ISSN　0918-0192
CODEN:HKSHEQ

兵庫県立工業技術センター研究報告書

第２６号

平成２９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２６号

目　次

有機材料系

1　高性能ディスプレイ用有機半導体の超臨界下合成技術の開発　〔戦略的基盤技術高度化支援事業(サポイン)(近経局)〕　平瀬龍二，本田幸司，石原マリ　吉岡秀樹　1

2　フッ素樹脂と異種材料の強力接合を実現する熱アシストプラズマ処理装置の開発［兵庫県COE成長産業育成支援枠 応用ステージ研究］　柴原正文，長谷朝博，本田幸司　5

3　自己組織化を利用する光機能性薄膜の開発に関する研究　［経常研究Ａ］　石原マリ　7

4　プラスチック表面の質感制御に関する研究　［経常研究Ａ］　佐伯光哉　8

5　セルロースナノファイバーの化学修飾に関する研究［経常研究Ａ］　平瀬龍二　10

無機材料系

6　ランタンシリケートを用いた中温作動型SOFCの実用化に向けた研究開発　［研究成果最適展開支援事業(A-STEP)ﾊｲﾘｽｸ挑戦ﾀｲﾌﾟ(JST)］　吉岡秀樹，坂尾光正，石原嗣生　11

7　プラセオジムを発光中心とする高輝度UV-C発光材料の創製　［経常研究Ａ］　石原嗣生　14

8　高配向熱分解黒鉛(HOPG)からの放出C KX線スペクトルの観測角度依存性 ～分光器の設置角度を基準とした測定とデータ整理～　［経常研究Ａ］　山田和俊　15

9　非鉛系酸化物薄膜の作製と圧電性に関する研究　［経常研究Ａ］　泉　宏和　16

10　アパタイト型ランタンシリケート薄膜の合成とイオン伝導特性評価　［経常研究Ａ］　坂尾光正　17

食品･バイオ系

11　県産酵母からの尿素非生産性株の育種　〔技術改善研究事業〕　原田知左子，吉田和利　今井岳志，井上守正　18

金属材料系

12　メカニカルアロイングと酸化還元反応を利用した酸化物分散強化Tiの開発　〔技術改善研究事業〕　青木俊憲，園田　司，岸本　正　兼吉高宏，山口　篤，山田和俊　21

生産技術系

13　ニッケルチタン合金の小径エンドミル加工における摩耗抑制に関する研究　〔科学研究費助成事業 基盤研究Ｃ(日本学術振興会)〕　浜口和也，平山明宏　23

14 レーザ加熱を利用した嵌合に関する研究 岸本　正，山本章裕，平山明宏 25
〔一般研究開発助成(天田財団)〕

15 切削加工による微小金型の製作 〔重点領域研究推進事業〕 安東隆志，平山明宏 30

16 低剛性電極を用いた放電加工の高性能化に関する研究 山口　篤 34
［経常研究A］

電子･情報技術系

17 ロービジョン者用ディスプレイのための２波長対応回折光学素子の作製 〔科学研究費助成事業 基盤研究C(日本学術振興会)〕 瀧澤由佳子 35

18 パーソナル・ホビー分野への超小型センサ活用に関する研究 瀧澤由佳子，松本哲也 38
〔重点領域研究推進事業〕 才木常正，兼吉高宏
三浦久典，原田　修

19 実環境測定による屋外環境の三次元モデル化に関する研究 金谷典武 40
［経常研究A］

20 電圧駆動型高分子アクチュエータの基礎研究 ［経常研究A］ 福井　航 41

プロダクトデザイン系

21 時間変化を考慮したエルゴノミクスデザインシステムの開発 平田一郎
〔科学研究費助成事業 基盤研究C(日本学術振興会)〕 42

繊維技術系

22 意匠性を付与した炭素繊維複合糸織物の開発 〔技術改善研究事業〕 藤田浩行，古谷　稔，佐伯　靖 44
東山幸央，中野恵之，礒野禎三
近藤みはる

23 炭素繊維複合糸織物を用いた立体成形品開発に関する研究 藤田浩行，古谷　稔，佐伯　靖 48
～接合および切断技術の開発～ 〔重点領域研究推進事業〕 東山幸央

24 特殊素材を織り込む技術を含む織物開発とその用途開発に関する研究 古谷　稔 53
［経常研究A］

25 綿繊維廃棄物からエタノール製造における連続処理技術開発 中野恵之 54
［経常研究A］

26 ESP法ナノファイバーの衣料用途への適用検討 ［経常研究A］ 東山幸央 55

皮革技術系

27 合成タンニンを用いた非クロム鞣しに関する研究 原田　修，鷲家洋彦，松本　誠 56
〔技術改善研究事業〕 西森昭人，森　　勝

28 ケラチン複合体の生分解性に関する研究 ［経常研究A］ 森　　勝 58

経常研究Ｂ

29	蒸米水分簡易測定法の開発と製麹工程管理への応用に関する研究	井上守正	59
30	マイクロエックス線ＣＴスキャナーを用いた食品の内部組織観察法に関する検討	吉田和利	59
31	ニッケル代替めっき皮膜の耐食性に関する研究	園田　司	60
32	表面処理層の特性評価　～表面性状の測定～	山岸憲史	60
33	最小二乗法による６自由度磁気浮上システムの力学パラメータ推定法	安東隆志	61
34	はんだミニチュア疲労試験片用の軽量・小型伸び計の試作	野崎峰男	61
35	マイクロX線CTスキャナーによるその場荷重試験機の開発	平山明宏	62
36	単繊維の呈色反応による繊維鑑別の検討	佐伯　靖	62
37	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の改善に関する研究(その２)～	礒野禎三	63
38	インクジェットプリントレザーを用いた皮革二次加工製品の開発	西森昭人	63
39	セルロースナノファイバーを充填剤として用いた皮革への応用	松本　誠，長谷朝博	64
40	芳香革向けにおい成分の調査研究	鷲家洋彦	64

〔戦略的基盤技術高度化支援事業(サポイン)(近経局)〕

1　高性能ディスプレイ用有機半導体の超臨界下合成技術の開発

平瀬龍二，本田幸司，石原マリ，吉岡秀樹

1　目　　的

1.1　はじめに

半導体の主流は、過去・現在においてもシリコンやゲルマニウムなどの無機材料であり、例えばトランジスタとして電子素子、情報記録・記憶素子に欠かせない存在であることは周知の通りである。トランジスタはその作用が発見されてから半世紀以上のおよそ 60 年になるが、最近、「有機ＥＬディスプレイ」などでよく話題にのぼる「有機半導体」の歴史も意外に古く、最初に有機化合物の半導体特性が確認されてから半世紀を超える [1]。しかし、その実用性（性能）の低さゆえに長年マイナーな存在であった。ところが、1970 年代の“導電性高分子ポリアセチレン”の発見 [2]をきっかけに研究は加速し、近年では、無機系半導体に迫る特性も報告されている。

有機半導体をトランジスタとして利用する場合を考えると、性能（動作速度）では無機半導体には及ばないが、用途を考慮すれば実用化可能な性能を持つ材料が開発されてきている。有機半導体を用いるメリットとしては、①無機（シリコン）トランジスタと比較すると低温雰囲気で大きな面積のデバイスが作製できるため（印刷等）、大幅にコストダウンできる可能性がある、②プラスチックフィルム上に作製することが可能なため、無機半導体では考えられなかったような柔軟（フレキシブル）で軽量なデバイスにすることができる、③トランジスタの構造が単純であるため、作製工程が簡単で要するエネルギーが低い、などが挙げられる。実用化には安定性や耐久性など改善しなければならない課題もあるが、有機半導体のこれらの特徴を活かした「フレキシブルエレクトロニクス」（例えば、軽くて薄く、丸めて持ち運びできるディスプレイ）の実現が大いに期待されている。

1.2　研究目的

上記のような有機半導体材料を合成する有機反応は、一般的に有機溶媒中で実施されるが、これらの有機溶媒は反応後不要となるため環境に負荷を与える物質を排出するという負の側面を有する。この問題の解決には、有機溶媒を用いない系で反応を実施する方法が考えられる。例えば、反応媒体として超臨界状態の二酸化炭素の利用が挙げられる。しかし、これまでに超臨界二酸化炭素中で有機半導体材料を合成した例はない。本研究の目的は、有機溶媒を用いることのない環境負荷の低い有機半導体の合成技術を開発することである。

1.3　超臨界状態の流体について

一般的に物質は「固体」・「液体」・「気体」の状態で存在している。「固体」とは一定の形を持ち、これを維持できる状態を指し、構成する原子、分子の配置が一定のものである。「気体」は流動性に富み（原子、分子の配置が不定）、密度が低く、定まった形のないものである。これらに対して「液体」は原子、分子の配置がほぼ一定距離を保ちつつ流動性も持ち、一定の体積を持つものである。「気体」と「液体」では密度がほぼ３桁異なっているが、その境界は曖昧である。臨界点を超えた非常に圧力の高い状態では、「気体」とも「液体」とも区別のつかない状態が出現し、この状態は「超臨界流体」と呼ばれている。超臨界状態では「気体」のように分子運動は活発で、「液体」のような大きな密度を持っている。すなわち「気体」のような拡散力と「液体」のような溶解力を併せ持っていると言える。この特性を活かした工業的応用を目指した開発が進んでいる。

二酸化炭素の臨界点（臨界温度：31.1 ℃、臨界圧力 7.38 MPa、密度 0.464 g/cm^3）は他の物質と比較して低いために取り扱いが容易で、さらに常温付近であることより熱による被溶解物の損失等の心配がないことから工業的応用が期待され、洗浄や抽出の分野において開発が進んでいる [3]。これらの理由から、本研究では有機溶媒の代替として超臨界二酸化炭素を選択し、その流体中での合成技術開発を進めることとした。

2　実験方法

2.1　原料

原料試薬は、東京化成工業(株) および Sigma-Aldrich から特級あるいは高純度のものを購入し、そのまま使用した。水は蒸留したものを使用した。

2.2　実験装置の構成および圧力容器

液状の二酸化炭素を送液し、二酸化炭素を超臨界状態とすることのできる装置（日本分光製）は神戸天然物化学(株)に設置されている。本装置を用い、超臨界二酸化炭素（$scCO_2$）中での合成実験を行った。実験に用いた装置の構成および圧力容器を図１に示す。液化二酸化炭素ボンベ（純度 99.9995 %、サイホン管付）から CO_2 送液ポンプにより CO_2 を送液した。系内の圧力調整は背圧レギュレーター（自動圧力調整弁）により行った。圧力容器（高速液体クロマトグラフ（HPLC）用パーツを流用）は三方分岐を介して図１に示すように接続した。

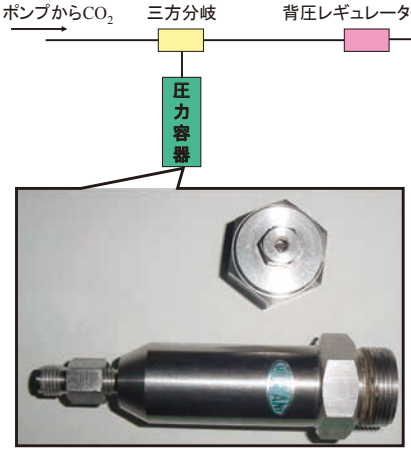


図１　装置構成および 30 ml 圧力容器

２.３　$scCO_2$ 中での合成

圧力容器に原料（ハロゲン化アリールやアリールボロン酸）、触媒、塩基等を仕込み、加圧に耐えられるようにしっかり蓋を閉じた。容器温度が室温の状態で圧力が 7 MPa を超えるまで CO_2 を送り、その後容器に巻き付けたリボンヒーターにて所定温度まで加熱した。背圧レギュレーターにより圧力を 14 MPa に調整し、マグネチックスターラーにて容器内の反応混合物を撹拌しながら所定時間反応を行った。反応終了後、圧力容器温度を室温まで下げ、圧力を常圧に戻した。容器内容物をテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、不溶物をろ過により除去した後、HPLC により組成を分析した。HPLC 測定条件は表１の通りである。

表１　HPLC 分析条件

		東京化成工業製
カラム	:	Kaseisorb LC ODS (4.6 × 150 mm)
カラム温度	:	40 ℃
検出	:	UV 254 nm
溶媒･流速	:	MeOH 1.0 ml/min

３　結果と考察

３.１　Suzuki カップリング反応について

ハロゲン化アリールとアリールボロン酸とのクロスカップリングにより炭素－炭素結合を形成し、非対称ビアリールを生成する反応が Suzuki カップリング [4]であり、有機半導体材料の合成にも良く活用されている。Suzuki カップリング反応は主に有機溶媒中で実施されるが、$scCO_2$ 中での実施例も報告されている [5]。この先行例では、単一芳香環（ベンゼン環）同士のカップリングを行っているが、本研究ではこの文献の反応条件を参考にし、$scCO_2$ を媒体（共溶媒としてメタノールを使用）として複数の芳香環を有する化合物同士の Suzuki カップリング反応による有機半導体材料の合成を行った。

３.２　反応条件の探索とその結果

市販されている試薬（2T-1Br6Hx : 5-Bromo-5'-hexyl-2,2'-bithiophene 、 DBT-2Bo : Dibenzothiophene-2-boromic acid ）から Suzuki カップリングで合成できる有機半導体材料として DBT2T-1Hx を設計し（図２参照）、種々の条件で合成した。得られた反応混合物の組成は HPLC で分析した（分析条件は表１に記載）。合成条件および反応混合物の組成を表２に示す。

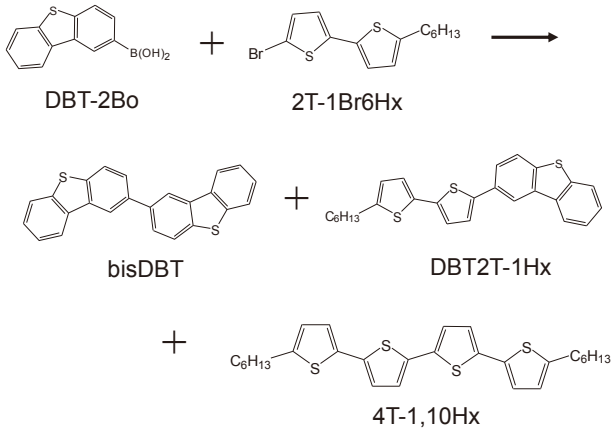


図２　DBT2T-1Hx の合成反応

Run1 は比較のため、有機溶媒中で行った反応である。48 時間反応を行い、76 %の収率で DBT2T-1Hx を得た。Run2 は $scCO_2$ 中で 2 時間反応を行った結果である。Run1 と遜色のない収率（67 %）を得た。Run3 および 4 では、Run2 の再現実験などを行ったが、DBT2T-1Hx の収率は Run2 を下回った。Run4 では DBT2T-1Hx の収率は 44 %と低下している反面、原料のホモカップリング体である bisDBT および 4T-1,10Hx の生成量が増大した。あらためて

表２　反応条件および反応混合物の組成

Run	溶媒	触媒 添加量	塩基	温度 (℃)	時間 (h)	圧力 (MPa)	反応混合物の組成(%、HPLCにより分析)				
							DBT-2Bo	2T-1Br6Hx	bisDBT	DBT2T-1Hx	4T-1,10Hx
1	CPME : 1 H2O : 1	$Pd(PPh_3)_4$ 3 mol %	Cs_2CO_3	110	48	常圧	6.9	7.5	6.8	75.9	0.3
2	CO2 : 29 MeOH : 1	$Pd(CH_3COO)_2$ 1.3 mol %	K_2CO_3	120	2	14	12.9	7.0	5.3	67.4	2.2
3	CO2 : 29 MeOH : 1	$Pd(CH_3COO)_2$ 2.2 mol %	K_2CO_3	120	2.5	14	14.1	7.5	7.8	59.4	3.1
4	CO2 : 29 MeOH : 1	$Pd(CH_3COO)_2$ 4 mol %	K_2CO_3	120	2	14	19.1	12.5	10.3	44.3	4.3
5	CO2 : 29 MeOH : 1	$PdCl_2$(dppf) 4 mol %	K_2CO_3	120	2	14	4.9	0.3	17.1	55.1	15.6
6	CO2 : 29 MeOH : 1	$NiCl_2$(dppf) 4 mol %	K_2CO_3	120	2	14	53.5	46.2	0.0	0.1	0.0
7	CO2 : 29 MeOH : 1	PEPPSI™-IPr catalyst 4 mol %	K_2CO_3	120	2	14	7.7	0.1	13.3	54.9	10.2
8	CO2 : 29 MeOH : 1	PEPPSI™-IPr catalyst 4 mol %	t-BuOK	120	2	14	8.0	0.1	12.8	58.8	11.4
9	CO2 : 29 MeOH : 1	PEPPSI™-IPr catalyst 0.4 mol %	t-BuOK	120	2	14	17.6	11.8	5.2	58.2	2.3
10	CO2 : 29 MeOH : 1	PEPPSI™-IPr catalyst 0.04 mol %	t-BuOK	120	2	14	34.2	24.6	1.8	37.3	0.3
11	CO2 : 29 MeOH : 1	PEPPSI™-IPr catalyst 0.04 mol %	t-BuOK	120	6	14	9.4	3.5	2.8	79.6	0.9

2T-1Br6Hx(3.3 mmol/L)に対して、1.1倍molのDBT-2Boおよび2倍molの塩基を使用した

$PdCl_2$(dppf) : Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladium(II)Dichloromethane Adduct

$NiCl_2$(dppf) : Dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]nickel(II)

PEPPSI™-IPr catalyst : (1,3-Diisopropylimidazol-2-ylidene)(3-chloropyridyl)palladium(II) dichloride

合成条件を見直してみると、触媒量の増加に伴い、DBT2T-1Hx の生成量は低下し、ホモカップリング体の生成量は増大していることがわかった。Suzuki カップリング反応のメカニズムからこの傾向の原因を考察した。図３に示す Route A が Suzuki カップリング（クロスカップリング）反応の経路である [5]が、Route B の

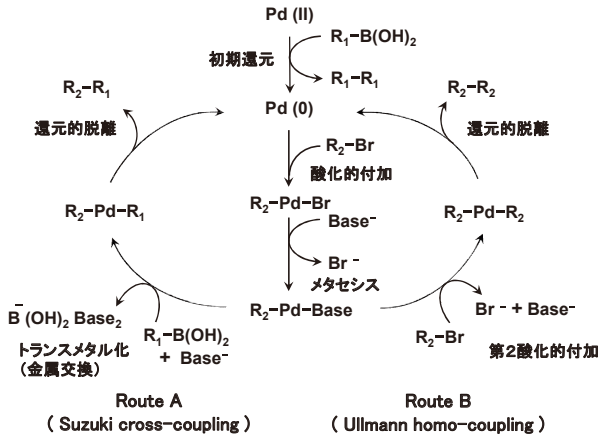


図３　Suzuki カップリング反応の機構

Ullmann タイプのホモカップリング反応 [6]も同時に起こるため、4T-1,10Hx が生成する。初期還元された Pd(0)に 2T-1Br6Hx が酸化的付加し、塩基によるメタセシスが起こるところまでは同じ経路であるが、Route A より Route B のほうが遅いため、触媒量が少ない時（図３の R2-Pd-Base の生成量が少ない時）は Route A を辿り易く、触媒量が多い時は R2-Pd-Base（図３）が多く生成し、Route B を辿る確率が上がる（4T-1,10Hx が多く生成する）と考えた。またアリールボロン酸（本反応では DBT-2Bo）も Pd(0)によりホモカップリングを起こす [7]ため、bisDBT が生成している。

Run5～8 では、触媒量を一定にして触媒および塩基の種類の影響を調べた。配位子を有するパラジウム(II)触媒において目的物を高い収率で得た（Run5、7、8）。ニッケル(II)触媒ではほとんど反応は進行しなかった（Run6）。触媒として PEPPSI™-IPr catalyst（(1,3-Diisopropylimidazol-2-ylidene)(3-chloropyridyl) palladium(II) dichloride）、塩基として t-BuOK

（カリウム tert-ブトキシド）を用いた場合（Run8）に比較的高い目的物収率が得られ、副生成物の生成は比較的低く抑えられていた。

先述の考察のように、反応基質に対する触媒量の低減がホモカップリング体などの副生成物の生成を低減すると推測できるため、PEPPSI™-IPr catalyst－t-BuOK の触媒－塩基系で触媒量を減らして反応を行った（Run9、10）。推測通り触媒量の低減とともにホモカップリング体やその他の副生成物の量は低減した。DBT2T-1Hx の収率も低下しているが、原料は多く残っており、反応時間の延長により良い収率が得られると推測した。この系で時間を延長して反応を行ったところ、6 時間の反応（Run11）で目的物収率がおよそ 80 %と有機溶媒中での結果（Run1）を超える結果を得ることができた。

4 結　論

超臨界二酸化炭素中において、Suzuki カップリング反応を用いた有機半導体材料の合成条件を確立することができた。有機溶媒中での合成と比較して、短時間で高い収率を得ることができた。本合成技術は他の有機半導体材料の合成に適用可能である。

謝　辞

本研究は、平成 23～25 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、神戸天然物化学株式会社、国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センターとの共同プロジェクトとして実施した。

参 考 文 献

1) H. Akamatsu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, Nature, 173, 168–169 (1954)
2) H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 16, 578-580, (1977)
3) W. Leitner, Acc. Chem. Res., 35, 746–756 (2002)
4) N. Miyaura, and A. Suzuki, Chem. Rev., 95, 2457–2483 (1995)
5) R.R. Fernandes, J. Lasri, M.F.C.G. da Silva, A.M.F. Palavra, J.A.L. da Silva, J.J.R.F. da Silva, and A.J.L. Pombeiro, Adv. Synth. Catal., 353, 1153–1160 (2011)
6) S. Santra, P. Ranjan, S.K. Mandal, and P.Kr. Ghorai, Inorg. Chim. Acta., 372, 47–52 (2011)
7) M.A. Aramendia, and F. Lafont, J. Org. Chem., 64, 3592–3594 (1999)

（問合せ先　平瀬龍二）

[兵庫県 COE 成長産業育成支援枠 応用ステージ研究]

2　フッ素樹脂と異種材料の強力接合を実現する熱アシストプラズマ処理装置の開発

柴原正文，長谷朝博，本田幸司

1　目　　的

フッ素樹脂は、①滑り性が良い、②耐薬品性が高い、③撥水撥油性が高い、④耐熱性に優れている、⑤誘電特性に優れている等、機械的・化学的・熱的・電気的に優れた高機能材料である。しかし、接着性が悪い（剥離しやすい）という大きな欠点を持つため、利用範囲が制限されている。フッ素樹脂の接着性の問題を解決できれば、優れた特性を持つフッ素樹脂の用途を大幅に拡大できる。

当センターと大阪大学は、「大気圧プラズマ＋熱」による表面改質と表面硬化との相乗効果を利用し、フッ素樹脂の中でも最も接着性が乏しいポリテトラフルオロエチレン（PTFE）と異種材料を、危険な薬液処理や接着剤も使用することなく、強力に接着する熱アシストプラズマ処理を開発し特許出願している[1)]。しかし、既存のプラズマ処理装置では、ガス置換型であるため大量処理ができず、処理面積が小さいため、実用レベルで試験をすることが難しい。また、投入電力によりプラズマ処理時の温度調節を行っているため、精密な温度制御ができない。

そこで、問題点を解決し、熱アシストプラズマ処理の実用化を加速するために、大気開放型プラズマ処理装置の開発で実績のある明昌機工（株）との３者の共同研究により、大気開放型、大面積処理かつ外部加熱で表面温度を調節が可能なプラズマ処理装置を開発することとした。

2　実験方法

2.1　既存装置によるプラズマ条件の精査

本プロジェクトでは、新規のプラズマ処理装置の試作と平行して、既存のプラズマ処理装置により、投入電力と表面温度の関係を調査した。試料として、PTFE シートから 35 × 35 mm のサイズにカットしたものを使用した。この試料をアセトンおよび純水中で 1 分間超音波洗浄器により、超音波洗浄を行い、PTFE 表面の脱脂を行った。洗浄後、エアガンで窒素ガスを吹き付けることにより、試料表面の乾燥を行った。PTFE シートをステージに保持するために、一回り小さく 30 × 30 mm に切り分けた Si ウェハ上にポリイミド製両面テープ（連続使用温度 260℃）を介して PTFE シートを貼り付けた。

図 1 に使用した置換型の大気圧プラズマ処理装置の電極部周辺拡大図を示す。10 Pa まで減圧し、大気圧まで He ガスを導入した後、棒状電極とアルミ合金製の試料ステージとの間に高周波電力を投入することにより、容量結合プラズマを発生させた。電極を絶縁体（アルミナ管）で覆うことにより、誘電体バリア放電を利用して安定なグロー放電を得た。

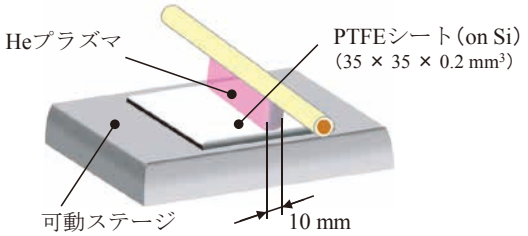


図１　大気圧プラズマ処理装置の電極部周辺

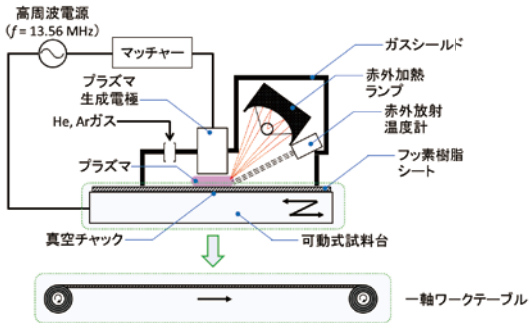


図２　新規プラズマ処理装置の概念図

2.2　新規プラズマ処理装置の試作

図２に新規試作するプラズマ処理装置の概念図を示す。本装置には、簡易的なガスシールドが可能な遮蔽壁を設けた他、大面積処理が可能なように可動式試料台を装備し、赤外加熱ランプ（以下、ヒーター）を設置して PTFE シートの表面温度を外部加熱によって増加させる機構とした。また、プラズマ処理中の PTFE シートの表面温度をリアルタイムに測定・記録できるように赤外線放射温度計を設置した。

3　結果と考察

3.1　既存装置によるプラズマ条件の精査

既報[1)]では、投入電力の制御により 65 W でプラズマ処理すると表面温度が 260℃になるこ

とをサーモラベルで確認していた。しかし、試作するプラズマ処理装置では、ヒーターによる外部加熱によって表面温度を増加させる。そこで、既存のプラズマ処理装置にもヒーターを設置し、投入電力を一定にして（25 W に固定）、スライダックによりヒーターに印加する電圧を制御して、赤外線放射温度計で測定した PTFE 表面温度の調節結果を図３に示す。

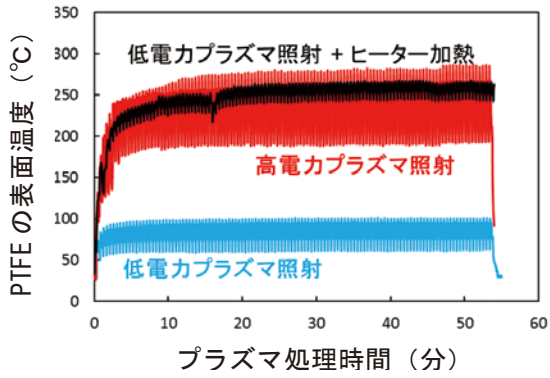


図３　プラズマ処理中の試料表面温度の推移

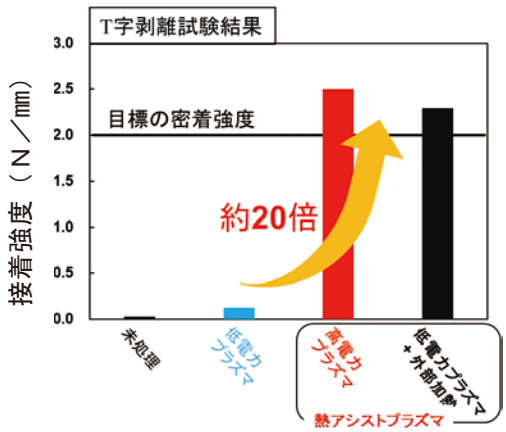
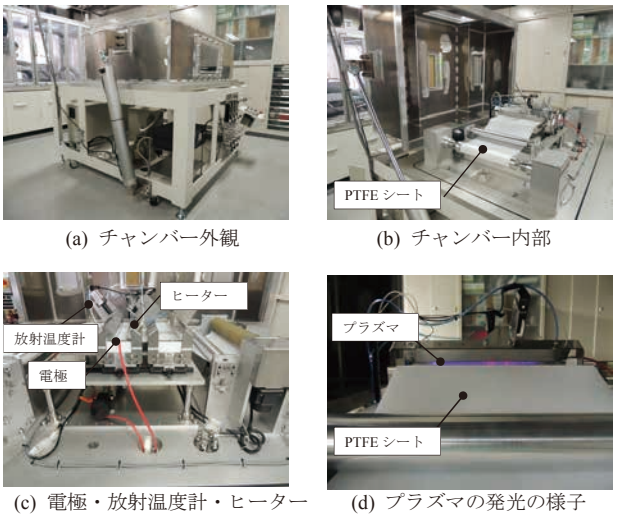


図４　ブチルゴムと接着後の T 字剥離試験

低電力プラズマ照射（25 W）と同時にヒーターで加熱することによって、表面温度を高電力プラズマ照射（65 W）の場合と同様に約260℃まで温度上昇できることを確認した。そして、上記処理が高電力プラズマ（65 W）と同様の効果を示すかどうかを、処理後の PTFE をブチルゴムと接合し T 字剥離試験によって確認した結果を図４に示す。低電力プラズマ照射（25 W）と同時にヒーター加熱した場合も、2.0 N/mm 以上の高い密着性を示し、ゴムが材料破壊した。このことから、低電力プラズマ照射（25 W）と同時にヒーター加熱した場合も、高電力プラズマ（65 W）と同等の効果が得られることを確認した。

３.２　新規装置によるプラズマ条件の精査

通常、He プラズマの発光はピンク色から紫色を呈する。しかし、新規装置ではプラズマ発光領域の一部分において白色に時々変わったことから、大気中酸素の侵入による弊害が疑われた。そこで、処理後の PTFE をブチルゴムと接合し T 字剥離試験により、酸素の混入量の閾値を調査した。酸素濃度 0.002%では、高い密着力で接合し、剥離試験中にゴムが材料破壊した。しかし、酸素の混入量が増加するにつれて密着強度が低下し、0.5%以上になると全く接合しなくなった。この結果より、熱アシストプラズマ処理において酸素濃度は非常に重要であることが明らかになった。よって、当初は大気開放型の大型プラズマ処理を試作し、大面積化＋大量処理を計画していたが、大気開放型を断念し、新規プラズマ処理装置の設計変更を決断した。具体的には、ガスシールドから Roll to Roll 機構全体を覆うチャンバーを作製し、チャンバー内をガスで満たした状態でプラズマ処理する構造を採用した。図５（a）～図５（d）に試作したプラズマ処理装置の写真を示す。



(a) チャンバー外観　(b) チャンバー内部

(c) 電極・放射温度計・ヒーター　(d) プラズマの発光の様子

図５　試作したプラズマ処理装置の写真

４　結　　論

大面積対応プラズマ処理装置の開発に至った。しかし、その過程で完全に大気開放型にすることは難しいと判断し、プラズマ処理する空間を局所的にガス置換する機構を付与した。実用化に向けて、処理ムラ発生の要因を究明していく。

参 考 文 献

1) 大久保雄二，石原健人，柴原正文，長谷朝博，本田幸司，山村和也：特願 2015–175199

（問合せ先　柴原正文）

〔経常研究A〕

3　自己組織化を利用する光機能性薄膜の開発に関する研究

石原マリ

1　目　　的

有機色素 J 会合体は、数十～数百の有機色素分子がれんが積みのように規則正しく配列した構造を採る分子集合体であり、写真フィルムの増感剤などに広く応用されてきた。優れた選色性、強い蛍光性、高速光応答性を有することから、近年では、色純度のよいカラーフィルターや光通信用の光スイッチなどへの応用が期待されている [1]。有機色素 J 会合体は、LB 膜、無機材料や高分子材料との複合薄膜などとして報告があるものの、これらは J 会合体以外の凝集体を含んだり J 会合体の構造が均一でない場合が多く、均一な構造の J 会合体からなる薄膜の作製が望まれている。

高分子ブロック共重合体は、一般的に、互いに非相溶な単量体が重合してそれぞれのブロックを形成し、各ブロックは相分離してそのサイズに応じた周期構造を自己組織的に形成する。本研究では、高分子ブロック共重合体の自己組織化を利用する新たな方法による有機色素 J 会合体形成の可能性について検討した。

2　実験方法

高分子ブロック共重合体として、poly(styrene-b-4-vinyl pyridine)（数平均分子量　793000:35000　;　Polymer Science Corporation　製）（以下 PS-P4VP と示す）、有機色素としてスクアリリウム色素 S2087（FEW Chemicals 製）を用いた。

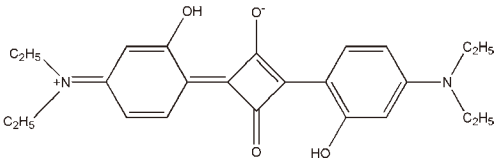


図 1　S2087 の化学構造

それぞれを所定の濃度でクロロホルムに溶解させて混合し、40℃で 60 分間、400 rpm で撹拌して水色透明溶液を得た。これを 1 ml 採取し EtOH を 1 ml 加えふりまぜると溶液は少し白濁した。これを Si 基板上に滴下してスピンコート法により薄膜（以下 PS-P4VP/S2087 と示す）を作製した。薄膜における S2087 J 会合体形成について知見を得るために蛍光スペクトルを測定した。試料に照射するレーザー（λ=532 nm）スポットは ϕ1 μm 程度であり、約 50 μm×50 μm の領域の複数箇所を測定した。

3　結果と考察

PS-P4VP/S2087 の代表的な蛍光スペクトルを図 2 に示す。PS-P4VP/S2087 において、”測定点 1 ”においては S2087 単量体に基づく蛍光（約 660 nm）のみが認められ（図 2　a)、”測定点 2 ”および”測定点 3 ”においては S2087 単量体および S2087 J 会合体に基づく蛍光（約 770 nm）を観測し、S2087 単量体および J 会合体の形成が考えられる（図 2　b および c)。S2087 スピンコート膜の場合にはほとんどの測定点において単量体のみの蛍光が観測されたのに対し、PS-P4VP/S2087 においては、S2087 J 会合体に基づく蛍光が複数の測定点で観測された。このことから、S2087 と PS-P4VP との複合化は、S2087 J 会合体形成に効果があることがわかった。

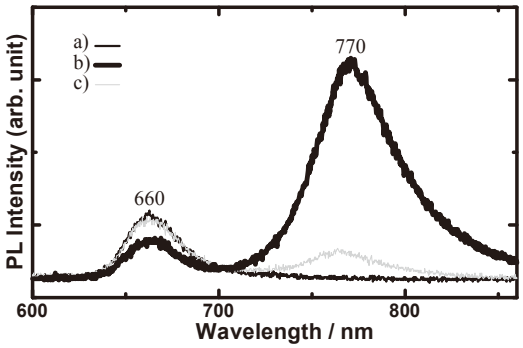


図 2　P4VP/S2087 の蛍光スペクトル

4　結　　論

S2087 J 会合体の作製方法として、S2087 と高分子ブロック共重合体（PS-P4VP）との複合化は有効であることを見出した。今後、複合薄膜作製条件の最適化を検討し、均一な構造の有機色素 J 会合体からなる薄膜の作製を目指す。

参 考 文 献

1) 例えば、三沢和彦,　応用物理, 69, 1401–1411 (2000)

（問合せ先　石原マリ）

〔経常研究A〕

4　プラスチック表面の質感制御に関する研究

佐伯光哉

1　目　　的

身の回りにある情報機器、自動車、日用品、インテリアなどの製品の多くに使用されるプラスチックは本来の表面と異なる質感を創り出すための加工がよく見られる。これは加飾と呼ばれるもので、その一つとして金型に付与したミリメートルサイズの凹凸パターン、例えばドーム状凹凸の配列パターン、レザー表面の凹凸を模したパターンを成形時にプラスチックに転写する技術は「シボ」として広く知られている。しかしミクロンオーダーの凹凸パターンとプラスチック成形品の表面特性、質感(触感、視覚感)との関係を数値的に明らかにした研究は少ない[1)]。そこで、サンドブラスト加工により段階的にミクロンオーダーの凹凸を付与した金型を用いて熱プレス成形により凹凸を転写し、成形品表面の転写性、質感に影響する物性である摩擦特性、光沢について評価したので報告する。

2　実験方法

2.1　試料作製方法

凹凸を転写するための入れ子金型は厚さ 1 mm のステンレス板（SUS430、鏡面仕上げ）を使用し、サンドブラスト加工により凹凸を５段階の表面粗さに仕上げたものに未処理も含めた６種類の金型を用いて試料を作製した（表 1)。

表１　試料の種類

入れ子金型の表面粗さ: Ra(μm)	鏡面	0.25	0.5	1.0	2.0	4.0
試料名	S0	S1	S2	S3	S4	S5

プラスチック材はポリスチレン (PS)、ポリプロピレン (PP)の２種類を用いた。金型の凹凸パターンのプラスチックへの転写は図 1 に示すように、試料厚 3 mm の平板成形用金型に、凹凸を付与した入れ子金型としてはめ込み、熱プレス成形により金型温度を 210 °C に設定して行った。これにより２種類のプラスチック材料で、表１に示すように凹凸が段階的に異なる６種類のシート状の試料(厚さ 2 mm)を作製した。

2.2　物性測定

成形したプラスチック試料の転写性を評価するため(株)ミツトヨ製、サーフテスト/SV-3000S4 を使用して表面粗さ Ra を計測した。

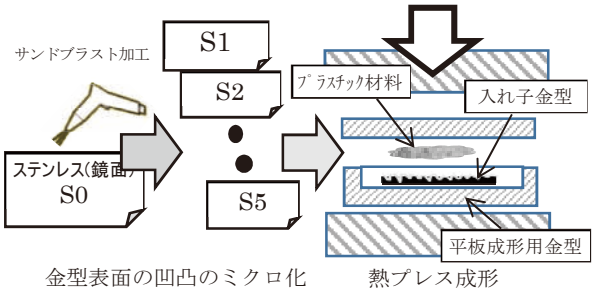


図１　試料の作製方法

物性評価として摩擦特性、表面反射特性を計測した。摩擦特性(静止摩擦力、動摩擦力)は、(株)トリニティーラボ製 TL201Ts 型および触覚摩擦子(指紋パターンのあるゴム製摩擦子)を使用し、垂直荷重 50 g で測定した。反射特性は、スガ試験機(株)製光沢計を使用し、入射角θ(受光角も同じ)を 60 °、75 °で測定した。

3　結果と考察

凹凸を転写した PS 試料の表面写真を、転写元の金型表面と比較したものを図２に示した。さらに、PS および PP 試料の表面粗さを測定して転写元の金型と比較した結果を図３に示した。

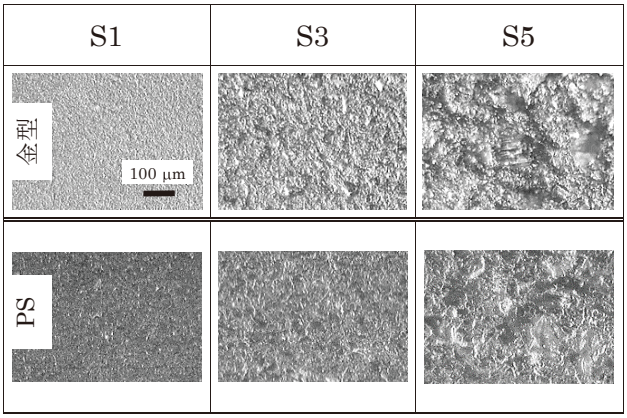


図２　金型表面とそれを転写した PS 表面の光学顕微鏡写真

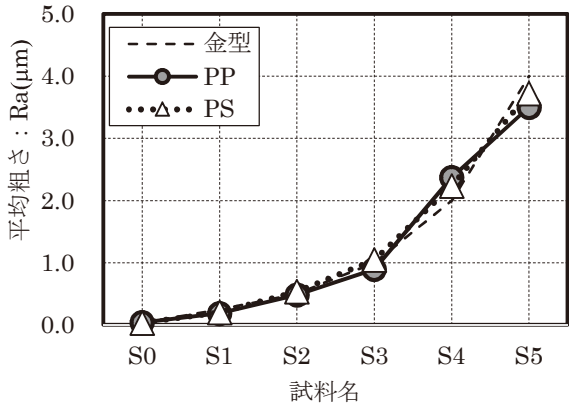


図３　金型と転写物のRa比較

図２の表面観察写真から凹凸の状態は、対応する金型の凹凸に一致しているほか、図３に示すように S0～S5 の表面粗さ Ra は、金型表面の表面粗さ Ra とほぼ同じ値となった。この結果、平板成形によりミクロンオーダーの表面粗さを転写することが可能と判断した。

PS 試料、PP 試料の摩擦特性を評価した結果を図４に示した。凹凸加工をしなかったステンレス板を金型に用いたものは静止摩擦力、動摩擦力ともに凹凸加工をした金型を用いた試料に比較して大きな値を示し、ミクロンオーダーの表面粗さの凹凸加工をプラスチック表面に付与することで摩擦力は約 2／3 に低下した。しかし、凹凸加工した S1～S5 の範囲内において、摩擦力と粗さとの関係について明らかな傾向は認められなかった。

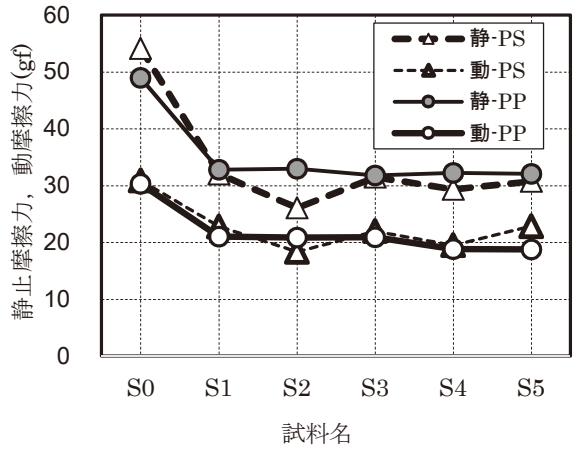


図４　触覚摩擦子による摩擦特性

凹凸付与による摩擦力の低下は、摩擦子との接触面が大きく変化したためと考えられる。S1 から S5 の変化については摩擦力に大きな影響がないにもかかわらず手触り感は、Ra の増加に伴って異なる触感（サラサラ←→ザラザラ）を示している。この触感の評価については今後の検討課題である。

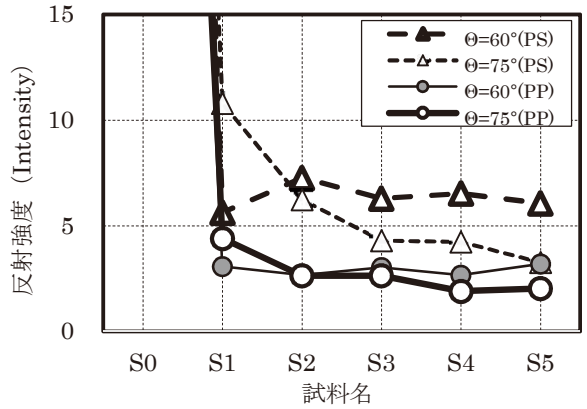


図５　表面粗さと反射強度の関係
（反射強度は0～15を拡大表示。参考：θ=60 の時のS0の強度は、PSが104、PPが77 ）

図５に試料の反射特性の測定結果を示した。θ=60 °では、試料 S1 から S5 の範囲において表面粗さ Ra の増加に伴う変化は見られない。しかしθ=75 °では Ra が増加するに従って反射強度は減少する傾向が見られた。θ=75 °では観測される反射光は内部反射が減少し表面反射の割合が多くなるため、Ra の増加に伴って乱反射が増え、反射強度が減少したと考えられる。

4　結　　論

ミクロンオーダー（表面の平均粗さ：Ra=0.25 μm～4.0 μm）の凹凸を施した金型を用いて、熱プレス成形によりプラスチック試料に凹凸を正確に転写することができた。

凹凸を付与することで摩擦力は 2／3 以下に減少することが分かった。表面反射特性においては、Ra=0.25 μm の金型を用いた場合でも鏡面の金型を用いた場合と大きく異なり光沢はなくなった。

今後、官能評価により得られる摩擦感、光沢感と物性との関係を明らかにする。

参考文献

1）相澤淳平, 平出真一郎, 北野哲彦, 樫山剛士, 上條正義, 日本感性工学会論文誌, 14, 4, 457 (2015)

（問合せ先　佐伯光哉）

〔経常研究A〕

5　セルロースナノファイバーの化学修飾に関する研究

平瀬龍二

研究背景

我々は、セルロースナノファイバー（CNF）を補強剤とした機能性ゴム材料の開発を目標に研究を行っており、その中で CNF の化学修飾に取り組んでいる。化学修飾は有機溶媒中、ナノファイバー状態で実施されることが多いが、濃度が上げられないため反応に大量の有機溶媒を必要とする、反応後の洗浄が困難であるなどの問題がある。有機溶媒の使用は環境汚染の観点からも好ましくない。本研究では、水媒体中においてパルプの状態で化学修飾を行い、その後解繊して化学修飾 CNF を得る方法によりこれらの問題を解決しようとした。カルボキシ基（-COOH）は水中での反応が可能である [1]ため、TEMPO 酸化パルプを原料に用いアミンとの反応を行った。アミンは、ゴム材料との反応を考慮して二重結合を有する 2-Methylallylamine を用いた。反応として、縮合剤によりアミド結合（Amide）を形成する方法およびカルボキシ基とアミンとのイオン複合体（I-cplx）を形成する方法を実施し（図１）、反応方法および条件と CNF 収率の関連を調べた。

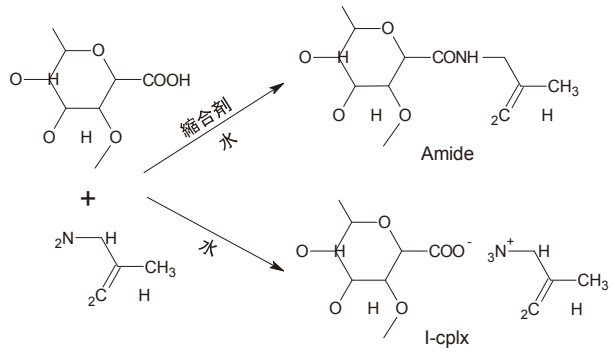


図１　TEMPO 酸化パルプとアミンの反応

研究成果

TEMPO 酸化パルプとして、日本製紙（株）製 COOH 型 TEMPO 酸化パルプ（COOH 含量：1.97 mmol/g）を用いた。アミド結合形成反応は、TEMPO 酸化パルプの水分散液に 2 倍当量のアミンおよび縮合剤［4-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium chloride （DMT-MM）単独系および N-(3-dimethylaminopropyl)-N’-ethylcarbodiimide hydrochloride と N-hydroxysuccinimide を組み合わせた系（EDC/NHS)］を添加し、室温で 46 時間撹拌することにより実施した。反応後のスラリーを pH=3 に調整し、ろ過により水洗した。化学修飾パルプの窒素含量は元素分析により決定した。イオン複合体形成反応は、パルプの水分散液に当量のアミンを添加し、所定の温度で 46 時間撹拌することにより実施した。反応後の洗浄は行わなかった。それぞれの化学修飾パルプの 0.5 wt%水分散液を調整し、ミキサーにより 8,000 rpm、30 min の解繊処理を行った。得られたスラリーを遠心分離（9,000 rpm、20 min）し、上澄みに含まれる固形分（乾燥重量）から CNF 収率を算出した。

縮合反応により得られた化学修飾パルプ（図１中の Amide）の窒素含量から算出したアミド結合の置換率は、縮合剤に DMT-MM を用いたものは 0.42、EDC/NHS を用いたものは 0.86 であった。この結果から、TEMPO 酸化パルプのアミド化反応には EDC/NHS 系の縮合剤が適していると考えられる。EDC/NHS 系で得られた化学修飾パルプを解繊したところ、CNF 収率は 7 %と非常に低かった。これは、アミド結合形成によるセルロースミクロフィブリル同士の静電反発効果の低下に起因すると推測している。これに対して、イオン複合体形成により作製した化学修飾パルプ（図１中の I-cplx）を解繊したところ、CNF 収率は 31 %とアミド結合による化学修飾パルプと比較して大きく向上した。これは、セルロースミクロフィブリル同士の静電反発効果が損なわれていないためと考えられる。得られた化学修飾 CNF の SEM 観察から、10 nm 以下の繊維径にナノファイバー化されていることがわかった。この化学修飾 CNF 水分散液は透明なキャストフィルムを形成した。

参考文献

1) N. Follain, M-F. Marais, S. Montanari, M.R. Vignon, Polymer, 51, 5332-5344 (2010)

（問合せ先　平瀬龍二）

〔研究成果最適展開支援事業(A-STEP)ハイリスク挑戦タイプ(JST)〕

6　ランタンシリケートを用いた中温作動型 SOFC の実用化に向けた研究開発

吉岡秀樹，坂尾光正，石原嗣生

1　目　　的

燃料電池はクリーンな発電装置として水素エネルギー社会での活用が期待されている。なかでも、セラミックス電解質を用いる固体酸化物形燃料電池（SOFC）は、エネルギー変換効率が高いため火力発電の代替による CO_2 の排出削減を目指して開発が続けられている[1)]。また、小型の SOFC は、発電時に発生する熱により給湯でき、家庭用の燃料電池（エネファームタイプ S）としてすでに製品化されている。これらの SOFC には、ジルコニア系の電解質材料が使われている。ジルコニア系電解質は高温で高いイオン伝導度を示すため、SOFC は一般に 800 °C 以上で運転する必要がある。しかし、このような高温では耐熱性の構成材料を用いる必要があり、高いコストや低い耐久性の原因となる。中温域（600 °C 程度）で SOFC を運転できれば、汎用的な金属材料が使用でき、コスト低減や耐久性の向上につながるが、ジルコニア系電解質のイオン伝導度は温度とともに急激に低下するため、中温で高出力の運転ができる SOFC はまだ実用化されていない。

当所では、アパタイト型構造のランタンシリケートに少量の Mg を添加するとイオン伝導度が顕著に向上することを見出し、この Mg ドープランタンシリケート（MDLS）が SOFC 用電解質として有望であることを見出した[2)]。また、MDLS 微粒子ペーストを用いた負極支持型 SOFC の作製にも成功した[3)]。しかし、中温での発電出力はまだ低く、性能の改善が必要である。本研究では、SOFC を構成する負極支持体、正極、電解質膜の組成や構造について検討し、中温で実用的な発電出力（具体的には 600 °C で 200 mW cm^{-2}）への向上を目指した。

2　実験方法

2.1　SOFC の作製

負極支持型 SOFC の作製手順を図 1 に示す。まず原料酸化物（La_2O_3、SiO_2、MgO）の高温固相反応によりアパタイト型構造の MDLS（$La_{9.8}Si_{5.7}Mg_{0.6}O_{26.4}$）粉末を作製した。次に、負極支持体として①NiO と MDLS の混合物を 1400℃で焼成した固相法による支持体、②硝酸ニッケル水溶液にクエン酸、MDLS を溶解させ、加熱、ゲル化後焼成した溶液法による支持体の 2 種類を作製した。負極支持体上に MDLS 電解質ペーストをスピンコートにより数回塗布し、1500℃で焼成し、さらに焼成後の電解質膜上に LSCF6428（$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$）などの正極及び集電体となる白金ペーストをスクリーン印刷により塗布し焼き付けた。

2.2　SOFC の発電特性評価

SOFC を発電特性評価装置にセットし、正極側に空気、負極側に水素を流しながら加熱すると負極支持体中の NiO が Ni に還元され、発電可能な状態になる。電子負荷装置を用いて 800 °C、700 °C、600 °C の開回路電圧（OCV）及び電流電圧曲線を測定し、電流×電圧の最大値から最大出力（P_{max}）を求めた。また開回路状態で交流インピーダンスを測定し、Nyquist プロットからオーム抵抗（R_{ohm}）及び分極抵抗（R_{pol}）を算出した。オーム抵抗は主として電解質膜の抵抗、分極抵抗は電極（正極及び負極）部分の抵抗と考えられる。

3　結果と考察

3.1　標準型 SOFC の発電特性

固相法による負極支持体に MDLS ペーストを 6 回スピンコートして作製した電解質膜に

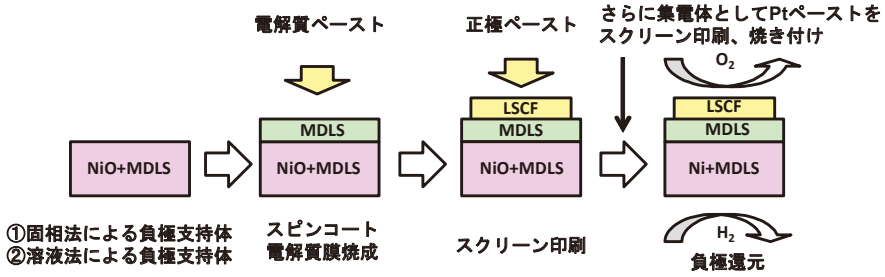


図 1　負極支持型 SOFC の作製手順

LSCF6428 を正極として用いた標準的な SOFC の断面 SEM 写真を図２に示す。電解質膜は緻密であり、膜厚は約 20 μm である。多孔質な負極支持体（下側）は粒径数 μm の MDLS と Ni 凝集粒子の混合物、さらに正極（上側）はサブミクロンの微細粒子が膜厚約 20 μm に堆積した構造であることがわかる。

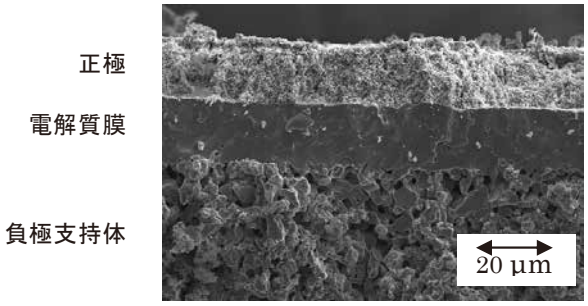


図２　標準型 SOFC の断面 SEM 像

発電特性と交流インピーダンスの測定結果を表１に示す。OCV は 1.1 V 以上とほぼ理論値であり、膜が緻密であることに対応している。最大出力は 800℃で 401 mW cm^{-2} と高出力であるが、温度とともに低下し、600 °C では 30 mW cm^{-2} まで低下する。交流インピーダンスから求めたオーム抵抗と分極抵抗は、いずれも 3 Ω cm^2 以上であった。われわれの試算では発電出力 200 mW cm^{-2} を実現するためには、オーム抵抗と分極抵抗をともに 0.7 Ω cm^2 以下にする必要があり、負極支持基板、正極、電解質膜、いずれも改良が必要であることがわかった。

表１　標準型 SOFC の発電及びインピーダンス特性

温度 / °C	OCV / V	P_{max} / mW cm^{-2}	R_{ohm} / Ω cm^2	R_{pol} / Ω cm^2
800	1.12	401	1.2	0.17
700	1.14	154	1.9	0.54
600	1.12	30	3.2	3.1

３.２　負極支持体の開発：溶液法による構造の微細化

正極から電解質膜を移動してきた酸化物イオンと燃料ガスとして供給した水素は負極内で反応し、生じた電子が Ni 中を伝導する。この反応は Ni、MDLS、水素の３相界面で起こるため、負極を構成する各粒子を微細化して３相界面を増やすことで負極の分極抵抗を下げることができる。そこで、本研究では硝酸ニッケル水溶液を原料とした溶液法による負極支持体の作製方法を開発し、負極支持体として用いた。

図３の SEM 写真に示すように、固相法による支持体では粒径数 μm の MDLS と Ni 凝集体であるが、溶液法による支持体では、いずれも粒径 1 μm 以下に微細化できている。本負極支持体を用いて作製した SOFC では、発電出力の向上と分極抵抗の低減が観察された。

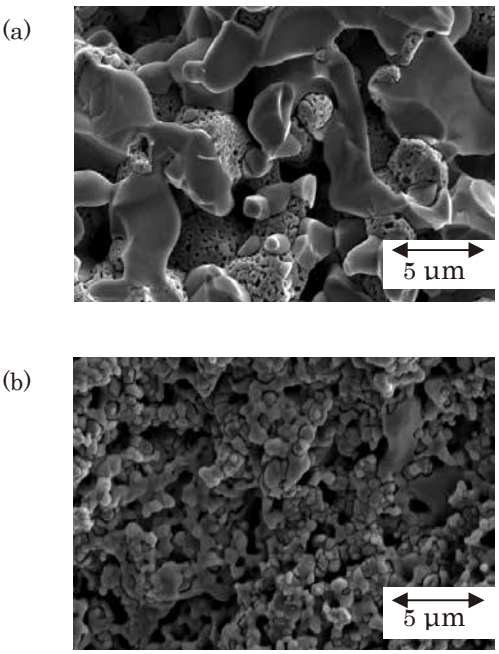


図３　固相法(a)及び溶液法(b)による負極支持体の断面 SEM 像

３.３　正極の開発：GDC 中間層と Co リッチ LSCF の採用

ペロブスカイト系の Co リッチ LSCF 正極材料（LSCF6482）は、LSCF6428 よりイオン伝導度が高く低温での触媒活性が優れているが、熱膨張係数が大きく昇降温によりランタンシリケート電解質から剥離してしまう。そこで、中間的な熱膨張係数をもつガドリニウムドープセリア（GDC）を中間層として挿入して SOFC を作製した。

溶液法による負極支持体を用い、MDLS ペーストを 6 回コートし、1500 °C で焼成した電解質膜に、中間層として GDC を約 2 μm 形成し、さらに Co リッチ LSCF を塗布・焼成した。発電特性を表２に示す。

表２　GDC 中間層と Co リッチ LSCF を用いた SOFC の発電及びインピーダンス特性

温度 / °C	OCV / V	P_{max} / mW cm^{-2}	R_{ohm} / Ω cm^2	R_{pol} / Ω cm^2
800	1.03	520	0.68	0.09
700	1.05	216	1.4	0.19
600	1.06	62	2.5	0.70

オーム抵抗、分極抵抗ともに大幅な低減が行えた。特に分極抵抗は 0.70 Ω cm^2 と高出力のための目標値を達成した。

GDC 中間層挿入によって熱膨張差が緩和されて Co リッチ LSCF が使用できたこと、また GDC 層により MDLS からカソードへの Si 拡散が低減できたことにより、大きな分極抵抗の低減に結びついたと考えられる。

３.４　電解質膜の開発：薄膜化と積層焼成膜

燃料電池の電解質膜は薄いほど内部抵抗が小さくなるため出力が向上するが、ガスのクロスオーバーがあると OCV が下がり出力が低下する。スピンコーティングの繰り返し数を６回から４回、３回と減らして膜厚を薄くし、OCV と発電出力の変化を観察した。コーティング回数による 600 °C の発電特性の変化を表３に示す。

表３　スピンコーティングの回数を変えて作製した SOFC の発電特性（600℃）

回数	OCV / V	P_{max} / mW cm^{-2}	R_{ohm} / Ω cm^2	R_{pol} / Ω cm^2
6 回	1.13	72	2.2	0.69
4 回	1.11	97	1.7	0.65
3 回	1.04	112	1.3	0.52

６回コート膜では OCV は 1.13 V であるが、４回では 1.11 V、３回では 1.04 V と低下してくることがわかる。一方で、最大出力は 72、97、112 mW cm^{-2} とコーティング回数の減少とともに増加している。また、分極抵抗はあまり変化していないが、オーム抵抗が 1.3 まで減少している。断面の SEM 観察では、膜厚が 20 μm、15 μm、10 μm と減少しており、電解質膜の内部抵抗が低減されたことがわかる。

次に、積層焼成膜によるオーム抵抗の減少について検討した。表４には MDLS を３回コートした後、La_2SiO_5 を１回コートし、1500 °C で焼成した電解質膜による結果を示す。600 °C の最大出力は 156 mW cm^{-2} まで向上し、電解質膜のオーム抵抗は 0.97 Ω cm^2 まで低減できた。

これは、電解質膜の La 含有量増加によるイオン伝導度の向上のためと考えられる。しかしながら、目標の発電出力には到達しなかった。MDLS の粒界抵抗や過剰酸素型電解質と酸素欠損型電極の界面の抵抗などの原因が考えられているが、現時点では明らかになっていない。目標値の達成に向けて検討を続けている。

表４　積層膜（MDLS 3 層+La_2SiO_5 1 層）を使用した SOFC の発電特性

温度 / °C	OCV / V	P_{max} / mW cm^{-2}	R_{ohm} / Ω cm^2	R_{pol} / Ω cm^2
800	1.02	1079	0.36	0.11
700	1.06	500	0.55	0.19
600	1.09	156	0.97	0.59

４　結　　論

当所で開発したアパタイト型ランタンシリケート電解質膜を用いた負極支持型 SOFC を作製し、発電出力の向上を試みた。その結果、溶液法による負極支持体で構成粒子を微細化すること、GDC 中間層を挿んで Co リッチ LSCF を正極に用いることにより分極抵抗の低減と出力の向上が見られた。また、コーティング回数の最適化及び積層焼成膜を用いることによりオーム抵抗を低減し、600 °C の最大出力を 156 mW cm^{-2} まで向上させた。

謝　　辞

本研究は、平成 25～28 年度国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)研究成果最適展開支援事業(A-STEP)ハイリスク挑戦タイプにより、富士色素株式会社、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) 田川博章: 固体酸化物燃料電池と地球環境, アグネ承風社 (1998)
2) H. Yoshioka, and S. Tanase, Solid State Ionics, 176, 2395 (2005)
3) H. Yoshioka, H. Mieda, T. Funahashi, A. Mineshige, T. Yazawa, and R. Mori, J. Euroceram. Soc., 34, 373 (2014)

（問合せ先　吉岡秀樹）

〔経常研究A〕

7　プラセオジムを発光中心とする高輝度 UV-C 発光材料の創製

石原嗣生

1　目　　的

地球規模で水銀を削減するため、「水銀条約（水俣条約）」の採択・署名が 2013 年に行われ、2020 年までに一定量以上の水銀を含有する製品の製造、輸出、輸入が原則禁止となる。

当センターでは、「プラズマチューブ」を活用した水銀フリー紫外光源の開発に取り組んできている。PrF_3 は、波長 200nm 以下での励起により高効率に UV-C（約 200～280nm）紫外発光し、そのスペクトルは Pr^{3+}の 4f-4f 電子遷移による水銀ランプの輝線と同様の線幅が狭いものであることが知られている[1)]。

本研究では、直径約 1mm のプラズマチューブに塗布するために、粒子サイズが 1μm 程度で、粒度分布幅の狭い PrF_3 粒子の作製を水熱合成法で検討した。

2　実験方法

$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ をイオン交換水に溶解し、激しく撹拌しながら NH_4F 水溶液を滴下して混合を行った。しばらく撹拌後、懸濁液を容量 100ml のテフロン容器製のオートクレーブに入れ、100～230℃で 12 時間加熱処理を行った。得られた沈殿は遠心分離、洗浄、乾燥を行い、粉末を得た。Pr^{3+}濃度は、0.3mol/l とし、F^-濃度は、モル比（F^-/Pr^{3+}）で、2.0～3.5 の範囲で混合を行った。得られた試料は、結晶構造を X 線回折により調べ、粒子の形状を SEM により観察した。蛍光特性の評価は、Xe エキシマランプ（波長 172nm）を用いて励起し、蛍光分光光度計を用いて行った。

3　結果と考察

X 線回折測定結果から得られた試料は、すべて PrF_3 単相であることを確認した。蛍光スペクトルを図 1 に示すが、252nm と 272nm 付近にピークが見られ、それぞれのピークは最低励起準位 $^1S_0$ から $^3F_4$ および $^1G_4$ 準位への遷移により生じたものである。水熱合成温度が、100℃の場合は、非常に弱い蛍光しか示さなかったが、合成温度が高くなるにしたがい蛍光強度が増加し、230℃で最も強くなった。また、合成温度 230℃においても、NH_4F と $Pr(NO_3)_3$ の混合割合（F^-/Pr^{3+}）が当量よりも少ない 2.0～2.5 の場合は、蛍光強度が強いが、当量の 3.0、過剰な 3.5 になるにしたがい蛍光強度が約 6 割まで減少した。X 線回折測定の結果、合成温度が低いほど、また、混合割合が過剰になるにしたがい回折線の半値幅が拡くなっており、結晶性の低下が原因であると考えられる。SEM による粒子形状の観察結果を図 2 に示す。水熱合成温度が 100℃と低い場合は 20nm と非常に小さいが、230℃では 0.1～2μm に粒成長が起こっていた。また、合成温度が 230℃でも混合割合が過剰の 3.5 では 20nm と非常に小さくなっていることがわかった。

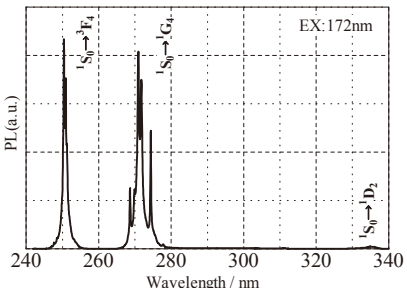


図 1　水熱合成した PrF_3 の蛍光スペクトル

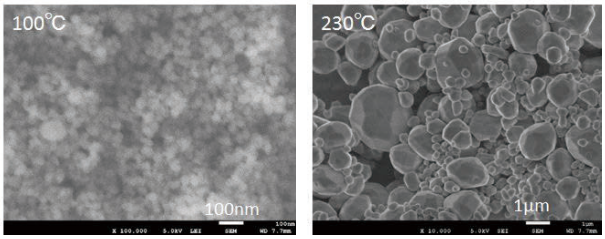


図 2　水熱合成温度による粒子サイズの違い

4　結　　論

NH_4F をフッ素源とした水熱法による PrF_3 粉末の合成について以下のことが明らかになった。①水熱合成温度（230℃）、②F^-/Pr^{3+}が当量未満（2.5）の場合に、結晶性が良く、蛍光強度が強くなることがわかった。得られた粒子の大きさは、0.1～2μm であった。

参 考 文 献

1）S. Kück and I. Sokólska, Appl. Phys. A **77**, 469 (2003)

（問合せ先　石原嗣生）

〔経常研究A〕

8　高配向熱分解黒鉛(HOPG)からの放出C KX線スペクトルの観測角度依存性

～分光器の設置角度を基準とした測定とデータ整理～

山田和俊

1　目　　的

高配向熱分解黒鉛（HOPG）の放出 C KX 線スペクトルは観測角度の違いにより、異なったプロファイルを示すことが知られている。昨年度、簡便な方法であるが、HOPG の傾斜角度と回転角度を変化させて放出 C KX 線スペクトルを測定した結果、c 軸方向を決定できる可能性の有ることが分かった。今年度は、放出 C KX 線スペクトルの変化挙動がより整理しやすいと考えられるため、分光器の設置角度を基準とし、種々の傾斜角度で放出 C KX 線スペクトルを測定した。

2　実験方法

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

HOPGの放出C KX線スペクトルは、HOPGの(00ℓ)面と分光結晶面のなす角度が0°の位置を基準面として上下左右に15°ごとに傾斜させて測定を行った。試料の傾斜は日本電子製JXA-8230のX線取出角度が40°であるので40°の角度を有する直角三角形を標準として5°毎異なる角度を有する直角三角形のアルミニウム製ブロックを用意した。

STE分光結晶の移動方向と平行(以後、上下)に角度を変化させる場合はブロックを1個、移動方向と垂直(以後、左右)に角度を付ける場合はブロックを2個使用した。一例として図１に左右傾斜測定時のHOPG固定の様子示す。

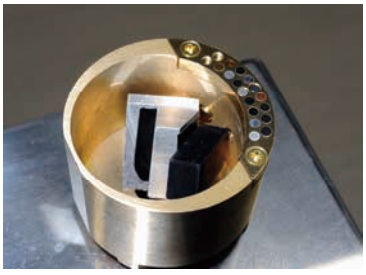
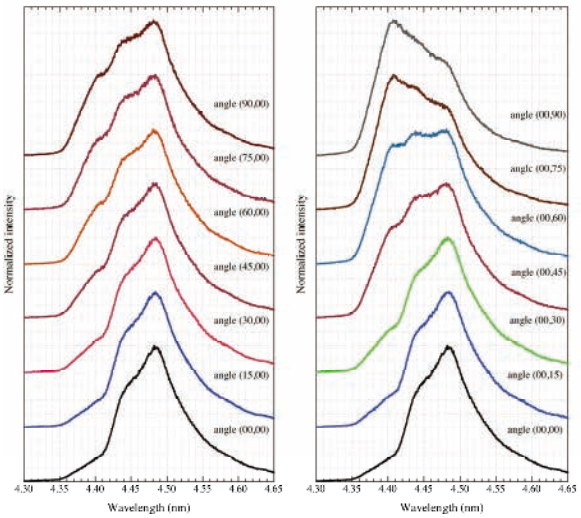


図１　左右傾斜測定時の HOPG 固定の様子

3　結果と考察

図２(a)にブロック 1 個を用いて左右傾斜角度 0°における種々の上下傾斜角度からの放出 C KX 線スペクトルを、図２(b)にブロック 2 個を用いて上下傾斜角度 0°における種々の左右傾斜角度からの放出 C KX 線スペクトルを示す。



(a)上下傾斜　　(b)左右傾斜

図２　種々の傾斜角度からの放出 C KX 線スペクトル

上下傾斜による放出 C KX 線スペクトルの変化は、左右傾斜の変化に比較して少なく、上下傾斜 90°と左右傾斜 45°のスペクトル形状が類似している。このため、種々の上下傾斜角度の HOPG に左右傾斜を与えるとさらにスペクトル形状が変化し、左右傾斜角度が 90°になると同様のスペクトル形状を示すと考えられる。スペクトルに見られる複数のエネルギー準位の角度ごとの標準化強度をデータベース化することで HOPG の c 軸方向が推定できると考えられる。

4　結果と考察

HOPG の放出 C KX 線スペクトルを分光器設置角度基準で測定・整理することで c 軸方向の推定がより簡便に行える可能性が見いだされた。

（問合せ先　山田和俊）

〔経常研究A〕

9　非鉛系酸化物薄膜の作製と圧電性に関する研究

泉　宏和

1　目　　的

鉄酸ビスマス（$BiFeO_3$）は鉛を含まない系でありながら大きな自発分極を有することから、強誘電性や圧電性に注目したデバイスへの応用をめざす研究が広く行われている。また、元素置換や固溶体形成も、リーク電流の改善やモルフォトロピック相境界の形成などの観点から盛んに研究されている。我々は、これまでパルスレーザー蒸着（PLD）法を用いて $BiFeO_3$ - $LaAlO_3$ 系固溶体のエピタキシャル薄膜[1)]および熱酸化 Si 基板上の一軸配向膜を作製し、その電気特性を評価した結果、$BiFeO_3$ に $LaAlO_3$ を固溶させることで、圧電特性は大きく低下せず、リーク電流密度が低く抑えられることを見出した。本研究では、PLD 法に代わり大面積成膜が可能なスパッタリング法を用いて $LaAlO_3$ を固溶させた一軸配向性 $BiFeO_3$ 薄膜を作製し、その電気特性の評価を行った。

2　実験方法

600℃に加熱した $LaNiO_3$／SiO_2／Si（100）基板に、RF スパッタリング法により $BiFeO_3$（100BFO）および（$BiFeO_3$）$_{0.9}$（$LaAlO_3$）$_{0.1}$（90BFO - 10LAO）を成膜した。得られた膜の結晶構造と結晶配向性は X 線回折により評価した。また、リーク電流特性はピコアンメーターを用いて、分極（P - E）ヒステリシスは Sawyer - Tower 回路を用いて、評価を行った。

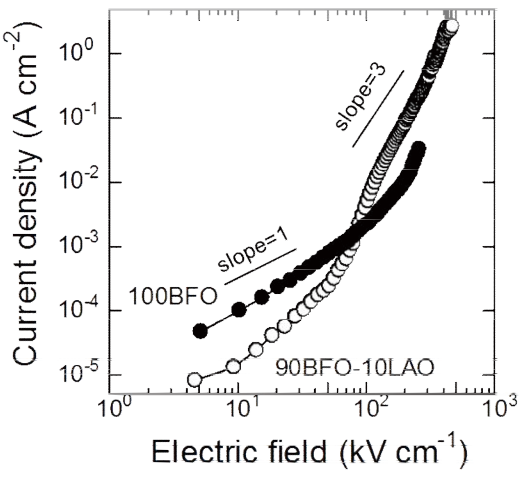


図１　薄膜のリーク電流密度の電場依存性

3　結果と考察

3.1　結晶構造および結晶配向性

X 線回折のピーク位置から格子定数を算出したところ、90BFO - 10LAO では 100BFO と比べて格子体積は小さくなっていたが、c 軸は長くなっていた。

3.2　リーク電流特性

図１にリーク電流特性を示す。90BFO - 10LAO は 100BFO と比べてリーク電流密度が低かった。また、100BFO では 100kVcm^{-1} 程度の印加電場までオーミック伝導が支配的であったが、90BFO - 10LAO ではより低電場で空間電荷制限電流が支配的になっていた。これは膜中の欠陥が減少していることを示唆している。

3.3　分極ヒステリシス

P - E ヒステリシスを図２に示す。100BFO ではループが開いているのに対して、90BFO - 10LAO ではループが閉じていた。これは、XRD の結果から求めた格子定数は、100BFO では c／a が 0.993 であったのに対し、90BFO - 10LAO では 0.999 とほぼ立方晶となっており、強誘電性が弱くなったためと考えられる。

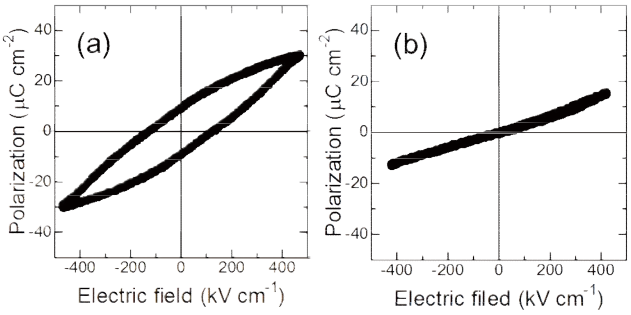


図２　薄膜の分極（P - E）ヒステリシス
(a) 100BFO　(b) 90BFO - 10LAO

4　結　　論

スパッタリング法により作製した $LaAlO_3$ を固溶させた一軸配向性 $BiFeO_3$ 薄膜は、$BiFeO_3$ と比べてリーク電流密度が低くなった。

参 考 文 献

1) H.Izumi, T.Yoshimura, and N.Fujimura, J.Appl.Phys., 121, 174102 (2017)

（問合せ先　泉 宏和）

〔経常研究A〕

10　アパタイト型ランタンシリケート薄膜の合成とイオン伝導特性評価

坂尾光正

1　目　　的

アパタイト型ランタンシリケートは良好な酸化物イオン導電体であり、600°C 近傍の中温域においても比較的高いイオン伝導度を示す。そのため、現行の SOFC 用電解質材料である YSZ の代替材料としての使用が期待されている。*c* 軸方向に高速イオン伝導パスを有するこの材料は、配向試料の創製により高出力な SOFC の開発につながると考えられる。我々はこれまでにスパッタ法をもちいて Si 基板上にアパタイト型ランタンシリケートの薄膜を作製し、焼成処理により薄膜が *c* 軸に優先配向することを明らかにした[1)]。本研究では負極支持体上に配向膜を作製し、その発電特性について評価した。

2　実験方法

La_2O_3 と SiO_2 を所定の比で混合した後、1600°C で 10 時間大気中で焼成することによりアパタイト型ランタンシリケートを得た。粉砕し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 Gd ドープ酸化セリウム（GDC）と酸化ニッケル（NiO）を混合焼成した基板上に成膜した。印加出力 70 W、ガスは Ar を使用し常温でペレット片側に 12 時間という条件で行った。1100°C で 1 時間、大気中にて熱処理した試料の結晶構造は X 線回折装置で評価した。正極にランタンストロンチウムコバルト鉄酸化物、集電体として Pt をスクリーン印刷し 900°C で焼付け SOFC 単セルを作製した。その後 700°C、800°C それぞれの温度において発電特性を評価した。

3　結果と考察

3.1　X 線回折測定

熱処理後の薄膜の膜厚はおよそ 2.5 μm であった。図 1 に得られた試料の X 線回折測定の結果を示す。基板（GDC+NiO）と焼成膜由来の回折線が得られ、焼成膜はアパタイト型ランタンシリケートによる指数付けが可能であった。得られた膜は 002、004 面由来の強い X 線回折ピークが観測されたことから *c* 軸に優先配向していると考えられる。ロットゲーリング法により求めた配向度は 54%であった。

3.2　発電特性評価試験

図 2 に発電特性の結果を示す。700°C、800°C 共に開回路電圧はほぼ 0.7 V であり、ガスがセルを部分的に透過していることが示唆された。最大出力密度は 800°C で 187 $mWcm^{-2}$、700°C で 92 $mWcm^{-2}$、であった。負極支持体上に作製したアパタイト型ランタンシリケート薄膜は SOFC 用固体電解質として機能することが明らかになった。

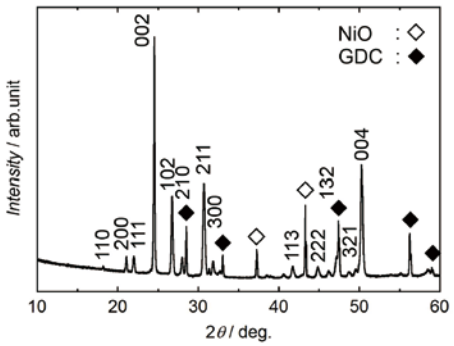


図 1　1100°C で焼成した薄膜の XRD 回折パターン

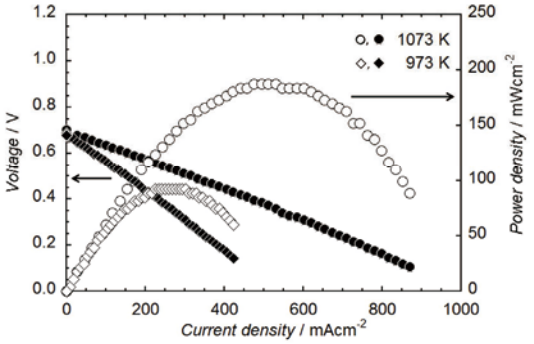


図 2　発電特性結果

4　結　　論

負極支持体上に作製したアパタイト型ランタンシリケートは *c* 軸に優先配向したものであった。配向膜は SOFC 用固体電解質として機能することが明らかになった。

参 考 文 献

1）M. Sakao, T. Ishihara, and H. Yoshioka, Solid State Ion., 293, 51 (2016).

（問合せ先　坂尾光正）

〔技術改善研究事業〕

11　県産酵母からの尿素非生産性株の育種

原田知左子，吉田和利，今井岳志，井上守正

1　目　　的

現在酒類業界は清酒の輸出量が右肩上がりに伸びている。しかし、一般に酒類にはカルバミン酸エチルが微量に含まれていることが知られている。食の安全性の観点から、海外には酒類のカルバミン酸エチル含有量に規制値を設けている国も存在する。カルバミン酸エチルは、清酒酵母が生産する尿素とエタノールが反応して生成されることから、カルバミン酸エチルを含まない清酒を製造するためには、尿素を生産しない酵母を使用することが考えられる。

そこで本研究では、平成 25 年に取得した初の県産酵母（はりま酵母 NJ1 株）を輸出製品製造へ活用するために、尿素を生産しない酵母へ改良することを目的とした。酵母は、アルギニンをアルギナーゼにより分解することで尿素を生産する。従って、アルギナーゼを持たないアルギナーゼ欠損株がすなわち尿素非生産株であることから、アルギナーゼ欠損株を取得することを目的とした。

2　実験方法

2.1　使用菌株

親株として、平成 25 年に兵庫県宍粟市庭田神社より取得された酵母（はりま酵母 NJ1 株）を使用した。

2.2　アルギナーゼ欠損株の取得

北本らの方法[1]に準じて行った。

YPD 液体培地（1 %酵母エキス（Difco）、2 %ポリペプトン（日本製薬）、2 %グルコース（和光純薬工業））で 30 ℃で一晩培養した酵母を集菌、滅菌水で洗浄し、約 10^4 細胞/ml となるよう滅菌水に懸濁した。この酵母懸濁液 100 µl を CAO 培地（0.17 %酵母ニトロゲンベース（アミノ酸硫酸アンモニウム不含）（Difco）、10 ppm　L-カナバニン硫酸塩（SIGMA）、5 mM L-オルニチン一塩酸塩（和光純薬工業）、1 mM L-アルギニン塩酸塩（和光純薬工業）、2 %グルコース、2 %寒天（和光純薬工業））に塗布し、30 ℃で１～２週間培養した。生育してきたコロニーを再び CAO 培地へ植え継ぎ、シングルコロニーを単離した。このシングルコロニーを Arg 培地（0.17 %酵母ニトロゲンベース（アミノ酸硫酸アンモニウム不含）、5 mM　L-アルギニン塩酸塩、2 %グルコース、2 %寒天）、Orn 培地（0.17 %酵母ニトロゲンベース（アミノ酸硫酸アンモニウム不含）、5 mM　L-オルニチン一塩酸塩、2 %グルコース、2 %寒天）、CAO 培地に植え継ぎ、Arg 培地では生育できず、Orn 培地、CAO 培地で生育できるものをアルギナーゼ欠損株とした。

2.3　小仕込み試験

表１に示す仕込み配合により、総米 25 g と 150 g の小仕込み試験を行った。α米、乾燥麹は徳島製麹製の AA-60、T-50 を使用した。

表１　小仕込み試験の仕込み配合

	総米 25 g	総米 150 g
総米（g）	25	150
α米（g）（水分補正後）	18.2	109.2
乾燥麹（g）（水分補正後）	4.8	28.8
仕込み水（ml）（水分補填後）	38.5	261

2.3.1　総米 25 g の小仕込み試験

麹汁培地（麹 500 g、水 2 l を一晩 55 ℃で糖化した上清をボーメ 4 に合わせたもの）5 ml に酵母を植菌、30 ℃で培養し、マクファーランド係数が 7.7 程度になったものを前培養液とし、そのまま添加した。約 200 ml のガラス瓶に表１と前培養液を仕込み、上槽まで 15 ℃一定で醗酵した。

2.3.2　総米 150 g の小仕込み試験

酵母は、麹汁培地 300 ml で培養し、遠心分離で集菌した後仕込み水に約 10^8 細胞/ml になるよう懸濁したものを使用した。約 900 ml のガラス瓶を用い、上槽まで 15 ℃一定で醗酵した。

2.4　小仕込み試験酒の成分分析

尿素は F キット尿素／アンモニア（Roche/R-Biopharm 製）にて測定した。香気成分はヘッドスペースガスクロマトグラフ（島津製作所製 GC-2010 Plus）にて測定した。有機酸はイオンクロマトグラフ（サーモフィッシャーサイエン

ティフィック製 Dionex ICS-5000）にて測定した。一般成分は国税庁所定分析法に従った。

3　結果と考察

3.1　アルギナーゼ欠損株の取得

NJ1 株を親株として CAO 培地を用いてアルギナーゼ欠損株の単離を行った。1 枚の培地に約 1000 個の酵母になるよう植菌したところ、約 200 個のコロニーの生育が見られた。これらのうちから約 50 個を CAO 培地へのばすように植え継ぎ、生育してきたシングルコロニー約 100 個を、CAO 培地、Arg 培地、Orn 培地へレプリカした。CAO 培地、Orn 培地で生育し、Arg 培地で生育しなかったものは、植え継いだ 100 個のうち 3 個であった。同様の操作を数回繰り返し、より大きいシングルコロニーを選ぶようにしたところ、合計で 92 個のアルギナーゼ欠損株を得た。

3.2　小仕込み試験

得られた 92 株について 1～92 の番号を付け、総米 25 g の小仕込み試験を行った。総米 25 g の小仕込み試験において、醗酵速度の速かった株について、さらに総米 150 g の小仕込み試験を行った。

3.2.1　総米 25 g の小仕込み試験

親株 NJ1 を対照に用い、その醗酵経過の一部を図１に示す。

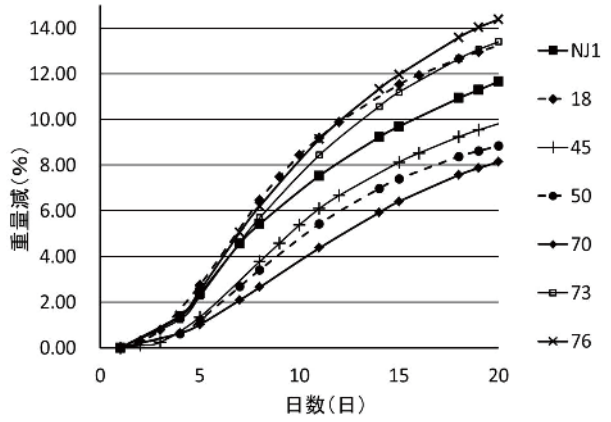


図１　総米 25 g の小仕込み試験の醗酵経過

図１のように小仕込み試験の経過に株間で大きな差が見られた。この中で、醗酵経過の早かった 3 株について、尿素の生成量を分析した結果を表２に示す。いずれも NJ1 株に比べて尿素の生成量は少なくなっていた。

表２　総米 25 g の小仕込み試験酒の尿素量

	NJ1	18	73	76
尿素量（mg/l）	4.73	0.19	－	0.27

－：検出限界以下

3.2.2　総米 150 g の小仕込み試験

総米 25 g の小仕込み試験で醗酵経過の早かった 76 株と NJ1 株について、総米 150 g の小仕込み試験を行った。醗酵経過を図２に、小仕込み試験酒の尿素量、一般成分を表３に、有機酸量を表４に、香気成分を表５に示す。

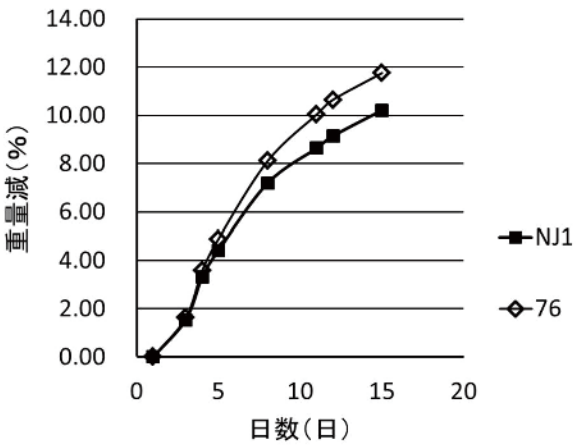


図２　総米 150 g の小仕込み試験の醗酵経過

表３　総米 150 g の小仕込み試験酒の一般成分と尿素量

	NJ1	76
アルコール分（度）	14.9	17.4
酸度	4.4	4.0
アミノ酸度	1.0	0.7
尿素（mg/l）	8.88	0.75

醗酵経過は、4 日目頃より 2 株で差が表れ始め、15 日目で同時に上槽したが、そのままアルコール度数に差が見られた。元々酸の生成量の多い株であったが、76 株の試験酒では NJ1 株に比べ酸度が低くなっていた。生成有機酸量を見ると、乳酸以外の有機酸量が低くなっており、特にリンゴ酸、コハク酸が大きく減少していた。

香気成分では、全体的に NJ1 株より 76 株の方が多くなっていた。尿素量については、76 株は NJ1 株の 1/10 以下になっており、総米 25 g 小仕込み試験と同様の結果となり、再現性があることが示された。

以上より、親株と多少の性質は違うものの、尿素生産量が低減された尿素非生産性株を取得することができた。

表４　総米 150 g の小仕込み試験酒の有機酸量

	NJ1	76
乳酸（mg/l）	445	451
酢酸（mg/l）	595	564
リンゴ酸（mg/l）	201	107
コハク酸（mg/l）	803	697
クエン酸（mg/l）	81	79

4　結　　論

初の県産酵母（はりま酵母 NJ1）より尿素を生産しない酵母への改良を試みたところ、尿素生産量が低減された尿素非生産性株を取得することができた。

表５　総米 150 g の小仕込み試験酒の香気成分

	NJ1	76
酢酸エチル（mg/l）	60	72
イソブチルアルコール（mg/l）	136	194
イソアミルアルコール（mg/l）	233	289
酢酸イソアミル（mg/l）	1.2	1.8
カプロン酸エチル（mg/l）	0.2	0.4

取得された酵母の中には NJ1 よりも醗酵力が強く、もろみ後期でも十分醗酵する酵母もあった。この酵母で醸した小仕込み試験酒は、尿素量が NJ1 の 1/10 以下に低減されていた。また、乳酸以外の有機酸生成量は低くなり酸度が低下しており、香気成分は全体的に多く生成していた。

参 考 文 献

１）北本勝彦，宮崎佳緒子，山岡洋，五味勝也，熊谷知栄子，日本醸造協会誌，87,598（1992）

（問合せ先　原田知左子）

〔技術改善研究事業〕

12　メカニカルアロイングと酸化還元反応を利用した酸化物分散強化 Ti の開発

青木俊憲，園田　司，岸本　正，兼吉高宏，山口　篤，山田和俊

1　目　　的

Ti は軽く、高い比強度を有しており、さらに高い耐食性や低ヤング率、生体適合性など様々な特徴をもっているために、航空宇宙・海洋産業用材料、医療機器用材料など様々な分野で使用されている。今後も用途の拡大が期待されているが、高強度用途で用いられている Ti 材料は Ti-6Al-4V や Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al などの Ti 合金であり、V 等の高価なレアメタルを添加するために高コストとなるので、それらを用いない高強度 Ti 材料の開発が望まれている。

金属材料の強化方法として分散強化が挙げられるが、分散強化による高強度 Ti の開発はほとんどない。そこで本研究では、Ti の高強度化を目的として、微細な酸化物粒子が分散した Ti 基複合材料の創製を試みた。

微細な酸化物粒子を分散させる方法に、メカニカルアロイング（以下、MA）とその後の酸化還元反応を利用した方法がある。MA は 2 種類以上の粉末を硬いボールとともに密閉容器内で高速攪拌することにより、ナノスケールでの混合が可能である。また、母相とする金属とその金属の酸化物および酸化物の標準生成自由エネルギーが母相とする金属より低い元素の粉末を MA 処理した後に、熱処理や焼結することにより酸化還元反応が起こり、微細な酸化物が分散した複合材料の作製が可能であると考えられる。この方法を利用して、Ti と TiO_2 および酸化物の標準生成自由エネルギーが Ti より低い Mg を出発材料として、MA およびパルス通電焼結（以下、SPS）による焼結を行い、MgO が分散した分散強化 Ti/MgO 複合材料を作製し、強度特性を評価した。

2　実験方法

2.1　Ti/MgO 複合材料の作製

実験には Ti、TiO_2 および Mg の粉末を用いた。これらの粉末の混合量は、TiO_2 と Mg がすべて酸化還元反応したときに Ti/x vol%MgO（x=5～20）となるように秤量した。秤量した粉末 15 g と SUJ2 製ボール 40 g を SUS304 製容器に Ar 雰囲気で封入し、振動型ボールミル SPEX8000 を用いて MA 処理した。MA 処理時間は 144 ks（40 h）とした。

MA 処理して得られた粉末をカーボン製ダイに充填し、SPS（エス･エス･アロイ㈱製 CSP-V--6015）を行い Ti/MgO 複合材料の焼結体（40 mm×8 mm×2.7 mm）を作製した。焼結条件は、真空中、昇温速度 30 ℃/min、焼結温度 800 ℃、加圧力 50 MPa、保持時間 600 s とした。また、比較材として Ti 粉末を同条件で焼結し、Ti 焼結体を作製した。焼結した試料を切断および研磨を行い、3 点曲げ試験片（40 mm×3.5 mm×2 mm）を作製した。

2.2　Ti/MgO 複合材料の評価

MA および SPS により作製した Ti/MgO 複合材料の結晶構造解析を X 線回折装置にて行った。また、金属組織観察を走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡で、硬さ試験をビッカース硬さ試験機にて行った。曲げ強度を 3 点曲げ試験で評価した。

3　結果と考察

MA および SPS により作製した Ti/MgO 複合材料の X 線回折の結果を図 1 に示す。MgO の体積率が 10 %以上の試料で MgO の回折ピークが確認できた。また、Mg や TiO_2 の回折ピークが確認できなかったので、MA 処理中および SPS による焼結中に酸化還元反応が起こり、MgO が生成したことが確認できた。

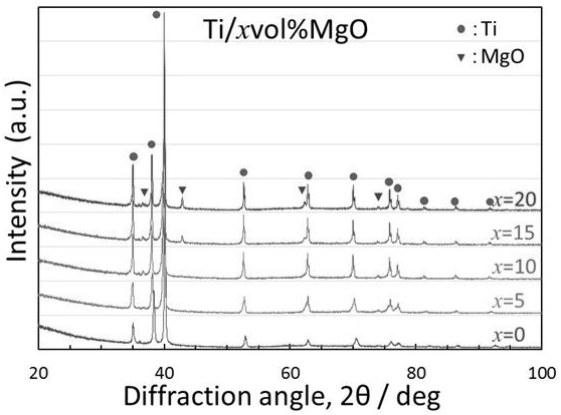


図 1　Ti/MgO 複合材料の X 線回折結果（Cukα）

図 2 に Ti/MgO 複合材料の反射電子組成像を示す。母相中に 1 μm 程度の生成物（図中の矢

印部 A）が確認できた。X 線回折の結果より、この生成物が MgO であると考えられる。MgO の体積率が 15 %以上の試料では、図中の矢印部 B に示すような MgO の凝集が見られ、組織が均一になっていないことがわかった。また、Ti マトリックス中にも 1 μm 以下の微細な生成物が分散していることが観察できた。詳細に観察するために透過型電子顕微鏡（TEM）で観察を行った。Ti/20 vol%MgO の TEM 像を図 3 に示す。図中の矢印部に見られるような 100 nm 程度の微細な生成物が観察された。

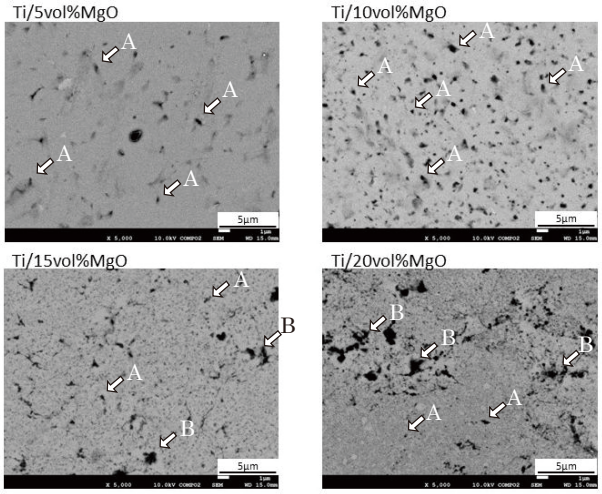


図 2　Ti/MgO 複合材料の反射電子組成像

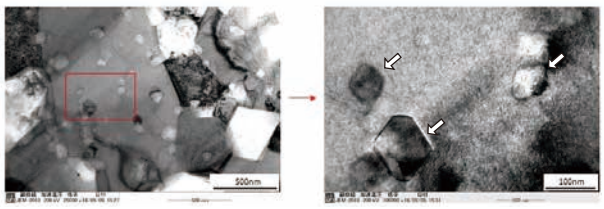


図 3　Ti/20 vol%MgO の TEM 像

次に、Ti/MgO 複合材料の硬さ試験の結果を図 4 に示す。MgO の体積率の増加に伴い硬さの増加が見られ、Ti/20 vol%MgO の試料において約 750 HV の硬さを示した。これより、MgO の生成量が硬さに影響していることが確認された。

図 5 は、それぞれの MgO 体積率で作製した Ti/MgO 複合材料の曲げ強度を示している。Ti/5 vol%MgO および Ti/10 vol%MgO において、Ti 焼結体と比べ曲げ強度の向上が確認された。硬さの増加および曲げ強度の向上から、MgO の分散により強化されていることが分かった。MgO 体積率が 15 %以上の試料では、曲げ強度が低下しており、MgO の凝集による不均一な組織が強度の低下の原因と考えられる。MgO の凝集のない均一な組織にすることにより、強度の向上が期待できる。

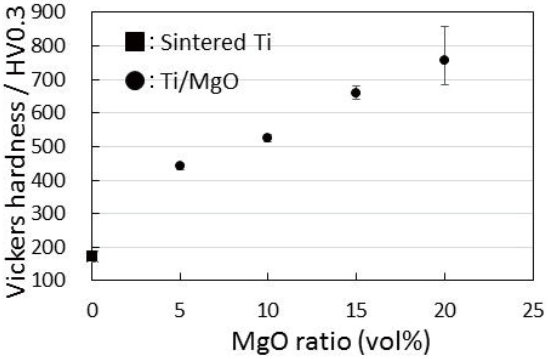


図 4　Ti/MgO 複合材料の硬さ試験結果

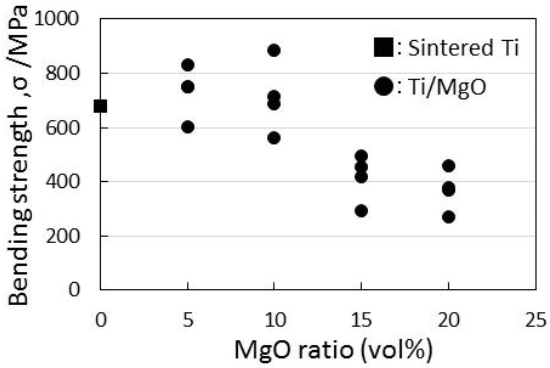


図 5　Ti/MgO 複合材料の 3 点曲げ試験結果

4　結　　論

MA および SPS による焼結を行うことにより、Ti 中に数十 nm～数 μm の微細な MgO が分散した Ti/MgO 複合材料の作製ができた。MgO 体積率の増加に伴い、硬さが増加しており、MgO の分散による強化が確認できた。また、5 vol%MgO および 10 vol%MgO の試料で、Ti 粉末の焼結体に比べて、曲げ強度の向上が見られた。MgO の体積率が 15 %以上の試料では、曲げ強度が低下しており、MgO の凝集による不均一な組織が強度の低下の原因と考えられ、組織を均一化することにより、強度の向上が期待できる。

（問合せ先　青木俊憲）

〔科学研究費助成事業 基盤研究 C(日本学術振興会)〕

13　ニッケルチタン合金の小径エンドミル加工における摩耗抑制に関する研究

浜口和也，平山明宏

1　目　　的

カテーテルの高機能化を目的として、ニッケルチタン合金への微細形状加工に関する研究が進められている[1, 2]。ニッケルチタン合金の形状加工には、エッチングやレーザ加工等が適用されているが、これらの加工法ではアスペクト比 1 の矩形溝など単純な形状しか加工できない。このため、取付け可能なセンサ形状が限定されるなど高機能化が困難となっている。カテーテルの機能を向上させるには、アスペクト比 1 以上となる深溝や、微細な自由曲面などの加工が必要であり、金型や部品加工に適用されているエンドミル加工が有望視されている。しかし、ニッケルチタン合金に対するエンドミル加工に関する報告はなく、切削特性は不明である。ニッケルチタン合金への複雑な 3 次元形状加工を実現させるには、小径エンドミルの摩耗特性について明らかにしなければならない。

そこで本研究では、小径エンドミルの底刃逃げ角を変化させてニッケルチタン合金に対する切削加工実験を実施し、工具摩耗、切削抵抗について評価し、小径エンドミルによるニッケルチタン合金の切削加工の可能性および切れ刃形状の影響について検討した。

2　実験方法

2.1　切削加工機

実験に使用した切削加工機は、3 軸制御の NC フライス盤である。主軸回転数は、5000～50000 min^{-1} で変化させることができる。位置決め精度は 1 μm である。

2.2　切削工具

切削加工実験には、直径 0.5 mm の超硬合金製スクウェアエンドミルを用いた。1 枚刃であり、コーティングは施していない。図 1 は、エンドミルの切れ刃形状を示したものである。底刃、側刃ともに逃げ面幅は 0.015 mm である。すくい角は 0°、すかし角および側刃の逃げ角は 9°である。図 1 に α で示した底刃の逃げ角は、0°から 15°まで 5°ずつ変化させた。

2.3　切削条件

加工形状は、幅 0.5 mm、深さ 0.02 mm の矩形溝である。1 パスを 10 mm として、20 回切削を繰り返した。主軸回転数は 20000 min^{-1} としたため、切削速度は約 30 m/min となる。エンドミルの突出し長さは、主軸から 10 mm とした。主な切削条件を表 1 に示す。

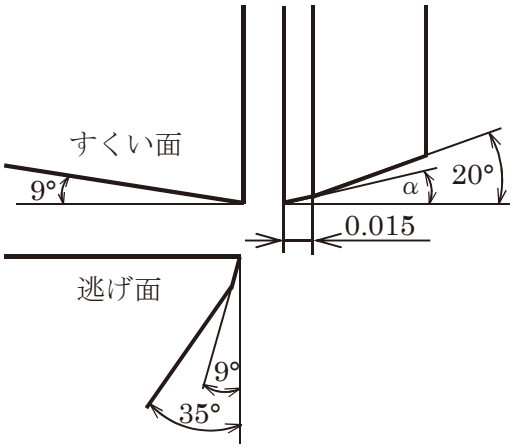


図 1　切れ刃形状

表 1　切削条件

主軸回転数	20000 min^{-1}
一刃あたりの送り量	2 μm
送り速度	40 mm/min
深さ方向切込み量	20 μm
切削距離	200 mm
クーラント	ドライ

3　結果と考察

3.1　工具摩耗

切れ刃の摩耗量には切削加工後の溝深さの減少量を用いた。溝深さは 50 mm ごとに 3 次元表面構造解析顕微鏡を用いて測定した。図 2 は切削距離と摩耗量との関係を示したものである。すべての工具において、切削距離が延びるにつれて摩耗が増大している。底刃逃げ角 0°の工具において摩耗が最小となり、逃げ角が増加するにつれて摩耗量が増加していることがわかる。

図 3 は、切削加工中のエンドミルと被削材との接触状態を模式的に示したものである。底刃逃げ角 0°と 15°のエンドミルを側刃から観察した状態であり、図 3（a）の最先端部のおける刃幅が図 3（b）より厚くなっていることがわかる。

大径エンドミルの底刃逃げ角を 0°にした場合、切削抵抗の増大につながり、欠損が発生しやすくなるが、本実験で使用した小径エンドミルは逃げ面幅が 0.015 mm と小さいことから、欠損が発生することなく、摩耗低減につながったと考えられる。

3.2　切削抵抗

切れ刃形状が切削抵抗に及ぼす影響について調べるため、切削動力計を用いて切れ刃にかかる切削抵抗を測定した。被削材を通過する 1 パスが 10 mm であるため、その間における平均切削抵抗を切削距離 50 mm ごとに測定した。

図 4 は、深さ方向に対する平均切削抵抗と切削距離との関係を示したものである。切削距離 50 mm における切削抵抗は、切れ刃形状の関係なくほぼ同様の値となった。これは切削加工初期において底刃逃げ角が切削抵抗に及ぼす影響が少ないことを示している。しかし、切削距離が延びるにつれて、切削抵抗の差は大きくなり、底刃逃げ角が小さいものほど切削抵抗が増大した。これは図 2 で示した摩耗の進展が影響したものと考えられる。すべての工具において切削距離とともに切削抵抗が増大したが、底刃逃げ角が 5°以上の工具では、切削距離 150 mm 以降は切削抵抗が増加しなかった。摩耗による切れ刃形状の変化よりも、摩耗の進展による深さ方向切込み量の減少が、切削抵抗の減少につながったと考えられる。

4　結　　論

直径 0.5 mm の小径エンドミルを用いてニッケルチタン合金の切削加工実験および摩耗評価等を実施した結果、高硬度焼入鋼やチタン合金などの難削材と同様に切削加工が適用できることがわかった。底刃逃げ角を小さくすることにより切削抵抗は増大するが、摩耗が抑制されることが明らかになった。

参 考 文 献

1)　峯田貴，芳賀洋一，江刺正喜，電気学会論文誌 E，123, 158（2003）

2)　陳俊傑，江刺正喜，大城理，千原國宏，芳賀洋一，生体医工学，43, 553（2005）

謝　　辞

本研究は JSPS 科研費 26420072 の助成を受けたものである。

（問合せ先　浜口和也）

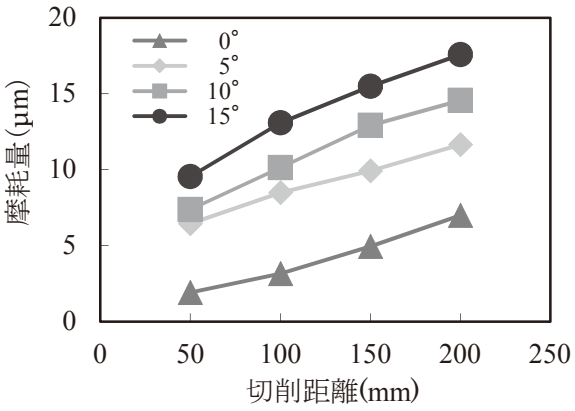
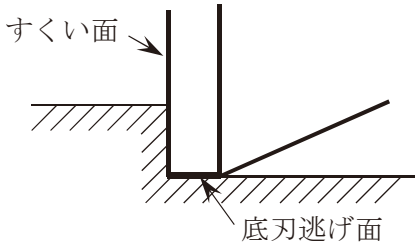
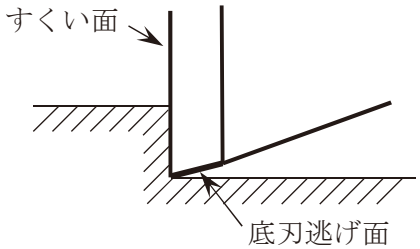


図 2　底刃逃げ角が工具摩耗に及ぼす影響



(a)　底刃逃げ角　0°



(b)　底刃逃げ角　15°

図 3　切削に関与する切れ刃形状の比較

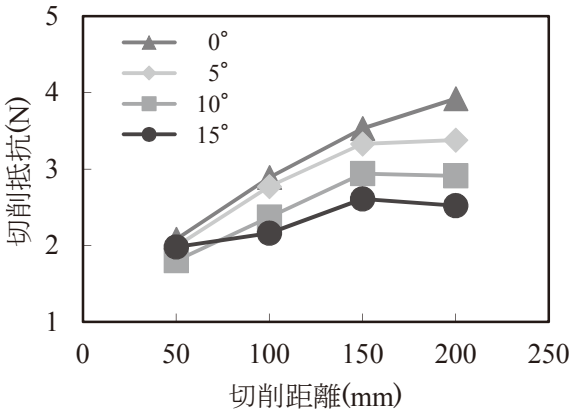


図 4　底刃逃げ角が切削抵抗に及ぼす影響

〔一般研究開発助成(天田財団)〕

14　レーザ加熱を利用した嵌合に関する研究

岸本　正，山本章裕，平山明宏

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 [1]。その後、レーザ・フォーミングについて研究報告 [2)~4)]が行われ、IT 産業では、間隔調整のための曲げ [5)6)] 等が実用化されている。

筆者らは、レーザ・フォーミングの研究において、厚さ2.9mmのステンレス鋼板の曲げ加工技術を開発し、外径216mm、厚さ2.9mmのステンレス鋼管の縮管に成功した[7)]。これらは、レーザ加熱によって部材内部に温度勾配が発生することにともなう熱膨張と自己冷却にともなう収縮差に起因するものであると考えられる。

前報では、この薄肉ステンレス鋼管のレーザ加熱による収縮変形現象を、実用的な寸法のステンレス鋼管とステンレス鋼棒の嵌合に適用し、ステンレス鋼棒が挿入されたときのステンレス鋼管の変形挙動について検討し、母材強度とほぼ同等の接合強度が得られる条件を明らかにした[8)]。

機械部品としての軸の高機能化とコスト低減という観点から、耐熱性や耐食性の必要な部分だけ高価な材料を用いて他の部分は安価な材料とすることがよく行われており、本技術の発展には異種材料の接合の可否についても検討する必要がある。従来技術としては、圧入、溶接ならびに摩擦圧接による接合があるが、これらの引張強度は、母材強度まで達していない。

そこで、本報では熱特性が大いに異なり、軸の材料としてよく用いられるステンレス鋼管と炭素棒鋼の組み合わせにおいて、レーザ加熱を利用した嵌合を試み、レーザ加熱回数 [9)]による嵌合部の形状変化、残留応力および接合強度を計測することにより、異種材におけるレーザ加熱の機構について検討し、その接合特性について明らかにする。

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 ϕ 17.2mm、長さ 150mm のオーステナイト系継目無ステンレス鋼管（SUS304）ならびに焼入れ焼もどし熱処理および研磨加工を施した外径 $\phi 12.0\mathrm{f7}\ ^{-0.016}_{-0.034}$ mm、算術平均粗さ Ra0.3 μ m、長さ 150mm の機械構造用炭素鋼棒（S45C㊧）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 $\phi 12.0\mathrm{H7}\ ^{+0.018}_{0}$ mm、算術平均粗さ Ra0.8 μ m に仕上げた。実用的な嵌合技術を目指して、ステンレス鋼管と炭素鋼棒の嵌合部は、一般的なすきまばめとして寸法差を 0.030mm とした。また、レーザ加熱による軸方向の塑性変形率を調べるため、ステンレス鋼管の表面には嵌合部端面から 5mm 間隔で 60mm の間、紫外レーザ加工装置の波長 355nm、出力 1W のレーザビームを用いて円周方向に長さ 10mm のケガキを行った。

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、炭素鋼棒を照射範囲と同じ 50mm 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。なお、照射範囲外の部分は、レーザ光遮蔽のため、ステンレス鋼管を用いて覆った。

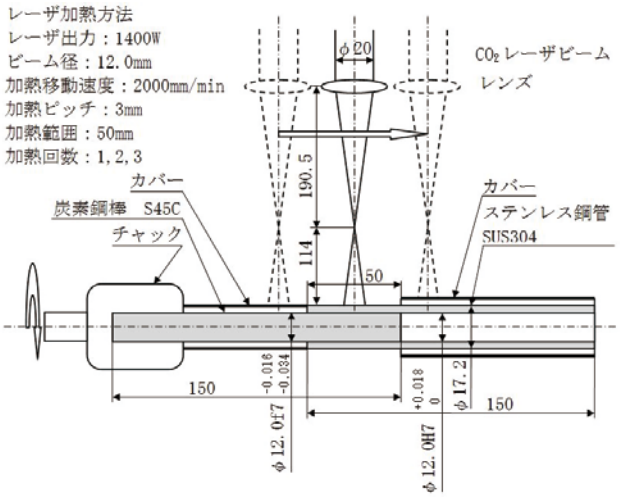


図 1　レーザ加熱方法

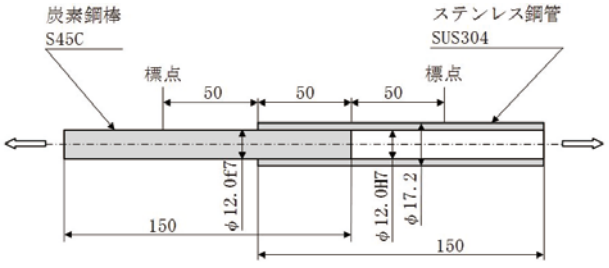


図 2　引張試験

レーザ加熱は、CO_2 レーザ加工装置を用いて、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[7]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 36.7rpm、レーザビームの軸方向の移動速度を 110mm/min とした。レーザビームを試験片の軸方向に試験片手前の照射範囲外から試験片の照射範囲の距離 50mm を超え試験片の照射範囲外まで移動させて、レーザ加熱を 1 回、2 回、3 回行った。

2.3　金属組織の観察

レーザ加熱を行ったステンレス鋼管および炭素鋼棒の金属組織の変化について、軸方向に切断し、断面を研磨し、ステンレス鋼管については 50%に希釈した王水（塩酸：硝酸=3：1）を用いて腐食を行い、炭素鋼棒については 5%硝酸アルコール（硝酸：エチルアルコール=1：19）を用いて腐食を行い、金属顕微鏡を用いて観察を行った。

2.4　塑性変形量の計測

レーザ加熱を行ったステンレス鋼管の表面に付けたケガキ線の位置における外径を計測し、計測した値とレーザ加熱前の値との差を塑性変形量とした。また、ステンレス鋼管のケガキ線の間隔を計測し、計測した値とレーザ加熱前の値との差をレーザ加熱前の値で除して管軸方向の塑性変形率とした。なお、外径の塑性変形量および軸方向の塑性変形率は、同じ試験片 5 本について加熱回数ごとに計測を行った平均値であり、ケガキ線の位置ごとに外径は 8 回、軸方向は 180° 回転させ 2 回測定を行った。

2.5　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、ステンレス鋼管の照射範囲から 50mm の距離の点を一方の標点として、炭素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、レーザ加熱前のステンレス鋼管（SUS304）ならびに機械構造用炭素鋼棒（S45CⒽ）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

レーザ加熱前およびレーザ加熱 1 回、2 回、3 回のレーザ加熱後のステンレス鋼管および炭素鋼棒を図 3(a)～(d)に示す。図より、レーザ加熱後のステンレス鋼管は、加熱した部分が黒く変色しており、ピッチ 3mm の送り模様が認められる。加熱回数にしたがって、加熱した部分がより黒く変色している。

レーザ加熱前およびレーザ加熱 3 回後のステンレス鋼管および炭素鋼棒の断面の金属組織を図 4(a)～(d)に示す。図より、レーザ加熱前後において金属組織に変化が認められない。また、レーザ加熱後のステンレス鋼管の表面近傍においても溶融の痕跡は認められない。なお、レーザ加熱 1 回、2 回後のものにおいても金属組織に変化がなかったので、3 回後のもののみを掲載する。レーザ加熱前後のいずれにおいても、ステンレス鋼管はオーステナイト組織、炭素鋼棒は微細パーライト組織のままであり、全くマルテンサイト組織への変化は認められない。

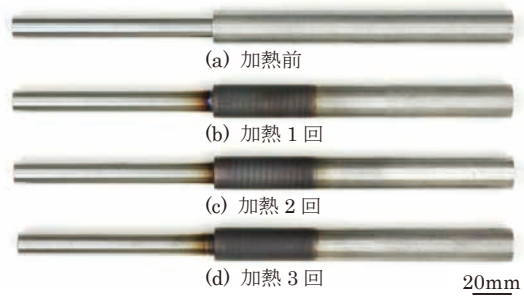


図 3　レーザ加熱後の試験片

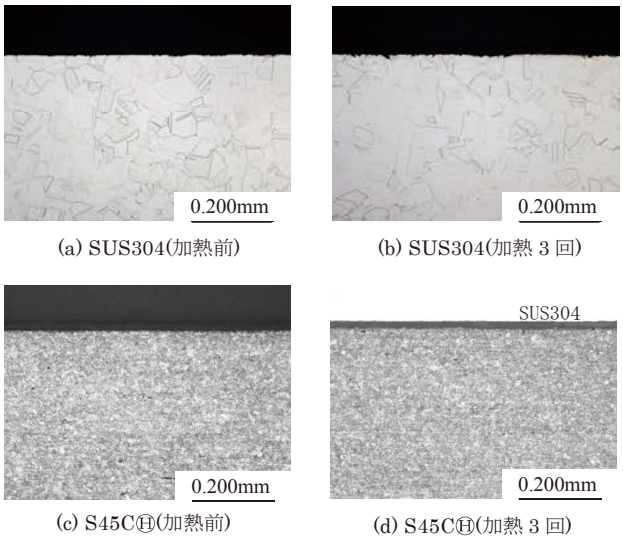


図 4　レーザ加熱後の試験片断面の金属組織

3.2　塑性変形量

図 5 に、レーザ加熱前のステンレス鋼管の端面からの距離を示すケガキ線の位置におけるレーザ加熱を行い嵌合したステンレス鋼管の外径の塑性変形量を示す。図より、外径の塑性変形量は、レーザ加熱 1 回において、端面では塑性変形量が小さく、端面からの距離 40mm まで徐々に塑性変形量が大きくなり、端面からの距離 40mm から 45mm の範囲ではほぼ一定の約 -0.018mm となる。

レーザ加熱 2 回においては、照射範囲の両端を除けば、外径の塑性変形量は、端面からの距離 10mm から 45mm の範囲ではほぼ一定の約 -0.018mm である。

レーザ加熱 3 回においては、外径の塑性変形量は、端面からの距離 5mm から 25mm までの範囲ではレーザ加熱 2 回に比べて約 0.001mm 小さくなり、端面からの距離 30mm から 35 mm の範囲ではほぼ一定の約-0.018mm であり、端面からの距離 40mm から 45mm までの範囲ではレーザ加熱 2 回に比べて約 0.002mm 小さくなる。このことは、軸方向の塑性変形率と関係し、炭素鋼棒にステンレス鋼管の内面が拘束され、軸方向に収縮するために、外径の塑性変形量が小さくなると考えられる。

いずれのレーザ加熱回数においても、照射範囲の両端を除けば、外径の塑性変形量の最大値は、ほぼ一定の約-0.018mm である。このことは、前報で示したようにステンレス鋼管が収縮し、内径がすきまばめの寸法差の-0.030mm に達し、棒と嵌合されると、内径の塑性変形が抑制され一定になると同時に、管外径の塑性変形も抑制されるためと考えられる。

図 6 に、端面からの距離と嵌合したステンレス鋼管の軸方向の塑性変形率との関係を示す。図より、軸方向の塑性変形率は、レーザ加熱 1 回において、端面からの距離 0mm から 20mm までの範囲では端面における約-0.07%から徐々に小さくなり、端面からの距離 15mm から 35mm までの範囲では、ほぼ 0%となり、端面からの距離 35mm から 40mm までの範囲では約-0.03%に大きくなり、端面からの距離 40mm からの範囲では、ほぼ 0%となっている。

レーザ加熱 2 回においては、軸方向の塑性変形率は、端面からの距離 0mm から 15mm までの範囲では端面における約-0.27%から徐々に小さくなり約-0.05%となり、端面からの距離 10 mm から 25mm までの範囲では、約-0.05%となり、端面からの距離 25 mm から 30 mm までの範囲では約-0.01%に小さくなり、端面からの距離 30mm から 40mm までの範囲では、徐々に大きくなり約-0.07%となり、端面からの距離

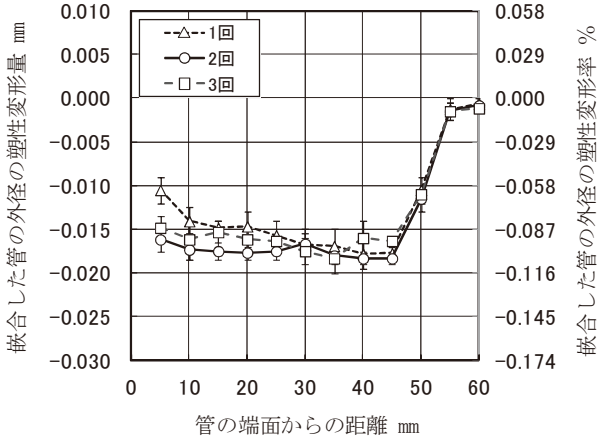


図 5　嵌合したステンレス鋼管の外径の塑性変形量

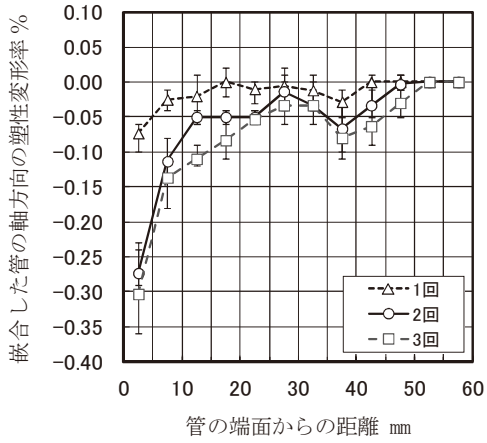


図 6　嵌合したステンレス鋼管の軸方向の塑性変形率

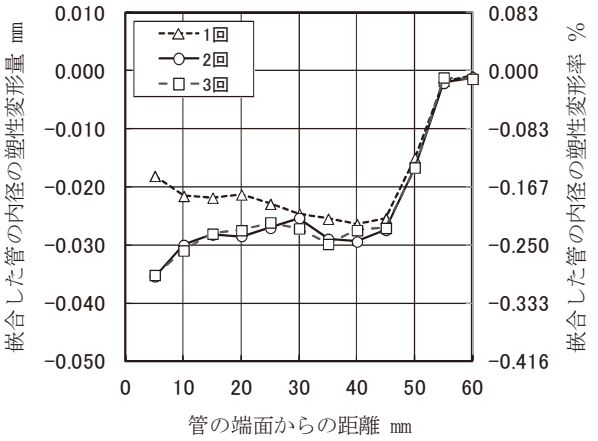


図 7　嵌合したステンレス鋼管の内径の塑性変形量

40 mm から 50 mm までの範囲では、徐々に小さくなりほぼ 0%となっている。

レーザ加熱 3 回においては、軸方向の塑性変形率は、端面からの距離 0mm から 30 mm までの範囲では端面における約-0.30%から徐々に小さくなり約-0.03%となり、端面からの距離 25 mm から 35 mm までの範囲では、約-0.03%となり、端面からの距離 35mm から 40 mm までの範囲では約-0.08%に大きくなり、端面からの距離 40mm から 50mm までの範囲では、徐々に小さくなりほぼ 0%となっている。

いずれのレーザ加熱回数においても、端面からの距離 0mm から 30 mm までの範囲では軸方向の塑性変形率は、最大値から徐々に小さくなり、端面からの距離 25mm から 30mm までの範囲で最小値になり、端面からの距離 35mm から 40 mm までの範囲では大きくなり、端面からの距離 40 mm から 50 mm までの範囲では、徐々に小さくなっている。また、レーザ加熱回数の増加とともに、軸方向の塑性変形率も増加している。このことは、端面近傍ではステンレス鋼管が収縮するとき棒からの軸方向の塑性変形の抑制が少ないためと考えられる。また、端面からの距離 35 mm から 40 mm までの範囲では、レーザ加熱の終点に近く、最高温度となったステンレス鋼管が収縮するとき軸方向の塑性変形が大きくなると考えられる。

嵌合したステンレス鋼管の外径の塑性変形量と軸方向の塑性変形率から、嵌合したステンレス鋼管の金属組織に変化がなく、残留応力による体積の変化は微小であることから、体積に変化がないと仮定し、炭素鋼棒がない場合の内径の塑性変形量を計算により求めた。図 7 に、ステンレス鋼管の端面からの距離と内径の塑性変形量との関係を示す。図より、内径の塑性変形量は、レーザ加熱 1 回において、端面からの距離 5mm から 30mm までの範囲では徐々に大きくなり、端面からの距離 30mm から 45mm までの範囲では-0.025mm より大きくなり、ステンレス鋼管が収縮し内径がすきまばめの寸法差の-0.030mm に近づき嵌合されている。レーザ加熱 2 回、3 回において、内径の塑性変形量は、端面からの距離 5mm から 45 mm までの範囲では-0.025mm より大きくなり、嵌合されていると考えられる。

3.3　引張試験

図 8 に、レーザ加熱回数を変えて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。引張試験後の嵌合した試験片を図 9 に示す。これらの図より、レーザ加熱 1 回の試験片は、標点間が伸びるにしたがって、ステンレス鋼管が伸びて、引張荷重 23.2kN に達した後、嵌合部が滑りながら最大引張荷重 27.4kN に達し、さらに嵌合部が滑りながら引張荷重が小さくなり抜けた。レーザ加熱 2 回ならびに 3 回の試験片は、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 81.5kN ならびに 80.0kN に達した後、嵌合部が滑りながら引張荷重が小さくなり抜けた。

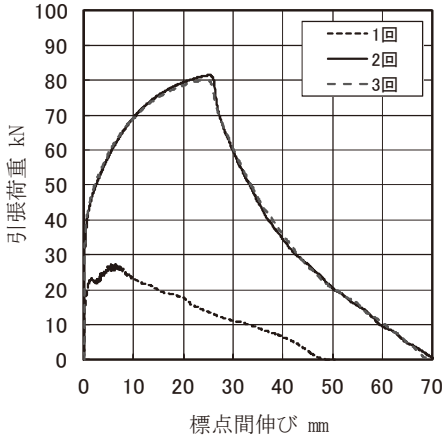


図 8　標点間伸びと引張荷重との関係

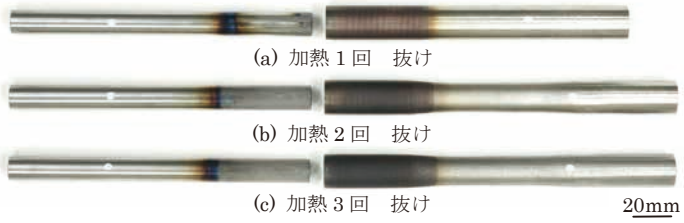


図 9　引張試験後の試験片

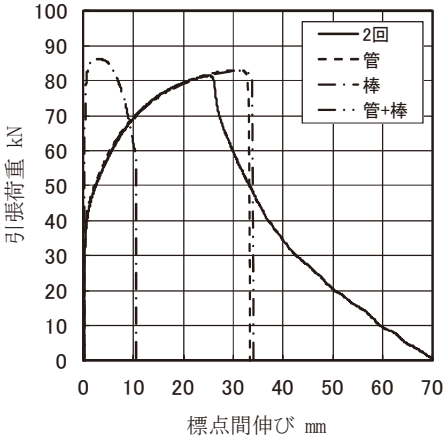


図 10　標点間伸びと引張荷重との関係

図 10 に、外径φ17.2mm、内径φ12.0mm のステンレス鋼管ならびに外径φ12.0f7mm の炭素鋼棒について、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炭素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、ステンレス鋼管ならびに炭素鋼棒は、標点間が伸びるにしたがって引張荷重が増し、最大引張荷重 83.0 kN ならびに 86.3kN に達した後、さらに標点間が伸び、破断し、引張荷重が無くなった。レーザ加熱 2 回で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。レーザ加熱 2 回で嵌合した試験片の最大引張荷重時の標点間伸びは、管＋棒の最大引張荷重時の標点間伸びより約 6mm 短い。このことは、引張荷重 80.0 kN 付近において、炭素鋼棒の標点間伸びに比べてステンレス鋼管の標点間伸びが大きいために、ステンレス鋼管の塑性変形が大きくなり、引張荷重に耐えられずに嵌合部が滑りはじめたためと考えられる。

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、ステンレス鋼管と機械構造用炭素鋼棒に CO_2 レーザを用いて加熱実験を行い、嵌合を試みた結果、以下の結論を得た。

(1) 嵌合強度は、レーザ加熱 2 回において、ステンレス鋼管の母材強度と同一の最大引張荷重 81.5kN になる。
(2) レーザ加熱したステンレス鋼管および炭素鋼棒の嵌合部における金属組織には、変化がない。
(3) レーザ加熱を 2 回したステンレス鋼管の嵌合部において、外径塑性変形量が約-0.018mm、軸方向の塑性変形率が約-0.05%となる。
(4) レーザ加熱すると、加熱されたステンレス鋼管の嵌合部は、円周方向に大きく、軸方向に小さく収縮し、炭素鋼棒に圧縮応力を発生させることで、嵌合強度を創出する。

謝　辞

本研究は、公益財団法人天田財団平成 26 年度一般研究開発助成により、兵庫県立大学および（一財）近畿高エネルギー加工技術研究所との共同研究として遂行されたものであり、ここに深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

1) Yoshiharu Namba，Proc. LAMP'87，601 (1987)
2) F.Vollertsen，Proc.LANE'94，1，345(1994)
3) 難波義治，片山卓也，精密工学会誌，65，9，1330 (1999)
4) 宮﨑俊行，斎藤昌利，徳永剛，三須直志，吉岡俊朗，精密工学会誌，68，5(2002)700
5) 松下直久，十倉央彦，第 57 回レーザ加工学会論文集，66(2002)
6) 北田幸作，朝日信行，松下電工技報，2002，Aug，40 (2002)
7) 太田勝久，岸本正，三須直志，第 74 回レーザ加工学会講演論文集，203(2010)
8) 岸本正，精密工学会誌，81，8，758 (2015)
9) 岸本正，兵庫県立工業技術センター研究報告書，15，42 (2006)

（問合せ先　岸本　正）

〔重点領域研究推進事業〕

15　切削加工による微小金型の製作

安東隆志，平山明宏

1　目　　的

刃径 30～100μm の回転微小切削工具を使用する微細切削加工では、肉眼による工具の取扱いが困難であり、折損の可能性が極めて高く、微細切削加工の実現は容易ではない。しかし、微小切削工具に作用する力を計測して制御すれば微小工具の折損を抑制でき、微細切削加工の実現が容易となる。微小切削工具に作用する力を計測制御する手段として摩擦力のない磁気浮上は有効である。磁気浮上による非接触支持、摩擦からの解放は大きな特長であり、この特長を活かして、微細切削加工における磁気浮上システムの位置制御と力計測への適用に取り組んでいる。本研究では微細切削加工による金型加工について加工事例を挙げて報告する。

2　磁気浮上ステージの運動方程式と力計測

電磁力によって浮上させるステージと、電磁力を発生させるための９個の電磁石の配置を図１に示す。ステージを吸引浮上させるため、鉛直方向に３個の電磁石を設置する。水平方向については、正負に吸引するため２個の電磁石を１組として、X 方向に２組、Y 方向に１組の６個の電磁石を設置する。

xyz 直交座標系において電磁力によって非接触支持されたステージの剛体運動系を図２に示す。この図ではステージを簡略化して直方体の剛体で示している。重力に抗して浮上させるために鉛直方向(z)に力 f_{EM1}、f_{EM2}、f_{EM3}、水平方向(x,y)に力 f_{EM4}、f_{EM5}、f_{EM6} を作用させる。力 f_{EM4}、f_{EM5}、f_{EM6} の作用点は同一水平面上にあり、力 f_{EM4}、f_{EM5} が作用する方向を x 方向、力 f_{EM6} が作用する方向を y 方向とする。左手系により直交座標系を構成し、鉛直方向に作用する力 f_{EM1}、f_{EM2}、f_{EM3} の作用線と xy 平面の交点を頂点とする三角形の重心を xyz 座標の原点 0 とする。これらの力を成分とする電磁力ベクトル $\mathbf{f}_{EM}$ を次式で与える。

$$\mathbf{f}_{EM} = [f_{EM1} \quad f_{EM2} \quad f_{EM3} \quad f_{EM4} \quad f_{EM5} \quad f_{EM6}]^T$$

直交座標系でのステージの位置ベクトルを $\mathbf{x}$ を

$$\mathbf{x} = [z \quad l_V\theta_X \quad d_V\theta_Y \quad x \quad l_H\theta_Z \quad y]^T$$

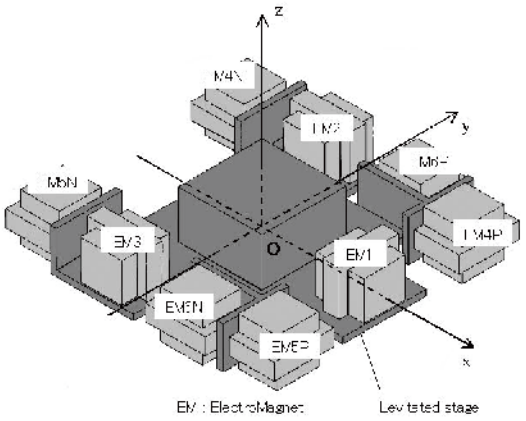


図１　浮上ステージ

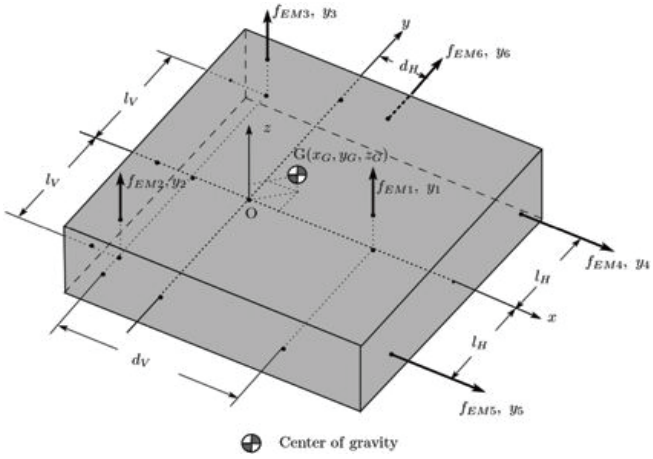


図２　ステージの剛体モデル

とする。ここに、θ_X、θ_Y、θ_Z はそれぞれ x 軸、y 軸、z 軸まわりの剛体の傾斜角であり、d_V、d_H、l_V、l_H は図 2 に示す力の作用点の距離を表す定数である。ベクトル x の第 1、2、3 要素は鉛直方向、第 4、5、6 要素は水平方向に関わる変数である。要素の次元を揃えるために、θ_X、θ_Y、θ_Z にそれぞれ l_V、d_V、l_H を乗じている。

図２の剛体に対して慣性行列 $\mathbf{M}$ を次式で与える。

$$\mathbf{M} = m\,\mathbf{diag}\{1, \quad \alpha_X, \quad \alpha_Y, \quad 1, \quad \alpha_Z, \quad 1\},$$

ここに、m はステージの質量、$\alpha_X = I_{GX}/ml_V^2$、$\alpha_Y = I_{GY}/md_V^2$、$\alpha_Z = I_{GZ}/ml_H^2$ であり、I_{GX}、I_{GY}、I_{GZ} はそれぞれ x 軸、y 軸、z 軸まわりの慣性モー

メントである。重力加速度ベクトル $\mathbf{g}$ を重力加速度定数 9.8 m/s^2 を用いて次式で与える。

$$\mathbf{g} = [9.8 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0]^T$$

ステージに作用する外力 f を次式で与える。

$$\mathbf{f} = [f_Z \quad f_{\theta x} \quad f_{\theta y} \quad f_X \quad f_{\theta z} \quad f_Y]^T$$

ここに、f_X、f_Y、f_Zはそれぞれ x 軸、y 軸、z 軸方向にステージに作用する力、$f_{\theta x}$ 、$f_{\theta y}$、$f_{\theta z}$ はそれぞれ x 軸、y 軸、z 軸まわりに作用するモーメントをそれぞれ l_V、d_V、l_H で除した力である。慣性力$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{x}}$、重力m $\mathbf{g}$、電磁力 $\mathbf{f}_{EM}$、外力 $\mathbf{f}$ が平衡することにより、磁気浮上ステージの運動方程式は次式となる。

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{x}} + m\mathbf{g} - \mathbf{L}\mathbf{f}_{EM} = \mathbf{f}$$

ここに、$\mathbf{L}$ は電磁力を直行座標系に変換する行列であり、電磁石の配置により決まる。浮上安定化と位置制御を実現するため電磁力 $\mathbf{f}_{EM}$ には次式の変位 $\mathbf{y}$ に対する比例微分制御を適用する。

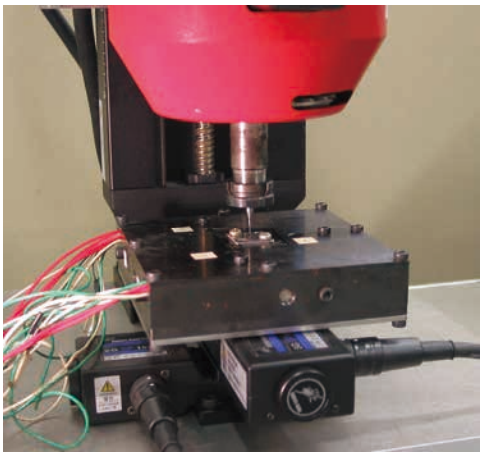


図 3　微細切削加工システム

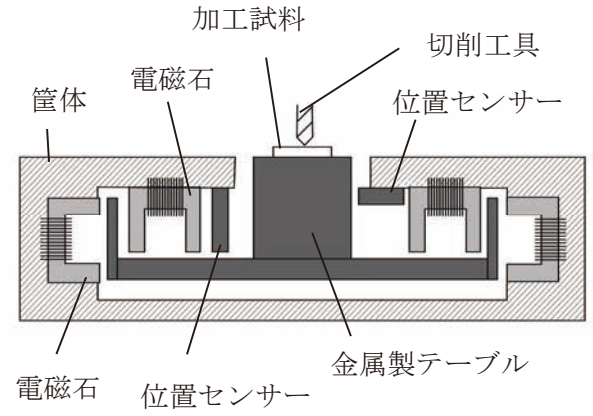


図 4　磁気浮上ステージの構成図

$$\mathbf{f}_{EM} = -\mathbf{A}\dot{\mathbf{y}} - \mathbf{B}(\mathbf{y} - \mathbf{u}) + m\mathbf{L}^{-1}\mathbf{g}$$

ここに、$\mathbf{A}$ は微分ゲイン行列、$\mathbf{B}$ は比例ゲイン行列、$\mathbf{u}$ は位置指示のための入力ベクトルである。入力ベクトル $\mathbf{u}$ に加工形状データを入力することにより所望の加工形状が得られる。表 1 に行列 $\mathbf{A}$、$\mathbf{B}$ を決定するための x, y, z 方向に対する固有振動数と減衰係数を示す。詳細については文献[1)]を参照されたい。

磁気浮上ステージを微細切削加工に適用する場合、切削工具によって発生する力を磁気浮上ステージに作用する外力 $\mathbf{f}$ として計測できる。磁気浮上シテスムは非線形系であるが、電磁力の非線形特性を 1 次元の有限要素近似により補償している[1)]。したがって、電磁力の非線形特性により生じる力の外乱は排除され、磁気浮上ステージは動作範囲において線形系として挙動する。

3　磁気浮上ステージによる微細切削加工

磁気浮上ステージと微小切削工具を高速回転させるためのスピンドル(日本精密機械工作㈱製)を組み合わせた微細切削加工システムを図 3、磁気浮上ステージの断面図を図 4 に示す。微細切削加工を施すワークを固定するステージ(m = 0.135kg)は電磁力の比例微分制御により粘弾性支持されている。

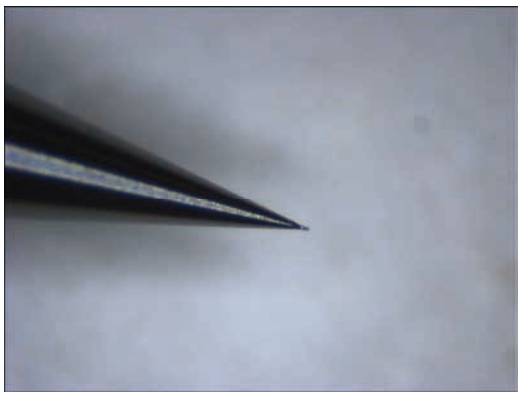


図 5　直径 30 μm 長さ 45 μm のスクエアエンドミル

表 1　粘弾性支持定数

方向	固有振動数 ω [Hz]	減衰係数 ζ
x	25	0.4
y	25	0.4
z	60	0.4

4　微細切削加工における力の計測

微小工具先端とワークの接触を視覚的に確認することは困難であり、折損の要因になるが、磁気浮上ステージを用いることにより、工具先端とワークの接触も容易に検出できる。図５に微細切削加工に使用する微小工具を示す。図６に微細切削加工の様子を示す。

磁気浮上ステージを用いて微細切削加工実験を行い、切削工具に発生する力を計測した結果について説明する。ここでは、刃径 30μm、刃長 45μm のマイクロエッジ(日進工具㈱製)を使用する。工具の回転数は 10000r.p.m である。切削工具が鋼製ワーク上に基礎円直径 400μm、歯数 20 の歯車形状軌道を描き、１行程につき z 方向に 1μm ずつ切り込みを入れる切削加工実験を行った。水平方向(x,y)と回転軸方向(z)に生じた力 Fx、Fy、Fz を図７に示す。



図６　微細切削加工の様子

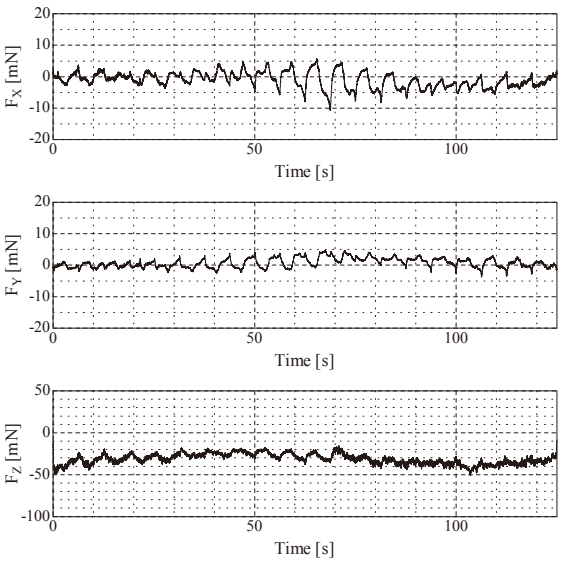


図７　微細加工で計測した力

Fx、Fy については正負の力(5～10mN)が作用し、回転軸方向(z)については、工具の切り込みのために負側に力(20～50mN)が作用することを確認できる。また、歯車の１歯ごとの切削による力の変動も確認できる。

5　微細切削加工による金型製作例

図８に微細切削加工により作製した歯車形状微細金型を示す。黒色柱状物はシャープペンシル芯(直径 0.5mm)である。

図９に歯車形状微細金型に樹脂を充填して型取った微小歯車の写真を示す。細かい歯の形状まで型取られていることを確認できる。

図 10 に当センター保有の三次元表面構造解析顕微鏡で金型で成形した微細歯車形状を形状計測した結果を示す。

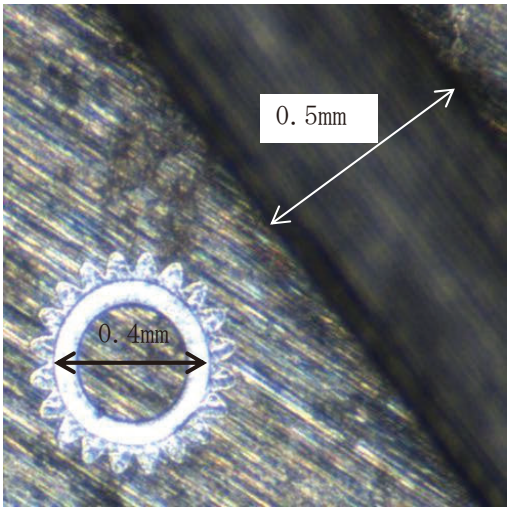


図８　歯車形状微細金型



図９　金型で成形した微細歯車形状

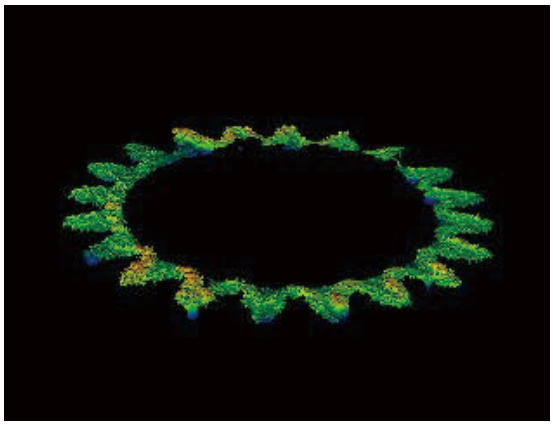


図 10　歯車形状金型の形状計測

顕微鏡写真では確認しにくい歯の形状を確認し、正確に転写されていることを確認できる。

図 11 にタービン形状微細金型の光学顕微鏡写真を示す。４つの円弧形状翼部分は溝になっており樹脂を充填することによりタービン翼が成形される。黒色のドーナツ状部分は直線勾配のついたすり鉢状になっており、流体を受けて外周へ放散するディスクを成形する部分である。

図 12 に三次元表面構造解析顕微鏡によりタービン形状微細金型の形状計測を行った結果を示す。図 11 の光学顕微鏡写真では分からない奥行きの加工状況を知ることができる。タービン翼部分の底面の加工状態が良好であり、翼の加工形状だけでなく、深さ方向にも正確に加工できていることを確認できる。

図 13 に図 11 の金型で樹脂を成形した微細歯車形状を示す。金型の形状が樹脂に正確に転写されていることを確認できる。

6　おわりに

刃径 30～100μm の回転微小切削工具と６自由度磁気浮上ステージを使用した微細切削加工による微細金型を製作について報告した。本研究では、微細歯車の金型と微細タービンの金型を製作し、切削加工により複雑な形状の微細金型を製作可能であることを示した。

参 考 文 献

1) 安東隆志，適応制御による６自由度磁気浮上システムの重心・慣性パラメータと電磁力非線形性有限要素近似モデルの獲得，日本機械学会論文集，Vol.81,No.824,C(2015)

（問合せ先　安東　隆志）

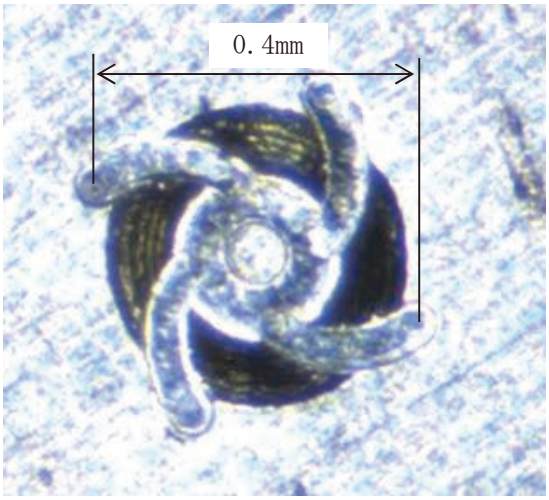


図 11　タービン形状金型



図 12　タービン形状金型の形状計測

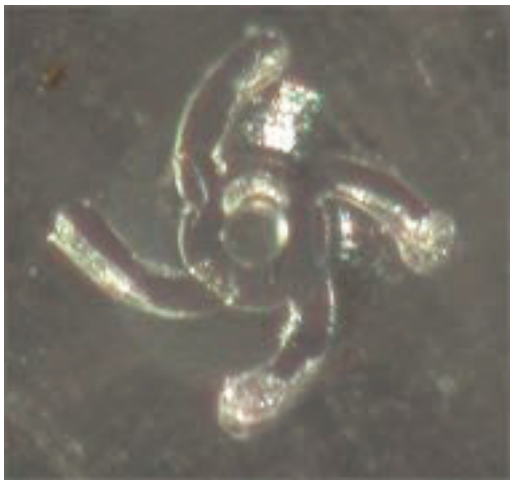


図 13　金型で成形した微細タービン形状

〔経常研究A〕

16　低剛性電極を用いた放電加工の高性能化に関する研究

山口　篤

1　目　　的

工作物内部で屈折や屈曲するような曲がり穴は、金属部品の冷却媒体流路や油空圧流路形状として理想とされている。しかし、理想と分かりつつも加工が不可能であるため、曲がり穴の加工技術が切望されている。

我々は簡便な方法で曲がり穴を実現することを目的とし、汎用の放電加工機と、つり下げ電極と称する球電極を用いる方法を提案している[1, 2]。これまでは、主として亜鉛合金やアルミニウム合金等の比較的融点の低い工作物に対する加工特性の解明や、穴径が 7.5 mm 程度の曲がり穴を形状精度良く加工できることを示したが、鉄鋼系材料に対する可能性は不明であった。

本研究では、金型や耐熱部品に多用されている種々の鉄鋼材料およびニッケル合金に対する加工特性と曲がり穴加工の可能性を検証した。

2　実験方法

電極には、Sϕ7.0 mm の銅タングステン合金球（30 mass%Cu-70 mass%W）を用いた。つり下げ部には十分な柔軟性を有する厚さ 0.03 mm、長さ 60 mm の銅箔を使用し、箔の幅は 4.0 mm とした。箔部での放電を避けるため箔は薄い絶縁膜で被覆している。工作物には、構造用炭素鋼（S50C）、熱間金型用合金工具鋼（SKD61）、冷間金型用合金工具鋼（SKD11）、オーステナイト系ステンレス鋼（SUS310S）、ニッケル合金（Inconel601）を用いた。放電加工は NC 形彫り放電加工機（Sodick 製、AP1L）を使用した。放電加工条件を表 1 に示す。本研究では、放電電流値とサーボ基準電圧を変化させて、加工特性への影響を検討した。加工機主軸の制御は Z 軸方向のみで、電極のジャンプ動作は行っていない。

表 1　放電加工条件

電極極性	(+)
無負荷電圧, u_i / V	120
電流ピーク値, i_e / A	28
サーボ基準電圧, S_V /V	80
放電時間, t_e / μs	400
デューティー比 (%)	50

3　結果と考察

つり下げ電極を使用する場合、サーボ基準電圧（S_V）が加工の安定性に影響を及ぼすことが分かっている。鉄鋼材料やニッケル合金の工作物に対してその影響を検討したところ、比較的大きな S_V を設定することで安定した加工状態が得られることが分かった。図 1 に種々の工作物に対する曲がり穴の断面写真を示す。20 mm の直線穴加工の後、1.0 mm 進むごとに工作物を 10°を傾ける動作を 3 回繰り返した。図から、屈折穴形状は正確に工作物の傾斜角に対応していることが分かり、種々の鉄鋼材料やニッケル合金に対して形状精度の高い曲がり穴加工が可能であった。

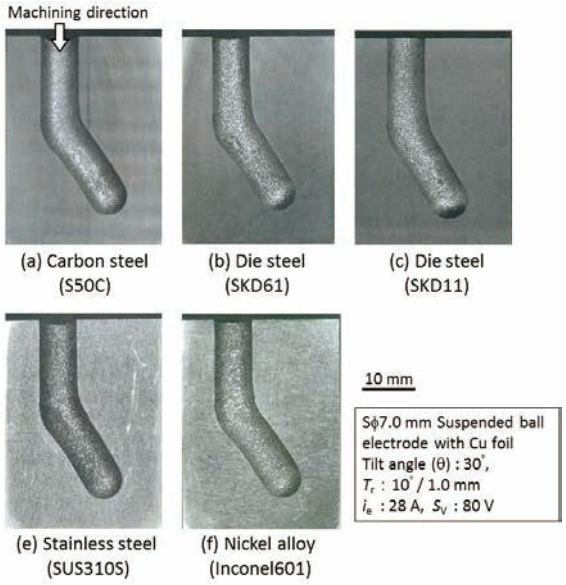


図 1　種々の鉄鋼等工作物の屈折穴断面写真

4　結　　論

つり下げ電極を用いた放電加工法は、種々の鉄鋼材料やニッケル合金に対して曲がり穴加工が可能である。

参 考 文 献

1) 山口篤, 岡田晃, 三宅達也, 精密工学会誌, 81-5 435-440 (2015)
2) 山口篤, 岡田晃, 池嶋俊貴, 三宅達也, 精密工学会誌, 81-11, 1039-1044 (2015)

（問合せ先　山口　篤）

〔科学研究費助成事業 基盤研究 C(日本学術振興会)〕

17　ロービジョン者用ディスプレイのための２波長対応回折光学素子の作製

瀧澤由佳子

1　はじめに

日本国内には 100 万人以上のロービジョン者（全盲ではないが、日常生活に支障のある視力障害者。以下、LV 者）がいるとされている[1)]。ロービジョンとなる原因には加齢性疾患もあることから、今後の LV 者の増加が懸念され、LV 者の日常生活の支援が必要とされる。従来の視覚的支援を行う補助具には読書器等があるが、これらは主に静止した状態での利用を前提としたものである。そこで、我々は先行研究において歩行時の LV 者の視覚機能の補助を目的としたゴーグル型の LV 者用ヘッドマウントディスプレイ（以下、HMD という。）を提案し、LV 者が屋外歩行時に目安とする舗装道路の白線が見やすい画像表示についても調査してきた[2)]。一方、LV 者の前方障害物と接触して転倒する事故も懸念されることから、本ディスプレイには前方視界の画像を見やすく表示する機能だけでなく、前方障害物を検出する機能も検討課題であった。

ここで、市販の HMD のうち、前方視界の画像を取得するタイプの HMD は小型カメラと画像処理ユニットとディスプレイで構成されている。しかし、カメラの取り付け位置は目の位置とは当然一致しないため、そのままの画像を表示すると人の視界の中心とは異なり違和感を生じる恐れがあり、この対策が課題となる。さらに、この撮像光学系に加えて前方障害物を検出する機能を付加するには別の計測システムが必要となり、ウェアラブルディスプレイ全体が大型化する恐れがある。

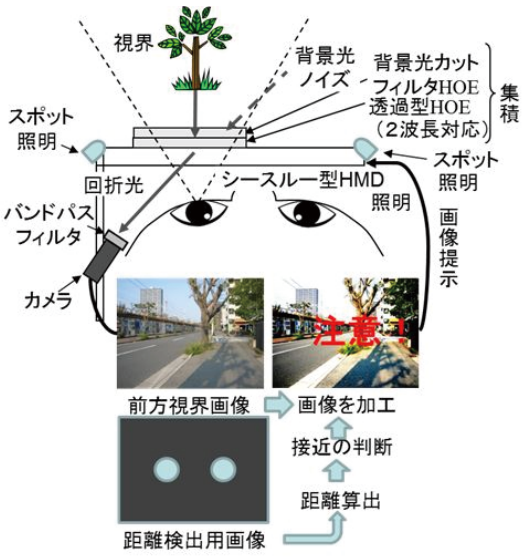


図１　ロービジョン者用ディスプレイのイメージ図

そこで、我々はまず違和感の少ない画像を得るための手段としてロービジョン者用ディスプレイでの前方視界を撮像する光学系にホログラフィック光学素子[3)]（Holographic Optical Element 以下、HOE）を用いることを検討してきた。HOE は、レーザー光など可干渉性が高い光の干渉、回折を利用して作製される回折光学素子の一つで、HOE により所望の回折波面を得ることができる。実際の HOE 作製材料には厚さ数十 μm の透明なフォトポリマーがあり、これで HOE を作製してディスプレイに搭載しても重量の負荷が小さい。我々の先行研究では、HOE を用いた撮像光学系により、光学的に人の視界とカメラの視界の中心が一致した画像を得られることを確認した[4)]。

今回、前方障害物を検出する手段として、LV 者の前方視界の撮像するための HOE だけでなく、これとは異なる波長域で作用する前方障害物の距離検出用画像を得るための HOE も作製し、これらの HOE を集積した撮像光学系について検討した。本稿ではその内容を報告する。

2　２波長対応 HOE を用いたロービジョン者用ディスプレイの概要

本研究が提案するロービジョン者用ディスプレイのイメージ図を図１に示す。本ディスプレイはシースルー型 HMD、HOE を用いた撮像光学系およびスポット照明で構成される。この HOE は前方視界からの光をカメラの方向へ回折させる HOE（以下、前方視界撮像用 HOE という。）とスポット照明から投光されて前方障害物で反射した光を同じカメラの方向へ回折させる HOE(以下、距離検出用 HOE)の２種の透過型 HOE と、撮像時の背景光ノイズを低減する反射型 HOE[5)]（以下、背景光カットフィルタ HOE）を集積して用いる。

本研究では、前方視界撮像用 HOE と距離検出用 HOE の回折光の波長域を異なるように、つまり２波長対応にし、カメラに取り付けるバンドパスフィルタもそれらの波長域に対応させて１台のカメラの撮像素子に前方視界からの光と障害物で反射した光の像を波長域ごとに捉え

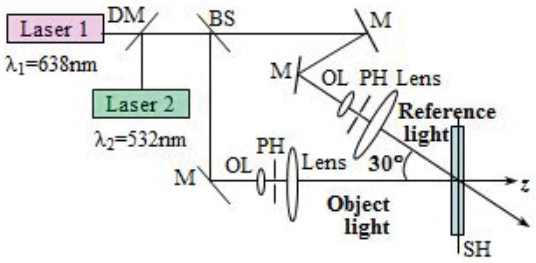


図２　作製光学系
（DM:ダイクロイックミラー、M:ミラー、
OL: 対物レンズ、 PH: ピンホール、
SH: サンプルホルダー）

ることを考えている。そして、そのうち前方視界画像は LV 者が見やすい画像へと加工され HMD に表示させる。一方、距離検出用画像の方は、左右のスポット照明から投光されて障害物で反射し、画像中で階調値が高い領域（図中で模式的に表した円形の部分。）の位置を調べて距離を検出するのに用いる。もし距離が設定値より短いときには障害物の接近を警告することを想定している。

３　実　　験

３.１　作製実験

提案するディスプレイに用いる２波長対応 HOE の作製光学系を図２に示す。これらの HOE の作製に用いる光源として、波長 532 nm と 638 nm のレーザー光を用いた。前者は前方視界撮像用 HOE の作製用で、後者は距離検出用 HOE の作製用である。実際の作製にはこれらの光源の一方ずつを用いるが、ダイクロイックミラー（図中の DM）以後の光路は共通となっている。以下に光路を簡単に説明すると、レーザー光をビームスプリッター（図中、BS）で分けて、ホログラムの記録のための参照光と物体光をミラー（図中、M)、対物レンズ（図中、OL)、 ピンホール（図中、PH)、 レンズ（図中、Lens）で生成する。参照光は、サンプルホルダー（図中、SH）に設置される HOE 材料に対して角度 30 degree の方向に伝搬する平行光であり、物体光は、ｚ軸に沿って伝搬し、サンプルホルダーに対して垂直に入射する平行光である。すなわち、z 軸方向に沿って伝搬する光を物体光の方向においたカメラで捉えることを意図している。ちなみに、参照光の入射角度は後のディスプレイの試作に用いるシースルー型 HMD の形状をもとに決定した。

このような参照光と物体光による干渉縞を露光して HOE 材料に記録し、それぞれの波長域の透過型 HOE を作製する。実験では、HOE 材料としてサイズ約 40 mm×40 mm のフォトポリマーをスライドガラスに貼り付けて用いた。また、露光時の参照光、物体光の光強度はそれぞれ HOE 材料面において、3.2 mW/cm2、2.9 mW/cm2 であった。そして、このような参照光および物体光を 20 秒露光した。なお、記録後の処理として、紫外線照射器（EXECURE 4000-D、HOYA 社製）を用いて紫外光を照射した。

３.２　波長特性

次に作製した距離検出用 HOE の波長特性をを図３に示す。横軸は波長、縦軸は透過率である。この結果をみると、作製に使用したレーザー光の波長 638 nm に近い、633 nm の波長で最も透過率が小さい。つまり、この付近の波長域でホログラムができており回折効率が最も高く、この波長域が撮像素子としては効率よく利用できる。

３.３　撮像実験

本実験は２波長に対応する撮像用 HOE を集積させ、これを用いた撮像系での撮像を確認する目的で行った。撮像光学系を図４に示す。撮像対象を作製時の光軸すなわち図４中の *z* 軸上の、２波長対応 HOE との距離 *l* の位置に配置した。この HOE は *z* 軸に沿って伝搬する平行光が入射したときに HOE 面に対して 30 degree の方向に回折するように作製したため、カメラを HOE 面に対して 30 degree の方向に配置した。この撮像実験では焦点距離可変レンズが付属したカメラ（WAT-902H、ワテック(株)製）を用いて画像を撮像し、その信号を画像キャプチャーボード（PCI-1405、National Instruments 製）で階調値 256 階調、640 × 480 画素の画像としてパ

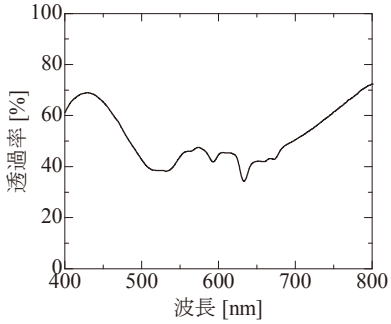


図３　距離検出用 HOE の透過率特性

ソコンに集録した。また、カメラの前面には市販のバンドパスフィルタ(中心波長 632 nm、半値全巾 10 nm)を取り付け、回折光の中心波長付近以外の波長の光をカットするようにしている。撮像対象は図５に示した図形を用いた。これとHOE との距離は 20 cm として撮像を行った。撮像した画像を図６に示す。図より画像中の丸枠の内部がバンドパスフィルタごしの像であり、２波長対応 HOE の内部に撮像対象のパターンの中央部分が捉えられていることがわかる。

今回、用いたバンドパスフィルタは汎用品であり、波長 532 nm および波長 633 nm を中心波長とする２つの帯域に対応していないため同時には確認できなかった。しかし、これらの両方の帯域に対応するバンドパスフィルタを用い、カメラの出力において帯域ごとに像を得られれば、当初考えた撮像光学系が構築できると考えている。なお、この HOE を市販のシースルー型 HMD（BT-100、セイコーエプソン製）のディスプレイ面に設置した撮像光学系でも、撮像対象の像が捉えられることも確認している。

4　おわりに

本研究では LV 者用ディスプレイの撮像光学系に用いる HOE について検討した。この HOE は LV 者の前方視界撮像用 HOE、前方障害物との距離検出用 HOE、背景光ノイズカット HOE を集積して用いる。今回、これらのうち前方視界撮像用 HOE と距離検出用 HOE を異なる波長域で作用する HOE を作製し、２波長対応 HOE として集積した。そして、この HOE を用いた撮像光学系で撮像できることを確認した。

実験で作製した２つの HOE が作用する波長域は両方とも可視光域であった。しかし、距離検出時の照明は近赤外光とするほうが、可視光ノイズの影響が少なく、視覚的にも照明色が目立たず実用的と思われる。今後、撮像時の HOE の取り付け角度をブラッグ条件[3)]を満足するように可視光での作製時とは変えて、近赤外光の波長域で対応するように検討したい。

謝　辞

本研究は JSPS 科研費基盤研究（C）の助成を受けたものです。本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご助言いただいた神戸大学大学院システム情報学研究科　的場修教授、株式会社共和電子製作所の関係各位、兵庫県立福祉のまちづくり研究所　北川博巳氏、大森清博氏に感謝します。

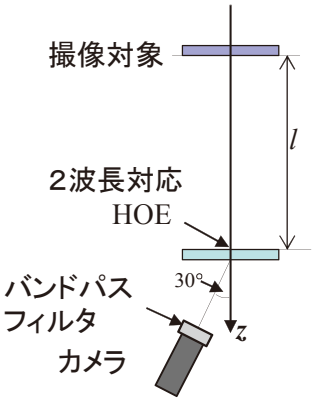


図 4　撮像実験の配置図

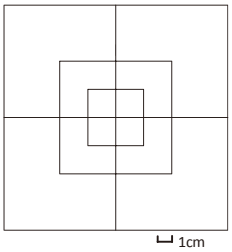


図 5　撮像対象のパターン

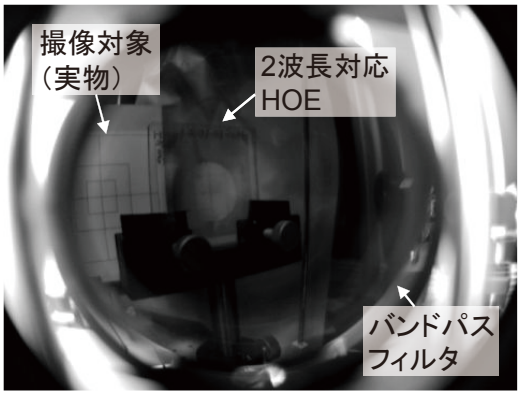


図 6　　2 波長対応 HOE を用いた撮像光学系で得られた画像

参 考 文 献

1) 柳原崇男，北川博巳，齋藤圭亮，三星昭宏，土木計画学研究・論文集, 25，525-(2008)
2) (株）共和電子製作所 他，特願 2013-033995
3) 辻内順平、「ホログラフィー」，裳華房，東京(1997)
4) 瀧澤由佳子，北川洋一，的場修，電気学会計測研究会 IM －13－065(2014)
5) Y. Takizawa, Y. Kitagawa, T. Matsumoto, A.Mizuno, T. Sato, and O. Matoba, Optical Review, 18, 187 (2011)

（問合せ先　瀧澤由佳子）

〔重点領域研究推進事業〕

18　パーソナル・ホビー分野への超小型センサ活用に関する研究

瀧澤由佳子，松本哲也，才木常正，兼吉高宏，三浦久典，原田　修

1　はじめに

近年、MEMS（微小電気機械システム）技術の発展に伴って、この技術を利用して作製される各種超小型センサがスマートフォン等の小型情報端末など数多く用いられている。このように超小型センサが更に普及する社会となれば、これまでセンサ利用がされていないパーソナル・ホビー（個人の趣味）分野でも積極的に活用されるようになると推測できる。

我々はこのような分野の一つであるフィッシング分野への超小型センサ活用の先駆けとして、釣竿の先に取り付けた MEMS 加速度センサで魚のアタリを計測した。その結果、釣人が感じ取ることが不可能な小さなアタリが検出でき、センサを利用した釣り支援の有効性が明らかになった[1)]。

今回、このようなセンサの他用として投げ釣りの遠投支援への適応させることを考え、遠投支援システムを提案し、その有用性を検討した。そして、その内容を誌上発表した[2)]。本稿ではその内容を紹介する。

投げ釣りは餌の付いた釣針等の仕掛けをオモリにより遠くに飛ばし広範囲にいる魚を採捕する釣りであるが、遠くの目標位置に飛ばすには釣人の釣具を扱う技量が必要となる。これを制御工学の観点から見ると、弾性体の釣竿により与えた力で投てき物体の位置を制御する非常に複雑な系となる。これからも、初心者にとって投げ釣りが難しいことがいえる。

そこで、我々は技量が必要な部分を補うために、MEMS 加速度センサにより釣人の釣竿の操作状況をリアルタイムで計測し、半自動で遠投できるシステムを提案する。本研究では、遠投時の釣人の釣具の操作動作とオモリの飛距離の関係を調べ、本システムの有用性について検討する。

2　実験方法

遠投実験は、神戸市の須磨海水浴場にて 2016 年 10 月 4 日 14 時ごろの 30 分間に行った。このときの天候は晴天で風速が 1m/s 以下であった。この環境で、針等の仕掛け無しのオモリのみで、9 回の遠投動作を被験者 1 人（釣り歴 30 年、男性）に行ってもらった（図 1 参照）。実験に用いた釣具は、全長 2.56m の釣竿（がまかつ製、EG-R S82H）、PE0.6 号の釣糸を 150 m 巻いたリール（ダイワ製、LUVIAS2506）、4 号（15 g）のナス型オモリから構成される。遠投初期、被験者はリールからオモリに繋がっている釣糸を指で拘束し、後方に釣竿を構える。このときの釣竿長手軸と水平軸がなす角度は約 45 度である。そして、被験者が前方（約 135 度）に向かって釣竿を振る（回転させる）ことで竿先先端から 20 cm の位置に釣糸を介して繋がっているオモリに遠心力を与える。その後、被験者が釣糸を指から解放しオモリの拘束を無くすことで、遠心力によりオモリはリールから釣糸を引き出しながら飛行していく。

この遠投時の被験者の釣竿回転と釣糸解放の操作を汎用の加速度センサ（ANALOG DEVICES 製、ADXL345）とアルミ箔を用いた自作の釣糸解放検出デバイスを用いて観測した（図 2 参照）。これらセンサとデバイスは竿尻から 40 cm の位置（グリップ上部）に設置されており、これらからの出力信号はマイコン（Arduino UNO Rev.3）へ取り込まれる SD カードに記録される。ここで、センサから出力される加速度は釣竿長手方向の加速度である。ちなみに、釣竿を垂直に立てると加速度は 1 G

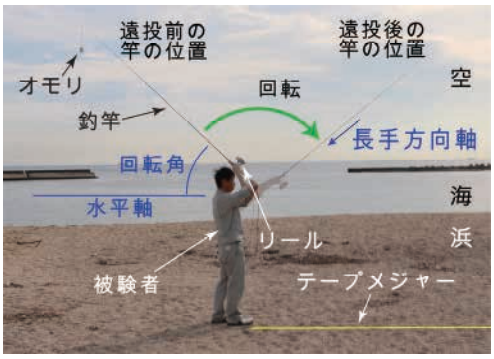


図 1　遠投実験の配置



(a)遠投前　　(b)遠投後

図 2　実験に用いた機器

になる。つまり、得られた加速度には釣竿の転速度の 2 乗に比例する遠心力だけではなく重力も含まれる。一方、検出デバイスからは On/Off の 2 値情報が出力され、釣糸を解放することで On から Off になる。この原理を説明すると、検出デバイスがアルミ箔（厚み 10 μm、幅 2 mm）の両端を 2 つの金属クリップでつかんだ一種のスイッチとなっており、解放後に最短で釣糸がリールから引き出されるためにアルミ箔を切断し、電気的に遮断される仕組みとなっている。実験では、これら被験者の釣具操作に関する情報を電気的に記録するだけではなく、遠投終了時にテープメジャー（100 巻）にてオモリの飛距離の計測を行った。

3　実験結果

遠投時の釣竿長手方向の加速度と釣糸の拘束／解放状態の時間的変化の例を図 3 に示す。ここでは、釣竿を回転し始めた時間を 0 秒と定義した。同図を見ると、釣竿を振り始めてから約 300 ms 後に加速度が最小値となっていることがわかる。加速度センサの設置方向の関係で負の値であるが、実際には被験者が操作している釣竿の回転速度は最高に達している。その後、約 150 ms 後には図中で最高加速度になっている。このことは被験者が釣竿を目標角に停止させようとして、回転速度が急激に落ちていると考えられる。その後の加速度の上下動は、釣竿自身の固有振動の一次モードによるものである。一方、釣糸の拘束／解放状態を見てみると、釣竿を振り始めてから 400 ms 後に釣糸が解放されていることがわかる。

次に、被験者が行った全ての遠投時の釣具操作の時間的推移とオモリの飛距離をまとめて図 4 に示す。図を見ると、釣竿をゆっくり振ったと考えられる一例（飛距離 39 m の遠投）を除き、最小と最大加速度の到達時間はそれぞれ 250 ms と 400 ms 前後であることがわかる。そして、これらの間に釣糸を解放するとオモリの飛距離が 30 m 以上と長くなり、好結果が得られることもわかった。これらから、釣竿長手方向の加速度をセンサで測定し、最適なタイミングで釣糸を自動的に解放するシステムが有用であると推測できる。

4　おわりに

本研究では超小型センサが普及する社会を見据えて、これまでセンサ利用がされていないフィッシング分野への超小型センサ活用を試みた。具体的には投げ釣り初心者むけの加速度センサによる遠投支援システムを提案し、その有

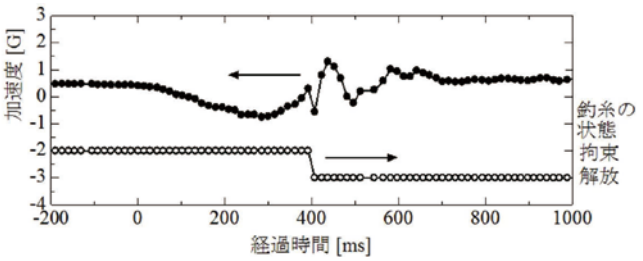


図 3　遠投時の釣竿長手方向の加速度と釣糸の拘束／解放状態の時間的変化の例

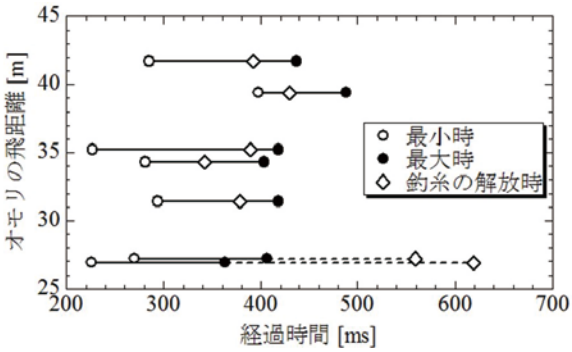


図 4　遠投時の釣具操作の時間的推移とオモリの飛距離

用性について検討した。

投げ釣りにおける遠投時の人の釣具の操作について調べた結果、釣竿の回転速度が最高に達してから止まるまでの間に釣糸を解放すると飛距離が伸びることがわかった。このことから、釣竿に実装した加速度センサから得られる情報をもとにして最適なタイミングで釣糸を自動的に解放する遠投支援システムの有用性が明らかになった。今後、様々な環境下において多くの被験者を対象についても調べ、システムの最適化をはかり、実用化を目指す。

謝　辞

本研究を遂行するにあたり、ご助言をいただいた兵庫県立大学　前中一介教授、武尾正弘准教授、荒木望准教授、株式会社がまかつ　吉田陽一氏に感謝します。

参 考 文 献

1) 才木常正，荒木望，兼吉高宏，武尾正弘，吉田陽一，前中一介，電気学会論文誌C，136，1033 (2016)
2) 才木常正，荒木望，兼吉高宏，武尾正弘，吉田陽一，前中一介，電気学会論文誌C，137, 770 (2017)

（問合せ先　瀧澤由佳子）

〔経常研究A〕

19　実環境測定による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。本研究では、この問題を解決するために、移動物体を考慮した三次元モデルの生成手法の研究開発に取り組んでいる。本報告では、移動物体上の測定点を検出し、それを取り除いた後、隠蔽により欠落した点群データを補間する技術[1)]について述べる。

2　実験方法

実験に利用した計測システム[1)]は、移動車両の上部に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、ＧＰＳ、ジャイロセンサが設置されており、このシステムを利用して屋外環境の測定を行う。測定した屋外環境の点群データの中から、移動物体上の測定点の検出を行い、その点を除去した後に、移動物体によって隠蔽された欠損領域の補間を行う。欠損領域の補間手法[1)]は次のとおりである。

まず、本計測システムと静止物体上の点との水平方向の距離を計算する。レーザレンジファインダの計測ラインごとに各点を整列させ、距離画像を生成する。移動物体上の点は距離計算の対象外になるため、生成された距離画像の一部に欠損領域が存在することになる。この欠損領域の距離情報を周囲に存在する距離情報を利用して補間を行った後、得られた結果から三次元点を計算し、補間された点として三次元点を復元する。

3　実験結果

本計測システムを利用して屋外環境を測定した点群データの例を図1に示す。ここで示した点群数は 30000 点である。この点群データから移動物体上の測定点を検出した結果を図2に示す。図中丸印の白色の点が移動物体上の点を表しており、その他の点が静止物体上の点を表している。図2の結果から移動物体上の点を取り除き、欠損領域の補間を行った結果を図3に示す。このとき、静止物体上の点の色は各点が測定された直近の全方位画像上の投影点の画素値を利用しており、移動物体上の点を補間した点の色は2フレーム前の全方位画像上の投影点の画素値を利用している。図3の結果から欠損領域の自然な補間が可能であることが分かった。

4　結　　論

屋外環境の三次元モデルを生成するために、欠落した点群データの周囲に存在する点群データの距離情報を利用することによって欠損領域の補間実験を行った。その結果、①点群データにおける欠損領域の自然な補間が可能であること、②本手法により移動物体を考慮した三次元モデルの生成が可能であることが分かった。

参 考 文 献

1)　金谷典武, 河合紀彦, 佐藤智和, 横矢直和, 画像の認識・理解シンポジウム, PS2-59, pp.1-4, (2016).

（問合せ先　金谷典武）

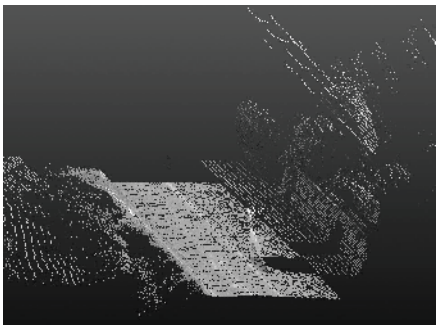


図1　点群データの例

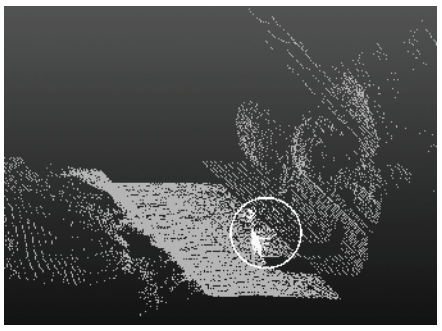


図2　移動物体上の点の検出結果

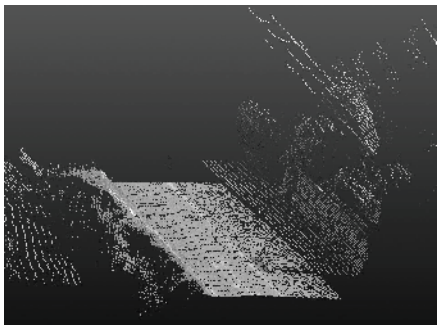


図3　欠損領域の補間結果

〔経常研究A〕

20 電圧駆動型高分子アクチュエータの基礎研究

福井　航

1　目　　的

電動機による自動化が進めにくい介護や農業などの分野でソフトアクチュエータが注目を集めている。2014 年にサイエンス誌で、加熱すると収縮するコイル状ナイロン糸のソフトアクチュエータが報告された [1]。本研究ではこのアクチュエータを CNMA（Coiled Nylon Monofilament Actuator）と呼ぶ。本研究では、まず制御しやすく、ソフトアクチュエータの特性を失わない CNMA の加熱方法を提案する。また、CNMA は負荷に応じて伸縮動作を行うが、負荷と伸縮率の関係についても明らかにする。

2　実験方法

2.1　アクチュエータの作成

ナイロン糸には株式会社サンライン製クインスター28 号（ϕ 0.87 mm）を利用し、ナイロン糸の長さは 300 mm になるように調整した。ナイロン糸の一方に 1.0 kg の重りを吊るし、他端にモーターを接続、回転させることでコイル化した。なお、コイルがほどけないように、ヒートガンでガラス転移点近傍まで加熱した後、常温下で放熱してコイル形状に加工した。

2.2　実験装置と実験方法

提案する加熱装置を図 1 に示す。初期状態として、おもりを吊るし、CNMA を伸ばした状態で静止させた。CNMA はガラススリーブ（長さ 100 mm、内径 5 mm）で覆い、ニクロム線（長さ 500 mm、ϕ 0.26 mm）を 80 mm の範囲に巻き付けた。このニクロム線に対し、直流電源から 10 V を印加し、常温から加熱した。50 g 刻みで負荷を変えて加熱／放熱を各々4 回繰り返し、変位センサでおもりの動き（CNMA の伸縮量）を計測した。なお、CNMA のほどけ防止のためにまわり止め棒を設置した。

3　結果と考察

負荷と伸縮率の関係を図 2 に示す。これよりϕ 0.87 mm のナイロン糸では負荷 550 g で最大収縮率を示すことが分かった。これは負荷が大きいほど、CNMA は伸びて収縮代が大きい状態で実験開始できるが、負荷が大き過ぎると持ち上げきれないからである。この負荷を与えた状態で設置することで、最大の収縮率を得られる。

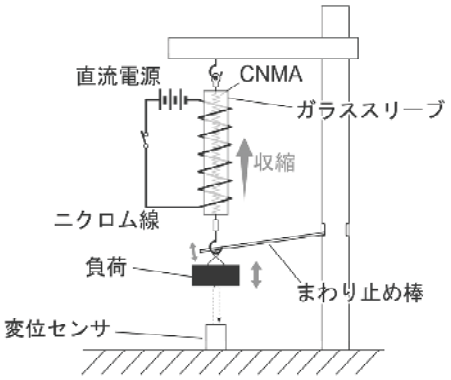


図 1　CNMA の伸縮実験装置

4　結　　論

本研究では CNMA の駆動装置を提案した。また、提案した装置を利用して CNMA の基礎特性を計測した。実験により、CNMA に適した負荷を加えることで最大の収縮率が得られることが分かった。今後は繰り返し動作時の特性変化や耐久性の検証を進めていく。

参 考 文 献

1) C. S. Haines, M. D. Lima, N. Li, G. M. Spinks, J. Foroughi, J. D. W. Madden, S. H. Kim, S. Fang, M. J. de Andrade, F. Göktepe, Ö. Göktepe, S. M. Mirvakili, S. Naficy, X. Lepró, J. Oh, M. E. Kozlov, S. J. Kim, X. Xu, B. J. Swedlove, G. G. Wallace, R. H. Baughman, Science, 343, 868 (2014)

（問合せ先　福井　航）

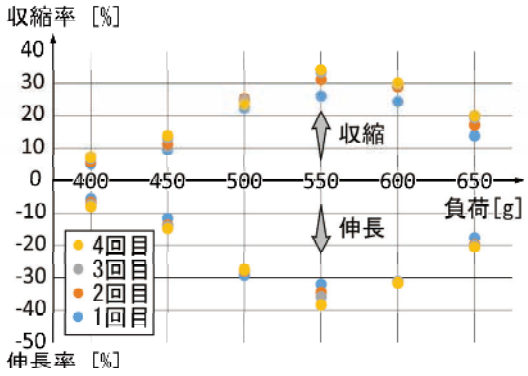


図 2　負荷と収縮率の関係

〔科学研究費助成事業 基盤研究 C(日本学術振興会)〕

21　時間変化を考慮したエルゴノミクスデザインシステムの開発

平田一郎

1　目　　的

本研究の目的は、製品の使用状況を時間軸で検証し、製品のデザインに反映することである。時間的な変化を分析することにより、使用状況を反映した製品のデザインが可能となる。製品を使用した時の時間的な変化を分析する方法として、表面筋電位計測が一般的である。しかし、部位の特定が難しく、測定したデータも専門家でなければ解析が難しい。そこで、測定結果を理解しやすく、分析結果をデザイナーが製品に反映しやすい計測方法と表示方法を目指した。

2　実験方法

2.1　計測システムの開発

製品を把持した際の圧力分布を計測し、製品を使用している間の時間的変化をリアルタイムに可視化する方法（図 1）について検討した。

圧力分布を計測するための方法としては、対象物に感圧導電性ゴムを使用した小型圧力センサを複数貼り付けて計測することにした。また、上記計測システムは、製品改善のためのデータを蓄積することも想定して開発を進めた。実験室の環境で計測するだけでなく、日常生活の中でもデータを記録できる仕様にすることにより、容易にデータ収集が行いやすくなる。そこで、操作部は一般敵な汎用品であるタブレットを活用した。また、計測部と操作部を分離することにより、被験者と実験者の複数で計測するだけでなく、使用者が被験者と実験者の両者を担って計測することも可能となるようにした。



図 1　計測イメージ

2.2　計測システム用の操作画面デザイン

「製品にかかる圧力分布」の時間的な変化を視覚化でき、分析や検証が行いやすい操作画面を目指してデザインした。操作画面の設計は、これまでに研究した「GUI デザインパターンを活用した画面設計手法[1)]」等を活用し、直感的な操作画面デザインを目指した。デザイン案を元に操作性検証を行うことにより問題点を抽出し、改善案を設計した。

3　結果と考察

3.1　計測システムの開発

圧力を計測するための「圧力センシング部」と、計測状況を可視化して記録する「可視化・記録部」の構成による計測システムを開発した。圧力センシング部のデータは、可視化・記録部に無線（Bluetooth）送信され、対象物から離れた場所での計測が可能である。本システムは、過去に開発した圧力分布計測システム [2)] で課題となっていた下記 3 点を克服することができた。

1) 計測周期が遅い（計測周期 1 ヘルツ）
2) リアルタイムで可視化ができない
3) 大きな筐体で持ち運びが難しい

本研究では、最初に開発した計測システムを学会等でデモンストレーションし、外部の研究者や技術者から問題点や要望を聞き、それらをもとに改善モデルを開発した。

最初に開発した圧力センシング部を図 2 に示す。メイン基板（縦 170 mm，横 80 mm，高さ 40 mm）とコネクタ変換基板（縦 85 mm，横 55 mm，高さ 25 mm） とモバイルバッテリー、圧力センサで構成されている。コネクタ基板を同時に 8 個接続可能な構成にした。コネクタ基板は、1 個あたり 8 チャンネルのセンサが接続可能である。そのため、最大 64 チャンネルのセンサと接続できるコントローラである。また、コネクタ基板（最大 8 チャンネル）ごとに異なるセンサを取り付けることが可能となっている。例えば、8 チャンネルの圧力センサと 8 チャンネルの身長センサ、3 チャンネルの加速度センサを同時に計測することが可能である。サブ基板とコネクタ変換基板を分離することにより、新たにコネクタ変換基板を作成すると様々なコネクタ形状に対応することが可能となっている。

今回、イナバゴム株式会社製の感圧センサ（イナストマーSF-LT 型）に対応したコネクタ（B2B-EH）用に変換基板を作成した。測定周波数は、30 Hz 及び 60 Hz のモードに切り替えて測定可能である。また、接続したセンサデータは無線でタブレットに通信可能である。さらに、スマートフォン等に送られたログデータは csv 形式で保存されるため，計測後にスマートフォンから PC にデータを転送して解析が可能である。

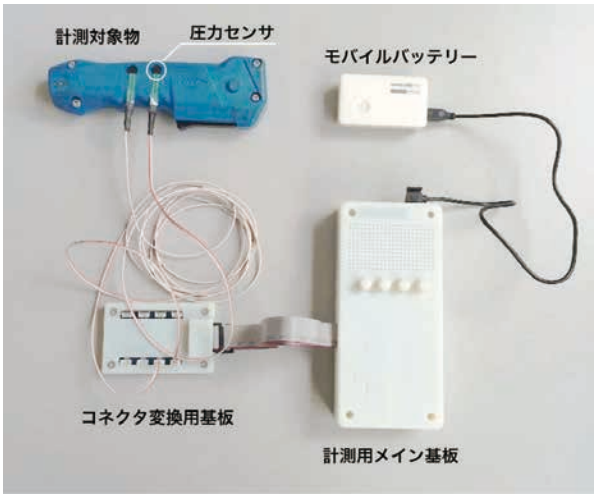


図 2　開発した計測システム

3.2　計測システム用の操作画面デザイン

過去に開発した圧力分布計測システムは、対象物に応じて画像を差し替えることが難しく数値データによる表示方法に限定していた。しかし、数値変化だけでは圧力分布を確認することが難しくセンサの取り付け対象も様々で、今回の研究では製品だけでなく人体等にも適応範囲を広げることを想定している。そこで本研究で開発した表示・記録部では、新たな可視化方法を考案した。

本研究の提案方法は、タブレットやスマートフォンのカメラでセンサを貼り付ける対象物（製品や人）を撮影し、撮影した画像の上から指で触れると触れた箇所がセンサの貼付位置として指定される。画像上にプロットされたセンサ位置に指定されたポイント箇所は紺色のドット表示となり、圧力が加わると力に応じて色が変化する仕様となっている（図 3）。この方法により、カメラで撮影可能なものは全てセンサを取り付けてモニタリングが可能となった上、可視化するためのセンサ位置の設定や修正が容易となった。



図 3　計測システムの画面デザイン

4　結　　論

本稿では、時間変化を考慮したエルゴノミクスデザインシステムとして、リアルタイムに圧力分布を可視化することが可能なシステムの概要について述べた。本システムは、今後、筋活動量の計算等に用いるとこが期待できる。筋活動量の計算に用いる方法として筋骨格シミュレーションモデルとの連携を想定している。筋骨格シミュレーションモデルとの連携については、産業技術総合研究所人間情報研究部門デジタルヒューマン研究グループが開発している DhaibaWorks[3] や Anybody Technology 社のソフトウェア AnyBody[4] に圧力データを取り込み、筋活動シミュレーションへの応用可能性について検討を予定している。

謝　　辞

本研究は JSPS 科研費基盤研究(C)の助成を受けたものである。

参 考 文 献

1) I. Hirata, T. Yamaoka, 15th Int. Conf. HCI Int. 2013 Proc, 361 (2013)
2) 平田一郎，中本裕之，第三回日本感性工学会 関西支部大会発表概要集，27, (2013)
3) http://www.dht-conso.org/activities
4) http://www.terrabyte.co.jp/AnyBody/anybody_1.htm

（問合せ先　平田一郎）

〔技術改善研究事業〕

22　意匠性を付与した炭素繊維複合糸織物の開発

藤田浩行，古谷　稔，佐伯　靖，東山幸央，中野恵之，礒野禎三，近藤みはる

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ことから、車椅子用のスロープ[1)]や杖等の介護福祉分野およびテーブル等家具類に利用されるなど用途は拡がり続けている。それらに加え、従来からのスポーツ・レジャー分野への利用は機能性だけでなく、外観性も重視した用途が多く、意匠性を付与した材料開発のニーズが高まっている。

しかし、炭素繊維からなる織物および成形材料は黒一色のため、炭素繊維の高い光沢性を活かして織組織を表面に浮き立たせた意匠性付与がほとんどであり、色彩付与には、予め意匠性付与したフィルムを成形品表面へ加飾することで行っている[2,3)]。

そこで、本研究は、熱可塑性炭素繊維強化複合材料（熱可塑性 CFRP）の意匠性付与として、シーズ技術である、炭素繊維複合糸およびそれらから構成される織物に関して、複合糸の構成および糸づかい等織物規格を新たに企画設計および試作することで、従来にない意匠性を付与した炭素繊維複合糸織物と成形材料を開発することを目的とした。

2　炭素繊維複合糸織物の多色化

2.1　炭素繊維複合糸の色彩付与と織物試作

メローミシンで作製する炭素繊維複合糸を構成する３本の巻縫い糸は炭素繊維の周りにある。そこで先染糸を巻縫い糸とすることで、色彩豊かな炭素繊維複合糸となるよう試作した。試作した複合糸２種類の構成を表１および表２に示す。巻縫い糸は、それぞれポリエステル糸および綿糸としたが、高い平滑性と強度を持つ、双糸および三子糸を使用した。なお、引揃え糸であるナイロン６糸およびポリエチレン糸は、成形時に溶融固化して、熱可塑性 CFRP のマトリックス樹脂となる糸である。

表１　試作糸－＃１

	素材	太さ	本数	巻縫ピッチ
強化繊維	炭素繊維	3K	１本	
巻縫い糸	ポリエステル	30/2^{s}	３本	５本/インチ
引揃え糸	ナイロン６	315D	３本	

表２　試作糸－＃２

	素材	太さ	本数	巻縫ピッチ
強化繊維	炭素繊維	3K	１本	
巻縫い糸	綿	60/3^{s}	３本	５本/インチ
引揃え糸	ポリエチレン	280D	３本	

ポリエステル糸については、原糸をソフトワインダーでソフト巻きし、チーズ染色機にて染色、乾燥して用いた。図１に試作糸＃１の外観を示す。３本の巻縫い糸の色は、赤色、水色、黄色とした。図２は試作糸＃２（巻縫い糸：赤色、薄緑色、水色）を異なる角度で観察した画像であるが、見る角度により、同一の糸であっても色彩が変化するのも複合糸の特徴である。

以上のとおり、色彩豊かな複合糸を試作することができた。なお、複合糸に占める炭素繊維含有率は、試作糸＃１が 37.0(wt%)、＃２で 42.5(wt%)となった。

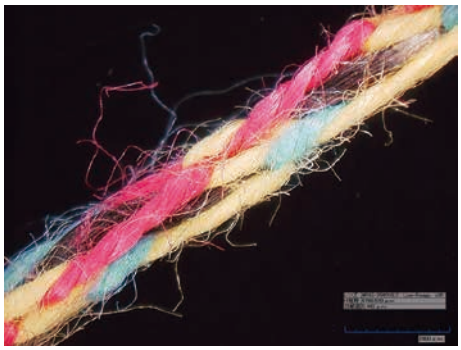


図１　試作糸－＃１

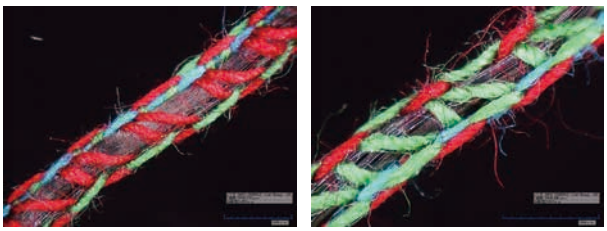
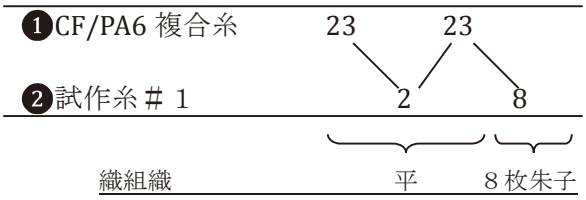


図２　試作糸－＃２

たて糸は全て、試作糸＃１の巻縫い糸を、引揃え糸と同じナイロン６糸とした❶CF/PA6 複合糸を、よこ糸は、❶CF/PA6 複合糸と、意匠性付与した❷試作糸＃１を用いて織物を試作した。試作は、試織用織機（TNY-101A-20 型；

（株）トヨシマビジネスシステム製）を用い、織密度 12 本/インチ（たて・よこ共）となるよう、２種類製織した。試作した織物のよこ糸の縞割りを図３に示す。また、織物の外観を、よこ糸方向が画像のたて方向として図４に示した。規格 A は、試作糸＃１が表面に多く浮き出るよう、組織の一部を８枚朱子とすることで色彩を目立たせた。

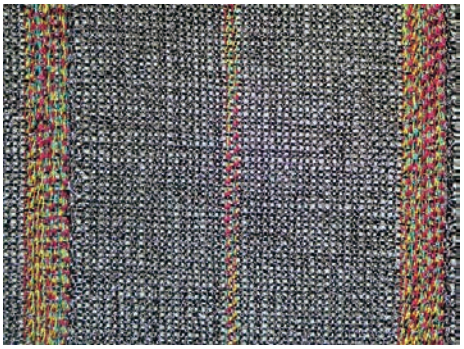


(a) 規格 A



(a) 規格 B

図３　試作織物のよこ糸の縞割り



(a) 規格 A



(b) 規格 B

図４　試作織物（試作糸＃１）の外観

試作糸＃２をよこ糸に、たて糸には綿糸の替わりに引揃え糸と同じポリエチレン糸で作製した複合糸から試作した織物の外観を図５に示す。なお、織密度 10 本/インチ（たて・よこ共）、織組織は５／１の裏斜紋とした。その結果、色彩付与した複合糸がよこ糸として表面に多く現れ、色彩を強調した織物とすることができた。また、図２で見られたように、複合糸の色彩変化が織物の柄にも現れた。



(a) 表面



(b) 裏面

図５　試作織物（試作糸＃２；規格 C）の外観

２.２　強化繊維の素材色を活かした織物試作

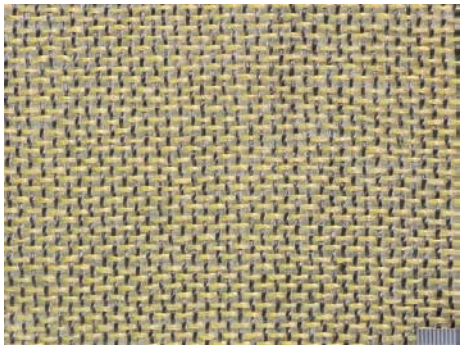
炭素繊維以外の高強度高弾性率繊維の代表に、アラミド繊維やガラス繊維が挙げられる。アラミド繊維の染色は困難であるが、黄金色の素材色を持ち、耐熱性を有する。また、ガラス繊維は顔料等で着色した繊維があり、耐熱性も高い。

そこで、表３で示すとおり、たて糸は、炭素繊維とポリエステル糸から構成された複合糸を、よこ糸は強化繊維にアラミド繊維およびガラス繊維のフィラメント糸を用いた複合糸を使用することで、黒一色ではなく、強化繊維の素材色を活かした織物とすることできる。

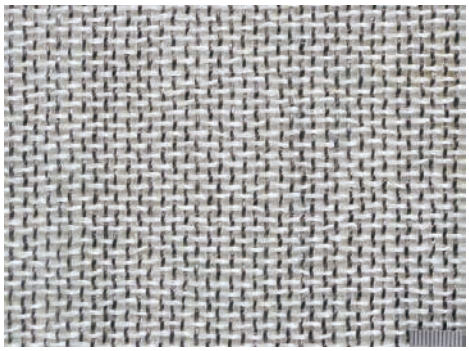
図６に試作した織物の外観を示す。強化繊維の素材色を表現することができた。

表３　強化繊維の素材色を活かした織物規格

	強化繊維	縫合糸	引揃え糸	密度
たて糸	炭素繊維 3K	ポリエステル 320D	ポリエステル 320D	8 本/ｲﾝﾁ
よこ糸 Ⅰ	アラミド 1000D			10 本/ｲﾝﾁ
よこ糸 Ⅱ	ガラス 380D			



(a) アラミド繊維の使用（よこ糸Ⅰ；規格 D）



(b) ガラス繊維の使用（よこ糸Ⅱ；規格 E）

図６　素材色を活用した試作織物

３　意匠性付与した熱可塑性 CFRP の成形

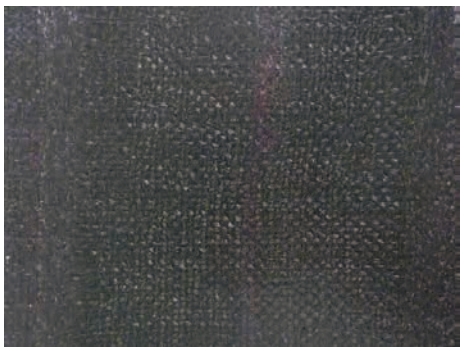
色彩付与した織物を用いて、熱可塑性 CFRP の積層板を作製した。積層構成は６層構造で、上から図４の規格 A の織物、２～５層目は、規格 A のよこ糸全てを、❶CF/PA6 複合糸とした織物、６層目は織組織を強く表現するため、炭素繊維 3K 織物とナイロン６からなる市販のプリプレグ（PA6-3KP－1PLY（厚み 0.23mm）；市村産業（株）製）を用いた。

ナイロン６糸は融点 226℃、ポリエステル糸は 265℃である。この融点差を利用し、染色されたポリエステル糸を溶融しないよう、意匠性を残した状態となるよう成形を試みた。なお、成形条件は、表４のとおりである。成形温度は、上記の融点から、240℃および 260℃とした。また、成形時間は、成形圧力により変化させた。

表４　積層板の成形条件

	成形温度	時間	成形圧力	冷却
条件－１	260℃	6min	7.84MPa	急冷
条件－２	240℃			
条件－３		20min	0.95MPa	

その結果、図７のとおり、条件－１はポリエステル糸も溶融して完全に色彩は失われたが、条件－２は、ポリエステル糸の色彩を残した状態でナイロン６糸は溶融してマトリックスとした、積層板を作製することができた。図８は、試作糸＃１が存在する箇所の拡大図であるが、条件－２のポリエステルは糸の形態を残し、鮮やかな色彩が表現されている。



(a) 条件－１



(b) 条件－２

図７　積層板の外観



(a) 条件－１



(b) 条件－２

図８　試作糸＃１の存在箇所

図９に、条件－２と条件－３の積層板の８枚朱子の箇所を示す。明らかに両者の発色の程度は異なり、条件－３は鮮やかさが大きく劣る。図 10 は、８枚朱子の拡大図であるが、条件－３は、ポリエステル糸の形態と色彩は保持していたが、その上に存在するナイロン６樹脂が白く変色していた。また、条件－２の表面は滑らかであったが、条件－３は、織物の凹凸感が残っていた。図 11 は、積層板の表面形状の計測結果である。２箇所測定した表面粗さの平均値は、条件－２が、2.36μm、条件－３が、5.41μm となり、明らかに表面粗さに違いが見られた。

つまり、条件－３は、加圧が不十分なために平滑な金型と織物に隙間ができ、酸素のある状態で長い時間加熱されたことによる樹脂の劣化と表面粗さが、発色の違いを生んだと考えられる。

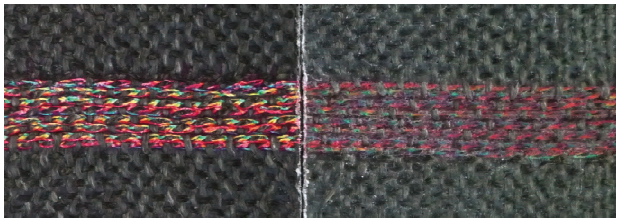


図９　発色の比較（条件－２：左、条件－３：右）

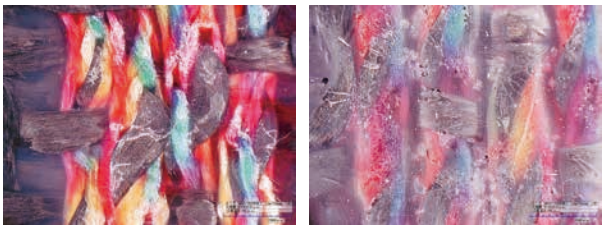
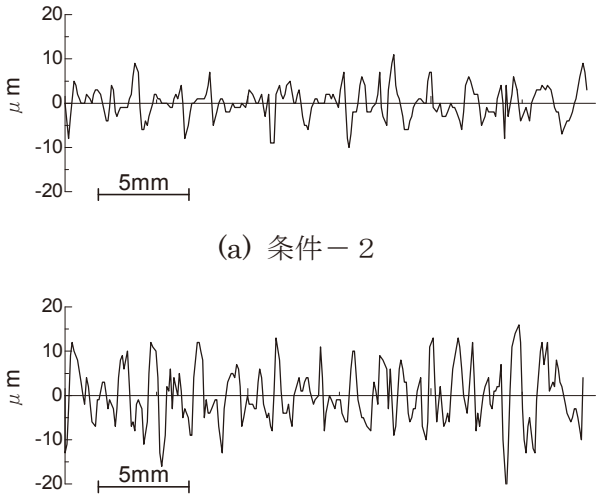


図 10　８枚朱子の拡大図
（条件－２：左、条件－３：右）



(a) 条件－２

(b) 条件－３

図 11　積層板の表面形状

4　結　　論

炭素繊維複合糸を構成する巻縫い糸に先染糸を用いることで、色彩ある複合糸を作製することができた。また、見る角度により色彩の変化が得られ、織物の意匠性にも影響を与えた。

巻縫い糸に染色したポリエステル糸を、引き揃え糸をナイロン糸とした複合糸の成形では、両者の融点差を考慮することで、ポリエステル糸の色彩保持とナイロン糸の溶融を実現し、意匠性ある熱可塑性 CFRP の積層板を作製することができた。また、織組織を変化させることで、色彩の強調も図ることができた。ただし、成形条件により、積層板表面の表面粗さやマトリックス樹脂の変色が、先染糸の発色性に影響を与えることがわかった。

参 考 文 献

1) http://www.toray.co.jp/csr/special/link1/lin_008.html.
2) 間宮篤他：特許第 4051396 号.
3) 成富正徳：特開 2010-194863.

（問合せ先　藤田浩行）

〔重点領域研究推進事業〕

23　炭素繊維複合糸織物を用いた立体成形品開発に関する研究

～ 接合および切断技術の開発 ～

藤田浩行，古谷　稔，佐伯　靖，東山幸央

1　目　　的

これまで炭素繊維と熱可塑性樹脂繊維からなる複合糸を作製し、それから構成された織物や編物等のテキスタイルプリフォームで熱可塑性炭素繊維強化複合材料（熱可塑性 CFRP）の開発を実施してきた [1)]。得られた成形材料は、部品形状となるよう、切断および接合等の二次加工を行うことが必要である。

CFRP の切断加工技術としては、エンドミル等の切削工具を用いた機械加工やウォータージェットおよびレーザー加工法などがある。機械加工は積層したプリプレグおよびプリフォームの層間剥離の発生や工具寿命が短い等の問題がある。ウォータージェット加工は形状の制約や初期投資等のコスト高、また、レーザー加工は良好な切断面が得られるが、切断面が炭化されるなどの課題がある [2)]。

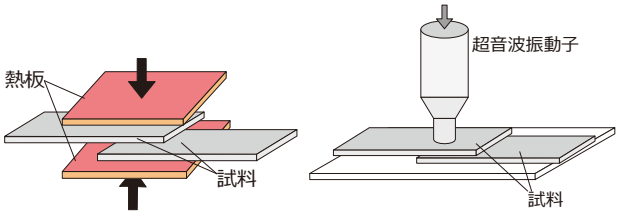
一方、接合技術は、ボルトやリベット等の機械的接合および接着剤を用いた接着接合等があるが、機械的接合は、重量増加や円孔部での応力集中等が課題である。また、接着接合は被着物が、熱可塑性 CFRP の場合、接着性に乏しいため、母材樹脂を溶融させ、加熱・冷却することで部材同士を接合する溶着が一般的であり、熱融着、超音波融着、高周波誘導融着、自己抵抗融着および電気式融着接合などが提案されている [2)]。

本研究では、複合糸からの織物を成形した熱可塑性 CFRP について、設備等コスト的メリットのある超音波振動を活用した、溶着および切断を試みた。溶着による接合強度を評価するとともに、接合面や表面温度を計測することで、超音波融着接合および切断に関し、その有効性を検討した。また、積層板を用いて、超音波振動による切断、溶着技術を活用し、立体形状への成形品の試作も実施したので報告する。

2　熱可塑性 CFRP の接合強度の評価

2.1　溶着による接合

溶着による接合として、図１の熱融着接合および超音波融着接合を試みる。熱融着は、試料上下の熱板で加圧することで行う。また、超音波融着は、試料の接合面上部から超音波振動子で押さえ、その振動による発熱を利用して行うものである。



(a) 熱融着　　(b) 超音波融着

図１　溶着による熱可塑性 CFRP の接合

2.2　複合糸および織物の試作

表１に示す規格の炭素繊維とナイロン 6 糸から複合糸を作製し、試織用織機（TNY-101A-20 型；(株）トヨシマビジネスシステム製）で、織密度 12 本/インチ（たて・よこ共）の平織組織の織物を作製した。なお、全体に占める炭素繊維含有率は、約 38.8(wt%)である。

表１　炭素繊維/ナイロン複合糸の規格

	素材	太さ	本数	巻縫ピッチ
強化繊維	炭素繊維	3K	1 本	
巻縫い糸	ナイロン 6	315D	3 本	5 本/インチ
引揃え糸	ナイロン 6	315D	3 本	

2.3　接合強度の評価方法

接合形状は、図２に示すシングルラップとした。上下試料の接合部のせん断強度（τ）は、引張荷重（F）と接合面積（S）から、τ＝F / S で評価できる。なお、シングルラップで接合する基本試料は、作製した織物１枚をシート状に成形したものを用いた。なお、270℃、５MPa で７分間熱圧縮しその後急冷して作製した。

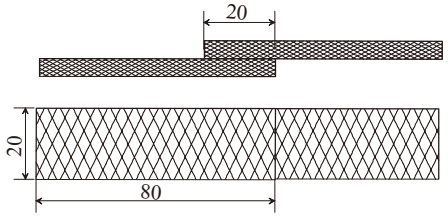


図２　シングルラップ形状

2.4　熱融着接合

加熱時間および圧力は、表２の条件とした（試料番号；#1～4）。加熱時間は、金型内の温度がナイロン６の融点 226℃に到達してからの時間を基準とした。なお、常温から融点に達するまでの時間は、50s である。比較として、炭素繊維 3K 織物とナイロン６からなる市販のプリプレグ（PA6-3KP－1PLY（厚み 0.23mm）；市村産業（株）製）の熱融着も試みた（#5）。成形条件は表２内のとおりである。また、２枚の織物をシングルラップ状に重ねた試料（#6）も作製した。成形条件はシートの成形条件と同じとした。

表２ 熱融着の接合条件と試料番号

		加熱時間（s）		
		60	30	0
圧力 (MPa)	5	#1	#2	#3
	1			#4, #5

2.5 超音波融着接合

超音波融着接合は、超音波切断機（(株)ソノテック製 SH-3510、最大出力 500W、振動周波数は 22KHz）の先端約 8mm 角（超音波振動子）を試料に押し当てることで実施した。なお、接合時間は 5s とした。用いた試料は、上記のプリプレグである。

2.6　接合強度の試験結果

図２の試料を 0.5mm/min の速度で破断まで引っ張った。３回試験し、その平均値を図３に示す。5MPa の加圧力では、加熱時間に関わらず、強度に大差はない。しかし、1MPa ではそれらより小さくなった。破壊箇所を観察すると破壊は接合内部ではなく、重ね合わせの境界の段差部であった。加圧が小さかったため境界での段差が大きく（図４）、境界箇所で応力集中となって破壊に至ったと考えられる。織物を直接重ねて接合した試料（#6）は段差が小さくなったため、境界ではなく把持端部で破壊した。多くの試料は、把持端部での破壊で、接合内部での破壊はなかった。つまり、全ての試料において真のせん断強度はさらに高いと予想される。大半が把持端部での破壊とはなったが、超音波融着が最大強度を示すこととなった。また、超音波の場合、時間も短く簡易に実施できることから、有効な接合方法であることが確認できた。

3　熱可塑性 CFRP の超音波融着接合

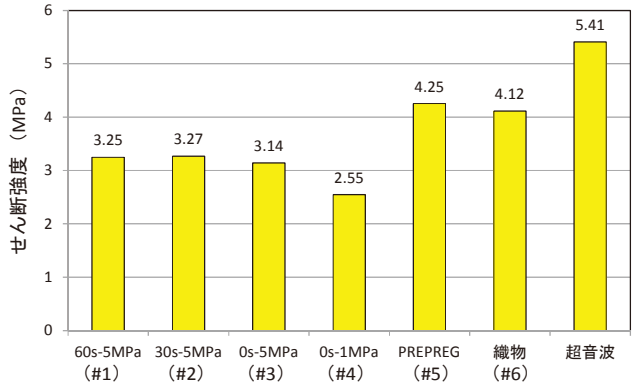


図３　せん断強度の比較

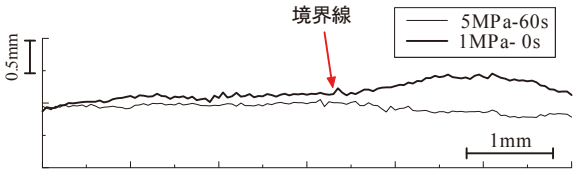


図４ 重ね合わせ境界付近の段差

前述のとおり、超音波融着は有効な接合方法であることが確認できた。しかし、接合試験のプリプレグは厚み 0.23mm と薄い試料であり、一般的に使用される熱可塑塑 CFRP の厚みは 1～2mm 程度あることから、同一条件での接合はできない。そこで、厚み 2mm の試料を用いて、接合内部や表面温度の変化等を計測および評価することで、溶着条件に関して考察した。

3.1　実験試料

2.2の織物（A）と2.4のプリプレグ（B）を 約 245mm 角に切り出し、表３に示す積層構成で７枚重ね、金型で圧縮成形した。金型温度がナイロン６の融点 226℃に到達する 10 分間は成形圧力 0.83MPa、直後 1.66MPa に上げ 10 分間さらに加熱した。その後、急冷した。厚みは、約 2mm である。

表３　積層材（平板）の積層構成

積層数	積層構成	プレス温度
7 層	B-A-A-A-A-A-B	270℃

3.2　接合面の温度計測

図５のとおり、上記の積層板を幅 20mm の短冊状に切断した試料二枚を重ね、その間に熱電対を挿入、その上部中央から超音波振動子で押さえて接合面の温度を計測した。なお、振動子

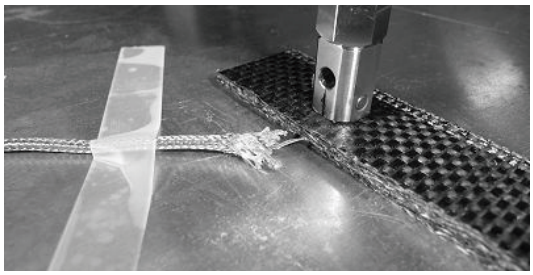


図５　超音波融着接合面の温度計測

の加圧の大きさは、振動に伴う発熱に影響を与えると考えられる。本装置には、振動子の負荷を LED の点灯数（全部で 10 ヶ）で表示できるため、点灯数を加圧条件として評価した。表４に試験条件を示す。

表４　振動子の負荷と発振時間

条件	振動子負荷(%)（LED 点灯割合）	発振時間(s)	接合状況
#1	50	36	強固に溶着
#2	10	91	溶着せず

図６に、各条件で実施した接合面の温度変化を示す。条件＃２は、91s 発振を続けたが、40s 以降温度上昇はなく、約 70s 以降は急激に温度が低下し、上下の試料は溶着しなかった。これは、振動子による試料の加圧が不十分であったため、下部試料への熱伝導が小さく樹脂を十分溶融させることができなかったためである。一方、条件＃１は、温度上昇も早く、約 30s 経過でナイロン６の融点まで達し、しっかりと溶着することができた。図７に振動子の接触面を示す。条件＃２の円形状の接触面表面は、溶融した樹脂が多く浮いた状態になった。

一方、条件＃１は、跡形は大きくなったが樹脂は浮いた状態ではなく、周囲より樹脂は少なくなった。これは、超音波振動が積層板の深さ方向へも伝達し、溶融した樹脂が、内部へ含浸したためであると考えられる [3]。また、溶着した下部試料の裏側への影響も見られなかった。

３.３　表面温度の計測

３.２と同様の試料を二枚重ね、振動子周辺の試料表面の温度変化を熱画像カメラ（(株)チノー製、CPA-E60）で計測した。なお、溶着は、図８に示す３カ所（×印）を①→②→③の順に連続して接合を試みた。条件は、上記の結果から、振動子負荷 50%で 30s 振動子を発振させた。図９は、接合箇所（①）の発振停止 11s 後の温度分布である。接合部を中心に高い温度を保持し、周囲に熱が拡散した状態にある。また、図 10 に試料表面の温度変化を示すが、発振停止

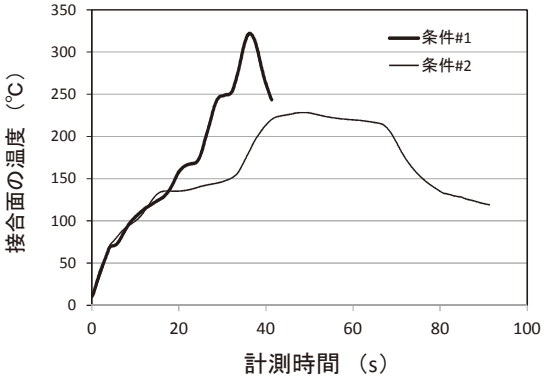
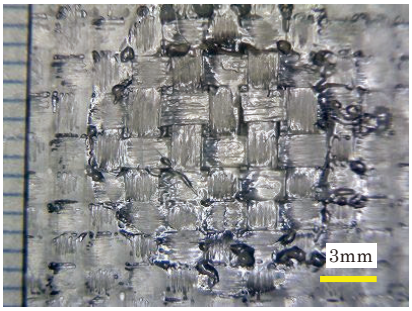
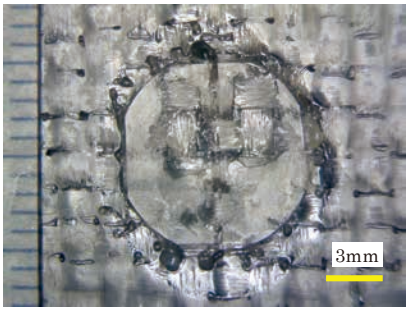


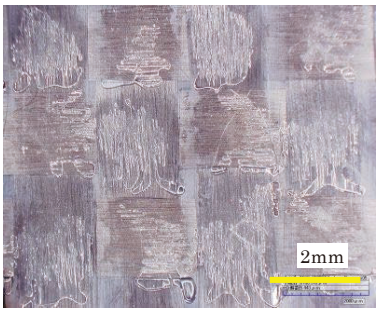
図６　超音波融着接合面の温度変化



(a) 振動子接触面（条件＃１）



(b) 振動子接触面（条件＃２）



(c) 下部試料裏面（条件＃１）

図７　接合試料の表面

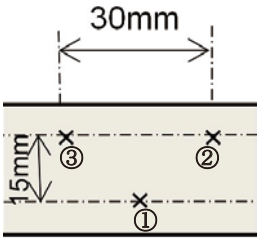


図８　超音波融着の接合箇所

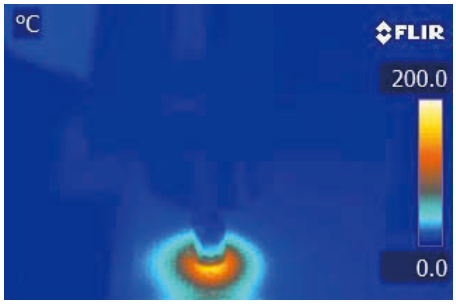


図９　超音波融着周辺の表面温度分布（11s 後）

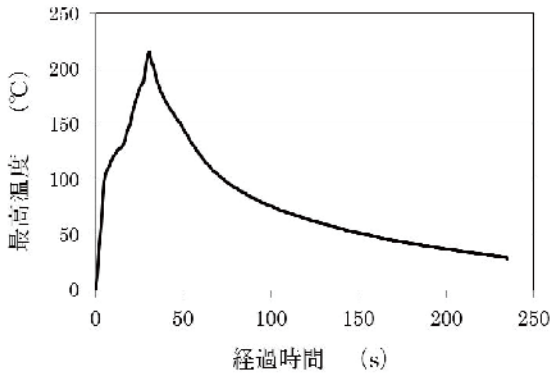


図 10　超音波融着時の表面温度

30s 後の経過時間 60s でも温度は、約 120℃を示した。

図 11 に、図８の接合箇所について、振動子接触面と反対側の試料面を示すが、３カ所とも強固に接合した。①の接合箇所に変化は見られないが、②、③は溶融した樹脂が表面に浮き出た。③は特に大きく、接合時、ガスの発生も確認された。つまり、外観保持には、②、③は 30s の発振時間は長すぎたと考えられる。

30s を溶着に最適な時間としたが、連続して超音波融着接合を実施する場合、周囲への熱拡散を把握することや雰囲気温度の影響など試料温度を充分把握した上で溶着時間を決定する必要がある。

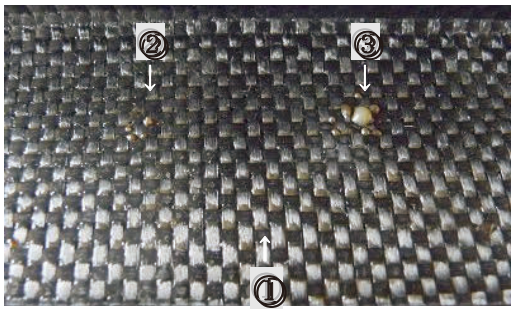


図 11　接合箇所（図８）の裏面

４　超音波切断機による熱可塑性 CFRP の切断

４.１　積層板の切断

超音波切断機の先端に超硬刃（図 12）を取り付け、表３の積層板をたて糸方向に沿って長さ 245mm の切断を試みた。その結果、切断に要した時間は、約 24s で、加工速度は、約 10mm/s となった。また、切断時の切断箇所の周囲について、熱画像カメラで試料表面の温度を計測した。図 13 に表面温度の変化を示す。切断開始直後、温度は 350℃を超える温度まで急上昇し、その後 280℃前後で推移した。先端の超硬刃の振動に伴う大きな摩擦による発熱が樹脂を溶かし、切断を容易にしていると思われる。



図 12 使用した超硬刃

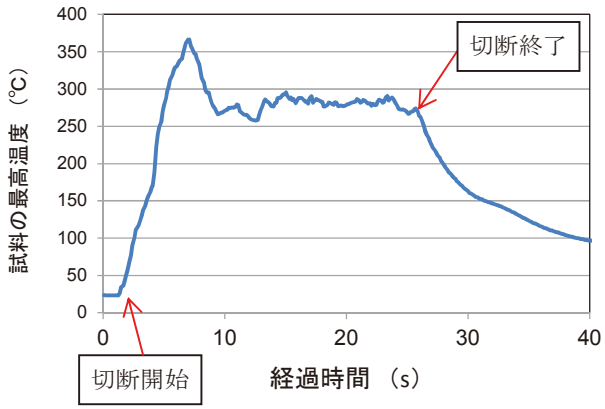
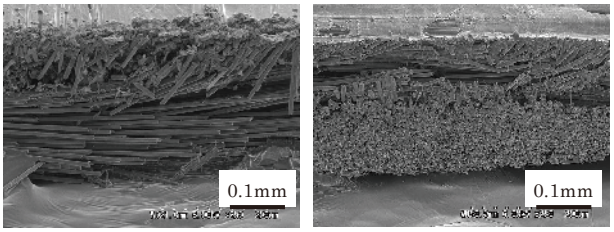


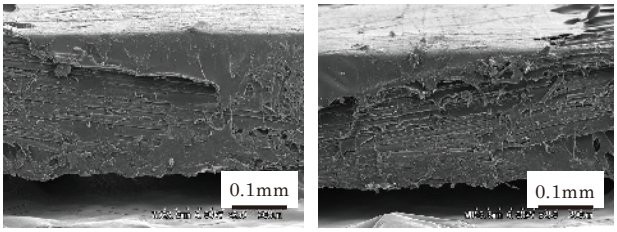
図 13　超音波切断時の表面温度

4.2　切断面

接合強度の評価で使用した、炭素繊維 3K 織物とナイロン6からなる市販のプリプレグについて超音波切断機で切断し、電子顕微鏡で断面観察した。なお、比較として、カッターナイフの切断面も観察した。図 14 に、それぞれの断面写真を示す。プリプレグは、通常成形工程で樹脂の含浸性を高めるため。樹脂の含浸が不十分な箇所もあると考えられる。そのためにカッターナイフで切断した場合、炭素繊維が表面に多く現れる箇所も見られた。一方、超音波切断機の場合、切断面は樹脂で覆われ、表面には炭素繊維は見られなかった。これは、図 13 の表面温度で示したように、大きな発熱によりプリプレグ内のナイロン6樹脂を溶かし、連続的に切断することで樹脂が切断面を覆ったためであると考えられる。樹脂で覆われることで炭素繊維の毛羽立ちを防ぎ、ハンドリング性向上にもつながる。



(a) カッターナイフ



(b) 超音波切断機

図 14　切断面の電子顕微鏡写真

5　立体成形品の試作

表3の積層板を基本材料とし、超音波振動による切断および溶着技術を活用し、三次元形状の成形品を試作した。図 15 に外観を示す。コの字形状の部材の上に積層板が接合された構造である。コの字形状の部材は、積層板を加熱することによる曲げ加工で作製し、上部の積層板と超音波融着で強固に接合することで、立体成形品を作製することができた。

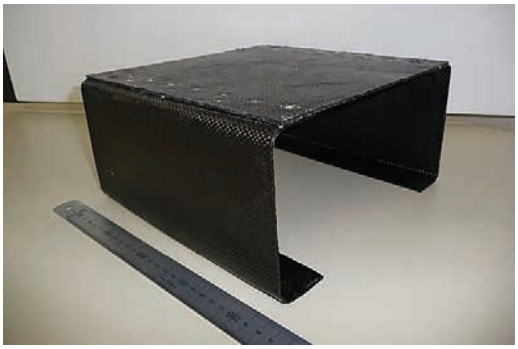


図 15　試作した三次元形状の成形品

6　結　　論

複合糸の織物を積層して成形した熱可塑性 CFRP の切断および接合に関して、超音波振動の活用を試みた。以下にその結果を示す。

（1）超音波振動による溶着は短時間で高い接合強度が得られる。

（2）超音波融着による接合時間は、接合面のマトリックス樹脂の融点以上の加熱時間を把握することや、接合時の周囲への熱拡散を把握することなど試料温度を充分把握することが必要である。

（3）超音波切断機による切断は、高い発熱によりマトリックス樹脂を溶融させて切断を容易にするとともに、切断面を樹脂で覆うことで毛羽立ちを押さえる効果もある。

参 考 文 献

1) 藤田浩行：熱可塑性 CFRP 技術集 －材料・成形・加工・リサイクルー，サイエンス＆テクノロジー(株)，129-147(2015).
2) “炭素繊維複合材料の加工技術に関する実態調査”, (株)三菱化学テクノリサーチ,(2013).
3) 中居誠也：特開 2016-130011.

（問合せ先　藤田浩行）

〔経常研究A〕

24　特殊素材を織り込む技術を含む織物開発とその用途開発に関する研究

古谷　稔

1　目　　的

特殊素材（扁平素材）をたて糸に織り込んでファッション及びそれ以外の用途への織物技術の転用について検討した。

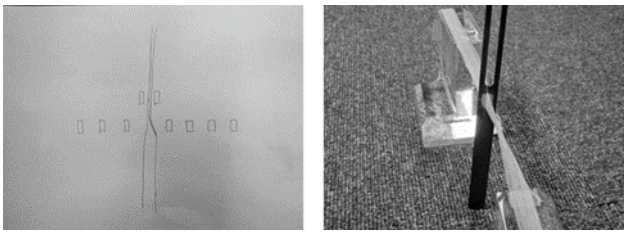
2　実験方法

2.1　扁平素材の織技術の開発

扁平素材を織り込む製織技術には、たて糸（扁平素材）の姿勢（水平、垂直）の制御と、よこ糸打ち込み時のたて糸（扁平糸）の制御の二つの課題がある。これらの課題を解決し、新規織技術の開発を試みた。

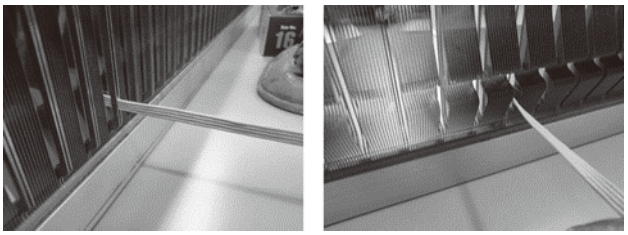
2.2　扁平素材の姿勢の制御

平素材の姿勢制御のため、２段筬の設計時の扁平糸素材が筬を通過するときのイメージスケッチ及び、それを想定して作成したモデルを図１に示す。図２に作成した長を通過する時の扁平素材の状態を示す。これらの結果から扁平素材の姿勢制御が可能であることが確認できた。



スケッチ　　想定モデル

図１　扁平糸素材の筬を通過時状態

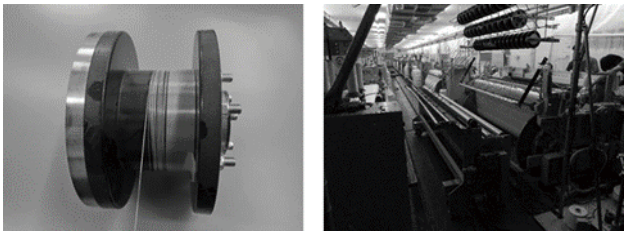


筬の背面から挿入　　筬の前面から引き出し

図２　筬通過時の扁平素材の姿勢制御

2.2　たて糸の張力制御

本研究で試作した装置の分割ビームを図２左写真に示し、これを織機に装着したものを図３右写真に示す。扁平素材を分割型のビームに巻くことで、地組織となる部分の糸との伸縮差を軽減し、特殊素材を平行に引き出すことで、よじれの発生を防止できることを確認した。



分割ビーム　　装着した織機

図３　たて糸制御用に開発した装置

3　結果と考察

開発した装置を用いて４種類の扁平素材を織り込んだ織物を試作した。図４に、試作した形状記憶樹脂（上左）、LAN ケーブル（上右）、中空チューブ（下左）、光ファイバー（下右）を示す。

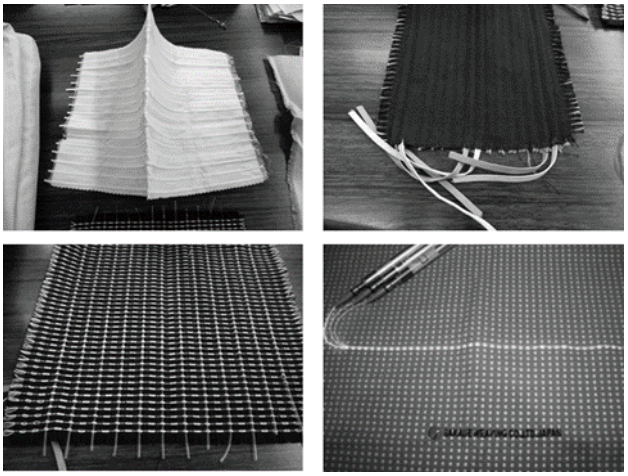


図４　試作した扁平素材を織り込んだ織物の例

4　結　　論

機能性異素材を含む扁平素材の製織を可能にする技術開発から織物の試作を行った。この技術の活用について神戸ファッション専門学校のスタージュ事業で検討した。

その他、学会等への発表から技術普及を行った。その結果、高い評価と注目を得られ、この技術を用いた製品化に道筋が得られた。現在、本技術を用いた織物の製品化が進んでおり、今後が期待される。

（問合せ先　東山幸央）

〔経常研究A〕

25　綿繊維廃棄物からエタノール製造における連続処理技術開発

中野恵之

1　目　　的

繊維廃棄物からエタノールを製造する工程において糖化工程と発酵工程の温度や pH の最適条件の検討を行い、それらを一つの工程に簡略することに成功している。

さらに効率の良い処理を目指して炭酸ガスによる pH 低下を防ぐための減圧処理や酵素と酵母の活性バランス、浴比について検討した。

2　実験方法

2.1　反応タンクの減圧効果の検討

酵母反応はエタノール生成とともに二酸化炭素も発生する。この二酸化炭素が反応液の pH を低下させ、酵素と酵母反応を停滞させることを防ぐため、減圧による二酸化炭素排出の検討を行った。実験は、酵素；エンチロン SP（洛東化成工業㈱製）：酵母；ラクイースト（洛東化成工業㈱製）を用い、液量５L、酵素濃度１g/L、酵母濃度１g/L、pH4.4（10mM）、温度 40℃、繊維耳糸は 200g を 20cm 程度に切断して投入した。反応中にタンクを常圧と８kPa に減圧した場合の実験を行った。

2.2　pH 緩衝剤濃度の検討

pH 緩衝剤濃度は薬品コスト削減や酵素や酵母に与える影響を考えると低いほうが良いが、pH を 4.4 付近に維持するためにはある程度の濃度が必要と思われる。これまで 10mM 濃度で調整してきたが、５mM での反応を検討した。実験は、酵素；エンチロン SP：酵母；ラクイーストを用い、液量５L、酵素濃度１g/L、酵母濃度１g/L、pH4.4（5mM）、温度 40℃にて処理した。

2.3　酵素および酵母濃度の検討

酵素および酵母の濃度と繊維分解量やエタノール生成量から処理条件の探索を検討した。実験は、酵素；エンチロン SP：酵母；ラクイーストを用い、液量５L、酵素濃度１g/L、酵母濃度１g/L、pH4.4（５mM）、温度 40℃、処理日数は４日とした。

3　結果と考察

3.1　反応タンクの減圧効果の検討

減圧処理したものは処理日数も長く浴比を上げるなど反応の促進を考慮したが、酵素１g 当たりの繊維分解量は常圧処理 20.2ｇ、減圧処理 19.2g となり結果に大きな差はなかった。

3.2　pH 緩衝剤濃度の検討

反応タンクの減圧効果の検討における実験と同等の処理条件で pH 緩衝剤濃度を低くしたが、酵素１ｇ当たりの繊維分解量結果は 18.2g となり、これまでの pH 緩衝剤濃度時と大きな変化は見られなかった。

3.3　酵素および酵母濃度の検討

酵素および酵母の濃度と繊維分解量やエタノール生成量から処理条件の探索を検討した。

表１に酵素および酵母濃度変化による試験結果を示す。酵素１ｇ当たりの繊維分解量は酵素濃度が低いほど良い傾向が見られた。酵母１ｇ当たりの繊維処理量は、酵母の濃度が低くても反応することが確認でき、40g 以上を達成する試験結果も得られた。しかし、全体としては濃度が高いほうが繊維分解量は多くなるため、反応装置の大きさを考慮しながら処理条件を定める必要があると考える。

表１　酵素および酵母濃度変化による試験結果

	酵素濃度 (g/L)	酵母濃度 (g/L)	酵素１ｇ当たりの繊維分解量 （ｇ）	酵母１ｇ当たりの繊維処理量 （ｇ）	エタノール生成量 *1 （ｇ/L）	繊維分解量 （ｇ/L）
試験1	1.0	0.4	１４.７	４１.７	8.2	１４.７
試験2	2.0	0.8	１１.３	２５.２	9.8	１７.４
試験3	3.0	0.8	7.1	２１.０	8.2	１８.７

＊１　エタノールの比重を 0.8 として算出した。

4　結　　論

繊維廃棄物からエタノールを製造する工程の効率化を目指し、炭酸ガスによる pH 低下を防ぐための減圧処理や酵素と酵母の活性バランス、浴比など新たな課題について検討し多くの知見を得た。酵素１ｇ当たりの繊維分解量は酵素濃度が低いほど良い傾向が見られた。酵母１ｇ当たりの繊維処理量は、酵母の濃度が低くても反応することが確認できた。

（問合せ先　中野恵之）

〔経常研究A〕

26　ESP法ナノファイバーの衣料用途への適用検討

東山幸央

1　目　　的

エレクトロスピニング法（以下 ESP 法）は、ナノファイバーを簡便に作製できる手法であるが、試料が不織布状で得られるため延伸処理ができず、強度が出ない課題がある。フィルターなどの産業資材には用いられているが、織物や編物などの衣料用途には用いられていない。またナノファイバーの特性は、その細い繊維径による大きな比表面積や低圧力損失特性であり、それらは織物の内部に在っても発現するはずである。

本研究では、2 本以上の複数の糸に ESP を行った後、そのまま撚糸することで汎用糸とナノファイバーとの複合糸を作製し、織機への適用について検討した。

2　実験方法

2.1　装置作成および複合糸作製

作成した装置を図 1 に示す。2 本の 30 番双糸を、導電性を付与するため電解液（2%塩化ナトリウム水溶液）で湿らせた後、2 本の糸の間隔を 1cm にして ESP 噴射を行った。その後 2 本の糸を合わせて 1 本とし、赤外線ヒーターにて電解液を乾燥させ、卓上撚糸機にて撚糸（150T/m）して複合糸を作製した。

2.2　製織試験

YF 型片 4 丁ドビー付見本用織機（岩間織機製）を用いた。経糸は綿糸・ナイロン紡績糸・ポリエステル紡績糸の 40 番単糸で経糸密度は 74 本／インチ、緯糸に作製した複合糸を用い、緯糸密度は 50 本／インチとした。製織試験の様子を図 2 に示す。

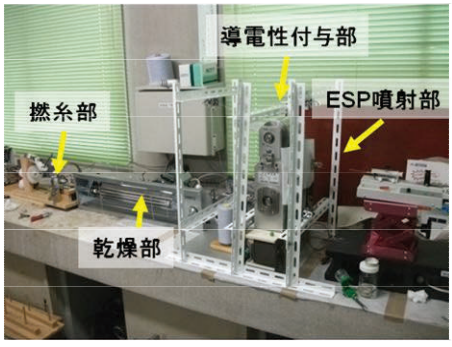


図 1　作成した装置

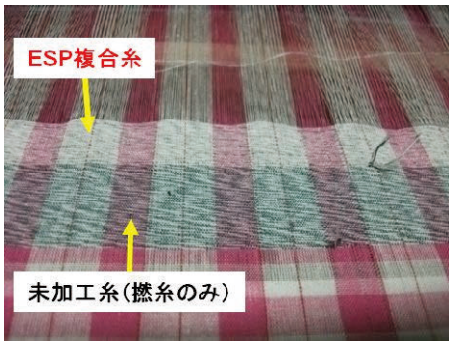


図 2　製織試験の様子

3　結果と考察

3.1　装置作成および複合糸作製

ESP 噴射時に導電性の物質が適切な間隔で存在すると、ナノファイバーが橋渡しをするように付着することを利用して綿糸にナノファイバーを付着させた。図 3 の点線楕円部に橋渡し状に付着したナノファイバーは、糸の巻き取りと共に下方向に進むことで連続加工が可能となった。

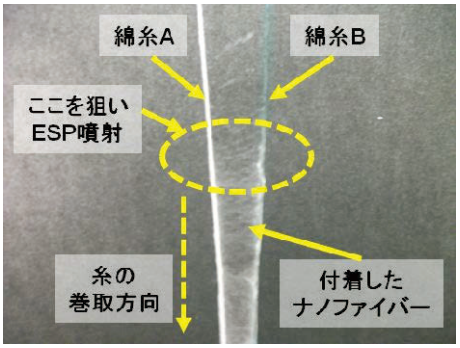


図 3　綿糸へのナノファイバーの付着の様子

3.2　製織試験

緯糸の引き出し不良等のトラブルは発生しなかった。但し、作製した複合糸はかなり剛直であり、手触りが硬すぎて風合い試験機での評価ができなかった。

4　結　　論

ESP 法ナノファイバーと綿糸の複合糸を作製し、力織機による製織試験に成功した。

（問合せ先　東山幸央）

〔技術改善研究事業〕

27　合成タンニンを用いた非クロム鞣しに関する研究

原田　修，鷲家洋彦，松本　誠，西森昭人，森　　勝

1　目　　的

クロム鞣剤は安定した鞣しを安価に行うことができるため広く普及し、現在製造されている皮革の多くがクロム鞣革である。しかし、廃棄された製品革や皮革排水汚泥の焼却に伴い毒性の高い6価クロムの生成が懸念されること、白革の需要があること等によりクロムを使用しない非クロム鞣しが様々な方法で行われてきた。本研究ではアニオンとカチオンの両性基を持っているユニークな新規合成タンニンを用いたアルデヒドフリーな白革製造の基礎的な検討を行った。ここで、通常鞣し試験では皮を用いているが、今回は未架橋の再生コラーゲン繊維（コラーゲン繊維）を用いた。部位差がなくしかも皮が本来持っているコラーゲンの架橋成分がないため鞣剤とコラーゲンとの反応を明確に観察することができる利点がある。

2　実験方法

使用した新規合成タンニンは Silvateam 社製 Blancotan CAT（CAT）で、R-は不明であるが構造式は図 1 になる。CAT は金属イオンの吸着を促進する効果があり、白色系金属鞣剤（アルミニウム（Al）等）の吸収を促進させて革の耐熱性を向上できる可能性がある。コラーゲン繊維の製造方法[1)]の詳細は省略するが、簡潔に示せば以下の通りである。まず、十分に水洗・脱脂したティラピア皮からアルカリ可溶化法で可溶化コラーゲンを調製し、等電点沈殿で精製して原料とした。エアギャップ紡糸によりコラーゲン繊維を形成させた後、長さ約 500m、重さ 1g、太さ約 60μm のコラーゲン繊維を長さ 23cm に揃えて一方を結束バンドで固定して（図 2）鞣し実験に供した。鞣し実験では、CAT の他に比較のためクロム（Cr）、ジルコニウム（Zr）、Al 鞣剤やホルマリン、天然タンニンの 5%溶液中に室温下で 12 時間静置してコラーゲン繊維を鞣した。また、CAT+Al および CAT+Cr（それぞれ 2.5wt%）の混合系でも同様に鞣し試験を行った。

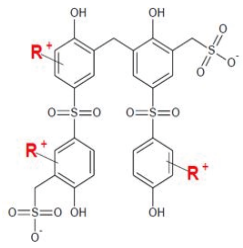


図 1　CAT



図 2　再生コラーゲン

各鞣剤の鞣し挙動の観察は液中熱収縮温度（*T*s）測定装置やエネルギー分散型 X 線分析装置（EDS）付小型走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子㈱製 JCM-6000）により行った。

3　結果と考察

3.1　液中熱収縮温度

皮は、コラーゲンが不溶性であるため鞣されていなくても水に溶解することはないが、コラーゲン繊維は可溶化コラーゲンで構成されているため、十分な架橋反応が起きなければ鞣し後の水洗時に溶解するため架橋が形成されたかの判別が明確である。

まず、CAT および Al の単独で鞣した場合、いずれもコラーゲン繊維が水洗時に溶解した。Al は白革の製造に有効な鞣剤として知られているがこのように単独では鞣皮性に乏しいことが分かった。一方、CAT+Al の系ではコラーゲン繊維は水洗後も溶解することなくしっかりとした形状を保っていた。また、その他の系でも水洗時に溶解せずに、コラーゲン繊維は鞣されていた。

鞣しの程度を測定する方法として示差走査熱量計による熱変性温度の分析が精度の高い方法として用いられるがコラーゲン繊維では測定できなかったため、皮革分野では一般的な *T*s を測定してその指標とした。コラーゲンは 37℃付近で熱変性して高次構造が壊れて熱収縮するが、鞣されるとその度合いによって *T*s が上がり耐熱性が付与される。鞣されたコラーゲン繊維の *T*s の測定結果を図 3 に示した。図中の Al は、上記したように水洗で溶解したため、ホルマリンで前鞣しした系での結果である。Cr は鞣剤の中で最も鞣皮性が高いことが知られており、本実験系でも 92.1℃と最も高い値となった。次に高かったのは CAT+Al の 83.1℃で、Zr、天然タンニン、Al、ホルマリンよりも高い値となった。上記したように CAT と Al の単独での鞣しでは

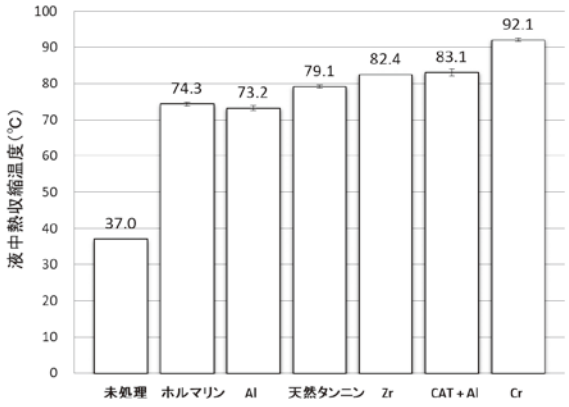


図 3　鞣した再生コラーゲン繊維

コラーゲン繊維が溶解してしまい測定すらできなかったが、驚くべきことに混合系では非常に高い鞣皮性を示した。また、鞣されたコラーゲン繊維は白色で高い *T*s を達成できたことから、白革の製造には有効な鞣剤の組み合わせであることが分かった。

3.2　EDS による分析

これまで鞣しの研究では、コラーゲン繊維中の鞣剤の分布を測定した例はなく、革全体で表面や断面にどのくらいの Cr や Al が分布しているかの分析が一般的であった。コラーゲン繊維の中心部まで鞣剤が浸透しているかどうかは鞣された革の安定性を予想するうえで重要な知見になると考えられる。コラーゲン繊維を用いた実験ではコラーゲン繊維 1 本の断面を容易に作ることができるため、コラーゲン繊維中の金属鞣剤の分析を行うことができた。

図 4 に鞣されたコラーゲン繊維の断面の SEM 写真を示した。図に示したように断面左端を A、断面中央を B、断面右端を C としてそれぞれの箇所で EDS 分析による元素分析を行った。

まず Cr と CAT+Cr の系で鞣したコラーゲン繊維の Cr を分析した結果を図 5 に示した。Cr

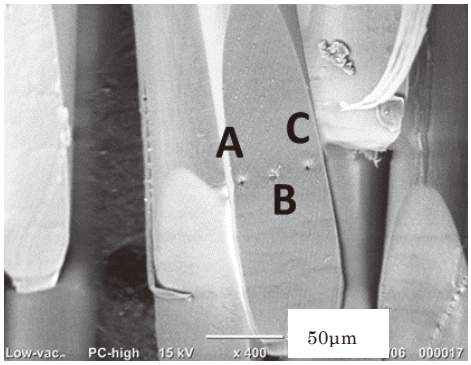


図 4　SEM 写真（400 倍）による再生コラーゲン繊維断面の電子線照射位置

は単独でも鞣皮性が高いためコラーゲン繊維内部まで Cr が浸透していた。さらに CAT を添加すると Cr が約 2 倍量浸透することが分かり、CAT の効果を確認することができた。

次に CAT+Al の系で鞣したコラーゲン繊維の Al を分析した結果を図 6 に示した。Al 単独ではコラーゲン繊維が水に溶解したことからほとんど Al は検出されないと思われるが、CAT+Al の系では 4wt%以上の Al が繊維内全体に存在していた。つまり中心部が鞣されていない鞣しムラがほとんどないことも一因となって、高い液中熱収縮温度が達成できたと考えられる。

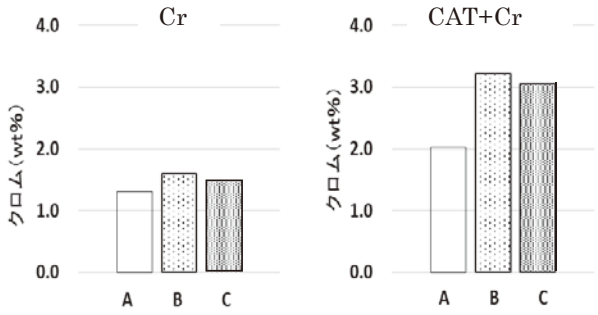


図 5　Cr および CAT+Cr の系での各部位の Cr 含有量

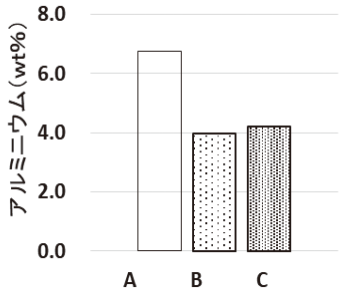


図 6　CAT+Al の系での各部位の Al 含有量

4　結　　論

CAT+Al で鞣されたコラーゲン繊維は水に不溶かつ白色で、高い液中熱収縮温度と繊維内全体に Al が分布していることから、新しい白革の製造法として大いに期待できると考えられる。今後、混合系で鞣皮性が上がる理由について調査する予定である。

参 考 文 献

1）原田修，土井昌裕：特開 2017-61754

（問合せ先　原田　修）

〔経常研究A〕

28　ケラチン複合体の生分解性に関する研究

森　勝

1　目　的

ケラチンは生体適合性があり、生分解性を有していることから、医療材料、化粧品、ヘルスケアなどの分野で広く使用されている。ケラチンを医療材料や自然環境下で生分解性材料として使用するためには、プロテアーゼによる分解性の知見が必要である。これまでに、羊毛 [1]、ヒト毛髪 [2]、羽毛 [3]から抽出されたケラチンについては各種プロテアーゼによる分解性が調べられており、いずれも良好な分解性を示すことが報告されている。

そこで、本研究では、触媒作用機構の異なる3 種類のプロテアーゼを選び、牛毛から抽出した S－スルホケラチンフィルムの生分解性を検討した。

2　実験方法

2.1　牛毛ケラチンの抽出とフィルム作製

牛毛から還元法により S－スルホケラチンを抽出した [4]。フィルムの作製は S－スルホケラチンをグリセリン水溶液に溶解（S－スルホケラチン/グリセリン＝1/5（wt/wt））後、ポリスチレン板上にキャストした。室温で乾燥後、フィルムを剥離し 100 °C で 2 時間加熱した。

2.2　フィルムの分解性

フィルムの生分解性評価には、セリンプロテアーゼとしてトリプシン、システインプロテアーゼとしてパパイン、金属プロテアーゼとしてサーモリシンを用いた。酵素溶液は、リン酸緩衝液（pH7.4）中に 100 mg / l となるように酵素を溶解させて作成した。フィルムに酵素溶液 5 ml を添加し、37 °C で所定時間処理後、No.5C のろ紙でろ過し、残ったフィルムを秤量して分解率を算出した。

3　結果と考察

3.1　S－スルホケラチンフィルムの作製

S－スルホケラチン粉末を蒸留水に溶解し、キャストフィルムを作製するともろく、剥がすと粉々になった。そこで、S－スルホケラチンのグリセリン水溶液からキャストフィルムを作製した。このフィルムを 100 °C で 2 時間加熱し、ジスルフィド結合を増加させた。生分解試験にはこの加熱したフィルムを用いた。

3.2　S－スルホケラチンフィルムの分解

図1に一定重量の S－スルホケラチンフィルムに対して種々のプロテアーゼを反応させた場合の、分解率と反応時間の関係を示す。酵素が存在していない系では溶液中へのタンパク質の溶解はほとんど見られなかった。一方、酵素共存系ではいずれのプロテアーゼを用いた場合でも短時間に、加水分解していることが分かった。この条件下ではトリプシンおよびサーモリシンを用いた系の方が、パパインを用いた系よりも分解が速かった。

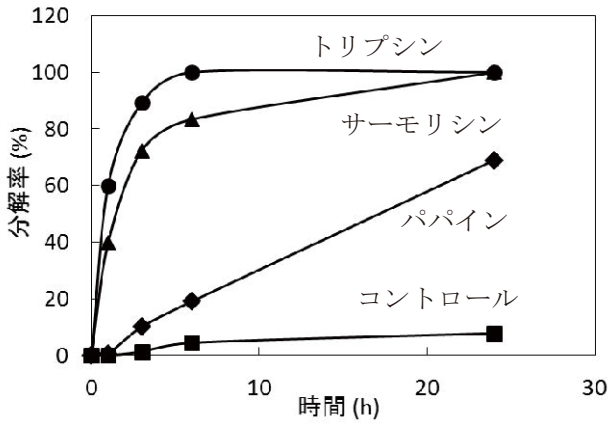


図1　各種プロテアーゼによる S－スルホケラチンフィルムの分解

4　結　論

牛毛から抽出した S－スルホケラチンは羊毛、ヒト毛髪、羽毛から抽出されたケラチンと同様に各種プロテアーゼによって分解されることがわかった。

参 考 文 献

1) K. Yamauchi, et al. J. Biomed. Mater. Res., 31, 439 (1996)
2) 井出裕介, 藤井敏弘, 高分子論文集, 61, 190 (2004)
3) Y. Nagai and T. Nishikawa, Agr. Biol. Chem., 35, 1039 (1971)
4) 森勝, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 23, 52 (2014)

（問合せ先　森　勝）

29　製麹工程における蒸米吸水量簡易測定法の開発に関する研究

井上守正

研究背景

清酒の製造において、麹の品質は極めて重要である。近年、大吟醸酒用麹等については、品質指標としての麹の酵素力価に関する報告が多数なされ、それを実現するための作業指針も色々提案されるようになってきた。その中で、麹の水分含量を作業指針とする「上田流麹造り」の技術は、吟醸麹を安定して製造できる技術として全国的に注目されつつある。本技術では、作業の管理ポイントごとに水分含量を計測する必要があるが、30～40%という製麹上重要なレンジで測定できる米水分計は存在しない。蒸米の乾燥重量から算出する方法では、結果が得られるまでに相当の時間が掛かり、仕掛品の総重量を測定するためには高価なロードセルを導入する必要があり、コストがかさむ。

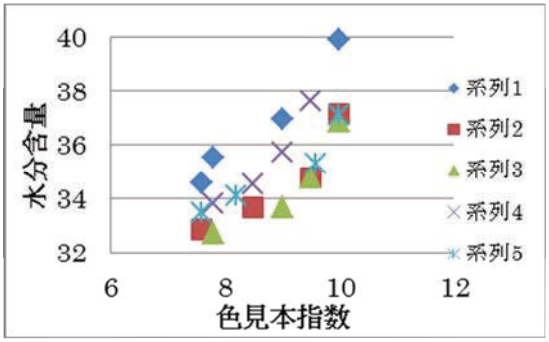


図１　山田錦の水分含量と色見本指数

この課題を解決するために、本研究では、市販の水分測定用試験紙を使用して製麹工程中の蒸米水分を簡易、安価に測定できる技術の開発を検討した。

研究成果

水分含量測定には、アドバンテック東洋社製乾燥度試験紙を使用し、市販飯米（平成 27 年秋田県産コシヒカリ、白米）並びに山田錦（平成 28 年兵庫県産、35%白米）について検討した（n数：５）。ホルダーで把持した試験紙を、一定条件で乾燥させている蒸米中に一定時間挿入し、色の変化と米の水分含量の関係を調べた。その結果、色見本指数を参照することで 30%～40%の水分含量の測定が可能であり、蒸米水分簡易測定法が開発できた。

30　マイクロエックス線 CT スキャナーを用いた食品の内部組織観察法に関する検討

吉田和利

研究背景

食品の研究開発の現場では、一般に食品素材から有効成分を抽出・加熱等の前処理で分析評価する方法や食品素材を加圧変形して食感（テクスチャー）を数値化し比較する方法など、主として破壊評価が行われている。一方、生鮮品などはできるだけ非破壊（非侵襲）状態でその内部組織観察や有効成分の定量することが要求されることも多い。本研究では、当センターが保有する「マイクロエックス線 CT スキャナー（X 線 CT)」を用いて、食品を対象に非侵襲観察法（内部組織観察・含有成分の差違による画像等の比較など）に関する基礎的知見の収集を目的とした。

研究成果

はじめに食品モデルとして、水、空気、食用油（脂質)、ゼラチン（たんぱく質)、寒天（炭水化物）の均一サンプルを調製し、この断層像撮影と画像の輝度情報の比較を実施した。その結果、これらを明確に識別することができたことから、加工食品の内部組織観察には有効であることが確認できた。次に清酒製造に用いる米麹に着目し、米麹内部へのコウジカビ菌糸の破精込み（はぜこみ）の様子について X 線 CT を用いて内部構造を観察した。その結果、コウジカビ菌糸自体を麹の断層像から抽出することはできなかったが、コウジカビが米内部に侵入する際に開けた“穴（空気)”らしき画像を抽出することができた（図 1)。

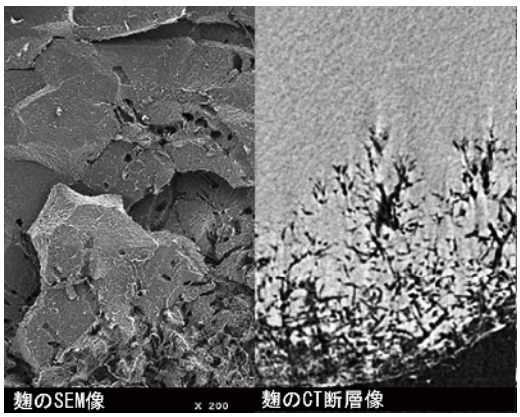


図１　米麹の内部画像（左：SEM 像、右：CT 像）

31　ニッケル代替めっき皮膜の耐食性に関する研究

園田　司

研究背景

ニッケルめっき皮膜は装飾用として、アクセサリー、雑貨などに最も広く利用されている。しかし、直接肌に触れるアクセサリーでは、アレルギーを引き起こす問題があり、欧州で規制されている。また、ニッケル化合物は発ガン性を有するだけでなく、排水中のニッケル濃度も一部の地域で規制されているため、代替めっきとして、環境に優しいスズ－鉄合金めっき皮膜の耐食性に及ぼす鉄含有量の影響を調べた。

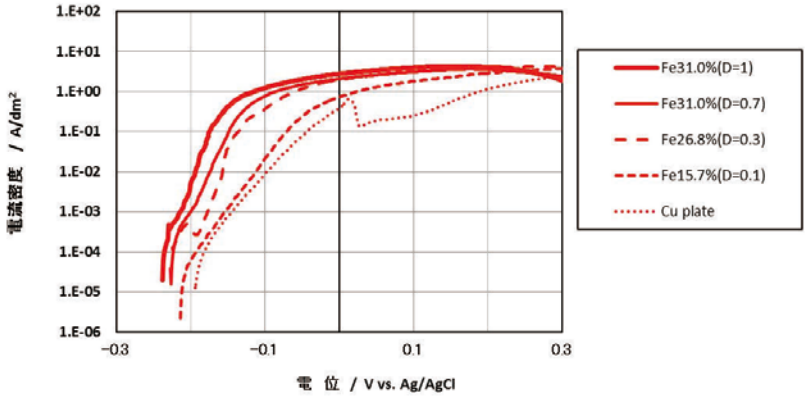


図１　アノード分極測定結果

研究成果

図１に電解液として 0.4 mol/l 塩化カリウム水溶液、参照極に銀－塩化銀電極を用い、電位走査速度 1mV/s でアノード分極測定を行った結果を示す。めっき皮膜中（下地：銅板）の鉄含有量低下に伴い、自然電位は貴な電位へ移行し、アノード分極電流値も減少傾向を示した。また、パルスめっき法による電析では、同等の鉄含有量の皮膜でもデューティー比の低下に伴い、アノード分極電流が減少し、自然電位も貴な電位へ移行したが、皮膜中の不純物吸蔵量の減少も寄与すると推測される。

32　表面処理層の特性評価　～表面性状の測定～

山岸憲史

研究背景

めっき皮膜表面に形成される微細な凹凸形状は、滑り性やぬれ性、接合性などの物性に影響することから、表面形状の違いを「表面性状」と呼んで、定量性のある評価が望まれている。微小領域に施されためっき皮膜の表面性状は、従来の粗さ測定法である二次元的な接触式表面粗さ計では操作が困難な上、情報量不足になることが多く評価が難しい。そこで、共焦点レーザ顕微鏡（CLSM）を用いた表面性状の測定・評価方法を検討した。

研究成果

粗さ標準片を用いた測定により、CLSM の表面粗さ測定に関する機能および性能確認を行った上で、数種のめっき皮膜を測定し、表面性状測定の適応性を考察した。CLSM 測定では、約 100μm 四方の三次元形状を計測したのち、X、Y および任意方向の粗さパラメータを算出できることから、異方性を含む局所領域の評価が容易にできた。また、指定したエリアについて「面粗さ」と称する三次元パラメータを算出でき、二次元的な測定よりも遙かに多くの情報を活用した信頼性の高い局所評価法として期待できる。図１は接合性の向上を目的として開発されている粗化めっき皮膜表面の共焦点レーザ画像に断面曲線と高さ画像を重ね書きしたものである。Y 方向を長手に筋状の凹凸を有した異方性形状が容易に読み取れる。この筋はめっき素地の形状によるもので、その上に微細なめっき皮膜の凹凸が存在している。カットオフフィルタを適用して微細凹凸のみの情報にするなど、種々の切り口からの評価も可能となった。

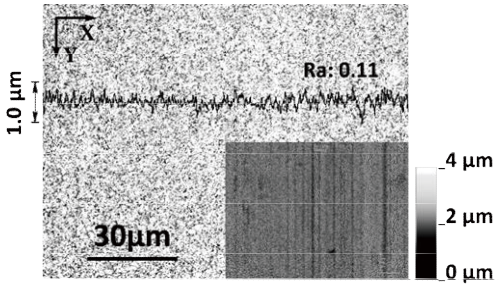


図１　共焦点レーザ顕微鏡によるめっき皮膜表面の観察画像と高さ情報

33　最小二乗法による６自由度磁気浮上システムの力学パラメータ推定法

安東隆志

研究背景

サブミリサイズ、マイクロサイズの切削加工、微小領域での部品の組立や操作などの作業では、加工工具や作業対象物の損傷を防止するための力の測定が求められる。その方法の一つとして、対象物を固定するテーブルや作業台に作用する力を測定することが考えられ、その手段として摩擦力のない非接触支持が有効である。この問題は粘弾性支持された剛体に力が作用するとき、剛体の運動変位から力を測定する一種の逆問題に帰着できるが、そのためには剛体を支持する粘弾性定数、剛体の質量、慣性モーメント、重心座標などの動力学系でのパラメータの値が必要となる。

研究成果

剛体の変位計測による力計測を利用するためにはパラメータの誤差を推定し、力の計測誤差が許容範囲内に収まることを確認する必要がある。そこで、パラメータ誤差が０になれば剛体の運動と一致する参照モデルを数値計算し、剛体運動と参照モデルとの差からパラメータ誤差を推定する手法を提案した。

本研究では、まず、Kalman フィルターアルゴリズムにより剛体運動変位の計測値から速度と加速度を推定し、これらを用いて最小二乗法により誤差方程式の係数行列を推定する。次に誤差方程式の係数行列を用いてパラメータ誤差を推定する。ここで提案する手法を６自由度磁気浮上システムに適用した。推定するパラメータは慣性モーメントに関係する慣性パラメータ、浮上ステージに関係する重心パラメータ、電磁力に関係する電磁力特性パラメータである。

34　はんだミニチュア疲労試験片用の軽量・小型伸び計の試作

野崎峰男

研究背景

電子デバイスのはんだ接合部は、電源の on／off による温度変動に伴い、被接合部品間の熱膨張係数の差により疲労およびクリープ損傷を受けることが知られている。これまで、はんだ接合部の疲労およびクリープ損傷の評価には、はんだの試験片を用いた数々のクリープ疲労試験が実施されてきた。しかし、はんだ接合部の寸法は、約 0.1～1 mm であるにもかかわらず、これらのクリープ疲労試験は、ほとんどが直径約 10 mm の円形断面の試験片を用いたものであった。したがって、はんだ接合部への適用を目的とした高精度なクリープ疲労寿命評価を実施するためには、試験片の寸法をはんだ接合部とできるだけ同等の寸法（ミニチュア疲労試験片）にすることが必要となる。本研究では、ミニチュア疲労試験片を用いたはんだのクリープ疲労試験を実施するための軽量・小型伸び計を試作した。

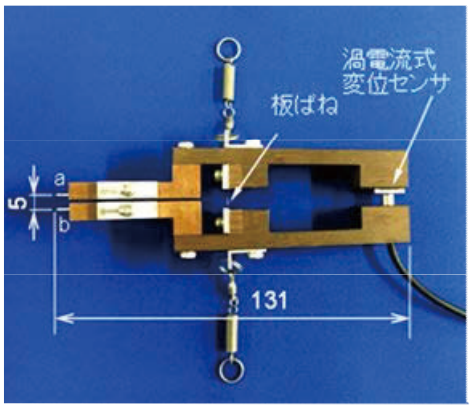


図１ ミニチュア疲労試験片用伸び計（mm）

研究成果

本研究で試作したミニチュア疲労試験片用伸び計（以下、伸び計）の外観を図 1 に示す。伸び計とは図 1 の先端 a および b をミニチュア疲労試験片の標点にそれぞれ接触させ、疲労試験中の標点間の伸びを板ばねを介し渦電流式変位センサによって計測するものである。キャリブレータ（測定精度 2 μm）を用い伸び計の校正を実施した結果、伸び ε（%）と渦電流式変位センサによる変位電圧 E（V）との関係は、$\varepsilon = 0.1186\ E$ となった。本校正結果により今回試作した伸び計は、はんだミニチュア疲労試験片の伸びを高精度に検出可能なことが確認された。

35　マイクロ X 線 CT スキャナーによるその場荷重試験機の開発

平山明宏

研究背景

近年、各種ポーラス材料のミクロ組織や構造を高分解能 X 線 CT で観察することが精力的に行われている。特に高分解能 X 線 CT を用いたその場材料試験は、材料のミクロ構造と変形・破壊挙動の関係を材料内部まで観察できる唯一の方法である。しかしながら、高分解能観察が可能な X 線 CT 装置の普及などの問題もあり研究例はあまり見られない。そこで、本研究では当センターで保有するマイクロ X 線 CT スキャナーの装置内で、試料に圧縮荷重もしくは引張荷重を加えながら、その場観察が可能な試験機の開発を行った。

研究成果

当センター保有のマイクロ X 線 CT スキャナーに搭載可能なその場荷重試験機の試作開発を行った。作製した装置の外観写真および主な仕様を図 1 に示す。また本試験機を用いて圧縮荷重下における発泡ポリエチレン（15×15×20 mm）の変形挙動について CT 観察を行った結果を図 2 に示す。図より、荷重下における緩衝材のセル構造の形状が無荷重の状態よりも、歪んでいる様子が観察される。これより、試作した本試験機を用いて圧縮条件下における試料の内部構造の可視化が可能であることがわかった。



チューブ径	φ35mm
チューブ材料	アクリル
荷重方式	引張、圧縮
アクチュエータ	リニアアクチュエータ
最小移動量	0.001mm
最大荷重	400N
駆動ストローク	40mm
位置決め精度	±0.005mm
荷重検出器	ロードセル
定格容量	最大1kN

図 1　X 線 CT 用その場荷重試験機の概要

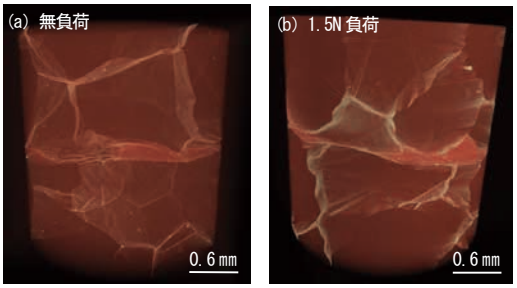


図 2　マイクロ X 線 CT スキャナーによる発泡ポリエチレンのその場荷重試験

36　単繊維の呈色反応による繊維鑑別の検討

佐伯　靖

研究背景

繊維状異物の鑑別において、JIS L1030 により光学顕微鏡による繊維形状や赤外分光スペクトルから鑑別可能であるが、未知の天然繊維の場合、繊維形状では判断できない事や検体が微小な場合、赤外分光器にセットできない等の問題が生じる事がある。生地や糸の場合には呈色反応による繊維鑑別の手法があり、この呈色反応を単繊維に応用し、光学顕微鏡下での呈色による繊維鑑別の可能性を検討する。単繊維にボーケンステイン等の呈色試薬を滴下後、静置または加熱後、光学顕微鏡またはマイクロスコープによる色の観察を行う。

研究成果

マイクロスコープおよび光学顕微鏡下での繊維の呈色状況を観察した結果、ポリノジック、ポリエステル、絹繊維の呈色では、生地ほどに彩度が高くならないため、色が見分けにくかった。染色性の高いキュプラ、アクリル、ナイロンにおいては、単繊維においても、呈色が見られ、鑑別可能であった。

表 1　ボーケンステインⅡによる繊維の呈色結果

繊維種類	生地の呈色	繊維束の呈色	単繊維の呈色
ポリノジック	灰青色	青	淡青
キュプラ	紺	濃青	青
アクリル	赤	ピンク	ピンク
ナイロン	緑色	淡緑	淡緑
ポリエステル	黄色	無色	無色
絹	茶色	褐色	淡茶

37　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の改善に関する研究（その２）～

礒野禎三

研究背景

現在では、再生可能な天然植物資源の使用が求められており、ゴム製品の補強材として再生可能な天然植物資源である綿糸の使用について検討を行ってきた。綿糸のクリープ特性を評価した結果、ばらつきが大きく、品質を安定させる必要があることが明らかとなったので、撚糸技術によるクリープ特性のばらつきの改善を試みた。本年度は、撚糸方向や撚糸回数によるばらつきの改善について検討した。

研究成果

統計では、通常 N 数が増えるとばらつきは $1/\sqrt{N}$ に小さくなることが知られている。ばらつきは単糸 2 本を撚り併せた双糸の場合は $1/\sqrt{2}$ に、3 本を撚り併せた三子では $1/\sqrt{3}$ に小さくなることが期待できる。また、より方向の影響も考えられるので、双糸と三子それぞれにＳ方向とＺ方向の撚りを行った。

糸の構成とクリープ破断時間の関係は糸の構成によりばらつきは異なるが、明らかな傾向はみられない。そこで、寿命の比較に使用される、破断時間と累積破断率の関係を図１に示す。この図では、傾きが小さいほどばらつきが大きいことを示す。ばらつきは、原糸＞Z/S の三子≒Z/S の双糸＞Z/Z の三子≒Z/Z の双糸となり、Z 方向の撚糸は、ばらつきの改善に効果があることが明らかとなった。

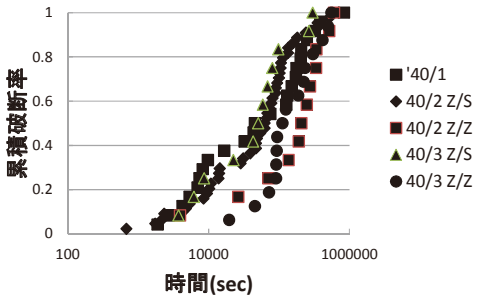


図１　破断時間と累積破断率

38　インクジェットプリントレザーを用いた皮革二次加工製品の開発

西森昭人

研究背景

個性ある革製品製造のための多品種小ロット生産に対応する様々な手法が採られており、そのひとつにインクジェットプリンターによる印刷加工がある。しかし、工業用インクジェットプリンターを使用する場合には、初期投資およびランニングコストが高くなるので小規模業者では導入への敷居が高い。そこで安価なパソコン用インクジェットプリンターを用いて印刷し、革製品を製造することを試みた。

研究成果

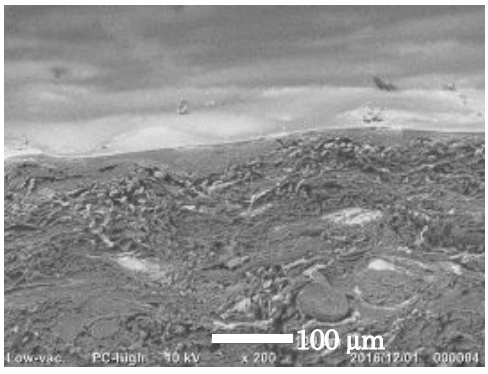


図１　表面および断面の電子顕微鏡写真

パソコン用インクジェットプリンターインクは、染色摩擦堅ろう度や耐水性等が劣るために、自己修復材料を塗装して印刷表面を保護した。自己修復材料は、ポリマー成分の内部分子構造の柔軟性を利用して、外力による変形から傷を自動的に修復するものである。作製したプリントレザーに対して、卓上型電子顕微鏡による観察、フレキシオメーターによる 60,000 回の耐屈曲性試験、クロックメーターによる乾燥および湿潤状態での染色摩擦堅ろう度試験を行ったところ、塗膜の亀裂や印刷の色落ちも無く、良好なプリントレザーが作製されたことが確認できた。表面および断面の電子顕微鏡写真を図１に示す。

二次加工製品試作のために印刷した革で手帳カバーを製作し、その表面にバーコーターを使用して自己修復材料をコーティングして使用時における耐久性を見るために経時変化を観察している。

39　セルロースナノファイバーを充填剤として用いた皮革への応用

松本　誠，長谷朝博

研究背景

原皮は部位によって物性が異なるため、腹部、脚、首などは用途が限られているのが実状である。さらに、国内のタンナーが入手できる原皮の質が劣化してきており、歩留まりの低下を招いている。そこで、近年、樹脂やゴム材料で充填剤として用いられているセルロースナノファイバーを皮革への充填剤として用いることで、腹部などの物性を強化し、歩留まりの向上を目指す。本研究では小型四連ドラム、ステンレスドラム、超音波処理装置を用いて、ウェットブルーに対して、セルロースナノファイバーの充填処理を行い、各種物性の評価を行った。

研究成果

JIS K 6550 に基づいて引張強さ、引裂強さ、伸びを測定し、未処理革と比較した。表 1 に結果を示す。充填処理を行うことによって、一部の物性が向上していたが、微々たるものである。逆に低下している物性もあるが、こちらも大きな差ではない。皮革には部位差が存在するため、これらの増減はおそらく部位差由来のものだと考えられる。セルロースナノファイバーの充填処理による皮革の物性向上を確認することはできなかった。

表 1　処理革の各種物性

	引張強さ(MPa)	引裂強さ(N/mm)	伸び(%)
小型四連ドラム	11（15）	20（21）	24（25）
超音波処理	15（14）	26（24）	27（33）
ステンレスドラム－背中側	14（15）	25（22）	26（32）
ステンレスドラム－中央部	13（15）	23（27）	49（30）
ステンレスドラム－腹部	13（14）	24（25）	30（30）

() 内は未処理革

40　芳香革向けにおい成分の調査研究

鷲家洋彦

研究背景

平成 27 年のひょうごニューレザーコンテストへ芳香革の試作品を出展した。におい嗅ぎ付きガスクロマトグラフー質量分析計で天然皮革のにおい成分を同定し、そのにおいを強調する仕上げを行ったが、2 か月後の出展時に、においが変化したことがわかった。芳香革の実用化には、においの持続性に加えて同一性が求められる。そこで、におい成分を 2 種類の多孔質体に担持させ、においの同一性を調査した。

研究成果

2 種類の多孔質体（SPF および SPF 白、いずれも昭和化学工業(株)製の珪藻土）1.0 g に対し、オクタナール 20 ml を担持させた。におい評価は悪臭防止法における臭気強度表示法の一つである 6 段階臭気強度表示法で行い、30 日後の官能評価の結果を図 1 のレーダーチャートに示した。アルデヒド類のオクタナールはにおい閾値が小さいため、いずれの試料もアルデヒド系の強烈なにおいを保持した。一方、有機酸系のにおいは、SPF 白は弱いままであったが SPF は強くなったため、SPF 中のアルデヒド類がカルボン酸等の有機酸へ変化したことが示唆された。珪藻土はその多孔性により吸油量が多く、プラスチック用塗料に使用されるため、配合が類似する皮革用仕上げ剤にも利用可能である。SPF 白は SPF をさらに精製した珪藻土であり、においの持続性能は同等であるが、においの同一性を重視すると SPF 白が有効であると考えられる。

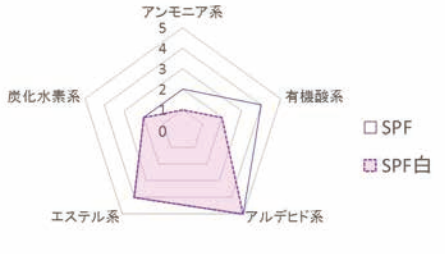


図 1　30 日後のにおいの比較

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26号

（平成２９年版）

平成２９年１０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

２９産Ⓣ１－００３Ａ４