

研究報告 No.14 / 2008

目 次

論 文

NMRによるオゾン処理下でのレジスト分解挙動の解析 藤井 寿, 上元好仁, 太田裕充, 柳 基典	1
マイクロ波帯域における高感度・広帯域な光電界センサ測定システムの開発 菅間秀晃, 土屋明久, 日高直美, 石田武志, 橋本 修	4
イオン性界面活性剤に対する β -シクロデキストリンの包接及び β -シクロデキストリンポリマーによる吸着 村井省二	10
固形粉体の破壊とガラス転移との類似性について	14
津留崎恭一, 松井俊樹, 白崎良演	14
廃棄物処理工程における火災・爆発事故解析 内田剛史, 清水芳忠, 若倉正英, 大下和徹, 三宅淳巳, 武田信生	19

報 告

金属表面酸化皮膜の直流導電率測定	川口明廣	26
ダイヤモンドライクカーボンコーティングの適用技術 加納 眞, 熊谷正夫, 堀内崇弘, 吉田健太郎	28	
微粒子ピーニング法を用いたメカニカルアロイングによるアルミニウム合金の表面組織制御 中村紀夫, 高木眞一	30	
NCルータ加工におけるカスタムマクロ利用の検討	横田知宏	32
BGA接合部のX線による品質確認	伊東秀高, 増田信次, 小森谷廣子	34
ガス透過率測定による固体高分子形燃料電池の評価(1)	国松昌幸	36
三種類の金属間に発生する異種金属接触腐食	祖父江和治, 国松昌幸	37
チャンバー法による臭気評価(第2報)	今城 敏	38
ICP発光分光分析法による臭素の分析	石丸 章	40
組換えヒスタミンオキシダーゼを用いたヒスタミンセンサーの作製 廣井哲也, 荒木真由美, 伊藤 健	42	
掘削ドリル用屈曲ジョイントの開発	阿部頭一	44

抄録集	45
-----------	----

REPORTS OF
KANAGAWA INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER
(Kanagawa-Ken Sangyo Gijutsu Senta)
No.14 2008

CONTENTS

Originals

NMR Analysis of Photo-resist Decomposition Process Caused by Ozonization in Ethylenecarbonate Hisashi FUJII, Yoshihito KAMIMOTO, Hiromitsu OHTA and Motonori YANAGI	1
Development of Microwave Measurement System using Optical Electric Field Sensor Hideaki SUGAMA, Akihisa TSUCHIYA, Naomi HIDAKA, Takeshi ISHIDA and Osamu HASHIMOTO	4
Inclusion into β -Cyclodextrin and Adsorption by β -Cyclodextrin Polymer for Ionic Surfactants Shoji MURAI	10
Similarity between Transition of Crack Pattern in Powder Solid and Glass Transition Kyoichi TSURUSAKI, Toshiki MATSUI and Ryoen SHIRASAKI	14
Accident Analysis of Fire and Explosion in Waste Treatment Process Takashi UCHIDA, Yoshitada SHIMIZU, Masahide WAKAKURA, Kazuyuki OSHITA, Atsumi MIYAKE and Nobuo TAKEDA	19

Notes

Electric Conductivity Measurement of Oxide Film on Metal Surface using Direct Current Akihiro KAWAGUCHI	26
Applied Technology of DLC Coating Makoto KANO, Masao KUMAGAI, Takahiro HORIUCHI and Kentaro YOSHIDA	28
Microstructure Control near Surface Region of Aluminum Alloy by Mechanical Alloying Effect through Fine Particle Bombarding (FPB) Norio NAKAMURA and Shinichi TAKAGI	30
The Use of Custom Macro in NC Router Processing Tomohiro YOKOTA	32
Quality Check of BGA Solder Joint by X-ray Hidetaka ITO, Shinji MASUDA and Hiroko KOMORIYA	34
Measurement of Gas Permeability in Polymer Electrolyte Membrans for Fuel Cells (1) Masayuki KUNIMATSU	36
Galvanic Corrosion of Three-metal Couple Kazuharu SOBUE and Masayuki KUNIMATSU	37
Odor Measurement of Chambar Method (II) Satoshi IMAJO	38
Quantitative Analysis of Bromine by ICP-Optical Emission Spectrometry (ICP : Inductively Coupled Plasma) Akira ISHIMARU	40

Structural Study of Histamine Sensor using Recombinant Histamine Oxidase	Tetsuya HIROI, Mayumi ARAKI and Takeshi ITOU	42
Development of the Inclination-angle Variable Joint for Digging Drills	Kenichi ABE	44
Abstracts		45

NMR によるオゾン処理下でのレジスト分解挙動の解析

機械・材料技術部 ナノ材料チーム 藤井 寿
上元 好仁
野村マイクロ・サイエンス(株) 太田 裕充
柳 基典

フォトリソグラフィ用レジストを炭酸エチレン（エチレンカーボネート，EC）により剥離し，剥離後の EC をオゾン処理して再利用する技術の基礎データを得ることを目的として，オゾン処理で生じる分解生成物を核磁気共鳴（NMR）測定により分析した。その結果，レジストを含む EC 溶液では，EC よりもレジストが優先的にオゾン分解されることと，添加するオゾン濃度を下げることで生成する有機酸量を低く抑えられることが分かった。

キーワード：レジスト剥離，炭酸エチレン，NMR，分解生成物

1 はじめに

液晶パネルなどの製造におけるレジスト剥離工程では，従来N-メチルピロリドンなどのアミン類やジメチルスルホキシドなどの有機溶剤が用いられている。しかし，これらの物質は毒性が強く，環境負荷が大きいなど問題点が多い。そこで野村マイクロ・サイエンス(株)では，毒性の低い炭酸エチレン（エチレンカーボネート，以下 EC）を用いてレジストを剥離する技術を開発し，液晶パネル製造工程などへの展開を図っている¹⁾。この方法では，レジスト剥離後の EC 溶液をオゾン処理することで，EC 中に溶解したレジストをオゾン分解し EC を再利用できるため，環境負荷が低減されるというメリットがある。その一方で，レジストをオゾン分解するときに生成する有機酸などは，液晶パネルの配線金属へ悪影響を及ぼすおそれもある。そのため，この技術の信頼性を高めていくには，レジストをオゾン分解したときに生成する有機酸などの物質を把握し，最適なオゾン処理条件などを明らかにしていく必要がある。

そこで本研究では，レジストが溶解した EC をオゾン処理し，そのときに生じる分解生成物を核磁気共鳴（NMR）測定により分析し，有機酸の生成が少ないオゾン処理条件について検討した。

2 実験

分析に用いた溶液は，溶剤を除去したノボラック系レジストを EC 中に 0.2 wt% または 1 wt% 溶解したもので，この溶液にオゾンを添加し，オゾン濃度やオゾン処理時間を変えたときに生成する分解物について調べた。

核磁気共鳴（NMR）測定には，核磁気共鳴装置 JNM-400 A（日本電子(株)製）を用いた。測定核種は¹H，共鳴周波数は 399.65 MHz，PD は 5 sec，積算回数は 256 回

の条件で，試料は重アセトンにより 3 倍希釈したものをを用いた。ケミカルシフトの値はテトラメチルシランを基準（0 ppm）とした。

3 結果

図1はレジストを1wt%含んだ EC 溶液の¹H-NMR スペクトルである。各ピークのアサインは次の通りである。4.51 ppm の大きなピークは EC，1.14 ppm，1.97 ppm，3.28 ppm，3.36 ppm のピークは残留溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート，PGMEA），2.04 ppm は溶媒として用いたアセトン，2.82 ppm のピークは水分である。レジスト由来のピークは 2.1 ppm，3.7 ppm，6.7 ppm 付近にブロードに現れており，この3つのピークはそれぞれノボラック樹脂のメチル基，メチレン基および芳香環プロトンに対応している（見やすいように 6.7 ppm 付近のピークを 10 倍に拡大してある）。

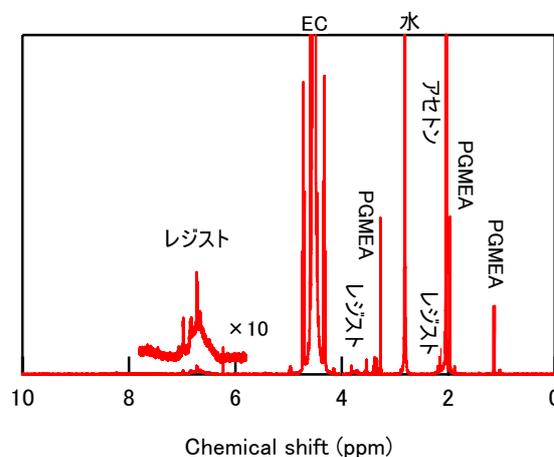


図1 レジスト1wt% EC溶液の¹H-NMRスペクトル

図2はレジストを1wt%含んだ EC 溶液をオゾンで処理したときの経時変化を調べたものである。図2を見るとオゾン処理 30 分では6.7 ppm 付近のレジストのピークが消失しており、レジストが分解されていることを示している（このレジスト分解については、高速液体クロマトグラフィーによる分析でも確認している）。その一方で、図2に矢印で示した 1.95 ppm および8.10 ppm のピークはオゾン処理が進むにつれて増加している。これらオゾン処理の進行と共に増加するピークは分解生成物であると考えられ、ケミカルシフトの値などから、それぞれ酢酸およびギ酸とアサインできる。また、図2中の縦軸を拡大したスペクトルでは、オゾン処理10分の 6.0 ppm および 7.4 ppm やオゾン処理 2h の 6.2 ppm 付近に中間生成物と思われるピークが現れている。縦軸を拡大すると他にも中間生成物が確認できるが、これらの生成量は酢酸やギ酸に比べるとごく少なくなっている。

図3は NMR スペクトルのピーク面積から計算したレジスト、ギ酸、酢酸の濃度をオゾン処理時間に対してプロットしたものである。この図を見るとレジストピークが消失する（オゾン処理時間30分）まではギ酸と酢酸が増加しているが、30分以降は酢酸量が一定となりギ酸のみ増加していることが分かる。このことは、酢酸はレジストの分解により生じており、レジストが分解された後にはメチル基を含まない EC（やその他の中間生成物など）がオゾンにより分解され、そのため酢酸量は変わらずギ酸のみが増加していると解釈できる。このようにレジストが溶解した EC 溶液をオゾン処理すると EC 中のレジストが分解され、主としてギ酸や酢酸などが生成することと、レジストが分解された後もオゾン処理を続けると EC が分解されギ酸量が増加することが分かった。

それではレジストの分解が終わるまでは、EC の分解は進まないのだろうか、それともレジストと EC は同時に分解されているのだろうか。この点を明らかにするために、レジストを含まない EC 溶液とレジストを 0.2wt% 含む EC 溶液を同じ条件でオゾン処理し比較した。このときのオゾン濃度は 10g/m³、オゾン流量は 5ml/s で、40 分程度でレジスト分解が終了する条件に設定した。図4は、レジストを含まない EC とレジスト 0.2wt% を含む EC 溶液について、オゾン処理によるギ酸の生成量を時間に対してプロットしたものである。この図を見るとレジストを含まない EC の方がギ酸の生成量が多くなっていることが分かる。もしレジストが存在する場合にも主として EC の分解が進んでいるならば、図4のようなギ酸生成量の違いが生じないことから、レジストを含む場合には EC よりもレジストが優先的にオゾン分解されていると考えられる。つまりこのことは、添加するオゾン量をレジスト分解に必要

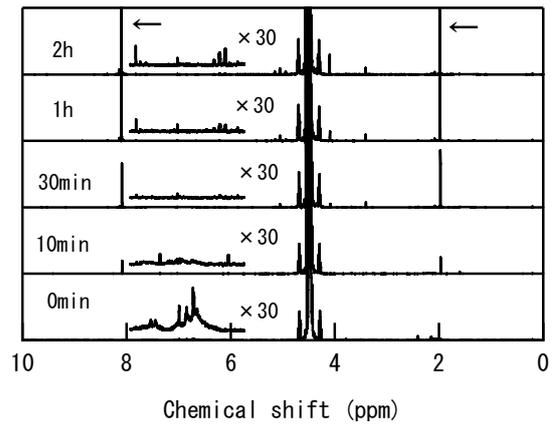


図2 レジスト1wt%EC溶液をオゾン処理したときの¹H-NMR スペクトルの変化

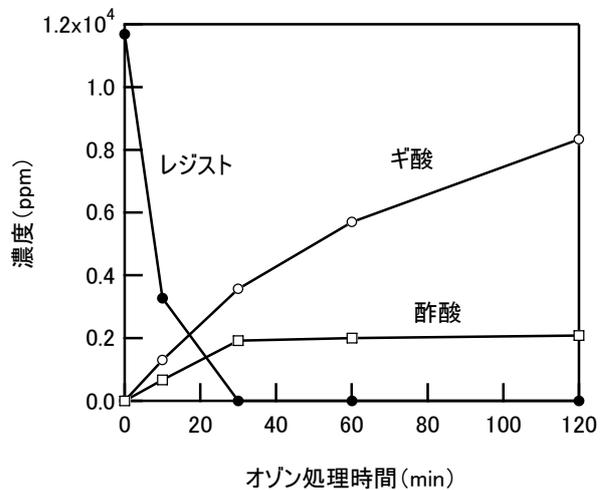


図3 レジスト1wt%EC溶液をオゾン処理したときのレジスト、ギ酸、酢酸量の変化

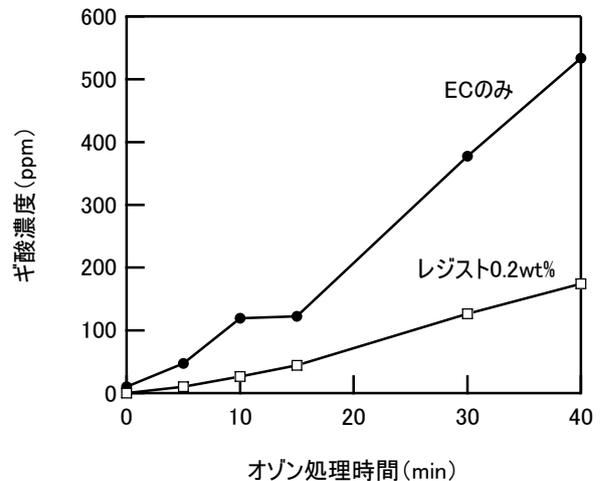


図4 レジスト0.2wt%EC溶液およびレジストを含まないEC溶液をオゾン処理したときのギ酸生成量（オゾン濃度 10g/m³）

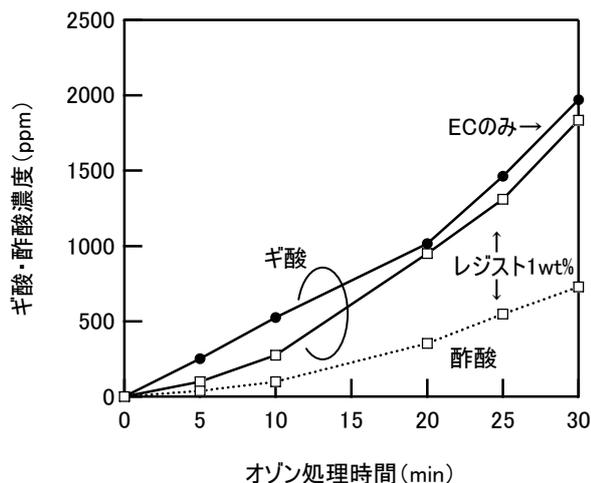


図5 レジスト1wt%EC 溶液およびレジストを含まない EC 溶液をオゾン処理したときのギ酸と酢酸の生成量 (オゾン濃度 $50\text{g}/\text{m}^3$)

最少限に抑えることで、EC の分解が抑えられ、結果として余分なギ酸の生成を抑えられることを示している。

次に、レジスト濃度を5倍の1wt%とした場合の結果について示す。レジスト分解終了時間をレジスト濃度0.2wt%の場合と揃えるために、オゾン濃度も5倍の $50\text{g}/\text{m}^3$ とした。ギ酸生成量を図4と同様にプロットしたものが図5である (レジストを1wt%含む EC 溶液については生成した酢酸濃度も点線でプロットした)。図5では図4の場合と異なり、レジストの有無によるギ酸生成量の

違いが小さくなっている。このときに酢酸量は増加を続けているので、レジストがまだ完全に分解されていないことが確認できる。つまり、レジスト濃度とオゾン濃度を上げた場合には、レジストが残留している状態でも EC の分解が進んでおり、そのためギ酸生成量が多くなっているものと考えられる。このことは、ギ酸生成量を抑えるためには、レジスト濃度およびオゾン濃度の最適化も重要であることを示している。

4 まとめ

炭酸エチレン (EC) 中に溶解したフォトレジストをオゾン処理し、そのときに生成する分解物について NMR により分析した。その結果、主な分解生成物はギ酸と酢酸であり、レジストが分解された後には EC の分解によるギ酸の生成のみが起こること、レジストは EC よりも優先的にオゾン分解すること、レジスト濃度とオゾン濃度を高くするとレジストと共に分解される EC 量が増えることが明らかになった。そして、ギ酸の生成量を抑えるためには、添加するオゾン量をレジスト分解に必要最少限量に抑えることと、オゾン濃度およびレジスト濃度の最適化が重要であることが分かった。

文献

- 1) 太田裕充 ; 電子材料, 45-12, 49 (2006).

NMR Analysis of Photo-resist Decomposition Process Caused by Ozonization in Ethylenecarbonate

Hisashi FUJII, Yoshihito KAMIMOTO, Hiromitsu OHTA and Motonori YANAGI

Photo-resist in ethylenecarbonate (EC) was decomposed by ozon and the decomposition products were analyzed by means of nuclear magnetic resonance (NMR). NMR results show that photo-resist in EC is selectively decomposed by ozon, and the quantity of produced organic acids depends on the concentration of ozon.

マイクロ波帯域における高感度・広帯域な 光電界センサ測定システムの開発

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 橋 本 修

LPDA(Log-Periodic Dipole Antenna Array)型光電界センサの感度向上のため、マッハツェンダー型光導波路による反射式の光電界センサを試作した。電磁界シミュレーションによって、アンテナ電極構造を改良し、アンテナ受信電圧と光導波路を伝播する光の位相整合を最適化することで、1.8 GHz~6 GHzにおいて従来の単一光導波路型よりも約 30 dB の感度向上を実現した。測定システムを構築し、マイクロ波帯域の EMI (電磁波防害) 測定を試みた。

キーワード：LPDA, 光電界センサ, マッハツェンダー, マイクロ波帯域, 電磁環境測定

1 はじめに

ICT (情報通信技術) の発展により、最近の電子機器は、無線 LAN(2.4 GHz, 5 GHz), Bluetooth(2.4 GHz), モバイル WiMAX(2.5 GHz), Wireless USB(3.1 GHz~4.8 GHz)など複数のマイクロ波を利用した無線通信機能を搭載している。また、パソコン (以下、PC) や情報家電においては、データ量の増大により、PCI-Express(5 Gbps), S-ATA(3 Gbps), HDMI(3.5 Gbps)など差動データ伝送技術の高速化が進み、マイクロ波帯域の電磁ノイズが増加している。そして、ITE (情報技術装置) のマイクロ波帯域における EMI 規制は、測定機器、アンテナ、測定サイトなど様々な問題点があり、国際規格 CISPR22 の規格化が難航していたが、1 GHz~6 GHz で行われようとしている状況である。

ニオブ酸リチウム LiNbO_3 (以下、LN) などの電気光学結晶は電界が印加されると屈折率が変化する。光電界センサは、この現象を利用して電波の強度と周波数が測定できる。光ファイバを用いることでアンテナ部以外が非金属であり、周囲電磁界への擾乱を抑えることができるため、高精度測定が可能な電磁界センサとして期待されている^{1)~3)}。

我々は、電磁波問題の対策手法として高精度な電波測定技術の確立を目指して、光電界センサのマイクロ波帯域における高感度化と広帯域化に関する研究を行い、図1(a)に示すような対数周期アンテナアレイ(Log-Periodic Dipole Antenna Array)構造の光電界センサ (以下、LPDA 型光電界センサ) を開発してきた^{2)~5)}。LPDA 型光電界センサはアンテナ共振を利用するため、アンテナ共振を用いない

タイプの光電界センサよりも高感度な特性が得られた。しかし、通常のアンテナと比べると受信感度が低く、EMI 測定に用いるには感度が不足していた。そのため、光導波路を単一導波路の透過式から図1(b)に示すマッハツェンダー型光導波路の反射式に変更した。そして、(i)光とマイクロ波の位相を整合させるようにアンテナ配列を最適化する、(ii)アンテナ電極の位相反転を行う、(iii)光導波路とアンテナを別々の基板に作製することで、従来の単一導波路型より約30 dB の感度向上を実現した。そして、この光電界センサを応用した3次元電磁界測定システムにより、電子機器の EMI 測定を試みたので報告する。

2 マッハツェンダー型光導波路の LPDA 型光電界センサ開発

2. 1 単一光導波路 (透過式)

従来の LPDA 型光電界センサは、図 1(a)に示すように単一光導波路構造で透過式である。LN 基板上に光導波路とアンテナを形成している。また、光源の波長は $1.3 \mu\text{m}$ である。この光電界センサでは測定器の分解能帯域幅 (以下、RBW) が 1 kHz の場合、最小受信電界強度は 2 GHz で約 70 dB $\mu\text{V}/\text{m}$ であった。しかし、CISPR22 において 1 GHz 以上の EMI 測定で要求される感度は 50 dB $\mu\text{V}/\text{m}$ (at 3 m) である。さらに、RBW は 1 MHz と規定されているため、ノイズレベルは RBW が 1 kHz の場合に比べて約 30 dB 増加する。そこで、EMI 対策用の電磁界センサとして光電界センサの利用を考えた場合、30 cm 程度の距離で測定を行うと仮定すると、目標受信感度は 70 dB $\mu\text{V}/\text{m}$ (RBW=1 MHz) となり、30dB 以上の感度向上が必要となる。

2. 2 マツハツェンダー型光導波路（反射式）

マツハツェンダー型光導波路は、単一光導波路に対して10倍以上変調効率が低い。今までは、光導波路の作製が容易なことから、単一光導波路を用いて光電界センサの開発を行ってきたが、EMI 測定を可能にする感度を得るのは難しい。また、単一光導波路型では、センサとしての操作性が悪い。そこで、感度の向上と操作性を考慮し、図1(b)のような反射式に変更した。さらに、2.3 項で述べるように、(i)光とマイクロ波の位相を整合させるようにアンテナ配列を最適化し、(ii)アンテナ電極の位相反転を施した。また、低コスト化のために、(iii)光導波路とアンテナを別々の基板上に作製するといった改良を行った。

光学的な安定性を確保するため、光源の波長 λ_0 を $1.55 \mu\text{m}$ とした。そして、レーザ光源($1.55 \mu\text{m}$)、光サーキュレータ、O/E 変換器(0.7 V/W)およびプリアンプ(32 dB)は、システムの小型化と信頼性を確保するため、図2に示すように一体化した。

2. 3 電磁界シミュレーション解析

光と電磁波の位相関係を明確にし、光電界センサの設計を確実にするため、電磁界シミュレーションでアンテナ構造の詳細な検討を行った。検討に用いた解析モデルを図3に示す。アンテナ電極は LN 基板上に作製し、アンテナは高周波回路基板 AD-1000 (比誘電率 $\epsilon_r=10.5$) 上に作製して、高周波回路基板の上のアンテナと LN 基板 (幅 2 mm , 厚さ 1 mm) 上の電極はワイヤボンディングで接続することとした。ただし、シミュレーションでは LN 基板およびワイヤボンディングは考慮していない。

アンテナ電極は十分短い場合、静電容量 C_k のコンデンサとして表すことができる⁶⁾。電磁界シミュレーションにより、LN 基板上に形成した電極の単位長さ当たりの静電容量 C_0 は、電極間隔 d が $15 \mu\text{m}$ では約 0.6 pF/mm であった。アンテナ素子数 N は、30 本とした。光導波路の屈折率 n_e は 2.15 である。光導波路に入射した光がアンテナ $Ant k$ の位置から反射点 X に到達するまでの時間を T_k とすると、その往復時間 τ は、

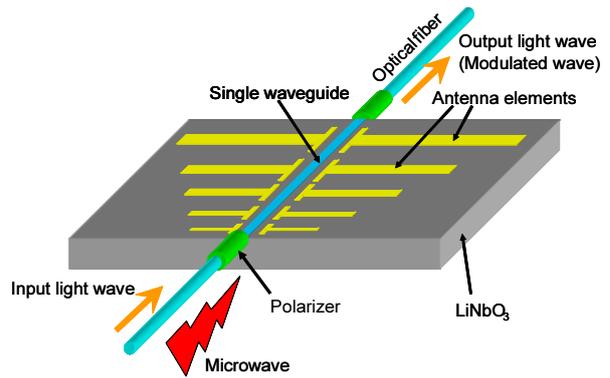
$$\tau = 2T_k \quad (1)$$

である。そして、光とマイクロ波の位相が強め合う位相整合条件は、アンテナ $Ant k$ が周波数 f_{mk} で共振するとき、角周波数を $\omega_{mk} (= 2\pi f_{mk})$ とすると、

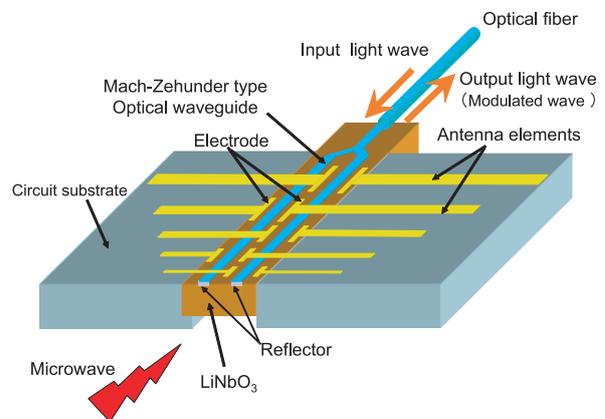
$$\omega_{mk} \cdot \tau = 2\pi \quad (2)$$

である。よって、 X から $Ant k$ までの距離を D_k とすると、 D_k と f_{mk} との関係が、

$$D_k = v \frac{\tau}{2} = v \frac{\pi}{\omega_{mk}} = \frac{v}{2f_{mk}} \quad (3)$$



(a) 単一光導波路（透過式）



(b) マツハツェンダー型光導波路（反射式）

図1 LPDA 型光電界センサ

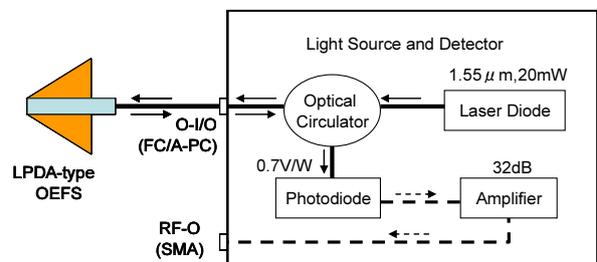


図2 光源／検出部ユニット

$$v = c/n.$$

c : 真空中の光の速度

n_e : 光導波路の屈折率 2.15

となるように共振アンテナを配置することで、位相整合条件を満たすことができる。また、式(4)に示すような関係に D_n , アンテナ長 A_n , アンテナ幅 W_n , 電極長 L_n を設計することで、広帯域にわたり位相整合条件を満たす対数周期構造のアレー・アンテナが実現できる。

$$\frac{D_{n+1}}{D_n} = \frac{A_{n+1}}{A_n} = \frac{W_{n+1}}{W_n} = \frac{L_{n+1}}{L_n} = \frac{C_{n+1}}{C_n} = \alpha \quad (4)$$

$$n = 1, 2, \dots, N-1$$

アンテナ $Ant\ n$ で受信した電極電圧により光が受ける位相変化量は、マイクロ波の角周波数を ω_m とすると式(5)で表される⁷⁾。

$$\Delta \delta_n = 2 \frac{r_{33} n_e^3 \pi}{d \lambda_o} L_n V_{mn} \sin\{\omega_m (t - T_n) - \phi_{mn}\} \quad (5)$$

ここで、光導波路に入射した光がアンテナ $Ant\ n$ の位置から反射点 X に到達するまでの時間を T_n , V_{mn} と ϕ_{mn} は電極電圧の振幅と位相、 d は電極間隔、 λ_o は光源の波長、 r_{33} は LN の電気光学定数である。

光が光導波路を通る間にマイクロ波から受ける位相変化量は、各アンテナから受ける位相変化量の総和になる。光導波路に入射してから反射点 X に到達するまでの位相変化量が δ_F , X から光導波路を出るまでの位相変化量が δ_R とすると、

$$\delta_F = 2 \frac{r_{33} n_e^3 \pi}{d \lambda_o} \sum_{n=1}^N [L_n V_{mn} \sin\{\omega_m (t - T_n) - \phi_{mn}\}] \quad (6)$$

$$\delta_R = 2 \frac{r_{33} n_e^3 \pi}{d \lambda_o} \sum_{n=1}^N [L_n V_{mn} \sin\{\omega_m (t + T_n) - \phi_{mn}\}] \quad (7)$$

となり、位相変化量の総和 δ_T は往復で、

$$\delta_T = \delta_F + \delta_R \quad (8)$$

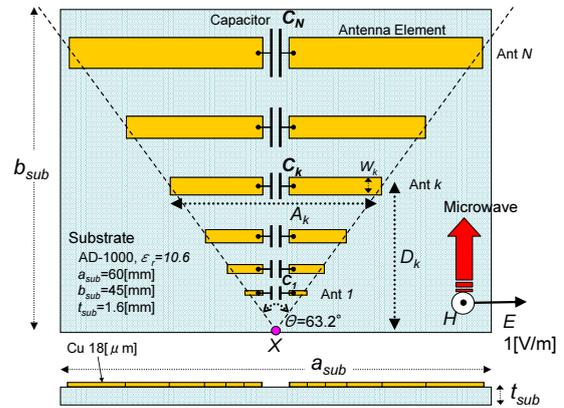
となる。

光電界センサの感度は、 δ_T に比例するため、電磁界シミュレーションにより各アンテナの電極電圧の振幅 V_{mn} および位相 ϕ_{mn} を正確に求めることで感度特性が計算できる。

共振アンテナに隣接するアンテナは、逆位相となっているため、位相反転を施さない場合は感度の低下を招く⁸⁾。そのため、図 1 (b) に示すようにマツハツエンダー光導波路の 2 本の導波路をアンテナ電極で交互に挟むように位相反転を行った。計算では、偶数番目のアンテナの電圧振幅を式(6), (7) に代入するとき、マイナス符号を付ける必要がある。

2. 4 感度特性および指向特性

試作した LPDA 型光電界センサは、電波暗室においてマイクロ波ネットワークアナライザ(Agilent PNA E8363B)を用いて特性評価を行った。図 4 に測定値とシミュレーション結果を受信感度の最大値で規格化して示す。測定値とシミュレーションが 1 GHz~6 GHz において良好に一致しており、設計手法の妥当性が確認できた。図 5 にセンサ本体に光コネクタ搭載した最新の LPDA 型光電界センサ (2008) を示す。この測定システムの最小受信電界強度特性を測定し、マイクロ波の EMI 測定に用いられているダブル・リジッド・ガイド・アンテナ (以下、DRGA), 半波長共振ダイポール・アンテナと比較したものを図 6 に示す。ただし、各アンテナは同軸ケーブル 20 m (SUCOFLEX 106; 15 m + SUCOFLEX 104; 5 m) を接続した状態で評価したものである。この条件で LPDA 型光電界センサの受信感度特性は半波長ダイポール・アンテナに近いことがわかる。そして、単一光導波路型の光電界センサに対しては、約 30 dB の感度向上が図られた。これは、30 cm 以下の近距離において、CISPR22 の規格値(ピーク検波)に対する評価測定が可能レベルである。また、この光電界センサ・システムのアンテナ・ファクタ AF は、 AF が既知の DRGA 3115 と受信感度比較から求めて図 7 に示す。 AF を用いると、測定器の読み値 V から



$$N = 30$$

$$\alpha = 1.085$$

$$A_1 = 4.62[\text{mm}], A_{30} = 49.18[\text{mm}]$$

$$D_1 = 3.76[\text{mm}], D_{30} = 40.00[\text{mm}]$$

$$W_1 = 0.09[\text{mm}], W_{30} = 1.00[\text{mm}]$$

$$L_1 = 0.25[\text{mm}], L_{30} = 2.67[\text{mm}]$$

$$C_0 = 0.6[\text{pF/mm}], C_k = C_0 \cdot L_k$$

図 3 解析モデル

次式で電界強度 E が求められる。

$$E[\text{dB}\mu\text{V}/\text{m}] = V[\text{dB}\mu\text{V}] + AF[\text{dB}/\text{m}] \quad (9)$$

電波測定においては、感度特性の他に指向性が重要である。周波数 2 GHz, 4 GHz, 6 GHz における指向特性を図 8 に示す。E 面, H 面で指向性があることが確認できる。全周波数においてほぼ 0° 方向に最大感度をもつことを確認した。

以上の結果から、EMI 対策に用いる電磁界センサとして必要な特性を達成することができた。現状のマイクロ波帯の EMI 測定は、RBW の設定値が 1 MHz と大きく、同

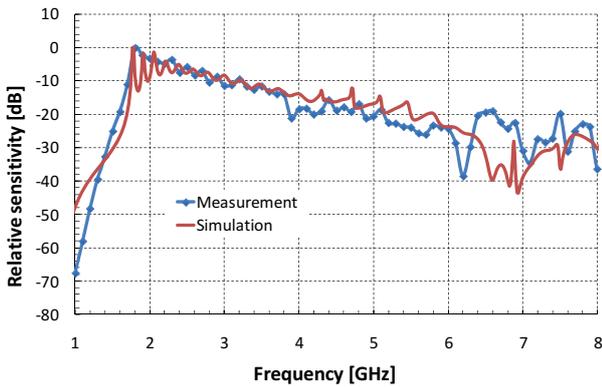


図 4 シミュレーションと実測値



図 5 LPDA 型光電界センサ(2008)

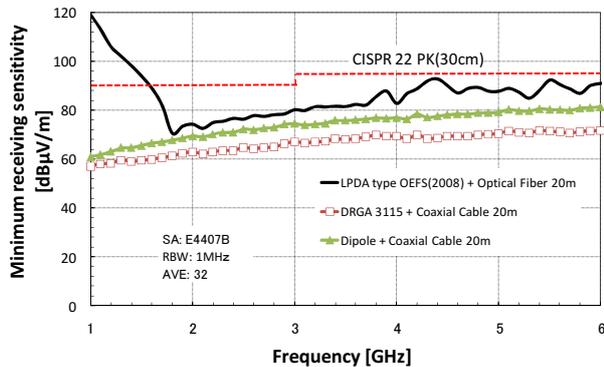


図 6 最小受信電界強度特性の比較

軸ケーブルの損失が大きいため、規格値に対して十分低いノイズレベルの確保が困難となり、電波暗室内に測定器を持ち込んで測定している。光電界センサは光ファイバで信号を伝送するため、10 m 法の電波暗室においても、別室に測定器を配置した測定が可能である。

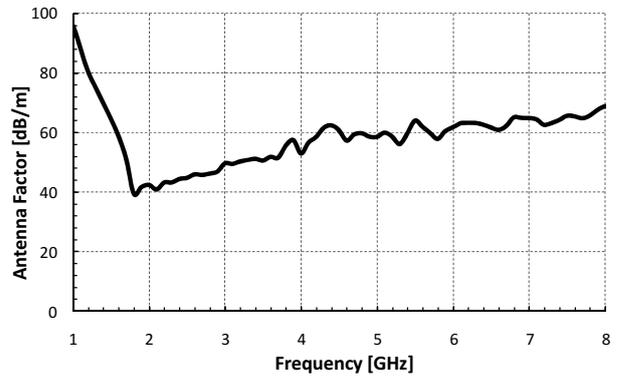
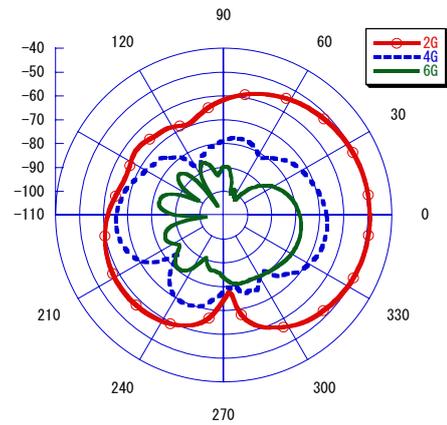
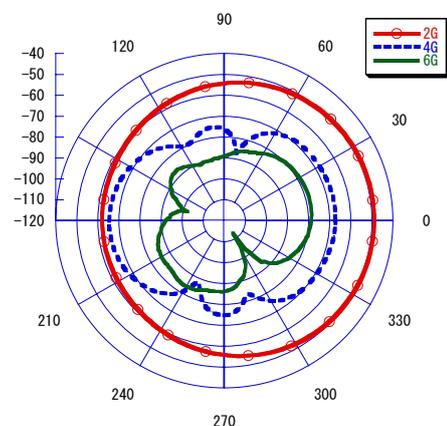


図 7 アンテナ・ファクタ



(a) E 面



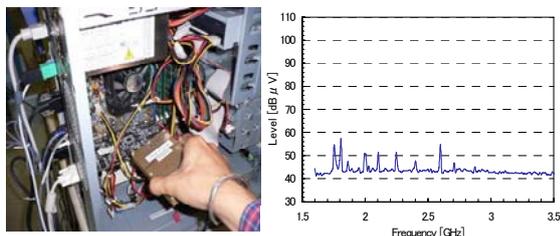
(b) H 面

図 8 指向特性

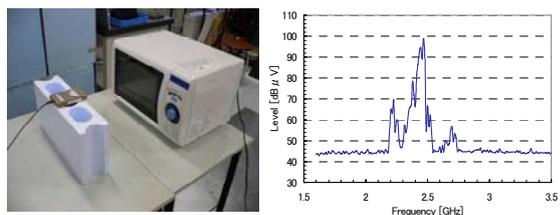
3 マイクロ波帯域の EMI 測定

3. 1 電子機器の電波強度測定

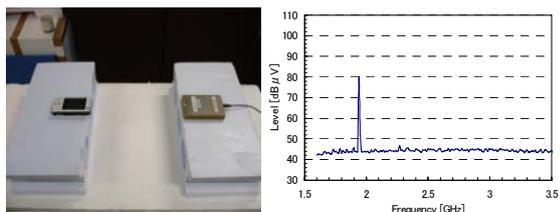
PC(CPU 2.6 GHz), 電子レンジ(2.45 GHz), 3G 携帯電話(2 GHz), 無線 LAN(2.4 GHz, 5 GHz)の電波測定を行った。測定はマイクロ波スペクトラムアナライザ(Agilent ESA E4407B)により行った。クロック信号やデジタル通信ではスペクトラム拡散されているので、掃引型のスペクトラムアナライザは RBW を 1 MHz 以上に設定しなければ、電波を受信することが困難である。そのため、測定器のノイズレベルが上昇するので、光電界センサの受信感度



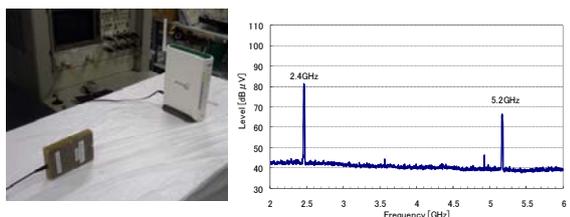
(a) PC の EMI 対策測定



(b) 電子レンジの漏れ電波測定



(c) 3G 携帯電話の電波測定



(d) 無線 LAN の電波測定

図9 マイクロ波帯域の EMI 測定
(RBW=1 MHz)

向上は不可欠であった。RBW を 1 MHz に設定し、Max Hold により測定した結果を図 9 に示す。PC の微弱な電波から無線機の強い電波まで測定でき、機器特有の周波数分布が観測できている。

3. 2 3次元電界分布測定

従来の EMI 対策では微小な電界・磁界プローブを用いた近傍測定によりノイズ解析を行っているが、最大放射源が実際に EMI に大きく寄与しているか不明な場合が多い。そこで、3次元的に小型電磁界センサを移動させて放射源の近傍 (5 cm 程度) から遠方 (1 m 程度) までの電界分布を測定することは、電波の発生源と伝播特性がわかり、EMI 解析に有効な手段と考えられる。

そこで、図 10 に示す 3次元エミッション測定装置 (EPS-01A) に LPDA 型光電界センサを搭載し、筐体カバーをはずした状態のデスクトップ PC の電界分布測定を行った。LPDA 型光電界センサは 1 軸のみの電界センサ

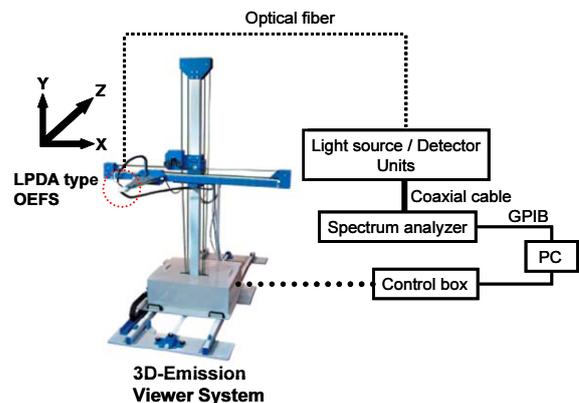


図10 3次元エミッション測定システム

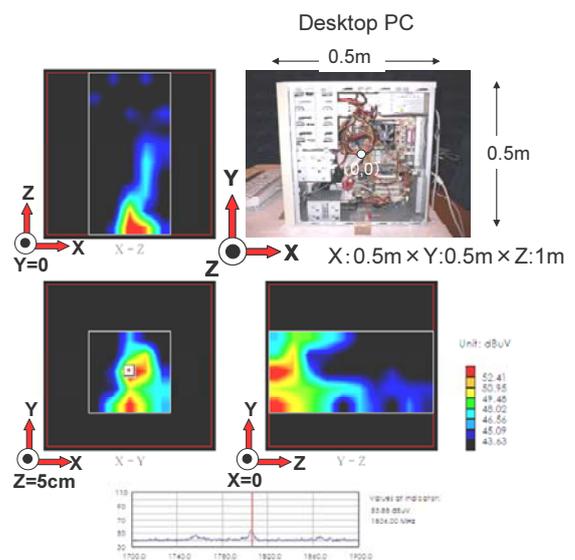


図11 PC の電界分布測定(1.8 GHz)

であるが、この測定システムにおいては、水平偏波と垂直偏波を自動で切り替えられるため、2軸の測定が可能である。前面5 cmからX:0.5 m×Y:0.5 m×Z:1 mの空間で行った結果を図11に示す。測定ステップは10 cmであり、ステップ間を補間して電磁界分布を可視化している。この測定結果から、放射源が2箇所あり、上側の放射は上方へ伝播していることがわかる。また、距離が離れるにつれ、位相関係により電波強度が変化するので、距離を変化させ測定することは、EMIに大きく寄与する放射源を探索するのに重要である。そして、近傍での測定結果は放射源の位置特定に、遠方での測定結果は、規格試験の予備測定として活用できる。

4 おわりに

マイクロ波帯域の電磁環境測定用センサとして、マッハツェンダー光導波路型(反射式)のLPDA型光電界センサを開発し、測定システムを構築した。従来困難であった高感度と広帯域特性を両立したことで、マイクロ波帯域のEMI対策測定が可能となった。

無線方式がアナログからデジタルへの大きな変革期を迎えたことで、電波測定技術も変革が求められている。光電界センサが、従来のアンテナに代わりうる性能に到達したことで、今後、活用の機会が広がると期待できる。

謝 辞

本研究の一部は、財団法人日本自転車振興会の機械工業振興補助事業の支援を受けて行われた。

文 献

- 1) 大沢隆二; “光電界センサの構造と適用領域”, 電磁環

境工学情報, 20(10), 63-78(2008).

- 2) 日高直美; “LPDA型光電界センサと電磁環境測定”, 電磁環境工学情報, 19(4), 60-70(2006).
- 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).
- 4) 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.*, E88-C(1), 98-104(2005).
- 5) 日高直美, 菅間秀晃, 土屋明久, 石田武志, 大林亮佑, 橋本修; “LPDA型光電界センサ(反射型)の特性”, 信学技報, A-P2007-163, 1-5(2008).
- 6) 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.*, E85-C(4), 961-968(2002).
- 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, 大林亮佑, 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”, 神奈川県産業技術センター研究報告, 12, 1(2006).
- 8) 大林亮佑, 菅間秀晃, 日高直美, 臼井亮, 土屋明久, 小林賢, 石田武志, 中村孝, 橋本修; “LPDA型光電界センサにおけるアンテナ素子の位相関係と感度特性の検討”, 信学技報, MW2006-33, 47-52(2006).

Development of Microwave Measurement System using Optical Electric Field Sensor

Hideaki SUGAMA, Akihisa TSUCHIYA, Naomi HIDAKA,
Takeshi ISHIDA, and Osamu HASHIMOTO

We improved the reception sensitivity of Log-Periodic Dipole Antenna Array (LPDA) -type optical electric field sensor with reflective Mach-Zehnder interferometer. The antenna structure of the sensor was improved by electromagnetic field simulation. By phase matching of light and modulated microwave, sensitivity of the sensor increased by 30 dB in comparison with the conventional one on frequency from 1.8 GHz to 6 GHz. Using this sensor, we constructed the electromagnetic field measurement system for EMI measurements.

イオン性界面活性剤に対するβ-シクロデキストリンの包接及びβ-シクロデキストリンポリマーによる吸着

化学技術部 村井省二

水中のイオン性合成界面活性剤をβ-シクロデキストリン(β-CD)との包接作用を利用して処理する技術について検討した。用いた陰イオン及び陽イオン界面活性剤はいずれもβ-CDと1:1の包接錯体を形成することが明らかになり、包接におけるUVスペクトルもしくは導電率の変化から包接の安定度定数を求めた。また、イオン界面活性剤は、β-CDを架橋した不溶性ポリマーへの吸着により水溶液から容易に除去されるとともに、吸着はLangmuirの等温式で表されることもわかった。

キーワード: β-シクロデキストリン, β-シクロデキストリンポリマー, イオン性界面活性剤, 包接, 吸着

1 はじめに

イオン性界面活性剤の生産量は合成界面活性剤の約60%を占め、工業用から民生用まで広い範囲で使用されている。使用後に放流される量も多く、生分解性が低いことなどから、水系における環境汚染の原因の一つになっている。現在行われている処理法には、凝集法、吸着法などがあるが、より環境負荷の低い処理技術の開発が望まれている。そこで、環状オリゴ糖である、β-シクロデキストリン(β-CD)を用いた処理法を開発するため、イオン性界面活性剤のβ-CDとの包接及びβ-シクロデキストリンポリマー(β-CDP)への吸着について検討した。

本研究ではイオン性界面活性剤のうち、陰イオン性のドデシルベンゼンスルホン酸と、陽イオン性のベンザルコニウムクロライドについて検討した。また実際の使用法では、イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤を混合して用いることが多いため、両者の混合系におけるβ-CDPの吸着特性についても検討した。

2 実験

2.1 試薬及び装置

イオン性界面活性剤のドデシルベンゼンスルホン酸(DBS)は東京化成(株)製、ベンザルコニウムクロライド(BKC)はナカライテスク製、非イオン性界面活性剤はナカライテスク製オクチルフェノールエトキシレート(OPE)を、必要に応じて適宜、純水で希釈して用いた。

β-シクロデキストリン(β-CD)及びβ-シクロデキストリンポリマー(β-CDP)は日本食品化工(株)製で、β-CDPは、ビーズ径0.2-2 mm、密度1.48 g cm⁻³、β-CDの含有量は0.38 mmol g⁻¹である。

2.2 界面活性剤に対するβ-CDの包接

包接比及び包接の安定度定数は、包接に伴うUVの吸光度の変化をJob plot及びBenesi-Hildebrandの式¹⁾に代入する方法と、導電率の変化をSatakeら^{2),3)}の式により算出する方法を用いた。導電率は0.5 mmol L⁻¹の界面活性剤水溶液100 mLに様々な濃度のβ-CDを加えて25℃で2 h攪拌し、導電率計により測定した。安定度定数をKとしたときの、Benesi-Hildebrandの式を(1)式に、Satakeらの式を(2)式に示す。

$$G_t / \Delta A = (1 / K E_c) (1 / C_h) + 1 / E_c \quad (1)$$

ここで、 G_t は界面活性剤の総濃度を、 l はセルの長さを、 ΔA はβ-CDの添加に伴う吸光度の変化を、 E_c は包接化合物の分子吸光係数を、 C_h はβ-CDの濃度を示す。

$$\Delta A = (\Delta \lambda / 2KC) [K(C + C_h) + 1 - \{K(C + C_h) + 1\}^2 - 4K^2 C C_h]^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 ΔA はβ-CDの添加に伴う界面活性剤のモル導電率の変化を、 $\Delta \lambda$ は界面活性剤の包接によるイオン導電率の変化を、 C は界面活性剤の濃度を、 C_h はβ-CDの濃度を示す。

2.3 β-CDPによる界面活性剤の吸着

バッチ法による吸着試験は、0.5 mmol L⁻¹のDBSもしくはBKC水溶液100 mLに1 gのβ-CDPを加え、一定温度(25℃)で、100 rpmで振盪した。一定時間毎に、DBSでは波長265 nm、BKCでは262 nmにおける振盪前後の溶液の吸光度を測定してβ-CDPへの吸着量を算出した。

吸着等温試験は、0から12 mmol L⁻¹のDBSもしくはBKC水溶液100 mlにβ-CDP 1 gを加え、100 rpmで

24h 振盪し、振盪前後の吸光度の差から界面活性剤のβ-CDP への吸着モル数を算出した。

非イオン性界面活性剤との混合系における吸着試験は、DBS と OPE, BKC と OPE の2つの系で、各界面活性剤の濃度を 0.25 mol L^{-1} にしてバッチ法で行った。各界面活性剤の定量は、高速液体クロマトグラフィーにより分離して行った。装置は Waters 600E システムで、カラムは Asahi Pac GH-300 を、移動相はアセトニトリル/水 (1:1) を 1 mL min^{-1} で送液し、定量は波長 277 nm 及び 230 nm における吸光度のクロマトグラムから求めた。

3 結果及び考察

3. 1 界面活性剤に対するβ-CD の包接

3. 1. 1 UVスペクトルによる包接の検討

DBS もしくは BKC の水溶液にβ-CD を添加すると DBS では波長 265 nm, BKC では 262 nm における吸光度が著しく変化した。DBS もしくは BKC とβ-CD の合計濃度が 0.5 mol L^{-1} で一定になるようにモル比を変え、それぞれの波長における吸光度の変化を Job plot で処理した。その結果、DBS 及び BKC のいずれも等モルのときに最大の変化を示したことから、DBS 及び BKC はβ-CD と 1:1 で包接することが確認された。そこで、これらの波長における吸光度の変化を Benesi-Hildebrand の式で処理したところ、いずれもよい直線性が得られた。(1)式から求めた安定度定数(K)を表1に示す。

3. 1. 2 導電率による包接の検討

0.5 mol L^{-1} の DBS もしくは BKC の水溶液にβ-CD を添加したときの導電率の変化を図1に示す。β-CD の濃度が高くなると導電率は減少し、界面活性剤と等モル (0.5 mol L^{-1}) 以上では、その変化は著しく小さくなった。導電率は、導電性物質のモル濃度とイオン強度に比例するので、導電率の減少はイオン性界面活性剤がβ-CD に包接されることにより、イオン強度が減少したためと考えられる。また、安定度定数が大きいとき、β-CD の濃度が包接モル比以上になると、包接されていないイオン性物質の濃度は極めて低くなるため、導電率の変化が小さくなると考えられる⁴⁾。DBS 及び BKC 共に等モルのところでこの変化がみられたことから、いずれもβ-CD と 1:1 で包接すると確認された。(2)式から得られた安定度定数を表1に示す。UV 及び導電率から求めた値に大きな差はなく、DBS 及び BKC のどちらも比較的容易に安定度定数を求めることが可能であった。

陰イオン性界面活性剤の安定度定数としてこれまでに報告されているのはアルキルスルホン酸が主であるが⁵⁾、DBS については $1.5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}$ と報告されている⁴⁾。これに対し陽イオン性界面活性剤では、セチルトリメチルア

ンモニウム⁶⁾ やセチルピリジニウム⁴⁾ についての報告はあるが、BKC に関する安定度定数の報告は見あたらない。

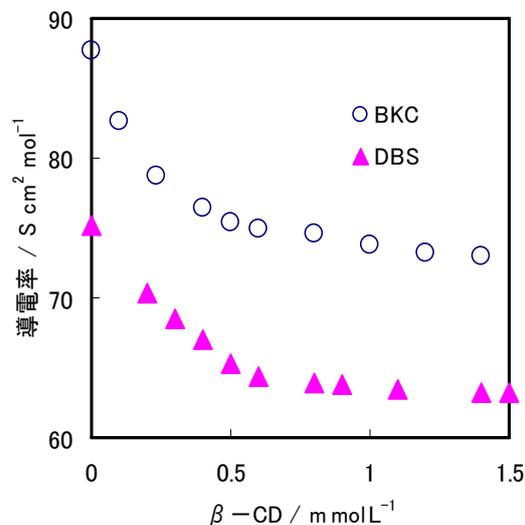


図1 イオン性界面活性剤のβ-CD との包接による導電率の変化

表1 イオン性界面活性剤とβ-CD との安定度定数

	安定度定数 $K (\times 10^3 \text{ mol}^{-1})$	
	UV法	導電率法
DBS	1.0	0.95
BKC	1.4	1.6

3. 2 β-CDPによる界面活性剤の吸着

DBS 及び BKC のバッチ法における吸着率は表2に示したように、振盪時間 1h で DBS は 46.8%, BKC は 55.2%であり、いずれもその後の変化は小さく、5h 以降はほとんど変化しなかった。また、振盪時間 5h までの吸着速度と吸着量は、いずれも BKC の方が大きかった。振盪時間が 3h までは BKC の吸着速度は DBS のそれよりやや大きく、その後どちらも吸着速度は急激に低下した。また、振盪時間が 3h の吸着速度は初めの 10min 間の平均速度に比べ、DBS 及び BKC のいずれも 1/100 以下であった。

β-CDPによるDBS及びBKCの吸着量(q)は、平衡濃度(C)が高くなるに従って増加したが、平衡濃度が 1 mol L^{-1} 以上になるといずれもその変化は小さくなった。平衡濃度が 1 mol L^{-1} 以上ではDBSとBKCの吸着量に差はないが、 1 mol L^{-1} 以下ではBKCの吸着量はDBSよりやや大きくなり、 0.2 mol L^{-1} では2倍 ($0.062 \text{ mmol} / 0.031 \text{ mmol}$) になった。このように、バッチ法で系の濃度が低くなると両者の吸着効率に差が出るのは、β-CDP

による BKC の吸着量が、低濃度では DBS より大きいためと考えられる。

平衡濃度を吸着量で除した値(C/q)と平衡濃度の関係は図2のように良好な相関が得られ、イオン性界面活性剤は、Langmuir の吸着等温式で表されることがわかった。25℃における C/q と C との関係は、DBS は $C/q = 3.41 C + 4.81$, $r = 0.994$, BKC は $C/q = 2.80 C + 6.95$, $r = 0.999$ であった。また Langmuir の吸着等温式の直線関係に高い相関性があるとき次の(3)式から限界吸着量を計算することができる⁷⁾。

$$C/q = 1/bQ + C/Q \quad (3)$$

ここで Q (mmol g^{-1}) は限界吸着量であり、 b (mmol^{-1}) は吸着のエネルギーに関する係数である。それらの値を表2に示す。限界吸着量も BKC の方が大きく、このことはバッチ法において長時間振盪したときの BKC の吸着率が DBS より高いことと一致する。

表2 β -CDP の限界吸着量

	Q (mmol g^{-1})	b (mmol^{-1})
DBS	1.0	0.95
BKC	1.4	1.6

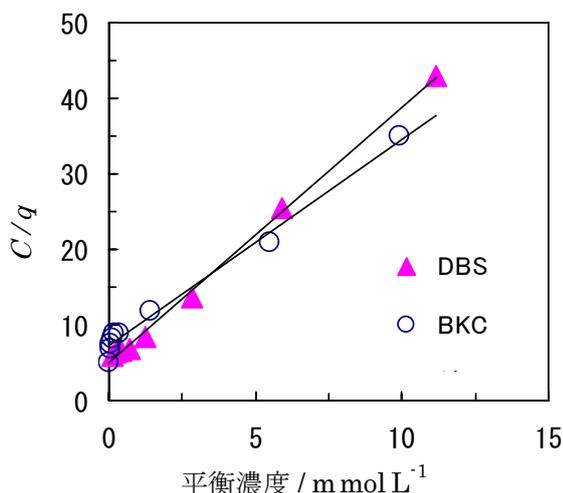


図2 イオン性界面活性剤の吸着等温線

3. 3 β -CDP による2成分系混合界面活性剤の吸着

DBS と OPE, もしくは BKC と OPE の混合系における、 β -CDP による各物質の吸着率を表3に示す。振盪時間が3h以内では、いずれの物質も単独の系に比べ、吸着率が低くなった。その理由として、混合系における各物質

の初期濃度が、単独の系の場合より低いこと、吸着は他の物質との競合反応であるため、他の物質の濃度が高いとき程その影響を受けること、などが考えられる。特に DBS と OPE の系では DBS の吸着率が低く、溶媒中に OPE より多くの DBS 分子が存在するため、OPE の吸着率に影響を与えたものと考えられる。これに対し振盪時間が5hになると、いずれもほぼ単独の系に近い吸着率を示した。これは各系がほぼ平衡に近い状態になるため、各物質と β -CDP との平衡における固有の吸着率を示すためと考えられる。

表3 β -CDP による吸着率 (%)

溶液の種類	振盪時間				
	1	2	3	5	
単独系	DBS	46.8	54.4	59.2	63.8
	BKC	55.2	66.4	74	79.2
	OPE	88.2	92.8	94.3	95.1
混合系 (DBS,OPE)	DBS	40.4	48.6	52.2	60.7
	OPE	67.6	78.4	87.6	93.1
混合系 (BKC,OPE)	BKC	50.3	54.9	66.9	75.2
	OPE	78.5	89.5	92	94.1

4 まとめ

UV スペクトル及び導電率の変化から、DBS 及び BKC は β -CD の内部に 1:1 で包接されることが確認された。DBS と構造の似ているアルキルスルホン酸は、物質によって β -CD と 1:2 で包接するものもあるが^{5,8)}、DBS は 1:1 で包接するとの報告もあり⁴⁾、本研究と一致した。包接における安定度定数は、UV 及び導電率のいずれの方法でも BKC の方がやや大きな値であった。

β -CDP による DBS 及び BKC の吸着は、平衡濃度が高くなると吸着量は増加したが、 1 mmol L^{-1} 以上になると増加率は小さくなり、これらの吸着は、Langmuir の等温式で表すことができた。この結果は、非イオン性界面活性剤である OPE と同様である⁹⁾。各平衡濃度における吸着量は平衡濃度が低いとき程 BKC の方が大きく、バッチ法では BKC の方が吸着効率は高かった。これらのことから DBS 及び BKC の β -CDP への吸着は、 β -CD への包接が強く作用しているものと考えられる。また、OPE との混合系における吸着では、DBS 及び BKC 共に、振盪時間が短いときの吸着率は単独の場合より低くなるが、振盪時間が長くなり平衡状態に近づくと、単独のときとほぼ同様の吸着率になった。

β -CDP に吸着した界面活性剤はエタノールなどで容易に回収できることから、 β -CD を用いた吸着材及び界面活

性剤の再利用による循環型処理技術が可能であると考えられる。

文献

- 1) Benesi H. A. and Hildebrand J. H. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
- 2) Satake I., Ikenoue T., Takeshita T., Hayakawwa K. and Maeda T. ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2740 (1985).
- 3) Satake I., Yoshida, S. Hayakawwa K., Maeda T. and Kusumoto Y. ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3991 (1986).
- 4) Palepu R. and Richardson J. E. ; *Langmuir*. **5**, 218 (1989).
- 5) Park J. W. and Song H. J. ; *J. Phys. Chem.*, **93**, 6454 (1989).
- 6) Torotta F. ; *J. Mol. Catal.*, **85**, 265 (1993).
- 7) Narkis N. and Ben-David B. ; *Water Res.*, **19**, 815 (1985).
- 8) Mwakibete H., Cristantino R., Bloor D. M., Wyn-Jones E. and Holzwarth J. F. ; *Langmuir*, **11**, 57 (1995).
- 9) Murai S., Imajo S., Maki Y., Takahashi K. and Hattori K. ; *J. Colloid Interface Sci.*, **183**, 192 (1996).

Inclusion into β -Cyclodextrin and Adsorption by β -Cyclodextrin Polymer for Ionic Surfactants

Shoji MURAI

The formation of the inclusion complexes between β -cyclodextrin (β -CD) and ionic surfactants, such as dodecylbenzene sulfonic acid (DBS) and benzalkonium chloride (BKC), in aqueous solution was studied. According to UV spectroscopy measurements and conductivity measurements, it was confirmed that these surfactants were included into the β -CD cavity. The stoichiometry of the complexes appeared to be 1:1 on $[\beta\text{-CD}] / [\text{BKC}]$ and on $[\beta\text{-CD}] / [\text{DBS}]$ based on Job-plots or conductivity measurements, and the stability constant of $[\beta\text{-CD}] / [\text{BKC}]$ was larger than that of $[\beta\text{-CD}] / [\text{DBS}]$. Adsorption of these surfactants from an aqueous solution was also studied using the β -CD -polymer (β -CDP). These surfactants were easily removed from an aqueous solution by batchwise method. The adsorption characteristics of these surfactants seemed to be caused by inclusion into β -CD, and they were interpreted using the Langmuir adsorption isotherm.

固形粉体の破壊とガラス転移との類似性について

化学技術部 材料化学チーム 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

固形粉体は、粒度が大きくなるにつれて亀裂から粉砕に破壊パターンが変化する。最近、我々はこの変化が非晶性の低分子や高分子で見られるガラス転移と類似した現象ではないかと報告した。本研究では、シミュレーションの系を大きくすることで、より詳細にガラス転移との類似性を検討した。この結果、自己中間散乱関数を調べることによって、固形粉体がガラス転移の初期過程で見られる β 緩和と同じベキ的な減衰挙動を示すことが分かった。

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、 β 緩和

1 はじめに

粉体を固めて作った固形粉体を破壊させると様々な形状に壊れる。例えば、同じ砂山でも、水分が多いときには亀裂が生じて破壊するが、水分が少ない時は全体が崩れる様に破壊する。この場合、明らかに水分量の違いによって粉体間に働く付着力の大きさが変わること、破壊パターンが変化している。また、水分量が同じでも砂に小石が混ざっていれば、やはり砂山は崩れるように破壊するだろう。従って、破壊パターンを決める主要因として砂の付着力と粒度の2つが考えられる。

これまで、我々は固形粉体が破壊する際に粒度や付着力の大きさでどの様に破壊パターンが変化するかをDEMシミュレーションで調べてきた¹⁾²⁾。この結果、粒度の大きさ σ を変えるとある点(σ_g)を境に破壊パターンが亀裂から粉砕に変化することが分かった。 σ_g の値は付着力によって変わる。

さらに我々は、自由体積分率 S_f の σ 依存性はガラス転移における S_f の温度 T 依存性と似ていることから、固形粉体の破壊パターンの変化がガラス転移と類似した機構である可能性を示した。

実際、以前からガラス転移と粉体の運動性には、類似性が指摘されている³⁾⁷⁾。ガラス転移は、分子がガラス転移温度付近になると運動性が急激に遅くなりアモルファス状態で実質的に動けなくなる現象である。これに対して、粉体系でも濃度が希薄の場合には気体のように自由に粒子が動けるが、ある濃度に達すると運動性が極端に落ちるといふ現象(ジャミング転移)が知られている。ガラス転移とジャミング転移は、考えている対象や系のサイズは全く異なるものの、多くの性質が似ている。例えば、粉体を揺すったときの自己中間散乱関数を計算すると、ガラス転移と酷似した時間緩和曲線が得られる⁵⁾⁷⁾。

一方、我々が考えている固形粉体は、ガラス転移を示す分子やジャミング転移を示す粉体とは大きく異なっている点がある。それは、固形粉体では粉体同士が付着しているために粉体の運動はせいぜい粒径程度の局所的なものに限られることである。従って、固形粉体では粉体の巨視的な運動がないために、熱力学的な意味での固-液相転移は起こさない。

しかしながら、 S_f などのミクロな意味での動きやすさは粒度によって変化する¹⁾²⁾。 S_f が十分に大きければ亀裂が生じにくくなり、この結果、ある閾値を境にして破壊パターンが粉砕に変化することは十分に考えられる。それに対して、ガラス転移は温度が上がることによって S_f が大きくなり、ある閾値を境にして巨視的な分子運動が可能になる現象であった。従って、 S_f を共通要素として両者は似た点があることが分かる。分子、粉体、固形粉体の関係をまとめると表1のようになる。

表1. 分子、粉体、固形粉体の相違

	相互作用	運動性	パラメタ
分子	ソフト引力	あり	温度
粉体	斥力	あり	密度
固形粉体	ソフト引力	なし	粒度

本研究では、上記の結果を踏まえて、さらに固形粉体の破壊パターン変化とガラス転移の類似性について追求する。まず、以前の研究では粒子数が約8千個であったが、今回は約3万個に増やして精度を高める。これによって、 S_f と亀裂のフラクタル次元 D での相関をよりはっきりと見ることができた。また、ガラス転移の研究でよく用いられる自己中間散乱関数を計算し、ガラス転移との類似点および相違点を動的な立場から調べた。

2 シミュレーション方法

シミュレーションは、前報と同様に2次元のDEM法で行う。詳しい計算方法や物性パラメタ値は文献1)に譲り、ここでは我々のモデルで導入した付着力の説明をおこなう。我々は付着力の簡単な発生方法として、粒子同士が近づいているときと離れるときに法線方向の力が異なるとした。具体的には、2粒子間の距離を δ としたとき、近づくときの力 $e_n^{in}(\delta)$ は通常のDEM法と同様にHertzの弾性接触理論から計算するが、離れるときの力 e_n^{out} はこれから付着力の分を差し引いておく(図1参照)。差し引く量は、 δ が d で $e_n=0$ になるように次式で定める。

$$e_n^{out}(\delta) = e_n^{in}(\delta) - e_n^{in}(d) \quad (1)$$

d の値は2つの粒子 i と j の組毎に次式の χ が一定になるように選ぶ。

$$\chi = 100d_{ij} / (r_i + r_j) \quad (2)$$

ここで、 r_i 、 r_j はそれぞれ粒子の半径である。 χ は付着力を表すパラメタで、大きいほど付着力は強くなる。

破壊シミュレーションの手順は、以下の通りである。まず、両端を周期境界、下底を固定壁とする箱の中に約3万個の粒子を入れて上から一定の圧力で圧縮を加える。次に、固形粉体の上面の1層のみを一定速度で横方向に動かして破壊させる。生じた亀裂のフラクタル次元をボックスカウント法で求め、破壊パターンを定量的に調べる。

亀裂は、個々の粒子毎に自由体積分率 S_f を計算し、ある一定値(今回は0.1を使った)以上の粒子群を抽出することで作製する。 S_f の計算には、重み付きボロノイ分割を用いる。詳しい計算方法は、文献1)を参照して欲しい。

前回のシミュレーションでは、粒径を矩形分布でランダムに発生させた。今回は、さらにガウス分布でも粒径分布をつくり、亀裂の破壊パターンに粒度分布関数による違いが無いかを調べた。両者は、平均粒径 r_0 と標準偏差が同じになるようにする。ここでは、標準偏差を r_0 で割ってさらに100をかけた値 σ [%]を粒度を表すパラメタとする。

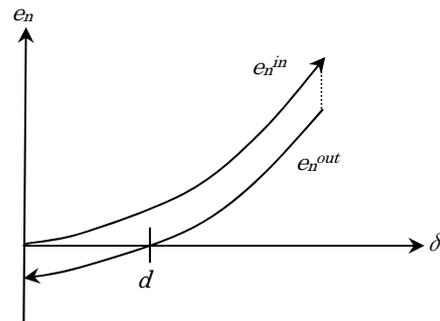


図1. 付着力のモデル

3 結果

図2(a)-(d)に、ガウス関数で粒径分布を発生させた時の破壊パターンの粒度 σ 依存性を示す。 χ の値は、1.5で固定にしている。図中の黒い点は、自由体積分率が0.1以上の粒子で亀裂と判断される粒子である。

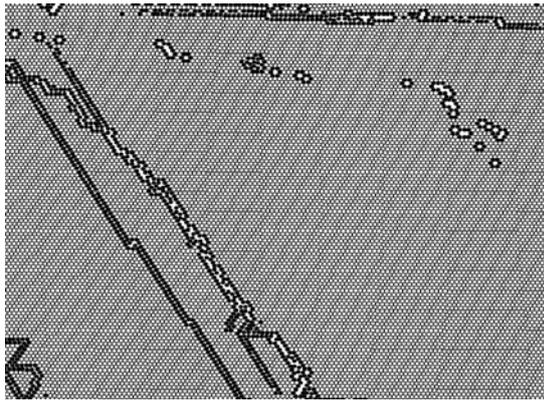
破壊パターンは、 σ の僅かな違いでも大きく変化している。 $\sigma=0$ (粒径が均一の場合)は、亀裂は直線的であるのに対して、 σ が大きくなるにつれて亀裂の形状が複雑になる。さらに σ が1.7になると、亀裂はほとんど消滅し、崩れるように破壊されることが分かる。

図3と4に亀裂のフラクタル次元 D および破壊前の固形粉体の平均自由体積分率 $\langle S_f \rangle$ の σ 依存性を示す。白抜き点は矩形分布、塗りつぶされた点はガウス分布で粒度を発生させたときの値である。これらの図より、亀裂の破壊パターンは分布関数にほとんど寄らないことが分かる。

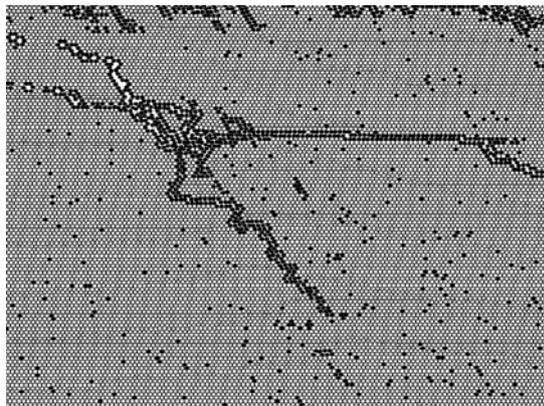
前回の結果に比べて、粒子数が多くなったことで、よりはっきりと D の σ 依存性が分かるようになった。興味深いことは、 χ によらず σ が0の時は D は1.5程度で、 σ が大きくなってこの値がほぼ変わらない平坦な領域があることである。そして、ある点を境にして D が大きくなり、2の値に漸近する。

図3の D が大きくなり始める σ と図4の S_f の傾きが変わる σ はほとんど一致している(この σ の値を σ_g とする)。これより、 $\langle S_f \rangle$ と破壊パターンとは強く相関していることが分かる。

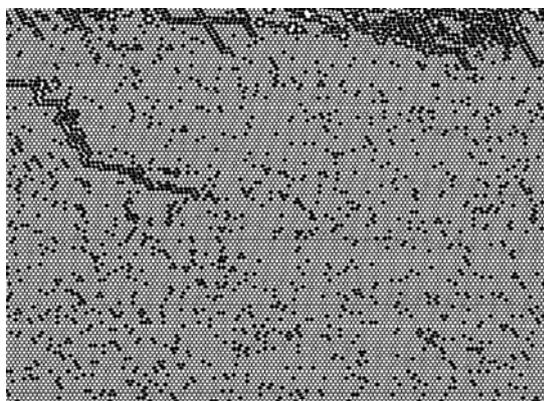
図5に σ_g の χ 依存性を示す。 D は $\langle S_f \rangle$ に比べるとばらつきが大きいので、 σ_g は $\langle S_f \rangle$ の傾きの変化する点から求めた。 σ_g は χ の単調増加であるが、今回のデータからは関数形までは求めることができなかった。



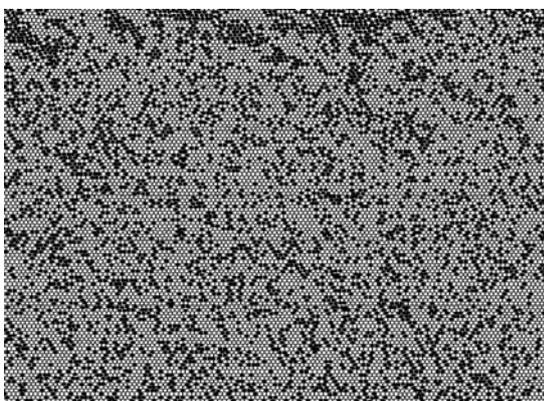
(a) $\sigma=0$



(b) $\sigma=0.7$



(c) $\sigma=1.0$



(d) $\sigma=1.7$

図2 粒度の違いによる破壊パターンの変化。(a)-(d)にそれぞれ $\sigma=0.0, 0.7, 1.0, 1.7$ の時の破壊パターンを示した。

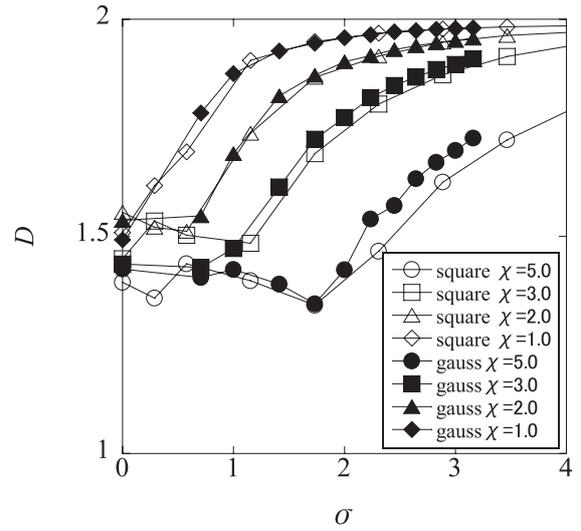


図3 フラクタル次元と粒度分布, 付着力の関係

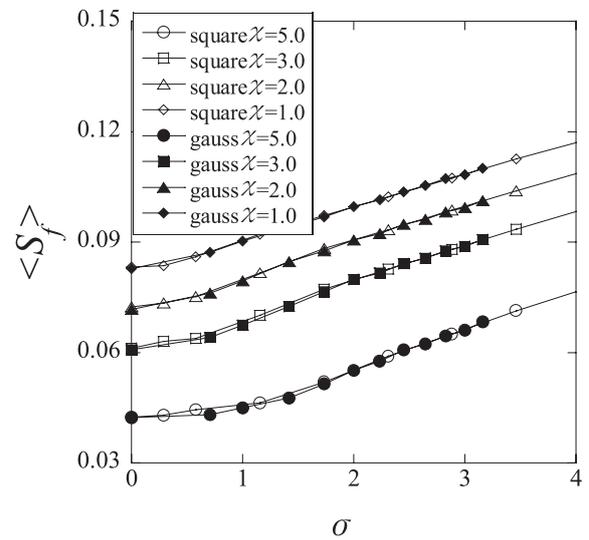


図4 粒度分布 σ と自由体積分率との関係

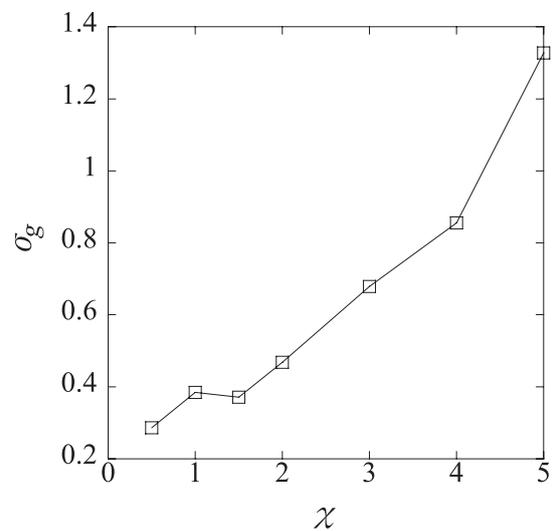


図5 図4から求めた σ_g の χ 依存性

4. 考察

ここでは破壊パターン変化とガラス転移との類似性について動的な立場から検討する。ガラス転移の研究では、粒子の運動性を調べるために、自己中間散乱関数(Self Intermediate Scattering Function: SISF)が良く用いられる。

$$F_s(\mathbf{k}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_j \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0))) \right\rangle \quad (3)$$

ここで、 \mathbf{r}_j は j 番目の粒子の位置、 t は時間、 N は粒子数、 $\langle \rangle$ はサンプル平均を表す。

一般に、ガラス転移を示す物質は分子レベルの大きさのため、実験では直接 SISF を求めることは難しい。そこで、文献 4)では鉄球を使って以下のような方法で SISF を求めた。まず、粒径の異なる 2 種類の鉄球を箱に詰め、上面を左右に振動させ、マークした球の軌跡をビデオカメラで記録する。次に、振幅が 0 の瞬間に鉄球の位置座標から次式を計算して SISF を計算する。

$$F_s(\mathbf{k}, t_c) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_j \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j(T_c \times t_c) - \mathbf{r}_j(0))) \right\rangle \quad (4)$$

ここで、 T_c は振動の周期、 t_c は振動の回数である。

我々は、文献 4)の実験を模擬して、固形粉体の上面を振動させて SISF を求めた。歪みは 1%，振動の周期は 8 万ステップとした。また、初期振動の 100 回は、平均から除いた。

付着力が $\chi=1.5$ で、 σ が 3.0 と 6.3 の SISF を図 6 と図 7 に示す。ここで、図中の数字は平均粒径を r_0 としたときの kr_0 の値である。

SISF のフッティング関数として、次の 2 式を試みた。

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad & F_s(\mathbf{k}, t_c) = 1 - (t/\tau)^b \\ \text{(II)} \quad & F_s(\mathbf{k}, t_c) = \exp(-(t/\tau)^b) \end{aligned} \quad (5)$$

図 6 と図 7 の実線は、(I)でフィッティングした曲線である。フィッティングパラメータである b は、 $\sigma=3.0$ では 1.2、 $\sigma=6.3$ では 1.3 を用いた。また、この時の τ の kr_0 依存性を図 8 に示す。両者とも、 τ は kr_0 に対して中的に振る舞うことが分かる。

(I)は(II)の低次の項であるため、 $t_c < \tau$ では両者はほとんど一致する。実際、今回のシミュレーションでは $t_c < \tau$ であったため、どちらの関数を用いてもデータには良く合わせる事ができた。しかしながら、両者の物理的な意味は大きく異なる。(I)はガラス転移の早い緩和 (β 緩和)を表す von Schweidler タイプの巾乗則であり、(II)は遅い緩和 (α 緩和)を表す Kohlroush-Williams-Watts (KWW)タイプの引き延ばされた指数関数である。KWW 式での b は、緩和時間の分布幅を表しており、理論的には 1 以下となるはずである。しかしながら、結果は $b > 1$ であったことから(I)をフィッティングに採用した。

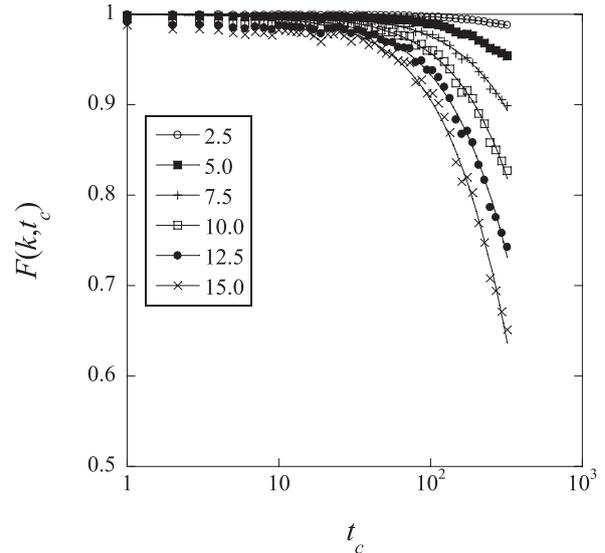


図 6 $\chi=1.5$, $\sigma=3.0$ での SISF のプロット

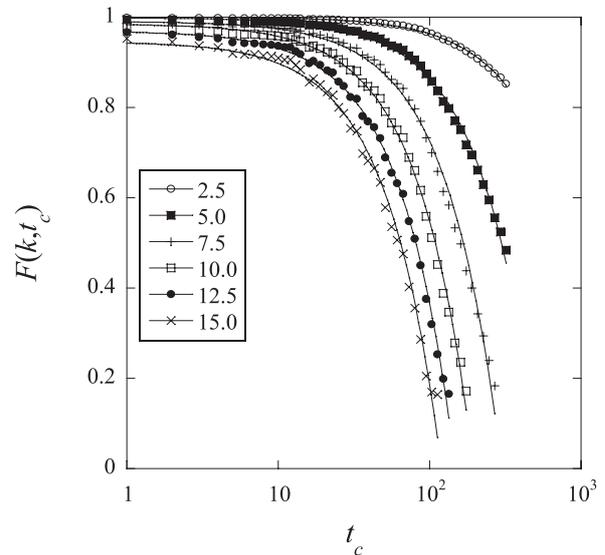


図 7 $\chi=1.5$, $\sigma=6.3$ での SISF のプロット

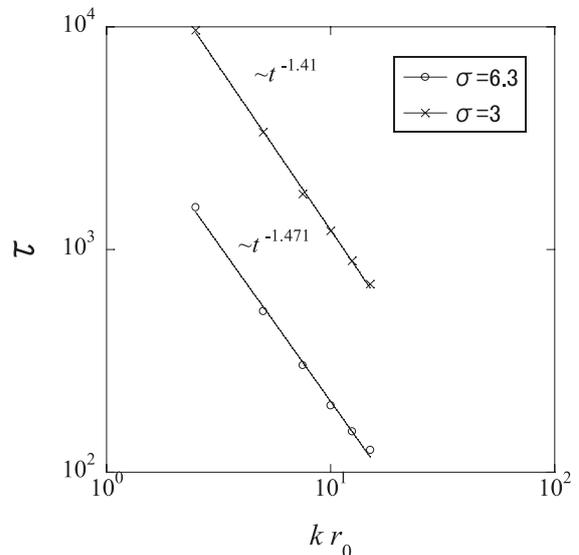


図 8 緩和時間 τ の kr_0 依存性

一般的に、 β 緩和は高分子の側鎖の様な小さなクラスターの運動に起因するのに対して、 α 緩和は高分子の主鎖などの大きなクラスターが運動するために生じると言われている。固形粉体では、粒子同士が付着力でくっついているために、巨視的なクラスター運動は起こらない。従って、 β 緩和が主な緩和で α 緩和が現れないというのは合理的と考えられる。

5. まとめ

我々は、固形粉体の破壊パターンの変化を付着力と粒度分布に注目して調べた。前回の研究に比べて系を大きくしたことで、破壊パターンの変化の様子をよりはっきりと見ることができた。また、このおかげでフラクタル次元が大きく変化する粒度 σ の付着力依存性を求めることができた。

さらに、ガラス転移との類似性を調べるために、自己中間散乱関数を用いて固形粉体の動的な性質を調べた。この結果、ガラス転移と類似の緩和が得られたが、フィッティングの結果から KWW 式よりも β 緩和における von Schweidler タイプの中乗則でフィットした方がより自然であると結論した。

今後の課題としては、ガラス転移で最近よく言われている構造不均一性^{6),8)}が固形粉体でも見られるかを調べることが挙げられる。

文献

- 1) 津留崎恭一, 松井俊樹, 白崎良演; 神奈川県産業技術センター研究報告, Vol. 13, p.20 (2008).
- 2) 津留崎他; 物理学会予稿集, Vol. 66, p.697 (2008).
- 3) A.J. Liu and S.R. Nagel; *Nature*, Vol. 396, p.21 (1998).
- 4) G.Marty and O.Dauchot; *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 94, p. 015701-1 (2005).
- 5) T. Kawasaki, T. Araki and H. Tanaka; *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 99, p. 215701-1 (2007).
- 6) T. Watanabe and H. Tanaka; *Phys. Rev. Lett.*, Vol.100, p.158002-1 (2008).
- 7) G.Marty et. al; cond-mat/0507152v3.
- 8) T. Hamanaka and A. Onuki; *Phys. Rev. E*, Vol. 74, p.011506-1 (2006).

Similarity between Transition of Crack Pattern in Powder Solid and Glass Transition

Kyoichi TSURUSAKI, Toshiki MATSUI and Ryoen SHIRASAKI

We consider how the fragile solids consisting of a lot of adhesive powders, powder solids, are broken by DEM simulation. The destruction pattern of the powder solid is changed from cracking to crumbling as increasing the standard deviation of the particle size distribution, σ . We have reported that this change may be related to the phase transition like the glass transition. In this paper, we saw the transition more clearly by extending the simulation system size and determined the dependence of a critical value of σ , where the transition starts, on the strength of the adhesive force. By calculating the self intermediate scattering function (SISF) of the powder solids, we also found that the relaxation curves of SISF are well-fitted by the power function rather than the stretched exponential function. This means that the short time relaxation like the β transition appears in the relaxation process of the powder solid.

廃棄物処理工程における火災・爆発事故解析

化学技術部 環境安全チーム 内 田 剛 史
清水 芳 忠
災害情報センター 若 倉 正 英
京都大学 大 下 和 徹
横浜国立大学 三 宅 淳 巳
立命館大学 武 田 信 生

最近では電子機器など高機能商品のように、ライフサイクルが短く、多くの物質で構成される製品が増加し、大量に多種の廃棄物が排出されている。一方では環境保全への対応として廃棄物処理工程は、焼却だけでなく資源化や無害化工程へと複雑化しており、工程によっては廃棄物が火災や爆発を引き起こす危険性を有している。このような災害を防止するためには個別に事故原因を調査し、安全対策を講じていくことが必要であり、さらに事故調査によって得られた知見や教訓を他の施設での安全対策に活用していくことも重要である。そこで本研究では廃棄物処理工程における事故事例を解析し、火災や爆発事故の原因となる物質や装置を分類した。そして、事故を起こしやすい起因物質と装置の組み合わせを検討したところ、火災、爆発事故の起因物質と装置には高い相関性が見られることが明らかとなり、これに対応する安全化対策の実行により、効率的な事故対策を講じることが可能となった。

キーワード：廃棄物処理，事故，火災，爆発

1 はじめに

最近の廃棄物処理施設においては、社会の環境問題への関心の高まりにより、リサイクル、エネルギー回収などのプロセスが施設内に加わるとともに、従来のプロセスやその構成機器類が複雑化し、多様で、高度な維持・運転管理が求められるようになってきている。厚生労働省が毎年公表している労働災害統計¹⁾より国内の全産業における労働災害度数率（延べ100万労働時間における、労働災害による1日以上の休業者数）を図1に示す。

廃棄物処理業において労働災害度数率は減少傾向にあるものの10~15であり、全産業と比較して10倍近く高い値を示している。

廃棄物処理業における労働災害度数率が高い原因として、一般産業と異なり組成が複雑で不均一である廃棄物を取り扱うため安全対策を標準化することが難しいこと、焼却やエネルギー回収のように物質に熱などのエネルギーを加えるプロセスが多いため、潜在的な危険性が大きいことなどが考えられる。

最近では、ごみ固形燃料（RDF）発電所の貯蔵施設で発生した発熱・発火事故や生ゴミ処理施設での火災、堆積産業廃棄物の蓄熱火災など様々な火災や爆発事故が発生し、大きな社会問題となっている。この様な廃棄物処理施設の事故を防止するためには、事故解析により得られた知見や教訓を同種の廃棄物処理施設における安全対策に生かす必

要がある。

そこで、本研究では事故要因や起因事象などを知識化し、事故を未然防止するための安全管理手法を構築することを目的とし、国内における廃棄物処理施設における火災・爆発・中毒事故を調査し、事故の起因装置や起因物質の組み合わせを解析することにより、事故防止のために重点的に安全化対策を講じるべき物質や装置を抽出した。

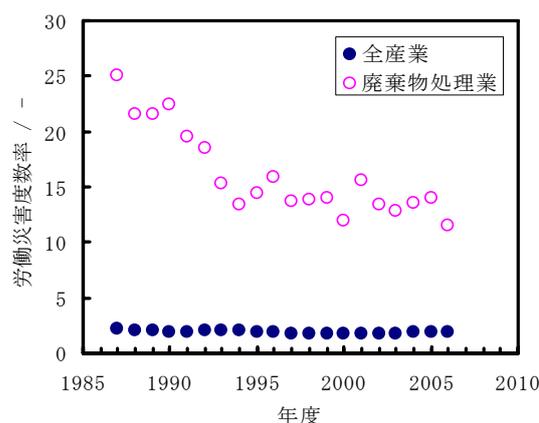


図1 労働災害度数率の推移（事業所規模100人以上）

2 事故事例解析手法

多発する廃棄物処理施設における事故を効果的に防止するためには、事故事例解析による事故原因の抽出が重要である。さらには事故情報を活用し、分類、知識化して提供

することが必要である。そこで、事故調査結果を基にして廃棄物処理施設での火災・爆発・中毒事故の解析を行った。

日本廃棄物処理施設技術管理者協議会が実施している事故事例調査結果の報告書^{2), 3)}を基に事故事例の解析を行った。この報告書の調査対象は主に地方自治体が管理する焼却施設などの処理施設や資源化施設、最終処分場で発生した事故である。

本研究では、事故を火災、爆発、中毒とそれ以外の労災事故の4つに分類し、さらに火災、爆発の事故について、事故の起因物質と起因装置に整理、分類、集計した。さらに、起因物質と装置との組み合わせを解析することにより、事故の起因物質がどのような操作により発災するかを明らかにした。これにより、事故防止のために安全化対策を要する物質や装置を抽出することが可能となる。

3 火災・爆発事故解析

3.1 事故発生割合

図2に1996～2003年における事故調査結果の総事故件数に占める労災、火災、爆発、中毒などの事故割合を示す。1996～1999年の4年間で725件と2000～2003年の4年間で事故総数は725件と722件であり、ほとんど変化がなかった。その中では爆発事故の割合が減少しており、スプレー缶などの危険物の分別や、搬入物のチェックが徹底されてきたことによると考えられる。一方、労働災害に関しては、他産業と同様に労働災害発生率が一定の値で停滞してそれ以上は一向に減少しない傾向を示している。対策としては、安全教育や安全活動と並行して機器の本質的な安全化をさらにすすめる必要がある。

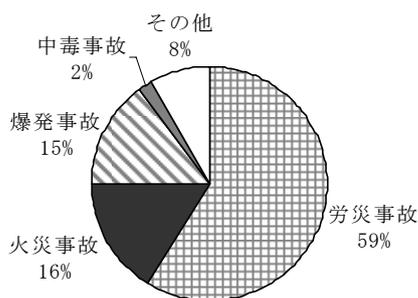


図2 廃棄物処理施設の事故発生割合

3.2 廃棄物処理施設の火災、爆発事故解析

廃棄物処理施設における火災、爆発事故解析の対象施設として、し尿処理施設および最終処分場を除いた一般廃棄物および産業廃棄物処理施設における火災、爆発事故について事故解析を行った。

3.3 事故の起因物質

廃棄物処理施設における事故の起因となる物質を表1

の18種類に分類した。これは廃棄物処理施設で取り扱う物質を、その性質の違いによって分類したものである。ただし、これらいずれの分類にも属しないと判断したものは「その他(物質名)」として、その物質名を示すこととした。

表1 事故の起因物質

物質名	物質名
一般廃棄物可燃ごみ	廃金属粉, 金属化合物
一般廃棄物不燃ごみ	廃酸, 廃アルカリ
汚泥	廃タイヤ
化学処理薬剤	廃プラスチック
ごみ固化燃料	廃油, 廃溶剤, 揮発油
シュレッダダスト	木片, 木粉
焼却灰	その他(物質)
特別管理廃棄物	その他
生ごみ	不明

3.3.1 火災事故

火災事故は1996～1999年の4年間で105件、2000～2003年の4年間で99件の計204件が発生している。火災事故の起因物質の解析結果を表2に示す。

この結果より、火災事故件数はそれほど変化していないが「一般廃棄物可燃ごみ」、「ガスボンベ」、「廃油、廃溶剤、揮発油」が大きな割合を占めていることが明らかになった。特に「ガスボンベ」が起因物質として11件から37件に急増している。一方で、「その他ごみ」、「不明」は減少している。これは、最近の廃棄物処理施設での事故への関心の高まりから事故調査がしっかり行われ、今まで原因不明とされていたものが、「ガスボンベ」であると断定された結果であると推測される。

火災事故の原因となる物質の多くは引火性気体および引火性液体であり、火災事故の多くは処理不適物の混入により発生していることから、持ち込まれた廃棄物の処理前選別作業の徹底や、ごみの排出者への分別の周知、徹底を行うことが必要である。

表2 火災事故の起因物質

物質名	事故件数			割合 %
	1996-1999	2000-2003	総数	
一般廃棄物可燃ごみ	14	14	28	14
一般廃棄物不燃ごみ	2	1	3	2
廃金属粉, 金属化合物	1	3	4	2
廃酸, 廃アルカリ	0	1	1	1
廃プラスチック	1	3	4	2
廃油, 廃溶剤, 揮発油	5	7	12	6
その他(ガスコンロ)	1	0	1	1
その他(ガスボンベ)	11	37	48	24
その他(発火物)	0	1	1	1
その他(粉じん)	1	2	3	2
その他(油圧機械内容物)	1	0	1	1
その他ごみ	31	10	41	20
不明	37	20	57	28
合計	105	99	204	100

3. 3. 2 爆発事故

爆発事故は 1996～1999 年で 130 件、2000～2003 年では 81 件が報告されている。爆発事故の起因物質調査結果を表 3 に示す。起因物質としては「ガスボンベ」が 1996～1999 年で 80 件（全体 62%）、2000～2003 年では 48 件（全体 59%）と大きな割合を占めていることが明らかになった。爆発事故件数は減少しているが、これは分別作業や設備の防爆対策によるものである。このように爆発事故の多くは、火災事故と同様に処理不適物の混入によるものであり、持ち込まれた廃棄物の処理前選別作業の徹底や、ごみの分別の周知徹底を行うなどの更なる対策が求められる。

3. 4 事故の起因装置

廃棄物処理施設における事故の起因となる装置を以下表 4 のように分類した⁴⁾。この装置群は、一般廃棄物処理施設および産業廃棄物処理施設で取り扱う処理装置であり、その特性によって分類した。この分類に属しないと判断したものは「その他（装置名）」として、固有名称を示した。また“設備”は個々の装置を示すものではなく、その設備が対応する処理工程全てを含んでいる。

3. 4. 1 火災事故

火災事故の起因装置の調査結果を表 5 に示す。この結果より「コンベア」、「破碎機」、「投入設備」が増加傾向であり大きな割合を占めている。「貯留設備」における事故が 66 件から 29 件へ激減する一方で、「コンベア」での事故は 13 件から 20 件に、「破碎機」での事故が 12 件から 29 件に、「投入設備」での事故が 4 件から 11 件に増加しており、貯留設備から、その後の工程へと発災場所が拡大する傾向が見られた。「貯留設備」は廃棄物の滞留時間が長いと、搬入時にくすぶっていた廃棄物の発火や蓄熱火災が想定され、「破碎機」では衝撃や火花を発生するため、火災の着火源となる可能性を有している。一方で「コンベア」については滞留時間が短いため、危険性を認識しにくいと、事故例が多いことは注意すべき点である。「投入設備」と同様に「貯留設備」や「破碎機」に付帯している場合が多く、コンベアの摩擦熱などの着火源の他に、搬送されてきた発熱物により火災を起こす危険性があることが明らかとなった。今後は、「コンベア」、「貯留設備」、「破碎機」、「投入設備」に重点的に火災検知および火災拡大防止のための安全化対策を講じる必要がある。

表 3 爆発事故の起因物質

物質名	事故件数			割合 %
	1996-1999	2000-2003	総数	
一般廃棄物可燃ごみ	0	1	1	1
一般廃棄物不燃ごみ	1	0	1	1
焼却灰	1	1	2	1
廃金属粉、金属化合物	1	2	3	1
廃酸、廃アルカリ	1	0	1	1
廃油、廃溶剤、揮発油	7	6	13	6
その他（ガスボンベ）	80	48	128	61
その他（水蒸気爆発）	1	1	2	1
その他（爆発物）	0	1	1	1
その他（負圧）	0	1	1	1
その他（バイク）	1	0	1	1
その他（粉じん）	1	0	1	1
その他ごみ	3	0	3	1
不明	33	20	53	25
合計	130	81	211	100

表 4 事故の起因装置

装置名	装置名
圧縮機	貯留設備固体の貯留
汚泥処理設備	貯留槽液体の貯留
ガス化溶融炉	投入設備 (ホップ、フィーダ)
ガス化炉	熱分解炉
乾燥機	焼却炉
コンベア	排ガス処理設備
集塵機	灰処理設備
消化槽、発酵槽	排水処理設備
蒸留塔	灰溶融炉
浸出水処理設備	破碎機
成型機	油化炉
脱臭設備	冷却設備
脱水設備	その他（装置）
炭化炉	不明
中和設備	

3. 4. 2 爆発事故

爆発事故の起因装置の調査結果を表 7 に示す。この結果より、「コンベア」での事故が 15 件、12 件と全体の約 15%、「破碎機」が 105 件から 55 件で全体の 70～80%と大きな割合を占めていることがわかった。特に、爆発事故の場合には、「コンベア」に分類された装置の多くが破砕物搬送コンベアであり、破碎機に関連する装置であった。これは、爆発現象が「破碎機」による廃棄物の破壊と、衝撃や火花を発生する構造に起因しているため、ほとんどの爆発事故が破碎機周辺で発生していると考えられる。そのため、「破碎機」への危険物混入を徹底的に防止する対策が重要であると考えられる。特に、2000～2003 年で破碎機での事故件数が 1996～1999 年の半数にまで減少していることは、破碎処理前の選別などによる危険物除去の効果であると推測される。

表5 火災事故の起因装置

装置名	事故件数			割合 %
	1996- 1999	2000- 2003	総数	
圧縮機	1	1	2	1
乾燥機	1	0	1	1
コンベア	13	20	33	16
焼却炉	5	0	5	3
集塵機	0	2	2	1
選別設備	1	3	4	2
貯留設備	66	29	95	47
投入設備	4	11	15	7
破碎機	12	29	41	20
その他(低圧電動機盤)	1	1	2	1
その他(ストーブ調整装置)	0	1	1	1
その他(ニクロム線カット場)	0	1	1	1
その他(油圧シリンダ)	1	1	2	1
合計	105	99	204	100

表6 爆発事故の起因装置

装置名	事故件数			割合 %
	1996- 1999	2000- 2003	総数	
コンベア	15	12	27	12
集塵機	1	0	1	1
焼却炉	6	3	9	4
貯留設備	1	3	4	2
投入設備	1	0	1	1
排水処理設備	0	1	1	1
灰溶融炉	1	2	3	1
破碎機	105	55	160	76
その他(補助ボイラ室内)	0	1	1	1
その他	0	4	4	2
合計	130	81	211	100

3. 5 事故の起因物質と起因装置の組み合わせ

前項までの解析結果より、廃棄物処理施設における事故の起因物質と起因装置の組み合わせを調査した。これによって、事故の起因物質が持つ危険性がどのような操作により具現化されるかが明らかとなり、処理施設の安全対策に重要な情報を得ることができる。

3. 5. 1 火災事故

火災事故の起因物質と起因装置の組み合わせ調査結果を表7に示した。この結果から、1996～1999年では「貯留設備」に「一般廃棄物可燃ごみ」または「その他ごみ」が混入した場合の事故が大きな割合を占めていることがわかった。2000～2003年においては、「コンベア」に「ガスボンベ」が混入した場合の事故と「貯留設備」に「その他ごみ」が混入した場合の事故が大きな割合を占めている。

このように廃棄物処理施設における火災事故は、引火性液体および引火性気体などの処理不適物の混入だけでなく、一般的に廃棄物として扱われる物質も貯留設備に堆積、貯留されることにより、蓄熱発火や自然発火あるいは発酵ガスが発生し、着火するといった事象によっても発生してい

ることが明らかとなった。これは貯留設備の装置が他の装置に比べて、長期間廃棄物を保持すること、大量の廃棄物を貯蔵することなどの特性によるものである。以上に装置の特性と物質の特性が合致したときに事故が発生することが明らかとなり、発生場所と発生事象が明確になることで火災検知設備や消火設備の設置場所など安全化対策が明確となる。

表7 火災事故の起因装置と起因物質の組み合わせ

装置名	事故件数			割合 %
	1996- 1999	2000- 2003	総数	
圧縮機				
不明	1	0	1	1
その他(ガスボンベ)	0	1	1	1
乾燥機				
その他ごみ	1	0	1	1
コンベア				
一般廃棄物可燃ごみ	3	1	4	2
廃油、廃溶剤、揮発油	1	1	2	1
その他(ガスボンベ)	2	13	15	7
その他(粉じん)	1	2	3	2
その他ごみ	1	0	1	1
不明	5	2	7	3
焼却炉				
一般廃棄物可燃ごみ	2	0	2	1
その他ごみ	1	0	1	1
不明	2	0	2	1
集塵機				
一般廃棄物可燃ごみ	0	1	1	1
不明	0	1	1	1
選別設備				
一般廃棄物可燃ごみ	0	1	1	1
廃油、廃溶剤、揮発油	1	0	1	1
その他(ガスボンベ)	0	1	1	1
不明	0	1	1	1
貯留設備				
一般廃棄物可燃ごみ	5	4	9	4
廃酸、廃アルカリ	0	1	1	1
廃油、廃溶剤、揮発油	2	4	6	3
その他(ガスコンロ)	1	0	1	1
その他(ガスボンベ)	4	3	7	3
その他(発火物)	0	1	1	1
その他ごみ	28	9	37	18
不明	26	8	34	17
投入設備				
一般廃棄物可燃ごみ	2	4	6	3
廃金属粉、金属化合物	0	2	2	1
廃プラスチック	1	1	2	1
廃油、廃溶剤、揮発油	0	1	1	1
その他(ガスボンベ)	1	1	2	1
その他ごみ	0	1	1	1
不明	0	1	1	1
破碎機				
一般廃棄物可燃ごみ	1	2	3	2
一般廃棄物不燃ごみ	2	1	3	2
廃金属粉、金属化合物	1	1	2	1
廃プラスチック	0	2	2	1

廃油, 廃溶剤, 揮発油	1	0	1	1
その他 (ガスボンベ)	4	18	22	11
不明	3	5	8	4
その他 (低圧電動機盤)				
一般廃棄物可燃ごみ	1	0	1	1
その他 (ストーブ調動装置)				
不明	0	1	1	1
その他 (ニクロム線カット場)				
一般廃棄物可燃ごみ	0	1	1	1
その他 (油圧シリンダ)				
廃油, 廃溶剤, 揮発油	0	1	1	1
その他 (油圧機械内容物)	1	0	1	1
不明				
不明	0	1	1	1
合計	105	99	204	100

表8 爆発事故の起因装置と起因物質の組み合わせ

装置名 物質名	事故件数			割合 %
	1996- 1999	2000- 2003	総数	
コンベア				
廃金属粉, 金属化合物	0	2	2	0.9
廃酸, 廃アルカリ	1	0	1	0.5
廃油, 廃溶剤, 揮発油	1	0	1	0.5
その他 (ガスボンベ)	10	6	16	7.6
その他 (可燃性ガス)	0	1	1	0.5
不明	3	3	6	2.8
集塵機				
集塵機焼却灰	1	0	1	0.5
一般廃棄物可燃ごみ	0	1	1	0.5
焼却灰	0	1	1	0.5
その他 (負圧)	0	1	1	0.5
その他 (ガスボンベ)	4	0	4	1.9
その他ごみ	1	0	1	0.5
不明	1	0	1	0.5
貯留設備				
一般廃棄物不燃ごみ	1	0	1	0.5
その他 (ライタ)	0	1	1	0.5
不明	0	2	2	0.9
排水処理設備				
汚泥	0	1	1	0.5
投入設備				
不明	1	0	1	0.5
その他 (水蒸気爆発)	1	1	2	0.9
不明	0	1	1	0.5
破砕機				
廃金属粉, 金属化合物	1	1	2	0.9
廃油, 廃溶剤, 揮発油	16	6	22	10.4
その他 (ガスボンベ)	66	34	100	47.4
その他 (バイク)	1	0	1	0.5
その他 (粉じん)	1	0	1	0.5
その他 (爆発物)	0	1	1	0.5
その他ごみ	2	0	2	0.9
不明	18	13	31	14.7
その他 (補助ボイラ室内)				
その他 (可燃性ガス)	0	1	1	0.5
不明				
その他 (ガスボンベ)	0	4	4	1.9
合計	130	81	211	100

3. 5. 2 爆発事故

爆発事故における起因装置と起因物質の組み合わせの調査結果を表8に示す。この結果から、1996～1999年においては、「コンベア」に「ガスボンベ」が混入した場合と、「破砕機」に「ガスボンベ」が混入した場合の事故が大きな割合を占めている。また爆発事故の場合、「コンベア」に分類された装置の多くが破砕物搬送コンベアであり、破砕機に関連する装置である。

このように、廃棄物処理施設における爆発事故は、そのほとんどが破砕機、およびその周辺機器に「ガスボンベ」が混入することにより発生していることがわかった。このことから、破砕機のせん断、圧縮を廃棄物に加える前段での選別作業を重点的に行うことが事故防止に必要であり、さらに可燃性ガス検知器の設置や放圧弁など防爆対策などの安全化対策が必要であることが示された。

4 おわりに

事故事例解析結果より、事故形態別に固有の原因が存在することが明らかとなった。

火災事故では貯留設備内への引火性物質の混入や、ごみ保管中の蓄熱発火および可燃性ガスの発生が主な事故原因となっている。爆発事故の場合は破砕機へのガスボンベの混入が事故の主な原因となっていることが明らかとなった。

事故事例から、事故の形態、事故の起因事象の形態、あるいは事故の発生要因について、どのようなものが存在するか知見が得られたことから、今後の事故事例に関する情報管理へ利用することが可能となった。

これらの事故事例解析結果を参考にすることで、的確な安全化対策を提案し、効率的な事故対策を講じることが可能となる。以下に各設備の安全化対策の例を示す。

〈火災発生防止対策〉

- ・コンベアダクト内の閉塞のカメラ監視および過負荷発生時の警報装置を設置し、摩擦熱による火災発生を防止
- ・汚泥ピットから可燃性ガスの発生可能性の認識と周知、ならびにその教育
- ・遠隔操作型緊急停止装置の設置により、プロセスに異常が発生した際の早期対策
- ・赤外線センサによる温度検出により、異常時には自動的に水噴射を実施
- ・可燃性ガスの発生および滞留の恐れのある場所への温度、可燃性ガス濃度の測定機器の設置
- ・静電気発生の危険性がある電気機器および照明器具等の防爆化
- ・安全作業規定点検作業等を確定と徹底
- ・定期パトロールの実施
- ・火種混入防止の徹底

- ・残り火の確認の徹底
- ・火気取扱時の飛び火防止，ごみを発火源から十分な隔離
- ・危険物の分別の徹底
(火災拡大抑制対策)
- ・コンベアダクト内火災に対し，消火を容易にするダクトの設計
- ・火気点検の実施，必要であれば散水
- ・自動火災報知機設備，および自動消火装置等の消火設備の設置
- ・監視カメラの設置および定期パトロールの実施
- ・難燃性の材質の使用
(爆発発生防止対策)
- ・破砕機内を常時通気し，給排気を徹底
- ・火気点検の実施，必要であれば散水
- ・可燃性ガスの発生，滞留の恐れのある場所での温度，可燃性ガス濃度の測定機器の設置
- ・静電気発生の危険性のある電気機器，および照明器具等の防爆化
- ・安全作業規定の点検作業等を確定し徹底
- ・酸素濃度低減のための蒸気吹き込み装置の設置
- ・火災報知器，温度測定装置，監視カメラの設置
- ・分別収集の徹底とガスボンベを使いきることを要請
(爆発被害抑制対策)
- ・破砕機に破裂板を設置

- ・破砕機室および周辺機器室の防爆構造化
- ・自動火災報知機設備，および自動消火装置等の消火設備の設置

文 献

- 1) 厚生労働省：労働災害動向調査，厚生労働省統計表データベースシステム (2006).
<http://www.dbtk.mhlw.go.jp/toukei/kouhyo/indexkroudou.html#rou12>.
- 2) 日本廃棄物処理施設技術管理者協議会；廃棄物処理事業に伴う事故事例調査結果報告書 (平成 8～11 年度) (2001).
- 3) 日本廃棄物処理施設技術管理者協議会；廃棄物処理事業に伴う事故事例調査結果報告書 (平成 12～15 年度分) (2005).
- 4) 新環境管理設備事典編集委員会；“廃棄物処理・リサイクル”，産調出版，111-467 (1995).
- 5) 廃棄物学会；“廃棄物ハンドブック”，オーム社，178-230，317-323，467，498，537-556，619-620，721-824 (1996).
- 6) 廃棄物処理・リサイクル事典編集委員会；“廃棄物処理・リサイクル事典”，産調出版，45-171 (2003).
- 7) 平岡正勝；“廃棄物処理”，技報堂出版，188，238，762，764 (1979).

Accident Analysis of Fire and Explosion in Waste Treatment Process

Takashi UCHIDA, Yoshitada SHIMIZU, Masahide WAKAKURA, Kazuyuki OSHITA, Atsumi MIYAKE and Nobuo TAKEDA

In Japan, the amount of the waste increases every year because of heavy consumption tendency. Besides, the waste treatment needs more complicate process with the potential of accidental hazard because of avoidance of incineration treatment with dioxin emission and increase of the recycle or the resource recovery processing for resources recycling policy.

In order to prevent the accidents, especially fire and explosion, we investigated the accident cases based on the results of the surveys conducted by the Japan Society of Engineering Managers for Waste Disposal Facilities and analyzed the frequency and tendency of accidents in waste treatment process.

The analysis of the relation between the materials and the equipments of accident cause, it was clarified that they were mutually, concerned and will contribute for the effective safety management.

金属表面酸化皮膜の直流導電率測定

機械・材料技術部 川口 明 廣

めっきはがれや膨れの原因として油分や酸化皮膜などそれ以前の工程で付着した汚れによるものが多い。本研究では金属表面の導電率の平均値と標準偏差を用いて汚れの程度を評価できるか調べた。その結果、直流導電率で酸化皮膜の違いを知ることができ、安価な計測器具開発が容易になることがわかった。

キーワード：導電率、汚れ、酸化皮膜、判別

1 はじめに

めっきしようとする品物は油分や酸化皮膜などそれ以前の工程で複数の汚れを付着したものが多く、はがれや膨れの原因となる。

ことに、プレス加工の深絞りを使用した離型剤や表面に形成された透明な不導態皮膜などの有無を判別することは難しい。不良発生の危険性につながるこれらの汚れを簡易に判別できれば、前処理薬剤の選定、効果的な洗浄方法の開発に役に立つ。

従来、金属表面に付着した、油脂、腐食生成物、酸化皮膜、塵埃などの汚れを知る簡易な方法として、製造現場では水のはじき方による目視方法はあったが、熟練者でないと判断が難しいという問題点があった。また、被めっき物表面や被電解研磨物表面の油脂の残存状態を測定する方法が開示¹⁾されている。この方法は水溶液中に油脂が残存した金属板ともう1つの金属板を浸し、油脂が残存していると導電率が低下することを利用したものであるが、部分的な汚れの有無や、腐食生成物、酸化皮膜、塵埃などの汚れについては検討されていない。

我々は以前に、周波数 137Hz の交流を用いて、イオン電導を利用し、油や酸化皮膜など複数の汚れが測定できることを明らかにした^{2,3)}。しかし、簡易測定の方法について詳細に述べていなかった。また、直流の導電率計を用い、電解液の種類が異なる場合や汚れ検出時

に二つの検出素子表面を用いる方法については検討していなかった。

そこで、金属表面の導電率の平均値と標準偏差を用いて汚れの程度を評価するため、携帯型の直流導電率計を用い、電解質として塩化ナトリウムの代わりに、硫酸ナトリウムが利用できるか検討した。また、検出素子表面を二つ用いて測定することができるか調べた。

2 原理および実験

2.1 原理

金属表面の汚れの抵抗 r_A と汚れと検出素子の接触抵抗 r_B の合計が全体の抵抗 r_t として表されるものとする。

$$r_t = r_A + r_B \quad \dots \dots (1)$$

測定箇所の違いにより金属表面の汚れの電気抵抗 r_A の精度 σ_{rA} と金属表面の凹凸などによる接触抵抗 r_B の精度 σ_{rB} とは、それぞれ異次元で独立していることを考慮すると、全体の精度 σ_{r_t} は次式で示される。

$$\sigma_{r_t}^2 = (\partial r_t / \partial r_A)^2 \sigma_{rA}^2 + (\partial r_t / \partial r_B)^2 \sigma_{rB}^2 \quad \dots \dots (2)$$

二つの検出素子表面を用いる場合、金属表面の汚れの電気抵抗 r_A と汚れと検出素子の接触抵抗 r_B との和 r_t に比べて多孔質体の電気抵抗や金属素材の電気抵抗は無視できるものとする、汚れの電気抵抗 r_A と汚れと検出素子の接触抵抗 r_B との和 r_t を 2 倍した電気抵抗の逆数 $1/2r_t$ が導電率となる。

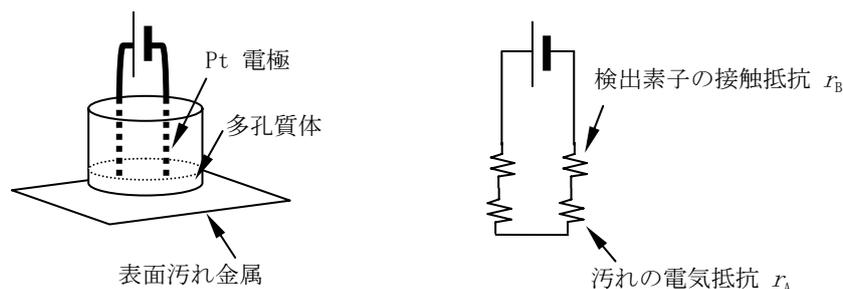


図1 金属表面の導電率測定

n 回測定したときの導電率平均値 k は,

$$k = (k_1 + k_2 + \dots + k_n) / n \quad \dots \dots (3)$$

また、分散 s^2 は

$$s^2 = \{ (k_1 - k)^2 + (k_2 - k)^2 + \dots + (k_n - k)^2 \} / n \quad \dots \dots (4)$$

であり、分散の平方根から標準偏差 s が求められる。

2. 2 実験方法

表面導電率を測定するため、図 1 に示すように直径 1mm の 2 本の白金線を 5 mm 間隔でテフロン樹脂に埋め込むことで、それぞれの側面をテフロン樹脂で絶縁した後、先端部を 800 番の研磨紙で研磨し、先端の白金線断面を平滑にした検出素子を用意した。

0.025 mol dm⁻³ Na₂SO₄ 溶液を浸み込ませた多孔質体 (厚さ 0.05mm の紙) を測定しようとする金属表面に載せた後、検出素子先端部を押しつけて、金属素材を電流回路とした白金線断面間の導電率を携帯型導電率計 ラコムテスター ECTestr11 を用い、直流で測定した。

試料は、白金板表面および SUS 316 ステンレス鋼板表面を対象とし、それぞれ 6 箇所 の導電率を測定し、得られた値から平均値、および、標準偏差を求めた。測定は室温でそれぞれ 3 回行った。

3 結果および考察

白金板表面および SUS316 ステンレス鋼板表面について導電率を 6 箇所ずつ測定した結果は、測定値の散らばりの程度は正規分布すると仮定して、白金表面導電率の正規分布曲線を図 2 に示した。

SUS316 ステンレス鋼板表面導電率の正規分布曲線については図 3 に示した。白金の場合と比較するため、白金表面の代表的な正規分布曲線についても例示した。

図 3 に示すように、正規分布曲線の最大値となる導電率の平均値は、白金板の方がステンレス鋼板に比べて大きかった。正規分布曲線の測定値の散らばりの程度の指標となる標準偏差はステンレス鋼板の方が大きかった。

以前に、周波数 137Hz の市販導電率計を用いて、0.4V の交流で測定できることを明らかにしているが、直流の携帯型市販導電率計を用いて測定できることが分かった。

従来行ってきた交流測定と同様、白金板表面およびステンレス鋼板とをそれぞれ繰り返し測定したときの導電率平均値には、明らかに優位差が認められ、ステンレス鋼板は白金板に比べ、測定値の散らばりの程度は大きい平均値は小さいことが分かった。

また、イオン電導の電解質に NaCl を用いて測定できることを明らかにしているが、Na₂SO₄ でも表面導

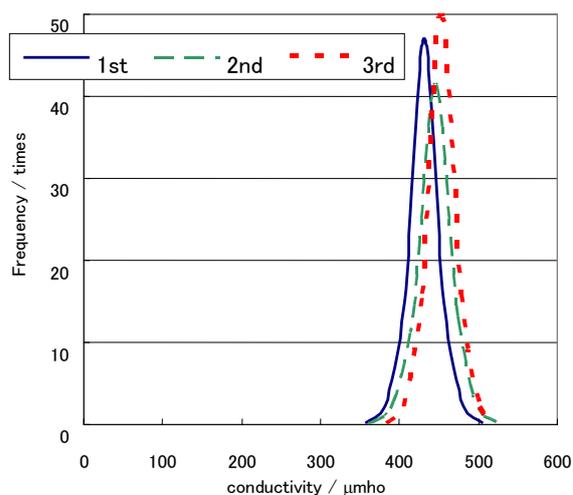


図 2 携帯型導電率計による 0.05N 硫酸ナトリウムを用いた白金の導電率

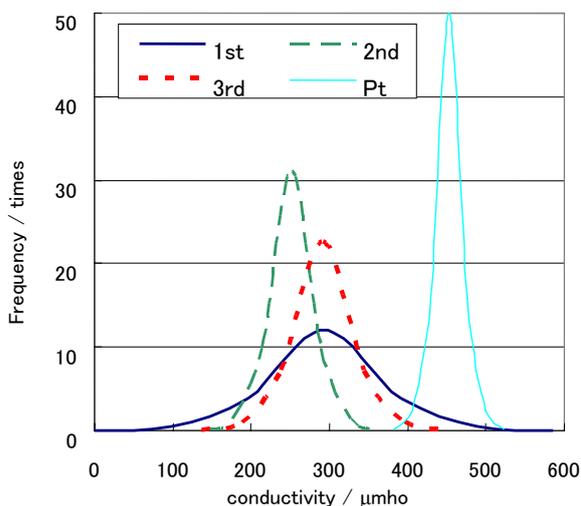


図 3 携帯型導電率計による 0.05N 硫酸ナトリウムを用いた SUS316 酸化膜の導電率の違いを知ることができた。

2本の白金線を用いて検出できることが分かったことから、対象となる品物を変えるたびに電極端子と品物とをクリップで結線する煩雑な作業が不要となり、簡易計測できる。

文 献

- 1) 実案昭 31-199 油脂用電気式洗度計.
- 2) 川口, 西谷, 栗原, 特願 2007-040461 電気特性測定方法および装置.
- 3) 川口ほか, (社) 表面技術協会第 115 回講演大会, “金属表面の汚れと導電率” (2007), pp.251.

ダイヤモンドライクカーボンコーティングの適用技術

機械・材料技術部 材料物性チーム 加納 眞
熊谷 正夫
堀内 崇弘
吉田 健太郎

最近、優れた耐摩耗性、摩擦特性を有するDLCコーティングの自動車部品等への適用が急速に広がっている。本研究においては、軟質基材であるアルミニウム合金へのDLCコーティングの高密着・高耐摩耗性技術とDLCと環境調和型潤滑剤の組合せによる大幅なフリクション低減技術の2つについて紹介する。

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン、DLC、密着性、耐摩耗性、フリクション

1 はじめに

自動車等の燃費改善に貢献できる材料技術の一つとして、DLC (Diamond-Like Carbon ; ダイヤモンド状炭素) の適用が急増し始めている。表1には、自動車関連部品へのDLCコーティング適用事例を示す。DLCの優れた耐摩耗性、摩擦特性を活かし、部品の高寿命化やコンパクト化、フリクション低減による燃費向上につなげている。しかし、これらの適用のほとんどが鉄系合金基材上へのコーティングに限られている。

表1 自動車関連のDLC適用技術事例

適用部品	DLCコーティング		DLC特性
2輪車エンジン用ピストンリング	CVD	a-C:H	シリンダアルミ材料との高い耐スカuffing摩耗特性
SUV車専用ディフレンシャルギヤ	CVD	a-C:H	高い耐ピッチング摩耗、耐スコアリング摩耗特性
SUV 4WD 車専用トルク制御カップリングクラッチ	CVD	a-C:H-Si	高い摩耗係数、優れた μ -V特性、耐摩耗性
F1エンジン、駆動系補助部品	CVD	a-C:H	低フリクション特性と耐摩耗性
ディーゼル燃料ポンプ(プランジヤ、ワッシャ、ブッシュ、コードル)	CVD	a-C:H	ディーゼル燃料潤滑下での高い耐スカuffing摩耗特性
自動車ガソリンエンジンバルブリフト、ピストンリング、ピストンピン	PVD	ta-C	低フリクション特性と耐摩耗性

2 本研究テーマの狙い

本研究の狙いは、DLCをアルミニウム合金等の軟質基材にコーティングし、環境にやさしい潤滑剤との組合せで低フリクション化を図ることにより、地球環境改善技術に貢献することにある。本研究は、文部科学省・神奈川県「環境調和型機能性表面」プロジェクトとして取り組まれている。

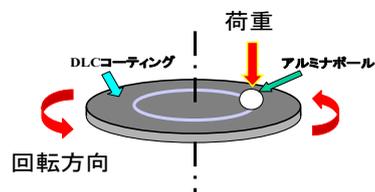


図1 連続荷重増加摩耗試験法¹⁾

3 技術課題と進捗状況

このテーマは、[課題1] 軟質基材へのDLCコーティング技術と[課題2] DLCと環境調和型潤滑剤の組合せによる大幅なフリクション低減技術の2つからなっている。[課題1]では、アルミ合金基板上への新たな表面改質技術によるDLCコーティングの密着・耐摩耗性向上技術を紹介する。

図1に示す単体試験によりDLCの密着・耐摩耗性を評価した。A5052 基材研磨面にDLCを直接コーティングした場合、図2上側に示すように、約40Nの荷重でAE(Acoustic Emission)と摩擦係数が上昇したことから、DLC膜が破壊、剥離が生じ摩擦係数が急増したものと考えられる。このDLC膜の密着・耐摩耗性を向上

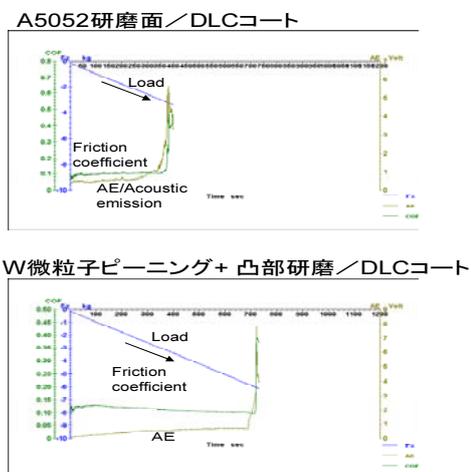


図2 単体試験法による密着・耐摩耗性評価

させるために、アルミ合金基板に炭素との親和性が高い金属相の形成と硬さ増加を狙い、タングステン微粒子ピーニングによる表面改質処理を施した。図3に示すように表層のタングステン粒子微細分散層と機械的硬化層の2層からなる改質層が形成される。次に、研磨により鋭利な凸部に丸みを形成した後 DLC コーティングした結果、摩擦係数の上昇が約 70N まで増加した(図2下側)。この表面改質により A2017,A5052 の2種類のアルミ合金基材の両者で、40~80%の密着・耐摩耗性の向上が図られた(図4)。

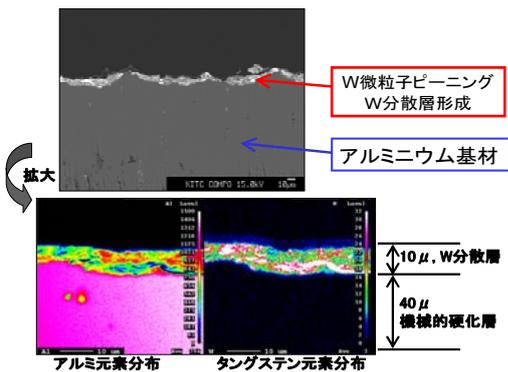


図3 微粒子ピーニングによる表面改質

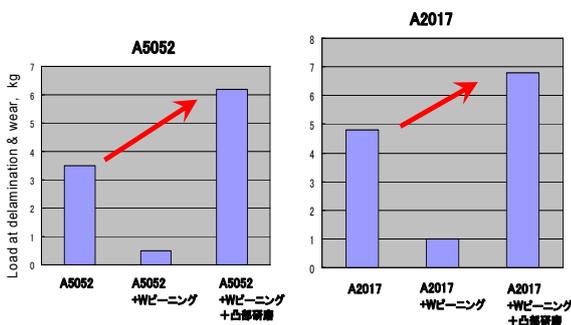


図4 DLC膜の密着・耐摩耗性の改善

〔課題2〕では、種々の DLC と環境調和型の潤滑剤との組み合わせによる大幅なフリクション低減の可能性を追求している。ここでは効果が認められたいくつかの実験結果事例を紹介する。

-OH 基等の極性基を含む種々の液体潤滑下の摩擦特性を、鋼ボールと鋼および DLC ディスクの組合せについて評価した。その結果、鋼に比べ DLC、特に ta-C が大幅に摩擦を低減させた(図5)²⁾。さらには、図5の試験では、DLCの摩擦低減効果が認められなかった乳酸に対して、たる形ピンを用いた低面圧条件とドロップレットが少ないフィルタードアーク方式の ta-C を用いて摩擦試験を行なった結果、ta-C ディスクでは大幅な摩擦低減が認められた(図6)³⁾。-OH 基等の極性基が ta-C 摺動面に吸着し、非常に薄い低せん断力のトライボフィルムを上手く形成すること

ができれば、境界潤滑条件下で摩擦係数 0.01 という超低摩擦が得られるものと考えられる。

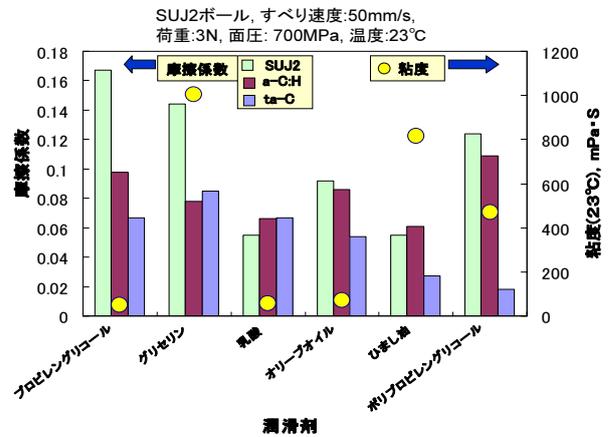


図5 各種液体潤滑下の摩擦特性

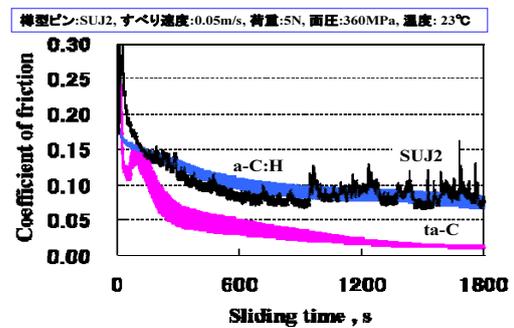


図6 乳酸潤滑下の ta-C 超潤滑現象

4 おわりに

以上から、アルミニウム合金への DLC コーティング技術およびアルコール等の環境負荷の低い液体を潤滑剤として用いた DLC の超低フリクション化技術は、工業適用のポテンシャルが非常に高いと思われる。

文献

- 堀内崇弘 他, 2007.9 トライボロジー会議佐賀講演予稿集, p421.
- 吉田健太郎 他, 2007.5 トライボロジー会議東京講演予稿集, p179.
- 吉田健太郎 他, 2007.9 トライボロジー会議佐賀講演予稿集, p407.

微粒子ピーニング法を用いたメカニカルアロイングによる アルミニウム合金の表面組織制御

機械・材料技術部 材料物性チーム 中村紀夫
高木眞一

本研究では鉄鋼材料に比べ軟質で融点が高いアルミニウム合金に各種金属微粒子を投射する微粒子ピーニング (FPB: Fine Particle Bombarding) を施すことで微粒子衝突時の強加工によりメカニカルアロイングが起こり、表面に合金層あるいは微細な分散組織が形成することを明らかとした。

キーワード: アルミニウム合金, 微粒子ピーニング, メカニカルアロイング, 組織制御, 複合組織

1 はじめに

アルミニウム合金は鉄鋼材料に比べ耐熱性や機械的性質が劣ることから、様々な合金や熱処理技術等が開発されてきた。しかしながら、鉄鋼材料の代替材料としての性能を満足させるには不十分であることから、複合化や表面処理等を施すことにより必要な部位を高機能化する技術が開発され、各部品へ適用されている。セラミックスとの複合材料化 (MMC)¹⁾ やレーザー照射による再熔融処理²⁾ などがこれに相当するが、強化相との界面での脆弱性、量産性、コストの問題などから実用化されたものはほとんどない。そこで本研究では、粒径が数十ミクロン程度の金属等の微粒子を速度約 200m/sec の高速で材料表面に衝突させる微粒子ピーニング法による高機能化手法を用いる。本技術は前述の MMC やレーザー照射よりも安価かつ量産性の高い技術であり、展伸材、鋳造材など製造プロセスを問わず様々な合金に対して多彩な組織制御が可能である。これら利点を生かし、微粒子ピーニング法を用いてアルミニウム合金表面の組織を制御することを本研究の目的とする。

2 実験方法

2.1 供試材および試験片

供試材は純アルミニウム A1070-O である。供試材の形状は $\phi 15 \times 5$ とし、表面を #2000 まで湿式研磨した。

2.2 投射微粒子および微粒子ピーニング条件

投射微粒子は平均粒径 $53\mu\text{m}$ 以下の炭素鋼 (1.0% C)、平均粒径 $53\mu\text{m}$ 以下の純鉄、平均粒径 $53\mu\text{m}$ 以下の純 Ni および平均粒径 $45\mu\text{m}$ 以下の純 Cu である。微粒子ピーニング条件は投射材の装填方式は重力式とし、圧縮空気により投射圧力を 0.8MPa で 10s 行った。

3 結果および考察

3.1 微粒子ピーニングによる表面組織の比較

Fig.1 (A) に炭素鋼粒子を投射した後の表面組織の反射電子像を示す。反射電子像では原子番号が大きいものほど白く像が観察されることから、白く観察される微細な粒子は炭素鋼であると判断できる。すなわち、炭素鋼粒子が母相中に分散した複合組織領域が形成されており、その厚さは最大で約 $30\mu\text{m}$ である。注目すべきは、投射した炭素鋼の平均粒径が $53\mu\text{m}$ 以下にも拘わらず、この複合組織領域中の粒子径は $1\mu\text{m}$ 未満と極めて微細な点である。また炭素鋼粒子周辺のアルミニウム母相と、より下層のアルミニウム母相との間にコントラスト差があることから、炭素鋼粒子のナノサイズでの分散あるいは Fe 原子との合金化も起きていると推測される。またアルミニウム母相の複合組織領域との界面近傍においては塑性流動による再結晶が起こり、結晶粒が $1\mu\text{m}$ 程度に微細化されている。

Fig.1 (B) に純鉄粒子を投射した後の表面組織の反射電子像を示す。炭素鋼の場合と比較して粗大で塑性変形を受けた純鉄粒子が母相との複合組織領域を形成し、その厚さは炭素鋼の場合と比べて $15\mu\text{m}$ 程度と浅い。また炭素鋼の場合と同様にアルミニウム母相の複合組織領域との界面近傍では結晶粒が微細化されている。炭素鋼と純鉄との比較から投射される粒子が硬いほど分散する粒子が微細でより厚い複合組織が形成されると推測される。

Fig.1 (C) に純 Ni 粒子を投射した後の表面組織の反射電子像を示す。純鉄の場合と同様に塑性変形を受けた純 Ni 粒子が母相と複合組織領域を形成している。この領域の厚さは純鉄粒子に比べて $20\sim 30\mu\text{m}$ と厚いが、内部には大きな割れが生じており、表面凹凸も大きい。

Fig.1 (D) に純 Cu 粒子の場合の表面組織の反射電子像を示す。Cu 粒子は、わずかに薄い複合組織領域を形成するのみである。この原因として投射材が非常に柔らかいことが

原因と考えられる。他の粒子と同様に母相の複合組織領域との界面近傍では結晶粒の微細化が起きている。そのため投射材の硬さが必ずしも結晶粒の微細化には寄与していないと考えられる。

4 結 言

アルミニウム合金に各種微粒子ピーニングを施すことにより形成される組織を観察した結果以下のことが明らかとなった。

- 1) 投射材に炭素鋼を用いてアルミニウム合金に微粒子ピーニングを施すと $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子が粒状に分散し、最大 $30\mu\text{m}$ 程度の複合分散領域を形成する。

- 2) 投射材の硬さが大きいほどアルミニウム合金に入り込む粒子の侵入深さが深くなる。
- 3) 投射材の硬さに拘わらず塑性流動により母相の複合組織領域および母相との界面近傍では結晶粒の微細化が起こる。

文 献

- 1) M.Fujine M.Yamashita : *keikinzoku*, Vol.11 564 (1999).
- 2) S.Shibata S.Tomita K.Nakata : *keikinzoku*, Vol.11 609 (2000).

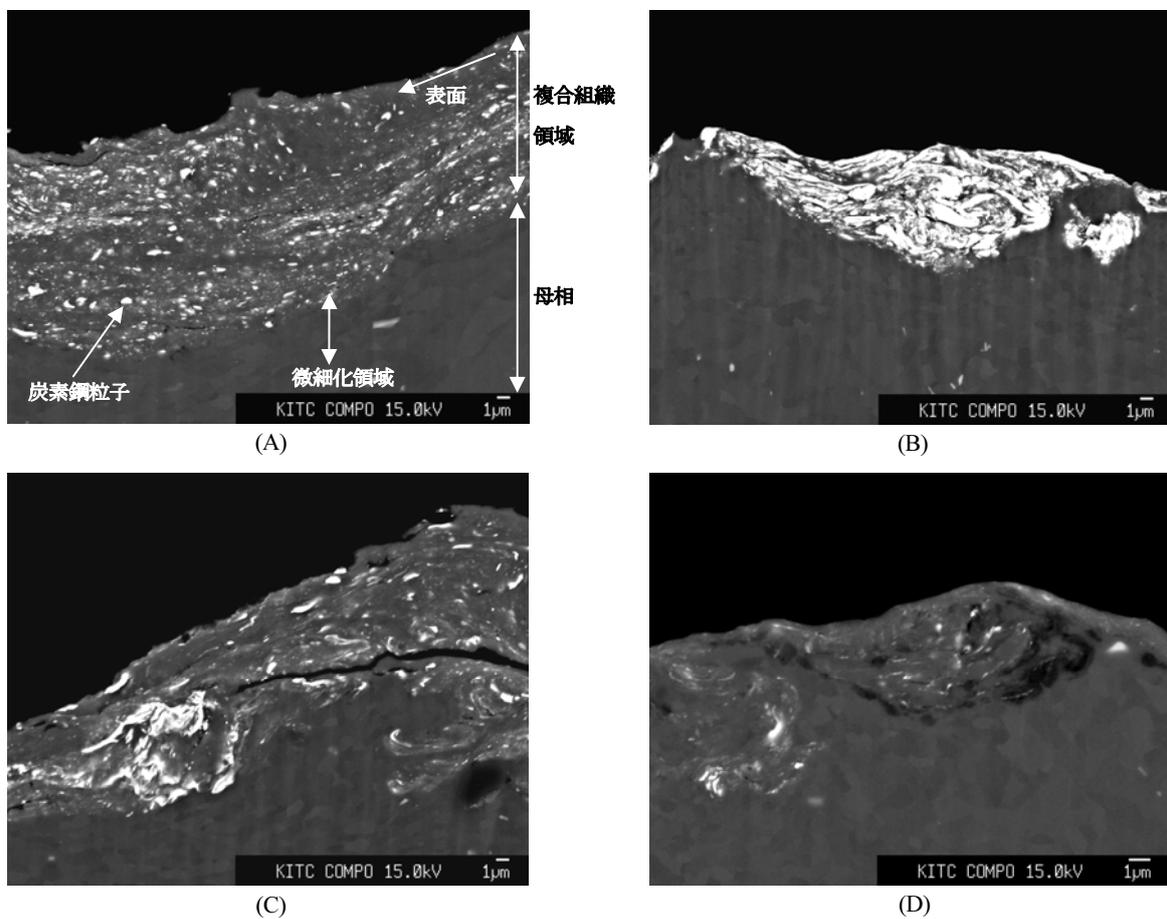


Fig.1 Cross sectional backscattered electron micrographs of FPB'ed pure aluminum.
 (A) carbon steel (B) pure iron (C) pure nickel (D) pure copper

NC ルータ加工におけるカスタムマクロ利用の検討

機械・材料技術部 材料加工チーム 横田 知宏

通常、NC プログラムは加工軌跡（ツールパス）を数値により指定して組むが、この他に計算式によりプログラムを組むカスタムマクロという方法がある。これは、プログラム中に計算式を入れることで NC 装置がその式に従ってツールパスを計算しながら加工を行うものである。このカスタムマクロの活用法について検討を行った。その結果、カスタムマクロの利用により、より幅の広い加工を実現できることが分かった。

キーワード：NC ルータ、カスタムマクロ、NC プログラム

1 はじめに

NC ルータで加工を行う場合、通常、加工軌跡（ツールパス）を数値により指定して NC プログラムを組む。CAD/CAM などでは図面から自動的に生成された NC プログラムは、このような数値によるものである。一方、計算式によりプログラムを組むカスタムマクロという方法がある。これは、プログラム中に計算式を入れることで NC 装置がその式に従ってツールパスを計算しながら加工を行うものである。カスタムマクロでは、変数や関数、分岐や繰返し演算などを利用することができる。これらにより、プログラムを組み直さなくても加工形状を変更することができたり、CAD で図面化し難い形状も加工することができたりというように、より幅の広い加工の可能性がある。そこで、カスタムマクロの活用法について検討を行った。

2 カスタムマクロのルール

カスタムマクロのルールを表 1 にまとめる。3 種類の変数と四則演算に加え、三角関数などいくつかの関数、繰返し演算などが用意されている。変数は#（シャープ）付きの数字で、関数などは大文字のアルファベットで記述する。

表 1 カスタムマクロのルール

分類	内容	記号
変数	ローカル変数、コモン変数、システム変数	#1～#33, #100～#149・#500～#999, #1000～
演算指令	和、差、積、商、論理和、排他的論理和、論理積	+, -, *, /, OR, XOR, AND
関数	三角関数、平方根、絶対値、対数、指数、余り、四捨五入 等	SIN, COS, TAN, SQRT, ABS, LN, EXP, MOD, ROUND
制御指令	分岐、ループ	IF, GOTO, DO～END, WHILE
条件式	=, ≠, >, <, ≥, ≤	EQ, NE, GT, LT, GE, LE

3 カスタムマクロ活用例

3.1 同一プログラムによる複数形状の加工

写真 1 のように、形は同じだが直径や高さが違う部品の加工に、カスタムマクロを応用した。ここで作成したプログラムでは、直径と高さを変数としてプログラムの初めのほうで設定するようにし、この設定値によりツールパスを計算で変化させている。通常は何種類もある部品それぞれに対して NC プログラムを組む必要があるが、カスタムマクロを利用することで 1 つのプログラムで対応できるようになり、効率化につながった。

3.2 図面化し難い形状の加工

CAD で作図できる曲線は円（圆弧）が大半である。CAD によっては、スプライン曲線などの多項式曲線を描くコマンドが用意されているものもあるが、そのような特殊なコマンドが用意されていない CAD の場合、数式に基づく曲線を作図することは難しい。従って CAD で作図できない形状を加工することは難しいことになってしまうが、カスタムマクロを利用すれば、容易に上記のような形状を加工することができる。

写真 2 に示すのは、以下の媒介変数式で表されるうず模様を、定数 A, B をいろいろ変えて加工したものである。

$$\begin{cases} x = a \cos \theta \\ y = b \sin \theta \\ a = A\theta, b = B\theta \end{cases} \quad \dots\dots (1)$$

このようなうず模様を、カスタムマクロを利用して 30 行程度のプログラムで加工することができた。さらに、定数 A, B を変化させることで、同一プログラムで違ったパターンをいくつも加工することができた。この手法は、材料表面の加飾に様々なバリエーションを持たせる方法として有効であると考ええる。

3. 3 乱数の利用

コンピュータ上でのシミュレーションなどでよく使う乱数を、NC 加工に応用し、不規則な模様の加工を試みた。疑似乱数の生成には (2) 式に示す線形合同法を用いた。

$$I_{j+1} = (a \times I_j + c) \bmod M \quad \dots\dots (2)$$

a, c, M は定数

今回作成したプログラムでは、ステップごとに x 方向に進む距離, y 方向に進む距離, 直線補間か円弧補間かを、(2) 式で生成される乱数により決定した。(2) 式の乱数列は、初期値によってどのような数列となるか決まるため、プログラムの実行ごとに初期値が自動的に変化するように、システム変数のクロック値 (システムが起動してからの時間) を初期値に代入することとした。

写真 3 に加工例を示す。写真 3 のように、不規則な模様を加工することができ、加工ごとに自動的に模様を変化させることに成功した。今回疑似乱数の生成に利用した線形合同法は、乱数生成のアルゴリズムとしては不完全なものである。しかし、NC 加工で不規則な模様を表現する方法としては、容易に利用でき十分な効果を得られた。この乱数の利用は、加飾以外にも応用できる可能性があると考ええる。



写真 1 同一プログラムによる複数形状の加工

3. 4 カスタムマクロと 5 軸制御

産業技術センターの NC ルータは、x, y, z の 3 軸と軸回りの回転 2 軸 (B 軸, C 軸) を持つ 5 軸制御 NC ルータである。回転軸を利用する場合、軸の回転中心から刃先までの長さ (以下、腕長さという) が大きく影響する。従って、加工前の準備で腕長さを毎回統一する必要がある。

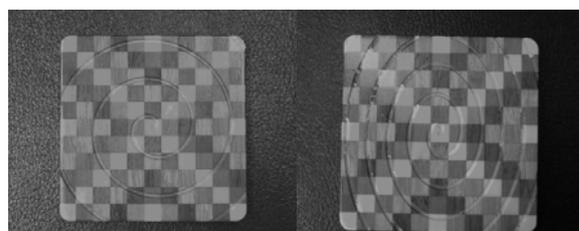
ここで、カスタムマクロを利用すると、腕長さを毎回統一する手間を省くことができる。腕長さを変数としてプログラムすることで、セッティングしたときの腕長さをプログラムに入力してあげれば、毎回同じツールパスの加工を行うことができるようになる。

4 まとめ

カスタムマクロの利用法について検討を行った。その結果、カスタムマクロを利用することで、プログラム容量を少なくすることができ、より幅の広い加工を実現できることが分かった。

しかし、プログラム中の計算量が膨大になると、NC 装置自体の処理が追いつかず、機械がスムーズに動かないことも分かっている。従って、複雑な計算を要するプログラムの場合は、パソコン上でソフトを使ってマクロプログラムを展開する必要がある。

以上のように、カスタムマクロは複雑な計算処理には適さないが、簡単な計算をうまく入れ込むことで加工の幅を広げる可能性が十分あるといえる。



A=B=0.05 A=0.02, B=0.03

写真 2 うず模様の加工



写真 3 乱数を用いた不規則模様の加工

BGA 接合部の X 線による品質確認

機械・材料技術部 解析評価チーム

伊 東 秀 高
増 田 信 次
小森谷 廣 子

当センターではマイクロフォーカスX線テレビ装置を所有しており、電子部品や電子基板、実装基板、機械部品など様々な場面の故障解析のツールとして活躍している。本報告では特に実装基板における BGA 接合部の品質確認の方法に絞り、X線出力強度別画像比較法を用いた方法や顕微鏡を併用した方法について述べる。また、実装基板をそのままの状態を観察できるX線斜め CT 装置を用いて観察した例についても紹介する。

キーワード：X線、非破壊検査、BGA、バンプ、品質確認

1 はじめに

当センターにはマイクロフォーカスX線テレビ装置があり電子部品や実装基板、機械部品などの様々な非破壊検査に用いられている。その中でも、電子基板の実装に関する問題が日常的に多く寄せられ、代表的なものについて例をあげると、はんだの飛散・断線・ショート（ウィスカ、マイグレーションなども含む）・はんだのクラックやボイド・基板の構成要素であるパターンやスルーホール、ランドなどの諸問題・はんだの濡れ不良などがある。これらの問題の原因も様々であり代表的なものは、使用した基板や部品に原因があるもの、スクリーン印刷やマウント時の問題、使用したはんだ素材やその保管状況、使用した部品の保管状況などが考えられるが、その中でも最も代表的なものはリフロー条件に起因するものと思われる。リフロー条件が適切でない場合は、単なる不具合の原因となるだけでなく、はんだ接合部の信頼性が大きく低下することも考えられる。さらに、近年は高密度化が要求され、BGA(Ball Grid Array)による実装などの外観からその接合状態が確認できない場合が増加し、実装状態の確認には高倍率で透視観察のできるマイクロフォーカスX線テレビ装置が幅広く使われている。本報告では、当センターにおけるBGA接合部のX線装置を用いた品質確認について事例を交えて紹介する。

2 BGA(Ball Grid Array)による実装

従来、LSI は図1のような側面に端子を持つ形状が主流だったが、更なる小型・高密度化のため図2のようなBGA(Ball Grid Array)による実装が主流となってきた。BGA は下面に格子状に並んだはんだバンプを介してプリント基板に実装されるため、外観検査は不可能で、品質確認はX線透視による必要がある。

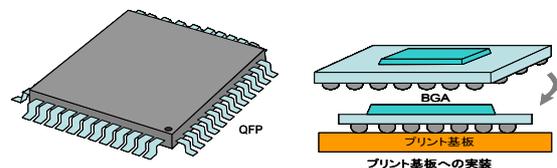


図1 側面に端子のある集積回路 図2 BGA(Ball Grid Array)の構造

3 X線によるBGA接合部の品質確認法

一般的には2段階の検査方法が行われており、まず上から観察すると図3左のような透視画となり、近接したはんだバンプがショートした場合は容易に判別できる。プリント基板との未接合の判断は容易ではなく、段階をふんで行う必要がある、まず、次の3点について観察する。

- (1)各バンプが円形から変形しているものはないか?
- (2)他のバンプと比較し色むらはないか?
- (3)一つのバンプ内で色むらがでないか?

そして、この段階で疑わしいバンプは、次の段階の検査として斜めから詳細に変形等を調べる。(図3右を参照)

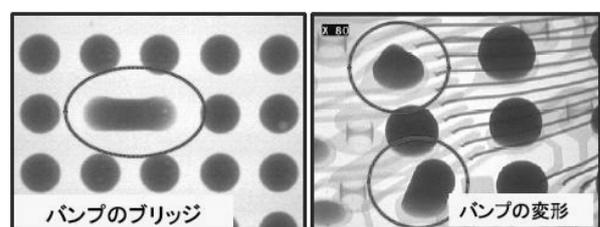


図3 BGAのX線透視画像

斜め方向からの観察は装置の操作や画像の判断に熟練が必要であるが、回転テーブルやトラッキング機能を用いることにより細かなバンプの状況を調べることができる。ただし、高コストの検査となる。図4に濡れ不良の観察例を示す。

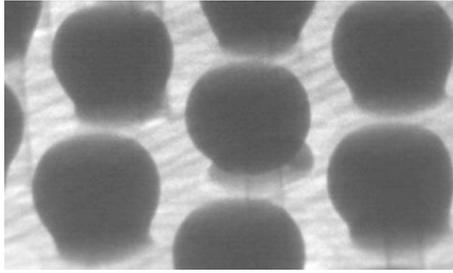


図4 濡れ不良の観察例(中央のはんだバンプ)

4 X線出力強度別画像比較法

高コストの斜めからの検査法にかわり、上面から、X線出力を変化させる事により、段階的に異なった部分を観察する方法を提案している。1) BGA 接合部は図5のような構造となっており、低出力ではバンプの外形、徐々に出力を上げると、図6のようにはんだペースト部の輪郭、さらに上げると、ペースト部の内側領域が観察できる。さらに出力を上げた際に一齐に消えれば、面接触の領域と推察できる。各段階での、バンプの外形・ペースト部の輪郭・面接触の領域の形状や位置関係により接合部状況が理想的な状態なのか、加熱不足であるのか、加熱しすぎであるのかある程度判断ができる。X線出力を徐々に上げていったとき面接触の領域がある出力で一齐に消えずに徐々に減少していく様であれば、ごく一部の領域での接続や未接続の場合も考えられる。この方法と顕微鏡によるはんだバンプの形状観察を併用し、バンプ形状と透視像から得られたはんだペースト部の分布パターンを対応させることにより、判断が確実なものになる。図7上段にはバンプ形状と下段には対応するペースト部の分布パターンを示す。

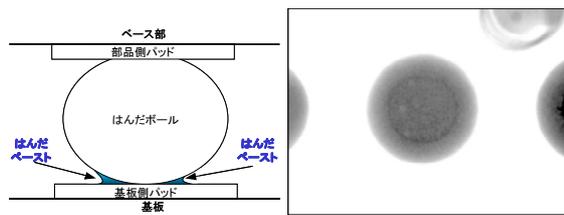


図5 BGA接合部の構造 図6 はんだペースト部が観察できる

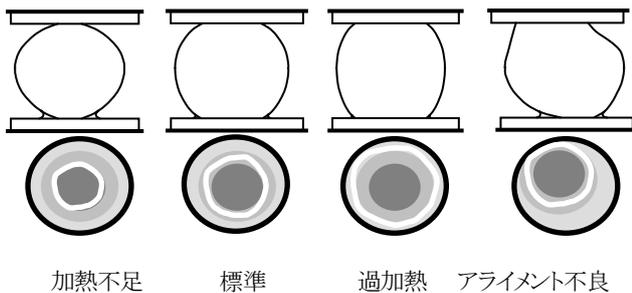


図7 バンプの形状とペースト部の分布パターン

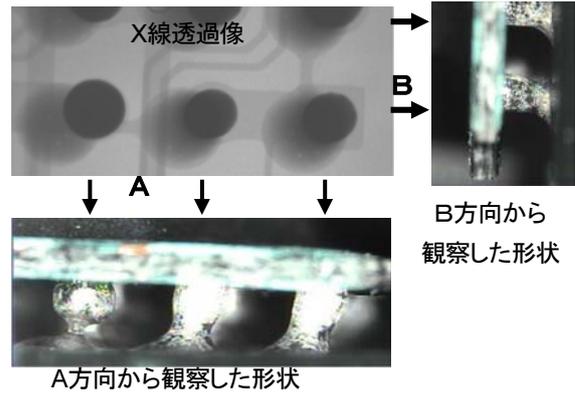


図8 アライメント不良サンプルのX線透視像と顕微鏡による形状観察

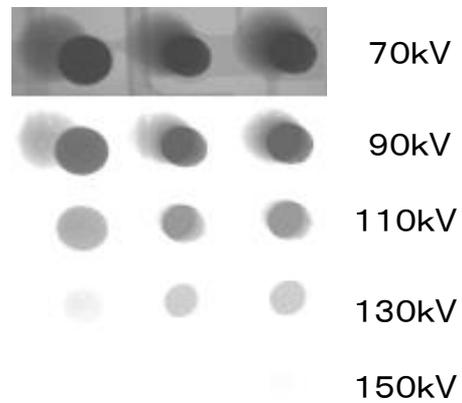


図9 アライメント不良サンプルの出力別X線透視像

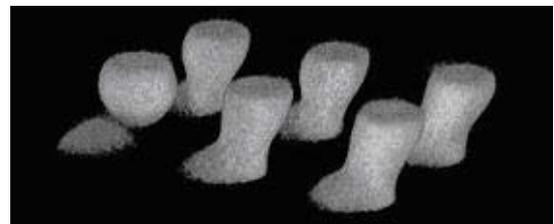


図10 X線斜めCT装置による3次元立体像

図8にアライメント不良サンプルの観察例を示す。左の接合部はバンプとペースト部が不完全な接続状態であることが顕微鏡の画像からわかるが、図9のX線出力を段階的に変化させた結果からも、徐々にグレーの領域が消失していくため不完全な状態であると予想される。

図10には、このサンプルをX線斜めCT装置を用いて多方向からの透視像を撮影し接合部の3次元立体像を得たものであるが、同様の結果となっている。以上のことよりX線出力強度別画像比較法は顕微鏡で外周部の接合部形状を観察する方法と併用する事によりさらに有効なBGA接合部の品質確認法となると思われる。

文献

- 1) 増田,小森谷,伊東; BGA実装部のX線による非破壊検査, 神奈川県産業技術総合研究所研究報告 No.11/2005

ガス透過率測定による固体高分子形燃料電池の評価(1)

化学技術部 環境安全チーム 国松昌幸

固体高分子形燃料電池において、空気極の酸素が電解質膜を透過して燃料極に達し、過酸化水素が生成されて電解質膜を分解するという劣化機構が明らかになってきた。そこで、代表的な電解質膜であるNafion[®]212膜の水素透過量を測定して温度および加湿温度の依存性を調べた結果、加湿温度が飽和に近づくと、水素透過傾向に変化が表れることが分かった。

キーワード： 固体高分子形燃料電池、ガス透過度、水素

1 はじめに

燃料電池の電解質には多くの機能特性が要求されるが、中でもイオン導電率と化学的安定性が最も重要な特性であるとされる。Du Pont社のNafion[®]は、高いイオン導電率と優れた化学的安定性を有した高分子で、燃料電池の電解質として標準的に用いられている。しかしながら、燃料電池の実用化のためには、コストの低減と更なる化学的安定性の向上が求められている。

最近になり、H₂およびO₂が電解質膜を透過(クロスリーク)してH₂O₂が生成され、電解質膜を分解することで電池性能が低下していく劣化現象が明らかになっている。

本研究では、Nafion[®]膜の水素透過量がセル温度および加湿温度の燃料電池作動環境によってどのように変化するかを調べた。

2 水素透過量の測定方法

フィルムなどのガス透過度の試験方法には、差圧法(JIS K 7126-1)および等圧法(JIS K 7126-2)の測定方式がある。燃料電池は、供給される水素と空気に対して圧力差は与えずに運転されることが多いため、等圧法によりガス透過量を測定した。図1にガス透過率測定装置(GTRテック製、GTR-10XFKS)の模式図を示す。

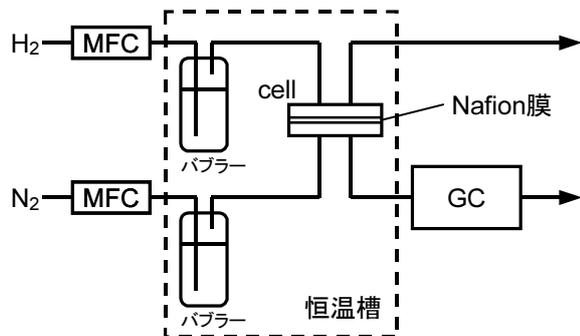


図1 ガス透過率測定装置の模式図

3 測定結果

Nafion[®]膜は、PTFEを主骨格として側鎖にスルホン酸を持つパーフルオロスルホン酸膜で、含水状態では非常に高いイオン導電性を示すイオン交換膜である。イオン導電率などの基本特性¹⁾は、以前から調べられている。

図2にセル温度および加湿温度を変化させたときのNafion[®]212膜の水素透過量を測定した結果を示す。温度と湿度の依存性は、厚膜型であるNafion[®]117膜の文献値²⁾と同様の傾向を示している。低・中加湿条件では、温度が高くなると水素透過量が增大していることから、Nafion[®]膜を形成している高分子鎖の熱運動に伴う分子間隙を通して水素分子が移動する、いわゆる活性拡散流れによる気体透過現象であることを示している。しかし、加湿温度が飽和に近づくと、この特徴から外れており、含水率によって膜の分子構造が変化することが影響していると考えられる。

今後、O₂やH₂Oの透過量およびイオン伝導率を測定して劣化現象との関係を調べる。

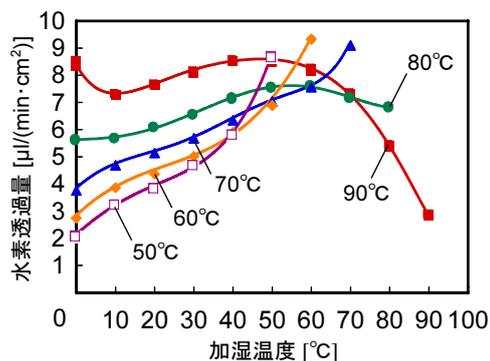


図2 Nafion[®]212膜の水素透過量

文献

- 1) T. A. Zawodzinski, Jr., et. al., *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1041 (1993).
- 2) M. Yoshitake, M. Tamura, N. Yoshida, T. Ishisaki, *Denki Kagaku*, 64, 727(1996).

三種類の金属間に発生する異種金属接触腐食

化学技術部 環境安全チーム 祖父江 和 治
国 松 昌 幸

三種類の金属間に発生する異種金属接触腐食について基礎的な検討を行うため、炭素鋼、Zn、Alの三種一組をNaCl水溶液中に共存させ接触電流の測定を行った。その結果、ZnとAlが腐食され、炭素鋼が防食された。

キーワード：異種金属接触腐食、電池作用腐食、ガルバニ腐食、電食、三種

1 はじめに

異種金属接触腐食とは、異なる金属を接触させた状態で、共通の電解液中に共存させた場合に、電極電位の低い金属が腐食する現象である。この種の腐食については、二種類の金属を一組とした金属間に発生する事例が数多く知られているが、三種類以上の金属を一組とした場合の事例は少ない。そこで本報告では、水溶液中において、炭素鋼、Zn、Alの金属間に発生する接触電流を測定することにより、三種一組の金属が共存する場合の異種金属接触腐食について検討した。

2 実験方法

供試材には、被覆リード線を配線した炭素鋼 (SS400)、Zn (>99.998 wt%)、Al (>99.999 wt%) の板材 (各 10 mm × 10 mm) を用いた。これらを絶縁樹脂に包埋し、板材の片面側を#800 の耐水研磨紙で研磨することにより試験面 (1 cm²) を露出させ、洗浄・乾燥して電極状の試験片を作製した。試験液には 303 ± 1 K に保持した NaCl 水溶液 (1000 mg L⁻¹ as Cl) を使用した。

異種金属接触腐食試験として、まず、三種類の金属 (SS400、Zn、Al) を、同一の NaCl 溶液中に接触させずに均等に配置し、自然浸せきを行った。自然浸せき開始から 1 h 後に、各金属の自然電極電位を参照電極 (飽和銀・塩化銀電極、以下 SSE) を用いて測定した。そして三種金属のリード線を、腐食試験セルの上部で一点で接触させることにより、異種金属接触腐食の試験を開始した。この際、一点接触部と三種それぞれの金属の間に無抵抗電流計を 1 台ずつ (合計 3 台) 接続し、各金属に個別に流れる接触電流の測定を行った。

3 結果と考察

自然浸せき開始から 1 h 後 (一点接触直前) の各金属の自然電極電位は、Al で -1.04 V vs. SSE、Zn で -1.00 V vs. SSE、SS400 で -0.54 V vs. SSE となり、自然

電極電位の序列は、Al < Zn < SS400 となった。図 1 に一点接触以後に各金属に流れた酸化電流 (図 1 (a)) と還元電流 (図 1 (b)) を示す。SS400 上で還元電流 (負の電流) が、Al および Zn 上で酸化電流 (正の電流) が測定されていた。すなわち Al と Zn の両者が犠牲陽極となり、SS400 のみが防食されていた。図 2 に異種金属接触腐食試験後の金属外観を示す。SS400 および Zn 上に腐食生成物が見られ、Al 上には目立った腐食生成物が見られなかった。SS400 は接触中には防食されていたことから、1 h の自然浸せき中に腐食生成物が成長したものと考えられる。

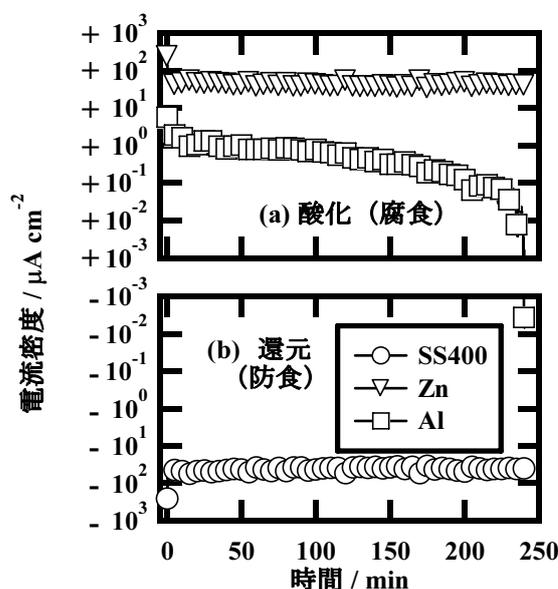


図 1 三種金属間の接触電流の経時変化

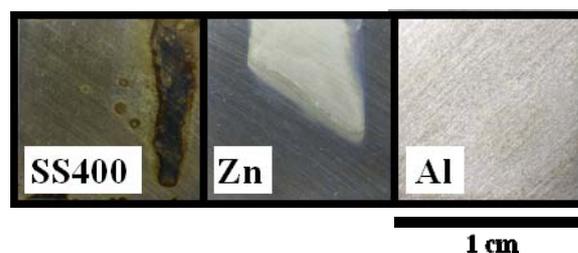


図 2 異種金属接触腐食試験後の金属外観

チャンバー法による臭気評価（第2報）

化学技術部 今城 敏

物質から発生する臭気について、柑橘系芳香剤を用い、そのニオイの強さ、変化、発生条件などの評価方法を検討した。環境影響を考慮しながら、人間の感覚により近い臭気評価を行う目的で、温度、湿度、通気量を制御できる小型チャンバーとニオイセンサや熱脱着式濃縮器付きガスクロマトグラフなどを用いて臭気測定を行い、臭気評価の可能性を示すことができた。

キーワード：ニオイ評価、ニオイセンサ、チャンバー法

1 はじめに

物質から発生する臭気の評価は、臭気成分の濃度が非常に低い場合が多く、一般的に機器分析による評価が難しい。さらに、臭気は複数の成分から構成され、成分ごとの測定による評価を行っても、実際の人間の感覚と隔りがある。また、臭気の発生は、温度、湿度、気流などの周囲の環境に非常に影響を受けやすいなどの問題がある。そこで、人間の感覚により近い臭気評価を行う目的で、環境を制御できる小型チャンバーと小型携帯用ニオイ測定装置や熱脱着式濃縮器付きガスクロマトグラフなどを用いて臭気評価を行った。測定対象に柑橘系芳香剤を用い、そのニオイの持続性について評価および評価方法を検討した

2 実験方法

2.1 実験装置

図1に示すように、臭気評価は、ニオイ測定用チャンバーに、温度、湿度を制御した清浄空気を流し、サンプルに接触した空気中の臭気を2種のニオイセンサを搭載したニオイ測定装置（双葉エレクトロニクス製 OMU-Sn型）で測定できるシステムを用いた。ニオイ測定用のチャンバーには、500mL セパラブルグラスを用い、チャンバー部分を含むニオイ測定装置は恒温槽に入れ温度調整した。またチャンバー上部にガスクロマトグラフ分析用のガス捕集管を取り付けられるようにした。

ニオイ測定装置に組み込まれている2種のニオイセンサ（センサA：重質用、センサB：軽質用）を用いて測定し、図2のように2つセンサ測定値のベクトル和を臭気の強度、角度を香質として臭気評価に用いた。

2.2 ニオイセンサによるニオイ測定

チャンバー内に試料を置き、図1のように配管後、恒温槽内（25℃）にチャンバーを入れ、乾燥空気あるいは加湿空気（83%）を1.0L/minで通気し、適宜ニオイ測定装置により臭気測定を行った。

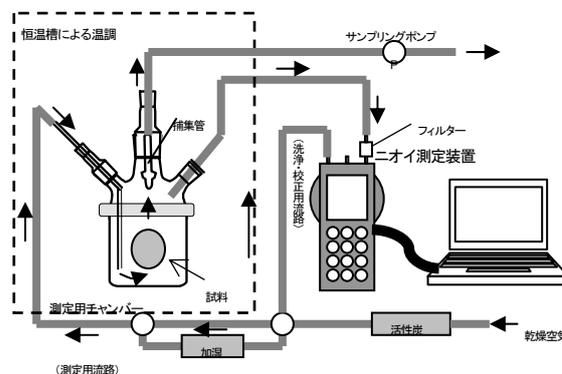


図1 ニオイ測定装置

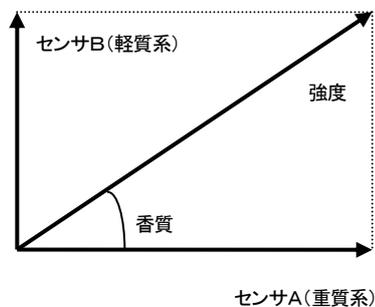


図2 ニオイ測定装置による臭気表現

2.3 熱脱着式濃縮ガスクロマトグラフ分析

捕集剤にTENAX TAを用いたガスクロマトグラフ用のガス捕集管で、0.5Lのガス中の臭気成分を捕集し、220℃で臭気成分を脱着させ、ガスクロマトグラフで分析した。

3 結果と考察

ニオイセンサにより、臭気測定を行った結果を図3に示した。芳香剤の柑橘臭は、2種のセンサのうち軽質用センサ（B）に反応し、重質用センサ（A）はほとんど反応しない。約5～10分で、センサ反応、強度、香質が安定している。

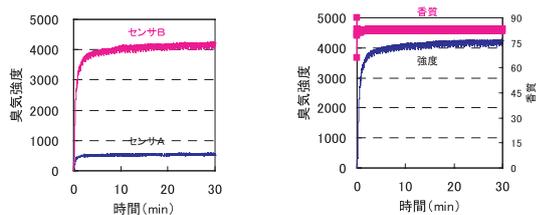


図3 ニオイセンサによる臭気測定

各センサ、強度、香質の経時変化を図4に示した。通気開始時から乾燥空気を、72時間後から加湿空気に切り替えて通気した。センサAの応答は、通気開始時から徐々に減衰したが、加湿開始直後に臭気の発生が微増し、その後緩やかに減衰している。特にセンサAの値が増大し、香質が減少したことから臭気の質が変化したことがわかる。

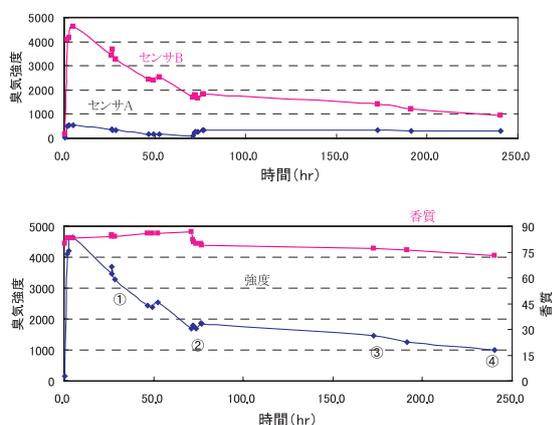


図4 芳香剤臭気の経時変化

次に、図4中の①～④に対応する時間において臭気を捕集し、熱脱着式濃縮ガスクロマトグラフで分析した結果を図5に示した。臭気の主成分はリモネンであり、リモネン濃度経時変化を図6に示した。

図5より各成分とも経時的に減衰している。リモネンについては、加湿による影響はみられなかった。リモネンより高沸点側の成分の臭気中の濃度については、非常に緩やかな減衰傾向を示した。したがって、時間経過に伴いリモネンと他の成分との相対濃度が変化しており、臭気の変化が確認できた。

ガスクロマトグラフ分析による成分の経時変化は、ニオイセンサによる測定における、香質の値の変化とも関連が裏付けられる。

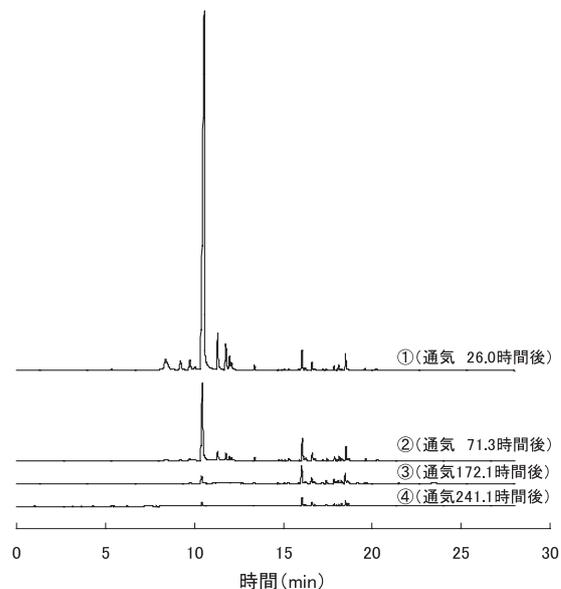


図5 芳香剤から発生した臭気ガスクロマトグラム

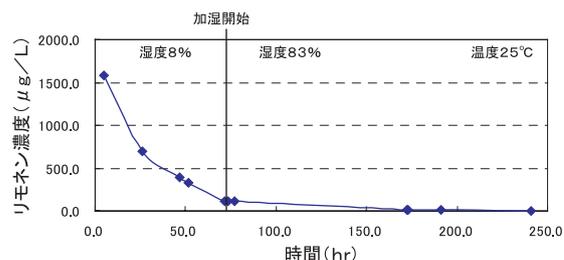


図6 リモネン濃度の経時変化

4 まとめ

ニオイセンサを用いた測定では、サンプルにも左右されるが、5分～10分程度で、測定が完了できる。2種のセンサの応答値のバランス（香質）から臭気質的变化が確認できる。

この芳香剤の臭気はガスクロマトグラフ分析により、主成分はリモネンであることがわかった。経時的にその分析値とニオイセンサの応答値を比較するとその相関も確認できた。また、香質の変化から臭気成分組成の変化も推測できる。

このように測定環境を制御しながら、ニオイセンサによる臭気測定を行い、臭気量および質の変化や環境による影響を評価することができた。なお、この報告は、芳香剤の持続性を評価するものではない。

ICP 発光分光分析法による臭素の分析

化学技術部 化学評価チーム 石丸 章

プラスチック部材などの含有臭素を定量するため、試料前処理法を含め、ICP発光分析法による臭素分析を検討した。フラスコ燃焼法など酸素気流中での燃焼分解法を用い、生じた亜硝酸や酸素酸イオンを還元した後、真空紫外域発光波長の測定により臭素を良好に定量することができた。また、加圧酸分解法などの適用での課題を明らかにした。

キーワード：臭素分析，ICP 発光分析，試料処理，フラスコ燃焼法，酸分解法

1 はじめに

臭素化合物は、染料、難燃材等工業材料として使用され、最近では EU の特定有害物質使用禁止 (RoHS) 指令などにより、部材中の特定臭素化合物の分析が行われている。

ICP 発光分析法による臭素の分析は、測定波長が真空紫外域であるため、感度、装置仕様などの課題があり、一般的な分析法として汎用されていなかった。そこで、前処理法を含め、真空紫外域での波長測定が容易にできる ICP 発光分析装置を使用した臭素の分析法を検討した。

2 実験方法

2. 1 酸濃度等による影響実験

硝酸、塩酸、硫酸、混酸等及び水酸化ナトリウム水溶液において、臭素の発光強度を測定した。また、高濃度硝酸における塩酸または塩化物イオンの添加による影響とその対応実験を行った。分析装置にはリガク製の発光分析装置 CIROS Mark II を使用した。

2. 2 共存イオン、共存物質による影響実験

主に 0.2mol L⁻¹ 硝酸溶液中において、鉄(III)、銅、アルカリイオンなど 18 元素とクロム酸、ホウ酸、亜硝酸及び酢酸などの共存物質による発光強度の変化を調べた。

2. 3 実際試料の分解前処理と臭素の定量分析

標準試料 BCR などの実試料について、酸素フラスコ燃焼法、マイクロウェーブ(MW) 法、加圧酸分解法による前処理を行い、ICP 発光分析法 (ICP-OES) により臭素を測定した。

フラスコ燃焼法は、試料約 30~60mg を 1 L フラスコ内で燃焼し 1 mol L⁻¹ 硝酸 12ml に吸収して分析した。また、1mol L⁻¹ NaOH 1 滴を添加した水 12ml の吸収液をイオンクロマトグラフ(IC)分析でも分析した。MW 法など酸分解法では、試料約 100~200mg を硝酸 5~8ml で分解処理した。

3 結果および考察

3. 1 酸、アルカリの濃度による影響

本装置による臭素 (以下 Br とする) 分析では、主に推奨波長 154.065nm で測定した。この波長では試料導入なし

や純水のみでも小さなブランクピークが存在し、空試験溶液での酸の種類、濃度により物理干渉等に違いが見られた。

酸濃度による Br 標準液の発光強度変化を図 1 に示す。

0.2mol L⁻¹ 硝酸での臭素の発光強度を 100%とした時、0.2 mol L⁻¹ より希薄な溶液や水希釈液中では、発光強度は相対的に高く、溶液濃度の上昇により各々の発光強度は低下した。

硝酸では 4mol L⁻¹ 溶液で発光強度は約 80%に低下したが、5mol L⁻¹ 硝酸以上になると 100%を越え、経時とともに 140%以上となる現象を示した。

塩酸では図 1 に示すように、濃度上昇に伴う発光強度の低下割合はやや小さかった。また、硝酸と塩酸の混酸の場合、同じ硝酸濃度の場合に比べ低下は小さかった。

一方、硫酸では 0.5mol L⁻¹ 硫酸で 83%、2.5mol L⁻¹ では 56%まで低下し、物理干渉の影響が大きく現れた。

また、硝酸に過塩素酸を 1mol L⁻¹ 添加した混酸では発光強度に影響はなかったが、リン酸 0.5mol L⁻¹ 添加では分光干渉が現れ、定量にはバックグラウンド(BG) 補正が必要であった。

次に、水酸化ナトリウム溶液においては、物理干渉と予想される低下はあるが、0.02mol L⁻¹ 水溶液で 117%、0.1 mol L⁻¹ で 112%、0.5mol L⁻¹ では 101%の高い値を示した。

さらに、3mol L⁻¹ 以上の高濃度硝酸に塩酸または塩化物イオンを添加した場合の発光強度変化と還元剤として包水ヒドラジン溶液を添加した結果を表 1 に示す。

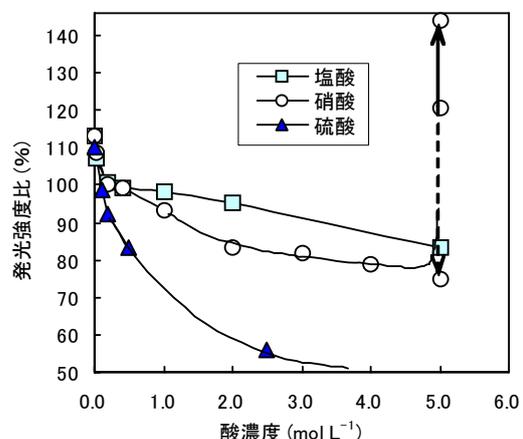


図 1 酸濃度による Br 発光強度の変化 (Br10 μ g/ml)

強度は 100%を越え 5mol L⁻¹ 硝酸では 1.0×10³%以上となった。これは強力な酸化剤となるニトロソニウムイオン、塩化ニトリシル (+N=O Cl⁻) の発生により臭素の酸素酸イオンが生じ、試料の噴霧エアロゾル発生とプラズマへの導入時に分子状の臭素が効率よく発生気化すると予想された。

この酸化物質の妨害除去剤として、包水ヒドラジン、シュウ酸、アスコルビン酸の添加を検討した結果、十分な還元効果と定量を妨害しないものとして、包水ヒドラジンが好適で、臭素の回収率はほぼ 100%になることが分かった。そのため、酸素フラスコ燃焼分解法では、その吸収液に包水ヒドラジンを添加することとしている。

3.2 共存イオン、共存物質による影響

表 2、表 3 に示すように、添加した 18 成分・元素やクロム酸、酢酸などの共存による Br 定量への影響はほとんどなかった。Cu, Sn, Sb や高濃度リン酸の共存では測定波長に分光干渉等があり、定量には別波長の選択や BG 補正が必要であった。また、多量の Fe(III)共存はやや高値を示したが、ヒドラジン添加により良好に定量することができた。

一方、亜硝酸塩の共存の影響は 0.2mol L⁻¹ 硝酸への 0.04% の少量添加では Br 定量に影響はなかったが、1mol L⁻¹ 以上の硝酸では高濃度硝酸の場合と同様、非常に高い値を示した。しかし、ヒドラジン添加により妨害を除去することができた。

3.3 実試料の分解前処理と臭素分析の結果

標準試料 BCR をフラスコ燃焼法で前処理した場合の IC 分析と ICP-OES 分析による臭素分析結果を表 4 に示す。

両分析値はほぼ一致するが、認証値に比べやや低い値を示し、ICP-OES 法でのバラツキが大きい傾向を示した。

MW 分解法の場合、さらに大きなバラツキを示し、加圧酸分解法で亜硝酸の揮散処理では、回収率 15~52%となり、臭素発生による妨害と揮散などによる損失があった。

酸分解法による有機物中の Br 分析では、生じた亜硝酸が妨害するため、この還元除去に多量のヒドラジン溶液を添加することになり、Br 定量は可能であるが、硝酸濃度等を変化させ、分析値とそのバラツキに影響を及ぼした。

4 おわりに

有機物中の臭素分析として、一般的には、従来から実施されているフラスコ燃焼法など酸素気流中での燃焼分解法を用い、生じた亜硝酸や酸素酸イオンを還元処理した後、ICP 発光分析法で臭素を良好に定量分析することができた。

また、マイクロウェーブ分解法や加圧酸分解法などの酸分解法を用いる場合は、濃硝酸分解で生じた亜硝酸の除去と酸濃度の調整、及び分解操作に伴う臭素の揮散、損失を極力少なくするなどの検討が必要であることが分かった。

表 1. 高濃度硝酸への塩化物イオン添加による影響と還元剤の効果

硝酸濃度 (mol L ⁻¹)	塩化物イオン濃度 (mol L ⁻¹)	発光強度比 (%)	
		還元剤なし	ヒドラジン添加*1
3.0	0.1 / HCl	82	—
3.5	0.1 / HCl	1.4×10 ²	81
4.0	0.1 / HCl	2.7×10 ²	79
4.5	0.02/HCl	3.3×10 ²	—
5.0	0.01/ HCl	>1.0×10 ³	74
5.0	0.02/NaCl	>1.0×10 ³	74
5.0	0.2 / HCl	>1.0×10 ³	80

*1 : 4%包水ヒドラジン溶液 0.3ml 添加/50ml 試験溶液

表 2. 0.2M 硝酸溶液中における共存イオンの影響 (Br 濃度 10µg/ml, 0.2mol L⁻¹ 硝酸中の発光強度との比)

成分・元素	添加濃度 (µg/ml)	発光強度比 (%)	成分・元素	添加濃度 (µg/ml)	発光強度比 (%)	成分・元素	添加濃度 (µg/ml)	発光強度比 (%)
NaCl	1,000	100.5	Fe(III)	40-500	100.7-102.2	Ti	200	83.4*4
	4,000	99.5			2,500	108.6	Ba	100
Mg	500	101.1		2,500	98.8*1	Pt	100	102.0
Ca	500	99.8	Cu	40-500	101.6-103.2*2	Sn	100	101.3*3,4
	2,500	100.5			2,500		98.8*3	
K	631	101.1	Zn	200	98.7	Sb	100	104.3*3,4
P	500		Mn	200	99.7			
Al	40-500	101.0-101.9	Pb	100	100.4			
Ni	500	99.9	V	100	102.4			

*1 : ヒドラジン添加試験溶液 *2 : 測定波長 153.174nm *3 : BG 補正あり *4 : 物理干渉の影響

表 3. クロム酸、リン酸、酢酸等の添加による影響

酸濃度	添加成分	添加濃度	発光強度比(%)
0.2mol L ⁻¹ HNO ₃	Cr (VI)	200µg/ml	101.5
0.8mol L ⁻¹ HNO ₃		10µg/ml	92.2*4
0.2mol L ⁻¹ HNO ₃	リン酸	0.5mol L ⁻¹	BL 補正*5, 定量可
0.2mol L ⁻¹ HNO ₃	酢酸	0.20mol L ⁻¹	99.5
0.2mol L ⁻¹ HNO ₃	シュウ酸	0.10%	100.6
1.0mol L ⁻¹ HCl	ホウ酸	0.20%	95.8*4

*4 : 物理干渉の影響 *5 : 分光干渉有

表 4. 標準試料 BCR の分解前処理法と Br 分析結果

項目	Br 分析値 µg/g		
	前処理法	フラスコ燃焼法	MW 分解法
試料	IC 分析	ICP-OES 法	ICP-OES 法
BCR 680	794±8	805±23	811±50
Br: 808±19µg/g	n=3	n=5	n=3
BCR 681	91±6	91±11	—
Br: 98±5µg/g	n=6	n=4	

組換えヒスタミンオキシダーゼを用いた ヒスタミンセンサーの作製

化学技術部 バイオ技術チーム 廣井 哲也
荒木 真由美
電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健

主に魚介類では腐敗が生じる過程でヒスタミンが生成される。ヒスタミンの摂取により、人はアレルギー様食中毒を引き起こす。そのため、食品中のヒスタミン濃度の測定は品質管理上重要とされている。本研究では取り扱いが簡便で迅速に測定するためのヒスタミン測定用バイオセンサーを開発するため、遺伝子組み換え技術によるヒスタミンオキシダーゼ (HOD) 発現系の構築と電気化学測定法によるセンサーデバイスの作製を試みた。

キーワード：ヒスタミンセンサー、ヒスタミンオキシダーゼ、マイクロリアクター、遺伝子組換え

1 はじめに

魚介類の鮮度低下により発生する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。食中毒事例のほとんどが仕出しや飲食店での集団発生によるものとされるが、実際には食中毒として届け出はなされないものの家庭などでも相当数発生があると推測され、発生件数の多い中毒と思われる。

食中毒を防止するには、安全な食品を提供できる衛生管理システムを取るとともに、平易なモニタリング方法（検査法）を確立することが必要である。従来ヒスタミンは、蛍光定量法や高速液体クロマトグラフィ（HPLC）などを使って測定されてきたが、試料処理や分析に時間を要するなどオンサイトでの測定が困難であった。ヒスタミンに特異的に反応する酵素を用い、反応生成物を測定する方法は従来から特許にもいくつか見受けられるが、酵素の選択的反応性やコストなどの問題のため現在のところ実用化されていない。

本研究では、酵素法によるヒスタミンの簡便な分析のために、ヒスタミンオキシダーゼ (HOD) の反応性が従来よく知られている *Arthrobacter globiformis* IAM12137 由来よりも優れているとされる *Arthrobacter crystallopoietes* KAIT-B-007 由来ヒスタミンオキシダーゼ^{1,2)}を利用することとした。昨年度までに、KAIT-B-007 株より抽出されたヒスタミンオキシダーゼを大腸菌により発現させる系を構築している。

本研究では大腸菌により大量生産が可能となったヒスタミンオキシダーゼを利用して、酵素反応により生成した過酸化水素を検出する小型センサの開発を行った。

2 方法

2. 1 組換えヒスタミンオキシダーゼの調製

組換え HOD の調製には p Cold I 発現ベクター系を用いて *A. crystallopoietes* KAIT-B-007 由来ヒスタミンオキシダーゼ^{1,2)}遺伝子を導入した大腸菌株 BL21star(DE3)を用いた^{3,4)}。組換え HOD の精製は金属アフィニティークロマトグラフィー (TALONspin Column, クロンテック社)により行った。

2. 2 ヒスタミンセンサーの作製

本研究ではオンサイトでの測定の要求にこたえるため、電極表面に電解質膜をコートすることで競合物質の影響を低下させ、センサは微細加工技術を利用することで数 cm 角内に収める設計を行った。そのために、微小流路内に段差構造を形成し、酵素を固定化した担体を微小流路内にトラップすることでマイクロリアクターとして機能する構造を考案した⁴⁾。(図1)

段差上流側の深さは 125 μm 、段差下流側の深さは 50 μm とした結果、リアクターの体積はおよそ 0.5 μL であった。また、その段差構造の直近の下流に電気化学検出用の電極を内蔵させた。電極は上流側から作用極（金または白金）、参照極（銀）、対極（金または白金）の順に配置し、それぞれの流れ方向での長さは 0.5mm, 0.25mm, 2mm とした。作用極上には Nafion®(5wt%)溶液を滴下し、乾燥させることでコーティングした。



図1 マイクロリアクター型センサの写真

3 結果

大腸菌に発現させた組換え HOD は金属アフィニティークロマトグラフィーにより精製し SDS 電気泳動で単一バンドであることを確認した (図 2)。

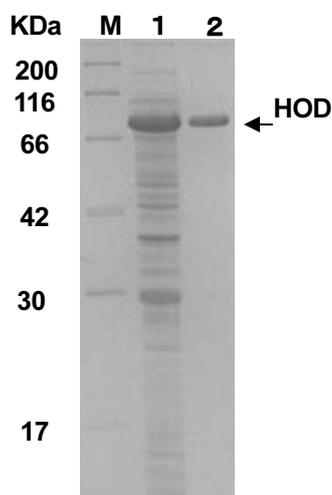


図 2 組換え HOD の SDS-PAGE

M : 分子量マーカー

1 : HOD 発現後の大腸菌の抽出液

2 : 精製 HOD

本研究では電子回路形成用レジストとして利用されてきた感光性シート (ドライフィルムレジスト) を用いてマイクロ流体デバイス及びダム構造を形成し, 酵素固定化担体がダム構造によりトラップされることが確認できた。また, 微量の多検体を高速に測定するシステムを実現するためにフローインジェクション法を応用してセンサシステムを構築した。

ヒスタミン濃度 $10 \mu\text{mol/L}$ から 5mmol/L のサンプルを測定した結果, $10 \mu\text{mol/L}$ の低濃度でも電流ピークが観測されることが分かった。ヒスタミン濃度 $10 \mu\text{mol/L}$ から 5mmol/L における電荷量を測定し, 検量線を図 2 に示した。重相関係数 $R=0.9999$ と非常に直線性の高い結果を得た。また, $S/N=3$ の時の測定限界は $9.2 \mu\text{mol/L}$ であった。この結果から, 1ppm から 555ppm までの広範囲で測定が可能であることが分かった。食品衛生や品質管理の手法として世界的に注目されている HACCP (Hazard Analysis Critical Control Point) ではヒスタミンの規制値が 50ppm = 注意喚起レベル, 500ppm = 毒素レベルと定められており, 本研究結果は HACCP の基準を十分に測定できることがわかった。

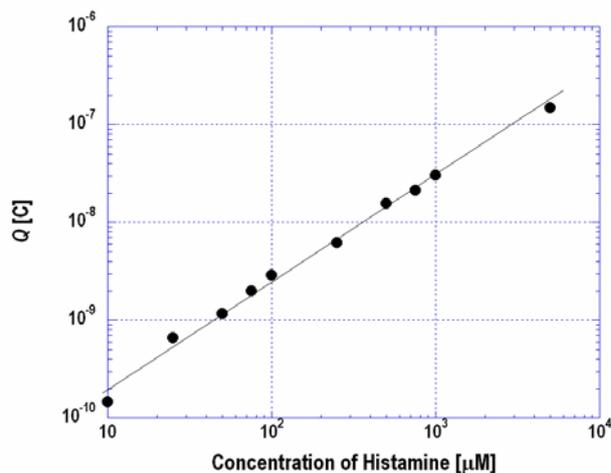


図 3 ヒスタミンの検量線

流速 : $5 \mu\text{L/min}$

なお, 本研究は神奈川県産学公地域総合研究の一環として実施した。

文 献

- 1) H. Yanaka and M. Matsumoto, *Journal of Food Hygienics Society of Japan*, **30**, 397(1989).
- 2) Y. Sekiguchi, A. Nishikawa, H. Makita, A. Yamamura, K. Matsumoto and N. Kiba, *Analytical Science*, **17**, 1161(2001).
- 3) 天谷努, 伊藤健, 廣井哲也, 松本邦男, 平成 18 年度産学公地域総合研究成果報告書, 37.
- 4) 廣井哲也, 伊藤健, 荒木真由美, 松本邦男, 山村晃, 平成 19 年度産学公地域総合研究成果報告書, 37.

掘削ドリル用屈曲ジョイントの開発

機械・材料技術部 機械計測チーム 阿部 顕一

建設現場で用いられる掘削用ドリルを、安全に動力源に接続するためのジョイントの開発を行った。規定トルクに耐えうる強度を確保しつつ、コンクリート送出用の連絡路、折れ曲がり防止機構、を設計要件として開発を行った。

キーワード：ドリル、ジョイント、連結器、掘削

1 はじめに

建設現場で用いられる掘削用のドリルは、地面に対して垂直に持ち上げた状態で動力源に接続する。そのため接続作業は地上から 10m 以上のドリル上端での高所作業となり、非効率かつ危険な作業となっている。

そこで本件では、ドリルを地面に横たえた状態で接続作業ができるようにするために、ドリルと動力源の間に接続し、90°に折れ曲ることができる屈曲ジョイントの開発を行った。

2 仕様

以下の4点を設計要件とした。

- ・規定トルク（50kNm）に耐えうる強度を確保しつつ、小型化・軽量化。
- ・屈曲してもドリル側にコンクリートを送出できるようにするための連絡路の確保。
- ・コンクリートを洗浄するため、分解可能。
- ・ドリルを使用中に屈曲してしまうことを防止するための保持機構。

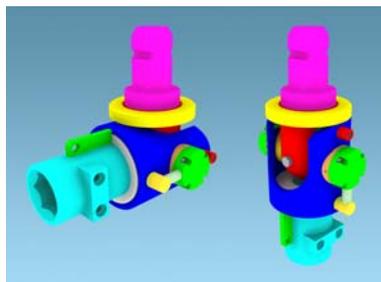


図1 屈曲ジョイントのCADモデル

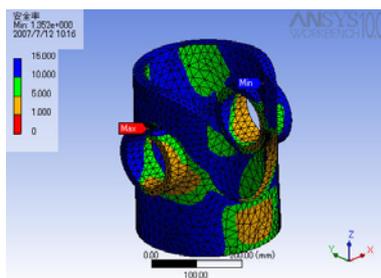


図2 CAEによる強度の確認

3 設計および試作

加工工程を簡略化するために、既製の円筒材で構成できるように設計を行った。(図1)

機構上、強度不足になる箇所を CAE で特定しつつ、規定トルクに耐えうる大きさと形状を決定した。(図2)

コンクリートの流路は、上部接続部から屈曲軸両端まで逆 T 字状に設け、屈曲軸端部から下部接続部へは連結パイプで連絡し、屈曲してもコンクリート流路を確保できるようにした。

また、屈曲部にはバネとネジを用いた保持機構を設け、屈曲部が伸びた状態で安定しやすいうようにした。また、保持力はネジで調整できるようにした。

試作したものが図3である。

試作した結果、コンクリートの連絡路から漏れが発生した。漏れた箇所は O リングで封止していたが、今後は、より確実な連絡機構に改良する必要がある。



図3 試作した屈曲ジョイント

抄 録

Superlubricity of Diamond/Glycerol Technology Applied to Automotive Gasoline Engines

自動車用ガソリンエンジンに適用されたダイヤモンド/グリセリン材料組合せによる超潤滑技術

機械・材料技術部 材料物性チーム 加 納 眞
Ecole Centrale de Lyon
Maria Isabel De Barros Bouchet

掲載誌 : Superlubricity (Edited by A. Erdemir and J.-M. Martin), Elsevier, p.471-492

80°Cグリセリン潤滑下で ta-C/ta-C 組合せのすべり摩擦により摩擦係数が 0.01 以下となる超低フリクションが生ずることを見出した。この摩擦低減メカニズムの解明を目指し、¹³C, ²H でラベル化したグリセリン潤滑でのすべり試験後の摺動面への吸着成分の状況を TOF-SIMS 等の表面分析により分析するとともに、表面反応に対するコンピュータシミュレーションも平行して実施した。その結果、摩擦初期に ta-C 表面に存在する sp² 層の炭素への水酸基の吸着、この水酸基とグリセロール単分子との水素結合により、低剪断力のトライボフィルムが形成されることが超潤滑現象の主要因と考えられた。この基盤的な研究に基づき、ta-C とエステル添加剤を含有するエンジン油の組み合わせが大幅な低フリクション化技術として、実際の自動車エンジン用バルブリフターへ適用された。

Threshold Stress for Crack Healing of Mullite Reinforced by SiC Whiskers and SiC Particles and Resultant Fatigue Strength at the Healing Temperature

SiC 粒子および SiC ウィスカを複合した分散強化ムライトセラミックスのき裂治癒可能な限界応力とき裂治癒温度における疲労強度

横浜国立大学 工学研究院 高 橋 宏 治
内 出 健 一
木 村 芳 貴
中 尾 航
安 藤 柱
機械・材料技術部 材料加工チーム 横 内 正 洋

掲載誌 : Journal of the American Ceramic Society, Vol.90, No.7, pp.2159-2164(2007).

き裂治癒効果および疲労強度に優れた SiC 粒子および SiC ウィスカを複合した分散強化ムライトセラミックスをホットプレスで焼結した。100 μm の表面き裂を導入した試験片は、繰り返し応力下並びに静的応力下において 1473K の温度で、き裂治癒することができた。同条件下におけるき裂治癒可能な限界応力は 170MPa で、これは予き裂を導入した試験片の曲げ強度の 77%に相当する。き裂治癒した試験片の静的疲労および繰り返し疲労は、き裂治癒温度の 1473K においても改善された。

Thermal Anemometer Using a Micro-Air-Bridge Heater with Chip Scale Wind Tunnel

貫通型マイクロエアブリッジヒータを用いた熱式風速計の試作 (チップスケール風洞型風速計)

電子技術部 電子デバイスチーム 八 坂 慎 一
大 屋 誠志郎
三 橋 雅 彦
伊 藤 健
電子材料チーム 金 子 智
株式会社アイ電子技研 菅 野 洋 一
株式会社フラット電子 相 京 幸 保
小 室 眞 一
大 林 一 也
東北学院大学 工学部 木 村 光 照

掲載誌 : 電気学会論文誌 E, Vol.127, No.4, pp.241-246 (2007).

マイクロエアブリッジヒータを用いた熱式風速計は、これまで様々な形式が報告されているが、これらのほとんどはセンサチップを平面上に実装し、ヒータ面と平行に流れを受ける形式である。これに対し本研究では、ブリッジ構造を形成する凹部を基板裏面に貫通させた構造のセンサチップを用いて、ヒータに垂直に風を受ける形の熱式風速計を提案し試作を行った。このセンサの風速特性・風向特性を測定したところ、風速は 0~35 m/s まで計測可能であり、風向特性は微風速領域では対称性が低かったが、風速 5 m/s 以上の領域では対称性の良い特性が得られた。

Satellite Peaks Amplified by Modulation in Bismuth Cuprate Thin Film

ビスマス系酸化物薄膜の変調周期構造によるサテライトピーク観測

電子技術部 電子材料チーム 金子 智
秋山 賢 輔
電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
パナリティカル株式会社 瀬尾 公一
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 : Physica C, Vol.463, pp.935-938 (2007).

薄膜 X 線回折を用いた評価技術として、酸化物薄膜の超構造の評価を行った。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。本研究では 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レベルで可能にしたものである。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無く、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する。

1.54 μm Photoluminescence from $\beta\text{-FeSi}_2$ as-deposited Film

$\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜からの 1.54 μm フォトルミネッセンス発光

掲載誌 : Applied Physics Letters, vol. 91, pp.071903 (2007).

電子技術部 電子材料チーム 秋山 賢 輔
金子 智
東京工業大学大学院総合理工学研究科
舟窪 浩
九州大学大学院総合理工学研究科 板倉 賢

強いフォトルミネッセンス発光を有する高結晶品質 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜を形成することに成功した。CuSi 表面を改質

することによって、界面および $\beta\text{-FeSi}_2$ 結晶内の非輻射再結合密度が低減した。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜成長中に Cu によって改質された Si 表面層が再結晶化することによって界面および $\beta\text{-FeSi}_2$ 結晶内の欠陥密度が低減した。

Micro Press Molding of Borosilicate Glass Using Plated Ni-W Molds

Ni-W 金型を用いた硼珪酸ガラスのインプリント

電子技術部 電子材料チーム 安井 学
金子 智
平林 康 男
独立行政法人 産業技術総合研究所 高橋 正 春
前田 龍太郎
株式会社エリオニクス 土田 智 之
上栞 順 一
信州大学 工学部 杉本 公 一

掲載誌 : Japanese Journal of Applied Physics, Vol.46, No.9B, pp. 6378-6381 (2007).

微小光学素子やマイクロ流体素子の安価な生産技術としてガラスインプリント技術が注目されている。本論文では、ガラスインプリント技術に必要な金型材料として Ni-W めっき膜を提案した。そして、Ni-W めっき膜に FIB でピッチ 800nm のナノパターンと 20 μm 角のマイクロパターンを加工してガラスインプリント用金型を試作した。この金型を用いてガラスインプリントを行なうことで、Ni-W めっき膜が金型材料に使用可能な事を示した。また、ガラスインプリントにおいて圧力よりも温度の影響が大きいことを示した。

β -FeSi₂ Growth on Cu-Mediated Si Substrate and Enhancement of Photoluminescence

Cu 改質した Si 基板への β -FeSi₂ 薄膜成長とフォトルミネッセンス発光の増大化

電子技術部 電子材料チーム 秋山賢輔
金子智
九州大学大学院総合理工学研究科 板倉賢
東京工業大学大学院総合理工学研究科
舟窪浩
京都大学大学院エネルギー科学研究科
前田佳均

掲載誌 : Thin Solid Films Vol.515, pp. 8144-8148 (2007).

Cu によって改質された Si 表面上の β -FeSi₂ 結晶の成長過程および結晶品質を、X 線回折法、電子顕微鏡、フォトルミネッセンス法を用いて調べた。Cu によって改質された Si 表面上の β -FeSi₂ 結晶からフォトルミネッセンス発光の増大化を確認した。Cu によって Si 表面を改質することにより界面および β -FeSi₂ 結晶内の非輻射再結合密度が低減したと考える。

Single Domain Epitaxial Growth of Yttria-stabilized Zirconia on Si(111) Substrate

シリコン基板上的のイットリア安定化ジルコニアの単ドメイン成長

電子技術部 電子材料チーム 金子智
秋山賢輔
電子デバイスチーム 伊藤健
電子材料チーム 平林康男
商工労働部 工業振興課 大屋誠志郎
東京工芸大学 工学部 小國琢
東京工芸大学 工学部 澤田豊
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 : Ceramics International, Vol.34, pp.1047-1050 (2008).

シリコン基板等の(111)面に成長する結晶は対称性からタイプ A と B という 2 種類が知られている。X 線回折による評価でこれら 2 種類の結晶は、面垂直方向には同じに観察される構造であり、基板との界面の第 1 層目は全く同じ構造であるため、一般的にタイプ A と B とのダブル・ドメイン成長することが知られている。本報告では、低い堆積速度でのシングル・ドメイン成長を確認した。

RF Magnetron Sputtering Growth of Epitaxial SrRuO₃ Films with High Conductivity

RF マグネトロン・スパッタ法による高導電率 SrRuO₃ エピタキシャル薄膜合成

掲載誌 : Japanese Journal of Applied Physics, Vol.46, 6987-6990 (2007).

東京工業大学大学院総合理工学研究科
加茂隆史
西田謙
電子技術部 電子材料チーム 秋山賢輔
北陸先端大学院大学マテリアルサイエンス研究科
坂井讓
高知工科大学大学院工学研究科 加東田隆
東京工業大学大学院総合理工学研究科
舟窪浩

SrRuO₃ 薄膜を RF マグネトロン・スパッタ法により SrTiO₃ 基板上にエピタキシャル成長することを実現した。薄膜作製時の圧力が 27 Pa 以上では SrRuO₃ 単位胞の体積がバルクの値と同一であるのに対して、1.3 から 27Pa の圧力で作製した場合には減少することが X 線回折評価より明らかとなった。27Pa 以下の圧力で作製した SrRuO₃ 薄膜の電気抵抗率は、250 $\mu\Omega\text{cm}$ とバルク SrRuO₃ と同レベルの低い値を示し、150 K 以上の温度範囲にて正の温度依存性を示す。これは既往 SrRuO₃ 単結晶の報告と同様の温度依存性であった。

Causal Analysis of Industrial Injuries Occurring at General Waste Treatment Facilities

一般廃棄物処理施設における労働災害事例解析

災害情報センター 若倉正英
化学技術部 環境安全チーム 清水芳忠
日揮株式会社 荻原 瑠
横浜国立大学大学院環境情報研究院 三宅 淳 巳

掲載誌：廃棄物学会誌別冊，Vol.18，No.6，pp.382-391 (2007).

一般廃棄物処理施設における労働災害の発生状況を、日本廃棄物処理施設技術管理者協議会が継続的に実施しているアンケート結果に基づいて解析した。廃棄物処理工程での労働災害発生率は全産業平均の7倍以上であり、安全化の推進は緊急の課題である。廃棄物処理施設別に事故の起因となった設備機器、作業、発生原因を、事故の種類や負傷者の重篤度により分類し、非定常作業での安全上の問題点、施設や設備機器ごとの潜在危険性を整理した。また、労災事故多発の背景にある組織要因や管理運営要因などを明らかにするため、廃棄物の取り扱いでの典型的な死亡事例について、根本原因分析を行った。その結果、廃棄物処理工程では安全の基礎である管理者、作業者の安全意識の不足が事故の根本的な要因であることなどが明らかになった。また、一般廃棄物処理での労働安全活動が産業廃棄物処理業に比べて、低調であるなどの問題点も示唆された。

Crystal Growth of β -FeSi₂ Thin Film on (100), (110) and (111) Plane of Si and Yttria-stabilized Zirconia Substrates

Si 及びイットリア安定化ジルコニア(100), (110), (111)面上への β -FeSi₂ 薄膜の結晶成長

掲載誌：Proceedings of Materials Research Society Symposium, Vol.980, II05-47, pp.1-6 (2007).

電子技術部 電子材料チーム 秋山賢輔
金子 智
筑波大学大学院数理物質科学研究科 末益 崇
東京工業大学大学院理工学研究科 木口貴紀

東京工業大学大学院総合理工学研究科

木村 武
舟窪 浩

100nm 厚の β -FeSi₂ 薄膜をRFマグネトロン・スパッタ法により Si 及びイットリア安定化ジルコニア(YSZ)基板上に作製した。エピタキシャル β -FeSi₂ 薄膜は Si 及び YSZ 基板の(100)及び(111)面上に成長するものの、いずれの(110)基板上にも非晶質な薄膜が体積することが確認された。(100)及び(111)面での YSZ と β -FeSi₂ とのエピタキシャル関係は、既報の Si と β -FeSi₂ とのエピタキシャル関係と同一であった。これらの結果は基板表面が単一の元素あるいは、陽イオンで構成されている場合には β -FeSi₂ はエピタキシャル成長するが、陽イオンと陰イオンで基板表面が構成される場合には非晶質化することを示唆する。

Synthesis and Enzymatic Degradation of Environmentally Benign Poly(carbonate-urethane)s

環境低負荷型ポリ(カーボネート-ウレタン)の合成と酵素分解

化学技術部 材料化学チーム 村上小枝子
企画部 企画調整室 青木信義
慶應義塾大学 理工学部 松村秀一

掲載誌：Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.32, No.4, pp.1211-1214 (2007).

ポリ(カーボネート-ウレタン)はポリ(エステル-ウレタン)より耐水性が高く、生分解性が期待できる。酵素触媒重合により、再生産可能資源から調製できるオリゴ(カーボネート)ジオールとジイソシアネートを反応させて環境低負荷型ポリ(カーボネート-ウレタン)(PCU)の合成を試みた。ブタンジオールとジエチルカーボネート、触媒として固定化リパーゼを用いて、ポリウレタン合成に利用できるオリゴ(テトラメチレンカーボネート)ジオールを得た。これにヘキサメチレンジイソシアネートを反応させて PCU を合成し、熱物性、フィルム強度を測定した。その結果、 M_n 36,400 のポリ(テトラメチレンカーボネート-ウレタン)(PTeCU)は伸度 410%、引張強さ 18.7 MPa を示し、 M_n 36,900 のポリ(ヘキサメチレンカーボネート-ウレタン)の約 10 倍の強度を有していた。また、

PTeCU にリパーゼを作用させるとカーボネート結合が切断され、環状オリゴマーが生成することがわかった。

伊藤 健
機械・材料技術部 部長
熊谷 正夫
東京工業大学大学院総合理工学研究科
舟窪 浩
吉本 護

Newly Developed Chemical Probes and Nano-devices for Cellular Analysis

掲載誌 : Japanese Journal of Applied Physics, Vol.47, pp.664-666 (2008)

細胞診断を目指した新規化学プローブ及びナノデバイスの創生

歪みの影響により薄膜特性は大きく影響を受ける。本報告では歪みによる結晶構造への影響を X 線回折手法により評価した。通常の X 線回折 ($\theta-2\theta$ 法, ロッキングカーブ)に加え、膜の面内での結晶特性を評価するインプレーン測定を行った。基板と薄膜との面内は 30 度程度の回転関係にあることがわかり、この回転は薄膜ドメインと基板との「対応格子」を考えることで説明できることを示した。

電子技術部 電子デバイスチーム 伊藤 健
科学技術振興機構 本田 亜希
加藤 大
慶應義塾大学 理工学部 上田 晃生
丸山 健一
鈴木 孝治

NTT Microsystem Integration Laboratories

岩崎 弦
独立行政法人産業技術総合研究所 丹羽 修

掲載誌 : Analytical Sciences, Vol.24, pp.55-66 (2008).

Epitaxial Growth of Ferromagnetic Iron Silicide Thin Films on Silicon with Yttria-Stabilized Zirconia Buffer Layer

生化学分野では細胞の機能解明が次世代における重要な課題である。我々は、リアルタイムで細胞を観察するシステムについて開発を行ってきた。リアルタイム細胞イメージングでは、原子間力顕微鏡と電気化学顕微鏡及び光学顕微鏡の機能を併せ持ったマルチプローブシステムを開発した。このシステムを用いて PC12 細胞を観察した。また、タンパク-タンパク相互作用を観察するために、表面プラズモン共鳴と質量分析を組み合わせた手法と流体デバイスへの応用について検討を行った。このシステムを用いて IL-1 β と IL-1 β 抗体との相互作用について検出を行った。

イットリア安定化ジルコニア・バッファ付き Si 上への強磁性鉄シリサイド薄膜のエピタキシャル成長

掲載誌 : Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, pp.577-579(2008).

電子技術部 電子材料チーム 秋山 賢輔
金子 智
門脇 貞子
平林 康男
東京工業大学大学院総合理工学研究科
舟窪 浩

Effect of Strain on Supercell Structure of Bismuth Cuprate Superconducting Film

(110)配向した Fe₃Si 薄膜を RF マグネトロン・スパッタ法によりイットリア安定化ジルコニア(YSZ)バッファ層を施した(100)及び(111)Si 基板上に作製した。(100)YSZ 層上の Fe₃Si 薄膜エピタキシャル薄膜は2つのドメインから構成され、(111)YSZ 層上の Fe₃Si 薄膜エピタキシャル薄膜は3つのドメインから構成されることが明らかとなった。Fe₃Si 薄膜の保磁力及び飽和磁化は、40 Oe 及び 850 emu/cm³であり、バルクと同レベルであった。

ビスマス系酸化物構造における歪みの影響

電子技術部 電子材料チーム 金子 智
秋山 賢輔
電子技術部 電子デバイスチーム 三橋 雅彦

Cubic-on-cubic Growth of a MgO(001) Thin Film Prepared on Si(001) Substrate at Low Ambient Pressure by the Sputtering Method

スパッター法によりキュービック・オン・キュービック成長したシリコン基板上酸化マグネシウム薄膜

電子技術部 電子材料チーム 金子 智
東京工業大学大学院総合理工学研究科

舟窪 浩
電子技術部 電子材料チーム 門脇 貞子
平林 康男
秋山 賢輔

掲載誌：Europhysics Letters, Vol.81, pp.46001-1-5 (2008).

スパッター法を用いてシリコン基板上に酸化マグネシウム(MgO)をエピタキシャル成長させた。現在まで、格子定数の大幅に違うシリコン基板上に高品質な MgO 薄膜の報告はない。本研究では、低真空中での製膜によりロッキングカーブ半値幅の小さい高結晶性 MgO 薄膜を作製できた。この薄膜と基板との格子不整合から 45 度回転した成長が期待されるが、本製膜では面内回転のないキュービック・オン・キュービック成長と呼ばれるものであった。この関係は薄膜と基板とのドメイン成長によるものとし、「対応格子」としての新たな可視化手法の提案を行った。

Characteristics of Reflective LPDA (Log-Periodic Dipole Antenna Array)-type Optical Electric Field Sensor

LPDA (Log-Periodic Dipole Antenna Array) 型光電界センサ (反射型) の特性

電子技術部 副部長 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
株式会社ノイズ研究所 石田 武志
青山学院大学 理工学部 大林 亮佑
橋本 修

掲載誌：信学技法, IEICE Technical Report A・P2007-163,

pp.1-5 (2008-02)

反射型のマッハツェンダー光導波路を用い、電極構造に位相反転の手法を用いることにより、LPDA 型光電界センサの感度をこれまでのものに比較して大幅に向上させることができた。これによって、センサーシステム全体では、2GHz から 6GHz において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。

Nitrogen-Oxygen Complexes Associated with Shallow Thermal Donors in Silicon

シリコン結晶中の浅い熱ドナーに関連する窒素酸素複合欠陥の構造モデル

機械・材料技術部 ナノ材料チーム 小野 春彦

掲載誌：Applied Physics Express, Vol.1, No.2, pp.025001,1-3 (2008)

シリコン結晶中の窒素は、酸素や点欠陥と相互作用して多様な複合欠陥の形態を取り、電子デバイスに悪影響を与えることが知られている。「浅い熱ドナー」と呼ばれる窒素酸素複合欠陥は、遠赤外域に電子準位間遷移による強い吸収ピーク群を持つが、その構造モデル（窒素や酸素の原子がそれぞれ何個、どのように結合しているか）は、未だに確定してない。本論文では、遠赤外吸収のスペクトルの特徴と熱処理挙動を調べ、半経験的分子軌道法により複合欠陥の結合エネルギーを計算することによって、その新しい構造モデルを提唱した。

Epitaxial Growth of (100) Fe₃Si Thin Films on Insulating Substrates

絶縁基板上への(100)Fe₃Si 薄膜のエピタキシャル成長

掲載誌 : Journal of Crystal Growth, Vol.310, pp.1703-1707(2008).

電子技術部 電子材料チーム 秋山賢輔
門脇貞子
金子智
東京工芸大学 工学部 経塚梓
澤田豊
東京工業大学大学院総合理工学研究科
舟窪浩

(100)配向した Fe₃Si 薄膜を R F マグネトロン・スパッタ法によりマグネシア(MgO)及びスピネル(MgAl₂O₄)基板上にエピタキシャル成長することを実現した。Fe₃Si 膜と酸化物基板との格子ミスマッチがエピタキシャル成長に影響を及ぼすと考えられる。MgO 基板上におけるエピタキシャル Fe₃Si 膜の格子定数の組成依存性はバルクと同一あり、基板拘束による格子歪みは緩和されていると考えられる。一方、MgAl₂O₄ 基板上におけるエピタキシャル Fe₃Si 膜の格子定数の組成依存性より、基板拘束による格子歪みは維持されていると考えられる。

Structural Modulation in Bismuth Cuprate Superconducting Film with Continuous Epitaxial Growth

連続製膜におけるビスマス系酸化物の超構造変化

電子技術部 電子材料チーム 金子智
秋山賢輔
電子デバイスチーム 伊藤健
化学技術部 安全工学チーム 清水芳忠
電子技術部 電子材料チーム 平林康男
商工労働部 工業振興課 大屋誠志郎
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 : Journal of Crystal Growth, Vol.310, pp.1713-1717 (2008).

多層膜構造を用いた周期が 2-3 原子層からの応力による結晶構造の変化を既に報告した。本報告では、極薄膜ではなく厚膜試料を作製することで、外部応力の影響を排除した状態での結晶構造を評価した。X 線回折により、薄膜と比較して面内 31 度の回転が成長途中で起きていることを確認した。単位格子像や超構造の評価には電子線回折、TEM 観察が用いられていたが、X 線回折は空気中での観察が可能で、TEM のように試料調製が不要であり、簡易な評価方法として期待される。