ISSN　0918-0192
CODEN:HKSHEQ

兵庫県立工業技術センター研究報告書

第２３号

平成２６年版

兵庫県立工業技術センター

Hyogo Prefectural Institute of Technology

兵庫県立工業技術センター研究報告書　第２３号

目　次

無機材料系

1	ステンレススラグ中に含まれる金属元素の価数解析（重点領域研究開発事業）	山下　満、石原嗣生	1
2	応力発光材料を用いた熱応力可視化の検討（経常研究）	石原嗣生	3
3	非鉛系酸化物薄膜の作製とその誘電特性に関する研究（経常研究）	泉　宏和	4
4	スパッタリング法により作製した $Ba_2NaNb_{5X}Ta_{5(1-x)}0_{15}$ 誘電薄膜の構造と配向性に関する研究（経常研究）	福住正文	5

金属材料系

5	めっき法を用いたダイヤモンド粒子複合高性能放熱材の製作に関する研究（兵庫県 COE 本格的研究開発移行枠）	山岸憲史、石原嗣生	6
6	水素脆性の少ない表面処理プロセスに関する研究（技術改善研究）	山口　篤、園田　司、青木俊憲、山田和俊	8
7	六方晶系結晶体の放出CKX線スペクトルに及ぼす結晶性および観測角度依存性（経常研究）	山田和俊	10
8	化合物を用いたロータス型ポーラス球状黒鉛鋳鉄の作製（経常研究）	青木俊憲	11

有機材料系

9	超高周波デバイス用プリント回路PTFE基板の開発に関する研究（日本学術振興会　科学研究費助成事業・基盤Ｃ）	柴原正文	12
10	光機能性有機 - 無機ハイブリッド材料の高機能化に関する研究（技術改善研究）	石原マリ、平瀬龍二、瀧澤由佳子、中野恵之、吉岡秀樹	14
11	ゴム系材料の「べたつき感」評価方法に関する研究（経常研究）	佐伯光哉	16
12	溶液プロセス用有機半導体材料の開発（経常研究）	平瀬龍二	17

生産技術系

13	バインダレスcBN製マイクロエンドミルの切削特性に関する研究（マザック財団研究開発援助・助成）	浜口和也	18
14	回転と圧力を伴った超硬質薄膜の凝着特性評価に関する研究（重点領域研究開発事業）	平山明宏、阿部　剛、安東隆志	20

15　乾式遠心バレル研磨法によるエッジ仕上げに関する研究　（経常研究）　山本章裕　22

16　耐熱構造材料のミニチュア試験片を用いた高温低サイクル疲労寿命評価法の開発　（経常研究）　野崎峰男　23

17　金属との反応によるSiCセラミックスの粗取り加工技術に関する研究　（経常研究）　平山明宏　24

電子技術系

18　ホログラフィック光学素子を用いたロービジョン者用ディスプレイ　（日本学術振興会　科学研究費助成事業・基盤Ｃ）　瀧澤由佳子　25

19　磁気式触覚センサを用いたテクスチャの認識（技術改善研究）　松本卓也、三浦久典、福井　航　27

20　高周波帯での電磁波シールド特性評価に関する研究　（経常研究）　濵谷　毅、中里一茂　29

プロダクトデザイン系

21　超薄型柔軟膜を用いた貼付け型ヒューマンインタフェースの研究開発　（総務省　戦略的情報通信研究開発推進事業（SCOPE））　平田一郎　30

22　組み込み型機器のためのGUIデザインパターンの体系化および活用　（日本学術振興会　科学研究費助成事業・基盤Ｃ）　平田一郎　32

23　組み込み機器用ユーザインタフェース試作支援ツールの開発　（兵庫県 COE 先導的研究枠）　平田一郎　34

バイオ技術系

24　麹菌を利用した有用酵素生産に関する研究　（技術改善研究）　大橋智子、吉田和利、原田知左子、井上守正　36

25　時代の酒造りを元にした新規清酒の開発　（重点領域研究開発事業）　原田知左子、吉田和利、大橋智子、井上守正　38

26　山田錦に関する兵庫県版AOC創設に関する調査研究　（経常研究）　井上守正　40

繊維技術系

27	特性の異なる「たて糸」の整経技術の開発	（技術改善研究）	東山幸央、古谷　稔、藤田浩行、佐伯　靖、中野恵之、礒野禎三、近藤みはる	41
28	型押し加工の織物への応用研究	（重点領域研究開発事業）	古谷　稔、藤田浩行、佐伯　靖、東山幸央	43
29	オンリーワン商品に対応した織物開発研究	（経常研究）	古谷　稔	45
30	炭素繊維複合糸から作製するロッド状材料の成形技術に関する研究	（経常研究）	藤田浩行	46
31	湿式摩擦堅牢性に優れた顔料染色に関する研究	（経常研究）	佐伯　靖	47
32	ポリ乳酸繊維染色工程の最適化技術	（経常研究）	中野恵之	48
33	製品異物・不具合解析データベース構築に関する研究	（経常研究）	東山幸央	49

皮革技術系

34	高強度動物性タンパク質繊維の開発	（技術改善研究）	原田　修、鷲家洋彦、松本　誠、西森昭人、森　　勝	50
35	回収した牛毛からのケラチンの抽出に関する研究	（経常研究）	森　　勝	52
36	皮革素材に適した自己修復塗装に関する研究	（経常研究）	西森昭人	53
37	香気性革材料の作製	（経常研究）	鷲家洋彦	54

〔重点領域研究開発事業〕

1　ステンレススラグ中に含まれる金属元素の価数解析

山下　満、石原嗣生

1　目　　的

クロムを含む廃棄物として毎年４０万トン程度のステンレススラグが製鉄所から排出されている。ステンレススラグに含まれるクロムの多くは、３価クロム、もしくは、６価クロムとして混在しており、環境汚染を防止する観点から、特に溶出の恐れのある６価クロムに対して幾つもの制約が課されている。ステンレススラグの一部については還元処理により再資源化が行われているが、多くは管理型埋立地で処分されている。近年、この管理型埋立地の枯渇にともなって処理費の高騰が懸念されている。このステンレススラグを還元処理し、６価クロム溶出量を土壌環境基準値以下に安定的に処理できれば、管理型埋立地への搬送が不要となり路盤材等の土木材料に有効活用が可能である。そのためには効果的な６価クロム安定化処理法（還元処理）の開発が強く望まれており、同時に、６価クロムの簡便な検出・評価方法の確立が急務の課題となっている。

６価クロムの定量評価法として、従来よりジフェニルカルバジド吸光光度法が用いられているが、これをステンレススラグに適用する場合、スラグに含まれるバナジウム(５価)、鉄(３価)、モリブデン(６価) なども６価のクロムと同様の呈色反応を示してしまうため代替評価方法[1)]の開発が望まれていた。

本研究は２結晶型の高分解能蛍光Ｘ線分析装置を活用して、ステンレススラグおよびその還元処理試料に含まれる６価クロムの割合を定量評価し、ステンレススラグの還元処理の有効性評価に活用することを念頭に、ステンレススラグに含まれる３価のクロムと６価のクロムを定量評価するために、次の２項について検討を行った。

1. 価数の異なるクロム標準試料のスペクトルを互いに比較し、スペクトル形状の特徴を抽出・数値化して整理する。
2. 物理混合した試料のスペクトルの特徴から混合割合と価数の相関を基に検量線を作成し、未知試料に含まれるクロムの価数推定について検討する。

2　実験方法

CrO_3、K_2CrO_4 試薬をめのう乳鉢を用いて十分に粉砕・均一化し、圧粉成型したものを標準スペクトル試料とした。また、CrO_3 と K_2CrO_4 を Cr(III):Cr(VI)モル比換算で 2:1, 1:1, 1:2 となるよう物理混合し、めのう乳鉢を用いて十分に粉砕・均一化し、圧粉成型したものを物理混合試料とした。

さらに、価数推定用の試料には、ステンレススラグに含まれるクロムの主成分と考えられている $CaCrO_4$ を準備し、前述の試料と同様に粉砕・均一化した上で圧粉成型して価数推定用試料とした。

高分解能蛍光Ｘ線スペクトル(HRXRF)の測定には、リガク製２結晶型高分解能蛍光Ｘ線分析装置（3580E3）を用いた。測定条件等は表 1 に示すとおりである。また、測定はステップスキャンとし、試料それぞれのピーク強度が 10000 カウント程度となるように時定数を設定して測定を行った。

表１　蛍光Ｘ線スペクトル(Cr $K\alpha_{12}$) の測定条件

Ｘ線管球	Rh $K\alpha$ (40kV 70mA)
分光結晶	Si(220)×2 (2d=3.840° A)
測定雰囲気	真空（～数 Pa)
測定角度範囲	74.40～75.20°（step = 0.0005°）
試料成型	φ=40mm アルミリングに充填後、150kN で圧粉成型
その他	マイラ膜(6μm)、スピンあり

3　結果と考察

標準スペクトル試料、および、物理混合試料を測定して得られた Cr $K\alpha_{12}$ HRXRF スペクトルを図１の上段に示す。なお、装置を再起動する際、ゴニオ軸の初期化においてリミットスイッチの当たり具合に僅かな不定性があるため、横軸（角度）の絶対値ががわずかにずれてしまうのは装置の構造上避けることができない。これを回避する目的で、HRXRF スペクトルを測定する際は、例えば金属クロムのような安定な物質の測定を測定終了毎に挟み込み、常に横軸の校正を行っている。今回の測定では金属クロムの Cr $K\alpha_1$ ピークを基準に横軸を校正している。

標準スペクトル試料の HRXRF スペクトルを比較すると、価数が大きくなるにつれて Cr $K\alpha_1$ ピークが高角度側へシフトしており、また、Cr $K\alpha_1$ ピークと Cr $K\alpha_2$ ピークの強度比にも有意な変化を確認することができる。

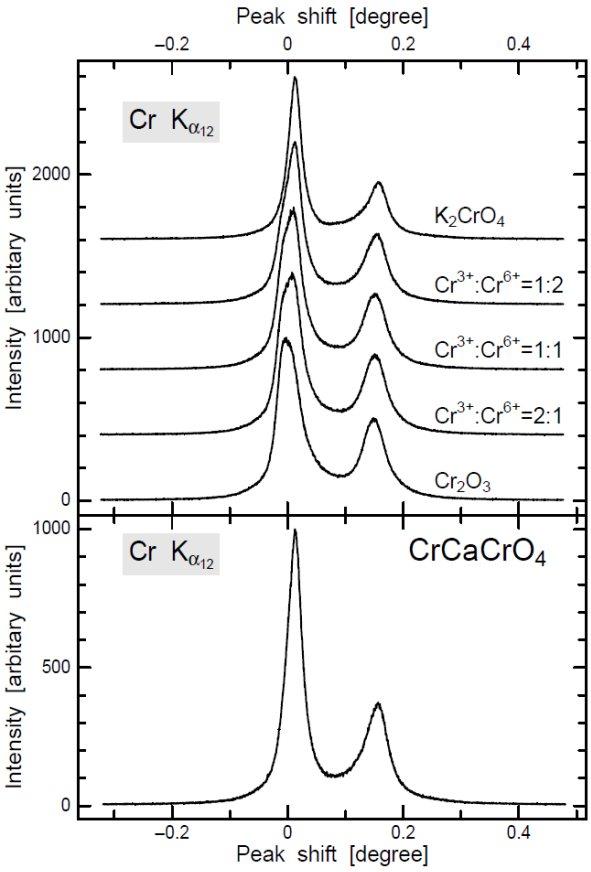


図 1　標準スペクトル試料と物理混合試料の HRXRF スペクトル（上段）、および、価数推定試料の HRXRF スペクトル（下段）

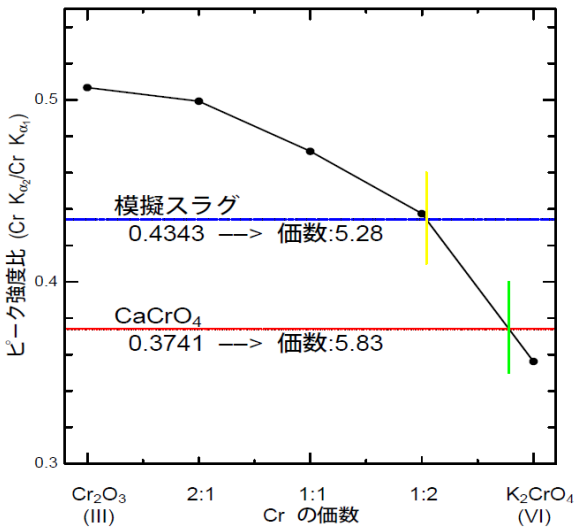


図 2　価数の変化とピーク強度比の変化の相関曲線（検量線）

図 2 は標準試料および物理混合試料のスペクトル変化のうち、Cr Kα1 ピークと Cr Kα2 ピークの強度比の変化をプロットしたものである。クロムの価数が 3 価から 6 価に変化するにつれて、ピーク強度比は単調に減少していることから、このピーク強度比を検量線として未知試料中のクロムの価数推定を行うこととした。

価数推定用試料の HRXRF スペクトルを図 1 の下段に示す。ステンレススラグに含まれるクロムの主成分と考えられている CaCrO4 から成る価数推定用試料は本来 6 価のクロムで構成されているが、図 2 の検量線を用いて価数推定を行うと 5.8 価と推定された。このことから、推定される価数の値には 0.2 価程度の誤差があるものと見積もられる。

4　結　　論

標準スペクトル試料を測定した結果、3 価と 6 価の HRXRF スペクトルに有意な差異を確認することができた。さらに、物理混合試料の HRXRF スペクトルを測定して価数と Cr Kα1 ピークと Cr Kα2 ピークの強度比との相関曲線を検討した結果、有意で単調な変化が確認されたためこれを価数推定用の検量線とした。

ステンレススラグに含まれるクロムの主成分と考えられている $CaCrO_4$ を価数推定用の試料として評価した結果、推定された価数は 5.8 価であった。価数推定の誤差は 0.2 程度と見積もられた。

市販されている試薬の混合物を出発原料に、ステンレススラグの処理環境を模した温度・雰囲気下で処理した“模擬スラグ” についても同様の処理を行った結果、価数は 5.2 価と推定された。上記“模擬スラグ” を出発材料として、さまざまな還元処理を行った試料についても同様の価数の推定評価が可能であるため、本研究で検討した HRXRF スペクトルによる価数推定法が還元処理の有効性判断の目安として活用できれば幸いである。

参 考 文 献

1)篠田弘造, 鈴木　茂,
https://support.spring8.or.jp/Report_JSR/PDF_JSR20A/2008A1761.pdf
2)T. Tochio, S. Sakakura, H. Oohashi, H. Mizota, Y. Zou, Y. Ito, S. Fukushima, S. Tanuma, T. Shoji, H. Fujimura and M. Yamashita, Analytical science, 26 , 227, (2010)

（問合せ先　山下　満）

〔経常研究〕

2　応力発光材料を用いた熱応力可視化の検討

石原嗣生

1　目　　的

次世代パワー半導体である SiC や GaN が実用化する方向にあり、その物性上、200℃以上の高温でも使用される可能性がある。その際に課題になるのが半導体実装構造における構成材料の熱膨張差により、温度サイクルがかかると大きな熱応力が発生し、変形や破壊に至ることがある。従来、その熱応力を定量化する方法は限られており、X 線などの大型装置を用いる方法や、有限要素法などの解析により間接的に推定する方法しかなく、直接、定量的に評価する方法が求められている。

機械的な外力により発光する応力発光材料は、応力分布のビジュアル化への応用が検討されている。当センターでは、ZnS:Mn に微量の Ga を添加することにより応力発光強度が増大することを見出しており、本応力発光材料を用いれば、熱応力も可視化することが期待できる。しかしながら、応力発光材料に関して温度が上がると蛍光発光量が低下する温度消光に関する研究はほとんど行われていない。そこで、本研究では、応力発光強度が強い ZnS:Mn,Ga および $SrAl_2O_4$:Eu の応力発光材料を用い、蛍光強度の温度依存性について検討を行った。

2　実験方法

2.1　試料の作製

ZnS:Mn,Ga は、ZnS、$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ をモル比で ZnS:Mn:Ga=100:1:0.1 の組成になるように秤量し、エタノール中で湿式混合した後、弱還元性雰囲気中 1100℃で仮焼した。$SrAl_2O_4$:Eu は、$SrCO_3$、Al_2O_3、Eu_2O_3 を $Sr_{0.985}Al_2O_4$:$Eu_{0.01}$ の組成になるように秤量し、フラックスとして H_3BO_4 を添加して、エタノール中で湿式混合した後、弱還元性雰囲気中 1200℃で仮焼した。得られた仮焼粉末は、ボールミルで粉砕し、25μm 以下の粉末を塗布に用いた。

2.2　評価

試料粉末は、エポキシ樹脂に分散した状態で、15mm 角で厚さ 0.5mm のアルミニウム板上に塗布し、乾燥器中 60℃で 12 時間保持して、固化したものを測定に用いた。試料を塗布したアルミニウム板を小型のセラミックスヒーター（25mm 角）上に乗せ、ヒーターを昇温しながら所定温度での蛍光強度をモニターした。蛍光強度の測定には、日立ハイテクノロジーズ製　蛍光分光光度計 F-7000 を用い、分光器に接続したファイバーで励起光の照射および蛍光の測定を行った。励起波長および蛍光波長は、それぞれの試料に最適なものを選んだ。

3　結果と考察

室温から250℃まで昇温した時の蛍光強度の変化を図1に示す。どちらの応力発光粉末も温度上昇にともない蛍光強度が単調に減少し、また、その蛍光強度の減衰割合は、応力発光粉末の種類が異なってもほぼ同様であった。この減衰割合は、Mott-Seitzモデルで近似できる温度消光が著しいものである。

Mn^{2+}やEu^{2+}などの局在発光中心による発光は、バンド間遷移と比較して温度消光が小さいこともあるが、応力発光材料のZnS:Mn,Gaおよび$SrAl_2O_4$:Euは、非常に大きいものである。

また、応力発光粉末の模擬基板上への種々の塗膜形成方法を検討した。その結果、熱硬化性樹脂であり基板との密着性に優れたエポキシ樹脂に応力発光粉末を分散し、基板上に塗布後、加熱硬化する方法が最も効率よく応力を伝達する最適な成膜方法であると考えられた。

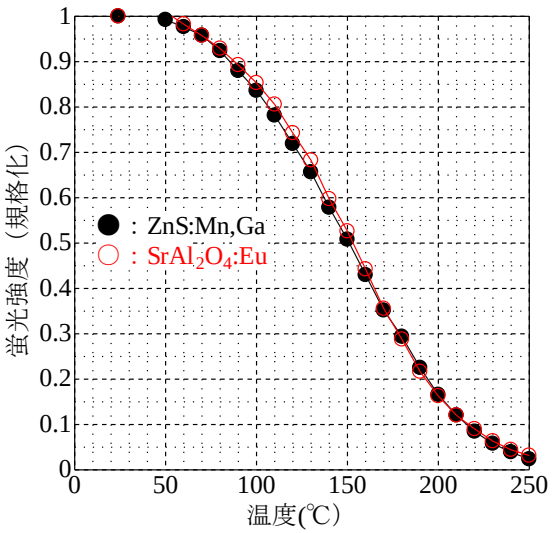


図1　蛍光強度の温度による変化

4　結　　論

パワー半導体デバイスを多数実装したパワーモジュールに生じる熱応力の可視化に、応力発光材料を用いる場合には、応力発光材料の発光強度の温度依存性による補正を行う必要があることがわかった。

（問合せ先　石原嗣生）

〔経常研究〕

3　非鉛系酸化物薄膜の作製とその誘電特性に関する研究

泉　宏和

1　目　　的

チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)はきわめて優れた圧電性を示すことから、電子デバイスなどに広く用いられている。しかしながら、実用温度が約 150℃であり、有害元素である鉛を約 70 重量%含むことから、「環境整合性」に優れた高性能代替材料の開発が望まれている。Bi 系ペロブスカイト化合物は、比較的低い誘電率を有しながら、特に薄膜状態での自発分極が大きいことが知られており、圧電形式の振動発電素子材料として有望な材料である。本研究では、スパッタ法およびパルスレーザー蒸着(PLD)法により、Si 基板上へ配向性多結晶薄膜を作製するプロセスの開発について、検討を行った。

2　実験方法

2.1　一軸配向性テンプレートの形成

一軸配向性テンプレートとして、非晶質基板上に一軸配向膜を形成しやすい $LaNiO_3$（LNO）および In_2O_3:Sn/ZnO:Ga（ITO/GZO）を選択した。結晶系および格子定数の大きさから、LNO(100)上には(100)配向を、ITO(222)//GZO(0001)上には(111)配向をした $BiFeO_3$（BFO）膜が得られると予想される。また両者はいずれも電気伝導性に優れることから、そのまま下部電極として使用することも可能であると考えられる。

LNO 薄膜は、量論量の La_2O_3 と NiO を混合し、大気中 1000℃48 時間加熱して得られた仮焼粉圧粉体をターゲットとするスパッタリング法により、300℃に保持した SiO_2/Si(100)基板上に成膜して得た。また ITO/GZO 薄膜は、ホットプレス法により作製した In_2O_3:Sn(8.0wt%)および ZnO:Ga(5.3wt%)をターゲットとするスパッタリング法により、300℃に保持した SiO_2/Si(100)基板上に成膜して得た。その後、LNO 薄膜は通常の電気炉で大気中 800℃2 時間、ITO/GZO 薄膜は赤外線加熱炉で大気中 500℃10 分間の後熱処理を行った。結晶配向性の評価は、X線回折により行った。

表 1　$LaNiO_3$、In_2O_3:Sn、$BiFeO_3$ の格子定数

	$LaNiO_3$	In_2O_3:Sn	$BiFeO_3$
結晶系	立方晶	立方晶	菱面体晶 (擬立方晶)
格子定数 （Å）	a=3.84	a=10.12	a=3.98

2.2　一軸配向性 Bi 系ペロブスカイト薄膜の作製

2.1 で得られた LNO/SiO_2/Si(100) および ITO/GZO/SiO_2/Si(100)を基板とし、スパッタ法および PLD 法により、BFO 薄膜を作製した。得られた試料は、X線回折により結晶配向性を評価した。

3　結果と考察

3.1　一軸配向性テンプレートの形成

得られた薄膜は成膜直後において、いずれも一軸配向性を示しており、後熱処理を行うことで、結晶性のさらなる向上が確認できた。

3.2　一軸配向性 Bi 系ペロブスカイト薄膜の作製

得られた薄膜の X 線回折パターンを図 1 に示す。LNO をテンプレートとして用いた場合、(100)配向 BFO 薄膜が得られた。同様の結果が、LNO 上にゾルーゲル法によって作製した BFO 薄膜においても報告されている。一方、ITO/GZO をテンプレートとして用いた場合、(111)方向に優先配向した BFO 薄膜が得られたが、100 および 200 面からの回折ピークも確認された。これは、LNO(100)と BFO(100)では、約-3.5%の格子不整合であるのに対して、ITO(111)と BFO(111)とでは約-15.3%と比較的大きく、得られた BFO 薄膜の配向性が低下したためと考えられる。

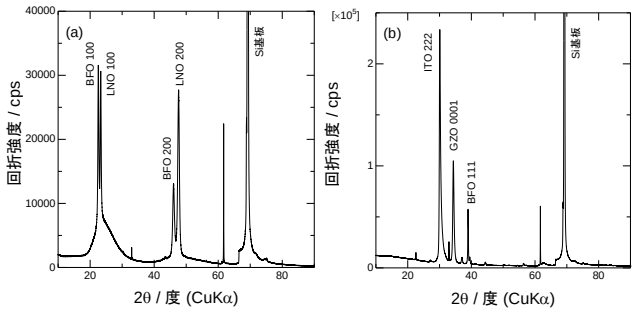


図 1　(a)LNO/SiO_2/Si(100)上 (b)ITO/GZO/SiO_2/Si(100)上に成膜した試料の X 線回折パターン

3.3　一軸配向性 Bi 系ペロブスカイト薄膜の誘電特性

得られた試料について誘電特性の評価を試みたところ、漏れ電流が大きく、十分な評価を行うことができなかった。

（問合せ先　泉　宏和）

〔経常研究〕

4　スパッタリング法により作製した $Ba_2NaNb_{5x}Ta_{5(1-x)}O_{15}$ 誘電薄膜の構造と配向性に関する研究

福住　正文

1　目　　的

近年、少子化や高齢化や生活習慣病などの問題が多発し、安全や福祉、健康維持が一層重要視されるようになってきており、体温を検知する赤外線検知材料の開発が着目されている。体温検知用材料であるためには、室温付近に誘電率の極大点をもち、さらに、誘電率の温度依存性が大きくなることが望ましい。タングステンブロンズ型構造の $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BNN)と $Ba_2NaTa_5O_{15}$ (BNT)の混合系である $Ba_2NaNb_{5x}Ta_{5(1-x)}O_{15}$ (BNNT)は Nb と Ta の組成比を変化させることでキュリー温度を–240℃から 560℃まで変化させることができるため [1]、体温検知材料として期待できる。これまでに Si(100)基板上にスパッタリング法により BNNT 薄膜を作製し結晶構造について検討した。その結果、成膜前処理として同組成の BNNT 薄膜を 10min（平均膜厚 10nm）成膜することで c 軸に優先配向することが確認された。しかし、その配向メカニズムについては明らかとなっていない。本研究では、スパッタリング法により Si 基板上へ作製した BNNT 薄膜の配向性や誘電特性について調べ、配向メカニズムを明らかにすることを目的とする。

2　実験方法

$BaCO_3$、Na_2CO_3、Nb_2O_5 および Ta_2O_5 粉末を湿式混合し、950℃で 12h 仮焼した。仮焼粉末をボールミルで湿式粉砕して BNN 粉末および BNT 粉末を作製し、中央にくぼみがあるアルミニウム皿に固めてターゲットとした。BNN、BNT 粉末ターゲットを二元同時スパッタリング法により、ターゲットに負荷する高周波出力を変化させることで Nb と Ta の組成を調整し、基板を 700℃に加熱して BNNT 薄膜を作製した。その後、800℃で 3h 熱処理した。得られた膜の結晶構造は薄膜 X 線回折を用いて調べた。また、微細構造を電子顕微鏡で観察し、誘電特性を LCR メータで調べた。

3　結果と考察

成膜前処理として Si(100)基板上に BNNT 薄膜（Nb/(Mb+Ta)=0.38）を成膜し、800℃で 3h 熱処理した。成膜前処理基板の成膜時間を変えて薄膜作製を行ったところ、成膜時間が 10min で c 軸の配向性が最も高くなり（図 1）、最適な膜厚があることがわかった。また、成膜前処理膜の表面構造を走査型電子顕微鏡で観察した結果を図 2 に示す。成膜時間が 5min、8min では膜の成長

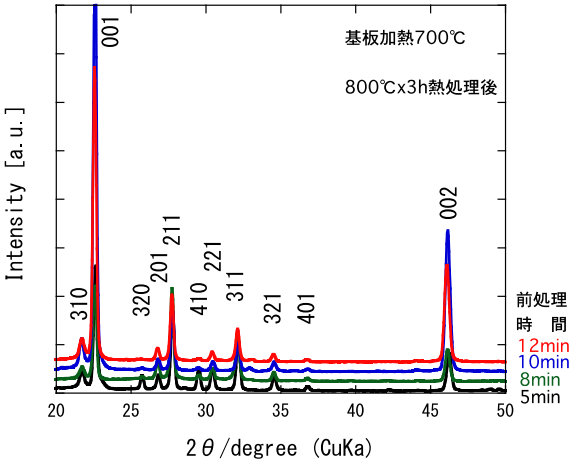


図 1　BNNT (Nb/(Nb+Ta)=0.52) 薄膜の成膜前処理膜厚による XRD パターン

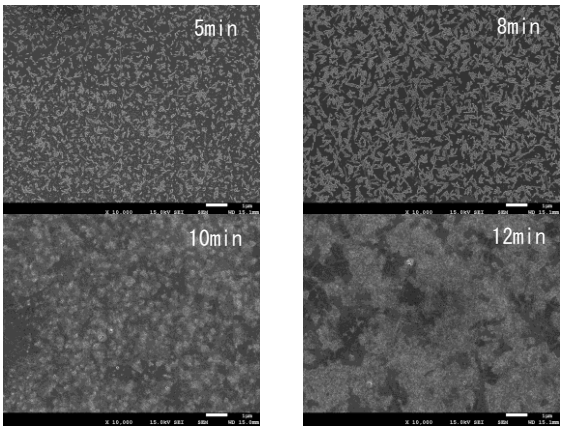


図 2　成膜前処理膜の表面構造

は面状ではなく、島状である。10min では、均一ではないが基板を覆うように成長している。さらに成膜時間の長い 12min では、面状に成長している。膜厚は変化させずに成膜前処理膜の成膜条件を変えたところ、図 2 の 10min で観察された特徴的な表面構造を形成する場合にのみ配向することが分かった。配向性は成膜前処理膜の表面被覆率と表面形状に関係していると考えられる。成膜前処理膜の成膜時間に対する誘電率の温度係数の変化を測定したところ、配向性が高くなると誘電率の温度係数も大きくなることが分かった。

参 考 文 献

1)　M.Tukioka et al., J. Phys. Soc. Jpn. 61(12), 4669 (1992)

（問合せ先　福住正文）

〔兵庫県ＣＯＥ　本格的研究開発移行枠〕

5　めっき法を用いたダイヤモンド粒子複合高性能放熱材の製作に関する研究

山岸憲史，石原嗣生

1　目　　的

熱伝導率が最も高いダイヤモンドの粒子を金属中に分散した複合材料は、熱伝導性に優れたヒートシンク用放熱材として期待される[1)]。本研究は、湿式めっき法を利用してダイヤモンド粒子分散複合材を作製することを特徴とし、高性能放熱材の開発を目的とした。

共同研究者である日本精機宝石工業(株)が、ダイヤモンド粒子複合めっきの作製に関する研究を主に担当し、粒径、形状の異なるダイヤモンド粒子を各種めっき皮膜中に分散した複合材の作製に取り組んだ。当センターは、その作製した複合めっき材の評価を中心に行うことで、高性能放熱材の開発に関する研究支援を行った。

2　実験方法

2.1　ダイヤモンド粒子複合めっき材の作製

複合めっきには、粒径 20～30μm のダイヤモンド粒子：sDM および粒径 88～105μm のダイヤモンド粒子：mDM の２種類を用いた。めっき液中に所定量のダイヤモンド粒子を加え、独自の撹拌方式を採用した複合めっき作製装置を用いてステンレス鋼製陰極板（20×60mm）上にめっきを析出させた。めっき浴にはニッケル(Ni)めっき液、銅(Cu)めっき液を用い、それぞれより析出した複合めっきを Ni-DM、Cu-DM と表す。めっき後、めっき皮膜を基板よりはく離して、めっき皮膜のみのシート状複合材としてサンプル作製した。

2.2　ダイヤモンド粒子共析状態の観察

めっき皮膜内部に共析したダイヤモンド粒子の分布状態を観察するための断面加工には、アルゴンイオンビームで断面をエッチング加工する断面試料作製装置：CP（日本電子株式会社製 IB-09010CP）を用いた。観察は、走査電子顕微鏡：SEM（日本電子株式会社製 JSM-7001F）により行った。めっき皮膜中のダイヤモンド粒子共析率：DM%vol.（体積率）は、めっき材の重量：W_{PF} と、これを酸溶解して得られたダイヤモンド粒子の重量：W_{DM} を測定し、ダイヤモンドの比重：ρ_{DM}、めっき金属の比重：ρ_{MT} を用いて次式より算出した。

$$DM\%vol. = \frac{W_{DM}/\rho_{DM}}{W_{DM}/\rho_{DM} + (W_{PF}-W_{DM})/\rho_{MT}} \times 100$$

2.3　熱的特性の評価

作製したダイヤモンド粒子複合めっき材の熱伝導性について、膜厚方向の熱伝導率は他機関に依頼してレーザフラッシュ法により測定した。膜面方向の熱伝導性については、図１に示すように、幅 20mm、長さ 40mm の試験片の一端にヒータを設置し、他端 10mm を水槽に浸して冷却した状態でヒータに一定電力を印加した時のヒータ温度：T1 の推移を測定した。試験片には、膜厚 200μm の Cu および Cu-DM めっき材と、比較材として厚さ 200μm の圧延金属薄板（Ni, Al, Cu 材）の測定を行った。

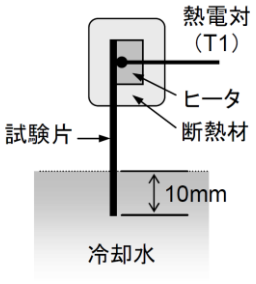


図１　膜面方向の熱伝導性測定

3　結果と考察

3.1　ダイヤモンド粒子複合めっき材の構造

複合めっき作製装置の操業条件を調節することで、ダイヤモンド粒子の共析率を変化させることに成功した。0 vol.%から最大で 35vol.%のダイヤモンド粒子を共析する複合めっき材を作製することができた。sDM および mDM 粒子をそれぞれ 15vol.%，30vol.%共析した Ni-DM 複合めっき材（厚さ:200μm）の外観写真を図２に示す。図中①～④は、めっき析出面側を写しており、突出しているダイヤモンド粒子がキラキラと光って見え、やすりのようなざらついた表面であった。⑤は、④の裏側で基板からのはく離面であり、基板表面を転写した平滑な面で金属光沢を呈している。①～④のサンプルについて 90° 折り曲げを行った結果、破断なく折り曲げることができ塑性加工が可能であった。

複合めっき材の断面観察の結果を次に示す。図３(a)は、共析率 15vol.%、膜厚 50μm の Cu-sDM めっき材をカッターナイフで切断した断面付近の SEM 像である。めっき析出面（像の上半分）には突出したダイヤモンド

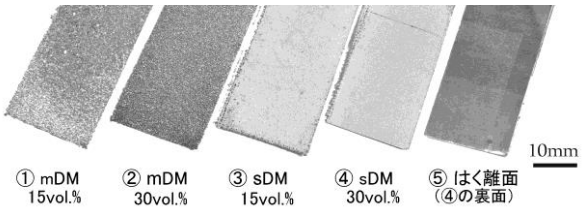


図２　ダイヤモンド粒子複合めっき材の外観

粒子が見られ分布状態を確認できるが、断面は不明瞭であった。同試料の断面を CP 加工したものを(b)に示す。めっき皮膜内部に共析しているダイヤモンド粒子の状態や Cu めっきの結晶構造がチャネリングにより観察できた。図３(c)は、共析率 30vol.%、膜厚 200μm の Cu-sDM めっき材をハサミで切断した断面付近で、これを CP 加工したものが(d)である。空孔や境界部に隙間のない、均一な分散状態が確認できた。(d)の断面部分を画像解析により DM 部分の面積率を求めると 29%となり、重量法で求めた共析率：31%とほぼ等しい値を示した。よって、限定的な領域の共析率を知りたい場合に断面画像より求める面積率を利用できると考えられる。

３.２　ダイヤモンド粒子複合めっき材の熱的特性

Ni および Ni-sDM めっき材、Cu および Cu-sDM めっき材の膜厚方向の熱伝導率:λをレーザフラッシュ法にて測定した結果を図４に示す。測定に用いたサンプルは、要求される厚さ 1mm 以上、平滑な表面という形状条件を満たしていない状態であったが、Ni-1 と Ni-2、Cu-1 と Cu-2 の測定結果（λ）を比較してみると、ダイヤモンド粒子の複合化による熱伝導性の向上が十分に確認できるものであった。

膜面方向への熱伝導性について、図１に示した方法で測定した結果を図５に示す。ヒータ加熱に伴う T1（ヒータ温度）の上昇は、試験片の熱伝導率が高いほど抑えられ低い温度で平行に達する。このことは、熱伝導率が既知の金属薄板：Ni, Al, Cu の測定結果と合致している。Cu および Cu-sDM めっき材の測定結果は Cu 板とほぼ等しく、ダイヤモンド粒子の複合化による熱伝導性の向上効果は見られなかった。熱伝導性の異方性あるいは測定原理に基づく要因等を考慮した評価・測定方法を再検討することにしている。

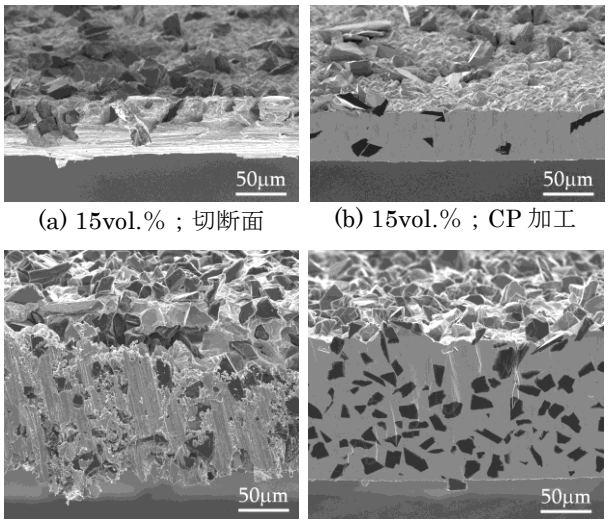
４　結　　論

湿式めっき法を利用した金属-ダイヤモンド粒子複合材の作製に取り組み、できた素材の構造観察、熱的特性評価を行った結果、以下のことが明らかとなった。

（１）ダイヤモンド粒子をめっき液中分散させてめっきを行う撹拌方式のめっき法により、約 30vol.%（最大 35vol.%）のダイヤモンド粒子を共析した厚さ数百 μm の Ni および Cu 複合めっき材を作製することができた。

(２)超硬質のダイヤモンド粒子を共析した複合めっき材の断面観察には、アルゴンイオンビームを用いる CP 断面加工が有効で、明瞭な形態観察が可能となった。

（３）めっき金属中にダイヤモンド粒子を共析させることにより、膜厚方向の熱伝導率は２倍以上に向上し、ダイヤモンド粒子複合めっき材が優れた熱伝導性素材であることが確認できた。一方で、膜面方向への熱伝導性の評価では、ダイヤモンド粒子の共析による効果は確認できなかった。



(a) 15vol.%；切断面　(b) 15vol.%；CP 加工

(c) 30vol.%；切断面　(d) 30vol.%；CP 加工

図３　Cu-sDM 複合めっき材の断面 SEM 像

No.	構造	厚さ(μm)	熱伝導率：λ
Ni-1	Niめっき	434	117.6
Ni-2	Ni-sDM	729	248.0
Cu-0	圧延銅板	1050	342.3
Cu-1	Cuめっき	434	257.7
Cu-2	Cu-sDM	776	585.7

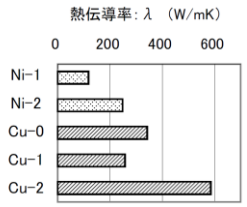


図４　レーザフラッシュ法による熱伝導率測定値

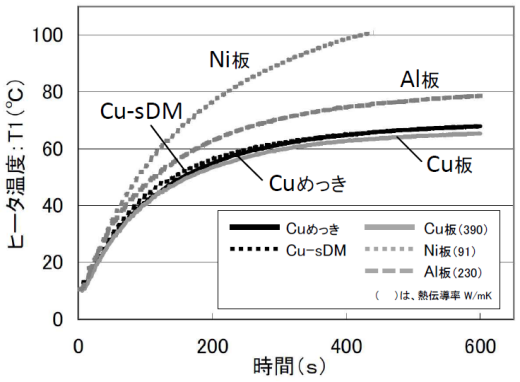


図５　膜面方向への熱伝導性の評価

謝　　辞

本研究は、兵庫県 COE プログラム推進事業(本格的研究開発移行枠)により助成を受け、日本精機宝石工業株式会社、一般財団法人 近畿高エネルギー加工技術研究所と共同で実施しました。試料および技術提供、ご尽力いただいた関係者の皆様に心より感謝申し上げます。

参 考 文 献

1) 水内潔，日本金属学, 71, 1066 (2007)

（問合せ先　山岸憲史）

〔技術改善研究〕

6　水素脆性の少ない表面処理プロセスに関する研究

山口 篤，園田 司，青木俊憲，山田和俊

1　目　　的

替刃式鋸、チップソー、ヘッジトリーマなどの刃物製品には薄板の炭素工具鋼が使用され、その多くにはめっきなどの表面処理が施されている。その前工程やめっき時に発生した水素が鋼材中に吸蔵され、脆化することが知られている[1)]。脆化を抑制するためには、表面処理の後工程として、脱水素熱処理（ベーキング）が行われている。しかし、近年、節電や省エネルギー生産への意識が高まり、大きなエネルギーを消費するベーキング処理の省略や製品の用途に応じた適正化が求められ、水素脆化に対する関心が高まっている。しかし、表面処理した薄板工具鋼板の水素脆化と水素吸蔵量の関係を明らかにした研究報告はほとんどない。

本研究ではまず、水素脆化の定量的な実験方法として、低歪速度 3 点曲げ試験（SSRT：Slow Strain Rate Test）による評価を行い、水素脆化感受性（以降、感受性）を定義した[2)]。

次に、電気 Zn（以降、Zn）めっき薄板炭素工具鋼板の水素脆化抑制について、Zn めっきの下地に無電解 Ni-P（以降、E-Ni-P）合金めっきを施して[3)]水素の遮蔽効果を担わせる方法と、パルスめっき法による Zn めっきの水素発生量の抑制を試みた。それぞれの方法で得られた試料の感受性と吸蔵水素量を調べることにより、水素脆化の抑制効果について検討した。

2　実験方法

炭素工具鋼薄板は、397，436，548，667 HVに調質したSK85を用い、試験片の形状は4×70×0.5 mmとした。

電気Znめっきはジンケート浴を使用し、電流密度を3 A･dm^{-2}、めっき厚さを5 μ mとした。パルスめっき法では周期を100 msとし、デューティー比（τ）とアノード電流（I_A）を変化させた。

下地めっき実験では、素材鋼板に1 μ mおよび5 μ mのE-Ni-P（P含有量8 %）を行い、その後に前述のZnめっきを施した。なお、めっき時以外の水素混入を避けるため、酸洗浄は行っていない。

水素量の測定は、昇温脱離型水素分析装置「エフアイエス㈱製 SGHA-P2」を用い、昇温速度は5 ℃/minとした。拡散性水素量は、50 ℃から300 ℃までに放出された水素量の総量とした。水素の測定には、めっきを施した素材鋼板を長さ10 mmに切断した試料を用いた。

脆化は、3点曲げSSRT試験によって評価した。試験機には「インストロン社製 5543」を使用し、支持間隔を20 mm、クロスヘッド速度（変形速度）を0.01 から 10 mm･s^{-1}とした。素材鋼板の破断たわみ（z_0）とめっき材の破断たわみ（z_1）から

感受性指数（%）＝ 100×（ 1－z_1 / z_0 ）

を定義、算出した。

3　結果と考察

3．1　水素脆化の評価方法と感受性指数の算出

図１に、一例として667 HV調質材の素材(a)およびZnめっき材(b)の曲げたわみ－曲げ応力曲線を示す。図より素材の破断曲げたわみおよび最大曲げ応力は、変形速度の影響を受けないが、Znめっき材は変形速度が小さくなるにしたがって、最大曲げ応力および破断曲げたわみ量も小さくなる傾向が見られた。これは、低歪速度で変形させることで、水素脆化に影響を及ぼす水素の拡散を助長したためと考える。本研究の感受性指数は、変形速度0.01 mm･s^{-1}における素材の破断たわみ6.89 mmとZnめっき材の破断たわみ1.35 mmから、80.4 %と算出した。以降、変形速度0.01 mm･s^{-1}の試験結果をもとに算出した感受性指数を使用した。

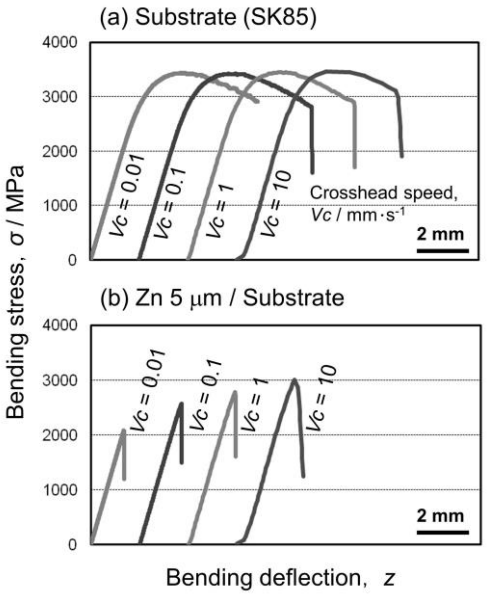


図１　曲げたわみ－曲げ応力曲線（667 HV調質材）

3．2　下地めっきによる水素遮蔽の効果

図２に感受性指数を素材の硬さごとに整理した。Zn

めっき材は61から83 %と高い感受性を示すのに対し、5 μmの下地E-Ni-Pめっき材は51から62 %と低い値を示し、水素脆化を抑制する効果があることが認められた。

図３は、Znめっき鋼板および下地E-Ni-Pめっき材の水素量測定結果である。昇温脱離特性(a)のZnめっき材は200 ℃付近に放出ピークが見られる。拡散性水素量(b)を比較すると、Znめっき材が7.49 ppmであるのに対し、5 μmの下地E-Ni-Pめっき材は1.36 ppmまで低減した。E-Ni-Pめっきには Znめっき時に発生する水素の遮蔽効果があり、下地のめっき厚が大きいほど遮蔽効果が高いことが分かった。

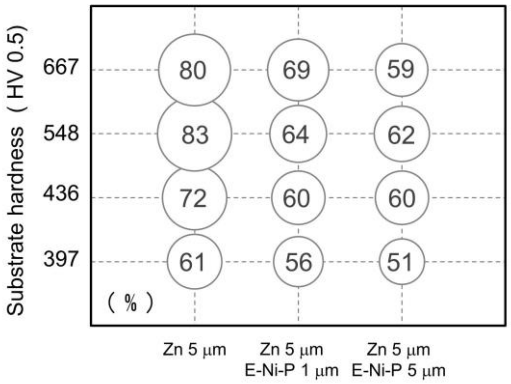


図２　下地めっきと水素脆化感受性

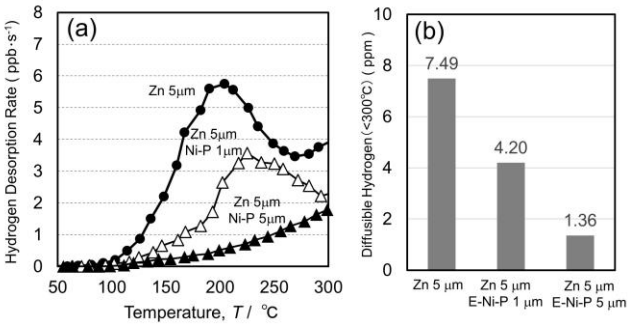


図３　下地めっきした鋼板の昇温脱離水素測定結果
(a)昇温脱離特性、(b)拡散性水素量（300 ℃までの総和）

３．３　パルスめっき法による発生水素抑制

図４は、548 HV 調質材のパルスめっき条件（τ, I_A）と感受性指数の関係である。直流めっき試料の感受性指数が 83 %であることと比べると、パルスめっき法では最大 22 %低減することが分かった．図５は、比較的感受性が低いパルス条件の水素量測定結果である。直流法と同じめっき膜厚にも関わらず、吸蔵水素量は約 2 ppm となり、低減されることが分かった。

パルスめっき法による水素吸蔵量の低減理由としては、パルスオフ時間およびアノード電流の印加（Zn 溶出）時に水素が放出されることが考えられる。

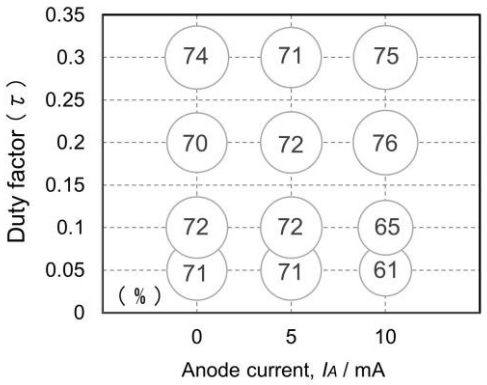


図４　パルスめっき条件と水素脆化感受性（548 HV）

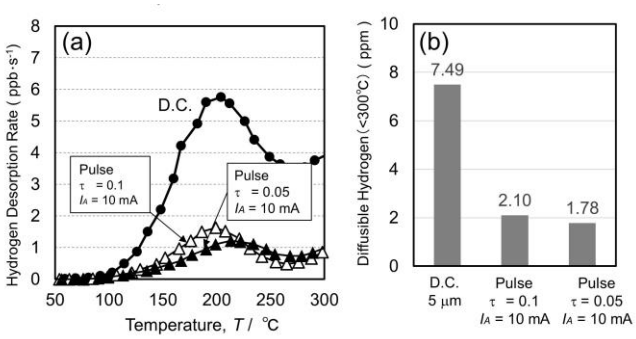


図５　パルスめっき材の昇温脱離水素測定結果
(a)昇温脱離特性、(b)拡散性水素量（300 ℃までの総和）

４　結　　論

１．高硬度薄板工具鋼板の水素脆化感受性を評価する方法として、3 点曲げ SSRT を提案した。変形速度を 0.01 mm･s^{-1} と遅くすることで、水素に起因する脆化を簡便かつ定量的に評価できる。

２．Znめっきの下地にE-Ni-Pめっきを施すことで、Znめっき時に発生する水素の素材鋼板への吸蔵を抑制する効果があった。

３．パルスめっき法によりZnめっきを施すことで、素材鋼板への水素吸蔵を抑制する効果があった。

４．Znめっきの下地としてのE-Ni-Pめっき層の追加およびパルスめっき法の適用により、吸蔵水素量、水素脆化感受性を低減させる効果が認められたことから、地場産業金物製品および自動車用高張力鋼板などの水素脆性を抑制するめっきプロセスとして期待される。

参 考 文 献

1）南雲道彦：水素脆性の基礎，内田老鶴圃 (2008).
2）山口 篤，園田 司他，表面技術協会第 128 回講演大会，29 (2013)
3）園田 司，山口 篤他：特開 2013-19024

（問合せ先　山口　篤）

〔経常研究〕

7　六方晶系結晶体の放出 CKX 線スペクトルに及ぼす結晶性および観測角度依存性

山田和俊

1　目　　的

平成２４年度にセンター整備の一環としてＸ線マイクロアナライザーを更新した。メーカの変更に伴い、特性Ｘ線の取り出し角度が変更になり、状態分析を行う場合、種々の測定条件を再検討する必要がある。このため、カーボンと同様の結晶性および観測角度依存を持つ六方晶系結晶体の放出 CKX 線スペクトルを測定し、従来データと比較検討することで今後の分析に必要な条件を確立し、機器分析による業界支援を行うことを目的とする。

2　実験方法

放出 CKX 線スペクトルの測定には日本電子製 JXA-8230 を使用した。加速電圧 15 kV、照射電流 0.1～0.4 μA で STE 分光結晶を用い、測定波長範囲を 8.6～9.3 nm として 2 次線を測定し、1 次線に換算した。波長校正は TiC の放出 CKX 線スペクトルを測定し、ピーク波長を 1 次線換算値で 4.45 nm になるようにした。

検証する六方晶系結晶体を WC とした。結晶性依存を評価する試料は SPEX8000 ミキサーミルを用いて最長 360 ks の粉砕処理を行った。観測角度依存を評価する試料は、粗粒の WC を用い、(100)面に電子線を照射し、WC の(001)面と分光結晶のなす角度が 0, 30, 60, 90 ° の条件で測定した。

3　結果と考察

3.1　放出 CKX 線スペクトルの結晶性依存

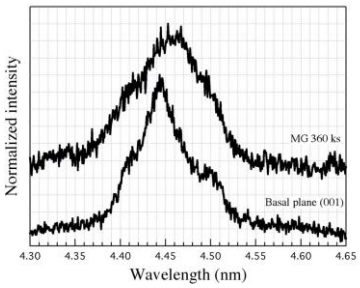


図１　粉砕処理した WC の CKX 線スペクトル

図 1 に市販の WC 粉末および粉砕処理を 360 ks 行った粉末の CKX 線スペクトルを示す。粉砕処理によりアモルファス化が進むにつれて CKX 線スペクトルは、左右にあるショルダーが消失し、メインピークの波長が長波長側にシフトすることが分かっている。本装置による測定においても同様の挙動を示し、特性Ｘ線取り出し角度の差は認められなかった。しかしながら同一の測定条件(加速電圧、照射電流等)の場合、Ｘ線強度が弱い。ローランド半径、分光結晶も同等であるので、強度の低下は特性Ｘ線取り出し角度が低くなったことにより、試料内部を通過する距離が長くなり、吸収の影響をより受けやすくなったためと考えられる。

3.2　放出 CKX 線スペクトルの観測角度依存

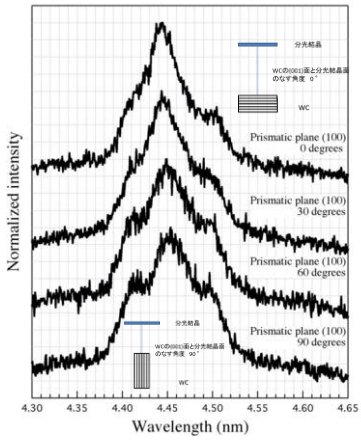


図２　観測角度の異なる WC の CKX 線スペクトル

図２に分光結晶と WC の(001)面のなす角度の違いによる CKX 線スペクトルの変化を示す。角度 0° のスペクトルは図１で示した(001)面と同様の形状を示した。角度が増加すると主ピーク位置が長波長側にシフトし、かつ左右に存在するショルダーピークの強度が近くなり、観測角度によって CKX 線スペクトルが変化することが分かった。

4　結　　論

機器の変更に伴い、スペクトル測定に必要な諸条件を検討するために結晶性および観測角度依存を持つ六方晶系結晶体の放出 CKX 線スペクトルを測定し、検証した。結晶性および観測角度依存性が評価できたため、Ｘ線分解能は、従来の機器と同等と判断できるが、取出し角度が低くなったため、重元素を含む試料での軽元素スペクトルは、Ｘ線吸収を考慮して測定する必要がある。

（問合せ先　山田和俊）

〔経常研究〕

8　化合物を用いたロータス型ポーラス球状黒鉛鋳鉄の作製

青木俊憲

1　目　　的

鋳鉄は切削性の良い材料であり、また耐摩耗性や制振性に優れている。その中でも、球状黒鉛鋳鉄は、強度および靭性に優れた材料である。しかし、制振性に乏しいため、その用途が限定されているのが現状である。一方、金属の制振性を改善する方法としてポーラス化があるが、従来のポーラス金属は、気孔周辺に応力集中が生じ非常に脆弱である。これに対し、ロータス型ポーラス金属は気孔が一方向に配列し、気孔の成長方向には応力が集中しないために優れた強度特性をもつ。

そこで、鋳鉄において多孔質化と黒鉛の球状化を同時に行い、軽量かつ高強度および高制振性を有するロータス型ポーラス球状黒鉛鋳鉄の作製を試みた。これまでの研究において、高圧水素雰囲気中で鋳造する高圧ガス法により、鋳鉄中に一方向に配列した気孔が認められた。しかし、この方法では、暴爆性のある水素を用いるために安全性に問題があった。この問題を解決するために、高圧水素を用いないガス化合物熱分解法を検討した。熱分解してガスを発生する化合物（以下、ガス化合物）を添加することにより気孔を形成することで、ロータス型ポーラス球状黒鉛鋳鉄を作製することを目的とする。

2　実験方法

鋳型鋳造法を用いてロータス型ポーラス球状黒鉛鋳鉄の作製を行った。溶解部と冷却部を容器の中に設けた。底の穴にセラミックスの栓をしたアルミナるつぼに球状黒鉛鋳鉄溶製用ベースメタルを約 150 g 入れ、鋳型の中に黒鉛球状化剤とガス化合物を添加した。ガス化合物には TiH_2，CrN，$Ca(OH)_2$，MgH_2 および $Mg(OH)_2$ を用いた。0.1 MPa の Ar 雰囲気下で、高周波加熱によりベースメタルを約 1400～1500℃まで加熱して溶融させた後、セラミックスの栓を開け、底面を冷却した鋳型へ鋳込んで、下方から上方へ一方向凝固させた。

得られた試料をワイヤーカット放電加工機を用いて切り出し、断面のマクロ組織およびミクロ組織の観察を行った。

3　結果と考察

ガス化合物に TiH_2，CrN，$Ca(OH)_2$，MgH_2 および $Mg(OH)_2$ を用いて、鋳鉄中に気孔を形成するためのガス化合物の検討を行った。それぞれのガス化合物を用いて作製した試料の断面写真を図 1 に示す。TiH_2 で作製した試料では、気孔の形成が認められ、冷却部から 10 ㎜まででは、一方向に成長した気孔も認められた。TiH_2 以外の化合物を用いて作製した試料では、気孔の形成が認められなかった。しかし、MgH_2 で作製した試料のミクロ組織おいて球状化した黒鉛が認められた。そのミクロ組織を図２に示した。このことは、MgH_2 から分解した Mg が黒鉛の球状化元素として働いたためであると考えられる。

これらの結果より、TiH_2 と黒鉛球状化剤や TiH_2 と MgH_2 を組み合わせて同時に添加することにより、気孔の形成と黒鉛の球状化を同時に行うことが可能であると考えられる。

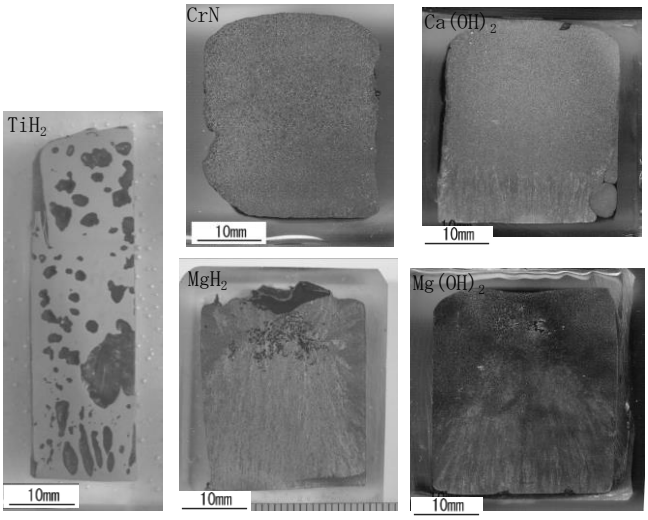


図１　ガス化合物を用いた試料の断面写真

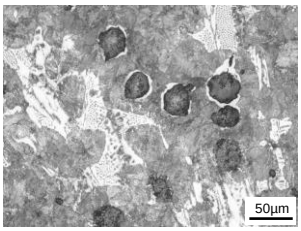


図２　ガス化合物に MgH_2 を用いた試料のミクロ組織

4　結　　論

鋳鉄でポーラスの形成ができる化合物の探索を行った結果、化合物に TiH_2 を用いた試料でポーラスが認められた。また、化合物に MgH_2 を用いた試料のミクロ組織おいて球状化した黒鉛が認められた。

（問合せ先　青木俊憲）

〔日本学術振興会　科学研究費助成事業・基盤研究 C〕

9　超高周波デバイス用プリント回路ＰＴＦＥ基板の開発に関する研究

柴原正文

1　目　　的

近年、数十ギガ～テラヘルツ帯の超高周波領域を利用する携帯電話、衛星放送等の送受信機器に組み込まれる超高周波デバイスが注目されている。超高周波デバイスは、今後、大容量高速通信に向けて更なる動作周波数の高周波化が重要な課題となっており、プリント回路配線の微細化、集積化に伴って配線容量が増大するため、伝送信号に遅延が生じる問題が出ている。この対処法として低抵抗の銅メッキ被膜を配線に用いるとともに、誘電体樹脂を基板材料に用いることで、伝送損失を低下させることができる。誘電体樹脂の中でもポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFE)は、比誘電率と誘電正接がともに最も低く、最も低い誘電損失の値が得られるため、超高周波デバイス用プリント回路基板の理想的な材料とされている。しかし、PTFE は表面自由エネルギーが低いため、銅メッキ被膜との接着強度は非常に弱くなる。一方、超高周波デバイス用プリント回路の基板表面は、伝送信号の遅延が生じないように表面粗さを Ra 数十 nm 以下にする平滑性が必要であるため、投錨効果を用いて銅メッキ被膜との接着強度を高めることはできない。

本研究では、平滑性を損なうことなく PTFE の表面改質を行った後、基板表面と銅メッキ被膜の双方に対して親和性を有する表面修飾コーティング材を検討した。

2　実験方法

本研究で用いた実験試料は、50×80×0.2mm サイズに切断した PTFE シートであり、事前にアセトンならびに蒸留水による超音波洗浄を各 3 分間行った。先ず PTFE 基板に大気圧プラズマを照射して、脱フッ素化ならびに過酸化物官能基の形成による親水化の表面改質を施した。

図 1 に示す自作の大気開放型プラズマ発生装置の電極近傍に励起源のヘリウムガスを供給し、電極と試料台間との隙間(1mm 以下)に高周波電界を印加して発生させた長尺状の大気圧プラズマに対して直交方向に、試料を往復走査させることで、試料に表面改質を施した。

表面修飾コーティング材には、末端官能基のアミノ基が金属イオンに化学吸着して錯体を形成する特徴があるアミノシランカップリングを使用した。作業は、アミノシランカップリングの入ったガラス瓶と試料を挿入した PFA 製容器を加熱オーブンに入れて数時間保持して、気相法による自己組織化膜(self-assembled monolayer；以下、SAM)を形成させた。

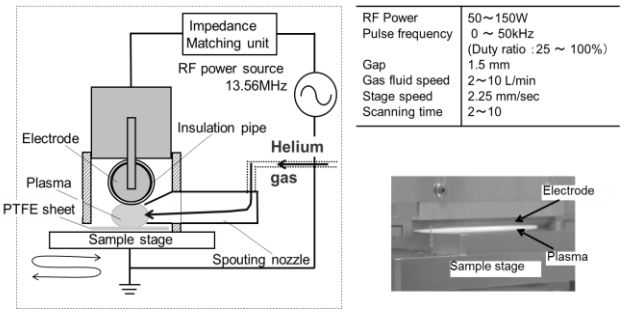


図 1 大気圧プラズマ照射処理の概略図

銅メッキ被膜の析出は、先ず、試料を塩化パラジウム水溶液のアクチベーターに浸漬させて、パラジウムイオンを表面修飾膜の末端官能基のアミノ基に化学吸着させた。次に、還元剤である Dimethylamine Borane(以下、DMAB)溶液に試料を浸漬させた。これにより、アミノ基に吸着するパラジウムイオンを還元させると考えられた。そして、市販の無電解銅メッキ溶液に試料を浸漬して、試料表面に銅メッキ被膜を析出形成させた。

実験試料の表面性状は、蒸留水の接触角を測定する濡れ性試験、X 線光電子分光(以下、XPS)分析、SEM 像・走査型プローブ顕微鏡(以下、SPM)観察などで評価した。

3　結果と考察

図 2(a)は、アミノシラン SAM 形成前後の試料表面の XPS 分析結果を示す。SAM 処理後には、終端アミノ官能基の存在を示す N1s ピークが明らかに現れ、表面の濡れ性を示す蒸留水の接触角が未処理状態の 130°から 40°に大きく減少した。アクチベーション後、パラジウムイオンは、-NH_2-官能基に化学吸着されて錯体化したと考えられた。そして、DMAB 溶液への浸漬後の試料表面では、図 2(b)に示すように錯体中のパラジウムイオンは金属パラジウムに還元されたことが明らかになった。

銅被膜の析出処理した後の試料表面の XPS 分析結果から、一様な金属銅の被膜表面であること、また、蛍光Ｘ線測定結果から銅メッキ被膜の膜厚は 140nm と分かった。更に、試料表面に電解銅メッキ処理して、銅メッキ被膜を 10μm 厚にして、JIS K 5600 によるクロスーカットテープによる密着性試験を行ったところ、図 3 に示すように銅被膜の剥離は全く観察されなかった。

図 4 に、銅被膜の析出処理した後の試料表面のマクロ写真、SEM、AFM 像を示す。図中の SPM と SEM 像で示す銅メッキ被膜表面が凹凸形状をなし表面粗さを低下

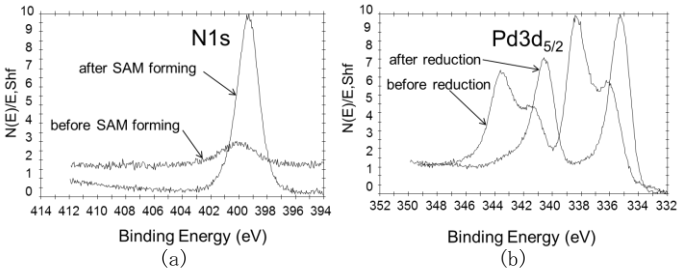


図 2 無電解銅メッキによる銅被膜析出の XPS 分析結果

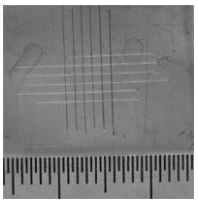


図 3 クロスカットテープ剥離の試験結果 (JIS K5600)

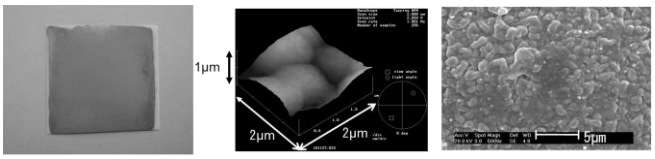


図 4 無電解銅メッキ銅被膜の表面形状 (写真、SPM 像、SEM 像)

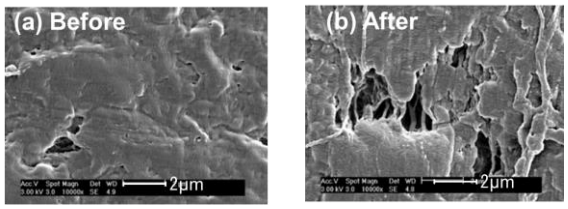
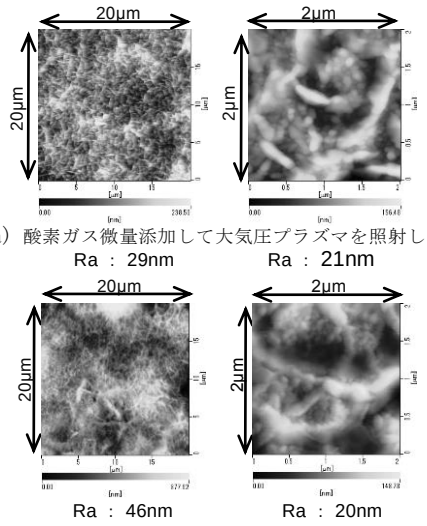


図 5 減圧乾燥処理前後の SAM 表面性状（SEM 像、XPS 分析）

させていたのは、表面修飾コーティングが不均一に形成されたことが要因と推察された。SAM 表面の SEM 像を観察したところ、アミノシラン凝縮物が幾重にも重合して不均一な状態が観察された(図 5(a))。過分に縮合重合したアミノシラン分子の気化除去を減圧乾燥処理により試みたが、末端官能基のアミノ基同士の化学吸着によって縮合重合したアミノシラン凝縮物を除去するのは困難であった(図 5(b))。従って、均一な SAM を得るには、PTFE 表面との結合手となるべき過酸化物官能基の生成密度を高めることが重要と考えられた。

そこで、大気圧プラズマ照射による化学反応効果を利用して、過酸化物官能基の生成密度を高めることを検討した。励起源のヘリウムガスに、脱フッ素化効果が期待できる水素ガスを微量(0.25%)添加した結果、PTFE 表面の脱フッ素化がさらに進行して、炭素とフッ素の元素比率が大小逆転する状況が XPS 分析から認められた。ここで、PTFE 表面に出現した炭素原子を酸化反応させれば過酸化物官能基が生成できると考えられた。次に、ヘリウムガス 100%の大気圧プラズマを連続照射した結果、過酸化物官能基の生成による親水化が進行したことが、



(a) 酸素ガス微量添加して大気圧プラズマを照射した場合

(b) 酸素ガス微量添加・水素ガス微量添加・ヘリウムガス 100%の大気圧プラズマを連続照射した場合

図 6 大気圧プラズマを照射した際の試料表面のエッチング状態

XPS 分析から明瞭に認められた。これ以降の PTFE 表面の表面改質には、水素ガスを微量添加した大気圧プラズマ、ならびにヘリウムガス 100%の大気圧プラズマを連続照射して施すことにした。

一方、PTFE は作製時の切削加工に由来する表面脆弱層が存在する。これはメッキ被膜との接着強度を低下させる要因となる。また、超高周波デバイス用プリント回路の基板表面には、伝送信号の遅延が生じないように平滑性が必要となる。そこで、大気圧プラズマ照射によるエッチング効果を利用して、PTFE の表面脆弱層の除去ならびに基板表面の平滑性向上について検討した。図 6(a)に示すように酸素ガスを微量(0.25%)添加すると、エッチング速度ならびに平滑性向上が大幅に高まる。これは、酸素原子・分子の物理的なエッチング効果が大きく作用して、切削屑や孔などの表面脆弱層が除去され平滑性も向上したものと考えられる。また、目視では試料表面には光沢性が認められた。しかし、過酸化物官能基の生成は XPS 分析で認められなかった。

そこで、酸素ガス微量添加した後に、水素ガス微量添加・ヘリウムガス 100%の大気圧プラズマを連続照射すると、を図 6(b)に示すように、平滑性の向上した状態を維持しながら試料表面に過酸化物官能基が生成することがが XPS 分析から明瞭に認められた。

一連の処理を行い、無電解銅メッキ被膜の密着性試験を行ったが、銅被膜の剥離は全く観察されなかった。

4 結　論

PTFE 基板上の銅メッキ被膜の形成に当たり、被膜の接着性ならびに平滑性向上に大きく寄与する手法を明らかにした。ただし、高い処理コスト性については今後とも改善研究を実施していく予定である。

（問合せ先　柴原正文）

〔技術改善研究〕

10　光機能性有機－無機ハイブリッド材料の高機能化に関する研究

石原マリ、平瀬龍二、瀧澤由佳子、中野恵之、吉岡秀樹

1　目　　的

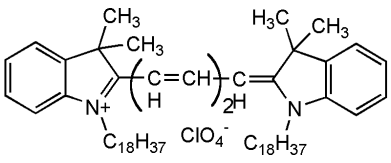
有機薄膜太陽電池、光センサ、光スイッチなどの光の作用により機能するデバイスが注目され、これに用いる光機能性材料の開発が盛んに行われている。当センターでは、光メモリなどへの応用を目指し、新しいタイプの光機能性材料として、有機－無機ハイブリッド材料（SWN / NK3175薄膜）を創製した[1, 2]。この薄膜に紫外光を照射すると、通常は光応答性を示さない有機色素（NK3175）に基づく電子吸収スペクトルは著しく変化する。本材料を実用材料に近づけるためには、光応答性能をさらに向上させることが重要と考えられる。

本研究では、開発した新タイプ有機－無機ハイブリッド薄膜の光応答性能の向上を目指して、SWN / NK3175薄膜が光応答性を示すメカニズムについて知見を得ることを目的とした。まず、種々の無機化合物と有機色素(NK3175)を複合化し、用いた無機化合物と複合薄膜の光応答性との相関を調べた。さらに、SWN / NK3175薄膜の紫外光照射前後の構造を調べた。

2　実験方法

2.1　用いた化合物

有機色素としてシアニン色素 NK3175 を用いた。無機化合物として、層状化合物である $[(Mg_{2.67}Li_{0.33})(Si_4O_{10})(OH)_2]Na_{0.33}$ (SWN) および $Na_2Ti_3O_7$ の Na^+を H^+で置換したチタン酸塩($H_2Ti_3O_7$)、結晶が層状構造を取らない ZrO_2 および SiO_2 を用いた。



NK3175

2.2　複合薄膜の作製とその光応答性評価

2.2.1　$H_2Ti_3O_7$ および NK3175 の複合薄膜

$H_2Ti_3O_7$ は既報 [3]に従って作製した。$H_2Ti_3O_7$ 0.019 g をイオン交換水 10 ml 中で超音波照射後、濾過により白色の分散液を得た。この分散液に NK3175 （1.1×10^{-6} mol / 5 ml）のエタノール溶液を混合し、60℃で 20 時間、300 rpm で撹拌し、青色液体および白色微粒子が得られた。濾過により白色微粒子を除いて得た青色液体をキャスト法により石英ガラス基板上に製膜後、乾燥させて試料 ($H_2Ti_3O_7$ / NK3175 薄膜)とした。

2.2.2　ZrO_2 および NK3175 の複合薄膜

ZrO_2 分散水（日産化学㈱製　ナノユース Zr-40BL）5 ml に NK3175（1.0×10^{-6} mol / 5 ml）のエタノール溶液を混合し、室温、500 rpm で 5 時間撹拌して青白色分散液を得た。得られた分散液をスピンコート法により石英ガラス基板上に製膜し、乾燥させて試料(ZrO_2 / NK3175 薄膜)とした。

2.2.3　SiO_2 および NK3175 の複合薄膜

SiO_2 単分散水（micromond Partikeltechnologie GmbH 製 -40BL;粒径 φ 300 nm）に石英基板を垂直に浸漬してディップコート法（引き上げ速度　10 μm / sec）により SiO_2 薄膜を作製した。これを NK3175（1.2×10^{-6} mol / 10 ml）の THF 溶液に室温で 123 時間浸漬後、THF でゆすぎ、乾燥させて試料(SiO_2 / NK3175 薄膜)とした。

試料の光応答性は、紫外光（λ=254 nm）照射前後の電子吸収スペクトルにより評価した。

2.3　SWN / NK3175 薄膜の構造評価

既報 [4] により作製した SWN / NK3175 薄膜に紫外光（λ=254 nm）照射前後の各種スペクトル（FT-IR, 顕微ラマン、顕微・近接場蛍光）を測定した。

3　結果と考察

3.1　複合薄膜の光応答性

$H_2Ti_3O_7$ / NK3175 薄膜、ZrO_2 / NK3175 薄膜および SiO_2 / NK3175 薄膜の電子吸収スペクトルにおいて紫外光照射前後で変化は認められず、光応答性を確認するには至らなかった。このことから、無機化合物と NK3175 との複合薄膜における光応答性発現に SWN が重要な役割を果たしていると考えられる。XRD 測定結果から、作製した複合薄膜のうち SWN を用いた場合のみ無機化合物が基板に対しておおよそ平行に積層していると考えられた。このことが複合薄膜における光応答性発現に関連している可能性が示唆される。

3.2　SWN / NK3175 薄膜の構造評価

SWN / NK3175 薄膜の光応答性と構造との相関を調べた。SWN / NK3175 薄膜の偏光 FT-IR スペクトルを図 1 に示す。

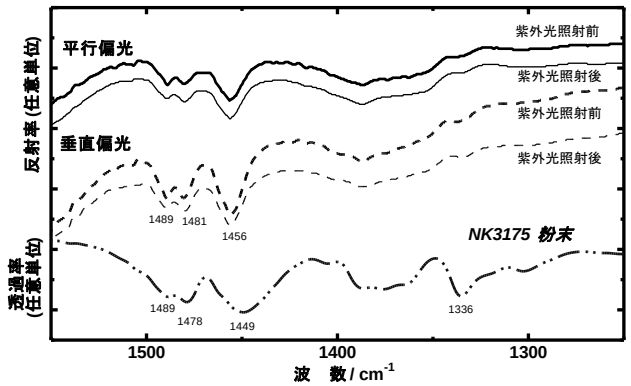


図１　SWN / NK3175 薄膜の偏光 FT-IR スペクトル

SWN / NK3175 薄膜のスペクトルに偏光依存性は認められず、薄膜中での NK3175 の配向性は認められなかった。また、NK3175 粉末の場合と比較して、相対強度変化および波数シフトが観測され、NK3175 は SWN 表面に吸着しているものと考えられる。紫外光照射前後のスペクトルにおいて著しい変化は認められず、化学結合の変化を観測するには至らなかった。ラマンスペクトルにおいても同様の結果が得られた。

次に、SWN / NK3175 薄膜における NK3175 分子の凝集状態に関する知見を得るため、蛍光（PL）スペクトルを測定した。

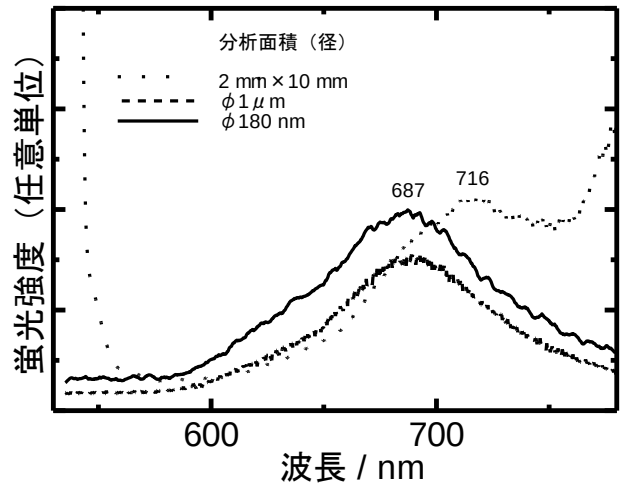


図２　SWN / NK3175 薄膜に紫外光照射前の PL スペクトル（励起波長：532 nm）

励起光照射サイズ（分析面積（径））が異なると観測される蛍光ピーク波長は異なった（図２）。これは、分析面積（径）が大きい場合には試料の自己吸収の影響が大きいため、蛍光ピークは見かけ上長波長側に観測されたものと考えられる。分析径 約 1μm の場合（顕微 PL）、分析径 約 180 nm の場合（近接場 PL）と同様の波長に蛍光ピークが観測されたことから、分析径 約 1 μm および 180 nm の場合、自己吸収の影響はほとんどなく本来の蛍光ピーク波長が観測されたと考えられる。

SWN / NK3175 薄膜に紫外光を照射すると、顕微 PL スペクトルにおいて蛍光ピークは短波長側にわずかにシフトした（図３）。

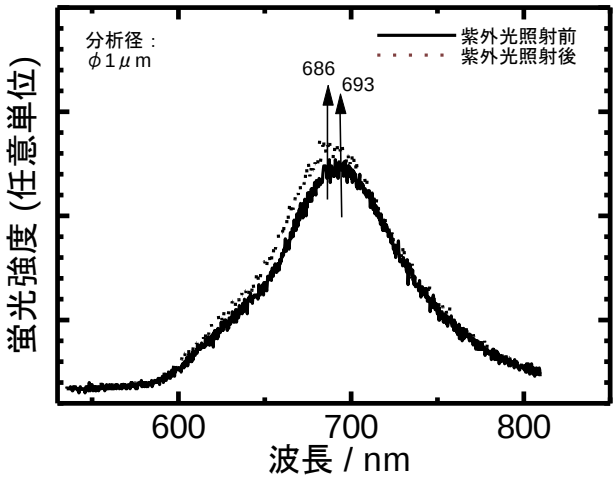


図３　SWN / NK3175 薄膜に紫外光照射前後の顕微 PL スペクトル（励起波長：532 nm）

このことから、紫外光照射前後で、薄膜における NK3175 の凝集状態が変化したものと考えられ、薄膜の光応答性と関連していることが示唆された。このように、顕微・近接場蛍光スペクトルにより、薄膜における有機色素の凝集状態の差異を観測できることがわかった。

4　結　　論

SWN / NK3175 薄膜の光応答性能向上を目的として、種々の無機化合物と NK3175 との複合化を行いその光応答性能を調べるとともに、紫外光照射前後の SWN / NK3175 薄膜の構造を検討した。複合薄膜の光応答性発現に SWN が重要な役割を担っていることが示唆された。また、紫外光照射前後で NK3175 の凝集状態が変化していると考えられ、SWN / NK3175 薄膜の光応答性との相関が示唆された。顕微・近接場蛍光スペクトルから、有機系薄膜における有機分子の凝集状態に関する知見を得られることがわかった。顕微・近接場蛍光測定を活用した微小領域で応答する光センサ、光スイッチなどの構築が期待できる。

参 考 文 献

1) M. Ishihara, R. Hirase, M. Mori, H. Yoshioka, and Y. Ueda, Thin Solid Films, 518, 857 (2009).
2) 石原マリ：特許 第 5099321 号
3) N.Miyamoto, K.Kuroda and M.Ogawa, J.Mater.Chem., 14, 165 (2004)
4) 石原マリ, 富田友樹, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 20, 21 (2011)

（問い合わせ先　石原マリ）

〔経常研究〕

11　ゴム系材料の「べたつき感」評価方法に関する研究

佐伯光哉

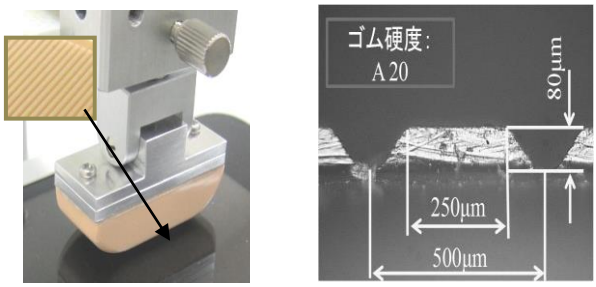
1　目　　的

ゴム系材料に触れたときの感覚の一つとして「べたつき感」がある。工具、スポーツ用品のグリップ、把持具にゴム材料を使用したマニュピレーターの開発においては、使用感を考慮した最適設計を実現するために、「べたつき感」を客観的に評価することが望ましいと考えられる。これまでに、ハンドカート用グリップ材の「べたつき感」に対して、粘着テープの粘着力の評価に使用されている「タック力」を用いた評価を実施していた。しかし、タック力の小さい試料が多いグリップでは試料間に差がなく「べたつき感」との相関性は小さくなるため、「べたつき感」を評価する物性値としてタック力を使用することは難しいことが分かった。

そこで、「べたつき感」に関係の大きい物性とその測定方法について検討した。その結果、指紋を模した凹凸パターンのあるゴム製の摩擦子を使用して測定した摩擦力と「べたつき感」との間に相関性が大きいことが明らかになったので報告する。

2　実験方法

実験には、ソリッドゴムを６種、スポンジゴムを６種、



（a）触覚用摩擦子　　（b）摩擦子の断面形状

図1　摩擦力の測定

その他を２種、合計１４種類の試料を使用した。「べたつき感」の主観評価は、ハンドカートに交換式のグリップ試料を取り付けて実施した。主観評価は１９人の被験者に「べたつき感」の「小さい」から「大きい」を、－３から＋３の７段階で評価し、その平均値で示した。

摩擦力の測定は、触覚評価測定機 TL201Ts 型（㈱トリニティーラボ製）を使用した。摩擦子は図１(a)に示したウレタンゴム製のもので、摩擦面に図１(b)に示す指紋パターンが施してある。摩擦子に垂直荷重 50gF をかけて速度毎分 60mm で試料表面に走査させた時の摩擦力を測定してデータとした。

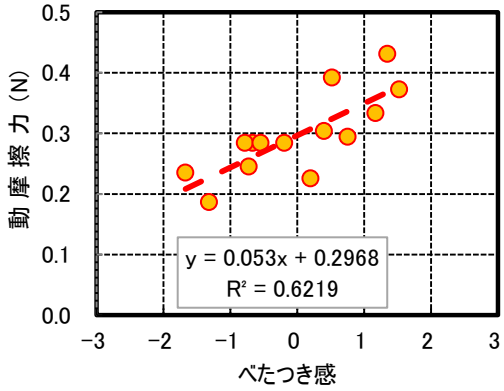


図２　摩擦力と「べたつき感」の相関

3　結　　果

図２に示した摩擦力と「べたつき感」の相関関係から相関係数が R^2=0.62 となり、タック力との相関係数（R^2=0.28）に比べて相関係数は大きくなった。タック力との違いは、走査した距離区間について連続したデータが得られること、摩擦子と試料表面の間で発生するせん断力として測定されるため大きな値が得られる点である。摩擦力の波形データの周波数依存性についてフーリェ変換による分析を実施した結果、25Hz、50Hz、100Hz のパワー密度のピークは、9 個の試料に対して明瞭なピークが共通して確認された。ピークのパワー密度と「べたつき感」との相関性を調べたところ、25Hz の場合の相関係数は R^2=0.56 とほかの周波数に比べて最も大きいことが分かった。

4　まとめ

実験の結果、タック力を使用する場合に比べて、人の指を模した摩擦子によって測定した摩擦力は「べたつき感」との相関性がより優れていることが分かった。摩擦力の波形データの周波数分析から、特定の周波数と「べたつき感」の相関関係が得られたことから、今後、ヒトの感覚器と主観評価との関係についても検討を加えていきたい。

（問合せ先　佐伯光哉）

〔経常研究〕

12　溶液プロセス用有機半導体材料の開発

平瀬龍二

1　目　　的

溶液プロセス（印刷やキャスト等）で利用可能な溶解性に優れる有機半導体材料の開発を行った。有機半導体材料として良く用いられているオリゴチオフェンの溶解性改善には芳香族コアの両端へのアルキル基導入が一般的である [1)]。例えば、コアに２つのヘキシル基を導入した α,ω-dihexylquaterthiophene の溶解度は 4.1 g/L (THF, r.t.)と良好である。一方、縮合環からなる有機半導体材料（[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene 誘導体等）は非常に優れた溶解性を有することが知られている [2)]。これらの知見から、アルキル基を含むオリゴチオフェンに縮合環化合物を導入した化合物は溶解性に優れると推測した。本研究では、先述の化合物を合成し、トランジスタを作製・評価した結果を報告する。

2　実験方法

2.1　材料の合成

オリゴチオフェン部位としてhexylbithiophene、縮合環部位としてdibenzothiopheneを選択し、２者をカップリングして目的化合物を合成した（図１）。

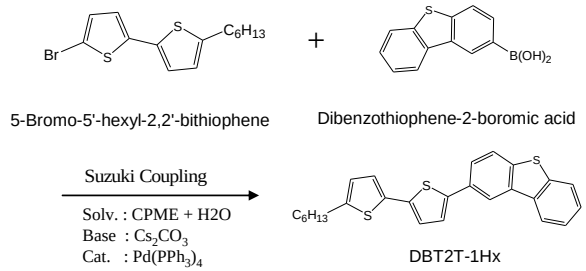


図１　目的化合物の合成ルート

2.2　電界効果トランジスタ（FET）の作製・評価

基板は櫛型電極付き Si/SiO_2 基板（NTT アドバンステクノロジー㈱製）を、ピラニア溶液中で洗浄した後、ヘキサメチルジシラザン蒸気により処理して用いた。真空蒸着（約 10^{-5} Torr）により室温の基板上へ 100 nm の厚さで DBT2T-1Hx 薄膜を作製し、ボトムコンタクト型デバイスとした（チャンネル長：10 μm、チャンネル幅：80 mm）。このデバイスについて FET 評価を行った。

3　結果と考察

反応に用いた原料はいずれも市販されている試薬である。これらを鈴木カップリングすることにより、１工程で新規化合物：DBT2T-1Hx [2-(5-hexyl-2,2'-bithiophene-5-yl)-dibenzothiophene]を合成することができた。得られた化合物は融点 114 ˚C の薄い黄色固体（単離収率 58 %）であった。室温の THF およびトルエンに対する溶解度はそれぞれ 75 g/L および 21 g/L と非常に良好であった。

作製した FET の特性曲線を図２に示す。ドレイン電流はほぼ直線的に立ち上がり、大きなソースードレイン電圧領域でドレイン電流が飽和する良好な特性を得た。飽和領域でのキャリア移動度および閾値電圧は、7.9×10^{-6} cm^2/Vs および–4.7 V であった。

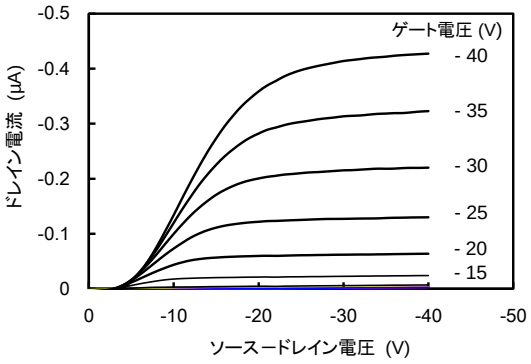


図２　FET の特性曲線

4　結　　論

アルキルオリゴチオフェンに縮合環化合物をカップリングすることにより、溶解性に優れる新規化合物（DBT2T-1Hx）を得ることができた。この化合物は市販原料から１工程で容易に合成することができた。作製した FET は良好な特性を示した。

参 考 文 献

１） F. Garnier, R. Hajlaoui, A. El Kassmi, G. Horowitz, L. Laigre, W. Porzio, M. Armanini, F. Provasoli, Chem. Mater., 10, 3334, (1998).

２） H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Yui, J. Am. Chem. Soc., 129, 15732, (2007).

（問合せ先　平瀬龍二）

〔マザック財団研究開発援助・助成〕

13　バインダレス cBN 製マイクロエンドミルの切削特性に関する研究

浜口和也

1　目　　的

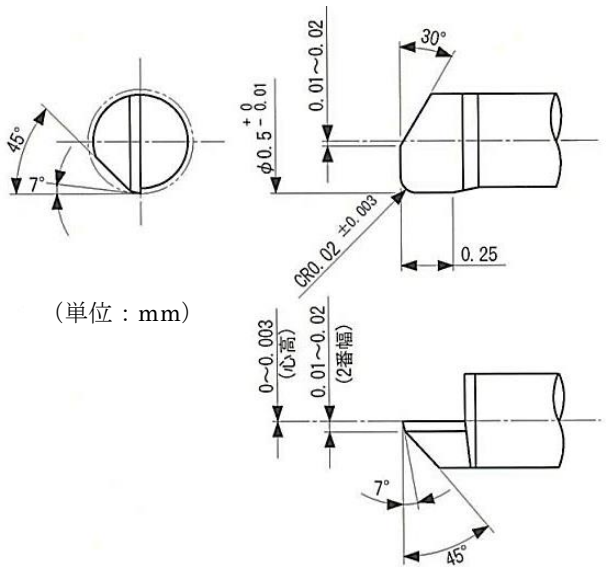
精密金型等の仕上げ工程では、手作業による研磨加工が実施されている。しかし、①微細溝など狭小部の研磨加工が困難、②切削加工に比べて多大な時間を要する、③作業者によってバラツキが生じるなどの課題がある。上記課題の解決には、切削加工のみで所要の形状および仕上げ面性状を得ることが必要不可欠である。切削加工のみで金型を仕上げるには、切れ刃精度が高く、耐摩耗性に優れるバインダレス cBN 製エンドミルが必要とされているが、その切削特性は明らかにされていない。

本研究では、バインダレス cBN 製エンドミルの切削特性の解明を目的として、主軸回転数を変化させた切削実験を実施し、切れ刃摩耗、切削抵抗、表面粗さについて評価した。

2　実験方法

2.1　切削工具

切削実験にはバインダレス cBN 製のラジアスエンドミル（マイクロ・ダイヤモンド㈱製 HP ラジアス）を使用した。工具直径 0.5 mm、コーナー半径 0.02 mm の１枚刃エンドミルである。エンドミルの切れ刃形状は図１に示す。



（単位：mm）

図１　マイクロエンドミルの切れ刃形状

2.2　切削条件

実験に使用した切削加工機は、高速回転主軸を搭載した NC フライス盤（㈱ソディック製 MC250L）である。主軸回転数は 20000～120000 min^{-1} で変化させることができる。本研究では、主軸回転数 80000、120000 min^{-1} で切削加工を実施し、このときの切削特性の差異について検討した。

被削材には、精密金型用材料として用いられるステンレス鋼（ウッデホルム㈱製 STAVAX）を 52HRC まで熱処理して用いた。加工形状は幅 500 μm、深さ 2 μm の矩形溝である。主な切削条件は表１に示す。

表１　切削条件

工具材種	バインダレスcBN
工具直径	0.5 mm
切れ刃形状	ラジアスエンドミル
コーナー半径	0.02 mm
すくい角	0°
ねじれ角	0°
刃数	1
被削材	ステンレス鋼（52HRC）
主軸回転数	80000、120000 min^{-1}
一刃あたりの送り量	0.5 μm
送り速度	40、60 mm/min
深さ方向切込み量	2 μm
クーラント	ドライ

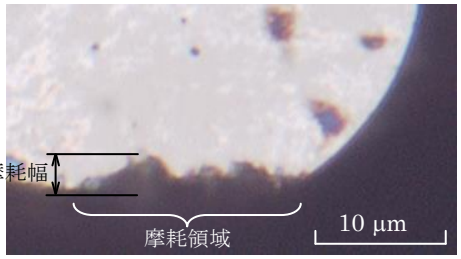
3　結果と考察

3.1　切れ刃摩耗

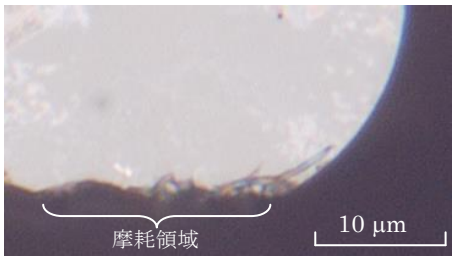
エンドミルの切れ刃摩耗は、一般に逃げ面摩耗幅で評価される。しかし、本実験で用いたエンドミル切れ刃の逃げ面幅は 10 μm であり、いずれの主軸回転数においても逃げ面はすべて摩耗する。このため、本研究ではすくい面における最大摩耗幅を用いて切れ刃摩耗を評価した。摩耗幅はデジタルマイクロスコープ（㈱ハイロックス製 KH-7700）で測定した。

図２は、切削後のエンドミル切れ刃を示したものである。バインダレス cBN 製工具でチタン合金を旋削加工したときと同様に、微小なチッピングが繰り返されていることがわかる[1)]。断続切削であっても連続切削と同様の摩耗傾向を示すことがわかった。

すくい面最大摩耗幅は、主軸回転数 80000 min^{-1} のとき 4 μm であるが、120000 min^{-1} では 2 μm となり、主軸回転数を上昇させることによって、すくい面の摩耗は低減されている。これは、超硬合金製マイクロエンドミルを用いたときと同様に、主軸回転数の増加により凝着摩耗が抑制されたためと考えられる。バインダレス cBN 製エンドミルにおいても、主軸回転数の上昇が切れ刃摩耗の低減に有効であることがわかった。



(a) 80000 min^{-1}



(b) 120000 min^{-1}

図２　切れ刃摩耗の比較

３.２　切削抵抗

切削中の切れ刃にかかる力を調べるため、切削動力計（日本キスラー㈱製 9256C）を用いて切削抵抗を測定した。図３は、深さ方向にかかる切削抵抗と切削距離との関係を示したものである。いずれの条件においても切削抵抗は切削距離に伴い増加している。これは切れ刃摩耗の増加によるもの考えられる。エンドミル加工では、主軸回転数の上昇に伴い切削抵抗は減少するが、本研究では主軸回転数 80000 min^{-1} に比べて 120000 min^{-1} における切削抵抗が増加している。図２で示したように、主軸回転数 80000 min^{-1} における刃先後退量の増加が実切込み深さの減少につながり、120000 min^{-1} に比べて切削抵抗が小さくなったと考えられる。

３.３　加工面断面形状

加工面断面形状は、非接触三次元表面形状測定装置（ZYGO 社製 NewView6300）を用いて観察した。図４は切削距離 1m における送り方向に対する加工面断面形状である。図４(a)、(b)から平均粗さ Ra は、それぞれ 25nm、16nm であり、良好な加工面が得られている。図４(a)が(b)に比べて平均粗さが増大したのは、図２で示した切れ刃形状が変化したためと考えられる。

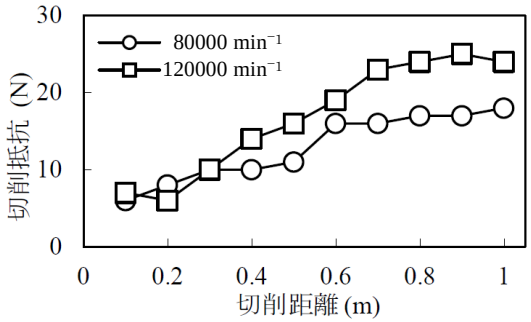
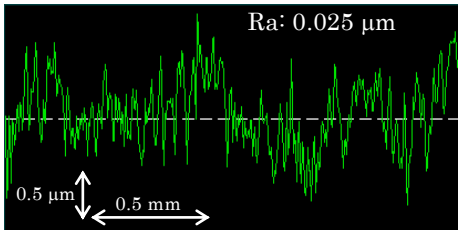
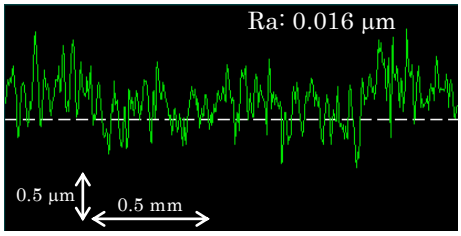


図３　切削抵抗と切削距離との関係



(a) 80000 min^{-1}



(b) 120000 min^{-1}

図４　加工面断面形状の比較

以上の結果から、主軸回転数を上昇させることによって仕上げ面性状を良好にできることがわかった。

４　結　　論

バインダレス cBN 製エンドミルの切削特性を解明するため、直径 0.5 mm のラジアスエンドミルを用いて高硬度金型鋼に対して溝加工を実施した。その結果、主軸回転数を 80000 min^{-1} から 120000 min^{-1} まで上昇させることによって、切れ刃摩耗幅は低減され、仕上げ面性状が良好となることが明らかになった。

謝　　辞

本研究の遂行にあたり研究開発助成いただききました公益財団法人マザック財団に深く御礼申し上げます。

参 考 文 献

1) 廣崎憲一，新谷一博，兼氏歩，精密工学会誌，72,(2), 219 (2006)

（問合せ先　浜口和也）

〔重点領域研究開発事業〕

14　回転と圧力を伴った超硬質薄膜の凝着特性評価に関する研究

平山明宏、阿部　剛、安東隆志

1　目　　的

近年、PVD、CVD で成膜される硬質薄膜は、機械部品や切削工具等の耐摩耗性、耐酸化性の向上を目的として幅広く用いられている。硬質薄膜の性能は、室温における硬さ、摩擦係数、剥離臨界荷重と耐酸化温度の測定値によって比較検証されてきた。例えば、PVD 薄膜の汎用膜である TiN、AlCrN 薄膜の場合、硬さ・耐酸化温度は、それぞれ 2200HV・500℃、3100HV・1100℃である。これらの Ti 系、Al 系窒化物膜の場合、硬さと耐酸化温度を比較すれば、応用時の性能がある程度予測できた。ところが、プラズマ CVD で成膜される水素含有 DLC 薄膜の出現から、単純にこれらの特性値の比較だけでは応用時の性能予測が困難となっている。この DLC 薄膜は、硬さ 1500HV、耐酸化温度 400℃と TiN 薄膜よりも特性値が小さいにも関わらず、潤滑特性を重視される自動車部品等への適用が拡大されている [1)]。このように、硬質薄膜の応用基準として硬さと耐酸化温度では、適用用途の判断が困難となっており、従来の測定法に追加できる新たな薄膜特性を数値化する簡便な評価法が硬質薄膜ユーザーから切望されている。

そこで本研究は、この要求を実現するため、「ブレーキ式摩擦圧接法」[2)]を応用した新しい評価法を提案する。本報では、詳細な評価方法を示すとともに、低摩擦特性を持つ薄膜の代表例として DLC 薄膜を用いた試験を行い、本評価法の有効性について検証しその結果について議論する。

2　摩擦試験法の概要と実験方法

摩擦試験法の概略図を図 1 に示す。SUS304 棒（φ15 mm×90 mm、以下、試料棒と記述）の端面を測定対象である硬質薄膜に一定の摩擦圧力 P で予め押付けた状態で、試料棒を所定の回転数 N で回転させる。測定は摩擦時間 t として行った。回転を停止させて試料棒を上方へ移動させ試験が終了となる。本研究では、定置式フィリクションスポット接合装置（川崎重工業㈱製）を用いて実験を行った。実験条件を表 1 に示す。DLC 薄膜試料は、熱陰極 PIG 式プラズマ CVD 装置を用いて SUS304 の基材（25 mm ×25 mm ×10 mm）上に膜厚 3 μm 成膜した。試料棒および DLC 薄膜試料の試験面は、試験直前にエタノールにより脱脂した後に摩擦試験を行った。摩擦試験中の摩擦トルクは、薄膜試料の固定ホルダに備え付けた動力計（キスラー社：9273 型）にて計測した。試料棒および DLC 薄膜試料の試験面は、光学顕微鏡にて摩擦状態の観察を行った。また付着物の元素分析は EPMA（日本電子株式会社：JXA-8230）を、形状測定は走査型白色干渉計（ZYGO 社：New View6300）を用いて行った。

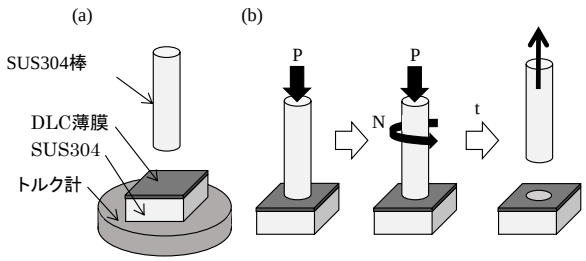


図1　摩擦試験法の概略図

表1　摩擦試験条件

摩擦圧力, *P*	2.8 MPa
回転数, *N*	1,800 min^{-1}
摩擦時間, *t*	0.2－1.0 s

3　実験結果および考察

3.1　DLC 薄膜の摩擦試験結果

摩擦試験後のDLC薄膜および試料棒の表面写真を図2に示す。図より、DLC薄膜および試料棒の表面は、いずれの摩擦時間においても回転による円周状の摩擦痕が観察される。図2(a)より、t=0.2 sにおけるDLC薄膜面は、回転摩擦による摩擦痕が認められるが、DLC薄膜の剥離は生じていないことがわかる。これに対して、図2(c),(e)より摩擦時間t=0.5,1.0 sが増加するとDLC薄膜の剥離が認められる。DLC薄膜の剥離は、t=0.5 sでは半径約5.3 mm～7.5 mmの範囲、t=1.0 sでは半径約4.5 mm～7.5 mmの範囲であり、摩擦時間が長くなると拡大していく様子が確認できる。同様に試料棒側の図2(d),(f)も、DLC薄膜の損傷状態と対応して中心から外周方向にかけて摩擦痕が生じていることがわかる。また、t=0.2 sの図2(a)では半径6 mmに強く摩擦した状態の黒い摩耗痕が確認できる。この黒い摩耗痕に対応する図2(b)の指示領域には、 DLC薄膜の凝着物と思われる黒色の付着物が認められた。この付着物に対してEPMAにより面分析を行った結果、この付着物はグラファイトであることが確認された（図3)。これより、DLC薄膜の最表面が試料棒との回転摩擦によってSUS304へ凝着

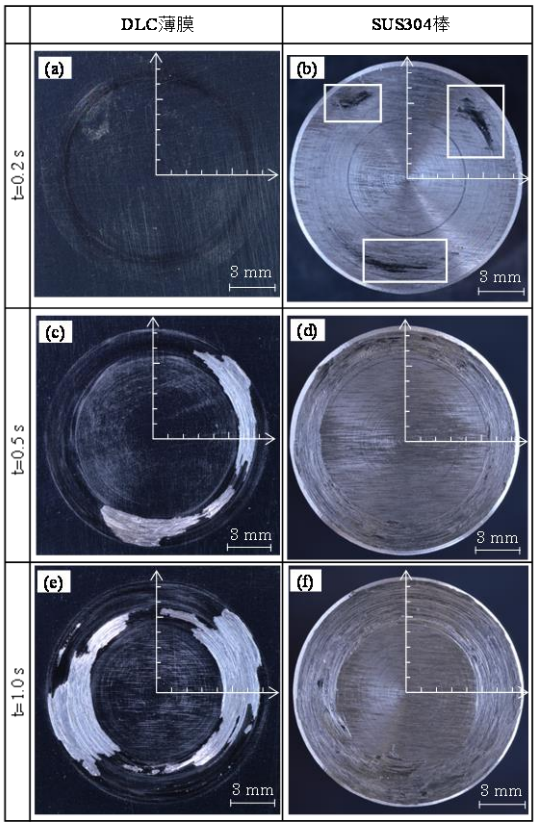


図２　摩擦試験後の DLC 薄膜と試料棒の表面

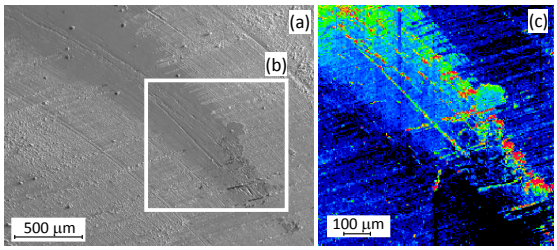


図３　SUS304 棒表面の付着物の元素分析結果

摩耗することがわかった。なお、黒い摩耗痕は、図2(c),(e)に示すt=0.5,1.0 sにおいても認められる。また、t=0.5,1.0 sの試料において、DLC薄膜の剥離が生じた箇所のDLC薄膜および試料棒の表面形状をZYGOにより観察すると、DLC側では削り取られた凹形状であるのに対して、試料棒側では隆起した凸形状の様相が確認できた。これより、 DLCの基材と試料棒側の材料との間で凝着摩耗が生じたことがわかる。

３.２　摩擦試験中のトルク曲線

摩擦試験中における摩擦トルクを測定した結果を図 4 に示す。図 4(a)より、DLC 薄膜の剝離が生じなかった t=0.2 s の場合、摩擦トルクは回転開始から図中矢印①で示すように約 10 Nm まで増加した後、僅かに増加していく様子が確認できる。一方、 DLC 薄膜の剥離が確認された t=0.5 s（図 4(b)）では、回転開始から約 12 Nm 付近（図中矢印①）でピークを示した後、さらに増加して約 20 Nm 付近（図中矢印②）で最大値を示し、

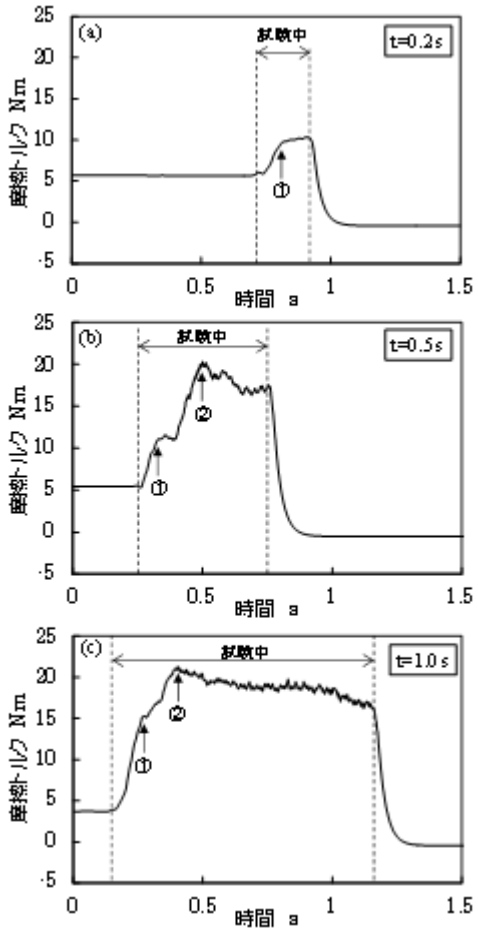


図４　DLC 薄膜の摩擦トルク曲線

その後、減少していく様子が確認できる。また、t=1.0 s においても矢印①のピーク値に多少の差異はあるものの同様の傾向を示し、約 20 Nm（図中矢印②）でピークを示した後、減少していく様子が認められる（図 4(c)）。これより、DLC 薄膜が剝離して基材と試料棒材との凝着が生じた場合、摩擦トルクが約 20 Nm まで増加することがわかった。

4　結　　論

本研究では硬質薄膜への新しい評価法として、回転と圧力を伴う摩擦試験法を提案し、DLC 薄膜について検証を行った。その結果、摩擦試験後の表面観察や摩擦トルク曲線を観察することで硬質薄膜の耐凝着・耐摩耗特性を把握できること、さらに膜損傷が生じる場合に摩擦トルクが増加することがわかった。これより、本評価法は、硬質薄膜の凝着特性と限界性能について簡便に評価でき、薄膜材料への新しい評価指標となり得ることが示唆された。

参考文献

1)J. Robertson, Materials Science and Engineering R, 37, 129 (2002)
2)平山明宏，浜口和也，有年雅敏，野間正男，精密工学会学術講演会講演論文集，667　(2013)

(問合せ先　平山明宏)

〔経常研究〕

15　乾式遠心バレル研磨法によるエッジ仕上げに関する研究

山本章裕

1　目　　的

エッジの形状は、機械部品の機能を発揮する上で重要であるだけでなく、ハンドリングの際には、鋭すぎると負傷したりすることがあるので、安全という観点からも、重要な要素となる精度の一つである。

そこで、機械部品のエッジ仕上げの合理化を図るため、乾式遠心バレル研磨法における研磨条件がエッジの形状（エッジ部の丸味半径）に及ぼす影響について検討した。

2　実験方法

2.1　乾式遠心バレル研磨法

乾式遠心バレル研磨法は、タレット(Turret)と呼ばれる回転板に容器を等間隔に偏心させて配置し、その容器の中に乾式専用メディア(研磨石のようなもの)と工作物を装入し、タレットと容器を一定の比率で回転させることにより、工作物とメディアに遠心力を作用させながら、その相対運動による摩擦作用により研磨液を使用しないで研磨する方法である。

2.2　研磨条件

本実験では、タレット回転数 200 min^{-1}、メディア装入率 50vol%で直径 36mm、厚さ 20mm の工作物を図１に示す粗加工用のメディアで 60 分研磨したのち、仕上げ用のメディアで研磨した。また、エッジの丸味半径の測定は 30 分ごとに行った。工作物の材種は、ステンレス鋼（SUS304）、機械構造用炭素鋼（S45C）、銅合金（C3604)、アルミニウム合金（A5056）の 4 種類である。

3　結果と考察

3.1　メディアの影響

図２は、粗加工用の各メディアで 60 分研磨したときのエッジ丸味半径をもとめたものである。VRT10 と RT10 は、いずれのメディアにおいても、エッジ丸味半径は C3604 が最も大きく、次いで A5056 が大きくなっているが、S45C と SUS304 ではほとんど差は認められない。また、同じメディア寸法でも、より粗加工用の VRT10 の方が RT10 よりいずれの工作物材種においてもエッジ丸味半径は大きく、メディア寸法が最も小さい RT6 がエッジ丸味半径も最も小さくなっている。

3.2　研磨時間の影響

図３は、粗加工用メデイア RT10 で 60 分研磨したのち、仕上げ用メディア FC5 で 60 分研磨したときのエッジ丸味半径と研磨時間の関係を示したものである。

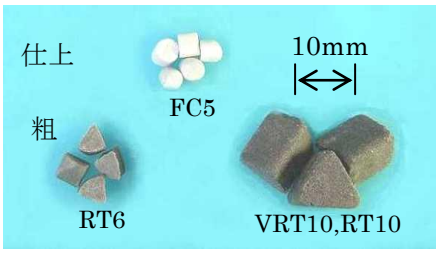


図１　乾式専用メディア

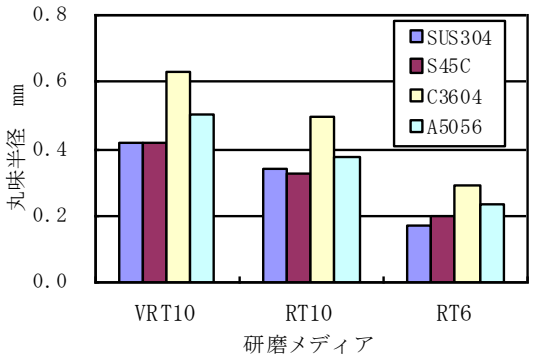


図２　メディアによる丸味半径

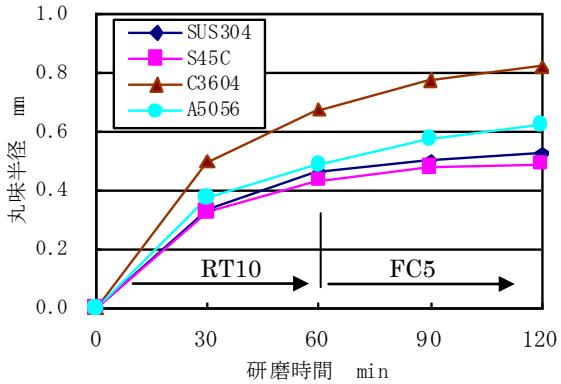


図３　研磨時間と丸味半径の関係

仕上げ加工においては、エッジ丸味半径の増加は徐々に少なくなることがわかる、すなわち目的のエッジ丸味半径に仕上げるには、粗加工においてできるだけエッジ丸味半径を目標値に近づける必要がある。

4　結　　論

本研究において、研磨条件とエッジ丸味半径の関係ならびにエッジを仕上げる際の指針が得られた。

（問合せ先　山本章裕）

〔経常研究〕

16　耐熱構造材料のミニチュア試験片を用いた高温低サイクル疲労寿命評価法の開発

野崎峰男

1　目　　的

経年劣化した発電プラント等の構造物の損傷量を高精度に評価するためには、構造部材から採取した試験片を用いた高温低サイクル疲労試験等の実施が必要となる [1]。とくに、構造部材からの試験片の採取による対象機器の性能低下をできるだけ少なくするためには、寸法の大きいバルク試験片よりも寸法の小さいミニチュア試験片の採取の方が望まれる。しかし、高温低サイクル疲労寿命に及ぼす試験片寸法の影響は、現在まで必ずしも明らかにされていない。

本研究では、寿命中期まで損傷させた SUS304 ステンレス鋼のバルク試験片からミニチュア試験片を切出し、このミニチュア試験片の高温低サイクル疲労寿命からバルク試験片の損傷量評価法について検討した。

2　実験方法

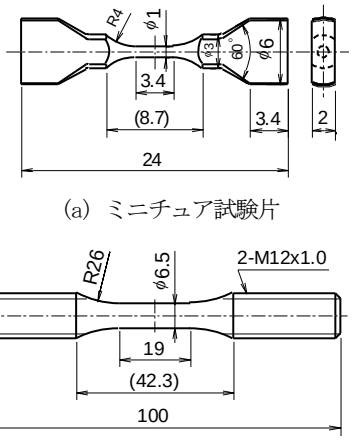
図１にミニチュアおよびバルク試験片の形状を示す。供試材は、オーステナイト系 SUS304 ステンレス鋼の溶体化処理材である。試験装置は、ミニチュア試験片には小型高温低サイクル疲労試験機(荷重容量:±1kN、㈱神戸工業試験場製)を用い、バルク試験片には電気油圧サーボ疲労試験機(荷重容量:±30kN、MTS 製)を用いた。

高温低サイクル疲労試験は、ひずみ速度 0.1%/s、全ひずみ範囲$\Delta\varepsilon_t$= 0.6、0.7、0.8、1.0 および 1.1%の両振対称三角波を用いて試験温度 873K で実施した。さらに、$\Delta\varepsilon_t$ = 0.6、0.8 および 1.0%で寿命中期まで損傷させたバルク試験片からミニチュア試験片を切出し、バルク試験片と同条件で予損傷を与えたミニチュア試験片の高温低サイクル疲労試験を実施した。予損傷を与えたミニチュア試験片の破損寿命からバルク試験片の損傷量評価について検討した。また、破損繰返し数(N_f)は、引張側応力振幅が寿命中期のそれから 25%低下したときの繰返し数として定義した。

3　結果と考察

図２にミニチュアおよびバルク試験片の塑性ひずみ範囲($\Delta\varepsilon_p$)と破損繰返し数との関係を示す。ここで$\Delta\varepsilon_p$とは、$\Delta\varepsilon_t$から弾性ひずみ範囲を引いたものである。なお、バルク試験片の損傷材から切出したミニチュア試験片の破損繰返し数も同図にプロットした。図より、バルク試験片の破損繰返し数は、塑性ひずみ範囲で図中の式により整理された。

ミニチュア試験片の破損繰返し数(●)は、バルク試験片のそれよりもわずかに小さくなり、バルク試験片データの係数 1.5 の範囲内に整理された。このことは、両試験片の破損繰返し数は、ほとんど差がないことを示している。さらに、予損傷を与えたミニチュア試験片の破損繰返し数は、バルク試験片のそれと大きな差がない結果となった。低サイクル疲労損傷は主として、試験片表面からのき裂発生・進展によると考えられる。しかし、本研究では、ミニチュア試験片をバルク試験片の中心部から切出したため、図２に示したように切出したミニチュア試験片と未損傷のミニチュア試験片の破損寿命に大きな差が生じなかったと考えられる。



(a) ミニチュア試験片

(b) バルク試験片

図１　ミニチュアおよびバルク試験片の形状 (㎜)

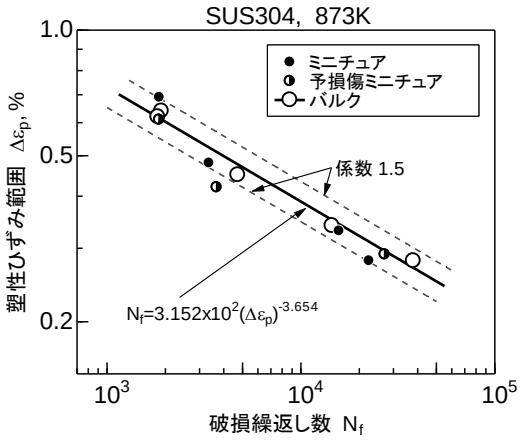


図２　ミニチュアおよびバルク試験片の塑性ひずみ範囲と破損繰返し数との関係

参 考 文 献

1) 矢川元基ほか：動力プラント・構造物の余寿命評価技術，日本機械学会編，技報堂出版（1992）p. 65

(問合せ先　野崎峰男)

〔経常研究〕

17　金属との反応による SiC セラミックスの粗取り加工技術に関する研究

平山明宏

1　目　　的

現在、ダイス鋼や超硬合金製の金型に替わって、高硬度で耐摩耗性が良く、高温強度にも優れる炭化珪素（SiC）セラミックス製の金型が求められている。ところが、SiC は機械加工が困難なため、その実用化が遅れているのが現状である。現在は高価なダイヤモンド工具を用いた切削加工やダイヤモンド砥粒を電着した工具による研削加工が行われている。この場合、微小な切り込み量でしか加工ができないため、膨大な加工時間を要する上、工具コストも増大する。また、機械加工以外にも、焼結前に SiC 粉末を固めたものを加工する方法や金型を用いて直接、部品形状の焼結体を得る方法も検討されている。ところが、焼結に伴う形状収縮が生じるため何度も試行錯誤を繰り返す必要があり多大なコストと時間を要する。

こうした背景から、本研究では金属との反応を利用した SiC の加工技術について検討を行っている。具体的には SiC の表面に加工を施したい輪郭形状の金属片を配置し、その金属の溶融点未満でしかも反応が進行する温度まで、加圧・昇温して SiC 表面に反応層を生成させる。その後反応層を除去することで、SiC の加工を行う方法である。この方法により、従来、膨大な時間を要していた SiC の粗取り加工が短時間で可能となるため、加工効率の向上が期待できる。本報では、種々の金属と SiC との反応実験を行った結果について報告する。

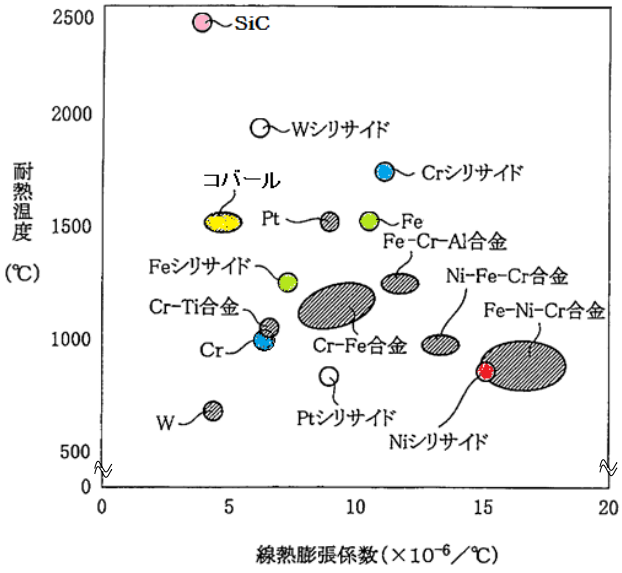


図１　各種材料の線膨張係数と耐熱温度の関係

2　実験方法

実験にはα型常圧焼結 SiC（8mm×8mm×t2mm）を使用した。SiC の反応面はダイヤモンドペースト（粒径 1μm）で鏡面仕上げを施している。本研究では金属と SiC との線膨張係数に起因した熱応力によるクラックを極力抑える必要がある。図 1 に各種金属の線膨張係数を示した。図より、本実験では SiC との線膨張係数（$4.2\times10^{-6}/K^{-1}$）が近い Fe（Fe シリサイド：$6.5\times10^{-6}/K^{-1}$）、コバール合金($5.1\times10^{-6}/K^{-1}$)を金属材質に選定した。反応実験はアセトン洗浄した金属片を SiC 上に配置し、真空ホットプレス装置にて加圧・昇温した。実験条件は、真空度 1.33×10^{-4}Pa とし、0.1MPa の加圧下で金属の融点よりも低い 600～1250℃の範囲で 1h 加熱した。

3　結果と考察

図２に反応実験後の試料の外観写真と SiC 上に配置した金属（コバール合金）を除去した後の SiC 表面写真の一例を示す。図より、加熱後（700℃×1h）に SiC 上に配置した金属を除去した SiC 面は、金属の形状に対応して窪んでいることが観察される。ところが、窪みの底面は起伏状となっており平坦な面となっていない。これは、コバール合金と SiC との反応層間に生じたクラックによるものと考えられる。なお、800℃、900℃と加熱条件を変えた場合でも同様の傾向であった。また、コバール合金に変えて Fe の場合でも熱応力に起因した反応層のクラックを防ぐことができず、SiC 上に配置した金属の形状を精度良く SiC へ転写できなかった。

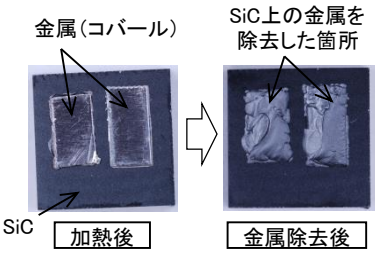


図２　SiC と金属との反応実験の一例

4　結　　論

SiC と Fe、コバール合金との反応層を確認できた。本実験範囲では SiC と反応層間のクラックが生じたため、今後、最適な条件を検討していく。

（問合せ先　平山明宏）

〔日本学術振興会　科学研究費助成事業・基盤C〕

18　ホログラフィック光学素子を用いたロービジョン者用ディスプレイ

瀧澤由佳子

1　目　　的

近年、ロービジョンとよばれる、全盲ではないが日常生活に支障のある視力障がいをもつ人（以下、ロービジョン者とする。）の数が日本国内ではおよそ 100 万人を超えている[1)]。ロービジョンとなる原因には加齢性疾患も含まれるため、さらなる高齢化に伴ってロービジョン者数の増加が予想されており、いっそうロービジョン者の日常生活を支援する機器の開発が求められている。

一方、ロービジョン者の中には画像のコントラストや明るさの改善により見えやすくなることが知られている[1)]。先行研究では、ロービジョン者の前方の視界を撮像して画像処理を行い、ロービジョン者が見やすい画像を提供するヘッドマウントディスプレイの開発を行った[2)]。しかし、この撮像光学系において、視界の像を取得するカメラの位置は目の位置とは一致しないため、目の位置と同じ視点での画像は得られていない。

本研究ではこのことに着目し、より理想に近い目の位置と同じ視点からの画像が取得でき、しかも軽量・小型化が期待できるホログラフィック光学素子（Holographic Optical Element 以下、HOE）を用いた撮像光学系を提案する。ここで、HOE はレーザー光など可干渉性が高い光の干渉、回折を利用して作製される素子であり、所望の方向への出射光波面を設計できる。したがって、ハーフミラーを用いた場合よりもカメラの配置の自由度が高く、機器全体の小型化につながると考えられる。

本報告では、まず HOE を用いたロービジョン者用ディスプレイについて述べる。そして、HOE を用いた撮像光学系の有用性について検討するために、撮像対象と撮像光学系との距離に対する撮像対象の画像中での位置の関係を調べた結果を述べる。

2　ロービジョン者用ディスプレイ

本研究が提案する HOE を用いたロービジョン者用ディスプレイを図 1 に示す。本ディスプレイの HOE は透過型 HOE、反射型 HOE の 2 種類を集積して用いることを想定している。このうち透過型 HOE により、人の視界からの光をカメラの撮像面のある方向に入射させて画像を得る。そして、この画像をロービジョン者が見やすいとされる、明るく、コントラストの高い画像へ変換し、これをシースルー型ヘッドマウントディスプレイ（図中 HMD）で表示する。ちなみに反射型 HOE は、白色光環境において所望の光である透過型 HOE から回

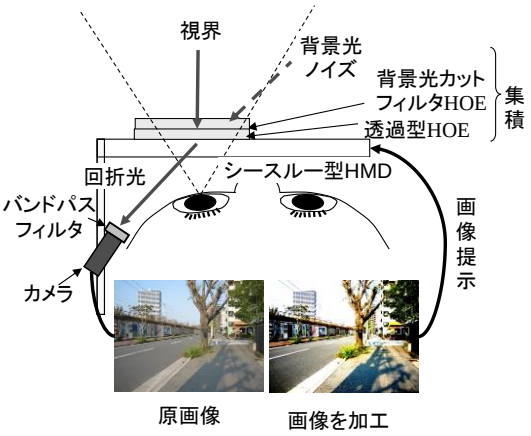


図 1　ロービジョン者用ディスプレイ

折する光以外のノイズ光のうち、回折光とほぼ同じ波長成分の背景光を低減する機能をもつ[3)]。また、カメラの取り付けたバンドパスフィルタは回折光の波長以外の波長の光をカットする。

このような透過型 HOE を用いた撮像光学系を用いると、人の目の正面前方（以下、視点軸とする。）にカメラを配置した場合と同じ視界の中心をもつ画像を撮像できる。

3　実　　験

3.1　透過型 HOE の作製

波長 532nm のレーザーを用いて HOE の作製のための参照光と物体光を生成する。このとき、参照光と物体光は HOE 材料に対して同じ側面から入射する。参照光は材料面に対して光軸からの角度 15 度で入射させ、物体光は光軸に沿って入射するようにする。これらの参照光と物体光による干渉縞を HOE 材料（サイズ約 40 mm × 40 mm、BAYFOL®　HX、Bayer Material Science 社製）に記録し、透過型 HOE を作製する。

3.2　撮像位置の評価実験

本研究では撮像光学系を評価するために、視点軸上の撮像対象を撮像し、その画像中の撮像対象の位置を調べた。評価実験に用いた撮像光学系を図 2 に示す。撮像対象は作製時の光軸すなわち図 2(a)中の z 軸上の、HOE との距離 l の位置に配置するものとした。この HOE は z 軸に沿って伝搬する平行光が入射したときに HOE 面に対して 15 度の方向に回折するように作製されているため、バンドパスフィルタを取り付けたカメラ

（WAT-902H、ワテック(株)製）をこの方向に配置した。そして、このカメラにより撮像した信号を画像キャプチャーボード（PCI-1405、National Instruments 製）で階調値 256 階調、640×480 画素の画像としてパソコンに集録した。

ところで、撮像対象とカメラとの距離が大きいとき、撮像対象の画像中の位置は、透過型 HOE を用いない通常のカメラのみの撮像光学系を目の近傍に配置して撮像しても視点軸上に配置した場合と大きな差はないと考えられる。そこで、図 2(b)に示す目の近傍相当の位置にカメラを設置した HOE を用いない場合についても撮像実験を行い、透過型 HOE を用いた撮像光学系の場合と比較した。この実験では、カメラの位置は図中の距離 a を 5cm とした。

これらの実験において撮像対象までの距離 l を変えると、レンズを調整して焦点を合わせる必要があったため、倍率が異なり画像中の位置座標では距離 l の異なる場合の比較はできない。そこで、撮像対象の水平方向の位置を視点軸つまり z 軸からの角度として求めた。

4　実験結果

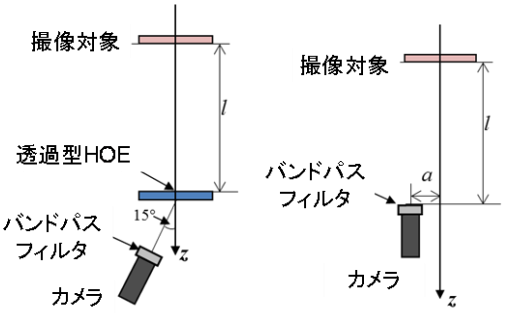
透過型 HOE を用いた場合と用いない場合の画像から、撮像対象の水平方向の中心位置を求めた結果を図 3 に示す。

この図よりカメラのみの撮像光学系による撮像結果は撮像対象までの距離が小さいとき、撮像対象の中心位置は視点軸からのずれが大きいことがわかる。一方、透過型 HOE を撮像光学系に用いた撮像結果は比較的撮像対象までの距離が変わっても画像中の撮像対象の中心位置が変化しないことがわかる。従って、透過型 HOE を撮像光学系に用いれば、画像中の撮像対象の中心位置が、視点軸上にカメラを配置した場合と比較的よく似た画像を得られる可能性が高いことがわかった。

5　まとめ

ロービジョン者用ディスプレイのための透過型 HOE を用いた撮像光学系を提案した。そして、この撮像光学系によって前方の視界を撮像した画像を解析し、画像中の撮像対象の位置を評価した。その結果、通常のカメラのみの撮像結果と比較して、提案した透過型 HOE を用いた撮像光学系によって得られた画像において、撮像対象の位置の変化は撮像対象物の距離にかかわらず小さいことがわかった。

今回、作製した HOE はサイズが小さく撮像できる範囲が狭かった。より広い範囲を撮像する HOE の作製を今後の課題としたい。



(a)　　(b)

図２　評価実験に用いた撮像光学系
(a)HOE を用いた撮像光学系
(b)HOE を用いない撮像光学系

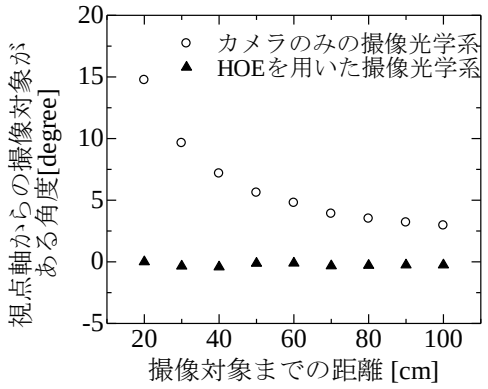


図３　距離に対する画像中の撮像対象の位置（水平方向）

謝　　辞

本研究は JSPS 科研費基盤研究（C） 23500163 の助成を受けたものです。株式会社共和電子製作所の水野昭雄氏、坂智行氏、兵庫県立福祉のまちづくり研究所の北川博巳氏、大森清博氏の助言に感謝します.

参 考 文 献

1） 柳原崇男，北川博巳，齋藤圭亮，三星昭宏，土木計画学研究・論文集，25 (2)，525 (2008)

2） 瀧澤由佳子，松本哲也，三浦久典，北川洋一，兵庫県立工業技術センター研究報告書，22，30 (2013)

3） Y. Takizawa, Y. Kitagawa, T. Matsumoto, A. Mizuno, T. Sato and O. Matoba, Optical Review, 18 (1), 187 (2011)

（問合せ先　瀧澤由佳子）

〔技術改善研究〕

19　磁気式触覚センサを用いたテクスチャの認識

松本卓也，三浦久典，福井　航

1　目　　的

本研究では巨大磁気抵抗効果センサ（以下GMRと表記）とインダクタ（以下 IND と表記）の２種類の磁気計測素子を持つ磁気式触覚センサ[1)]（図 1）を用い、物体表面とセンサの柔軟層を適当な圧力で接触させて滑らせることにより物体表面情報を取得し、そのデータを用いた機械学習によるテクスチャ認識を目指す。

磁気式触覚センサは、接触部が柔軟なゲルでできており、対象にソフトにタッチしつつ接触情報を得ることが可能である。また、GMR と IND の反応速度の異なる 2 種類のセンサを持っており、人間の皮膚にある複数のセンサであるマイスナー小体やパチニ小体などが受け持っている機能と同等の機能を発揮できる可能性があり、ロボットハンドなどへの応用が期待される。試験的な測定より、測定時において GMR は十分な出力を持つものの、IND の出力は SN 比の非常に小さいものとなることがわかったため、GMR と IND 双方において十分な出力が得られるように、図 2 に示すように中心に IND を、その周囲に４つの GMR を置くセンサ配置を採用することにより、GMR と IND の双方において十分な出力を得た。この改良後のセンサを用いて学習によるテクスチャ認識を行う。

2 方　　法

本研究では、人差し指を物体の表面に置き、スライドすることによる物体表面のテクスチャ認識を想定し、機械学習によってテクスチャを認識する。その際、人間は異なるテクスチャに対してもスライドの際の摩擦力が等しくなるように指を動かしていると仮定し、そのように実験を行う。例えば、表面が粗く引っかかりやすいテクスチャに関しては軽く押しながらスライドさせ、逆にサラサラしたテクスチャの場合は、摩擦力を確保するために比較的強めに押しながらスライドさせるということである。

テクスチャデータ取得にあたり、摩擦力は0.3N、0.5N、 1.0Nとし、それぞれについてアルミ板、ボール紙、OA用紙、5種のサンドペーパー（#800、 #400、#240、 #120、 #80）の8種のテクスチャについてそれぞれ10回ずつスライド時のGMRとINDの出力電圧のデータを取得した。その結果にFFT (Fast Fourier Transform)をかけ、1～500Hzの周波数領域の1Hz刻みのデータ、すなわち500次元のベクトルに変換した。その一例を図3および図4に示す。GMR出力は20Hz以下の低周波数領域に大きく出ており、IND出力は、比較的高い周波数領域において大きな出力があることがわかる。

これらのデータを、分類の機械学習手法の一つであるサポートベクターマシン（SVM）を用いてテクスチャの分類を学習させる。SVMを計算機で実装するにあたり、そのライブラリであるLIBSVM[2)] を用いた。

3　結果と考察

表１は、6つの例題の学習結果を示したものである。1～3はGMRとINDの双方を学習に使う点を共通とし、摩擦力が異なる場合，4～6は3種類すべての摩擦力を使うことを共通とし、GMRのみ、INDのみ、GMRとINDの両方とした場合である。1, 2, 3, 6の結果を見ると、1.0Nという比較的強めの摩擦力は他の摩擦力に比べて正答率が低く、また、複数の摩擦力を組み合わせた場合に正答率が高くなることが分かった。一方、4, 5, 6を見ると、GMRのみを用いた場合はINDのみを用いた場合より高い正答率を示しているが、GMRとINDを組み合わせた場合にはさらに高い正答率を示しており、GMRとINDを組み合わせることによる有効性が示された。

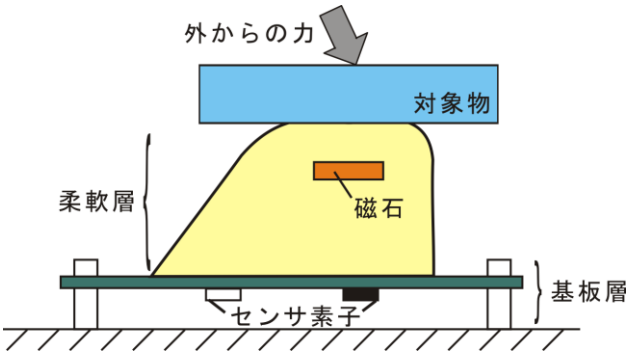


図１　磁気式触覚センサ

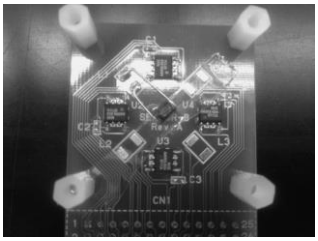


図２　改良後のセンサ素子配置

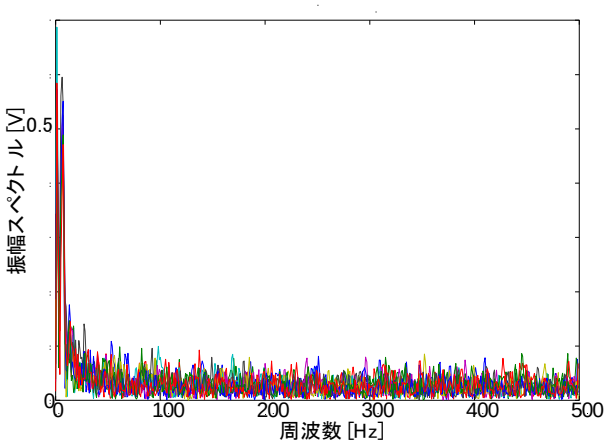


図３　サンドペーパー#400 の GMR 周波数領域データ

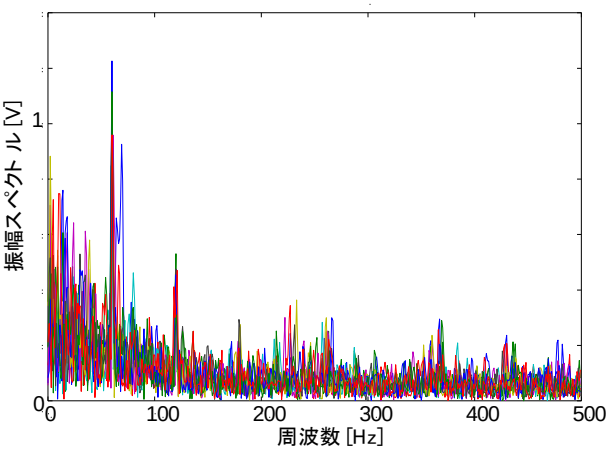
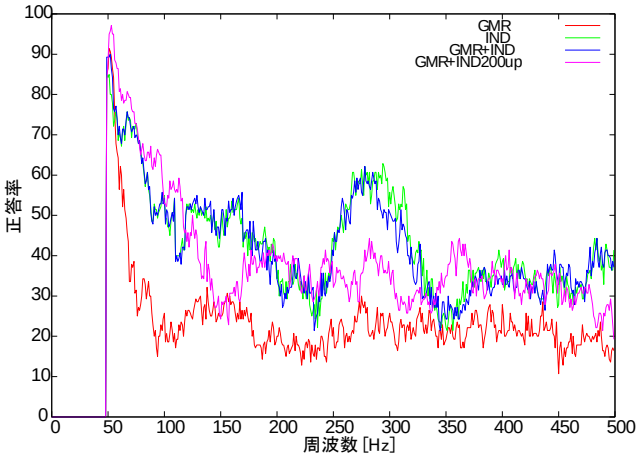


図４　サンドペーパー#400 の IND 周波数領域データ

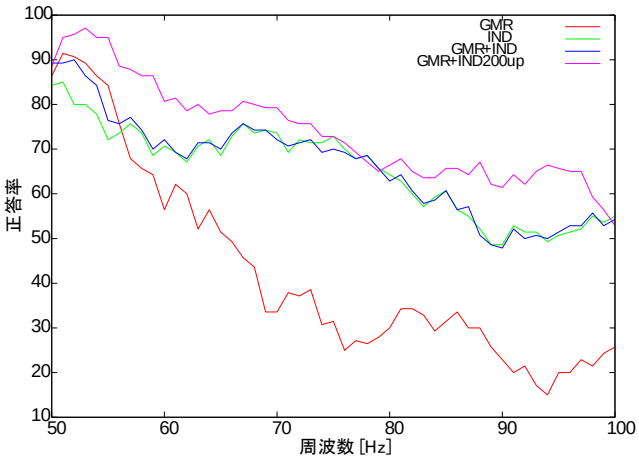
表１　テクスチャ学習結果

	摩擦力[N]	センサ	正答率
1	0.3	GMR, IND	0.619
2	0.5	GMR, IND	0.619
3	1.0	GMR, IND	0.570
4	0.3, 0.5, 1.0	GMR	0.814
5	0.3, 0.5, 1.0	IND	0.771
6	0.3, 0.5, 1.0	GMR, IND	0.871

次に、GMR と IND をどのように組み合わせるかについての実験を行い、その結果を図 5 に示す（横軸：周波数、縦軸：正答率）。図 5 は、1～500Hz のすべてを使うのではなく、50Hz 幅の周波数帯のみを用いた場合の結果を、GMR のみ、IND のみ、GMR と IND 両方、GMR と IND の両方だが IND には GMR と比して 200Hz 高い領域を用いた場合、について示したものである。例えば、GMR+IND200up の 100Hz の点は、GMR に 50~100 Hz、IND に 250~300 Hz の周波数帯を用いた場合の結果を表している。これらの結果より、GMR は 50Hz 以上の帯域では全く寄与をしていないことがわかる。IND は GMR と比べると幅広い帯域で正答率に寄与しているが、図 5(b)に示す低周波数領域においては GMR の寄与率が高いことがわかる。また、GMR と IND を組み合わせた場合にはさらに高い正答率が得られ、IND に 200Hz 高い周波数を用いた場合が最も高い正答率を示した。したがって、２つのセンサ素子は周波数においてそれぞれ得意とする領域があり、GMR と IND の双方に適切な周波数領域を割り当てることによって高い分類性能が期待できることが示された。



(a)　50～500Hz



(b)　50～100Hz

図５　使用する周波数帯の変化による正答率の推移

参 考 文 献

１）伍賀正典，中本裕之，武縄　悟，貴田恭旭，日本機械学会論文集 C，76, 772 (2010)

２）C. C. Chang and C. J. Lin. Libsvm, ACM trans. on Intelligent Systems and Technology, 2 (2011)

（問合せ先　福井　航）

〔経常研究〕

20　高周波帯での電磁波シールド特性評価に関する研究

濵谷　毅，中里一茂

1　目　　的

近年、携帯電話、無線ＬＡＮ等の高周波(2GHz～5GHz)を扱う機器が増加し、それらの機器が出す電磁波の影響を受けにくくする素材開発のため、この周波数帯でのシールド特性の評価が重要となってきている。前年度、1～4.5GHz 帯でのシールド特性評価装置を開発した [1]。本研究では、改良によるダイナミックレンジの拡大を行い、また既知試料の測定により、本装置が実用的であるかを確認する。

2　実験方法

2.1　シールド特性評価装置の改良

図１に示すように、前年度開発したシールド特性評価装置の各コーナーに吸収体を配置するなど、装置内壁の全てに吸収体を貼付する改良を行った。また吸収体と吸収体の接続部は接着剤を使わずに取り付けることにより、被試験体を容易に付け替えられる構造とした。

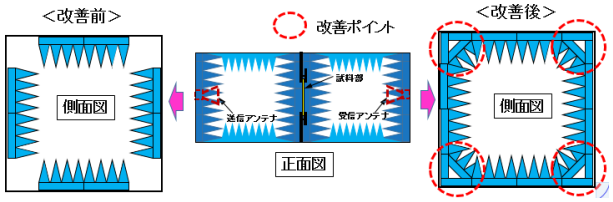


図１　従来測定装置との改善の一例

2.2　測定方法

測定にはネットワークアナライザ（アジレントテクノロジー製 E5071C）を用い、周波数範囲を 1GHz～4.5GHz とした。図１の送信アンテナ、受信アンテナを用い、送信強度 0dBm 時の受信強度を測定した。まず被試験体のない状態での受信強度を計測し、次に被試験体を設置した時の受信強度を計測し、この２つの測定値の差をシールド特性値とした。とくに被試験体としてアルミ板（厚み：3mm）を用いた場合の値を本装置のダイナミックレンジとした。

3　結　果

3.1　ダイナミックレンジの拡大

図２に改良前後におけるダイナミックレンジの測定結果を示す。改良後の 4.5GHz でのダイナミックレンジは -80dB 程度であり、改良前に比べ 20dB 以上拡大した。

3.2　ガラス板のシールド特性評価

兵庫県立大において測定済みのガラス板(厚み：5.8mm)を測定した。県立大での測定値と計算値 [2]および当センターでの測定値を図３に示す。当センターでの測定値は、県立大での測定値及び計算値と良く一致している。

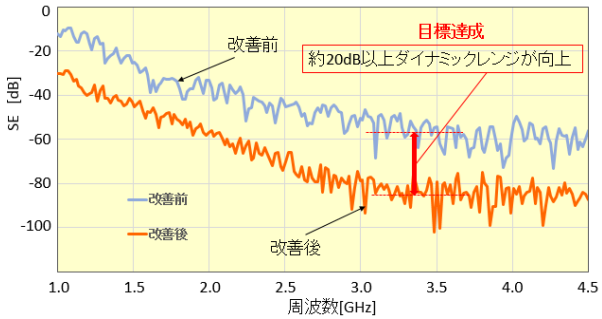


図２　改善前後におけるダイナミックレンジ比較

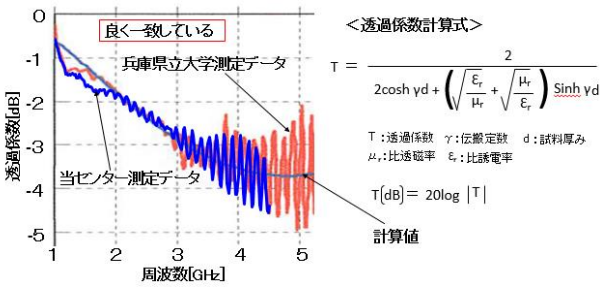


図３　ガラス板（厚み：5.8mm）の測定結果

4　結　　論

改良後のダイナミックレンジの拡大を確認した。また、既知試料を測定し、県立大での測定値および計算値とよく一致していることを確認した。これらのことより、本装置が実用的であると判断する。

謝　　辞

本研究を行うにあたり、様々なご助言を頂きました兵庫県立大学の畠山賢一教授、山本真一郎助教に深く感謝致します。

参 考 文 献

1)　中里一茂，三浦久典，松本哲也，兵庫県立工業技術センター研究報告書，22, 32 (2013)
2)　名倉良祐，山本真一郎，岩井通，畠山賢一，信学ソ大(通信)，B-4, 48，(2008)

（問合せ先　濵谷　毅）

〔総務省　戦略的情報通信研究開発推進事業（SCOPE）〕

21　超薄型柔軟膜を用いた貼付け型ヒューマンインタフェースの研究開発

平田一郎

1　目　　的

本研究開発は、伸長により電気特性が変化する超薄型の柔軟膜を用いた貼付け型ヒューマンインタフェースの確立を目的とする。

柔軟膜を貼り付けるのみで接触式の直感的な操作が可能となるヒューマンインタフェースを実現するため、「柔軟膜伸張センサの電極パターンの形状と厚さに関する応答評価と最適化」「柔軟膜伸張センサの計測プラットフォームの開発」および「ヒューマンインタフェースへの適用性の評価」を実施した。

2　研究の方法

柔軟膜のヒューマンインタフェースとしての基盤を整備するため、下記 2 点を実施した。

1）柔軟膜伸張センサの電極パターンの条件抽出

2）ヒューマンインタフェースとしての適用性の評価

1）に関しては、研究分担者である神戸大学と共同で実施した。

2.1　柔軟膜伸張センサの電極パターンの条件抽出

柔軟膜伸張センサ（以降、伸張センサ）について、電極の形状と厚さの条件が伸張センサの出力に与える影響を評価した後、静電容量と伸長の関係、ヒステリシスの有無、繰り返し特性、応答速度について評価した。

初期特性とヒステリシスについて評価する方法として、図 1 に示す 10×10 mm² の計測部分をもつ伸長センサを 0%から 100%の順に 5%刻みで伸張させ、各伸長歪みにおける静電容量を測定した。その結果、伸長センサには初期特性が存在し、伸長した場合の静電容量の変化と弛緩した場合の静電容量の変化が異なるが、一度伸長すると、ヒステリシスは小さくなることが確認できた（図 2）。

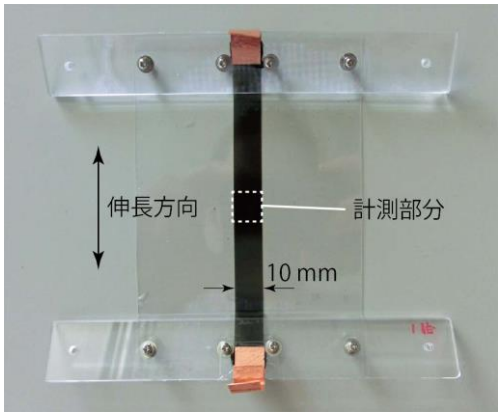


図 1　伸長センサ（計測部 10×10 ㎜²）

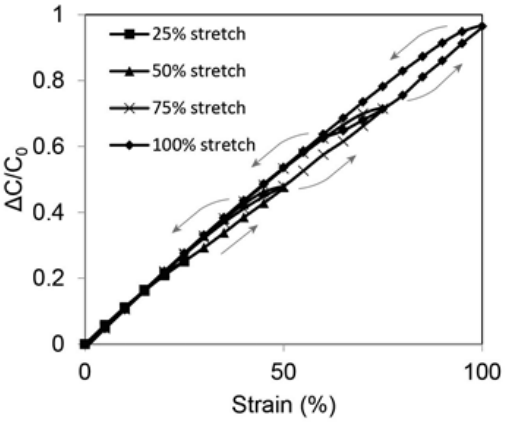


図 2　伸長歪みと静電容量の変化率の関係

繰り返し特性を評価するため、50%の伸長を 1000 回繰り返し、相対変化の割合を確認した。伸長センサの応答速度を評価するため、自動ステージを 20 mm/s の速度で動作させ、そのときのセンサの静電容量を 5 kHz の計測周波数で計測した。以上の結果から、基本となる構造の伸長センサの特性を把握した後、9 種類の形状とサイズの異なる伸張センサを用いて「1 方向の伸長センサとして用いる場合」と「面積の変化を計測する場合」それぞれの用途で用いる場合の条件を抽出し、本事業の目的の貼付け型ヒューマンインタフェースは 1 方向の伸長のみならず、面的な伸長に対する計測も可能であることが望ましいことがわかった。さらに、静電容量の計測に関しては、電極の厚さの影響は無いことも確認した。

2.2　ヒューマンインタフェースとしての適用性の評価

2.2.1　貼り付け対象となる柔軟物の最適な硬度の検討

ヒューマンインタフェースとしての適用性を評価する基礎データを収集するため、硬さの異なる計 6 種類（ショア硬度 40 から 95）の柔軟物（縦 50mm、横 50mm、高さ 10mm）に、幅 20mm 長さ 40mm の柔軟膜センサを貼り付け（図 3）、その上から第二指で一定の力を加えることにより、静電容量の変化量を計測した（図 4）。ショア 40 のモデルは 169pF と 173pF の 2 段階で静電容量が変化し、ショア 50 のモデルは 169pF で安定していた。これらの結果により、平面形状の柔軟物を対象とする場合はショア 40 から 50 が最適であることを確認した。

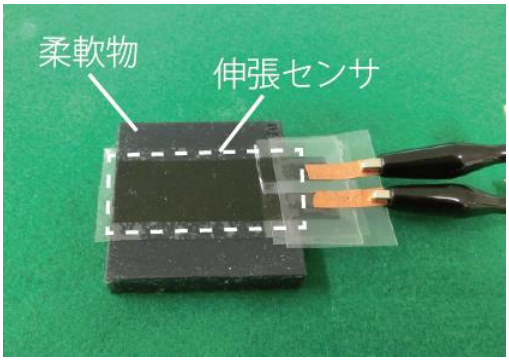


図３　実験に使用した柔軟物と伸張センサ

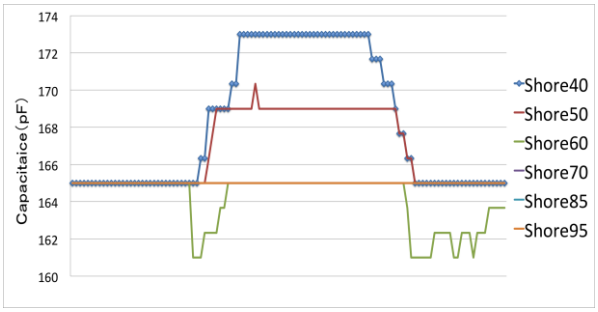


図４　柔軟物の硬さによる静電容量の変化

2.2.2　身体への貼り付け評価

超薄型センサを身体に貼り付けることにより、皮膚の伸びや関節角度の変化を計測可能である。そこで、超薄型センサを貼り付けた状態で動作した際の「人の動き」と「超薄型センサの静電容量変化」の関係について分析した。

肘部に長さ 60mm 幅 10mm の超薄型センサを貼り付け（図 5、右）、左肘の曲げ伸ばしを行った。動作中の肘の関節角度を計測するため、左上腕、前腕、肘にそれぞれ 2 点の赤外線マーカーを貼り付け（図 5、左）、モーションキャプチャで動作計測した。計測した各部位のマーカー2 点から中点を算出し、各中点から左肘部の関節角度を算出した。

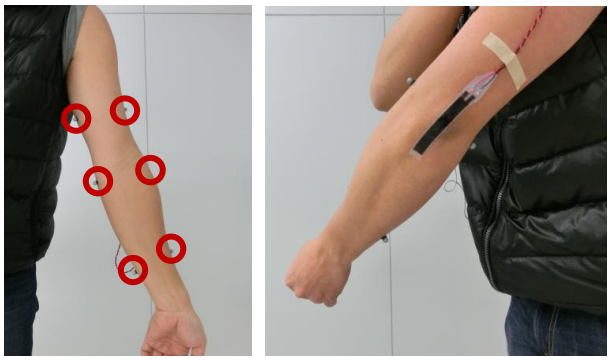


図５　赤外線マーカーの貼り付け位置（左）と
センサ貼り付け位置（右）

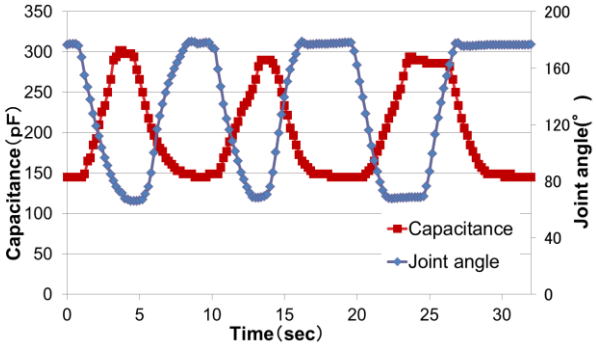


図６　関節角度と静電容量との関係

30 秒間屈曲を行った結果について、「算出した関節角度」と「伸張センサの静電容量」の関係を図 6 に示す。肘部の関節角度が小さくなると超薄型センサの静電容量が増加している。これは、肘を曲げると超薄型センサが伸びて面積が大きくなることにより静電容量が大きくなるためである。しかし、後半になるにつれて関節を曲げたときの静電容量が少し低下し、伸ばしたときの応答が遅くなってきている。これは、伸張センサのヒステリシスが影響していると考えられる。今後は、伸張センサに生じるヒステリシスを考慮し同期を計る必要があることがわかった。以上の結果から、関節部位に超薄型センサを貼り付けることにより、動作時の関節角度を計測するためには、伸張センサのヒステリシスを考慮し同期する必要があることを確認した。

3　結　論

本研究では、超薄型の柔軟膜センサを利用したヒューマンインタフェースの活用方法を提案するため、「柔軟物」と「身体」に超薄型センサを貼り付けた時の基礎実験を行った。

ショア 40 から 50 の柔軟物に伸張センサを貼り付けると物体の変形に反応しやすいことがわかった。肘に伸張センサを貼り付けた実験から、伸張センサを用いて関節角度を測定するためには、伸張センサのヒステリシスを考慮する必要があることがわかった。

今後は、複数の超薄型センサを同時に用いた活用方法についても検討を進めていく予定である。

謝　辞

この研究は、総務省平成 25 年度戦略的情報通信研究開発推進事業（SCOPE）若手 ICT 研究者等育成型研究開発「超薄型柔軟膜を用いた貼付け型ヒューマンインタフェースの研究開発」を受けて行われた。

（問合せ先　平田一郎）

〔科学研究費助成事業・基盤C（日本学術振興会)〕

22　組み込み型機器のためのGUIデザインパターンの体系化および活用

平田一郎

1　目　　的

本研究の目的は、操作性を考慮した操作画面（グラフィカル・ユーザ・インタフェース、以降 GUI）の設計手法を確立することである。その方法として、GUIで用いられている汎用的な操作方法や表現方法等をGUI デザインパターンとして抽出し、GUI 設計に活用しやすくするために統計手法等を用いて体系化した。なお、本研究の対象は組み込みシステム型の機器（組み込み型機器）のGUIとした。これまでGUIデザインの分野では、ウェブ画面等のキーボードとマウスによる入力機器を対象とした研究が進んでおり、ウェブ画面よりも制約の多い「組み込み型機器」に特化した設計手法が求められている。

2　研究の方法

2.1　GUIデザインパターンの収集

最初に、「組み込み型機器」に多く用いられている「タッチパネルと物理ボタン」に関する GUI デザインパターンを収集した。ユーザインタフェースに関する書籍やキオスク端末、家電製品等の幅広い分野のサンプルから収集し、収集したサンプルの中から使用頻度の高い表現方法等や操作方法を GUI デザインパターンとして抽出した。

2.2　GUIデザインパターンの体系化

GUI デザインパターンを体系化するため、「形式概念分析」により GUI デザインパターン同士の包含関係について分析した。形式概念分析は、数学的理論に基づいた概念分析方法で、定性データの構造化表現や分析が可能な方法である。これまで、カテゴリーデータ同士の関係を分析する場合はテキストを一度数値データに変換し、因子分析やクラスター分析を用いてグラフ化した情報から分析することが多かったが、形式概念分析ではテキストデータそのものをコンセプトラティス図上に表示することが可能である。

2.3　GUI設計への活用方法の検討

体系化した GUI デザインパターンを「構造化デザインコンセプト」と関連づけ、ユーザインタフェース設計に活用する方法について検討した。構造化コンセプトは上位コンセプト項目と中位コンセプト項目、下位コンセプト項目で構成されている。下位コンセプト項目に基づいて具体的なデザインアイデアを導き出すため、下位コンセプト項目と GUI デザインパターンとの対応付けについて検討した。

3　結　　果

3.1　GUIデザインパターンの分類

ユーザインタフェースに関する書籍やコンビニエンスストアの発券機、家電製品等から収集した 128 サンプルの中から「タッチパネル」と「物理ボタン」操作に利用可能な 84 種類の GUI デザインパターンを抽出し、それぞれ「GUI デザインパターン名」と「対応画面サイズ」「活用可能対象」「対象ユーザのレベル」「概要」を記載したリストを作成した（図１）。

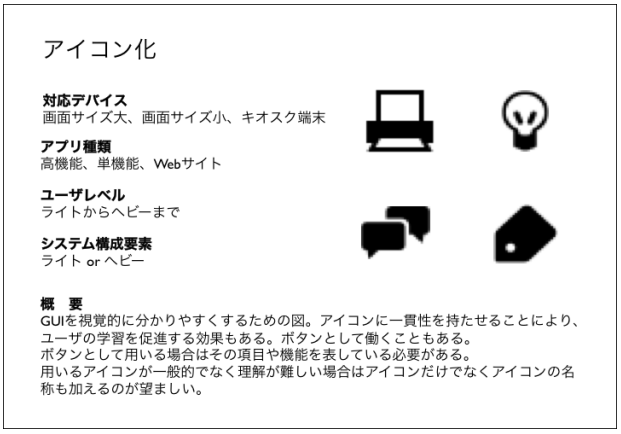


図１　GUIデザインパターンリストの例

3.2　GUIデザインパターンの体系化

抽出した 84 項目の GUI デザインパターンを表 1 の分類基準に基づいて「機能に関する項目（45 項目)」と「デザインに関する項目（39 項目)」とに大別した。

大別したグループの GUI デザインパターンをそれぞれ形式概念分析により包含関係について分析した。構造化デザインコンセプトの下位項目には「UI デザインコンセプト項目」というデザインのガイドラインが用意されている。そこで、UIデザイン項目とGUIデザインパターンとの包含関係について分析し、包含関係を可視化した。機能に関する UI デザイン項目を「属性」、機能に関する GUI デザインパターンを「対象」としたクロス表を作成し、それをもとに形式概念分析により可視化した例を図 2 に示す。図 2 のような表現をコンセプトラティス図と呼び、白のラベルが「対象」となる GUI デザインパターンで、グレーのラベルが「属性」(UI デザイン項目）を表している。このような各グループのコンセプトラティス図を作成し、各 GUI デザインパターンの包含関係を可視化した。

表 1　GUI デザインパターンの分類基準

デザイン	・ユーザが触れない部分のパターン ・情報入手に関係するパターン ・見た目に関するパターン
機　能	・ユーザが触れる部分のパターン ・インタラクションもしくは機器側の 情報処理に関するパターン

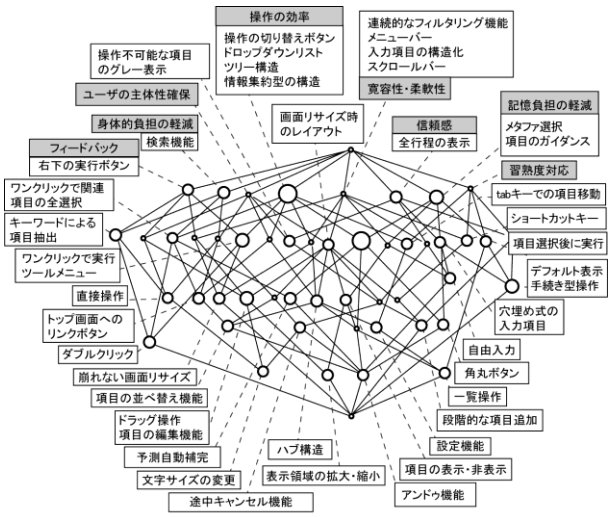


図 2　形式概念分析（コンセプトラティス図）による GUI デザインパターンの体系化

包含関係を分析した結果、さらに GUI デザインパターンを細分化できることがわかった。形式概念分析による体系化とは別に「操作構造（4 項目)」「ＵＩガイドライン（4 項目)」「デザインガイド（16 項目)」「画面構成（5 項目)」「情報提示（16 項目)」「操作機能（12 項目)」「GUI パーツ（14 項目)」の 7 種類に分類し、さらに図 3 の 4 階層に構造化した。

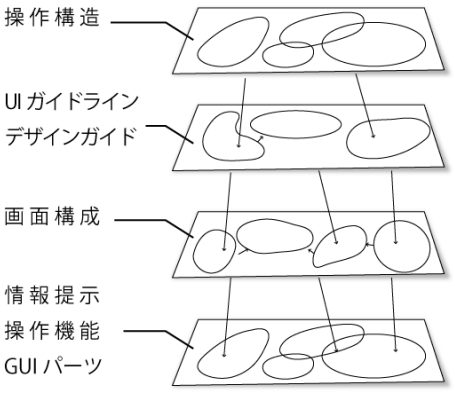


図 3　GUI デザインパターンの分類と階層化

3.3　GUI 設計への活用方法の検討

GUI デザインパターンを活用した設計方法として、システム設計と同様の方法でデザイン・設計が可能となる設計プロセス、すなわち下記のフレームワークに基づいて設計する手法を提案した。

1)全体の方針決定
　①目的，目標の決定
　②システムの概要
2)詳細項目の方針決定
　③ユーザ要求事項の抽出
　④デザインコンセプトの作成
　⑤コンセプトターゲット表の作成
　⑥機能系統図の作成
3)可視化、具現化
　⑦可視化
4)評価、検証
　⑧評価

以上のプロセスで設計した後、各プロセスでの決定事項を再度検証し、修正・改善を繰り返し行うことで使いやすい操作画面の設計が可能となる。

4　結　論

本研究は、GUI で用いられている汎用的な操作方法や表現方法等を「GUI デザインパターン」として抽出し、形式概念分析等を用いて体系化したものを GUI 設計に活用する方法を提案した。この手法は、操作性を考慮した GUI を設計することを目的としているが、設計時の検討事項が明確になる点が特徴である。そのため、複数の部門間での共同開発や設計項目を伝承する際に使用することも有効な手法であると考えられる。

謝　　辞

この研究は、平成 23 年度科学研究費補助金（基盤研究（C)、課題番号：23611055、研究課題名：組み込み型機器のための GUI デザインパターンの体系化および活用）の一部として行った。

参 考 文 献

1) 平田一郎，密谷謙士朗，山岡俊樹，感性工学会関西支部大会予稿集，(2011)
2) 鈴木　治，室伏俊明，日本知能情報ファジィ学会誌，19 (2)，2 (2007)
3) 山岡俊樹： ヒューマンデザインテクノロジー入門―新しい論理的なデザイン，製品開発方法，森北出版，(2003)，p.101
4) 平田一郎，密谷謙士朗，山岡俊樹，デザイン学研究，58 (2) , 27 (2011)

（問合せ先　平田一郎）

〔兵庫県 COE　先導的研究枠〕

23　組み込み機器用ユーザインタフェース試作支援ツールの開発

平田一郎

1　研究の背景と目的

我々が日常使っている電子機器の多くは多機能になり、複雑な操作が求められているようになっている。そのため、使いやすさが製品の魅力を大きく左右するようになってきた。エンドユーザの視点を開発に取り入れ、使いやすい製品を作りたいという欲求は、製造業の企画側からも開発側からも高まってきている [1)]。しかし、実際の開発現場で人間中心設計が明確に適用されている事例はまだまだ少ない。特に産業機器の分野では、これまでユーザが講習を受けて操作方法を習得することが当たり前であったこともあり、操作性が考慮されていない場合が多い [2)]。

製品開発における操作性の検証は、製品開発プロセスの上流に位置する「デザイン検討」段階に導入することが有効である [3)]。そのため、デザイン検討のための迅速なプロトタイプ作製が望まれている。近年、デザイナーによる 3D-CAD 設計が容易となり、CAD で作製したデザイン案は、３D プリンタにより迅速に製作することができる。そのため、プロトタイプによる「持ちやすさ」「身体負担の少ない角度」等の身体的側面のユーザビリティ評価は比較的迅速に行えるようになってきた。一方、操作パネル等の「ユーザインタフェース」に関しては「ペーパープロトタイピング」が有効な手法とされている。ペーパープロトタイピングは、実験中に迅速にイラストを作製・修正を進めながらユーザのメンタルモデルを確認することができるため、認知的側面のユーザビリティ評価として有効である。

これらの手法により、人間工学的な観点からの製品の操作性は向上されつつある。さらに今後の製品開発においては、操作性以上に操作したときの製品の反応等のユーザと製品のやり取り（インタラクション）における魅力が重要になると考える。特に、操作パネルに表示される文字やアイコンのデザインがユーザに与える印象により、製品の価値が変わってくることが考えられる。以上の背景から、人間工学的側面を踏まえた上で心理的な側面も考慮する必要が望まれるようになってきている。しかし、そのための評価方法やプロトタイプ作製手法は確立されていない。そこで本プロジェクトでは「使いやすいユーザインタフェース」の設計手法を構築することを目的とする。その方法として、製品とユーザとのインタラクションのデザインを実現するための要素について調査し、それらを実装できる試作支援ツールについて検討した。

2　研究の方法

2.1　各種展示会における組み込み機器の動向調査

家電及びコンビニエンスストアの発券機等の組み込み機器において、操作部のタッチパネル化や表示情報量増加によるタッチパネルの大型化が進んでいる。しかし、使用される環境や、ヒューマンエラーによる誤操作防止、安全性に関わる部分に関しては、現在でも操作部に物理入力デバイスが必要とされている。

物理入力デバイスメーカについては、操作時にフィードバックを与えるデバイスやジェスチャー操作が可能なデバイスを近年開発、提供しようとする動向がある。具体的なアプリケーション例は無いが、タッチパネル操作に不慣れなシニア向けや、より確実な操作感を得る為に、ボタンを押した際のクリック感や形状、表面の触感を技術的に追求した新しいデバイスを研究開発しているようである。全体を通じて、物理入力デバイスの重要性が再認識され、タッチパネルだけで全てを操作するのではなく、組み合わせでより使いやすいユーザインタフェースを提供する市場動向があることがわかった。

2.2　展示会でのニーズ調査

平成 25 年 10 月に加古川市で行われた「東播磨ビジネスマッチングフェア」にてデモ機を展示し、市場やニーズ調査を行った（図 1）。

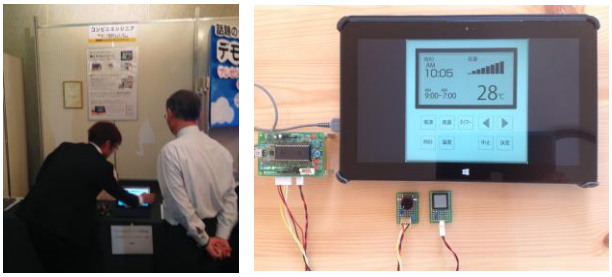


図１　ビジネスマッチングフェアでの展示風景（左）と展示会に出展したデモ機（右）

展示会で興味を示して頂いた企業様からのニーズ調査の結果を以下にまとめる。

① 車載機器メーカー：カーナビゲーションシステムはタッチパネル主体なので、安価なタブレットを用いたプロトタイプ開発が可能であれば、開発コスト削減につながる。

② 外装試作メーカー：顧客から表示パネルや物理入力キーを実装した実可動モデルが最近求められている。

当社の 3 次元造型機で製作した、券売機やバイクのメータ等のプロトタイプに本ツールを搭載できれば実可動モデルを顧客に提供できる。

③ 配電盤メーカー：配電盤に搭載する情報表示用タッチパネルを他社より使いやすいユーザインタフェースにしたいが、ノウハウや開発時間、コストの面で実現出来ない。初心者でもユーザインタフェースを安価に開発、評価できるツールを求めている。

④ 空調機メーカー：描画ソフトの Adobe Illustrator（以降、Illustrator）とシームレスなプロトタイプ開発環境を求めている。また、技術者でなくとも、簡単に物理入力キーをタブレットに接続し、評価できるようにして欲しい。

市場調査や展示会で得られたニーズをまとめ、共通する課題に対して本ツールの仕様決めを行った。

3 結 果

3.1 試作支援ツールの仕様

調査結果をもとに、組み込み機器用ユーザインタフェース試作支援ツールのハードウェア及び、ソフトウェアの概要を以下のように決定した。

ハードウェアは「入力インタフェース接続用基板」「タブレット（あるいはスマートフォン）」「PC」で構成する。ソフトウェアは「ビューアソフト」と「Illustrator 専用プラグイン」で構成する。

ビューアソフトをタブレットに、Illustrator 専用プラグインを PC にそれぞれインストールすることで、PC 上で作成したユーザインタフェース案がタブレットのビューアソフトに表示される。タブレットのタッチパネルを用いてユーザインタフェースの評価が行えるため、プログラム等の知識が無くともユーザインタフェース開発や使いやすさの評価が迅速に行える。タブレットの代わりにスマートフォンの画面を機器液晶パネルと見立てて表示させることもできる。機器の筐体に組み込んで評価する際、本ツールの物理入力デバイスとスマートフォンを用いることで、専用の液晶を用いることなく本ツールでプロトタイプ作成できる(図 2)。

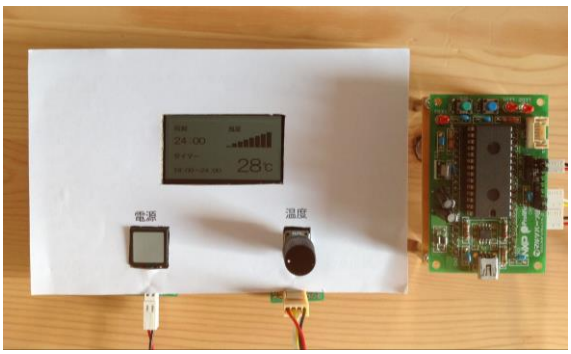


図２ スマートフォンと連携したプロトタイプ

3.2 GUI 設計への活用方法の検討

GUI（グラフィカル・ユーザ・インタフェース）デザインパターンを活用した設計方法として、システム設計と同様の方法でデザイン・設計が可能となる設計プロセス、すなわち下記のフレームワークに基づいて設計する手法を提案した。

1)全体の方針決定
①目的，目標の決定
②システムの概要
2)詳細項目の方針決定
③ユーザ要求事項の抽出
④デザインコンセプトの作成
⑤コンセプトターゲット表の作成
⑥機能系統図の作成
3)可視化、具現化
⑦可視化
4)評価、検証
⑧評価

以上のプロセスで設計した後、各プロセスでの決定事項を再度検証し、修正・改善を繰り返し行うことで使いやすい操作画面の設計が可能となる。また、本設計プロセスは製品開発時における検討事項が明確になるため、複数部門での共同開発や、設計項目を伝承する際にも有効であると考えられる。

4 結 論

本研究では、市場調査及び文献調査に基づき、組み込み機器用試作支援ツールのデモ機を作成した。試作デモ機を用いてニーズ調査を行い、本試作支援ツールの「全体図」、「開発ソフトウェア技術仕様」、「開発ハードウェア技術仕様」を策定し、UI 設計全体のワークフローを示した。今後は、本ツールのソフトウェアを拡張して使いやすさ評価におけるアルゴリズムの確立を目指す。

謝 辞

この研究は、平成 25 年度兵庫県 COE プログラム推進事業（先導的研究枠）の一部として行った。

参 考 文 献

1) 川俣 晶：〔重点〕これからの UI の教科書 ユーザーインターフェース設計入門，技術評論社，（2013）
2) 海保博之，田辺文也：ヒューマンエラー，新曜社，（1996），p144.
3) 井上勝雄：インタフェースデザインの教科書，丸善出版，（2013）

（問合せ先 平田一郎）

〔技術改善研究〕

24　麹菌を利用した有用酵素生産に関する研究

大橋智子，吉田和利，原田知左子，井上守正

1 目　的

食生活や生活環境の変化に伴い、食物アレルギー患者の増加が危惧されている。患者は食事の際、アレルギーの原因となる物質（アレルゲン）を含む食品を除去しなければならない。しかし、原因食品は、卵、牛乳、小麦、米、大豆と加工食品に幅広く添加されている食品も多く、完全な除去は難しい。そのため低アレルゲン化食品の開発が活発に行われている。

アレルゲンはタンパク質であることが多いため、食品の低アレルゲン化にはタンパク質分解酵素などを用いた酵素分解法が一般的に用いられている。しかし、アレルゲンタンパク質は、アミノ酸の一つであるシステイン残基同士が架橋する分子内ジスルフィド結合を有するため、タンパク質分解酵素だけでは分解されにくいという特徴がある。そこでアレルゲンタンパク質の分子内ジスルフィド結合を還元することでアレルゲンタンパク質を低アレルゲン化する研究が進められている[1)2)]。

発酵食品で広く利用されている麹菌は"酵素の宝庫"と呼ばれるほど酵素の生産能が高いことが知られている。我々は、その麹菌のジスルフィド結合還元活性を高めることで、麹菌本来のタンパク質分解酵素が作用されやすくなり、アレルゲンタンパク質の低分子化が促進され、低コストに低アレルゲン化できると考えている。

本研究では、ジスルフィド結合還元活性を有するチオレドキシンを麹菌から選抜し、高発現させた麹菌チオレドキシンの牛乳の主要アレルゲン（β-ラクトグロブリン）分解活性について検討した。

2 実験方法

2.1 麹菌形質転換

麹菌におけるチオレドキシン遺伝子を DOGAN の *A.oryzae* ゲノムデータベース [3)]から一つ見出し、大関㈱から譲渡された pSEN152 ベクターを用いてクローニングを行った。麹菌の形質転換用の宿主としては、*A.oryzae* NS4 株を、遺伝資源にはその近縁種 *A.oryzae* niaD300 株を用いた。NS4 株は硝酸還元遺伝子と硫黄基転移遺伝子を欠損しているため、栄養要求性の有無で形質転換体を容易に選択・分離することができる。麹菌の形質転換は、プロトプラスト化した細胞に DNA を導入するプロトプラスト-PEG 法を用いた。対照としてチオレドキシン遺伝子を含まないプラスミドベクターのみ導入した形質転換体 CL-1 を取得した。

再生プレートに生育した麹菌を培養して、培養上清と菌体それぞれからタンパク質を抽出した。タンパク質濃度は牛血清アルブミンを標準物質とし、Bradford 法に基づいたタンパク質定量試薬（Bio-Rad 社製）を用いて求めた。SDS-PAGE は、15 %ポリアクリルアミドゲルを用いて Leammli の方法 [4)]に準じて行った。

2.2 酵素活性の測定

チオレドキシン活性は、0.2 mg ウシ膵臓インスリン（シグマ社製）を基質とし、0.4 mM ジチオトレイトール（DTT）を含む 100 mM Tris-HCl 緩衝液（pH7.5）に麹菌体抽出液を添加し、インスリンの還元分解による 650 nm における吸光度の上昇を 25℃で 10 分間測定した。

2.3 β-ラクトグロブリンの分解

0.8 mg のウシβ-ラクトグロブリン（シグマ社製）および麹菌体抽出液（3～6 μg）を 0.25 % NADPH を含む 100 mM リン酸ナトリウム緩衝液（pH 7.0）に添加し、30℃で 1 時間反応させた。ペプシンを反応させる場合は、酵素反応が終了した反応液に 30 mM NaCl を含む 0.32 % ペプシン（pH 1.2）を添加し、37℃で 30 分間反応させた。反応後 0.4 M Na_2CO_3 を加えて中性にした。各反応液をβ-メルカプトエタノールを含まないサンプルバッファーに溶解し 15 %ポリアクリルアミドゲルで電気泳動し、CBB 染色により検出した。

3 結果と考察

3.1 麹菌チオレドキシン高発現株の取得

得られた形質転換体のタンパク質発現状況を確認するために培養液と菌体のそれぞれのタンパク質を抽出し、SDS-PAGE により分離したところ、菌体抽出画分において、チオレドキシンの予測分子量（約 12 kDa）に近い位置に高発現タンパク質が確認された。最もチオレドキシン活性の高い形質転換体（TRX-6）は、宿主株と比較して約 70 倍の活性を示した（図 1）。

3.2 牛乳アレルゲンの低分子化

牛乳の主要アレルゲンのひとつであるβ-ラクトグロブリンは分子内に二つのジスルフィド結合を有しており、加熱やペプシンなどのタンパク質分解酵素では分解されにくい構造を持つ。チオレドキシン高発現麹菌の菌体抽出液をβ-ラクトグロブリンに反応させた結果を図 2 に、酵素を添加していない時（レーン 1）のβ-ラクトグロブリンに対する相対量をデンシトメトリーにより算出した結果を図 3 に示す。麹菌チオレドキシンを反応させる

ことでβ-ラクトグロブリンの消化性が高まり、ペプシンによりほとんど分解されたことが確認できた。

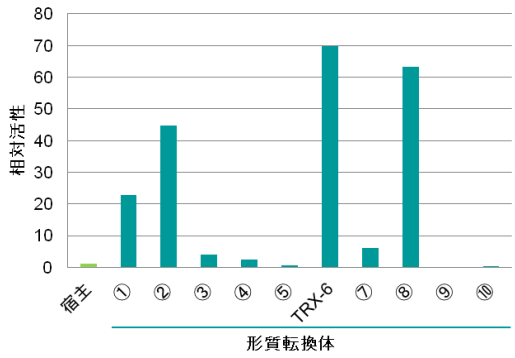


図１　各形質転換体のチオレドキシン活性

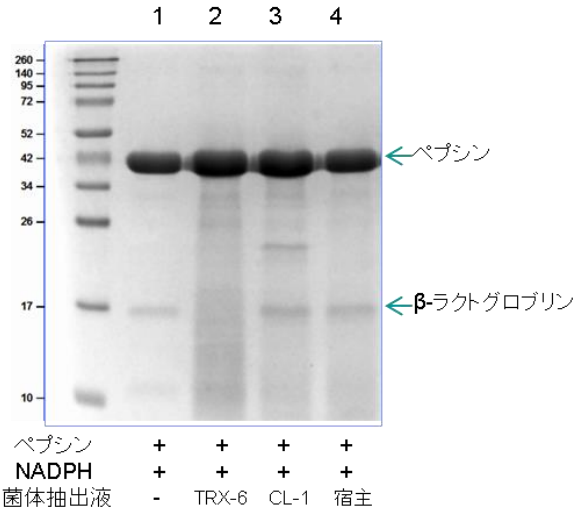


図２　麹菌チオレドキシンによるβ-ラクトグロブリンの消化性への影響

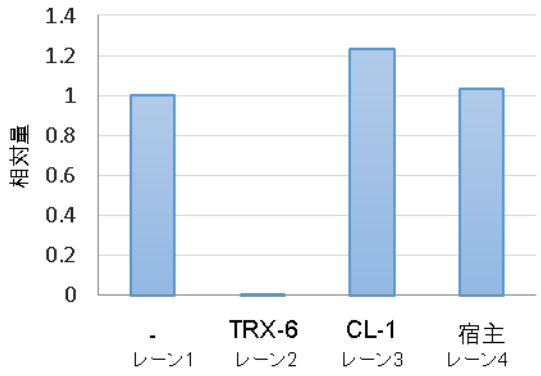


図３　デンシトメトリーにより算出した相対的なβ-ラクトグロブリン量

一方、ペプシンで消化する前の酵素反応液においてもSDS-PAGE を行い、β-ラクトグロブリンの低分子化を確認した。デンシトメトリーによりβ-ラクトグロブリンに相当するタンパク量を算出したところ、TRX-6 抽出液との反応により 70～85%のβ-ラクトグロブリンが低分子化されていた。この結果から、麹菌が産生するタンパク質分解酵素によってβ-ラクトグロブリンが分解されたと考えられる。しかし、β-ラクトグロブリンの分子量（約 17 kDa）と麹菌チオレドキシンの分子量（約 12 kDa）が近い位置にあるため、SDS-PAGE の結果だけでなくイムノブロット法や ELISA 法等を用いて詳細に検討する必要がある。

これまでに報告されているチオレドキシンを用いたアレルゲンタンパク質の低アレルゲン化では、還元型（活性型）チオレドキシンを維持するためにチオレドキシン還元酵素および NADPH もしくは DTT がチオレドキシンと共に添加されている [1)2)]。本研究では、チオレドキシン還元酵素を添加せずにβ-ラクトグロブリンの消化性を高めることができた。麹菌の菌体抽出液を用いることで、麹菌の産生するチオレドキシン還元活性により還元型チオレドキシンを維持できるため、より低コストな方法に近づけたと考える。今後は遺伝子組換えの手法以外の方法でチオレドキシン高含有麹菌の育種を検討する。

4　結　　論

チオレドキシン活性が宿主より約 70 倍高いチオレドキシン高発現株を取得した。この高発現麹菌を用いて麹菌チオレドキシンのアレルゲンタンパク質への効果を調べたところ、麹菌チオレドキシンは、牛乳の主要アレルゲンであるβ-ラクトグロブリンの消化性を高めることを確認した。また、麹菌体抽出物を用いることでβ-ラクトグロブリンを低分子化できることが示された。

謝　　辞

本研究で使用した麹菌の高発現プラスミドベクターをご提供いただきました大関株式会社総合研究所に深く感謝いたします。

参 考 文 献

1) Buchanan BB et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA,* 94, 5372 (1997)
2) del Val G. et al. J. Allergy Clin. Immunol, 103, 690 (1999)
3) http://www.bio.nite.go.jp/dogan/
4) Laemmli UK, Nature, 227, 680 (1970)

（問合せ先　大橋智子）

〔重点領域研究開発事業〕

25　時代の酒造りを元にした新規清酒の開発

原田知左子，吉田和利，大橋智子，井上守正

1　目　　的

兵庫県南西部は明治以前「播磨の国」と呼ばれ、奈良時代には「播磨国風土記」が編纂され、その歴史が伝えられている。播磨国風土記は 713 年に元明天皇の詔により編纂が開始され、715 年頃に成立したと言われている。2013 年（平成 25 年）はこの風土記編纂 1300 年の記念年であること、またこの風土記には、麹菌を用いた酒造りの発祥とも受け取れる伝記が記載されていることより、この風土記の時代を元にした新規清酒の開発を試みた。

播磨国風土記には、「大神の御乾飯が濡れてカビが生え、酒を醸させ、酒宴をした」との記述があり、この現場となった神社が現在も残っている。そこで、この現存の神社（宍粟市・庭田神社）にて酵母の分離を試み、この酵母を用いて新規清酒を開発することとした。

2　実験方法

2.1　使用培地

甘酒は乾燥麹 240g、α米 350g、水 590ml を 55℃で一晩糖化させて調製した。これを煮沸後、乳酸を 4ml 添加し、アルコールで滅菌したガラス瓶に 100ml ずつ入れたものを甘酒培地とした。

麹汁培地は、乾燥麹 500g、水 2L を 55℃で一晩糖化させ、遠心分離とろ過で得た上澄みを煮沸後、ボーメ 5～6 に調製したものを用いた。麹汁平板培地は、麹汁培地に寒天を 2%添加し調製した。

酵母分離用培地には、抗生物質等を添加した YMP 培地 [1]を用い、ダラム管を入れた試験管にて調製した。（図 1）コーンミール培地は、日水製薬株式会社のコーンミールアガールを、TTC 培地は(財)日本醸造協会の TTC 上層・下層培地を用いた。

発酵性試験は、Durham 発酵管法 [2]で行った。

2.2　庭田神社からの酵母の分離

庭田神社の拝殿内、本殿前にて、甘酒の瓶の蓋を開けて三宝に載せ、数時間～数日、神前にお供えした。また、境内にある草木の茎、葉、実等を酵母分離用培地にそれぞれ接種した。さらに、拝殿や舞台の壁面、境内の亀石等から滅菌水で湿らせた滅菌綿棒を用いて拭き取ったものを、酵母分離用培地にそれぞれ接種した。

これらを 25℃にて培養し、気泡が見られた甘酒と、ダラム管内に気泡が蓄積した試験管培地から、図２の手順で酵母を分離した。



図１　ダラム管入り試験管培地
右：培養前　中央、左：発酵中ダラム管に気泡が蓄積

気泡が見られた甘酒、酵母分離用培地
↓
エタノール濃度 10%の麹汁培地
（ダラム管入試験管培地）へ植え継ぎ
↓
麹汁平板培地でコロニー分離
↓
コーンミール培地、TTC 培地へ植え継ぎ
細胞の顕微鏡観察
↓
発酵性試験
↓
DNA 鑑定

図２　酵母分離手順

3　結果と考察

庭田神社より採取したサンプル（甘酒、草木等を入れた分離用培地）を 25℃にて培養したところ、甘酒 30 本

中、20 本より気泡が見られ、草木等の分離用試験管培地では 101 本中 67 本でダラム管内に気泡が蓄積した。（図１参照）これらを、麹汁培地にエタノールを最終10%濃度になるように添加し、ダラム管を入れた試験管培地へそれぞれ植え継ぎ、25℃で培養したところ、87 本中 33 本でダラム管内に気泡の蓄積が見られた。これらダラム管内に気泡が蓄積したものを麹汁平板培地に植菌し、コロニーを分離した。

分離したコロニーは、1 サンプルにつき約 40 個ずつを、コーンミール培地と TTC 培地に植え継ぎ、コーンミール培地では偽菌糸の形成を、TTC 培地ではコロニーの色を確認し、また、顕微鏡で栄養細胞の形態を観察した。対照として、協会 901 号酵母をコーンミール培地と TTC 培地に植え継ぎ、これと比較することで *Saccharomyces cerevisiae* に近いかどうかを判断した。協会 901 号酵母は、コーンミール培地で偽菌糸の形成が見られ、TTC 培地では濃い赤い色のコロニーとなる。分離したコロニー1000 個以上のうち、偽菌糸の形成が見られたものは約 600 個あった。そのうち TTC 染色で協会酵母並に赤い色となったものは約 100 個で、その他は協会酵母よりは薄めの赤（濃いピンク）から、ピンク～白と様々であった。このうち、TTC 染色にて薄めの赤～濃い赤色となったものを選び、同じサンプル由来で形態の似たものは同じ酵母であると推察し整理した結果、*Saccharomyces cerevisiae* に近いと思われたコロニーは 10 株と判断した。この 10 株について発酵性試験を行った。

発酵性試験では、グルコース、ガラクトース、ショ糖、マルトース、ラクトース、メリビオースの発酵性を観察したところ、協会 901 号酵母と同様のグルコース、ショ糖、マルトースで発酵性が観察されたものは 2 株であった。

この 2 株について、rDNA 遺伝子（ITS 領域と LSU 領域）の塩基配列の相同性を比較した結果、2 株とも *Saccharomyces cerevisiae* であることが推定された。

この 2 株について、麹汁培地で 25℃で培養し、培養後の香りについて比較し、官能評価で良い香りがする方を今回の目的に利用する酵母とすることとした。

この最終選抜された酵母は、境内の拝殿前右横にある榊の木の枝より分離されたものであった。この酵母は、TTC 染色では協会酵母より少し薄めの赤色となる酵母であった。（図３）

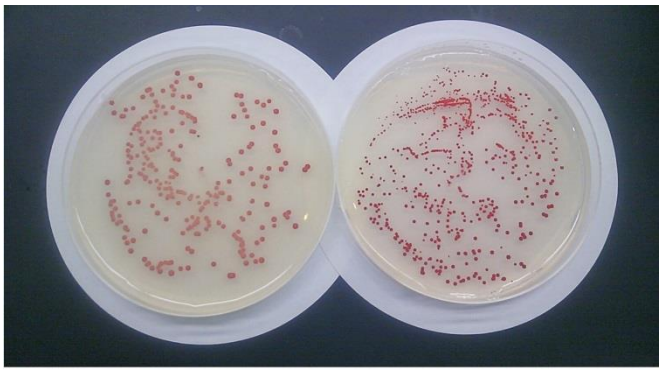


図３　最終選抜された酵母の TTC 染色結果
右：協会 901 号　左：最終選抜酵母

4　結　　論

播磨国風土記編纂 1300 年を記念する新規清酒の開発にあたり、風土記記載の宍粟市庭田神社より新規酵母の取得を試みた結果、*Saccharomyces cerevisiae* と推定される酵母を 2 株取得した。このうちの香りの良い方の酵母を記念酒製造に用いることとした。

謝　　辞

本研究は、はりま酒文化ツーリズム協議会より、播磨国風土記編纂 1300 年の記念酒の開発依頼を受けて行ったもので、取得した酵母は姫路酒造組合加盟の酒造会社にて平成 25 酒造年度の記念酒醸造に使用され、「庭酒」として販売されました。（図４）

姫路酒造組合理事長である田中酒造場の田中康博様をはじめ、関係各位の方々に深く感謝いたします。



図４　第 20 回ひょうご技術交流大会
(平成 26 年 6 月 3 日)で展示された「庭酒」

参 考 文 献

１）岡本啓湖：第 65 回日本生物工学会大会要旨集

２）飯塚　廣，後藤昭二：酵母の分離同定法(第三版)，東京大学出版会（1980) p.37

（問合せ先　原田知左子）

〔経常研究〕

26　山田錦に関する兵庫県版 AOC の創設に関する調査研究

井上守正

1　背景、目的

本県の酒造業は近年活況を呈しているとは言いがたい。主産地の魅力発信が十分出来ていない点は理由の 1 つと考えられる。一方清酒の消費量が微増に転じた点、観光促進、酒類輸出に関する国の後押しなど明るい兆しも見え始めており、起爆剤となる振興策が求められる。

ワイン等の酒類では AOC に代表される各種規格、格付けが存在し、酒類の輸出に貢献している。

清酒製造における本県の特徴の 1 つに酒造好適米の山田錦の存在が挙げられるが、山田錦は本県がほぼ独占的に生産していることから他府県が取り組むことは難しい。そこで、山田錦を切り口とした規格のあり方を検討した。

2　既存の規格概要

2-1　フランスの AOC

AOC とはフランスに於けるワインの格付けである。1935 年制定の「原産地統制呼称法」が始まりとされており、当初は国内銘醸地ワインの保護が目的であった。長年の研究によりワインの味は醸造技術だけではなく、ブドウの品質やその産地、栽培法等によって大きく影響を受けることが分かり、政府の機関（I.N.A.O＝全国原産地名称協会）によって産地名称を付ける上での諸規制が定められ管理、格付けされている。現在ではワインを輸出する際に欧米を中心に大いに参考にされている。

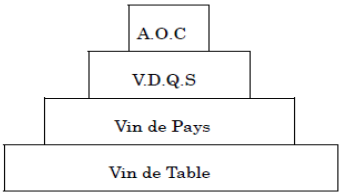


図 1　フランスワインの格付け

2-2　国内の規格

日本における地理的表示は、平成 6 年に「酒税の保全及び酒類業組合等に関する法律」における「地理的表示に関する表示基準」が始まりで、輸入ワインの保護が目的だった。清酒については、平成 17 年に地域ブランド育成法が制定され、「（地域ブランドに関する）適切な商品情報の提供及び清酒の地域ブランド確立に向けた体制の整備」を目的に始まった。つまり国内市場を念頭に置いた取り組みであった。現在国内では白山菊酒（清酒）の産地である「白山」のみが指定されている。

次に自治体等が独自に制定するものもある。本県の例で言えば「ひょうご認証食品制度」（酒米：８団体、酒：11 社）や「神戸セレクション」（酒：3 社）などがある。しかしこれらも主に国内市場向けの取り組みであり、海外市場に向けた訴求力の向上、コンテンツの充実並びに体制整備が必要となる。

3　兵庫県版 AOC 私案設計

以上の概要を念頭に次の通り試案を設計した。

3-1　原料米を中心に考える

酒米の山田錦は本県の主要戦略農産物であり、全国の多くの酒造会社は本県産の山田錦を用いて高級酒を製造している。山田錦を中心に据えた取り組みは、本県でしか取り組めないとも言える。

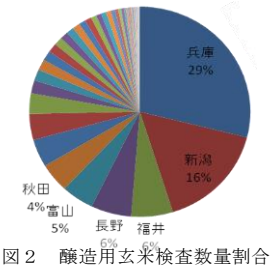


図 2　醸造用玄米検査数量割合

3-2　全国の酒屋を対象に考える

海外展開に向けた取り組みである以上、一部地域の取り組みでは意味が無い。山田錦を使用するのが全国の蔵であれば、彼らに認知されなければならない。

3-3　味を表現する事を考える

海外のバイヤーは精米歩合の違いと味の違いなど酒の味について質問することが多い。一方、専門家の間では、山田錦を使った酒は香り良く、きめの細かいまろやかさをもち、コクのあることが知られている。こうした山田錦を使った酒の特徴を啓発する内容にすべきと考える。

4　兵庫県版 AOC　私案

以上の規格設計指針をもとに以下の試案を作成した。関係者数名にご意見を伺ったところ有益な情報も得られたので、今後これを核に本県の清酒発展の起爆剤に育成したいと考える。

表 1　山田錦に関する兵庫県版AOC　骨子私案

- 対象は全国の酒蔵
- 兵庫県産山田錦を使って製造した清酒の特徴を、「山田錦特有のまろやかな酒質」と定義する。
- （兵庫県産）山田錦を主な原料として使用していることの証明。
- 目指した味の設計を申告の上審査を申請。
- 申告内容にあわせてプロファイル表を作成して官能検査を実施し、これが実現できているかどうかを灘研の酒質評価委員会を活用して官能評価する。
- 官能評価の結果を踏まえて、山田錦の特徴が表現されているか、目指した酒質が実現されているかを評価し、認定、格付けすると言う内容。

（問合せ先　井上守正）

〔技術改善研究〕

27　特性の異なる「たて糸」の整経技術の開発

東山幸央，古谷　稔，藤田浩行，佐伯　靖，中野恵之，礒野禎三，近藤みはる

1　目　　的

サッカー織の様な、長さ等の特性が異なる「たて糸」（以下経糸）を周期的に配列させて縞状の凹凸模様を形成する表面変化の大きい織物は、涼感などの風合いを示す高付加価値製品である。しかし表面変化の大きい織物には、模様の部分により経糸の長さに差が生じるため、２本のビームを持つ特殊織機で製織する必要がある。汎用の１本ビーム織機で製織する場合と比較して、特に小ロットの場合高コスト化を招き、生産性が大きく低下する等の問題点がある。

本研究では、予め整経時の張力に差を付けることで、汎用の１本ビーム織機による表面変化の大きい織物の製織の可能性について検討を行った。

2　実験方法

2.1　強伸度試験

綿糸および合成繊維の強伸度試験を行った。試験速度は 100mm/min、チャック間距離は 500mm とした。綿糸は 30～100 番手の単糸及び双糸、合成繊維は 40 番単糸相当のナイロン・ポリエステル・レーヨン・テンセルを用い、それぞれ糊有・糊無のサンプルを測定した。糊付は PVA（JP-18Y）および糊付用油剤を用い、綛（かせ）糊付にて行った。

2.2　巻き糸（コーン）作成

経糸に張力差を付けて整経するために、巻き糸に張力差を付与する装置（図１）を製作した。30 番双糸（糊有）を用い、ストレージテンサー（湯浅糸道製）にて 9 段階に張力を付与し、ワインダーの巻取速度は 68～360m/min にて検討した。



図１　巻き糸に張力差を付与する装置

2.3　整経試験

30 番双糸（糊有）を用い、整経クリールにストレージテンサーを装着して 9 段階に張力を付与した（図２）。全自動部分整経機（スズキワーパー製）にて、整経速度 55～200m/min で検討した。1 バンドの経糸本数は 32 本、バンド数 14、経糸総本数 448 本、整経長 44m、送り量 0.73mm、バンド幅 22.5mm とした。なお、1 バンド 32 本のたて糸のうち、中央の 10 本は緑糸を用い、ストレージテンサーにて張力を付与した。それ以外の 22 本は白糸を用いた。

製織試験用に、白糸と緑糸で張力差無しのサンプル（ストレージテンサー目盛０、以下目盛０）および張力差有りのサンプル（目盛９）を作成した。



図２　クリールにテンサーを装着

2.4　製織試験

小幅シャットル織機（岩間織機製）で製織試験を行った。緯（よこ）糸には経糸と同じ 30 番双糸を用いた。織密度は、たて・よこ共に 35 本/インチ、経糸総本数は 448 本とした。

組織図を図３に示す。平織部分と、織目飛ばし部分に分かれており、織目飛ばし部分は緯糸 16 本分平織した後、20 本の緯糸が常に経糸の下となり、経糸が表面に浮いた（升目が■）状態となる。

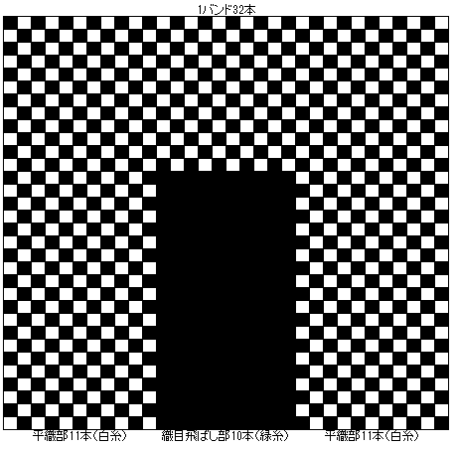


図３　組織図（1 バンド分）

3　結果と考察

3.1　強伸度試験

今回の検討に用いた 30 番双糸（糊有）の破断強度は 645cN、破断時伸びは 5.02%であった。また 100cN 荷重時の伸びは 0.78%で、破断時までほぼ 1 次直線的な傾きを示した。

3.2　巻き糸（コーン）作成

巻取速度と張力の関係を図 4 に示す。張力は巻取速度よりもテンサー目盛の影響が大きいが、張力を強くすると巻き糸の綾落ちが発生した。

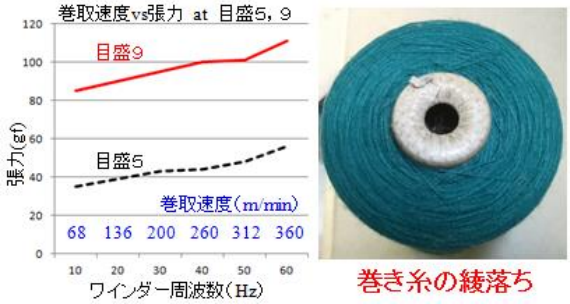


図 4　巻取速度と張力との関係

3.3　整経試験

クリールに装着したテンサー付近での経糸張力は、整経速度 100m/min では目盛 0 で 5gf、目盛 9 で 90gf となった。

整経ドラム上の経糸の様子を図 5 に示す。白糸と緑糸に張力差が無いと、ドラム上に平坦に巻かれるが（目盛 0）、張力差が有ると、緑糸部分が凹んで隙間が確認できた（目盛 9）。

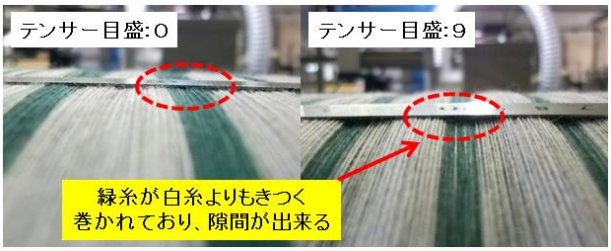


図 5　整経ドラム上でのたて糸の様子

整経ドラムからビームへの巻返時の張力変化も測定した。テンサー目盛 0 で 51gf、目盛 9 で 117gf となり、張力差は保持されていた。目盛 0 および目盛 9 でそれぞれ整経し、張力差無し・有りの 2 本のビームを準備した。目盛 9 にて、本検討において整経長 44m での巻返しは問題なく行えたが、整経長が長くなると、緑糸が白糸に埋もれて引き出せ無くなる可能性がある。

3.4　製織試験

3.3 で整経した張力差なしのビームを用いて製織試験を行った。製織試験における経糸（白：平織のみ）および経糸（緑：平織＋織目とばし）の張力および張力比の変化を図 6 に示す。1 管（くだ）で約 40cm 製織可能である。白糸・緑糸共に平織のみとし、5 管分（2m）製織したところ、張力比（緑糸／白糸）は、0.63 程度で安定した。ここで組織を平織から織目飛ばしに変更し、20 管（8m）および 35 管（14m）製織した後の張力比は 0.52 および 0.50 と減少した。

組織	平織	織目飛ばし		単位
製織距離	2.0	8.0	14	m
使用管数	5	20	35	個
経糸(白)張力	126	103	113	g
経糸(緑)張力	79	54	57	g
張力比(緑/白)	***0.63***	***0.52***	***0.50***	–

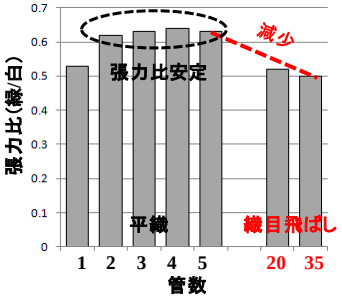


図 6　製織試験結果

この張力比の減少は、織組織の違いにより緑の経糸の長さが余るためであると考えられる。

マイクロスコープによる観察で、糸の直径は 440μm、糸間間隔は 330μm、生地厚みは 420μm であった。図 7 より、緑糸は必要長さが白糸に対して 4.2%程短いと試算できるが、3.1 の結果（0.78%/100cN）より試算される約 530cN もの張力差は観察されていない。原因として、経糸の張力が緯糸に対して大きく、図 8 に示すように経糸が一直線に近い形状となり、平織部分と織目飛ばし部分で差が小さくなっていると考えられる。

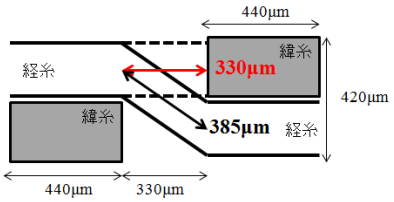


図 7　経糸長さの差の試算概念図

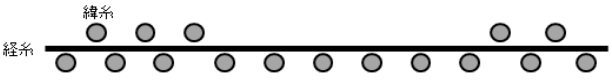


図 8　経糸が一直線に近い形状

4　結　　論

特性の異なる経糸の整経について、経糸間で張力差を付けて整経し、巻返後の張力差の保持を確認した。また、織組織の異なる経糸同士の製織時の張力変化について、経糸の必要長さが異なることによる糸の余りを、経糸の張力比の減少として確認した。

（問合せ先　東山幸央）

〔重点領域研究開発事業〕

28　型押し加工の織物への応用研究

古谷　稔，藤田浩行，佐伯　靖，東山幸央

1　目　　的

県下の各産地では、業種間交流や連携による技術開発および新製品開発が求められている。生地の活用法の一つとして、エンボス加工による表面加工を応用した新商品展開の可能性について検討を行った。さらに、多様な織物について表面加工の可能性について検討し、その織物製造を播州織産地に導入する契機を探る。

2　実験方法

2.1　型押し加工(エンボス加工)

エンボス（型押し）とは、《浮き上がらせる、型押しする》の意で、模様や図柄を彫ってある平盤やロールを、紙・布・皮などに押しつけ、浮き出し模様をつけることで、印刷や金属加工などに巾広く用いられている手法である。今回の実験では、平盤型押し方法を用いて実験を行った。

2.2　織物への金型型押し加工

従来の天然皮革への型押しを織物・生地に応用するために、生地素材への金型型押し実験を行った。

2.2.1　厚地織物への金型型押し加工

厚地織物への金型型押し技術について、帆布やキャンバス地などの太番手の糸を用いた織物に対して金型エンボス加工を行ったものが図１である。型押し後に生地の表面に糸目が確認できる。



図１　キャンバス地への金型エンボス加工

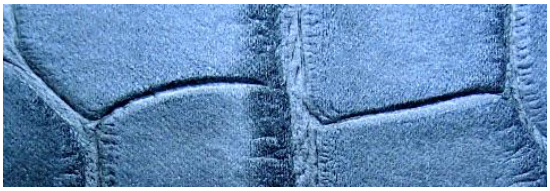


図２　高密度織物への金型エンボス加工

次に、細番手の高密度織物（阪上織布㈱製）に金型型押し加工実験を行ったものが図２である。

2.2.2　播州織への金型型押し加工

新たな加工方法の可能性と用途開発を狙って、播州織(綿織物)のストライプに金型エンボス加工の実験を行った（図３）。綿織物には、本来熱可塑性の性質がなく、型を押すためには生地に樹脂含侵処理を行う必要があり、含侵処理を行った素材を用いて実験を行った。



図３　播州織への金型エンボス加工

2.3　金型を使わない型押し加工

従来、さまざまな素材に対してエンボス加工を行う場合、金型が必要とされてきたが、金型を不要とする型押し加工が開発されている。

2.3.1　多様な生地への金型レス型押し加工

対応素材の拡張を目的に、各種素材に金型レス型押し



図４　各種素材に対する金型レス型押し加工例

加工実験を行った。各種素材には、温度、圧力、加圧時間等の実験条件を変えながら実験を行った。実験を行った試作品を図４に示す。図中の記述は、実験で型押しの対象に使用した生地の種類で、図の左端に生地の原型を示す。上段右図は、上段左図の加工前と加工後を示す。

２.３.２　多様な型用材料への対応

金型レス型押し加工の特徴に、型にする材料の自由度の高さがあり、凹凸を有する平面型用材料であれば、概ね型材料として使用が可能であると考えられる。そこで、意匠性の向上を目的に実験を行った。図５中の記述は、実験に用いた型材料（織物・ニット類）の種類である。

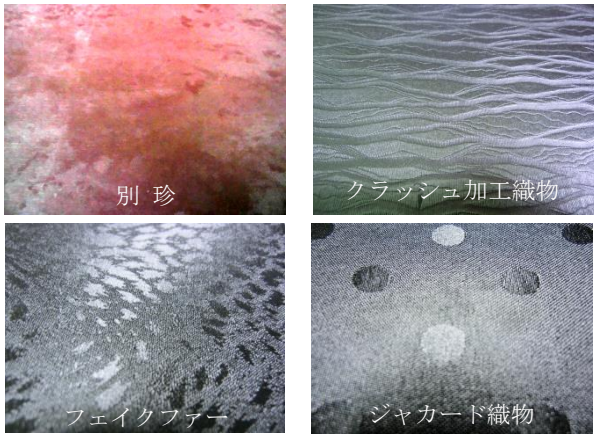


図５　各種型材料による金型レス型押し加工例

次に、生地以外の型用材料について実験を行った。実験については、概ね型押しをする対象素材の条件に合わせた。型材料の作製については、紙や樹脂の表面に凹凸を付けるエッチング、カービング、レザー加工や木目、微細加工材（偏光フィルム等）が可能と考えられる。また、それら同士を組み合わせることも可能である。

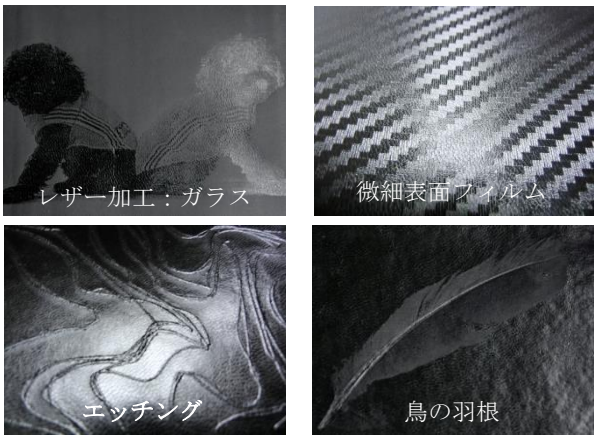


図６　生地以外の型材料による金型レス型押し加工例

３　結果と考察

３.１　金型を使った型押し加工

布への金型型押し加工技術を追求する中、細番手の超高密度織物(阪上織布㈱製)の提供を受け、キャンバス地などでは視認される布目が確認できないほどに仕上がり、天然皮革と見間違うほどに表現力が向上した。一般的な革の 1/2～1/3 程度の軽さで通気性がある。天然皮革と比べ均質で効率的に裁断でき、服の縫製工場で縫製可能である。

播州織（チェック&ストライプ）との実験を試みたが、樹脂含侵により生地が硬くなることと播州織特有の柄との組み合わせがミスマッチであり、期待した成果が得られなかった。

３.２　金型を使わない型押し加工

多様な素材に対する金型レス型押し加工が可能であることが分かった。特に、表面変化が付け難いとされてきた伸縮性素材や、極薄の素材への対応が可能であることで販路の開拓が期待できる。

また、布以外の多様な型用材料については、さまざまな材料を持ち込んで実験を行い意匠性に富んだ表現が可能であることが分かった。

４　結　論

金型型押し加工の実験では、非常に高度な表現の生地の製造技術を獲得した。求評では、表現力に対して非常に高い評価を受けているが、使用用途によっては各種性能を要求されており、それぞれへの対応が必要である。服地への展開では、柔軟性（着心地感）を要求されており、鞄や椅子張り（天然皮革・人工皮革代替）においては、加工生地の押し型の耐久性評価（洗濯、摩擦）などの性能評価が必要である。したがって、用途によっては基布の製造方法や、仕上げ加工時の処理条件等の技術確立が必要と考えられる。

次に、金型を使わない型押し加工による多様な素材への実験では、非常に多様な素材への技術対応が可能で、様々な凹凸表面を持つ素材を型にできることが分かり、展示会等の求評では、非常に高い評価を受けている。課題として、耐久性の検討（摩擦、洗濯）、熱による変形等の評価が必要と考えられる。また、コスト面の対応策である合理的な生産方法の検討に関して、熱をかける加熱条件等を今後検討する必要がある。

謝　　辞

研究にあたって、試作実験や素材提供に協力をいただいた、㈱オーヨン(神戸市)、大喜皮革(㈱(姫路市)、阪上織布(㈱（大阪府）に感謝します。

（問合せ先　古谷　稔）

〔経常研究〕

29　オンリーワン商品に対応した織物開発研究

古谷　稔

1　目　　的

オンリーワン商品の開発を目指して、アレンジワインダーを用いたよこ糸製造技術（糸設計、よこ糸製作、製造技術の蓄積）と、試作した糸による織物試作を行った。一部の試作織物は、展示会（講演会・ライブラリー（収蔵））に出品した。

2　実験方法

2.1　多色マルチストライプ織物の糸設計と試作

多色マルチストライプ用糸の設計を行った。白糸の間に 14 色の色糸をランダムに挟んだ 3 種類（各糸長：18、24、32m）の糸を設計した。

設計した糸を作成し、たて糸（白糸）に対して、よこ糸として用いて多色マルチストライプ織物を試作した。

2.2　柄イメージを反映した織物の糸設計と試作

京都市立芸術大学（美術学部染織専攻）の学生から提案のあった 10 点の柄イメージの内 4 点が、アレンジワインダーを用いる糸設計に適すると判断し、糸設計を行った。この糸を、黒と濃い緑色(２本送り)で構成されたたて糸に対するよこ糸として使用し、織物を試作した。

3　結果と考察

3.1　多色マルチストライプ織物

多色マルチストライプ織物の試作を行った。アレンジワインダーを用いてマルチストライプを作成したものを図１に示す。



図１　試作した糸とマルチカラーストライプ織物)

14 色のマルチカラーの間に白糸を挟むことで、繰り返しのないマルチカラーストライプが作成できた。

3.2　柄イメージを反映した織物試作

織物試作を行った手順を図２に示す。同手順により試作した織物を図２の右、および図３に示す。



イメージ図　　糸設計・試作　　織物試作

図２　織物試作の作成手順



図３　試作した織物

4　結　　論

作成したよこ糸の製造技術を織物試作で蓄積し、業界への情報として提示することができた。

多色マルチストライプ織物の試作では、アレンジワインダーの糸設計をデザインに有効に取り入れることで、織機のよこ糸選択装置の限界数を超えたマルチホーダー柄の製作が可能で、オンリーワンが求められる時代に、柄の一作成方法として期待ができる。このマルチカラーストライプは、デザイナーへの素材提供を検討していたが、機会を逸したため、今後実現に向けた努力する。



図４　求評（展示会、講演会）風景

謝　　辞

柄イメージを反映した織物試作では、京都市立芸術大学のご厚意により、共同研究の成果について、外部の評価を聞く機会が得られました。今後の商品化や研究開発の技術移転に貴重な意見が得られたことを感謝します。

（問合せ先　古谷　稔）

〔経常研究〕

30　炭素繊維複合糸から作製するロッド状材料の成形技術に関する研究

藤田浩行

1　目　　的

パイプやロッドなど同一断面の繊維強化複合材料の成形は、主として引抜成形法で実施されている。強化繊維を熱硬化性樹脂に浸漬させ、その後、金型が設置された加熱炉へ挿入し、連続成形する。使用される多くの強化繊維は、ガラス繊維である。ただし一部の釣竿は、炭素繊維のプリプレグを芯に巻き付け加熱炉で硬化させるシートワインディング法で成形している。

本研究では、炭素繊維と熱可塑性樹脂糸から作製した複合糸を用いてパイプ形状の成形品の作製を試みた。複合糸から編物および組紐構造の中間基材を作製することで成形を試みたので報告する。

2　実験方法と結果

2.1　複合糸の作製

メローミシンで作製した複合糸の規格を表１に、外観を図１に示す。複合糸に占める炭素繊維含有率は、約38(wt%)である。

表１　複合糸の規格

	素材	太さ	本数	巻縫ﾋﾟｯﾁ
強化繊維	炭素繊維	3K	1	
縫合糸	ナイロン６	350dtex	3	5 回/ｲﾝﾁ
引揃糸	ナイロン６	350dtex	3	

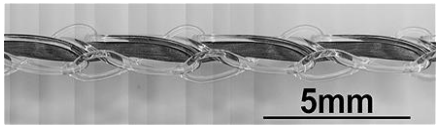


図１　炭素繊維／ナイロン６複合糸

2.2　中間基材の規格設計と試作

複合糸から、パイプ形状を有する中間基材として編物構造および組紐構造の２つを企画設計し、試作した。

2.2.1　編物構造

複合糸から筒編機を用いて編地を作製した。なお、筒編機のシリンダ直径は、約 16mm である。試作した編地の外観を図２に示す。

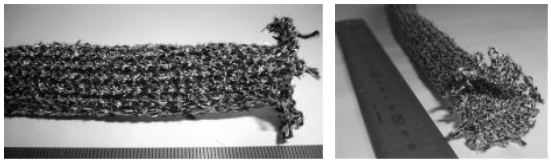


図２　複合糸から作製した筒編生地

2.2.2　組紐構造

組紐構造の中間基材の作製に当たり、内径 20mm、厚み 2mm のパイプを作製目標とした。なお、加熱圧縮後に所定のサイズと厚みとするには、中間基材の単位長さ当たりの重量は、133.8(g/m) 必要となる。そこで、次式から組角度および組数等を決定した。

直径 d の円柱を複合糸が一周する長さ y は、式(1)で表すことができる。なお、組角度 θ は、式(2)となる。

$$y = L\sqrt{4+\pi^2 \tan\theta^2} \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

$$\theta = \tan^{-1}\frac{d}{L} \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

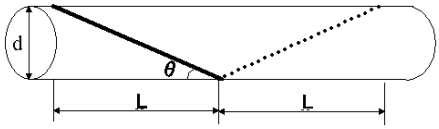
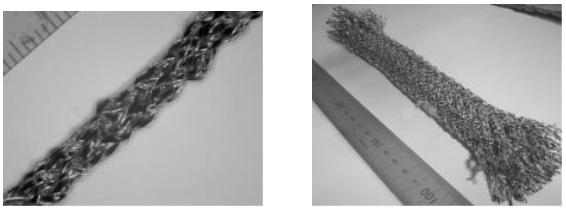


図３　複合糸の組角度

試作は、組紐装置の制約から、以下の２段階で作製した。始めに、複合糸を８本組みした組紐試料（図４(a)）を作製し、それをさらに 16 本組むことで中間基材とした。なお、16 本組の際、内部に直径 20mm のホースを挿入しながら作製した。試作の結果、単位長さ当たり 124.7(g/m)の試料（図４(b)）が作製でき、目標に近い組紐構造の中間基材を試作することができた。



(a) 複合糸８本組試料　　(b) 試料(a)の 16 本組試料

図４　複合糸から試作した組紐

2.3　成形実験

内径 12mm の鉄製ロッドに図２の筒編生地を２重に重ねて通し、加熱プレスした。見た目はパイプ形状に成形できたが、厚みは不均一で、表面の平滑性にも課題が残った。組紐構造については、今後の検討事項ではあるが、編物での結果を踏まえ、金型の最適設計および新たな成形技術の開発が必要である。

（問合せ先　藤田浩行）

〔経常研究〕

31　湿式摩擦堅牢性に優れた顔料染色に関する研究

佐伯　靖

1　目　　的

顔料染色では、洗たく堅牢性や乾式摩擦堅牢性に強い顔料染色技術[1]を開発している。しかし、湿式摩擦の堅牢性が低いため、織物として必要な湿式摩擦堅牢性を向上させる顔料染色技術が重要である。そこで本研究では、顔料を固着させるためのウレタン系バインダーの選択、固着方法(架橋剤、熱処理等)による顔料染色試験を行い、湿式摩擦堅牢性を評価した。

2　実験方法

2.1　三原色(赤、青、黄)による顔料染色試験

顔料(赤色：EMACL CT RED4318N、青色：EMACL CTB LUE4817N、黄色：EMACL CT YELLOW4631N、山陽色素㈱製)濃度５％を水酸化ナトリウム液でアルカリ性にした後、ウレタン系バインダー(水性ウレタン樹脂　RU-3901　スタールジャパン㈱製)濃度10%～20%、架橋剤(水溶性カルボジイミド XR-13-906スタールジャパン㈱製)濃度1%を混合し、顔料液とした。顔料染色機(KS-7 UNISIZER、㈱桸製作所製)を用いて、綿糸(20番単糸)に乾燥温度80℃、巻取速度約80m/minで染色試験を行った。顔料染色糸は、160℃～200℃、３分で熱処理を行った。

2.2　顔料染色糸の摩擦堅牢性試験

顔料染色糸の染色摩擦堅牢度試験は、顔料染色糸を半径22cmのラップリールで60ヤード巻き取った糸を二重に束ね、櫛を通して繊維を揃え試験体とした後、学振型摩擦試験機(荷重500g 摩擦回数100回、摩擦子としてカナキン3号(綿布))を用いて、JIS L0849に準じて試験した。

3　結果と考察

3.1　三原色(赤、青、黄)による顔料染色

顔料染色機による綿糸の染色において、バインダー量が20%では顔料染色糸が堅くなる傾向があった。180℃以上の熱処理では、綿糸に黄変が生じ、色相が変化した。

3.2　顔料染色糸の摩擦堅牢性

表１、表２により熱処理 160℃では顔料染色糸の乾式摩擦堅牢性は向上したが、湿式摩擦においては、黄色の変退色が３－４級、汚染は２－３級であり、赤、青共に変退色、汚染が２級であった。色相による堅牢性は黄色、赤色、青色の順に弱くなる傾向があった。また熱処理 180℃、200℃の高温では湿式の堅牢性は向上しなかった。また架橋剤カルボジイミドによる摩擦堅牢性の向上は見られなかった。青色顔料について表３のようにバインダー量を20%にすると青色の湿式堅牢性は幾分向上した。

表１　各顔料染色糸の摩擦堅牢性

顔料	乾式(級)		湿式(級)	
	変退色	汚染	変退色	汚染
赤	4－5	3-－4	2	2
青	4	3	2	2
黄	4－5	3－4	3-－4	2－3

(バインダー10%、架橋剤無し、熱処理 160℃)

表２　熱処理による湿式摩擦堅牢性(汚染)

顔料	無	160℃	180℃	200℃
赤	1－2	2	1－2	2
青	1－2	2	1－2	2
黄	2－3	2－3	2	2

(バインダー10%)

表３　バインダー濃度による湿式摩擦堅牢性(汚染)

顔料	バインダー(%)	熱処理	汚染
青	10	160℃	2
	15		2
	20		2－3

摩擦堅牢性試験では、標準荷重 200g に対して 2.5 倍の 500g で摩擦を行ったため、汚染等級が３級に達しなかったと考えられる。今後さらに顔料染色条件の改善が必要である。

4　結　　論

乾式摩擦において、各顔料染色糸は、いずれも熱処理 160℃により摩擦堅牢性は３級以上であった。湿式摩擦においては、黄色の変退色が３級以上であったが、汚染は２－３級であり、赤、青共に変退色、汚染が２級であった。180℃以上の熱処理や架橋剤による効果は見られなかったが、バインダー濃度を 20%にした場合、湿式の堅牢性は幾分向上した。使用したウレタンバインダーについて、膜強度のさらに強いバインダーの選択とバインダーの架橋の促進が必要である。

参 考 文 献

1) 藤田浩行，東山幸央，瀬川芳孝，中野恵之，古谷 稔，近藤みはる，繊維工業技術支援センター研究報告，42，9(2010)

(問合せ先　佐伯　靖)

〔経常研究〕

32　ポリ乳酸繊維染色工程の最適化技術

中野恵之

1　目　　的

ポリ乳酸繊維の衣料に向けての実用化において染色技術は大切であるが、その染色工程が繊維物性に与える影響は詳細に検討されていない。そこで、ポリ乳酸繊維を試作して分散染料にて染色し、その物性評価から染色工程が繊維物性に与える影響を考察して染色技術の最適化を検討した。

2　実験方法

2.1　ポリ乳酸繊維の試作

ポリ乳酸ペレット（TOYOTA U’z S-12：Mn = 1.23 ×10^5：Mw = 2.41 × 10^5）を用い、ノズル口温度 200℃、巻取速度 16m/min.、押出量 0.42g/分にて試作を行った。さらに試作糸を 70℃にて８倍延伸し、105℃にて熱処理した試料（直径 83μm）を作成した。

2.2　染色試験

分散染料（Sumikaron Red E-FBI（住友化学㈱））を 0.5g/L、分散剤（ディスパーVG（明成化学工業㈱））1.0g/L の溶液 100Ml を調整し染色液とした。染色温度は 30 分で目的温度まで昇温し１時間温度保持した。到達温度は 80℃～110℃まで 10℃刻みで試作糸の染色を行った。図１に処理温度の推移を示す。

2.3　引張試験

引張試験は㈱エー・アンド・ディ製 RTF-1325 を用いて、引張速度 10mm/分、試料長 10mm にて　5 本測定し最小最大荷重を除いた平均値を測定結果とした。

3　結果と考察

染色温度を 80℃で行った繊維の断面積の写真から染色温度が 80℃においても分散染料が内部まで到達していることを確認した。このことから試作糸においては非結晶部が多く 80℃においても分散染料が繊維深部に到達可能であることがわかった。図２に各染色温度で染色された繊維の光学顕微鏡写真を示す。染色温度が高くなるほど濃色に染色されることがわかる。これは染色温度の上昇により、非晶部分に分散染料が拡散しやすくなるためと考えられる。

表１に各温度で染色した繊維の引張試験結果を示す。最大点伸度は、染色糸および未染色について大きな変化は見られなかった。しかし最大点荷重では、染色糸は低下する傾向にあったが 90℃では大きな低下は見られなかった。これは染色工程にて結晶化付近の温度で１時間加熱されることにより、強度低下を防ぐ効果があると推測される。よってこの試作糸については、90℃で染色を行うのが最適であることがわかった。

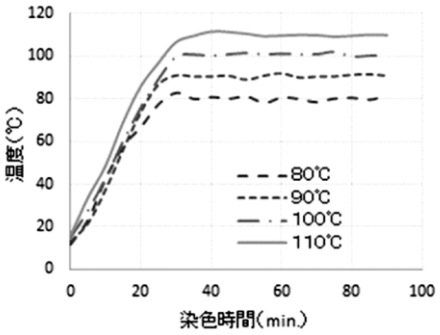


図１　染色時間と温度の推移

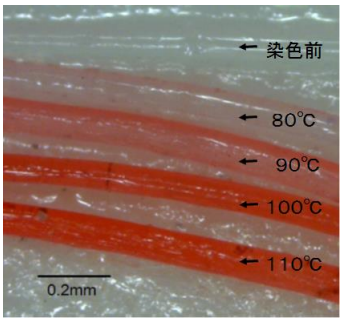


図２　各染色温度で染色されたポリ乳酸繊維の光学顕微鏡写真

表１　各温度で染色した繊維の引張試験結果

試　料	最大点荷重 (cN)	最大点伸度 (%GL)
未染色糸	123.4	119.7
80℃染色糸	85.3	113.6
90℃染色糸	116.3	114.7
100℃染色糸	92.1	117.0
110℃染色糸	92.9	115.9

謝　　辞

なお、本研究の推進についてご協力およびご指導いただきました京都工芸繊維大学山根秀樹教授および研究室の皆様に感謝いたします。

（問合せ先　中野恵之）

〔経常研究〕

33　製品異物・不具合解析データベース構築に関する研究

東山幸央

1　目　　的

メーカーにとって製品異物や不具合の解析は、製品出荷差し止めや製品回収等のリスクを低減させるために非常に有効であり、新製品の研究開発と同等以上に重要である。製品異物や不具合解析のために当支援センターを継続的に複数回利用する企業も多くあり、企業にとって関心が高い分野といえる。

これまで、技術相談・依頼試験等で単発的に対応してきた製品異物・不具合解析データを、メーカー・業種別に統計的に整理しデータベース化することで、より的確な技術支援が可能になる。

2　実験方法

2.1　分析データの蓄積

平成２５年４月～平成２６年３月の１年間で、製品異物・不具合解析として対応した 93 件の機器利用・依頼試験についてまとめた。

異物および不具合分析に用いた分析機器を表１に示す。

表１　分析に用いた分析機器

分析機器	機種名	メーカー
マイクロスコープ	KH-7700	㈱ハイロックス
走査型電子顕微鏡	S-3000N	㈱日立ハイテクサイエンス
元素分析装置	EDAX Genesis	アメテック㈱
フーリエ変換赤外分光光度計	Spectrum One	㈱パーキンエルマージャパン
熱分析装置	DSC7020	㈱日立ハイテクサイエンス

分析データとして、形状および色情報、構成元素（元素分析装置（以下 EDAX））、赤外スペクトル（フーリエ変換赤外分光光度計（以下 FT-IR））、DSC チャート（熱分析装置）を採用した。

FT-IR については、本機が持つユーザーライブラリ機能により、測定結果を蓄積した。

2.2　分析データの分類

分析事例として、異物・汚れ・変色・破損の 4 種類を定義した。異物は母材より単離できる大きさのものとし、汚れと変色は、分析サンプルのごく一部分のみに認められるものを汚れ、大部分に認められるものを変色とした。破損は、破断・折損の他、変形も含めた。

2.3　蓄積データの解析

依頼企業の業種別割合と事例毎の形態の割合は、業種別ではほぼ半数が繊維、残りの半分はほぼプラスチック・ゴムと食品であった。形態別では異物が 6 割を占め、続いて汚れが 24%であった。

3　結果と考察

3.1　FT-IR ライブラリによるソート例

分析例として、生地に付着した粘着性のある茶色異物を挙げる。従来は、ライブラリ検索結果は図１の様に表示されていた。

類似係数	ライブラリの種類[1)]	サンプル名・物質名
0.815	AP0060	POLY METHYL METHACRYLATE
0.762	AP0041	POLY BUTYL METHACRYLATE
0.731	S00224	BINDER PD-250 (S-224)

1）AP：当所保有　S：当所作成

図１　ライブラリ検索画面（従来）

この結果から、茶色異物はアクリル系の有機物である可能性が高いことが分かるが、茶色を呈していることから、他の無機分が混入している可能性も否定できない。これを確認するには、EDAX による元素分析が必要である。

本検討では、蓄積した FT-IR スペクトルのうち、EDAX による元素分析も併せて行ったものを新たにユーザーライブラリ（H）に登録した。その際に、「生地異物」等の名前で登録するのではなく、分析日時・色情報・元素分析情報をサンプル名とすることで、ライブラリ検索画面は図２の様に表示され、EDAX 測定前に過去データより鉄粉との混合物であると推定できた。

類似係数	ライブラリの種類[1)]	分析日時	色情報	元素分析情報
0.823	**H00027**	**130902**	**Brown**	**C76_O12_Fe8**
0.815	AP0060	POLY METHYL METHACRYLATE		
0.795	**H00021**	**130729**	**White**	**C70_O15_Ti10**
0.762	AP0041	POLY BUTYL METHACRYLATE		
0.731	S00224	BINDER PD-250 (S-224)		

1）H：今回新規作成　AP：当所保有　S：当所過去作成

図２　ライブラリ検索画面（今回検討）

4　結　　論

FT-IR ユーザーライブラリに、分析異物の赤外スペクトルを、分析日時・色情報・元素分析情報をファイル名として登録することで、異物分析・不具合要因推定の迅速化が可能になった。

（問合せ先　東山幸央）

〔技術改善研究〕

34　高強度動物性タンパク質繊維の開発

原田　修、鷲家洋彦、松本誠、西森昭人、森　　勝

1　目　　的

動物性タンパク質に代表されるコラーゲンはその供給量の豊富さから様々な分野で利用されている。その中で、再生コラーゲン繊維の開発は主に 1980 年前後に行われていた。それらの方法は、不溶性コラーゲンを種々の方法で水に溶けるようにした可溶化コラーゲンを湿式紡糸により繊維化するものであった。しかし、合成繊維の台頭や強度が弱い等の理由でそれ以降ほとんど研究は行われていない。

天然コラーゲン繊維からなる皮革は広く知られているように高強度で耐久性が要求される靴等に利用されている。このことから、再生コラーゲン繊維も天然コラーゲン繊維と同程度にコラーゲン分子を配向できれば強度を上げられると考えられる。本研究では、紡糸時に棒状のコラーゲン分子鎖が緻密に配向できるようにオリゴマーを除去した高濃度の可溶化コラーゲンを利用し、さらに紡糸条件を再検討して高強度な再生コラーゲン繊維の開発を目的とした。繊維の強度が上がれば再生コラーゲン繊維を編み機等で様々な形状に編むことができ、医用材料や高級衣料に利用することができる。また、可溶化コラーゲンは皮革製造業者の既存設備で製造できることから皮革製造業者が新分野進出へ取り組むこともできる。

2　実験方法

2.1　材料

実験に供したコラーゲンは新鮮な牛アキレスで、脂肪分をソックスレー抽出で除去したものを用いた。

2.2　コラーゲンの可溶化

可溶化は従来から行われているアルカリアミン法に従い、水 10L に対してコラーゲン 100g、水酸化ナトリウム 200g、40%メチルアミン水溶液 115g を加え、1 週間攪拌した。コラーゲンは熱変性温度が低いため攪拌時の温度が 20℃を超えないようにした。可溶化したコラーゲンは等電点沈殿を 3 回以上行って精製した後、ワットマンガラス繊維濾紙 GF/B によりオリゴマーをある程度除去した。精製した可溶化コラーゲンは凍結乾燥して 10℃以下で保存した。

2.3　可溶化コラーゲンの紡糸

所定濃度の可溶化コラーゲン溶液を(株)トップ製シリンジに注入し、そのシリンジをそのまま遠心して脱気した。内径 0.34～0.72mm の金属ニードルを取り付けたシリンジを(株)アイシス社のシリンジポンプ NEXUS6000 に装着し、0.2～0.5mL/min で可溶化コラーゲンを押し出した。押し出された可溶化コラーゲンは、少量のアンモニアを添加したメタノールから成る凝固浴へ吐出した。その際、図 1 に示すようにニードルと凝固液との間に空気層を設けるエアギャップ法で紡糸を行った。

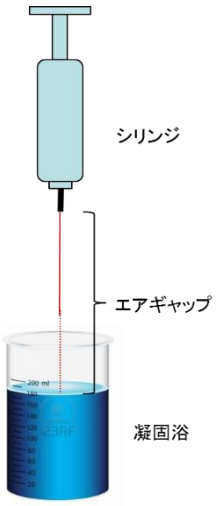


図1 エアギャップ紡糸

2.4　測定

可溶化コラーゲンの分子量分布は、ファルマシア製 Superdex200 を用いて測定した。引張強度は島津製作所（株）製オートグラフ AGS-X により測定した。再生コラーゲン繊維の太さは長さ、重さ、比重（1.4）、水分率（10%）により算出した。また、再生コラーゲン繊維の表面および断面を日本電子（株）製卓上 SEM JCM-6000 により観察した。

3　結果と考察

3.1　高濃度可溶化コラーゲン溶液

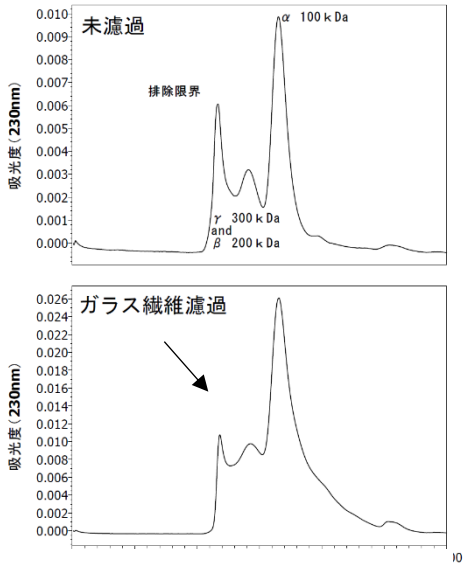


図 2　可溶化コラーゲンの分子量分布

可溶化コラーゲンを利用した多くの研究が報告されているが、10%を超える高濃度な可溶化コラーゲンを利

用した報告はない。コラーゲン分子は 1 本 100kDa から成るポリペプチド鎖が三重螺旋構造を形成した棒状であるため低濃度でも粘性が高く、従来の方法で調製された可溶化コラーゲンは濃度が 10%を超えると流動性がほとんどなくなる。

図 2 には可溶化コラーゲンの分子量分布の測定結果を示した。可溶化コラーゲンにはポリペプチド鎖 1 本分の 100kDa（α 鎖）、および分子内架橋のため 200kDa（β 鎖）、300kDa（γ 鎖）のピークと分子間架橋によるオリゴマーのピークが認められた。オリゴマーは可溶化コラーゲンの溶解性を低下させる要因と考えられ、これをガラス繊維濾紙で除去すると図 2 から分かるようにオリゴマーをほとんど除去することができた。未濾過の可溶化コラーゲンは約 10%溶液が流動性を持つ限界であったが、オリゴマーを除去すると 20%溶液でも紡糸が可能な流動性のある可溶化コラーゲン溶液を調製することができた。

3．2　エアギャップ紡糸

可溶化コラーゲンは先に述べたように棒状であるため延伸により配向されやすいが、凝固浴で固まると延伸が非常に困難になる。そこで、ニードルと凝固液との間に空気層を設けるエアギャップ法で紡糸を行った。ニードルより吐出された可溶化コラーゲンは、凝固浴に到達するまで自重により延伸される。

本方法で紡糸した結果、図3よりエアギャップを大きくすれば延伸倍率が上がることが分かり、さらに図4より延伸倍率とともに引張強度も増加することが分かった。これは、延伸倍率が高くなるとコラーゲン分子がより配向されるためと考えられる。可溶化コラーゲン濃度が15%あれば十分な強度が得られ、最大で600MPa近い値であった。この強度はナイロンに匹敵することから、これまで困難であった編み機等で様々なものに編み込むことが可能であると思われる。

また、図5には再生コラーゲン繊維のSEM写真を示した。再生コラーゲン繊維の表面は滑らかで、絹の表面に似ている。断面の写真は両端に負荷をかけて引き千切った再生コラーゲン繊維の像で、繊維軸方向にコラーゲン線維束が並んでいる様子が分かる。このことからも、本方法で得られた再生コラーゲン繊維は高い配向度を有していると考えられる。

4　結　　論

可溶化コラーゲンに含まれるオリゴマーを除去することにより、最高で 20%の可溶化コラーゲン溶液を調製することができた。高濃度可溶化コラーゲン溶液を用いてエアギャップ紡糸すると効果的な延伸が可能となり、高強度な再生コラーゲン繊維を作製することができた。最大でナイロン並みの強度があり、医療分野のみならず衣料分野への利用も大いに期待できる。

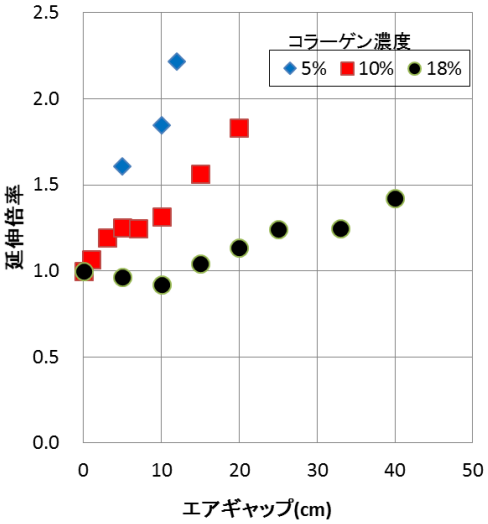


図 3　延伸倍率とエアギャップの関係

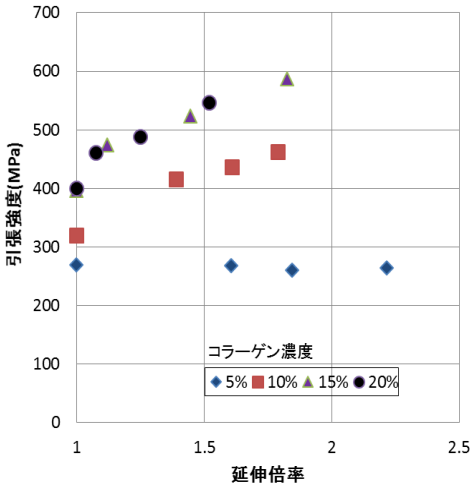


図 4　引張強度と延伸倍率との関係

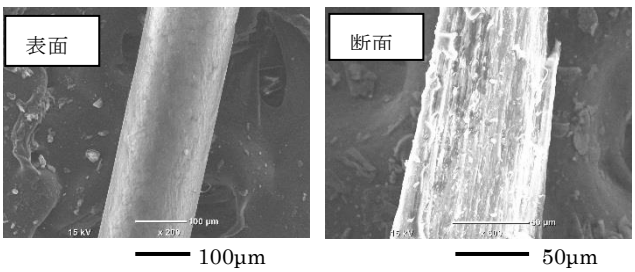


図 5　再生コラーゲン繊維の SEM 写真

（問合せ先　原田　修）

〔経常研究〕

35　回収した牛毛からのケラチンの抽出に関する研究

森　　勝

1　目　　的

皮革製造ではクロムを含有する汚泥が発生するため、排水処理コストが非常に高い。この汚泥には脱毛した牛毛が含まれ、汚泥量の増加の一因になっている。そのため、牛毛の有効利用を図ることにより、汚泥量を減少させることができ、排水処理費用の低減につながると考えられる。さらに、牛毛は主としてタンパク質でできており、未利用資源の有効利用にもなる。羊毛および牛毛からのケラチンの抽出についてはそれぞれ茶谷ら[1)]および松本ら[2)]が報告しており、それらを参考にして還元法および加水分解法による牛毛からのケラチンの抽出ついて検討した。

2　実験方法

試料として、バーバー法（バリカンで毛を刈りとる方法）で回収した牛毛を水洗し脱脂後、粉砕したものを用いた。還元法による抽出では、牛毛1.5gに8M尿素水溶液150ml、ドデシル硫酸ナトリウム5g、二亜硫酸ナトリウム10gを加えて、所定温度で24時間撹拌振とうを行った。その後、ろ紙でろ過し、ろ液をセルロースチューブに入れ、透析を行ってから、溶液を凍結乾燥させて粉末を得た。加水分解法による抽出では、牛毛1.0gに所定濃度の水酸化ナトリウム水溶液100mlを加え、60℃で24時間撹拌振とうを行った。その後の処理は上記の還元法と同様であった。

3　結果と考察

図１に還元法によるケラチンの収率を示す。抽出温度70℃で収率が最高となった。図２に加水分解法による収率を示す。水酸化ナトリウム濃度 0.15N で収率が最高となった。２つの方法で得られたケラチンをそれぞれ水に溶解後、ポリスチレン(PSt)板上にキャストしてフィルムを作成した。しかし、いずれももろく PSt から剥がそうとすると砕けた。そこで、グリセリン水溶液にケラチンを溶解させてキャストフィルムを作成した。還元法ケラチンは柔軟なフィルムとなり剥がすことができたが、加水分解法ケラチンのフィルムはもろくて一部砕けた。前者に比べて、後者は分子量が低いためと考えられる。

還元法ケラチンフィルムの紫外・可視吸収スペクトルを図３に示す。400nm 以下の紫外線が除去されており、紫外線除去フィルムとして利用可能であることがわかった。

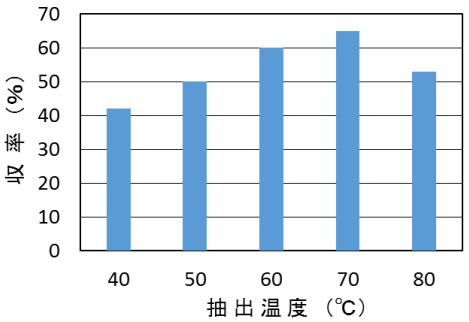


図１　還元法によるケラチンの収率

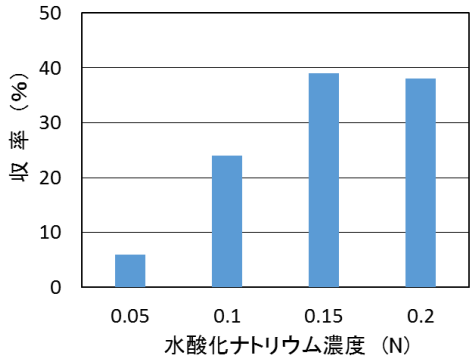


図２　加水分解法によるケラチンの収率

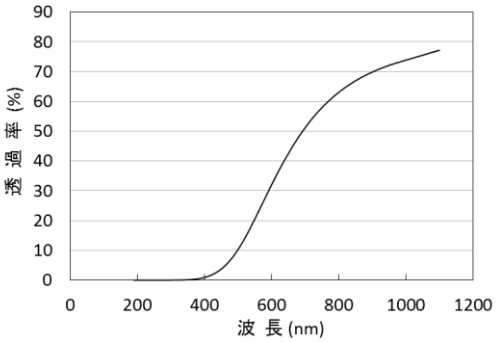


図３　還元法ケラチンフィルムの紫外・可視吸収スペクトル（膜厚：60μm）

参考文献

1)茶谷悦司ら，愛知県尾張繊維技術センター研究年報，19，93（1998）
2)松本　誠ら，兵庫県立工業技術センター研究報告書，12，39（2003）

（問合せ先　森　　勝）

〔経常研究〕

36　皮革素材に適した自己修復塗装に関する研究

西森昭人

1　目　　的

皮革仕上げ塗装においては、有機溶剤を使用することが多く、地球環境や作業者の健康に影響がある。そのため架橋剤で強化された水系仕上げ剤なども使用されるようになったが、架橋剤の高い反応性が、作業性や作業者の健康へ影響することが指摘されている。通常の仕上げ塗膜は十分な染色摩擦堅ろう度を有し、耐擦り傷性能についても布やフェルトなどの柔らかい材質には対応している。しかし、爪や金属など硬いものによって擦られた場合の耐擦り傷性能は十分とは言えないのが現状である。傷つかないようにするには、硬い塗膜を厚く塗装する必要があるが、その場合は柔軟な革との剛軟度差により、曲げたときに革に追従できず、塗膜にクラックが発生して傷ができてしまう。また、衝撃に弱く脆くなる欠点がある。その上、硬い塗膜では、革の風合いを損なうので実用的ではない。そこで、内部化学構造が柔軟で復元力のあるものを利用し、傷ついた箇所を修復する自己修復機能を有する材料で塗膜を作製することにより、表面に生じた擦り傷を自然に修復する革の製作を目指した[1)]。

2　実験方法

2.1　塗装

皮革用自己修復材料として上市されているものは無いので、他の工業分野で使用されている自己修復材料の皮革への応用を検討し、情報端末等用として販売されている株式会社表面加工研究所製の自己修復塗料が、皮革の様に柔らかい素材に対して適応できる可能性があるので使用した。

まず、その仕様書に従い主剤と硬化剤を 5:1 の割合で混合した。それぞれの固形分は 46.5%と 82.0%で全体としては、52.4%の固形分を含むものであった。

黒く染色したクロム鞣し革に、バーコーター（No.07、No.14）を用いて塗装し、70～80℃に設定した温風乾燥機中で 20 分間乾燥した。得られた塗膜は、十分な柔軟性を有していた。

2.2　傷付けと修復

真鍮ブラシおよびステンレスブラシを使用して、塗膜表面に擦り傷を付け、傷の修復を観測した。

3　結果と考察

3.1　自己修復

塗膜表面を真鍮ブラシで擦ると浅い傷が生じたが、塗膜の自己修復機能により速やかに室温で消えた。一方、硬くて大きなステンレスブラシを用いて塗膜に深めの傷を付けると、室温において短時間では自己修復できずに傷は消えなかった。そこで、深い傷に対する修復手段として、時間を掛けてゆっくりと修復することや、高温にすることで分子運動を活発化して速やかに修復することを以下の３方法で検討した。

①傷を付けてから室温で一晩放置②80℃の熱水で加熱③80℃のアイロンで加熱

上記いずれの場合でも、傷の修復が進み目立たなくなった。その一例を図１に示す。加熱前では、ステンレスブラシによる傷が白く確認できるが、加熱後では目立たなくなっている。他の方法においても同様に、傷の修復は進んだ。

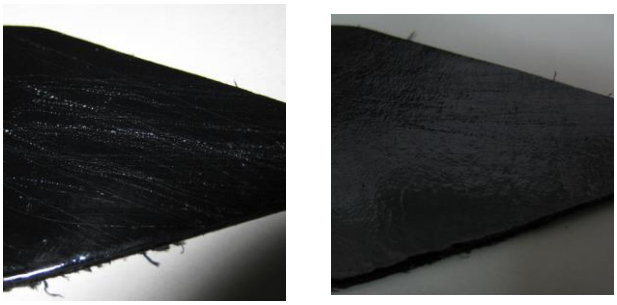


図１　80℃の熱水加熱による修復
左：加熱前　　右：加熱後

4　結　　論

柔軟性を有している自己修復塗膜を皮革用塗装に応用することができた。自己修復塗膜は、浅い傷に対しては室温でも速やかに対応し、傷を修復することができた。また、革製品の通常使用では想定外となるようなステンレスブラシによる深い傷では、塗膜の室温での自己修復能力を超えており、室温短時間で修復することはできなかったが、室温での長時間放置や熱水やアイロンの加熱によって傷は浅くなり目立たなくなることが判明した。

参 考 文 献

1)西森昭人，兵庫県立工業技術センター研究報告書，22,61 (2013)

（問合せ先　西森昭人）

〔経常研究〕

37　香気性革材料の作製

鷲家洋彦

1　目　　的

平成 24 年度の重点領域研究において天然皮革の匂い分析を行い特徴的な匂いを特定した [1]。天然皮革製品には独特の匂いがあるが、その正体は鞣し工程で使用される加脂剤や、仕上げ工程で塗膜の希釈に使用される有機溶剤に由来する匂いである。とくに、溶剤系の臭いは一部の消費者から敬遠される傾向があるため、芳香あるいは無臭の革材料が求められている。本研究では、香気を発する革材料の開発に向け、革材料と裏地を香気シートで接着、革に対する密着性および剛軟度と香気の評価を行った。

2　実験方法

2.1　試料の作製

EVA 系ホットメルト接着剤（白光(株)製№812）を 150℃で溶融させ、レモンパウダーR-4177（神戸香料(株)製）と混合、圧延により香気シートを作製した。パウダーの添加量は、接着剤 100 に対し 5wt%、10wt%、20wt%とした。次に、クロム鞣し革（ウレタン仕上済）とポリエステル製の裏地の間に香気シートを挟み、170℃で圧着し革と裏地を接着した。

2.2　革に対する密着性および香気の持続性評価

革に対する密着性評価は精密万能試験機（(株)島津製作所製、AGS-X）を用いて、50mm/min で短冊状試験片（80mm×15mm）を 180 度はく離することにより行った。また、ガーレ法による剛軟度評価を、ガーレ式柔軟度試験機（(株)安田精機製作所製、№311）により併せて行った。香気評価は官能試験により行った。

3　結果と考察

3.1　密着性および剛軟度

はく離試験の結果を表 1 に示す。香料を 0～20wt%添加した範囲では、はく離強さの差は認められなかった。一方、二次加工に通常使用するゴム糊を用いて同様に評価した結果、101N/mm であった。密着力向上のためには、今回使用した接着剤よりタック性の強いものが必要であることがわかった。次に、試料の厚さと剛軟度の関係を図 1 に示す。香気層無しは前記のゴム糊を使用した試料であり、剛軟度は 70N/mm と小さく柔らかいことがわかる。一方、香気層有りは香気シートで接着した試料である。革材料と裏地はそれぞれ同じ厚さであるため、剛軟度は熱圧着後の香気層の厚さに依存することがわかった。これらのことにより、革本来の触感を損なわないためには、香気シートを作製する段階で、できる限り薄くする必要があると考えられる。

表 1　密着性評価

香料(wt%)	0	5	10	20
はく離強さ(N/mm)	42	43	48	50

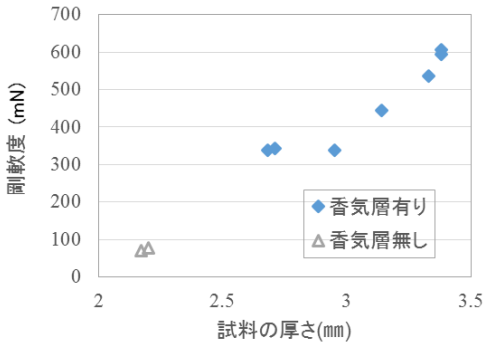


図 1　試料の厚さと剛軟度の関係

3.2　香気の評価

香気は裏地側からは感じることができるが、革の仕上げ面側からは感じることができない。裏地は通気性が良好であるが、仕上げ面はウレタン樹脂膜で覆われており香気が通過できないからである。仕上げ面に通気性を付与できれば革表面からも香気を感じることができると考えられ、比較的通気性の良好なカゼイン仕上げ革で検討する必要がある。

4　結　　論

革材料と裏地を香気シートで接着した素材を作製した。触感を重視すると香気シートをできる限り薄くする必要があり、通気性の良い素材と併せて使用することで香気を感じることができることがわかった。

謝　　辞

本研究を行うにあたり、香料を提供いただきました神戸香料株式会社の関係者の方々に感謝いたします。

参 考 文 献

1) 鷲家洋彦，原田修，松本誠，西森昭人，森 勝，兵庫県立工業技術センター研究報告書，22，58 (2013)

（問合せ先　鷲家洋彦）

所在地
（工業技術センター　センター神戸）
〒654-0037　神戸市須磨区行平町3丁目1-12　TEL(078) 731-4033　FAX (078) 735-7845
（繊維工業技術支援センター）
〒677-0054　西脇市野村町1790-496　TEL (0795) 22-2041　FAX (0795) 22-3671
（皮革工業技術支援センター）
〒670-0811　姫路市野里3　TEL (079) 282-2290　FAX (079) 222-9043

兵庫県立工業技術センター研究報告　第23号

（平成２６年版）

平成２６年　月　日　発行
発行所　兵庫県立工業技術センター
〒654-0037　神戸市須磨区行平町３丁目１－１２

２６産Ⓣ１－００※Ａ４