ISSN 0918-0192
CODEN:HKSHEQ

兵庫県立工業技術センター

研 究 報 告 書

第２８号

（令和元年版）

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２８号

目　次

無機材料系

1　アパタイト型ランタンシリケート配向膜を用いた固体酸化物形燃料電池の研究　〔技術改善研究事業〕　坂尾光正，泉　宏和，山下　満　石原嗣生　1

2　Bi系酸化物を用いる振動発電素子の作製に関する研究　〔重点領域研究推進事業〕　泉　宏和　4

3　水熱法によるミクロンオーダーのフッ化物UV-C蛍光体の作製　［経常研究A］　石原嗣生　6

有機材料系

4　フィトンチッドによる天然ゴム臭に対する消臭効果に関する研究　〔重点領域研究推進事業〕　鷲家洋彦，石原マリ，吉田和利　森　勝　7

5　金属微粒子ナノハイブリッド高分子材料の開発に関する研究　［経常研究A］　石原マリ　9

6　セルロース系材料を活用した包装材料の開発　～成形性と転写性、摩擦特性の評価～　［経常研究A］　佐伯光哉　10

7　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　11

8　加熱脱着法による職場環境の臭気成分分析　［経常研究A］　鷲家洋彦，森　勝　12

9　脂肪酸エステルをもつ有機発光体の合成と熱物性　［経常研究A］　阿知良浩人　13

バイオ技術系

10　土壌細菌による難分解性分子の分解と応用に関する研究　［経常研究A］　今井岳志　14

金属材料系

11　大面積電子ビーム照射による金属AM造形体表面平滑化の可能性検討　〔重点領域研究推進事業〕　山口　篤　15

12　Tiのショットピーニングによる表面改質　［経常研究A］　青木俊憲　17

生産技術系

13　シニア向け携行型歩行動作動線追跡システムのデザイン　〔科学研究費助成事業・基盤研究C（日本学術振興会）〕　後藤泰徳　18

14　金属粉末レーザ積層造形法によって作製したAC8Aアルミニウム合金の機械的性質に関する研究　〔重点領域研究推進事業〕　平山明宏，吉岡淳也　20

15 磁気浮上システムの非線形適応制御 ［経常研究A］ 安東隆志 23

16 はんだミニチュア試験片を用いたクリープ疲労寿命評価法 ［経常研究A］ 野崎峰男 24

電子･情報技術系

17 弾性表面波を用いた粉体駆動アクチュエータとその応用 〔科学研究費助成事業・基盤研究C（日本学術振興会）〕 才木常正 25

18 簡易型非接触振動測定機の開発 〔技術改善研究事業〕 松本哲也，福井　航 29

19 ＡＩ技術を利用した画像からの物体認識技術に関する研究 〔重点領域研究推進事業〕 金谷典武，中里一茂，松本哲也 31

20 土壌分析のための試験紙呈色判別装置の有用性の検討 ［経常研究A］ 瀧澤由佳子 33

繊維技術系

21 アレンジワインダーを用いた杢糸の意匠性向上に関する研究 〔技術改善研究事業〕 東山幸央，藤田浩行，中野恵之 佐伯　靖，礒野禎三 36

22 炭素繊維強化製円環状成形品の開発 ［経常研究A］ 藤田浩行 41

23 静電噴霧法を用いた布表面への樹脂加工技術開発 ［経常研究A］ 中野恵之 42

24 紡績糸の品質管理における検討 ［経常研究A］ 佐伯　靖 43

皮革技術系

25 ゴム材料の表面改質技術の皮革への応用 〔技術改善研究事業〕 本田幸司，原田　修，西森昭人 松本　誠，森　　勝 44

26 コラーゲン中空糸製造技術の開発 〔重点領域研究推進事業〕 原田　修 49

経常研究B

27 グラフェン担持Ptナノ粒子の微細化に関する研究 福住正文 51

28 はりま酵母からの新規酵母育種の検討 原田知左子 51

29 荷電化粒子検出器を用いた製品中の不純物定量法の検討 吉田和利 52

30 摺動利用を目的とした複合材料の開発に関する検討 山岸憲史 52

31 レーザ加熱を利用した嵌合に関する研究 ～アルミナ棒とステンレス鋼管との異種材料嵌合～ 岸本　正 53

32　ナイロン系アクチュエータの応答速度改善に関する研究　福井　航　53

33　RGBDセンサを利用した三次元形状の抽出に関する研究　金谷典武　54

34　管状材料のシールド評価に関する研究　中里一茂　54

35　革へのにおい付与に関する研究　森　勝　55

36　ファインバブル水を用いた油剤塗布表面の洗浄効果について　杉本　太　55

37　レーザーを用いた革加工に関する研究　西森昭人　56

38　GC/MS異臭分析システムを用いた芳香革におい成分の調査研究　松本　誠　56

〔技術改善研究事業〕

1　アパタイト型ランタンシリケート配向膜を用いた固体酸化物形燃料電池の研究

坂尾光正，泉　宏和，山下　満，石原嗣生

1　目　　的

固体電解質形燃料電池（SOFC）は様々な燃料電池の中でも最も高い発電効率を示すことから熱電供給装置として実用化されている。構成部材の電解質にはイットリア安定化ジルコニア（YSZ）が採用されており、800～1000℃の高い温度で運用しなければならない。そのため高価な耐熱材料が必要となり、また長期運用において製品が劣化してしまうなど解決すべき課題がある。アパタイト型ランタンシリケート（LSO）は、良好な酸化物イオン導電体であり配向したものは 600℃近傍の中温度域においても高いイオン伝導度を示す。YSZ の 800℃における値に匹敵するため 600℃近傍の中温度域作動型の SOFC 用電解質としての使用が期待できる。中温度域での運用が可能になれば、現行のものよりも低コストで高寿命な製品の開発につながると考えられる。

配向した LSO の作製には 1600℃で数十から 100 時間という過酷な条件を必要とする[1)]。我々は試料を薄膜化することで合成条件の緩和を達成し、得られた配向膜が SOFC 用電解質として機能することを明らかにしてきた[2)]。発電効率を上げるためには高配向かつ緻密な膜を作製しなければならないが、配向の機構については未だ解明されていない。本研究では酸素分圧と配向度について知見を得ることを目的とし、得られた高配向条件をもとに冷間静水等方圧プレス機（CIP 成型機）を用いて基板を作製し LSO の成膜を行った。

2　実験方法

2.1　アパタイト型ランタンシリケートの作製

$La_{9.59}Si_6O_{26.39}$ の組成となるように La_2O_3 と SiO_2 を混合した後、白金るつぼに入れ 1600℃で 10 時間、焼成を行い乳鉢にて粉砕した。

2.2　基板の作製

酸化ニッケル（NiO）と Gd ドープ酸化セリウム（GDC）の混合粉末（NiO:GDC = 60:40 vol.%）2.0 g を錠剤成型器を用いて 70 MPa の圧力で一軸加圧を行い、直径 20 mm の錠剤に成型した。その後 CIP 成型器にて 300 MPa で加圧した後、1400℃で 14 時間焼成した。得られた基板の表面研磨は SiC を使用し仕上げ処理は 1 μm のダイヤで行った。

2.3　配向膜の作製

LSO の粉末を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、Si の単結晶基板または NiO－GDC 基板上に成膜した。印加出力は 70 W、スパッタガスは Ar/O_2 （O_2：0, 5, 20, 40%）を使用し常温でそれぞれの基板片側に 12 時間成膜した。成膜試料はその後電気炉にて 1100℃で 1 時間、熱処理を行った。熱膨張・収縮による膜の剥離を防ぐため、昇温速度および降温速度は 100℃/時間とした。

2.4　成膜試料の評価方法

得られた試料の結晶構造を X 線回折装置（Rigaku：SmartLab）、組織観察および元素分布評価は走査型電子顕微鏡（JEOL：JSM-7610F）にて行った。試料の配向度はロットゲーリング法を用いて算出した。

3　結果と考察

3.1　酸素分圧と配向度

図 1 に異なる酸素分圧下において Si 基板上に成膜した試料の X 線回折測定結果を示す。いずれの試料も LSO による指数付が可能であり 002、004 面由来のピークが強く発現していることから c 軸に優先配向していると考えられる。配向度は純 Ar（酸素 0%）雰囲気中で成膜を行った試料が 63%、酸素 5%または 20%雰囲気で行ったものが 50%、酸素 40%で行ったものが 57%であった。酸素 0%と 40%雰囲気中で成膜を行ったものは比較的配向度が高く、酸素分圧と配向度の間に相関は見られなかった。Liu 等の実験結果では酸素 0%雰囲気において LSO の配向は確認できない[3)]。スパッタターゲットに用いた LSO がバルク体か粉体かによる違いや組成の異なりが、結果に寄与していると考えられる。

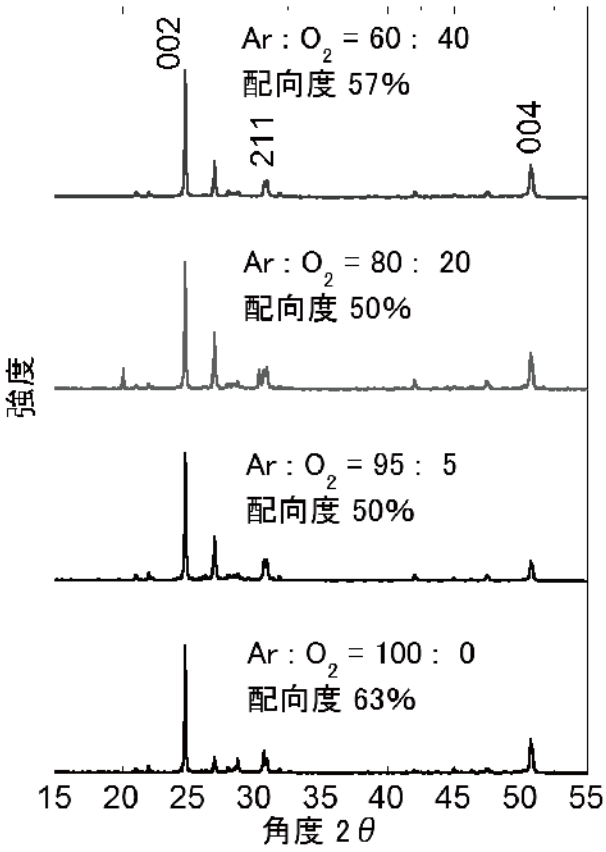


図１　異なる酸素分圧下における Si 基板試料の X 線回折パターン

３.２　CIP 成型機にて作製した基板試料

CIP 成型機にて作製した NiO－GDC 基板上に LSO を成膜する際、Si 基板試料において最も配向度の高かった酸素 0%雰囲気の条件を用いた。図２（a）に CIP 成型機にて作製した基板試料の電子顕微鏡による断面観察像を示す。厚みがおよそ 1.2 μm の緻密電解質膜が得られた。基板の密度は CIP 成型機を用いたものが 5.76 g/cm^3、一軸成型機を用いたものは 5.31 g/cm^3 であり CIP 成型機で作製することで密度が増加した。CIP 成型機を用いたものは一軸成型機を用いて作製した試料と比べて基板部分がより密になっており、成膜面の表面粗さが抑えられたと考えられる（図２（b））。ナノオーダーではあるが、電解質において部分的に亀裂が入っているため発電時にガスが透過する可能性がある。図３に図２（a）を EDX で分析した元素マッピング図を示す。色の濃淡において明るい部分が各元素の濃度の濃い部分に該当する。La と Si の分布が電解質膜に集中していることから、成膜処理による基板への元素拡散は少ないと考えられる。

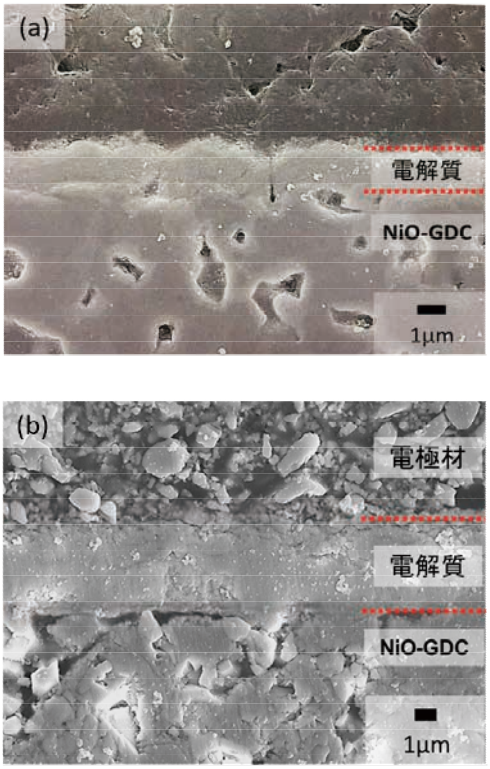


図２　NiO－GDC 基板試料の断面観察像
（a）CIP 成型機にて作製
（b）一軸成型機にて作製

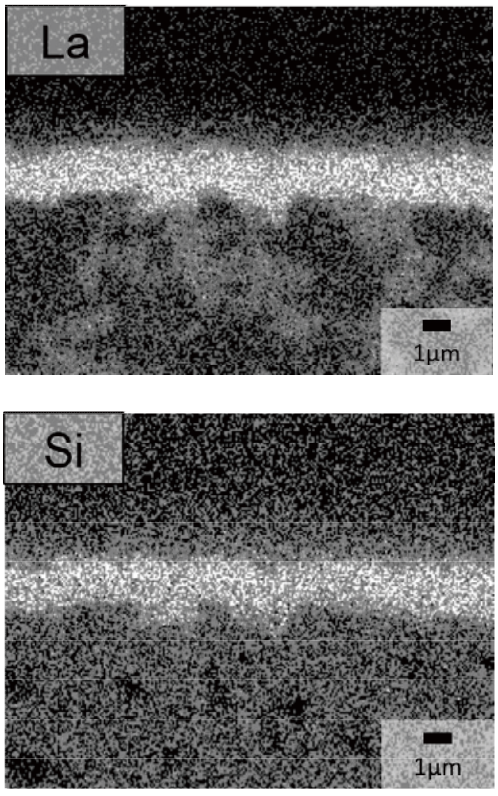


図３　EDX による元素マッピング図

図４に CIP 成型機で作製した基板上に LSO を成膜、焼成した試料の X 線回折測定結果を示す。アパタイト型ランタンシリケートによる指

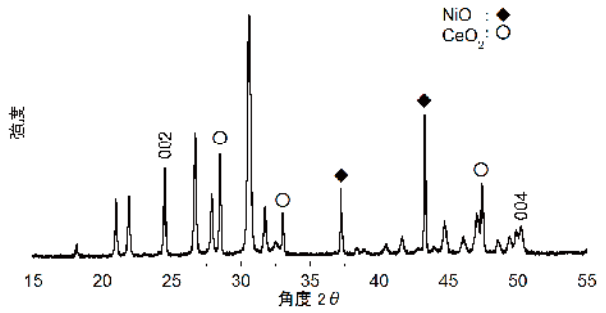


図４ NiO－GDC 基板試料の
X 線回折パターン

数付が可能であり、基板由来の NiO と CeO_2 の回折ピークも観測された。粉末に類似した回折パターンが得られたことから、無配向に近い状態が示唆された。配向度は 7%であった。Si 基板上に成膜したものと同様のスパッタ条件、焼成条件で作製したにもかかわらず配向度が大きく異なっている。Si 基板の成膜面が完全に平滑な状態であることに対し、CIP 成型機を用いて作製した基板は、研磨により平滑にしたものである。表面の粗さの違いが配向度に寄与していると考えられる。

4 結　論

酸素分圧を変えた雰囲気下において LSO の成膜処理を行った結果、酸素 0%雰囲気が最も配向度が高い。CIP 成型機を用いて作製した基板は一軸成型機を用いたものに比べ密度が増加し、また成膜した電解質膜については緻密であった。基板への元素拡散は少なく、配向膜は得られなかった。同様の条件にて Si 基板上に成膜したものは配向していることから、基板表面の平滑性が配向に寄与していると考えられる。

謝　辞

本研究の一部は京都大学江口研究室の CIP 成型機をお借りして行われました。江口浩一教授をはじめとする研究室の皆様には心より御礼申し上げます。

参 考 文 献

1）福田功一郎，日本結晶学会誌，56, 43 (2014).
2）坂尾光正ら：日本セラミックス協会 2017 年会予稿集, 30 (2018).
3）Y. X. Liu, S. F. Wang, Y. F. Hsu, C. H. Wang, J. Power Sources, 381, 101 (2018)

（問合せ先　坂尾光正）

〔重点領域研究推進事業〕

2　Bi 系酸化物を用いる振動発電素子の作製に関する研究

泉　宏和

1　目　　的

IoT（Internet of Things）やトリリオン（一兆個）センサ社会が提唱され、「小型・低消費電力・低価格」と同時に、有害物質を含まない「低環境負荷」センサーの実現が求められている。これら膨大な数のセンサーからの情報は、ワイヤレスネットワークを介して収集されるため、個々のセンサーには独立した電源が必要である。コストを考えると、これらの電源はメンテナンスフリーの必要があり、「環境発電（エナジーハーベスティング）」が注目されている。環境発電は、振動・熱・電磁波といった身近にあるエネルギーを電気に変換するもので、大電力を得ることは一般的に非現実的であるが、小型・低消費電力のセンサー用電源としては十分に利用可能である。

$BiFeO_3$（BFO）に代表される Bi 系ペロブスカイト化合物は、比較的低い誘電率を有しながら、自発分極の大きいことが知られており、圧電形式の振動発電素子材料として有望な材料[1)]である。これまで我々は、下部電極に $LaNiO_3$（LNO）を採用することで薄膜の配向性を制御できること、$LaAlO_3$（LAO）との固溶体において、特に LAO を 10%固溶させた時にリーク電流特性が大きく改善されること[2)]を見出している。

本研究では、BFO および BFO－LAO 系固溶体薄膜を用いる振動発電素子の構築を目指した。

2　実験方法

2.1　圧電体薄膜の作製

素子作製用の SOI 基板の大きさが 16 mm×35 mm であり、PLD 法では均一な薄膜を形成することが困難であることから、スパッタ法による成膜を検討した。出発原料である 99.99 wt%の Bi_2O_3、Fe_2O_3、La_2O_3 および Al_2O_3 を所定量混合して焼成した粉末をステンレス鋼製のホルダーに充填して、ターゲットとした。成膜時の基板温度は 923 K とし、雰囲気は 10 %酸素－90 %アルゴン 0.7 Pa とした。得られた試料について、生成相の同定、表面形態とドメイン構造の観察、リーク電流特性、圧電特性の評価を行った。

2.2　振動発電デバイスの加工

MEMS プロセスによる振動発電素子加工の流れを図 1 に示す。このうち、下部 Pt 電極のパターニングまでは大阪府立大学に、Si のドライエッチング／DRIE は大阪産業技術研究所和泉センターに、それぞれ協力いただいて実施することとした。

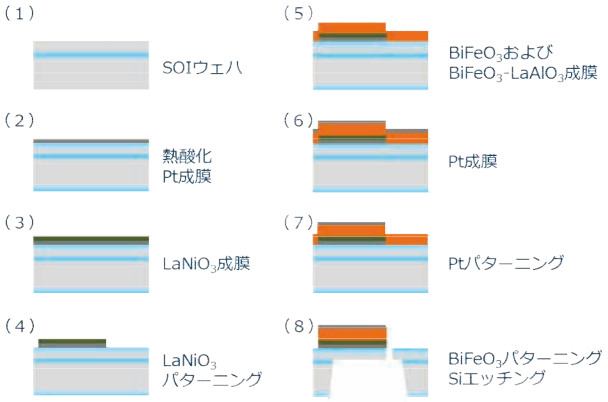


図 1　MEMS プロセスによる振動発電素子加工の流れ

3　結果と考察

3.1　圧電体薄膜の作製

スパッタ法で作製した BFO および 90%BFO－10%LAO 薄膜の膜厚はおよそ 500nm であった。得られた試料の X 線回折結果を図 2 に示す。いずれも、面内回折で 111 や 211 などのピークは見られず、基板に対して 00ℓ 配向した薄膜となっていることが確認できた。

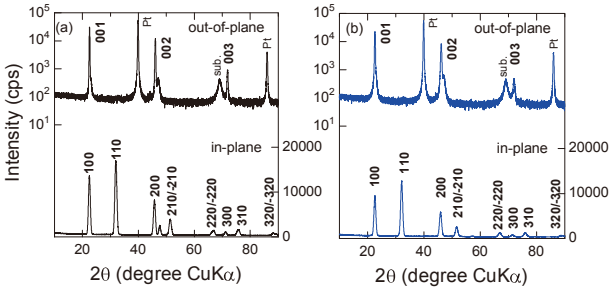


図 2　(a) BFO および(b) 90%BFO－10%LAO 膜の X 線回折パターン

図３に圧電応答顕微鏡による圧電応答を、図４に圧電応答の印加電場依存性を示した。

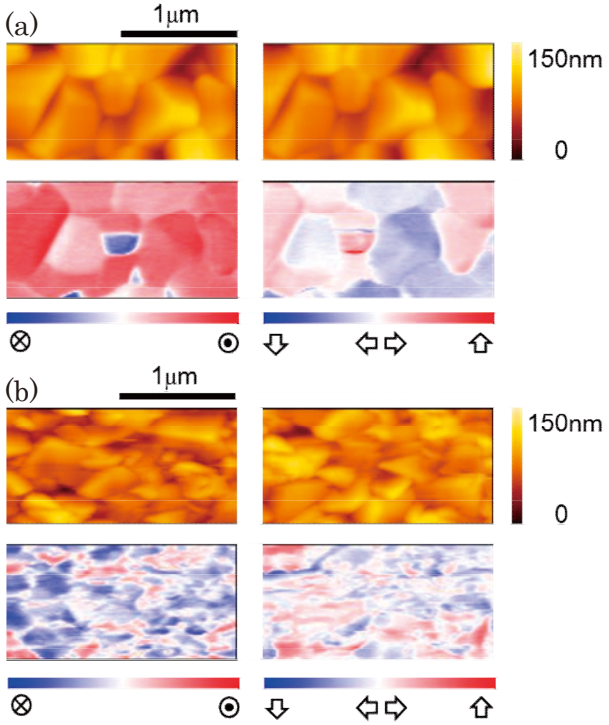


図３　(a)BFO 膜および(b)90%BFO－10%LAO 膜の圧電応答

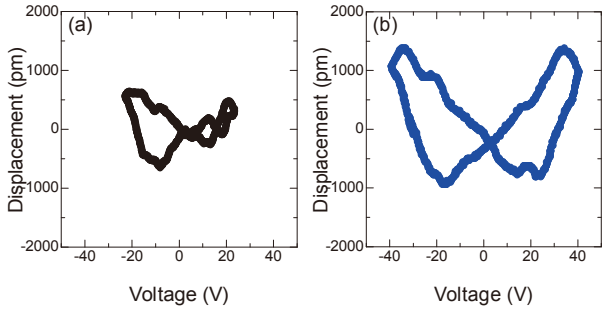


図４　(a)BFO 膜および(b)90%BFO－10%LAO 膜の圧電応答の印加電場依存性

いずれの試料でも強誘電性による印加電場に対するヒステリシスが観察され、リーク電流特性に優れる 90%BFO－10%LAO 薄膜では、高電場を印加することができ、圧電歪定数 $d_{33,AFM}$ はおよそ 50pmV^{-1} と見積もられた。

正圧電効果から圧電応力定数 $e_{31,f}$ の算出を試みたところ、BFO 薄膜ではリーク電流が大きく算出できなかったが、90%BFO－10%LAO 薄膜では 21V の印加時に、約 1.1Cm^{-2} という値が得られた。

３.２　振動発電デバイスの加工

大阪府立大学で作製したパターン化 Pt 膜付 SOI 基板上に、スパッタ法で $LaNiO_3$ 薄膜を形成し、塩酸による湿式エッチングによるパターニングを行うことで、下部電極を得た。次に、下部電極の一部が露出したままになるようにマスクをのせ、２.１に示した条件で 90%BFO－10%LAO 薄膜を約 500nm 堆積させた。その後厚さ約 70nm の Pt 上部電極を、リフトオフプロセスで形成した。90%BFO－10%LAO 膜のパターニングおよびカンチレバーの切り出しと背面基板のエッチングは、大阪産業技術研究所所有の磁気中性線放電（NLD）プラズマドライエッチング装置、およびシリコン深掘り（DRIE）装置を用いて行う予定であったが、装置にトラブルが発生したため、加工を進めることができなくなり、素子化と素子の発電性能評価を行うことができなかった。

その後、装置の復旧に努めていただくとともに、代替プロセスを検討いただいたことで、加工の目途が立ったため、引き続き補完研究を進めている。

４　結　　論

スパッタリング法により作製した 90%BFO－10%LAO 薄膜はリーク電流特性に優れており、高電場の印加が可能で、$d_{33,AFM}$ は約 50pmV^{-1}、$e_{31,f}$ は約 1.1Cm^{-2} であった。引き続き、MEMS プロセスによる加工を進め、素子化と素子の発電性能評価を実施している。

謝　辞

振動発電素子の加工と評価については、大阪府立大学大学院工学研究科の藤村紀文教授、吉村武准教授、大阪産業技術研究所電子・機械システム研究部の村上修一室長、佐藤和郎室長に助言と協力をいただいた。

参 考 文 献

1) M. Aramaki, T. Yoshimura, S. Murakami, K.Satoh and N. Fujimura, Sens. Actuators, A 291, 167-173 (2019).
2) 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〕

3　水熱法によるミクロンオーダーのフッ化物 UV-C 蛍光体の作製

石原嗣生

1　目　　的

地球規模で水銀を削減するため、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。現在使用されている紫外線光源は、水銀ランプが中心であるため、水銀フリーの紫外線光源の開発は緊急の課題である。

現在までに、直径 1mm 程度の細長いガラス管内部に放電保護膜、蛍光体層、放電ガスからなるプラズマディスプレイパネルと同様の発光構造からなる「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。「プラズマチューブ」への塗布に適した 1～5 μm 程度の粒子の作製方法に関して、水熱法を用いた PrF_3 粒子合成の報告を行った [1]。本研究では、LaF_3 を母体材料として用いることにより Pr^{3+}の濃度消光を抑制し、Xe 放電励起でより高強度に UV-C（約 240～280nm）紫外発光する $La_{1-x}Pr_xF_3$ 粒子の水熱法による作製を検討した。

2　実験方法

$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ と $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の所定量をイオン交換水に溶解し、激しく撹拌しながら NH_4F・HF 水溶液を添加して混合を行った。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、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+}添加割合は、1～100mol%、（La^{3+}+Pr^{3+}）濃度は、1.0mol/L とし、F^-濃度は、モル比 F^-/（La^{3+}+Pr^{3+}）=2.5 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）で励起し、ファイバー分光器を用いて行った。

3　結果と考察

蛍光特性の評価を行った結果、Pr^{3+}添加割合が 20mol%（$La_{0.8}Pr_{0.2}F_3$）の時に UV-C 領域の蛍光強度が最も強くなり、その強度は PrF_3 の約 1.6 倍であった。また、Pr^{3+}添加割合が 1mol%の場合には、PrF_3 よりも蛍光強度が減少した。このことは、PrF_3 は LaF_3 よりも 172nm 励起に適した吸収帯を有していることを示している。蛍光スペクトルは、Pr^{3+}添加割合が増加するに従い単調に長波長側にシフトした。同様に X 線回折測定から求めた格子定数も単調に減少しており、イオン半径の小さな Pr^{3+}（0.1266nm）が La^{3+}（0.1300nm）のサイトに置換していることを示している。

図 1 に得られた試料の SEM 観察結果を示す。PrF_3 の粒子径が約 4 μm であるのに対して、LaF_3 を母体材料とする試料はいずれも粒子径が小さくなり、最も蛍光強度が強くなった $La_{0.8}Pr_{0.2}F_3$ では約 3 μm であった。

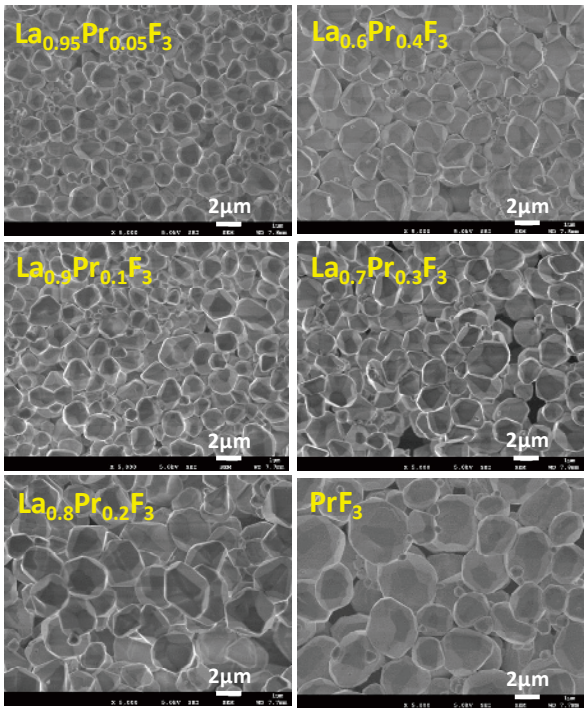


図 1　$La_{1-x}Pr_xF_3$ 粒子の SEM 像

4　結　　論

$La_{1-x}Pr_xF_3$ 粒子の水熱法による作製を検討した結果、$La_{0.8}Pr_{0.2}F_3$ の時に UV-C 領域の蛍光強度が最大になり、その強度は PrF_3 の約 1.6 倍であった。その粒子径は、約 3 μm であり、目的とするミクロンオーダーのものが得られた。

参 考 文 献

1)　石原嗣生, セラミックス, 53, 798 (2018).

（問合せ先　石原嗣生）

〔重点領域研究推進事業〕

4　フィトンチッドによる天然ゴム臭に対する消臭効果に関する研究

鷲家洋彦，石原マリ，吉田和利，森　　勝

1　目　　的

天然ゴムの生産は、ゴムの樹から樹液を採取することから始まる。樹液にギ酸や酢酸等の酸を加えて凝固させ、シーティングロールに通して水分を絞った後に、波状ロールに通し表面が波状の未燻煙シートを作製する。次に、シート表面に付着した異物を取り除いたのち、1 週間ほど燻煙室で吊るして得られるのが燻煙シート（Ribbed Smoked Sheets）である。一般に RSS と呼ばれる天然ゴムは、ゴムの樹やヤシ殻などの有機物を燃やして燻煙する工程があるため特有の臭気がある。その独特の臭気は素練り加工段階では従業員に、ゴム製品になると消費者に敬遠される。

一方、森林の樹木などが発散する揮発性物質が注目されている。揮発性物質のフィトンチッドを濃縮した精油は殺菌や消臭の効果があると言われているため、天然ゴム臭の消臭効果が期待できる。天然ゴムを精油に漬けることにより、ゴム臭の感覚的消臭対策の検討結果が報告されている [1)]。

本研究では、におい嗅ぎ付きガスクロマトグラフを用いて天然ゴムの特徴的な臭気成分を定性分析する手法を開発し、ミキシングロールで天然ゴムに精油を添加、ゴムの消臭に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。

2　実験方法

2.1　天然ゴムの臭気成分分析

20mL のバイアル瓶に RSS3 号の天然ゴム 0.5g を入れ、100℃で 10 分間、揮発性物質を抽出し、SPME ファイバー（SUPELCO、DVB/Carboxen/PDMS 50/30μm）へ揮発性物質を吸着させた。GC-MS はトリプル四重極型質量分析計（㈱島津製作所製 GCMS-TQ8040）を使用し、GC および MS の分析条件の詳細は表 1 に示した。揮発性物質の定性は NIST マススペクトルライブラリで検索し構造を推定した。

においの嗅ぎ測定は OPV277（ジーエルサイエンス㈱製）を用いて行い、検出器側とスニッフィングポート側の分岐比は 3:7 になるように設定（計算値）した。

表 1　分析条件

GC	
Column	Inertcap WAX 0.25mmI.D. ×30m, df=0.25μm
Col. Temp.	40℃(1min)-10℃/min-240℃(10min)
Carrier Gas	He, 2.15mL/min(120.0kPa at 40℃)
Injection	250℃, Splitless
MS	
Interface Temp.	250℃
Ionsource Temp.	200℃
Detection	MS Scan(m/z 30-500)

2.2　ミキシングロールによる天然ゴムと精油の混練

ミキシングロール機（日本ロール製造㈱製 Φ200mm×L500mm）を用いて、天然ゴムと精油とを混練した。RSS3 号の天然ゴム 200g を、表面温度 40～42℃のミキシングロールに巻き付けた後、ピペッターで精油（㈱生活の木製）1.0mL を添加し、天然ゴムに対する精油の混練性を評価した。添加後、ロールが数回転する間に、ゴムに混ざり目視できなくなるものを良とした。全量を滴下後、丸め通しを 5 回行った。

2.3　消臭効果の評価

精油混練時の消臭効果の評価は、天然ゴム特有の臭気が感覚的にしなくなった場合に有とした。また、消臭効果の持続性評価は GC-MS で行った。分析条件は 2.1 と同様である。

3　結果と考察

3.1　天然ゴムの臭気成分

においの嗅ぎ付きガスクロマトグラフによる天然ゴムの主な臭気成分を表 2 に示した。質量分析計で定性した揮発性化合物の中で、においを嗅ぐことができた化合物を天然ゴムの臭気成分とした。モデル配合による加硫天然ゴムの分析結果 [2)] と比較すると、加硫促進剤の分解物由来の臭気成分以外は共通であった。

ナフタレンと 1-メチル-ナフタレンは防虫剤臭がした。他の臭気成分はいずれもフェノール系化合物であり、有機物のセルロース、ヘミセルローズ、リグニンが熱分解し、燻煙工程で天然ゴムに取り込まれたと考えられる。グアイヤコールと p-エチルグアイヤコールは独特のスモーク臭がした。とくに、2,6-ジメトキシフェ

ノールは天然ゴム様の臭気がしたため、天然ゴムの特徴的な臭気成分であると考えられる。

前処理に使用した SPME ファイバーは吸着能力の相違によってサンプリング可能な成分の選択性がある。実際に天然ゴムの臭いを嗅いだときと同じ臭気を感じることができたため、本手法は天然ゴムの特徴的な臭気成分を定性分析する手法として適していると考えられる。

表２　天然ゴムの臭気成分

保持時間 (min.)	化合物	におい
15.185	ナフタレン	防虫剤臭
16.510	グアイヤコール	スモーク臭
17.000	1-メチル-ナフタレン	防虫剤臭
18.435	p-エチルグアイヤコール	スモーク臭
18.950	p-クレゾール	消毒臭
20.420	2,3,6-トリメチルフェノール	防虫剤臭
20.905	2,6-ジメトキシフェノール	ゴム臭

３.２　精油の消臭効果

天然ゴムに対する精油の添加結果を表 3 に示した。混練性はシナモンリーフ以外の精油は良好であった。混練時の消臭効果はサンダルウッド・インドを除いて効果が有った。精油等の香料はトップ・ミドル・ベースの大きく 3 つのノートに分けて考えられる。オレンジスイート等のトップノートは揮発性が高く、ブラックペッパー等のミドルノートは揮発性が中程度である。ヒノキ等のベースノートは揮発性が低い。混練中の消臭効果は、天然ゴム 200g に対し精油 1.0mL の配合量で消臭効果があった。最適な精油の添加量は、それぞれの主成分の嗅覚閾値を考慮の上、決定する必要がある。

表３　天然ゴムに対する精油の添加結果

精油の種類	主成分	混練性	混練時の消臭効果
オレンジスイート	リモネン	良	有
レモングラス	シトラール	良	有
ハッカ	メントール	良	有
ティートゥリー	テルピネン-4-オール	良	有
ブラックペパー	β-カリオフィレン	良	有
イランイラン	β-カリオフィレン	良	有
シナモンリーフ	オイゲノール	不良	有
ラベンダーフランス	酢酸リナリル	良	有
花ジャスミン	酢酸ベンジル	良	有
クミン	クミンアルデヒド	良	有
クスノキ	カンファー	良	有
サンダルウッド・インド	α-サンタロール	良	無
ヒノキ	α-ピネン	良	有
ヒバ	ツヨプセン	良	有

３.３　消臭効果の持続性

2 週間後の天然ゴムに残留するにおいは、トップノート系の精油を添加した試料のにおいが弱く、ベースノート系の精油を添加したものはにおいが強く残留する傾向があった。天然ゴムにヒノキ精油を混練した後、2 週間と 11 ヶ月それぞれ経過した試料のトータルイオンクロマトグラムを図 1 に示した。9.270 分のピークは、ヒノキ精油の主成分 α-ピネンである。2 週間後はシャープなピークが認められるが、11 ヶ月後はピークが無く揮発したと考えられる。ヒノキ精油はベースノートであるため、トップノートの精油の揮発速度はさらに速く、消臭効果を長期に持続させることは困難であると考えられる。

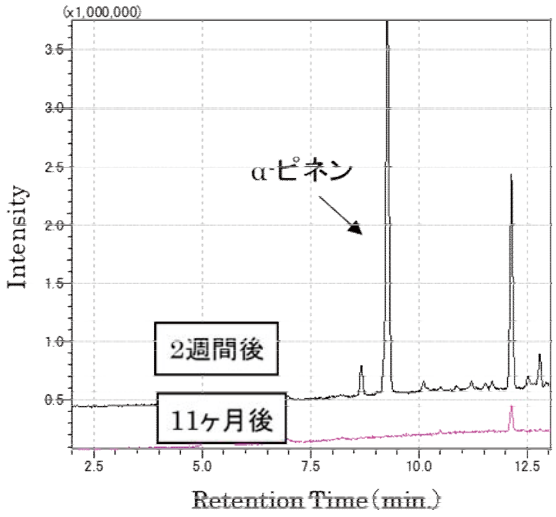


図１　ヒノキ精油の揮発性

４　結　　論

におい嗅ぎ付きガスクロマトグラフにより、天然ゴムの特徴的な臭気成分を定性分析する手法を開発した。天然ゴムに対する精油の消臭効果について、混練時は有効であるが持続性は期待できないため根本的な消臭対策が求められる。

参 考 文 献

1) 城田光穂，小関在，光田恵，岩橋尊嗣，近藤肇，第 28 回におい・かおり環境学会講演要旨集，63-64（2015）
2) 鷲家洋彦，第 31 回におい・かおり環境学会講演要旨集，74-75（2018）

（問合せ先　鷲家洋彦）

〔経常研究A〕

5　金属微粒子ナノハイブリッド高分子材料の開発に関する研究

石原マリ

1　目　　的

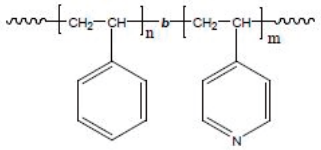
生活の“質”が重視される時代背景のもと、有機 EL テレビなどの高精細ディスプレイが市販され始め、今後、ますます色彩やコントラストの鮮明さが求められると考えられる。一方で、あらゆるものをインターネットで接続して自動制御や遠隔操作を可能にしようとする Internet of Things（IoT）が推進され、各種センサーの需要も高まっており、これらの製品に必要な光学フィルターなどの高性能化は必須である。

金属ナノ粒子は粒径・粒子形状に依存して黄色～青色に発色することが知られている。水・有機溶媒分散液が塗料などとして製品化されているものの、高精細ディスプレイ用途レベルの性能には達していないと考えられる。

本研究では、高精細ディスプレイ用光学フィルターへの応用を目指して吸収半値幅の狭い（色純度を向上させた）銀ナノ粒子分散高分子フィルムの作製を目的とした。銀塩との相互作用が考えられる高分子ブロック共重合体（PS - P4VP）を用いアルコール還元による銀ナノ粒子の作製[1]を試みた。

2　実験方法

PS - P4VP のエタノール溶液 29 ml（0.0075 wt%）および $AgNO_3$ のエタノール溶液 5 mL（2.6×10^{-3} mol/L）を混合し、70℃で 1 時間、600 rpm で撹拌した。無色透明の分散液は撹拌後約 10 分後に淡黄色に変化した。この分散液（PS - P4VP/Ag 液）および PS - P4VP/Ag 液から基板上に作製したキャスト膜（PS - P4VP/Ag キャスト膜）を空気中、30℃で乾燥させて試料とした。得られた試料の紫外・可視吸収（UV-Vis）スペクトルにより Ag ナノ粒子生成の可能性を調べた。



PS - P4VP
（n=24000　m=51000）

3　結果と考察

PS - P4VP/Ag 液および PS - P4VP/Ag キャスト膜の UV-Vis スペクトルを図 1 に示す。

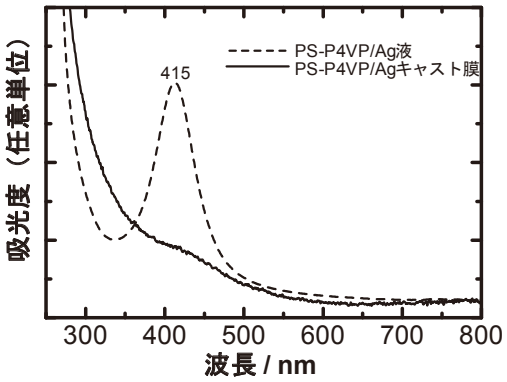


図 1　PS - P4VP/Ag 液および PS - P4VP/Ag キャスト膜の UV-Vis スペクトル

PS - P4VP/Ag 液および PS - P4VP/Ag キャスト膜において観測された 415 nm 付近の吸収バンドは Ag ナノ粒子に基づくと考えられる[2]。また、X 線光電子分光分析により、キャスト膜表面に Ag 元素が含まれていることを確認した。これらのことから、PS - P4VP/Ag 液および PS - P4VP/Ag キャスト膜において Ag ナノ粒子の生成が考えられる。PS - P4VP/Ag キャスト膜の場合には吸収が弱く不明瞭だが、PS - P4VP/Ag 液の吸収バンドの半値幅は約 56 nm で既報と同程度であり、色純度の向上には至らなかった[2]。

4　結　　論

高分子ブロック共重合体 PS - P4VP の存在下エタノール中で銀塩の還元を試みた結果、Ag ナノ粒子の生成の可能性が示された。今後、さらに構造評価を進めるとともに、作製方法を検討し Ag ナノ粒子分散高分子フィルムにおける吸収バンド半値幅の狭小化を目指す。

参 考 文 献

1) H. Hirai, Y. Nakao, and N. Toshima, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, A13(6), 727 - 750(1979).
2) B.Wiley, T. Herricks, Y. Sun, and Y. Xia, *Nano Letters*, 4(9), 1733 - 1739(2004).

（問合せ先　石原マリ）

〔経常研究A〕

6　セルロース系材料を活用した包装材料の開発 ～成形性と転写性、摩擦特性の評価～

佐伯光哉

1　目　　的

海洋汚染の疑いで問題となっているプラスチックに替わる材料として注目されるセルロースナノファイバー（CNF）を用いた包装材料の開発を目指し、原料の調製と成形方法、成形物の特性評価を実施した本研究ではCNF分散液から金型を用いて成形した試料について、表面粗さ、摩擦特性、光沢感から、金型表面の転写性とその効果について評価したので報告する。

2　実験方法

試料に使用した平板は、図 1 に示すように、CNF 原料（㈱スギノマシン製 BiNFi-s 濃度 5wt%）について短繊維、長繊維の 2 種類に、乾燥後の柔軟性を維持するための保水剤としてショ糖を添加し 3wt%に希釈分散後、転写用金型を底に配置して成形枠の中にCNF分散液を流し込み、水分を乾燥させることで平板（t=0.5mm）の試料を作製した。転写のために用いた金型は、M0（表面粗さ:Ra=0.04）、M1（Ra=1.0）、M2（Ra=3.9）の 3 種類である。

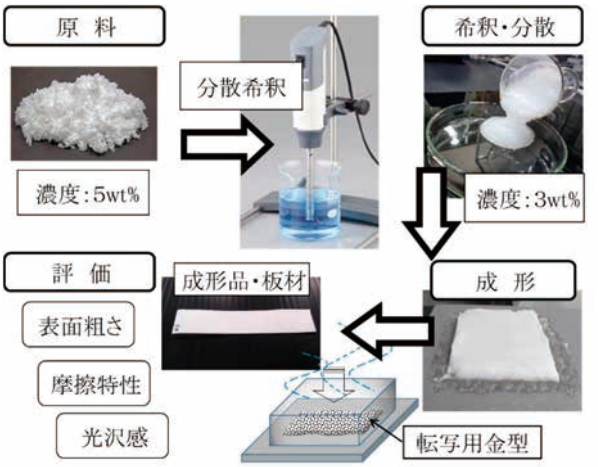


図 1　CNF 平板試料の成形方法

転写性を評価するため、試料の表面粗さ Ra（㈱ミツトヨ製 SV-3000S4 を使用）、摩擦特性（㈱トリニティーラボ製 TL201Ts 型、触覚摩擦子を使用）を測定した。触覚摩擦子は垂直荷重 39N、指紋パターンのある摩擦面は、幅 10mm ×長さ 5mm に調整したものを使用した。

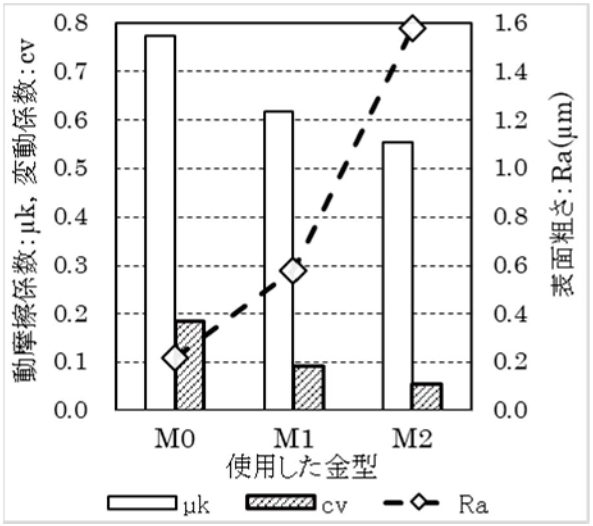


図 2　試料の表面粗さと摩擦特性

3　結果と考察

原料として長繊維を使用した場合、乾燥工程でひび割れや変形が発生したため良好な試料作製が不可能であった。短繊維については 3 種類全ての金型において試料作製が可能であった。

試料の表面は、目視による判断で平滑であり、金型 M0 を用いて成形した試料は光沢感に加えて映り込みが確認できる程の鏡面であった。M1、M2 については拡散反射面であった。

CNF 成形体の摩擦特性を示した図 2 から、表面粗さ Ra が小さい（鏡面に近づく）ほど、動摩擦係数 μk が大きくなる傾向にある。また、同時に変動係数 cv も大きくなった。これは試料と摩擦子の摩擦がスティック・スリップを伴う摩擦であり、プラスチック成形物と同様の表面特性を示していることが分かった。

4　結　　論

CNF を原料とした包装容器を想定した開発において、短繊維タイプの CNF 原料を用いて良好な平板の成形が可能であった。また、異なる表面粗さの金型を用いて転写した結果、粗さに応じて摩擦特性の異なる成形体の作製が可能であった。

（問合せ先　佐伯光哉）

〔経常研究A〕

7　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

1　目　　的

工業技術センターでは、ゴムやプラスチックを親水性であるセルロースナノファイバー（CNF）で効率良く補強するために CNF の改質（化学修飾による疎水化および反応性付与）に取り組んできた結果、有機溶媒を必要としない CNF の化学修飾方法を確立した。すなわち、オクテニルコハク酸無水物を溶媒兼反応剤として用いてパルプを化学修飾し、その後ナノファイバー化して化学修飾 CNF を得る方法である。化学修飾反応には触媒としてピリジンを添加する必要がある。本研究では、ピリジン添加量が化学修飾物に与える影響を明らかにし、得られる化学修飾 CNF を複合した天然ゴム（NR）の物性を評価した。

2　実験方法

乾燥重量として 10 g 分のパルプ（NBKP、日本製紙㈱製）に 40 g のオクテニルコハク酸無水物および 0～4 倍 mol（セルロースのグルコースユニットに対して）のピリジンを添加して 90 ℃、24 hr 反応を行い、化学修飾パルプを得た。パルプに導入された置換基の量（置換度）はカルボキシ基の逆滴定により求めた。パルプの結晶性は、X 線回折測定結果より Segal らの方法を用いて算出した。化学修飾パルプのナノファイバー化（解繊）は、石臼式摩砕機（増幸産業㈱）により実施し、化学修飾 CNF を得た。NR ラテックスと作製した化学修飾 CNF 水分散体（1 phr 配合）を混合、乾燥して NR－CNF マスターバッチを得た。これにオープンロールにより加硫系配合剤を混ぜ込みコンパウンドを作製し、加熱プレス成形することにより、加硫ゴムシートを作製した。得られた CNF 補強天然ゴムシートの引張試験を実施し応力－ひずみ曲線を求めた。

3　結果と考察

図 1 にピリジン添加量と化学修飾パルプの置換度および結晶性の関係を示す。反応触媒であるピリジン量の増加に伴い、置換基は多く導入されるが、セルロースの結晶性が低下することが判明した。置換度の高いパルプでは、セルロースミクロフィブリルの内部まで化学修飾されるため結晶性が低下したと考えている。このパルプを解繊したものはナノファイバーとはならなかった（SEM 観察結果は割愛）。

化学修飾パルプを解繊して得られた化学修飾 CNF の補強効果を調べるために NR との複合化を行い、物性評価を実施した。結果を図 2 に示す。置換度が高い化学修飾 CNF を添加した系において高伸張領域での物性の向上が認められた。反応性を有する置換基（炭素炭素二重結合）の導入により、NR－CNF 界面の滑りが改善されたためと考えている。ピリジンを 4 倍モル添加した系は 2 倍モル添加した系より低い物性となっているが、4 倍モル添加系のナノファイバー化物は先述のようにファイバー形状とはなっておらず、このために補強効果が十分に発揮されていないと推測している。開発した化学修飾 CNF の作製手法では、置換度が高いほど NR の補強効果が上昇する傾向とはなっておらず、ピリジンを 2 倍モル添加して作製したものが最も優れた補強効果を示すと判明した。

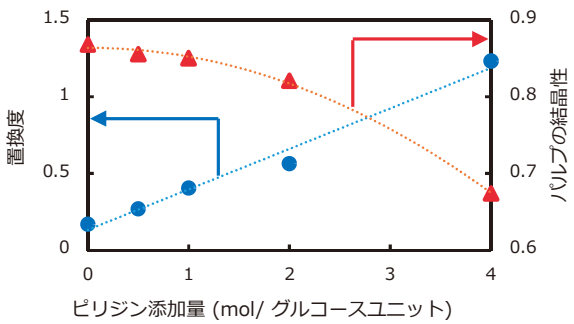


図 1　ピリジン添加量と化学修飾パルプの置換度および結晶性の関係

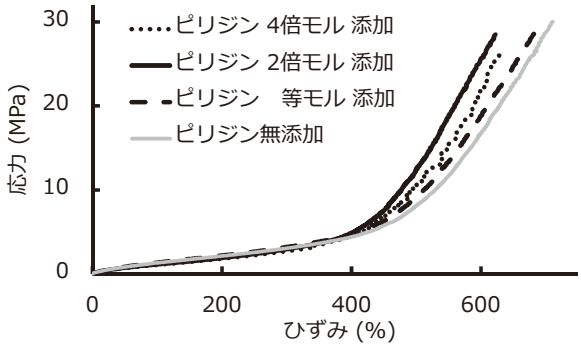


図 2　CNF 補強天然ゴムの応力-ひずみ曲線

（問合せ先　平瀬龍二）

〔経常研究A〕

8　加熱脱着法による職場環境の臭気成分分析

鷲家洋彦，森　　勝

1　目　　的

兵庫県には、ゴム・皮革等の有機高分子関連のメーカーが集積する。これらの製造工程に起因する臭気は、それぞれの職場環境が抱える問題である。本研究では、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）による臭気成分分析において、様々な分析モードに対応した多機能注入口を活用し、臭気分析に係るシーズの蓄積、および職場環境における特徴的な臭気成分を加熱脱着法により定性することを目的とした。

2　実験方法

2.1　大気試料の捕集

職場環境の例として、平成 30 年 10 月 30 日 14:00～14:30、兵庫県立工業技術センター皮革工業技術支援センター（姫路市野里 3 以下、皮革支援センター）の正面玄関付近、公共の一般的な環境の例として、平成 30 年 11 月 1 日 12：35～13：05、JR 京口駅西口（姫路市城東町字北神屋 418-2）で大気試料をそれぞれ捕集した。

大気捕集分析用ライナー（Packed Liner with Tenax TA60/80）を接続した小型のサンプリングポンプ（柴田科学㈱製 MP-Σ30NⅡ）をそれぞれの場所へ設置し、流量 100mL/min で 30 分間、採取量は 3L とした。ライナーは予めコンディショニングしたものを使用し、大気の捕集後すぐに多機能注入口（GL Sciences B.V. 製 OPTIC-4）へ挿入した。

2.2　分析条件

GC-MS は OPTIC-4 を搭載したトリプル四重極型質量分析計（㈱島津製作所製 GCMS-TQ8040）を使用した。カラムは InertCap 5MS（0.25mmI.D.×30m、df=0.32μm）を使用した。加熱脱着温度は 40℃→（5℃/秒）→250℃、加熱脱着時間は 10 分間とした。化合物は NIST17 質量スペクトルデータベースのライブラリ検索により推定した。

3　結果と考察

表 1 に皮革支援センターおよび JR 京口駅で捕集した大気中の化合物のうち、主な化合物の定性結果を示した。皮革支援センターでは、保持時間 4.690 分に n-酪酸、6.440 分にイソ吉草酸、6.710 分に 2-メチル酪酸、および 7.215 分に n-吉草酸のピークが認められた。低級脂肪酸の保持時間は短いため早く溶出し、目的の臭気成分を的確に捕捉することができた。また、これらの低級脂肪酸の嗅覚閾値は低く、低濃度であっても人間が不快に感じることがある [1]。

表 1　大気中の化合物
（○は検出を示す）

保持時間 (min.)	化合物	皮革支援センター	JR京口駅
4.690	n-酪酸	○	
6.440	イソ吉草酸	○	
6.710	2-メチル酪酸	○	
6.945	エチルベンゼン	○	○
7.215	n-吉草酸	○	
9.580	ベンズアルデヒド	○	○
11.570	アセトフェノン	○	○
11.680	p-クレゾール	○	
12.215	ノナナール	○	○
13.225	安息香酸	○	○
13.885	デカナール	○	○

JR 京口駅では、保持時間 6.945 分にエチルベンゼン、12.215 分にノナナール、13.885 分にデカナールを検出した。これらの化合物は皮革支援センターでも共通して検出できた。とくに、ノナナールやデカナール等のアルデヒド類は、大気捕集した 2 つの地点に限らず、あらゆる場所で検出できる化合物である。

4　結　　論

多機能注入口による大気環境分析を行った。加熱脱着法による GC/MS 分析は、職場環境の特徴的な異臭原因の究明に有効であった。また、GC/MS 分析に特有の前処理が不要で、専用のライナーを取り換えるだけで分析できるため、簡易的な分析手法として使用できる。

参 考 文 献

1) 鷲家洋彦，皮革科学，65，5 (2019)

（問合せ先　鷲家洋彦）

〔経常研究A〕

9　脂肪酸エステルをもつ有機発光体の合成と熱物性

阿知良浩人

1　目　　的

熱刺激により色が変わる示温材は輸送貨物の温度管理において重要な材料である。本研究では、植物由来である脂肪酸を有機発光体に導入した示温材の開発を試み、化合物の合成と熱物性について調べた。

2　実験方法

2.1　脂肪酸エステルの合成

エステル化反応を図 1 に示す。化合物 1 の合成は文献 1）に従い合成した。化合物 1 と脂肪酸（ROH, 0.2 mmol ずつ）を 20 ml の溶媒（DMF）に溶かし、触媒（DMAP）（0.02 mmol）と脱水縮合剤（EDC·HCl）（0.2 mmol）を加えて室温で一晩撹拌した。溶液を濃縮すると沈殿が生じ、エタノールで洗浄しながらろ過を行い、真空乾燥した。化合物の同定は ^{1}H NMR、FT-IR、PXRD および元素分析で行った。

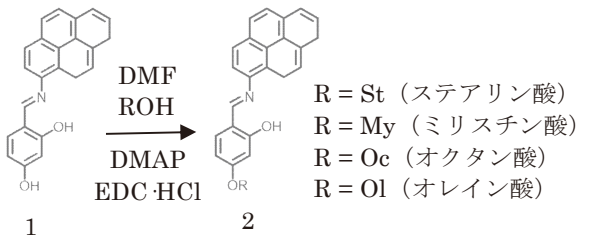


図 1　有機発光体のエステル化

2.2　有機発光体の熱物性

合成した化合物の熱物性測定は TG-DTA および DSC を用いた。これらの結果をもとに、温度変調ステージを取付けた偏光顕微鏡で観察を行った。

3　結果と考察

脂肪酸エステルの融点を表 1 に示す。合成の過程で、ステアリン酸エステルのみ二種類の色（オレンジ、黄色）の粉末が得られた。それ以外の脂肪酸エステルは黄色粉末であった。炭素数が少ないほど融点が上昇した。オレイン酸エステルの融点は炭素数が同じ数のステアリン酸エステルと比べ約 40 ℃低かった。これはオレイン酸に含まれる不飽和結合の存在によるものと考えられる。

表 1　脂肪酸エステルの融点

脂肪酸エステル	融点（℃）
2St(オレンジ)	120
2St（黄色）	125
2My	132
2Oc	152
2Ol	82

ステアリン酸エステルの DTA 曲線を図 2 に示す。オレンジ粉末では 110 ℃付近に発熱ピークが観測されたのに対し、黄色粉末では観測されなかった。この発熱ピークについて偏光顕微鏡観察を行ったところ、110 ℃付近で変色が確認された。また、温度可変 PXRD でも同様に粉末パターンが変化した。これらの結果から、この発熱は結晶―結晶間の相転移に由来すると考えられる。

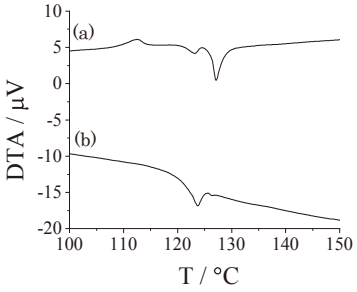


図 2　ステアリン酸エステルの DTA 曲線
（a）オレンジ粉末（b）黄色粉末

4　結　　論

脂肪酸の種類の違いにより、化合物の融点に影響が生じた。今後は図 2 の結果を基に、反応温度の違いによって得られた脂肪酸エステルの結晶構造解析や光学特性の評価を行う。

謝　　辞

本研究の一部は神戸大学大学院および京都工芸繊維大学大学院にて実施した。

参 考 文 献

1) D. A. Safin, M. Bolte, Y. Garcia, CrystEngComm, 16, 8786-8793 (2014).

（問合せ先　阿知良浩人）

〔経常研究A〕

10　土壌細菌による難分解性分子の分解と応用に関する研究

今井岳志

1　目　　的

リグニンを分解可能な細菌は報告例がまだ少なく、新奇の分解細菌や酵素などが存在する可能性がある。また、木質の糖化のプロセスは、セルロースおよびセロビオースの分解が酵素的に行われているが、これら酵素が効率的に働くためには木質からのリグニンの除去が必須であり、この処理は非酵素的に行われている。そのため、リグニン除去が酵素的に可能になれば更なる効率化が図れる。そこで、リグニンを分解可能な新奇酵素の探索を実施した。

2　実験方法

2．1　菌の取得・同定・ゲノム解析

採取した土壌 1 g をとり、これを 5 mL の滅菌済み生理食塩水に懸濁し、上清 10 μl を分離した。これを 0.5% Lignin （Sigma-Aldrich）、0.2% K_2HPO_4、0.2% KH_2PO_4、0.2% NaCl、0.01% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$、0.01% yeast extract を含むリグニン培地（pH 7.5）に添加し、32℃で一週間振盪培養した。そこから懸濁がみられた培地 100 μL を分離し、リグニン培地に寒天 1.5%を添加・加熱することで作製した個体培地上に塗布した。30℃にてさらに一週間静置培養し、コロニーを得ることでリグニンを代謝可能な細菌 TKS3 を単離取得した。菌種同定は株式会社コーガアイソトープに委託し MALDI/TOFMS により解析した。また、ゲノム DNA は菌体を約 1 $\times 10^8$ cell/mL 含む培地から、プロメガ社の Wizard Genomic DNA Purification Kit により抽出・精製した．その後、豊橋技術科学大学の分子遺伝学研究室に委託し、MiSeq シークエンサーによりゲノム解析した。

2．2　リコンビナント作成および活性測定

ゲノム情報および配列モチーフなどから絞り込んだ候補の遺伝子を pET21b に挿入し、*E. coli* BL21（DE3）を宿主として強制発現させ、活性を測定することで、当該の酵素を特定した。活性測定は guaiacol および 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine を電子供与体とし、過酸化水素あるいは過酸化リノール酸を電子受容体とした（反応条件の詳細は割愛する）。

3　結果と考察

集積培養の結果、リグニンを炭素源として利用可能な細菌 TKS3 を単離・取得した。菌種の同定を実施したところ、TKS3 がセルロースを分解可能な酵素を持つ *B. licheniformis* の仲間であることがわかった。また、本菌は反芻動物のルーメン内でも存在が確認されており、草本類のリグニン変性・分解と本菌の関わりが今回の結果から示唆された。

リコンビナントを用いた活性測定の結果、本酵素は過酸化水素のみならず過酸化脂肪酸を電子受容体として、比較的広い pH 範囲でフェノール類から電子を引き抜けることがわかった。また、単純なヘムと比較して極めて高い過酸化水素耐性を有するなど、ユニークな酵素であることが明らかとなった（図１）。

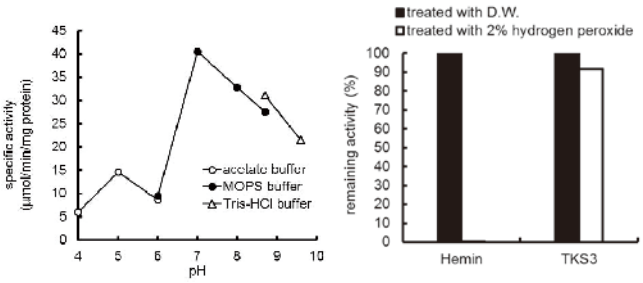


図１（左）各 pH の過酸化リノール酸還元活性
（右）H_2O_2 に 10 分間暴露後の残存活性

4　結　　論

当該の酵素は、草本類を破砕した際にも発生する過酸化脂肪酸を電子受容体としてフェノール類を酸化可能なため、同様にフェノール類であるリグニンも変性できる可能性がある。また、当該酵素の過酸化水素に対する高い耐性はとりわけユニークであり、応用利用に有益な性質である。今後、更なるキャラクタリゼーションを進めていく。

謝　　辞

本研究を実施するにあたり協力頂いた立命館大学 三原久明 教授、戸部隆太 講師、京都大学 川本純 准教授、豊橋技術科学大学 広瀬侑 助教に感謝する。

（問合せ先　今井岳志）

〔重点領域研究推進事業〕

11　大面積電子ビーム照射による金属 AM 造形体表面平滑化の可能性検討

山口　篤

1　目　　的

金属 AM（Additive Manufacturing）造形法は、3D-CAD モデルから複雑な形状の金属製品を迅速に造形できる金属加工法である。この方法は、中空構造やラティス構造など、切削などの除去加工法で作製できない複雑形状が形成できることから、高性能金属部品の加工法として大きな可能性を有している。しかしながら、得られる造形物は金属粉末の焼結体であるために表面がやや粗い。用途に応じて表面粗さを低減させる必要があるが、積層造形で作製される造形物の形状は複雑で、切削・研削等で表面を平滑に仕上げることは容易ではない。積層造形と切削を組み合わせた複合造形方法 [1] も有用であるが、切削工程を伴うために加工方案が複雑になるとともに、加工が長時間に及ぶなどの課題を有している。最近では、複合レーザを用いた平滑化 [2] や砥粒流動加工による平滑化 [3] など、様々な方法が提案されつつある。

大面積電子ビーム（Large-area Electron Beam、以後 LEB）照射法は、有効直径 60 mm 程度の比較的大きな面積に電子ビームを照射して、工作物の極表層のみを瞬時に溶融、蒸発させる方法であり、放電加工面の表面仕上げや表面改質に用いることができる [4]。さらに、本法は平面だけでなく、比較的緩やかな傾斜面や曲面に対しても有効であることから、金属 AM 造形物の表面仕上げに展開できれば、表面の平滑化、未焼結粉末の飛散予防、造形欠陥の修復、更には機能性付与などが可能である。

そこで本研究では、金属 AM 造形物の新たな表面仕上げ法として LEB 照射法の可能性を検討した。マルエージング鋼造形物の平面試料の上面に対して LEB 照射を行い、表面粗さ低減および平滑化のプロセスを考察した。

2　実験方法

2.1　金属 AM 造形

金属 AM 造形は、粉末床溶融結合方式の積層造形装置（3Dsystems、ProX DMP200）を使用した。原料粉末は金属 AM 造形で広く用いられているマルエージング鋼（平均粒径：約 10 μm、LaserForm Maraging Steel）を使用した。主な造形条件を表 1 に示す。造形雰囲気は酸素濃度が約 500 ppm 以下の窒素ガス環境で、粉末の積層厚さは 30 μm である。レーザのスポット径は約 100 μm で、走査間隔は 50 μm、走査方向は 1 層ごとに 90° 回転させた。造形物の形状は 10×10×高さ 5 mm の直方体試料で、その上面（平面）を評価面とした。溶体化や時効等の熱処理は行っていない。

表 1　金属 AM 造形条件

Laser power、P / W	240
Laser scanning speed、v_S / mm・s^{-1}	2500
Layer thickness、d_L / μm	30
Scan spacing、b_L / μm	50
Sintering atmosphere	N_2

表 2　大面積電子ビーム（LEB）照射条件

Acceleration voltage、V / keV	32
Pulse duration、t_p / μs	2
Pulse frequency、f_p / Hz	0.125
Energy density、E_d / J・cm^{-2}	15
Number of irradiation、N / shot	1 - 50

2.2　大面積電子ビーム照射および評価

LEB 照射には、㈱ソディック製 PF-32A を使用した。本装置は、アノード近傍に Ar プラズマを発生させ、カソードに高電圧を印加することでカソードから電子を爆発的に放出させ、有効直径約 60 mm の大面積に対して均一な高エネルギー密度の電子ビームを照射することができる。主な照射条件を表 2 に示す。1 shot あたりのパルス幅は約 2 μs であり、電子ビームのエネルギー密度を 15 J・cm^{-2} で一定として照射回数を 1 から 50 shots の間で変化させた。造形試料の上面が水平になるように試料台に設置して、試料上方より LEB 照射を行った。

3　結果と考察

3.1　表面の平滑化

図 1 に、造形後（未照射）試料および 10、30、50 shots の LEB 照射を行った造形物表面の光学顕微鏡写真を示す。図の上下方向（LD）はレーザの走査方向であり、未照射試料の表面

には溶融ビードが確認できる。さらに拡大して観察したところ、スパッタや未焼結粒子や、ポロシティなどの表面欠陥が存在していた。N=10 shots の LEB 照射を行うとそれらが消失するが、うねりを残している。さらに照射を繰り返すとうねりは減少し、平滑化が進行していることが分かる。LD と直交する方向で測定した未照射試料の表面粗さ（R_a）が約 8.2 μm であるのに対して、50 shots 後は約 1.2 μm に減少した。

以上の結果から、比較的少ない回数の LEB 照射でビードの凹凸、スパッタ、ポロシティなどの表面欠陥を修復した後、さらに N=50 shots 程度の照射を重ねることで表面粗さを大幅に低減させ、平滑に仕上げることができることが分かった。

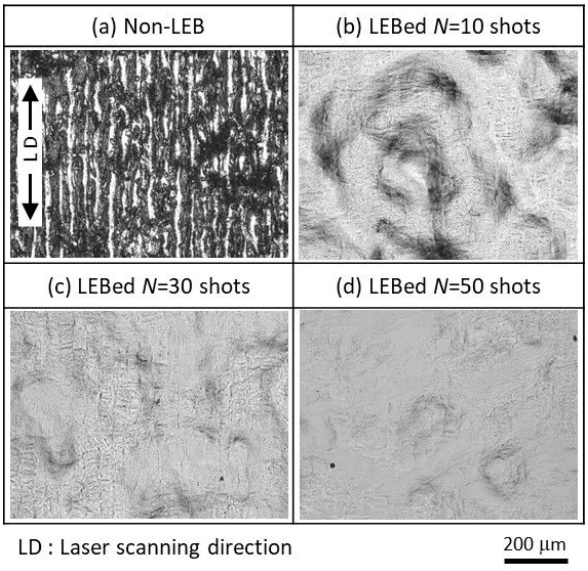


図１　金属 AM 造形物表面の光学顕微鏡写真

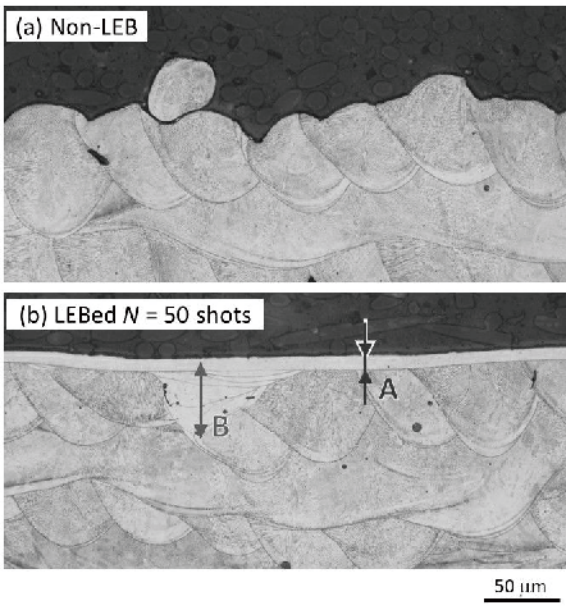


図２　金属 AM 造形物断面の光学顕微鏡写真

３.２　断面金属組織観察と再凝固層厚さ

図２に、造形後と LEB 照射後の断面金属組織写真を示す。造形後の試料表面はビードおよびスパッタ等の影響で大きな凹凸を有する表面である。これに対し、50 shots 照射後の表面は平滑であり、母材組織とは異なる再凝固層が確認できる。再凝固層の厚さは、ほとんどの場所（図２A 部）で 10 μm であるが、図２B 部のような 50 μm 程度と厚い部分が点在していた。この部分は層状模様を呈していることから、造形時に形成された比較的大きな凹部が、照射よって徐々に埋められて形成されたのではないかと考えている。

一方で LEB 照射前後の質量変化を調べたところ、造形物の質量が減少していた。被照射面積と比重から算出した除去厚さは約 7 μm であり、溶融と同時に表層が除去されていた。

これらの結果を踏まえると、LEB 照射によって、造形物の表面は溶融と蒸発が同時に行われ、繰り返しの照射で表層が徐々に流動して平滑になる。

4　結　　論

金属 AM 造形物の新たな表面仕上げ方法として、大面積電子ビーム（LEB）照射の可能性を検証した。マルエージング鋼の金属 AM 造形物に LEB 照射を行ったところ、表面粗さを大幅に低減させることができ、金属光沢表面に仕上げられることが分かった。

謝　辞

本研究は岡山大学大学院特殊加工学研究室との共同研究によって実施した。

参 考 文 献

1) 佐野定男ら：計測と制御、54-6(2015) 436-437.
2) 石田宏ら：2019 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集、(2019)574-575.
3) 阪口隼夫ら：金属学会講演大会概要集、164(2019)250-251.
4) 岡田晃、宇野義幸ら：精密工学会誌、69-10(2003)1464-1468.

（問合せ先　山口　篤）

〔経常研究A〕

12　Ti のショットピーニングによる表面改質

青木俊憲

1　目　　的

チタンとチタン合金は、軽量、高強度、低弾性率および高耐食性などの優れた特性を示すことから、航空機産業や自動車産業、医療産業などの様々な分野で採用されている。さらに用途を拡大していくためには、疲労強度の向上が必要である。疲労強度を向上させる方法としてショットピーニングがある。近年では、直径 200 μm 以下の微細なショットを用いたマイクロショットピーニング（以下、MSP）が普及し、従来のショットピーニングと比較して、表面粗さを低減し、表層に大きな圧縮残留応力を付与することができるため、疲労強度を向上させる表面処理として期待されている。

本研究では、一連のチタンとチタン合金のショットピーニングによる疲労強度等の向上を目的としている。今回、純チタンの金属組織や硬さ、残留応力に及ぼす MSP の影響について調べた。

2　実験方法

供試材には、市販の純チタン 2 種（TB340）の丸棒材を用いた。それから切り出して直径 25 mm、高さ 10 mm の円柱型試験片を作製した。MSP を施す前に、600 ℃で 3.6 ks 熱処理を行った。MSP 処理には重力吸引式ショットピーニング装置を用いた。投射材には直径が 0.1 mm、比重が 7.4 g/cm^3 硬さが 460 HV の鋳鋼製ショット（以下、CS）と、直径が 0.1 mm、比重が 7.4 g/cm^3 硬さが 1200 HV の FeCrB 合金製ショット（以下、FCB）を用いた。MSP 処理した試験片に対して、表面粗さ測定、硬さ試験、金属組織観察、残留応力測定を行い、MSP の影響について調べた。

3　結果と考察

純チタンに CS および FCB の 2 種類の投射材を用いて MSP 処理を行った。MSP 処理した試料の表面で残留応力測定した結果、どちらの投射材においても約 380 MPa の圧縮残留応力が付与されていることが確認できた。CS の場合は、算術平均粗さ Ra が 2.2 μm でほぼ同じ粗さを示したが、FCB の場合は，投射時間と共に粗さが増大し、投射時間 60 s で Ra が 4.3 μm となった。

図 1 に未処理材と CS で MSP 処理した試料の表層部の断面組織写真を示す。MSP 処理を行うことにより、表層に結晶粒界が不明瞭な組織が見られ、ショットの衝突による度重なる塑性変形によって形成した微細結晶層であると考えられる。この微細結晶層は、CS の場合は、投射時間を長くするほど深く形成されることが観察できたが、FCB の場合は、約 15 μm で飽和した。これは、投射材と被加工物との硬さの差が大きく、削食が発生したためと考えられる。

図 2 に MSP 処理した面の表面硬さと投射時間の関係を示す。CS と FCB 共に投射時間 30 s で表面硬さが飽和し、CS では約 350 HV、FCB では約 400 HV の表面硬さを示し、硬質の投射材で処理することにより、大きなピーニング効果が得られることがわかった。

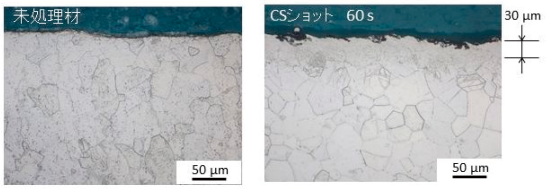


図 1　表面近傍の断面組織

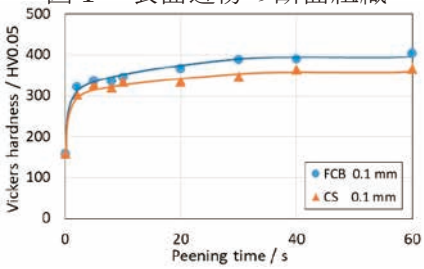


図 2　表面硬さと投射時間の関係

4　結　　論

純チタンに MSP 処理を行うことにより、表面硬さの向上や圧縮残留応力の付与が確認でき、疲労強度の向上が期待できることがわかった。また、硬質の投射材で MSP 処理した場合、表面硬さなどにより大きなピーニング効果を得られることが分かったが、表面粗さの増大や削食により、疲労強度を下げる可能性があり、疲労強度の向上には、短時間での処理か、CS ショット等の硬さが低い投射材を用いた MSP 処理が望ましいと考えられる。

（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　シニア向け携行型歩行動作・動線追跡システムのデザイン

後藤泰徳

1　目　　的

これまで収集が困難であった後期高齢者の歩行データの蓄積が進むことで、歩行特性の分析が進み、後期高齢者の生活環境改善のためのガイドラインのような設計指針の構築が可能になるばかりでなく、高齢者自身も歩行特性をよく知ることで予防が可能になり、QOL の向上を図ることができる。そのためにも、後期高齢者の歩行データの収集は有意義であると考えた。

しかし、現状のモーションキャプチャーは実験環境の整ったラボで行うことを前提としている。そのため、ほとんどの三次元動作データは比較的若い健常者のものである。そこで後期高齢者の歩行データを収集可能にするため、シニア向け携行型歩行動作・動線追跡システム開発を計画した。

2　開発コンセプト

後期高齢者の QOL 向上のためのデザインを行う上で、高齢者の歩行特性を知ることがますます重要になってきたが、光学式モーションキャプチャー（マーカの反射光から位置計測するシステム等）は、リアルな動きをデータとして取ることができるものの、基本的に実験環境の整ったラボで行うこと前提としている。そのため、ほとんどの 3 次元動作データは比較的若い健常者のものである。後期高齢者の歩行データを収集するためには、実験者が、比較的集まりやすい居住地域の福祉施設などに出向き、行えるようにすることが望ましい。その実現のためには、歩行計測システムを、

① 実験機器を携行可能
② 着衣の上からでも測定機器を装着可能
③ 限られた時間で複数被験者のデータ収集可能
④ 計測データを無線通信により集積可能
…にすることが必要である。

そこで、複数の関節角度を同時計測できる関節計測モジュール（平成 25～27 年度科研費研究で開発）をベースに、新たに開発した動線（＝移動距離）追跡機能と組み合わせ、実験者が携行し、着衣の上からでも装着でき、Android 端末を活用することで、複数の被験者のデータ収集を可能にするシステムデザインを試みた。関節計測モジュールで計測した脚部各関節の回転角度情報とともに、新たに開発した移動距離計測装置により、歩行距離を同時計測してスマートフォンにブルートゥース通信で計測データを送信・保存可能なシステムを構築した。

3　システムのデザイン

3.1　計測システムの開発

歩行動作を捕捉する装着部は図1のようになっている。脚部各関節の回転角度を計測する関節計測モジュールを左右脚の股関節、膝、足首、MP関節に配置した着衣型の装置を下肢に装着する。被験者の背中には、関節計測モジュールとLANケーブルで接続したボックスが配置されている。ボックスにはブルートゥース通信機能を内蔵しており、タブレットまたはスマートフォン端末等に、歩行時の下肢各関節の回転角度計測データをリアルタイムで送信可能である。

関節計測モジュールは、関節回転角度計測用ポテンショメータと3Dプリンタで造形した身体へのアタッチメント部品で構成した。その両端部をEVA（Ethylene-Vinyl Acetate エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂）製部品と接合し、さらにこのEVA部品は下肢装着のための伸縮性ベルトに連結されている。EVAは柔軟性と弾力性を持つ素材で、これにより大腿や下腿表面に沿う形状設計が可能になった。

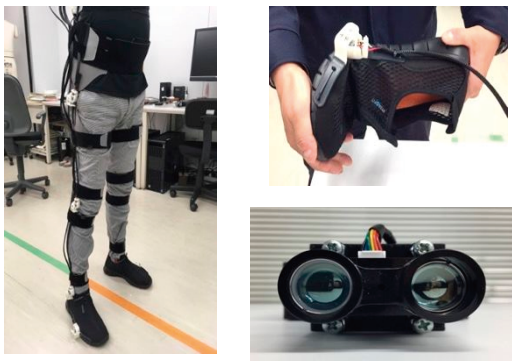


図1 開発した歩行計測システム

図1は実際に装着したときのもので、当初コンセプトのとおり着衣の上から装着することができる。ポテンショメータの関節屈曲動作への追随性能に関しても良好で、一番難しいであろうと想定していたMP関節用の計測モジュールを取

り付けたシューズにおける屈曲動作にも、良好に追随した（図1右上図）。これは回転機構を受け持つポテンショメータのケーシング部分を硬くすることで回転機構を保護し、逆に身体への接触部分については、3次元曲面を有する脚に沿うようにフレキシブルな素材を用いた傾斜設計によるものと考えられる。

また、光学式距離計測装置により、歩行距離を歩行動作と同時に移動距離を計測できるようにした。距離計測装置の測距センサは、GARMIN 社製 LIDER-LITEv3 を用いた。

3.2　計測のインターフェイスデザイン

計測方法は以下のように設定した。関節角度計測ウェアを装着した被験者を床上に設置したライン上を左右脚3ステップずつ直進し、その時の下肢各関節角度の遷移と同時に移動距離を同時に計測する。下肢各関節角度は関節角度計測ウェアで計測し、移動距離は光学式距離計測装置が受け持つ。

関節角度計測ウェアで計測された関節角度と、光学式距離計測装置で計測された移動距離データはブルートゥース通信によりアンドロイド端末に送信される。

計測終了後の関節角度と移動距離の計測データは自動的にファイル保存される（キャプチャー履歴リスト)。キャプチャー履歴リストで任意のファイルを任意に選択した後、「肢関節角度の遷移＝歩行の様子」に関しては、図2上図のように3次元的な歩行動作の様子をプレビューすることができる。また、この3次元ビューは、ドラッグすることにより視点移動しながら、歩行動作を確認することができる。

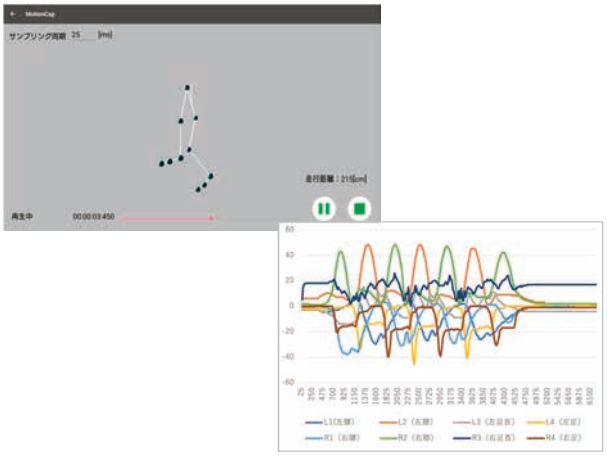


図2　歩行計測結果を視覚化

計測終了後の関節角度と移動距離の計測データは、履歴リストとして保存されるとともに、CSV 形式で出力可能である。電子メールまたは、メディア（SD カード）を介し、PC やサーバで各種ソフトウェアデータ処理することができる。下肢の各関節角度である L2＝左膝、L３＝左足首、L4＝左足（MP 関節での屈曲角度)、R1＝右股関節、R 2＝右膝、R３＝右足首、R4＝右足（MP 関節での屈曲角度）を CSV 形式で出力し表計算ソフトウェアで表示することが出来る。図２下図はその結果をグラフ化したものである。

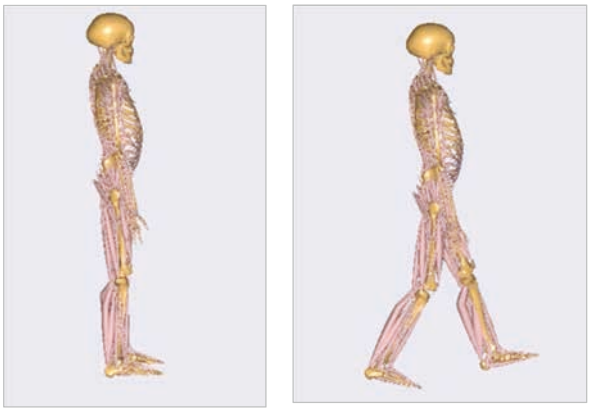


図3 市販アプリケーションで歩行データを利用可能

実際に、下肢各関節角度の遷移データを動作シミュレーションソフトウェアに読み込んだ結果、図 3 のように、デジタルヒューマンで計測した関節角度データから歩行動作を再現可能であることが確認できた。

4　結　　論

以上のように、関節角度計測ウェアを装着し、歩行動作をデータが取得可能になったとともに Android 端末で、その結果を 3 次元ビューで確認できた。また、取得したデータから人体動作シミュレーションソフトウェアで3次元歩行動作を再現できることが分かった。今後は、さらにこの取得したデータから動作解析する方法について検討するとともに、さらに簡易にデータ取得できるように改善に務めたい。

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ある。

（問合せ先　後藤泰徳）

〔重点領域研究推進事業〕

14　金属粉末レーザ積層造形法によって作製したAC8Aアルミニウム合金の機械的性質に関する研究

平山明宏，吉岡淳也

1　目　　的

金属粉末レーザ積層造形法（Selective Laser Melting:SLM）は、3D-CAD データから得られた 2D スライスデータを基にレーザを熱源として、金属粉末を溶融、凝固しながら一層ずつ積層して 3 次元形状を作製する加工法である。SLM 法は複雑な形状を比較的短時間で造形できるため、各種機械部品や金型等の試作、また最近では多品種少量の生産分野でも注目されている [1)]。特に近年、アルミニウムのレーザ反射率の低減を実現した低波長レーザである Yb ファイバーレーザを搭載した積層造形装置が開発されたこともあり、高密度なアルミニウム合金の造形体が得られるようになってきている [2)]。現在、SLM 用材料として鋳物系アルミニウム合金である Al-10%Si-0.4%Mg（JIS-ADC3 相当）合金や Al-12%Si（JIS-AC3A 相当）合金が実用化されている。一方、アルミニウム合金鋳物の場合、Al-Si 系合金を基本として少量の他元素 Cu、Mg、Ni などを含有して、耐熱性や耐摩耗性を改善した多元 Al-Si 系合金が自動車や産業機械などの部品に広く用いられている [3)]。このため、SLM 用アルミニウム材料としても同様に多元 Al-Si 系合金の開発が求められている。

本研究では、多元 Al-Si 系合金のなかでも Al-Si-Cu-Ni-Mg 系合金（JIS-AC8A 相当）に着目して、その SLM 造形体の実現の可能性を検討する。AC8A 合金は、熱膨張係数が小さく、耐熱性が優れていることから熱機関用ピストンや軸受、プリーなどで使用されている材料であるが、これまでにその造形に関する報告例は少ない。そこで本研究では、AC8A アルミニウム合金粉末を用いて、SLM 造形体を作製し高密度化するためのレーザ照射条件を検討した。また、AC8A 造形体の機械的性質を評価した。

2　実験方法

本研究では、ガスアトマイズ法により作製した Al-Si-Cu-Ni-Mg 系合金（以降、AC8A 合金）粉末（東洋アルミニウム株式会社 製）を用いた。表 1 に使用した合金粉末の化学組成を、

表 1　AC8A アルミニウム合金粉末の化学組成（mass %）.

	Fe	Cu	Si	Mg	Ni	Cr	Al
AC8A	0.19	0.98	12.11	1.16	1.08	< 0.01	Bal.

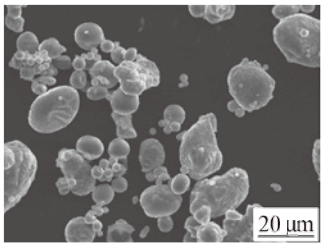


図 1　AC8A アルミニウム合金粉末の SEM 画像

表 2　造形条件

積層ピッチ (mm)	0.03
レーザ出力 (W)	180 - 240
走査速度 (mm/s)	800 - 2400
走査ピッチ (mm)	0.06 - 0.14
雰囲気	Ar gass

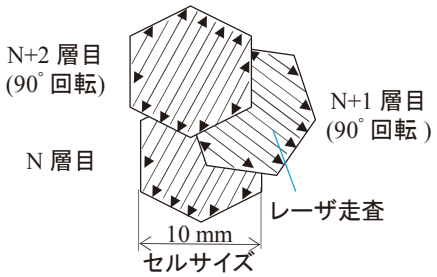


図 2　レーザ照射パターンの模式図.

図 1 に粉末の SEM 像を示す。AC8A 合金粉末の平均粒径は約 20 μm である。試料の造形には Yb ファイバーレーザ（最大出力：300 W、ビームスポット径：約 0.1 mm）を搭載した積層造形装置（3D Systems 製 ProX DMP200）を使用した。相対密度測定用の試料は、直径 8 mm×高さ 15 mm の円柱形状とし、表 2 に示す

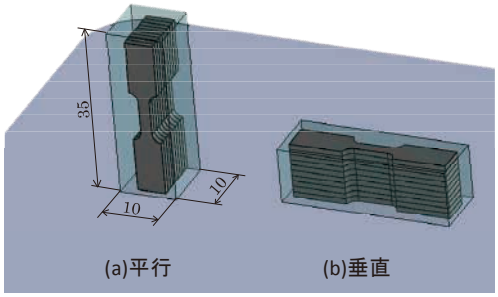


図 3　引張試験片の積層造形方向

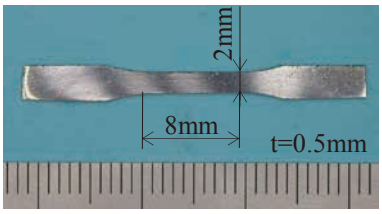


図 4　引張試験片の写真

主な造形条件にて作製した。レーザの走査パターンは、図 2 に示すセルサイズ 10 mm のヘキサゴンパッチワークであり、毎層 90 ° ずつ回転させて、アルゴン雰囲気（残留酸素濃度約 0.3 %）中にて造形した。造形体の密度は、重量と見かけ体積から求めるアルキメデス法により測定し、AC8A 合金の真密度（2.70 g/cm³）に対する相対密度を算出した。造形体の断面は、積層方向に対して平行にワイヤー放電加工で切り出した後、表面を鏡面まで研磨し、10 mass%水酸化ナトリウム水溶液を用いて組織を現出させ、光学顕微鏡（OM）により観察した。造形体の引張試験は、万能材料試験機（INSTRON 製 5543）を用いて行った。引張試験片は、最適なレーザ照射条件にて図 3 に示す積層方向と平行および垂直となるように造形した角柱サンプルからワイヤー放電加工機によりダンベル状に切り出して作製した。図 4 に引張試験片の写真を示す。試験時のクロスヘッドの移動速度は 0.01 mm/sec とした。また、マイクロビッカース硬さ試験機（㈱マツザワ製 MMT-X3）により造形体の硬さを測定した。硬さ試験は、図 3 に示す角柱形状の試験片（a）を用いて、積層方向に対して垂直方向および水平方向となる上面と側面の硬さを測定した。

3　結果と考察

3.1　レーザ照射条件の影響

図 5 に種々のレーザ照射条件で造形した SLM 造形体の相対密度とレーザのエネルギー密度 E_d（J/mm³）の関係を示す。レーザのエネルギー密度は、SLM 造形において造形パラメータの影響を考察する指標として一般的に用いられており、次式で表される[4]。

$$E_d = P/(v \cdot s \cdot t) \quad (1)$$

P はレーザ出力（W）、v は走査速度（mm/s）、s は走査ピッチ（mm）および t は積層厚さ（mm）である。なお、図中の白色プロットは SLM 造形体の外観に割れが見られなかった試料を、黒色は割れが見られた試料、灰色は筋模様が見られた試料を表している。図より、エネルギー密度の増加に伴い相対密度が上がり、約 60 J/mm³ で相対密度が最大値に到達していく様子がわかる。エネルギー密度が低い側では、造形体は割れる傾向であるが、エネルギー密度が約 100 J/mm³ 以上となると割れの無い高密度体となることがわかる。これらのことから、エネルギー密度を適切に制御することで、割れの無い高密度な AC8A 合金の造形体が得られることがわかった。

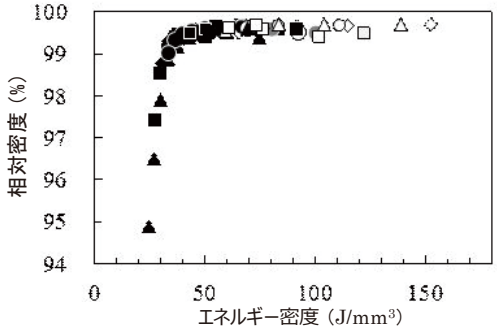
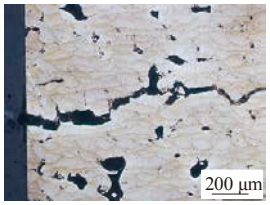


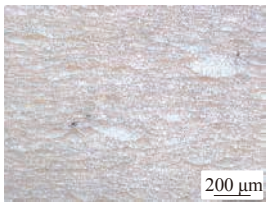
図 5　AC8A 造形体の相対密度とレーザのエネルギー密度の関係



(a) 低エネルギー密度の条件



(b) 中間エネルギー密度の条件



(c) 高エネルギー密度の条件

図 6　AC8A 造形体の断面観察写真

図 6 に（a）低エネルギー密度（25.0 J/mm³）および（b）中間エネルギー密度（43.7

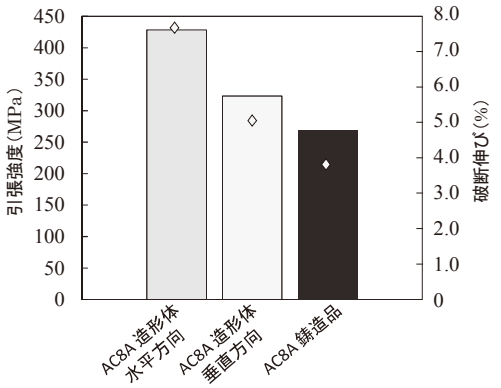


図 7　AC8A 造形体の引張試験結果
（n = 5）

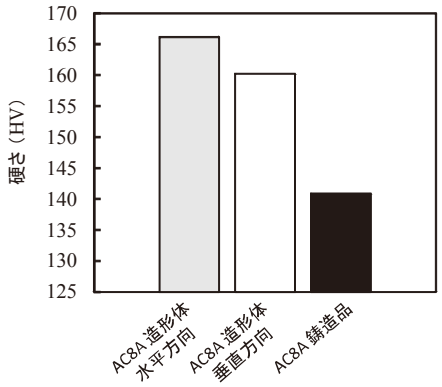


図 8　AC8A 造形体の硬さ試験結果

J/mm³）、（c）高エネルギー密度（152.8 J/mm³）の条件で作製した造形体の平行断面の OM 写真を示す。(a) 低エネルギー密度条件で作製した造形体には、割れや 100 μm 以上の大きさの空隙が多数残存し、空隙の内部には粉末粒子が認められる。これは、エネルギー密度が不足しているため、溶融不良が生じていると考えられる。(b) 中間エネルギー密度条件の場合、低エネルギー密度の造形体よりも空隙の大きさは微細になるものの空隙が残存し割れも認められる。一方、(c) 高エネルギー密度では、球状の空隙がわずかに認められるものの欠陥の少ない高密度体が得られていることがわかる。

3.2　AC8A 造形体の機械的性質

AC8A 造形体の機械的性質を評価するため、最適レーザ照射条件で作製した造形のままの AC8A 造形体の引張試験および硬さ試験を行った。なお、比較の為、AC8A-T6 金型鋳造材も評価した。図 7 より、AC8A 造形体の引張強度および破断伸びは、積層方向に対して水平方向に試験片を切り出した方が垂直方向よりも高い値を示していることがわかる。また、金型鋳造材よりも造形まま材の方が良好な機械的性質を示すことがわかった。これは、造形体が高密度体であることに加え、急速な溶融凝固現象を伴う SLM 造形プロセス特有の微細組織による影響であると考えられる[4)]。

図 8 に示す硬さ試験の結果より、引張試験の結果と同様に造形体の硬さは金型鋳造材よりも大幅に高い値を示している。積層方向による異方性に着目すると、垂直方向よりも水平方向の積層面の方の硬度が高くなっていることがわかる。以上の結果より、本研究における AC8A 造形体の機械的性質は、積層方向に対する異方性が認められることがわかった。

4　結　　論

本研究では、AC8A アルミニウム合金粉末を用いて、AC8A 合金の SLM 造形体を作製し高密度化するためのレーザ照射条件を検討して、その機械的性質を評価した。得られた結論を以下に列記する。

（1）AC8A 造形体は、レーザ照射条件が低エネルギー密度の場合、亀裂や不規則な空隙が多数存在して相対密度が低くなるが、エネルギー密度の増加に伴い相対密度が向上して、約 100 J/mm³ 以上の高エネルギー密度となると割れの無い高密度体となることがわかった。

（2）AC8A 造形体の機械的性質は、造形のままでも金型鋳造品（JIS-AC8A 相当品 T6 処理材）よりも優れていることがわかった。

（3）AC8A 造形体の機械的性質は、積層方向によって異方性を示すことがわかった。

参 考 文 献

1) 京極秀樹，池庄司敏孝，図解金属 3D 積層造形のきそ，日刊工業新聞社，170，167（2017）
2) 桐原慎也，新たなものづくり 3D プリンタ活用最前線，新日本印刷㈱，6（2015）
3) 高田尚記，小平寛久，関沢圭人，鈴木飛鳥，小橋眞，軽金属，67，11，582（2017）
4) N.Aboulkhair,N.Everitt,et al., Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting. Additive Manufactiring, Vol.1-4, 77 （2014）
5) 木村貴広，中本貴之，紛体および粉末冶金，61，531（2014）

（問合せ先　平山明宏）

〔経常研究A〕

15　磁気浮上システムの非線形適応制御

安東隆志

1　目　　的

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。微細切削加工では、直径 10～50[μm]の回転微小切削工具に作用する微小な力の計測と制御が工具折損の抑制に有効である。磁気浮上システムによる力計測を実現するためにはシステムの正確な計算モデルが必要であるが、電磁力が距離の２乗に反比例する非線形性が正確なモデル構成の妨げとなる。そこで、本研究ではモデル規範適応制御の手法に従って、電磁力の非線形性を有限要素モデルで近似し、オンラインで浮上体の６自由度剛体運動に関わるパラメータの同定と電磁力の非線形モデルを獲得しながらフィードバックゲインを調整することにより非線形性を補償する制御手法を提案する。

2　実験方法

図１はステージ部分内部の浮上ステージと電磁石の配置を示す模式図である。図１に示すように、本研究の磁気浮上システムは９個の電磁石(EM)を使用する。３個の電磁石(EM1～EM3)で鉛直方向の正向きに浮上ステージを吸引することにより重力と平衡させて浮上を実現し、６個の電磁石(EM3P～EM6N)で水平方向の正負の向きに吸引することにより位置制御する。水平方向の電磁石６個は、正負の向きに吸引するために２個の電磁石を１組として３組からなる。３組のうち、２組は x 方向の並進運動と z 軸回転運動を制御し、電磁石を EM4P、EM4N、EM5P、EM5N とする。P と N はそれぞれ正向きと負向きに吸引することを示す。残りの１組は y 方向の並進運動を制御し、電磁石を EM6P、EM6N とする。

3　結果と考察

図２に鉛直方向軌道追従特性、図３に水平方向軌道追従特性を示す。青線は目標軌道、赤線は浮上ステージの追従軌道である。適応制御前は目標軌道(青線)と浮上ステージ軌道(赤線)にずれがあるが、適応制御後は両者が一致している。したがって、適応制御により力計測に必要な計算モデルが制御システムに獲得されたことを確認できる。

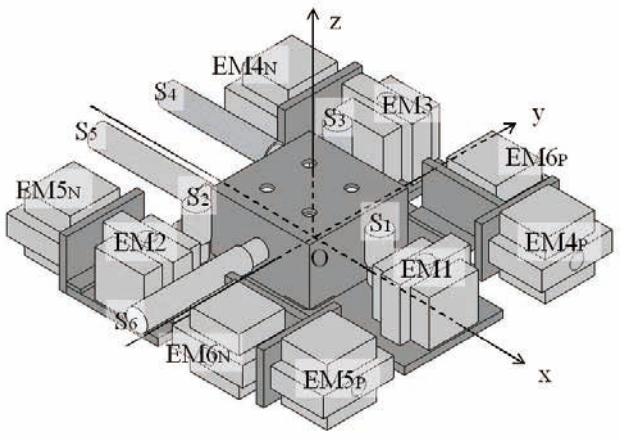


図１　磁気浮上ステージ内部構造

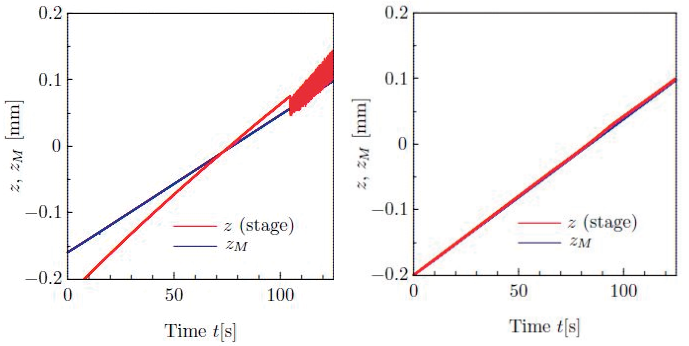


図２　鉛直方向軌道追従特性
(左:適応制御前　右:適応制御後)

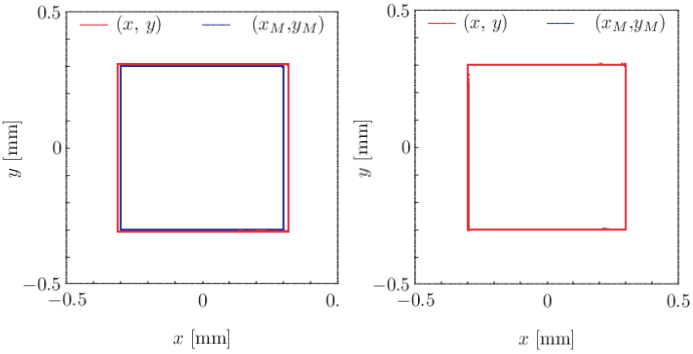


図３　水平方向軌道追従特性
(左:適応制御前　右:適応制御後)

(問合せ先　安東隆志)

〔経常研究A〕

16　はんだミニチュア試験片を用いたクリープ疲労寿命評価法

野崎峰男

1　目　　的

電子デバイスのはんだ接合部のクリープ疲労損傷を評価するため、はんだの試験片を用いた種々のクリープ疲労寿命評価[1-3]が実施されてきた。しかし実装品のはんだ接合部の寸法は、最大でも数 100μm であるにもかかわらず、従来のクリープ疲労寿命評価には、標点部の直径が 10mm 程度のバルク試験片を用いたものがほとんどであった。したがって、はんだ接合部の設計に適用するための高精度なクリープ疲労寿命評価結果を得るためには、できるだけはんだ接合部と同等寸法の試験片（ミニチュア試験片）を用いることが必要とされる。

本研究では、Sn-3.0Ag-0.5Cu ミニチュア試験片のクリープ疲労寿命評価法を検討するため、5 種類のひずみ波形を用いてクリープ疲労試験を実施し、Sn-3.0Ag-0.5Cu のクリープ疲労寿命に及ぼすひずみ波形の影響について考察した。

2　実験方法

ミニチュア試験片は、Sn-3.0Ag-0.5Cu の鋳塊から機械加工により図 1 に示す形状および寸法に製作した。クリープ疲労試験は、電気油圧サーボ疲労試験機を使用し、図 2 に示すひずみ波形を用いて温度 313K で実施した。なお、全ひずみ範囲（$\Delta\varepsilon_t$）は、PP 波では 0.5、0.7、1.0、1.5%の 4 レベル、CC、PC、CP、TH 波ではそれぞれ 0.7%とした。また破損繰返し数（N_f）は、引張側応力振幅が $1/2N_f$ 時のそれから 25%低下したときの繰返し数として定義した。

3　結果と考察

図 3 に非弾性ひずみ範囲と破損繰返し数との関係を示す。ミニチュア試験片の PP 波の実験結果がほぼ直線的にプロットされたことから、同結果が図中の式で表現される Coffin-Manson 則を満足することを確認した。

ミニチュア試験片の PP 波の N_f を基準にすると、バルク試験片の PP 波のそれは、ほぼ係数 2 の範囲内に整理された。しかし、バルク試験片での PC 波の N_f は、CP 波のそれより大きく、一方、ミニチュア試験片での PC 波の N_f は、CP 波のそれより小さくなった。このことは、Sn-3.0Ag-0.5Cu のミニチュア試験片とバルク試験片との間で、クリープ疲労寿命に及ぼすひずみ波形の影響が異なることを示している。この原因については、今後さらにデータ点を蓄積し検討する予定である。

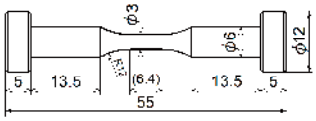
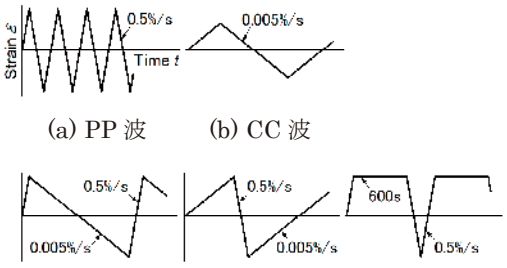


図 1 ミニチュア試験片の形状および寸法(mm)



(a) PP 波　　(b) CC 波

(c) PC 波　　(b) CP 波　　(e) TH 波

図 2 ひずみ波形

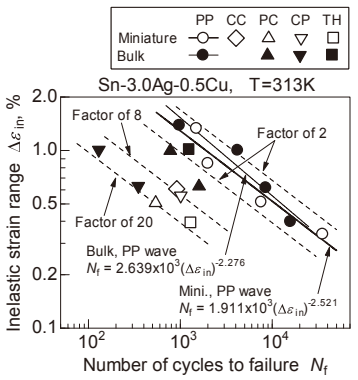


図 3 非弾性ひずみ範囲と破損繰返し数との関係

参 考 文 献

1) M.Nozaki, M.Sakane, Y.Tsukada and H.Nishimura, J. Eng. Mater. Tech., ASME, 128, 142 (2006)
2) S.Zhang, S.Ogawa and M.Sakane, J. Solid Mech. Mater. Eng., 3, 507 (2009)
3) M.Sakane et al.: Factual Database on Tensile, Creep, Low Cycle Fatigue and Creep-fatigue of Lead and Lead-free Solders, Soc. Mater. Sci, Jpn (2013)

（問合せ先　野崎峰男）

〔科学研究費助成事業・基盤研究C（日本学術振興会)〕

17　弾性表面波を用いた粉体駆動アクチュエータとその応用

才木常正

1　目　　的

近年、電子や創薬等の産業分野、特に次世代の 3D プリンターやオーダーメイド創薬において、高精度の乾式粉体操作（搬送や分級）が要求されている。しかしながら、固体でありながら液体や気体のように振舞うことが可能な粉体の正確な操作は難しい。特に、数百 μg から数 mg オーダーの微量な粉体の乾式輸送は汎用のコンベアやブロワーを単純に小型化しただけでは不可能である。このような微量の微細粉体輸送に超音波振動デバイス[1，2)]を利用する方法が提案されているが、駆動源が多層圧電膜であり搬送路も別途必要となるため、その製作プロセスが複雑となる。そこで、我々は構造が非常に簡単で製作が容易な弾性表面波(Surface Acoustic Wave: SAW)デバイス[3，4)]に注目し、まずは粒径 100μm の導体（銅）を対象として粉体輸送用の SAW アクチュエータの基礎的研究を行ってきた[5)]。

しかしながら、電子や創薬等の産業分野においては、導体のみならず多種多様な粉体を操作することが求められている。そこで本研究では、絶縁体粉をターゲットにして、SAW によるそれら粉体の輸送特性について調べた。そして、SAW アクチュエータの実用および製品化を見据え、ホッパーを有する小型 SAW フィーダーを製作し、その切り出し特性を調べた。更に、SAW アクチュエータの応用として、宇宙生命探査への利用についても検討した。

2　SAW による各種粉体の輸送実験[6)]

2.1　アクチュエータ製作

研究で用いた SAW アクチュエータの製作手順を図 1 に示す。スタート基板として圧電基板($LiNbO_3$：128 度回転 Y 板 X 伝播）を用いる。ここで、用いた圧電基板の厚みは 500μm(±30μm) であり、その表面粗さは 0.3nm 以下である。この基板上に DC スパッターによりクロム(Cr)、アルミ(Al) の順に成膜する。Cr と Al の膜厚はそれぞれ 50nm と 1000nm である。次に、ポジ型レジスト（東京応化工業社製 OFPR-800）を用いて UV 露光を行い、ガラスマスクに描かれた櫛歯電極（IDT）のパターンを転写する。そして、このパターンを基に、Al と Cr のエッチングを行うことで、SAW を発生させる IDT を作製する。

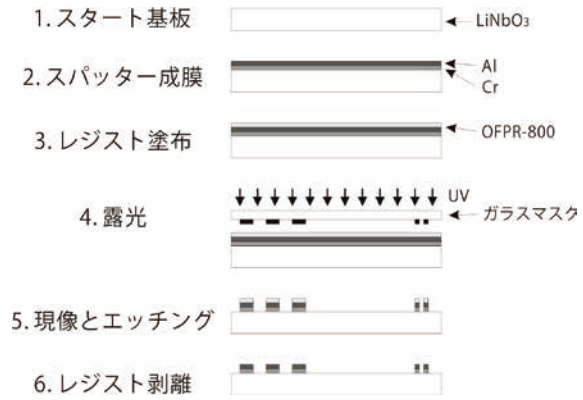


図 1　SAW アクチュエータの製作手順

2.2　アクチュエータの駆動方法

実験では、図 2 のように、信号発生器（テクトロニクス社製 AFG3252）でバースト状の高周波電圧を発生させ、高周波アンプ(R&K 社製 ALM000110-2840FM)で増幅する。ここでは、高周波電圧としてバースト波形を用いることで、熱による基板の損傷を防いでいる。そして、この増幅された電圧を IDT に印加することにより SAW が発生する。ここでは、IDT への印加電圧を測定するのではなく、パワーメーター（ローデ・シュワルツ社製 NRP-Z91，AR 社製 DC3001M1）によって供給電力 P を測定している。また、$LiNbO_3$ 基板上の粉体操作の様子等はハイビジョンカメラ（ソニー社製 HDR-CX430V）を用いて観測している。

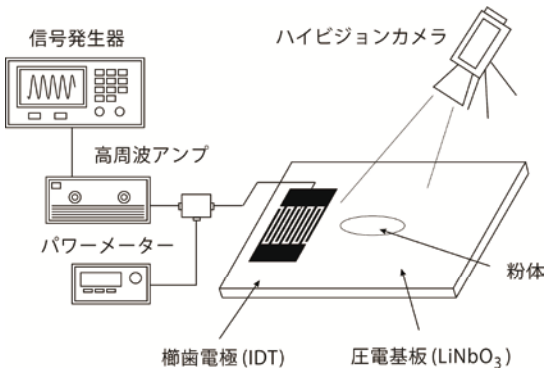


図 2　SAW アクチュエータの駆動および観測方法

2.3　実験結果および考察

$LiNbO_3$ 基板（78x18mm）上に Al の櫛歯電極 IDT（ピッチサイズ 2mm、開口幅 10mm、対数 10）をパターンニングした SAW アクチュエータに電力 P=1W（3.2 MHz の正弦波 1000 サイクルで構成された 1 kHz のバースト波形電圧）を供給した。このとき、基板上に置かれた粒径 100 μm のガラス粉の挙動をハイビジョンカメラで観測した。撮影したビデオデータから、全体としてガラス粉は初期位置から殆ど SAW 下流側に輸送されていないことがわかった（図 3 左側参照）。更に、微小領域を観察すると、粉体個々の粒子が複雑・自由に動いていることもわかった（図 3 右側参照）。後者の事実は SAW を基板上に伝搬させることで粉体粒子を静電気等によって生じる基板吸着力から解放することができることを示している。ちなみに、SAW が伝搬していない $LiNbO_3$ 基板表面を傾けた時、ガラス粉体粒子は静電気に抑制され、その表面を転げ落ちない。

そこで、粉体を任意の方向に輸送するために、基板を傾斜させ重力を利用する方法について検討した。その結果、基板を傾けることで、SAW によりガラス粉の輸送が可能であることがわかった（図 4 （a）参照）。更に、粒径 100 μm の他の絶縁（ポリエチレン）粉体においても同様の結果が得られた（図 4 （b）参照）。次に、これら粉体を用いて、基板の傾斜角 θ と粉体の到達点（先端）から計算した速度をもとに算出した輸送効率 E の関係を調べた。その結果、両粉とも、θ を大きくすることで輸送効率が良くなることがわかった（図 5 参照）。

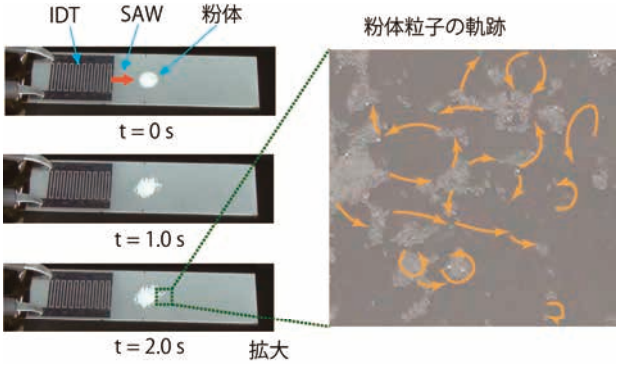


図 3　SAW によるガラス粉の振る舞いと粉体粒子の軌跡（θ= 0°, P = 1 W）

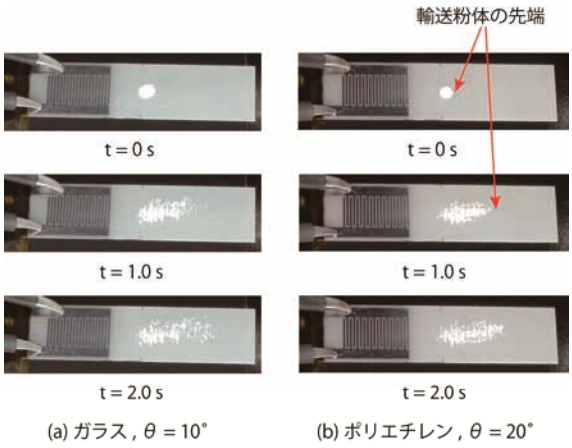


図 4　傾斜面上での粉体輸送の時系列写真（P = 1 W）

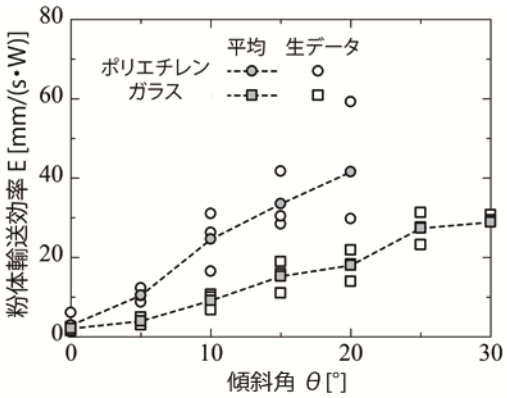


図 5　傾斜角に対する粉体輸送効率の依存性（P = 1 W）

3　SAW による粉体高精度操作の可能性

電子や創薬等の産業分野での利用（例えば、オーダーメイド創薬の自動調合ベンディングマシーン等の実用および製品化）を考え、SAW アクチュエータ上に粉体貯蔵用ホッパー（容量 0.35 cm^3）と誘導壁を取り付け、小型の SAW フィーダーを製作した。ちなみに、このホッパーと壁は 3D プリンター（ストラタシス社製, Connex500）で樹脂により作った。そして、この SAW フィーダーを 6° 傾け、ホッパーにガラス粉を入れ、電力 1 W で粉体を切り出した（図 6 参照）。このとき、SAW フィーダーからは滝のように粉体が一定に連続して落ちていた。ちなみに、ガラス粉の切り出し速度は 50 mg/s であった。更に、50ms で SAW フィーダーを連続駆動させたところ、正確に 1mg 毎の切り出しができた。

この結果は、SAW による 1 粒子単位の抽出とまではいかないものの、今までに不可能であっ

た数 mg オーダーの高精度の微細粉の切り出しが自動的に SAW により供給できる可能性であることを示唆している。このことから、我々はこの SAW フィーダーが様々な業界に対して技術的なブレークスルーを起こすと考えている。

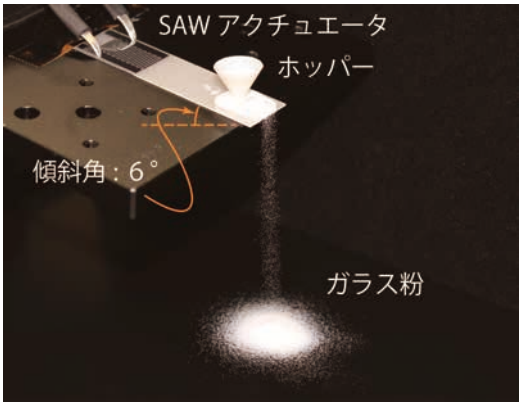


図６ ガラス粉を切り出している時に撮影した写真（θ= 6°，P = 1 W）

４ SAW アクチュエータの応用[7)]

更に、この SAW アクチュエータの宇宙応用として、惑星生命探査用の総合分析チップについて検討した。具体的には、火星で採掘した岩石粉を SAW によって搬送し液中に入れ、それを SAW により攪拌した後に電気化学で分析することができるチップを想定した。前半部は SAW 小型フィーダーの応用技術を利用できるので、ここでは後半部に焦点をあて SAW 発生の IDT と電気化学検出の三電極系(作用電極 W，参照電極 R，対極 C)を統合したセンサを製作し（図 7 参照)、その電気化学検出特性を評価した。

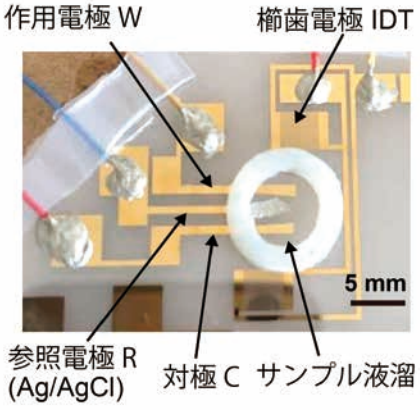


図７ 製作した IDT と三電極系を統合したセンサ

実験では、SAW によるセンサの高感度化を検討するため、フェロセン単体での電気化学検出を行った。具体的には、製作したセンサにカリウムリン酸緩衝液(50mM，pH7)を液溜めにセットして一定電圧+250mV を W-R 極間に印加した。そして、IDT に電力を供給して、最終濃度が 200mM で 50µl の溶液になるようにフェロセンを投入し、電気化学検出特性を調べた。その結果、供給電力を高くする、つまり SAW の振幅を大きくするに伴い、W-C 極間電流が増加して推移することがわかった(図 8 参照)。このことから、SAW を用いることで高感度の電気化学検出が可能であることが明らかになり、宇宙生命探査チップへの可能性が見出された。

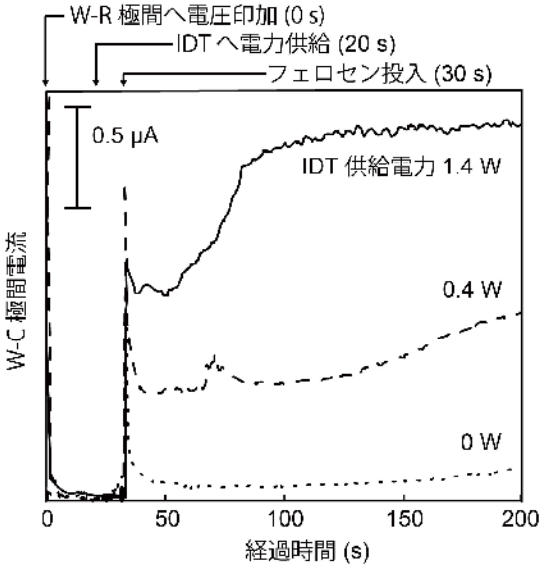


図８ SAW を用いた場合の W-C 極間電流の推移

５ 結　　論

電子や創薬等の産業分野で各種粉体操作が要求されていることから、今回の研究では操作対象として絶縁体粉に注目し、SAW によるそれら粉体の輸送特性について調べた。その結果、SAW だけではなく基板を傾斜させ重力を利用することで、絶縁粉体の操作ができることが明らかになった。また、SAW アクチュエータの実用および製品化を見据え、ホッパーを有する小型 SAW フィーダーを製作して切り出し特性を調べた結果、1mg 毎の超精密切り出しが可能であることがわかった。更に、SAW アクチュエータの応用として、SAW 発生の IDT と電気化学検出の三電極系をワンチップ上に統合したセンサを製作し、SAW を用いることで高感度の電気化学

検出が可能であることが明らかになった。

参 考 文 献

1） M. Mracek, J. Wallaschek, A system for powder transport based on piezoelectrically excited ultrasonic progressive waves, Materials Chemistry and Physics, 90, 378-380 (2005)
2） U. Kuhne, U. Fristsching, Dosage of highly disperse powders by ultrasound agitated tube modules, Powder Technology, 155, 117-124 (2005)
3） A. Sano, Y.Mtsui, S. Shiokawa, New manipulator based on surface acousitc wave streaming. Japanese Journal of Applied Physics. 37, 2979-2981 (1998)
4） T. Saiki, K. Okada, Y. Utsumi, Micro liquid rotor opreated by surface-acoustic-wave, Micro System Technology, 16, 1589-1594 (2010)
5） T. Saiki, A. Tsubosaka, A. Yamaguchi, M. Suzuki, and Y. Utsumi, Interdigital Transducer Generated Surface Acoustic Waves Suitable for Powder Transport, Advanced powder technology, 28, 491-498 (2017)
6） T. Saiki, K. Iimura, A. Yamaguchi, M. Takeo, Y. Utsumi, and M. Suzuki, Study on surface acoustic wave actuator utilizing gravity for feeding various kinds of micro-powders, 44th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE2018),PO-52, Copenhagen, Denmark
7） H. Sakamoto, H. Kitanishi, S. Amaya, T. Saiki, Y. Utsumi, and S. Suye, Development of a high-sensitive electrochemical detector with micro-stirrer driven by surface acoustic waves, Sensor and actuator B, 260, 705-709 (2018)

（問合せ先　才木常正）

〔技術改善研究事業〕

18　簡易型非接触振動測定機の開発

松本哲也，福井　航

1　目　　的

工業製品には、車載器やモータ搭載機器などの筐体、実装基板、電動鋸刃等、使用中の共振振動によって騒音が発生したり、ボルトの脱落や破壊につながることがあり、設計、試作時の振動解析ならびに対策が求められる。

我々は、光干渉法を利用し、2 次元の振動振幅分布を非接触で連続的に表示できる簡易型非接触振動測定装置を試作、開発し、ステンレス円板の加振実験によりその性能を評価した。

2　実験方法

2.1　原理

試作、開発した装置は、レーザ光を粗面に照射して得られる散乱光を利用した光干渉法（スペックル干渉法）に基づいている。振動測定装置の構成を図 1 に示す。

ビームスプリッタ BS_1 により半導体レーザ光を 2 つに分割し、一方を拡大して振動面に照射する。振動面からの散乱光（物体光）を、レンズによりカメラの撮像面に結像させる。もう一方 のレーザ光（参照光）は、ビームスプリッタ BS_2 により物体光と重ね合される。

振動面の或る点で散乱された物体光と参照光の複素振幅 $u_0(t)$、$u(t)$は、それぞれ振幅を U_0 、Uとして、

$$u_0(t) = U_0 e^{i\phi_0} \tag{1}$$

$$u(t) = U e^{i\phi} \tag{2}$$

で与えられる [1]。

いま散乱点が変位 $l(t)=L\cos\omega t$ で定常振動する時、k をレーザ光の波数、g をレーザ光の入射方向と観察点の方向から定まる定数とすると、物体光の位相は $\varphi_0=kgL\cos\omega t$ となり、カメラの撮像面での干渉光の光強度は

$$I(t) = U^2 + {U_0}^2 + 2UU_0\cos(\phi - kgL\cos\omega t) \tag{3}$$

となる。ここで、振動周波数がカメラのビデオレートよりはるかに高い場合には、カメラで観測される画像での光強度は

$$I = \overline{U^2} + \overline{{U_0}^2} + \overline{2U\ U_0\cos\phi\ KJ_0(kgL)} \tag{4}$$

となる [1]。ここで、K は定数、J_0 は零次のベッセル関数である。これより、観測されるつぶつぶのパターン（スペックルパターン）の光強度振幅はベッセル関数に比例するものとなる。

その後、振動振幅に応じたスペックルパターンのコントラストを可視性の高いものにするためのコントラスト強調処理を行った後、振動振幅に応じて生成される濃淡の縞画像を得る。この縞画像は、振幅ゼロの位置に光強度が最大となる縞（最鮮明縞）が現れ、以下振動の等振幅縞となる。

2.2　装置の構成

試作した装置の構成を図 2 に示す。測定ヘッド、半導体レーザの定電流源、ならびに汎用 PC（干渉画像の演算処理、表示用）から成っている。画像処理に汎用 PC を使用したことで、低コストな簡易型の装置となっている。また、測定ヘッドの光源は波長 785nm の半導体レーザを使用し、カメラには 30 万画素の USB3.0 カメラを用いた。

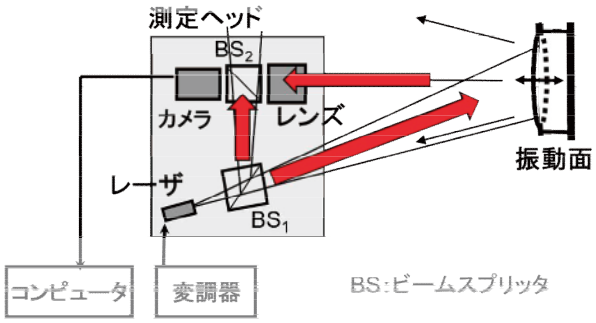


図 1　振動測定装置の構成



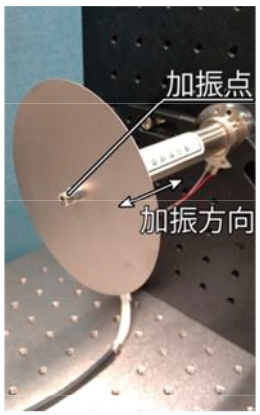
図 2　試作した簡易型非接触振動測定装置

3　測定結果と考察

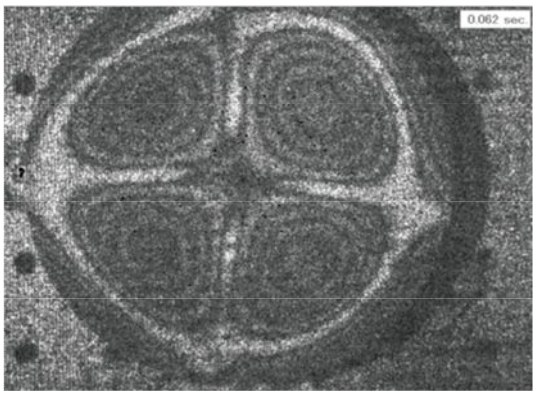
本装置の有効性を評価するため、ステンレス円板の加振実験を行った。用いたステンレス円板は、図 3 (a)に示すように、直径 100mmφ、厚さ 0.4mm で中央にボルト固定用の穴が開いたものであり、円板の中心を面と垂直な方向に振幅 0.87μm 加振させた場合の 2 次元振動振幅分布を観測した。加振周波数は 1331.4Hz に設定した。

2 次元振動振幅分布の測定結果を図 3 (b)に示す。最鮮明縞が振動の節を表し、そこから振幅約 0.17μm の間隔で等振幅の縞が現れている。画像の書換時間は約 0.06 秒（毎秒 16 回の書換）であった。

またこの装置に、付加機能として振動位相を表示させる機能を搭載した。ステンレス円板の加振信号に同期した、位相差ξの信号をレーザの定電流源に重畳させると、重畳した同期信号の振幅に応じて、本来振動の節に現れる最鮮明縞が振動している山の中腹に移動する（図 4 (a)）。今回位相測定機能の評価を行った図 4 の例では、同期信号の位相をπだけずらすと、隣の山の中腹に最鮮明縞が移ることが確認できた。この結果から、複数の山が存在する場合にそれぞれの振動位相の違いを観測することができる。



(a)ステンレス円板の加振実験の構成



(b)得られた 2 次元振動振幅分布

図 3　加振実験の構成と 2 次元振動分布測定結果

4　結　　論

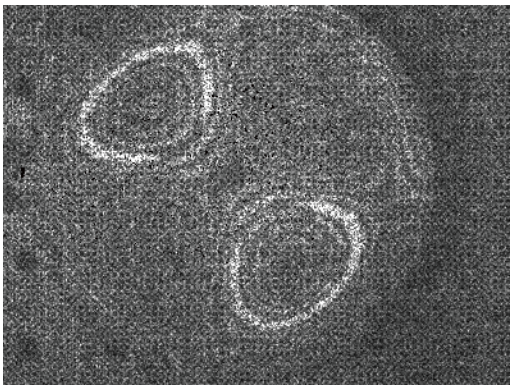
車載器やモータ搭載機器の筐体等の振動解析を簡易に行うための 2 次元振動振幅分布測定機を試作、開発した。

今後、さまざまな工業製品の振動解析データを蓄積してゆき、本装置の有効性を高めてゆく予定である。

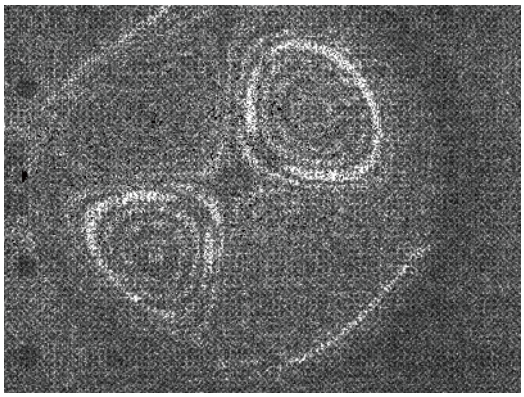
参 考 文 献

1)　T.Matsumoto,　H.Nakamoto, Y. Takizawa, Y.Kitagawa, F.Kuratani, K.Koyama, M.Adachi, Proceedings of SPIE, 8011, 80117-1 (2011)

（問合せ先　松本哲也）



(a) 位相差　ξ



(b) 位相差　ξ＋π

図 4　振動位相の観測結果
（加振信号とレーザ変調信号の位相差を変化させた）

〔重点領域研究推進事業〕

19　ＡＩ技術を利用した画像からの物体認識技術に関する研究

金谷典武，中里一茂，松本哲也

1　目　　的

機械製品および電気・電子製品の製造工程において、部品等の形状や特徴を認識したり、外観検査を自動化したいという要望が存在する。これらを実現する手法の一つとして、視覚センサから得られる映像情報を用いた画像処理技術が利用されており、当センターにおいてもその取り組みが行われている。一方、近年、人工知能（ＡＩ）技術の急速な発展により、画像認識技術の飛躍的な進歩が見られる。これらの技術はディープラーニング（深層学習）と呼ばれ、注目されている技術の一つである。現在注目されているＡＩ技術が、今後、どの程度役立っていくのか、現状と技術的な課題に対する知識を深めるためには、自らが主体となって研究開発に取り組む必要がある。そこで、本研究では、当センターにおける新たな取り組みとして、ＡＩ技術による物体認識技術の研究開発を行っている。

2　実験システムの概要

2.1　深層学習による物体認識

画像認識分野においてＡＩ技術が急速に注目されるようになったのは、2012 年開催の画像認識競技会（ILSVRC2012[1)]）からである。この競技会は、訓練画像 120 万枚、テスト画像 10 万枚からなる大規模な画像のデータベースから 1000 クラスのカテゴリ識別を行う大会である。従来の画像認識では特徴量を抽出する手法が主流であったが、2012 年の競技会において、Hinton らの発表[2)]するニューラルネットを利用した手法が高い認識結果を示した。Hinton らの手法はディープラーニング（深層学習）と呼ばれる手法の一つである。この結果を受けて、深層学習による手法が急速に普及・発展していくことになる。

2.2　実験システムの構築と物体認識実験

本研究を進めるに当たり、実験システムの検討を行い、システムを構築した。構築したシステムの外観を図１に示す。計算機の OS は Windows10 を利用しており、プログラミング言語である Python や、ソフトウエアライブラリである TensorFlow の利用が可能になっている。CPU は Intel Core i7 8700K 3.7GHz、メモリ容量は 48GB、グラフィックボードは NVIDIA Geforce GTX 1080 (メモリ容量 8GB) を利用している。また、画像データを計算機内に取り込むために東芝テリー㈱製 USB3.0 カメラ（130 万画素）を計算機に接続している。



図１　実験システムの外観

構築した実験システムを利用して、深層学習による物体認識実験を行った。実験結果は次章に示す。

3　実験結果

3.1　一般的な画像に対する物体検出

深層学習を利用した画像認識実験を行うために、画像認識競技会用の画像データである PASCAL VOC2007[3)] を学習用データに利用した。PASCAL VOC2007 は、人、犬、猫、牛、馬、自転車、自動車、電車、船、飛行機などの全 20 のカテゴリに分類した画像データのデータベースである。学習用画像データの枚数は 5011 枚であり、学習後のニューラルネットワークを利用して物体検出実験を行った。

学習用画像データと異なる画像データを準備し、準備した画像データから、人、犬、猫、自動車等を検出した。自動車の検出結果の例を図２、図３に示す。これらの図より、学習用とは異なる画像データが対象であっても、きれいに自動車を検出していることがわかる。人、犬、猫等についても同様の結果が得られ、一般的な画像に対する検出結果の高さを確認することができた。

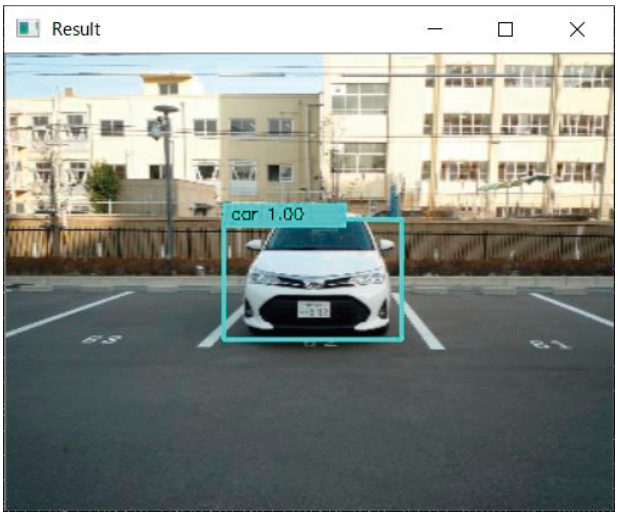


図２　自動車の検出結果（その１）

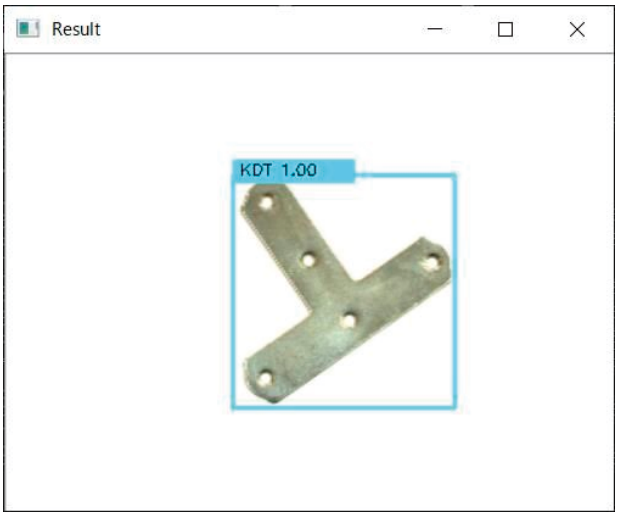


図４　Ｔ型金具の検出結果

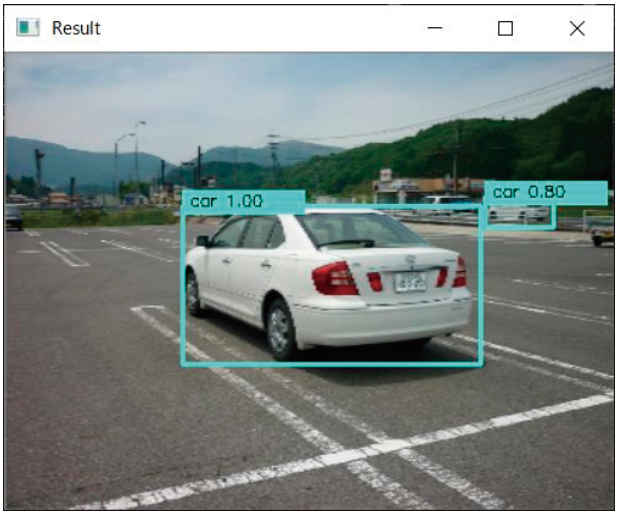


図３　自動車の検出結果（その２）

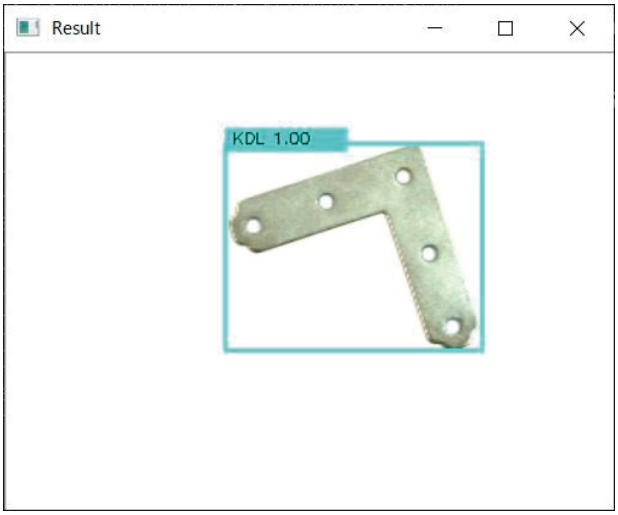


図５　Ｌ型金具の検出結果

３.２　工業用部品の検出結果

次に、実験システムの USB3.0 カメラを利用して工業部品を撮影し、実験用画像データを収集した。撮影した工業部品は、Ｔ型金具、Ｌ型金具、Ｉ型金具、Ｍ５ネジ等であり、1260 枚の画像を学習用サンプルとし、140 枚の画像を検出実験用サンプルとした。撮影した画像のサイズはすべて 1200×900 画素である。

ニューラルネットワークを利用してＴ型金具、Ｌ型金具を検出した結果を図４、図５に示す。Ｔ型・Ｌ型・Ｉ型の金具をそれぞれ KDT・KDL・KDI として登録し、学習させたので、これらの図ではその結果が正しく示されている。金具を斜め上方から撮影した画像についても同様の実験を行い、正しい検出結果が得られている。現在のところ実験データが少ないので、今後、画像データを追加する予定である。

４　結　　論

ニューラルネットワーク（深層学習）による物体認識実験を行うため、実験用システムを構築した。工業部品を対象とする画像データの収集を行うとともに、学習用と認識用のプログラムを作成し、学習実験と物体認識実験を行った。その結果、学習したデータを基に、物体認識が可能であることがわかった。今後、画像データを追加し、更なる実験を進める計画である。

参 考 文 献

1) http://image-net.org/challenges/LSVRC/
2) A. Krizhevsky, I. Sutskever, and G. E. Hinton, Neural Information Processing Systems (NIPS), (2012)
3) http://host.robots.ox.ac.uk/pascal/VOC/

（問合せ先　金谷典武）

〔経常研究A〕

20　土壌分析のための試験紙呈色判別装置の有用性の検討

瀧澤由佳子

1　目　　的

農業では作物の品質向上、収穫量の増加のため、土壌のpH値や養分含有量等を作物に応じた適切な値に管理することが必要とされている。精度の高い土壌分析には専門機関において原子吸光光度計等の分析装置[1)]を用いれば良いが、時間とコストがかかる。

そこで、日常的には農家自らが化学反応によって変色する試験紙（以後、呈色試験紙）を用いて現場で土壌分析を行っている。具体的には、土壌と蒸留水を撹拌した懸濁液に呈色試験紙を浸し、その色と試験紙に付帯の色見本を見比べて色を判別し、色と対応する値を分析値として読み取る。しかし、この方法は屋外での人による判別であるため、同じ懸濁液であっても環境光や観測者の違いによって分析結果が異なることは容易に推測できる。

そこで、我々は一定照明下でカラーセンサにより試験紙の呈色を計測し、その結果からpH値や養分含有量を分析するポータブル土壌分析装置を提案する。そして、本研究では、本装置の有用性について検討するため、呈色試験紙の一つであるpH試験紙を対象に、人及び本装置を模したカラーセンサを用いたシステムによる色判別の正確さについて調べた。

2　人による呈色判別の正確さ

実験では、曇天の太陽光下の屋外にて（照度約 50,000lx　相関色温度約 6,000K）で被験者10人（年齢 15～16 才、色覚異常なし）に机（高さ 70cm、白色の天板）を前に椅子（高さ 42cm）に着席してもらい、下記の教示を行った。

教示：「スライドガラスの上で小さな紙を順々にお見せします。この紙の色に最も近いと思われる色見本の番号を回答用紙に記入してください。」

その後、被験者に机上で小さな試験紙（以後、試験紙サンプル）と実験のために自作した色見本（以後、実験用色見本）を提示した。そして、被験者には試験紙サンプルと実験用色見本と色判別を行ってもらい、回答を回答用紙に記入してもらった。

被験者に提示した試験紙サンプルの例を図 1に示す。試験紙サンプルは pH 試験紙（東洋濾紙製、pH 間隔 1、測定範囲 pH1～11、テープ幅 9mm）を 9mm に切断し、それを任意の pH 値に調整した水溶液に浸した後、試験紙を振って水分を除去して作成した。このような水分除去を行ったのは実際の現場での呈色試験紙を用いた土壌分析での作業方法に準じたためである。このようにして作成した試験紙サンプルを被験者 1 人につき、pH5、6、7 の 3 種類を各 5 個ずつ計 15 個用意した。そして、実験ではこれらの試験紙サンプルを被験者にランダムな順序で 1 枚ずつ提示した。ちなみに、pH5～7 の値は多くの作物種の生育に最適な pH 値である[2)]。

一方、試験紙サンプルと同時に提示した自作の実験用色見本を図 2 に示す。この色見本には均等目盛と目盛の下に 0～16 の番号が印刷され、4 目盛毎に pH 試験紙に付帯の色見本から切り取った pH4 から 8 までの色紙が貼り付けられている。ちなみに、実験用色見本の色紙各 5 枚の u'v'色度座標値の平均値及び標準偏差を図 3に示す。これらの値は色比較・検査用蛍光灯照明（東芝ライテック製、FL20S.D-EDL-D65、照度 1200lx）下で分光放射計（トプコン製、SR-LEDW）により測定した値から算出している。

なお、本実験開始前には被験者に実験内容を説明し、インフォームドコンセントを得ている。

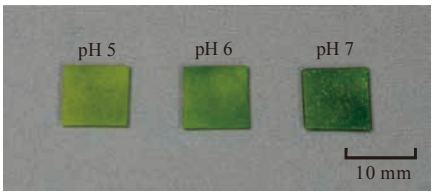


図 1　試験紙サンプルの例

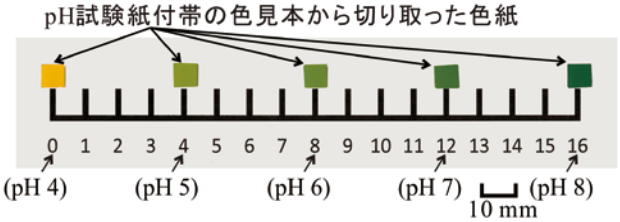


図 2　被験者に提示した実験用色見本

このような実験により各 pH 値につき 50 個分（5 個×10 人）の回答番号が得られた。これらを pH 値毎に分け、まとめて図 4 に示す。横軸は被験者に提示した試験紙サンプルの pH 値であり、左側の縦軸は被験者の回答番号、右側の縦軸は色見本の回答番号に対応する pH 値を表す。また、図中の黒の丸印とエラーバーは各 pH 値の試験紙より得られた 50 個の回答番号の平均値と標準偏差を表す。この図から、試験紙の pH 値が大きくなると回答番号の平均値も大きくなっていることがわかる。このことは被験者全体としては pH 値が大きな試験紙サンプルほど pH 値が大きいと判断できていることを示している。しかし、被験者の回答番号の標準偏差に着目すると図中の pH 値間でエラーバーの重なりがある。具体的な数値で被験者の回答を pH 値でみると（図中の右側縦軸参照）、試験紙サンプルの pH 値 5、6、7 に対して平均値はそれぞれ 4.8、5.7、6.4 であり、標準偏差がそれぞれ 0.3、0.5、0.5 であった。これらの結果から、屋外で pH 試験紙の呈色判別を行う場合、色覚正常者であっても pH 値を 0.2～0.6 小さく読み違える可能性があることがわかり、pH1 の違いを正確に判断することが難しいことが明らかになった。

3　カラーセンサを用いたシステムによる呈色判別の正確さ

前節で、pH 試験紙を用いて人が呈色判別を行う場合、その正確さに問題があることを示した。本節ではポータブル土壌分析装置を模したカラーセンサを用いたシステムの呈色判別の正確さについて述べる。

実験に用いたカラーセンサを用いたシステムを図 5 に示す。このシステムでは、カラーセンサとして RAW データ（16bit）が得られるデジタル一眼カメラ（Canon 製、EOS Kiss X5）を用いる。このカメラで試験紙サンプルの上方 55cm の位置から試験紙サンプルを、蛍光灯（MITUSBISHI / OSRAM 製、EFD25ED/21 相関色温度 6700K）2 台で試験紙サンプルに対して斜め 55 度の 45cm の位置から照明して撮影する（ISO800、絞り f/5.6、シャッタースピード 1/125 秒）。次に、得られた RAW データを画像処理ソフトウェア（Adobe 製、Photoshop Element）で読み込み、試験紙中央付近の 3mm 角に相当する 100×100 画素領域の RGB 成分の階調値の平均値（以後、試験紙サンプルから得た階調値）を求める。

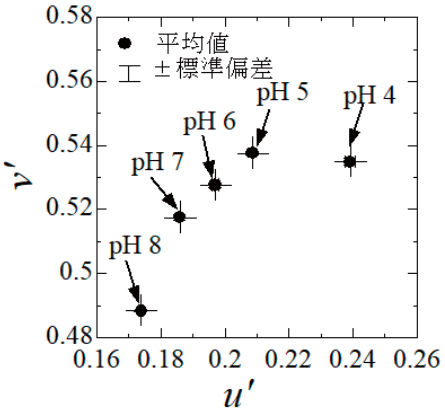


図 3　実験用色見本に貼り付けた色紙の u'v'色度座標値

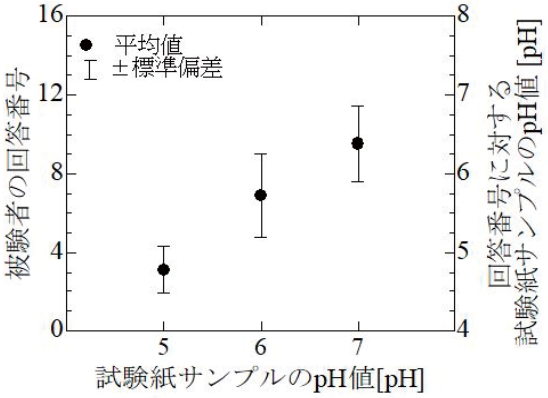


図 4　試験紙サンプルの pH 値と被験者が回答した実験用色見本の番号

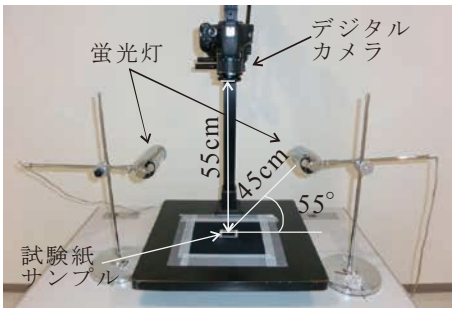


図 5　カラーセンサを用いたポータブル土壌分析装置を模したシステム

本実験で用いた試験紙サンプルは前節と同じ pH5、6、7 の 3 種類であり、それらを各 20 個用意した。これらの試験紙サンプルの作成方法は前節とほぼ同じであるが、水溶液に pH 試験紙を浸した後に不織布（旭化成製、ベンコット）上に置くことで水分除去を行った。このようにすることで、試験紙サンプル上の液膜による鏡面反射の影響を低減し、試験紙サンプルの

呈色をカラーセンサに撮り込む工夫を行った。

カラーセンサから得られた RGB 成分の階調値の平均値と標準偏差を試験紙の pH 値毎にまとめて図 6 に示す。横軸は試験紙サンプルの pH 値、縦軸は画像の階調値を表す。また、図中の白、灰色、黒の丸印は各 pH 値の試験紙サンプル 20 個分から得た RGB 成分の階調値のそれぞれの平均を表し、エラーバーは標準偏差を表す。この図から、試験紙の pH 値が大きくなると R と G の階調値の平均値は減少し、逆に B のそれは増加していることがわかる。次に、RGB 階調値の標準偏差を見ると図中にエラーバーの重なりはない。これらのことからカラーセンサで試験紙の pH 値の判別が容易であることが推測できる。

4 考 察

本節ではカラーセンサの方が人より正確に呈色判別が可能であることを、統計学の検定で用いる t 値により定量的に検証する。

ここでは、各 pH 値の試験紙サンプル間の差異について被験者の回答番号およびカラーセンサから得られた RGB 階調値をもとに Welch の t 検定で用いる t 値を求めてこれを指標として用いた。各 pH 値間の試験紙サンプルの t 値を被験者およびカラーセンサの RGB 成分毎にまとめて表 1 に示す。表を見るとカラーセンサの階調値から得た t 値は被験者の回答番号から得た t 値よりも大きく、特に R 成分については 2 倍以上大きい。すなわち、人よりもカラーセンサの方が正確に pH 値 1 の差異を判別できていることが明らかとなった

5 結 論

本研究では、提案するポータブル土壌分析装置の有用性を調べるため、pH 試験紙を対象として、人及び本装置を模したカラーセンサを用いたシステムによる呈色判別の正確さについて調べた。その結果、カラーセンサを用いたシステムによる色判別の正確さは人のそれと比べて高いことがわかり、本装置の有用性を明らかにすることができた。ちなみに、本稿で述べた人及びカラーセンサを用いたシステムによる呈色判別の正確さについては、以後の研究で正確さを数値化して正答率として求め、提案する土壌分析装置の優位性について具体的に明らかにしている[3)]。

今後、本装置の実用化を目指し、土壌の色が及ぼす影響について調べ、この影響を考慮したポータブル土壌分析装置を開発する予定である。

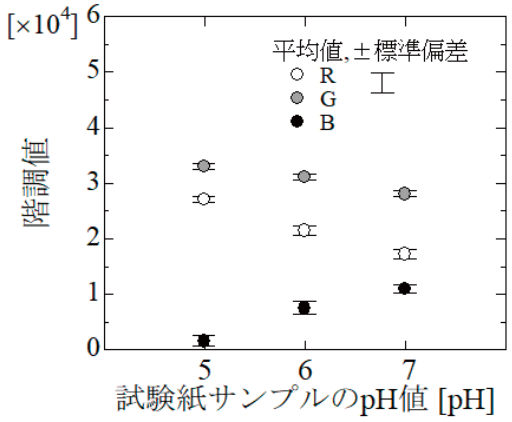


図 6 各 pH の試験紙サンプルから得た階調値

表 1 各 pH 値の試験紙サンプルに対する被験者の回答番号およびカラーセンサの RGB 成分の階調値から得た t 値

判別するpH値		pH 5 vs. pH 6	pH 6 vs. pH 7
被験者の回答番号から得たt値		10.9	6.5
カラーセンサの各階調値から得たt値	R	22.3	15.6
	G	11.9	17.6
	B	17.4	11.2

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ご助言をいただいた神戸市立工業高等専門学校 森田二朗教授、明咲出荷組合 松井謙介氏、伊藤貴康氏、兵庫県立工業技術センター三浦久典氏、才木常正氏に感謝します。本実験にご協力いただいた神戸市立工業高等専門学校の当時学生であった足立龍哉氏、中尾優作氏、兵庫県立工業技術センター吉田和利氏に感謝します。

参 考 文 献

1）一般財団法人日本土壌協会編：土壌，水質及び植物体分析法（電子版），一般財団法人日本土壌協会（2001）

2）一般財団法人日本土壌協会編：土づくりとエコ農業 2011 年 6・7 月号，p.50，一般財団法人日本土壌協会（2011）

3）瀧澤由佳子，松井謙介，伊藤貴康，森田二朗，三浦久典，才木常正、神戸高専研究紀要，57，5-12 （2019）

（問合せ先 瀧澤由佳子）

〔技術改善研究事業〕

21　アレンジワインダーを用いた杢糸の意匠性向上に関する研究

東山幸央，藤田浩行，中野恵之，佐伯　靖，礒野禎三

1　目　　的

杢糸（もくいと）とは意匠撚糸の一種で、2本以上の異なる色糸を撚り合わせたもの（図1）である。杢糸の色の組み合わせと撚り数は一定で、一本の糸の途中で変化しないのが一般的である。

本研究では、当所の技術シーズであるアレンジワインダー（以下 AW）を用いることで、杢糸の色の組み合わせを自在に変化させること、および市販の卓上撚糸機を改造し、撚り数を連続的に変化させることで、これまでに無い新しい意匠性を持った杢糸の作製を試みた。また、作製した杢糸を緯糸に用いて製織試験を行い、杢柄の見え方や織物組織との組み合わせについて検討を行った。



図1　左：杢糸　右：杢糸を用いた織物

2　実験方法

2.1　AW を用いた杢糸作成

6色（紫・青・緑・黄・橙・赤）の綿 30 番単糸を、アレンジワインダーを用いて次の（ア）から（エ）に示す順番で繋ぎ、2 本合わせて 1 m あたり 400 回の撚りを掛けた。

（ア）紫→青→緑→黄→橙→赤（→紫）の順で 10m ずつ繋ぎ、そのまま2本合わせて撚糸した。

（イ）繋ぎのパターンは（ア）と同じだが、そのまま合わせるのではなく、5m ずらして合わせて撚糸した。

（ウ）色の順番はランダムで 10m ずつ繋ぎ、そのまま2本合わせて撚糸した。

（エ）色の順番はランダムで、繋ぐ長さもランダム（平均 10m・最小 5m の乱数制御）として繋ぎ、そのまま合わせて撚糸した（図2）。

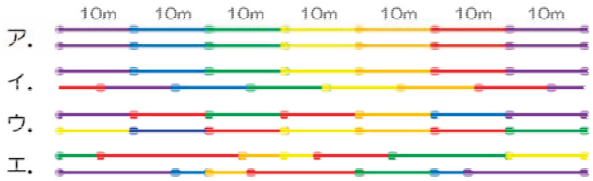


図2　色糸の繋ぎパターン

2.2　製織試験

2.1 で作製した杢糸を緯糸に用いた織物を製織した。経糸は白の綿 80 番双糸で、緯糸は作製した杢糸（30 番双糸）の単丁打ちとした。組織は緯糸である杢糸を多く見せるために 1/3 綾とした。経糸密度は 1 インチあたり 100 本、緯糸密度は 1 インチあたり 60 本とした。

2.3　グラデーション表現検討

赤→青のグラデーションについて、（オ）従来法（二丁打ち）と（カ）AW 杢糸（単丁打ち）でそれぞれ織物を製織した。製織条件は 2.2 と同じとした。

（オ）赤糸および青糸は、それぞれ 30 番単糸を 2 本引き揃え、1m あたり 400 回の撚りを掛けた。緯糸の縞割を 1 レピート 480 本とし、24 本ずつの 20 組に分ける。1 組目は 24 本全て赤色、2 組目は赤 23 本と青 1 本、3 組目は赤 22 本と青 2 本、の様に徐々に赤と青の割合を変化させていき、19 組目は赤 1 本と青 23 本、20 組目は青 24 本となるように緯糸の縞割を設定した（図3）。



図3　（オ）従来法（二丁打ち）の緯糸縞割

（カ）10m を 1 単位とし、最初は赤 9.0m と青 1.0m を繋ぎ、次に赤 8.9m と青 1.1m、その

次に赤 8.8m と青 1.2m、の様に 1 単位内の赤と青の割合を徐々に変化させていき、最後の 1 単位は赤 1.0m と青 9.0m を繋いだ。この繋ぎ糸を 2 つ作製し、5m ずらして合わせて 1m あたり 400 回の撚りを掛けた（図４）。

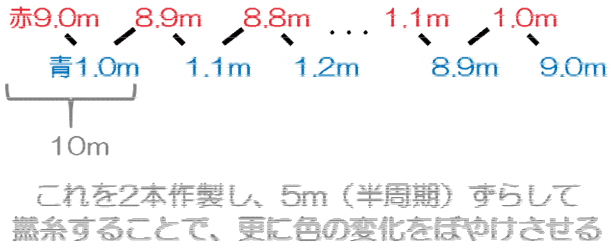


図４　（カ）AW 杢糸（単丁打ち）の繋ぎ方

２.４　撚り数の連続的変化による杢柄の検討

（株）ビエント製の卓上撚糸機ねじりっこ（図５）を改良し、撚り数を自在に変更できるようにした。ねじりっこは、手回しハンドル部のプーリーの直径比を変化させることで、1m あたり 10 回から 400 回まで 10 段階で撚り数を変化させることが可能であるが、撚り数を変更するには、一旦撚糸を止めてプーリーベルトを掛け替える必要がある。

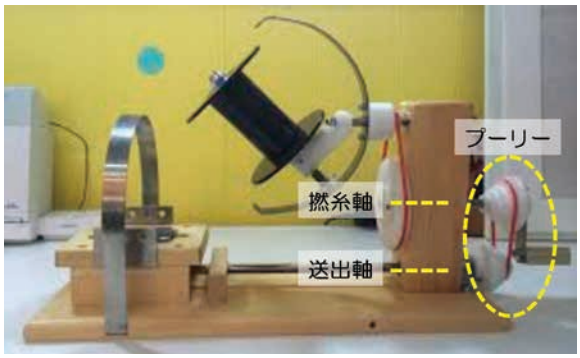


図５　卓上撚糸機ねじりっこ

撚糸軸の回転に対して送出軸の回転が速くなると撚りが甘くなり、遅くなると撚りがきつくなる。よって、この二つの回転軸をプーリー連動ではなく、それぞれ独立して制御することで、撚り数が連続的に変化可能となるはずである。

改造した撚糸機を図６に示す。撚糸軸の回転はボリュームタイプの周波数制御とし、送出軸の回転は PC の制御ソフトで運転条件を自在に設定出来るステッピングモーターによる制御とした。

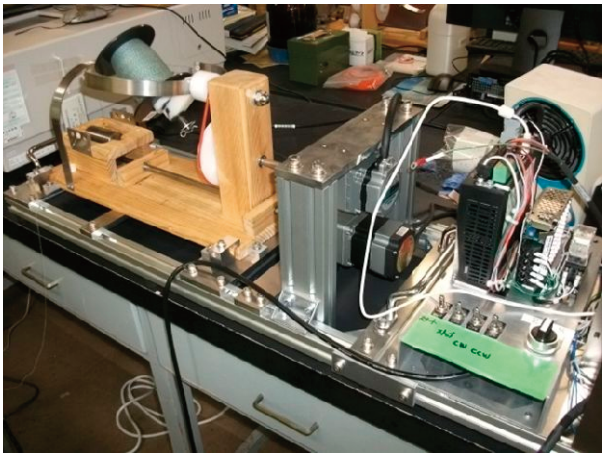


図６　改造した撚糸機

改造した撚糸機を用いて杢糸を作製した。綿 60 番単糸の白と青を合わせて、撚り数を 1m あたり 370 回→3700 回→370 回→3700 回→・・・と周期的に変化させた。撚り数が 370 回→3700 回→370 回と一往復変化するときの糸の長さは 150m であった。

作製した杢糸を緯糸に用いて製織試験を行った。経糸は綿 80 番双糸、経糸密度および緯糸密度は共に 1 インチあたり 100 本、組織は 1/3 綾とした。

２.５　織物組織との組み合わせ

織物組織との組み合わせについて、（キ）杢糸と、（ク）AW 繋ぎ糸によるグラデーションについて検討した。

（キ）綿 30 番単糸の赤／緑と黄／青をそれぞれ合わせて 1m あたり 400 回の撚りを掛け、図７の幾何学柄の縞模様の織物組織と組み合わせた。経糸は 80 番双糸で縞割は完全ランダムな矢鱈（やたら）縞、緯糸は赤／緑と黄／青を交互に打ち込んだ。経糸密度は 1 インチあたり 100 本、緯糸密度は 1 インチあたり 96 本で製織した。

（ク）（カ）で作製した赤→青のグラデーション用の AW 繋ぎ糸と、黒糸もしくは白糸を緯糸に用いて図８の幾何学柄の織物組織（二重織の切り返し）と組み合わせた。経糸は 80 番双糸の黒 1／白 1 のエンドエンド、緯糸は（A）AW 繋ぎ糸と黒糸を交互に打ち込んだものと、（B）AW 繋ぎ糸と白糸を交互に打ち込んだものの 2 つの生地を製織した。経糸密度および緯糸密度は共に 1 インチあたり 100 本とした。

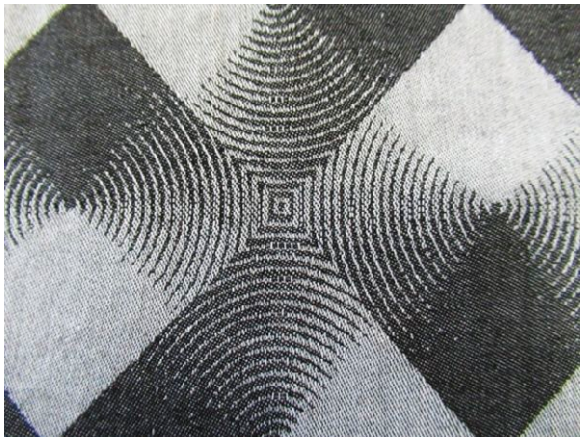


図７　幾何学柄の縞模様



図８　幾何学柄（二重織の切り返し）

３　結果と考察

３.１　AW を用いた杢糸作成

（ア）から（エ）の AW 繋ぎ糸の長さは、それぞれ 3000m とした。合糸機で 2 本合わせて撚りを掛け、セットは行わずに緯糸として用いた。

３.２　製織試験

（ア）から（エ）の杢糸を緯糸に用いた生地を図９に示す。

（ア）が普通の 6 色ボーダーとなるのに対し、（イ）は色の境目がぼやけ、特に緑から赤にかけて（緑→青→紫→赤）は綺麗なグラデーションとなった。赤と橙の境目や、黄と青の境目は杢目が目立つことも分かった。2 色間のグラデーションを先染織物で表現する場合、色の相性もあることが明らかとなった。

ランダム要素の入った（ウ）と（エ）は、色数が多いためか全体的に色相がバラバラで、ランダム要素による意匠の意外性は発現しなかった。



図９　（ア）～（エ）の杢糸を用いた生地

３.３　グラデーション表現検討

（オ）の従来法の二丁打ちの生地と（カ）のAW 杢糸の単丁打ちの生地を図 10 に示す。（オ）では、赤と青の真ん中辺りのグラデーションは滑らかであるが、赤もしくは青がほとんどを占めるグラデーションの端の部分では、異色の色糸が 1 本緯に走ることが多くなり、目立ってしまう（図 11）。これに対して（カ）では、グラデーションの端の部分でも異色の色糸が目立たず、従来法よりも更に滑らかなグラデーションの表現が可能になった。

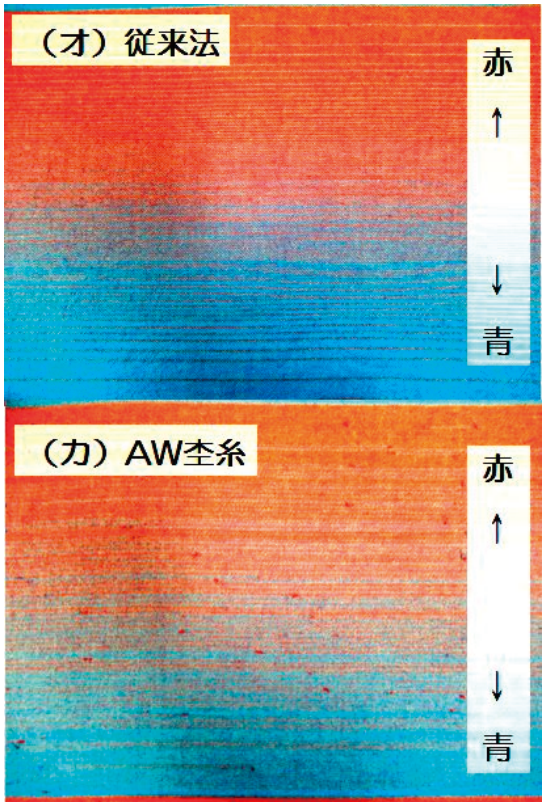


図 10　グラデーション表現検討の生地

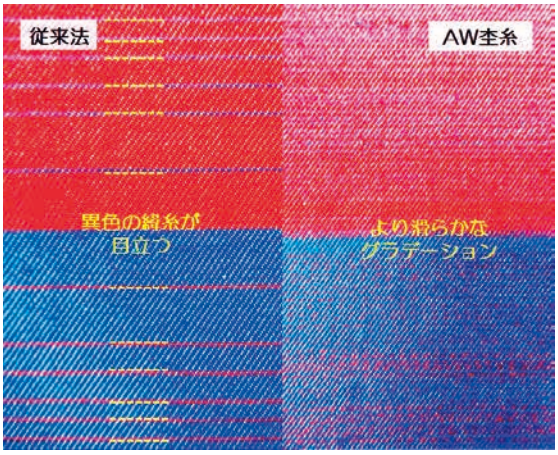


図 11　グラデーション端部分の拡大写真

３.４　撚り数の連続的変化による杢柄の検討

撚り数を周期的に変化させた杢糸を緯糸に用いた生地を図 12 に示す。杢目が詰まった撚りのきついところ（1m あたり 3700 回）と、杢目が流れている撚りの甘いところ（1m あたり 370 回）が周期的に現れている。

今回の検討では、撚り数の変化速度は一定（1m あたり 74 回／分）としたが、撚り数および撚り数変化速度は任意に設定可能である。よって、図 12 の杢目の流れを意図的に制御することは可能であると考えられ、織物の新たな意匠となる。

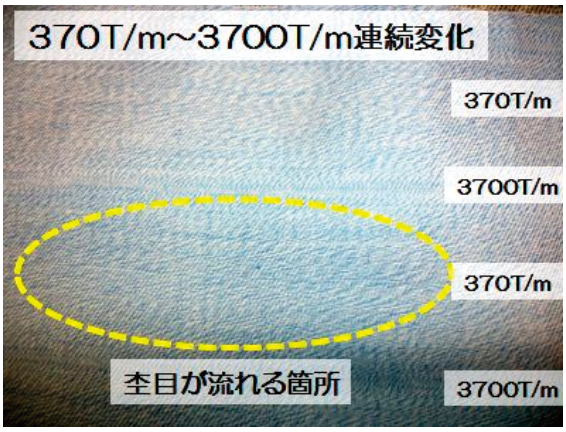


図 12　撚り数を周期的に変化させた杢糸を緯糸に用いた生地

３.５　織物組織との組み合わせ

（キ）杢糸と幾何学柄の縞模様を組み合わせた生地を図 13 に示す。経糸が白一色、緯糸が黒一色の単一色の組み合わせだとはっきりと出る菱形点線内の縞模様が、経糸が矢鱈縞、緯糸が赤／緑と黄／青の杢糸の組み合わせだと、特徴的なぼやけた意匠に見えることが明らかとなった。

この生地は、平成 31 年 1 月 29 日～30 日に東京アキバスクエアにて開催された播州織総合素材展の新商品試作コーナーに出品した（図 14）。持ち帰られたスワッチの枚数も多く、来場者の関心が高かったことが伺える。また、試作品として、ジャケットの作製も行った（図 15）。

（ク）AW 繋ぎ糸と幾何学柄（二重織の切り返し）を組み合わせた生地を図 16 に示す。赤→青のグラデーションの AW 繋ぎ糸を、白の経糸と組み合わせた場合と、黒の経糸に組み合わせた場合とでは、グラデーションの見え方が異なることが明らかとなった。

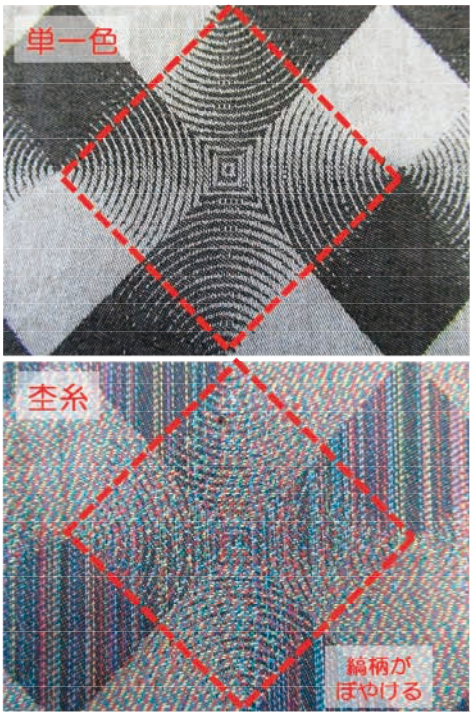


図 13　特徴的な縞柄のぼやけ



図 14　播州織総合素材展への出展



図 15　試作したジャケット



図 16　織物組織との組み合わせ

4　結　　論

AW を用いて作製した繋ぎ糸を 2 本合わせて撚糸し、色の組み合わせが変化する杢糸を作製した。

色糸を繋ぐ長さや順番を工夫することで、従来法よりも滑らかに変化するグラデーション表現が可能となった。

市販の卓上撚糸機を、撚り数を自由に変化させることができるように改造した。これを用いて撚り数が周期的に変化する杢糸を作製し、杢目の流れを意図的に制御できる可能性を見いだした。

杢糸および AW 繋ぎ糸を緯糸に用い、織物組織と組み合わせることで、特徴的な縞柄のぼやけや、経糸の色との組み合わせによってグラデーションの見え方が異なることを見いだした。

（問合せ先　東山幸央）

〔経常研究A〕

22　炭素繊維強化製円環状成形品の開発

藤田浩行

1　目　　的

円環状の熱可塑性炭素繊維強化複合材料の成形方法としては、繊維ペレットを用いた射出成形法および熱可塑性樹脂をマトリックスとしたプリプレグの機械加工により作製可能であるが、短い繊維長による低い機械的特性や繊維の切断および歩留まりなどの課題がある。連続繊維の形態かつロスのない成形方法が望ましい。そこで、炭素繊維の含有率を変化させた複合糸を用いて成形を行い、機械的特性と含有率およびサイジング剤の除去の影響などを明らかにした。

2　実験方法

表１に示す２種類の複合糸（図１）をミシンで作製後、筒編機（シリンダー径 100mm）で筒状の編地（図２）を試作した。なお、目標とする円環状成形品は、外径 70mm、内径 60mm、厚み 2mm の大きさであり、必要量の編地を金型へ挿入した。成形は、熱盤温度 270℃、金型内の温度がナイロン６の融点 226℃に達してから 20 分間経過するまで加熱を継続し、その後急冷した。なお、面圧は 13MPa である。図３は成形品の外観である。

3　実験結果と考察

円環状成形品の機械的特性は、図４に示すように試料真上から圧縮荷重を負荷した際の、圧縮荷重と変位（たわみ量）の傾き（荷重勾配）から評価を試みた（図５）。この傾きは成形品の剛性に相当するものである。図６に成形品の比重と荷重勾配を厚みで除した値との関係を示す。炭素繊維の比重は 1.80、ナイロン６は 1.14 であるため、比重が大きいことは炭素繊維の含有率が高いことや樹脂の未含浸の領域（ボイド）が少ないことを意味する。サイジング剤を除去しない成形品はナイロン６の含浸性が低く、内部に多くボイドを含む形態となることで、除去した成形品と比較すると高い比重の成形品が得られなかったと思われる。図７に炭素繊維含有率の影響を示すが、サイジング剤を除去しなければ含有率を増やしても剛性は向上しない。しかし、除去すれば、炭素繊維と樹脂との界面特性の改善と含浸性の向上の相乗効果で大幅に剛性が向上することが明らかとなった。

表1　炭素繊維とナイロン6繊維からなる複合糸

規格	炭素繊維	ナイロン６		CF含有率
		巻縫糸	引揃糸	
A	3K	315D	315D－３本	38.8wt%
B	3K	126D	315D－２本	56.5wt%

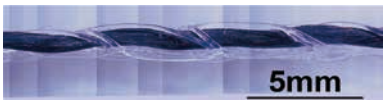


図１　複合糸の外観

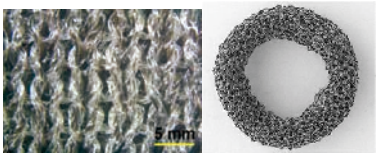


図２　筒状の編地



図３　成形品

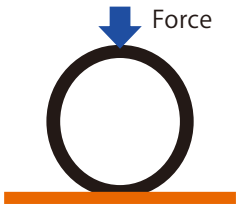


図4　成形品の圧縮変形

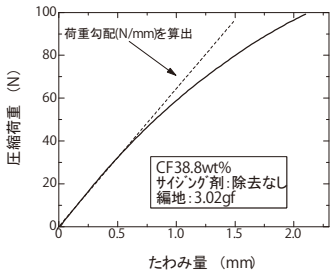


図5　圧縮荷重とたわみ量

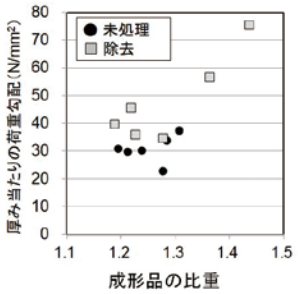


図６　比重と荷重勾配

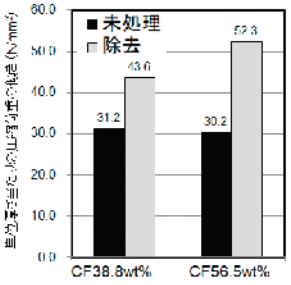


図７　炭素繊維含有率と荷重勾配

4　結　　論

炭素繊維を強化材とし、連続繊維の形態で構成された円環状成形品を作製することができた。今後は、編地等プリフォームの規格や樹脂の含浸性向上方法等を改善し、さらなる特性改善を目指す。

（問合せ先　藤田浩行）

〔経常研究A〕

23　静電噴霧法を用いた布表面への樹脂加工技術開発

中野恵之

1　目　　的

静電噴霧法は静電気力を応用した精密なコーティング技術で、噴霧条件によって薄膜や粒状、または微細繊維を製造する技術である（図１参照）。本研究では、デザイン性の高い播州織物に被膜や粒体、微細繊維を付与させる樹脂加工技術の開発を目的とした。

2　実験方法

樹脂加工技術として撥水加工を検討した。片面撥水加工布を試作して加工量と効果を評価した。撥水加工に供した基布は（財）日本規格協会の綿添付白布（かなきん３号：目付100g/m²）を 12cm 角にて使用した。撥水剤はフッソ系撥水剤（パラガード AF900、:大原パラジウム化学製）を使用した。撥水剤濃度 80%、ノズル間距離 20cm、電圧 35kV、ノズル径 27G、押出圧２kPa で実験を行った。試料は 105℃で乾燥後に３分間 150℃で処理した。加工時間は３，５，10，15 分で行った。

3　結果と考察

3.1　加工布の電子顕微鏡観察

EDAX 付き電子顕微鏡（SU3500、㈱日立ﾊｲﾃｸﾉﾛｼﾞｰｽﾞ製）を用いて表面観察及び炭素原子とフッ素原子の占める割合から繊維表面の加工量を測定した。図２に未加工布と 15 分加工布の電子顕微鏡写真を示す。加工布表面に樹脂の付着は観察されなかった。表１に EDAX による元素分析による炭素に対するフッ素の wt%検出量を示す。加工時間が長くなるにつれてフッ素検出量が増加していることが確認できた。また裏面も生地が薄いためかフッ素が検出された。

3.2　加工布の撥水性評価

図３に 15 分加工布の撥水試験結果を示す。裏面は濡れていても表面は撥水することが確認できた。10 分加工布を試料として摩擦堅牢度試験機Ⅱ型を用いて加工面の摩擦試験を行った。撥水性有無の評価は、２μl の水滴を置いて撥水を示すかで判断した。乾燥状態では荷重が 200ｇにて 500 回往復摩擦しても撥水性を示したが、湿潤状態では 100 回往復摩擦で撥水性は無くなった。

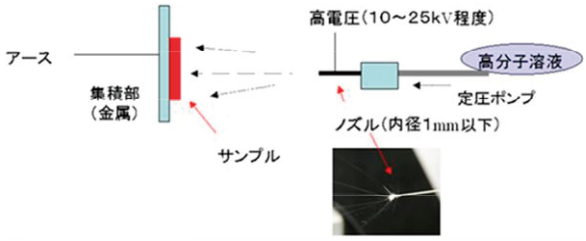


図１　静電噴霧法の概要

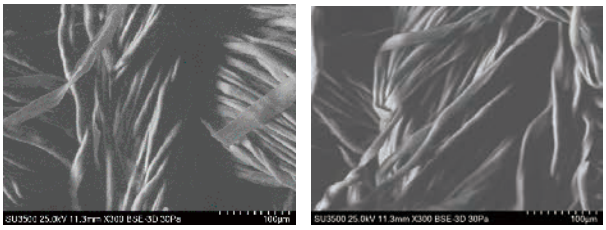


図２　未加工布（左）と 15 分加工布（右）の電子顕微鏡写真

表１　EDAX によるフッ素量測定

	未加工布	３分加工布	５分加工布	10 分加工布	15 分加工布
表面	2.61	3.44	6.95	10.13	31.10
裏面	2.50	2.94	3.69	4.22	10.36

＊単位は炭素に対するフッ素の wt%

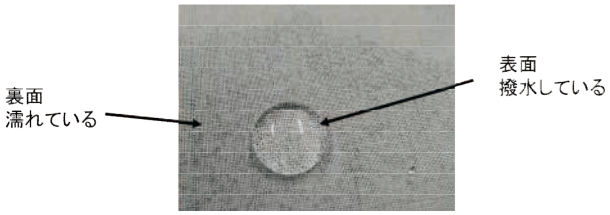


図３　加工布の撥水試験結果

4　結　　論

静電噴霧法で綿織物へ撥水加工を付与し、効果の確認をした結果、以下のことがわかった。

１）加工時間とともに繊維表面の撥水剤の付着量は、加工時間とともにフッ素原子の割合が増加した。

２）付着量の増加に伴い加工布の撥水性能も向上した。

３）実用化には湿潤摩擦堅牢性の向上が必要である。

（問合せ先　中野恵之）

〔経常研究A〕

24　紡績糸の品質管理における検討

佐伯　靖

1　目　　的

播州織産地においては、綿紡績糸や綿・ポリエステル混紡糸が主に使用されている。近年、リヨセル等の再生セルロース糸の使用が見られるが、試験データーが少ない。また糸むらや毛羽数、強伸度は染色むらや製織におけるたて・よこ筋等のクレーム解決において重要なデーターである。そこで品質管理の参考とするため、試験データーの蓄積を検討し、品種の傾向を分析した。

2　実験方法

綿紡績糸（単糸、双糸）、綿・ポリエステル混紡糸、再生セルロース等の糸むら、毛羽は、糸むら試験機（USTER TESTER6、USTER社製）を用いて測定した。強伸度は、全自動糸引張試験機（AUTODYN300、MESDAN-LAB社製）を用いて測定した。撚り回数は、検撚機（USTER ZWEIGLE TWIST TESTER5、USTER社製）用いて測定した。

3　結果と考察

表１のとおり綿紡績単糸の試験数は、糸むら・毛羽数で75点（内オーガニックコットン３点）、強伸度で63点、撚数で58点であった。糸むら試験、撚り数試験では、播州織で主として利用される綿番手40番～80番以外に綿番手39番以下の太番手が多く利用されていた。

表１　綿紡績糸の試験数

試　験	綿番手	試験数		小計
糸むら毛羽		単糸	双糸	
	～39	20	5	単糸 43 双糸 32
	40～80	22	28	
	90～	1	0	
強伸度		単糸	双糸	
	～39	5	9	単糸 37 双糸 27
	40～80	29	14	
	90～	3	4	
撚り数		単糸	双糸	
	～39	8	26	単糸 15 双糸 43
	40～80	7	14	
	90～	0	3	

表２のとおり綿・ポリエステル混紡糸の試験データー数は少ない傾向にあった。また、表３のように強伸度試験では従来の綿番手の試験以外に 40 番～80 番のテンセル 11 点、キュプラ５点、レーヨン１点の再生セルロース繊維による試験があった。

表２　綿・ポリエステル混紡糸の試験数

試　験	綿番手	試験数		小計
糸むら毛羽	0	単糸	双糸	
	～39	7	0	単糸８
	40～80	1	0	
	90～	0	0	
強伸度		単糸	双糸	
	～39	1	0	単糸９
	40～80	8	0	
	90～	0	0	
撚り数		単糸	双糸	
	～39	0	8	双糸８
	40～80	0	0	
	90～	0	0	

表３　再生セルロース糸の試験数

試　験	綿番手	試験数		小計
強伸度		単糸	双糸	
	～39	0	0	単糸 11 双糸６
	40～80	11	1	
	90～	0	5	
撚り数		単糸	双糸	
	～39	0	0	双糸３
	40～80	0	3	
	90～	0	0	

4　結　　論

糸の素材や混紡糸などの試験データーがまだ少なく、今後多く使用されると思われるオーガニックコットンの品質データーも不足している。

今後、試験データーの蓄積を進める必要がある。

（問合せ先　佐伯　靖）

〔技術改善研究事業〕

25　ゴム材料の表面改質技術の皮革への応用

本田幸司，原田　修，西森昭人，松本　誠，森　　勝

1　目　　的

皮革材料は様々な用途に用いられているが、主に靴や衣料としての用途で五割以上を占めている。一方で、雨天時に使用し濡れてしまうと、色落ちや表面の劣化が起こり、品質が著しく低下するという問題がある。その対策として、乳化させた撥水性の材料や加脂剤で処理して、革に撥水性や防水性を付与させているが、その効果は十分ではない。

そこで本研究では、著者がこれまでに行っていたゴム材料における表面改質技術を皮革材料の表面へ応用し、撥水性の高い皮革を試作する事を目的とする。ゴムにおける研究では、これまでの技術に比べてプロセスの省略、高い撥水撥油性等の優れた知見が得られている[1-3]。今回は、ゴム材料で有用であったフッ素系共重合体を革の表面に処理し、撥水撥油剤としての有用性を検証した。

2　実験方法

2.1　フッ素系共重合体の合成

各種フッ素系共重合体はラジカル重合により合成した。共重合には、フッ素系モノマー（パーフルオロオクチルエチルアクリレート：F8A[4]、パーフルオロヘキシルエチルメタクリレート：F6MA[5]、いずれも東京化成工業（株））と炭化水素モノマー（ステアリルアクリレート：StA、東京化成工業（株））を用いた（図1）。

合成は、開始剤にアゾビスイソブチロニトリル（AIBN、和光純薬工業（株））もしくはシリコーンユニットを有する高分子アゾ重合開始剤（VPS-1001, 和光純薬工業（株））を、溶媒には酢酸ブチルを用いて、モノマー濃度 20～25wt%、開始剤濃度 1mol%（対モノマー）、モノマーの比率 1:1 の組成にて、窒素雰囲気下、353K、18 時間の条件にて反応させた。

反応終了後、メタノールで再沈殿・精製を行った。生成物はいずれも白色粉末で、収率は概ね 80%以上であった。また、比較のために、各種モノマーの単独重合体も合成した。

2.2　フッ素系共重合体の撥水撥油性の評価

合成したフッ素系共重合体の撥水撥油性を評価するために、各種重合体の薄膜を作製し、静的接触角測定を行った。各種重合体の 1wt%溶液（共重合体および StA の単独重合体には酢酸ブチルを、F8A と F6MA の単独重合体には HCFC-225（和光純薬工業（株））を使用）を調製後、シリコン基板上に、スピンコート法（2000rpm、30 秒）により製膜した。

静的接触角測定は、DSA-100S（Krüss 社製）を用いて、水、ヨウ化メチレン（CH_2I_2）、n-ヘキサデカン（n-HD）に対する接触角を測定した。また、得られた接触角より、Owens-Wendt の式[6]を用いて表面自由エネルギーを算出した。

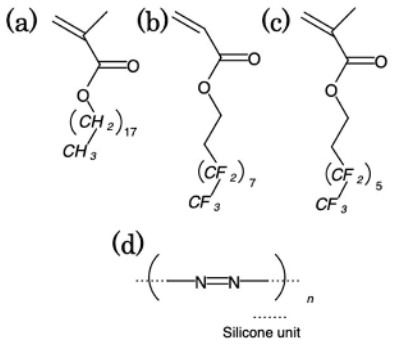


図 1　使用した主な化合物の化学構造式；(a) StA, (b)F8A, (c)F6MA, (d)VPS-1001

2.3　フッ素系共重合体の革の表面への処理

合成したフッ素系共重合体を革の表面へ処理するために、共重合体の 1wt%溶液を調製した。溶媒に、皮革の仕上げに汎用されている混合溶媒（トルエン：酢酸エチル：酢酸ブチル：イソプロピルアルコール＝４４：２２：１７：１７）を使用した。

調製した溶液をスプレーガン（図２）を用いて、革の表面へ塗布した。

また、比較として市販の防水スプレーでの処理も行った（2 種類、防水スプレーA、防水スプレーB とする）。

皮革材料には、透明トップコートのカバン用革（(株) 前實製）を用いた。

2.4　革表面の各種評価

処理前後の革表面の評価は、静的・動的接触角測定、X 線光電子分光（XPS）分析、走査型電子顕微鏡（SEM）観察、走査型プローブ顕微鏡（SPM）観察により行った。

静的接触角測定は、２.２項と同様である。動

的接触角は、DSA-100S を使用して、液滴体積 30μL の水を用いた転落法（図 3）により評価した（傾斜速度約 1°/秒）。

XPS 分析は、VersaProbe II（ULVAC-PHI（株）製）を用いた。単色化 Al 線源、中和処理、光電子放出角 45°、測定範囲 1000 mm x 500 mm の条件で測定を行った。

SEM 観察は、JCM-6000（日本電子（株）製）を用いた。観察試料は、白金で蒸着を行った。低真空モード、加速電圧 15kV の条件で観察を行った。

SPM 観察は、E-sweep（日立ハイテクサイエンス（株）製）を用いた。ダイナミックフォースモード（DFM）にて、カンチレバーに日立ハイテクサイエンス社製 SI-DF3（シリコン製、バネ定数 1.6 N/m、共振周波数 23～31kHz）を用いて観察を行った。



図 2　スプレーガンの写真

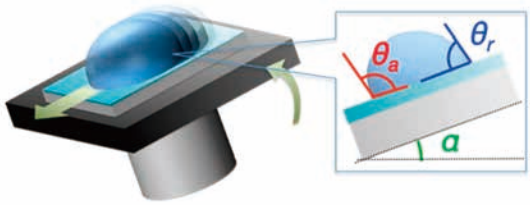


図 3　転落法による動的接触角測定の模式図（θ_a：前進接触角、θ_r：後退接触角、α：転落角）

3　結果と考察

3.1　フッ素系共重合体の撥水撥油性

表 1(a)に合成した各種重合体の薄膜の静的接触角の結果を、表 1(b)に接触角から求めた表面自由エネルギーの各種値を示す。なお、表中の PStA、PF8A、PF6MA はそれぞれ StA、F8A、F6MA の単独重合体、P(F8A-StA)は F8A と StA の共重合体、P(F6MA-StA)は、F6MA と StA との共重合体、P(F6MA-StA-VPS)は、開始剤に VPS-1001 を用いた F6MA と StA との共重合体を示す。

いずれの試料も対水接触角で 110° 以上の高い撥水性を示していた。フッ素系重合体や共重合体に関してはヨウ化メチレンやヘキサデカンに対する接触角も高く、撥油性も高い。また、それに伴い、表面自由エネルギーも低い事がわかる。なお、P(F6MA-StA)と P(F6MA-StA-VPS)を比較すると、後者の方が撥水撥油性は高かった。これは VPS が有するシリコンユニットが影響しているものと思われる。

以上の結果を踏まえて、今回は P(F8A-StA)と P(F6MA-StA-VPS)を革の表面へ処理する事とした。

表 1　各種重合体の、(a)静的接触角、(b)表面自由エネルギー（γ_s^d：分散力成分、γ_s^p：極性力成分、γ_s：表面自由エネルギー）

(a)

	静的接触角/°		
	水	CH_2I_2	n-HD
PStA	118.1	74.9	42.2
PF8A	120.4	105.9	81.1
PF6MA	123.2	101.3	76.2
P(F8A-StA)	130.0	107.2	81.6
P(F6MA-StA)	116.9	97.2	78.2
P(F6MA-StA-VPS)	120.7	105.5	79.7

(b)

	表面自由エネルギー/nNm^{-1}		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
PStA	21.19	0.10	21.29
PF8A	6.13	0.82	6.95
PF6MA	8.03	0.21	8.24
P(F8A-StA)	6.32	0.03	6.35
P(F6MA-StA)	9.16	0.67	9.83
P(F6MA-StA-VPS)	6.30	0.74	7.04

3.2　処理後の革表面の評価

3.2.1　静的接触角測定

表 2 にフッ素共重合体と市販の防水スプレーで処理した皮革の(a)静的接触角、(b)表面自由エネルギーを示す。なお、表中のブランクは未処理の革である。

いずれの試料においても、ブランクに比べて全ての液滴に対して高い接触角を示し、表面自由エネルギーも大きく低下した。ブランクでは油に関しては、滴下した瞬間に革の内部に浸透

してしまっていたが、処理した革ではいずれも液滴の浸透は認められなかった。また、合成した共重合体と防水スプレーとで比較すると、防水スプレーと同等、もしくはそれ以上の性能（特に対油）を示した。市販品の成分が定かではないため、単純な比較は難しいが、少なくとも今回合成した共重合体でも静的な撥水撥油性に関しては有用であることが明らかとなった。

表 2 フッ素系共重合体および防水スプレーで処理した革の、(a)静的接触角、(b)表面自由エネルギー

(a)

	静的接触角/°		
	水	CH_2I_2	n-HD
革 (ブランク)	97.7	0.0	0.0
革+P(F8A-StA)	125.8	105.7	77.0
革+P(F6MA-StA-VPS)	119.8	92.0	78.8
革+防水スプレーA	114.3	65.1	69.3
革+防水スプレーB	124.8	84.6	61.0

(b)

	表面自由エネルギー/nNm^{-1}		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
革 (ブランク)	52.9	0.1	53.0
革+P(F8A-StA)	6.6	0.2	6.8
革+P(F6MA-StA-VPS)	11.8	5.2	17.0
革+防水スプレーA	27.0	0.2	27.2
革+防水スプレーB	16.2	0.2	16.4

3.2.2　動的接触角測定

静的接触角よりもより実用的な撥水性の指標となる動的接触角測定を行った。表 3 にその結果を示す。

まず、P(F8A-StA)で処理した革では、ブランクに比べて転落角が大きく低下し、液滴の滑落性が大きく向上した。一方で、P(F6MA-StA-VPS)で処理した革では、90°でも水滴が滑落しなかった。この結果に関しては、後述する表面形態が要因の一つであると考えられる。また、PF6MA はシャワーテストのような試験では良好な結果が得られたという報告 [7]もあるため、他の評価方法でも検証を行う必要がある。

次に、市販の防水スプレーでは、B では若干の転落角の低下が見られるものの、いずれも効果として低かった。以上からも、合成した共重合体の有用性が示された。

3.2.3　XPS 分析による表面分析

処理した革表面の化学組成を XPS 分析により評価した。図 4(a)に定性分析の結果、図 4（b）に C_{1s} スペクトル、表 4 に元素濃度を示す。

まず、フッ素系共重合体で処理した革で、700eV 付近に F_{1s} 由来のピークが確認された。また、C_{1s} スペクトルにおいても、292eV, 293eV 付近に-CF_2-、-CF_3 由来のピークが確認された。以上より、フッ素共重合体の膜が革の表面に形成されており、その結果、撥水撥油性が向上したものと考えられる。元素濃度を見ると、いずれもフッ素はおよそ 40%程度の高濃度で存在していることがわかる。P(F6MA-StA-VPS)では、酸素の濃度が高いが、これは VPS のシリコンユニット由来と考えられる。

なお、防水スプレーで処理した革も分析したところ、いずれもフッ素のピークが確認されたことから、これらにもフッ素系の化合物が使用されているものと考えられる。また、元素濃度に関しても共重合体と同様であるが、共重合体の方が撥水撥油性は良かった。これは、後述する表面形状が影響しているものと考えられる。

表 3　フッ素系共重合体および防水スプレーで処理した皮革の動的接触角（θ_a：前進接触角、θ_r：後退接触角、α：転落角）

	動的接触角/°		
	θ_a	θ_r	α
革 (ブランク)	97.3	47.5	58.6
革+P(F8A-StA)	132.8	99.5	24.0
革+P(F6MA-StA-VPS)	138.2	66.5	90.0
革+防水スプレーA	128.1	68.1	59.4
革+防水スプレーB	135.6	80.7	46.5

3.2.4　SEM・SPM による革表面の観察

図 5 にブランクおよび処理後の革の SEM 画像を示す。

P(F8A-StA)に関しては、比較的均一な表面となっており、平滑な膜が形成されていると考えられる。一方、他の試料では、表面が不均一あるいは、析出物が多数ある状態で、表面が粗い様子が観察された。一般に、表面の粗さにより、静的な接触角は高くなるが、動的な接触角が低下する傾向にある（表面の凹凸のピン止め効果などによる）。今回、動的接触角測定において、P(F8A-StA)以外で転落角が下がらなかったのは、

この表面粗さが要因の一つであると考えられる。粗さに関しては、SPM 画像においても（図 6）、P(F8A-StA)以外では、相分離の様な不均一構造が見られ、画像内での高低差が大きく、表面粗さが大きい事が示唆される。

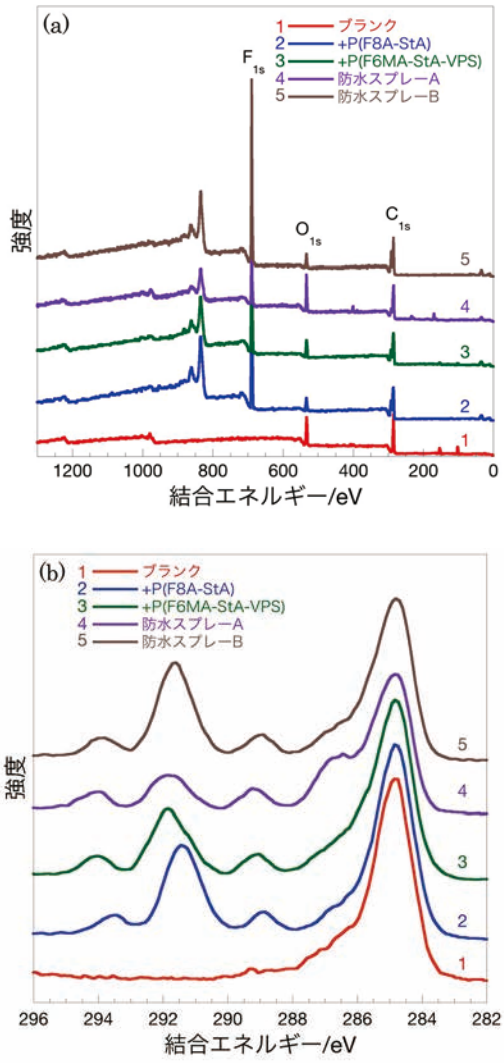


図 4 フッ素系共重合体および防水スプレーで処理した革の XPS スペクトル；(a)定性分析，(b)C_{1s} スペクトル

表 4 フッ素系共重合体および防水スプレーで処理した革の表面元素濃度

	元素濃度/%					
	C_{1s}	O_{1s}	F_{1s}	N_{1s}	Si_{2p}	S_{2p}
ブランク	67.8	21.2	0.0	2.2	8.8	0.0
+P(F8A-StA)	51.8	6.4	41.8	0.0	0.0	0.0
+P(F6MA-StA-VPS)	53.2	16.5	36.4	0.0	1.7	0.0
+防水スプレーA	56.6	16.6	21.0	3.1	0.0	2.7
+防水スプレーB	52.8	6.7	40.5	0.0	0.0	0.0

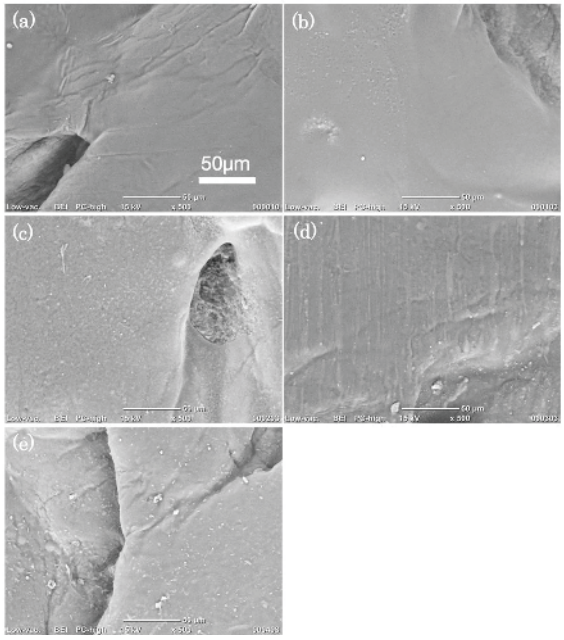


図 5 フッ素系共重合体および防水スプレーで処理した革の SEM 画像；(a)ブランク，(b)P(F8A-StA)，(c)P(F6MA-StA-VPS)，(d)防水スプレーA，(e)防水スプレーB

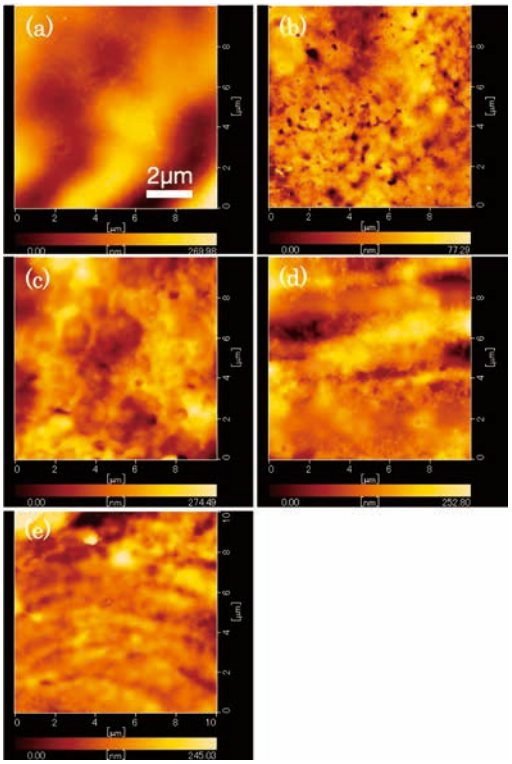


図 6 フッ素系共重合体および防水スプレーで処理した革の SPM 画像；(a)ブランク，(b)P(F8A-StA)，(c)P(F6MA-StA-VPS)，(d)防水スプレーA，(e)防水スプレーB

4　結　　論

ゴム材料の表面改質技術の皮革への応用として、今回はゴム材料でも有用であったフッ素系共重合体を合成し、革の表面への処理を行った。その結果、フッ素系共重合体を処理した革の表面において、撥水撥油性の向上が接触角測定により確認された。また、各種表面分析により、革の表面にフッ素系共重合体の膜が形成されていることも確認された。さらに、市販の防水スプレーとの比較を行ったところ、同等、もしくは、それ以上の効果があることも確認された。以上より、今回合成したフッ素系共重合体が皮革材料に対しても有用であることが示された。

今後は、仕上げに汎用されている樹脂とのブレンドによる処理（膜の均一性向上、フッ素系共重合体の表面濃縮の促進）、革内部への充填等の検討も行う予定である。また、耐久性の評価、撥水撥油性以外の機能性の付与についても検討する。

参 考 文 献

1) 本田幸司，兵庫県立工業技術センター研究報告書，24, 15 (2015)
2) 本田幸司，兵庫県立工業技術センター研究報告書，27, 22 (2018)
3) 本田幸司，JETI, 67, 17 (2019)
4) K.Honda, M.Morita, H.Otsuka, and A. Takahara, Macromolecules, 38, 5699 (2005)
5) K.Honda, M.Morita, O.Sakata, S.Sasaki, and A.Takahara, Macromolecules, 43, 454 (2010)
6) D.K.Owens and R.C.Wendt, J.Appl.Polym.Sci., 13, 1741 (1969)
7) 森田正道，情報技術協会セミナー「フッ素コーティング」資料 (2017)

（問合せ先　本田幸司）

〔重点領域研究推進事業〕

26　コラーゲン中空糸製造技術の開発

原田　修

1　目　　的

これまで、皮革産業における新産業創造を目的に、牛や魚から抽出した可溶化コラーゲンを原料として、エアギャップ紡糸により高強度コラーゲン繊維（コラーゲン中実糸）の開発を行ってきた。本方法により得られたコラーゲン中実糸は市販繊維と同等以上の強度を持ち、滑からで光沢のあるシルクに似た感触を持っている。現在、コラーゲン中実糸の用途開発をコラーゲン製造企業と行っている。

本研究ではコラーゲン繊維に機能性を付与する目的で、これまで行ってきたコラーゲン中実糸の製造技術に基づいてコラーゲン中空糸製造技術の開発を行った。中空糸にすることによりコラーゲン繊維の保温性が向上し、さらに医療分野では人工血管としての利用も考えられる。

2　実験方法

2.1　可溶化コラーゲンの調製

コラーゲンの原料には、旭陽化学工業（株）より提供されたティラピア皮を用いた。ティラピア皮を十分に水洗した後、アセトンにより脱脂した。過酸化水素水で脱色した後、20℃に保ちながらアルカリ可溶化法で可溶化コラーゲンを調製した。可溶化コラーゲン溶液はワットマンガラス繊維ろ紙 GF/B により未分解物やその他浮遊物が除去され、等電点沈殿を 3 回以上行って精製された。実験には 20 wt%に調整した可溶化コラーゲンを使用した。

2.2　中空糸紡糸

図 1 に示した装置によりコラーゲン中空糸を試作した。図 2 に示した中空糸ノズルを凝固浴内設置し、ノズルの外周孔から可溶化コラーゲンが、内孔から凝固液である 20 wt%硫酸ナトリウム溶液が押し出される。押し出されたコラーゲン溶液は内孔の硫酸ナトリウム溶液と凝固浴の硫酸ナトリウム溶液に挟まれて凝固するため、コラーゲンが連続的に中空糸状に出てくる。本研究ではコラーゲン溶液の流速は 0.75 mL/min、内孔の硫酸ナトリウムは流速 0~3.5 mL/min で実験を行った。

巻き取られたコラーゲン中空糸は、15% wt 硫酸ナトリウムに 0.5 %ホルムアルデヒドまたはグルタルアルデヒドを加えた溶液中で 1 時間間放置して架橋した後十分流水水洗した。架橋・脱塩されたコラーゲン中空糸の乾燥は真空下 70 ℃で行った。

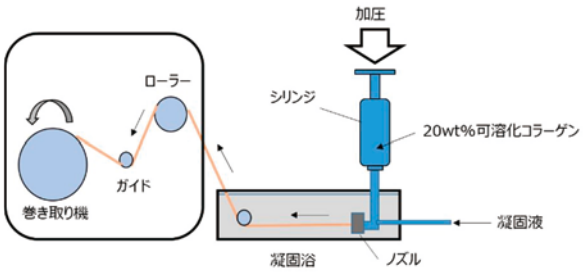


図 1　中空糸製造装置



図 2　中空糸ノズル出口写真
（外径 0.5 mm、内径 0.3 mm）

2.3　マウスによる埋め込み試験

内径数ミリの中空糸は小口径人工血管への利用が期待されるため、初期段階の実験として以下の通りマウスへコラーゲン中空糸の小片の埋め込み実験を行い、生体への吸収挙動や血液検査によるアレルギー反応の試験を行った。

架橋したコラーゲン中空糸をマウス（4 週齢雄）2 匹に対して縫合手術をクリーンベンチ内で行った。マウスにセボフレンによる吸入麻酔を行い、背部皮膚の消毒を行った。その後、背部皮膚両側に体軸と平行な約 10 mm の皮下切開を加え、ペアンを用いて皮膚層と筋肉層の間に約 20 mm のポケットを作製した。約 1 cm に切断したコラーゲン中空糸を切開部から 10 mm 以上離れたポケット内に挿入した。創部は針付ナイロン糸（松田医科工業、弱弯角針 13 mm、4-0）で 1 針縫合し、アロンアルファ A で固定した。 1 、 2 週間後に屠殺し、血液を摘出後、EDTA チューブに移した。血液は Celltac α（日本光電社）にて、白血球数（WBC）、赤血球数（RBC）、ヘモグロビン濃度（HGB）、ヘマトクリット（HCT）、平均赤血球容積（MCV）、平均赤

血球ヘモグロビン量（MCH)、平均赤血球ヘモグロビン濃度（MCHC)、血小板数（PLT)、赤血球分布幅（RDW)、血小板クリット（PCT)、平均血小板容積（MPV)、血小板分布幅（PDW）を測定した。

3　結果と考察

3.1　コラーゲン中空糸

試行錯誤の結果、本紡糸装置によりコラーゲン中空糸を試作できた。

内孔を通る硫酸ナトリウム溶液の流速を上げると内圧が上がるため、完全に凝固していないコラーゲンが膨れて、図３に示すようにコラーゲン中空糸の直径が大きくなった。図から分かるようにコラーゲン中空糸の直径をノズル出口より大きくしたい場合には、凝固液の流速を上げることにより調整できた。しかし、直径をノズル出口より小さくしたい場合は延伸する必要がある。今のところ本実験装置では延伸するのが難しいため、衣料用に必要な直径 50 μm 以下のコラーゲン中空糸を作ることができなかった。

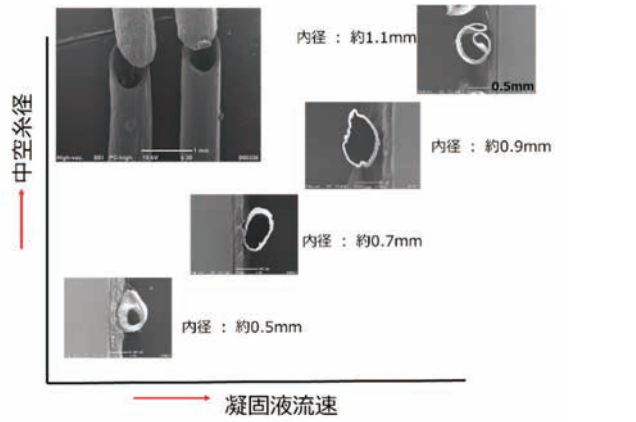


図３　コラーゲン中空糸の SEM 写真

3.2　マウスへの埋め込み試験結果

得られたコラーゲン中空糸は、図３に見られるように乾燥の過程で癒着する場合があるが、図４に示したように、中に水を流すと癒着がはがれて水を通すことができた。

まず、埋め込み部分を観察すると、若干の血管新生が認められ、２週間後にはほとんど吸収された。表１にマウスの血液検査の結果を示す。１ 週間後ではマウスの基礎データ（チャールスリーバー社の基礎データ）と比べて、血液中の白血球数は約３倍、血小板数は約２倍増加していた。また、２週間後ではさらに白血球数は約３倍、血小板数は約２倍に増加していた。これより、コラーゲン中空糸の埋没によって、炎症による免疫反応が誘発された可能性がある。ただ、本来グルタルアルデヒド架橋した試料を使用する予定であったが、手違いでホルムアルデヒド架橋した試料で実験したことが判明し、アレルギー反応はこのためと推察される。架橋方法を変えれば、コラーゲンが素材であるためほとんどアレルギー反応は出ないと考えられる。

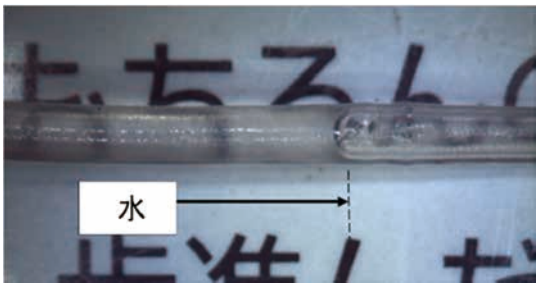


図４　コラーゲン中空糸内を流れる水

表１　ヌードマウスの血液検査

測定項目	１週間後	２週間後	基礎データ	(単位)
WBC	61	210	18.70	10^2/μL
RBC	804	835	935.5	10^4 /μL
HGB	15.0	14.7	14.22	g/dL
HCT	44.8	45.4	44.09	%
MCV	55.7	54.4	46.09	fL
MCH	18.7	17.6	14.93	pg
MCHC	33.5	32.4	132.25	g/dL
PLT	284	528	114.74	10^4 /μL
RDW	15.4	14.9	-	%
PCT	0.11	0.18	-	%
MPV	3.8	3.5	-	fL
PDW	18.4	17.6	-	%

4　結　　論

湿式紡糸によりコラーゲン中空糸を試作することができた。延伸ができなかったため衣料用に適した太さのものはできなかったが、小口径人工血管には適した太さであった。マウスへの埋め込み試験では２週間でほとんどが体内に吸収されたが、ホルムアルデヒド架橋した試料を試験したためアレルギー反応を示した。

今後、マウス埋め込み実験の再試験、および延伸方法を見出して衣料用に向けた中空糸製造技術の開発を行う予定である。

謝　　辞

マウス埋め込み実験に協力頂いた東京農工大学小西浩平氏および野村義宏教授に感謝します。

（問合せ先　原田　修）

27　グラフェン担持 Pt ナノ粒子の微細化に関する研究

福住正文

研究背景

これまで炭素繊維／グラフェン基材上へ Pt ナノ粒子を担持させることに取り組んだ。しかし、Pt 粒子の粒径が数 10nm と大きく、触媒活性の改善も十分ではなかった。そこで、本研究では炭素繊維／グラフェン基材上に各種金属薄膜を下地として形成し Pt 粒子を微細化させることを試みた。

研究成果

下地に各種金属薄膜（W、Ta）をスパッタリング法により、平均膜厚が 30nm となるように炭素繊維／グラフェン基材上に作製した。Pt 粒子は、基板温度 550℃でスパッタリング法を用いて担持量が 0.05mg/cm^2 となるように作製した。Pt ナノ粒子の担持状態は FE-SEM で観察し、下地金属薄膜の表面自由エネルギーを接触角測定から算出した。

図１に下地金属薄膜の形成による Pt ナノ粒子の担持状態の変化を示す。下地金属薄膜を形成していない場合では、Pt 粒子が 20nm 程度の粒子状に成長した状態で基材上に形成していた。下地に W を用いた場合では、下地なしと同等の粒子サイズであった。一方、下地に Ta を用いた場合、10nm 程度の粒子状に形成しており、微細化させることができた。

接触角測定から求めた表面自由エネルギーの値は、Pt が 57.4mN/m、W が 55.4mN/m、Ta が 40.6mN/m であった。Pt よりも表面自由エネルギーが小さな Ta 薄膜上では、ぬれ拡がらずに Pt 粒子同士が凝集する方がエネルギー的に安定になり、微細化したと考えられる。

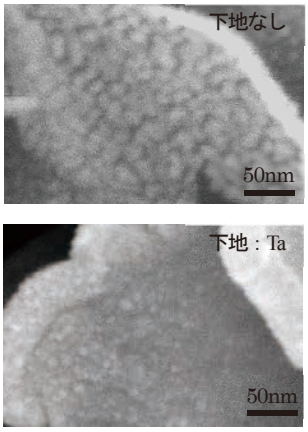


図1 金属薄膜の形成による Pt 粒子担持状態の変化

28　はりま酵母からの新規酵母育種の検討

原田知左子

研究背景

平成 25 年度に播磨国風土記由来の神社より取得した初の県産酵母であるはりま酵母の活用のため、平成 28 年度は尿素を作らない酵母への改良を試みた。今回はより香味の良い酵母へ改良するため、香気成分の改良を試みた。はりま酵母は酸味に特徴のある野生酵母であるため、香気成分の中でも酢酸イソアミルを高生産する酵母へと改良することとした。

研究成果

まず、尿素非生産へ改良した酵母の中から香味の良いものを選抜した。生育速度が比較的早い改良酵母 30 株で小仕込試験を行い、香味が比較的良好な酵母を選抜した。一番香味良好であった株より酢酸イソアミル高生産への改良を試みたところ [1]、数株の変異株を得た。このうち 6 株について小仕込試験にて酢酸イソアミル生産量を確かめたところ、表１の結果となり、いずれも酢酸イソアミルが増加していた。同時にイソアミルアルコール等香気成分全体が増加傾向にあった。変異株 5 は酢酸イソアミルの香りが多く、元株とは全く違った印象の酒となった。

表１　小仕込試験酒の香気成分量

(mg/L)	元株	変異株1	変異2	変異株3	変異株4	変異株5	変異株6
酢酸エチル	19	39	48	42	40	28	38
イソブチルアルコール	59	78	64	78	59	125	63
イソアミルアルコール	156	189	177	191	171	239	161
E/A比	0.35	0.77	0.72	0.84	0.72	0.98	0.76
酢酸イソアミル	0.55	1.47	1.28	1.61	1.23	2.36	1.22
カプロン酸エチル	1.44	1.10	1.44	1.40	1.91	0.90	1.45

E/A比　＝　酢酸イソアミル／イソアミルアルコール×100

1)K.Hirooka, A.Ogita, K.Fujita, Y.Yamamoto, T.Tanaka, J.Ins.Brew,,116,261(2010)

29　荷電化粒子検出器を用いた製品中の不純物定量法の検討

吉田和利

研究背景

当センターが保有する液体クロマトグラフには、紫外可視検出器や質量分析計など各種検出器が付属しており、食品、化成品等の製品中に含まれる水溶性有機化合物の定性・定量分析に幅広く対応できている。しかし、未知化合物の定性・定量分析（とくに利用者から問合せが多い不純物分析）については検出器の特性から、特に定量分析が難しいのが現状である。本研究では、当センターが保有する荷電化粒子検出器（サーモフィッシャーサイエンティフィック製 CoronaCAD）を用いて、製品中に含まれる未知化合物（不純物）を半定量的に分析する手法を検討した。

研究成果

荷電化粒子検出器は、有機化合物の化学構造に依存せず原理上は同一条件下では一定の応答性が得られることが知られている（質量依存性）。そこで一定量の各種有機化合物に対する検出器の応答性と溶離液組成との相関関係について比較検討した。その結果、いずれの化合物でも溶離液であるメタノール濃度が上昇するにつれてピーク面積が増大することが示された（図 1）。このような現象は既に技術報告や論文等でも報告されているが、今回の検討においても溶離液組成の変化により各種化合物のピーク面積が最大約 3 倍に増大することが分かった。今回得られた知見に基づき、既知化合物の定量結果と溶離液組成から「未知化合物」の半定量分析ができる簡易法の構築を進める。

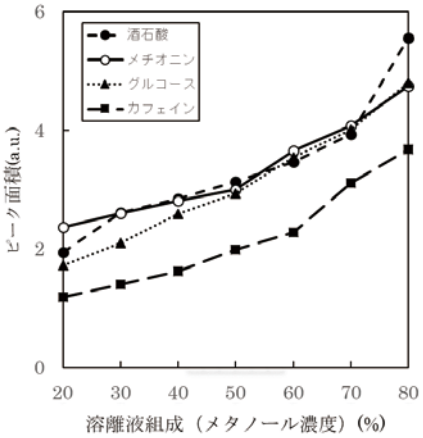


図 1 ピーク面積と溶離液組成の相関関係

30　摺動利用を目的とした複合材料の開発に関する検討

山岸憲史

研究背景

摺動性と耐摩耗性を兼ね備えた複合材料の開発を目標として、ダイヤモンド粒子複合めっきのはく離面を利用する方法を提案し、その特性評価を行ってきた。めっきのはく離面には複合粒子の突出がなく、相手材を傷つけにくいことから、摺動部材としての適性が高いことがわかってきた。今回は、より相手材を傷つけにくくすることを目指し、尖った角を持たない球状セラミック粒子を含有させた複合めっき皮膜について検討した。

研究成果

直径 25～45μm の球状粒子であるジルコンビーズ（FZB-400／(株)不二製作所製）を共析させた Ni 基複合めっき皮膜を作製した（図１）。めっき析出面には突出した共析粒子が多数みられるが、はく離面は突出がなく平滑な面を呈した。それぞれの面について、直径 9.5mm のアルミナ球を相手材とした往復摺動試験を行った。めっき析出面および SK 材（比較用鋼板）に対する摩擦係数が 0.5 以上を示すのに対し、はく離面では 0.3～0.4 と低く良好であった。100 回往復摺動後の摩耗状況を比較すると、めっき析出面に対したアルミナ球には大きな摩耗痕が見られ、めっき面上にアルミナ球の摩耗粉が多く観察された。一方、はく離面では、アルミナ球へのめっき金属の凝着が少しあるものの摩耗はほとんど生じていなかった。このことから、共析粒子が球状であっても、数十 μm 径の粒子が突出していると、相手材への傷つけ性は大きいことがわかった。FZB 複合めっき皮膜の摺動利用では、はく離面側の利用が有効かつ良好であることがわかった。

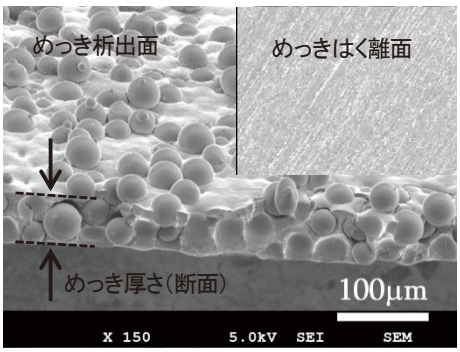


図１　FZB 複合めっき皮膜の SEM 像

31　レーザ加熱を利用した嵌合に関する研究～ｱﾙﾐﾅ棒とｽﾃﾝﾚｽ鋼管との異種材料嵌合～

岸本　正

研究背景

これまで異種金属材料の軸同士を継ぐ新しい技術としてレーザ加熱を利用した嵌合技術を提案し、ステンレス鋼（SUS304）管に対して、ステンレス鋼（SUS304）棒、炭素鋼（S45C）ならびに無酸素銅（C1020）棒を嵌合できた。そこで、異種材料の嵌合として外径 17.2 mm、内径 12.010mm のステンレス鋼管に、直径 11.980mm のアルミナ（Al_2O_3 99.5%以上）棒を 50mm 挿入し、嵌合部に 1 回照射のレーザ加熱実験を行い、アルミナ棒の母材強度と同等の接合強度を持つ接合を目指す。

研究成果

嵌合した試験片において、ステンレス鋼管の 50mm の嵌合部から 50mm の距離の点を一方の標点とし、アルミナ棒の嵌合部から 50mm の距離の点をもう一方の標点とし、標点間距離 150mm として、引張速度 1mm/min で引張試験を行った。図 1 に試験片の標点間伸びと引張荷重との関係を示す。図より、嵌合した試験片は、標点間伸びが大きくなるにしたがって、引張荷重が大きくなる。引張荷重 26.8kN に達した後、嵌合部が滑りながら引張荷重が小さくなるが、すぐに引張荷重が大きくなり最大引張荷重 29.6kN に達したときに嵌合部内のアルミナ棒が破断した。ステンレス鋼管は約 23kN で変曲点となり、最大引張荷重 83.0kN であった。アルミナ棒の最大引張荷重 35.4kN であった。アルミナ棒の公称最大引張荷重 18.9kN であることから、嵌合した試験片の接合強度はアルミナ棒の母材強度とほぼ同等であるといえる。

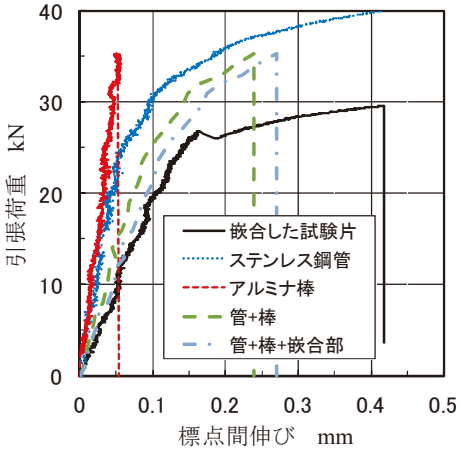


図 1　標点間伸びと引張荷重

32　ナイロン糸アクチュエータの応答速度改善に関する研究

福井　航

研究背景

今後ロボットの導入が進むと言われている分野に医療・介護・福祉分野がある。これらの分野では人間の筋力を補助したり、人間の四肢を拡張したりする装着型ロボットが活躍すると考えられている。これを担うと期待されている技術分野にソフトアクチュエータがあり、注目を集めている。これまでの加熱で収縮、放熱で伸長するナイロン糸アクチュエータに関する研究 [1]で、収縮率と収縮力については生体筋肉以上の性能を出せることが分かっている。一方で応答が遅いという問題があり、本研究では応答速度の改善を図った。

研究成果

これまでの実験同様、ニクロム線とガラススリーブを使った電気加熱装置を用い、制御による応答速度の改善を比較した。一定電圧（11V）を加え続けた場合のガラススリーブ内の温度（156℃）を基準とし、その温度を維持するように 15V、20V で ON・OFF 制御を行った。十分時間が経過した後の変位量±3σに到達するまでの時間を比較すると、94 秒（11V 制御なし）から 55 秒（15V 制御あり）、47 秒（20V 制御あり）と応答速度の改善が確認できた（図 1）。高電圧であるほど目標温度へ素早く収束しており、その熱がガラススリーブ内の空気を介してナイロン糸に伝わり、応答速度が改善された。

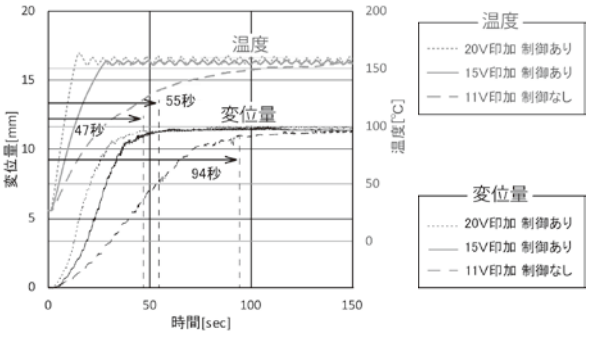


図 1　ON・OFF 制御による温度と変位量の変化

1)　福井航，兵庫県立工業技術センター研究報告書，27，47（2018）

33　RGBD センサを利用した三次元形状の抽出に関する研究

金谷典武

研究背景

近年、Microsoft 社の Kinect に代表されるような画像センサ（RGB の色情報を含む画像情報を取得するセンサ）と距離センサ（距離情報を取得するセンサ）を複合したセンサが開発され、複合センサを利用した研究開発が盛んに行われている。このセンサは屋内利用のみで、かつ、距離測定も数m程度であるが、安価で手軽に利用できることから、将来的に利用範囲が拡大すると考えられる。本研究では、この安価で手軽に利用できる複合センサ（RGBD センサ）を利用して計測対象物の三次元形状を抽出することを目的とする。

研究成果

本研究では、複合センサ（RGBD センサ）として、インテル社製の SR300 を利用した。このような複合センサを実際の研究開発に利用するためには、画像データ・距離データをプログラム内に取り込む必要があり、そのプログラムを自作した。自作したプログラムによりカラー画像（RGB 画像）と距離画像（Depth 画像）の取込を行った結果を図１に示す。各画像のサイズは、640×480 画素である。距離画像は、センサの位置から計測対象物までの距離が数値化されており、その値をモノクロ画像として表示している。本研究により、開発したプログラムからのカラー画像と距離画像の利用が可能になった。画像データと距離データを統合することにより、色情報と三次元形状を併用した物体認識が可能になる。今後、この開発を進める計画である。

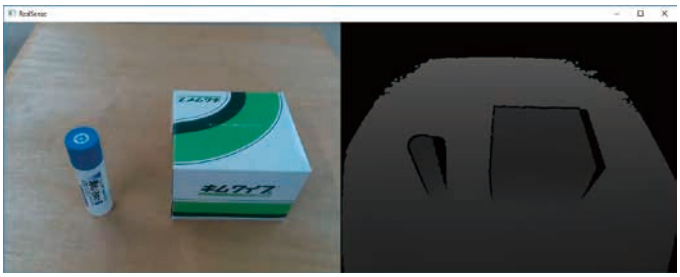


図１　カラー画像と距離画像の測定例

34　管状材料のシールド評価に関する研究

中里一茂

研究背景

材料のシールド評価を行う際、板状の材料であれば、KEC 法やアドバンテスト法等での評価が可能であるが、管状の材料は測定方法が確立されておらず、シールド評価を行うことができていない。そこで、管状シールド材内のケーブルに信号を重畳した時、シールド材の外に漏洩する電磁波の強さを測定することで管状の材料のシールド評価が行えるかの検討を行った。

研究成果

検討したシールド評価方法の概念図を図１に示す。まず、ケーブルにシールド材料を付けない状態で、アンテナを用いてケーブルから漏洩した電磁波強度を測定する。次にシールド材料を取り付け、同様に電磁波を測定し、その差異でシールド性の評価ができるかを検討した。今回、信号としてコムジェネレータ CG-515（COM-POWER 製）、ケーブルは被覆を取り外した CAN-BUS ケーブル 2P、測定環境は CISPR25 の放射エミッション試験と同等の配置とした。測定周波数範囲は民生機器で一般的に測定されている 30MHz～1GHz とし、ある管状シールド材料の評価を行ったところ、5～10dB の差異が見られ、評価の見通しを立てることができた。今後は評価の妥当性を検証するとともに、再現性や精度を高めるための検討を行っていく。

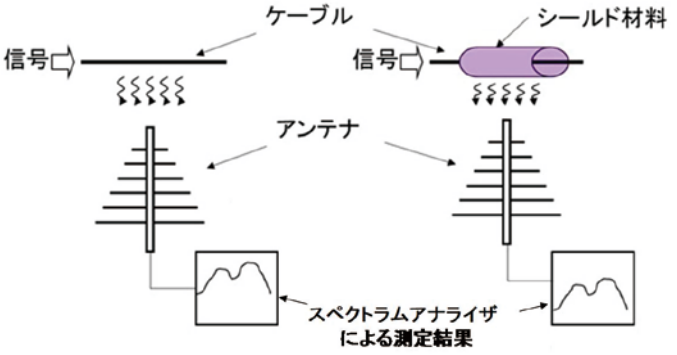


図１　管状材料のシールド評価の概念図

35　革へのにおい付与に関する研究

森　　勝

研究背景

自動車、鉄道車両、室内などの閉鎖空間におけるにおいに対する関心が高まっている。本研究では、日本人になじみの嗜好品のにおいを革へ付与することを目的として、革をコーヒー、紅茶、緑茶で染色すると同時ににおいを付与する方法を検討した。染色後、革のにおいをガスクロマトグラフ質量分析装置（GCMS）で分析した。

研究成果

ビーカーに蒸留水を入れ、沸騰させた後、コーヒー粉末、紅茶ティーバッグまたは緑茶ティーバッグを入れ、撹拌して抽出を行った。室温まで冷却後、牛革（タンニン鞣し）または鹿革（アルデヒド鞣し）を入れて染色した。 GCMS で紅茶葉、緑茶葉、コーヒー粉末のにおい成分を分析し、染色した革のにおい成分と比較した。図１に染色した牛革（銀面）を示す。紅茶による染色が最も濃い褐色になった。鹿革はコーヒーによる染色が最も濃い褐色になった。牛革と鹿革で紅茶とコーヒーによる染色の濃度順が異なるのは、それぞれの革の鞣し法による官能基や革の繊維の隙間の大きさ等の違いによると考えられる。表１にコーヒーで染色した牛革から GCMS で検出された化合物とにおいの質を示す。未染色の牛革の成分以外に多くの成分が検出された。コーヒー粉末と同じ成分はフルフラールのみあった。新しくフルーティーな 2-ペンチルフランや柑橘系の n-デカナールの香り成分が検出された。

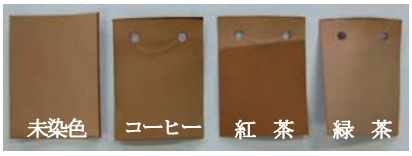


図１　各種飲料で染色された牛革

表１　コーヒーで染色した牛革の GCMS による検出成分

化合物名	においの質
2-ペンチルフラン	甘い、フルーティー
n-ノナナール	脂肪
フルフラール	甘い
2-エチル-1-ヘキサノール	樹脂、車
n-デカナール	柑橘
1-ドデカノール	ろう、ワックス
6-クロロ-o-クレゾール	消毒、塩素

36　ファインバブル水を用いた油剤塗布表面の洗浄効果について

杉本　太

研究背景

本研究では、実際に材料表面に油剤として潤滑油（不水溶性）等を塗布し、種々の条件設定における洗浄を行う。その際の油剤の除去効果を検討し、効果的な洗浄技術を明らかにすることを目的として研究を行った。

研究成果

マイクロバブル（MB）水等の試料への接触時間と油分量の関係を調べるため、１）水溶媒に対する洗浄性の効果、２）超音波を用いた場合の洗浄性の効果、３）MB 水による洗浄性の効果について検討した。まず、油剤として不水溶性の潤滑油を塗布したポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムを水道水に浸漬し、100rpm で振とうさせ、洗浄におよぼす影響を調べた。その結果、洗浄時間 30sec で洗浄効率 64.3%、1min で 56.8%、3min で 62.5%、5min で 70.5%となった。また、水道水による油剤塗布面の超音波による処理を施し、洗浄による影響を検討した。その結果、洗浄時間 30sec で洗浄効率 84.0%、1min で 87.9%、3min で 94.1%、5min で 89.8%となった。次に油剤を塗布した PEN フィルムを流量 10L/min の MB 水に浸漬し、洗浄効率におよぼす洗浄時間の影響について検討した。なお、洗浄の様子は図１に示す。その結果、洗浄時間 30sec で洗浄効率 73.1%、1min で 77.4%、3min で 81.9%、5min で 86.9%となった。一方、同様の処理を施した PEN フィルムを 10L/min の流量で水道水を用いて MB を含まない洗浄処理を行い、洗浄効率におよぼす洗浄時間の影響を調べた。その結果、洗浄時間 30sec で洗浄効率 62.8%、1min で 62.6%、3min で 64.5%、5min で 72.3%となった。MB 水を用いた洗浄において、洗浄効率は 20%程度向上した。



図１　MB 水による洗浄処理

37　レーザーを用いた革加工に関する研究

西森昭人

研究背景

革製品製造では、革包丁や抜き型を用いて革を切る。複雑な形の切断には、刃物では熟練の技術が必要であり、抜き型は高価なものとなる。そこで、レーザーとパソコンにより自由な形に切断することを試みた。革には多種多様な種類と厚さがあるので、最適加工条件や、切断面の焦げ付き汚れの後処理について検討した。

研究成果

レーザー加工機“Speedy 360”（トロテック・レーザー・ジャパン株式会社）を使用して、革にレーザーを照射し、切断やマーキングを行い照射部の変化を見た。グローブ用クロム革に、出力と速度をそれぞれ装置の最大値（80 W, 3550 mm/s）の 10～100 %と変化させて照射した結果を図１に示す。低出力では、高速になるにつれて照射効果は見られなくなった。同じ照射エネルギー密度では、低出力低速度の方が照射部と周辺への汚れが少ないことが読み取れる。切断では、断面の焦げ付きによる臭いと汚染の処理が課題となった。臭いは数日間放置後に解消されたが、焦げはスポンジや布で拭取ることは困難であった。そこで、焦げを樹脂での固定や、サンドペーパーで研磨除去することを試みた。いずれの方法でも、焦げ付きによる汚染を防ぐことができ、有効な対策であった。

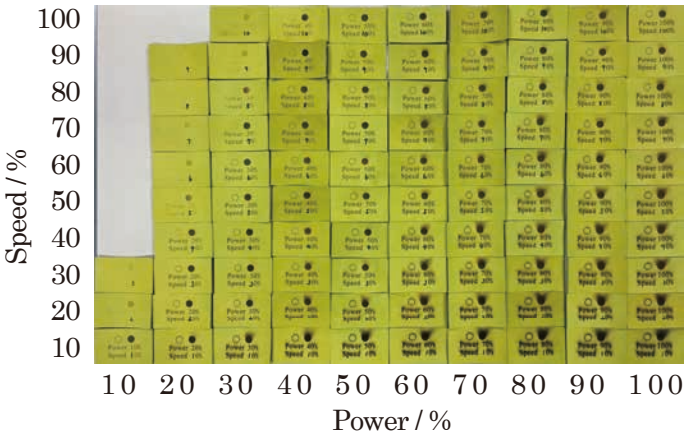


図１　レーザー出力と速度による加工状態変化

38　GC/MS 異臭分析システムを用いた芳香革におい成分の調査研究

松本　誠

研究背景

平成 24 年度から 27 年度にかけて、当センターでは各種革材料の臭気分析を行っていたが、当時に所持していた GC/MS では感度が低く、完全な物質特定に至らなかった。本研究では平成 29 年度に導入された感度に優れた GC/MS 異臭分析システム（GCMS-TQ8040：株式会社島津製作所）を用いて、革のにおい成分の調査研究を行った。

研究成果

GC/MS を用いて、従来法であるクロムで鞣したウェットブルーと非クロム非アルデヒドの新型鞣剤であるグラノフィン F-90 で鞣して再鞣、加脂を行ったクラストレザーの定性分析を行い、TIC（トータルイオンクロマトグラム）の結果を図１、図２に示す。各種アルデヒド化合物、アルコール化合物、ケトン化合物は、牛由来の皮脂あるいは加脂剤由来だと考えられ、雑多な成分が 15 分以降でピークを乱立させて同定を困難にしている。今後の予定として、分析条件を変更して、15 分以降の雑多な成分の定性分析を試みる。　　（問合せ先　松本　誠）

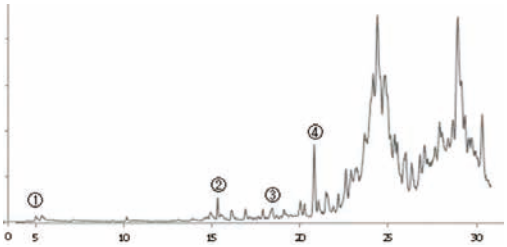


図１　ウェットブルーのＴＩＣ

１：ギ酸　２：パラジクロロベンゼン

３：ｎ－ノナナール　４：trans-2-デセナール

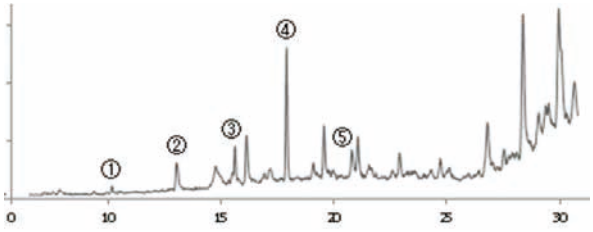


図２　クラストレザーのＴＩＣ

１：ヘキサナール　２：ｎ－ヘプタナール　３：ｎ－オクタナール

４：ｎ－ノナナール　５：ベンゾチアゾール

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28号

（令和元年版）

令和元年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