ISSN　0914-2207

REPORT　OF　THE

TOYAMA　INDUSTRIAL　TECHNOLOGY　CENTER

№ 29　　2015

富山県工業技術センター研究報告

富山県工業技術センター

富山県工業技術センター研究報告
目　次

Ⅰ　企画管理部･産学官連携推進担当 ものづくり研究開発センター

ミクロフィラー化技術の応用による環境対応資源を活用した機能性プラスチックの創成

企画管理部　産学官連携推進担当　水野　渡
中央研究所　住岡　淳司
戸出化成株式会社　高畑　敏夫、牧　恒夫
株式会社戸出O-Fit　吉井　哲三、稲川　孝志
富山県農林水産総合技術センター　木材研究所　藤沢　泰士、鈴木　聡
京都工芸繊維大学　工芸科学研究科　飯塚　高志

１．緒言

プラスチック成形加工でニーズであるリサイクル資源を活用した環境対応機能性複合材料（従来のフィラーコンパウンドより軽量化等により機能性と低コスト化を実現）を開発するため、従来のミクロフィラー化技術を改良した、新型の長繊維対応型複合材料製造装置を開発し、環境対応資源の特質を活かした機能性複合材料を製造する技術を確立することを検討した。

なお、本研究は平成25年度より 戦略的基盤技術高度化支援事業として行っている。

２．結果概要

（全体概要）

昨年度導入した長繊維対応型複合材料製造装置を改良して、フィラー材であるセルロース系バイオマス、クリンカアッシュ、アルミスラッジ等をスムーズに混練するために、パドルの検討を行い、連続して時間当り 250 kg以上の複合材料を製造可能な製造条件を確立した。

上記の装置を用いてセルロース系バイオマスを複合化した材料の開発を行った。木粉を配合した場合配合割合が高くなると物性の低下が見られるが、さらに別のセルロース系フィラーを配合することにより性能を向上させることができた。また、フィラーの改質手法についても検討した。クリンカアッシュを複合化した材料の開発では、クリンカアッシュの粉砕や粒度調整が必要であるが、配合により耐衝撃性が向上することがわかった。アルミスラッジを複合化した材料の開発では、アルミスラッジを配合することにより開発材料に難燃性を付与できることが確認できた。これらの材料についてアドバイザーからは実用性があるとの評価を得ることができ、さらに上記以外のフィラー材の利用についても提案がなされたた。

（工業技術センターにおける内容）

・フィラーの性状測定

配合するフィラーの電子顕微鏡観察、粒度分布測定、成分分析などを行いフィラーの性状を評価した。

・成形品中のフィラーの分散状態の評価

開発した材料のフィラーの分散状態を評価するため、開発材料の射出成形品の内部のフィラーの分散状態を電子顕微鏡で評価した。開発材料では、フィラーが均一に分散していること、フィラーの種類により成形時の流動がフィラーの分散に影響を与えることが確認された。

・材料製造時のフィラーの変化の把握

材料製造時にフィラーの形態に変化が生じている可能性を評価するため、ソックスレー抽出法により成形品中のフィラーを抽出してその状態を電子顕微鏡で観察した。その結果、フィラーは複合化前の形態を維持したまま成形品中に分散していることが確認され、材料作成時の熱履歴やせん断によりフィラーが劣化しない長繊維対応型複合材料製造装置の特徴を確認することができた。

任意切断面の寸法が安定な、食品製造業向け耐熱機能性ホースの精密一体成形技術の確立

ものづくり研究開発センター　林千歳*1　中央研究所　山本貴文　機械電子研究所　金森直希、土肥義治*2
(株)トヨックス(兼管理法人)　(株)中西電気　(公財)富山県新世紀産業機構(管理法人)

1. 緒言

食品製造業界では、フレキシブルで機能性（高温度で使用でき、柔軟で曲げても折れにくい）樹脂ホースが要求され、これまで補強材入りのホースが使われてきたが、ホースの任意切断面の寸法精度が悪いと、継ぎ手などで漏れや抜けの原因となることがある。本研究では、ホースの補強構造を多層構造とし、さらに従来の分割工程の結合や動的測定・自動制御を駆使した精密一体成形を行うことにより、任意切断面の寸法が高精度でバラツキのないホースを開発する。

このため、当センターでは、何処を切っても寸法・肉厚が均一であることを実証する測定方法を確立するため、X 線による寸法評価の可能性の検討を行った。

2. 取り組み概要

最終年度までに開発される耐熱機能性ホースは、シリコーンゴム、各種特殊樹脂、ステンレスワイヤーなど、異なる材質の多層構造であるため、最終製品の高精度化を保証することが容易でなく、エックス線を用いた測定技術が有力と考えられる。このため、初年度は、既存の複合ホースの 3 次元測定による鋼線ピッチ、製品肉厚・内外径の測定可能性とその測定精度を調査した。

大型エックス線 CT(ファンビーム)、マイクロフォーカスエックス線 CT(コーンビーム)、エックス線探傷装置(コーンビーム)、大型 X 線 CT の透視像(ファンビーム)の 4 つの手法で既存の複合ホースを用いて計測を行った結果、オフラインでの CT 測定では、鋼線ピッチ、内外径、肉厚ともに測定可能であった。(Fig.1 及び 2 参照)

また、標準試料(ファントム)を用いた測定精度を検証した結果、大型エックス線 CT で、0.02～0.03mm 程度であることがわかり、少なくとも±0.1mm の精度の保証には利用できることがわかった。

一方、CT によらない透視像では、樹脂コイルや金属コイルの輝度の低下やホース内面の像との重なりなど、ピッチ、内外径測定が難しいことが判明した。(Fig.3 参照) 新たに開発される耐熱機能性ホースのオフラインでの品質検査には、大型エックス線 CT 適用が有効と判断された。

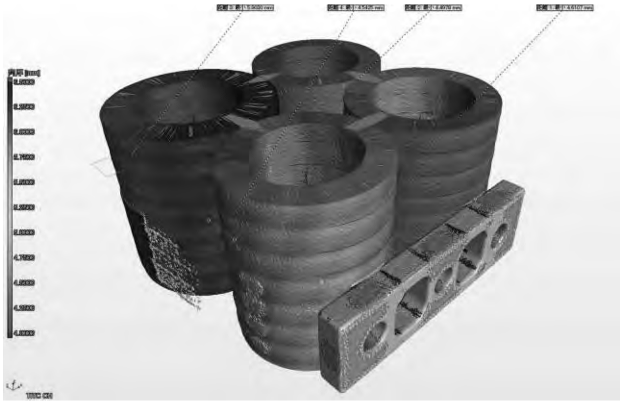


Fig. 1 大型 X 線 CT による肉厚分布の測定例

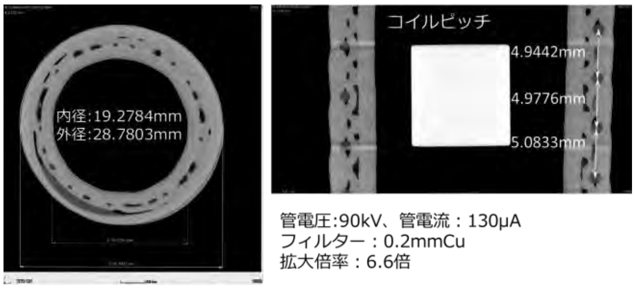


Fig. 2 マイクロフォーカス X 線 CT によるピッチ測定例

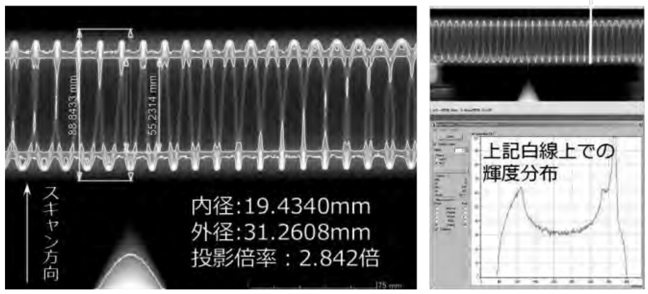


Fig. 3 大型 X 線 CT の透視像による肉厚測定例
(ホース内面の影と、SUS コイルの影が重なり、輝度の極小値の特定が困難で肉厚測定できない部分が発生。)

3. まとめ

耐熱機能性ホースは、シリコーンゴム、各種特殊樹脂、ステンレスワイヤーなど、異なる材質の多層構造で肉厚等の計測が難しいが、エックス線 CT を用いた測定により、少なくとも±0.1mm の精度保証に利用できることを明らかとした。

本報告は、平成 26 年度戦略的基盤技術高度化支援事業のうち、当センターが実施した研究の一部である。

*1 現　商工企画課、*2 現　中央研究所

バイオマスナノファイバー スキンケアベース材料の開発

ものづくり研究開発センター　近藤兼司　中央研究所 岩坪　聡

1.　緒言

地球上での資源量が圧倒的に多い非可食植物からのセルロースや、大部分が廃棄される甲殻類のキチン・キトサンといったバイオマスを有効利用することが望まれている。特にセルロースは、これまでも天然由来素材ということで、化粧品原料に幅広く利用されている。一例として、パウダーの保形を目的にした賦形剤や、脂質吸収性を活かしたベース剤があげられる。これらバイオマス原料を、ナノファイバー化することで、化粧品の性能を飛躍的に高めることが期待できる。そこで、ナノファイバーの高度微細化技術により、セルロースを中心としたバイオマスを使ったナノファイバーを作成し、化粧品原料をメインとした、新規材料を開発する。

2.　実験方法

バイオマスナノファイバーは、(株) スギノマシンから販売している商品名“BiNFi-s”を用いた。ファイバーの形態観察にはFE-SEMを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1　スキンケアベース材としての機能検証

異なる2種類のセルロースを使い、触感変化への効果と指標とできる数値項目の検討を行った。

評価方法としてFE-SEMによる形態観察と粘度・比表面積、触感の確認を行った。触感と粘度の関係では粘度が700m・Pas以上になると、滑らかな触感になる傾向と500～700m・Pasでも、繊維径が小さいと滑らかな触感が獲れる結果を得た。さらに比表面積が50cm^2/g以上であれば、ほぼ一定の触感が得られることがわかった。

3.2　バイオマスナノファイバーの安全性に関する検討

ナノファイバーに関する安全性については、新規材料ということも生産方法と並行して、評価方法が検討されている。

現在ナノファイバーの安全性については、ナノセルロースフォーラムの標準化分科会が標準化・安全性評価のとりまとめの活動を進めている状況である。化粧品業界では原料や化粧品に対して、動物実験代替え法による安全性試験の検討が行われており、調査したところ、光毒性試験　皮膚感作性試験 (h-CLAT) が動物実験代替え法に適するまたは準拠する実験方法であることが確認できた。

3.3　複合化スキンケア材料の評価

水分散ナノファイバーと化粧品材料として、親水性剤のアルギン酸ナトリウムと抗菌剤のフェノキシエタノールを使い、それらの混合後の分散安定性を評価した。

(a)アルギン酸（純品、市販品）(b)フェノキシエタノール添加

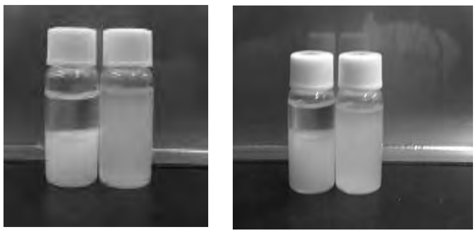
図１ 各種セルロースナノファイバーの分散状態

親水性であるアルギン酸ナトリウムは、純品・市販品にかかわらず、長時間の安定性を示した。図１の(b)に示すように、抗菌剤であるフェノキシエタノールでは、1wt％添加（中央）では安定であったが、10wt％では沈殿が生じた。

3.4　スキンケア有効成分との混合手法の開発

ナノファイバーと化粧品原料の混合方法について検討した。スターラー、ホモジナイザーを使い、ナノファイバーの希釈・混合を行い、継時的に沈殿発生の確認を行った。(左がスターラ―、右がホモジナイザーによる処理)

混合では、ホモミキサーでの混合が安定であることが分かった。今後はホモミキサーによるナノファイバーへの影響などを確認して、最適化を図る予定である。



(a)希釈後１日　　　(b)希釈後２か月

図２ セルロースナノファイバー混合溶液の経時変化

4.　結言

今年度は、バイオマスナノファイバーを使った化粧品原料としての評価方法や混合評価を行った。次年度は、バイオマスナノファイバーを使った化粧品試作を行い、ナノファイバー添加の効果や添加・混合方法の検討を進め、並行して安全性評価を行う。

ナノ粒子・ナノファイバー生成のための微細化技術の高度化

ものづくり研究開発センター　村山誠悟　中央研究所　岩坪聡　山岸英樹　柿内茂樹　宮田直幸

株式会社スギノマシン　原島謙一

1.　緒言

現在の最先端のものづくりにおいては、新規材料開発や従来材料の構造変化による機能性向上技術が不可欠になっている。一般的に、材料は粉体にした後に成形し製品にするため、この粉体の粒子径や粒子形状が最終製品の性能に大きな影響を与えている。各産業分野では、粒子径を小さくするために様々な試みが展開されているが、現存の微細化技術では、粒子径が数十 nm 以下では強い凝集が起こり、その領域を通常生産として扱う事が出来ていない。そこで本研究では、ナノ粒子・ナノファイバーの凝集体を一次粒子径まで単分散させるプロセスを開発する。また、高圧噴射型湿式微粒化装置をベースに、そのプロセスを実現する装置開発を行なう。

2.　実験方法

今年度は、単分散プロセスの基礎研究として、湿式分散法における pH 調整がもたらす分散効果について検討した。実験原料には、化粧品や光触媒などで幅広く使用されている酸化チタンと、塗料材料などに使用されるシリカを使用した。高圧噴射型湿式微粒化装置には㈱スギノマシンのスターバースト(以下、SBS)を使用した。pH 調整剤には硝酸あるいは水酸化ナトリウムを使用し、原料溶液を pH2, 7, 12 にそれぞれ調整した。分散効果は、各 pH サンプルの SBS 処理前後のメジアン径を動的散乱式の粒度分布計によって測定し、比較・評価した。

また、今年度の研究では、現行の SBS が有している酸･アルカリ溶液に対する使用制限を解決するために、酸性・アルカリ性懸濁液に対して高耐久なチャンバーの設計・試作を行なった。

3.　実験結果および考察

3.1　湿式分散法における pH 調整の分散効果の検討

pH 調整が及ぼす各サンプルのメジアン径の変化と、SBS 処理前後のメジアン径の変化を図 1 に示す。一般的に、酸化チタンの等電点は約 pH6.2、シリカの等電点は約 pH2.0 とされている。いずれの原料の実験結果においても、等電点付近では凝集が顕著に表れており、SBS 処理をしても一定の凝集が確認された。しかし、等電点からある程度離れた pH 領域では、分散性が明らかに向上しており、また SBS 処理によってさらに向上した。

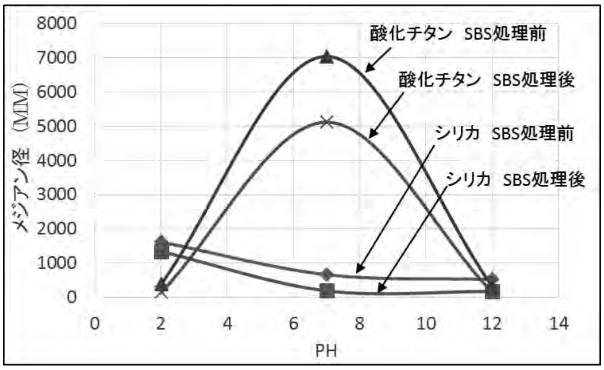


Fig. 1　各サンプルのメジアン径の変化

3.2　酸性・アルカリ性懸濁液に高耐久なチャンバーの設計・試作

SBS 装置において、チャンバー(分散室)は、微細化技術の核となる重要な部品であり、高温、高圧など負荷が最も大きい部分でもある。本年度は、酸性・アルカリ性懸濁液に高耐久なチャンバーの設計・試作を行なった。従来のチャンバー内部では、噴流を受けるセラミックボールの回転で、物理的な接触があるため、接触部分の局所的な金属腐食が考えられた。今回試作したチャンバーでは、金属腐食の対策として、チャンバーボディの材質変更と、セラミックガードによる回転接触部の保護を実施した。

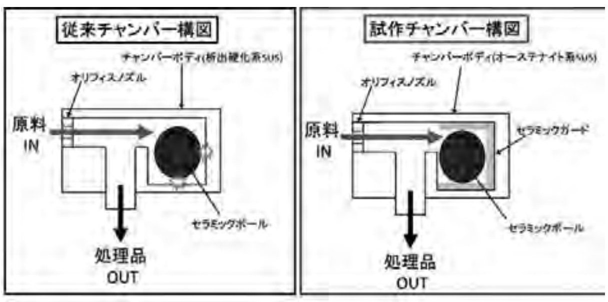


Fig. 2　従来チャンバーの構図(左)および試作チャンバーの構図(右)

4. 結言

今年度は、単分散プロセスの基礎研究として pH 調整の効果を確認し、その分散効果が有効である事がわかった。また、酸性･アルカリ性懸濁液に高耐久なチャンバーの設計･試作を行なった。来年度も継続して、試作したチャンバーの性能試験をすると共に、機械、電気、化学など様々な分野の技術を展開して、単分散プロセスの検討を行なう。

エレクトロスピニング方式によるナノファイバー不織布とセルロースナノファイバーの複合化による医療用材料の開発

ものづくり研究開発センター　成瀬大輔，生活工学研究所　金丸亮二　早苗徳光　吉田巧，中央研究所　寺田堂彦
第一編物株式会社　奥野一詩　旅家秀暁　石地敦司

1. 緒言

エレクトロスピニング装置で作製したナノファイバー不織布は、極薄でありながら優れた防水性、通気性を有する。これらの特徴は経皮吸収製剤、皮膚貼付用テープ製品などに要求される機能であることから、医療分野でのナノファイバー不織布の応用が期待されている。しかし従来からのナノファイバー不織布ではこれら製品の基布としては強度が不足する。そのため、天然由来素材で生体適合性の高く強度の大きいことを特徴とするセルロースナノファイバーを組み合わせることにより、高機能かつ快適性の高い医療用材料を開発することを目的とする。

2. 実験方法

ナノファイバーの素材は、伸縮性に優れたポリウレタンをベースとして、DMF や MEK で粘度を調整したものを使用した。この樹脂を用い、シングルノズルエレクトロスピニング装置で紡糸した。SEM で繊維状況を確認し、条件を探りながらマルチノズルエレクトロスピニング装置(Toptec 社,Nano-i)で紡糸した。

得られたナノファイバー不織布に対し、セルロースナノファイバー水分散液を付帯、乾燥させることにより複合ナノファイバーを作成した。

3. 実験結果および考察

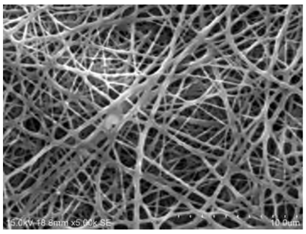
3.1 マルチノズルでのナノファイバー紡糸法の確立

今年度はエステル系ポリウレタンを材料としたナノファイバー不織布の評価に注力し、シングルノズルタイプ及びマルチノズルタイプにおいて良好な紡糸条件を得られた。繊維径はシングルノズル装置で 100~400nm、マルチノズル装置で 200~600nm 程度であり、ビーズや液滴などが無い、全体的に均一な不織布シートを得ることができた。

また、同様にエーテル系ポリウレタンを材料としたナノファイバー不織布の基礎実験を並行して行った。エーテル系ポリウレタンはエステル系ポリウレタンと比較して耐水性があり、また水とよく馴染むため透湿性の点で優れる。また製品とする際の粘着剤、薬効成分などを塗布しやすくなると考えられるため、従来のナノファイバーとは異なる用途への展開も期待されている。現時点では、シングルノズルタイプにおける良好な紡糸条件を得られているが、マルチノズルタイプでは満足な結果が得られていない。この点を改善する為、今後はマルチノズルタイプでの紡糸条件を模索する。

3.2 ナノファイバー不織布とセルロースナノファイバーの複合化

得られたポリウレタンナノ不織布シートに対し、バーコートや浸漬・含浸を行うことで表面上に、セルロースナノファイバーを付帯した。セルロースナノファイバーは付帯方法および濃度によって基材への付帯具合が変化する。付帯時の濃度が濃い場合、セルロースナノファイバーはフィルム化し、基材の伸びが失われる。また、厚みが増すために剥離しやすくなるなどの欠点が生じる。付帯時の濃度が十分に薄く、且つよく分散していると、基材の繊維一本一本の周囲に膜を張るような形で付帯できた。伸ばしてみたところ、十分に薄いところは伸びが失われずセルロース膜の剥離が起こらないため、均一な薄層コート法を確立次第、性能の評価に移る。



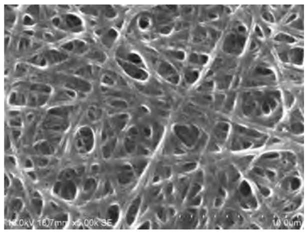


Fig. 1　ポリウレタンナノファイバーの基材のみ(左)とセルロースナノファイバー付帯時(右)のＳＥＭ写真

4. 結言

昨年度はエステル系ポリウレタンについてマルチノズルタイプでの紡糸を確立する事が出来たが、エーテル系のポリウレタン樹脂はシングルノズルタイプの段階である。エーテル系ポリウレタンはシングルノズルタイプでは比較的安定した紡糸が可能だが、マルチノズルタイプでは紡糸が安定しない。また、耐薬強度に優れるポリカーボネート系ポリウレタンはシングルノズルタイプでも制御できる紡糸条件が見つかっていない。今後、材料の調整や紡糸条件を検討し、マルチノズルタイプでの紡糸条件を確立する。それと併行し、基材の特徴を損ないにくいセルロースナノファイバーの付帯方法も検討する。

新規手法による配向性チタン酸バリウム膜の形成機構と配向制御に関する研究

ものづくり研究開発センター　坂井雄一*1　中央研究所　二口友昭

1. 緒　言

強誘電体材料は、さまざまな電子部品に使用されている。これまで、パターン形成が容易で量産性にも優れるスクリーン印刷法での厚膜形成について検討してきたが、バルクに並ぶ電気特性を得ることは困難であった。強誘電体材料では、配向性付与による特性向上が期待できるため、スクリーン印刷法での配向性$BaTiO_3$厚膜の形成について検討し、通常、正方晶である$BaTiO_3$に六方晶$BaTiO_3$を添加することで結晶軸方向へ配向した厚膜が形成可能であることを見出した。[1,2] しかしながら、100方向に優位配向し、分極軸である001方向への配向が少ないために電気特性はあまり上昇しなかった。そこで、分極軸方向へ配向した厚膜形成について検討した。

2. 実験方法

通常の正方晶$BaTiO_3$に、$BaTiO_3$のTiの一部をMnに置換して六方晶にしたものを混合した。この粉末にエチルセルロース系のビヒクルと溶剤を混練し、スクリーン印刷用のペーストとした。基板にはイットリア安定化ジルコニア(YSZ)、Al_2O_3セラミックス、MgOセラミックスを用い、Ptペーストにて下部電極を形成した。この基板に作製したペーストをスクリーン印刷し650°Cで脱バインダの後、1370°Cで焼成した。この工程を3回繰り返し、厚膜を形成した。

3. 実験結果

YSZ、Al_2O_3、MgO基板を使用して$BaTiO_3$厚膜を作製したところ、YSZ、Al_2O_3基板を用いた場合は100方向への配向が優位となり、MgO基板を用いた場合は、001軸配向が優位となった。MgO基板を用いた場合は、$BaTiO_3$厚膜が分極軸方向である001軸配向が優位となった。強誘電性の指標である残留分極値*Pr*を測定すると、無配向厚膜が約5μC/cm^{2}であるのに対し、001方位に優先配向した膜は約11μC/cm^{2}となった。この値は、無配向$BaTiO_3$バルクセラミックスで得られた値、約11μC/cm^{2}と遜色ない値であった。YSZ、MgO、Al_2O_3、厚膜材料である$BaTiO_3$のバルクセラミックについて30℃から焼成温度に近い1350℃までの熱機械分析(TMA)を行った。その結果を表1に示す。YSZ、Al_2O_3は$BaTiO_3$よりも熱膨張が小さく、MgOは$BaTiO_3$よりも熱膨張が大きいことが確認された。この熱膨張差から厚膜焼成後の冷却過程においてYSZ、Al_2O_3基板を用いた場合、$BaTiO_3$厚膜に引っ張り応力が印加され、MgO基板を用いた場合は、圧縮応力が印加され、配向方向が変化したものと考えられた。[4]

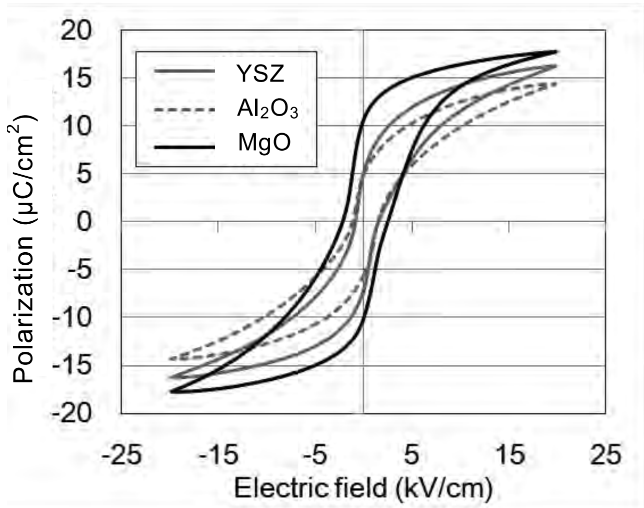


Fig. 1 *P-E* curves of $BaTiO_3$ thick films prepared on YSZ, Al_2O_3, and MgO ceramics substrates.

Table 1 Thermal expansions of YSZ, Al_2O_3, MgO, and $BaTiO_3$ ceramics.

	YSZ	Al_2O_3	MgO	$BaTiO_3$
⊿L/L (%)	1.45	1.12	1.79	1.67

参考文献

1) 坂井ほか:富山県工業技術センター研究報告 **28** (2014) 3.
2) Y. Sakai *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) 09KA12.
3) H. T. Langhammer *et al.*: J. Am. Ceram. Soc. **83** (2000) 605.
4) Y. Ehara *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **52**, (2013) 09KA02.

謝　辞

本研究は、JSPS科研費25820130の助成を受けたものです。

*1現　機械電子研究所

スクリーン印刷法による新規非鉛圧電体の開発

ものづくり研究開発センター　坂井雄一[*1]　中央研究所　二口友昭、機械電子研究所　角田龍則
富山県立大学　唐木智明、安達正利

1. 緒　言

圧電材料は、センサやアクチュエータなどに幅広く使用されており、主として$Pb(Ti,Zr)O_3$(PZT)系材料が用いられている。PZTは構成元素に鉛を含んでいるため有害性が指摘され、世界的に鉛を使用しない圧電材料の開発が望まれている。しかし、現在検討されている鉛を含まない圧電材料では、室温付近で良好な特性を得られるものの、その特性を維持できる温度領域が狭いといった問題があった。近年、アルカリ二オブ系の材料で良好な特性を広い温度範囲で維持できる新規組成系が見出された。[1)]昨年度は、良好な特性が得られる温度範囲が広く、鉛系材料の性能に匹敵する特性を有する新規な非鉛系圧電材料の開発を目指し、強誘電性のなくなるキュリー温度*Tc*が約270℃と鉛系圧電体(200～350℃)と比較して遜色ない温度であり、圧電定数d_{33}が約230pC/N（鉛系：約200～500pC/N）となるようなバルクセラミックスを得ることができた。[2)]今年度はセンサやアクチュエータなどアプリケーション応用に適した形状である厚膜形成を目指した。

2. 実験方法

Li_2CO_3、Na_2CO_3、K_2CO_3、$BaCO_3$、Nb_2O_5、ZrO_2、TiO_2、Bi_2O_3を出発原料として、$(K_{0.47}Na_{0.47}Li_{0.06})NbO_3$-$BaZrO_3$-$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$となるように秤量、混合、固相反応による合成を行った後、遊星ミルにて1h湿式粉砕し、仮焼き粉末を作製した。この粉末に、エチルセルロース系のビヒクル、溶剤、分散剤を混練することでスクリーン印刷用のペーストを作製した。Pt下部電極を有するセラミックス基板上に作製したペーストをスクリーン印刷し、脱バインダーののち、アルミナ坩堝中で1180℃の本焼成を行うことで厚膜を形成した。さらにAuペーストを印刷、焼成することで上部電極を形成した。作製した試料は、X線回折、比誘電率、tanδ、*P-E*ヒステリシスカーブの測定を行なった。

3. 実験結果

ペーストの原料となる仮焼き粉末の合成温度について検討した。850℃5h、1000℃2h で合成した粉末を用いたペーストを作製し、スクリーン印刷により厚膜を形成した。本焼成後の SEM 像を図 1 に示す。850℃で合成した粉末を用いた場合では、1000℃で合成した粉末を用いた場合よりも焼結が進んでいる様子が確認できる。850℃程度の低温で合成すると、未反応の原料が残り、本焼成時にも未反応の原料が反応し、

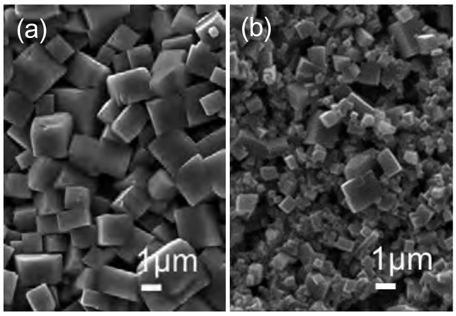


Fig. 1 SEM images of as-fired surface of KNLN-based thick films fired at (a) 850 °C and (b) 1000 °C.

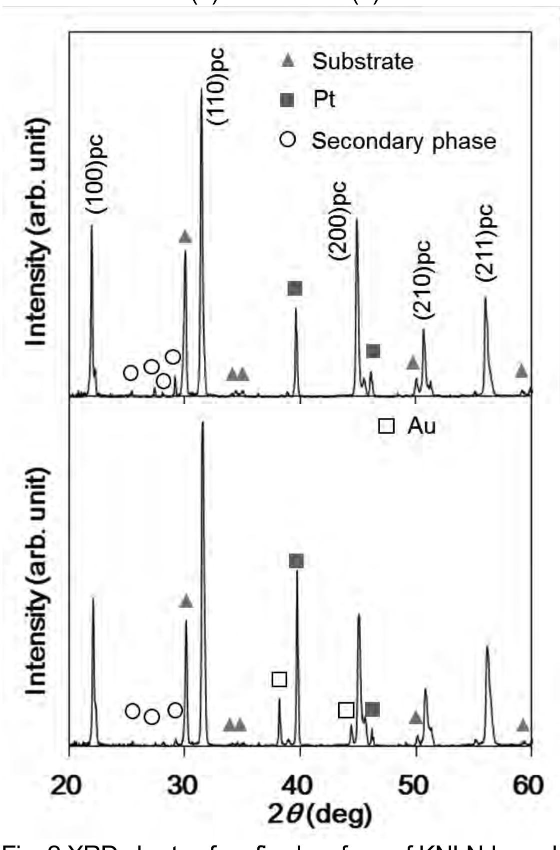


Fig. 2 XRD charts of as-fired surface of KNLN-based thick films fired at (a) 850 °C and (b) 1000 °C.

反応熱が焼結をアシストするためと考えられた。しかしながら、図 2 に示すとおり、本焼成後の厚膜について X 線回折測定を行なったところ、850℃の合成粉末を使用した場合では、目的の組成とは異なる異相が生じた。1000℃の合成粉末を使用した場合は、異相によるピーク強度は 850℃の合成よりも低減した。1000℃合成では厚膜の本焼成後に異相が生じにくいものの、図 1 に示すように焼結が不十分であるため、焼結助剤として NiO の添加を検討した。合成粉体に加え、NiO を 2mol%添加したペーストを作製し、厚膜を作製した。

*1 現　機械電子研究所

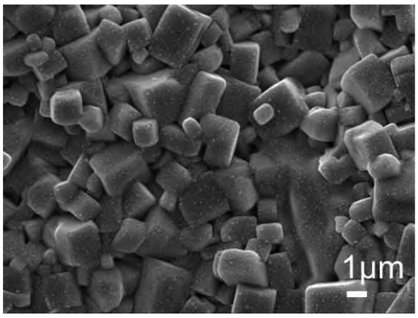


Fig. 3 SEM images of as-fired surface of KNLN-based thick films with the addition of NiO.

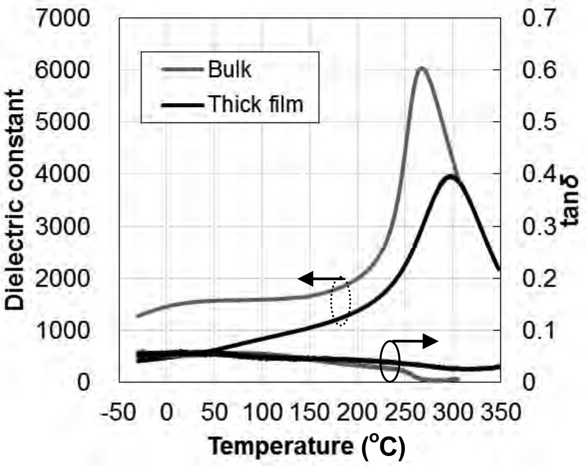


Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant and tanδ of KNLN-based ceramics and thick film.

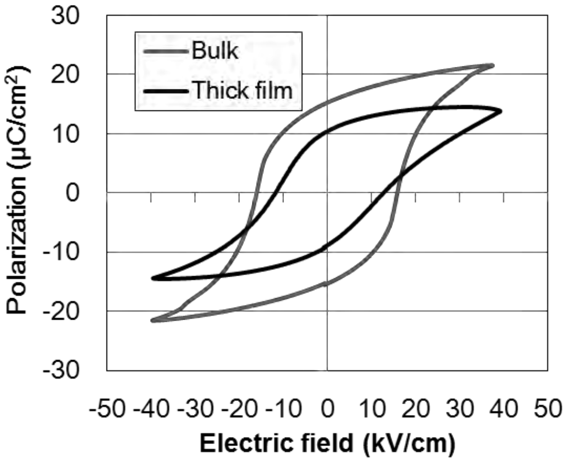


Fig. 5 *P*–*E* hysteresis curves of KNLN-based ceramics and thick film.

図3に焼成後のSEM像を示す。1000℃の合成粉末を用いても、図1(b)よりも粒成長が進んでおり、焼結性を改善できることが確認された。作製した厚膜およびバルクセラミックスの比誘電率および tanδ の温度依存性を図4に示す。比誘電率がピークとなっている温度は、強誘電性が消失するキュリー温度に相当する。厚膜のキュリー温度は295℃とバルクセラミックスよりも約 30℃高く、バルクセラミックスよりも広い温度範囲で使用可能であることが確認された。また、厚膜およびバルクセラミックスの *P-E* ヒステリシス曲線を図 5に示す。残留分極値 P_r は厚膜が約 10μC/cm^2 であり、バルクセラミックスの 17μC/cm^2 には及ばなかった。厚膜では、バルクセラミックスよりも焼成時に大気に露出している面積が広く、焼成時のアルカリ成分の揮発や微量の異相生成が起こりやすい。このことが厚膜の電気特性に悪影響を与えていると推測され、揮発や異相生成を抑制することで電気特性を向上させることが可能であると考えられる。

参考文献

1) T. Karaki *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **52** (2013) 09KD11.
2) Y. Sakai *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **53** (2014) 09PB07.

キーワード：非鉛、圧電体、強誘電体、アルカリ二オブ系

Development of Lead Free Piezoelectric Thick Films Prepared by Screen Printing

Toyama Industrial Technology Center; Yuichi SAKAI, Tomoaki FUTAKUCHI, and Tatsunori KAKUDA
Toyama Prefectural University; Tomoaki KARAKI and Masatoshi ADACHI

Pb(Ti,Zr)O_3 (PZT) and its related materials have been applied for actuators and energy harvesters because of their excellent piezoelectric properties. However, due to environmental issues, there is a strong demand for developing lead free piezoelectric materials. Lead free (K,Na,Li)NbO_3-$BaZrO_3$-(Bi,Na)TiO_3 ceramics is one of candidates for PZT, owing to its temperature-stable MPB. In this study, preparation of (K,Na,Li)NbO_3-$BaZrO_3$-(Bi,Na)TiO_3 thick films by screen printing was investigated. Screen-printable pastes were prepared by kneading (K,Na,Li)NbO_3-$BaZrO_3$-(Bi,Na)TiO_3 powder and 2 mol% of NiO powder in a three-roll mill with an organic vehicle consisting of ethyl cellulose and α-terpineol. The prepared paste was printed onto the substrates with Pt electrodes. The printed paste was fired at 1180 °C in a crucible. The Curie temperature (T_C) and remanent polarization (P_r) of prepared thick films were 295°C and 10μC/cm^2, respectively.

エックス線CTによる画像計測の高精度化に関する研究

ものづくり研究開発センター　林　　千歳*[1]　中央研究所　山本　貴文、住岡　淳司

1. 緒言

エックス線 CT システムは、透視による非破壊検査や 3D スキャナーとしての用途に加え、得られた画像を基にした寸法測定に活用されるようになってきた。

その計測精度は、透過画像や再構成画像の像質に大きな影響を受け、エックス線の透過能力や、画像再構成のアルゴリズムに起因するノイズやボケ、スキャン時のブレ等の影響により良好な断層像が得られない場合、計測の精度低下などの支障をきたすことが多い。

そこで、本研究ではエックス線 CT システムの寸法精度を調査することを目的に、標準試料の寸法を様々な条件で計測したときの測定誤差の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本研究は、当センターのエックス線 CT システム(Yxlon International GmbH 社製 Y.CT Compact 450XL-Y)を用いて行った。そのエックス線源は、焦点寸法が 400μm (EN12543)、管電圧が最大 450kV、管電流が最大 1.55mA であり、検体を透過したエックス線の強度を測定する LDA(ラインセンサ)は、有効長 573mm、センサピッチが約 250μm である。試料テーブルは、Fig. 1 に示すようにエックス線管球と LDA(ラインセンサ)の間を 3 段階移動できる構造となっている。また、主要なスキャン条件は、投影倍率、プロジェクション数(試料 1 回転あたりの撮影コマ数に相当)、積分時間(1 コマの撮影時間に相当)である。

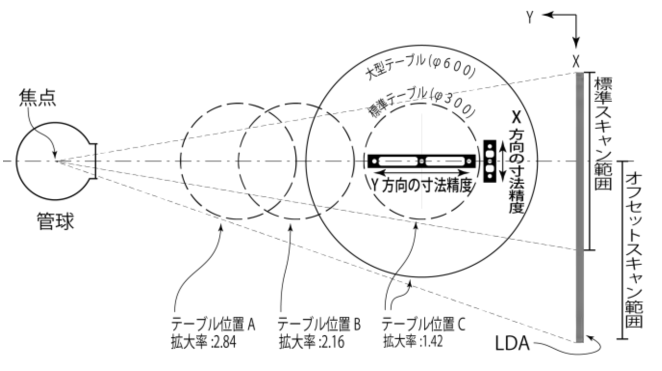


Fig. 1 CT 装置の管球、試料テーブルと LDA の位置関係

2.2 試験および評価方法

(1)X 方向の寸法精度測定

Fig. 2 に示す形状の X 方向測定用の試料を用い、A、B、および C の各テーブル位置にて、Table 1 に示す位置に置いた試験片を、管電圧 280kV、管電流 2.5mA、積分時間 20ms 一定とし、プロジェクション数を 720～5,040 に変化させて 1 断面 CT スキャンを行い、Volume Graphics GmbH 社製 VG Studio MAX の寸法計測機能を用いて評点距離を計測した。中心が評点となっている 2 つの貫通孔に画面上で円をフィットさせ、その円の中心間距離を測ることで計測するものである。スキャン時にラインペア(以下 LP)ゲージを置き、空間分解能を同時に測定した。また、測定時テーブル中心にアルミニウムまたは真鍮製丸棒を置き、CT 画像の像質の影響を調査した。

(2)Y 方向の寸法精度測定

Fig. 2 に示す Y 方向測定用の試料を、テーブル位置 C で、テーブル状の様々な位置に置いた試験片を、1,800 プロジェクションの条件でスキャンし計測、評価を行った。

(3)Z 方向の寸法精度測定

Fig. 2 に示す Z 方向測定用の試料をテーブルの中心に置き、スライス間隔 0.5mm で試験片全体を測定し、VG Studio MAX の寸法計測機能を用いて計測し評価した。

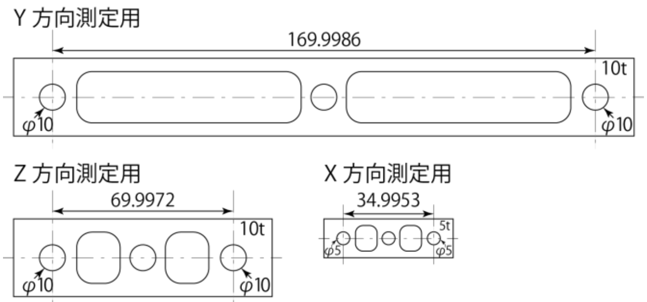


Fig. 2 寸法精度測定用試験片

Table 1 X 方向寸法精度測定用試験片の位置

No.	投影倍率	試料(測定円)の位置	アルミまたは真鍮
1	2.84	テーブル中心から 150mm	真鍮
2	2.84	テーブル中心から 150mm	アルミ
3	2.84	テーブル中心から 150mm	なし
4	2.84	テーブル中心から 50mm	なし
5	2.16	テーブル中心から 50mm	なし
6	1.42	テーブル中心から 50mm	なし
7	1.42	テーブル中心から 100mm	なし
8	1.42	テーブル中心から 150mm	なし
9	1.42	テーブル中心から 290mm	なし

3. 実験結果および考察

(1)X 方向の寸法精度測定結果

Fig. 3 に、スキャン時の評点位置の回転速度(周速)と測定誤差の関係を示す。拡大率の大きい位置では周速の増加とともに寸法精度が悪化している。Fig. 4 に示す CT の

*[1] 現　商工企画課

LP 値で示した空間分解能と測定誤差の関係からわかるとおり、LP 値が 1 以上の条件で測定すべきである。

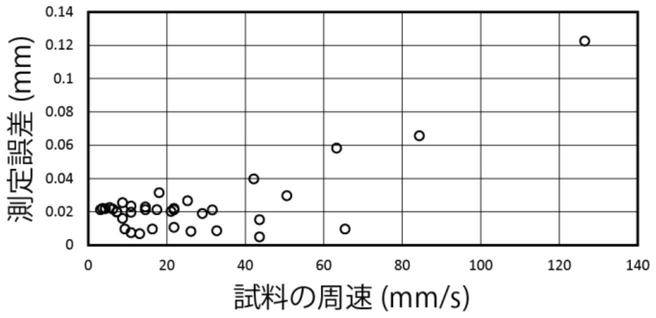


Fig. 3 スキャン時の試料の周速と測定誤差

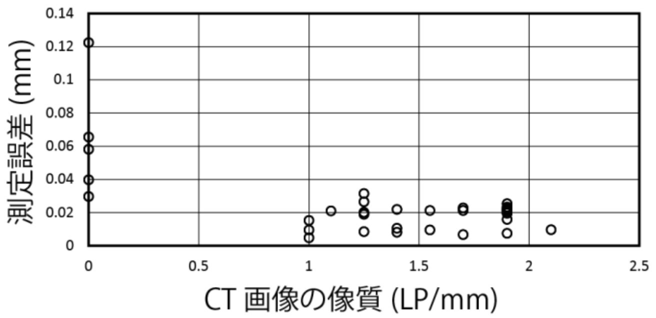


Fig. 4 CT の空間分解能と測定誤差

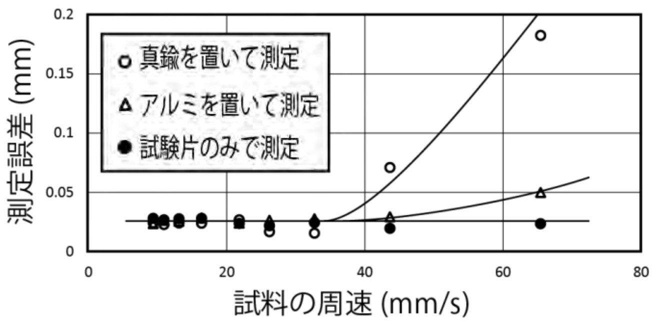


Fig. 5 像質を変化させたときの測定誤差

Fig. 5 には、試験片のみの測定、および Al または真鍮円筒をテーブル中心に置いて像質を変化させ計測した場合の、試料の周速と測定誤差の関係を示した。像質が低化、すなわち断層像の階調の減少により試験片と空気の境界が不明瞭になると、測定誤差が大きくなっている。Fig. 6 には、テーブル位置(他の条件は同一)を変化させたときの試料の周速と寸法精度の関係を示した。拡大率、すなわち断層像1ピクセルで表現されている試料寸法が、測定精度に大きく影響を及ぼすことがわかる。

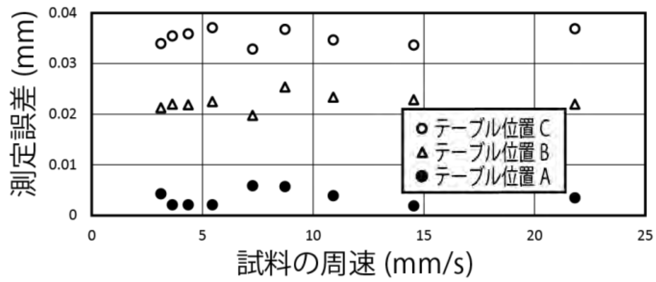


Fig. 6 テーブル位置を変化させたときの測定誤差

(2)Y 方向の寸法精度測定

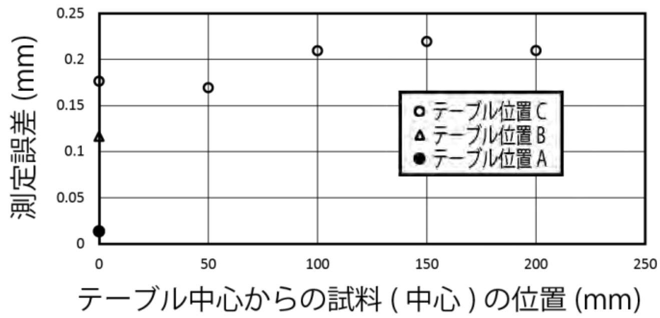


Fig. 7 試料位置を変えたときの測定誤差

Fig. 7 には、試料(評点間隔約 170mm)位置を Y 方向に変化させたときの測定誤差を示す。試料をテーブル中心から外周に移動させると、試料の周速が増加するため測定誤差が大きくなっていることがわかる。

(3)Z 方向の寸法精度測定

Z 方向の測定誤差は、装置の機構から試料テーブルの移動の精度によるものであり、テーブルの位置やテーブル上の試料位置に影響を受けていない。評点間が約 70mm の試料の測定誤差は、おおむね 0.0202mm であった。

キーワード：エックス線 CT、寸法精度、解像度、空間分解能

The Improvement of the Spatial Resolution of a CT Measurement

Monozukuri R&D Center: Chitoshi HAYASHI, Material Technology Section: Takafumi YAMAMOTO and Junji SUMIOKA

A method of evaluating the performance of computed tomography (CT) with the line pair specimen was investigated.

As a result, the measurement accuracy and the spatial resolution of CT are affected by the quality of the tomogram, which is depended upon the magnification in the fan-beam geometry. Also the measurement conditions, especially the number of projections per full rotation have a great influence.

県産バイオマスを利用したバイオマスプラスチックを活用した生活用品の開発Ⅱ

企画管理部　産学官連携推進担当　水野　渡

1.　緒言

環境負荷低減、省石油資源の観点からバイオマスを充填したバイオマスプラスチックの開発が進められている。これまで、セルロース混合可塑化成形装置を用いて県産バイオマスを使用した射出成形用材料を開発することを試みてきた[1)]。本実験では、県産のもみがらと性状の違うポリプロピレンを配合した材料の検討と、材料の物性を向上させるための添加剤に関して検討を行った。

2.　実験方法

2．1　材　料

用したもみがらは、2010 年秋に富山県内小矢部市で得られたものを使用した（水分量：12%）。ポリプロピレン（PP）は、株式会社プライムポリマー製プライムポリプロ J2021GR（PP-A、ランダム、MFR=22)、プライムポリプロ J3021GR（PP-B、ランダム、MFR=33)、プライムポリプロ J707EG（PP-C、ブロック、MFR=30)、プライムポリプロ J108M（PP-D、ホモ、MFR=45）を使用した。添加剤としては、樹脂とフィラーの界面の接着性を向上させるものとして、三洋化成工業株式会社製ユーメックス 1001（Additive-A)、三菱化学株式会社製モディック P928（Additive-B)、理研ビタミン株式会社製リケイド MG-400P（Additive-C)、理研ビタミン株式会社製リケイド MG-250P（Additive-D）を使用した。

2．2　セルロース混合可塑化成形装置

実験で使用したセルロース混合可塑化成形装置は、株式会社日本成工製 MF 式混合溶融機 MF-1001R で、回転羽根の最大回転数：3000rpm、混合可塑化部容量：5L、処理能力:40kg/h のものである。装置に、割合が 60%になるようにもみがらを入れ予備粉砕を行った後、PP を投入して配合材料を作成した。材料の物性を向上させるための添加剤に関する検討では、配合割合が 60%に相当するもみがらを予備粉砕した後、ドライブレンドで添加剤を 3%(w/w)加えた PP を装置にいれ、配合材料を作成した。作製した材料は、80℃の熱風乾燥機で乾燥後物性評価を行った。

2．3　物性評価

作製した材料は、小型射出成形機（日精樹脂工業株式会社製 NPX7-1F）により、材料から試験片を射出成形し、小型強度試験機（株式会社島津製作所製 EZ-LX）で引張試験と、衝撃試験機（株式会社東洋精機製作所）によるシャルピー衝撃試験、熱変形温度測定装置（株式会社安田精機製作所 HD-500）による荷重たわみ温度測定とビカット軟化点温度測定を行った。

3.　実験結果および考察

3．1　ポリプロピレンの性状と物性

図1にPPの種類およびもみがらの配合の有無と、引張強度の関係を示した。引張試験では、最大点応力はもみがらの配合により 1/2 程度に低下した。図2のシャルピー衝撃値も同様の傾向を示した。特にシャルピー衝撃値はPPによる違いが大きく、PP の初期物性やもみがらとポリプロピレン間の界面の接着性の影響が考えられた。

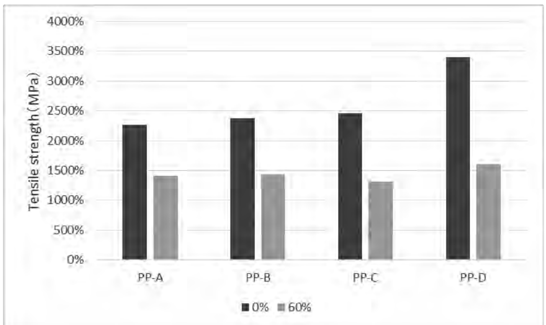


Fig. 1　Relationship between the type of PP and the tensile strength.

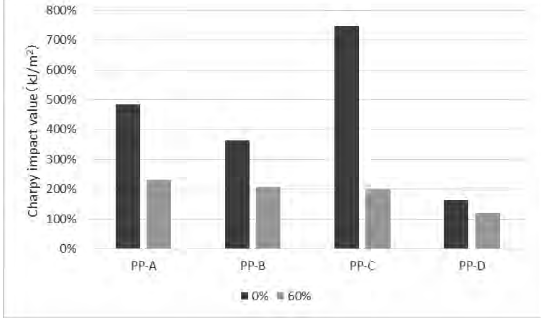


Fig. 2　Relationship between the type of PP and the charpy impact value.

3．2　添加剤の影響

図３に引張最大点応力における各添加剤のPPの種類による効果を示した。尚縦軸は添加剤の効果を比較しやすくするため、PP の値に対する添加剤を加えた材料の値の比率で示した。添加剤を加えない場合は、比率が 50%程度であるのに対して､添加剤を加えることにより 100%を超える場合が有り添加剤の効果を確認することができた。しかしながら PP-D では比率が 100%にならず PP により添加剤の効果に差があることが確認できた。

図４では図３の場合と同様にシャルピー衝撃値の比率を示した。添加剤によりシャルピー衝撃値は向上するものの、PP の値を超える場合は見られなかった。また、PP により添加剤の効果には差が見られ、開発材料を最適化するためには、PP および添加剤の選択が重要であることが示された。

図５では PP-A の場合の荷重たわみ温度およびビカット軟化点温度を示した。PP に対してもみがらを加えることにより荷重たわみ温度およびビカット軟化点温度は向上するが添加剤を加えることにより値が高くなった。これは、添加剤によるもみがらの分散性の向上ともみがら/樹脂界面の接着により試験時の試料の変形が抑制されるものと考えられる。

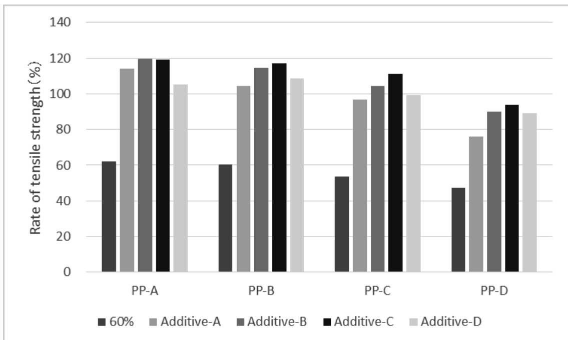


Fig.3　Relationship between the type of additive and the tensile strength.

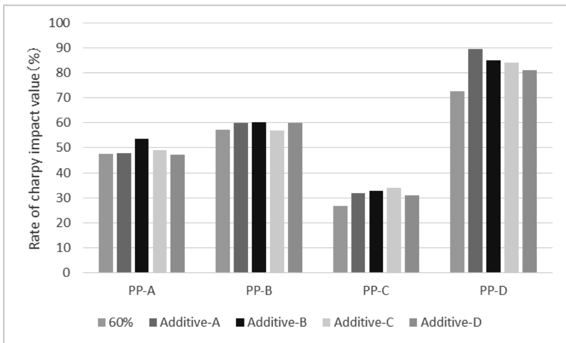


Fig.4　Relationship between the type of additive and the charpy impact value.

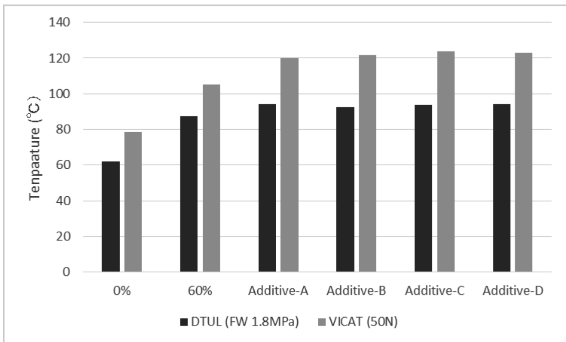


Fig.5　Relationship between the type of additive and thermal properties(PP-A).

4.　結言

県内で発生するもみがらを配合したバイオマスプラスチックを作製し、物性を評価したところ、材料の物性はPPの性状や添加剤の種類により影響を受けることがわかった。

参考文献

１）水野，富山県工業技術センター研究報告, **28**（2014）8

謝辞

研究に当たり、富山県立大学に協力をいただきました。ここに謝意を表します。

キーワード：もみがら、ポリプロピレン、セルロース混合可塑化成形装置、射出成形、添加剤

Development of the daily necessities using biomass plastic that utilize biomass of Toyama Prefecture Ⅱ

Project Promoter; Wataru MIZUNO

Composite aterials containing polypropylene and rice husk were produced by the cellulose mixing-plastication molding machine and that materials properties were evaluated. Properties of materials were varied by the properties of polypropylenes and additives.

アルミニウム合金とマグネシウム合金の高強度面接合技術の開発

ものづくり研究開発センター　山岸英樹、中央研究所　住岡淳司、柿内茂樹、冨田正吾※

1. 緒言

輸送機器や福祉機器等における軽量な高機能素材活用の観点から、アルミニウムとマグネシウムの異材接合技術（マルチマテリアル化技術）が望まれている。これにはこれまでも拡散接合[1)]や摩擦撹拌接合[2)]を用いた手法が報告されている。しかしながら従来法では、減圧等の環境が必要なこと、接合加工に時間を要すること、またその適用条件、例えば点や線接合に限られることなど、実用に供するには不都合な点が見受けられる。

本研究では、実生産的な技術開発を目的として、高強度な面接合を可能とする大気下短時間プロセスについて、プレス機を用いた鍛接方法により検討した。

2. 実験方法

母材を AZ80 と A6151 もしくは A2017 の鋳造ビレット（組立寸法：φ204×368 mm）とし、型鍛造（鍛練比：2. 7）による接合加工を荷重保持時間 20 秒として実施した。インサート材を用いない直接接合のほか、インサート材に純銅、純ニッケル及び純チタンを用いた場合における接合強度に及ぼす影響を、バーナー炉による予熱温度（雰囲気温度）及び加工圧力をそれぞれ250～480 ℃及び 100～750 MPa まで変化させ評価した。なお、予熱保持時間は約 90 分とし、またインサート材によって、試した加工条件範囲は異なるものとした。接合部材の特性及び接合界面の評価は、引張試験、SEM/EDS 分析、EPMA 分析及び FIB-TEM/EDS 分析により実施した。評価材は接合部材中央近傍から採取した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に各接合試験の最大引張強さおよびその接合加工条件を示す。高荷重負荷の本プロセスにより直接接合においても、その引張強さ（56 MPa）は一般的な拡散接合（10 MPa 程度[1)]）を上回った。この直接接合における接合界面を Fig. 2(a)に示す。数百 μm スケールの著しい塑性流動界面の形成とともに、脆弱な金属間化合物（Al_3Mg_2 及び $Al_{12}Mg_{17}$）が厚み約 30 μm 形成され、ワレやボイドが数多く見られた。引張試験における破面は、ボイドが多く生じた Al_3Mg_2 側であった。

インサート材に純銅及び純ニッケルを用いた場合は、それぞれ最大引張強さが 100 MPa 及び 119 MPa と大きく向上した。いずれの界面もある程度酸化の影響があるものの、直接接合の場合とは異なり、SEM/EPMA で確認できる μm 厚の反応層は生成しておらず良好な界面であった。またいずれも数 μm スケールの微細な塑性流動界面を形成していた。

一方、インサート材に純チタンを用いた場合は、引張強さが著しく増加し（151 MPa）、その最大継手効率は、AZ80 鋳造ビレットに対して 93 ％に達した。なお、本インサート材の場合、アルミニウム合金が A6151 では母材破断となったため（Fig. 3）、A2017 を用い接合後に

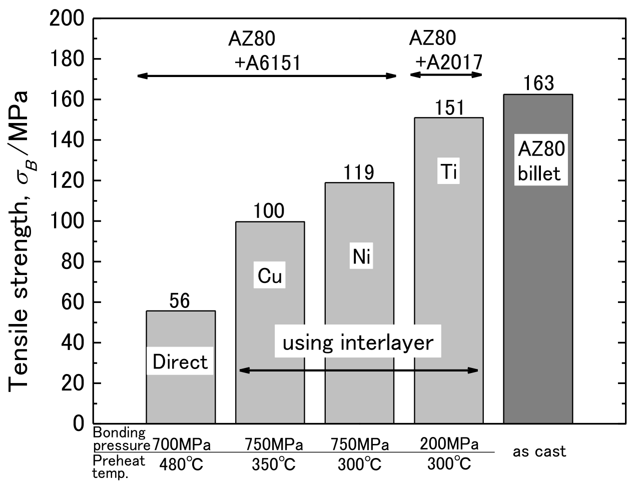


Fig. 1 Tensile strength of the Mg-Al bonded joints and AZ80 base metal.

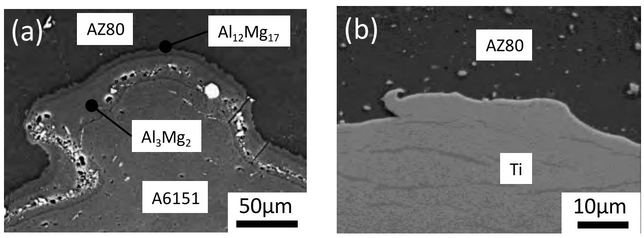


Fig. 2 SEM images of the bonded interface of (a) the direct bonding and (b) using Ti interlayer.

※現 企画管理部

適当な熱処理を施した。この場合の接合加工条件は、直接接合及び他インサート材に対し低温・低圧となり、最も省エネルギーなプロセスとなった。また、その接合界面（Fig. 2(b)）は、他のインサート材に比べて塑性流動界面が顕著であった。純チタンは他インサート材に比べ高温強度が著しく低下するためと考えられる。

Fig. 4 に引張試験で破壊側となる AZ80-Ti 界面における TEM 観察及び EDS 分析の結果を示す。本界面には（II）に示す通り、AZ80 母相（I）に比べアルミニウムが著しく濃化した約 60 nm の反応層が形成されていることが分かった。すなわち、接合機構として母材の AZ80 に含まれるアルミニウム成分とチタンとの反応により、薄く良好に接合していることが確認できた。チタンとマグネシウムは相互溶解度が極めて小さい。マグネシウムにクリティカルな反応層を形成させないことが高強度ナノ接合界面形成のポイントと考えられる。

4. 結言

アルミニウム合金とマグネシウム合金の高強度面接合技術を鍛接法により開発した。塑性流動性が良くマグネシウムとの反応が乏しい純チタンをインサート材として用いることで、引張強さは 151 MPa となった（継手効率 93 %）。本法は生産性が高く実用に向く。輸送機器分野をはじめ今後各分野でますます必要とされる「マルチマテリアル化技術」としての活用が期待できる。

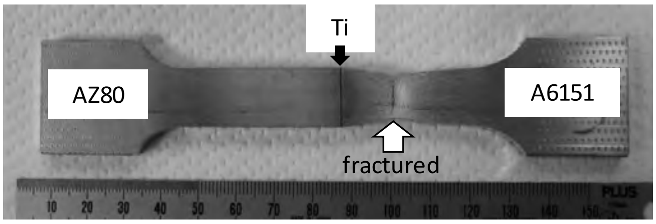


Fig. 3 Appearance of the Mg-Al bonded joint.

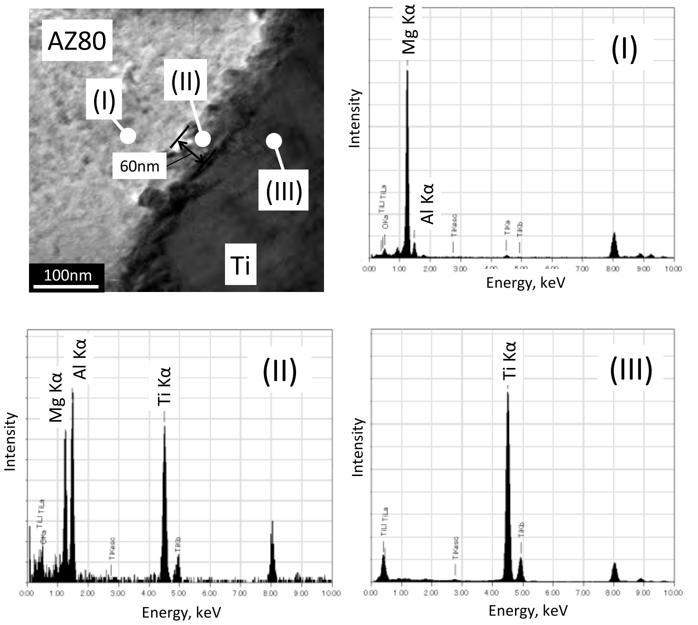


Fig. 4 TEM bright-field image of the bonded interface of AZ80-Ti and the EDS analyses of the point of (I), (II) and (III).

参考文献

1) 平石、石川、田宮：新潟県工業技術研究報告書, **33**(2004)49-52.
2) N. Yamamoto *et al*.,: *Mater. Trans.*, **50**(2009)2833-2838.

キーワード：異材接合、鍛接、アルミニウム合金、マグネシウム合金

Development of High-Strength Bonding of Magnesium Alloy to Aluminum Alloy

Hideki YAMAGISHI, Junji SUMIOKA, Shigeki KAKIUCHI and Shogo TOMIDA

The forge-welding process was examined to develop a high-strength bonding application of magnesium (Mg) alloy to aluminum (Al) alloy under high-productivity conditions. The effect of the insert material on the tensile strength of the joints, under various preheat temperatures and pressures, was investigated by analyzing the reaction layers of the bonded interface. The tensile strengths resulting from direct bonding, using pure copper (Cu), pure nickel (Ni), and pure titanium (Ti) inserts were 56, 100, 119, and 151 MPa, respectively. The maximum joint strength reached 93% with respect to the Mg cast billet. During high-pressure bonding, a microscopic plastic-flow occurred that contributed to an anchor effect and the generation of a newly formed surface at the interface, particularly prominent with the Ti insert in the form of an oxide layer. The bonded interfaces of the maximum-strength inserts were investigated using scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and electron probe microanalysis. The diffusion reaction-layer at the bonded interface consisted of brittle Al-Mg intermetallics having a thickness of approximately 30 μm. In contrast, for the three inserts, the thicknesses of the diffusion reaction-layer were infinitely thin. For the pure Ti insert, exhibiting the maximum tensile strength value among the inserts tested, focused ion beam-transmission electron microscopy-EDS (FIB-TEM-EDS) analysis revealed a 60-nm-thick Al-Ti reaction layer, which had formed at the bonded interface on the Mg alloy side. Thus, a high-strength Al-Mg bonding method in air was demonstrated, suitable for mass production.

セルロースナノファイバーを配合した新規プラスチック材料の開発

企画管理部　産学官連携推進担当　水野　渡、中央研究所　住岡　淳司、寺田　堂彦
中越パルプ工業株式会社　田中　裕之、橋場　洋美、疋田　慎一、辻　翼、紙屋　由貴

1. 緒言

近年、セルロースナノファイバー（CNF）等のセルロース関連素材に注目が集まっている。中越パルプ工業では、セルロース（パルプ）に関する技術を応用し、熱可塑性樹脂とCNFを複合化することにより、軽量高強度プラスチック材料を開発して、CNFおよび混練ペレットのサンプル販売を行っている。本研究では、昨年度に引き続き実用化のための複合化条件の検討やセルロースの分散性の評価方法等に関して検討を行った。

2. 実験方法

複合化条件の検討では、ポリプロピレン（PP）と、化学修飾を行ったCNFを使用した。PPとCNFを二軸押出機で複合化を行った後、小型射出成形機で試験片を作成して、物性試験を行い化学修飾の効果を評価した。また、CNFの分散状態を評価するため、引張試験片からミクロロームを用いて切り出した薄片の偏光顕微鏡観察と凝集物の粒子解析を行った。

3. 実験結果および考察

CNFの化学修飾の有無による複合材料の引張試験の結果を図1に示した。図ではPPの場合を100として相対値を示した。CNFを配合した材料は、PPに比べて弾性率、強度が向上するが、伸びが低下する傾向を示した。化学修飾したCNFを配合したものは、CFNを配合したものと同様の傾向を示すが、弾性率、強度が化学修飾しないものに比べて値が低く、伸びが大きくなる傾向となった。図2にそれぞれの材料の分散性を示した。図中のシート状にプレスした試料中に白く見える点が材料中で凝集したCFNである。図から化学修飾により凝集物は見られなくなり分散性は向上していることがわかる。これらの結果から化学修飾したCFNは分散性は向上するものの、分散性と物性には広い相関関係が得られなかった。今後、より詳細な分散状態の評価や化学修飾によるCFNの物性変化について検討し、化学修飾方法を確立する必要があることがわかった。

また、分散性を定量化する方法として、ミクロトーム薄片の顕微鏡写真から画像処理により凝集物を評価する方法を検討した。図3はCFNを10%配合したポリエチレン（PE）のクロトーム薄片の顕微鏡写真である。この画像を2値化し粒子解析を行った。同様の手法で分散方法を変えた材料の粒子解析結果を表1に示した。分散方法を変えることにより凝集物の検出個数や面積が変化することがわかる。この手法は材料開発や品質管理に応用できると考えられる。

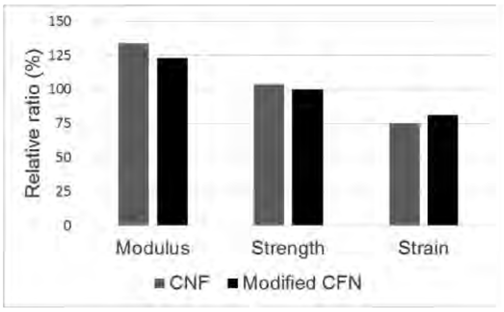


Fig. 1 Tensile properties of CNF/PP blends.

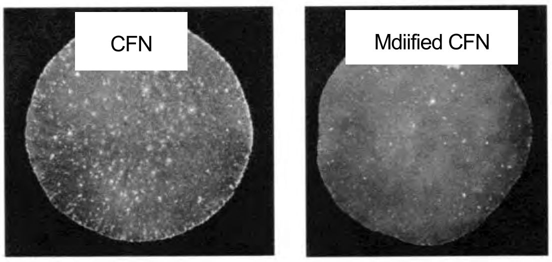


Fig. 2 Dispersibility of CNF/PP blends.

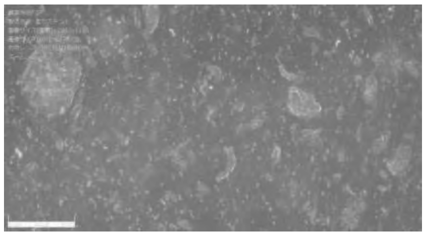


Fig. 3 Micrograph of CNF/PE blends.

Treatment	Particle number	Area ratio (%)	Particle area (μ m^2)
PE-10	82	14.13	359.3
A	95	14.19	310.9
B	69	10.88	328.6

Table1 Particle analysis of CNF/PE blends.

4. 結言

CNF配合材料を開発するためCFNの化学修飾や分散性の定量化について検討した。化学修飾の手法により分散性が変化し材料の物性が変化することがわかった。

発酵技術で生産される有機香気成分イロンの研究開発と商品開発

企画管理部　産学官連携推進担当　水野　渡、中央研究所　山崎　茂一、生活工学研究所　牧村　めぐみ
有限会社アンティアンティ　宮崎　真、坂本　沙恵

1. 緒言

香料として使用されるイリス（アヤメ科アヤメ属の多年草）の精油は、香水、化粧品、食品分野で広く使用されている。しかし、イリス精油の生産はイリスの栽培から発酵による香気成分の発生、イリス精油の抽出までに多大な時間と労力がかかっていた。

アンティアンティでは、富山県内で精油用のイリスを栽培するとともに、栽培したイリスの根茎から効率的にイリス精油を得る方法について研究を行ってきた。今回、短期間で効率よくイリス精油を得るための発酵技術の高度化と、抽出したイリス精油を使用した商品（香水、石鹸、飲料水等）を開発することを目的として研究を行った。なおこの研究は平成２５年度中小企業・小規模事業者ものづくり・商業・サービス革新事業に係る補助金事業の一部として行った。

2. 実験方法

（1）イリス精油の抽出手法の確立

富山で栽培したイリスの根茎について、前処理方法と香気成分の発酵生成条件、イリス精油の抽出工程について検討した。

（2）イリス精油を用いた商品試作と成分の評価

抽出したイリス精油からイリス水、イリス石けん等を試作し、それらの成分についてGC-MSよる測定を行った。

3. 実験結果および考察

（1）イリス精油の抽出手法の確立

抽出の前処理として、根茎の皮を剥き乾燥（発酵）させるが、その条件を最適化することにより従来では3年程度かかっていた乾燥工程を約１ヶ月に短縮させることができた。さらに抽出工程の成分測定結果を基に抽出工程を確立した。従来の技術ではイリス精油の抽出率は0.01%とされていたが、今回の研究により抽出を1.0%まで向上させることができた。

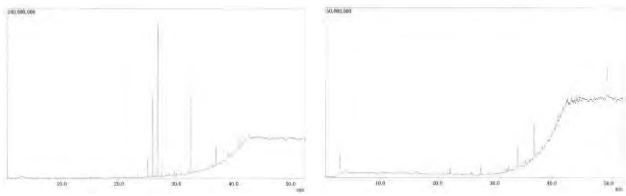
（2）イリス精油を用いた商品試作と成分の評価

イリス精油を用いてイリス水、イリス石けんを試作した（図1、図2）。イリス水は、イリス精油を添加した水を熟成・生成して得られ、化粧水や清涼飲用水としての用途が期待されている。イリス石けんは、イリスの根茎と植物油脂を用いて、反応条件を検討することにより得ることができた。オーガニック石けんとしての用途が見込まれている。

これら2種の試作品について、有機成分のGC-MSよる測定を行った（図3）。測定結果から、配合成分を確認することができた。

Fig. 1 Iris water.

Fig. 2 Iris soap.



（a）Iris water　　（b）Iris soap

Fig. 3. GC-MS chromatogram of Iris water and Iris soap.

4. 結言

今回の研究により、イリス製油の効率的な生産方法の確立とそれらを用いた製品の試作を行うことができた。今後、抽出率を向上させるための酵素反応による香気生成、生合成経路、生成機構について検討するとともに、イリス製油を用いた商品開発を行う予定である。

高耐久性鉄系焼結部材の開発

ものづくり研究開発センター　山岸英樹、中央研究所　柿内茂樹、冨田正吾※
神岡部品工業株式会社　岡田　亮

1．はじめに

焼結部材はプレス成形できることから切削加工等に比べ量産性・コストに優れているが、気孔率が一般に 10%程度あるため強度的に劣る傾向が見受けられる。そのため疲労耐久性の観点から、これまで高い信頼性が必要とされるパワートレインやエンジン関連部品にはあまり適用されていない。高強度な焼結部材は、低コストかつ一体成形など付加価値の高い設計が可能になることから、これまで用いられてこなかった部品や新たな機構部品としての適用が期待できる。

本研究では、自動車用駆動関連部品への展開を目指して、疲労寿命に優れた鉄系焼結部材の開発に取り組んだ。

2．実験方法及び結果

部材組成を 1「標準 (Fe-Cu-C 系)」、2「部分拡散型 (Fe-Cu-Mo-Ni 系)」及び 3「部分拡散型＋炭素」として、それぞれ熱処理の有無により計 6 種類の部材を作製した。これらの組織観察および疲労強度をそれぞれ X 線マイクロアナライザー(日本電子㈱:JXA-8200)及び片持ち式回転曲げ疲労試験機(㈱山本金属製作所:YRB-200L)を用いて評価した。

焼結まま材および浸炭処理後材の疲労試験の結果をそれぞれ Fig. 1(a)及び(b)に示す。焼結まま材では、標準部材と部分拡散型+炭素部材でほぼ同程度の疲労特性を示した。一方、浸炭処理後では、ハイサイクル側の疲労特性は、部分拡散型+炭素部材が最も優れた結果となったが、低サイクル側の疲労強度については標準部材が最も優れており、これらの疲労強度特性はクロスオーバした。浸炭後の引張強さは標準部材と部分拡散型+炭素部材とでほぼ同じであったことから、これら部材間では、パリス則におけるき裂進展速度の傾きが異なることが考えられる（部分拡散型+炭素部材の方がその傾きが大きく、き裂に対する感受性差が大きい)。

Fig. 2 にハイサイクル領域で高強度となった部分拡散型＋炭素部材の EPMA による成分面分析結果を示す。Ni などがバインダとなって焼結されている組織形態が分かる。今後、駆動応力に対する母相と焼結粒界等のき裂伝播形態について破面観察等により検討を進める。

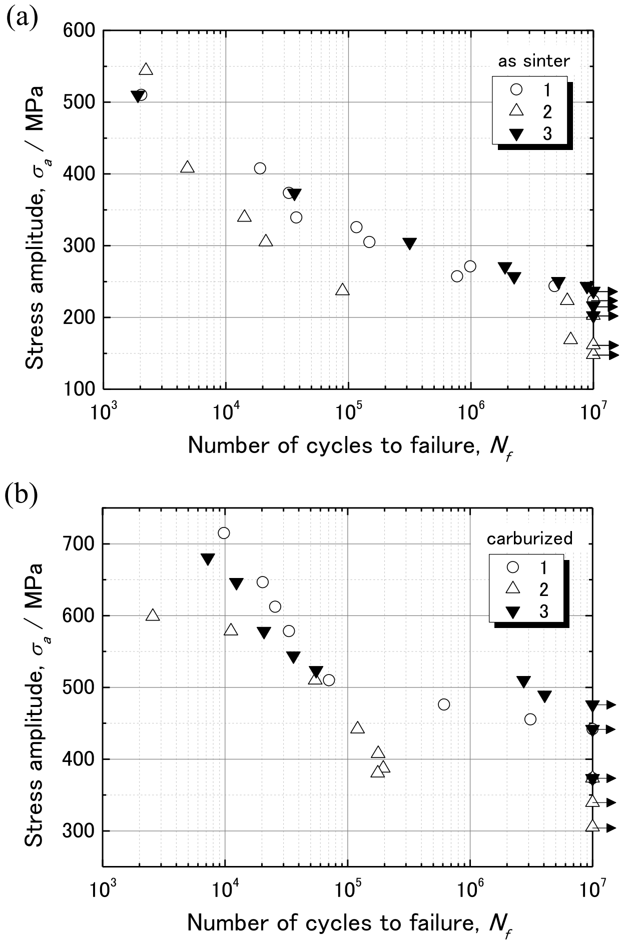


Fig. 1　S-N curves for the (a) as-sintered and (b) carburized materials.

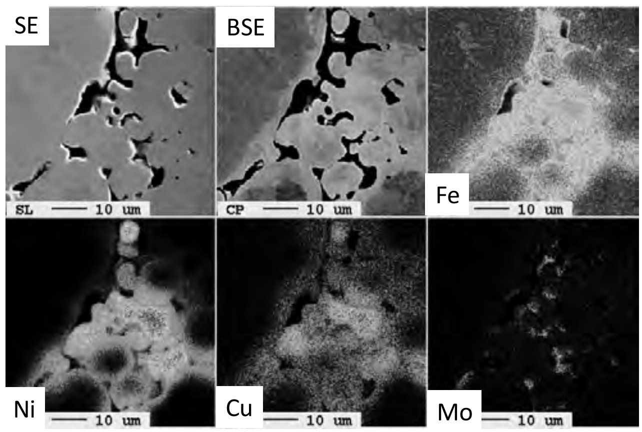


Fig. 2　EPMA mapping analysis for the as sinter material of No.3.

※現　企画管理部

エネルギーハーベスター利用システムに関する研究

ものづくり研究開発センター　坂井雄一[*1]　中央研究所　塚本吉俊、佐々木克浩、二口友昭
機械電子研究所　角田龍則　コーセル㈱　浦山陽平、北陸電気工業㈱　中田智康

１．緒　言

周囲の環境で使用されていない微小なエネルギーを電力に変えるエナジーハーベスト（EH）技術が注目されている。また、無線モジュールや電源ICの低消費電力技術が発達してきており、EHと低消費電力の無線モジュールを組み合わせることで、電源フリーのワイヤレスネットワークシステムに応用可能となる。本研究では、振動を利用したEH素子を作製、電源IC、無線モジュールを組み合わせ、ロータリーポンプ程度の振動源からの発電で温度、湿度などのデータを無線送信することを目的とした。

２．実験方法

圧電体とガラスエポキシを組み合わせて、バイモルフ構造を有する発電素子を作製した。作製した素子を加振器に固定し、様々な加速度、周波数で振動させ、出力を測定した。さらに、素子に電源ICと無線センサモジュールを接続し、駆動実験を行った。

３．実験結果

試作した素子を加振器に取り付け、共振周波数にて0.5Gで振動させた際の様子を図1に示す。おもり部分が大きくふれていることが確認できる。素子を、強制振動がはたらくばね振り子と仮定して周波数と変位量の関係を計算、出力電圧実測値と比較すると、変位量計算結果と出力電圧測定値は同様の形状を示し、一次の圧電効果により電圧が出力されているものと考えられた。また、素子に電源ICと負荷抵抗を接続し、出力電力について調査した。おもりの重さを変化させた時の負荷抵抗と出力電力の関係を図2に示す。周波数60Hz、加速度0.5Gの条件で、おもりが4gのときに最大0.39mWの出力電力を得られた。素子を電源ICおよび無線センサタグに接続し、実際に60Hzで振動しているロータリーポンプに取り付け、無線センサモジュールを駆動させた時の模式図と通信データを図3に示す。センサで測定した温度、湿度が振動発電で通信できており、電池フリーでの無線センサモジュールの動作が確認できた。また、ロータリーポンプの振動でLEDを点灯することも可能であった。詳細は、平成26年度　若い研究者を育てる会「研究論文集」p.24～30を参照。

Fig. 1 Image of vibrated bimorph element.

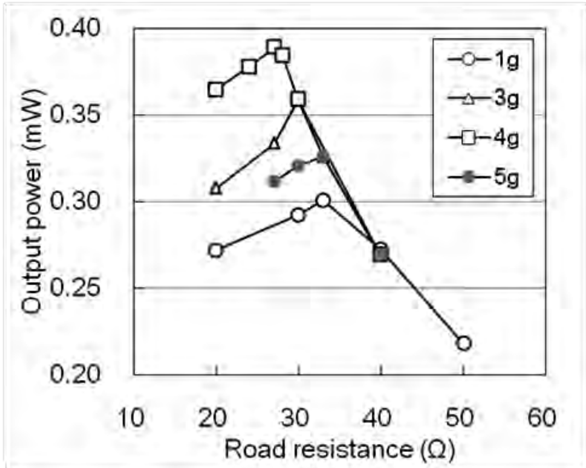


Fig. 2. Relationship between road resistance and output power.

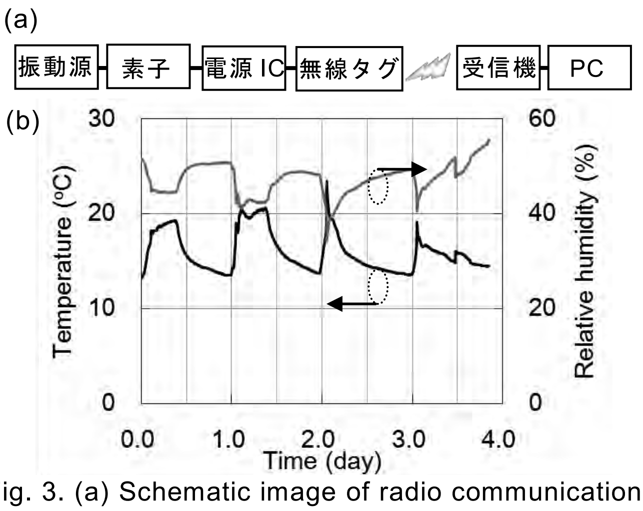


Fig. 3. (a) Schematic image of radio communication system and (b) obtained data.

*1現　機械電子研究所

Ⅱ　中央研究所

□企業との共同研究

木造建築物の大空間・大開口化ニーズに対応する耐震性向上及び柱・梁のダメージを減少する高強度・高振動吸収締結ユニットの開発

評価技術課　吉田勉*[1]、加工技術課　冨田正吾*[2]、清水孝晃、川堰宜隆
(株)グランドワークス、上田建築設計事務所、国立大学法人富山大学、国立大学法人京都大学、
国立大学法人信州大学、公益財団法人富山県新世紀産業機構（管理法人）

1. 諸　言

阪神大震災を始め、中越地震、東日本大震災など最近の大地震からフレームの強度向上、フレーム結合部(継手部)の強度向上や地震力を吸収する技術の開発が強く求められている。また、住宅リフォーム需要が年々拡大する状況のなかで、低コストでの耐震改修を実現する技術の確立が、川下住宅メーカーから求められている。本研究では、ラーメン構造の木造建築物の結合部の高強度化及び振動吸収性を高めることで、大地震時の地震力を結合部で吸収して木造建築物の構造部材の損傷を防ぎ、再利用可能にする技術開発を行った。

２. 研究内容

開発結合部は､「締結ユニット」と呼び、木材と結合部を高強度につなぐ「特殊螺旋ボルト」及び「連結金物」、振動吸収機能を有する「変形金物」で構成されている。開発内容は以下のとおりで、最終年度の本年度は③、④を主に実施し、その概要について記載し、他は割愛する。

①特殊螺旋ボルトの開発
②変形金物の最適設計、性能評価及び加工技術
③締結ユニットを搭載したフレーム体の性能評価
④締結ユニット搭載型建築の構造計算による最適構造体の試算及び実建築物での振動実験による大型振動試験とデータ解析

３. 研究結果及び考察

（1）締結ユニットを搭載したフレーム体の性能評価

本年度に開発した締結ユニットは、柱梁ユニットではピンから 148、113、50mm 位置に 9mm x 9mm の金物を、柱脚ユニットでは 156、103、45mm 位置に 9x8mm の金物を配することとした。これにより、柱梁ユニットで降伏モーメント 25kNm、最大モーメント 40kNm、回転剛性 3600kNm/rad、柱脚ユニットで降伏 23.5kNm、最大 37.1kNm、回転剛性 4731kNm/rad の性能を持つ締結ユニットが完成した。

締結ユニットで接合された門型フレームについて、水平加力を行い破壊まで負荷した後、変形金物を交換して、再負荷試験を行った。その結果、変形性能は 1/14rad 程度で、当初目標の 1/20rad の目標を達成できた。最大荷重、降伏荷重、初期剛性とも金物交換前後での差が無いことから、締結ユニットは、特殊螺旋ボルトに損傷を与えず、交換により初期のフレーム性能を再現できることが示された。

（2）締締結ユニット搭載型建築の構造計算による最適構造体の試算及び実建築物での振動実験による大型振動試験とデータ解析

構造体試算結果から、締結ユニットは、３階建てモデル住宅に十分適用が可能であること、また引きボルト形式の接合部より剛性・耐力共大きく上回り性能が高いことが検証された。

締結ユニットで接合された２層２スパンの集成材振動試験体に対し、BSL 波と JMA 神戸地震波を用いて２回の振動実験を行った。１回目の加震実験（地震波 14 波、正弦波 10 波）終了時で、初期の固有周期 0.215 秒が 0.259 秒に伸びており、剛性は 70％低下した。加振実験の２回目を実施する前に、変形金物を全て交換したところ、固有周期は 0.211sec と同定され、最初の加振実験で同定された初期値 0.215sec に近い値に戻り、当所目標の「極めて稀な地震を経験して建物が変形しても変形金物の交換で元の健全状態に復帰できる事」が実証できた。２回目の加震実験で、固有周期に近い正弦波入力によって試験体は大きく共振し、ねじれを伴う大振幅の振動によって中柱の柱脚接合部を中心に変形金物が低サイクル疲労破壊を起こした。

特殊螺旋ボルトに作用した軸力は 100kN を超えておらず、特殊螺旋ボルト引抜耐力の 60～70％で十分に安全なレベルであった。外側金物の塑性変形により、特殊螺旋ボルトに入力される軸力は適正レベルに制御されており、締結ユニットは目標通りに作動していたものと考えられる。

＜詳細内容は、H26 年度戦略的基盤技術高度化支援事業成果報告書に記載。＞

＊１現　企画情報課、＊２現　企画管理部

複合化高圧ジェットミル法による微粒子を応用した膜創成技術

加工技術課　岩坪　聡　宇都宮大学　石井　清

1. はじめに

近年、微粒子を用いた材料開発が活発になっている。そのとき、材料特性を決定する上で粒子径の制御が重要になる。例えば、焼結体においては焼結体の粒子が小さくなるほど強度が増大することが報告されている。焼結体の粒子間の結合を考えた場合、その形態も結晶粒成長に大きな影響を与え、材料強度などの重要特性を変化させると考えられる。

一般に、粒子径を減少させるには、ビーズミル等の接触式の粉砕方法が多く使用されるが、材料とビーズなどのメディアとの接触過程で、セラミックスは劈開、金属などは塑性変形による形態変化が起こる。そこでは、粒子は細かくなるとともに歪な形態に変化して行く。一方、ジェットミル法は原理的に非接触であるため粒子表面に損傷を与えず、分散が可能などの特長を有しているが、ビーズミル法ほど高い粉砕エネルギーはもってはいない [1,2)]。しかし、キャビテーションや乱流による強い攪拌など従来のプロセスにはない現象を利用することができる。このキャビテーションによる強い撹拌効果は、２種類以上の混合粒子の組成均一化に有効であると考えられる。また粒子形態に関しても、高圧での処理はメディアを使用するものと異なると考えられる。そこで、本研究では粉砕された２種類の粉末を混合させ、高圧湿式ジェットミル処理を施した場合の粒子形態の変化とそれらの混合状態を調べ、その焼結体への応用を検討した。

硬く靭性の高い焼結体材料の開発として、ビッカース硬さ HV が 3000 程度の TiC と靭性の高い HV が 2000 程度の VC を組合せた系を検討するために、それらの混合分粉体を作製して、その焼結過程と硬さや靭性を調べた。

さらに、今年度は高圧ジェットミル処理のモニタリング手法を開発し [3)]、その応用研究も進めた。

２．実験方法及び結果

粒径が１μｍ程度の粉砕された TiC (粒径:0.9～1.5μm)と VC(粒径：1～3 μm)粉末をそれぞれ 50 wt.%混合した。それぞれの融点は、3257 と 2648℃である。その粉体を 15 wt.%の割合でエタノールに浸しスラリーにした。200 W の超音波処理を 30 分したものと、その後 150 MPa の高圧ジェットミル処理 *JM* を２回行った２種類のスラリーを作製した。高圧湿式ジェットミル処理は、スギノマシン社製スターバーストミニラボ機を使用した。

その後、住友石炭鉱業 SPS-1050 を用いて放電プラズマ焼結(SPS：Spark Plasma Sintering)を行った。プレスは室温で 200 MPa の圧力、SPS は 50 MPa の圧力で、2000℃の焼成温度で焼結時間は 20 分とした。昇降温速度は昇温を 100℃/min、降温は 50℃/min とした。

粒子形態は、光学像を画像法にて形態の統計的処理を行った。粒子の微細構造と粉体の分布状態は、SEM と EDS を行いて評価した。

得られた像から粒径分布と面積包絡度を求めた。粒径分布に関して、メジアン径は両者とも 1.8 μｍで大きな変化はないが *JM* によってその分布がシャープになっていた。面積包絡度の値は１に近いほど円形に、３次元的には粒子が球形であることを示している。*JM* によって円径から大きく外れた粒子が減少し、0.982 以上の粒子が多くなる傾向があった。これは、*JM* によって粒子が球状に近づいたことを示している。詳細に解析を行うと、数ミクロンの粒径に対して、この効果が顕著に現れていた。

また、*NJM* と *JM* の混合粉体の SEM 像と EDS により粉体の組成元素である Ti、V、C をマッピングした結果、*NJM* はそれぞれの粉体が凝着した部分が見られたが、*JM* では、均一に混合していることが確認できた。

次に、得られた混合粉体をプレスした後に、SPS 処理を行った。

焼結体の硬さと靭性を評価するために JIS R 1607(IF 法)による破壊靭性 K_{1C} の試験を行った。9.8 N と 0.5 N の荷重で、硬さ HV と K_{1C} の値を求めた。0.5 N の低荷重では、両者とも 2800 以上の硬さを示したが、*NJM* はフレーク状の亀裂が生じ、K_{1C} は *JM* より小さな 1.72 MPa・$m^{1/2}$ の値を示した。一方、*JM* の方は高過重の 9.8N でも、2800 以上の HV を示し、K_{1C} も 2.64 MPa・$m^{1/2}$ と大きな値であった。

３．まとめ

TiC と VC 粒子の混合系の焼結体作製において、混合粉体に高圧湿式ジェットミル法を行うことにより、粉体の球状化、均一化の効果があった。これらによりこの処理は、高密度で硬く靭性の高い焼結体を作製に有効であることが示された。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 24560903 の助成を受けたものです SPS に協力して頂きました当センターの土肥義治氏と、粒子形態測定に協力して頂きましたマルバーン社松尾亮太郎氏に感謝します。

参考文献

1）岩坪　聡、第 57 回日本学術会議材料工学連合講演会、720, 235-236 (2014)

2) S. Iwatsubo: “Particle Surface of Nano-sized Al_2O_3 Slurry Using Wet Jet Milling”, The 24th Annual Meeting of MRS-J 2014

3）特願 2014-201744 号

Study on microfluidic devices for isolation of circulating tumor cells expressing a variety of surface markers

材料技術課　大永 崇　　加工技術課　小幡　勤　　機械電子研究所　高田耕児
京都大学大学院薬学研究科　嶋田　裕　　富山大学大学院医学薬学研究部　岸　裕幸、塚田一博

1. はじめに

血中循環腫瘍細胞（CTC）は、癌の原発巣や転移巣から血管に侵入し体内を循環する腫瘍細胞であり、近年、癌の治療、診断、研究などにおける重要性が確認されている。CTC は血中濃度が極め低く単離するのは困難だが、有望な単離デバイスとして CTC チップが知られている。筆者らは既に世界でも例のない光硬化樹脂によるCTCチップを開発し、従来チップと同等以上の性能を有することを示した [1]。CTC チップではそこに固定した抗体が癌細胞表面の特異抗原に結合することにより、捕捉する。従来、このような抗原として EpCAM が使用されてきたが、癌の多様性や複雑さからは、さらに適切な捕捉用抗原が求められている。本研究では、そのような抗原として EGFR について検討したので報告する。

2. 実験

・癌細胞株：a) 食道癌細胞株: KYSE30,　KYSE140, KYSE180,　KYSE220 (by Dr. Yutaka Shimada)、b) 乳癌細胞株: MDA-MB-231 (from ATCC)

・抗体：a) 抗 EGFR 抗体: sc-120, sc-101 (Santa Cruz Biotechnology),　Cetuximab (Bristol-Myers Squibb)、b) 抗 EpCAM 抗体: sc-59906 (Santa Cruz Biotechnology)

3.結果と考察

３種類の抗 EGFR 抗体および抗 EpCAM 抗体を用い KYSE220 についてチップの細胞捕捉性能（＝細胞捕捉率：捕捉した細胞数／チップに入った細胞数）を評価した結果を Fig.1a に示す。捕捉性能は抗体により大きく変化し、分子標的治療薬である Cetuximab の使用により良好な結果が得られた。同様な結果は EGFR 発現量が異なる KYSE30,　KYSE140,　KYSE180 についても得られた（EGFR の範囲は 1 細胞あたり 6 万～1200 万個）。同様な検討を、MDA-MB-231（一般に EpCAM による捕捉が困難なことが知られている）についても行ったところ、この場合も抗体による大きな差異がみられた（Fig.1b）。また Cetuximab による捕捉率は、EpCAM よりも大きく上昇したものの 50%程度だった。そこで、この細胞の EGFR 発現を調べたところ Fig.2 の結果を得た。MDA-MB-231 の EGFR 発現は既に幾つかの論文で報告されており、それによれば KYSE220 と同程度の値が知られている。しかし Fig.2 の結果では、MDA-MB-231 と KYSE220 の EGFR 発現は大きく異なっており、これが捕捉率の差異に現れたと考えられる。

参考文献

1)　T.Ohnaga et al.：第 72 回日本癌学会学術総会, P-1402 (2013)

謝辞：本研究は科研費（基盤研究(C)：25350582）の助成を受けたものである。また、Cetuximab を提供いただいた群馬大学医学部 横堀武彦先生に感謝いたします。

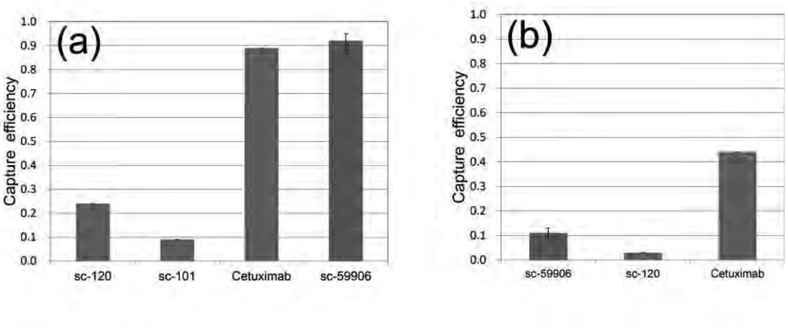


Fig.1 CTC チップの細胞捕捉性能(a)KYSE220,(b)MDA-MB-231

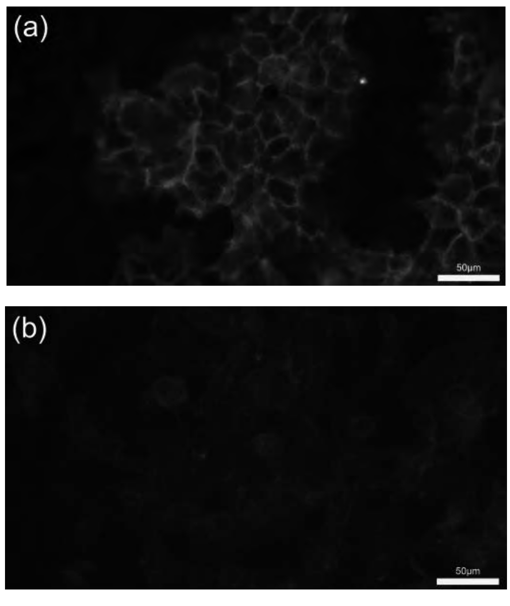


Fig.2　EGFR の免疫蛍光染色像
(a)KYSE220, (b)MDA-MD-231

集束イオンビームによるダイヤモンドの表面改質を応用した精密加工用工具の開発と応用

加工技術課　川堰宣隆

1. はじめに

近年，機械加工による超精密切削の必要性が高まっている．超精密切削加工では，精度や耐摩耗性の点で優れた単結晶ダイヤモンド工具が多用される．更なる加工精度の向上のためには，工具自身の高機能化が必要である．

本研究では，高精度な微細加工が可能な集束イオンビーム（FIB）に着目し，これを応用した超精密加工用工具を作製することを目的とする．実験を行う過程で，FIB照射した単結晶ダイヤモンドを熱処理すると，照射部の結晶構造が変化する，または照射部が選択的にエッチングされることを見出した[1),2)]．本報では，この現象を応用して，単結晶ダイヤモンド工具の高機能化を試みた．

2. 熱処理による FIB 照射部の変化

FIB 照射したダイヤモンド工具の高機能化のため，2 種類の方法による改質を試みた．一方は，FIB 照射後，アルミ蒸着，真空中で熱処理することで形成されるダイヤモンドの改質層[1)]である．他方は，FIB 照射後，空気中で熱処理することで形成される，凹形状[2)]である．これらの改質層を単結晶ダイヤモンド工具のすくい面にテクスチャ状に配置し，その効果について検討した．

図 1(a)は，前者の手法で改質したダイヤモンドの垂直走査型低コヒーレンス干渉法により測定した形状である．FIB 照射部に，微小な隆起が生じた．レーザラマン分光分析により，グラファイト状の組織が強く検出され，結晶構造が改質されていることがわかる．これによって，固体潤滑剤としての作用が期待できる．また，アルミニウムの蒸着によって Ga は除去されていた[1)]．同図(b)は，後者の手法で改質したダイヤモンド工具である．空気中で熱処理することで影響層が選択的にエッチングされ，深さ 41 nm の凹形状が形成されていることがわかる．

3. 加工実験

超精密切削加工機（ファナック（株）製　ROBONANO *α*-0*i*B）のシャトル機能を用い，上記の工具を用いた NiP の高速引き切り加工を行った**図 2** は，各工具を用いて加工した時の切削抵抗である．図 1(a)の工具を用いた場合，摩擦係数と切削抵抗は微減した．一方，図 1(b)の工具を用いた場合，摩擦係数は小さくなり，切削抵抗は減少した．テクスチャの作製によって接触面積の減少による効果が現れ，摩擦係数が小さくなったと考える．すなわち，本実験条件下では，凹状のテクスチャを適用することで，加工特性をより改善できることがわかった．

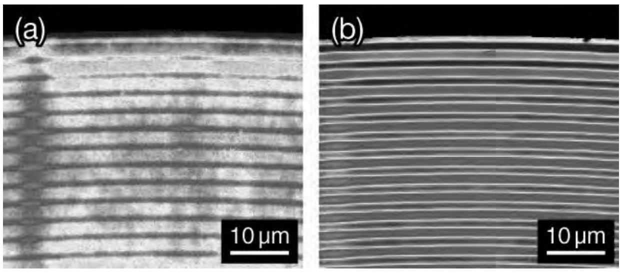


Fig. 1　Coherence scanning interferometry image of rake face of single crystal diamond tool functionalized by a focused ion beam irradiation and heat treatment. (a) Ion irradiated area after aluminum deposition and heat treatment in vacuum. (b) Ion irradiated area after heat treatment in air.

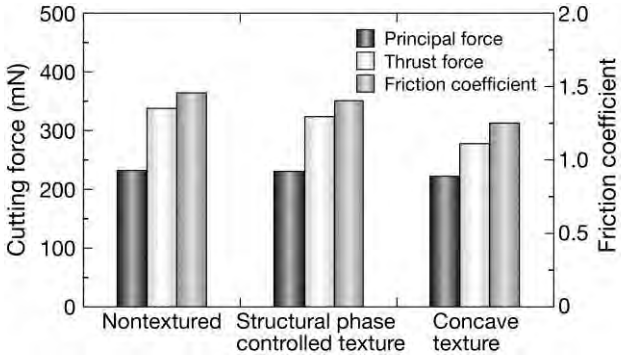


Fig. 2　Comparison of cutting forces and friction coefficient machined by various surface improved diamond tools.

4. おわりに

本研究では FIB 照射を利用した，ダイヤモンド工具の加工特性の改善について検討した．これより，工具すくい面に凹状のテクスチャを作製することで，その加工特性を改善できることがわかった．実験にご協力頂いた，千葉大学　森田昇教授，工学院大学　西村一仁教授，秋田大学　山口誠准教授，レニショー（株）　神津知巳氏，富山大学　尾崎一馬氏に御礼申し上げます．

参考文献

1) N. Kawasegi *et al.*: *Prec. Eng.*, **38** (2014) 174.
2) N. Kawasegi *et al.*: *Diam. Relate. Mater.*, **49** (2014) 14.

マイクロ流体チップシステムによる肺癌での循環腫瘍細胞の高感度検出法の開発

材料技術課　大永 崇　　産業医科大学　近石泰弘、岡　壮一、田中文啓

1. はじめに

肺癌の早期発見や診断、また個別化治療への応用を目指し、血中循環腫瘍細胞（CTC）について検討を行っている。これまでの検討で、富山県工技センター開発のポリマーCTC チップシステムにより、肺癌の臨床検体（末梢血サンプル数 mL）から CTC を捕捉・同定し、さらに遺伝子解析することで遺伝子変異を確認できることを示した。この結果は、末梢血による低侵襲な検査により癌を診断し、さらにはその癌にあった抗がん剤を使用する個別化治療を可能にするものである。CTC からはこのような遺伝子解析とともに発現タンパク質等の解析によっても有用な情報が得られる。そこで本検討では、蛍光標識抗体による CTC のタンパク質解析について検討したので報告する。

2. 実験

・細胞：肺癌細胞株 PC-9
・捕捉試験サンプル：PC-9／全血、3mL
・免疫染色用抗体：
　a) ラビット抗サイトケラチン抗体／AlexaFluor594 抗ラビット IgG 抗体
　b) ラット抗 CD45 抗体／AlexaFluor488 抗ラット IgG 抗体
・核染色剤：hoechst33342

3. 結果と考察

はじめに、通常のとおりポリマーCTC チップシステムに試験サンプルを流したのち、チップ内を洗浄して浮遊成分を除いた。CTC チップに捕捉された細胞は、固定・浸透処理ののち核染色剤、免疫染色用抗体で蛍光標識した。このように処理した細胞を観察した結果を図１に示す。捕捉された細胞の核、CD45、サイトケラチン(CK)が異なる蛍光分子により標識され、独立して観察された。癌細胞は通常、有核で CD45(-)、サイトケラチン(+)により同定されるので、図１右端の写真のように左３つの像を重ね合わせることにより、癌細胞が容易に特定できる。

今回のタンパク質解析では CTC の同定に必要なものに注目したが、抗体変えることにより他のタンパク質の検出も可能である。肺癌においては既に EGFR、Vimentin、N-Cadherin などの悪性化に関わる分子の研究例等があるが、本システムによれば低コストでより容易にこのようなタンパク質の解析が可能となる。

謝辞

本研究は科研費（基盤研究(C)：24592108）の助成を受けたものである。

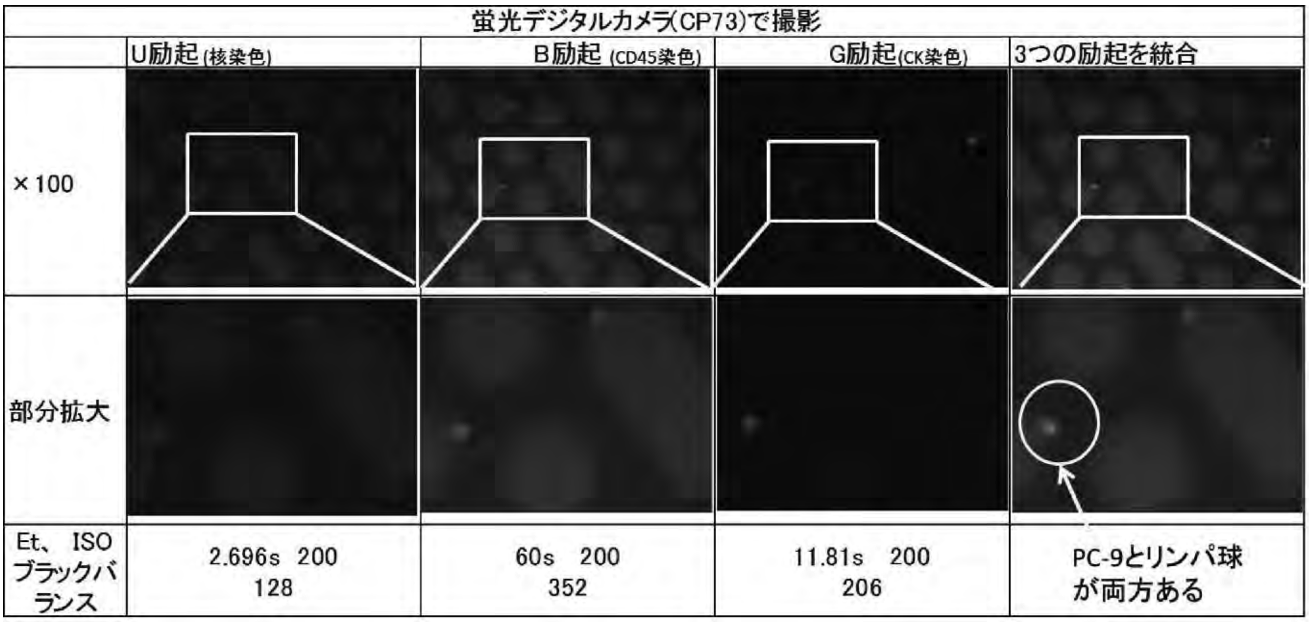


Fig. 1　CTC チップに捕捉された癌細胞の多重蛍光染色像

悪性胸膜中皮腫における末梢血液中バイオマーカーの開発

材料技術課　大永 崇　　産業医科大学　近石泰弘、田中文啓

1. はじめに

アスベスト暴露に起因する悪性胸膜中皮腫は、国内においても既に局地的に多発する例が見られるが、今後さらに増加することが予想されており、厚生労働省等が対策に乗り出すに至っている。悪性胸膜中皮腫においても、医療面からは他のがんと同様に早期発見、診断が重要だが、現状ではそのための技術が十分であるとは言い難い。そこで筆者らは、他のがんにおいて近年注目されている血中循環腫瘍細胞（CTC）を、悪性胸膜中皮腫のバイオマーカーとして利用することを提案し、検討している。これまでに、富山県工技センターが開発したCTCを血液から単離するシステム（ポリマーCTCチップシステム）を悪性胸膜中皮腫に適用するために捕捉用抗体を探索し、中皮腫細胞表面に発現する特定抗原に対する抗体が有効であることを見出した。さらにこの抗体を用いたシステムは、CTCの捕捉性能が従来のCTC単離の標準機であるCellSearchシステムよりも優れることを確認している。

本検討では、これらの抗体を用いたポリマーCTCチップシステムの性能についてさらに詳細に検討したので、報告する[1]。

2. 実験

・抗体：抗 mesothelin 抗体、抗 podoplanin 抗体および抗 EpCAM 抗体

・細胞株：

a) 悪性中皮腫細胞株：ACC-MESO-1、ACC-MESO-4

b) 肺癌細胞株：PC-9（EpCAM 発現）

・捕捉試験：細胞株をスパイクした 5%BSA/PBS または全血をサンプルとしてチップに流し、捕捉率（捕捉細胞数／チップに流した細胞数）を測定した。

3. 結果・考察

捕捉率測定の結果を表1に示す。PBSからの捕捉では、悪性中皮腫細胞株はその特異抗原をターゲットとした抗 podoplanin 抗体によって良く捕捉されたが、抗 EpCAM 抗体ではほとんど捕捉されなかった。このことは、EpCAM をターゲットとする前記 CellSearch システムでは悪性中皮腫のCTC捕捉に不十分である従来の知見をよく納得させるものである。一方、同様な特異抗原である mesothelin をターゲットとした場合には、悪性中皮腫細胞株はほとんど捕捉されなかった。抗原の発現レベルや抗原抗体反応の解離定数などの影響が考えられるが、詳細な解析は今後の課題である。

全血からの捕捉では、各抗体による捕捉の傾向は PBS の場合と同様であった。しかし抗 podoplanin 抗体による捕捉率の絶対値はかなり低下することが分かった。本研究では、臨床検体の全血から直接 CTC を単離することを目指すが、今のところ40%程度の捕捉率で十分であるかは不明である。今後臨床テストを開始するので、さらなる捕捉率向上のための改良やサンプル前処理技術の開発が必要になるかもしれない。

参考文献

1)　米田和恵ほか　：　アメリカ癌学会年会 2015, 380

謝辞

本研究は科研費（基盤研究(B)：24390335）の助成を受けたものである。

Table 1　抗体を変えたポリマーCTC チップシステムの細胞捕捉性能

5% BSA/PBS	anti-EpCAM ab	anti-podoplanin ab	anti-mesothelin ab
PC-9	101.1%	2.3%	2.9%
ACC-MESO-1	3.5%	52.7%	4.3%
ACC-MESO4	3.0%	78.3%	5.4%
Blood	anti-EpCAM ab	anti-podoplanin ab	anti-mesothelin ab
PC-9	88.0%	6.9%	ND
ACC-MESO-1	4.0%	12.7%	ND
ACC-MESO4	2.2%	38.4%	ND

マイクロ流体チップを用いた大腸癌での血中循環癌細胞の機能解析

材料技術課　大永 崇　　順天堂大学大学院下部消化管外科学　呉 一眞、冨木裕一

1. はじめに

大腸癌の早期診断を目指し、既存の腫瘍マーカーに代わるバイオマーカーとして、血中循環腫瘍細胞（CTC）について研究している。大腸癌の診断や治療において、CTC は既存の腫瘍マーカーよりも優れることを示す報告が既に数多くなされているが、CTC は血中濃度が極めて低く単離が非常に難しいため、現状では低コストで容易に CTC を解析することはできない。そこで筆者らは、これまでにマイクロ流体技術を用いた“ポリマーCTC チップシステム”を開発し [1]、その基礎試験から優れた CTC 単離性能を確認している。現在、様々な癌種でポリマーCTC チップの臨床テストを進めており、本研究では大腸癌への適用を検討している。既に順天堂大医学部にポリマーCTC システムを導入しており、ここではそれを用いた大腸癌細胞の捕捉等について報告する。

2. 実験

・大腸癌細胞株：HCT-116(EpCAM(+))、colo320(EpCAM(-))
・サンプル：PBS または健常者全血に上記癌細胞株をスパイクしたものをサンプルとした。
・捕捉用抗体：癌細胞の EpCAM をターゲットとし、チップには抗 EpCAM 抗体を固定した。
・染色用抗体：AlexaFluor594 抗 EpCAM 抗体を使用した。

3. 結果と考察

PBS に大腸癌細胞株をスパイクしたサンプルからの細胞捕捉率は、HCT-116：90%程度、colo320：ほぼ 0%、であった。抗 EpCAM 抗体を用いて捕捉しているので、EpCAM が高発現の HCT-116 が選択的に効率よく捕捉されていることは予想された結果である。一方、colo320 がほとんど捕捉されないことも EpCAM 発現から理解されるが、このような非上皮性の CTC を単離することも臨床応用では重要である。既に colo320 を含む大腸癌細胞が EGFR を高発現していることが知られており、また筆者らは抗 EGFR 抗体を用いたポリマーCTC チップシステムによる効率的な癌細胞捕捉について報告しており、これらの知見をもとに今後の検討を進める。

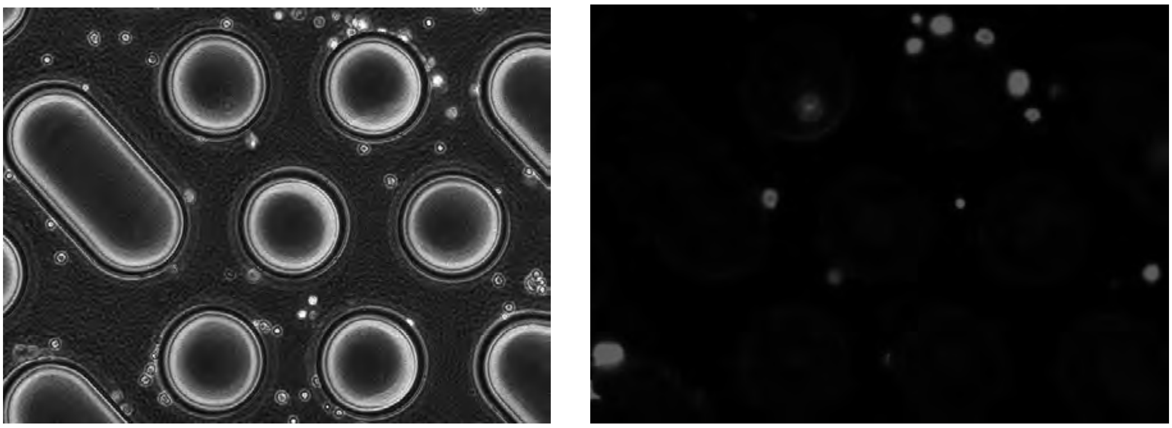
全血／HCT-116 サンプルで捕捉試験し、AlexaFluor594 抗 EpCAM 抗体により染色した後のチップについて、その位相差観察像および蛍光観察像を Fig.1 に示す。位相差像では複数種の細胞が見られるが、蛍光像により大まかに癌細胞が特定できる。今後さらに核や白血球の染色を検討し、より確実な癌細胞の同定を行う。また今回の全血サンプルの試験では、血球成分の捕捉への影響などが窺えたので、今後、赤血球の溶血処理などについても検討する。

以上の検討から、大腸癌においてもポリマーCTC チップシステムを使用できることが分かったので、既に臨床検体による捕捉試験実施について治験審査委員会に申請し受理された。今後、臨床検体からの CTC 捕捉、解析についての検討を進める。

参考文献

1)　T. Ohnaga et al. *Biomedical Microdevices,* 15:611-616, 2013

謝辞：本研究は科研費（基盤研究(C)：25460700）の助成を受けたものである。



(a)位相差像　　(b)蛍光像

Fig.1　全血サンプル試験後のチップ内イメージ

次世代航空機部品の新加工技術の開発

加工技術課　川堰宣隆，企画管理部　杉森博[*1]，富山県立大学　岩井学，㈱村山製作所　村山昭範

1. はじめに

真円度1μm以下の超精密回転軸および円筒部品の高精度・高能率加工法を開発することを目的とした．その実現のため従来，複数の工作機械で行われていた加工工程を1台の複合工作機械に集約し，素材から完成品までを1チャッキングで自動的に一貫加工（切削加工～研削仕上げ加工）を行う加工技術（切削加工法，複合加工機に適合した研削加工法，機上計測法）を開発した[1),2)]．

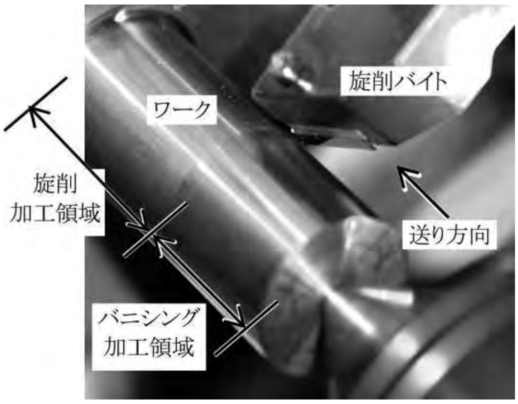


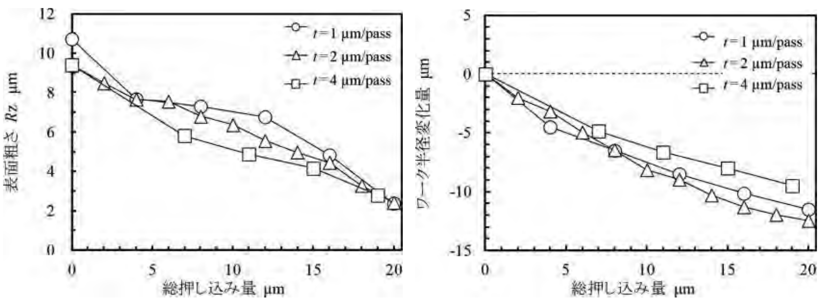
Fig.1　旋削バイトの逃げ面を利用した旋削・バニシング仕上げ一貫加工

2. 研究内容および成果

2.1 大径・長尺高精度軸に適合した切削加工法の検討

高精度切削加工を実現する工具および切削条件を調べた．焼入鋼のハードターニングを実現するため，高圧クーラント法を検討した．

バニシング仕上げ加工を複合工作機械上で簡易に行う方法として旋削工具のノーズ切れ刃から数mm下の逃げ面を被加工面に押し付ける方法を開発した（図1）．ワーク周速度V=200 m/min，送りf=0.15 mm/revの条件で旋削したϕ30 mmの炭素鋼(S45C)ワークの外周面に旋削バイトノーズ部の逃げ面を所定量(t=1,2,4 μm/pass)押し込み，送りf=0.05 mm/minで所定回数の定寸バニシング加工を行った（図2）．その結果，旋削面の表面粗さが旋削バイトの総押し込み量にほぼ比例して向上し，総押し込み量20 μmのときに初期表面粗さ(R_Z≒10 μm)をR_Z≒2.5 μmに改善できた（図2(a)）．複合工作機械のμm単位の位置決め機能を利用し，ワーク径のμm単位での寸法制御も試みた（図2(b)）．



(a) 表面粗さ　　(b) ワーク半径変化量

2.2 研削加工を可能とする高精度複合工作機械の開発

真円度1 μmを満足する精密研削加工を実現するため，砥石回転精度を0.1μm以下に調整できる砥石ホルダを製作した．複合工作機械上で，砥石成形および動的バランス調整できる装置を製作した（図3）．

2.3 機上高精度計測法の開発

複合工作機械上で真円度測定をするための測定方法を確立した．測定結果を再加工にフィードバックし，要求精度を満足できる加工･計測システムを構築した(図4)．

Fig. 3 複合工作機械での研削加工状況

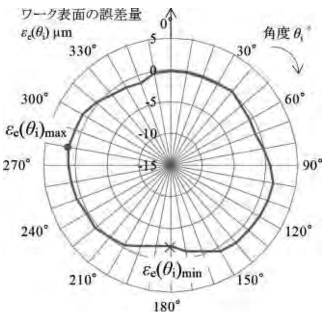


Fig. 4 機上での真円度の測定結果

3. おわりに

本研究では，素材から完成品までを1チャッキングによる全自動一貫加工できる加工技術を開発した．本成果により，製造競争力の強化および生産コスト面での競争力強化の点で地域への貢献が期待できる．

参考文献

1) 岩井ほか：砥粒加工学会学術講演会 (2014) 335.
2) 岩井ほか：精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 (2015) 417.
3) Iwai et. al.: Proc. 15th euspen Int. Conf. (2015) in press.

*1 現　機械電子研究所

乳がん治療への血中循環腫瘍細胞捕捉システムの応用

材料技術課　大永 崇　　富山大学医学薬学研究部第２外科 塚田一博、長田拓哉

1. はじめに

癌を診断したりその性質を見極めて治療方針を決定したりするためには、癌の組織や細胞を直接解析する必要があるが、通常、患者さんの体から癌の組織や細胞を入手することは容易ではない。そのための手法として生検や手術があるものの、このような体への負担が大きい方法は、実施自体が困難であったりし、ましてや繰り返して行うことは不可能に近い。従って治療経過をモニタリングする際などは、通常、腫瘍マーカー測定や画像診断が用いられるが、このような方法から得られる情報は限定的であったり、反応が遅かったりするため、病状の変化を的確にとらえて次の治療に繋げるには十分でない。

近年、このような状況を改善できる期待から、血中循環腫瘍細胞（Circulating Tumor Cell: CTC）の利用が注目されている。CTCは原発巣や転移巣から血管に侵入した癌細胞なので、それが単離できれば、低侵襲な採血で必要な時に繰り返して癌細胞が入手でき、それを解析することにより直接病巣の情報が得られる。これにより、治療開始時や治療中に癌の状態を見極めながら抗がん剤を適用・選択することなどが可能となり、癌の個別化治療に繋げられる。さらにCTCの血中濃度は、腫瘍サイズや予後を反映することが分かってきており、治療経過のモ二タリングなどにもCTCは有効に使用できる。

このようにCTCは、癌の治療や診断に画期的な進歩をもたらす可能性が示されているが、臨床においては現在もほとんど利用されておらず、それはCTCの血中濃度が極めて低いことに由来する。CTCの血中濃度は末梢血1mLあたり数個程度であり、これをロスなく単離するためにはその方法自体を開発する必要があるため、現在、世界中でCTC単離のデバイスや装置が開発されている。その中から、有望な技術としてマイクロ流体デバイスを応用したCTCチップが提案されており、これまでに富山県工技センターでは、独自技術により“ポリマーCTCチップ”を実用化し、十分なCTC単離性能を有することを示した。そこで本研究では、富山大学附属病院と共同してこのポリマーCTCチップを乳がん治療で臨床テストした。臨床検体からのCTC捕捉・同定、治療中のCTC濃度変化などについて検討したので、報告する。

2. 臨床検体用ポリマーCTCチップシステム

はじめに、ポリマーCTCチップによる捕捉システムを臨床検体用に改良した。これまで本システムでは、捕捉試験中の状態を把握できるように顕微鏡やビデオカメラを装備していたが、臨床検体の試験を迅速かつ簡単にできるようシステム構成を見直してコンパクト化した（Fig.1)。チップへのサンプル送液、その後の洗浄・細胞染色などの一連の操作をバルブ切換えで出来るようにし、さらに別途開発したゲルによる細胞封止技術を使って、最終的にはチップのみの状態で目的に最も適した顕微鏡等を使用して細胞を解析できるようにした。このシステムは既にキット化して販売しており、価格も安価なため複数台用意して迅速に臨床検体の試験ができる。

3. 臨床検体におけるCTC捕捉・同定

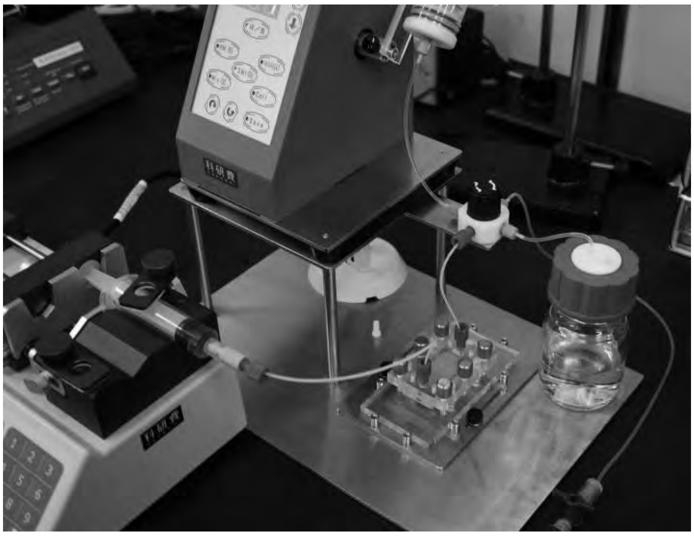


Fig.1 改良したポリマーCTCチップシステム

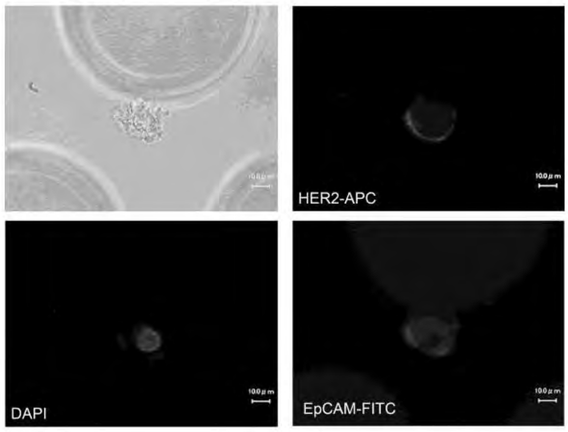


Fig.2 SKBR3の蛍光染色テスト

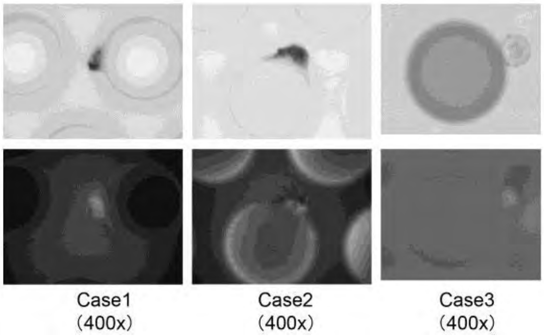


Fig.3 進行性乳癌で捕捉された CTC
（上列：核染色、下列：EpCAM 染色）

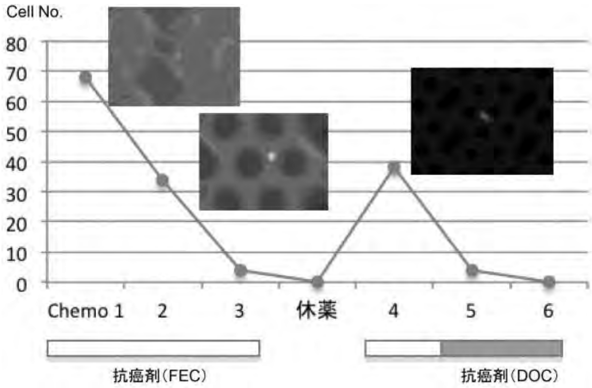


Fig.4 化学療法中の CTC 数変化

臨床検体の試験に先立ち、チップに捕捉された乳癌細胞株の蛍光染色試験を行った。SKBR3 をチップで捕捉し、核、EpCAM、HER2 について染色した結果を Fig.2 に示す。細胞の同定等に必要なマーカー等が個別に染色できる事を確認した。

臨床検体における CTC 同定について検討するため、進行性乳癌症例の末梢血液をサンプルとしCTC捕捉試験を実施し、捕捉細胞を染色した。有核かつEpCAM+からCTCを同定したところ、6 検体のうち 5 例で CTC が確認された（3 例の染色像を Fig.3 に示す）。

4. 乳癌における CTC 解析

乳癌患者さん 72 例から各 3ml の血液を採取し、CTC 捕捉試験を実施した。また同じサンプルについてフローサイトメーターを用いて CTC 解析を行い、比較検討も行った。その結果、CTC チップにより 72 例中 13 例（18.1%）において、解析開始より 1 時間で 1 個以上の CTC が捕捉された（病期 0：3 例、I：4 例、II：6 例）。フローサイトメトリとの比較では、フローサイトメーターで 10 個以上の陽性細胞が確認された症例（16 例、21.9%）と有意な相関を認めた（$p=0.0053$）。さらに治療との関連では、以前に化学療法が施行されている再発乳癌症例ではCTCが捕捉されない興味深い結果が得られた。

治療中の CTC 変化について、進行性乳癌で検討した。術前化学療法中の患者さんから定期的に採血し、血液中の CTC を解析した。さらに得られた結果を画像診断結果と比較した。その結果、術前化学療法（FEC100）の施行により、主腫瘍の縮小に先んじて CTC の減少、消失が認められた。途中、副作用による化学療法の中断により CTC は増加したが、化学療法（ドセタキセル）の開始により、再び CTC が減少した（Fig.4）。

5. おわりに

以上の検討から、ポリマーCTC チップシステムは乳癌治療において有効に使用できる可能性が認められた。これまで CTC の臨床応用は、極めて高価な装置や複雑な手法を用いて検討されてきたが、それ故に未だ実用化には程遠い状況にある。今後、本システムのような簡便で低コストの CTC 単離システムを発展、普及させ、乳癌を含む様々な癌における“人それぞれ、またその時々の病状に最適な治療”の提供を目指すべく、各方面と協力して検討を進める。

キーワード：血中循環腫瘍細胞、乳癌、個別化治療、CTC チップ

Application of Polymer CTC-Chip System to Breast Cancer Treatment

Material Technology Section; Takashi OHNAGA　University of Toyama; Kazuhiro TSUKADA and Takuya NAGATA

We have developed microfluidic devices called “polymer CTC-chip” that enable capture of circulating tumor cells (CTCs) from blood of cancer patients. A CTC isolation system using polymer CTC-chip was applied to breast cancer treatment in the present study. 72 blood samples from the patients were tested and CTCs were successfully captured and identified in the 13 samples, which was in good accordance with results of measurement by flow cytometer using the same blood samples. Change in the number of CTC was measured for a single patient during chemotherapy and was shown to correlate with volume change of the tumor. Therefore, our system seemed useful for clinical uses in breast cancer treatments.

ナノ粒子を応用した鮮度維持技術の開発

評価技術課　岩坪 聡　材料技術課　山崎　茂一　生活工学研究所　九曜　英雄
農林水産総合技術センター 辻 俊明　井上 徹彦　南條　雅信　県立大学 楠井 隆史
株式会社　エイト　中野 收一

1. はじめに

近年の厳しい価格競争に対処するためには、農産物の差別化を図る必要がある。そこで、県特産品であるリンゴなどの果実やチューリップなどの切り花の鮮度維持技術を発展させ、品質保証を可能とするための総合的処理法を確立し、他の産地との差別化を図ることが有効になるが、果実や花などの鮮度には、成長ホルモンであるエチレン制御技術や防腐技術が不可欠である。これまで工業技術センターでは、企業との共同研究でメソポーラス材料を応用した高性能エチレン分解剤の開発を行ってきた[1)]。また、無機系ナノ粒子の生物応用に関する研究を行い、銀ナノ粒子に高い切り花延長効果があることを見出した。これらの技術を基に、リンゴやチューリップおよびキクなどそれぞれの主要切り花に適した鮮度維持方法と、処理農産物に残留する薬剤成分を明らかにし、それらの環境に対する安全性に関して検討した。以下のサブテーマを実施した。

(a)農産物用エチレンガス分解剤の開発と評価
(b)銀系微粒子薬剤をベースとした前処理剤と後処理剤の作製
(c)チューリップやキク等の花持ち延長処理と評価
(d)花に在留する無機薬剤成分調査と薬剤の環境安全性評価

2. 農産物用エチレンガス分解剤の開発と評価

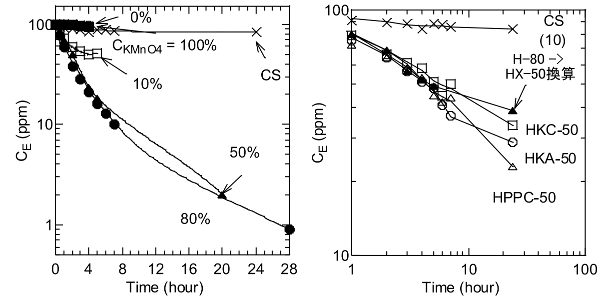
エチレン分解充填梱包剤による果実や花の評価を行い、各種農産物の鮮度維持に必要な量を調べた。コントラストとして、市販品されている白石カルシウム社製CSパックを用いた。

2.1 エチレンガスの評価方法

9 L の試験容器に 100 ppm のエチレンガスを充填し、その中に、0.2g の試料を入れた状態で、ガスのサンプリングを行った。そのガス濃度 C_E 変化を島津製作所社製のガスクロマトグラフ型式 GC-2010 にて測定した。

エチレン分解充填梱包剤は、調湿性のメソポーラス材をベースに、エチレンを酸化させるための過マンガン酸カリを添加して作製した[1)]。

図１に過マンガン酸カリ濃度 C_{KMNO4} を変化させた場合の試験溶液内のエチレン濃度変化と CS パック(CS)の中の粉体の変化を示す。開発品は、80%もの高濃度の過マンガン酸カリで使用できることと、CS に比べて非常に早い分解速度を持っていた。このことは、安価な過マンガン酸カリを多く担持できることから、少ないメソポーラス材の量で多くのエチレンが分解でき、安価に分解剤を製造できることを示している。しかしながら、分解したエチレンガスから使用された過マンガン酸濃度を計算すると約 30%であった。この反応の改善が必要と思われた。



(a)添加剤無し　　　　(b)添加剤入り

図１　開発したエチレン分解剤のエチレン減少速度の $KMnO_4$ 濃度依存性と CS パック粉体 0.2g の特性

反応過程を調べるために SEM 分析を行った。その結果、エチレンの酸化分解の過程で粒子表面に MnO_2 膜ができ、ガス吸着反応の進行を妨げることが分かった。そこで、MnO_2 膜の形成が、表面に強く固まらないように、数ミクロンの微粒子を添加して、反応の飽和点の向上を試みた。添加剤を加えた方が過マンガン酸カリ重量当たりの最終的な飽和点が良くなっていることが確認できた。詳細な反応メカニズムに関しては、ICP などで検討し、その過程が明らかになった。これをベースに、改良を行っていく。

2.2　銀系微粒子薬剤をベースとした前処理剤と後処理剤の作製

銀を主成分とする銀ナノ粒子は CSD(Chemical Solution Deposition)法で作製した。水溶液中の粒度分布は、マルバーンのゼタサイザーを用いて測定した。作製した粒子の構造は、コア・シェル型構造で、数 nm から数十 nm の銀ナノ粒子を含んだ構造である。花の道管内での粒子の移動をスムースにするために、作製したものに、高圧ジェットミル処理を行って、100nm 程度の単分散処理したものと、そうでないものを作製した。

2.3　チューリップやキク等の花持ち延長処理と評価

チューリップ(キク、トルコギキョウ)などで、銀複合ナノ粒子が日持ち延長効果が得られる処理濃度と粒子径の関係を明確にするために、以下の花で花持ち試験を行った。

(1)供試品種 「たくま」、「みのる」、「あけみ」、「久遠」

これらの一部は、エチレンガス等が原因で乾式箱冷蔵中の葉の黄化が問題になっている品種である。

(2)処理区分等

① 試験場所 グロースチャンバー

② 耕種概要

小ギクを2014年7月25日に採花し、切り花長65cmに切り戻し下葉を15 cm掻き取って調整した切り花を各薬液で12時間水揚げした。日持ち試験開始は2014年7月26日から行った。気温は30℃であった。調査項目は、小花の舌状花の萎縮度、小花の開花率、葉のしおれ度、葉の黄化枚数とした。

試験の結果、次のことが分かった。銀複合ナノ粒子を用いることで蒸留水の水揚げよりも最大2日日持ちが延長したが、銀濃度が32 ppbの場合、微粒化処理区では蒸留水による水揚げよりも日持ち期間が短くなった。

日持ち日数は、「たくま」や「久遠」などで、それぞれ銀濃度:16 ppb区 ＞ 32 ppb区 ＞ 16 ppb、微粒化処理区 ＞ 蒸留水区 ＞ 32 ppb、微粒化処理区となった。これらのことから、日持ち延長効果は処理濃度が32 ppbのときよりも16 ppb が良く、微粒化処理しない方が高くなる傾向が分かった。また、日持ち調査中に切り花に発生した観賞価値消失要因は、主に葉のしおれと葉の黄化であった。この葉の黄化は、エチレン分解剤を併用することで抑制できることが確認できた。

次に、エチレン分解材のリンゴへの応用試験を行った。リンゴの保存方法は呼吸量を抑えるために、梱包資材として多孔質の鮮度保持フィルムを使用した。

実験方法は以下のとおりとした。

（１）供試品種　「さんさ」、「つがる」、「シナノドルチェ」

（２）供試資材　エチレン吸着剤：開発エチレン吸着剤（内容量１ｇ）、市販エチレン吸着剤（商品名「CSパック（内容量約 8.5ｇ）」白石カルシウム株式会社製）包装資材：鮮度保持フィルム（商品名「FHフィルム」サーモ株式会社製）

（３）試験区

①鮮度保持フィルム＋試作エチレン吸着剤2個

②鮮度保持フィルム＋試作エチレン吸着剤1個

③鮮度保持フィルム＋市販エチレン吸着剤1個

④鮮度保持フィルムのみ

⑤無包装

「さんさ」10kg（約40果）、「つがる」5kg（約20果）、「シナノドルチェ」約6kg（15果）。いずれも常温下で貯蔵した。

試験期間は最大で14日で行った。「さんさ」と「シナノドルチェ」ではエチレン分解剤の有無にかかわらず、鮮度保持フィルムと試作エチレン分解剤との併用による鮮度保持効果は明確には認められなかった。一方、「つがる」では、鮮度保持フィルムと試作エチレン分解剤との併用は脂質および粉質の発生が抑えられ、貯蔵障害の発生も無く、鮮度保持効果が認められた。試験後、エチレン分解の梱包を開封し、使用された酸化剤の濃度をICPにて測定した。その結果、「つがる」以外の品種では、エチレンが余り発生していないことが分かった。また文献によると、リンゴは２週間後から、エチレンが放出され始めるとの報告があった[2]。そのため、分解剤の効果を明らかにするには２週間以上の長期間の試験が必要であることが分かった。そこで、「ふじ」にて簡易的に38日試験を行った。その結果、外観の違いはあまりなかったが試食すると、みずみずしさ、硬さ（歯ごたえ）で、分解剤使用の効果が高いことが確認できた。

2.4　花に在留する無機薬剤成分調査と薬剤の環境安全性評価

ミジンコ急性遊泳阻害試験で、使用した薬剤の安全性を調べた。銀イオンのEC50は1.3～1.66 ppbであった。また、ICP-MSにて銀ナノ粒子の鮮度維持剤処理・試験後の花の各部位に在留している銀濃度を調べ、日持ち日数との関係を調べた。また微粒化処理による残留部分の変化も調べた。在留濃度と日持ち日数には関連があることが分かった。

参考文献

1)特願2014-262108

2)高田峰雄、石井貞一、種々の発育段階で採取したリンゴ果実の呼吸、エチレン生成及び成熟、千葉大学教育学部研究紀要第36巻第2部、pp265-274

キーワード:ナノ粒子、銀、切り花、エチレン、分解、果樹、環境

Development of freshness preservation technology applied nano-particles

Evaluation Engineering Section; Satoshi IWATSUBO, Material Technology Section; Shigekazu YAMAZAKI,
Human Life Technology Research Institute; Hideo KUYO
Toyama Prefectural Agricultural, Forestry & Fisheries Research Center; Toshiaki TUJI, Tetsuhiko INOUE, Masanobu NANJO
Toyama Prefectural University; Takashi KUSI

It is known that ethylene gas triggers to decays fruits, vegetables and flowers. Using technology to decompose the ethylene, commodities during storage and shipment can prolong storage life. New decomposition material had been prepared powders with mesoporous structure. The decomposition property and the tests of apples and flowers were carried out. The tests compared with goods on the market. In addition, we have been developed the solutions including Ag nano-particles for freshness preservation.

ナノインプリントによるナノ構造形成技術の開発

加工技術課　小幡勤　評価技術課　奈須野雅明　　機械電子研究所　横山義之[*1]

1. 緒言

ナノインプリントはナノメートルオーダーでのものづくり技術の一つである。CD や DVD などの光ディスク制作に用いられるエンボス技術を発展させて、そのスケールをさらに小さくしたもので、ナノレベルの構造体を大量に生産できる技術として注目されている。

本研究では当センターで保有しているナノインプリント装置を用いて、ナノ構造体の形成技術の開発を行った。

2. ナノインプリント技術開発

2.1 ナノインプリント用フォトレジスト

ナノ構造体は、その反転型となるスタンプを用いて形成される。開発はすでに昨年度開発しているフィルムモールドベースのスタンプを使用し、基板上のフォトレジストを UV 硬化させることでナノ構造を転写している。

フォトレジストはナノインプリント専用のネガ型レジスト（協立化学産業株式会社製 XIP シリーズ）を用いている。所望の構造体のスケールに合わせてフォトレジストを選択し、約 40～100nm の膜厚範囲で基板上に塗布した。ここで注意する点は、フォトレジストがラジカル硬化型である場合 UV 硬化時に酸素阻害を受けるため、光重合開始剤の量を膜厚によって調整する必要がある。適宜最適化することによって、50nm 程度の膜厚においても十分な UV 硬化が得られることを確認している。また膜厚を 100nm 前後程度にする場合、開始剤の含有量が多いと露光過多になる可能性があるため、極薄膜用レジストよりも減らす必要がある。本研究ではメーカーと共同で 2 種類のレジストを作製し、適宜選択することで歩留まりを向上させた。

2.2 エッチング加工

前述のレジストを用いることで基板上にナノ構造体が形成される。レジストを永久膜として利用すれば、個々に作製された構造体を基にしたアプリケーションの開発をすることが可能となる。また、作製されたナノ構造をマスクとして基板をエッチングし、基板表面にナノ構造体を作製するというニーズも多くある。その場合、多くはドライエッチング法にて基板を加工し、フォトレジストのエッチング耐性が劣る点を考慮して、基板とレジスト間に挿入した中間層をフォトレジストで加工し、それをマスクに基板を追加工するという手法がとられる。本研究では、従来の多層膜によるマスクエッチングではなく、フォトレジストのみで直接基板をエッチングすることを試みた。基板はシリコン基板を選択し、インプリント後に ICP ドライエッチング装置（DRIE : 住友精密工業（株）MUC-21）を用いて直接エッチング加工した。また、通常エッチング前の前処理として行われる残膜処理を省略し、フッ素系ガスを用い、一括で残膜除去→基板エッチングまでを行う工程とした。基板はインプリントによるフォトレジスト・ナノ構造体形成後、ダイシングで 10mm 角に切り出し、それをトレイ基板に貼り付けることで DRIE 装置に導入している。

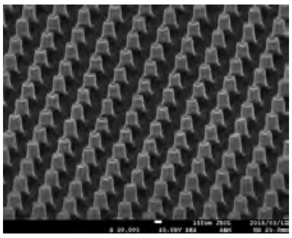


Fig.1 Nano pillar (Photoresist)

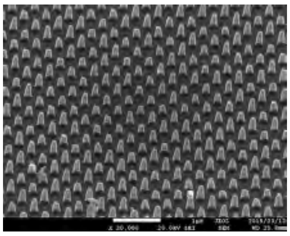


Fig.2 Si nano pillar

3. 実験結果および考察

フィルムモールドは、200nm 径、500nm 高さのナノピラーが正三角形格子配列されたものを使用した。フォトレジストは約 100nm 程度の膜厚で塗布し、ナノインプリント装置（SussMicroTec MA6 SCIL）でインプリント、露光を行った。

Fig.1 はインプリント後の電子顕微鏡写真である。明るい構造色が見られる場所は、200～300nm 高さ程度のピラーが形成されている。基板最表面に残るフォトレジストの残膜は 50nm 以下と思われ、酸素プラズマによる残膜処理を行っても、基板表面に変化が見られなかった。

次に DRIE 装置でシリコン基板をエッチングした。SF6 ガス単独でのエッチングでは、シリコン加工中にサイドエッチングが進みピラー形状が得られなかった。そこで短い周期で保護膜形成（C4F8）→エッチング（SF6）を繰り返すことで、レジストの減膜とピラーのサイドエッチングを抑制しながら加工することを試みた。4～5 周期程度のプロセスを繰り返すことで、サイドエッチングを抑制しながら 300～600nm のシリコンピラーを形成することに成功した。Fig.2 は加工したシリコンピラーの走査型電子顕微鏡写真である。シリコンナノピラーが座屈することなく形成されていることがわかる。ここでナノピラーの径は約 150nm 前後であり、モールドの設計値より

*1 現　商工企画課

も細くなっている。また先端も丸くなっており、サイドエッチングの影響を受けていることを示している。サイドエッチングを抑制するには、保護膜形成の時間を長くすることにより調整可能であり、保護膜形成→エッチングの工程バランスを最適化することで改善されるものと考えられる。またナノ構造の場合、エッチングの際のプラズマによる熱の影響を考慮する必要がある。フォトレジスト及び保護膜のエッチング耐性は温度が上がると劣化することが知られており、エッチング中の基板冷却を適宜制御することが必要となる。

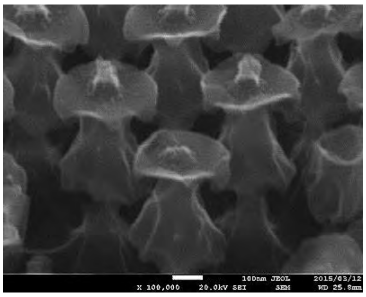


Fig.3 Nano flowers

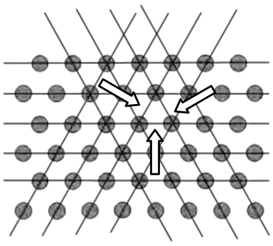


Fig.4 Trihedral nano pillar mirror


Fig.5 Nano mirror scanner

Fig.3は、エッチング中の基板冷却を抑制し、サイドエッチングを意図的に進めて作製したナノフラワーである。フォトレジストがマスクしたところは、花の部分となり、サイドエッチングが進んだ側壁部が茎になっている。このようにエッチング現象を利用することで1万分の1mmスケールの花模様を咲かせることができる。

以上のようにして作製したナノピラーを利用して、光デバイスへの応用も検討した。作製したナノピラーは正三角形格子配列となるため、Fig.4のように3面（裏を含めて6面）の反射面を仮想することができる。ここにコリメート光であるレーザーなどの点光源を導入すると、通常円柱反射の場合に横に拡張される光が、点状を保ったままに反射する。またピラー列により6つの反射面が形成され、ピラー構造体を回転させると入射した光が6つの反射光となってスキャンされるようになる。回転を高速化することで連続的にレーザー光が描画されるようになり、ポリゴンミラーと同様の現象が確認できた。Fig.5は作製した回転ナノ構造体にレーザー光を入射して、光スキャナとして動作させたものである。

4. 結言

フィルムモールドを応用したナノインプリント技術でシリコン基板上にナノ構造体を形成し、それをマスクとしたエッチングをおこなった。保護膜形成とエッチングプロセスを組み合わせることで、シリコンを残膜処理なしに加工可能であることを確認した。また、加工したナノ構造体を用いて光デバイスの動作を確認した。

謝　辞

終わりに、フォトレジストを提供及び開発協力をしていただいた協立化学産業株式会社様に感謝致します。SUSS MicroTec AG社（独）のアドバイスに感謝致します。

キーワード：ナノインプリント、フィルムモールド、ナノピラー、光スキャナ

Development of Nano-structure Fabrication Technology Using Nanoinprint Lithography

Processing Technology Section; Tsutomu OBATA, Masaaki NASUNO and Yoshiyuki YOKOYAMA*1

Nanoimprint lithography is realized a simple high-resolution patterning method. Nano-scale structures is generated in the thin photoresist layer by embossing. We built polymer nanostructures shaped by pressing the stamp on Silicon substrate and processed using as an etching mask. Silicon nanostructure(nanopillars) is formed by etching via Deep Reactive Ion Etching(DRIE) equipment. It is confirmed that silicon nanopillars are realized a minute mirror for reflecting collimated light and worked as optical scanner. By selection of the etching conditions, silicon structure can be changed variously.

皮膚組織再生のための機能性シルクナノファイバー集合体の開発

材料技術課　寺田堂彦　　生活工学研究所 金丸亮二

1. 緒言

褥瘡や火傷などによる皮膚組織の深層欠損を治療するためには、代替表皮層を作るだけではなく、死滅した厚い皮膚組織を再生しなければならない。しかしながら、深くえぐられた組織を再生するためには、細胞の足場に適した材料で欠損空間を満たし、組織再生に伴って速やかに消失する材料が必要となる。一方、近年、再生医療用材料としてのシルクの可能性について種々の報告がなされている。シルクは手術用縫合糸として古くからの実績があり、その分解物も含めて生体に毒性がなく、強度や加工性に優れた理想的な医療材料用素材であるといえる。本研究では、再生型創傷被覆剤の開発を目的として、シルクナノファイバーからなるスポンジ状の嵩高い繊維集合体の開発を目的として研究を行った。

2. 実験方法

2.1 使用材料

シルク精錬糸を臭化リチウムに溶解して透析し、シルク水溶液としたものを、信州大学 玉田教授よりご提供いただいた。ポリエチレンオキシド（PEO, Mw=900000 g/mol）、2-methyl-2-propanol、ethanol は和光純薬工業株式会社製のものを使用した。α-Chymotrypsin（α-CHM）、protease type XIV（ProXIV）は Sigma Aldrich 社製のものを使用した。

2.2 試料作製

シルク水溶液（8%）と、PEO 水溶液（5%）との混合溶液（体積比 4 対 1）を紡糸溶液として、自作のエレクトロスピニング装置での紡糸実験に供した[1]。9.0 kV の電圧を印加したシリンジニードル（22G）から紡糸溶液を 0.65 ml/h で吐出し、ニードル先端から 70 mm の位置に設置した 2-methyl-2-propanol 液面をコレクターとして繊維を捕集した[2]。紡糸環境を温度 33~35 ℃、相対湿度<10 %に維持して紡糸実験を行った（Fig.1）。所定の紡糸時間が経過した後、繊維を含有した 2-methyl-2-propanol を冷凍庫内で凍結し、減圧乾燥して得られた繊維を各測定に供した。得られた試料に対して乾熱処理（180 ℃, 2 h）もしくはエタノール処理（70~90%, 25 ℃ , 24 h）を行った。

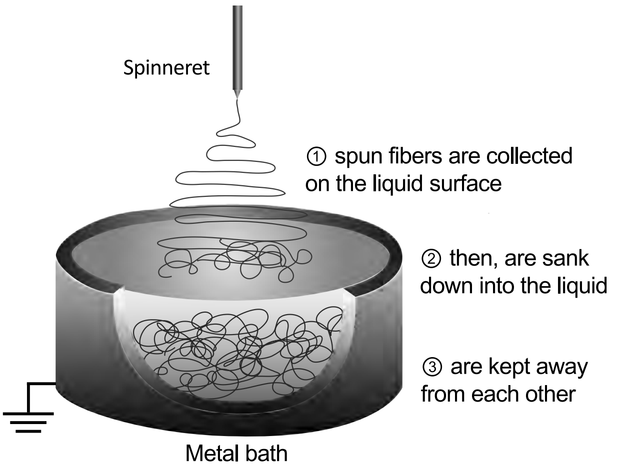


Fig. 1 Schematic diagram of electrospinning system.

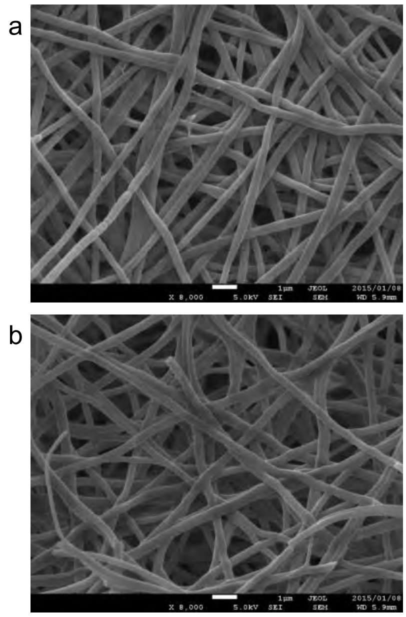
Fig. 2 A spongy aggregate of electrospun silk nanofibers.

2.3 試験および測定方法

繊維の形態観察は、電界放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM, JSM7001FTTLS, JEOL）により行った。赤外分光分析は DuraScope を備えた FT/IR-680plus（Jasco）により行った。既報では、結晶化処理に用いるエタノール水溶液の濃度が、シルク繊維の表面性状に影響を及ぼすことを報告した。本報では、エタノール濃度が酵素分解性に及ぼす影響について調査するため、α-Chymotrypsin 水溶液（0.4 u/ml /PBS）、protease type XIV 水溶液（0.35 u/ml /PBS）に浸漬して 37 ℃で緩やかに振盪し、1、2 週間後の乾燥質量を測定した。

3. 実験結果および考察

作製したシルクナノファイバー集合体の外観を Fig.2 に示す。一般的に用いられる平板コレクターで作製したシルクナノファイバー不織布とは異なり、嵩高いスポンジ状の集合体であることがわかる。as-spun 繊維と乾熱処理繊維の FE-SEM 観察像を Fig.3 に示す。as-spun 繊維には粒子、ビーズ、分岐などの紡糸欠陥は認められず、比較的均一な繊維が得られていることがわかる。as-spun 繊維は水溶性であったが、乾熱処理によって不溶化すること



Ave. diameter 330 nm
Std. deviation 57 nm
(n=31)

Ave. diameter 316 nm
Std. deviation 51 nm
(n=30)

Fig.3 FE-SEM images of (a) as-spun fibers and (b) dry heat treated fibers.

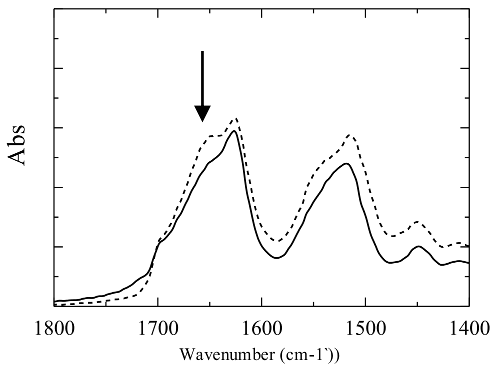


Fig.4 Infrared spectra of as-spun fiber (dashed line) and dry heat treated fiber (solid line).

を確認した。ただし、乾熱処理によって繊維径は若干減少し、かつ、所々に破断した末端が見られた。as-spun 繊維と乾熱処理繊維の赤外吸収スペクトルを Fig.4 に示す。乾熱処理によってアミドＩバンドの高波数側ショルダーが消失しており、これにより乾熱処理による結晶化が確認された。

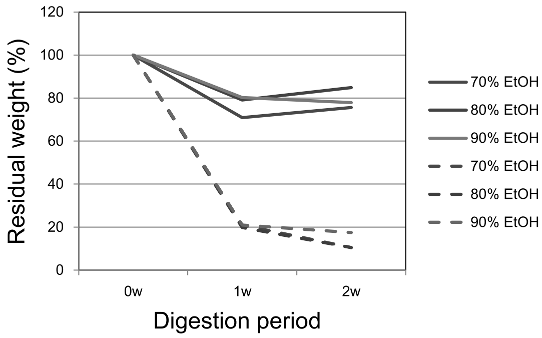


Fig.5 Changes in dry weight of e-spun fibers digested by α-Chymotrypsin (solid lines) and Protease type XIV (dashed lines). Fibers were treated previously by ethanol solutions (70, 80, and 90%).

酵素処理時間に伴う質量変化を Fig.5 に示す。β結晶ごと分解する ProXIV ではエタノール濃度による差異はほぼ認められなかった。一方、非晶領域から徐々に分解が進行する α-CHM では、エタノール濃度が低いほど、つまり、最表面構造がルーズであるほど分解が速かった。

4. 結言

水系エレクトロスピニング法により、シルクナノファイバーから成る疎なスポンジ状集合体を作製することができた。非晶状態で作製した試料に対する後処理条件を変えることによって、酵素分解速度が制御できる可能性を示唆する結果が得られた。

参考文献

1) H.J.Jin et al.*Biomacromolecules*, **3**(2002)1233-9.
2) H.Kobayashi, et al. *J.Biomed.Nanotech.*,**9**(2013)1318-1326.

謝　辞

終わりに、本研究推進にあたりご協力を頂いた信州大学 玉田教授に深く感謝致します。

キーワード：シルク、エレクトロスピニング、スポンジ

Development of silk nanofiber aggregate for regenerative medicine of dermal tissues

Material Technology Section; Dohiko Terada　　Product Technology Section; Ryoji KANAMARU

A spongy aggregate of silk nanofibers was successfully developed by aqueous electrospinning. The nanofiber aggregate consists of amorphous silk fibroin and it means that by post treatments the enzymatic digestion rate can be changed.

3D プリンティングを活用した
伝統産業支援のための新商品デザイン開発

材料技術課　住岡　淳司，林　千歳*，寺田　堂彦，山本　貴文

1. 緒言

伝統産業は全国的に低迷して久しく、県内においても例外ではない。従来品の売り上げでは危機的状況にあるため、新商品の開発並びに多品種少量生産品、一品生産品による高付加価値化を推し進める必要がある。

そこで本研究では、伝統産業の支援及び活性化に寄与することを目的に、ナイロン粉末を用いた 3D プリンティング技術（粉末焼結積層法）による積層造形物を高岡銅器の鋳物原型や高岡漆器の造形素地等に適用することで、従来にない多品種少量生産品の開発手法を検討した。

2. 3D プリンティングの検討

2.1 3D プリンティングのメリットを活かした鋳造原型、漆器素地等の研究

昨年度の研究で、当センターの積層造形装置（3D プリンター）の県内伝統産業への活用方法について検討を行ったところ、少量生産品や一品生産品の原型試作、または製品そのものの製作に 3D プリンティングが有効であることが判った。そこで、その造形的メリットである中空、編み形状などの繰返しや組み合わせ、また一つの 3D データ原型を基にした変形、スケール変換等による鋳造原型、造形素地等の研究を実施した。（Fig. 1）

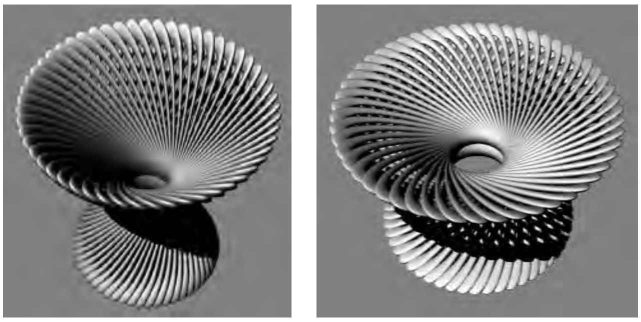


Fig. 1 中空、編み形状などの繰返しとスケール変換の例

しかしながら、中空や編み形状などは、鋳造時の砂型が複雑となったり、漆の塗布、乾燥が困難となるため、採用するにはハードルが高いことが判った。よって 3D データ原型を基にした変形、スケール変換等による鋳造原型、造形素地の開発に絞り込み、検討することとした。

また漆器分野においては、ナイロンの造形物に直接漆を塗布することで少量または一品生産が可能となるため、造形物と漆の付着性等について検証（クロスカット試験、デュポン衝撃試験）を行ったところ、はがれや割れは認められず、良好な結果が得られた。（Fig. 2）

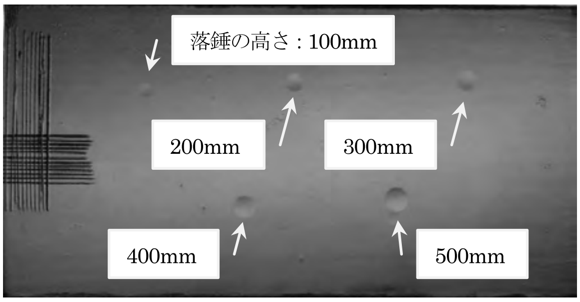


Fig. 2 クロスカット試験（左）とデュポン衝撃試験結果

＜デュポン衝撃試験条件＞

試験体：ナイロン樹脂板に漆を塗布（5 回塗り）

試験体寸法：150×70×5mm

錘の重量：500g

錘の落下の高さ：100,200,300,400,500mm（5 カ所）

撃ち型の先端半径：6. 35mm

2.2 3D プリンティングによる銅器、漆器製品のデザイン開発及び試作

次に昨年度伝統産業関連企業に対し実施した 3D プリンティングへのニーズ聞き取り調査と工芸デザイナーの協力を基に、それぞれの分野において製品のデザイン開発、試作を行った。また、昨年度までの研究で、当該伝統産業においては、製品原型として一つの 3D データを基にその時々の用途や商品ニーズに応じて、必要なスケールで必要な数だけ原型や製品を製作できれば、効率的な多品種少量生産が可能となるということが判っていたので、その点のアピールも意識した。その一例を下記に示す。（Fig.3～5）

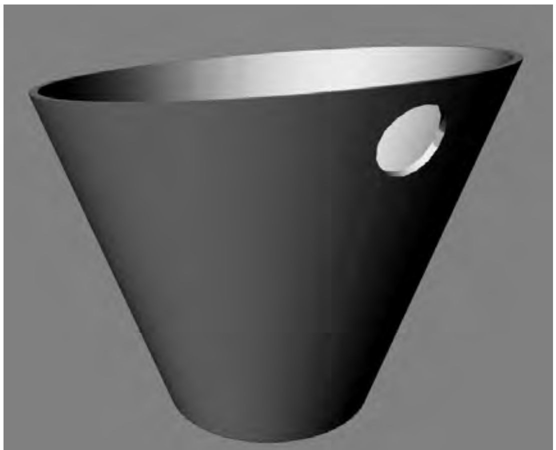


Fig. 3 鋳造原型：ワインクーラー（上）

（デザイン提供：A-PLUS 代表　相川繁隆氏）

*現　商工労働部　商工企画課

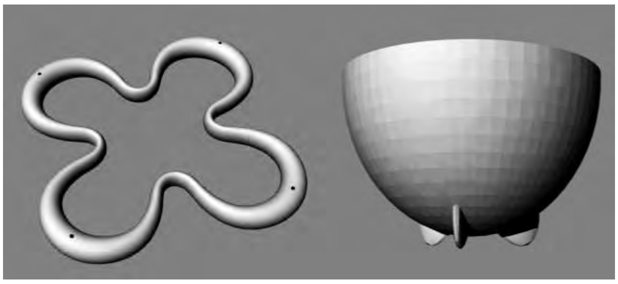


Fig. 4 鋳造原型：鍋敷き（左）、アイスクリームボール（右）
（デザイン提供：A-PLUS 代表　相川繁隆氏）

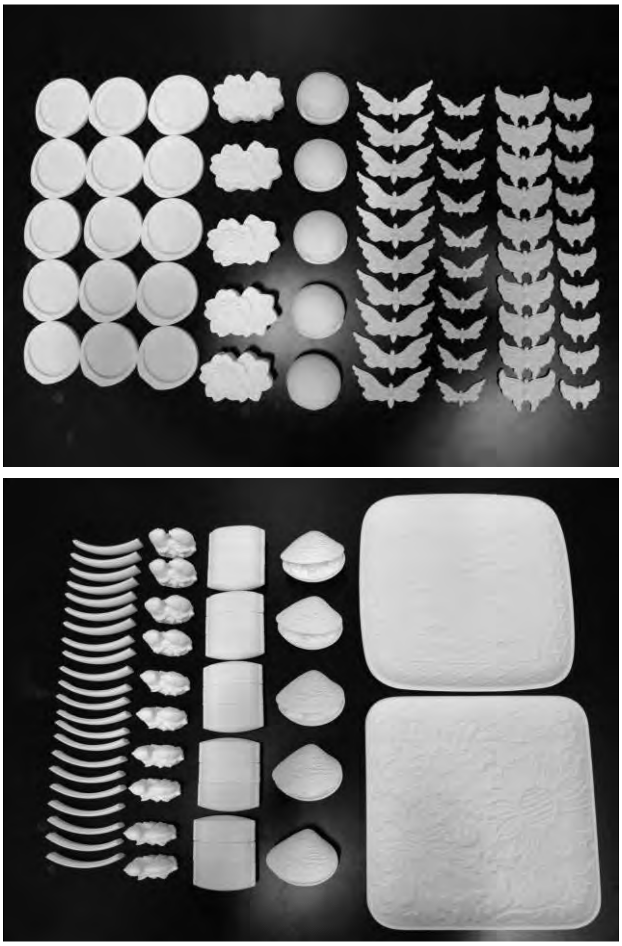


Fig. 5 漆器製品の造形素地モデル

2.3 業界への試作品の提供と商品化の検討

以上を試作サンプルとして各業界へ提供し、商品化への検討を模索した。鋳造分野では、ある企業から上記の試作品を商品へと採用する意向が示された。また漆器分野では、高岡漆器組合にて漆を塗布、加飾を施すなどの商品サンプル試作が進められ、さらに都内ギフトショーへの出品が行われた。（Fig. 6）

Fig. 6 ギフトショーへの出品
（第79回東京インターナショナルギフトショー春2015）

3. まとめ

本研究により、当該伝統産業支援のための3Dプリンティングの活用方法やニーズ、今後の方向性について把握することができた。今後もさらに関連企業と連携を図りながら、引き続き積極的な支援を行っていくこととする。

参考文献

1) 水野操：初心者 Makers のための 3D プリンター＆周辺ツール活用ガイド
AMAZON Kindle 版(2012.12.20)

2) クリスアンダーソン：〔メイカーズ〕21 世紀の産業革命が始まる
NHK 出版(2012.10.23)

キーワード：3D プリンティング、伝統産業、鋳造、漆器

New Product Design and Development for Support of Traditional Industries Utilizing 3D-Printing

Junji SUMIOKA, Chitoshi HAYASHI*, Dohiko TERADA and Takafumi YAMAMOTO

The business of traditional industries in Japan has hung low every year, this is the same in Toyama prefecture. Because it is in a critical situation, there is a need to promote the development of products with high added value by one article manufactured product and high-mix low-volume production. So, for the sake of tradition industry support, we examined how to take advantage of 3D-Printing. Furthermore, when we performed interviews with the needs of enterprise 3D-Printing, it has been found to be effective. Based on the investigation and the above study, we proposed prototypes of new products for companies.

積層造形用樹脂粉末材料の開発

材料技術課　髙松　周一、二口　友昭*

1. 緒言

粉末焼結タイプの 3D プリンターは、樹脂粉末にレーザーを照射・焼結させ、樹脂を積層造形していくが、主にポリアミド（PA12）やポリスチレン（PSt）に限られている。特に、PA12 粉末は高価なことから、模型や消失金型などを作製するに留まっているのが現状である。

このため、本研究では、3D プリンター用に使用可能な、低価格また高機能（高熱伝導性フィラーを添加したもの等）で、製品目的に応じた種々の特性の樹脂粉末の液体窒素を用いた凍結粉砕法での製造可能性について検討した。

2. 実験方法

2.1 樹脂

東レ株式会社製ナイロン樹脂（PA6）アミラン標準グレードを使用した。

2.1 凍結粉砕

凍結粉砕は、株式会社奈良機械製作所製サンプルミル SAM を使用し、回転速度：16,000rpm で行った。

ペレットを液体窒素中で充分に冷却し、事前に液体窒素で冷却しておいた装置へ液体窒素とともに投入し、凍結粉砕を繰り返し行った。

2.2 球形化処理

凍結粉砕した樹脂粉末は脆性破壊されているため、その形状を球形化する必要がある。

球形化処理は、株式会社奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム NHS-1-2L を用い、仕込み量:200g、回転速度：8,000rpm、処理時間：180 秒で行った。

2.3 各種測定

ペレット、凍結粉砕樹脂粉末、球形化処理樹脂粉末について、各種測定を行った。

粒度分布：スペクトリス株式会社マルバーン事業部製マスターサイザー3000 を用い、湿式分散（分散媒：水）にて測定を行った。

熱分析：理学電気株式会社製 ThermoPlus2 DSC 8230 を用い、昇温速度：10℃/min、窒素流量：200mL/min で行った。

赤外分光分析：日本分光株式会社製 FT/IR-680plus を用い、DuraScope を使用して ATR 測定を行った。

SEM 観察：日立製作所製 S-3400N を用い、加速電圧 1kV で観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 凍結粉砕

図１に、凍結粉砕を３回繰り返した PA6 粉末の粒度分布測定結果を示す。平均粒径（Dv(50)）は 239μm、粒径 50μm および 100μm までの累積は、各々、9%および 21%であった。

なお、３回目以降の処理では平均粒径に変化がなく、部分的な表面粉砕が起こっているのみと推察される。

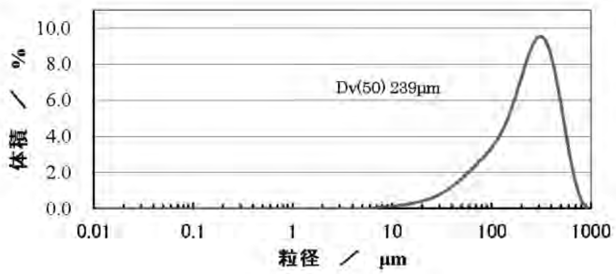


図１　凍結粉砕 PA6 粉末の粒度分布

2.2 球形化処理

球形化処理は、冷却下で処理を行っているとはいえ、その処理過程～メカノケミカル～での衝撃熱による変質・酸化の可能性を否定できない。そこで、球形化処理による樹脂粉末の変質・劣化・酸化の有無を確認するため、DSC 測定および赤外分光分析を行った。

図２および３に、PA6 ペレットおよび凍結粉砕 PA6 粉末（球形化処理）の DSC 曲線および赤外吸収スペクトルを示す。

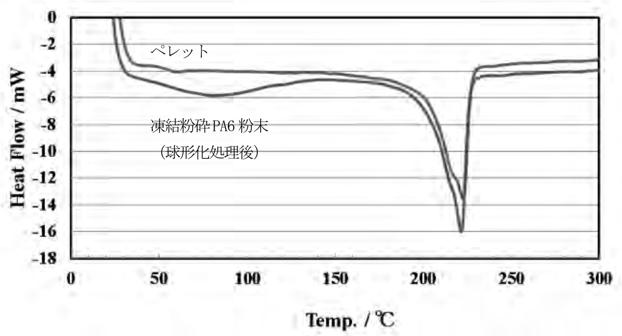


図２　PA6 ペレットおよび凍結粉砕 PA6 粉末（球形化処理）の DSC

DSC 測定においては、ペレットに 50℃付近のガラス転移温度と推測されるベースラインシフト、凍結粉砕 PA6 粉末（球形化処理後）に粉末であることによる測定開始直後から 150℃付近までのベールラインの歪みが出現し

*現　ものづくり研究開発センター

ているが、ピークトップ温度（ca. 222℃）、融解熱量（ca. 84J/g）に大きな相違は認められなかった。

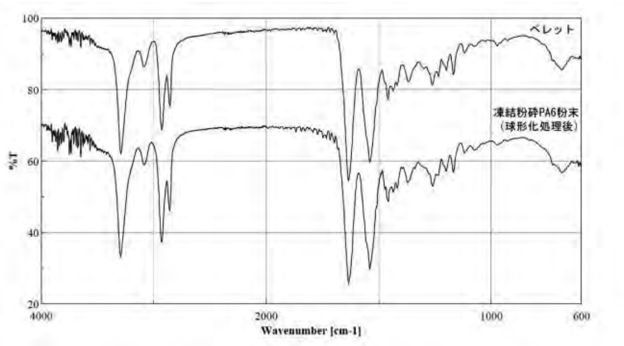


図３　PA6 ペレットおよび凍結粉砕 PA6 粉末（球形化処理）の赤外吸収スペクトル

赤外分光分析では、一般的に酸化に起因すると言われる 1,700～1,750cm^{-1}に吸収が認められない～ノイズに隠れている可能性あり～こと、また、1,500～1,000cm^{-1}付近の微細な吸収にも相違がないことから、球形化処理による変質・劣化・酸化はないものと推測される。

ただし、熱分析、赤外分光分析で検出できない程度の、粉末極表面の変質・劣化・酸化は否定できない。

図４に、凍結粉砕および球形化処理後の PA6 粉末の SEM 像を示す。

凍結粉砕されたものは脆性破壊された形状を示している一方、ハイブリダイゼーションシステムにより球形化処理されたものは、ローターブレードからの衝撃力、粉末同士の衝突による球形化処理が充分に機能していることが認められた。

4. まとめ

樹脂の凍結粉砕による積層造形用樹脂粉末の調製に関しては、凍結粉砕・球形化処理・100μm 以下での篩上げを繰り返すことである程度可能と考えられるが、厳しいものと言える。

今後は、凍結粉砕法の検討を行うとともに、樹脂粉末の表面改質・複合化を並行し、様々な成形法の試行とレーザ照射による焼結の可能性について検討していきたい。

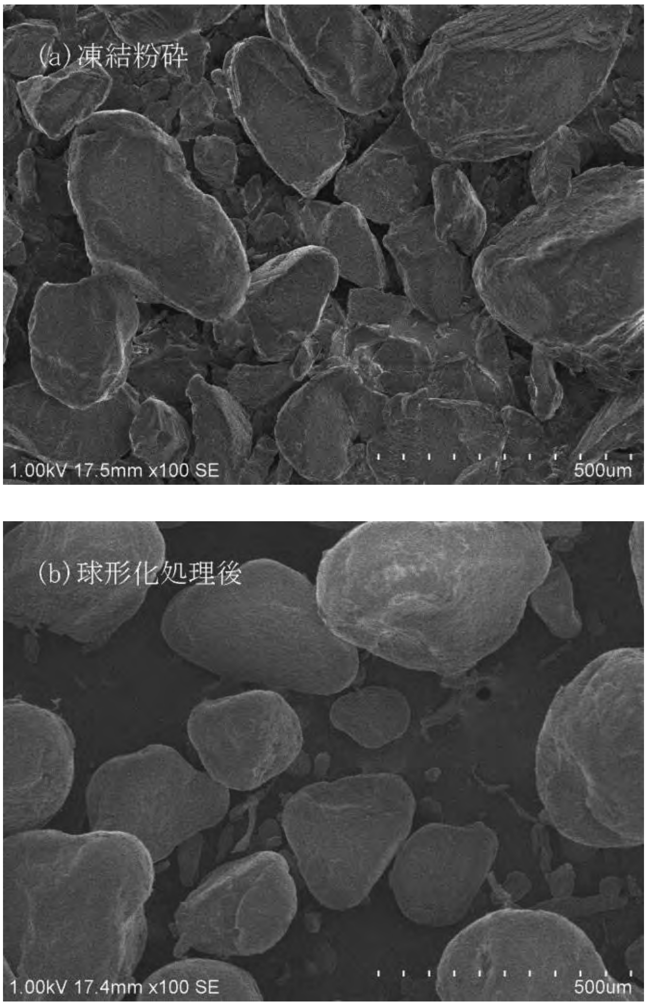


図４　凍結粉砕および球形化処理後の PA6 粉末の SEM 像

謝　辞

終わりに、本研究推進にあたり数多くご助言を頂いた、株式会社奈良機械製作所　プロジェクトチームアルファの各位に深く感謝致します。

キーワード：積層造形、樹脂粉末、凍結粉砕、球形化

Development of Resin Powder for Additive Manufacturing

Shuichi TAKAMATSU,Tomoaki FUTAKUCHI

In order to investigate the possibility of resin powder production, it was carried out freeze grinding method and sphere packing treatment to Nylon-6 pellet.　As a result, it was obtained Nylon-6 powdre with an average particle diametre of 239μm. It was also noted that sphere packing treatment is functioning sufficiently.

金属積層造形技術による高機能金型の開発

材料技術課　山本貴文　住岡淳二　林千歳[*1]

1. 緒　言

3Dプリンタは付加製造プロセスとして位置づけられ、従来の加工法では作製が困難な形状を容易に作製できる方法として注目されている。その中でも、金属積層造形法による造形物は、レーザの高出力化に伴い、材料によっては密度99.9%以上を達成するに至り、従来製法と同等以上の機械的特性を示している。一方で、3次元形状データを中心としたデジタルものづくり技術の重要性も提唱されており、CAD/CAE/AM(Additive Manufacturing)の連携活用による効率的なプロセスの構築が期待されている。

本研究では、金属積層造形法による三次元水管金型を用いた鋳造シミュレーションと重力鋳造との比較検討を行い、3次元形状データを活用したシミュレーションにより事前に結果をある程度予測した上で、AMによる金型の創製が可能であることを確認したため、その概要について報告する。

2. 実験方法

2.1 金属積層造形法による三次元水管金型の作製

Fig. 1(左)に示す階段形状の金型が得られるよう、金属積層造形に用いる3次元形状データを作成した。この際、金型の階段形状表面から水管中心までの距離を7.5mmで一定となるように配置した。造形材料にはマルエージング鋼を用い、造形後には後加工（フライス加工、磨き加工）及び熱処理(490℃×6H、空冷)を行った。なお、対となる金型にはSKD材を用い、Fig. 1(右)に示す金型を切削加工により作製し、重力鋳造に用いた。

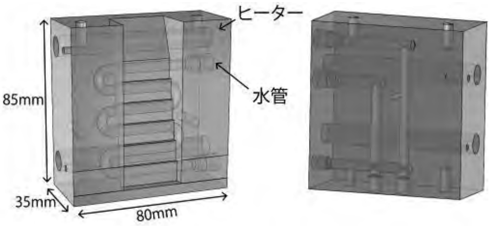


Fig. 1　金型設計モデル

2.2 鋳造シミュレーション解析と重力鋳造実験

鋳造シミュレーション解析ソフトウェアにはクオリカ社製JSCASTを使用した。解析条件は後述の鋳造実験に基づいて入力し、溶湯等の材料物性値は既存の初期データを使用して設定した上で、湯流れ解析及び凝固解析を行った。解析により得られた金型温度分布を、鋳造実験の結果と比較することにより、三次元冷却水管の冷却効果について検証した。

また、重力鋳造実験には鋳物材料としてアルミ合金(AC4C)を用い、これを700℃で熔解させ、作製した金型を300℃に予熱した後に鋳造を行った。冷却効果を調査するために、水管に冷却水を流した場合と流さない場合で金型温度を測定した。なお、冷却水の流速は約1.5L/minとし、湯流れが完了した時点で冷却水を流した。

3. 実験結果、考察

3.1 金属積層造形法による三次元水管金型の作製

Fig. 2に金属積層造形及び後加工により作製した金型を示す。造形後の金型にフライス加工によりオフセット分を加工した後、磨き加工を施すことにより鏡面加工が可能であり、熱処理により硬さがHRC 53となることを確認した。

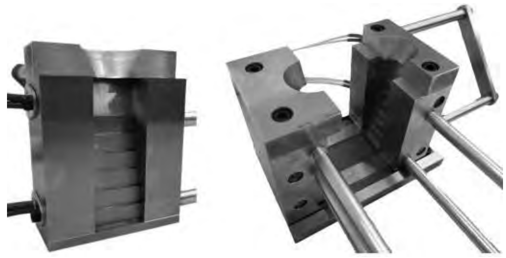


Fig. 2　作製した金型の写真

また、Fig. 3にエックス線CT測定による内部形状の観察を行った結果を示す。Fig. 3より、内部に階段形状に沿って冷却水管が蛇行している様子が確認されるとともに、階段表面から一定の距離を保って配置されていることを確認した。

*1現　商工労働部　商工企画課

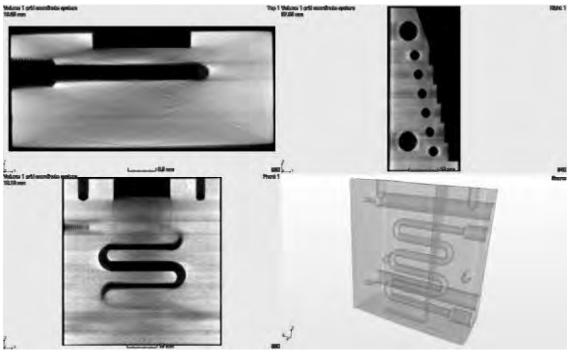


Fig. 3　エックス線CT測定の結果

3.2 鋳造シミュレーション解析結果と重力鋳造実験の比較検討

Fig. 1に示した金型を設計する際、造形前に3次元水管による冷却効果を把握するために鋳造シミュレーションを行い、凝固時の金型温度分布を予測した。凝固開始から約5秒後の金型温度分布を、Fig. 4に示す。

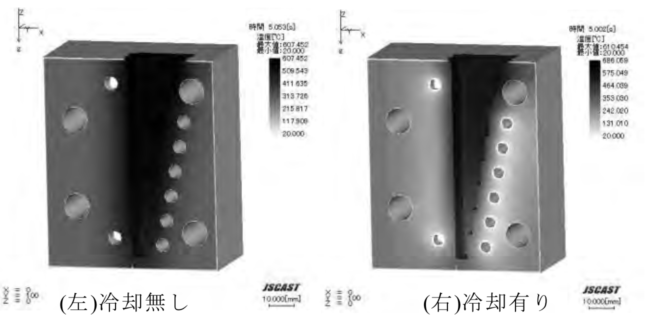


Fig. 4　凝固時の金型温度分布

また、Fig. 5には冷却水管周辺の温度分布を比較した結果を示した。これらの解析により、アルミ合金を材料とした重力鋳造における三次元水管の冷却効果を再現することが可能であり、階段形状の金型表面に対し均一な冷却効果が得られるという解析結果を得た。また、解析した金型温度の妥当性を検証

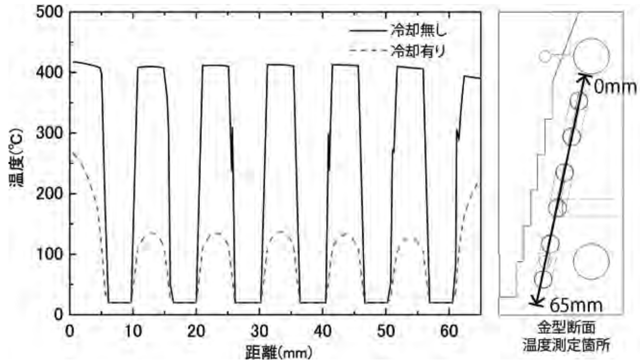


Fig. 5　冷却水管周辺の温度分布

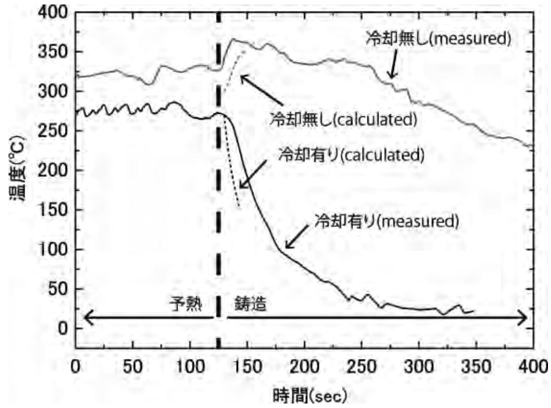


Fig. 6　金型温度変化の比較

するために、重力鋳造実験における金型温度の経時変化を測定し、解析結果との比較を行った。その結果をFig. 6に示す。解析により得られた金型温度変化は、「冷却有り」と「冷却無し」の場合のいずれも重力鋳造時と同様の傾向を示すことが確認され、その変化の程度も概ね一致することが明らかとなった。

以上より、3次元形状データを基にしたシミュレーション解析及び金属積層造形の連携活用が可能であり、事前の結果予測による問題点抽出と金型作製の効率化により高機能な金型を創製できる可能性を示した。

キーワード：金属積層造形、シミュレーション、三次元形状データ、金型

Development of high-performance mold by direct metal laser melting method

Takafumi YAMAMOTO, Junji SUMIOKA, and Chitoshi HAYASHI (Toyama Industrial Technology Center)

We made a comparative review of casting simulated result and actual gravity casting process using a mold, which have complicated cooling water-pipes made by direct metal laser melting method. As a result, we confirmed that effects of cooling by complex pipes in a mold can be simulated on some level and a change in the temperature of the mold by casting simulation is generally consistent with that of gravity casting process. These results show that we can easily detect problems and modify CAD data before the building process by simulation analysis and direct metal laser melting method besed on 3D model.

セルロースナノファイバーの機能化に関する研究

材料技術課　寺田堂彦　　産学官連携推進担当　水野 渡

1. 緒言

主にセルロースから構成されるパルプ等の植物繊維集合体を細かく解繊し、その直径を概ね 100 nm 以下にした繊維状物をセルロースナノファイバー（CeNF）と呼ぶ。CeNF は、極めて優れた材料物性（鋼鉄の 5 倍の強度で 1/5 倍の比重、ガラスの 1/50 倍の熱膨張係数）を持ち、かつ、地球上に最も豊富に存在する循環型バイオマスであるため、多くの大学や企業が注目している次世代材料の有力候補であるといえる。CeNF の優れた機械的性質を、繊維強化プラスチック（FRP）の補強材料として活用するための研究が行われているが、CeNF の表面は親水性であるため、汎用的なプラスチックに均一分散させることは難しい。そこで本研究では、CeNF に対して種々の表面改質を行い、プラスチックへの分散性を向上させることを試みた。

2. 実験方法

2.1 使用材料

CeNF として中越パルプ工業株式会社製 LB-B、BB-B を用いた。Acetic acid、acetic anhydride、perchloric acid、toluene、1-chlorobutane、1-chlorooctane、dimethyl sulfoxide、Sodium hydroxide は和光純薬工業株式会社製を、2-chloromethyl oxirane は Alfa Aesar 社製を、3-chrolo-2-hydroxypropyltrimethtylammonum chloride は Sigma Aldrich 社製をそれぞれ用いた。

2.2 試験および測定方法

アセチル基導入試験は、Kim ら [1] の条件を参考にし、CeNF に対して適用するために調整した条件で実施した。アルキルエーテル基導入試験は Isogai ら [2]、Kondo ら [3] の文献を参考に調整して実施した。エポキシ基導入試験は Luo ら [4] の文献を参考に調整して実施した。ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム基導入試験は、Seong ら [5] の文献を参考に調整して実施した。表面改質後の形態観察は、凍結乾燥処理した試料に対して、FE-SEM（JSM7001FTTLS, JEOL）を用いて実施した。赤外分光分析は FT/IR-680plus により行った。汎用プラスチックであるポリエチレンやポリプロピレン（PP）などのポリオレフィンへの複合化を想定し、親和性評価モデルとして流動パラフィン（LP）への分散性評価を行った。

3. 実験結果および考察

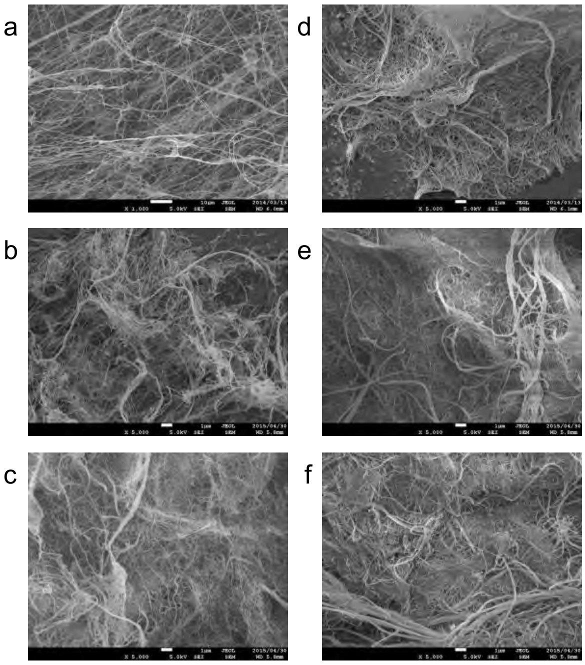


Fig. 1 FE-SEM images of cellulose nanofibers (CeNF). a, untreated CeNF; b, butyl-etherificated (C4O) CeNF; c, octyl-etherificated (C8O) CeNF; d, acetylated (Ac) CeNF; e, hydroxypropyltrimethtylammonum grafted (TMA) CeNF; e, epoxided (Epo) CeNF.

未処理 CeNF と表面改質後の CeNF の形態観察結果を Fig.1 に示す。いずれの表面改質処理を施した CeNF も、未処理試料と同様の繊維形態を維持しており、処理工程における膨潤溶解等の痕跡は認められなかった。

未処理 CeNF と表面改質後の CeNF の赤外吸収スペクトルを Fig.2 に示す。未処理 CeNF (Fig.2.a)は典型的なセルロースのスペクトルを示した。ブチルエーテル基（C4O, Fig.2.b）あるいはオクチルエーテル基（C8O, Fig.2.c）を導入した CeNF のスペクトルには、3000~2800 cm^{-1} に炭化水素（$-CH_3$、$-CH_2-$）に帰属される吸収ピーク（Fig.2 中の矢印 α）が認められる。また、C8O 導入 CeNF の CH_2 非対称振動に帰属される吸収ピークが、C4O 導入 CeNF のそれよりも明確に出現していることは、アルキル鎖長比と矛盾せず、かつ、未処理 CeNF にはこの波数域にアルキル基の吸収を持たないことより、それぞれに C4O と C8O が導入されたと判断した。アセチル基（Ac, Fig.2.d）を導入した CeNF のスペクトルには 1740 cm^{-1} 付近にカルボニル基 C=O 伸縮振動に帰属される鋭い吸収ピーク（Fig.2 中の矢印 β）、$-CH_3$ 非対称振動に帰属される 2960 cm^{-1} 付近に小さなピークが現れ、一方で、3400 cm^{-1} 付近の-OH 伸縮振動に帰属されるブロードな吸収がほぼ消滅

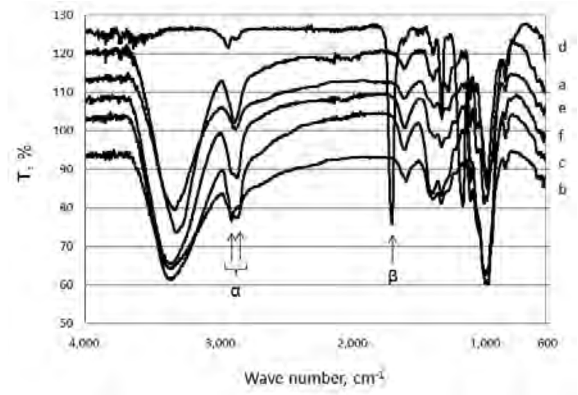


Fig. 2　Infrared spectra of CeNFs. a, untreated CeNF; b, C4O-CeNF; c, C8O-CeNF; d, Ac-CeNF; e, TMA-CeNF; e, Epo-CeNF. α indicates peaks attributed to alkyl groups (-CH_3 and –CH_2-). β indicates a peak of carbonyl group (C=O).

したことより、アセチル基が導入されたと判断した。ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム基（TMA, Fig.2.e）を導入したCeNFのスペクトルには、アミノ基に帰属される3340 cm^{-1}付近にピークトップが出現しており、アニオン染料であるeosinの吸着（Fig.4）が確認されたことより、カチオン性のTMA基が導入されたと判断した。エポキシ基（Epo, Fig.2.f）を導入したCeNFに関しては、スペクトルからエポキシ基の有無を確認できておらず、さらに反応条件を検討する必要がある。

ポリオレフィンに対する親和性評価モデルとして、LPへの分散性評価を行った結果をFig.3に示す。CeNF試料投入前のLPは無色透明である（Fig.3.a）。未処理CeNFの水分散液を投入したものは、LPは無色透明のままで、CeNFは液底に球状に凝集した（Fig.3.b）。この試料に超音波を照射しても、CeNFはガラス面に付着するのみで、LP中への分散は一切認められなかった。一方、C4O、C8O、およびAc導入CeNFは、視認できる程度の凝集塊も形成するものの、超音波照射によってLP中へ比較的よく分散することが確認された（Fig.3.c-e）。このことは、試験的に作製したAc-CeNF/PP複合材料においても確認された（Fig.5）。CeNF表面へ疎水性基が導入されたことによって、LPへの親和性が向上したことによると考えられる。

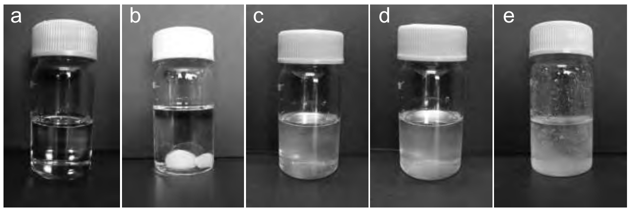


Fig. 3 Photos of the diffusion test of CeNFs into liquid paraffin (LP). a, LP; b, untreated hydrated CeNF in LP; c, C4O-CeNF in LP; d, C8O-CeNF in LP; e, Ac-CeNF in LP.

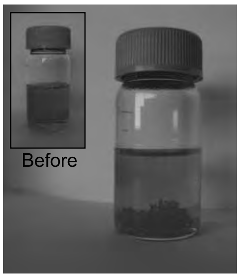


Fig. 4　TMA-CeNF adsorbed anionic dye stuff (eosin Y).

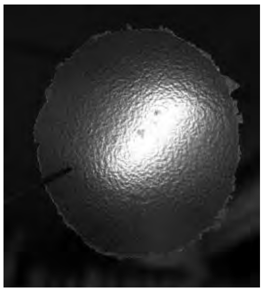


Fig. 5　Ac-CeNF/PP composite. CeNF content is about 10 wt%.

4. 結言

溶液での均一反応に関する文献等を参考に、CeNFの表面改質を行った結果、繊維形状を維持したまま各種官能基を導入可能であった。CeNF表面の疎水化は、LPやPPへの分散性向上に寄与することが確認された。

参考文献

1) D.Y.Kim et al., *Cellulose*, **9** (2002) 361-367.
2) A.Isogai et al., *J.Appl.Polym.Sci.*, **31** (1986) 341-352.
3) T.Kondo et al., J.Appl.Polym.Sci, **45** (1992) 417-423.
4) X. Luo, L.Zhang, Biomacromol., **11** (2010) 2896-2903.
5) H.S.Seong et al., *JSDC*, **114** (1998) 124-129.

謝　辞

終わりに、本研究推進にあたりご協力いただきました中越パルプ工業株式会社に深く感謝致します。

キーワード：セルロースナノファイバー、表面改質

Study of Chemical Modification of Cellulose Nanofiber

Material Technology Section; Dohiko Terada　　Project Promoter; Wataru Mizuno

Cellulose nanofibers were chemically modified in various ways to raise an affinity for general-purpose plastic resins. The resultant nanofibers have maintained their fibrous shapes and hydrophobic nanofibers could diffuse into liquid paraffin.

摩擦撹拌プロセスによる異種材料の接合および複合材料創生の可能性調査研究

加工技術課　柿内茂樹，清水孝明，冨田正吾*1，評価技術課　氷見清和*2

1. 緒言

近年、アルミニウム(Al)合金の構造材料を中心に、摩擦攪拌接合法による接合が注目されている。本接合法は従来の溶融溶接法と比較して、低入熱・低歪で接合できるため、Al 合金と鉄鋼材料の異種材料の接合法としても一部実用化されている[1)]。異種材料の接合は輸送機器における軽量化の観点から注目されている。一方、本接合法を用いた異種材料の接合は、接合が可能な材料の組み合わせや接合部の特徴は未だ不明瞭で、殆どは研究段階である。そこで本研究は、軽量構造材料として広く知られている Al 合金とマグネシウム(Mg)合金の重ね摩擦攪拌接合法による接合方法を開発するため、2 種の接合ツールを用いて、ツール回転数や、ツール移動速度、ツール挿入深さを変化させ、継手の機械的性質に及ぼす接合条件の影響について検討した。

2. 実験方法

接合試験は二次元摩擦攪拌接合装置 (日立パワーソリュションズ㈱製)により行った。接合条件は、ツール回転数 (R)=400～2000 rpm、ツール移動速度 (v)=25～700 mm/min の間で変化させた。ショルダの押込量は約 0.1 mm とした。ツールの形状はショルダ径 φ 15 mm、プローブ長 2.5、プローブ形状 M4-M6 のテーパ形状(ツール 1)と、ショルダ径 φ 14 mm、プローブ長 4.5 mm、プローブ形状 M4-M5 のテーパ形状(ツール 2)を用いた。

供試材料は、Al 合金は A6063-T5 合金、Mg 合金は AZ31 合金を用いた。板厚は約 3 mm である (試料寸法 1: 幅 70 mm、長さ 200 mm、試料寸法 2: 幅 50 mm、長さ 150 mm)。接合継手は重ね継手とし、上板に A6063 合金、下板に AZ31 合金を配置した。

接合欠陥の有無は接合部の断面観察 (試料寸法 1、接合長さ 150 mm)により調査した。引張せん断試験片は、試料寸法 2 の板材を重ね代 約 50 mm で配置して、幅方向に 30 mm 接合して、引張せん断試験に供した。

3. 実験結果および考察

図 1 にプローブ長 2.5 mm (ツール 1) の引張せん断荷重に及ぼすツール移動速度の影響を示す。R=2000 rpm から R=1000 rpm に減少させ v を増大させると引張せん断荷重は増加した。破断位置はいずれも接合部であった。

図 2 にプローブ長 2.5 mm の接合部の反射電子組成像

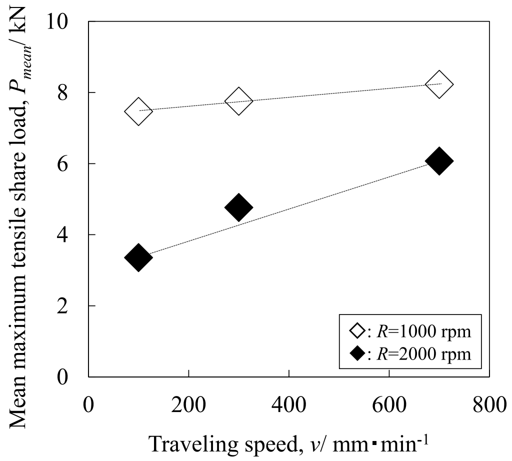


図 1　最大引張せん断荷重に及ぼすツール移動速度の影響 (Probe length: 2.5 mm).

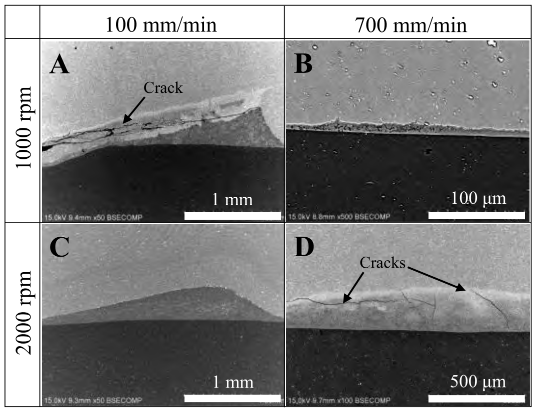


図 2　接合部断面の反射電子組成像 (Probe length: 2.5 mm).

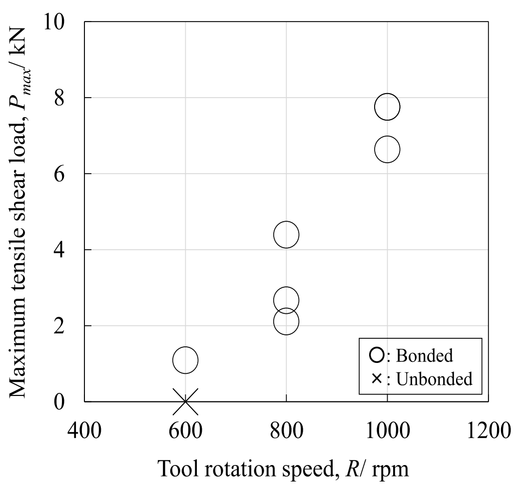


図 3　最大引張せん断荷重に及ぼすツール回転数の影響 (Probe length: 2.5 mm).

*1 現　企画管理部、*2 現　ものづくり研究開発センター

を示す。R=2000 rpm の場合、v=100 mm/min と 700 mm/min のいずれも、上下板の境界線にバルク状の反応層が形成された。R=1000 rpm の場合、v=100 mm/min でバルク状の反応層が形成された。バルク状の反応層の一部に割れが発生した。一方、R=1000 rpm、v=700 mm/min の場合、図 2A、C、D と比較して薄いフィルム状の反応層が形成された。

図 3 にプローブ長 2.5 mm の引張せん断荷重に及ぼすツール回転数の影響を示す。いずれも v=700 mm/min である。R=1000 rpm よりもさらに R を減少すると引張せん断荷重は減少した。

図 4 にプローブ長 2.5 mm、R=1000 rpm、v=700 mm/min の(a)断面マクロ組織と図 4(a)における(b)の領域の反射電子組成像および(c)EDS による線分析結果を示す。上下板の境界線は平坦で、上板の A6063 合金の攪拌部(SZ)は下板の AZ31 合金の表面に達した。上下板の境界線には Al と Mg の中間的な組成を有する反応層が形成され、その厚さは約 2 μm であった。

図 5 にプローブ長 4.5 mm (ツール 2)の接合部の断面マクロ組織を示す。R=600 rpm と 800 rpm のいずれも、v=100 mm/min から v=25 mm/min に減少すると、上下板の攪拌部が拡大した。

図 6 にプローブ長 4.5 mm の引張せん断荷重に及ぼすツール回転数の影響を示す。いずれも v=25 mm/min である。引張せん断荷重は、R の減少に伴って増大する傾向を示した。破断位置はいずれも接合部であった。

参考文献

1) 畑恒久ら: 溶接学会全国大会講演概要, **93** (2013) 40-41.

謝　辞

本研究の一部は、大阪大学接合科学研究所接合科学共同利用・共同研究拠点により行われたものである。研究の遂行にあたり様々な支援をいただいた関係各位に感謝の意を表します。

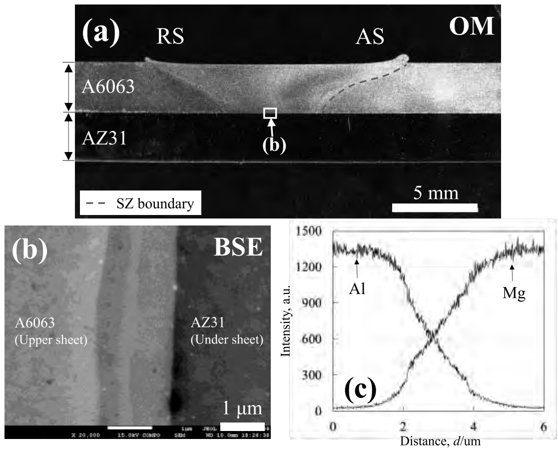


図 4　接合部断面の(a)マクロ組織、(b)反射電子組成像、(c)EDS 線分析結果(Probe length: 2.5 mm).

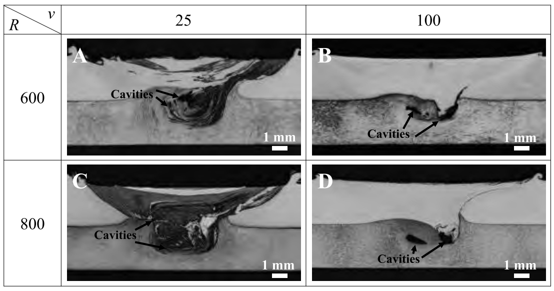


図 5　接合部断面のマクロ組織写真 (Probe length: 4.5 mm).

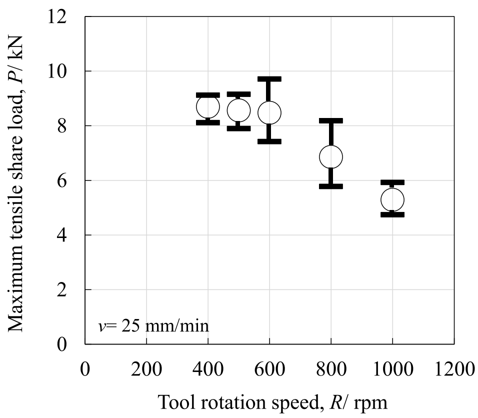


図 6　最大引張せん断荷重に及ぼすツール回転数の影響(Probe length: 4.5 mm).

キーワード : 摩擦攪拌プロセス、異材接合、アルミニウム合金、マグネシウム合金、ツール挿入深さ

Research on weldability of dissimilar materials and formation of composite materials by friction stir welding

Processing Technology Section; Shigeki KAKIUCHI, Takaaki SHIMIZU, Shogo TOMIDA[*1],
Evaluation Engineering Section; Kiyokazu HIMI[*2]

In this study, the weldability of Al with Mg alloys by FSW was investigated. Two kinds of tool shape were used for the lap joint bonding tests. In the welding conditions with the probe length 2.5 mm, the rotation speed 1000 rpm and the traveling speed 700 mm/min, a film-like intermediate layer was produced. When the bulk-like inter mediate layer was produced, the tensile shear load was reduced due to the occurrence of cracks in the intermediate layer. On the other hand, in the welding conditions with probe length 4.5 mm and the traveling speed 25 mm /min, when the rotation speed was decreased from 1000 rpm to 600 rpm, the tensile share load increased noticeably.

超音波センサアレイによる検知システムに関する研究

評価技術課　佐々木克浩、塚本吉俊、機械電子研究所　金森直希

1. 緒言

超音波を用いた位置検知システムは、車輌、移動ロボットや視覚障がい者のための障害物検知などへの応用が試みられている。しかし、遠距離の測定などにおいて SN 比が課題となる場合がある。また、物体の方向を検知する分解能も課題の一つである。これらの一対策として、超音波センサをアレイ化する方法[1-5]があげられ、本研究ではアレイ化の一方法に関して検討した。

2. 方法

図 1 にアレイ方法の説明図を示す。複数の送波センサの駆動信号に時間差を持たせると、単一センサに比べて出力が増大したメインローブ（以下 ML）を角度θ_{TM}の方向に形成できる。しかし、汎用の超音波センサ（40kHz）の直径に起因してアレイ間隔 d_T を半波長（4mm）以下にできないことから、グレーティングローブ（以下 GL）が発生してしまう。この対策として、送波センサとは異なる間隔d_R でアレイ化した受波センサを用いる方法が報告されている[1]。受波側では、角度θ_{RM}=θ_{TM} に ML を形成するように遅延加算した後、最大値検出する。送波指向性 T と受波指向性 R の積で求められるシステムの指向性 TR は、不要な GL が抑制され ML のみ有する。通常、測定角度ごとにθ_{TM} （= θ_{RM}）を設定するが、その都度、超音波の送受波のために数十 ms 以上の間隔が必要（数 m の測定時）である。移動ロボットなどへの応用では、測定時間の短縮のため、θ_{TM} の設定回数の低減が望まれる。

そこで本研究では、図 2 に示すように、T の GL も活用[2,3]し、T の ML または GL の角度付近でθ_{RM} を複数設定する方法を新たに検討した。これにより、1 回のθ_{TM} の設定に対して TR では複数方向の ML を形成できると考えられた。検知領域を-60deg から 60deg とするための条件をアレイファクタ[1]の計算に基づいて検討した結果、アレイ間隔 d_T =8.6mm（4 素子）として、θ_{TM}=0, 10、20、30、40、55deg の 6 回の設定でよいと考えられた。また、T の GL または ML の抑制のために、d_R=13mm（6 素子）とした。

3. 試作アレイシステムの指向性評価

上記の方法に基づいたアレイシステム（送波センサ：日本セラミック社製 T4008A1、受波センサ：Knowles 社製 SPM0404UD5）を試作し、システムから 3m の位置に受波センサを設置して T を測定した。その結果を図 3 に示す。同図より、角度θ_{TM} に対応したθ 付近に ML が、θ=-50、-38、-28、-18、-8deg 付近に GL が形成された。観測角度θが-60deg から 60deg の範囲おいて単一センサに比べて 10dB（3 倍）前後大きい出力が得られた。

次に、角度θ_{TM} =20deg の場合を例に、送波指向性 T と受波指向性 R の測定結果に加え、T と R を乗算した結果を図 4(a)に示す。R の測定では、距離 3m に送波センサを設置して、θ_{RM} =20deg とするような遅延加算と最大値検出を行った。同図より、TR において不要な GL が抑制され、θ=20deg に ML が形成された。一方、θ_{RM}=-40deg

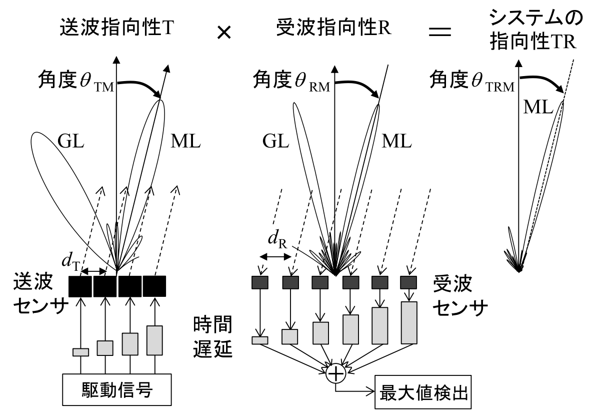


図 1 送波と受波の指向性を組み合わせる方法

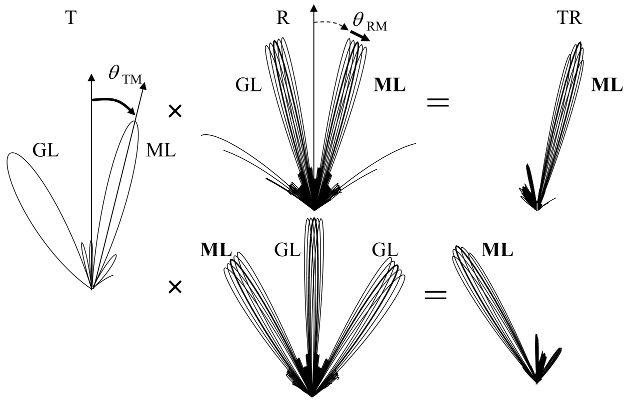


図 2 本研究で検討するθ_{TM}とθ_{RM}の設定方法

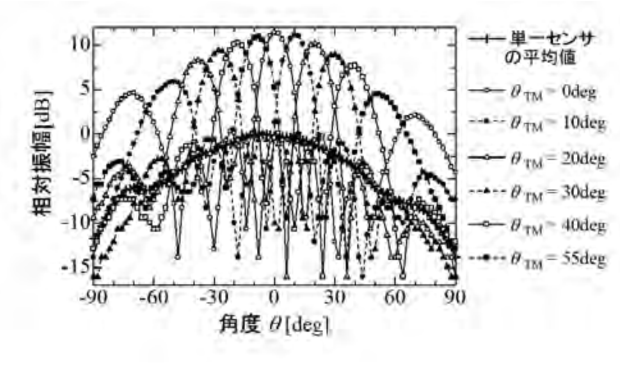
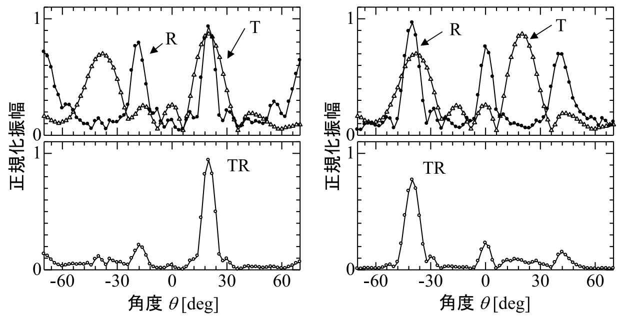


図 3 θ_{TM} を変えた場合の送波指向性 T の測定結果



(a) θ_{RM}=20deg　　(b) θ_{RM}=-40deg

図 4 送波と受波の指向性の積 TR の測定結果例
（θ_{TM} =20deg の場合）

表 1 角度設定

θ_{TM} [deg]	θ_{RM} [deg]
0	-4 – 4
10	6 – 14
	-48 – -60
20	16 – 24
	-36 – -46
30	26 – 34
	-26 – -34
40	36 – 46
	-16 – -24
55	48 – 60
	-6 – -14

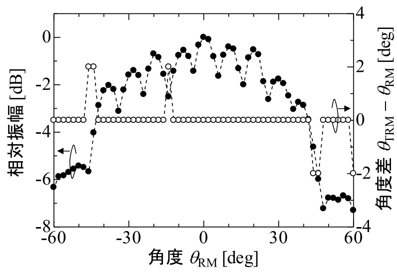


図 5 θ_{RM} に対する TR の振幅およびピーク角度特性

とした場合の結果は図 4(b)であり、θ=-40deg に ML が形成された。同様に、他のθ_{TM}に対して、表 1 に記載した範囲において 2deg 間隔でθ_{RM}を設定し、θ=θ_{RM}における TR の振幅値を求めた。また、TR の ML の角度θ=θ_{TRM} とθ_{RM}の差も求めた。これらの結果を図 5 に示す。同図より、-40deg から 40deg の範囲では、振幅差が 4dB 以内であった。それ以外の範囲においては、振幅の低下が大きいため、用途に応じて検知領域を決定する必要があると考えられる。θ_{TRM}とθ_{RM}の差は±2deg 以内であり、システム全体として概ね意図した方向に ML を形成できた。本システムの角度分解能は、θ_{TM}=θ_{RM} =0deg における TR の半値幅から±4deg 程度と推定した。角度分解能は、アレイ両端の幅に依存する[4]ため､受波センサ数を増加させてその幅を拡大することで、更なる向上が期待できる。

4. 物体検知実験例

外径 48mm の塩化ビニール製パイプを対象物として、センサから距離 3m の位置に設置した。3mに対応する超音波の伝搬時間近辺（1ms 内）に着目し、前章と同様にθ_{TM}とθ_{RM}を設定して最大値検出を行った。単一および複数の対象物を設置した実験結果をそれぞれ図 6(a)と(b)に示す。各結果ともに対象物が存在する角度付近でピークが現れており､2 物体の方位を識別できている。なお本実験において、床面からの反射波が現れていたため、センサの実装方法を含めた対策の検討が今後必要であると考えている。

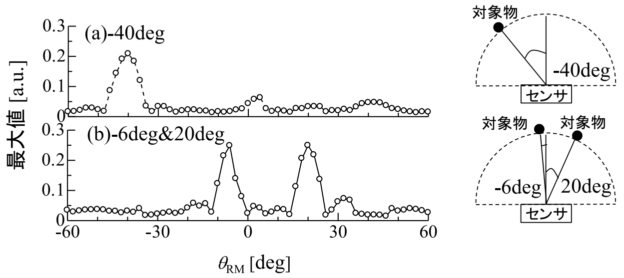


図 6 物体検知実験の結果例

5. 結言

送波指向性 T における着目したローブ付近で受波指向性 R の ML を複数操作する方法を検討した。その結果、T の ML の操作回数を 6 回としつつ、-60deg から 60deg の範囲でシステム全体として概ね意図した一方向に指向性を持たせることができた。また、距離 3m における単一および 2 本の円柱の方位検知例を示した。今後は、リアルタイム動作が可能なシステムの構築とともに、用途開発を含めた 2 次元位置計測事例の提示が課題である。

参考文献

1) S. Harput *et al.*, *IEEE SENSORS JOURNAL*, **8** (11) (2008) 1755.
2) 田畑　他，計測自動制御学会論文集，**48** (1) (2012) 11
3) H. Hatano *et al.*, *IEICE TRANS. FUNDAMENTALS*, **E95-A** (1) (2012) 286.
4) 伊藤 他，信学論，**J92-A** (8) (2009) 559
5) 佐々木　他，富山県工業技術センター研究報告，28 (2014) 28

キーワード：アレイ、指向性、メインローブ、グレーティングローブ、物体検知

Detection System Using Ultrasonic Sensor Array

Katsuhiro SASAKI, Yoshitoshi TSUKAMOTO and Naoki KANAMORI

A prototype air-coupled ultrasonic sensor array system was constructed. The spacing of the transmitter array was determined so as to utilize unwanted grating lobe. The spacing of the receiver array was different to suppress undesirable lobes, and the main lobe in directivity of the receiver array was steered around the angle for intended lobes in directivity of the transmitter array. As a result, the strong main beam for the intended angle was obtained with transmitter beam steering six times. Using this system, azimuthal directions of double cylinder objects at a distance of 3 m was detected.

ファイバーレーザによる金属材料の先進加工技術の開発

加工技術課　清水孝晃　柿内茂樹　冨田正吾※

１．諸言

レーザ加工は切断、溶接、表面改質などの加工に用いられているが、近年ビーム品質の良さと高い発振効率から従来のレーザ加工に比べ加工の精度、速度、品質や省エネ効果が格段に向上すると期待されている「ファイバーレーザ」が開発され、大出力化により溶接、切断や表面処理加工等への適用が検討されてきている。一方、我が国でのファイバーレーザを含めた固体レーザの導入は欧米に比べ遅れている。将来性が高いファイバーレーザによる加工技術の確立､技術普及の促進などを推進する必要がある。本研究では平成 25 年度に導入した 5kW ファイバーレーザ加工機を用いて金属材料の溶接や表面形状の制御や機能性付与を目的としたマイクロテクスチャを形成するための基本データの収集を昨年度に引き続き行った。

２．実験方法

2-1.焦点位置の影響

レーザ光の焦点位置をワーク表面に対して上下させることで、レーザ光の表面におけるエネルギ密度やビーム径、ワーク内部への熱影響を調整することが可能である。この特性を調査するため、SS400 材に対して焦点位置を変化させ加工を行い溶け込み深さ、溶け込み幅を測定し評価した。加工は直線状に 70mm 実施し、評価は 50mm 地点の断面を用いた。レーザ出力 3kW、送り速度 2000mm/min とし焦点位置は-15,-10,-5,-2,0,2,5,10mm と変化させた。ワーク表面を 0 とし、上方を+、下方を-としている

2-2.パルス光での加工

実験に用いた発振器は連続発振型であるが、プログラムにより繰り返し短時間発振を止めパルス光を作り出すことができる。ピーク出力 3kW、送り速度 2000mm/min とし、周波数 50,100,200,500Hz、デューティ 10,20,50％と変化させた。

2-3.照射角度の影響

加工領域の調整や反射光からの機器の保護、ワーク形状による制約などからワーク表面に対して角度を持ってレーザ光を入射する場合があるが、入射角度の影響を調査した。レーザ出力 3kW 送り速度 2000mm/min、入射角度 0,5,10,20°と変化させた。ワークに対して垂直を 0°としている。

※現　企画管理部長

３．実験結果

3-1.焦点位置の影響

溶け込み状態を図 1 に示す。焦点位置を－にした場合、-10 まではアスペクト比の高い深い溶け込みが得られるが-15 まで大きくすると溶け込みは浅く熱伝導型の溶け込みとなる。焦点位置を＋にした場合、オフセット量を増やすほど溶け込みが浅くなっていくことがわかる。焦点位置-15 および+5 以上では熱伝導型の溶け込みとなり、他の条件ではキーホール型となった。焦点位置-5mm 付近で溶け込み深さが最深となりビード幅が最も狭くなることがわかる。

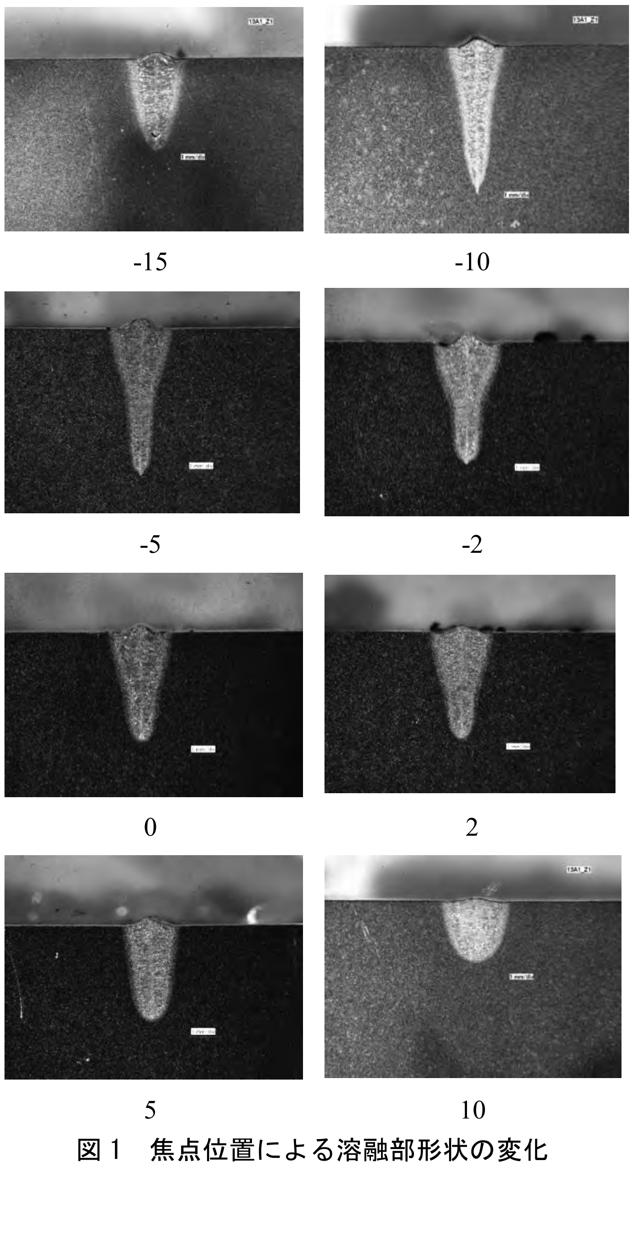


図１　焦点位置による溶融部形状の変化

3-2. パルス光での加工

連続光による加工に比べて細く熱影響の小さな加工が可能になった。

加工線の状態を図 2 に示すがデューティが大きくなるに従い溶融幅が太くなっていること、デューティ同一で周波数が高くなるほど溶融部の太さが細くなっていることがわかる。周波数が低い条件やデューティが大きな条件ではスパッタが発生していることがわかる。

溶融部断面の状態はデューティが大きくなるほど溶融幅、深さとも増大していること、同一ディーティで周波数が大きいほど溶け込みは小さくなった。各条件におけるパルス幅を算出し、そのパルス幅による溶融幅および溶け込みの深さを図 3 に示すが、溶融幅、溶け込み深さともにパルス幅の増加に伴い大きくなっていることがわかる。なお、同一パルス幅の場合（100Hz10%と 200Hz20%）、周波数の高い場合の方が溶け込みが大きいことがわかる。なお、連続光での溶け込み深さは 4mm である。

3-3. 照射角度の影響

断面の状態を図 4 に示すが、入射角が大きくなるに従い溶融幅が太くなり溶け込み深さが小さくなっていることがわかる。入射光が寝てくることで、ワーク表面との接触領域が広がりエネルギ密度が低下し、溶融幅及び溶け込みの深さが低下するものと考えられる。なお、入射角に従い、溶け込みの形状が斜め方向に形成されることは無い。

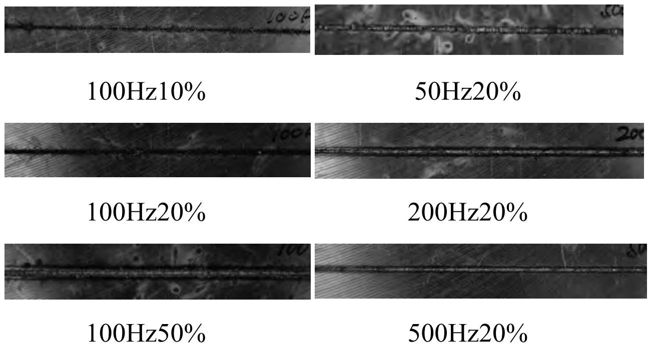


図 2　パルス条件による加工線の変化

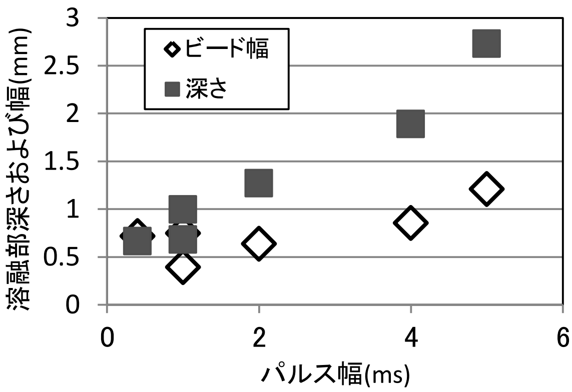


図 3　パルス条件による溶融部形状の変化

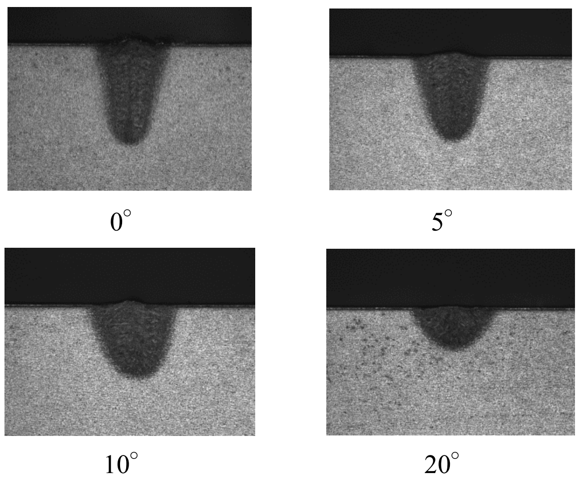


図 4　入射角による溶融部形状の変化

4．結言

・焦点位置を－にすることでキーホール型の深くアスペクト比の高い溶け込みが得られる。

・焦点位置を＋にすることで溶け込みを抑制し、熱伝導型の溶け込みとすることができる。

・パルス照射ではパルス幅が溶融部形状に影響する。

・ワーク表面に対する照射角度を小さくすると溶け込み形状は幅広く浅いものとなる。

キーワード：ファイバーレーザ、焦点位置、パルス照射、入射角

Development of fiber laser processing for metals.

Processing Technology Section;Takaaki SHIMIZU　Shigeki KAKIUCHI and Shogo TOMIDA

Forming a micro-texture for steel and aluminum-alloy are processed using fiber laser. Focus distance affect weld aria. That made key-hole type at – distance, and that made cup type at +distance. Using pulse type beam, it made shape weld-line. Pulse width affect weld aria at pulse beam. Beam angle affect weld aria. The angle for surface is low, it made a wide and shallow weld aria.

携帯情報端末を利用した生活支援技術に関する研究

評価技術課　塚本吉俊　佐々木克浩　宮田直幸

1. 緒言

一人暮らしや在宅介護を必要とする高齢者が増加するなか、情報技術（IT）を活用した様々な遠隔見守りシステムが提案されている[1)]。中でも、夜間、就寝時の異常の早期発見は、介護見守りの重要な項目となっている。このため、就寝時の状態をモニタすることを目的に、加速度センサと地磁気センサが一体となったセンサとワンボードマイコンを用い、寝具等の動きを間接的に検出するシステムについて検討した。

2. 遠隔モニタリングシステム

遠隔地の状況を把握するためには、通信回線等を利用したセンサへのリモートアクセスが必要となる。この場合、リモート端末に専用ソフトを導入する手法があるが、端末の自由度がなくなるという問題がある。そこで、Windows パソコンに限らずタブレット等 Android 端末からでもアクセス可能とするため、WEB ブラウザで制御するシステムとした。

図 1 にシステム概要を、図 2 に試作に用いたマイコンとセンサ示す。ワンボードマイコンにはアナログ及びデジタルのセンサ入力が可能な Beaglebone Black を用いた。OS に Linux（Ubuntu 14.04）を導入し、Web サーバに Apache2 を設定、センサデータ処理と結果出力をマイコン上で稼働するアプリケーションとして構築した。センサは 3 軸（x,y,z）の加速度と地磁気が測定可能な LSM303DLHC（ST マイクロ社製）を用い、I2C インタフェースでマイコンと接続した。センサの制御及びデータ入出力と保存は、C 言語の CGI プログラムとして作成した。測定は一定時間間隔（試作では 1 秒）で行い、指定測定回数（試作では 60 回）ごとに測定値を Perl と GD::Graph ライブラリを用いてグラフ化し、ブラウザに表示する CGI プログラムを作成した。

図 3 に、Android タブレットでの動作画面例を示す。

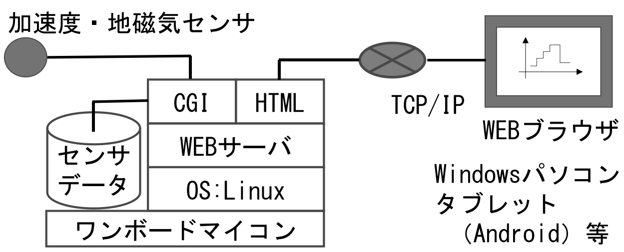


図 1　遠隔モニタリングシステム

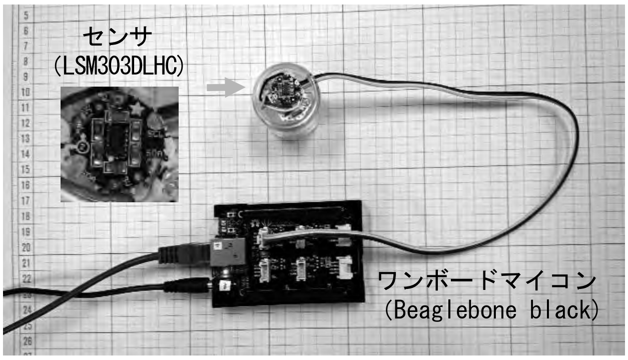


図 2　ワンボードマイコンとセンサ

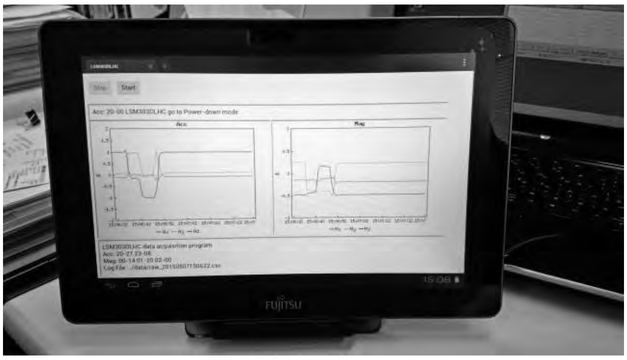


図 3 タブレット端末での動作例

3. 地磁気の外乱実験

ブリキ缶などの磁性体の近傍では、地磁気の乱れが発生することが知られている。そこで、開発したシステムを用い、センサ近傍でブリキ缶を移動させたときの地磁気の大きさの変化を測定した。図 4 に実験概要を示す。

まず、センサの X 軸の正方向が北（N）を向くように固定し、ここを原点とし、直径 90mm、高さ 33mm のブリキ缶の中心が Y 軸方向に±100mm、X 軸方向に 100mm から 350mm までの範囲を 50mm 間隔で移動させ、各点での地磁気の大きさを測定した。実験では、加速度センサ

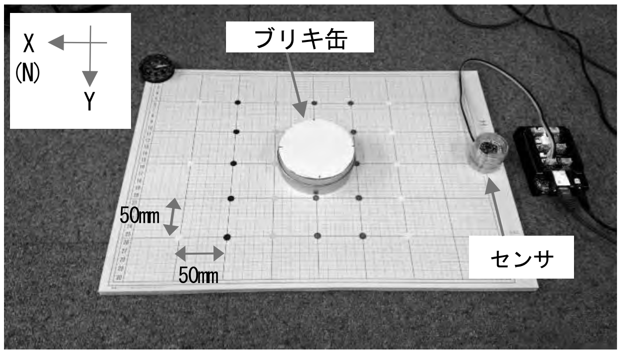


図 4 缶の移動による地磁気検出実験

の出力がZ軸方向でほぼ1G、X軸、Y軸方向でほぼゼロであったため、センサは地表に対して水平であると仮定し、各軸の地磁気の検出値Mx、My、Mzから地磁気の大きさMと方位角θを次式で計算した。

$$M = \sqrt{Mx^2 + My^2 + Mz^2} \qquad \theta = \arctan \frac{My}{Mx}$$

図5は、ブリキ缶の位置と観測された地磁気の大きさの関係をグラフ表示したものである。実験時のバックグランド（缶のない状態）の値は575.7mGであった。センサに最も近いX=100mm、Y=0mmの位置での地磁気の変化が最も大きく、Xが200mmまでの範囲内で変化が捉えられた。

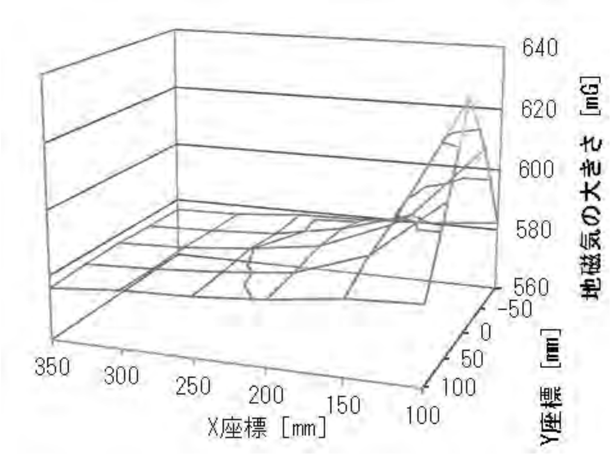


図5 缶の位置と地磁気の大きさ

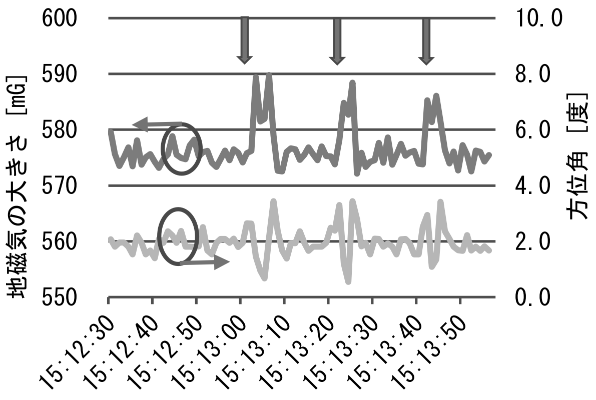


図6 缶の移動の検出

次に、ブリキ缶をX=200mmでYを-100mmから100mmまで3往復させたときの地磁気及び方位角の変化を図6に示す。地磁気の大きさ及び方位角ともに、時刻が15:13:00と15:13:20、15:13:40から始まる変化のピークがそれにあたり、缶の変位が捉えられることがわかった。

移動体に磁石を用いれば、検出距離を伸ばすことが可能である。しかし、ペースメーカ等の医療器具を装着している場合など磁石が使えない場合があることから、今回は磁石を用いない手法について検討した。

また地磁気には日変動が存在することから、測定値から物体の位置を一意に定めることには課題が多い。さらに、実際の寝具の動きは3次元であるから、Z軸方向の変位評価も今後の課題である。

4. 結言

情報技術（IT）を活用した生活支援のツールとして、遠隔地の状況を確認するシステムの開発を行った。センサとマイコンを用い、就寝時の寝具等の動きを検出する手法について検討した。固定した加速度及び地磁気センサの近傍で磁性体を変位させると、その動きが地磁気の大きさの変化として捉えられることがわかった。寝具等への設置により、その動きが間接的にモニタリングできる可能性が示された。

今後、加速度センサの出力と合わせ、手法の有効性の確認を進めるとともに、特異な動きの検出と外部への通報、携帯情報端末等への情報表示する機能をもつ介護見守り支援技術を開発することとしている。

参考文献

1)小島ら: 高齢者のための見守り部屋の構築 **DEIM Forum 2015 P4-1**

キーワード：情報携帯端末、生活支援、ワンボードマイコン、WEB、センサ

Study of life support technology using the portable information terminal

Evaluation Engineering Section; Yoshitoshi TSUKAMOTO, Katsuhiro SASAKI and Naoyuki MIYATA

As life support tools that utilize information technology, we have developed a system to grasp the situation in remote areas. We have installed the web server on the one-board microcomputer, and built the computer programs as the server applications, it has become possible to control the sensor by using a web browser. In the case of using the geomagnetic sensor, the variation of the output was detected in response to the magnetic material movement in the vicinity of the sensor. In the future, we will apply the system to watch assistive technology.

白色 LED 用の高反射率基板の開発

評価技術課　奈須野雅明　加工技術課 小幡勤

1. 緒言

LED の光特性は、熱により出力の低下や安定性を損なうため放熱の重要性が高い。LED のパッケージ基板において、低出力の LED では、安価で反射率の高いアルミナや樹脂等が多く用いられているが、高出力の LED においては、より放熱性の高いものが求められている。表１に、酸化アルミニウムと窒化アルミニウムの反射率及び熱伝導率の測定例を示す。

表１　酸化アルミニウム及び窒化アルミニウムの反射率と熱伝導度の比較

	酸化アルミニウム	窒化アルミニウム
反射率(%)	80	20
熱伝導度(W/mK)	20	130

*基板厚み 1.3mm、反射率：波長 470nm、熱伝導度：HotDisk 法による参考値

一般的に、酸化アルミニウム（アルミナ）は、白色で反射率が高く熱伝導率は低い。一方、窒化アルミニウムは、黄褐色または灰色で、放熱性は非常に高いが、反射率は酸化アルミニウムに比べて極端に低い。そこで、窒化アルミニウム基板をベースに、表層にアルミナ層を形成することで、放熱性を損なわず、尚且つ反射率の高い基板の開発を目的に、電気炉による加熱やファイバーレーザ加工機による表面加熱により、反射率の高い表層膜形成の検討を行った。

2. 実験方法および実験結果

2.1 窒化アルミニウム基板表面のアルミナ層の形成

市販の窒化アルミニウム基板(古川電子株式会社製 FAN-170、厚み 1.3mm)を用いて、大気雰囲気状態で、電気炉内温度を 1,100～1,200℃で加熱（0～4h 一定温度に保持）し、試料を作製した。それらの試料について、エックス線回折分析（XRD）による表面の分析、走査型電子顕微鏡（SEM）による断面の観察、紫外可視近赤外分光光度計（UV-Vis-NIR）による表面の光学特性を調べた。

図１に窒化アルミニウム加熱処理前後（(a) 未処理、(b) 1,100℃ 2h、(c) 1,200℃ 2h）の表面の XRD 分析の結果を示す。加熱温度の増加により、AlN ピークの強度が低下しているのに対し、Al_2O_3 ピークの強度が高くなっており、加熱により窒化アルミニウム基板の表面にアルミナ層が形成されていることが確認できる。

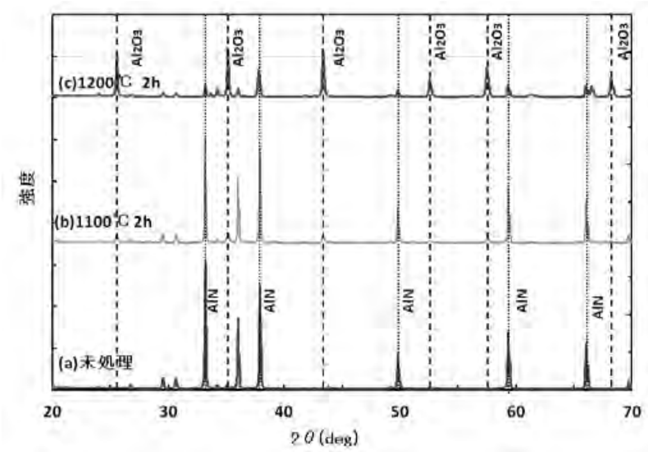


図１　窒化アルミニウム表面のエックス線回折パターン (a) 未処理、(b) 1,100℃ 2h、(c) 1,200℃　2h

次に、電気炉内の温度 1,200℃にし、0 から 4 時間加熱保持した窒化アルミニウム基板の断面を SEM にて撮影した像を図２に、酸化膜厚の測定結果を図３に示す。また、同加熱処理基板表面を UV-Vis-NIR にて拡散反射率測定(標準反射板：ラブスフェア社製スペクトラロン)を行った結果を図４に示す。加熱保持時間の増加に伴い、表面酸化膜層の膜厚が増加し、また、拡散反射率においても、可視光域全体で反射率が大きく向上した。

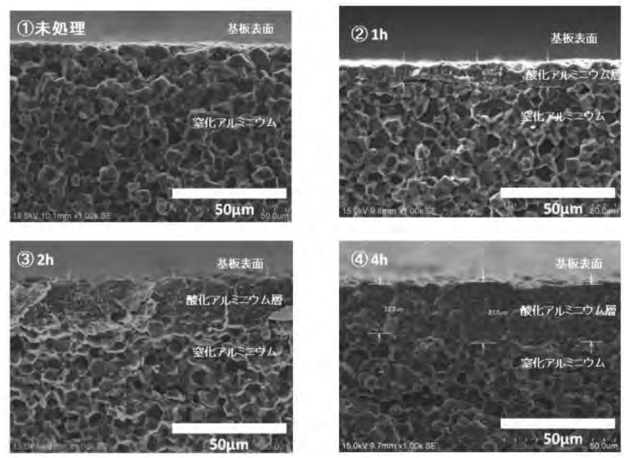


図２　窒化アルミ基板断面の走査型電子顕微鏡像（①未処理、②1h、③2h、④4h）

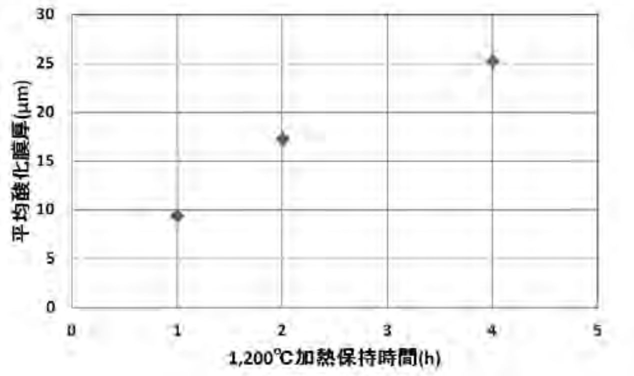
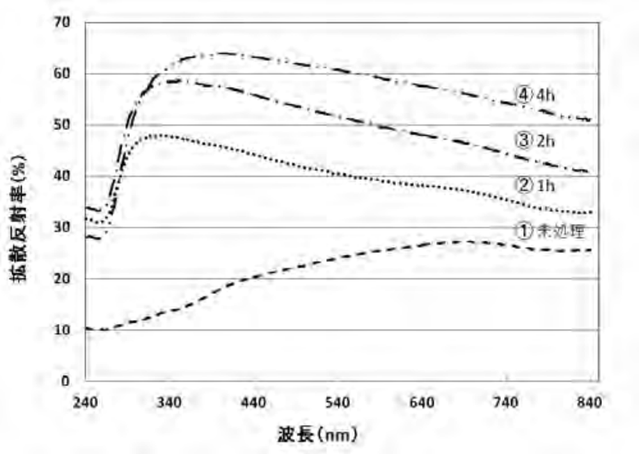


図３　加熱保持時間と平均酸化膜厚特性

図４　基板表面の拡散反射率測定



（①未処理、②1h、③2h、④4h）

2.2 ファイバーレーザ加工機による表面加熱処理

前項と同じ窒化アルミニウム基板を用いて、短時間での局所表面領域のアルミナ皮膜の形成を見込み、ファイバーレーザ（ファイバーレーザ加工機：IHI 検査計測 YLS-5000-S2T）による加熱処理を試した。基板は常温にて、出力（300～500W）及び走査速度（20～60mm/sec）を変えながらレーザ照射によるアルミナ膜の形成を試みた。しかし、図５に示すように、表面の部分的な黒色変化や照射中にクラックや破断が発生するなど安定した結果は得られなかった。変色部分の XRD 局所分析を実施したが AlN 以外のピークは確認できなかった。基板の熱膨張を考慮し、数百℃程度加熱保持した状態での照射や、表面保護膜を設けて検討する必要があると思われる。

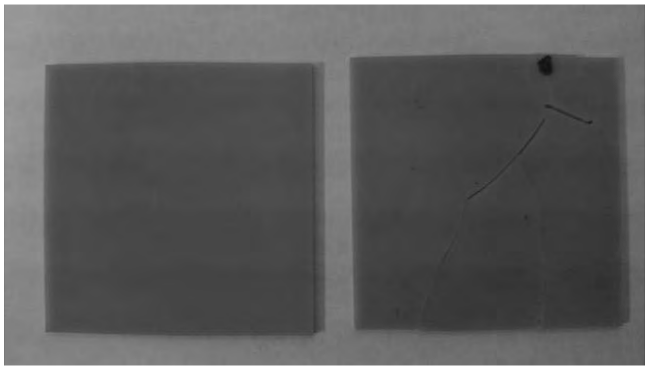


図５　レーザー処理前後の基板例写真（左未処理、右レーザ照射後の基板）

3. 結言

市販の窒化アルミニウム基板に加熱処理を行い、XRD 分析、SEM 観察、拡散反射率測定等を行った。、加熱時間保持時間の増加に伴い、酸化アルミニウム層が形成され、拡散反射率が大きく向上することを確認した。また、ファイバーレーザ加工機によるレーザ照射により、局所表面領域のアルミナ層の形成を試みたが、照射中にクラックや破断するなど安定した結果は得られていない。基板を加熱し、局所的な熱膨張を緩和する等の対策により再度を試みたい。

「参考文献」

[1]LED 照明ハンドブック　LED 照明推進協議会

キーワード：LED、反射率基板、窒化アルミニウム、ファイバーレーザ

Development of High Reflection Rate for High-Power White LED

Evaluate Technology Section; Masaaki NASUNO, Tsutomu OBATA

The purpose of this work is to develop the substrate of high-power LED with high reflection and high heat radiation.we have investigated the forming an alumina layer on the surface of aluminum nitride by electric furnace or fiber laser machine. However, the alumina layer on the aluminum nitride substrates treated by the fiber laser machine was not confirmed yet.

PA粉末積層造形体の熱変形特性に関する研究

材料技術課　山本貴文　住岡淳二　林千歳[*1]　産学官連携担当　水野渡

1. 緒　言

3Dプリンタは迅速試作ができる装置として「RP:Rapid Prototyping」と呼ばれているが、2012年にはASTM Internationalによって「AM:Additive Manufacturing」と定義され、従来の除去加工、変形加工に次いで第三のものづくり「付加加工」と位置付けられるようになった。プラスチック粉末RPにおいては、従来は試作品作製が主な用途であったが、装置及び材料の改良によりその用途は最終製品にも拡大しつつある。しかし、その使用環境における造形物の性能を把握せず使用している場合が多い。本報では、高温、高荷重下におけるポリアミド12(PA)粉末のレーザ焼結積層造形体の使用を想定し、その実力についての情報を提供する。

2. 実験方法

2.1 PA粉末積層造形体の造形

試験片の作製は、CADデータからSTL形式で形状データを作製し、エラー修正、造形エリア配置、スライスデータ作成を経て、Formiga P100(EOS GmbH)で造形した。材料はポリアミド12粉末を用い、各種試験片をXY平面に対して0°、45°、90°に傾斜させた3種類を造形した。いずれの試験片も未焼結粉末の除去、サンドブラスト処理を施した後、評価に用いた。

2.2 各種測定

2.2.1 圧縮試験及び密度測定

圧縮試験片には縦20mm×横20mm×高さ10mmの立方体を用い、高さ方向に荷重が作用する様にして試験を行った。いずれの試験片も圧縮破断には至らず、リミット試験力である約4.9×10^4N負荷時の圧縮変形率（最大点ストローク長/試験片高さ10mm）を算出した。試験温度は293K,323K,373K,423Kとし、圧縮速度は10mm/minとした。なお、一部の試験片については、デジタルマイクロスコープによる観察を行った。また、圧縮試験片の密度はアルキメデス法により見かけ密度を測定した。

2.2.2 熱変形測定

本測定より、ビカット軟化温度及び荷重たわみ温度を算出した。ビカット軟化温度の測定は、JIS K 7206に準じ、縦10mm×横10mm×高さ5mmの試験体とし、試験荷重 10N及び50N 、昇温速度 50℃/h、規定侵入量1.000mmの条件で行った。また、荷重たわみ温度の測定は、JIS K 7191に準じ、縦10mm×横80mm×高さ4mmの試験体とし、曲げ応力180MPa 、昇温速度 120℃/h、規定たわみ量0.34mmの条件で行った。

3. 実験結果、考察

3.1 圧縮特性の温度依存性

PA粉末積層造形体の圧縮変形率と積層方向及び温度の関係をFig. 1に示す。併せて、圧縮変形による密度変化についても図中に示した。Fig. 1より、圧縮変形率は温度の上昇に伴い増加し、圧縮後の造形体の密度も少しずつ上昇することが確認され、圧縮前の密度と比較して圧縮後は増加していることから、圧縮変形は造形物中の空隙の減少に起因していることがわかった。また、積層方向が圧縮変形率にもたらす影響は認められなかったが、一方で変形挙動には差異が認められた。一例として、323Kにおける

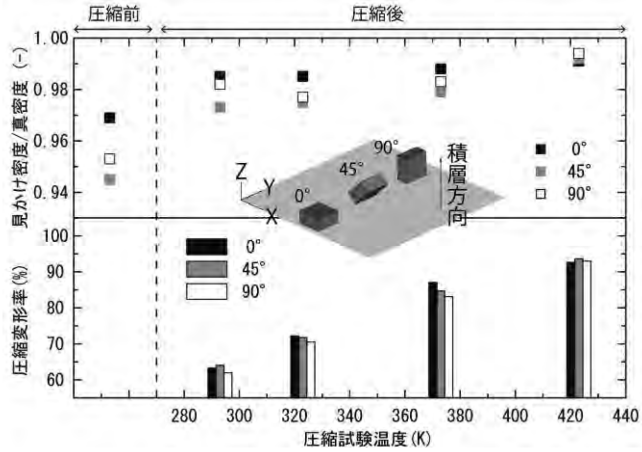


Fig. 1　圧縮変形率と造形方向及び温度の関係性

*1現　商工労働部　商工企画課

圧縮試験片の変形状態をFig. 2に示す。PA積層造形体の圧縮変形の挙動は積層方向に大きく依存し、同一積層面は圧縮応力を逃がすように変形するが、積層面の繋ぎ目では亀裂の発生が認められ、積層面同士の結合は弱いことが示唆された。これは、引張り応力が負荷された際、積層方向がXY平面に対して90°に近づくほど引張り強度は減少する結果と同様の傾向を示している。

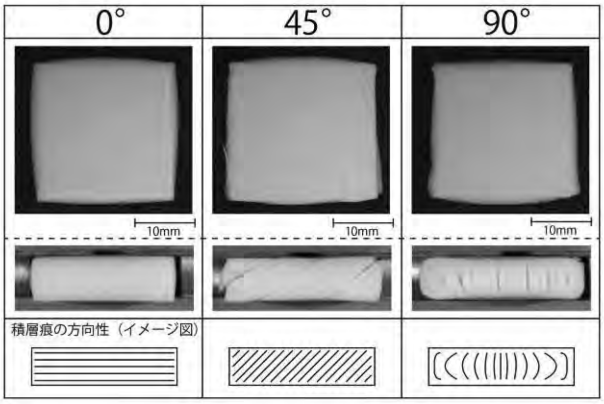


Fig. 2　323Kにおける圧縮試験片の変形状態

3.2 熱的特性の評価

外力に対する抵抗の温度限界を示す指標であるビカット軟化温度及び荷重たわみ温度と造形方向の関係性について調査した。Table 1にビカット軟化温度と荷重たわみ温度の測定結果を示す。また、Fig. 3には曲げ応力1.80MPa負荷時の荷重たわみ曲線と造形方向の関係を示した。Table 1より、ビカット軟化温度は10N負荷時ではPA12の融点である178℃[1]を示すことが確認されたものの、50N負荷時では造形方向90°の試料のみ他と比較して低い値を示した。また、この傾向は荷重たわみ温度についても認められ、Fig. 3からも造形方向90°の試料は明らかに温度上昇にともなう変位量が大きいことがわかる。以上の結果より、一定荷重、高温下ではPA12自体の軟化に加え、造形方向に起因した影響が認められることが明らかとなり、使用環境によっては造形方向による影響を加味した上での造形が望ましいことがわかった。

	ビカット軟化温度(℃)		荷重たわみ温度(℃)
	10N	50N	
0°	178.9	169.4	104.6
45°	179.2	170.4	104.1
90°	178.0	166.4	99.5

Table 1　ビカット軟化温度と荷重たわみ温度

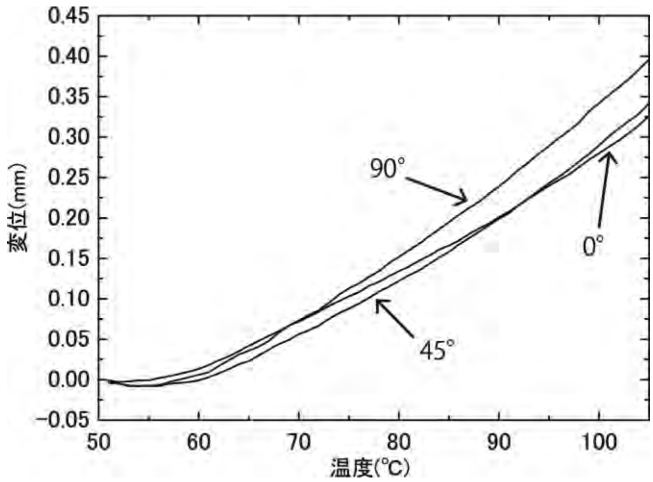


Fig. 3　荷重たわみ曲線と造形方向の関係性

参考文献

1)　藤吉敏生：プラスチック成型加工データブック、日刊工業新聞社　出版（昭和63年3月25日）

キーワード：積層造形、ポリアミド12、熱変形特性

Heat distortion properties of polyamide specimens by selective laser sintering method

Takafumi YAMAMOTO, Junji SUMIOKA, Chitoshi HAYASHI and Wataru MIZUNO

We investigated heat distortion properties of polyamide specimens prepared by selective laser sintering method (SLS) under high load and temperature. The experimental results showed that compressive deformation behavior and amount of displacement with increased temperature be affected by building orientation on the SLS process. In particular, specimen which inclined 90 degrees for XY plane is easy to be affected. These results show that we should consider the influence by the building orientation depending on environment of usage.

金ナノロッドの作製技術に関する研究

評価技術課 氷見清和[*1)]　奈須野雅明　　加工技術課　柿内茂樹

１．緒言

金ナノ粒子は、ナノメートルサイズ由来の優れた物理化学特性を発現する。例えば、電子機器用チップなどのエレクトロニクス分野の利用や、大きい比表面積を有することから治療薬などを被覆させた治療用薬物送達（ドラッグデリバリーシステム）として医療用分野など極めて幅広い分野での利用と更なる応用について研究が進められている。

中でも棒状に形状制御された金ナノロッドは、球状粒子が有する従来機能に加えて、近赤外線吸収などロッド粒子特有の新機能を発現することから、様々な応用分野に利用されることが期待されている。

この金ナノロッドの作製方法には、主に ①電解法 ②シード成長法 ③光化学反応法 ④鋳型法 などがある。現在、金ナノロッドの製造上の利点から光化学反応法による量産化が進められているが、サイズやアスペクト比の限界が見られることから、他の手法による形状の制御性の高い作製方法が求められている。

本研究では、様々な手法のうち比較的粒子の形状の制御性が高いと報告されているシード成長法により金ナノロッドを作製し、作製条件と形状（径・アスペクト比）について調査し、本手法を応用した機能性を有するナノ粒子の作製を模索すること目的とした。

２．実験方法

金ナノロッドは、下記の２つの工程の化学還元法によるシード成長法を用い、金の結晶核を作製した後に一次元成長させてロッド状に合成した。

（Ｉ）金の結晶核の作製

界面活性剤として臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（HTAB, $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$）を用い、HTAB 水溶液に塩化金酸水溶液（$HAuCl_4$）を加えた混合液中に水素化ホウ素ナトリウム水溶液（$NaBH_4$）を加え、超音波ホモジナイザーにより２分間激しくかき混ぜることにより金の結晶核分散液を作製した。

＊1）現　ものづくり研究開発センター

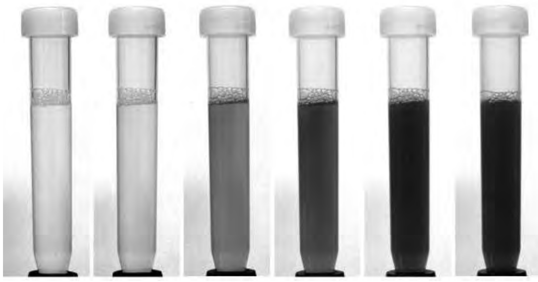
（Ⅱ）成長液中で金結晶核をロッド状に成長

成長液は、HTAB 水溶液に塩化金酸水溶液とアスコルビン酸水溶液を加えた混合液とした。この混合液に（Ｉ）で作製した結晶核分散液を加えて、30℃の恒温槽中で金の結晶核をロッド状に成長させた。

合成した金ナノロッドは、遠心分離機により分離し、適度な表面活性剤で分散させた後、電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）および透過型電子顕微鏡（TEM）にて形状観察した。

３．実験結果

図１に、HTAB 水溶液（0.1M）と塩化金酸水溶液とアスコルビン酸水溶液の混合した成長液に結晶核分散液を加え、金の結晶核がロッド状へ成長中の溶液の時間変化の様子を示す。結晶核分散液を加えた当初の無色透明な水溶液が、時間の経過につれて徐々に濃い紫色へと変化していくことが観察された。この色の変化は、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による発色であり、金ナノ粒子が成長していることがわかる。



0min.　1mim.　3mim.　5mim.　10mim.　60mim.

図１成長中の溶液の時間変化

図２に、５種類の HTAB 水溶液濃度（0.1M、0.2M、0.3M、0.4M、0.5M）を変えた成長液中で合成した金ナノロッドの電子顕微鏡像を示す。成長液中の界面活性剤の濃度が増すにつれて、合成される金ナノロッドの長さが長くなった。図３に、観察した金ナノロッドの長さと界面活性剤の濃度の変化を示す。これらのことから、金

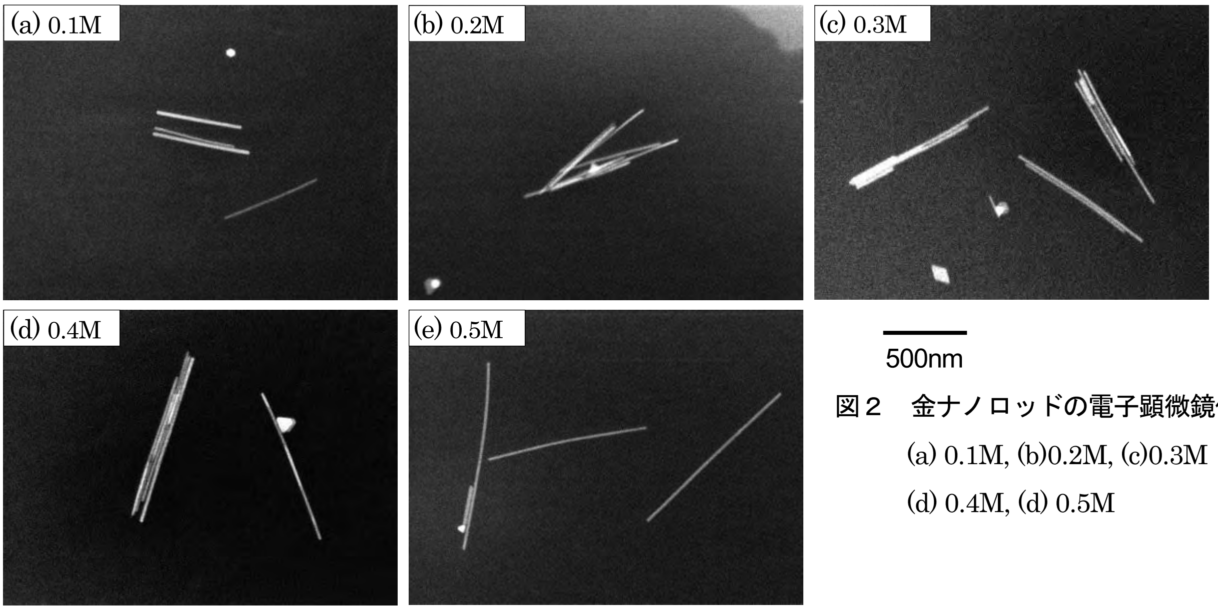


図２　金ナノロッドの電子顕微鏡像

(a) 0.1M, (b)0.2M, (c)0.3M
(d) 0.4M, (d) 0.5M

の結晶核は成長液の界面活性剤分子の影響により一次元成長し、界面活性剤の濃度が高いほどアスペクト比が大きくなることがわかる。

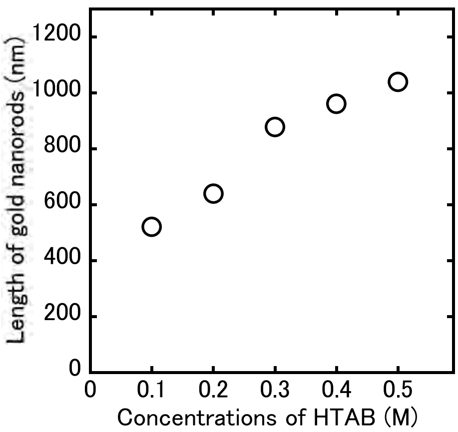


図３　金ナノロッドの長さと界面活性剤の濃度

４．結言

本研究では、２つの工程の化学還元法によるシード成長法を用い、金の結晶核を作製した後に一次元成長させてロッド状に合成した。実験の結果、合成された金ナノロッドは、成長液中の界面活性剤の濃度が高いほどアスペクト比が大きくなった。しかし、ロッド状に成長する粒子とロッド状にならない粒子が多く混在していたことから、今後、合成の収率を上げるための検討が必要である。

キーワード：ナノ粒子，金ナノロッド

Preparation and Characterization of Gold Nanorods

Evaluation Technology Section; Kiyokazu HIMI and Masaaki NASUNO
Processing Technology Section; Shigeki KAKIUCHI

Gold nanorods were prepared *via* a seed-mediated sequential growth process involving the use of gold seed crystals and their subsequent growth in a series of reaction solutions containing $[AuCl_4]^-$, ascorbic acid and the hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB). In this study, the effects of surfactant concentration in a growth solution on the elongation of gold nanorods were examined. Gold nanorods were synthesized in solutions with different concentrations of HTAB. The nanorods grown in a solution with higher surfactant concentrations were longer than those grown in that with lower concentrations.

機能性有機材料合成を指向した化学合成技術の開発 (1)

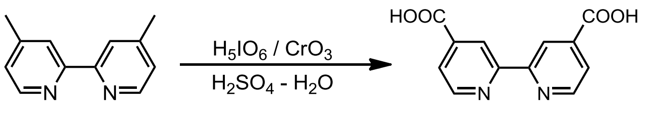
材料技術課　山崎茂一　　機械電子研究所　横山義之

1. 緒言

ピリジン、ビピリジン、テルピリジンなどのピリジン系化合物は、金属錯体の配位子として重要である。その中で、ピリジン環にカルボキシル基が置換したビピリジンやテルピリジンは、近年、色素増感太陽電池用の金属錯体色素の配位子として多用されるなど、特に重要な化合物群のひとつと考えられる。

これらは、一般的にはピリジン環上のメチル基のクロム化合物による酸化で合成されている。例えば、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンを二クロム酸カリウムやクロム酸で酸化すると、ジカルボン酸が 80～90%の収率で得られる。一方、4,4',4"-トリカルボキシ-2,2':6',2"-テルピリジンは、4,4',4"-トリメチル体あるいはトリエチル体の二クロム酸カリウムあるいはクロム酸の酸化による方法が報告されており[1]、トリメチル体からは 41%で、トリエチル体からは 36%の収率でトリカルボン酸が得られている。これらの反応では量論量のクロム化合物が酸化剤として用いられており、ビピリジンの場合で 6 当量以上、テルピリジンの場合では9当量以上のクロム酸が必要であり、実験操作、後処理が煩雑であるだけでなく、環境負荷も高い。この反応を触媒量のクロム酸で進行させることができれば、環境負荷の低減、実験操作の簡素化などが期待できる。

今回、過ヨウ素酸（H_5IO_6）を酸化剤とし、クロム酸（CrO_3）を触媒とした 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンの 4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジンへの酸化反応（Scheme 1）などについて検討したのでその結果について報告する。



Scheme 1

2. 実験

過ヨウ素酸およびクロム酸を溶媒（濃硫酸または濃硫酸＋水）に溶解後、基質を加え室温で撹拌した。所定の反応時間の後、反応混合物を氷水に撹拌下注ぎ込むと白色沈殿が生成した。沈殿を濾別し、水でよく洗浄後、引き続きメタノールで洗浄した。得られた沈殿物を真空乾燥後、秤量し収率を求めた。生成物の分子構造は NMR により確認した。

3. 結果と考察

クロム酸を触媒とする酸化反応として、アセトニトリル中過ヨウ素酸を酸化剤とする方法が報告されている。その中に、トルエン類の安息香酸類への酸化反応があり[2]、この反応がジメチルビピリジンの酸化に適用できないか、検討を加えた。その結果を Table 1 にまとめた。

基質に対し 6 当量の過ヨウ素酸と 1 当量のクロム酸を用い、濃硫酸を溶媒として室温で 24 時間反応を行ったところ、定量的にジカルボン酸が得られた。クロム酸の量を 0.8 当量、0.5 当量と減らしてゆくと生成物の収率は低下していった。また、過ヨウ素酸の量を 5 当量、4 当量と減らしていっても生成物の収率は低下していった。

次に、溶媒を濃硫酸に水を加えたもので、反応を検討した。すると、濃硫酸／水＝２／１の場合でも、室温 24 時間の反応で定量的にジカルボン酸が得られた。濃硫酸／水＝１／１とさらに水の量を増やすと反応速度は低下し、24 時間後のジカルボン酸の収率は 62%であったが、長時間反応させると収率は 94%まで上昇した。また、クロム酸を 0.5 当量とし、濃硫酸と濃硫酸／水＝２／１で反応を比較すると、濃硫酸の場合は 24 時間後で反応はほとんど停止しており、反応時間を長くしてもジカルボン酸の収率は 50%程度であったのに対し、濃硫酸／水＝２／１の場合は 24 時間後の収率は 64%と濃硫酸のみの場合より高く、さらに長時間反応を続けると収率は向上し 72 時間後に 81%となった。この様に、濃硫酸自体を反応溶媒とするよりも、濃硫酸／水＝２／１を溶媒とした方が良好な結果が得られることがわかった。

この反応を 10g スケールで行った。過ヨウ素酸 6 当量、クロム酸 1 当量、濃硫酸／水＝２／１の条件下、室温で 24 時間反応させたところ、1 mmol スケールの場合と同様、定量的にジカルボン酸が得られた。

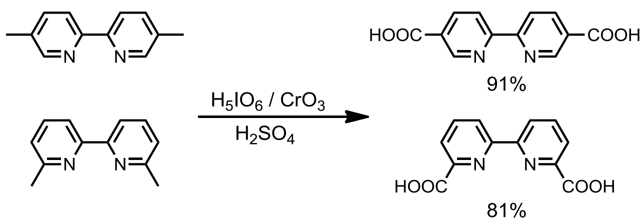
5,5'-ジメチルおよび 6,6'-ジメチル-2,2'-ビピリジンにつ

Table 1. CrO_3-catalyzed oxidation of 4,4’-dimethyl-2,2’-bipyridine with H_5IO_6.[a]

H_5IO_6 (mmol)	CrO_3 (mmol)	H_2SO_4 (mL) / H_2O (mL)	Yield (%)[b]
6	1	20 / 0	99
6	0.8	20 / 0	86
6	0.5	20 / 0	49
5	1	20 / 0	89
4	1	20 / 0	74
6	1	10 / 5	99
6	1	10 / 10	62 (94)[c]
6	0.5	20 / 0	49 (53)[c]
6	0.5	10 / 5	64 (81)[d]

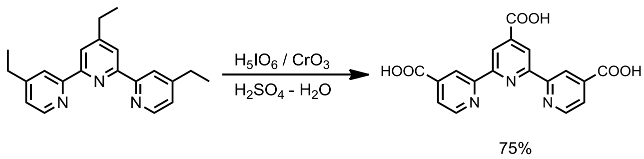
[a] 4,4’-Dimethyl-2,2’-bipyridine 1 mmol, at RT for 24h.
[b] Isolated yield. [c] At 140h. [d] At 72h.

いても同様に検討した。5,5’-ジメチル-2,2’-ビピリジンからは室温24時間の反応で91%の収率でジカルボン酸が得られた。6,6’-ジメチル-2,2’-ビピリジンの場合は反応が遅く、3 日間の反応で 63%、6 日間の反応で 81%でジカルボン酸が得られた。さらに反応時間を長くしても収率の向上は見られなかった。



次にジエチルビピリジンについても反応を検討した。ジエチルビピリジンの場合、濃硫酸中ではジカルボン酸の収率はわずかに 22%であった。これを濃硫酸／水＝２／１中で行うと、生成物の収率は大きく向上し、89%となった。さらに過ヨウ素酸を 7 当量にすることで 93%まで向上した。また、量論量のクロム酸を用いて濃硫酸中で反応させたところ94%の収率でジカルボン酸が得られた。

最後に、4,4’,4”-トリエチル-2,2’:6’,2”-テルピリジンの触媒的酸化反応について検討した。過ヨウ素酸を 10.5 当量、クロム酸を 3 当量用い、濃硫酸／水＝２／１中、室温で 24 時間反応を行うと、75%の収率で対応するトリカルボン酸が得られた。高収率を得るためには、クロム酸はジメチルビピリジンの場合より多めに必要であった。ちなみに報告されている量論量の二クロム酸カリウムを用いる反応では、トリカルボン酸の収率はわずかに 36%であるが[1]、今回報告した方法によりその 2 倍の収率で目的物が得られることがわかった。



4. まとめ

過ヨウ素酸を酸化剤とし、クロム酸を触媒とする触媒系により、ジメチルビピリジン類やジエチルビピリジンから 90%以上の収率でジカルボキシビピリジンが得られた。また、トリエチルテルピリジンからはトリカルボキシテルピリジンが 75%の収率で得られたが、これは量論量のクロム酸化剤を用いる場合の 2 倍の収率である。またこの反応により、クロム酸の使用量を 1/6～1/3 に減らすことができた。

「参考文献」

[1] M. Grätzel et al., *J. Am. Chem. Soc.,* **2001**, *123*, 1613.
[2] S. Yamazaki, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 2129.

キーワード：クロム酸、過ヨウ素酸、酸化反応、ジアルキルビピリジン、ビピリジンジカルボン酸

Chromium Oxide-Catalyzed Oxidation of Dimethyl- and Diethyl-2,2'-bipyridines

Shigekazu YAMAZAKI and Yoshiyuki YOKOYAMA

Chromium (VI) oxide-catalyzed oxidation of 4,4’-dimethyl-2,2’-bipyridine and 4,4’-diethyl-2,2’-bipyridine with periodic acid as the terminal oxidant in sulfuric acid has been found to afford 4,4’-dicarboxy-2,2’-bipyridine in over 90% yield. Under the similar conditions, 4,4’,4’’-tricarboxy-2,2’:6’,2’’-terpyridine was obtained from 4,4’,4’’-triethyl-2,2’:6’,2’’-terpyridine in higher yield than that of stoichiometric potassium dichromate oxidation.

軟磁性材料と異種金属材料のファイバーレーザ溶接技術の開発

加工技術課　冨田正吾　清水孝晃　氷見清和　柿内茂樹
(株)VIC インターナショナル　加納竹志　菅沼正秦　明圓芳樹

1. 緒言

本研究では、放射光施設及び高エネルギー加速器に使われる電磁石ユニットの小型化・製造コスト低減を目標に提案された新型電磁石ユニットの製作を実現のために、これまで溶接が困難と考えられていた軟磁性材料（Fe-Co 合金　俗称：パーメンジュール）の溶接施工方法およびパーメンジュールと純鉄やステンレス鋼の異種金属溶接施工方法を開発することを目的としている。そこで、母材に対して熱影響による磁気特性や材質の劣化や寸法精度の低減を防ぐ観点からファイバーレーザによる精密溶接技術の開発を行った。実験では、パーメンジュールのレーザ溶接性およびパーメンジュールと SUS304 ステンレス鋼の異種金属溶接方法の検討および電磁石ユニットモデルの試作を行った。

2. 使用材料および実験方法

使用した材料は、パーメンジュール(Fe-49Co-2V)合金およびオーステナイト系ステンレス鋼(SUS304)の板材料(板厚 3mm)を用いた。溶接にはファイバーレーザ加工機(IPG 社製、連続発振型、最大出力 5000W の設備を用いた。溶接条件は、レーザ出力を 1000～2500W、溶接速度を 1000～2500mm/min の間で変化させた。そして、適正溶接条件による電磁石ユニットの試作を行い、その性能を評価した。

3. 実験結果

パーメンジュールと SUS304 および SUS316 の異種金属接合についてレーザ溶接性の評価と最適溶接施工条件を検討した。パーメンジュールとのいずれの組み合わせにおいても、割れ等の結果が発生せず、溶接が可能な条件を見出した。実際の施工では、各材料の組み合わせでの突合せ溶接継手やすみ肉溶接継手が想定されていることからそれぞれの継手形状での溶接試験を行った結果、良好な溶接部が得られる施工条件を見出した。Fig.1 に突合せ溶接およびすみ肉溶接における溶接部組織を示す。パーメンジュールの SUS316 による成分希釈を抑制するため、オフセット溶接による継手作成とした。いずれの継手においても健全な継手が形成できた。これらの結果を基に作製した試作電磁石ユニットの外観を Fig.2 に示す。ユニットは、本部材が 4 個で 1 対として使用され、外観は筒状形状であり、中心部がパーメンジュールでその周囲がステンレス鋼である。溶接部は、2 か所あり、いずれも円周溶接で、すみ肉溶接と突合せ溶接の組み合わせである。リークテスト結果より真空漏れもなく良好な継手が作製できた。また、溶接部の飽和磁束密度は、異材溶接では減少するが、その領域は狭いためユニット全体への影響は小さいとの評価が得られた。

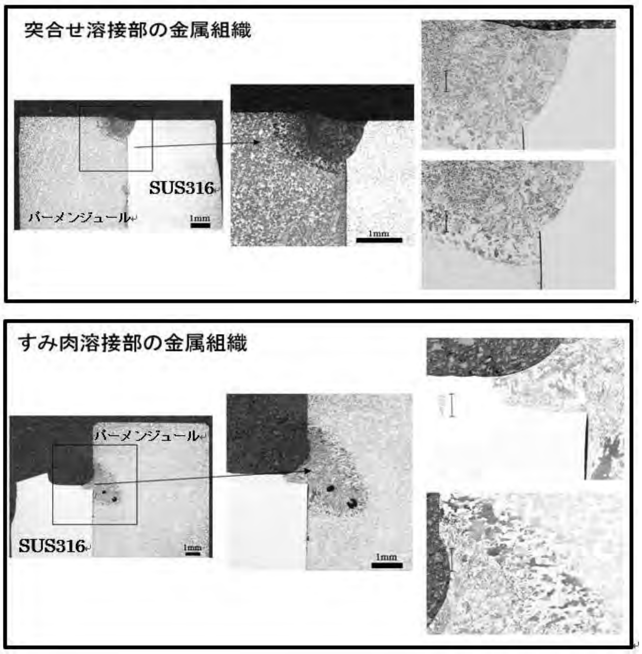


Fig.1 Microstructures of laser welded joint with electromagnet model unit.

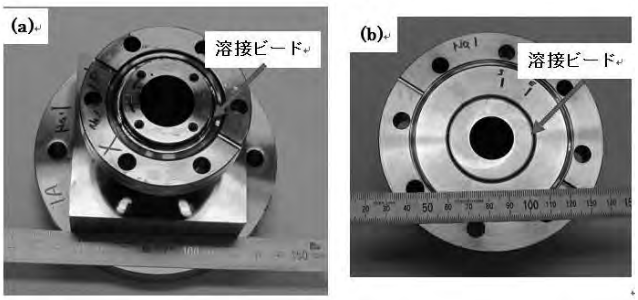


Fig.2 Appearance of the welded part of electromagnet model unit.

医療用バイオチップの商品化に関する研究

加工技術課　小幡勤　評価技術課 奈須野雅明

北陸電気工業株式会社　小森一哉　数井雅之　小川明夫

1. 緒言

近年注目される再生医療や抗体医療において用いられるツールを、微細加工性や機能性に優れるシリコンを利用しようという試みが始まっている。実際にユーザーとなる医療現場で用いられている機器との親和性から考慮すると、バイオチップ上での蛍光標識を用いた観察が主流になると思われる。本研究では、バイオチップ上で蛍光観察する上で、チップに必要な条件を検討した。

2. 実験方法

2.1 検討課題

サンプルは一般的に微細加工で用いられるシリコン基板とした。本研究ではシリコン基板に様々な機能性を付与する上で必要となる酸化膜を形成し、蛍光観察への酸化膜厚の影響を調査した。

2.2 評価方法

バイオチップによる実験は、主に蛍光顕微鏡にて行われると想定する。よって観察はチップに励起光を照射することにより、チップ上に存在する蛍光標識を光らせることによって行われる。

顕微鏡より出射された励起光は、酸化膜表面で反射とともにチップ上の蛍光標識を光らせ、さらに酸化膜を透過し、シリコン表面で反射し再びレンズ方向に戻ってくる。また蛍光も同様に透過、反射し表面に戻る。これらの機構から多重反射が何らかの影響を及ぼすことが予想される。

以上から蛍光標識の蛍光波長においての酸化膜厚と反射率の関係を調査した。理論値は、空気-酸化膜表面及び酸化膜-シリコン基板の2つの界面における多重反射として求めた。また実測値は、ナノメトリクス社ナノスペックにて評価した。なお、蛍光標識はCy3付抗体とし、蛍光波長を570nmとして計算している。

異なる酸化膜厚のチップ上に蛍光標識を結合させ、緑色の励起光を照射し、蛍光をCCDで観察した。蛍光強度はCCD画像のグレースケールにより比較した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1は、酸化膜厚に対する反射率の理論値と実測値である。理論値と実測値は非常に良く一致しており、また膜厚に対して反射率が周期的に増減している。反射率は膜厚100nmと300nm付近で最も低く、200nmと400nm付近では最も高くなっている。

Fig.2は、酸化膜厚と蛍光強度の関係を表している。この結果から、蛍光強度は100nm、300nm付近で最大となり、200nm及び400nm付近では最小となっている。

以上の結果から、本バイオチップ上での観察において、酸化膜厚が重要なパラメータであることがわかる。反射率が低い膜厚では蛍光観察におけるシグナルが最大となり、逆に反射率の高い膜厚ではそのシグナルが最小となる。非常に繊細な観察を要求されるような事例では、そこにあるシグナルの可視の違いに影響を受けるため、蛍光波長に対して酸化膜厚を慎重に選択する必要がある。

また先端医療での観察においては複数の蛍光標識を使った観察も行われる。よって、本結果を踏まえ反射率の低い領域は、できるだけ波長に対して広くなくてはならない。Fig.3は膜厚100nmでの反射率の波長分布である。この膜厚においては、複数の蛍光標識でも観察可能であると推測される。また300nmでは反射率が波長変化に対して振動するため、上記に適していない。

4. 結言

多重反射構造における蛍光観察について、バイオチップに必要な条件を検討した。反射率と蛍光強度には相関があり、チップの最適化が可能であることを示した。

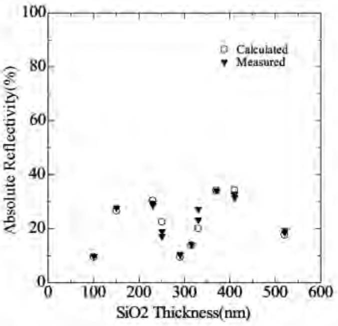


Fig.1 SiO_2 Thickness VS Reflectivity

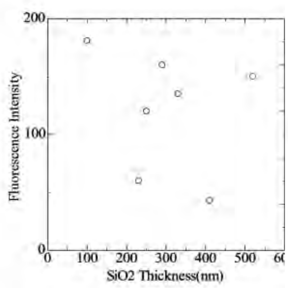


Fig.2 SiO_2 Thickness VS Fluorescence intensity

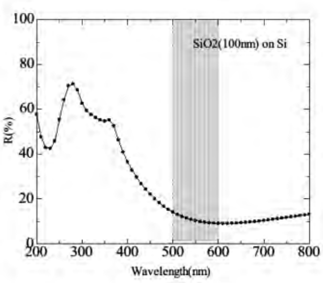


Fig.3 Wave length VS Reflectivity

バイオマスナノファイバーの応用製品および新規ナノファイバーの開発

材料技術課　寺田堂彦　　評価技術課　岩坪 聡　　中央研究所　鳥山素弘
ものづくり研究開発センター　近藤兼司　村山誠悟
株式会社スギノマシン　杉野　岳　森本裕輝　小倉孝太

1. 緒言

CO_2 排出量やエネルギー消費量を抑制し、安定した循環型社会の実現を目指すためには、非石油由来の生物材料の有効利用は必要不可欠である。また、化石資源の乏しい我国では、豊富な森林資源や水産資源の高付加価値化は、産業的、経済的観点からも切望されている。

株式会社スギノマシンでは、木材や蟹殻などの生物材料を解繊したナノファイバーを高機能性材料として利用する研究を進めている。一方で、PM2.5（φ2.5 μm）やアスベスト（φ0.02-0.35 μm）などの微小物質による健康被害が、社会的に懸念されているのも事実である。

そこで本研究では、バイオマスナノファイバーの化粧品、食品、医療材料としての適応可能性を検討することを目的として、非動物実験による眼刺激性試験代替法と皮膚一次刺激性試験代替法による安全性試験を実施した。

2. 実験方法

2.1 使用材料

セルロースナノファイバー（BiNFi-s cellulose AFo-10002,WFo-10002, BiNFi-s CMC TFo-10002）およびキチンナノファイバー（BiNFi-s chitin SFo-20002）キトサンナノファイバー（BiNFi-s chitosan EFo-08002）はスギノマシン社製を使用した。

Table1 Result of eye irritation test.

		Cell viability (%)	Class
BiNFi-s cellulose	AFo-10002	110.1	Nonirritating
BiNFi-s cellulose	WFo-10002	111.4	Nonirritating
BiNFi-s CMC	TFo-10002	120.8	Nonirritating
BiNFi-s chitin	SFo-20002	107.4	Nonirritating
BiNFi-s chitosan	EFo-08002	104.7	Nonirritating
Negative control	distilled water	100.0	–
Positive control	methyl acetate	41.5	Irritating

Table 2 Result of primary skin irritation test.

		Cell viability (%)	Class
BiNFi-s cellulose	AFo-10002	104.2	Nonirritating
BiNFi-s cellulose	WFo-10002	101.3	Nonirritating
BiNFi-s CMC	TFo-10002	99.9	Nonirritating
BiNFi-s chitin	SFo-20002	102.7	Nonirritating
BiNFi-s chitosan	EFo-08002	92.4	Nonirritating
Negative control	PBS	100.0	–
Positive control	5% SDS	2.0	Irritating

Fig. 1 Trial manufactures of cosmetics including the biomass nanofiber as an additive.

3. 実験結果および考察

眼刺激性試験代替法および皮膚一次刺激性試験代替法の結果を表 1、2 に示す。細胞生存率を指標としたこれらの代替法では、いずれの材料も無刺激性であるとの結果を得た。昨今では、EU を中心として、新規化粧品原料や製品の安全性評価のために、実験動物を用いることは認められていない。昨年実施した実験動物による安全性試験に引き続き、今回の代替法による試験でもバイオマスナノファイバーの安全性を示せたことは、商品化および応用分野拡大のためには非常に有意義な結果であるといえる。

生体に対して安全性が確認されたバイオマスナノファイバー（BiNFi-s）を添加した化粧品基材の試作を行い、社内での簡易的な感応性アンケートを実施した結果、いずれも良好な結果を得た（Fig.1）。

4. 結言

バイオマスナノファイバーの用途拡大を目的として、安全性試験を実施した結果、眼および皮膚に対して無刺激性であることが確認された。

特殊メディアブラスト加工とナノ化滑択剤による表面改質した打錠杵の開発

加工技術課　川堰宣隆，清水孝晃　　評価技術課　岩坪聡
（株）ビー・エム・プロダクツ　黒川正博

1. はじめに

医薬品や健康食品などの製剤を製造する際，打錠条件によって，スティッキングが生じる問題がある．

本研究では，現在多く使用されているクロムメッキや窒化クロムコーティングを施した杵を対象にステッキングを改善するため，打錠杵の打錠面に特殊メディアブラスト加工により微細な凹凸形状を作製した．本報では，最適な凹凸の作製条件について検討するとともに，それを用いた打錠試験を行い，その有用性について検討した．

2. 特殊メディアブラスト加工

杵に使用する材料に対して膜厚，膜材種，メディア径等を変化させて特殊メディアブラスト加工を行い，その条件が加工形状に及ぼす影響について検討した．図 1(a)と(b)は，異なる条件で CrN コーティングした試料の SEM 観察像である．コーティング条件によってコーティング前の切削痕の残留度合いやピンポール，ドロップレットの生成状況に差が生じた．同図(c)と(d)は，異なる条件で特殊メディアブラスト加工した表面の SEM 観察像である．特殊メディアブラスト加工によりコーティング面全面が加工され，表面は梨地状となった．加工条件によって，加工痕の大きさやバリ状の突起の生成具合に差が生じた．バリ状の突起の生成具合は，耐ステッキング性に影響を及ぼす．条件を最適化することでバリ状の突起は生成されにくくなり，粗さの小さな表面を形成することが可能であった．

3. 打錠試験による評価

特殊メディアブラスト加工を行った打錠杵を用いて，ステッキングが発生する製剤の打錠試験を行った．図 2 は，各種メディアブラスト加工を行った杵の打錠試験後の先端である．メディアブラスト加工後の表面性状，コーティング材種や膜厚によって耐スティッキング性が変化した．同図(a)や(b)の条件では，スティッキングが発生し，効果が見られなかった．作製条件の最適化によって，同図(c)の条件ではスティッキングの発生が抑制された．すなわち，本手法を適用し，表面形状の最適化によって，耐ステッキング性の改善が可能なことがわかった．

4.　おわりに

本研究では，特殊メディアブラスト加工を利用した打錠杵の耐ステッキング性の改善について検討した．その結果，コーティング条件および凹凸の作製条件等を最適化することで，耐ステッキング性を改善することが可能であった．

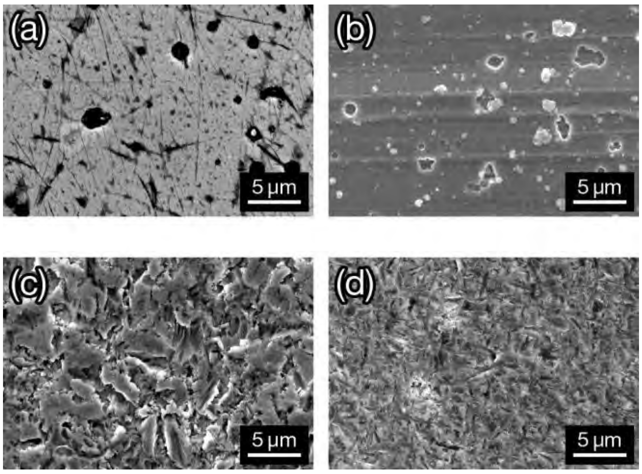


Fig. 1　SEM image of treated surface using micro blasting method. (a) and (b) Nontreated CrN coating prepared at different coating conditions. (c) and (d) Treated surface prepared at different blasting conditions.

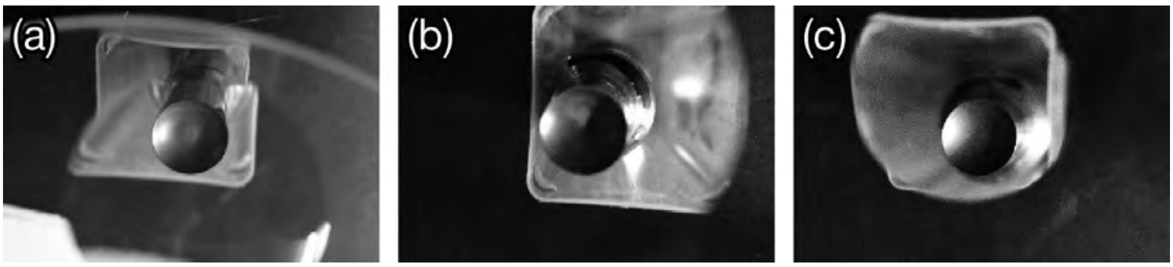


Fig. 2　View of tablet compression pestle after compression experiment with various experimental conditions.

ビル用マルチエアコン配管継手の開発

加工技術課　清水孝晃　冨田正吾※

㈱リケン CKJV　高橋宏幸　大橋一善

１．諸言

ビル用マルチエアコンにおいては、近年、温室効果が小さい新冷媒が普及している。新冷媒は、以前の冷媒に比べて使用圧力が 4MPa 程度と高いため新冷媒を使った配管で使用する継手には、高い耐圧性能と気密性能が必要となる。従来の冷暖房設備に使用されていたメカニカル式継手は、微量の冷媒漏れが発生していたが、新冷媒は可燃性であり微量の漏れでも許されないことや、長期的に高いエネルギー効率を維持するために、全く漏れないメカニカル式継手の開発が求められている。

開発した継手は、4MPa 対応とするためメタルタッチ方式の継手であり接続管に適切な負荷を加え、長期的に安定した気密性能や引き抜き阻止力を維持できる構造を開発する必要があり、接続部において、どのような力が発生しどのように経年劣化していくのか予測するデータを得るための研究を実施した。

２．実験方法

2-1.強度試験

管を継手により接続し管を引張り最大荷重を測定した。また、継手で接続された管に 1MPa の圧力で空気を封印し支点間距離 500mm で 3 点曲げ試験を行い漏れ発生時の曲げモーメントを測定した。

2-2.封止部のひずみ測定

長期使用時の気密性能評価のため経年変化の再現を温度サイクルで加速度的に代替することとした。気密性能の評価は継手の封止部のひずみ測定により行った。封止部の管内側にひずみゲージを軸方向と接線方向に貼り、それを恒温槽内で 130℃→-45℃→20℃と温度を変化させひずみの変化を測定した。

2-3.気密試験

継手で接続した管に N_2 ガスを 4.3MPa 封入し、それを恒温槽に入れ-45℃⇔130℃の温度サイクルを 100 サイクル実施し、ガスの漏れ有無を調べた。

３．実験結果

3-1.強度試験

試験結果を表 1 に示す。いずれのサイズも他社製品と同等以上の結果であり耐抜け性や曲げ時の気密性に問題は無いと言える。

表１　強度試験結果

サイズ	引張試験	曲げ試験
	最大荷重(kN)	漏れ時のﾓｰﾒﾝﾄ(Nm)
9.52	4.4	10
22.22	17	131
38.10	37	314

3-2. 封止部のひずみ測定

図 1 に温度サイクル初期のひずみの推移を示す。温度変化に応じたひずみの推移を示しており、温度補償の適切なひずみゲージが選択されていたことがわかる。評価は 1 サイクル終了時(20℃に戻る)のひずみ値で行ったが、サイクルが進むに従いひずみが増大する傾向にあったが、その幅は-77~112με であり、高温時や低温時に比べ小さく安定していると言える。これは封止部が繰り返し外力を受けても変化することがなく気密性能にも変化がないことを示し、長期使用においても性能の劣化が非常に小さいと評価できる。

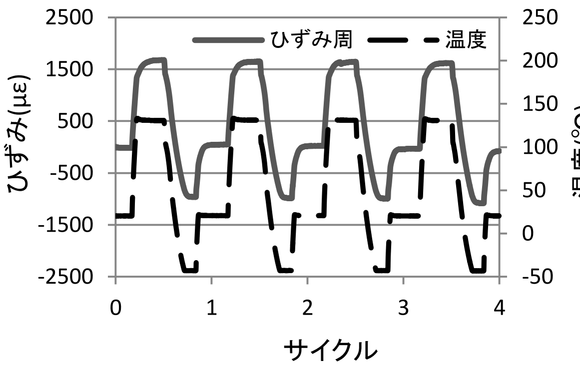


図１　温度サイクルによるひずみの変化

3-3. 気密試験

温度サイクル実施前と実施後の管内の圧力を比較したが、表 1 に記すいずれのサイズにおいても圧力変化は確認できず漏れは無いと判断できる。

４．結言

本研究では、機械試験により引き抜き阻止力を、経年変化を温度サイクルで加速的に代替し封止部のひずみに変化がなく封入した気体の漏れがないことから気密性が保たれることを確認した。

※現　企画管理部長

脆弱化合物層の高精度・高能率レーザクリーニングにおける ファイバレーザの基本照射特性の把握

加工技術課　清水孝晃　山岸英樹　柿内茂樹　氷見清和　冨田正吾※
(株)北熱　蟹瀬浩一　針山典篤　山口絵美　政　誠一

1. 緒言

各種鋼材へのプラズマ窒化処理においては拡散浸透層（窒化層）の表面には窒素の過剰な拡散による脆弱な化合物層が形成される。窒化層が浅い場合は、脆弱化合物層は極薄いが、窒化層が深くなると脆弱化合物層も厚く生成される。この場合は、塩素系薬剤による溶解後に研削による除去が行われるが、廃水処理設備に加え、三次元形状に合わせた専用研削盤が必要で加工中に大量の粉塵が発生するなどの課題が指摘されている。本研究では、高速スキャン機能を有する小出力ファイバレーザ装置を用いたレーザクリーニング技術の開発に取り組み、表面除去加工におけるレーザパラメーターの影響について検討した。

2. 使用材料および実験方法

使用材料は、クロムモリブデン鋼（SCM440）である。ファイバーレーザは、IPG 社製の最大平均出力 50W、レーザ周波数 50～200kHz でスキャン周波数が最大 300Hz の加工機(Fig.1)を用いた。レーザ条件は、出力、レーザ周波数、スキャン周波数、移動速度を変化させて、照射後の表面状態、あらさ、表面分析などを行った。

Fig.1　Appearance of fiber laser machine.

3. 実験結果

Fig.2 に長時間窒化による窒化層断面の例を示す。厚さ 400μm の窒化層の最表面に 15μm 程度の化合物層が形成されていた。Fig.3 にレーザ照射後の表面外観、形態および断面曲線を示す。断面曲線からレーザ照射部は、一部表層の脆弱化合物層が十数 μm 程度除去されているが、除去深さが一定でなく、除去物質の堆積などにより表面が盛り上がるなど、あらさが増加する傾向を示した。

Fig.4 にレーザ照射後の表面を示す。表面溶融の痕跡と見られるポーラスな表面形態となっていた。

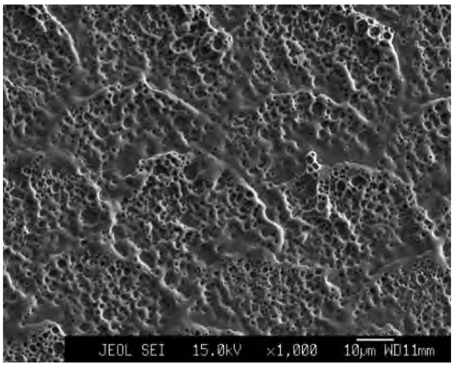


Fig.4　Surface appearance of nitride layer by laser irradiation.

本研究では、レーザ照射により窒化層表面の脆弱層を除去できることを明らかにしたが、照射後の表面あらさなど表面性状の品質確保などの課題があり、今後さらに検討する必要があることが分かった。

【謝辞】本研究の遂行にあたり、(株)IHI 検査計測の実験協力を得た。ここに記して謝意を表す。

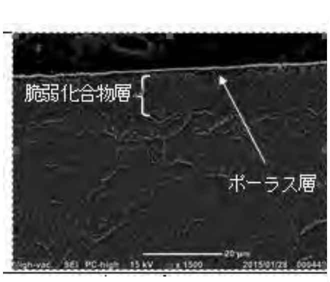


Fig.2　Brittle compound layer in nitride layer

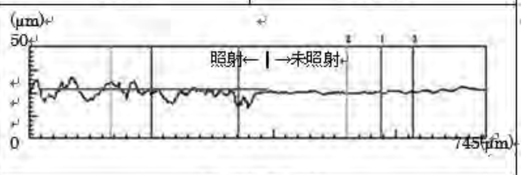
レーザ照射条件	レーザ強度	レーザ周波数	平均出力
	0.40mJ	125kHz	100%
 照射←｜→未照射			
a) 2D画像	b) 3D画像	c) 断面曲線	

Fig.3　Surfase appearance and profile of laser irradiated specimen.

※現　企画管理部長

自動手洗い機による手指衛生管理システムの開発

評価技術課　岩坪　聡　塚本　吉俊　佐々木 克浩
株式会社FASSE 高橋 浩二　六田 直人　林 敦宏　加門 宏希

1. はじめに

手指衛生は、WHO（国際保健機関）のガイドライン等に基づき、ハンドソープでの手洗いを 30 秒間、続いて消毒アルコールの塗布を行うことが推奨されているが、個人毎の洗い方によりその効果は異なっている。つまり手洗いの基準は存在するが、人によっては必ずしも遵守されておらず手指衛生が不十分になる場合がある。これが、食中毒や院内感染を引き起こす原因になっている。そのため、各個人に対するその管理システムが求められている。一方、病院や、食品工場など事業所では、その頻度も多く、手肌のあれの問題と、使用薬剤の減少も求められている。

そこで、本研究では、手肌にやさしく殺菌能力に優れた洗浄液を用いた自動手洗い機の開発と、その装置による手指衛生管理システムの構成要素を開発した。

２. 実験方法及び結果

2.1　手洗い機を利用した殺菌

希塩酸を電気分解することで発生する次亜塩素酸を含む微酸性電解水を消毒液とした手洗いについて、(a)噴射型自動手洗い機による洗浄、(b)桶洗、(c)市販ユニットの比較実験を行った。作製した電解水の抗菌性は、大腸菌の菌数変化試験にて確認した。その結果、塩素濃度 22ppm、pH5.6 で 10^{8} 個/ml の菌数が１以下になることが確認できた。この液を使用し、手洗いの前後に ATP 検査法により、手に付着している菌数の変化を求めた。その結果、完全に殺菌するには多くの電解水が必要になることが分かった。

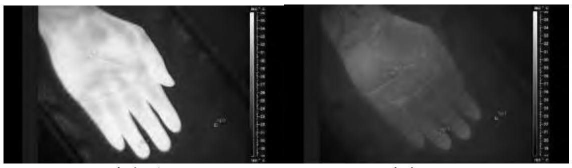
(a)自動手洗い機の外観

(b) 初期両手　　　(c) 後半片手

図1　洗浄液噴射型の手洗い機とシンク内の消毒液噴射の状態

2.2　手洗い管理機能の設計

管理機能付き手洗い装置の設計を行った。図１に開発した洗浄液噴射型の手洗い機を示す。この装置では噴射により、手が見えなくなるほど濃い霧が発生する。この状態で手洗いを管理するためには、霧噴射中の手の位置や動きをセンシングする必要がある。つまり、濃い霧中で手の位置の検出が必要になる。そこで、手から放射されている赤外線が、霧中で計測できるかを熱画像で調べた。図２に霧中の熱画像装置による手のイメージを示す。噴射された霧によって、透過する赤外線がかなり減少することが分かった。この状態でも、感知できるセンサーを作製した。それを用いて手の動きが検出できることが分かった。



(a) 噴射無し　　　(b) 噴射あり

図2　赤外線熱画像による霧中の手からの赤外線透過変化

次に、これを応用したシステムの設計を行った。RFID タグによる個人の識別管理を行うためのシステム設計を行った。その後、単純な時間管理の管理システムのシステム回路の設計と試作を行った。ここで、アンテナから数十 cm の範囲のタグを検知する必要があること、複数の人が並んでも、問題ないようなシステムとするためのセンサーやアンテナの選定を行い、試作機を作製し、その動作確認を行った。また、イーサーネットワークに対応したシステムとした。図３に、RFID タグとアンテナ等のシステムの外観を示す。このシステムで、各個人の手洗いの時間管理できることを確認した。

(a) タグ　　　(b) アンテナ

図3　タグによる管理装置部分

３. まとめ

自動手洗い機管理システムに必要な消毒液、センサーと個人識別管理部を開発した。今後、これらをまとめた装置を試作し、各種パラメータの最適化を行い、手指衛生管理システムを開発して行く。

メタルウエハーの高精度めっき仕上げによる LED 基板の高度化技術の開発

加工技術課　柿内茂樹, 冨田正吾*1 ものづくり研究開発センター　山岸英樹

株式会社　高松メッキ　木下文夫, 田中勇, 黒田泰雄, 宮本真吾, 能登谷久公

1. 緒言

LED 照明は従来の白熱灯と比較して、省電力・長寿命であり、広く用いられている。一方、LED 素子を高出力で用いる場合は、相応の発熱を伴うものと推定される。これによりLED素子を取り巻く樹脂には劣化が生じるため、小型基板には高い放熱性と高温強度を有する素材が求められている。

そこで本研究は、高温材料として知られている、モリブデン (Mo)板に対して、Ni めっきを施したメタルウエハーを作製することを目的とした。本分担研究では、種々の熱処理を施した Mo 板と Ni めっきの密着性に及ぼす加熱条件の影響について検討した。

2. 実験方法および結果

供試材料として、Mo 板材を用いた。めっきとしては所定の前処理を行った後、Cu めっきを施し、表面層として Ni めっきを行ったものである。なお熱処理の影響については、前処理後、真空ガス置換炉で所定の温度で一定時間の熱処理を実施したものに Cu めっきを行い、最表層として Ni めっきを施した。

Fig. 1(a) に非熱処理試料と、Fig.1 (b) 熱処理した試料の外観を示す。これらは、いずれの試料もその断面を調べるため、カッターで切断したものである。(a)の非熱処理材では、切断部の端部においてめっきの剥離が顕著であった。一方、Fig. 1(b)の熱処理材では めっきの剥離は概ね認められなかった。

Fig. 2 に非熱処理材断面の SEM 像を示す。最表面には 4 μm の Ni めっきが、その下部には約 20 μm の Cu めっきが形成されていた。また、この場合、Cu めっきと Mo 素材の間には一部亀裂の発生が見られた。このことから、Mo 表面への Cu めっきの工程中ですでに剥離を生じたものと考えられ、非熱処理材における Mo-Cu めっき間の密着性は小さいものと考えられた。

Fig. 3 に熱処理材断面の SEM 像を示す。最表面には 4 μm の Ni めっきが、その下部には約 10 μm の Cu めっきが形成されており、Fig. 2 で示したような剥離は認められず、良好なめっき材料が作製できた。

熱処理材において熱処理温度の影響は大きい。これは、ガス置換炉であっても、所定の温度を超えると Mo の表面の酸化が進行するためであると考えられる。よって今後、実用化観点から真空ガス置換炉の大型化を行う場合には、炉内温度の均一性を保つような設計が求められる。

なお、本研究の一部は、(一財)北陸産業活性化センターの R&D 推進・研究助成金により行われたものである。

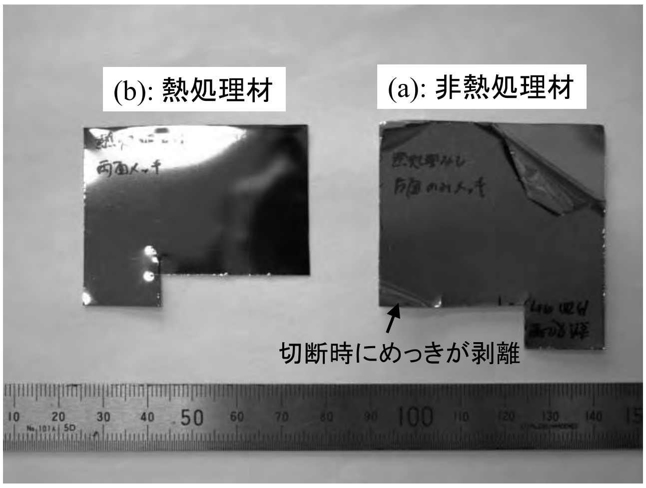


Fig. 1　Appearances of plating film of non-anneal and annealed plating with the Mo sheets.

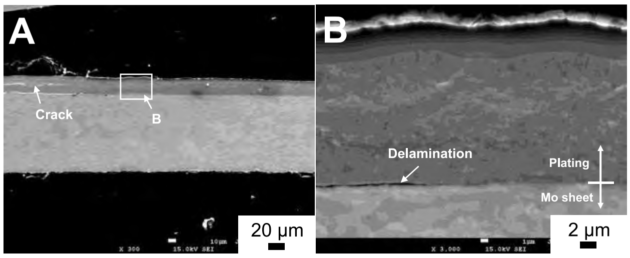


Fig. 2　Cross-sectional observations of non-anneal plating on the Mo sheet.

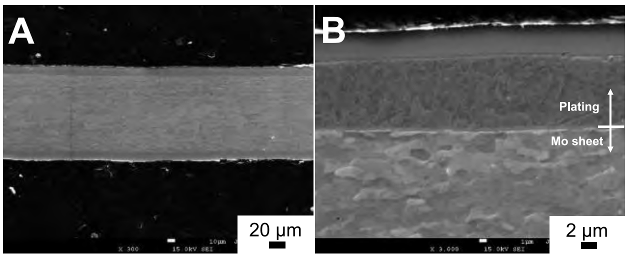


Fig. 3　Cross-sectional observations of annealed plating with the Mo sheet.

*1 現　企画管理部

スイッチング電源の雑音電界強度シミュレーションに関する研究

評価技術課　佐々木克浩，塚本吉俊，宮田直幸，岩坪聡

コーセル株式会社　白石信行，金田淳也，野口拡

1. 緒言

スイッチング電源 (以後 SW 電源) のノイズ対策は、経験や測定値からの推測に基づく試行錯誤により行っているのが現状である。設計段階において電磁ノイズを予測できれば、試作回数の低減による開発期間の短縮などが期待できるが、設計段階でのシミュレーション技術は確立されていない。この要因として、製品全体をモデル化すると複雑で解析規模が大きくなることがあげられる。

本研究では、SW 電源のノイズの主要因を考慮した要素ごとのモデルを検討することで、ノイズやモデリングに関する知見を蓄積し、電界強度のシミュレーションの実現を目指す。本稿では、主要な放射源を考慮した要素モデルのひとつに関して検討した結果を報告する。

2. モデル

SW 電源から放射される電磁ノイズを測定する様子を図 1 に示す。アルミ板上に SW 電源を設置し、出力部に負荷を入力部に電源ケーブルを接続する。電源ケーブルは、構成要素の中で導体の寸法が一番長いため、主要な放射源のひとつになり得る。このため、電源ケーブルからの放射を解析可能なモデルを検討することにした。SW 電源に用いる電源ケーブルは、商用電源の電流が流れる L および N の線に加えてアルミ板に接続される FG の線により構成される。各線に流れる電流の中で主要なノイズ成分を検討するため、SW 電源の入力部にフェライトコアを挿入し、クランプする線を複数変えて 10m遠方の電界強度を測定した。検討の結果、主に L&N&FG 同相と L&N 同相の電流が放射に寄与しており、特に前者の影響が高いと考えられた。このため、L&N&FG を同相で流れる電流による放射を考慮した図 2 に示すモデルを構築した。導線を軸とした 10m遠方の円周上における電界強度を解析 (ムラタソフトウェア社製 FEMTET を利用) し、その最大値を求めた。また解析結果を検証するため、信号発生器（出力インピーダンス：公称値 50Ω）を内蔵した金属箱をアルミ板上に設置して一定電力でケーブルを給電し、10m法電波暗室で電界強度を測定した。

3. 解析および実験結果

垂直偏波の電界強度の解析および実験結果を図 3 に示す。各結果のスペクトルは同様の傾向を示しており、SW 電源で問題となることが多い 300MHz 以下の周波数帯において、実測値との差±8dB 以内で電界強度を解析できた。

4. 結言

電源ケーブルからの放射における主要なノイズのモードを考慮した簡易解析モデルを構築した。本モデルと回路解析との組み合わせによる電界強度の解析や、負荷側のモデルの検討が今後の課題である。

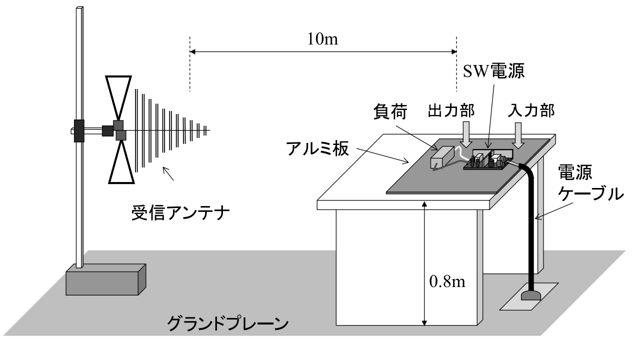


図 1 SW 電源の放射ノイズ測定の様子

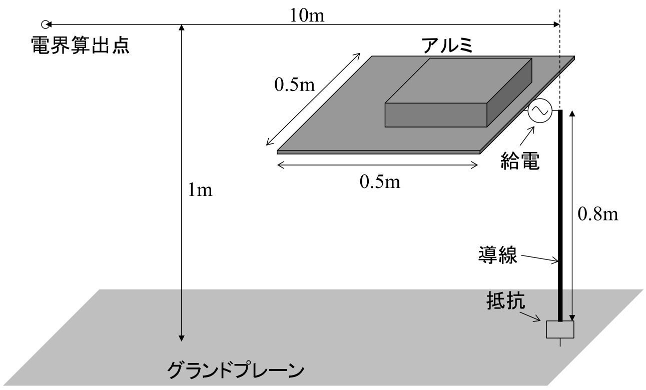


図 2 解析モデル

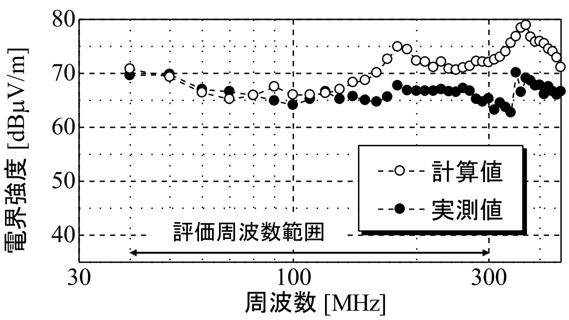


図 3 10m 遠方の電界強度の解析および実測結果

マイクロレンズアレイ素子加工技術の開発

加工技術課　川堰宣隆　（株）日本カーバイド工業　雨宮圭司，小善貢

1. はじめに

近年，光学分野において，マイクロレンズアレイ素子の加工技術が要求されている．その金型の作製には，主にマイクロエンドミル加工が用いられるものの，加工時間の点で課題がある．

本研究では超精密切削加工機のピエゾ素子を利用して，アスペクト比の低いマイクロレンズアレイ素子を高速で加工するための技術について検討した．

2. 加工方法

図 1 は，加工装置である．実験では，超精密切削加工機（ファナック（株）製　ROBONANO α-0*i*B）を使用した．シャトルユニット先端に取り付けられたピエゾ素子を利用して，水平軸移動中に切込みを任意に制御することで，レンズ形状の加工を行った. 水平方向の移動には，加工精度の点からシャトルユニットではなく，機械本体軸を用いた．

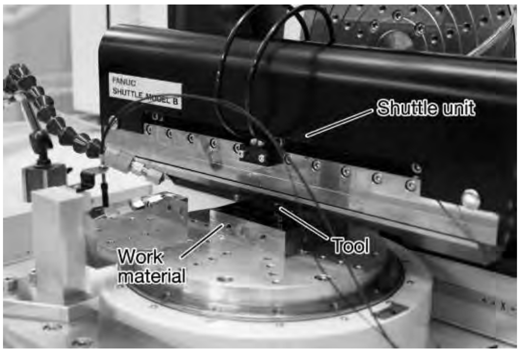


Fig. 1　Experimental setup for micro-lens array fabrication using ultra-precision cutting machine with shuttle unit.

3. 実験結果

図 2 は，ピエゾの制御条件を変化させて加工した時の，垂直走査型低コヒーレンス干渉法によるマイクロレンズ形状の観察像である．マイクロレンズ 1 個の形状は送り方向は工具径路，送りと垂直な方向では，工具形状によって決定される．工具経路が最適ではない場合，同図(a)に示すようにマイクロレンズは楕円形となる．工具経路を最適化することで，同図(b)に示すように円形状のマイクロレンズ形状を加工することが可能であった．

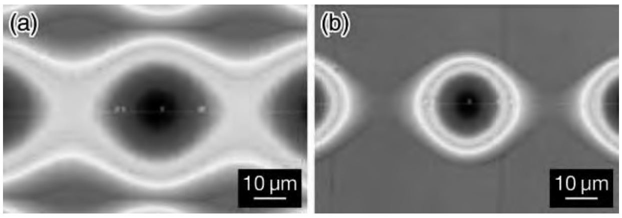


Fig. 2　Single lens patterns fabricated by different machining conditions.

図 3 は，図 2 の結果を基に，マイクロレンズアレイ形状を加工したときの観察像である．加工条件および加工経路を最適化することで，各マイクロレンズ形状のバラツキの少ない，マイクロレンズアレイの作製が可能であった．**図 4** は，加工前後のダイヤモンド工具すくい面の形状である．加工後には約 50 nm のクレータ摩耗が生じるものの，切れ刃は形状を維持しており，加工に影響は見られなかった．

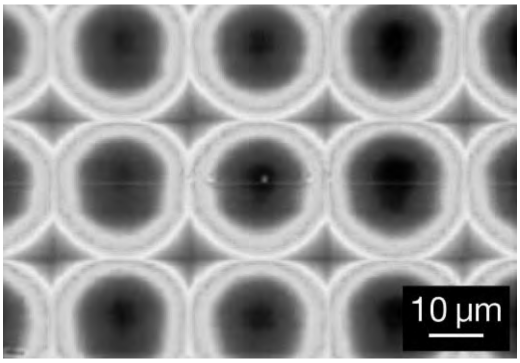


Fig. 3　Lens array pattern fabricated by ultra-precision machining.

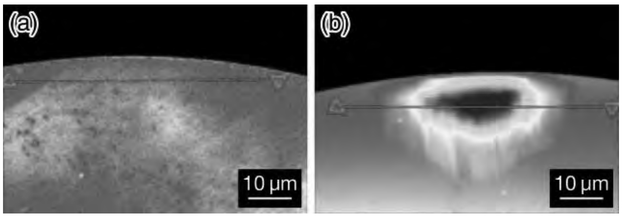


Fig. 4　Rake face of diamond tool (a) before, and (b) after machining a lens array pattern.

4. おわりに

本研究では超精密切削加工機のピエゾ素子を利用した，アスペクト比の低いマイクロレンズアレイ素子を高速で加工するための技術について検討した。これより，加工条件および工具経路を最適化することで，形状のバラツキの少ないマイクロレンズアレイ形状の作製が可能であった．

Ⅲ　生活工学研究所

シニアの健康・快適な衣生活を支援するための被服衛生学的研究
—人体表面の圧縮柔らかさにおける加齢変化（２）—

製品科学課　中橋美幸　京都女子大学　諸岡晴美

1. 緒言

加齢に伴い真皮のコラーゲン線維やエラスチン線維が減少したり、変性したりすることにより皮膚の弾力性が衰え、圧縮柔らかさが増大する。そのため、女性用ファンデーションなどの弾性衣料の着用により身体形状や寸法が大きく変化し、審美性が低下する場合が多くみられる。

そこで本研究では、美しいバックシルエットを形成するブラジャー等を設計するための基礎資料を得るために、背部における人体表面の圧縮変形量と加齢変化との関係を検討した。

2. 実験方法

被験者は 30 歳～61 歳までの成人女性 21 名とした。まず、被験者が日常的に着用しているブラジャーのバックパネル部分の衣服圧を３箇所測定した。次に、携帯型圧縮試験機 HFT-03C（カトーテック㈱製）を使用し、図１に示すとおり、左後腋点から下方のウエストライン（WL）まで（①，②，…⑦，⑧)、また、左後腋点から右方の背中心側へ（①，⑨，⑰，㉕)、それぞれ 3cm 間隔に印をつけて人体表面の圧縮変形量を 10gf、20gf、30gf 荷重下において測定を行った（図 1)。測定条件は、昨年度と同様に、センサーヘッドを 10mm φ 、圧縮スピードを 1.0mm/s、圧縮最大荷重を 30gf とした。

3. 結果および考察

図 2 にバックパネルの上部、中央部、下部の衣服圧（被験者平均）を示す。どの被験者においても、バックパネル中央部の衣服圧が最も低く、上部および下部のテープ部分で衣服圧が高く、年齢による明確な差はみられなかった。

また、得られた圧縮変形曲線から（図 3)、バックパネル部分に相当する人体表面（①，②，③，⑨，⑩，⑪，⑰，⑱，⑲の計 6 点）の 30gf 荷重下での圧縮変形量（ε 30）を算出し、それらの値と被験者の年齢、体型との関係について分析を行った。その結果、加齢するにつれて人体表面の圧縮変形量が大きくなり、その回復性は低くなることがわかった。このことが、女性用ファンデーション等の着用によるバックシルエットの審美性に大きく影響を及ぼすことが推察された。

終わりに、本研究は科学研究費補助金（基盤研究（A)・課題番号：25242011）の助成を受けた。ここに記して謝意を示す。

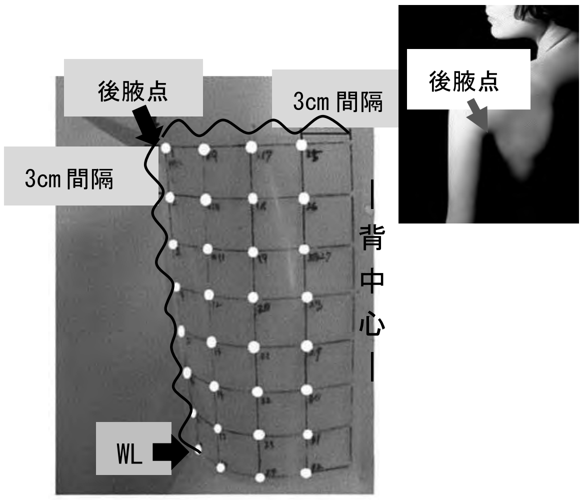


図１　圧縮特性測定部位

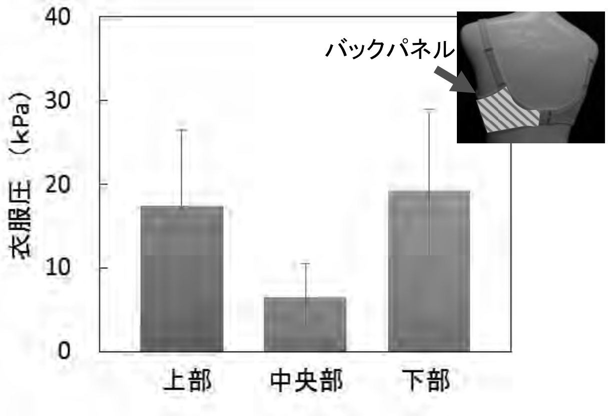


図２　ブラジャーのバックパネル部分の衣服圧（被験者平均）

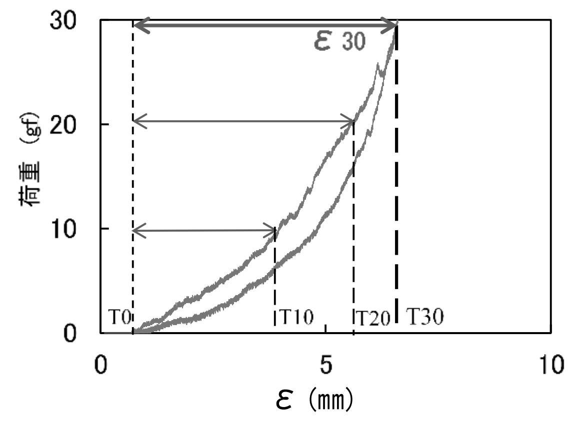


図３　圧縮変形曲線の一例

発汗サーマルマネキンによる衣服内水分移動に関する研究

生産システム課　和田猛、野尻智弘　　　製品科学課　中橋美幸

1.　諸言

発汗サーマルマネキンを用いて衣服の評価を行う最大の理由の一つとして挙げられるのは、いつでも同じ発汗状態をシミュレーションできる点である。

ヒトによる着用実験では、被験者の個人差や健康状態、季節変動、心理的要因等々により、衣服評価の結果に大きなバラツキが発生する。これらの理由から、発汗サーマルマネキンでの客観的な衣服評価方法を確立させることが重要であると考える。

当該マネキンはヒトと違い、全身で合計141箇所の発汗孔しかない。だから、衣服内温湿度を測定する場合には、発汗孔と温湿度センサの位置関係がとても重要な要因となる。しかし、マネキン体表面に常に同じポジションで温湿度センサを取り付けることは困難である。更に、実験中に人工皮膚と共にセンサが位置ズレを生じる場合がある。また、複数枚の衣服を重ねて着用させた場合は、下層に取り付けた温湿度センサの位置確認も困難である。

そこで、本研究ではレーザ光線を利用し、その温湿度センサの位置決め、位置確認等を行う方法について実験を行い、その有用性について検討を行った。

次に被験者と発汗サーマルマネキンに同一の衣服を着用させ、各評価方法の長所・短所等の検討、両者の関連付けについて考察を行った。

2. 実験

2.1　レーザ光線によるセンサの位置決めについて

加工工場等で使用されるレーザ式マーキング装置を複数台使用し、発汗サーマルマネキンの体表面での温湿度センサの位置決めを行うため検討を行った。

使用したのは、STS(株)社製のクロスラインタイプの装置で、光源は635nmの赤色半導体レーザである。この装置を４台、恒温恒湿チャンバー内にパンチングボードパネルを立てて、位置が自由に変えられるようマグネットで固定することとした。(図1)

図 1　レーザ光線によるセンサの位置決め

レーザ式マーキング装置を使用することにより、衣服内温湿度センサの取付け位置の精度を上げることができ、測定中のセンサのズレを補正することも可能になった。しかし、当該マネキンが設置されている恒温恒湿チャンバーのスペースが狭いため、マネキン前面のセンサ位置決めはできるが、マネキン側面と背面には利用できない欠点がある。

しかし、衣服を複数枚重ね着しても、前面の発汗孔やセンサの位置の確認が行えるようになった。

図 2 温湿度センサの取付けと着装状態

2.2　発汗サーマルマネキンでの実験について

発汗サーマルマネキンは、京都電子工業㈱社製を使用した。全身を19部位に分割し、部位毎に温度や発汗量の制御が可能である。主な仕様は次のとおりである。

・身長：174cm、重量：48kg　　・材質：ＦＲＰ樹脂
・発汗量：20～1,000g/㎡h/部位　・発汗点数: 141 点
・人工皮膚: 全身ﾌｨｯﾄｽｰﾂ形態 (黒色)

㈱大西熱学製の恒温恒湿チャンバー OS-9FS型を使用し、温度: 30℃、湿度: 60%RHの環境設定とした。

発汗サーマルマネキンは表面温度を 33℃の定温度制御とし、発汗は胸部上部・下部、背部上部・下部の4部位とした。発汗量は100g/㎡ｈの一定量とした。

ただし､発汗吐水は間欠型で１回／min に固定されている。模擬汗として純水を使用した。衣服内の温湿度センサは、rotronic 社製の HC2-C05 型を使用し、人工皮膚とインナーウエア間に図２のとおり取付けた。

30℃、60%RHの環境でドライ状態(10min)→発汗状態(30min)→ 発汗停止状態(60min) の計100minで、衣服内の温湿度変化等の計測を行った。

2.3　着用実験の試料について

発汗サーマルマネキンと被験者に、共通の試料を着用させた。インナーウエアは２種類で、A (ポリエステル半袖Tシャツ)、インナーB (綿半袖Tシャツ)を選定した。物性は表1のとおりである。アウターにはウインドアップジャケット１種、トレーニングパンツを着用させた。(図2)

試料	組織	目付 g/㎡	通気度 cm³/cm²/S	吸水率% ﾗﾛｰｽﾞ法	保温率% ｻｰﾓﾗﾎﾞ
A	丸編 天竺	234.5	38.1	127.1	3.2
B	丸編 天竺	152.8	202.0	188.7	11.9

表1　インナーウエアの生地物性

2.4　被験者による着用実験について

被験者は健康な女性3名。各試料2回、着用実験(足温浴による発汗促進実験)を行った。被験者の年齢は45～62歳(平均 57.0歳)。身長は151.0～162.5cm (平均157.6cm)。体重は48.4～70.0kg(平均 59.7kg)である。

実験プロトコルを表2に示す。衣服内温湿度、血圧、心拍を計測し､同時に着用感等のヒアリングも行った。

表 2　被験者実験プロトコル（測定 80min）

温度 25℃ 湿度 50%RH	健康チェック センサ取付け	
	椅　座　安　静	20min
	実験室の移動	5min
温度 30℃ 湿度 60%RH	椅　座･足温浴	30min
	椅　座　安　静	10min
	実験室の移動	5min
温度 25℃ 湿度 50%RH	椅　座　安　静	10min
	健康チェック	

＜計測機器＞
・1 拍動毎の血圧：連続血圧測定装置（ｹｰｱﾝﾄﾞｴｽ社製）
・衣服内温湿度：上半身 3 点（rotronic 社製ｾﾝｻ）
・心拍数：ｷｯｾｲｺﾑﾃｯｸ社製（解析ｿﾌﾄ：ｶﾙﾃﾞｨﾅｲｻﾞｰ）

温湿度センサは､①胸部､②脇部 ､③背部の位置で､皮膚とインナーの間に取付けた。足温浴器は、Panasonic 社製スチームフットスパ を使用した。

3. 結果と考察

3.1 発汗サーマルマネキンの衣服内温湿度について

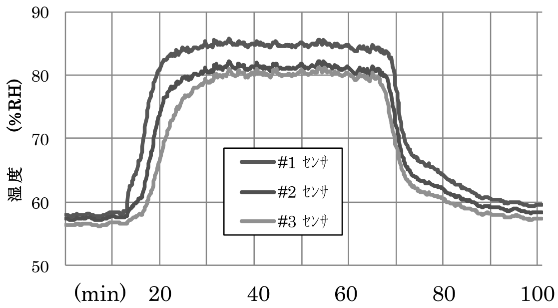


図 3　試料 A：各位置センサの衣服内湿度変化

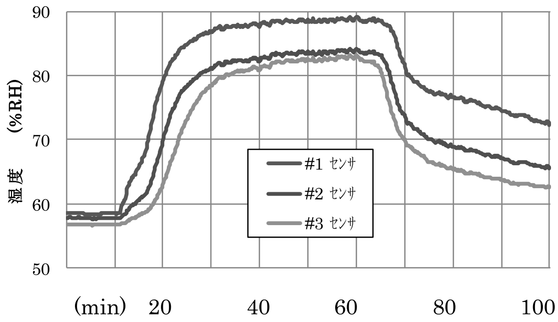


図 4　試料 B：各位置センサの衣服内湿度変化

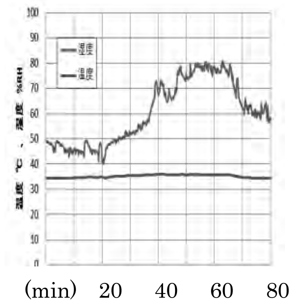
図 3、図 4 で示すとおり、試料 A は試料 B より全般的に衣服内湿度は低く、発汗停止後の湿度の下がり方も早いことがわかる。

当該マネキンの発汗は 1 分間に 1 度、発汗孔から指定量の液状純水が吐出され、人工皮膚に濡れ拡がる構造になっている。そのためにドライ状態から発汗を始めた場合、同じ衣服内空間でも発汗孔とセンサの位置関係が衣服内湿度に大きく影響を及ぼすことがわかった。センサ位置は#1＜#2＜#3 の順に発汗孔との距離が離れる。また、このことはセンサ位置のズレが、衣服内湿度測定に大きく影響を及ぼすということがわかる。

3.2 被験者実験の衣服内温湿度について

今回の被験者実験の結果は、やはりバラツキが大変に大きく、着用試料の違いよりも被験者の個人差、測定時の体調や他の要因の影響を大きく受ける結果となった。しかしながら、測定回数も少ないが、同じ実験プロトコルでも個人によって発汗による衣服内湿度変化に個人特有のパターン傾向があるように思われる。

試料 B を着用した場合の被験者(1)と被験者(2)の衣服内温湿度変化を、次の図 5、図 6 に示す。



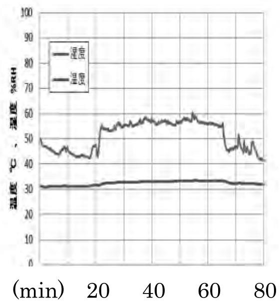


図 5　被験者(1)温湿度　　図 6　被験者(2)温湿度

同じ条件を付与しても、被験者(1)と(2)では発汗という生理反応に大きな個人差が現れた。

4. まとめ

発汗サーマルマネキンでの、衣服内温湿度測定による評価方法では、そのセンサ位置の確定と保持が重要なポイントであり、位置ズレを防止する必要がある。そのためには、このレーザマーキングの方法が有効であることがわかった。

また、被験者実験での評価では、着用試料の違いよりも、個人差やバラツキが大きく影響を及ぼす場合がある。そんな場合にこそ、発汗サーマルマネキンによる客観的な評価は有用であると言える。

今後はより精度の高い評価ができるよう研究を続ける必要がある。また、これらの評価方法には長所短所があり、総合的な評価が重要と考える。

キーワード：　発汗、サーマルマネキン、インナーウエア、衣服内気候

Study about moisture transport in the clothes by a perspiration thermal mannequin

Production Technology Section; Takeshi WADA, Toshihiro NOJIRI
Product development Section; Miyuki NAKAHASHI

When estimating clothes by a perspiration heat mannequin, we found out that method of location of a sensor by a laser beam was effective.　The individual variation and ill-balance were big by the value by the subjective experiment.

打撃用具の高機能化研究

製品科学課　　浦上　晃，溝口正人
金沢大学　　　一重洋太，香川博之，米山　猛

1. 背景

本研究では，県内のスポーツ用品製造業に関連する近年の用具ニーズに対応するための基礎研究を行い，打撃性能の改善やモデル化の妥当性を検討した．本報では，ホッケースティックの打撃性能向上を目指した仕様改善による効果と、有限要素法による打撃シミュレーション解析の検証結果について報告する．

ホッケースティックは，素材が FRP になった現在も木製時代の伝統的な形状が踏襲されているが，最大反発点がシャフト上に位置することから選手は屈んだ姿勢でボールを打撃しており，身体的負担が大きいうえドリブルなどのボール操作性もよくない．そこで，スティックのスイートスポットの評価指標である，撃心，固有振動の節，最大反発点の位置とスティックの重量バランスとの関係について調べ，実験的な手法により改善方法を検討した．また，将来的に有限要素解析による検討を進めるため，スティックとボールの解析モデルを構築した．

2. 質量バランスと打撃特性評価

2.1 実験方法

スティックに錘を付けて質量バランスを移動させると，固有振動の節や重心，撃心の位置および慣性モーメントの大きさが変化するため，同一のスティックを用いて各物性をある程度制御することができる．

鉛製の 100g の錘を, CFRP 製ホッケースティック（長さ 925mm，質量 522g，グリップエンドから 152. 4mm 点まわりの慣性モーメント 0. 125kg･m^2）に装着し，上記の物性値を測定するとともに，ボール衝突試験によりスティック各部における反発係数を測定して打撃特性の改善効果を調べた．錘の装着位置を３ヶ所設定して，装着なしを「Normal」，グリップエンド部に付けた場合を「+GRIP」，シャフト中央付近に付けた場合を「+12in」，ヘッド部に付けた場合を「+HEAD」として，４条件による特性を比較した．

2.2 実験結果

錘の装着条件によるスティックの物性を測定した結果を表１に示す．表１より，同一のスティックでも錘の位置により各物性が変化していることが確認できる．錘をヘッド部に付けた場合では，錘無しに比べて撃心(COP)及び１次固有振動の節(1st Node)の位置がヘッド側に移ることから，打撃特性の改善が期待できる．

表１　スティック各物性値の比較

	MOI [kg･m^2]	COP [mm]	1st Node [mm]	2nd Node [mm]	3rd Node [mm]
Normal	0.125	751	770	832	840
+GRIP	0.126	796	750	810	827
+12in	0.126	720	773	831	835
+HEAD	0.180	791	793	837	838

ボール衝突試験（ボール速度＝18m/s）により得られた反発係数の分布を図１に示す．グラフの横軸はスティック上の衝突位置のグリップエンドからの距離を，縦軸は反発係数を示したものである．

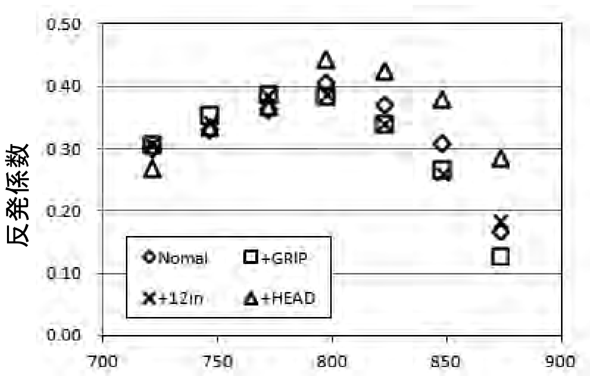


図１　反発性試験結果

「+GRIP」は「Normal」と比べて, 撃心はヘッド側へ, 固有振動の節は１～３次モード全てグリップ側に移動した. 反発係数に関しては 800mm よりヘッド側では減少, グリップ側では増加した．「+HEAD」は「Normal」と比較し，２，３次モードに関してはほとんど変化がなかったが, 撃心と１次モードはヘッド側に移動し, 反発係数に関しては特に 800mm よりヘッド側で大きく増加した. 固有振動の節近傍で打撃を行うとボールの運動エネルギーがスティックの振動運動に変換されないことを考慮すると，「Normal」の１次固有振動の節から移動した方向の反発係数が向上, つまり「+GRIP」ならグリップ側,「+HEAD」ならヘッド側の反発係数が向上していると考えられる．

「+12in」では「Normal」と比べて, 撃心の位置がグリップ側に移動した. 振動の節の位置はほぼ変化がないが, 800mmよりヘッド側の反発係数が低下, グリップ側では増加した. 撃心が移動した側の反発係数が向上する傾向は「+HEAD」でも同様に確認できるが,「+GRIP」ではその傾向を示さない. １次固有振動節の方が撃心よりも反発係数への影響に優位性を持つことが考えられるが, 具体的な要因に関しては現在検討中である.

3. 有限要素法によるシミュレーション

3.1 実験方法

今後のホッケースティック開発や打撃性能評価を効率的に行うため, 有限要素モデルを構築し, 打撃実験結果と比較することで解析の妥当性について検討した.

本研究のボールモデルには, 弾塑性体コアを弾性体スキン層で覆う２層構造モデルを採用した. また, スティックは, ヤング率 12.6GPa, ポアソン比 0.3, 密度 650kg/m^3 一定の弾性体とした.

3.2 実験結果

ボールモデルを使用して、剛体壁に衝突させたときのボールの反発係数を求めた結果を図２に示す。図２より、本解析のモデルは実際のホッケーボールの実測値とほぼ一致した反発特性を持つことがわかる。

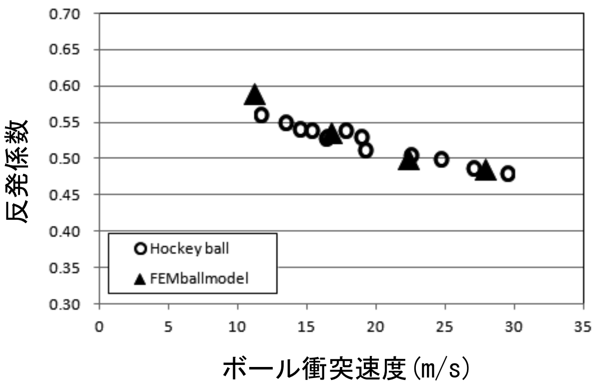


図２　ボール反発係数の比較

従来型および改良型の２種類のスティックによる FEM 打撃シミュレーション結果を図３に示す. 図３より, 実験値とシミュレーション結果はよく似た傾向を示していることから, 本モデルによる反発係数の解析手法はほぼ妥当であると考えている. 今後もこのモデルを使用して精度を高める解析手順の検討を行うとともに, スティック形状の改良やボール速度の影響などさらに詳細な解析を進める必要がある.

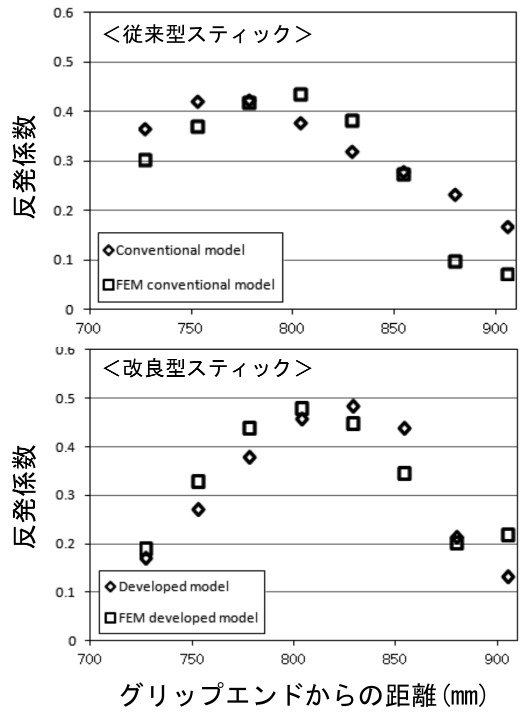


図３　ＦＥＭ打撃シミュレーション結果

4. まとめ

本研究では, ホッケースティックに錘を装着し, 撃心や固有振動の節を移動させることにより, 同一のスティックでも高反発領域の位置制御が可能であることを確認した. また, 有限要素法により打撃シミュレーションを行った結果, 解析結果と実験値はよく似た傾向を示し, モデルの妥当性を確認できた.

キーワード：フィールドホッケースティック, 反発係数, 振動特性, 有限要素法

Development of the evaluation method of the field hockey stick

Product Development Section　Akira URAKAMI, Masato MIZOGUCHI
Kanazawa Univ.　Youta ICHIJYU, Hiroyuki KAGAWA and Takeshi YONEYAMA

The purpose of this study is to develop the newly field hockey stick with high performance. A stick for examinations was suggested which a weight was added in three positions on the stick to change the mass balance, and examined the physical properties such as center of percussion, moment of inertia and hitting performance of coefficient of restitution. As a result, in case of head position, the center of percussion moved to the stick-head side by 40mm, and an effective possibility was shown in the ball speed by the result of ball collision test. As a result of the analysis of ball collision simulation by a finite element method, the simulation result almost accorded with the experimental value and the validity of the FEM model was confirmed.

セルロースナノファイバー複合材料に関する基礎的研究

生産システム課　　早苗徳光　　金丸亮二

1. 緒言

エレクトロスピニング法によるナノファイバー製造など、繊維分野においてもナノテクノロジー関連の研究が活発に行われている中、新たな素材としてセルロースナノファイバー(CNF)が注目されてきている。CNF は天然バイオマス由来の環境低負荷型素材であることや、低比重、高強度、低熱膨張等の特徴を持つことから、複合材料用強化材としての利用が期待されている。しかしながら、製造方法上 CNF は 1～10wt%程度の水分散体として供給されるため、高分子材料との複合化には技術的課題が多いのが現状である。そこで本研究では、FRP 成形の手法を基礎にした CNF 複合材の成形と基本的な特性への影響について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 材料

CNF は、10wt%水分散体(スギノマシン㈱)を使用した。

マトリックス樹脂となるモノマーには、試薬のメタクリル酸メチル(MMA) をそのまま使用した。

CNF の前処理剤として、試薬のメタクリル酸系モノマー3 種(a～c)をそのまま使用した。

重合開始剤はパーオキシジカーボネート系を使用した。

2.2 試験体成形

強化材の調整は、CNF10wt%水分散体を 50mm×50mm×所定厚さに整えたのち、凍結乾燥したもの(FD タイプ)と、浸漬処理により分散溶媒をモノマーに置換したもの(IM タイプ)の 2 種類を作成した。また、FD タイプの強化材を 5wt%の前処理剤を含む MMA 溶液 25ml に室温下 24hr 浸漬し、余分な前処理材を除去するためさらに MMA50ml に 24hr 浸漬したものも作成した。

複合材試験体の成形は、重合開始剤 1phr を含む MMA を強化材に含浸させ、厚さ約 1mm になるようガラス板で挟み、恒温槽中 2.5℃/hr で 85℃まで昇温したのち室温まで冷却、脱型した複合材をさらに 100℃で 2hr アフターキュアした。

2.3 評価

曲げ試験は、試験体寸法を 48mm×10mm×1mm とし、支点間距離 32mm、クロスヘッドスピード 2mm/min で行い、最大曲げ応力、曲げ弾性率を算出した。また、曲げ試験後の試験体破面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

動的粘弾性測定は、試験体寸法 40mm×4mm×1mm、つかみ間隔 20mm、周波数 1Hz、引張モードで実施し、主に貯蔵弾性率(E')を評価の指標とした。

3. 実験結果および考察

図 1、2 に、各試験体の曲げ試験における最大応力、弾性率を示した。(以下、試験体名は、およその CNF 体積含有率(0～50%)－強化材調整方法(FD or IM)－前処理剤種類(a～c)で表記する。) 図より、CNF 含有率の増加に伴い最大応力、弾性率ともにその値は大きくなる傾向を示した。しかし、10%-FD の最大応力については 0%よりも小さくなった。本研究での強化材調整方法では CNF の繊維配向はランダム(無配向)であることに加え、CNF－マトリクス樹脂間の密着性が低いためと考えられる。

そこで、CNF に前処理を行うことにより密着性を改善できないか検討した。その結果を図 3 に示す。図より、いずれの前処理剤を使用した場合も最大曲げ応力が増加しており、一定の効果があったと思われる。今回の結果からは、どのような構造を持つ前処理材が効果的なのか明確でないものの、複合材の物性向上を図る有効な手段の一つと思われる。

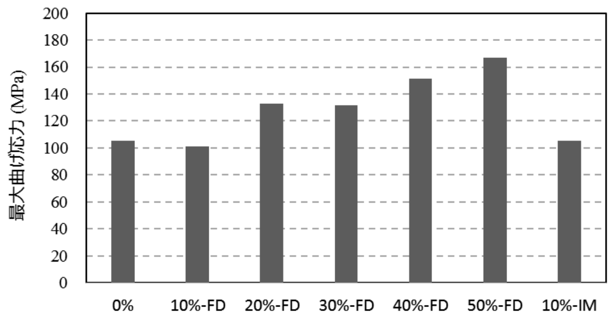


図１　各試験体の最大曲げ応力

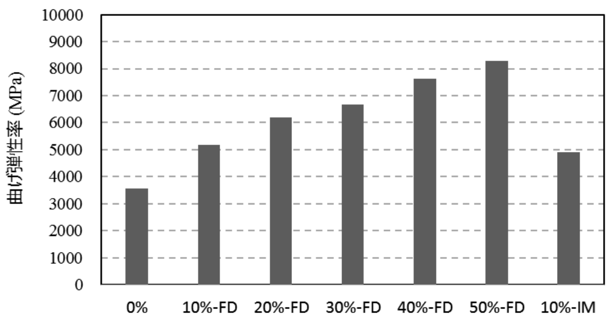


図２　各試験体の曲げ弾性率

次に、CNF 強化材の調整方法による影響について検討した。図 1、2 より、最大曲げ応力、弾性率については10%-FD と 10%-IM の間に大きな差は見られなかった。しかしながら、図 4 に示すように、E'の温度依存性については、特に高温域での違いが顕著となった。具体的には、10%-IM に比較し、10%-FD の方が E'の低下し始める温度(Tg)は低いものの、より高温域での E'低下は小さくなった。このような違いが生じる理由を検討するにあたり、各々の曲げ試験体破面を SEM により観察し比較した。
図 5 に破面の SEM 像を示す。図より、10%-IM では CNF 由来と思われる微細な筋が全体に観察されるのに対し、10%-FD では微細な筋の見られない樹脂リッチ部(点線で囲んだ部分)が多く存在しており、CNF の分散状態に差があることがわかった。FD タイプの強化材については、CNF 分散体が凍結する際に溶媒成分の結晶粒が大きく成長してしまい、乾燥後にはその部分が空隙となってスポンジのような構造の CNF 集合体が形成されたと思われる。従って複合材は均質ではなくなり、樹脂リッチ部の性質が Tg に、スポンジ構造 CNF の性質が高温域に表れたのではないかと考えている。

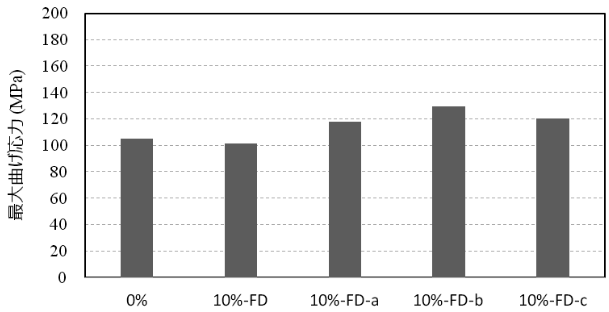


図 3　前処理試験体の最大曲げ応力

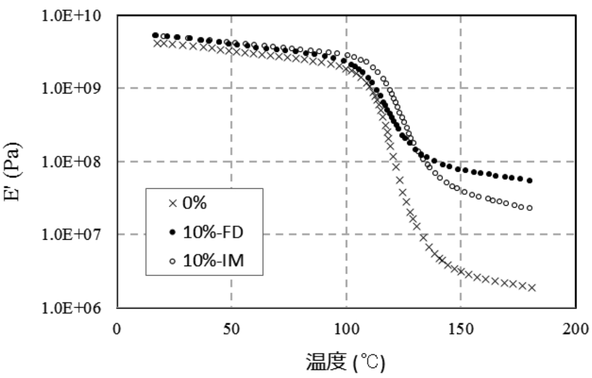


図 4　貯蔵弾性率(E')の温度依存性

4. 結言

PMMA をマトリクス樹脂に用いた CNF 複合材について、いくつかの基本的物性を評価した。その結果、強化材の調整方法や前処理の有無等によって CNF の分散状態や密着性は変化し、諸物性に影響を与えることが分かった。今後はより現実的な複合化方法を模索するとともに、効果的な前処理剤の探索、柔軟なマトリクス樹脂との複合などについて検討を進めたいと考えている。

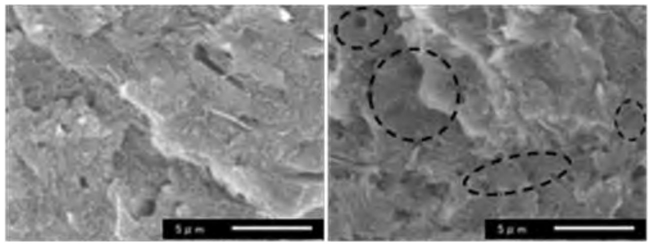

10%-IM　　　10%-FD

図 5　曲げ試験体破面の SEM 像

キーワード：セルロースナノファイバー、PMMA、複合材料、動的粘弾性

Fundamental study on cellulose nanofiber composite material

Norimitsu SANAE and Ryoji KANAMARU

Basic physical properties of cellulose nanofiber(CNF) composite materials using polymethylmethacrylate as the matrix resin were examined. As results, maximum bending stress and bending modulus of composites increased with increasing of the volume fraction of CNF generally, and the adhesion of matrix resin and CNF was improved by pretreating with methacrylic acid based monomers, and also dynamic viscoelastic properties in high-temperature region in particular were affected by the dispersion state of CNF in composites.

歩行支援機能をもつインナーボトムの開発

製品科学課　中橋美幸　　生産システム課　金丸亮二

1. 緒言

股関節は、人体のほぼ中心に位置し、体重を支え、立ったり、座ったり、歩いたりという日常動作を行う上で重要な役割を果たす関節の一つである。また、関節を動かす筋力の低下は、加齢に伴って下肢において顕著である。股関節のサポート機能を謳うサポーター、インナースパッツなどの圧迫型衣料（下衣）が市場で見受けられるようになってきたものの、それらは科学的根拠に乏しいままである。また、筋機能の低下だけでなく、皮膚の弾力性の低下を伴う中高年齢者にとっては、強すぎる圧迫が逆に動作を拘束したり、さらには皮膚や血管系をつぶして血行障害を引き起こしたりすることなどが懸念される。

そこで本研究では、中高年齢者の日常動作や歩行時において重要な役割を果たす股関節の動きを拘束することなく活動筋の負担を軽減させ、かつ呼吸や血流抑制などのマイナス影響の少ないインナーボトム（下衣）を開発することを目的に基礎実験を行った。

2. 実験方法

2.1 被験者および試料

年齢 37～40 歳の健康な女性を被験者とし、図 1 に示す実験用ガードル 2 種（被験者の適合サイズ）を用いて着用実験を行った。試料 TX は、股関節の固定・保護機能を検証するために、弾性テープを用いて、下腹部から左右の股関節上を通り周方向にテーピングを行ったものである。試料 TS は、活動筋への負担軽減効果を検証するために、腸腰筋から大腿直筋に沿ってテーピングを行ったものである。また、試料 TX および TS と同素材、同デザインのガードルで、サイズの大きいほぼ無加圧のものをコントロール（C）として用いた。

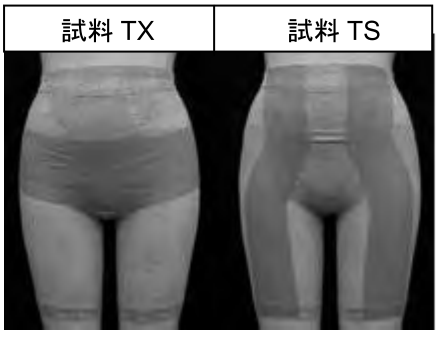


図 1　実験試料

2.2 実験手順

23℃50％RH に調整した人工気象室内において着用実験を行った。被験者は、実験開始時間より 30 分以上前に人工気象室に入室し、環境に十分慣れた後、コントロールまたは実験用ガードル、長袖 T シャツとルーズなハーフパンツ、下腿部を被覆しないスニーカーソックスを着用した。運動負荷は、トレッドミルによる歩行運動（速度 3.5km/h）を 10 分間とした。

測定項目は、心拍数、呼吸代謝、筋電位（図 2：大腿直筋、大腿二頭筋、大臀筋）である。運動終了後に着用感評価を行い、「圧迫感」「快適感」「歩きやすさ」について 5 段階で点数化した。

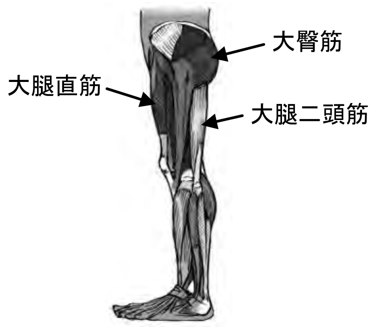


図 2　筋電図の測定箇所

3. 結果および考察

3.1 心拍数および呼吸代謝への影響

運動開始から前半 5 分間のデータを採用せず、安定した後半 5 分間についてデータの解析を行った。心拍数の結果を図 3 に示す。運動中の平均心拍数は、いずれの場合も約 89 拍/分と同程度であり、このことは、無加圧のコントロールに比べて実験用ガードル着用による圧迫強度が交感神経を刺激するものではなかったと推察される。

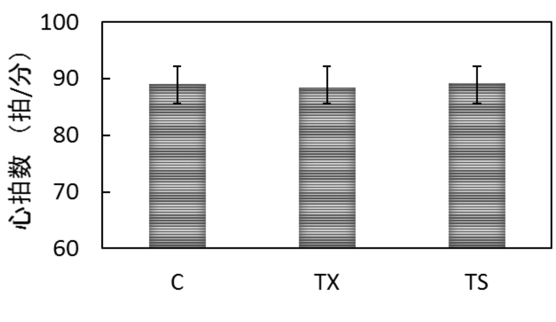


図 3　運動中の平均心拍数（被験者平均）

次に、酸素摂取量および換気量の結果を図 4 に示す。両者はともに、コントロール＞TS＞TX の順に小さくなり、下腹部の圧迫強度が大きいほど酸素摂取量および換気量が低くなる傾向がみられた。本来、心拍数と代謝水準は比例することが知られているが、今回は心拍数の結果とは異なった。試料 TX 着用による下腹部の局所的な圧迫が運動中の呼吸ポンプ作用を促進させ、その結果、他と比べて代謝水準に差異が生じたものと考えられた。

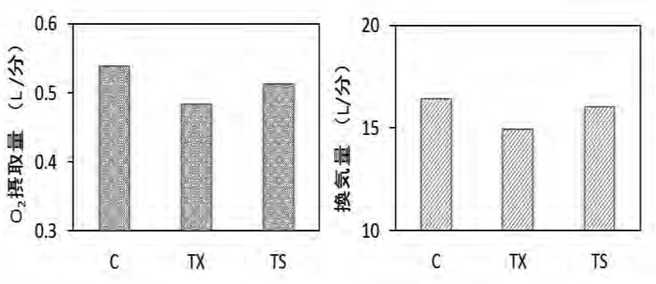


図 4　運動中の酸素摂取量および換気量（被験者平均）

3.2 筋電位への影響

得られた筋電図（*EMG*）の波形から積分値（*IEMG*）を算出し、これらを活動筋の仕事量として検討した。次に、コントロール時からの変化率（△*IEMG*）を求め、実験用ガードル着用による活動筋への影響を比較した。

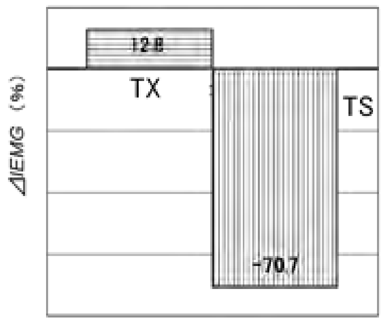


図 5　大腿直筋における△*IEMG*（被験者平均）

図 5 は、トレッドミル歩行運動における主働筋である大腿直筋の△*IEMG* の結果を示す。△*IEMG* は、コントロールに比べて試料 TX でやや増加し、試料 TS では大きく減少する傾向がみられた。このことから、活動筋上に沿ってテーピングを行うことにより、その伸長特性が大腿直筋の活動を補助し、筋負担を軽減できる可能性が示唆された。

3.3 主観評価

主観評価においては、コントロールに比べて実験用ガードルを着用した方が、圧迫感が高く、快適感が低く評価され、試料 TX と TS との間にはほとんど差がみられなかった。このことは、今回の被験者のほとんどが普段からガードル着用に慣れていないことに起因したものと考えられた。また、歩きやすさについては、コントロール≒試料 TX＞TS と評価された。試料 TS については、テーピングによる大腿直筋上の伸び抵抗の増大を被験者が捉えた結果ではないかと推察された。

4. 結言

本研究では、日常動作や歩行等において重要な役割を果たす股関節をサポートできるインナーボトム（下衣）を開発することを目的に、2 種のテーピング方法をについて検討を行った。

その結果、弾性テープを用いて、下腹部から左右の股関節上を通り周方向にテーピングを行った場合、運動時の酸素摂取量および換気量が低くなる傾向がみられ、歩行運動の効率が高まった結果であると推察された。また、腸腰筋から大腿直筋に沿ってテーピングを行った場合、大腿直筋の筋負担が軽減できることがわかった。今後は、今回の結果をふまえ、歩行支援機能をもつインナーボトムの開発を目指すとともに、その着用性能を具体的に検証していきたい。

キーワード：股関節、歩行、インナーボトム、呼吸代謝、筋電図

Development of Inner Bottom with Taping Effect for Supporting Hip Joint

Product Development Section; Miyuki NAKAHASHI, Ryoji KANAMARU*

This study aims to obtain some guidelines for designing elastic inner bottom that can reduce muscle load caused by movements of the hip joint. When experimental inner bottom were worn, a taping method (TX type taping), which taped the area from the lower abdomen to the hip joint, promoted respiratory function. The taping over the rectus femoris muscle (TS type taping) reduced muscle load during walking exercise. These results are useful in developing inner bottom, such as girdle, spats and tights with the effect of taping.

親子に優しいベビーキャリーの開発

生産システム課　牧村めぐみ　製品科学課　溝口正人　中橋美幸

1. 諸言

近年主流のベビーキャリーは，赤ちゃんのお尻の位置が着用者の腰のラインに位置する構造となっているため，おんぶで使用する際には重心が下がり着用者の体への負担が大きい．一方，昔ながらのおんぶ紐は高い位置で密着しておんぶできるが，紐が胸の位置でクロスするため，見栄えが悪く肩への負担も大きい．

そこで，外出先や家事労働で手軽に使えるリュック型のおんぶ専用のベビーキャリーを試作し，被験者実験により接触感や身体動作への影響を調べた．

今回は①肩・胸・腰の接触部位の衣服圧測定，②歩行・踏み台昇降時の床反力特性評価，③歩行・踏み台昇降時の姿勢評価を行い，肩・腰部のベルトにおいて日本人の体型に合ったサイズ・クッション性を持たせてフィット感を高めるとともに，荷重を分散させ，姿勢を安定させる効果があるベビーキャリーを開発した．

2. 実験方法

2.1 被験者と試料

被験者は，年齢30歳代の健康な女性2名を用いた．

今回新たに設計・試作したベビーキャリー4 種（試料A～D，図1，表1）に1歳相当（身長74cm，体重11kg）の乳児ダミーをセットし，おんぶの状態で着用させた．

試料A　試料B　試料C　試料D

図1　実験に用いたベビーキャリーの外観

表1　実験に用いたベビーキャリーの特徴

試料A	腰ベルトなし
試料B	腰ベルト幅狭め、肩紐位置内側
試料C	腰ベルト幅狭め、肩紐位置外側、背あて強化
試料D	腰ベルト幅広め、肩紐位置外側、背あて強化

2.2 肩・胸・腰の接触部位の衣服圧測定

ベビーキャリーの種類によって体への接触部位が異なるため，被験者の負担申告をもとにエアーパック式の衣服圧センサ（㈱AMI製）を肩・胸・腰の4～5か所に設置し，衣服圧の測定を行った．測定後に被験者の主観評価として，体への負担感や着用感計6項目についてヒアリングをした．

2.3 歩行・踏み台昇降時の床反力特性評価

歩行･踏み台昇降動作におけるベビーキャリーの種類による違いを人間工学的に検証するため，自由歩行での接地から離床まで，踏み台昇り動作時の後ろ足離床時および降り動作時の前足着床時の床反力をフォースプレート（キスラー㈱製）により測定した．

2.4 歩行・踏み台昇降時の姿勢評価

歩行・踏み台昇降動作を身体側面から125fpsで撮影し，被験者，乳児ダミーおよびベビーキャリーに貼付した9点のマーカーの時間変位を動作解析装置（㈱ライブラリー製）により求め，軌跡や角度を解析した．（図2）

図2　実験の様子

3. 実験結果および考察

3.1 衣服圧測定結果

図3に各被験者の衣服圧測定結果（立位時）を部位別にそれぞれ平均した結果を示す．主観評価と併せて考察すると，試料Aは腰ベルトがないため，安全に着用するにはダミーをかなり密着させる必要があった．そのため，肩に荷重が集中している．また，腰ベルトがないため腸骨付近の測定は行っていない．試料Bは肩紐位置が身頃の内側に付いているため，ダミーの首付近が固定され，腹部の衣服圧が高かった．試料Cは腰ベルトがウエスト付近にくるため，被験者の腹部の圧迫感が高く腰への荷重分散効果も低かった．試料Dは腰ベルトの幅を腸骨を覆う程度にまで広くしたため，肩と腰で荷重を分散させることができ，被験者の負担感が少なく着用感も良かった．

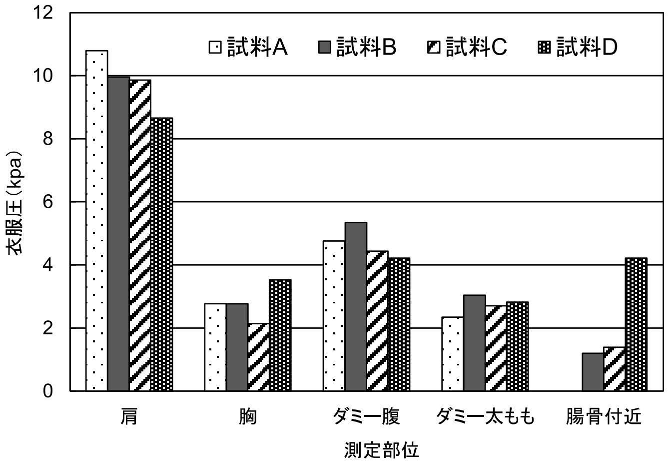


図３　衣服圧測定結果（立位時）

3.2 床反力特性評価結果

各動作時に上下方向に作用する床反力が大きいと，踵，足首，膝，腰等の身体負荷が増すと仮定して，鉛直分力 Fz（図 4）の最大値を抽出した結果の一例を図 5 に示す．その結果，階段を降りる際の前足接地時の最大値を各サ… 評価で… 低くな…

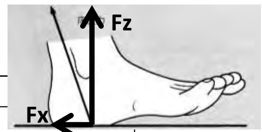


図４　床反力の分力図

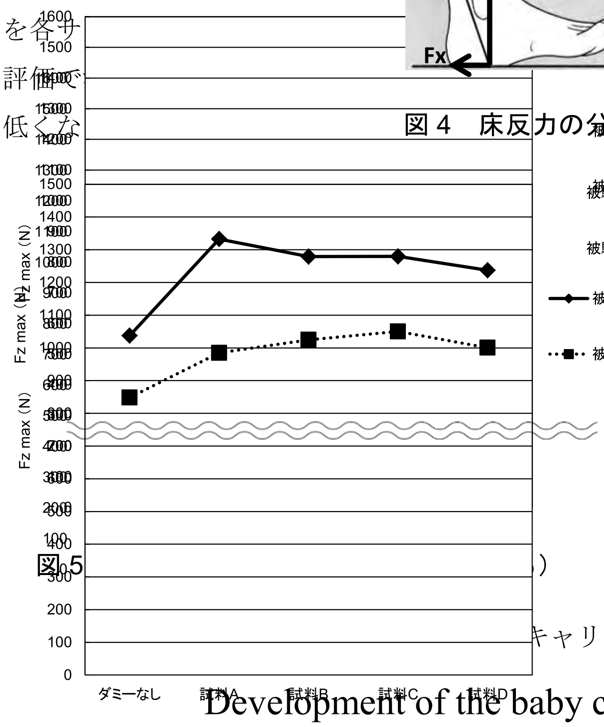
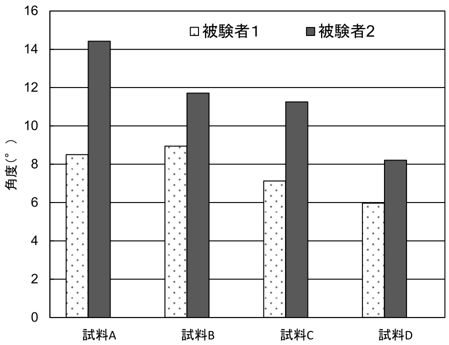


図５ … ）

… キャリー，快適性，衣服圧，床反力，動作解析

3.3 姿勢評価結果

自由歩行時の体幹部（肩と腰を結んだ線）の前後方向の揺動角度を抽出した結果を図 6 に示す．これより試料 D は角度が最も小さくなっており，体幹の揺動が小さく姿勢が安定していることが分かった．そのため歩行動作時の着用者の身体負荷が小さいとともに，乳幼児への揺れが少なく負担も小さいと考える．



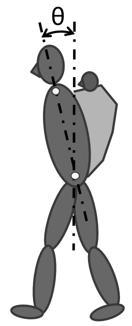


図６　体幹の揺動角度（自由歩行時）

4. まとめ

外出先や家事労働で手軽に使えるリュック型のおんぶ専用のベビーキャリーを試作し，被験者実験により接触感や身体動作への影響を調べた結果，①肩ベルトだけではダミーを安全に装着することは難しく，着用者の肩に荷重が集中する．②肩と腰で荷重を分散させるために腰ベルトの幅は腸骨を覆う程度の広さは必要である．③床反力の測定および動作解析による姿勢評価を行うことにより，ベビーキャリーの種類および被験者による差異がみられ，快適性や身体負荷の判定指標とすることができることが分かった．これらの結果をもとに，肩・腰部のベルトにおいて日本人の体型に合ったサイズ・クッション性を持たせてフィット感を高めるとともに，荷重を分散させ，姿勢を安定させる効果があるベビーキャリーD を開発した．

Development of the baby carry comfortable for parent and child

Production Technology Section; Megumi MAKIMURA

Product Development Section; Masato MIZOGUCHI, Miyuki MAKAHASHI

This study performed a design and development of the baby carry which matched the needs of the user based on experimental data and was intended to commercialize it. The subject was two healthy women of age 30s. Each subject carried a baby dummy of 1 year old equivalency set to four trial baby carry samples on their back. The following measurement was carried out in the experiment. ①The clothes pressure measurement of 4-5 places of contact parts of a shoulder, a chest, the waist. ②The measurement of the ground reaction forces at the action of a walk, the step going up and down. ③Evaluation of the posture of body at the action of a walk, the step going up and down. As a result, we developed the baby carry D, the size of the belt of a shoulder and the waist matches a figure of Japanese and it was effective in dispersing a load.

防虫ナノファイバーシートの開発

生産システム課 吉田　巧　野尻智弘　金丸亮二

1. 緒言

近年の温暖化に伴い、虫が媒介する危険な病気の流行が懸念されている。特に、蚊が媒介するデング熱は2014年8月に首都圏で約70年ぶりに国内感染者が確認されてから全国で相次いで感染が報告されている[1]。また、マダニが媒介する重症熱性血小板減少症候群は、2013年1月から西日本の13県で感染症の発症が報告されているが[2a]、症状が重篤化すると死亡することもある危険な感染症として知られている[2b]。しかしながら、我々の知る限り、これらの疾病には有効な薬剤やワクチンが存在せず、いずれも対症的な治療法をとるほかない。したがって、これらの疾病対策として感染を予防することが非常に重要である。そこで、本研究では防虫効果を持つ高機能衣料材料やフィルター等に応用可能な防虫ナノファイバーシート(NFS)の開発を目指す。

2. 実験方法

2.1 使用材料

樹脂はこれまでに実績のある量産性の高いポリウレタン(PU-A)、高強伸度が期待されるポリウレタン(PU-B)、ポリエーテルスルホン(PES)(BASF Japan Ltd.提供)を用いた。樹脂溶液用の溶剤及び添加剤として DMF、MEK、NMP、金属塩、及び界面活性剤等を用いた。防虫剤として和光純薬工業株式会社製のエトフェンプロックス(EFP)を用いた。

2.2 ナノファイバーシート(NFS)の作成

シートの作成は全て印加電圧 20 kV、ノズル先端からコレクターまでの距離 10 cm とし、シングルノズル式エレクトロスピニング装置を用いて紡糸して行った。PU-B 及び PES については紡糸条件の改善を図るため樹脂溶液の調整を行った。以下に樹脂ごとの作成手順を記述する。

PU-A に EFP を樹脂質量に対して 0.1~10wt%添加し、よく撹拌してから紡糸した。

PU-B に DMF 及び MEK を加え、溶液全体で DMF/MEK=6/4、樹脂比率 15wt%となるように調整した。溶液調整の際、金属塩及び界面活性剤も加えた。樹脂溶液調整後、EFP を樹脂質量に対して 1~5wt%添加し、よく撹拌してから紡糸した。

PES に DMF 及び NMP を加え、100℃で 15 分間加熱し樹脂を溶解させ、溶液全体で樹脂比率 20wt%となるように調整した。NMP は樹脂溶液の 5wt%を加えた。溶液調整の際、金属塩として塩化リチウムを加えよく撹拌してから紡糸した。

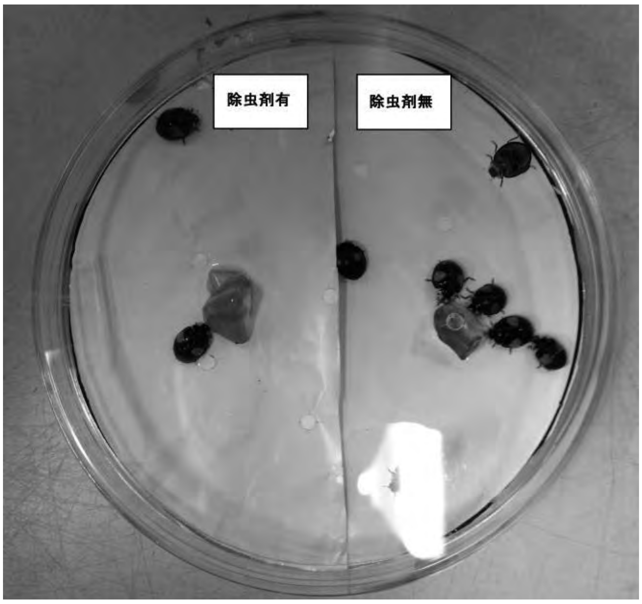


Fig. 1 Photo of 2 minutes after the start of insects test. Resin: PU-A. Insect repellent: 10wt%.

2.3 簡易防虫能評価試験

作成した防虫 NFS 及び除虫剤を添加していない NFS をシャーレに半分ずつ敷き、そこに飛翔不能てんとう虫 10 匹を放した。なお、それぞれの NFS の中央には誘引剤として昆虫ゼリーをセットした。放してから 2 分後及び 10 分後のてんとう虫の分布を観察し防虫効果の有無を調査した(Fig. 1)。

3. 実験結果および考察

PU-A を用いた場合、除虫剤を 10wt%まで添加しても、除虫剤を添加していない場合と比較してわずかに紡糸量は減少したが、安定した紡糸状況及び優れた紡糸速度を見せ、繊維径約 250 nm 程度の NFS を得ることができた(Fig. 2a) 。また、この NFS は簡易防虫能評価試験においても、1~10wt%の除虫剤添加で接触忌避効果を確認することができた。次により低コストで高強伸度を持つ防虫 NFS の開発を目指し、PU-B を用いて実験を行った。調整した PU-B に除虫剤を添加した場合、添加量に比例し紡糸状況の不安定化が観察された。そこで、金属塩の添加量を通常の 2 倍量にすることによって、除虫剤を 5wt%まで添加しても紡糸状況及び得られるシートを良好なものとすることができた(Fig. 2b)。

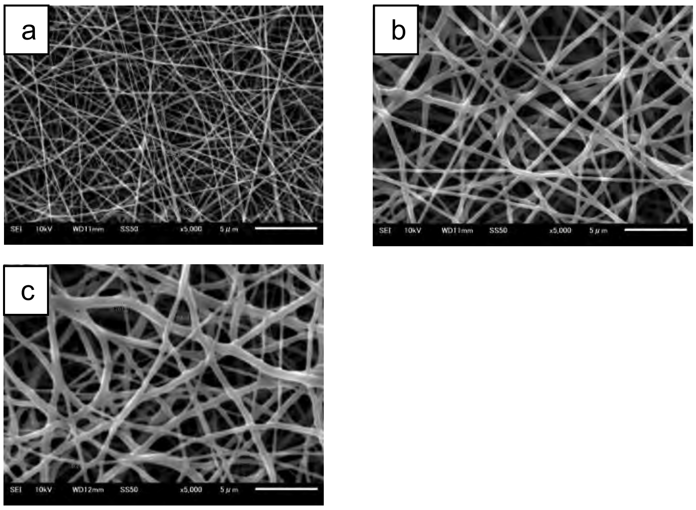


Fig. 2 WET-SEM image of nanofibers. a, PU-A; b, PU-B; c, PES. Scale bar = 5 μm.

この得られたシートは、繊維径が約 300 nm 程度でありながら、紡糸時間 90 分のもので、最大引張強さ 2.71 N、伸び率 117 %という優れた値を与えた(JIS L1096 準拠 試験片の幅; 25 mm、長さ; 150 mm、掴み間隔; 100 mm、引張速度; 100 mm/min)。しかしながら、このシートを用いて簡易防虫能評価試験を行ったところ、重要な効果は確認できなかった。これは、PU-A と比較して同時間内の紡糸量が少なかったため、それに伴いシート中に含まれる除虫剤の量も減少したからであると考えられる。今後、紡糸時間の延長及び紡糸量の改善が必要である。

一方、 PU 樹脂は一般に抗張力や耐摩耗性、耐油性に優れるが耐熱性や耐水性は他の合成ゴムに比べて低いことが知られている [3)]。そこで、耐熱性、耐薬品性、難燃性等の優れた性質を持つエンジニアプラスチックである PES[3)]を用いた防虫 NFS の作成を目指し実験を行った。

樹脂比率、塩化リチウム及び界面活性剤の添加量を種々検討した結果、繊維径約 500 nm 程度の NFS を得ることができた(Table. 1 Ently 5 and Fig. 2c)。

しかしながら 、この樹脂は紡糸開始後 45 分の時点でノズル先端が凝固し以後の紡糸が不可能となった。加えて、紡糸状況も不安定であったことから、除虫剤を添加しての紡糸実験は行わなかった。今後、紡糸状況の改善が必要である。

Table. 1 Investigation of optimum spinning conditions of PES.

Ently	Resin rate (wt%)	LiCl (wt%)	Surfactant (wt%)	Spinning	NFS
1	15	-	-	divison	beads
2	15	0.05	-	divison	many beads
3	15	0.1	0.1	droplet	many beads
4	20	-	-	unstable	many beads
5	20	0.05	-	unstable	good
6	20	0.075	-	unstable	beads
7	20	0.1	-	unstable	slightly beads
8	20	0.075	0.1	unstable	beads
9	25	0.1	0.1	no spray	-

resin: PES、solvent: DMF/NMP(5wt%)、voltage: 20 kV、distance: 100 mm. Nanofiber sheets was observed with WET-SEM.

4. 結言

除虫剤 EFP を樹脂質量に対して 10wt%まで添加した NFS を作成することができた。この NFS は除虫剤添加量 1~10wt%のとき接触忌避効果を持つことが確認された。今後は、紡糸状況を改善してスケールアップ研究及びフィールドテストに進む予定である。

参考文献

1)国立感染症研究所:国内感染事例発生時の対応・対策の手引き(地方公共団体向け), **1**(2014)1.

2)a)厚生労働省健康局結核感染症課;重症熱性血小板減少症候群(SFTS) の国内での発生について, **別添2**(2013)1

b) 厚生労働省健康局結核感染症課; 重症熱性血小板減少症候群(SFTS)ウイルスの国内分布調査結果(第二報)について(情報提供), **1**(2014)1

3)「プラスチック・機能性高分子材料辞典」編集委員会; プラスチック・機能性高分子材料辞典,(2004)352,429

キーワード：ナノファイバー、エレクトロスピニング、防虫

Development of Mothproof Nanofiber Sheet

Production Technology Section; Takumi YOSHIDA, Ryoji KANAMARU and Toshihiro NOJIRI

We studied the development of mothproof nanofiber sheets that could apply to high-performance clothing materials or filters. We obtained the nanofiber sheet that had been contained insect repellent up to 10wt%. It was confirmed that the nanofiber sheet which contains insect repellents 1-10wt% indicates the contact repellent effect.

酸化剤を用いた消臭剤の開発

生産システム課　牧村めぐみ　　研究所長　九曜英雄　　中央研究所　岩坪聡　山崎茂一
株式会社エイト　中野收一

1. 諸言

匂いに対して敏感な生活者が増え，消臭剤へのニーズが高まってきている．消臭手法として代表的なものには，ゼオライト等に吸着させる物理的手法，化学反応によって無臭の成分にしてしまう化学的手法，芳香成分でマスキングする感覚的手法があるが，選択性や再放出の問題がそれぞれにある．

そこで，調湿性を持つメソポーラスな微粒子に生活悪臭を分解できる酸化剤を付着させた，高性能な分解型消臭剤を開発することを目的とした．

2. 実験方法

2.1 酸化剤を用いた消臭剤の作成

BET 値が 300m^2/g 以上の比表面積の大きなメソポーラス粒子をコア材（BL）とし，酸化剤を組み合わせた紛体（H）を作成した．

2.2 作製した消臭剤の消臭効果試験

5L のスマートバッグ PA に，0.25～1g の試料を入れ，所定の濃度に調整した臭気ガスを 3L 充填した．

試料は BL と H の 2 種, 臭気ガスは排泄臭を想定し，100ppm のアンモニア（NH_3），30ppm の酢酸，4ppm の硫化水素，8ppm のメチルメルカプタン（CH_3SH）ガスの 4 種を用いた．

袋内の臭気ガス濃度は，充填直後，30，60，120 分後にガス検知管で測定し（図 1），式 1 に従い減少率（%）を算出した．

図 1　ガス検知管による消臭効果試験

減少率（%）＝｛(a－b）／a｝×100（式 1）

a：空試験の濃度，b：試料試験濃度

3. 消臭効果試験結果および考察

表 1 に BL（0.25g）の消臭効果試験結果，表 2 に H（0.25g）の消臭効果試験結果を示す．アンモニアと酢酸の減少率は，BL，H とも経過時間に対してほぼ同じ値であった．これは，臭気ガスがメソポーラス粒子に物理的吸着したことにより，臭気物質濃度が減少したためである．一方，硫化水素とメチルメルカプタンは H で臭気ガス充填直後からガス検知管の検知限界以下の濃度となり，高い消臭性能を示した．これは酸化剤によって酸化分解反応がおこり，臭気ガスが分解されたためと考える．

表 1　BL（0.25g）の脱臭効果試験結果

経過時間（分）	減少率（%）			
	NH_3	酢酸	硫化水素	CH_3SH
直後	60.0	88.0	0.0	0.0
30	98.0	99.2	5.0	0.0
60	99.5	99.2	5.0	0.0
120	99.5>	99.2>	5.0	0.0

表 2　H（0.25g）の脱臭効果試験結果

経過時間（分）	減少率（%）			
	NH_3	酢酸	硫化水素	CH_3SH
直後	58.8	90.0	98.8＞	96.9＞
30	94.8	96.0	98.8＞	96.9＞
60	97.5	98.3	98.8＞	96.9＞
120	97.8	98.7	98.8＞	96.9＞

4. まとめ

メソポーラス粒子をコア材とし，酸化剤を組み合わせ, 生活悪臭を消臭する効果のある消臭剤を開発した．

作製した材料の消臭効果を定量的に評価した結果，従来の物理的吸着による消臭効果に加えて，酸化剤によって酸化分解反応が起こる硫化水素とメチルメルカプタンでは，さらに高い消臭性能を示した．

木製バット材の特殊乾燥による打撃特性への効果

製品科学課　浦上　晃，溝口正人　　株式会社ロンウッド　池田真一，大島賢二

1. 背景

野球用木製バットを製造するにあたり，成形加工前の乾燥工程は不可欠であり，現状ではバット製造企業が独自の方法と条件で施削前の角材を乾燥している．しかしながら，乾燥方法の違いによる木材の強度やバットの反発性能を比較した例はない．そこで本研究では，木材の乾燥方法の違いによるバットの各種特性（強度，反発特性，打撃音など）を調査し，バット乾燥工程の影響を考察した．加えて，原木の部分毎（根元，中，先）の特性の差異についても調査した．

2. 実験方法

異なる方法（①煙道型乾燥，②真空乾燥，③除湿機による乾燥，④いぶり乾燥（燻製））で乾燥させたバット用木材（北米産メイプル）について，シャルピー衝撃試験，三点曲げ試験を行い，強度特性を評価した．天然素材であるための個体差による強度値への影響をできる限り除去するため，試験体は１本の原木から切り出し，また，原木を大きく三箇所（根元部分，中間部分，先部分）に分け，各部位の強度比較も行った．各条件につき，試験体は２本とした．

当初は，反発特性，打撃音などの比較も行う予定であったが，今回は一部の乾燥工程で材料に割れが生じたためバット形状に施削する大きさを確保することができず，反発特性等の評価は断念した．

3. 結果及び考察

シャルピー衝撃試験の結果を図１に示す．これより，乾燥方法による衝撃値の大きな差はみられなかった．また，一部破壊しなかった試験片はあるものの，原木の根元に近い材料ほど衝撃値が大きくなる傾向がみられた．

三点曲げ試験の結果を図２に示す．図２からわかるように，真空乾燥させた木材料が曲げ強度，弾性率ともに比較的大きいことがわかった．また，シャルピー衝撃試験と同じく，原木の根元ほど曲げ強度，弾性率が大きい傾向があった．

また，木材料の比重を測定した結果，原木の根元ほど比重が大きい傾向がみられた．これより，シャルピー衝撃値や曲げ強度が根元側で大きくなる要因として，比重が影響していることが示唆される．

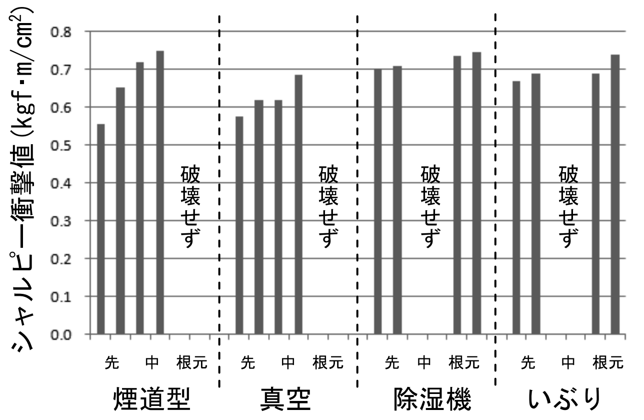
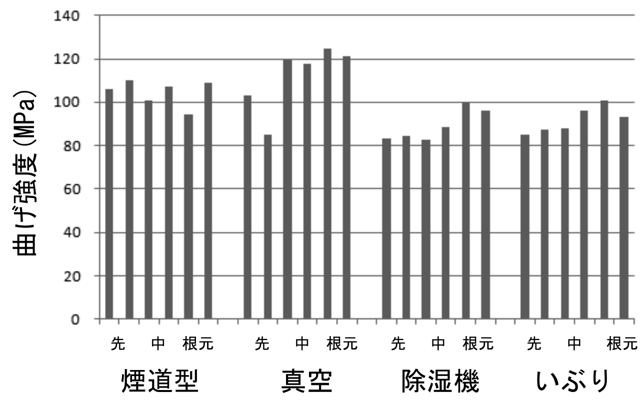


図１　シャルピー衝撃試験結果



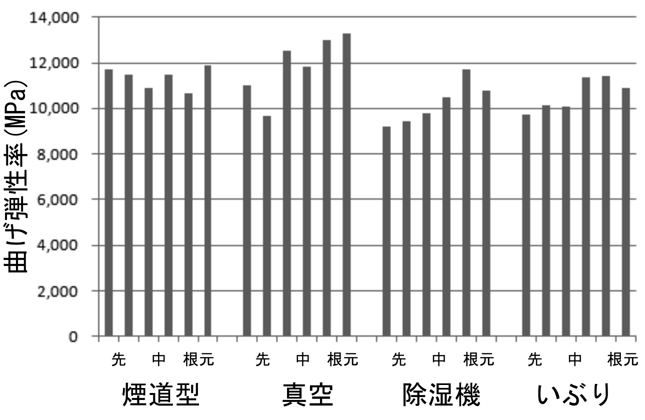


図２　三点曲げ試験結果

4. まとめ

本研究では，異なる方法で乾燥させたバット用木材について強度試験を行うとともに，原木の部位による差異を調査した．反発特性等のバットとしての性能評価については，今後各メーカと相談しながら検証を進める予定である．

液状化現象を利用した車椅子用クッションの研究

製品科学課　石割伸一、　株式会社ユタカ電子製作所　青野　豊、内田　亘、荻原　啓成

1. 緒言

研究開始時の試作品をある作業療法士に見せると、もっと軽くつくる必要があるという助言をもらった。これを受けて、本研究では、液状化現象を利用したクッションをより小型、軽量化することを目標としている。一般に、クッションを小型にすると、加振による液状化が起きなくなるが、クッションを小型化しても液状化現象が起こるものを目指している。

これまでの実験から、マイクロバルーンと水との混合物を袋詰めにしたものをクッションの袋部分とした場合、この重量が 1.5 kg以上あるときには、加振による液状化が起こる。また、このときセンサーシートによる圧力計測でも、明確にその効果が確認できている。我々の目標は、この重量を 1.0 kg以下にして同様な効果を確認することである。

2. クッションの試作

2.1 液状化が起きない原因として考えられること

試作したクッションは、マイクロバルーンと水との混合物を封入した袋部分と、その袋の周囲を囲むスポンジ部分、および振動体からなるものである。

一般に加振による液状化はバルクな現象と考えられるから、大きな袋の場合と同じ振動モードを発生させれば、小さい袋でも液状化が起こると考えた。このため、袋の周囲に袋の硬さとほぼ等しいスポンジを敷き詰めたものを多種類作製した。このようにすると、袋が小型なものでも液状化が起きるはずである。

2.2 スポンジ部分と振動体

クッションは、袋部分を除くと、袋を収容するためのスポンジで作成した土台の部分と振動体からなっている。(Fig.1 参照)

また、液状化を促進させるためには、振動を効率的に袋に与える必要があると考えて、新たに振動板を作製した。この振動板は、厚さ 2mm の PET 樹脂板に切れ目を入れたもので、４つの振動モータをこの樹脂板に固定している。このことにより、４つの振動モータが生み出す振動モードのうち、低周波である振動モードが強くなる。これまでの研究から、低周波の振動モードは、液状化を促進するという結果が得られている。

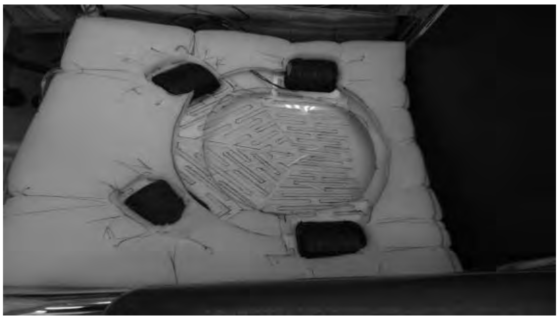


Fig.1 Foundation made of sponge and vibration system in cushion

2.3 実験方法

シートセンサーによる圧力測定により、着座後の圧力分布と約１分間の加振後の圧力分布の変化を調べる。(Fig.2 参照) これをほぼ袋の硬さと等しい硬さのスポンジでつくったクッションでその加振による除圧性能を調べた。

Fig.2 Seat sensor system and wheel chair

3. 実験結果および考察

スポンジの硬さや形状を変えて、クッションを試作してみたが、試作した袋の重量が 1.0kg 以下のクッションは、いずれも液状化による体圧分散は観測されなかった。

これらの結果から、“液状化がバルクな現象である”と仮定したことが、そもそもの誤りではないかと考えるようになった。少なくとも我々が問題とする液状化現象は、袋の性質が強く反映している可能性があると考えられる。

4. 結言

今後は、加振による液状化はバルクな現象ではなく、本質的に袋の境界条件が関わっているという観点から再度研究開発を始めていきたい。

接合層を有するナノファイバー積層シートの作製技術のための基礎研究

生産システム課　金丸亮二　早苗徳光　吉田巧　　中央研究所 寺田堂彦

株式会社ゴールドウインテクニカルセンター　中村研二　児島貴之

第一編物株式会社　奥野一詩　　小松精練株式会社　埴田修　山﨑逸郎

1. 緒言

スポーツ衣料分野、中でもアウトドアウエアは耐水性を有し、汗や湿気などを衣服外へ放出する高い透湿素材が必要とされている。ナノファイバー素材は高い透湿防水性能を有することから、その次世代素材として注目されている。しかしながら、一般的にこれを衣料素材に用いる際、基布とラミネートする必要があり、その貼り合わせの際の接着樹脂（バインダー）の影響により、透湿性能が大幅に低下してしまう問題点がある。そこで本研究では、低融点の熱可塑性樹脂で作製したホットメルトナノファイバーシートをバインダーの代わりとした接合部を有するナノファイバー積層シートの開発により、問題点の解決を図った。

2. 実験方法

マルチノズル式エレクトロスピニング装置を用い、まず透湿防水効果を発現するポリウレタンナノファイバーを紡糸し、そこに接着層となるホットメルトナノファイバーを重ねて紡糸し、積層シートを作製した。作製したナノファイバー積層シートは、20D のナイロンタフタと熱プレスにより貼り合わせ、ラミネート基布を作製した（ナノファイバー積層品：水準①）。

比較試料として、ポリウレタンナノファイバーと 20D ナイロンタフタをバインダーを用いて接着したもの（ドット接着：水準②と全面接着：水準③の 2 種類）を作製し、水準①と合わせて物性試験を行った。

物性試験は、耐水圧試験（低水圧法）、透湿度試験（A-1 法）、剥離強度試験を行った。

3. 実験結果および考察

試験結果を表 1 に示す。また、熱プレス後の SEM 画像を図 1 に示す。

ナノファイバー積層品は、耐水圧については、ドット接着と全面接着の中間程度ながら、透湿度に優れていることがわかる。透湿度が高いのは、ホットメルトナノファイバーが、熱プレス後も繊維形状を保ち、ポーラスを形成したため生地全体で水蒸気の移動が可能になったためだと推察される。剥離強度と目付については、積層化ナノファイバーシートに優位性のある結果は得られなかった。これは、ES 法により作製したナノファイバーシートにムラがあり、物性が安定しないためだと考えられる。

4. 結言

ナノファイバー積層品の効果がある程度実証できたが、剥離強度向上のため、より均一なナノファイバーシートを作製することが今後の課題である。

表 1. ラミネート基布の物性評価

水準	①	②	③
基布	20Dナイロンタフタ	20Dナイロンタフタ	20Dナイロンタフタ
バインダー	ﾎｯﾄﾒﾙﾄﾅﾉﾌｧｲﾊﾞｰ　2pass	ﾎｯﾄﾒﾙﾄﾊﾞｲﾝﾀﾞﾄﾞｯﾄ接着	ﾎｯﾄﾒﾙﾄﾊﾞｲﾝﾀﾞ全面接着
TOP	PUﾅﾉﾌｧｲﾊﾞ	PUﾅﾉﾌｧｲﾊﾞ	PUﾅﾉﾌｧｲﾊﾞ
耐水圧［mmH20］	700	300	1000
透湿度［g/m^2・24hrs］	14590	13570	560
剥離強度［cN/cm］	ﾀﾃ × ﾖｺ 154 × 171	ﾀﾃ × ﾖｺ 208 × 115	ﾀﾃ × ﾖｺ 142 × 254

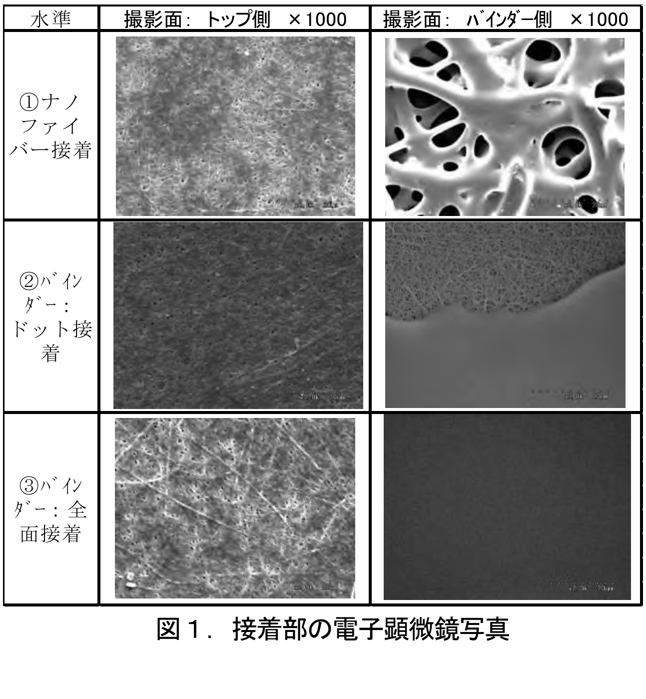


図 1．接着部の電子顕微鏡写真

マルチノズルエレクトロスピニング装置による医薬衛生用品等の用途に適したナノファイバー紡糸技術研究

生産システム課　金丸亮二　早苗徳光　吉田巧，ものづくり研究開発センター　成瀬大輔，中央研究所　寺田堂彦
第一編物株式会社　奥野一詩　旅家秀暁　石地敦司

1. 緒言

高齢化の進展にともない医薬品産業分野が成長産業として期待されている。そのような中、医薬衛生用品においては、包帯、サージカルテープ等、繊維材料が使用されているものも少なくない。このような医薬衛生用品において、薄くて伸縮性があり、通気性にも優れたナノファイバーを活用すれば、各種製品の大幅な機能向上が期待できる。そこで、医薬衛生用品への適用に適したナノファイバーの紡糸技術について検討した。

2. 実験方法

ナノファイバーに用いる樹脂は、耐薬品性に優れたポリフッ化ビニリデン、伸縮性に優れたポリウレタンの２種類とし、まずはシングルノズル式エレクトロスピニング装置で紡糸状況を確認した後、ある程度紡糸条件を絞ってマルチノズル式エレクトロスピニング装置（Toptec 社製）にて紡糸実験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 ポリフッ化ビニリデン

ポリフッ化ビニリデンについての紡糸条件を表 1 に、その条件で紡糸したナノファイバーの走査型電子顕微鏡写真を図 1 に示す。紡糸した 2 水準の紡糸条件下において、いずれも多少のビーズが残るものの繊維径 100nm～300nm のナノファイバー不織布が得られた。水準 2 のものがビーズも少ないことからこの水準２が今後の『医薬用ハイブリッド極薄基布』試作に適当と考える。

表 1. 紡糸条件（ポリフッ化ビニリデン）

水準	樹脂濃度（%）	極間距離(m	印加電圧(kV	温度(℃)	湿度(%)
1	15	100	37	14	51
2	18	100	37	16.5	45

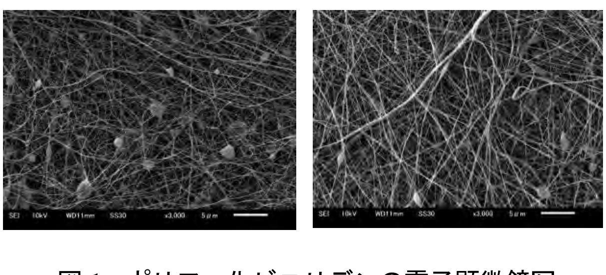


図 1. ポリフッ化ビニリデンの電子顕微鏡写真（左：水準１　右：水準２）

3.2 ポリウレタン

ポリウレタンについての紡糸条件を表２に、その条件で紡糸したナノファイバーの走査型電子顕微鏡写真を図 2 に示す。水準 1 では繊維径が概ね 300～500nm であるが 1,000nm 程度のものも多いことから、樹脂濃度、電極間距離、印加電圧などの条件を見直すこととした。水準 1 の結果を基に条件を検討し水準 2，水準 3 の試験を行った。いずれも繊維径は 100～300nm 程度と細く、ばらつきも少ない様子であるが、水準 2 には繊維同士が融着している様な箇所が見られる。このことから、今後の『医薬用ハイブリッド極薄基布』試作には水準 3 が適当と考える。

表 2. 紡糸条件（ポリウレタン）

水準	樹脂濃度（%）	極間距離(m	印加電圧(kV	温度(℃)	湿度(%)
1	16	100	32	24.4	41
2	15	150	48	24.1	44
3	15	150	44	21.9	44

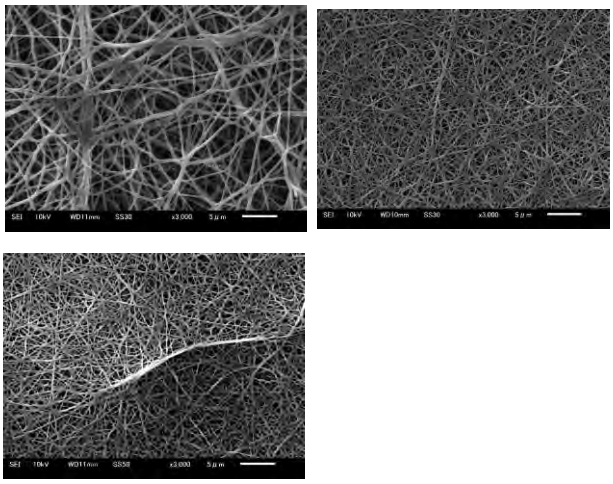


図 2. ポリウレタンの電子顕微鏡写真　（左上：水準１　右上：水準２　右下：水準３）

4. 結言

ポリフッ化ビニリデンとポリウレタンの２種類の樹脂について、マルチノズル式エレクトロスピニング装置でナノファイバー紡糸できる目処がついた。今後は、作製するナノファイバーの性能向上ならびに生産速度の向上を図り、医薬衛生用品への適用をめざしていく。

特産品である菅の染色に関する研究

製品科学課　西田　公信　生産ｼｽﾃﾑ課　早苗　徳光、吉田　巧
越中福岡の菅笠製作技術保存会　ブランド化小委員会　倉嶋　美智子

1. 諸言

富山県高岡市の福岡地区は、古くから菅笠の生産を行ってきており、現在でも各種の祭礼や民踊、時代劇等の伝統文化継承の道具として、根強い需要がある。(現在　５万枚／年の生産)

高岡市でも、奨励を図り、地元の各団体等を通して様々な事業が展開されている。

今回の研究は、菅笠のデザイン性の向上や新しい雑貨製品を開発するために、染色できないかという相談が持ち込まれたことに始まったものである。

2. 実験方法

2.1 使用材料

菅材料は、高岡市福岡地区で生産されているもので、当所に持ち込んでもらった。

2.2 試験及び測定方法

１）菅素材の染色に関すること

菅素材の染色準備としての精錬、そして可染染料の選択を行った。

一般的に市販されている繊維用染料で染色を試みたが、汚染程度に染まるものの、染色という点から言えば不可の状態であった。

そこで、最近ではあまりなじみのない染料（天然繊維用を中心に）をいくつか試みた。

２）染色した菅素材の染色堅牢度向上に関すること

染色堅牢度（摩擦、光）だけでなく、繊維強度や顕微鏡による概観形状の変化等を調べた。

また、カラーバリエーションについても検討した。

３）染色した菅素材の編立性に関すること

実際に編立、縫込みを福岡地区で行った。

3. 実験結果および考察

１）菅素材の染色に関すること

一つの染料種について、染色可能なことが判明し、それを使用することとした。また、玉ねぎ等の草木から抽出した染液でも媒染によって可能であるという知見を得た。

染色手順としては、浸水（一晩）、精錬、染色、色止め、乾燥となるが、染色後の風合いに若干の硬さが感じられた。特に精錬を行うと濃色化するが、行わない方がより自然に近い風合いとなった。

２）染色した菅素材の染色堅牢度向上に関すること

染色堅牢度は、摩擦、耐光共に良好であった。

染色による熱履歴による菅物性の変化についても引張強度で測定したが、強度変化は見られなかった。ただ、顕微鏡による表面観察では、80℃以上の温度によって多少の変化がみられ、それが風合いの硬さに繋がったのではないかと考えられた。

使用した染料は、特殊なもので、現状ではカラーバリエーションが少ない。

３）染色した菅素材の編立性に関すること

リボン状に編立を行ったが、特に支障はなかった。

4. 結言

菅を染色するという点では、技術移転も含めて行うことができ、今後、地区や社会のニーズに合わせた独自製品の開発も可能となった。

現在の菅笠主流から、雑貨品への展開も進められるが、鮮明な色などカラーバリエーションがまだ不足しているため、今後の進展が求められる。

放熱促進アームカバーの開発

製品科学課　中橋美幸　　生産システム課　金丸亮二
株式会社ゴールドウインテクニカルセンター　鈴木千早　中村研二
神戸女子大学　平田耕造

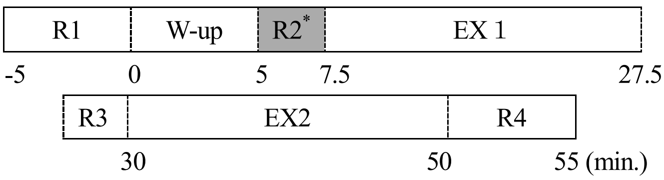
1. 緒言

近年、ランニングや健康志向のブームによって運動意識が高まっている。しかし一方で、特に暑熱環境下においては、運動による脱水症や熱中症が多発し、社会的な問題となっている。

そこで本研究では、運動時や野外活動時の暑熱負荷に伴う生理的負荷を軽減するため、前腕部の放熱による生理反応に着目した製品の開発を目的とした。まず、素材物性評価により、保水量と乾燥速度、着用感を考慮した素材を開発し、それを用いて湿潤状態の着用を前提としたアームカバー「VAPORCOOLER」を試作した。次に、試作アームカバーの着用が、人の温熱生理的負荷や着用感評価の軽減に有効か否かについて検討を行った。

2. 実験方法

被験者は、大学や企業の運動部に所属している年齢 20～31 歳の健康な男性 14 名とした。実験は、温度 35℃、湿度 70%RH、風速 1.5m/s の人工気象室内で約 50%強度の自転車エルゴメータ運動を負荷し、試作アームカバー「VAPORCOOLER」の着用時（有り）および非着用時（無し）の 2 条件とした。実験手順は以下の通りである。



R:安静、W-up :ウォーミングアップ、EX:運動

※安静時（R2*）に保水させた「VAPORCOOLER」着用

3. 実験結果および結言

図 1 に、安静時（R1）心拍数の平均値と各時間の心拍数の差（⊿心拍数）の積算値を比較した結果を示す。運動開始 8 分後以降において、「VAPORCOOLER」着用時は非着用時に比べ有意に低値を示すことが認められた。

図 2 に、発汗量を実験前後の体重差と定義し、比較した結果を示す。「VAPORCOOLER」着用時は非着用時に比べて有意に低下することが認められた。

図 3 に、温冷感覚を比較した結果を示す。安静後や、2 回目運動中に、「VAPORCOOLER」着用時は非着用時に比べて有意に低下することが認められた。

（１）　試作アームカバー「VAPORCOOLER」の着用は、運動時の温熱生理的負荷を有意に軽減することが示された。

（２）今後の課題として、深部温、皮膚温の測定により蓄熱量を換算することや、運動強度と時間に応じた最適素材の追求を行っていきたい。

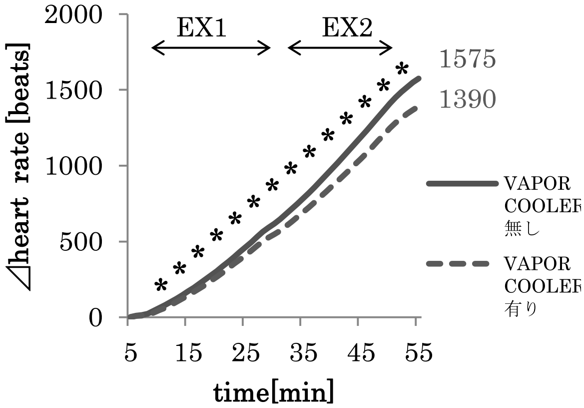


図 1　⊿心拍数積算値（*:p<0.05）

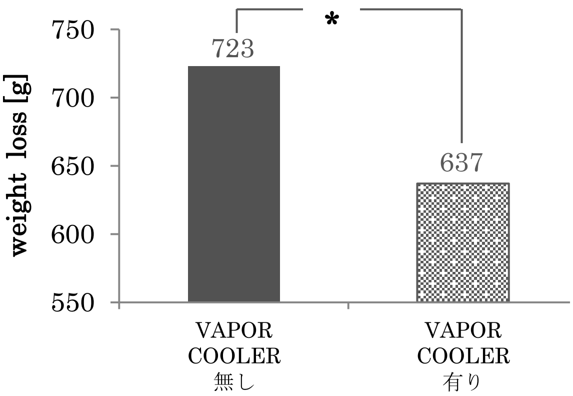


図 2　発汗量（*:p<0.05）

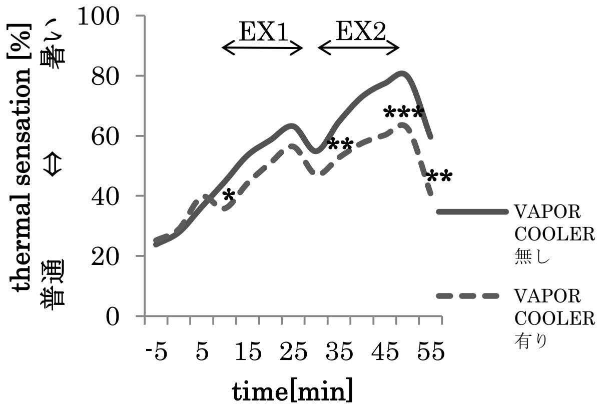


図 3　温冷感覚（*:p<0.05, **:p<0.01, ***:p<0.001）

Ⅳ　機械電子研究所

□一般研究

□企業との共同研究

紙パッケージへの点字エンボス連続打刻用の偏心カム機構及びトグル機構を用いた高出力・高速超精密プレス装置の開発

機械システム課　上野　実、石黒智明*、羽柴利直　生活工学研究所　金丸亮二、西田公信

丸栄運輸機工(株)、(株)フロンティア、コンチネンタル(株)

(公財)富山県新世紀産業機構（管理法人）

1. 緒言

製薬産業では、市販薬等の外箱パッケージに「点字表示」を施したいとのニーズが急増している。従来の点字表示には、インクの厚盛りによる印刷加工法のほか、通常のプレス加工や UV インクなどが用いられているが、点字品質やコスト、生産性に問題があった。一方、EU（欧州連合）においては 2010 年に市販薬パッケージへの点字表示が義務化され、2013 年には「包装-医薬品包装上の点字」（ISO 17351）が規格化されるなど、視覚障害者のための点字表示は拡大する方向にある。このため、本研究では、紙パッケージへの点字エンボスプレス加工(点字加工)の低コスト量産製造プロセスの実現を目指し、点字加工とパッケージの型抜き(裁断)の同時加工を実現するため、点字加工の位置の変更や活字印刷部への点字加工がパッケージに及ぼす影響等について、昨年度試作した実証実験用プレス機構を用い、引き続き検証を行った。

2. 実験方法

市販薬のパッケージは比較的小型のものが多く、薬事法に基づく表記やパッケージデザインから、点字表記できる場所は限られる。このため、点字金型の位置を、りょう(稜、折り目)に近づけた際に、点字加工に影響がないか確認した。また、印刷後の用紙に型抜き及び点字加工を行うことから、実際のパッケージを想定して、活字印刷部分への点字加工により、健常者に対する文字可読性について確認を行った。

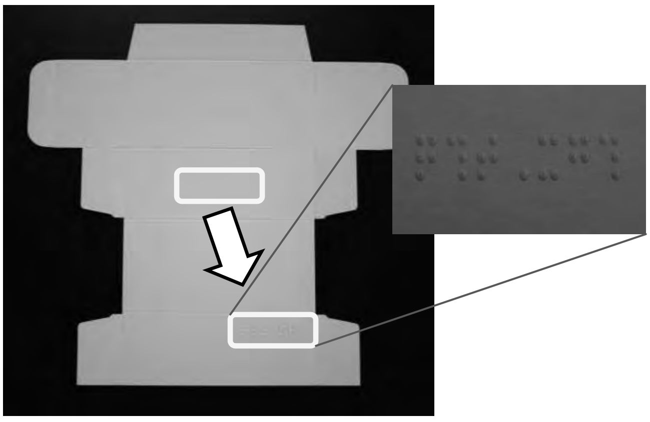


図１　点字エンボスプレス加工の配置

3. 実験結果

ISO 規格で点字表示位置は、パッケージの各辺から標準で 8mm 離れたエリア内に表示するとされている。このため、パッケージの折り目に対し、点字金型をパッケージの各りょうから 8mm 離れた位置に配置した(図１)。

面中央に点字金型を配置した時と同じ設定で加工した場合、点字の外周に点字金型の跡がつく症状が発生した。これは、押し罫ガイドに対する点字金型の高さを調整することにより解消できた。また、押し罫が用紙を固定した状態で点字加工を行うことから、点字の成形性への影響が心配される。このため、点字の形状を光学顕微鏡で確認したが、点字の形状に大きな差は見られず、先端部の割れ等についても用紙繊維の方向性の影響の方が大きく、影響は認められなかった。

活字印刷部分への点字加工による、健常者の可読性について確認をおこなうため、インクジェットプリンタを用い、医薬品表示を想定した文字や背景色を印刷し、この部分に点字加工を行った(図２)。この結果、活字印刷部分に点字加工を行っても、現状の点字加工であれば可読性に問題が生じないことが分かった。しかし、生産ラインや輸送時などに点字先端部が外部に接触し損傷しやすいことから、今後検証を検討している。

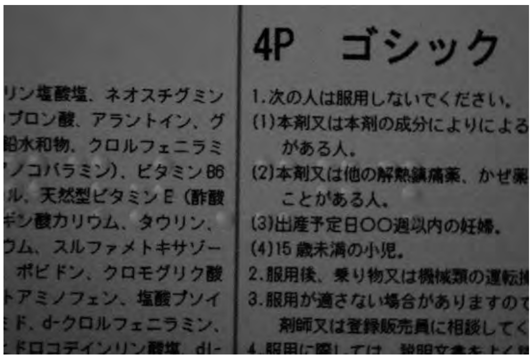


図２　活字印字面への点字エンボスプレス加工

*現　中央研究所

放射光CTを適用した総合的非破壊モニタリングによる実装基板の信頼性評価技術の開発

電子技術課　佐山利彦*　　コーセル（株）　高柳毅　岡本佳之
（公財）高輝度光科学研究センター 上杉健太朗　富山県立大学 森孝男

1. はじめに

本研究では、電子基板における接合部を対象とし、放射光X線マイクロCTを用いて、同一の接合部を継続的に非破壊モニタリングすることによって、その接合部の余寿命を診断する新しい概念の信頼性評価技術の実現を目的としている。最終年度において、これまでに確立した放射光ラミノグラフィ技術を、パワーモジュール等で広く用いられているダイアタッチ接合体に対して適用し、その内部におけるき裂進展過程を定量化し、非破壊による余寿命評価を行った。

2. 放射光X線ラミノグラフィ実験

放射光X線ラミノグラフィは、回転ステージの回転軸をX線の照射方向に対して傾斜させ、X線が常に基板と平行な向きからわずかに傾いた方向から照射される状態で 360° 分の透過画像を撮影する。これにより、常にX線が十分に透過する状態で撮影を行うことができる。実験では､回転軸をX線と直交する角度から30°傾斜させ、試験体を 360° 回転させて 3600 枚の透過画像を撮影した。実験に用いた試験体は､縦 3 mm× 横 3 mm のセラミックチップを FR-4 基板に､Sn–3.0wt%Ag- 0.5wt%Cu 鉛フリーはんだによってダイアタッチ接合したものである。はんだ接合部の厚さは、約 80 μm であった。この試験体に、高温保持温度 125°C 、低温保持温度-40°C 、保持時間 30 minおよびランプ時間2 minの熱サイクル負荷を加えき裂を進展させた。

3. 疲労き裂の可視化

基板にはんだ接合したセラミックチップの大きさが縦 3 mm× 横 3 mm であるのに対し､放射光X線ラミノグラフィの撮影領域が約 1 mm × 1 mm であるので、場所をずらしながら 5 回に分けてチップの一辺を撮影した。さらに、断層画像からき裂とボイドを抽出し、表面積を計測した。図は、各撮影領域において 3 次元画像を作成し、それらを合成したものであり、試験体の上方から見た画像である。き裂およびボイドを明るいグレーで示す。また、熱サイクル試験を 600 サイクル実施した時点での画像である。3 次元画像では、中央にある大きいボイドから細かいき裂まで捉えられており、チップ一辺の全体的なき裂形状を一目で見ることができる。特に、疲労き裂が、はんだ接合部の周辺部のひずみ集中部から発生していることを、明確に捉えている。

4. 余寿命診断技術の確立

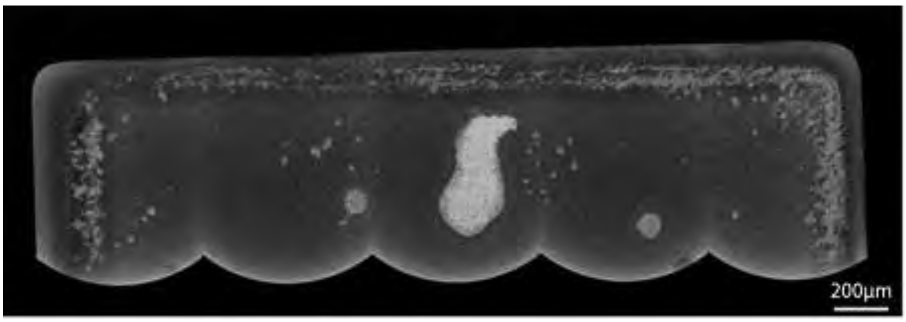
疲労き裂の進展過程をその表面積の変化を計測することにより定量化を行い、き裂表面積の変化速度を指標として十分な精度で余寿命を推定することができた。

5. まとめ

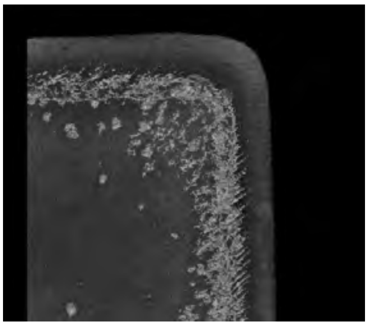
完全な非破壊評価を可能にする放射光ラミノグラフィ技術を用いた疲労き裂の観察、定量評価技術を確立し、パワーモジュール等の接合部における信頼性評価への適用を行った。

謝　辞

本研究は、独立行政法人日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(C) 研究課題番号：24560120）の助成を得て実施されたことを記し、謝意を表する。



(a) 全体図



(b) 拡大図

図 ラミノグラフィによるダイアタッチ接合部における疲労き裂の可視化

*現　機械システム課

イオン液体を用いた温度応答性ゲルレジストのナノデバイス応用

電子技術課　横山義之*

1. はじめに

我々は、温度応答性ゲルに光架橋性や熱架橋性を付与することで、半導体用レジストのように、フォトリソグラフィーや熱ナノインプリントで直接微細パターニングできる「バイオレジスト」を開発してきた。このレジストは、水中で、温度制御によって膨潤（23℃）⇔収縮（36℃）を繰り返し、微細なパターンが可逆的に変形する。

本研究では、膨潤⇔収縮のために用いている水のかわりに、蒸気圧が極めて低く、真空中でも揮発しないイオン液体を用いることで、長期の乾燥・真空下でもパターン変形し続けられるバイオレジストの開発を試みている。これにより、光学・電子分野への利用拡大が期待される。

昨年度までに、水中では従来通り、低温で膨潤し高温で収縮する特性を示すが、イオン液体中では、高温で膨潤し低温で収縮する逆の温度応答性を示すバイオレジストを新たに開発している。さらに、得られたバイオレジストのフォトリソグラフィーや熱ナノインプリント法による微細パターン形成能に関しての評価も行ってきた。

今年度は、それらに代わる新たな微細化技術として、エレクトロスピニング法によるナノファイバー化を試み、水中およびイオン液体中での温度応答性の評価を行った。また、ナノファイバー化したバイオレジストのナノスケールでの膨潤⇔収縮挙動を、走査型プローブ顕微鏡（SPM）の液中測定によって詳細に観察した。

2. 実験と結果

はじめに、エレクトロスピニング法を用いて、バイオレジストのナノファイバー化を行った。エレクトロスピニング法は、ノズル-コレクタ間に高電圧を印加しながら、高分子溶液をスプレーすることで、対向するコレクタ（本実験ではアルミフィルム）上にナノファイバーを堆積させる方法である。作製したシート状のナノファイバーに不溶化処理を行った後、水もしくはイオン液体を含浸させ、温度を変化させた。図 1 に、その結果を示す。ナノファイバー化したバイオレジストも温度応答を示すことがわかった。特に、イオン液体に対しては、水とは逆の温度応答性を示し、低温ではファイバーシートが収縮し、イオン液体を放出するのに対し、高温ではファイバーシートがイオン液体を吸収して膨潤し、半透明のゲル状のシートに変化した。

次に、ナノファイバー上に水を滴下し、周囲の温度を変化させ、ファイバー1 本 1 本の形状と硬さ（弾性率）の変化を SPM を用いて、詳細に観察・計測した。

周囲の温度を高温（36℃）にして計測を行うと、ファイバーは収縮しており、弾性率は高い値（100MPa 前後）を示した。また、編目の間隔が広く、下地のアルミフィルムの露出が見られた。それに対して、周囲の温度を低温（23℃）にして計測を行うと、ファイバーは大きく膨潤し、弾性率も低い値（数 MPa 程度）を示した。また、編目の間隔が狭まり、下地のアルミフィルムは完全にファイバーに覆われていた。

3. まとめ

ナノファイバー化したバイオレジストは、水およびイオン液体に対して、温度応答性を保持していた。また、水中 SPM 観察によって、ナノファイバー1 本 1 本の膨潤⇔収縮を確認できた。本研究は、科研費（基盤 C：24510174）の助成を受けたものである。

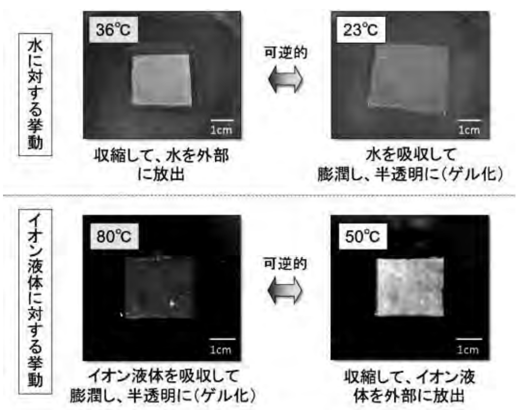


図 1. ナノファイバー化したバイオレジストの水およびイオン液体に対する温度応答性

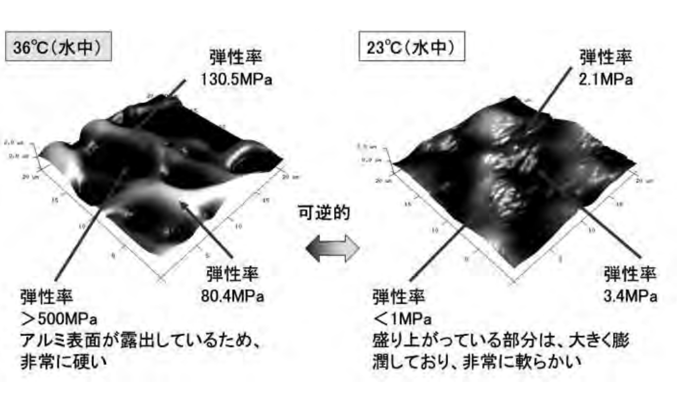


図 2. ナノファイバー化したバイオレジストの水中 SPM 観察（20μm × 20μm）による温度応答性の確認

*現　商工企画課

血中循環腫瘍細胞によるがん個別化治療のための バイオマーカー解析に関する研究

電子技術課　高田耕児　　中央研究所　大永崇　小幡勤

富山大学大学院医学薬学研究部　長田拓哉　塚田一博　　京都大学大学院薬学研究科　嶋田裕

1. 緒言

循環腫瘍細胞（CTC）は血液中を流れる癌細胞であり、癌の転移の原因とも考えられている。この CTC を回収・解析することができれば、癌の検査・診断や患者一人ひとりに適した個別化治療などに応用することができる。しかし CTC は数が極めて少ないため（血液 1mL 中に数個～数十個）、これを回収することは困難であった。これまで、当センターでは、抗体を固定化したマイクロチップにより、癌細胞を捕捉（固定化）する検討を行っており、一定の成果が得られている。しかしながら、癌細胞をチップに捕捉した場合、細胞を回収することが困難となり、癌細胞の解析（免疫細胞化学、RT-PCR 等を用いたバイオマーカー等の解析）や培養をする際に制限や問題が生じる。そのため、癌細胞を捕捉するのではなく、解析しやすいように細胞懸濁液の形で回収する技術がより重要となる。

本研究では、血液中の赤血球等と癌細胞をサイズで分離し、癌細胞のみを細胞懸濁液の形で回収するための樹脂製マイクロチップを開発した。

2. 実験

チップの作製は、文献 [1]の構造を参考にして、既報 [2]と同様に行った。また、マイクロチップにフタをして送液チューブ等を接続するためのチップホルダを作製した。

癌細胞は食道がん由来細胞株である KYSE510 を用いた。培養した癌細胞をトリプシン処理により回収した後、フルオレセインにより蛍光標識し、1000cells/mL となるように血液に懸濁した。試料はシリンジポンプを用いて流速 100μL/min で送液した。

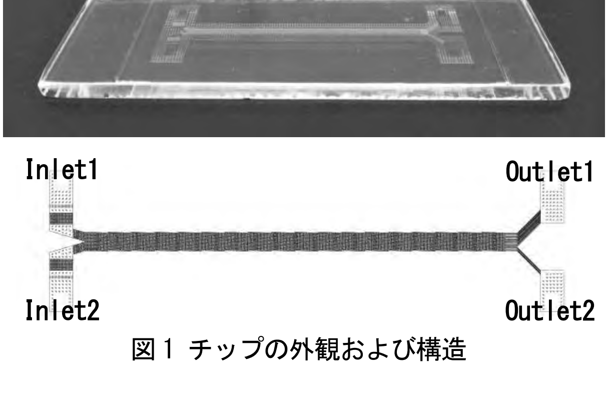


図 1 チップの外観および構造

表 1 回収液と排出液の細胞数

	排出液	回収液
細胞数(cells)	4	1090
細胞数割合(%)	0.4	99.6

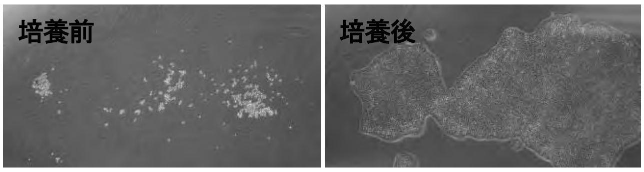


図 2 回収した細胞の培養

作製したチップの外観と構造を図 1 に示す。Inlet1 から癌細胞を混入させた血液を、Inlet2 からはバッファーのみを導入する。血液中の赤血球等は層流になってチップの上側を流れ Outlet1 から排出される。それに対して癌細胞はチップの下側にシフトしていき、Outlet2 から回収される。排出液と回収液の中の癌細胞の個数を計測したものを表 1 に示す。排出液中の細胞数は 4 個であるのに対し、回収液中の細胞数は 1090 個であり、99.6%の細胞を血液から分離して回収することができた。また、図 2 に示すように、回収した細胞は再び培養することができた。今回、1000cells/mL という比較的少ない細胞数での実験で十分な性能を示すことができ、今後、臨床サンプルからの CTC の回収実験でも良い結果が期待される。

3. 結言

血液中の赤血球等と癌細胞とを分離し、癌細胞を回収するマイクロチップを開発し、癌細胞と赤血球等を分離できること、癌細胞を細胞懸濁液の形で回収できることを確認した。これにより、今後回収した細胞の解析、臨床サンプルを用いた実験を進めることが可能となった。

参考文献

1) A. Davis J. A. *et al*. PNAS **103**, 14779-14784 (2006)

2)富山県工業技術センター研究報告 **27**, 92-93 (2013)

謝辞

本研究は科研費（基盤研究（C）課題番号：26350557）の助成を受けたものであり、ここに謝意を表する。

老朽化インフラの点検装置の開発と安全性診断への連携に関する研究

機械システム課　金森直希　　富山県立大学　伊藤　始
(株)新日本コンサルタント　勝俣　徹　　(株)フルテック　古村　崇

1. 緒言

老朽化した橋梁の損傷調査は、主に人間が目視で行っているが、橋梁と水面の間の空間が狭く対象部位に人間が近づけない場合は、コストの問題から点検困難となり、長期間放置される場合もある。そこで、そのような橋梁の点検困難部位を撮影し、画像から損傷を自動評価することを目指し、本研究では、点検困難部位をカメラ撮影する点検装置の開発に関する基礎的な研究を行った。

2. 橋梁点検装置の試作

橋梁と水面の間の狭い空間へ入って橋梁下部を点検するには、撮影したい場所まで移動して撮影すること、および撮影された画像の位置情報を取得することが必要である。図 1 は典型的な対象橋梁の例を示す。

図 1 典型的な対象橋梁の例

移動機構を検討した結果、水面に浮かぶことができるある程度の広さを持つフロート上を背の低いロボットが移動する方式を採用した。撮影部を検討した結果、複数のカメラを横一列に並べて広い範囲を一度に撮影できる方式を採用した。図 2 に試作した水面浮遊型点検装置を示す。幅 900mm×長さ 1800mm のフロート上を長手方向にロボットが動作・停止を繰り返し、停止中に 5 つのカメラが撮影を行うシステムとした。フロートは軽トラックへの積載を考慮した大きさとした。低流速の水面のうち、水面から床版下面までの距離が 0.3～1.0m の橋梁床版において、床版下面を鮮明に撮影することができる。

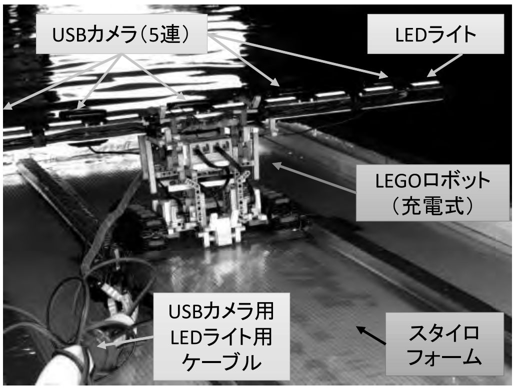


図 2 橋梁点検装置の試作機

3. 試作機の動作検証

図 3 に示す富山市内の実際の小規模橋梁において試作機による動作検証を行い、基本的な性能の有効性を確認するとともに、今後の本格的な研究に向けて課題抽出を行った。フロートの 4 角に取り付けたロープにより撮影したい場所へフロートを移動させて流されないように固定した上で、ロボットおよび撮影システムを動作させた。図 4 は撮影した画像の一例を示す。点検に必要な解像度の画像を連続して撮影することができた。また、より多くの点検現場で効率よく点検できるようにするための多くの課題が抽出できた。

図 3 実橋梁での動作検証

(a) カメラ 1　(b) カメラ 2　(c) カメラ 3　(d) カメラ 4　(e) カメラ 5

図 4 試作機による撮影画像

有機溶媒を不要とする電子線微細加工用プルラン系水溶性レジスト材料の開発

電子技術課　横山義之*　　富山県立大学　竹井敏

1. 緒言

現在主流のリソグラフィー用レジスト材料は、石油など化石資源由来の芳香族系樹脂やハロゲン含有多環式脂肪族樹脂等の合成高分子を用い、半導体や太陽電池等の電子デバイスの製造が行われている。また、リソグラフィープロセスで使用される現像液は、生態毒性を有しているアルカリ現像液や有機溶媒が主に使用されている。諸外国の生態毒性規制値が厳格化されていく中で、生態毒性を有しているアルカリ現像液や有機溶媒を不要とする環境配慮型のリソグラフィー技術“グリーンリソグラフィー”が注目されてきている。

本研究では、レジスト原料に天然素材である植物由来の糖鎖化合物プルランを用い、有機溶媒を不要とする電子線微細加工用の水溶性レジスト材料の開発を行った。

2. 実験

植物性天然原料プルランに対して酵素による分解・分離・精製を行い、水酸基末端に電子線反応基を付与した糖鎖化合物（TPU-EBR-ML）を合成し、未反応物は再沈殿法により除去した。TPU-EBR-ML の重量平均分子量は、ポリエチレングリコール換算にて、16,000 であった。次に、TPU-EBR-ML に、水現像促進剤、電子線反応促進剤、及び、塗布溶媒としての純水を混合した。最後に、孔径 0.2 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いて濾過し、水での塗布性と、水での現像性を両立した環境配慮型の電子線微細加工用プルラン系水溶性レジスト材料（TPU-EBR）を創製した。

開発したレジスト材料の性能評価を行うために、電子線描画装置（ELS-7700T, Elionix）を用いて電子線照射を行い、微細なホールパターンの形成と形状観察を行った。図 1 に、TPU-EBR レジストを用いたアルカリ現像液や有機溶媒を使用しない電子線グリーンリソグラフィプロセスを示す。また、リソグラフィープロセス条件（電子線照射量・事前焼成処理・焼成温度・焼成時間・現像時間・現像温度）を変更し、レジストの微細加工特性（加工形状・解像性・感度）にどのような影響を与えるかの検討も本実験の中で行った。

3. 結果

有機溶媒を不要とした TPU-EBR の水現像によるナノ加工性を図 2 に示す。TPU-EBR は、電子線照射量 7.0 μC/cm² において、直径約 200 nm のホールパターンを解像できることを明らかにした。

本研究の中で、ナノ加工性を損なうことなく、かつ環境汚染物質の有機溶媒や毒性の高いアルカリ現像液を不要とする電子線微細加工用プルラン系水溶性レジスト材料を開発することができた。今後、このレジストを活用することによって、グリーンリソグラフィープロセスによる次世代電子デバイス（半導体や液晶ディスプレイ、MEMS など）の製造が可能になると期待される。

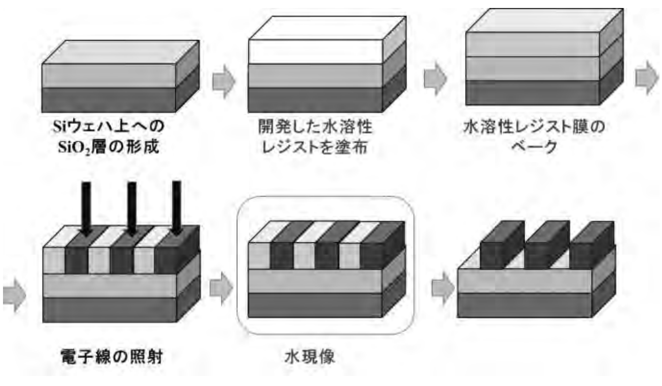


図 1. グリーンリソグラフィープロセス

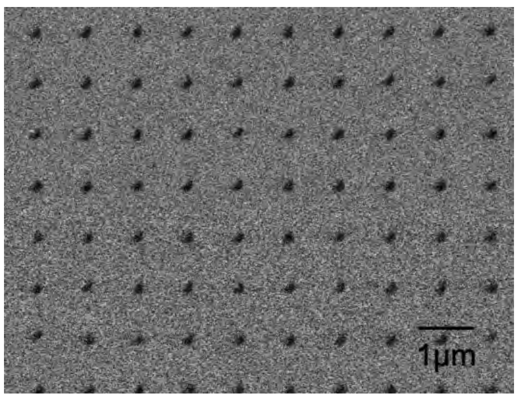


図 2.　TPU-EBR のナノ加工特性

*現　商工企画課

環境にやさしい水田用自律型中耕除草機の開発

機械システム課　上野　実、石黒智明[*1]、金森直希、羽柴利直
農林水産総合技術センター 農業研究所　吉田　稔、高橋　渉[*2]、長岡　令、板谷恭兵
富山高等専門学校　金子慎一郎、高田英治、林　宏樹

1. 緒言

水田の除草対策には、一般的に除草剤が使用されているが、食の安全・安心や環境に優しい農業への消費者の関心の高まりから、できる限り農薬を使用しない農業の実践が求められている。一方、土壌を浅く耕すことにより雑草を取り除く中耕除草機は、手押し式から乗用タイプまで複数販売されているが、いずれも作業時に人手が必要であり、旋回時に苗を踏み潰して傷めることや、一定期間ごとに繰り返し実施しなければならないため普及していない。このため、苗の列をカメラで認識しながら自律的に列に沿って走行ながら突起のある車輪で効率的に中耕除草を行い、水田の端では旋回せずに苗への損傷を最小限に抑えながら真横に平行移動し、人手を必要とせず一枚の水田の隅々まで除草作業を連続的に実施できる自律型中耕除草機の開発を目指した。

2.除草機の改良・試作、除草効果の確認

2.1 プロトタイプ１号機の改良

圃場内において苗をまたぎながら走行し、車輪にらせん状の突起をもつアルキメデススクリュで土壌表面を掻き取り、浅く耕すことで雑草の抜き取りや埋め込みを行うほか、土壌表面の撹拌により田水を濁らせ、雑草の育成を阻害する自律型中耕除草機の開発をこれまで進めてきた。前年度は、プロトタイプ（1 号機）の車輪を大径化し、フロートを着装することにより、圃場内で走行（除草）できることを確認していたが、十分な走行性能は得られていなかった。このため、熱溶解積層型の3D プリンタを用い車輪径を大型化するとともに、車輪の突起の高さやピッチを改良するとともに、駆動系の改良により伝達トルクを向上させ、走行性能の向上を図った（図１）。農業研究所の圃場において、実際に走行試験を行ったところ、田植え後の比較的土壌が落ち着いた水田内であれば、フロートがなくても真横への平行移動を含め安定した走行が可能となった。しかし、構造上、車輪径に限界があり、土壌やその状態によっては駆動トルクが足りないことが判明した。

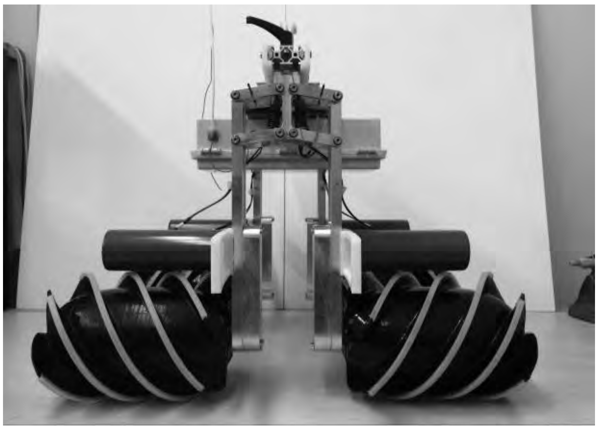


図１　プロトタイプ（1 号機）

図２　プロトタイプ（2 号機）

2.2 除草性能の確認

本方式による中耕除草効果を確認するため、プロトタイプ(1 号機)の除草機を用い、農業研究所において、実際に苗が植えられた圃場内で、継続的な除草効果確認試験を行った。本除草機の走行により、若齢の雑草は車輪通過により抜き取り・埋め込みがおこなわれ除草効果が認められた(図３)。しかし、移植後 24 日と 30 日の 2 回の走行(除草)では、無除草区と比べ雑草量は半減したものの、収穫量は大きく減収し、十分な除草効果が得られなかった。一方、組み合わせを変え約１週間おきに４回の走行(除草)を行ったところ、走行(除草)回数が多いほど除草効果は大きく、4 回の走行（除草）で無除草区と比べ、雑草量を 12%に抑制できた。

2.3 プロトタイプ２号機の開発

プロトタイプ(1 号機)においては、構造上、車輪径に限界があり、代掻き直後や、水はけの悪い圃場においては、

＊１現　中央研究所　＊２現　広域普及指導センター

図３　圃場での除草試験

車輪の沈み込みや雑草の車輪軸部への巻き込みなどが発生し、走行できなくなる事象が確認されている。また、安定的に走行できない場合、自律制御において、機体が十分に反応せず、苗列に追従走行できない恐れがある。このため、走行性能のさらなる安定化を目標に、車輪径をφ180ｍｍにサイズアップをおこない接地圧の低減と浮力を向上させるとともに、機体の剛性、駆動トルクを向上させた、試作除草機（プロトタイプ 2 号機）を新規に設計・製作した(図２)。プロトタイプ（1 号機）とプロトタイプ（2 号機）の仕様を表 1 に示す。

表１　プロトタイプ仕様

	プロトタイプ1号機	プロトタイプ2号機
サイズ（W×L×H:mm）	535×490×405	520×540×350
重　量（kg）	約7.4	約9.0
車輪径（mm）	φ130～140	φ180
車輪幅（mm）	200	205
ホイールベース（mm）	280～440可変	360

自律制御コントローラ部は除く

2.4 自律走行制御

人手を必要としない自律除草走行をめざし、機体前後のカメラで取り込んだ画像から、苗列を認識するアルゴリズムと制御システムの開発を富山高等専門学校で行った。苗の緑色を HSV 色空間において抽出・二値化マスク処理を行い、マスク画像の抽出ピクセルから列ごとの重みづけを行い、苗列を推定した苗列に沿って前後進を行うライントレースモードと、苗列の終端を認識し平行移動モードを交互に切り替えるアルゴリズムとなっている。開発した制御ユニットをプロトタイプ（1 号機）に搭載し、実際の圃場において稲刈り後に育つ「ひこばえ」を苗列に模し、走行したところ、苗列追従走行が可能であることを確認できた（図 4）。

図５　苗（ひこばえ）列追従走行テスト

3.まとめ

改良したプロトタイプ（1 号機）を用い、実際の圃場で走行試験したところ、走行性能の向上と除草効果が確認できた。また自律制御についても、日光などの外乱に課題はあるものの追従走行が可能なことが確認できた。今後、効果的な除草方法の検証や、プロトタイプ（2 号機）の走行実験も含め、フィールド実験を重ね実用性について評価を行う予定である。

キーワード：水田、防除草、アルキメデススクリュ、自律制御

Development of an Autonomous Intertillage Weeding Robot for Eco Paddy Fields

Mechanical System Section; UENO Minoru and ISHIKURO Tomoaki, KANAMORI Naoki, Hashiba Toshinao
Agricultural Research Institute; YOSHIDA Minoru and TAKAHASHI Wataru, NAGAOKA Rei, ITAYA Kyohei
National Institute of Technology, Toyama College; KANEKO Shin-ichiro and TAKADA Eiji, HAYASHI Hiroki

We have developed a prototype o an autonomous intertillage weeding robot for paddy field using the Archimedean screw on the wheel. Was allowed to run at a paddy field in the prototype, herbicidal effect was confirmed. And running stability by using a prototype Unit 2, it is planned to carry out the verification of the herbicidal effect.

リチウムイオン２次電池へのカーボンナノチューブ応用研究

電子技術課　角田龍則

1. 緒言

現在、社会全般において電力供給の多様化が求められている。その中でも自然エネルギーは安定な発電が難しく、システムの中で蓄電デバイスが必要不可欠な構成となっている。そのため、充放電可能な 2 次電池の需要は順調に拡大しており、特に導電物質にリチウムイオンを利用したものは高いエネルギー密度が得られることから、小型で高出力が要求されるデバイスにおいては、広く普及している。これらの電池材料の開発は、多くの大学や企業で進められており、高容量、高出力、高いエネルギー密度、サイクル特性の向上などを目標として研究がすすめられている。リン酸鉄リチウムは、オリビン構造をもつ正極活物質であり、電位においてコバルト酸リチウムなどに劣るが、結晶構造が強固で充放電によるリチウム脱挿入によっておきる構造の劣化が小さく、高いサイクル特性をもつ活物質として知られている。また、この正極活物質を使用したリチウムイオン電池の導電助剤としては、主にアセチレンブラックが使用されており、添加量を増やすことで容量などの電池特性が改善されることがわかっている。

本研究では、このリン酸鉄リチウムを正極活物質として電池正極へ導電補助材としてカーボンナノチューブ(CNT)を添加し、それぞれの添加効果を充放電特性から確認した。また、電極膜断面を走査型電子顕微鏡（SEM）などで観察して、その充放電特性と構造観察の結果から評価をおこなった。

2. 電極の作製と断面観察

リン酸鉄リチウム(LFP)：導電助剤：結着剤 PVdF を(8:1:1)の割合で混合撹拌した。得られたスラリーをコーターでアルミ電極上に塗布・乾燥し 120℃一定圧力でプレスして正極を作製した。導電助剤として AB と CNT を使用した。ミリング装置を用いて正極の断面試料を作製し SEM 観察をおこなった。アルミ箔に形成した電極をガス吸着法によって比表面積測定をおこなった。ポリイミドフィルムにも膜を形成し、抵抗率を測定した。

図 1 は使用した導電助剤である CNT と正極活物質の LFP の SEM 画像を示す。

CNT は直径数十 nm で繊維状、LFP は直径 300nm 程度の粒状であることがわかる。

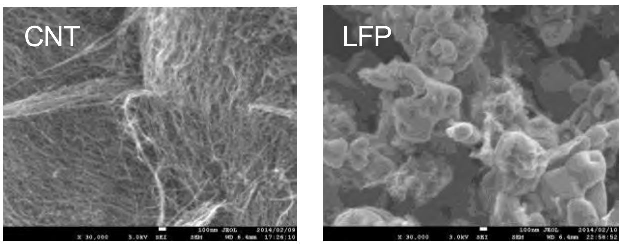


Fig.1 SEM image of carbon nano tube (CNT), and $LiFePO_4$ (LFP).

図 2 は電極の断面 SEM 画像とその模式図を示す。

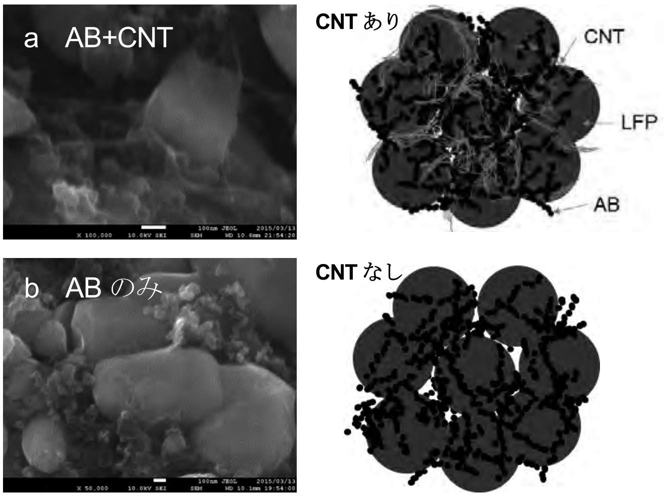


Fig.2 SEM image of cross sectional lithium ion battery cathode and schematic illustration.

図 2.a は導電助剤として AB と CNT（100 : 1）を混合させて、図 2.b は AB のみを使用したものである。断面 SEM 画像から、CNT が活物質を接続する導電路を形成していることが確認できた。

表 1 はプレス圧を変更して作製した電極の密度、体積抵抗率、比表面積と電流 5C における充放電サイクル試験での 80%容量維持サイクル数の結果をしめす。プレス圧により電極密度を制御することが可能で、プレス圧を上げると密度が上がり、電極の抵抗率は減少した。また、CNT の添加によって、密度はほとんど変化しなかったが、体積抵抗率は大きく減少し、比表面積もわずかに減少した。このことから、CNT を分散させて混合することにより、CNT は導電性をもった結着剤のような働きをして、初期抵抗率がさがり、結着力が向上し、充放電による膨張収集による AB の断線を緩和して、サイクル特性が大きく改善したと考えられる。

Table.1 Surface area of the lithium ion battery cathode under different conductive additive.

○AB+CNT

プレス圧 (kg/cm^2)	200	500	900
密度 (g/cm^3)	1.6	1.8	2.0
体積抵抗率 (Ω・cm)	2.4	2.2	1.9
比表面積 (m^2/g)	6.1	6.0	5.5
容量維持率 80% サイクル数 5C	350	420	390

○AB のみ

プレス圧 (kg/cm^2)	200	500	900
密度 (g/cm^3)	1.5	1.8	2.1
体積抵抗率 (Ω・cm)	6.0	5.4	3.0
比表面積 (m^2/g)	6.2	6.3	6.0
容量維持率 80% サイクル数 5C	220	250	100

3. レート特性、充放電特性およびインピーダンス解析

負極にリチウム金属､電解液に 1mol/L LiPF6 EC:DEC [1:1v/v%]を用いたテストセルを作製しそれぞれのレートで充放電をおこない容量の変化を評価した。また、5C でサイクル特性を評価した。充放電測定は初期容量の 80% になるまで行った。図 3 はそのレート特性を示す。

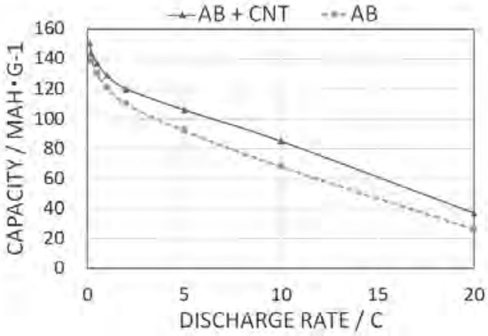


Fig.3 Discharge rate performance of $LiFePO_4$ with AB+CNT and AB.

0.5C 以上のレート特性で導電助剤の影響が確認できた。AB のみの場合よりも CNT を添加した場合、初期放電容量が増加しレート特性が改善された。

図 4 は充放電サイクル特性を示す。導電助剤として CNT を加えた場合、AB のみの場合と比較して電池容量が 1 割ほど大きい値をしめし、350 サイクルまで 80%の容量を維持できていることがわかった。

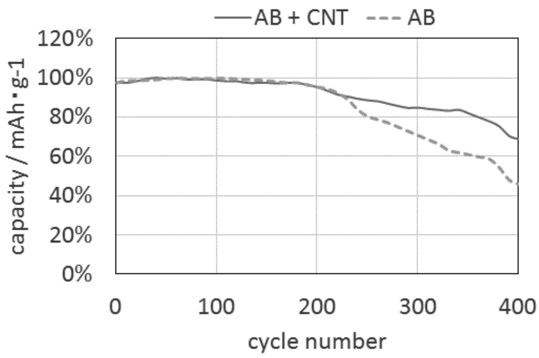


Fig.4 Relation between discharge capacity and cycle number.

最後にサイクル試験後のインピーダンス測定解析をおこなった。図 5 は 2 極式セルのインピーダンス解析結果を示す。CNT の添加によって抵抗値の増加率が抑制されており、特に電極の抵抗成分と考えられる R3,R4 で抵抗増加が小さいことが確認できた。

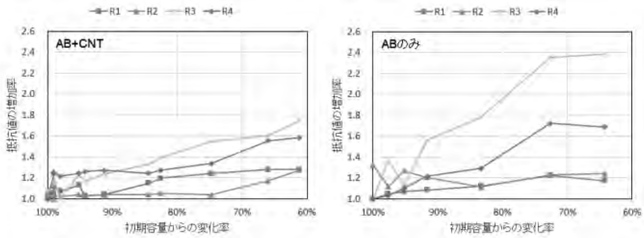


Fig.5 Change of resistance obtained by equivalent circuit modeling.

4. 結言

CNT の添加によって電極の導電性の向上および比表面積を変化させることができた。その結果、電池容量およびサイクル特性を向上させることができた。特に高レートの充放電において特性の向上がみられた。

キーワード：リチウムイオン 2 次電池、カーボンナノチューブ

Investigation of the addition of CNT for Lithium Ion Battery cathode

Electronic engineering section; Tatsunori KAKUDA

In this study, we improved the cathode conductivity by addition of the carbon-nano-fiber and carbon-nano-tube. In addition, we improved the cathode porosity structure. In the result, the battery capacity and charge-discharge characteristic were improved. Compared to the AB conductive additives, AB+CNT conductive additive showed better cycle performance in the high rate.

画像／音響処理用有益信号分離技術の開発

機械システム課　金森直希　羽柴利直

1. 緒言

近年、画像や音響信号を用いた測定・検査の技術が広く浸透し、より一層の高精度化・高機能化が求められている。また、それらのデータを用いた診断・認識機能の高度化、あるいは大量のデータを分析することによる新しい知見の獲得など、画像や音響信号の活用ニーズが高まっている。しかし、カメラ撮影された画像やマイクロホンで取得された音声信号が、多くのノイズを含んでいたり、撮影・収録時に意図しない信号が重畳されたりして、目的とする計算に適さない場合もある。

本研究では、X 線 CT 装置により撮影した断面画像、および市販の音声レコーダーにより取得した音声信号を対象として、それぞれノイズを低減することを試みた。

2. マイクロフォーカス X 線 CT 画像のノイズ低減

X 線 CT 装置の撮影方式によっては、出力される断面画像に同心円状のアーティファクトと呼ばれるノイズがしばしば発生する。とくに、X 線吸収量の大きく異なる材質を同時に鮮鋭化したい場合に顕在化してくる厄介なノイズである。その一例を図 1 に示す。これは、樹脂と金属が合わさった部品を富山県工業技術センターのマイクロフォーカス X 線 CT 装置で撮影した断面画像であり、紙面の手前－奥行方向に 765 枚の断面画像が積み重なった中の 1 枚である。画像の中心から少し下寄りの付近に同心円状アーティファクトの中心があることがわかる。、765 枚すべての画像に多かれ少なかれ同様のアーティファクトが存在する。これらの画像から、できるだけ画像を劣化させずに同心円状のアーティファクトのみを低減することを試みた。

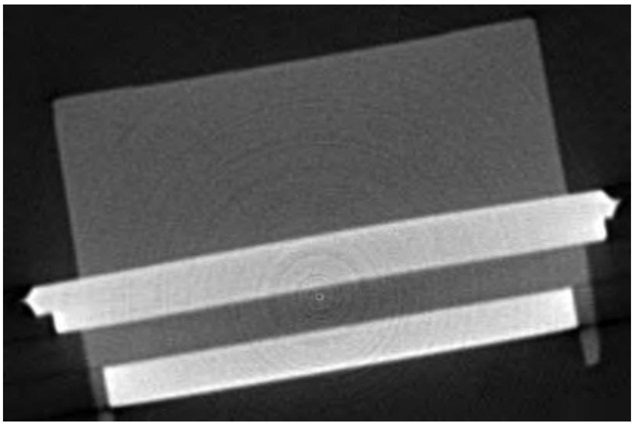


図 1 X 線 CT 装置により撮影した断面画像
（横 408 × 縦 202 ピクセル）

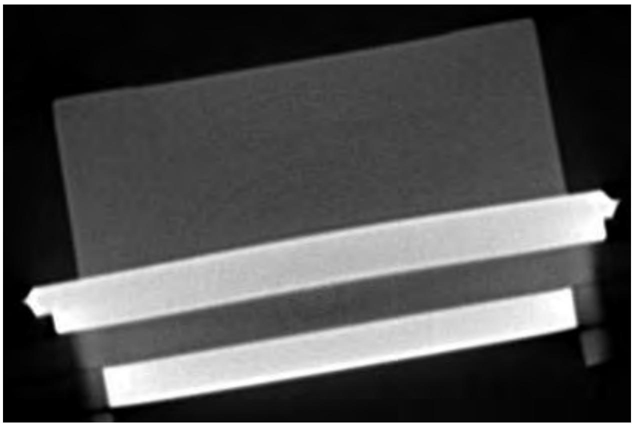


図 2 同心円状アーティファクトの低減画像

マイクロフォーカス X 線 CT 装置で撮影した 756 枚すべての原画像に同心円状アーティファクトが見られることを利用して、同心円状アーティファクトが支配的な画像から支配的でない画像までの一連の画像を、統計的処理により作成し基底画像とした。次に、原画像に対して基底画像を重みづけして掛け合わせることで、図 2 に示すアーティファクト低減を作成した。図 1 の撮影画像と比べると、同心円状アーティファクトが抑制されていることが分かる。図 1 および図 2 から同心円状アーティファクトの中心部分のみを切り抜いて拡大したものを図 3 および図 4 に示す。図 3 の画像の上半分の白っぽい部分と下半分の黒っぽい部分に跨って発生している同心円ノイズが図 4 では低減されたことが分かる。次に、一般的なフィルタをかけた画像と比較する。図 1 の原画像に対して、平均化フィルタ、メディアンフィルタ、および適応ウィーナフィルタをそれぞれかけた画像を図 5 に示す。フィルタサイズは、すべて横 3×縦 3 ピクセルとした。

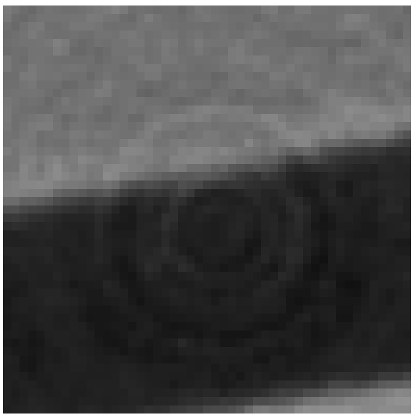


図 3 撮影画像（拡大）

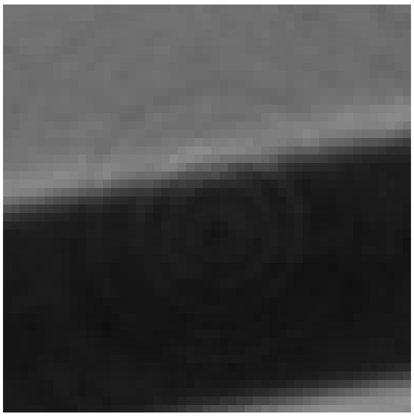


図４ 同心円状アーティファクトの低減画像（拡大）

平均化フィルタ適用画像では、同心円状アーティファクトおよびゆらぎノイズは低減されたがエッジ部分がぼやけているように見える。メディアンフィルタ適用画像では、エッジはぼやけていないが同心円状アーティファクトは低減していないように見える。適応ウィーナフィルタ適用画像では、メディアンフィルタよりも同心円状アーティファクトがわずかに低減したように見える。しかし、どののフィルタを適用した後の画像においても、図４の同心円状アーティファクト低減画像と比べると、同心円状アーティファクトがより残留していることが分かる。

3. 音声信号のノイズ低減

２章と同様の方法を用いて、市販のリニア PCM レコーダにより収録したモノラル音声（ピアノ音＋人の声＋環境騒音）から環境騒音の低減を試みた。紙面の都合によりデータは割愛するが、聴感上、環境騒音を低減することができた。

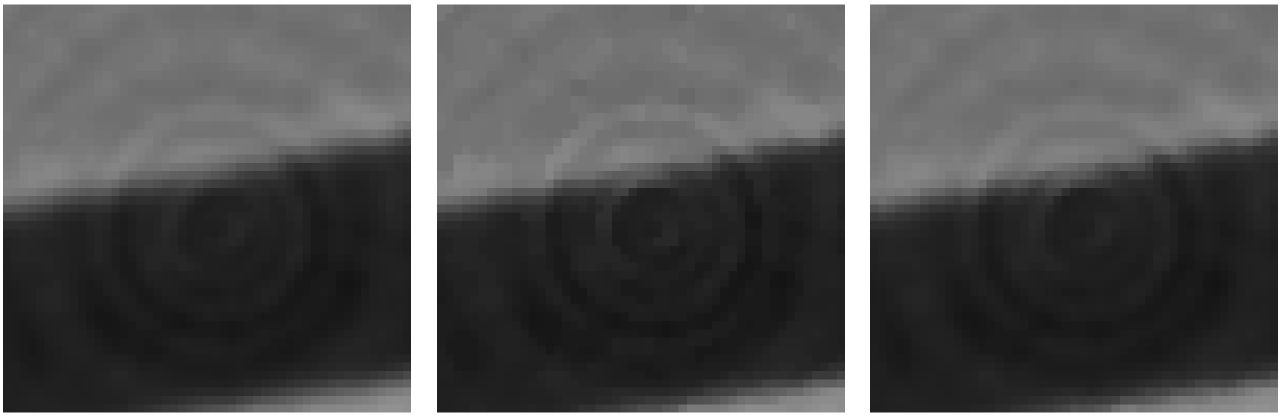
4. 結言

マイクロフォーカス X 線 CT 装置により撮影された画像に現れる同心円状アーティファクトを低減する画像処理アルゴリズムを作成し、実際の画像データを用いてアルゴリズムの有効性を確認した。

市販の音声レコーダにより収録されたモノラル音声から環境騒音を低減させる実験を行い、環境騒音を低減できた。

参考文献

1) 糸平ほか: マイクロフォーカス X 線 CT によるマグネシウム合金スタッド溶接部のボイド率計測の検討, 福岡県工業技術センター研究報告, **20** (2010) 51-54



(a) 平均化フィルタ適用後　(b) メディアンフィルタ適用後　(c) 適応ウィーナフィルタ適用後

図５ 縦３×横３ピクセルのフィルタによるノイズ低減画像

キーワード：画像処理、音響信号処理、ノイズ低減、統計的信号処理

Development of beneficial signal extraction method for image and sound processing

Mechanical System Section; Naoki KANAMORI and Toshinao HASHIBA

Concentric artifact appears on the micro-focus X-ray CT image the device is created. Image processing algorithms for reducing the artifacts are created, the performance of the algorithm was tested using actual photographed images. As a result, it was shown that it is possible to further reduce artifacts as compared to conventional filter application image. Furthermore, it was possible to reduce the environmental noise from the recording monaural sounds by using the same algorithm.

AFM リソグラフィーを用いたナノ 3D プリンター技術の開発

電子技術課　横山義之*　角田龍則

1. はじめに

近年、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy, AFM）の低価格化や大幅な高速化が進んだことで、AFM の細い探針（プローブ）を自由に操作して行うナノ加工「AFM リソグラフィー」が注目を集めている。通常の切削加工や積層造形法（3D プリンティング）では、ナノスケールの加工を行うことは難しい。また、電子線（EB）や集束イオンビーム（FIB）を用いる加工法では、簡便な大気中での加工が行えない。AFM リソグラフィーは、細い尖ったプローブ（先端径：数十 nm 以下）をピエゾ駆動により XYZ 方向に精度よく動かすことができ、大気中でのナノ加工が容易に行える新しい手法として期待されている。

これまでも、AFM リソグラフィーを用いて、原子を 1 個レベルで配置させた例やシリコンのような構造体にナノスケールの溝を掘った例などが報告されている。本研究では、機能を持った材料（低温焼結によって導電性を示す金属ナノ粒子や、温度によって体積を大きく変化させるゲルアクチュエーター材料など）に対しての AFM リソグラフィーによる 2 次元もしくは 3 次元の直接ナノパターニングを目指している。

今年度は、AFM リソグラフィーを用いて成形する材料に、金属配線形成用として、金属ナノ粒子を選定し、その特性調査を行った。また、金属ナノ粒子の塗膜に、AFM プローブを強く押し込むことで、2 次元的なナノパターンを形成することを試みた。

2. 金属ナノ粒子について

金属ナノ粒子インクは、平均粒径が数 nm の金属ナノ粒子を溶剤中に均一に分散させたものである。個々の金属ナノ粒子は、凝集を防ぐために有機分子からなるコーティング剤で取り囲まれており、溶剤を蒸発させて得られる塗膜は、そのままでは導電性を示さない。加熱によってコーティング剤を燃焼・脱離させ、さらに、金属ナノ粒子同士を融着させる焼結プロセスを行うことによって導電性が発現し、金属薄膜・配線として使用できるようになる。この時、ナノサイズ化された金属粒子は比表面積が大きく、高い表面エネルギーを有しているため、バルクの融点よりもはるかに低い温度で粒子同士の融着が生じる。そのため、有機分子からなるコーティング剤の燃焼・脱離に必要な比較的低温の加熱の際に、金属ナノ粒子同士の融着も同時に進行する。

本研究では、金属ナノ粒子インクとして、平均粒径 10nm および 3nm の Ag ナノ粒子を溶剤中（テトラデカン）に分散させた Ag ナノメタルインク（アルバック製）を用いた検討を行った（図 1）。熱重量分析（TG-DTA）により、平均粒径 10nm の Ag ナノ粒子では 230℃付近、平均粒径 3nm の Ag ナノ粒子では 150℃付近でコーティング剤の燃焼・脱離が発生することを確認した。また、それに伴って生じる Ag ナノ粒子同士の融着は X 線回折装置（XRD）を用いて、導電性の発現は電気抵抗率測定（4 端針法）を用いて、それぞれ確認した。

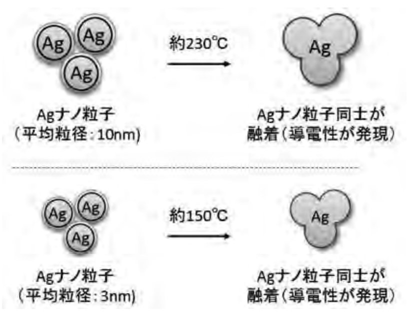


図 1. Ag ナノ粒子（10nm、3nm）の焼結イメージ

3. AFM リソグラフィー

平均粒径 10nm および 3nm の Ag ナノ粒子インクを、スピンコートによりシリコン基板上に塗布した。100℃、2 分間のベークを行い、溶剤を揮発させて得られる塗膜を AFM（Dimension Icon、ブルカーAXS 製）を用いて、タッピングモードにて観察した（図 2）。塗膜の表面粗さ（算術平均粗さ：Ra）は、平均粒径 10nm のものでは 1.4nm、平均粒径 3nm のものでは 0.8nm であり、どちらも AFM リソグラフィーを行うには十分の平坦で均一な塗膜が得られていることがわかった。

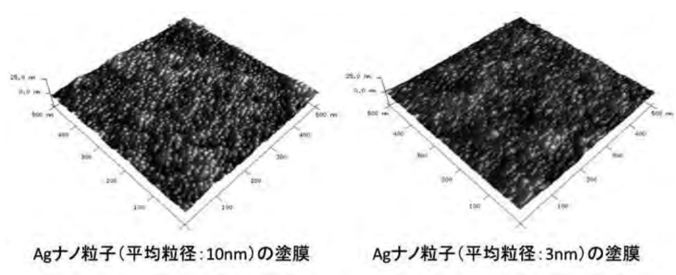


図 2. Ag ナノ粒子（10nm、3nm）の塗膜の AFM イメージ
（観察範囲：500nm × 500nm）

*現　商工企画課

次に、平均粒径 10nm の Ag ナノ粒子の塗膜に対して、AFM プローブを強く押し当て、2 次元的なナノパターン形成を試みた（図 3）。用いた AFM プローブは、先端径 8nm のシリコン素材のものである。形成手順は、まず、AFM のタッピングモードで膜表面を観察した後、コンタクトモードに切り替え、任意の領域においてプローブを強く押し当てた（スクラッチ）。最後に、再びタッピングモードに戻して、形成したナノパターンの形状観察を行った。プローブを強く押し当てた領域では、Ag ナノ粒子が周囲に押し出されて凹んだ形状となり、下地のシリコン基板が表面に露出していた。この手法により、線幅 100nm 程度の Ag ナノ粒子の溝パターンは容易に形成できることがわかった。

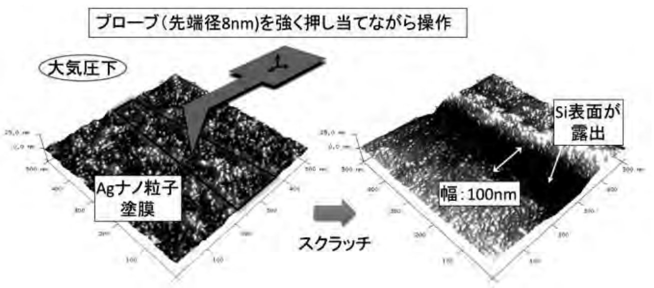


図 3. Ag ナノ粒子（平均粒径 : 10nm）の塗膜に対する AFM リソグラフィー（観察範囲 : 500nm × 500nm）

4. Ag ナノ粒子の焼結

平均粒径 10nm の Ag ナノ粒子の塗膜に、AFM プローブを強く押し当て形成したナノパターンに対して、焼結プロセスを行い、導電性の発現を試みた（図 4）。しかし、焼結を進めていくにつれて、Ag ナノ粒子は凝集塊を形成し、100nm 程度の微細なナノパターンは消失してしまうことがわかった。この凝集塊の形成に関しては、焼結の際の昇温速度をより遅くしても、また、窒素雰囲気下で行っても、特に大きな改善は見られなかった。これを解決する手段としては、AFM プローブ自体を加熱し、ナノパターンを形成したい領域のみで選択的加熱を行って Ag ナノ粒子同士の焼結を起こさせる手法が有効であると考えられる。今後の検討課題として取り組んでいく予定である。

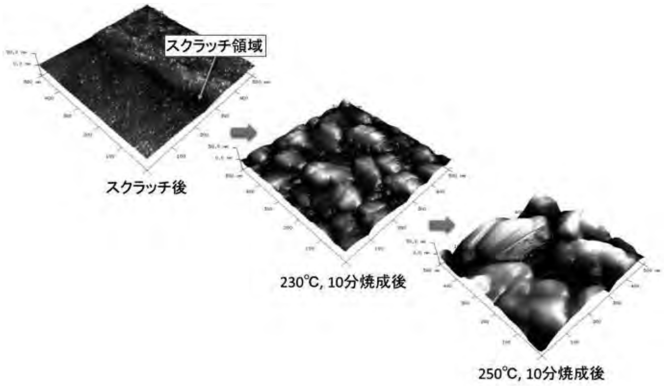


図 4. Ag ナノ粒子（平均粒径 : 10nm）の塗膜に形成したナノパターンに対する焼結プロセスの結果（観察範囲 : 500nm × 500nm）

5. まとめ

AFM リソグラフィーを用いた微細加工技術により、将来、大気中や小さなクリーン環境内での迅速・安価なナノデバイスの試作が可能になると期待される。また、種々の機能材料（金属配線材料、絶縁材料、光学材料、ゲルアクチュエーター材料、再生医療用の細胞培養足場材など）を AFM リソグラフィーにより直接、微細加工できるようになれば、ナノ配線・ナノアクチュエーターから構成される高機能なデバイス、細胞の立体組織化技術などの開発も可能になると思われる。

キーワード : 微細加工，原子間力顕微鏡，金属ナノ粒子

Development of Nano 3D printing technology using AFM lithography

Yoshiyuki YOKOYAMA, Tatsunori KAKUDA (Toyama Industrial Technology Center)

Recently, the price of Atomic Force Microscopy (AFM) generally has got lowered while the measurement speed of AFM has significantly accelerated. As a result, the micro-fabrication method “AFM lithography” that utilizes thin probe attached with the AFM is now attracting attentions. In this research, I will consider “Nano 3D printing technology” using this “AFM lithography” to process various functional materials directly, two-dimensionally, and three-dimensionally. This year, I have designed and explored various functional materials that can be directly processed with “Nano 3D printing technology”. From now on, it is expected that experimental manufacturing of Nano-devices in a shorter period with lower costs will be feasible with “Nano 3D printing technology”.

マグネシウムイオン２次電池用正極材料の開発

電子技術課　角田龍則　高田耕児　　機械システム課 本保栄治

1. 緒言

今日、電力需要の増加および多様化が進んだことにより様々な2次電池が広く普及している。2次電池は繰り返して使用することができ、1次電池と比べると経済的であることから、今後もその市場は拡大していくと考えられる。その中でも軽量で大きな出力が求められる分野では、リチウムイオンを用いた2次電池が使用されている。リチウムイオン2次電池は、エネルギー密度が大きく軽量である。しかし、その原料となる金属リチウムは反応性が激しく資源的にも偏在していることが問題である。

そこで本研究では、体積あたりのエネルギー密度がリチウムの1.5倍であるマグネシウムを使用した2次電池の開発を行う。またマグネシウムイオンは2価であり、リチウムイオンに比べ、1原子あたり2倍の電流が得られ、エネルギー密度を向上させられる利点がある。その正極材料、電解液および負極を作製後、電池セルを試作して電池性能の評価を行う。

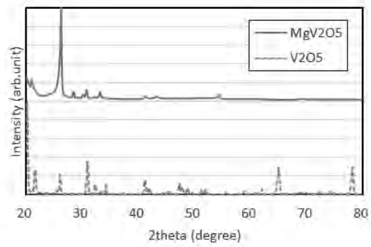
2. 実験内容

2.1 正極材料の検討

正極材料として、バナジウム酸マグネシウム(MgV_2O_5)、モリブデン酸マグネシウム($MgMoO_3$)の作製をおこなった。作製方法は、マグネシウムを含まないそれぞれの酸化物にマグネシウムを電気化学的に挿入する方法で実施した。

まず、酸化物粉末を遊星ミル（2 mm ジルコニアボール 3 時間）で微粉砕した。粉砕したそれぞれの酸化物とバインダおよび導電助剤カーボンを（80:10:10）の割合で混合した。得られたペーストをコーターでカーボンペーパー上に塗布し、120 ℃プレス乾燥をおこなって電極を作製した。電極を 16 mmφ に打ち抜き、グローブボックス内で簡易セルを組み立てた。電解液はアセトニトリルに過酸化マグネシウムを 1 mol/l 溶解したものを使用し、負極には金属 Mg を使用した。放電電圧が 0.5 V になるまで 0.1 C のレートでマグネシウムを酸化物に挿入した。

図 1 はそれぞれの酸化物のマグネシウム挿入前後の X 線回折結果を示す。バナジウム酸マグネシウム(MgV_2O_5)、モリブデン酸マグネシウムではマグネシウム挿入前後で X 線回折スペクトルの違いが確認でき、マグネシウムが酸化物に挿入され、酸化物以外のものが作製できた。



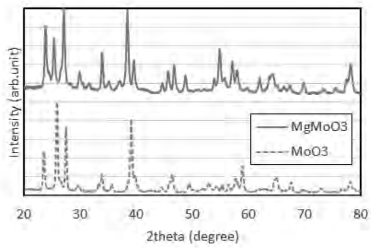


Fig.1. XRD pattern for cathode (before and after Mg-charge).

2.2 充放電特性評価

次に、得られたマグネシウム酸化物を使用して、電池セルでの充放電測定を行った。正極に酸化物、負極にマグネシウムを挿入した酸化物を使用した場合、得られた放電容量の値を表 1 に示す。電解液はプロピレンカーボネートに過酸化マグネシウムを 0.5 mol/l 溶解したものを使用した。この中で最も大きな容量を示したのは正極に五酸化バナジウム、負極にバナジウム酸マグネシウムを使用したセル（表 1 及び図 2.a）で 21 mAh/g であった。

Table.1 Discharge capacity of oxide electrode with $Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$ electrolyte

正極	V_2O_5	MoO_3
負極	MgV_2O_5	$MgMoO_3$
放電容量 (30 cycle)	21 (8)	15 (10)

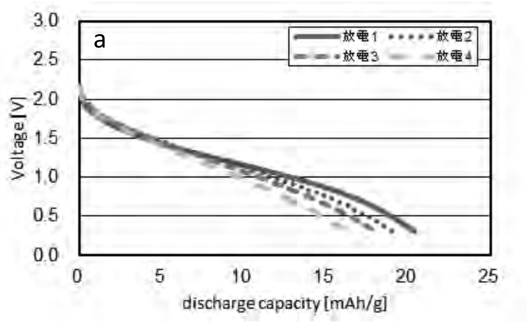


Fig.2.a. Discharge characteristic of V_2O_5 / MgV_2O_5 and with $Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$ electrolyte.

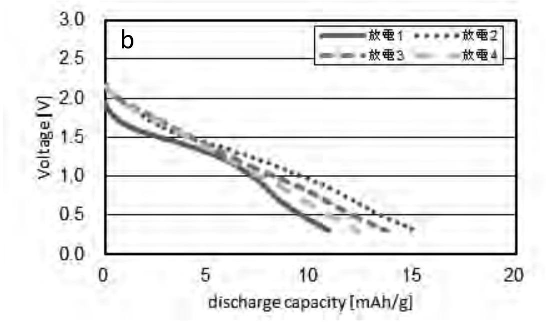


Fig.2.b. Discharge characteristic of MoO_3 / $MgMoO_3$ with $Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$ electrolyte.

これまで電解質として使用していた過酸化マグネシウムよりイオン電導性が高く、高密度の電気伝導が可能であるマグネシウム金属錯体マグネシウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド $Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$ を電解質としてプロピレンカーボネートに0.1M添加して、充放電測定を行った。酸化バナジウム、酸化モリブデンともに出力電圧、放電容量および容量維持率の改善が見られた（表1及び図2.b）。

2.3 金属マグネシウム負極と電解液の検討

正極に酸化物マグネシウムおよび酸化物、負極に金属マグネシウムを使用し、電解液を変更してセルを作製し充放電試験をおこなった。表2は使用した正極、負極、電解液、電解質の組み合わせとその放電充電の結果である。

Table.2 Discharge capacity of V_2O_5 and MoO_3 oxide electrode with $Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$ electrolyte

正極	MgV_2O_5	MgV_2O_5	MgV_2O_5	V_2O_5	V_2O_5
負極	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg
電解液	2-Me THF	ﾄﾘｸﾞﾗｲﾑ	ｽﾙﾎﾗﾝ	ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ	PC
電解質	$Mg(ClO_4)_2$ or $Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$				
放電	×	×	×	○	○
充電	×	×	×	×	×

正極	$MgMoO_3$	$MgMoO_3$	$MgMoO_3$	MoO_3
負極	Mg	Mg	Mg	Mg
電解液	2-Me THF	ﾄﾘｸﾞﾗｲﾑ	ｽﾙﾎﾗﾝ	PC
電解質	$Mg(ClO_4)_2$ or $Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$			
放電	×	×	×	○
充電	×	×	×	×

負極に金属マグネシウムを使用した場合、放電をする組み合わせはあるが、充放電を繰り返す組み合わせはなく2次電池として機能するセルは作製できなかった。

3. 結言

MgV_2O_5 および $MgMoO_3$ 活物質を作製し、電池容量を評価した。負極にはそれぞれの酸化物を使用し、充放電特性を確認した結果、その放電容量は MgV_2O_5 を用いたときが最大で、21 mAh/gであった。しかし、30サイクル後に容量は40%まで減少した。

マグネシウムを負極に使用した場合、放電はほぼ理論容量(150～200mAh/g)まで可能であったが、充放電可能な材料の組み合わせは確認できなかった。

キーワード：マグネシウム　2次電池　酸化物

Development of the magnesium-ion secondary battery cathode

Tatsunori KAKUDA, Kouji TAKATA, Eiji HONBO

As active material of the Mg^{2+} rechargeable battery, we prepared the oxide such as vanadium pentoxide, iron phosphate, and molybdenum trioxide.　We used propylene carbonate solvent including the Mg^{2+} for a compound, the electrolyte which introduced magnesium into each oxide to cathode.　We measured charge-discharge properties by each combination.　The discharge capacity was 21mAh/g at the maximum.　The capacity showed a decrease of 40% after 30 cycles.

3次元的な細胞培養を指向したフッ素樹脂マイクロ流体チップの開発

機械システム課　鍋澤浩文　加工技術課　川堰宣隆

1. 緒言

再生医療や創薬の開発のために，立体的な細胞組織を人工的に形成する技術が求められている。従来の細胞培養用シャーレやプレートでは細胞が平面的に成長するため，立体的な組織形成のために，非接着性材料上での培養や，ハイドロゲル材料にチャンバーアレイを形成し，その立体構造の中で培養する手法などが提案されている。本研究では，細胞に対して低接着性の特性を持つフッ素樹脂（PFA）について，反応性イオンエッチング技術を用いた深掘加工技術を開発し，この加工技術で作製したマイクロ流路内において細胞培養を試みた。

2. 実験方法

2.1 フッ素樹脂用エッチングマスクの開発

3 次元的な細胞培養を行うためには，フッ素樹脂基板上に 100μm 以上の深堀加工を行う必要がある。そのためには，この深堀加工を可能にするエッチングマスクをフッ素樹脂基板上に形成しなければならない。しかし，ニッケル製ステンシルマスク [1]やフォトレジストマスク [2]など既報のエッチングマスクでは，基板との密着性やエッチング選択比の観点から，深堀加工は困難であった。一方，シリコーン樹脂の一種である PDMS が高結合エネルギーを持つ主鎖のシロキサン結合により，酸素プラズマ耐性に優れていることを見出し，PDMS メンブレンに貫通孔を設けた PDMS ステンシルマスクをフッ素樹脂用のマスクに用いることを着想した。しかし，マイクロ流体チップの製法であるソフトモールディング法では，モールドに PDMS を充填し，上からフィルムで圧着・硬化しても，PDMS メンブレンに薄い残膜が形成され，貫通孔の形成が困難であった。そこで，PDMS の架橋抑止剤であるアミノシランを用いたスルーホール形成法を新たに考案した。Fig. 1 に，PDMS ステンシルマスクの作製フローを示す。始めにシリコンウェーハ上に，レジスト（SU-8）のモールドを形成する(a)。次に，PDMS のプレポリマーと硬化剤をモールドに充填し，上方からアミノシランをコートした樹脂フィルムを圧着する(b)。ベイクした後でモールドから硬化した PDMS メンブレンを外し(c)，さらに樹脂フィルムを取り外す(d)。この一連の工程により，モールドの上面に接した領域は，アミノシランの効果により硬化せず，その領域がスルーホールとなる。

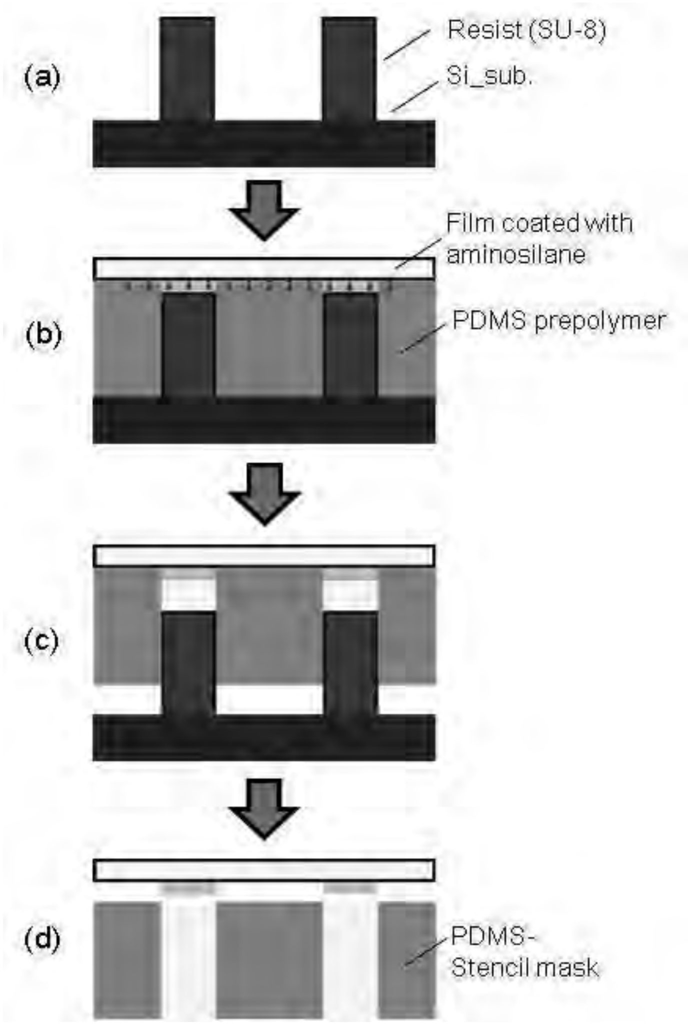


Fig. 1 Process flow of PDMS stencil mask.

2.2 PFA 細胞培養流体チップの開発

PFA 基板（25mm 角，厚さ 1mm）上に，Fig. 2 のパターンで作製した PDMS 製ステンシルマスクを載せ，磁場支援型反応性イオンエッチング装置にて，深堀加工を行った。エッチング条件は，プロセス圧力を 0.5Pa，ステージの冷媒温度を 0℃，RF 電力を 50W に設定した。

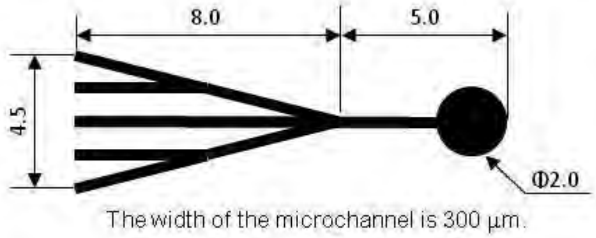


Fig. 2 Microfluidic device design

2.3 PFA 細胞培養流体チップによる細胞培養

2.2 で作製した PFA チップのマイクロ流路に，3T3 細胞(5.71×10^{6} cells/mL)を播種し，液体培地を与えながら，集塊形成の振る舞いをデジタルマイクロスコープで観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 フッ素樹脂用エッチングマスクの開発

アミノシランの濃度の最適化，アミノシランを固定する樹脂材質や厚みを最適化することにより，モールドの形状を正確に転写したスルーホールを形成することができた。

3.2 PFA 細胞培養流体チップの開発

Fig. 3 に，作製した PFA 細胞培養流体チップの写真を示す。形成したマイクロ流路の深さは 110μm であった。PDMS マスクの基板への高密着性により，エッチングだれは発生しなかった。

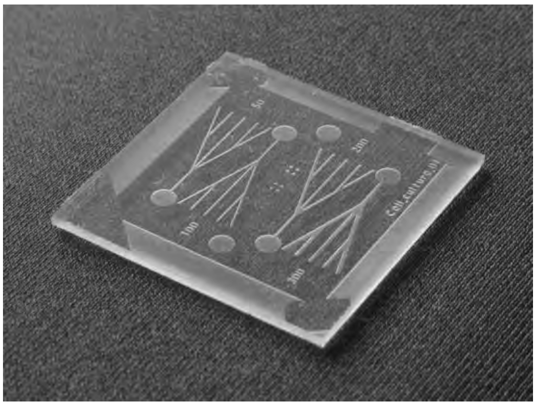


Fig. 3 PFA microflfuidic chip.

3.3 PFA 細胞培養流体チップによる細胞培養

Fig. 4 に，培養を開始して 3 日後のマイクロ流路パターンを示す。流路パターン全体に沿って細胞集塊が形成されている様子を確認できた。

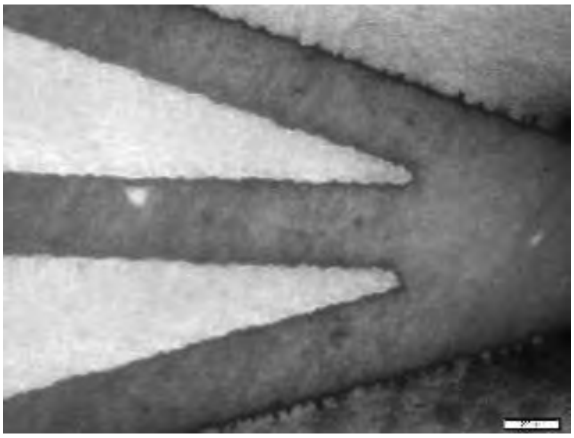


Fig. 4 3T3 cells cultured in PFA microchannel

4. 結言

細胞集塊を形成するためのフッ素樹脂製マイクロ流体チップを開発するために，フッ素樹脂深掘用の PDMS ステンシルマスクを開発した。このマスクを用いて，PFA マイクロ流体チップを作製し，3T3 細胞細胞集塊形成までを確認できた。今後は流路デザインや細胞種を変えながら，集塊形成の挙動の違いについて考察していきたい。

参考文献

1) C. E. Garner *et al.*, Thin Solid Films, **95**, 1982, p.351.

2) L. P. Lee *et al.*, Sens. Actuators A, **71**, 1998, p. 144.

謝　辞

終わりに、本研究推進にあたり数多くご指導を頂いた千葉大学 関教授に深く感謝致します。

キーワード：細胞培養、フッ素樹脂、ドライエッチング、PDMS、ステンシルマスク

Development of PFA microfluidic chip for 3D cell culture

Mechanical System Section; Hirofumi NABESAWA and Processing Technology Section; Noritaka KAWASEGI

Formation technique of cell aggregate is required for drug development and tissue engineering. In this study, PFA microfluidic chips for 3D cell culture were fabricated by RIE technique with PDMS stencil mask. The PDMS membrane having through-hole structures was made by using aminosilane for preventing the PDMS prepolymer from polymerization. PFA microchannel plate was dryetched by a magnetron enhanced RIE systems developed in the previous study. The width and depth of microchannel were 300 μm, 100 μm, respectively. 3T3 cells (5.71×10^{6} cells/mL) were seeded into the microchannel and the aggregation behavior of the cells was observed for 6 days.

循環腫瘍細胞を捕捉するマイクロ流体チップの高効率化と捕捉細胞解析法の研究

電子技術課　高田耕児　　中央研究所　大永崇　小幡勤

富山大学大学院医学薬学研究部　長田拓哉　塚田一博　　京都大学大学院薬学研究科　嶋田裕

1. 緒言

循環腫瘍細胞（CTC）は癌の原発巣から離れて血液中を流れている癌細胞であり、これを回収することができれば、癌の検査・診断、治療法の選択等に役立てることができる。当センターではこれまで、樹脂を用いた低コストな CTC 捕捉用マイクロチップを作製し、臨床サンプルを用いた実験を行うなど、実用化のための研究を進めている。しかしながら、現状では 1mL の血液から癌細胞を捕捉するために 1 時間かかっており、今後がんの検査・診断で利用するためには、処理の短時間化、ハイスループット化が重要な課題の一つである。

本研究では、血液中を流れる癌細胞をサイズで分離・濃縮し、その後、抗体で捕捉することにより処理時間を大幅に短縮することのできる樹脂製マイクロチップを開発した。

2. 実験方法

チップの作製は、文献[1)]の構造を参考にして、既報[2)]と同様の方法により行った。また、マイクロチップにフタをして送液チューブ等を接続するためのチップホルダを作製した。

癌細胞として、食道がん由来細胞株である KYSE510 を用いた。培養した癌細胞をトリプシン処理により回収した後、フルオレセインにより蛍光標識し、血液またはバッファーに懸濁させた。試料はシリンジポンプにより流速 100μL/min で送液した。癌細胞の流れの撮影は、露光時間を 0.5 秒として蛍光の軌跡を撮影した。癌細胞のチップ上での捕捉は、抗体捕捉部に EpCAM に対する抗体を固定化することにより行った。細胞数とビーズ数は血球計算盤を用いて計測した。

3. 実験結果および考察

作製したチップの外観および構造を図 1 に示す。このチップはサイズによってソートする部分の後に、抗体によって捕捉する部分を設けてある。Inlet1 から癌細胞を混入させた血液を、Inlet2 からはバッファーのみを導入する。血液はチップの上側を流れ Outlet1 から排出される。癌細胞はチップの下側にシフトしていき、抗体捕捉部へと導入される。

サイズソート部の終わり部分での血液の流れ、細胞の流れを図 2 に示す。血液は、層流となって上側を流れている（図 2 上）のに対し、癌細胞は一番下を流れている（図 2 下）のが分かる。このことから、このチップにより血液と癌細胞とが分離できることが分かった。

サイズソート部の終わりで、流路は 14 本に仕切られ、その内 2 本が抗体捕捉部へ流入し、残り 12 本は排出される構造になっている。これにより癌細胞は濃縮されて抗

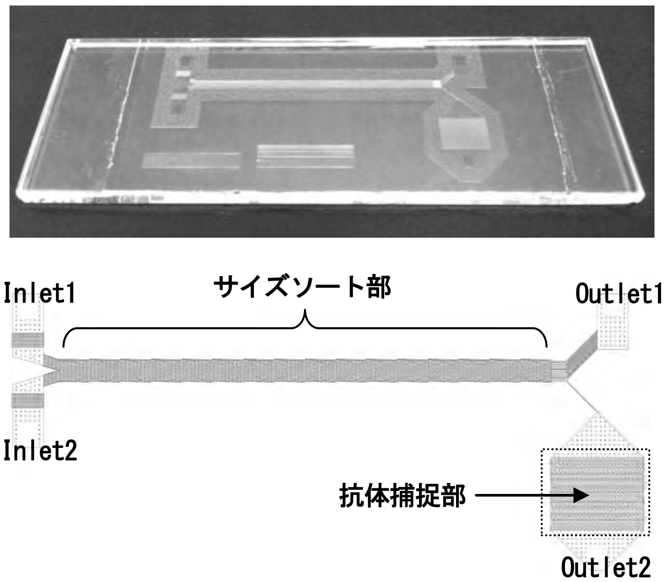


図 1 チップの外観および構造

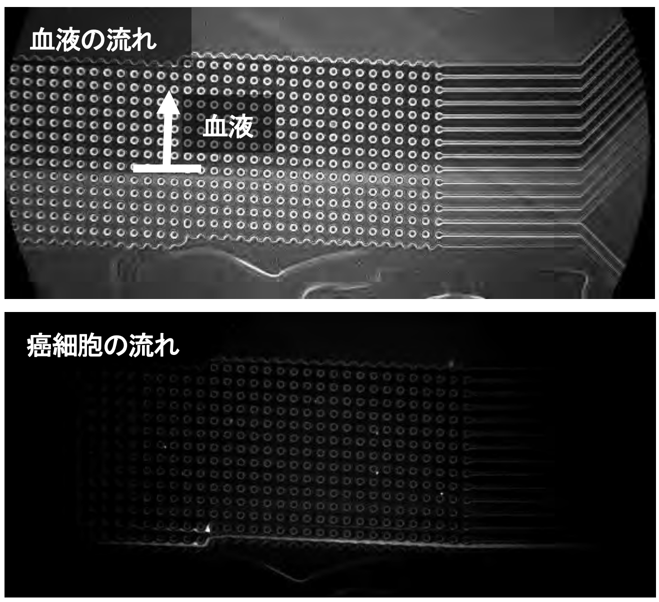


図 2 血液の流れと癌細胞の流れ

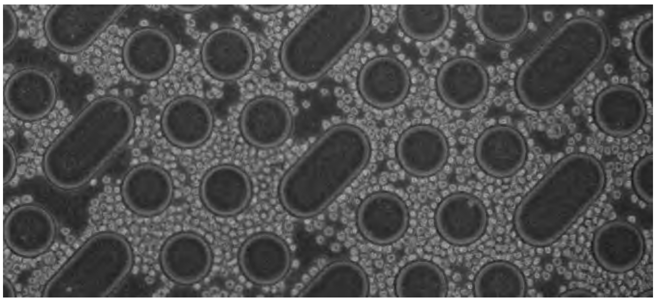


図 3 抗体捕捉部で捕捉された癌細胞

表 1 排出液と回収液の細胞数及びビーズ数

	排出液	回収液
ビーズ数(×10^4個)	1938	2.5
ビーズ数割合(%)	99.9	0.1
細胞数(×10^4個)	4.3	54.2
細胞数割合(%)	7.4	92.6
生細胞率(%)	-	92

体捕捉部へ導入され、抗体捕捉部での流速（抗体による捕捉効率に影響する）を抑えたまま、全体の処理速度を上げることが可能となる。従来の抗体捕捉チップは約 16.7μL/min の流速で流していたが、このチップは 100μL/min で流すことができ、処理時間を従来の 1/6 へと大幅に短縮することができる。

また、図 3 に示すように、抗体捕捉部では癌細胞が EpCAM 抗体によって捕捉できることが確認された。ただ、抗体捕捉部が小さい等の理由から未だ捕捉率は十分ではなく、今後改良が必要である。

次に、バッファーに直径 3μm のビーズと癌細胞とを加えてチップに流し、抗体捕捉部に抗体を付けずに素通りさせて癌細胞がどれだけ回収できるかを測定した。その結果を表 1 に示す。Outlet1 から排出される液を排出液、Outlet2 から回収される液を回収液とする。回収液に含まれるビーズの割合は全体の 0.1%であるのに対し、細胞の割合は全体の 92.6%であり、ビーズのほとんどを除去し、細胞のほとんどを回収できることがわかった。また、細胞を高速で処理した場合には、細胞に対するダメージが懸念されるが、回収した細胞の生死を確認したところ、生細胞率は 92%であり、細胞に与えるダメージは少ないことが分かった。

4. 結言

癌細胞をサイズによって分離・濃縮した後、抗体により捕捉するマイクロチップを開発した。癌細胞を分離する実験を行ったところ、癌細胞の 92%以上を分離・濃縮して抗体捕捉部へと導入できること、抗体捕捉部で癌細胞を捕捉することができることを確認できた。癌細胞を濃縮してから、抗体によって捕捉することにより、処理時間を大幅に短縮することができた（処理時間は従来の 1/6 となった）。また、流路幅を広げる等によりさらなる処理時間の短縮も可能である。

今後は、捕捉した細胞を回収する方法の検討、細胞を捕捉（固定化）したままで解析する方法の検討が必要である。

参考文献

1) A. Davis J. A. *et al*. PNAS **103**, 14779-14784 (2006)
2)富山県工業技術センター研究報告 **27**, 92-93 (2013)

キーワード：マイクロ流体デバイス、紫外線硬化樹脂、細胞分離、循環腫瘍細胞、癌

Development of Polymeric Microfluidic Devices for Rapid Isolation of Circulating Tumor Cells

Koji TAKATA, Takashi OHNAGA, Tsutomu OBATA
Takuya NAGATA, Kazuhiro TSUKADA (University of Toyama)
Yutaka SHIMADA (Kyoto University)

The method to isolate and analyze rare circulating tumor cells (CTCs) has a potential to be used in cancer diagnosis, study of metastasis, etc. In this study, microfluidic devices which could be used for size-based and immunoaffinity-based cell separation and recovery were developed using new UV curable resin. We carried out separation tests using cancer cell line, and showed that these cells were successfully separated and captured by our microfluidic chips. In comparison with conventional silicon chips, the use of this polymeric chip can drastically reduce the cost of such separation system. Moreover, this chip can reduce the processing time in comparison with the chip in which immunoaffinity is only utilized.

熱伝導特性に優れた高性能吸音材の開発に関する研究

機械システム課　　羽柴利直、金森直希、石黒智明*

1. 緒言

空調機器、情報機器、産業機械、自動車等の製品では、製品開発において、低騒音化、高効率化、小型化、軽量化が要求され、製品を構成する部材の吸音特性の改善、伝熱や放熱の特性の向上、部品点数や重量の抑制に迫られている。しかし、吸音特性と熱伝導特性は両立が困難な関係にあり、むしろ、吸音材は一般に建材等で優れた遮熱断熱材としても用いられていることから、片方の特性を犠牲にした設計を強いられているのが現状である。

例えば、空調機器において、コスト抑制のために用いる新しい熱伝導特性の良い素材について、この素材や空調機器全体の吸音特性の改善が課題となっている事例[1),2)]や、機械製品や情報機器において、内部の熱源からの熱を排出するために通風口を開け、製品内部で吸音できなかった騒音がここから放射されるために低騒音化が問題となっている事例がある。

これらの製品では、吸音特性と熱伝導特性を両立する吸音材を開発することにより、小型化、軽量化、低騒音化、製造コストの低減を実現することができる。

本研究では、このような吸音材に用いる材料として、軽量で比較的取り扱いが容易な繊維材料に着目して、金属繊維および化学繊維の密度や厚さによる吸音特性、熱伝導特性の違いの評価を行い、これらの特性の改善方法を検討した。

2. 実験方法

2.1 使用材料

繊維材料として、比較的熱伝導特性が良好な金属であるアルミニウムを繊維状にしたものと、比較的手に入りやすい化学繊維であるポリエステル繊維を選定した。アルミ繊維には線径が100μm、ポリエステル繊維には線径が15μmのものを用いた。

2.2 吸音特性の測定方法

吸音特性の評価のため、図1に示す治具を作製した。試料をこの治具の中に入れ、所定の密度、厚さとなるように、音の試料背後全反射面となる丸棒にて圧縮した。この状態のまま、治具を音響管（ブリュエル・ケアー・ジャパン製4206）に設置して、2マイクロホン伝達関数法により、試料の垂直入射吸音率を測定した。

*現　中央研究所

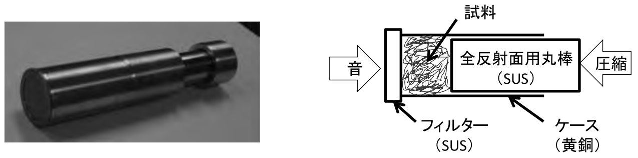


図1　吸音率測定用治具

2.3 熱伝導特性の測定方法

図2に示すように、側面に硬質の断熱材を配置した金属ボックスに試料を入れ、所定の密度、厚さになるように圧縮して、この金属ボックスを温度40度の熱源板に置き、5分後の試料上面中央部の温度を測定した。

測定時の環境温度は21～23度であり、この温度との差により、熱伝導特性を評価した。

比較のために、軽量で安価なことから一般に広く用いられている吸音材であるウレタンフォーム（密度:25kg/m^3）の熱伝導特性も併せて測定した。

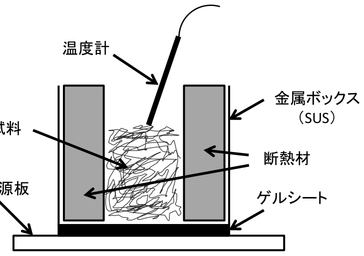


図2　熱伝導特性評価用治具

3. 実験結果および考察

実験に用いたアルミ繊維、ポリエステル繊維について、厚さ10mm、40mmに調整した試料の吸音率の測定結果をそれぞれ図3、図4に示す。

アルミ繊維は、同じ厚さであれば密度が高いほど吸音率が高くなるが、全体的に吸音率は低く、特に薄い場合には、1,000～3,000Hzの比較的低い周波数領域の吸音率が低くなった。これは、試料表面での音の反射の影響も考えられるが、主に試料の内部での吸音効果が小さいことが原因ではないかと推測される。

一方、ポリエステル繊維は、厚さが40mmの試料では幅広い周波数範囲において高い吸音率となり、同じ厚さのアルミ繊維と比較して吸音率は高くなった。これは、アルミ繊維と比較して線径が小さく、しかも繊維の剛性が小さいことから、試料内部の空隙が微細になり、試料内部を通過する音を減衰させる効果が大きくなったためではないかと推測される。逆に、厚さが

10mm の薄い試料では、特に密度が高い試料で吸音率が小さくなったが、これは、音の試料内部の透過距離が短いことに加えて、密度が高すぎることにより、試料内部の空隙が極端に少なくなり、空隙による音の減衰効果が低下したことが原因ではないかと考えられる。

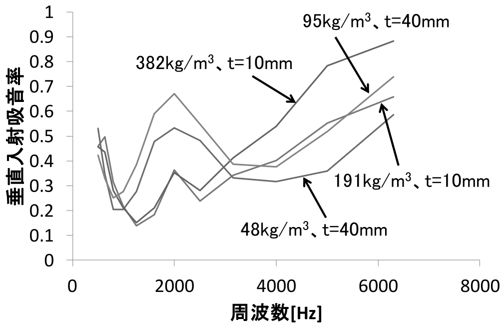


図３　アルミ繊維の吸音率測定結果

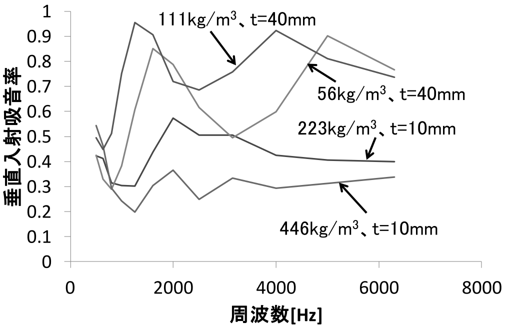


図４　ポリエステル繊維の吸音率測定結果

また、熱伝導特性の測定結果を図 5 に示す。

アルミ繊維は、密度や厚さによらず比較的良好な熱伝導特性を示し、特に薄くなるほど、また、密度が大きくなるほど、大幅に熱伝導特性が向上した。

ポリエステル繊維は、アルミ繊維と比較して、熱伝導特性が著しく劣り、ウレタンフォームと比較しても、熱伝導特性が劣ることが分かった。

アルミ繊維は、繊維が金属で熱を伝えやすく、また、線径がポリエステル繊維よりも太いことから、特に空気層の少ない密度の高い状態において、熱伝導特性が著しく高くなったのではないかと考えられる。一方、ポリエステル繊維は、空気層が少ない高密度の状態においても熱伝導特性が悪く、繊維の素材の熱伝導特性が支配的になっているものと考えられる。

これらの結果から、吸音特性と熱伝導特性の両立には、アルミ繊維に関しては繊維の線径や密度の最適化によって吸音特性を改善することが必要であり、ポリエステル繊維に関してはメッキ処理等により熱伝導特性を大幅に改善することが必要であると考えられる。

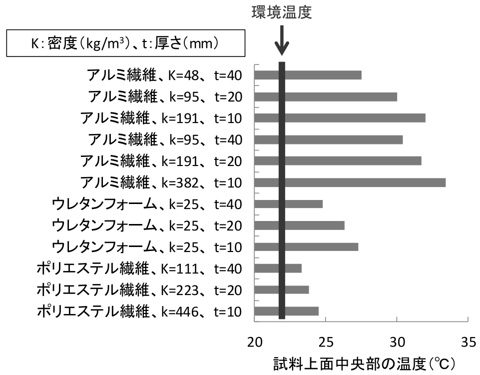


図５　熱伝導特性の測定結果

4. 結言

吸音特性と熱伝導特性を両立する吸音材の開発を目指し、アルミ繊維とポリエステル繊維の密度や厚さによる吸音特性と熱伝導特性の違いの評価を行った。

この結果、熱伝導特性が良好な吸音材の開発のための基礎データが得られた。

参考文献

1) 羽柴ほか、天井パネルの吸音特性改善に関する研究、富山県工業技術センター研究報告、No.27(2013)、115

2) 羽柴ほか、天井パネルの吸音特性改善に関する研究、富山県工業技術センター研究報告、No.28(2014)、116

キーワード：吸音特性、熱伝導特性、金属繊維、化学繊維、吸音材

Study on the sound absorbing materials of good thermal conductors

Mechanical System Section; Toshinao HASHIBA, Naoki KANAMORI and Tomoaki ISHIKURO*

The aim of this study is to develop the sound absorbing materials of good thermal conductors. Sound absorption coefficient and characteristics of radiation of heat of aluminum fiber and polyester fiber were measured. As a result of the experiment, sound absorption coefficient of thick polyester fiber was relatively high, and characteristic of radiation of heat of aluminum fiber was much better than that of polyester fiber. The characteristic was remarkable of thin and close aluminum fiber.

全固体型半導体増感太陽電池の開発

機械システム課 本保栄治　電子技術課 角田龍則

1. 緒言

太陽光発電は、化石燃料のように枯渇の心配がなく、また二酸化炭素などの排出がなく環境への負荷が少ない。そこで様々な太陽電池が研究されているが、その中で色素増感太陽電池は低コストで高効率な電池として盛んに研究されている。しかし、電解液の劣化や液漏れなど耐久性が課題である。そこで、色素の代わりに半導体化合物を用い、電解液に代わり半導体特性を利用して固体導電体を利用した全固体型増感太陽電池の開発を試みた。

本研究では、スパッタ法で形成した酸化チタン膜に増感剤として硫化鉛や硫化アンチモンを析出することにより全固体型太陽電池を開発するための基礎研究を行ったので、その概要を報告する。

2. 実験方法

2.1 スパッタ法による酸化チタン膜の形成

太陽電池のｎ型半導体として用いる酸化チタン（TiO_2）膜は、マグネトロンスパッタ装置（ANELVA 製 SPF-332H）を使用し、金属 Ti をターゲットとして、Ar ガスと O2 ガスによる反応性スパッタにより形成した。得られた膜は、X 線回折により結晶性、FE-SEM により微細構造を評価した。

2.2 半導体増感剤の積層

2.2.1 硫化鉛

硫化鉛（PbS）は、基板に 0.02M の $Pb(NO_3)_2$ メタノール溶液をスピンコーターにより回転数 2000rpm で塗布し、80℃のホットプレートで加熱後、0.02M の Na_2S メタノール溶液に 30 秒浸漬し、メタノールで洗い流す工程を繰り返すことにより積層した（SILAR 法）。得られた試料は、X 線回折により化合物の生成を確認し、分光光度計により光線透過率を測定することにより光吸収を評価した。

2.2.1 硫化アンチモン

硫化アンチモン（Sb_2S_3）は、$SbCl_3$ 650mg をアセトン 2.5ml に溶かし、1M $Na_2S_2O_3$ 25ml と純水 72.5ml を加えた溶液を 10℃に保持して基板を 4 時間浸漬することにより積層した（CBD 法）。得られた膜は、必要に応じて N_2 中で 330℃、30 分アニールした。

2.3 太陽電池特性の評価

太陽電池特性を評価するために ITO 付きガラスに酸化チタン膜を形成し、PbS または Sb_2S_3 を積層する。この基板にホール導電層としてチオシアン酸銅（CuSCN）を形成し、さらに対向電極として真空蒸着法により Au 薄膜を成膜した太陽電池セルを作製した。CuSCN 層の形成は、基板を 80℃のホットプレートに置き、厚さ 0.08mm のカプトンテープをマスクとして、0.05M CuSCN のジプロピルスルフィド溶液を数滴垂らし、スライドグラスで数回スキージすることにより形成した。太陽電池特性は、太陽光シミュレータ（分光計器製）を使用して、AM1.5、光強度 1kW/cm2 の条件で電流密度－電圧（J-V）測定により評価した。

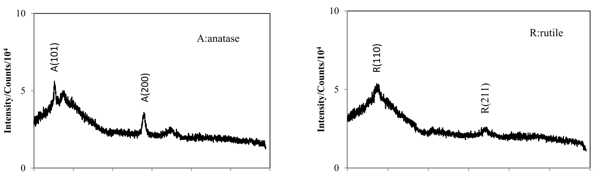
3. 実験結果および考察

3.1 酸化チタン膜の形成と評価

Table1 は TiO_2 膜を形成するためのスパッタリング条件である。それぞれの条件で形成した膜厚 0.5μm の TiO_2 膜の X 線回折図を Fig.1 に示す。TiO_2 膜の結晶型は、ガス圧の高い条件 A ではアナターゼ型のであり、条件 B ではルチル型である。次に、それぞれの膜の断面 SEM 像を示す。いずれの膜も柱状構造であり、条件 A では柱の太さ 100nm 程度の多孔質な構造である。これらの結果より、条件 A で形成した TiO_2 膜を増感太陽電池に用いる。

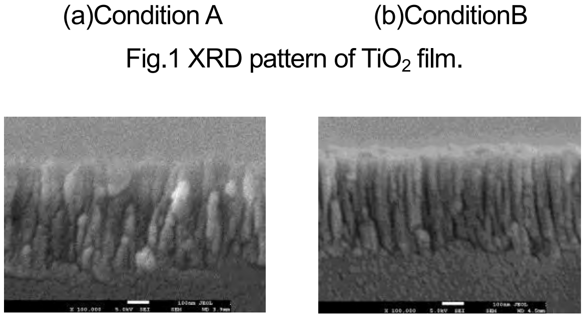
Table 1 Sputtering conditions.

	ConditionA	ConditionB
Target Power(W/cm^2)	7.4	7.4
Ar Pressure(Pa)	4.8×10^{-1}	1.4×10^{-1}
O_2 Pressure(Pa)	6.8×10^{-1}	1.8×10^{-1}



(a)Condition A　(b)ConditionB

Fig.1 XRD pattern of TiO_2 film.



(a)Condition A　(b)ConditionB

Fig.2 SEM cross section image of TiO_2 film.

3.2 半導体増感剤の積層と評価

Fig.3 は、ガラス基板上に積層した PbS 膜の X 線回折図である。この方法により、結晶化した PbS が形成されている。TiO_2 膜を形成したガラス基板に積層工程を１回～５回繰り返した時の光透過率スペクトルを Fig.4 に示す。可視域において大きな光吸収が見られ、塗布回数の増加とともに吸収が増大する。

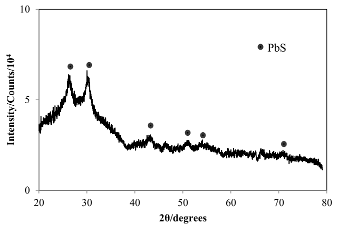


Fig.3 XRD pattern of PbS formed.on glass

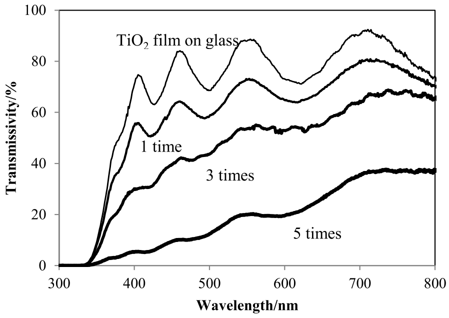


Fig.4 Transmissivity of TiO_2 films deposited PbS.

一方、CBD 法により積層した SbS 膜では光の吸収はごくわずかであった。また、X 線回折による結晶型も確認することができなかった。

3.3 太陽電池特性

Table2 は、増感剤として PbS を１～５回繰り返し塗布したセルの短絡電流密度、および開放電圧である。起電力は極めて小さく、また塗布回数を増やしても特性は向上していない。X 線光電子分光分析による深さ方向分析の結果から PbS は TiO_2 膜表層に堆積しており、TiO_2 膜内では元素比 Ti:Pn=32.5:0.4 と少ない。さらに、SEM 観察の結果から表層の PbS 層は非常に多孔質であるため太陽電池特性が得られないものと考えられる。

Sb_2S_3 を増感剤として用いたセルでは、太陽電池特性を得ることはできなかった。Sb_2S_3 を N_2 中、300℃でアニールした増感剤に鉛ペロブスカイト化合物（$PbCH_3NH_3I_3$）[1)]を積層したセルの J-V 特性を Fig.5 に示す。多層構造にすることにより、太陽電池特性を得ることができた。

Table 2 Evaluation of PbS sensitized solar cells.

Times	1	3	5
Jsc(mA/cm^2)	0.08	0.10	0.03
Voc(V)	0.001	0.001	0.001

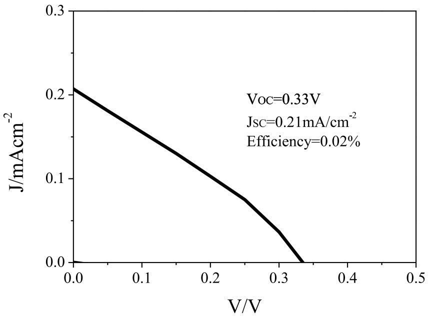


Fig.5 J-V curve of Sb_2S_3/Pb perpvskite solar cell.

4. 結言

スパッタリング法で形成した酸化チタン膜へ増感剤として PbS および Sb_2S_3 を積層亜した固体型太陽電池について検討した。特性向上のためには、さらに積層方法やホール導電体の特性を向上させることが必要である。

【参考文献】

1)平成 26 年度若い研究者を育てる会「研究論文集」p.31

キーワード：スパッタリング法、酸化チタン、硫化鉛、硫化アンチモン、太陽電池

Development of Semiconductor Sensitized Solid-State Solar Cells

Mechanical System Section; Eiji HONBO and Electronic Engineering Section; Tatsunori KAKUDA

Titanium dioxide (TiO2) films of porous nano-pillar structure were prepared by sputtering method. Lead sulfide (PbS) layer was deposited over porous TiO_2 films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) process. Antimony sulfide (Sb_2S_3) layer was deposited by chemical bath deposition (CBD). PbS or Sb_2S_3 sensitized solid-state solar cells were formed CuSCN as a hole conductor and Au film as a back contact. Sensitized TiO_2 solar cells obtained little performance, however a solar cell sensitized Sb_2S_3 and lead iodide perovskite multilayer obtained the conversion efficiency 0.02% at 1 sun irradiation.

生体適合性材料の開発

電子技術課　横山義之*　　日産化学工業（株）　岸岡高広

1. 緒言

熱、光、pH、電気などの外部刺激に対応して、種々の特性を変化させる刺激応答性高分子は、インテリジェントマテリアルと呼ばれ、近年、盛んに研究が行われている。その中でも、特定の温度（転移温度）を境に特性を変化させる温度応答性高分子は、医薬・バイオ分野で大きな注目を集めている。この温度応答性高分子を3次元架橋させて得られる温度応答性ゲルは、温度変化に伴って可逆的な膨潤と収縮を引き起こし、大量の水を吸収・放出したり、体積を大きく変化させたりする。

この温度応答性ゲルを、マイクロ～ナノメートルスケールに微細加工できれば、可逆的な体積変化や物質の放出コントロールなどの温度応答性ゲルの特徴を、種々のマイクロデバイス上で利用可能になる。特に、近年の細胞解析の分野では、1細胞レベルでの細胞操作が行える高度な細胞チップの開発が求められており、微細加工した温度応答性ゲルは、細胞のような微小な物体を扱うバイオチップ上でのマイクロポンプやバルブ、ピンセットとしての利用が期待される。

これまでの研究で、この温度応答性ゲルに半導体フォトレジストのような感光性を付与し、フォトリソグラフィー法で直接微細パターニングできるように検討を行ってきた。上記のフォトレジスト化した温度応答性ゲルを我々は「バイオレジスト」と名づけ、医療・バイオ・MEMS分野での実用化を目指している。本研究では、このバイオレジストの一層の機能改善に取り組んだ。具体的には、バイオレジストの転移温度の制御技術の開発や、レジスト材料の塗布時に用いる溶媒の改良を行った。

2. 実験と結果

図1に、従来のバイオレジストの化学組成を示す。このバイオレジストは、PBS（リン酸緩衝生理食塩水）中においては、28.6℃に転移温度を有している。バイオレジストの構成成分の内、ベース樹脂の化学構造を変更することで、バイオレジストの転移温度の制御を行った。具体的には、ベース樹脂をより親水的な構造に変更することで転移温度を高温側へ、より疎水的な構造に変更することで低温側へとシフトさせることを目指した。

はじめに、親水的もしくは疎水的な化学構造に変化させた種々のベース樹脂（A～E）を合成した。次に、合成したベース樹脂の転移温度を、示差走査熱量計（SIIナノテクノロジー（株）、DSC7020）を用いて測定した。ベース樹脂の水溶液中での転移温度は、昇温時は吸熱ピーク、降温時は発熱ピークとして観測される。ベース樹脂0.2mgとPBS 10mgをアルミニウム製密封容器に入れ測定サンプルとした。昇温速度1℃/minで測定し、昇温時に見られる吸熱ピークの位置から、ベース樹脂の転移温度を決定した。図2に、種々のベース樹脂のDSC測定結果を示す。ベース樹脂の化学構造を変更することで、22℃～42℃の範囲で、転移温度を制御できることがわかった。

また、バイオレジストの塗布溶媒として用いているPGME（1-メトキシ-2-プロパノール）を変更し、ポリスチレンのような耐溶剤の低いプラスチック素材上にも、バイオレジストを塗布可能とした。これにより、細胞培養で一般的に用いられているポリスチレン培養皿上でも、バイオレジストを利用できるようになった。今後は、再生医療分野でのバイオレジストの応用も試みていく。

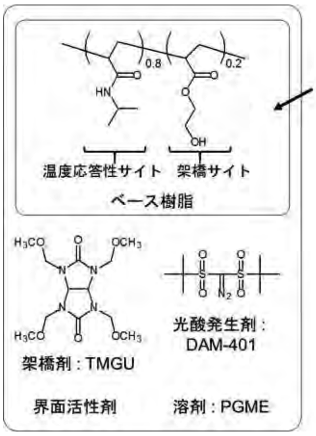


図1. 従来のバイオレジストの化学組成

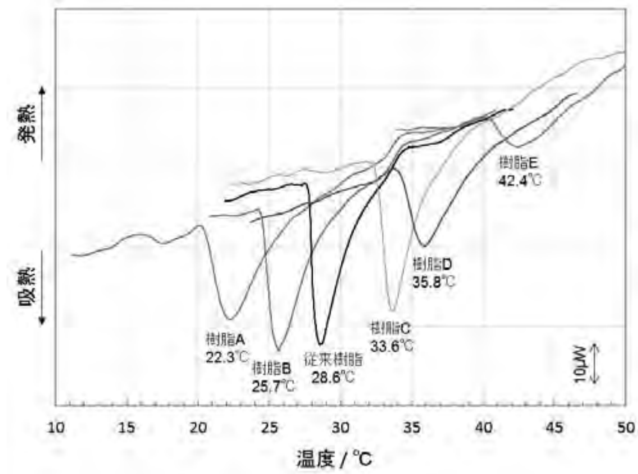


図2. 種々のベース樹脂のDSC測定結果

*現　商工企画課

塗装仕上がり状態自動評価システムの開発

機械システム課　金森直希　　(株)トップ工業　田畑知三、佐藤英行

1. 緒言

自動塗装による工業塗装品の外観検査は、一定の訓練を受け一定レベル以上の検査技術を有する検査員による目視検査に頼っている。とくに、高品質かつ全数検査を要する製品においては、複数の検査員による多重検査を実施して不良品の検出確率を高めているが、検査コストの低減、検査品質のばらつきの低減、および検査速度の向上が大きな課題となっている。そこで、本研究では、非平面的な塗装面の外観検査を一定品質で実施する自動検査システムの開発に関する研究を行った。

2. 画像処理パラメータ追い込み用シミュレータ

非平面の検査対象において、主要な複数種類の塗装不良(図 1)を同時検出(図 2)する画像処理アルゴリズムを開発した。しかし、前処理、判定用特徴画像の生成、および判定の各処理段階において、それぞれ複数のパラメータ調節を要する。すなわち、ユーザーの意図した判定を実現するためには適切なパラメータ組み合わせを決める必要がある。多数の塗装不良部の画像からパラメータセットを学習させる手法が考えられるが、塗装不良の発生頻度はかなり低い場合が多く、学習が進むまで多くの時間がかかることが容易に推察されることから、この手法を用いることは非現実的であると考えられる。

そこで、各パラメータを変化させた際の、各処理段階の画像および判定結果をリアルタイムに表示する判定シミュレータを開発した。図 3 は判定部のパラメータのみを操作することができるようにした展示用シミュレータの画面を示す。シミュレータの GUI 上で各パラメータを直観的に操作することができ、各処理段階のパラメータ組み合わせの追い込みが迅速にできるようになった。

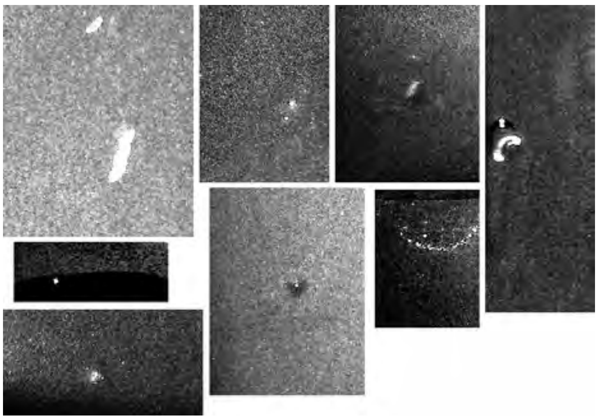


図 1 主要な種類の塗装不良(非平面の艶なし塗装面)

3. 多種多様な塗装面への適用

開発した画像処理パラメータ追い込み用シミュレータを使用して、メタリック塗装面(図 4)、艶あり塗装面、塗装前の素地などに対するパラメータセットをそれぞれ獲得することができ、多種多様な塗装面に適用できることが確認できた。

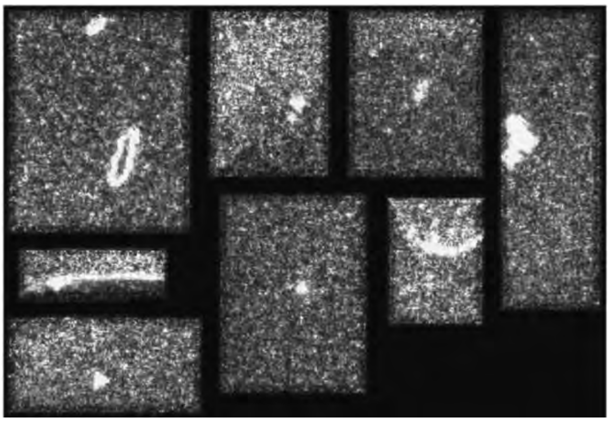


図 2 特徴画像から同時検出した不良部位

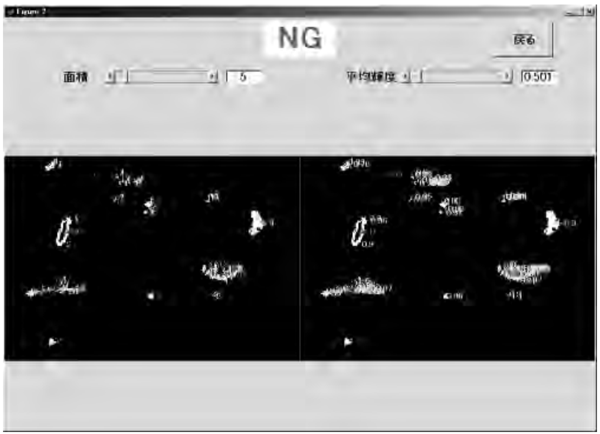


図 3 展示用シミュレータのパラメータ操作用画面

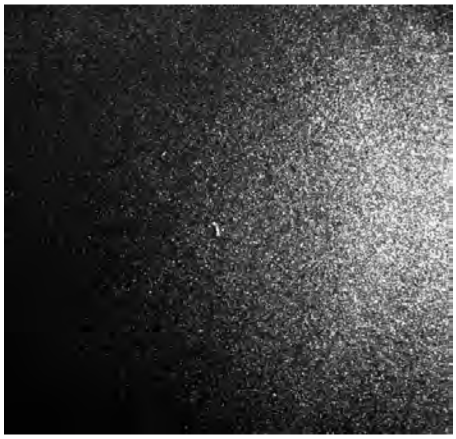


図 4 メタリック塗装面(中央付近に塗装不良部あり)

磁場支援型プラズマエッチング装置によるフッ素樹脂微細加工技術の開発

機械システム課　鍋澤浩文　　立山マシン(株)　人母岳

1. 緒言

フッ素樹脂は，耐薬品性や撥水性，摩擦特性の点で優れた特性を持つため，微細加工が可能になれば，MEMSやマイクロリアクターの新しい基材としての活用が期待できる。特に，フッ素樹脂の中でも最も優れた特性を持つ完全フッ素化樹脂（PTFE）を微細加工できれば，応用範囲が格段に拡がることが予想される。しかし，PTFEは熱可塑性の特性を持たないため，射出成形やエンボッシングなど，型を用いる加工法を適用することはできない。一方，機械加工[1]やFIB[2]，放射光[3]等，既報によるPTFEの微細加工事例では，加工精度や，加工面積，汎用性において課題が残っている。そこで，本研究では昨年度の研究結果をもとに，プラズマエッチングによるPTFEプレート上の微細構造形成を試みた。

2. 実験方法

2.1 加工表面粗さのプロセス圧力依存性

微細構造形成に先立ち，プロセス圧力の最適化について検討した。アセトンで超音波洗浄したPTFE基板（25mm角，厚さ1mm，表面粗さRa 200nm，融点327℃）を用い，プロセス圧力が表面粗さに及ぼす影響について調査した。エッチング条件は，RF電力を50W，冷媒温度を0℃，エッチング時間を25分で固定し，プロセス圧力を0.1Paから2.0Paまで変化させたときの加工表面粗さを測定した。

2.2 PTFE基板上の微細構造形成

基板は2.1と同じものを用い，エッチングマスクの材料には，昨年度の実験結果から最もエッチング選択比の高いチタンを採用した。真空蒸着でチタンを100nm成膜した後，ポジ型フォトレジストAZP1350（AZエレクトロニックマテリアルズ）を0.5μmの厚さでコーティングした。5μmから200μmまでのラインアンドスペースパターンが形成されているフォトマスクを用いて紫外線リソグラフィを行い，レジストのパターニングを行った。露出したチタンの除去は，溶液によるエッチングを用いた場合，剥離やクラックが発生するため，四フッ化炭素（CF_4）プラズマによるドライエッチングを用いた。エッチング条件は，プロセス圧力を0.1Pa，RF電力を50W，冷媒温度を0℃，エッチング時間を8分に設定した。PTFEのエッチングは，プロセス圧力を0.1Pa，加工時間を25分に設定し，それ以外の条件は2.1節と同条件を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 表面粗さのプロセス圧力依存性

加工圧力が0.1Paから1.0Paまでは，Ra 200nm程度であり，処理前のPTFE基板とほとんど変化は見られなかった。一方，1.5Paと2.0Paでは，Raが300nm以上の粗面になり，微細構造形成には不適であることを確認した。

3.2 PTFE基板上の微細構造形成

Fig. 1に5μmのラインアンドスペースパターンを示す。微細構造の高さは12.5 μmであり，アスペクト比は2.5であった。側壁角度は90°であり，矩形性に優れた加工プロファイルが得られた。加工表面粗さは，3.1節で検討したプロセス圧力を採用したため，未処理基材と同程度の平滑さを維持することができた。

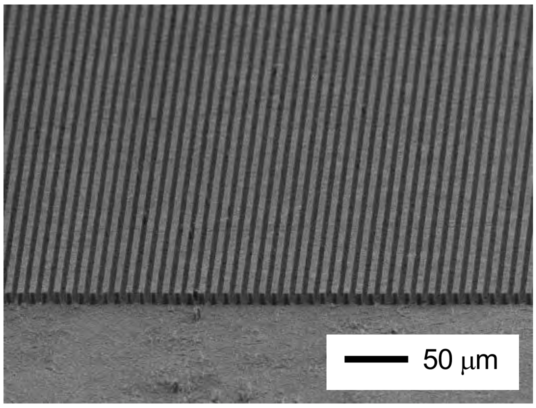


Fig. 1 Microstructure formation on bulk PTFE plate.

4. 結言

PTFEプレート上にチタンのエッチングマスクを形成し，加工圧力を最適化することによりミクロンオーダの微細構造を形成することができた。今後，マスク材料やマスク形成法を改善し，より精密で高アスペクト比の微細構造形成について取り組んでいきたい。

参考文献

1) 平晋一郎,吉岡正人，砥粒加工学会誌, **51**, 2007, p. 41.
2) 鷲尾方一，理工総研報告, **A 18**, 2010, p. 1/3.
3) M. Kishihara *et al.*, *Microsyst. Technol.*, **14**, 2008, p.1417.

低粘度・高耐熱等高機能熱硬化性樹脂の開発

電子技術課　横山義之*　佐山利彦**　　田中精密工業(株)　谷野克巳　金川豊　黒崎英一

1. 緒言

ハイブリッド車や電気自動車、燃料電池自動車などの次世代自動車の開発が近年盛んに行われている。それらに用いられる自動車用モーターは、高温のオイル中で使用されることも多いため、モーターの組み立て時に使用される接着剤には、高接着性に加えて、高耐熱・耐油性が求められる。さらには、組み立て作業性の面からは、細いスリット形状部にも注入しやすい低粘度性や、作業者が取り扱い易い一液硬化型であること、また、ロングポットライフ等の性能も必要とされる。

これまでに、自動車用モーターの組み立て時に用いられる接着剤としては、熱硬化性樹脂タイプとしてフルオロシリコン系樹脂や特殊なエポキシ樹脂、熱可塑性樹脂タイプとして液晶ポリマー等が使用されている。しかし、これらの従来の接着剤には、価格、作業性、工業所有権等の問題がある。

本研究では、自動車用モーターの組み立てに適した高性能な接着剤の新規開発を目的としている。接着剤に対する具体的な要求仕様は、自動車モーター用としての高接着性、高耐熱・耐油性に加えて、①低粘度（10Pa・s 以下)、②一液硬化型、③硬化条件は 150℃、5 分以内、④ロングポットライフ（1 ヶ月以上）である。

2. 実験

本研究では、熱硬化性樹脂タイプの接着剤を検討した。はじめに、エポキシ系樹脂をベース樹脂に用い、反応性希釈剤と 2 種類の硬化剤を混合し、熱硬化性樹脂 X とした。次に、熱硬化性樹脂 X に対して、5 種類の有機金属触媒（A～E）を 0.5 phr もしくは 5.0 phr 添加し、接着剤としての硬化時間の短縮を試みた。その結果を表に示す。表から、熱硬化性樹脂 X に対して有機金属 A を 0.5 phr 並びに有機金属 B を 5 phr 添加した試料では、硬化時間の短縮が見られ、目的とする 150℃、5 分での硬化が可能になった。どちらの試料も、初期粘度と一ヶ月後の粘度がともに十分低く、粘度およびポットライフの要求仕様も満たしていることがわかった。また、高温オイル中への浸漬試験を行った結果、十分な耐熱・耐用性が得られていることも確認できた。

3. 結果

自動車用モーターの組み立てに適した高性能な熱硬化性樹脂タイプの接着剤の開発を行った。エポキシ系樹脂、反応性希釈剤、硬化剤に加えて、種々の有機金属触媒の検討も行った結果、要求仕様を満たす高性能な接着剤を開発することができた。

表. 熱硬化性樹脂 X に対する有機金属触媒（A～E）の添加量と粘度、硬化特性の関係

樹脂 X 100g に対して	有機金属触媒 A 添加量(phr)	有機金属触媒 B 添加量(phr)	有機金属触媒 C 添加量(phr)	有機金属触媒 D 添加量(phr)	有機金属触媒 E 添加量(phr)
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
樹脂 X : 初期粘度 550mPa・ s 150℃、**6 分硬化**	触媒は常温で粉末 初期粘度 **430mPa・ s** 1 ヶ月後粘度 **770 mPa・ s** 150℃、**5 分硬化**	触媒は常温で粉末 初期粘度 630mPa・ s 150℃、6 分硬化	触媒は常温で粉末 初期粘度 550mPa・ s 150℃、8 分硬化	触媒は常温で粉末 初期粘度 460mPa・ s 150℃、6 分硬化	触媒は溶媒に分散試薬 初期粘度 380mPa・ s 150℃、7 分硬化
樹脂 X 100g に対して	有機金属触媒 A 添加量(phr)	有機金属触媒 B 添加量(phr)	有機金属触媒 C 添加量(phr)	有機金属触媒 D 添加量(phr)	有機金属触媒 E 添加量(phr)
	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂 X : 初期粘度 550mPa・ s 150℃、**6 分硬化**	初期粘度 3,550mPa・ s 150℃、7 分硬化	初期粘度 **820mPa・ s** 1 ヶ月後粘度 **1,150mPa・ s** 150℃、**5 分硬化**	初期粘度 720mPa・ s 150℃、13 分硬化	初期粘度 590mPa・ s 150℃、6 分硬化	触媒は溶媒に分散試薬 初期粘度 300mPa・ s 150℃、10 分硬化

（注：硬化時間は 150℃の雰囲気中にテフロン時計皿を挿入した時の時計皿上の樹脂の硬化時間）

*現　商工企画課　**現　機械システム課

マグネシウム空気電池負極材の開発

機械システム課 本保栄治　石黒智明*1　電子技術課 角田龍則　高田耕児

三協立山(株)　三協アルミ社　小島始男　安田剛　三協マテリアル社　清水和紀　丸岡利晃

1. 緒言

マグネシウム空気電池は、大きなエネルギー密度が得られ、資源的にも豊富であり、高い安全性も期待できることから軽量で高性能な電池となる可能性がある。しかし、マグネシウム表面や電解液に生成物が形成され発電が持続しないことが課題である。

本研究では、様々な汎用のマグネシウム合金を負極材に利用して、電解液を検討することにより、大きな電力で持続的に発電する電池の開発を目的とする。さらに、腐食電位・電流の測定や生成物の分析により、持続的に発電するための要因を探った。

2. 実験方法

2.1 容量測定

正極は、主材：グラファイト、触媒：MnO_2、バインダー：ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、溶媒：1-メチル-2-ピロリドン(NMP)を混合したペーストをカーボンペーパー（東レ　TGP-H-090）に塗布し、120℃で熱プレスすることにより作製した。

負極は、幅広く利用されるマグネシウム合金 AZ31、および難燃性マグネシウム合金 AMX601 を所定の大きさに切断し、表面を研磨して用いた。

電解液は、10%塩化ナトリムウム水溶液をベースとして、クエン酸の添加量、および pH を調整して準備した。

Fig.1 に示す実験セルを作製し、負極マグネシウムの放電容量を測定した。容量測定は、17mA/cm^2 の定電流で行い、負極が完全に溶解した時点で測定終了とした。

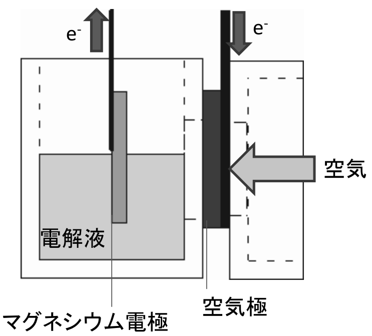


Fig. 1 Schematic drawing of Magnesium-air fuel cell

2.2 腐食電位・電流の測定

腐食電位・電流は、容量測定に用いた実験セルにおいて負極付近に基準電極として水銀－酸化水銀電極を挿入し、分極曲線を測定することにより評価した。

2.3 生成物の分析

定電流（10mA/cm^2）で 2 時間後の負極材の表面を SEM 分析により元素組成分析、X 線回折により化合物の同定分析を行うことにより生成物の分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 容量測定

負極材としてマグネシウム合金 AZ31 および AMX601、10%塩化ナトリウム水溶液（5%クエン酸、pH7）における容量測定結果を Fig.2 に示す。容量は AZ31 では 1455mAhr/g であった。AMX601 では 1552mAhr/g と理論容量の 70%の高い容量が得られ、AZ31 と比較して 5%程度高い容量が得られた。電解液において、クエン酸濃度を 0～10%、pH7～12 の間で変化させても、容量に大きな差は見られなかった。

3.2 腐食電位・電流

負極材としてマグネシウム合金 AZ31 および AMX601、10%塩化ナトリウム水溶液における腐食電位・電流測定の結果を Table1 に示す。容量と腐食電位との大きな相関は見られないが、pH による腐食速度の違いが見られた。

3.3 生成物の分析

負極材のマグネシウム合金 AZ31 および AMX601 において、10mA/cm^2 の定電流で放電後の表面を SEM 分析したところ、合金成分以外は酸素のみが検出された。また、X 線回折から、生成物は水酸化物などの化合物であった。

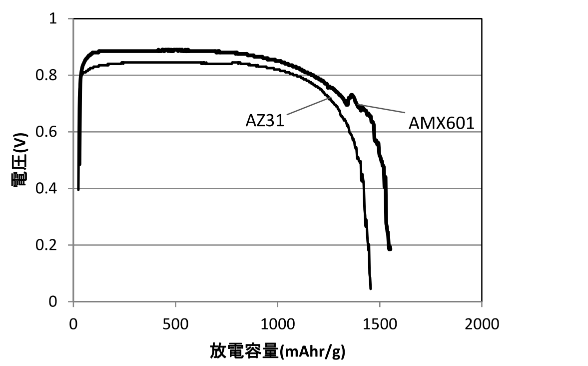


Fig. 2 Discharge curve.

Table 1 Measurement result of corrosion potential

負極材	初期		2時間後	
	腐食電位(V)	腐食電流(mA/cm^2)	腐食電位(V)	腐食電流(mA/cm^2)
AZ31	-1.59	7.2	-1.41	6.0
AMX601	-1.57	5.6	-1.41	4.0

【参考】平成 25 年度若い研究者を育てる会「研究論文集」

*1 現　材料技術課

耐震性に優れた安定化構造体と弾性体力学を応用した耐震基礎の開発

機械システム課　上野　実　生活工学研究所　九曜英雄
東洋道路興業㈱　長橋孝次、前川浩信　　富山大学　奥村　弘

1.緒言

通常、建築の基礎工にはクラッシャーランが用いられるが、透水性が劣っている。一方、単粒度砕石(バラスト)を用いた場合 5～20%の空隙により、排水効果が期待できるが、空隙により荷重強度が低いとされている。このため、本研究では、単粒度砕石内に安定化構造体として直方体形状の高強度人工ブロックを混入し、この時の地盤の材料特性を検証することにより、耐震性を高める安定化構造体と基礎技術の開発をめざした。

2.実験方法と結果

2.1 大型三軸試験

（公財）鉄道総合技術研究所の大型三軸試験機を用い、安定化構造体の単粒度砕石への混入個数を変え、上部からの、鉛直応力振幅　:　100kPa（最大 : 120ｋPa　最小応力 : 20kPa）、周波数 : 1Hzにて、10,000回の繰り返し荷重を載荷した（図１）。過去に同試験機で実施した試験データと併せて比較した結果を図2に示す。モールド内に安定化構造体を4個（平米あたり換算で70個/m^2）以上投入した場合安定する事が分かった。これは単位面積あたりの個数に換算すると、基礎地盤の面積あたり70個/㎡以上の投入量となる。

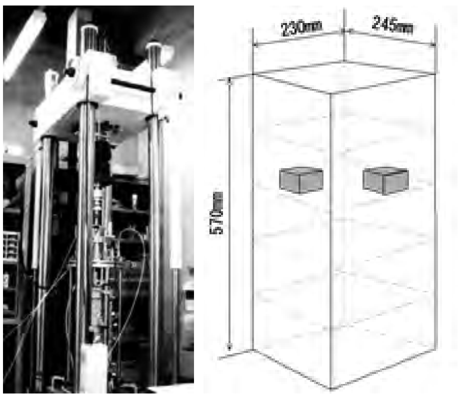


図１　大型三軸試験機及び安定加工構造体の埋設例

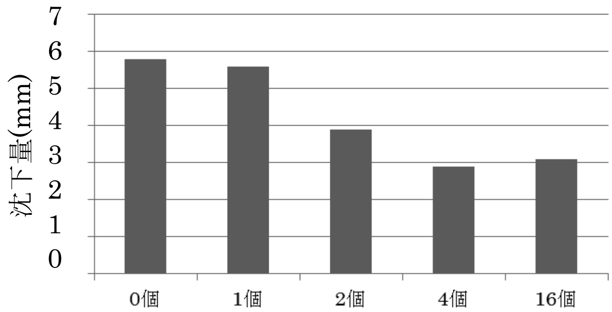


図２ 安定化構造体の個数と沈下量の関係

2.2 水平加振試験

水平加振試験により、上部構造物に対する安定化構造体の有効性について検証を行った。基礎上の構造物に地震による加振が加わった際の挙動を確認するため、単粒度砕石内に安定化構造体を混入し、この基礎地盤上にダミー構造体を埋め、加振周波数５Hz にて、震度６弱（加速度 4.35m/s^2）および震度６強（加速度 8.10m/s^2）に相当する水平加振試験を行った（図 3)。入力加速度に対するダミー構造体の加速度を図４に示す。震度６強を超えると、ダミー構造体は大きく加振され、単粒度砕石のみの場合は、クラッシャーランと比較し増幅率が大きかった。しかし、安定化構造体の姿勢をランダムに配置すると、クラッシャーランと同程度に減衰できる可能性があることが分かった。

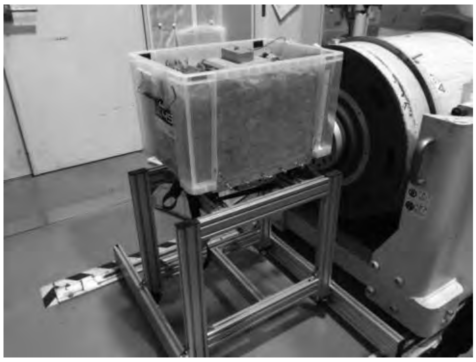


図３　水平加振試験

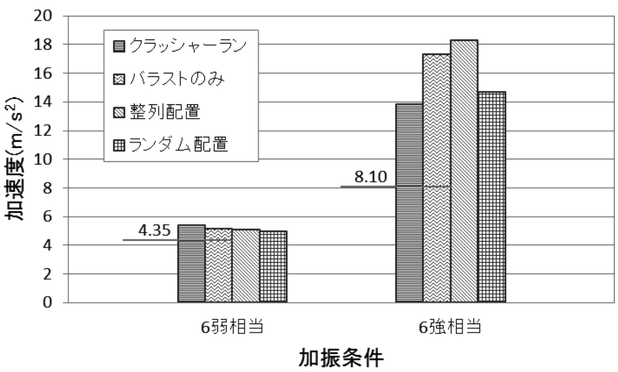


図４　ダミー構造体の最大加速度

チタンプレートのドライエッチングに関する基礎的研究

機械システム課　鍋澤浩文　　立山マシン(株)　人母岳

1. 緒言

チタンは，軽量で耐蝕性に優れた生体適合材料であることから医療用器具に用いられている。また，弾性や靱性に優れることから，シリコンに代わる新しいMEMS材料としても注目を集めている。しかし，レーザ加工や電解研磨等，既報の加工事例では数十ミクロン程度の加工寸法が限界であり，加工速度も遅い。一方，ドライエッチングは，シリコンの深掘加工技術が開発されて以降，石英や樹脂など加工対象を増やしながら，MEMSの基盤技術としての地位を確立している。そこで本研究では，ドライエッチングによるチタンの微細加工を試み，マスク形成法の検討と基本的なエッチング特性についての調査を行った。

2. 実験方法

エッチング基材は，厚さ1mm，表面粗さ（Ra 0.6μm）の純チタン（TP340C）を採用した。加工装置は，低プロセス圧力条件でもプラズマ放電を維持できる磁場支援型反応性イオンエッチング装置を用いた。エッチングガスについては，チタン化合物の揮発性を考えた場合，塩素系のガスが望ましいが，真空チャンバーや排気ポンプの汚染を考慮して，フッ素系の SF_6 を採用した。エッチングマスクについては，揮発性物質を生成する化学的作用を期待できないことから，物理的エッチングに耐性のあるニッケルの電鋳マスクを用いることにした。エッチング試料の作製フローは以下の通りである。まず，電気めっきの下地層として，表面粗さを考慮しAu/Cr膜を60nm形成する。次に，厚膜フォトレジストPMER P-LA900 PM（東京応化工業㈱）を，厚さ12μm コーティングする。このレジスト膜を紫外線リソグラフィにより，パターニングし，その後で酸素プラズマによるレジスト残渣の除去を行う。この試料にニッケルの電気めっきを行い，Au/Cr膜の露出した領域のみニッケルの厚膜を形成する。めっき後は，酸素プラズマによりレジストの除去を行う。チタンのエッチング条件は，SF_6 流量を 10sccm，プロセス圧力を0.3Pa，冷媒温度を0℃，エッチング時間を2時間に設定した。エッチング後は，ニッケルマスク及びAu, Crを専用のエッチング液で除去した。エッチング特性の評価は，エッチング前後の段差測定から，エッチング速さと選択比を計算し，SEM観察と表面段差計により，加工形状と加工表面粗さの評価を行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1は，加工したチタンの加工プロファイルを示す。微細構造のエッチング高さは9.6μmで，側壁角度は，約70°であった。エッチング速さは，80nm/minであり，石英やアクリルに比較してかなり低いことがわかった。順テーパ形状は，被エッチング物質が側壁に付着する物理エッチング特有の現象であるが，改善するためには，チタンのフッ化物を揮発させる工夫が必要である。試料を高温にする仕組みを装置に設ければ，エッチング速さの向上も期待されるため，今後検討していく予定である。加工表面粗さは，基材と変わらないRa 0.6μm ～0.7μmであり，表面粗さについては，表面研磨を施した基材を用いれば，平滑な加工面が得られるものと考えられる。ニッケルマスクとのエッチング選択比は約4であり，精密な加工を行うためには，選択比を更に向上させる必要がある。そのためには，ニッケル電鋳マスクの形成法，具体的にはめっき液の成分や配合，めっき液への給電方法について検討していく必要がある。

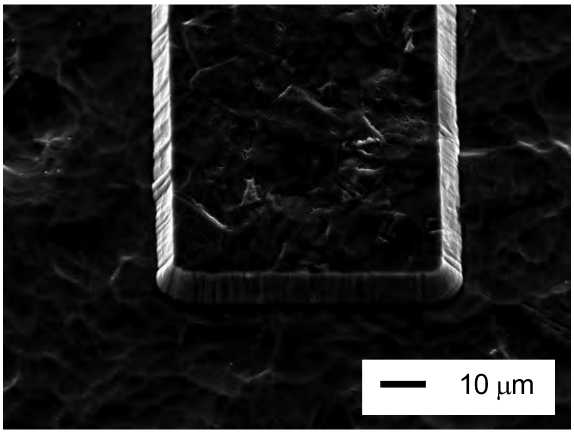


Fig. 1 Etch profile of titanium plate.

4. 結言

チタンのマスク形成法及びエッチング特性について基本的な評価を行った。基本的な加工データを得ることができたが，チタンを精密に加工するために，装置の構成やマスク形成法を含め，更なる改善を行っていく予定である。

謝　辞

終わりに、本研究推進にあたり数多くご指導を頂いた新潟大学 安部教授に深く感謝致します。

３Ｄプリンタを利用した簡易的なブロー成形樹脂型の製作に関する研究

機械システム課　鍋澤浩文　材料技術課　山本貴文　住岡淳司　ものづくりセンター　林千歳*1
電子技術課　横山義之*2　機械電子研究所長　土肥義治*3
若い研究者を育てる会　コーセル㈱　桑原浩一　㈱斉藤製作所　相馬優　武内プレス工業㈱　黒田大輔

1. 緒言

ブロー成形は，薄肉で内型を持たないことから，シミュレーションによる製品の仕上がり予測が難しい。そのため，量産用金型を製作する前段階として，複数の試作金型による成形品評価が行われている。現在，試作金型の製作に要する期間の短縮化や経費の低コスト化が求められており，この解決法として 3D プリンタによる試作金型の製作が提案されている。そこで，本研究においては，樹脂 3D プリンタによる試作金型を一般的なブロー成形法であるダイレクトブロー成形とインジェクションブロー成形を用い，利点と課題を整理しながら，試作金型としての適用可能性を調査した。

2. 実験方法

試作金型は，樹脂 3D プリンタ Formiga P100 (EOS GmbH)で造形し，使用材料は機械強度と耐熱性に優れたファインナイロン（Polyamide12）を用いた。型の基本構造として, 金属製のベース型に 3D プリンタで製作した試作金型を嵌入する「入子方式」を採用した。

2.1 ダイレクトブロー成形

成形対象には，LDPE チューブ（Φ19mm×H120mm）を選んだ。予備試験として，樹脂型の水冷と表面処理を行わずに成形を行い，問題点の抽出を行った。次に，この問題点に対する改善処置として，樹脂型に水冷流路を設け, さらに表面研磨処理を行った後, 連続成形を試みた。成形ショット数，底面からネジ付け根までの高さ，表面粗さ，光透過率について金属製試作金型で製作した成形品と比較評価を行った。

2.2 インジェクションブロー成形

成形対象には，小型 PET ボトル（Φ23mm×H60mm）を選んだ。微細で複雑な形状の転写性を検証するために，側面はダイヤモンドカットのデザインを採用した。PET のプリフォーム温度が 60～70℃程度であるため，樹脂試作金型には水冷構造を設けなかった。成形ショット数，表面粗さ，光透過率を測定し，形状の異なる量産品との参考比較を行った。

3. 実験結果

3.1 ダイレクトブロー成形

予備試験では，パリソン温度とナイロン樹脂型の融点が近いために，樹脂型の変形や破壊が懸念されたが，それらは発生せず成形体を得ることができた。しかし，連続成形では樹脂型の蓄熱により，成形品の後収縮や離型不良が見られた。一方，改善処理を施した樹脂型においては, 試作品評価に必要な 100 本の連続成形を達成した。Fig. 1 に成形した LDPE チューブの写真を示す。表面粗さや熱収縮，光透過率は，金属試作金型に比較してわずかの差異しか見られなかった。

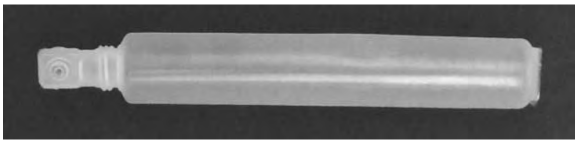


Fig. 1 LDPE tube.

3.2 インジェクションブロー成形

ダイレクトブロー成形の 10 倍の成形圧力（3.5MPa）が樹脂型に加わるため, 樹脂型の破損が懸念されたが, 問題なく成形体を得ることができた。連続成形で 10 ショット以上の成形体が得られた（Fig. 2）。ダイヤモンドカットの形状を忠実に転写しており, 樹脂型が複雑形状に適していることを示した。

Fig. 2 Mini PET bottle.

4. 結言

今回製作した成形品は，手触り，内容物の吐出感，キャップの嵌合についても，金属試作金型の成形品との差異は感じられなかった。3D プリンタによる樹脂試作金型は，成形法の特長を考慮することにより，試作金型として十分活用できるものと考えられる。

詳細は、平成 26 年度　若い研究者を育てる会「研究論文集」p.16～23 を参照。

*1, *2　現商工企画課、*3 現　センター次長，中央研究所長

異種材料の超音波接合に関する研究-Ⅱ

機械システム課　　羽柴利直　上野実　石黒智明*
若い研究者を育てる会　　三協立山(株)　大浦秀剛　　(株)タカギセイコー　山崎鉄平　　田中精密工業(株)　林達規
谷野技術士事務所　　谷野克巳

1.　緒言

近年、コストの低減や軽量化の観点から、異種材料の接合に関する技術開発のニーズが高まっている。本研究では、低コスト、短時間接合が可能であることなどの特長のある超音波接合に着目し、Fe 系材料の SUS304 と Al 系材料の ADC12 等の接合に関して、調査を行った。

通常は、加振材を軟らかい Al 系材料、固定材を硬い Fe 系材料とするが、本研究では逆に、加振材を SUS304、固定材を ADC12 等の Al 材として接合を試みた。

2.　実験方法

加振材の SUS304 には、主に 10mm×50mm×0.5mm 厚の板材を、固定材の ADC12 には、25mm×50mm×2mm 厚の板材を用いた。これらを、超音波工業(株)製の 1200W 接合機 USW1200Z15S を用いて超音波接合した。また、接合強さは、引張り試験機（インストロンジャパン製 5567）にて最大引張りせん断荷重（以下、接合強度と示す）を求め、評価した。

3.　実験結果および考察

3.1　ホーンチップ部の損傷対策

加振材が鉄鋼製ホーンチップ部に固着し、引きはがす際に、ホーンチップ部が加振材に移着して大きく損傷した。対策として、鉄と固溶し難い銅箔をこれらの間に挟むことにより、固着が抑制されることが分かった。以下、本研究では、この損傷対策を採用した。

3.2　加振材や固定材の接合位置による接合特性の違い

固定材上に、接合が困難になる場所が確認された。これは、固定材の振動モードの腹の位置にあたり、接合時に固定材が加振材と同期振動したためと推測される。

3.3　ホーンチップ部の振動振幅の影響

振幅の増加に伴い、接合強度は向上した。また、接合エネルギーも増加しており、振幅が大きいほど加振材と固定材の間の摩擦熱が大きくなっていると推測される。

3.4　インサート材の効果

純 Al 箔のインサート材を用いることが、低加圧、短時間接合及び接合性の向上に効果があることを確認した。

3.5　アルミ表面処理材への接合

固定材の A6063 陽極酸化皮膜の接合への影響を調査した結果、皮膜が厚いほど接合は困難になるが、高加圧力、長加振時間であれば、接合可能であることが分かった。ただし、陽極酸化皮膜を破損しない健全な直接接合は困難であった。

樹脂インサートを用いることで、陽極酸化塗装複合皮膜 Al への皮膜を破損しない接合の可能性が得られた。

3.6　多点スポット接合の可能性

面積の大きい部材の接合のため、2 点接合に関して調査した結果、2 点を加振方向と同じ方向に接合するより垂直方向に接合するほうが、2 点目接合時に 1 点目接合部が剥離し難く、2 点接合材の接合強度も大きかった。

また、ともに 100mm 長の SUS304 と ADC12 の接合点間距離と接合強度及び接合エネルギーの関係を図 1 に示す。固定材の振動モードの腹の位置を避けることで 2 点接合が可能になり、1 点接合よりも接合強度が向上した。

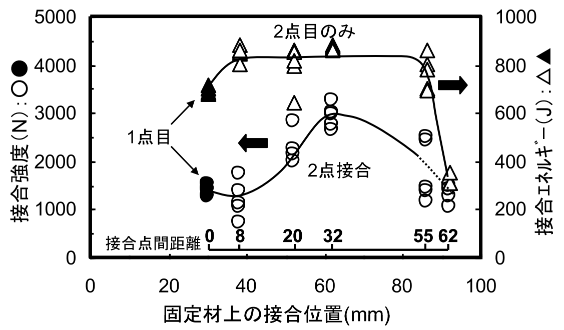


図 1　接合点間距離と接合強度及び接合エネルギーの関係

4.　結言

加振材を SUS304、固定材を ADC12 等の Al 材として超音波接合を試み、接合条件の接合強さへの影響を明らかにした。これらの結果は、大きな Al 部材への小さな Fe 部品の接合に超音波接合を適用することが可能であることを示すものであり、実用上の意義は大きい。

（詳細は、平成 26 年度若い研究者を育てる会「研究論文集」p37～44 参照）

*現　中央研究所

切削加工シミュレーションに関する研究

機械システム課　上野　実　電子技術課　佐山利彦*　中央研究所　清水孝晃　宮田直幸
若い研究者を育てる会　田中精密工業(株)　水野輝章　立山マシン(株)　若林武司

1. 緒言

切削加工において、加工時間、コスト、工具寿命、加工精度等の観点から最適な加工条件を決定するには、多くの経験と加工実験が必要とされる。このなかで、工具寿命は、主に工具摩耗によって決定されるが、被削材や工具、加工条件等により変わるため、摩耗量を正確に予測し、適切な工具交換時期を判断することは困難である。本研究では、工具の長寿命化と加工時間の短縮のため、代表的な切削加工である旋盤の外径切削加工を対象として、工具摩耗量を推定する研究を行った。

2. 試験方法・切削モデルによる解析

2.1 工具摩耗試験

実切削加工による工具の摩耗状況を定量化するため、被削材に構造用炭素鋼 S45C、工具にサーメット素材のチップを用い、工具摩耗試験を実施した。切削速度を変え、一定距離切削ごとに切削動力と工具の摩耗状況を確認した。本研究では摩耗が顕著であったすくい面摩耗に着目し、摩耗量の分布と、設定した測定ライン上の最大摩耗量と摩耗プロファイルの測定を行った。切削速度 V＝300 m/min、切削距離 3000 m における、すくい面上の摩耗量分布を図 1 に示す。各速度の最大摩耗量は、V＝100、および 200 m/min においては、大差は見られなかったが、V＝300 m/min においては、相対的に大きな摩耗量となった。

2.2 工具摩耗評価式

上記の工具摩耗試験の結果から得られた摩耗比率 dw/dl を基に、工具摩耗評価式を推定した。工具摩耗の形態として、工具摩耗評価式を、アブレッシブ摩耗と拡散摩耗の線形和とするモデルを適用し、次式を設定した。

$$\frac{dw}{dl} = C_1 + C_2\sigma^n \exp\left(-\frac{C_3}{T}\right)$$

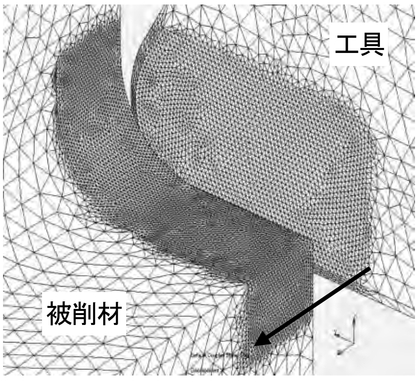
ここで、C_1、C_2、C_3、および n は定数であり、σ、T は工具表面の局所的な面圧および温度で、解析によって得られる値である。

2.3　2 次元切削モデルによる解析

切削および摩耗現象について効率的な解析を進めるため、2 次元切削モデルによる解析を実施した。旋盤の切削を、固定した直方体の被削材を工具で切削する簡易モデルとした。このモデルを用い、前記した工具摩耗評価式の定数を求め、摩耗量を評価した。その結果、各切削速度における最大摩耗量は実測とおおむね一致したが、測定ラインの摩耗プロファイルは一致しているとは言えなかった。

2.4　3 次元切削モデルによる解析

摩耗プロファイルの評価を行うため、3 次元切削モデル（図 2）による解析を実施した。すくい面の摩耗量分布の推定結果を図 3 に示す。同一条件で行った工具摩耗試験の結果と比較すると、摩耗量分布は概ね一致しており、これは、解析で得られた温度分布の高い領域と概ね一致していた。また、摩耗プロファイルも非常に良い一致を見た。



切削速度 V(m/min)

図２　３次元切削モデル

3. まとめ

工具の長寿命化と加工時間の短縮のため、切削モデルを作成し、有限要素法を用い切削加工シミュレーションを行った結果、工具摩耗試験の摩耗量分布と良い一致を示し、摩耗量の推定が可能となった。

詳細は、平成 26 年度　若い研究者を育てる会「研究論文集」p.8～15 を参照。

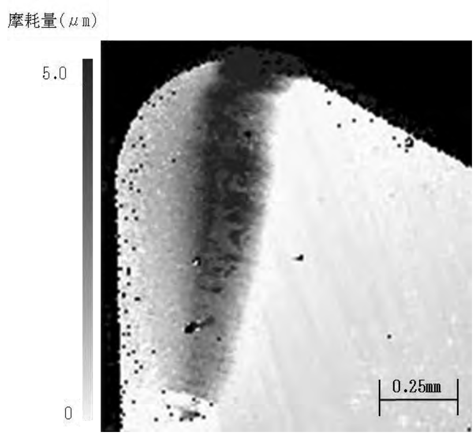


図１　工具すくい面の摩耗量分布

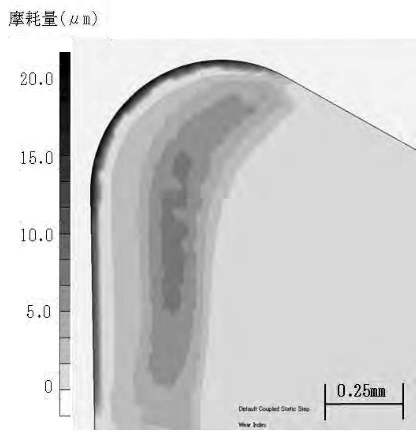


図３　３次元解析による摩耗量分布

*現　機械システム課

量子ドット増感太陽電池の研究

機械システム課 本保栄治　電子技術課 横山義之*1　角田龍則　高田耕児
若い研究者を育てる会　北陸電気工業(株)　山本尚人　富山大学　丹保豊和

1. 緒言

太陽電池の実用化のために様々な研究がなされている。色素増感太陽電池は低コスト、高効率な太陽電池として研究されている。しかし、液もれなどによる劣化や色素として用いるルテニウムなど希少元素が課題である。近年、色素増感太陽電池と類似の構造で色素に替えてペロブスカイト化合物を用いた太陽電池がさらに低コストで高効率な太陽電池として注目されている。この太陽電池は、製造方法が簡単で固体化できることも特徴である。

本研究では、スパッタリング法により形成した多孔質構造の酸化チタン膜を利用して、ペロブスカイト太陽電池について研究した。また、そのナノサイズ整列構造による量子ドット効果についても検討した。

2. 実験方法

2.1 太陽電池の構成

太陽電池特性を評価するために Fig.1 の構造の太陽電池セルを検討した。膜構成はガラス基板から順に透明電極として ITO 薄膜、n 型半導体として酸化チタン（TiO_2）膜、増感剤として鉛ペロブスカイト（$CH_3NH_3PbI_3$）層、ホール導電体としてチオシアン酸銅（CuSCN）層、対向電極として Au 薄膜である。

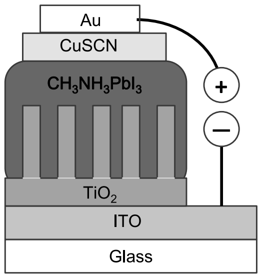


Fig. 1 Schematic drawing of Solar cell.

2.2 各層の作製

TiO2 膜は、スパッタ法により次の成膜条件で形成した。

・アナターゼ型　Ar 圧 3.4×10^{-1}Pa　O2 圧 7.7×10^{-1}Pa

・ルチル型　Ar 圧 1.0×10^{-1}Pa　O2 圧 2.0×10^{-1}Pa

$CH_3NH_3PbI_3$ 層は、CH_3NH_3I のジメチルホルムアミド溶液と PbI_2 のイソプロパノール溶液の混合溶液をスピンコートし、80℃、30 分間乾燥して作成した（一液法）。得られた層は X 線回折により化合物の生成を同定し、分光光度計で光の吸収を測定した。

CuSCN 層は、CuSCN 粉末をジプロピルスルフィドに溶かし、カプトンテープでマスクした基板にホットプレート上でスキージすることにより形成した。

Au 薄膜は、真空蒸着法により厚さ 100nm 成膜した。このとき、シート抵抗は 0.42Ω/□であった。

2.3 太陽電池特性の測定

特性評価はソーラシミュレータにより、セル面積 1cm^2 に疑似太陽光として AM1.5、光パワー1kW/m^2 の光を当てながら電流密度-電圧測定（J-V 測定）により行った。

3. 実験結果および考察

3.1 電解液の検討

$CH_3NH_3PbI_3$ 層を形成するために混合溶液の加熱温度、時間を検討した。加熱温度 80℃、加熱時間 4 時間の条件で作製した混合溶液を用いた層を X 線回折により解析したところ PbI_2 ピークが小さく、大きな $CH_3NH_3PbI_3$ ピークが得られた。膜厚 500nm の TiO_2 膜に形成したものの可視光域光透過率を測定したところ、わずかな光吸収であった。

3.2 太陽電池特性の評価

作製した太陽電池セルの J-V 測定を行ったところ、pn 接合様の曲線であったが、開放電圧、短絡電流は得られず、太陽電池特性は得られなかった。比較実験として、酸化チタンペーストを用いて形成した TiO_2 膜を使用した太陽電池セルの特性を評価した。Fig.2 にその J-V 測定の結果を示す。透明電極上にスパッタ TiO_2 膜があるものでは、開放電圧 0.18V、短絡電流密度 0.07mA/cm^2、変換効率 0.003%とわずかながら太陽電池特性が得られた。

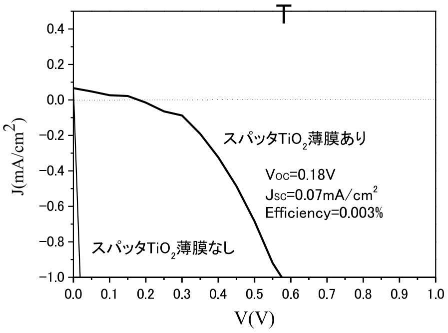


Fig. 2 J-V curve of solar cell.

（詳細は、平成 26 年度　若い研究者を育てる会「研究論文集」p.31～36 を参照）

*1 現　商工企画課

トイレからの漏えい音低減に関する研究

機械システム課　金森直希　　羽柴利直　　電子技術課　佐山利彦
若い研究者を育てる会　コーセル(株)　中村将士

1. はじめに

トイレには換気のために開口部が存在し、個室内で発生した音は必然的に個室外へ漏れ出る。トイレに設置されている擬音装置の音は、本物の流水音とは音質が異なり、そのことを気にしている女性が多いという指摘がある。また、震災時に仮設トイレの使用を我慢したため健康被害が生じたという教訓から、仮設トイレにも高い遮音性が求められている。そこで、本研究では、用足し時にトイレ個室外へ漏れ出る音の低減を試みた。

2. 音の発生源対策

音の発生源は、排泄物が便器の水溜の水面上へ落下した際に、水中に発生する空洞・気泡の振る舞いである。それらの空洞・気泡の発生を抑制・緩和すべく水面上に別の界面を設けることとした。界面の候補となる材料を便器内の水面に浮かべ、水を便器上方から水面へ落下させて音を発生させる実験を行った結果を図2 に示す。食器用洗剤の泡の層を水面に浮かべることが音圧低減に大きな効果があることが分かった。

次に、泡厚さと減音効果の関係を図 2 の実験装置を使って調べた。上部タンクの水を下部タンクの水面へ落下させた際の騒音レベルの測定を、水の落下高さ、水溜りの水深、および泡厚さを変更して実施した結果を表 1 に示す。落下高さと水深のすべての組み合わせにおいて、泡の層を 10mm 浮かべると 10dB(A)以上の減音効果が得られることが分かった。すなわち、泡の層をわずか 10mm 設けるだけで、男性が起立した状態で洋式便器へ用を足す場合を想定した厳しい条件(落下高さ 600mm)において、10dB(A)以上の大幅な減音効果があることがわかった。

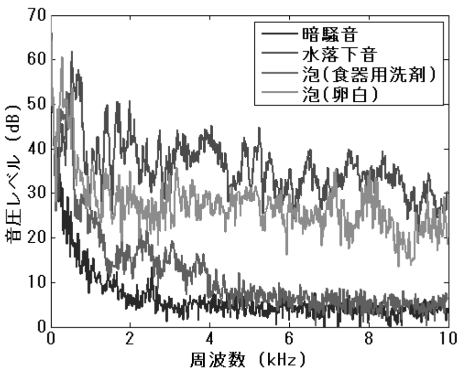


図 1 水面に浮かべた泡の層の減音効果

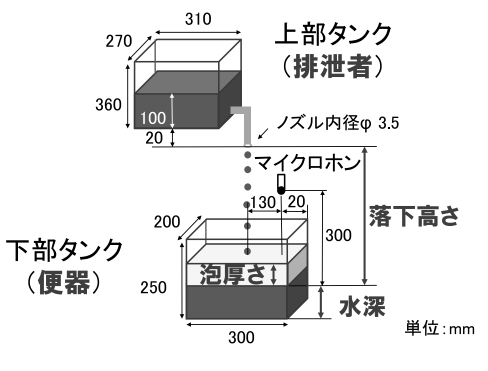


図 2 泡厚さと減音効果の関係を調べる実験装置

表 1 水面発生音の騒音レベル

水深 (mm)	落下高さ (mm)	泡厚さ (mm) 0	10
10	250	72.0	54.1
	600	74.8	58.0
50	250	69.1	53.2
	600	72.2	61.5
100	250	66.5	51.8
	600	72.4	60.0

3. 音の伝搬経路対策

便器外への音漏れについては便座と便器の間をスポンジゴムで閉鎖することで、トイレ個室外への音漏れについては樹脂段ボールを個室の壁として設けることで、それぞれ低減を試みた。図 3 に示す樹脂相当便器(仮設トイレの便器を想定)および樹脂相当便器の外側に粘土を貼り付けた陶器相当便器(施設内トイレの便器を想定)を用い、2 章の実験で収録した水面発生音を、便器の水溜り部に設置したスピーカから出力した。表 2 に示した測定結果は、それぞれの対策が数 dB(A)の減音効果があったことを示している。

（詳細は、平成 26 年度若い研究者を育てる会「研究論文集」p.1～7 を参照。）

図 3 樹脂相当便器(左)および陶器相当便器(右)

表 2 伝搬経路対策による減音効果

単位：dB(A)

	スポンジゴム 無し	スポンジゴム 有り	樹脂段ボール 無し	樹脂段ボール 有り
樹脂相当便器	67.1	62.3	67.1	65.0
陶器相当便器	64.5	53.5	64.5	62.3

富山県工業技術センター研究報告

№29　 2015

発行日　　　平成27年7月31日

発　行　　　富山県工業技術センター
中央研究所・産学官連携推進担当・ものづくり研究開発センター
〒933-0981　高岡市二上町150番地
TEL 0766-21-2121　 FAX　0766-21-2402
生活工学研究所
〒939-1503　南砺市岩武新35-1番地
TEL 0763-22-2141　 FAX　0763-22-4604
機械電子研究所
〒930-0866　富山市高田383番地
TEL 076-433-5466　 FAX　076-433-5472

編　集　　富山県工業技術センター
企画管理部　企画情報課
〒933-0981　高岡市二上町150番地
TEL 0766-21-2121　 FAX　0766-21-2402
http://www.itc.pref.toyama.jp/