ISSN 0918-0192
CODEN:HKSHEQ

兵庫県立工業技術センター

研 究 報 告 書

第３３号

（令和６年版）

兵庫県立工業技術センター
Hyogo Prefectural Institute of Technology
つながる兵庫の技

〔ゼロエミッションエネルギー研究拠点 共同利用・共同研究〕

光温度計測を可能とするカーボンナノチューブの発光熱特性

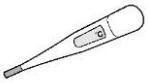
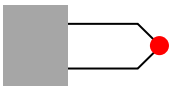
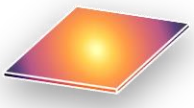
青田 駿

1 目的

兵庫県では「兵庫県地球温暖化対策推進計画」を策定し，2050 年に CO_2 排出量実質ゼロを目指している．CO_2 排出原因となるエネルギー消費量の背景として，近年のデジタル社会の拡大が指摘されている[1]．デジタル社会において増加している IoT 機器，ネットワーク機器，データセンターなどで多く使用される半導体集積回路(以下半導体)の数と密度は，爆発的に増加している．更に近年は情報機器だけではなく，電力の制御や変換に対して使用されるパワー半導体も同様の傾向にある．今後，半導体産業は国内においても拡大していくことが予想されていることから，兵庫県も「ひょうご経済・雇用戦略」に従い，半導体産業を成長産業の競争力強化のため支援をしている．

CO_2 排出抑制のためエネルギー消費量を低減させる方法として，半導体の消費電力削減が考えられる．消費電力の主な損失原因が“熱損失”である．その原因は，半導体の電気伝導に伴う導通損失，ON/OFF 時の切り替え遅れに伴う損失，微細化に伴うトンネル効果による漏れ電流による損失，が考えられる．この熱損失の解析のために，半導体内部の発熱部位特定やその熱分布状態を直接観察する温度計測はよく実施されている．一般的な温度計測の方法としてまとめた結果を表 1 に示す．

表 1. 温度計測方法の一覧

	放射温度計	サーモグラフィカメラ	温度計	熱電対	光温度計
外観					
取得データ	スポット	画像	スポット	スポット	画像
原理	熱輻射	熱輻射	電気抵抗	ゼーベック効果	発光
測定方法	非接触 遠隔	非接触 遠隔	接触 配線あり	接触 配線あり	接触 遠隔
空間分解能	1 cm	～ 50 μm	2 mm	10 μm	~ 1 μm

遠隔から温度測定ができることから，放射温度計は利用される．また，特定の場所に簡単に貼り付けることで測定できる熱電対もよく利用される 一方で，発熱箇所が不明な測定対象に対して発熱部位を観察するにはスポット的測定ではなく 2 次元画像での観察が望まれる．従って，放射温度計と熱電対のどちらも画像形式のデータ取得が難しいため，遠隔かつ画像で温度計測可能な方法としてサーモグラフィカメラを用いられることも多く，電子機器の熱分布測定として利用されている．しかしながら、空間分解能の原理限界から，集積化した半導体内部における微細領域の熱分布測定は難しい．

そこで，画像で温度計測ができるだけでなく，サーモグラフィカメラより空間分解能を凌駕する計測方法として，発光材料を用いた光温度計が期待されている．この温度計は，材料の発光に関するパラメータ(発光強度，発光波長，発光寿命など)が温度に伴って変化する特徴を利用することで，温度計測を行う測定方法である．現在，発光を利用した光温度計として，色素や希土類ナノ材料などを用いた研究

開発事例があるが，本研究では過去報告例のないカーボンナノチューブの発光を用いた光温度計への可能性を検討する．

2　実験方法と結果

半導体型単層カーボンナノチューブ(図 1(a))を孤立分散させた水溶液[2]を，吸引ろ過を用いて極薄膜化したシート(図 1(b))を作製した[3]．このシートを加熱させながら，アップコンバージョン発光[4-5]スペクトルを測定した．発光スペクトルは自作構築した光学系[6]を利用した．試料の発光スペクトルの温度依存性を図 1(c)に示す．カーボンナノチューブのアップコンバージョン発光は温度増加に伴って，増加する特性をもつ．従って，この発光を利用することで温度を推定できることがわかった．

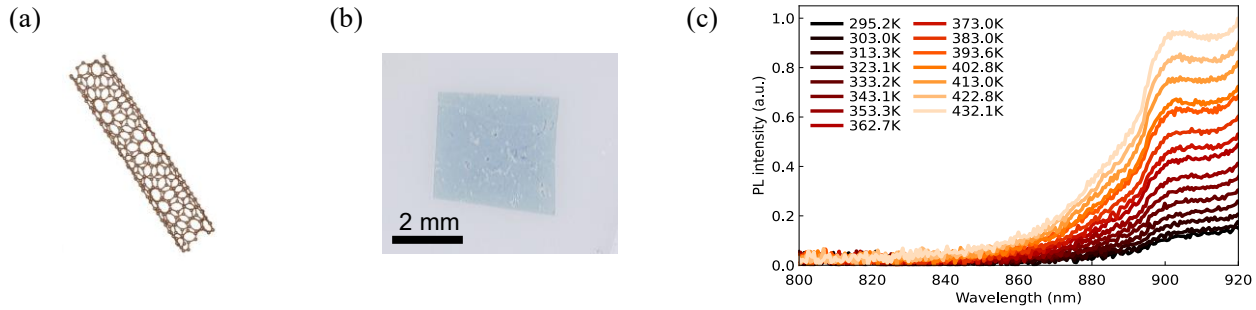


図 1. (a) 単層カーボンナノチューブの化学構造(直径が約 0.7 nm), (b) 作製した極薄膜シートの外観写真, (c) カーボンナノチューブのアップコンバージョン発光スペクトルの温度依存性．

3　結論

カーボンナノチューブシートのアップコンバージョン発光が温度に対して増加するため，光温度計測として応用が出来ることがわかった．詳細な実験結果や展望に関しては参考文献[6]を参照されたい．

謝辞

本研究は，京都大学 エネルギー理工学研究所 ゼロエミッションエネルギー研究拠点 共同利用・共同研究(ZE2023B-43)に支援頂きました．

参考文献

1) 経済産業省. “半導体・デジタル産業戦略”. 2023, https://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/joho/conference/semiconductors_and_digital.pdf (2024 年 8 月 27 日取得)
2) Y. Yomogida, T. Tanaka, M. Tsuzuki, X. Wei, and H. Kataura, ACS Appl. Nano Mater. 3, 11, 11289-11297, 2020.
3) T. Nishihara, A. Takakura, M. Shimasaki, K. Katsuda, T. Tanaka, H. Kataura, and Y. Miyauchi, Nanophotonics 11, 5, 1011-1020, 2022.
4) N. Akizuki, S. Aota, S. Mouri, K. Matsuda, and Y. Miyauchi, Nat. Commun. 6, 8920, 2015.
5) S. Aota, N. Akizuki, S. Mouri, K. Matsuda, and Y. Miyauchi, Appl. Phys. Express 9, 045103, 2016.
6) 京都大学エネルギー理工学研究所. “令和 5 年度（2023）成果報告書”. 2023, https://www.iae.kyoto-u.ac.jp/zero_emission/research/houkokusho.html (2024 年 8 月 27 日取得)

（問合せ先　青田　駿）

〔(公財)スズキ財団科学技術研究助成金交付事業〕

ミニチュア試験片を用いた電子デバイスはんだ接合部の破損寿命予測法の開発

野崎峰男

1　目的

電子デバイスのはんだ接合部は電源の on/off に伴い、被接合部品間の熱膨張係数の差により繰返し熱応力を受ける。さらにはんだは室温で著しくクリープを呈するため、動作中の電子デバイスのはんだ接合部は疲労とクリープによる損傷を受けることが知られている [1)]。これまではんだ接合部の疲労およびクリープ損傷を評価するため、はんだ試験片を用いた数々の破損寿命評価が実施されてきた [2-4)]。しかしはんだ接合部の寸法は約 0.1～1mm であるにもかかわらず、これらの破損寿命評価は、ほとんどが標点部の直径 10mm 程度の試験片(バルク試験片)を用いたものであった。したがってはんだ接合部の設計への適用を目指した破損寿命評価を実施するためには、はんだ接合部とできるだけ同等寸法の試験片(ミニチュア試験片)を用いることが必要となる。

本研究では、低融点はんだのひとつで今後適用性の拡大が期待される Sn-58Bi のクリープ疲労寿命評価法を検討し、電子デバイス Si-58Bi 接合部のクリープ疲労寿命評価に応用するため、Sn-58Bi ミニチュア試験片を用いた完全両振対称三角波、完全両振非対称三角波、引張ひずみ保持波による 313K でのクリープ疲労試験を実施した。試験結果について、Coffin-Manson 則、線形累積損傷則、粒界すべり損傷モデル [5), 6)]に基づくクリープ疲労寿命評価を実施し、3 つのクリープ疲労寿命評価法の Sn-58Bi ミニチュア試験片への適用性を明らかにした。なお粒界すべり損傷モデルについては、Sn-37Pb および Sn-3.5Ag バルク試験片のクリープ疲労寿命評価に有効とされている [5)]。

2　実験方法

本研究で用いた供試材の化学成分は、Bi: 58.1 (wt.%)、Cu: 0.001、Sb: 0.001、Sn: 残量である。Sn-58Bi ミニチュア試験片の形状および寸法を図 1 に示す。クリープ疲労試験は、電気油圧サーボ式疲労試験機を使用し、図 2 に示す 5 種類のひずみ波形を用い 313K で実施した。全ひずみ範囲$\Delta\varepsilon_t$は、PP 波では 0.5、0.7、1.0、1.2%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、引張応力振幅が 1/2N_f のそれから 25%低下したときの繰返し数として定義した [5)]。

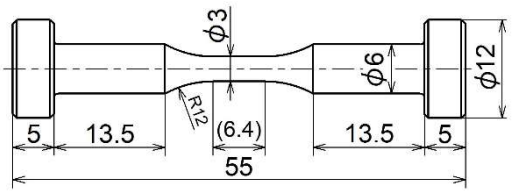
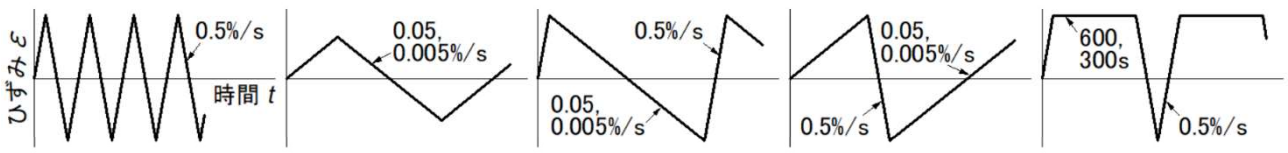


図 1 ミニチュア試験片の形状および寸法（mm）



(a) PP 波　(b) CC 波　(c) PC 波　(d) CP 波　(e) TH 波

図 2 ひずみ波形

3 結果と考察

3. 1 Coffin-Manson 則

図 3 に各ひずみ波形における非弾性ひずみ範囲と破損繰返し数との関係を示す。図において、PP 波の実験結果がほぼ直線状にプロットされたことから、PP 波のそれは次式で記述される Coffin-Manson 則を満足する。

$$N_{\mathrm{f}} = 3.551 \times 10^{2} (\Delta\varepsilon_{\mathrm{in}})^{-1.385} \tag{1}$$

Coffin-Manson 則により評価した予測破損寿命と実験破損寿命との比較を図 4 に示す。図より PP および PC 波の予測破損寿命と実験破損寿命は、係数 2 の範囲内で一致し、CC、CP、TH 波のそれらは係数 3 の範囲内で整理された。

3. 2 線形累積損傷則

線形累積損傷則(LDR)を用いて Sn-58Bi ミニチュア試験片の疲労損傷Φ_{f}およびクリープ損傷Φ_{c}をそれぞれ次式より求めた。

$$\Phi_{\mathrm{f}} = \sum \frac{N}{N_{\mathrm{f}}}, \quad \Phi_{\mathrm{c}} = \sum \frac{t}{t_{\mathrm{r}}} \tag{2}$$

ここで N_{f} は PP 波の破損繰返し数、N は CC、PC、CP、TH 波での破損繰返し数であり、t_{r} および t は静クリープ破断時間およびクリープ負荷時間である。$\Phi_{\mathrm{f}}+\Phi_{\mathrm{c}}$=1 のとき試験片は破壊すると仮定して求めた予測破損寿命と実験破損寿命との比較を図 5 に示す。図よりそれぞれの波形で係数 2～232 の範囲で評価され、特に CC 波では極端な安全側の評価となった。

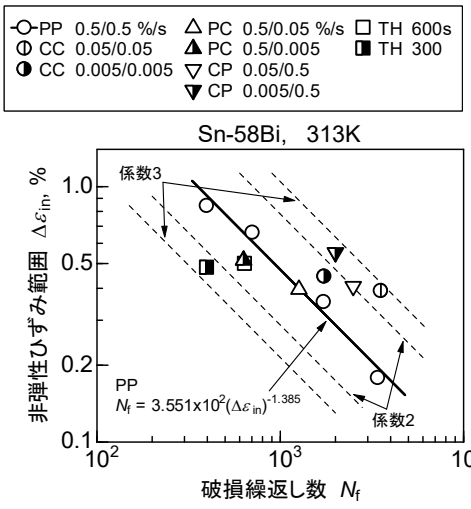


図 3 非弾性ひずみ範囲と破損繰返し数との関係

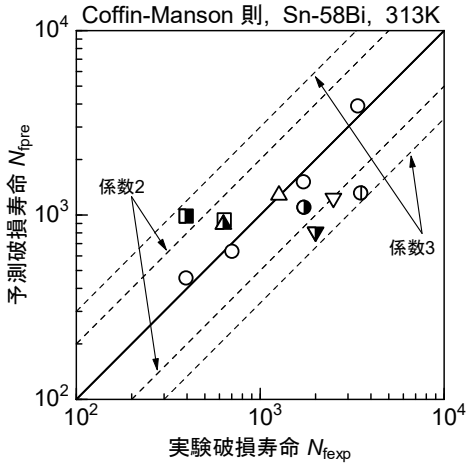


図 4 Coffin-Manson 則による予測破損寿命と実験破損寿命との比較(凡例は図 3 に準じる)

3. 3 粒界すべり損傷モデル

粒界すべり損傷モデル(GBSM)は、任意のひずみ波形により負荷された材料は、図 2 に示す各ひずみ波形で独立に生じるそれぞれの粒界すべり量 u_{CC}、u_{PC}、u_{CP}、u_{TH} の和が、限界値 u_{CR} に達したとき破壊するという仮定に基づいたものである。したがって粒界すべり損傷モデルに基づくクリープ疲労寿命評価則は次式で表される。

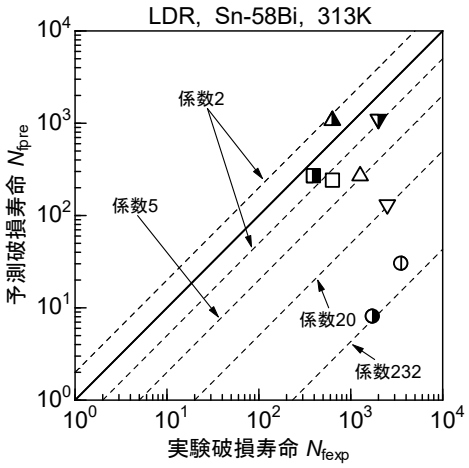


図 5 線形累積損傷則による予測破損寿命と実験破損寿命との比較(凡例は図 3 に準じる)

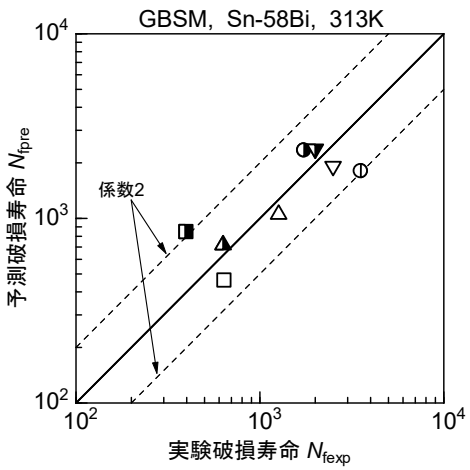


図 6 粒界すべり損傷モデルによる予測破損寿命と実験破損寿命との比較(凡例は図 3 に準じる)

$$N_{\mathrm{f}} = 3.551 \times 10^{2} (\Delta\varepsilon_{\mathrm{in}})^{-1.385} \left[0.835 \dot{\varepsilon}_{\mathrm{c}}{}^{0.112} + \left(\dot{\varepsilon}_{\mathrm{p}} / \dot{\varepsilon}_{\mathrm{c}} \right)^{0.166} + \left(\dot{\varepsilon}_{\mathrm{p}} / \dot{\varepsilon}_{\mathrm{c}} \right)^{-0.094} + \mathrm{e}^{2.017 \times 10^{-3} t_{\mathrm{H}}} \right]^{-1} \qquad (3)$$

ここで$\Delta\varepsilon_{\mathrm{in}}$は PP 波の非弾性ひずみ範囲、$\dot{\varepsilon}_{\mathrm{p}}$および$\dot{\varepsilon}_{\mathrm{c}}$はそれぞれひずみ波形の fast 部および slow 部のひずみ速度、t_{H}はひずみ保持時間である。式(3)で評価した Sn-58Bi ミニチュア試験片の予測破損寿命と実験破損寿命との比較を図 6 に示す。評価したすべてのひずみ波形について、予測破損寿命と実験破損寿命はほぼ係数 2 の範囲で一致した。

4 結論

(1) 全ひずみ範囲が 4 レベルの PP 波をそれぞれ負荷した Sn-58Bi ミニチュア試験片の非弾性ひずみ範囲と破損繰返し数との関係は、Coffin-Manson 則を満足した。

(2) PP 波の実験結果を示す Coffin-Manson 則を用いて PP、CC、PC、CP、TH 波の寿命予測を行った結果、PP および PC 波の予測破損寿命と実験破損寿命は、係数 2 の範囲内で一致した。また CC および CP 波のそれらは係数 3 の範囲内で安全側に、TH 波は係数 3 の範囲内で危険側に整理された。

(3) 線形累積損傷則を用いて PP、CC、PC、CP、TH 波の寿命予測を行った結果、ほぼすべての予測破損寿命は実験破損寿命より小さく、特にひずみ速度 0.005 %/s の CC 波は係数 232 の極端な安全側の評価となった。

(4) 粒界すべり損傷モデルに基づくクリープ疲労寿命評価法を用いて CC、PC、CP、TH 波の寿命予測を行った結果、それぞれの波形での予測破損寿命と実験破損寿命は、ほぼ係数 2 の範囲内で一致しており良好な寿命予測結果となった。

参考文献

1）日本溶接協会編：標準マイクロソルダリング技術，日刊工業新聞社，135 (2002)
2）X.J.Yang, C.L.Chow, and K.J.Lau, Int.J.Fatigue, 25, 533 (2003)
3）Y.Tsukada, H.Nishimura, H.Yamamoto, and M.Sakane, ASME J.Electron.Packag., 127, 407 (2005)
4）M.Nozaki, M.Sakane, Y.Tsukada, and H.Nishimura, ASME J.Eng.Mater.Technol., 128, 142 (2006)
5）日本材料学会編：はんだのクリープ疲労試験法標準，JSMS-SD-9-04，日本材料学会（2004）
6）M.Sakane, T.Shiratsuchi, and Y.Tsukada, Int.J.Fatigue, 146, Article 106132 (2021)

（問合せ先　野崎峰男）

〔成長産業育成のための研究開発支援事業　応用ステージ研究〕

マイクロプラスチックを代替する高性能多孔質アルミナ製化粧品用配合剤の開発

阿知良　浩人, 平瀬　龍二, 石原　マリ

1　目的

化粧品配合剤として使われているマイクロプラスチックは、化粧を落とす際に排水とともに流れ、海洋汚染の原因の一つとなっている。持続可能な開発目標（SDGs）の一つである目標 14「海の豊かさを守ろう」において、マイクロプラスチックの削減が求められ、代替品の開発が進められている。代替品としてアルミナおよび球状多孔質シリカが挙げられ、アルミナ粒子は多孔質シリカよりもクレンジング性能・耐薬品性に優れているものの、コスト面および多孔質形成の面で課題がある。先行研究 [1)] で、浅田化学工業株式会社と兵庫県立工業技術センターの共同で開発された塩基性乳酸アルミニウムを焼成することでアルミナが得られた。本研究では、化粧品配合剤のクレンジング性能に適した多孔質アルミナ（中空かつ粒子径 D50=約 10 μm、比表面積：約 100 m^2/g をもつ）を合成し、構造・各種物性を様々な材料と比較した。

2　実験方法

2.1　多孔質アルミナ粒子の構造・物性評価

文献 2)に従って合成した多孔質アルミナ粒子の各種分析・物性評価は表 1 にまとめた。

表 1　アルミナ粒子の構造・物性評価方法

分析・測定方法	装置メーカー・装置名	分析・測定条件
ICP-OES	アジレント・テクノロジー㈱ (5110)	塩素（Cl）を ppm オーダーで測定
SEM FE-SEM	日本電子㈱（JCM-7000）…×15,000 倍以下 日本電子㈱（JSM-7001F）…×10,000 倍以上	加速電圧:15 kV、真空中、二次電子像
XRD	㈱リガク（SmartLab 9kW）	2θ/θ 法、Cu-Kα 測定範囲 ：10～70°
粒度分布測定	マルバーン(マスターサイザー 3000)	乾式ユニットを用いて測定
比表面積測定	㈱島津製作所 (ジェミニⅦ 2390)	BET 法で窒素（N_2）吸着量を測定（前処理は 150°Cで実施）

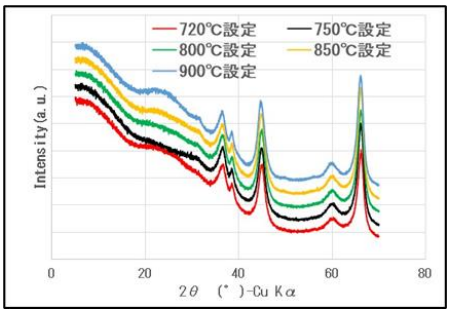
細孔径分布測定	マイクロトラックベル㈱ (BELSORP MAX2)	滋賀県立工業技術総合センターにて, 窒素（N_2)、水蒸気の条件を依頼
摩耗性試験	㈱井元製作所 （ラビングテスター）	荷重 250 g、ストローク：60 mm、50 往復/min、500 往復
疑似皮膚での洗浄性評価	特になし	市販のアイブロウを疑似皮膚に塗りつけて、水あるいは分散体で洗浄
ヘーズ値測定	日本電色㈱(ヘーズメータ SH7000)	D65、10° 視野　ヘーズ値（濁度）を測定
光学特性評価	サトテック㈱（TES3250）	CIE 2°　標準視野、L*,a*,b*
安全性試験	きれいテストラボ㈱による委託	詳細は表５に記載

3　結果と考察

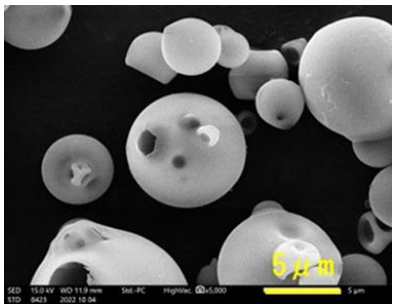
3.1　多孔質アルミナ粒子の構造および物性

図１a に本研究で合成したアルミナ粒子の XRD チャートを示す。720°Cから 900°Cの温度範囲でほとんど同じ XRD プロファイルを示し、文献 3)からこのアルミナ粒子はγ型（スピネル型）の結晶構造をとることがわかった。図１b の SEM 画像では直径が約 10 μm で約数μm の中空をもつ球状の構造を示すことがわかった。図１c に焼成温度と比表面積の関係を示す。焼成温度が高くなるにつれて比表面積が下がり、化粧品配合剤として利用するための比表面積（100 m^2/g）に適した温度条件は 800 °C以下であることがわかった。図３に FE-SEM 画像を示す。対象のアルミナ粒子の表面（図２a の水色の囲線）を 100,000 倍拡大すると、数 10 nm の細孔が多数確認された（図２b)。また、このアルミナ粒子と他社製の中実アルミナの結晶構造の違いによる物性の影響を表２にまとめた。本研究で合成したアルミナ粒子がγ型の結晶構造を示すのに対し、中実アルミナはα型（コランダム型）の結晶構造を示した。比表面積および吸油量を比較すると、開発品の方が他社品よりも高い数値を示した。開発品の細孔の存在が寄与することが示唆された。

(a)



(b)



(c)

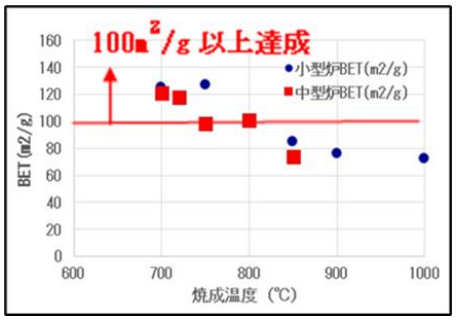
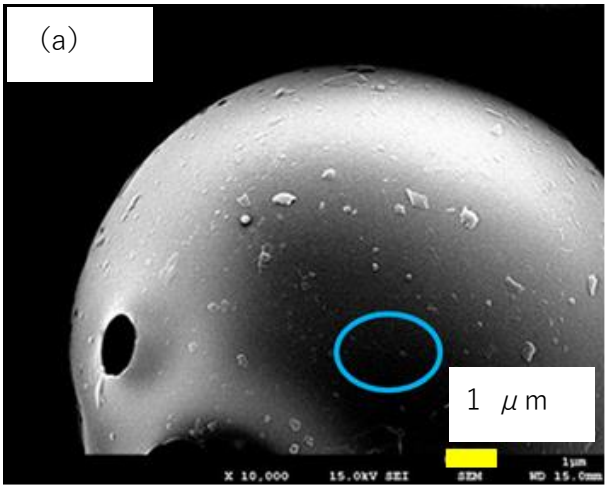


図１　（a）多孔質アルミナ粒子の XRD チャートの温度依存性
（b）720°Cの焼成条件での SEM 画像　（c）アルミナ粒子の比表面積に関する温度依存性



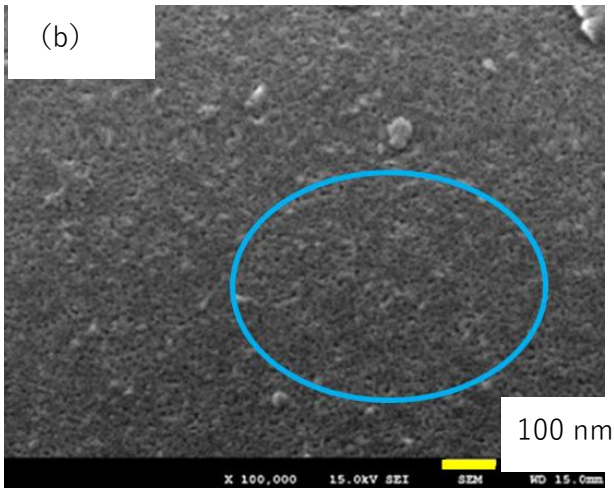


図２　（a）アルミナ粒子の FE-SEM 画像（10,000 倍）（b）拡大図（100,000 倍）

表２　開発品と他社品の構造と物性の比較

	開発品	中実アルミナ
結晶形態	γ型（スピネル型）	α型（コランダム型）
比表面積(m^2/g)	117.8	7.0
吸油量(ml/100g)	90	21.7

3.2　多孔質アルミナの細孔径分布測定結果

図３で確認された細孔の性質を評価するために、多孔質アルミナへの窒素（N_2）および水蒸気の吸脱着挙動を測定し、他社製の中実アルミナと比較した（図３）。窒素において、開発品では吸着と脱着のヒステリシスを持つ挙動を示した（図３a の青囲線）のに対し、中実アルミナでは示さなかった（図４b)。吸着等温線の IUPAC 分類（図３c）[4] から類推すると、多孔質アルミナはIV型のパターンに相当し、メソポア（2〜50 nm の細孔）があることが示唆され、図３b の画像から確認できた細孔の効果を裏付ける結果となった。水蒸気も同様に、開発品で吸着・脱着のヒステリシスを示し、中実アルミナでは示さなかった（図３d)。この結果の吸着等温線の IUPAC 分類でもIV型のパターンに相当することが示唆された。さらに、水蒸気脱着時に水蒸気を完全に脱離しない挙動が見られ、親水性が高い表面であることが裏付けられた。

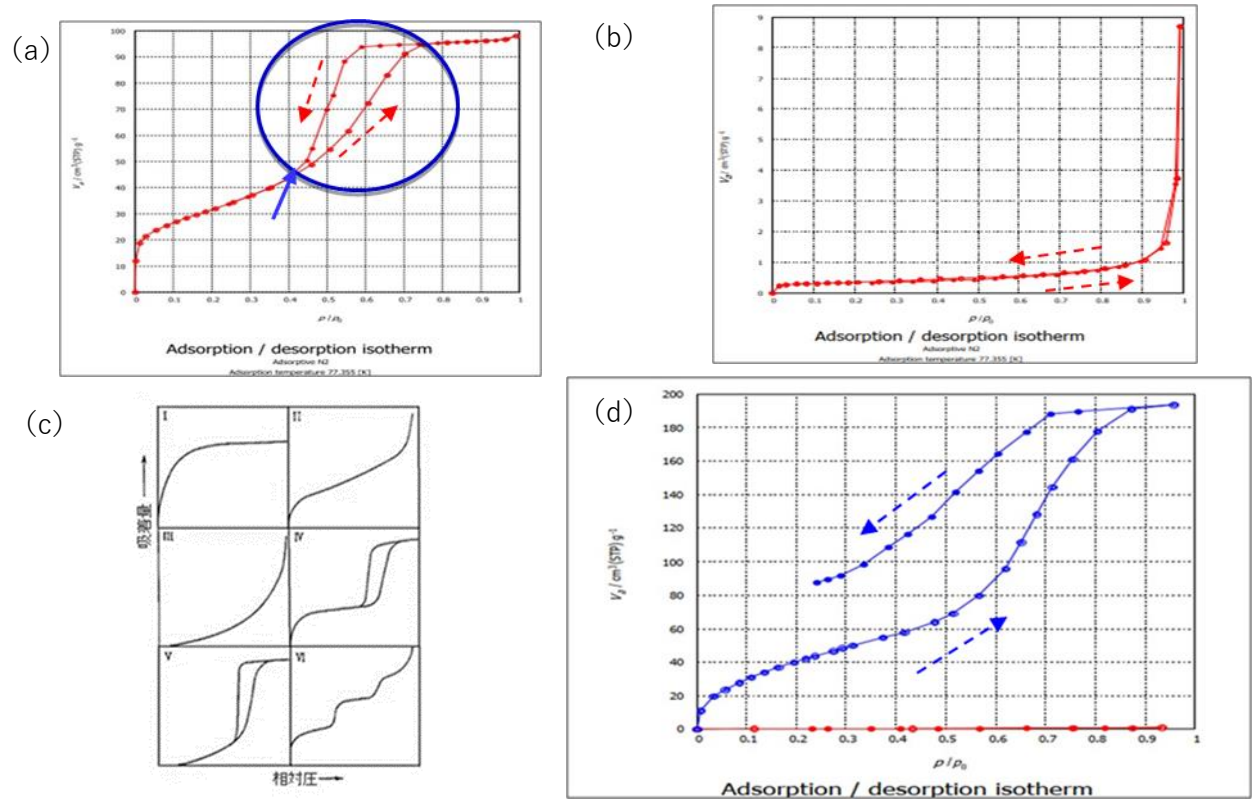


図３（a）開発品の細孔径分布-N_2 ガス吸着等温線（b）中実アルミナの細孔径分布-N_2 ガス吸着等温線（c）吸着等温線の IUPAC 分類　（d）細孔径分布－水蒸気ガス吸着等温線（青線：開発品　赤線：中実アルミナ）

3.3　多孔質アルミナの摩耗性試験

ポリプロピレン（PP）製のクリアファイルに各種分散体（①開発品・②多孔質シリカ・③アクリルビーズをそれぞれ 10wt %流動パラフィンに分散したもの）を塗布し、塗布していないものを④レファレンスとして取り扱ったうえで試験を行った。図４に試験後の外観を示す。肉眼で確認すると開発品が最も削れており、その順番は開発品、多孔質シリカ、アクリルビーズ、レファレンスという結果であった。表３に摩耗試験後のクリアファイルのヘーズ値を示す。開発品を使用したものはヘーズ値が 76.7%を示し、他のものよりも大きな値であることから、光が散乱されている（評価面が荒れている）と考えられ、目視結果と同様の傾向が得られ、開発品が最も摩耗性が高いことが確認された。

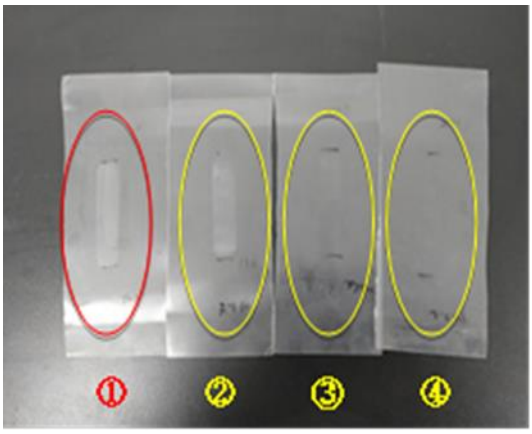


図４　摩耗試験後のクリアファイルの外観　①開発品　②多孔質シリカ
③アクリルビーンズ　④レファレンス

表３　摩耗試験後のクリアファイルのヘーズ値

試料 No.	①	②	③	④
ヘーズ値(%)	76.7	70.7	45.2	37.7

3.4　疑似皮膚を用いた洗浄性評価

図５に疑似皮膚（バイオスキン）による洗浄効果の外観を示す。水だけで洗浄すると単にアイブロウが広がっただけの結果となり落ちていなかった（図５a)。球状多孔質シリカを ５ %含む水分散体（図５b）と開発品の水分散体（図５ c ）を比較すると、球状多孔質シリカで洗浄したものにわずかに薄く残っているのに対し、開発品ではほとんど残っていなかった。この結果から、開発品の洗浄性は既存の球状多孔質シリカよりも優れていることがわかった。

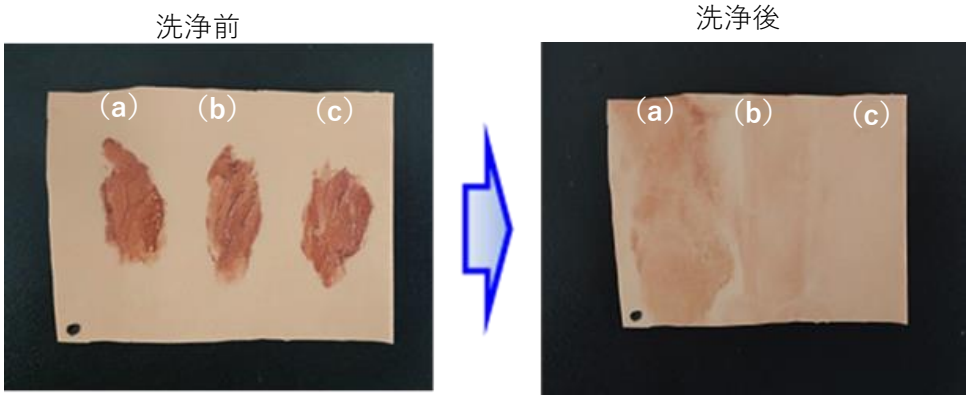


図５　バイオスキンの外観（a）水洗浄　（b）球状多孔質シリカの水分散体による洗浄
（c）開発品の水分散体による洗浄

3.5　多孔質アルミナの光学特性評価

球状多孔質シリカは油に入れた際に球状多孔質シリカと媒質の屈折率が近くなるため、白色が消えることが課題の一つである。そこで、それぞれの試料を１ｇずつ 10 ｇの流動パラフィンに分散したも

のの外観と反射色を比較した。図６に試料の外観を示す。開発品は溶媒との屈折率差があるため、白さが残っていることが確認される。一方で球状多孔質シリカでは溶媒との屈折率差が小さい為、半透明になっており、白さが失われていることが確認できる。また表５にカラーメータで測定した反射色の結果をまとめた。両者の a*、b*はほとんど差がなく、色がニュートラルであることが確認でき、開発品の L*が多孔質シリカよりも高く、白さが強くでていることが確認できた。これは化粧品等で色を鮮明に見せる際に添加材が白さを持つことが重要になり、油を使用した化粧品等の材料構成において開発品と球状多孔質シリカとの差と考えられる。

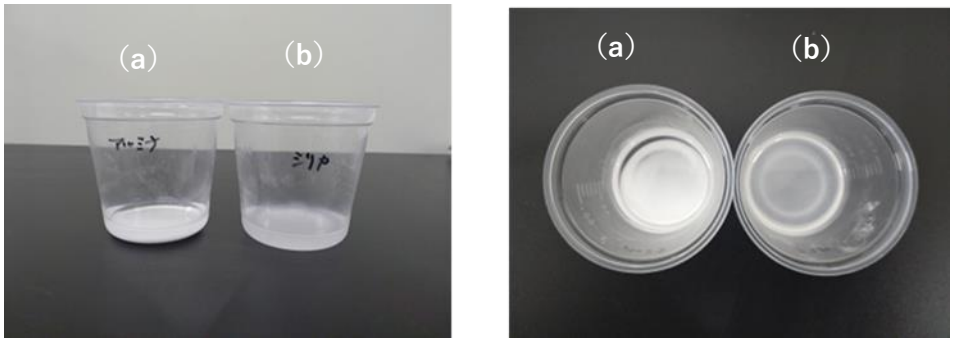


図６　光学特性評価の側面（左）および上面（右）の外観　（a）開発品　（b）多孔質シリカ

表４　反射色の測定結果

色座標	開発品	多孔質シリカ
L*	4.61	3.24
a*	0.93	1.58
b*	1.07	0.85

３.６　多孔質アルミナの安全性評価

表５に開発品の安全性評価の結果を示す。総合的に判断して、全ての試験項目で安全性が確認できたので、開発品が化粧品配合剤として適用できることがわかった。

表５　安全性試験の結果

項目	結果
24 時間閉塞パッチテスト	安全品
スティンギングテスト	非刺激性
三次元角膜上皮を用いた in_vitro 眼刺激性試験*1	区分外
三次元培養表皮を用いた in_vitro 皮膚一次刺激性試験*2	区分外

*1 三次元角膜上皮を用いた in_vitro 眼刺激性試験は眼刺激性 GHS 分類において、細胞生存率≦40%を区分１又は区分２、細胞生存率>40%を区分外とし、区分外のものの安全性が高いことを示す。

*2 三次元培養表皮を用いた in_vitro 皮膚一次刺激性試験は GHS 分類において、細胞生存率≦50%を区分１又は区分２、細胞生存率>50%を区分外とし、区分外のものの安全性が高いことを示す。

4　結論

化粧品配合剤に適した粒径サイズ（約 10 μm）の多孔質アルミナの合成プロセスの適正な条件が確立された。γ型の結晶構造を形成し、球状の表面には無数の数 10 nm の細孔が SEM 画像で確認された。比表面積および吸油量は市販の中実アルミナよりも高い数値を示し、窒素ガスおよび水蒸気の吸脱着も確認された。化粧品配合剤として応用するための摩耗性試験・洗浄試験・光学特性試験で従来の球状多孔質シリカおよびアクリルビーズよりも優れた結果を示し、安全性試験において化粧品配合剤としての安全性も確認できた。

5　謝辞

本研究は令和 4 年度～5 年度の「成長産業育成のための研究開発支援事業」の助成を受けて実施したものである。兵庫県に対し、心から感謝申し上げる。

参考文献

1）阿知良　浩人,平瀬　龍二, 石原　マリ, 兵庫県立工業技術センター 研究報告書, 32（2023）
2）浅田化学工業株式会社：特許第 7144105 号
3）坂本　憲一、窯業協会誌, 67, 40(1959)
4）https://www.an.shimadzu.co.jp/service-support/technical-support/analysis-basics/powder/lecture/practice/p02/lesson04/index.html

（問合せ先　阿知良　浩人）

〔日本学術振興会 科学研究費助成事業・基盤研究 C〕

相転移温度近傍における電気／磁気双極子秩序の同時制御による新奇冷却素子の創製

泉宏和

1　目的

MEMS（Micro Electro Mechanical System）などの微小領域における高精度な温度制御には、駆動部を持たず小型化の可能な冷却技術が必要であり、ペルチェ効果や磁気熱量効果を利用する研究がなされてきた。しかし、ペルチェ効果ではジュール熱の発生、磁気熱量効果を利用する磁気冷凍では制御の容易ではない外部磁場の利用、という問題があった。そこで、制御の容易な電場を用いる電気熱量効果を利用する冷却技術が注目されている[1)]。電気熱量効果を用いる冷却技術の作業物質は、電場の有無によって電気双極子の秩序が大きく変化する必要がある。そこで分極間相互作用の大きさと熱擾乱の大きさが同程度となり、小さな電場の印加によっても大きなエントロピー変化が得られる強誘電―常誘電相転移温度を動作温度付近に有する強誘電体が、作業物質の有力な候補となっている。

一方、強誘電体であると同時に、(反)強磁性体でもある「マルチフェロイクス物質」では、電気と磁気との間に電気磁気効果とよばれる交差相関が見られ、印加した電場によって分極だけでなく磁気スピンも制御することが可能である。したがって、電気熱量効果を利用する冷却技術において、マルチフェロイクス物質を作業物質に用いて、分極と磁気スピンの両方のエントロピー変化を同時に利用できれば、より効率のよい冷却システムが構築できる。しかし、多くのマルチフェロイクス物質の２種類（誘電性と磁性）の相転移温度は一致しておらず、相転移温度近傍において分極と磁気スピンのエントロピー変化に相関がみられるかは、十分には明らかになっていない。

本研究では、強誘電性反強磁性マルチフェロイクス物質である $BiFeO_3$ について、相転移温度近傍における分極および磁気スピン秩序の相関について明らかにし、電場による両者のエントロピー変化の同時制御を用いる新奇冷却素子の創製についての知見を得ることを目的とした。

対象とする $BiFeO_3$ は、強誘電性キュリー温度が約 1100 K、反強磁性ネール温度が約 640 K であり、室温よりも高い温度領域で使用可能なマルチフェロイクス物質として知られている。反強磁性体はエレクトロニクスデバイス等での応用範囲が広くないため、これまでは強誘電性に注目した研究が多く行われてきた。しかし、磁気スピンの秩序-無秩序状態を利用する新奇冷却素子の作業物質としては、反強磁性は有用な特性である。さらに $BiFeO_3$ は、Bi および Fe を他元素で置換することによって、誘電性と磁性のいずれの相転移温度も変化させることが可能であり、転移温度近傍における分極および磁気スピン秩序の相関を調査するのに適した系である。

2　実験方法

本研究ではまず、新奇冷却素子への応用をふまえ、（１）高電場を印加することが可能な電気絶縁性に優れた高品質薄膜作製プロセスの確立を検討した。続いて、（２）元素置換および応力印加によるキュリー温度とネール温度の制御を行い、相転移温度近傍における分極と磁気スピンの相関を調査することを検討した。さらに、（３）微細組織構造が分極と磁気スピン秩序の相関に与える影響についての評価について検討した。

2.1　「その場レーザー光援用照射」による高品質薄膜の作製条件の確立

$BiFeO_3$ に含まれる Bi は高温で揮発しやすく、Bi 欠損や酸素欠損によって絶縁性が低下しやすい。そこで本研究では、我々がこれまでに開発を行ってきた、その場レーザー光援用照射を伴う薄膜作製法[2)]

を採用した。これは、パルスレーザー堆積（PLD）法による薄膜作製において、成膜中の基板に対しても同時にレーザー光を照射し、薄膜の結晶化に必要なエネルギーを供給することで、基板を高温に加熱することなく、欠損が少ない高結晶性薄膜を作製する方法である。成膜後に行う一般的なレーザーアニールとは異なり、成膜中にエネルギーを付与することから、基板との界面から膜の表面にいたるまで均質な高品質薄膜を作製することが可能である。このようにして得られた薄膜について、結晶構造と結晶性の評価および電気的特性を評価し、特に強電場印加に対する耐電圧性に優れた薄膜の作製条件を確立した。

2.2　元素置換および応力印加による $BiFeO_3$ の相転移温度の制御と分極および磁気スピンの相関性の評価

既報[3)]を参考として、$BiFeO_3$ の Bi を La で、Fe を Al で置換することにより、キュリー温度およびネール温度を変化させた試料を作製した。また、同じく強誘電性反強磁性体である $YMnO_3$ は、エピタキシャル薄膜とすることで、キュリー温度がバルクよりも高くなるとの報告がある[4)]。そこで $BiFeO_3$ との格子不整合の大きさが比較的小さな $SrTiO_3$ を基板に用いた場合を基準とし、それとは格子不整合の大きさが異なる基板を用いたエピタキシャル薄膜を作製し、キュリー温度およびネール温度を変化させた試料を作製した。得られた試料に対して、電気的特性の評価を行った。

2.3　微細組織構造が分極／磁気スピン秩序の相関におよぼす影響の解明

高効率な冷却を実現するためには、電場の印加と除去によって、すみやかに分極と磁気スピンの秩序を大きく変化させることが必要である。強誘電体では、分極が整列している領域である「ドメイン」が微細になるほど分極の向きが変化しやすいことが知られている。また、上述した $YMnO_3$ では、強誘電性ドメインと反強磁性ドメインが結合しており、磁気スピンが分極の運動を抑制している[5)]と報告されている。このように、ドメインの形態に代表される微細組織構造も、分極と磁気スピンの秩序の相関に大きな影響を及ぼすと考えられることから、元素置換により種々のドメイン構造を有する薄膜を作製し、そのドメインの形態と誘電特性および磁気特性との相関について評価した。

3　結果と考察

3.1　「その場レーザー光援用照射」による高品質薄膜の作製条件の確立

良好な結晶性を有し、絶縁性に優れた $BiFeO_3$ 系薄膜を、特に PVD プロセスによって得るには、通常、基板温度を高くする必要がある。しかし、基板温度を高くすると Bi が再蒸発しやすく、Bi 欠損や酸素欠陥が生じてしまう。そこで、パルスレーザー堆積法（PLD 法）による成膜において、ビームスプリッターにより分けたレーザー光を成膜中の基板上へ照射（アシストレーザー照射）することで、より低い基板温度においても良好な結晶性の薄膜を得ることを検討した。

成膜には KrF エキシマレーザーを用い、アシストレーザー光をレンズで集光することにより、基板上で 40 $mJcm^{-2}$ および 90 $mJcm^{-2}$ となるようにした。基板には、$Pt/Ti/SiO_2/Si(100)$を用い、成膜時の基板温度は 873 K、チャンバー内の圧力は酸素 1.3 Pa とした。得られた試料について、結晶性の評価と、誘電特性および圧電特性の評価を行った。

X線回折の結果、基板へのレーザー光照射を行わなかった場合はペロブスカイト相以外の不純物結晶相がみられたのに対し、レーザー光照射を行った場合は単相のペロブスカイト相に結晶化しており、Bi の再蒸発を防ぐことのできる基板温度でも、良好な結晶性の $BiFeO_3$ 系薄膜を作製することができた。得られた薄膜の電気的特性を評価するため、圧電応答顕微鏡を用いて $d_{33,AFM}$ を算出したところ、レー

ザー光照射を行わなかった場合は 14 pmV^{-1} であったのに対し、40 $mJcm^{-2}$ および 90 $mJcm^{-2}$ のレーザー光照射を行うと、それぞれ 50 pmV^{-1} および 77 pmV^{-1} となり、大幅に電気的特性が改善された。

3.2　元素置換および応力印加による $BiFeO_3$ の相転移温度の制御と分極および磁気スピンの相関性の評価

元素置換による相転移温度の制御を確認するために、$BiFeO_3$ に対して La と Al で置換を行った薄膜を作製した。基板には、Pt/Ti/SiO_2/Si(100)を用い、成膜時の基板温度は 873 K、チャンバー内の圧力は酸素 1.3 Pa とし、KrF エキシマレーザーを用いる PLD 法により成膜を行った。得られた試料について、その誘電特性の温度依存性を評価した。

得られた薄膜試料は、室温においては十分な絶縁性を有していたが、相転移温度を評価するために温度を高めていくと、相転移を確認する前に絶縁破壊してしまうことが確認された。そのような中、La と Al の置換量を増やしていくにつれ絶縁性が改善され、30%置換した試料では、絶縁破壊を起こす前に相転移を確認することができ、その温度はおよそ 510 K と見積もることができた。

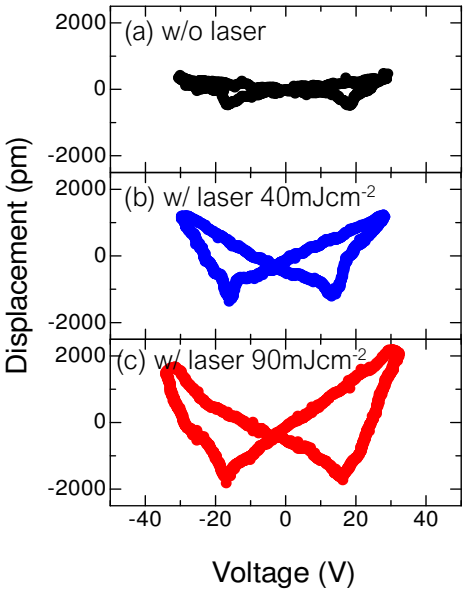


図 1．その場レーザー光援用照射を行いながら作製した $BiFeO_3$ 膜の圧電応答印加電場依存性

次に、単結晶基板によるエピタキシャル歪を利用し、薄膜に対して応力を印加することを検討した。基板に LSAT（$(La_{0.18}Sr_{0.82})(Al_{0.59}Ta_{0.41})O_3$）(110)、$SrTiO_3$ (100)、$DyScO_3$ (110)、$NdScO_3$ (110)、$MgAl_2O_4$ (100)を用い、下部電極として $SrRuO_3$ を形成した上に、KrF エキシマレーザーを用いる PLD 法により $BiFeO_3$ 膜を作製した。

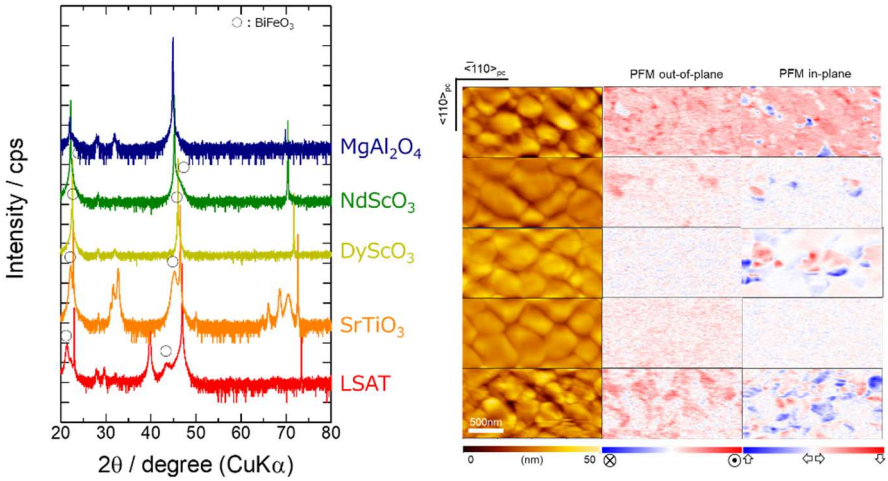


図 2．種々の基板上に作製した $BiFeO_3$ 膜の X 線回折と圧電応答

得られた $BiFeO_3$ 膜はいずれも、X 線回折の結果から、単相のペロブスカイト相に結晶化しており、それぞれの基板に対してエピタキシャル成長していた。また、圧電応答顕微鏡を用いて分極を評価したところ、面内方向に大きな圧縮ひずみを受けている LSAT 上、および大きな引張ひずみを受けている $MgAl_2O_4$ 上の $BiFeO_3$ 薄膜では、ひずみをほとんど受けていない $SrTiO_3$ 上の $BiFeO_3$ 薄膜に比べて大きな自発分極を有していた。

3.3　微細組織構造が分極／磁気スピン秩序の相関におよぼす影響の解明

3.2の元素置換による相転移温度制御の検討において、$BiFeO_3$に対してLaとAlにより10%の置換を行った薄膜では、未置換のものに比べて分極のドメインが小さくなっていることが確認された。そこで、$BiFeO_3$および$BiFeO_3$に対してLaとAlにより10%の置換を行った薄膜について、電場印加による分極反転領域における分極および磁気スピン秩序の状態を、圧電応答顕微鏡／磁気力顕微鏡により観察した。

$BiFeO_3$膜では、分極反転後において磁気スピン状態に変化を確認することができなかったが、10%置換した試料では、分極反転領域において、磁気スピン状態もわずかながら反転していることが確認された。

4　結論

再蒸発しやすいBiを構成元素に含む$BiFeO_3$系薄膜の作製において、ビームスプリッターにより分けたレーザー光を成膜中の基板上へ照射（アシストレーザー照射）する「その場レーザー光援用照射」を適用することにより、良好な結晶性を有する$BiFeO_3$系薄膜を作製することができた。電気特性も大幅に改善され、圧電応答顕微鏡を用いて評価した$d_{33,AFM}$は、90 $mJcm^{-2}$のレーザー光照射を行うと、未照射時の5倍以上の値を示した。

また、$BiFeO_3$に対して格子定数が異なる単結晶基板を用い、エピタキシャル歪による応力を印加した薄膜を作製して、その圧電特性を評価したところ、より大きな圧縮および引張応力の印加された薄膜で、大きな自発分極を有していることが明らかとなった。

さらに、$BiFeO_3$に対してLaとAlにより10%の置換を行った薄膜では、電場印加による分極反転領域において、磁気スピン状態もわずかながら反転していることが確認された。分極と磁気スピン秩序の相関に対し、微細組織構造が何らかの影響を及ぼしている可能性が示唆されたが、詳細については、さらなる検討が必要である。

参考文献

1）S.Kar-Narayan and N.D.Mathur, *J.Phys.D*, **43**, 032002 (2010).
2）H.Izumi, F.O.Adurodija, T.Kaneyoshi, T.Ishihara, H.Yoshioka and M.Motoyama, *J.Appl.Phys.*, **91**, 1213 (2002).
3）泉、吉村、藤村、第62回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集、11p-P4-1 (2014).
4）K.Maeda, T.Yoshimura and N.Fujimura, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **48**, 09KB05 (2009).
5）M.Fiebig, T.Lottermoser, D.Frohlichi, A.V.Goltsev and R.V.Pisarev, *Nature*, **419**, 818 (2002).

（問合せ先　泉宏和）

〔研究事業名〕平成 30 年度～令和 2 年度　科研費・基盤C（日本学術振興会）

大気圧ヘリウムプラズマ照射を援用した光触媒反応向上による水素発生プロセスの開発

柴原正文

1　目的

本研究では、環境に優しくクリーンかつ安定供給の持続が可能なエネルギー変換材料として注目を集めている半導体光触媒、特に酸化チタンに表面改質を施して高効率な可視光応答性光触媒を発現させることを目的とした。既報には、高圧・高密度のヘリウムプラズマジェットを照射して酸化チタンに微細な表面構造を創製し、さらに水素プラズマを照射して表面改質を施すことで酸素欠損型光触媒が創製されるとの報告がある。本研究でも当初、アーク放電式大気圧プラズマジェット照射装置を新規導入して、反応ガス供給ポートとプラズマジェット照射直下を高温化するハロゲンランプ光源を追加設置して表面改質の環境を創製する計画を立てた。しかし、当該装置を予算的に入手困難であるため、次善策として既存の真空チャンバー方式大気圧プラズマ発生装置を活用することに変更した。

市販の酸化チタン皮膜に高効率な可視光応答性の光触媒特性を発現させることを目標に、酸化チタン皮膜表面下への窒素 (N) イオンドープを実現させて、不純物準位によるバンドギャップの狭小化を最初の目的とした。続いて、光波長に対する光触媒特性の依存性を評価して、可視光応答の可否を把握することであった。

2　実験方法

既存装置で用いる大気圧プラズマは、主に不活性ガスであるヘリウム (He) ガスの大気圧雰囲気下で被処理物を電極に対して数 mm 以下のギャップ (GAP) を設けて配置し、電極に周波数 150 MHz (VHF) の高周波電界を印加することで発生するグロー放電状のプラズマである。大気圧プラズマ内部では、添加した反応ガス原子はより反応性の高いイオンやラジカルに分解・励起され、これが被処理物の表面原子と反応することで表面改質が施される。大気圧プラズマ内部においては高密度のプラズマが電界強度の高い電極表面の近傍だけに局在化するという特徴を有する。これゆえに、処理速度が速く空間制御性が良い表面改質が可能となる。

使用した処理チャンバー (ステンレス製 0.15 m^3) 内部には、プラズマ発生用電極、ワークテーブル、ワークテーブル揺動用 3 軸 (XYZ 軸) テーブルが設置されている。試料には、Si ウエハーを 30×30 mm の寸法に切り出し UV 照射装置で親水化した表面上に多木化学(株)製アナターゼ型酸化チタンゾル (タイノック AM-15) 500 μL をスピーンコートで成膜化した。その後、600 ℃で 2 時間焼付け酸化チタン皮膜に固定化した。

そして、プラズマ表面改質による酸化チタン皮膜表面下への N イオンドープを実現させて可視光応答性を確認すること目的に、以下の項目について研究を進めた。

(１) 大気圧プラズマ表面改質後の材料分析
(２) 試料表面へ N イオンを引き寄せるための装置作製
(３) VHF と RF 高周波電界の重畳した大気圧プラズマ表面改質を行った後の材料分析
(４) VHF と RF 高周波電界の重畳した低真空プラズマ表面改質を行った後の材料分析
(５) 可視光応答性の光触媒特性の発現確認

3　結果と考察

項目(１)については、He ガスに希釈された 1～5 % NH_3 ガスを大気圧に充填して試料の大気圧プラズ

マ表面改質を施した。表面改質後の X 線光電子分光 (XPS) 分析を行ったところ、化学組成のうち N 成分分率は最大約 2 atomic %と低い状態であった。また、アルゴン (Ar) -ガスクラスターイオンビーム (GCIB) によりマイルドにエッチングしながら XPS 分析を行ったところ、上記数値が大幅に低減した。よって、大気圧プラズマ下でNH_3ガスから分解された窒酸化生成物が試料表面上に積層したのみで N イオンドープ出現は無かったと思われた。

項目(２)については、上記装置内で発生するプラズマは、VHF で励起した誘電体バリア放電プラズマであるため、試料表面下へプラズマ中の正イオンを引き寄せることができない。そこで、試料台にバイアス電圧を印加することを検討した。通常は、負の直流バイアス(数十 V～数ｋV)を試料台に印加することで正イオンを引き寄せる。しかし、試料が絶縁性の酸化チタンでは試料表面がチャージアップするため、試料台に負直流 (DC) バイアスを印加しても効果は極めて薄いことから、13.56 MHz (RF) の高周波バイアスを試料台に印加することで正イオンを試料表面に積極的に引き寄せることを考えた。また、VHF プラズマ中に RF プラズマを重畳してラジカル発生量を増加させる効果が大いに期待できると考えた。そのための装置作製を行った。

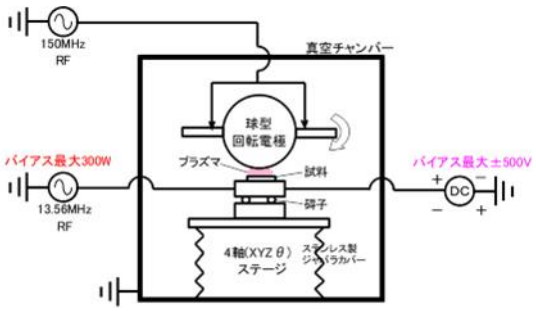


図 1. 試料台バイアスの印加方法

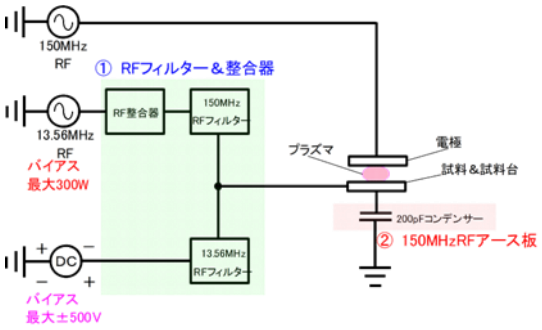


図 2. 試料台バイアスの印加に必要なRFフィルターと整合器

具体的には、RF・直流バイアスを各々印加する供給ライン（RF・直流の混合器、VHF の遮蔽フィルター、RF マッチング器）と、チャンバーアースから RF・直流を遮断するライン（試料台を絶縁材料で再製作、VHF 用シールド板、RF・直流の遮蔽フィルター）の設計製作を行った。設計上では RF は最大 300 W、DC は最大±500 V (0.1 A) で印加することが可能となった。

項目(３)については、He ガスに希釈された 1 % NH3 ガスを大気圧に充填し、実験条件(VHF 200 W, RF 50 W)にて試料の大気圧プラズマ表面改質を施した。表面改質後の XPS 分析を行った結果、化学組成のうち N 成分分率は 2 atomic %程度であった。また、同時に DC-100 V 印加しても N 成分分率は変化しなかった。なお、Ar-GCIB をしながら XPS を行った結果、上記数値が大幅に低減した。よって、これも同様に大気圧雰囲気下では窒酸化生成物が試料表面上に積層したのみで、N イオンドープ出現は無かったと思われた。

項目(４)については、前項目から大気圧下では大気ガス粒子に阻害されて N イオンの平均自由工程が短いため、効果的な N イオンドープ出現は無かったと思われた。そこで、平均自由行程が長くなるように低真空雰囲気下でのプラズマ表面改質を試みた。低真空下ではプラズマが被処理物と電極とのギャップ間で局在化しない他、不要箇所にも異常放電が発生することから、VHF 用シールド板の形状変更と広めのギャップ設定が必要であった。最適化を行った結果、実験条件 (0.125 気圧, GAP 0.25 mm, VHF 100 W, RF 25 W, He ガス希釈中 1 % NH_3 ガス) にて表面改質を施した。光ファイバー温度プローブでの

測定では試料近傍の表面温度最大 150 ℃になり、また光ファイバー分光分析器で測定したプラズマ発光のカウント数が大気圧下に比較して大幅に増したことから、N イオン発生量が増加したと思われた。表面改質後の XPS 分析を行った結果、化学組成のうち N 成分分率は 3 atomic %以上とした。また、Ar-GCIB をしながら XPS を行った結果、上記数値はほとんど変化しなかった。よって、低真空雰囲気下では N イオンドープ出現は可能となったと考えられる。

項目(５)については、前項目で作製した試料を JIS R 1703-2 のメチレンブルー分解試験を行った。未表面改質の試料と比較から色調変化が大きくなった結果から、可視光応答性の向上した光触媒特性の存在を見出すことができた。

以上の結果から、低真空雰囲気下でのプラズマ表面改質において、アナターゼ型酸化チタン皮膜に N イオンドープによる応答性光触媒特性の発現の可能性を見出したところであるが、コロナ禍ならびにその後の病気療養での研究活動停滞もあって水素発生現象の発現まで辿り着けていない。今後とも改善研究を実施していく予定である。

（問合せ先　柴原正文）

〔重点領域研究〕

業務プロセス改善におけるデジタルヒューマン技術の活用

平田一郎，福井　航，森　亮太，南斉亮佑，後藤泰徳，安東隆志

1　目的

製造業の作業現場では、作業効率化によるコスト削減や納期遵守が求められてきた。作業者は標準時間での作業達成を求められるが、それが原因で腰痛、腱鞘炎などの慢性疾病になり身体負荷がかってしまう。また雇用者側においても、労働衛生の観点から「作業者の身体負担を軽減すること」が重要となってきているが、身体負荷を分析する方法が少ないことから改善提案はあまり行われていない。さらに、ベテラン作業者の高齢化による技能伝承が課題となっており、ベテランの作業姿勢や技能をデータ化して若手作業者に伝承する方法が求められている。人間の身体負荷を定量化し、効率と身体負荷の双方を考慮した最適な作業動作を設定することができれば、雇用者と作業者共に納得できる作業計画を実現できる。

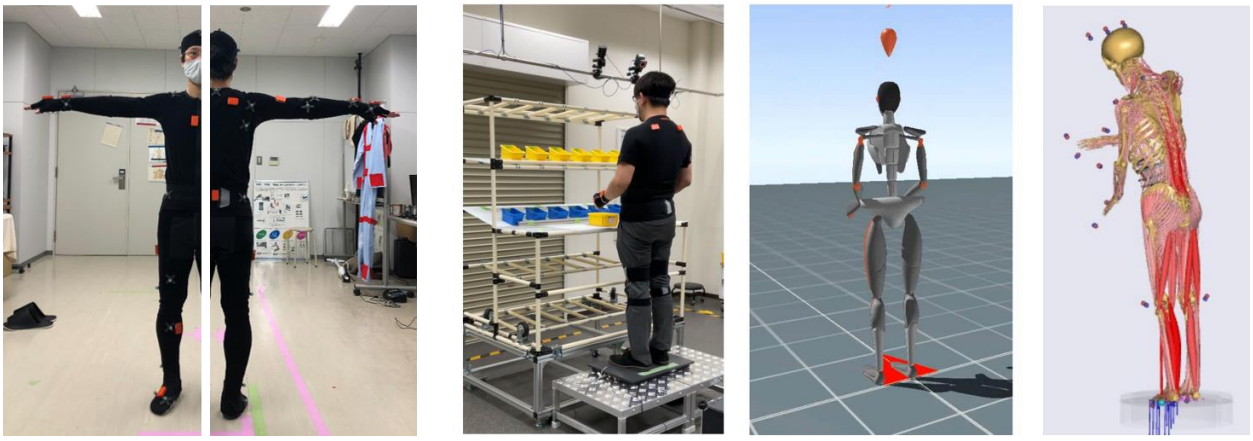
以上の背景により、本研究では「人の動作」や「技能」をデジタルヒューマン技術によりデータ化することにより「作業負荷の軽減」と「作業の効率化」を両立させた業務プロセスの改善を行う方法について検討した。今回の研究では、作業中の動作をモーションキャプチャにより計測してデジタルヒューマン（筋骨格シミュレーションモデル）に反映させ、作業姿勢や作業中の身体負荷について分析した。最終的には、デジタルヒューマン技術により分析した結果をもとに、「最適な作業スペースやレイアウトの提案」を行いながら、レイアウトの変更前と変更後の作業効率を画像解析に分析して作業効率についても分析可能なシステム構築を目指している（図 1）。

図 1　研究の概要（業務改善プロセス）

2　実験方法

2.1　概要

モーションキャプチャで計測した人の作業動作について、動力学シミュレーション可能なデジタルヒューマンにより作業負荷を分析した。今回の実験では、セル作業における部品箱からのピッキング作業を題材にした作業動作計測を行った。具体的な計測動作として、右手に工具を持った状態で、左手で部品箱からピッキングを行うものとした。デジタルヒューマン解析から代謝エネルギーを算出し、フォースプレートにより重心動揺を計測して比較した。動作計測は IMU 型モーションキャプチャシステム（MVN Awinda, XSENS）を使用し、計測した動作データをもとに筋骨格シミュレーション（Anybody、株式会社テラバイト）を用いて代謝エネルギーを算出した（図 2)。



IMU センサの貼付位置　　実験環境　　Xsens　　Anybody

図 2　実験概要

2.2　作業環境

作業台の高さを 3 種類（Low685cm、Mid885mm、Hi1185mm）設定し、部品箱はセルの前方に 1 列 6 個で 2 段設定した（図 3)。作業速度の基準としてメトロノームを使い毎分 80 回、毎分 100 回の 2 パターンのリズムで動作を行った。身長 181cm、体重 95Kg の実験協力者の作業動作を計測した。

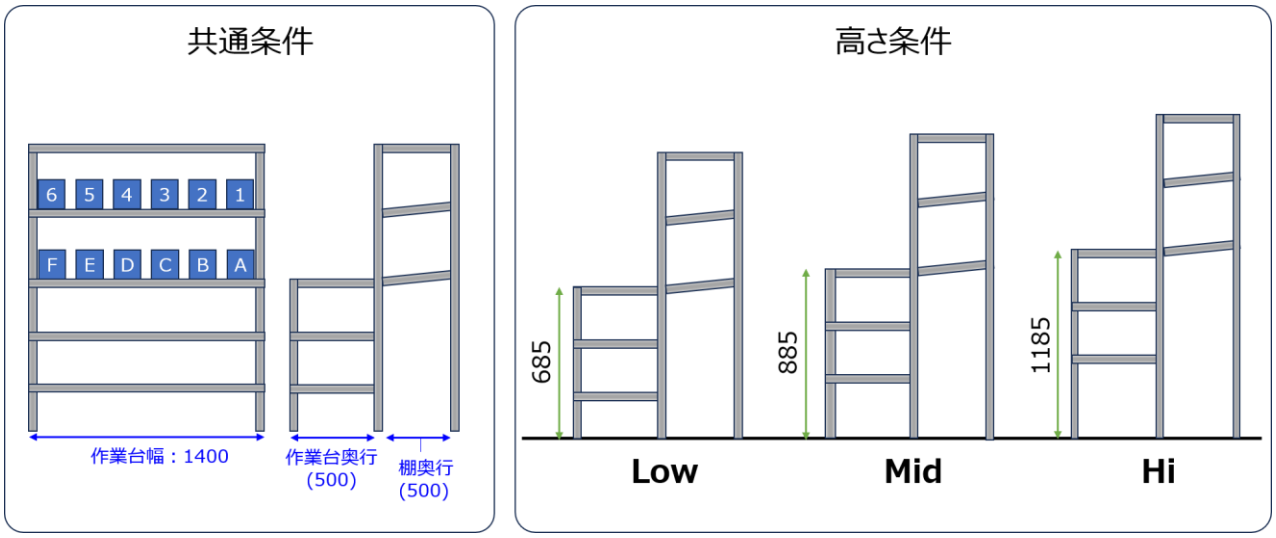


図 3　作業環境

3　結果と考察

代謝エネルギーの比較結果について図 4 に示す。左図が毎分 80 回で作業台の高さを変えた場合の比較、右図が毎分 100 回で作業台の高さを変えた比較結果である。また、各代謝エネルギーを上半身と下半身に分けて比較しており、青（左側）が上半身、オレンジ（右側）が下半身を示している。毎分 80 回の作業速度においては、Mid の作業高さの時が最も消費カロリーが低く、Hi の時の消費カロリーが最も高いことがわかった。毎分 100 回の作業速度では、Low の高さの時が最も消費カロリーが低いことがわかった。以上により、身体不可は作業台の高さだけでなく、作業速度にも影響を受けることが考えられる。上半身と下半身の観点では、どちらの作業速度においても上半身のほうが下半身よりも大きい傾向にあることがわかった。しかし Hi の作業高さでは、両者の速度で下半身の方のエネルギー消費が大きいことが明らかになった。Hi の高さにおいては、下半身を伸ばして作業する必要があったため、このような結果となったことが考えられる。

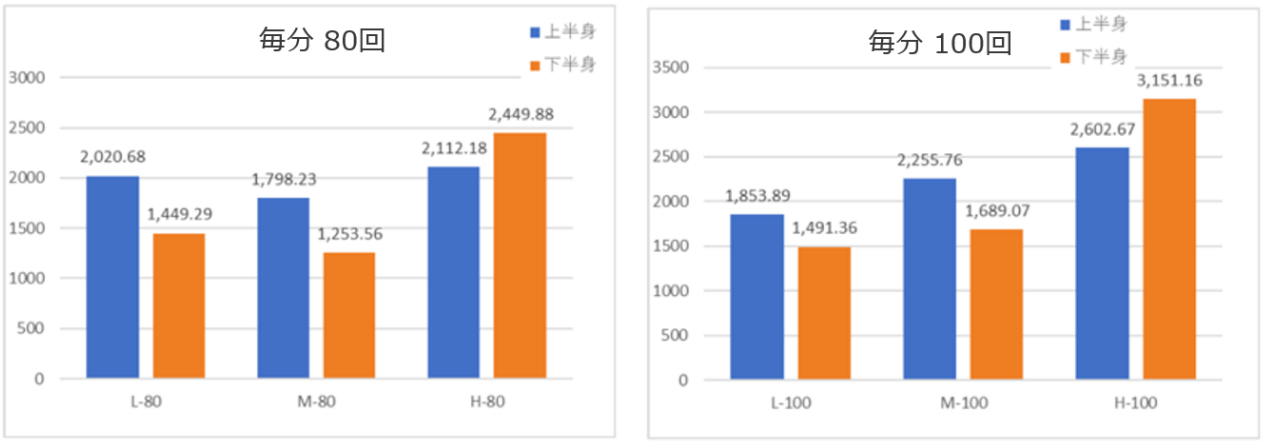


図 4　代謝エネルギーの比較

4　結論

本研究では、「人の動作」や「技能」をデジタルヒューマン技術によりデータ化することにより「作業負荷の軽減」と「作業の効率化」を両立した業務プロセスの改善を行うための実験として、作業台の高さと作業速度を変えた場合の違いについて、代謝エネルギーと重心動揺から比較した。今後はデータを増やして AI 活用や最適化計算による最適動作提案方法を検討し、本手法の実用化を目指す [1)]。

謝　辞

本研究の実験は、川崎重工業株式会社技術開発本部システム技術開発センターで実施致しました。実験にご協力いただいた川崎重工株式会社技術開発本部システム技術開発センターシステム基盤技術開発部特別主席の志子田繁一様に感謝いたします。

参考文献

1）志子田繁一，福井航，森亮太，平田一郎，南斉亮佑，安東隆志，デジタルヒューマンを活用した最適作業動作の提案，日本人間工学会第 65 回大会, 1D1-5, 2024

（問合せ先　平田一郎）

〔経常研究 A〕

天然ゴムの架橋を活用した皮革の仕上げ技術開発

鷲家洋彦

1　目的

銀磨り革の製造工程において、銀面をサンドペーパーでバフ掛け後、合成樹脂を含浸させることで銀面を締める工程がある。皮革業界で多用されている合成樹脂の成分はウレタン、アクリルなどの樹脂に偏り、その多くが化石燃料に由来する。皮革産業においても SDGs の目標達成に向けた積極的な取り組みが求められている。令和 4 年度の技術改善研究にて、カーボンニュートラルな材料として期待される天然ゴムを皮革の仕上げに利用した研究を行った。液状の天然ゴムを添加した皮革用仕上剤を革に塗り込んで仕上げ革を製作した結果、その浸透効果により革の機械的物性が向上し、特に腹部の引裂強さの向上が顕著であった [1)]。一方、天然ゴムは粘着性が高く、仕上げ工程上の阻害要因が指摘されている。本研究では、上記成果の実用化を目指し、皮革用仕上剤に含まれる天然ゴムの粘着特性を加硫によって制御することを目的とした。

2　実験方法

2.1　測定用試料の作製

液状天然ゴムは粘度 75 mPa･s で全固形分 62 %のものを用いた。加硫剤の硫黄、および加硫促進剤のジメチルジチオカルバミン酸亜鉛は工業用試薬を用いた。液状天然ゴムおよび加硫剤をミルブレンダーに入れ、5 秒間撹拌することによってゴムコンパウンドを作製した。基本配合は液状天然ゴム 200 mL、硫黄 2.48 g、加硫促進剤 1.24 g とした。100 °Cのギアオーブン（東洋精機製作所製 A45A2）内で所定の時間加熱し、無圧状態でゴムコンパウンドを加硫させ測定用試料を得た。

2.2　粘着力の測定

タックテスター（東洋精機製作所製 HTC-1）を用いて、試料の粘着力を測定した。接触子はアルミ製 R リングを使用し、測定条件は接触子圧着力 10 N、圧着時間 3 秒、測定回数 3 回とした。

3　結果と考察

ゴムコンパウンドの配合および試料の粘着力の測定結果を表 1 に示す。N120、E120 は加硫剤および加硫促進剤を含まない試料であり、V30、V60、V90、および V120 はそれらを含む試料である。配合の単位 phr は parts per hundred rubber の略であり、ゴムの固形分 100 g に対する配合量である。未加硫の試料 N120 の粘着力は 2.2 N であった。一方、N120 に実用配合用の浸透剤（2-エトキシエタノール）を添加した E120 の粘着力は 3.4 N であった。浸透剤の沸点は 135.6 °Cであり、100 °Cの加熱処理条件では天然ゴム中に浸透剤が残留する可能性が高い。クロム鞣し革の耐熱温度を考慮すると、100 °C以上で熱処理することは困難である。加硫剤を添加せずに粘着力を低下させるためには、浸透剤の添加量を減らす、または他の浸透剤を選択する必要がある。

一方、加硫剤を含む V30 の粘着力は 0.6 N であることから、N120 と比較すると天然ゴムの加硫によりその粘着力が低下したと考えられる。V30 より加熱時間を延長した V90 と V120 の粘着力はそれぞれ 1.6 N と 1.9 N であり粘着力は増加した。加硫が進行すると粘着力は低下するはずである。それにもかかわらず粘着力が増加したのは、加熱時間が長いため天然ゴムが軟化する加硫戻りが起こったと考えられる。ゴムの加硫によって、天然ゴム表面の粘着力を低下させることはできるが、加硫戻り

の小さい配合または加熱時間を最適化する必要があることがわかった。

表１　ゴムコンパウンドの配合および粘着力

試料	配合（phr：ゴム重量100に対する各種配合剤の重量部）				加熱時間（分）	粘着力（N）
	天然ゴム固形分	硫黄	加硫促進剤	浸透剤		
N120*	100	−	−	−	120	2.2
E120*	100	−	−	7.1	120	3.4
V30	100	2	1	−	30	0.6
V60	100	2	1	−	60	0.7
V90	100	2	1	−	90	1.6
V120	100	2	1	−	120	1.9

* ボルテックスミキサー(VTX-3000L)でコンパウンド作製

4　結論

天然ゴムの粘着特性を制御するため、加硫剤を添加した試料を作製した。実用化に向け、試料の粘着力を低下させることが重要である。加硫剤を添加せずに試料の粘着力を低下させるためには、浸透剤の添加量を減らす、または他の浸透剤を選択する必要がある。加硫剤を添加すると、試料の粘着力は低下したが、加熱時間を長くすると試料の粘着力は増加した。加硫剤を添加する場合、最適な加熱時間を決定し、同時に浸透剤の種類と量を最適化する必要があることが明らかになった。

参考文献

1）https://www.hyogo-kg.jp/download/publish/report_32/rep32-s25.pdf

（問合せ先　鷲家洋彦）

〔経常研究 B〕

クロム鞣し革のクロム含有量迅速判定に関する検証

山岸憲史

1　目的

クロム鞣し革の製造では、鞣し工程が終わったウエットブルー(WB)の段階で中間検査としてクロム含有量の測定が行われ品質管理されている。測定は JIS 等に定められた方法で実施されるが、１週間程度掛かるのが現状である。そこで、WB のクロム含有量を短時間で測定し、即時に品質判定することを目的として、蛍光 X 線分析装置を用いた迅速判定法を検証した。

2　実験方法

工業技術センターが保有する(株)島津製作所製のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置「EDX-900」（略記：EDX）を用いてクロム含有量が既知の WB を測定し、CrKα線の検出強度との相関を調べた。WB は湿潤な状態のままで測定するため、装置の測定ウィンド上にはマイラー膜を置きその回りを防水用テープで保護した上で測定した。また、クロム鞣し工程で使用したクロム処理水中の Cr 量も合わせて工程管理項目として測定する必要性があることから、液体試料用フォルダを用いてこれを分析し、定量分析値との相関を調べた。

3　結果と考察

JIS 規格に準じた湿式分析法により定量分析したクロム含有量２～５％の WB を EDX 装置にて分析し、計測された CrKα線の強度値をクロム含有量に対してプロットしたものを図１に示す。測定誤差によるバラツキも考察するため、日を変えて３回測定した結果を示している。全体的にややバラツキがあるものの WB の品質管理を行うには十分な相関が取れていることがわかった。事前に Cr 量を定量分析したクロム処理水を EDX で測定した結果を図２に示す。良い相関性が見られることから検量線を用いた定量分析も可能であると考えられる。

以上より、EDX を用いたＷＢおよびクロム処理水の測定は、試料の前処理が不要な上、１測定約２分という短時間で測定できることから、クロム鞣し工程の管理において、迅速な判定・評価を可能とするものと期待できる。

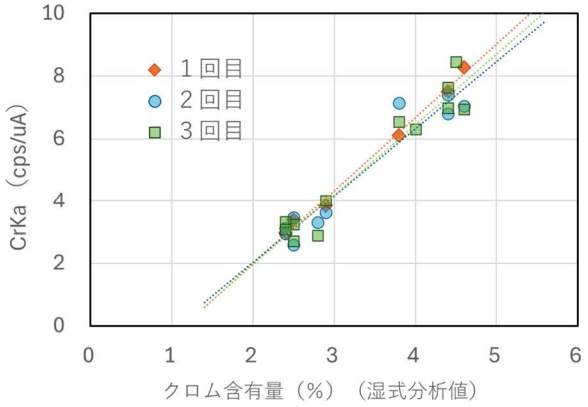


図１　EDX による WB のクロム含有量測定

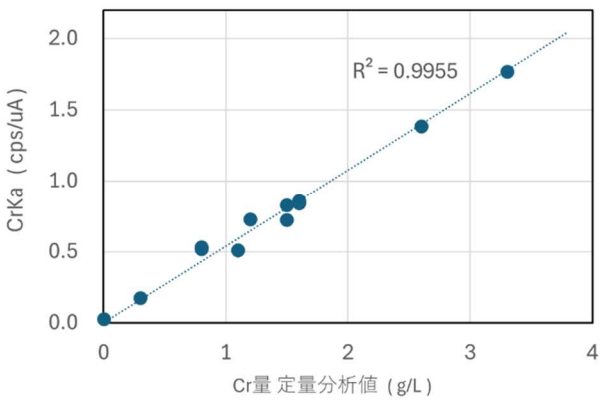


図２　EDX によるクロム処理水中の Cr 量測定

（問合せ先　山岸憲史）

〔経常研究Ｂ〕

セルロース系・ポリエステル混紡糸の非溶解試験による混用率の検討

佐伯　靖

1　目的

播州織は綿・ポリエステルあるいは再生セルロース・ポリエステル等の混紡糸が多く利用されている。これら混紡糸の組成比は、1成分を溶解して残差量を測定する溶解試験が一般的である。簡便な方法として、非溶解試験によるフーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)による全反射測定法(ATR)から得られるスペクトル比からポリエステル混用率の検量線作成を行った。

2　実験方法

混用率の異なる綿・ポリエステル混紡糸(ポリエステル比率：約30％～70％)のFT-IR分析(Nicolet iS10 Thermo Fisher Scientific㈱製)を行い、綿、ポリエステルそれぞれに特有のスペクトピークからピーク面積比を算出し、JIS L1030-2における混用率との相関性を検討した。

3　結果と考察

FT-IR分析から得られたポリエステル(エステルC=O伸縮1713cm-1、ベンゼン環C－H面外変角723cm-1)、綿(ヒドロキシ基O－H伸縮3316cm^{-1})のスペクトピーク面積を算出し、ポリエステル：綿のペクトルピーク面積比を表1に、1713/3316の相関図を図1に示した。

表1　赤外分光吸収スペクトルのピーク面積比

ポリエステル比率(%)	ピーク面積比		
	1713/3316	1713/661	723/661
0	0.0002	0.013	0.022
32.3	0.022	1.219	2.744
41.2	0.152	10.552	8.134
56.2	0.234	10.662	7.071
56.7	0.312	13.945	7.904
67.6	0.516	25.288	17.078
70.3	0.585	37.693	22.801
100	29.121	3589.5	3188.0

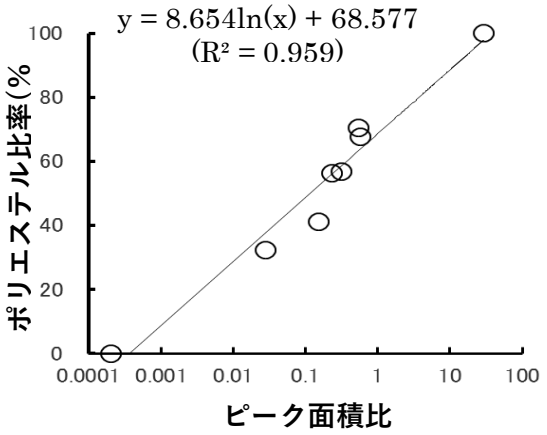


図１　1713/3316ピーク面積比の相関性

1713/661の検量線及び相関性は：y = 6.072ln(x) + 36.949 (R^2 = 0.925)、723/661の検量線及び相関性は：y = 8.2636ln(x) + 33.789 (R^2 = 0.955)であり、検量線としての相関性0.99以上はなかった。

4　結論

ポリエステルの(1713 cm-1) と綿(3316cm^{-1}および661 cm^{-1})とのピーク面積比から混紡糸のポリエステル比率が約30％～70％の範囲で相関性が0.96であり、検量線としては、不十分であったが、簡易的な混率の目安として利用可能である。

（問合せ先　佐伯　靖）

〔経常研究 A〕

生地の花粉対策加工評価法

中野恵之

1　目的

近年、コロナウイルス感染における飛沫 [1)]や花粉、ハウスダスト等によるアレルギーなど空気中における微細物質が様々な問題を起こしている。そこで、花粉対策に着目し、生地からの石松子の脱落をパーティクルカウンターで計測して花粉対策加工（撥水加工・糊付加工）の有無で異なる数値が得られる評価法を検討 [2)]した。将来的には花粉対策加工における品質管理や商品開発への提案に役立てることを目的とする。

本年度は、花粉対策加工評価法開発として生地からの石松子の脱落をパーティクルカウンターで計測する手法で、綿生地での撥水加工・糊付加工有無による差を評価 [3)]した。

2　実験方法

2.1　疑似花粉について

図 1 に実験に用いた疑似花粉の電子顕微鏡写真を示す。疑似花粉 1 個の大きさとしては直径 20μm ほどであるが、その表面には、より小さな球状物も確認できた。大きなものはすぐに落下するが、この小さな球状物が空中に浮遊しアレルギーを起こしている可能性もあると思われた。

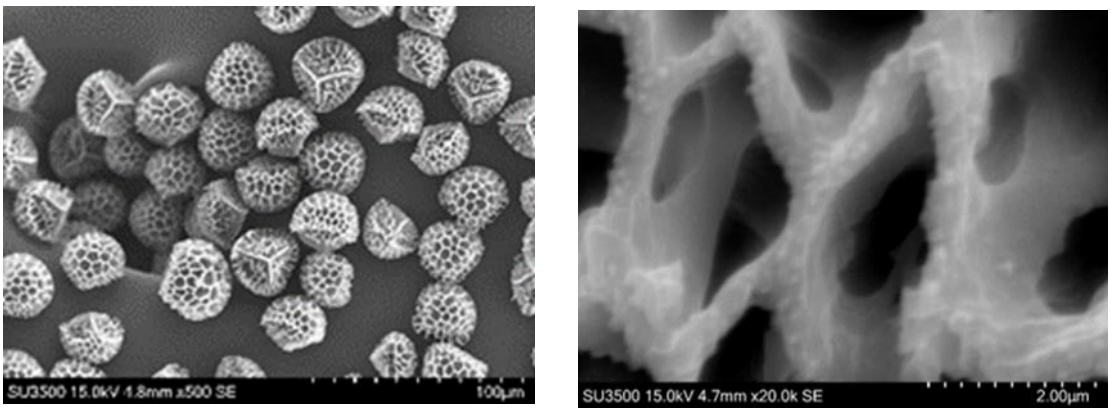


図 1　疑似花粉の電子顕微鏡写真

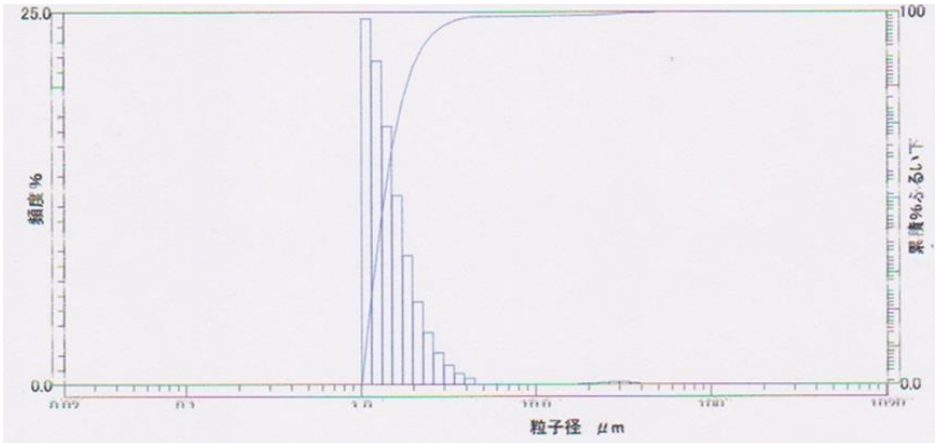


図 2　疑似花粉の光散乱粒度測定結果（個数表示）

図２に疑似花粉の光散乱粒度測定による個数表示結果を示す。電子顕微鏡観察では直径 20μｍほどの疑似花粉が確認されたが、個数表示による粒度分布測定においては、１～10μｍの範囲で多く測定された。この結果から疑似花粉には多くの微小粉体が含まれていることがわかった。

２.２　疑似花粉の生地への付着方法

図３に生地試料の作成方法を示す。生地の縦横方向に 1.98×10^{-4}N の張力を与えた状態で、３D プリンターで作成した内径６cm の円枠に接着した。

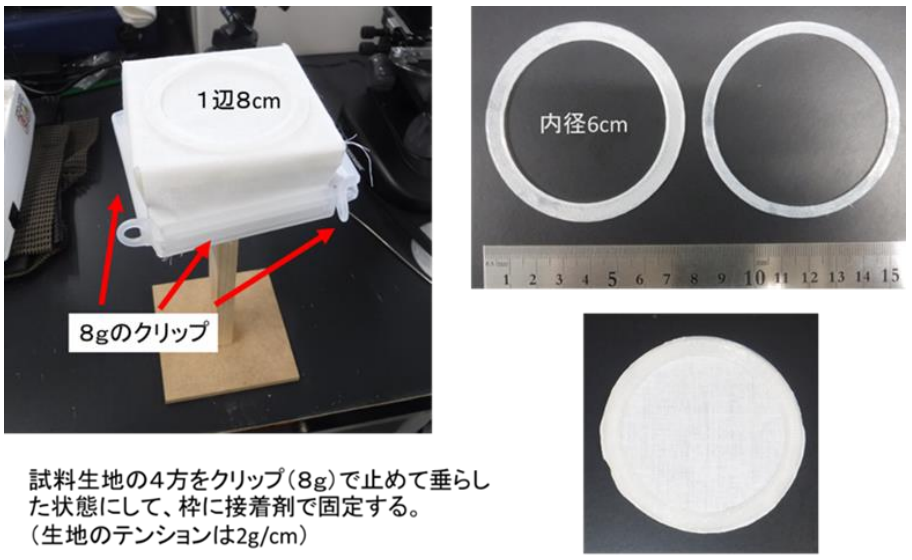


図３　生地試料の作成方法

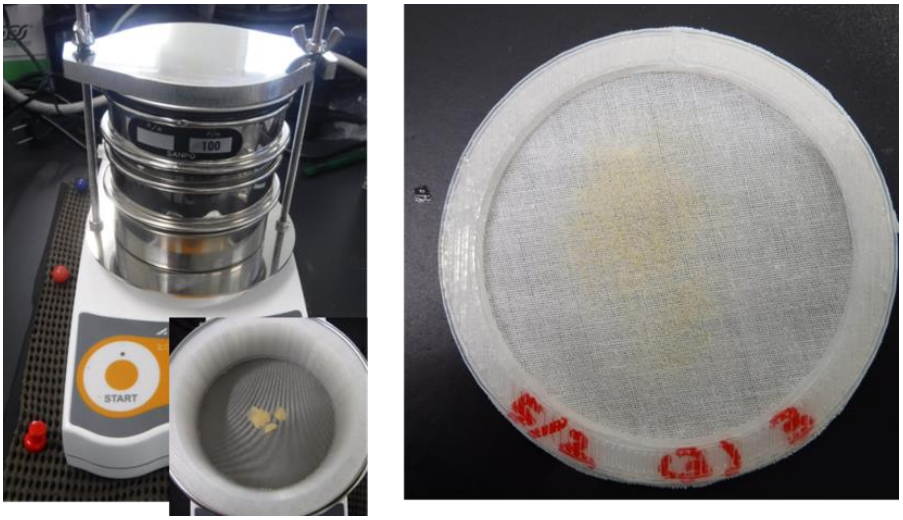


図４　生地への疑似花粉付与方法

図４に生地への疑似花粉付与方法を示す。疑似花粉の生地への付着は、ミニふるい振とう機（MVS-1　アズワン）を用い、回転数 2500rpm、高さ２cm、使用振るい　100μm、疑似花粉量 0.01g、作動時間 10 分で調整した。黄色部が疑似花粉を表すが、広がっていることを確認した。

2.3　花粉対策評価法装置の概要

図５及び図６に花粉対策評価法装置の概要と写真を示す。フィルター装置等を稼働させて、装置周辺はクリーンな状態にした。試験試料上部の筒の横に風速計を取り付け疑似花粉を付けた生地（６種）を下向きにセットし、ステンレス丸棒（直径 4mm、長さ 284mm、重量 27.54g）を高さ 10cm から試料中央に落下させた。内部の風速を試験生地付近にて 0.01m/s に調整し試験を実施した。脱落する粒子の計測は、パーティクルカウンターを用いて粒径 0.3～10μm 範囲における各値１分間の積算にて計測した。

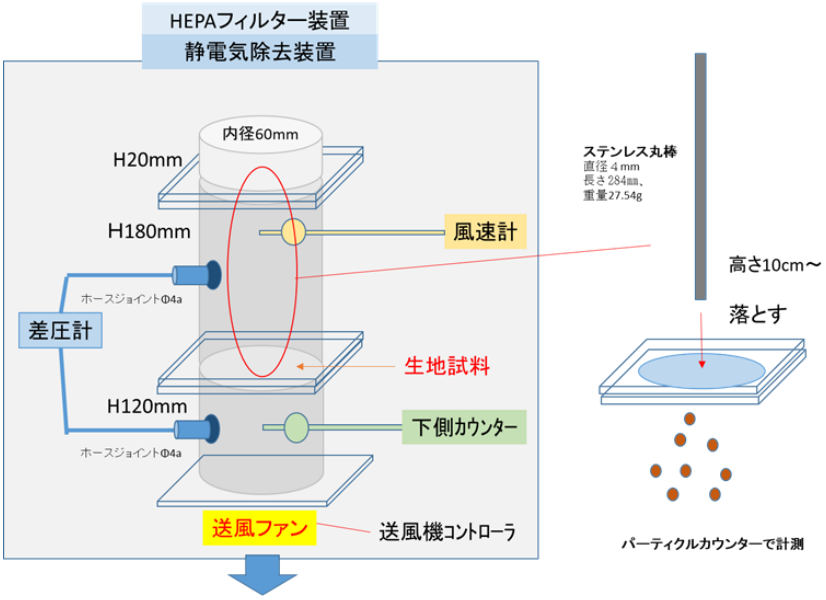


図５　花粉対策評価システムの概要

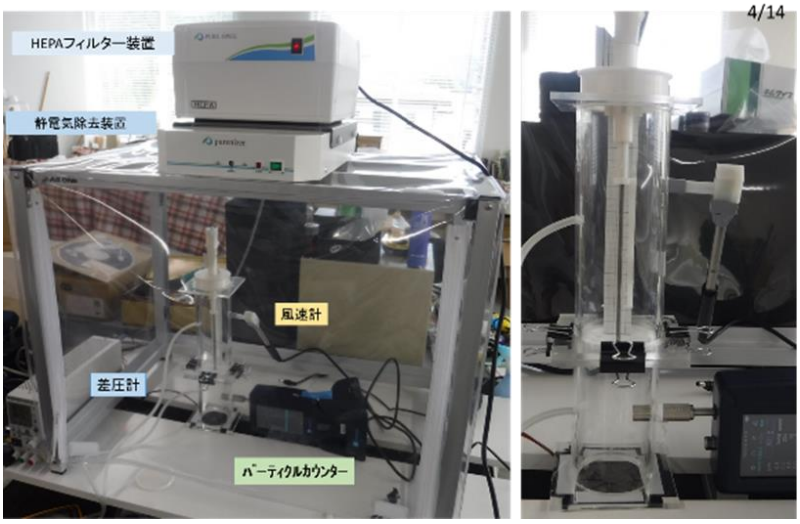


図６　花粉対策評価装置の写真

4.3　綿生地への撥水加工及び糊付処理方法

撥水加工は一般的に防汚加工としても用いられているため、花粉の脱落性向上を期待して施した。また、糊付け加工は、襟元等に良く利用されるため試験対象とした。生地への撥水加工は、撥水剤のパラシリコン SY-30E（大原パラヂウム化学㈱製）１％及びキャタリスト KZ（大原パラヂウム化学㈱製）0.5％溶液に含浸し 105℃で乾燥した後、130℃にて２分処理した（図７参照）。綿生地への糊付処理は、ＰＶＡ（ポリビニルアルコール）液（㈱モリトク製）をＰＶＡ濃度１％に調整後、含浸し 105℃で乾燥した（図８参照）。

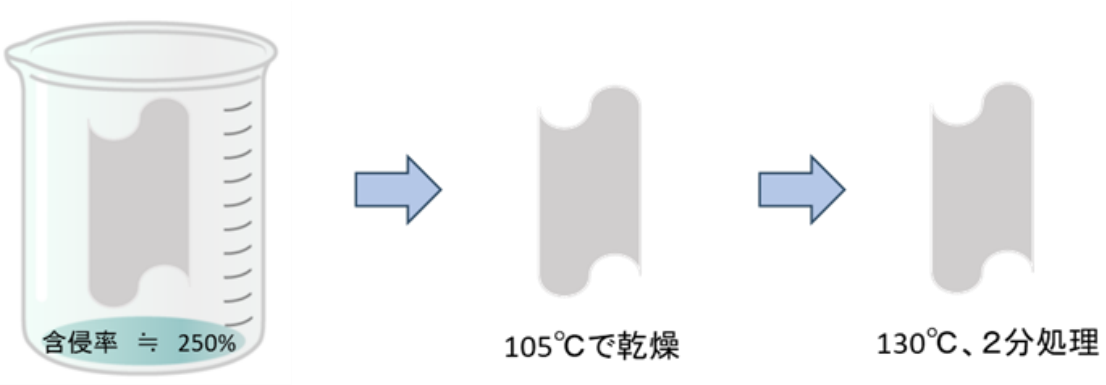


図７　生地への撥水加工法

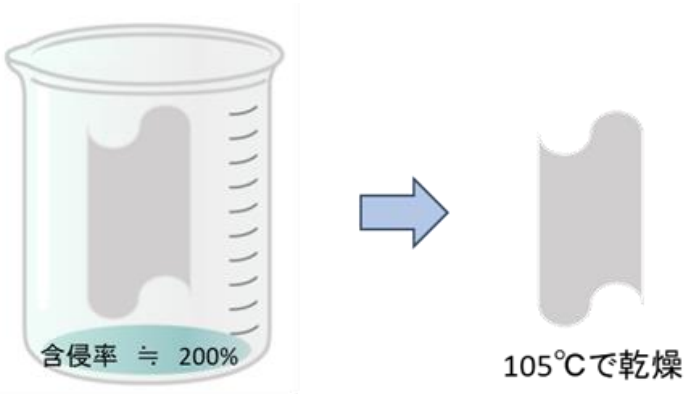


図８　生地への糊付処理法

3　結果と考察

図９に撥水処理布を、図 10 にＰＶＡ処理布の 10μm 計測における打撃 10 回計測総量に対する打撃回数と付着率の変化を示す。生地はカナキンとオックスを用いて組織の違いによる影響も確認した。グラフが情報に表示される結果が、疑似花粉が生地から離れやすいと推測される。

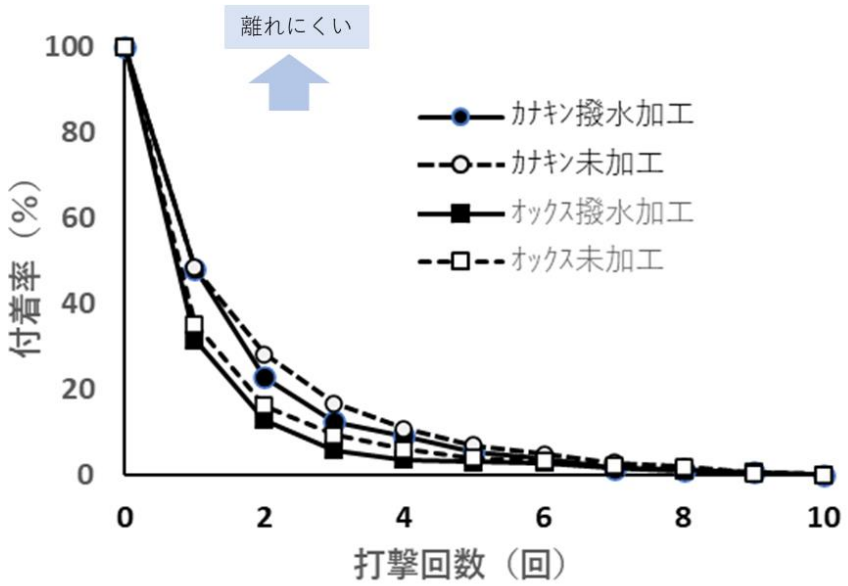


図９　撥水処理試料の打撃回数と付着率変化

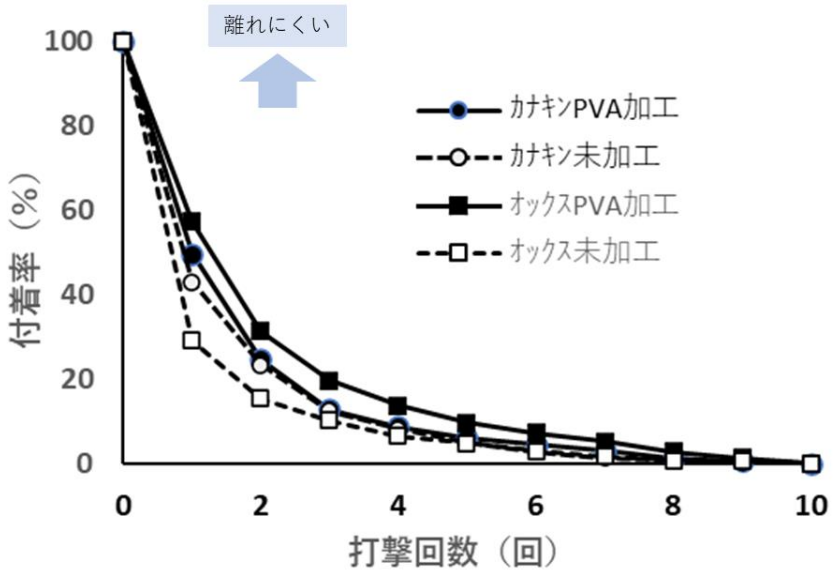


図 10　PVA 処理試料の打撃回数と付着率変化

この結果から以下のことが推測できた。

1）撥水処理は、疑似花粉を離しやすい傾向がわかった。

2）ＰＶＡ処理は、疑似花粉を保持しやすい傾向がわかった。

3）カナキン生地よりオックス生地のほうが疑似花粉を離しやすいことを再確認した

以上のことから、花粉加工として樹脂加工の撥水処理及びＰＶＡ処理を施した試料を測定し各加工による花粉脱落性傾向がわかった。また織組織の違いも測定できた。

4　結論

花粉対策加工評価法開発として生地からの石松子の脱落をパーティクルカウンターで計測し生地の違いで異なる数値が得られる評価法を検討した結果、撥水処理は、疑似花粉を離しやすい傾向がわかった。

２）ＰＶＡ処理は、疑似花粉を保持しやすい傾向がわかった。

３）カナキン生地よりオックス生地のほうが疑似花粉を離しやすいことを再確認した

以上のことから、花粉加工として樹脂加工の撥水処理及びＰＶＡ処理を施した試料を測定し各加工による花粉脱落性傾向がわかった。また織組織の違いも測定できた。

参考文献

１）　中野恵之，繊維学会予稿集，Vol.76，No.2，（秋季研究発表会）2C10（2021）
２）　中野恵之，繊維学会予稿集，Vol.77，No.2，（秋季研究発表会）1E08（2022）
３）　中野恵之，繊維学会予稿集，Vol.78，No.2，（秋季研究発表会）2J08（2023）.

（問合せ先　中野恵之）

〔経常研究 A〕

パイナップル葉繊維の高混紡織物の試作研究

藤田浩行

1　目的

これまでの研究で、酵素処理で分繊化したパイナップル葉繊維と綿繊維からなる試作紡績糸をよこ糸とした織物は作製できた。しかし、硬いパイナップル葉繊維の特性から紡績ムラが大きくなり、極めて撚りが甘く強力の低い箇所が多数存在することによる、たて糸切れの頻発や非常に多い毛羽に伴いヘルドや筬などへの絡みによる糸切れ等が発生し、たて糸として使用することは実用上不可能であった。

一方、パイナップル葉繊維の活用拡大や織物の差別化において、たて糸へ活用できることは非常に重要である。そこで本研究は、昨年度の経常研究にて試作した糸をたて糸へ適用できる加工技術を開発する。当所のシーズ技術である、炭素繊維複合糸の製造技術 [1)]を上記糸へ加工することで、たて糸への利用を実現させ、パイナップル葉繊維の高混紡織物の開発を目的とした。

2　実験方法と結果

2.1　試作紡績糸の強伸度とたて糸使用時の糸切れ発生

図 1 は、昨年度試作したパイナップル葉繊維／綿繊維混紡糸（5 番手）の 50 回の強伸度の結果をプロットした図である。50 回の内 1 カ所極端に弱い箇所見られ、これは糸長 25m に 1 カ所存在する頻度となる。たて糸本数は織密度および織幅によるが数千本あり、糸に欠陥箇所が多いと実用上製織できない。図 2 は、織機でのたて糸の間丁が 1.2m とし、欠陥箇所が 25～1000m 毎に 1 カ所あった場合、間長内のたて糸総本数における欠陥箇所の総数を示したものである。欠陥箇所の頻度の低減つまり糸の品質が製織上非常に重要であることがわかる。

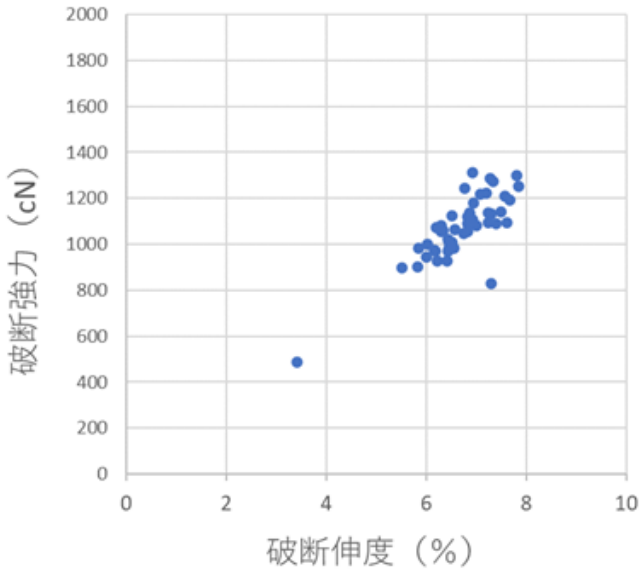


図 1　試作したパイナップル葉繊維／綿繊維混紡糸（5 番手）の強伸度の分布

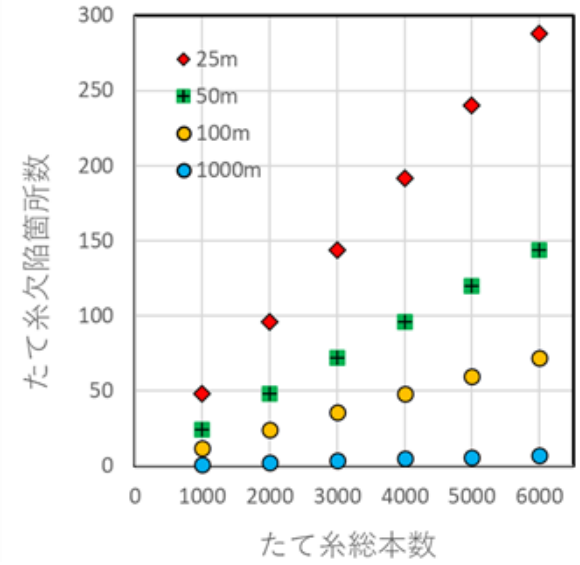


図２ たて糸の欠陥頻度と欠陥箇所の総数

２.２　試作紡績糸の欠陥改善

試作した紡績糸は、パイナップル葉繊維の可紡性の低さから均一に紡績できず、スラブやネップという極端に太い箇所が多数あった。特にスラブ箇所は撚りが不十分であるため極端に強力が低い。たて糸として使用し製織を試みたが、製織時の張力およびヘルドや筬における摩擦で糸切れを頻発した。そこで、当所のシーズ技術であるミシンを活用した糸への加工技術[1)]を用い、紡績糸へ水溶性 PVA 繊維を加工した。その結果、図３、４のように毛羽を大幅に抑えることができた。また、図５に加工前後の糸の強伸度の分布を、表１に平均値を示すが、強力の向上および極端に弱い箇所もなくなり、たて糸として用いることができた。なお、水溶性 PVA 繊維は製織後、熱水で溶解除去する。

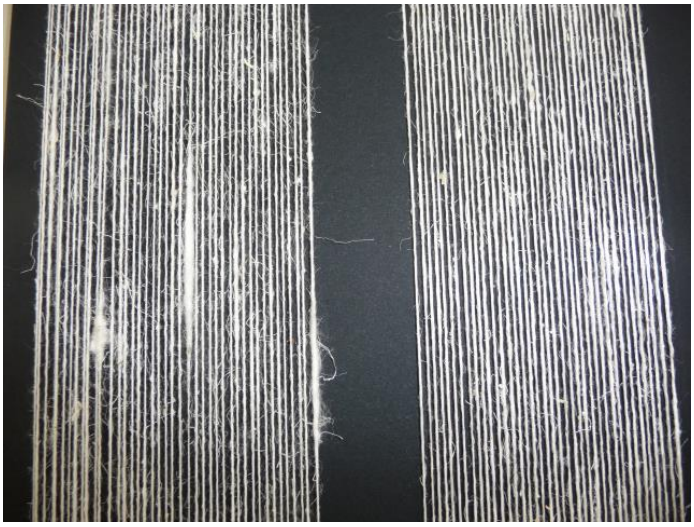


図３ 試作紡績糸への水溶性 PVA 繊維の加工による外観（左：未加工、右：加工後）

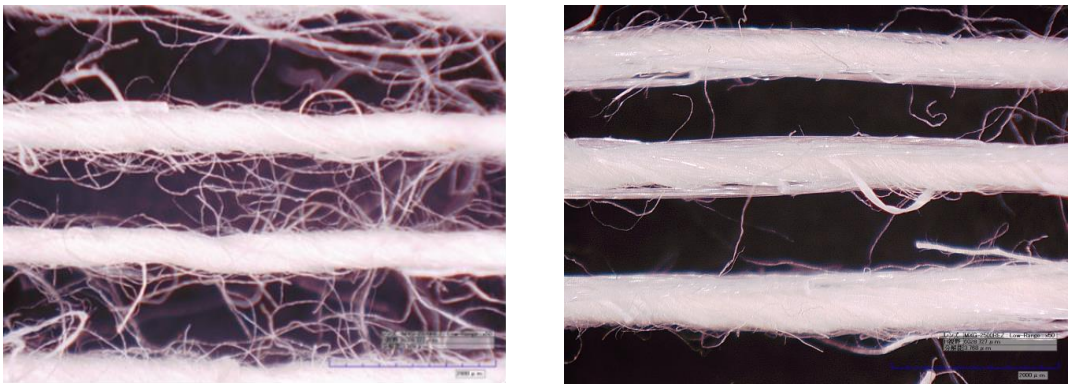


図４　水溶性 PVA 繊維の加工による毛羽低減（左：未加工、右：加工後）

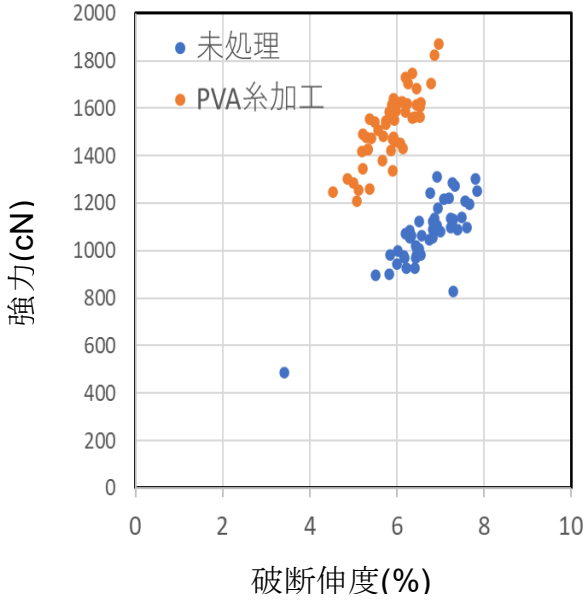


図５　水溶性 PVA 繊維の加工による強伸度の分布

表１　水溶性 PVA 繊維の加工による平均強力と平均破断伸度

	未加工糸	PVA 加工糸
平均強力(cN)	1071.7	1521.7
平均破断伸度(%)	6.7	5.9

２.３　製織実験

上記のように製織性を改善した糸をたて糸に用いて、試織を実施した。たて糸は図３に示す生成の糸を用いたが、よこ糸は精練漂白（図６）した後、反応染料により７色に染色した糸を用いた（図７）。なお、たて糸の規格は表２のとおりである。試織は、図８に示す組織およびよこ糸を縞割設計し、試織した。図９に試織織物の一例を示す。なお、試織内容および織物については、日本繊維機械学会第 77 回年次大会のポスターセッションにて展示発表を行った[2)]。

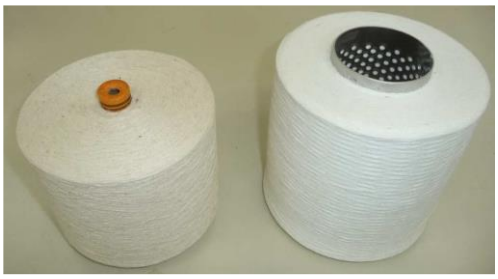


図６　よこ糸の精練漂白（左：生成、右：精練漂白）

図７　反応染料により染色した糸

表２　たて糸の規格

たて糸	Pine(50)/綿(50)　PVA 加工糸
密度（本／インチ）	30
織幅（インチ）	20

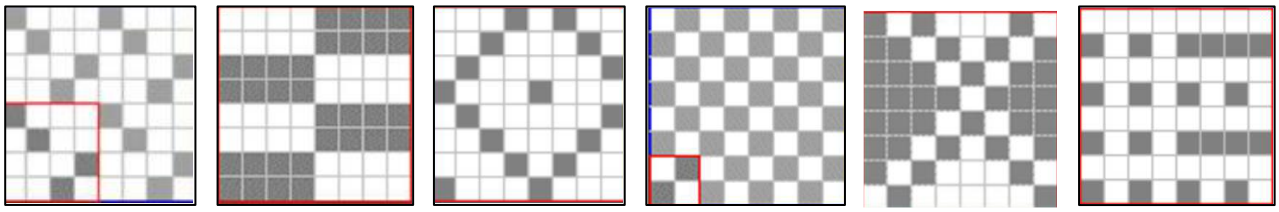


図８　試織に用いた織組織

図９　試織織物の一例

3　結論

パイナップル葉繊維と綿繊維からなる紡績糸の織物開発において、パイナップル葉繊維の特性を活かした開発には混紡率向上が必要あり、たて糸へ使用できることが不可欠である。しかし、上記紡績糸は、パイナップル葉繊維の低い可紡性から紡績ムラに伴う低い強力の箇所が多く、たて糸として使用すると糸切れが頻発して実用上使用できなかった。

そこで、本研究では水溶性 PVA 繊維を試作紡績糸へミシンで巻縫加工することにより、強力向上や毛羽ふせなどの糸欠点を改善させることができた。その結果、加工した糸をたて糸として用い、様々な組織および柄の織物を試織することができた。

謝辞

本研究の遂行にあたり、（株）フードリボンの関係者に深く感謝申し上げます。

参考文献

1）藤田浩行, 複合糸の製造技術とテキスタイル・プリフォームから作製する熱可塑性樹脂複合材料の開発, 繊維機械学会誌, 67(1), 2014, pp35-40.

2）藤田浩行他, “パイナップル葉繊維の可紡性向上と試作紡績糸による織物開発”, 日本繊維機械学会第77回年次大会研究発表論文集, pp2-3 (2024)

（問合せ先　藤田浩行）

〔経常研究 B〕

深層学習による筋負荷解析の汎用化およびリアルタイム化

福田　純，福井　航，平田　一郎

1　目的

近年、ユーザーを第一に据えて製品の設計を行う「人間中心設計 [1)]」の考え方が広まっている。人間中心設計においては、ユーザーの使いやすさを定量的に評価する必要があるが、その評価指標の一つとして、筋負荷量が挙げられる。筋負荷量の算出の際には、筋電位を取得するが、この手法では製品が使用される現場環境での検証が難しく、人間中心設計の思想に適合しない。そこで、本研究では、カメラ動画のみ用いてデータを取得し、機械学習を用いて筋電位を予測する。これにより、任意環境で汎用的に使用可能かつリアルタイムな筋負荷の定量化が可能になり、人間中心設計を行う際に非常に有用なツールを開発することができる。

2　実験方法

2.1　システムの全体像

本研究では、動作動画から筋電位の予測を行う。このため、動作動画を学習データとし、動画の取得と同時に測定した筋電位を正解データとする。この際、動画のデータをそのまま学習データとして用いるのではなく、深層学習を利用した姿勢推定技術により、関節の座標（キーポイント）を取得する。これらキーポイントが記録された時系列データを学習データとする。システムの全体像としては図 1 のようになる。

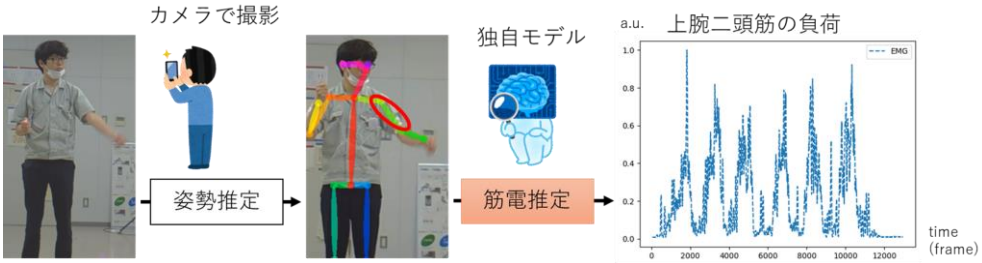


図 1　システムの全体像

2.2　モデルおよび筋電位計の選定

姿勢推定を行う AI は多くの種類のものが存在するが、今回我々は、精度が高く、複数人物の検出にも対応可能な、OpenPose[2)]を選定した。筋電位の測定には、クレアクト社 biosignalsplux を使用した。サンプリングレートは 1000Hz とした。筋電位計から得られる生データには、ノイズが多く含まれる上、正負の符号を持つ波形が測定される。今回我々が最も興味があるのは、波形の大きさであるから、符号は不要である。そこで、生データの絶対値を取る整流処理および、移動平均の算出（ウィンドウサイズ 50）による、ノイズの除去を行った（ノイズ除去誤の信号サンプルは図 1 の通り）。

2.3　動作取得実験

動作を取得する実験においては、被験者は 1 名とし、20 回の動作測定を行った。筋電位の測定部位は SN 比が良好と見られる、上腕二頭筋とした。上腕に筋電計を装着したまま、RGB カメラにより動画を撮影し、後処理として OpenPose で姿勢推定を行った。なお、本研究においては、特定の動作の指定は行わず、自由に上腕を運動させた。これは、将来的な設計の現場に対応できるよう、汎用性を

高めるためである。動作測定の開始・終了について、動画の撮影と筋電位の測定とで同期させなければならないが、これは動作開始時および終了時にライトを点灯させることで実現した。また、動作動画のフレームレートと、筋電位の測定フレームレートは一致しない。そこで、スプライン補完によるアップサンプリングを OpenPose で解析した時系列データに施し、フレームレートを 1000Hz に統一した。これにより、学習データ（OpenPose による画像中の間接座標のデータ）と、筋電位の測定結果が、各フレームにおいて 1 対 1 で対応するようになった。

機械学習においては、シャローラーニングと呼ばれる伝統的な手法とディープラーニングと呼ばれる表現力の高い手法が存在する。今回我々は、以下のモデルを選定し、筋電位の予測を試みた。①Linear Regression（線形回帰） ②Random Forest ③Gradient Boosting ④Dense 層のみ ⑤LSTM（長・短期記憶） ⑥Transformer Encoder。 1~3 はシャローラーニング・4～6 はディープラーニングに属する。1~3 のシャローラーニングにおいては、ハイパーパラメータ探索などは行わず、フレームワークで設定されたデフォルト値とした。4~6 のディープラーニングモデルの構造は図 2 の通りである。学習時のエポック数はおよそ 20 程度とした。5・6 の時系列データを扱うモデルにおいては、入力を 10 フレームのシーケンスに分割し、次の 1 フレームを予測するようにデータの加工を行った。その他のモデルにおいては、時系列を考慮せず、フレームごとに予測を行う。

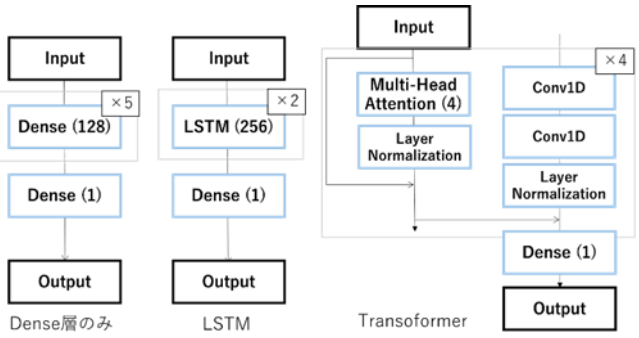


図 2　ディープラーニングモデルの構造

3　結果と考察

テストデータに対し、各モデルで予測を行った結果と、正解データ（実測の筋電位）を重ねたものを図 3 に示す。

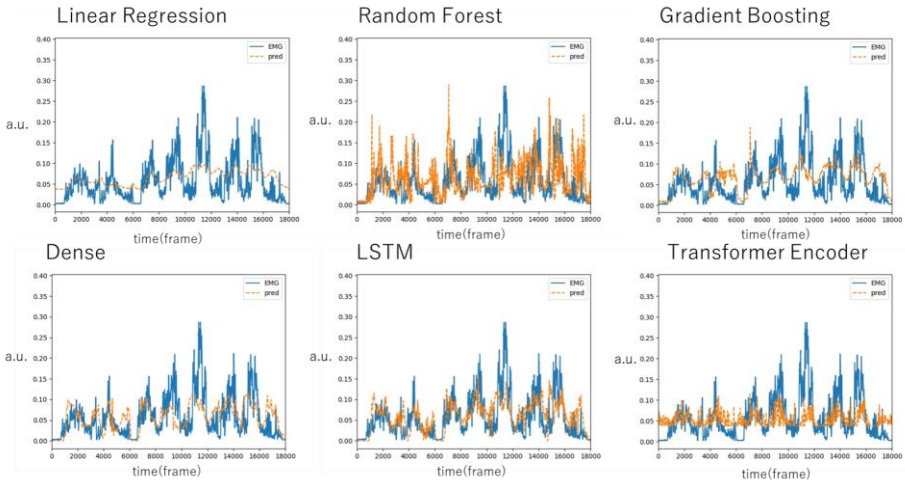


図 3　正解データ（青）とモデルごとの予測結果（橙）

図 3 に示されるように、定性的な評価（筋電位の時間的変化を追えているかどうか）においては時

系列上の前後関係を扱うことができる LSTM が最も高く、定量的な評価においても、MAE（平均絶対誤差）が 0.0344 と、誤差が最小となっている。

線形モデルにおいては筋電位の複雑なパターンが掴めておらず、モデルの表現力が足りていない。Random Forest においては、複雑なパターンは追えているものの、過学習しているような傾向が見られる。Gradient Boosting はシャローラーニングに分類されるモデル中では最も良い性能を示した。推論速度の要求によっては、選択肢の一つとなりうる。

Dense 層のみのモデルは高い表現力を見せているが、LSTM には及ばない。Transformer Encoder はそれらしい傾向を掴めてはいるが、余計なオフセットが出力されている。これは Transformer が全体的なパターンを捉えやすい一方で、個々のデータポイントの特性を見落としがちであるためと思われる。なお、どのモデルにおいても予測値が実測値よりも小さくなる傾向があるが、これは損失関数を調整することで、改善できる可能性がある。

4　結論

本研究では、任意環境下で測定が可能な、人間中心設計支援ツールの開発を目指し、姿勢推定 AI および独自モデルによる、筋電位のリアルタイム推定を試みた。複数のモデルを試行した結果、LSTM モデルが最も優れていることが分かり、その MAE は 0.0344 であった。筋電位の時間推移の大まかな傾向はつかめているものの、予測結果にはまだずれが大きい。特にピークを捉えきれていない傾向が全てのモデルで見られるが、これは今後の工夫により改善される可能性がある。

参考文献

1）ISO 9241-210:2010
2）Shih-En Wei and Varun Ramakrishna and Takeo Kanade and Yaser Sheikh, CVPR2017 pp. 1302-1310 (2017),

（問合せ先　福田純）

［経常研究Ｂ］

深層学習を利用した画像からの物体検出技術に関する研究

金谷典武

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、外観検査を自動化したいという要望がある。これらを実現する手法の一つとして、画像処理技術が利用されている。人工知能（ＡＩ）技術が 2012 年頃から急速に発展したことにより、画像処理技術や物体認識技術についても飛躍的な進歩があった。この飛躍的な進歩に対応するため、当センターにおいてもＡＩ技術に関する取り組みを行っている。本研究では、これまでの研究内容を継続し、深層学習による物体検出技術の研究を行った。

2　実験結果

令和２年度の研究開発で利用していた実験用プログラムの変数等を変更し、機械学習を行った。その後、学習させたニューラルネットワークのパラメータを認識用ソフトウエアに組み込み、物体検出の実験を行った。物体検出の一例として、Ｍ５ネジを自動検出した結果を図１に示す。図１は、長さ 8mm, 12mm, 20mm の３種類のＭ５ネジを検出した結果を示している。令和５年度に実施した物体検出の結果を、令和２年度に実施した実験結果と比較すると、ＡＩ判定の認識結果が低下するという現象が確認できた。この現象は過学習と考えられるが、現象を再確認するため、次年度も継続して実験を行う予定である。　（問合せ先　金谷典武）

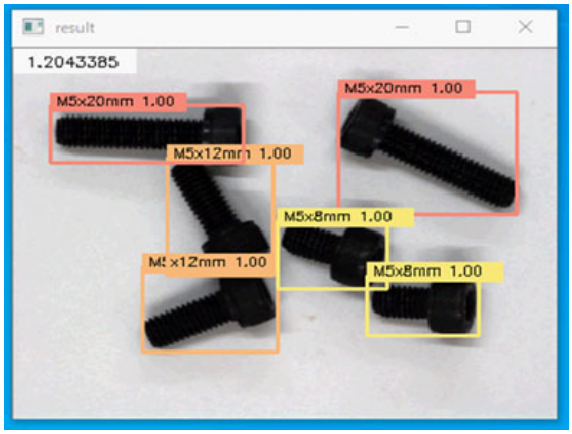


図１　物体検出実験の結果

〔経常研究A〕

ヒューマンセンタードデザインにおける時系列分析手法の検討

森　亮太

1　目的

ヒトを対象とした評価において、多くの被験者からのデータ取得は容易ではなく、効率的かつ効果的な分析方法が求められている。特に、作業計画や製品開発の初期段階では少数の被験者のデータをもとに、新しい作業動作や試作のデザインの効果を確認する必要があるため、被験者に対して介入を行い、その有効性を検証する実験手法の適用が妥当であると考えられる。このような場合、単一事例実験法が有効であり、介入の有無に基づくデータを取得し、その結果を比較することで効果を判断する。介入の効果を正確に評価するためには中断時系列分析[1)]が適用される。しかしながら、ヒューマンセンタードデザインにおける時系列データの効果的な分析モデルは明確ではない。そこで、本研究では、中断時系列分析に着目し、デザインの影響を統計的に検証する手法の有用性について検討した。

2　方法

本研究では、重量物の持ち上げ動作における作業台の適切な高さの検討を例として、2 つの異なる動作時の時系列データを対象として分析した。重量物の位置がヒトの重心動揺（前後方向の Center Of Pressure：以下、COP）や力学的負荷（関節トルク）に与える影響を中断時系列分析によって明らかにするため、1 番目は荷物を腰高さから持ち上げる動作であり、2 番目は荷物を床から持ち上げる動作とした。その際の被験者の時系列データから作業台高さ変更の影響を明らかにする。その変更を中断時系列分析における「介入」として捉え、外生変数または外因性成分として扱った。

統計解析では、時間を独立変数とし、介入の有無をダミー変数として回帰分析を行った。その際、Python で実装された、最小二乗法（Ordinary Least Squares regression：以下、OLS)、一般化最小二乗法（Generalized Least Squares regression：以下、GLS)、およびボックスジェンキンス法を用いた回帰モデル（Seasonal Auto-Regressive Integrated Moving Average with eXogenous variables：以下、SARIMAX）を COP データに適用し動作間の違いを明らかにする。また、因子得点化した関節トルクデータでも、同様のモデルを適用し介入が与える影響を評価した。

重心動揺の時系列データとしてフォースプレートを用いて COP を測定し、関節トルクは Xsens によるモーションキャプチャーデータから、DhaibaWorks[2)]を用いてデジタルヒューマンを生成し、その人体モデルの逆動力学演算を行い算出した。

3　結果と考察

COP データに対して、まずその定常性を確認するために拡張ディッキー・フラー（ADF）検定を行った。その結果、すべての時系列データが有意な水準で定常であることが確認された。次に、介入前後のデータに対して、外生変数として作業台の高さの変更を導入し、SARIMAX モデルによる回帰分析を実施した。分析の結果、介入前後の COP に対する変動が統計的に有意であることが示された。具体的には、外生変数に関連付けられた係数に対して有意差が認められ（$p < 0.05$)、作業台の高さ変更による COP の変動は偶然ではなく、介入による影響であると結論づけられた。また、残差の自己相関についても、ほぼ解消されたことから、モデルの適合度は十分に高いものと判断された。

これにより、作業台の高さを変更することで、被験者の重心動揺に明確な変化が生じることが確認された。特に、腰高さでの作業においては、床からの持ち上げに比べて COP の変動が小さいことが示

された。この結果は、作業台の高さがヒトのバランス保持に及ぼす影響を定量的に評価する上で、重要な知見を提供するものである。

動的因子分析を用いて、20 種類の関節トルクの時系列データから 3 つの潜在因子を抽出した。第 1 因子は、全体的なトルクの傾向を表すものであり、第 2 因子および第 3 因子は、特定の動作時におけるトルクの急激な変動や特異なパターンを示すものであった。

関節トルクデータにおける第 1 因子に対して、中断時系列分析を適用した。まず、因子得点が非定常であることが確認されたため、1 階差分を取ることで定常化を図った。その後、外生変数として作業台の高さ変更を導入し、SARIMAX モデルによる分析を行った。COP の結果と同様に、外生変数に関連付けられた係数は有意であった（$p < 0.05$）。しかし、残差に自己相関が見られたため、介入の影響があると断定できない結果となった。

COP と関節トルクの第 1 因子得点の時系列データに OLS 回帰モデルと GLS 回帰モデルを用いた分析を適用し、各モデルの統計的有意性や残差について詳細な分析を行った。その結果，OLS と GLS による影響の有無は示されなかったが、外生変数の係数を推定してその影響を視覚的に把握することは可能であった（図）。

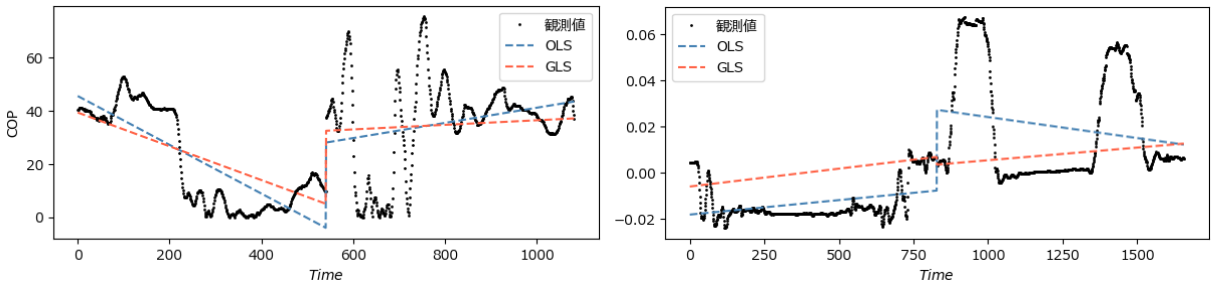


図　OLS と GLS の結果（左が COP、右が関節トルクの因子得点）

COP においては、SARIMAX モデルによって作業台高さの影響が明らかにされた。SARIMAX モデルの残差を分析した結果，COP データに対しては、ホワイトノイズと同じようにランダムであることが示唆され、残差の自己相関は見られなかった。このことから、SARIMAX モデルは、系列依存性や季節性などの要因を考慮しながら外生変数の影響をモデル化することができる点で優れているといえる。各モデルの適合度、係数の解釈、残差の性質に検討の余地はあるが、外生変数の影響を把握した。

4　結論

本報告では、ヒューマンセンタードデザインにおける時系列分析手法として、中断時系列分析の有用性を示した。特に、SARIMAX モデルを用いることで、少数の被験者から得られるデータでも統計的に有意な結果を得ることができ、デザイン評価や改善において効果的な手法としての可能性が示唆された。今後の研究では、他のデータへの応用やさらなる手法の改良を通じて、ヒューマンセンタードデザインの評価手法の進化に貢献していくことを目指す。

参考文献

1）Bernal, J.L., Cummins, S., and Gasparrini, A., Interrupted time series regression for the evaluation of public health interventions: a tutorial. International journal of epidemiology, Vol. 46, No. 1, pp.348-355, 2017

2）https://www.dhaibaworks.com/

（問合せ先　森　亮太）

〔経常研究 A〕

ウェアラブルデバイスを活用した日常生活の筋活動シミュレーション

福井　航

1　目的

経済産業省も健康経営の必要性を訴えており、今後健康経営の必要性は増していくと考えられる [1)]。特にデスクワークの従業員の運動不足は深刻であるが、「業務を中断して運動させる」「余暇の時間を減らして 1 駅歩かせる」という指導はなかなか難しい。これを解決する手段として、日常の歩き方や座り方などを指導することで健康に導くことが出来れば、日常生活を過ごしながら健康を目指すことが出来ると考えた。METs[2)]のように運動強度を評価する指標もあるが、歩き方や座り方など、個人のクセまでは反映出来ず、このような指導には適さない。

本研究ではウェアラブルデバイスを活用して 1 日の生活動作の内訳を明らかにし、デジタルヒューマン技術を活用して筋活動シミュレーションを行う。これによって日々の運動状況を明らかにする。

2　提案手法

提案手法の概要を図 1 に示す。まずウェアラブルデバイスを用いて日常の活動を動作とそれに要した時間に分類する。個々の動作ごとに単位時間分だけ筋骨格シミュレーションを行い、その結果に対してそれぞれの時間を掛けることで 1 日分の筋活動を試算するものである。今回は筋活動の中でも代謝エネルギーに注目し、試算を行った。

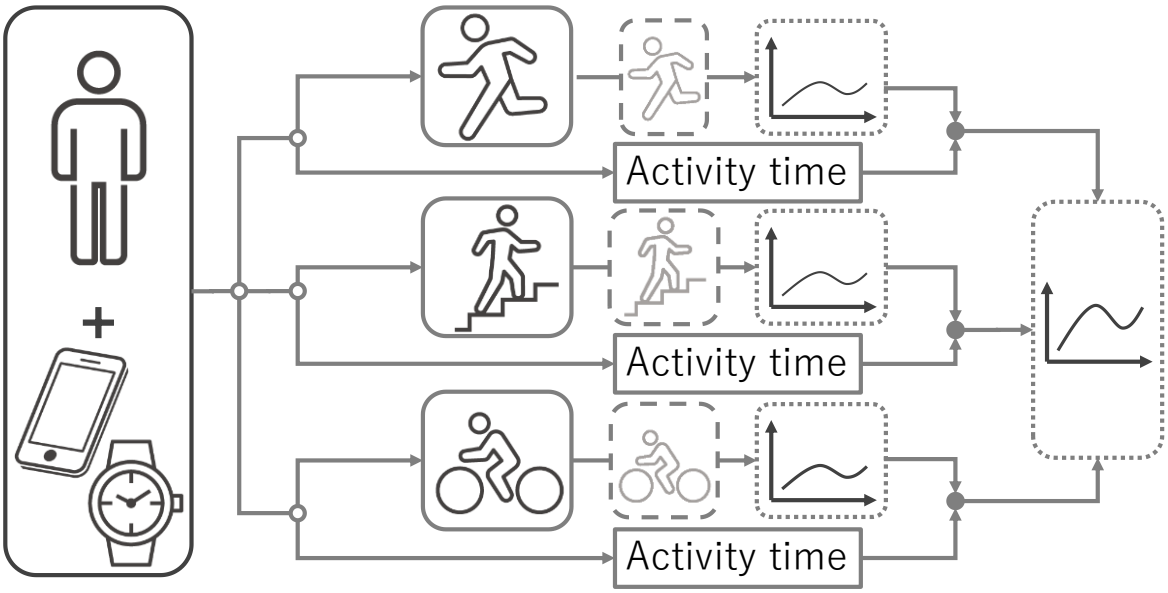
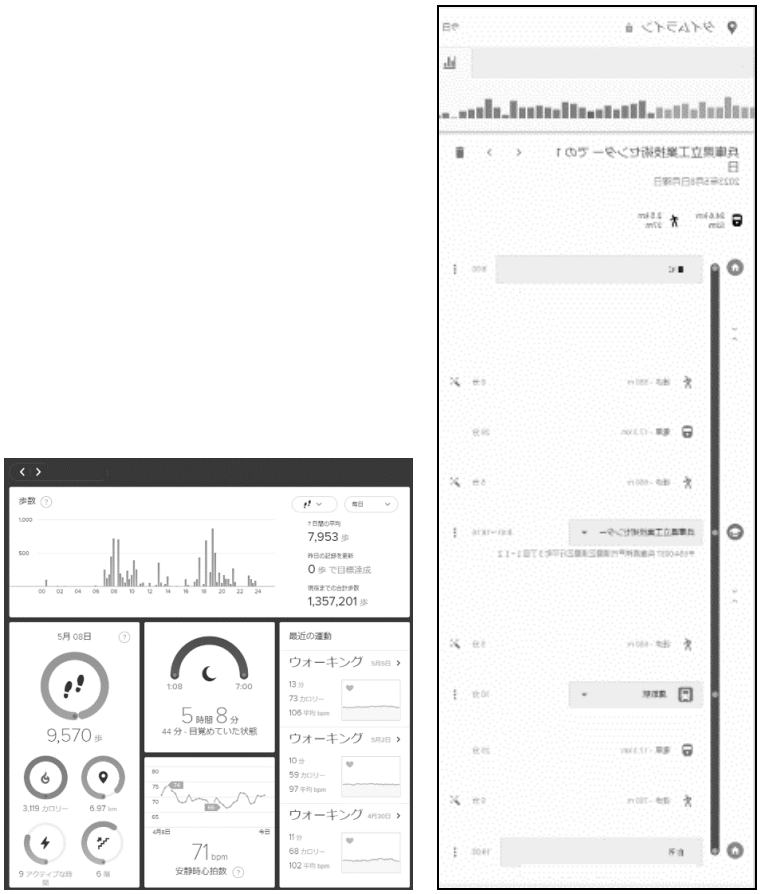


図 1　提案手法の概要

3　実験

今回の実験では、ウェアラブルデバイスにスマートウォッチ（Fitbit Sense2、図 2(a)）とスマートフォン（Pixel6a、Google Map、図 2(b)）を用いて 1 日分の行動を記録した。図 2 に著者を被験者とした平日の活動ログを示す。移動時間や滞在時間、移動手段、歩数、睡眠時間、階段を上った階数などが記録されている。これらの情報を元に、1 日の動作を分類した。分類結果を表 1 に示す。この日は一日（1440 分）のうち、72%（1043 分）を座って生活していたことが分かった。



(a) スマートウォッチ　(b) Google Map

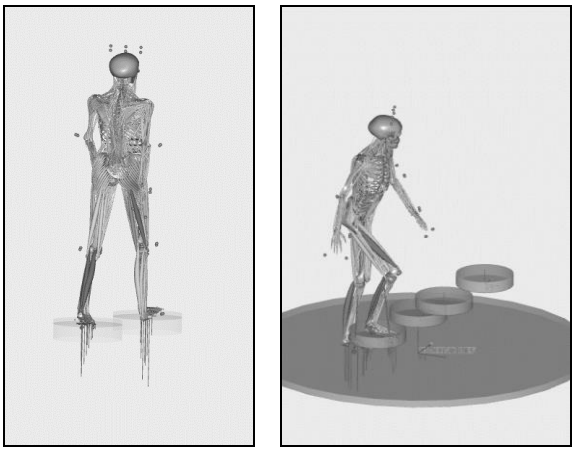
図 2　1 日分の行動記録

表 1　分類した動作時間と 1 分当たりの代謝エネルギー

	min	kCal/min	kCal/day
立位	62.00	0.089	5.5
座位	1043.00	0.325	339.4
歩行	26.77	11.902	318.6
階段	0.23	18.825	4.3
睡眠	308.00	0.023	7.0

次に分類した動作に対して個々に筋骨格シミュレーションを行った。筋骨格シミュレータには AnyBody（開発元：AnyBody Technology A/S）[3)]を使用した。今回分類し、筋骨格シミュレーションを行った 5 種類の動作のうち、歩行と階段の解析の様子を図 3 に示す。大腿直筋やヒラメ筋の色が濃くなっており、筋活動が活発であることが視覚的にも分かるようになっている。AnyBody では各筋肉を数本の筋でモデル化しており、各筋について代謝エネルギーや筋活動量を出力することができる。各筋について代謝エネルギーを部位ごとに積算した結果を図 4 に示す。肩や肘などの腕周りは右の代

謝が高く、大腿や下肢などの足回りは左の代謝が高いことが分かった。また、全筋肉の代謝カロリーを合算すると 675kCal/day であった。これらは被験者の意思によって動かすことのできる随意筋の筋活動に伴う代謝エネルギーである。



(a)歩行　　(b)階段上り

図 3　筋骨格シミュレーションの様子

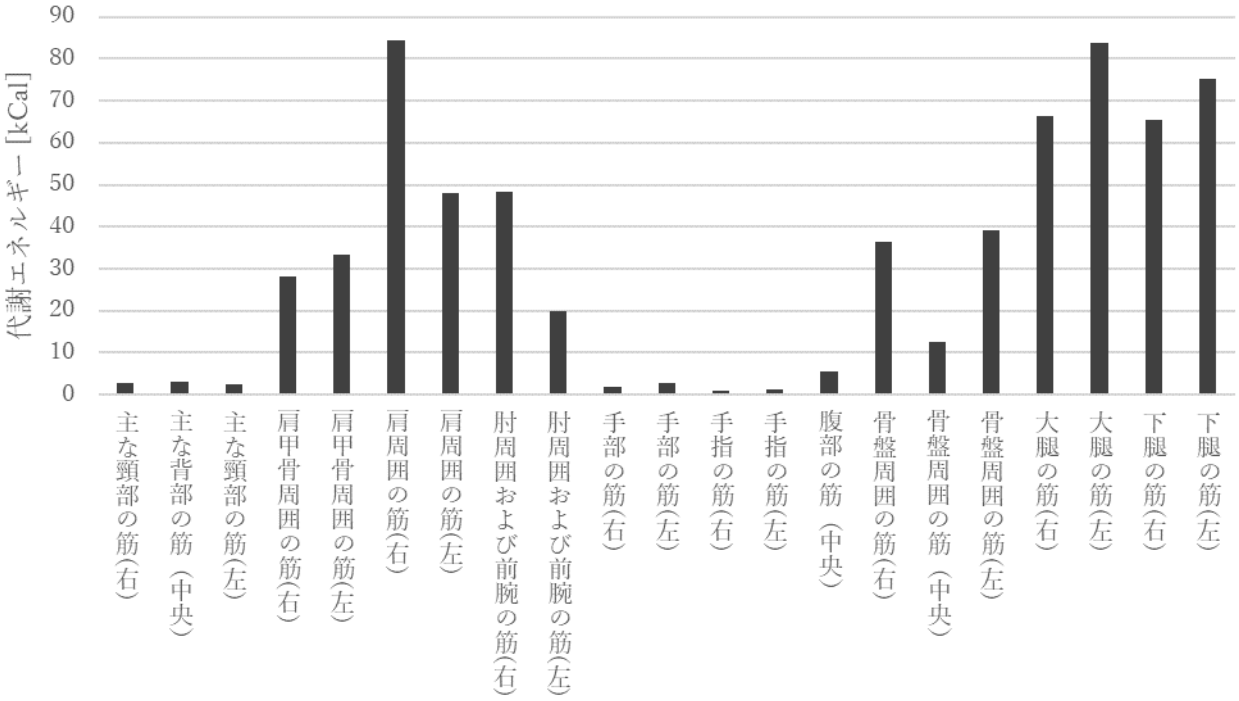


図 4　1 日分の随意筋の代謝エネルギーの内訳

4　結論

基礎代謝は安静時の生命維持に必要なエネルギーであることから、基礎代謝から安静時の代謝エネルギーを減算することで被験者の不随意筋の代謝エネルギーを算出することができる。今回の場合、基礎代謝は 1980kCal/day [4] であり、安静時の代謝エネルギー（0.023kCal/min）に 24 時間

（1440min）を乗じて減算すると、不随意筋の代謝エネルギーは 1947kCal/day となる。これに今回の実験で算出できた随意筋の代謝エネルギー（675kCal/day）を足すと、1 日分の代謝エネルギーは 2622kCal/day となる。このように個人の歩き方や座り方を反映した代謝エネルギーを試算できたことで、これを元に運動不足や摂取エネルギーの過不足を検討することが可能となった。

今後は歩き方や座り方など、動作に介入した場合の筋骨格シミュレーションを行い、1 日分の代謝エネルギーを比較することで健康指導などの方針を探っていく。

参考文献

1） 経済産業省ヘルスケア産業課. 健康経営の推進について. 2022, 67p.
2） Stephen D. H.; et al. 2024 Adult Compendium of Physical Activities: A third update of the energy costs of human activities, J Sport Health Sci. 2024 Jan;13(1):6-12.
3） Michael D.; et al. Analysis of musculoskeletal systems in the AnyBody Modeling System: Simulation Modelling Practice and Theory, 2006, 14(8), p.1100-1111.
4） 生活や実務に役立つ高精度計算サイト.”基礎代謝量”. https://keisan.casio.jp/exec/system/116122873, (参照 2024-08-09)

（問合せ先　福井航）

〔研究事業名〕

VR を活用した「製品のユーザビリティ評価手法」

平田一郎，福田　純

1　目的

本研究の目的は、試作モデルを作らなくても「製品の使いやすさ」評価を可能にすることである。多くの製品ではユーザの視点に立った設計が求められており、その設計思想である人間中心設計による設計プロセスが推奨されている。また、ユニバーサルデザインの考え方が浸透する中、多様なユーザを考慮した設計が必要となっている。多様なユーザを考慮した設計を行うためには、多くのユーザに実験協力者となってもらい製品評価するのが有効である。しかしポストコロナにおいて、多くの実験協力者が現地に出向いて実施することが難しくなってきた。そこで、VR 空間上で実験できる仕組みを作ることにより距離的な制約が解消され、操作性評価実験が行いやすくなると考えた。

製品のユーザビリティ評価を行う場合、３D プリンタにより作成した試作モデルを用いることが一般的である。しかし、大型の製品やその製品に搭載されたコントローラを評価する場合は試作モデルの制作に時間がかかってしまう。VR 空間では、大型サイズの製品であっても実寸台のモデルを再現することが可能である。

以上の背景から、仮想現実（VR）空間内に製品の３D モデルを表示させ、「３D モデルを使った製品の操作性評価」の可能性について検討した。３D-CAD で設計したモデルを VR 空間上で簡単に表示させることができれば製品開発の初期段階でユーザビリティ評価が行えるようになる。今年度においては「３D-CAD データを活用した評価実験手法」「距離的な制約を解消した実験方法」「アイトラッキングの３D 化」の３点を中心に検討した。

2　実験方法

2.1　３D-CAD データを活用した評価実験手法

３D-CAD で設計したデザイン案をプロトタイプデータとして VR 空間に原寸サイズで取り込むために必要な３D データ形式や、VR 空間にデータをインポートするための方法について検討した。

2.2　距離的な制約を解消した実験方法

VR ツールを用いる利点として、インターネットを介して大量にデータ取得が可能となる点があげられる。画像や映像に関する調査として、インターネットを活用したアンケート調査は一般的になっており、この３D モデル版の可能性について検討した。

2.3　アイトラッキングの３D 化

VR の空間上におけるユーザの注視箇所を記録し、注視時間や注視頻度に応じたカラーマップを３次元的に表現する方法を実現する。

今回検討した３点の関係について図１に示す。

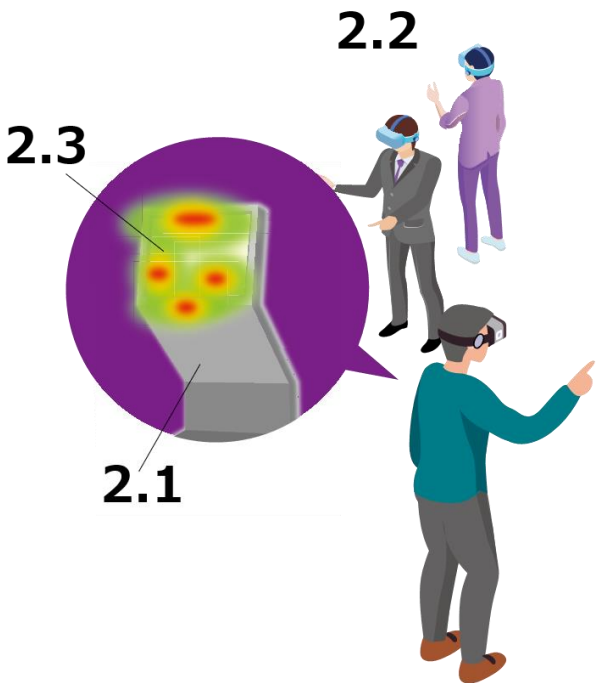


図１　検討内容の位置付け

3　結果と考察

3.1　3D-CAD データを活用した評価実験手法

Unity[1)]で作成した VR 空間に、CAD ソフトで作成した 3D モデルを取り込むためには特定のファイル形式に変換する必要があるが、一般的な CAD ソフトで出力可能なファイル形式（OBJ）ファイルで読み込み可能であることがわかった。しかし CAD ソフトによっては座標系が異なる（Y と Z）ことがあるため、読み込みの際に座標変換が必要であることを確認した（図 2）。

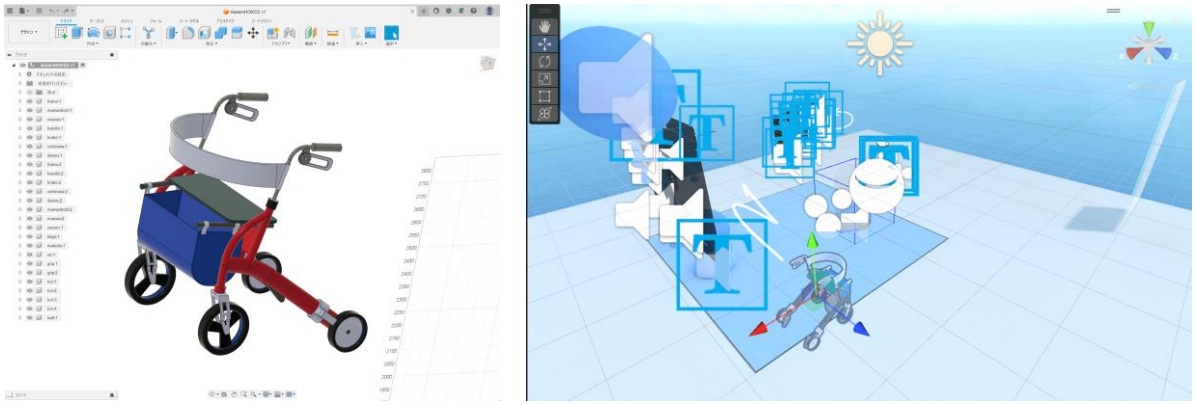


図 2　○○

3.2　距離的な制約を解消した実験方法

開発した VR 評価空間を他者に配信する方法として、通常のストア（Oculus Store）から配布するのが確実であるが、そのためには審査や料金など開発側のハードルが高いことがわかった。VR ゴーグルを「開発者モード」に切り替え可能であればその端末にアプリを配信することができるが、一般ユーザに上記の設定を依頼して使用するのは現実的でない。ウェブアプリとして開発し、ブラウザ上で表示する方法が現実的であることがわかった。

3.3　アイトラッキングの 3D 化

当初の計画では VR ゴーグルに搭載されたアイトラッキング機能を活用し、被験者のアイトラッキングデータをもとに 3D モデルにヒートマップを反映させることを想定していた。しかし、一般的な VR ゴーグルにはアイトラッキング機能が搭載されていないことからユーザの視線を計測することが難しいことがわかった。その代替案として、別の経常研究で取り組んでいる「深層学習による筋負荷解析の汎用化およびリアルタイム化」との連携を検討した。

4　結論

研究計画で予定していた 3D-CAD データの活用方法や距離的な制約の解消方法についてはある程度実現可能あることを確認した。しかし、アイトラッキングのヒートマップ 3D 化については現状のゴーグルでは実現が難しいことがわかった。アイトラッキング機能の代わりとしてゴーグルを装着時の姿勢を動画で撮影し、撮影データをもとに筋活動量を推定する方法との連携方法について検討する。

参考文献

1）https://unity.com/ja（2024 年 8 月 30 日現在）

（問合せ先　平田一郎）

〔経常研究 B〕

異振動検知通報システム

安東隆志

1　目的

中小企業のデジタル化普及が近年の課題になっている中で、機械製造業現場や一般家庭に普及可能なデジタル化を提案する。デジタル化の方策の一つとして身近に発生する振動を利用する。機械の稼働現場では工作機械やモーターなどから様々な振動が発生しており、それらの振動は機械の正常/異常の情報を含んでいる。一般家庭においても床の振動を検知することで不審者の侵入を検知することに適用できる。床振動を検出することで、工場や執務室、家庭などにおいて不審者の侵入を検知し、携帯端末に通知する簡易なセキュリティシステムとしてのニーズにも活用できるシステムの開発を目的とする。

2　システムの概要

本研究では、異振動を検知するとインターネットを通じて携帯端末にメールで通知するシステムの開発を行う。本システムの概要を図 1 に示す。

2.1 異常振動の検出と通知

加速度センサー(振動センサー)で検出した振動をノート PC で分析し、異常か否かを分析する。振動の異常を検出した場合、DO 出力を ON にし(3.3 を出力し)、ラズベリーパイがこれを認識して携帯端末にメールで異常振動が検出されたことを通知する。

2.2 振動分析法

図 2 に示すように振動データをフーリエ変換することで振動数に対する振動データに変換し、1/3 オクターブバンドデータを作成する。1/3 オクターブバンドデータを正規化することで、バンドのパターンで正常/異常を判別する。正規化することにより振動レベルの大小に関係なく正常/異常を判別できる。正規化した 1/3 オクターブバンドデータを図 3 に示すニューラルネットワーク(バックプロパゲーション)に入力し、振動の正常な状態と異常な状態を学習させて、正常/異常を判定する。

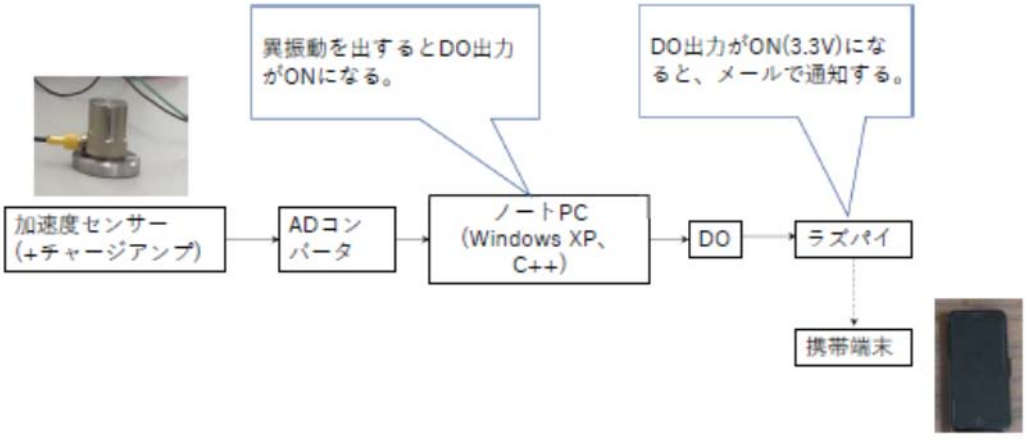


図 1　異振動検知通報システムの概要

4．まとめ

既存の設備・資源を活用して「異振動検知通報システム」を構築できた。振動の正常/異常の判別には 1/3 オクターブバンドデータを入力とするニューラルネットワークを採用し、その有効性を確認した。振動以外にも音や電気信号に変換できる現象に適用できる。

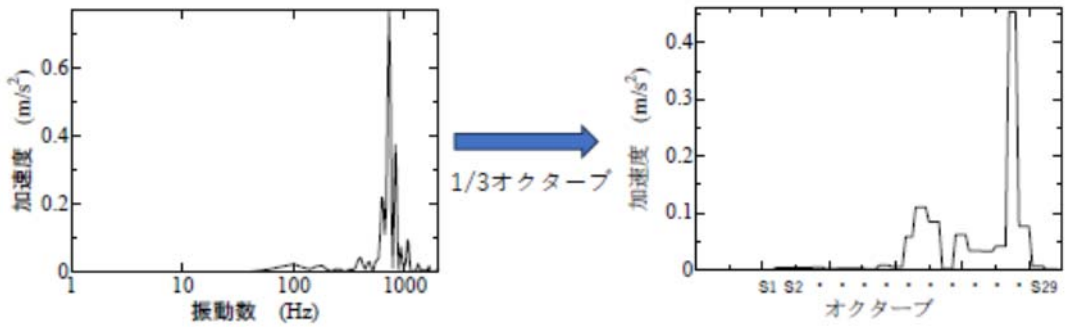


図 2　周波数データの 1/3 オクターブバンドデータへの変換

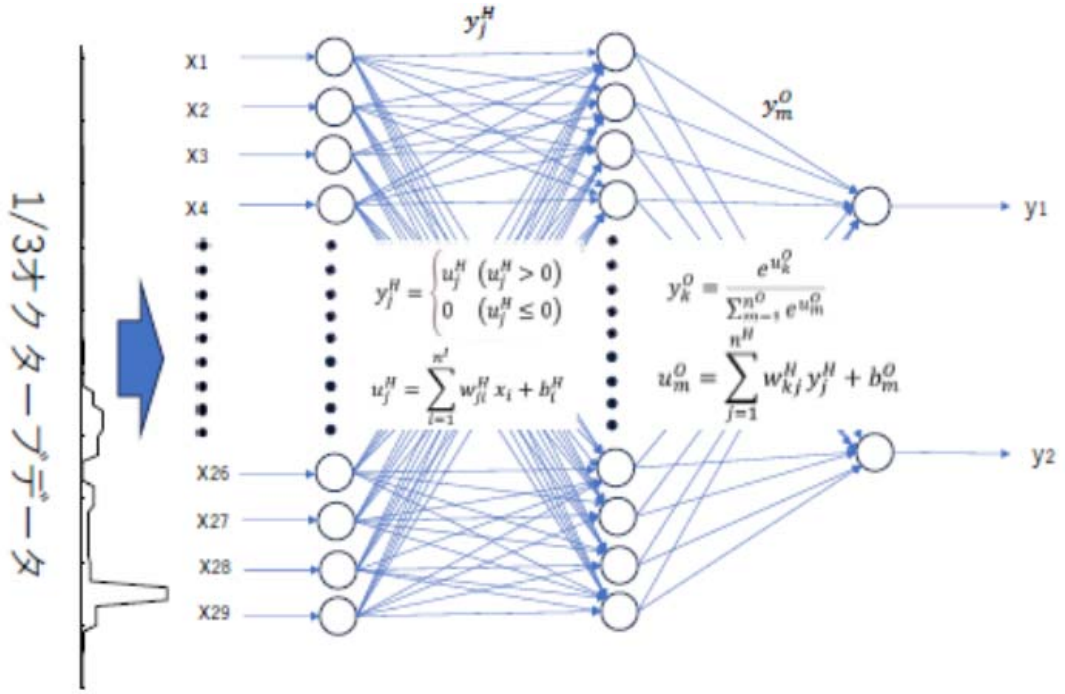


図 3　ニューラルネットワークによる 1/3 オクターブバンドデータのパターン学習

（問合せ先　安東隆志）

〔経常研究 A〕

マグネシウム合金上へのめっきに関する研究

山田直輝

1　目的

マグネシウム(Mg)は実用金属中で最も軽量であり、自動車をはじめとする輸送分野や小型・軽量化が進む電子機器分野など幅広い分野で応用されてきている。Mg の工業的利用にあたり、Mg は活性な金属であり大気中で容易に腐食されるため、化成処理や陽極酸化処理後にさらに塗装処理を施すことがほとんどである。一方、めっきは電気伝導性や金属の質感を損なわないなどの観点から重要な表面処理技術であるが、めっき膜との密着力不足や十分な耐食性が得られないこと、加えて毒物の使用などの課題があり、広く普及していない。さらに Mg に対して鉄、ニッケル(Ni)、銅、コバルトの不純物元素はごく微量でも Mg の腐食速度を著しく速め、その耐食性に大きな影響を及ぼす [1)]ため、リサイクル性からも Mg とそれら不純物元素の直接的な接触は避けることが望ましい。本研究では Mg 合金の耐食性に対して影響の少ないアルミニウム(Al)やスズ(Sn)を中間層として用いた Mg 合金上への新たなめっき法についての検討を行った。

2　実験方法

Mg 合金基板に AZ31(Al-2.91wt%, Zn-0.88wt%, Mn-0.52wt%, Si-0.04wt%, 残 Mg) 板材を用い、15 x 15 x t0.6 mm のサイズに切出し、#800, #1200 研磨紙で機械研磨したものを試験片とした。前処理を行った試験片を、10mM(M:mol/L)の $Al_2(SO_4)_3$ 水溶液(以下、Al 水溶液)、NaOH を含む 0.1M スズ酸ナトリウム(Na_2SnO_3)水溶液（以下、Sn 水溶液)、及び硫酸 Ni 及び還元剤を主成分とする無電解 Ni めっき液の順に各処理を行った。

各処理後の基板の表面観察及び元素分析を走査電子顕微鏡(日本電子株式会社, JSM-7001F, SEM-EDS)、得られた膜の構造解析を X 線回折(株式会社リガク, SmartLab, XRD)により行った。

3　結果と考察

Al 水溶液浸漬前後の基板の表面 SEM 像及び EDS スペクトルを図 1 に示す。前処理直後に観察された研磨痕(図 1(a))は消失し、亀裂のある表面(図 1(c))状態であった。元素スペクトル(図 1(b), (d))を比較すると溶液浸漬後では O-Kα線、Al-Kα線が高く、元素マッピングから Mg は亀裂部分に多く、Al は全面から観測された。結晶粒界に $Mg_{17}Al_{12}$ の合金が形成されており、異種金属の接触により結晶粒内よりも耐食性が低下し、優先的に溶解されたと考えられる。

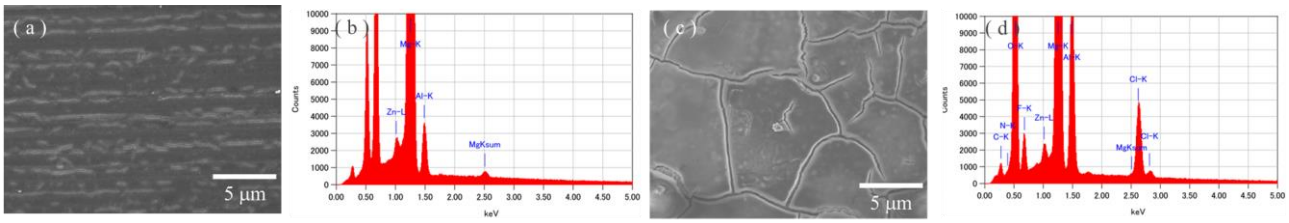


図 1　Al 水溶液浸漬前後の基板表面 SEM 像(a, c)並びに EDS スペクトル(b, d)
(a, b) 前処理後, (c, d) Al 水溶液浸漬後

基板を Sn 水溶液へ浸漬し得られた膜の SEM 像及び EDS マッピング画像を図 2 に示す。Al 溶液処

理を行わなかった基板(図 2(a)) では粒子の形成はまばらで粗大であるのに対して、Al 溶液処理を行った基板(図 2(b)) では基板表面全体に細かな粒子状の皮膜が形成されていた。置換析出における粒子の析出密度は基板の組成や表面状態に極めて敏感であり、基板を Al 溶液処理し表面に Al リッチ層を形成することで基板組織由来による不均一な析出を抑制できたと考えられる。図 2(b)の基板に形成された粒子状の皮膜をカーボンテープへ転写して元素分析すると Mg-Kα線(図 2(d)), Sn-Lα線(図 2(e)), O-Kα線(図 2(f))のみが観測され、それらの原子比は 1 : 1 : 3 であった。さらに Al 溶液処理を行った基板(図 2(b)) の X 線回折(図 3)から Mg 及び $MgSnO_3$ に帰属される回折パターンが得られたことから、基板上に形成された粒子状の皮膜は $MgSnO_3$ と同定することができた。

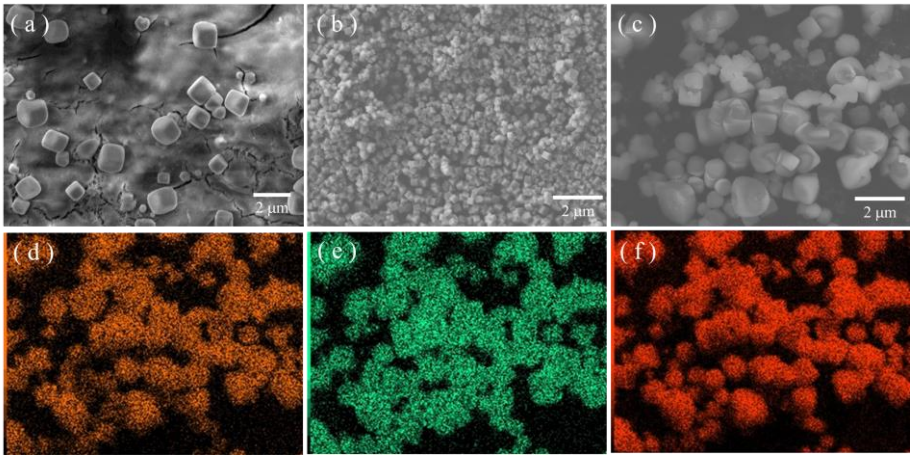


図 2 Sn 水溶液から浸漬後の表面 SEM 像(a-c)及び EDS マッピング像(d-f)
(a) Al 水溶液処理なし, (b) Al 水溶液処理, (c)カーボンテープ上の粒子
(c)の EDS マッピング像: (d)Mg-Kα線, (e)Sn-Lα線, (f)O-Kα線

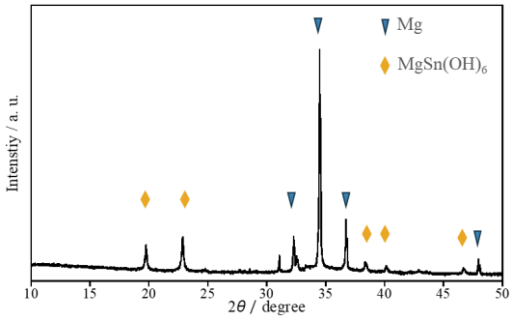


図 3 Sn 水溶液処理後基板の X 線回折パターン

基板上に $MgSnO_3$ 皮膜を形成できたため、さらに触媒粒子を析出できれば無電解めっき膜の形成が行える。しかし、$MgSnO_3$ を形成させた基板を触媒付与のためのパラジウム(Pd)溶液に浸漬しても Pd は観測されず、さらにその基板を無電解めっき液へ浸漬してもめっき皮膜が形成されることはなく、基板表面が激しく腐食されることがわかった。これは図 2(b)に示すように基板表面に形成された $MgSnO_3$ 膜が粒子状の不連続な皮膜で基板全面が覆われていないことが主な要因であると考えられる。そこで連続な $MgSnO_3$ 膜を形成するために Na_2SnO_3 水溶液へピロリン酸カリウムを添加した溶液に基板を浸漬したところ、図 4 に示すように連続な皮膜が得られた。これはピロリン酸カリウムが Mg 水酸化膜を溶解することで、$MgSnO_3$ への反応が継続的に進行したためと考えられる。この基板を無電

解めっき液に浸漬すると耐食性は不連続膜の基板よりも高く、ある程度の時間めっき液に浸漬しても表面の腐食は見られなかったが、めっき皮膜の形成には至らなかった。

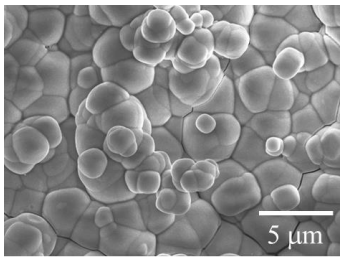


図４　ピロリン酸カリウムを含む Sn 水溶液から得られた膜の SEM 像

連続な $MgSnO_3$ 皮膜が得られ、その後の触媒溶液やめっき液についても様々な組成で検討を行っており、今後は Na_2SnO_3 膜を形成した基板への電気めっきなどの検討も合わせて実施していく。

参考文献

１）J. E. Hillis, K. Reichek, Society of Automotive Engineers, 860288 (1986)

（問合せ先　山田直輝）

〔経常研究 A〕

β型チタン合金の表面時効硬化に関する研究

青木俊憲

1　目的

純チタンとその合金は、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有しており、その中でもβ型チタン合金は、加工が容易で、時効を中心とした熱処理や加工熱処理による高強度化を行うことができることから、部品の高強度化や軽量化に有利である。

β型チタン合金は時効によりβ相中にα相を析出させることで、強度や硬度を向上させている。このα相は加工などにより導入された転位を核として生成している。これまでの研究で、ショットピーニング（SP）処理で表面のみに加工して転位を導入した後に時効することで、表面硬化層の形成が可能であることを確認している。また、転位が導入された加工層は短時間の時効処理で硬化されていることがわかっている。このことから、SP 処理された加工層にレーザー照射等による短時間加熱を行うことで、表面硬化層の形成が可能であると考えられる。そこで本研究では、SP とレーザー照射を行いβ型チタン合金の表面時効硬化の可能性について調査した。

図 1　　表面時効処理の模式図

2　実験方法

試験片には、β型チタン合金（Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al）の板状試験片（25×25×3 mm）を用いた。SP 処理の投射材には、硬さが 460 HV の鋳鋼ショットで直径が 1 mm（以下、CS1 mm）および 0.1 mm、（以下、CS0.1 mm）を用いた。SP 加工条件を表 1 に示す。また、レーザー照射により加熱処理を行った。レーザー加工装置は、発振器 TRUMPF TruDisk6002（波長 1,030 nm、連続波）を用いた。焦点距離 200 mm レンズのデフォーカスでスポット径を 3 mm に調整し、レーザー出力は 200～800 W で行った。レーザヘッド（ロボットアーム）を固定し XY ステージを移動させ直線状にレーザーを照射した。加工速度は 1200～6000 mm/min で行った。 SP 処理およびレーザー照射した試料の X 線回折および断面組織観察、ビッカース硬さ試験を行った。

表 1　　SP 加工条件

Machine type	Air peening type machine	Impeller type machine
Shot material	Cast steel shot （CS-0.1 mm） Diameter : 0.1 mm Density : 7.4 g/cm^3 Hardness : 460 HV	Cast steel shot （CS-1 mm） Diameter : 1 mm Density : 7.4 g/cm^3 Hardness : 460 HV
Air pressure / Peening speed	0.6 MPa	60 m/s
Peening distance	200 mm	270mm
Atmosphere	Air	
peening time	20 s	

3　結果と考察

3.1　レーザー出力の検討

適切なレーザー出力を検討するために、加工速度を 1200 mm/min に固定し、レーザー出力を 200～800 W と変化させて表面時効硬化を試みた。X 線回折により SP 処理後にレーザー照射した試料の相同定を行った。SP 処理により β 相の回折ピークがブロードになっていたが、レーザー照射することでシャープな回折ピークとなり、レーザー照射の加熱により β 相の回復・再結晶が起こったと考えられる。また、わずかであるが α 相のピークもみられ、α 相の析出が確認できた。

図 2 に CS1 mm 投射材で SP 処理後にレーザー照射した試料の断面金属組織写真を示す。出力が 200 W でのレーザー照射では、照射の中心部 1 mm 程度で、結晶粒中に見られた SP による加工歪が消失して回復・再結晶が観察された。また、出力が 400 W 以上でのレーザー照射では、回復・再結晶と溶融が確認され、500 ℃程度の時効温度を超えてしまっており、レーザーの出力が高く不適切であることがわかった。

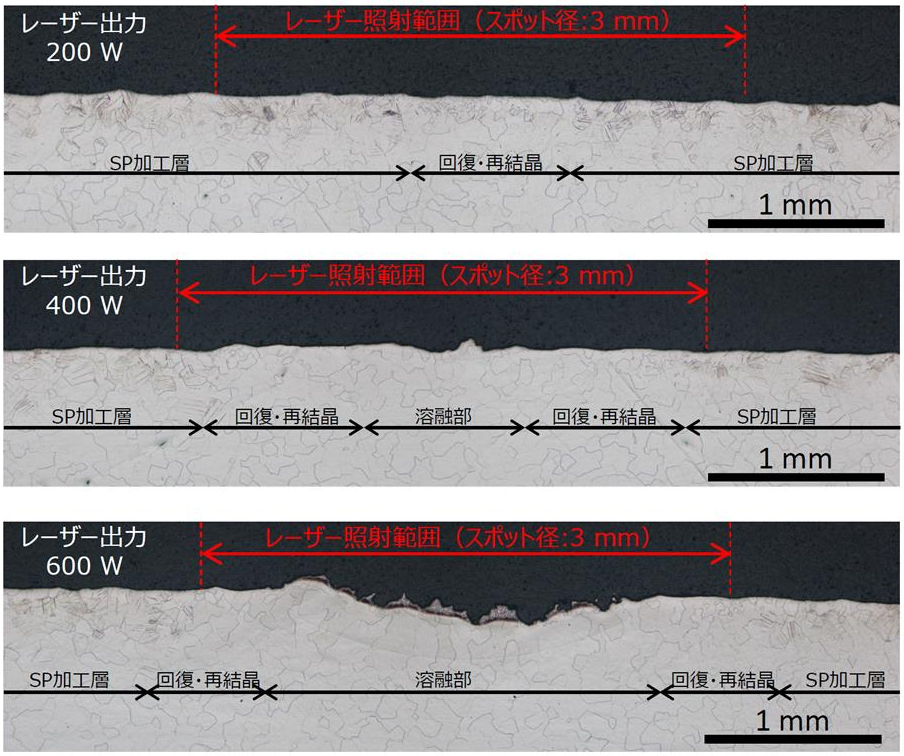


図 2　SP 処理後にレーザー照射した試料の金属組織写真

3.2　加工速度の検討

レーザー出力を 200 W に一定にして、加工速度を 1200～6000 mm/min に変化させて、加工速度の影響を調べた。SP 処理は、サイズが小さい投射材の方がごく表層で加工層を付与できる。ごく表層でのレーザー加工速度の影響を調査するために、SP 処理は、投射材の小さい CS0.1 mm を用いて行った。CS0.1 mm で SP 処理した試料の X 線回折の結果を図 3 に示す。明確な α 相のピークは確認できなかった。また、加工速度が遅くなるにつれてが、ブロードだったピークがシャープになっており、レーザー

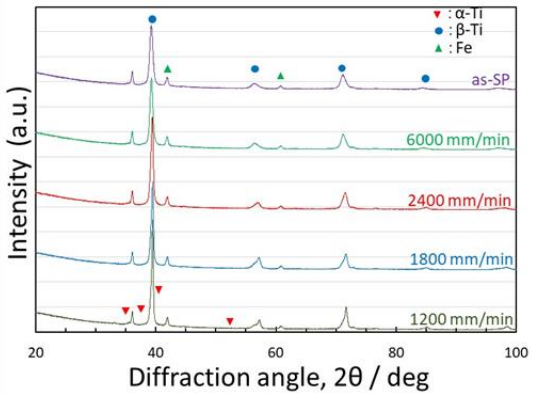


図 3　X 線回折結果

照射による加熱時間が長くなることにより、SP 処理で導入された加工歪の緩和が進んでいることが確認できた。時効処理によりα相を析出させるには、加工速度を遅くして加熱時間を長くする必要があると考えられる。図4に CS0.1 mm で SP 処理した試料の表面硬さ分布を示す。表面硬さは、SP 処理面をわずかに金属光沢が出る程度に研磨して、得られた金属光沢面でビッカース硬さ試験機を用いて測定を行った。レーザー照射範囲において硬さの低下が見られた。これは、SP 処理で導入された加工歪の緩和によるものと考えられ、時効による硬化が得られていないことがわかった。これらの結果より、今回行ったレーザー照射条件では、時効硬化がされていないことが確認でき、レーザー照射条件のさらなる検討が必要である。

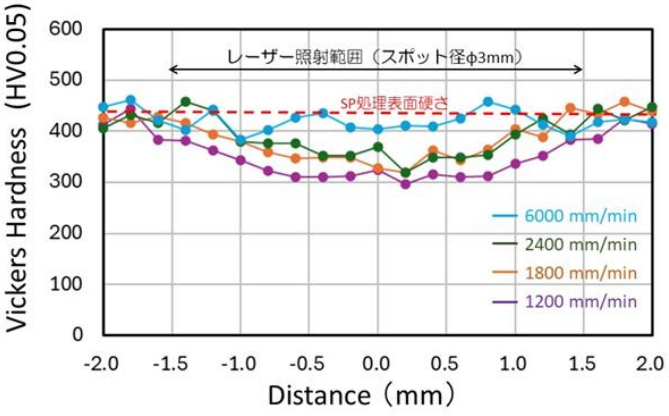


図４　表面硬さ分布

4　結論

SP 処理後に、レーザー照射による短時間加熱を行い表面時効硬化層の形成を試みたが、溶融層や結晶粒の回復・再結晶が確認され、硬化層は得られなかった。レーザー照射の出力を低くして、加工速度を下げることにより、表面硬化層が得られると考えられる。

参考文献

1）青木俊憲，兵庫県立工業技術センター研究報告書，31（2022）

（問合せ先　青木俊憲）

〔経常研究 B〕

SBSE 法を用いた清酒に関するオフフレーバーの定量法の検討

西村友里

1　目的

清酒のオフフレーバーには閾値が ppt~ppb 単位である微量成分が多いため、これまで県内酒造会社からオフフレーバーの分析の依頼はあったものの、既存のガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS）では対応できなかった。令和元年に導入された高機能ガスクロマトグラフ質量分析装置で分析可能な Stir Bar Sorptive Extraction（SBSE）法は微量成分も濃縮することで測定することができる。SBSE 法でのオフフレーバー分析について酒類総合研究所が発表しているため、その方法を参考にセンターの高機能ガスクロマトグラフ質量分析装置ではどの程度分析が可能か検証し、今後オフフレーバー分析の依頼があった際に対応可能なメソッドを確立することを目的とした。

2　実験方法

本研究で測定したオフフレーバーは、ジメチルトリスルフィド（DMTS）、4-ビニルグアイアコール（4-VG）、2,4,6-トリクロロアニソール（TCA）の 3 種類である。DMTS、4-VG および TCA の SBSE を用いた分析方法は酒類総合研究所から発表されている方法を参考にし、DMTS および 4-VG は内部標準法で、TCA は標準添加法で測定した[1, 2, 3]。試料 10 ml にポリジメチルシロキサン（PDMS）をコーティングした攪拌子（GERSTEL 社製 Twister）を 60 分間・800 rpm で攪拌し、吸着させた。DMTS、4-VG については、試料に対して 20％の塩化ナトリウムを添加して吸着を行った。吸着後、GERSTEL 社製 TDU（加熱脱着）システム付き GC-MS（Agilent 社製 5977B）を用い、表 1 に示す条件で測定を行った。今回はそれぞれ標準液を DMTS は 0.1、0.25、0.5、1 ppb 、4-VG は 10、25、50、100 ppb 、TCA は 1、2、5、10 ppt となるように調整し、検量線の作成とそれぞれの濃度について繰り返し試験を行った。

表 1　GC/MS 分析条件

使用機器	Agilent 5977B GC/MSD システム、 GERSTEL MPS robotic pro
カラム	DB-WAX（30 m × 0.25 mm i.d. 0.25 μm film）
キャリアガス	ヘリウム、1.0 ml/min
オーブン温度	40 °C(3 min)→10 °C/min→240 °C(7 min)
イオン源温度	230 °C
モード	SIM

3　結果と考察

すべてのオフフレーバーにおいて日を変えて 3 回測定を行ったが、表 2 の通り $R^2 \geqq 0.99$ となり良好な検量線であることが確認された。TCA は他の 2 種類と比べて Twitter の吸着部である PDMS との相性が良いため、$R^2 \geqq 0.999$ となったと考えられる。

表２　検量線の決定係数

	DMTS	4-VG	TCA
１回目	0.9992	0.9986	1
２回目	0.9967	0.9953	0.9999
３回目	0.9953	0.9977	0.9997

また、繰り返し試験の結果について、濃度が低い順に標準液 1～4 として標準液ごとの相対標準偏差（RSD）を表３に示す。今回は RSD10％以内を目指しており、4-VG、TCA においてはすべての濃度で RSD が 10％以内となった。一方で、DMTS においては 0.25～１ppb では 5％前後であったが、0.1 ppb のみ 11％となった。原因として、この濃度が定量下限に近いことが考えられる。

表３　繰り返し試験で得られた RSD（％）

	DMTS	4-VG	TCA
標準液１	11	8.5	2.4
標準液２	4.5	7.7	2.0
標準液３	5.1	5.3	1.0
標準液４	4.6	7.3	1.7

4　結論

本研究で測定を行った DMTS、4-VG および TCA すべてで定量可能であることおよび定量の精度を確認することができた。今回のメソッドおよびデータを活用して、今後オフフレーバー分析の依頼に対応していく。

参考文献

１）磯谷敦子,宇都宮仁,神田涼子,岩田博,中野成美,J. Brew. Soc. Japan.Vol.101, No.2, p.125-431 (2006)
２）磯谷敦子,神田涼子,飯塚幸子,藤井力,J. Brew. Soc. Japan.Vol.111, No.7, p.483-492 (2016)
３）岩田博,神田涼子,遠藤路子,藤田晃子,磯谷敦子,J. Brew. Soc. Japan.Vol.104, No.10, p.777-786 (2009)

（問合せ先　西村友里）

〔経常 A〕

高分子材料の振動伝達と粘弾性特性について

佐伯 光哉

1　目的

包装材料は、海洋プラスチック問題、ＳＤＧｓに対応した新しい材料の開発が急がれており、その例として、生分解、モノマテリアル化、紙化などがある。これまで使用されてきたプラスチックをこれからも使い続けるためには、環境に負荷をかけないリサイクル技術の確立が必要不可欠であり、多機能を実現するために使用されてきた複合化から、単一素材で多機能化を実現するモノマテリアル化を進める必要がある。さらに排出された包装材料を素材ごとに分別する技術も必要となる。本研究では、身近な機器を用いる方法として、プラスチックの硬さ（弾性率）に影響が大きい音声振動 [1)]を用いる方法に着目し、材料を限定すれば判別につながる情報を見つけられるかを検討したので報告する。

2　実験方法

2.1　試料

実験に使用した試料は、包装材に使用される高分子材料から、PET(t=50μm), OPP(t=40μm), LLDPE(t=60μm), EVA(t=60μm)の 4 種類を試料に選定した。ここで選定した試料の厚みは、汎用の包装用資材として入手可能な公称厚さのものである。

2.2　測定方法

図 1 に使用した実験装置を示した。使用した加速度センサーは MENS 型センサーモジュールで、重量が 1g 以下と大変軽量なため、試料への影響が小さいのが特徴である。幅 15mm の短冊状試料をスパン長 160mm になるように実験装置にセットし、両端に加速度センサー 2 個を配置し、片方に基本周波数 100Hz のサイン波を、パワーアンプを経由した波形信号を加振器に入力することにより試料を加振した。2 つのセンサーは、試料の長さ方向とセンサーの x 軸方向が平行になるように配置した。センサーから出力されるアナログ信号は、PC の Audio-In（2 チャンネル）に入力後 A/D 変換により 48Khz，16bit の wav 形式の波形データとして記録し解析に使用した。

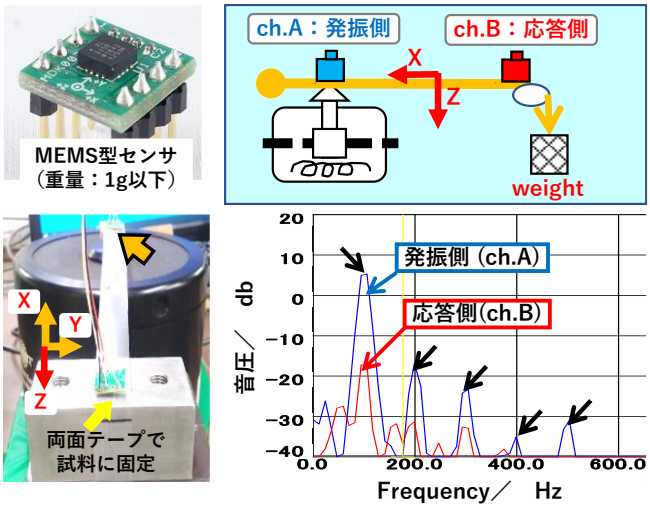


図 1　実験装置

2.3　粘弾性測定

試料の粘弾性測定は、（株）レオロジ製、動的粘弾性測定装置／Rheogel-E4000 を使用した。試料は、幅 5mm、スパン長 20mm で装置にセットして粘弾性の周波数依存性測定を実施した。測定した周波数は、10，100，200，400，800Hz の 5 段階である。

3　結果と考察

図 1（右下グラフ）は、試料の両端（発信側 ch.A（グラフ青)、応答側 ch.B（グラフ赤））での試料の垂直方向の振動成分(z 軸方向)をフーリエ周波数分析により音圧の周波数特性を示したものである。基本周波数 100Hz で加振して観測される高調波（１００Ｈｚ×ｎ、ｎ＝１，２，３・・・８）のピーク（図 1（右下グラフ）中の↙矢印）の周波数について、応答信号 ch.B の周波数特性を図 2 に示した。図 2 からは、高調波の n 数増加とともに応答する音圧は減少する傾向にあることが分かった。

一方、弾性測定より得られた貯蔵弾性率 E'の周波数特性を示した図 3 では、貯蔵弾性率 E'の値から比較的硬い試料のグループ（ＯＰＰ，ＰＥＴ)、軟らかい試料のグループ（ＬＤＰＥ，ＥＶＡ）に明確に分かれている。貯蔵弾性率 E'（図 3）と本研究で提案する音声振動の周波数特性（図 2）では、図 3 で分かれる「硬い」、「柔らかい」のグループ間の音圧値の大小は図 2 においても同じてあるが、グループ内の順位については相違があった。また図 2 では周波数の変化によって順位の入れ替わりも確認された。（例：100~200Hz では OPP＞EVA>PET>LDPE、400～600Hz では PET＞OPP ＞ EVA ＞LDPE）

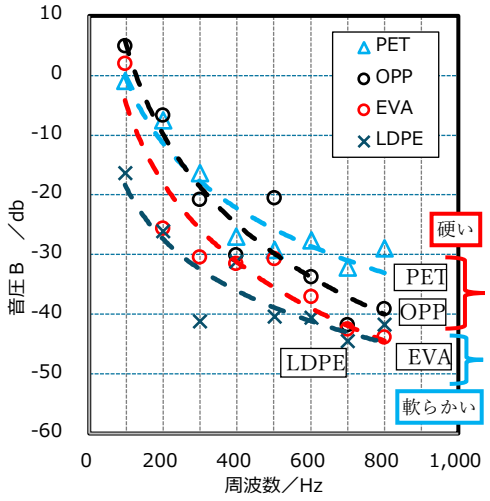


図 2　応答側(ch.B)音圧の周波数特性

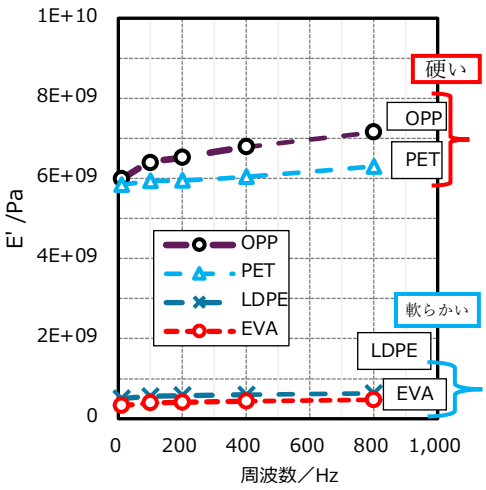


図 3　貯蔵弾性率 E'

4　結論

短冊状試料の片端を加振して反対側の端部の応答振動を計測した。本研究の結果、100Hz を基本周波数とする高調波における応答特性を測定することが可能であった。この特性は粘弾性計測で得られる貯蔵弾性率 E'に比較して 4 種類の試料の音圧の大小において類似している点はあるが詳細な大小の順位は異なる結果となり音圧値の結果かから直接の試料の判別は難しいことが分かった。これらのデータから判別するためには、試料厚みの影響、他の特性を含めて判断する必要があると考えられた。

参考文献

1）「音に関わる高分子材料 I」宮田清蔵，高分子,vol.37,5（1988）.

（問合せ先　佐伯 光哉）

〔経常研究 A〕

ホランダイト型 TiO_2 の微粒子合成

坂尾光正

1　目的

これまでの取組において、次世代型二次電池負極を対象としたホランダイト型 TiO_2 の合成を行ってきた 1)。粉末の TiO_2 と K_2CO_3 の混合物を焼成する固相反応法を用いてホランダイト型チタン酸化物（$K_{0.2}TiO_2$）を作製、王水や過酸化水素による K 脱離処理して得られた試料の組成は $K_{0.04}TiO_2$ であった。TiO_2 の電極容量を最大限に活かすためには残存する K の除去が必要だが、一次元トンネル構造を有するホランダイトの場合、粒子サイズが大きくなるとトンネル長も大きくなり、トンネルの中心部に存在する K の脱離が難しいと考えられる（図 1)。そこで本研究では、微粒子合成を目的とした。

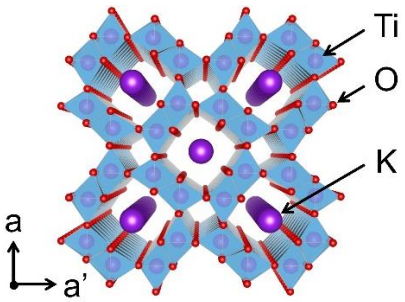


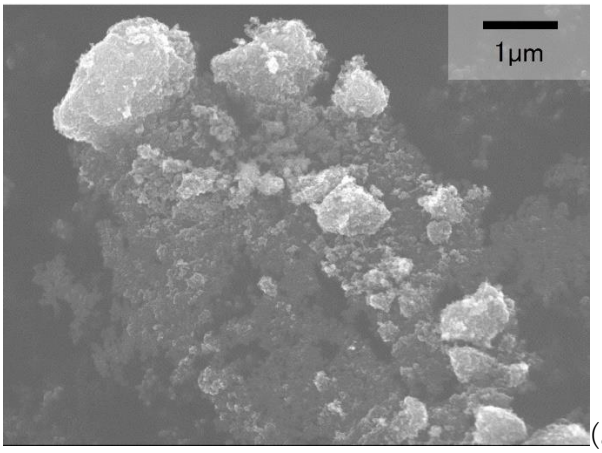
図 1. ホランダイト型 K_xTiO_2.

2　実験方法

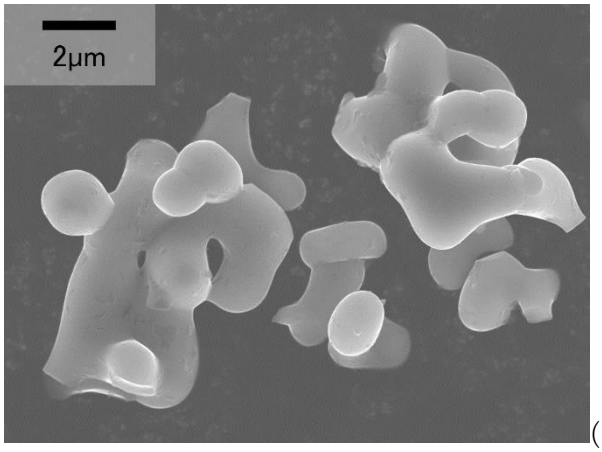
KOH 溶液と TiO_2 粉末を所定量に秤量し、自転・公転式ミキサー（Thinky：ARE-400TWIN）にて 6 分間混合・解砕処理した。その後凍結乾燥したものを Ar/H_2 気流中で 1100°C、4 時間焼成した。得られた試料は XRD（RIGAKU：Smartlab)、SEM-EDX（JEOL：JSM-7610F)、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津：SALD-2300）にて評価した。

3　結果と考察

凍結乾燥後の試料の電子顕微鏡写真から、鱗片状の粒子とそれらが集合して形成された凝集体が確認できた（図 2a)。鱗片状の粒子はナノサイズであり、焼成前の試料はナノからミクロンオーダーの大きさであることがわかった。焼成後の試料の XRD パターンを図 3 に示す。ホランダイト型チタン酸化物



(a)



(b)

図 2．電子顕微鏡写真（a)凍結乾燥後, (b)焼成後.

による指数付けが可能であり、自転・公転式ミキサーにて試薬を混合、解砕したものを還元雰囲気中で焼成することでホランダイトが合成できることがわかった。これまで8時間処理していた焼成時間を今回4時間に短縮できたのは、試薬混合の際の解砕処理と凍結乾燥が優位に寄与していると考えられる。焼成後の試料は2μm 程度の粒子が凝集し、より大きな粒子として存在している（図2b)。焼成前に存在していたナノサイズの鱗片状粒子は消失し、それぞれの粒子の表面組織が丸みを帯びていることから焼結が進んでいることがわかった。図4に今回の4時間焼成で作製した試料と、従来の固相反応法にて8時間焼成で作製した試料それぞれの粒度分布測定結果を示す。4時間焼成で得られた今回の試料は正

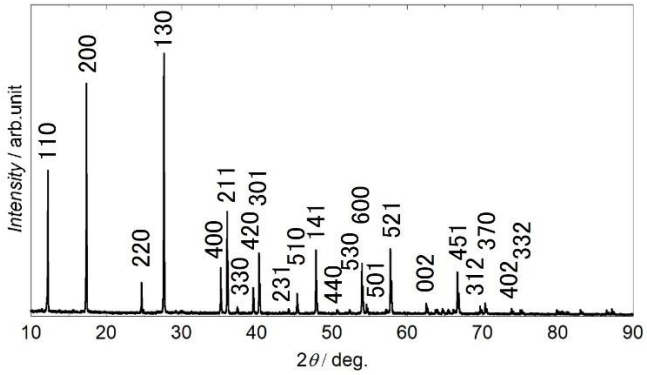


図3．得られた試料のX線回折パターン.

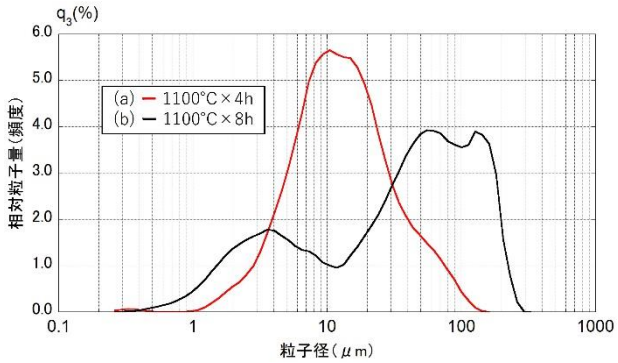


図4．粒度分布図 (a) 4時間焼成, (b) 8時間焼成.

規分布に近い形で分布範囲は1μmから100μmであり、平均径は12μmであった（図4a)。一方、8時間焼成試料は0.5μmから250μmの範囲に渡って分布形状が2分されるような内容で、平均径は26μmであった（図4b)。これらの分布結果について、4時間試料は解砕処理した原料を短時間焼成することで比較的粒子サイズが揃えられ正規分布に近くなり、8時間試料は凝集した原料の長時間焼成により焼結が著しく進行したため、粉砕による分布の偏りが生じていると考えられる。今回作製した試料の方が平均径の小さい結果となり、これは焼成時間の半減により粒子サイズの肥大化が抑制され、また解砕処理と凍結乾燥が粒子サイズの平準化に寄与したことが示唆された。

4　結論

試薬を自転・公転式ミキサーにて混合・解砕し凍結乾燥することで、これまでの半分の焼成時間でホランダイト型チタン酸化物が合成できることがわかった。また、得られた試料粒子サイズの低減も達成できた。

参考文献

1）坂尾光正, 石田直哉, 窪田啓吾, マセセタイタス, 日本セラミックス協会2023年年会, 2023年3月8日, 1P118-1

（問合せ先　坂尾光正）

〔経常研究 B〕

造形可能なラティス構造最適化形状へのモデル改善

吉岡　淳也

1　目的

ラティス（格子）構造とは網目状に材料を配置することで、剛性を維持しつつ軽量化を図ることができる形状のことである。以前より、指定領域内に最適な材料配置を行う「トポロジー最適化」による軽量化手法を考案しており、ラティス構造をトポロジー最適化形状に取り入れることによって、更なる軽量化、積層造形における造形難易度の低下を検討している。

当センター所有の設計ソフトウェアでは、一様なラティス構造を積み重ねる手法と、荷重が強く加わる箇所のラティス構造を太くするなどの応力分布に応じて材料の配置密度を変更できる「ラティス構造最適化」という手法がある。昨年度の研究において、ラティス構造最適化を用いることで一様なラティス構造よりも高剛性かつ軽量なラティス構造を考案した。得られた形状は、軽量なラティス構造になるほど材料密度が下がるため、金属 3D プリンタによる造形時に自重や熱応力に耐えられず欠損が発生することがあった。

本研究では、ラティス構造の条件を昨年度よりも更に細分化し、付加応力、質量の減少率について検討を行った。また、昨年度に設計した構造を含めてラティス構造を金属 3D プリンタにより造形し、荷重試験を行うことで、造形の可否、応力解析、材料物性値との差異について調査した。

2　実験方法

本研究では、Altair 社の HyperWorks ソフトウェア（Inspire）を用いてラティス構造の設計を行った。荷重条件は、図 1 のように一辺の長さ 24mm の立方体を設計領域（ラティス構造を設定する領域）とし、上から 1100N の荷重 F を与え、下部を完全拘束 C とした形状を用いた。材料物性値は表 1 の、金属 3D プリンタ用の粉末材料である AlSi12(B)（3D-Systems 社製）の数値を用いた。最適化目標は質量の最小化とし、ラティス形状の制約条件は図 2 に示すようにラティス長さ、ラティス太さの範囲を設定し、最適化形状を比較検証した。昨年度の研究ではラティス長さを 4mm、6mm、8mm とし、太さを 0.5mm～1mm、0.8mm～1.6mm、1mm～2mm としていた。本研究ではラティス太さの条件は昨年度から変更せず、ラティス長さを 3mm、5mm、7mm、9mm の条件で設計を行い、比較した。

ラティス構造最適化により得られたラティス構造を金属 3D プリンタにより造形し、高精度材料試験（インストロン 5982 型）により荷重試験を行った。

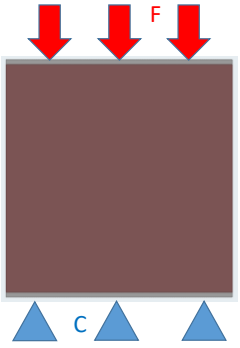


図 1　ラティス構造最適化モデル

表 1　AlSi12(B)の物性値

Young modulus (Pa)	$70\pm5 \times 10^9$
Yield strength (Pa)	$290\pm20 \times 10^6$
Poisson's ratio	0.33
Density (g/cm^3)	2.685

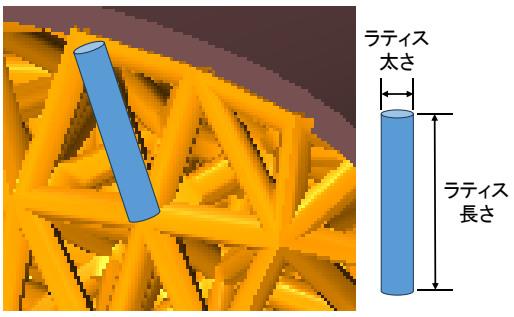


図 2　ラティス構造の設計変数

3　結果と考察

3.1　ラティス構造最適化結果

図 3 にラティス構造最適化により得られた構造を示す。ラティス長さ 7mm の条件は計算に不具合が発生し、最適化設計が行われなかった。設計領域を一辺の長さ 24mm の立方体としていたため、長さ 7mm のラティス構造は格子を傾斜させたとしても噛み合わず、配置ができなかったためと考える。得られたラティス構造の質量、応力比較を表 2、図 4 に示す。図 4 は下に行くほど強く、左に行くほど軽量となっており、橙色箇所内部は昨年度に比較した一様ラティス構造よりも軽量かつ強固な形状となっている。本研究にて得られたラティス構造の多くは、昨年度の傾向と同じく、ラティス構造が短く、太くなるほど高剛性、低質量となる傾向にあった。ラティス長さ 9mm、太さ 0.5mm～1mm の条件では、8mm の条件よりも低質量、高剛性となる形状があった。9mm の条件はラティス構造が傾斜している箇所があり、荷重条件が一方向からの荷重であったために強固な形状になったと考える。

(a)ラティス長さ 3mm　(b) ラティス長さ 5mm　(c) ラティス長さ 9mm

図 3　ラティス構造最適化モデル

表 2　AlSi12(B)の物性値

	長さ3mm	長さ5mm	長さ9mm
太さ 1～2mm	36.215g	14.98 g	5.44 g
	22.66 MPa	66.7 MPa	76.45 MPa
太さ 0.8～1.6mm	23.2 g	9.59 g	3.48 g
	36.12 MPa	121.6 MPa	96.9 MPa
太さ 0.5～1mm	9.63 g	3.75 g	1.49 g
	88.7 MPa	206.2 MPa	203.5 MPa

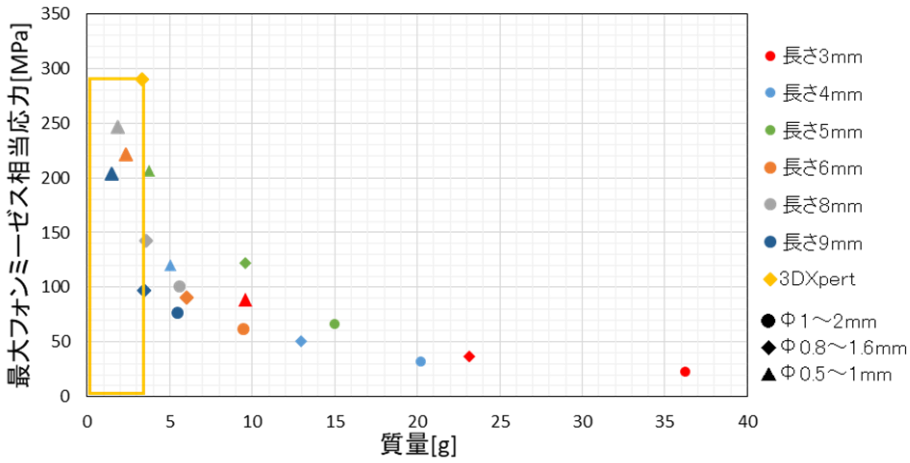


図 4　ラティス構造の設計変数

3.2　3D プリンタによる造形、材料試験結果

本研究により得られたラティス構造にて太さ 0.8mm～1.6mm の条件を造形した結果を図 5 に示す。3mm の条件は材料密度が高く、設計領域長さの約数であったため、造形は容易であったが、5mm、9mm の条件は欠損がみられた。9mm の条件は材料密度が低いため、造形難易度の高さは想定できたが、昨年度に欠損無く造形できた長さ 6mm の条件よりも材料密度が高いはずの 5mm の条件でも欠損がみられた。これは、ラティス構造が傾斜しており、積層方向に直行していた 6mm の条件よりも自重の影響を強く受けたためと考える。積層造形によるラティス構造の造形では、可能な限り積層方向に直行したラティス構造の設計をした方が容易に造形できることが分かった。

昨年度に造形し、欠損が発生しなかった条件であるラティス長さ 4mm、6mm、8mm の太さ 0.8mm～1.6mm のラティス構造に対して、高精度材料試験機により荷重試験を行った結果を図 6 に、応力解析と材料試験により得られた降伏応力の比較表を表 3 に示す。ラティス長さ 6mm の条件ではほぼ応力解析と同じ数値が得られた。他条件は解析結果とは違う数値が見られた。材料密度により、造形時の拡幅化、欠損の有無や熱応力の影響も強弱が発生することがわかった。

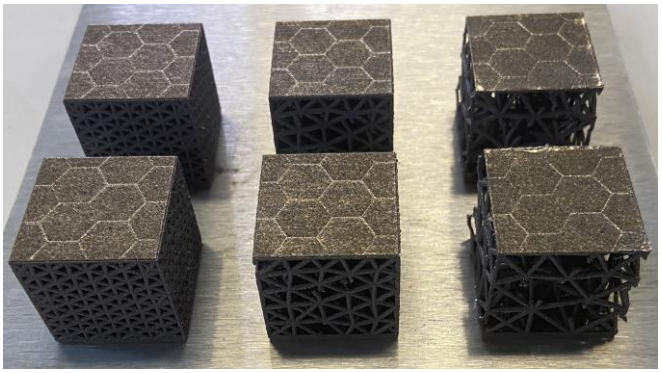


図 5　ラティス構造造形結果

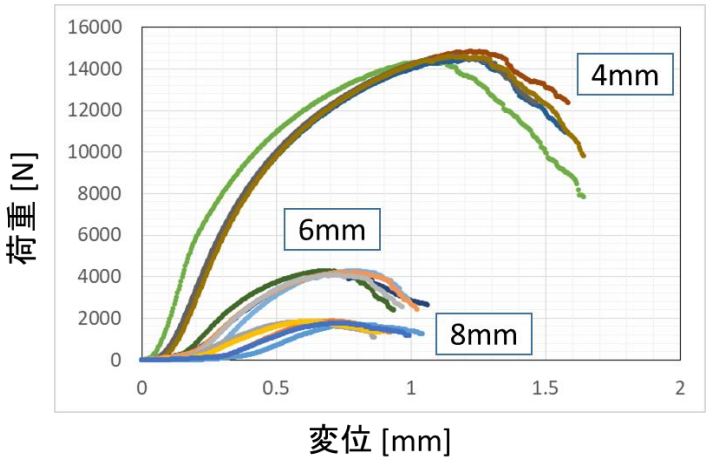


図 6　ラティス構造の荷重試験結果

表 3　荷重試験結果比較

	応力解析	荷重試験結果
長さ4mm	6369 N	7928.89 N
長さ6mm	3554.1 N	3515.07 N
長さ8mm	2640 N	1805.84 N

4　結論

ラティス構造を設計する際は、設計範囲に無理なくラティス構造が配置できるように、設計領域の約数付近にラティス長さを設定した方が、造形難易度の低下が見られることが分かった。また、ラティス太さは強度、質量に係るため、強度の確保と質量減少率の指標によりある程度の自由度があることが分かった。

本研究にてラティス構造の長さ、太さによる傾向を確認できた。ラティス構造を配置したい箇所は使用したモデルのように、単純形状とは限らないため、今後はより実践的な複雑形状に対してラティス構造最適化を検証する。

（問合せ先　技術支援室　吉岡　淳也）

（経常研究 A）

非接触で試料を固定する超音波保持法の検討

山下 満

1 目的

当センターに導入されているリガク製の全自動多目的X線回折装置（SmartLab）では、小角散乱測定において液体や粉末試料を測定する場合、試料をX線光路上に適切に設置するためにはフィルムや図1に示すガラスキャピラリーを用いた試料の固定が不可避である。

分析試料をフィルムで挟み込む、あるいは、ガラスキャピラリーに充填する場合、フィルムやガラスからもX線の散乱が生じるため、分析試料のX線散乱（スペクトル）を知るには、フィルムやキャピラリーからの散乱分布を予め測定し、これを除算してスペクトルを評価する必要がある。また、ガラスキャピラリーは使い捨てであるが一般的に比較的高価なため、たくさんの試料の散乱を測定するには、コスト面で不利である。そこで本研究では、超音波を用いて試料（液体）を浮遊・固定し、フィルムやガラス等からの余計な散乱を生じない試料の固定を方法の実現可能性について検討を行った。

図 1: 代表的なガラスキャピラリー（23094円/25本）

2 実験方法

超音波発生装置として超音波トランスデューサーを72基備えた超音波ユニット（図2）を利用して、液体試料の浮遊･固定の検討を行った。超音波の発振周波数は40kHzで、相対する超音波トランスデューサーにより定在波を発生させて試料を浮遊･固定させる仕組みである。定在波の周期（節間距離）は概ね5mm程度で、水滴の場合、厚み1～2mm程度、直径3mm程度の偏平円板形状で浮遊・固定することが可能であった。図3は水を超音波で浮遊・固定した直後、10分後、および、15分後の液滴の様子である。液滴の固定位置や大きさに大きな変化は見られず、小角散乱測定の標準的な所要時間である15分程度では、定在波の節位置の変動や液体成分の蒸発などは無視して良いものと判断できた。

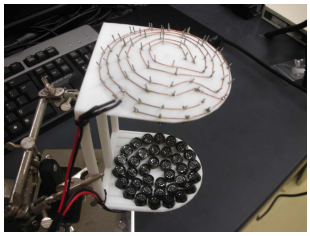


図 2: 超音波発生ユニット

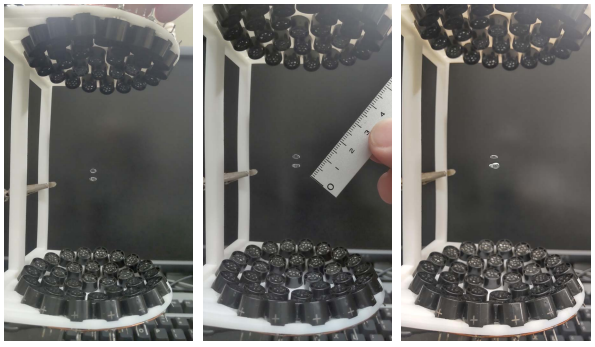


図 3: 超音波を用いて浮遊させた液滴（水）の時間変化 (左から順に開始直後、10分後、15分後)

3 結果と考察

72素子40kHzの超音波トランスデューサーを用いて、液滴を15分以上にわたり非接触で空間に固定可能であることを確認した。ただし、超音波の定在波が不安定となり液滴が落下してしまう事象も散見され、発振ユニットの発熱による周波数ドリフトが疑われたが、原因についてはまだ特定できていない。今後はSmartLabに超音波浮遊ユニットを導入し、非接触浮遊状態の試料に対して小角散乱測定の実施を試みる計画である。

（問合せ先 山下 満）

〔技術改善研究〕

SDGs 対応革の開発

松本　誠、鷲家洋彦、山岸憲史、杉本　太、原田　修

1　目的

現在、多くの企業において、SDGs 達成を目指した技術開発を推進している。皮革製造業においても同様である。そこで、本研究では環境に配慮した新規の薬品を取り入れた製革技術の確立を目指す。最近、スタール(株)製で日本に初めて輸入された StahlYmpact(バイオマス原材料：以下 SY と称する)を使用し、石油由来から植物由来の薬品に置き換える。また、EU においてビスフェノール類の環境規制が導入予定であり、その規制への対応も検討した。この製革技術を確立し、タンナーには SDG s の作成を支援することで、EU 市場にも輸出可能な革を試作し、顧客企業や消費者に PR し、実用化を目指していく。本研究で対応している SDGs(図 1)の目標は、9「産業と技術革新の基盤をつくろう」、12「つくる責任つかう責任」、13「気候変動に具体的な対策を」、14「海の豊かさを守ろう」、17「パートナーシップで目標を達成しよう」の 5 目標である。

図 1　SDGs 目標

2　実験方法

2.1　(株)山陽における試作

グラノフィン F-90 で鞣しを行い、図 2 のステンレスドラムを用いて、表 1 の SY を使用した処方で再鞣を行った。その後、SY を用いた水性仕上げ(図 3、図 4)を行い、製品革とした。SDGs 対応革の認知度向上と実用化を目指して、第 106 回東京レザーフェアと(株)山陽展示会で展示を行った。同じく、認知度向上を目指して上記の仕上げ前の SDGs 対応革をレザータウン姫路 革の里で講師を務める田坂直樹氏(兵庫県姫路市)によって革製品にしてジャパンレザーアワード 2023 に出展した。また、高付加価値化を目指して、上記の仕上げ前の SDGs 対応革を徳力金唐革研究所において金唐革加工を施し、～Tomokita～の

瀧本武氏「展開ブランド aTelier T」（兵庫県加古川市)によって革財布にしてジャパンレザーアワード 2024 に出展する予定である。(株)山陽の主力製品はクロム鞣し革であり、クロム鞣し後にビスフェノールがほとんど含まれていない薬品のみで構成した処方（表 2、表 3）で再鞣染色加脂を行い、(一財)日本皮革研究所において、LC-MS を用いてビスフェノール類の分析を行い、測定値の検討を行った。

図 2　(株)山陽が所有するステンレスドラム

表 1　(株)山陽における SY を用いた再鞣処方

工程	%	使用薬品	° C	分	pH
Wet Back	200	Water	40		
Add	0.8	Eusapon W			
	0.2	Eusapon OC			
	2	Formic Acid 10 %		40'	3.4
Drain					
Wash	200	Water	30	10'	
Drain					

Neutralize	100	Water	30		
Add	2	Coralon X NL Liquid		30'	4.1
Add	0.5	Sodium Bicarbonate			
	0.1	EDTA		40'	4.7
Drain					
Wash	200	Water	30	10'	
Drain					
Retan	70	Water	30		
Add	1	Lipoderm Liquor A1 New			
	4	Tanicor UT New			
	4	Tergotan EF liq		30'	
Add	1	Derminol NLM liq			
	1	Lipoderm Liquor A1 New			
	4	Tanicor UT New			
	4	Synektan SPP			
	4	Tanicor FO		30'	
Add	2	Mimosa FS			
	2	Tanicor IS			
	4	Granofin TA			

	2	Synektan GA		60'	
Add	3	Tergotan RE-5020-IN			
	3	Tergotan PMB liq			
	3	Derminol NLM liq 125 KG		60'	
Add	2	Lipoderm Eco AS			
	4	Lipoderm Liquor A1 New			
	4	Synektan GA		30'	
Fix	150	Water	50	30'	
Add	8	Formic Acid 10 %		30'	
Add	8	Formic Acid 10 %		30'	
Add	8	Formic Acid 10 %		30'	3.5
Drain					
Wash	150	Water	30		
Add					
	0.2	EDTA		20'	
Drain					

表２ (株)山陽におけるビスフェノール規制対応処方（１）

工程	%	使用薬品	° C	分
Wash	300	Water	45	

Add	0.3	Prospread		30'
Drain				
Wash	300	Water	35	20'
Drain				
Neutralize	100	Water	35	
Add	2.5	Sod. Formate		
Add	0.5	Sod. Bicarbonate		60'
Retan	5	Tergotan PMB Liq.		20'
Add	7	Synektan GA		
	3	Tergotan RE5020-in		
	2.5	Black Dye		90'
Add	100	Water	55	
	1	Formic Acid 76 %		30'
Drain				
Add	150	Water	50	
	10	Lipoderm Liquor E-XE		60'
Add	1	Formic Acid 76 %		30'
Drain				
Wash				

表３　(株)山陽におけるビスフェノール規制対応処方（２）

工程	%	使用薬品	° C	分
Neutralize	100	Water	35	
Add	3	Tanigan RFS		
	1	Sod. Formate		
	0.5	Sod. Bicarbonate		60'
Drain				
Wash	300	Water	35	
Drain				
Retan	50	Water	35	
	4	Magnopal TGR		30'
Add	5	Mimosa		
	10	Tanigan MBO　Liq.		
	3	Black Dye		90'
Add	100	Water	50	5'
Add	1	Formic Acid 76 %		20'
Drain				
Wash	200	Water	50	10'
Drain				
Add	200	Water	60	

	4	Emoyl SC-N		
	2	Densodrin EP		
	0.5	NT-15		60'
Add	0.5	Formic Acid 76 %		10'
Add	0.5	Formic Acid 76 %		20'
Drain				
Wash	200	Water	20	10'
Drain				

図 3　(株)山陽におけるスプレー水性仕上げ

図 4　仕上げ工程中の乾燥

2.2　(株)オールマイティによるクラスト、(有)敷島レザーによる仕上げにおける試作

(株)オールマイティでの既存の前鞣し(植物タンニンによる鞣し効果を向上させるために行われる工程)処方を調べると、ビスフェノール類が含有されると考えられる合成タンニンを使用していた。そこで、その合成タンニンを処方から取り除き、塩化ナトリウムで置き換えた。その改善処方で前鞣しを行った後、植物タンニンで鞣しを行い、図 5 のステンレスドラムを用いて、SY を使用した処方で再鞣を行った。その後、(有)敷島レザーにおいて、有機溶剤仕上げよりも環境に優しい SDGs 対応水性仕上げ(図 6)を行い、製品革とした。そして、SDGs 対応革の認知度向上と実用化を目指して、第 106 回東京レザーフェアとジャパンクリエーション 2024 で展示を行った。同じく、認知度向上を目指し～Tomo

kita～の瀧本武氏「展開ブランド aTelier T」によって靴にしてジャパンレザーアワード 2023 に出展した。(一財)日本皮革研究所において、LC-MS を用いたビスフェノール類の分析を行い、測定値の検討を行った。

図 5　(株)オールマイティが所有するステンレスドラム

図 6　仕上げの乾燥工程

2.3　カドヤ商店における試作

カドヤ商店での既存の前鞣し処方を調べると、ビスフェノール類が含有されると考えられる合成タンニンを使用していた。そこで、その合成タンニンを処方から取り除き、植物タンニンの一種であるタラで置き換えた。その改善処方で前鞣しを行った後、植物タンニンで鞣しを行い、図 7 の木製ドラムを用いて、SY を使用した処方で再鞣を行った。SDGs 対応革の認知度向上と実用化を目指して、第 106 回東京レザーフェアで展示を行った。(一財)日本皮革研究所において、LC-MS を用いてビスフェノール類の分析を行い、測定値の検討を行った。

図 7　カドヤ商店が所有する木製ドラム

3　結果と考察

3.1　(株)山陽における試作の結果について

SDGs 対応革を商品名「コンパクト」と名付け、第 106 回東京レザーフェア(2023 年 12 月 7、8 日：都立産業貿易センター台東館）（図 8、図 9）に出展した。続いて、(株)山陽展示会(2024 年 2 月 7、8 日：浅草公会堂）（図 10、図 11)、(2024 年 3 月 7、8 日：じばさん TAJIMA）（図 12、図 13)に出展した。(株)山陽は国際環境認証である Leather Working Group(LWG)の認証を取得しており、コンパクトには LWG のタグがつけられ、展示された。LWG のタグ効果もあり、来場者からは一定の手ごたえが感じられていた。田坂直樹氏が製作したレザーバトンはジャパンレザーアワード 2023(2023 年 9 月 30 日、10 月 1 日：渋谷ストリームホール）（図 14)に出展した。ジャパンレザーアワード 2023 公式ページにおいて、この革製品の作品意図、日本の皮革素材を活用した新しい価値の創造、テーマ性、時代性について常時掲載されており、(株)山陽製造 SDGs 対応革の知名度向上に貢献できた。ビスフェノール規制対応革のビスフェノール類分析結果を表 4 に示す。規制対応処方 1、規制対応処方 2 のどちらもドイツ当局が最初に示していた(2024 年 9 月現在、差し戻されて審議中)10 mg/kg 以下であり、再提出案は 10 mg/kg を上回ると予想されることから、EU で実施される予定のビスフェノール規制をクリアした。また、合成タンニン鞣剤にビスフェノール類が使用されるのは、ビスフェノール類に革の鞣し効果があるからであり、ビスフェノール類含有薬品を取り除くと、革の風合に悪影響を及ぼす可能性があった。しかし、処方 1 で製造した革も規制対応処方 2 で製造した革も、風合に問題なく、販売に支障はない。したがって、(株)山陽においては、EU で実施される予定のビスフェノール規制をクリアしてなおかつ販売に支障ない風合の革が製造できるようになったことから、実用化レベルに到達したと考えられる。

徳力金唐革研究所(徳力竜生代表)で金唐革加工を施した SDGs 対応革を図 15、図 16 に示す。金唐革は南蛮貿易によってヨーロッパからもたらされた革加工技術であり、数百年の伝統があり、SDGs 対応革の高付加価値化に貢献できる。その金唐革を用いて、～Tomokita～の瀧本武氏「展開ブランド aTelier T」によって革財布を製作した(図 17、18)。ジャパンレザーアワード 2024 に出展する予定であり、さらなる知名度向上が期待できる。

図 8　東京レザーフェアにおける展示(1)

図 9　東京レザーフェアにおける展示(2)

図 10　(株)山陽展示会(東京)展示（1)

図 11　(株)山陽展示会(東京)展示（2)

図 12　(株)山陽展示会(豊岡)展示（1)

図 13　(株)山陽展示会(豊岡)展示（2)

図 14　田坂直樹氏製作レザーバトン（ジャパンレザーアワード 2023 展示会場)

表 4　(株)山陽試作革のビスフェノール類分析結果

	ビスフェノール A	ビスフェノール B	ビスフェノール F	ビスフェノール S
規制対応処方 1	2.0 以下	2.0 以下	2.0 以下	2.0 以下
規制対応処方 2	2.0 以下	2.0 以下	2.0 以下	2.3

単位：mg/kg

図 15　徳力金唐革研究所製作金唐革 1

図 16　徳力金唐革研究所製作金唐革 2

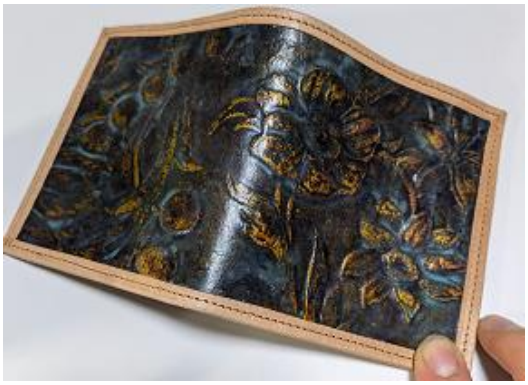


図 17　瀧本武氏製作金唐革財布表

図 18　瀧本武氏製作金唐革財布裏

3.2　(株)オールマイティでのクラスト、(有)敷島レザーでの仕上げにおける試作の結果

ビスフェノール規制対応革のビスフェノール類分析結果を表 5 に示す。規制対応処方試作革はドイツ当局が最初に示していた 10 mg/kg を下回った。風合はやや硬めに仕上がったが、販売に問題ないレベルであった。したがって、(株)オールマイティにおいては、EU で実施される予定のビスフェノール規制をクリアしてなおかつ販売に支障ない風合の革が製造できるようになったことから、実用化レベルに到達したと考えられる。

ジャパンクリエーション 2024(2023 年 10 月 31 日、11 月 1 日：東京国際フォーラム）(図１９)に出展した。続いて、第 106 回東京レザーフェア(2023 年 12 月 7、8 日：都立産業貿易センター台東館）(図 20)に出展した。来場者の評判は上々であり、SDGs 対応革の知名度向上に貢献できた。上記 SDGs 対応革を用いて(有)敷島レザーにおいて有機溶剤仕上げよりも環境に優しい SDGs 対応水性仕上げを行い、製品革とした。SDGs 対応革の認知度向上を目指して、～Tomokita～の瀧本武氏「展開ブランド aTelier T」によって靴にしてジャパンレザーアワード 2023(2023 年 9 月 30 日、10 月 1 日：渋谷ストリームホール)(図 21)に出展した。その結果、応募総数 215 作の中から選ばれる優秀な作品である選定作品(48 作)に選ばれた。残念ながら、入賞は逃したが、公式ページに常時掲載されることから、SDGs 対応革の知名度向上に大きな貢献ができたと考えられる。

表 5　(株)オールマイティ試作革のビスフェノール類分析結果

	ビスフェノール A	ビスフェノール B	ビスフェノール F	ビスフェノール S
規制対応処方	2.0 以下	2.0 以下	2.0 以下	2.0 以下

単位：mg/kg

図 19　ジャパンクリエーション 2024

図 20　第 106 回東京レザーフェア

図 21　ジャパンレザーアワード 2023

図 22　選定作品に選出(公式ページ掲載)

3.3　カドヤ商店における試作の結果について

試作中の木製ドラム内部の様子を図 23、鞣しあがった試作革を図 24 に示す。鞣しあがりは問題なく、販売に支障がないレベルであった。ビスフェノール規制対応革のビスフェノール類分析結果を表 6 に示す。ビスフェノール S が 26.5 mg/kg であったが、馬革の特性を生かした革らしさを追求した結果、ビスフェノール S 含有薬品を少量用いたからである。ビスフェノール類の分析結果は 30 mg/kg を下回った。ドイツ当局は現在、審議中であるが、再提出される規制案は関係業界の反発を考慮すると 30 mg/kg を上回ると推測される。したがって、カドヤ商店においては、EU で実施される予定のビスフェノール規制をクリアしてなおかつ販売に支障ない風合の革が製造できるようになったことから、実用化レベルに到達したと考えられる。第 106 回東京レザーフェア(2023 年 12 月 7、8 日：都

立産業貿易センター台東館）(図 25)に出展した。来場者にアピールし、SDGs 対応革の知名度向上に貢献できた。

図 23　試作中の木製ドラム内部

図 24　鞣しあがった試作革

表 6　カドヤ商店試作革のビスフェノール類分析結果

	ビスフェノール A	ビスフェノール B	ビスフェノール F	ビスフェノール S
規制対応処方	2.0 以下	2.0 以下	2.0 以下	26.5

単位：mg/kg

図 25　第 106 回東京レザーフェア(カドヤ商店ブース)

4　結論

本研究によって石油原材料の薬品からバイオマス原材料の薬品 StahlYmpact(スタール(株)製)に置き換えて、(株)山陽、(株)オールマイティ、カドヤ商店において、実用化レベルの風合と EU で実施予定のビスフェノール規制のどちらも達成できた。これらの成果に

よって、３社が SDGs を作成する場合は具体的な会社としての取組を記載することができる。大企業の SDGs と比較して、中小企業の SDGs は人員や予算に限界があることから、具体的な内容に乏しい場合が多い。県内中小企業である 3 社の SDGs 作成に貢献することができて、大きな成果が得られた。これらの成果を元に県下皮革製造業者への技術普及に努めていく。

本研究を実施するにあたり、技術情報を提供して下さったスタール・ジャパン(株)様、ビスフェノール分析を行って下さった(一財)日本皮革研究所様には深く感謝いたします。

（問合わせ先　松本　誠）

〔技術改善研究〕

SDGs 素材を用いた播州織生地の試織に関する研究

東山幸央，藤田浩行，中野恵之，新田恭平，佐伯　靖

1　目的

近年、「繊維（ファッション・アパレル）産業は石油産業に次ぐ世界第二位の環境汚染産業である。」と国連貿易会議にて指摘されることもあり、繊維産業にとって環境負荷低減は解決すべき喫緊の課題である[1)]。環境意識の高い欧州では、2030 年までにバージン繊維材料の使用を大幅に制限し、リサイクル繊維や未利用資源活用繊維など、SDGs に配慮した繊維材料の使用を必須とする政策がとられている[2)]。これらの動きは欧州から全世界に拡がることは明らかで、播州織をはじめとする県内繊維産地においても早急に取り組むべき課題である。

本研究では、パイナップル葉繊維の紡績糸や、廃棄衣料とポリエステル綿とを反毛再紡績した再生糸などの SDGs 繊維素材について、糸特性評価および緯糸に用いた試織を行い、製織工程における問題点調査を行った。また、試織生地の風合い評価も併せて行い、用途の提案についても検討した。

2　実験方法

2.1　SDGs 繊維素材および糸特性評価

パイナップル葉紡績糸（(株）フードリボン製）は 10 番単糸（以下サンプル No.1）および 18 番単糸（サンプル No.2）を用いた。これらはパイナップル葉繊維のワタのみでは紡績できないため、同重量の通常綿のワタと混紡している。

廃棄衣料からの再生糸（ナカノ（株）製）は 5 番単糸（サンプル No.3）を用いた。廃棄衣料の反毛ワタのみでは紡績できないため、同重量のポリエステルのワタと混紡している。

対照試料として、同じく廃棄衣料由来の色分別再生糸（(株)カラーループ製）の 24 番単糸（サンプル No.4）を用いた。

糸特性評価として、検撚試験、強伸度試験、糸むら試験を行った。

検撚試験は USTER ZWEIGLE TWIST TESTER 5 検撚機を用い、試験長 500mm、試験回数 10 回とし、撚係数も算出した。

強伸度試験は MESDAN AUTODYNE300 全自動単糸強力試験器を用い、試験長 500mm、試験回数 100 回とした。

糸むら試験は USTER TESTER 6 糸むら試験機を用い、試験長 2000m、試験回数 2 回とした。サンプル No.3 は糸量が足りず、糸むら試験は実施しなかった。

2.2　製織試験

ZAX9100 エアジェット織機（津田駒工業(株)製）および LX1602 電子ジャカード開口装置（ストーブリ・ジャパン(株)製）を用いた。経糸および経糸密度綿 80 番双糸、100 本/インチとした。

緯糸および緯糸密度はサンプル No.1 が 39 本/インチ、サンプル No.2 が 52 本/インチ、サンプル No.3 が 27 本/インチ、サンプル No.4 が 60 本/インチとした。これらは緯糸のカバーファクターが 12 となるように、緯糸の番手から逆算した密度である。

織物組織については、サンプル No.1 および No.2 が平織、2/2 綾織、8 枚緯朱子織の三原組織とした。サンプル No.3 は 1/3 綾織、サンプル No.4 は平織とした。

2.3　風合い試験

風合い試験機（カトーテック(株)製）により引張剪断試験、曲げ試験、圧縮試験、表面試験を行い、コシ、ヌメリ、ハリ、シャリ等の特性値を算出した。また紳士スーツ地（冬用・夏用）および婦人スーツ地（冬用）における総合風合い値も併せて算出した。

3　結果と考察

3.1　SDGs 繊維素材および糸特性評価

糸特性評価結果を表 1 に示す。平均的な綿糸の指標として、USTER STATISTICS 2023 データベースを用いた。強度、伸度は数値が大きいほど上位、むら U、質量変動係数 CVm、シン、シック、ネップ、ヘヤリネス H、標準偏差 sh、毛羽長さ合計 S3u は数値が小さいほど上位である。

サンプル No.1～2（パイナップル葉紡績糸）は、対照の色分別アップサイクル糸と同様に、糸の太さムラが大きく、毛羽が長いことが明らかとなった。強度も同様に平均的な綿糸よりも低い結果となったが、緯糸打込時の打ち切れなど強度不足に起因する製織状のトラブルは発生しなかった。またこの強度の低さを補うために撚りをきつめに掛けていると考えられる。

表 1　糸特性評価結果

No.		単位	1	2	3	4
糸の種類		ー	パイナップル		再生糸	対照(色分別再生糸)
糸の太さ		ー	10番単糸	18番単糸	5番単糸	24番単糸
単糸換算番手		Ne	10	18	5	24
混率	素材1	%	パイナップル50	パイナップル50	廃棄衣料50	廃棄衣料50
	素材2	%	通常綿50	通常綿50	ポリエステルワタ50	超長綿50
下撚り	撚数	T/inch	16.4	18.8	10.2	23.0
	撚係数	ー	5.2	4.4	4.6	4.7
上撚り	撚数	T/inch	ー	ー	ー	ー
	撚係数	ー	ー	ー	ー	ー
強度	平均	cN	432	370	557	329
	USTER STATICS	上位%	>95	>95	>95	>95
	変動係数CV	%	22.0	16.0	18.6	8.9
	USTER STATICS	上位%	>95	>95	>95	50-75
	最小値	cN	59	244	303	259
伸度	平均	%	5.94	6.60	17.35	6.49
	USTER STATICS	上位%	50-75	5-25	<5	5-25
	変動係数CV	%	17.7	9.9	22.9	7.2
	USTER STATICS	上位%	>95	75-95	>95	25-50
	最小値	%	0.97	4.98	7.30	5.38
糸むら	むらU	%	24.6	26.7	ー	21.9
	質量変動係数CVm	%	32.0	35.1	ー	29.1
	USTER STATICS	上位%	>95	>95	ー	>95
	Thin-50%	/km	2417	3535	ー	1095
	USTER STATICS	上位%	>95	>95	ー	>95
	Thick+50%	/km	2345	3660	ー	3838
	USTER STATICS	上位%	>95	>95	ー	>95
	Nep+200%	/km	2766	3540	ー	4740
	USTER STATICS	上位%	>95	>95	ー	>95
	ヘアリネスH	ー	9.21	6.8	ー	7.3
	USTER STATICS	上位%	88	71	ー	>95
	標準偏差sh	ー	3.12	2.53	ー	2.7
	USTER STATICS	上位%	>95	>95	ー	>95
	S3u	/100m	12127	9298	ー	6376
	USTER STATICS	上位%	>95	>95	ー	82

伸度については、バラツキは大きいものの標準的な綿糸と同等以上に伸びることが明らかとなった。

糸むらについては、標準的な綿糸に対してほぼ全ての項目が下位 95%以下となった。3.3 でも述べるが、糸むらの項目については、下位（＝太さムラが大きい・毛羽が長い）だからといって機能的に劣るものではない。実際にネップ糸やスラブ糸など、わざと太さムラや毛羽を長くした糸も市販されており、これらの糸は生地にしたときの風合いに好影響を及ぼすことが分かっている。

サンプル No.3（再生糸）についても、強伸度に関してはサンプル No.1～2 と同様の挙動を示しており、糸を触った官能評価では、太さムラも大きく毛羽も長いため、糸むら試験結果もサンプル No.1～2 と同様の結果となることが予想される。

3.2　製織試験

サンプル No.1～2 の製織試験の結果を図 1 に示す。サンプル No.1（10 番単糸）の平織と 2/2 綾織では白い毛羽が目立ったが、朱子織では毛羽の飛び出しは緩和された。サンプル No.2（18 番単糸）では毛羽の飛び出しはほぼ目立たなかった。またサンプル No.1 の平織と 2/2 綾織では、洗いで経方向に 10%以上縮むことも確認できた。

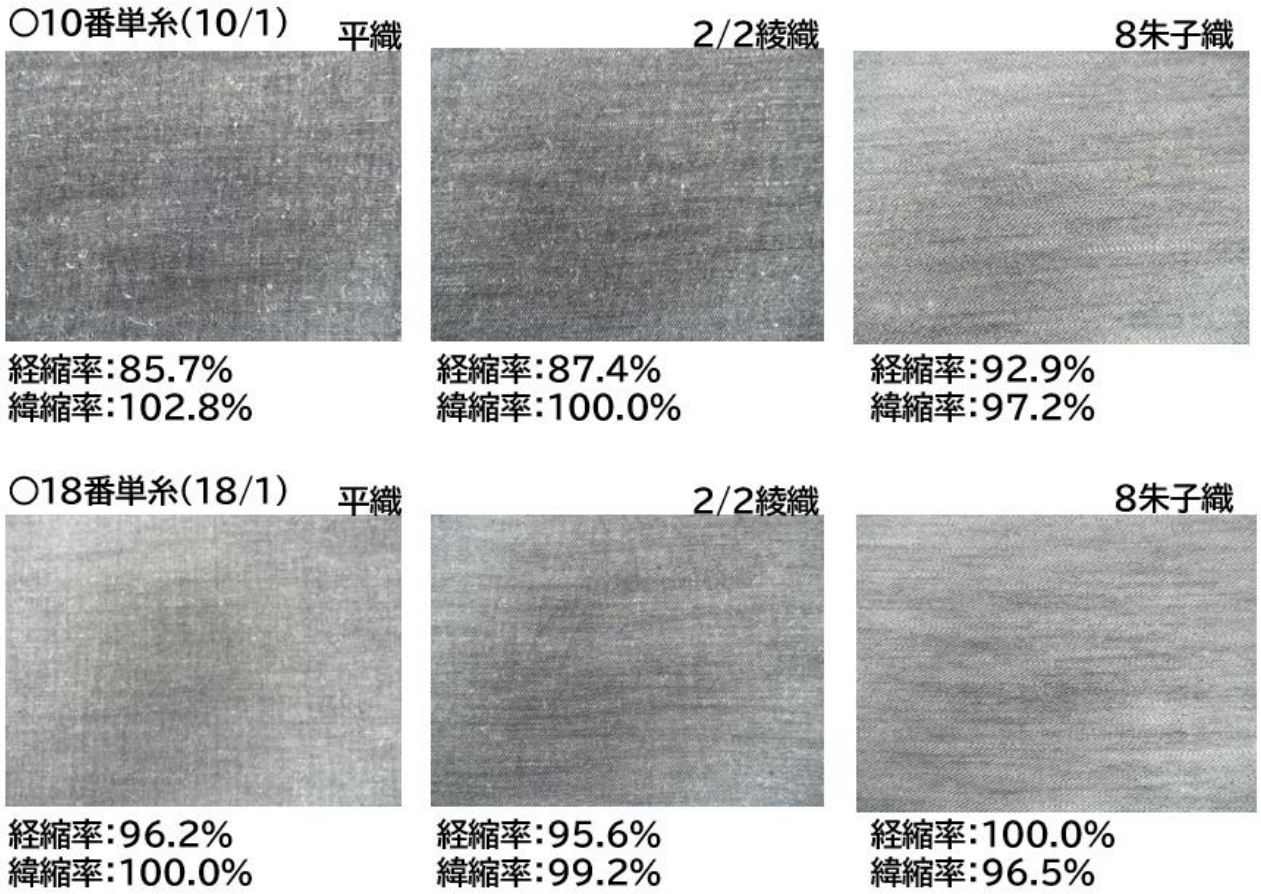


図 1　製織試験（パイナップル葉紡績糸）

図２にサンプル No.3 の製織試験の結果を示す。色分別アップサイクル糸とは異なり、全ての色が混ざっているため全体的に灰色であるが、所々に多種多様なワタの塊が確認できた。

図２　製織試験（再生糸）

３.３　風合い評価

風合い試験結果を表２に示す。引張剪断試験、曲げ試験、圧縮試験、表面試験から得られた特性値から得られた６種類の基本風合い「コシ」「ぬめり」「ふくらみ」「はり」「しゃり」「ソフトさ」は、それぞれ値が大きいほどその特性が強いことを示す。サンプル No.1-2 の同一緯糸間で比較すると、平織⇒綾織⇒朱子織と組織がゆるくなる（経糸と緯糸の交錯点が少なくなる）ほど、「コシ」「しゃり」の値が減少し、「ぬめり」「ふくらみ」「はり」「ソフトさ」の値は増加する。平織はコシがあって硬くしっかりした生地であり、綾織⇒朱子織となるにつれて柔らかく膨らみのあるソフトな生地となる。

また同一組織で番手を変化させた場合、糸が太いほど「コシ」「しゃり」が強く、細くなるにつれて「ぬめり」「ふくらみ」「はり」「ソフトさ」が強くなる傾向が見られた。

紳士スーツ地（冬・夏）、婦人スーツ地（冬）それぞれにおける総合風合い値 THV（Total Hand Value）はサンプル No.1-2 は、平織は紳士スーツ地（夏）、綾織及び朱子織は婦人スーツ地（冬）が最も高く、風合い的に用途に適する結果となった。夏用途にはコシやはりのある生地が好ましく、冬用途にはぬめりやふくらみのある柔らかい生地が好ましいと考えられる。サンプル No.3 は綾織だが紳士スーツ地（夏）が最も高くなった。これは糸がかなり太いため、綾織でも生地のコシやはりがかなり強くなったためと思われる。反対にサンプル No.4 は平織だが糸がかなり細いため、冬用途に適すると考えられる。

表２　風合い測定結果

Sample		No.1-1	No.1-2	No.1-3	No.2-1	No.2-2	No.2-3	No.3	No.4
組織		平	綾	朱	平	綾	朱	綾	平
緯糸		PINE			PINE			ナカノ	ｶﾗｰﾙｰﾌﾟ
経糸密度/緯糸密度(本/ｲﾝﾁ)		100/39			100/52			100/27	100/60
番手		10/1			18/1			5/1	24/1
MENS WINTER SUIT	KOSHI	4.43	2.70	1.42	4.09	2.34	0.77	4.58	1.78
	NUMERI	1.72	4.51	6.50	1.78	5.18	5.98	3.86	3.40
	FUKURAMI	4.58	5.89	8.00	5.71	6.18	6.54	6.55	5.84
	T.H.V	**2.30**	**2.51**	**2.73**	**2.35**	**2.64**	**2.30**	**2.82**	**1.83**
MENS SUMMER SUIT	KOSHI	5.70	3.54	1.99	5.27	2.98	1.06	6.02	2.70
	FUKURAMI	3.14	4.13	5.42	3.19	4.08	4.65	4.93	3.11
	HARI	6.76	4.46	2.83	6.20	3.91	1.62	7.24	3.10
	SHARI	4.93	2.51	1.98	4.50	1.02	1.04	5.35	1.97
	T.H.V	**2.84**	**2.23**	**2.14**	**2.79**	**1.32**	**1.30**	**3.29**	**1.67**
WOMENS WINTER SUIT	KOSHI	5.76	4.76	4.08	5.62	4.62	3.76	5.81	4.52
	NUMERI	2.71	4.42	5.64	2.71	4.83	5.25	4.13	3.64
	FUKURAMI	3.96	4.80	6.12	4.63	5.01	5.20	5.27	4.66
	SOFUTOSA	0.89	2.86	4.76	1.36	3.12	4.04	3.01	1.34
	T.H.V	**2.47**	**2.92**	**3.38**	**2.59**	**3.07**	**3.08**	**3.02**	**2.63**

4　結論

パイナップル葉紡績糸および廃棄衣料由来の反毛紡績糸などの SDGs 繊維素材について、糸特性評価および製織試験を行い、緯糸として用いた場合には糸切れ等のトラブル発生頻度は、従来の綿糸と変わりないことが明らかとなった。これら SDGs 繊維素材を緯糸に用いて試織し、生地の風合いを測定することで組織および糸番手と適する用途についての傾向が明らかとなった。

謝辞

本研究の遂行にあたり、風合い測定にご協力頂きました神戸大学大学院人間発達環境学研究科の井上真理先生に深く感謝申し上げます。

参考文献

1）環境省,「ファッションと環境」　https://www.env.go.jp/policy/sustainable_fashion/
2）日本化学繊維協会　https://www.jcfa.gr.jp/news_post/news/news-2165/

（問合せ先　東山幸央）

〔技術改善研究〕

レーザ溶着における接合部品質および強度に関する研究

浜口和也，山田直輝，才木常正，野崎峰男

1　目的

レーザ溶着による接合部の評価には、引張試験など破壊試験が適用されるが、接合状態との関連性が不明なまま実施されている。最適な接合条件の確立には、接合状態と強度との関係が必要であるが、通常は任意断面のみの部分的な観察であり、接合部全体における接合状態は明らかではない。そこで本研究では、溶着条件を変えたときの接合部全体を非破壊で観察し、その試料に対して強度評価を適用することにより、溶着条件が接合状態および強度に及ぼす影響について検討した。

2　実験方法

溶着実験には、ガルバノスキャニング式のレーザ溶着装置（㈱広島製　GalWeld typeS)を用いた。試料は、長さ 50 mm、幅 20 mm、厚さ 2 mm のポリカーボネートである。レーザビーム径 2 mm、加圧力 600 N で固定し、レーザ走査速度、照射回数を変化させて溶着実験を実施した。吸収材（黒色）の試料の上に透過材（透明）の試料を長手方向に 20 mm ずつ重ね合わせ、その中央部に 長さ 10mm でレーザを走査させた（図 1)。接合部の観察に用いたのは、超音波映像装置（インサイト(株)製 Insight-300）であり、探触子周波数は 25 MHz とした。観察後には試料の両端を掴み図 1 に示す方向に引張試験を行い、得られたせん断力から接合強度を評価した。

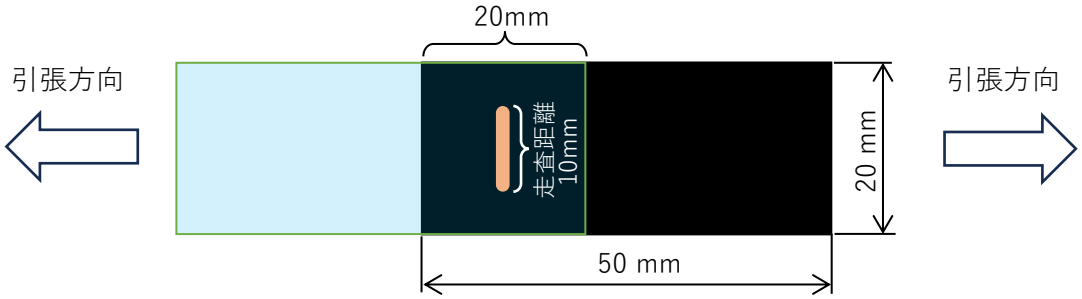


図 1　レーザ走査位置

3　結果と考察

3.1　レーザ走査速度がせん断力に及ぼす影響

レーザ出力を 20 W、照射回数を 1 回として、走査速度を 20 mm/s から 180 mm/s まで変化させたときのせん断力を図 2 に示す。走査速度 60 mm/s までは走査速度の増加に伴いせん断力は増加しているが、走査速度が 60 mm/s を超えるとせん断力は徐々に低下することから、最適な走査速度が存在する。走査速度 40 mm/s までは外観観察にて焦げが確認できたため、接合部の温度が上昇し過ぎて透過材の表面まで熱が伝わったと考えられ、最適な走査速度より低速の領域では過加熱によりせん断力が低下することがわかった。走査速度 60 mm/s を超えると外観に焦げは確認できなかったが、加熱不足となりせん断力は低下する。走査速度 160mm/s 以上では部分的な溶着となるだけでなく、走査速度 180 mm/s 以上でせん断力が上昇するなど再現性は得られにくくなる。走査速度 200 mm/s 以上では全領域において未溶着となった。

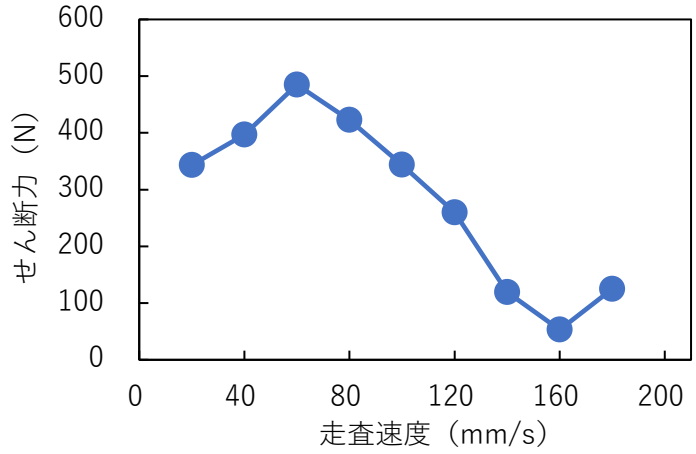
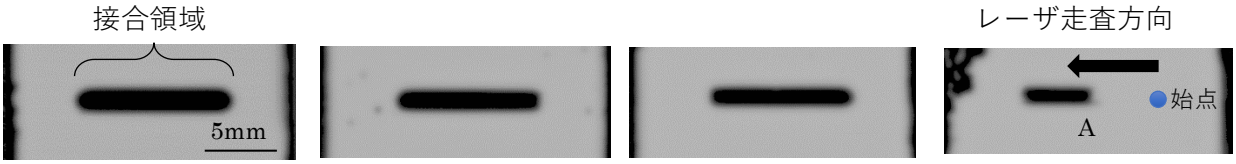


図２　走査速度とせん断力との関係

３.２　レーザ走査速度が接合状態に及ぼす影響

図３にレーザ走査速度を変化させたときの超音波探傷画像を示す。黒色で示した部分が接合領域であり、その周囲は試料同士を合わせたときの空隙が白色で表示されている。黒色の領域内に白色が存在すれば、接合部内の空隙であるが、図のいずれの条件でも白色の箇所がないため、空隙は存在していない。図３(a)は、図２においてせん断力が最大値となった走査速度 60 mm/s のときの探傷画像であり、図３(b)、(c)と走査速度を増加するにつれて、接合部の幅はそれぞれ約 20%、40%減少している。これよりレーザ走査速度が接合幅に影響を及ぼし、せん断力の増減につながることがわかった。図３(d)ではレーザ走査部の中央部を過ぎたあたりから接合が開始されているが、これはレーザ走査が進むにつれて吸収材の表面温度が上昇し続け、A 点にレーザが到達したときに融点を超えて接合が始まったと考えられる。このように超音波探傷画像を利用することにより接合の様子を確認できるだけでなく、接合部におけるせん断力も予測できると考えられる。



(a) 60 mm/s　(b) 100 mm/s　(c) 140 mm/s　(d) 180 mm/s

図３　走査速度が接合状態に及ぼす影響

３.３　照射回数がせん断力および接合状態に及ぼす影響

図２より照射回数１回では走査速度 60 mm/s が最適であったため、照射回数２０回前後での実験を想定して、走査速度を２０倍の 1200 mm/s にして予備実験を行った。その結果、照射時間は照射回数が１回の場合と同じであるにもかかわらず、せん断力は照射回数１回のときの半分以下まで低下した。これは走査方向を一定とするために、１回の照射が終了する度に始点に戻ることによる空冷時間ができたためと考えられる。このため、走査速度は 1200 mm/s で固定したまま、照射回数を３０回ずつ増加させる実験を実施した。図４は照射回数３０回から１５０回までのせん断力を示したものである。図４より照射回数が増えるにつれてせん断力は増加するが、照射回数を増加し続けるとせん断力は低下して

いる。図２においてせん断力を高くできる最適なレーザ走査速度が存在したのと同様に、せん断力を高める最適な照射回数が存在し、その前後ではせん断力が低下することがわかった。

図５に照射回数９０回と１５０回のときの超音波探傷画像を示す。照射回数９０回の図５(a)では接合領域は黒色のみであるが、照射回数１５０回となる図５(b)では接合領域内に白色の接合不良が認められる。照射回数が増えて過加熱になると接合部内に空隙が出現して接合不良となり、せん断力が低下することがわかった。

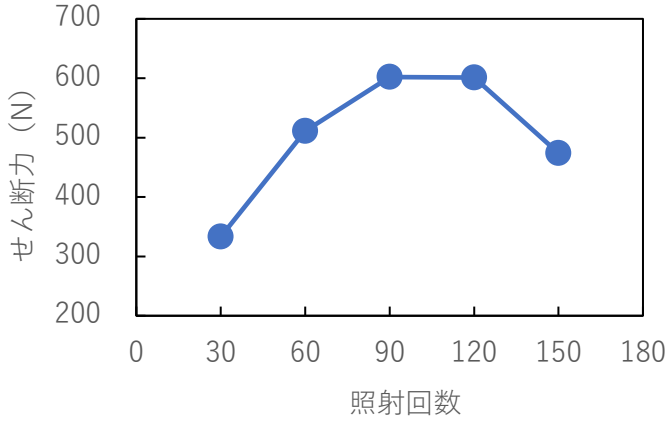
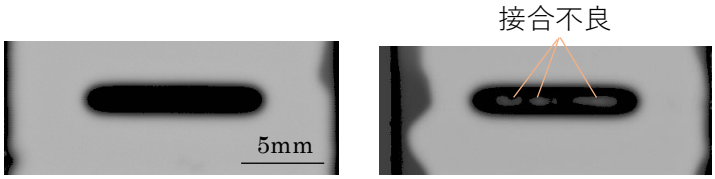


図４　照射回数とせん断力との関係



(a)　９０回　　(b)　１５０回

図５　照射回数が接合状態に及ぼす影響

４　結論

厚さ 2mm のポリカーボネートにレーザ溶着を実施し、超音波探傷試験、引張試験を適用した結果、レーザ走査速度、照射回数によってせん断力が最大となる値が存在し、その前後ではせん断力が低下することがわかった。また、超音波探傷画像から接合状態を確認できたため、非破壊で接合状態を確認でき、せん断力の予測にも適用できる可能性を見出した。

謝辞

レーザ溶着実験にご協力くださいました(株)広島、超音波探傷試験にご協力くださいました山梨県産業技術センター富士技術支援センターに深く感謝申し上げます。

（問合せ先　浜口和也）

〔重点領域研究開発事業〕

養殖魚の健康管理モニタリングのための自己発電型グルコースセンサーの開発

才木常正

1　目的

環境の悪化や乱獲などにより、天然魚の漁獲量は年々減少している [1,2]。故に、今後、養殖業は水産資源の確保において非常に大きな役割を果たす。養殖業での生産量を増やすためには、飼育環境の管理だけではなく、養殖魚の健康管理も重要となる。しかしながら、魚類での健康管理は水族館等での希少魚類（例えば、美うみ水族館のジンベイザメ等）に限られている。少なくとも、我々は養殖魚の定期的な健康診断の事例を見たことがない。更に、精神的ストレスの推定や魚の生理状態（代謝活動など）をリアルタイムで把握においては希少魚においても皆無である。

一方、魚類においても、ヒトと同様に精神ストレスによりコルチゾールの血中への分泌が促進され、それによる糖新生の経路によりグルコースの産生が増えることがわかっている [3,4]。更に、このグルコースはほぼ全ての細胞の代謝エネルギーの源となっている。

そこで、著者らの研究グループ（近畿大学・農学部水産学科・光永靖、福井大学・工学系部門・坂元博昭）は、魚類の健康管理物質としてグルコースに注目し、これを検出できる酵素反応を利用した血管挿入型の自己発電バイオセンサを開発している。

図 1 に示すように、本バイオセンサは、グルコースをグルコノラクトンに酸化するアノード（陽極）と、酸素を水に還元するカソード（陰極）で構成される。グルコースと酸素が存在する溶液で、これら電極を接続すると、酸化還元反応により 2 極間に電子が移動する、つまり、電流が流れる。故に、本センサは外部電源が不必要であり、電流値を計測することでグルコース濃度が把握できる。
本稿では、血管に挿入できないマクロサイズの自己発電型グルコースセンサであるが作製することができたので、その特性について報告する [5]。

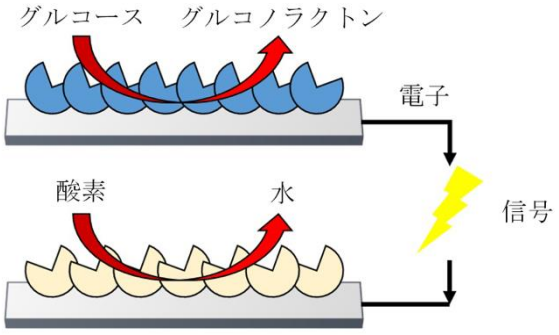


図 1 自己発電型バイオセンサの概略図

2　自己発電型グルコースセンサの製作方法

図 2 に自己発電型グルコースセンサのアノード電極の製作手順を示す。まず、グラッシーカーボン電極（GCE：円形の電極部を有し、直径は 3 mm）上に 0.5 mg/mL の多層カーボンナノチューブ（MWCNT）分散液 10 μL を滴下し、自然乾燥させる。その後、1 mg/mL のグルコース酸化酵素（PQQ-ASD） 溶液 10 μL 、5 mM のアミノ基反応性 PES （AR-PES）溶液 10 μL、0.1 wt%のナフィオン溶液 10 μL の順に電極に滴下と乾燥を繰り返して、アノード電極を作製する。なお、ナフィオンで被覆することで電極表面から酵素の脱離が防がれ、連続的なモニタリング計測が可能とな

る。一方、カソード電極は、GCE 上に、0.5 mg/mL の MWCNT 分散液 10 μL 、1 mg/mL の酸素還元酵素（BOD）溶液 10 μL、0.1 wt%のナフィオン溶液 10 μL の順に滴下乾燥を繰り返して作製する。最後に、ビーカー上部の電極固定治具に作製したアノードとカソード電極を設置することで、自己発電型グルコースセンサーが完成する（図 3 参照）。

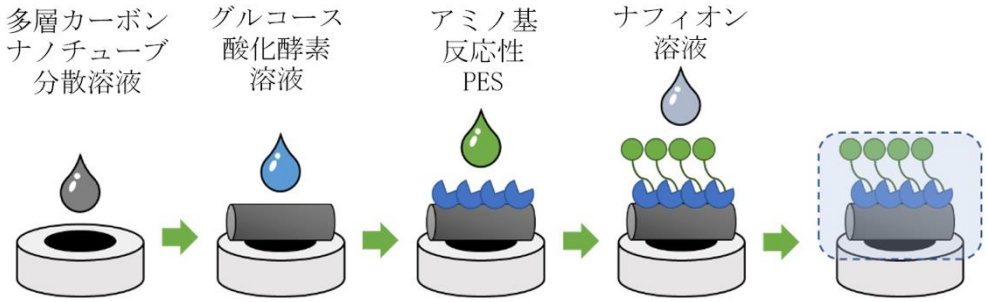


図 2 アノード電極の作製手順

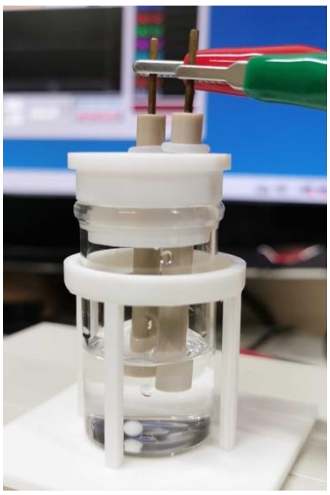


図 3 作製した自己発電型バイオセンサの写真

3　自己発電型グルコースセンサの特性

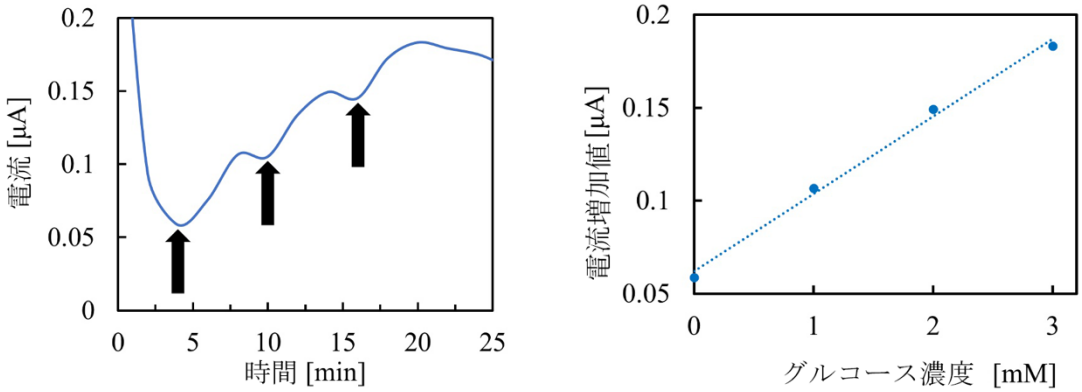
本グルコースセンサのビーカーに 50 mM の HEPES-NaOH 緩衝液（pH ＝ 7.0）を入れ、その後、1mM のグルコース溶液を滴下した時の 2 極間に流れる電流応答を無抵抗電流計（シュリンクス製、SACM-50F）で測定した。図 4 (a)に、電流測定開始から 4 分後、10 分後、16 分後にグルコース溶液を滴下したときの電流応答を示す。この図から、1 mM のグルコース溶液に反応して、電流が約 0.6 μA 増加していることがわかる。図 4 (b)に、グルコース溶液の滴下量を変えた時に得られた電流増加値から検量線を描いたグラフを示す。これから、グルコース濃度と電流増加値には、良好な比例関係があることがわかった。

図 5 に、1 mM のアラキドン酸（AA)、尿酸（UA)、グルコースを次々と滴下したときの電流応答のグラフを示す。この図から、本グルコースセンサーは AA や UA に反応せずにグルコースのみで反応しており、選択性の良さが伺える。

図 6 に、測定開始から 4 分後に 3 mM のグルコースを実際のクロダイの血中に滴下したときの電流応答を示す。この図を見ると、グルコース添加直後から電流の増加が確認された。このことから、本

グルコースセンサは血液中の他の物質に阻害されることなく、グルコースを選択的に検出できることがわかった。

以上のことより、本グルコースセンサを微小化して養殖魚の血管に挿入すれば、精神的ストレスをグルコース濃度と比例関係のある電流増加値として測定できる可能性がある。



(a) 電流応答　　(b) 検量線

図 4 作製したグルコースセンサの基本特性

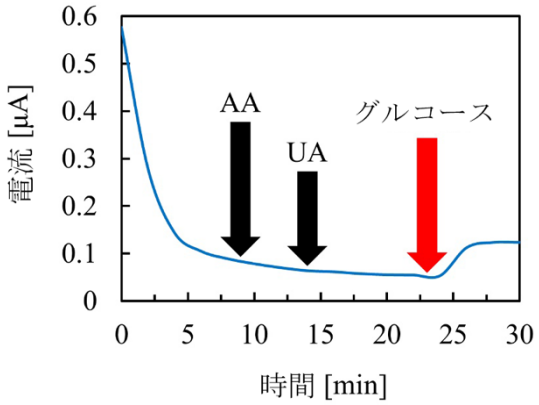


図 5 作製したグルコースセンサの選択性

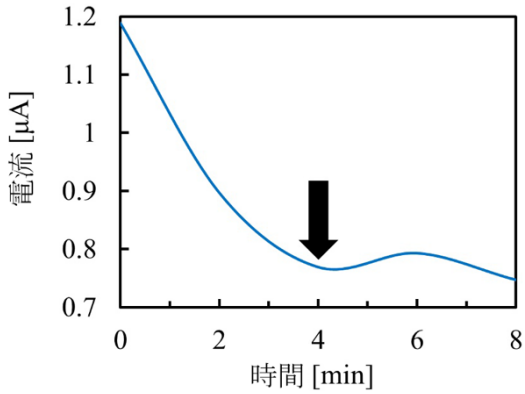


図 6 作製したセンサのクロダイ血中でのグルコースに対する電流応答

4　結論

本研究では、養殖魚が精神的ストレスを受けると血中グルコース濃度が上昇することから、グルコースを酸化する陽極と酸素を還元する陰極からなる自己発電型グルコースセンサを作製した。そして本センサ特性を調べた結果、良好なグルコース応答性と選択性を有するセンサであることが明らかになった。

今後、本グルコースセンサを養殖魚の血管に挿入するために電極部を微小化するが、この場合にセンサ感度の低下が懸念される。そこで、電解重合により導電性ポリマーのマイクロ構造体を電極上に生成する等の検討を行う予定である。

参考文献

1）Food and Agriculture Organization of the United Nations, “The State of World Fisheries and Aquaculture 2020” (2020)
2）Fisheries Agency in Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Japan “Annual report on fisheries of Japan FY2020” (2020)
3）S. E. Fevolden, et al., “Genetic and phenotypic parameters for cortisol and glucose stress response in Atlantic salmon and rainbow trout,” Aquaculture, 118, 205–216 (1993)
4）E. K. Silbergeld, “Blood glucose: A sensitive indicator of environmental stress in fish,” Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 11, 20–25 (1974)
5）T. Meboso, et al., “Development of Self-powered Biosensor for Fish Health Monitoring,” Sensors and Materials, 35, 4491–4500 (2023)

（問合せ先　才木常正）

〔重点領域研究開発事業〕

養殖魚の健康管理モニタリングのための自己発電型グルコースセンサーの開発

才木常正

1　目的

環境の悪化や乱獲などにより、天然魚の漁獲量は年々減少している[1,2]。故に、今後、養殖業は水産資源の確保において非常に大きな役割を果たす。養殖業での生産量を増やすためには、飼育環境の管理だけではなく、養殖魚の健康管理も重要となる。しかしながら、魚類での健康管理は水族館等での希少魚類（例えば、美うみ水族館のジンベイザメ等）に限られている。少なくとも、我々は養殖魚の定期的な健康診断の事例を見たことがない。更に、精神的ストレスの推定や魚の生理状態（代謝活動など）をリアルタイムで把握においては希少魚においても皆無である。

一方、魚類においても、ヒトと同様に精神ストレスによりコルチゾールの血中への分泌が促進され、それによる糖新生の経路によりグルコースの産生が増えることがわかっている[3,4]。更に、このグルコースはほぼ全ての細胞の代謝エネルギーの源となっている。

そこで、著者らの研究グループ（近畿大学・農学部水産学科・光永靖、福井大学・工学系部門・坂元博昭）は、魚類の健康管理物質としてグルコースに注目し、これを検出できる酵素反応を利用した血管挿入型の自己発電バイオセンサを開発している。

図１に示すように、本バイオセンサは、グルコースをグルコノラクトンに酸化するアノード（陽極）と、酸素を水に還元するカソード（陰極）で構成される。グルコースと酸素が存在する溶液で、これら電極を接続すると、酸化還元反応により２極間に電子が移動する、つまり、電流が流れる。故に、本センサは外部電源が不必要であり、電流値を計測することでグルコース濃度が把握できる。
本稿では、血管に挿入できないマクロサイズの自己発電型グルコースセンサであるが作製することができたので、その特性について報告する[5]。

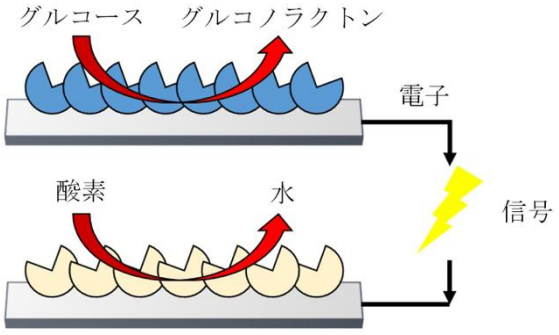


図１ 自己発電型バイオセンサの概略図

2　自己発電型グルコースセンサの製作方法

図 2 に自己発電型グルコースセンサのアノード電極の製作手順を示す。まず、グラッシーカーボン電極（GCE：円形の電極部を有し、直径は 3 mm）上に 0.5 mg/mL の多層カーボンナノチューブ（MWCNT）分散液 10 μL を滴下し、自然乾燥させる。その後、1 mg/mL のグルコース酸化酵素（PQQ-ASD） 溶液 10 μL 、5 mM のアミノ基反応性 PES （AR-PES）溶液 10 μL、0.1 wt%のナフィオン溶液 10 μL の順に電極に滴下と乾燥を繰り返して、アノード電極を作製する。なお、ナフィオンで被覆することで電極表面から酵素の脱離が防がれ、連続的なモニタリング計測が可能とな

る。一方、カソード電極は、GCE 上に、0.5 mg/mL の MWCNT 分散液 10 μL 、1 mg/mL の酸素還元酵素（BOD）溶液 10 μL、0.1 wt%のナフィオン溶液 10 μL の順に滴下乾燥を繰り返して作製する。最後に、ビーカー上部の電極固定治具に作製したアノードとカソード電極を設置することで、自己発電型グルコースセンサーが完成する（図 3 参照）。

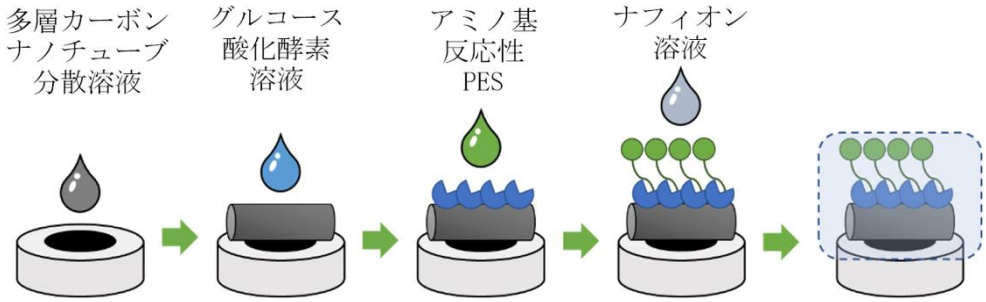


図 2 アノード電極の作製手順

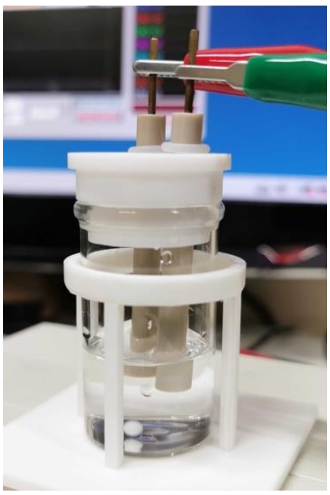


図 3 作製した自己発電型バイオセンサの写真

3　自己発電型グルコースセンサの特性

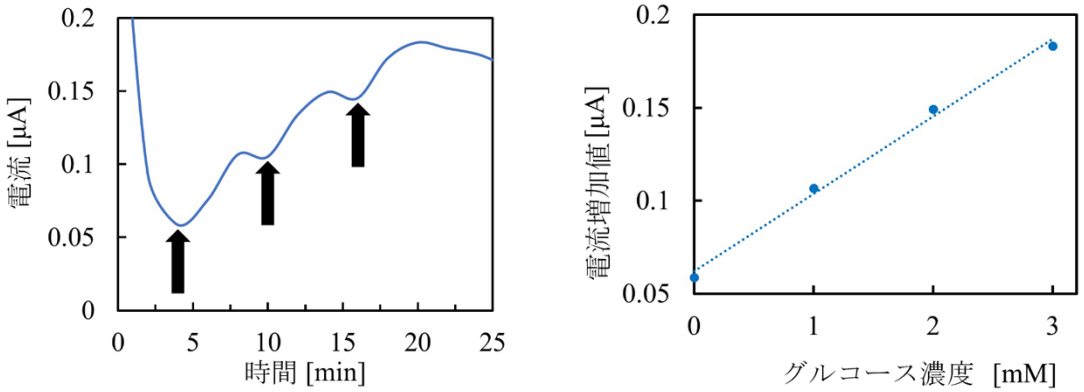
本グルコースセンサのビーカーに 50 mM の HEPES-NaOH 緩衝液（pH ＝ 7.0）を入れ、その後、1mM のグルコース溶液を滴下した時の 2 極間に流れる電流応答を無抵抗電流計（シュリンクス製、SACM-50F）で測定した。図 4 (a)に、電流測定開始から 4 分後、10 分後、16 分後にグルコース溶液を滴下したときの電流応答を示す。この図から、1 mM のグルコース溶液に反応して、電流が約 0.6 μA 増加していることがわかる。図 4 (b)に、グルコース溶液の滴下量を変えた時に得られた電流増加値から検量線を描いたグラフを示す。これから、グルコース濃度と電流増加値には、良好な比例関係があることがわかった。

図 5 に、1 mM のアラキドン酸（AA)、尿酸（UA)、グルコースを次々と滴下したときの電流応答のグラフを示す。この図から、本グルコースセンサーは AA や UA に反応せずにグルコースのみで反応しており、選択性の良さが伺える。

図 6 に、測定開始から 4 分後に 3 mM のグルコースを実際のクロダイの血中に滴下したときの電流応答を示す。この図を見ると、グルコース添加直後から電流の増加が確認された。このことから、本

グルコースセンサは血液中の他の物質に阻害されることなく、グルコースを選択的に検出できることがわかった。

以上のことより、本グルコースセンサを微小化して養殖魚の血管に挿入すれば、精神的ストレスをグルコース濃度と比例関係のある電流増加値として測定できる可能性がある。



(a) 電流応答　　(b) 検量線

図 4 作製したグルコースセンサの基本特性

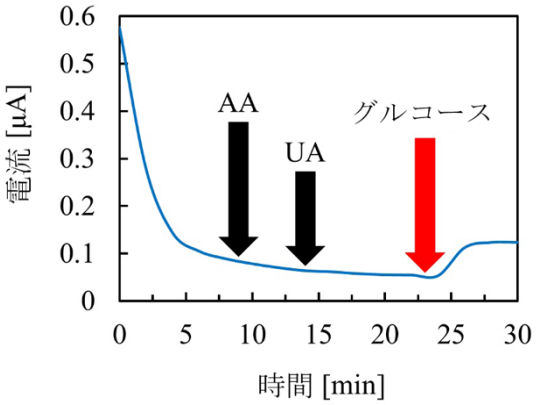


図 5 作製したグルコースセンサの選択性

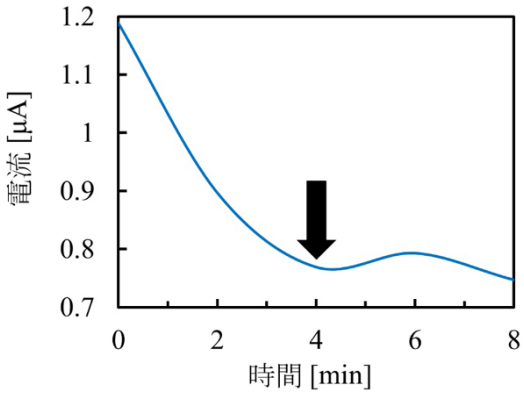


図 6 作製したセンサのクロダイ血中でのグルコースに対する電流応答

4　結論

本研究では、養殖魚が精神的ストレスを受けると血中グルコース濃度が上昇することから、グルコースを酸化する陽極と酸素を還元する陰極からなる自己発電型グルコースセンサを作製した。そして本センサ特性を調べた結果、良好なグルコース応答性と選択性を有するセンサであることが明らかになった。

今後、本グルコースセンサを養殖魚の血管に挿入するために電極部を微小化するが、この場合にセンサ感度の低下が懸念される。そこで、電解重合により導電性ポリマーのマイクロ構造体を電極上に生成する等の検討を行う予定である。

参考文献

1）Food and Agriculture Organization of the United Nations, “The State of World Fisheries and Aquaculture 2020” (2020)
2）Fisheries Agency in Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Japan “Annual report on fisheries of Japan FY2020” (2020)
3）S. E. Fevolden, et al., “Genetic and phenotypic parameters for cortisol and glucose stress response in Atlantic salmon and rainbow trout,” Aquaculture, 118, 205–216 (1993)
4）E. K. Silbergeld, “Blood glucose: A sensitive indicator of environmental stress in fish,” Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 11, 20–25 (1974)
5）T. Meboso, et al., “Development of Self-powered Biosensor for Fish Health Monitoring,” Sensors and Materials, 35, 4491–4500 (2023)

（問合せ先　才木常正）

〔経常研究 B〕

導電性バイオマスフィルムの特性評価

森　　勝

1　目的

ケラチンは人体や環境への負荷を低減しようとするグリーンケミストリー分野で期待されているタンパク質である。本研究ではケラチンと導電性高分子の複合化を行うことによりセンサーなどの電子部品用材料の作製を目指した。昨年度までの研究で、ケラチンの割合が多くなると複合体フィルムは剥離時に破れやすくなるが、添加剤を添加することによりフィルムの導電性と柔軟性を両立させることができることを明らかにした。導電性はモルフォロジーに関係していることが知られている。そこで、今年度は複合体フィルムのモルフォロジーを評価した。

2　実験方法

牛毛から抽出した S-スルホケラチン、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)（シグマアルドリッチ Orgacon DRY）およびポリエチレンオキサイド(PEO)を所定の割合でグリセリンを 2 %含有する水溶液に溶解した。この溶液からケラチン/PEO/PEDOT:PSS 複合体のキャストフィルムを作製した。その後、このフィルムをエタノールに浸漬後、乾燥させた。AFM および表面抵抗率を測定してフィルム構造を評価した。

3　結果と考察

図 1 に PEDOT:PSS、ケラチン/PEO/PEDOT:PSS（12.5/12.5/75 %）およびケラチン/PEO/PEDOT:PSS（25/25/50%）フィルムの AFM 像を示す。図 1(a)上段のトポグラフィー像および中段の 3 次元像で明るい領域

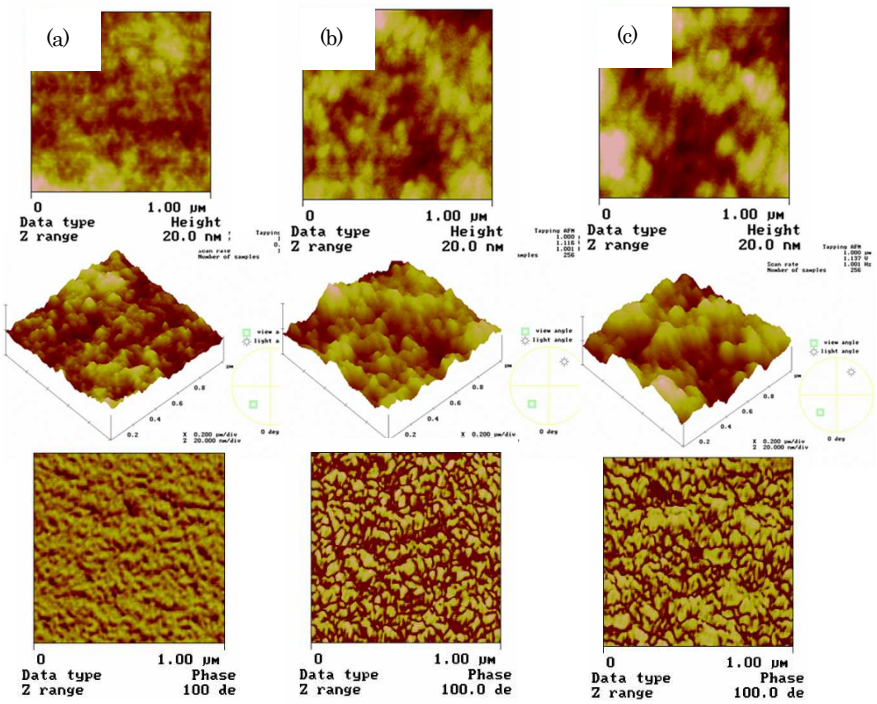


図 1　複合体の AFM 像（(a) PEDOT:PSS、(b)ケラチン/PEO/PEDOT:PSS(12.5/12.5/75%)、(c)ケラチン/PEO/PEDOT:PSS(25/25/50%)）(上段：トポグラフィー像、中段：３次元像、下段：位相像)

が PEDOT の多い相で暗い領域が PSS の多い相を示している[1)]。PEDOT は粒子状で部分的に凝集しているのが観測された。また、図１(b)および(c)のトポグラフィー像および３次元像からケラチンおよび PEO の割合が多くなるにつれて、粒子が凝集して大きくなり、凹凸が大きくなっているのが観測された。図１(a)下段の位相像で明るい領域は硬い相でPEDOTが多く含まれ、暗い領域は軟らかい相でPSSが多く含まれていることを示している[2)]。図１(b)および(c)の位相像からケラチンおよび PEO の割合が多くなるにつれて、明るい領域が凝集して大きくなっているのが観測された。導電率は PEDOT:PSS、ケラチン/PEO/PEDOT:PSS（12.5/12.5/75%）およびケラチン/PEO/PEDOT:PSS（25/25/50%）フィルムがそれぞれ 137, 102 および 39 S/cm であった。ケラチンおよび PEO の割合が多くなるにつれて PEDOT を含む相は凝集して大きくなったが絶縁性のケラチンおよび PEO が周りを囲んでいるため導電率が低下したと考えられる。

4　結論

ケラチン、PEDOT:PSS および PEO を水溶液からキャストした複合体フィルムのモルフォロジーと導電率との関係を調べた。PEDOT:PSS 単独に比べてケラチンおよび PEO の割合が多くなると、PEDOT を含む相は凝集して大きくなったが絶縁性のケラチンおよび PEO が周りを囲んでいるため導電率が低下した。

参考文献

1) B. Peng, X. Guo, C. Cui, Y. Zou, C. Pan, and Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* 98, 243308 (2011).
2) W. Zhang, B. Zhao. Z. He, X. Zhao, H. Wang, S. Yang, H. Wu, and Y. Cao, *Energy Environ. Sci.* 6, 1956 (2013).

（問合せ先　森　　勝）