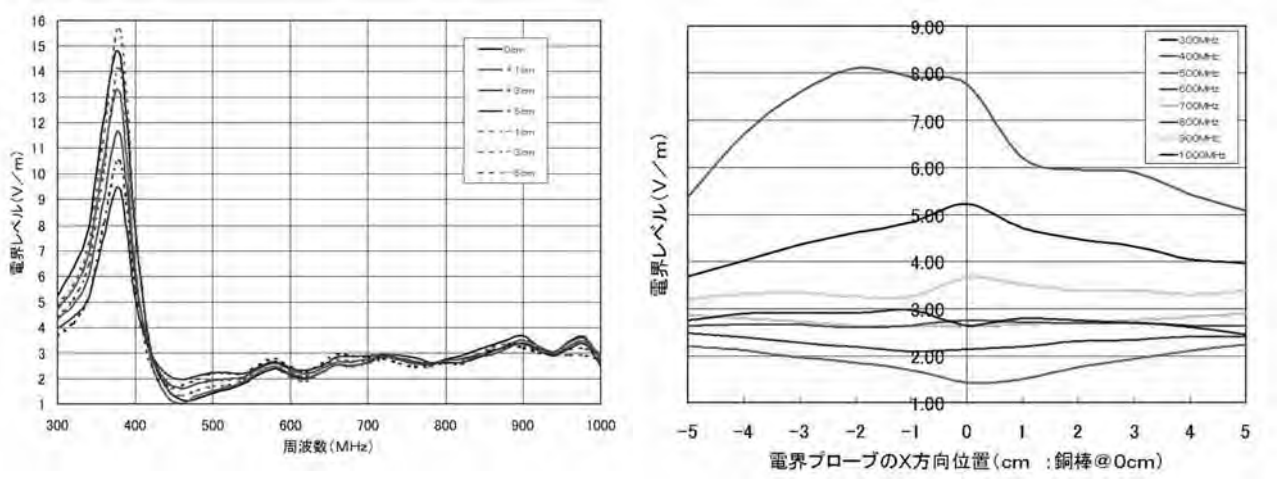


図９　金属棒180㎜に対する電界レベルの周波数特性とX方向位置による変化

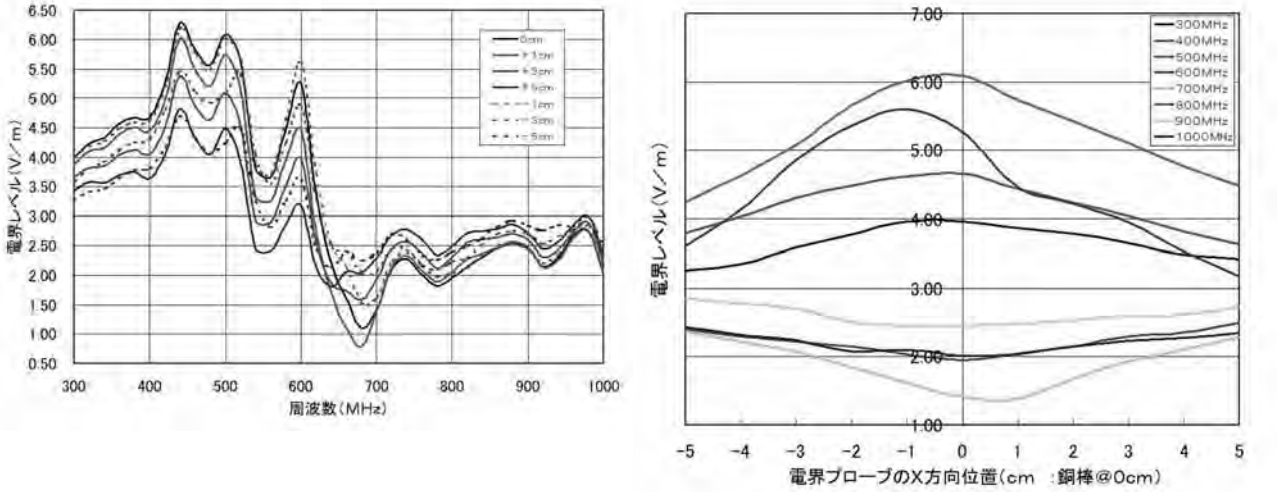


図10　金属棒120㎜に対する電界レベルの周波数特性とX方向位置による変化

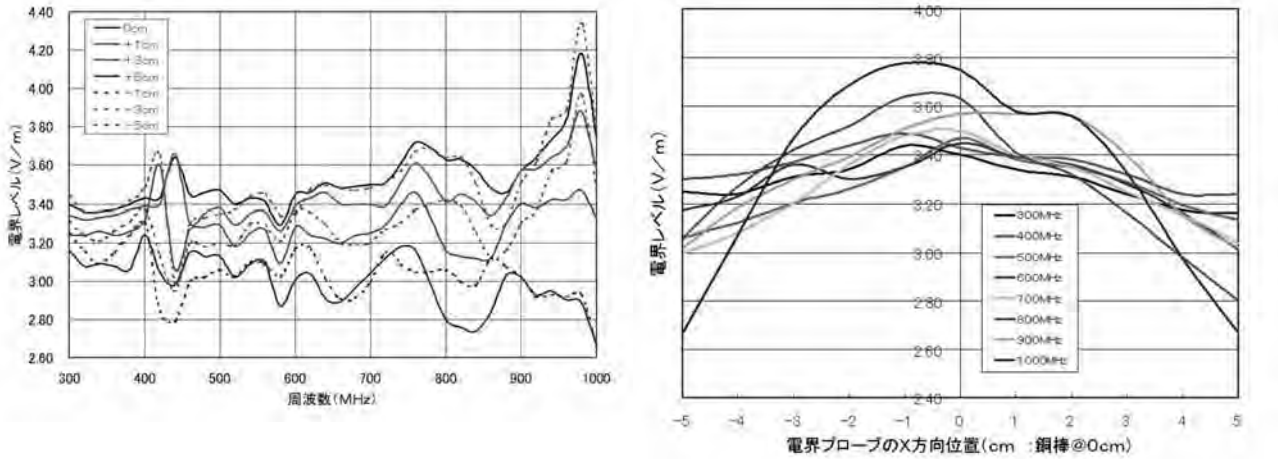


図11　金属棒60㎜に対する電界レベルの周波数特性とX方向位置による変化

4．まとめ

GTEMセル内部の電界強度分布を意図的に変化させることによって、新たな測定手法を提案することを目的に、セル内に金属板または金属棒を配置して、その影響を調べる試みを行った。

金属板では、電磁波反射の影響により電界強度分布に変化が見られ、特に電磁波周波数と板の寸法に対応した領域では強い影響があることが分かった。

金属棒では、棒先端部分の電界強度が強くなることが分かり、特に棒長さに対応した共振周波数より低い周波数で顕著であることが分かった。

これら２つの方法でGTEMセル内の電界強度分布に変化を持たせることができることが分かり、その傾斜特性や強電界を１点に集中させる特性などを用いて、電磁波障害箇所の推定やノイズ源探査への応用が期待される。今後、その可能性について検討していく必要がある。

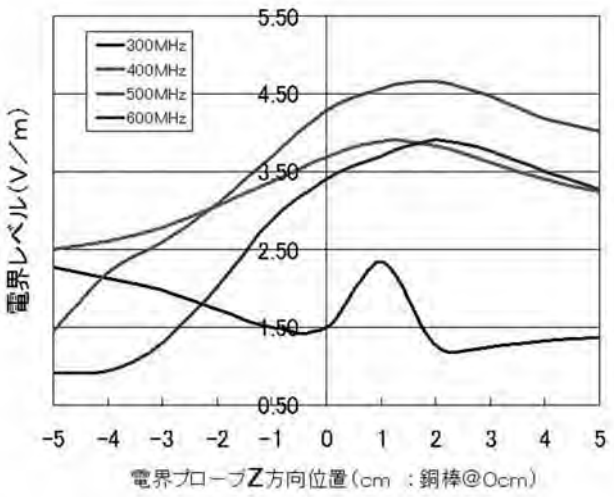


図12　金属棒120㎜に対する電界レベルのZ方向位置変化

【報告】

金属棒を使った波源探査法（第１報）

光電子科　電子スタッフ　　田中孝彦*　吹原祐子**　長谷川茂

A Method to Locate the Major Source of the Radio Disturbance Using the Metal Pole (1st Report)

Norihiko Tanaka, Yuko Fukihara and Shigeru Hasegawa

When the quasi-peak value exceeds the radio disturbance（EMI）limit, EMI measures to the major source of the radio disturbance have to be implemented. In the near-field, there are some tools to locate the source of the radio disturbance, but they are very expensive, and the electromagnetic field is disturbed by them. In addition, they are not able to be used in the place where EMI measuring is performed.

Then, a method to locate the major source of the radio disturbance using the metal pole was proposed. When the metal pole is put around the equipment under test(EUT), a different quasi-peak value corresponding to the position of the pole is obtained. As the values are related to the positions of the source and the pole, the location of the source is able to be calculated from analyzing the relationship between the fluctuation of the values and the positions of the pole. The theory of this method was described in this paper. The relationship between them was simulated by the moment method, and the correspondence between the simulation values and the actual values were checked. And also the material and the diameter of the pole were optimized.

１．はじめに

欧米におけるＥＭＣ（電磁環境適合性）規制の導入に続き、近年、アジア各国でもＥＭＣ規制の体系が整備されつつある。これにより電子機器を搭載した多くの製品は、機器から発生する電磁波を調べる妨害波測定[1)]をはじめとする各種のＥＭＣ試験を実施し、これらの試験に合格しなければならない。

製品から出る電磁波が規制値を超える場合、これを抑える対策を行わなければならない。対策には「製品のどの部分から妨害波が漏れているのか」といった情報が必要である。国際規格で定められている妨害波測定は、妨害波の強度を測定するが、その波源位置を明らかにできない。波源を探すツールとして、製品近傍の電磁波を測定するタイプの装置は市販されているが、高価である、装置自体が電磁界を乱してしまう、妨害波測定を行いながら利用することができない、等の問題がある。このため、多くの技術者は、勘と経験を頼りに対策を行っているのが現状である。

そこで我々は、EUT（被試験装置）の周辺を金属棒でスキャンし、このときに生じる電磁界の乱れから、妨害波の波源位置を推定する方法について検討した。この方法は、安価な波源探索を妨害波測定を行う現場で可能にするという特長を有している。本報告では、金属棒による波源探査の原理、モーメント法によるシミュレーション、シミュレーションと実測との比較、金属棒の材質・太さが探査に及ぼす影響について報告する。

２．方法

２．１　波源探査の原理

波源探査は、規格で定められている妨害波測定後に行う。従って、妨害波の周波数は既知であるというのが前提条件である。EUT周辺に金属棒を置いた場合、ノイズ源をダイポールアンテナとして考えると、このとき金属棒はダイポールと一体となった

*）現　㈶しずおか産業創造機構　　**）現　退職

アンテナのエレメントとして考えられる。エレメントの性質は、その長さが電磁波の１/２波長×0.96より長い場合と短い場合で違ったものとなる。

⑴　長さが１/２波長×0.96より長い場合

図１の空中線長とリアクタンス成分との関係より、エレメントは誘導性となり、電磁波によってエレメントに生じる電流は電磁波の位相より90度遅れる。例えば、図２(a)のようにノイズ源から１/４波長離れた位置にエレメントを置いた場合、ノイズ源からの電磁波は、①90度遅れてエレメントに到達、②エレメントに90度遅れた電流が流れる、③電流により90度遅れた電磁波を放射、④90度遅れてノイズ源に到達する。ノイズ源からの電磁波とエレメントから放射される電磁波の位相に着目すると、ノイズ源付近では位相が揃い、エレメント付近では位相が逆となる。この結果、エレメントは電磁波を反射する反射器として働く。

⑵　長さが１/２波長×0.96より短い場合

図１の空中線長とリアクタンス成分との関係より、エレメントは容量性となり、電磁波によってエレメントに生じる電流は電磁波の位相より90度進む。例えば、図２(b)のようにノイズ源から１/４波長離れた位置にエレメントを置いた場合、ノイズ源からの電磁波は、①90度遅れてエレメントに到達、②エレメントに90度進んだ電流が流れる、③電流により90度遅れた電磁波を放射、④90度遅れてノイズ源に到達する。ノイズ源からの電磁波とエレメントから放射される電磁波の位相に着目すると、ノイズ源付近では位相が逆で、エレメント付近では位相が揃う。この結果、エレメントは電磁波を導く導波器として働く。

以上の性質を利用すれば、図３に示すようにエレメントをEUTの周辺で移動させることにより波源探査が可能である。エレメントは、長さが１/２波長×0.96より長い場合には反射器となる。この場合、電磁波測定装置で計測される電界強度は、エレメントの位置がノイズ源より前方のとき小さくなり、後方で大きくなる。また、エレメントは、長さが１/２波長×0.96より短い場合には導波器となる。電界強度は、エレメントの位置がノイズ源より前方のとき大きくなり、後方で小さくなる。この電界強度の変化から波源の位置が推定可能である。エレメントは、２種類用意する必要はなく、EUTの形状等を考慮し、利用しやすい方を用いれば良い。

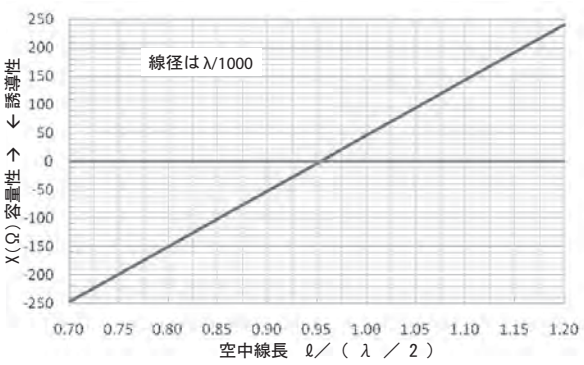
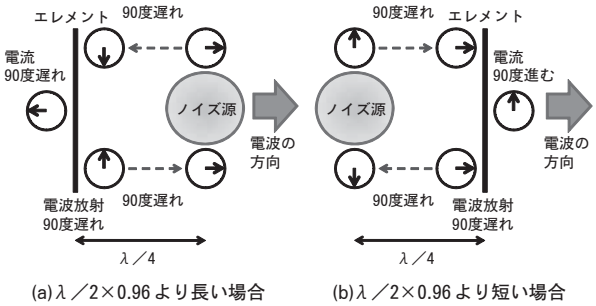


図１　空中線長とリアクタンス成分との関係



(a)λ／2×0.96より長い場合　(b)λ／2×0.96より短い場合

図２　エレメントの性質

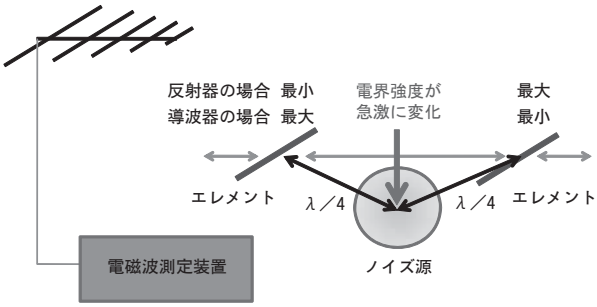


図３　波源探査の原理

２．２　モーメント法によるシミュレーションと実測

エレメントをダイポールアンテナ周辺で移動させたとき、電磁波測定装置で計測される電界強度を、モーメント法によるシミュレーションで求めた。基本的な計算条件は、妨害波の測定を行う電波半無響室と同じ環境とした。即ち、壁・天井で無反射、床面で完全反射、ノイズ源の床からの高さは80㎝とした。この条件で、エレメントをノイズ源から20㎜上方で前後方向に移動させた場合の電界強度を求めた。

今回のシミュレーションでは、計算エンジンとし

てMININEC[2)]を使用した。MININECのNECとは、Numerical Electromagnetics Code の略で、米国Lawrence Livermore国立研究所などが共同で開発したソフト（フリー）である。 MININECは、NECの簡易版である。

シミュレーションの有効性を確認するため、電波半無響室に同様の条件でダイポールアンテナとエレメントを配置し、エレメントを移動したときの電界強度の変化を電磁波測定装置により実測した。

２．３　エレメントの材質・太さ等が波源探査に及ぼす影響

エレメント、すなわち金属棒の材質が波源探査に及ぼす影響をシミュレーションにより調べた。伝導度の違いから材質を銅、アルミ、鉄とし、それぞれの形状を棒状、パイプ状とした場合について計算を行った。また、エレメントの太さが波源探査に及ぼす影響をシミュレーションにより調べた。

それぞれ、エレメントをノイズ源から20㎜上方で前後方向に移動させた場合の電界強度を求めた。ダイポールアンテナはアルミのパイプ、太さは半径５㎜として計算した。

３．結果

３．１　モーメント法によるシミュレーションと実測

エレメントを反射器とした結果を図４、５、６に示す。図の横軸はエレメントとダイポールとの距離ｄ（㎝）であり、ダイポールの位置が０点である。エレメントはダイポールから20㎜上方で移動した。電界強度を計測する電磁波測定装置のアンテナはマイナスの方向（ダイポールからの距離：３ｍ）にある。

図の縦軸が電界強度であり、ここでは、ダイポールとエレメントからなるアンテナのゲイン（dBi）として表した。図４は、妨害波の周波数を1000MHzとして、反射器であるエレメントをノイズ源の前方－10㎝から後方＋10㎝まで移動させた結果である。－10㎝から－１㎝までの間はエレメントが前方への電磁波を遮るためゲインが低くなり、エレメントがダイポールの後方に位置すると電磁波を前方に反射してゲインが高くなる。シミュレーションで最もゲイ

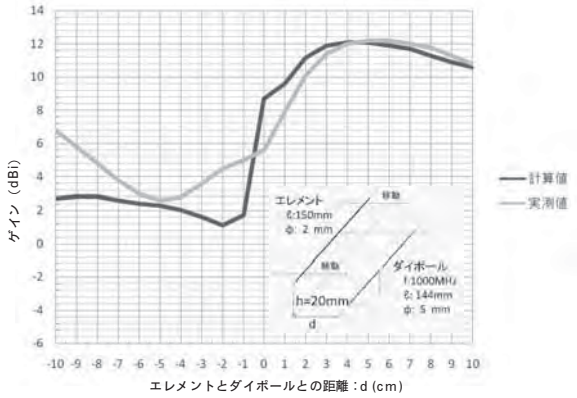


図４　反射器（1000MHz）

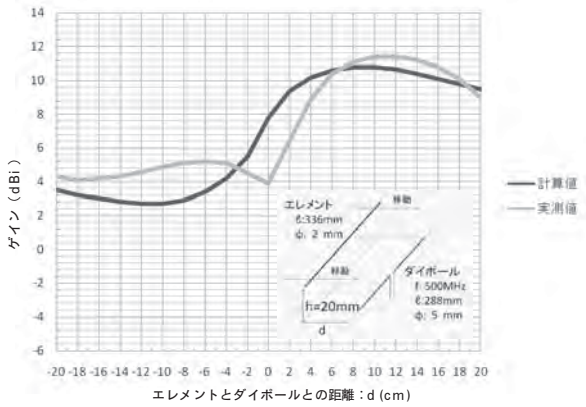


図５　反射器（500MHz）

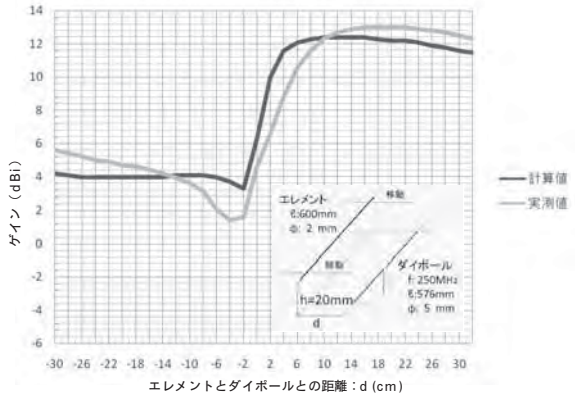


図６　反射器（250MHz）

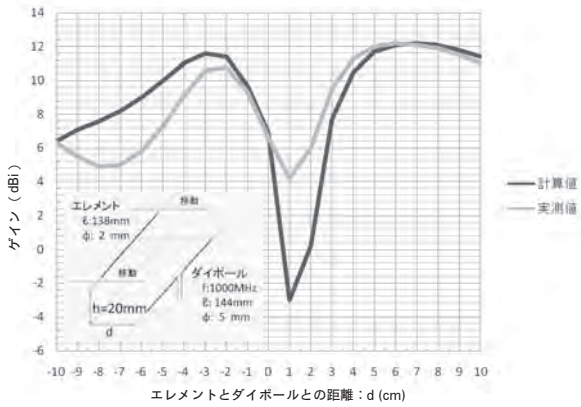


図７　導波器（1000MHz）

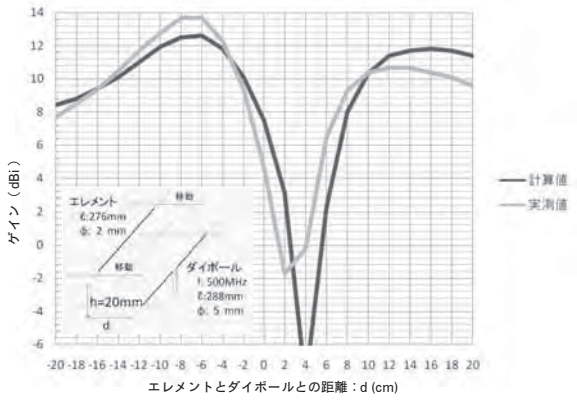


図８　導波器（500MHz）

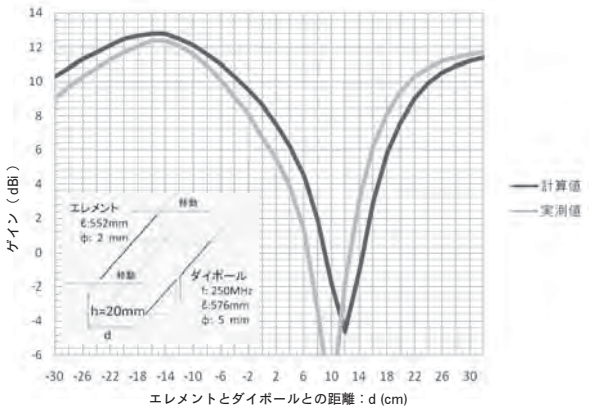


図９　導波器（250MHz）

ンが高かった位置は、ダイポールの後方+４㎝付近であった。図５に500MHz、図６に250MHzの結果を示す。それぞれ波長が1000MHzの２倍、３倍になるため移動の距離も２倍、３倍とした。500MHz、250MHzでも1000MHzと同様の傾向を示した。シミュレーションで最もゲインが高かった位置は、500MHzの場合、ダイポールの後方＋８㎝付近、250MHzの場合、ダイポールの後方＋14㎝付近であった。実測の結果は、最もゲインが高い箇所が図４の1000MHzで＋５㎝付近、図５の500MHzで＋10㎝付近、図６の250MHzで＋20㎝付近であり、シミュレーションの結果と比べるとやや後方寄りとなった。

エレメントを導波器とした結果を図７、８、９に示す。それぞれ、1000MHz、500MHz、250MHzの結果である。導波器の場合、エレメントの位置がダイポールより前方でゲインが高くなり、後方で低くなる。ただし、エレメントがさらに後方に移動してダイポールから十分離れると、その性質が導波器から反射器へと変わる。その結果、エレメントは電磁波を前方に反射するようになり、ゲインが再び高くなる。シミュレーションで最もゲインが上がったのは、図７の1000MHzで－３㎝付近、図８の500MHzで－６㎝付近、図９の250MHzで－14㎝付近であった。実測の結果は、図７の1000MHzで－２㎝付近、図８の500MHzで－６㎝付近、図９の250MHzで－14㎝付近となり、シミュレーションの位置とほぼ一致した。

両結果から、EUT周辺で金属棒を反射器または導波器として移動させた場合、電界強度の変化が十分あり、波源探査を行えることが分かった。

３．２　エレメントの材質・太さ等が波源探査に及ぼす影響

エレメントの材質による影響をシミュレーションにより調べた結果を図10、11に示す。図10は反射器、図11は導波器としての結果である。両結果とも銅とアルミに違いはなかったが、抵抗が他の材質と比べて少し高い鉄の場合、ややゲインが落ちた。同じ材質を用いた棒状とパイプ状のエレメントは、ほぼ同じ結果となり、形状による違いは見られなかった。波源探査を行う場合には、よりゲインが高い銅またはアルミ製のエレメントが望ましいことが分かった。

エレメントの太さによる影響をシミュレーションにより調べた結果を図12、13、14、15に示す。図12は反射器の結果である。太さによる影響は小さいが、半径が１㎜を下回るような細棒になるとゲインがやや落ちた。図13、14、15は導波器の結果である。導波器の場合、太さによる影響が大きく、また、周波

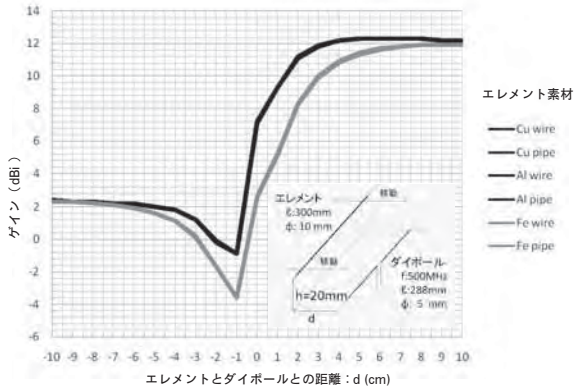


図10　材質による影響（反射器）

【報告】

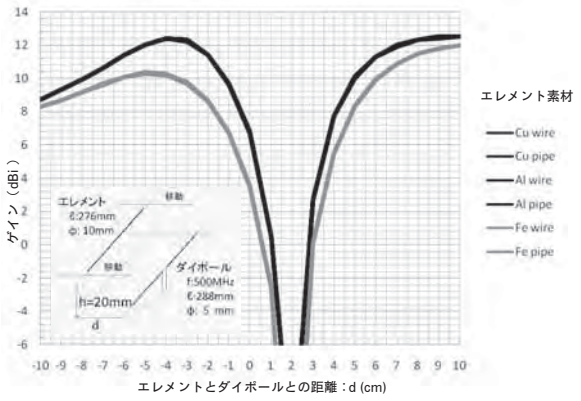


図11　材質による影響（導波器）

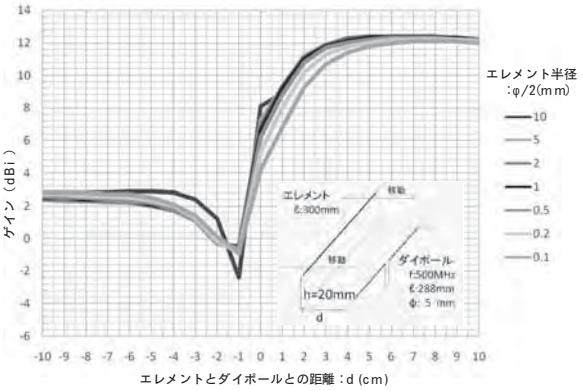


図12　太さによる影響（反射器）

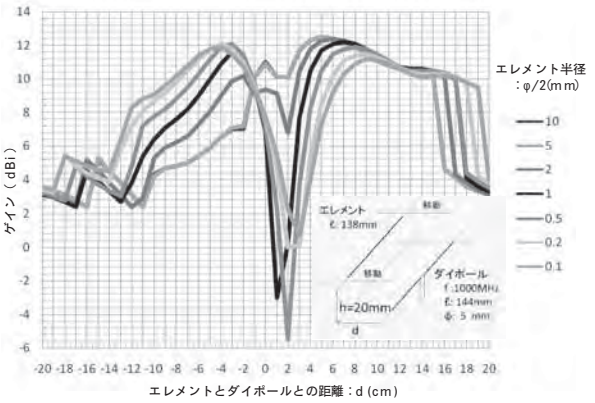


図13　太さによる影響（導波器:1000MHz）

数依存性があった。図13は1000MHz、図14は500MHz、図15は250MHzの結果である。ダイポール前方の位置で最大ゲインが得られるエレメントの太さは、それぞれ半径0.5㎜、２㎜、５㎜であった。波源探査を導波器で行う場合には、周波数に適した太さのエレメントを用意する必要があることが分かった。

４．まとめ

被試験装置（EUT）の周辺を金属棒でスキャンし、このときに生じる電磁界の乱れから、妨害波の波源位置を推定する方法について検討した。この方法は、安価な波源探索を、妨害波測定を行う現場で可能にする。

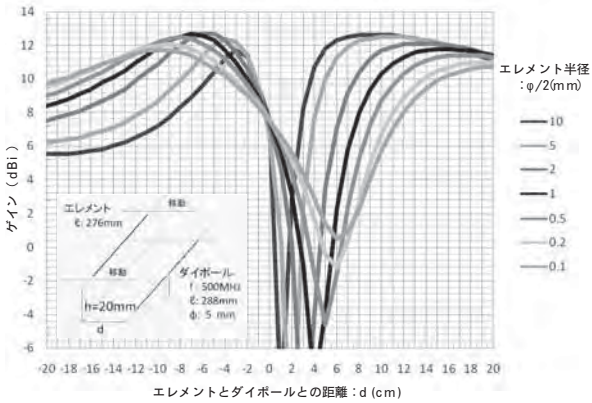


図14　太さによる影響（導波器:500MHz）

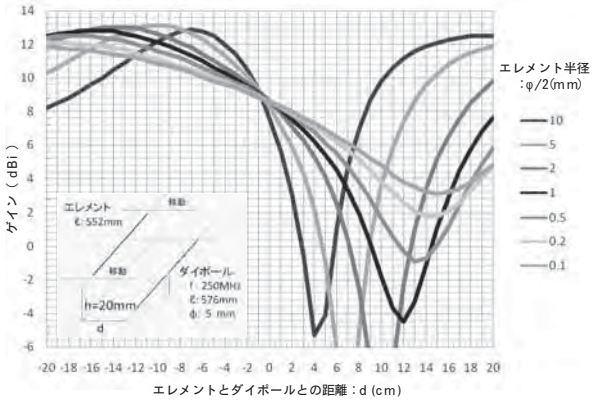


図15　太さによる影響（導波器:250MHz）

モーメント法によるシミュレーションと実測を行った結果、EUT周辺で金属棒を反射器または導波器として移動させた場合、電界強度の変化が十分あり、波源探査を行えることが分かった。金属棒を反射器として使用する場合、実測値の電界強度の波形は、理論値の波形よりややノイズ源の後方にシフトする傾向があった。シフトの量は、ノイズ源の後方で電界強度が最大となる位置を基準にすると、波長に対して＋３～＋５％程度のずれであった。金属棒を導波器として使用する場合、ノイズ源前方で電界強度が最大となる位置を基準とすると、実測値の電界強度の波形と理論値の波形はほぼ一致した。今後、これらの点を考慮に入れ、電界強度の波形からノイズ源の位置を計算する。

金属棒には、銅またはアルミのように電気伝導度

が高い材質が適していることが分かった。形状は、棒状でもパイプ状でも差はなかった。金属棒を反射器として使用する場合、半径１㎜以上の太さのものが適していることが分かった。また、金属棒を導波器として使用する場合、その最適な太さは周波数によって違うことが分かった。周波数が高くなると、最適なエレメントの径は細くなる傾向があった。

参考文献

１）情報処理装置等電波障害自主規制協議会：技術基準V-３/2008/04付則１,情報処理装置等電波障害自主規制協議会,（2008）等

２）Rockway J.W., Logan J.C., Daniel W.S.T. and Li S.T.：“The MININEC system：Microcomputer Analysis of Wire Antennas”,Artech House,(1988)

【報告】

電界分布が設定可能な試験用セルの設計・製作

光電子科　電子スタッフ　　吹原祐子*　長谷川茂

Design and Construction of the Test-Cell with variable E-field distribution

Yuko Fukihara and Shigeru Hasegawa

EMC examination is important to evaluate the noise tolerance of an electronic equipment. Electric-field（E-field）uniformity space such as Open Area Test Site（OATS）or anechoic chamber is defined in various examination standards. Recently, the test-cells such as GTEM Cell and Reverberation Chamber are very paid to attention, because they are cheaper, and electromagnetic wave radiation of １GHz or more is not only possible, but a large space is not needed.

Therefore, they inquired as a method of substituting for OATS or anechoic chamber. In this study, the new test-cell that can set not only E-field strength uniformity but also not uniformity space is made for prototype, and the application is considered. The cell geometry was decided by the simulation analysis. Some basic characteristics of the cell were measured, it is revealed that uniformity of E-field distribution was changed by changing the mechanism of the cell geometry.

１．はじめに

半導体技術の飛躍的進歩に伴う電子機器の高速動作化と軽薄短小化により、機器から放射される妨害波や外来ノイズに対する耐性など、電子機器に対するEMC（電磁環境適合性）試験は避けては通れない課題となっている。

このEMC試験は本来、屋外測定場や電波暗室などで実施することが定められているが[1)]、これらの設備導入には広大なスペースと莫大な費用が必要であることから、手軽な導入は困難である。そのため近年では、同等試験が低価格で簡便に実施でき、且つ導入が比較的容易なGTEMセルや反射箱等の試験用セルが注目されており、規格化が整備されつつある。これら試験用セルは、屋外測定場や電波暗室の代替を目的としているため、供試装置（EUT）に対し十分広い電界均一空間が得られるよう設計されている。

しかし実際には、電子機器の使用環境は多様化しており、電界強度が均一な電磁曝露下ばかりではなく、局所的な外来ノイズにより不均一な電磁曝露を受ける場合も往々にしてある。そのため、従来の規格試験だけでは実環境の再現試験が困難な場合があると考える。

さらに現在のEMC試験は、EUTが定められた強度の外来ノイズに耐えられるか、または定められた値以上の妨害波を放射していないかを調べるための試験法であり、どのような外来ノイズ曝露下で誤動作に至るのか、電子機器のどの部分から妨害波が放射しているのかは知ることができない。そのため電界均一性が確保されていない空間であっても、その電界強度の分布特性を利用することによって、新たなEMC試験や電磁波計測等に利用できるのではないかと考える。そこで本研究では、内部の電界強度分布を制御し、均一空間場だけではなく不均一空間場も任意に設定できる試験用セルの開発に取り組み、その応用について検討している。

本報告では、まず電磁界シミュレーション解析により試験用セルの構造を決定し、その応用例としてノイズ源位置推定への適用を提案する。そして解析結果をもとに実際のセルを試作し、その特性評価を行ったことについて述べる。

*）現　退職

2．シミュレーション

2.1 解析ソフト

試験用セルの構造を決定するために、電磁界解析ソフトMAFIA（Solution of Maxwell's equations by the Finite Integration Algorithm：㈱AET）を使用し、セル内部に発生する電界強度分布のシミュレーション解析を行った。MAFIAとはマクスウェル方程式を有限積分法で解く３次元電磁界解析ソフトであり、開領域問題における弱点を補うために開発された解析手法である。

まず、このMAFIAを当センターが所有するGTEMセル（EGT-500B：エレナ電子㈱）の電磁界解析に適用し、実測との比較を行った。写真１は当センターのGTEMセル、図１は模式図である。GTEMセルはTEM導波管の一種であり、放射イミュニティ試験をマイクロ波周波数帯域においても実行できるよう設計された装置である。GTEMセルは同軸ケーブルの中心導体を平板にし、全体を四角錐状に広げた構造となっている。四角錐の先端には同軸コネクタが、その反対側には終端器と電波吸収体が設置されており、全体は外部導体にて遮蔽されている。同軸コネクタに印加した入力電力は、空中に吊られた内部導体（導波面）を伝導しながら周囲の外部導体（天井面・壁面・床面）に対し電界を発生させ、垂直平面波を放射する。この平面波は終端部に向かって進行し、終端器と電波吸収体にて吸収される。また四角錐状に広がった構造により導波面の幅と床面からの高さ、および外部導体の幅の比は常に一定であり、この比がGTEMセルの特性インピーダンス50Ωを決定している。また四角錐状に広がり平行部

写真１　GTEMセル

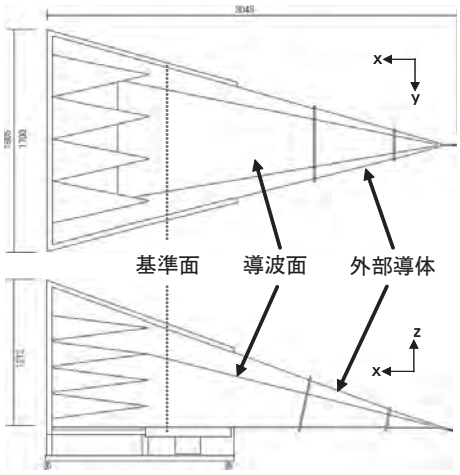


図１　GTEMセル(模式図)

(屈曲部)を持たない導波面と床面の構造により、他の試験用セルでは不可能だった１GHz以上の試験周波数に対応できるようになっている。GTEMセルはこのような優れた特徴を持ち、且つ試験領域の均一空間が確保された構造となっている[2)]。

このGTEMセルをMAFIAにてモデル化し、解析を行った。解析用モデルを図２に示す。MAFIAには有効使用メモリに上限があり、GTEMセルの全形状解析は不可能であるため、GTEMセルが左右対称形であることを考慮し、左半分のみを800万メッシュに分割した。またGTEMセル終端部は開放形にし無反射とすることで、終端器と電波吸収体をモデル化した。解析は１GHz・１Aの入力信号を印加し、終了条件は時間ステップ数10,000回または計算精度５％以下とした。GTEMセル基準面における電界強度の解析結果を図３(a)(b)に示す。(a)は109色による電界強度分布の色表示、(b)は109色200本によ

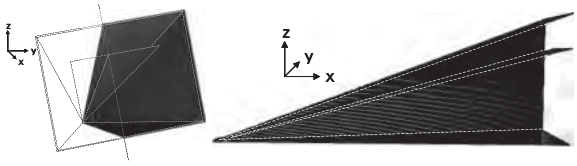
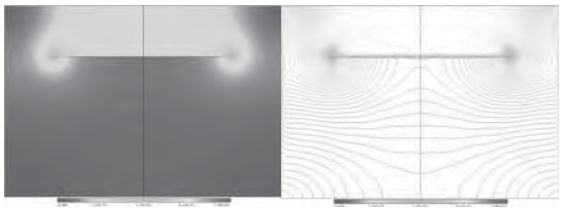


図２　MAFIAによるGTEMセルの解析用モデル



(a) 色表示　　(b) 線表示

図３　GTEMセル電界強度の解析結果

【報告】

る線表示である。ここでGTEMセル基準面とは、図１に示すようにy方向（GTEMセル内の外部導体幅）W＝１m、z方向（GTEMセル内の床面から導波面までの高さ）d＝0.5mのyz垂直断面であり、通常EUTを設置する面である。

MAFIAによる解析結果と実測結果を比較するため、GTEMセルで通常用いられる高周波電界強度測定器（EMR-20：東洋メディック㈱）を使用し、基準面内の電界強度を測定した。測定点は図４（上図）に示すように、ｙ方向の間隔ΔW＝0.1m、ｚ方向間隔Δd＝0.05mとしたとき、GTEM基準面の中心である基点Aから、試験領域として推奨されている３ΔW×３Δdの四隅を点B・C・D・E、その４点の中間を点F・G・H・Iとした。またその外側６ΔW×３Δdを点B'～H'、さらに外側８ΔW×７Δdを点B"～I"とし、以上23点を測定点とした。解析と実測との比較結果を図４(下図)に示す。解析結果と実測結果は各々、基点Aの電界強度値を基準としたdB表示としてある。

この結果より、試験領域外である壁面近傍および導波面エッジ下、試験領域である導波面中央下ともにMAFIAによる解析結果と実測結果はほぼ同様の結果が得られたため、MAFIAが新たなセル構造決定の電磁界解析に有効なツールであることが確認できた。

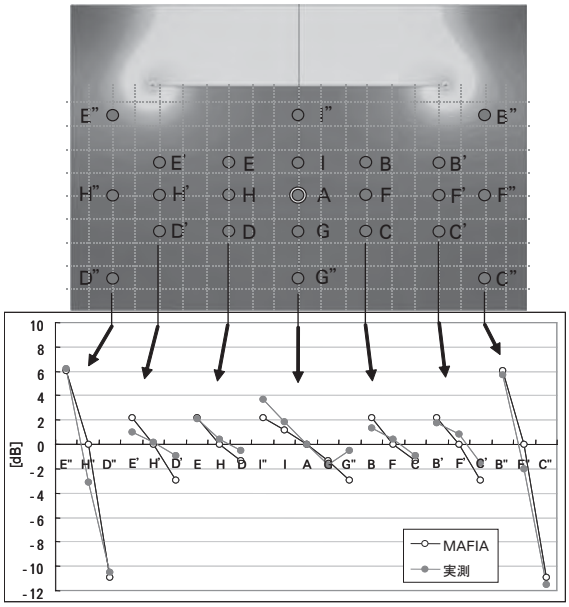


図４　GTEMセルのMAFIA解析と実測との比較

２.２　新構造セルのモデル

⑴　セルの設計

MAFIAによる解析結果（図３）より、GTEMセルの導波面から放射される電界は、より距離の近い天井面への集中が強く、試験領域である床面方向への放射は天井面方向へ放射される電界強度の約４分の１程度と電力効率が悪い。試験領域の電界分布特性を変化させるためには試験領域外への放射を抑え、試験領域に電界を集中させることが有効であると考えた。そのためGTEMセルの優れた特長を残し、且つ試験空間に効率良く電界を発生させるために、図５に示す構造の試験用セルを検討した。

これはGTEMセルから壁面と天井面を取り外した構造で、床面と導波面からなる。天井面を取り外すことで、印加した入力電力が導波面から床面に効率良く放射すると考える。導波面は、電界分布を乱さない発砲スチロールにて支持する。周囲は電波吸収体で囲み、セル内部で発生した電界が外部へ漏洩することを防ぐ。今回設計したこの試験用セルのサイズは全長1.27m、幅0.60m、高さ0.31mであり、GTEMセルと同様、導波面の幅と床面からの高さの比は常に一定である。

また図５に示すように、y方向(床面の幅)W＝0.6m、z方向（床面から導波面までの高さ）d＝0.3mのyz垂直断面を、この試験用セルの基準面とする。

⑵　解析モデルと条件

この新しい試験用セルについて、MAFIAによる電磁界解析を行った。解析用モデルを図６(a)～(d)に示す。

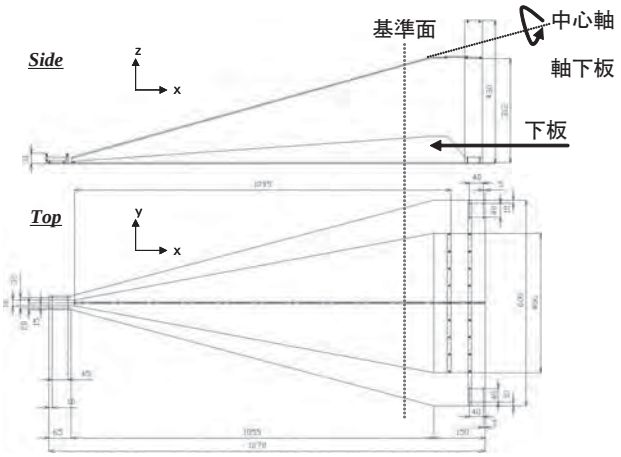


図５　新しい試験用セルの構造

(a)　基準型：GTEMセルから壁面と天井面を取り外した構造。電界が導波面から床面へ理想的に放射し、試験領域に電界を集中させることが可能になると考える。

(b)　下板型：電界分布を変化、特に１点に集中させるために、基準型の床面に垂直金属板（下板）を設置した構造（図５参照）。下板は、床面から導波面までの高さに対し、常に４分の１になるよう設計した。

(c)　傾斜型：　電界分布を変化させるために、基準型の導波面を、図５に示す中心軸にて回転、傾斜させた構造。時計回りに10度傾斜させた場合は傾斜（10度）型と表現する。

以上３つのタイプ（計４モデル）について解析を行った。各試験用セルはともに800万メッシュにて全形状をモデル化し、１GHz・１Aの入力信号を印加する。解析終了条件は時間ステップ数10,000回または計算精度５％以下とした。

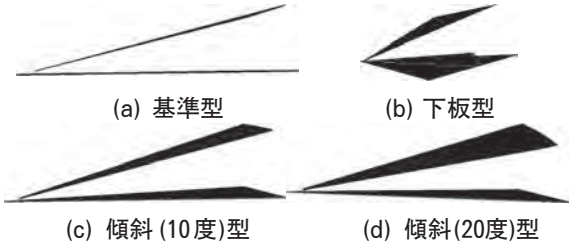


図６　新構造セルの解析モデル

(3)　解析結果

MAFIAによる解析結果を図７(a)～(d)に示す。左図は基準面における電界強度分布、右図は中心部（基点A）を基準とした計63点の観測点（y＝－0.12m～0.12m、z＝0.06m～0.24m；0.03m刻み）の電界強度値をdB表示したグラフであり、左図中に示した領域に対応する。

(a)の基準型では天井面が無いことから、入力した電力は導波面から床面へ効率良く放射され、理想的な電界分布が得られた。また観測領域は±２dB程度の電界差で、均一空間を作り出している。(b)の下板型では、下板の頂点に向かって局所的な電界集中が見られた。観測領域は最大８dB程度の急峻な電界強度差が生じており、不均一空間が作り出されている。(c)の傾斜（10度）型では、観測領域は傾きを持った穏やかな電界差を生じ、(d)の傾斜（20度）型では電界分布の傾斜がさらに大きくなることが分かった。以上より、この新しい試験用セルは入力電力を効率良く放射でき、また床面に垂直金属板を立てたり導波面を傾斜させたりすることで内部の電界強度分布を変更できることが分かった。

２.３　新提案セルによるノイズ源推定

新提案セルを使用し、電界強度の強度差（不均一分布）と電磁界における相反定理を応用することで、電子機器のノイズ源位置推定が可能になると考える。例えば基準型・傾斜（10度）型・傾斜（20度）型の３モデルについて、セル先端部から入力電力を印加し、図８(a)に示すように左上１点を基点とし、そこから順に(A)→(B)→(C)→(D)→(E)→(F)の順で電界強度を測定すると図８(b)となる。これは相反定理を応用すると、セル先端部にスペクトラムアナライザを接続し、ノイズ源を図８(a)に示すように左上１点に設置し、そこから順に(A)→(B)→(C)→(D)→(E)→(F)の順で移

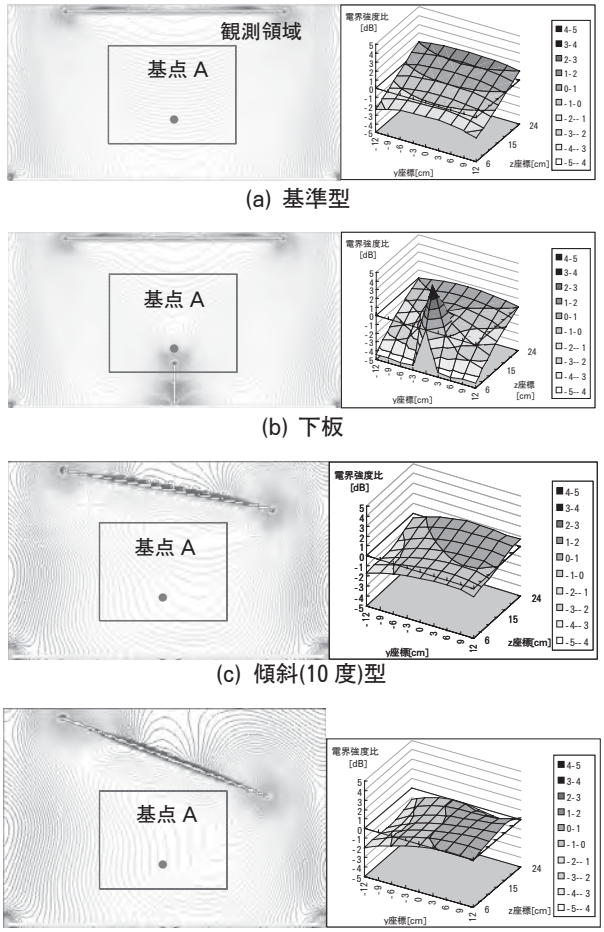


図７　新構造セルの解析結果

【報告】

動させた時の受信値は図８(b)になる、と言い換えることができる。

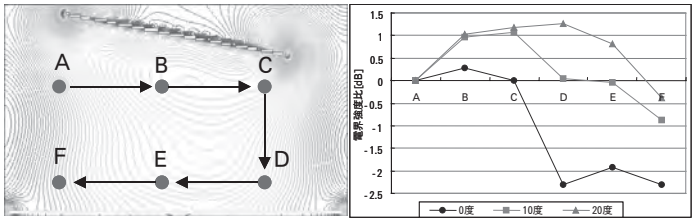
これより、基準型ではEUTを上下方向に動かす場合、ノイズ源が下へ向うほど受信値は小さくなり、上へ向うほど大きくなる。また横方向に動かす場合、ノイズ源が中央へ向うほど受信値は大きくなり、中央から離れるほど小さくなる。つまりEUTを左から右へ動かした時、増加している受信値が減少し始めた瞬間に、ノイズ源が中央部を通過したことが分かる。傾斜（20度）型では、EUTを横方向に動かす場合、右へ行くほど受信値は大きくなるが、移動分に対し受信値の増加量は小さくなる。また上下方向に動かす場合、右領域ではノイズ源が下へ向うほど受信値は減少するが、左領域に近づくほど受信値は増加する。つまりEUTを上から下へ動かした時、受信値の増減傾向により左右の領域が分かり、EUTを左から右へ動かした時、EUTの変位量に対する受信値の増加量の観測により、ノイズ源位置推定が可能になる。

これらの特性を利用し、基準面を格子状に区切り、各点における電界強度値をデータベース化しておく。EUTを何ヶ所か移動し、移動量と受信値についてデータベースと照らし合せることで、ノイズ源の位置推定が可能になると考える。

３．セルの試作

３.１　構造

シミュレーション解析に用いたモデルを基に試作したセルを写真２に示す。床面および導波面はアルミにて製作、導波面は発砲スチロールにて支持する。また床面および壁面は電波吸収体（PFP-20/PFP-20WW：㈱リケン）にて覆っている。



(a) 測定法　　(b) 測定点における電界強度

図８　新構造セルによるノイズ源位置推定例

３.２　特性評価

試作した試験用セルを電波暗室内に設置し、入出力特性、定在波比、電界分布について評価を行った。

(1)　入出力特性

試作した試験用セルに信号発生器(SG；Signal Generator/SML03 ： ROHDE&SCHWARZ）とパワーアンプ（CBA9413B：TESEQ）を接続し、１GHzの入力電力を印加する。その時、試験用セルとパワーアンプの間にパワーメータ（4421：BIRD）を挿入し、SG出力値と試験用セルの入力電力の関係を測定した。また図５および図７で示した基準面の中心部（基点A）に高周波電界強度測定器を設置し、併せて電界強度も測定した。SG出力値と試験用セルへの入力値および基点Aにおける電界強度の

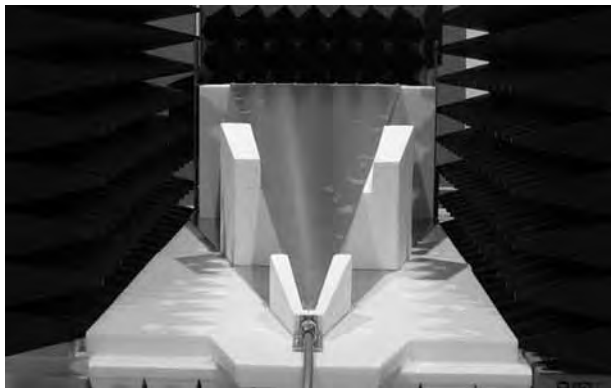


写真２　試作した試験用セル

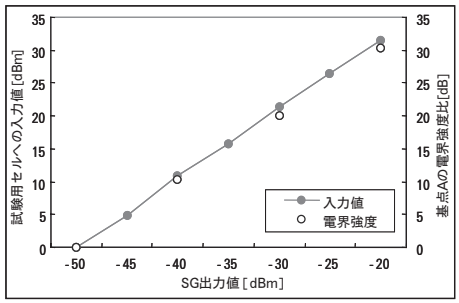


図９　SG出力値とセル入力値および電界強度

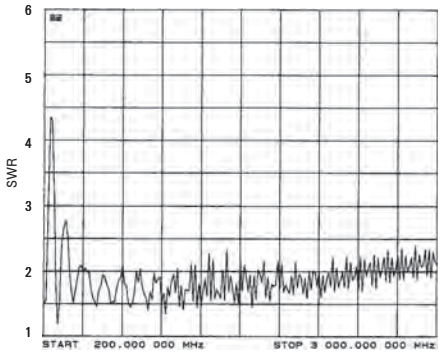


図10　定在波比

測定結果を図９に示す。これより、SG出力値に応じて試験用セルへの入力値が直線的に変化し、合わせて基点Aにおける電界強度値も比例して変化することが確認できた。

⑵　定在波比（ＳＷＲ）

試作した試験用セルにネットワークアナライザ（8753C：HEWLETT PACKARD）を接続し、200 MHz～３GHzにおける定在波比（SWR）を測定した。その結果を図10に示す。これより500MHz～1.3 GHzの周波数帯域でSWRは約２以下、1.3GHz～３GHzで約2.4以下であった。これは実使用上問題の無いレベルであるが、若干高めの特性である。この理由として、ネットワークアナライザを始めとする機器の特性インピーダンスが50Ωであるのに対し、試作したセルの特性インピーダンスは設計上約100Ωと考えられるため、インピーダンス不整合が発生していると思われる。

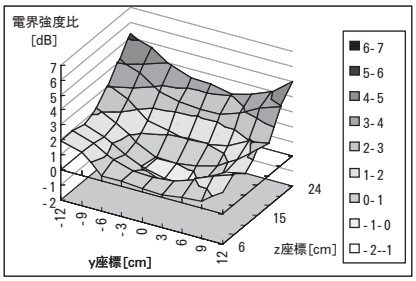
⑶　電界分布

試作した試験用セルにSGとパワーアンプを接続し、１GHz・－30dBmの入力電力を印加した時の、基準面における電界強度を測定した。測定は高周波電界強度測定器を使用し⒜基準型⒝下板型⒞傾斜（10度）型の３タイプにて各々計63点（y＝－0.12m～0.12m、z＝0.06m～0.24m；0.03m刻み）にて実施した。結果を図11⒜～⒞に示す。これは図７に示した基点Aにおける実測値を基準としたdB表示である。

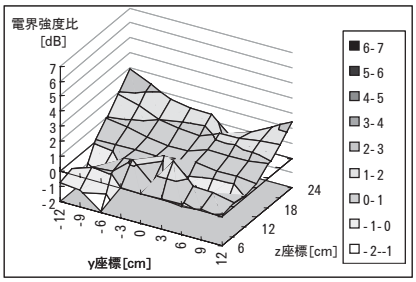
これより、床面に垂直金属板を立てたり導波面を傾斜させたりするなど、セル構造を変化させることにより内部の電界強度分布を変更できることが、実測においても確認できた。しかしMAFIAによる解析結果と比較した結果、実測ではz＝0.12m近辺で電界強度が一旦落ち込む傾向がみられ、シミュレーション結果と一致しなかった。この原因として⑴試作したセルの特性インピーダンス不整合により、セル最終端で反射波が生じている⑵MAFIAと試作したセルで、金属材質の違いが影響している⑶高周波電界強度測定器が電界分布を乱している、などが考えられるが定かではなく、今後の検討課題である。

４．まとめ

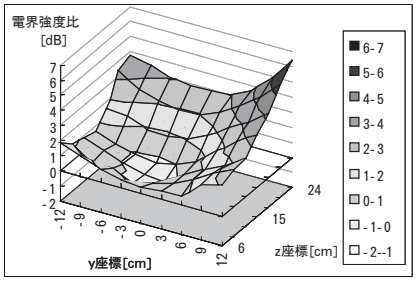
電界強度分布を制御し、均一空間だけではなく、不均一空間も任意に設定できる試験用セルの開発を目指し、試験用セルを設計・試作した。この試験用セルの構造は、GTEMセルの長所を残し、且つ試験領域に効率良く電界を発生できる性能を目指し、MAFIAによるシミュレーション解析を活用し、決定した。床面と導波面からなる基準型を基とし、基準型の床面に垂直金属板を立てる下板型、基準型の導波面を軸回転させる傾斜型とセル構造を変化させることで、発生する電界強度分布が変化することが確認できた。また本セルの応用例の１つとして、電子機器のノイズ源位置推定の可能性について提案した。



(a) 基準型



(b) 下板型



(c) 傾斜(10 度)型

図11　電界強度の分布

謝辞

本研究を進めるにあたりご指導を頂いた静岡大学電子工学研究所杉浦敏文教授およびMAFIA解析に

ご協力を頂いた静岡大学電子工学研究所平田寿技官に感謝申し上げます。

参考文献

１）IEC61000-4-3、Electromagnetic compatibility（EMC）-Part4-3：Testing and measurement techniques- Radiated, radio-frequency, electromagnetic field immunity test、(2002)

２）Clemens Icheln、The construction and application of a GTEM Cell、Technical University of Hamburg-Hanburg/Helsinki University of Technology、(1995)

【報告】

三次元測定機を用いたボールプレート測定における不確かさ算出について

機械材料科　機械スタッフ　大澤洋文　木野浩成*　柳原　亘

Estimation of Measurement Uncertainty for Ballplate with the CMM

Hirofumi Oosawa,Hironari Kino and Wataru Yanagihara

We participated in the round robin test on ballplate calibration with Intellectual Infrastructure Committee,one department committee belonging to Council of Promotion for Industrial Technology Collaboration. Ballplate was measured with a CMM,and with stepgauge using substitution and reversal method.And then,we estimated the Measurement Uncertainty.

1．はじめに

三次元測定機は、対象ワーク上に空間軸を設定し、得られた座標値を演算することにより、対象ワークの寸法や形状を三次元的に測定する装置である。マイクロメータやノギスといった、一般的な測定器具では困難な精密測定を、比較的簡単に、かつ能率的に行うことが出来るため、現在では多くの生産現場に普及しており、製品の精度検査の要となっている。そのため、三次元測定機による測定においてトレーサビリティを確保し、測定値の信頼性を高めるためには、測定の不確かさを評価することが必要不可欠である。

今回、産業技術連携推進会議知的基盤部会計測分科会形状計測研究会で実施された「2008年度ボールプレート持ち回り測定」に参加した。その中で、当センターの三次元測定機を用いて、反転法や長さ標準を用いた補正を行い、より高精度にボールプレートを測定した場合の不確かさを算出した。

2．測定

2.1 持ち回り試験

ボールプレートは、三次元測定機のチェック、あるいは、幾何学誤差を算出するゲージとしてドイツを中心として世界中で広く使用されているが、ユーザがボールプレートを使用するに当たり、ボールプレートに出来る限り正確な校正値を付与することが必要である。

ボールプレートの校正は、過去２回の持ち回り試験で校正手法も確立されているが、同時に長さ標準を用いた補正の仕方に影響されやすいことも分かっている。３回目である今回の持ち回り測定では、長さ標準にステップゲージを用いてその影響を確認した。本試験は、当センターを含め、５機関の参加者間でボールプレートとステップゲージを持ち回り、「2008年度ボールプレート持ち回り測定Protocol」[1)]に従い実施された。

なお、本文中の定義のない用語・記号は計測における不確かさの表現のガイド（Guide to expression of uncertainty in measurement：GUM）[2)]による。

2.2 測定対象物及び測定量

(1)　ボールプレート

測定対象のボールプレートを図１に示す。また、その仕様は表１のとおりである。

(2)　測定量

図１におけるボール１を原点、ボール５をX軸上、ボール21をXY平面状にあると仮定した物体座標系に対して、25個のボールの中心座標値を測定した。X軸の正方向はボール１からボール５に向かう方向であり、Y軸はそれに垂直で、ボール１からボール21に向かう方向を正方向とする。X座標、Y座標は、独立に評価した。Z座標値は、今回対象外とした。

*）現　繊維高分子材料スタッフ

【報告】

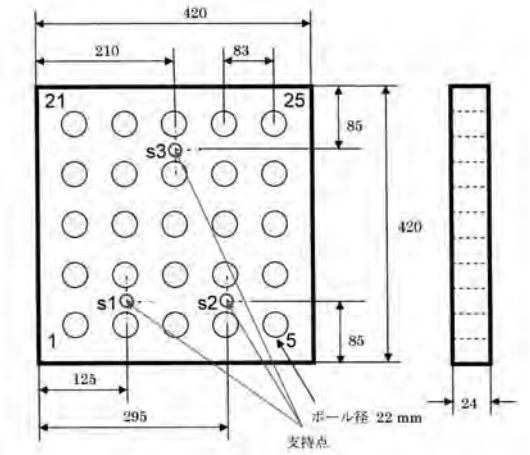


図１　ボールプレート

表１　ボールプレートの仕様

KOBA社製ボールプレート（シリアル番号：970930）	
サイズ	420mm
最大測定長さ	332mm
呼びボールピッチ	83mm
20℃における熱膨張係数	11.5×10^{-6}（/K）
熱膨張係数の不確かさ	1×10^{-6}（/K）

２.３　測定環境

測定はすべて、室温20±１℃の恒温室で行った。

２.４　使用機器

(1)　三次元測定機

測定に使用した三次元測定機を図２に示す。また、その仕様は表２のとおりである。

図２　三次元測定機

表２　三次元測定機の仕様

機器名	Carl　Zeiss社製　UPMC850CARAT	
20℃における測定精度	1軸（U1）	0.5+L/900μm
	空間（U3）	0.8+L/600μm
仕様プローブ	シャフト長	50mm
	先端球径	8mm

（L：測定長さmm）

(2)　ステップゲージ

補正に用いた長さ標準であるステップゲージを図３に示す。また、その仕様は表３のとおりである。

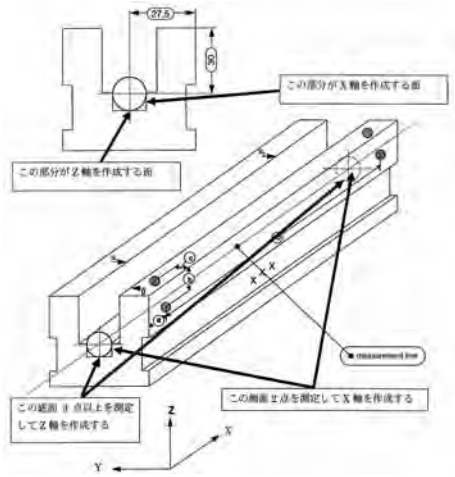


図３　ステップゲージ

表３　ステップゲージの仕様

KOBA 社製ステップゲージ（シリアル番号：200412S232）	
最大測定長さ	620 mm （20 mmごとに校正値を与えられている）
20℃における熱膨張係数	11.5×10^{-6}（/K）
熱膨張係数の不確かさ	1×10^{-6}（/K）
校正値の不確かさ	$U=2\times(0.18^2+(0.75L)^2)^{0.5}$nm（k=2）

(3)　温度計

温度測定には、最小目盛0.01℃の高精度サーミスタ温度計、D642（TAKARA　TERMISTOR株式会社製）を使用した。

２.５　測定方法

(1)　ワークの固定

ボールプレートとともに持ち回った支持台に乗せ、自重のみで固定した。

支持台はボールプレートと図１のＳ１、Ｓ２、Ｓ３の３点で接触し、その接触点上面はそれぞれ円錐、Ｖ溝、平面であるため、キネマティックに支持できる。

また、物体座標系のＸ軸及びＹ軸を、目視により

三次元測定機の機械座標系と平行になるようにおいた。

⑵　プロービング点

図４のように、ボールプレートの球の極１点と赤道上の４点を測定し、その５つのデータから計算される最小二乗球の中心座標をボールの中心とした。

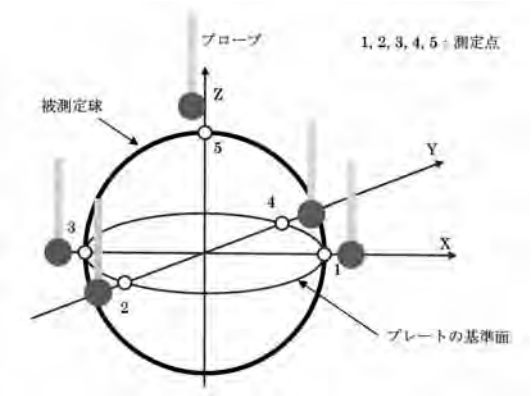


図４　プロービング点

⑶　測定計画

測定は、図５に示す４つのプレートポジション（Ｄ０、DZ、DY、DX）において、それぞれ２種類の測定順序（Forward、Backward）で行った。また、ポジションごとに長さ標準の測定を行い、測定結果を補正した。以上を作業者２名（Ａ、Ｂ）で各５回（Ｎ１～Ｎ５）ずつ実施した。

作業者ごとに、ボール１からボール25まで各ボールで上の40個の測定結果の平均をとり、測定値とした。

⑷　プレートポジション

図５に示すように水平面における４ポジションで反転法による測定を行った。

ポジションＤ０はボールプレートの基準ポジションであり、ボールプレートのＸＹＺ軸をそれぞれ三次元測定機の機械座標系のＸＹＺ軸に目視であわせた。

ポジションDZは、基準ポジション（Ｄ０）に対してボールプレートを三次元測定機の機械座標系のＺ軸の周りに180度回転させた姿勢とした。

ポジションDYは、基準ポジション（Ｄ０）に対してボールプレートを三次元測定機の機械座標系のＹ軸の周りに180度回転させた姿勢とした。

ポジションDXは、基準ポジション（Ｄ０）に対してボールプレートを、三次元測定機の機械座標系のＸ軸の周りに180度回転させた姿勢とした。

４つの測定値の差は、三次元測定機の誤差そのものを表している。これら４つの平均が反転法による測定結果となり、三次元測定機の持つ誤差特性が互いにキャンセルされ、より高精度な測定結果を得ることができる。

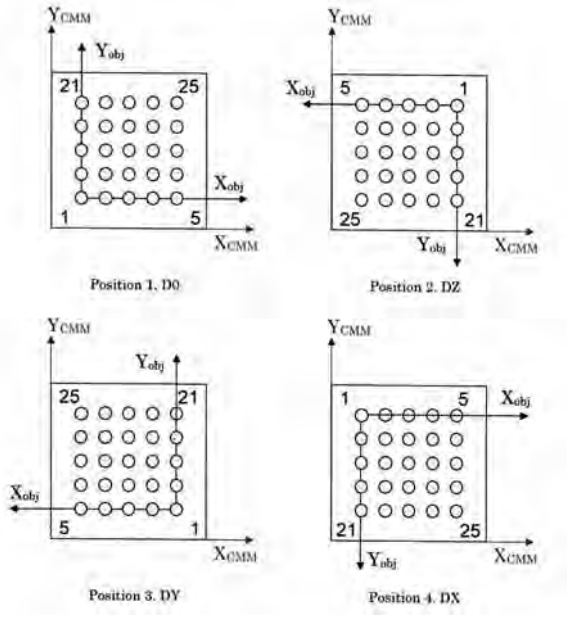


図５　プレートポジション

⑸　測定順序

４つのプレートポジションでの各ボールの測定は、図６に示すように渦巻状に行った。物体座標系の原点から開始し、Ｘ軸の正方向に続き、プレートの周辺から中央に向かって中心13番のボールまで順に測定をした（Forward測定）。その後Forward測定と逆の順序をたどり、中心のボールから原点のボールまで全てのボールを再び測定した（Backward測定）。

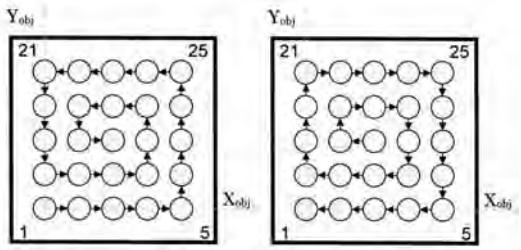


図６　測定順序

⑹　長さ標準を用いた補正

各プレートポジションの測定後に、今回長さ標準としたステップゲージの測定を行った。

ステップゲージの０点を、ボールプレートの原点となる１番のボール付近にあわせ、目視でボールプレートのＸ軸と平行になるように設置した。

ステップゲージ上に図３に示す座標系を設定し、０から20㎜おきに620㎜まで測定を行った。

次に、Ｙ軸方向に同様に設置し、測定を行った。

得られたステップゲージの測定結果を校正値と比較し、その差と測定長さとの関係を一次関数で近似し、傾きをスケールファクターとした。このスケールファクターを用いて、プレートポジションごとにボールの中心座標をＸ座標、Ｙ座標で独立に補正した。

また、ステップゲージの校正値は20℃の時のものであり、ボールプレートとステップゲージの熱膨張係数の差及び、ボールプレートとステップゲージの温度差が微小なことから、本補正を持って、ボールプレートの測定結果の温度補正とみなした。

⑺　測定のモデル式

三次元測定機を用いた、ボールプレートのボール中心位置（y）の測定のモデル式を、次の式に表す。

$$y = x \qquad (1)$$

ここでxは、作業者Ａ、Ｂの測定値の平均（最終測定値）である。

また、⑴式に測定誤差等を考慮した測定のモデルは次の式になる。

$$x = \mu + \varepsilon_m + \varepsilon_s + \varepsilon_e \qquad (2)$$

μ：真値、ε_m：三次元測定機測定にかかる変動、

ε_s：長さ標準を用いた補正に関する変動、

ε_e：その他の要因に関する変動

３．結果

３.１　温度測定

室温１箇所、ステップゲージ１箇所、固定用ベース面１箇所、試験期間中、測定間隔１時間で３日間温度測定をした。その結果は表４のとおりであった。

３.２　不確かさの算出

不確かさの推定はGUMに基づいて行った。本測定の不確かさは、測定長さL(㎜)に依存しない項と、依存する項に分けられる。それぞれ評価し、最後にすべての要因の二乗和平方根をとり、合成不確かさとして求めた。

表４　温度測定結果

ボールプレート	平均温度	20.01℃
	最大温度	20.03℃
	最低温度	19.98℃
ステップゲージ	平均温度	20.05℃
	最大温度	20.07℃
	最低温度	20.02℃
ボールプレートとステップゲージの最大温度差		0.06℃

また、以下に述べる要因３、要因４の分散分析には、産総研より配布された計算プログラム「AIST-ANOVA」を用いた。

３.２.１長さに依存しない項

⑴　要因１　ステップゲージを用いた校正の不確かさ：u_1

ステップゲージの測定点全てについて、測定結果と校正値との比較から得られた補正用近似一次関数からの残差を求め、その最大値の95％区間内で測定値が矩形分布していると仮定した。

95％値は、A-X軸0.41μm（測定者ＡによるＸ軸方向の結果をA-Xと表す。以下同様）、A-Y軸0.44μm、B-X軸0.43μm、B-Y軸0.51μmであることから、その最大値を採用すると、

$u_1 = 0.51/\sqrt{3} = 0.29$（μm）となる。

⑵　要因２　三次元測定機に起因する不確かさ：u_2

測定機の１軸精度（U１）の定数項内で、矩形分布していると仮定すると、

$u_2 = 0.5/\sqrt{3} = 0.29$（μm）となる。

⑶　要因３　ステップゲージ測定の繰返しに起因する不確かさ：u_3

ステップゲージの測定結果から繰返しに起因する不確かさを分散分析で求めた。

繰返しの標準偏差は、A-X軸0.30μm、A-Y軸0.14μm、B-X軸0.35μm、B-Y軸0.22μmであり、その最大値を採用すると、

$u_3 = 0.35/1 = 0.35$（μm）となる。

⑷　要因４　ボールプレート測定の繰返しに起因す

る不確かさ：u_4

ボールプレートの測定結果から、繰返しに起因する不確かさを分散分析で求めた。

繰返しの標準偏差は、A-X軸0.26μm、A-Y軸0.16μm、B-X軸0.17μm、B-Y軸0.17μmであり、その最大値を採用すると、

$u_4 = 0.26/1 = 0.26$（μm）となる。

(5) 要因5　作業者の差に起因する不確かさ：u_5

作業者AとBの測定値を比較し、その最大差内で矩形分布していると仮定した。

最大差は、X軸0.6μm、Y軸0.2μmであることから、X軸の値を採用し、

$u_5 = 0.6/\sqrt{3} = 0.35$（μm）となる。

3.2.2 長さに依存する項

(1) 要因6　ステップゲージの校正の不確かさ：$u_6(x)$

ステップゲージの校正値に付随する不確かさは、2.4項で記述のとおり、

$u_6(x) = (0.18^2 + (0.75L)^2)^{0.5} \times 10^{-3}$（μm）となる。

(2) 要因7　ボールプレートの熱膨張係数の不確かさ：$u_7(x)$

ステップゲージおよびボールプレートの熱膨張係数に付随する不確かさは、2.4項で記述のとおり1×10^{-6}℃$^{-1}$である。また、測定の結果、ボールプレートの温度変化は0.05℃以内であり、その間で矩形分布していると仮定すると、

$u_7(x) = L \times 0.05℃ \times 1 \times 10^{-6}℃^{-1}/\sqrt{3}$

$= 0.029 \times 10^{-3}L$（μm）となる。

(3) 要因8　ボールプレートとステップゲージの温度測定の差の不確かさ：$u_8(x)$

ボールプレートとステップゲージの温度変化測定の結果から、温度差の最大は0.06℃であり、その間で矩形分布していると仮定すると、

$u_8(x) = L \times 11.5 \times 10^{-6}℃^{-1} \times 0.06℃/\sqrt{3}$

$= 0.40 \times 10^{-3}L$（μm）となる。

(4) 要因9　ボールプレートとステップゲージの熱膨張係数の差の不確かさ：$u_9(x)$

ボールプレートとステップゲージともに、熱膨張係数は11.5×10^{-6}℃$^{-1}$であり、熱膨張係数の不確かさは1×10^{-6}℃$^{-1}$であるため、その差は検討不要なほど微小と判断した。

(5) 要因10　ボールプレートの温度測定の不確かさ：$u_{10}(x)$

使用した温度計の最小目盛りが0.01℃なので、不確かさが生じても最大0.05℃で、その間を矩形分布していると仮定すると、

$u_{10}(x) = L \times 11.5 \times 10^{-6}℃^{-1} \times 0.05℃/\sqrt{3}$

$= 0.331 \times 10^{-3}L$（μm）となる。

3.2.3 不確かさ算出式

モデル式に不確かさの伝播則を適用すると、今回の測定の不確かさ$u_c^2(y)$は次式となる。

$$u_c^2(y) = u^2(x) = u_m^2(x) + u_s^2(x) + u_e^2(x) \quad (3)$$

u_m：三次元測定機測定に起因する不確かさ、

u_s：長さ標準を用いた補正に起因する不確かさ、

u_e：その他の要因に起因する測定の不確かさ

ここで、

$u_m^2(x) = u_4^2 + u_5^2$

$u_s^2(x) = u_1^2 + u_3^2 + u_6^2(x) + u_7^2(x) + u_8^2(x) + u_9^2(x) + u_{10}^2(x)$

$u_e^2(x) = u_2^2$なので、

$u_c^2(y) = u_4^2 + u_5^2 + u_1^2 + u_3^2 + u_6^2(x) + u_7^2(x) + u_8^2(x) + u_9^2(x) + u_{10}^2(x) + u_2^2$

となる。

3.3 最終結果と合成標準不確かさの算出

最終測定値を表5に示す。

また、そのときの不確かさをバジェット表にまとめたものを表6に示す。この結果、当センターの三次元測定機を用いて、作業者AまたはBが、ステップゲージを用いた長さの補正と反転法を実施した際のボールプレートの測定における不確かさは、次のとおり表すことができる。

$U^2 = 0.29^2 + 0.29^2 + 0.35^2 + 0.26^2 + 0.35^2 + ((0.18^2 + (0.75L)^2)/1000^2 + (0.029 \times 10^{-3}L)^2 + (0.40 \times 10^{-3}L)^2 + (0.331 \times 10^{-3}L)^2$

$= 0.51 + 0.83 \times 10^{-6}L^2$ μmより、合成標準不確かさは、

$u(L) = (0.72^2 + 0.91^2 \times 10^{-6}L^2)^{0.5}$

例えば、L=0,100,332（mm）では、不確かさは以下のとおり見積もることができる。

L＝０㎜　1.44μm　（k＝２）
L＝100㎜　1.45μm　（k＝２）
L＝332㎜　1.56μm　（k＝２）

４．まとめ

本研究を通して、当センターの三次元測定機での測定において、測定戦略を考慮することで、不確かさを数μmに抑えることが可能であることを確認できた。その際、不確かさに大きく影響を与える要因として、温度測定に起因する不確かさがあることが分かった。

また、2005年度に参加した持ち回り試験[3)]と比較したところ、測定戦略が類似であっても、算出者によって不確かさの推定も考え方も異なることが確認できた。測定の不確かさを参照するときには、その値だけでなく、算出法も確認する必要がある。

謝辞

本研究は、知的基盤部会計測分科会『2008年度ボールプレート持ち回り測定』によって行いました。

本持ち回り測定において貴重な助言を頂いた、計量標準総合センター（NMIJ/AIST）大澤尊光氏、長野県工業技術総合センター田中敏幸氏、広島県立総合技術研究所/西部工業技術センター山下弘之氏、熊本県産業技術センター川村浩二氏に感謝します。

参考文献

１）知的基盤部会/計測分科会/形状計測研究会：2008年度ボールプレート持ち回り測定Protocol（final），計量標準総合センター，（2008）

２）飯塚幸三：ISO国際文書計測における不確かさの表現のガイド，日本規格協会，146-154（1996）

３）山田浩文他：『ボールプレート持ち回り比較』参加報告，浜松工業技術センター研究報告書，（2005）

表５　ボールプレート測定値

ボール番号	ボールの中心座標（mm）	
	X	Y
1	0.0000	0.0000
2	82.9980	0.0001
3	166.0035	0.0007
4	249.0009	0.0003
5	332.0070	0.0000
6	0.0021	83.0012
7	82.9992	83.0011
8	166.0057	83.0012
9	249.0040	83.0013
10	332.0100	83.0011
11	0.0049	166.0021
12	83.0011	166.0023
13	166.0080	166.0028
14	249.0069	166.0028
15	332.0131	166.0020
16	0.0054	249.0005
17	83.0020	249.0005
18	166.0082	249.0001
19	249.0070	249.0005
20	332.0141	249.0006
21	0.0068	332.0018
22	83.0041	332.0012
23	166.0100	332.0003
24	249.0073	332.0000
25	332.0142	332.0008

表６　不確かさのバジェットシート

要因	要因の大きさ	感度係数	不確かさ
長さに依存しない項			
要因１　ステップゲージ（以下SG）の校正の不確かさ	0.51(μm)	$1/\sqrt{3}$	0.29(μm)
要因２　三次元測定機に起因する不確かさ	0.5(μm)	$1/\sqrt{3}$	0.29(μm)
要因３　SG校正測定における繰返しの標準偏差	0.35(μm)	1	0.35(μm)
要因４　5回のボールプレート（以下BP）測定結果を平均化した繰返しの標準偏差	0.26(μm)	1	0.26(μm)
要因５　作業者の差による不確かさ	0.6(μm)	$1/\sqrt{3}$	0.35(μm)
長さに依存する項			
要因６　SGの校正の不確かさ			$(0.18^2+(0.75L)^2)^{0.5}\times10^{-3}$(μm)
要因７　BPの熱膨張係数の不確かさ	$L\times1\times10^{-6}$℃$^{-1}\times0.05$℃	$1/\sqrt{3}$	$0.029\times10^{-3}L$(μm)
要因８　BPとSGの温度差の不確かさ	$L\times11.5\times10^{-6}$℃$^{-1}\times0.06$℃	$1/\sqrt{3}$	$0.40\times10^{-3}L$(μm)
要因10　温度測定の不確かさ	$L\times11.5\times10^{-6}$℃$^{-1}\times0.05$℃	$1/\sqrt{3}$	$0.331\times10^{-3}L$(μm)

【報告】

Y_2O_3焼結敷板の再利用方法によるTi合金MIM焼結体への影響

機械材料科　材料スタッフ　　植松俊明　伊藤芳典

Reuse Effect of Y_2O_3 Substrate for Sintering on Properties of Injection Molded Ti Alloys

Toshiaki Uematsu and Yoshinori Itoh

Ti and its alloys show excellent properties of lightweight, high strength and corrosion resistance, etc. Since Ti is very active element at high temperature, the mechanical properties may be come poor due to the oxygen and carbon contamination caused by deoxidization of substrate at high temperature and long time sintering. But, to improve mechanical properties of injection molded Ti compact, then it is required high temperature and long time sintering to obtain high density compacts. Therefore, Y_2O_3 substrate for sintering, is chemically stable on high temperature though very expensive, must be used. This study is aimed at lowering substrate cost, the reuse effect of substrate for sintering made of Y_2O_3 on the mechanical properties for injection molded Ti and Ti-6Al-4V alloy compact was investigated using 3 types of reuse methods such as non treatment, pre-treatment (baked in vacuum) and pre- and post-treatment (baked in air). The substrate was used repeatedly until 4 times at 1523K×28.8ks.

Y_2O_3 substrate after sintering was covered with low valence oxide of Ti. When the number of reuse was increased, the mechanical properties of sintered compact on non treatment and pre-treatment substrate was more excellent than that on substrate post-treatment. As a result, non post-treatment substrate used repeatedly until 4 times to sinter at high temperature and long time hardly affect various properties of injection molded Ti and Ti-6Al-4V alloy compact.

1．緒言

TiおよびTi合金は軽量かつ高強度であり、耐食性や生体適合性に優れていることから、輸送機器分野や医療分野など、様々な分野で利用が期待されている材料の１つであるが、材料コストが高いことや、機械加工性に劣ることが難点となっている。そこで、Ti製部品の普及のためには、部品を安価で容易に作製できる手段が必要である。

一方、金属粉末射出成形法（MIM）は金属粉末とバインダからなるコンパウンドを用いて射出成形機で成形体を作製し、バインダを除去（脱脂）した後、焼結を行うことで三次元複雑精密部品を大量に製造できる技術であり、Tiなどの加工性に劣る金属であってもニアネットシェイプの焼結体を得ることができるため、加工費を抑えることが期待できる。さらに、プロセスコストを考え、得られた焼結体に熱処理などの後加工することなく使用することができればより低コストとなる。そのためには、部品の要求に耐えうる高密度で高強度の焼結体を得る必要があり、高温長時間の焼結を行うことが必要である。

しかし、Tiは高温で活性な金属であるため、焼結敷板(以下、敷板)の種類によって焼結体に酸素や炭素が侵入し、焼結体の伸びを低下させることがある[1,2]。これまでの研究で、十分な伸びを確保するためには焼結体の酸素量の制御が重要であり、Y_2O_3製の敷板を用いれば高温長時間の焼結条件でも良好な機械的特性の焼結体を得ることができることはわかっている[2]が、Y_2O_3は他の敷板と比べ、材

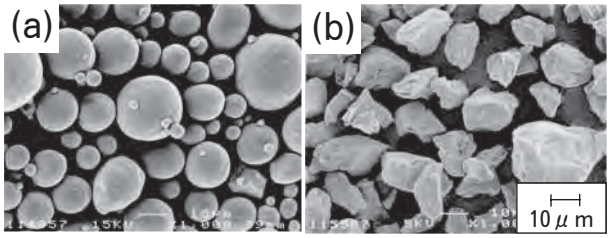


図１　純Ti粉末(a)およびAl-V合金粉末(b)

【報告】

表１　純Ti粉末およびAl-V合金粉末の化学成分

（mass%）	Fe	Al	V	O	C	Si	N	H
Ti	0.044	—	—	0.14	0.008	—	0.007	0.05
60 Al -40V	0.33	Bal.	39.7	0.2	0.01	0.12	—	—

料費が高くなる。

そこで、本研究では材料コストの低減を目的とし、敷板の再利用方法によるTi合金焼結体に及ぼす影響を調べた。

２．実験方法

２.１　原料粉末およびバインダ

原料粉末には図１に示すガスアトマイズ法により製造された球状の純Ti粉末（（株）大阪チタニウムテクノロジーズ：TILOP-45）と粉砕法により製造された角張った不規則な形状の60Al-40V合金粉末（日本電工㈱：VAl-３）を用いた。両粉末とも粒度は45μm以下で、化学成分は表１に示す。バインダはポリプロピレン：アクリル樹脂：パラフィンワックス：ステアリン酸＝30：40：29：１（mass%）の組成のものを用い、金属粉末とバインダの比は体積比で65：35とした。

２.２　混合・混練・粉砕

純Ti粉末と60Al-40V合金粉末は重量比で90：10になるように秤量し、金属粉末のみを２Lのポリびんに入れ、金属粉末の酸化を抑えるために内部をアルゴンガスで置換し、ボールを入れずに粉末のみでボールミル装置を用いて3.6ks回転混合を行った。混合した粉末とバインダを加圧式ニーダ（㈱モリヤマ：D１-５型）を用いて加熱混練し、コンパウンドを作製した。混練温度は443K、混練時間は8.1ksとした。コンパウンドは冷却後、ウィレー式粉砕機（㈱吉田製作所：1029-B型）を用いて粉砕した。粉砕物は直径９㎜のスクリーンを用いて調整し、粉砕後呼び寸法1.7㎜のふるいで微細な粉砕物をふるい分けることで直径２～８㎜の射出成形用コンパウンドを作製した。

２.３　成形

作製したコンパウンドを用いて小型竪型射出成形機（日精樹脂工業㈱：ST20S２V）でダンベル型の引張試験片を成形した。

２.４　脱脂・焼結

成形体はヘキサンを用いた溶媒気相脱脂によりバインダの約65%を抽出した。抽出処理は343Kにて21.6ks行った。

試験片の焼結には真空焼結炉（島津メクテム㈱：PVSGgr20／20）を用い、減圧アルゴンガス流中にて加熱脱脂を行い、残りのバインダを除去した後、連続して10^{-2}Pa以下の真空中にて焼結温度1523K×28.8ksの焼結を行った。酸素ゲッタ材としてスポンジTi（㈱大阪チタニウムテクノロジーズ：M-100：粒度0.84～12.7㎜、酸素量0.038%）を試験片５本に対して30gをボックスの４辺に配置した。敷板にはY_2O_3（菊水化学工業㈱）を用いた。

２.５　再利用方法

著者らがこれまでにMIMにて多くのTi系合金焼結体を作製してきた中で、高温長時間の焼結条件に

表２　敷板の再利用方法

手法	敷板前処理		焼結	敷板後処理
1	真空中空焼 （1523 K× 7.2 ks）	→	真空中 （1523 K× 28.8 ks）	大気中空焼 （1373 K× 7.2 ks）
2	なし	→	真空中 （1523 K× 28.8 ks）	なし
3	真空中空焼 （1523 K× 7.2ks）	→	真空中 （1523 K× 28.8 ks）	なし

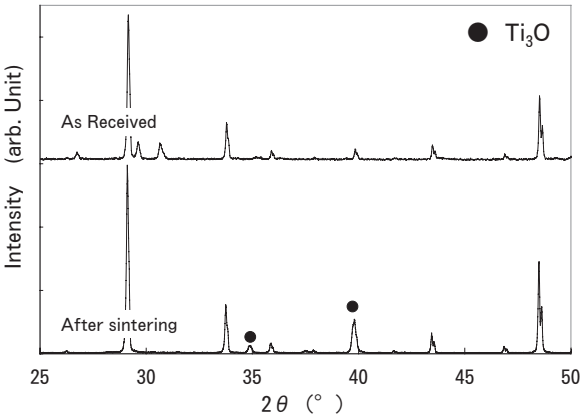


図２　使用前後の敷板表面のX線回折測定
（純Ti焼結体）

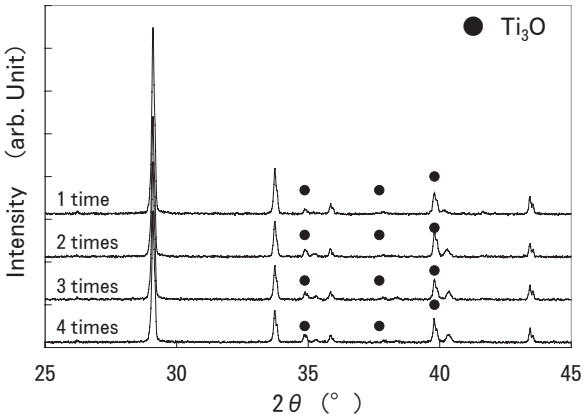


図３　繰り返し使用後の敷板表面のX線回折測定
（Ti合金焼結体）

てY_2O_3の敷板をそのまま再利用し、純Ti焼結体を作製した際に、焼結炉から取り出した焼結体の外観は未使用の敷板で焼結されたものと比較して大きな差異は見られないものの、焼結体が取り外しにくい状態が発生した。ここで、焼結体の敷板接触面には敷板の成分が含まれた付着物が確認された。また、敷板の表面をX線回折で解析したところ、図２に示すようにTiの低級酸化物で覆われていることがわかった。このようなことから、敷板をそのまま再利用すると焼結体は敷板表面のTiの低級酸化物と反応し、焼結体へ影響を及ぼすことが懸念されるので、本研究では表２に示す３種類の再利用方法にて検討を行った。

手法１は、敷板表面に生成したTi低級酸化物の影響が懸念されるので、焼結に用いた後、後処理として大気中にて空焼を行い、敷板表面を安定な酸化物とした後、再利用した。手法２,３では、焼結後、何も処理を行うことなく焼結に使用し、手法２は、純Ti焼結体の作製と同様、敷板に前処理も後処理も行わない、最も簡易な方法とした。また、敷板の種類によっては前処理を行うことで、焼結体の酸素量を低減できる[2)]ため、手法１,３では、受け取りのままの敷板に含まれる水分、油脂等の不純物、焼結助剤の複合酸化物等を取り除き、焼結体への汚染を防ぐことを目的に前処理（真空中にて空焼き）を行った。各手法とも繰り返し４回まで検討を行った。

２.６　評価

焼結体の評価は、相対密度、焼結体形状（反り）、引張強度、伸び、酸素量、炭素量、硬さ、金属組織について行い、堆積物についてはX線回折も行った。相対密度は比重測定装置（㈱東洋精機製作所：DENSIMETER　H）を用いてアルキメデス法により比重を測定し、真密度を４.42Mg／㎥として算出した。焼結体形状（反り）はダイヤルゲージを用いて測定した。以上は試験片５本の平均値をとった。引張強度と伸びは万能試験機（㈱島津製作所：AUTOGRAPH　AG-25TD）を用いて試験片３本の平均値として求めた。酸素量の測定は酸素・窒素分析装置（㈱堀場製作所：EMGA-520）を用い、助燃材にNiバスケットを使用した。炭素量の測定には炭素・硫黄分析装置（㈱堀場製作所：EMIA-920V）を用い、助燃材に純鉄を加えた。硬さ測定は試験片を樹脂に埋め込み、鏡面研磨後、マイクロビッカース硬度計（㈱アカシ：MVK-H３）を用い、荷重0.98Nにて５点測定し平均をとった。金属組織は鏡面研磨後、水：沸酸：硝酸＝100：３：６の腐食液を用いて20ｓのエッチングを行い、金属顕微鏡（オリンパス㈱：PMG-３）にて観察した。X線回折は強力X線回折装置（㈱リガク：RINT2500/HP）を用いて測定した。

３．結果

３.１　敷板表面

手法１における敷板の外観は、前処理を行った後も受け取りのままと変わらず白色であるが、焼結に使用すると表面には灰色の堆積物が確認できた。その後、後処理として大気中にて空焼きを行うと堆積物は薄黄色となった。その堆積物は、X線回折測定

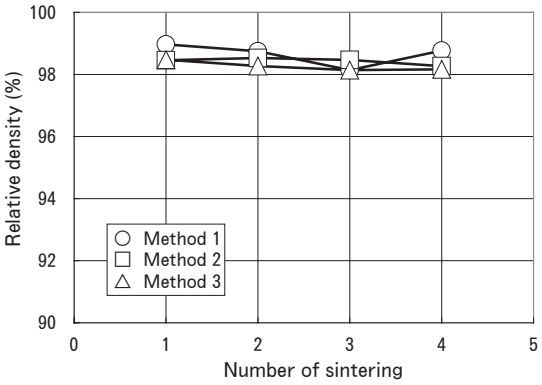


図４　焼結体の相対密度

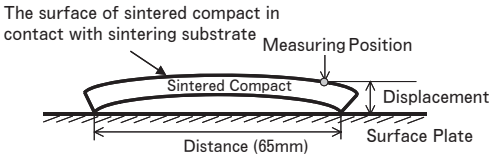


図５　焼結体形状測定方法

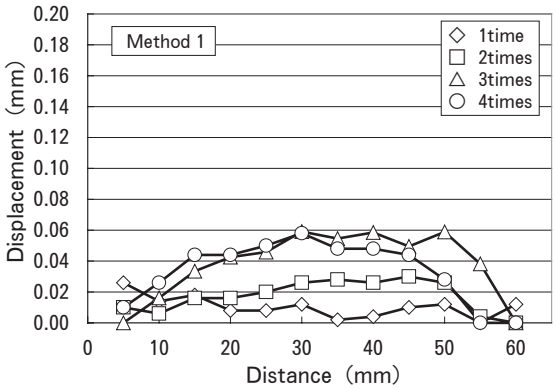


図６　焼結体形状（手法１）

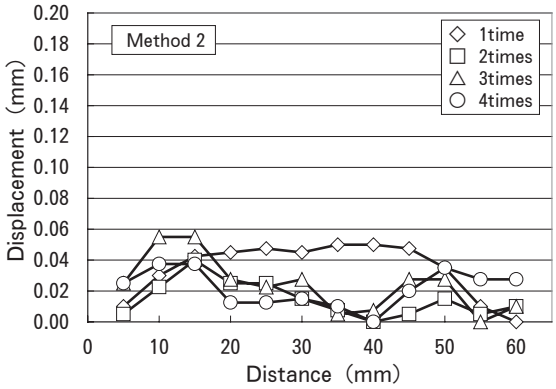


図７　焼結体形状（手法２）

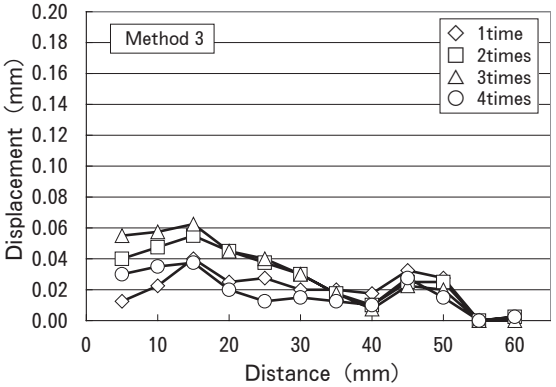


図８　焼結体形状（手法３）

結果からTiの低級酸化物からTiO_2およびY_2O_3（TiO_2）に変化したものであり、敷板表面は安定した酸化物になっていることが確認できた[3)]。しかしながら、使用回数の増加とともに敷板表面での酸素の授受による体積変化が原因でひびや剥離が発生し表面粗さは増大した。一方、手法２では受け取りのままの敷板外観は白色で、焼結に使用すると表面には灰色の堆積物が確認できた。灰色の堆積物は手法１と同様、Tiの低級酸化物であるが、後処理することなく繰り返し使用しても敷板外観には大きな変化は見られない。X線回折では図３で示すように使用回数の増加とともにTiの低級酸化物のピークが大きくなっている。手法３については、手法２と同様で、再利用することで敷板はTiの低級酸化物で覆われた状態となる。よって、手法２,３では成形体はこれらの低級酸化物の上で焼結されたことになる。

３.２　焼結体形状

焼結体の相対密度の結果を図４に示す。相対密度は再利用の手法によらず、敷板の使用回数が増加しても、差異は見られず98%以上の高密度である。このことから、すべての手法で十分に焼結が進んでいることがわかるが、純Ti焼結体を作製した際に焼結体が敷板から取り外しにくい状態になったことから、敷板の表面状態が焼結体と接触している面の収縮に影響を及ぼすことが考えられるので、焼結体の変形が懸念される。そこで、焼結体の形状測定を行った。形状測定は、図５に示すように焼結体の敷板接触面を上にして、治具にセットし、定盤上でダイヤルゲージを用いて測定した。測定は焼結体の端から５㎜の点を１点目とし５㎜間隔で60㎜まで測定した。変位は測定値の最も低い値を０として表示した。結果を図６～図８に示す。これらの図からすべての手法で変位の最小値と最大値の差は60μm程度である。ただし、手法１では敷板の使用回数が増加するとともに焼結体の変形量は徐々に大きくなるのに対し、手法２では、敷板の使用回数が１回目のとき、上に凸、２回目以降では下に凸となり、２回目以降はほ

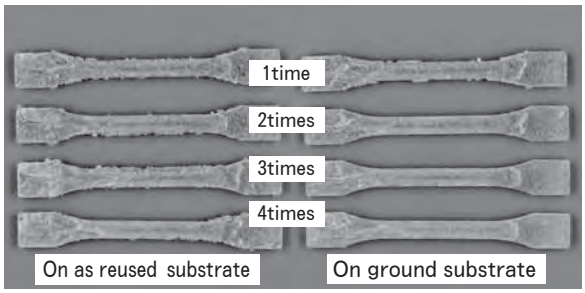


図９　焼結体外観

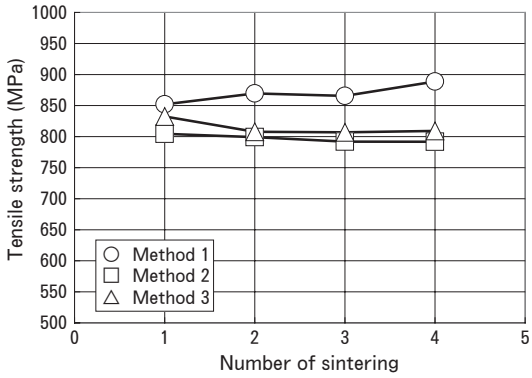


図10　焼結体の引張強度

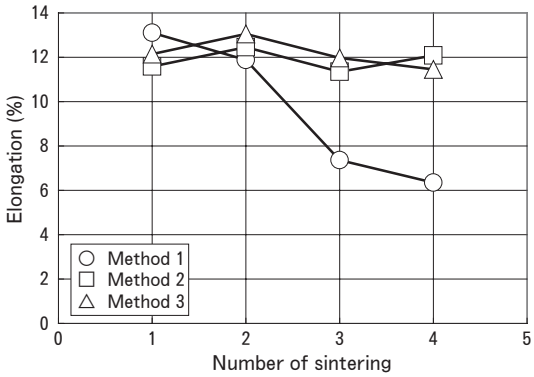


図11　焼結体の伸び

ぼ同様の形状、手法３は敷板の使用回数が増加しても同様な形状を示す。これは手法１では、敷板表面が繰り返し使用することで表面粗さが増大し、収縮が阻害されたことで形状に影響を及ぼしたと考えられる。手法２,３では、敷板表面がTiの低級酸化物で覆われても形状に影響を及ぼさないが、前処理を行った方が１回目から形状が安定することを示唆している。また、本論のようにY_2O_3敷板を高温長時間の焼結条件にて使用する際には、再利用方法によらず焼結体にバリ状の付着物が発生する[1)]場合がある。この付着物の発生要因としては、真空焼結中に蒸発したTiが敷板上に付着し、再利用する際に成形体中の金属粉末と反応したことで正常な収縮を行えないことや、未使用品を使用した場合には敷板の成分が焼結中に活性なTi粉末と反応し、収縮を阻害されたTi粉末がバリ状の付着物となったなどが考えられる。ただし、この付着物は焼結体の機械的特性に影響を及ぼすことはなく、図９に示すように焼結後の敷板をSiC研磨紙などで研磨して再利用することで発生を抑制することができる。

３.３　焼結体の機械的特性

焼結体の硬度は値にばらつきが見られるものの再利用方法によらず，ほぼ等しく300HV程度であった。

次に引張試験の結果を図10、図11に示す。引張強度は手法２,３では、どちらも800MPa程度の値を示し、使用回数が増加してもほぼ等しい値を維持しているが、手法１では使用回数の増加とともに上昇し、使用回数４回目では手法２,３よりも80MPa程度高い値を示す。

伸びは、手法２,３では使用回数が増加しても12%前後の伸びを維持しているが、手法１では使用回数２回目までは12%程度、それ以降は急激に低下する。ここで、Ti合金焼結体において機械的特性に影響を及ぼす要因として結晶粒の粗大化や焼結体の酸素量、炭素量が挙げられるので、次に焼結体の金属組織を観察した。焼結体の金属組織は、図12に示すように、すべての手法で針状の$\alpha+\beta$組織を呈し、手法の違い、敷板の使用回数による金属組織の結晶粒径の差異は見られない。

続いて図13、図14に炭素量・酸素量の結果を示す。炭素量は、すべての手法で、使用回数が増加しても、0.06mass%以下と低い値になっている。また、受け取りのままの敷板では、水分や油脂等の不純物による汚染が懸念されたが、前処理（空焼き）の有無による差異は見られない。酸素量は手法２,３では使用回数が増加しても酸素量は2500ppm以下でほぼ一定の値であるのに対して、手法１では、使用回数の増加とともに酸素量が急激に増加し、３回目には4000ppmに達する。この酸素量の増加はTi酸化物およびTi，Yの複合酸化物が焼結時に分解し、酸素を放出したことによるものと推測される。

これらのことから、Y_2O_3の敷板を使用する際に、

【報告】

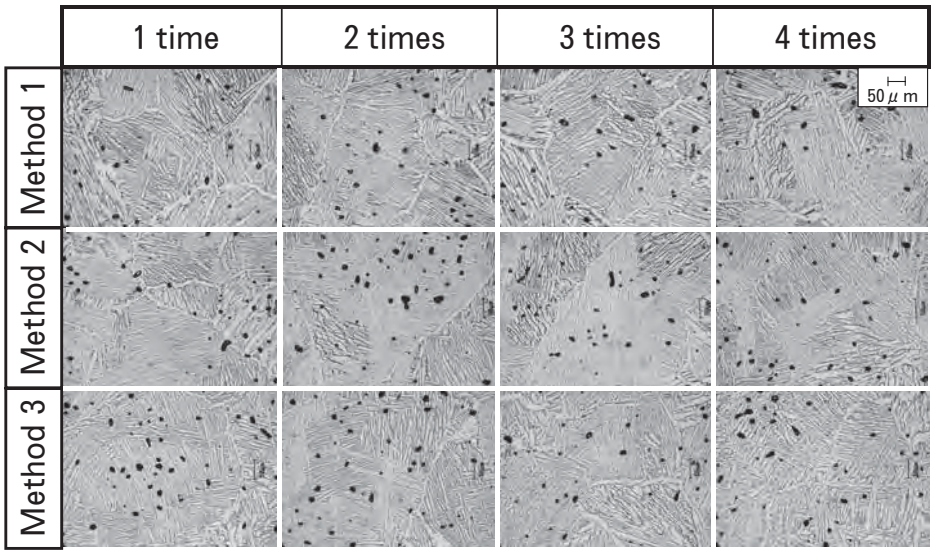


図12　焼結体の金属組織

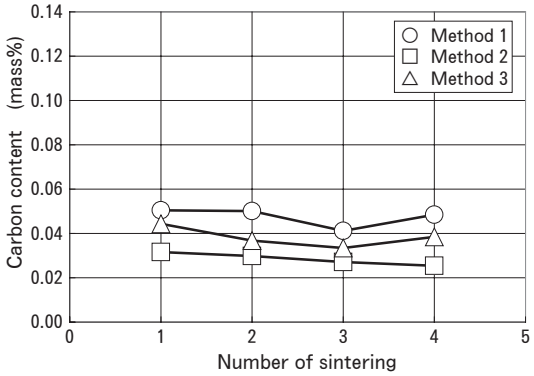


図13　焼結体の炭素量

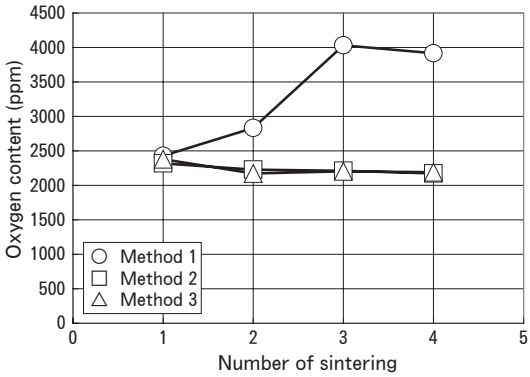


図14　焼結体の酸素量

大気中にて空焼きを行うと焼結体中の酸素量が増加し、固溶強化により強度は向上するものの、4000 ppm程度まで酸素量が増加したことで、伸びの低下を招いたと考える。また、前処理の有無によらず、後処理を行うことなく敷板表面をTi低級酸化物で覆った状態で再利用することで良好な機械的特性の焼結体を得ることができた。

４．結言

本研究ではコストの低減を目的として、Y_2O_3の敷板の再利用方法によるTi合金焼結体に及ぼす影響について検討を行い、以下のことを得た。

⑴　前処理(真空中にて空焼き)の有無によらず、焼結後、後処理(大気中にて空焼き)を施すことなく再利用すれば４回繰り返し使用しても焼結体の機械的特性に変化は見られない。

⑵　敷板を再利用する際に後処理を行うと敷板表面の粗さが増大し、焼結体形状に影響を及ぼす。また、焼結体の酸素量が増加することで伸びが低下する。

⑶　焼結体に発生したバリ状の付着物は焼結体の機械的特性に影響を及ぼさない。また、焼結後の敷板を研磨すれば付着物の発生は抑制できる。

参考文献

１）伊藤芳典他：静岡県浜松工業技術センター研究報告，12，5-10(2002)

２）植松俊明他：MIM Ti-６Al-４V合金における焼結敷板の機械的特性に及ぼす影響，粉体および粉末冶金，53(9)，755-759(2006)

３）植松俊明他：静岡県浜松工業技術センター研究報告，16，39-44(2006)

【報告】

クロム含有黒色化成処理を施した亜鉛めっき皮膜の性質に関する研究

機械材料科　材料スタッフ　　綿野哲寛　吉岡正行

Study on Zinc Plating with Black Chromium-containing Conversion Coatings

Tetsuhiro Watano and Masayuki Yoshioka

The aim of this study is to clear the factors which affected corrosion resistance and hexavalent chromium extraction of zinc plating with black chromium-containing conversion coating. The corrosion resistance were investigated by means of salt splay testing(SST). The hexavalent chromium extraction was measured with Digital pack test for［Ⅵ］from Kyoritsu Chemical-Check.Lab.,Corp. In this paper, Conjoint Analysis was used to measure the factors. In conclusion, we found that the corrosion resistance of them decreased in wet and acidic atmosphere and the hexavalent chromium extraction was measured a lot in dry and acidic atmosphere. In addition, we found the better way of hexavalent chromium extraction to be suitable for Digital pack test.

1．緒言

表面処理の分野では、従来よりZnめっきやAl材の防錆処理で規制対象物質であるCr^{6+}が使用されていたが、Cr^{3+}を主成分とした表面処理やCrフリー薬液への代替が近年完了しつつある。しかしながら、耐食性やCr^{6+}溶出など充分に解決されていない問題が多い。

本研究では、黒色Cr^{3+}化成処理皮膜の耐食性及びCr^{6+}の溶出に影響を与える要因について調査するためコンジョイント分析を利用して検証した。

コンジョイント分析とは、多要素・多因子系の実験において、それら全ての水準の組み合わせの実験数を行うことなく、因子の影響度や最適な水準を知ることができる実験手法であり、要因分析とも呼ばれている。

耐食性評価については、塩水噴霧試験（以下SSTと呼ぶ）及び自然電位測定を利用した。

Cr^{6+}の溶出についての評価は、簡易に測定可能なデジタルパックテスト(㈱共立理化学研究所製DPM- Cr^{6+})を用いた。

2．実験方法

2.1　供試体

供試体である圧延材、鍛造材、鋳造材にZnめっき及び黒色Cr^{3+}化成処理を施したものを試料とした。

Znめっきはジンケート浴を用い目標膜厚を5 μm、8 μm、12μmに設定した。化成処理液は市販の有機タイプの黒色Cr^{3+}処理液を用いた。めっき及び化成処理は、静岡県西部のめっき事業者により連続式ラインで処理を行った。

2.2　コンジョイント分析に基づくパラメータ設計

直交表L18を利用した。制御因子として表1に示す6条件を選定し、任意の水準を設定した。

表1　制御因子と水準

制御因子	水準1	水準2	水準3
A:試験前弱酸処理	無し	弱酸浸漬	－
B:素材	圧延材	鍛造材	鋳造材
C:めっき時間	短い	通常	長い
D:保管湿度	多湿	放置	乾燥
E:保管時間	24時間以内	72時間	168時間
F:加熱負荷温度	無し	150℃	200℃

2.2.1　制御因子

制御因子の項目について、直交表L18に基づき試料に負荷を与えた。

(1)　A　試験前弱酸処理

加工しためっき製品は、めっき槽と同じ建物内で一時保管されていることが多いため強い酸性雰囲気

下にさらされている。それよりも過酷な条件を想定しpH3.6に調整した酢酸水溶液に１分間侵漬させた。

⑵　B　素材

素材の種類が、黒色Cr^{3+}化成処理皮膜及びZnめっきにどのような影響を与えるか検討した。

⑶　C　めっき時間

一般的な防食用Znめっき皮膜は８μm程度であるが、それよりも薄い場合と厚い場合でどのように変わるか検討した。亜鉛めっきの皮膜厚さはめっき時間を変えることで調整した。

目標膜厚として５μm、８μm、12μmに設定した。

⑷　D、E　保管湿度、保管時間

保管時間は、化成皮膜安定化の目安とされている72時間を水準の一つに設定した。処理直後を想定した24時間以内、長期休暇を想定した168時間を設定した。保管湿度は雨、曇り、晴れを想定し水準を設定した。（多湿湿度：90％、放置湿度：49％、乾燥湿度：20％）

⑸　F　加熱負荷温度

Znめっきの水素脆性防止のための加熱温度として200℃を水準の一つに設定した。加熱による負荷がZnめっき、黒色Cr^{3+}化成処理皮膜に与える影響を評価するため加熱なし、加熱温度150℃も水準に加えた。試験は電気炉（ヤマト科学㈱製FP31）を用いて２時間負荷を加えた。

２.３　耐食性試験

JIS Z 2371 に準じSST 72時間を行った。その後、試料をイオン交換水で洗浄し風乾した。

２.４　電気化学測定

水道水中に銀・塩化銀参照電極と試料を対面させ自然電位を測定した。参照電極と試料との距離は１㎜程度になるように調整した。

２.５　Cr^{6+}溶出試験

デジタルパックテストの性能、Cr^{6+}、Cr^{3+}の安定性、溶出方法について始めに検討した。

２.５.１　デジタルパックテストの性能評価

デジタルパックテストによる分析値とCr^{6+}濃度の理論値がどの程度一致しているか検証するためCrO_3調整溶液（0.15mg/l、0.2mg/l、0.5mg/l、0.75mg/l、1.0mg/l、1.6mg/l、2.0mg/l）を用意した。図１に各調整溶液のCr^{6+}濃度をデジタルパックテストで分析した結果を示す。

Cr^{6+}の理論値と分析値の相関係数は、0.9997であり本試験への使用が有効であることが分かった。

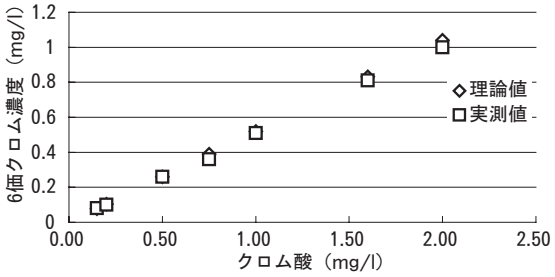


図１　デジタルパックテストの性能調査

２.５.２　Cr^{3+}、Cr^{6+}の光、熱に対する安定性

一般的によく使われているCr^{6+}の溶出法には、熱水抽出、Volvo法、EPA3060A法、超音波抽出などがある。大半が、数分間試料を加熱してCr^{6+}を抽出させるという方法である。そのため抽出の際にCr^{6+}とCr^{3+}が光、熱に対して安定である必要がある。

そこで、①から③を用意し以下の試験を行った。

①　Cr^{3+}濃度0.55［mg/l］に調整した水溶液

②　Cr^{6+}濃度0.55［mg/l］に調整した水溶液

③　Cr^{3+}濃度0.55［mg/l］、Cr^{6+}濃度0.55［mg/l］を混合し調整した水溶液

⑴　光に対する安定性の評価

①から③の溶液を１ヶ月、２ヶ月間日光のよく当たる窓際に放置させ、Cr^{6+}濃度の推移についてデジタルパックテストにより調査した。結果を図２に示す。

Cr^{6+}とCr^{3+}は、光により酸化、還元されて変化する様子はなく、両者を混合させても同様であった。

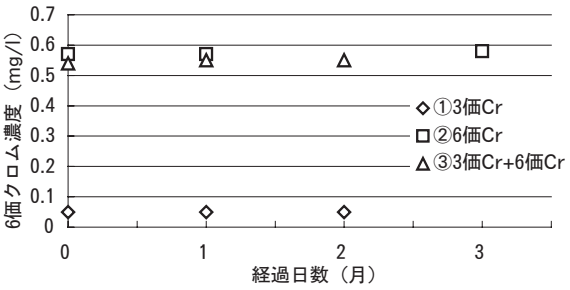


図２　可視光におけるクロムの安定性

⑵　熱に対する安定性の評価

①から③の溶液を30分、120分、240分、480分間それぞれ加熱沸騰させて、Cr^{6+}濃度の推移についてデジタルパックテストにより調査した。結果を図３に示す。480min加熱させてもCr^{3+}、Cr^{6+}は、熱の影響により酸化、還元されたりする様子もなくCr^{3+}とCr^{6+}を混合させた場合においても同様であった。

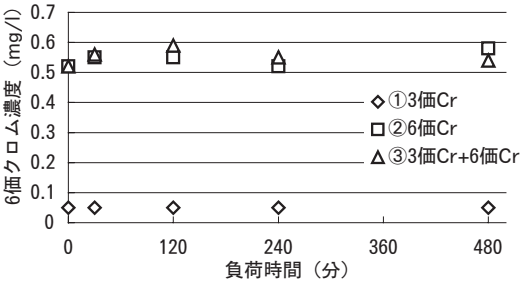


図３　沸騰水中でのクロムの熱的安定性

以上から、Cr^{3+}、Cr^{6+}は、光や熱に対して安定で、Cr^{6+}の抽出条件ではCr^{3+}、Cr^{6+}が酸化、還元されたりする可能性はほとんどないことが証明された。

２.５.３　Cr^{6+}溶出方法

黒色Cr^{3+}化成処理皮膜を施した亜鉛めっきに最適な溶出方法について検討した。

Cr^{6+}溶出方法については、試料の種類に応じていくつかの方法がある。クロメート部品については、熱水抽出、Volvo法、塗料製品については、EPA 3060A法、樹脂製品に関しては超音波抽出があり、今回はこれら全ての抽出法について検討した。試料は、黒色化成処理を施した鉄板を利用した。また、デジタルパックテストのCr^{6+}濃度検出範囲は0.05mg/lから１mg/lであるため溶出させた抽出液を25mlまで濃縮させた後にCr^{6+}濃度を測定した。

⑴　熱水抽出(JIS規格)

JIS H8625に準拠し試験を行った。抽出液は蒸留水で試料を煮沸した。抽出時間は、５分、10分、20分、30分、120分、240分、480分に設定した。結果を図４に示す。５分、10分の煮沸では、Cr^{6+}が溶出せず、20分よりCr^{6+}が溶出し始めた。30分以降はCr^{6+}の溶出にばらつきがあった。以上の結果から30分でのCr^{6+}の溶出が最も効率的あることが分かった。

⑵　Volvo法

抽出液はNaCl　５g/l、尿素　１g/l、乳酸　１g/lの緩衝液をアンモニア水でpH6.5に調整して、40℃で試料を煮沸した。抽出時間は、30分、120分、240分、480分に設定した。結果を図５に示す。30分煮沸で、微量にCr^{6+}が溶出した。その後は、長時間煮沸させてもCr^{6+}濃度は0.05mg/l未満で検出出来なかった。

⑶　EPA3060A法

抽出液は50mlアルカリ消化液（NaOH　20g/l、Na_2CO_3　30g/l)、$MgCl_2$　400mg、0.5ml　0.1Mリン酸緩衝液（KH_2PO_4　68.04g/l、K_2HPO_4　87.09g/l）に調整して、90℃で試料を煮沸した。抽出後、硝酸でpH７に調整した。抽出時間は、10分、30分、60分、120分に設定した。結果を図６に示す。30分煮沸で、微量にCr^{6+}が溶出した。その後は、長時間煮沸させてもCr^{6+}濃度は0.05mg/l未満で測定出来なかった。

⑷　超音波抽出

抽出液は蒸留水を用い、常温で試料に超音波をかけた。抽出時間は、10分、30分、60分、120分に設定した。結果を図７に示す。

30分、120分抽出では、微量にCr^{6+}が溶出した。

以上Cr^{6+}溶出量及び効率を考慮して黒色Cr^{3+}化成処理皮膜に最適な溶出法は熱水抽出(JIS規格)であることが分かった。抽出時間は、効率を考えて30分が適当であった。

２.５.４　Cr^{6+}抽出試験方法

抽出液を25mlまで濃縮した後、２㎤をパックテストチューブに吸引してジフェニルカルバジドで発色させてから、この発色液を専用セルに移してデジタルパックテストでCr^{6+}濃度を測定した。

３．実験結果及び考察

３.１　黒色Cr^{3+}化成処理皮膜の耐食性評価

⑴　SST

白さびの広がりの少ないものを10点、その逆を１点とし、腐食の程度により１～10点の点数を目視により判定し、望大特性評価で解析を行った。図８の

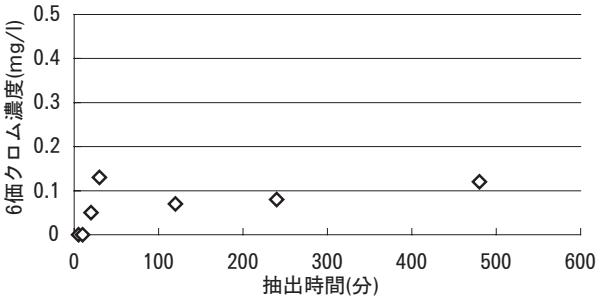


図４　熱水抽出（JIS規格）

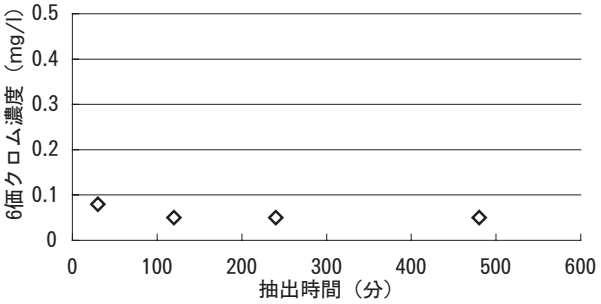


図５　Volvo法

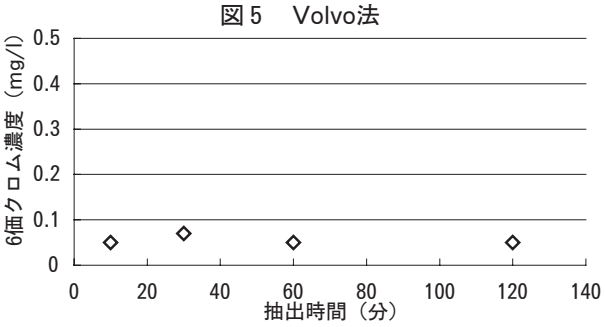


図６　EPA3060A法

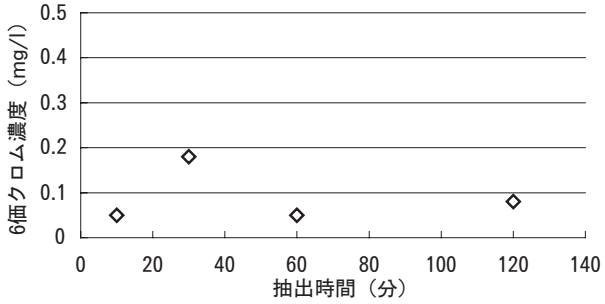


図７　超音波抽出

SSTの影響度グラフから耐食性低下の要因を考察すると多湿、試験前弱酸処理がめっき製品の耐食性に強く影響を与えていることが分かった。

⑵　電気化学測定（自然電位）

自然電位とは、正に大きいほど耐食性があり、負に大きいほど耐食性がないと判断することが出来る。得られた自然電位を望大特性評価で解析を行った。図９の影響度グラフから乾燥、酸性雰囲気下でめっき皮膜が厚いほど耐食性が低下する傾向となった。

⑶　影響度グラフ（SST、自然電位）の相違について

図８、９の影響度グラフを見比べると制御因子A、Bについては、似たような傾向を示しているが、残りの制御因子については全く逆の結果となった。

自然電位は、試料の浸漬面積、参照電極との距離の相違に大きな影響を受ける。今回の実験で用いた圧延材、鍛造材、鋳造材は、それぞれ形状が異なり浸漬面積を統一することが出来なかったためL18のデータ相互の比較に問題が生じ、SSTの影響度グラフとの相違が生まれたと考えられる。

⑷　L18のSST及び自然電位による耐食性順位

SST、自然電位それぞれのL18耐食性順位について比較した。SSTの耐食性順位は、目視により判定した。自然電位は、正の値の大きい試料から順に並べた。図10に結果を示す。

No３、４、６、７の耐食性評価に差が見られるが、その他については、相関が見られる。

自然電位の測定方法について試料の浸漬面積、参照電極との距離を統一することが出来れば、客観的な耐食性評価として使うことが出来ると考えられる。

３.２　L18のCr^{6+}溶出

デジタルパックテストによりCr^{6+}溶出の定量分

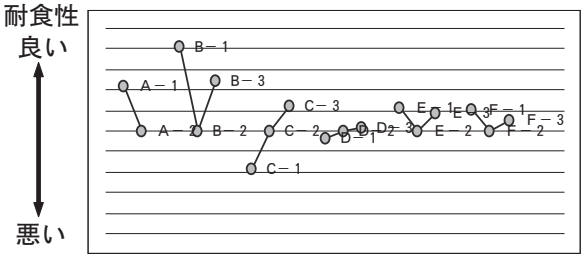


図８　影響度グラフ（SST）

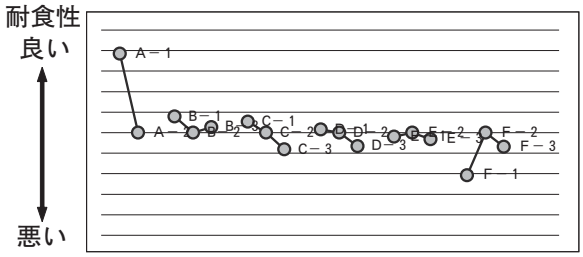


図９　影響度グラフ（電気化学測定）

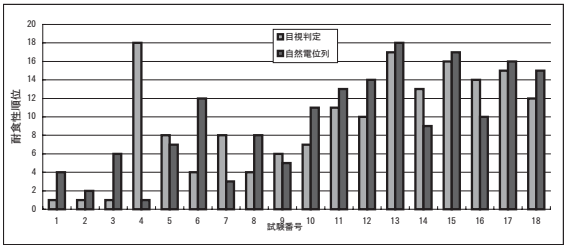


図10　耐食性順位（目視・自然電位）

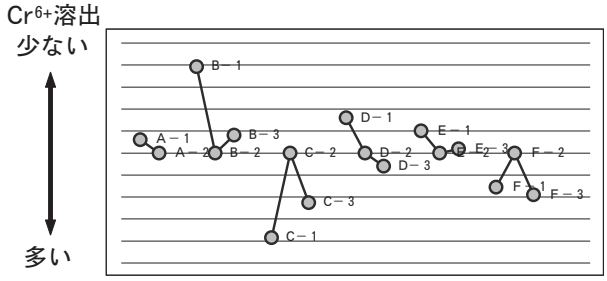


図11　影響度グラフ（Cr^{6+}溶出）

析を行った。得られたCr^{6+}溶出濃度により、望小特性評価で解析を行った。結果を図11に示す。

黒色Cr^{3+}化成処理皮膜は、試料を乾燥させた酸性雰囲気下で保管するとCr^{6+}が多く溶出することがわかった。

4．その他

4.1　負荷によるCr^{6+}溶出

黒色Cr^{3+}化成処理を施したZnめっき皮膜の負荷によるCr^{6+}溶出については、未だ不明な点が多い。そのため黒色化成処理を施したZnめっき鍛造品に以下の負荷を加えCr^{6+}溶出について検討した。

4.1.1　クロスカット

試料に長さ25㎜のカッター傷をつけた後、Cr^{6+}の溶出試験を行った。図12にカッター傷の数とCr^{6+}の溶出濃度の関係について記す。カッター傷をつけない状態でのCr^{6+}の溶出濃度は0.31mg/lであったが、カッター傷を24本つけたことでCr^{6+}の溶出量が2倍以上に増加した。

4.1.2　加熱負荷

試料に150℃、200℃、300℃、400℃の温度でそれぞれ2時間熱を負荷した。図13に負荷温度とCr^{6+}の溶出濃度の関係について記す。温度が高くするにつれてCr^{6+}溶出量が減少していることが分かる。

図14は各負荷温度での黒色化成処理皮膜の表面SEM像である。150℃から200℃にかけて黒色化成処理皮膜中の水分が蒸発したことによる皮膜の割れが徐々に拡大していることがわかる。300℃、400℃では、皮膜がかなりのダメージを受けていることが分かる。

4.1.3　SST

腐食後もCr^{6+}がどの程度溶出するか調査するためSSTを144時間、240時間、312時間、504時間行った後Cr^{6+}溶出濃度について調査した。図15から赤さびがかなり発生した状態にいてもCr^{6+}が微量に溶出していることが観察された。

4.1.4　考察

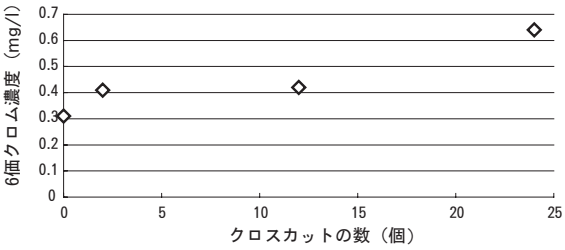


図12　クロスカット

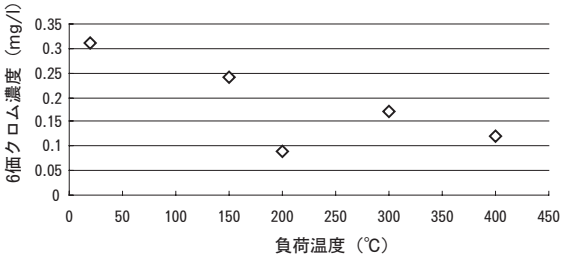


図13　熱負荷

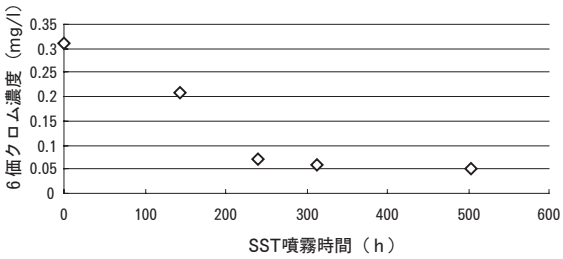


図15　SST

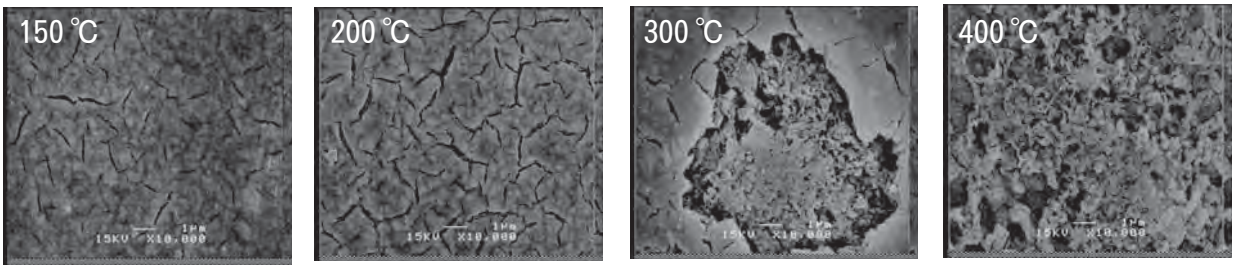


図14　熱負荷後の黒色Cr^{3+}化成処理皮膜の外観

図16　クロスカット面付近のマッピング

黒色Cr^{3+}化成処理を施した亜鉛めっき皮膜は、傷によりCr^{6+}が多く溶出することが分かった。また、赤さびが発生し皮膜の外観がかなり変化した状態においても微量にCr^{6+}溶出が確認され、化成処理皮膜の性質についての知見を得ることが出来た。

４.２　腐食におけるCr、Znの挙動

黒色Cr^{3+}化成処理皮膜の自己修復作用について検討した。

Cr^{3+}化成処理皮膜は、Cr^{6+}化成処理皮膜とは違い一般的に自己修復作用の無い皮膜と言われているが現在Cr^{3+}化成処理皮膜の耐食性はCr^{6+}化成処理皮膜と同等程度の耐食性を有している。そこで、黒色Cr^{3+}化成処理皮膜の腐食におけるCr、Znの挙動について主に調査した。まず、黒色Cr^{3+}化成処理を施した鍛造品から１㎝角の供試体を切り出し、素地がむき出しになった部分はフロンマスクで保護をした。そして、表面にカッター傷をつけSSTを行った。SST噴霧時間は、０時間、８時間、24時間、72時間、144時間に設定した。

SST後、スクラッチ周辺についてEPMAマッピングによりFe、Cr、O、Znを調査した。図16にCr元素のマッピング画像を示す。カッター傷をつけた時には、素地の鉄がむき出しになっていたのに対し、８時間、24時間塩水噴霧後には傷の部分に、周辺のZnやCrが流れこみ母材の鉄の腐食を抑える効果を示していた。72時間後は、周辺のZn、Crの減少により素地の鉄がややむき出しになり、144時間後には、完全に鉄がむき出しになっていた。Cr^{3+}化成処理皮膜にもCr^{6+}化成処理皮膜と同様な自己修復作用があることが確認された。

５．結言

１．コンジョイント分析を用いて黒色Cr^{3+}化成皮膜の耐食性及びCr^{6+}溶出に影響を与える因子について知見を得ることができた。

・耐食性低下の要因：多湿および試験前弱酸処理
・Cr^{6+}溶出　　：乾燥および試験前弱酸処理

２．黒色Cr^{3+}化成処理皮膜に最適なCr^{6+}溶出方法について選定することが出来た。

・溶出方法：JIS H8625に準拠
・抽出時間：30分

３．黒色Cr^{3+}化成皮膜の擬似的自己修復作用について確認した。

参考文献

１）田光伸也他；静岡県浜松工業技術センター研究報告,17,54-55(2008)
２）田光伸也他；静岡県浜松工業技術センター研究報告,17,54-55(2007)
３）吉岡正行他；静岡県浜松工業技術センター研究報告,16,69-70(2006)

【報告】

半導体レーザー染色技術に対応したインクジェットプリンタ用インクの開発（第３報）

－ 建染染料を使用したインクの開発 －

機械材料科　繊維高分子材料スタッフ　杉山光則
光電子科　　光スタッフ　　三浦　清

Development of Ink for Inkjet Printer Adapted to Dyeing Process Using Diode Laser (3rd Report)

－Development of ink using Vat Dyes－

Mitsunori Sugiyama and Kiyoshi Miura

To dye a design to the aramid cloth by using the semiconductor laser, we keep researching. To print vat dyes with an inkjet printer for practical use, we developed the ink. This ink was able to confirm a print in each color of green, red, yellow, black, and orange with the ink-jet printer.

１．はじめに

これまで当センターにおいて、メタ型アラミド繊維に半導体レーザー処理により、染料を定着させる染色技術の開発に取り組んできた[1)~4)]。インクジェットプリンタ(以下IJP)による描画を、半導体レーザー染色技術と組み合わせ、効率的な染色システムを構築できることが期待される。

レーザー法で染色可能な染料は建染染料で、還元による溶解処理はしないため、分散染料や顔料を用いたIJP用インクの処方[5),6)]を参考にした。このタイプのIJP用インクでは、染料（顔料）の粒子径が問題になるため、昨年度まで緑色の建染染料C.I. Vat Green１を使い、染料粒子の微細化し、IJP用インクを調合、IJPでアラミド布に吐出して、レーザー処理により染料を定着できることを確認した[3)]。

今年度は、以下の事柄を留意してインクの多色化を目的に実験を行った。まず、IJPによる塗布では、スクリーンなどによる方法と異なり、塗布できる染料濃度に制約ができる。さらに、赤系や黄色系の染料では、使用する半導体レーザー光（808nm）付近の近赤外線領域の吸収がわずかしかないため、赤外線吸収剤の使用が必要になるが、赤外線吸収剤は高価であるため、適正量を無駄なく塗布することでコストを抑えることが重要になる。そこで、緑に加えて赤、黄、黒、オレンジなどの染料で、レーザー光の吸収率と塗布した染料が還元洗浄後にどの程度定着しているかを検討し、目標とするインクの染料濃度の参考とした。その後、IJP用インクを調合し、吐出、定着できるかを試みた。

また、現在アパレル系のIJPは、ほとんどがピエゾ式となっており、当センターで今まで実験に使用していたサーマル式IJPの結果だけでは、不十分と考えられた。そこで、株式会社ミマキエンジニアリングの協力により、ピエゾ式IJPによる吐出などの性能評価を行った。

２．方法

２．１　試料

染料は、建染染料C.I.Vat Green1、C.I.Vat Red31、C.I.Vat Yellow2、C.I.Vat Orange7、C.I.Vat Black9、の粉体タイプの市販品を使用した。赤外線吸収剤は日本化薬㈱製IR-820(B)を使用した。メタ型アラミド試験布はNomex100％の30番手単糸を縦糸および横糸に使い、縦密度82本/インチ、横密度60本/インチで製織された布を使用した。

２．２　粉砕条件

遊星型ボールミルＰ－６型（フリッチュ社製）を使用し、粉砕容器は容量250mLメノウ製を用いた。

粉体品の染料５～25gに対し、ジルコニアのφ３㎜ボールとφ0.3㎜ボールをそれぞれ100g、蒸留水30～50mLを粉砕容器に入れ、ボールミル装置にセットした。回転数は400rpmで、処理時間は480分で粉砕処理を行った。粉砕後、ふるいによりボールを分離回収し、粉砕染料スラリー250～400mLを得た。

粉砕した染料はレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920（㈱堀場製作所製）により、粒度分布を測定した。

なお、C.I.Vat Red31では、粉砕処理したものよりそのまま水に分散したスラリーの方が、粒子径が小さいため、そのままインク調合に使用した。

２．３　手塗りでの染料定着性の実験

IJPでは、染料の塗布量に制約があるため、手塗りで半導体レーザー光の吸収率と染料定着率の関係を検討した。

染料捺染糊は、染料濃度２wt%、アルギン酸ナトリウム（以下alg-Na）濃度１wt%の配合比で作製した。別に赤外線吸収剤（以下IR-820）の糊を、IR-820のジメチルホルムアミド（以下DMF）の４wt%溶液を使用し、IR-820濃度0.4wt%、尿素２wt%、alg-Na１wt%の配合比で作製した。手塗りメッシュ枠を使用して、染料捺染糊をアラミド布に塗布し、一部重ねて赤外線吸収剤の糊を塗布した。レーザー処理と還元洗浄を行い、染料の定着状況を検討した。

染料を塗布したアラミド布は、レーザー処理と還元洗浄の前後で、分光測色計CM-3700d（ミノルタ製）で色と光学濃度を、自記分光光度計UV-3150（島津製作所製）で400nm～1000nmでの吸光特性の測定を行った。測定はアラミド布１枚で標準白色板を裏当てして行った。各プリント試料の吸収率は、得られた反射率（Ｒ%）と染料の塗布されていない部分のアラミド布反射率（Ｒ%aramid）から、以下の計算により吸収率（Ｔ%）を求めた。

Ｔ%＝Ｒ%aramid－Ｒ%

染料の定着率は、以下の計算により算出した。分光測色計より得られた10nmごとの光学濃度（K/S）を400nm～700nmで積算し、アラミド布の光学濃度を差し引いた数値Σ(K/S)を計算した。定着洗浄処理後のΣ(K/S)aftと定着洗浄処理前のΣ(K/S)befから以下の計算により求めた。

定着率(%)＝Σ(K/S)aft／Σ(K/S)bef×100

なお、染料にIR-820を重ねて塗布した試料では、IR-820の定着率を差し引いて評価した。

２．４　染料のIJP用インクの調合

粉砕した染料スラリーに、保湿剤としてグリセリン10%、粘度調整剤としてポリビニルピロリドン（以下PVP）５%、pH調整剤として炭酸ナトリウムまたはリン酸水素二ナトリウムを加え、pHを８程度に調整してIJP用インクとした。染料濃度を実験１回目は１%、実験２回目は４～５%とした。

２．５　赤外線吸収剤のIJP用インクの調合

IR-820のDMF溶液を使用し、これに尿素を1.5%となるように添加し、染料のインクと同様にグリセリン10%、PVP５%を加え、pHを８程度に調整してIJP用インクとした。IR-820濃度を実験１回目は0.1%、実験２回目は0.6%とした。

２．６　調合したインクのIJPでの評価

調合したインクは、株式会社ミマキエンジニアリング製の試験用ピエゾ式IJPで行った。評価は、テストパターンやべた塗りでインクのムラなどを目視で行った。ピエゾ式試験用IJPでは、吐出インク液滴の観察などもおこなった。染料の定着性は、アラミド布への塗布を行い、レーザー処理と還元洗浄を行い、目視による評価を行った。

３．結果と考察

３．１　レーザー光吸収率と染料定着性

図１および図２に、アラミド布に手塗りで染料とIR-820を濃度調整して塗布し、レーザー処理・還元洗浄の前後の吸収率を示した。図１はC.I.Vat Green1、図２はC.I.Vat Yellow2の結果である。

C.I.Vat Green1ではIR-820がなくともレーザー光の吸収がある程度あるため、レーザー処理により染料の定着が見られた。C.I.Vat Black9もレーザー

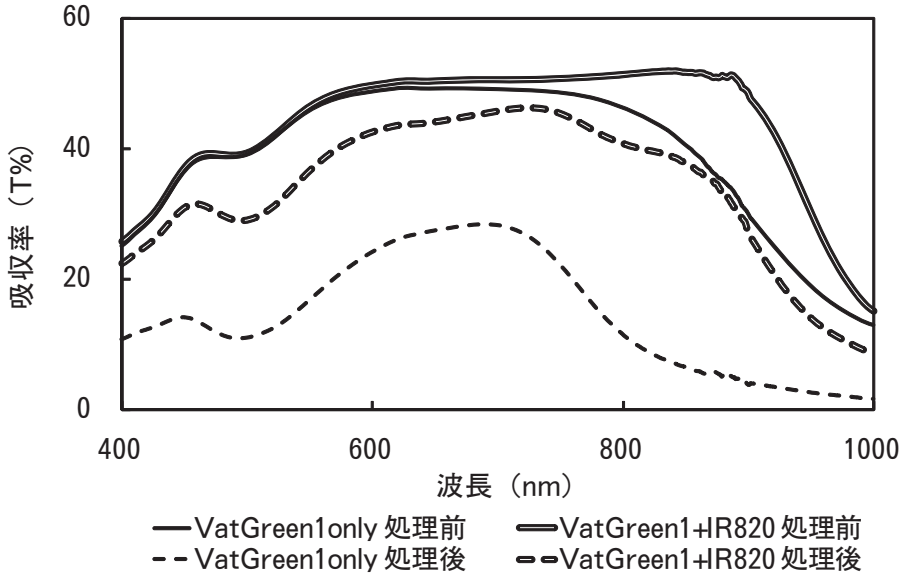


図１　Vat Green1プリント試料の光吸収特性

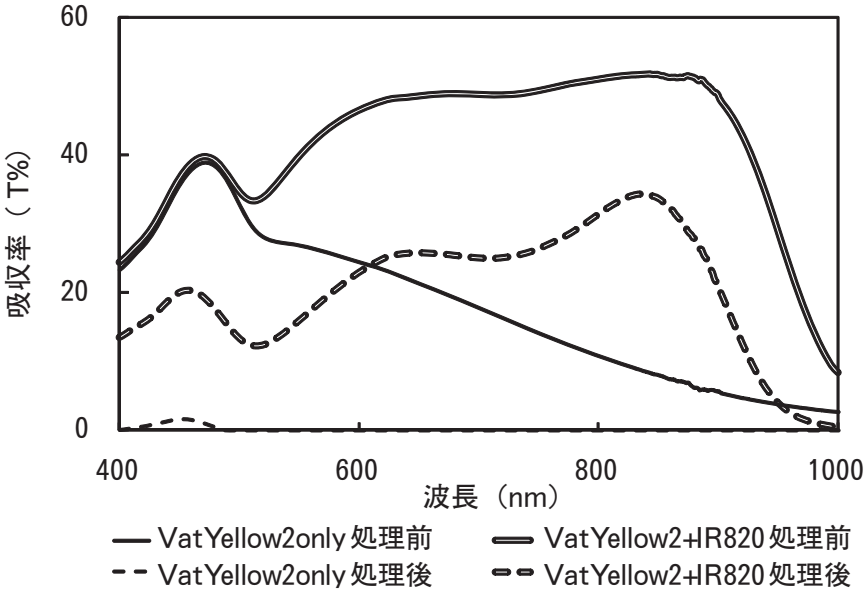


図２　Vat Yellow2プリント試料の光吸収特性

光の吸収があり、IR-820がなくともレーザー処理により染料の定着が見られた。C.I.Vat Yellow2では、レーザー光の吸収がないため、レーザー処理での染料の定着はほとんどなかった。IR-820を加えレーザー光の吸収を補うことで、C.I.Vat Yellew2 でも定着しているが、明らかにIR-820に由来する吸光ピークも残っていた。レーザー光の吸収率がないC.I.Vat Red31やC.I.Vat Orange7でも似た傾向が見られた。なお、C.I.Vat Green1やC.I.Vat Black9でもIR-820由来の吸光ピークは確認できるが、影響は少なかった。

図３に、レーザー光の吸収率と染料の定着率の関係を示した。各試料で染料とIR-820を重ねて塗布した部分と染料のみの部分で測定し、染料の種類と吸収率の違いによる定着率の差をまとめた。

C.I.Vat Yellow2やC.I.Vat Red31では、吸収ピークからなだらかに裾を引いているため、10%程度とわずかなレーザー光の吸収率はあるが、レーザー処理による効果が見られず、染料の定着はほとんど見られなかった。IR-820を重ねることで吸収率45%以上の部分では、レーザー処理による染料定着の効果が見られた。C.I.Vat Green1とC.I.Vat Black9

【報告】

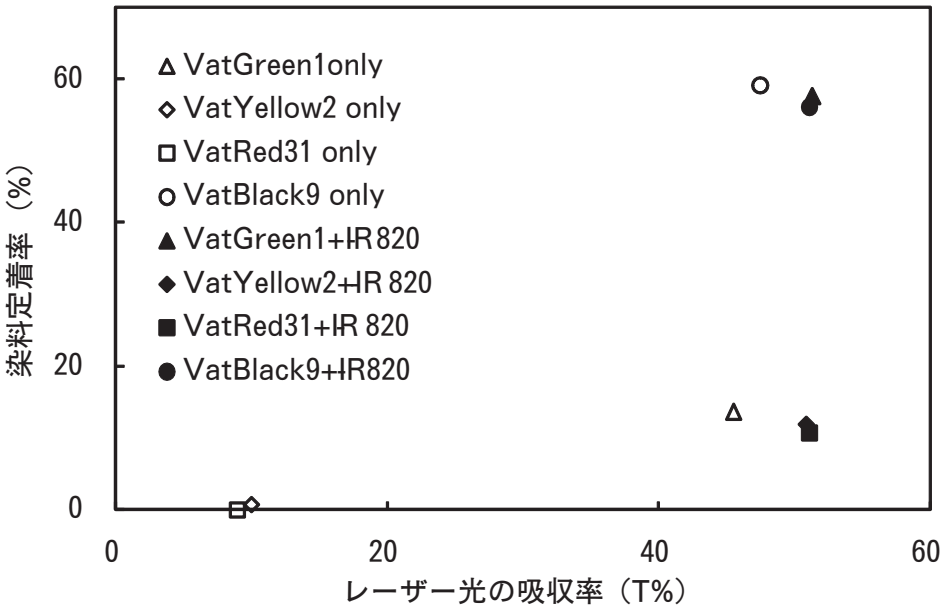


図３　レーザー光吸収率と染料定着率

は、染料としてレーザー光の吸収があるため、IR-820の有無による吸収率の差異はわかりにくいが、今回の実験において、C.I.Vat Green１では、IR-820を重ねて塗布することでレーザー光の吸収率の上昇に対して大幅に定着率が向上した。C.I.Vat Black9では、はっきりした効果は見られなかった。

レーザー光の吸収率を同程度としても、染料の種類により定着率に大きな差があり、C.I.Vat Red31は10%程度の定着率であるが、C.I.Vat Black9、C.I.Vat Green１ では50%以上の定着率が認められた。

また、IR-820の糊には、IJPインクの処方と同様に尿素やDMFが含まれているため、キャリアとしての働きをしている可能性も考慮する必要がある。

レーザー光の吸収が大きいとアラミド布に与えるダメージが見られることが、今までの研究から分かっている[4)]。あまりレーザー光の吸収率を大きくしすぎると、黄変や収縮、強度低下などの繊維のダメージが大きくなることから、50%程度の吸収率となるように染料とIR-820を塗布することが、実用的な条件だと考えられた。

３．２　調合したインクのIJPでの評価

ピエゾ式IJPでの実験結果を表１および表２に示した。表中の記号で、良好なものは「○」、短時間では良好であるが長時間の連続吐出で若干の乱れがあったものは「△」、安定した吐出ができなかったものは「×」、実験を行わなかったものは「－」で示した。表２の２回目の実験では、１回目の染料とIR-820の塗布量より、レーザー光の吸収率50%のプリントサンプル作製を目標に、インクの濃度を計算して調合した。

表１　ピエゾ式ＩＪＰ実験１回目結果まとめ

		PVPなし		PVP入り	
		吐出	安定性	吐出	安定性
建染染料	Vat.Green1	△	×	○	○
	Vat.Yellow2	×	×	○	○
	Vat.Red31	○	△	○	○
	Vat.Black9	－	－	○	△
	Vat.Orange7	－	－	○	○
赤外線吸収剤	IR-820	○	△	○	△

建染染料濃度：1%　　IR-820濃度：0.1%

表２　ピエゾ式ＩＪＰ実験２回目結果まとめ

		吐出	安定性
建染染料	Vat.Green1	○	△
	Vat.Yellow2	○	○
	Vat.Red31	○	△
	Vat.Black9	△	△
	Vat.Orange7	○	△
赤外線吸収剤	IR-820	×	×

建染染料濃度：４～５％　　IR-820濃度：0.6%

染料インクは、PVPがないと染料粒子の分散が安定不十分で、IJPでの使用には問題が多かった。PVPを添加することで染料粒子の分散が安定し、IJPで吐出が改善された。ピエゾ式IJPで染料濃度４～５％までのインクが吐出できることが確認でき

た。ただし、吐出状態は１％程度の低濃度の方が安定しており、実用的に必要な４～５％の濃度では不安定になる傾向にあった。

IR-820のインクでは、IR-820濃度0.1％のインクは吐出可能であった。濃度0.6％のインクは、運搬中にIR-820が析出していまい、吐出もできなかった。溶媒量や尿素などの溶解助剤の工夫での対応も考えられるが、プリンタヘッドへの悪影響も配慮する必要があり、高濃度のインク処方には限界があることが分かった。

３．３　IJPプリント試料の染料定着性

１回目のプリント実験で作製した試料は、染料とIR-820ともに濃度が低く、808nmの吸収率が15％～20％程度で、レーザー処理・還元洗浄後は、染料の定着はなかった。２回目のプリント実験では、IR-820インクのプリントができず、レーザー処理・還元洗浄は行わなかった。

４．まとめ

レーザー光の吸収率50％程度になるように染料と赤外線吸収剤を塗布できれば、アラミド布への各色の建染染料の定着は可能であると考えられた。

IJPによる建染染料のプリントは、緑、赤、黄、黒、オレンジの染料でできることが確認できた。赤外線吸収剤のプリントもできたが、インク濃度には制約があることが分かった。

しかし、染料ごとに定着率は異なること、赤外線吸収剤の色が残ってしまうことなど、実用化のための課題も残っている。

謝辞

今回の研究において、株式会社ミマキエンジニアリング山田竜二氏および峯村祥氏には、実験の協力とインキの調合について多くのご助言をいただきましたことに、深く感謝を示します。

参考文献

１）三浦清　他：静岡県浜松工業技術センター研究報告，15，１-３（2005）
２）三浦清　他：静岡県浜松工業技術センター研究報告，16，53-54（2006）
３）杉山光則　他：静岡県工業技術研究所研究報告，１，137-138（2008）
４）三浦清　他：繊維学会誌，65(2)，93-96（2009），
５）本多技術士事務所研修資料1803225
６）安井健悟；DIC Technical Review No.８，19-26(2002)

【報告】

多品種高付加価値織物の開発

－ 糖類を使用した耐洗濯性涼感加工 －

繊維高分子材料スタッフ　本間信行　田端孝光

Development of various kinds of textiles with high value

- Cool feeling processing of washing durability that fixes sugar -

Nobuyuki Honma　and　Takamitsu Tabata

The conventional cool feeling treatment for cotton fabric is established to fix cooling materials by resin. However, there was a fault with low washing durability. In this study, the sugar such as xylitol was fixed to the cotton fabric by the crosslinked structure of the diamine. As a result, the function was maintained after the repetition of ten times wash.

１．はじめに

近年、夏の暑さ対策に対する需要は非常に高く、従来から衣料分野においても冷涼機能を備えた商品が数多く販売されている。染色分野においては表面加工による涼感加工が行われており、主に吸熱材料として糖アルコール類（キシリトール等）が応用されてきた。これらの吸熱材料を繊維に固定化させる方法は、樹脂分とともに包含させる方法や架橋剤と糖アルコールとのエステル形成による方法等が行われてきた。しかしいずれの方法も初期性能は確認できるものの、洗濯後については著しく性能が低下するため、冷涼機能加工における課題となっている。

本研究は綿生地に従来とは異なるアミン架橋により糖類を導入し、その涼感機能について評価を行ったので報告する。

２．方法

２．１　試料と加工方法

綿にアミンを固定する方法は、染色性や風合いを向上させる目的で古くから様々な方法が行われたが化学繊維の登場によりその意味を失い現在ではほとんど行われていない。本報では公知の文献１)の原理を参考に綿生地への適用可能性を検討した。

生地は綿平織物（以下　綿生地）を使用し、試薬は架橋剤としてヘキサメチレンジアミン(HMDA)、

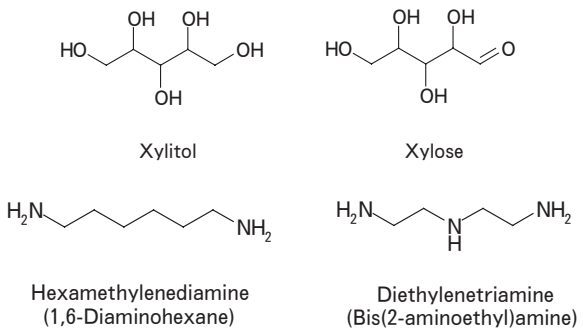


図１　加工に使用した材料の化学構造

またはジエチレントリアミン(DETA)（いずれも和光純薬工業製　試薬１級）を、反応溶媒としてメタノール(MeOH)、ジメチルスルフォキシド(DMSO)またはN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)（いずれも和光純薬工業製　試薬特級）を使用し、吸熱材料として糖類であるキシリトール（東和化学工業製　キシリット)、D(＋)－キシロース（関東化学製　試薬鹿特級）を使用した。図１に加工に使用した材料の化学構造を示した。

試料は綿生地を予め４％過酸化水素＋５％吸熱材料水溶液により絞り率100％、110℃、２分でパッドドライ処理（辻井染機工業製　パッド・ドライ染色装置）を行って漂白し、この試料を５％架橋剤＋反応溶媒溶液に浴比１：５、60℃24時間回転ポッド染色機（テクサム技研製　ミニカラー12）で反応させた。反応終了後水洗、乾燥してアミン固定試料（以

表１　キンヒドロン呈色による色濃度

試料布	反応条件	K/S　(470nm)
control（綿布）	60℃　24h	0.01
DMSO-HMDA	60℃　24h	0.08
EtOH-HMDA	60℃　24h	0.07
MeOH-HMDA	60℃　24h	0.08
DMSO-DETA	60℃　24h	0.43
DMF -DETA	60℃　24h	0.41
EtOH-HMDA	60℃　48h	0.18
MeOH-HMDA	60℃　48h	0.20

下、涼感キシリトール，涼感キシロース）とした。また比較試料として市販の涼感加工剤Ａ（シリコーン系)、Ｂ（グリオキザール系）の２種類を用意し、Ａは10％水溶液に絞り率100％、110℃、２分でパッドドライ処理し、Ｂは５％主剤＋２％助剤水溶液を絞り率100％、110℃、２分でパッドドライ処理した後150℃90秒キュア処理してそれぞれ市販試料Ａ、Ｂとした。また比較試料として５％キシリトール水溶液に綿生地を絞り率100％、110℃、２分でパッドドライ処理をした試料を作成し未固定キシリトール試料を得た。この試料は綿生地を浸漬後、乾燥しただけなので、水洗により全てのキシリトールが失われる。一方、アミン固定試料は加工の都合上水洗いを経由するため市販試料についても手洗いによる水洗試料を用意した。また洗濯耐久を評価するためアミン固定試料、市販試料ともにJIS L 0217 103の方法に従い市販家庭用中性洗剤（ライオン製　リキッドトップ）を使用して３回、及び10回の繰り返し洗濯を行い洗濯試料とした。

２．２ 導入の評価

アミン架橋導入の確認のため涼感キシリトール試料について呈色試験及び蛍光スペクトルを測定した。呈色試験[2)]は適量を対照試料とともに0.2％キンヒドロンアセトン溶液（キンヒドロン、アセトンともに和光純薬製　試薬特級）に浸し、密封後１晩静置して水洗乾燥させて発色を観察した。結果は分光測色計（ミノルタ製 CM-3700d）でC光源、視野角２°で生地１枚を100％基準白板背景で測定し、反射吸収が大きくなる470nmにおける色濃度（K/S値）で比較した。

蛍光スペクトルは分光蛍光光度計（日本分光製FP-750、固体試料測定装置FP-1060）で試料布を直接測定した。測定条件は感度Lowモード、励起バンド巾10nm、蛍光バンド巾５nm、測定範囲300～600nm、走査速度2000nm/minで励起蛍光スペクトルを得た。蛍光測定では涼感キシリトール試料の未反応試薬を極力除去するためノニオン界面活性剤0.1g/Lで40℃５分ソーピングを行った試料で測定した。

２．３ 効果の評価

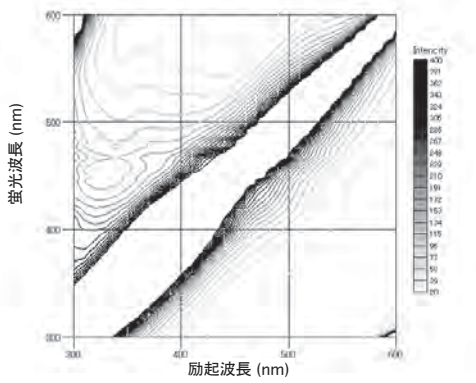
涼感加工の評価方法は既報[3)]の乾燥繊維の水分吸着による温度変化測定によって行った。即ち、試料を６㎝×６㎝の大きさに２枚切り取って重ね合わせ、２本のテフロンチューブを末端が中央部に位置するよう縫い合わせた。試料を乾燥機に入れ105℃で２時間乾燥した後、直ちにチャック付ポリ袋及びポリエステルフィルム袋へ二重に入れてシールし、恒温恒湿室（20℃、65％RH）に移動してテフロンチューブにサーミスタ皮ふ温用センサ（宝工業製SXK－67）を差し込んで温度データ集録装置（宝工業製K－923）により温度変化を測定した。ポリ袋内での温度が安定して一定の値に収束した後、試料をポリ袋から取り出して室内に開放し、吸湿による温度変化を測定した。

３．結果

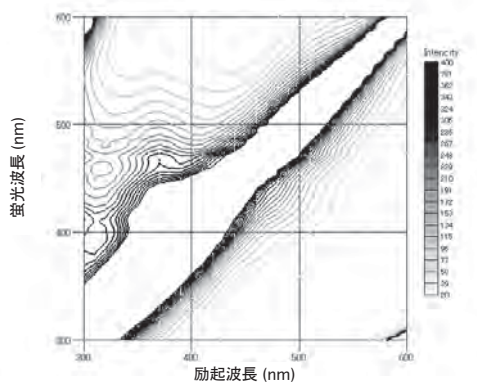
３．１　導入アミンの確認

アミン架橋の導入を確認するためキンヒドロン呈色試験を行った結果を表１に示した。キンヒドロンはアミン類と反応して着色することが知られており、１級アミンは紫色、２級アミンは赤色、３級アミンは黄橙色に呈色する。架橋剤はHMDA、DETAの２種について検討し、反応溶媒はDMF、DMSO、EtOH、MeOHの中から選択した。DETAは分子内にアミノ基が３つあるためキンヒドロンの発色が濃くなる特徴がある。60℃24時間の反応では呈色特性の差を考慮してもDETAの反応が早くHMDAは十分反応が進行していない結果であった。また２種のアルコール溶媒試料について48時間反応させたところ、色濃度が２倍以上になり反応が大きく進行した結果が得られた。

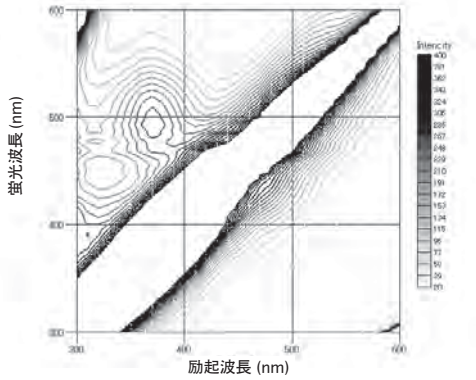
【報告】



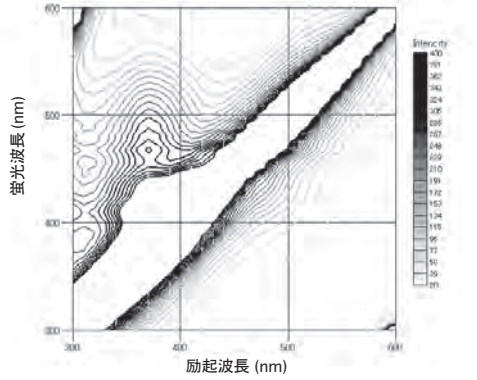
対照試料　水洗１回



対照試料　洗濯３回



涼感キシリトール試料　ソーピング後



涼感キシリトール試料　洗濯３回

図２　励起蛍光スペクトル

一方、アミンは配位構造や共役構造をとることで蛍光を示すことが知られている[4),5)]。洗濯前後の固定状況を判断するため、涼感キシリトール試料について励起蛍光スペクトルを測定した。結果を図２に示した。対照試料は本来蛍光を示さないが、洗濯３回後では420～440nmに蛍光が認められた。これは試験に使用した洗濯機に吸着した洗剤由来の蛍光増白剤と考えられ、洗濯試験を行った全ての試料で観察された。一方、涼感キシリトール試料ではソーピング後の試料で500nm近傍にDETA由来と考えられる蛍光が認められた。洗濯３回後の試料では420～500nm近傍で蛍光が認められ、励起極大波長370nmにおける各試料の蛍光スペクトルを分析した結果（図３）、対照試料洗濯３回と涼感キシリトール試料ソーピング後の相加平均が、涼感キシリトール試料洗濯３回と分布が一致し、蛍光増白剤とDETA由来の蛍光が重畳されていることが確認できた。DETAは３回洗濯後も固定されていることが分かった。

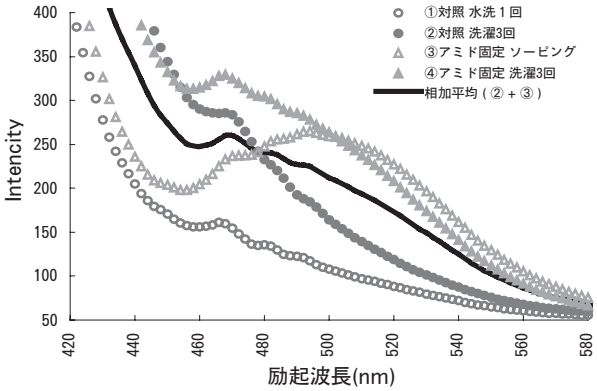


図３　励起極大波長における蛍光スペクトル

３．２涼感加工の効果

乾燥した綿は水分を吸着することで発熱する特性があり、涼感機能はこの発熱を抑制することで着用時の不快感を緩和する。図４に各試料の水分吸着よる温度変化を示した。涼感加工を施した試料では未加工の対照試料に比べて吸湿時の発熱が抑制されるためピーク温度が低下している。効果が最も高かったのは未固定キシリトール試料の－1.5℃で、５％

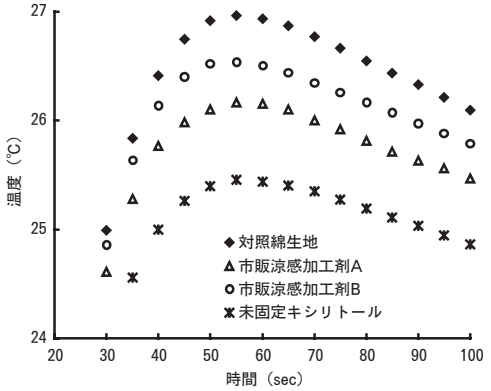


図４　未洗試料の吸湿温度変化

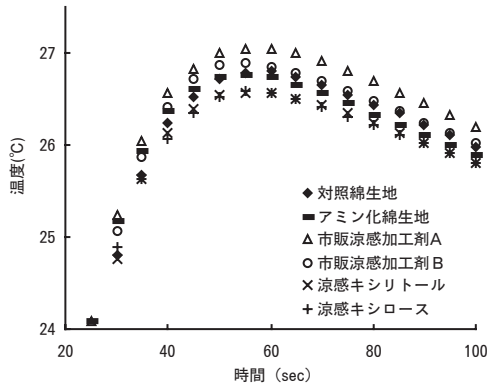


図５　洗濯３回後試料の吸湿温度変化

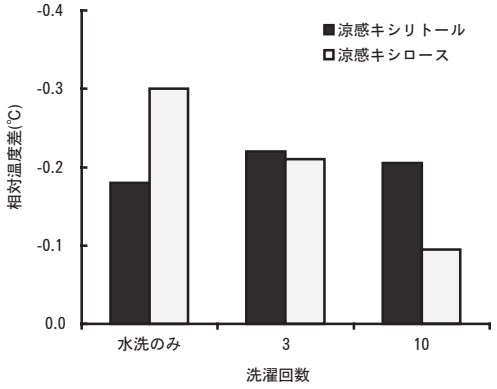


図６　洗濯に対する機能の持続性

のキシリトールが100％固定化されたときの効果と想定された。また市販涼感加工剤Ａでは－0.8℃、市販涼感加工剤Ｂでは－0.4℃であった。

次にこれらの試料について家庭用洗濯洗剤で３回の繰り返し洗濯を行った後の試料についての結果を図５に示した。洗濯３回後では傾向が大きく変化し、市販涼感加工剤は対照試料よりも発熱する結果となった。一方、アミン固定試料では洗濯３回後も機能が維持される結果となった。また、アミン架橋処理のみのアミン化綿生地では効果が無かった。各試料の相対温度差は、市販涼感加工剤Ａでは＋0.2℃、市販涼感加工剤Ｂは＋0.1℃、アミン化綿生地は0.0℃、涼感キシリトール・キシロースでは共に－0.2℃であった。さらに、10回洗濯を行って機能の持続性を確認した結果を図６に示した。涼感キシリトールでは－0.2℃の機能が維持されたが、涼感キシロースは効果が低くなり－0.1℃となった。キシロースはキシリトールと異なる機構で反応していると推測され、さらに架橋プロセスを化学的に検討する必要があると考えられる。

４．まとめ

アミン架橋によって綿生地に吸熱材料である糖類を固定化し、十分ではないが機能の発現が確認できた。またその機能は涼感キシリトールで10回洗濯後も維持されることが分かり、アミン架橋による機能加工が有好な手法であることがわかった。今後は十分な涼感性能を得るための最適な加工条件を開発するとともに、反応の化学的検証や加工現場で扱いやすい溶媒についても検討していきたい。また、本法は涼感加工だけでなく耐久性を備えた糖類の固定化方法として保湿性や抗菌性などの機能材料を選択することで様々に応用が可能と考えられる。

参考文献

１）特開2002-1943８「糖アミド及びその製造方法」
２）井本稔他（1969）大有機化学４　脂肪族化合物３，朝倉書店,pp.62-63.
３）前嶋他：H13年度浜松工業技術センター研究発表会要旨集，ｐ９-10（2001）
４）渡辺他：分析化学，35(9),795-801（1986）
５）八木国夫(1958）螢光-理論・測定・応用.南光堂,p103.

【報告】

プラスチック複合モノフィラメントの開発（第２報）

機械材料科　繊維高分子材料スタッフ　　鈴木重好*
株式会社シラカワ　　近藤　隆　菅野幸二

Development of the Plastic Compounded Monofilaments (2nd Report)

Shigeyoshi Suzuki, Takashi Kondo and Koji Sugeno

The techniques of polymer blends or polymer alloys are wellknown for developments of novel plastics. In this study, we have investigated about the compounded monofilaments of Polyethyleneterephthalate（PET）and Polyethylene（PE）by means of melt spinning of polymer blends and conjugate spinning. As a result, the monofilaments containing 10％ and 90％ PET have better physical properties. And we will be able to control finely the properties of monofilaments for each purpose with this method.

１. はじめに

プラスチックに別の樹脂を混合することにより、新しい物性を持つプラスチックを開発する技術は、ポリマーブレンド、ポリマーアロイとして数多く試みられている。その場合、樹脂の混合に適合した樹脂添加剤（相溶化剤）の選択や分散粒子の大きさ制御等の問題が、樹脂の組み合わせに応じて生じる。加えて、結晶化分子を引き揃える延伸工程における繊維化も課題となる。一方、モノフィラメントを取り扱う業界では、既存の樹脂の物性の範囲では製品の差別化が図れず、目的に合ったきめ細かな製品群を開発することが求められている。

前報では、ポリエチレンテレフタレート（PET）とポリエチレン（PE）を、混合比１：９および９：１に混練し、ブレンドモノフィラメントを作製した結果、樹脂の分子量が大きく、高せん断力で混練したものが高い物性値を持つことを報告した[1)]。本研究では、さらに、混合比を変えて、混合比が物性に与える影響を検討した。また、PETとPEの芯鞘構造糸の作製を試み、混練した場合と物性の比較を行うことにより、複合モノフィラメントの応用製品への展開を検討した。

２. 実験方法

２．１　樹脂の選択

今回、試験に用いたPEには、PETとのブレンドに最適化されている変性ポリエチレンマスターバッチ（大阪ガス㈱製、以下m-PEとする）を選択した。PETとPEを複合化することにより、PETの剛性とPEの伸びを併せ持つ物性が期待でき、大阪ガス㈱においても様々な応用製品が提案されているが、モノフィラメントとして十分な強度を持つ製品は開発されていない。

２．２　樹脂混練

２樹脂の混練には、同方向回転の２軸押出機を用いた。表１に今回試験に供した試料とともに各種ブレンドポリマーに用いた樹脂と各成分の重量分率を示す。以下特に明記しない場合の混合比は、重量比

*）現　材料スタッフ

を表す。

表１　試験に供した樹脂と各成分の重量分率

PET：PE	PET	m－PE	HDPE
PET100％	1	－	－
9 ： 1	0.90	0.10	－
7 ： 3	0.70	0.0 8	0.22
5 ： 5	0.50	0.05	0.45
3 ： 7	0.30	0.035	0.66 5
1 ： 9	0.10	0.01	0.89
PE100％	－	－	1

※PET ； ユニチカ㈱製
HDPE ； ㈱プライムポリマー製　高密度ポリエチレン
m-PE ； 大阪ガス㈱製　変性PE高粘度タイプ

２．３　流れ特性試験

ブレンドポリマーの成形性を確認するために、キャピラリーレオメータ（東洋精機製キャピログラフ１C）により、流れ特性試験を行うとともに、キャピラリー通過後のストランドの表面状態を観察した。

２．４　紡糸試験

当センターの紡糸装置（㈱中部マシン製）は、30㎜スクリュー押出機から、冷却、延伸、熱処理を経て巻き取る一体型である。熱処理槽は、通常はアニール処理槽として用いられるが、今回の一部の試験では、延伸槽で延伸された糸に対して、更に延伸する２段延伸部としても利用した。

芯鞘糸の紡糸は、図１のような装置を用いて行った。芯樹脂は30㎜スクリュー押出機から、ギヤポンプを介して一定速度で押し出される。鞘樹脂は、別の20㎜押出機よりノズル下部から注入され、そのまま芯樹脂の周りに押し出される構造となっている。図２は、芯鞘紡糸用のノズル部分の断面模式図である。芯・鞘樹脂の合流をノズル内部とし、出口の穴径を小さくする構造をしている。これにより、押出圧力を高くし、芯鞘形状を安定させるとともに、芯と鞘の接着性を向上する効果が期待できる。

作製したモノフィラメントは精密万能試験機（島津製作所製AUTOGRAPH AG-IS）を用いて直線引張強度、結節強度、伸度、ヤング率を測定した。また、糸断面の形態について、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察を行った。

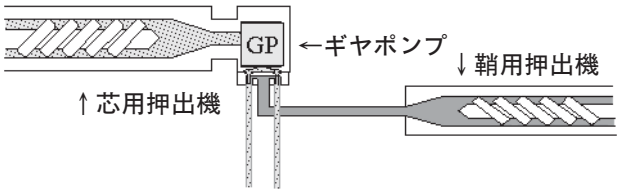


図１　芯鞘構造糸用押出装置

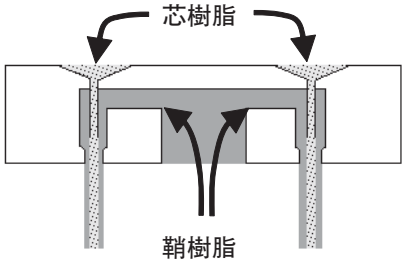


図２　ノズル部拡大図

３.実験結果及び考察

３．１　流れ特性試験

図３に28０℃における各混合比での、剪断速度に対する見かけ粘度変化を示す。すべての試料において樹脂の変性等による特別な変曲点はみつからず、剪断速度が100sec^{-1}付近における見かけ粘度から、いずれも押出成形が可能であることがわかった。PET、HDPE、m-PEそれぞれ単独試料の見かけ粘度は同程度であったが、それらを混練した場合、特にPET：PE＝９：１及び７：３では、見かけ粘度が低くなることがわかった。

ストランドの状態は、混練したものは、すべて白色であり、表面のザラツキ等はなかった。

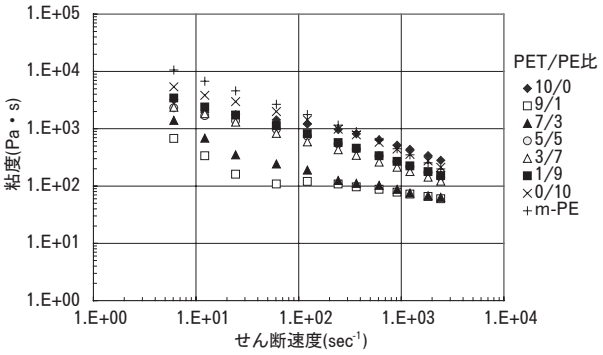


図３　ＰＥＴ/ＰＥブレンド樹脂の流れ特性

３．２　ブレンドポリマーの紡糸試験

各試料の紡糸条件の内、押出温度と作製したモノフィラメントの繊度を表２に示す。PET100％、PET：PE＝９：１、PET：PE＝７：３の３つのPET

リッチ樹脂の紡糸は、湯浴（約95℃）を用いる延伸槽に加えて熱処理槽（140～160℃）を第二延伸工程に用いた。

表２　各試料の押出温度と延伸倍率

PET ： PE比	押出温度（℃）	繊度（ｄｒ）
10：0（PET100%）	295	382-492
9 ： 1	290	290-577
7 ： 3	290	734-801
5 ： 5	270	552-736
3 ： 7	270	500-587
1 ： 9	280	445-706
0 ：10（PE100%）	260	572-724

図４に、延伸倍率に対する引張強度の結果を示す。一般的な延伸工程と同様に、高倍率に引き伸ばされるほど、分子鎖が繊維軸方向に引き揃えられ、引張強度が高くなることがわかる。また、それぞれのプロットを直線で近似し、傾きを比較すると、ＰＥＴの割合が減少するにつれて、傾きも減少し、ＰＥ100%に近づいている。つまり、各試料の延伸挙動は、混合比に依存することがわかる。また、延伸を加え続けると、ある倍率の時、延伸槽内で破断する。この時の最高延伸倍率についてはＰＥＴ90%から30%までは、ＰＥＴ100%に近く、10%のみがＰＥ100%に近い延伸倍率であり、混合比には依存していない。

図５に、PETの体積比に対する最高延伸倍率を示す。PET30%以上では、PET100%とほぼ同程度の倍率までしか延伸できないことがわかる。複合材料においては、理想的には２成分の物性に対して加成性が認められるが、最高延伸倍率に加成性が見られなかったことは、ＰＥＴ、ＰＥ２成分の混合状態がそれ程良好ではないことを示している。また、図６に示すように引張強度においても加成性を示す直線上よりも、むしろPET単独強度を示す直線上に近い。つまり、PET30%以上の混合比では、PET/PEの混合効果は小さく、PET単独繊維の強度が支配的であることがわかった。

図７は、各混合比におけるモノフィラメントの繊維軸方向および繊維軸と垂直方向の断面ＳＥＭ像である。繊維軸方向では、すべてのモノフィラメント

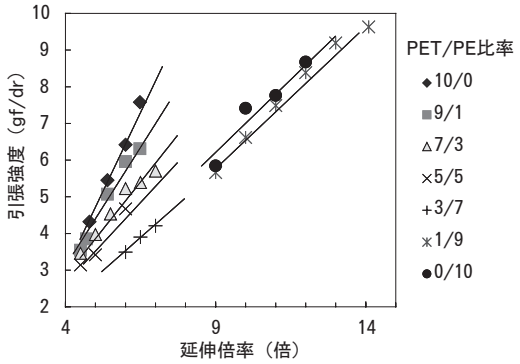


図４　延伸倍率と引張強度の関係

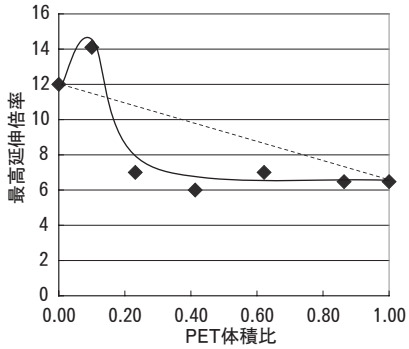


図５　混合比と最高延伸倍率の関係

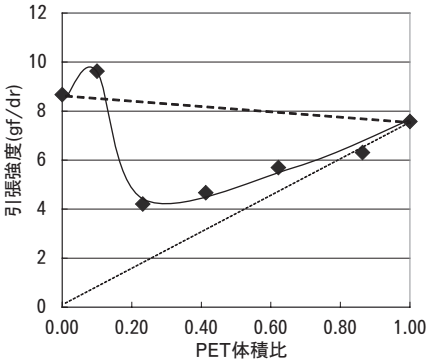
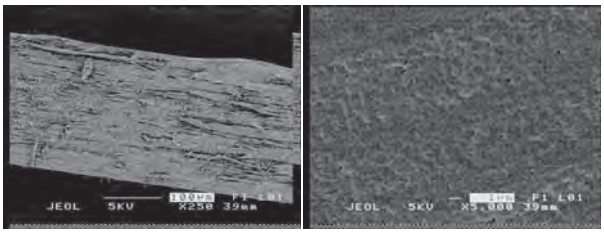


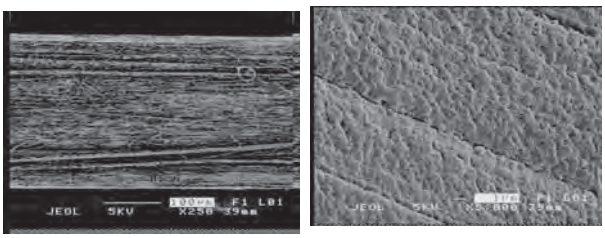
図６　混合比と引張強度の関係

で、繊維化された部分が観察された。また、ＰＥＴ含有量が30から70%という等量に近い混合比のモノフィラメントでは、10%や90%のものと比べて、繊維の剥離状態が激しく、マトリックス樹脂との接着性が悪いことがわかった。繊維軸と垂直断面の比較でも、等量に近い混合比ほど、少量成分のドメインが大きく、混合不足であることが伺える。

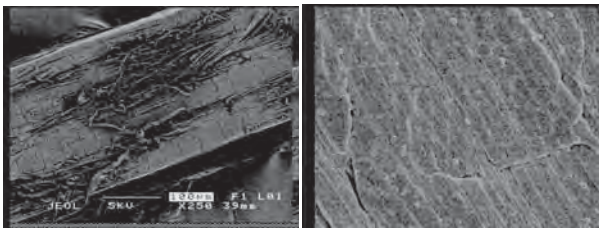
PET10%モノフィラメントは、PE100%とほぼ同程度の延伸挙動である上に、最高延伸倍率がPE100%を上回る結果となった（図４～６）。詳細なメカニズムは明らかでないが、少量のPET添加によっ



PET：PE＝９：１



PET:PE＝５：５



PET：PE＝１：９

図７　混合モノフィラメントの断面SEM像
（左：繊維軸と平行，右：垂直）

て、延伸時にPEの配向が促進された可能性がある。

本研究では、モノフィラメントとして十分な引張強度を得るために、ＰＥＴ、ＰＥともにモノフィラメントに最適な高分子量タイプの樹脂を用いている。このため、通常のグレードよりも分子の絡み合いが強いことなどが、２成分の相溶化にとっては不利な条件となり、十分な混練ができなかったものと考えられる。考えられる対策として、混練時の剪断力を上げることが効果的だが、ＰＥＴの熱劣化等を考慮する必要があり、今後の検討課題の一つである。

また、実用的には、（直線）引張強度とともに、結節強度も重要である。一般的に、延伸倍率を上げると、結節強度も上昇するが、ある倍率でピーク値を示す。本研究によるモノフィラメントも同様であり、例としてPET90％混合モノフィラメントの結節強度変化を図８に示す。この結節の挙動は、直線引張強度の挙動に加え、曲げ、よじれ、つぶれ等が組み合わされた総合的な挙動と考えられる[2)]。直線引張強度だけを求めて延伸倍率を上げても、結び目などで簡単に破断しては実用的に意味がない。そこで、本研究では、用途によって異なるが、3.5gf/dr以上をモノフィラメントとして実用的な結節強度と考え、この条件を満たす試料の引張強度の最高値を各混合比に対して調べた結果、表３のようになった。やはり、等量混合に近いものは、かなり低い引張強度しか得られなかったが、PET90％および10％混合モノフィラメントについては、十分実用的である

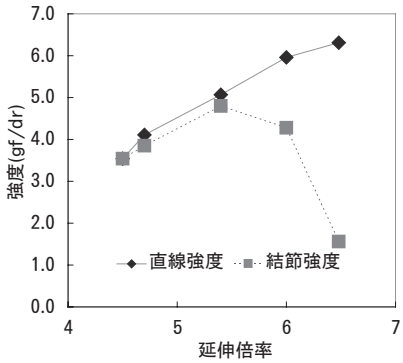


図８　PET90％モノフィラメントの結節強度

表３　結節強度3.5gf/dr以上を有する
モノフィラメントの最高引張強度

PET：PE比	引張強度（gf/dr）	結節強度（gf/dr）
10：０（PET100％）	6.42	5.01
９：１	6.31	4.28
７：３	3.97	3.50
５：５	4.67	3.04
３：７	4.21	3.60
１：９	7.49	3.60
０：10（PE100％）	7.76	3.54

※PET：PE＝５：５は、結節強度3.5gf/drに達しなかったため、参考値

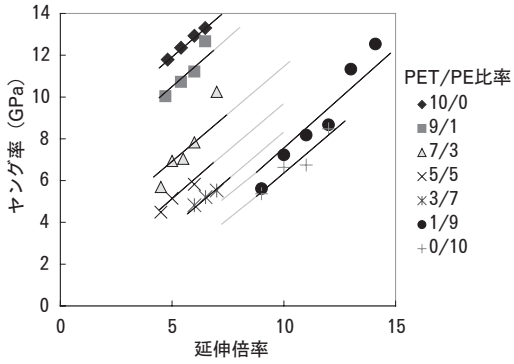


図９　延伸によるヤング率の変化

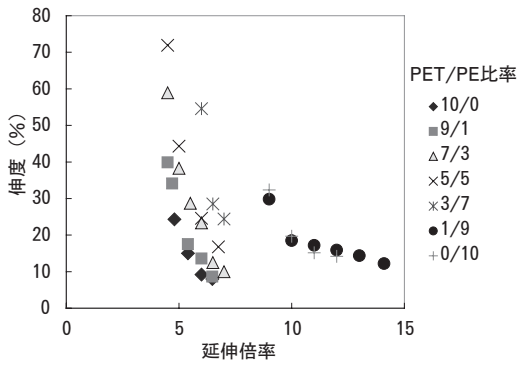


図10　延伸による伸度の変化

ことがわかった。

次に、ヤング率と伸度の結果を図９、図10に示す。ヤング率では、PET100%に対して、PEの量が増加するにしたがって、ヤング率は減少し、伸度は増加する傾向にある。この結果から、PEの添加により、PETに柔軟性を自在に加えられることがわかった。逆にPEに対し、PETを加えることで、硬い性質をコントロールして加えることも可能であると考えられる。強度の制約をクリアした用途であれば、硬さを自在にコントロールしたモノフィラメントの製品化が可能と思われる。更に、前述の混練条件の改良等により、強度面の物性が向上すれば、より広い応用展開が期待できる。

３．３　芯鞘構造糸の紡糸試験

一般にPEは、常温で結晶性が高く、また化学反応性がある官能基を持たないため、非常に接着性が悪い。そのため、先述のPETとのブレンド試験でも、PETとの相溶性を上げるために、変性ポリエチレン（m-PE）を用いた。芯鞘構造糸においても、同様の傾向が見られることを確認するために、芯にPETを用い、鞘にはLDPE及びm-PEの２種のポリエチレンを用いて、紡糸試験を行った。押出ノズルの温度は295℃とし、芯（PET）、鞘（PE）とも押出速度を一定として、巻取り速度及び延伸倍率を変えて試験を行った。その結果、どちらの樹脂を用いた場合も、最高で5.5倍まで延伸することができ、繊度は約850～1050デニールであった。

これらのモノフィラメントのうち、５倍延伸した試料についての強度特性を表４に示す。LDPE、m-PEどちらを鞘樹脂に用いても、引張特性に大きな違いは見られなかった。これは、引張特性のほとんどを芯樹脂であるPETが支配しているためと考えられる。また、周囲がPEとなることによって、屈曲性が増し、柔らかい糸となることが予想されるが、本試験でも、PET単独のものと比較して、伸度は若干増加し、ヤング率は低下したことで、柔らかさが増したといえる。しかし、結節強度については、増加することが期待されたが、逆に低下する結果となった。

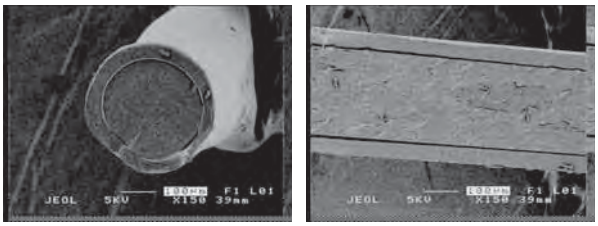
表４　芯鞘構造糸の強度特性

	延伸倍率	引張強度（gf/dr）	伸度（%）	ヤング率（GPa）	結節強度（gf/dr）
芯/鞘 PET/LDPE	5.0	4.59	28.8	9.59	3.88
芯/鞘 PET/m-PE	5.0	4.31	27.5	9.75	4.12
PET	4.8	4.52	24.3	11.79	4.32
ブレンド PET：PE 7：3	5.0	3.82	41.5	6.39	3.19

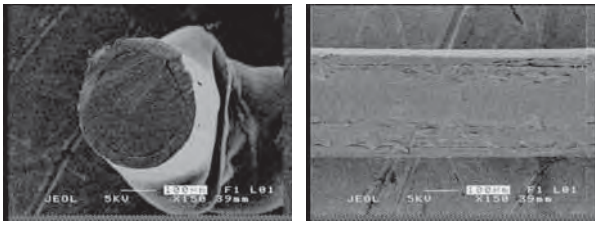
図11は、それぞれの鞘樹脂を用いたモノフィラメントの断面形状である。この断面像から、芯と鞘の面積を測定し、その比率を計算したところ、どちらも、ほぼ芯（PET）：鞘（PE）＝７：３であった。そこで、前述のブレンドポリマー試験によるPET：PE＝７：３ブレンド樹脂のモノフィラメントの物性と比較した（表４）。ブレンド樹脂は、高密度ポリエチレン（HDPE）が22%混合している（表１）ため、LDPEのみの芯鞘構造糸と十分な比較はできないが、ブレンド糸より芯鞘糸の方が、伸度・ヤング率についてPET100%の物性に近い。これは、芯鞘構造はPET/PEの界面の面積が小さいので、PEの影響を比較的受けず、低延伸倍率から配向が進むPETの延伸挙動が反映され易いことを示している。逆に、ブレンドポリマーは、大きな界面により、PEの影響を受け易いと思われる。

また、図11で、LDPEを鞘とした場合では、芯であるPETとのはく離部分が目立つことがわかる。一方、m-PEを鞘とした場合では、LDPEほど界面のはく離部分は多くなかった。このことから、m-PEによるPETの接着性には一定の効果があったので

はないかと推測する。しかし、どちらの場合も、試料切断時のひずみ等により、界面が簡単にはく離する部分が見られることから、どちらの樹脂を用いても、マクロな機械的強度に影響を与えるほどPETとの接着性が強くないことが伺えた。



芯／鞘＝ PET／LDPE



芯／鞘＝ PET／m-PE

図11　芯鞘構造糸の断面写真

4.まとめ

PETとPEの混合比を変えて混練した樹脂を紡糸し、その物性を比較したところ、等量混合に近いモノフィラメントは、PETとPEの分散が十分でなく、必要な物性は得られなかった。その一方で、PET10%及び90%混合モノフィラメントは、それぞれの特徴を併せ持つ物性が得られた。

また、PETを芯、PEを鞘とした芯鞘構造糸を作製し、単独成分及び、混練した場合の物性と比較した。その結果、芯/鞘界面の接着強力が弱く、十分な物性は得られなかったが、PETにある程度の柔らかさを加える効果は認められた。

モノフィラメント用グレードである分子量の高い樹脂を高度に混合分散させることは難しいが、同時に、ある程度の範囲内では、十分物性をコントロールすることが可能で、個別の用途向けに最適化していくことが今後必要と思われる。

謝辞

この研究を行うために、貴重な試料と情報をご提供下さった大阪ガス㈱の阪本氏に深く感謝致します。

参考文献

1）鈴木重好他，静岡県工業技術研究所研究報告，1，143-144(2008)
2）遠藤弘之他，55-56，繊維便覧繊維学会編

【ノート】

フェムト秒レーザープロセッシングにおける加工開始の検出

レーザー計測制御プロジェクトスタッフ　神谷眞好

Detection of the Processing Start in the Femtosecond Laser Processing

Masayoshi Kamiya

１．はじめに

パルス幅が極めて短くピークパワーが大きいフェムト秒レーザー光を利用すれば、さまざまな材料に対して熱影響の少ない微細加工が可能である[1)]。フェムト秒レーザー加工では、照射光エネルギーがある閾値を越えたときアブレーションが生じて加工が始まる。そのため、加工閾値をわずかに越えた光エネルギーを照射することが、非熱的な微細加工を行う上で重要となる。我々は、フェムト秒加工中の穴深度を連続して測定可能なモニタリング技術を開発してきた２,３)。しかし、このモニタリング技術では測定分解能が足りず、加工開始時のわずかな形状変化を捕らえることができなかった。そこで、照射領域から反射する光エネルギーの変化を測定することによって加工開始の検出を試みた。

２．方法

図１に示す光学構成を用いて、照射光エネルギーを徐々に上げながら被加工物の照射中心から反射する光エネルギーを連続して測定した。フェムト秒レーザーから出力された光パルスを焦点距離35㎜のアクロマートレンズで集光し、焦点位置にセットした被加工物の表面に照射した。また、ＣＣＤカメラで照射光と同軸に照射表面を観察した。この観察機能は、被加工物表面のどの位置からの反射光を採光するかを選択する際にも利用している。照射光から一定割合（約３％）で分岐させたモニター光のエネルギーと、反射中心から光ファイバ経由で採光された反射光のエネルギーを、それぞれのパワーメータにより同時測定してデータロガーに収集記録した。なお、フェムト秒レーザーは、中心波長810nm、パルス幅70fs、繰り返し周波数１kHzの光パルスを出力するレーザーシステムを用いた。また、照射エネルギーの制御は、回転ステージにマウントした反射型回転式NDフィルタにより自動で行った。

３．結果

スライドガラスと石英ガラスを対象に、照射光エネルギーに対する反射光エネルギーを測定した。図２に、データロガーで収集したデータを示す。２つの被加工物ともに、照射光エネルギーが増大してい

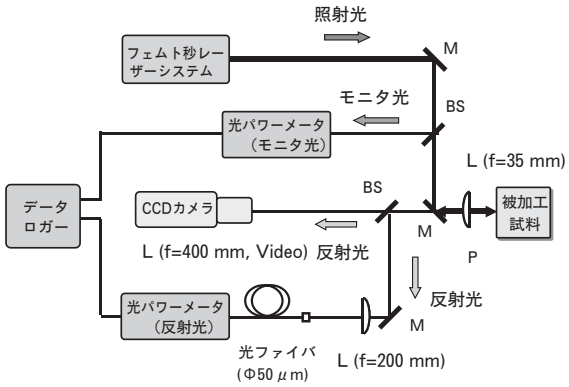


図１　反射光エネルギー連続測定のための光学構成

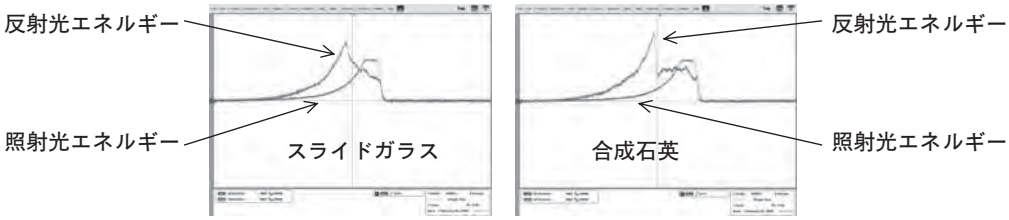


図２　データロガーに記録されたデータのプロット

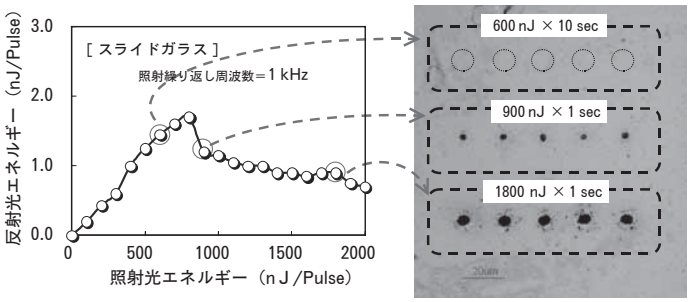


図３　スライドガラスの反射光エネルギー変化と加工痕

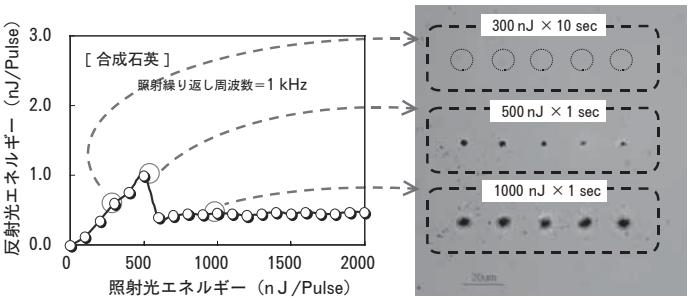


図４　合成石英の反射光エネルギー変化と加工痕

るのにもかかわらず、反射光エネルギーが急激に減少するポイントがある。このデータをXYに展開してグラフ化したものを図３、図４のいずれも左側に示す。また、反射光エネルギーが急激に減少するポイントの照射光エネルギーを基準に、同じエネルギーで１秒間、２倍のエネルギーで１秒間、さらに約60％のエネルギーで10秒間の照射を、それぞれ異なる位置で５回ずつ行った。それらの加工痕を図３、図４のいずれも右側に示す。基準エネルギー以下では変色はあるものの形状変化は認められなかった。基準エネルギーの照射では、いずれも開口が２μm程度の浅穴が開いていた。さらに、基準エネルギーの２倍ではさらに大きく深い穴が加工されていた。これらのことから、反射光エネルギーが急激に減少するポイントの照射光エネルギーを加工閾値とみなすことができる。

４．まとめ

２種類の透明材料を対象に、照射光エネルギーに対する反射光エネルギーを測定した。その結果、反射光エネルギーが急激に減少するポイントがあった。さらに、そのポイント前後の光エネルギーを照射することによって、加工結果が大きく異なることが分かった。このことから、反射光エネルギーが急激に減少するポイントの照射光エネルギーを加工閾値とし、ここを加工開始点とみなすことができる。

今後は、①対象材料の種類を増やして加工開始の検出再現性を確認するとともに、②加工開始の検出とその後の深度モニタリングを組み合わせて、制御性の高いフェムト秒レーザー微細加工の実現をめざしていく。

参考文献

１）緑川克美：フェムト秒レーザー加工, O plus E, 21-9, (1999), 1130.
２）M. Kamiya, et al.：“Monitoring of Target Material Change in Femtosecond Laser Processing by Measurement of Spectral Reflectance”, Proc. 3rd Asian Pacific Laser Symposium, 458-461 (2002)
３）神谷眞好, 青島紳一郎,“フェムト秒レーザー加工における加工穴深度のリアルタイムモニタリング”, レーザー研究, Vol. 33, No.10, pp. 685-689, (2005).

【ノート】

フェムト秒レーザー加工中の被加工物の温度分布測定

レーザー計測制御プロジェクトスタッフ　　太田幸宏

Thermo Measurement on Target in Femtosecond Laser Processing

Yukihiro Ohta

１．はじめに

フェムト秒（fs）レーザーは、ミクロンオーダーの加工が可能で、かつ、非熱的な加工が行えるため、微細加工に向いた極短パルス光源である。図１はfsレーザーをレーザーパワーを変えて透明アクリルに照射したときの加工痕である。ただし、繰り返し周波数は１kHz、照射時間は１秒である。この図より、レーザーパワーを増加させると加工痕が、７、13、42μmと大きくなることが分かる。しかし、図１(d)をみると、加工穴側壁周辺部は明らかに状態変化しているが分かる。レーザー加工による熱影響は、被加工物の物性を変えるため、特に微細加工において熱影響は極力小さくしたい。そのため、非熱的加工を維持しながら、どこまでレーザーパワーを大きくできるかが効率的な加工を行う上で重要である。

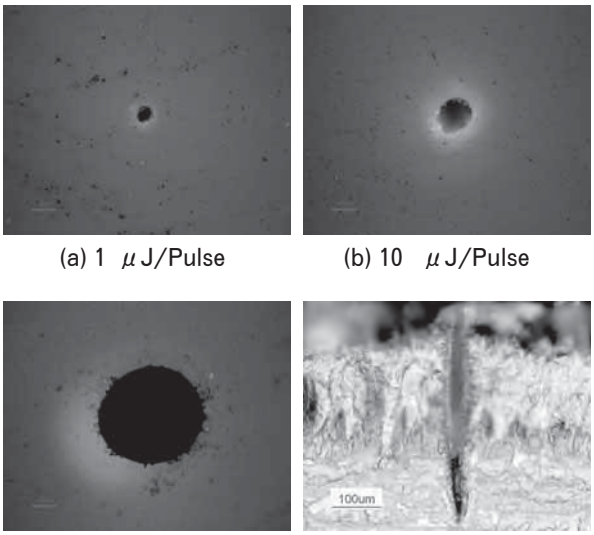
本研究では、fsレーザー加工中の被加工物の温度分布を測定した。

２．方法

レーザー加工中の被加工物の温度分布はサーモグラフィで測定した。サーモグラフィとは、非接触で物体表面からの熱放射を分析し、温度分布として出力する装置である。一般にレーザー照射中の被加工物の観察は図２のAの位置にカメラを配置して行う。しかし、fsレーザーの集光レンズはサーモグラフィが測定に使用する波長の光をほとんど透過しないため、Aの位置から温度分布の測定はできない。そこで本研究では、①、②、③の位置にサーモグラフィを配置し、それぞれの位置における測定結果を比較した。

今回実験で使用したサーモグラフィは、感度波長が7.5～14μmで、接写レンズ（作動距離：149㎜、分解能：150μm）と顕微レンズ（作動距離：50㎜、分解能：25μm）を測定方法で使いわけた。

被加工物は、fsレーザーの特長を活かすため、他のレーザーでは加工が困難な透明アクリルとした。サーモグラフィによる透明アクリルの温度分布測定では放射率を0.98として行った。



(a) 1 μJ/Pulse　(b) 10 μJ/Pulse

(c) 100 μJ/Pulse　(d) 100 μJ/Pulse 側面図

図１　フェムト秒レーザーの加工痕

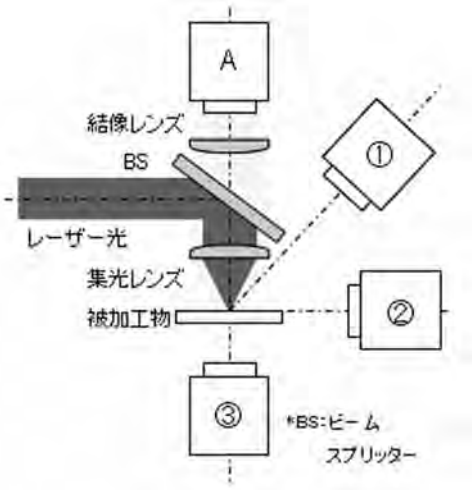


図２　温度分布測定機器の配置

3．結果

サーモグラフィの各位置における測定結果を図3、図4および図5に示す。各図の(a)は、レーザーパワー100μJ/pulseを照射したときの温度分布画像である。また各図の(b)は、レーザーパワーに対する最大測定温度である。

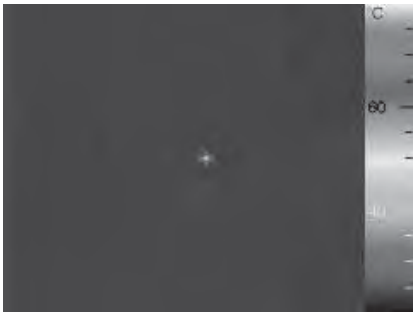
図3は、図2の①の位置から接写レンズを装着して測定した結果である。この測定で接写レンズを使用したのは、顕微レンズの外形は125㎜と大きく、さらに作動距離が50㎜と小さいため、顕微レンズを装着してサーモグラフィを配置することは空間的にできないためである。温度分布図から、レーザーの集光径と比較してかなり広い範囲で温度上昇が確認できる。またグラフから、レーザーパワーの増加にともない最大表面温度が増加することが確認できる。

図4は、図2の②の位置から顕微レンズを装着して測定した結果である。この測定では、被加工物の側面を削るようにレーザーを照射し、サーモグラフィが常に加工穴の側壁の温度分布を測定するようにした。図3と比較して、温度分布図の温度変化領域が大きいこと、グラフの値が大きくなったことは、分解能が高い顕微レンズを装着して測定したためである。グラフから、レーザーパワーが100μJ/pulseのとき、最大温度が90℃付近まで上昇することが確認できる

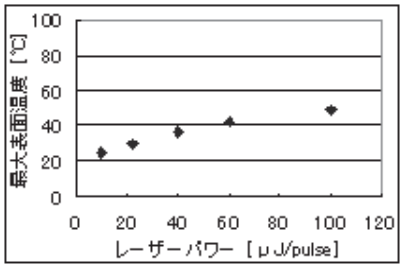
図5は、図2の③の位置から顕微レンズを装着して測定した結果である。fsレーザーは透明体内部に集光した場合、集光した部分だけを加工することが可能である。この特性を利用して、レーザー入射の裏面にレーザーを集光させて測定した。図4と比較して、温度変化領域が小さいこと、レーザーパワーが大きいときに最大温度値が小さいことは、レーザーの集光レンズの焦点位置よりも手前で加工を行うために必要なエネルギー密度に達し、その位置から加工が始まり、レンズの焦点位置に到達するエネルギーが減少したことが原因と考えられる。

4．まとめ

fsレーザー加工中の被加工物の温度分布を3方向から測定した。今回サーモグラフィで温度分布を測定したことで、レーザー照射領域と比較して、被加工物の表面温度がかなり広範囲で変化することが確認できた。また、アクリルが固体から変化する軟化温度85℃以上になることが確認でき、図1(d)の加工穴側壁周辺部の状態変化が熱による可能性を推測できた。被加工物によらず高分解能で温度分布を測定する場合、②の位置からの測定が良いだろう。以上の結果を今後行う溶融検出に活かしたい。

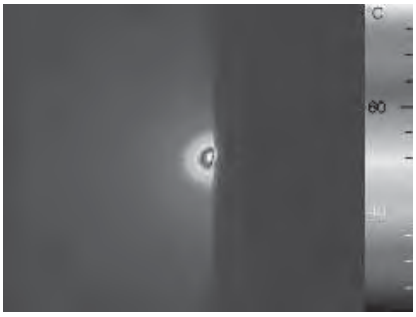


(a) 温度分布図（100μJ/Pulse）

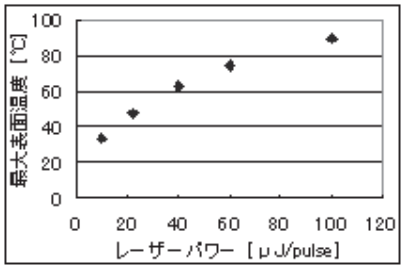


(b) レーザーパワー - 最大温度 グラフ

図3　測定位置①の結果

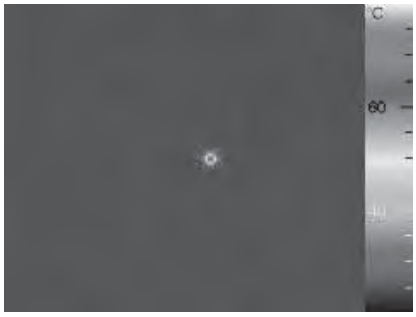


(a) 温度分布図（100μJ/Pulse）

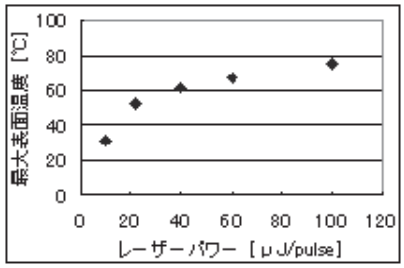


(b) レーザーパワー - 最大温度 グラフ

図4　測定位置②の結果



(a) 温度分布図（100μJ/Pulse）



(b) レーザーパワー - 最大温度 グラフ

図5　測定位置③の結果

【ノート】

フェムト秒レーザーによるレーザーピーンフォーミング
－バネ材薄板の曲げ加工への応用－

レーザー計測制御プロジェクトスタッフ　鷺坂芳弘

Laser Peen Forming with Femtosecond Laser
－Application for bending of thin sheet metals for spring－

Yoshihiro Sagisaka

１．はじめに

板材の曲げ加工には生産性の高いプレス加工を採用するのが一般的である。しかし薄板や、ヤング率が小さい材料，降伏応力の大きい材料はスプリングバック（弾性回復）が大きいため、プレス加工では形状や曲げ精度が出しにくい。バネ材の薄板はそのような成形が困難な材料の代表といえる。

ところで、短パルスレーザーを物質表面に集光照射すると照射部に衝撃波を誘起できることが知られている。この衝撃波を板材の表面で誘起すれば板材を湾曲させて成形できることが知られており、レーザーピーンフォーミング（以下LPF）として航空機の外板の成形に応用されている[1)]。LPFは逐次成形でスプリングバックの影響が小さいため、バネ材の曲げ精度向上に有効である。

一方、フェムト秒レーザーは超短パルスレーザーの一種で、衝撃波も誘起できる上に被加工物に与える熱影響が小さいという特徴がある。微細部品や薄板の場合、熱影響が発生するとそれが一部に生じたものであっても、影響度が相対的に大きくなってしまう。よって、熱影響の小さいフェムト秒レーザーは微細部品や薄板のLPFに好ましいといえる。

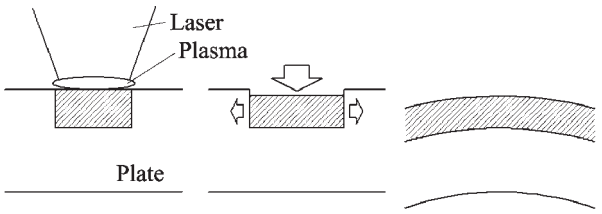


図１　レーザーピーンフォーミング（LPF）の加工原理

そこで本報ではフェムト秒レーザーによるLPFを薄板の曲げ加工法として確立することを目的として、バネ材であるリン青銅とSUS304の薄板の曲げ加工に適用し、各種形状の曲げ加工を試みた。

２．加工原理

フェムト秒レーザーを金属に集光照射すると表面が瞬時にイオン化されて高圧のプラズマが発生する（レーザーアブレーション）。プラズマは急激に膨張しようとするが雰囲気が膨張を妨げることで板材にも衝撃波が伝播する。照射面は図１のように衝撃波の圧力で圧縮されるとともに板面方向に延ばされる。レーザーを走査させてこの変形を蓄積することで照射面が凸となる方向に板を曲げることができる。

既存のLPFではナノ秒レーザーが用いられるが、衝撃波を大きくするため照射面に黒鉛皮膜や水膜を張る必要があった。フェムト秒レーザーではそれらが無くても加工が可能なことが判明している[2)]。

３．実験方法

使用したレーザーおよび加工装置は既報[3)]と同じである。図２に実験方法の概略を示す。試験片は板厚t＝0.05㎜のリン青銅およびSUS304を30㎜×５㎜にせん断したものである。試験片の片端をクランパで挟んでXYZテーブル上に固定した。レーザー光はXYZテーブルを駆動することで走査させ、図中A部の斜線部に照射した。照射領域の長さwおよび

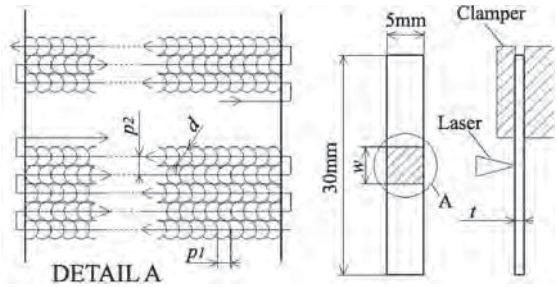


図２　実験方法概略

その位置は目標形状に応じて任意とした。図２の左図に走査経路を示す。ピッチp_1,p_2およびスポット径dは目標とする形状に応じて変化させた。また照射は空気中で行い、板表面に被膜処理等は行わなかった。

４．結果

図３から図10に曲げ加工した試験片の例を示す。いずれの材料でも空気中において有効な曲げ加工ができた。

図３から図６はパルスを高密度に照射して大角度に曲げた例である。プレス加工ではスプリングバック分を見越して過度の曲げを与える必要があるが、このような大角度の曲げを与えようとすると加工中に試験片が自己接触してしまうため成形できる形状が制限される。LPFではスプリングバックが無いためこのような曲げが可能となる。

図７はレーザーを試験片に対して斜めに走査させて斜め曲げした例である。レーザーを走査する方向を変えることで曲げの方向を選択できる。図８は照射領域を複数に分けた例、図９は表と裏に交互に照射した例である。照射領域を適当に選択することで複数の曲げ変形を組み合わせることができ、より複雑な形状に成形できる。図10は試験片の先端を小さなスポットで加工し、根元に行くほど徐々にスポットを大きくしていった例である。空気中ではフルエンス（単位面積あたりのパルスエネルギー）が大きいほど大きな曲率が得られる[2)]ため、スポットを変化させることで連続的に曲率を変えることが可能である。これらはいずれもLPFの自由度の高さを示す加工例である。

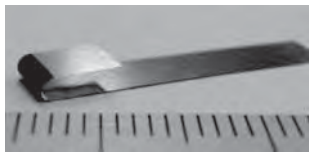


図３　U曲げ（リン青銅）

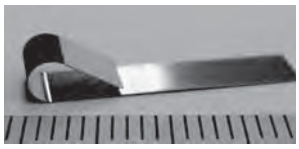


図４　カール形状（リン青銅）

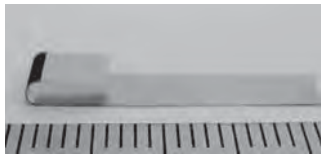


図５　U曲げ（SUS304）

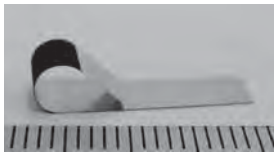


図６　カール形状（SUS304）

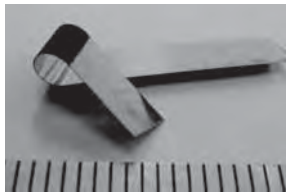


図７　斜め曲げ（リン青銅）

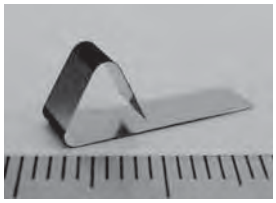


図８　三角曲げ（SUS304）

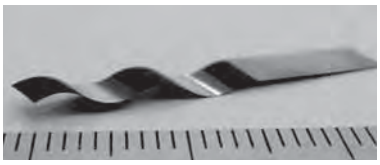


図９　波形状（リン青銅）

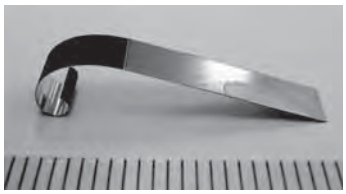


図10　スクロール形状（リン青銅）

５．まとめ

フェムト秒レーザーをもちいたLPFがバネ材薄板の曲げ加工として有効であることを確認した。また本法は照射条件や走査経路を適当に選択することで複雑な曲げ形状にも適用が可能である。

参考文献

１）Lawrence Livemore National Lab.　：S＆TR, Oct.2003, 16-17(2003).
２）鷺坂芳弘：2008年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集，967-968(2008).
３）鷺坂芳弘：フェムト秒レーザー誘起衝撃波による薄板の逐次曲げ加工，静岡県工業技術研究所研究報告，１，117-118(2008).

【ノート】

安価なＥＭＣ用広帯域受信アンテナの試作

光電子科　電子スタッフ　　長谷川茂

Trial making of low-priced Wideband Receiving Antenna for EMC measurement

Shigeru Hasegawa

１．はじめに

電子機器の販売・輸出における規制のため、機器から放射される妨害波や外来ノイズに対する耐性を調べるEMC（ElectroMagnetic Compatibility：電磁環境適合性）試験が重要になっている。本試験は電波暗室で実施するが、当センターの電波暗室は予約待ちになるほど利用が多い。

このようなことから県西部地域の企業から社内に簡易電波暗室を設置し、電界の均一性、サイトアッテネーション等の特性保証はなくても電磁波測定を行いたいとの相談があった。その際、ホームセンター等で扱っている物で、出来るだけ安価に製作したいとの要望であった。簡易暗室は企業側で検討することになり、当センターではEMC測定の周波数範囲に対応した受信アンテナを試作することにした。

製作に当たって、１）周波数範囲30～1000MHzに受信性能を持つ、２）指向性がある、３）簡易暗室内に極端に出っ張らない、そして４）安価であるなどを考慮した。

２．方法

２.１ 試作アンテナ

試作したアンテナを図１に示す。上図の中心にあるのがアンテナ本体で、方式は入力インピーダンスがほぼ一定で広帯域という特性の「自己補対アンテナ」[1]とした。0.1㎜厚の銅板を10㎜幅の短冊状に切り、厚紙に貼り付け、接続部は半田付けした。床に対して図１上側の置き方を「水平」と呼ぶことにし、横方向の長さは256㎜であった。これを１/２波長と考えると対応する周波数は586MHzとなり、所望の周波数範囲のほぼ真中となる。受信信号はトロイダルコアによるバランを介して、BNCケーブルにより取り出している。このアンテナに指向性を持たせるため、周囲に発泡スチロールの半球体（半径225㎜）を被せ、図１下にあるようにスチロール表面にアルミ箔を貼り付けて反射特性を持たせた。

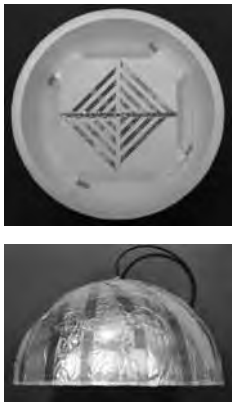


図１　試作アンテナ

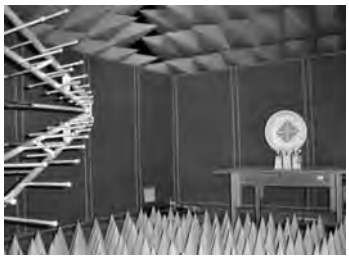


図２　電波暗室内での特性評価試験

２.２ 特性評価試験

ネットワークアナライザHP8753Cを用いて、試作アンテナの反射特性（Sパラメータ）S11とSWR値（定在波比）を測定した。

また、本アンテナの受信特性と指向特性を得るため、電波暗室で測定を行った。図２に送信アンテナ（左端）が水平偏波のときの様子を示す。暗室内の回転テーブル上に試作アンテナを送信アンテナから３ｍ離れた位置に、同じ高さになるよう対向配置し、テーブルの回転中心にスチロール半球体の中心、すなわちBNCケーブル取出し部分がくるようにした。イミュニティ試験システムの自動ソフトにより電界強度３Ｖ/ｍで、80～1000MHzを５MHz間隔で送信アンテナから電磁波を掃引照射した。そのときの受信信号を前置アンプを介さずスペクトラムアナライ

ザR3162でMaxホールド値を測定した。また、指向性の確認のため試作アンテナを時計方向に15度間隔で45度まで傾けた。

3．結果

ネットワークアナライザの測定結果を図3に示す。図3(a)はSパラメータの反射特性で、約350MHz以上の周波数域で5dB以下となりほぼ満足する結果となった。また、図3(b)はSWR値の結果で、2以下が良いアンテナとされているが、(a)と同様の高周波数域で2前後の結果を得た。なお、350MHz以下での特性改善のため、縦横長さ2倍のアンテナを作ったが大幅な改善は見られなかった。

電波暗室での特性評価の結果を図4、5に示した。図4(a)は、受信アンテナである試作アンテナが水平、送信アンテナを水平に置き、正対（アンテナ角度0deg）のときのスペアナ受信強度である。試験システムの条件設定から80MHz以上の結果しかないが、受信強度が80～100dBuVとなり概ね良好な性能と考えている。図4(b)は、送信アンテナを垂直にしたときの結果で、(a)とほぼ同様であった。図5は、受信アンテナの角度を回転したとき、角度0度の受信強度でそれぞれの比を算出した結果を表している。各周波数において減衰量は少ないがアンテナ指向性があることが認められた。一部、100%を越える値を示した周波数があったが原因は不明である。

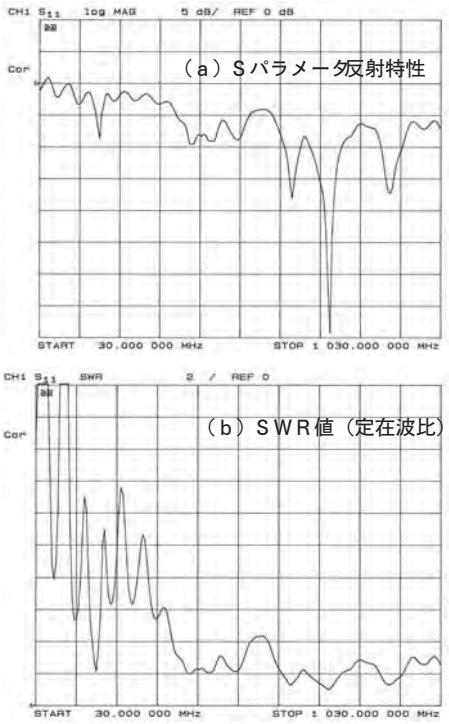


図3　ネットワークアナライザ測定結果

4．まとめ

ホームセンター等で入手可能な素材を使用して、EMC測定用の広帯域受信アンテナを試作した。形状は目的にほぼ満足だったが、受信特性は350MHz以下の周波数域での改善が求められる。このことについては、自己補対アンテナに関する詳細な設計、パラボラ構造の導入等による反射性能の向上が考えられる。なお、試作費用は1万円以下であった。

参考文献

1）虫明康人：「アンテナ・電波伝搬」、コロナ社

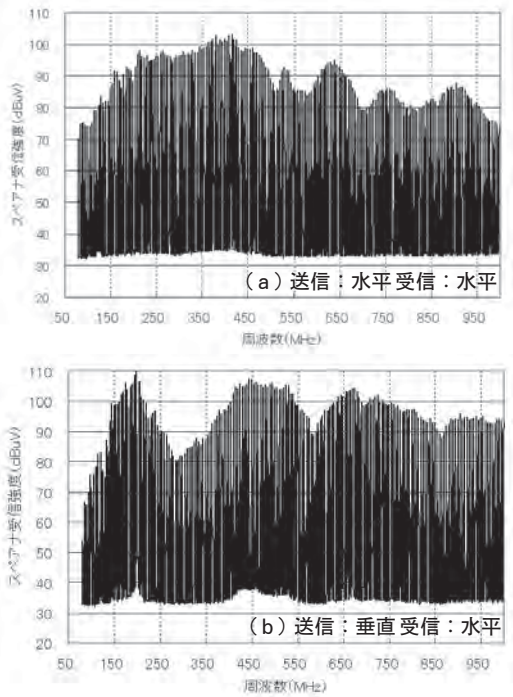


図4　試作アンテナの受信特性

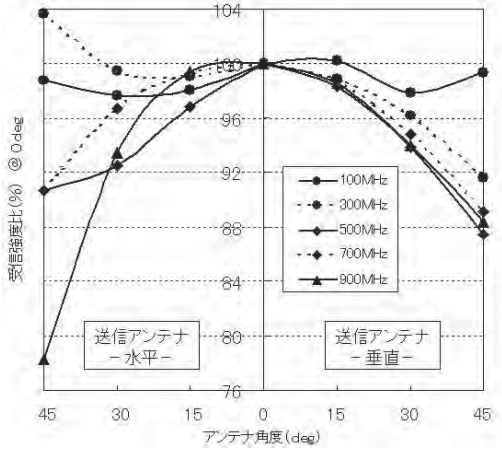


図5　試作アンテナの指向特性

【ノート】

万能投影機を用いたブロックゲージ測定における不確かさの算出について

機械材料科　機械スタッフ　木野浩成*　柳原亘　大澤洋文

Estimation of Measurement Uncertainty for Block Gauge with the Profile Projector

Hironari Kino, Wataru Yanagihara and Hirofumi Osawa

１．はじめに

万能投影機は、加工部の直径、距離、角度等を迅速かつ簡便に測定する測定機であり、生産現場に多く導入され利用されている。測定は、試料に光を照射してスクリーンに映し出し、測定点の座標値を計算することで、長さ・角度等を算出する。

測定結果の信頼性の指標として、1993年「計測における不確かさの表現のガイド」（Guide to expression of uncertainty in measurement：GUM）が出された。GUMにおける不確かさの定義は、「測定の結果に付随した、合理的に測定量に結びつけられ得る値のばらつきを特徴づけるパラメータ」とされている。

昨年度に引き続き、今年度はブロックゲージの長さを測定した場合に、どの要因が、不確かさに寄与しているかについて検討した。

２．実験方法

２.１投影機の校正の不確かさの算出

投影機（ニコン㈱：VB-24計算装置付）の校正の不確かさを算出するため、ガラススケール（㈱ミツトヨ：HL３-250　以下「GS」）を測定した。GSは平成18年10月に校正を行った。測定手順は、以下のとおりである。GSを水平方向に対して、±45°の角をなすように設置した。GSの原点の目盛線を基準として、０～140㎜まで10㎜ごとに目盛線の左端を３点測定した。投影レンズの倍率を20、50、100倍と変えて、３日間測定した。

２.２ブロックゲージの長さ測定

ブロックゲージ（Block Gauge 以下「BG」㈱ミツトヨ　鋼製　K級）の長さLを測定量とした。BGは恒温室（室温20℃）に24時間置き、一定温度としたのち測定に供した。測定時には、透過ランプのみ点灯し、投影レンズ倍率は、20、50、100倍とした。BGの端面でX軸を作製し、反対側の端面10点を測定して、BGの長さとした。BG は、20㎜、50㎜、100㎜、150㎜の４種類を使用し、測定者１名が３日間測定した。

図１　BGの長さの測定例

３．結果・解析

３.１　モデル式の設定および伝搬則の適用

BGの長さ測定のモデル式を(1)式とした。

$$y = x \qquad (1)$$

y：BGの長さ

x：万能投影機で測定した値

上式に測定誤差等を考慮した測定のモデル式は、(2)式となる。

$$x = \mu + \varepsilon_m + \varepsilon_s + \varepsilon_e \qquad (2)$$

μ：真値

ε_m：BG測定に係る変動（測定日、繰り返し）

ε_s：投影機の校正に係る変動

ε_e：その他の要因に関する変動

(2)式に不確かさの伝搬則を適用すると、

$$u^2(y) = u^2(x) = u_m^2(x) + u_s^2(x) + u_e^2(x)$$

ここで、$u_m^2(x) = u_D^2(x) + u_R^2(x)$なので、

$$u^2(y) = u_D^2(x) + u_R^2(x) + u_s^2(x) + u_e^2(x)$$

*）現　繊維高分子材料スタッフ

となる。

$u_m(x)$：BG測定に伴う標準不確かさ

$u_D(x)$：測定日の違いに起因する標準不確かさ

$u_R(x)$：測定の繰返し測定に起因する標準不確かさ

$u_s(x)$：投影機の校正に起因する標準不確かさ

$u_e(x)$：その他要因に起因する測定の不確かさ

3.2　投影機の校正の不確かさの算出

投影レンズの倍率ごとに、投影機の校正の標準不確かさu_sについて検討した。

$$u_s^2 = u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 \quad (3)$$

u_1：GS測定の繰返しに起因する不確かさ

u_2：GSによる校正に起因する不確かさ

校正直線と測定値の差の最大値が矩形分布するものとみなした。

u_3：GSの不確かさ(L＝140㎜)

(0.15＋0.33・L/1000) μm　　k＝2

表１　投影機の校正の標準不確かさu_s

	20倍	50倍	100倍
u_1	3.1	1.3	2.0
u_2	8.7	3.4	3.4
u_3	0.20		
u_s	9.2	3.6	3.9

3.3　測定日および測定の繰返しの標準不確かさ

測定日の違いによる標準不確かさ$u_D(x)$および測定の繰返しの標準不確かさ$u_R(x)$は、投影レンズの倍率ごとの測定結果を、分散分析プログラム（㈱産業技術総合研究所　AIST-ANOVA）を用いて分散分析した。

表２　BG測定結果の標準不確かさ

	20倍	50倍	100倍
$u_D(x)$	0.2	1.1	1.1
$u_R(x)$	3.5	2.1	1.7

3.4　その他要因に起因する測定の不確かさ

その他の要因に起因する測定の不確かさとして、温度測定に関する標準不確かさu(θ)およびBGの線膨張係数の標準不確かさu(a)について検討した。

恒温室の温度変化は、20.0±0.5℃以内であった。温度計の最小目盛りが0.01℃であり、温度測定の標準不確かさu(θ)を最大で0.2℃とした。投影ランプ点灯時のBGの表面温度上昇θは、最大1.5℃であった。

BG（L＝150㎜）の線膨張係数が、(11.5±1.0)×10^{-6}/℃であり、矩形分布すると考え、標準不確かさu(a)は、5.77×10^{-7}/℃とした。

これらの結果を次式に適用し、標準不確かさを算出する。

$$u_e^2 = (L \cdot \theta)^2 u^2(a) + (L \cdot a)^2 u^2(\theta) \quad (4)$$

その他要因に起因する測定の不確かさu_eは、0.4(μm)となった。

これらの結果を利用して、投影機におけるBG測定の標準不確かさおよび拡張不確かさを算出するため、投影レンズの倍率100倍について、バジェットシートを作成した（表３）。

4　まとめ

万能投影機によるBGの長さ測定の拡張不確かさ(k＝２）は、投影レンズの倍率ごとに以下のとおりとなった。

20倍　19.7μm、50倍 8.6μm、100倍 8.8μm

今回の測定では、投影機の校正の標準不確かさを最大で見積もったため、BG測定の拡張不確かさに大きな影響を与える結果となった。投影機の校正の不確かさの算出は、他の方法での検討が必要である。

参考文献

１）飯塚幸三：ISO国際文書　計測における不確かさの表現のガイド，日本規格協会（1996）

２）分散分析法入門：石川馨，米山高範，日科技連（1967）

表３　万能投影機によるBG測定のバジェット表(100倍)

要因	記号	標準不確かさ	感度係数	標準不確かさ（μm）	備考
BG測定の標準不確かさ	u(x)				
測定日による標準不確かさ	$u_D(x)$	1.1	1	1.1	
繰り返しの標準不確かさ	$u_R(x)$	1.7	1	1.7	
投影機の校正の標準不確かさ	$u_s(x)$	3.9	1	3.9	
その他要因に起因する不確かさ	$u_e(x)$	0.4	1	0.4	
合成標準不確かさ　u_c				4.4	
拡張不確かさ　U（k＝２）				8.8	

【ノート】

材料解析のためのアドバンストキャラクタリゼーションに関する研究（第３報）

― 赤外分光分析による無機化合物の解析とデータベースの構築 ―

機械材料科　材料スタッフ　吉岡正行　植松俊明　菊池圭祐

Study on Advanced Characterization for Analysis of Industrial Materials (3rd Report)

-The Analysis and Construction of Database for Inorganic Compounds by Infrared Spectroscopy -

Masayuki Yoshioka,Toshiaki Uematsu and Keisuke Kikuchi

１．はじめに

前報では赤外分光分析（Infrared Spectroscopy；以下ＩＲと表記）の従来の使用目的である有機・高分子化合物の同定のための検索機能の実用性・有用性を高めるため、企業で使用している有機系材料の赤外吸収スペクトルデータを装置附属のユーザデータベースに登録した（13社・279試料・409データ）。それらは現在、異物・未知試料の同定に関する依頼分析・指導業務に極めて効果的に機能している。

一方で、異物・未知試料の中には有意な量（割合）の無機化合物を含むものや、主成分が無機化合物であるものも多く存在するが、それらの無機化合物がどのような化合物であるかを“簡便・迅速”に知るための装置や手法は少なく、さらに試料量が微量であると困難を極める。例えば微小異物の元素分析の結果Ca、C、Oが検出された場合、「炭酸カルシウムが含まれている可能性」、「Cは有機物由来で、無機物は水酸化カルシウム」といった推測しかできなかった。

そこで本報では無機化合物の解析にＩＲを利用することを試みた。数少ない文献・資料から、無機化合物の赤外吸収スペクトルはピーク本数が少なくブロードで、また酸化物のように、ＩＲで扱う中赤外域（λ：2.5～25μm程度）に吸収自体を持たない化合物も多いことなどがわかっており、実施には困難が予想されるが、新しい試みとしての意義・効果は大きいと考える。

実際の応用としては、オートバイ・自動車等の輸送用機器のスイッチ類に生じた導通不良・動作不良の際に多く認められる、接点・端子部品表面の生成物やパッケージ内に存在する化合物から得られる情報から、不具合原因を知るという場面に応用できる。

今回はまず、ＩＲによる無機化合物の解析とその有効性について検討したので報告する。

２．方法

２.１試料

まず純度の高い試薬を分析することで無機化合物の赤外吸収スペクトルについて整理するため、身近な元素であるSi、Ca、Mg、Na、Al、Zn、Cu、Ni、Fe等からなる各種化合物の中から、任意に47試料を入手し、合計48データを取得した。

２.２分析・登録

フーリエ変換赤外分光光度計は前報と同様、日本分光㈱製 FT/IR-4200＆IRT-3000を用い、附属のデータベース作成・管理ソフトKnowItAll(TM) Infomatics Systemを使用した。

全ての試薬は分析直前に乳鉢ですりつぶし、そこから微少量を取り出し、KBr錠剤で成膜保持して透過モード測定を行った。全ての試薬が未開封のものというわけではないので、データベースの備考欄にはその旨を記載した。

３．結果

図１に、スーパーエンプラ試料の赤外吸収スペクトル（図中(a)）と、それについてサーチ機能で検索

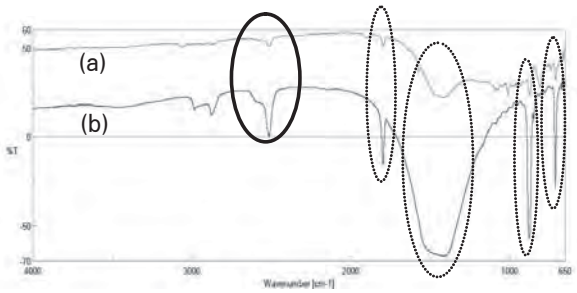


図１　ＩＲサーチによる同定・定性結果の例①

結果の信憑性を表す「ＨＱＩ値（最高999）」が高いと判定された、炭酸カルシウムを測定して得られたスペクトル(図中(b))を示す。

炭酸カルシウムはゴムや樹脂への充填剤・添加剤や化粧品原料、食品添加物等として広く使用されている無機化合物である。そのＩＲスペクトルは特徴的な吸収波形を示す。図中、楕円で囲んだピークの類似性から、この樹脂には炭酸カルシウムが含まれていることがわかる。また蛍光Ｘ線による元素分析からもCaの存在は確認している。特に太線で囲んだ、高波数側にショルダーを持つピークの存在は、有機化合物ではその波数位置に吸収ピークをもつものが無く、炭酸カルシウムの存在を強く示唆している。

図２(a)は、加工食品中に発見された異物の赤外吸収スペクトルであり、(b)は比較として「砂」の中から選んだ、(a)と色相や外観的特徴の良く似た粒子のスペクトルである。蛍光Ｘ線分析によって両者とも主成分元素はSiであることを確認している。

波形全体が似ていることと、特に楕円で囲んだ部分の特徴的な波形が酷似していることから、両者の分子構造は極めて似ていることが示唆される。

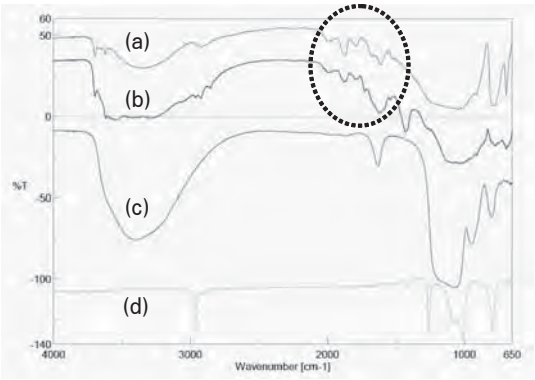


図２　ＩＲサーチによる同定・定性結果の例②

参考までに、Siを主成分元素とする代表的な材料として、図中(c)は乾燥剤のシリカゲルのデータ、そして(d)はシリコーングリスのデータであるが、両者のスペクトルは異物のものとはあまり似ていないことがわかる。

土・砂成分が異物として不具合にかかわった事例は多くあると考えられるが、その時の見解は、元素分析でSi、Ca、Al、Fe、K、Mg等が検出され、また、硬く脆い等の理由で「土・砂の可能性がある」というところまでだったのではないかと思われる。

今回、異物と土・砂に含まれる成分の赤外吸収スペクトルが似ていることがわかったという例は、技術相談等の実務で極めて有効に活用できると考えられる。それは、学術的・地質学的な「土・砂」に関する知識や理解（粘土・長石・珪石等の構成元素・結晶構造・化学量論組成、非晶質成分の問題、地域的特徴、etc.）は必要なく、酷似するデータがあって、それが土・砂であるという情報は、早急な報告・対策に着手しなければならない企業の技術者・品質管理者にとって極めて重要であるからである。

このことは前報でも報告した、ある異物が人体老廃物（フケ・アカ、etc.）であることを理解するためにケラチン、セラミド、コラーゲンといった皮膚を構成するタンパク質について、必ずしも正確で詳しい知識が必要で無いことと同じである。

４．まとめ

これまで、無機化合物からなる微小異物の分析は元素分析までとどまることが多かったが、今回、ＩＲ分析による無機化合物データ・情報の取得により、同定・解析力が飛躍的に向上し、既に実際の依頼試験・技術相談で有効に活用されている。

次年度にはスイッチ部品、接点・端子部品をモデル化したものを種々の腐食環境に晒し、発生させた生成物のＩＲデータの取得と、それに微小部Ｘ線回折測定による結晶構造解析とを組み合わせた複合解析にも着手し、より多くの不良・不具合原因の解明に役立てていく。

謝辞

本研究の実施にあたり、貴重な情報をご提供いただいた日本分光㈱・ジャスコエンジニアリング㈱のご担当者様に深く感謝申し上げます。

【ノート】

材料解析のためのアドバンストキャラクタリゼーションに関する研究（第４報）

― 金属材料不具合発生原因調査のための基礎データベースの構築 ―

機械材料科　材料スタッフ　　植松俊明　菊池圭祐　吉岡正行　伊藤芳典
機械スタッフ　　大澤洋文

Study on Advanced Characterization for Analysis of Industrial Materials (4th Report)

― Construction of Database of Fundamental Metallography and Fractography for Failure Analysis ―

Toshiaki Uematsu, Keisuke Kikuchi , Masayuki Yoshioka, Yoshinori Itoh and Hirohumi Osawa

１．緒言

近年の機械や構造物には、金属（鉄鋼、非鉄金属材料）、セラミックス、高分子、複合材料など多くの種類の材料が使用されている。これらの材料を用いて製造される各部品には十分な安全率がとられて設計されているが、破損が生じてしまうことがある。破損が起きた場合には製造者は部品の使用状況を把握し、部品がどのような理由で破損したのかを調べ、早急に再発防止をしなければならない。しかしながら、その破損原因調査には、長年の経験と適切な試料調整を行うことができる十分な技術力が必要となる。

そこで、前報ではこの分野における企業支援技術の充実と効率化を図ることを目的として、当センターで行った金属材料部品の破損・破壊原因調査に関するデータを収集し、得られた知見の体系化について報告した。今回は、各種材料の疲労試験後の破断面や条件の異なる熱処理による金属組織などの基礎データの収集を行った結果を報告する。

２．実験方法

２.１　簡易疲労試験

破損の多くは動的負荷による疲労破損であることから、繰り返し負荷時の破断面形態を観察することは重要と考える。そこで、各種材料に繰り返し負荷を与えた後の破断面を観察するために、図１に示す往復すべり子回転機構を有する簡易疲労試験機を製作した。本試験機は駆動装置であるAC小型モーター（出力200W,起動トルク0.88N・m，定格トルク1.27 N・m，定格回転数1500rpm）の回転運動をリンク機構によって往復直線運動へ変換し、試験片に繰り返し曲げ荷重を負荷する機構とした。また、試験片への荷重は振幅量（ストローク量）より算出し、振幅量を調整する振幅調整板と試験片位置調整用ステージを持たせることで制御できる機構とした。ただし、本報告では繰り返し荷重による破断面の観察を目的としたので、繰り返しの荷重は厳密に制御せず、振幅量を徐々に大きく変化させ、短時間で試験片を破損させた。

試験片は短冊形に調製したTi-６Al-４V合金焼結体およびADC12を用いた。

２.２　金属組織試験

前報で報告したように破損の要因の１つとして熱処理不良が挙げられるので、焼入れ温度の違いによる金属組織の変化を観察した。試験片は円柱形状（直径25㎜，厚さ10㎜）のSCM415を用い、930℃・２h保持後、焼入れ温度まで徐冷し、800～930℃で

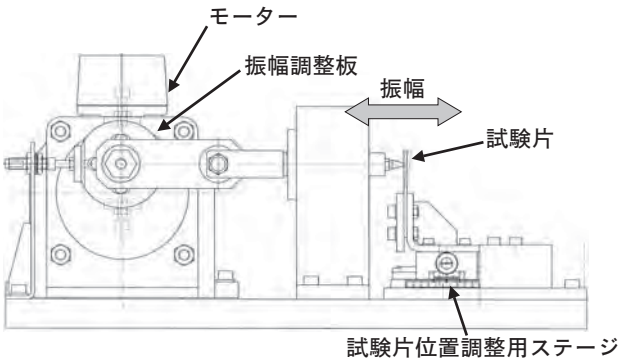


図１　簡易疲労試験機

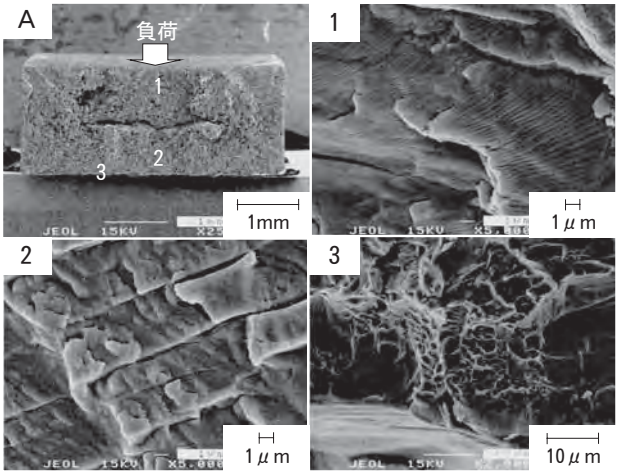


図２　疲労試験後の破断面：Ti-6Al-4V合金焼結体
（写真１～３は写真A中１～３部位の拡大）

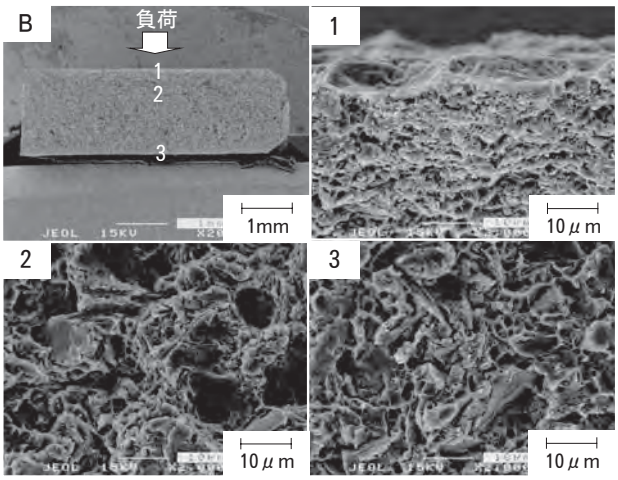


図３　疲労試験後の破断面（ADC12）
（写真１～３は写真B中１～３部位の拡大）

焼入れを行った。試験片はフェノール樹脂に埋め込んだ後、鏡面仕上げした。エッチング処理は５％硝酸エタノール溶液を用いて行い、金属顕微鏡（オリンパス㈱　GX71）にて試験片表面近傍を観察した。

３．結果

図２，３にTi-６Al-４V合金焼結体およびADC12の疲労試験後の破断面を示す。負荷は写真A、Bの試験片上側に矢印の方向に与えた。観察位置は写真A、B の１～３とした。まず、Ti-６Al-４V合金焼結体では観察位置１において繰り返し荷重により形成された間隔の短い縞模様（ストライエーション）が観察されるが、観察位置２では、縞模様の間隔が観察位置１と比べ広くなっており、振幅を変化させたことにより１回の負荷に対してき裂の進展量が変化したことがわかる。写真３ではくぼみ形状（ディンプル）の破断面が観察される。これは、延性破壊を生じた破断面で観察され、この破断面では最終破断部位である。

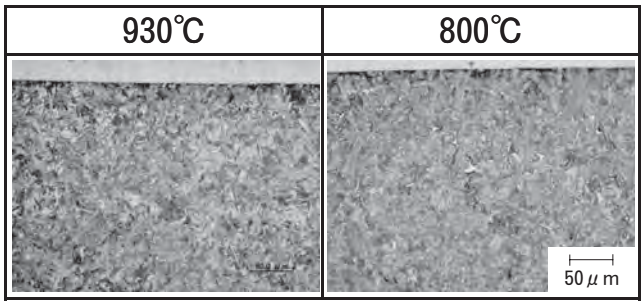


図４　SCM415の焼入れ温度による金属組織の変化

次にADC12では、観察位置２，３において脆性破壊と延性破壊が混在した破断面が観察されることから、破断面の大部分のき裂進展速度は比較的速いものであったと推察できるが、図２で見られたような明瞭な特徴は見られない。

図４にSCM415の焼入れ温度を変化させたときの金属組織を示す。通常、焼入れはA_{c3}変態点以上に加熱し、完全にオーステナイト組織とした上で急冷することで、高硬度のマルテンサイト組織を得る。ここで、A_{c3}変態点以上である930℃から焼入れしたものの金属組織が上記したようにマルテンサイト組織であるのに対し、変態点以下の800℃から焼入れしたものはマルテンサイト＋フェライト組織である。よって、何らかの理由でA_{c3}変態点以下の温度から焼入れが行われた場合には、Fe-C状態図からも理解できるように初析フェライトが析出することを確認できた。

４．まとめ

破断面解析における企業支援技術の充実と効率化を図るために、簡易疲労試験機による破断面や熱処理条件による金属組織の変化について検討を行った結果、ストライエーションなどの特徴的な破断面や金属組織を得ることができた。

本論の基礎データは限られた試験条件で行った一例を示したものであり、今後も継続して基礎データを収集することで企業支援技術の充実を図る。

【ノート】

表面硬化処理における銅めっきの炭素、窒素浸入防止効果

機械材料科　材料スタッフ　　菊池圭祐　植松俊明　伊藤芳典
株式会社アイゼン　　富樫亮一　伊藤一真　新井國夫　西山日出男

Effect of Cu Plating on Various Surface Hardening for Low Carbon Steels

Keisuke Kikuchi,Toshiaki Uematsu,Yoshinori Itoh,
Ryouichi Togashi,Kazumasa Itoh,Kunio Arai and Hideo Nishiyama

１．緒言

浸炭や浸炭窒化などの表面硬化処理は、表面に耐摩耗性、耐焼き付き性などの特性を必要とする部品に施される。これらの素材にはSCM415などの低炭素鋼材が用いられ、表面に炭素や窒素を浸入拡散させることで硬い層を作り、内部には炭素量が少なく靭性のある部品としている。一方、表面硬化させる部位は一般的に脆くなるため、耐磨耗性などの特性を必要としない部位には銅めっきによる炭素や窒素の浸入防止処理が施される。

今回は一般的な銅めっき（厚さ：30μm以上）の各表面硬化処理における炭素、窒素浸入防止効果について検証する。

２．実験方法

鋼材として図１に示すJIS2201 10号試験片形状のSCM415およびS15Cを用いた。銅めっき厚は、無しおよび35μmとした。表面硬化処理方法は浸炭、浸炭窒化、ガス軟窒化の３種類で表１に示す条件で処理した。また、浸炭、浸炭窒化は160℃120min保持後空冷の焼き戻しも行った。浸炭、浸炭窒化ではSCM415、ガス軟窒化ではSCM415に加え、合金元素の影響をみるため、S15Cの検証も行った。評価は金属組織試験、硬度分布測定、EPMAによる元素分布測定で行った。

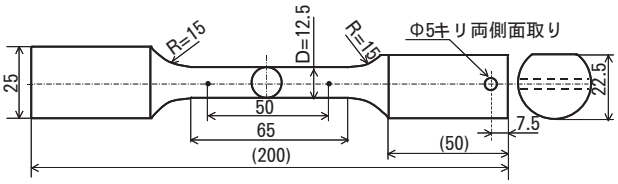


図１　試験片の形状

表１　熱処理条件

浸炭	930℃　120min保持後、860℃　20min保持　油冷
浸炭窒化	930℃　120min保持後、800℃　20min保持　油冷
ガス軟窒化	570℃　120min保持　ガス冷

３．結果

図２に表面硬化処理後の金属組織を示す。浸炭および浸炭窒化のめっき無しでは、表面に高炭素の針

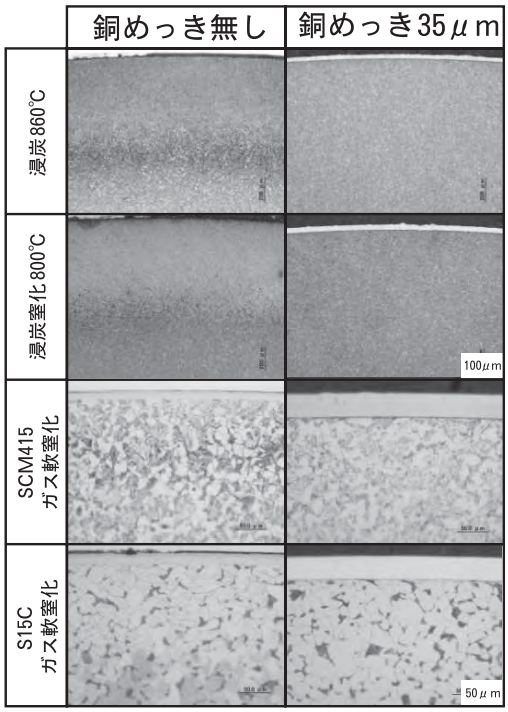


図２　表面硬化処理後の金属組織

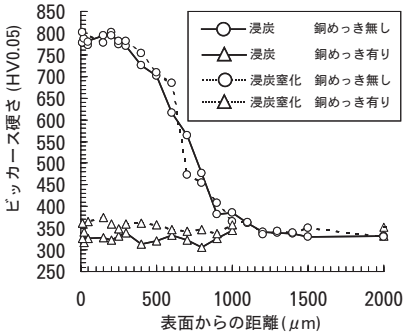


図３　浸炭、浸炭窒化の硬度分布

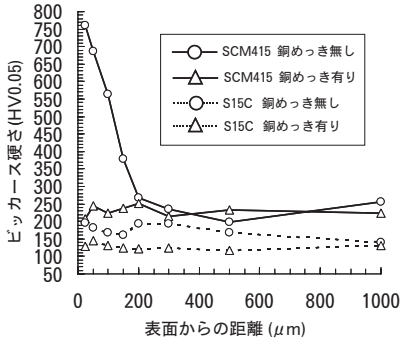


図４　ガス軟窒化の硬度分布

状マルテンサイト組織が観察されるが、めっき有りでは表面、内部ともに低炭素のマルテンサイト組織である。ガス軟窒化では、鋼種によらずめっき無しには表面に白い窒化物層が観察され、S15Cには針状の組織として現われる拡散層も確認される。めっき有りでは、その影響は見られない。図３、４に浸炭、浸炭窒化およびガス軟窒化の硬度分布を示す。浸炭、浸炭窒化のめっき無しでは表面付近の硬度は800HVで、内部へ向かうとともに低下し、約1500μmで内部硬度と等しい350HVとなる。ガス軟窒化の硬度分布においても、SCM415のめっき無しでは表面付近の硬度が750HVで、内部へ向かうとともに低下し、300μmで250HVとなり、S15Cのめっき無しにおいても、表面付近の硬度が内部の硬度より50程度高い値を示す。しかし、めっき有りでは表面と内部の硬度に差異は見られなかった。図５、６に浸炭、浸炭窒化の炭素分布測定および浸炭窒化の窒素分布測定の結果を示す。測定範囲は表面から内部に向かって10μm間隔で1500μmまで行った。図５の炭素分布測定において表面付近で濃度が急激に上昇しているのは試料固定用樹脂部位である。浸炭、浸炭窒化ともにめっき無しでは1000μmまで炭素の

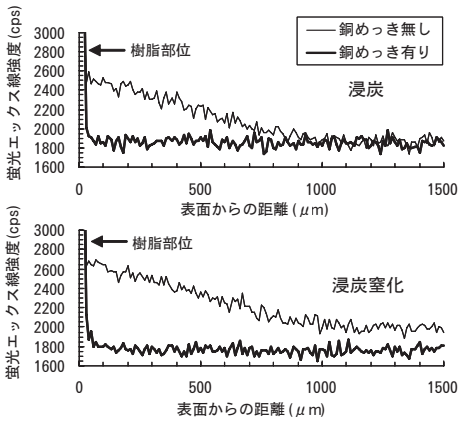


図５　炭素分布測定

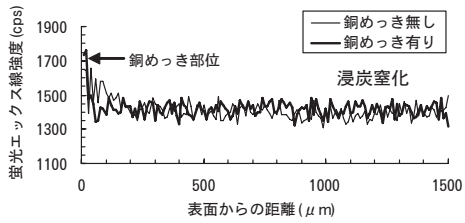


図６　窒素分布測定

濃度上昇が見られるが、めっき有りでは表面から内部まで濃度の変化は見られない。図６の窒素分布測定において、めっき有りのグラフが表面付近で上昇しているのは銅めっき部位である。めっき無しでは表面から約200μmまで窒素濃度の上昇が見られるが、めっき有りでは炭素と同様に表面から内部まで濃度の変化は見られない。また、ガス軟窒化の窒素分布測定ではSCM415、S15Cともめっき無しに窒化物層での急激な濃度上昇が見られた。SCM415においては拡散層より内部に向かい濃度の低下が見られたが、S15Cの拡散層では顕著な濃度変化は確認されなかった。めっき有りでは表面から内部まで窒素濃度に変化は見られなかった。以上の結果から、銅めっきが無い状態では、鋼にCrやMoを添加することで窒素の浸入を促すようであるが、35μm以上の銅めっきを施したものでは窒素の浸入を確認できなかった。

４．結言

各種表面硬化処理における銅めっきの炭素、窒素浸入防止効果を検証した結果、銅めっき厚が35μm以上あれば炭素や窒素の母材への浸入は認められず、十分な浸入防止効果が確認できた。

【ノート】

Ｔ法を用いた文字認識

機械材料科　繊維高分子材料スタッフ　針幸達也

Character recognition by “T-method”

Tatsuya Harikou

１．緒言

文字認識とはある文字の画像が与えられたとき、それらを単なる画像としてとらえるのではなく、文字コードに変換することにより『文字』としてとらえるというものである。これにより紙などの媒体に印刷されたかたちで発信される情報をコンピュータが理解できるかたちに変換し「情報の電子化」を行うことが可能になる。

文字認識では標準的と考えられる手本と未知サンプルとを比較し、どの程度似ているかを比較検討しマッチングを行う。マッチングは未知サンプルと手本がもっている量を数学的な量に変換しておき、それぞれの数学的な量の差を計算することにより行なわれる。この数学的な量は特徴量と呼ばれている。

文字認識には様々な方法があるが、現在行われている方法では想定される文字全てに対し手本を作り、全ての手本と未知サンプルとを比較することで未知サンプルがどの手本に近いかを判断するため、膨大なデータベースと複雑な処理が必要となる。そこで品質工学のMTシステムを文字認識に応用し、簡単に文字認識を行うための方法を検討した。

MTシステムは多次元の情報を総合し、集団全体にひとつの尺度を導入する事でパターン認識をする方法で、診断、判断や予測に用いられている[1)]。今回用いたＴ法は逆行列の計算やシュミットの直行展開を行うことなく計算ができる方法で現在最も新しいＭＴシステムの解析方法である[2)]。

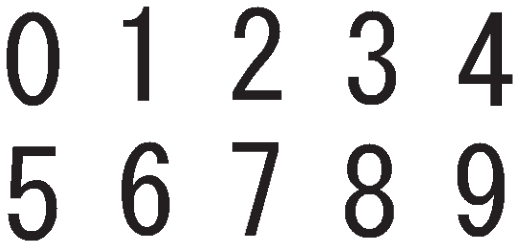


図１　想定した数字（MSゴシック体）

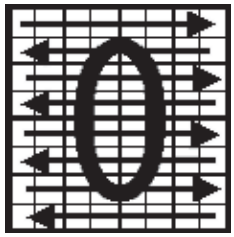


図２　濃度の測定の順番

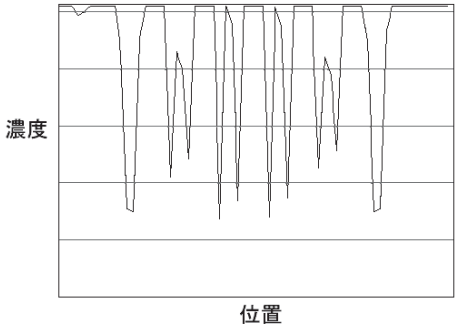


図３　『０』の波形データ（16pixels×16pixelsの領域で平をとった時の波形）

２.解析

本報ではカードなどに印刷された、決められた書体の数字の読みとりを想定し、対象を128pixels×128pixels の領域に書かれた図１のMSゴシック体の「０」～「９」の10個の文字とした。

パターンを形成する特徴量は各画素における濃度（０～255の256階調）から得られる波形データとした。

図２の矢印の順で濃度を測定し、横軸を位置、縦軸を濃度として図３の様な波形データを得た。

基準となる波形と未知サンプルの波形の違いをＴ法により距離で表し認識を行う事ととした。基準となる単位空間を「０」として一つの基準で全ての文字を認識できるようにした。さらにデータ処理を軽くするために変化量と存在量を用いデータの圧縮を行った。図４の様に波形データに標線を引く。標線と波形が交わる点の数が変化量で、交点間距離の内、山部分の合計が存在量である。変化量、存在量は波形データの特徴をよく表していると言われている[3)]。

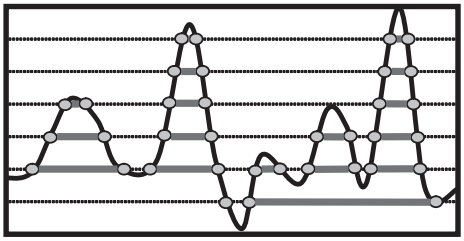


図４　変化量、存在量（○の数が変化量、○と○の間の距離の和が存在量）

本報では50間隔で５本の標線を引いた。この処理を行う前は128×128＝16384個のデータが有ったが、変化量、存在量を用いる事で２×５＝10個にデータを圧縮する事ができた。

この10個の特徴量からＴ法を用い各座標間の距離を計算しパターンの違いを求めた。なお汚れたカードでも認識ができるように、故意に汚れを付けたデータも基準となる単位空間データに含めた。各座標間距離を図５のようになった。これを図６の様に座標に配置する。この座標を用い汚れた文字（図７）の認識を行った。

0～1の距離	3033.428
0～2の距離	456.5847
0～3の距離	553.9578
0～4の距離	229.1154
0～5の距離	217.1028
0～6の距離	165.7592
0～7の距離	2015.484
0～8の距離	165.8405
0～9の距離	166.6279

図５　各文字の距離

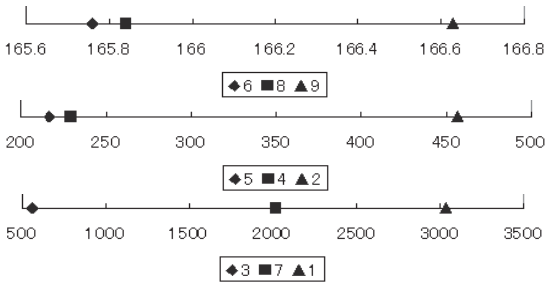


図６　文字の座標

汚れを付けた１、４、７の距離を計算し、図６の座標に書き加えた。汚れた文字は図８の様に配置された。

汚れた文字は汚れていない文字の近辺にあり、汚れていても本方法で文字認識ができる事が分かった。

図７　汚れを付けた文字

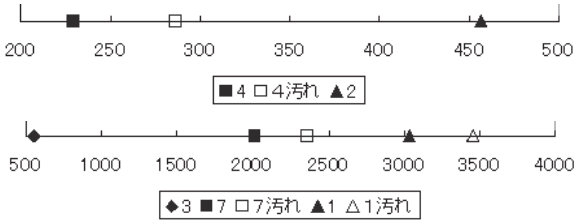


図８　汚れた文字の位置

３．まとめ

Ｔ法を用いて簡単に文字認識ができる事が確認された。今後の課題としてどの数字を基準とすると最も良いかを検討し、認識のための閾値を決める必要がる。本方法は文字認識だけでなく、画像や音声など波形データを用いる様々な問題に適用できると考えられる。

謝辞

本テーマ全般に亘り多くの議論をいただいた浜松品質工学研究会会員の皆様に感謝いたします。

参考文献

１）田村 希志臣,はじめてのMTシステム（第１回）パターン認識の新技術--MTシステム，標準化と品質管理，Vol.61, No.10,71～76（2008）

２）田口 玄一，目的機能と基本機能(11)認識のためのＴ法,品質工学， Vol.14,No. 2 ,171～175（2006）

３）田口玄一,音声のパターン認識，品質工学，Vol. 3 ,No. 5 , 3 ～ 7 (1995)

【抄録】

Micro Forming Using Shock Wave Generated by Femtosecond Laser Irradiation

Yoshihiro Sagisaka

フェムト秒レーザー照射による衝撃波を利用したマイクロフォーミング

浜松工業技術支援センター　鷺坂芳弘

Proceedings of the 9th International Conference on Technology of Plasticity, 1878-1883,（2008）

フェムト秒レーザーを金属表面に集光照射すると照射部に衝撃波を誘起することができる。さらに衝撃波の圧力が金属の降伏応力を超えれば被加工物に塑性変形を与えることができる。この塑性変形はレーザーのスポット程度の範囲に発生するため、微細な塑性加工に適している。そこで著者はこの塑性変形を利用した３種類のマイクロフォーミングを提案した。

１つめは、板材の穴に勘合した細線の端面で衝撃波を誘起させ、細線を変形させることでリベット状に板材を接合する微細塑性接合法である。モデルテストにて水中で照射することで接合が可能であることを示し、変形特性と接合強度の評価を行った。

２つめは、微細輪郭をもつ金型の上に金属箔を密着させたのち、衝撃波で箔を金型に圧着させることで輪郭を箔に転写する微細輪郭転写法である。水中で照射することで金型上のビッカース圧痕をアルミ箔に転写することができた。

３つめは、微細部品に適した材料である薄板の曲げ加工である。前述の二つのマイクロフォーミングは水中で加工する必要があったのに対し、板曲げは空気中でも加工が可能であることを示した。

これらのマイクロフォーミングはレーザー加工装置で製造できる微細部品の多様化に貢献するものである。

【抄録】

フェムト秒レーザー照射による衝撃波を利用した微細かしめ接合法の提案

浜松工業技術支援センター　　鷺坂芳弘　神谷眞好　松田稔　太田幸宏

Proposal of Microjoining Method Using Shock Wave Generated by Femtosecond Laser Irradiation

Yoshihiro Sagisaka, Masayoshi Kamiya, Minoru Matsuda and Yukihiro Ohta

塑性と加工，Vol.49，No.574，1091-1095（2008）

フェムト秒レーザーは超短パルスレーザーの一種で、特殊な加工特性を持っている。しかし加工コストが高いため金属加工分野では実用化した加工例が少ない。超短パルスレーザーには物質に集光照射すると物質の表面に衝撃波を発生させられるという特性があり、水中であれば金属を塑性変形させるのに十分な衝撃波が得られる。一方、マイクロマシンなどの微細部品の組立では熱を用いない接合方法が求められている。そこで著者らは、フェムト秒レーザーを用いた微細部品の接合法を提供してフェムト秒レーザーの付加価値を向上させることを目的として、誘起衝撃波による塑性変形を利用した微細接合方法を提案した。

アルミ細線を板にあけられた同じ径の穴にはめ込み、水中にて細線端面の外周付近にレーザーを集光照射した。複数のレーザーパルスが発生させた衝撃波によって細線の端面は変形してリベット接合と同様の形で板材を固定することができた。

変形特性と接合強度を調べるためにいくつかのモデル試験を実施した。レーザーのパルスエネルギー、スポット径、レーザーの照射位置が変形形状と接合強度に影響した。細線の外周近くに照射した場合、変形形状と接合強度は不安定であった。しかし、レーザーの照射位置を間欠的に移動させながら照射することで変形形状と接合強度を安定化させることができた。

【抄録】

メタ型アラミド繊維の半導体レーザー染色

浜松工業技術支援センター　三浦　清
今田技術士事務所　今田邦彦
大和染工株式会社　小田木勝英

Semiconductor Laser Dyeing of Meta-type Aramid Fabrics

Kiyoshi Miura, Kunihiko Imada and Katsuhide Odagi

繊維学会誌　Vol.65, No.2, 93（2009）

メタ型アラミド繊維は、耐熱性、防炎性、難燃性、耐薬品性などに優れていることから、消防服などの防護衣料や集塵フィルターなどの産業資材に広く用いられているが、緻密な分子構造と高い結晶性のため染料が浸透しにくく染色が困難であった。

著者らは、繊維製品の差別化・高付加価値化を目指して、近年急速に進展した小型・高出力の半導体レーザーを利用した新たな染色加工技術の開発に取り組んでいる。これまでの研究でメタ型アラミド布に染料を含むプリント糊で捺染して乾燥させた後、半導体レーザーの光を照射する染色方法を検討し、建染染料及び分散染料等について、繊維内部への拡散を確認し、広い範囲を処理できる半導体レーザー染色装置を試作した。

今回の研究では、アラミド繊維の染色性に関して以下のことが判明した。

①建染染料は近赤外域まで光を吸収するものが多く、半導体レーザーの波長を吸収できるため、レーザー染色に適していると考えられる。

②レーザー照射下でも電気炉乾熱固着法と同様の条件で耐熱性の建染染料が染色している。

このため一部の建染染料では赤外線吸収剤なしで染色可能であるが、併用した場合、一層の熱の発生効果が高まると考えられる。一方、分散染料の場合は，光の吸収が無いことと、赤外線吸収剤を併用しても染料の昇華性が大きく、アラミド布が染色される400℃付近ではすでに昇華蒸発しているため、レーザー染色加工は微妙な条件設定が必要であると考えられる。また、電気炉試験結果から、建染染料の場合は、メタ型アラミド繊維の熱分解温度の近くまで加熱されると、乾熱固着機構（昇華拡散）で染色されると考えられる。

【抄録】

紫色半導体レーザーの精密集光とプラスチックへの微細マーキング

浜松工業技術支援センター　植田浩安　前嶋義夫*
シキボウ株式会社　辻本　裕
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター　徳村啓雨　實野孝久

Micro-marking using Violet Laser Diode with Dyestuff and Pigments on Plastic Surface

Hiroyasu Ueta, Yoshio Maeshima, Yutaka Tsujimoto, Keiu Tokumura and Takahisa Jitsuno

Proceedings of The 6th Asia Pacific Laser Symposium, The Review of Laser Engineering, supplemental volume 2008, 1180-1183（2008）

半導体レーザーは、小型・軽量で効率が高いという特長を持っているが、高出力なタイプはマルチモードで一般的に集光性が悪く、集光性が期待できる単一モードのLDは出力が小さいため直接加工には向かない。筆者らはLDの中でも波長が短く、集光径を小さくすることが期待できる紫色半導体レーザーの波面を補正し、精密に集光することができるユニットを試作した。この光源とＸＹステージ、観察用ＣＣＤカメラ、制御用パーソナルコンピュータを組合せ、マーキング装置を試作した。カラー微細マーキング化するために、色剤に分散染料を捺染糊に均一の分散したカラーペーストをプラスチック表面に薄く塗り、乾燥した後にレーザーを照射した。未固着の染料はアルコールで拭き取ることでカラー微細マーキングを実現することができた。PET材料表面に、赤、青、黄の３原色について、100μmの微細なマーキングを可能とする技術を確立した。

*）現　退職

【抄録】

精密集光した紫色半導体レーザーによる繊維への微細マーキング

浜松工業技術支援センター　植田浩安　前嶋義夫*
シキボウ株式会社　辻本　裕
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター　徳村啓雨　實野孝久

Precise Beam Focusing with Violet Laser Diode and Color Micro-Marking on Fiber

Hiroyasu Ueta, Yoshio Maeshima, Yutaka Tsujimoto, Keiu Tokumura and Takahisa Jitsuno

繊維学会誌, Vol.65, No.2, 88-92（2009）

筆者らはレーザーを繊維産業へ応用するために、レーザーマーキング繊維とその繊維への微細なマーキング技術を開発し、YAGレーザーを利用して0.1㎜のモノフィラメントへ0.06㎜の文字を明瞭に書き込むことを可能にした。しかし、この技術は黒地の繊維へ白い文字を書き込むことができる、いわゆる白黒マーキングのみが可能であり、更なる幅広い用途展開が期待できる白地にカラーマーキングを実現する要望が高い。そこで、小型・軽量で高効率という特徴を持っている半導体レーザーの出力光を精密に集光することのできる、光源、コリメータレンズ及び波面補正板が一体となったユニットを試作した。このユニットは親指大の大きさ（約２×２×３㎝程度）と小型で、一度調整すればそれ以降の使用時に調整が不要で、堅牢で取り扱いが容易なユニットである。このユニット、XYステージ及びパーソナルコンピューターを組合せ、マーキング装置を構築した。この装置を利用して、これまでは不可能であった透明な繊維へ100μmの文字をカラーで明瞭にマーキングすることを可能とした。さらに蛍光分散染料を利用した微細マーキングを可能とし、従来の微細マーキング技術と組み合わせることで、偽物対策の高度化を図ることが可能である。

*）現　退職

【抄録】

MIMによる高強度α＋β型Ti合金の作製

浜松工業技術支援センター　伊藤芳典　植松俊明　佐藤憲治
九州大学大学院工学研究院　三浦秀士
東北大学金属材料研究所　新家光雄

Fabrication of High Strength α＋β type Titanium Alloy Compacts by Metal Injection Molding

Yoshinori Itoh, Toshiaki Uematsu, Kenji Sato, Hideshi Miura and Mitsuo Niinomi

粉体および粉末冶金，Vol.55，No.10，pp.720-725（2008）

これまでの研究で、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金焼結体がTi-6Al-4V合金焼結体よりも高い強度を示すこと、Ti-6Al-4V合金焼結体に微細なMoを添加することにより、組織制御がなされ、高強度化が達成されることを報告した。本研究では、TiとAl基合金、Mo粉末を用いて、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金へ4mass%のMo添加を行うことにより、高強度α＋β型チタン合金の作製にMIMプロセスを適用し、焼結条件が焼結体の焼結密度ならびに機械的特性、酸素量などの諸特性に及ぼす影響を調べた。

焼結体の相対密度、引張強度は焼結温度の上昇及び焼結時間の伸長とともに向上し、28.8ksの焼結でそれぞれ98%、1000MPaに到達した。しかしながら、焼結体の伸びは、3.6ksでの短時間焼結および高温長時間の焼結では10%を下回った。金属組織は針状のα＋β組織から構成され、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金焼結体よりも針状α組織が微細化していた。結果的に、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo合金の組成となる焼結体の引張強度は、低温長時間の焼結により、14.7%の伸びで1010MPaに到達した。

【抄録】

Ti-6Al-4V合金射出成形材の諸特性に及ぼすAl-40V合金粉末の影響

浜松工業技術支援センター　　伊藤芳典　植松俊明　佐藤憲治
九州大学大学院工学研究院　　三浦秀士

Effect of Al-40V Alloy Powders on the Properties of Injection Molded Ti-6Al-4V Alloys

Yoshinori Itoh, Toshiaki Uematsu, Kenji Sato and Hideshi Miura

粉体および粉末冶金，Vol.55, No.9, pp.666-670（2008）

３種類のAl-40V合金粉末を用いて、Ti-6Al-4V合金の作製にMIMプロセスを適用した。１つは微細で不規則形状、２つめは粗大で不規則形状、３つめは球状のガスアトマイズ粉末を用いて、Al-40V合金粉末の形状あるいは粒径と焼結条件が密度ならびに機械的特性、酸素量などの諸特性に及ぼす影響を調べた。

不規則形状の微細なAl-40V合金粉末を用いた焼結体は最も高い密度を示し、一方、不規則形状の粗大な粉末を用いたものは、球状のガスアトマイズ粉末を用いたものよりもわずかながら高い密度を示した。このことは、微細なあるいは不規則形状のAl-40V合金粉末を添加したことで、焼結が促進されたためと考えられる。不規則形状の微細なAl-40V合金粉末を用いた焼結体の引張強度は、ほかの２種類の粉末を用いたものよりも70MPaも高い値を示した。この結果は、微細なAl-40V合金粉末よりもたらされた焼結体の酸素量に主に影響されていた。

【抄録】

Effect of Fe or Cr Addition on the Strengthening Ti-6Al-4V Alloy by Metal Injection Molding

Yoshinori Itoh, Hideshi Miura, Toshiaki Uematsu, Toshiko Osada and Kenji Sato

Fe，Cr添加によるTi-6Al-4V合金射出成形材の高強度化に関する検討

浜松工業技術支援センター　伊藤芳典　植松俊明　佐藤憲治
九州大学大学院工学研究院　三浦秀士　長田稔子

Proceedings of the 3rd International Conference on Material and Processing
（ICM&P 2008）（CD-ROM）

一般に、TiおよびTi合金は機械加工性に劣る。それゆえ、高度な粉末冶金法の一つである金属粉末射出成形法（MIM）は、複雑形状の部品を加工するコストの削減を実現するために適した手法として期待されている。

本研究では、FeあるいはCr添加を行うことにより、Ti-6Al-4V合金焼結体の高強度化を目的としてMIMプロセスを適用し、FeあるいはCr添加量と焼結条件が焼結体の機械的特性ならびに酸素量、金属組織などの諸特性に及ぼす影響を調べた。

焼結体の金属組織は針状の$\alpha+\beta$組織を呈しており、針状組織はCr添加量の増加とともにわずかに微細化した。焼結体の引張強度は、FeあるいはCr添加量の増加とともに向上し、Fe添加による強度向上の効果はCr添加よりも大きかった。焼結体の伸びは高温焼結を行った場合、FeあるいはCr添加量の増加とともに減少する傾向を示したが、2mass%のFeあるいは4mass%のCr添加までは14%を超える伸びと良好な延性を示した。結果として、2mass%のFeを添加した焼結体の引張強度は、14.8%の伸びで980MPaに向上し、4mass%のCrを添加した焼結体では、引張強度1030MPa、伸び15.1%と優れた特性を示した。

静岡県工業技術研究所研究報告　第２号

平成21年９月（2009年）

編集・発行　静岡県工業技術研究所
企画調整部・編集委員会
〒421-1298　静岡市葵区牧ヶ谷2078番地
電話（054）278-3028
ＦＡＸ（054）278-3066