

研究報告 13 / 2007

目 次

論 文

内部欠損を有する構造物内を伝播する弾性波の挙動に関する研究（電磁パルス法への応用） 伊東圭昌，高鍋雅則，長岡康之	1
実物大試料による損失係数測定結果	5
LPDA型光電界センサの開発に関する最新の報告 日高直美，菅間秀晃，臼井 亮，土屋明久，小林 賢， 大林亮佑，橋本 修，石田武志，中村 孝	9
Fe ₃ Si 薄膜のエピタキシャル成長	13
量子化学計算によるアミノ酸の軌道エネルギーと親媒性に関する研究 深澤宜行，藤井 寿，上元好仁，吉岡 謙	15
固形粉体の粒度と破壊パターンに関する研究	20
ごみ固形燃料の熱危険性評価	25

報 告

3次元CAD/CAMによるアクリルの曲面加工	30
シーケンス制御のモデル化に関する検討	32
広帯域光電界センサを用いたマイクロ波帯域の誘電率測定に関する検討 菅間秀晃，土屋明久，日高直美，石田武志，大林亮佑，橋本 修	34
熱間金型用鋼(SKD61)の熱疲労特性に及ぼす微粒子ピーニングの効果 高木眞一，薩田寿隆，佐野明彦，熊谷正夫	36
酸化チタンナノ粒子を塗布した樹脂の光劣化	38
DLC膜の密着性評価法の課題及び摩耗試験法の検討 堀内崇弘，吉田健太郎，加納 眞，熊谷正夫，星川 潔	40
低環境負荷潤滑剤存在下DLC膜の摩擦摩耗特性 ... 吉田健太郎，堀内崇弘，加納 眞，熊谷正夫	42
球状黒鉛鑄鉄の疲労強度特性に及ぼす表面粗さの影響	44
時間分解赤外分光法を用いたフルオレノンの光励起状態の構造評価	46
合成高分子のマトリクス支援レーザー脱離イオン化法 - 質量分析 (MALDI-TOF) 法による分析 () 村上小枝子，青木信義	48
シクロオレフィンポリマーの耐候性	50
大腸菌による組換えヒスタミンオキシダーゼの発現	51
亜臨界水によるオカラの可溶化	53
電解処理廃液中の六価クロム簡易分析法	55
コイン型マイクロ燃料電池の開発	57
レーザー彫刻機による木製品の開発	59
NCルータによる自然な模様の加工	61

資 料

産業用計測通信ネットワークシステムの開発期間短縮と開発コストの低減	64
RoHS指令における六価クロムの分析事例	65
抄録集	67

REPORTS OF
KANAGAWA INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER
(Kanagawa-Ken Sangyo Gijutsu Senta)
No.13 2007

CONTENTS

Originals

Effect of internal flaw on acoustic wave propagation by electromagnetic pulse method Yoshiaki ITOH, Masanori TAKANABE and Yasuyuki NAGAOKA	1
The Measurement Results of Loss Factors by the Actual Size Samples Masaaki OZAKI and Yoshikazu NOMIZU	5
Recent Developments of LPDA(Log-Periodic Dipole Antenna Array)-type Optical Electric Field Sensors Naomi HIDAKA, Hideaki SUGAMA, Ryosuke OBAYASHI, Ryo USUI, Akihisa TSUCHIYA, Ken KOBAYASHI, Takeshi ISHIDA, Takashi NAKAMURA and Osamu HASHIMOTO	9
Epitaxial Growth of Fe ₃ Si Thin Film Kensuke AKIYAMA, Satoru KANEKO, Sadako KADOWAKI and Yasuo HIRABAYASHI	13
Investigation of Relationship between Hydrophobicity and Orbital Energy of amino acids by Quantum Chemical Calculation ... Yoshiyuki FUKAZAWA, Hisashi FUJII, Yoshihito KAMIMOTO and Ken YOSHIOKA	15
Dependence of crack pattern on granularity of powder Kyoichi TSURUSAKI, Toshiki MATSUI, and Ryoen SHIRASAKI	20
A study on heat accumulation mechanism of Refuse Derived Fuel Yoshitada SHIMIZU, Tsuyoshi UCHIDA, Masahide WAKAKURA and Mitsuru ARAI	25

Notes

Curved surface processing of acrylic by three-dimensional CAD/CAM Mitsuhiro SAITO and Shiro INOUE	30
On the Modeling of Sequential Control Programs Toru MIZUYA	32
Dielectric Constant Measurement of Microwave Band by Wideband Optical Electric Field Sensor Hideaki SUGAMA, Akihisa TSUCHIYA, Naomi HIDAKA, Takeshi ISHIDA, Ryosuke OBAYASHI and Osamu HASHIMOTO	34
Effect of Fine Particle Bombarding on Thermal Fatigue Property of Tool Steel for Die Casting Shinichi TAKAGI, Toshitaka SATSUTA, Akihiko SANO and Masao KUMAGAI	36
Photodegradation of Resins Coated with Titania Nanoparticles Tetsuya OKUDA, Ken YOSHIOKA and Yoshihito KAMIMOTO	38
Test method of adhesion and wear resistance for DLC coating Takahiro HORIUCHI, Kentaro YOSHIDA, Makoto KANO, Masao KUMAGAI and Kiyoshi HOSHIKAWA	40

Tribological characteristics of Diamond-Like Carbon Coatings in combination with Eco-friendly Lubricants Kentaro YOSHIDA, Takahiro HORIUCHI, Makoto KANO and Masao KUMAGAI	42
Effect of Surface Roughness on Fatigue Strength of Spheroidal Graphite Cast Iron Yasuyuki TONOZUKA, Akihiko SANO	44
Time-resolved Infrared Spectra of the Lowest excited singlet and triplet states of fluorenone Satomi TANAKA and Chihiro KATO	46
Characterization of synthetic Polymers by MALDI-TOF MS (I) Saeko MURAKAMI and Nobuyoshi AOKI	48
Weather resistance of cycloolefin polymer Yoshiaki HADA	50
Expression of histamine oxidase in Escherichia coli Tetsuya HIROI and Tsutomu AMAYA	51
Solubilization of <i>Okara</i> by sub-critical water treatment Takahiko HIROKAWA, Tetsuya HIROI, Nobuyoshi AOKI and Saeko MURAKAMI	53
Determination of Hexavalent Chromium in Wastewater Containing with Organic and Inorganic Compounds from Electrolytic Treatment Akira ISHIMARU	55
Development of Coin-Type Micro Fuel Cells Masayuki KUNIMATSU and Takeshi ITO	57
Development of wooden goods by Laser machine Hiroaki WATANABE	59
Cutting of natural patterns by NC router Tomohiro YOKOTA	61

Technical Reports

Shortening development period of industrial measurement communication network system and reduction in development cost Yukio MITSUIWA	64
Analysis of Hexavalent Chromium on the RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electronic equipment) Shouji SAKAO	65

Abstracts	67
------------------------	----

内部欠損を有する構造物内を伝播する弾性波の挙動に関する研究 (電磁パルス法の応用)

商工労働部 工業振興課
(株) アミック
(株) アミック

伊 東 圭 昌
高 鍋 雅 則
長 岡 康 之

電磁パルス法は、鉄筋コンクリートの内部状態を非破壊で検査する新たな手法であり、建築・プラント・エンジニアリングなど多岐にわたる分野から期待されている。現在、実用化を目指した開発段階にあり、実験的な取り組みは行われてきているが、現象の理論的な説明は必ずしも十分ではない。本報では、構造物内を伝播する弾性波の支配方程式に基づいて、数値解析を行う。そして、内部欠損の有無による波動伝播の特徴を明確にする。

キーワード：非破壊検査技術、電磁パルス法、弾性波、数値シミュレーション

1 はじめに

鉄筋コンクリートは、建築・プラント・エンジニアリングなど多岐にわたる分野で用いられている。しかしながら、施工後、すでに数十年経過しているものも数多く存在するため、鉄筋コンクリートのみならず構造物そのものの劣化診断を行う必要がある。一般に、鉄筋コンクリートの検査方法として、非破壊検査技術が用いられている。代表的な方法⁽¹⁾として、超音波探傷法、浸透探傷法、渦電流式探傷法などが知られており、すでに実用化されている。

しかしながら、これらの手法は、コンクリート表面から与えられた入力信号と応答信号との伝達特性より、内部状態を評価する手法であるため、鉄筋が深く埋設された場合には、入力信号が鉄筋に到達する前に減衰してしまうため、その反射波の正確な計測が困難であった。

電磁パルス法は、鉄筋コンクリートの内部状態を非破壊で検査する新たな手法であり、現在、実用化を目指した開発段階にある。図1に、電磁パルス法を用いた非破壊検査法の概略を示す。概略は、以下の通りである。鉄筋コンクリート表面に置いたパルス発生用コイル (Transmitter) に瞬時的に大電流を流し、パルス上の電磁力を、埋設された鉄筋コンクリートに作用させる。その際に、鉄筋には瞬間的な電磁打撃 (Electromagnetic Pulse) により振動が励起され、コンクリート中に振動すなわち弾性波が伝播する。コンクリート表面に伝播した弾性波を、振動検出用コイル (Receiver) により計測する。そして、内部欠損の有無による信号伝達特性の比較より、コンクリート内部の状況を推測する。

電磁パルス法では、コンクリート内に埋設された鉄筋コンクリートを振動発生源とし、そこから伝播する弾性波の特性を検出するため、S/N特性の優れた測定が可能である。

すでに、測定サンプルを用いた実験室レベル、あるいは実際の現場などでの試験計測などが行われており、初期の目標である内部状態の把握などは実現しているものの、理論的な観点からのアプローチは、現状では必ずしも十分ではなかった。

このような理由から、本報では、鉄筋コンクリートを伝播する弾性波の挙動についての基礎的な検討を行う。そして、構造物内の欠損の有無の違いによる弾性波の伝播の様子を理論的に明らかにする。

すなわち、鉄筋コンクリート内を伝播する弾性波を解析するための本質を説明しうる物理モデルを考える。そして、この物理モデルを用いて、弾性波の伝播を支配する基礎方程式を導出する。その上で、弾性波の伝播現象を理解する上で重要となる、縦波および横波の概念を理論的に取り入れ、数値的に解くべき方程式を導出する。解くべき方程式は有限要素法 (FEM) を用いて数値解析する。

得られた結果に基づいて構造物内の内部欠損の有無の違いによる弾性波の伝播の違いおよび特徴を明らかにする。

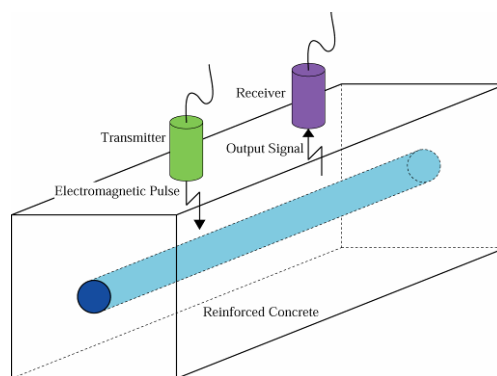


図1 電磁パルス法の概略

2 解析対象となるモデルの設定

本報では、鉄筋コンクリート内に発生する弾性波の伝播現象の本質を理論的に明らかにするために図2に示す解析モデルを考える。

図2は、図1に示す鉄筋コンクリートの断面をあらわしており、鉄筋の軸方向には、均一な電磁パルスが作用するものとする。コンクリートは、幅 L_h 、高さ L_v の断面形状が長方形の均一な弾性体と考える。ここで、密度 ρ_1 、縦弾性係数 μ_1 、Lame 定数 λ_1 とおき、位置 (x, y) における変位ベクトルを $\mathbf{u}_1 = (u_1, v_1)$ とする。

鉄筋コンクリート内には、断面半径 R の円柱状の鉄筋が埋め込まれている。ここで、密度 ρ_2 、縦弾性係数 μ_2 、Lame 定数 λ_2 とおき、位置 (x, y) における変位ベクトルを $\mathbf{u}_2 = (u_2, v_2)$ とする。鉄筋コンクリート内に存在する欠損（空隙）は、幅 D_h 、高さ D_v の長方形のものとする。鉄筋には、外力ベクトル \mathbf{F} で記述される電磁力が軸方向に均一、瞬間的に作用するものとする。

3 構造物内を伝播する弾性波に関する理論解析

鉄筋コンクリートに作用する電磁パルスによる外力を打撃力とみなすことにより、検査過程の現象は、

$$\rho_1 \frac{\partial^2 \mathbf{u}_1}{\partial t^2} = (\lambda_1 + \mu_1) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}_1) + \mu_1 (\nabla \cdot \nabla) \mathbf{u}_1 \quad (1)$$

$$\rho_2 \frac{\partial^2 \mathbf{u}_2}{\partial t^2} = (\lambda_2 + \mu_2) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}_2) + \mu_2 (\nabla \cdot \nabla) \mathbf{u}_2 + \mathbf{F} \quad (2)$$

で記述される。境界条件は、それぞれの接触面において

$$\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}_2 \quad (3)$$

である。

構造物内を伝播する弾性波の伝播を解析するために、式(1)、(2)の両辺の発散および回転をとると、変位 \mathbf{u}_1 、 \mathbf{u}_2 の発散 $\nabla \cdot \mathbf{u}_1$ 、 $\nabla \cdot \mathbf{u}_2$ および回転 $\nabla \times \mathbf{u}_1$ 、 $\nabla \times \mathbf{u}_2$ に関する独立した波動方程式が

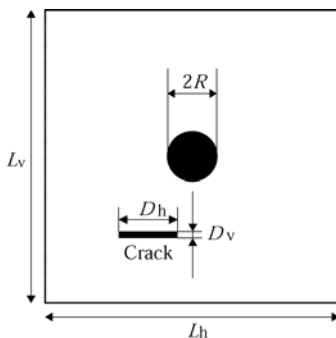


図2 鉄筋コンクリートのモデル

$$\rho_1 \frac{\partial^2 (\nabla \cdot \mathbf{u}_1)}{\partial t^2} - (2\mu_1 + \lambda_1) \nabla^2 (\nabla \cdot \mathbf{u}_1) = 0 \quad (4)$$

$$\rho_1 \frac{\partial^2 (\nabla \times \mathbf{u}_1)}{\partial t^2} - \mu_1 \nabla^2 (\nabla \times \mathbf{u}_1) = 0 \quad (5)$$

$$\rho_2 \frac{\partial^2 (\nabla \cdot \mathbf{u}_2)}{\partial t^2} - (2\mu_2 + \lambda_2) \nabla^2 (\nabla \cdot \mathbf{u}_2) = \nabla \cdot \mathbf{F} \quad (6)$$

$$\rho_2 \frac{\partial^2 (\nabla \times \mathbf{u}_2)}{\partial t^2} - \mu_2 \nabla^2 (\nabla \times \mathbf{u}_2) = \nabla \times \mathbf{F} \quad (7)$$

と求まる。式(4)、(6)は、それぞれ音速

$$c_{d1} = \sqrt{(2\mu_1 + \lambda_1) / \rho_1}, \quad c_{d2} = \sqrt{(2\mu_2 + \lambda_2) / \rho_2} \quad (8)$$

で伝播する発散 $\nabla \cdot \mathbf{u}_1$ 、 $\nabla \cdot \mathbf{u}_2$ による波動であり、P波（縦波）をあらわす。一方、式(5)、(7)は、それぞれ音速

$$c_{s1} = \sqrt{\mu_1 / \rho_1}, \quad c_{s2} = \sqrt{\mu_2 / \rho_2} \quad (9)$$

で伝播する回転 $\nabla \times \mathbf{u}_1$ 、 $\nabla \times \mathbf{u}_2$ による波動でありS波（横波）をあらわす。

式(4)~(7)より、（おもに単純圧縮をあらわす）発散と（おもにせん断圧縮をあらわす）回転とは、互いに連成していない。鉄筋コンクリート試料を均質で等方な弾性体とみなす場合、P波とS波とは互いに独立して伝播することがわかる。

ここで、弾性波が境界に到達する際には、入射波とあわせて境界条件を満足するように反射波が生じる。そのため、入射したP波、S波がそのまま同じ種類の波で反射する成分と、入射したP波、S波が相互に変換して反射する成分が発生する。波のモードの変換は、試料の境界や欠損による超音波伝播を考える上で重要である。

さらに、数回の反射を繰り返すにつれて、波のモード、波形が複雑になることが容易に推測される。したがって、P波、S波の測定をするためには、なるべく少ない反射回数でのセンシングが実用化に向けて重要となる。

式(4)~(7)より、P波すなわち発散 $\nabla \cdot \mathbf{u}_1$ 、 $\nabla \cdot \mathbf{u}_2$ 、およびS波すなわち回転 $\nabla \times \mathbf{u}_1$ 、 $\nabla \times \mathbf{u}_2$ を求め、P波およびS波の伝播形態を可視化することにより、鉄筋コンクリート内に発生する弾性波の様子を把握することが可能となる。

4 数値解析

4.1 解析条件

本研究では、鉄筋コンクリートの内部欠損が、弾性波の伝播に及ぼす影響を調べる。すなわち、式(4)~(7)で記述される弾性波の支配方程式を有限要素法により離散化し、係数マトリクス方程式を求める。さらに、時間微分項をNewmark- β 法により離散化する⁽²⁾。そして、初期条件を与え、離散化された支配方程式を逐次計算することにより、時々刻々と変化する弾性波の挙動を数値的に求める。

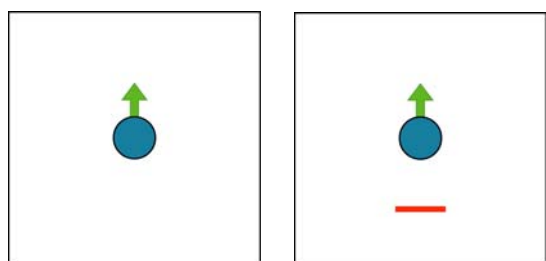
数値解析は、図3に示すモデルを用いて行う。解析条件は、(Case 1) 内部欠損なし、(Case 2) 鉄筋下方に内部欠損あり、とした。そして、電磁力とみなせるパルス入力を、図4に示すバーストサイン入力で鉄筋全体に与えた。

解析条件は、 $L_h = 120\text{mm}$ 、 $L_v = 60\text{mm}$ として、 $R = 9\text{mm}$ とした。ここで、コンクリート内のP波、S波の伝播速度 c_{d1} 、 c_{s1} は、それぞれ $3.2 \times 10^3 \text{ m/s}$ 、 $2.1 \times 10^3 \text{ m/s}$ として、鉄筋内のP波、S波の伝播速度 c_{d2} 、 c_{s2} は、それぞれ $5.9 \times 10^3 \text{ m/s}$ 、 $3.5 \times 10^3 \text{ m/s}$ とした。

4. 2 数値計算結果

Case 1 および Case 2 の場合について、鉄筋コンクリート内を伝播する弾性波 (P波、S波) の様子を図5および図6に示す。数値結果は、電磁パルスの入力時間 Δt との相対的な無次元時間であらわすものとする。

図5および図6に示す数値計算結果より、電磁パルスが入力されると、時間の経過とともにP波は上下方向に、S波は左右方向に伝播していく様子がわかる。その理由として、外部入力が上下方向に作用するため、当初は内部はおもに圧縮変形を受けるため上下にP波が生じる。一方、打撃点を中心にせん断変形を主に受ける鉄筋の左右方向にS波が生じることとなる。なお、P波の上方に伝播する波は、微小要素が圧縮しながら伝播しており、下方に伝播する波は、膨張しながら伝播しており、上方、下方に伝播するP波の物理的な意味は異なる。同様に、S波の左側に伝播する波は、微小要素が時計回りにねじれるように変形しながら伝播しており、右側に伝播する波は反時計回りにねじれるように変形しながら伝播している。



Case 1: 内部欠損なし Case 2: 鉄筋下方に内部欠損

図3 数値解析に用いたモデル

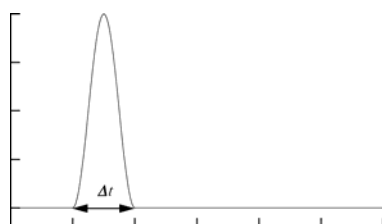
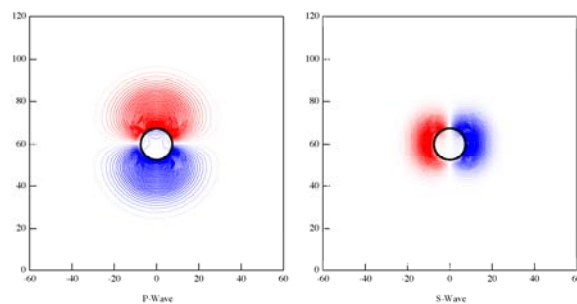
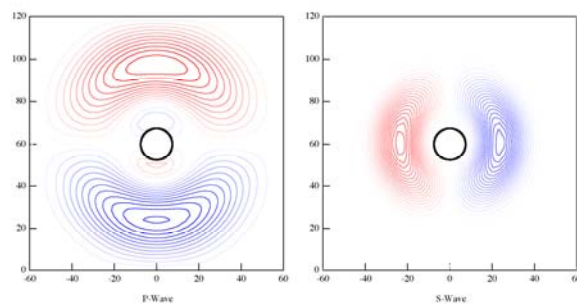


図4 電磁パルスの入力波形

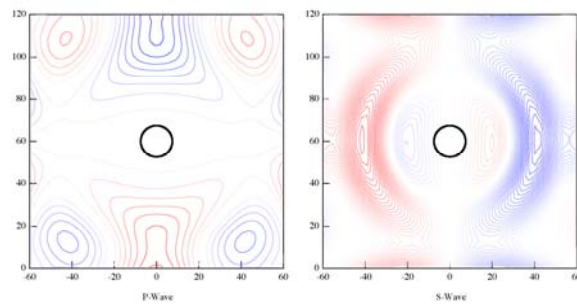
数値解析結果より、内部欠損がある場合、P波、S波は欠損部において反射が新たに生じる。そのため、欠損部において、P波からS波へのモード変換、S波からP波へのモード変換が生じていることがわかる。したがって、内部欠損の有無により、弾性波の伝播が異なる。



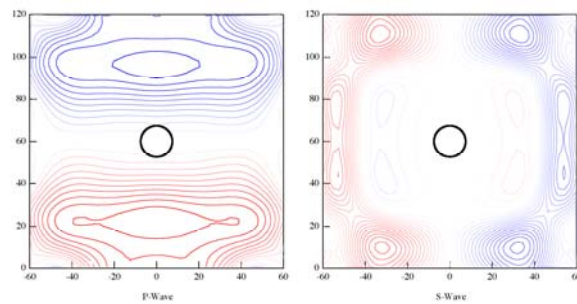
(a) $t = \Delta t / 2$



(b) $t = \Delta t$



(c) $t = 3\Delta t / 2$



(d) $t = 2\Delta t$

図5 弾性波 (P波、S波) の伝播の様子 (Case 1)

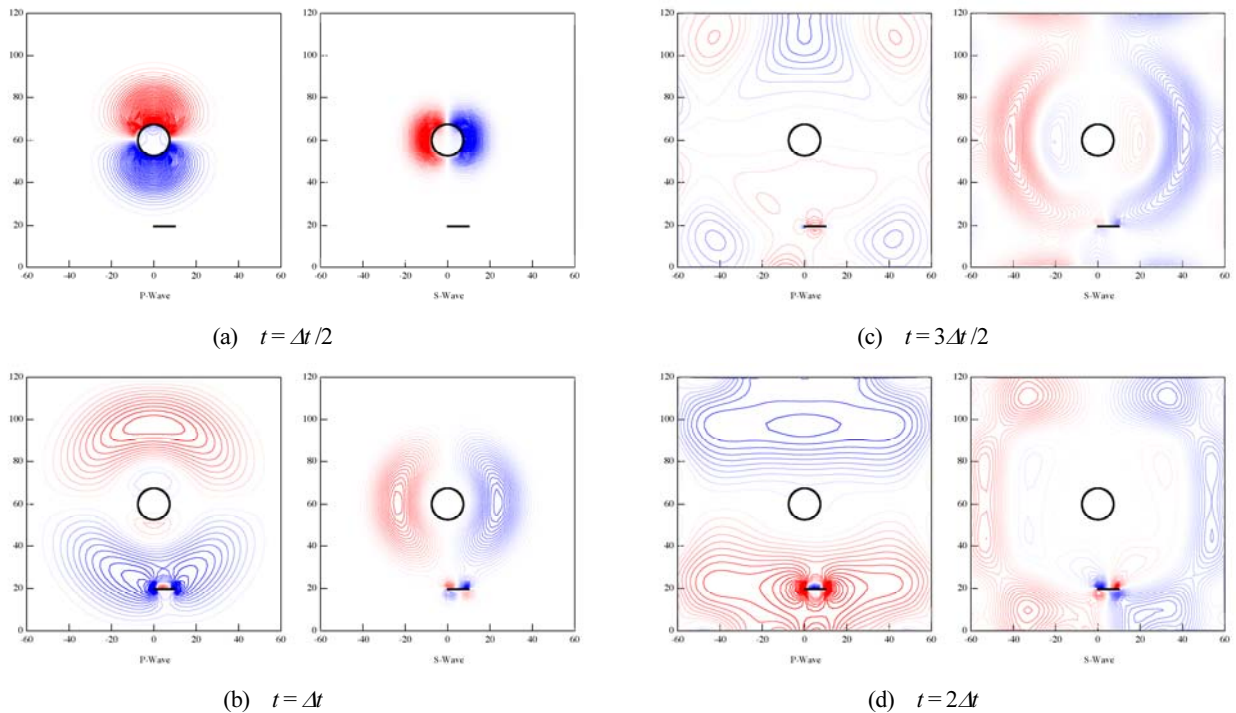


図6 弾性波 (P波, S波) の伝播の様子 (Case 2)

さまざまな内部欠損に関する数値解析を行った結果、図6に示すような場合には、弾性波の信号受信を鉄筋コンクリートの下側で行うと受信波形より内部欠損の状況を明確に判断することができる。一方、鉄筋コンクリート上側では、打撃に伴う第一波には内部欠損の情報が含まれていない。この結果より、到達した弾性波の受信位置により、鉄筋のどの部分に欠損があるかを明らかにすることが可能となる。

5 まとめ

本研究では、電磁パルス法に関する基礎的検討として、

内部欠損を有する鉄筋コンクリート内を伝播する弾性波の挙動を数値的に明らかにした。その結果、複数の位置で信号受信することにより、内部欠損の有無を把握できることを数値的に示すことを可能とした。本数値結果に基づいて、実際の試料で得られる測定結果を再評価することにより、電磁パルス法の実用化につながることを期待される。

文献

- 1) 丸山真一；平成13年度慶應義塾大学博士論文。
- 2) Cook, D. *et. al.*, Concepts and Applications of Finite Element Analysis, (1989), John Wiley and Sons, Inc.

Effect of Internal Flaw on Acoustic Wave Propagation by Electromagnetic Pulse Method

Yoshiaki ITOH, Masanori TAKANABE, Yasuyuki NAGAOKA

In this paper, effect of internal flaw on acoustic wave propagation by electromagnetic pulse method is examined theoretically to develop nondestructive testing for reinforced concrete. The equations governing wave propagation concerning P-wave and S-wave are solved numerically by two-dimensional FEM. As a result, we can obtain the wave propagation when there exists internal flaw. Using these numerical results, we develop in-operation-inspection technique to detect internal flaw by proposed non destructive testing of the electromagnetic pulse method.

実物大試料による損失係数測定結果

機械制御技術部 機械計測チーム 尾崎 雅亮
株式会社 創 新 野水 与四一

2層形制振材料の損失係数の見積計算には、Oberst の2層梁の理論式が用いられる。しかし、この理論式は構成材料の厚さが薄板であることを仮定しているため、実物大の厚さではどの程度まで適用できるのか不明である。そのため実物大試料を用いて損失係数を実測し、Oberst の2層梁の理論値と比較した。その結果、鉄基材厚 3 mm では Oberst の2層梁の理論が適用できるが、鉄基材 6 mm では Oberst の2層梁の理論から外れた4次式の実験曲線となることが判った。

キーワード：実物大試料，損失係数測定，Oberst の2層梁理論，2層形制振材料

1 はじめに

2層形制振材料（鉄基材+制振材料）は自動車、鉄道等で用いられる複合形制振材料である。2層形制振材料の制振性能測定方法は JIS G 0602 制振鋼板の振動減衰特性試験方法に規定されている中央支持定常加振法¹⁾と片端固定定常加振法¹⁾が用いられる。また制振性能の評価は、測定された周波数応答関数から半値幅法を用いて計算された損失係数で行われる。制振材料単体の損失係数は2層形制振材料の損失係数から Oberst の2層梁の理論式²⁾を用いて計算され、換算周波数ノモグラム³⁾の形で表される。

逆に換算周波数ノモグラムから温度、周波数を指定して損失係数とヤング率を求め、Oberst の2層梁の理論式を適用すれば、任意の厚さの基材と制振材から構成される2層形制振材料の損失係数を計算することができる。この計算はパソコンソフトのエクセルで簡単に実現できるので、制振材料の営業担当者により見積計算に利用される。

しかし、Oberst の2層梁の理論式は薄い厚さの材料を仮定しているため、中央支持定常加振法や片端固定定常加振法で測定される試験片の厚さの範囲では成立しても、実物大の厚さでは成立する範囲は不明であるため、見積計算を行う上で支障がある。そこで本論文では大型振動試験機を使って実物大試料の損失係数を直接測定し、Oberst の2層梁理論が成立する範囲を確認した。

2 測定方法

2層形制振材料を構成する制振材料として(株)創新の販売する塗装型制振材料 Noxudo13101 (以下 Nox と呼ぶ)を採用した。この制振材料は測定結果で示すように比較的材料の膜厚が薄くても損失係数が大きく、また損失係数の温度特性が常温で最大になるように設計されている性質の良い材料である。

最初に中央支持定常加振法で測定する2層形制振材料の試料を作製した。試料の寸法は長さ 200 mm×幅 10 mm×厚さ 3 mm (鉄基材 1 mm+Nox 2 mm) である。この試料について、測定温度-10℃～70℃の範囲で 10℃おきに、熱の浸透時間を十分に設けてから周波数応答関数(機械インピーダンス(力/速度))を測定し、半値幅法により損失係数を算出した。その後、式(1)に示す Oberst の2層梁理論式を用いて Nox 単体の損失係数とヤング率を計算し、さらに Nox は時間-温度換算則が成立するので、この換算則を利用して換算周波数ノモグラムを作製した。

Oberst の2層梁の理論式

$$\eta = \eta_2 \left(\frac{\alpha \xi}{1 + \alpha \xi} \right) \left(\frac{3 + 6\xi + 4\xi^2 + 2\alpha\xi^3 + \alpha^2\xi^4}{1 + 2\alpha(2\xi + 3\xi^2 + 2\xi^3) + \alpha^2\xi^4} \right) \quad (1)$$

ここで、ヤング率比と厚み比はそれぞれ

$$\alpha = \frac{E_2}{E_1}, \quad \xi = \frac{d_2}{d_1}$$

E_1 : 基材のヤング率, d_1 : 基材の厚さ

E_2 : 制振材料のヤング率, d_2 : 制振材料の厚さ

η : 2層形制振材料の合成損失係数

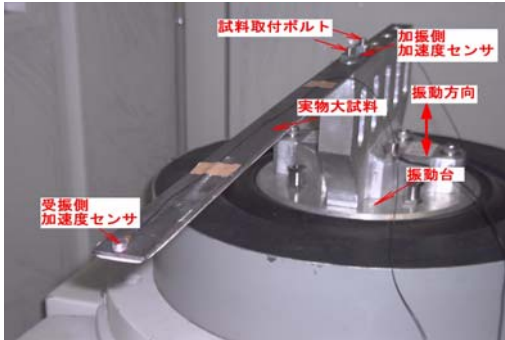
η_2 : 制振材料単体の損失係数

次に実物大の試料による2層形制振材料の損失係数を測定するための試料を作製した。実物大試料寸法一覧を表 1 に示す。

表 1 実物大試料寸法一覧 鋼板は SS400

鋼板厚 mm	Nox厚 mm	試料長 m	試料幅 mm	固定シロ m
3	0	0.5	32	0.15
3	1.5	0.5	32	0.15
3	3	0.5	32	0.15
3	6	0.5	32	0.15
6	0	0.7	38	0.15
6	1.5	0.7	38	0.15
6	3	0.7	38	0.15
6	6	0.7	38	0.15
6	9	0.7	38	0.15
9	0	0.9	50	0.15
9	1.5	0.9	50	0.15
9	3	0.9	50	0.15
9	6	0.9	50	0.15
16	0	1	50	0.15
16	1.5	1	50	0.15
16	3	1	50	0.15
16	6	1	50	0.15
16	16	1	50	0.15

実物大試料による損失係数測定は、写1に示す片持梁法で行った。試料の固定シロ部分を振動試験機の振動台に2本のボルトで固定し、そのボルト間に加振側加速度センサを、試料先端に受振側加速度センサを接着し、振動数範囲 5Hz~2kHz, 加振加速度 $0.5m/sec^2$ 一定, 掃引速度 33.25min/single-sweep, 振動数分解能 0.2Hz で加振させ、受振側加速度/加振側加速度の振動加速度伝達比を測定した。振動加速度伝達比から、共振振動数, 半値幅振動数を読み取り、半値幅法で損失係数を計算した。



写1 実物大試料による損失係数測定

3 測定結果と考察

図1に中央支持定常加振法で測定した各温度における2層形制振材料の測定結果を示す。また、Oberstの2層梁の理論式と時間-温度換算則を用いて算出したNox単体の換算周波数ノモグラムを図2に示す。

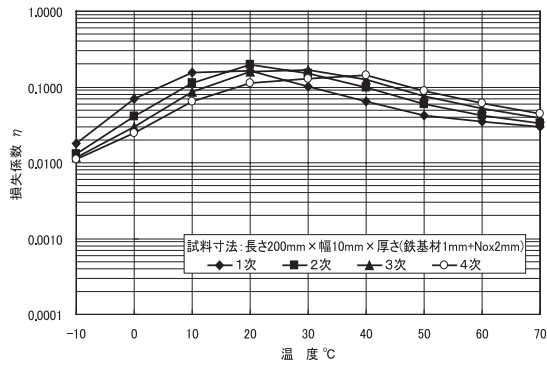


図1 中央支持定常加振法による損失係数の温度特性

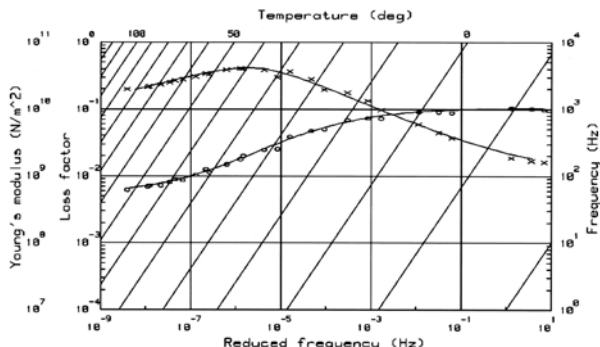


図2 Noxudol3101単体の換算周波数ノモグラム

実物大試料による損失係数測定結果例を図3~図6に示す。図中に並記してあるOberstの2層梁理論による推定値は図2の換算周波数ノモグラムから温度, 周波数を指定して損失係数とヤング率を求め、Oberstの2層梁の理論を用いて実物大試料と等価な厚さを与えて合成損失係数を推定したものである。

実物大試料の損失係数測定結果はOberstの2層梁理論との推定値が、良く一致している場合と一致していない場合が見受けられる。

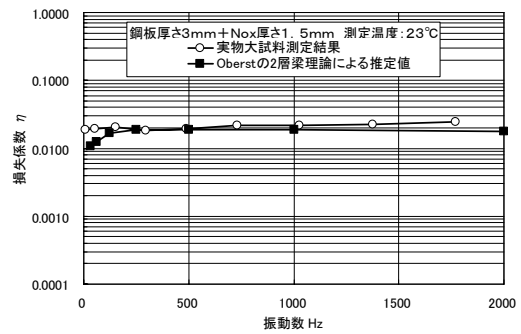


図3 実物大試料とOberstの2層梁理論による推定値との損失係数の比較(1)

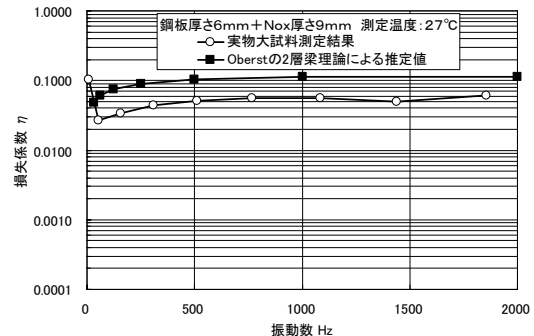


図4 実物大試料とOberstの2層梁理論による推定値との損失係数の比較(2)

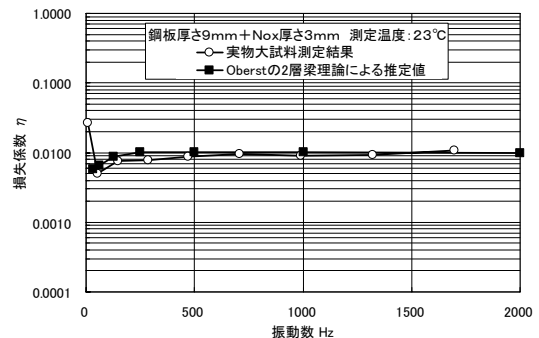


図5 実物大試料とOberstの2層梁理論による推定値との損失係数の比較(3)

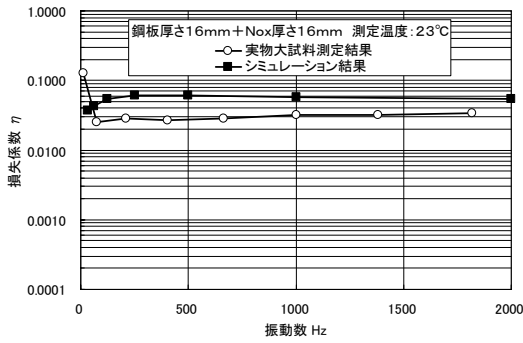


図6 実物大試料とOberstの2層梁理論による推定値との損失係数の比較(4)

そこで、鉄基材の厚さ別にグループに分け、それぞれのグループにおいて、振動数500Hzと振動数1500Hzの場合について、厚み比ξを横軸にとり、合成損失係数ηを縦軸にとって実物大試料の損失係数測定結果とOberstの2層梁理論による推定値を整理してみた。図7～図14にこの整理結果を示す。

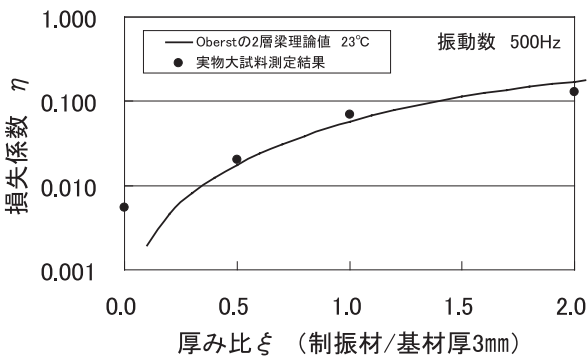


図7 実物大試料とOberstの2層梁理論値との損失係数の厚み比特性結果の比較(1)

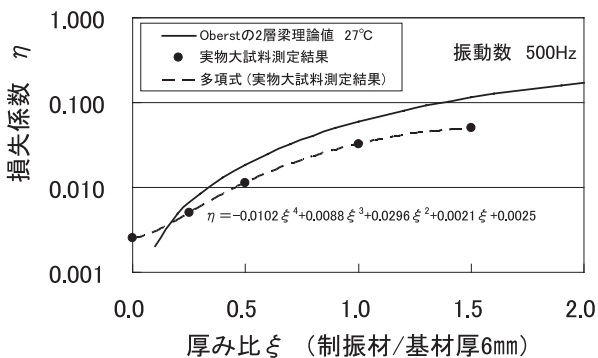


図8 実物大試料とOberstの2層梁理論値との損失係数の厚み比特性結果の比較(2)

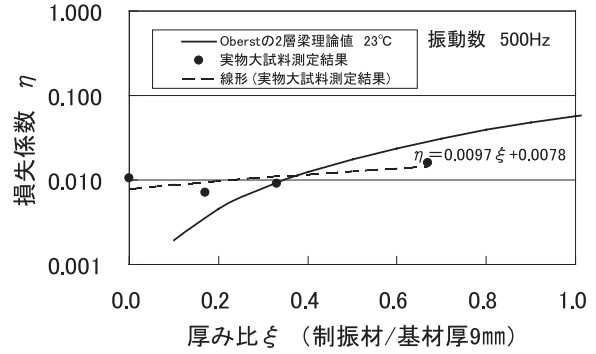


図9 実物大試料とOberstの2層梁理論値との損失係数の厚み比特性結果の比較(3)

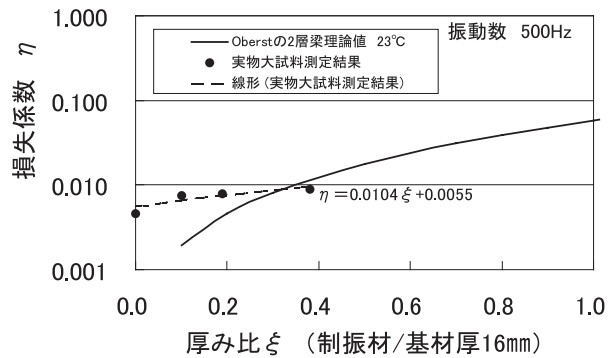


図10 実物大試料とOberstの2層梁理論値との損失係数の厚み比特性結果の比較(4)

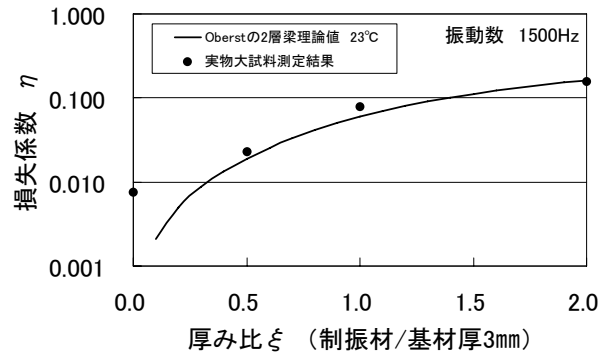


図11 実物大試料とOberstの2層梁理論値との損失係数の厚み比特性結果の比較(5)

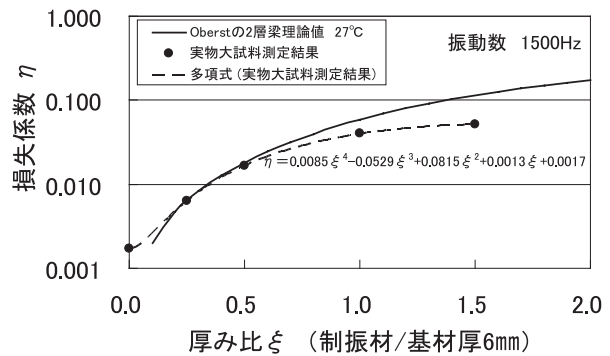


図12 実物大試料とOberstの2層梁理論値との損失係数の厚み比特性結果の比較(6)

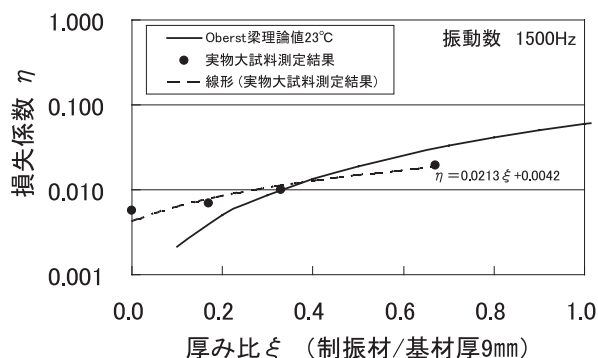


図13 実物大試料とOberstの2層梁理論値との損失係数の厚み比特性結果の比較(7)

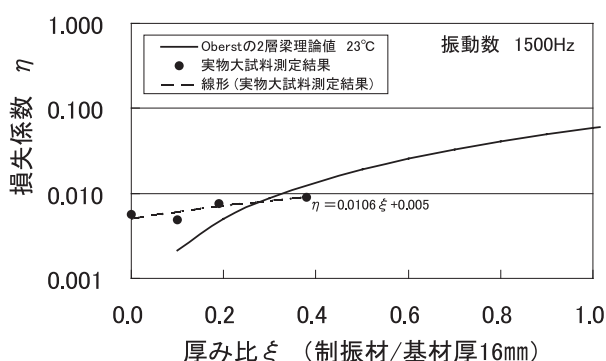


図14 実物大試料とOberstの2層梁理論値との損失係数の厚み比特性結果の比較(8)

以上の通り、鉄基材を厚さ別グループに分け、実物大試料とOberstの2層梁理論値との損失係数の厚み比特性結果を描いたところ、以下の結果が得られた。

- ① 鉄基材厚3mmのグループでは振動数500Hzと振動数1500Hzともに実物大試料の損失係数測定結果は

Oberstの2層梁理論値とはほぼ一致する。

- ② 鉄基材厚6mmのグループでは振動数500Hzと振動数1500Hzともに厚み比が増すと、実物大試料の損失係数測定結果はOberstの2層梁理論値から下方に外れてはいるが、緩い曲線を描いて増加している。
- ③ 鉄基材厚9mm及び16mmのグループでは振動数500Hzと振動数1500Hzともに、厚み比が増しても実物大試料の損失係数は殆ど増加せず、勾配がゼロに近い直線で推移する。

4 まとめ

薄い板厚を仮定して導かれたOberstの2層梁理論が、板厚の厚い実物大試料ではどの程度の厚さまで成り立つかを実測で確認した。その結果、鉄基材の厚さが3mmでは厚み比2までは問題なく成り立つが、6mmではOberstの2層梁理論から外れた4次曲線で近似されることが判った。鉄基材厚が6mmの2層形制振材料では、損失係数の見積計算にはこの4次曲線を用いるべきであることが判った。

文献

- 1) JIS G 0602 制振鋼板の振動減衰特性試験方法, 日本規格協会, P2~P3 (1993).
- 2) H.Oberst ; Über die Dämpfung der Biegeschwingungen dünner Bleche durch festhaftende Beläge, ACUSTICA , 2, 181-194 (1952).
- 3) ISO 10112 Damping materials – Graphical presentation of the complex modulus (First edition 1991).

The Measurement Results of Loss Factors by the Actual Size Samples

Masaaki OZAKI and Yoshikazu NOMIZU (Soshin Co.)

Oberst's formula, which is the theory of two unconstrained-layer beams, is often used for an estimate calculation of a loss factor of two unconstrained-layer damping materials. However, as this theory assumes that the thickness of the constitution materials is a sheet, it is unknown how much it can be applied on the thickness of an actual sample. Therefore, We measured the loss factors of many actual samples and compared them with Oberst formula. As a result, the Oberst formula could be applied to a bare iron bar having a thickness of 3 mm, but could not be applied to a bar having a thickness of 6mm, so we found that a bare iron bar having a thickness of 6mm was according to an experiment curve of the fourth polynomial.

LPDA 型光電界センサの開発に関する最新の報告

LPDA (Log-Periodic Dipole Antenna Array) 型光電界センサの改良と感度の向上

電子技術部		日 高 直 美
電子技術部	電子システムチーム	菅 間 秀 晃
		土 屋 明 久
		臼 井 亮
(株) ノイズ研究所		石 田 武 志
青山学院大学 理工学部		大 林 亮 佑
		橋 本 修

最初の LPDA (Log-Periodic Dipole Antenna Array) 型光電界センサでは、製作工程の問題から、光導波路の構造を単一導波路型^{1)~8)}としてきた。次のタイプでは、光導波路部分を光変調器としてよく用いられているマッハツェンダー型⁹⁾とした。さらに、最新のタイプでは、電極構造に位相反転の手法¹⁰⁾を用いることによって、これまでの LPDA 型光電界センサに比較して大きく感度を向上させることができた。これによって、2GHz から 6GHz においては、ダイポールアンテナなど従来の測定系アンテナに匹敵する程度の感度を確保することができた。

キーワード：光電界センサ，アンテナ，マイクロ波，ニオブ酸リチウム，EMC，光通信

1 はじめに

IT の発達により、無線 LAN(2.4GHz, 5GHz), ETC (5.8GHz) など、マイクロ波の利用範囲は飛躍的に拡大しているものの、マイクロ波の測定には精度に問題を抱えている従来の測定系アンテナ（信号伝送線路として同軸ケーブルを使用しているアンテナ）を用いざるを得ない状況である。LPDA 型光電界センサは信号伝送線路として光ファイバを用いていることなどにより、正確に電界を測定することができ、マイクロ波帯域における電界センサとして注目されている。しかし、いままでは感度が低いことなどにより、十分に普及させることができなかった。

本研究では、いままで開発してきた LPDA 型光電界センサの構造の改良とそれに伴う感度の向上について述べる。また、同軸ケーブルを使用している従来の測定系アンテナとの感度の比較についても述べる。

2 構造

2.1 光導波路

これまで、発表してきた LPDA 型光電界センサには図 1 に示すように y カット z 伝搬ニオブ酸リチウム (LiNbO₃) を用いており、光導波路は単一導波路型としている。この方式を用いることの最大の利点は、光学的に安定していること、及び、作製が容易なことである。しかしながら、電気光学効果の小さい結晶方位であるため、光電界センサの母体となる光変調器などには、この結晶方位

が用いられることは少ない。

そこで、LPDA 型光電界センサの光導波路部分を、光変調器としてよく用いられているマッハツェンダー型光導波路とした図 2 に示す LPDA 型光電界センサ（第一次改良）を作製した。この場合、図 1 の単一導波路型に比べ電気光学効果が大きいために感度の向上が期待でき、マッハツェンダー型を用いることによって光学的な安定性が期待できる。また、単一導波路型では光導波路を透過型としていたところを、第一次改良では光導波路の長さをほぼ同じ長さにして反射型に改めた。

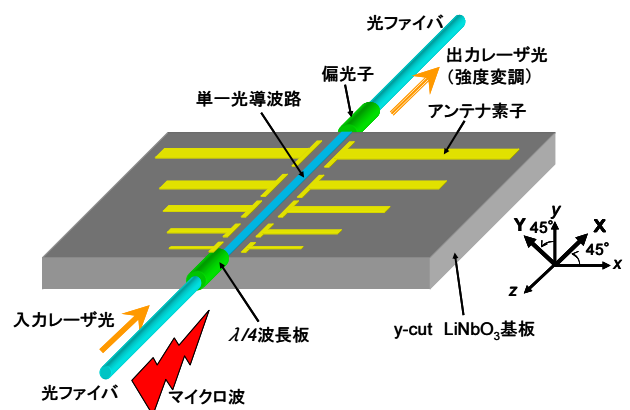


図 1 単一光導波路を用いた LPDA 型光電界センサ

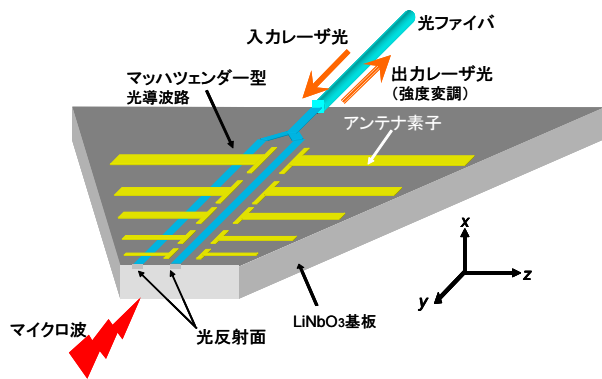


図2 マッシュツェンダー型光導波路を用いた LPDA 型光電界センサ (第一次改良)

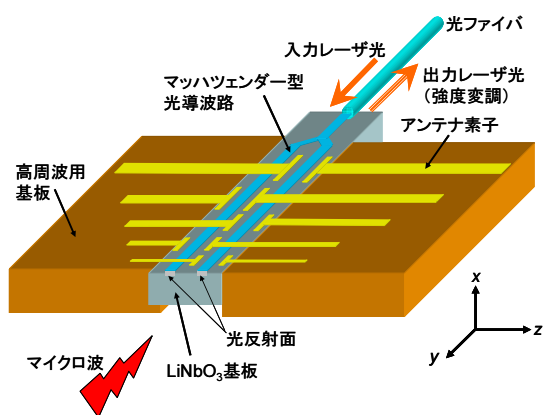


図3 電極に位相反転を施した LPDA 型光電界センサ (第二次・第三次改良)

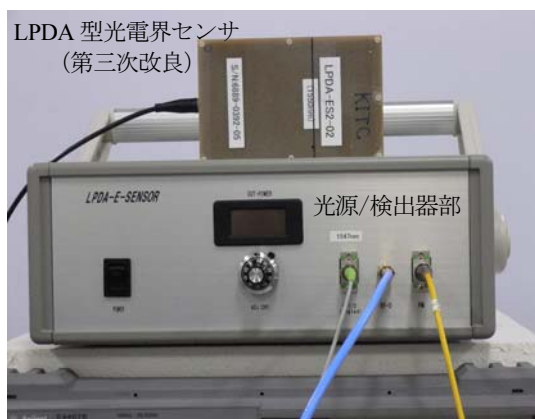


図4 LPDA 型光電界センサ (第三次改良) と光源/検出器部

図3に示す第二次改良及び第三次改良では、反射型とする利点を最大限に活かすため、それぞれのアンテナエレメントが半波長共振する角周波数 (ω) と光導波路中の光の往復時間 (τ) との積が 2π となるように、反射点からそれぞれのアンテナエレメントまでの距離を調整した。このため、第二次改良の光導波路の長さは、第一次改良の場合に比較して約2倍となっている。

2. 2 アンテナ

ニオブ酸リチウムの比誘電率は $\epsilon_x = \epsilon_y = 43$, $\epsilon_z = 28$ であり、かなり誘電率が大きい材料であるため波長短縮効果が大きい。そこで、第一次改良ではアンテナエレメントのないニオブ酸リチウム基板の端の部分を取り除いた。ただし、アンテナエレメント数、それぞれの大きさ及び光導波路方向の寸法などは、単一導波路型との性能比較を容易にするためこれと同じにした。

単一導波路型 (図1) 及び第一次改良 (図2) のように光導波路部分の材料とアンテナ部分の材料を一体とすることは、アンテナ部分で発生した圧電効果などによる帯電が不要な空間電界の発生を引き起こし、光電界センサの感度が不自然に変動するおそれがある。また、アンテナを形成する部分の材料を自由に選択できることは、光電界センサの設計の自由度を確保する意味でも重要である。第二次改良では、光導波路部分とアンテナ部分の材料を別体とし、アンテナ部分の材料に比誘電率が約10である高周波用回路基板を用いた。この場合、第一次改良に比べ、アンテナ部分の基板材料の誘電率が小さいので不要な部分の基板を取り除く処置を施さなかった。

第一次改良までは、アンテナエレメントと電極をつなぐ際に、隣り合ったエレメントの極性を同相としたが、第二次改良以降では、隣り合ったエレメント間で極性を反転する位相反転の手法を用いた。

2. 3 光源

第二次改良では、これまでと同じくレーザー光源の波長を約 $1.3\mu\text{m}$ としたが、第三次改良では、光源の波長を約 $1.55\mu\text{m}$ とした。図4に LPDA 型光電界センサ (第三次改良) と光源/検出器部の写真を示す。第二次改良においても、外観上は第三次改良と全く同じである。光源/検出器部の主要な構成要素は、 $1.55\mu\text{m}$ レーザー光源、光サーキュレーター、OE 変換器、プリアンプである。

3 結果及び考察

3. 1 光学的安定性

ニオブ酸リチウムは、良好な表面弾性波を示す材料として SAW デバイスなどへ利用されている。これまでのようにアンテナ部分にもニオブ酸リチウムを用いることは、光弾性効果や圧電効果などによる不要な空間電界の発生が電極部分に悪影響を与える恐れがあるので、光導波路以外の部分を別の材料とすることが求められた。実際に、第一次改良では感度の不自然な変動があり、これは当初アンテナ部分と光導波路部分が一体であることによって上記の理由により生じるものと考えてきた。

ニオブ酸リチウムに比較的波長の短いレーザー光を照射すると、結晶中に正と負に帯電した部分が生じ、空間電界

が発生する。空間電界は電気光学効果を通して屈折率変化をもたらす。この現象は光損傷¹¹⁾といわれ、レーザー光の波長やパワーに依存し発生する。この光損傷は、z 伝搬を用いた単一導波路型では発生しない。光電界センサの感度を高めるには、OE 変換器部に許容されるまで入力パワーを高めたいところであるが、光損傷の影響を避ける程度のパワーまでに限定する必要がある。第二次改良では、これまでと同じくレーザー光源の波長を約 1.3 μm としたため、10mW の入力光であっても、光損傷によって空間電界が発生し、LPDA 型光電界センサの変調動作の中心点がレーザー光の照射量と時間に依存し変化した。第三次改良では波長 1.55 μm のレーザー光を用いたところ、20mW のレーザー光を照射しても光損傷による影響は認められなかった。

3. 2 受信感度特性

図 5 は、単一導波路型、第一次改良及び第二次改良 LPDA 型光電界センサの感度を比較したものである。図では、最も感度の高い第二次改良の感度の最大点を 0dB としている。送信側のアンテナにはダブルリッジガイドホーンアンテナを用いた。第一次改良及び第二次改良では光損傷による変調動作の中心点の移動があったが、図は変調動作の中心点が大きく移動し、光損傷の影響が顕著となる前に測定した結果である。

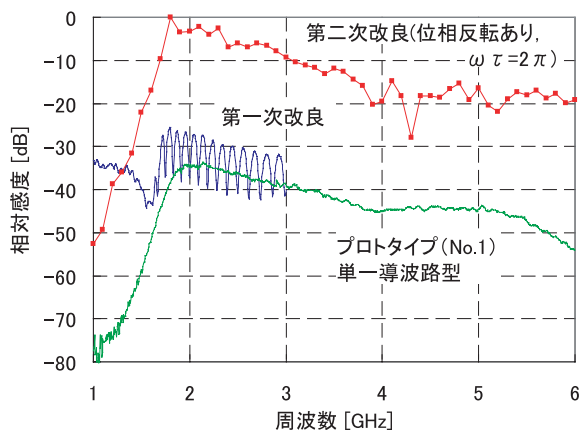


図 5 各 LPDA 型光電界センサの感度の比較

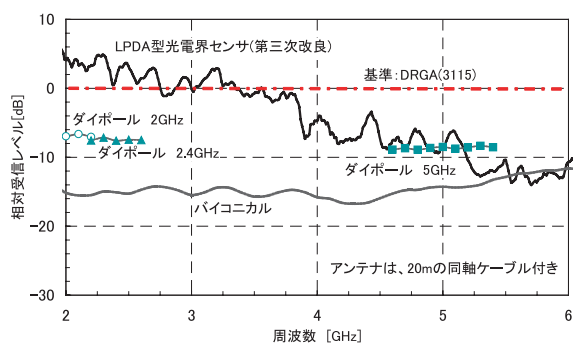


図 6 LPDA 型光電界センサ (第三次改良) と従来のアンテナを用いた場合の感度の比較

第一次改良では単一導波路型に比べて若干の感度の向上が認められるものの、周波数の変化に対する感度の変動が大きく、その変動の周期は、概ね各アンテナエレメントの共振周波数ごとに現れている。イスベルが提案したログペリオディックダイポールアンテナアレイ¹⁰⁾は、アンテナエレメントをフィーダー線につなぐ際に、位相反転の手法を用いているが、シミュレーション解析の結果、LPDA 型光電界センサでも同様に位相反転が必要であることがわかった。

位相反転を施した第二次改良では、単一導波路型に比較して、概ね各周波数で約 30dB の感度の向上がみられた。また、第一次改良のようなアンテナエレメントの共振周波数ごとに顕著に現れる周期的な感度の変動をなくすことができた。

第三次改良では、前述の理由により第二次改良よりもレーザー光の波長を長くし 1.55 μm としたが、感度は第二次改良と同等であった。この第三次改良と従来の測定系アンテナであるダブルリッジガイドホーンアンテナ (EMCO 3115)、ダイポールアンテナ (2GHz 用、2.4GHz 用、5GHz 用) 及びバイコニカルアンテナ (MBA 201) の感度を比較したところ、図 6 に示すとおりとなった。このとき送信側のアンテナには、EMCO 3115 を使い、各アンテナは 20m の同軸ケーブルで測定器とつないだ。図 6 の基準となる 0dB はダブルリッジガイドホーンアンテナ同士を対向させ測定した場合の感度である。このように、3GHz 以下では、LPDA 型光電界センサ (第三次改良) の方が、基準となるダブルリッジガイドホーンアンテナよりも若干感度が高く、2.4GHz 付近では、ダイポールアンテナに比較し約 10dB 感度が高い。また、バイコニカルアンテナと比較すると測定した 2~6GHz の範囲では、ほぼ LPDA 型光電界センサの感度が優れていることがわかった。このような感度の向上に至った最も重要な改良点は、 $\omega\tau = 2\pi$ としたこと及び位相反転の手法を用いたことである。

4 おわりに

これまで、光電界センサは感度が低く、EMI 測定など微弱な電波を検出する用途には用いられてこなかった。これまでの LPDA 型光電界センサでもこの点は同様であったが、今回の改良により、従来の測定系アンテナに匹敵するほどの感度を有するものを開発することができた。この LPDA 型光電界センサ (第三次改良) は、近傍と遠方の中間領域 (約数 cm ~ 約 1m) では、EMI 測定に用いることが可能である。また、このようなセンサと被測定物を近づけることができるという利点を活かし、複素誘電率測定への応用¹²⁾も期待できる。さらに、高感度・広帯域であることと、広い指向性を有することを活かし、マイクロ波通信を光で中継するシステムなどへの応用も考えられる。

今後は、このような LPDA 型光電界センサの応用範囲の拡大について検討を進めたい。

文献

- 1) N. Hidaka, K. Kobayashi, H. Sugama, R. Usui, Y. Tanabe, O. Hashimoto ; “Log-Periodic Dipole Antenna Array-type Optical Electric Field Sensor”, IEICE Trans. Electron., Vol. E88-C No. 1, 98-104, Jan.2005.
- 2) 日高直美, 菅間秀晃, 臼井亮, 小林賢, 田邊義博, 橋本修 ; “複数のアンテナエレメントと電極を有する光電界センサの周波数特性”, 信学論 (B), Vol.J87-B No.6, 916-920 (2004).
- 3) 田邊義博, 日高直美, 菅間秀晃, 臼井亮, 小林賢 ; “LPDA 型光電界センサの作成と特性評価” 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, 9, 11 (2003).
- 4) 日高直美, 菅間秀晃, 臼井亮, 田邊義博, 小林賢 ; “対数周期ダイポール・アンテナ・アレイによる光電界センサの高感度・広帯域化” 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, 10, 11 (2004).
- 5) 菅間秀晃, 日高直美, 臼井亮, 小林賢, 田邊義博, 石田武志, 中村孝, 橋本修 ; “LPDA 型光電界センサによる 3 次元電界強度分布測定” 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, 11, 5 (2005).
- 6) 日高直美, 小林賢, 菅間秀晃, 臼井亮, 田邊義博 ; “Y カット Z 伝搬 LiNbO₃ を用いた複数の電極をもつ光電界センサ”, 信学技報, MW2003-161, 57-62 (2003).
- 7) 日高直美, 菅間秀晃, 臼井亮, 土屋明久, 小林賢, 石田武志, 中村孝, 大林亮祐, 橋本修 ; “偏光状態を考慮した LPDA (Log-Periodic Dipole Antenna Array) 型光電界センサのシミュレーション解析” 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, 12, 1 (2006).
- 8) 高橋紹大, 日高邦彦, 河野照哉 ; “単一光導波路型ポッケルス電界センサ”, 電学論 B, 114 巻 1 号, 26-32 (1994).
- 9) K. Tajima, R. Kobayashi, N. Kuwabara, and m. Tokuda ; “Development of Optical Isotropic E-Field Sensor Operating More than 10 GHz Using Mach-Zehnder Interferometers”, IEICE Trans. Electron., Vol. E85-C, No.4, pp.961-968, Apr.2002.
- 10) D. E. Isbell, “log periodic dipole arrays”, IRE Trans. Antennas & Propag., AP-8, 3, pp260-267, May 1960
- 11) 西原浩, 春名正光, 栖原敏明 ; “6・5 LiNbO₃ 導波路, [1]各種作成方法とその比較,” 光集積回路, pp.171, オーム社, 東京, 1999.
- 12) 菅間秀晃, 土屋明久, 日高直美, 石田武志, 大林亮祐, 橋本修 ; “広帯域光電界センサを用いたマイクロ波帯域の誘電率測定に関する検討” 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, 13, PP (2007) (投稿中)

Latest Report of Development of LPDA-type Optical Electric Field Sensor

Naomi HIDAKA, Hideaki SUGAMA, Akihisa TSUCHIYA, Ryo USUI, Takeshi ISHIDA, Ryouyusuke OBAYASHI and Osamu HASHIMOTO

Single optical waveguide was first used to fabricate Log-Periodic Dipole Antenna Array (LPDA) - type Optical Electric Field Sensor (OEFS) because of its simple fabrication process. Mach-Zehnder type commonly used for optical modulator was followed as a waveguide. Recently feeding polarity which is reversed between successive electrodes allows high sensibility to LPDA-type OEFS. The high sensibility of the recent LPDA-type OEFS is now comparable to one of an ordinal dipole antenna in frequency ranging from 2 to 6 GHz.

Fe₃Si 薄膜のエピタキシャル成長

電子技術部 電子材料チーム

秋山賢輔
門脇貞子
金子智男
平林康男

Si をベースとした電子デバイスの小消費電力・高性能化は、ダウンサイジングすることにより対応してきた。しかし、チップ内の配線幅を 45nm と極限にまで微細化した今日では、その物理的限界が指摘されており新たな技術をシリコン・テクノロジーに導入することが求められている。半導体スピネレクトロニクスは“スピン”というこれまで半導体エレクトロニクスの世界には関わってこなかった物理量を積極的に利用するより上位概念のデバイスである。本研究では、格子サイズからシリコン上に結晶成長し、スピネレクトロニクス・デバイスへの応用が期待される Fe₃Si 薄膜のエピタキシャル成長に関して報告する。

キーワード：薄膜，シリサイド磁性材料，エピタキシャル成長，酸化物

1 はじめに

Fe-Si系化合物には半導体相のβ-FeSi₂相，金属相のα-FeSi₂相，強磁性層のFe₃Si相が安定相として存在し(図1)，組成比と結晶構造の変化によってバンド構造及び電子スピンの制御が可能となる。これらのうち，結晶格子の比較からβ-FeSi₂相とFe₃Si相はシリコン基板上にエピタキシャル成長が期待される。我々はこれまでβ-FeSi₂薄膜をSiやYSZ(イットリア安定化ジルコニア)基板をはじめとする種々の基板上へのエピタキシャル成長を検討し，結晶構造解析や発光特性調査を行った¹⁾²⁾。さらにFe₃Si相の結晶成長が可能となれば，磁性と半導体特性を組み合わせた新しいデバイスへの可能性が高まる。そこで本研究では強磁性層のFe₃Si相のエピタキシャル成長について検討を行った。

2 実験方法

マグネトロンスパッタリング法でマグネシア{(100)MgO}，スピネル{(100)MgAl₂O₄}，イットリア安定化ジルコニア{(100)YSZ}及び石英(SiO₂)基板上にFe-Si薄膜を作製した。圧力3mTorrのアルゴン(Ar)ガス雰囲気中で，基板温度及び堆積速度を750°C，1.5nm/minで約100nmの薄膜を製膜した。ターゲットには鉄(Fe)ディスクを使用し，上に乗せるSiチップの面積を変えることで組成比を制御した。これらの薄膜について構成相及び結晶構造の評価にはX線回折評価(XRD)を，組成比の評価には標準サンプルで校正された蛍光X線(XRF)とラザフォード後方散乱分光分析(RBS)を用いた。

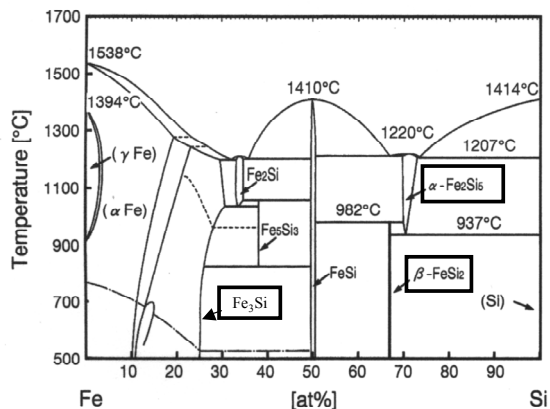


図1 Fe-Si系の二元状態図³⁾

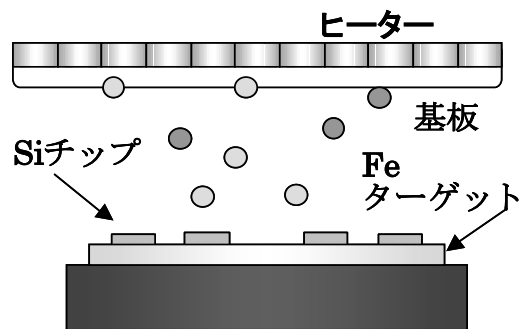


図2 Fe-Si薄膜作製の概要図

3 結果

図3に(100)MgO，(100)MgAl₂O₄，(100)YSZ及びSiO₂基板上に作製したFe-Si薄膜のX線回折スキャンプロファイル結果を示す。組成比はFe:Si=約3:1であることを確認

した。SiO₂上では殆ど結晶化していないものの、(100)YSZ上には多結晶膜が、(100)MgO、(100)MgAl₂O₄基板上には(100)面が単一配向したFe₃Si膜が形成されることが確認された。さらにX線極点評価より、これら単一配向膜のエピタキシャル成長が確認された。

デバイス作製のための積層構造を実現するには、膜表面が平滑であることが重要となる。図4に(100)MgO基板上に作製したエピタキシャルFe₃Si薄膜の表面平均粗さ(Ra)をAFMにて評価し、基板温度の依存性について調べた結果を示す。基板温度の上昇に伴いRaの増加が見られ、表面の粗さが増進されることが明らかとなったが、700°CでのRa=4nmは積層化可能な平滑膜の形成を示唆している。

図5に700°Cの基板温度で成長したエピタキシャルFe₃Si膜の磁気特性を振動試料型磁気評価装置(VSM)にて評価した結果を示す。飽和磁化(M_s)及び、保持力(H_c)は、それぞれ850emu/cm³、10 Oeであり、バルク結晶の報告値⁴⁾と同等であることが確認された。

謝 辞

本研究は、文部科学省の科学研究費補助金(No.18686003)の助成を受けて行われた。

文 献

- 1) K. Akiyama, S. Kaneko, Y. Terai, Y. Maeda, T. Kimura, and H. Funakubo ; Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L303 (2005).
- 2) K. Akiyama, S. Kaneko, H. Funakubo and M.Itakura ; Appl. Phys. Letter **91** (07), 1903 (2007).
- 3) R. P. Elliot (Ed.) Constitution of Binary Alloys, Suppl. **1**(1965), McGraw-Hill, New York.
- 4) J. Moss and P. J. Brown, J. Phys. F Metal Phys. **2**, 358(1972).

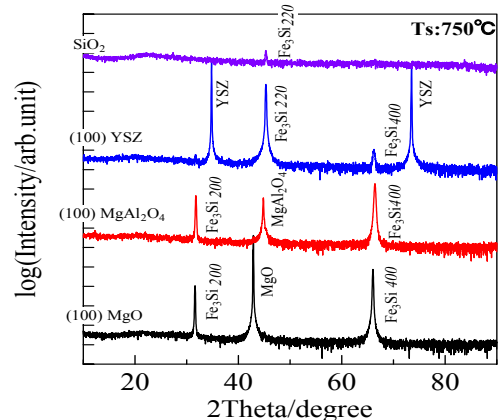


図3 それぞれの基板上薄膜のX線回折プロファイル

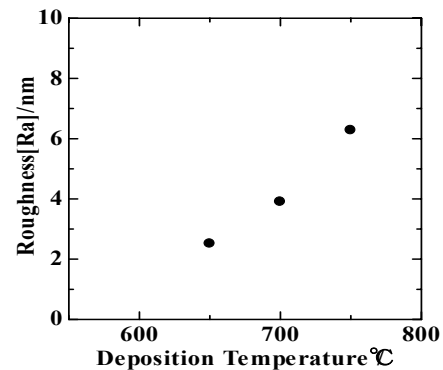


図4 (100)MgO基板上薄膜のRaの基板温度依存性

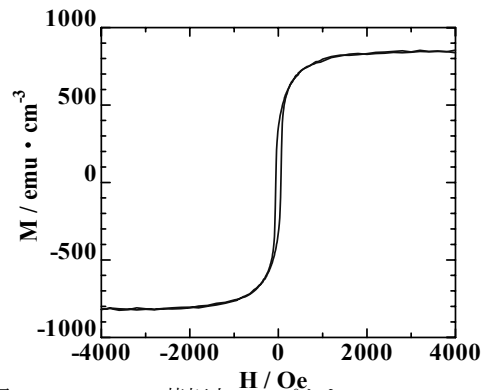


図5 (100)MgO基板上のエピタキシャルFe₃Si薄膜の磁気特性

Epitaxial Growth of Fe₃Si Thin Film

Kensuke AKIYAMA, Teiko KADOWAKI, Satoru KANEKO and Yasuo HIRABAYASHI

The performance of LSIs is required to be further improved to realize advanced information systems. Downsizing field-effect transistors is common approach to achieve high-speed operation with low power consumption. However, such conventional approach reaches to physical limits. Therefore, a new approach for advanced devices is strongly required. A spin transistor is a promising candidate. The integration of magnetism into semiconductor has been attracting much attention. Spin-polarized carrier injection from a ferromagnetic source into a semiconductor or from ferromagnetic-insulator-semiconductor (MIS) structure is one of the hot topics in this field. In this study, we succeeded in the epitaxial growth of Fe₃Si thin film as a ferromagnetic metal on the Si with buffer-layer, and on oxide insulating single crystal by magnetron-sputtering method. Those oxide insulators have been reported to epitaxially grow on Si substrate.

量子化学計算によるアミノ酸の軌道エネルギーと親媒性に関する研究

化学技術部
材料技術部 ナノ材料チーム

深澤 宜行
藤井 寿
上元 好仁
吉岡 謙

アミノ酸の HOMO, LUMO の軌道エネルギーと親媒性との相関を調べるため、アミノ酸 20 種のそれらの真空中と水中における軌道エネルギーを計算した。計算は AM1 法, PM3 法及び PM5 法により半経験的分子軌道を用いて計算した。それぞれの方法の計算結果から、方法相互の相関や真空中と水中での軌道エネルギーの差を求めた。HOMO では AM1 法との相関は PM3 より PM5 が高い結果が得られた。LUMO では AM1 法と PM5 法は相関は見られなかった。また、アミノ酸の HOMO の軌道エネルギーと親媒性との相関を調べた。LUMO の軌道エネルギーは相関性がほとんど見られなかった。PM5 法で計算した水溶媒中の HOMO の軌道エネルギーの相関性は最も良かった。

キーワード：アミノ酸，量子化学計算，軌道エネルギー，HOMO，LUMO，AM1，PM3，PM5，親媒性

1 はじめに

タンパク質の性質・機能はアミノ酸の配列により決定づけられている¹⁾。特に、タンパク質の立体構造がその機能を決めていると考えられ、構造決定を中心にその機能、性質が研究がされている²⁾。一方、遺伝子レベルの DNA 配列から決定されるタンパク質からは一義的にはその立体構造が決められない。そのため、タンパク質のアミノ酸の配列から機能予測をしているのが実状である。アミノ酸の配列からのタンパク質の機能予測は、個々のアミノ酸に電気陰性度等の物性値を当てはめた DFT 法やエントロピー法等の様々な方法が提案されている³⁾⁴⁾⁵⁾。しかし、決定的な方法が出されていないのが現状と思われる。

こうした中、沼尾らはアミノ酸の側鎖に注目し、アミノ酸の様々な物性値を当てはめ、それら物性の数値データを当てはめたアミノ酸の配列データの離散フーリエ変換を行うことで、いくつかの特異的なタンパク質について計算し、タンパク質の活性や機能の説明に成功している⁶⁾⁷⁾⁸⁾。アミノ酸の物性データとして、Lacey らの親媒性⁹⁾、マリケンの電気陰性度¹⁰⁾、ピアソンのハードネス値¹¹⁾を用い、この中で、タンパク質の活性を見いだすのに適当な物性データとして Lacey の親媒性が良いことを報告している。

アミノ酸の親媒性は水やアルコール等の非水溶媒への溶解性のデータをもとに多くの研究者が様々なデータを提出している¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾。実験はアミノ酸の水や水-エチルアルコール混合溶媒やオクタノール等の非水溶媒への溶解をもとにもとめられている。親媒性の違いはアミノ酸の側鎖

の違いに由来している。

ここでは、アミノ酸の側鎖の違いはアミノ酸の HOMO や LUMO の軌道エネルギーの違いと関係づけられるのではないかと考え、これらアミノ酸の軌道エネルギーと親媒性との関係を検討した。

2 計算

20 種のアミノ酸の HOMO, LUMO の軌道エネルギー計算は半経験的分子軌道法で、AM1 法, PM3 法および PM5 法 (以下は AM1, PM3, PM5 と記す) により、計算ソフト MOPAC (FUJITSU MOPAC2002) を用いて計算した。計算は以下のコマンドを入力して行った (入力コマンド: EF GNORM=0.01 MMOK GEO-OK AM1 PRECISE)。

また、水の溶媒の効果を見積もるための計算を別途に行った。水溶媒影響を見るための計算にはコマンド以外にさらに EPS=78.4 を加えて行った。ここで 78.4 の値は水の誘電率である。これら入力コマンドについては平野¹⁶⁾や MOPAC のソフトの付属書に詳しくかかれている¹⁷⁾。

3 結果と考察

3.1 アミノ酸の軌道エネルギー

半経験的分子軌道法の AM1, PM3 および PM5 法による真空中と水中の各アミノ酸の HOMO, LUMO の軌道エネルギーの計算結果を表 1~表 3 に示す。AA はアミノ酸の項目を 1 文字表記している。アミノ酸分子の最高被占軌道 (HOMO)、最低空軌道 (LUMO) の真空中ならびに水中の軌道エネルギーはそれぞれ添え字 v_{aq} で示している。ア

ミノ酸の項は上から W のトリプトファンから D のアスパラギン酸までの順序は Lacey の親媒性データの順序に従った。

イオン化エネルギー (HOMO の絶対値) で見ると, AM1 法は PM3 及び PM5 法にたいして高い値を与えている。PM3 は平均して AM1 の 44%, PM5 は AM1 の 64% であった。PM5 法は AM1 法と PM3 法の中間の値が計算で得られた。このことは, PM5 法のイオン化エネルギーは高めに計算されることが考えられる。

表 4 に AM1 法, PM3 法および PM5 法でのアミノ酸の水溶媒中での HOMO と LUMO の軌道エネルギーの安定化エネルギーの計算結果を示す。真空中に対する水溶媒中での HOMO および LUMO の軌道エネルギーの安定化は以下の式から求めた。

$$\Delta \epsilon_{\text{HOMO}} = \epsilon_{\text{HOMO}_{\text{aq}}} - \epsilon_{\text{HOMO}_{\text{v}}} \quad (1)$$

$$\Delta \epsilon_{\text{LUMO}} = \epsilon_{\text{LUMO}_{\text{aq}}} - \epsilon_{\text{LUMO}_{\text{v}}} \quad (2)$$

HOMO の安定化エネルギーは PM5 が全体に安定化を示し, PM3, AM1 の順であった。部分的には AM1 に対し PM3 で W, H, R, N が小さく, PM3 に対し PM5 は W, H, G, S, N のアミノ酸で安定化が大きい結果であった。これらで共通するのは W, H, N のアミノ酸で, W, H は側鎖に窒素を含む芳香族ヘテロ環で, N はアミド基を持っている。これら

の基は水との相互作用で, 不安定な計算結果を与えていることが考えられる。分子モデルはプロトンを窒素に付与する必要が考えられる。

表 2 アミノ酸(AA)の PM3 法による真空中と水中の HOMO, LUMO の軌道エネルギー (添字 v:真空, aq:水中)

AA	軌道エネルギー/eV			
	HOMO _v	LUMO _v	HOMO _{aq}	LUMO _{aq}
W	-8.60626	-0.15590	-8.52353	0.69157
F	-9.67373	0.15959	-9.86785	0.03338
L	-9.68971	0.95372	-10.02582	0.70074
I	-9.80068	0.75619	-10.05132	0.67976
Y	-9.13843	0.18665	-9.35144	0.62414
M	-8.91929	0.34053	-9.75220	0.67088
V	-9.84270	1.01976	-10.12992	0.66379
P	-9.48189	-0.78396	-10.08219	0.62857
C	-9.42754	0.07655	-9.98585	0.03814
A	-9.86313	0.97338	-10.08520	0.70477
H	-9.55046	0.34285	-9.53103	0.57786
T	-9.88338	0.82150	-10.15195	0.62286
Q	-9.95233	0.58996	-9.90731	0.64603
G	-9.86635	0.88203	-10.09086	0.82284
E	-9.63040	1.09891	-10.14333	0.61992
S	-9.99376	0.65398	-10.12066	0.72547
R	-9.30133	0.85298	-9.58691	0.51582
N	-9.85943	0.84105	-9.78686	0.75452
K	-9.63040	1.09891	-10.14333	0.61992
D	-10.04318	0.67500	-10.29043	0.65310

表 1 アミノ酸(AA)の AM1 法による真空中と水中の HOMO, LUMO の軌道エネルギー

AA	軌道エネルギー/eV			
	HOMO _v	LUMO _v	HOMO _{aq}	LUMO _{aq}
W	-8.54599	0.16808	-8.75470	0.20503
F	-9.84916	0.00254	-9.77980	0.01572
L	-10.45796	0.67994	-10.51471	0.73728
I	-10.35268	0.83190	-10.36533	0.77849
Y	-9.17704	0.14184	-9.29317	0.03012
M	-9.31603	0.50397	-9.40269	0.48608
V	-10.44759	0.74134	-10.44188	0.66910
P	-10.20935	0.73821	-10.19920	0.76908
C	-9.14559	0.59868	-9.86885	0.46121
A	-10.56463	0.86480	-10.38054	0.78754
H	-8.54599	0.55554	-9.31679	0.61788
T	-10.36205	1.02432	-10.41915	0.69006
Q	-10.57146	0.75555	-10.40345	0.54747
G	-10.43146	0.83598	-10.41708	0.87516
E	-10.34969	0.46756	-10.42276	0.75316
S	-10.59339	0.86646	-10.43436	0.73980
R	-9.49223	0.90548	-9.80869	0.62759
N	-10.50820	0.57097	10.48000	0.79981
K	-9.89553	0.84605	-10.28055	0.60859
D	-10.87822	0.50007	-10.70717	0.76036

表 3 アミノ酸(AA)の PM5 法による真空中と水中の HOMO, LUMO の軌道エネルギー

AA	軌道エネルギー/eV			
	HOMO _v	LUMO _v	HOMO _{aq}	LUMO _{aq}
W	-8.48555	0.06131	-8.51136	-0.18006
F	-9.46430	-0.05317	-9.53029	-0.28259
L	-9.93967	-0.04284	-10.10878	-0.25014
I	-9.92473	-0.03423	-10.09354	-0.24212
Y	-8.99415	-0.10732	-9.09753	-0.30163
M	-8.99500	-0.12445	-9.25399	-0.32625
V	-9.89386	0.02725	-10.15843	-0.27887
P	-9.71583	0.13283	-9.89971	-0.28703
C	-9.65090	-0.22363	-9.89492	-0.35490
A	-10.12239	0.60231	-10.29951	-0.29617
H	-9.21278	0.49152	-9.25216	-0.10562
T	-9.96704	-0.23881	-10.14607	-0.42096
Q	-10.22492	-0.16465	-10.35803	-0.40813
G	-10.10900	-0.04954	-10.29447	0.82816
E	-10.25120	-0.27122	-10.36606	-0.46827
S	-10.05103	-0.23192	-10.32992	-0.47087
R	-9.48560	-0.16067	-9.63406	-0.28290
N	-10.02917	-0.10610	-10.42770	-0.47021
K	-9.49569	-0.11098	-9.70134	-0.28352
D	-10.41575	-0.38713	-10.44806	-0.49293

図1と図2に HOMO と LUMO の軌道エネルギーのそれぞれの AM1 法に対する PM3 法と PM5 法の計算結果をそれぞれ示す。AM1 の HOMO と PM3 と PM5 のそれぞれの HOMO との関係は AM1 vs. PM3 で相関係数 r は 0.831 で、AM1 vs. PM5 で 0.904 であった。AM1 の LUMO と PM3 と PM5 のそれぞれの LUMO との関係は AM1 vs. PM3 で相関係数 r は 0.459 で、AM1 vs. PM5 で 0.037 であった。LUMO の AM1 と PM3 の相関は低い結果である。

一方、LUMO での AM1 と PM5 の相関はほとんど無い結果であった。AM1 法での HOMO と LUMO の絶対値で比べると、アミノ酸、T を除いて、PM3 法ではアミノ酸、E,K を除いて、の 10%以下であった。水溶媒中では、全ての計算方法でアミノ酸の LUMO は HOMO の 10%以下であった。このことは、電気陰性度やハードネスの値は HOMO の値が主に寄与していることが考えられる。

表4 AM1 法, PM3 法およびPM5 法でのアミノ酸の水溶媒中での HOMO と LUMO の軌道エネルギーの安定化エネルギーの値(親媒性の項の括弧内, 中: 中性, 酸: 酸性, 塩: 塩基性)

AA	親媒性	$\Delta \epsilon_{\text{HOMO}} / \text{eV}$			$\Delta \epsilon_{\text{LUMO}} / \text{eV}$		
		AM1	PM3	PM5	AM1	PM3	PM5
W	疎水性	-0.20871	0.08273	-0.02581	0.03695	0.84747	-0.24137
F	疎水性	0.06936	-0.19412	-0.06599	0.01318	-0.12621	-0.22942
L	疎水性	-0.05675	-0.33611	-0.16911	0.05734	-0.25298	-0.20730
I	疎水性	-0.01265	-0.25064	-0.16881	-0.05341	-0.07643	-0.20789
Y	親水性(中)	-0.11613	-0.21301	-0.10338	-0.11172	0.43749	-0.19431
M	疎水性	-0.08666	-0.83291	-0.25899	-0.01789	0.33035	-0.20180
V	疎水性	0.00571	-0.28722	-0.26457	-0.07224	-0.35597	-0.30612
P	疎水性	0.01015	-0.60030	-0.18388	0.03087	1.41253	-0.41986
C	親水性(中)	-0.72326	-0.55831	-0.24402	-0.13747	-0.03841	-0.13127
A	疎水性	0.18409	-0.22207	-0.17712	-0.07726	-0.26861	-0.89848
H	親水性(塩)	-0.77080	0.01943	-0.03938	0.06234	0.23501	-0.59714
T	親水性(中)	-0.05710	-0.26857	-0.17903	-0.33426	-0.19864	-0.18215
Q	親水性(中)	0.16801	0.04502	-0.13311	-0.20808	0.05607	-0.24348
G	疎水性	0.01438	-0.22451	-0.18547	0.03918	-0.05919	0.87770
E	親水性(酸)	-0.07307	-0.51293	-0.11486	0.28560	-0.47899	-0.19705
S	親水性(中)	0.15903	-0.12690	-0.27889	-0.12666	0.07149	-0.23895
R	親水性(塩)	-0.31646	-0.28558	-0.14846	-0.27789	-0.33716	-0.12223
N	親水性(中)	0.02820	0.07257	-0.39853	0.22884	-0.08653	-0.36411
K	親水性(塩)	-0.38502	-0.51293	-0.20565	-0.23746	-0.47899	-0.17254
D	親水性(酸)	0.17105	-0.24725	-0.03231	0.26029	-0.02190	-0.10580

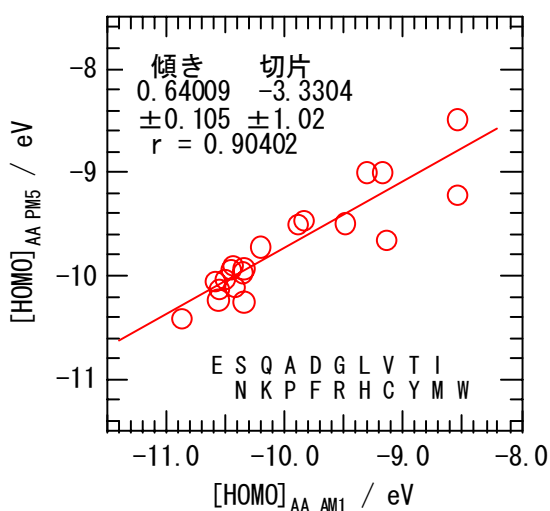


図1 アミノ酸の HOMO の軌道エネルギーの AM1 法に対する PM5 法のプロット。

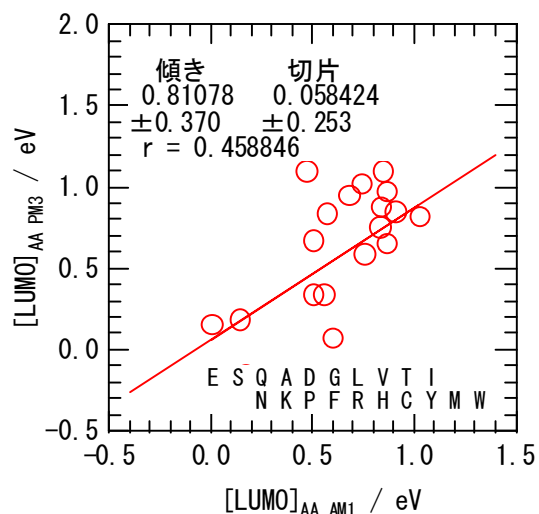


図2 アミノ酸の LUMO の軌道エネルギーの AM1 法に対する PM3 法のプロット。

3. 2 親媒性と軌道エネルギー

親媒性, (HP:Hydrophobicity) については多くの研究者の様々なデータが報告されている^{9),12)~15)}。このうち, Lacey (L)ら⁹⁾を始めとする主な HP のデータを表4に示す。図3には Lacey らの HP に対する他の研究者の HP のデータをプロットした結果を示す。図中の a 項は3文字表記の, b 項は同じく1文字表記のそれぞれのアミノ酸である。順序は Lacey の HP の値の小さい方から順に並べている。アミノ酸は側鎖の違いにより, 疎水性 (A, F, G, I, L, M, P, W) と親水性 (S, TC, Y, K, R, H, D, E) の二つに分けられる。さらに親水性アミノ酸は中性 (S, T, C, Y) と酸性 (D, E), 塩基性 (K, R, H) とに分けられる。Lacey の親媒性データはトリプトファン W が最も疎水性でアスパラギン酸 G が最も親水性であることを示している。

Lacey のデータと他のデータとの相関性を求めた結果は K&D (J. Kyte and R.F. Doolittle)¹²⁾は-0.72, W&W(W.C. Wimley and S.H. White)¹³⁾は-0.80, H&H(T. Hessa, H. Kim et al.)¹⁴⁾は0.74, BI(S. D. Black)¹⁵⁾は-0.92であった。HPは測定方法により違いが見られるが, Lacey と BI との相関は良く取れていることが分かった。これらのことは Lacey の HP データは他の研究データとの相関は比較的良く取れているものと考えられる。

ここでは, タンパク質の機能を HP 以外のアミノ酸の特性データ, たとえば電気陰性度, ハードネス, ソフトネス等から求めることを考えて, アミノ酸の軌道エネルギー

ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} と Lacey の HP データとの関係を調べた。電気陰性度, ハードネス, ソフトネスは HOMO, LUMO

表5 20種のアミノ酸に対する種々の Hydrophobicity

Amino acid.	Hydrophobicity						
	a	b	L	K&D	W&W	H&H	BI
Trp	W		2.57	-0.90	1.85	0.30	0.878
Phe	F		2.64	2.80	1.13	-0.32	1.000
Leu	L		3.29	3.80	0.56	-0.55	0.943
Ile	I		3.64	4.50	0.31	-0.60	0.943
Tyr	Y		4.57	-1.30	0.94	0.68	0.880
Met	M		6.57	1.90	0.23	-0.10	0.738
Val	V		7.50	4.20	-0.07	-0.31	0.825
Pro	P		7.57	-1.60	-0.45	2.23	0.711
Cys	C		8.29	2.50	0.24	-0.13	0.680
Ala	A		12.07	1.80	-0.17	0.11	0.616
His	H		12.79	-3.20	-0.96	2.06	0.165
Thr	T		13.64	-0.70	-0.14	0.52	0.450
Gln	Q		14.36	-3.50	-0.58	2.36	0.251
Gly	G		14.79	-0.40	-0.01	0.74	0.501
Glu	E		14.79	-3.50	-2.02	2.68	0.043
Ser	S		14.93	-0.80	-0.13	0.84	0.359
Arg	R		15.93	-4.50	-0.81	2.58	0.000
Asn	N		16.14	-3.50	-0.42	2.05	0.236
Lys	K		16.21	-3.90	-0.99	2.71	0.283
Asp	D		16.29	-3.40	-1.23	3.49	0.028

と次の関係がある。

$$\epsilon_{\text{EN}} = (\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}) / 2 \quad (3)$$

$$\epsilon_{\text{HD}} = (\epsilon_{\text{LUMO}} + \epsilon_{\text{HOMO}}) / 2 \quad (4)$$

$$\epsilon_{\text{SN}} = 1 / \epsilon_{\text{HD}} \quad (5)$$

ここで, ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} はそれぞれ HOMO および LUMO の軌道エネルギーである。 ϵ_{EN} は電気陰性度を, ϵ_{SN} , ϵ_{HD} はそれぞれピアソンのソフトネス, ハードネスを表している。HOMO のエネルギーは LUMO の約 10 倍で, HOMO 寄与が大きく反映している。そこで, AM1 法, PM3 法および PM3 法の真空中と水中での HOMO の軌道エネルギーと Lacey の HP との関係性をプロットした結果を図4に示す。Lacey らの HP と HOMO と LUMO の軌道エネルギー ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} との相関関係は AM1 法では真空中よりも水中の方が高い結果であった。PM3 法は AM1 法とは逆の結果であった。PM5 法は AM1 法と同様な結果であった。この中では PM5 法が Lacey らの HP との相関は最も高い結果であった。これららのことから HOMO の軌道エネルギーの電子状態は水分子との相互作用が考えられる。

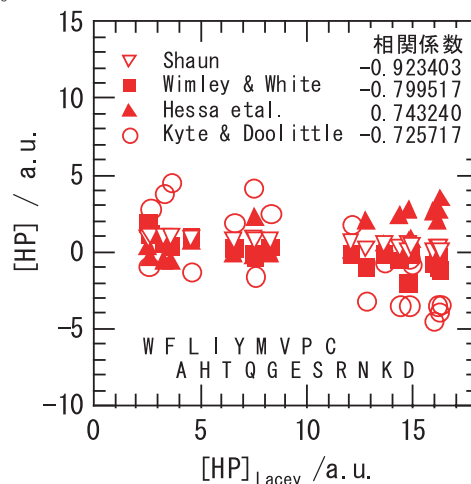


図3 Lacey らに対する Shaun 他 Hydrophobicity のプロット

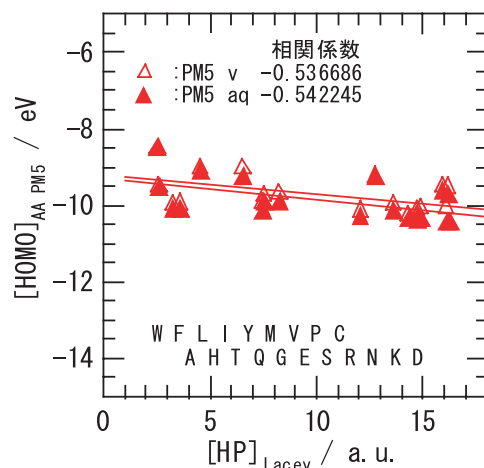


図4 Lacey の Hydrophobicity に対する PM5 法のアミノ酸の HOMO の軌道エネルギーのプロット

4 まとめ

アミノ酸 20 種の真空中と水の HOMO と LUMO の軌道エネルギーの AM1, PM3 および PM5 の各方法による MOPAC による計算は PM3 法のみが HOMO, LUMO の軌道エネルギーが低くなる結果を得た。これはアミノ酸分子が水中で安定化することを示している。一方, AM1 法, PM3 法は水中では安定化するのと不安定化するのが得られた。Lacey らの Hydrophobicity と HOMO の軌道エネルギーとの関係は PM5 法で相関が比較的高い結果が得られた。

文 献

- 1) 小関治男, 高浪 満 編; 岩波講座 現代生物科学 2, “分子遺伝学 II”, p.333, 岩波書店 (1975).
- 2) R. K. Murray, D. K. Granner, P.A. Mayes, V. W. Rodwell, 上代淑人 監訳, “ハーパー・生化学” 25 版, p. 52 (2001), 丸善.
- 3) V. Veljkovic and I. Slavic; *Phys. Rev. Lett.* **29**, 105(1972).
- 4) I. Cosic; *IEEE Trans. On Biomedical Engr.*, **41**, (12), 1101(1994).
- 5) P. S. Shenken, etal.; *Proteins, Structure, Function and Genetics*, **11**, 297(1991).
- 6) Numao N., Kidfokoro S; *Baiol. Pharm. Bull.* **16**, 1160(2003).
- 7) Naganori Numao, Hisashi Fujii, Yoshiyuki Fukazawa, Ken Yoshioka, Mayumi Okada, and Kazuyoshi Tanaka; *Chem. Pharm. Bull.* **51**, (5) 550(2003).
- 8) Naganori Numao, Hisashi Fujii, Yoshiyuki Fukazawa, and Kazuyoshi Tanaka; *Chem. Pharm. Bull.* **51**, (10)12170(2003).
- 9) Lacey, J.C. and Jr., Weber, A.L. (1977). *Precamb. Res.* **5**, 1–22, Lacey, J.C., Jr., Pruitt, K.M. (1969). *Nature* **223**, 799–804
- 10) L. C. Allen; *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9003(1989).
- 11) R. Peason; *Inorg. Chem.* **27**, 734(1988).
- 12) J. Kyte and R. F. Doolittle; *J. Mol. Biol.* **157**, 105(1982).
- 13) W.C. Wimley and S. H. White; *Nature Struct. Biol.* **3**, 842(1996).
- 14) T. Hessa etal.; *Nature* **433**, 377(2005)
- 15) S.D Black and D.R.Mould; *Anal. Biochem.* **193**, 72(1991).
- 16) 平野恒夫, 田辺和俊 編; “分子軌道法 MOPAC ガイドブック” 2 訂版, p.213(1994),海文堂出版.
- 17) Win MOPAC 3.9 ユーザーズガイド, p.41(2004), 富士通.

Investigation of Relationship between Hydrophobicity and Orbital Energy of Amino acids by Quantum Chemical Calculation

Yoshiyuki FUKAZAWA, Hisashi FUJII, Yoshihito KAMIMOTO
and Ken YOSHIOKA

We investigated the relationship between hydrophobicity and orbital energy of amino acids. The orbital energies of HOMO and LUMO of twenty amino acids were calculated in vacuo and water respectively. The methods used were AM1, PM3 and PM5 of the semi-empirical molecular orbital calculation software, which was MOPAC. The correlation coefficient of the energy of HOMO between AM1 and PM5 was larger than that between AM1 and PM3. However, there was no correlation between AM1 and PM5 for the energy of LUMO. The correlation between hydrophobicity and the orbital energy of HOMO for all of the amino acids was investigated. There was no correlation between hydrophobicity and the energy of LUMO. The correlation coefficient between hydrophobicity and the energy of HOMO that was calculated in water by the PM5 method was higher than the others.

固形粉体の粒度分布と破壊パターンに関する研究

化学技術部 高分子物性チーム 津留崎 恭一
横浜国立大学工学府 松井 俊樹
横浜国立大学工学研究院 白崎 良演

剪断応力によって破壊した固形粉体の破壊断面のモルフォロジーを、DEM シミュレーションによって調べた。粉体の粒度分布と付着力を変えたときの亀裂のフラクタル次元 D の変化は、粒度の分布幅 Δ が 5% 以下では Δ が大きくまた付着力 χ が小さいほど D は大きくなった。一方、 Δ が 5% を超えると、付着力の大きさにかかわらず細かい空隙は生じたが大きな亀裂は発生しなかった。この原因を探るために、自由体積分率の Δ 依存性を調べたところ、非晶性高分子のガラス転移における自由体積分率の温度依存性と類似していることが分かった。このことから、破壊パターンの変化は固-液転移と関係づけることができ、固形粉体は $\Delta \leq 5\%$ では固体状態であるため剪断によって亀裂を生じるが、 $\Delta < 5\%$ では液体状態に対応するために剪断力を加えても粒子が流動して亀裂が発生しないと考えられる結果が得られた。

キーワード：固形粉体、破壊形状、フラクタル解析、ガラス転移、自由体積分率、重み付きボロノイ解析

1 はじめに

我々の生活は食品、化粧品、医薬品、セラミックス、セメントなど様々な固形粉体でできた製品に囲まれており、これらが破壊される現象は日常的に経験するところである。破壊された固体の亀裂は一見複雑で法則性がないと思われがちだが、よく見るとその物質に特有の破壊パターンが現れていることが多い。

最初に固体の破壊パターンについて考察したのは寺田寅彦と言われている¹⁾。しかし、その取り扱いの難しさ故、研究の発展は最近までほとんどなかった。破壊パターンは、大まかに直線、振動、フラクタル、ランダムなどに分類することができる。このうち、直線と振動についてはガラスを使った実験および理論解析によって発生メカニズムの理解がある程度得られている²⁾。しかしながら、実際の系では破壊パターンはフラクタルやランダムになることが多い³⁾。このような複雑なパターンを理論的に扱うことは非常に難しく、あまり多くの知見は得られていない⁴⁾。また、シミュレーションにおいては、粉体の挙動の解明や力学的な物性に多くの注力が払われており、破壊のモルフォロジーに着目したものはほとんど無い⁵⁾。

我々は、前回の研究で粒子間の付着力を考慮した DEM (Distinct Element Method) 法によるシミュレーションを用いて固形粉体の付着力と破壊断面のフラクタル次元との関係について調べた⁶⁾。この結果、付着力が小さくなるに従って、亀裂のパターンは細かく枝分かれし、フラクタル次元は大きくなるということが分かった。この際、粒子の粒径は均一とした。

亀裂のパターンを決める要因としては、付着力の他に粒子の粒度分布がある。本研究では、粉体粒子にランダムな粒度を与えることで、粒度分布の広がりや破壊断面のモルフォロジーとの関係について調べる。

2 シミュレーション方法

シミュレーションは、2次元の DEM 法で行う⁷⁾。固形粉体では粒子はほとんど動かないため、回転運動は無視することにする。運動方程式は、法線方向に働く内力を \mathbf{F}_n 、接線方向に働く内力を \mathbf{F}_s とすると次のように与えられる。

$$m \frac{d^2 \mathbf{u}}{dt^2} = \mathbf{F}_n + \mathbf{F}_s - m\mathbf{g} \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{u} 、 m は粉体粒子の変位ベクトルと質量である。粒子に働く力としては、粒子同士に働く力(内力)の他に外力として重力が働くとする。

\mathbf{F}_n と \mathbf{F}_s は、弾性と粘性が並列に並んだ Voigt モデルによって表す。但し、法線方向の弾性項 \mathbf{e}_n については粒子間に付着力が働くことを考慮し、粒子同士が近づく時とお互いに離れる時で力が変わるようにする(粒子同士が近づくとき：図1の上線、遠ざかる時：図1の下線)^{6,8)}。

粒子同士が近づくときの弾性項を e_n^m 、離れるときを e_n^{out} とする。 e_n^m は、粉体の物性値からヘルツの弾性接触理論に基づいて計算する。一方、 e_n^{out} は2粒子間の距離 d が d で $e_n=0$ になるように $e_n^m(d)$ を引いておく。

$$e_n^{out}(\delta) = e_n^m(\delta) - e_n^m(d) \quad (2)$$

すると、 $\delta < d$ では $e_n < 0$ となるので引力(付着力)が発生する。

今、 d を2つの粒子 i と j の半径の和で規格化した値 χ をパラメータとする。すなわち、次式の χ が一定になるように d_{ij} を選ぶ。

$$\chi = 100d_{ij} / (r_i + r_j) \quad (3)$$

ここで、 r_i, r_j はそれぞれ粒子の半径である。 χ が大きいほど、付着力は強くなる。

各粒子の半径 r は、中心粒径 r_0 に対して幅 Δ [%] の一様乱数によって与える。 Δ は、粒度の分布幅である。

$$|r - r_0| \leq (\Delta/100)r_0 \quad (4)$$

その他の物性パラメータは、表1に示す。

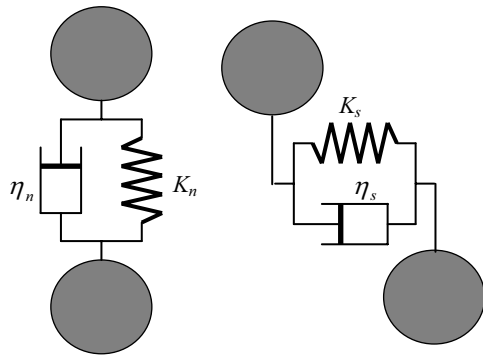


図1. 力の計算 (右: 鉛直方向, 左: 剪断方向)。

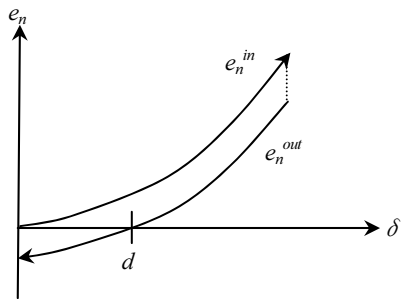


図2. 付着力のモデル。

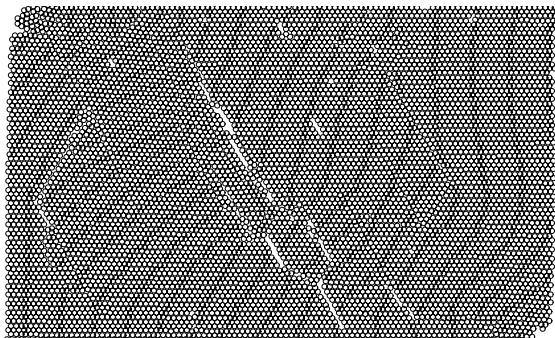


図3 剪断によって破壊された固形粉体。

表1 粒子の物性パラメータ

パラメータ	単位	値
r_0	m	1.0 E-4
ρ	Kg/m ³	2.48 E3
E	Pa	4.9 E9
μ	-	0.25
ν	-	0.23

初めに、両端と下底を固定壁とする箱の中に約8千個の粉体粒子を詰め、上から一定の圧力で圧縮を加える。付着力があるために、粉体同士は少し歪んだ状態でくっつき固定化される。これを固形粉体のモデルとする。

次に、箱の境界を除いて、固形粉体の上面の1層のみを一定速度で横方向に動かす。これによって、固形粉体に剪断力がかわり、破壊が起きる。この際、固形粉体の下面が滑らないように圧力はかけたままにしておく。

今回の研究では、 Δ を0から20、 χ を0.5から2.0まで変化させる。図3に、 $\Delta=0.5$ 、 $\chi=1.5$ における破壊された固形粉体の状態を示す。様々な大きさの亀裂が多数できていることが分かる。

3 亀裂の抽出方法

破壊断面における亀裂の複雑さを幾何学的に特徴付ける為に、亀裂の形状からフラクタル次元を計算する。このため、破壊された固形粉体から亀裂部の粒子群を選び出す必要がある。前回の研究では、粉体粒子の粒子径が一定だったため、最近接の粒子間の距離がある一定以上である場合に亀裂に含まれると判定することができた^{6,8)}。しかし、粒度に分布がある場合には粒径の違いでも粒子間の距離が変わってしまうため、この方法では亀裂を判定することができない。そこで、粉体粒子が自由に動き得る空間を相対的に表す自由体積分率の大きさによって亀裂部を抽出することにする⁸⁾。

自由体積は、高分子や潤滑油などのレオロジーを議論するために古くから用いられている概念である⁹⁾。自由体積分率 f は、自由体積を体積で規格化したもので、次式で与えられる。

$$f = \frac{V - V_c}{V} \quad (5)$$

ここで、 V は系の体積、 V_c は系に含まれる全粒子の体積の総和である。分子の $V - V_c$ は、自由体積である。今は、個々の粒子が自由に動ける空間について知りたいので、自由体積の考え方を個別の粒子についても拡張する。

$$f_i = \frac{V_i - S_i}{V_i} \quad (6)$$

ここで、 V_i は粒子が2次元空間中に占める体積、 S_i は2次元の粒子の体積 ($S_i = \pi r_i^2$) である。 V_i で規格化する理由は、 S_i が大きくなると自由体積もそれに比例して大きくな

るため、それを補正するためである。亀裂がある場所では、粒子同士の隙間があるため、自由体積分率は大きくなると考えられる。

粒子座標から V_i を計算するため、ボロノイ分割を用いる⁸⁾。ボロノイ分割とは、空間に点（母点とよぶ）が分布しているときに、各粒子が占める“縄張り”を現したものである。

通常のボロノイ分割では、最近接の点を結ぶ直線に垂直二等分線を引き、この線群で境界を定める。しかし、この方法では粒子径が異なる場合には、粒子が接近していると大きい粒子の中に境界が引かれ、自由体積分率が負になることがある（図4左図）。

そこで、補助線を中点ではなくそれぞれの半径の大きさに応じた位置にとる。すなわち、隣り合う二つの粒子に対して、それぞれの中心と境界の距離の比が粒径の比となるようにする（図4の右図）。すると、境界が粒子の中に入り込むことを避けることができ、自由体積分率は正となる。ここでは、各セグメントの粒径をボロノイ細胞のウエイトと見なし、これをウエイト付きボロノイ分割と呼ぶ。ウエイト無とウエイト付きのボロノイ分割による領域の比較を図5に示す。

図6と図7に $\Delta=15$ の破壊前における固形粉体の自由体積分率の分布を粒子径の大きさ毎に3つの領域に分けて示す。ウエイトがない場合には、負の体積分率ができ、また粒径が小さいほど大きな体積分率となってしまうことが分かる。一方、ウエイトがある場合には粒径によらずほぼ同じ分布関数になっている。従って、ウエイト付きボロノイ分割を用いることで、自由体積分率の粒子径依存性が無くなり、亀裂に含まれる粒子かどうかを正当には評価することができる。

亀裂は、 $f_i > 0.1$ である粒子を選ぶことで抽出した。図8にこの条件によって抽出した粒子群（黒丸）の Δ による変化を示す。抽出した亀裂のフラクタル次元 D は、密度線り込み法によって求めた。

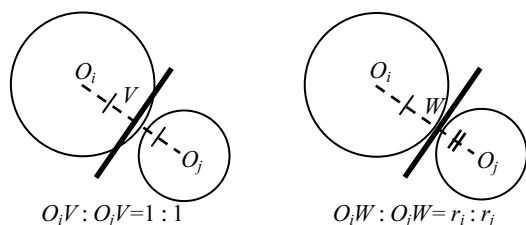


図4 通常のボロノイ分割（左図）と重み付きボロノイ分割（右図）による境界線（太線）の違い。

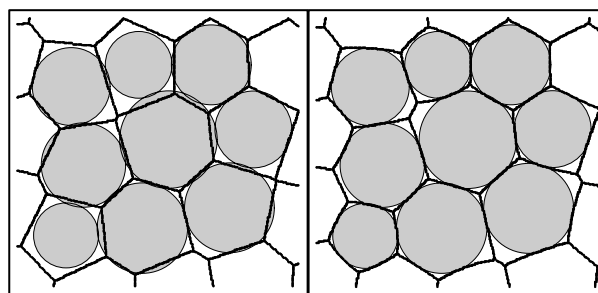


図5 ウエイト無しボロノイ分割（左図）とウエイト付きボロノイ分割（右図）の境界の比較。灰色の球は粒径の異なる様々な粒子。

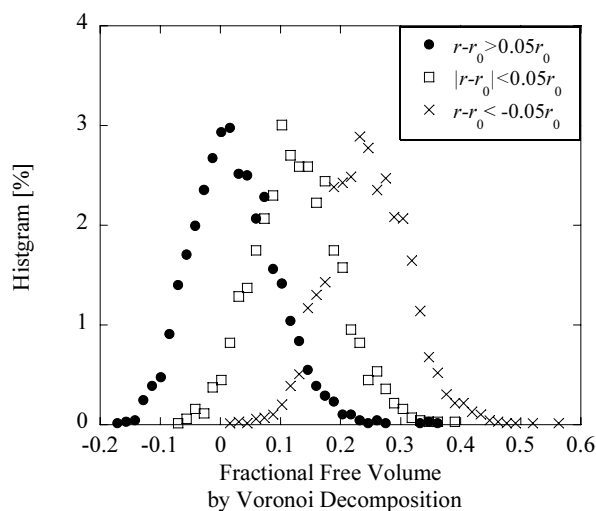


図6 ボロノイ分割を用いて自由体積分率を計算したときのヒストグラム。

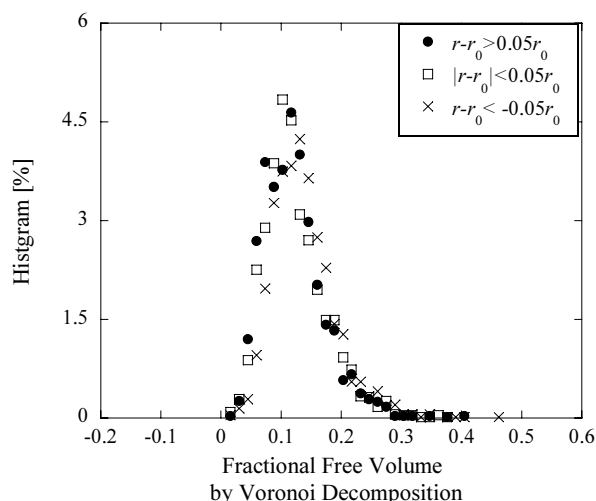
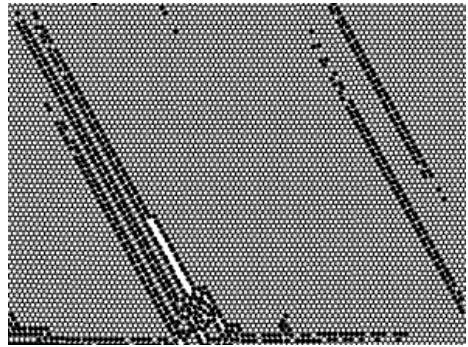
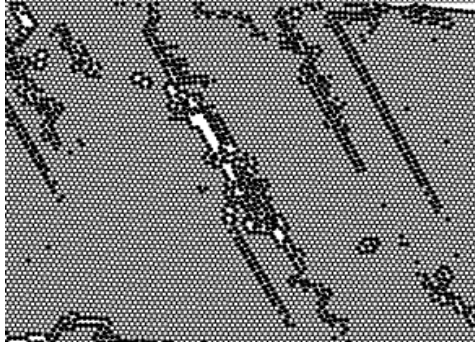


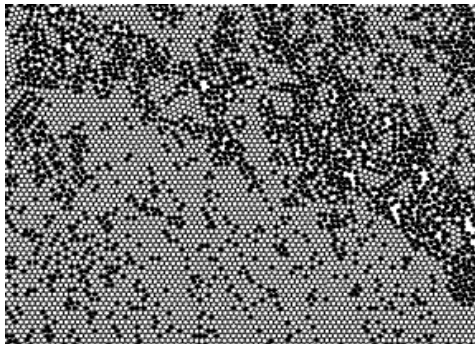
図7 粒子径で重み付けを行ったボロノイ分割による自由体積分率のヒストグラム。



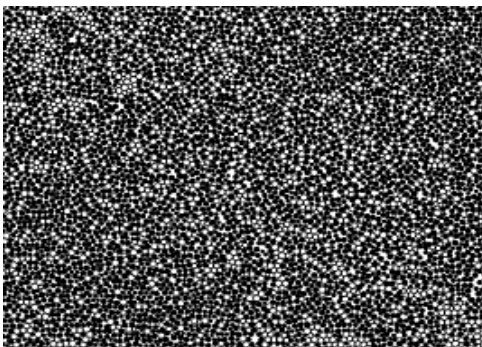
Δ=0



Δ=1



Δ=5



Δ=20

図8 $\chi=1.5$ の破壊した固形粉体から $f>0.1$ の条件で抽出した粒子群(黒丸)。上から $\Delta=0, 1, 5, 20$ 。

4 結果と考察

フラクタル次元と粒度分布、付着力の関係を図9に示す。ここで、 Δ が5を超えると χ によらずほぼ2で一定となっていることに注意する。この様なフラクタル次元の変化は、定性的には次のように考えることができる。 $\Delta=0$ では、

粒子は圧縮によって細密構造である三角格子状に並んでいる。このため、亀裂は格子の異方性を反映した単調なものになり、 D は1に近くなる。 $\Delta \leq 5$ では、各粒子の平均位置は格子構造を保っているが、亀裂の方向性は失われるためパターンが複雑になり、 D は1より大きくなる。 Δ が5を超えると、格子構造は完全に崩れて至る所に隙間がある。このため、小さな亀裂が発生しても空隙で成長が止まり、大きな亀裂にまで発展しにくいと考えられる。小さな亀裂は、系全体に一樣に発生し連続的につながっていないため、 D は空間の次元2に近い値になる(図8の最下図)。

この結果を、非晶性高分子における固-液相転移のアナロジーによって考察してみる。図10に、 f の Δ 依存性を示す。 f は Δ に比例しているが、5付近で傾きを大きく変える。これは、 Δ を温度 T に置き換えれば、非晶性高分子におけるガラス転移と似た振る舞いである。

この類似性は、次のように考えると理解することができる。高分子における自由体積理論によると、 T がガラス転移温度 T_g 以下では分子の持つ自由体積が小さいためにセグメント同士が別々に動くことができず、実質上、固体となる。 $T>T_g$ では、セグメントが十分な大きさの自由体積分率を持ち自由に動けるため、液体として振る舞う。つまり、 T_g はセグメント同士が協調した運動から独立な運動に移り変わる温度といえる。一方、粉体においても Δ が小さいところでは f が小さいため運動は協調的になるが、 Δ が大きいところでは独立に動けると考えられる。自由体積分率の大きさをコントロールするのは、高分子では温度(熱揺らぎ)であり、粉体では粒径分布である。

以上の様な考察が成り立つとすれば、 Δ が5付近を境にして固形粉体の破壊パターンが変化する原因は、固-液転移を起こすためと考えることができる。即ち、固体状態においては粒子が自由に動けず剪断力によって亀裂が生じるが、熔融状態では粒子が流動し剪断力を吸収するため亀裂が発生しないという簡単な描像が描ける。

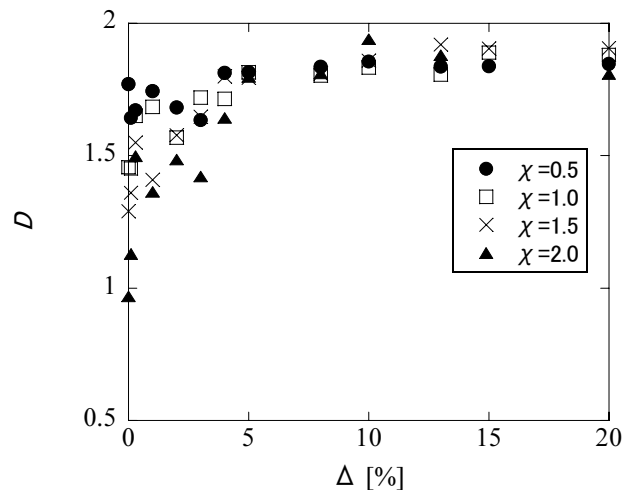


図9 フラクタル次元と粒度分布、付着力の関係。

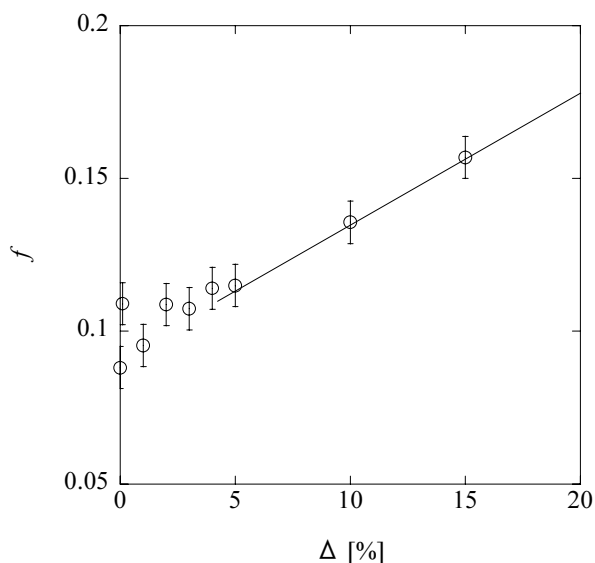


図10 粒度分布 Δ と自由体積分率との関係。

5 まとめ

付着性を考慮した粉体粒子の DEM シミュレーションを用いて、固形粉体における破壊パターンと粒径分布の関係について検討した。この結果、 $\Delta \leq 0.5$ では亀裂が発生し Δ が大きくなるにつれてフラクタル次元は大きくなるが、 $\Delta > 0.5$ では大きな亀裂は発生せずフラクタル次元はほぼ2となった。破壊の様子が変わる理由は、固形粉体の破壊と高分子のガラス転移とのアナロジーによると、固形粉体には $\Delta \leq 0.5$ では固体状態、 $\Delta > 0.5$ では熔融状態に対応する

ためと考えられることが分かった。

今後は、亀裂のダイナミクスについても検討することで、ガラス転移との類似性がさらに明らかになると期待される。

謝 辞

前横浜国立大学大学院修士課程の古川雄一氏には、本研究の基礎プログラムの作成と多くの議論をしていただいた。ここに感謝する。

文 献

- 1) 寺田寅彦；科学，Vol. 3, p.77 (1933).
- 2) 佐野雅己；“割れ目”，科学，Vol. 66, p.697 (1996).
- 3) 種谷真一等編；“マテリアル破壊応用ハンドブック”，サイエンスフォーラム (1997).
- 4) 早川尚男；“散逸粒子系の力学”，岩波書店 (2003).
- 5) 例えば，伯野元彦；“破壊のシミュレーション”，森北出版 (1997). 椿潤一郎他著；“粒子・粉体工学”，日刊工業新聞社 (2002). など
- 6) 津留崎他；“粉体の付着力と破壊断面に関する研究”，粉体工学会誌，Vol. 44, p.212(2007).
- 7) 粉体工学会編；“粉体シミュレーション入門”，産業図書 (1998).
- 8) 古川雄一；横浜国立大学工学部知能物理学科修士論文，(2007).
- 9) J. D. Ferry；“Viscoelastic Properties of Polymers 3 rd. Edition”，John Wiley & Sons (1980).

Dependence of Crack Patterns of Broken Solid on Particle Size Distribution

Kyoichi TSURUSAKI, Toshiki MATSUI and Ryoen SHIRASAKI

We investigate the dependence of the morphology of the cracks in broken powder solids on the width of the size distribution of particles and the strength of the adhesion force between particles. When the width of the distribution of the particle radii Δ is smaller than 5%, the fractal dimension of the crack increases as Δ becomes large. When $\Delta > 5\%$, however, the cracks disappear in the solid. By analyzing the dependence of the free volume rate on Δ , we find that it is very similar to that on the temperature when the amorphous polymers occur the glass transition. According to this analogy, we suggest that the reason why the cracks occur at $\Delta \leq 5\%$ is that the powders are in the solid state. On the other hand, when $\Delta > 5\%$, no crack occurs since the powders will flow in the melt state.

ごみ固形燃料の熱危険性評価

資源・生活技術部 環境安全チーム 清水 芳 忠
内田 剛 史
若倉 正 英
東京大学 環境安全研究センター 新井 充

平成15年三重県ごみ固形燃料（RDF）発電所において発生したRDF貯槽の爆発事故をはじめ、RDF等を取り扱う関係施設における発熱・発火事故が多数発生している。類似事故を未然防止するためには発生要因を解明すると共に、他の廃棄物への適応可能な危険性評価手法の確立が重要である。そこで化学物質の熱的危険性評価や化学プロセスの安全設計に利用されている、複数の熱分析機器を用いてRDFの低温領域から発火温度まで、発熱要因の解析と蓄熱発火危険性評価を行った。廃棄物の不均一性を考慮した測定方法や測定条件を選択する必要とともに、化学発光分析装置や熱分析機器などを組み合わせることで有効な蓄熱発火危険性評価が可能となった。ここでは、RDFの発火温度と粒子径や試料量の影響や断熱熱量計（ARC）を用いた参加蓄熱危険性の検討結果を報告する。

キーワード：ごみ固形燃料，廃棄物火災，蓄熱，自然発火

1 はじめに

堆積された廃棄物は、内部に熱を蓄積する可能性があり、場合によっては大規模な火災事故を引き起こす。最近では、廃棄物を燃料として再利用する目的で製造される、RDFや木質系バイオマス燃料の発火事故も少なくない。また、堆積廃棄物による火災は内部で焦り燃焼が継続するために、鎮火が容易ではなく火災が長期化する傾向がある。平成15年8月に三重県で発生し、2名の消防士が死亡したRDF発電所のRDF貯蔵タンクにおける爆発事故では、爆発に至る前から発熱が継続し数回の発火事故が発生していた。さらに、爆発前には1ヶ月近く火災が継続していた¹⁾。平成16年2月に長崎県の産業廃棄物埋立て地で発生した火災は、約13カ月間燃え続け、ダイオキシンなどの有害物質を放出した。これらの堆積廃棄物の蓄熱発火事故の本質的な事故防止のためには、個々の廃棄物に関して事故に至るメカニズムの解明を行うと共に、標準的な危険性評価手法の検討が重要である。しかし、様々な化学物質が混在した廃棄物の蓄熱発火危険性評価は容易ではなく、主要因及びその発火機構はまだ十分に明らかにされていない。そこで本研究では、三重県RDF発電所における爆発事故をはじめ、類似施設で事故が多数発生しているRDFを試料として堆積廃棄物の蓄熱発火危険性評価を行った。

2 RDFの概要

2.1 RDFの現状^{2),3)}

RDFは「Refuse Derived Fuel」の略であり日本語では「ごみ固化燃料」や「ごみ固形燃料」などと呼ばれる。家

庭から排出される生ごみ、廃プラスチック、古紙などの可燃ごみを粉砕・乾燥したのち、数%程度の水酸化カルシウムを混合して圧縮・固化したものをさす。RDFは乾燥・圧縮・形成されることで減容化が可能となり輸送や長期保管に向くとされている、発熱量が12.5MJ/kg以上の安定した発熱量を有している点が大きな利点であり、冷暖房・給湯・清掃工場の発電用燃料としての利用や、石炭との混合利用などが期待されている。RDFの品質基準は厳密に定められておらず、表1に示すような大まかな品質基準のみである。そのため製造時の条件や排出されたごみの成分により品質が異なっているのが現状である。

これらRDF等を取り扱う関係施設においては、操業当初から発熱・発火事故が多数発生しており、その事故発生頻度は 5×10^2 件/年・施設と報告されている。これは一般的な危険物製造施設における事故の発生頻度（ 3×10^4 件/年・施設）と比べて極めて高いといえる。これらの調査・報告を受け、平成17年12月にRDFを含む廃棄物固形燃料などの再生資源燃料が指定可燃物に追加された。

表1 RDF品質基準

項目	目標値
形状	おおむね円柱形
寸法	長さ10mm～100mm, 径15～30mm
発熱量	総発熱量の平均値が12.5MJ/kg以上
水分	10%以下
灰分	15%以下

2.2 堆積物の蓄熱発火

廃棄物には発熱・発火危険性を有するものが多い。これは一般的に廃棄物が様々な化学物質の混合物であり、その大部分が有機物である事に起因している。堆積された有機

物は何らかの初期発熱が内部で進行し、発熱速度が放熱速度を上回ると発生した熱が内部に蓄積し、内部温度の上昇を引き起こす⁴⁾。また、この温度上昇により堆積物を構成する有機物の酸化が進行し、最終的に発火に至る可能性があることが知られている。しかし、廃棄物の様に被酸化性の異なる有機物が混在した系では、影響因子が複雑であり、初期酸化の機構及びその発火に至る詳細な条件はまだ十分に明らかとなっていない。従って、自然発火温度や発熱開始温度を測定し危険性の目安とすることが多い⁵⁾。本研究では、まず自然発火温度を測定し、次に発熱が蓄積する過程や酸化の開始温度及び酸化が促進される条件などを検討した。

3 実験

3.1 試料

試料として用いたRDFは複数の製造所から提供を受けたものを使用した。これらのRDFの構成元素は元素分析により概ね炭素(50wt%)、水素(7wt%)、酸素(30wt%)、窒素(>1wt%)、硫黄(>0.10wt%)、塩素(0.5wt%)であり、また、一般的なRDFの成分分析の結果を表2に示す³⁾。通常RDFは、硬度を保つために約2%の水酸化カルシウムが添加され、水分は約10%以下で、外径15~30mm、長さ30~50mmに加熱圧縮成型されている。本研究では概ね一辺5mm以下に裁断したものや、凍結粉砕器により0.5mm以下に粉砕したものを使用した。

3.2 実験装置

自然発火温度の測定にはリガク社製高圧示差熱天秤(高圧TG/DTA)およびSetaram社製熱流束型熱量計(C80)を用いた。酸素加圧下でのTG/DTA(熱重量・示差熱)測定による発火危険性の測定は、米国鉱山局が開発した石炭の火災危険性評価手法を改良したものであり、高圧TG/DTAや高圧DSCを用いて種々の物質の発火性評価が行われている⁶⁾。なお、C80は熱流束型の熱量計で、測定原理は示差走査熱量計(DSC)と類似しているが、測定試料容器と標準試料容器が分かれた双子型熱量計であることと、DSCに比べて容積の大きい円筒形試料容器(外径17mm、高さ80mm)を用いることが大きな特徴である。

断熱状態での発火に至る蓄熱の開始温度はARCを用いて測定した。ARCはステップ昇温測定と等温測定の二種類の測定方法があり、いずれの測定方法においても、0.02K/min以上の発熱が検知された場合には、試料と試料外部が同じ温度になる様にヒータを制御する擬似断熱状態での測定を行う。ARCは、断熱状態での試料の発熱挙

動を測定できることから反応暴走や蓄熱発火の危険性評価に利用されている。

4 結果及び考察

4.1 自然発火温度に関する検討

高圧TG/DTAを用いて発火温度を測定した。試料には同一製造施設における製造ロット(Lot 1, 2)が異なる2種類のRDFを用いた。また、試料形状は、直径約3mm以下になる様に裁断したものと、凍結粉砕機を用いて粒径0.5mm以下に粉砕したものを使用した。測定条件は、試料量10mg、昇温速度20K/min、酸素圧力1MPa、測定回数は5回とした。測定結果を図1に示した。

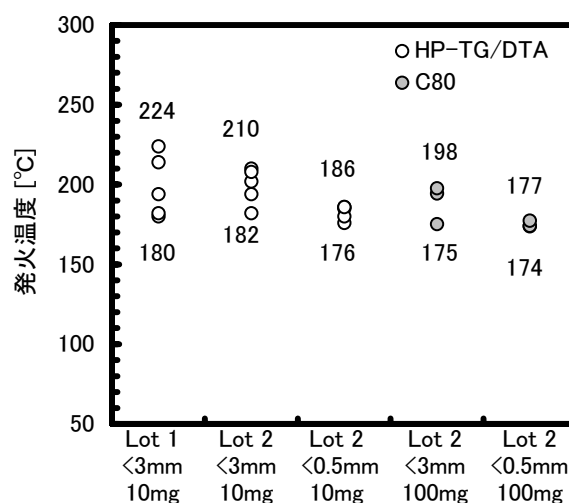


図1 発火温度の測定における粒径・試料量の影響

粒径3mm以下の試料の測定結果は、Lot1の発火温度が180~224 °C、Lot2の発火温度182~210°Cであり、測定結果に大きなバラつきが生じた。凍結粉砕機を用いて粒径0.5mm以下に粉砕したものをを用いた測定(Lot2)では発火温度176~186°Cであった。これらの結果から、RDFの様に不均一な混合物の発火温度測定では、測定結果のバラつきを少なくするために、試料の粉砕等による含有物の均一化などの処理が必要であることがわかった。

また、発火温度と試料量の影響を検討するためC80を用いて測定を行った。測定条件は試料量100mg、昇温速度2K/min、酸素圧力1.5MPa、測定回数は3回とした。なお、C80はステンレス製の試料容器を用い、RDFの構成元素をC:50%、H:7%、O:30%と仮定して、これらが完全燃焼する為に必要な酸素量を算出し試料量に対する容器内の酸素量を決定した。高圧TG/DTAの場合と同様に二種類の粒径の試料を用いて測定を行った(図1)。凍結粉砕試料の発火温度は174~177°Cであり、高圧TG/DTAの結

表2 RDFの主な構成成分

紙・布類(w%)	合成樹脂・ゴム類(w%)	木・竹・わら類(w%)	塵・芥類(w%)	不燃物類(w%)
25~65	12~32	1~10	8~50	0~3

果とほぼ同じ値であった。裁断した試料に関して高圧TG/DTAの結果と比較すると、試料量の増加によりややバラつきが減っていることがわかる。以上の検討により、不均一な混合物の発火温度測定をある程度の精度で測定するためには、試料の粉碎や使用量の増加等による含有物の均一化などの処理が必要であり、試料量の増加よりも粉碎による均一化の方が、より効果が高いことがわかった。

発火温度を試料粒径で比較すると、試料粒径が小さいほど発火温度が低い傾向があった。これは紙ごみ等の試料を細かくすることで試料の表面積が増大し、熱分解時の重量減少やCOなどのガス発生量が大きくなる傾向や発熱開始温度が低下する傾向^{6,7)}があることと同様で、自然発火に関わる熱分解ガスが生成しやすくなり、結果として発火温度が低下したものと考えられる。このことから、RDFの長期保存により粉化が起きた場合には発火危険性が増すことが予想出来る。なお、安全性の観点から発火温度は測定結果の最低値を代表値とした。

表3にRDFの主要な構成物質単独での発火温度を示す⁸⁾。RDFの発火温度はこれらのRDF構成物質の発火温度の何れよりも低かった。RDF中に含まれる金属などによる触媒効果や、油脂やプラスチックなどの有機物の成形・乾燥工程での酸化劣化による発火温度の低下と考えられる。

表3 RDF構成成分の発火温度

紙・布類		合成樹脂・ゴム類		木・竹・わら類	
綿布	267	PP	201	木粉(パイン)	232
難燃化綿布	222	PE	226	木粉(タケ)*	227
		PET	460	木粉(スギ)*	234
		ブチルゴム	185	スギ(腐)*	203
		SBR	182-280		

*は今回測定した値

4.2 断熱状態での発熱挙動に関する検討

貯層内部に堆積されたRDFは発生した熱量と外部へ放射する熱量のバランスにより蓄熱挙動が異なる。そこで、発生熱量全てが温度上昇に寄与する断熱状態での熱測定が、蓄熱発火危険性を評価する上で重要な指標となる。断熱条件下の測定にはARCを用いた。試料は3gのRDF及び水分添加したRDFを用い、試料容器は内容積9mlのチタン製球形容器を用い、雰囲気は1MPa酸素とした。なお、各試料につき3回測定して、発熱開始温度の最も低い結果を代表値とした。

ARCのステップ昇温測定による測定結果を図2(試料量3g水添加の無い試料)に示した。水を添加しない試料では試料容器温度が83°Cを超えた時点、水を添加した場合には試料容器内部の温度が71°Cを超えた時点で試料容器内部の発熱速度が0.02K/minを超え、発熱が開始した。発熱開始後の熱的挙動からRDFは断熱条件下では自己発熱によって発火温度にいたるまで内部温度が上昇することが確認された。また、ARC測定では金属試料容器の外壁

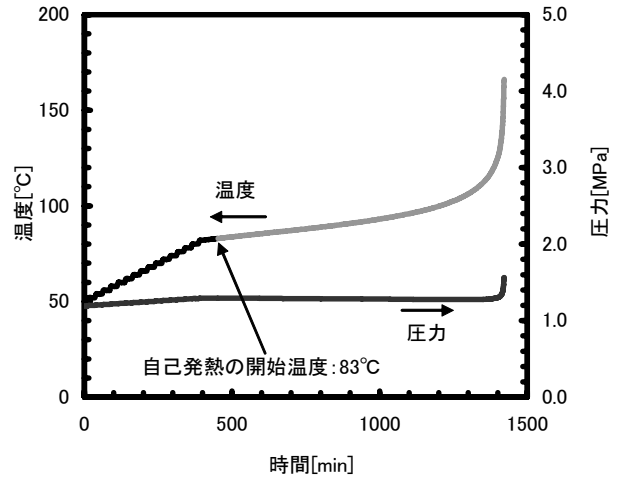


図2 断熱下でのRDF(水分添加無し)の発熱挙動

温度を測定しているため、以下の補正式により試料容器に奪われる熱を考慮に入れた補正を行う。なお、今回の測定条件での熱補正係数 Φ は1.96~2.00であった。

$$\Phi = 1 + (M_w \cdot C_{pw}) / (M_s \cdot C_{ps}) \quad (1)$$

Φ : 熱補正係数 M_w : 容器重量[g] M_s : 試料重量[g]
 C_{pw} : 容器低圧比熱[J·g⁻¹K⁻¹] C_{ps} : 試料低圧比熱[J·g⁻¹K⁻¹]

ARCによる断熱測定で得られた実測値をHuff法により Φ 補正を行い⁹⁾、補正した発熱速度曲線から求めた発熱開始温度(Tarc)、保持温度などの取り扱い温度から最大発熱速度を示す温度に達するまでの時間(TMR: Time to Maximum Rate)が24時間となる温度(ADT24)を算出した結果を表4に示した。また、発熱速度と温度の逆数との関係を図3に示した。なお、Huff法では反応次数(N)を仮定して擬反応速度定数を計算しアレニウスプロットを行うことができる。プロットが最も直線に近くなるときのNを反応次数とし、このときの傾きを活性化エネルギー(E)とす

表4 Φ 補正後のARCデータ解析結果

	添加無し	水分添加
N[-]	0	0
E[kJ/mol]	109	89
Tarc[°C]	74	63
ADT24[°C]	63	59

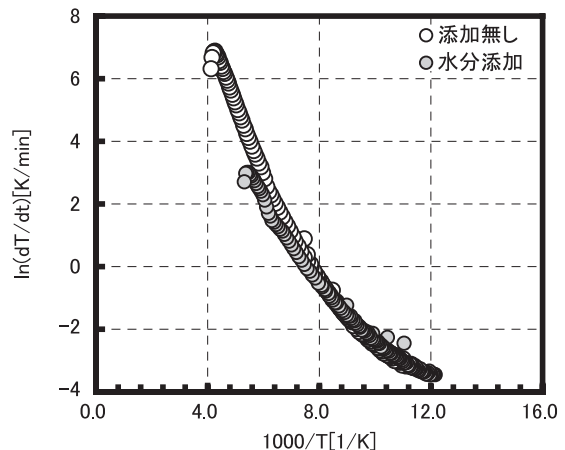


図3 Φ 補正後の自己発熱速度曲線の比較

る。水分添加した RDF と無添加 RDF の解析結果を比較すると、E および Tarc に関しては水分添加した RDF の結果の方が低い値となったが、自己発熱速度曲線及び ADT24 は類似した傾向を示した。これらの解析結果と、測定された発熱が通常微生物活動を行う温度範囲よりも高い温度範囲で大きな発熱速度を持つことから、ARC のステップ昇温測定では、発熱速度の遅い微生物発酵ではなく、酸化分解による発熱反応を評価していると判断した。したがって、発火温度にいたる過程での酸化分解による蓄熱を評価する手段としては有効であることが確認できた。以上の ARC を用いた検討により RDF は 80°C 前後から酸化分解による発熱が進行し、自己発熱により発火温度まで温度上昇する可能性があることがわかった。また、ARC 測定結果を用いた解析により推定される完全な断熱状態では酸化発熱開始温度がさらに低下する可能性があることが示唆された。

5 まとめ

同一の製造所で製造されたロットの異なる RDF に関して HP-TG/DTA により発火温度を測定したところ、174°C であった。ただし RDF の様に不均一な混合物の発火温度測定では、試料条件によっては測定結果に大きな幅を持つため、試料の粉碎による含有物の均一化や試料量の増加などの処理が必要であることがわかった。また、発火温度は試料粒径が小さいほど低くなる傾向があった。さらに、RDF の発火温度は RDF を構成する物質それぞれの単独での発火温度よりも低いことから、RDF 中に含まれる金属などによる触媒効果や、油脂やプラスチックなどの有機物の酸化劣化による発火温度低下効果などにより、発火危険性が増すことが示唆された。

ARC を用いた断熱状態での蓄熱性評価から、試料温度が 80°C 付近まで上昇すると酸化分解による自己発熱で発火温度まで温度上昇する可能性が判明した。また、この測

定手法が発火に至る比較的低温からの酸化反応の開始温度等を知る上では有効な評価方法であることがわかった。

以上の様に、各種熱分析機器などを組み合わせることで廃棄物の蓄熱発火危険性評価が行えることがわかった。しかし、RDF などの廃棄物の不均一性を考慮に入れた測定方法や測定条件を選択することも重要である。

今後は、少量試料による測定結果を実規模へスケールアップした際の相関関係を明らかにすることが重要な課題である。さらに、その他の廃棄物において同様の評価を行い、検討結果を蓄積・体系化することで新規の廃棄物や廃棄物利用燃料の蓄熱発火危険性簡易評価方法やスクリーニング手法の確立することが必要である。

文 献

- 1) 三重県ごみ固形燃料発電所事故調査専門委員会：ごみ固形燃料発電所事故調査最終報告書（2003）。
- 2) 総務省消防庁：ごみ固形化燃料等関係施設の安全対策調査検討報告書（2003）。
- 3) 安原昭夫，松永充史，山本貴士，清水芳忠，若倉正英：第 16 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，572-574（2005）。
- 4) 安全工学協会編：安全工学講座 1 火災，海文堂（1983）。
- 5) 若倉正英：活性炭の発火・爆発と危険性評価，活性炭の応用技術，テクノシステム，563-570（2000）。
- 6) 谷口美希，藤原健史，武田信生；環境工学研究論文集，36，391-401（1999）。
- 7) 豊吉史寛，三宅淳巳，小川輝繁，佐々木康成；火薬学会年会講演要旨集，37-38（2005）。
- 8) 駒宮功額他；化学物質の危険性予測データ，施策研究センター（1983）。
- 9) 菊池武史；ARC 測定データの実装置への適用方法，安全工学，40-2，pp.100-107（2001）。

A study on heat accumulation mechanism of Refuse Derived Fuel

Yoshitada SHIMIZU, Takashi UCHIDA, Masahide WAKAKURA and Mitsuru ARAI

Heat accumulation often occurs in piles of waste and recycled products in storage such as Biomass Fuel and Refuse Derived Fuel (RDF), and causes serious fire accidents. In order to prevent fire of waste storage and pile, the heat generation and accumulation mechanism of stored waste were investigated by calorimetric studies. As measurement samples, we used RDF and model materials of RDF such as polypropylene. The self-ignition temperature of RDF was evaluated to be about 174°C, which was lower than any other ignition temperatures of RDF model samples. Moreover in the range above 80°C, the oxidation reaction accelerates the heat accumulation of RDF, and eventually the reaction runs away to give self-ignition.

3次元CAD/CAMによるアクリルの曲面加工

機械制御技術部 機械制御チーム 齊藤光弘
DESIGN ACADEMY EINDHOVEN 井上史郎

アクリルなどの樹脂は金属材料と比較すると工具への負担が少なく、加工性に優れているが、深いリブ溝などを含む加工を行う場合、加工条件が適切でないと切削屑の排出が適切に行われず、加工性が悪化する。本稿では、アクリルブロックに対しキャビ型の曲面加工を行った例を報告する。

キーワード：CAD/CAM, NC, キャビ型加工

1 はじめに

図1のような深いリブ溝を含むキャビ型を製作する場合、ラピッドプロトタイプ装置を利用するのが適切と思われる。しかし今回、透明度の高いアクリルを用い、短時間でなおかつ低コストで加工を行って欲しい、との依頼を受けたので、CAD/CAMにより設計・加工データ作成を行い、マシニングセンタにより切削加工を行った。

2 工具の突き出し長さ

エンドミル加工では、加工精度を高め、なおかつ工具破損などのトラブルを防ぐため、工具の突き出し長さは必要最小限にする。工具のたわみ量と突き出し長さの間には次の関係があり¹⁾、

$$\text{たわみ量} \quad \sigma = \frac{R \times L^3}{3 \times E \times I}$$

σ : エンドミルのたわみ量

R: 切削抵抗
L: 突き出し長さ
E: エンドミルの縦弾性係数
I: 断面2次モーメント
D: エンドミルの相当丸棒直径

突き出し長さが2倍になれば、刃先のたわみ量は8倍になってしまう。しかし今回の加工のリブ溝は深さ約30mm、最深部はR2なので、工具径3mm、最大切削深さ40mmのボールエンドミルなどを利用し、加工精度と加工時間、工具への負荷のバランスを考慮した加工条件を検討した。

3 加工条件

アクリルなどの樹脂は柔らかく加工性に優れており、長時間の切削を行った場合でも工具の摩耗は小さい。ただ、融解点が低く延性が高いので、加工条件が適切でないと切削屑がエンドミルに溶着し、加工性を著しく悪化させる。特に今回のように、径に対して突き出しの長い工具を使用して深いリブ溝加工を行う場合、溝に残った切削屑により切

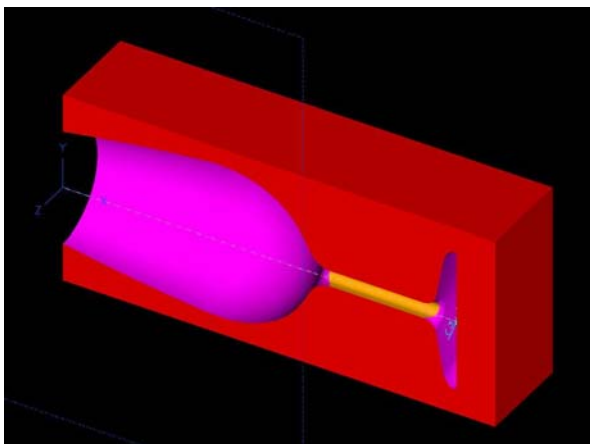


図1 加工モデルのデザイン

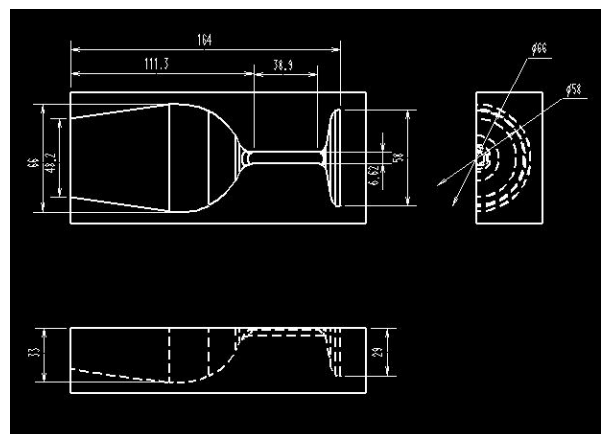


図2 モデルの寸法

削抵抗が増大し、回転数が低下することで工具が破損する
 場合がある。よって、特に自動運転を行う場合、加工条件
 を慎重に検討する必要がある。

以上の点を考慮し、次の条件で加工を行った。加工工程
 は4つのオペレーションで構成され、使用工具は径8mm
 のボールエンドミルと径3mmのボールエンドミルとした。

なお、表記の加工時間はCAD/CAMにおける計算値であ
 り、実際の加工時間とは若干異なる。クーラントタイプは
 全てエアブローとした。

オペレーション1	
カテゴリ	フライス加工 (ミリング)
タイプ	ボリュウムクリア (Rough)
使用工具	ボールエンドミル (8mm)
ステップ オフ 距離	40°セト (工具径に対し)
切削タイプ	アップカット
最大切削深さ	2mm
送り速度	1200mm/m
スピンドル速度	3000rpm
切削時間	17.35min

オペレーション2	
カテゴリ	フライス加工 (ミリング)
タイプ	ボリュウムクリア (Rough)
使用工具	ボールエンドミル (3mm)
ステップ オフ 距離	40°セト (工具径に対し)
切削タイプ	アップカット
最大切削深さ	0.8mm
送り速度	800mm/m
スピンドル速度	6000rpm
切削時間	8.52min

オペレーション3	
カテゴリ	フライス加工 (ミリング)
タイプ	フローライン (Finish)
使用工具	ボールエンドミル (8mm)
ステップ オフ 距離	5°セト (工具径に対し)
切削タイプ	双方向
最大切削深さ	-----
送り速度	1200mm/m
スピンドル速度	3000rpm
切削時間	13.74min

オペレーション4	
カテゴリ	フライス加工 (ミリング)
タイプ	プロファイル (Finish)
使用工具	ボールエンドミル (3mm)
ステップ オフ 距離	-----
切削タイプ	アップカット
最大切削深さ	0.2mm
送り速度	1000mm/m
スピンドル速度	6000rpm
切削時間	13.21min

4 まとめ

アクリルブロックに対し、深リブを含む曲面加工を行った。
 複数個の加工を行うため、加工時間短縮や工具耐久性に考
 慮して加工条件を検討した。今回の加工品は図3のように、
 アクリルの透明度を生かし、キャビ型を2個ずつ組み合わ
 せてそのままディスプレイするので、曲面部分の加工精度
 が要求されたが、十分な仕上げ精度を得られた。本例では
 削り出し量の多いポケット加工 (ボリュウムクリア) 時
 にもボールエンドミルを用いたが、今後同様の加工で、高効
 率化が求められた場合は、高速ミーリングに対応したラジ
 アスエンドミル²⁾などの使用による加工条件の検討を行っ
 ていきたい。



図3 加工モデルの使用例

文 献

- 1) “NCプログラミング”、(株)牧野フライス製作所、p4-40.
- 2) “ものづくりQ&A”、(株)ミスミ、p36.

シーケンス制御のモデル化に関する検討

機械制御技術部 生産システムチーム 水 矢 亨

シーケンス制御の分野でも、ソフトウェアの開発効率の向上は重要な課題である。しかし、国際規格 IEC 61131-3 の定めるプログラミング言語の機能だけでは、可読性や再利用性を確保することは難しい。そのため、システムの設計・仕様(モデル化)の情報を活用することが期待されている。本報告では、UML(統一モデリング言語)のシーケンス制御への適用について検討した。その結果、UML の一部のダイアグラムと OCL(オブジェクト制約言語)をシーケンス制御の表現に用いることができた。

キーワード：シーケンス制御, IEC61131-3, UML

1 はじめに

生産システムの制御系などにおいては、シーケンス制御が幅広く用いられており、その多くは PLC 上のソフトウェアとして実現されている。そのため、PLC 上で動作するソフトウェアの信頼性や開発効率の向上は重要な課題であり、可読性や再利用性の向上などによるソフトウェア資産の活用が求められている。シーケンス制御向けのプログラミング言語は、国際規格 IEC61131-3¹⁾によって標準化されているが、プログラムの可読性や保守性を確保するための機能は十分とはいえない。その部分を補うため、システムの設計・仕様(モデル化)に関する情報の活用が期待される。モデリング言語としては UML²⁾が普及しており、シーケンス制御の分野でも UML を活用できれば、その効果は大きいと考えられる。

本報告では、シーケンス制御システムのモデル化及び UML の適用性について、プログラムの構成要素と制御ロジックの表現の面から検討する。

2 シーケンス制御のプログラミング

IEC61131-3¹⁾では、シーケンス制御のプログラミング言語として、ST(構造化テキスト)などのテキスト言語と、LD(ラダー図)などのグラフィック言語を定めている。これらの言語間では共通のプログラミングモデルが採用されており、POU(プログラム構成単位)によるモジュール化が可能である。また、グラフィック言語では、図1の接点やコイルなどのように、POU とは別の言語要素(グラフィックシンボル)が定められており、それらの相互関係が結線によって表現される。

そのため、モデル化においては POU やグラフィックシンボルとモデル化された要素を対応づけて表現すること、および要素間の相互関係を表現することが必要である。

次に、制御ロジックについて考える。予め定められた手

順で制御を進めていくシーケンス制御では、次のような基本的な制御ロジックが知られている³⁾。

(運転信号) = NOT(停止信号)・NOT(運転禁止信号)
・ [(始動信号)・(始動許可信号)]
+(状態保持信号)・NOT(状態保持解除信号)]

これは、運転信号ONにより運転開始するための事前条件を記述しており、ラダー図で表現すると図1のようなになる。シーケンス制御システムのモデル化では、事前条件の記述できることが重要であることを示している。

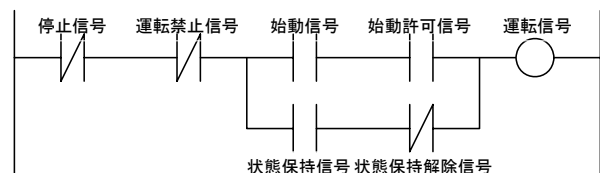


図1 シーケンス制御の基本的ロジックのLD表現

3 モデリング言語 UML

ソフトウェア開発の分野では、モデリング言語として、UML²⁾が普及してきている。UML では、システムの構成の表現にクラス図を用いるなど、複数のダイアグラム(図)を使って、システムの各種の側面(静的構造や振る舞いなど)について多面的に表現をすることができるようになっている。各オブジェクトの操作の事前/事後条件などの制約条件については、ダイアグラムによる表現ではなくオブジェクト制約言語(OCL)⁴⁾によって記述することができる。

UML は、オブジェクト指向開発において用いられることが多いが、個別のプログラミング言語には非依存であり、シーケンス制御の分野向けにも適用・拡張できると考えられる。なお、UML では、ステレオタイプやタグ付き値を定義することで拡張が可能である。

4 UMLによるシーケンス制御の表現

4.1 シーケンス制御のモデル化とUML

前述のように、シーケンス制御のモデル化においては、次のような部分を表現する必要がある。

- ・ 制御要素の表現
- ・ POU やグラフィックシンボルとの対応
- ・ 信号や制御のフロー
- ・ 事前条件および事後条件

これらは、次のような手順により UML で記述できる。

- 1)構成要素のクラス図を作る
(シンボルに対応したステレオタイプを指定)
- 2)コラボレーション図を作成する。
- 3)制約条件を OCL で記述する

すなわち、UML のダイアグラムや機能のうちで、クラス図、コラボレーション図、OCL およびステレオタイプによる拡張を利用すれば、シーケンス制御システムを記述することができる。

4.2 適用例

ここでは、次のような簡単なシステム(以後、ランプ点滅システムとする)を例題として考える。

- 1)スイッチを ON にする
- 2)5 秒後に緑/10 秒後には赤のランプが点灯する
- 3)タイマがリセットされる (ランプは消灯)
- 4)スイッチ OFF まで、2)~3)を繰り返す

このシステムの構成要素は、スイッチ、タイマ、ランプである。それらを表すクラス図は、図 2 のようになる。図 2 では、ステレオタイプを使ってグラフィック言語でのシンボルとの対応を表記している。Switch の<<contact>>は LD の接点に、Lamp の<<coil>>は LD のコイルに対応していることを表している。また、TON の<<fb>>は、POU の一種であるファンクションブロックであることを表している。

実際の制御のフローに相当する、要素間の相互作用は、コラボレーション図で表現される。各制御要素に対する制約条件は図 3 のように OCL で記述される。図 3 では、Lamp についての制約条件は省略している。

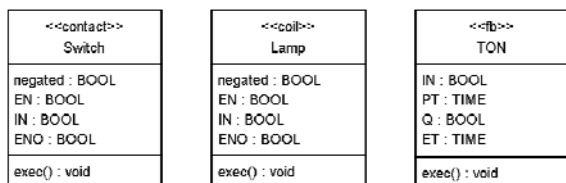


図 2 ランプ点滅システムのクラス図

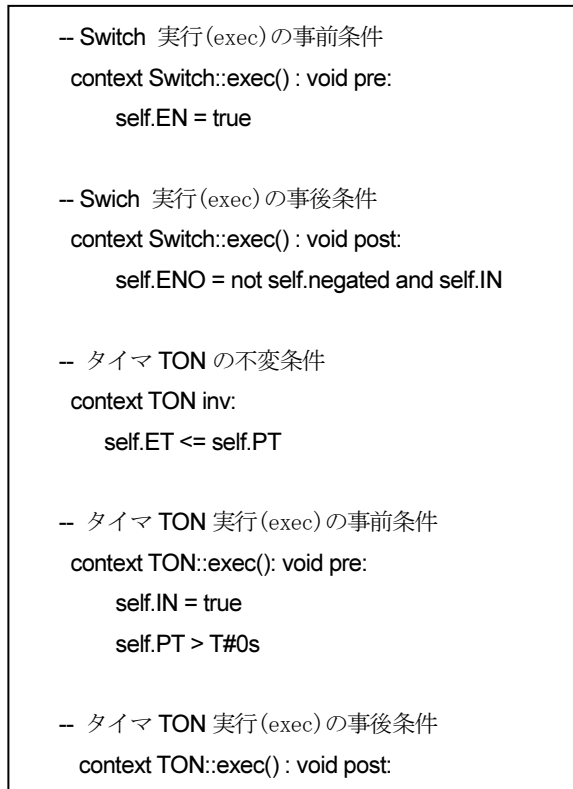


図 3 ランプ点滅システムにおける制約の記述

5 まとめ

シーケンス制御プログラム開発におけるモデリングおよび UML の適用について検討した。UML のクラス図とコラボレーション図および、ステレオタイプによる拡張機能と OCL を利用することで、モデル化が可能となることが分かった。UML によるモデル化をベースにすれば、今後は MDD(モデル駆動開発)などの技術をシーケンス制御でも適用できるようになることが期待される。

文献

- 1) International Electrotechnical Commission : IEC 61131-3 (Ed. 2.0); "Programmable controllers – Part 3: Programming languages" (2002).
- 2) Martin Fowler ; 「UML モデリングのエッセンス 第 3 版」, 永翔社 (2005) .
- 3) 関口 隆 他 ; 「シーケンス制御工学 -新しい理論と設計法」, 電気学会 (1992).
- 4) David S. Frankel ; 「MDA™ モデル駆動アーキテクチャ」, エスアイビー・アクセス (2003).

広帯域光電界センサを用いた マイクロ波帯域の誘電率測定に関する検討

電子技術部 電子システムチーム 菅 間 秀 晃
土 屋 明 久
電子技術部 日 高 直 美
(株) ノイズ研究所 石 田 武 志
青山学院大学 理工学部 大 林 亮 佑
橋 本 修

マイクロ波帯域(1.8GHz~6GHz)で高感度かつ広帯域な特性をもつLPDA(Log-Periodic Dipole Antenna Array)型光電界センサの応用として、マイクロ波ネットワークアナライザを用いて光電界センサによる複素誘電率測定の有効性を検討した。そして、自由空間透過法により、板状のテフロン(PTFE)とベークライトの複素誘電率を測定できることがわかった。

キーワード：LPDA, 光電界センサ, マイクロ波, 高感度, 広帯域, 誘電率, 自由空間, ネットワークアナライザ

1 はじめに

3G 携帯電話(2GHz), 無線 LAN(2.4GHz, 5GHz), ETC(5.8GHz)などマイクロ波を利用した無線通信システムが急速に普及した。また、デジタル機器は高速伝送を行うため、HDMI(2.5Gbps), S-ATA(3Gbps), PCI-Express(2.5Gbps)などの差動伝送が普及している。しかし、機器内部は高密度実装により、無線回路と高速デジタル回路が混在し、自家中毒と呼ばれる電磁干渉が問題となっている。そのために電子機器の開発において回路シミュレーションや電磁界シミュレーションを用いたシグナル・インテグリティ(SI)設計, EMC設計が必須となっている。そして、シミュレーションを行うためには電子材料の正確な電氣的材料定数(誘電率, 透磁率)が必要になる。

マイクロ波領域の材料定数測定法において、送受信アンテナに2本のホーンアンテナを使う自由空間透過法がある。ホーンアンテナは、電波が平面波と見なせる距離が長いので、測定空間が3m以上となり、電波暗室等の設備も必要となる。また、マイクロ波帯では同軸ケーブルの減衰量増加やケーブルの引き回しにより、測定ダイナミックレンジおよび測定の再現性が低下する。そこで受信アンテナとして光ファイバー伝送かつ小型の光電界センサを用いることで、前記の問題点の改善が期待できる。

本報告では、我々が開発した高感度かつ広帯域な特性を有するLPDA(Log-Periodic Dipole Antenna Array)型光電界センサ²³⁾の応用として、マイクロ波ネットワークアナライザを用いて電子材料の複素誘電率測定に関する検討結果について述べる。

2 実験方法

図1に新開発したLPDA型光電界センサ(寸法 W70×D105×H15mm)の受信感度特性を示す。EMI測定用ダブル・リッジド・ガイド・アンテナ(DRGA:3115, 寸法 W244×D279×H159mm)の感度を0dBとした相対感度である。この光電界センサは、従来の単一光導波路から変調効率の高いマツハツェンダ型光導波路に変更し、光をミラーで反射させる方式に改良した。さらに、電極構造とアンテナ位置を改良したことで、従来の単一光導波路型のセンサに比べて感度が30dB向上し、ダイポールアンテナと同等なレベルに達した。また、マイクロ波ネットワークアナライザ測定装置(E8363B)を導入し、測定ダイナミックレンジが拡大した。送信アンテナは測定距離を短くするため、低利得で小型のDRGA(MDH0218, 寸法 W100×D100×H65mm)を使用した。提案する測定システムを図

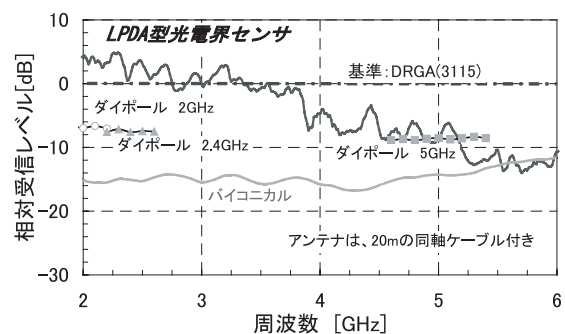


図1 新開発光電界センサの受信感度特性

2に示す。送信アンテナと試料間は 30cm、試料と光電界センサ間は 30cm と従来の約 1/6 の測定距離で行った。評価試料は寸法 50cm×50cm、厚み 5mm のテフロン (PTFE)とベークライトとした。マイクロ波ネットワークアナライザにより、試料がない状態でスルー校正を行い、試料を設置した場合の透過係数(S_{21})の振幅と位相を測定し、伝送線理論に基づき、ニュートン法により複素誘電率を推定した。ただし、透過係数は、ネットワークアナライザのタイム・ゲート機能により、不要な反射波を除去して測定した。

本手法の有効性を検討するため、標準ホーンアンテナ (5.4GHz~8.4GHz)と材料定数測定ソフト 85071E を用いた GRL 校正による自由空間法測定の 5.8GHz における測定値を参考値とした。ただし、この測定法は 5GHz 以上が有効範囲である。

3 結果および考察

図 3 にテフロンの複素誘電率測定結果を示す。実部 ϵ' が 2.1、虚部 ϵ'' は 0 となり、参考値 2.04-j0.02(5.8GHz)に近い結果が得られた。テフロンは低損失材料であるため、さらに正確な値を求めるには空洞共振器を使う摂動法などを用いる必要がある。

図 4 にベークライトの複素誘電率測定結果を示す。誘電率の周期的な変動が見られるため、直線近似を行うと、実部 ϵ' が 3.6、虚部 ϵ'' は 0.3 となり、参考値 3.68-j0.26(5.8GHz)に近い結果が得られた。この変動は、誘電率が大きい材料、または損失が大きい材料の場合、試料を直接透過する電波強度が小さくなり、試料の外側から回折してくる電波の影響が強くなるためと考えられる。

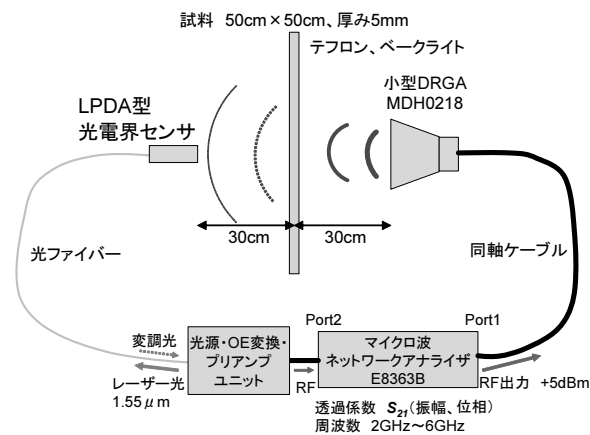


図2 測定系 (自由空間透過法)

4 おわりに

LPDA 型光電界センサを用いた自由空間透過法により、大型ホーンアンテナを用いた自由空間法では測定が困難であった 2GHz~6GHz の複素誘電率測定が可能であることが実証できた。今後は、光電界センサを用いた、電波吸収率、シールド性能評価について検討を行う。

謝 辞

本研究で使用したマイクロ波ネットワークアナライザ測定装置は、競輪 (日本自転車振興会) の補助金を受けて導入されたものです。

文 献

- 1) 橋本修 ; “高周波領域における材料定数測定法”, 森北出版(2003).
- 2) N. Hidaka, K. Kobayashi, H. Sugama, R. Usui, Y. Tanabe and O. Hashimoto ; “Log-Periodic Dipole Antenna Array-type Optical Electric Field Sensor”, *IEICE Trans. Electron.*, E88-C(1), 98-104(2005).
- 3) 菅間秀晃, 日高直美, 臼井亮, 小林賢, 田邊義博, 石田武志, 中村孝, 橋本修 ; LPDA 型光電界センサによる 3 次元電界強度分布測定, 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, 11, 5(2005)

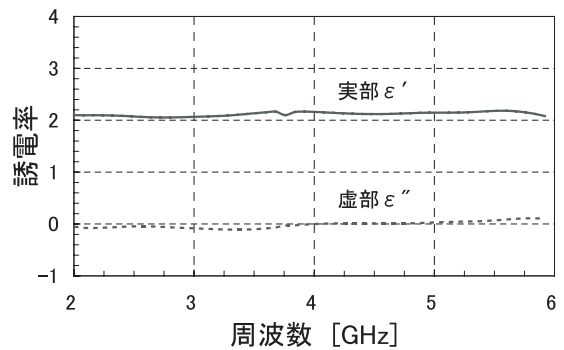


図3 テフロンの複素誘電率

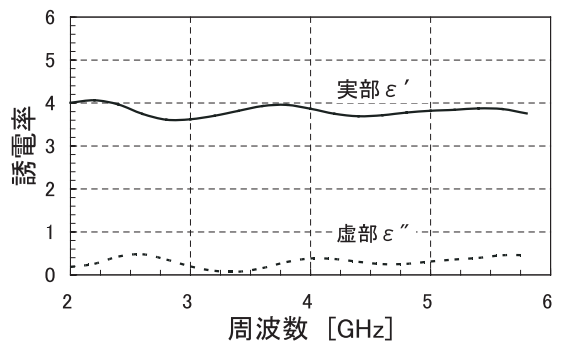


図4 ベークライトの複素誘電率

熱間金型用鋼（SKD61）の熱疲労特性に及ぼす 微粒子ピーニングの効果

材料技術部 構造材料チーム 高 木 眞 一
 材料加工チーム 薩 田 寿 隆
 構造材料チーム 佐 野 明 彦
 熊 谷 正 夫

熱間金型用鋼（SKD61）の熱疲労き裂の発生と成長挙動に及ぼす微粒子ピーニング処理の影響を評価した。843K への加熱と 373K への冷却を 2000 サイクル繰り返す熱疲労試験を施した結果、微粒子ピーニング処理した試料の熱疲労き裂の発生頻度は未処理材と比較して明らかに減少していた。また、これと同様に微粒子ピーニング処理後にラジカル窒化処理を施した試料も優れた熱疲労特性を示した。微粒子ピーニング処理を施した試料を透過型電子顕微鏡を用いて観察した結果、表面近傍には結晶粒径が 100nm 未満のナノ結晶組織が生成しており、843K での焼鈍あるいはラジカル窒化処理後も結晶粒径が 100nm 前後の超微細粒組織を維持していた。このようなマイクロ組織の微細化が熱疲労き裂の発生と成長を抑制したと考えられる。

キーワード：ナノ結晶，ショットピーニング，ヒートチェック，ヒートクラック，ダイカスト

1 はじめに

微粒子ピーニング処理は、直径数十マイクロン程度の微粒子を 200m/sec 程度の高速で投射する一種のショットピーニング加工である。粒子径が小さいことに起因して、多段、多方向、非同期の大歪み加工が表面近傍に集中して起こるために、表面近傍にナノ結晶組織が生成することが報告されている¹⁾²⁾。このような強加工によって生成されるナノ結晶組織は約 873K まで粗大化することなく維持されるという特徴を示すことから¹⁾²⁾、温間域に曝される金型の寿命向上に有効であると予想される。そこで、本研究では、アルミダイカスト用金型に用いられる熱間金型用鋼（SKD61）の熱疲労特性に及ぼす微粒子ピーニング処理の効果について評価した結果を報告する。

2 実験方法

実験には焼入れ焼戻しにより HRC48 の硬さに調整した SKD61 鋼を用いた。これを図 1 に示すような円盤状試験片に加工した。微粒子ピーニング処理は円盤状試験片の盤面に対して吸引式のショットピーニング装置を用いて表 1 に示す条件で実施した。吸引式ショットピーニング装置とは、圧縮空気による吸引力により粒子タンク内の粒子を吸引して噴射する方式の装置である。ショットピーニングの強さを表すアークハイト³⁾は 0.14mmN であった。また、微粒子ピーニングに引き続き、ラジカル窒化処理を施した試料も準備した。ラジカル窒化とは、イオン密度の低い低エネルギープラズマを発生させ、活性な窒素（ラジカル種）により窒化する手法であり、従来のイオン窒化と比較

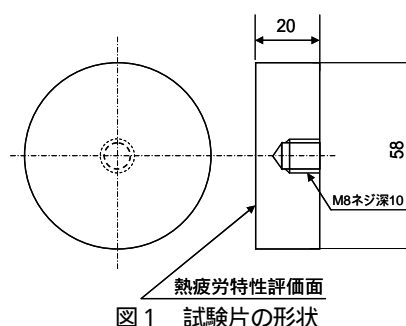


表 1 微粒子ピーニング条件

粒子材質	硬さ HV	平均粒径 (μm)	噴射方式	圧縮空気圧 (MPa)	アークハイト (mmN)
炭素鋼	700	45	吸引式	0.4	0.14

してスパッタリングによる表面損傷や表面での化合物層の生成がないことを特徴とする。

熱疲労試験は、873K に加熱した鋼製ブロックを試験片の盤面全体に押しつけて表面を加熱した後、直ちに 373K の湯に漬けて冷却させる熱サイクルを試料に加えて実施した⁴⁾。これにより試験片表面は 160sec の間に 843K にまで加熱された後、15sec 間で 373K に冷却される。このサイクルを 2000 回繰り返した後、表面からのき裂の発生状況を評価した。すなわち、熱疲労特性試験を終了した試験片の中心から半径方向に沿って断面のマイクロ組織を観察し、き裂の数および各き裂の深さを計測した。

3 結果

図 2 に熱疲労試験後のき裂の分布状況を示す。横軸にはき裂の深さを、縦軸には試験片の半径方向に沿った単位長

さ当たりのき裂の数を示す。図のように未処理材と比較して、微粒子ピーニングを施した場合の方が、き裂の数、深さ共に減少している。この傾向はラジカル窒化処理した場合でも共通である。

図3は、微粒子ピーニングによって熱疲労き裂が減少する理由を考察するために、透過型電子顕微鏡（TEM）により表面近傍のミクロ組織を観察した結果である。図3(a)の明視野像に示すように表面近傍には微粒子ピーニングによって塑性流動した様子が観察される。この領域の電子線回折図形（図3(b)）がbcc構造を反映したリング状の形状を示すことからこの領域がランダムな結晶方位分布を持つ多数の結晶粒で構成されていることが判明した。さらに、暗視野像（図3(c)）より表面近傍に結晶粒径が100nm未満のナノ結晶組織が形成されていることがわかる。微粒子ピーニングに引き続いて熱疲労試験と同様の843Kでの焼鈍処理を施した場合、あるいはラジカル窒化処理を施した場合の暗視野像を図4(a)および図4(b)に各々示す。いずれの試料も焼鈍あるいは窒化処理時の加熱により、結晶粒径が若干粗大化しているものの結晶粒径が100nm前後の超微細粒組織を維持している。これらのことから、微粒子ピーニングにより表面近傍の結晶粒径が微細化したために熱疲労き裂の発生と成長が抑制され優れた熱疲労特性を示したものと推測される。

図5に微粒子ピーニング処理を施した試料の熱疲労試験後の断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果を示す。2000回の熱サイクルを経た後にもかかわらず、表面近傍には微粒子ピーニングによって形成されたと思われる塑性流動が観察される。このことも熱疲労試験中も微粒子ピーニングによる微細組織が粗大化することなく維持されたために、熱疲労き裂の生成が抑制されたことを示唆している。なお、熱疲労試験により表面に酸化皮膜（ Fe_3O_4 ）が生成することが判明しているが、この酸化皮膜はFe原子の外方拡散によって外側に成長する酸化膜であり、微粒子ピーニングによる微細組織が酸化皮膜の生成により消失することなく維持されたものと推測している。

4 まとめ

アルミダイカスト用金型に用いられる熱間金型用鋼（SKD61）の熱疲労特性に及ぼす微粒子ピーニング処理の効果について評価したところ、微粒子ピーニング処理によって熱疲労き裂の発生と成長が大幅に抑制されることが判明した。これは微粒子ピーニングによって表面近傍にナノ結晶組織が形成され、2000サイクルの熱疲労試験中も結晶粒径が顕著に粗大化することなく維持されるためにき裂の発生と成長が抑制されたと考えられる。

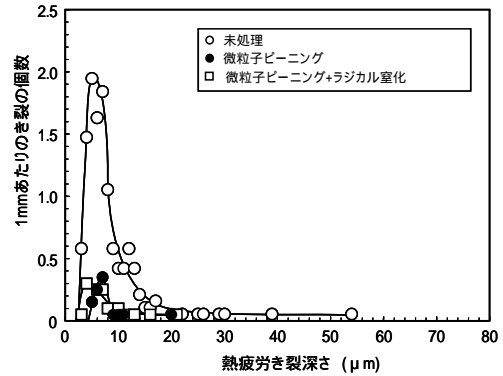


図2 熱疲労試験後のき裂分布

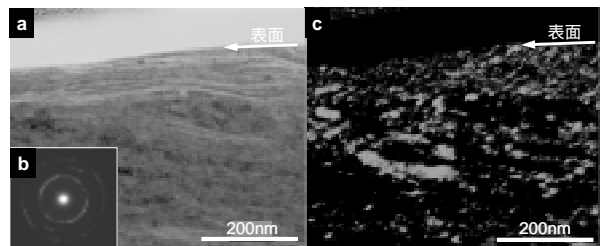


図3 微粒子ピーニング処理した試料の表面近傍のミクロ組織
a)明視野像・b)制限視野回折図形・c)暗視野像

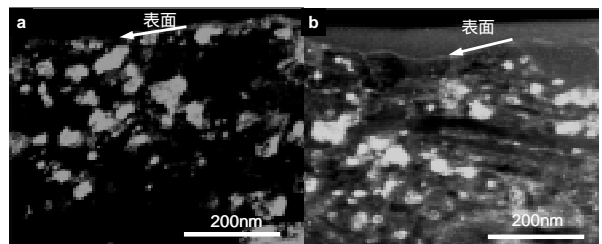


図4 微粒子ピーニング処理後焼鈍あるいはラジカル窒化処理を施した場合の結晶粒径の変化（暗視野像）
a)843K 焼鈍材・b)ラジカル窒化処理材

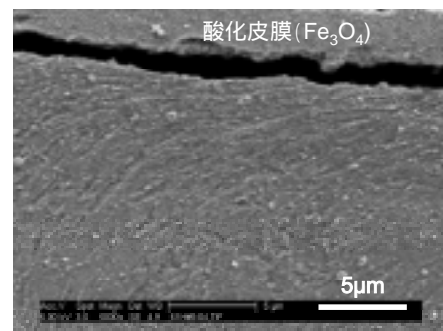


図5 熱疲労試験後のミクロ組織（微粒子ピーニング処理材）

文献

- 1) 高木眞一，熊谷正夫，小沼誠司，伊藤裕子，下平英二；鉄と鋼，**92**，318(2006)。
- 2) 戸高義一，梅本 実；日本金属学会誌，**67**，690(2003)。
- 3) ショットピーニング技術協会；“金属疲労とショットピーニング”，現代工学社，p.114(2005)。
- 4) 日原政彦；“ダイカスト用金型の寿命対策”，日刊工業新聞社，p.19(2003)。

酸化チタンナノ粒子を塗布した樹脂の光劣化

材料技術部 ナノ材料チーム 奥田 徹也
吉岡 謙
上元 好仁

酸化チタン水系分散液（平均分散粒子径約 100 nm）を、アクリル樹脂およびエポキシ樹脂に塗布し、酸化チタンの塗布量と紫外線照射による樹脂の光劣化との関係を、E S R等で評価した。その結果、樹脂表面を緻密に被覆する膜形成によって、透明性を維持しながら、材料全体を紫外線から保護する効果を期待できることがわかった。

キーワード：酸化チタン、ナノ粒子、樹脂、光劣化、E S R

1 はじめに

酸化チタン粒子を樹脂基材に塗布することにより、親水性や防汚性能を付与することが期待されているが、最近の粒子のナノ分散技術により、緻密で高い透明性を有する塗膜を形成することが可能となってきている。しかしながら、紫外線及び酸化チタンの光触媒作用による樹脂や塗膜の光劣化が懸念されるため、塗膜の性状と劣化の関係について詳しい検討が望まれている。そこで本報告では、樹脂中のラジカル生成量及び塗膜の経時的な白化現象に注目して、ナノレベルの分散性をもつ酸化チタン粒子膜を樹脂上に形成した場合の光劣化を評価した。

2 実験

2.1 酸化チタン塗布液および塗布量

酸化チタン塗布液は、酸化チタン（一次粒子径 50 nm 以下）と水と分散剤を混合してビーズ・ミルで分散安定化した水溶液で、平均分散粒子径は約 100 nm である。分散剤によって樹脂へのぬれ性が向上しているため、均一な塗布ができる。塗布液の濃度を 0 wt%、0.5 wt%、3 wt%、10 wt% に調整し、後述する各種の樹脂基材の上に 25 μ l 塗布して試料とした。

2.2 樹脂のラジカル量の評価法

樹脂としては、紫外線で生成するラジカルをE S Rで直接検出可能な、アクリル樹脂とエポキシ樹脂を選定した。アクリル樹脂の原料は、メタクリル酸メチルモノマーにAIBNを溶解させて、空气中で加温した低粘度のシラップを使用した。エポキシ樹脂の原料は、ビスフェノールA系エポキシ樹脂を、酢酸エチルに溶解した溶液を使用した。

まず、各樹脂原料をカバーガラス(18 mm x 18 mm)に塗布して、乾燥重量約 10 mg の樹脂膜を形成した。次に、この樹脂膜の上に上述の酸化チタン膜を形成した後、各試料に紫外線(波長 254nm・強度 3.4 mW/cm²)を所

定時間照射し、E S R装置(JEOL JES-RE3X)と薄膜試料測定用キャビティを使用して、生成したラジカルを定量を行った。

2.3 塗膜の白化の評価法

アクリル樹脂製及び石英製の光学測定用セルの側面(10 mm x 32 mm)に、上述の酸化チタン膜を形成した後、温度 24°C・湿度 40% の恒温恒湿室内で、紫外線(波長 254nm・強度 4.0 mW/cm²)を所定時間照射し、透過率と表面の光学顕微鏡像の変化を観察した。

3 結果および考察

3.1 実験結果

形成した樹脂膜及び酸化チタン膜はいずれも透明で密着性が良く長期間安定であった。図1に、紫外線で生成した樹脂のラジカルをE S Rで定量した結果を示す(縦軸は対数表示)。酸化チタン塗布液の濃度を3wt%まで増加させると、ラジカル量は飛躍的に減少した。すなわち、酸化チタンの紫外線の吸収・散乱性能により、紫外線が遮蔽され、基材の樹脂が保護されていると推定される。

図2に、アクリル製光学セルに酸化チタン膜を塗布した場合の、紫外線照射前と照射 72 時間後の可視光透過率を示す。酸化チタン塗布液の濃度が高いほど、白化が進行せず可視光透明性が保たれている。塗布液濃度10 wt% の場合、波長550nm の透過率は紫外線照射後も85% を保持している。このような高い透明性は、酸化チタン粒子のナノ分散性のためと考えられる。一方、濃度0.5 wt% の場合、紫外線照射前の波長300nm の透過率は50% と大きく、酸化チタン膜が樹脂表面を完全に被覆していないことを示している。

写真(a)は、アクリル製光学セルの上に形成した塗布液濃度0.5wt%の酸化チタン膜の様子で、部分的に細かい粒状化が見られる。写真(b)は、紫外線照射で白化した部分の様子で、0.5wt%の場合には、膜の多くの部分でこのよ

うな凹凸が生じた。紫外線や光触媒で劣化しない石英製光学セルに塗布した場合は、0.5wt% の場合でもこのような白化は全く起きなかった。写真(c) は、濃度3wt%の膜の様子で、塗布の不均一性による干渉縞が生じているが、この倍率では平滑で緻密な膜である。このような緻密な膜は、紫外線照射後も白化しなかった。

3. 2 白化についての考察

酸化チタン層の膜厚を見積るために、酸化チタンはすべて直径Rの球形粒子とし、1辺Rの立方体容積を占有して密に積層していると仮定する。この仮定によると、重量M・密度 ρ の酸化チタンを面積Sに塗布する場合、全部で $M / \{ \rho \cdot (4/3) \pi (R/2)^3 \}$ 個の粒子が、1層当たり S / R^2 個塗布されている。Rを平均分散粒子径の100nmとし、 $\rho = 4.2 \text{g/cm}^3$ 、 $S = 3.2 \text{cm}^2$ 等の数値を使って計算すると、酸化チタン塗布液濃度0.5wt%では約1.5層、3wt%では約10層、10wt%では約35層の酸化チタン層が樹脂表面に形成されている。すなわち、0.5wt%は塗布の不均

一性がない理想の場合に樹脂を完全被覆できる限界の塗布濃度であり、実際は粒子形状や分散粒子径は一律でなく、塗布の不均一性もある。以上のことから、白化の原因として、低濃度塗布液の場合には、塗膜の不均一性のため、基材や基材と塗膜の界面が一部露出し、酸化チタンの紫外線遮蔽機能が効かず、紫外線及び光触媒作用の攻撃を受けて部分的に膜の剥離が生じたと推定される。

4 まとめ

樹脂表面を緻密に被覆する膜厚のナノ分散酸化チタン膜の形成によって、透明性の低下や基材樹脂の劣化を引き起こすことなく、材料全体を紫外線から保護する効果があることがわかった。理想的には1層程度のコーティングが望ましいが、現実的には塗膜の不均一性は避けられないため、ある程度の膜厚が必要であるが、ナノ分散性による塗膜の高い透明性と密着性を活かすことにより、通常よりも厚めの膜厚設計が有効である。

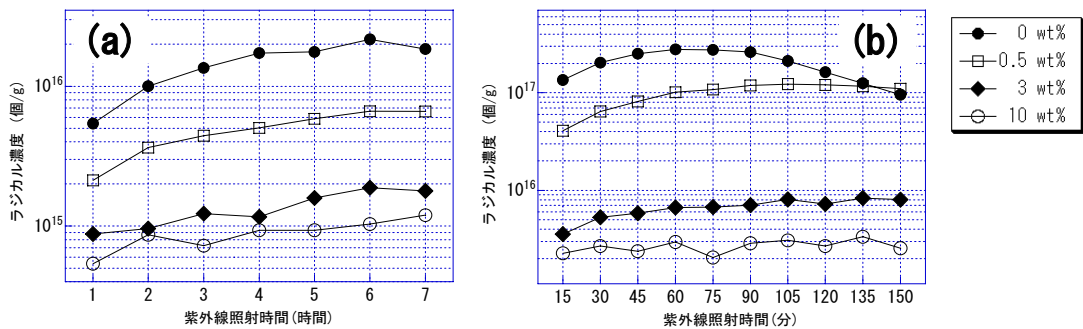


図1 酸化チタンコーティング樹脂の紫外線照射によるラジカル濃度の経時変化

(a) エポキシ樹脂

(b) アクリル樹脂

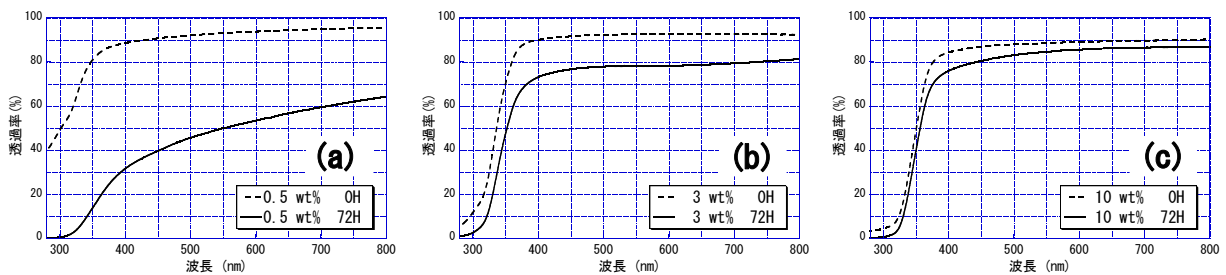


図2 酸化チタンコーティング・アクリル製光学セルの紫外線照射前と照射72時間後の透過率

(a) 0.5wt%

(b) 3wt%

(c) 10wt%

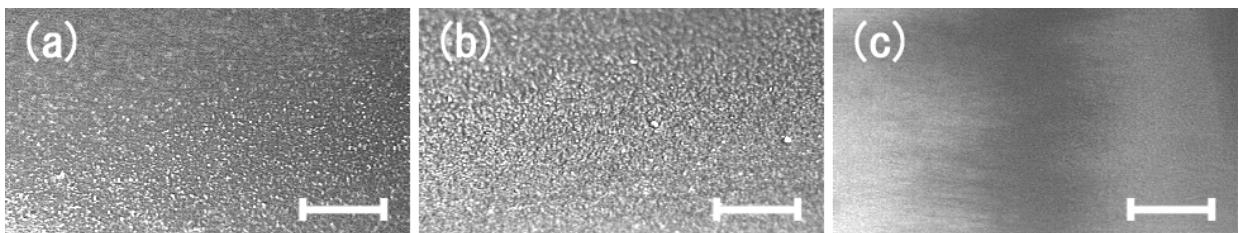


写真 酸化チタンコーティング・アクリル製光学セル表面の光学顕微鏡写真(スケールは50 μ m)

(a) 0.5wt% (紫外線照射前)

(b) 0.5wt% (紫外線照射後)

(c) 3wt% (紫外線照射後)

DLC膜の密着性評価法の課題及び摩耗試験法の検討

材料技術部 材料物性チーム

堀内 崇弘

吉田 健太郎

加納 眞

熊谷 正夫

電子技術部 磁気デバイスチーム

星川 潔

現在、優れた膜特性を有する DLC 膜は、工具や金型をはじめ、摺動部品など多くの分野で使用されているが、密着性について課題を持っており、それが更なる用途拡大の足かせになっている。そこで本報では、実際の使用状況に近い損傷の再現を目的として、連続的に荷重を増加させながら繰り返しすべりさせる摺動試験法を用い、DLC 膜の膜特性評価を行ったので、その結果について報告を行う。

キーワード：DLC 膜，密着性，摩擦摩耗特性

1 はじめに

近年、ダイヤモンドライクカーボン（Diamond-like Carbon：以下、DLC）膜は、工具や金型、摺動部品などをはじめ幅広い分野へ適用されており、さらなる広がりを見せている。しかし現状では、基材との密着性に課題があるとともに、従来から用いられてきたロックウェル圧痕試験やスクラッチ試験での密着性評価法では、実使用に相关した損傷を再現できないことが多い。

そこで本報では、実際の使用状況に近い損傷を再現できる評価法の確立を目的として、連続的に荷重を増加させながら繰り返しすべりさせる摺動試験法を用い、DLC 膜の評価を行ったので、その結果について報告する。

なお、本研究は、文部科学省・神奈川県「環境調和型機能性表面」プロジェクトの支援で行われたものである。

2 試験サンプルおよび評価法

2.1 試験サンプル

本試験では、鏡面仕上げした鉄鋼材（HRC60）を下地基板材質として用い、その上に膜特性の異なる 3 種類の DLC 膜を成膜した。各膜特性を表 1 に示す。

表 1 各 DLC 膜の膜特性

DLC 膜(A)	ta-C (水素フリー テトラヘドラルアモルファスカーボン)
DLC 膜(B)	a-C (水素フリー アモルファスカーボン)
DLC 膜(C)	a-C:H (水素含有 アモルファスカーボン)

2.2 密着性・摩耗評価法

2.2.1 従来の密着性評価試験

従来から密着性評価試験として使用されている、ロック

ウェル圧痕試験（150kgf，C スケール）とスクラッチ試験を行った。

2.2.2 新たに試みた密着性評価試験

本試験では、ボールオンディスク試験（回転摺動式）において、連続的に荷重を増加させつつ繰り返し摺動させ、膜の密着・摩耗特性の評価を行った。（以下、荷重連続増加摩耗試験）相手材にはアルミナ球を使用し、荷重負荷速度 10N/min，大気中無潤滑条件にて行った。

3 試験結果および考察

3.1 従来の密着性評価試験

従来の密着性評価試験（ロックウェル圧痕試験，スクラッチ試験）を行った結果を図 1 に示す。

ロックウェル圧痕試験では、DLC 膜（A）は、圧痕形状と同じ、同心円状の細かい亀裂が周縁方向に生じていたが剥離は見られず、DLC 膜（B）では、DLC 膜（A）に比べ、圧痕周縁部分にて剥離部分が見られたが、同心円状の亀裂は確認されなかった。DLC 膜（C）では、他の DLC 膜よりも周縁部分・曲面部分ともに大きな破片による剥離が生じており、他の膜よりも密着性が悪いことが確認できた。

スクラッチ試験においては、DLC 膜（A）では、ロックウェル圧痕試験では確認されなかった DLC 膜の剥離現象が、荷重初期より生じているのが確認され、DLC 膜（C）、DLC 膜（B）の順に、密着性が良くなっていることが確認された。

以上のことより、ロックウェル圧痕試験の結果とスクラッチ試験の結果では、必ずしも密着性の順番が一致しないことが確認された。

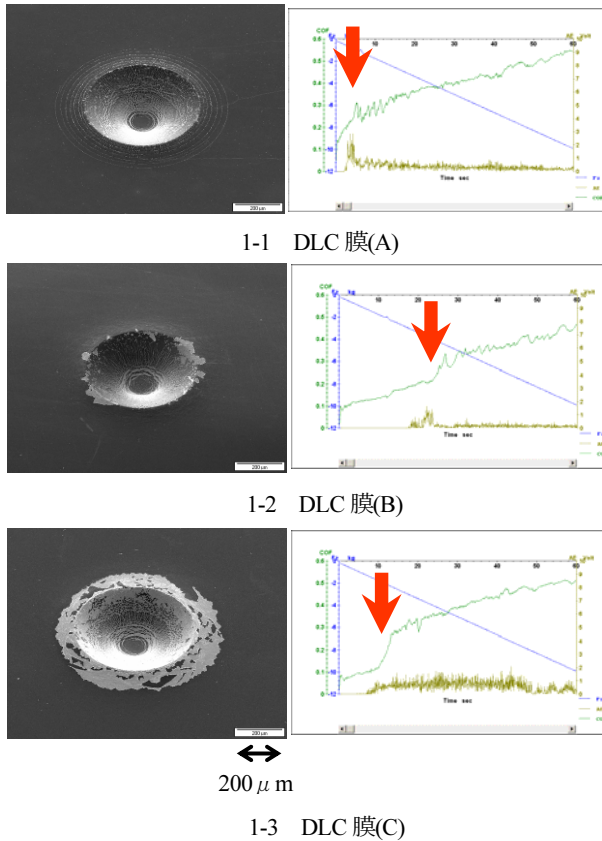


図1 各 DLC 膜における従来の密着性評価結果

3. 2 新たに試みた密着性評価試験

次に荷重連続増加摩耗試験（回転摺動式）における摩擦係数 μ と AE 信号の結果と、試験後の条痕の様子（SEM 観察）を図2に示す。

DLC 膜（A）では、試験開始早々に摩擦係数 μ の上昇と、AE 信号が発生したのが確認された。これは図 2-1 に見られる様に、試験開始後に DLC 膜が部分的に剥離・摩耗したためと考えられる。また、さらに負荷荷重を上げていくと、摩擦係数が減少し安定した。これは、摩耗粉や DLC 膜のボール表面への付着による影響だと思われる。

DLC 膜（B）では、試験後半の負荷荷重が 60N を超えた所で、DLC 膜（A）と同様に、摩擦係数 μ の上昇と、AE 信号の発生が見られた。これは、図 2-2 のように、DLC 膜への深い条痕の発生と一部剥離が生じたことによるものと思われる。

DLC 膜（C）では、特に摩擦係数 μ 、AE 信号ともに大きく変化することもなく、本試験条件を達成し、DLC 膜側への条痕もほとんど見られなかった。特に本 DLC 膜はロックウェル圧痕試験では一番状態が悪く、スクラッチ試験でも DLC 膜（B）より悪かったが、本試験法では、3 膜種の中で最も良い結果であった。

このように、荷重連続増加摩耗試験を用いた密着・摩耗特性の結果は、ロックウェル圧痕試験やスクラッチ試験の

結果とは異なり、密着性の順番が一致しなかった。これは繰り返し摺動による各 DLC 膜への疲労の影響や、試験法の違いによる各 DLC 膜の相手材への移着状況の違いが、要因の1つであると考えられる。

しかしながら、実際の摺動部において DLC 膜は一部剥離しても、低い摩擦係数 μ や寿命を維持することが見受けられることから、従来の密着性評価試験に比べ、本密着性評価試験の結果の方が、より実際の損傷に近いと思われる。

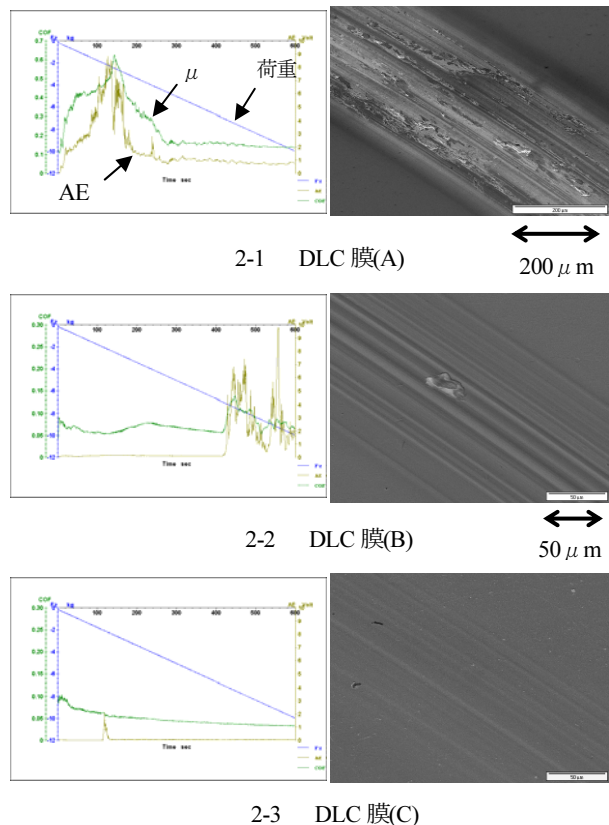


図2 各 DLC 膜の試験結果および摺動表面観察

4 まとめ

異なる膜特性を有する DLC 膜の各種密着性・摩耗評価試験および観察、検討を行い、密着・摩耗特性の優劣は、評価試験（ロックウェル試験やスクラッチ試験、荷重連続増加摩耗試験）毎に異なり、実際の使用用途に近い摺動条件下の損傷を再現できる評価試験を行うことが重要であると思われる。

今後は、密着性・摩耗評価試法の実使用状況との更なる相関性向上の検討とともに、DLC 膜の物性評価（弾塑性など）を進め、剥離摩耗現象との関係を調べていく予定である。

文献

- 堀内ほか；トライボロジー会議予稿集（東京 2007-5）173-174.

低環境負荷潤滑剤存在下 DLC 膜の摩擦摩耗特性

材料技術部 材料物性チーム 吉田 健太郎
堀内 崇弘
加納 眞
熊谷 正夫

DLC 膜は無潤滑下でも低い摩擦係数を示すが、潤滑下での使用により、さらなる低摩擦化が期待できる¹⁾。本研究では、低環境負荷の潤滑剤を用いて、DLC 膜の摩擦摩耗特性を評価した。エタノール潤滑下においては、水素含有 DLC で摩擦係数が上昇したのに対し、水素レス DLC では降下した。またその他のアルコール潤滑下においても、概ね水素レス DLC が、水素含有 DLC に比べて低い摩擦係数を示し、摩耗の状態にも差異が見られた。

キーワード：DLC 膜，潤滑，摩擦，摩耗

1 はじめに

摺動部の摩耗や摩擦係数の低減などを目的とした表面処理が行われているが、その中でも Diamond-Like Carbon (DLC) は、高硬度、無潤滑下での低摩擦などの特性を持ち、自動車部品、切削工具などの分野に利用されている。また DLC の潤滑下での使用により、さらなる低摩擦化が期待でき、DLC の用途拡大が予想される。

そこで本研究では、DLC 被覆材料摺動部において、摩擦係数0.01以下の超潤滑の実現を目的として、潤滑剤・膜質の組合せを検討し、潤滑下 DLC 膜の摩擦摩耗特性を評価した。潤滑剤にはアルコール系潤滑剤を用いた。アルコール系潤滑剤を用いた理由については、80℃で水素フリー DLC (ta-C) 同士のグリセリン潤滑下で超潤滑現象がみられたという報告事例^{2),3)}に基づいている。

DLC 被覆した材料同士の摩擦にエタノールを随時添加した系では、a-C:H 同士で摩擦係数が上昇し、ta-C 同士では摩擦係数が降下する現象が見られた。また基板にのみ DLC を被覆した場合の摩擦試験では、各種アルコール系潤滑剤の塗布において、水素含有 DLC(a-C:H)被覆材に比べ、ta-C 被覆材の摩擦係数が概ね低いことがわかった。

なお本研究は、文部科学省・神奈川県「環境調和型機能性表面」プロジェクトの支援で行われたものである。

2 実験方法

2.1 潤滑剤試料

潤滑剤試料として、表1に示した7種類を選択し、摩擦試験時に添加した。

2.2 摩擦試験

摩擦試験は、CETR 社製トライボロジー試験機にて、ボールオンディスク摩擦試験 (図1) を室温にて行った。

試験条件を表2に示す。また本研究で用いた固定球と回転基板の被覆には、PCVD 法で製膜した a-C:H および PVD 法で製膜した ta-C (双方共に膜厚 1.0μm) を用いた。

表1 潤滑剤試料およびそれらの性状

潤滑剤名	略称	比重(20℃)	主成分		
			分子量	分子内 OH基数	分子内 COOH基数
エタノール	ETOH	0.789	46	1	-
プロピレングリコール	PG	1.038	76	2	-
グリセリン	GLY	1.260	92	3	-
乳酸	LAG	1.210	90	1	1
オリーブ油	OLI	0.912	282	-	1
ひまし油	CAS	0.959(25℃)	298	1	1
ポリプロピレングリコール	PPG	1.004	2000	2	-

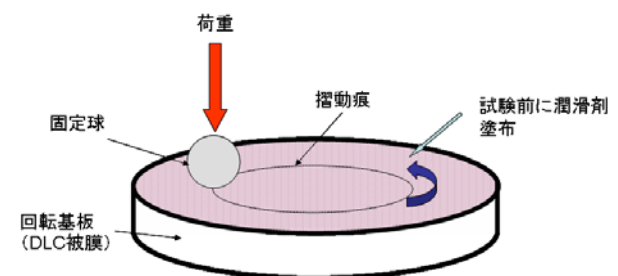


図1 ボールオンディスク試験模式図

表2 ボールオンディスク試験条件

	① エタノール添加	② 潤滑剤塗布
すべり速度, mm/s	10	50
接触面圧, Mpa	600	700
試験時間, 秒	600	1800
潤滑剤量, μL	250	
固定球	φ9.4mm DLC-coated SUJ2	φ9.4mm SUJ2
回転基板	φ33.0×3.0mm DLC-coated SUJ2	

2.3 表面観察

本研究では表面観察に、FE-SEM (FEI 社 silion) による表面観察画像を用いて摩耗痕の評価を行った。

3 実験結果と考察

3.1 エタノール添加

エタノール添加試験の摩擦係数経時変化を図2に示す。エタノールを添加した時点における摩擦係数は、a-C:Hが上昇したのに対し、ta-Cは下降した。これはエタノールに含むOH基に由来する薄い反応膜（トライボフィルム）が形成されやすい状態となり、球と基板の直接接触を緩和したと考える。またa-C:H基板には幅187 μm の摩耗痕が存在したのに対し、ta-C基板には摩耗痕が確認されなかったため、後者は耐摩耗性に優れると考えられる。

3.2 潤滑剤塗布

潤滑剤塗布による摩擦試験1800秒終了時の摩擦係数を図3に示す。ta-Cは概ねa-C:Hよりも低い摩擦係数を示した。さらにta-Cでは、分子量が高い潤滑剤に摩擦係数低減効果が大きい傾向が認められた。またグリセリンでは従来例^{2),3)}のような超潤滑状態は得られなかった。

基板摺動部の摩耗痕幅を図4に示すが、ta-Cはほとんど摩耗が観察されなかった。これはta-Cが高硬度であるからと推察される。またa-C:Hではグリセリンに耐摩耗効果が認められた。一方、固定球の摩耗痕径を示した図5より、ta-Cの相手材SUJ2への攻撃性が高いことがわかった。これは膜表面ドロップレットの影響と考えられ、今後の検討課題とする。

4 まとめ

アルコール系潤滑剤によるDLCの摩擦特性の評価より、膜の水素含有の有無や潤滑剤の分子量が摩擦摩耗低減に効果を及ぼし、相手材の摩耗にも影響があることが推察された。

文献

- 1) 吉田, 堀内, 加納, 熊谷; トライボロジー会議予稿集(2007-5), pp179-180.
- 2) M.Kano, et al., ; Proceedings of ASIATRIB, October (2006), pp399-400.
- 3) C. Matta, et al., ; Proceedings of ASIATRIB, October (2006), pp407-408.

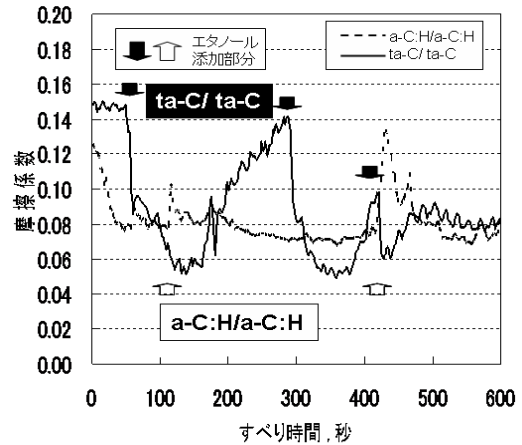


図2 エタノール添加による潤滑効果

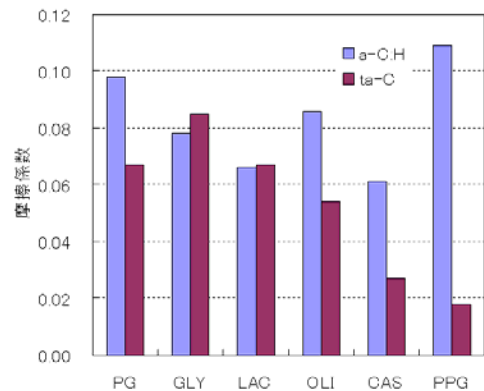


図3 アルコールDLC潤滑の試験終了時摩擦係数

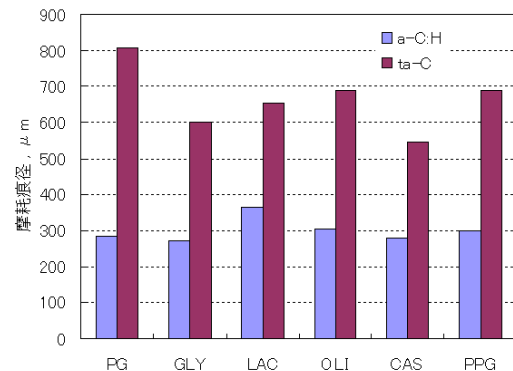


図4 基板摩耗痕幅

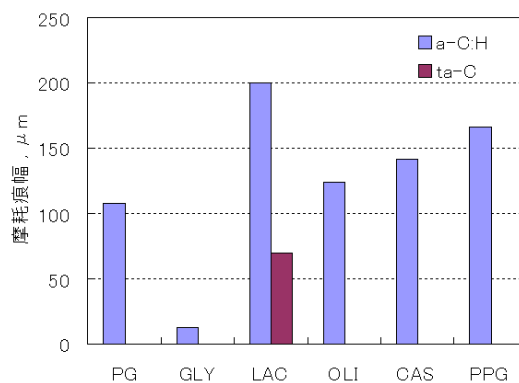


図5 固定球摩耗痕径

球状黒鉛鑄鉄疲労強度に及ぼす切削面の影響

材料技術部 構造評価チーム
構造材料チーム

殿塚易行
佐野明彦

球状黒鉛鑄鉄は表面付近の鑄造欠陥が疲労起点となるため、疲労強度に及ぼす表面状態の影響が一般鋼材と異なる可能性がある。本件研究では、球状黒鉛鑄鉄の疲労強度に及ぼすフライス切削面の影響について調べた。その結果、疲労強度は一般鋼材と同様に表面粗さの影響を受けるほか、研磨面と比較して切削により疲労強度が高くなる場合があり、研磨試験片を使用している既存の疲労データを切削面に適用する際は考慮した方がよいことがわかった。

キーワード：球状黒鉛鑄鉄，切削，4点曲げ，疲労強度，鑄造欠陥，表面粗さ

1 はじめに

疲労強度設計において、製品の安全性と経済性を両立させるためには、材料の正確な疲労データが求められる。疲労強度は表面の状態が大きく影響するが、疲労データは通常表面が研磨された試験片のデータであるため、これと粗さが異なる切削面の場合は適切な補正が必要となる。表面付近の鑄造欠陥が疲労起点となる球状黒鉛鑄鉄では、切削面の影響が一般鋼材と異なる可能性がある。そこで本研究では、球状黒鉛鑄鉄の疲労試験を実施し、実用上重要である切削面（表面粗さ）の影響について調べた。

2 実験方法

強度の異なる3種類の球状黒鉛鑄鉄ブロック(FCD400, FCD600, FCD700)から板状試験片(68×20×6)を切り出し、表面のフライス切削条件（送り速度）を変えて、図1, 2のように表面粗さが異なる3種類(A1, A2, A3, 加工痕は幅方向)の切削面と、バフ研磨で表面粗さRaを0.2以下にした研磨面の試験片を用意した。比較のため、S45C-H(調質)とS45C-N(焼ならし)で同様の表面粗さの試験片も用意した。インストロン製8802型疲労試験機を用いて図3のような4点曲げ疲労試験（応力比 $R=0$ ，周波数 $f=48\text{Hz}$ ）を実施し、破壊した試験片の破面をSEMにより観察した。また、切削面付近の断面の金属組織も観察した。各材料の静的4点曲げ特性（比例限度を超えるまで）を図4に示す。

3 実験結果

3.1 疲労試験

各材料のSN線図を図5~7に、表面粗さRaと疲労強度の関係を図8に示す。各材料とも表面粗さが増大するにしたがって疲労強度は低下する傾向がある。しかし、FCD600, FCD700の切削面の疲労限度は研磨面のそれと比較して高く、A1では20%程度高い。また、FCD400の

疲労限度は、研磨面と切削面の差はあまりみられない。なお、FCD600の疲労強度は引張強さの割に低かった。

3.2 破面解析

球状黒鉛鑄鉄の疲労起点のほとんどは表面付近の引け巣であった。この引け巣の寸法($\sqrt{\text{area}}$)は、FCD400とFCD700では平均約 $280\mu\text{m}$ であり、FCD600では平均約 $480\mu\text{m}$ であった。すなわち、引け巣の寸法は表面粗さ（加工痕）に対して十分大きく、これがほとんどの疲労起点が引け巣であった原因と考えられる。

FCD600の疲労起点付近のSEM写真を図9に示す。切削面では疲労き裂は加工痕に沿って進展しており、疲労き裂の進展方向は表面粗さ（加工痕）の影響を受けていることがわかる。

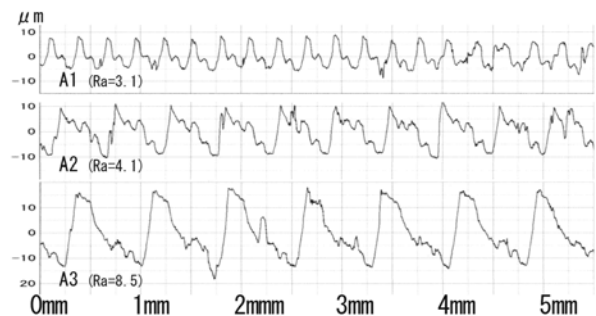


図1 フライス切削面粗さ

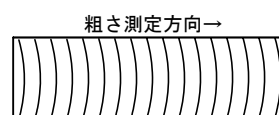


図2 フライス切削痕

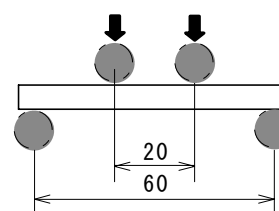


図3 4点曲げ疲労試験

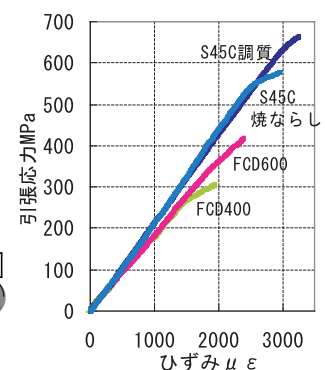


図4 静的特性(4点曲げ)

3. 3 金属組織観察

FCD400の金属組織(A2切削面付近、切削方向は紙面に對して垂直)を図10に示す。FCD400では切削による黒鉛の変形や基地組織の変形が表面から20~30 μm の深さまで観察され、FCD600では10数 μm の深さまで観察された。しかし、引け巣の寸法(数100 μm)に対しては十分小さいため、引け巣の寸法を大きく変化させるものではないことがわかった。

4 まとめ

球状黒鉛鑄鉄の疲労強度に及ぼす切削面の影響を調べた結果、次のようであった。

- 1) FCD600, 700の疲労限度は、研磨面より切削面の方が最大20%程度高かった。切削条件によってはさらに高くなる可能性がある。研磨試験片を用いた従来の疲労データを切削面に適用する際は考慮した方がよい。切削面の方が疲労強度が高くなった原因は切削による表面層の加工硬化および圧縮残留応力の影響が考えられ、今後調査する予定である。
- 2) FCD400の切削面の疲労強度は研磨面とほぼ同等である。
- 3) 球状黒鉛鑄鉄の切削面では、疲労き裂の発生は表面粗さにかかわらず引け巣からで、進展方向は表面粗さ(加工痕)の影響を受ける。

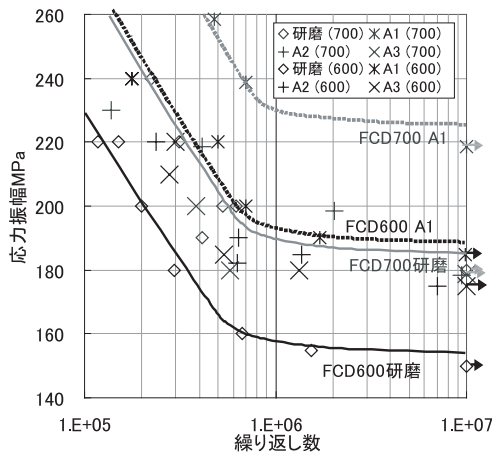


図5 疲労強度特性(FCD600, 700)

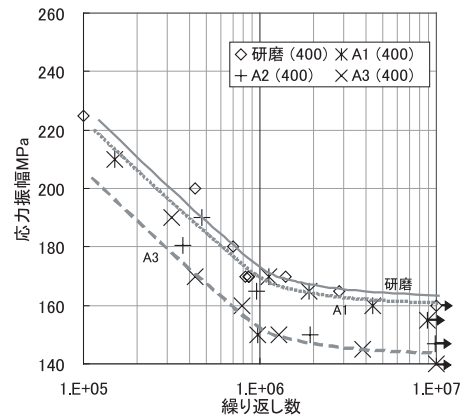


図6 疲労強度特性(FCD400)

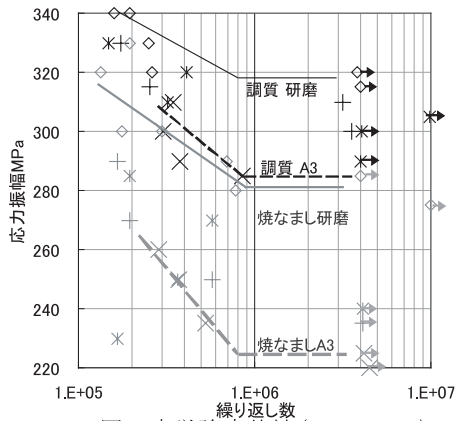


図7 疲労強度特性(S45C-H, N)

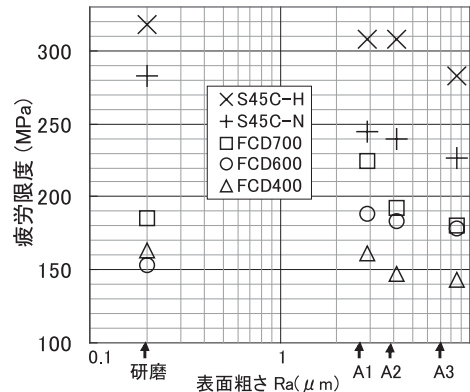


図8 表面粗さと疲労限度

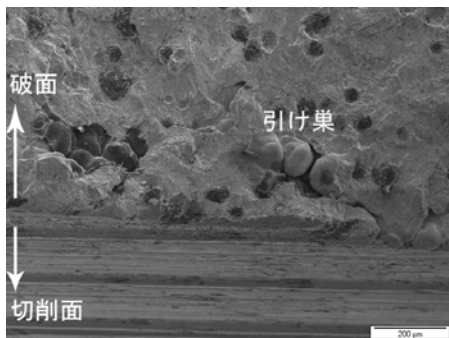


図9 疲労起点付近(FCD600 A2 破面より45°方向)

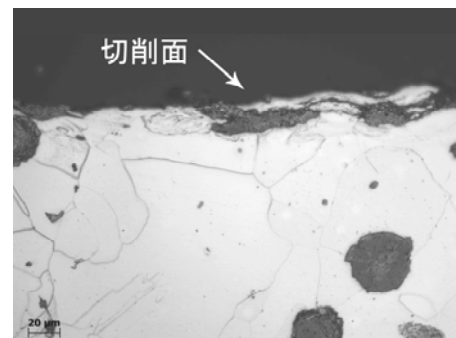


図10 切削面付近の金属組織(FCD400 A2)

時間分解赤外分光法を用いた フルオレノンの光励起状態の構造評価

化学技術部 化学材料チーム 田中聡美
加藤千尋

時間分解赤外分光法をもちいて、芳香族カルボニル化合物であるフルオレノンの励起状態から基底状態への緩和過程を観測し、極性溶媒中で最低励起一重項状態 (S_1) と最低励起三重項状態 (T_1) の赤外吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルの CO 伸縮振動数が二重結合領域に存在したことから、 S_1 と T_1 の双方の励起状態とも $\pi\pi^*$ の電子状態を取っていることが振動分光学的に明らかとなった。また励起状態では、芳香環の結合性 π 軌道から励起された電子が、芳香環と CO の反結合性 π 軌道の双方に非局在化しており、CO 伸縮振動と芳香環の伸縮振動がミキシングを起こしていることがわかった。この電子の非局在化ならびに CO 伸縮振動と芳香環の伸縮振動とのミキシングの度合は、 T_1 に比べて S_1 の方がより大きいと考えられる。

キーワード：フルオレノン、時間分解赤外分光法、光化学反応

1 はじめに

芳香族カルボニル化合物は、分子の化学構造や溶媒の極性により光化学反応性をはじめとする光物性に多様性を示すことが知られている。これは、エネルギーの低い励起状態として、 $n\pi^*$ 状態と $\pi\pi^*$ 状態が近接しており、光物性を決定する上で重要となる最低励起状態が、 $n\pi^*$ 状態または $\pi\pi^*$ 状態のいずれかになるかが分子の化学構造や溶媒の極性により大きく左右されることに起因している。

最低励起状態の同定に関しては蛍光・りん光の寿命や量子収率、溶媒効果など、いくつかの指針がある。その中で、時間分解振動分光法は、励起状態の同定のみならず、過渡的な状態における分子の構造とダイナミクスを直接観測できる有用な手法として着目されている¹⁾。田原らは、時間分解ラマン分光測定により、最低励起三重項状態 (T_1) が $n\pi^*$ であるベンゾフェノンの CO 結合は単結合的 (1218 cm^{-1}) で、 $\pi\pi^*$ である 4-フェニルベンゾフェノンの CO 結合は二重結合性 (1522 cm^{-1}) を保っていると報告しており、芳香族カルボニル化合物の最低励起状態の特定に CO 伸縮振動数の値が有効な指標であることを示している²⁾。

本研究では、芳香族カルボニル化合物として、図1に示すフルオレノン (FL) を対象とし、時間分解赤外分光法ならびに分子軌道法計算を用いて、励起状態の構造について検討したので報告する。

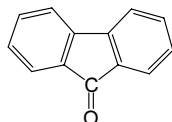


図1 フルオレノンの化学構造

2 実験

FL のアセトニトリル- d_3 溶液を、ダイオードレーザー励起 Nd: YLF レーザ (Continuum, HPO-1000) の4倍波 [266 nm, 半値幅: $\sim 10\text{ ns}$, パワー: $70\text{ }\mu\text{J/pulse}$, 繰り返し: 600 Hz] で光励起し、ナノ秒時間分解赤外分光装置³⁾により過渡赤外スペクトルを測定した。得られたスペクトルから、特異値分解解析⁴⁾を用いて励起状態のスペクトルを得た。

3 結果および考察

表1に、時間分解赤外分光測定より得られた FL の基底状態ならびに励起状態におけるカルボニル基 CO の伸縮振動数を示す⁵⁾。基底状態 (S_0) に比べ、励起状態では FL の CO 伸縮振動数は低波数シフトした。これは光励起に伴い、CO 基の電子構造が変化し、CO 結合の結合次数が低下したことを意味するが、いずれも二重結合領域に存在していた。これより、FL のアセトニトリル- d_3 中での最低励起一重項状態 (S_1) と T_1 状態の帰属はいずれも $\pi\pi^*$ 状態であると考えられる。溶媒効果などから極性溶媒中でのフルオレノンの最低励起状態の帰属は、 S_1 , T_1 とも $\pi\pi^*$ であることが報告されている⁶⁾。本時間分解赤外スペクトルで得られた結果は他の測定結果と矛盾しないものであった。

上記の実験結果を検証し、 S_1 , T_1 の構造を議論するため、Gaussian 98⁷⁾で、B3LYP/6-31G(d) (S_0 状態) ならびに CIS/6-31G(d) (S_1 および T_1 状態) レベルの計算を行い、構造最適化、自然ポピュレーション解析、赤外スペクトルの予測をした。図2に $\pi\pi^*$ 励起に関わるフルオレノンの分子軌道を、また、表2に CO 結合の結合次数、ならびに π_{CO} と

表 1 時間分解赤外分光法より得られたフルオレノンの基底状態 (S_0) ならびに励起状態 (S_1 , T_1) の CO 伸縮振動数とその ^{18}O 同位体シフト値。

	S_0	S_1	T_1
波数 / cm^{-1}	1716	1544	1600
^{18}O 同位体シフト値 / cm^{-1}	-28	-8	-20

表 2 CO の結合次数と π_{CO} と π^*_{CO} 軌道に存在する電子のポピュレーションの和の計算結果。

	S_0	$S_1(\pi\pi^*)$	$T_1(\pi\pi^*)$
CO 結合次数	1.77	1.52	1.66
$\pi_{\text{CO}} + \pi^*_{\text{CO}}$	2.00	2.38	2.20

表 3 振動計算より得られた C=O 伸縮振動が主に起因するバンドの波数^{*1} とその ^{18}O 同位体シフト値、ならびに帰属 (PED の値)。

	S_0	$S_1(\pi\pi^*)$	$T_1(\pi\pi^*)$
波数 / cm^{-1}	1751	1604	1682
^{18}O 同位体シフト値 / cm^{-1}	-32	-25	-30
COstr	94	85	93
帰属 / % CCstr	9	16	12
Five Ring def	11	14	11

^{*1} スケール因子 (振動数の実測値に対する計算値の比) は B3LYP 法で求めた基底状態のスペクトルについては 0.97 を、CIS 法で求めた励起状態のスペクトルについては 0.86 を用いた。

π^*_{CO} 軌道に存在する電子のポピュレーションの和を、表 3 に振動計算より求めた CO 伸縮振動が主に起因するバンドの振動数とその帰属 (PED ; potential energy distribution の値) を示す。

表 1 の実験結果より、CO 伸縮振動数は S_1 の方が T_1 に比べて低下の度合いが大きく、 S_1 の方が CO 結合次数が低いことがわかった。図 2 に示すとおり、FL の $\pi\pi^*$ 励起では主に芳香環の結合性の π 軌道から、CO と芳香環の双方に広がった反結合性の π^* 軌道に電子が励起される。CO 結合次数の低下は、励起された電子の、芳香環と CO 基の反結合性軌道の双方への非局在化を示唆する。これは、表 2 に示すように、 S_1 の方が T_1 に比べて π_{CO} と π^*_{CO} 軌道に存在する電子のポピュレーションの和が大きく、励起された電子が CO の π^* 軌道に存在している割合が大きいことと合致する。この S_1 でのより高い非局在化は ^{18}O による CO 伸縮振動数の同位体シフト量にも影響を与えており、 S_0 や T_1 に比べて S_1 では同位体シフト量が小さい結果となった。これは、 S_1 では非局在化の度合いが強く、CO 伸縮振動と芳香環の伸縮振動モードなど他の振動モードとのミキシングが起こっていることに因ると考えられ、表 3 に示した振動計算結果もこれを支持するものであった。

4 まとめ

芳香族カルボニル化合物 FL について、時間分解赤外分光法ならびに分子軌道法計算を用いて、励起状態の構造を

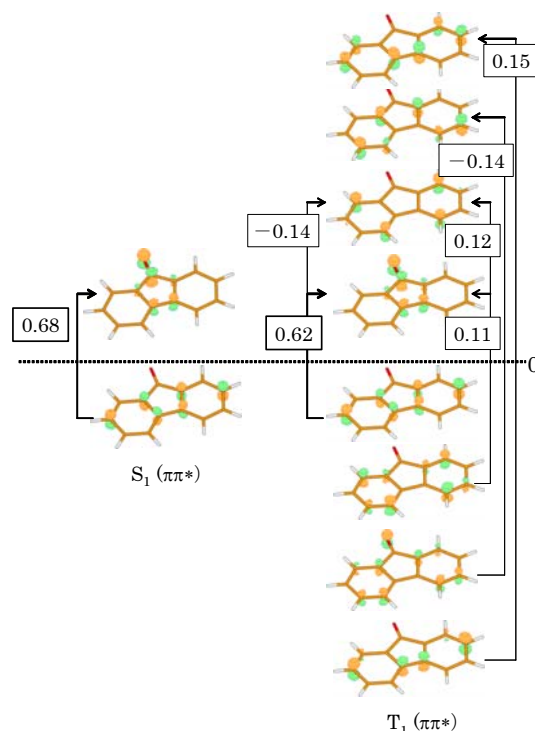


図 2 フルオレノンの $\pi\pi^*$ 励起に関わる分子軌道^{*3} (□内: それぞれの励起に対する波動関数の係数)
^{*3} 分子軌道の可視化には molden[®] を用いた。

明らかにした。冒頭でも述べたが、励起状態、特に T_1 の構造によりカルボニル化合物の光化学反応性は大きく変化する。2-ブチルアミンによる光還元反応の収率は、ベンゾフェノンではほぼ 1 であるのに対して、FL では約 0.04 と極めて反応性が低い⁹⁾。FL (1600 cm^{-1}) とベンゾフェノン (1218 cm^{-1}) の T_1 における CO 伸縮振動数の差は光化学的反応性と T_1 の性質の違いを反映したものと言え、時間分解振動分光法を用いて分子構造を解析することは分子の光反応性などの物性を議論する上で大変有用な手法といえる。

文献

- 1) H. Hamaguchi ; Vibrational Spectra and Structure, **16**, 227 (1987).
- 2) T. Tahara et. al ; J. Phys. Chem. , **94**, 171 (1990).
- 3) M. Hashimoto et. al ; Handbook of Vibrational Spectroscopy, John Wiley and Sons, Chichester, UK, 2002.
- 4) T. Yuzawa et. al ; J. Mol. Struct., **352/353**, 489 (1995).
- 5) S. Tanaka et. al ; Chem. Phys. Lett., **381**, 385(2003).
- 6) T. Kobayashi et. al ; Chem. Phys. Lett. **43**, 429 (1976).
- 7) M. J. Fisch et. al ; Gaussian98, Revision A.7 (1998) Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA.
- 8) G.Schaftenaar et. al ; J. Comput.-Aided Mol. Design, **14**, 123 (2000).
- 9) P.J. Wagner et. al ; J. Am. Chem. Soc., **107**, 7093 (1985).

合成高分子のマトリクス支援レーザー脱離イオン化法— 飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS) 法による分析 (I)

化学技術部 化学材料チーム
企画部 企画調整室

村 上 小枝子
青 木 信 義

マトリクス支援レーザー脱離イオン化法—飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS) は、主にタンパク質、ペプチドなど生体関連物質の一次構造解析などで利用が進んでいる。当センターには 2005 年に設置され、生体関連物質の分析のほか、合成高分子の構造解析や分子量測定に関する依頼試験などに利用されている。本稿では、工業製品の評価に対する MALDI-TOF MS 分析の有効性について検討するため、ゲル浸透クロマトグラフの検量線作成に用いられる種々の分子量の標準ポリスチレンやフッ素オイル、接着剤などの測定を行った結果について報告する。

キーワード：MALDI-TOF MS, 合成高分子, 構造解析

1 はじめに

マトリクス支援レーザー脱離イオン化法—飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS) は、測定が高感度で、分子量数十万のタンパク質などについても、分子量や分子構造を高精度に解析することが可能であることから、主にタンパク質、ペプチドなど生体関連物質の一次構造解析などを中心に利用が進んでいる。MALDI 法は、マトリクスとそれによって分散された試料分子の微細な混合結晶の表面にレーザー光をパルス照射することで、試料分子をほとんど分解することなくソフトにイオン化する方法で、例えばペプチドには α -シアノ-4-ヒドロキシ桂皮酸、タンパク質にはシナピン酸や 2,5-ジヒドロキシ安息香酸 (DHB) などがマトリクスとして使用される¹⁾。

合成高分子の多くは一般に生体高分子よりもイオン化しにくい、測定対象ごとにマトリクスやイオン化助剤が様々な工夫され、応用範囲が広がっている^{2,3)}。

合成高分子の分子量測定によく用いられるゲル浸透クロマトグラフ (GPC) では、溶離液と試料の相互作用の影響を受けることや、測定結果として得られる分子量は分析対象試料とは異なる標準試料の分子量に換算した値であること、測定に数十分要することなどが課題である。MALDI-TOF MS では、先に述べたように各試料に適したマトリクスが必要であるが、測定で得られる分子量は換算分子量ではなく絶対分子量であり、測定は数分程度の短時間で終了し、測定データの分解能も非常に高いなどの利点がある。

当センターには 2005 年に設置され、生体関連物質の分析のほか、合成高分子の構造解析や分子量測定に関する依頼試験などに利用されている。

本稿では、GPC 測定用標準ポリスチレンおよびフッ素

オイルや接着剤などの合成高分子の測定について述べる。

2 実験

2.1 装置

MALDI-TOF MS には AutoFlex II (ブルカーダルトニクス社製、窒素レーザー (337 nm) 使用) を用いた。測定はいずれもリフレクターモード、ポジティブイオンモードで行った。測定用標準試料には、peptide calibration standard あるいは protein calibration standard I (ブルカーダルトニクス社製) を使用した。

2.2 材料

標準ポリスチレンは重量平均分子量 (M_w) 1110, 4000, 9000, 19000 および 50000 を用いた。その他測定試料としてフッ素オイルと市販瞬間接着剤を用いた。

3 結果と考察

3.1 標準ポリスチレン (PSt) の測定

測定結果を図 1-1~4 に示した。マトリクスにはジスラノール、イオン化助剤にはトリフルオロ酢酸ナトリウム (NaTFA) を用いた²⁾。このとき試料分子は Na イオン付加体として検出される。スチレン単位の質量数である 104m/z の間隔でマスピークが観測され、試料は末端にブチル基付加したポリマー (●) と付加していないポリマー (▲) の混合物であることが確認できた。5 試料のうち M_w 1110~19000 までは測定可能であったが、 M_w 50000 の試料は検出されなかった。5 試料を同重量濃度ずつ混合した系でも 1120~19000 は同時測定可能であった。

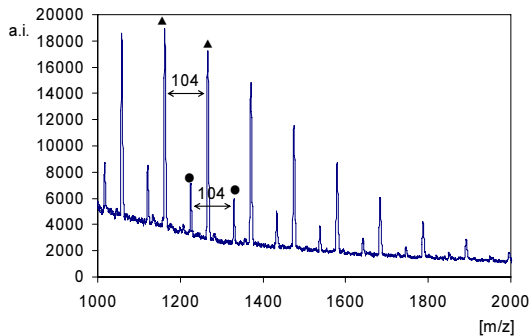


図 1-1 標準 PSSt (M_w 1110) の MS スペクトル

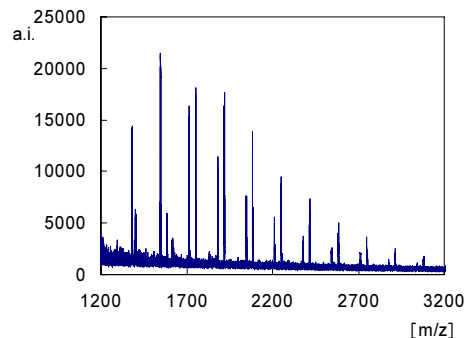


図 2 フッ素オイルの MALDI-TOF MS スペクトル

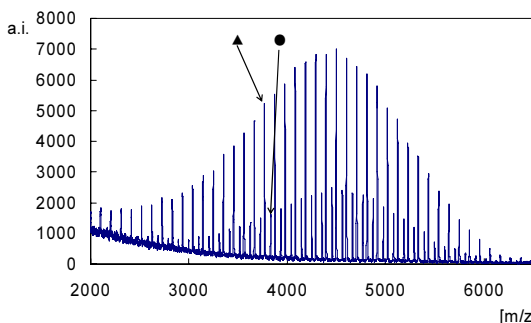


図 1-2 標準 PSSt (M_w 4000) の MS スペクトル

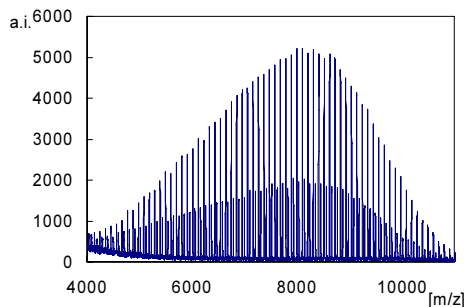


図 1-3 標準 PSSt (M_w 9000) の MS スペクトル

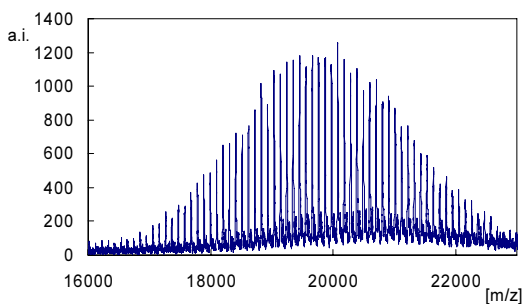


図 1-4 標準 PSSt (M_w 19000) の MS スペクトル

3. 2 その他の合成高分子の測定

フッ素オイルの測定結果を図 2 に示した。マトリクスにはペンタフルオロ桂皮酸、イオン化助剤には硝酸銀を用いた³⁾。各質量数を持つ試料分子に銀イオンの 2 種の同位体 ($m/z = 106.9$ (存在比 51.8%) 及び 108.90 (存在比 48.2%)) が付加し、これらは 2 m/z 間隔の 2 本のマスピークとして観測された。

図 3 に瞬間接着剤の測定結果を示した。マトリクスには DHB、イオン化助剤には NaTFA を用いた。125 m/z の間隔でマスピークが観測され、分子量解析からシアノアクリレートエチルエステルのオリゴマーであると推定できた。

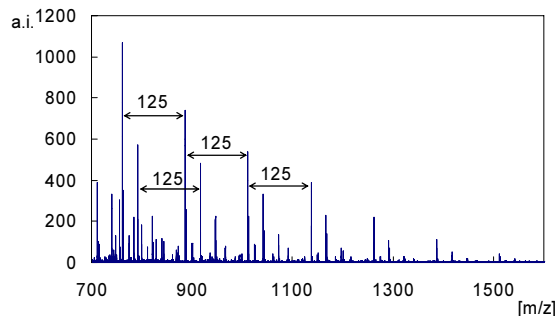


図 3 瞬間接着剤の MALDI-TOF MS スペクトル

4 まとめ

MALDI-TOF MS によるポリスチレンやフッ素オイル、接着剤など合成高分子の構造解析について述べた。他にこれまでポリエステル、ポリカーボネート、未硬化のフェノール樹脂等について測定を行った。各ポリマーの性質により測定手法に工夫が必要であり、高分子量 (標準 PSSt では M_w 50000 以上) になると測定が困難であった。今後さらに測定事例を重ねて、研究支援や材料分析などに活用していきたいと考えている。

文献

- 1) 原田健一, 田口良, 橋本豊著; “生命科学のための最新マスペクトロメトリー”, 講談社, p.17~23 (2002).
- 2) 小林恒夫, 仲村仁浩, 打矢祐己, 吉田聡; DIC Technical Review, 8, 13-18 (2002).
- 3) A.Marie, S.Alives, F.Fournier, and J.C.Tabet ; *Analytical Chemistry*, 75, 1294-1299 (2003) .

シクロオレフィンポリマーの耐侯性

化学技術部 高分子物性チーム 羽田孔明

光学特性に優れた透明プラスチックである非晶質シクロオレフィンポリマー(COP)の紫外線劣化を評価するために、COPの射出成形を行い、得られた平板試験片の促進耐侯性試験を行った。色差測定および透過率測定を行った結果、促進耐侯性試験の試験時間の増加にともない、COPの黄変度が増加し、透過率が減少することが示された。

キーワード：非晶質シクロオレフィンポリマー、促進耐侯性試験

1 はじめに

非晶質シクロオレフィンポリマー(COP)は、既存の透明プラスチックであるポリカーボネート(PC)およびポリメタクリル酸メチル(PMMA)と比較して高透明性、低比重、低吸水性、高耐熱性、低複屈折等の特徴をもつため、液晶ディスプレイの導光板、光ディスク、光学レンズ等の光学用プラスチックとして用いられている。しかし、プラスチック材料であるため、紫外線による光学特性の劣化を避ける事ができない。本研究では、COPの促進耐侯性試験を行い、試験時間にともなう光学特性の変化について評価を行った。

2 実験

厚さ 0.6mm の平板試験片用金型を用いて COP (日本ゼオン製 ZEONOR 1420R) の射出成形を行い、試験片を作製した。促進耐侯性試験機 (スガ試験機製 WEL-75XS-LHP-B・Ec) を用いて、得られた平板試験片の促進耐侯性試験を 100, 200 および 300 時間行った。試験時間にともなう COP の光学特性を評価するため、分光測色計 (ミノルタ製 CM-1000) および自記分光光度計 (島津製作所製 UV-3100PC) を用いて、色差測定および透過率測定を行った。

3 結果と考察

表 1 に促進耐侯性試験を行った平板試験片の色差測定結果を示す。試験時間の増加にともない、明度(L*)が徐々に減少し、色度については a*はマイナス方向、b*がプラス方向に変化した。b*のプラス方向の変化は黄方向への変化を表している。促進耐侯性試験を行う前の試験片を基準として色差(ΔE^*ab)および黄変度(ΔYI)の算出を行った。色差は試験時間の増加により加速度的に変化していることが示された。また、黄変度は試験時間 300 時間の試験片で 11.2 であり、色差と同様に試験時間の増加により大き

く変化することが示された。

促進耐侯性試験にともなう平板試験片の透過率変化を図 1 に示す。試験時間 100 時間の試験片は 270nm 付近に吸収のピークが示されたが、これは紫外線吸収剤によるものと思われる。紫外線吸収剤がなければ、230nm 付近まで透過することが予想される。試験時間の増加により低波長側 (400nm 以下) の透過率が大きく減少し、試験時間 300 時間の試験片では 280nm 以下の領域で透過率がゼロになることが示された。今後は、紫外線劣化による COP の構造変化の機構の解析を進めていく。

表 1 促進耐侯性試験時間に対する色差測定結果

試験時間	L*	a*	b*	ΔE^*ab	ΔYI
0 時間	96.5	-0.1	0.7	—	—
100 時間	96.4	-0.3	1.2	0.5	0.7
200 時間	95.9	-1.0	3.6	3.1	4.5
300 時間	95.2	-2.2	8.1	7.8	11.2

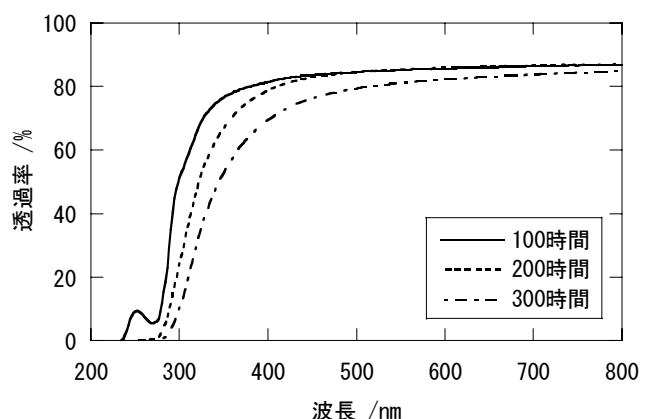


図 1 促進耐侯性試験時間に対する透過率変化

大腸菌による組換えヒスタミンオキシダーゼの発現

化学技術部 生物工学チーム 廣井 哲也
資源・生活技術部 環境安全チーム 天谷 努

ヒスタミン中毒の原因物質であるヒスタミンを簡便かつ迅速にモニタリングするための酵素センサー構築を目的として、大腸菌による組換えヒスタミンオキシダーゼ発現系の構築を行なった。発現ベクターとして pCold I を用いた系で組換えヒスタミンオキシダーゼを発現した場合に野生株と比較して約 260 倍の活性効率が得られた。

キーワード：ヒスタミンオキシダーゼ、ヒスタミンセンサー、大腸菌、*Arthrobacter crystallopoietes* KAIT-B-007

1 はじめに

ヒスタミン中毒はヒスチジンの脱炭酸で生じる有害なヒスタミンにより引き起こされる食中毒である。食後すぐに顔面紅潮、頭痛、吐き気等の症状を示し、比較的軽症であるが、他の既往症と重なると重症になることもある。ヒスタミンの測定は蛍光定量法¹⁾や高速液体クロマトグラフィ(HPLC)法²⁾等で行われているが、従来法では試料処理や分析に時間を要する等、リアルタイムにモニタリングするための最適な検査方法とはいえない。

本研究では、ヒスタミンを簡便かつ迅速にモニタリングする方法としてヒスタミンオキシダーゼ(HOD)³⁾を利用した酵素センサーの構築を目的として、大腸菌による組換えHODの発現系の構築を行なった。

2 方法

2. 1 供試菌株・ゲノムDNAの調製

菌は神奈川県立松本大学松本教授より分譲された *A. crystallopoietes* KAIT-B-007 を用いた。供試菌を *Arthrobacter* 属細菌増殖培地 (0.03% ペプトン、0.2% K_2HPO_4 、0.1% KH_2PO_4 、0.2% NaCl、0.05% イーストエキストラクト、10 μ M $CuSO_4$ 、0.05% $MgSO_4$) で培養後、遠心分離により菌体を回収し DNeasy Tissue Kit (キアゲン社製) を用いてゲノムDNAを調製した。

2. 2 HOD 遺伝子のクローニングと発現ベクターの構築

大腸菌による組換えタンパク質発現ベクターとして、異なるプロモーターを持つ 3 種のベクター pET101、pTrcHisA、pCold I を用いた (図 1)。HOD 全長遺伝子配列情報 (GeneBank Accession No. AB240436) に基づき、プライマーを作成し、PCR 法により遺伝子全長を増幅した。組換え HOD の発現系は、作製した HOD 発現ベクターで大腸菌株 BL21star(DE3) を形質転換して作製した。

2. 3 組換え HOD の発現と HOD 活性

形質転換した大腸菌を培養後、pET101-HOD 発現系及

び pTrcHisA-HOD 発現系では、IPTG を添加して組換え HOD を誘導した。また pCold I-HOD 発現系では、15°C で 30 分間冷却し、IPTG を添加後 15°C でさらに培養を行い組換え HOD を誘導した。HOD は銅イオンを補欠金属として含むため、培地には必要に応じ $CuSO_4$ を添加した。HOD 活性は反応液 (5U/ml ペルオキシダーゼ、1.5mM 4-アミノアンチピリン、1mM DAOS、0.05% トリトン X-100、1mM ヒスタミン) 1ml に試験液 0.1ml を添加し、37°C で 5 分間反応後、停止液 (0.5% SDS) 2ml を加え、波長 600nm の吸光度により測定した。

3 結果

3. 1 組換え HOD の誘導と HOD 活性評価

IPTG 誘導後の大腸菌から調製した可溶画分及び不溶画分の 7.5% ポリアクリルアミドゲル電気泳動結果を図 2 に、HOD 活性の結果を表 1 に示した。

図 2 より pTrcHisA-HOD、pCold I-HOD では、発現された HOD が菌体内の可溶画分として得られた。最も濃いバンドが得られたのは、pCold I-HOD であった。また、pET101-HOD では、菌体内不溶画分に組換え HOD と考えられるバンド (矢印) が得られた。

また、pTrcHisA-HOD、pCold I-HOD の可溶画分の HOD 活性を測定したところ、野生株 (*A. crystallopoietes* KAIT-B-007) と比較して培地一定量当たり、pTrcHisA-HOD で約 100 倍、pCold I-HOD で約 260 倍、活性効率が上がった。pET101-HOD の場合、可溶画分、不溶画分いずれにも HOD 活性は確認されなかった。

4 まとめ

A. crystallopoietes KAIT-B-007 の生産する HOD 遺伝子をプロモーターの異なる 3 種のベクターを用いて大腸菌に組み込み、組換え HOD を発現した。その結果、野生株と比較し 100~260 倍効率が上がり、発現量の最も優れている pCold I-HOD が最適なものと結論した。

文献

- 1) W. F. Staruszk ewicz ; *Journal of Association of Official Analytical Chemists*, 1977 60 1125.
- 2) H. Yanaka, M. Matsumoto ; *Journal of Food*

Hygienics Society of Japan, 1989 30 397.

- 3) Y. Sekiguchi, A. Nishikawa, H. Makita, A. Yamamura, K.i Matusmoto, N. Kiba ; *Analytical Science*, 2001 17 1161.

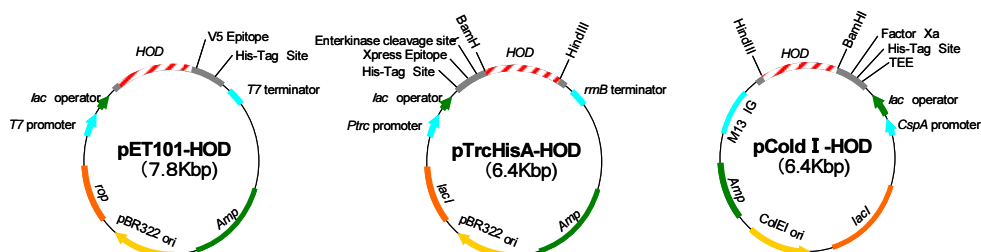


図1 検討した発現ベクター

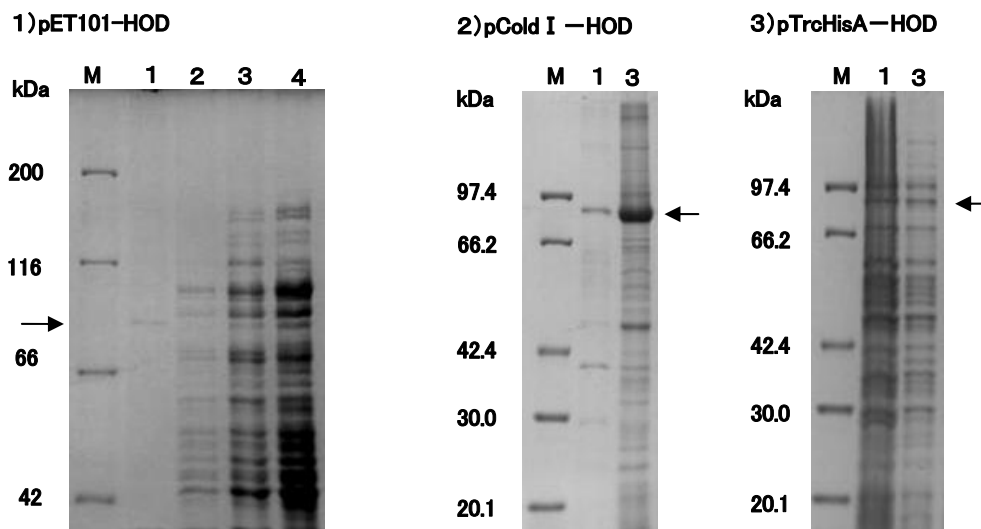


図2 組換え HOD の SDS-電気泳動による検出
M:分子量マーカー、1:不溶画分 (誘導) 2: 不溶画分 (未誘導)
3:可溶画分 (誘導)、4:可溶画分 (未誘導)

表1 組換え HOD の活性

菌株	全活性 (U/ml·Medium)	全タンパク質量 (mg)	比活性 (U/mg)	活性効率*
野生株 (KAIT-B-007)	0.0038	0.020	0.19	1
大腸菌 (pCold I-HOD)	1.00	0.27	3.70	263
大腸菌 (pTrcHisA-HOD)	0.37	0.95	0.39	97

*活性効率：組換え HOD の全活性の野生株に対する効率

亜臨界水によるオカラの可溶化

化学技術部 生物学チーム 廣川 隆彦
廣井 哲也
企画部 企画調整室 青木 信義
化学技術部 化学材料チーム 村上 小枝子

オカラは、タンパク質や繊維質などを豊富に含んでいるのにもかかわらず、ほとんどが廃棄処分されている未活用資源である。本研究では亜臨界水を用いてオカラを処理して機能性物質を産生することを目的とし、機能性食品素材としての有効利用を目指している。亜臨界水の温度、圧力、処理時間の条件を変えたときのオカラの分解挙動および可溶化物の分子量分布について解析を行った。その結果、オカラのタンパク質を効率よく可溶化する亜臨界水処理条件を見出し、また亜臨界水処理で切断されやすい部位がオカラの中に存在する可能性が示唆された。

キーワード：亜臨界水、オカラ、可溶化技術

1 はじめに

豆腐製造過程で排出されるオカラは、そのほとんどが産業廃棄物として焼却等により処分されている。しかし、食品リサイクル法施行などを背景に、オカラの有効利用技術開発の必要性が高まっている。

一方、最近では疲労回復や抗酸化性、ACE 阻害活性などの機能性を持つペプチドが注目されており、健康食品素材として利用されているものも多い。オカラの中にはタンパク質が多く残存しており、我々は機能性ペプチドの原料として使えろと考えられる。しかし、オカラに含まれるタンパク質は水に溶解しにくい状態にあり、そのままでは酵素などで分解してペプチドを産生することは難しい。

そこで本研究では、分解力に優れている亜臨界水を用いてオカラを処理することによるオカラおよびオカラに含まれるタンパク質の可溶化について検討した。

2 実験方法

2.1 亜臨界水処理

亜臨界水処理試験には、図1に示す日本分光株式会社製の連続式超臨界水処理装置を用いた。処理条件は、温度を220、250、280、320、350℃とし、圧力を15、20、25MPa、処理時間を約4、7、13秒とした。試料には大山豆腐株式会社から提供されたオカラ乾燥粉末を用い、あらかじめ超臨界二酸化炭素で脱脂してから試験に使用した。脱脂オカラを純水で3.0%(w/v)に調製したスラリーを用いて亜臨界水処理試験を行った。

2.2 オカラおよびオカラに含まれるタンパク質の分解挙動の解析

亜臨界水処理液を遠心分離し、上清および沈殿物を得た。

亜臨界水処理後の可溶分率(%)および不溶分率(%)を、処理試験に投入したオカラ重量に対する上清および沈殿物の絶対乾燥重量から求めた。可溶分率と不溶分率を100から減じた値をロス分率(%)として算出し、亜臨界水処理によりガス化あるいは低沸点の物質に変換されたものとして扱った。これらの結果を用いて、オカラの亜臨界水処理後の挙動を解析した。

また、上清および沈殿物の乾燥物のタンパク質含有量をCHN 元素分析により定量し、上記と同様にオカラに含まれるタンパク質について可溶分率(%)、不溶分率(%)およびロス分率(%)を求め、亜臨界水処理後の挙動を解析した。

2.3 可溶化物の分子量分布測定

亜臨界水処理液の遠心上清について GPC 測定（カラム：ProteinPak125，検出波長：230nm）を行い、可溶分の分子量分布を解析した。

3 結果と考察

3.1 オカラの分解挙動

処理温度の上昇や処理時間の長大に伴い、不溶分率が減少し、ロス分率が増加した。可溶分率は約50%でほぼ一定であった。圧力の影響は小さかった。その様子を図2で示す。処理温度の上昇や処理時間の長大によりオカラの可溶化が進んでいるが、同時にガス化や低沸点の物質の産生などの反応も進んでいることがわかる。

3.2 オカラに含まれるタンパク質の分解挙動

処理温度の上昇、処理時間の長大により不溶分率が減少し、可溶分率が増加した。圧力の影響は小さかった。その様子の一部を図3で示す。亜臨界水処理条件350℃、20MPa、7秒において可溶分率は70%以上に達し、ロス分率は10%程度であった。オカラの分解挙動とは異なり、

ガス化や低沸点の物質の産生などの反応はあまり起きず、タンパク質の可溶化が進んでいることが分かる。

3. 3 可溶化物の分子量分布

処理温度の上昇、処理時間の長大に伴い、可溶分の低分子化が進む様子が観察された。その様子の一部を図 4 で示す。また、処理液上清では複数のピーク（図中▽で示す）が見られることから、ある決まった分子量の物質が可溶分中に存在することが示唆された。それらのピークは亜臨界水で処理していないオカラの水抽出液では見られなかったことから、亜臨界水処理によって産生した物質に由来していると考えられる。よって、亜臨界水処理で切断されやすい部位がオカラの中に存在し、生成しやすい可溶分が存在すると推察される。

4 まとめ

亜臨界水条件を変えてオカラを処理した時の分解挙動について検討した。その結果、オカラに含まれるタンパク質の 70%以上を可溶化し、かつロス分率が 10%程度に抑えた条件を見出した。今後は、亜臨界水処理でオカラに含まれるタンパク質を分解して得られるペプチドの機能性を評価し、機能性食品素材としての有効利用を目指していく。

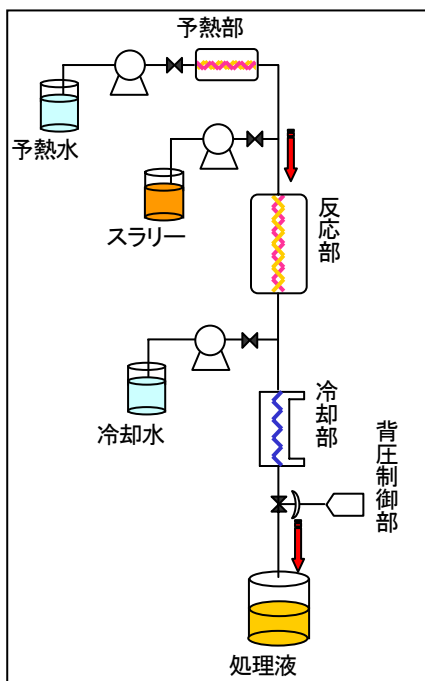


図 1 装置模式図

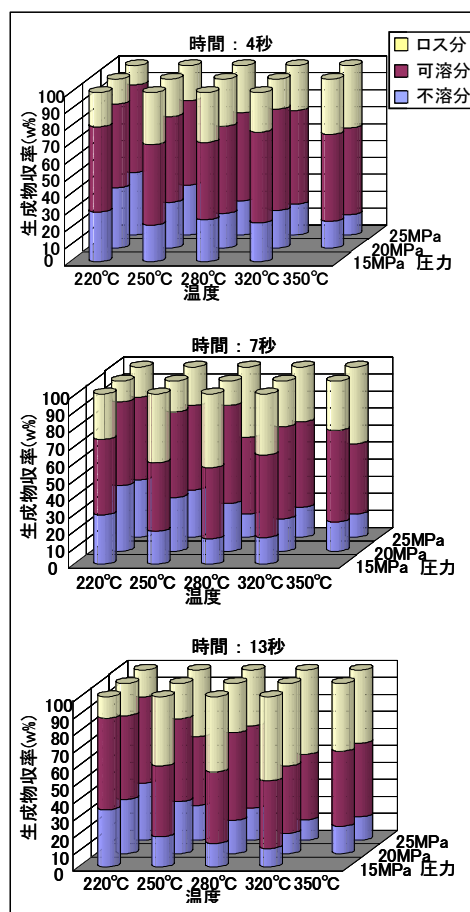


図 2 オカラの分解挙動

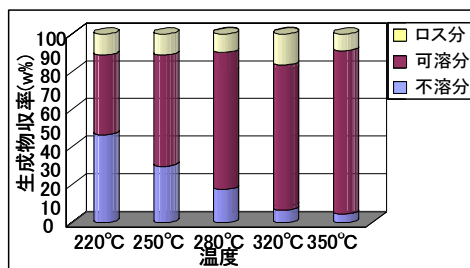


図 3 オカラに含まれるタンパク質の分解挙動 (亜臨界水処理条件 20MPa、7 秒)

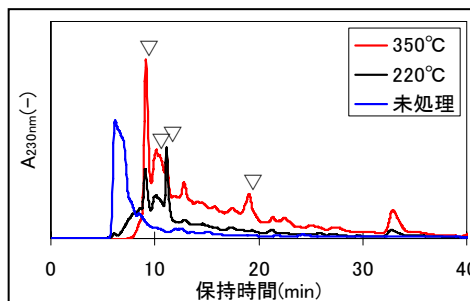


図 4 処理液上清の GPC クロマトグラム (亜臨界水処理条件 25MPa、13 秒)

電解処理廃液中の六価クロム簡易分析法

化学技術部 化学評価チーム 石丸 章

電解処理廃液など、重金属イオンや緩衝イオン、有機物等を含有する試料中の微量六価クロムを定量するため、ジフェニルカルバジド吸光光度法について、前処理と発色操作等を検討した。試験溶液の調整後、速やかに酸と発色液を同時に添加し発色させる標準添加方式の簡易分析操作法を提案する。

キーワード：六価クロム分析、ジフェニルカルバジド法、電解処理、廃液

1 はじめに

ステンレス、合金鋼等の電解研磨処理では、処理液中に六価クロム(Cr(VI))が生じる。その処理剤開発や廃液処理のため、六価クロムの発生や還元処理、残留する微量六価クロムの有無確認、定量を行うことが重要となっている。

六価クロム分析には、一般にジフェニルカルバジド(以下DPCという)吸光光度法が用いられている。また、この分離分析には、イオンクロマトグラフ分析や溶媒抽出分離法はあるが、多量の共存妨害物質からの分離、六価クロムの還元、発色妨害への対応は困難である。

そこで、DPC法について、妨害イオン、有機物等を含有する実試料を対象に、前処理法と発色操作法等を検討した。

2 実験方法とその結果

2.1 対象試料

緩衝イオン、有機物等を多量に含有する電解処理液を対象とした。使用後の処理液には、少量の沈殿物があったが、表1に示すように、100mg/l前後の全クロム、及び鉄、ニッケルが含まれ、そのほとんどは溶解性であった。

なお、処理液には添加色素の着色があるため、前処理、Cr(VI)添加、発色液の各条件で吸収波長プロファイルを確認した。

2.2 前処理操作、共存物質による影響

排水中の六価クロム分析法、日本工業規格 JIS K0400-65-20の妨害金属イオンや還元物質等への対応、処理を参考に、水酸化アルミニウム共沈法による鉄などの妨害イオンの除去や次亜塩素酸等による酸化処理を検討した。

処理液には緩衝イオンや錯化合物を作る物質が含まれるため、共沈法による妨害イオンの除去はできなかった。

JISの還元物質等の除去処理については、Cr(VI)を標準

添加し、液性調整後に遊離塩素で酸化処理した場合と酸化処理しなかった場合で測定した。使用後の処理液では、表2に示すように、ほとんどの場合、分析値は極めて低く、Cr(VI)の還元が速やかであることが予想された。一方、使用前液ではすぐには還元されないことが分かった。

また、処理液へのCr(VI)添加後の経時や酸性状態にすることにより、とくに使用後処理液①、②ではCr(VI)が速やかに還元され、処理液③は酸化処理により、発色時、黄褐色に変化する妨害物質が生じることが確認された。

使用後液では、電解処理で溶解した鉄や発生した亜硝酸等により、Cr(VI)の還元反応等が促進されると予想された。

さらに、中性域でのクロム酸イオンやpH2前後での重クロム酸イオンの直接吸光光度分析においても、同様にCr(VI)の還元が見られた。

2.3 液性及び発色操作による影響

DPC法において、実試料にCr(VI)を添加後、りん酸緩衝液添加一希硫酸液性として発色する操作と希硫酸液性とした後、Cr(VI)を添加し速やかに発色する両操作で測定した。その結果、Cr(VI)添加後、さらに酸添加後の経時により分析値は極めて低くなった。前処理時と同様、共存物質によ

表1. ICP発光分析法による電解処理液中の全クロム、鉄、ニッケルの分析結果

試料	全クロム濃度(mg/l)		鉄濃度(mg/l)		ニッケル濃度(mg/l)	
	使用前	使用后(全量) [ろ液]	使用后(全量) [ろ液]	使用后(全量) [ろ液]	使用后(全量) [ろ液]	使用后(全量) [ろ液]
処理液①	<0.2	84 [76]	315 [288]	36 [32]		
処理液②	<0.2	74 [72]	289 [281]	33 [33]		
処理液③	<0.2	127 [125]	478 [468]	57 [56]		

表2. JIS DPC吸光光度法による添加Cr(VI)の回収

試料	Cr(VI)回収率*(%)	遊離塩素処理	
		遊離塩素処理	遊離塩素処理なし
処理液①	使用前	70	23
	使用后	<5	<2
処理液②	使用前	90	84
	使用后	6	<2
処理液③	使用前	黄褐変(35)	96
	使用后	黄褐変	67
標準液		98	—

* : Cr(VI)添加 40 μg/50ml

るCr(VI)の還元が明らかであったが、酸濃度調整直後の速やかな発色操作では、かなり有意な発色を示したことから、発色操作、条件により確実に測定が可能と考えられた。

そこで、この場合の発色時に使用する酸とその濃度を検討した。りん酸液性で発色不良(表3)であった処理液①では、液性をやや高い硫酸濃度とし、一定時間後の安定した発色で測定することにより良好な結果が得られた。

2. 4 簡易分析法の分析操作

提案法として、液性調整の酸添加と発色液の同時添加による標準添加方式のDPC 吸光度分析法を次に示す。

2. 4. 1 DPC 希硫酸発色液等の調製

DPC 発色液として、1%DPC アセトン溶液 20ml を添加した 0.36M 希硫酸溶液 500ml を調製する。この発色液はその都度調製し一時的には冷保存する。また、DPC 添加のない各々の試料の対照試験液を調製するため、アセトン 4ml を含む 0.36M 希硫酸溶液 100ml を調製する。

2. 4. 2 試料溶液の希釈等前処理

試料溶液を採取し、これにりん酸塩緩衝液(りん酸水素二カリウム(34g→100ml), pH=9.0) を少量添加し(りん酸塩が含まれる試料では省略)、必要により水希釈やろ過(共沈処理を含む)を行う。次に、りん酸溶液(1→10)または3M 水酸化ナトリウム溶液でpH を 7.0~7.2 に調整した後、水で定容とし、これを試験溶液とする。

2. 4. 3 六価クロムの標準添加、発色操作と測定

調製した希釈試験溶液 20ml を 50ml のメスフラスコ(5本)に取る。これに、Cr(VI) 0, 10 μg, 20 μg, 40 μg を含む標準液 5ml を加えた後、速やかに DPC 希硫酸発色液 25ml を加え混合する。各々5~10分放置後に 540nm の吸光度を測定する。並行して残りのメスフラスコ内の希釈試験溶液

表3 DPC 法によるりん酸又は硫酸溶液中のCr(VI)分析結果

試料	Cr(VI)添加量 /50ml	Cr(VI)回収率 (%) [濃度mg/l]	
		0.15M りん酸溶液	0.18M 硫酸溶液
処理液① 4倍希釈液	0	—	[<0.1]
	10 μg	—	52
	20 μg	発色不良	62
	40 μg	—	61
	60 μg	発色不良	67
処理液② 4倍希釈液	0	[<0.1]	[<0.1]
	10 μg	—	58
	20 μg	44	62
	40 μg	—	69
	60 μg	63	72
処理液③ 4倍希釈液	0	[<0.1]	[<0.1]
	10 μg	—	64
	20 μg	68	77
	40 μg	—	86
	60 μg	80	87

20ml に、水 5ml と 0.36M 希硫酸溶液 (アセトン含む) 25ml を加え混合し 5~10 分後、同様にこの対照試験液の吸光度を測定する。発色の酸濃度を約 0.18M の希硫酸溶液とし、必要により吸光波長プロファイルの確認を行う。

以上の簡易分析法により、試料中の Cr(VI)濃度を求める。

3 実試料の分析結果および考察

提案法により、3種類の使用後処理液中の六価クロムを分析したところ、全て定量限界(0.1 μg/ml) 以下であった。

DPC 発色モル吸光度は共存物質の影響があり、標準液のみでの吸光度に比べやや低い値となった。表3に示すように、標準液との吸光度比(回収率)では、添加 Cr(VI)濃度 0.8 μg/ml で 61~86%となった。0.2 μg/ml 以下の低濃度での回収率は低い傾向を示すが、各々の検量線の相関係数 R は 0.99 以上(図1の回収・検量線)で、再現性があり、Cr(VI)の定量分析は十分可能であった。

なお、ここで提案した電解処理中での液採取直後の発色操作ではCr(VI) が検出されている。また、この分析法では、定量精度を確保するため、妨害物質の濃度によっては、分析条件の最適化として、緩衝塩の除去や希釈、妨害成分の低減・抑制、あるいは還元物質、添加色素等への対応処理などが必要である。

4 おわりに

提案する分析法は、電解処理廃液のほか、塗料、樹脂素材など有機物を含む部材からの六価クロム定量法として溶出量分析などにも適用できると考える。また、この方法は、六価クロムの DPC 発色が還元反応と協奏的に起こること、着色試料での発色剤無添加の対照液の調製、測定が必要になるなどの課題がある。

現在、六価クロムの還元抑制としての共存物質の還元力低減や除去、DPC 発色の適正化等の検討を行っている。

なお、この研究は、株式会社タイホーコーザイからの受託研究において実施したものである。

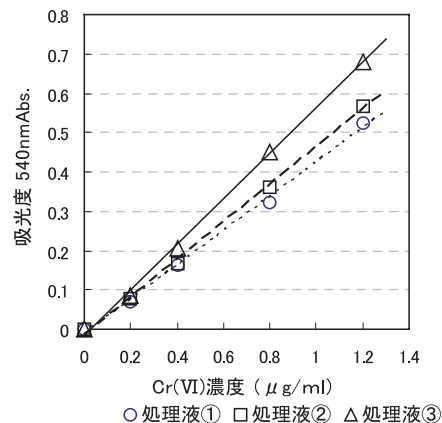


図1 簡易分析法による Cr(VI)の添加、検量線

コイン型マイクロ燃料電池の開発

資源・生活技術部 環境エネルギーチーム 国松昌幸
伊藤 健

携帯電話など小型機器用の燃料電池の開発には、電池の小型化や利便性の点からメタノールを直接燃料とするダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)が有望である。本研究では、コイン型DMFCを製作してその出力特性を把握すると共に、既存のリチウム電池と比較することでその実用性を評価した。

キーワード：燃料電池，マイクロ化

1 はじめに

携帯機器の高機能・高性能化にともなう消費電力の増加に対して、使用される電池の高容量化が求められている。しかしながら、Liイオン電池に代表される現在の二次電池は、理論的な容量の限界が近づいており、大幅な高容量化は期待できない段階に達している。

メタノール燃料電池は、メタノールの持つ高いエネルギー密度からLiイオン電池の5倍以上のエネルギー容量が得られる可能性があり、次世代電池として期待され実用化を目指して開発が進められている。携帯電話など小型機器用の燃料電池としては、電池の小型化や利便性の点から、メタノールを直接燃料とするダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)¹⁾²⁾が有望である。そして、燃料ポンプや吸気ファンなどの補機を使用しないパッシブ型が主流になると考えられる。このパッシブ型DMFCは、シンプルな構造にでき、エネルギー密度を高くできる半面、出力が低くなることが問題となる。

本研究では、コイン型DMFCを製作して電極の触媒量の調整や空気供給の改善などにより出力向上を図り、既存のリチウム電池と比較することでその実用性を評価した。

2 作 製

燃料電池のMEA(膜電極接合体)の作製は以下の手順で行った。燃料極触媒として白金ルテニウムブラック触媒(HiSPEC™ 6000, Johnson Matthey製)に5 wt%ナフィオン溶液(和光純薬製)を混合してペースト状にし、撥水処理を施したカーボンペーパー(TGP-H-090, 東レ製)上にアプリケーションナーを用いて均一に塗布した。乾燥後、135℃、1分の条件でホットプレスを行い、秤量してから再び触媒ペーストを塗布し、所定の塗布量に達するまで繰り返して燃料極を作製した。空気極触媒には白金ブラック触媒(HiSPEC™ 1000, Johnson Matthey製)と5 wt%ナフィオン溶液を混合して、同様の工程で空気極を作製した。

次に電解質膜(Nafion® 117, デュポン製)の片側に燃料極、もう一方側に空気極を配置して、135℃、1分の条件でホットプレスにより接合してMEAを作製した。このMEAをスペーサーのためのチタンメッシュと共に、予め空気孔およびメタノール供給口を加工したコイン型ケース(CR2025)に組み込み、かしめ装置で封入した。図1にコイン型DMFCの模式図、図2に組み立てたコイン型DMFCの外観写真を示す。

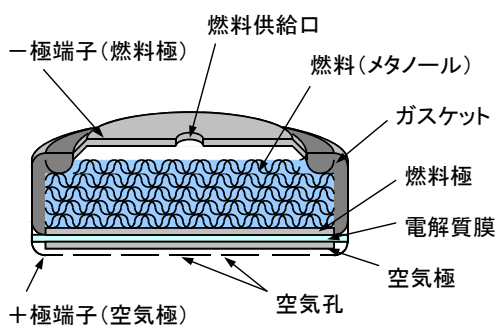


図1 コイン型DMFCの模式図

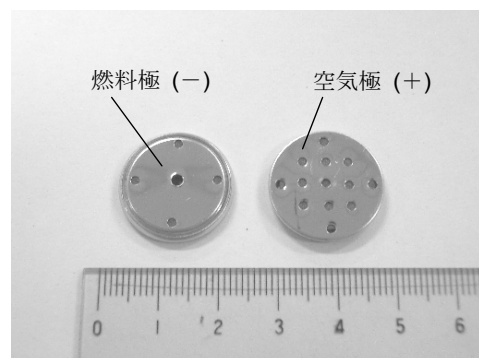


図2 コイン型DMFCの外観写真

3 結果および考察

室温で作動させるDMFCの場合は、PEFCと比較して5～10倍の触媒量が必要であり、出力性能への影響が大きいため、触媒量の検討を行った。燃料極および空気極の触媒量をそれぞれ増加させて出力密度への影響を調べた結果、両極とも触媒量を増加させることで出力密度が増加し、特に空気極の触媒量を増加させたほうが出力への効果が高いことが分かった。さらに触媒量を増加させることで、更なる出力密度の向上が見込まれるが、高価な貴金属触媒を過剰に用いることはコストの増加につながるため、現実的ではないと言える。今後、触媒の各電極への分配量を検討して、10 mg/cm²以下の触媒量で性能向上を検討する。

空気ブロワやファンなどを使わずに、自然拡散による空気の供給を行わせるパッシブ型の燃料電池では、空気孔の形状や面積などが空気の供給性および生成水の排出性を左右するため、電池の出力性能に大きく影響する。図3および表1に、コイン型DMFCの空気孔形状が出力性能に及ぼす影響を調べた結果を示す。空気孔数を2倍、4倍と増加すると、出力密度は15%、32%と大きく増加した。空気孔数を4倍にしたものは、開口率が43%に達しており、現状の構造では空気孔をこれ以上増加することはできないが、形状を工夫することで開口率の増加させることができれば、更なるコイン型DMFCの出力向上が期待できる。

これまでに検討した、触媒量、空気孔を考慮して、コイン型DMFCの出力密度の向上を図った。表2に作製したコイン型DMFCの仕様を示す。そして、作製したコイン型DMFCと同サイズのリチウムイオン電池の出力性能を比較した(図4)。出力特性のグラフからリチウムイオン電池は、起電力が3Vと高く出力密度も高いことが分かる。しかし、電流密度を増加したときの電圧降下が大きく、また反応物の拡散限界によるものと考えられる電流限界が表れて、15 mA/cm²以上の電流密度を得ることはできなかった。一方、コイン型DMFCの起電力は0.8Vと低いものの、リチウムイオン電池より電圧降下が小さく、100 mA/cm²の大きな電流密度が得られた。その結果、コイン型DMFCは、リチウムイオン電池と同程度の出力密度が得られた。リチウムイオン電池は、原理的に高い起電力を有しているが、電池の内部抵抗が大きいことから、高い電流密度は得られないことが分かった。一方DMFCは、起電力が低いものの電池の内部抵抗はリチウムイオン電池よりも小さく、出力密度およびエネルギー効率の点からも有利になることが期待できる。

文献

- 1) 梅田, 内田 ; *Electrochemistry*, **70**, 552-556 (2002).
- 2) 安田 ; *Electrochemistry*, **70**, 630-634 (2002).

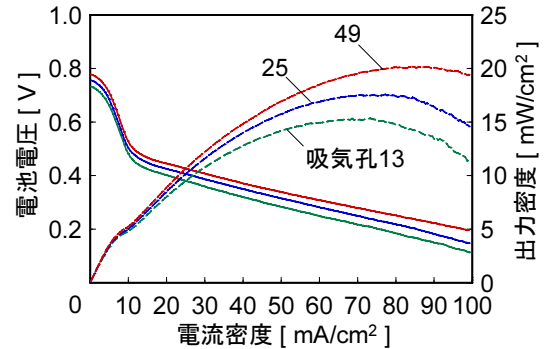


図3 コイン型DMFCの空気孔形状の影響

表1 空気孔の形状と出力性能

吸気孔形状			
吸気孔数	13	25	49
開口率	11.4 %	22.0 %	43.1 %
出力密度比	100 %	115 %	132 %

表2 コイン型DMFCの仕様

大きさ	φ20 mm, t: 2 mm
重量	2 g
燃料	5 wt% CH ₃ OH: 0.15 ml
エネルギー密度	67 Wh/L (理論値)
電極面積	2 cm ²
燃料極触媒	PtRu black: 5.4 mg/cm ²
空気極触媒	Pt black: 5.5 mg/cm ²
電解質膜	Nafion [®] 117

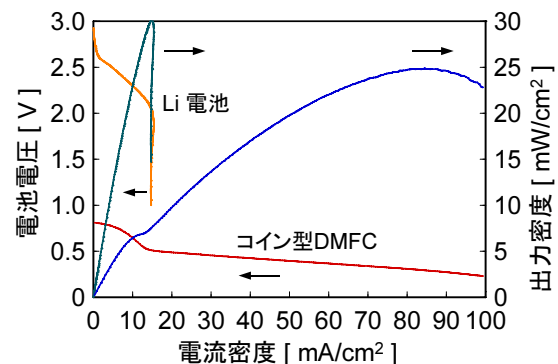


図4 コイン型DMFCとLiイオン電池の出力性能の比較

レーザー彫刻機による木製品の開発

工芸技術所 デザイン技術チーム 渡辺大晃

平成9年度に先代レーザー彫刻機が導入され、平成18年度に出力が2倍の機種に更新された。ここでは、今までに行った研究と技術支援事例を述べる。

キーワード：レーザー、彫刻、切断、小木工、木製品、印鑑、スタンプ、看板

1 はじめに

小田原・箱根地方には様々な木製品製造業があり、寄木細工、漆器、木象嵌、玩具、小箱、観光土産品、室内用品、など多彩である。レーザー彫刻機を導入した当時の産地内企業は、レーザー加工は他県に出していた。現在では、関連する企業の4社が導入している。木製品加工以外では、サイン・ディスプレイ業界、プラスチックなどの樹脂加工、衣料繊維加工、建築模型、ギフト商品の名入れなど色々な分野に盛んに使用されている。これは、このクラスのレーザー彫刻機の小型化や機種が豊富になり、汎用性のあるパソコンでの操作性に優れているためである。

2 試作

2.1 茶托

通称アサガオという形状の茶托で小田原漆器の中でも数多く生産されている。材料はケヤキであるが、今回は直径115mmのセン材をろくろ加工したものを使用した。

ろくろ加工では不可能な千筋風加飾、幾何学模様や手描き風など、パソコンを使い図案をデザインした。



写真1 茶托

また、変形した形状を切断するには、従来、糸のこミンカルータマシンで行うが、レーザーでは短時間で済む。課題はケヤキ材は、脂分が多く硬いので、切断はより出力が必要で、燃焼の汚れと切断面の荒さが目だった。

2.2 指物

従来の指物技術や糸のこによる引き抜き技術など手加工や木工機械を使わずに、レーザーの切断加工と彫刻加工だけで箱を製作した。

指物の世界で言う継手と仕口が高い精度で正確に行える事が確認できた。パソコンの画面上の作図により直接加工でき、後は接着し組み立てるだけである。緩くか堅く嵌めるか0.1mm単位の作図により自在で、材料取りも無駄のない取り方ができる。これも、切断面の汚れが目立つ。



写真2 指物

2.3 漆塗り試作板

鎌倉彫の高低差のある彫刻を試みたもので鎌倉彫の伝統的な漆塗りを施した。白黒のグラデーションの作図により製作したが、木材は、燃焼の汚れと炭化により、塗りつぶす物しか利用できないと思われる。

魚(アユ)の板は黒の漆を塗り固め、線とグラデーションの作画により、極めて浅く彫刻をして凹部に金粉を施した。

携帯ストラップとキーホルダーは、産地内で観光土産として大量に製造されている品種である。高付加価値を出すために摺漆が効果的な木材を選び、彫刻をして凹部に金粉や朱漆を施した。



写真3 漆塗り試作板

2. 4 組子2種

受託研究で行ったもので、5個組は、顔の表情を変化させたもので目はプラスチック。3個組は、松竹梅の文字を切断し抜いたもの。



写真4 組子2種

3 技術支援事例

3. 1 ギア玩具

学習玩具を長年製造している企業からの相談から発生したものである。450×300mmのMDF(中質繊維板)を2枚使用してレーザーで切断し製作した。ギアの作図は当所に専用ソフトがあり容易に作業できる。



図1 ギア玩具

3. 2 打出の小槌と木の竹とんぼ

相談から発生したもので、小槌は組子の七福神の最後を開けると中に入っている金色に塗装した物である。7mmの角材の3面を途中まで切断して製作した。竹とんぼの軸の製作は小槌と同じく角材の対面を切断した。



写真5 打出の小槌と木の竹とんぼ

3. 3 木象嵌

研究から発生したもので、ツキ板をレーザーで切断し、貼り合せたり埋め込んだ商品は国内外にあるが、産地内には寄木細工や木象嵌に見られる塊で製作し薄くスライスする伝統の技術があり、それを試みた。結果は伝統の糸のこみシンで製作する微細な表現はできないが、鋭角な図形を除けば製作できるが、切断面の汚れと炭化により、接着が弱くなる。



写真6 木象嵌

4 まとめ

木材をレーザーで彫刻すると、同じ種類の木材でも、産した土地や、心材、辺材、夏目、冬目、杢、導管、堅さなどにより仕上がりの差が大きい。切断の場合は、厚くなるほど炭化し、燃焼の汚れも増え利用するのに限度がある。

当所のレーザー彫刻機は汎用性が高く、市販のグラフィックソフト(イラストレーター)で出力できるので、色々な分野に応用できる。

NC ルータによる自然な模様の加工

工芸技術所 加工技術チーム 横田 知宏

本研究では、職人による手加工のような微妙な不揃いの模様をパソコン上で簡単に描くことができ、NC ルータ用のデータ作成が可能なツールを開発した。ツールはできるだけ簡単な操作で使えるようにするため、機能を限定し、ほとんどマウス操作で扱えるものとした。開発したツールを用いて NC データを作成し、そのデータを利用して試作加工を行った。

キーワード：NC ルータ、プログラミング

1 はじめに

手加工を中心とする工芸品においても、機械加工を導入することで省力化やコストダウンに努め、独自の特徴ある製品開発を行う必要性が生じている。しかし、NC ルータで不揃いな模様を作り出し手加工のような自然な風合いを再現することは、専門的な知識を必要とし、容易ではない。そこで本研究では、職人による手加工のような微妙な不揃いの模様をパソコン上で簡単に描くことができ、NC ルータ用のデータ作成が可能なツールの開発を目的とし、NC データ作成の簡易化や省力化を検討した。

2 ツールの開発

2.1 計測

はじめに鎌倉彫の刀痕模様を三次元計測し、直線のゆらぎ具合について調査を行った。その結果、直線の刀痕模様は横方向に 0.6mm 程度、深さ方向に 0.2mm 程度揺らいでいることが分かった。この結果をもとにデータ作成ツールの開発を行った。

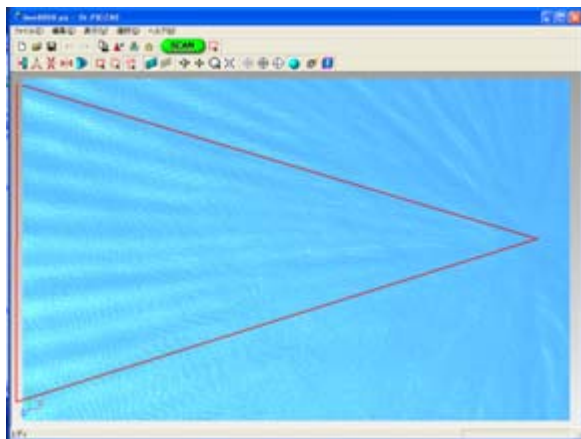


図1 三次元計測した刀痕模様の様子

2.2 ツールの概要

まず NC ルータでの不揃いな模様の加工方法について検討を行った。使用するルータビットは先の丸いボールエンドとし、直線に対して横方向と上下方向に不規則な揺れを持たせながら加工を行うこととした。不規則なデータを出力するために、ツール内で下記の式を用いて揺れ幅の計算を行った。

$x(t) < 0.5$ のとき

$$x(t+1) = x(t) + 2 \times x(t)^2$$

$x(t) \geq 0.5$ のとき

$$x(t+1) = x(t) - 2 \times (1 - x(t))^2$$

容易に利用できるツールとするためにツールの主目的を、不揃いな模様をNCルータで加工するためのデータを出力することのみとし、機能としては、

1. 模様、加工面積、仕様刃物の設定
2. 加工したときの模様の画面表示
3. NCデータの出力

の3点に絞った。また、操作性を良くするために加工面積の設定以外はマウスのみで操作できるようにした。

図2に開発したデータ作成ツールを示す。画面上には放射模様を表示させている。今回のツールでは以下の4種類の模様を加工することができるようにした。

1. 直線（縦）
2. 直線（横）
3. 格子模様
4. 放射状模様

また、使用するルータビットは $\phi 10\text{mm}$ 、 $\phi 20\text{mm}$ 、 $\phi 30\text{mm}$ の3種類とし、模様とルータビットをそれぞれ図3に示すダイアログ画面のラジオボタンで選択するようにした。

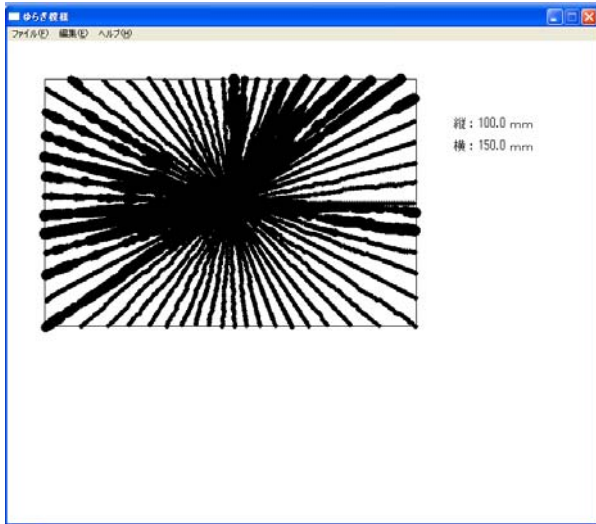


図2 作成したツールの画面



図3 設定ダイアログ画面

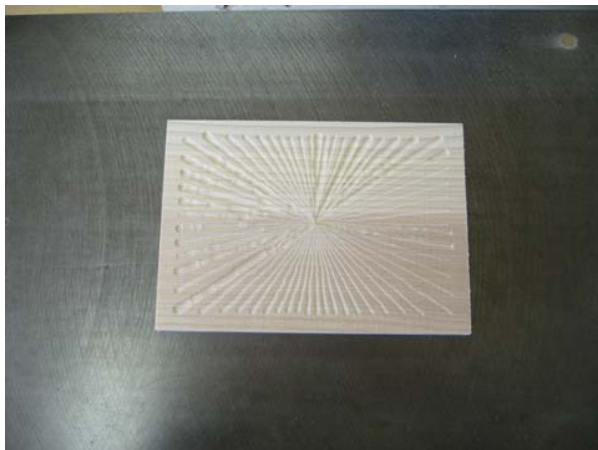


写真1 試作加工

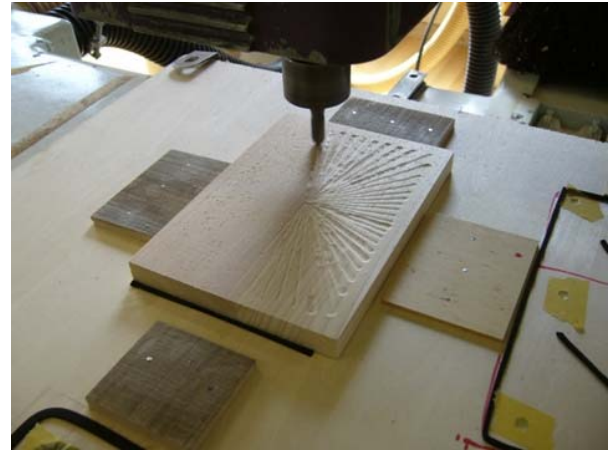


写真2 加工の様子

3 試作加工

開発したツールを用い、それぞれの模様について試作加工を行った（写真1、写真2）。材料の大きさは100mm×150mm、ルータビットはφ20mmのものを使用した。試作加工の結果、模様の仕上がりについてはある程度の成果を得ることができた。しかし、出力したNCデータはどれも数十キロバイトで、当所のNCルータではデータ容量が大きすぎる場合があるという課題があった。

4 まとめ

NCデータ作成の簡易化を目標に、不揃いの模様をNCルータで加工するためのデータ作成ツールの開発を行った。自然な風合いの直線や格子模様を画面表示し、NCデータを出力するツールを開発できた。ツールを利用して試作加工を行ったところ、手加工のような模様を再現することができた。

しがしながら、ツールを用いてNCデータを作成すると、データ容量が大きくなってしまいう課題が残った。従ってマクロを利用したNCデータの出力など、ツールを改良する必要がある。そのために、今後はNCマクロの利用方法について検討していく。

産業用計測通信ネットワークシステムの 開発期間短縮と開発コストの低減

機械制御技術部 生産システムチーム 三 岩 幸 夫

製造業はすべての面でコストダウンを要求されており、産業用計測ネットワークシステムについても厳しいコストダウンが要求を満たすために多く努力により対応してきたが、現在では従来方式の延長線上においては限界点にきておりこれ以上の工夫の余地はなくなっている。そこで産業用計測ネットワークシステムの中核部分を汎用的なモジュール化することにより開発期間短縮と開発コストの低減を実現することができた。

キーワード： 機密保持，コストダウン，標準ハードウェア，通信ソフトウェア

1 はじめに

製造業のノウハウは企業秘密であり機密漏洩を防ぐために神経質になっており閉鎖的な傾向にあり、産業用計測ネットワークシステムについても、その中核部分を汎用的なモジュール化ができ潜在的にコストダウンの可能性もあるにもかかわらず、異なる案件や競合企業間でお互いに協力してその中核部分を汎用化することが不可能であった。

そこで中立的で公共性の高い公設試において、産業用計測ネットワークシステムの中核部分を汎用的なモジュール化したものを一般公開することにより、それぞれの企業において機密保持という至上命題と汎用的なモジュールを採用することによる開発期間短縮と開発コストの低減の両立を図ることができるようになった。

2 標準ハードウェア

現状では汎用的なモジュールが動作するコストダウンを指向した標準ハードウェアがないので、汎用的な TCP/IP プロトコルとイーサネット対応の標準ハードウェアを製作した。

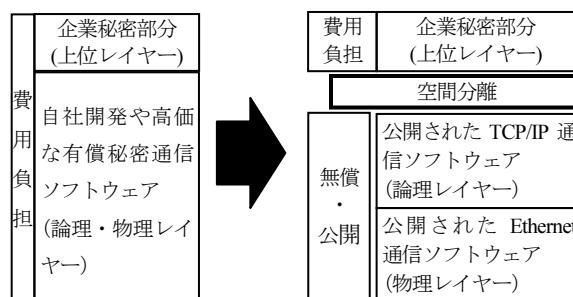


図1 標準ハードウェア

3 通信ソフトウェアの共通化

従来の産業用計測ネットワークシステムは、企業秘密に属する上位レイヤーと TCP/IP や Ethernet など公開された規格に基づく部分も全て企業秘密で開発されていた。

今回は公開された規格に基づいた部分のソフトウェアを開発し、オープンソフトウェアとして一般公開をした。



また、公開部分と企業秘密部分を完全に空間分離することにより、企業における機密保持に配慮した。

そのことにより機密保持を維持しながらも公開ソフトウェアの利用によりコスト低減を図ることができた。

4 おわりに

産業用計測通信ネットワークシステムの開発期間短縮と開発コストの低減については、今後、企業において普及を図っていききたい。

RoHS 指令における六価クロムの分析事例

化学技術部 化学評価チーム

坂尾昇治

RoHS 指令で規制された六価クロムの分析方法についてスクリーニング（簡易分析）と精密分析法について事例を紹介する。試料は、金属製品（めっき製品）とした。蛍光X線分析法でスクリーニングを行ったところ、クロムの含有の有無は簡便に確認できた。六価クロムの定量について、溶出条件の検討を行ったところ、溶出液：水、溶出温度：100℃、溶出時間：60分が良好な結果が得られた。

キーワード：RoHS 指令，欧州指令，クロム，六価クロム，分析，吸光度計

1 はじめに

2006年7月からRoHS指令において、有害物質（鉛（Pb）、カドミウム（Cd）、水銀（Hg）、六価クロム（Cr VI）、臭素系難燃剤（PBB、PBDE））の使用が規制されるようになった。

これらの中で、六価クロムについては、分析方法が規格化されていないため、試行錯誤的に行われている。

本報告では、既存の六価クロムの分析法の紹介と、金属製品（めっき製品）を中心とした実試料の分析事例について紹介する。

2 分析方法

2.1 スクリーニング

クロムの簡易分析手法として、蛍光X線分析法が提案されている。

図1に蛍光X線分析のチャートを示す。

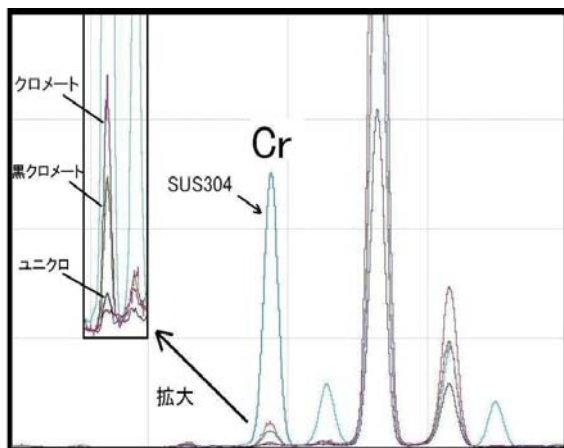


図1 蛍光X線分析法による簡易分析結果

蛍光X線分析法では、クロム（Cr）のシグナルが検出される位置が決まっているため、その位置のシグナルの強度を測定

することでクロム（Cr）の含有量を知ることができる。

ただし、蛍光X線分析法では、一般的にクロムの価数の判別はつかないため、クロムを含まない試料については、総クロム（六価クロム、三価クロム）の非含有を確認できるが、クロムを含有する試料については、改めて六価クロムを測定行う必要がある。なお、図1からわかるとおり、測定した試料の中で、クロムの含有量が一番多いものは、ステンレス（SUS304）であるが、この試料からの六価クロムの溶出は認められなかった。

2.2 六価クロムの定量分析

六価クロムの定量分析法として、幾つかの方法が提案されている。表1に六価クロムの代表的な分析法を示した。

表1 六価クロムの分析法

規格名	溶出液	溶出温度 (°C)	溶出時間 (分)
JIS H8625	水	100	5
EN15205	水	100	10
EPA3060A	アルカリ溶液	90~95	60
SJ/T11365	アルカリ溶液	90~95	180

各法とも、溶出液に試料を浸漬し、溶出した六価クロムをジフェニルカルバジドで発色させ、吸光度（ABS）を測定することで六価クロムの濃度を求めている。

六価クロムの分析では、溶出液の組成や、溶出温度、溶出時間の違いで溶出量が異なるため、分析法が選択は重要である。

3 分析事例

本報告では、金属試料（めっき製品）を中心に述べる。

3.1 溶出条件による溶出量

金属試料（めっき製品）の場合、試験は、一般的にJIS H8625または、EN15205に準じて行われる。これらの分析法の溶出条件は、溶出液：水、溶出温度：100℃、溶出時間：5～10分である。図2に溶出温度と溶出時間による溶出量の変化を示した。

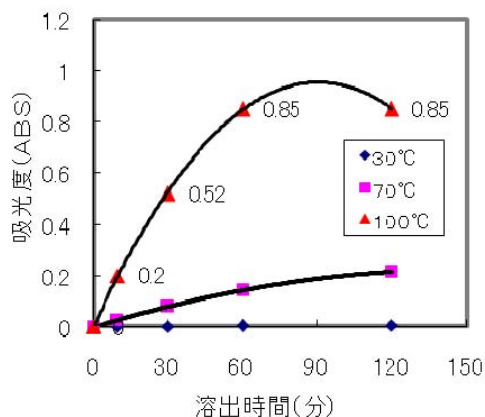


図2 溶出温度と溶出量

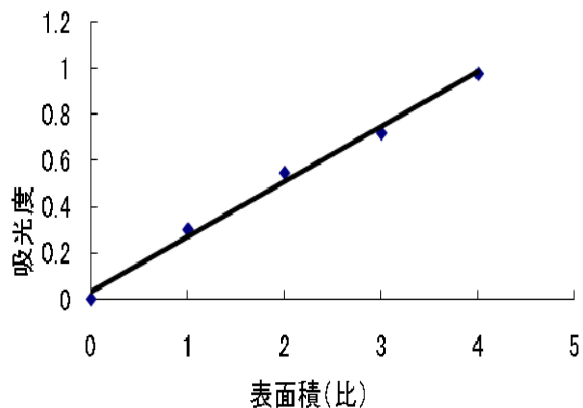


図3 表面積と溶出量

常温では、時間をかけてもほとんど溶出しませんが、溶出温度が高くなるほど、また、溶出時間が長いほど、溶出量は増加する。溶出時間に関しては、時間をかけても溶出量がほとんど変化しなくなる時間が存在するが、試料中の六価クロムがすべて溶出したため溶出量が変化しなくなったのかどうかは不明である。

溶出条件としては、溶出温度100℃、溶出時間60分が適当であると考えられる。

試料の表面積と六価クロム溶出量を図3に示した。表面積が増えると溶出量(吸光度)も比例して増加している。溶出液50mlを用いて溶出試験を行ったが吸光度1までの範囲であれば、試料表面積と溶出量の割合が、溶出を阻害することはないようである。熱水に対する六価クロムの溶解度はわからないが、吸光度1(六価クロムの溶出量2μg/ml)までは、問題なく溶出する。

3. 2 材質、表面処理の違いによる溶出量

図1で簡易分析を行った、ステンレス(SUS304)、クロメート(六価)、黒クロメート、ユニクロ、クロメート(三価)の各試料の溶出試験の結果を図4に示す。

蛍光X線分析の結果では、ステンレス(SUS304)のクロム(Cr)の量が多かったが、六価クロムの溶出は、ほとんど認められなかった。また、ユニクロ、クロメート(三価)についても溶出は認められなかった。

4 さいごに

六価クロムの溶出試験については、いくつかの方法が提案されているが、金属製品の試験法としては、試験実施が簡便な、熱水抽出法が有効であった。溶出条件として、溶出温度100℃の溶出効率が良好であった。溶出時間は、時

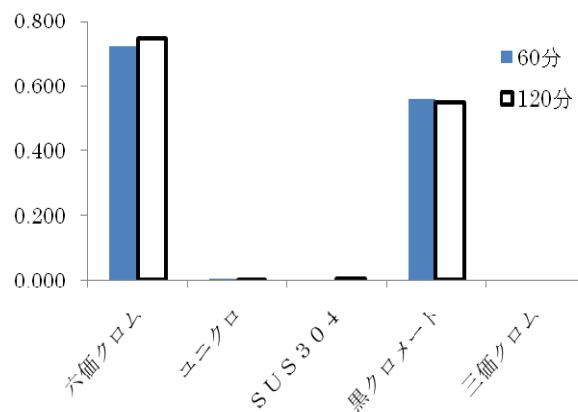


図4 試料の材質と溶出

間をかけると溶出量が増加したが、溶出量の変化が少なくなる、溶出時間60分まで実施すれば十分であった。六価クロムが溶出しにくい試料については、溶出時間を長くしても溶出量は、ほとんど変わらないため、六価クロムの溶出を判断するだけであれば、分析法で決められた溶出時間5~10分も有効である。

クロメート(三価)の試料で、六価クロムが検出される場合が報告されているが、今回の試料では、六価クロムの溶出を確認できなかった。

文 献

- 1) エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)；“環境規制物質セミナー2007”。
- 2) 大西 寛, 東原 巖；“吸光度法 無機編”, 共立出版, P85 (1983)。

抄 録

Adsorption of 4-Nonylphenol Ethoxylates onto Insoluble Chitosan Beads Bearing Cyclodextrin Moieties

シクロデキストリン残基を有する不溶性キトサンビーズに対する4-ノニルフェノールエトキシレートの吸着

企 画 部	企画調整室	青 木 信 義
東京工芸大学大学院	工学研究科	木 下 賢 史
(株)横浜国際バイオ研究所		三 国 勝 彦
(株)横浜国際バイオ研究所		中 西 勝 良
東京工芸大学	工学部	服 部 憲 治 郎

掲載誌：Journal of Inclusion Phenomena and Macrocylic Chemistry, Vol.57, pp.237-241 (2007).

シクロデキストリン(CD)を担持したキトサンを吸着材として、水中から非イオン性界面活性剤を選択的に除去する技術を開発するため、非イオン性界面活性剤である4-ノニルフェノールエトキシレート(NPE)の吸着を検討した。分子内の空孔の大きさの異なる α -CD, β -CD, γ -CDを原料として合成した吸着材を比較すると、フェノール化合物の吸着には β -CDが最も適していた。NPE分子中のエトキシ鎖長が長くなると、吸着量は小さくなった。また、エタノール等、種々のアルコール水溶液で処理することにより、吸着したNPEを脱離させることができた。吸着-脱離の繰り返し実験を行ったところ、大きな吸着量の低下なしに20回以上繰り返すことが出来た。吸着材をガラス管に充填した吸着管による連続的な吸着実験を行ったところ、適切な流速であれば、吸着材中のCD含有量とよく一致する飽和吸着量を示した。

On the Turbulent Structures of Flows over Traveling Wave Train

進行波列上の流れの乱流構造について

電力中央研究所		木 原 直 人
京都大学大学院	工学研究科	花 崎 秀 史
機械制御技術部	生産システムチーム	水 矢 亨
酸性雨研究センター		植 田 洋 匡

掲載誌：JSME International Journal Series B, Vol. 49, No. 4, pp.1181-1189 (2006)

直接数値シミュレーションにより、一定速度で移動する進行波面上の気流について調べた。風波の位相速度 c と気流の壁面摩擦速度 u の比である波齢(clu)の値には、0, 4, 8, 10, 12, 16 および 20 を用いた。その結果、波齢は平均流速および乱流統計量に大きな影響を与えることが分かった。例えば、波齢が小さい場合、対数領域での平均速度は減少し、波の発達率が正の値となる。また、平均流速と風波の位相速度が等しくなる臨界高さの近傍では、流れ場の鉛直分布に大きな変化がみられた。風波に起因する運動量の鉛直方向のフラックスについては、臨界高さ以下では正の値をとり、臨界高さの近傍で急激に減少し、臨界高さより上では負の値となることが確認された。

Relationship between Airflow at the Critical Height and Momentum Transfer to the Traveling Waves

臨界高さでの気流と進行波への運動量輸送との関係

電力中央研究所		木 原 直 人
京都大学大学院	工学研究科	花 崎 秀 史
機械制御技術部	生産システムチーム	水 矢 亨
酸性雨研究センター		植 田 洋 匡

掲載誌：Physics of Fluids, Vol.19, No.1, 015102 (2007)

周期的な進行波上の気流について直接数値シミュレーションを行い、運動量輸送に関する二つのメカニズム(臨界層および非剥離シェルタリング)の適用性について検討した。その結果、風波の位相速度 c と気流の壁面摩擦速度 u の比である波齢(clu)の値により、3つの場合に分類できることが分かった。低波齢($2 < clu < 4$)域では、臨界高さは薄い inner region 内に位置し、非剥離シェルタリングが作用する。中波齢($4 < clu < 12$)域では、臨界層は、厚い inner region 内に存在し、界面波での運動量輸送に強く関連する。

この領域では、界面波の成長率は臨界層の考え方によって予測できる。高波齢($16 < clu$)域では、臨界高さが outer region に位置し、臨界層が作用するための仮定が

よく満足される。しかし、運動量輸送は主に inner region 中の流れによって決まり、臨界高さでの流れは弱い影響を与えているに過ぎない。よって、この高波齢域でも非剥離シェルタリングが作用していることが分かる。

電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
大屋 誠志郎
電子材料チーム 金子 智
資源生活技術部資源エネルギーチーム 国松 昌幸
慶應義塾大学 理工学部 鈴木 孝治

掲載誌：Analytical Chemistry, Vol.79, pp.1725-1730
(2007)

Characterization of the Microfluidic Device Fabricated by Using Photosensitive Sheet

感光性シートを用いた微小流体デバイスの特性評価

電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
大屋 誠志郎
電子材料チーム 金子 智
日立化成工業株 川口 卓
三好 裕子
慶應義塾大学 理工学部 鈴木 孝治
NTT Microsystem Integration研究所 岩崎 弦
(独)産業技術総合研究所 丹羽 修

掲載誌：Journal of Micromechanics and
Microengineering, Vol.17, pp.432-438(2007)

医療や環境分析では使い捨て可能な微小流体素子のニーズが高いため、低コストを意識した微小流体素子作製技術が検討されている。従来は基板に溝を加工して微小流路を作製してきたが、本研究では感光性シートを流路層かつ上部基板との接合層として使用する手法を提案した。作製した微小流体デバイスに様々な液体を導入した際の特性について評価を行った結果、アルカリ溶媒には弱い、酸、有機溶媒には耐性があることが分かった。また、絶縁性に優れ、接合強度も問題ないことが明らかになった。

Microfluidic Device for Detection of Glucose Using Micro Direct Methanol Fuel Cell as Amperometric Detection Power Source

マイクロ燃料電池を電源として利用したグルコース測定用微小流体デバイス

マイクロ燃料電池は小型機器の電源として注目されており、微細加工技術を用いて作り出されたマイクロデバイスとの融合化が期待されている。本研究では、グルコース測定用微小流体デバイスに内蔵された電気化学検出器に電圧を印加するための素子としてマイクロ燃料電池を使用した。グルコースはグルコース酸化酵素と酸素の存在下でグルコノラクトンと過酸化水素を生成する。この過酸化水素を電極上で分解する際に流れる電流を測定した。その結果、電気化学検出器（ポテンシオスタット）を用いた場合と同等の測定を行うことができ、グルコース濃度 0.1 から 10mM の範囲で直線性の高い検量線が得られた。

Characterization of Micro DMFCs on Flexible Polymeric Substrate

フレキシブル基板に作製したマイクロ DMFC の特性評価

電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
資源生活技術部資源エネルギーチーム 国松 昌幸
木村 皓一

掲載誌：Electrochemistry Communications, Vol.8,
pp.973-976(2006)

小型機器に搭載するための新しい電源としてマイクロ燃料電池が期待されている。従来の燃料電池はセル型電池を何層にも積層（スタック）することで高電圧を得ていたが、小型燃料電池ではスタックが困難であった。本報告では、1枚のプラスチック基板に貫通穴を作製し、その穴の中に電池構造を埋め込み、各々を薄膜導体により配線させることで高電圧化を行った。その結果、15mm × 40mm × 0.3mm の基板に電池を 10 個直列に配線し、開回路電圧 5.6V、単位面積当たりの出力 3mW/cm² を達成した。基板厚みが非常に薄いため、折り曲げて使うことが可能であり、実際に

1000 回の折り曲げに対しても耐久性があることが示された。

吉 本 護

掲載誌： Jpn. J. Appl. Phys., Vol.45, pp.L328-L330 (2006)

High Tc Superconductor

多層膜歪みが結晶構造へ与える影響

電子技術部 電子材料チーム	金 子 智
	秋 山 賢 輔
東京工業大学大学院総合理工学研究科	舟 窪 浩
	吉 本 護

掲載誌： Phys. Rev. B, Vol.74, pp.054503-1-4(2006)

薄膜の特性はひずみのためにバルク材料に劣ることが多い。本発表では、多層膜構造による歪みを積極的に導入し、歪みが結晶構造に与える影響を調べた。通常では X 線回折で測定不可能な非常に薄い膜厚でも、多層膜（超格子）化することで測定可能となる。単層膜との比較により、ひずみによる結晶構造のゆがみの度合いを詳しく調べた。現在まで、ピスマス系酸化物ではイオン半径の違う陽イオン置換によりひずみの導入が行われていたが、イオン価数の違いにより酸素の導入が同時に行われている可能性があった。多層膜での評価では、ひずみの影響のみが測定可能であった。

Si 基板の最表面は結晶性を持たない「自然酸化シリコン」で覆われている。結晶性のない基板には高品質な結晶は成長しないため、表面の自然酸化膜を除去した後に「素早く」製膜を始めている。本発表ではスパッター法での製膜において、自然酸化膜を除去することなく金属元素と反応させる「メタルモード」を用いた YSZ 作製を試みた。通常は Si(111)基板上にダブル・ドメインとして成長する YSZ(111)薄膜が低成長速度、低基板温度においてシングル・ドメイン成長することを初めて明らかにした。

Structural modulation in bismuth cuprate superconductor observed by X-ray reciprocal space mapping

X 線逆格子測定によるピスマス系酸化物の構造評価

電子技術部 電子材料チーム	金 子 智
	秋 山 賢 輔
	平 林 康 男
	電子デバイスチーム 大 屋 誠志郎
資源生活技術部 環境安全チーム	清 水 芳 忠
東京工業大学大学院総合理工学研究科	舟 窪 浩
	吉 本 護

Twin-Free Epitaxial Films Lateral Relation between YSZ(111) and Si(111)

シリコン基板上に成長したドメインフリー-YSZ 薄膜

電子技術部 電子材料チーム	金 子 智
	秋 山 賢 輔
	平 林 康 男
電子デバイスチーム	伊 藤 健
	大 屋 誠志郎
パナリディカル(株)	瀬 尾 公 一
東京工芸大学	小 国 琢
	澤 田 豊
東京工業大学大学院総合理工学研究科	舟 窪 浩

掲載誌： Journal of Crystal Growth, Vol.287, pp.483-485(2006)

薄膜 X 線回折を用いた評価技術の一例として、酸化物薄膜の超構造を対象としたものである。これまで超構造は中性子回折などの大型装置で評価していた。本発表では X 線逆格子マッピング法を用いることで 2 次元として超構造を通常の実験室レベルで捉えたものである。また、結晶モデルの提案により、逆格子マッピングのシミュレーションを行っている。バルク材を用いた評価の報告はあるが薄膜での報告は過去になく、X 線逆格子マッピング法による新しい応用例として紹介した。

パワー半導体デバイス向けレーザアニール技術の開発

Development of Laser Anneal Technology for Powder Device Fabrication

フェトン(株) 松野明
電子技術部 電子材料チーム 金子智
電子デバイスチーム 伊藤健

掲載誌: レーザ加工学会誌, Vol.14, pp.10-14(2007)

パワーデバイスは,シリコン基板上にデバイス構造を作製後,その裏面に電極作製を行う必要がある。しかし,デバイス作製工程を経た基板裏面には,そのまま電極作製を行っても電極としては機能しない。裏面電極を作製する前段階で,シリコン基板裏面の処理としてアニール工程が必要となる。通常の熱処理によるアニールでは,デバイス構造に影響を与える可能性があるが,レーザを用いた短時間瞬間加熱により,デバイス構造に影響を与えないアニール方法の開発について報告した。

Photoluminescence properties of Si/β-FeSi₂/Si Double Heterostructure

Si/β-FeSi₂/Si 構造のフォトルミネッセンス特性

掲載雑誌: Thin Solid Films, Vol.508, pp.380-384 (2006)

電子技術部 電子材料チーム 秋山賢輔
金子智
平林康男
東京工業大学大学院総合理工学研究科 舟窪浩

β-FeSi₂ 薄膜上に熱 CVD およびエレクトロン・サイクロトロン共鳴(ECR)CVD 法で Si オーバークロス層を成長させ,その結晶性のβ-FeSi₂ フォトルミネッセンス特性への影響について調べた。多結晶および未結晶化の Si オーバークロス層を成長させた Si/β-FeSi₂/Si ダブルヘテロ構造においてβ-FeSi₂ のバンド間発光に起因したフォトルミネッセンス光が観測された。

MOCVD 法による(100)β-FeSi₂ テンプレートの横方向成長

Horizontal Growth of Epitaxial (100) β-FeSi₂ Templates by Metal-organic Chemical Vapor Deposition

掲載雑誌: Journal of Crystal Growth, Vol.287, pp694 (2006)

電子技術部 電子材料チーム 秋山賢輔
金子智
平林康男
筑波大学 末益崇
東京工業大学大学院総合理工学研究科 舟窪浩

島状となったエピタキシャルβ-FeSi₂ テンプレートを有する(100)Si 基板上に有機金属気相成長(MOCVD)法にてオーバークロスを行い,平滑な表面を有するエピタキシャルβ-FeSi₂ 薄膜の成長が実現された。島状に凝集したβ-FeSi₂ テンプレートが MOCVD オーバークロス過程で横方向成長をする結果,平滑な膜が形成されることが明らかとなった。その原因として横方向の成長速度が垂直方向よりも大きいことが考えられる。

Effect of Template Layer on Formation of Flat-surface β-FeSi₂ Epitaxial Films on (111) Si by Metal-organic Chemical Vapor Deposition

MOCVD 法で作製したβ-FeSi₂ エピタキシャル薄膜の表面平滑化に及ぼすテンプレート層の効果

掲載雑誌: Journal of Crystal Growth, Vol.289, pp.37 43(2006)

電子技術部 電子材料チーム 秋山賢輔
平林康男
金子智
東京工業大学大学院総合理工学研究科 木村武
横山慎太郎
舟窪浩

平滑な表面を有する(101)/(110)配向エピタキシャルβ-FeSi₂ 薄膜を形成することに有機金属気相成長(MOCVD)

法を用いて成功した。高密度を有する -FeSi_2 テンプレート層が MOCVD 法での均一なエピタキシャル成長を実現させるキーであることが明らかとなった。50nm 厚の -FeSi_2 テンプレート層上に形成したエピタキシャル薄膜のロッキングカーブ半価幅および、平均表面粗さはそれぞれ 0.59° , 1.6nm であった。

Production of light material with granulated waste glass powder

造粒廃ガラス粉末からの軽量材の製造

材料技術部 構造材料チーム 富田 正一
岸本国際技術研究所 小野 素子

掲載紙：ニューガラス, Vol.21, No.4, pp.25-30(2006)

廃ガラス粉末の板状発泡体から得られる破砕粒製品は、埋めもどし材、コンクリート骨材、土壌改良材など、安価な土木資材にしかかり得ない。廃ガラス製品の用途拡大のためには粒状発泡体を作製し、その集合体としての活用を目指すのも有効な一策と考えられる。そこで廃ガラス粉末を造粒し、粒のまま連続焼成する製法を試みた。すなわち、廃ガラス粉末を細かく造粒し、手製の回転炉により焼成して多数の粒状発泡体を得た。これら粒状発泡体を集め、水ガラスを結合剤として板状に固化成形し、その密度、熱伝導率を測定した。密度は、 $0.4 \sim 0.5 \text{Mg/m}^3$ 、熱伝導率は、木材より低く、グラスウール、フェルトより少し高めであった。

微粒子ピーニングによる SCr420 浸炭焼入鋼表面でのナノ結晶化

Surface Nanocrystallization of Carburized Steel JIS-SCr420 by Fine Particle Peening

材料技術部 構造材料チーム 高木 真一
材料技術部 熊谷 正夫
(財)神奈川科学技術アカデミー 小沼 誠司
伊藤 裕子

(株)不二ダブリューピーシー 下平 英二

掲載誌：鉄と鋼, Vol.92, No.5, pp.318-326 (2006)

微粒子ピーニングによる SCr420 浸炭焼入鋼表面でのミクロ組織変化について、他の鋼種と比較して評価した。走査型電子顕微鏡による観察では、浸炭焼入鋼の表面から約 $2 \mu\text{m}$ の深さに亘って塑性流動した様子が観察された。さらに、透過型電子顕微鏡による観察では、表面から $0.5 \mu\text{m}$ の深さに亘ってナノ結晶組織が均質かつ連続的に生成していた。一方、硬さが HV 3.72GPa 以下の軟質の鋼では、ナノ結晶組織は折り畳まれた層状の加工組織として表面に沿って不連続に観察された。このようなナノ結晶組織の形態の差は材料表面での变形様式と関連する。すなわち、軟質の鋼では微粒子衝突の初期に顕著な凹凸が形成され、この凸部分が後続の微粒子衝突により折り曲げられて材料内部に侵入しながら塑性変形を繰り返してナノ結晶組織へと至る。一方、浸炭焼入鋼のような硬質の鋼では、微粒子衝突によってこのような凹凸が形成されず表面に沿って均一に塑性変形するのでナノ結晶組織も均質に形成される。

FPB 処理による表面ナノ結晶化

Formation of Nanocrystalline Structure by Fine particle Bomberding

材料技術部 構造材料チーム 高木 真一
材料技術部 熊谷 正夫

掲載誌：精密工学会誌, Vol.72, No.9, pp.1079-1082 (2006)

微粒子ピーニング処理は、単に従来のショットピーニングと比較して強い圧縮残留応力を材料表面に付与できるだけでなく、微粒子を用いるために表面粗さをより細かく制御できること、あるいは微粒子の材質を選択することによって材料表面に異種物質を機械的にコーティングできること、さらに材料表面近傍がナノ結晶化することなどが報告されており、新しいタイプの複合表面改質法として注目されている。特に最近報告されたショットピーニングによるナノ結晶化は、低コストかつ簡単な手法で複雑形状の部品等にも適用可能であることから、ナノ結晶組織の実用化プロセスとして有力である。実用化のためにはナノ結晶化

の機構を理解することに加えて、様々な被加工材に対して所望のナノ結晶組織を付与するための最適処理条件を把握することが不可欠であるが、現状では必ずしも十分に解明されていない。本稿では、微粒子ピーニングによって付与されるナノ結晶組織の形態上の特徴について解説する。

粉体の付着力と破壊断面に関する研究

Crack Patterns of Adhesive Powder Solids

化学技術部 高分子物性チーム	津留崎 恭一
横浜国立大学工学府	古川 雄一
	河村 篤
横浜国立大学大学院	白崎 良演

掲載誌：粉体工学会誌, Vol.44, No.3, pp.54-58 (2007)

粉体粒子が固まった固形粉体の破壊パターンについて、粉体の付着力を考慮したDEMシミュレーションによって調べた。破壊したときの亀裂のパターンは、慣性半径法とボックスカウント法によってもとめたフラクタル次元によって定量的に評価した。この結果、粉体の付着性の強さを現すパラメタ(付着パラメタ)を変えると、ある特定の付着力パラメタでフラクタル次元が大きく変化し、破壊のメカニズムが変わることが分かった。

Removal of phenolic compounds from aqueous solution by β -cyclodextrin polymer

β -シクロデキストリンポリマーによる水溶液からのフェノール化合物の除去

資源・生活技術部	村井 省二
企画部 企画調整室	青木 信義
東京工芸大学 工学部	木下 賢史
東京工芸大学 工学部	石井 進
東京工芸大学 工学部	服部 憲治郎

掲載誌：Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.31, No.4, pp.977-980 (2006)

β -シクロデキストリンポリマー(CDP)を用いて、フェノール系の環境汚染物質であるノニルフェノール(NP)、ノニルフェノールエトキシレート(NPE)、ビスフェノールA(BPA)の除去について検討した。その結果、NPEのCDPへの吸着はLangmuirの等温式で処理でき、吸着速度はエトキシレート鎖に依存することが明らかになった。これに対し、NP及びBPAの吸着は同等温式では処理できず、吸着挙動が異なることもわかった。また、各汚染物質のバッチ処置、カラム処理による処理特性と、吸着材からの回収法及び吸着材の再生法を提案し、CDPによる処理の有効性を示した。

酸素必要量(OR)に基づいたOD法自動エアレーション制御技術の開発

An automatic aeration control method for oxidation ditch process based on the amount of oxygen requirement

日本ヘルス工業(株)	湛 記 先
資源・生活技術部	村井 省二

掲載誌：水処理技術, Vol.47, No.12, pp.501-505 (2006)

下水の高度処理により窒素、リンを効率的に除去する技術について検討した。下水処理の効率的かつ安定した自動運転を実現するために、流入負荷量及びMLSS濃度から酸素必要量(OR)を算出し、それに合わせたエアレーションを行う制御方法を開発した。実験プラント及び実処理場でこの制御方法の効果について検討した。その結果、実験プラント及び実処理場のいずれにおいても、負荷変動に対応して窒素、リンを効率的に除去できることが明らかになった。また、実処理場では、良好な水質を得ながら、従来のパターン運転より約13%の電力量の削減ができ、低コストで長期間の自動制御が可能であることを実証した。