ISSN　0918-0192
CODEN:HKSHEQ

兵庫県立工業技術センター研究報告書

第２４号

平成２７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２４号

目　次

無機材料系

1　燃料電池電解質膜への適用のための微粒子溶射による緻密セラミック膜製造技術の開発　〔戦略的基盤技術高度化支援事業〕　吉岡秀樹，長谷朝博，浜口和也　山下　満，坂尾光正　1

2　新型電池材料の開発と評価　〔技術改善研究〕　坂尾光正，福住正文，平瀬龍二　石原嗣生，吉岡秀樹　6

3　ユウロピウム(Ⅱ)含有酸化物薄膜の合成と構造･磁性に関する研究　〔重点領域研究開発事業〕　福住正文，吉岡秀樹　9

4　高品位いぶし瓦の焼成方法に関する調査研究　〔重点領域研究開発事業〕　石原嗣生，泉　宏和，坂尾光正　11

金属材料系

5　実機製作用三次元造形システムの開発　〔チャレンジ研究推進費〕　兼吉高宏，長谷朝博，鷲家洋彦　本田幸司　13

有機材料系

6　自発的表面濃縮を利用したゴム表面への機能性改質層の形成　〔日本学術振興会　科学研究費助成事業・若手研究B〕　本田幸司　15

7　バイオマス比率の高い機能性ゴム系クリーンコンポジットの創製及び機能性評価　〔日本学術振興会　科学研究費助成事業　基盤研究Ｃ〕　長谷朝博　19

8　ナノファイバーを用いた超軽量・高寸法精度靴底及びその省エネ成形技術の開発　〔兵庫県ＣＯＥプログラム推進事業(本格的研究開発移行枠)〕　長谷朝博，吉岡秀樹，浜口和也　23

9　PTFEフィルムの接着性改善に関する研究〔重点領域研究開発事業〕　柴原正文，長谷朝博，本田幸司　26

生産技術系

10　ワクチン投与用針の植物由来性樹脂を用いた超精密射出成形加工　〔平成26年度戦略的基盤技術高度化支援事業〕　三浦久典，北川洋一，柴原正文　長谷朝博，阿部　剛，浜口和也　山口　篤，平山明宏　28

11 患者と医療従事者負担解決のためのオーダーメイド型紫外線治療機器の開発 〔課題解決型医療機器等開発事業(経済産業省)〕 石原嗣生，泉 宏和，中里一茂 濱谷 毅 31

12 微粒子ショットピーニングによるマイクロエンドミルの長寿命化に関する研究 〔マザック財団研究開発援助・助成金〕 浜口和也 34

13 レーザ加熱を利用した嵌合に関する研究〔重点領域研究開発事業〕 岸本 正，山田和俊，青木俊憲 髙橋輝男 36

14 複雑な応力下におけるひずみの実験および解析的評価技術の開発 〔重点領域研究開発事業〕 野崎峰男，阿部 剛，安東隆志 38

電子技術系

15 離島・漁村における直流技術による自立分散エネルギーシステム技術の実証実験〔平成26年度地球温暖化対策技術開発・実証研究事業〕 三浦久典，北川洋一，真継 博 中里一茂，福井 航，北村新三 富田友樹 41

16 動画像処理を応用した屋外環境の三次元モデル化に関する研究 〔日本学術振興会 科学研究費助成事業 基盤研究C〕 金谷典武 47

17 ポリマーを主材料とした微小アクチュエータの製作技術の構築 〔重点領域研究開発事業〕 才木常正，瀧澤由佳子 福井 航，笠井一夫，平山明宏 三浦久典 50

プロダクトデザイン系

18 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 〔戦略的情報通信研究開発推進事業(総務省)〕 平田一郎 52

バイオ技術系

19 酒米の心白の構造と麹の破精込みの関係 〔技術改善研究〕 井上守正，原田知左子，吉田和 大橋智子，平山明宏 54

繊維技術系

20 縫合技術を用いた炭素繊維複合糸製発熱体の開発〔技術改善研究〕 藤田浩行，古谷 稔，佐伯 靖 東山幸央，中野恵之，近藤みはる 礒野禎三 56

21　バイオベースポリマー繊維の染色工程最適化技術開発　中野恵之，東山幸央，佐伯　靖　59
〔技術改善研究〕　礒野禎三，藤田浩行，古谷　稔

22　型押し加工製品の品質評価に関する研究〔重点領域研究開発事業〕　古谷　稔，藤田浩行，佐伯　靖　61
東山幸央

皮革技術系

23　兵庫県産和牛の原皮を活用した芳香革の開発　鷲家洋彦，原田　修，森　勝　63
〔兵庫県ＣＯＥプログラム推進事業(F/S調査ステージ研究)〕

24　ドラムを利用した牛革の藍染め法について　原田　修，桑田　実，西森昭人　65
〔重点領域研究開発・技術改善事業〕　鷲家洋彦，松本　誠，森　勝

25　反応染料を用いた皮革染色技術の開発　〔技術改善研究〕　松本　誠，鷲家洋彦，西森昭人　67
原田　修，森　勝

経常研究

26　非鉛系酸化物薄膜の作製と圧電性に関する研究　泉　宏和　69

27　種々の金属炭化物からの放出C KX線スペクトル測定　山田和俊　69

28　交流インピーダンス法による表面処理皮膜の耐食性評価に関する研究　園田　司　70

29　表面処理層の特性評価～超微小押し込み硬さ試験機(ナノインデンター)を用いためっき膜の硬さ測定と評価～　山岸憲史　70

30　超微小押込み硬さに及ぼす試料表面形状の影響　山口　篤　71

31　メカニカルアロイングによるTiの分散強化に関する研究　青木俊憲　71

32　Ti-B系２元合金のメカニカルアロイング　髙橋輝男　72

33　近接場蛍光をプローブとする光機能性有機系薄膜の開発に関する研究　石原マリ，瀧澤由佳子　72

34　ゴム材料の「べたつき感」評価における摩擦振動との関係について　佐伯光哉　73

35　溶液プロセス用有機半導体材料の開発　平瀬龍二　73

36	異種メディアによる表面仕上げに関する研究	山本章裕	74
37	CFRPの紫外レーザ加工の基礎的研究	岸本　正	74
38	オーステナイト系ステンレス鋼SUS304のヤング率に及ぼす寸法効果	野崎峰男	75
39	小径エンドミル切れ刃の機上成形技術に関する研究	浜口和也	75
40	２次元検出器によるX線残留応力測定に関する研究	平山明宏	76
41	Kinectセンサーによる居室内の人物の行動検知に関する基礎的研究	松本哲也	76
42	高周波帯での電磁波シールド特性測定装置の評価に関する研究(Ⅱ)	中里一茂，濵谷　毅	77
43	産業用ロボットのための把持物体認識に関する研究	福井　航	77
44	スワイベル装置の活用に関する研究	古谷　稔	78
45	織物の遮熱性評価技術の開発	藤田浩行	78
46	顔料染色による無糊製織の検討	佐伯　靖	79
47	綿繊維からのエタノール製造における糖化と発酵の同時処理技術研究	中野恵之	79
48	製品異物・不具合解析データベースの精度向上に関する研究	東山幸央	80
49	天然植物繊維の産業利用に関する研究 ～綿紡績糸のクリープ特性評価方法の開発～	礒野禎三	80
50	牛毛ケラチンの特性評価に関する研究	森　　勝	81
51	皮革用自己修復塗装技術に関する研究	西森昭人	81
52	革材料の芳香仕上げに関する研究	鷲家洋彦	82
53	皮革に関する試験方法の比較	松本　誠	82

〔戦略的基盤技術高度化支援事業〕

1　燃料電池電解質膜への適用のための微粒子溶射による緻密セラミック膜製造技術の開発

吉岡秀樹，長谷朝博，浜口和也，山下　満，坂尾光正

1　目　　的

固体酸化物形燃料電池（SOFC）は、発電効率が高く白金触媒が不要なため、将来の水素エネルギー社会での主要な電源装置のひとつと考えられている。SOFC には、薄くて緻密なセラミックス電解質膜が用いられる。電解質膜の作製方法として大面積にも対応可能で生産効率の高いプラズマ溶射法が検討されている[1)]。

プラズマ溶射法では、高温のプラズマ中に原料を投入するため、高融点のセラミックス膜も作製可能である。しかし、粒径数十 μm の比較的大きな粉末原料を用いるため、しばしば中心の未溶融部分が気孔やクラックなどの欠陥の生成原因となる。ミクロンオーダーの微粒子原料を用いることにより、欠陥の少ない緻密な膜が作製できるが、微粒子原料は搬送装置内でつまりやすく、安定した供給が難しい。本研究では、プラズマへの微粒子供給方法として微粒子と樹脂を混合した複合ワイヤーをプラズマ中に供給する方法および微粒子を搬送できるテーブル型搬送装置による方法を検討した。

開発した微粒子溶射技術を新規電解質材料であるアパタイト型 Mg ドープランタンシリケート(ALSM) [2)] に適用し、高い発電出力をもつ SOFC の開発を目指した。また、溶射膜中の新しい欠陥評価技術として X 線 CT スキャンおよび集束イオンビーム(FIB)–SEM による欠陥の観察についても検討した。

2　実験方法

2.1　微粒子溶射技術の開発

複合ワイヤー方式では、平均粒径 1.2 μm のアルミナ微粒子と樹脂を混合し、押し出し機で太さ 2～3 mm のワイヤー状に成形した。これをワイヤー供給装置および補助搬送装置により、三電極溶射ガンの高温プラズマ部に挿入し、ステンレスおよびアルミ合金基板上に溶射した。

テーブル搬送方式では、日本電子(株)製のテーブル搬送装置を用い、予め乾燥させた平均粒径 1.2～3 μm のアルミナ微粒子について、三電極溶射ガンへの粉末の搬送・溶射を行った。

得られた溶射膜について、外観の観察、X 線回折による結晶相の同定、SEM による微細構造の観察を行った。

2.2　ランタンシリケート電解質膜の開発

まず ALSM 微粒子の作製について、固相反応物の強粉砕による方法とゾル・ゲル法による方法を検討した。強粉砕法では、1.8～6 μm の粉末が得られた。ゾル・ゲル法では、焼成温度を下げることにより 1μm 以下の微粒子が得られたが、搬送が難しいため、本研究では、強粉砕法で得られた平均粒径 1.8 μm の ALSM 微粉および 6 μm の ALSM 中微粉をテーブル搬送式により三電極溶射ガンに供給し、ステンレス板および NiO－ALSM サーメット基板に溶射した。

また、プラズマの高温により ALSM の Si が溶射中に揮散し、組成のずれが確認されたので、Si 成分の多い $La_2Si_2O_7$ (LS) の微粉および中微粉を作製し、溶射原料として用いた。

溶射膜の組成は蛍光 X 線分析、結晶構造は X 線回折、微細構造は樹脂埋め込み後、研磨した断面を SEM で観察した。また、溶射膜上に正極 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF) 膜をスクリーン印刷し、発電特性を評価した。

2.3　溶射膜中の欠陥評価技術の開発

一般に、溶射膜中の欠陥は、試料を樹脂に埋め込み、断面を研磨し、光学顕微鏡や SEM で観察する。しかし、試料作製に時間を要し、欠陥の三次元的形状はわからない。X 線 CT スキャンでは、非破壊で欠陥の三次元形状を評価できる可能性がある。X 線透過率の高いアルミ合金板上に溶射したアルミナ膜およびランタンシリケート膜に対して測定を行った。

また、膜表面側から集束イオンビームによって加工した断面を SEM 観察する FIB–SEM やクロスセクションポリッシャーによって形成した平滑な断面の SEM 観察も実施した。

3　結果と考察

3.1　微粒子溶射技術の開発

3.1.1　三電極プラズマ溶射装置

まず従来粒度（10～45 μm）のアルミナ溶射粉末を用いて三電極プラズマ溶射ガンによる成膜条件の検討を行った。溶射ガンのノズル径、プラズマガスの種類と流量、電流値（出力）を変化させ、溶融粒子の状態（温度、速度、輝

度）を測定した。溶融粒子の状態は溶射条件に強く依存して変化したので、代表的な溶射条件を 5～6 種類選定し、以下の溶射実験の成膜条件とした。

３.１.２　複合ワイヤー方式による溶射試験

プラズマジェットの高温部である中心付近までワイヤーを送り込むために、ノズル近傍にワイヤーが投入できるように治具を開発した。また、挿入角度を可変式とすることで、高温部にワイヤーを挿入しやすくした。さらに、ワイヤー補助搬送装置の送り速度をデジタル計測することで安定した送り速度と十分な溶融条件を設定できた。輻射熱対策としてワイヤー補助搬送装置から Ar ガスを流し込み、供給経路を冷却させることでノズル内でワイヤーが溶けて閉塞することを防いだ。

図１に溶射前および溶射中の装置外観図を示す。溶射中は溶射ガンの周囲に溶けたアルミナと思われるヒュームが見られる。



図１　溶射前および溶射中の装置外観図

溶射後のテストピースの外観および断面の SEM 観察像を図２に示す。外観には所々斑点模様のシミが見られる。溶融した樹脂は、大半がプラズマの高温で揮発するが、一部溶融状態で基板に付着したと考えられる。ワイヤー中のアルミナは十分に溶融して溶射膜を形成していた。溶射膜断面の SEM 観察像から膜厚は約 80 μm で、膜内部にはクラックやポアなどの欠陥も見られるが、全体としてはかなり緻密であった。

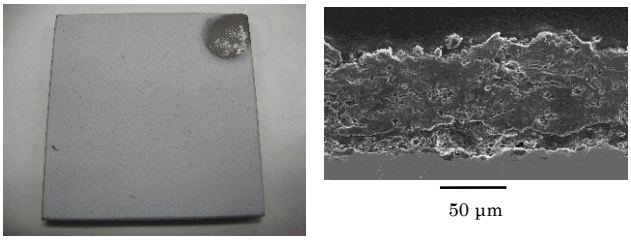


図２　複合ワイヤー方式による溶射膜の外観と断面 SEM 像

３.１.３　テーブル搬送方式による溶射試験

テーブル式供給装置を使用して、粒径 1.2～3 μm のアルミナ微粒子を三電極溶射ガンに供給し、溶射試験を行った。図３には溶射中の写真を示す。左は溶射ガンを点火後、1.2 μm のアルミナ微粒子を投入した際の写真であり、中央より下方へ広がる橙色の炎は、アルミナ微粒子がプラズマフレーム中に入って溶けている証拠である。ここで右のように溶射ガンを基板に近づけ、橙色の炎が基板に到達していることが確認できた。なお、高融点のアルミナを溶融するために、溶射条件はプラズマガスに水素を添加した条件を中心に検討した。

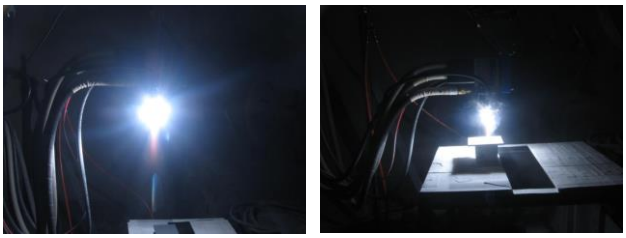


図３　テーブル搬送方式による溶射試験の様子

図４左には 1.2 μm のアルミナ微粒子から溶射後のテストピース外観を示す。表面に溶射膜が形成されていることが確認できた。ただし、密着強度が弱いため、表面を強めに擦ると溶射皮膜が剥がれ落ちてしまう。また、X 線回折では一旦溶融したγアルミナ相も見られるが、未溶融のαアルミナ相の方が多かった。このことより、アルミナ微粒子を三電極溶射ガンまで供給しプラズマジェット中に投入することができたが、高温域まで到達することができず、十分に溶融しない状態で成膜されたことが推測できる。また、図４右に示す溶射膜の断面 SEM 像には、微細な粒状の部分が多く見られ連続した緻密膜を形成していないことがわかる。

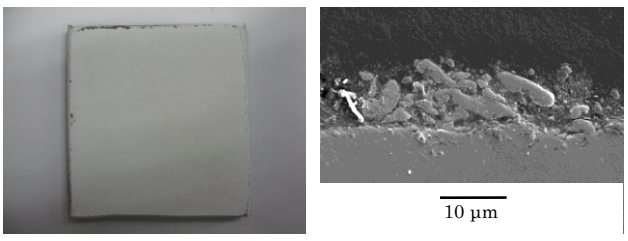


図４　1.2 μm のアルミナ微粒子のテーブル搬送方式による溶射膜の外観と断面 SEM 像

図５にはそれぞれ平均粒径 2 μm、3 μm のアルミナ微粒子を溶射した膜の断面 SEM 像を示す。粒径 2 μm のアルミナ微粒子では膜は粒状であり連結した緻密膜とはなっていない。一方、3 μm のアルミナ微粒子を用いると欠陥の少ない緻密膜が得られた。X線回折の結果はほとんどγ相のアルミナであり、原料微粒子がプラズマ中で完全に溶融したことがわかる。

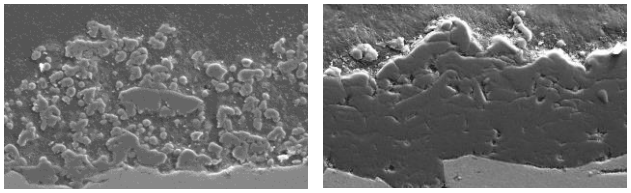


図５ 平均粒径 2 μm（左)、3 μm（右）のアルミナ微粒子から溶射した膜の断面 SEM 像

３.２ ランタンシリケート電解質膜の開発

３.２.１ ランタンシリケート微粒子溶射膜の作製と分析

三電極溶射ガンを用いランタンシリケート（ALSM）微粒および中微粒を原料としてステンレス基板上に電流値 500 A および 300 A で溶射膜を作製した。表１に蛍光 X 線分析による膜の組成分析値（La/Si 比）を示す。La/Si 比はプラズマ中での Si の揮散により ALSM 原料の値（1.72）より増加している。特に高電流値・微粉で高くなっている。La/Si 比がアパタイト組成からずれると、La_2SiO_5 などの不純物相が混入する可能性がある。そこで、Si 含有量の多い LS 粉末および LS と ALSM との混合粉末を原料とした溶射膜について検討した。

表１ ALSM 微粒子溶射膜の組成（La/Si 比）分析結果

電流値	微粉	中微粉
500A	3.76	2.33
300A	2.58	1.91

図６には、LS 中微粉および LS:ALSM=3:1 の混合中微粉を原料として 2 種類のプラズマ条件でステンレス基板に溶射した膜の断面 SEM 像を示す。いずれも欠陥の少ない緻密な組織が得られている。表２には La/Si 比の分析結果を示す。LS 中微粉単独から溶射した皮膜では La/Si 比がアパタイト型ランタンシリケートの値より低く、結晶化後に $La_2Si_2O_7$ 等の不純物相が含まれる可能性が高い。LS:ALSM =3:1 中微粉をプラズマ条件 A で溶射した膜は、ALSM に最も近い La/Si 比を示している。このように LS:ALSM 混合粉末の使用により、ランタンシリケート電解質膜の組成を制御できることがわかった。

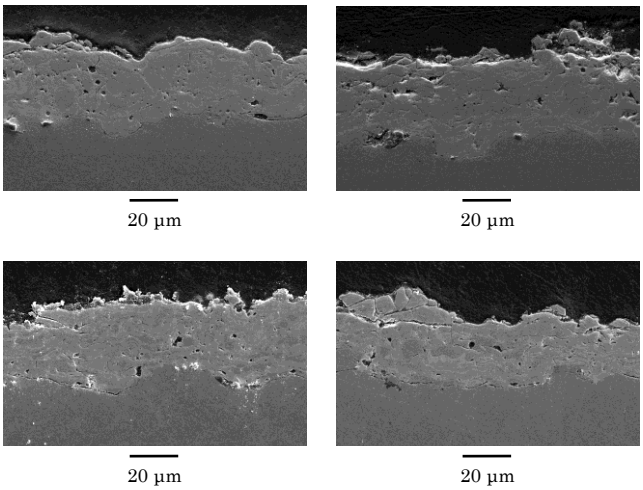


図６ LS 中微粉および LS:ALSM=3:1 中微粉溶射膜の断面 SEM 像（左上: LS 中微粉、条件 A、右上: LS 中微粉、条件 B、左下: 混合中微粉、条件 A、右下: 混合中微粉、条件 B）

表２ LS および LS:ALSM 混合微粒子溶射膜の組成（La/Si 比）分析結果

プラズマ条件	LS 中微粉	LS:ALSM= 3:1 中微粉
A:電流 540A, Ar 50L/min	1.46	1.64
B:電流 450A, Ar 60L/min, N_2 5L/min	1.31	1.42

３.２.２ ランタンシリケート電解質膜の発電特性

LS:ALSM=3:1 中微粉を原料としてサーメット基板上にプラズマ条件 A で溶射した膜（膜厚 50 μm）について、LSCF 正極をスクリーン印刷で形成し、負極（サーメット）側に Ar－H_2、正極（LSCF）側に O_2 を供給し、600、700、800˚C の各温度において出力特性を評価した。

図７には、発電特性（電流－電圧曲線）を示す。開回路電圧（OCV）は、0.85～0.9 V とやや低いが、膜厚が薄いことを考慮すればかなり

緻密な膜であると考えられる。また、最大発電出力は 35 mW cm^{-2} であった。OCV、発電出力ともに目標値には届かなかった。発電後の試料の断面 SEM 像からは、電解質膜を貫通するクラックや電解質－負極支持基板界面付近のクラックが観察された。溶射粒子の衝撃に耐えるサーメット基板の強化やサーメットの熱膨張率の制御が今後必要と思われる。

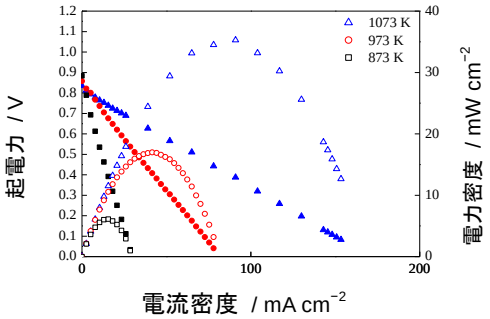


図７　微粒子溶射で作製したランタンシリケート電解質を用いた SOFC の発電特性
（LS:ALSM 混合中微粉原料、膜厚 50 μm）

３.３　溶射膜中の欠陥の評価技術の開発

３.３.１　X 線 CT スキャンによる評価技術の検討

測定にはマイクロ X 線 CT スキャナを用い、鮮明な画像が得られる管電圧、照射時間、撮影枚数等のパラメータを定めた。図８は、0.5 mm 厚のアルミ基板に微粒子溶射したアルミナ膜を上面、正面、側面の 3 方向から観察した断層図である。上面図、側面図には、基板のアルミニウム合金および空気が表示されている。正面図は溶射膜のみである。直径が約 7 μm の気孔が中央付近に存在することが確認できる。

気孔率の測定には CT 像専用の解析ソフトを用いた。はじめに、溶射膜内に測定の基準となる直方体（約 50×50×25 μm）を作成した。溶射膜と気孔との境界部におけるしきい値について、溶射膜の平均グレースケールが 32000、気孔中心部が 11000 であることから、その中間である 21500 をしきい値として、直方体中の気孔の体積を計算し、気孔率を求めた。

アルミナおよびランタンシリケート微粒子溶射膜について各々3 点の気孔率を測定し、平均気孔率を求めた。アルミナ溶射膜の平均気孔率は 0.7%、ランタンシリケート溶射膜は 2.5%となった。X 線 CT スキャンによる非破壊的な評価手法により、アルミナ溶射膜がより緻密な膜を形成していることがわかった。

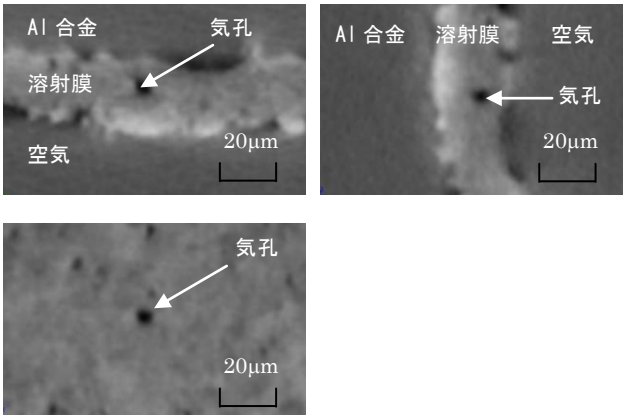


図８　X 線 CT スキャンによるアルミナ微粒子溶射膜の断層図

３.３.２　FIB–SEM による評価技術の検討

イオンビームによる断面加工として主にクロスセクションポリッシャ（CP）を用いた。また、本研究では、２次電子像の代わりに反射電子像による気孔・クラックの評価を実施した。一般的に反射電子像では、観察視野の電子密度の違いを反映したコントラストが得られるため、気孔やクラックがある部位は暗く、物質で満たされている部位は明るく観察される。反射電子像により、溶射膜中の気孔やクラックがかなり明瞭に確認できるようになった。

サーメット基板上に中微粉ランタンシリケートを用いて溶射・成膜した試料について、CP 加工断面の反射電子像および、それらの気孔率を求めるために２値化処理した像を図９に示す。反射電子像の場合、気孔には入射電子を反射する物質が存在しないため、その他の領域に比べて暗いコントラストとなる点に着目し、溶射膜部分に対して２値化処理のしきい値を調整して得られた２値化処理像から溶射膜中に含まれる気孔率の推定を行った。気孔率は左上から順に、4.0%, 8.9%, 8.0%, 2.2%であった。これらの解析から、ランタンシリケート中微粉の溶射膜に対しては、原料粉末・溶射条件を適切に選定することで、本研究の目標値の「膜厚 20 μm、気孔率 5%未満」をクリアしていることが確認された。

４　結　　論

従来の溶射法では、粒子内部の未溶融部分が核となって欠陥が生じていた。本研究ではミクロンオーダーの微粒子を原料とした溶射技術として、樹脂複合ワイヤーを用いる方法およびテーブル搬送式供給装置を用いる方法を検討し、

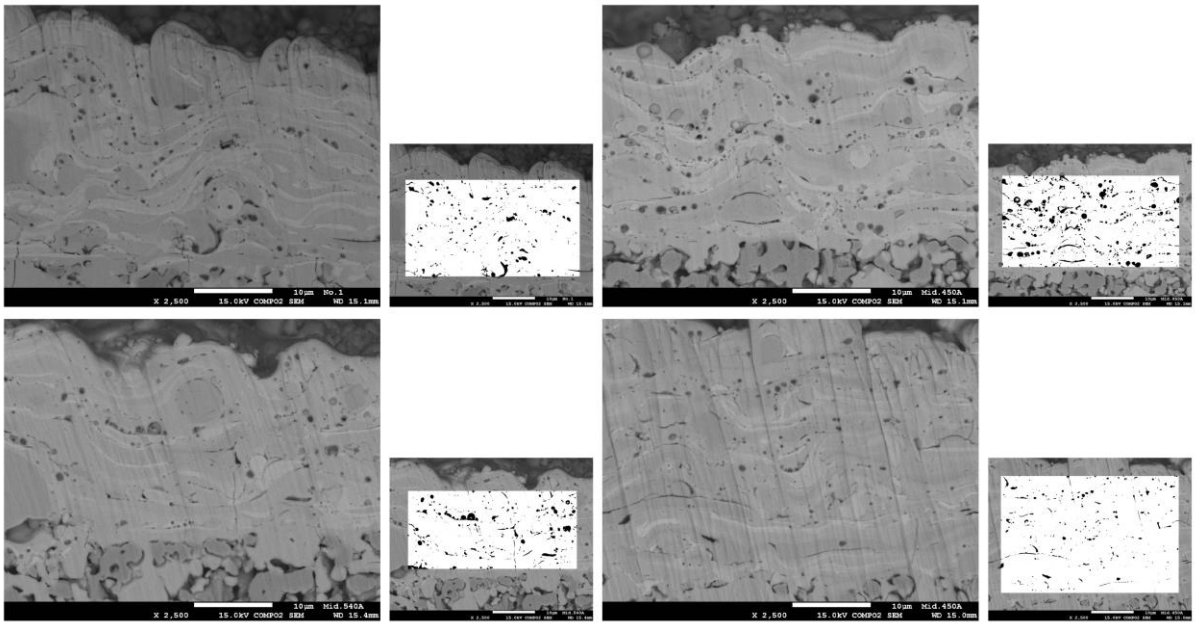


図９　サーメット基板上に成膜したランタンシリケート溶射膜（中微粉・還元後）のCP加工断面の反射電子像とそれらを２値化処理した像

平均粒径 3 μm のアルミナ微粒子を三電極プラズマで溶射することにより、膜厚 20 μm、気孔率 5%未満の目標値を達成した。

また、ランタンシリケート電解質膜の開発では、La/Si 組成ずれを防ぐために、$La_2Si_2O_7$ とアパタイト型ランタンシリケート（ALSM）の混合微粉末で溶射を行い、サーメット基板上にアパタイト生成組成の膜厚 20～50 μm の緻密な溶射膜を形成できた。本電解質膜を用いて SOFC を形成し、発電特性を評価したが、OCV、発電出力ともに目標値には達しなかった。断面 SEM で観察される微細なクラックによるものと推定された。

X 線 CT スキャンと FIB–SEM による気孔やクラックの三次元形状評価では、測定条件と評価方法を検討し、いずれの方法でも微細な気孔の観察や気孔率の測定に成功した。

謝　　辞

本研究は、平成 24～26 年度近畿経済産業局戦略的基盤技術高度化支援事業により、公益財団法人新産業創造研究機構を管理法人とし、姫路メタリコン株式会社、兵庫県立大学との共同プロジェクトとして実施しました。

参 考 文 献

1) R.Vaßen, D.Hathiramani, J.Mertens, V.A.C. Haanappel, and I.C. Vinke, Surf. Coat. Tech., 202, 499 (2007)
2) H.Yoshioka, T.Mitsui, A.Mineshige, and T.Yazawa, Solid State Ionics, 181, 1707 (2010)

（問合せ先　吉岡秀樹）

〔技術改善研究〕

2　新型電池材料の開発と評価

坂尾光正，福住正文，平瀬龍二，石原嗣生，吉岡秀樹

1　目　　的

固体酸化物形燃料電池（SOFC：Solid Oxide Fuel Cell）は様々な燃料電池の中でも最も高い発電効率を示すことから熱電供給装置として実用化されている。現在、家庭用 SOFC の電解質材料にはイットリア安定化ジルコニア（YSZ）が用いられているが、作動温度が 650～800°C と比較的高い。そのため、材料の選定において高価な耐熱材料が必要となることや長期運用における製品の劣化など、解決すべき課題がある。

近年、YSZ の代替材料としてアパタイト型ランタンシリケートが注目されている。この材料は *c* 軸方向に高速イオン伝導パスを有しており[1)]（図 1）、600°C におけるイオン伝導度は YSZ の 800°C における値に匹敵する。そのため、600°C 近傍の中温度域作動型の SOFC 用電解質としての使用が期待できる。中温度域での運用が可能になれば、既存のものよりも低コストで高寿命な製品の開発につながると考えられる。

福田らは組成の異なる二種類のランタンシリケートのペレットを作製し、組合せ焼結した試料で *c* 軸に配向したアパタイト型ランタンシリケート多結晶体が界面に成長することを明らかにした[2)]。この多結晶体は良好なイオン伝導特性を示すが、試料合成において焼結温度は 1600°C 以上、焼結時間に数十から 100 時間という条件を必要とする。そこで本研究では薄膜試料に着目し、これまでの合成手法のものと比べてより低温、短時間での試料合成を実現するために取組みを行った。

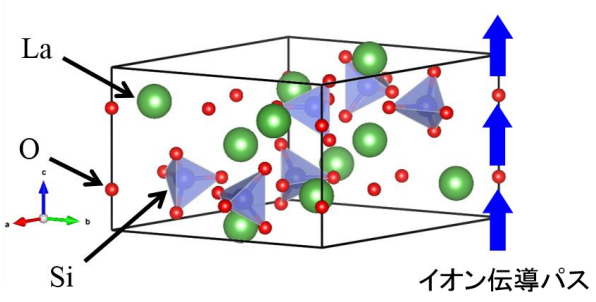


図 1　アパタイト型ランタンシリケートの単位格子

2　実験方法

2.1　試料の合成

La_2O_3 と SiO_2 を所定比で混合した後、白金るつぼに入れ、1600°C で 3 時間、大気中で焼成することにより La_2SiO_5、$La_2Si_2O_7$ を合成した。乳鉢にて粉砕した後、ステンレス容器に充填したものを RF マグネトロンスパッタ装置のターゲットに用いて、YSZ、La ドープチタン酸ストロンチウム（STO）それぞれの基板上に成膜を行った。印加出力は 70 W、スパッタガスは Ar を使用し基板温度は常温にて基板面に対し La_2SiO_5、$La_2Si_2O_7$ の順にそれぞれ 4 時間ずつ成膜処理を施した。成膜試料はその後電気炉にて 1100°C で 1 時間、大気中にて熱処理を行った。

2.2　試料の評価

得られた試料の膜厚は触針式表面形状測定器（VEECO：DEKTAK3ST）にて評価し、結晶構造を X 線回折装置(Rigaku：Smartlab)、組成をエックス線マイクロアナライザー(JEOL：JXA-8230)および、X 線光電子分光分析装置（ULVAC-PHI：PHI 5000 VersaProbe II)、組織観察を走査型電子顕微鏡(JEOL：JSM-7001F)にて測定を行った。イオン伝導特性は試料の表と裏の両面に Pt-Pd 電極をつけ、2 端子交流インピーダンス測定にて評価を行った。

3　結果と考察

得られた試料の膜厚は YSZ 試料が約 1.5 μm、STO 試料が約 1.3 μm であった。これら薄膜試料の熱処理後の X 線回折測定結果を図 2 に示す。YSZ 試料、STO 試料共にアパタイト型ランタンシリケートによる指数付が可能であり面垂直方向では 002、004 面由来のピークが強く発現した。一方、面内方向においてはこれらのピークが観測されなかったことから、試料は *c* 軸に優先配向していることが明らかになった。

表 1 にエックス線マイクロアナライザーによる YSZ 試料の組成分析結果を示す。

(a)　　(b)

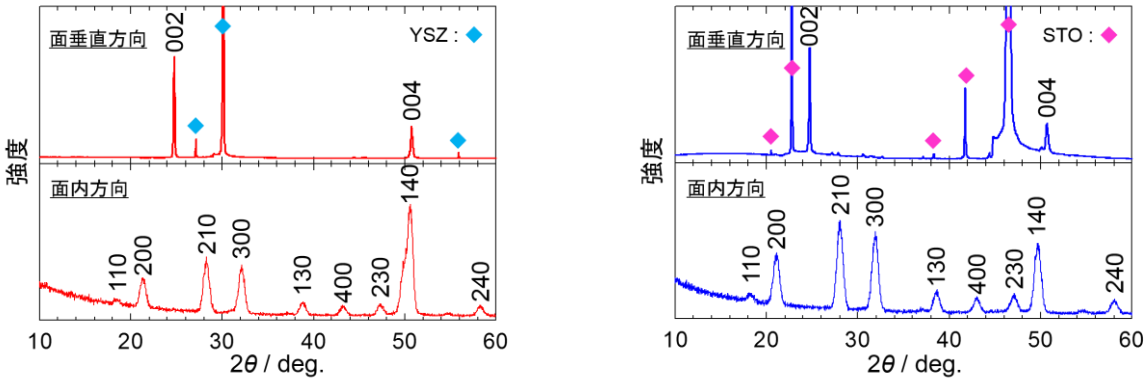


図２　*c* 軸配向したアパタイト型ランタンシリケートの X 線回折パターン
(a)YSZ 試料, (b)STO 試料

焼成前の試料において、La/Si 比はおよそ 1.43 であった。$La_2Si_2O_7$、La_2SiO_5 の La/Si 比はそれぞれ 1.0、2.0 である。測定において分析ビームは試料の表面方向から照射しているため、分析結果は表面情報が主体となり、La/Si 比が $La_2Si_2O_7$ と La_2SiO_5 の平均値である 1.5 より $La_2Si_2O_7$ の La/Si 比 1.0 に近い値になったと考えられる。焼成後の試料の La/Si 比はおよそ 1.65 であり、一般的なアパタイト型ランタンシリケート（$La_{9.33}Si_6O_{26}$）の La/Si 比 1.56 に近い値となった。これらの結果から、得られた薄膜試料は *c* 軸に優先配向したアパタイト型ランタンシリケートであることがわかった。

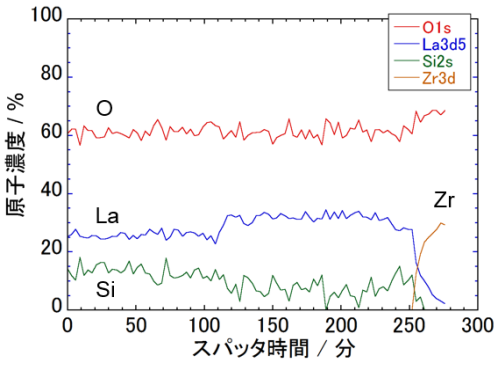
図 3 に X 線光電子分光分析装置（XPS）による YSZ 試料の焼成前後における深さ方向分析結果を示す。図 3(a)においてスパッタ時間が約 110 分近傍において La 組成は増加し、Si 組成は減少しているのがわかる。これらの組成変化によって成膜した層の界面の存在が示唆された。焼成後のプロファイルにおいて、La と Si の組成は焼成前のように劇的には変化しなかった。特に La 組成において、焼成前は段的に変化した振る舞いが焼成後に緩和されており、界面での拡散反応が進行したと考えらえる。

焼成後の試料断面の電子顕微鏡写真を図 4 に示す。YSZ 試料、STO 試料、いずれにおいても複数の組織から構成されているのがわかる。試料表面の層は緻密である一方で基板面上部の層はポーラスな組織であった。得られたアパタイト型ランタンシリケート配向膜は、基板に依存することなく緻密な層、ポーラスな層を有していることが明らかになった。

表１　YSZ 試料の焼成前後における La/Si 比

試料	La/Si 比	
$La_2Si_2O_7$/La_2SiO_5/YSZ	焼成前	焼成後
	1.43	1.65

(a)



(b)

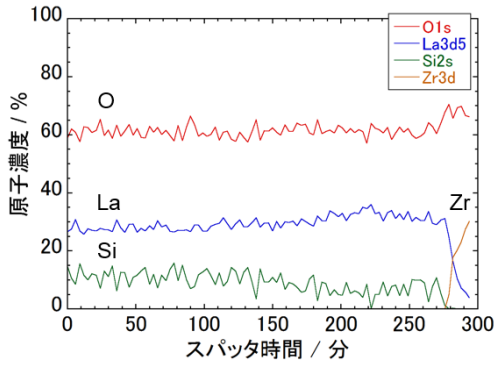
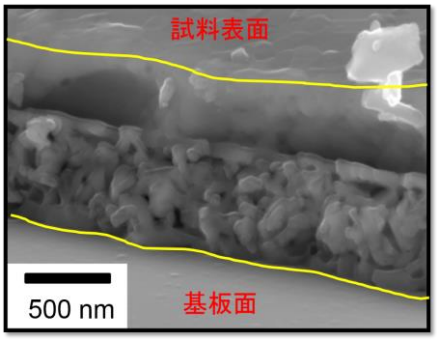


図３　YSZ 試料の XPS による深さ方向分析結果 (a)焼成前, (b)焼成後

(a)



(b)

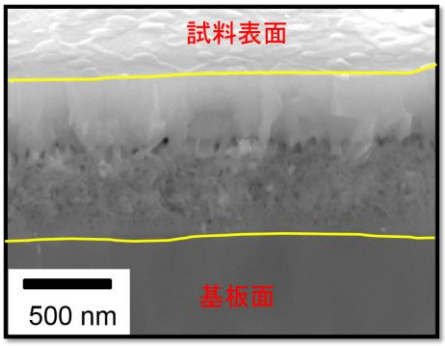


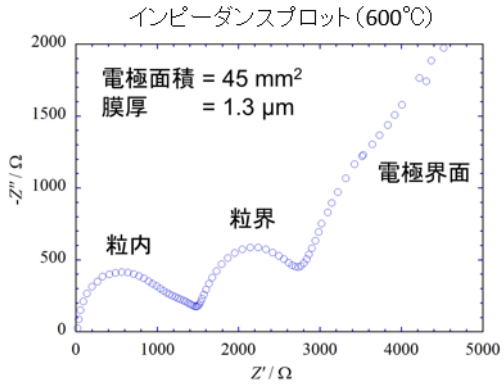
図４　焼成後試料の電子顕微鏡断面図
(a)YSZ 試料, (b)STO 試料

焼成後の STO 試料に Pt-Pd を用いて 45mm² の電極を塗布し、測定した交流インピーダンス結果を図 5(a)に示す。粒内、粒界および電極界面に由来する円弧、または円弧の一部が観測された。400℃から 600℃まで 50℃刻みで測定した結果から粒内の抵抗成分を読取り、求めたそれぞれのバルク伝導特性の結果を図 5(b)に示す。温度が高くなるにつれて伝導度は増加しているが、YSZ や *c* 軸に配向した $La_{9.33}Si_6O_{26}$ と比べて低い特性結果となった[3, 4]。電子顕微鏡断面図において二種類の層が観測され、層の一つはポーラスな組織であった。今回作製したアパタイト型ランタンシリケートの薄膜が組織として一様ではないこと、またポーラスな組織を含むことが伝導特性に関係していると考えられる。

4　結　　論

(1) 組成の異なるランタンシリケートを積層させ、焼成することでアパタイト型ランタンシリケート配向膜が得られた。
(2) 本研究に用いたいずれの基板において、*c* 軸に優先配向した薄膜が確認できた。
(3) 薄膜に着目することで、従来の焼結体よりも低温、短時間での配向膜の合成に成功した。
４．得られた薄膜試料について、交流インピーダンス測定により伝導特性評価が可能であった。

(a)



(b)

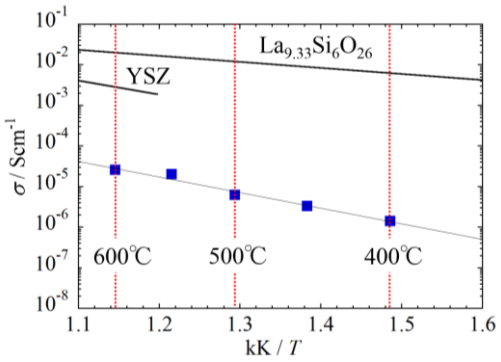


図５　焼成後の STO 試料の(a)インピーダンスプロットと(b)バルク伝導度.

参 考 文 献

1) R Ali, M Yashima, Y Matsushita, H Yoshioka, F Izumi., Solid State Chemistry, 182, 2846-2851 (2009).
2) 福田功一郎, 日本結晶学会誌, 56, 43-48 (2014).
3) H. Yoshioka, J. Alloys. Compounds, 408-412, 649-652 (2006).
4) K. Fukuda, T. Asaka, M. Okino, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I. Julien and P. Thomas. Solid State Ionics, 217, 40-45 (2012).

（問合せ先　坂尾光正）

〔重点領域研究開発事業〕

3　ユウロピウム(Ⅱ)含有酸化物薄膜の合成と構造・磁性に関する研究

福住正文，吉岡秀樹

1　目　　的

強磁性半導体を用いたスピンエレクトロニクスは新物質の探索から新デバイスの提案まで成長著しい分野である。A サイトに 2 価のユウロピウムイオンを含むペロブスカイト型酸化物 $Eu^{2+}M^{4+}O_3$(M = Ti, Zr, Hf)は、A サイトの Eu^{2+} 上に局在した磁気モーメントが磁気秩序を生み出す。さらに B サイトイオンとの相互作用による磁性と電気的性質とのカップリングが期待され、マルチフェロイクス材料への展開が期待されている化合物の 1 つである。これまでの研究で、$EuTiO_3$ は格子膨張による反強磁性から強磁性への転移[1, 2]、格子歪みによる強磁性−強誘電体化[3, 4]、さらに薄膜では基板による格子歪みから強磁性を発現する[5]ことが報告されている。また、$EuTiO_3$ と同様のペロブスカイト型構造を有する $EuZrO_3$ と $EuHfO_3$ に関して，歪み制御による強磁性発現が理論的に示唆されている[6]。本研究では、$EuZrO_3$ と $EuHfO_3$ 薄膜をスパッタリング法により合成し、結晶構造、磁気的性質について評価する。

2　実験方法

Eu_2O_3 粉末、ZrO_2 粉末および HfO_2 粉末を、中央にくぼみがあるステンレス皿に固めてターゲットとした。Eu_2O_3 粉末は 1000℃で 5h 仮焼を行ったものを用いる。Eu_2O_3 粉末、ZrO_2 粉末および HfO_2 粉末ターゲットを用いて 2 元同時スパッタリング法により薄膜を作製した。ターゲットに負荷する高周波出力を変化させることで薄膜中の Eu と Zr および Hf の組成を調整し、基板を 700℃に加熱して成膜を行った。その後、1000℃で 2 時間、水素雰囲気中で還元熱処理を行った。基板として SiO_2 を用い、得られた膜の組成は蛍光 X 線分析で、結晶構造は薄膜 X 線回折を用いて調べた。また、カソードルミネッセンスにより Eu の原子価を調べ、SQUID 測定による磁気特性について調べた。

3　結果と考察

Eu_2O_3 粉末および HfO_2 粉末ターゲットを用いた 2 元同時スパッタを行ったところ、Eu_2O_3 ターゲットがプラズマに対して不安定な挙動を示し、膜中の Eu 濃度の再現性がとれず、十分に組成の制御ができなかった。今後ターゲットならびに成膜条件の調整を検討する。

図 1 に基板加熱前後による薄膜結晶構造の変化について示す。21° 付近のブロードなピークは基板の SiO_2 に由来するものである。$Eu_2Hf_2O_7$ 相に帰属されるピークが確認され、基板加熱を行いながら成膜することで(111)に配向することがわかった。1000℃で 2 時間の水素還元処理した結果、高角度側へ回折ピークはシフトし、さらに高角度側にショルダーも現れた（図 2）。しかしながら、目的とする斜方晶ペロブスカイト $EuHfO_3$ 相は確認されず、十分に還元されなかった。

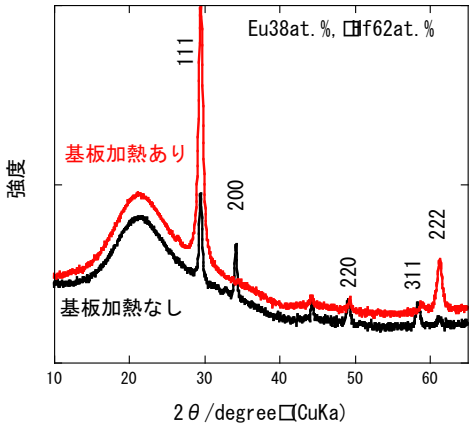


図 1　EuHfO 系薄膜の基板加熱による結晶構造の変化

図 3 に水素還元処理前後のカソードルミネッセンス測定による Eu 原子価の評価を行った結果を示す。測定は加速電圧 15 kV、照射電流 50 nA で行った。610 nm 付近の Eu^{3+}に由来する強い発光スペクトルが検出され、還元はほとんどされなかった。

図 4 に水素還元処理前後の EuZrO 系薄膜の X 線回折測定結果を示す。水素還元処理前では、$Eu_2Zr_2O_7$ に帰属される回折パターンが見られた。EuHfO 系薄膜と同様に、700℃で基板加熱を行いながら成膜することで、(111)に配向した薄膜が得られることがわかった。また、1000℃で 2 時間の水素還元処理を行うと回折ピークは高角度側にシフトし、$EuZrO_3$ に帰属される(100)配向した回折パターンが現れ、Eu イオンは 3 価

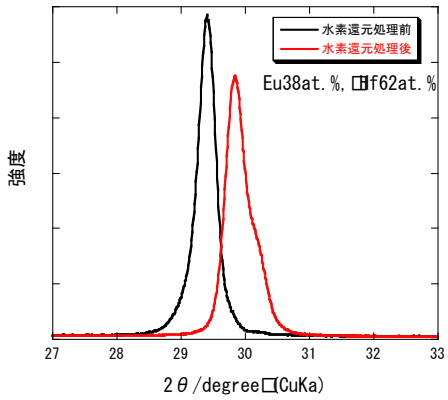


図２　EuHfO 系薄膜の水素還元処理による 111 回折線の変化

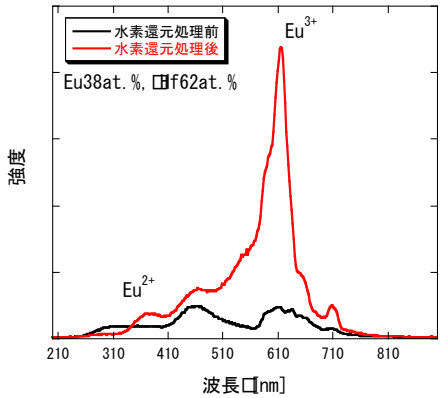


図３　EuHfO 系薄膜の水素還元処理前後のカソードルミネッセンススペクトルの変化

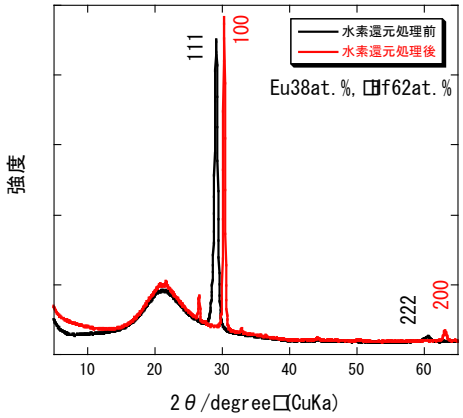


図４　EuZrO 系薄膜の水素還元処理による変化

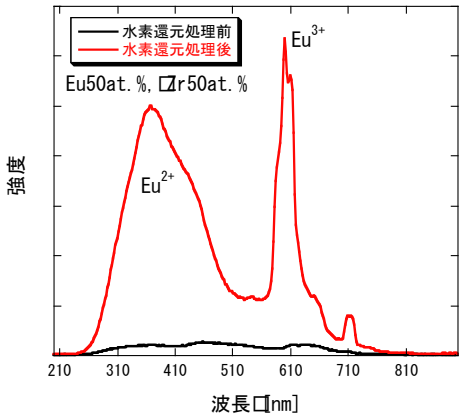


図５　EuZrO 系薄膜の水素還元処理前後のカソードルミネッセンス発光スペクトルの変化

から２価へ還元されたと考えられる。図５に水素還元処理前後の EuZrO 系薄膜のカソードルミネッセンス測定の結果を示す。水素還元処理により 405 nm 付近に Eu^{2+}に由来する強い発光スペクトルが現れた。一方 610 nm 付近の Eu^{3+}に由来する発光スペクトルも検出され、２価と３価が混在した状態であることがわかった。しかしながら SQUID 測定による磁気特性の評価を行った結果、強磁性発現にはいたらなかった。これは強磁性発現に対して十分な格子体積の膨張が起こらず、最近接の交換結合定数（J_1）が正にならなかったため、強磁性秩序が安定化しなかったことが考えられる。

4　結　　論

700℃で基板加熱を行いながら成膜を行い、1000℃で２時間の水素還元熱処理を行うことで、磁化容易方向である(100)に配向した $EuZrO_3$ 構造を得ることができた。しかしながら強磁性の発現にはいたらなかった。

今後の予定として、ターゲットならびに成膜条件の調整、Eu^{3+}から Eu^{2+}への還元方法を確立し、歪み制御による強磁性発現を目指す。

謝　　辞

本研究を遂行するにあたり、京都大学田中勝久教授、藤田晃司准教授、村井俊介助教ならびに研究室メンバーにご指導、実験協力していただき感謝いたします。

参 考 文 献

1) H.Akamatsu *et al.*, Phys. Rev. B 83, 214421 (2011).
2) K. Tanaka *et al.*, J. Mater. Res. 28, 1031 (2013).
3) C. J. Fennie *et al.*, Phys. Rev. B 97, 267602 (2006).
4) K. Z. Rushchanskii *et al.*, Nat. Mater. 9, 649 (2010).
5) K. Fujita *et al.*, Appl. Phys. Lett. 94, 062512 (2009).
6) H. Akamatsu *et al.*, Inorg. Chem. 51, 4560 (2012).

（問合せ先　福住正文）

〔重点領域研究開発事業〕

4　高品位いぶし瓦の焼成方法に関する調査研究

石原嗣生，泉　宏和，坂尾光正

1　目　的

粘土瓦は耐久性が高く、生涯費用が安価な建材であり、地域の景観保存の面からも必要な素材である。しかしながら、平成 25 年度の全国の新設住宅着工戸数は、前年に比べ 10.6％増の 987,254 戸と５年ぶりの高水準であるが、瓦の出荷枚数は連動せず低水準のままであり、なかでも、いぶし瓦の出荷枚数は減少が止まらない。このような状況の下、淡路のいぶし瓦産地では、従来のいぶし瓦よりも吸水率を低くした耐寒いぶし瓦を製造し、凍害に強い特性を活かした寒冷地への販路拡大を目指している。今後、寒冷地へのさらなる展開を図るためには、より高品質な瓦を製造する焼成技術の開発が必要である。特に、品質の目安となる吸水率を下げるには、現在の焼成温度よりも高温で焼成しなければならないが、淡路の粘土の特性から、焼成温度を上げることにより瓦に歪みが生じ易く、製品として出荷できないものが多くなる。

そこで本研究では、短時間で均質焼成が可能であると報告[1)]されているマイクロ波ガス複合炉を用い、ガス炉での焼成時に同時にマイクロ波を照射し、瓦の白地内部からも加熱して歪みの低減を目的とした高品位いぶし瓦の焼成方法を検討した。

2　実験方法

2．1　マイクロ波ガス複合炉での焼成

マイクロ波ガス複合炉は、岐阜県セラミックス研究所所有の共栄電気炉製作所製 MGK-50 を用いた。本装置は、マイクロ波発振器 1kW（2.45GH ｚ）を左右に６個ずつ配置し、計 12kW のマイクロ波を照射することが可能である。小型省エネ強制ガスバーナー（ブタンガス）８基をあわせて熱源として用いている。炉内に、いぶし瓦焼成用のセッターを設置し、前後２列、上下２段に瓦を設置した（図１）。焼成に用いた瓦は、淡路瓦工業組合の会員企業で製造された焼成前の瓦白地である。焼成は、酸化雰囲気で行い、１回の焼成で、20～35 枚の瓦を焼成した。焼成温度の制御は、炉の天井の設置してある熱電対により行った。また、同時に共通熱履歴センサーリファサーモ（Type L1）をセッターの数カ所に設置して温度分布の測定を行った。12kW のマイクロ波照射のみでは、２時間後でも約 100℃までしか温度が上がらなかった。そこでマイクロ波照射とガスの燃焼の併用により焼成を行った。マイクロ波照射は、焼成の初期から行い、その後ガスバーナーに点火してガスの燃焼により温度制御を行った。昇温速度は、毎時 200℃で行い通常のいぶし瓦の焼成速度よりもかなり速く昇温を行った。焼成は 1030℃から 1090℃で１時間保持し、炉内で放冷した。

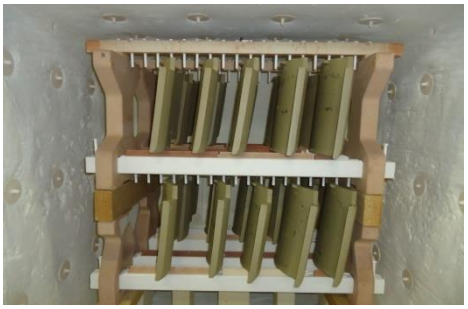


図１　炉内での瓦の設置の様子

2．2　焼成した瓦の評価

焼成後の瓦は、寸法および吸水率を測定した。瓦の歪みの評価は、墨汁をしみこませたフェルト上に裏向けに瓦を静かに載せてしばらくした後、瓦の表に付着した桟及び差込の墨汁の長さ、桟及び差込の中心から距離等の測定値から行った。さらに、定量的な歪評価は、グラフテック製三次元形状測定装置 opto TOP-HE を用いて桟及び差込の平行度から検討した。

3　結果と考察

3．1　炉内の温度分布

1030℃の設定温度で、リファサーモによる瓦設置場所の測定温度は、1003℃から 1027℃であり場所による差が大きかった。1090℃では、1056℃から 1084℃であり同じ場所で同様の温度差が見られた。

3．2　焼成した瓦の評価

瓦の設置場所により温度差が生じているため、1030℃の焼成において、吸水率は 6.5%から 7.6%まで約１%の幅が見られた。焼成温度が高くなるに従いその幅は小さくなり、1090℃では 1.8%から 2.5%となり約 0.7%であった。焼成に用いた瓦白地は、JIS56 判用のものであったた

め、1050℃以上の焼成で、規格の働き寸法（長さ 225±4mm、幅 255±4mm）よりも小さくなっていた。表１に焼成温度と吸水率の平均を示す。焼成温度が高くなるにしたがい単調に吸水率が低くなっており、高品質化のためには1070℃以上での焼成が必要であると考えられる。

表１　焼成温度と吸水率

焼成温度(℃)	1030	1050	1070	1090
吸水率(%)	7.1	6.0	3.8	2.0

図２に市販のいぶし瓦と本実験での焼成で少し歪みがある瓦の簡易評価の例を示す。市販のいぶし瓦では、付着した墨の長さが長く、しかも桟及び差込の中心から左右対称である。一方、歪みがある瓦では、付着した墨の長さが短くなると共に左右が非対称になる。桟及び差込の墨の長さ、桟及び差込の中心から距離等の測定値から独自の判定基準を設けた。その結果、歪みが大きいものの割合が、1030℃で９%であったものが、1050℃で 15%、1070℃で 20%、1090℃で 93%と焼成温度が高くなるにしたがい多く、1090℃では非常に歪みの大きなものも多かった。

図３に三次元形状測定装置での測定例を示す。測定した三次元データを、No1 のラインの箇所と No2 のラインの箇所で高さを比較したものを

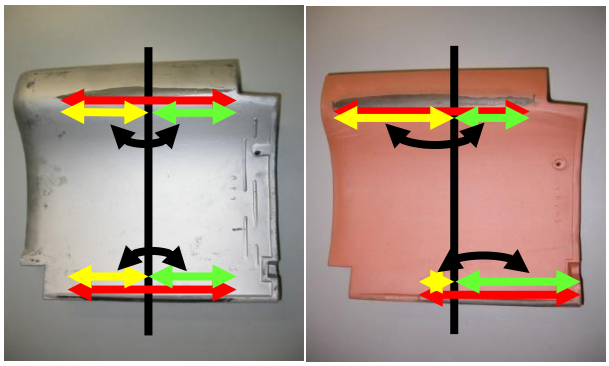


図２　歪みの簡易評価の様子

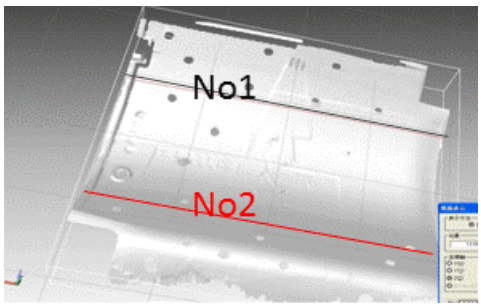


図３　三次元形状測定装置での測定例

図４に示す。歪みの大きな瓦では、No1 のラインの箇所の高さが右肩上がりであるのに対して、No2 のラインの箇所の高さは、左肩上がりと逆の傾向になり、途中でクロスしている。また、歪みの大きさは、約５mm であることがわかる。それに対して、歪みのない瓦では、No1 と No2 のラインの箇所の高さはどちらも左肩上がりであり、歪みの大きさも約１mm である。このように三次元形状測定装置を用いることにより、歪みの大きさを定量的に評価することが可能であった。

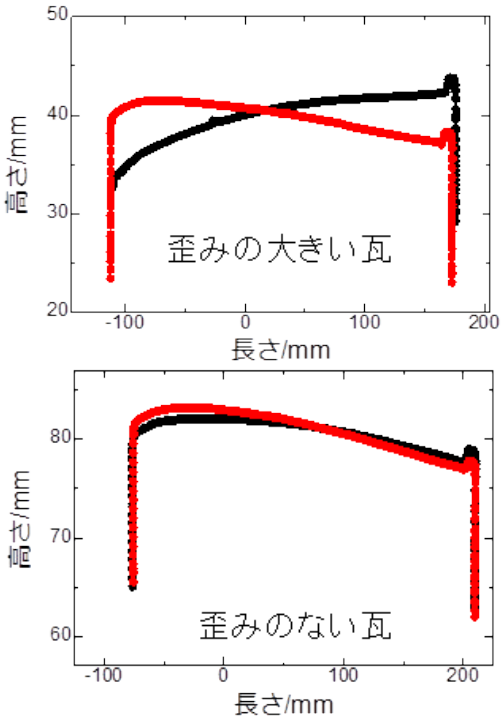


図４　歪みの有る無しの比較例

４　結　　論

マイクロ波援用ガス焼成により、1070℃の焼成で吸水率 3.8%の高品質な瓦の作製が可能であることが明らかになった。

謝　　辞

本研究を実施するにあたり、マイクロ波焼成技術に関してご指導をいただきました岐阜県セラミックス研究所の倉知一正　研究開発部長、立石賢司　専門研究員に深く感謝いたします。

参 考 文 献

1)　立石賢司，岐阜県セラミックス研究所研究報告，5(2013)

（問合せ先　石原嗣生）

〔チャレンジ研究推進費〕

5　実機製作用三次元造形システムの開発

兼吉高宏，長谷朝博，鷲家洋彦，本田幸司

1　目　　的

ここ数年、三次元造形装置（いわゆる３Ｄプリンタ）の性能向上や低価格化が急速に進み、あらゆる企業が活用を模索している。当センターにおいても三次元造形装置の利用は急速に増えている。同時に三次元造形装置に対する期待や課題も明らかになりつつある。ひとつは、造形物を構成する材料に対する期待が高く、実用製品に近い特性を持つ様々な材料が要望されている。

例えば、本県の地場産業であるケミカルシューズをはじめ、あらゆる工業製品で用いられているゴム（高弾性材料）を用いて三次元造形を行いたいという要望も多い。

軟質材料による三次元造形は一部の装置で実用化されているが、あくまでゴムライクであり実用ゴムのような弾性材料を用いた三次元造形は実現されていない。

本研究では、実用ゴム材料を用いた三次元造形を実現するためのゴム材料および積層造形技術を検討する。

2　実験方法

センターが保有するゴム関連の加工・評価装置は多数あり、これらを駆使して、三次元造形装置に適したゴム材料、積層技術を検討する。

具体的には、ゴム材料特性による積層用ノズルから射出するために必要な流動特性（粘度）をキャピラリーレオメーターを用いて評価し、積層造形に適したなゴム材料特性を明らかにした。

また、ゴム材料を積層する際の積層方法として、押出成形機を用いた線材成形についても検討を行った。

3　結果と考察

３Ｄプリンタにおける積層造形法は様々な方式が用いられているが。ゴム材料の積層法としては、熱による粘性低下を利用して小径の線材とし、一筆書きの要領で形状を描き、積層させていく「熱溶融積層（ＦＤＭ）法」が最も現実的であると考えられる。そこで、小径の線材とするためのゴム材料の流動特性および線材成形法について検討した。

3.1　流動評価試験特性

キャピラリーレオメーターを用いてＮＲ（天然ゴム）およびＮＢＲ（ニトリルゴム）の流動評価試験特性を評価した一例を図１，２に示す。

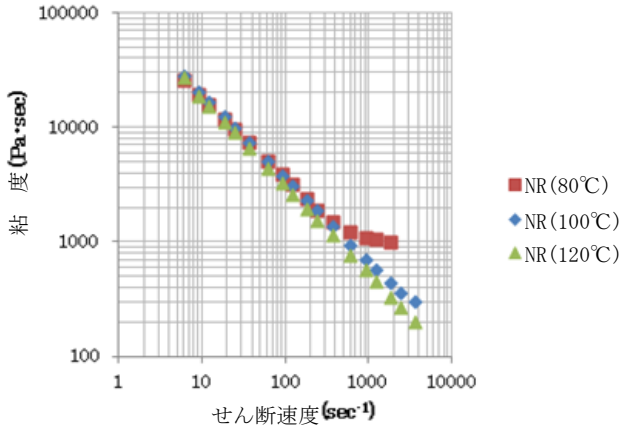


図１　ＮＲの流動評価試験特性

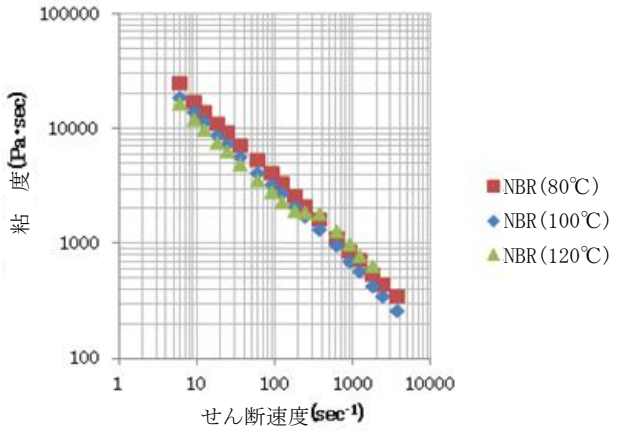


図２　ＮＢＲの流動評価試験特性

図の横軸はせん断速度、縦軸は粘度を表し、80，100，120℃で測定した結果を示している。ＮＲの場合、低せん断領域では、温度による相違はあまり認められないが、高せん断領域では、温度が高くなるほど粘度が低下する傾向が認められた。

一方、ＮＢＲでは、高せん断領域では温度依存性はほとんど認められず、低せん断領域にお

いても、温度が高くなると若干粘度が低下する傾向する程度であった。

以上のように、ＮＲとＮＢＲでは粘度の温度依存性が異なり、単にゴム材料といってもその種類により３Ｄプリンタの造形条件が異なってくると考えられる。

３.２　ゴム線材の成形（押出実験）

これらのゴム特性を鑑みながら、積層造形に必要な小径ノズルからの吐出（線材成形）およびゴム線材の状態を検討するため、押出成形機を用いたゴム材料（ＮＲ、ＮＢＲ）の押出（吐出）実験を行った。

用いた押出成形機は、単軸の押出成形機で、材料を投入するホッパーから投入したゴムをシリンダ内で単軸スクリューにより混練しながら前方へ押出し、前方に設置した小径穴（直径１ｍｍ）の金型から押し出される。

なお、ゴム材料の粘性を下げるため、シリンダに設置されているヒーターによる加熱を予定していたが、ゴム材料が混練されることで材料自体が発熱し、100℃近辺まで上昇するため、加熱はほとんど必要なかった。

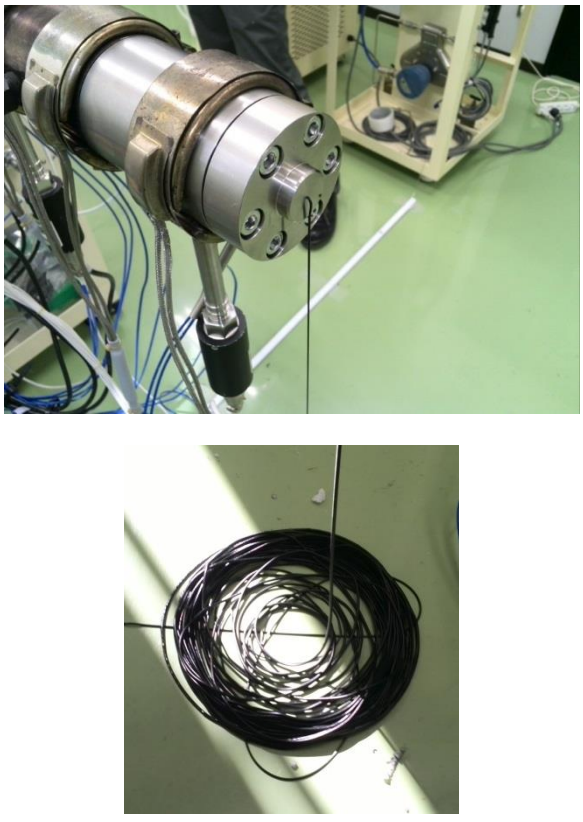


図３　金型から押し出されたゴム線材

図３に金型から押し出されたゴム線材の写真を示す。押し出されたゴム線材は、弾性により若干径が大きくなるものの、均一であり、表面状態は非常に綺麗であった。なお、ＮＲの場合はそのままの状態で線材同士が粘着するため、特に後処理を必要とせず積層造形できる可能性があることがわかった。

４　結　　論

ゴム材料の積層造形に必要な、粘性制御およびゴム線材の成形について検討した。

ＮＲおよびＮＢＲのゴム材料の流動評価試験特性を評価したところ、ＮＲの場合、低せん断領域では、温度による相違はあまり認められないが、高せん断領域では、温度が高くなるほど粘度が低下する傾向が認められたが、ＮＢＲでは、いずれのせん断領域においても大きな変化は認められなかった。

また、ゴム線材は押出成形機を用いれば十分成形可能であり、ゴムの粘着性を利用した積層造形の可能性を見出すことができた。

３Ｄプリンタでは、迅速な造形が求められ、ゴム材料にとっては、高せん断領域での処理が重要になってくると考えられる。高せん断領域での温度依存性が高く、粘着性を利用した積層造形法の可能性など、NR（天然ゴム）の有効性が注目された。

なお、本研究の成果を踏まえ、平成 26 年度 SIP（戦略的イノベーション創造プログラム）/革新的設計生産技術「リアクティブ３D プリンタによるテーラーメイドラバー製品の設計生産と社会経済的な価値共創に関する研究開発」として応募し、採択された。

今後 SIP 事業において実用的なラバー３Ｄプリンタの実現を目指していきたい。

（問合せ先　兼吉高宏）

〔日本学術振興会　科学研究費助成事業・若手研究 B〕

6　自発的表面濃縮を利用したゴム表面への機能性改質層の形成

本田幸司

1　目　　的

ゴムやプラスチックに代表される高分子材料の表面状態は、製品の設計や実用に大きな影響を与える。表面状態を示す性質の一つであるぬれ性は、洗浄性・撥水撥油性・接着性・生体適合性など多くの現象に関連しており、ぬれ性の制御は極めて重要である[1)]。

現在、プラスチックやゴムに対して行われている表面改質法としては、プラズマ処理、スパッタ処理、蒸着やディップコートなどによるコーティング、シランカップリング剤やグラフトによる材料表面の修飾、などが挙げられる[2)]。しかし、これらの手法では、基本的に後処理であるため工程が増える、経時変化による劣化、長期使用での改質層の剥離が懸念される、といった問題がある。

また、これらの手法は主に、プラスチックや高分子薄膜に対しては多くの研究がなされているが、ゴム材料に着目した場合、ほとんど研究がなされていない。その理由としては、様々な添加剤が加えられているために組成や構造が複雑である点があげられる。そのため、ゴム材料にも応用できる簡易で高耐久の表面改質法が求められている。

以上より、本研究では以下のようなゴム材料の表面改質法を提案する。

ゴム材料では添加剤の一部が表面へ移動し脱離する現象（ブリード）がしばしば問題となる。本研究では、この現象を利用し、添加した表面改質剤を自発的に表面へ濃縮させることにより改質層を形成させ、表面の改質を行う（図１）。

2　実験方法

上記の目的を達成するために、本研究では、下記の２つの実験を行う。

（１）フッ素系高分子の添加によるゴム表面の撥水撥油化

（２）親水性を有する高分子によるゴム材料表面の高機能化

まず（１）の実験を主軸に、ゴム材料に添加した機能性高分子の表面濃縮のメカニズムを明らかにし、本研究で提案した表面改質法の基礎的な知見を得る。得られた知見を基に（２）の実験を行い、ゴム表面の表面特性の制御を行う。

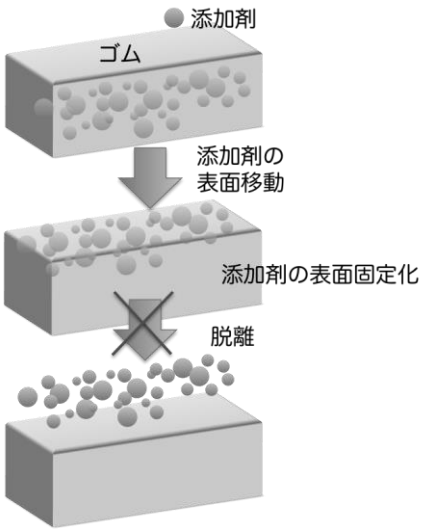


図１　表面濃縮を利用した改質の模式図

3　結果と考察

3.1　フッ素系高分子の添加によるゴム表面の撥水撥油化

ゴム中へ添加するフッ素系高分子をラジカル重合により合成した。図２に今回合成したフッ素系高分子の化学構造を示す。

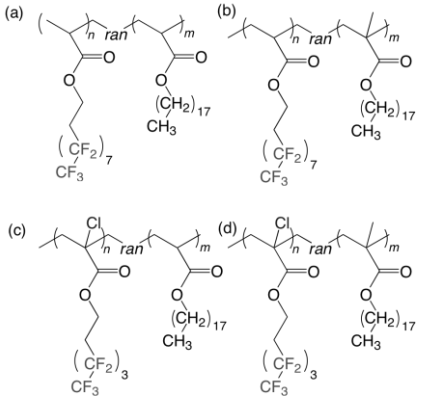


図２　合成したフッ素系高分子の化学構造

ここで、フッ素系高分子単体では、ゴムとの相溶性が悪く、脱離してしまう可能性があったため、ゴムとの相溶性が良いと考えられる炭化水素系アクリレートである、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレートとの共重合体とした。また、フッ素系高分子として、フルオロアルキル鎖が長鎖（C8）と短鎖（C4）のも

のを用いた。一般的に、長鎖の方が高い撥水撥油性を示すことが知られているが、近年では図 2 のように、主鎖に置換基を挿入することにより、短鎖でも長鎖に匹敵する性能を示すことが知られている [3-5]。

合成したフッ素系高分子を表 1 の配合に基づきゴムと他の添加剤と共にオープンロールを用いて混練した。今回は、天然ゴム（NR）とスチレン–ブタジエンゴム（SBR）を用いた。混練後、加熱プレスにてシート状に成形し、各種評価を行った。

まず、撥水撥油性を評価するために水および油（ヨウ化メチレン（CH_2I_2）、*n*-ヘキサデカン（*n*-HD））接触角測定を行った。結果を表 2 に示す。

表 1　配合組成

	NR	SBR
ゴム	100.00	100.00
酸化亜鉛	5.00	3.00
硫黄	2.25	1.75
ステアリン酸	2.00	1.00
加硫促進剤	0.70	1.00
フッ素系高分子	1.00	1.00

表 2　NR および SBR の静的接触角（ブランクはフッ素系高分子を添加していない試料）

NR	静的接触角/°		
	水	CH_2I_2	*n*-HD
ブランク	110.0	88.0	40.4
P(F8A-*co*-StA)	118.4	86.0	64.5
P(F8A-*co*-StMA)	123.1	103.6	91.8
P(F4ClA-*co*-StA)	114.2	92.5	69.6
P(F4ClA-*co*-StMA)	117.4	93.6	69.1

SBR	静的接触角/°		
	Water	CH_2I_2	*n*-HD
ブランク	113.4	73.2	37.9
P(F8A-*co*-StA)	125.6	93.1	66.4
P(F8A-*co*-StMA)	134.6	100.5	81.1
P(F4ClA-*co*-StA)	122.9	93.8	65.1
P(F4ClA-*co*-StMA)	129.4	97.9	64.2

結果としては、NR, SBR と共に、フッ素系高分子を添加することにより、水および油の接触角が向上していることが確認された。特に、P(F8A-*co*-StMA)を添加した試料では、いずれのゴムにおいても著しく高い接触角を示していることが明らかになった。以上の結果は、フッ素系高分子がゴム表面へと移行し、接触角が向上したことを示唆している。ただし、今回の検討では、フッ素系高分子の種類による効果の差については明確な理由は明らかにならなかった。

続いて、実際にフッ素系高分子が表面に濃縮していることを明らかにするために、エックス線光電子分光分析（XPS）装置を用いて、試料の極表面の化学状態を評価した。図 3 に NR および SBR の C_{1s} スペクトルを示す。

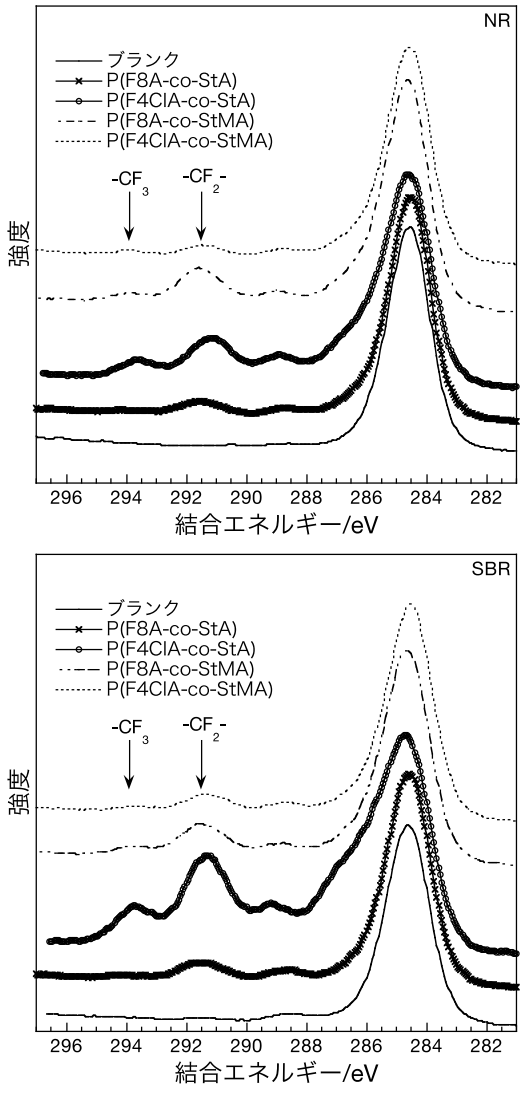


図 3　および SBR の XPS の C_{1s} スペクトル

NR, SBR 共にフッ素系高分子を添加した試料において、ブランクでは観察されていないピークが観測された。ワイドスキャンにおいて、

フッ素系高分子を添加した試料で、フッ素が観測された事から、これらのピークは、-CF_2-（291 eV 付近）および-CF_3（293 eV 付近）結合に由来するものであると考えられる。この結果より、添加したフッ素系高分子がゴムの表面に存在していることが確認された。

さらに、フッ素系高分子が表面にのみ存在していることを明らかにするために、イオンスパッタを併用しての深さ方向分析を実施した。イオンスパッタ源としては、有機化合物に対して低損傷でスパッタ可能なアルゴンガスクラスターイオン銃（GCIB）を用いた。図４に, NR に P(F4ClA-*co*-StA)を添加した試料での深さ方向分析の結果を示す。

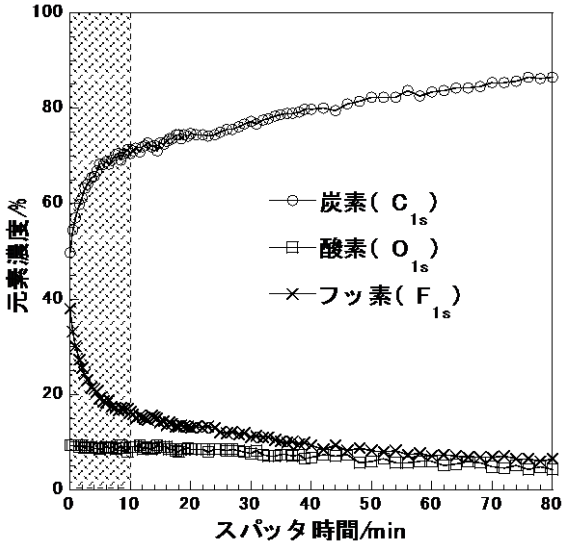


図４　GCIB を用いた XPS による NR+P(F4ClA-*co*-StA)の深さ方向分析

スパッタ時間が経過するにつれて、フッ素の濃度が減少していく様子が確認された。これはすなわち、表面にフッ素系高分子が濃縮している層が存在していることを示している。この結果は他のフッ素系高分子を添加した試料においても、同様の傾向であった。以上の結果より、ゴムに添加したフッ素系高分子はゴムの最表面に濃縮し、その結果、ゴム表面がフッ素系高分子で被覆され接触角が向上したと考えられる。今回、フッ素系高分子が表面に濃縮した要因としては、フッ素系化合物が空気界面に偏斥し易いことや、フッ素系化合物自体がゴムと相溶性が低いことが考えられる。

３．２　親水性を有する高分子によるゴム材料表面の高機能化

３．１の結果より、フッ素系高分子が表面へ濃縮し易いことが明らかになった。このことを利用し、フッ素系化合物と親水性化合物との共重合体を利用し、ゴム表面の親水化を試みた。

図５に今回用いた親水性化合物を示す。この化合物は親水性高分子であるポリエチレングリコール（PEG）部位をもつ高分子アゾ重合剤（VPE-0201（以下、VPE）, 和光純薬工業製）である。この化合物と C8 のフッ素系アクリレートとの共重合体をフッ素部位と PEG 部位の割合を変えてラジカル重合により合成した（以下, P(F8A-*co*-VPE)(x:y), (x:y)は F8A と VPE の割合)。

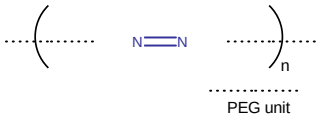


図５　VPE-0201 の化学構造の模式図（PEG ユニットの分子量は約 2,000）

合成した共重合体自体のぬれ性を評価するため、種々の溶媒に溶かしスピンコート法によりシリコン基板上に製膜した。製膜後、水、CH_2I_2, *n*-HD に対する静的接触角測定を行った（表３）。

表３　各種 P(F8A-*co*-VPE)薄膜の静的接触角

	静的接触角/°		
	水	CH_2I_2	*n*-HD
P(F8A-*co*-VPE)(9:1)	112.2	99.0	80.8
P(F8A-*co*-VPE)(5:5)	61.2	38.7	79.0
P(F8A-*co*-VPE)(9:1)	15.9	8.5	79.6

PEG 部位の割合が増えるにつれて、水に対する接触角が低下していく事が確認され、親水性であることが確認された。一方で、*n*-HD に対しては 79º 以上の接触角を示しており、親水撥油性である事が明らかになった。

次に、これらの共重合体を NR に対して３．１と同様の手順・配合にて混練し、プレス成形を行い、得られたシートに対して静的接触角測定を行った（表４）

まず、各共重合体を 1 部（ゴム 100g に対して 1g）添加した場合、ブランクに比べて水と CH_2I_2 に対する接触角は低下し、*n*-HD に対する接触角は上昇するという傾向が見られた。共重合体自身が水や CH_2I_2 に対する接触角が低く、*n*-HD に対する接触角は高いという傾向があるため状況としては一致している。また、XPS 測定の結果

からもフッ素に由来するピークが確認されていることから、共重合体の表面濃縮は起こっていると考えられる（図６）。

表４　各種 P(F8A-*co*-VPE)を添加した NR の静的接触角

	静的接触角/°		
	水	CH_2I_2	*n*-HD
ブランク	110.0	88.0	40.4
NR+P(F8A-*co*-VPE)(1:9) 1部	109.5	85.8	49.6
NR+P(F8A-*co*-VPE)(5:5) 1部	105.7	85.8	54.4
NR+P(F8A-*co*-VPE)(9:1) 1部	104.1	86.3	49.3
NR+P(F8A-*co*-VPE)(1:9) 2部	101.2	83.0	51.8

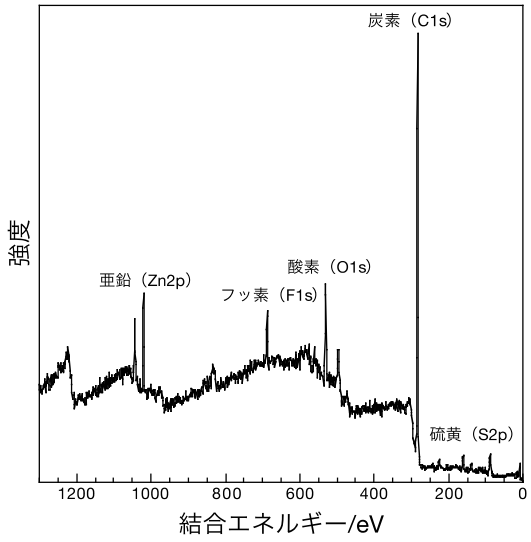


図６　NR+P(F8A(1)-co-VPE(9))の XPS ワイドスキャンスペクトル

しかし、予想に反して、PEG 部位の割合が低い共重合体ほど、接触角の増減が顕著であった。これは、PEG 部位の割合が低い、言い換えるとフッ素部位の割合が高いため、表面への濃縮が顕著になるためではないかと思われる。P(F8A-*co*-VPE)(1:9)の試料については、２部（ゴム１００g にたいして２g）配合したものについても評価を検討した。その結果、１部配合時に比べて水および CH_2I_2 に対する接触角が低下していることが確認された。これは、フッ素部位の割合が少ないため表面への濃縮が起こりにくく、表面に存在している共重合体の割合が少ないために、１部の配合では表面のぬれ性に及ぼす影響が小さかったが、配合量を２部に増やした事で、表面に濃縮する共重合体の割合が増え、表面のぬれ性に及ぼす影響が増大したためではないかと考えられる。

４　結　　論

以上の結果より、ゴム中の添加剤、ここでは特にフッ素系高分子は、ゴム表面への濃縮が起こりやすく、表面特性も化合物の種類に応じて変化することが明らかになった。本研究が提案している改質剤の濃縮による表面改質法の可能性を示すことができ、さらにその指針を得ることができた。

謝　　辞

本研究は、JSPS 科研費　25820347 の助成を受けたものである。

参 考 文 献

1) 石井淑夫，小石真純，角田 光雄：ぬれ技術ハンドブック，（株）テクノシステム（2001）
2) 越智光一：表面解析・表面改質の化学，日刊工業新聞社（2003）
3) K. Honda, M. Morita, H. Otsuka, and A. Takahara, Macromolecules, 38, 5699 (2005)
4) K. Honda, M. Morita, O. Sakata, S. Sasaki, and A. Takahara, Macromolecules, 43, 454 (2010)
5) K. Honda, I. Yamamoto, M. Morita, H. Yamaguchi, H. Arita, R. Ishige, Y. Higaki, and A. Takahara, Polymer, 55, 6303 (2014)

（問合せ先　本田幸司）

〔日本学術振興会　科学研究費助成事業　基盤研究C〕

7　バイオマス比率の高い機能性ゴム系クリーンコンポジットの創製及び機能性評価

長谷朝博

1　目　　的

近年、CO_2 の排出量増大による地球温暖化などの環境問題が大きくクローズアップされてきている。また、化石資源を原料としたプラスチック製品などを大量生産・大量消費・大量廃棄してきたことに起因する廃棄物処理場の逼迫が大きな課題となっている。このような問題を解決するための方策の一つとして、化石資源から持続的再生産が可能なバイオマス資源への転換が試みられている。

セルロースは、地球上に豊富に存在する再生可能なバイオマス資源の一つであり、持続型社会構築のためのキーマテリアルとして注目されている。一方、国内には未だに利用法が確立されていない未利用バイオマスの賦存量も多いことから、その有効利用法の開発が求められている。そこで、本研究では木材パルプセルロースから扁平状微粒子（FSCP）を作製し、天然ゴム（NR）の機能性充填剤として活用することにより、バイオマス比率の高い機能性ゴム系グリーンコンポジットを創製することを目的として、得られた複合材料の制振性、ガスバリア性などの機能性評価を行った。

2　実験方法

2.1　材料

マトリックス材としては、バイオマス由来のゴム材料である NR（リブドスモークドシート：RSS 1号）及びエポキシ化 NR（ENR 50：エポキシ化率＝50 mol%）を使用した。機能性充填剤である FSCP は、粉砕助剤として N-アシルアミノ酸を 2 wt%添加し、遊星型ボールミルによる機械的粉砕により作製したもの（平均粒子径：20 μm）を使用した（図 1)。ゴム用配合剤としてはステアリン酸、酸化亜鉛、硫黄、加硫促進剤（スルフェンアミド系促進剤 BBS）を用いた。

2.2　複合材料の作製

密閉型混練機（(株)東洋精機製作所製、ラボプラストミル 10C100 型)を用いて、NR 及び ENR50 と FSCP との混練を行った。混練条件は、混練時の充填率：0.7、混練温度：60 ℃、ロータ回転数：30 rpm とした。混練時間は、積算トルクエネルギーが 1600MJ/m^3 に達するまでとした。混練手順は、先ず NR あるいは ENR50 を積算エネルギーが 600MJ/m^3 になるまで素練りした後にステアリン酸及び酸化亜鉛を投入し、積算エネルギーが 700MJ/m^3 を示した時に FSCP を投入した。その後、オープンロールを用いて硫黄及び加硫促進剤をコンパウンドに混練した。なお、複合材料の配合は、ゴム分 100 に対して FSCP：0～80 phr、ステアリン酸：0.5 phr、酸化亜鉛：6.0 phr、硫黄：3.5 phr、加硫促進剤：0.7 phr とした。

加硫試験機(オリエンテック(株)製、CURELASTOMETER V 型)を用いて、150℃における複合材料の加硫時間を測定した。それをもとに圧縮成形機((株)神藤金属工業所製、NF-50)を用いて熱プレス成形を行った。なお、プレス温度は 150℃、プレス圧力は 10MPa とした。引張試験などの機械的特性試験及び制振性評価用には 2 mm 厚、ガスバリア試験用には 0.5 mm 厚の加硫ゴムシートを成形した。

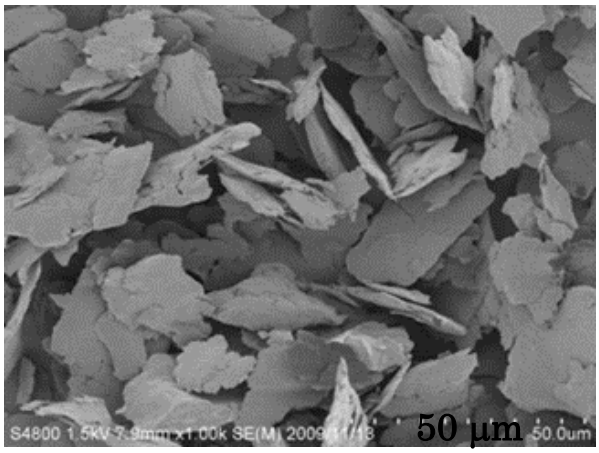


図1　使用した FSCP の形状

2.3　複合材料の内部構造観察

複合材料中でのマトリックス材と FSCP との界面接着状態を確認するために走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製，JSM-7001FD：以下、SEM と略記)による凍結破断面の観察を行った。なお、SEM 観察試料には Au を 5 nm 蒸着し、加速電圧 10 kV で観察した。

複合材料の制振性やガスバリア性といった機能性が向上するためには FSCP がマトリックス

中で一方向に配列していることが重要であることから、このことを確認するためにマイクロ X 線 CT スキャナー(Xradia 社製、 MicroXCT-400)を用いて複合材料の内部構造の観察を行った。

2.4　複合材料の物性評価

引張試験については、材料試験機（(株)島津製作所製、オートグラフ AG-1000D 型）を用いて JIS K 6251 に準じて測定を行い、応力－ひずみ曲線及び 100 %モジュラス(M_{100})、300 %モジュラス(M_{300})を求めた。なお、試験速度は 500 mm/min、試験温度は室温とした。

制振性については、図 2 に示した非拘束型制振鋼板を用い、制振性評価システム（B&K 社製）による片端固定定常加振法で求めた損失係数 η により評価した。

ガスバリア性については、ガス透過度測定装置((株)東洋精機製作所製、GTR テスター M-C3)を用いて差圧法で測定した酸素透過係数により評価した。

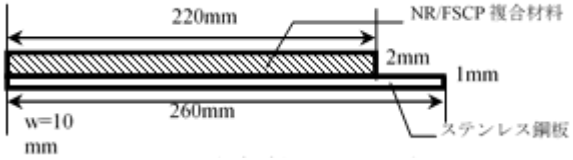


図 2　制振性評価用試料

3　結果と考察

3.1　NR/FSCP 複合材料の内部構造観察

NR に FSCP を 20 phr 添加した複合材料について、図 3 に示すイメージの①及び②の方向からマイクロ X 線 CT スキャナーにより撮影した断面図を図 4 に示す。

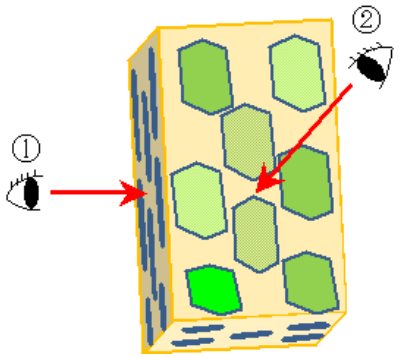
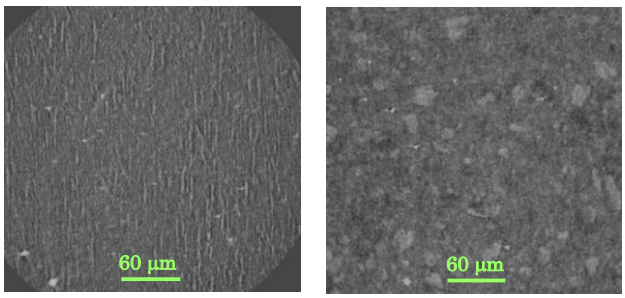


図 3　NR/FSCP 複合材料中の FSCP の分散イメージ

①の方向から撮影した断面図には縦方向に白い線状の粒子（FSCP を厚み方向から見たもの）が観察されたのに対し、②の方向から撮影した断面図には板状粒子（FSCP を平面方向から見たもの）が観察されたことから、ゴム中の FSCP は大きく変形を起こしたり、凝集塊を形成したりすることなく一方向に配列していることが明らかになった。



①の方向から撮影　　②の方向から撮影

図 4　NR/FSCP 複合材料のマイクロ X 線 CT 断面図

3.2　NR/FSCP 及び ENR50/FSCP 複合材料の引張物性

NR 及び ENR50/FSCP 複合材料（FSCP 添加量：20、50 phr）の応力－ひずみ曲線を図 5 に示す。ENR50 の引張強さ及び伸びは NR に比べて大きく低下した。これは、ENR50 では NR と比べて分子鎖中に硫黄架橋における反応部位が少ないため、架橋が十分ではなかったことによるものと考えられる。一方、FSCP を添加した系では添加量の増大とともに M_{100}、M_{300} が大きく向上した。この結果から、マトリックス材として ENR50 を用いることによって FSCP との界面接着性が改善されたものと考えられた。

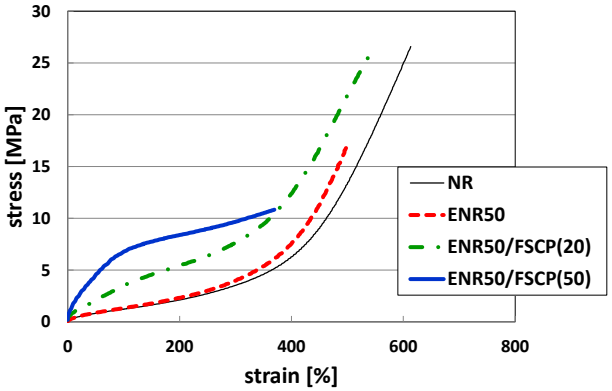


図 5　NR 及び ENR50/FSCP 複合材料の応力－ひずみ曲線

3.3　NR/FSCP 及び ENR50/FSCP 複合材料の凍結破断面の SEM 観察

複合材料中でのマトリックス材と FSCP との界面接着状態を確認するために SEM による凍結破断面の観察を行った。FSCP を 20 phr 添加した NR/FSCP 複合材料及び ENR50/FSCP 複合材料の凍結破断面の SEM 像を図 6 に示す。a)の NR/FSCP 複合材料では、マトリックス中に FSCP が抜け落ちた穴や FSCP との界面に隙間が観察されたことから、NR と FSCP との界面は十分に接着していないことが明らかになった。一方、b)の ENR50/FSCP 複合材料では、マトリックス材である ENR50 中に FSCP が抜け落ちた穴や FSCP との界面に隙間は観察されなかったことから、ENR50 のもつエポキシ基と FSCP のもつ水酸基との相互作用により、ゴム材料と FSCP との界面接着性が向上することがわかった。

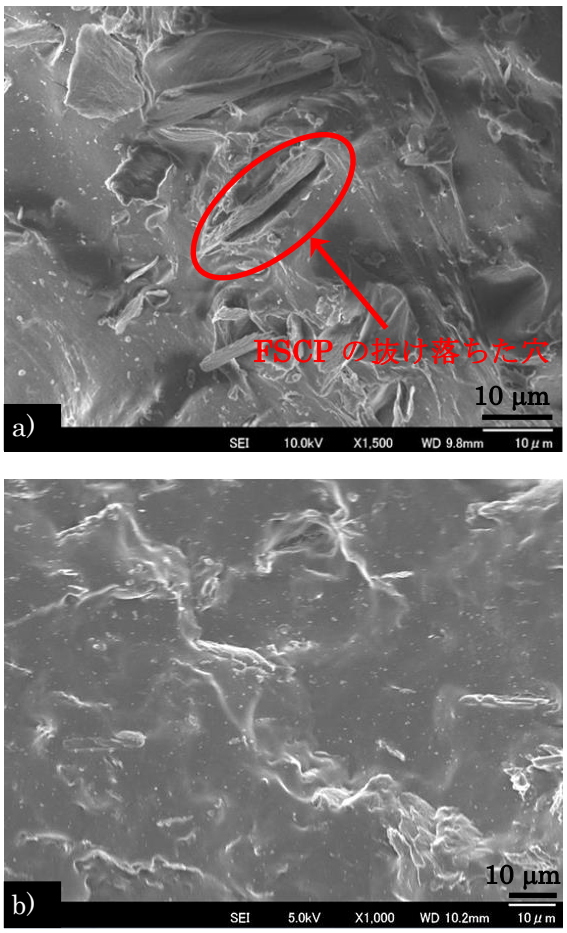


図 6　NR/FSCP 及び ENR50/FSCP 複合材料の凍結破断面の SEM 像
a)NR/FSCP(20)　b)ENR50/FSCP(20)

3.4　NR/FSCP 及び ENR50/FSCP 複合材料の制振性

ゴム材料の損失係数と FSCP 充填量の関係を図 7 に示す。FSCP の充填量増大にともない損失係数が大きくなる傾向を示したことから、FSCP の添加によってゴム材料に制振性を付与できることがわかった。これは、マトリックス材であるゴムと弾性率が異なり、しかも扁平度の大きな FSCP が一方向に配列していることから、材料に曲げ加振が加わった際に、変形しやすいゴムとそれに追随できない FSCP との界面における摩擦によるエネルギー損失が大きくなるためと考えられる。

複合材料の制振性をさらに向上させることを目的として、マトリックス材を NR/ENR50 ブレンドや ENR50 に置き換え、その制振性について評価した。その結果、 NR/ENR50 ブレンドを用いることによって制振性が向上することがわかった。さらに、ゴム材料を ENR50 に置き換えることによって、FSCP の複合化による制振性改善効果がより顕著にあらわれ、FSCP を 50 phr 添加したゴム材料ではカーボンブラックを 50 phr 添加したブチルゴムを凌駕する制振性を発現した。

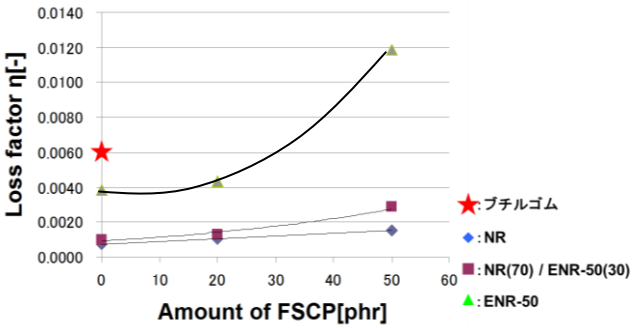


図 7　NR/FSCP 及び ENR50/FSCP 複合材料の損失係数と FSCP 充填量の関係

各種充填剤（いずれも粒子径約 20 μm）を NR に 20 phr 添加したゴム材料の損失係数を図 8 に示す。FSCP を添加したゴム材料は、類似形状をもつタルクやマイカなどの無機充填剤を添加したものに比べて制振性に優れていることが明らかになった。以上のことから、FSCP はバイオマス由来でありながら、ゴム材料に制振性を付与するための機能性充填剤として活用できることがわかった。

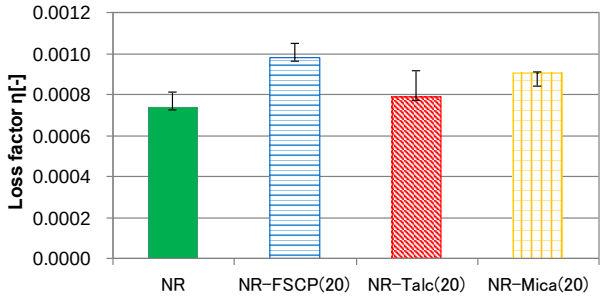


図 8　NR 及び各種充填剤を添加したゴム材料の損失係数

3.5　NR/FSCP 及び ENR50/FSCP 複合材料のガスバリア性

ゴム材料の酸素透過係数と FSCP 充填量の関係を図 9 に示す。FSCP の充填量増大にともない酸素透過係数が小さくなったことから、FSCP の添加によってガスバリア性を付与できることがわかった。これは、扁平度の大きな FSCP が NR 中で一方向に配列し、ガスの拡散経路に障害物として働き、ガスの拡散経路が長くなるためだと考えられる。

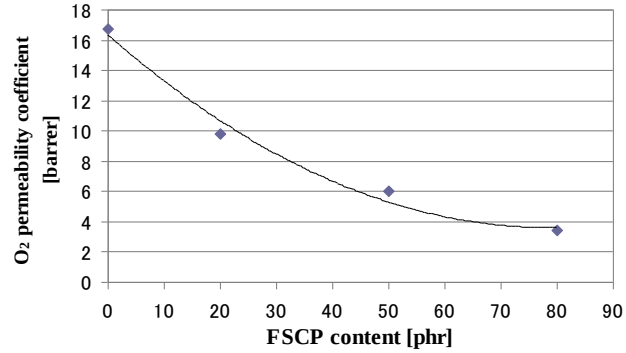


図 9　NR/FSCP 複合材料の損失係数と FSCP 充填量の関係

各種充填剤（いずれも粒子径約 20 μm）を NR に 20 phr 添加したゴム材料の酸素透過係数を図 10 に示す。FSCP を添加したゴム材料は、類似形状をもつタルクやマイカなどの無機充填剤を添加したものと同程度のガスバリア性を示すことが明らかになった。このように、FSCP はゴム材料にガスバリア性を付与するための機能性充填剤としても利用することができる。また、制振性の場合と同様に、マトリックス材として NR/ENR50 ブレンドを用いることによって、ガスバリア性がさらに向上することがわかった。

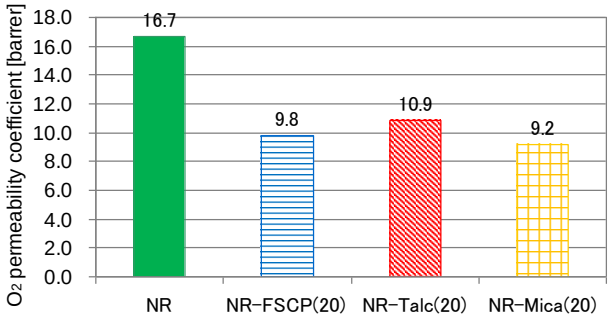


図 10　NR 及び各種充填剤を添加したゴム材料の酸素透過係数

NR/FSCP 及び ENR50/FSCP 複合材料の酸素透過係数を表 1 に示す。ENR50/FSCP 複合材料では、FSCP の添加によって ENR50 単体よりも酸素透過係数が大きくなったことから、ガスバリア性が低下することがわかった。これは、ENR50 のレベルのガスバリア性の高い領域では FSCP 粒子を形成しているミクロフィブリル同士の隙間からガスが透過するため、ガスの拡散経路の障害物として機能せず、ガスバリア性が低下したものと考えられる。

表 1　NR/FSCP 及び ENR50/FSCP 複合材料の酸素透過係数

Sample	酸素透過係数[barrer]
NR	16.7
NR/FSCP(20)	9.8
EBR50	0.3
ENR50/FSCP(20)	0.7

4　結　　論

木材パルプセルロースから作製した FSCP を NR（あるいは ENR50）の機能性充填剤として活用することにより、バイオマス比率の高い機能性ゴム系グリーンコンポジットを創製することができた。マトリックス中の FSCP を一方向に配列させることによって、得られた複合材料の制振性、ガスバリア性が大きく向上した。

謝　辞

本研究は、JSPS 科研費 24560840 の助成を受けて行ったものです。

（問合せ先　長谷朝博）

〔兵庫県ＣＯＥプログラム推進事業（本格的研究開発移行枠)〕

８　ナノファイバーを用いた超軽量・高寸法精度靴底及びその省エネ成形技術の開発

長谷朝博，吉岡秀樹，浜口和也

１　目　　的

靴業界においては、近年、靴の軽量化、特に靴底の軽量化が要望されている。ゴム系靴底等の軽量化は、底材を高倍率で発泡させることにより行うことが可能である。しかし、特に加硫をともなうゴム系靴底の場合、高発泡にすればするほど強度・耐摩耗性といった機械的特性が大きく低下し、さらにプレス成形後の寸法保持率も低下するという課題があり、これが靴底の軽量化における大きな障壁となっていた。

一方、セルロースナノファイバー（CNF）は、地球上に最も豊富に存在するバイオマス資源の一つであるセルロース原料から作製したナノファイバーであり、高強度・高アスペクト比であることを特徴としている。また、ナノオーダーの繊維であることから比表面積が大きいため、ゴムの補強剤として用いた際に優れた補強効果が期待できる。当センターでのこれまでの研究において、表面処理等によってゴム材料との界面接着性を向上させることにより、CNF の少量添加によって大きな補強効果が得られることが明らかになっている[1)]。

本研究では、CNF によるゴムの補強技術とゴム材料の加硫発泡技術の融合技術を探求することで、超軽量でしかも寸法精度に優れたゴム系靴底の開発のための基盤技術を確立することを目的とする。

２　実験方法

２.１　材料

マトリックス材としては、バイオマス由来のゴム材料である天然ゴム（NR）（リブドスモークドシート：RSS １号）及び NR のハイアンモニア処理ラテックスを使用した。CNF は、機械的な解繊処理により作製したもの（㈱スギノマシン製、BiNFi-s、長繊維品及び短繊維品）及び短繊維品の粉砕物を使用した。加硫系配合剤としてはステアリン酸、酸化亜鉛、硫黄、加硫促進剤（スルフェンアミド系促進剤 BBS）を用いた。

２.２　CNF 強化 NR ゴム材料の作製

ホモジナイザーを用いて 8000 rpm で所定時間 CNF と NR ラテックスとの高速撹拌混合を行うことにより、CNF を高濃度（10～20 wt%）で配合したウエットマスターバッチを作製した。ソリッドゴム材料については、ウエットマスターバッチを乾燥処理した後、オープンロールで固形 NR に加硫系配合剤（ステアリン酸，酸化亜鉛，硫黄，加硫促進剤）とともに混ぜ込むという方法を採用し、ゴム中の CNF の均一分散化とともに配合量の調製を図った。複合材料の配合は、ゴム分 100 に対して CNF：5 phr、ステアリン酸：0.5 phr、酸化亜鉛：6.0 phr、硫黄：3.5 phr、加硫促進剤：0.7 phr とした。なお、CNF と NR との界面親和性の改善を図るため、結合処理剤を添加した。これらのコンパウンドを所定厚みの金型を用いてプレス成形機により 150 ℃で所定時間加熱プレス成形することにより、加硫ゴムシートを作製した。なお、従来の補強剤との比較のため、カーボンブラック（CB）を 20～40 phr 配合した加硫ゴムも併せて作製した。発泡ゴム材料の作製については、NR に CNF を所定量配合したものに対し、架橋剤 1 phr、発泡剤 10 phr、ステアリン酸 1 phr を添加したコンパウンドを所定条件で熱プレス成形することにより行った。

２.３　CNF 強化 NR ゴム材料の物性評価

引張試験については、㈱島津製作所製オートグラフ AG-1000D 型材料試験機を用いて JIS K 6251 に準じて測定を行い、応力－ひずみ曲線を求めた。なお、試験速度は 500 mm/min、試験温度は室温とした。

発泡ゴム材料の寸法安定性について評価するために、CNF 強化 NR ゴム材料を化学発泡剤により発泡させ、室温で 1 週間放置した際の寸法安定性について評価した。1 週間放置後の寸法の脱型直後の値に対する保持率を寸法保持率と定義し、この保持率への CNF 含有量の影響について調査した。

２.４　発泡ゴム材料の内部構造観察

発泡ゴム材料の発泡状態やゴム中の CNF の分散性を評価するためにマイクロ X 線 CT スキャナー（MicroXCT-400、Xradia 社製）を用いて発泡ゴム材料の内部構造の観察を行った。

ここでは、CNF の形状や分散性が異なる二つの試料（試料①、②）の内部構造をマイクロ X 線 CT スキャナーにより観察し、それらがゴム材料の発泡挙動に及ぼす影響について検討した。なお、試料①は NR に CNF を 10 phr、架橋剤 1 phr、発泡剤 10 phr、ステアリン酸 1 phr を添加して作製した CNF の分散性が良好な発泡ゴム材料であり、試料②は NR に解繊処理が不十分な CNF を 3 phr、架橋剤 1 phr、発泡剤 10 phr、ステアリン酸 1 phr を添加して作製した CNF の分散性が悪いものである。

CNF の発泡ゴム材料での分散状態を詳細に検討するために透過型電子顕微鏡(㈱日立ハイテクノロジーズ製、H-7100：以下、TEM と略記)による超薄切片の観察を行った。なお、TEM 観察試料にはオスミウム酸染色を施し、加速電圧 100 kV で観察した。

3　結果と考察

3.1　CNF 強化 NR ゴム材料の物性評価

長繊維 CNF（L-CNF）、短繊維 CNF（S-CNF）及び短繊維 CNF 粉砕物（Sm-CNF）を 5phr 添加した CNF 強化 NR ゴム材料及び CB 強化 NR ゴム材料の応力―ひずみ曲線を図 1 に示す。L-CNF を添加したゴム材料では、CB を 40phr 添加したゴム材料に比べて引張強さは及ばなかったもののほぼ同等の引張物性を示し、目標としていた物性のゴム材料が得られた。特に、ひずみが 200%以下の低ひずみ領域では L-CNF を添加したものの方が引張応力は大きくなった。しかし、引張強さは L-CNF ではほぼ同じ応力―ひずみ挙動を示し、引張強さは S-CNF を添加したものが最も大きかった。CNF の繊維長が長い方が補強効果に優れ、低ひずみ領域の引張応力の向上に有効であるが、繊維同士の絡み合いなどの影響によりゴム材料中での分散性が悪くなり、引張強さは小さくなったものと考えられる。

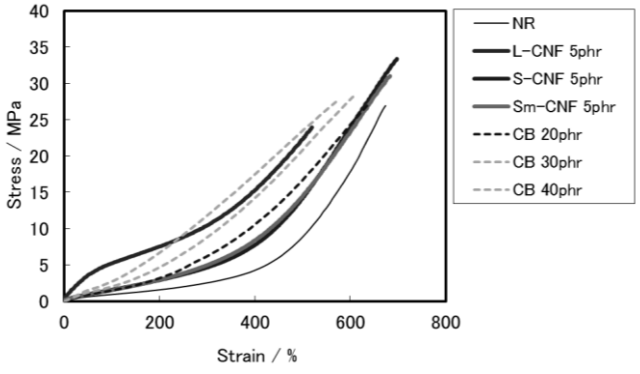


図 1　CNF 強化 NR ゴム材料及び CB 強化 NR ゴム材料の応力―ひずみ曲線

3.2　CNF 強化 NR 発泡ゴム材料の寸法安定性評価

CNF 含有量を 1、3、10phr と変量させて CNF 強化 NR 発泡ゴム材料の寸法保持率への影響について検討した結果、CNF 含有量が多くなるほど寸法保持率が向上することが明らかになった。比較対象として用いたシリカ 10 phr 配合物では脱型直後に比べて一週間後の寸法が約 30 %まで低下したのに対し、CNF 含有量 10 phr のものでは約 75 %を保持していた。これは、CNF の添加によって発泡ゴムのセル壁が補強されることによって縮みにくくなるとともに、ガスバリア性が向上したことによるものと考えられる。

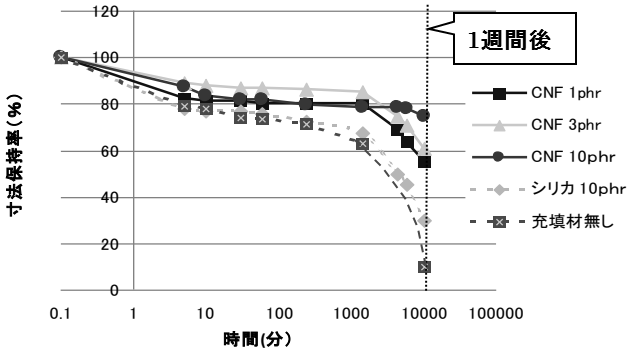


図 2　CNF 強化 NR 発泡ゴムの寸法保持率の CNF 含有量依存性

3.3　CNF 強化 NR 発泡ゴム材料の内部構造観察

図 3 に示した観察イメージから明らかなように、CNF の分散性が良好な試料①ではセルの形状が整い、試料中に CNF の凝集塊はみられなかった。この場合、CNF はゴム中に均一に分散しており、セル壁中に存在し、セルを効率的に補強しているものと考えられる。一方、CNF の解繊処理が不十分なために形状が大きく、分散性の悪い試料②では、CNF の凝集塊が数多く観察され、その凝集塊はセル壁だけではなくセルの内部に存在していることが明らかになった。また、この凝集塊がセルの形成に影響を及ぼし、凝集塊の大きさによってセル径

が大きく異なったことから、より均質な発泡ゴム材料を作製するためにはゴム中にCNF を均一分散させることが重要であることがわかった。

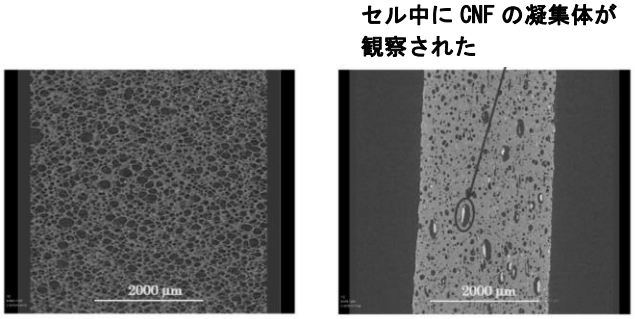


図３　CNF 強化 NR 発泡ゴム材料のマイクロ X 線 CT スキャナーによる観察イメージ

次に、CNF 強化 NR ゴム材料内部の CNF の形態や分散状態を確認するため、超薄切片の TEM 観察を行った。観察結果を図４に示す。

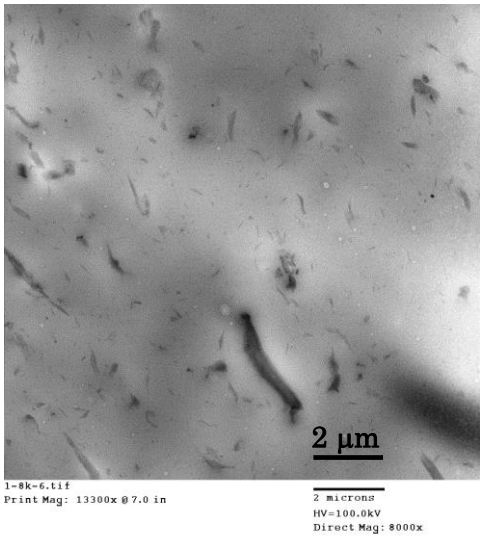


図４　CNF 強化 NR ゴム材料の TEM 像

マトリックスの NR 中に CNF（黒い線状の構造体）が分散している状態が観察され、概ね数十 nm レベルの繊維径の CNF が分散しており、一部数百 nm の繊維径のものも観察された。このことから、今回観察した試料においては、CNF が単体レベルまで十分解繊されており、比較的均一に分散していることが明らかになった。

CNF 強化 NR 発泡ゴム材料のセル壁の一部の TEM 観察結果を図５に示す。図４とは様子が異なり CNF のコントラストが白く変化していることがわかった。これは、高倍率観察したために、CNF が電子線ダメージを受けたことによりコントラストが変化したものと考えられる。この観察結果から、繊維径数十 nm レベルの CNF がセル壁中で壁の平面方向に沿って配向していることが明らかになった。また、一部セルの外側に CNF が付着している箇所も認められた。

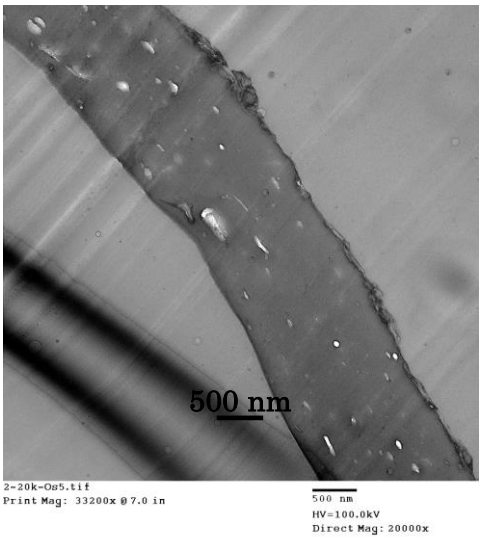


図５　CNF 強化 NR 発泡ゴム材料のセル壁の TEM 像

４　結　　論

NR を CNF で補強することによって引張物性が大きく向上した。CNF 強化 NR ゴム材料の化学発泡により作製した発泡ゴムは脱型後の寸法安定性に優れていた。これらの成果から、本研究において超軽量でしかも寸法精度に優れたゴム系靴底の開発のための基盤技術を確立することができた。

謝　　辞

本研究は、平成 25・26 年度兵庫県 COE プログラム推進事業の一環として実施しました。関係各位に深く感謝いたします。

参 考 文 献

1) A.Nagatani, S. H. Lee, T. Endo, T. Tanaka, International Journal of Modern Physics: Conference Series, 6, pp.227-232 (2012)

（問合せ先　長谷朝博）

〔重点領域研究開発事業〕

9　PTFE フィルムの接着性改善に関する研究

柴原正文，長谷朝博，本田幸司

1　目　　的

近年、医療現場において、薬剤が充填された注射器（プレフィルドシリンジ）の使用が広まっている。プレフィルドシリンジは、薬剤の種類や量の誤投与を回避するだけでなく、薬剤内への異物混入の防止や緊急時の迅速な投与が可能である。一方、長期保存に伴って薬剤がピストンのゴム部材や潤滑油であるシリコーンオイルと反応することが懸念されている [1]。これらの対応策として、ゴム部材の表面に摺動性が良く、かつ耐薬品性に優れたフィルムやシートをラミネートすることが有効である。ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は、固体の中で摩擦係数が最小であり、また耐薬品性に非常に優れていることから、ラミネート材料として最適である。一方で、PTFE は他物質との接合が非常に困難であることが知られている。また、PTFE のシートは、溶融成形法では作製できず、圧縮成形法で円柱状に成形された PTFE から桂剥き状に切削加工することで作製されている。その過程で分子鎖の切断などが発生し、シート表面にはバルク部よりも脆弱な層が形成されてしまう。従って、PTFE シートと他物質を強力に接合させるには、接合の起点となる親水性官能基をシート表面に生成させるだけでなく、表面の脆弱な層を除去、あるいは修復するような表面改質を施す必要がある。

本研究では、高電力を投入した大気圧プラズマ処理により、PTFE 表面を加熱しながら表面改質を行い（以下、熱アシスト大気圧プラズマ処理とする)、PTFE シートの接合性の大幅な向上と、シートとピストンのゴム部材とを強力に接合させることを目的とする。

2　実験方法

PTFE 試料には、厚さ 0.2 mm のシート状の PTFE を大きさ 30×30 mm² に切断して用いた。ゴム試料には塩素系ブチルゴムを用いた。本研究で採用した PTFE／ゴムの接合プロセスは、(1) 熱アシスト大気圧プラズマ処理により PTFE 表面の脱フッ素化と過酸化物ラジカル(-COO˙)の導入 [2]、(2) 熱プレス成形機による表面改質 PTFE シートとゴムとの熱圧縮による接合、の２工程から成る。

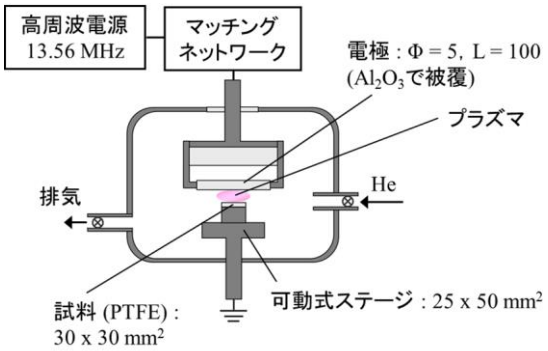


図１ 使用した大気圧プラズマ処理装置

図１に大気圧プラズマ処理装置の概念図を示す。処理条件は、投入電力を 25、65 W、プラズマ照射時間を 1200 s とした。表面改質した PTFE シートとゴムとの熱圧縮による接合は、熱プレス成形機（神藤金属工業所製 NF-50）を用いた。プレス型上にゴムを置き、その上に PTFE シートをプラズマ処理側がゴム側になるように重ねて置いた。その後、プレス型の蓋で PTFE とゴムを挟んだ後に熱プレス成形機に設置して、熱圧縮による接合を行った。熱圧縮条件は、180℃、10 MPa、10 min とした。PTFE／ゴム界面の密着強度は、材料試験機(島津製作所製 AG-1000D)を用いた、T 型剥離試験により評価した。

また、プラズマ処理によって PTFE 表面に形成された過酸化物ラジカルの経時変化を、電子スピン共鳴法（ESR）分析により評価した。得られた過酸化物ラジカルに由来するスペクトルを２回積分することでラジカル密度を算出し、プラズマ処理直後に測定した ESR スペクトルを基準として、ラジカル密度の経時変化を観察した。

3　結果と考察

図２に PTFE／ゴム複合体の剥離試験後の様子を示す。投入電力が低電力の条件（図２（a））では、熱圧縮処理によって複合体全面に均一に接合させることはできたが、剥離試験で容易に剥離することが確認された。一方、高電力の条件（図２（b））では、剥離試験時にゴムの凝集破壊が起こるほど強力に接合していた。これは、熱アシスト大気圧プラズマ処理によっ

て、PTFE 表面の脱フッ素化と、それに付随する過酸化物ラジカルの形成だけでなく、XPS 分析において C1s の-C-C-由来ピークが増加した結果から、温度上昇に伴う PTFE 分子鎖の運動性の向上によって PTFE 分子鎖同士の絡み合いが増えた、架橋反応が起こった、あるいは PTFE の結晶性が向上したため、表面の脆弱な層の層を除去・修復する表面改質が施されたと推察される。

図３は、プラズマ照射してから 6 日、33 日間経過後に PTFE シートをゴムと接合させ、剥離試験を行った後の試料の様子である。図３（b）からわかるように、１ヵ月経過後も表面改質効果が維持されていることがわかる。

図４には、プラズマ照射１時間後の過酸化物ラジカル密度を基準とした過酸化物ラジカル密度比および対水接触角の変化を示す。図４より、

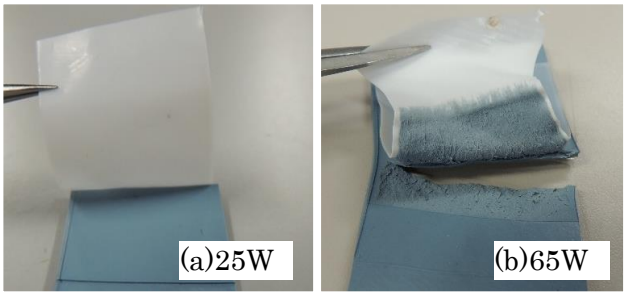


図２ 投入電力による剥離強度の影響

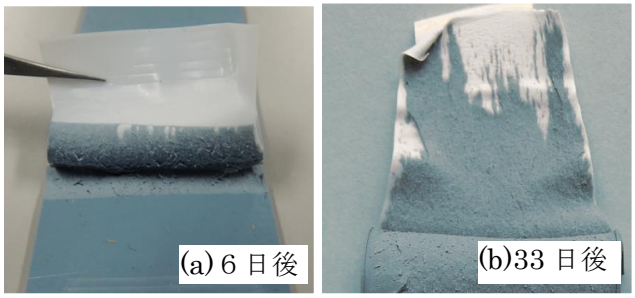


図３ プラズマ照射経過日数による剥離強度の影響

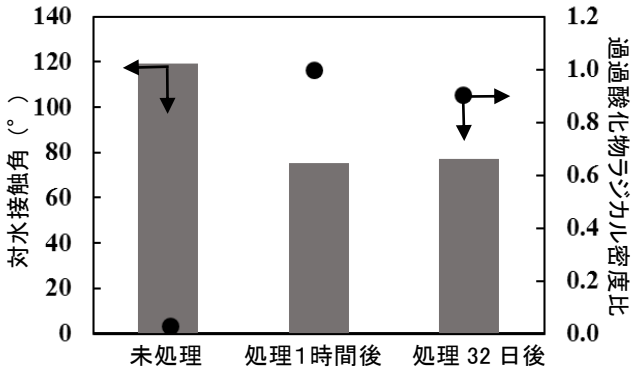


図４ 水滴接触角と過酸化物ラジカル密度比の変化

ゴムとの接合の起点と考えられる過酸化物ラジカルは、プラズマ照射後 32 日が経過しても、PTFE 表面に維持されていることがわかる。処理１時間後後と 32 日後で過酸化物ラジカル密度の変化がほとんど見られないため、それ以降も改質効果は持続されると考えられる。

一般的に高分子樹脂の表面改質では、改質した表面の分子がバルク内部へ潜り込むことによって、時間の経過とともに表面改質効果が低下すること [3]が知られている。しかし、本手法では表面の分子鎖が架橋したため内部に潜り込みにくくなることで、表面改質効果が持続されたものと考えられる。

4 結 論

投入電力を高電力条件とした大気圧プラズマ処理（熱アシスト大気圧プラズマ処理）により、PTFE 表面の接合性を大幅に向上させることを目標とした。

（1）熱アシスト大気圧プラズマ処理を施すことによって、剥離試験時にゴムの凝集破壊が起こるほど強力に接合させることに成功した。

（2）熱アシスト大気圧プラズマによる表面改質は、少なくとも１ヶ月間持続することがわかった。経過時間における過酸化物ラジカル密度の変化がほとんど見られなかったことから、本手法による表面改質効果は１ヶ月間だけでなく、さらに持続することが見込まれる。これは、プラズマ処理後すぐに熱圧縮しなくても良いので、実用化する上で大きな利点となる [4]。

謝 辞

本研究の一部は、大阪大学大学院工学研究科との共同研究として実施されたものである。関係者の方々に深く感謝いたします。

参 考 文 献

1) D. B. Ludwig, J. F. Carpenter, J. -B. Hamel and T. W. Randolph, Journal of Pharmaceutical Science, 99, 1721 (2010)
2) Y. Yamamoto, H. Akiyama, K. Ooka, K. Yamamura, Y. Oshikane, N. Zettsu, Current Applied Physics, 12, S63 (2012)
3) H. Yasuda, Ashok K. Sharma and T. Yasuda, Journal of Polymer Science PartA-2, Polymer Physics, 19, 1285 (1981)
4) 山村和也，大久保雄司，石原健人，柴原正文，長谷朝博，本田幸司，特願 2014-181663

（問合せ先 柴原正文）

〔平成 26 年度戦略的基盤技術高度化支援事業〕

10　ワクチン投与用針の植物由来性樹脂を用いた超精密射出成形加工

三浦久典，北川洋一，柴原正文，長谷朝博，阿部　剛，浜口和也，山口　篤，平山明宏

1　目　　的

近年、遺伝子・抗体・タンパク質等を用いた先端治療薬分野では、ごく微量で効果のでる薬剤が開発されてきている。これらの投薬に際してはピンポイントに投与部位に微量薬剤を投与することが必要となり、マイクロサイズの医療用投与デバイスのニーズが高まっている。ワクチン投与における医療上の最も重要な課題は、最も効果のある皮内組織に選択的に投与できるデバイスがなかったことである。現在は金属針により皮下組織または筋肉内組織に投与が行われているが、免疫学的にも皮内組織に選択的に投与できればワクチン量を劇的に減らすことができることが知られている。

本事業では、金属針に替わる植物由来性樹脂を用いた安全なワクチン用デバイスとして、針自体に数十ナノリットルの微量な薬剤を貯留できる竪穴と溝を持つ複雑な立体組合せ構造を有するワクチン投与用針を開発する。さらにそれを量産化するための超精密微細成形加工技術の開発を行う。

2　開発を行ったデバイス

2.1　開発項目

本事業での開発項目は以下の通りである。

① 超精密微細な射出成形可能な植物由来性樹脂の経時的変化の検証
② 極微量なワクチンを貯留する竪穴と溝を持つ微細複数針を成形するための超精密微細金型の加工技術
③ 選定した樹脂を用いて超精密微細な複数針を射出成形するための成形システムの開発
④ 射出成型機に少量ずつ樹脂をクリーンに供給するための供給構造の開発
⑤ 複数針成形品の物理的・化学的機能等の検証
⑥ 複数針と筐体を合体した穿刺部システムの開発

これらのうち、工業技術センターは、⑤の複数針成形品の物理的・化学的機能等の検証を行った。本報告書は当センター担当分を中心に記載する。

2.2　開発したワクチン投与用針

図１に開発したワクチン投与用針を示す。切削加工法およびナノインプリント工法で作成した複数針部のマスター型を用いて、射出成形法による転写モデルを作成する技術を開発した。



図１　開発したワクチン投与用針

3　機能・形状検証試験

3.1　座屈強度試験

図２にワクチン投与用針の座屈強度試験結果を示す。ワクチン投与用針の先端がステージ上面に触れてから、荷重が増加し、①針先端部の座屈領域、②針の竪穴・溝付近の座屈領域、③針の根元付近の座屈領域と３つの過程を経て、ワクチン投与用針の変形が進行する様子がわかる。針の根元近傍までステージを上昇させて座屈強度試験を行った後でも、針の破断は見られなかった。人肌への穿刺力として必要な強度としては、①の針先端部の座屈領域における負荷荷重が 1.2N 以上となる必要があるが、1.2N 以上確保できていることがわかった。

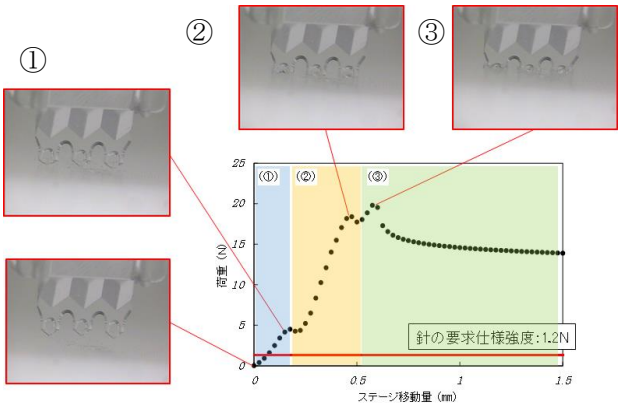


図２　座屈強度試験結果

３.２　皮膚ラバーへの穿刺性検証

人肌と同程度の硬度を持つシリコーンゴムに対して穿刺試験を行った結果を図３に示す。図より、皮膚ラバーに穿刺している様子が確認できる。ステージが皮膚ラバーの厚み分である１㎜程度、上昇した付近で、ワクチン投与針の負荷荷重がピークを示している様子が伺える。また、皮膚ラバーへの穿刺後も針形状は、破断や変形していないことがわかる。これより、本事業で開発したワクチン投与用針は、皮膚ラバーへの穿刺が可能な強度を確保しており、破断など認められないことから、穿刺後でも人体中に破断して残るといった危険性が小さいと考えられる。

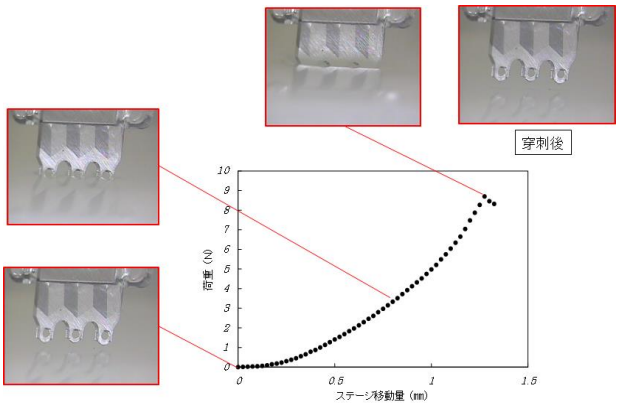


図３　皮膚ラバーへの穿刺試験結果

３.３　金型および成形品の形状・寸法測定

射出成形により製作されたワクチン投与用針およびその金型を三次元表面構造解析顕微鏡装置（Zygo 社 NewView6300）により計測し、比較することで形状・寸法の転写性の検証を行った。

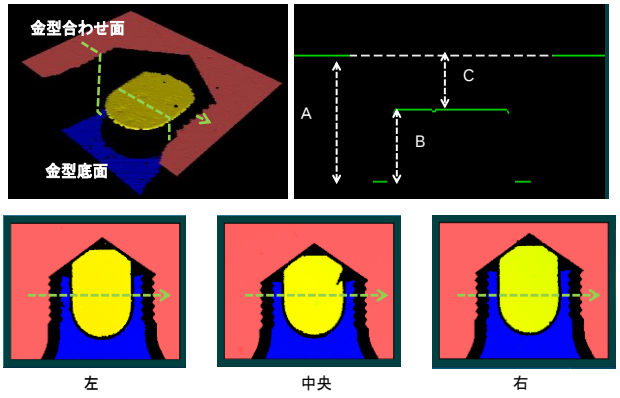


図４　金型の測定方向と測定部位

金型は４個取りとなっており、それぞれについて図４に示す３つの針の測定を行った。その測定結果を表１に示す。深さ A については、一組ごとのばらつきは 2μm 以下で、深さ B、C に関しては、一組ごとのばらつきは 6μm 以下になった。

表１　金型の測定結果

A				B				C			
No.	左	中央	右	No.	左	中央	右	No.	左	中央	右
1	208.1	207.4	206.4	1	127.7	124.4	122.5	1	80.4	82.4	84.3
2	206.7	207.7	206.9	2	117.1	114.5	112.7	2	89.7	93.0	96.3
3	203.5	202.0	202.6	3	120.9	118.4	116.9	3	82.7	84.4	86.3
4	206.1	206.1	206.8	4	121.4	118.0	116.1	4	84.6	87.5	90.2

（単位：μm）

成形品については 10 組測定した。測定部位を図５に、その平均値を表２に示す。

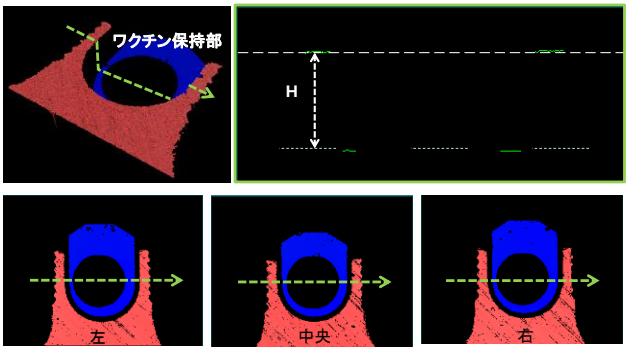


図５　ワクチン投与針の測定方向と深さ

表２　ワクチン投与用針の深さ測定結果

H			
	左	中央	右
No.1平均	125.6	126.5	128.1
No.2平均	112.7	114.9	117.7
No.3平均	118.0	119.5	120.7
No.4平均	119.9	122.5	124.0

（単位：μm）

さらにワクチンを保持するための穴径を断面図（図６）から求めて、表３の結果となった。

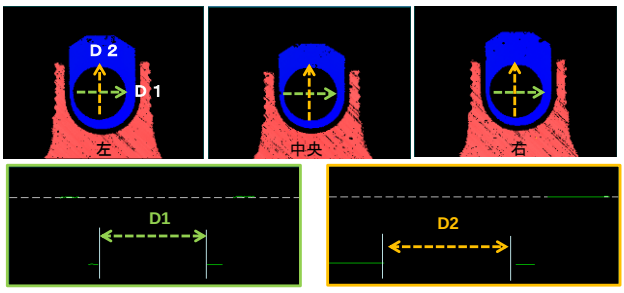


図６　穴径の測定

表３　穴径の測定結果

左D1	左D2	中央D1	中央D2	右D1	右D2
372.1	370.6	376.5	375.6	373.5	372.3

（単位：μm）

穴径 D1、D2 の差は概ね 3μm 以下であり、穴の成形は良好であった。しかし、設計上の穴径 400μm に対し、約 30μm の誤差が生じた。その原因は、穴を成形するためのピンと金型の間に隙間があったため、成形時に樹脂が回り込んだためと考えられる。

金型の転写性を見るため、金型の測定結果とワクチン投与用針の測定結果の比較を行った。図７に示すように、成形品の高さ H と金型の高さ B が対応している。図８に高さを比較した結果を示す。成形品と金型の左右が反転して対応している。金型と成形品の対応する深さは金型の形状偏差と、ほぼ同じ傾向を示しており、転写性は良好といえる。

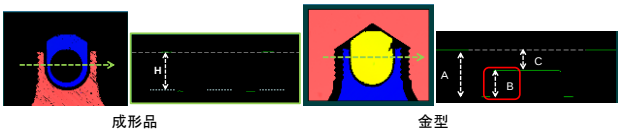


図７　成形品と金型の対応している部位

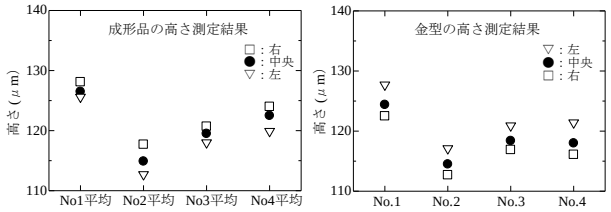


図８　成形品と金型の高さの比較

３.４　成形品の立体構造の検証

図９は成形品のマイクロX線ＣＴスキャナ画像である。各図はワクチン投与用針のサンプル長手方向に対して、（a）axial 断面、（b）sagittal 断面、(c) coronal 断面、(d) CT 画像の 3D データを表している。紙面の都合により任意の断面しか掲載していないが、サンプルの断面観察の結果、内部欠陥や異物などの存在は見られなかった。

X線 CT スキャナの 3D データからワクチン投与用針のナノチャンバーの容積の測定を行った。ただし、X線 CT スキャナで計測されるデータはあくまでも物体のX線吸収量の数値データをグレースケールなどのカラーチャートに画像化したものである。このため、正確な寸法計測は実施できないため、今回は事前に高精度（約 1nm）で寸法測定が可能な三次元表面構造解析顕微鏡装置を用いてサンプルの溝部の高さを計測した値との補正値を測定値とした。表４に開発したワクチン投与用針のナノチャンバーの容積を示す。穴の容積に関しては開発目標値である 0.017μl 以下となっているものの溝の容積が目標値（0.018μl）よりも大きくなっており、結果として全体容積（穴+溝）の開発目標値（0.035μl）を満足していることがわかった。

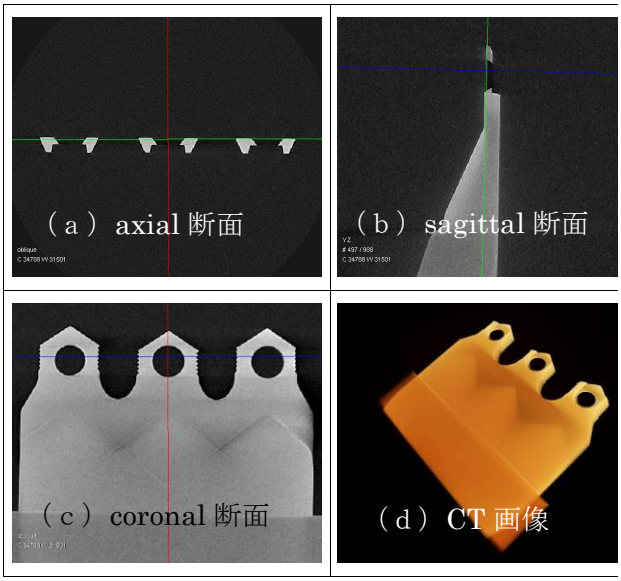


図９　マイクロX線ＣＴスキャナー画像

表４　ナノチャンバー容積

穴位置	穴の容積	溝の容積	全体容積
右端	0.014	0.022	0.036
中央	0.015	0.023	0.039
左端	0.015	0.025	0.040

（単位：μl）

４　結　　論

金属針に替わる植物由来性樹脂を用いた安全なワクチン用デバイスとして、針自体に数十ナノリットルの微量な薬剤を貯留できる竪穴と溝を持つ複雑な構造を有するワクチン投与用針を開発した。また、それを製造するための超精密微細成形加工技術を開発し、物理的、化学的機能等の検証を行い、量産化の可能性を見出した。

謝　　辞

本研究開発事業は、（株）ライトニックス、（株）ニッシン、（一財）近畿高エネルギー加工技術研究所との共同で実施しました。関係者の方々に深く感謝します。

（問合せ先　三浦久典）

〔課題解決型医療機器等開発事業(経済産業省)〕

11　患者と医療従事者負担解決のためのオーダーメイド型紫外線治療機器の開発

石原嗣生，泉　宏和，中里一茂，濱谷　毅

1　目　　的

欧州の RoHS 指令など安全な生活を脅かす物質に対する規制は益々厳しくなり、水銀を利用した紫外光源にも使用環境および製造環境における安全性には厳しい目が向けられている。

ナローバンド UVB 治療器等の光線治療機器の多くは、未だに蛍光灯型の水銀ランプを用いており、代替紫外光源の開発が急務となっている。光線治療機器は、アトピー性皮膚炎、白斑、乾癬などの皮膚疾患の治療に用いられている。これらの皮膚疾患の患者は、定期的に全身照射型もしくは部分照射型の光線治療機器を備える病院に通い、医師の指導の下で治療を受ける必要がある。医療現場では医療従事者により、全身、部分またはその両方の処置が行われるが、機器を換えることによる動線の無駄、待ち時間の増加など患者ならび医療従事者の負担が大きい。

そこで本研究では、患者および医療従事者の負担軽減のため、プラズマチューブアレイ（以下 PTA と表記する）の技術を活用し、改良型紫外線治療機器の開発を試みた。本紫外線照射治療機器は、有効な波長のみでかつ必要な線量を、一台で全身ならびに必要な部位だけに選択照射でき、人体表面の形状に因る照射量のばらつきをなくせるという新規性を有している。

2　実験方法

2.1　紫外 PTA に適したナローバンド UVB 蛍光体の特性改善

PTA は、直径 1mm 程度の細長い中空ガラス管内部に放電保護膜、蛍光体層、放電ガスから成る PDP と同様の発光構造を作り込んでおり、このガラス管を「プラズマチューブ」と呼んでいる。ディスプレイでは、RGB 順に多数並べて、その背面と前面に電極形成したフィルムを貼り合わせて画面を形成しているが、紫外 PTA では、長期使用での紫外線による劣化が懸念される電極フィルム（樹脂フィルム）と接着層に対する紫外線照射量の低減のため、図１および図２に示すように放電・発光電力を供給するための電極を背面側に配置し、ガラス管壁と紫外蛍光体層を通して放電ガスに電界を印加する方式を採用している。この配置により蛍光体層は電極フィルム側とは反対側の表面層のみが真空紫外光により励起され紫外発光するため、紫外光の電極側への照射量の抑制が可能となっている。

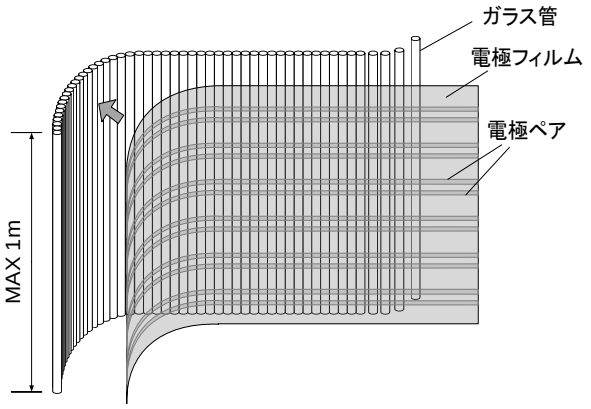


図１　紫外光源用 PTA の構成図

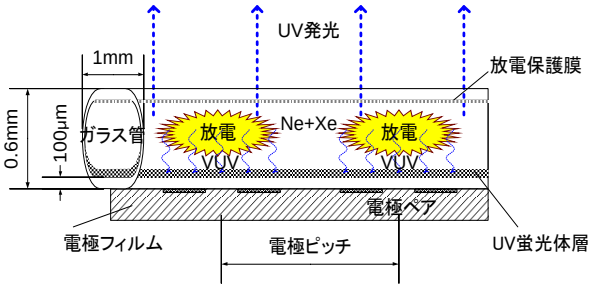


図２　紫外 PTA の放電と発光の概念図

PTA では、PDP と同様に Xe ガス放電による共鳴線(波長 147nm)と分子線(波長 172nm)を励起光源としている。そのため、これらの励起波長に対応する母体材料ならびに添加した元素による吸収帯の形成を検討し、発光強度の増加に取り組んだ。さらには、少量試作時から量産化に向けた焼成プロセス等の改善を行った。

2.2　紫外 PTA 光源の医学的評価

培養細胞を用い市販のナローバンド UVB 光源および紫外 PTA 光源の紫外線照射後のサイトカイン発現を比較検討した。アトピー性皮膚炎動物実験モデルを用いて同様に行うとともに、ヒトの表皮角化細胞(Human epidermal keratinocyte)を使用し、照射後の CPD の染色量を FACS で測定し、効果を検証した。

2.3　エリア選択機能と制御および量産用試

作機の開発

エリア選択駆動に対応した樹脂フィルム電極シートの改良を行うとともに照射切り替え回路の安全性評価・改良を行った。

量産試作機は、基本ユニットとして 50cm 幅のものを試作し、全身照射用には 3 台連結する構造を採用した。

「JIS T0601-1-2:2012 (IEC60601-1-2:2001, Amd.1:2004)医用電気機器－第 1-2 部：安全性に関する一般的要求事項－電磁両立性－要求事項及び試験」の規格に対応するため、量産試作機を用いて試験を実施し、問題個所を抽出して改良を行った。

3 結果と考察

3.1 紫外 PTA に適したナローバンド UVB 蛍光体の特性改善

Xe ガスの放電では、シャープな共鳴線(147nm)と比較的ブロードな分子線(172nm)が発生する。本研究では、ナローバンド UVB 蛍光体の母体材料として $YAl_3(BO_3)_4$ を、局在光中心として Gd^{3+}を選定した。$YAl_3(BO_3)_4$: Gd^{3+}は、147nm 励起には適しているが、172nm では励起効率が悪いため、172nm 励起での発光強度の増加を検討した。Gd^{3+}は約 310nm に発光を示すため、それよりも短波長側で発光するイオンを添加し、そのイオンから Gd^{3+}への励起エネルギーの伝達により高輝度化を試みた。約 240nm に発光を示す Bi^{3+}を添加することにより、172nm 励起での発光強度が大幅に増加し、約 1.8 倍になった [1]。Bi^{3+}を添加した試料の励起スペクトルにおいて 170nm 付近から長波長側に新たな吸収帯が形成されていることより、Bi^{3+}から Gd^{3+}へのエネルギー伝達が生じていると考えられた。

図 3 に紫外線治療器用の市販のナローバンド UVB ランプおよびブロードバンド UVB ランプの発光スペクトル

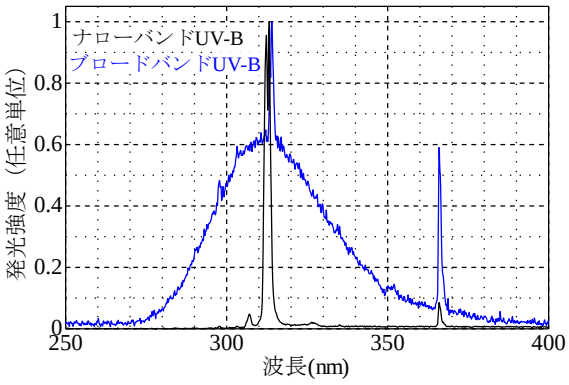


図 3　市販の紫外線治療器用の UV ランプ

の発光スペクトルを示す。ブロードバンド UVB ランプでは、313nm および 365nm に紫外蛍光体の励起源である水銀の輝線が強く表れている。ナローバンド UVB ランプにおいても 365nm に水銀の輝線が存在しており、治療に必要のない UVA 紫外線も照射していることになる。

一方、本研究で開発した PTA の UV 光源は、図 4 に示すように蛍光体の励起源に Xe ガス放電を用いているため、312nm 付近にナローバンド UVB 発光が見られるのみであり、365nm などの水銀の輝線は存在しない純粋なナローバンド UVB 光源であることがわかる。

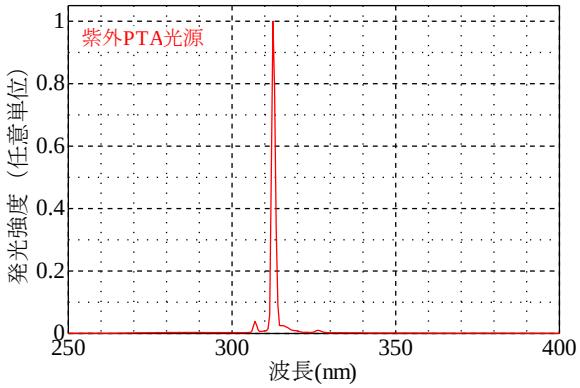


図 4　紫外 PTA 光源の発光スペクトル

3.2 紫外 PTA 光源の医学的評価

市販のナローバンド UVB ランプと紫外 PTA 光源の UVB 波長領域のうち 310nm 付近のスペクトルを比較したものを図 5 に示す。同じ Gd^{3+}を局在発光中心に用いているが、市販のランプでは母体材料が LaB_3O_6 であり、紫外 PTA の $YAl_3(BO_3)_4$ とは異なるため、配位子場が異なり、スペクトルの形状が異なっている。市販のもの

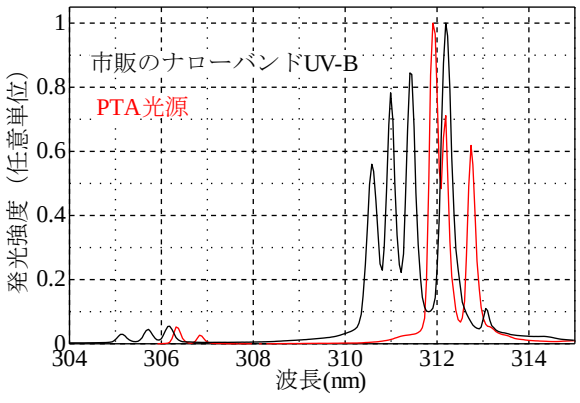


図 5　市販のナローバンド UVB ランプと

紫外 PTA 光源のスペクトルの比較

と比較して僅かに長波長側にシフトしており、その線幅は、さらに狭いものである。このようにわずかではあるが波長が異なるため、紫外 PTA 光源の医学的評価を行った。アトピー性皮膚炎動物実験モデルを用いて同様に行うとともに、ヒト表皮角化細胞を使用し効果を検証した結果、既存のナローバンド UVB 光源と同程度の効果が確認できた。

３.３　エリア選択機能と制御および量産用試作機の開発

図６にエリア選択駆動に対応した樹脂フィルム電極シートで作製した紫外 PTA 光源のエリア照射の様子を示す。5×5 ブロックからなり１ブロックの大きさは約 80×130mm である。Ne の放電で赤く光っている個所が紫外線を照射しているエリアになる。

図７に照射制御用のディスプレイ画面を示す。タッチパネルを採用しており、カメラで撮影した人体の画像で照射エリアに対応する箇所に触れることにより選択が可能になっている。また、照射量についても画面上から入力できる。

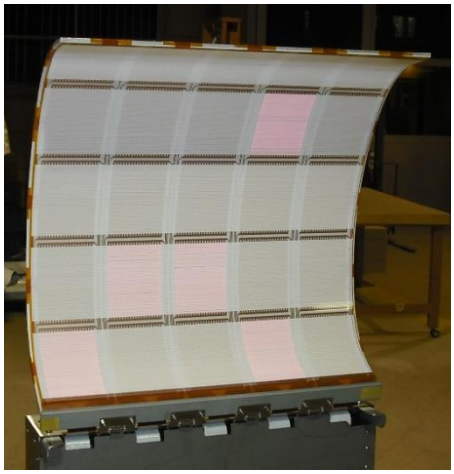


図６　エリア照射の様子

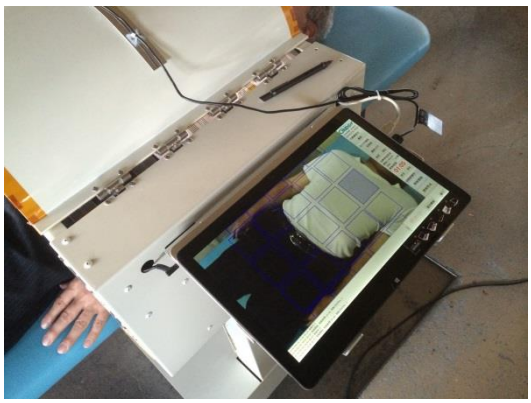


図７　エリア照射用のタッチパネル画面

図８に、50cm 幅の基本ユニットを 3 台連結し、全身照射が可能な量産試作機を示す。人体撮影用のカメラを 2 台とすることにより、全身が撮影できる。

また、上市準備として、試作機をインテックス大阪で開催されたメディカルジャパン 2015 大阪に展示したのを始め、第 29 回日本医学会総会 2015 関西および第 114 回日本皮膚科学会総会に出展し、技術紹介を行っている。



図８　全身照射型量産試作機

４　結　　論

従来、１台の紫外線皮膚治療器では実現できなかった全身照射と部分照射を１台で可能にし、かつ、照射エリアを手元のタブレット端末で選択でき、照射エネルギーも任意に設定することが可能な装置を開発した。「患者と医療従事者負担の軽減」という医療現場のニーズを飛躍的に改善するものである。

また、光源には、不要な紫外線を発光しない極ナローバンドの紫外線蛍光体を使った、世界初の水銀フリー紫外面光源を採用しており、環境に配慮した「オーダーメイド型紫外線治療機器」である。

謝　　辞

本研究は、㈱ユメックス、プレキシィ合同会社、大電㈱、オリオン電機㈱、神戸大学大学院医学研究科、神戸大学大学院工学研究科との共同研究により実施しました。関係各位に深く感謝します。

参 考 文 献

1)　大電㈱：特許第 5692727 号

（問合せ先　石原嗣生）

〔マザック財団研究開発援助・助成金〕

12　微粒子ショットピーニングによるマイクロエンドミルの長寿命化に関する研究

浜口和也

1　目　　的

IT、光学、医療分野等における製品の小型化、高機能化、高密度化に伴い、微細な形状を有する部品へのニーズが増加している。微細形状の加工には、小径エンドミルを用いた切削加工が適用されているが、直径が小さくなるにつれて摩耗が増大しやすいという問題がある。小径エンドミルの工具寿命を延ばすには切削速度の増大が有効であるが[1)]、工作機械の主軸回転数には上限がある。一方、切削工具の長寿命化にはショットピーニングが有効とされているが、小径エンドミルに適用された報告はない。そこで本研究では、小径エンドミルに対するショットピーニングの有効性を明らかにするため、投射材の粒径が切れ刃摩耗に及ぼす影響について検討する。

2　実験方法

2.1　ショットピーニング条件

本実験で使用する工具は、刃先半径 0.5 mm の超硬合金製ボールエンドミル（日進工具㈱製 MSBH230）である。一般にショットピーニングで使用される投射材粒径は数 mm であり、上記工具には適用できない。このため、本実験では平均粒径 30、50、70 μm の 3 種類の投射材を用いてショットピーニングを実施し、それぞれのエンドミルを A、B、C とした。投射材質はセラミックス系材料（㈱不二機販製 FHB）である。投射時間は約 5 秒であり、振動を付与しながらエンドミルの逃げ面およびすくい面に投射した。主なショットピーニング条件を表 1 に示す。

表 1　ショットピーニング条件

エンドミル	A	B	C
投射材平均粒径	30 μm	50 μm	70 μm
投射速度	200 m/s 以上		
投射時間	5秒		

2.2　切削加工条件

切削加工実験に使用した工作機械は、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。被削材には、硬さ 52HRC まで熱処理したステンレス鋼（ウッデホルム㈱製 STAVAX）を用いた。加工形状は、25×40 mm、加工深さ 100 μm の平面加工である。主な切削条件を表 2 に示す。投射材粒径が異なる 3 種類のエンドミルと比較するため、ショットピーニングを実施していないエンドミル D についても切削実験を実施した。

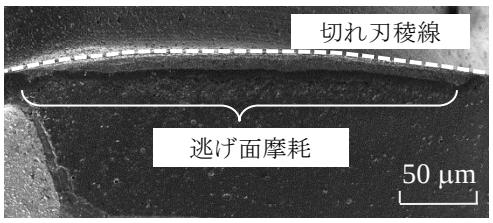
表 2　切削条件

主軸回転数	40,000 min^{-1}
1刃あたりの送り量	10 μm
送り速度	800 mm/min
径方向切込み量	20 μm
深さ方向切込み量	100 μm
クーラント	Dry

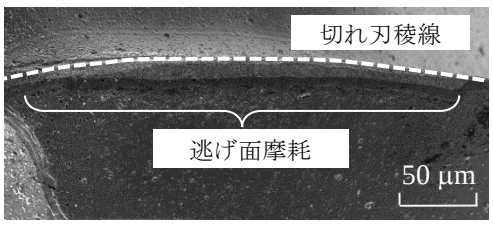
3　結果と考察

3.1　逃げ面摩耗形態

投射材粒径がボールエンドミルの摩耗形態に及ぼす影響について調べるため、SEM を用いて切削加工後の切れ刃を観察した。図 2 は、50m 切削加工したときのエンドミル A および D の切れ刃を逃げ面方向から観察したものである。



(a) エンドミル A



(b) エンドミル D

図 2　逃げ面摩耗の比較

図 2(a)には、局所的な逃げ面摩耗は存在せず、画像左側の工具中心から外周に向かってほぼ一様な摩耗形態を示している。図２(b)でも同様な摩耗形態を示していることから、ショットピーニングは摩耗形態に影響を及ぼさないことがわかった。

３.２　逃げ面摩耗幅

図３は、50 m 切削加工後の逃げ面摩耗幅を比較したものである。使用したエンドミルは２枚刃であるため、各切れ刃における摩耗幅を合わせたものを逃げ面摩耗幅とした。摩耗幅の測定箇所は切削に関与する切れ刃の中央部付近である。図より摩耗幅が最小となるのがエンドミル A であり、ショットピーニングを施していないエンドミル D に比べて摩耗幅は約 13 %減少している。これは、微粒子を高速で衝突させることによって残留応力が増加したためと考えられる[2)]。同様に、エンドミル B における摩耗幅も D に比べて２%減少している。エンドミル C は D とほぼ同じ摩耗幅となっており、投射材の平均粒径が 70 μm ではショットピーニングの効果が得られない。以上の結果から、投射材の平均粒径が小さくなるにつれて、逃げ面摩耗幅が減少することがわかった。

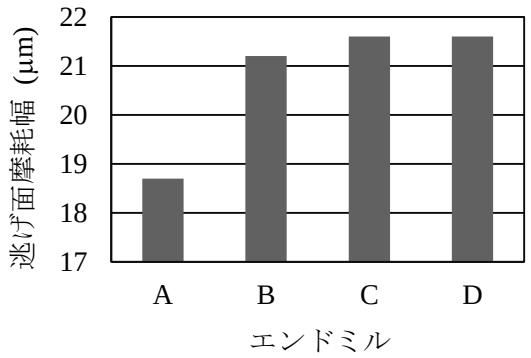
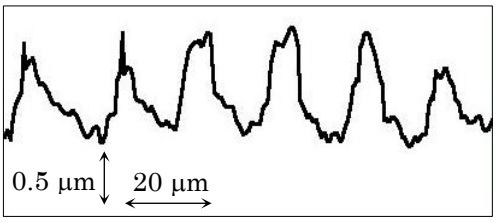


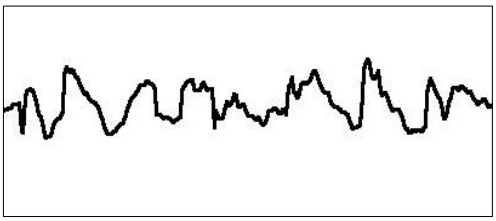
図３　各エンドミルにおける逃げ面摩耗幅

３.３　加工面創成部の摩耗

ボールエンドミルを用いて平面加工する場合、工具中心付近における切れ刃によって加工面は創成される。加工面創成部の摩耗は逃げ面摩耗と同様に評価することが困難であるため、加工面断面形状をもとに評価した。図４は、エンドミル A と D を用いて切削加工したときのピックフィード方向における加工面断面形状を示している。測定箇所は切削距離 50 m 付近である。図４(a)では、等間隔に凹凸が存在しており、半径方向送り量に合わせてエンドミル先端部の半円形状が転写されていることが確認できる。これに対して、図４(b)における凹凸は、(a)のように等間隔になっていない。これは摩耗が進展することによって、エンドミル先端部の切れ刃形状が変化したためと考えられる。逃げ面の場合と同様に、加工面創成部においてもショットピーニングを施すことで摩耗が低減され、刃先形状が保持されることがわかった。



(a) エンドミル A



(b) エンドミル D

図４　加工面断面形状の比較

４　結　　論

微粒子ショットピーニングを実施した小径エンドミルを用いて、切削加工実験および切れ刃摩耗を評価した結果、以下の結論が得られた。

(1)エンドミル切れ刃にショットピーニングを施すことによって、逃げ面摩耗幅および、加工面創成部における摩耗が低減できる。

(2)投射材粒径が小さいものほど、逃げ面摩耗幅は減少する。

謝　　辞

本研究を遂行するにあたり、助成いただきました財団法人マザック財団の関係各位に深く感謝申し上げます。

参 考 文 献

1) K.Hamaguchi, H.Shizuka, K.Okuda, Proceedings of the Euspen International Conference, 2, 224 (2011)

2) http://fujikihan.co.jp/wpc_hirou.html

（問合せ先　浜口和也）

〔重点領域研究開発事業〕

13　レーザ加熱を利用した嵌合に関する研究

岸本　正，山田和俊，青木俊憲，髙橋輝男

1　目　　的

レーザ加熱による熱歪みを利用して材料を曲げる加工技術が、レーザ・フォーミングとして提案された。その後、レーザ・フォーミングについて研究報告が行われ、実用化されている。機械部品の軸と軸を継なぎ合わせる技術としては、キーならびにスプラインによる結合、高周波加熱による嵌合などがある。これまでの研究では、レーザ加熱を利用して金属板を曲げる技術を発展させて鋼管を縮管する技術を開発した。そこで、軸と軸を継なぎ合わせる技術として、鋼管を縮管する技術を発展させた嵌合技術を提案する。

本研究では、軸と軸を継ぎ合わせる技術となるレーザ加熱を利用した実用的な嵌合技術の開発を目指して、軸として用いられる寸法のステンレス鋼管とステンレス鋼棒に 1kW 級の CO_2 レーザを用いて加熱実験を行い、ステンレス鋼管を縮管することによる嵌合を試みた。

2　実験方法

2.1　試験片

供試材は、固溶化熱処理を施した外径 φ17.2mm、長さ 150mm のオーステナイト系継目無ステンレス鋼管（SUS304）ならびに固溶化熱処理および研磨加工を施した外径 $\phi 12.0f7\ ^{-0.016}_{-0.034}$ mm、算術平均粗さ Ra0.3μm、長さ 150mm のオーステナイト系ステンレス鋼棒（SUS304）を用いた。そして、ステンレス鋼管の嵌合部を切削加工によりはめあいの寸法の $\phi 12.0H7\ ^{+0.018}_{0}$ mm、算術平均粗さ Ra0.8μm に仕上げた。実用的な嵌合技術を目指して、ステンレス鋼管とステンレス鋼棒の嵌合部は一般的なすきまばめとして寸法差を 0.030mm とした。

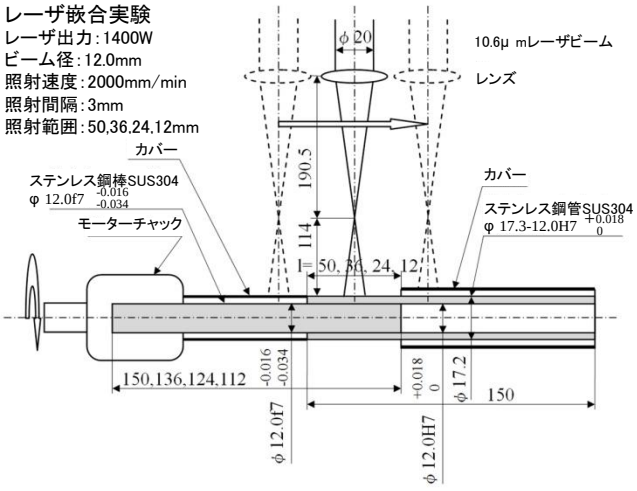


図１　レーザ加熱実験方法

2.2　レーザ加熱方法

図１に試験片のレーザ加熱方法を示す。試験片は、ステンレス鋼管に、ステンレス鋼棒を照射範囲と同じ 50mm、36mm、24mm、12mm 挿入し、ステンレス鋼管表面にはレーザビームの吸収率改善のため、カーボンブラックを均一に塗布したものである。

レーザ加熱は、鋼管の内径の塑性変形量が大きく、試験片表面が溶融しない条件として、出力 1400W、ビーム径 20mm の TEM01 モードの CO_2 レーザビームを、焦点距離 190.5mm のレンズを用いた焦点はずし方式により、ビーム径を 12mm に変換したものを用いた。レーザビームの移動速度を 2000mm/min、加熱するピッチを 3mm とするため、試験片の回転速度を 37.0rpm、レーザビームの軸方向の移動速度を 111mm/min とした。

2.3　引張試験

図２に嵌合した接合強度を調べるための引張試験を示す。図に示すように、照射範囲から 50mm の距離の点を標点として、ステンレス鋼棒の重なっているところから 50mm の距離の点をもう一方の標点として、インストロン社製万能材料試験機 5982 および非接触伸び計を用いて、引張速度 1mm/min で引張試験を行った。さらに、固溶化熱処理を施した外径 φ17.2mm、内径 φ12.0mm のオーステナイト系継目無ステンレス鋼管（SUS304）ならびに固溶化熱処理および研磨加工を施した外径 $\phi 12.0f7$mm のオーステナイト系ステンレス鋼棒（SUS304）

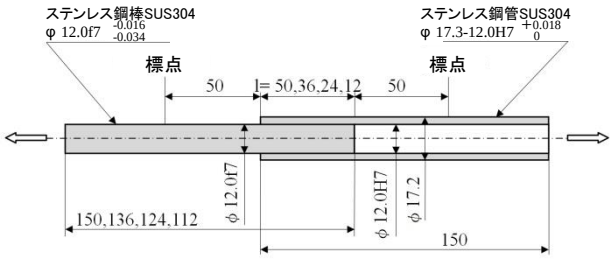


図２　引張試験方法



図３　レーザ加熱後のステンレス鋼管およびステンレス鋼棒

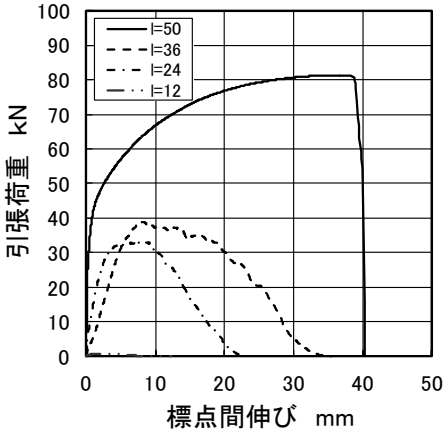


図４　標点間伸びと引張荷重との関係

について、標点間距離 50mm として引張速度 1mm/min で引張試験を行った。

3　結果と考察

3.1　金属組織の観察

レーザ加熱前のステンレス鋼管およびステンレス鋼棒ならびに照射範囲 50mm、36mm、24mm、12mm のレーザ加熱後のステンレス鋼管およびステンレス鋼棒を図３(a)～(e)に示す。図より、加熱した部分は、黒く変色しており、ピッチ 3mm の送り模様が認められる。金属組織は、表面からの深さが最大 0.03mm まで鋭敏化した組織があるが、全体としては金属組織に変化がないことがわかった。

3.2　引張試験

図４に、照射範囲を変えてレーザ嵌合した試験片について、標点間伸びと引張荷重との関係を示す。引張試験後のレーザ嵌合した試験片を図５に示す。これらの図より、照射範囲 50mm の試験片は、標点間が伸びるにしたがって、ステンレス鋼管が伸びて、最大引張荷重 81.4kN に達した後、管と棒の相対的位置が 6.8mm 変



図５　引張試験後のレーザ嵌合した試験片

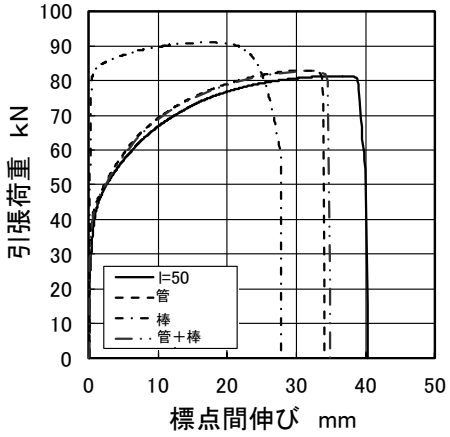


図６　標点間伸びと引張荷重との関係

化し、その間、ステンレス鋼管部に伸びと絞りが発生し破断した。

図６に、ステンレス鋼管ならびにステンレス鋼棒について、標点間伸びと引張荷重との関係を示す。図中の管＋棒は、引張荷重に対するステンレス鋼管の標点間伸びとステンレス鋼棒の標点間伸びを合算したものを標点間伸びとして整理したものである。図より、照射範囲 50mm でレーザ嵌合した試験片の最大引張荷重は、ステンレス鋼管の最大引張荷重とほぼ同じである。照射範囲 50mm でレーザ嵌合した試験片の伸びは、相対的位置の変化 6.8mm を考慮すると、管と棒を合算したものとほぼ一致する。

4　結　　論

本研究では、レーザ加熱を利用した実用的な嵌合技術の開発を目指して、嵌合を試みた結果、以下の結論を得た。

(1) 嵌合強度は、照射範囲が 50mm において、ステンレス鋼管の母材強度と同一の最大引張荷重 81.4kN になる。引張試験における破断位置は、ステンレス鋼管部である。

(2) レーザ加熱したステンレス鋼管の嵌合部における金属組織には、変化がない。

（問合せ先　岸本正）

〔重点領域研究開発事業〕

14　複雑な応力下におけるひずみの実験および解析的評価技術の開発

野崎峰男，阿部　剛，安東隆志

1　目　　的

円孔、切欠きおよびフィレット等を有する複雑な形状の構造部材は、多軸応力状態になる場合が多い。多軸応力下にある構造部材の多軸ひずみを精度よく計測し、有限要素解析結果と多軸ひずみの測定結果を良好に一致させるためには、実験および解析技術上の困難さを伴う。また、多軸ひずみの測定には３軸ひずみゲージ（ロゼットゲージ）を必要とし、単軸ひずみゲージを用いた時に比べ、測定値の取扱いがより複雑となる。

最近、機械・金属業界から実験および解析的ひずみ評価技術の支援を望む声が高まっている。これまで、実験および解析的ひずみ評価を実施した構造部材として、電子料金収受システム（ETC）の筐体、ガラス繊維強化プラスチック製橋梁、伸縮自在はしごなどがある。しかし、これらの構造部材は使用時に複雑な応力状態にあるにもかかわらず、対応の緊急性を優先するために、多軸ひずみ測定よりも簡易な単軸ひずみ測定で対応していた。

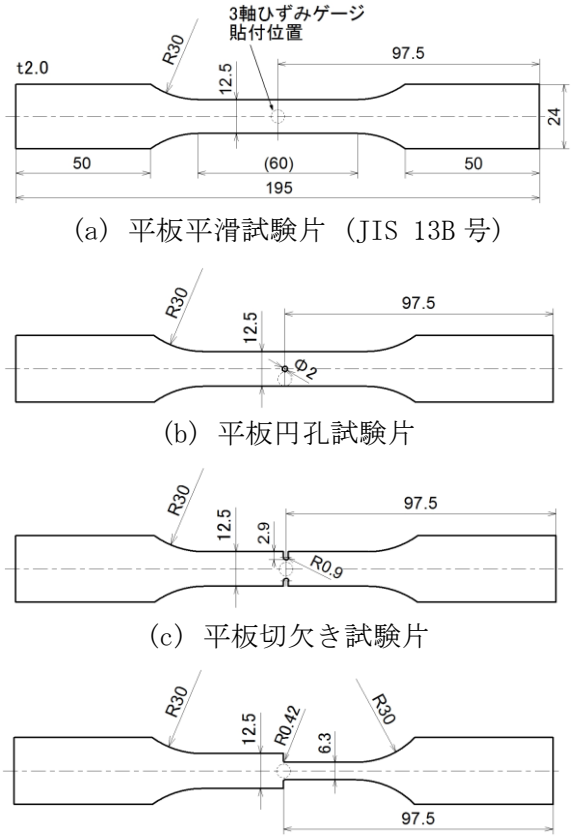
本研究では、構造部材の多軸応力状態を模擬した平板試験片（試験片中央部に円孔、切欠きおよびフィレットを有する）の引張負荷中における多軸ひずみから導出したミーゼス相当応力と、有限要素解析から得られたミーゼス相当応力を比較することにより、多軸ひずみの実験および解析的評価技術の構築を目的とした。

2　引張試験

2．1　実験方法

本研究で用いた平板平滑試験片、平板円孔試験片、平板切欠き試験片および平板フィレット試験片の形状および寸法を図１に示す。平板平滑試験片以外の試験片の弾性応力集中係数（K_t）[1)]はすべて 2.6 とした。また、それぞれの試験片の材質は、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 である。

平板平滑試験片を用いた引張試験では、図２に示す３軸ひずみゲージを番号１のひずみゲージの長手方向が試験片のそれに一致するように



(a) 平板平滑試験片（JIS 13B 号）

(b) 平板円孔試験片

(c) 平板切欠き試験片

(d) 平板フィレット試験片

図１　引張試験片の形状および寸法（mm）

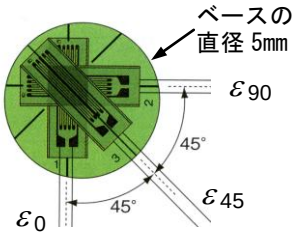


図２　３軸ひずみゲージ

貼付（図１(a)）し、荷重（F）が 3750N になるまで３軸ひずみ（図２のε_0、ε_{45}およびε_{90}）を計測した。

平板円孔試験片、平板切欠き試験片および平板フィレット試験片を用いた引張試験では、それぞれ試験片の応力集中部が、供試材の耐力を

超えないよう最大荷重 1500N まで負荷し、３軸ひずみを測定した。３軸ひずみゲージの貼付位置（図１(b)～(d)の破線の円内）および方向は平板平滑試験片と同様にした。また、すべての試験片でクロスヘッドの速度は 2mm/min とした。

２．２　実験結果および考察

図３に各試験片を用いた引張試験中の３軸ひずみ測定結果を示す。図３(a)から供試材のヤング率（E）およびポアソン比（ν）は次式で表すことができる。

$$E = \frac{1}{25}\cdot\frac{F}{\varepsilon_0} = 193\,(\mathrm{GPa}) \qquad (1)$$

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{90}}{\varepsilon_0} = 0.28 \qquad (2)$$

図３よりε_0およびε_{45}は、すべての試験片で引張ひずみであった。また、ε_{90}については、図３(c)に示すように平板切欠き試験片のみが引張ひずみを示し、それ以外の試験片では圧縮ひずみを示した。このことは、応力集中部の形状による変形拘束の差異が現れたものと考えられる。

３軸ひずみの計測値から、ミーゼス相当応力（σ_{eq}）を求めるためには次式[2)]を用いた。

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2}\left[(\varepsilon_{90}+\varepsilon_0)+\sqrt{2\left\{(\varepsilon_{90}-\varepsilon_{45})^2+(\varepsilon_{45}-\varepsilon_0)^2\right\}}\right] \qquad (3)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2}\left[(\varepsilon_{90}+\varepsilon_0)-\sqrt{2\left\{(\varepsilon_{90}-\varepsilon_{45})^2+(\varepsilon_{45}-\varepsilon_0)^2\right\}}\right] \qquad (4)$$

$$\sigma_1 = \frac{E}{1-\nu^2}(\varepsilon_1+\nu\varepsilon_2) \qquad (5)$$

$$\sigma_2 = \frac{E}{1-\nu^2}(\varepsilon_2+\nu\varepsilon_1) \qquad (6)$$

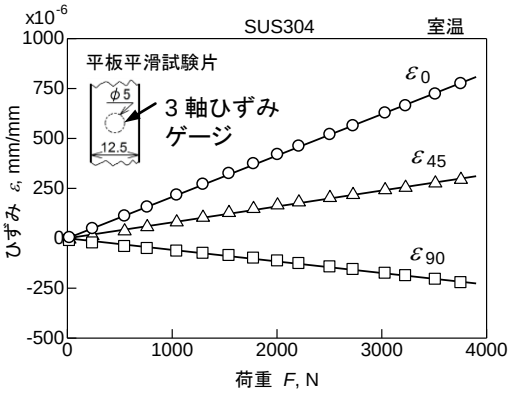
$$\sigma_{eq} = \sqrt{\frac{1}{2}\left\{\sigma_1^{\,2}+\sigma_2^{\,2}+(\sigma_1-\sigma_2)^2\right\}} \qquad (7)$$

ここで、ε_1、ε_2はそれぞれ最大および最小主ひずみ、また、σ_1、σ_2はそれぞれ最大および最小主応力である。

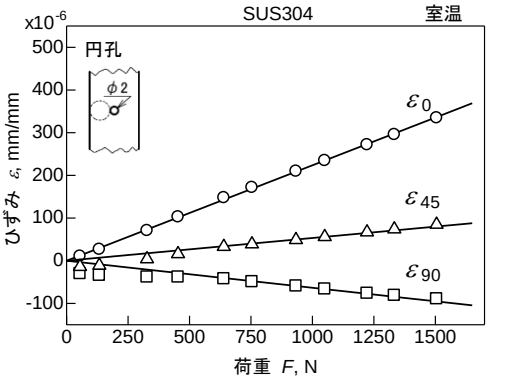
３　有限要素解析

３．１　解析方法

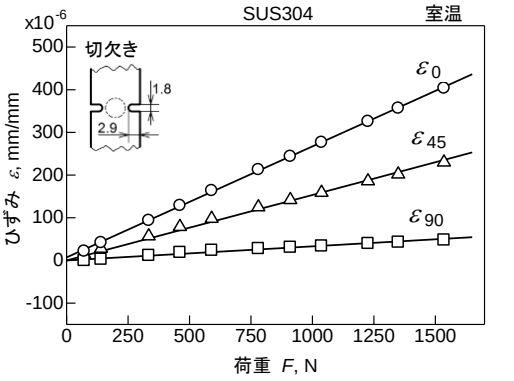
本研究では、３次元コンピュータ支援設計および有限要素解析ソフトウェア（SolidWorks 2013）を用いて、図１に示した３軸ひずみゲージの貼付位置におけるミーゼス相当応力を求めた。



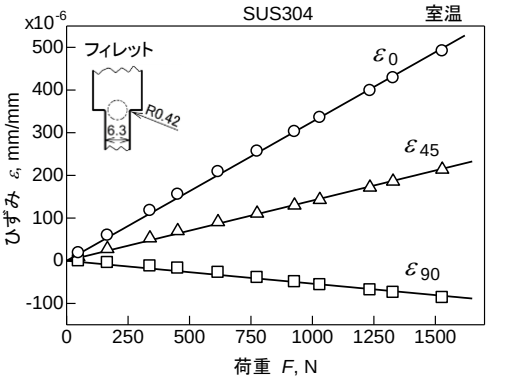
(a) 平板平滑試験片



(b) 平板円孔試験片



(c) 平板切欠き試験片



(d) 平板フィレット試験片

図３　ひずみと荷重との関係

解析に用いた要素分割図の一例として、図４に平板切欠き試験片の切欠き付近のものを示し、表１に各試験片の節点数および要素数を示す。使用した要素は中間節点を有する放物型４面体要素で、変形特性は等方弾性変形とし、ヤング率およびポアソン比は式(1)および(2)よりそれぞれ 193GPa および 0.28 とした。また拘束および荷重条件は、図５に示すように、材料試験機に保持する面（A 部）上にある節点の X、Y、Z 方向変位をすべて０とし、材料試験機に保持するもう一方の面（B 部）上に 500、1000、1500N の等分布荷重を-X 方向に負荷した。

３．２　解析結果および考察

荷重に対するミーゼス相当応力の実験値および解析値をプロットしたものを図６に示す。なお、３軸ひずみからミーゼス相当応力を算出するには式(3)～(7)を用いた。実験値および解析値にかかわらずミーゼス相当応力が最も大きかったのは、平板フィレット試験片であった。これは、平板フィレット試験片の最小断面積がほかの試験片のそれと比べて最も小さかったことに起因すると考えられる。

それぞれの試験片で F =1500N のときの実験値と解析値を比較すると、平板平滑試験片では、解析値が実験値に比べて約１%小さく、平板円孔試験片では、解析値が実験値に比べて約 2%大きくなった。また、平板切欠きおよび平板フィレット試験片では、どちらも解析値が実験値に比べて約７%大きくなった。したがって、試験片の形状にかかわらず解析値と実験値はほぼ良好に一致したといえる。

4　結　　論

構造部材の多軸応力状態を模擬した平板試験片の引張負荷中における多軸ひずみから導出したミーゼス相当応力（実験値）と、有限要素解析から得られたミーゼス相当応力を比較した結果、試験片の形状にかかわらず実験値と解析値とはほぼ良好に一致した。本研究により、多軸ひずみの実験および解析的評価技術の構築は達成された。

参 考 文 献

1) 西田正孝：応力集中，森北出版，258(2001)
2) 平修二：現代材料力学，オーム社，240(1984)

（問合せ先　野崎峰男）

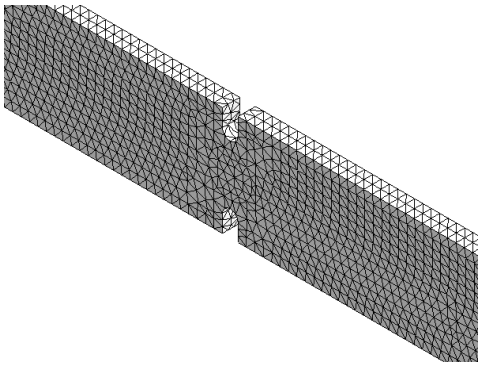


図４　平板切欠き試験片の要素分割図

表１　各試験片の節点数および要素数

試験片	節点数	要素数
平板平滑	103,323	63,845
平板円孔	103,513	63,998
平板切欠き	103,167	63,669
平板フィレット	97,120	59,734

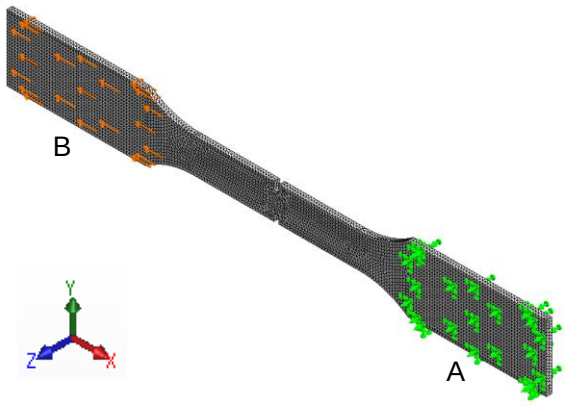


図５　拘束および荷重条件

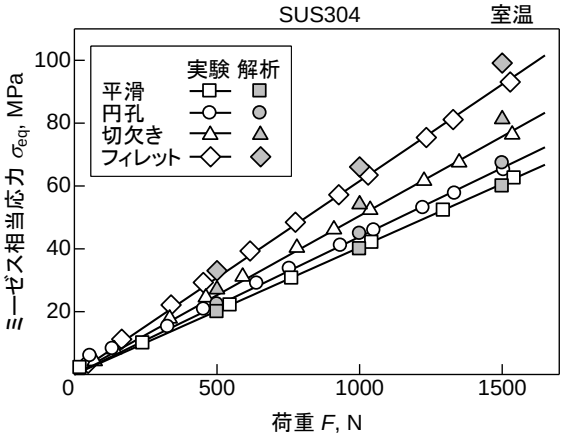


図６　ミーゼス相当応力と荷重との関係

〔平成 26 年度地球温暖化対策技術開発・実証研究事業〕

15　離島・漁村における直流技術による自立分散エネルギーシステム技術の実証実験

三浦久典，北川洋一，真継　博，中里一茂，福井　航，北村新三，富田友樹

1　目　　的

地球温暖化や自然災害への対応策の一つとして、自立分散エネルギーシステムの重要性・可能性が再認識されている。このような背景のもと、本実証研究は、国の総合特区制度指定を受けた「あわじ環境未来島構想」においてエネルギー自立島を目指す離島「沼島」を実証の場とし、直流給電方式による電力変換ロスの低減ならびに再生可能エネルギーの有効活用をベースとした自立分散エネルギーシステム構築の実証研究を行った。

2　研究内容

実証研究を進めるにあたって、高性能直流マイクログリッドシステムの開発、高効率据置型およびモバイル型バッテリーの開発、ダイナミックプライシングによる電力消費抑制手法の開発、全体システムの最適化手法の開発をサブテーマとして設定した。

2.1　高性能直流マイクログリッドシステム

図 1 に本実証研究で開発した高性能直流マイクログリッドシステムの概要図を示す。表 1 には、沼島小学校に設置した直流マイクログリッドシステムの仕様を示す。高性能直流マイクログリッドシステムの構成要素は、太陽光発電、風力発電および商用系統電力を電源とし、開発した電力変換効率 96%程度の各種高効率電力変換器、太陽光発電の有効利用と災害時の電力確保のための据置型バッテリー、直流母線を適正電圧（360 V ±5%）に安定化させる監視制御装置、感電等から人を守る直流漏電遮断器、および直流負荷機器等である。新たに開発した直流漏電遮断器は、励磁によるコアを強制的に飽和させ、飽和タイミング（デューティ）が漏電で変化することを利用する方式とすることで、感度電流 15mA、動作時間 0.5sec 以内を実現し、実証実験の安全確保に寄与した。直流 360V で駆動する負荷として、市販品を改造した 40W LED 照明（110 本）、515L 冷蔵庫、4kW エアコン、52 型液晶 TV を用意した。沼島小学校の直流マイクログリッドでは、これに加え、災害時に必要な場所で電気機器等の使用を可能とする移動可能な高効率充電装置搭載モバイル型バッテリーシステムに給電を行える機能、および災害時等の補助電源としてバッテリーを搭載したプラグインハイブリッド船との受給電を行える機能も付加した。

沼島全体への導入に必要なデータ取得のため、平成 25 年度中に沼島小学校のほか、職員住宅、沼島総合センターの計 3 か所に高性能直流マイクログリッドシステムを構築し実証実験を行った。

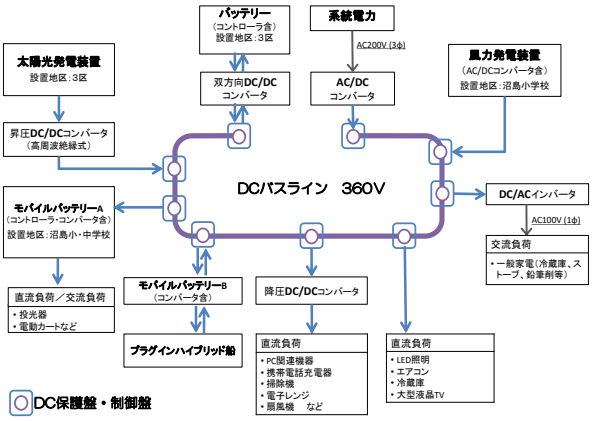


図 1　直流マイクログリッドシステム概要図

表 1　直流マイクログリッドシステムの仕様（沼島小学校）

項目	詳細仕様
母線電圧	360V±5%
太陽光パネル	9.12 kW + 8.74 kW （カネカ製　U-NB095）
PV用DC/DC Conv.	定格　10 kW　×2
バッテリー	23 kWh ×　2
バッテリー用DC/DC Conv.	定格　10 kW　×2
風力発電	1 kW
系統連系用AC/DC Conv.	定格　25 kW
DC24V用DC/DC Conv.	定格　0.95 kW
DC19V用DC/DC Conv.	定格　1.3 kW
AC用DC/AC Inv.	定格　15 kVA
負荷（DC360V）	LED照明、冷蔵庫、エアコン、TV
負荷(DC24V/19V)	掃除機、電子レンジ、扇風機、PC
負荷(AC100V)	一般家電
その他	モバイルバッテリー、
	S2G用充電給電ステーション

２.２　高効率据置型およびモバイル型バッテリー

大容量据置型バッテリーは、電圧 DC46.8V、約 1.5kWh のリチウムイオン電池モジュールを 3 並 5 直列連結し、これら 15 電池モジュールの状態を監視・制御するバッテリーコントローラを搭載したバッテリーユニット（DC234V, 23kWh）を上位バッテリー用双方向 DC/DC コンバータ（10kW）に接続し充放電を行うシステムとした。（図２参照）



図２　大容量据置型バッテリーの設置写真

大容量据置型バッテリーの性能確認項目は、平均電池電圧 234 V、最大連続電力 10.5 kW、初期電池電力量 23 kWh、バッテリー劣化（１年後に初期電池電力量と比較して約 80%以上）の 4 点である。これらを達成するために、電池への外部熱影響の軽減を目的にバッテリー盤の内部構造を外部からの熱の影響を受けにくい構造にするとともに、大容量バッテリーを構成している複数の素電池の容量ばらつきを軽減するために各素電池の状態監視とバランス補正制御を行った。

モバイル型バッテリーは、災害時に対応するためのフレキシブルな電力供給源として車輌搭載による移動可能なバッテリーシステムである。構成は、20kWh のバッテリーユニットを 2 基用意した。充電方式として、過充電を行わないことでバッテリーに過分な負荷をかけない間歇制御充電方式（Advanced IC&C 方式）を用いた。モバイルバッテリーシステムの性能確認項目は、安全充電停止の確認、温度変化による容量変化データの評価等である。

S2G（Ship to Grid）の実験に用いた船は、図３に示す大阪市立大学と関西電力が共同開発した全長 38 フィートの「プラグインハイブリッド船」である。受給電設備として、沼島小学校内に設置された高性能直流グリッドシステムを用いた。S2G の性能確認項目は、プラグインハイブリッド船と沼島小学校の蓄電設備間の双方向電力電送の確認および伝送効率の評価とした。



図３　プラグインハイブリッド船

２.３　ダイナミックプライシングによる電力消費抑制

再生可能エネルギーを活用した自立分散エネルギーシステムの実現には、電力の安定的な供給と同時に、供給量に応じた需要管理が必要である。特に離島においては、持続可能なエネルギー需給システムの構築が災害対策の観点からも重要である。そのため、電力需要抑制手法の開発を目的とし、電力消費状況の情報提供（可視化）及び自然エネルギーの発電量・蓄電量に応じた時間帯別電力価格（ダイナミックプライシング）による電力消費抑制の実証実験を行った。平成 25 年度は電力消費状況をリアルタイムで手元のタブレットで確認できる可視化実験（図４参照）、平成 26 年度は気象条件に基づき太陽光発電ポテンシャルに応じたダイナミックプライシング実験を夏季と冬季の 2 回実施し、それぞれの電力消費量の削減率を評価した。



図４　電力消費状況等情報提供画面

2.4　全体システムの最適化

沼島全体に本システムを拡張する場合などの将来シナリオを設定し、実証実験等で得られたデータを基にシミュレーションモデルを構築し、エネルギー自給率（CO_2 排出量削減）の算出、交流グリッドとの効率比較および電力設備の最適構成の見積を行い、高性能直流マイクログリッドシステムの定量的評価を行った。さらに、沼島全体に高性能直流マイクログリッドシステムを構築するために必要な設備等の試算（高効率沼島モデルの構築）を行った。

3　結　　果

3.1　高性能直流マイクログリッドシステム

沼島小学校に設置した直流マイクログリッドシステムは平成 25 年 12 月 1 日に運用を開始し、平成 27 年 1 月 31 日までデータの取得を行った。その運用状況を表 2 に示す。人為的（過負荷）あるいは自然現象（遠雷）等によるシステム停止はあったが、システムそのものが要因となる停止はなく、実用的に運用可能なシステムであることを検証できた。

平成 26 年 12 月 29 日 11 時 34 分に系統引き込み点の交流漏電ブレーカがトリップした。本システムは自立運転モードに移行し、系統電力なしの状態で 12 月 31 日午前 7 時までの約 40 時間、運転を継続した。これは災害時の系統電力途絶という災害時に対応可能なシステムとしての機能を備えていることを実証した。

表 2　沼島小学校マイクログリッド運用状況

平成25年　12/1	竣工　系統連系運転で実証実験開始
平成26年　3/27	電池バランス調整試験
5/9	監視計測精度のチューニング試験
5 /26～ 5 /30	定格負荷実験1
6/18	各種DC/DCコンバータ調整試験
7/24 ～ 7/25	定格負荷実験2
7/22 ～ 7/25	直流グリッドのノイズ測定試験
9/6 ～　9/8	直流ELB動作で全MCCBトリップ
10/17 ～10/19	定格負荷実験3
12/29 ～12/31	自立運転起動－停止 （系統引込みELB動作で停電）
平成27年　1/5	系統連系再起動
1/31	実証実験終了

直流マイクログリッドシステム実用化に向けてグリッド電圧を適正値に維持することは必須要件である。この電圧安定化については、表 3 に示す通り、太陽光発電、風力発電の電力変動あるいは負荷変動に関わらず、直流母線電圧は、通年で 360 V ± 4% 以下（± 14.4 V）と目標値内を保持しており安定していることが確認できた。

表 3　直流母線電圧の実測値

計測場所	計測日	2014/5/26	2014/7/28	2014/10/18	2014/12/15
小学校	平均	355.9	356	357.7	354.9
	最大	358.9	360.3	361.6	360.8
	最小	347.6	354.2	346.9	353.3
職員住宅	平均	355.7	355.8	355.5	354.3
	最大	361.9	361.9	361.9	360.7
	最小	354.5	354.3	353.9	353.5
沼島総合センター	平均	356.7	356.8	356.1	355.8
	最大	360.1	361.2	360.5	358.2
	最小	355.6	355.6	355.1	354.7

システムに入力された電力に対するシステムから出力される電力の比を電力効率とする。ここでは、据置型バッテリーをシステム外の要素とみなし、据置型バッテリーへの充電はシステムの出力、据置型バッテリーからの放電はシステムへの入力とみなす。図 5 は定格負荷に近い状態での電力効率を評価した結果である。

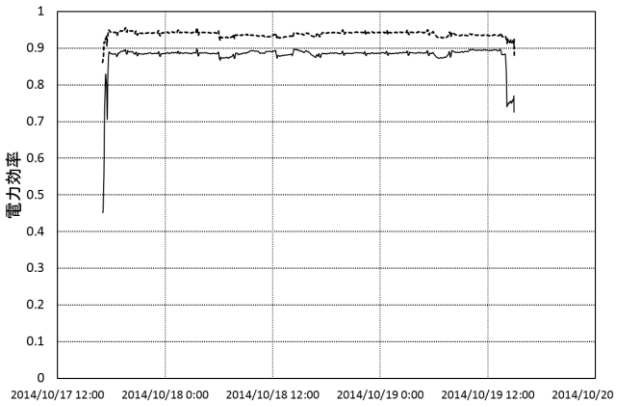


図 5　定格負荷実験での電力効率

図中の実線が電力効率である。破線は制御損失を除外した場合の電力効率であり、制御損失分の 1,009W を入力電力から減じて算出したものである。日中の定格負荷状態においては制御損失を除いた電力効率は 95%程度となり、制御損失を含んだ場合においても 90% に近い効率が得られた。また、バッテリーを含んだ範囲でのシステムのエネルギー効率については 85%以上となり、入力されたエネルギーを効率的に活用できるシステムであることを確認した。

3.2　高効率据置型およびモバイル型バッテリーの開発

直流マイクログリッドシステムに組み込んだ据置型バッテリーユニットの制御動作確認として、設置後から平成 27 年 1 月 31 日までの期間、上位システムとの基本充放電動作、保護動作状態を監視し、正常動作する事を確認した。

バッテリーの重要な課題である「劣化」については、実証実験開始時から SOC を 20%から 80%で、平成 26 年 9 月以降は 4%から 98%で運用を行うという電池にとっては厳しい条件であったにも拘わらず、表 4 に示すとおり、沼島小学校の 2 台は、対初期容量値 93.4%、93.9%であり、職員住宅では 90.6%、沼島総合センターでは 94.4%と目標の 80%以上であることを確認した。

表 4　推定満充電量の変化

容量測定期間	場所	充電停止V	放電停止V	放電積算Ah	推定残量Ah	推定満充電量Ah	初期容量比(%)
H26/11/19 3:11～ H26/11/20 8:30:00	小学校1	259.4	226.1	88.5	5.6	94.1	93.4
H26/11/19 2:51～ H26/11/20 8:30:00	小学校2	260.5	226.5	88.1	6.6	94.7	93.9
H26/11/1 02:38～ H26/11/2 0:31:00	職員住宅	260	231.8	71.8	19.6	91.4	90.6
H26/10/29 2:52～ H26/10/30 0:25:00	沼島総合センター	257.3	228.6	75.4	14	89.3	94.4

モバイル型バッテリーについて、システム及びセルの最終開放電圧が既定値±2%以内で安全停止するという目標値に対し、四季を通じて±0.4%以内で安全に充電停止していることを確認した（表 5 参照）。周囲温度による充電容量の変化については、周囲温度が変わっても充電容量にはほとんど影響がないことを確認した。また周囲温度変化による放電容量変化については、温度 1℃低下に対し放電容量低下が約 0.6%と低いことを確認した（図 6 参照）。

S2G については、実証実験の結果、プラグインハイブリッド船（96 V）～電気自動車（250 V）～直流マイクログリッドシステム（360 V）間の DC/DC コンバータの伝送効率は、広範囲の電力において、約 95%であり、S2G としては、総合効率が約 90%となることがわかった。 またプラグインハイブリッド船と沼島小学校の蓄電設備間の電力伝送を双方向に実施し、確実な伝送が可能であることを確認した。

表 5　モバイルバッテリー充電停止テスト結果

実施日	モバイルバッテリ	周囲温度(℃)	終止電圧(V)	誤差率
H26.1.12	MB1	6.1～9.4	213.49	0.23%
	MB2	1.8～10.7	213.30	0.14%
H26.3.27	MB2	7.1～10.9	212.50	-0.23%
H26.5.31	MB1	24.1～28.4	213.60	0.28%
	MB2	21.8～26.6	212.45	-0.26%
H26.7.31	MB1	29.0～31.0	213.49	0.23%
	MB2	28.1～30.8	212.80	-0.09%
H26.8.23	MB1	24.4～28.5	213.70	0.33%
H26.9.20	MB1	20.5～22.8	4.00	0.00%
	MB2	18.5～21.9	213.20	0.09%
H26.11.8	MB1	16.6～21.5	4.00	0.00%

（基準値　組み電池：213.0V±4.3V、素電池：4.0V±0.08V）

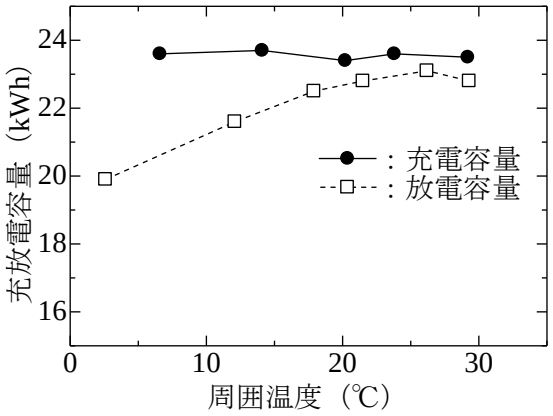


図 6　周囲温度と充放電容量の関係

3.3　ダイナミックプライシングによる電力消費抑制手法の開発

平成 24 年度には電力消費状況の可視化の準備として、参加 51 世帯の家庭にスマートメータを設置することにより、電力消費量をリアルタイムに計測する仕組みを構築した。平成 25 年度には参加 51 世帯にタブレット端末を配布し、スマートメータにより収集した電力消費情報をインターネット経由でリアルタイムに提供する可視化実験を行った。平成 26 年度には、気象条件に基づき太陽光発電ポテンシャルに応じたダイナミックプライシング実験を夏季と冬季の 2 回実施した。また、可視化及びダイナミックプライシングによる電力需要の削減効果をパネルデータ分析により定量化した。

平成 25 年 9 月の夏季の可視化実験期間から可視化のみの電力消費削減量を推計し、これを基に平成 26 年 9 月に実施した可視化・プライ

シング実験期間中の夏季のプライシングのみの削減量を推計した。また、これらの削減量をプライシング実験期間中の平均電力消費量で除することにより、電力需要の削減効果を算出した。その結果、可視化とダイナミックプライシングによる電力消費量の削減率はそれぞれ 14.0%および 3.9%となった。

さらにタブレット端末へのアクセス回数との関係を解析したところ、1 日のアクセス回数が 1 回から 2 回に増えると、可視化との組み合わせで 1.3%、プライシング（最大ポイント控除率の日）との組み合わせでは 2.4%の電力需要削減につながることが示された。

冬季においても同様の手法で電力消費削減率を推計したところ、可視化とダイナミックプライシングによる削減率はそれぞれ-1.5%および 5.6%となった。可視化の削減率が負になっているのは、可視化の開始から一定期間が経ち参加世帯の実験への関心が一度弱まっていたことが影響していると考えられる。冬季はさらに、プライシング実験の前に実施した「うちエコ診断」による削減率が 8.1%と推計された。プライシングの効果と合わせると電力需要の削減効果は 10%以上となった。

3.4　全体システムの最適化

沼島小学校、職員住宅、沼島総合センターの 3 カ所の直流マイクログリッドシステムおよび沼島の総電力消費量の約 3 割に相当する需要家（一般家庭 51 件、沼島小学校、沼島総合センター、沼島浄化センター、旅館、水産会社製氷機）において、平成 25 年 11 月から 1 年間の 1 分毎の電力消費データを取得した。さらに電力会社提供の沼島全体の月毎の消費電力量を用いて沼島全体の 1 年間の 1 分毎の消費電力量を推定した。このデータを基に沼島全体に直流マイクログリッドシステムが拡張された場合を検討するためのシミュレーションモデルを構築した。シミュレーションモデルは図 7 のように直流マイクログリッドの電力システムの動作を模擬するためのシステムモデルと住民の行動を模擬するエージェントモデルからなる。シミュレーションでは沼島全体にマイクログリッドシステムが拡張された場合を考え、実証研究で評価できない状況下での実験を仮想的に行うことでシステムの有効性を多様な状況下で評価し、交流グリッドシステムとの比較や沼島に最適な直流マイクログリッドシステム（高効率沼島モデル）の構築を行った。

交流グリッドシステムとの比較では、図 8 に

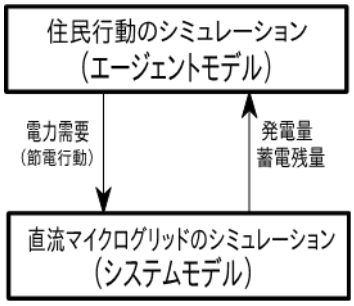


図 7　シミュレーションモデル概略

示すそれぞれのシステム構成でのシミュレーションモデルを構築して比較を行った。AC 給電、DC 負荷の交流グリッドシステムに対して直流グリッドシステムは CO_2 の排出量が 20.5%削減される結果となった。また AC 給電、AC 負荷の交流グリッドシステムに対しては CO_2 の排出量が 9.4%削減される結果となった。

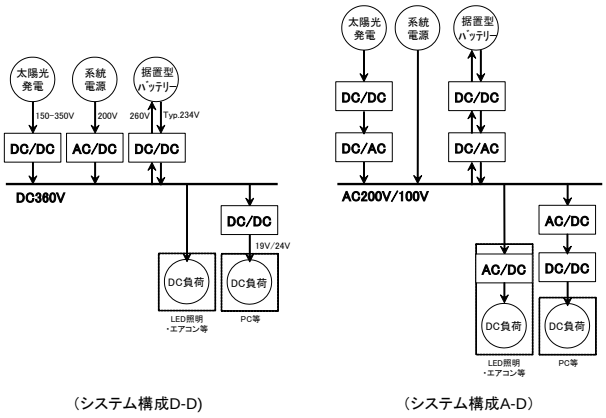


図 8　直流、交流グリッドシステム構成比較

高効率沼島モデルを構築するため、ダイナミックプライシングの効果を合わせ 20 年間運用した場合に、今回の実証研究の数値目標である CO_2 排出量を 30%程度削減しつつコストを最小化する設備量等を導出した（表 6 参照）。高効率沼島モデルとして、太陽光発電量 399kW、バッテリー容量 307kWh を設置することで CO_2 排出量を 30%削減しつつコストを最小化することがわかった。なお、コストは、PV 設置コストを 275 [千円/kW]、風力発電機設置コストを 200 [千円/kW]、バッテリー設置コストはリチウム電池普及時を想定し 40 [千円/kWh]、系統電力使用量を 20 [円/kWh]とした。(ここでは幹線・各戸用直流母線システム費用、工事費等は含めていない。)

表６　高効率沼島モデル

	沼島モデル（DP あり）	2014年度実績 (系統電力のみ)
PV 設置量	399 kW　109 百万円	-
風力発電設置量	0 kW　0 百万円	-
据置型バッテリー設置量	307 kWh　12.3 百万円	-
PV 発電量	551 MWh/年	-
風力発電量	0 MWh/年	-
系統電力使用量	1,338 MWh/年　26.8 百万円/年	1,950 MWh/年　39.0百万円/年
コスト	32.9 百万円/年	39.0百万円/年
CO2 削減率	31.40%	0%

沼島に PV 容量 399kW を設置可能か、設置場所の予備調査を行った。その結果、沼島小学校屋上、沼島総合センター屋上、既存の構築物屋上等の他、耕作放棄地の転用などで、合計 1,300 kW の設置が可能と判断され、必要量の 3 倍強の候補場所が存在し居住人口の分布等を考慮した高性能直流マイクログリッドシステムの最適配置が可能と思われる。

4　結　　論

地球温暖化防止の観点から、再生可能エネルギーを最大限導入した自立分散エネルギーシステムの確立は喫緊の社会課題となっている。また、現在の大規模集中型電力システムの抱える災害に対する脆弱性に対応するためにも、地域で自立的にエネルギーを確保できるシステムの確立も求められている。本研究は、このような社会的ニーズに対し、既存の電力系統と地域資源である再生可能エネルギーを電源とする高性能直流マイクログリッドシステムを開発した。本実証実験では、離島・漁村を対象に実証研究を行ったが、開発成果は広く国内外で活用できる。

しかし、一般住宅への普及にあたっては、本システムが直流 360V（中点接地で対地電圧±180V）を使っているため、現在の法規制である、「住宅の屋内電路の対地電圧は、150Ｖ以下であること」（電気設備の技術基準の解釈[1] 第 143 条「電路の対地電圧の制限」）を満足することができない。国際的には、IEC（国際電気標準会議）において、直流給電の実用化に向け、SEG4(System Evaluation Group)が 1,500V 以下のデータセンタや一般住宅の直流給電について標準化の議論を始めている。このような国際標準化の流れを見ながら、国内の電気設備の技術基準の解釈の改定、さらにこれに基づいて作られている内線規程の改定を行っていくことが必要である。このような状況にあるため、一般住宅への直流給電の導入はまだ時間がかかる。

一方、直流給電のメリットを活かすべく、データセンタ内で稼働するコンピュータ関連機器の電力損失低減を目的とした直流給電システム[2] あるいは銀行店舗に導入された DC100V 程度の直流給電システム[3]（太陽光パネル 5kW、蓄電池 4.32kWh、110W LED 照明 66 本の組合せ）という限定した負荷あるいは法基準内電圧での運用などが除々にではあるが導入されつつある。また、高圧での直流給電システムについても全国各地の試験サイトで実証実験[4] が進みつつあり、直流給電の可能性は広がりつつある。今後、こうした事例の調査や他機関との連携等を行いつつ、直流給電マイクログリッドシステムの実用化を図っていく予定である。

謝　　辞

本研究開発事業は、代表機関である神戸大学、立命館大学、大阪市立大学、三洋電機（株）、中西金属工業(株)、慧通信技術工業(株)、(株)三社電機製作所、富士電機(株)との共同で実施しました。また、沼島住民のみなさま、沼島小中学校、南あわじ市、(株)カネカ、福伸電機(株)、関西電力(株)、シャープ(株)各々の関係者の方々等、本事業にご協力いただいたみなさまに深く感謝します。

参 考 文 献

1) 経済産業省：電気設備の技術基準の解釈 http://www.meti.go.jp/policy/safety_security/industrial_safety/law/files/dengikaishaku.pdf (2014)
2) 田中憲光，馬場崎忠利，電気学会誌，130，5，289 (2010)
3) 興和(株)： プレスリリース http://www.kowa.co.jp/news/2014/press140613.pdf (2014)
4) 雪田和人，武田隆，電気学会誌，135，6，366 (2015)

（問合せ先　三浦久典）

〔日本学術振興会　科学研究費助成事業　基盤研究C〕

16　動画像処理を応用した屋外環境の三次元モデル化に関する研究

金谷典武

1　目　　的

屋外環境の三次元モデルは、景観シミュレーションやナビゲーション、複合現実感などの様々な分野で利用されている。現実環境の測定に基づく三次元モデルの生成は、広域屋外環境の三次元モデルを自動生成する手法として有力であるが、測定時に移動物体が存在した場合、測定データ中に移動物体上を測定した点が混在するとともに、移動物体によって隠蔽された静止物体のデータが欠落することになり、三次元モデル生成の際に妨げになる。そこで、本研究では、この問題を解決するために、移動物体上の測定点と静止物体上の測定点を判定する手法の開発[1)]を行った。

2　モバイルマッピングシステムの概要

本研究で利用したモバイルマッピングシステムを図１に示す。このシステムには、図１右に示すように、移動車両の上部に取り付けられた３台の一次元レーザレンジファインダと１台の全方位カメラが設置されている。レンジファインダの測定点は１ライン上のみであるが、移動車両が走行することにより、屋外環境の距離情報を測定することができる。全方位カメラは、６台のカメラで構成されたマルチカメラシステムであり、水平方向の周囲 360° と上方の映像を一度に撮影することができる。本システムにはＧＰＳやジャイロセンサも設置されているので、位置情報や角度の情報も取得できる。このシステムを利用して道路を走行しながら屋外環境の三次元形状とテクスチャ情報の取得を行う。

本システムを利用することにより得られた三次元点群の例を図２に示す。また、図２の点Ａ付近で撮影された全方位画像を図３に示す。図２の左上から右下に存在する帯状の点群が道路を表している。この図を見ると、道路上に２か所の点の密集部分と、密集部分の右側に穴の空いたような空間を確認することができる。これは測定時に移動物体が存在したために発生する現象であり、１回の測定で三次元モデルを構築しようとすると、このような結果になる。

一般的に、このような移動物体の存在と、移動物体によって引き起こされる未測定領域の問題を回避することは困難である。そのため、移動物体（移動車両）の少ない時間帯を選択して撮影を行ったり、複数回撮影を行うことでこの問題を回避しているのが現状である。この移動物体の問題を解決するため、本研究開発に取り組んでいる。

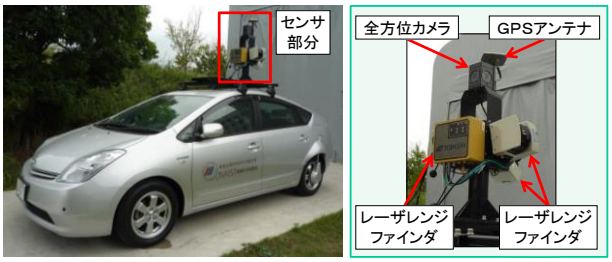


図１　モバイルマッピングシステムの外観
（左：全体図、右：センサ部分）

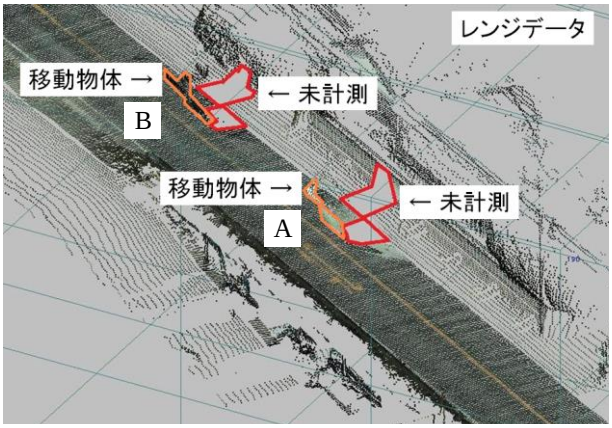


図２　屋外環境の測定例



図３　全方位画像の例

3　移動物体上の点の検出方法

図１に示したモバイルマッピングシステムを利用して、移動物体が存在する屋外環境の測定を行い、得られた三次元点群データから、移動

物体上の点と静止物体上の点を判定する手法の開発を行った。その内容を以下に示す。

３.１　光学的整合性を応用した移動物体検出

静止物体上の三次元点を全方位画像上に投影し、連続する全方位画像上の投影点の画素値の分散を計算すると、分散は小さくなる。同様に、移動物体上の三次元点について分散を計算すると、分散は大きくなる。これにより、ある程度移動物体上の点と静止物体上の点を分離することは可能であるが、ここで発生する問題は、静止物体上の点が他の物体によって隠蔽された場合、分散が大きくなることである。この問題を解決するために、以下の方法を採用した。

三次元点 $\mathbf{P}$ とｉ番目の画像平面に投影された点 $\mathbf{p_i}$ との関係を図４に示す。画像番号ｎは、三次元点 $\mathbf{P}$ が測定された時刻に最も近い画像であり、この画像を基準画像とする。基準画像を含み、かつ、時間方向に隣接する 2M 個の画像を利用して分散の計算を行う。まず、各三次元点を画像上に投影し、ＨＳＶモデルのＳの値とＶの値を求める。ＨＳＶモデルは、カラー画像を色相（Ｈ)、彩度（Ｓ)、明度（Ｖ）の値として表現する方法であり、Ｓの値とＶの値を求めた後で、次のように変数 k を変化させることにより、これらの値の分散を計算する。

$$\sigma_s(\mathbf{P},n,k)^2 = \frac{1}{2M+1}\sum_{i=-M}^{M}\left\{S(\mathbf{p_{n+k+i}}) - S_{average}(\mathbf{P},n,k)\right\}^2 \quad (1)$$

$$S_{average}(\mathbf{P},n,k) = \frac{1}{2M+1}\sum_{i=-M}^{M}\{S(\mathbf{p_{n+k+i}})\} \quad (2)$$

$$\sigma_v(\mathbf{P},n,k)^2 = \frac{1}{2M+1}\sum_{i=-M}^{M}\left\{V(\mathbf{p_{n+k+i}}) - V_{average}(\mathbf{P},n,k)\right\}^2 \quad (3)$$

$$V_{average}(\mathbf{P},n,k) = \frac{1}{2M+1}\sum_{i=-M}^{M}\{V(\mathbf{p_{n+k+i}})\} \quad (4)$$

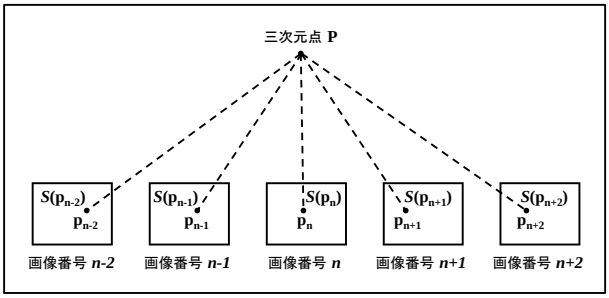


図４　測定点と画像上の投影点の関係

ここで、$S_{average}(\mathbf{P},n,k)$ と $V_{average}(\mathbf{P},n,k)$ は k 番目の画像を中心とする $2\mathrm{M}+1$ 個の画像に対するそれぞれの $S(\mathbf{p_{n+k+i}})$ 及び $V(\mathbf{p_{n+k+i}})$ の値の平均値である。変数 k を利用して計算された分散から、最小値である $\bar{\sigma}_s(\mathbf{P},n)^2$ 及び $\bar{\sigma}_s(\mathbf{P},n)^2$ を選択する。

$$\bar{\sigma}_s(\mathbf{P},n)^2 = \min\{\sigma_s(\mathbf{P},n,-M)^2, \sigma_s(\mathbf{P},n,-M+1)^2, \cdots, \sigma_s(\mathbf{P},n,M)^2\} \quad (5)$$

$$\bar{\sigma}_v(\mathbf{P},n)^2 = \min\{\sigma_v(\mathbf{P},n,-M)^2, \sigma_v(\mathbf{P},n,-M+1)^2, \cdots, \sigma_v(\mathbf{P},n,M)^2\} \quad (6)$$

同一の基準画像に属する三次元点の評価値に対し、判別分析法を利用して、しきい値 I_{sth} と I_{sth} を決定する。その後、$\bar{\sigma}_s(\mathbf{P},n)^2 \geq I_{sth}$ または $\bar{\sigma}_v(\mathbf{P},n)^2 \geq I_{vth}$ のどちらかを満たす三次元点を移動物体上の点の候補として分類する。

３.２　事前知識の利用した移動物体の検出

上記手法を用いて移動物体の候補点を検出することができるが、見落としや誤検出も含まれているため、更に詳細な点群の分離が必要になる。そこで、道路環境の事前知識を利用することによって、最終的な移動物体検出を行った。

図５に、モバイルマッピングシステムと対向車線に存在する移動物体との関係を示す。モバイルマッピングシステムの中心から移動物体の候補点までの水平距離を求め、ヒストグラムを作成する。このヒストグラムのピークを選択することにより、走行中の車両の側面の位置を推定する。このとき、レンジファインダの垂直方向の位置情報の事前知識を利用して、道路面上の三次元点は除外する。道路環境上の移動物体は可変サイズの車両として検出を行い、直方体の長さは、ヒストグラムを利用して自動的に決定する。直方体の幅は、直方体の長さが 4.7ｍ以下の場合には 2.0ｍに設定し、それ以外の場合には 2.5ｍに設定する。これは、ダンプカーやトラック等の大型車を考慮するためである。

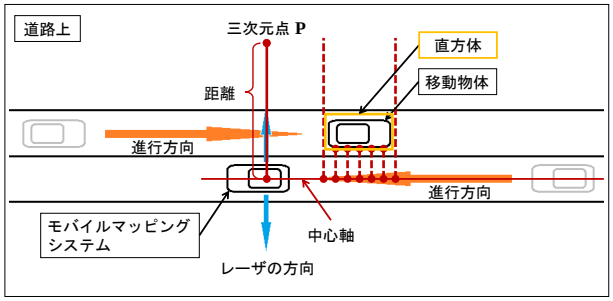


図５　モバイルマッピングシステムと
移動物体の関係

また、日本では、国土交通省の条例「道路運送車両の保安基準」によって、車の長さは 12m未満に制限されているので、直方体の長さが 12m以上の場合は、判定の対象外にしている。

4　実験結果

4.1　移動物体の候補点の検出

3章で記述した手法を利用して移動物体の検出実験を行った。レンジファインダで測定した三次元点を、図3の全方位画像に投影し重ねて表示した結果を図6に示す。この図では、モバイルマッピングシステムから得られたカメラの位置姿勢を利用して、全方位画像上に 25,000点の三次元点が投影されている。薄い灰色の点は静止物体上にあると判定された点を示し、濃い灰色の点は移動物体上にあると判定された点を示している。ただし、この実験では、M=2 を利用している。

次に、変数 k を利用した手法の効果を確認するために、変数を固定した場合（k=0）と、変数 k を変化させた場合について比較した。その結果を図7に示す。図7に描かれた円の内側を確認すると、左図の移動物体（濃い灰色）と間違って判定されている建物の壁上の点群は、提案手法を利用することにより、静止物体（薄い灰色）として正しく判定されていることが確認できる。

4.2　事前知識を利用した移動物体の検出

図6で得られた移動物体上の候補点を対象にヒストグラムを作成し、そのヒストグラムのピークを検出した。この位置に移動物体の側面が存在すると考えられるので、この位置を基準に移動物体が存在する直方体を設定し、移動物体を検出した。検出した結果を図8に示す。白色の点が直方体内部の点を表しており、最終的に、直方体内部の点が移動物体上の点として決定される。

これらの結果から、本手法を利用することによって、移動物体上の点と静止物体上の点を判定できることが確認できる。

5　結　　論

屋外環境の三次元モデルを生成するために、レンジファインダにより測定された三次元点群から移動物体上の測定点を検出する手法の検討を行った。その結果、光学的整合性と道路環境の事前知識を利用することによって、移動物体上の点を判定する手法を開発することができた。また、実験により本手法の有効性を確認できた。

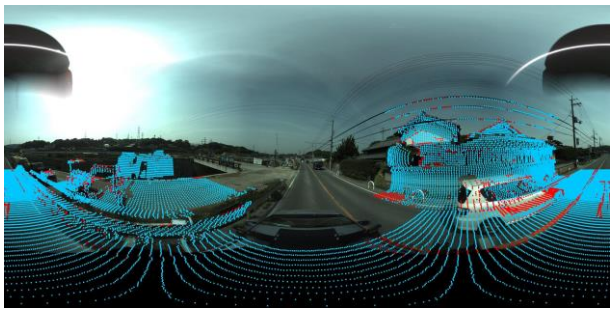


図6　光学的整合性を応用した候補点検出
（濃い灰色：移動物体、薄い灰色：静止物体）

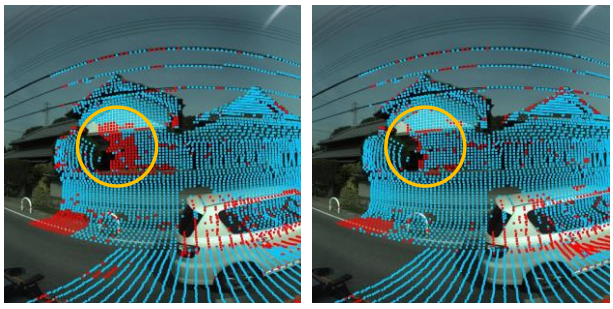


図7　変数 k を利用した効果
（左：変数固定（k=0）、右：提案手法）

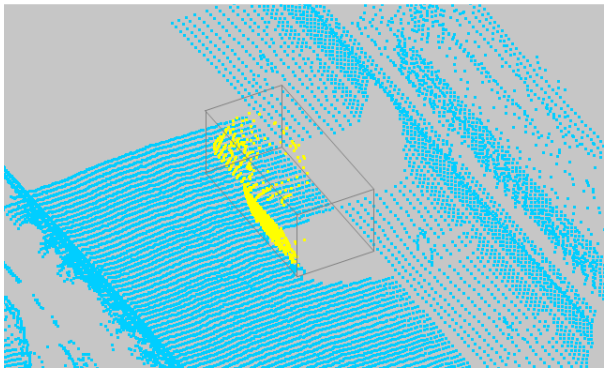


図8　移動物体の検出結果
（白色：移動物体、薄い灰色：静止物体）

謝　　辞

本研究は、科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）（基盤研究（C）　No. 24500234）による。また、本研究は、奈良先端科学技術大学院大学情報科学研究科視覚情報メディア研究室と共同[1)]で実施した。関係各位に感謝します。

参 考 文 献

1) T. Kanatani, H. Kume, T. Taketomi, T. Sato, and N. Yokoya, IIEEJ Transactions on Image Electronics and Visual Computing, 3, 1, 54 (2015)

（問合せ先　金谷典武）

〔重点領域研究開発事業〕

17　ポリマーを主材料とした微小アクチュエータの製作技術の構築

才木常正，瀧澤由佳子，福井　航，笠井一夫，平山明宏，三浦久典

1　目　　的

近年、MEMS（Micro Electro Mechanical System：微小電気機械システム）製品の市場は確実に成長を続けており、2020 年には 3 兆 1,300 億円に拡大すると考えられている[1)]。このような市場のため、既に参入している大手企業だけではなく、多くの中小企業も関心を持っている。しかし、従来のシリコンを主材料とした MEMS では半導体製造装置が必要となり、装置自体が非常に高価で企業で導入するのには非常に敷居が高くなっている。

この問題を解決できるのが、シリコンではなくポリマーを主材料とした MEMS（以後、ポリマーMEMS という）であり、成形装置を用いて MEMS デバイスを製作することが可能となるためコストが格段に抑えられる。更に、コスト面のみならず、ポリマーが有する高熱膨張や高柔軟等の特性により、アクチュエータの可動範囲拡大やセンサの感度向上が期待されている。

そこで、今年度（平成 26 年度）、当工業技術センターでは、立命館大学からホットエンボス（熱成形）装置を譲渡して頂き、同大学の技術指導の下でポリマーMEMS の製作技術の習得を行った。以下、本稿では、習得したポリマーMEMS デバイスの製作方法について述べる。そして、本方法で製作した熱駆動マイクロアクチュエータとその可動特性についても順に述べる。

2　ポリマーMEMS デバイスの製作方法

立命館大学から技術移転したポリマーMEMS デバイス製作はポリマー成形金型の製作とその金型を用いたデバイスの製作の２つのプロセスで構成されている。

ポリマー成形用の金型製作プロセスを図１に示す。製作する MEMS デバイスの固定部と可動部に段差を設ける必要があるために金型は 2 段構造となっており、Deep-RIE（深掘用反応性イオンエッチング）装置を用いて Si のドライエッチング を 2 回行うことにより製作する。具体的には、まず、SiO_2 層を形成した Si ウェハに対して、可動部分と固定部分をフォトリソグラフィにてパターニングする。次にパターニングした SiO_2 層上にフォトレジストをスピンコートし、固定電極部分のパターニングを行う。その後、フォトレジストをマスクに 1 回目の Deep-RIE を行う。１回目の Deep-RIE 終了後にフォトレジストを除去し、SiO_2 層をマスクに２回目の Deep-RIE を行う。その後、SiO_2 膜をフッ酸により除去する。この方法で、固定部と可動部に段差のある Si 金型を製作する。ちなみに、成形時の離型をし易くするため、ドライエッチング時に Deep-RIE 加工条件を制御し、Si 金型の加工壁面を平滑化し、抜き勾配をつけている。

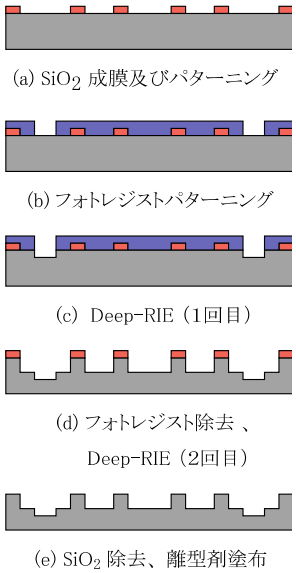


図１　ポリマー成形用の金型製作プロセス

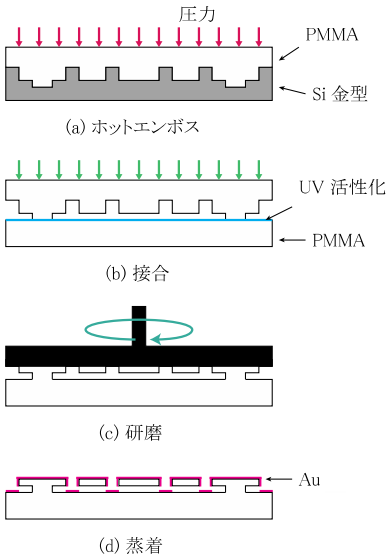


図２　金型を用いたポリマーMEMS デバイス製作プロセス

金型を用いたポリマーMEMS デバイス製作プロセスを図２に示す。まず、ポリメタクリル酸メチル樹脂（PMMA）を熱成形することで、MEMS デバイスの構造体を製作する。その後、成形された PMMA 構造体を MEMS デバイスの基台となる PMMA 板に紫外線による表面活性化法によって接合する。そして、成形後の余分な PMMA を研磨加工によって除去する。最後に、デバイス表面に真空蒸着によって Au を成膜し、熱駆動用の薄膜抵抗を形成する。なお、蒸着時に形成される可動部と基台部の短絡を防ぐために、固定部にはアンダーカットを設けている。

３　製作した熱駆動マイクロアクチュエータ

前章の方法で製作した熱駆動マイクロアクチュエータの写真を図３に示す。アクチュエータ可動部の厚さは 50μm であり、基台と可動部とのクリアランスは 80μm である。また、可動部は 10 本（片側５本ずつ）の梁で支持されている。これら梁の長さと幅は 2mm と 25μm であり、その厚みは可動部と同じ 50μm である。ちなみに、片側とその反対側の梁は直線ではなく弱い V 字形で配置されており、その角度は 178 度である。このように対の梁を配置することで、可動部の移動を一方向に制限している。そして、これら梁の表面の Au 薄膜抵抗に電圧を印可し電流を流すことで、ジュール熱によりポリマーが膨張し、梁によって支えられた可動部が動く仕組みになっている。

４　熱駆動マイクロアクチュエータの駆動実験

製作した熱駆動マイクロアクチュエータの印可電圧に対する可動部の変位を調べた。実験では、信号発生器で発生させた方形波電圧をマイクロアクチュエータに印可し、可動部の移動変位をデジタルマイクロスコープで観察した。ここでは、周波数による変位の差異をも調べるため、方形波電圧の周波数として 1.0 及び 1.5Hz の２種類を用いた。

アクチュエータへの印可電圧と可動部の変位の関係を図４に示す。この図より、周波数の違いに関わらず、印可電圧を大きくするに従い、変位が増加することがわかる。次に、周波数毎に詳しく見ると、印可電圧が高くなる程、1.5Hz より 1.0Hz の変位が大きくなっており、製作したアクチュエータの変位が周波数に依存することがわかった。この原因としては、梁材料の熱伝達と梁周辺の空冷の影響等が考えられる。

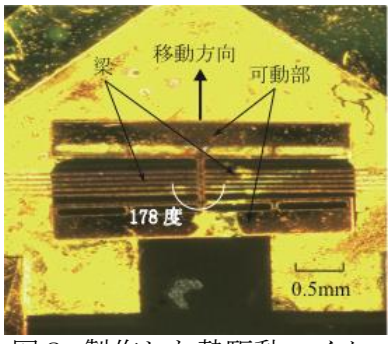


図３　製作した熱駆動マイクロアクチュエータの写真

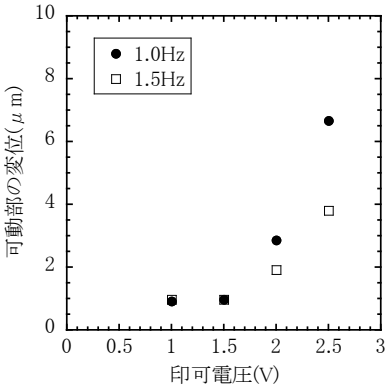


図４　アクチュエータへの印可電圧と変位の関係

５　結　　論

立命館大学からホットエンボス（熱成形）を用いたポリマーMEMS デバイスの製作プロセスの技術移転を行い、熱駆動マイクロアクチュエータを製作した。そして、この製作したアクチュエータに電圧を印可し、その駆動特性について調べた。その結果、印可電圧を大きくすることにより、アクチュエータの可動部の移動変位が大きくなることがわかり、アクチュエータとして動作することが確認できた。

今後、更なるポリマーMEMS デバイスの製作技術の蓄積を行い、研修や共同研究を通じて県下中小企業へ技術移転を行う予定である。

謝　　辞

本研究を遂行するに当たり、立命館大学 杉山進 教授、安藤妙子 准教授、天谷諭 客員研究員にご指導とご助言を頂き、感謝します。

参 考 文 献

1) http://mmc.la.coocan.jp/info/cafe/talk/ibeans/beans42.html（一般財団法人マイクロマシンセンター）

（問合せ先　才木常正）

〔戦略的情報通信研究開発推進事業（総務省）〕

18　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

本研究の目的は、伸長により電気特性が変化する超薄型の柔軟膜伸長センサを用いて「貼付け型ヒューマンインタフェースを確立すること」である。

本研究で用いる薄型柔軟膜伸長センサ（以降、伸長センサ）の構造を図 1 に示す。3 層のエラストマーシートの間に導電性粒子が塗布されており、それらが電極の役割をする。電極が重なる箇所が平行平板のコンデンサと同様の機能を持ち、計測箇所となっている。上記の計測箇所が伸長により変化した時の「面積」と「厚さ」、「膜の誘電率」から静電容量を算出する。この伸長センサの厚みは約 150μm で、非常に薄く伸縮性に富んでいる。さらに、100%（2倍）の伸長運動を 1000 回以上繰り返した耐久性実験を行った結果、耐久性も問題なく出力の安定性も良好であった[1, 2)]。

以上の特長から、この伸長センサを用いることにより、独走的かつ革新的なインタフェースを構成することが期待できる。伸長センサは ICT 分野のみならず、プロダクトデザイン分野、計測工学分野においてもコミュニケーション及び計測の根本的なデバイスとなる可能性を有しており、それら分野において先導性のあるヒューマンインタフェースの実現に貢献できる。

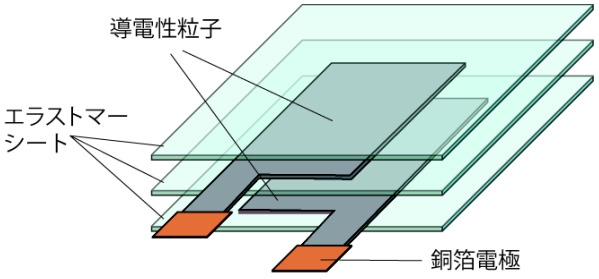


図 1　薄型柔軟膜センサの構造

2　実験方法

伸長センサを用いたヒューマンインタフェースの有効性を検討するため、下記 3 点を実施した。

1）関節角度の計測検討
2）マトリクスタイプの伸長センサの検討
3）可視化アプリケーションの開発

2.1　関節角度の計測検討

関節に伸長センサを貼り付け、関節角度の計測可能性について検討した。「運動時の関節角度」と「超薄型センサの静電容量変化」を同時に計測し、関節角度に応じて静電容量が変化するか確認した。

肘部に長さ 60mm、幅 10mm の伸長センサを貼り付け、肘の屈曲を行った。屈曲中の肘の関節角度を計測する方法として、上腕部と前腕部にそれぞれ 3 点の赤外線マーカーを貼り付けてモーションキャプチャで計測した（図 2）。12 秒間屈曲を行った結果（図 3）から、伸長センサを貼り付けることにより、関節角度が計測できることが確認できた。伸長センサを用いる利点として、「セッティングが容易である」、「カメラで見えない箇所も計測可能である」等が考えられる。実験結果をもとに、計測デモ用のアプリケーションを開発した（図 4）。

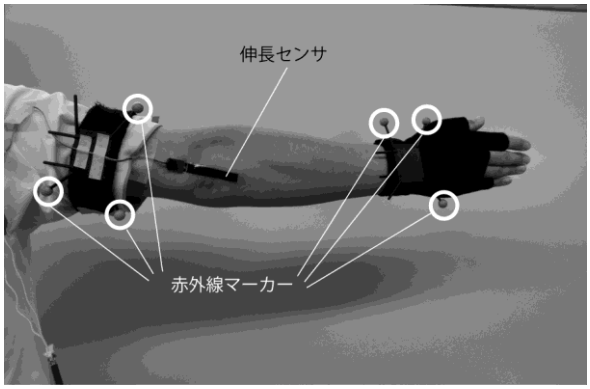


図 2　伸長センサと赤外線マーカーの貼付位置

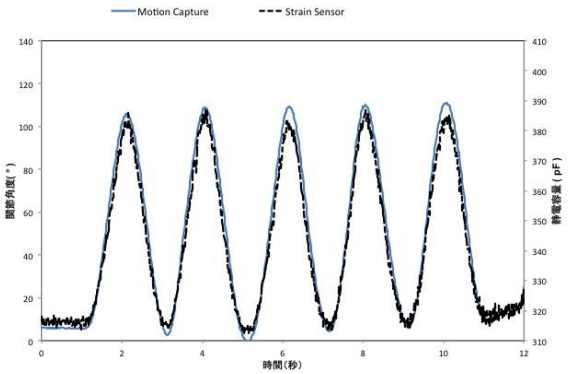


図 3　関節角度と静電容量

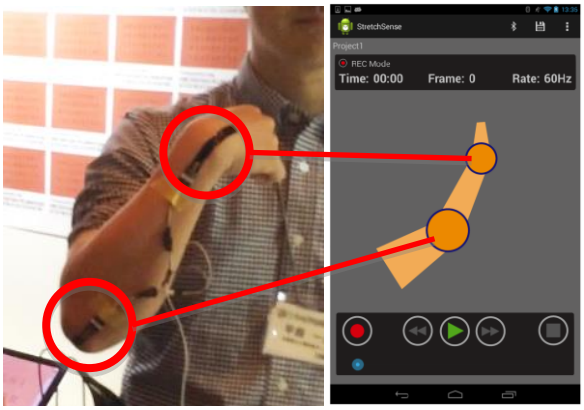


図４　関節角度計測デモ用アプリケーション

２.２　マトリクスタイプの伸長センサの検討

これまでに、電極パターンの形状や電極の厚さを評価対象として、柔軟膜のパラメータの選定を行った。その過程において得られた重要な知見は、ウレタン（ポアソン比約 0.5）を基材とした柔軟層を使用した場合、計測部分の面積の２乗に比例して静電容量値が決定することであった [2)]。この柔軟膜の特性は、面的な伸長を期待される用途に対して有効に機能する。そこで、計測の多様性を高めるため伸長量が分布で計測ができるマトリクスタイプの伸長センサを製作した。８本の 10 mm 幅の平行電極を縦横に配置し、エラストマーシートをサンドイッチする構造とした（図５）。縦の電極と横の電極が重なる箇所が計測部位となる。これにより、64 点の計測が可能となっている。

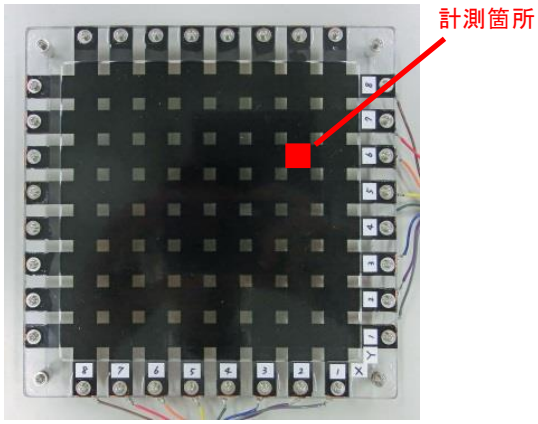


図５　マトリクスタイプの伸長センサ

２.３　可視化アプリケーションの開発

計測点が少ないセンサの変化情報は、波形で表示することにより「時間変化」や「最大変化時と最小変化時」の確認が容易となる。しかし、計測点が５点以上になった場合や、マトリクスタイプのセンサの場合は、時間的な変化量や最大値以上にリアルタイム確認が必要な項目があった。そこで、マトリクスタイプの伸長センサの伸長情報を確認するための可視化アプリケーションを開発した（図６）。このアプリケーションは、タブレット上でセンサの状態を確認するもので、伸長状態を「色」と「矩形の大きさ」で表示する。また、計測点数に応じた表示も可能である。

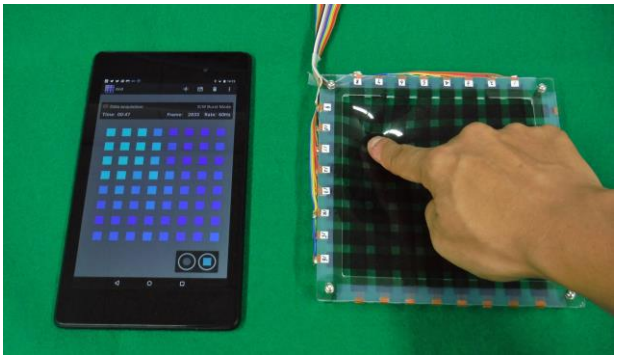


図６　可視化アプリケーション

３　結　　論

本研究では、伸長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、関節角度の計測実験を行った。さらに、面的な伸長を計測するためのマトリクスタイプの伸長センサを検討し、伸長情報を容易に確認するための可視化アプリケーションを開発した。今後は、伸長センサを用いて新しい入力デバイスの検討を進めていく予定である。

謝　　辞

この研究は、総務省戦略的情報通信研究開発推進事業（SCOPE）「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」を受けて行われています。

研究分担者として神戸大学大学院システム情報学研究科の中本裕之助教に参画頂いています。

参 考 文 献

1)　平田一郎，兵庫県立工業技術センター研究報告第 23 号，平成 26 年度版，pp.30-31，2014

2)　平田一郎，中本裕之，大高秀夫，多田充徳，“伸長センサを用いた柔軟インタフェースの検討”，Design シンポジウム予稿集，pp.196-199，2014

（問合せ先　平田一郎）

〔技術改善研究〕

19　酒米の心白の構造と麹の破精込みの関係

井上守正，原田知左子，吉田和利，大橋智子，平山明宏

1　目　　的

酒造用原料米や清酒の原料である米麹の良否は外観と吸水性、消化性等の物性や酵素活性で判断される。特に麹の酵素活性バランスは、吟醸酒をはじめとする昨今の高級酒志向から非常に重視されており、中でもグルコアミラーゼ活性が注目されている。グルコアミラーゼ活性を誘導するためには突き破精（米中に麹の菌糸が多く侵入している状態）になるような製麹管理が重要とされており、その評価手法の開発が求められている。

吉井らは低真空 SEM を用いて麹菌胞子の出芽から破精込みして行く様子を観察している[1)]。しかし SEM を用いた微視的な観察は視野が限定されており、局所的な議論になりやすい上、断面を露出させる必要があるため生の形態を保持しているとは限らない。

本研究では山田錦の心白に対する麹の破精込みの様子をマイクロ X 線 CT を用いて直接観察し、製麹工程と破精込みの関係や破精込みと酵素活性の関係を考察した。

2　実験方法

2.1　試料

観察用麹は兵庫県酒造技術研究会会員が平成 26 酒造年度に自社で製造した大吟醸酒用麹を使用した。また一部の試料については製麹工程の主要段階の試料を使用した。

2.2　装置および観察条件

マイクロ X 線 CT の観察条件は次のとおり。

装置：ZEISS 社製 MicroXCT-400
X 線管電圧：40kV
X 線管電流：248μA
ピクセルサイズ：3.716μm
撮像枚数：1800 枚/180°
対物：4 倍（解像度～20μm）
3D 画像作成：ボリュームグラフィックス社製 VG Studio MAX2.2

2.3　酵素活性測定

麹の酵素活性は、キッコーマン社製αアミラーゼ測定キット、糖化力分別定量キットを使用し、αアミラーゼ活性、グルコアミラーゼ活性を測定した。

3　結果と考察

3.1　玄米の観察

図 1 に平成 26 年度兵庫県産山田錦の玄米観察画像を示す。

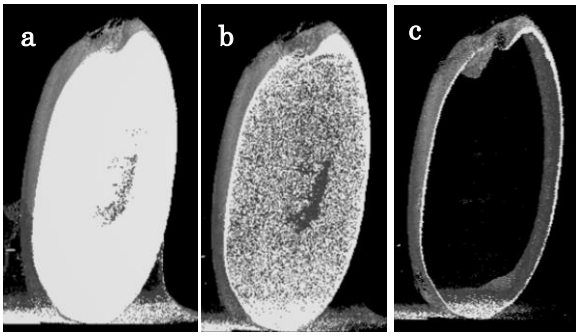


図 1　山田錦玄米の観察画像
a、b、c の順に高電子密度画像

a は断面画像の低電子密度画像で、胚乳のでんぷんが観察されている。b は同じく断面のやや電子密度の高い画像で、でんぷんが消失し、たんぱく質（PB）像が観察される。さらに電子密度の高い画像 c になると胚乳の構造は観察できず、表面のアリューロン層のみが浮き出る画像となる。a の中心部分に見られる黒色部分が心白に相当する。観察試料が乾燥済みの玄米であったため、心白は空洞で電子密度は外部空間と同じであった。以上の観察結果から米胚乳由来成分を消去するためには、やや高い電子密度領域以上の領域を観察する必要があることが推測された。

3.2　吟醸麹の観察

図 2 に吟醸麹の観察画像を示す。

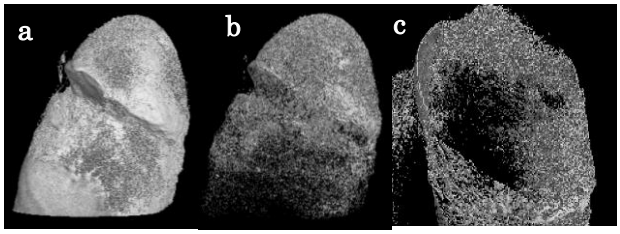


図 2　吟醸麹の CT 画像
a：麹外観、b：麹菌糸像、c：菌糸像断面
a、b の順に高電子密度、c は b と同じ電子密度

麹の外観画像 a を見ると左下に、蒸米が老化し麹菌胞子が定着できなかった、平滑な領域が観察できる。菌糸を抽出した画像 b を見ると、その領域には菌糸の伸長が見られない。また c の断面画像を見ると、菌糸は一斉に破精込んでいることが分かる。試料が吟醸麹であることから、菌糸の本数だけ胞子が付着、出芽したとは思えない。表面で破精廻った菌糸が複数分岐して破精込んでいると推測する。また、菌糸は心白部分で大きく繁茂していることから、心白の存在が麹菌の破精込みに大きく貢献していることが推測された。

3.3　製麹工程に伴う破精込みの進行

製麹途中の麹の CT 画像を図３に示す。

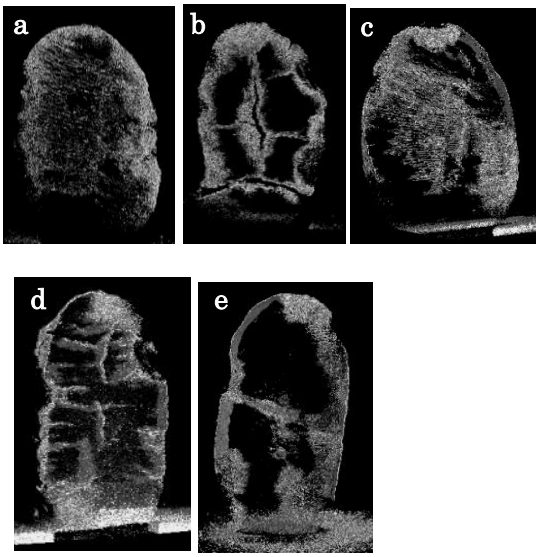


図３　製麹工程と破精込み

a：盛後１時間、b：仲仕事、c：仕舞仕事

d：最高積み替え、e：出麹直前

同一の麹を観察した結果ではないため、画像から経時的な変化を窺うことは難しいが、図から盛後１時間という早い時期に菌糸の破精込みが観察された。製麹工程の盛から仲仕事の段階は、菌糸の米表面での成長が主とされてきたが、突き破精を誘導する吟醸麹の製造工程においては早い段階で破精込みが起こることが分かった。

また多くの試料で割れが見られ、菌糸はその割れに沿って成長していた。酒造りでは原料米を割らないように扱うことを心掛けるが、麹の活性バランスと米の割れに何某かの関係が見出されれば、製麹に伴う割れを制御することも重要な管理指針となる可能性がある。

さらに、多くの試料心白部分で菌糸が旺盛に生育しているのが観察された。一般的に心白米は麹が作り易いと言われてきたことを支持するものと考える。

次に同じ麹についてそれぞれの酵素活性と菌糸電子密度の関係を図４に示す。図３では経時的な破精込みの進行は判別できなかったが、活性の増加で見ると工程の進行に伴って電子密度と酵素活性が正の相関を示していた。

このことから麹の破精込みをより分かりやすく評価するためには、伸長する麹の菌糸と電子密度を直接関連付ける観察条件が重要になると考えられる。

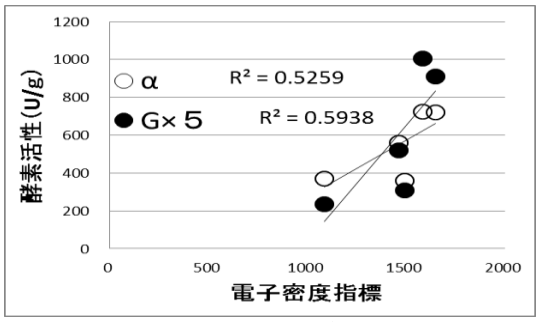


図４　菌糸電子密度と酵素活性

α：αアミラーゼ活性、G：グルコアミラーゼ活性

4　結　　論

マイクロ X 線 CT を用いて、山田錦玄米、吟醸麹、製麹途中の麹を観察し、麹の酵素活性と合わせて検討した。その結果、①玄米の観察から、アリューロン層、でんぷん、PB を区別して観察できた。②吟醸麹の観察から、麹菌糸は一斉に破壊精込んでおり、心白で多く菌糸を伸ばしていた。③製麹途中の麹の観察から、製麹早期から破精込み、割れに沿って菌糸を伸ばし、心白部分で菌糸が繁茂していた。

以上の観察結果から、マイクロ X 線 CT は、麹の破精込みを評価するうえで有効な手法であることが示された。

5　謝　　辞

本研究に当たって、兵庫県酒造技術研究会会員蔵並びに本県酒米試験地から試料の提供を受けたことを感謝する。諸般の事情により山田錦以外のデータは示さなかったが、機会があれば心白形成や麹破精込みの品種による違いなどについて共同で研究したいと願っている。

参 考 文 献

1)　吉井美佳，荒巻功，醸協，96, 806 (2001)

（問合せ先　井上守正）

〔技術改善研究〕

20　縫合技術を用いた炭素繊維複合糸製発熱体の開発

藤田浩行，古谷　稔，佐伯　靖，東山幸央，中野恵之，近藤みはる，礒野禎三

1　目　　的

炭素繊維強化複合材料は軽量で優れた機械的特性を有する材料として、航空機や風車などへの適用拡大や、金属代替材料として産業用途への展開が大いに期待されている材料である。また、優れた機械的性質を活かした用途だけでなく、通電することで発熱する発熱体としての利用もある。よこ糸を炭素繊維とした織物やフェルトおよび短繊維の形態など、いずれも樹脂と複合化して使用される。最近は、発熱特性を熱可塑性炭素繊維強化複合材料の接合への利用[1)]にも検討されている。

一方、これまで炭素繊維と熱可塑性樹脂繊維からなる複合糸の製造技術および複合糸からの織物および複合材料の開発を進めてきた。ミシンの縫合技術で作製した複合糸は、熱可塑性樹脂の含浸性や炭素繊維の製織性および得られた織物の成形性など多くの利点が得られる[2)]。

本研究では、縫合技術で作製した炭素繊維複合糸から織物形態の発熱体の開発を試みる。発熱体は、通電する炭素繊維の絶縁が必要であり、熱可塑性樹脂シートなどで表面を被覆する方法がある。複合糸における熱可塑性樹脂繊維と絶縁のための熱可塑性樹脂シートの素材を同一とすれば、熱融着による絶縁性向上と高い含浸性で高強度の発熱シートの開発が期待できる。

ここでは、炭素繊維の基本的な発熱特性として、印可電圧や発熱温度および消費電力などの関係を明らかにした。また、複合糸から作製した織物状の発熱シートの表面温度や発熱ムラなどについて、シートの作製条件の影響などを明らかにすることで、炭素繊維複合糸の発熱体への用途展開の可能性について検討した。

2　実験方法

2.1　炭素繊維の発熱特性

発熱特性を評価した炭素繊維は、図１に示す、東邦テナックス(株)製の 3K、6K および 12K の３種類である。炭素繊維の両端を電極とする２枚の銅板で挟み、交流電圧を印可した。温度変化は熱画像カメラ（(株)チノー製、CPA-E60）で計測した。なお、炭素繊維の有効試料長さは 500mm、計測時の雰囲気温度は、約 25℃である。



図１　炭素繊維の外観

2.2　炭素繊維複合糸製発熱体の作製

試作した発熱シートは、炭素繊維が連続した織物形態である。作製した織物規格を表１に示す。たて糸は、非導電性で高強度高弾性率繊維のアラミド繊維を強化繊維とし、ポリエステル（PET）糸を複合化した。よこ糸は 3K の炭素繊維（CF）に同様の PET 糸を複合化した。図２に織物の外観を示す。よこ方向の黒い繊維が炭素繊維である。

作製した織物は、図３のとおり、上下に厚み 0.2mm の PET シート、その外側に厚み 0.025mm のポリイミドフィルムで挟み、ホットプレス成形した。なお、プレスする前に、よこ糸である炭素繊維複合糸の PET 糸を除去した後、電極となる銅シートを炭素繊維と密着させた後、ホットプレス成形した。成形条件を表２に示す。PET 糸および PET フィルムの融点

表１　複合糸から作製した織物規格

	複合糸の構成 (強化繊維／樹脂繊維)	織密度 (本/ｲﾝﾁ)
たて糸	(アラミド／PET)	8
よこ糸	(CF3K／PET)	8

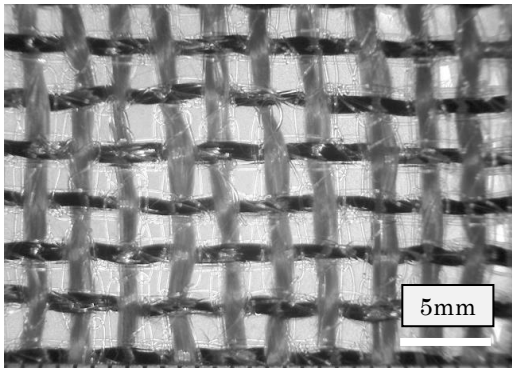


図２　縫合技術で作製した複合糸からの織物

は、それぞれ 244.1℃および 250.5℃であり、ホットプレスにより PET 糸および PET フィルムは溶融し、複合糸織物およびポリイミドフィルムは、PET 樹脂により一体接着することができた。なお、発熱シートの厚みは約 0.8mm で、発熱領域は、タテ 170mm×ヨコ 210mm である。

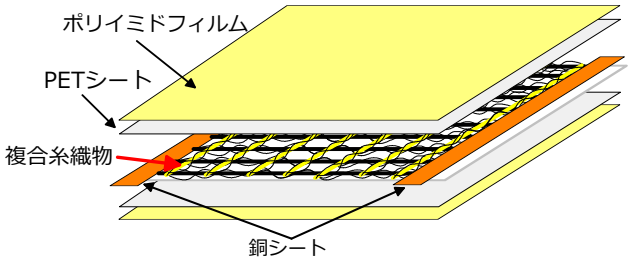


図３　発熱シートの成形

表２　発熱シートの成形条件

	温度 (℃)	圧力 (MPa)	時間 (分)	冷却
条件-１	275	3	2	急冷
条件-２	255	1		

３　結果と考察

３.１　炭素繊維の発熱特性

炭素繊維の印可電圧と表面温度の関係を図４に示す。電圧と表面温度は、ほぼ比例関係にあり、炭素繊維が太くなるにしたがい、表面温度は高くなることがわかる。これは、太い繊維は、単繊維の本数が多く、電流量が増加することで大きく発熱したと考えられる。消費電力との関係を示したのが図５である。3K～12K 炭素繊維の場合太さに関わらず、消費電力と発熱温度は、ほぼ同一の関係を示すことがわかった。

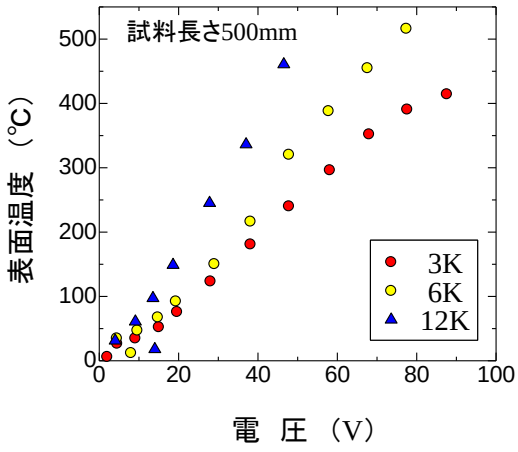


図４　炭素繊維の印可電圧と表面温度の関係

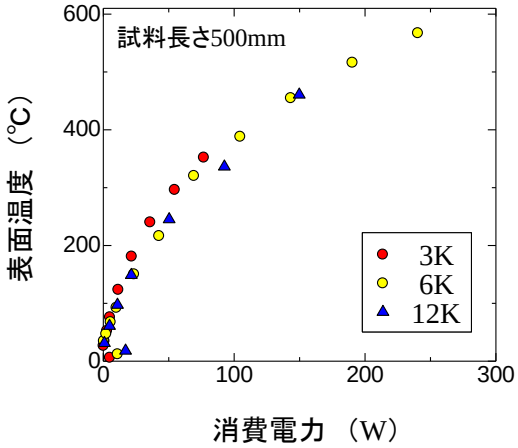


図５　炭素繊維の消費電力と表面温度の関係

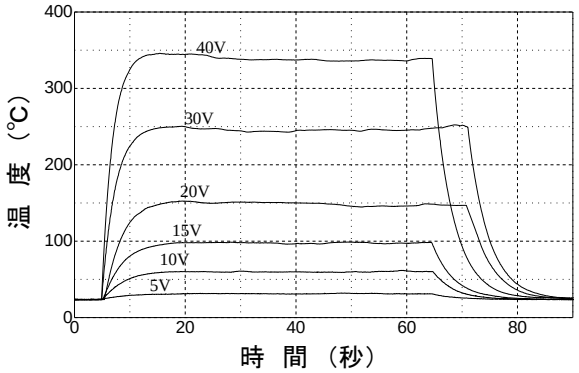


図６　炭素繊維 12K の温度変化

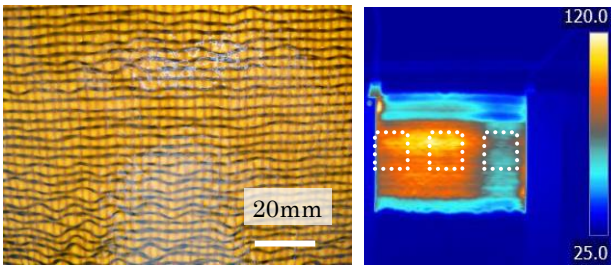
図６は 60 秒間のみ印可したときの 12K の炭素繊維の温度変化を電圧毎に示しているが、印可による温度上昇および OFF 時の温度低下とも急激な変化を示している。炭素繊維は、反応性の高い発熱材料であるといえる。

３.２　炭素繊維複合糸製発熱体の発熱特性

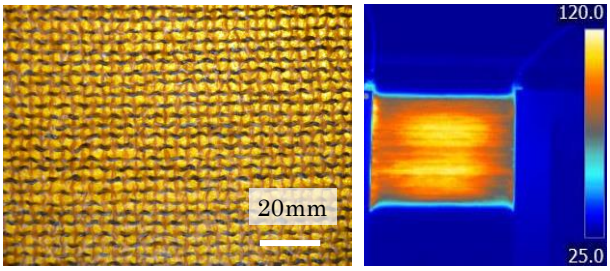
複合糸から作製した発熱シートに交流電圧を印可し、熱画像カメラで表面温度および温度変化を計測した。なお、計測時の雰囲気温度は、約 25℃である。

図７左に発熱シートの外観および図７右に印可開始３分後の温度分布を表す画像を示す。なお、印可電圧は 10V、消費電力はいずれも約 100W となった。

条件-１の発熱シートは、よこ糸である炭素繊維が上部および下部で波打っているが、条件-２は、炭素繊維の乱れはなく成形されている。成形温度および圧力が高い条件-１は、PET 樹脂の流れが強く、炭素繊維が乱れたものと考えら

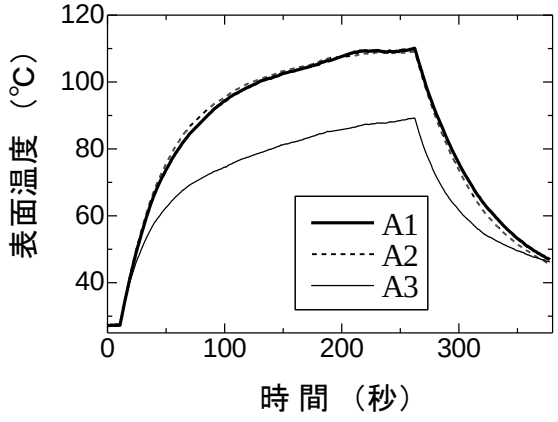


(a) 条件-１

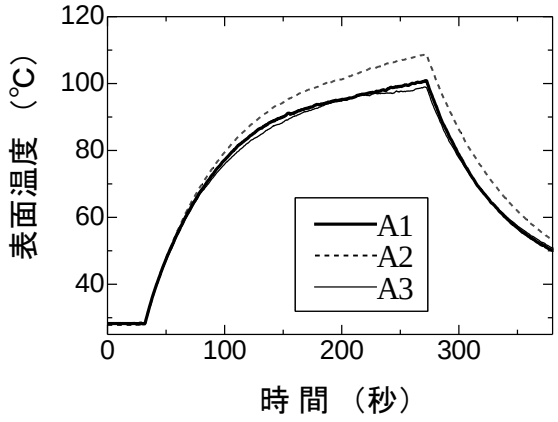


(b) 条件-２

図７　発熱シートの外観および発熱温度分布



(a) 条件-１



(b) 条件-２

図８　発熱シートの外観および発熱温度分布

れる。

図７(a)右のとおり、条件-１の表面温度は、場所により大きく異なり、不均一な分布を示している。一方、条件-２は、ほぼ均一な温度分布を示した。図７(a)右の中に示した、点線内の領域（左から A1、A2、A3 とする）の平均温度について、印可４分間の表面温度の変化を図８(a)に示す。条件-２で作製したシートについても同様の箇所の温度変化を図８(b)に示す。温度分布同様、条件-１は、時間の経過に伴い温度差が大きくなり、印可４分後の温度差が約 21℃となった。一方、条件-２は、約 8℃とその差は小さい。これらから、炭素繊維のうねりが、抵抗値つまり電流量に変化を与え、発熱ムラとなって現れたと考えられる。

３.３　炭素繊維複合糸の発熱体としての課題

今回試作した発熱シートの最高温度は 110℃程度であるが、図４のとおり炭素繊維は、400℃以上の発熱も可能なことがわかる。しかし、複合化する熱可塑性樹脂繊維および絶縁材料の耐熱性から、発熱温度に制約がある。図９は、試作した炭素繊維とガラス繊維からなる複合糸である。耐熱性の繊維素材や絶縁材料の選定および電極等の開発が、発熱体の高機能化において重要となる。



図９　炭素繊維とガラス繊維からなる複合糸

４　結　　論

炭素繊維の基本的な発熱特性を明らかにした。印可電圧と表面温度は比例関係を示した。消費電力と表面温度は太さに関わらず、ほぼ同一の関係にあることがわかった。

また、炭素繊維複合糸からなる織物を用いて発熱シートを試作し、成形条件と温度分布の関係を明らかにした。その結果、炭素繊維の乱れは、発熱分布に大きな影響を与えることがわかった。今後、耐熱性ある発熱体となるよう材料開発を継続する。

参 考 文 献

1) 田邉大貴，西籔和明，倉敷哲生，日本機械学会論文集，81, 826, 1 (2015)
2) 藤田浩行，繊維機械学会誌，67, 1, 35 (2014).

（問合せ先　藤田浩行）

〔技術改善研究〕

21　バイオベースポリマー繊維の染色工程最適化技術開発

中野恵之，東山幸央，佐伯　靖，礒野禎三，藤田浩行，古谷　稔

1　目　　的

播州織は、耐しわ性向上のために綿とポリエステルを混紡した先染織物も生産している。そこで、このポリエステル繊維の代替として、バイオベースポリマー（生物由来等）を使用するためにその染色技術を検討した。

従来のポリ乳酸繊維は、融点が 170℃で汎用に利用されているポリエステル繊維の 260℃と比べて耐熱性が低く染色工程における熱による強度低下が課題となる。そこで耐熱性を改良したポリ乳酸繊維および近年に開発された微生物生産によるバイオベースポリマーの染色技術開発を行った。

なお、この研究課題は、平成 22 年 6 月に締結した兵庫県立工業技術センターと京都工芸繊維大学繊維科学センターの研究連携協定に基づき実施した。

2　実験方法

2.1　実験に用いたバイオベースポリマー

1)　ステレオコンプレックス型ポリ乳酸

（以下 PLA 新型と略称:木村良晴研究室製）

従来のポリ乳酸繊維は、ポリ L 乳酸を原料としている。乳酸には、光学異性体である L-乳酸と D-乳酸があり、それらが交互に並んだ結晶構造がステレオコンプレックス結晶である。この構造によって、ポリ乳酸の耐熱性が向上する。

2)　3-ヒドロキシ酪酸と 3- ヒドロキシヘキサン酸の共重合ポリエステル

（以下 PHBH と略称:㈱カネカ製）

土壌微生物によって生産される。脂肪酸や植物油を炭素源として R-3-ヒドロキシ酪酸（３HB）と R-3-ヒドロキシヘキサン酸(３HH)の共重合ポリエステル PHBH を生産する。

2.2　紡糸試験

紡糸試験は京都工芸繊維大学山根秀樹教授の研究室にて行った。PLA 新型はマルチフィラメントノズルを用い PHBH はモノフィラメントノズルを用いて紡糸した。

2.3　染色試験

分散染料（Sumikaron Red E-FBI（住友化学㈱））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。染色は図１に示すように丸底フラスコをマントルヒーターで加熱しながら行った。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、到達温度は PLA 新型繊維は 80℃～110℃で PHBH 繊維は 70℃～110℃で 10℃刻みで試作糸の染色を行った。図２に PLA 新型における染色処理温度の推移を示す。

2.4　引張試験

引張試験は㈱エー・アンド・ディ製 RTF-1325 を用いて、伸張速度 10mm/min.、測定長 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。

2.5　摩擦堅牢度試験

摩擦試験機Ⅱ型は試験片を取り付けた台が 12cm の間を水平に 30 回/分の速度で往復運動し、摩擦子は 10cm の間で往復する。なお摩擦子は、垂直荷重 200ｇが負荷されている。

試験は、摩擦子の先端を乾燥状態の摩擦用白綿布で覆い 100 回往復させて摩擦した。

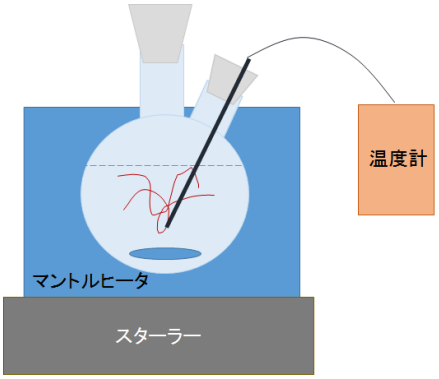


図１　染色試験方法

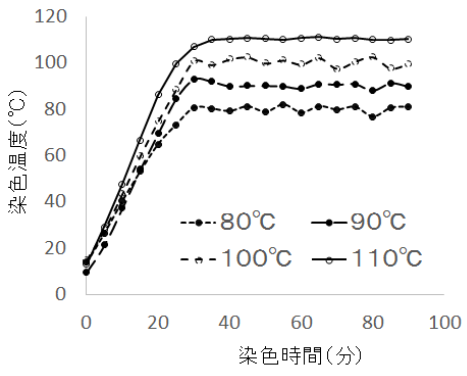


図２　PLA 新型における染色処理温度推移

表１　染色後の PLA 新型繊維の引張試験結果

試　料	最大点荷重（cN）	最大点伸度（%）
未染色糸	42.4	14.2
80℃染色糸	21.1	13.1
90℃染色糸	24.4	7.2
100℃染色糸	28.2	8.0
110℃染色糸	5.7	2.7

表２　染色後の PHBH 繊維の引張試験結果

試　料	最大点荷重（cN）	最大点伸度（%）
未染色糸	395.4	42.1
70℃染色糸	418.4	83.1
80℃染色糸	391.7	72.0
90℃染色糸	390.7	75.2
100℃染色糸	406.6	84.3
110℃染色糸	411.3	91.0

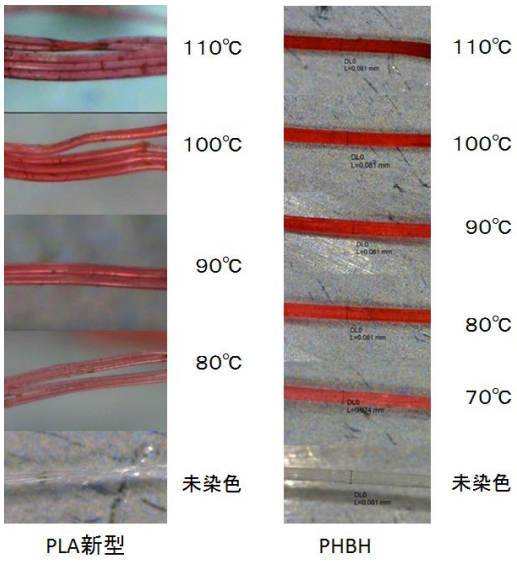


図３　染色試験結果（⟼ 200 μ m）

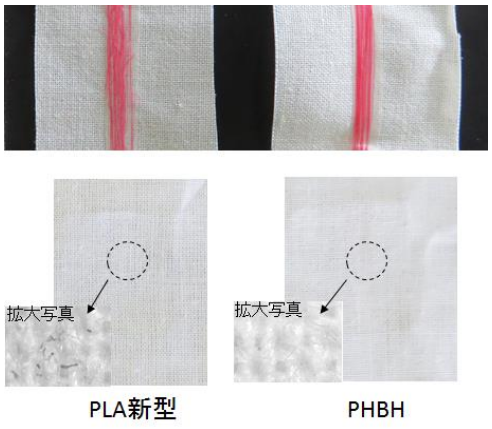


図４　摩擦堅牢度試験結果

３　結果と考察

３.１　引張試験結果

表１に染色後の PLA 新型繊維の引張試験結果を示す。PLA の融点は 192℃付近であるが 110℃の染色によって大きな強度低下が確認できた。表２に染色後の PHBH 繊維の引張試験結果を示す。PLA の融点は 140℃付近でポリ乳酸新型より低温だが、110℃における染色でも強度低下はなく物性値は変化が少なかった。

３.２　染色試験結果

図３に PLA 新型繊維と PHBH 繊維の染色後の光学顕微鏡写真を示す。どちらも染色温度が高くなるにしたがって濃色になるが、90℃以上においては大きな違いは認められなかった。熱による繊維劣化の影響を考えると 90℃にて染色することが適していると思われる。

３.３　摩擦堅牢度試験結果

図４に PLA 新型繊維と PHBH 繊維の染色後の摩擦堅牢度試験結果を示す。PLA 新型繊維は、染料の影響による着色は認められないが、繊維が部分的に壊されて白布に絡んでいる部分がわずかに見られた。PHBH 繊維は白布に染料の着色も認められず良好な結果であった。

４　結　　論

代表的な新規のバイオベースポリマー２種類について紡糸し分散染料による染色を行った繊維の引張試験および摩擦堅牢度試験による評価から以下のことがわかった。

＊２種類のバイオポリマー繊維は、染色温度が 90℃以上で良く染まった。

＊PLA 新型は 110℃以上の染色温度で繊維強度が大きく低下した。

＊PHBH では繊維強度、摩擦堅牢度ともに良好な結果が得られた。

これらの結果から、この２種類のバイオベースポリマー繊維については常圧で染色可能な 90℃で染色を行うと物性劣化も小さいことがわかった。今後、実用化のためにはさらに整理加工などにおける薬品や熱処理の影響について検討していく必要がある。

謝　　辞

なお、本研究の推進について紡糸および染色技術に関しご協力およびご指導いただきました京都工芸繊維大学繊維科学センター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）

〔重点領域研究開発事業〕

22　型押し加工製品の品質評価に関する研究

古谷　稔，藤田浩行，佐伯　靖，東山幸央

1　目　　的

兵庫県下の産地・業種では、新技術開発や異業種交流による新商品開発が求められている。当センターでは、型押し加工技術の表現の高度化を目指した研究に取り組んでおり、技術の確立や試作品の開発で高い評価を得ている[1)]。しかし、金型レス押し型加工では、型作成の自由度が高いことに起因して、決定的な製品に到っていないのが現状である。特に、デザイン性や表現力の向上が課題であるとの指摘がある。

そこで、金型レス押し型加工による製品の実用化を目指した改善の試みとして、デザイナーとの取り組む機会を得て、斬新なアイデアによるアパレル製品試作と、素材を塩化ビニルに特化した表現力の向上に取り組んだ。

2　実験方法

2.1　アパレル製品に対する型押し試作実験

熱可塑性素材の襟なしカーディガンやＴシャツを被転写素材に用い、襟型やポケットなどの型を作成し、金型レスエンボス加工によるアパレル製品の試作を行った。次に、ワンピースをそのまま型に用いる試作を行った。その概念を図１、２に示す。

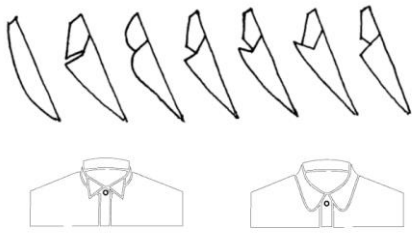


図１　襟型を作製して型に使用する概念



図２　ワンピースをそのまま型にする概念

2.2　塩化ビニルを材料にした型押し試作実験

被転写素材に塩化ビニル（厚み：0.8mm）を用い、①薄膜金属シート、②低密度ポリエチレンシートを型と被転写素材の間に挟んだ実験と、③表面に離型剤を塗布した型を使った実験、および、未処理の型を用いた比較実験を行った。

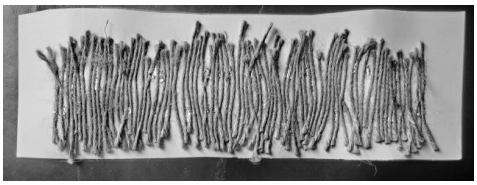


図３　金型レス加工用型（紐）



上：金属シート挿入　下：未処理
図４　紐を型にした実験



図５　金型レス加工用型（樹脂）



上：金属シート挿入　　下：未処理
図６　樹脂を型にした実験



図７　金型レス加工用型（紐）



上：離型剤塗布　　下：未処理

図８　紐を型にした実験

３　結果と考察

３.１　アパレル製品に対する型押し試作

熱可塑性素材に襟型やポケットの型を作成し、金型レス型押し加工によるアパレル製品の試作品を図９の左図、ワンピースを形に用いた試作品を図９の右図に示す。展示会で評価を求めたところ、意匠性のユニークさで高い評価を得た。

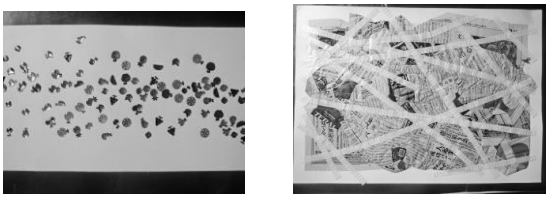


襟を型に使用　　ワンピースを型に使用

図９　試作品の例

３.２　塩化ビニルを材料にした型押し試作

３種類の処理方法で比較実験を行った。この結果をもとに、透明性を残す部分と磨りガラス風になる部分を区分けできることが分かった。実験に用いた型を図 10 に示す。



樹脂を紙に貼付　　新聞とテープを併用

図 10　作製した型の例

実験の結果をもとに型押し用の型を作成した。樹脂を紙に貼付したものを型にした試作品を図 11、新聞と平滑テープ併用したものを型に使用した試作品を図 12 に示す。



図 11　樹脂を紙に貼付した型の試作品



図 12　新聞とテープを併用した型の試作品

４　結　　論

アパレル製品に対する試作研究では、ユニークなデザインが高い評価を得たため、店舗で実験販売の検討が進んでいる。塩化ビニルを材料にした試作研究では、材料を特化して表現を追求した結果、型の表面に粗面と滑面を作り分けることで表現力が向上することが判り、大手流通による塩ビ製雑貨の販売が開始され、さらに、別のデザイナーが高級バッグの商品企画の取り組みを始めている。

なお、本研究に多大な協力を得たデザイナーの米田年範氏（デザイナー、ATENOY ブランド）と型押し実験をお引き受けいただいた呉本勇氏(㈱オーヨン)に感謝します。

参 考 文 献

1)　古谷稔，藤田浩行，佐伯靖，東山幸央，兵庫県立工業技術センター研究報告書，23，43，(2014)

（問合せ先　古谷　稔）

〔兵庫県 COE プログラム推進事業（F/S 調査ステージ研究)〕

23　兵庫県産和牛の原皮を活用した芳香革の開発

鷲家洋彦，原田　修，森　　勝

1　目　　的

兵庫県の姫路市とたつの市は牛革の一大産地であり、特に成牛革の生産量は全国シェアの７割を占める。海外製品の流入に加え、近年の原料皮の高騰により皮革業界は厳しい状況に追い込まれているため、製革業者（タンナー）は必然的に他社との差別化を迫られている。

兵庫県は和牛の産地であるため、その副産物の原皮が供給される。タンナーで通常使用される外国産牛と比べ銀面が硬いため、専用の鞣し技術で革を柔らかくする必要がある。また、天然皮革はコラーゲンの集合体であるため、本来無臭のはずであるが、加脂剤や仕上げ剤の匂いが残留する。これらの匂いは好き嫌いがあり、一部の消費者には敬遠されるため、芳香性の素材が求められている。

本研究では、皮革の香り付けの基礎的検討、および芳香仕上げの実用性の確認を行った。基礎的検討に係る技術課題は、①兵庫県産和牛向けの鞣し技術、②香り付け技術、③香りの制御技術である。

2　実験方法

兵庫県産和牛の原皮を入手し、準備工程から染色・加脂工程まで行い素上げ革を得た。次に、ラッカー仕上げ剤と香料を配合し、香り付け用の基礎配合を決定した。さらに、基礎配合の溶液にフィラーを混合し、芳香仕上げを行った革について官能評価を行った。最終的に、半裁革を使用した。

3　結果と考察

3.1　兵庫県産和牛向けの鞣し技術

準備工程では、図１(a)に示したパドルを使用し、原皮を水に漬け生皮の状態に戻し、皮に付着している肉片や脂肪を取り除いた。次の鞣し工程では、図１(b)に示したドラムを使用した。ドラム内部で鞣し用薬品を混合した水浴と皮が共に回転し、皮から革へ変化する。ドラムに投入する革の枚数が少ないと革同士の相互作用が小さくなるため、使用ドラムでは数十枚が適切である。本研究では 30 枚で実験し、浴中の酸性度を微調整しクロム鞣し革を得た。最後の染色・加脂・再鞣工程では、染色と柔軟性を付与するための加脂剤等を添加した。特に、兵庫県産牛は通常の外国産牛と比べ銀面が硬いため、加脂剤の種類を検討し、加脂・再鞣し工程の最適化を行い、兵庫県産革に適した鞣し技術を確立した。準備工程から染色・加脂・再鞣工程に要した期間は３週間であった。



(a)パドル　　(b)ドラム

図１　鞣し用の設備

3.2　香り付け技術

鞣し工程は皮が水で濡れた状態である。その後、乾燥・塗装・アイロン等の仕上げ工程を経て製品になる。塗装工程は水性仕上げとラッカー仕上げの２層で構成される。本研究では、技術移転が容易であることを考慮し、スプレー法による香り付けを検討した。図２に示すように、素上げ革に水性仕上げを 2 回、乾燥後に芳香仕上げを２回行った。

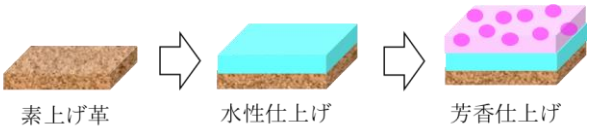


図２　香り付けの方法

香料はラベンダー様の芳香を有するリナロールを使用した。精油成分にも使用されるモノテルペンアルコールの１種である。検討の結果、芳香仕上げ用の基礎配合は、ブチルセルロース系ラッカー仕上げ液 40ml と香料 20ml で決定した。

3.3　香りの制御技術

香り成分は揮発性の化合物が多く、時間の経過とともに香りは弱くなる。液体香料は低沸点であるほどその速度は速い。リナロールの沸点

は 198℃と比較的高沸点であるが、上記の方法だけでは、時間とともに香りが弱くなった。そこで、香りの持続時間を延ばすため、３種類のフィラーの併用を検討した。フィラーとして使用した乾式シリカ AEROSIL®R974（日本エアロジル(株)製）と消石灰（(株)松川石灰工業所）は比表面積が大きく、珪藻土 SPF 白（昭和化学工業(株)製）は多孔質体であることがそれぞれの特徴である。いずれも建材、樹脂向けの塗料に配合され皮革用仕上げ剤との相性も良かった。香料 20ml に対しそれぞれのフィラー1.0g を混合し、超音波洗浄機中で 30 分間処理を行った。次に、芳香仕上げ配合に準じてそれぞれの試薬を混合し、白色の鞣し革の小片に芳香仕上げを行った。

芳香仕上げ後１週間経過した試料の官能評価を行った。評価は当センター研究職員４名で行い、表１に示すように、香り・手触り・色の３項目を評価項目とした。

表１　官能評価の結果

項目	フィラー無し	フィラー有り		
		乾式シリカ	消石灰	珪藻土
香り	×	△	△	○
手触り	○	△	×	×
色	○	△	×	×

フィラー無しの試料は香料が揮発したため、香りはしなかった。フィラーを添加した試料について、香りは珪藻土が最も強く、乾式シリカ・消石灰は同等であるため、香りの持続性にはフィラーの多孔質性が影響すると考えられる。珪藻土は１～２μm の細孔を有する多孔質体である。香料と珪藻土を超音波で前処理した際、珪藻土の細孔が液体香料を担持し、芳香仕上げ後は細孔から香料が少しずつ揮発すると考えられる。手触りは乾式シリカより、消石灰と珪藻土の方がザラザラした。これは、フィラーの分散に依存する。乾式シリカは二次粒子で細かく分散し、消石灰と珪藻土は乾式シリカより粗い。革表面の色はフィラー由来の色であり、基礎的検討では白色の革を使用したため違いが明らかになった。染料を併用する実用配合時には、白または淡い色以外の適用については問題がないと考えられる。また、スプレーの作業性について、何れのフィラーも塗料に使用された実績があり、スプレーの目詰まりの問題はなかった。香りに着目すると、珪藻土のような無機多孔質体は香りの持続性の制御に有用である可能性が示唆された。粒子径が数十μm になると、革表面の手触りがざらつくため微細なフィラーの利用で表面を滑らかにする、または、ざらついても良い用途を探す必要がある。新たな設備を導入することなく、既存のスプレーブースと塗料を混合する容器さえあれば上記の工程は実施できる。

３.４　芳香仕上げの実用性の確認

基礎的検討の結果をもとに、半裁革で芳香革の試作を行った。基礎的検討では革の小片を使用し実験を行ったが、今回は半裁革を使用した。半裁とは成牛革のように大きな革を背線で二分した革である。試作の様子を図３に示した。香りを付けることには成功したが、基礎的検討と同様、革表面のざらつきの解消が課題である。

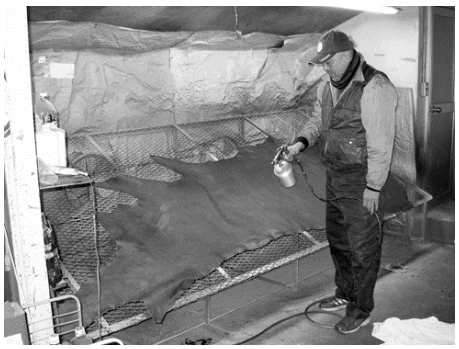


図３　試作の様子

４　結　　論

芳香革の開発に向け、革に対する香り付けの基礎的検討を行った。兵庫県産牛は通常の外国産牛と比べ銀面が硬いため、とくに加脂・再鞣し工程を最適化することにより専用の鞣し技術を確立した。また、芳香仕上げ用の基礎配合を決定し、珪藻土のような無機多孔質体が香りの持続性の制御に有用である可能性が示唆された。また、半裁革で芳香革を試作し芳香仕上げの実用性を確認した。

謝　　辞

本研究は、平成２６年度兵庫県ＣＯＥプログラム推進事業（Ｆ／Ｓ調査ステージ研究）の一部として行った。

（問合せ先　鷲家洋彦）

〔重点領域研究開発・技術改善事業〕

24　ドラムを利用した牛革の藍染め法について

原田　修，桑田　実，西森昭人，鷲家洋彦，松本　誠，森　　勝

1　目　　的

藍染めは日本固有の伝統的な染色法ではないが、明治時代に開国した日本にやってきた外国人が日本中にあふれる藍色に感銘しジャパンブルーと名付けたことからも、藍染めした衣料は日本人には古くから慣れ親しまれた特別な色合いを持っている。藍染めには天然藍を用いる方法もあるが高価であるため、本研究では合成インディゴ（以後インディゴとする）を用いた。

インディゴは粉末状で藍色を呈しているが水に不溶で、そのままでは染色には利用できない。インディゴは還元して還元型インディゴにすると水に溶けるようになり染色に供することができる。

牛革の藍染めは手染めが行われているが重労働で生産性が悪くしかもほぼ表面しか染色されない。そこで本研究では、ドラムを利用する藍染め方法について検討を行った。

2　実験方法

2.1　藍染め液の調製

藍染めは上記したように、インディゴを還元して染色に用いる。還元液を調製するには理論量でインディゴ：ハイドロサルファイトナトリウム（還元剤）：炭酸ナトリウム（アルカリ）＝1：0.7：1.6 が必要である。還元液は容易に酸化されてしまうので、実験では還元剤を過剰（上記比 1：2：2）に入れて行った。また、還元には加熱も必要で 50℃－1 時間、90℃－5 分間を要した。

2.2　ドラムを利用した藍染め

染色する革は北米産ウェットブルーを用いた。ドラム染色では３段階のスケールアップ実験を行った。はじめに直径 30cm（ドラム 1)、ついで 1.2m（ドラム 2)、そして最終的に実用レベルである 3m（ドラム 3）のドラムを用いた。ドラム１ではウェットブルーを 20cm×20cm に打ち抜いて、他は半裁をそのまま入れて藍染めを行った。染色後、十分水洗して pH を調整し、加脂（5%加脂剤＃232（泰光油脂化学工業(株)）を行った。

3　結果と考察

3.1　ドラム１による藍染め

ビーカーに水 1000mL とインディゴを革重量に対して 0.5、1、2、4%および所定量のハイドロサルファイトナトリウムと炭酸ナトリウムを入れて 50℃で１時間加熱して還元液を調製した。そして還元液を革と共にドラムに投入し、50℃、30 分間回転（還元型インディゴの浸透）の後、少量の過酸化水素水を添加（還元型インディゴを酸化→藍色）した。その結果、図１に示すとおり問題なく染色することができ、色の濃さはインディゴ染料濃度に比例しており、様々な色合いの藍色を表現することができた。しかし、４％では濃くなり過ぎて黒色に近くなるため、スケールアップの実験では最も冴えた藍色であった２％の色合いを目標にして行った。



0.5%　　1%　　2%　　4%

図１　ドラム１による染色

3.2　ドラム２による藍染め

次にスケールアップしてドラム 2（図２左）により藍染めを行った。実験方法は上記した方法に若干の変更を加えて下記の通りに行った。

(1)還元液調整（15L バケツ内）

水 10L ＋ インディゴ 1、2、4%に所定量のハイドロサルファイトナトリウムと炭酸ナトリウムを 90℃ ５分で完全に還元

(2) 染色（ドラム内）

還元液 10L＋水 10L ＋ウェットブルー半裁１枚（8kg）を１時間 40℃で回転→過酸化水素 0.5% 30 分間回転で完全に酸化

(3)排液 →水洗

500%以上の水で 20 分間４回洗浄の後蟻酸で pH4 付近へ

本実験の結果、2%インディゴでドラム 1 の結果と同程度に色合いを出すことができた。こ

れらの結果をもとに実用化の実験を行った。

３．３　ドラム３（図２右）による染色

ドラム２と同様の方法でウェットブルー22 枚の藍染めを行った。還元液は容量が多くなったため、小分けしてドラムの横から注ぎ込んだ。還元液を入れて 30 分間回転して色合いを確認し、最終的にドラム 2 のインディゴ２％と同程度の色合いになるように還元液を添加した。その結果、合計で 6%のインディゴが必要であった。このことは、ドラム 3 では直径が大きくドラム内で還元液が激しく攪拌されたこと、およびウェットブルーの枚数が多いため空気を抱き込みながら回転したことが還元液の酸化を早めて染色に寄与できる還元液の量が少なくなったためと考えられた。しかし、実用規模のドラムでも十分藍染めができることを確認することができた。



図２　ドラム２（左）およびドラム３（右）

図３にドラム 3 で染色した革の写真を示す。藍染めでは皮革で使用される他の染料と異なり、写真から認められるとおり皮革の繊維密度の違いや傷等により色むらが顕著に生じる。藍染めの場合、この色むらが藍染めらしい雰囲気を醸しだす。

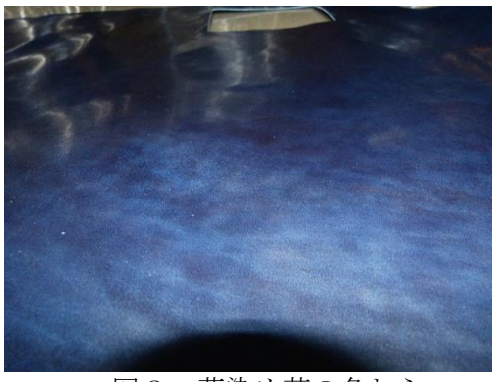


図３　藍染め革の色むら

３．４　藍染め革の分析

藍染めで一番懸念されるのが染色摩擦堅ろう度である。本研究では藍の色をそのまま表現できる透明な仕上げをする必要があるのでカゼイン仕上げをベースにして、染色摩擦堅ろう度対策としてラッカー仕上げを行った。染色摩擦堅ろう度試験（JIS K 6547、クロックメーター使用）の結果を表１に示す。カゼイン仕上げのみでは湿潤試験の汚染が悪くこのままでは製品にできないが、さらにラッカー仕上げを行うと 4-5 級以上の良好な値となった。

また、還元液がアルカリであるためウェットブルーのクロムの溶出が懸念されたが、図４に示したように藍染め前後でのクロム含有量の差は僅かであることが分かった。

表１　藍染め革の染色摩擦堅ろう度試験

	乾燥試験		湿潤試験	
試　　料	汚　染	変 退 色	汚　染	変 退 色
カゼイン仕上げのみ	3-4	4-5	1-2	3
カゼイン仕上げ後グレージング	4	4-5	2-3	3
ラッカー仕上げ	4-5	5	4-5	5
ラッカー仕上げ後空打ち	4	5	5	5
カゼイン仕上げ後グレージング＋ラッカー仕上げ	4-5	5	4-5	5

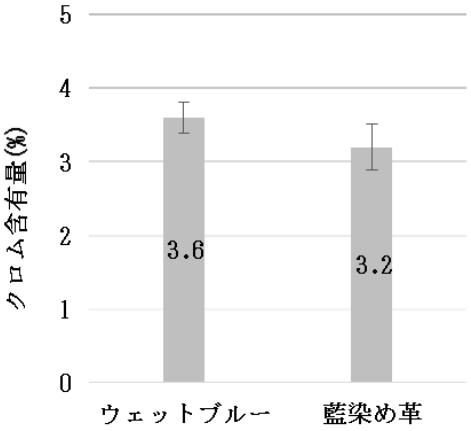


図４　藍染め前後でのクロム含有量

４　結　　論

ドラムにインディゴの還元液を加える方法で藍染めを行うことができた。革には藍染め独特の色むらがあり、ラッカー仕上げにより染色摩擦堅ろう度の湿潤試験が 4-5 級以上になった。さらに、手染めと異なり、革内部まで染色することができた。

謝　　辞

本研究を行うにあたりご協力いただきました伸栄の瀧川拓朗社長ならびに姫路・西はりま地場産業センターの牛尾護氏に感謝いたします。

（問合せ先　原田　修）

〔技術改善研究〕

25　反応染料を用いた皮革染色技術の開発

松本　誠，鷲家洋彦，西森昭人，原田　修，森　　勝

1　目　　的

皮革製造業者が直面している問題として、まず色落ちがあげられる。皮革に関するクレームでは色落ちの割合が大きい。仕上げ工程において厚塗りをすれば、銀面からの色落ちを防ぐことができるが、それでは天然皮革の特色である手触りを損ない、商品価値が低下する。また、断面、肉面側からの色落ちも重要な問題であるが、仕上げでは防げない。そこで、色落ちを嫌う消費者のニーズに対応して、染料の固着性を上げた高堅ろう性革の製造開発が必須であると考えられる。本研究では従来の皮革染色で用いられる酸性染料ではなく、皮革と染料が共有結合により強固な結合を行う反応染料を用い、pH、染色温度など最適な染色条件を検討した。さらに色彩色差計によって染色や色落ちの度合いを数値化して合理的な染料固着の評価を行った。

2　実験方法

2.1　染色工程

成牛のウェットブルー（(株)山陽）を用いて、下記の処方で染色を行った。

① 前処理：
400%　水　30℃　　60 分回転
（6 回転／分）
炭酸ナトリウムで所定 pH 調整
② 染色：
400%　水　55℃もしくは 60℃　60 分回転
（6 回転／分）
1.5%　反応染料（黒色）
10%　硫酸ナトリウム
炭酸ナトリウムで所定 pH 調整
③ 水洗
④ pH 調整
ギ酸で pH4.0 へ調整
⑤ 加脂
400%　水　50℃　　60 分回転
（6 回転／分）
3%　　＃２３２
6%　　デルミノール DF1A
ギ酸で pH3.3 へ調整
⑥ 水洗

2.2　革の染色摩擦堅ろう度測定

JIS K 6547 により、摩擦試験機Ⅰ型を用いた染色摩擦堅ろう度の試験を行った。

2.3　革の染色評価

分光測色計 CM-600d（KONICA MINOLTA）を用いて、SCE 方式、光源：D_{65}、視野：10° で L^*, a^*, b^* とウェットブルーとの色差 ΔE^*ab（CIE1976（$L^*a^*b^*$））を測定した。

3　結果と考察

3.1　60℃で染色した革の染色摩擦堅ろう度

60℃で染色を行った革の pH が染色摩擦堅ろう度に与える影響を図１(銀面)、図２(裏面)に示す。

銀面、裏面どちらとも乾燥試験より湿潤試験の方が等級は高かった。

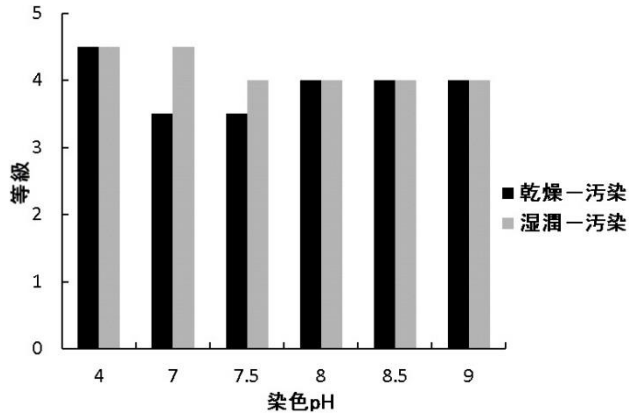


図１　銀面の染色摩擦堅ろう度に及ぼす pH の影響

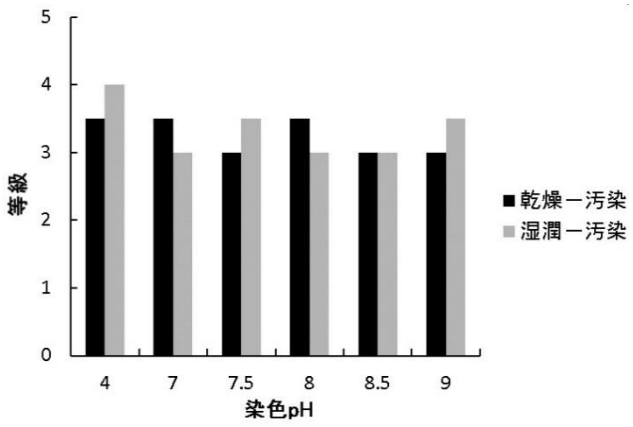


図２　裏面の染色摩擦堅ろう度に及ぼす pH の影響

よく利用される酸性染料では乾燥試験が高い傾向がみられるが反応染料はこれとは逆であった。これは、染料と革がイオン結合でしか結ばれておらず、水によって染料が遊離すること、および綿布に対する革の摩擦が大きくなって、革から綿布に付着する染料の量が増加したことが要因と考えられる。何れにしても、銀面ではいくつかの pH で目標となる染色摩擦堅ろう度４級を達成することができた。この値は酸性染料より良好でほとんどの規格に合格することができる。

裏面では銀面より等級がやや低いが、３級以上の成績が得られた。これで、起毛加工を行っても、３級であれば到達できると考えられる。

３．２　55℃で染色した革の染色摩擦堅ろう度

55℃で染色を行った革の pH が染色摩擦堅ろう度に与える影響を図３に示す。製造上、できる限り低温で染色できるのが望ましく、55℃にまで温度を下げて染色を試みた。

図３に示すとおり 55℃であれば、銀面および裏面共に 60℃で染色を行った際と遜色ない染色摩擦堅ろう度の値が得られるのを確認できた。銀面が裏面よりも染色摩擦堅ろう度が良好なのは 60℃で染色を行った際と同様であった。

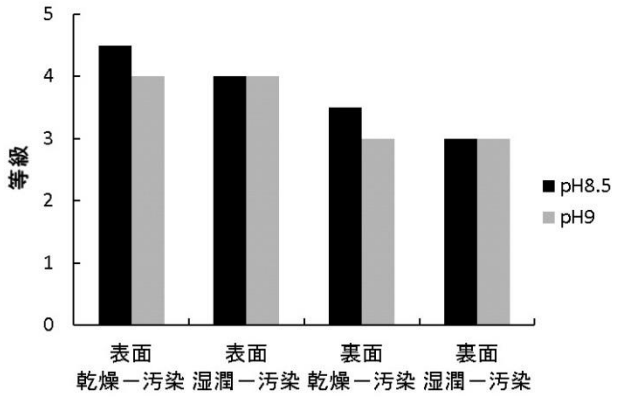


図３　染色摩擦堅ろう度に及ぼす pH の影響

３．３　染色性の評価

次に、反応染料の染着性を判断するため、分光測色計を用いて反応染料で染めた革の色度を測定してその結果を表１に示す。

染色を行っていないウェットブルーでは明度（L*）が 69.2 と高く、ａ*が-5.3、ｂ*が-3.3 であり、これは淡い青色であることを示している。

60℃、pH4 で染色を行った場合、明度が 37.0 まで低下するが、黒色にはほど遠く、染色は不十分であった。つまり酸性側では十分な染色が行えないのが明らかとなった。染色 pH を上げていくに従い、明度が低下していきウェットブルーとの色差が上昇した。これらのことから、反応染料による染色においては、pH を弱アルカリ性まで上げる必要があるのが明らかとなった。

目視で確認すると、60℃、pH8 まで上げると、十分な黒色が得られていた。染色温度を 55℃まで下げるか、染色 pH を 7.5 以下に下げると、目視ではやや黒みが足りないように感じられる。十分な黒色を得るためには、60℃、pH8 以上が望ましいと考えられる。

表１　分光測色計による染色性の評価

染色温度と pH	L*	a *	b *	⊿E*ab
ウェットブルー	69.2	-5.3	-3.3	
60℃ pH4	37.0	0.6	1.5	33.0
60℃ pH7	28.5	-0.8	1.4	41.2
60℃ pH7.5	23.2	-1.5	-1.6	46.1
60℃ pH8	20.9	-0.7	-1.3	48.5
60℃ pH8.5	20.8	-0.6	-0.9	48.6
60℃ pH9	20.2	0.4	0.2	49.3
55℃ pH8.5	22.7	-0.8	-0.7	46.8
55℃ pH9	22.0	-1.0	-1.1	47.4

４　結　　論

染色温度、染色 pH を検討することによって、銀面においては目標である染色摩擦堅ろう度４級を達成することができた。裏面では３級にとどまったが、酸性染料による染色と比較すると高い等級が得られた。

分光測色計による評価によって、十分な黒色が得られる染色温度、染色 pH の条件が明らかとなった。

起毛加工をほどこしても、染色摩擦堅ろう度４級を達成するのが今後の目標となる。染色条件だけではなく、加脂、水洗など他の要素を検討していくことによって、目標を達成したいと考えている。

（問合せ先　松本　誠）

〔経常研究〕

26　非鉛系酸化物薄膜の作製と圧電性に関する研究

泉　宏和

研究背景

電子デバイスなどに広く用いられているチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）は優れた圧電性を有しているが、有害元素である鉛を含むため、「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。鉄酸ビスマス（$BiFeO_3$）は、比較的低い誘電率と大きな自発分極を有することから、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、$LaAlO_3$ を 0 から 40mol%固溶させた $BiFeO_3$ 薄膜をパルスレーザー蒸着法により作製し、その誘電特性と圧電特性の評価を行った。

研究成果

600℃に加熱した Nb ドープ $SrTiO_3$（001）基板上には、いずれの組成でも、エピタキシャル成長した薄膜が得られた。$LaAlO_3$ の固溶量が増すと、面外方向の格子定数が小さくなるとともに、結晶構造が菱面体晶から正方晶に変化し、40mol%の $LaAlO_3$ を固溶させたときに、ほぼ立方晶となった。また、10mol%の $LaAlO_3$ を固溶させたときに、残留分極が大きく、抗電場が小さくなった（図１）。これは、$LaAlO_3$ が固溶することでドメインが微細化し、分極反転に要する電場が小さくなったためと考えられる。さらに、面外方向の圧電応答が大きくなったが、これは、正方晶構造となることで、分極容易軸が面外方向と平行になったためと考えられる。

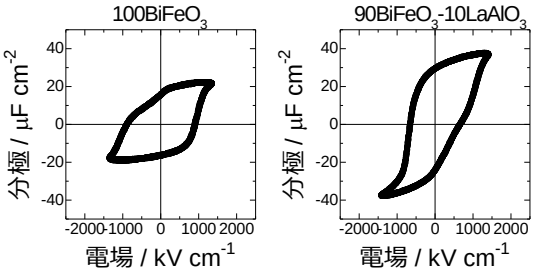


図１　得られた薄膜の電場ー分極ヒステリシス曲線

27　種々の金属炭化物からの放出C KX線スペクトル測定

山田和俊

研究背景

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 52.5 度から 40 度に変更となったため、平成 25 年度は種々の測定条件の再検討を行った。その結果、金属炭化物からの放出C KX線スペクトル測定では積算時間や照射電流等を変更する必要があることが分かった。今年度は、測定したスペクトルを用いて種々の演算を行うためには測定間隔等を統一する必要が有るため、種々の金属炭化物からの放出C KX線スペクトルを測定し、基礎データを得ることを目的とした。

研究成果

図１に、今年度測定した種々の炭化物およびグラファイトからの放出C KX線スペクトルを示す。ピーク位置を比較するとグラファイトが最も長波長側にあり、炭化物のピーク位置はグラファイトよりも短波長側で、4.44 から 4.46 nm にある。この波長域はグラファイトのC KX線における２番目の強度を有する屈曲点近傍であることが分かる。また、六方晶系炭化物は主ピークより長波長側にσ結合由来のショルダーが存在するため、C KX 線スペクトルの形状で炭化物の結晶系を類推することが可能である。なお、当初測定を予定していた TaC, B_4C および NbC は SN 比や他元素の高次線および不純物等の影響で、現在のところ正しいと思われる放出C KX線スペクトルが得られていない。

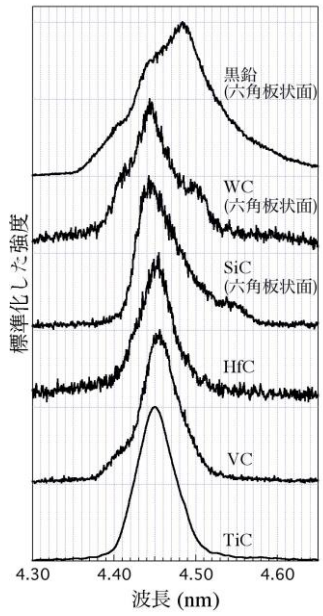


図１　放出C KX線スペクトル

28　交流インピーダンス法による表面処理皮膜の耐食性評価に関する研究

園田　司

研究背景

工業製品の耐食性評価としては、JIS Z2371 に規定されている塩水噴霧試験法などが実施されている。表面処理皮膜の耐食性については、塩水噴霧試験後の試験片における錆の発生状況、皮膜の変色など定性的に評価することが多い。そこで、塩水噴霧試験時間の経過に伴う亜鉛めっき試料の交流インピーダンス測定を行うことにより、めっき外観とインピーダンスの関係を調べる定量的な評価方法について検討した。

研究成果

電解液に 0.4 mol/l 塩化カリウム水溶液を用い、塩水噴霧試験時間の経過に伴う 100kHz～100mHz における亜鉛めっき皮膜の交流インピーダンスを測定した。図１にクロム化成処理した後の亜鉛めっき皮膜の交流インピーダンス測定結果を示す。

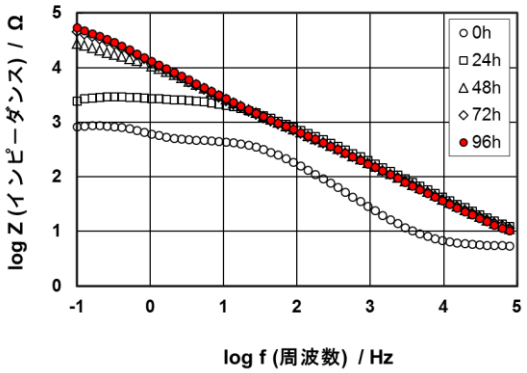


図１　交流インピーダンス測定結果

これより、塩水噴霧試験時間の増大に伴い、インピーダンスが増大する傾向を示し、クロム化成処理により亜鉛めっき皮膜の耐食性が向上することが示唆される。

一方、クロム化成処理をしていない亜鉛めっき皮膜の場合、 塩水噴霧試験 24h 後では、試験前よりもインピーダンスが大きく低下したため、めっき皮膜の溶解が示唆される。

29　表面処理層の特性評価

～ 超微小押込み硬さ試験機（ナノインデンター）を用いためっき膜の硬さ測定と評価 ～

山岸憲史

研究背景

表面処理層の硬さ測定には、マイクロビッカース硬さ試験機（以下 HMV と記す）を用いるが、層が薄い場合は層を突き抜けて素地の影響を受けるため測定が困難となる。非常に小さい試験荷重で測定が可能な超微小押込み硬さ試験機 ENT-1100a／(株)エリオニクス製（以下 ENT と記す）が H25 年度に導入されたので、これを用いた薄膜めっき層の硬さ測定を試みた。本研究は、実用膜厚レベルのめっき皮膜の硬さを測定・評価することを目標として、ENT の特徴把握を進めるとともに、測定データの見方、HMV 測定との相関性等について検討した。

研究成果

耐摩耗性が要求される電気接点用硬質 Ag めっき(膜厚 4μm)を評価対象として ENT および HMV 測定を行い、試験荷重と硬さの関係および測定値のバラツキについて調べた。図１に試験荷重 10～100mN で測定した硬質 Ag めっき（HD）および通常 Ag めっき（AG）の押込み硬さ（H_IT）を示す。また、試験荷重 100～500mN で HMV 測定したビッカース硬さ（HV）も併せて示す。試験荷重 100mN 以上では、荷重が大きすぎるため硬さが低く示されている。25mN 前後の試験荷重における ENT 測定値は、皮膜のみの硬さを反映しており、めっき層の物性評価に利用できることがわかった。本測定の H_IT 値は比較的大きなバラツキを示しているが、これは表面粗さが大きいためで、ごく僅かな表面研磨を施すことにより、標準偏差を 1/5～1/2（平均値は同等）に縮小することができた。

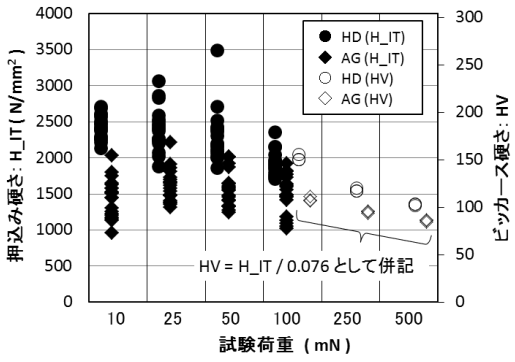


図１　膜厚 4μm の Ag めっきを施した Cu 板の H_IT および HV と試験荷重の関係

30　超微小押込み硬さに及ぼす試料表面形状の影響

山口　篤

研究背景

超微小押込み硬さ試験（ナノインデンテーション）は、三角錐圧子を試料表面に押込み、得られる荷重－変位曲線から押込み硬さを算出する試験であり、超微小領域の硬さ試験に適している。本試験は、負荷荷重と試験領域が極めて小さいため、試験結果が試料の表面形状の影響を大きく受ける。本稿では、表面形状のうち試料の傾斜に着目し、斜角度が押込み硬さに及ぼす影響を調べた。

研究成果

図 1 に、圧子の対称軸方向の傾斜（θ_S）および非対称方向の傾斜（θ_{AS}）を加えたときの圧痕写真を示す。それぞれの組み合わせで圧痕の伸長方向と伸長形状が異なることが分かり、故意に大きな荷重を加えることで圧痕形状を確認し、傾斜角度を推測することができる。図 2 に、試料の傾斜角度と押込み硬さ（H_{IT}）の関係を示す。H_{IT} で比較すると、θ_S=10°は 12100 MPa、θ_{AS}= -10°は 10640 MPa、θ_{AS}=10°は 19400 MPa であり、傾斜なし（θ =0°）の 9500 MPa に対して最大で 2 倍近い値を示した。硬さの誤差を 10 %とするためには、圧子の左右対称方向に対する傾斜（θ_S）が 6 °以下、左右非対称方向に対する傾斜（θ_{AS}）が-8°以上 4 °以下の範囲が望ましい。

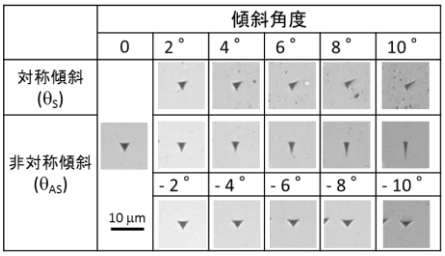


図 1　傾斜角度と圧痕写真

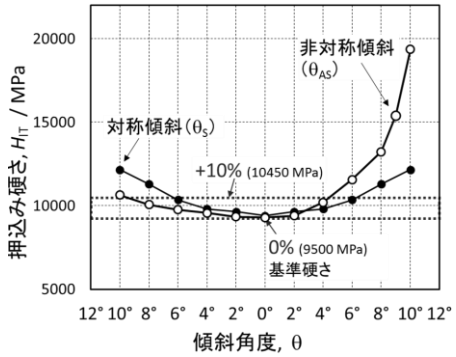


図 2　傾斜角度と押込み硬さ

31　メカニカルアロイングによる Ti の分散強化に関する研究

青木俊憲

研究背景

チタン材料は、軽量、高強度、低弾性率および高耐食性などの優れた特性を示すことから、航空機産業や自動車産業、医療産業などの様々な分野で採用されている。しかし、軽量・高強度用途として利用されているのは、Ti-6Al-4V などのチタン合金であり、分散強化による高強度チタンの開発はほとんど報告がない。そこで本研究では、酸化還元反応を利用した Ti 基複合材料の創製を目的として、Ti、TiO_2 および Mg の粉末をメカニカルアロイング（以下、MA）した後、熱処理や焼結することにより、MgO を分散させた分散強化 Ti を作製し、特性評価を行った。

研究成果

Ti /$x$vol%MgO（x=2～20）となるように Ti、TiO_2 および Mg を秤量した粉末を MA し、その後 600℃で 1h 熱処理した粉末の X 線回折結果を図 1 に示した。MgO が 10vol%以上の試料で MgO の回折ピークが見られ、MA およびその後の熱処理により酸化還元反応が起こり、TiO_2 の酸素が Mg と結合して MgO を生成したと考えられる。図 2 に MA 粉末を 600℃、10MPa で 1h 焼結した焼結体のビッカース硬さ試験結果を示した。MgO の増加に伴い硬さも増加しており、MgO の分散によって強化されていると考えられる。

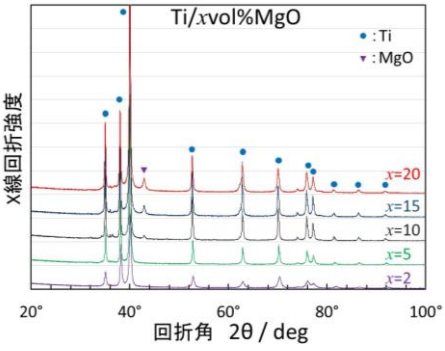


図 1　　MA 粉末の X 線回折結果

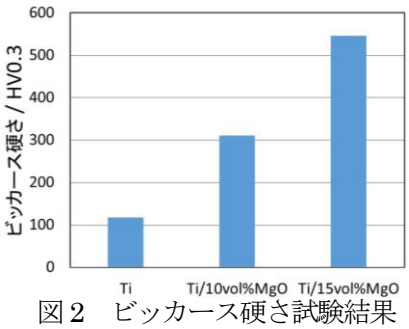


図 2　ビッカース硬さ試験結果

32　Ti-B 系２元合金のメカニカルアロイング

髙橋輝男

研究背景

Ti-B 系混合粉の MA によって生成する Ti-B 化合物について、電子線マイクロアナライザー(EPMA)による BKX 線分光を行い、ホウ化チタンの同定の可能性を検討した。メカニカルアロイング(MA)した粉末および各温度で加熱した粉末について、EPMA による BKX 線測定を加速電圧 15kV、試料電流 0.10μA で行った。

研究成果

Ti-B 系化合物同定のための標準物質の各金属間化合物の BKX 線プロファイルでは､63 および 71Å付近で BKX 線のプロファイルが異なっていた。化合物中における B 濃度の増大に伴ってピークの半価幅は大きくなり、同時に 63Å付近のピーク強度は減少した。この結果、EPMA-BKX 線分光により TiB、Ti_3B_4、TiB_2 および B を判定することが可能であることが分かった。図１は Ti-B 系混合粉(30vol%　TiB 相当)の MA による BKX 線プロファイルの変化および反応熱処理による変化を示す。これからも分かるように、MA 状態では時間の経過により 69～71Åの BKX 線プロファイルに強度の減少が認められた。673K での熱処理では、72ks as-MA 状態と大きな差異は認められなかったが、773K 以上では 70.5～71.5Åに小さな hump が認められた。これは TiB の生成を示唆していた。本研究の結果、EPMA で Ti-B 系の化学状態を明らかにすることが出来た。

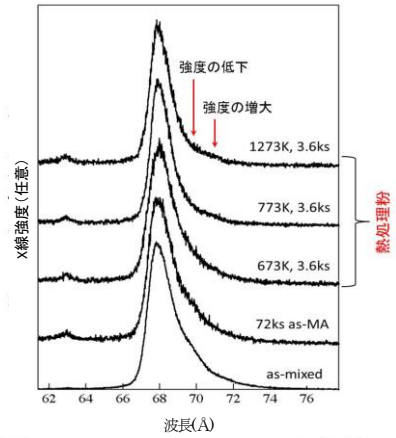


図１　30vol% Ti-B 混合粉の MA および熱処理による BKX 線プロファイル変化

33　近接場蛍光をプローブとする光機能性有機系薄膜の開発に関する研究

石原マリ，瀧澤由佳子

研究背景

近接場光は、通常の光（伝搬光）と異なり物体の極近傍に局在する光である。近接場光を用いることにより、伝搬光では困難な光の波長以下の微小な物質の観察や高空間分解能分光測定が可能であり、その活用が期待されている。昨今、大容量データの高速記録・保存・転送などが要求され、光記録素子などの微小化ならびにその高空間分解能の光機能性評価はますます重要になっている。当センターにおいても、近接場光を用いた光機能性評価技術を確立することが重要である。本研究では、レリーフ形状の凹凸部で蛍光特性が異なる光機能性有機薄膜を試作し、近接場光を用いた蛍光特性評価を試みた。

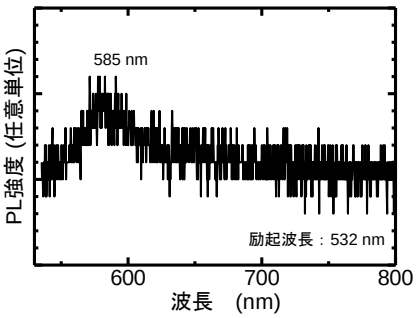


図１　作製した薄膜の近接場蛍光スペクトル

研究成果

フォトクロミック高分子（poly(disperse red1 acrylate)）上に蛍光性有機色素（ローダミン B）を積層した薄膜表面にレーザー光の二光波干渉露光を行い、レリーフ形状（周期 約 1.3μm、高低差約 13 nm）を形成させることができた。この蛍光特性を顕微および近接場蛍光スペクトル（空間分解能：約 1μm および約 160 nm）により評価した。近接場蛍光スペクトルによりローダミン B に基づく 585 nm のピークを観測し（図１）、波長以下の微小領域の蛍光特性を評価できた。顕微蛍光スペクトルにおけるローダミン B に基づくピークは、近接場蛍光スペクトルの場合よりも長波長シフトし 600~670 nm 付近に観測されたことから、薄膜表面（約 160 nm）はローダミン B 単量体、内部（表面から約 1μm の深さまで）はローダミン B 分子が凝集していることが示唆された。

34　ゴム材料の「べたつき感」評価における摩擦振動との関係について

佐伯光哉

研究背景

ゴム系材料に特徴的な触感として「べたつき感」がある。ハンドカート用グリップ材の「べたつき感」を客観的に評価するため、主観値と相関関係が大きい物性の測定方法を検討した結果、指紋を模した凹凸のある触覚摩擦子を使用した時の摩擦力との相関係数（r^2）が大きいことが分かった。これについて摩擦子の走査速度（v）による影響を明らかにするため、相関係数と走査速度、さらに摩擦波形の周波数特性について調べた。

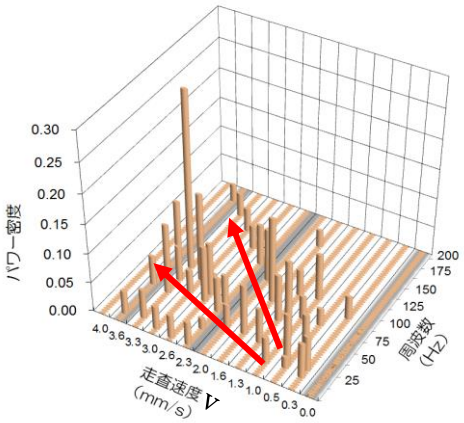


図１　摩擦力波形のピーク周波数分布の走査速度 v の影響

研究成果

「べたつき感」と摩擦力との r^2 について v の影響を調べた結果、r^2 は v =1（mm/sec）の時が最も大きく、v = 2～4 と大きくなるに従って小さくなることがわかった。この結果について、摩擦子の v が変化したときの摩擦力波形の周波数特性を図１に示した。図から v=1.3（mm/sec）までは、20Hz～50Hz 付近にピークが集中しているが、v が大きくなるに従ってピーク周波数は高い周波数の方にシフトしていることがわかる。このピークに示される振動は主に指紋パターンと試料の摩擦現象（スティック＆スリップ）に起因する振動現象であると考えられる。さらに「べたつき感」と摩擦力との相関性を明らかにするため、ヒトの指との摩擦による振動においても同じ周波数特性を示すことを今後の研究で確認する。

35　溶液プロセス用有機半導体材料の開発

平瀬龍二

研究背景

著者らは、有機半導体材料の電子ペーパー駆動用トランジスタ素子への適用を目標に、インクジェット印刷等の溶液プロセスへ応用できる材料として光・電子物性に優れ、安定性の高い（チオフェン／フェニレン）コオリゴマー　(TPCO) をターゲットとし、分子末端モノアルキル置換 TPCO を開発してきた。これを実現するためには優れた溶解性と性能を兼ね備えた材料が必要であり、本研究ではそれを達成できる材料の合成を目指した。

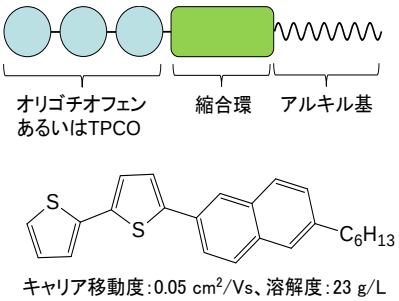


図１　設計した材料の模式図（上）および合成した材料の分子構造（下）

研究成果

これまでの研究において、分子末端モノアルキル置換材料（非対称材料）溶液から作製したキャスト膜はバイレイヤーと推測される構造を形成し、高いキャリア移動度を示すことを明らかにした。他の研究グループでは、縮合環からなる[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene（BTBT）誘導体を開発し、非常に優れた溶解性と性能を発揮する材料であることを報告している。これらの知見を基に、目標を達成できる材料として図１（上）に示す構造を設計した。これまで開発してきた分子末端モノアルキル置換 TPCO（あるいはオリゴチオフェン）に縮合環を組み込むことで芳香族コアの共役系を増大し、高い溶解性を維持したままキャリア移動度の向上を図った。実際に合成した材料の分子構造を図１（下）に示す。室温の THF に対する溶解度は 23 g/L と高く、キャスト膜から作製したトランジスタ素子のキャリア移動度は 0.05 cm^2/Vs と良好であった。

36　異種メディアによる表面仕上げに関する研究

山本章裕

研究背景

バレル研磨法は非常に応用範囲の広い加工法であるが、細い溝や細かい加工部分などは、市販のメディア（研磨石）ではメディアの形状やエッジ部の丸味のため研磨できない場合もある。

そこで、従来のメディアに属さない異種メディアとして、ガラス瓶を粉砕し小片にしたエッジが鋭いカレットと呼ばれる素材を取り上げ、その用途拡大の可能性とバレル研磨特性について検討した。

研究成果

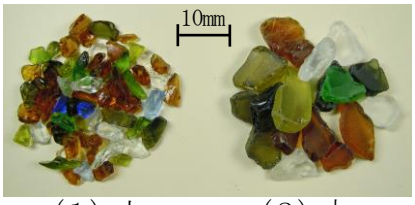
図１は、異種メディアとして使用したカレットで、篩（ふるい）により小（2.5～4.0㎜）と大（5.6～8.0㎜）に分粒したものである。これらのカレットを使用し、タレット回転数 200min^{-1} でアルミニウム合金製の等辺アングルのバレル研磨を１時間行った。

その際の研磨量は、カレット小が約 10㎎、大は約 70㎎ であった。

一方、表面粗さは、カレット小が 0.62μmRa、大は 0.74μmRa であった。

また、アングル隅部の研磨については、カレット大では、隅部に 0.1㎜ 程度の磨き残しが発生するが、カレット小ではほとんど隅までメディアが到達し研磨できることがわかった。

これらの結果により、カレットを使用してバレル研磨が可能なこと、ならびにカレットをメディアとしてバレル研磨した場合の研磨特性が明らかになった。



（1）小　　（2）大

図１　異種メディア（カレット）

37　CFRP の紫外レーザ加工の基礎的研究

岸本　正

研究背景

CFRP を対象とした紫外レーザ加工の実験データは少ない。

そこで、紫外レーザ加工装置を用いて雰囲気ガスの種類と圧力を変えて実験を行い、加工された穴の形状を観察し、各部の寸法を測定した。合成石英の窓を持つ実験容器の中に厚さ 0.25mm の CFRP 板を置き、CFRP 板の熱硬化性エポキシ樹脂部分に、紫外レーザ加工装置の波長 266nm、周波数 10kHz、パルス幅 10ns、出力 100mW の紫外レーザビームを速度 200mm/s で照射し、１パルス当たりエネルギー10μJ で穴を加工した。

研究成果

図１に、実験容器中の雰囲気圧力と穴深さとの関係を示す。図より、穴深さは、真空中の場合が最も深く、次に、空気中、酸素中の順で浅くなり、アルゴン中および窒素中の場合が最も浅くなっている。また、酸素、アルゴンおよび窒素雰囲気の場合、圧力を変化させても、穴深さはほぼ一定であることがわかる。穴の形状から、穴加工に最も適した雰囲気圧力は、真空であり、次いで、空気 0kPa、酸素 100kPa、アルゴン 100kPa と窒素 0kPa となることがわかった。

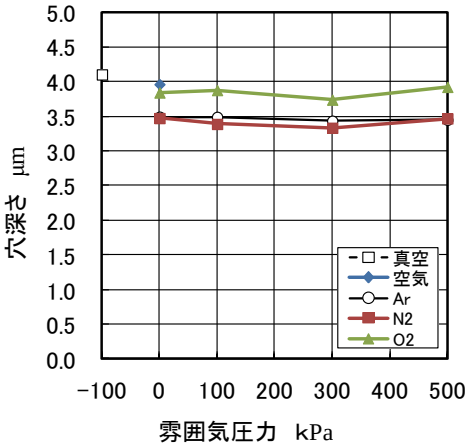


図１　雰囲気圧力と穴深さとの関係

38　オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 のヤング率に及ぼす寸法効果

野崎峰男

研究背景

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の実施が必要である。とくに、構造部材からの試験片の採取による対象機器の強度低下を小さくするためには、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が望ましい。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についての明解な研究例は数少ない。本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 のミニチュア（標点部直径 1mm）およびバルク試験片（標点部直径 6.5mm）を用いて高温低サイクル疲労を実施し、ヤング率に及ぼす試験片寸法の影響を明らかにした。

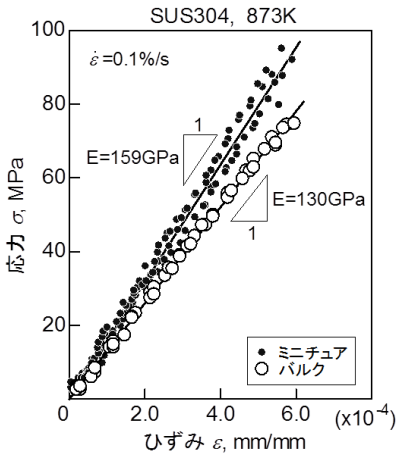


図１　ミニチュアおよびバルク試験片のヤング率

研究成果

図１にミニチュアおよびバルク試験片のヤング率（E）を示す。高温低サイクル疲労試験の条件は、温度 827K、ひずみ速度 0.1%/s、ひずみ波形は両振対称三角波である。図 1 には、ミニチュアおよびバルク試験片ともに試験開始直後の応力-ひずみ関係をプロットした。図 1 から、試験片標点部の直径が小さくなると、ヤング率は大きくなった。ミニチュア試験片の平均結晶粒径とバルク試験片のそれがほぼ等しいとすると、試験片の平行部断面での結晶粒数はそれぞれの試験片で異なる。結晶粒数の相違がそれぞれの試験片の変形能に影響を及ぼすため、ミニチュアおよびバルク試験片でヤング率の差異が生じたと考えられる。

39　小径エンドミル切れ刃の機上成形技術に関する研究

浜口和也

研究背景

小径エンドミルを用いた切削加工では、エンドミル先端部に発生する振れが加工誤差の原因となるだけでなく、摩耗や欠損の増加につながる。しかしながら、高速回転中に振れをゼロにする把持具および把持方法はないため、エンドミルを工作機械に取り付けたまま成形することが求められている。そこで本研究では、放電加工による切れ刃成形の有効性について明らかにするため、電圧などの放電条件が切れ刃の表面粗さに及ぼす影響について調べた。

表１　放電条件

	A	B	C	D	E
IP(A)	15.0	4.5	0	0	0
SV(V)	130	120	160	100	70

研究成果

直径 1 mm の CBN エンドミルに対して、直径 0.2 mm のワイヤーによる放電加工を実施した。主な放電条件は表 1 に A～E で示したとおりで、放電電流ピーク値（IP）、電圧（SV）を変化させて加工した。図 1 は、各放電条件における CBN エンドミルの加工面平均粗さを示したものである。図より、放電条件によって差が生じていることがわかる。放電条件 B～E においては加工面平均粗さが 1～3 μm の良好な加工面が得られており、放電加工による CBN エンドミルの機上成形が可能であることがわかった。市販の CBN エンドミルにおける表面粗さは 0.5 μm 程度であることから、今後は放電条件の検討、研磨加工の追加などによって、切削加工に適用でき、工具寿命を延長できる切れ刃成形に取り組む。

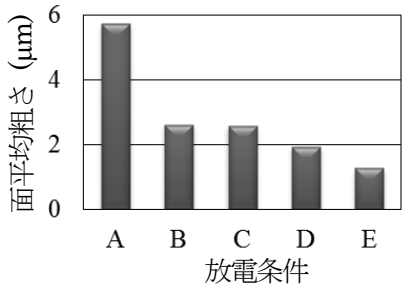


図１　加工面平均粗さの比較

40　２次元検出器によるX線残留応力測定に関する研究

平山明宏

研究背景

近年、２次元検出器を用いたX線残留応力測定に注目が集まっている。２次元検出器による応力測定は、図１に示すように試料からの回折環の形状の一部を直接観察することができるため、従来法（$\sin^2\phi$ 法）と異なり、測定精度、測定時間、広範な測定対象など優れた点が多い。本研究では従来法との比較を行い、２次元検出器による応力測定の利点を明らかにした。

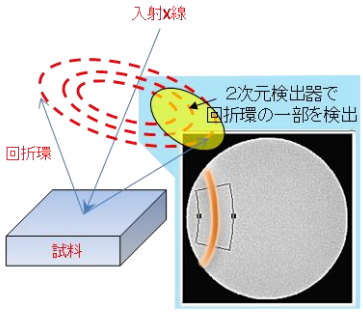


図１　２次元検出器による回折輪

研究成果

表１はＦｅ標準試験片（−503±35ＭＰａ）の残留応力について２次元検出器を用いた方法および従来法によって測定した結果である。測定にはφ1.0 ㎜のコリメーターを用いてＦｅ（２１１）の回折ピークに対して応力測定を行った。これより、２次元検出器を用いた場合、従来法に比べて短時間でかつエラー値の小さい結果が得られていることがわかり、２次元検出器による応力測定の有効性を確認することができた。

表１　Fe 試験片の残留応力測定結果

	従来法（$\sin^2\psi$ 法）		2次元検出器による測定法（2D法）	
測定条件	ψ =63.2°,51.3°,40.7°,25.7°,10.7°		ψ =8°，23°，38°	
照射時間	90sec	180sec	90sec	180sec
測定時間	7.5min	15min	4.5min	9min
応力値（σ_{11}）	−454.7±18.5	−460.7±16.1	−498.4±9.3	−502.9±6.5

41　Kinect センサーによる居室内の人物の行動検知に関する基礎的研究

松本哲也

研究背景

社会の高齢化の進展に伴い、高齢者の見守りが課題となってきている。2 次元距離画像測定用の Kinect センサーは人物の骨格を得ることができ、このような用途に適している。そこで、本センサーを活用して居室内の人物の行動を検知、評価するための基礎技術の検討を行った。

研究成果

Kinect センサーを用い、距離画像ならびに人物の骨格データ（ジョイント数 20、データは画像内での x,y 座標値）を得ることができる。ここでは、距離画像ならびに骨格データを利用して、人物の呼吸の状態を非接触でモニタリングして呼吸の有無を検知するための実験を行った。

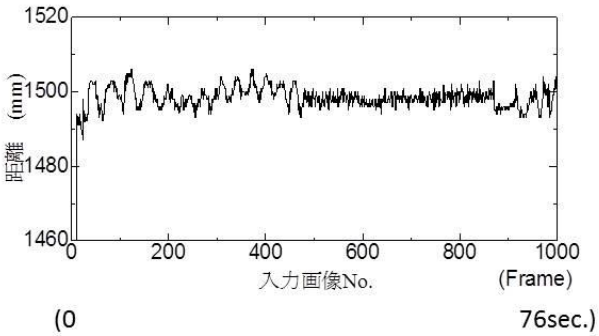


図１　呼吸による胸部の距離変化の測定結果

実験では骨格データを利用し、肩中央ジョイントならびに脊椎骨ジョイントの中間点の周囲 25 点の距離データの平均値を求めた。実験は、人物（50 代男性）が Kinect と正対するように、約 1.5m 離れて壁にもたれて直立して行った。また呼吸の有無による違いを見るため、途中で呼吸を停止させた。測定結果を図１に示す。途中、入力画像 No.480～870 付近で呼吸を停止している。この図より、呼吸の有無を十分検知できることがわかる。また、骨格データが得られなくなる配置について考察し、今後の課題とした。

42　高周波帯での電磁波シールド特性測定装置の評価に関する研究（Ⅱ）

中里一茂，濵谷　毅

研究背景

近年、携帯電話、無線 LAN（2～5GHz）等の高周波を扱う機器が増加し、それらの機器からの電磁波対策のため、シールド特性の評価が重要になっている。そこでギガヘルツ帯でのシールド評価の測定を目的として、平成 24 年度から 1～4.5GHz でシールド特性評価が行える装置の開発を行い、4.5GHz でダイナミックレンジが 80dB の測定結果を得られた。しかし、その装置の問題点として、測定試料の取り付けの困難さがあった。そこで、今回、測定のしやすさを考慮した装置の改良および性能評価を行った。



図１　改良したシールド特性評価装置

研究成果

改良した評価装置の外観写真を図１に示す。筐体を送信側と受信側の２つに分割し、その間に試料を装着できるように改良することで、簡単に試料の設置が可能になった。また、キャスターを設置して容易に移動できるようにした。なお、装置の大きさは幅 2400mm、奥行きと高さは 850mm である。

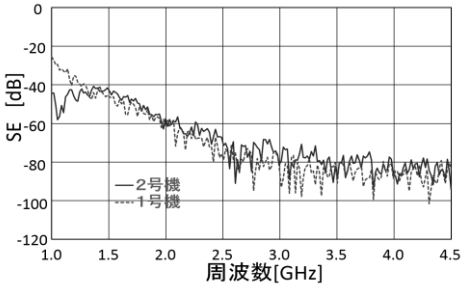


図２　ダイナミックレンジの比較

今回の装置でダイナミックレンジを測定し、前回の装置と比較したところ、図２に示すように良く一致しており、両機でほぼ同じ特性がとれていることを確認した。今後は、さらに高周波（～10 GHz）でのダイナミックレンジや試料のシールド特性を測定し、装置の性能評価を行う。

43　産業用ロボットのための把持物体認識に関する研究

福井　航

研究背景

産業用ロボットに代表されるように、現在は限られたタスクを繰り返すだけのロボットがほとんどであるが、今後は１台で多様なタスクを実行できる能力が要求されるようになると言われている。これを満足する機構として人間の手を模した多指ロボットハンドが注目されている。多指ロボットハンドを利用する場合、多様な持ち方が考えられるため、ロボットハンドがどのように対象を把持しているかという情報を取得する必要がある。本研究では道具としてペンのような棒状物体を持つ場合を例にあげ、接触位置センサの情報をもとに道具の姿勢情報の認識を行った。

研究成果

図１のように棒状物体を把持する場合を考え、物体の軸（３次元の直線方程式）を設定し、その方程式に含まれる５変数を導くことで、道具の姿勢情報とする。しかし、拘束条件（接触位置）の数より変数の数が多いため一般的に解くことができない。そこで遺伝的アルゴリズムを利用して近似解を求めるものとした。評価関数には「接触位置と中心軸の距離 d_i の平均値」と「その標準偏差」の和を利用した。

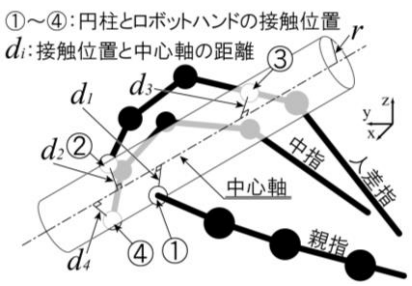


図１　棒状物体の把持モデル

提案手法を評価するためにシミュレータを作成し、φ30㎜、長さ 200㎜の棒を持たせた場合を想定した実験を行った。その結果、軸の傾き誤差は 2.1deg.、ペン先位置での誤差は 0.26㎜、推定に必要な時間は約 3ms であった。以上より、多指ロボットハンドをリアルタイムに制御しながら姿勢推定できることが確認できた。

44　スワイベル装置の活用に関する研究

古谷　稔

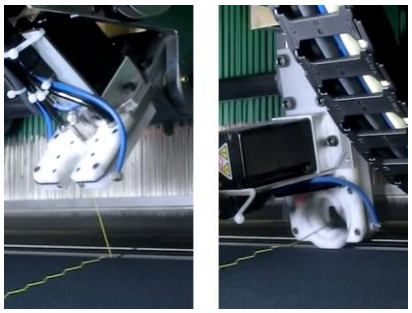
研究背景

播州織の幻の織物、スワイベル織を再現するスワイベル装置（織機に装着）を委託事業等（H20～H25）で開発したが、同装置の活用が期待されている。そこで、同装置を用いた実験を行い活用の道を探った。

研究成果

実験の結果、スワイベル装置に関して、以下の２点を解明した。

スワイベル装置の作動時に織機の速度を落とす※1 必要があるが、この割合が増えると、モーターに負荷が掛かることが懸念されていた。スワイベル装置の作動の割合を全体の 66.6%（通常運転とスワイベル作動※1 を交互運転）とした時、約 30 分程度の運転で、温度管理センサーが作動し織機が緊急停止した。40%の割合（３回の通常運転にスワイベル織を 1 回）の運転では、織機は停止しなかったことから、スワイベル織の意匠設計に制限のあることが分かった。次に、運転中にスワイベル装置のボビンの糸が無くなると織機を停止するが、停止しないで継続運転するため、意匠通りの柄にならない。これについては、ボビンの羽の色を変えてセンサー感度を調整した。



待機中　　作動中

図１　スワイベル装置

本技術については、日本繊維機械学会の技術賞を受賞するとともに、口頭発表、ポスターセッション、記念講演、学会誌への掲載などを行い、高い評価を受けている。今後の課題は、連続した織物を制作し、スワイベル織物として、製品評価を受ける必要があると考えられる。

※１　スワイベル装置とは、予備減速の空打ちと本作動との織機の２回転で一回分のスワイベル織を構成する。

45　織物の遮熱性評価技術の開発

藤田浩行

研究背景

暑熱対策としての遮熱繊維および遮熱性生地の開発に注目が集まっている。しかし、織物等繊維製品の遮熱性評価に関する規格は存在しない。そこで、織物等シート状材料の遮熱性を簡易かつ短時間で評価できる装置を開発し、遮熱性の定量化を試みた。

研究成果

装置は、カトーテック(株)製の精密迅速熱物性測定装置（KES-F7）の一部を活用することで開発した。試料上部 50mm に熱源である 200W の遠赤外線ヒーターを、試料下 100mm に熱電対を内蔵した黒色シートを配置した。試料を透過した熱線は黒色シートを加熱するため、その温度を計測することで遮熱性評価を試みた。図１に４種類の試料の温度変化を示す。遮熱率は“試料なし” を基準に、加熱 5 分後から 5 分間における上昇温度を基に定義した。その結果を表１に示す。織物の規格や素材の異なる試料の遮熱性を簡易な装置で評価することができた。

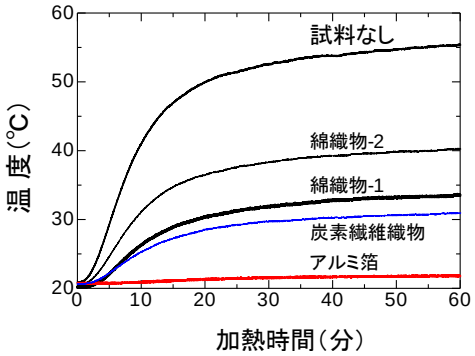


図１　開発装置における温度変化

表１　織物等の遮熱率

	綿織物-1	綿織物-2	アルミ箔	炭素繊維織物
遮熱率(%)	65.00	44.17	99.17	72.25

46　顔料染色による無糊製織の検討

佐伯　靖

研究背景

これまで見本作成のための顔料染色技術や摩擦に強い顔料染色技術を検討したが、無糊経糸として製織時の摩擦や毛羽の発生については、十分な検討がされていない。無糊経糸として利用可能な顔料染色糸の品質を評価し、製織への利用を検討した。

研究成果

表１に示すように、顔料染色により糸の強度および摩耗強さは向上し、バインダー率 10%において、伸び４％の保持と毛羽の削減が可能であった。顔料染色糸では、摩擦により顔料の脱離が糸の切断より早く起こるため、抱合力評価として、荷重 2.94N、摩擦 3000 回における顔料の脱離を検討した結果、バインダー率 10%、160℃、３分の熱処理において、顔料の脱離が抑制され、製織時の摩擦に耐えうることが明らかになった。

表１　顔料染色糸の強伸度および毛羽数、摩耗強さ

顔料 5%	バインダー率 (%)	引張強さ		3mm 毛羽 (本/10m)	摩耗強さ(荷重 5.88N) 切断 (摩擦回数)	抱合力(荷重 2.94N) (摩擦回数)
		強度(N)	伸び(%)			
原糸(綿 40s)		0.28	6.2	43	636	―
赤	10	0.32	4.5	0	2826	3000
青	10	0.32	4.8	1	2571	3000
黄	10	0.32	4.0	0	5723	3000

47　綿繊維からのエタノール製造における糖化と発酵の同時処理技術研究

中野恵之

研究背景

繊維廃棄物からエタノールを製造する工程は、糖化工程と発酵工程がある。現状では糖化工程終了後に発酵工程に進むが、この糖化と発酵を同時に行うことを目的とした。

研究成果

糖化用酵素のメイラーゼ（ファルマ㈱製）6g/L、発酵用のドライイーストであるサフ-インスタント（オリエンタル酵母工業㈱製）8g/L を酢酸と酢酸ナトリウムにて pH4.4 に調整した 300ml の反応液を用意した。

反応は 40℃の恒温槽にて温調したフラスコにて行い、綿廃棄物は播州繊生産にて発生した耳糸屑（綿 100%）を 2g 投入した。図１に糖化発酵同時反応時の糖生成量とエタノール生成量及び糖化工程のみにおける糖生成量を示す。糖化発酵同時反応においては、糖はほとんど検出されず、時間とともにエタノールが生成していることがわかる。同条件において糖化工程のみを行った場合は時間とともに糖が生成していることから、同時反応では糖が生成するとすぐに酵母の働きによってエタノールが作られていることがわかる。この結果から糖化発酵同時反応は可能であり糖の生成とほぼ同時にエタノールの生成が行われることが確認できた。

この研究成果から繊維廃棄物からのエタノール製造において製造工程の簡略化が可能となりコスト低減に寄与すると考える。

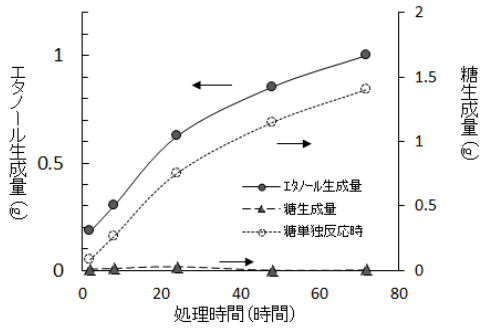


図１　糖化発酵同時反応時の糖生成量とエタノール生成量及び糖化単独反応時の糖生成量

48　製品異物・不具合解析データベースの精度向上に関する研究

東山幸央

研究背景

近年、製品への異物混入が大きな社会問題となっている。企業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の低減に非常に有効であり、関心が高いテーマである。今年度は、データの蓄積を引き続き行うと共に、異物や不具合発生の要因解析の迅速化を目指し、昨年度まで蓄積してきた製品異物・不具合解析データベースの検索精度の向上を検討した。

研究成果

有機物主体の異物は、昨年度の検討により FT-IR のユーザーライブラリ機能にて検索が可能であるが、無機物主体の異物は、FT-IR のユーザーライブラリ機能では帰属が困難な上、元素分析機器（SEM-EDX）にライブラリ機能が無いため、Microsoft Access を用いて独自の異物分析用データベース（図1）を作成した。

これにより元素分析結果からの検索が可能となった他、異物の画像ファイル・赤外スペクトルと関連付けることで、異物の分析結果を、より多角的な視点から解析することができ、不具合発生要因の推定精度向上が期待できる。

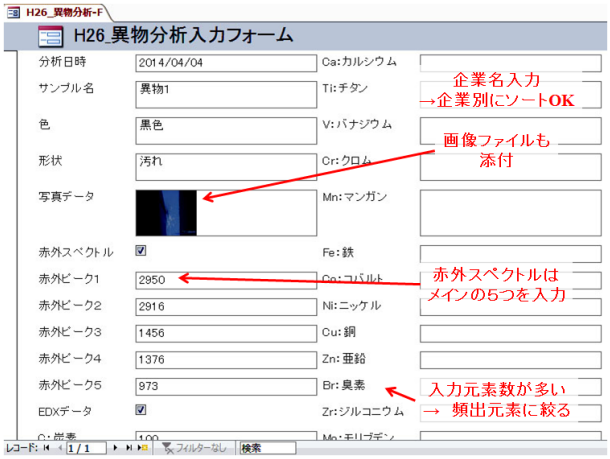


図1　異物分析用データベース入力画面

49　天然植物繊維の産業利用に関する研究

～紡績糸のクリープ特性評価方法の開発～

礒野禎三

研究背景

現在では地球環境への配慮、特に CO_2 の排出量削減が大きな課題となっている。ゴム産業においても、再生可能な天然植物資源の利用が進められている。タイヤやブレーキホース等のゴム製品では、補強材として繊維が用いられている。この補強用繊維は、初期には綿糸が用いられていたが、その後高性能な石油系の合成繊維の開発により綿糸は用いられなくなった。綿糸は再生可能な天然植物資源であることから、再度タイヤコードとして使用の可能性について検討する。本研究では、強度部材としての評価に不可欠なクリープ破壊に対する評価技術の開発を行い、綿糸のクリープ強度を評価した。

研究成果

綿糸のクリープ試験は、高荷重時は万能材料試験機で、低荷重時は静荷重による試験機で行うことができた。しかしながら、非常にばらつきが大きく、綿糸の改良を行わないと産業用途には使用困難であると考えられた。

農産物である綿を紡績して生産される綿糸は品質のばらつきが非常に大きく、工業用途に使用するには品質を安定させる必要があることが明らかとなった。そこで綿糸の品質を安定させるために、繊維製品に要求される太さや風合いのために行われている撚糸技術によるクリープ特性のばらつきの改善について検討を行う予定である。

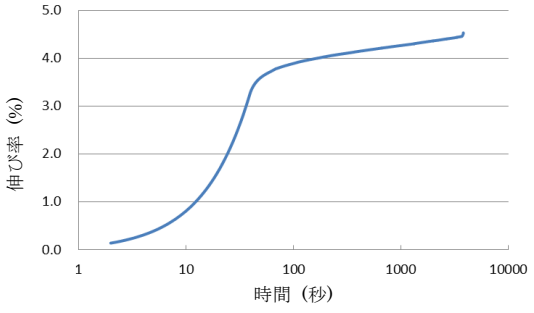


図1　クリープ試験結果

50　牛毛ケラチンの特性評価に関する研究

森　　勝

研究背景

皮革産業では、牛毛は薬品を用いて脱毛され、汚泥や排水処理費用の増加をもたらしている。

そこで、皮革排水汚泥削減および副産物の有効利用を目的として牛毛に含まれるケラチンの抽出を行い、その特性について検討した。

研究成果

還元法で抽出したケラチンの FTIR 測定の結果、システインのイオウにスルホ基が結合した S-スルホケラチンであることが確認された。

S-スルホケラチンとグリセリンの水溶液からキャストフィルムを作成した。抽出温度の異なる S-スルホケラチンの機械的強度を測定すると図 1 のとおりとなった。抽出温度 40～60℃の S-スルホケラチンフィルムの引張強度は約 8MPa であるが、70℃になると低下した。抽出温度 80℃のフィルムは強度が弱すぎて測定できなかった。また、抽出温度が高いほど、伸びは大きくなった。

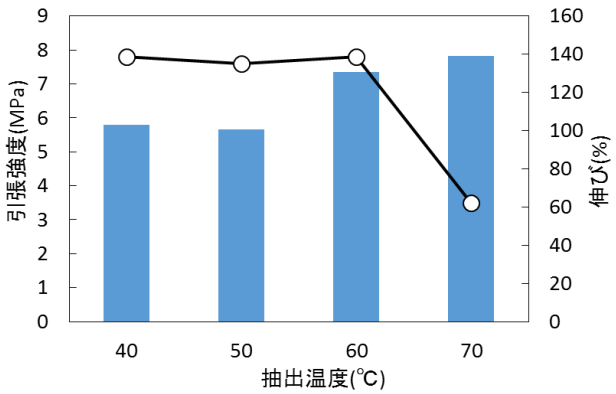


図 1　抽出温度とケラチンフィルムの引張強度、伸びの関係（ケラチン／グリセリン＝5/1）
○：引張強度、　：伸び

51　皮革用自己修復塗装技術に関する研究

西森昭人

研究背景

皮革素材に関するトラブルは、革の色落ち・色移りや表面の傷など仕上げ塗膜に関するものが多い。その中でも表面の傷は不良品やクレームの対象となり、傷の発生しない塗装が求められている。単に傷付かない為には、硬く厚く塗装すれば良いが、そうすると柔軟な革との剛軟度差により、変形時に塗膜に亀裂が発生し実用的でない。そこで、塗膜の内部分子構造が柔軟で復元力のあるものを利用し、生じた傷を自動的に修復する「自己修復機能」を有する塗膜を作製することにより、表面に生じた擦り傷を再塗装することなく修復する仕上げ塗膜を作製する技術が有効である。昨年はバーコーターにより膜厚を変えてコーティングし、自己修復塗膜の特性を調べた。今年は、実際の皮革製品塗装に応用できるように、スプレー塗装による自己修復塗装技術について研究した。

研究成果

他の産業分野で使用されているスプレー塗装用自己修復剤を転用し、塗装回数を変えて膜厚の異なる試料を作製した。いずれの場合も革と塗膜との密着性は良く、180 度折り曲げても塗膜に亀裂は生じなかった。表面を真鍮ブラシで傷付けても、浅い傷は直ちに回復して消滅した。傷の様子を観察するために、硬いステンレスブラシで深く傷付けて SEM で撮影した結果を図 1 に示す。自己修復塗膜のある左側の傷が浅いのに対して、自己修復塗膜のない右側では、傷が深くなっている上に全体が荒れているのが観察された。

今回用いた自己修復剤は、柔軟かつ密着性が良く、皮革素材への有効性が確認できた。

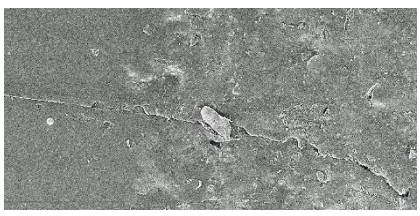


図 1　傷の SEM 写真
左側：自己修復塗膜あり
右側：自己修復塗膜なし

52　革材料の芳香仕上げに関する研究

鷲家洋彦

研究背景

国産の天然皮革製品は色落ち等の基本性能を満たした上で新たな付加価値が求められており、今後もその傾向が続くと考えられる。本研究では、芳香革の開発を目的として天然皮革の銀面に芳香仕上げを行い、電子顕微鏡観察および官能評価を行った。

研究成果

香り成分は揮発性の物質が多く、芳香層の形成から時間が経過すると香りは弱くなった。そのため、香りを持続させることを目的に香料と多孔質体の珪藻土を併用した。最初に、柑橘系の液体香料を 2 倍量の珪藻土に担持させ、ラッカー仕上げ剤に所定の割合で配合した。次に、クロム鞣しの天然皮革の銀面にスプレーで芳香仕上げを行った。

図１に示すように、銀面上に数十 μm 径の珪藻土を観察することができ、凝集せずに分散していることがわかった。また、官能評価の結果、珪藻土の細孔に入った香料が徐々に揮発することにより、香りの持続時間の制御に役立つ可能性が示唆された。

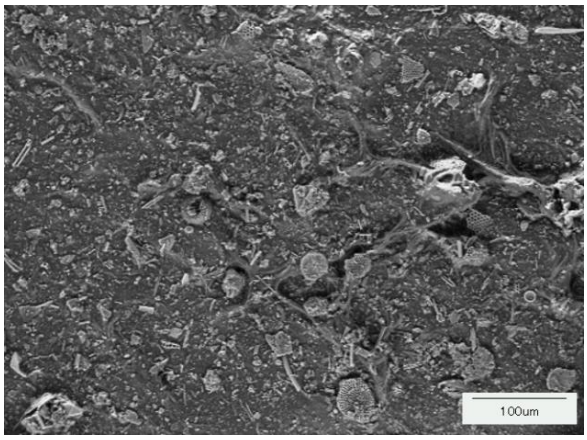


図１　銀面の電子顕微鏡写真

53　皮革に関する試験方法の比較

松本　誠

研究背景

JIS 原案作成委員会では皮革の試験方法に関する JIS の改訂作業が行われている。改訂では ISO の仕様にできる限り合致させる予定である。これは皮革に限らず、全ての JIS においてその方向性で改訂が行われている。現在は革試験方法（JIS K 6550）が審議されている。そこで、JIS K 6550 の各試験方法について、JIS 法と ISO 法で試験を行い、分析結果がどれだけ異なるか検討した。

表１　皮革に関する主要な JIS の一覧

JIS K 6550 革試験方法 厚さ、引張強さ、伸び、引裂強さ、 耐水度、吸水度、液中熱収縮温度、 水分、全灰分、脂肪分、可溶性成分、 可溶性灰分、皮質分、なめし度、 クロム含有量、pH
JIS K 6545 革の耐屈曲性試験方法
JIS K 6547 革の染色摩擦堅ろう度試験方法
JIS K 6548 革の銀面割れ試験方法
JIS K 6552 衣料用革試験方法
JIS K 6555 革の仕上膜のはく離強さ試験方法

研究成果

皮質分、クロム含有量では試験方法による有意差は認められなかった。

水分、可溶性成分、引裂強さは有意水準 5%で有意差が認められた。水分は JIS 法では 20℃、65%で状態調節を行うが、ISO 法では 23℃、50%で状態調節を行うので、湿度差が理由だと考えられる。可溶性成分は、ISO 法では抽出時間が短いのが原因だと考えられる。引裂強さは、JIS 法では最大荷重を計測するが、ISO 法では平均荷重を計測するのが理由だと考えられる。JIS K 6550 の審議はまもなく終了し、革の染色摩擦堅ろう度試験方法を審議する予定である。

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24号

（平成２７年版）

平成２７年１１月１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

２７産Ⓣ１－００３Ａ４