



論文

ゴム材料の非線形粘弾性に関する研究
未利用古紙のバイオエタノール原料としての評価

ノート

熱処理再現試験装置を活用した鉄鋼材料の熱処理事例
DLCの摩擦特性に及ぼす摩擦前洗浄剤の影響
窒化処理を施した熱間工具鋼の熱処理再現試験装置を用いたヒートサイクル試験
SUS420粉末を用いた軟鋼板上へのレーザー肉盛溶接
ロータリ工具を用いたアルミニウム合金のドライ切削に関する研究
テンプレート法による多孔質酸化ケイ素の合成
太陽電池用多結晶シリコン中の粒界と酸素析出物
焼成条件の調整による Al_2O_3-CuO 高日射反射率顔料の明度制御
多層膜試料を用いた各種表面分析機器の分解能比較
船舶搭載実験による光源追尾式太陽光パネルの開発
制振材料の損失係数と動的粘弾性に関する実験的検討
シリコン酸化膜の成膜について
半導体デバイスの非破壊検査に関する研究
ECRプラズマ法により成長した窒化アルミの格子制御 (サファイア基板上でのエピタキシャル成長)
SU-8を対象とした電子線描画の研究
Webベースの電力見える化システムの開発
高速スイッチング電源回路の開発
シーケンス制御プログラムにおける並列制御の構造解析
噴霧飛沫の映像化における照明配置の検討
プリント基板の厚みによる不要輻射への影響
低周波のシールド効果における電磁界シミュレーションの検討
炭素繊維に含まれる微量元素の分析
ヨーグルト乳清の線虫寿命に及ぼす影響について
エッセンシャルオイルの劣化に関する研究
古紙から調製した炭素固体酸の加水分解活性と熱安定性
Agコートしたシリコン基板上の鉄シリサイド合成と発光特性
リユースリチウムイオン二次電池の特性評価

抄録集

研究報告 No.21 / 2015

目次

論文

ゴム材料の非線形粘弾性に関する研究	武田理香, 西村真哉, 津留崎恭一	1
未利用古紙のバイオエタノール原料としての評価	廣川隆彦, 松本佳久, 戸川孝則, 青木信義, 瀬戸山央, 高橋 亮	6

ノート

熱処理再現試験装置を活用した鉄鋼材料の熱処理事例	高木眞一, 中村紀夫, 佐野明彦	10
DLC の摩擦特性に及ぼす摩擦前洗浄溶剤の影響	吉田健太郎, 加納眞, 曾我雅康, 長沼康弘	13
窒化処理を施した熱間工具鋼の熱処理再現試験装置を用いたヒートサイクル試験	中村紀夫, 高木眞一, 薩田寿隆	16
SUS420 粉末を用いた軟鋼板上へのレーザ肉盛溶接	薩田寿隆	19
ロータリ工具を用いたアルミニウム合金のドライ切削に関する研究	横田知宏, 横内正洋, 澤 武一	21
テンプレート法による多孔質酸化ケイ素の合成	小野洋介	23
太陽電池用多結晶シリコン中の粒界と酸素析出物	小野春彦, 宇野 匠, 佐藤邦孝, 小椋厚志	25
焼成条件の調整による Al_2O_3-CuO 高日射反射率顔料の明度制御	良知 健, 奥田徹也, 藤井 寿	27
多層膜試料を用いた各種表面分析機器の分解能比較	本泉 佑, 曾我雅康	29
船舶搭載実験による光源追尾式太陽光パネルの開発	阿部顕一, 小島真路, 森下恵右	32
制振材料の損失係数と動的粘弾性に関する実験的検討	小島真路, 伊東圭昌, 津留崎恭一, 武田理香	34
シリコン酸化膜の成膜について	湯浅宏康, 小沢 武	36
半導体デバイスの非破壊検査に関する研究	田口 勇, 八坂慎一	38
ECR プラズマ法により成長した窒化アルミの格子制御 (サファイア基板上でのエピタキシャル成長)	金子 智, 安井 学, 黒内正仁, 小沢 武, 徳増 崇, 鳥居博典	40
SU-8 を対象とした電子線描画の研究	安井 学, 金子 智, 黒内正仁, 小沢 武	42
Web ベースの電力見える化システムの開発	水矢 亨, 奥田 誠, 志賀裕介	44
高速スイッチング電源回路の開発	三岩幸夫	46
シーケンス制御プログラムにおける並列制御の構造解析	奥田 誠, 長尾達明	49
噴霧飛沫の映像化における照明配置の検討	石田博之	51
プリント基板の厚みによる不要輻射への影響	土屋明久	54
低周波のシールド効果における電磁界シミュレーションの検討	原 孝彦, 志賀裕介, 白井 亮	56
炭素繊維に含まれる微量元素の分析	城田はまな	58
ヨーグルト乳清の線虫寿命に及ぼす影響について	瀬戸山央, 廣川隆彦, 青木信義	60
エッセンシャルオイルの劣化に関する研究	内田剛史, 猿子 卓, 岩本卓治	63
古紙から調製した炭素固体酸の加水分解活性と熱安定性	松本佳久, 高橋 亮, 高見和清, 廣川隆彦	65
Ag コートしたシリコン基板上の鉄シリサイド合成と発光特性	秋山賢輔, 舟窪 浩	68
リユースリチウムイオン二次電池の特性評価	青木陽介, 国松昌幸, 松本佳久, 今城 敏, 原 佑一, 奥 知久, 池田貞文	70

抄録集	73
-----------	----

REPORTS OF
KANAGAWA INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER
No.21 2015

CONTENTS

Research Reports

Study on Non-linear Viscoelastic Properties of Rubber Material
..... Rika TAKEDA, Sinya NISHIMURA and Kyoichi TSURUSAKI 1

Feasibility of Bioethanol Production from Various Waste Papers
..... Takahiko HIROKAWA, Yoshihisa MATSUMOTO, Takanori TOGAWA,
..... Nobuyoshi AOKI, Ou SETOYAMA and Ryo TAKAHASHI 6

Notes

Application Notes of the Heat Treatment Apparatus for Various Steels
..... Shin-ichi TAKAGI, Norio NAKAMURA and Akihiko SANO 10

Effect of Organic Solvent for Pre-treatment before Sliding on Friction Coefficient of DLC Coatings
..... Kentaro YOSHIDA, Makoto KANO, Masayasu SOGA and Yasuhiro NAGANUMA 13

Heat Cycle Test of Nitrided Tool Steel for Hot Working used by Reproducible Instrument for Heat Treatment
..... Norio NAKAMURA, Shin-ichi TAKAGI and Toshitaka SATSUTA 16

Laser Cladding of Mild Steel by Using SUS420 Powder
..... Toshitaka SATSUTA 19

Study on Dry Cutting of Aluminum Alloy with Rotary Tool
..... Tomohiro YOKOTA, Masahiro YOKOUCHI and Takekazu SAWA 21

Synthesis of Porous Silicon Oxide by a Template Method
..... Yosuke ONO 23

Grain Boundaries and Oxygen Precipitates in Multicrystalline Silicon for Solar Cells
..... Haruhiko ONO, Takumi UNO, Kuniyuki SATO and Atsushi OGURA 25

Lightness Control of High Solar Reflectance Pigments Al_2O_3-CuO in Baking Process
..... Takeshi RACHI, Tetsuya OKUDA and Hisashi FUJII 27

Comparison of the Resolution in Various Analytical Instruments using Multilayer Film Samples
..... Yu MOTOIZUMI and Masayasu SOGA 29

Development of Light Source Tracking Solar Panels by Mounting on a Mobile Object
..... Kenichi ABE, Masamichi KOJIMA and Keisuke MORISHITA 32

Experimental Study on the Relationship between Loss Factor and Dynamic Viscoelasticity of Damping Materials
..... Masamichi KOJIMA, Yoshiaki ITOH, Kyoichi TSURUSAKI and Rika TAKEDA 34

Deposition of thin-film silicone oxide
..... Hiroyasu YUASA and Takeshi OZAWA 36

Non Destructive Inspections of a Typical Semiconductor Device
..... Isamu TAGUCHI and Shinichi YASAKA 38

Lattice Constant of Aluminum Nitride Grown by ECR Plasma Method
..... Satoru KANEKO, Manabu YASUI, Masahito KUROUCHI,
..... Takeshi OZAWA, Takashi TOKUMASU and Hironori TORII 40

Study of Electron Beam Lithography for SU-8
..... Manabu YASUI, Satoru KANEKO, Masahito KUROUCHI and Takeshi OZAWA 42

Web-based Visualization System of Electric Power
..... Toru MIZUYA, Makoto OKUDA and Yusuke SHIGA 44

Power Supply Circuit by High Speed Switching
..... Yukio MITSUIWA 46

Structure Analysis of a Parallel Control in a Sequential Control Program	Makoto OKUDA and Tatsuaki NAGAO49
Lighting Arrangement for the Visualization of the Sprayed Mist and Droplet	Hiroyuki ISHIDA51
Radiated Noise of Various Printed Circuit Board Different in Thickness	Akihisa TSUCHIYA54
The Investigation of Electromagnetic Simulation at Low Frequency Shield Effect	Takahiko HARA, Yusuke SHIGA and Ryo USUI56
Determination of Trace Elements in Carbon Fibers	Hamana SHIROTA58
Effect of Yogurt Whey on Lifespan in <i>Caenorhabditis Elegans</i>	Ou SETOYAMA, Takahiko HIROKAWA and Nobuyoshi AOKI60
Study on the Degradation of Essential Oil	Takashi UCHIDA, Takashi SARUKO and Takuji IWAMOTO63
Thermal Stability and Cellulose Hydrolysis Activity of Carbon Solid Acid	Yoshihisa MATSUMOTO, Ryo TAKAHASHI, Kazukiyo TAKAMI and Takahiko HIROKAWA65
Photoluminescent β -FeSi ₂ film on Treated Si Surface by Silver	Kensuke AKIYAMA and Hiroshi FUNAKUBO68
Characterization of Reuse Lithium Ion Secondary Battery	Yousuke AOKI, Masayuki KUNIMATU, Yoshihisa MATUMOTO, Satoshi IMAJYO, Yuichi HARA, Tomohisa OKU and Sadafumi IKEDA70
Abstracts		73

論 文

ゴム材料の非線形粘弾性に関する研究

化学技術部 材料化学チーム 武田 理香
 横浜国立大学大学院工学府 西村 真哉
 化学技術部 材料化学チーム 津留崎 恭一

ゴム材料の3次元リサージュ曲線の湾曲度に着目した新しい非線形粘弾性の指標を提案する。粘弾性測定では、ゴム材料に入力として最大歪 γ_0 の正弦的な歪 γ を与え、そのときの出力である応力 σ を観測する。3次元リサージュ(Lis)曲線は、測定点(γ 歪速度 $\dot{\gamma}$, σ)を1周期分つなぎ合わせてできる閉曲線であり、低歪(SAOS)領域の線形粘弾性(LVE)では平面上にあるが、高歪(LAOS)領域の非線形粘弾性(NLVE)になると3次元空間で湾曲した形状となる。すなわち、リサージュ曲線の湾曲度とNLVEは相関する。本論文では、3次元Lis曲線を1次元鎖とみなし、鎖の局所的な伸び、折れ曲がり、捻じれによって湾曲度を評価する。これらの指標により、 γ_0 を大きくしたときのLis曲線の幾何学的形状変化が、 $\gamma_0=10\%$ を境に平坦性は保つが向きが $\gamma-\dot{\gamma}$ 平面方向に回転する過程(LVE)から3次元空間中で凸に湾曲していく過程(NLVE)へと移ることが明らかになった。

キーワード：非線形粘弾性、3次元リサージュ曲線、湾曲、ゴム材料

1 はじめに

ゴム材料が日用品からタイヤや免震ゴムなど工業用製品まで多様な場面で使用されている理由は、柔軟で伸縮性に富み、外力を除くと瞬時に元に戻る他の材料にはない特性を有するためである。ゴム材料の物理的特性を把握する手段のひとつとして、動的粘弾性測定がある。動的粘弾性測定では、試料に時間変化する正弦波歪 γ を与えたときの応答応力 σ を検出する。

正弦波の最大歪 γ_0 が十分小さい低歪(Small Amplitude Oscillatory Shear :SAOS)領域では、 γ の入力に対して応答する σ の波形も正弦波となる。図1左は、最大歪 $\gamma_0=0.5\%$ をニトリルゴム(NBR)に印加したときの粘弾性測定結果である。 σ が正弦波で応答する挙動は、線形粘弾性(LVE)と呼ばれ、 σ の最大値 σ_0 と γ との位相差 δ のみで決まる。LVEは、一般に次の弾性成分 G' 、粘性成分 G'' によって特徴づけられる。

$$G' = (\sigma_0 / \gamma_0) \cos \delta, G'' = (\sigma_0 / \gamma_0) \sin \delta \quad (1)$$

γ_0 が大きい高歪(Large Amplitude Oscillatory Shear: LAOS)領域になると、 σ の波形が正弦波から崩れることが起こる。図1右に、同じNBRに $\gamma_0=50\%$ の正弦波を印加したときの σ の時間変化を示す。図1右のように入力 γ に対して応答 σ が単純に比例しない挙動を非線形粘弾性(NLVE)と呼ぶ。SAOSの正弦波応答のみならず、LAOSのゆがんだ波形応答もゴム材料の重要な特徴と考えられる^{1, 2)}。

実際、ゴム材料(例えば輪ゴム)が使用される状況では、歪が50%を超えるLAOS領域の変形が頻繁に起こる。従ってゴム材料の性能を把握するために、NLVEを特徴付けることが極めて重要と考えられる。

NLVEを視覚的に理解するためには、 σ を γ に対して表示するリサージュ曲線(以下、Lis曲線と略)を用いるのが便利である。図1で示した応答をLis曲線(実線青)に直したのが図2である。 $\gamma_0=0.5\%$ では閉じた楕円形であるが(図2左)、 $\gamma_0=50\%$ では大きく曲がった形状に変わっていることが分かる(図2右)。

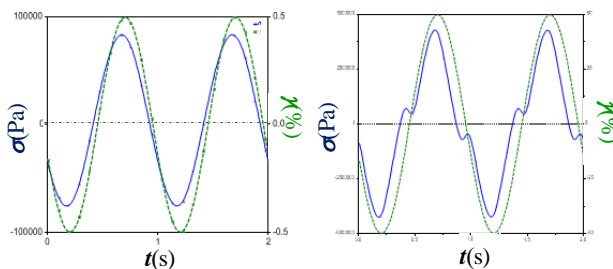


図1 正弦波 γ (点線緑)に対する σ 応答波(実線青)。左; $\gamma_0=0.5\%$ 、右; $\gamma_0=50\%$ 。微小変形では σ 応答波も正弦波となるが、大変形では応答波形が大きくゆがむ。

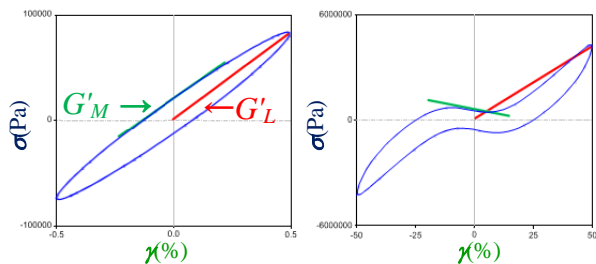


図2 σ と γ のLis 曲線. 左; $\gamma_0=0.5\%$, 右; $\gamma_0=50\%$. 赤線は G'_L , 緑線は G'_M を示す. 大変形下では赤線と緑線は非平行となり, G'_L と G'_M は値が異なる.

近年, Ewoldt らは NLVE の度合いを測る粘弾性指標 (G'_L, G'_M, S) を提案した³⁾. G'_L と G'_M は, Lis 曲線の $\gamma = \gamma_0$ における σ と原点を結んだ直線の傾きと $\gamma = 0$ における σ の接線の傾きでそれぞれ与えられる.

$$G'_L = \frac{\sigma(\gamma_0)}{\gamma_0}, G'_M = \left. \frac{d\sigma}{d\gamma} \right|_{\gamma=0} \quad (2)$$

LVE では, Lis 曲線が楕円であるために赤線と緑線は平行, すなわち G'_L と G'_M が等しくなる (図2左). しかし, NLVE では Lis 曲線が湾曲するために両者は異なる (図2右). そこで, NLVE の度合いを表す指数として G'_L と G'_M の差から硬化比 S を定義する.

$$S \equiv (G'_L - G'_M) / G'_L \quad (3)$$

(3)式より $S \neq 0$ ならば NLVE であるといえるが, 実はその逆は成り立たない. 例えば, 図3のような Lis 曲線を考えると, NLVE であるにもかかわらず G'_L, G'_M は等しく S は 0 になってしまう. 従って, NLVE の度合いを表す方法として S は必ずしも十分とはいえない.

そこで, 本論文では Lis 曲線を ($\gamma, \dot{\gamma}, \sigma$) の3次元中の1次元鎖と捉え, その幾何学的形状から NLVE の度合いを指標化することを試みる. ここで, $\dot{\gamma}$ は歪速度である. いま簡単のため, 試料にあたる正弦歪の振幅と振動数を規格化して 1 とする. Lis 曲線は, ($\gamma, \dot{\gamma}$) 平面に射影すると必ず円 ($\gamma^2 + \dot{\gamma}^2 = 1$) になり, さらには回転方向の転換や交差もできないという強い制限を受ける. 従って, 円を σ 方向に延長した円筒上で動く方向 (右向または左向) を変えずに一筆書きで描ける閉じた曲線が Lis 曲線の取り得る形となる (図4). ここでは Lis 曲線を境界にもつ3次元面を分断面と呼ぶことにする. LVE の分断面は平面であり, その境界 (Lis 曲線) は必ず楕円となる (図4左). 一方, NLVE の分断面は3次元的に曲がっており, その境界は楕円から湾曲している (図4右). つまり, Lis 曲線を与える分断面の湾曲量と NLVE 性は強く相関する.

本論文では, ゴム材料の粘弾性測定において, γ_0 が大きくなるにつれて Lis 曲線がどの様に変形していくのかを幾

何学的な立場から検討する. この結果として, LVE から NLVE への転換はある γ_0 を境に起こる, つまり SAOS と LAOS の境界が決められることを示す. 併せて, Ewoldt らの提案している NLVE 指標 (G'_L, G'_M, S) との比較を行う.

2 実験方法

ゴム材料は, 市販されているニトリルゴム (NBR) シート (タイガースポリマー社製 品番:TNKL7007, 厚み1.5 mm) を用いる.

測定は, 動的粘弾性測定装置 (ティー・エイ・インストルメント社製 ARES-G2) を使用する. 測定方法は, 短冊形に切った試験片に捻じり方向の γ を与え, このときの σ を観測する. 振動数 f_0 は 4Hz で固定とし, γ_0 を 0.5% から 50% まで変化させる. 各 γ_0 において, γ が 1 周する間に σ は等しい時間間隔で 128 点測定する. 測定環境は, 室温とする.

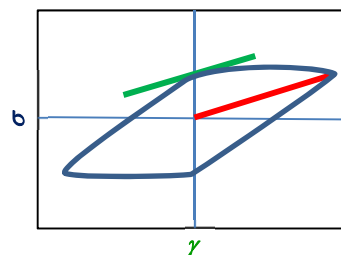


図3 $S=0$ となる NLVE の Lis 曲線.

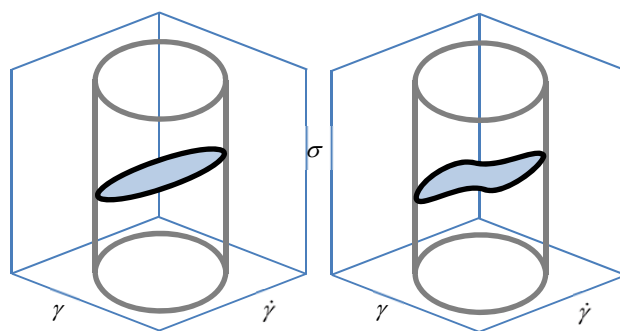


図4 ($\gamma, \dot{\gamma}$) 平面の円を σ 方向に延長した円筒を上低下で分断した模式図. 平面で分断すると Lis 曲線 (黒線) は楕円となり, 曲がった面で分断すると Lis 曲線は湾曲する.

3 NLVE パラメータの導入

3次元 Lis 曲線は、初期時刻 $t=0$ から 1 周期後の時刻 $t=1/f_0$ まで、 N 分割された時間における点 $(\gamma, \dot{\gamma}, \sigma)$ の集合で与えられる。今回の実験では、 $N=128$ となる。

始めに、 i 番目の時刻 $t=(i-1)(N \cdot f_0)$ の測定点を $\mathbf{x}_i = (\gamma_i, \dot{\gamma}_i, \sigma_i)$ とし、周期境界条件 $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_{N+1}$ を設定する。また方位ベクトル \mathbf{d}_i を次式で定める。

$$\mathbf{d}_i = \mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i \quad (4)$$

次に、 \mathbf{d}_i の距離 d_i 、 \mathbf{d}_i と \mathbf{d}_{i-1} のなす角度 θ_i 及び \mathbf{d}_i と \mathbf{d}_{i-1} がつくる三角形の単位法線ベクトル \mathbf{n}_i 、 \mathbf{n}_i と σ 軸方向の単位ベクトル \mathbf{n}_σ がなす角度 ϕ_i を定義する。

$$d_i = |\mathbf{d}_i| \quad (5)$$

$$\theta_i = \cos^{-1} \frac{\mathbf{d}_{i-1} \cdot \mathbf{d}_i}{|\mathbf{d}_{i-1}| |\mathbf{d}_i|} \quad (6)$$

$$\mathbf{n}_i = \frac{\mathbf{d}_{i-1} \times \mathbf{d}_i}{|\mathbf{d}_{i-1}| |\mathbf{d}_i|} \quad (7)$$

$$\phi_i = \cos^{-1} (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_\sigma) \quad (8)$$

LVE では、分断面が平面であるため (図 4 左)、 \mathbf{n}_i は全て分断面の法線方向となる。しかし NLVE になると、分断面が湾曲するので (図 4 右)、 d_i 、 θ_i 、 \mathbf{n}_i 、 ϕ_i が変化する。従って、LVE からの伸び D_i 、曲げ角 Θ_i 、捻じり角 Φ_i の変化率によって NLVE が指標化できると考えられる。

$$D_i(\gamma) = (d_i(\gamma) - d_i^L) / d_i^L \quad (9)$$

$$\Theta_i(\gamma) = (\theta_i(\gamma) - \theta_i^L) / \theta_i^L \quad (10)$$

$$\Phi_i(\gamma) = (\phi_i(\gamma) - \phi_i^L) / \phi_i^L \quad (11)$$

最後に、 D_i 、 Θ_i 、 Φ_i の 1 周期にわたる平均を定義する。

$$\bar{D}(\gamma) = \langle D_i(\gamma) \rangle \quad (12)$$

$$\bar{\Theta}(\gamma) = \langle \Theta_i(\gamma) \rangle \quad (13)$$

$$\bar{\Phi}(\gamma) = \langle \Phi_i(\gamma) \rangle \quad (14)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$ は次式で与えられ、 L は LVE を意味する。

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A \quad (15)$$

但し、完全な LVE を与える $\gamma=0$ の Lis 曲線は存在しない (原点となる)。そこで、ここでは $\gamma=0.5\%$ の Lis 曲線を LVE の近似値として使う。例えば、次の通りである。

$$\langle \mathbf{n}_i^L \rangle = \langle \mathbf{n}_i(\gamma=0.5) \rangle \quad (16)$$

D 、 Θ 、 Φ は、定義から $\gamma=0.5\%$ では 0 となり、NLVE が強くなるに従って大きくなる。

4 結果

図 5~7 に $\gamma_0=10\%$ と $\gamma_0=50\%$ のときの 3 次元 Lis 曲線を示す。 $\gamma_0=10\%$ に比べて $\gamma_0=50\%$ の 3 次元 Lis 曲線は大きく湾曲していることが分かる。

この様な形状の変化を視覚的に捉え易くするため、図 5~7 の各測定点は D_i 、 Θ_i 、 Φ_i の値に応じて色分けしている。0 の値 (LVE) を基準にして正の方向に大きくなる程濃い赤色、負の方向に大きくなる程濃い青色となっている。

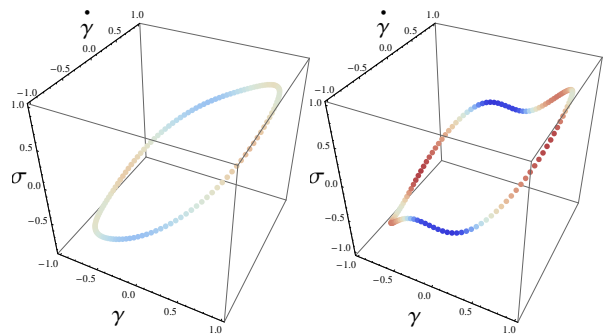


図 5 伸び D_i で着色した Lis 曲線 (左; $\gamma_0=10\%$, 右; $\gamma_0=50\%$). $\gamma_0=0$ (LVE) の値を基準にして正の方向に大きくなる程濃い赤色、負の方向に大きくなる程濃い青色となる。

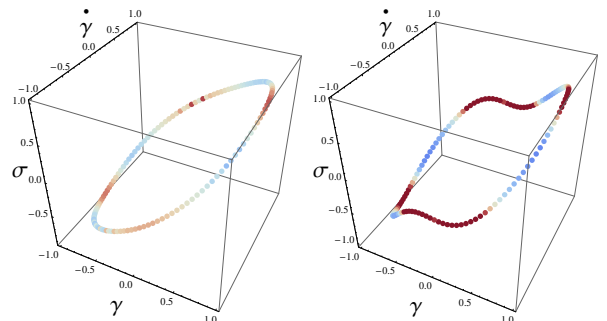


図 6 曲げ角 Θ_i で着色した Lis 曲線 (左; $\gamma_0=10\%$, 右; $\gamma_0=50\%$). 色の付け方は図 5 と同様である。

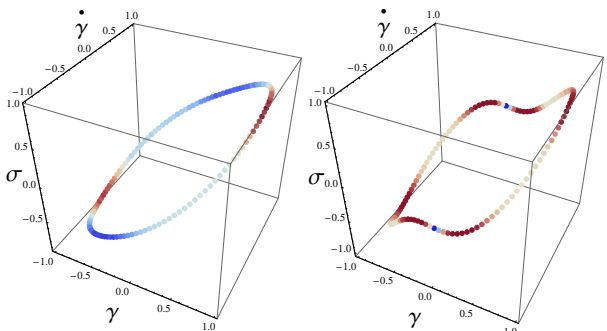


図 7 捻じり角 Φ_i で着色した Lis 曲線 (左; $\gamma_0=10\%$, 右; $\gamma_0=50\%$). 色の付け方は図 5 と同様である。

5 考察

γ_0 を大きくしたときの分断面の幾何学形状変化を調べるために、 D_i, Θ_i, Φ_i を1周期にわたって平均した $\bar{D}, \bar{\Theta}, \bar{\Phi}$ を考える。図8に、 $\bar{D}, \bar{\Theta}, \bar{\Phi}$ の γ_0 依存性を示す。 γ_0 が10%において、 $\bar{D}, \bar{\Phi}$ は極小、 $\bar{\Theta}$ は増加を始めることから、この歪値を境にして分断面に何らかの変化が起きていることが予想される。

まず、 $\gamma_0 < 10\%$ の場合について考察する。この領域では、 γ_0 の増加に対して $\bar{\Theta}$ はほぼ一定となり \bar{D} と $\bar{\Phi}$ は減少している。これは、分断面が平坦性を保ちながら $\gamma_i - \dot{\gamma}_i$ 平面の方向に回転していくことを意味する。分断面を平坦とする理由は、 N 個の頂点からなる多角形の外角の和は、全ての頂点が平面上にあるときは 2π となるが、曲面上にあるときは曲率の積分が足されるという Gauss-Bonnet の定理があるためである。

γ_0 が0の極限では、分断面は平坦であるので、 $\bar{\Theta}$ は最低値 $2\pi/N$ をとる。従って、その値から $\bar{\Theta}$ 値が変わらないことは分断面の曲率が変化しない、つまり平面である証拠となる。また、分断面の回転の方向は、分断面が平坦ならば $\bar{\Phi}$ はその法線ベクトルと σ 軸がなす角度に一致することから、 $\gamma - \dot{\gamma}$ 平面方向であることが分かる。さらに、この推論は \bar{D} が減少することとも整合する。 \bar{D} は、多角形の辺の和と比例する。平面上にある多角形の辺の和が最小になるのは、頂点が円周上にある時である。つまり、分断面はLis曲線が円となる $\gamma - \dot{\gamma}$ 平面の方向に回転していると結論付けられる。

次に、 $\gamma_0 \geq 10\%$ で γ_0 の増加する場合を考察する。この領域では、 $\bar{\Theta}$ が増加する。先の定理から、 $\bar{\Theta}$ の増加は曲率が正の方向に分断面が湾曲していることを示している。図5～図7の右をみると、Li曲線が実際に中央部($\gamma \sim 0$)を中心に凸に湾曲していることが分かる。

以上をまとめると、 γ_0 の増加に対して分断面は、10%未満では平坦であるものの $\gamma - \dot{\gamma}$ 平面方向に回転する、10%以上では $\gamma \sim 0$ 付近を中心点として凸に湾曲する、と2段階で幾何学的な変化をすると考えられる。分断面の平坦性から言えば、 $\gamma_0 < 10\%$ はLVE、 $\gamma_0 \geq 10\%$ はNLVEといえる。

この結論は、論文²⁾の結果とも一致する。論文²⁾では、Ewoldtらによる従来指標 G'_L, G'_M, S の γ_0 依存性(図9)から、LVEとNLVEの閾値を $S=0.2$ となる $\gamma_0=10\%$ と定めたが、この理由をはっきりと示すことができなかった。本論文で導入した指標を用いれば、この閾値の意味を分断面の変化として明確に理解することができる。

この結論には、LVEに対する拡大解釈が含まれていることに注意する。従来の粘弾性測定では G' と G'' が一定と

なる γ_0 をLVE領域としてきた。即ち、分断面は γ_0 の増大に対して回転や変形をしない。しかし、ゴム材料では低 γ_0 領域であっても分断面が回転するので G' と G'' が変化し、見かけ上はLVE領域がないように見える。図10に(1)式で計算した G' と G'' の γ_0 依存性を示すが、確かに $\gamma_0 < 10\%$ の低 γ_0 領域であっても G' と G'' は一定となっていない。今回用いたゴム材料のような物質の粘弾性特性に関しては、LVEとNLVEの境界が分かりづらいため、Lis曲面の形状変化を指標とする解析手法が有効と考えられる。

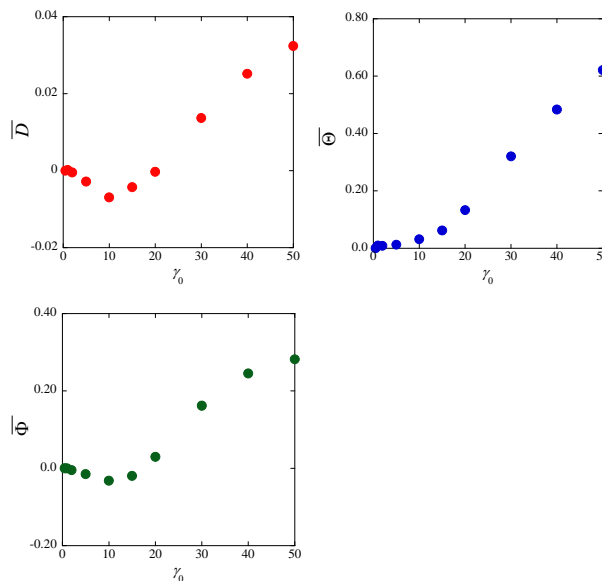


図8 1周期平均の変化率 $\bar{D}(\gamma), \bar{\Theta}(\gamma), \bar{\Phi}(\gamma)$ (上左; \bar{D} , 上右; $\bar{\Theta}$, 下左; $\bar{\Phi}$). $\gamma_0=0.5\%$ を基準点としている。

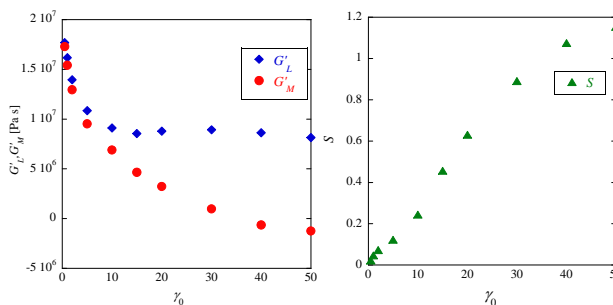


図9 G'_L, G'_M (左), S (右) の γ_0 依存性。

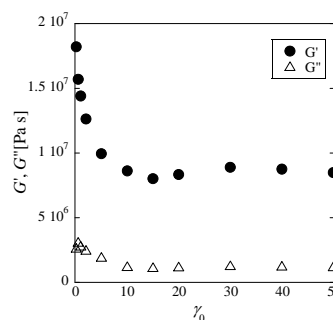


図10 G', G'' の γ_0 依存性。低 γ_0 領域においても G', G'' は一定とならない。

6 まとめ

ゴム材料の粘弾性特性を評価するため、3次元 Lis 曲線を1次元鎖とみなして、この局所的な形状変化に着目した新しい指標 \bar{D} , $\bar{\Theta}$, $\bar{\Phi}$ を導入した。この結果、 γ_0 を増加させたときに LVE から NLVE に移行する理由は、Lis 曲線の变形が平面を保ちながら回転する過程 (LVE) から3次元空間中で湾曲する過程 (NLVE) へと質的に変化するためと理解することができた。さらに、LVE と NLVE の閾値が $\gamma_0=10\%$ であることが分かった。Ewoldt らの提案する指標 (G'_L , G'_M , S) のみでは、この様な NLVE の幾何学

的な変化を読み取ることは難しい。

今後は、NBR 以外のゴム材料についてもこのような Lis 曲線の幾何学的変化がみられるかを検討する。

文献

- 1) 日本ゴム学会編 “ゴム試験法第3版”, 丸善, p. 179 (2006).
- 2) 津留崎恭一, 武田理香; 高分子論文集, 72, 130 (2015).
- 3) R. H. Ewoldt, A. E. Hosoi, and G. H. McKinley; J. Rheol., 52, 1427 (2008).

Study on Non-linear Viscoelastic Properties of Rubber Material.

Rika TAKEDA, Shinya NISHIMURA and Kyoichi TSURUSAKI

We propose novel non-linear viscoelastic parameters of rubber materials, which focus on geometrical deformations of Lissajous curves in 3 dimensional space. In viscoelastic measurement, we give a sine wave strain γ with maximum strain γ_0 to rubber samples as input and observe a corresponding stress σ as output. The 3 dimensional Lissajous curve provided by a series of points at $(\gamma, \dot{\gamma}, \sigma)$ in a period is given by a complete ellipse on a flat plane in SAOS region (linear viscoelasticity: LVE) and by distorted loop without flatness in LAOS region (non-linear viscoelasticity: NLVE). Hence, the deformation of the loop from ellipse should correspond to degree of NLVE. In order to quantify NLVE we introduce three parameters \bar{D} , $\bar{\Theta}$, $\bar{\Phi}$ characterizing geometry of the loop such as mean distances between neighbor two points, bend angles between consecutive three points, and angles between normal vector of triangle plane constituting of consecutive three points and an unit vector of axis σ . These parameters reveal that as increasing γ_0 the Lissajous curve is rotated toward to $(\gamma, \dot{\gamma})$ plane under keeping flatness in the region of $\gamma_0 < 10\%$ (LVE), and bended in 3 dimensional space in the region of $10 \leq \gamma_0$ (NLVE).

未利用古紙のバイオエタノール原料としての評価

化学技術部 バイオ技術チーム 廣川 隆彦
新エネルギーチーム 松本 佳久
横浜市資源リサイクル事業協同組合 戸川 孝則
化学技術部 バイオ技術チーム 青木 信義
瀬戸山 央
新エネルギーチーム 高橋 亮

再生紙原料に向かない未利用古紙（防水加工された紙や感圧紙、感熱紙など）がバイオエタノール原料に適していることが示された。パルパー処理した古紙に含まれるセルロース以外の夾雑物が酵素糖化やエタノール発酵を大きく阻害することはなかった。酵素糖化によるグルコース収率は 40～66%に達した。市販の乾燥酵母を用いて古紙糖化物を発酵したところ、エタノール生産速度は約 1 g/g-Yeast・h であった。また、回転ドラム型の固体連続並行複発酵槽の構造を検討した。

キーワード：古紙，分別，糖化発酵，バイオエタノール

1 はじめに

古紙は回収率が 80%を超えているが、未利用・未回収の古紙は 20%近くある¹⁾。横浜市では年間約 26 万 t の古紙が燃やすごみとして排出されている²⁾。

また、再生紙原料としての利用率の伸びは鈍く、需要・供給の差が拡大している。現在は余剰の回収古紙を輸出することで需給バランスを保っているが、余剰超過になれば古紙価格下落の危険性があり、再生紙原料以外の古紙の用途を模索することが喫緊の課題である。

一方、化石燃料を代替するカーボンニュートラルで再生可能なエネルギーとしてバイオエタノールなどのバイオ燃料の生産が世界的に事業化されている。バイオエタノールは、当初は糖・デンプン系のものが原料に使われていたが、食糧と競合することが問題となり、現在はセルロース系の農業廃棄物（稲わら・麦わら、コーンコブなど）や廃材を原料にしたものが増えている。しかし日本ではそのような農林産のセルロース系原料は収集コストが高く、また脱リグニン処理のコストも要するため、安定して事業を継続している例は少ない。

古紙は脱リグニン処理されたものが多く、セルロース繊維が解きほぐされているため、農林産のセルロース系原料より糖化が容易である。また、収集には既存の古紙回収システムを利用できる。よって古紙は、都市型のバイオエタノール原料として有望である。

しかし古紙には、あまり脱リグニンされていないものや

インク、塗料・填料などを多く含むものもある。そのようなものが糖化・発酵を阻害する可能性があるため、本研究では、種々の古紙について糖化・発酵を行い、バイオエタノール原料としての適性を評価した。

2 実験

2.1 材料

古紙は、横浜市資源リサイクル事業協同組合から提供されたものを用いた。横浜市で分別回収されている古紙、分別回収されていない未利用古紙の 2 つに大別し、さらにそれらを表 1 のように 22 品目に細分類した。パルパー処理済み古紙は、信栄製紙株式会社から提供されたものを用いた。ろ紙はアドバンテック東洋製製の定性濾紙 No.131 を用いた。

セルロース分解酵素（セルラーゼ）は、表 2 に示す 8 種類を用いた。

酵母は、市販酵母 11 種と醸造用標準株 2 種の計 13 種（表 3）を用いた。

2.2 古紙各品目の適性評価

古紙 22 品目とろ紙をそれぞれ、はさみや裁断機で約 2～3cm 角に細断した後、粉碎機アブソリュートミル ABS-W で約 10 秒間粉碎した。これを酵素糖化の基質とした。

基質 3.0 g に純水 50 ml を加え、高圧蒸気滅菌して基質液とした。セルラーゼ Onozuka RS を 20 mM リン酸緩衝

表1 古紙の分類

品名	備考
① 新聞紙	
② チラシ (コート紙)	
③ チラシ (色漉き紙)	
④ 週刊漫画雑誌 (ざら紙)	
⑤ ファッション誌 (コート紙)	
⑥ 紙箱 (ボール紙)	回収古紙
⑦ コピー用紙 (白地・再生紙)	
⑧ コピー用紙包み紙	
⑨ 段ボール	
⑩ 茶封筒	
⑪ 紙バック	
⑫ シュレッター済み古紙	
⑬ アルミ付きの紙バック	
⑭ マルチバック (ビールケース)	
⑮ 防水加工された紙 (紙コップ, 紙製のカップ麺容器, など)	
⑯ 紙製の洗剤容器	
⑰ 裏カーボン紙	
⑱ ノーカーボン紙	
⑲ ファクシミリなどの感熱紙	
⑳ ティッシュペーパー	
㉑ 紙製シール	
㉒ シールの台紙	

液 (pH4.5) に 1%溶解し, ろ過滅菌したものを酵素液とした. 基質液と酵素液 50 mL を混合し, 40°Cで 48 時間インキュベートした. インキュベート中に数回, 液化率と糖化率を測定した. 液化率は固形分濃度を, 糖化率はグルコース CII-テストワコー (和光純薬㈱製) でグルコース濃度を測定して算出した.

酵母発酵に用いるため, 各糖化液を遠心して得られた上清 30 mL にリン酸 2 水素 1 カリウム 0.24 g, 硫酸アンモニウム 0.12 g, 硫酸マグネシウム 7 水和物 0.03 g, 酵母エキス 0.18 g を添加した. さらに, グルコース濃度が 10%となるように必要量のグルコースを添加した. 高圧蒸気滅菌した後, 24 時間前培養した *Saccharomyces cerevisiae* IAM4512 株を接種し, 25°Cで 72 時間インキュベートした. インキュベート中に数回, エタノール濃度を測定した. 測定には F-キット・エタノール (Roche Diagnostics 社製) を用いた.

2. 3 酵素の検討

セルラーゼ製剤 8 種類について, 古紙に対する適性を評価した. 古紙にはパルパー処理済み古紙を用いた.

パルパー処理済み古紙を水洗いし, 20 mM クエン酸緩衝液 (pH5) に約 60 時間浸漬した. pH を調整し, 手絞りのものを酵素糖化の基質とした.

酵素を 20 mM クエン酸緩衝液 (pH5) に溶解したもの

表2 セルラーゼ製剤

品名	備考
GODO-TCL	合同酒精㈱製
セルラーゼ "オノズカ" 3S	ヤクルト薬品工業㈱製
セルラーゼ Y-NC	
セルラーゼ A 「アマノ」 3	天野エンザイム㈱製
セルラーゼ T 「アマノ」 4	
スクラーゼ™ C	三菱化学フーズ㈱製
セルロシン AC40	エイチビィアイ㈱製
セルラーゼ Onozuka RS	Serva Electrophoresis GmbH 製

表3 酵母

品名・菌株名	備考
① インスタント・ドライイースト 金	
② インスタント・ドライイースト 赤	Lesaffre 社製
③ インスタント・ドライイースト 青	
④ オリエンタルイースト レギュラー, 生イースト	
⑤ オリエンタルイースト LT-3, 生イースト	オリエンタル酵母工業㈱製
⑥ オリエンタルイースト US, 生イースト	
⑦ オリエンタルイースト FD-1, 生イースト	
⑧ インスタント・ドライイースト 赤	Fermipan 社製
⑨ インスタント・ドライイースト 茶	
⑩ インスタント・ドライイースト	Angel 社製
⑪ スーパーカメリヤドライイースト	日清フーズ㈱製
⑫ <i>Saccharomyces cerevisiae</i> IAM 4512	清酒酵母
⑬ <i>Saccharomyces cerevisiae</i> IAM 4274	ワイン酵母

を酵素液とした. 酵素濃度は 0.5%, 1.0%, 2.0%, 4.0% (ただし Onozuka RS は 0.125%, 0.25%, 0.5%, 1.0%) とした. 基質 0.5 g に酵素液 10 mL を加え, 32°Cで 24 時間インキュベートした. インキュベート中に数回, 糖化率を測定した.

2. 4 酵母の検討

酵母 13 種について, 古紙糖化物の発酵に対する適性を評価した. 古紙糖化物には, パルパー処理済み古紙を酵素糖化したグルコース濃度 10%のものを用いた. 古紙糖化物 10 g に 0.24 g/mL 硫酸アンモニウム水溶液 50 μ L を加え, そこに酵母を接種した. ドライイーストタイプは 0.1 g, 生イーストタイプは 24 時間前培養し遠心回収した菌体を

0.67 g 接種した。32°Cで 24 時間インキュベートし、インキュベート中に数回、エタノール濃度を測定した。

2. 5 糖化発酵槽の形状の検討

固体連続並行複発酵は、排水量が小さく、またプラントの小型化、酵素・酵母の繰り返し利用が可能なのが特徴のエタノール生産プロセスである。エタノール生産コストを抑えるため、これを古紙に適用することを検討した。古紙は、含水率や糖化・発酵の進行具合により、粘性・粘性などの物性が大きく変化する。混練が不十分になり糖化・発酵効率が低下する原因となるため、その物性変化に対応できるような糖化発酵槽の形状を検討し、3D プリンターで試作した糖化発酵槽で混練実験を行った。

3 結果と考察

3. 1 古紙各品目の適性評価

古紙 22 品目とろ紙の液化率、糖化率（基質の重量比で算出）をプロットしたものを図 1 に示す。

白抜き赤色マークで示した未利用古紙品目がグラフの右上に多く位置しており、エタノール原料に適した品目が未利用古紙に多いことが示された。

それに対し、再生紙原料として利用されている回収古紙品目で液化率、糖化率が低かった原因として、塗料・填料やコーティング樹脂が古紙の重量に含まれており、セルロース含有率が未利用古紙より小さいものが多かったことが挙げられる。また、「⑩シュレッダー済み古紙」では酵素反応液のアルカリ化が見られた。塗料・填料に用いられた炭酸カルシウムによると思われる、それにより酵素反応が阻害されたと考えられる。

未利用古紙にも塗料・填料、コーティング樹脂が使われており、それらを除去した方が液化率、糖化率をより高め

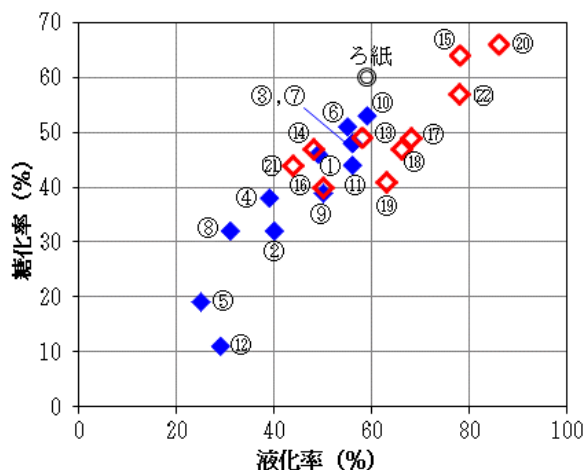


図 1 古紙 22 品目とろ紙の液化率、糖化率
（◆：回収古紙品目、◇：未利用古紙品目）

られる。回収古紙を再生紙原料として利用する際には、パルパーなどで塗料・填料、コーティング樹脂を除去している。その異物除去プロセスを未利用古紙に適用することは古紙のバイオエタノール化に有効であると考えられる。以降の実験にはパルパー処理済み古紙を用いることとした。

3. 2 酵素の適性評価

今回検討した 8 種類のセルラーゼ製剤のうち、セルラーゼ Y-NC が最も糖化が進んだ。その結果を図 2 に示す。インキュベート時間、酵素濃度に依存してグルコース生成量が増加しており、生成物による酵素反応の阻害などの大きな影響は今回の実験条件内では見られなかった。

セルロース系バイオエタノールの並行複発酵プロセスでは、セルロースの糖化が律速段階となることが多い。酵素濃度を高めれば糖化速度を上げられるが、当然酵素コストが増大する。今回検討した中で最も古紙の糖化に適していたセルラーゼ Y-NC を用いて固体並行複発酵を行った場合のエタノール生産コストを試算したところ、数百円/L という高価なものになった。セルロース系バイオエタノールの生産コストを抑制するには、活性が高くかつ安価なセルラーゼが必須である。国内のものだけでなく、Novozymes 社など海外製の酵素の古紙への適性を今後検討したい。

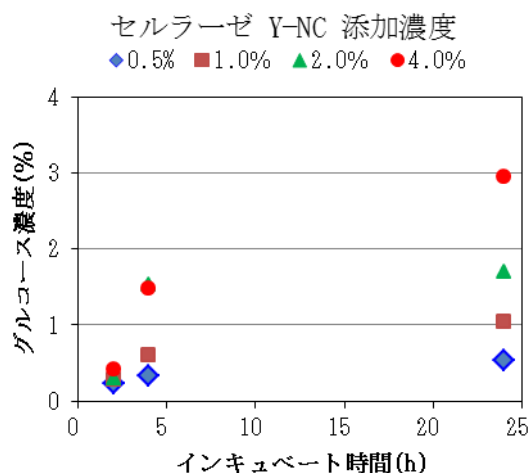


図 2 生成グルコース濃度の経時変化

3. 3 酵母の適性評価

各酵母のエタノール生成量の経時変化を図 3 に示す。4 時間後から 8 時間後の間でのエタノール生成速度が 1 g-EtOH/g-Yeast・h 程度、24 時間後のエタノール生成量が 900 mg 程度で、どの酵母も同程度であった。酵母の販売価格も家庭向けでは同程度で、ドライタイプのは 2000 円/500 g 前後、生タイプのは 1000 円/500 g 前後である。水分率を考慮すれば、ドライタイプの方が経済的である。

なお、酵母がグルコース 1 g から生成するエタノール量の理論値は 511 mg であるが、いずれの酵母も 24 時間後にはその量を超えており、発酵試験中も酵素による糖化が継続していたと考えられる。

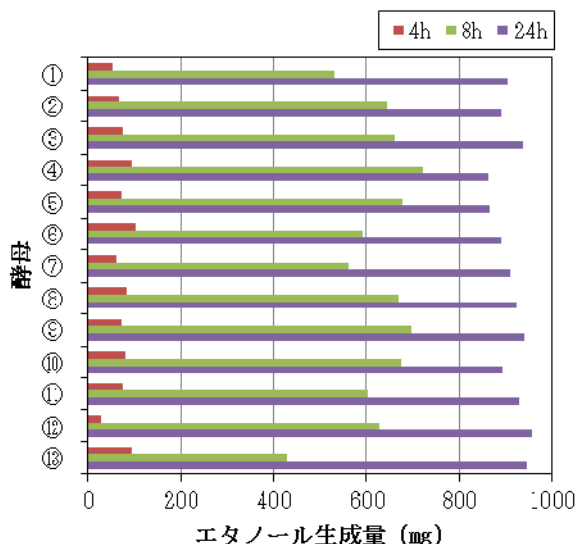


図 3 各酵母のエタノール生成量の経時変化

3. 4 糖化発酵槽の形状

粘性・粘着性が高いものでも混練できるものとして、コンクリートミキサーの構造を参考にした。この構造は、混練だけでなく、槽の回転を反転することで内容物の投入・排出の両方が可能という特徴も持ち、装置を大型化する際にも望ましい形状である。

図 4 に示す形状の糖化発酵槽を 3D プリンターで試作した。材質には、内容物の混練の様子を観察できるよう、透明性のあるポリ乳酸を用いた。

酵素糖化して粘性・粘着性が高くなっているパルパー処理済み古紙を内容積の 7 割程度投入して回転したところ、練り込まれている様子が観察された。今後も容器や攪拌翼の高さやピッチ、本数などの検討を継続する。

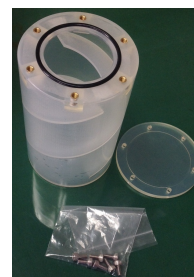


図 4 3D プリンターで試作した糖化発酵槽

4 まとめ

本研究の目指すところは、横浜市資源リサイクル事業協同組合の資源分別回収技術を活用して、未利用の古紙から高効率で糖化発酵する品目のみをバイオエタノール原料として分別収集し、経済的に社会実装可能な古紙バイオエタノール生産技術を開発することである。

今回の結果から、未利用古紙がバイオエタノール原料に適していることが示された。糖化酵素についてはより活性が高く安価なものを探索する必要があるが、酵母は市販のドライイーストを使用することが可能である。また、粘性・粘着性が高い古紙の混練に適した固体並行複発酵槽の形状を見出すことが出来た。

謝辞

本稿の一部は、神奈川重点実用化研究事業として実施した結果の一部をまとめたものである。本事業の実施にご協力いただいた関係各位に感謝いたします。

文献

- 1) 公益財団法人古紙再生促進センター; 2014 年古紙需給統計, 公益財団法人古紙再生促進センター, 3 (2015)
- 2) 横浜市資源リサイクル事業協同組合; 平成 22 年度活路開拓調査・実現化事業成果報告書, 全国中小企業団体中央会, 11 (2011)

Feasibility of Bioethanol Production from Various Waste Papers

Takahiko HIROKAWA, Yoshihisa MATSUMOTO, Takanori TOGAWA, Nobuyoshi AOKI, Ou SETOYAMA, and Ryo TAKAHASHI

This study suggested that untapped waste papers (paper cup, copying paper, thermal paper, etc.) are potential good raw materials for bioethanol production. Components of waste papers except cellulose did not inhibit enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. The conversion of them to glucose reached 40 to 66%. Commercially available dry yeasts produced ethanol from hydrolysate of waste papers at a rate of 1 g/g-Yeast·h. The structure of a rotating drum reactor for consolidated continuous solid state fermentation was investigated.

ノート

熱処理再現試験装置を活用した鉄鋼材料の熱処理事例

機械・材料技術部 材料物性チーム 高木 眞 一
 中村 紀 夫
 機械構造チーム 佐野 明 彦

平成 23 年度に導入した熱処理再現試験装置による鉄鋼材料の熱処理事例を紹介する。本装置は熱処理に関する様々なニーズに幅広く対応するために、複雑な熱処理条件を正確に制御できる装置である。本稿では機械構造用鋼の焼入れ、炭素工具鋼のオーステンパー、冷間工具鋼の残留オーステナイトに関する各熱処理事例を示す。本装置は、熱処理工程の開発、改良あるいは熱処理技術者の人材育成等に活用することが可能である。

キーワード：鉄鋼材料，熱処理，焼入れ，マルテンサイト，ベイナイト，オーステナイト，オーステンパー

1 はじめに

鉄鋼材料は熱処理によってマイクロ組織形態を制御することで、様々な特性を付与することが可能であり、文明社会を支える基盤材料となっている。最近、鉄鋼材料の更なる性能向上に加えて、生産のグローバル化や熱処理工程の省エネルギー化に対応するために、より高精度で複雑な熱処理技術が求められている。当センターにおいても高速加熱冷却を伴う熱処理や加熱と冷却を繰り返す複雑な熱処理を精度良く実施したいというニーズが増えている。こうしたニーズに応えるために、平成 23 年度に熱処理再現試験装置を導入した。本稿では、本装置を活用した鉄鋼材料の熱処理事例について報告する。

2 熱処理再現試験装置の概要

表 1 に本装置の基本仕様を示す。設計に際しては、特に加熱および冷却速度を広範囲に制御できること、複雑な熱処理パターンを高精度に制御できること、引張試験や衝撃試験等に供することが可能な大きさの試験片を処理できることを重視した。加熱速度を広範囲かつ高精度に制御するために、試験片のみが加熱される高周波誘導加熱方式および直接通電加熱方式を採用した。また、熱電対を試験片の

表 1 熱処理再現試験装置の基本仕様

加熱方式	高周波誘導加熱&直接通電加熱 (併用可)
高周波誘導加熱電源	・電子管方式 ・定格出力：15 kW ・発振周波数：100 kHz
直接通電加熱電源	・サイリスタ位相制御方式 ・容量：45 kVA
最高加熱温度	1350 °C (鉄鋼材料)
加熱速度	～最大 100 °C/sec (鉄鋼材料)
冷却速度	～最大 100 °C/sec (He ガス制御冷却) >400 °C/sec (水冷)
温度計測	R, K 熱電対 (制御用 1 ch, モニター用 5 ch)
熱処理雰囲気	真空および不活性ガス雰囲気

表面に直接スポット溶接して試験片の正確な温度を計測し、制御している。冷却については、N₂ ガスや He ガスの噴射による制御冷却と直接水を噴射する水冷が可能である。また、水と空気を混合したミストによる冷却も適用できる。

図 1 に本装置の外観写真を示す。熱処理を実施する真空チャンバー、真空排気装置 (ロータリーポンプ)、高周波誘導加熱および直接通電加熱用の各電源、装置の動作を統合する制御装置、熱処理パターンの設定やデータの保存を行う PC で構成されている。図 2 にチャンバー内部の構造を模式的に示す。高周波誘導加熱方式の場合には、図 2(a)のように加熱コイルの内部に試験片を配置する。加熱コイルは二重管構造になっており、内側の管に開けた小さな孔からガスや水の冷媒を噴射する構造となっている。薄い板材のように高周波誘導加熱が困難な試験片に対しては、図 2(b)のように直接通電加熱方式を用いる。この場合は冷媒を噴射するための専用ノズルを装着して冷却する。加熱および制御冷却中の温度は熱電対から制御装置へフィードバ

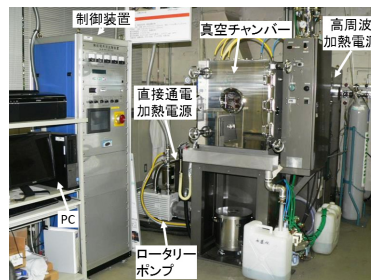
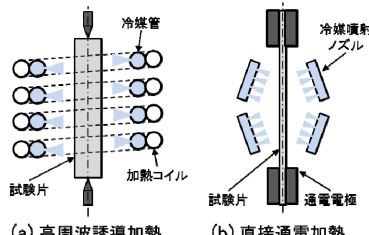


図 1 装置の外観写真



(a) 高周波誘導加熱 (b) 直接通電加熱
 図 2 真空チャンバー内の構造

ックされ、設定通りの熱処理が可能な仕様となっている。

3 熱処理実験事例

3.1 機械構造用合金鋼 SCM435 の組織変化に及ぼす冷却速度の影響

鉄鋼の焼入れ処理において、高温のオーステナイトからの相変態に及ぼす冷却速度の影響を知ることは基本的に重要である。ここでは代表的な機械構造用合金鋼である SCM435 における相変態挙動を本装置により調べた事例を報告する。実験には直径 6 mm、長さ 50 mm の丸棒を用いて、図 2(a)に示した高周波誘導加熱方式により 850℃に加熱後、He ガスおよび N₂ ガスによる急冷に加えて、2 °C/sec、0.3 °C/sec の制御冷却を各々実施した。図 3 に各条件で冷却後のマイクロ組織を示す。冷却速度が 0.3 °C/sec (図 3(d)) では白色の初析フェライトと黒色のパーライトの混合組織が、He や N₂ ガス急冷 (図 3(a), (b)) ではマルテンサイト組織が観察される。冷却速度が 2 °C/sec (図 3(c)) の場合にはこれらの組織とは異なり、少量の白色に見える初析フェライト以外に灰色や黒色に見える組織が多量に生成している。図 4 に各条件における冷却曲線を示す。オーステナイトの相変態挙動に及ぼす冷却速度の影響を示した図は連続冷却変態 (CCT) 線図として知られており、図 4 中には SCM435 鋼とほぼ同組成の CCT 線図⁽¹⁾を破線で示してある。冷却速度が 2 °C/sec と N₂ ガス急冷では、

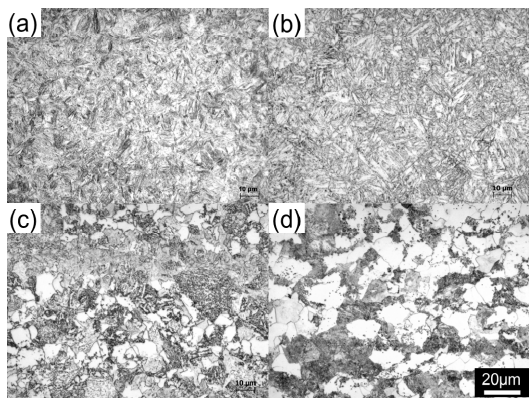


図 3 各条件で冷却後のマイクロ組織。(a) He ガス急冷, (b) N₂ ガス急冷, (c) 2 °C/sec, (d) 0.3 °C/sec.

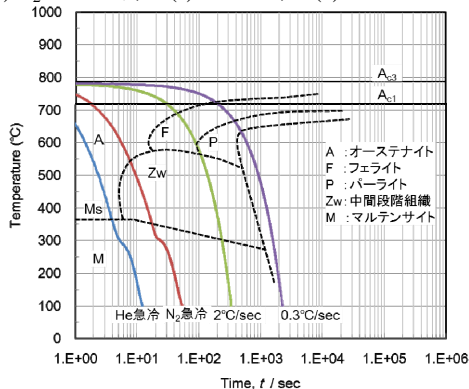


図 4 冷却曲線

図中の Zw 領域を通過している。Zw は中間段階組織⁽²⁾と呼ばれ、形態の崩れたパーライト組織やベイナイト、マルテンサイト組織の混合組織である。N₂ ガス急冷では中間段階組織の体積率が低く明瞭でないが、2 °C/sec では灰色や黒色の領域として明瞭に観察される。

3.2 炭素工具鋼 SK85 のオーステンパー処理

オーステンパー処理は、高温のオーステナイトをパーライト組織が生成する温度以下、マルテンサイト変態を開始する温度 (Ms 点) 以上の温度域に焼入れ、保持することによって、ベイナイト変態させる熱処理であり、高張力鋼板、ばね材、ダクタイル鋳鉄部品等に実用されている。オーステナイト域からパーライト組織の生成を回避して、短時間に所定の温度域に焼入れる必要があるため、一般に塩浴熱処理等の特殊な設備がないと実施は難しい。ここでは本装置を用いた SK85 鋼のオーステンパー処理の事例を報告する。実験には厚さ 1.0 mm、幅 15 mm、長さ 120 mm の薄板試験片を用いて、図 2(b)に示した直接通電加熱

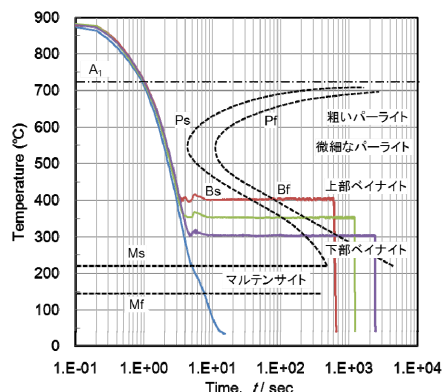


図 5 冷却曲線

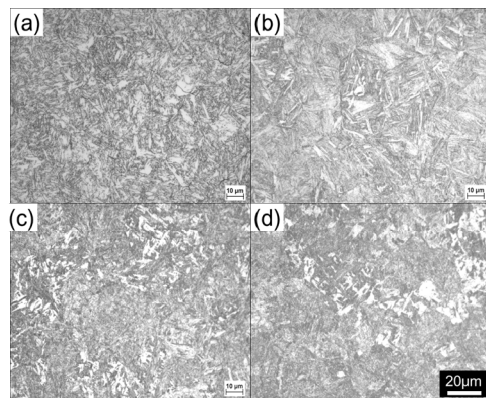


図 6 各条件で冷却後のマイクロ組織。(a) 水ミスト急冷, (b) 300 °C焼入れ, (c) 350 °C焼入れ, (d) 400 °C焼入れ.

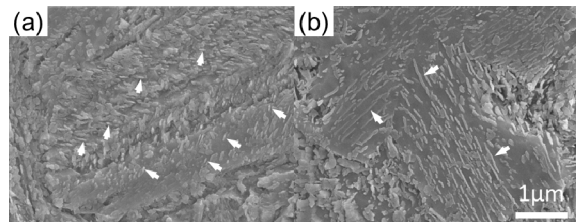


図 7 300°Cおよび 400°Cに焼入れした試料の走査電子顕微鏡像。(a) 300 °C焼入れ, (b) 400 °C焼入れ.

方式により 890 °C に 10 min 間保持した後、He ガス噴射により 300 °C, 350 °C, 400 °C の各温度に焼入れ、保持した。また、比較として室温まで水ミスト急冷しマルテンサイト変態させた試料も準備した。図 5 に冷却曲線を示す。いずれの条件についても 890 °C から約 3 sec で所定の温度に焼入れを完了し、保持できている。図中には組織観察結果から判断した恒温変態線図を書き込んである。図 6 に各温度に保持した試料のマイクロ組織を示す。図よりパーライトの生成を回避して各温度に焼入れできたと判断される。また、一見すると焼入れ温度によるマイクロ組織の顕著な差異は認められないが、ビッカース硬さを計測すると明確な違いがある。水ミスト急冷材は鉄鋼のマルテンサイトのほぼ限界硬さとなる 869 に達する一方、オーステンパー処理材は、焼入れ温度が 300 °C, 350 °C, 400 °C と上昇するのに伴って、596, 486, 432 と硬さが大幅に減少する。走査型電子顕微鏡により 300 °C および 400 °C にオーステンパー処理した時のマイクロ組織を観察した (図 7)。図の矢印で示したように、300 °C の場合には微細なセメンタイト (Fe₃C) が分散しているのに対して、400 °C では比較的粗大な板状のセメンタイトが生成している。前者は下部ベイナイト、後者は上部ベイナイトとそれぞれ分類されるものである。このように本装置を用いて、マルテンサイトおよびオーステンパーによるベイナイトの各組織を作り分けることができる。

3. 3 冷間工具鋼 SKD11 の残留オーステナイト量に及ぼす焼入れ温度の影響

炭素量や合金元素の添加量が多い工具鋼において、焼入れ後に残留オーステナイトが生成すると金型等の寸法変化の原因となり好ましくない。残留オーステナイト量は合金組成だけでなく熱処理条件によって変化するので、焼入れ条件と残留オーステナイト量との関係を理解しておくことは基本的に重要である。ここでは代表的冷間工具鋼である SKD11 を用いて、焼入れ温度と残留オーステナイト量との関係を調べた事例を示す。実験には 11 mm 角の立方体試料を用いて、図 2(a) に示した高周波誘導加熱方式により、実用上の焼入れ加熱温度の上下限である 975 °C, 1050 °C, および比較として 1160 °C の各温度に 5 min 間加熱後、N₂ ガス急冷により焼入れした。図 8 に N₂ ガス急冷後の X 線回折プロファイルを示す。焼入れ温度が 975 °C ではオーステナイトの回折ピークは認められないが、1050 °C になると明確に検出されている。さらに 1160 °C になるとオーステナイトが主たる回折ピークとなりマルテンサイトの回折強度は微弱である。図 9 に各試料のマイクロ組織を示す。焼入れ温度が高くなるにつれて粒状の炭化物 (矢印 C) が基地へ溶解し減少する。特に焼入れ温度が 1160 °C (図 9(d)) では、炭化物の溶解により

基地の結晶粒径は著しく粗大化している。このような高温から焼入れると過剰の炭化物が基地に溶解しているために、マルテンサイト変態を開始する温度 (Ms 点)、完了する温度 (Mf 点) が室温付近あるいはそれ以下に低下し、多量の残留オーステナイトを生成する。図 9(d) では、白色のオーステナイト基地の結晶粒界に未溶解の Cr₇C₃ 炭化物が存在し、マルテンサイトは矢印 M で示すオーステナイト粒内のやや灰色の領域と思われる。

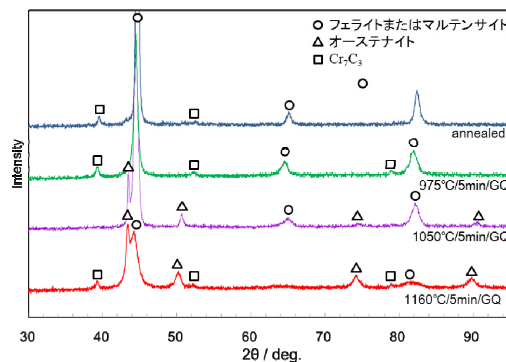


図 8 X 線回折プロファイル

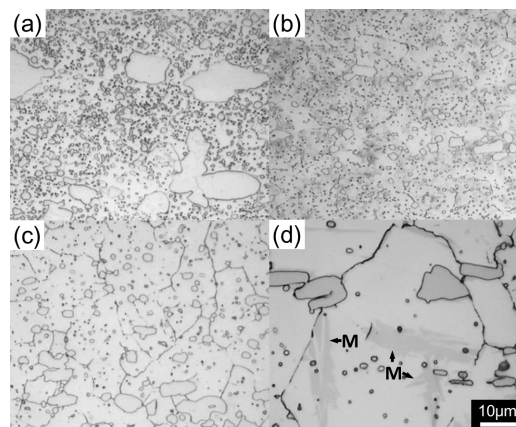


図 9 N₂ ガス急冷後のマイクロ組織。(a) 焼鈍材, (b) 975 °C 加熱, (c) 1050 °C 加熱, (d) 1160 °C 加熱。

4 おわりに

本装置を用いた熱処理に関して熱処理技術者にとっては比較的わかりやすい事例を紹介した。本装置はさらに複雑な多段熱処理にも対応可能である。材料の種類や合金組成の変更に伴う熱処理工程の改良、新合金の開発、学術研究など本装置の活用方法は多岐にわたると考えている。また、本装置は熱処理技術者の人材育成にも貢献できるものと考えている。本装置が熱処理およびその関連産業の発展に寄与できれば幸いである。

文献

- 1) 日本金属学会編；“金属データブック改訂 3 版”，丸善，P.446 (2000).
- 2) 谷野 満，鈴木 茂；“鉄鋼材料の科学”，内田老鶴園，P.90 (2001).

DLC の摩擦特性に及ぼす摩擦前洗浄剤の影響

機械・材料技術部 材料物性チーム 吉田 健太郎
 機械・材料技術部 加納 眞
 解析評価チーム 曾我 雅康
 長沼 康弘

水素含有量の異なる 2 種類の DLC 膜について、水酸基を有するアルコール系溶剤および極性基をもたない炭化水素系溶剤によりそれぞれ洗浄を施した後、オレイン酸を潤滑剤としてすべり摩擦試験を行った。その結果、水素を含有する a-C:H 膜では炭化水素系溶剤の方が、実質的に水素を含まない ta-C 膜ではアルコール系溶剤の方が、それぞれ低い摩擦係数を示し、DLC 膜と洗浄溶剤の組合せによって摩擦特性が大きく異なった。XPS による表面分析の結果から、低摩擦係数を示した組合せの DLC 膜最表層については、炭素-酸素結合（含酸素結合）が存在する割合が、摩擦係数が高い組合せに比べて大きいことが明らかとなった。

キーワード：DLC、摩擦、潤滑、極性、溶剤、洗浄、オレイン酸

1 はじめに

摩擦摩耗抑制のため工具や自動車部品に使用される DLC 膜は、潤滑剤との組合せにより、顕著な低摩擦特性を示すことが知られている¹⁾³⁾。筆者らはこれまでに、ta-C とオレイン酸を組合せたすべり摩擦において超低摩擦が発現し、a-C:H に比べて格段に低い摩擦係数を示すことを見出した⁴⁾。これは摩擦前および摩擦中の DLC 膜表面における化学的な結合状態に影響されると考えられる。

DLC 膜の摩擦試験前には有機溶剤による脱脂洗浄を施す。用いる有機溶剤によって表面状態が異なると想定されるが、これらの摩擦特性への影響について報告された例は見当たらない。そこで本研究では、極性基である水酸基（OH 基）を含む溶剤と含まない溶剤、2 種類の洗浄溶剤で脱脂洗浄を行い、これらの DLC 膜表面の化学的な結合状態が摩擦特性に及ぼす影響を、表面分析を用いて明らかにする。

2 実験方法

2.1 試験片

基材には、SUJ2 軸受鋼(焼入れ, HRC60)のディスク (φ 18 mm × t 3 mm) およびピン (φ 9 mm × L 9 mm) を使用した。すべてのディスクとピンにラッピング研磨を施し、ディスクおよびピンの二乗平均平方根粗さを、それぞれ約 3 nm, 約 12 nm の鏡面状に仕上げた。

ディスクおよびピンの DLC 膜は、プラズマ CVD 法で成膜した a-C:H (水素含有量約 20 at%, 膜厚 1.0 μm)

および T 字型フィルタードアーク法で成膜した ta-C (膜厚 0.3 μm) を用いた。

2.2 摩擦前洗浄

DLC を成膜したディスクおよびピンは、各すべり摩擦試験の前に洗浄溶剤に浸漬させ、5 分間超音波洗浄を行った後、送風乾燥させた。洗浄溶剤には、水酸基を有する 2-プロパノール（以下、IPA）、極性基をもたないノルマルヘプタン（以下、n-hep）を用いた。

2.3 摩擦試験

a-C:H 同士、ta-C 同士の組合せで、回転式ピンオンディスク摩擦試験を行った。摩擦試験方法の模式図を図 1 に、試験条件を表 1 に示す。潤滑剤には、二重結合を有し、カルボキシル基を有するオレイン酸を用いた。オレイン酸は、すべての評価においてマイクロピペットを用いて 10 μl を、試験開始前にしゅう動領域となるディスク表面に滴下した。

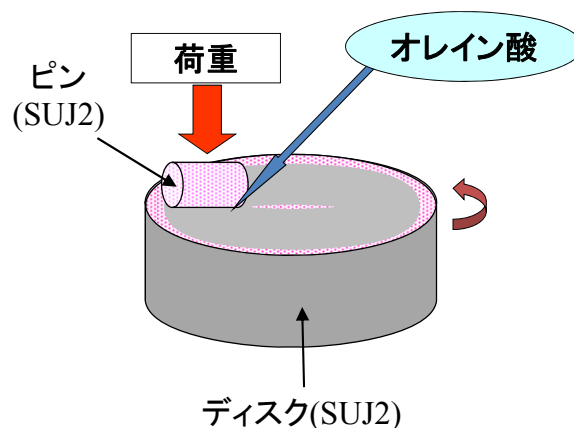


図 1 回転式ピンオンディスク摩擦試験の概略図

表 1 摩擦試験条件

潤滑剤供給方法	試験前塗布
潤滑剤量	10 μ L
速度	50 mm/s
荷重	5 N
面圧	67 Mpa
時間	900 s
温度	23 $^{\circ}$ C

2. 4 角度分解 XPS 分析

摩擦試験後ディスク表面の化学結合状態を調べるために試験後ディスク表面の XPS 分析を行い、炭素および酸素の結合状態を評価した。光電子取り出し角度を 15 $^{\circ}$ (検出深さ 1-2 nm) から 65 $^{\circ}$ (検出深さ 6-7 nm) までの角度を 10 $^{\circ}$ 刻みで合計 6 水準測定を行う角度分解法を採用し、深さ方向の状態の違いを比較評価した⁵⁾。XPS 分析に用いた X 線源は Al - K α (運動エネルギー値：1486.6 eV) , 測定領域は 2.0 mm \times 0.8 mm である。

3 実験結果と考察

3. 1 摩擦特性

摩擦係数の経時変化を図 2 に示す。各試験の名称を「DLC 膜_洗浄溶剤」の組合せで、それぞれ「a-C:H_IPA」, 「ta-C_IPA」, 「a-C:H_n-hep」, 「ta-C_n-hep」と定義した。

摩擦係数の経時変化を示す曲線は、どの組合せにおいても試験開始当初に大きく減少し(なじみの期間)、その後は緩やかに低減した。試験終了時(900 sec)の摩擦係数は「a-C:H_IPA」, 「ta-C_IPA」, 「a-C:H_n-hep」, 「ta-C_n-hep」について、それぞれ 0.09, 0.02, 0.03, 0.09 を示した。a-C:H 膜については n-hep の方が、また ta-C 膜については IPA の方がそれぞれ低い摩擦係数を示した。したがって同じ DLC 膜でも、洗浄溶剤によって摩擦特性が大きく異なることが明らかとなった。

3. 2 炭素-酸素結合の摩擦特性への影響

次に各試験後のディスク表面について XPS 分析を行った。分析から得られる C1s ピーク形状から炭素の結合状態を知ることができる。一例として a-C:H_IPA 摩擦部試料表面(X 線取出角度 45 $^{\circ}$) の C1s ピークを図 3 に示す。得られたピークより、試料表面には炭化水素(C-C または C-H : 284.3 eV) , 炭素-酸素単結合(C-O : 285.5 eV) , カルボニル基(C=O : 287.9 eV) , カルボキシル基(O=C-O : 289.0 eV) の各成分が混在していると推測される。

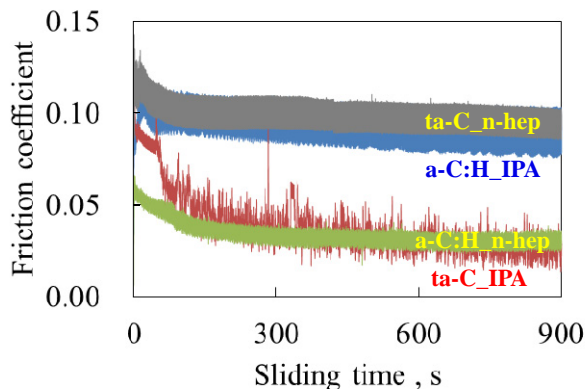


図 2 各種 DLC 膜・洗浄剤によって異なるオレイン酸潤滑下の摩擦係数経時変化

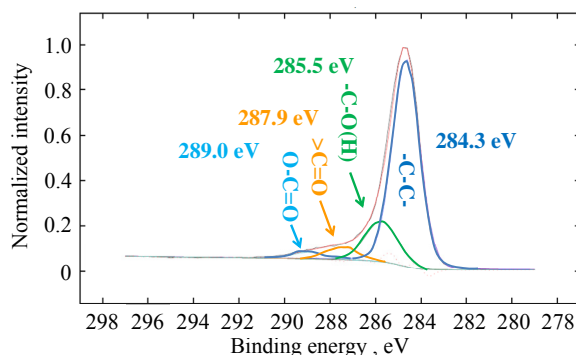


図 3 XPS 分析による C1s ピークの 4 成分ピーク分離 (a-C:H_IPA 取出角度 45 $^{\circ}$)

ここで 4 水準の摩擦試験後に XPS 分析から得られたスペクトルの C1s ピークについてピーク分離を行い、先述した 4 種類の分離成分に関して、面積比を求めた。各結合成分のピーク面積比について、「a-C:H_IPA」を図 4(a) , 「ta-C_IPA」を図 4(b) , 「a-C:H_n-hep」を図 5(a) , 「ta-C_n-hep」を図 5(b)にそれぞれ示す。

はじめに洗浄溶剤に IPA を使用したものについて比較を行う。「a-C:H_IPA」は最表層から 1-2 nm の深さにおいて、C-O, C=O, O=C-O の炭素-酸素結合(以下、含酸素結合)の割合が全体の 10%強となっており、深さ方向には含酸素結合の割合が大きく変化しないほぼ均一な組成となっていた。一方、「ta-C_IPA」は最表層から 1-2 nm の深さにおいては、含酸素結合の割合が全体の 20%弱であったが、深くなるにつれてその割合が減少した。つまり表面近傍に含酸素結合が偏在し、a-C:H とは異なる状態であることが明らかとなった。

次に洗浄溶剤に n-hep を使用したものについて比較を行う。「a-C:H_n-hep」は最表層から 1-2 nm の深さにおいて、含酸素結合の割合が全体の 15%となっており、深くなるにつれてその割合が 20%弱まで増加した。一方、「ta-C_n-hep」は最表層から 1-2 nm の深さにおいて、

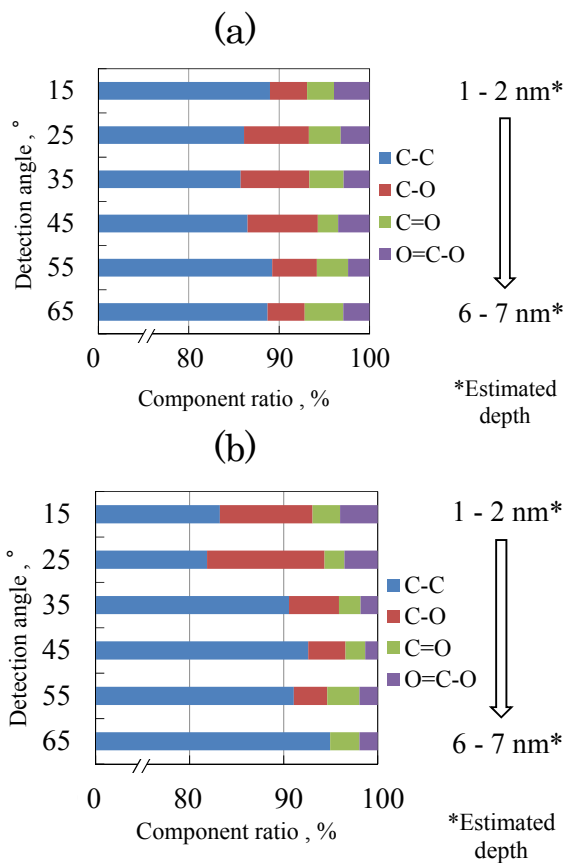


図4 C1s ピークの分離に基づいた各結合成分のピーク面積比 (a) a-C:H_IPA (b) ta-C_IPA

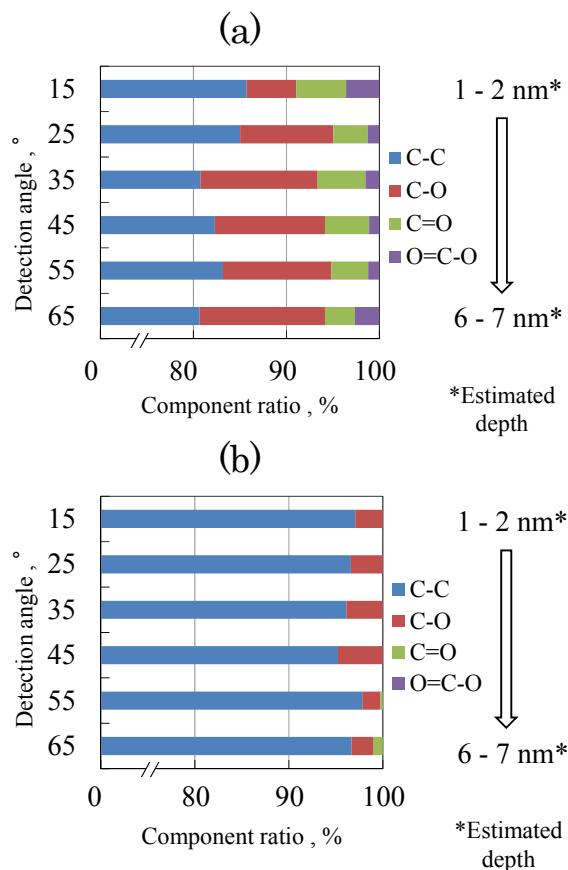


図5 C1s ピークの分離に基づいた各結合成分のピーク面積比 (a) a-C:H_n-hep (b) ta-C_n-hep

含酸素結合の割合が全体の 5%以下となっており、深さ方向には含酸素結合の割合が大きく変化しないほぼ均一な組成であった。

さらに、同じ DLC 膜で異なる洗浄溶剤を比較すると、a-C:H 膜では、洗浄溶剤が IPA の場合に比べて n-hep の方が最表層の含酸素結合の割合が大きく、ta-C 膜では、n-hep に比べて IPA の方が含酸素結合の割合が大きいことが示された。すなわち低摩擦係数を示す DLC 膜と洗浄溶剤の組合せで、含酸素結合の割合が大きいことが、XPS 分析結果に基づいた解析結果から明らかとなった。含酸素結合の割合が大きいことは、DLC 膜とオレイン酸とのトライボ化学反応が促進されたことが推測される。したがってこの含酸素結合が最表層に多く形成したことが低摩擦化の主因となったと考えられる。

4 まとめ

摩擦前洗浄溶剤を変えた DLC 膜の化学的な結合状態が摩擦特性に及ぼす影響について、以下の現象を明らかにした。

- 1) 同じ DLC 膜でも、洗浄溶剤によって摩擦特性が大きく異なる。
- 2) 低摩擦係数を示す組合せでは最表層の含酸素結合の割合が大きい。

これらのことから、摩擦後の DLC 膜表面の結合状態は、DLC 膜のみならず、洗浄溶剤の極性基有無によっても異なることが明らかとなった。

文献

- 1) S. Okuda *et al.* ; JSAE/SAE International Fuels and Lubricants Meeting, 1 (2007).
- 2) C. Matta *et al.* ; Phys. Rev., 78, 8, 085436 (2008).
- 3) M. Kalin & R. Simic ; Appl. Surf. Sci., 271, 317 (2013).
- 4) 吉田ほか ; トライボロジスト, 58, 10, 773 (2013).
- 5) 日本表面科学会 ; “X 線光電子分光法”, 丸善, P193 (1998).

窒化処理を施した熱間工具鋼の熱処理再現試験装置を用いた ヒートサイクル試験

機械・材料技術部 材料物性チーム 中 村 紀 夫
高 木 眞 一
材料加工チーム 薩 田 寿 隆

ガス窒化およびガス軟窒化処理を施した熱間工具鋼 SKD61 を用いて、熱処理再現試験装置によりヒートサイクル試験を試みた。加熱冷却方式ならびにプログラムを最適化することにより、所定の温度履歴を再現することが可能であることが明らかとなった。ヒートサイクル試験によってガス窒化処理した試験片ではヒートクラックが発生したが、ガス軟窒化材や未処理材にはヒートクラックは発生しなかった。ヒートクラックの発生と表面の軟化との相関は認められなかった。また、ヒートクラックの発生は窒化処理により表面に形成する化合物層がヒートサイクルにより酸化されて形成する酸化膜の厚さや形態に支配されていることが示唆された。

キーワード：熱間工具鋼，窒化処理，ヒートサイクル，熱処理，ヒートクラック

1 はじめに

熱間工具鋼は熱間鍛造やダイカスト用の金型として使用され、成形時の急昇温と離型剤塗布による急冷却が繰り返される。その際、金型表面と内部との温度勾配等により金型表面にヒートクラックと呼ばれる微小な割れが発生し、金型寿命を低下させる。そのため、窒化処理等の表面硬化処理が施され、寿命の向上が図られている。一般に操業中の設備を停止し、金型の損傷程度を確認することは稀である。金型損傷の評価は、使用前と寿命を迎えた後の比較が多く、使用途中の経時変化については不明な点が多い。

当センターで保有する熱処理再現試験装置は、熱電対による温度計測をフィードバック制御し、加熱冷却プログラムにより熱処理工程を精密に再現できる装置である。加熱方式は高周波誘導加熱と直接通電加熱あるいはその両方を用いることが可能である。冷却方式はガスあるいは水冷却、ミスト冷却および冷媒層への落下浸せきが可能である。

本研究では、熱間鍛造を想定し、窒化処理として、ガス窒化およびガス軟窒化を施した熱間工具鋼を用いて、熱処理再現試験装置により実際のヒートサイクルを模擬することによって、熱間工具鋼の熱的な経時変化を評価することを試みた。

2 実験方法

2.1 供試材および試験片

供試材は熱間工具鋼 SKD61 で硬さ 45 HRC の調質材である。供試材を 11×11×50 mm に切り出し、表面を耐水

研磨紙 #220 で研磨したものを試験片とした。

また、窒化処理として、ガス窒化は 793 K-30 h、ガス軟窒化は 843 K-4.5 h とし、X 線回折測定からガス窒化では表面化合物層は Fe₄N と Fe₂₋₃N の混合層、ガス軟窒化は Fe₂₋₃N 単層である。

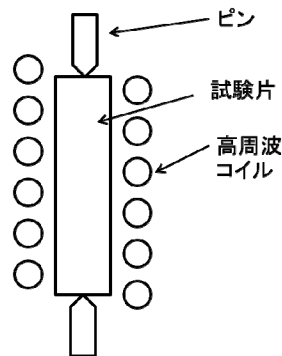


図1 試験片保持状況の模式図

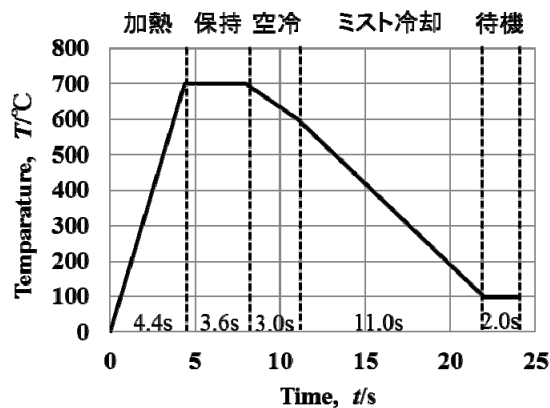


図2 ヒートサイクルパターンの模式図

2. 2 加熱冷却方式およびヒートサイクルパターン

加熱方式は高周波誘導加熱とし、図1に示すように両端をピンにて固定し、高周波コイル内に設置した。実際の熱間鍛造では昇温速度が 500 K/s と高速であり、またサイクルタイムも非常に短い。本熱処理再現試験装置では周波数が 100kHz であるため、昇温速度はそれほど高速には出来ない。そのため、サイクルタイムを4倍とし、トータルの熱量が変わらないよう、熱負荷を4倍とした。加熱速度は 170 K/s、最高到達温度を 973 K とし、冷却はミスト冷却とし、冷却時に 423 K 以下になるように水道水を用いて 1 L/min となるように流量を設定した。温度計測は R 熱電対を使用し、試験片中央部にスポット溶接した。ヒートサイクルパターンは図2に示すプログラムを1回として連続して行った。

2. 3 金属組織観察および硬さ測定

ヒートサイクル試験後の試験片の中央部分の長手方向断面 (L 断面) を切り出し、金属顕微鏡により金属組織観察を行った。また、マイクロビッカース硬度計(Matsuzawa MMT-X3A)を用いて、荷重 0.025 N で表面からの硬さ分布を測定した。

3 実験結果

3. 1 未窒化材によるヒートサイクル試験

図3に実測したヒートサイクル試験の温度履歴を示す。前述のヒートサイクルパターンは様々な条件で行った結果から選定したものである。実験条件を最適化することで実際の熱間鍛造の熱負荷4倍の温度履歴を再現することが可能であった。また、図4に窒化処理を施していない試験片(以下、未窒化材)のヒートサイクル500回後の金属組織写真を示す。ヒートサイクルを重ねるごとに、表面は酸化され、内部に浸食していることがわかる。図5にヒートサイクル試験後の硬さの分布を示す。ヒートサイクル300回後において硬さの低下は飽和する傾向にある。また、表面だけでなく内部の硬さも低下しており、今回の試験方法では表面と内部で大きな温度勾配を付けることが困難であることが明らかとなった。この点については加熱コイルや試験片形状の変更等の更なる検討が必要である。

3. 2 窒化処理の違いによる50回ヒートサイクル試験

図6に窒化処理材のヒートサイクル試験前と50回後の金属組織写真を示す。ヒートサイクル試験前と比較すると、ガス窒化材はガス軟窒化材と比較して表面化合物層が厚く形成しており、その最表面にはポーラスな層が形成している。ヒートサイクル試験50回後では、図4で示した未窒化材とは異なり、いずれも表面全体が酸化膜で覆われており、窒化処理で形成した表面化合物層は消失している。また、ガス窒化材の方が酸化物層の厚さが厚くなっており、

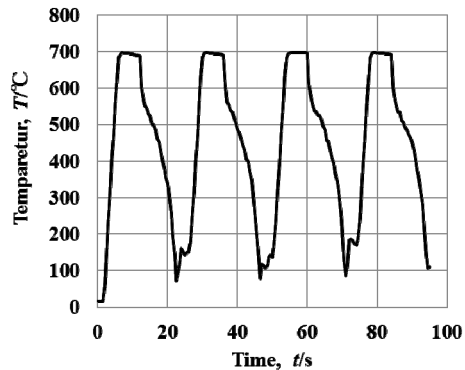


図3 ヒートサイクル試験の温度履歴

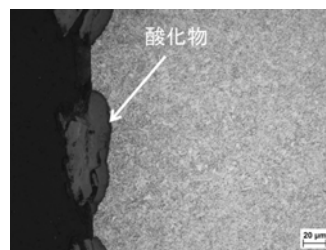


図4 窒化処理を施していない試験片のヒートサイクル500回後の金属組織写真

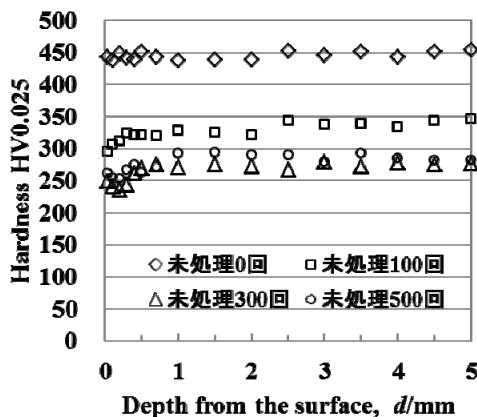


図5 窒化処理を施していない試験片のヒートサイクル試験後の硬さ分布

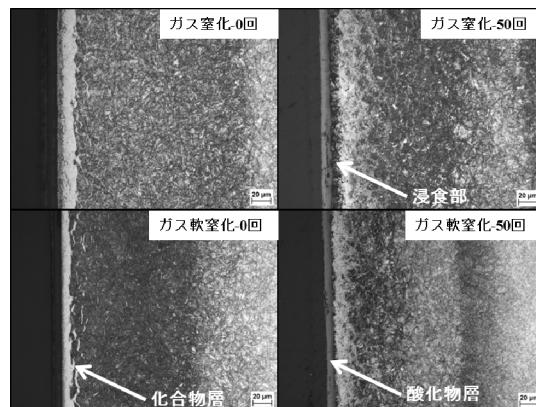


図6 ヒートサイクル試験前と50回後の金属組織写真

さらにヒートサイクルを重ねると、ガス窒化材はガス軟窒化材と比較して酸化物層の厚さが増加し、基材内部への酸化も深くなることが明らかとなった（図7の上図参照）。これらのことから、窒化処理による表面化合物層はヒートサイクル試験の早期に酸化物層へと変化したと推測される。ヒートサイクル試験に伴う表面からの硬さ分布の変化を測定したが、ヒートサイクル 50 回で軟化が起きており、その後ヒートサイクルを重ねてもガス窒化およびガス軟窒化ともに拡散層は 700 HV 程度で飽和し、窒化処理の違いによる表面の軟化に相関は認められなかった。

3. 3 窒化処理の違いによる 300 回ヒートサイクル試験

ヒートサイクル 300 回後のガス窒化処理した試験片の金属組織写真を図7に示す。ヒートクラックが観察され、その内部も酸化されている様子がわかる。これはヒートサイクル試験の加熱時の熱膨張と高温酸化あるいはミス冷却による腐食と冷却による収縮が繰り返されることにより、内部に浸食していくものと推察される。一方、未窒化材やガス軟窒化材ではこのようなヒートクラックは発生しなかった。

4 考察

ガス窒化材とガス軟窒化材の比較では、同じヒートサイクル回数における硬さの低下は同様であり、ヒートクラックの発生とヒートサイクルによる軟化の相関性は認められない。X線回折結果や図6の組織写真で示したように、窒化処理法の違いによって表面化合物層の結晶構造や形態が異なっており、結果として、その後のヒートサイクル試験により、表面化合物層が早期に酸化して形成される酸化物層の厚さや形態も異なっている。したがって、ガス窒化材のみにヒートクラックが発生する原因は、表面化合物層から変化した酸化物層の微細構造と密接な関係があると推測される。換言すれば、窒化処理による表面化合物層の微細構造を制御することにより、ヒートクラックの発生を抑制し、金型寿命を向上できる可能性が示唆される。しかしながら、表面化合物層の結晶構造、厚さ、ポーラスなどの微細構造とヒートサイクルによって生成する酸化物層の微細構造にどのような関係があるのか、あるいはこれらの因子がヒートクラックの発生と進展にどのような影響を及ぼすかについては、今後の課題である。

5 結言

熱間鍛造を想定し、窒化処理として、ガス窒化およびガス軟窒化を施した熱間工具鋼を用いて熱処理再現試験装置によりヒートサイクルを模擬することにより、熱間工具鋼の熱的な経時変化を評価することを試みた結果、以下の結果を得た。

- 1) 熱処理再現試験装置を用いて加熱冷却方式ならびにプログラムを最適化することにより所定の温度履歴を再現することが可能であることが明らかとなった。しかし、表面と内部の大きな温度勾配を付ける条件については更なる検討が必要である。
- 2) 窒化処理で形成した表面化合物層はヒートサイクル初期で消失している。また、ガス窒化材の方が酸化物層の厚さが厚くなっており、ヒートサイクルを重ねるとガス窒化材はガス軟窒化材と比較して酸化膜の厚さの増加および基材内部への酸化も深くなる。
- 3) ヒートサイクルによりガス窒化処理した試験片ではヒートクラックが発生した。ヒートクラックの発生と窒化処理の違いによる表面の軟化に相関は認められなかった。
- 4) ヒートクラック発生は窒化処理法の違いにより、表面に形成する化合物層がヒートサイクルにより酸化されて形成する酸化膜の厚さや結晶構造および形態によって異なることが推察されるが、メカニズム解明には元素分析等の更なる解析が必要である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、窒化処理にご協力いただいた(株)オーネックス、草野宗大氏に深く感謝いたします。

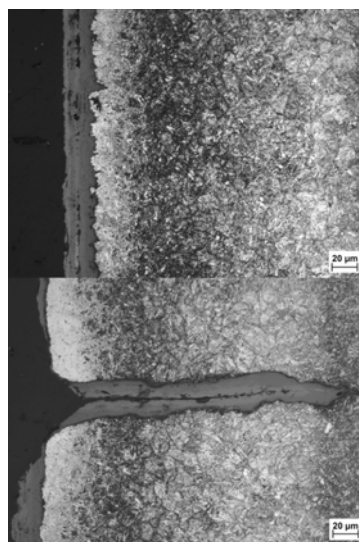


図7 ガス窒化処理した試験片のヒートサイクル 300 回後の金属組織写真（上：クラック未発生部分，下：ヒートクラック発生部）

SUS420 粉末を用いた軟鋼板上へのレーザー肉盛溶接

機械・材料技術部 材料加工チーム 薩田 寿 隆

本研究は、粉体レーザー肉盛溶接の機械部品への適用拡大を目指し、鉄鋼材料上に形成させた硬化層の特性を明らかにすることを目的とする。軟鋼板 SS400 上にマルテンサイト系ステンレス鋼 SUS420 粉末を用いて形成させた硬化層の金属組織および硬さを調べた。その結果、3層の肉盛層を積層させることで、600 HV 程度の硬さを有する厚く均一な硬化層を形成できた。

キーワード：粉体肉盛，レーザー，マルテンサイト系ステンレス鋼，軟鋼，硬化層

1 はじめに

粉体レーザー肉盛溶接は、図1の模式図に示すように材料表面に形成した熔融池に粉末を供給することにより、母材と異なる特性を有する改質層を形成させる技術である。数 mm^2 の比較的狭い領域に kW オーダーの高エネルギーを投入できるため、基材の熱的ダメージを抑えた局所的な表面改質が可能である。工業用カッターの刃先への硬化層形成¹⁾から航空機や火力発電用ガスタービンのタービンブレード等のエンジン部品補修²⁾等、安価な量産品から高価な部品まで、さまざまな分野で利用されている。

一方、設備費の高さから、導入は大企業に留まり、中小企業が製造を担う汎用的な機械部品への適応事例の報告はほとんど見られない。

本研究は、粉体レーザー肉盛溶接の機械部品への適用拡大を目指し、鉄鋼材料に対する硬化層特性を明らかにすることを目的とする。本報告では、軟鋼板（一般構造用圧延鋼材 SS400）上へ形成させたマルテンサイト系ステンレス鋼粉末による肉盛層の特性について述べる。

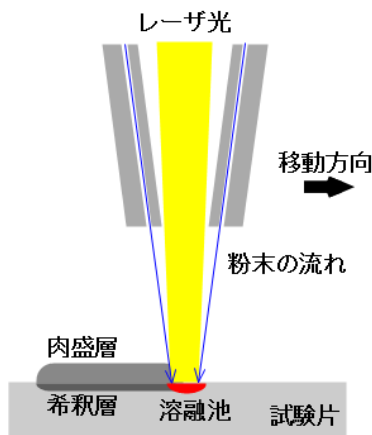


図1 レーザー粉体肉盛溶接による肉盛層形成過程

2 実験方法

実験条件を表1に示す。レーザーの発振媒体は YAG である。耐食性と硬度を兼ね備えた肉盛層の形成を目的に、市販のマルテンサイト系ステンレス鋼粉末を用いた。粉末の外観 SEM 像と断面金属組織写真を図2に示す。外観より、一部に細長い粉末が見られるが、概ね球形であり表面も平滑であることが分かる。また断面組織において、内部に肉盛層内に生じるブローホールの原因となる気泡は見られない。予備実験により、安定した多層肉盛が可能な条件を選定した。試験片は、フライス加工面とした。予熱は行わず、1層3パスおよび3層3パスの肉盛溶接を行った。その際各パスが重なるように、2 mm ずつ平行移動させた。その後ワイヤ放電加工により肉盛部を切り出し、断面の金属組織観察（ナイタルによるエッチング）およびビッカース硬さ試験（試験力：100 gf）に供した。

3 実験結果と考察

図3(a)に3パスで1層の肉盛層断面のマクロ組織および硬さ分布を示す。写真に明示した実線は硬さ測定位置、一

表1 実験条件

レーザー出力	2 kW
ビーム径	$\phi 4.3 \text{ mm}$
レーザー照射速度	0.01 m/s
粉末	SUS420 (粒径：45~125 μm)
粉末供給速度	15.3 g/min
シールドガス	Ar (流量：10 ℓ / min)

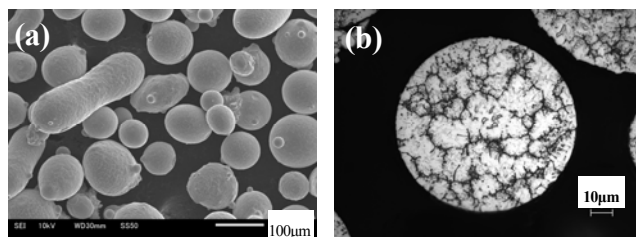


図2 粉末の外観(a)および断面金属組織(b)

点鎖線は母材表面，点線は各パスの境界を示す。マクロ組織でエッチングされず明るく見える領域のうち，母材表面より上部が肉盛層，下部が希釈層である。レーザ照射時に溶融池内の溶融金属は流動するので，1層の場合，肉盛層と希釈層はほぼ同一組成となると考えられる。3パスにおける縦方向の硬さ分布において肉盛層，希釈層に差が見られないのはこのことを裏付けていると考えられる。

希釈層の下の濃くエッチングされる領域は，レーザ照射による母材熱影響部である。希釈層境界近傍の硬さは500 HV と母材硬さ 120 HV に比べ硬化している。レーザ照射時に母材融点付近まで昇温され，その後の急冷によりマルテンサイト変態が生じたため硬度上昇が生じたと考えられる。

次に肉盛層の横方向の硬さ変化について述べる。測定位置は肉盛層厚みの 1/2 の場所で，測定ピッチは 0.2 mm とした。場所による硬さの変動が認められ，3パスの硬さが一番大きく 600 HV 前後となっている。3パスは凝固後急冷されるためマルテンサイト変態により硬化したと考えられる。2パスにおいては，中央付近を境界に大きな硬度差が生じている。これは3パス肉盛時の昇温による熱影響と思われる。3パス側は，融点付近まで昇温され，焼入れ状態となっていると考えられる。一方，1パス側は，焼戻し温度域に昇温され硬度低下が生じたと考えられる。1パスにおける2パス側は2パス肉盛時に焼入れ状態になり硬度が 600 HV 程度になった後，3パス時の昇温により焼戻し状態となり 400~500 HV の硬度に低下したと考えられる。

1層肉盛溶接の場合，各パス肉盛後マルテンサイト変態により一旦硬化し，後続パスによる熱影響により硬さの変動を生じる。

次に多層盛溶接の結果を述べる。図 3(b)に3パスを3層重ねた肉盛層断面マクロ組織と硬さ分布を示す。希釈層の深さすなわち溶込み深さは，1パスが深く，2および3パスは浅くなっている。図 3(a)と比べると，1パスは深く，2および3パスは浅くなっている。これは，試験片の加工面粗さが異なることによると考えられる。図 3(b)の場合，面粗さは大きくレーザ吸収率が上昇したため，1パスの母材への溶込みが深くなったと推察される。母材に奪われる熱量が多くなるため溶融金属の温度低下とそれによる流動性が低下し，1パス肉盛層は凸状になったと思われる。2パス目の形成時に1パスの傾斜が大きい側面にレーザ光が散乱されたため，母材に投入されたエネルギーは減少し，2パスの溶込み深さは減少したと考えられる。また，溶融金属の温度低下が生じ1パスと同様凸形状となったと推察される。同様に3パス形成時もレーザ光の散乱により，溶込みが浅くなったと考えられる。

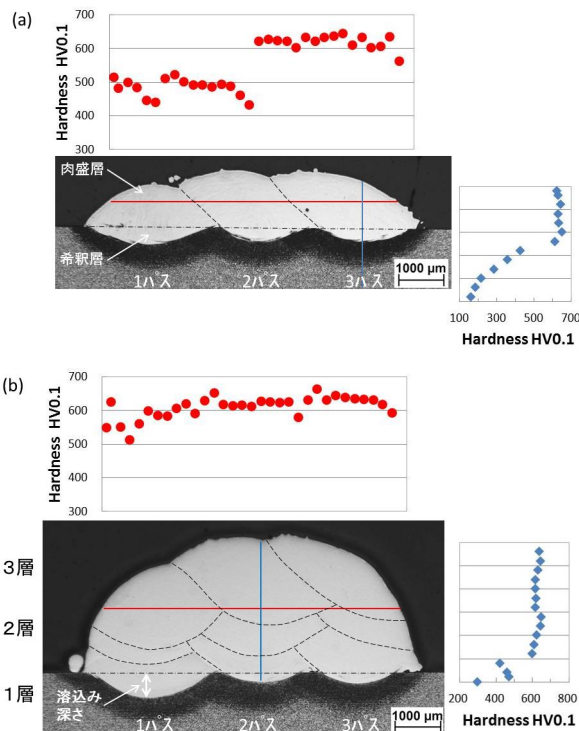


図3 肉盛層断面マクロ組織と硬さ分布
(a)1層3パス (b)3層3パス

次に肉盛層の硬さ分布について述べる。2パスの縦方向の硬さにおいて，1層内は 300~500 HV と，図 3(a)の1層のみに比べ硬度が低下している。多層盛の場合，後続パス数が多いと，それらによる熱影響とされる。横方向の硬さは肉盛層厚みの 1/2 の位置で測定した。3層肉盛層の真ん中から下側に相当する。左端を除き 600 HV 程度の硬さとなっている。これは，2層目までの溶接により試験片が昇温され，3層目の肉盛層形成時にはマルテンサイト変態開始温度以上に保持されたためと考えられる。3層肉盛時において，組織はいずれもオーステナイトのため，後続パスによる組織変化が生じず，レーザ照射後の冷却時に3層の全パスが一斉にマルテンサイトに変態したため，一定の硬さとなったと思われる。

4 おわりに

レーザ粉体肉盛により，軟鋼板上にマルテンサイト系ステンレス鋼粉末による硬化層を形成させた。3層の肉盛層を積層させることにより，600 HV 前後の厚く均一な硬化層を形成できた。

文献

- 1) 金安力；溶射技術，34，69（2014）。
- 2) Steffen Nowotny *et al*；J. Therm. Spray Tech., 16，344（2007）。

ロータリ工具を用いた アルミニウム合金のドライ切削に関する研究

機械・材料技術部 材料加工チーム 横田 知宏
横内 正洋
芝浦工業大学 デザイン工学部 澤 武一

本研究では、断続切削時の DLC コーティングの低摩擦特性を活用して、ドライで良好なアルミニウム合金の連続切削ができないかを試みた。切削時に受ける力により丸型インサートが回転する従動式ロータリ工具を製作し、ドライで A5052 の外周旋削を行ったときの加工面及びインサートの状態を観察した。その結果、水素フリーDLC (ta-C) をコーティングしたインサートにより、ドライでも良好な加工面が得られることを明らかにした。

キーワード：ロータリ工具, diamond-like carbon (DLC), ドライ切削, アルミニウム合金, 溶着

1 はじめに

アルミニウム合金のドライ切削では工具への溶着が生じ加工面性状が悪化することが知られている。これまでの筆者らの研究^{1,2)}で、エンドミル加工などの断続切削で水素フリーDLCである ta-C (Tetrahedral amorphous carbon) をコーティングした工具を用いたときに、工具すくい面の摩擦係数が低くなり溶着が抑制されることを見出している。しかし旋盤の外周旋削などの連続切削では、DLC コーテッド工具でも溶着が発生し良好な切削はできなかった。そこで本研究では、断続切削時の DLC コーティングの低摩擦特性を活用して、ドライで良好な連続切削(外周旋削)ができないかを試みた。

切削時に受ける力により丸型インサートが回転する従動式ロータリ工具を製作し、A5052 の外周旋削実験を行った。ロータリ工具を用いたのは、インサートが回転することで切削に関与する切れ刃が常に変化するため、切削と非切削とを繰り返す断続切削となることを狙ったためである。DLC (ta-C) をコーティングしたインサートと超硬インサートによる切削後の加工面及びインサートの状態を観察し、アルミニウム合金に対するロータリ工具のドライ切削性能を検証した。



図1 製作したロータリ工具とインサート回転の原理

2 実験方法

図1に、製作した従動式ロータリ工具を示す。直径 20 mm の丸型インサートを回転自在に固定するホルダを製作した。垂直な軸に対してインサートを任意の角度に傾けることができる構造にした。インサートが傾斜していることにより、被削材と接触する切削点で下向きの力を受けてインサートが回転軸周りに回転する。

直径 57 mm の被削材(材質:A5052)を外周旋削する切削実験を行った。切削条件を切削速度 150 m/min, 送り 0.05 mm/rev, 切込み 1 mm とした。インサート(超硬 K 種)にはフィルタードアーク蒸着法による ta-C をコーティングした。DLC インサートについては、垂直軸に対する傾き(傾斜角 λ)を $15^\circ \sim 75^\circ$ まで 15° 刻みで変化させて実験した。超硬インサートについては、 30° の場合のみ実験した。実験後の加工面及びインサート表面の観察には、マイクロSCOPE (キーエンス製 VHX-600) を用いた。

3 実験結果

図2に、加工面と切削後のインサート表面の状態を示す。図中には、矢印の向きに測定した加工面粗さも示した。

いずれの加工面にも斜めの切削条痕が認められた。これは、ロータリ工具のインサートが切削中に回転することにより、回転方向と垂直な軸(=インサートの回転軸)方向に相対切削速度を持つためである³⁾。いずれの加工面にもインサートの傾斜角にほぼ対応した切削条痕が認められたため、製作した工具が従動式ロータリ工具の特徴的な運動特性を発揮していたと考える。

DLC インサート 30° の場合と超硬インサート 30° の場合とを比較すると、加工面、インサートへの溶着発生とも

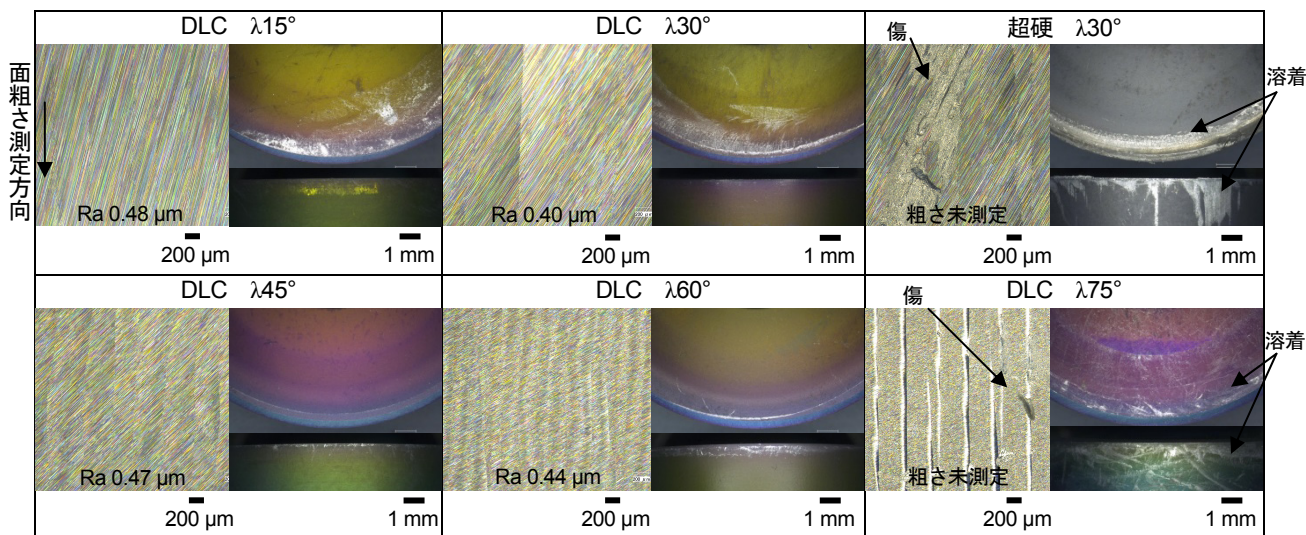


図2 実験後の加工面とインサート表面の状態 (左：加工面，右上：すくい面，右下：逃げ面)

に違いが認められた。DLC インサートの場合，光沢のある加工面であり，インサートへの溶着は超硬インサートと比較して少なかった。超硬インサートの場合，加工面に大きな傷があり，インサートすくい面，逃げ面とも広範囲に溶着が発生した。被削材の円周方向に測定した加工面粗さは，DLC インサートでは Ra 0.40 μm であったが，超硬インサートでは均一な加工面ではないため測定できなかった。

DLC インサートの傾斜角違いについては，次のような結果であった。λ15°～λ60°の場合では，光沢のある加工面であった。しかし λ75°の場合には，加工面に細かい傷が認められた。λ75°の場合を除いて測定した加工面粗さは，λ30°の場合が最も小さく良好であった。インサートすくい面及び逃げ面への溶着は，λ15°～λ60°の場合では比較的少なく，特に λ30°，λ45°の場合の逃げ面にはほとんどなかった。一方 λ75°の場合には多くの溶着が発生した。

4 考察

以上の DLC インサートと超硬インサートとの比較結果，及び DLC インサートの傾斜角違いの比較結果から，次のように考察できる。DLC インサートの場合に光沢のある加工面となったのは，丸型インサートが切削中に回転することで切削に関与する切れ刃が断続切削になり，DLC コーティングの低摩擦特性が発揮されたためと考える。従って当初の目論見通り，DLC インサート付きのロータリ工具によりドライで良好な連続切削が可能となることを明らかにできた。ただし，λ75°の場合には DLC コーティングでも多くの溶着が生じ加工面に傷が発生した。これは，インサートの傾斜角が大きくなると切削時のインサート回転数が高くなるため，ロータリ工具のベアリングの発熱が大きくなり，ベアリングが膨張して安定した回転が得られな

かったためではないかと思われる。実際，λ75°の場合の加工直後のロータリ工具は他の傾斜角の場合と比べて温度の上昇が確認された。一方，傾斜角が小さい場合，インサート回転数が低いため相対切削速度が低く，溶着が発生しやすと考えられる。DLC インサート λ15°の場合が λ30°の場合より溶着が多く加工面粗さが悪いのは，相対切削速度に起因するのではないかと考える。以上のように，DLC インサートの傾斜角が大きい場合にも小さい場合にも加工面や溶着発生が悪化する傾向があることから，良好な切削性能を得られる最適な傾斜角が存在すると考えられる。

5 おわりに

本研究では，断続切削時の DLC コーティングの低摩擦特性を活用して，ドライで良好なアルミニウム合金の連続切削ができないかを試みた。従動式ロータリ工具を製作して A5052 の外周旋削実験を行い，以下の知見を得た。

- 1) DLC (ta-C) をコーティングしたインサート付きのロータリ工具で光沢のある加工面を得られた。インサートが回転することで切削に関与する切れ刃が断続切削となり，DLC コーティングの低摩擦特性が発揮されたと考える。
- 2) 傾斜角が大きい場合にも小さい場合にも加工面や溶着発生が悪化する傾向があった。従って良好な切削性能を得られる最適な傾斜角が存在すると考える。

文献

- 1) T.Yokota *et al* ; Precision Engineering, 38, 365 (2014).
- 2) 横田知宏，澤武一，横内正洋；精密工学会誌，81，6，604 (2015).
- 3) 陳平，星鐵太郎；精密工学会誌，60，9，1258 (1994).

テンプレート法による多孔質酸化ケイ素の合成

機械・材料技術部 材料加工チーム 小野 洋介

テンプレート法(分子鋳型法)と呼ばれる技術によって、中空構造や多孔質構造を有する酸化ケイ素を合成した。従来のテンプレート法では有機物質をテンプレート材料として用いることが多いが、本報では無機物質であるハイドロキシアパタイトをテンプレート材料として用いた。その結果、高温焼成が可能となり 1300 °C で焼成した場合は高温安定相であるクリストバライトの多孔質材料を得ることができた。

キーワード：酸化ケイ素，シリカ，多孔，吸着，テンプレート，鋳型，アパタイト，アルコキシド

1 はじめに

1. 1 多孔質材料に関わる技術的背景

多孔質材料は、材料内部に孔(穴，ポア)を多数有する材料であり、吸着材，フィルター材，断熱材，吸音材，触媒担体等に利用されている。多孔質材料を作製する技術の一つとしてテンプレート法という手法が知られている。本手法では、テンプレートと母材を複合化した状態でテンプレートのみを除去することによって多孔質材料が得られる。例えば、界面活性剤(テンプレートとして利用)と酸化ケイ素(母材として利用)の複合体を 550 °C 程度で焼成すると、無機物質である酸化ケイ素は残留し有機物質である界面活性剤が焼き飛ばされるため、界面活性剤が存在していた領域が孔となり、多孔質酸化ケイ素が得られる¹⁾。

テンプレートには、界面活性剤の他にポリスチレン等のラテックス粒子や、酸化ケイ素等の無機物質が用いられる。界面活性剤やラテックス粒子等の有機物質は、焼成や溶解によって除去されやすく“孔の形成”は容易であるが、高温焼成が不可能であるため最終的に得られる多孔質材料は欠陥を多く含む低結晶性のものに限られる。一方、無機物質は一般的に高温焼成によって消失することはないが、有機テンプレートと比較して除去が難しい。例えば最も広く用いられている酸化ケイ素の場合、これを除去するためには高濃度の塩基性水溶液で溶解する必要があり、特に高温焼成を経て溶解度が低下した場合には、より危険性の高いフッ化水素酸で溶解する必要がある。

1. 2 本研究の目的

本研究では、酸溶解性が高い無機物質であるハイドロキシアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)をテンプレートとして用いたテンプレート法について基礎的合成条件を確立することを目的とした。これにより、テンプレート法における高温焼成を可能とし、結晶性の高い多孔質材料や高温でのみ形成される結晶構造を有する多孔質材料を合成することを狙う。

2 実験

市販のリン酸二水素アンモニウム 2.4 g と硝酸カルシウム四水和物 8.2 g を蒸留水 160 ml に溶解し、水溶液の pH が 10 となるように 29 mass%アンモニア水を添加した。3 時間攪拌した後、濾過によって粉末を回収した。得られた粉末 0.3 g を、オルトケイ酸テトラエチル 1.2 g 中に分散させ、29 mass%アンモニア水を添加した。24 時間後に遠心分離機を用いて蒸留水で 5 回洗浄した後、複合体試料を回収した。試料を 700~1300 °C で 1 時間焼成した後、1 mol/l の塩酸で 10 分間、酸処理した。酸処理後に得られた試料について、粉末 X 線回折法による結晶相の同定および走査型電子顕微鏡による微構造観察を行った。

3 結果と考察

焼成前の複合体試料、および焼成温度をそれぞれ 900 °C、

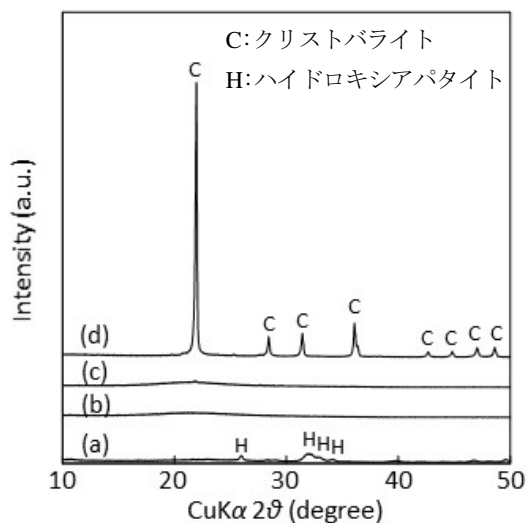


図 1 (a)焼成前試料，および焼成温度を(b)900 °C，(c)1200 °C，(d)1300 °C として得られた酸処理後試料の X 線回折パターン

1200 °C, 1300 °C として得られた酸処理後試料の X 線回折パターンを図 1 に示す。焼成前試料(図 1(a))ではハイドロキシアパタイトに帰属されるピークのみが確認された。酸化ケイ素については、オルトケイ酸テトラエチルの加水分解および脱水縮合で生成したために結晶性が低く、X 線回折法ではピークが検出されなかったと考えられる。一方、焼成・酸処理後試料(図 1(b)~(d))の X 線回折パターンでは、ハイドロキシアパタイトのようなリン酸カルシウム化合物に帰属されるピークは確認されなかった。テンプレート材料として用いたハイドロキシアパタイトは酸溶解性が高いため、室温における塩酸処理で容易に除去されたと考えられる。1300 °C 焼成試料(図 1(d))では、酸化ケイ素の高温安定相であるクリストバライトに帰属される、鋭いピークが確認された。一般的にクリストバライトに相転移する温度が 1470 °C 程度であることを考慮すると、今回の実験結果では比較的低温で高結晶性クリストバライトが得られたと言える。アパタイト中に存在するカルシウムが酸化ケイ素に固溶したことによって、クリストバライトへの相転移温度が低下したと考えられる。

焼成温度をそれぞれ 700 °C, 1300 °C として得られた酸処理後試料の走査型電子顕微鏡像を図 2 に示す。700 °C 焼成試料は、試料の一部で多孔質構造が確認され、図 2(a)に示すような中空構造も観られた。中空粒子は直径 200 nm 程度の球状粒子から構成されており、集合体としての中空粒子の直径は数 μm 程度であった。一方、1300 °C 焼成試料では、比較的多くの観察視野で多孔質構造が確認された。図 2(b)はその代表的な微構造を示している。集合体としての直径は 10 μm 以上であり、700 °C 焼成試料と比較して明らかに大きかった。また、集合体を構成する粒子は球状の形態を留めておらず粒成長しており、孔のサイズは 1 μm 程度であった。1300 °C のような高温条件では粒子凝

集や粒成長によって孔や粒径が大きくなり、一方で機械的強度の向上によって多孔質構造を維持した結果、孔や粒径の大きい多孔質構造が多く観られたと思われる。

以上のように、X 線回折法による結晶相の同定と走査型電子顕微鏡による微構造観察の結果から、多孔質構造を有する低結晶性酸化ケイ素や高結晶性クリストバライトが得られたことが分かった。

4 むすび

ハイドロキシアパタイトは酸溶解性が高い無機物質であるため、高温焼成によって消失することがなく、さらに高温焼成後であっても酸処理によって容易に除去できるテンプレート材料として有用と言える。反面、カルシウム等の成分が母材に固溶する影響を考慮する必要があるが、固溶を積極的に利用する手もある。その例として、1300 °C 焼成を伴うテンプレート法によって多孔質クリストバライトが得られることを示した。本結果は、テンプレート法で合成したことを報告する初めての論文として、国際誌に掲載された²⁾。今後、得られた材料の応用に関する研究を行う予定である。例えば、クリストバライトはセシウムに対する吸着能が高いことが報告されていることから、多孔質構造を有するクリストバライトは優れたセシウム吸着能を示すと考えられるため、放射性物質を吸着除去する材料としての利用が期待される。

文献

- 1) C.T. Kresge, *et al.* ; Nature, 359, 710 (1992).
- 2) Y. Ono ; Ceram. Int., 41, 3298 (2015).

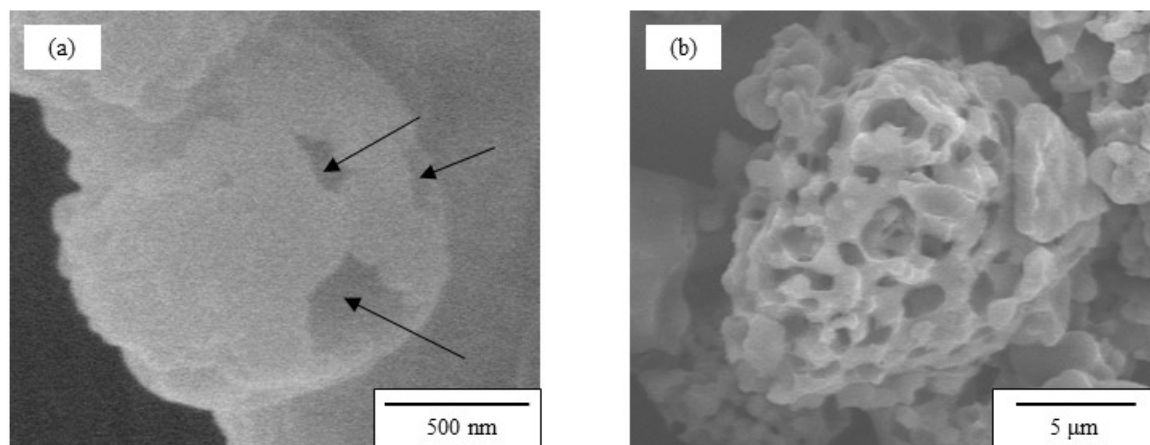


図 2 焼成・酸処理後に得られた粉末試料の走査型電子顕微鏡像：(a) 700 °C 焼成試料, (b) 1300 °C 焼成試料

太陽電池用多結晶シリコン中の粒界と酸素析出物

機械・材料技術部 小野 春彦
 明治大学 理工学部 宇野 匠
 佐藤 邦孝
 小椋 厚志

μ -FTIR と EBSD を用いて、キャスト法で作製した多結晶シリコン中に含まれる酸素析出物と粒界とのマイクロな分布の比較を行った。その結果、酸素析出物は $\Sigma 3$ 粒界の周辺には存在せず、ランダム粒界周辺に集まっていることが明らかとなった。

キーワード：太陽電池，多結晶，シリコン，酸素析出物，結晶粒界，赤外吸収

1 はじめに

太陽光発電の世界的市場において、相変わらず結晶シリコン太陽電池のシェアは圧倒的に大きく、今後も更なる高効率化とコスト低減が重要な研究開発課題であるとの認識が一般的である。比較的安価に製造できる多結晶シリコンでは、酸素、炭素、窒素などの軽元素不純物と、転位や結晶粒界などの結晶欠陥が、太陽電池の性能低下に大きく関わっており、これらの挙動理解と制御が課題である。特に最近、酸素に関連した複合体欠陥や酸素析出物が注目され、盛んに研究がなされている。

本研究では、太陽電池用のキャスト成長多結晶シリコンにおける酸素析出物と結晶粒界との関係を明らかにするために、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) と電子線後方散乱回折法 (EBSD) を用いて微小領域の分布を比較した¹⁾。

2 実験方法：試料及び測定方法

キャスト法で作製した直径 100 mm の円筒形状 p 型多結晶シリコンインゴットを縦切りにし、 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の試料を切り出した。試料表面は両面鏡面研磨を施して、厚さ 0.40 mm の試料を準備した。Bruker 社製 VERTEX80v/HYPERION3000 顕微赤外分光 (μ -FTIR) 装置を用いて、直径 40 μm の領域を測定間隔 40 μm で、二次元マッピング測定を行った。波数分解能は 4 cm^{-1} で、測定点毎に 32 回積算して吸収スペクトルを得た。酸素析出物の吸収ピーク ($\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$) の積分強度を求め、分布図を作成した。また、EBSD では、日立ハイテクノロジーズ社製 SU-70 を用いて、加速電圧 20 kV、スポット径約 10 nm の条件で、測定間隔 10 μm の結晶方位マッピングを行い、対応粒界の種類毎の分布を測定した。

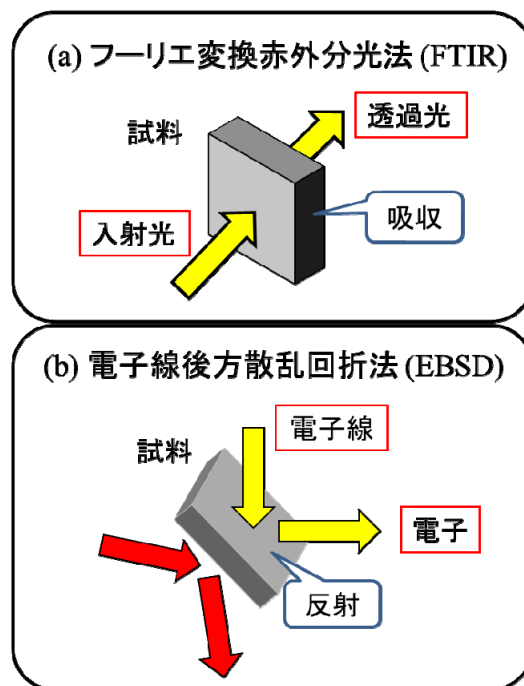


図 1 (a) FTIR による試料内部の析出物の測定
 (b) EBSD による試料両表面の粒界の測定

3 粒界と析出物との比較

本研究事例のように、一般に析出物は FTIR で、また結晶粒界は EBSD で評価することが多い。しかしながら、図 1 に示すように、FTIR は試料内部に存在する析出物の情報を反映するのにに対し、EBSD は試料表面極近傍数十 nm における結晶粒の状態を観測するため、析出物と結晶粒界のマイクロな位置関係を直接比較することは困難であった²⁾。そこで本研究では、これらの位置関係を調べるために、図 1(b)に示すように試料の表裏両面におけるそれぞれ

の粒界分布を EBSD で測定し、得られたふたつの分布図を重ね合わせた粒界分布図を作成した。これと μ -FTIR により得られた酸素析出物分布とを丁寧に比較することにより、両者の位置関係に関する知見を得ることに成功した。

4 実験結果と考察

μ -FTIR で得られた酸素析出物の分布を図 2 に示す。赤色の領域はピーク強度が強く、酸素析出物が多いことを表している。図 3 は EBSD で得られた図 2 と同じ領域の粒界分布で、(a)は $\Sigma 3$ 粒界を、(b)はランダム粒界をそれぞれ分離して示している。赤線が表面側、黒線が裏面側の各粒界の様子であり、これらを重ねることで結晶内部の様子がある程度推測できる。

図 2 と図 3(a)(b)とを比較すると、 $\Sigma 3$ 粒界の分布は酸素析出物の分布と必ずしも一致していないのに対し、ランダム粒界の分布は酸素析出物の分布と非常によく似ていることがわかる。このことから、酸素析出物は $\Sigma 3$ ではなくランダム粒界の周辺に存在していることが明らかになった。すなわち、ランダム粒界が析出物生成に関係していることを示しており、ランダム粒界が酸素の析出核となっている可能性が示唆される。

$\Sigma 3$ 粒界は対称性の高い対応粒界であり、不対電子のような構造欠陥を伴わず、局所的な歪みもほとんどないことが知られている。一方ランダム粒界には、多くの構造欠陥とともに局所歪みが存在することが容易に想像でき、これらが酸素の析出核として働くと考えerことは妥当性がある。

5 まとめ

本研究では μ -FTIR と EBSD を用いて、キャスト法成長した多結晶シリコン中に含まれる酸素析出物と粒界とのミクロな分布の比較を行った。その結果、酸素析出物は $\Sigma 3$ 粒界の周辺には存在せず、ランダム粒界周辺に集まっていることが明らかとなった。このことから、ランダム粒界は酸素の析出核となっている可能性が示唆される。酸素の析出核として、炭素や窒素などの他の軽元素やその複合欠陥、あるいは転位や小傾角粒界などの結晶欠陥も候補に挙げられており、これらがランダム粒界の近傍に存在している可能性も含め、今後さらに詳しい研究を進める必要がある。

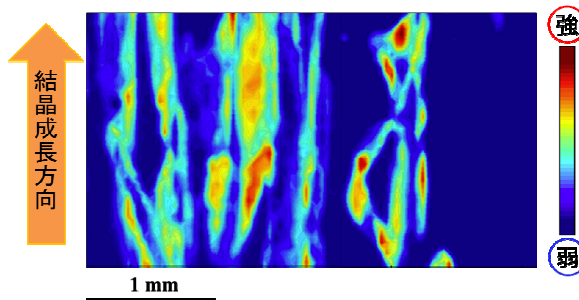


図 2 μ -FTIR による酸素析出物の分布 (2×2 mm² のマップを 2 枚合成)

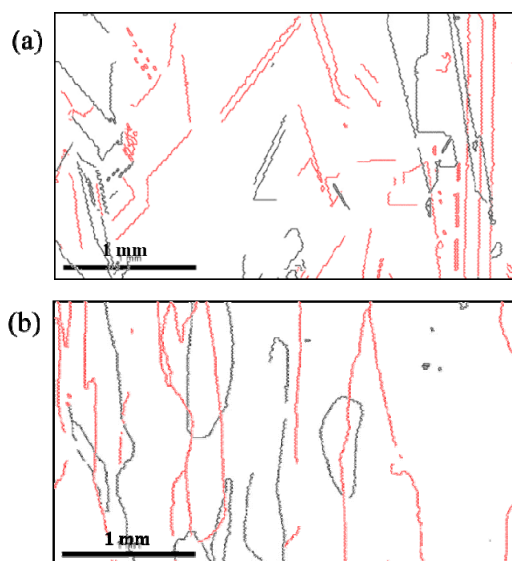


図 3 EBSD による粒界分布
赤は表面、黒は裏面からの測定
(a) $\Sigma 3$ 粒界 (b)ランダム粒界

文献

- 1) T. Uno, K. Sato, A. Ogura and H. Ono; Technical Digest of the 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6, Kyoto, Japan, 2014), pp.705-706.
- 2) H. Ono, T. Ishizuka, C. Kato, K. Arafune, Y. Ohshita and A. Ogura; Jpn. J. Appl. Phys., 49, 110202 (2010).

焼成条件の調整による Al₂O₃-CuO 高日射反射率顔料の明度制御

機械・材料技術部 ナノ材料チーム 良知 健
奥田 徹也
藤井 寿

高日射反射率塗料の調色工程の簡略化を目指し、Al₂O₃-CuO 高日射反射率顔料を対象に、顔料の製造段階における明度の制御を試みた。その結果、CuO の出発原料を Cu ナノ粒子とすることで、同一の原料を同一の比率で混合した場合でも、焼成条件を調整することによって、得られる顔料の明度が制御できることがわかった。

キーワード：ヒートアイランド，高日射反射率塗料，遮熱塗料，明度，暗色化，ナノ粒子

1 はじめに

高日射反射率塗料（遮熱塗料）は、同色の一般塗料に比べて日射に含まれる近赤外線に対する反射率が高い塗料である。高日射反射率塗料は、屋根や道路に塗装することで日射の吸収が抑制できるため、ヒートアイランド対策や冷房の節減に効果がある塗料として注目されており、ここ数年でその出荷額は数倍に伸びている。高日射反射率塗料に求められる性能は、可視領域（波長 380 ～ 780 nm）における反射率が低い、すなわち明度が低いことと、かつ近赤外領域（波長 780 ～ 2500 nm）における反射率が高いことである。また、塗装場所が屋外になるため、耐候性に優れ有害な元素を含まないことも重要である。

現在、様々な高日射反射率塗料が各社から提案されており、さらに複数の塗料を混合する調色工程を設けることで、使用目的に合った任意の色での塗装が可能となっている。しかし、調色工程には煩雑な作業と難しい微調整が伴うため、調色工程の簡略化ができれば、作業コストの削減が期待できる。

我々は前報で、Al₂O₃-CuO-Fe₂O₃ 顔料を作製する際、α-Al₂O₃ と Cu ナノ粒子の混合と焼成の順序によって、近赤外反射率を大きく変化させずに明度の異なる顔料が得ら

れることを報告した¹⁾。そしてその後の研究から、明度に違いが表れた主な原因は、焼成後の顔料における CuO の粒径の違いにあることがわかった。このことは、焼成条件により CuO の粒径が調整できれば、同一の原料から明度を制御した顔料を容易に得られる可能性を示唆している。そしてこのような顔料の製造段階における明度の制御が実現すれば、その後の調色工程の簡略化が期待できる。そこで本研究では黒色系の Al₂O₃-CuO 高日射反射率塗料用顔料¹⁾を対象に、顔料の製造工程における明度の制御を試みた。

2 実験方法

α-Al₂O₃（粒径 2 ～ 3 μm）に Cu ナノ粒子（平均粒径 50 nm）を等モル混合し、大気雰囲気下において異なる 3 条件でそれぞれ焼成した（表 1：A-1 ～ 3）。また、比較として Cu ナノ粒子の代わりに CuO ナノ粒子（粒径 50 nm 以下）を用いた試料も作製した（表 1：B-1 ～ 3）。得られた試料は 1 wt% のポリビニルアルコール（PVA）水溶液中に分散させてガラス板に塗布し、70 °C で乾燥させた後、自記分光光度計（島津製作所、UV-3100PC）により反射率を測定した。そして、可視領域の反射率から明度（L*）を、近赤外領域の反射率から近赤外日射反射率（ρ_{IR}）をそれぞれ算出した。また、試料の粒径は走査型電子顕微鏡（JEOL, JSM-6320F）により評価した。

3 実験結果および考察

作製した試料の明度（L*）と近赤外日射反射率（ρ_{IR}）を図 1 に示す。原料に Cu を用いた試料 A-1 ～ 3 では、焼成条件を変化させると近赤外日射反射率はあまり変化せずに、明度が大きく変化することがわかる。これに対し、

表 1 試料作製条件

試料名	原料		焼成1		焼成2	
			温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	時間 (h)
A-1	α-Al ₂ O ₃ (2～3μm)	Cu (～50nm)	800	2	-	-
A-2			800	2	800	48
A-3			300	60	800	2
B-1		CuO (<50nm)	800	2	-	-
B-2			800	2	800	48
B-3			300	60	800	2

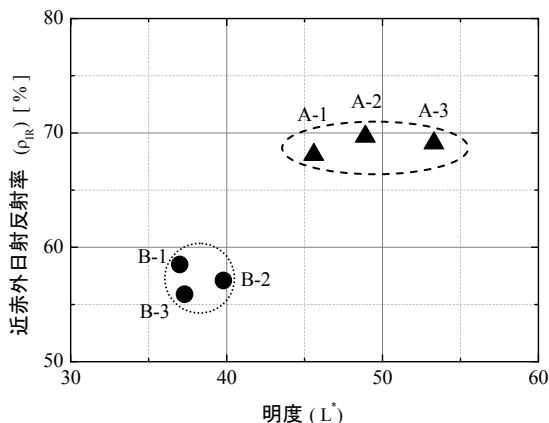


図 1 作製試料の明度 (L*) および近赤外日射反射率 (ρ_{IR})

原料に CuO を用いた試料 B-1 ~ 3 は、焼成条件を変化させても明度や近赤外日射反射率に大きな変化は見られず、Cu と CuO では焼成条件が明度に与える影響が異なることがわかる。ここで、試料 A-1 の SEM 像を見ると、図 2 に示すように、焼成により生成した CuO の粒径は 1 μm 程度と、原料の Cu ナノ粒子と比べて大幅に大きくなっており、酸化と共に粒成長が起こっていることが確認できる。また、この CuO の粒径は焼成条件により変化することが容易に推察される。CuO の粒径が異なると着色力に差が現れるため²⁾、含有する CuO の量が同じであっても顔料の黒色度が変化する。その結果、試料 A-1 ~ 3 では焼成条件によって明度に違いが現れたと考えられる。なお、ここでは示さないが、試料 B-1 ~ 3 では焼成前後で CuO の粒径は変わっておらず、焼成条件により明度が変化しないことと矛盾しない。

以上から、酸化物を出発原料とした場合には、顔料の明度は出発原料の粒径や組成で決まってしまう、焼成条件を調整しても顔料の明度を選択することができないが、出発原料を金属粒子とすることで、焼成条件の調整による明度の制御が可能となることがわかった。具体的には、焼成条件に対応して金属ナノ粒子が酸化されて生じる金属酸化物の粒径がどのように変化し、それにより得られる顔料の明度がどのように変化するかを、予め確認しておくことに

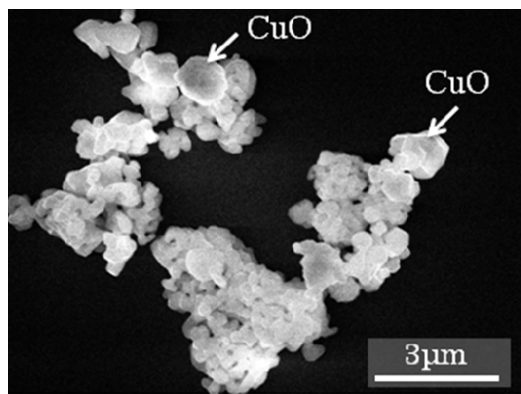


図 2 α-Al₂O₃ と Cu ナノ粒子を混合焼成した試料の SEM 像

より、同一原料から、製造段階で焼成条件を調整して金属酸化物の粒径を制御し、目的の明度を有する顔料を製造することができる。

4 まとめ

高日射反射率塗料の調色工程を簡略化することを目的とし、Al₂O₃-CuO 高日射反射率塗料用顔料を対象に、原料や焼成条件が反射スペクトルに与える影響を調べた。その結果、CuO の出発原料を Cu ナノ粒子とすることで、同一の原料を同一の比率で混合した場合でも、焼成条件を調整することによって、近赤外反射率はあまり変化させることなく明度を制御できることがわかった。この方法を利用すれば、同一原料から、製造段階で焼成条件を調整して金属酸化物の粒径を制御し、目的の明度を有する顔料を製造することが可能となる。

文献

- 1) 良知健；神奈川県産業技術センター研究報告, No.20, 46 (2014) .
- 2) 信岡聡一郎；色材協会誌, 55, 10, 758 (1982) .

多層膜試料を用いた各種表面分析機器の分解能比較

機械・材料技術部 解析評価チーム 本 泉 佑
曾 我 雅 康

本研究では、微小部の測定における各種表面分析装置の特徴や検出限界を評価することを目的として、EPMA, AES, XPS の各表面分析方法に対して、同一試料を用いた比較分析を行った。

本研究の実施により、同一試料についての、異なる分析手法による電子像、元素マッピング像、深さ方向分析結果が得られ、異なる分析手法による結果の比較が容易になった。その結果、これまではカタログスペックの比較により行っていた分析法選択の助言を、実試料の分析結果を基にして行えることにより、効率が良く質の高い技術支援につなげることが可能となった。

キーワード：EPMA, XPS, AES, 比較, 表面分析, 多層膜

1 はじめに

局所的な領域の成分分析等に関する技術相談においては、外観不良・異物混入・接点不良・塗膜剥離等のトラブルシューティングや、研究開発、自社内の技術継承のためのデータ蓄積等、その目的は様々であり、対象となる試料の状態も多種多様である。型にはまった内容でないがゆえに、まずは相談者の置かれている状況、試料の状態や製造履歴等を理解したうえで、問題解決のためにどのような結果を導き出す必要があるかを整理することが必須となる。そして、解析手法を選択する際は、実際に現品を確認して対象物のおおよその大きさ、厚みを想定してから判断している。しかしながら、このような選択方法は装置スペックや経験に基づくものであり、相談者からは分かり難く感じるものと思われる。また、各々の分析手法で対応可能か否かの線引きを見極めるデータが不十分であった。

こうした背景から本研究では、設置表面分析装置の実際の能力に基づいた分析法選択の指針を得るべく、同一試料を用いた比較分析を実施することにした。

2 方法

表 1 に試料概要を示す。分析には膜厚の異なる 3 種類の多層膜試料を使用した。表 2 に分析内容をまとめた。EPMA, AES, XPS にはそれぞれ以下の装置を使用した。

- ・日本電子製電子線マイクロアナライザ JXA-8500F
- ・アルバック・ファイ製走査型オージェ電子分光分析装置 670Xi
- ・アルバック・ファイ製微小部 X 線光電子分光分析装置 PHI 5000 Versa Probe II

断面側の分析では、日本電子製クロスセクションポリ

ッシャ SM-09010 を使用して作製した断面研磨試料を用いた。試料(a)については、絶縁物であることから、帯電現象防止のため、イオンコーター(サンヨー電子製 SC-MC)により、白金を 3 nm コーティングして導電性をもたせた。

表 1 試料概要

	試料(a)	試料(b)	試料(c)
構成成分	Si/SiO ₂	Ni/Cr	GaAs/AlAs
各層の膜厚	40~250 nm	60 nm 程度	20 nm 程度

表 2 分析内容

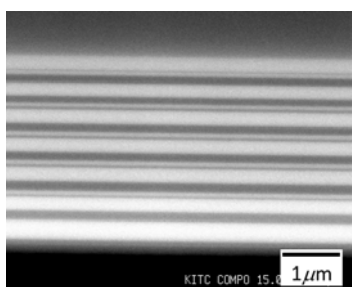
分析法	EPMA	AES	XPS
表面からの深さ方向分析	-	○	○
断面からの面分析	○	○	-

3 結果

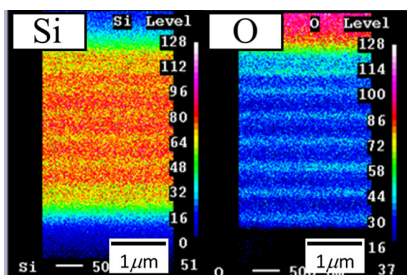
3.1 試料(a)

試料(a)は 100 nm 以上の Si 層、SiO₂層と、40 nm 程度の Si 層、SiO₂層が複雑に重なり合った層構造をしている。図 1 に試料(a)の断面試料の反射電子組成像と EPMA 面分析結果を示す。反射電子組成像において、白い層が Si、黒い層が SiO₂である。EPMA による面分析を行うと、Si の信号強度が強い Si 層と、Si の信号強度が弱く、O の信号強度が強い SiO₂層とが周期的に観測される。しかしながら、その周期は数 100 nm 間隔であり、100 nm 以上の膜厚がある Si 層、SiO₂層は分解することができたが、40 nm 程度の層については、Si、O の強度変化を捉えることはできなかった。図 2 に XPS による深さ方向分析結果を示す。

図2の縦軸は信号強度、横軸はスパッタによる表層除去の経過時間(スパッタ時間)である。ここでは、スパッタ時間を深さ情報と同等のものとして扱う。深さ方向のSiの信号強度はほとんど変動がないが、Oは層状に分布していることがはっきりわかる。Oの信号強度が弱い領域がSi層、Oの信号強度が強い領域がSiO₂層と判断される。XPS深さ方向分析による、Oの深さ方向の信号強度は、図1の反射電子組成像で確認された層構造とよく対応しており、100 nm以上の層だけでなく、40 nm程度の層の存在も捉えていることがわかった。



a) 試料(a)の反射電子組成像



b) EPMAによる断面分析結果

図1 試料(a)の反射電子組成像とEPMAによる断面分析結果

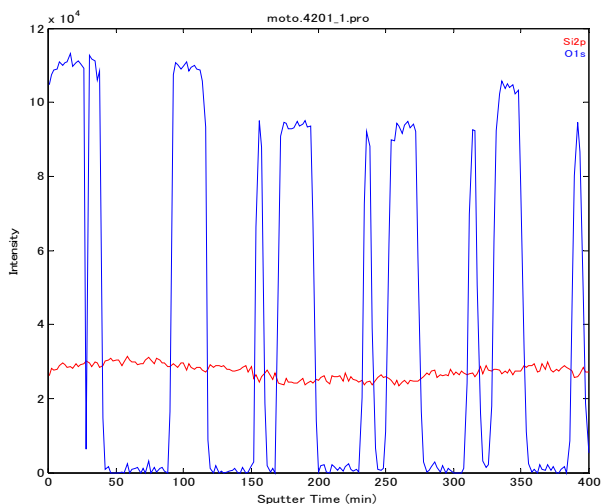


図2 試料(a)のXPSによる深さ方向分析結果

3. 2 試料(b)

試料(b)は60 nm程度のNiとCrの層が交互に重なり合った層構造をしている。図3に試料(b)の断面試料のEPMAによる断面分析結果を示す。NiとCrは交互に重なり合うような周期性のある分布をしており、各層の成分をEPMAで判断できることがわかった。しかし、Ni、Crの信号発生領域が実際の膜厚よりも広がりを持ってしまい、層構造に完全には対応しないことがわかった。図4にAESによる断面分析結果を示す。NiとCrはEPMAにおける結果と同様の、周期性のある分布を示しており、各層の成分を判断できることがわかった。また、EPMAに比べ、Ni、Crの分布領域が実際の膜厚に近く、層構造にはほぼ一致することが確認できた。

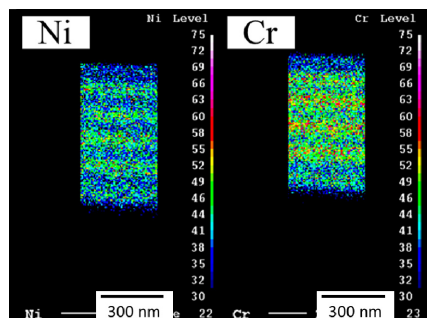


図3 試料(b)のEPMAによる断面分析結果

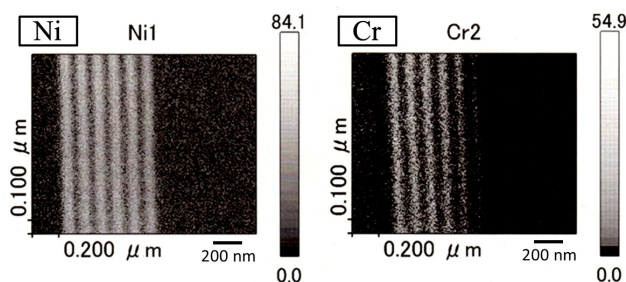


図4 試料(b)のAESによる断面分析結果

3. 3 試料(c)

試料(c)は 20 nm 程度の GaAs と AlAs の層が交互に重なった層構造をしている。図 5 に試料(c)の断面試料の EPMA による断面分析結果を示す。各測定元素の層構造は確認できず、各層の成分を判断することは困難であることがわかった。図 6 に AES による面分析結果を示す。EPMA における結果と同様に、各層の成分を判断することは困難であることがわかった。図 7 に AES による深さ方向分析結果を示す。図 7 の縦軸は信号強度、横軸はスパッタ時間である。図 2 と同様に、スパッタ時間を深さ情報と同等のものとして扱う。Ga, Al, As 各々の深さ方向の信号強度が交互に変化しており、層構造を判断できることがわかった。すなわち、AES 深さ方向分析の結果、Ga の信号強度が強く、Al の信号強度が弱い GaAs 層と、Ga の信号強度が弱く、Al の信号強度が強い AlAs 層が明確に分離できることが確認できた。

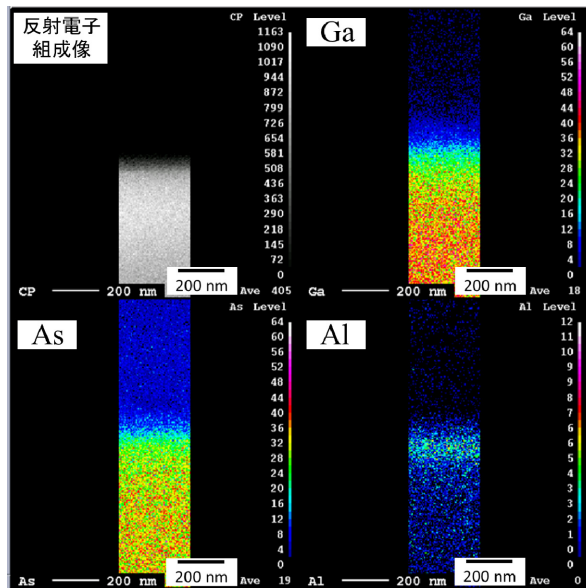


図 5 試料(c)の EPMA による断面分析結果

4 まとめ

微小部の測定における各種装置の特徴や検出限界を確認することを目的として、同一試料を用いた比較分析を実施したところ、各種装置の特徴を示すデータが得られた。今回の結果を表 3 にまとめる。今回の取り組みにより、技術相談等で来所された利用者に対し、分析手法を選択するための判断材料のひとつとして、実測データを提供することが可能となった。

表 3 結果まとめ

分析方法	試料(a)		試料(b)	試料(c)
	数100 nm	~40 nm	~60 nm	~20 nm
EPMA断面分析	○	×	△	×
AES断面分析	-	-	○	×
AES深さ方向分析	-	-	-	○
XPS深さ方向分析	○	○	-	-

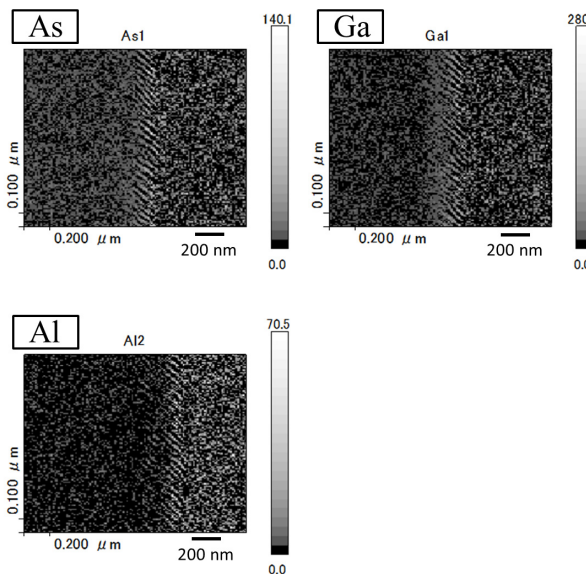


図 6 試料(c)の AES による断面分析結果

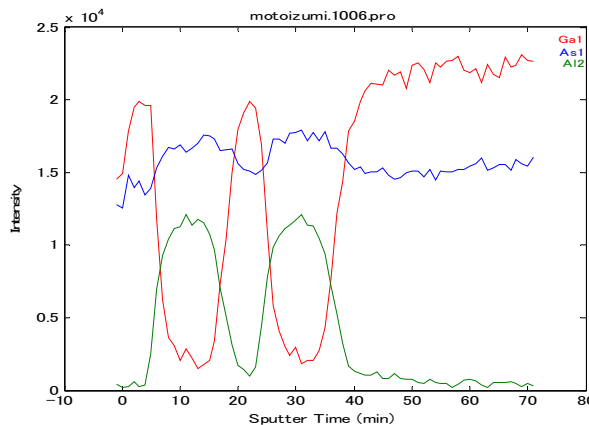


図 7 試料(c)の AES による深さ方向分析結果

船舶搭載実験による光源追尾式太陽光パネルの開発

機械・材料技術部 機械制御チーム 阿部 顕一
小島 真路
グリテックスインターナショナルリミテッド 森下 恵右

駆動機構を有し、常にパネルを太陽に正対し続ける光源追尾式太陽光パネルを開発した。固定式パネルに対する有用性・実用性を実証するために、電力網から隔離された環境である船舶上にパネルを搭載し比較実験を行った。その結果、船舶の方位変化に対応でき、全方位に追尾できる光源追尾式太陽光パネルであることが確認された。

キーワード：太陽光パネル，ソーラー，光源追尾，太陽追尾

1 はじめに

通常、太陽光パネルを設置する場合、太陽光量が最大となる南中時に最大効率となるように、太陽光パネルは南方に向けて設置する。しかしながら、太陽の周天運動により、最大効率で発電できるのは太陽がパネルに対して正対する間の短時間であり、前後の時間は効率が低下する。

発電量を向上させる解決方法として、パネルの数を増やし受光面積を大きくすることが考えられるが、限られた接地面積においては、太陽光パネルの発電効率を向上させることが必要となる。効率を向上させるための方法の一つとして、パネルに駆動機構を設け、常にパネルを太陽に正対し続ける光源追尾式太陽光パネルが検討されている。

本研究では（有）グリテックスインターナショナルリミテッドと共同で、全方位に追尾できる移動体に搭載可能な光源追尾式太陽光パネルの開発を行った。特に、光源追尾式太陽光パネルの優位性の実証を目的として、パネルを移動体に搭載することにより発電効率と実用性を評価した。

2 実験方法

2.1 追尾機構

追尾機構によく用いられる制御方式は、日時・緯度・経度から太陽位置を算出し、その方向に向けてパネルを駆動する方式であるが、専用の制御装置や緯度経度に合わせた設置が必要となり、高額となる。

本研究で用いたグリテックスインターナショナルリミテッドが開発した機構では、軌道計算等は行わず、安価な光量センサを複数用いてセンサ毎の光量差から光源を追尾する方式である。季節や日時を基に計算された太陽周天軌道に向けて制御するのではなく、天空の最大光源に向けてパネルを駆動することに特徴がある。そのため、移動体に搭載しても、移動体の進行方向が変わることによる太陽方向

の変化にも対応が可能である。

2.2 駆動機構

当初、実験に用いた駆動機構は、仰角と方位角を個別のモーターで駆動する方式であり、構造や制御が簡単であるが、それぞれの回転軸に外力が集中してしまうことが課題であった。また、およそ太陽のある南方向に向けて設置する仕様のため、北方向に死角があった。そこで、全方位に追尾できる移動体搭載用の新たな機構として、図1のような3本の支柱でパネルを保持する駆動機構を開発した。3本の支柱の内2本は伸縮可能になっており2自由度の平行リンク構造になっている。2本の伸縮可能な支柱の長さを制御することで、パネルを全方位に追尾できるようになり、また外力の負荷も分散され、機構の剛性を向上させることができた。

2.3 船舶への搭載実験

追尾式太陽光パネルを用いて同サイズの固定式パネルとの比較実験を行い、有用性・実用性を評価し、利点や問題を抽出することを目的とした。本件では、地面に設置するよりも過酷かつ追尾機能の特徴が発露しやすいと思われる移動体に、パネルを搭載し比較実験することとした。移動体に搭載することで、太陽が相対的により広範囲に移動

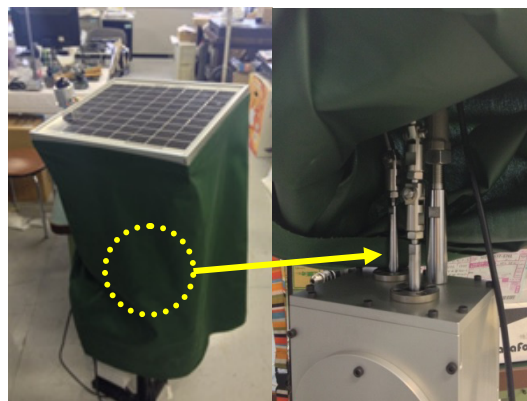


図1 全方位型追尾駆動機構

するため、追尾機構が頻繁に作動し、さらに、移動時における加減速による衝撃に対する機構の耐久性の確認が行える。移動体の選択としては、極端な急加減速や衝突を行わない、急激な方向転換を行わない、電源インフラから隔離されている、ことを条件とし、船舶に搭載することとした。本実験には神奈川県水産技術センターの漁業調査指導船「江の島丸」(図2)を利用した。図3に示すように、固定式パネルと追尾式パネルを船の甲板に設置して比較実験を行った。パネルの大きさは、310 × 350 mm、最大電力は10 Wである。

3 実験結果と考察

夏季(8月)と冬季(12月)の各1ヶ月間、風雨、海水、船の振動を受けるように、船室外に太陽光パネルを設置し、実験を実施した。それぞれの期間において、固定式パネルと追尾式パネルで記録された代表的な5日間の結果を図4に示す。横軸が時間、縦軸が発電電力を表す。太陽光パネルの発電の特徴は、日出直後より発電が始まり正午に向かって発電量が徐々に増えていき、正午以降発電量は徐々に低下し日没後は発電しなくなる。

夏季と冬季の共通の結果として、固定式に対して追尾式の発電時間は、日出で約1時間早く、日没で約1時間遅い時間まで拡大できることがわかった。また、1日当たりの発電量(図4グラフの面積に相当)は、固定式に対して夏季で1.4倍、冬季では3.6倍発電することができた。夏季には太陽が天頂に近い軌道を通るため、太陽方向に向いていない固定式パネルも高効率で発電できるので電力の差は小さいが、冬季は固定式パネルでは太陽光の入射角が夏に比べ小さいため効率が落ち込むのに対し、追尾式パネルは高効率を保ち電力の差が大きくなった。

試作した追尾機構は、それぞれの期間の実験終了後に動作を確認したが、風雨、海水、船の振動が加わる環境下においても破損や故障などは見当たらず、実用的な使用が可能であることを実証できた。

追尾式パネル欠点として、高効率に発電ができて、駆動装置や制御装置に電力を消費することがあげられる。単純に数十 kg のパネルの姿勢を頻繁に変えるには大きなエネルギーを必要とするが、平衡機構のように、重心に近い位置でバランスを取りながら支持する機構では、わずかなモーメントで姿勢を変化させることができる。さらにその変化も、方位角でみれば約12時間かけて180°回転させるだけなので、消費電力は少ない。また必ずしも厳密な追尾を行う必要性はないので、一定時間ごとに追尾機構を作動させるだけにすれば、さらなる省電力化が狙える。本実験では、10 W の太陽光パネルを駆動するに当たって、駆動装置には定格3Wのモーターを2個使用した。モーター

の駆動時間は600秒毎に約5秒間駆動するため、デューティー比は $5 / 600 = 0.0083$ であるので、駆動装置の消費電力は $3[W] \times 2[個] \times 0.0083 = 0.05 W$ である。

4 おわりに

以上の実験により、固定式パネルに対して追尾式パネルの発電電力の優位性が評価できた。また、実験は短期間であったが、試作した移動体用追尾機構は、塩害や振動が加わる環境においても使用可能であることが見い出せた。

今後、移動体での実験を継続しパネルの効率と実用性の向上を図りつつ、市場への認知、普及を目指す。



図2 漁業調査指導船「江の島丸」

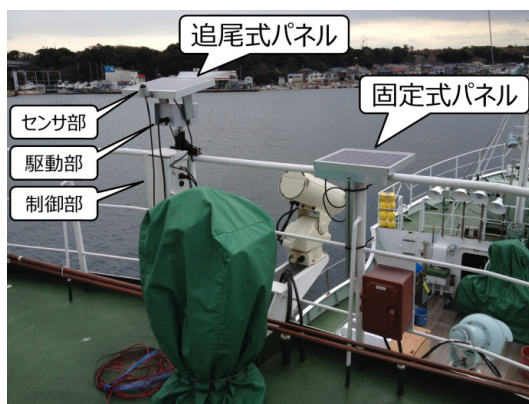


図3 実験システム

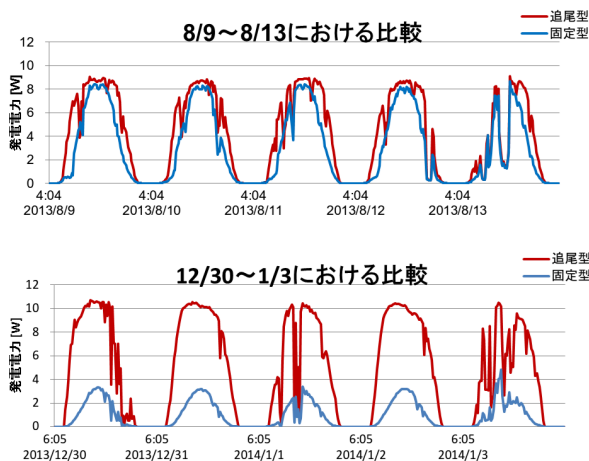


図4 発電電力比較

制振材料の損失係数と動的粘弾性に関する実験的検討

機械・材料技術部 機械制御チーム 小島 真路
 伊東 圭昌
 化学技術部 材料化学チーム 津留崎 恭一
 武田 理香

中央加振法による制振材料の損失係数測定について検討した。測定試料の厚さや長さを変更して、損失係数との関係を求めた。動的粘弾性測定 (Dynamic Mechanical Analysis, 以下, DMA) によって、制振材の粘弾性特性値 $\tan \delta$ を求め、中央加振法によって求めた損失係数との比較を行った結果、 $\tan \delta$ から基材に制振材を張り付けたときの損失係数の目安を得る可能性が示された。

キーワード：中央加振法，損失係数，半値幅法，動的粘弾性測定，粘弾性特性値

1 はじめに

家電や産業機械をはじめ様々な機器に対して、音・振動に対する要求は従来に増して高まっている。振動の発生や伝播を抑制するため、制振材料を用いることも多く、その振動減衰特性を表わす指標として、損失係数が良く知られている。また、DMA 装置を使用して、粘弾性特性を計測する方法も幅広く用いられている。

本研究では、非拘束形制振複合はりに対し、測定試料の厚さや長さを変更して、中央加振法による制振性能測定を行い、損失係数の周波数特性および温度特性との関係について検討した。また、DMA 装置を用いて制振材の粘弾性特性値 $\tan \delta$ を求め、損失係数との関係を実験的に検証した。

2 実験方法

2.1 損失係数の測定

損失係数は、試験対象に振動を加えて共振させ、その応答を測定して算出される。この方法は JIS で規格化され



図1 制振性能測定装置の概観

ている¹⁾。制振性能装置の概観を図1に、中央加振法の測定装置の構成を図2に示す。本研究の測定試料は、幅10mmの基材(SUS304)に制振材(ブチルゴム)を張り付けた短冊状のものを用いた。インピーダンスヘッドの信号から伝達関数を求め、周波数ピークにおいて半値幅法により損失係数を算出する。

測定試料の形状(図3)は、基材の厚さ2mm・幅10mm・長さ200mm、制振材の厚さを基準とし、①基材の厚さを1mm、②制振材の厚さを1mm、4mmおよび6mm、③測定試料の長さを150mmおよび250mmに変更した時の損失係数を測定し、測定試料形状と損失係数の関係について検討した。

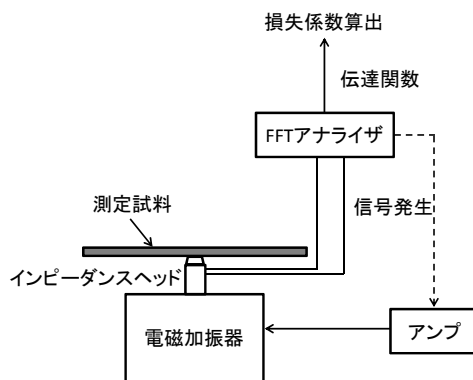


図2 中央加振法の測定装置の構成



図3 中央加振法用測定試料

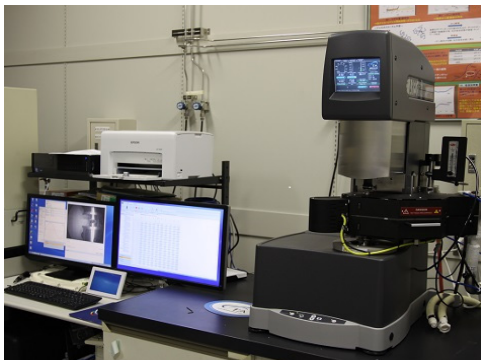


図4 粘弾性測定装置概観

2. 2 動的粘弾性特性の測定

制振材の動的特性を評価する手法として、DMA がよく用いられる。DMA 装置の概観を図4に示す。本研究では、制振材を回転方向にねじって剪断歪を与えるねじり歪制御型 DMA を行った。DMA は、時間的に変化する歪を入力として与え、この時に発生する応力の歪からの時間的な遅れ（位相差 δ ）を出力として観測する。測定は、室温（20℃）で行い、制振材に加える最大歪は0.04%，振動数0.1~100 Hz とした。

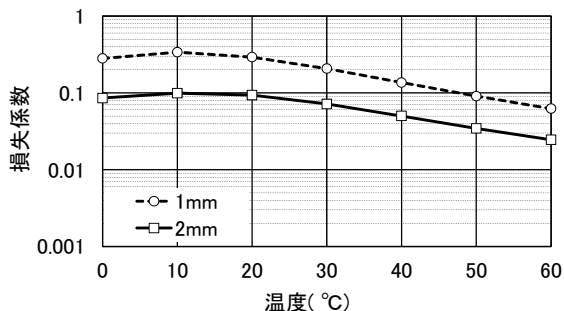
3 実験結果と考察

基材の厚みを変更したときの、500 Hz の損失係数を図5(a)に示す。温度特性に大きな変化はなく、基材厚が2 mm から1 mm と薄くなることで、損失係数が約3倍になった。制振材の厚さと測定試料の長さをそれぞれ変化させたときの500 Hz の損失係数を図5(b)および(c)に示す。制振材が厚くなるにつれ、損失係数が高くなる傾向を示している。また、測定試料の長さに関しては、200 mm および250 mm の損失係数は、ほぼ一致しているものの、150 mm の損失係数は、最大で約2割程度の差が生じている。これは、測定試料の長さが短くなることで、測定試料をインピーダンスヘッドへ取り付ける接触幅の割合が増大して、計測結果に影響を及ぼしているためと考えられる。

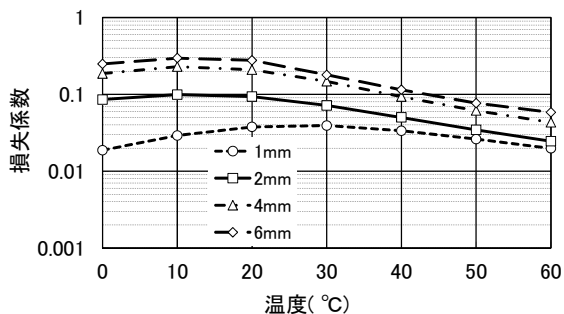
基材の固有振動数・密度・長さ・厚さを用いて、基材の影響を取り除いた制振材単体の損失係数を算出し¹⁾、DMA で得られる $\tan \delta$ と比較した。制振材の厚さ2 mm、測定試料の長さ200 mm、基材の厚さを1 mm および2 mm の2種類としたときの制振材単体の損失係数を算出した結果と DMA で得られた $\tan \delta$ の結果を図6に示す。 $\tan \delta$ と損失係数は、良好な相関関係を示しており、DMA で得られる $\tan \delta$ から基材に制振材を張り付けたときの損失係数の目安を得る可能性を示せた。

4 まとめ

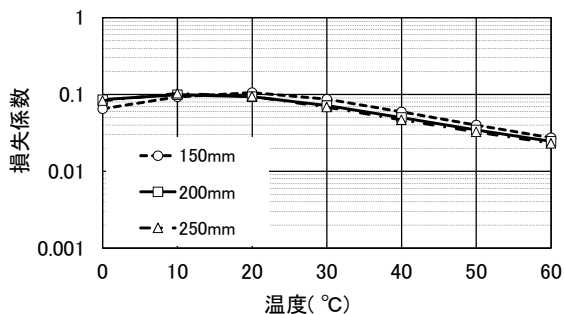
本研究では、非拘束形制振複合はりに対する損失係数測定を行い、その温度特性および周波数特性について、実験



(a) 基材の厚さの影響



(b) 制振材の厚さの影響



(c) 測定試料の長さの影響

図5 測定試料の500 Hzにおける損失係数の温度特性

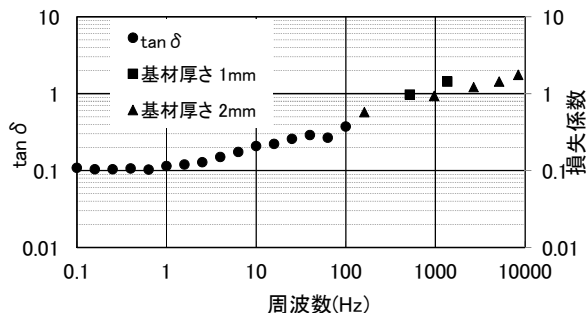


図6 制振材の損失係数と $\tan \delta$ の関係

的に検討した。基材や制振材の厚さと損失係数の関係について、一つの実例として有効な基礎データが得られた。また、測定試料の測定結果から、基材の影響を除くことで、制振材のみの損失係数を算出し、 $\tan \delta$ と比較的良好な相関関係が得られた。

文献

- 1) “JIS K 7391 非拘束形制振複合はりの振動減衰特性試験方法”，財団法人日本規格協会（2008）。

シリコン酸化膜の成膜について

電子技術部 電子デバイスチーム 湯 浅 宏 康
電子材料チーム 小 沢 武

シリコン酸化膜は、シリコンを材料とした半導体センサや素子を作製する際に様々な用途に利用される膜材料の一つである。絶縁材料であり、ガスや化学薬品にも耐え、摩耗や機械的な破壊にも強いといった特徴を持っている。このシリコン酸化膜を作製するには、いくつかの成膜方法があるが、本報告では、当センターで利用することができる3種類のシリコン酸化膜の成膜方法について紹介する。

キーワード：シリコン，シリコン酸化膜，半導体

1 はじめに

シリコン酸化膜は、絶縁材料として利用できるため、MOS のゲート膜、機能性膜や金属膜間の層間絶縁膜、表面保護膜、素子の分離、不純物拡散の保護膜など多様な用途に利用されている。そのため、さまざまな成膜方法が使われている。素子などを作製する際のプロセスの順番や使用されている材料、膜厚などにより、シリコン酸化膜の成膜方法に制約があることがある。そこでいくつかの成膜方法を使い分けることがある。

当センターでは、酸化拡散炉を利用した熱酸化、熱CVD 装置を利用した成膜、スパッタ装置を利用した成膜、と3つのシリコン酸化膜成膜の方法が利用できる。なお、どの成膜方法でも利用できる基板の大きさは、3 インチ基板となっている。

1. 1 酸化拡散炉による成膜

酸化拡散炉を利用した熱酸化は、900~1100°C程度に加熱した石英管の炉の中にシリコン基板を入れ、酸素、水素などのガスを導入し酸化させることで膜を作製する。

酸化拡散炉を利用した熱酸化でもガスの種類や導入の方法にいくつかの種類がある。当センターでは、熱した水



図1 熱酸化炉の炉内の様子

の中に酸素ガスをくぐらせる方法、乾燥した酸素のみを導入する方法、酸素と水素を導入し反応させて酸化させる方法と3つの成膜方法で成膜することができる。

この成膜方法では、成膜時に 1000°C程度の高温となるので、アルミ電極などの金属材料の融点を超えるため電極膜成膜後にはこの手法が利用できない。また、ドーピングの不純物の拡散などもあるので初期酸化に利用することが多い。後に説明する他の成膜方法よりも一般的には緻密な膜であるとされている。なお、この成膜方法では、基板であるシリコンも材料となるので、シリコン基板以外への成膜はできず、できた膜厚のうち 44%程度分、元のシリコン基板が使用されることとなる。

この成膜方法での成膜条件の一例を以下に示す。

炉内温度：1070°C

利用ガス：酸素 3 SLM (90°Cの純水でバブリング)

成膜時間：44 min

膜厚：380 nm (ウエハ中央) 385 nm (ウエハ端)

1. 2 熱CVD装置による成膜

熱CVD装置を利用した成膜は、炉にガスを導入し、熱によりガスを分解し、その材料をもとに膜を作製する。当センターの熱CVD装置による酸化膜成膜は、シラン、酸素を原料ガスに利用しているので成膜時の温度は、450°C程度の温度で、LTO(Low Temperature Oxide)とよばれる低温酸化膜となる。

先の炉での成膜よりも低い温度なので、不純物をほとんど拡散させることなく成膜が可能となるので、プロセス途中の層間絶縁膜などに利用することができる。つける膜厚にもよるが、良好なステップカバレッジで凹凸部も膜で覆うことができる。また、酸化膜の元となる材料はガスで供給されるので、材質に制約はあるが、シリコン以外の基板への成膜も可能である。

当センターの場合、石英による専用治具に縦置きすることで最大4枚の3インチ基板に製膜することができる。ただし、膜厚分布を考慮して横置きにして製膜することが多い。この時には、2枚の基板への成膜が可能である。

この成膜方法での成膜条件の一例を以下に示す。

炉内温度：480℃

利用ガス：100%シラン 10 SCCM

酸素 40 SCCM

アルゴン 155 SCCM

成膜時圧力：26.4 Pa

成膜時間：15 min

膜厚：591 nm（ウエハ中央） 626 nm（ウエハ端）

（横置きでの成膜）

1. 3 スパッタ装置による成膜

スパッタ装置を利用した成膜は、シリコン酸化物で出来たターゲットと呼ばれる原材料をアルゴンなどのプラズマによりたたき出すことで膜を作製する。基板を加熱せずに製膜することもできるので、前述した他の成膜方法に比べ、さらに低い温度での成膜が可能となる。そのため、金属電極を付けた後のようなプロセスでも利用することができ、シリコン以外の基板への成膜も可能である。パッシベーションと呼ばれる保護膜などにも利用でき、この成膜方法もステップカバレッジに優れている。

当センターの場合、基本的には1枚の3インチ基板への成膜となる。（複数のスパッタ装置を所有しているため、別な装置を利用することで4枚の3インチ基板への成膜も可能である。）

この成膜方法での成膜条件の一例を以下に示す。

基板加熱：なし

利用ガス：アルゴン（酸素5%）導入圧力 0.05 Pa

成膜時圧力：0.2 Pa

印加電圧：2.0 kV（210 W：0 W）

成膜時間：30 min

膜厚：303 nm（ウエハ中央） 255 nm（ウエハ端）



図2 熱CVD装置の炉内の様子（基板横置き）



図3 スパッタ装置のチャンバー内の様子

2 まとめ

今回紹介した、当センターで利用できる3つの成膜方法の特徴について表1にまとめる。

当センターでは、シリコン酸化膜の成膜だけではなく、フォトリソグラフィを利用したパターニング、エッチングによる加工なども合わせてご利用いただくことができます。

また、その他の膜についても、成膜、加工の技術を持っておりまして、ご利用を検討されている場合には、ご相談ください。

表1 当センターのシリコン酸化膜成膜

成膜装置	酸化拡散炉	熱CVD装置	スパッタ装置
1バッチ処理可能枚数	15枚	4枚	1枚
成膜温度	1000℃程度	480℃程度	室温～200℃程度
膜厚分布 中央と端の差	1%	7%（横置き）	16%
用途	ゲート膜、 初期酸化膜など	層間絶縁膜、 保護膜など	層間絶縁膜、 保護膜など

半導体デバイスの非破壊検査に関する研究

電子技術部 電子デバイスチーム 田口 勇
八坂 慎一

高耐熱・高電流密度に対応するために十分なパワーサイクル耐久性を有する半導体デバイスの普及・展開が求められている。本研究では、典型的な半導体デバイスについて、パワーサイクル試験を行い、電気特性を評価するとともに超音波を使用した非破壊検査を実施し、故障に至るまでの典型的な原因等について検討した。その結果、パワーサイクル試験によって接合層に欠陥が発生し、この欠陥により順方向電圧の最大値 (V_{fmax}) が上昇して電気的な故障に至る可能性があることがわかった。

キーワード：半導体デバイス，故障，超音波，非破壊検査

1 はじめに

高耐熱・高電流密度に対応可能な半導体デバイスを実現し、普及・展開を図るためには、開発試作品から量産品に至る様々な製品の信頼性試験と故障解析が不可欠である。特に、信頼性試験のうちパワーサイクル試験については、故障に至るまでの原因やメカニズムについて十分わかっていない。そこで、本研究では、市販の典型的な半導体デバイスを対象にパワーサイクル試験を行い、試験中の電気特性の履歴をモニターするとともに超音波映像装置（Scanning Acoustic Tomography：SAT）による観察を行うことにより、故障に至るまでの典型的な原因等について検討する。

2 実験

市販の樹脂封止型ショットキーバリアダイオードについて、外部冷却器（ヒートシンク）に市販の両面接着テープ（熱伝導シート）を用いて機械的に接続した（図1）。このとき、当該冷却器は水冷方式であり冷却水は、水温 25 °C、流量 4 L/min、エチレングリコール濃度約 50 %とした。次に、30 秒毎に断続的に通電（1 分/サイクル）することによるパワーサイクル試験を行った。このとき、順方向電流の大きさは、定格電流（30 A）以下

とするとともに、1 サイクル中の接合部温度の最大値 (T_{jmax}) が 150 °C となるように制御した。なお、 T_{jmax} については、あらかじめサンプルの順方向電圧（順方向電流 20 mA）の温度依存性を測定しておき、この温度特性を用いて換算することとした。また、当該試験中に、1 サイクル中の通電時における順方向電圧の最大値 (V_{fmax}) を測定し、設定値（2.6 V）を超えた場合には故障と判断して自動停止することとした。さらに、試験前と試験後（1 万サイクル後）において、超音波映像装置による観察を行った。このとき、試料金属側から観察することにより接合層近辺の状況について評価し、試料樹脂側から観察することによりワイヤー近辺の状況について評価した。

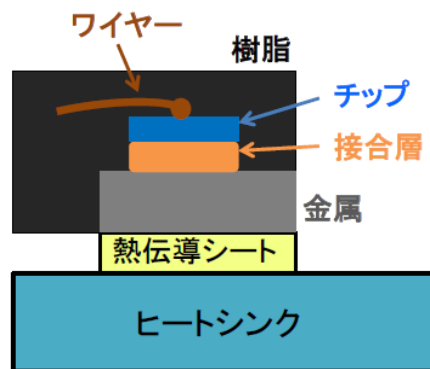


図1 パワーサイクル試験時の試料断面構造図

3 結果と考察

図2に、順方向電圧の最大値 (V_{fmax}) の履歴を示す。これより、1万サイクルまでのパワーサイクル試験では設定値以下であり故障にはあたらないものの、徐々に上昇しており、導通部分に不具合が発生している可能性が考えられる。このとき、ワイヤー近辺のSAT像を測定したところ、ワイヤーの破損は見られなかった(図3)。次に、接合層近辺の超音波反射エコーとSAT像を図4に示す。これにより、試験前においてチップが金属基板上に接合されていたとみられる反射エコーが測定された箇所について、試験後には、空隙とみられる反射エコーが測定された。また、SAT像の様子から、そのような領域がチップ面積の30%程度観察されることから、パワーサイクル試験により欠陥が発生し、接合層の約30%の領域でチップと金属基板が剥離したことがわかった。これらの欠陥が発生・成長したことにより接合層の電気特性が劣化し V_{fmax} が上昇したと考えられる。

4 結論

樹脂封止型ショットキーバリアダイオードのパワーサイクル試験の際に、順方向電圧の最大値 (V_{fmax}) が徐々に上昇し電氣的な故障に至る可能性があることがわかった。また、SAT像の観察結果から当該試験中にチップと裏面金属基板との接合層に剥離が発生していることがわかった。この欠陥により、接合層の電気特性が劣化し V_{fmax} が上昇したと考えられる。この剥離の発生要因や熱特性への影響などについては、より詳細な調査が必要である。

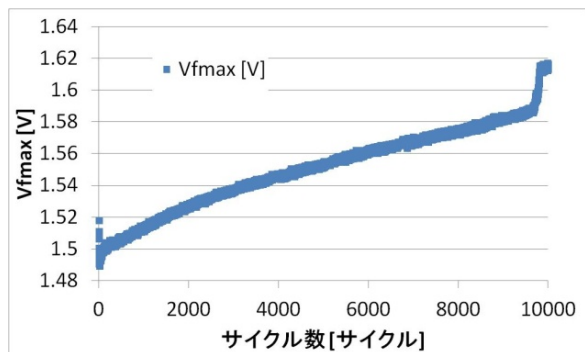


図2 順方向電圧の最大値 (V_{fmax}) の履歴

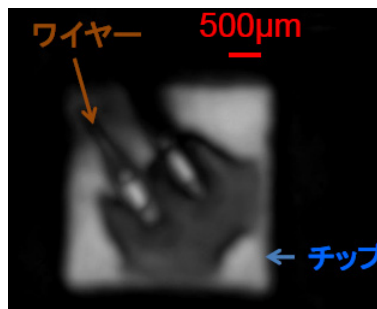


図3 ワイヤー近辺の SAT 像 (試験後)

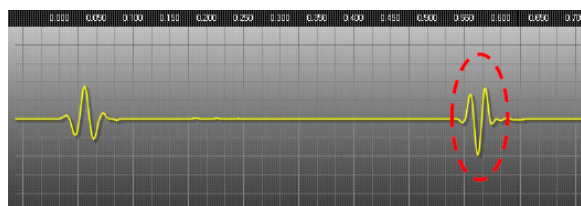
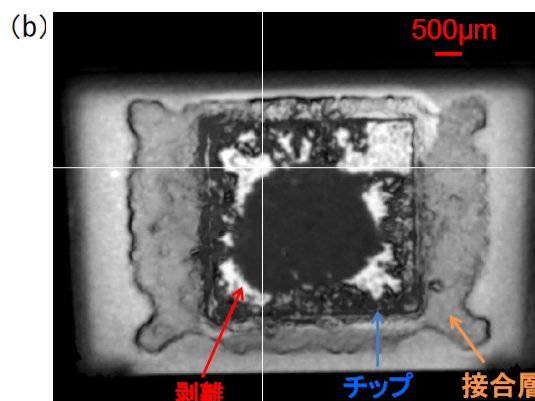
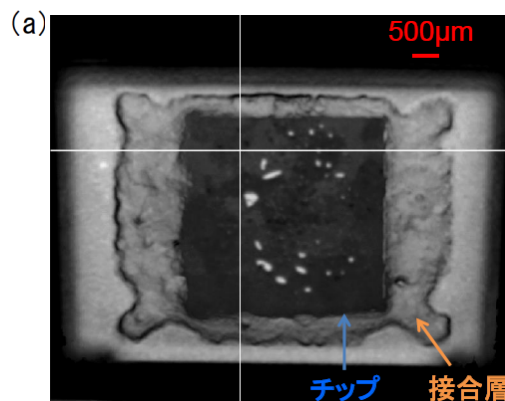


図4 接合層近辺の超音波反射エコーと SAT 像 ;

(a)試験前, (b)試験後

ECR プラズマ法により成長した窒化アルミの格子制御

(サファイア基板上でのエピタキシャル成長)

電子技術部 電子材料チーム 金子 智
 安井 学
 黒内 正仁
 小沢 武
 東北大学流体研究所 徳増 崇
 J SWアプティ株式会社 鳥居 博典

本研究では ECR プラズマ法という手法でサファイア基板上に窒化アルミニウムを単結晶成長させた。結晶構造を詳細に観察したところ、成長した窒化アルミニウムの格子定数が作製条件により変化していることを確認した。格子定数の変化によるバンドギャップの制御が期待できる。実験結果である格子定数の違いによるバンドギャップ変化を理論計算から予測した。

キーワード：ワイドギャップ、結晶成長、窒化アルミニウム

1 はじめに

窒化アルミニウム(AIN)は、青色発光に用いられる半導体である窒化ガリウムより更に広いギャップ幅を持ち、その発光は真空紫外域に近い。ワイドギャップ半導体としてだけでなく、優れたピエゾ特性や光学特性を併せ持つ材料である。

窒化アルミニウムはスパッタ法、レーザ蒸着法や分子線エピタキシー法など様々な手法で作製されているが、本報告では ECR プラズマ法による比較的低温でのエピタキシャル(単結晶)成長に成功している。更に、結晶構造の観察から、作製条件による格子定数の収縮が観察された。格子定数はバンドギャップに影響するため、発光する波長も変わることが考えられる。そこで、この格子定数の変化によるバンドギャップを理論計算により見積もってみた。¹⁾

2 実験

窒化アルミニウムは ECR プラズマ法によりサファイア c 面上に成長させた。図 1 に ECR プラズマ製膜法の模式図を示した。分圧は一定として、基板温度を室温から 500°C まで変化させた。詳細な製膜条件は表 1 に示す。製膜後は X 線回折による θ -2 θ 法とファイスキャン、極点図の測定により結晶構造を評価した。膜厚は X 線反射率測定から見積もり、更に光透過率測定を行った。格子定数の変化によるバンドギャップへの影響は、ABINIT²⁾という

表 1 ECR プラズマ法による窒化アルミニウムの製膜条件

製膜法	ECR スパッタ法
基板	c 面サファイア
ターゲット	アルミニウム
基板温度	室温から 500°C
RF 出力	500 W
MW 出力	500 W
製膜雰囲気	0.14 Pa Ar 20sccm N ₂ 7sccm

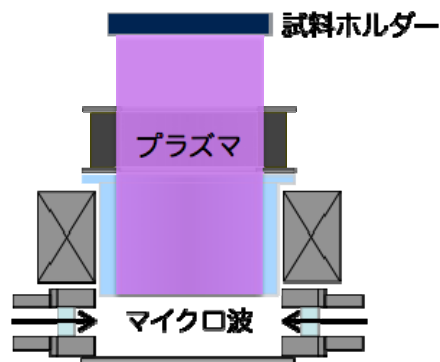


図 1 ECR プラズマ法による窒化膜の作製。製膜中は試料ホルダーが回転する。

オープンソース (URL:www.abinit.org) の密度汎関数を用いた。バンド計算には LDA 法や GGA 法などがよく知られているが、ワイドギャップ半導体ではギャップが狭く見

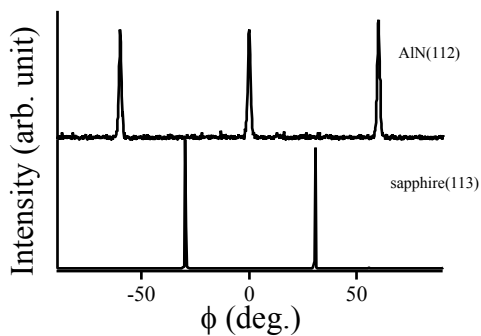


図 2 X線回折ファインスキャン. 基板のサファイア(113)ピークと窒化アルミニウム薄膜の AlN(112)ピークを用いた.

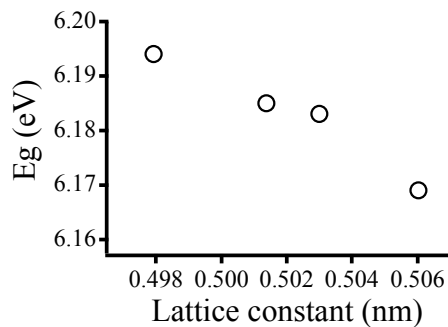


図 4 GW 法により求めた格子定数とバンドギャップの相関. 格子定数の収縮によりバンドギャップが広がる¹⁾.

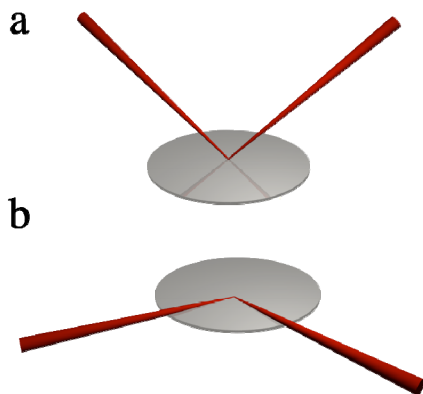


図 3 (a)通常の X線回折測定と(b)低角度入射によるインプレイン測定.

積もられる傾向にあるため、本研究では GW 法を用いている。ソースファイルの実行は 8 コアの Intel Zeon 上でオープンソースの OpenMPI (URL:www.open-mpi.org)を用いて並列化して処理している。

3 結果と考察

窒化アルミニウムのエピタキシャル成長は、X線回折の θ - 2θ 法とファインスキャン、極点図により、基板垂直方向に窒化アルミニウム(001)が成長していることが確認された。図 2 には基板であるサファイア(113)と窒化アルミニウムの AlN(112)のファインスキャンを示した。2つのピークの位置関係から窒化アルミニウムは基板に対して 30 度回転して成長していることが分かった。ロッギングカーブ測定からは 100nm 厚の窒化アルミニウム(002)ピークの半値幅 $\delta\omega$ が約 0.025 度と見積もられた。更に薄い膜である 20nm の試料でも半値幅は 0.058 度と良好であった。

図 3(a)に示す通常の θ - 2θ 法からは窒化アルミニウムの c 軸長さ(基板垂直方向)が見積もれるが、基板温度により

その格子定数は変化することが確認できた。基板面内での結晶性を観察するため、図 3(b)に示すように低角度で X 線を入射するインプレイン測定を行うことで窒化アルミニウムの a 軸長(基板面内)を見積もった。結晶構造解析の結果、窒化アルミニウムの格子定数は作製条件により縦方向にも横方向にも変化していることが確認された。窒化物などの半導体材料は、格子定数によりバンドギャップが変化することが知られている。バンドギャップを選択できれば、素子の発光色を制御できることになる。

本研究で確認された窒化アルミニウムの格子定数の変化に対する、バンドギャップの値について GW 法を用いて理論的に求めた。窒化アルミニウムの格子定数の変化は 0.01 nm 程度あったが、図 4 に示すようにバンドギャップの変化が確認できた。透過率測定では 230nm 以上の波長領域では 80 %以上の透過率を確認した。現在、実際にバンドギャップの測定を試みている。

4 まとめ

ECR スパッタ法を用いてサファイア基板上に窒化アルミニウム薄膜を作製した。X線回折による結晶構造評価から窒化アルミニウムの高品質なエピタキシャル膜の成長が確認された。また、製膜条件により格子定数制御の可能性が見出された。

文献

- 1) S. Kaneko et.al. ; Jpn. J. Appl. Phys., 53, 11RA11 (2014).
- 2) X. Gonze et.al. ; J. Comput. Materials Science, 25, 478 (2002).

SU-8 を対象とした電子線描画の研究

電子技術部 電子材料チーム 安井 学
金子 智
黒内 正仁
小沢 武

エポキシ樹脂ベースのフォトレジストである SU-8 を用いた電子線描画によりナノサイズのパターン形成を行った。その結果、露光後ベイクの高温化と露光時間の増加により SU-8 パターンの間に残渣が生じた。そこで、モンテカルロシミュレーションを用いて残渣の抑制について検討した。その結果、SU-8 を薄くすることにより、残渣を抑制できることが分かった。そして、SU-8 の厚みを 400nm から 100nm まで薄くした結果、SU-8 の残渣発生を抑制できることを確認した。

キーワード：SU-8，電子線描画，ナノパターン，残渣

1 はじめに

SU-8 は紫外線によるマイクロサイズのパターン形成を目的として設計されたエポキシ樹脂ベースのフォトレジストである。しかしながら、SU-8 は紫外線に加えて電子線にも反応することが報告されており¹⁾、電子線描画を用いた SU-8 のナノパターンがセンサの高感度化などに利用できる。また、一般的な電子線用レジストに対して、SU-8 は優れた密着性を示す。そこで、筆者らは電子線描画を用いた SU-8 のナノパターン形成を検討し、SU-8 のパターンの間に残渣が発生し易いことを確認した²⁾。

本報告では、この結果と SU-8 などの化学増幅型レジストの特性を比べ、残渣の抑制について検討したので報告する。

2 実験方法と結果

表面粗さが 2nm であるタングステン (W) 基板上に SU-8 をスピコートした。そして、110°C で 2 分間露光前の熱処理 (プリベイク) を行った結果、レジストの厚みは 400nm となった。この SU-8 に、240nm 角の正方形を 240nm 間隔で縦横に配置したパターンを描画した。電子線描画装置はエリオニクス社製の ELS-7000 を使用した。加速電圧は 75kV、電流値は 1.0×10^{-11} A、そして、露光時間は 0.5~0.8 μ s とした。露光後の熱処理 (露光後ベイク) の温度を 57~80°C とした。実験結果を図 1 に示す。

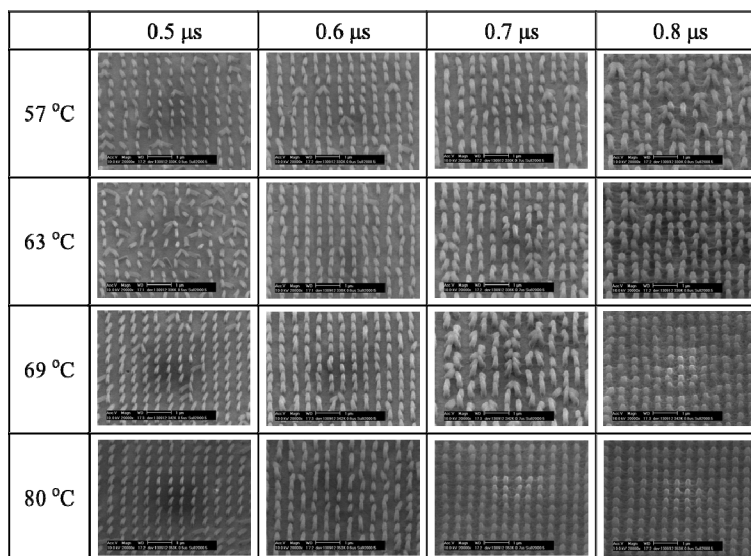


図 1 露光時間と熱処理温度によるパターンの変化²⁾(Copyright 2014 The Japan Society of Applied Physics)

0.6 μ s 以下では、温度に依らずパターンが曲がった。また、0.7 μ s 以上では、露光後ベイクの温度上昇がパターンの曲がりを抑制したが、パターンの間に残渣が顕著に発生した。

次に、SU-8 の残渣の原因として、電子線の後方散乱を仮定し、モンテカルロシミュレーションを用いた数値解析を行った。フリーソフトである S.S. MC Simulation for Bulk Specimen with Thin Films を用いた。対象とした SU-8 の厚みは 100nm と 400nm とした。解析結果を図 2 に示す。厚みを 400nm から 100nm まで減らすことにより、後方散乱係数 (BS coefficient) は 65% から 50% まで減少した。

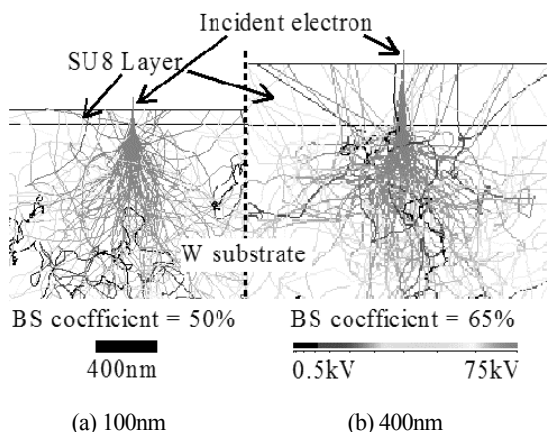


図 2 モンテカルロシミュレーションを用いた解析結果²⁾
(Copyright 2014 The Japan Society of Applied Physics)

この結果を踏まえ、厚み: 100nm の SU-8 に対して、露光時間を 0.7~0.9 μ s に設定して、電子線描画を行った。露光後ベイクは 63 $^{\circ}$ C とした。その結果と厚み: 400nm、露光後ベイク温度: 63 $^{\circ}$ C の SEM 写真を図 3 に示す。

厚みを 400nm から 100nm へ減らしたことにより、SU-8 のパターンの間に残渣が抑制できた。しかし、400nm の厚みではパターン幅が 210nm であったことに対し、100nm の厚みでは、110nm から 155nm と設計値である 240nm に対し、パターン幅はさらに小さくなった。

3 考察

一般的なレジスト材料の量子収率 (感度) は低い³⁾ため、感度を著しく向上できる化学増幅型レジストが開発されている⁴⁾。しかし、化学増幅型レジストは飛躍的に感度を上げられる反面、露光で生じた酸が本来反応しないレジスト部分に入り込み、その部分を反応させてしまう。その結果、パターンの形状不良が生じる⁵⁾⁶⁾。本研究で使用した SU-8 は化学増幅型レジストであり、パターンの形状不良として残渣が発生したと考えられる。

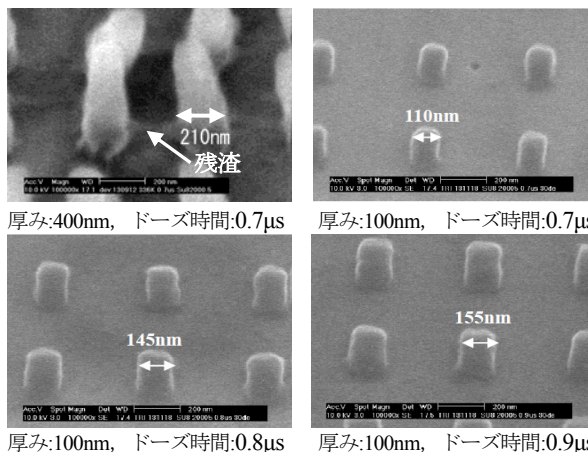


図 3 厚み 400nm と厚み: 100nm の SU-8 のパターン²⁾

(Copyright 2014 The Japan Society of Applied Physics)

4 まとめ

化学増幅型レジストである SU-8 は感度の高さと引き換えにパターンの形状不良として残渣が生じたと考えられる。そして、後方散乱が残渣を引き起こす原因である。そこで、後方散乱を抑える方策を検討した結果、SU-8 の薄膜化が有効であることが分かった。今後の課題は、設計値と SU-8 パターンとの差を小さくすることである。

文献

- 1) D. López-Romero, C.A. Barrios, M. Holgado, M.F. Laguna, R. Casquel ; "High aspect-ratio SU-8 resist nano-pillar lattice by e-beam direct writing and its application for liquid trapping", Microelectronic Engineering, Vol. 87, P.663 (2010).
- 2) M. Yasui, E. Kazawa, S. Kaneko, R. Takahashi, M. Kurouchi, T. Ozawa, and M. Arai ; "Effects of post exposure bake temperature and exposure time on SU-8 nanopattern obtained by electron beam lithography", JJAP, Vo. 53, 11RF03 (2014).
- 3) 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五, 理化学辞典 第 5 版, (株)岩波書店, P.252 (1998).
- 4) 上田充, 伊藤洋, "化学増幅型レジスト", 有機合成化学, 第 49 巻, 第 5 号, P.76 (1991).
- 5) 伊藤洋, レジスト材料, 共立出版(株), P.56 (2006).
- 6) 山岡亞夫, 新しいレジスト材料とナノテクノロジー, (株)CMC 出版, P.218 (2002).

Web ベースの電力見える化システムの開発

電子技術部 生産システムチーム 水 矢 亨
 奥 田 誠
 電子システムチーム 志 賀 裕介

気象等の外部条件により発電量が変化する太陽光発電等の再生利用可能エネルギーの利用においては、発電量等のデータの記録・可視化（見える化）を行い、経時変化を把握することが重要である。スマートエネルギーシステム導入推進事業において実施した、Web ベースの電力見える化システムの開発について報告する。

キーワード：見える化, Web システム, Ajax , RESTful Web サービス

1 はじめに

太陽光発電などの再生可能エネルギーを使用する場合、発電量が気象等の外部条件により変動することもあり、発電や電力消費に関するデータの記録・可視化（見える化）を行い、経時変化を把握することが重要である。

ここでは、スマートエネルギーシステム導入推進事業において平成24年度から平成26年度にかけて取り組んできた電力見える化のためのシステム（以下、「見える化システム」とよぶ。）の開発について報告する。

2 見える化システムの開発

2.1 見える化システムの概要

本事業での見える化システムは、既存の電力制御システムに付加するシステムと位置づけられる。見える化システムは、データ通信により、電力制御システムから電力使用や発電量等のデータを取得する。そのため、シリアル通信や LAN 等を介してデータを外部提供する機能をもつことが、見える化システムを付加するために必要な条件となる。

一方、見える化の表示デバイスとして、PC やタブレット端末等が考えられる。これらを含めた各種端末に対応するため、表示には HTML を用いることとし、図 1 に示す構成により、Web ベースの見える化システムを開発した。主な構成要素は、Web 機能を提供する Web サーバと、電力制御システムのデータをデータベース（DB）に収集・記録するデータ収集サーバである。

なお、システムのマルチプラットフォーム性を考慮し、サーバ側のプログラム言語には Java と Python を選択した。図 1 は Java を採用した場合の構成（JDBC や Servlet の部分）を示しているが、Python でも同様の構成を実装可能

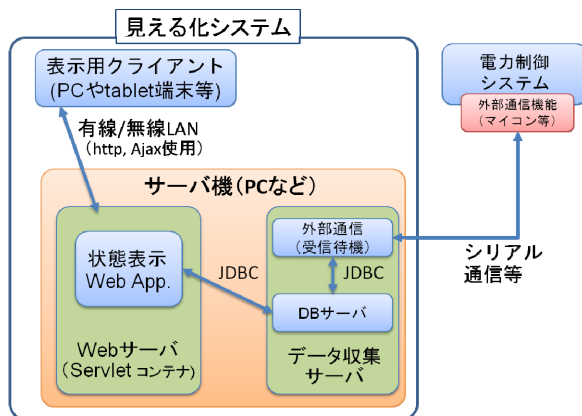


図 1 見える化システムの構成

である。なお、電力制御システムとの通信には、RS-232C によるシリアル通信を用いた。

2.2 ソフトウェア構成

本システムでは、グラフ等によるデータの可視化が要件の一つである。タブレットや PC 等の各種端末での表示に対応する Web システムとしていることから、グラフの表示は HTML と JavaScript により行う。さらに、Ajax¹⁾（Asynchronous JavaScript + XML）を利用することで、リアルタイム表示（データ更新に応じてグラフ表示等を更新）を実現する。端末からの Ajax による非同期なデータ要求に対し、サーバ側は RESTful Web サービス²⁾によって JSON データを送信する。

Web システムの表示については、表 1 に示すような JavaScript ライブラリを用いた。一方、サーバ側では、

表 1 使用した JavaScript ライブラリ

Ajax ライブラリ	jQuery
グラフ描画用ライブラリ	flot, d3js

表2 サーバに使用したソフトウェア(Java の場合)

JDBC 対応データベース	H2 DB
Web サーバ(Servlet コンテナ)	Apache Tomcat
RESTful Web サービス実装	Jersey(JAX-RS)

表3 サーバに使用したソフトウェア(Python の場合)

データベース	SQLite(Python 標準)
Web サーバ (Web フレームワーク)	Django
RESTful Web サービス実装	Django の機能を利用

Web サーバ, RESTful Web サービスおよびデータベースといった技術が用いられる(表2 および表3)。なお, 表2はJavaを用いた場合のものであり, 表3はPythonを用いた場合のものを示している。

2.3 開発結果

図1 および表1~表3のソフトウェア構成によるWebシステムの開発を行った。PC(Windows)をサーバ機とした構成だけでなく, Linux搭載の小型ボードコンピュータ(BeagleBone BlackやRaspberry Pi)をサーバ機とする構成でのシステム構築を行い, マルチプラットフォームでの動作確認を行った(図2 および図3)。

この他, 表示用のフロントエンドにはWebブラウザやAndroidアプリ, またサーバ側でのプログラム作成にはJavaやPythonといった選択肢があり, 用途等に応じて, 処理速度やメモリ容量, あるいは物理的スペース等を考慮しながら組み合わせることができる。

なお, 本事業では, 産業技術センターの試作実験棟屋上に設置された太陽光発電パネルで発電した電力を蓄電・制御するシステムの開発が行われたが, 電力見える化システムもその一部として組み入れられている。2015年4月に行われた産業技術センターの一般公開では, センター内のスマートエネルギーシステム実験室においてデモ展示を行った(図4)。

3 おわりに

本稿では, 見える化システムの位置付け, アーキテクチャやソフトウェア構成を紹介するとともに, その開発結果について報告した。今後は, Webベースによる, 本システムのマルチプラットフォーム性を生かした形で成果を展開していきたい。

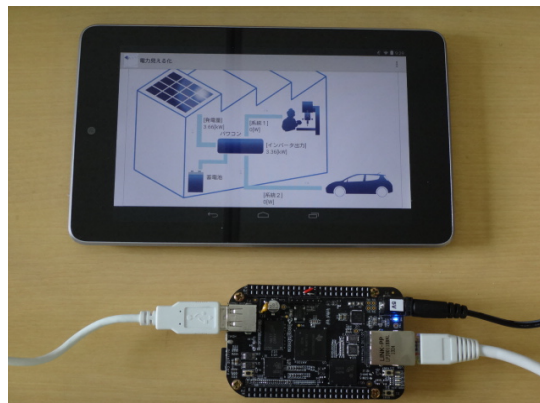


図2 小型Linuxボードコンピュータでの動作例1 (サーバ機にBeagleBone Blackを使用)

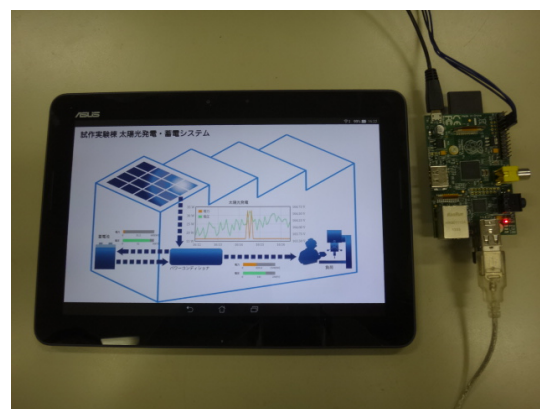


図3 小型Linuxボードコンピュータでの動作例2 (サーバ機にRaspberry Piを使用)

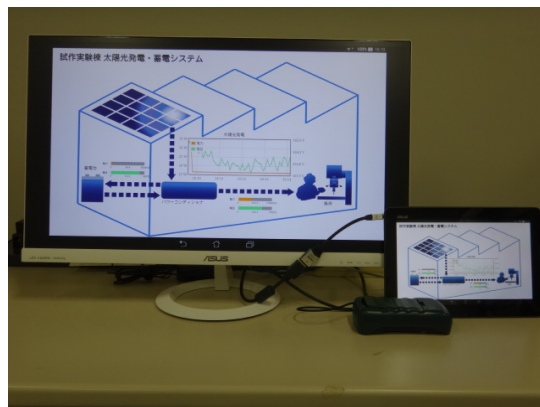


図4 一般公開での見える化デモ展示画面

文献

- 1) Jesse James Garrett, "Ajax: A New Approach to Web Applications", (2005 Feb.)
<http://www.adaptivepath.com/ideas/ajax-new-approach-web-applications/> (accessed 2015-06-23)
- 2) Roy Thomas Fielding, "Architectural Styles and the Design of Network-based Software Architectures", (2000)
http://www.ics.uci.edu/~fielding/pubs/dissertation/fielding_dissertation.pdf (accessed 2015-06-23)

高速スイッチング電源回路の開発

電子技術部 生産システムチーム 三 岩 幸 夫

現在の系統電源の周波数は 50/60 Hz であり、電源として利用するには電源トランス（変圧器）を用いる。電源容量が小さい場合は特に問題がない。大きな電源容量の場合は、電源容量に応じて電源トランスも体積や質量が大きくなるが、系統電源をスイッチングせずに使う限りは電源トランスの小型化は物理的に不可能である。そこで、電源トランスの小型化を目的とした高速スイッチング電源回路を開発した。

キーワード：スイッチング周波数, MOSFET, コイル, buck コンバータ回路

1. はじめに

電源トランスの鉄心の質量は、鉄心の飽和磁束密度と電源の周波数で規定されており、鉄心の磁気的な損失や電線のジュール熱を別にすれば、周波数と電源トランスの体積や質量は概ね反比例する。

そこで、電源トランスの小型化を目的として、半導体による高速スイッチング回路の開発に取り組むことにした。

2. 高速スイッチングの問題点

2. 1 半導体素子のスイッチング特性

現在、1 kW 以上の大容量スイッチング電源で使われているパワー半導体は IGBT が主流であるが、IGBT の構造上、スイッチング速度の限界が概ね 20 kHz のものが多い。

実際の電源回路ではマージンをとって、概ね 10 kHz 程度のスイッチング速度のものが多い。

現状の電源回路を小型化するには更にスイッチング速度の向上が必要となってくる。まず、パワー半導体の素子を高速スイッチング対応の MOSFET に変更することにより、素子単体でのスイッチング速度の問題は解決ができるようになる。半導体の損失は ON 抵抗による定常的な損失とスイッチング損失があり、スイッチング損失は概ねスイッチング周波数とスイッチング時間に比例する。

従って、MOSFET は高速スイッチングできるからといって、単純に高速にできるわけではなく、スイッチング速度向上に伴って発熱をするので、そう簡単にスイッチング速度を向上させることができない。

そこで、ゲート駆動能力を強化して、寄生容量の充電時間を短くすることによりスイッチング時間を短くすることにより、スイッチング損失が減り、スイッチング周波数を上げることができる。

しかし、そうなると電圧の立ち上がり勾配が急峻になり、

配線の寄生インダクタンスと素子の寄生容量が干渉して素子を破壊、または、ゲート駆動回路の誤動作による素子の破壊が発生する。スイッチング電圧が低い場合は素子破壊の弊害が少ないが、電圧の大きさに比例して素子破壊の弊害が大きくなる。新世代の素子である SiC-MOSFET は、従来の Si-MOSFET と比べて素子の寄生容量が格段に低く、耐圧も大きいので、電圧が高い場合でもスイッチング速度を上げることができるようになる。

ただし、スイッチング電圧が低い場合（250 V 以下）は、SiC-MOSFET の寄生容量の低さと耐圧の高さというメリットが生かせないばかりか、比較的に ON 抵抗が高いため、SiC-MOSFET よりも従来の Si-MOSFET が向いている。

2. 2 高速スイッチングと配線パターン

高周波回路やパワー回路では回路に占める寄生成分の割合が大きいため、同じ回路結線であっても、配線パターンによって回路の動作が大きく異なり、回路仕様や回路部品の構成によって最適なパターンは異なるために、回路図のコピーでは再現性がなく、また、リバースエンジニアリングが困難な分野である。

新興国の電源製品でも長い時間をかけて地道に自前でノウハウを積み上げていけば信頼性があるが、単純に回路図コピーやリバースエンジニアリングをした製品では故障が多発する傾向にある。

電源回路のパターン配線は短いほど良いことは知られているが、実際には部品や放熱器の大きさや相互配置や配線引き回し等の制約で簡単に短くはできず、また、配線パターンのやり方は最適解がなく、それぞれ一長一短であり、それらのなかで取捨選択することが要求される。

一例として、スイッチング電圧 150 V、電流 10 A、スイッチング周波数 100 kHz、MOSFET は IR 製 IRFP4668 でスイッチングのシミュレーションを行い、ゲートとドレインの配線が最短での寄生インダクタンスを 6.8 nH、ソース

の寄生インダクタンスを 3.4 nH, 冗長な場合の寄生インダクタンスを 200 nH という条件を設定した. 違いはパターンの引き回しのみでそれ以外は同じである.

MOSFET 周りの配線が全て最短の場合の FET 損失は約 28 W (表 1), ドレイン配線のみが冗長な場合の FET 損失は約 40 W (表 1) である. 40x40x20 mm 放熱器に TO-246 パッケージの素子をつけてファンで空冷した場合, 約 0.9~1.1 °C/W が実測だったので, ドレイン配線のみが冗長な場合のケースが温度上昇の限界点といえる. ゲート配線のみが冗長な場合の FET 損失は約 377 W (表 1), ソース配線のみが冗長な場合の FET 損失は約 188 W (表 1) で, 温度上昇の限界点をはるかに超え, 熱的に破綻した結果となった.

図 1~4 はそれぞれのケースのゲートソース間電圧の駆動波形で, これはスイッチング制御の安定性や EMI ノイズ発生のパロメータとなる. 図 1 は若干のリングングがあっても ON 電圧の間でリングングしている分には動作に問題はなく, 特に図 3 のゲート配線が冗長な場合の波形は非常にきれいで回路が安定している傾向といえるのに対して, 図 4 はリングングが激しく, ゲート駆動回路へのダメージや強力な EMI 発生などで, 回路が不安定で動作しないことが示唆される.

これらの結果から, ソース端子の配線の寄生インダクタンスは FET 損失の増大と回路の不安定化を引き起こすので, 何としても最優先で最短に抑え込まないといけないことがわかる. また, ドレイン端子の配線の寄生インダクタンスは悪影響が少ないので, 配線を伸ばさないといけない場合はドレイン端子の配線で距離を稼ぐ方法が考えられる. ゲート端子の配線の寄生インダクタンスは回路の安定性に寄与はするが, 高速スイッチングの場合に MOSFET のスイッチング損失を増大させるので, 努力目標で距離を抑えるが, 距離を最短にできない場合は, スwitching 周波数とのトレードオフを検討することとなる.

3. 電源回路の開発と評価

3. 1 高速スイッチング電源回路の開発

今回は図 6 の buck コンバータ回路 (非絶縁降圧回路) を開発し, 入力電圧 294 V, 出力電圧 50 V, 定格電力 1500 W (出力電流 30 A), スwitching 周波数を 125 kHz とした.

buck コンバータ回路で使う電源トランス相当のコイルは図 5 の PQ50 コアで TDK 製 PC95PQ50/50Z-12 を採用し, コアの質量は 195 g, コアの体積は 50x50x32 mm で, 図 5 のようにコイルとして巻くとコイルの体積は概ね 50 mm³ となる.

表 1 MOSFET 周りの配線と FET 損失

MOSFET 周りの配線	FET 損失
全ての配線が最短	27.895 W
ドレイン配線のみが冗長	39.280 W
ゲート配線のみが冗長	376.86 W
ソース配線のみが冗長	186.18 W

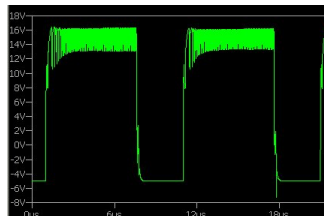


図 1 MOSFET 配線が最短の場合のゲートソース間電圧波形

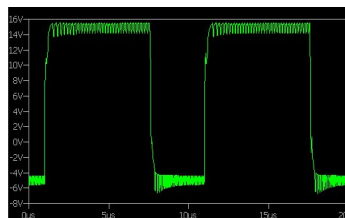


図 2 ドレイン配線のみ冗長な場合のゲートソース間電圧波形

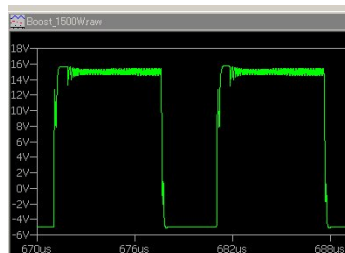


図 3 ゲート配線のみ冗長な場合のゲートソース間電圧波形

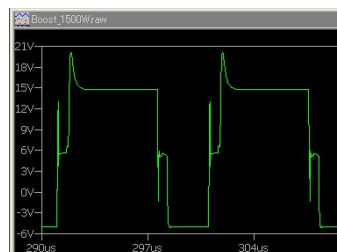


図 4 ソース配線のみ冗長な場合のゲートソース間電圧波形

回路のスイッチングに用いる SiC-MOSFET は Cree 製 C2M0080120, スwitching のターンオフ時に生じるリカバリ電流を吸収するための SiC ショットキーバリアダイオードを Rohm 製 SCS220AE とした.

3. 2 高速スイッチング電源回路の評価

シミュレーションの結果を反映して, MOSFET 周りの配線パターンを工夫した結果, スwitching 動作が安定することにより, 正常に回路は動作し, また, 各素子での電

力損失を抑えることができ、各素子での電力損失を抑えた結果、図7のように定格電力に至るまでに約95%の効率を達成することができた。

各素子別の電力損失による発熱は図8のようになり、ハイサイド(U1)のMOSFETの温度上昇は約50℃、それ以外の素子の温度上昇は約30℃に抑えることができ、定格電力での連続運転ができることが確認できた。

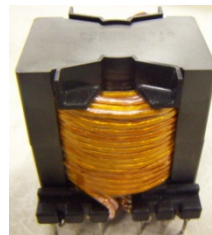


図5 電源回路で用いるPQ50 コア

4. おわりに

今回は、電源トランスに相当するコイルの磁性体をフェライトコアにしたが、珪素鋼板の飽和磁束密度が2000 mTに対して、フェライトコアで実質的に使用できる磁束密度上限は200 mT(飽和磁束密度は350~450 mT)であり、磁気特性の面での小型化は珪素鋼板よりかなり不利であり、また、半導体素子にSiC-MOSFETを用いても電力損失による発熱も限界点となっている。これ以上の小型化をする場合は、磁性体を飽和磁束密度が高いファインメット、また、鉄系アモルファスにして、半導体素子をON抵抗が低く、寄生容量が格段に低いGaN-MOSFETにする必要がある。

ただし、ファインメットや鉄系アモルファスは、輸出管理上戦略的重要物品であり、その管理上、簡単にメーカーから入手ができないという問題点がある。また、GaN-MOSFETは研究段階を終了して、これから製品化という段階であり、現状では、パッケージの状態でも販売されておらず、ダイの状態での販売となっている。

これらの問題をクリアできた時点で、さらに電源回路の小型化に挑戦していく。

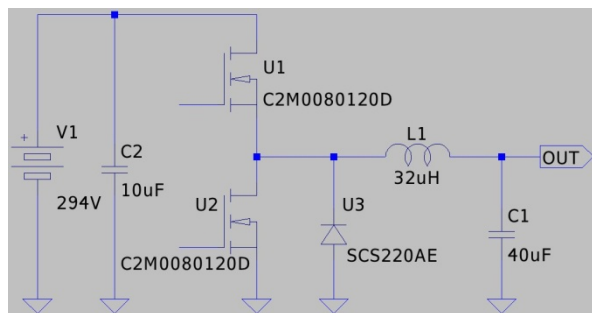


図6 buck コンバータ回路 (DC294 V→DC50 V)

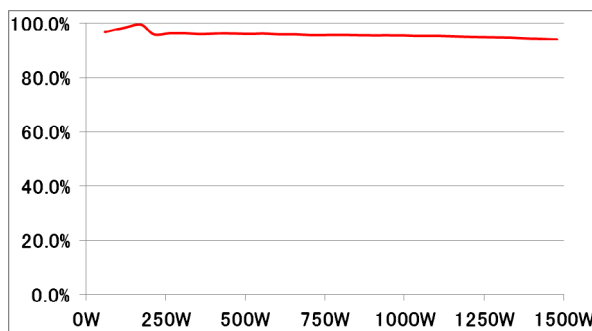


図7 buck コンバータ回路の電力別効率

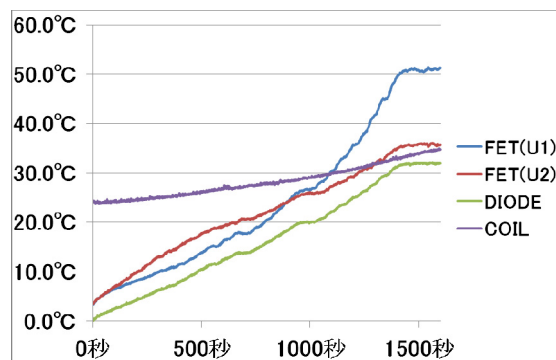


図8 buck コンバータ回路の各素子別温度上昇

シーケンス制御プログラムにおける並列制御の構造解析

電子技術部 生産システムチーム 奥田 誠
長尾 達明

近年、要求仕様の高度化に伴って、シーケンス制御システムは複雑化している。複雑化したシーケンス制御システムでは、その制御プログラム開発の負担が増加傾向にあり、それによる不具合の増加が問題である。システムの生産性の向上には制御プログラムの不具合減少が効率的な方法であると考え、これまで筆者らは、ペトリネットによる制御構造の解析手法に関する研究を行ってきた。本稿では、PLC のプログラミング言語であるシーケンシャルファンクションチャートの接続図では判別困難な並列制御の構造解析の手法について考察した結果について述べる。

キーワード：シーケンス制御，ペトリネット，シーケンシャルファンクションチャート，構造解析

1 はじめに

近年、要求仕様の高度化に伴って、複雑化したシーケンス制御システムでは、その制御プログラム開発における不具合の増加が問題となっている。そこで筆者らは、国際規格 IEC 61131-3 で定められた PLC(Programmable Logic Controller)のプログラミング言語であるシーケンシャルファンクションチャート(Sequential Function Chart, 以下 SFC とよぶ)において、接続図より分かる制御構造に対してペトリネットを用いた解析手法について研究を行ってきた¹⁾。本稿では、SFC での制御命令実行タイミングを設定するアクションクオリファイアを活用することによって、SFC の接続図では判別困難な並列制御の解析手法について考察した結果を報告する。

2 シーケンス制御

シーケンス制御とは、「あらかじめ定められた順序または手続きに従って制御の各段階を逐次進めていく制御」²⁾である。この順序および手続きは、代表的な制御である「繰り返し制御」，「選択制御」，「並列制御」の組み合わせによって実現する。プログラミング言語は、これらの組み合わせを状態遷移として記述できる SFC が適している。

3 SFC

ステップからステップへの遷移条件（トランジション）と各ステップのアクションを記述することによって、システム全体のプロセスの流れを表現する言語である。

3.1 図式表現

SFC の図式表現を図 1 に示す。プログラム開始直後に活性となるステップはイニシャルステップと呼ぶ。ステップに付随するアクションブロックは、アクションクオリフ

ァイア（左）とアクション名（右）から構成される。

3.2 シーケンス

ステップとトランジションの簡単な組み合わせは「シーケンス」と呼ばれ、本研究における解析対象となる。シーケンス制御の各制御構造に対応する。

3.2.1 シーケンスループ

「繰り返し制御」に対応する。あるステップから元のステップへ戻ってくる経路を表す。

3.2.2 選択シーケンス

「選択制御」に対応する。分岐したトランジションが集束されるまでの経路を表す。ステップが活性になるのは、いずれか一つの経路となる。

3.2.3 並列シーケンス

「並列制御」に対応する。分岐したステップが集束されるまでの経路を表す。分岐している全てのステップが活性となる。

3.3 アクションクオリファイア

ステップに付随したアクションの実行タイミングを設定するものである。各アクションクオリファイアの記号およびアクションの開始・停止タイミングを、表 1 に示す。

ここで、ステップの非活性時にもアクションが実行される可能性があるクオリファイアは、S, SD, SL, DS である。

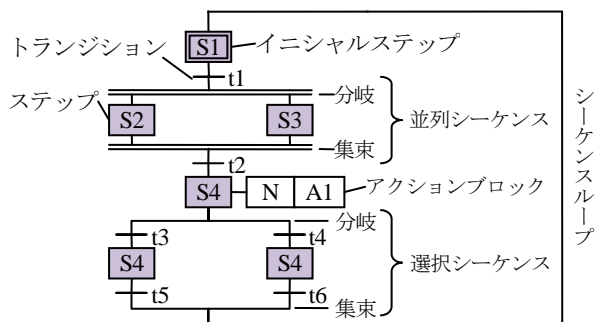


図 1 SFC の例

表 1 SFC のアクションクオリファイア一覧

記号	アクション開始	アクション停止
N	本ステップの活性	本ステップの非活性
R	同一アクションで S のステップの活性	本ステップの活性
S	本ステップの活性	同一アクションで R のステップの活性
L	本ステップの活性	本ステップの非活性または指定時間経過
D	本ステップの活性より指定時間経過後 (本ステップ活性であれば)	本ステップの非活性
P	本ステップの活性	1 回実行後
SD	本ステップの活性より指定時間経過後	同一アクションで R のステップの活性
DS	本ステップの活性より指定時間経過後 (本ステップ活性であれば)	同一アクションで R のステップの活性
SL	本ステップの活性	同一アクションで R のステップの活性または指定時間経過後

4 並列制御の構造解析

S, SD, SL, DS は、並列シーケンスでなくても、他のステップに付随するアクションと並列制御となる可能性がある。

同一アクションにおけるクオリファイア S, R による並列制御を解析するための並列シーケンスへの変換手法については、すでに提案している³⁾。本稿では、SD, SL, DS に関して同一の手法が適用可能かどうか検討を行った。

4. 1 クオリファイア SD, R による並列制御

SD の代わりに D を用いることで、実行タイミングを保持した「並列シーケンス」への変換が可能である。変換前後の SFC を図 2, 3 に示す。

4. 2 クオリファイア SL, R による並列制御

SL の代わりに L を用いることで、実行タイミングを保持した「並列シーケンス」への変換が可能である。変換前後の SFC を図 4, 5 に示す。

4. 3 クオリファイア DS, R による並列制御

実行タイミングを保持した「並列シーケンス」への変換は、適したクオリファイアが存在しないため困難である。

5 おわりに

IEC 61131-3 で定められたプログラミング言語の 1 つである SFC に対して、アクションクオリファイアを活用した際の解析手法について考察した。クオリファイア S, SD, SL および R で実現する並列制御に関しては、並列シーケンスへ変換することで、これまでに開発した解析手法を用いることによって、並列制御を抽出することが可能となるため、これらの並列シーケンスへの自動変換プログラムを開発した。クオリファイア DS に関しては「並列シーケ

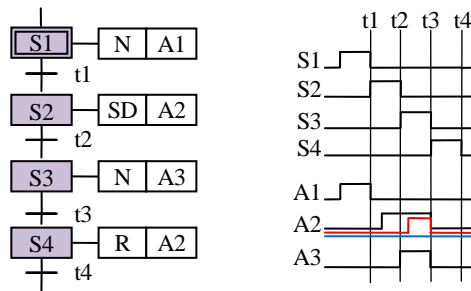


図 2 クオリファイア SD, R による実行制御

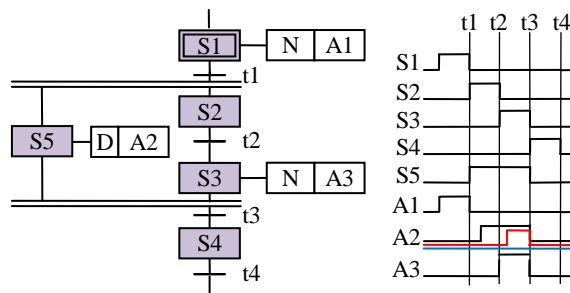


図 3 図 2 の「並列シーケンス」への変換

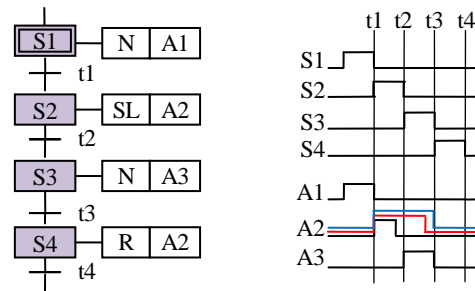


図 4 クオリファイア SL, R による実行制御

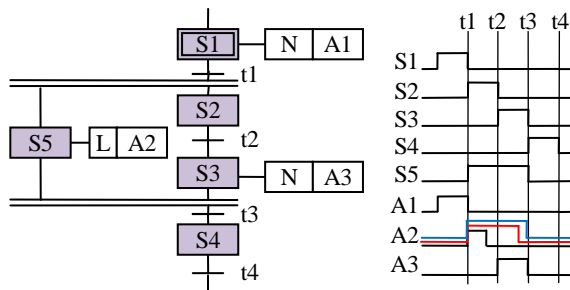


図 5 図 4 の「並列シーケンス」への変換

ス」への変換は困難であるため、クオリファイア DS に対する解析手法の開発を今後の課題とする。

文献

- 1) 奥田, 長尾, 水矢, 宮澤, 高橋; “シーケンス制御システムにおける制御構造のペトリネットによる解析に関する研究”, 平成 25 年 神奈川県ものづくり技術交流会 予稿, 3AM-C01 (2013) .
- 2) JIS Z 8116 自動制御用語 - 一般 (1994) .
- 3) 奥田, 長尾; “シーケンス制御プログラムにおける並列制御の構造解析に関する研究”, 平成 26 年 神奈川県ものづくり技術交流会 予稿, 1PM-C06 (2014) .

噴霧飛沫の映像化における照明配置の検討

電子技術部 電子制御チーム 石田博之

高速度カメラの利用事例の一つとして、噴霧飛沫の飛散状況の映像化がある。この飛沫の映像化については、噴霧スプレーや自動車のインジェクタ、人のくしゃみを対象とした報告があるが、その際の照明配置について詳しく記述されている報告はほとんどない。そこで、当センターが所有する機器を用いて、飛沫の映像化に適した照明配置を簡易的に確認する実験を行った。その結果、透明液体および不透明液体について、4パターンの照明配置で撮影し飛沫の見え方を比較した結果、それぞれに適した照明配置を確認することができた。

キーワード：高速度カメラ、飛沫、映像、照明

1 はじめに

高速度カメラを用いて噴霧飛沫の飛散状況を映像化したことの依頼を企業から受けた。飛沫の映像化については、噴霧スプレーや自動車のインジェクタ^{1), 2)}、人のくしゃみを対象とした報告³⁾があるが、その際の照明配置について詳しく記述されている報告はほとんどない。そこで、当センターが所有する機器を用いて、飛沫の映像化に適した照明配置を簡易的に確認する実験を行ったので報告する。

2 実験

実験は、依頼された映像化の内容に近い文献³⁾を参考に、以下の方法で行うこととした。撮影は高速度カメラを使用し、撮影速度は2,000 fps、照明の配置は上下左右を取り囲むサラウンド配置とし、フロント側、バック側、サイド位置、そしてバックライトを比較することとした。



図1 高速度カメラ

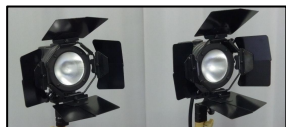


図2 照明①

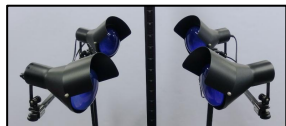


図3 照明②

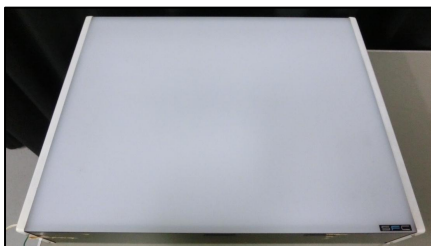


図4 照明③



図5 霧吹き器

2. 1 実験機材

実験機材として、当センターが所有する以下の機器を使用した。

- ・高速度カメラ：nac MEMRECAM HX-6 (図1)
- ・照明：
 - ①Lowel Pro-light 250 W (JCV100V250WC) × 2 (図2)
 - ②SFC コピーランプ 250 W × 4 (図3)
 - ③SFC パネル照明 (60 cm 20 W 蛍光管 4 本) (図4)
- ・霧吹き器：ピストル型、高さ 20 cm (図5)

2. 2 実験環境

今回参考にした文献³⁾では、撮影の背景として黒いフェルトを使用し、飛沫を白く浮かび上がらせている。そこで実験環境として、カーテン状の暗幕によって部屋の一部分を簡易暗室にすることができる実験室を使用した。

実験室の暗幕は、天井のカーテンボックス内のカーテンレールにかけられており、下部が床面から 5 cm 程開いている。合わせ目は 2 重レールにより重ね合わせることができ、実験室の 1/4、幅 6 m、奥行 4.5 m のエリアを簡易暗室にできる。実験はこの簡易暗室のさらに 1/2 程の、幅 3 m、奥行 4.5 m のエリアで行った (図6)。

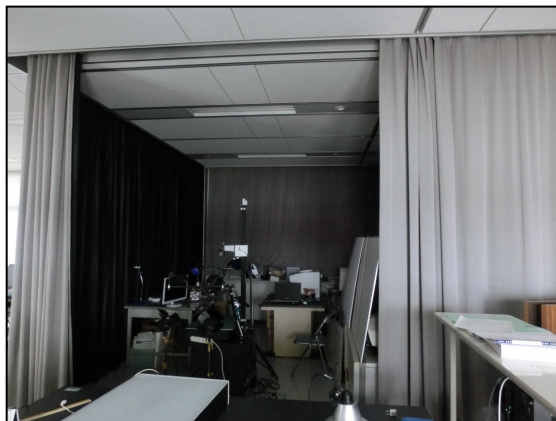


図6 実験エリア

2. 3 実験方法

実験は、霧吹き器で噴霧した飛沫を、下記 4 パターンの照明配置で撮影し、飛沫の見え方を比較した。

霧吹き器は高さ 70 cm の台の上に設置した。台の上面は横 60 cm、縦 45 cm であり、台に照明支持アームを取り付けて、台上面から高さ 50 cm の位置に照明を設置できる。

高速カメラは霧吹き器から距離 150 cm の位置に設置し、高さは霧吹き器の高さと合わせるため床面から 90 cm とした。レンズは 50 mm / f1.4、絞りは F4、撮影速度は 2,000 fps、シャッター速度は OPEN、映像解像度は 1,920×1,080 画素とした。ただし照明配置(d) においては明るすぎて飛沫が見えにくいため、絞り F8 とした。

- ・照明配置(a)：バック側サ라운드配置 (図 7)
(バック側：左上、左下、右上、右下)
- ・照明配置(b)：フロント側サ라운드配置 (図 8)
(フロント側：左上、左下、右上、右下)
- ・照明配置(c)：サイド位置サ라운드配置 (図 9)
(サイド側：左下、左、上、右上)
(右下は噴霧飛沫がかかるので配置せず)
- ・照明配置(d)：バックライト (パネル照明) (図 10)

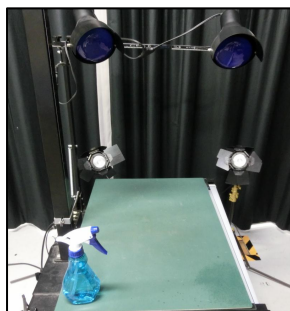


図 7 照明配置(a)

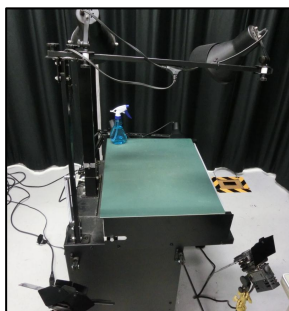
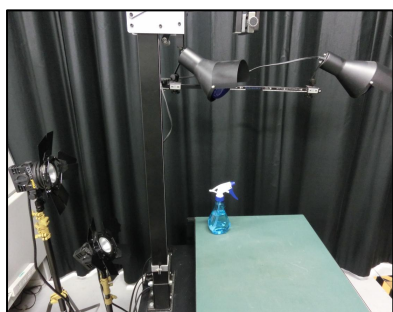
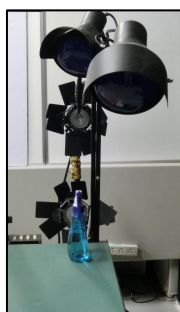


図 8 照明配置(b)



(i) 正面から



(ii) 右から

図 9 照明配置(c)



図 10 照明配置(d)

2. 4 実験

当初の依頼は透明な飛沫の映像化であったが、比較のために、不透明な飛沫でも実験を行うこととした。

- ・実験 1：透明液体（水道水）を用いて、上記 4 パターンの照明配置について噴霧飛沫を撮影した。
- ・実験 2：不透明液体（水道水に白色の水性絵具を溶かしたもの）を用いて、同様に 4 パターンの照明配置について噴霧飛沫を撮影した。

3 結果と考察

3. 1 透明液体の飛沫の撮影結果

実験 1 の結果を以下に示す。結果から、透明液体の飛沫の撮影における照明配置は(a)が最も適していると言える。

- ・照明配置(a)の映像：噴霧飛沫が綺麗に見える (図 11)
- ・照明配置(b)の映像：噴霧飛沫はほとんど見えない (図 12)
- ・照明配置(c)の映像：噴霧飛沫がわずかに見える (図 13)
- ・照明配置(d)の映像：噴霧口付近の飛沫は見えるが、全体的にはほとんど見えない (図 14)

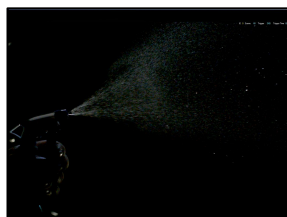


図 11 照明配置(a)の映像

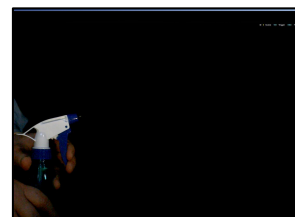


図 12 照明配置(b)の映像



図 13 照明配置(c)の映像

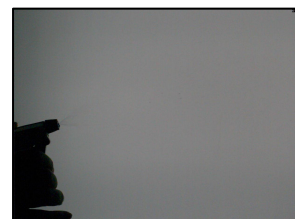


図 14 照明配置(d)の映像

3. 2 不透明液体の飛沫の撮影結果

実験 2 の結果を以下に示す。結果から、不透明液体の飛沫の撮影における照明配置は(c)が最も適していると言えるが、照明配置(a)では微細な飛沫が、照明配置(b)では大きな飛沫が見えており、飛沫の大きさ等の条件次第では、常に照明配置(c)が最適とは一概に言えないと考えられる。

- ・照明配置(a)の映像：細かな飛沫のみがやや薄暗く見える (図 15)
- ・照明配置(b)の映像：大きな飛沫のみが見え、細かな飛沫はほとんど見えない (図 16)

- ・照明配置(c)の映像：大きな飛沫も細かな飛沫も良く見える。下側に照明が無いので、下側があまり見えない(図17)
- ・照明配置(d)の映像：大きな飛沫は見えるが、細かな飛沫ははっきり見えない(図18)



図15 照明配置(a)の映像



図16 照明配置(b)の映像



図17 照明配置(c)の映像



図18 照明配置(d)の映像

3.3 考察

上記の結果に見られる、照明の配置による飛沫の見え方の違いは、透明な飛沫については光の屈折が、不透明な飛沫については光の反射が関係しているものと考えられる。

また照明配置(d)は、本実験では良好な結果が得られていないが、自動車のインジェクタ関連では良く用いられている。本実験では良好な結果が得られなかった理由として、自動車のインジェクタ関連では10 mm × 10 mm等の小さなエリアを拡大して撮影しているが、本実験では300 mm × 240 mmの大きなエリアを撮影していることが関係しているものと考えられる。そこでこの照明配置(d)について追実験を行った。

4 追実験

追実験として、照明配置(d)について、マクロレンズを用いて可能な限り拡大した映像を撮影した。

高速度カメラは霧吹き器から距離25 cmの位置に設置し、レンズは55 mmマクロ / f2.8、絞りはF2.8、シャッター速度はOPENとした。また撮影速度を10,000 fpsとし、映像解像度は1,152 × 384画素(撮影エリアは約29 mm × 10 mm)とした。

この撮影で得られた映像は極めて暗く(図19)、輝度調節を行っても鮮明な映像とならなかった(図20)。これは、照明③の光量が足りないことが原因と思われる。

そこで、面光源ではないため照明ムラが著しくなるが、照明②をバックライト風に用いて撮影を行ってみた(図21)。撮影条件は同様で、撮影速度を20,000 fpsとし、映

像解像度は640 × 326画素(撮影エリアは約17 mm × 19 mm)とした。

その結果、文献^{1),2)}で見られるような明暗がはっきりした映像が得られた(図22)。このことから、このような撮影には、高輝度の面光源が必要であることがわかった。

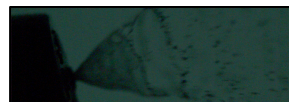


図19 飛沫拡大撮影映像1

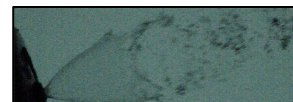


図20 飛沫拡大撮影映像2

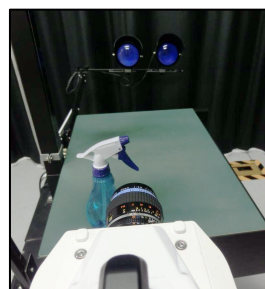


図21 バックライト風配置



図22 飛沫拡大撮影映像3

5 むすび

高速度カメラを用いた噴霧飛沫の映像化について、適した照明配置を確認する実験を行った。

透明液体および不透明液体について、4パターンの照明配置で撮影し、飛沫の見え方を比較した結果、透明飛沫についてはバック側サラウンド配置が、不透明飛沫についてはサイド位置サラウンド配置が適しているとの結果を得た。

謝辞

本実験のきっかけを与えて頂き、かつ本報告として公開することをご承認いただいた、株式会社ムーヴ・オン代表取締役 富田英隆様に、感謝の意を表します。

文献

- 1) 原田明典ほか，“ポート噴射インジェクタの噴霧微粒化の開発”，デンソーテクニカルレビュー，Vol.8，No.2，13-18（2003），
https://www.denso.co.jp/ja/aboutdenso/technology/dtr/v08_2/files/dissertation3ic.pdf
- 2) 岡本敦哉ほか，“直噴ガソリンエンジン用ファン噴霧シミュレーション”，デンソーテクニカルレビュー，Vol.7，No.1，29-40（2002），
https://www.denso.co.jp/ja/aboutdenso/technology/dtr/v07_1/files/dissertation4-i.pdf
- 3) Lydia Bourouiba *et al.*，“Violent expiratory events : on coughing and sneezing”，J. Fluid Mech，vol. 745，537-563（2014），
<http://math.mit.edu/~bush/wordpress/wp-content/uploads/2014/04/Sneezing-JFM.pdf>

プリント基板の厚みによる不要輻射への影響

電子技術部 電磁環境チーム 土屋 明久

携帯電話など情報通信機器の狭い実装空間において基板厚が 0.05 mm と薄いフレキシブルプリント基板(FPC)が利用されている。本研究では薄型化したプリント基板からの不要輻射について検討するため、厚さの異なる基板上に作製したマイクロストリップ線路(MSL)から放射される不要輻射について電磁界解析を行った。その結果、基板厚 0.05 mm 上の MSL の 3m 遠方における放射電界強度は基板厚 1.6 mm に比べて、1 GHz において 20 dB 以上弱くなることを確認した。このことから、基板厚を薄くすることによって MSL からの放射ノイズは減少することを確認した。

キーワード：フレキシブルプリント基板、電磁界解析、不要輻射、

1 はじめに

近年、ノートパソコンや携帯電話など情報通信機器は小型化し、それに伴い電子部品等の実装空間は狭くなっており、実装空間を有効に利用できる技術が求められている。これに対してプリント基板では多層化基板や基板厚 0.1 mm と薄く、屈曲性を有するフレキシブルプリント基板 (FPC) が利用されるようになってきた。特に FPC は良好な高周波伝送特性を示すものも開発されており、細線同軸などの代わりとしての利用も検討されている¹⁾。このように新たな技術が開発されているが、電子部品は狭い実装空間に隣接するため、互いの不要輻射による誤動作が懸念されている²⁾。そこで、本研究では薄型化したプリント基板からの不要輻射について検討するため、厚さの異なる基板上に作製したマイクロストリップ線路(MSL)から放射される不要輻射について電磁界解析を行った。その結果、基板厚 0.05 mm の MSL の放射電磁界強度は基板厚 1.6 mm に比べ 1GHz で 20dB 以上弱くなることを確認した。また、基板厚の薄い MSL の近傍電磁界の分布は基板厚の厚い MSL に比べ小さくなることを確認した。

2 解析

プリント基板上に作製した MSL からの不要輻射の電磁界解析方法について述べる。本解析には CST 社の MW-STUDIO を用いた³⁾。ここで、解析した MSL を図 1 に示す。実際に測定する場合を想定し、MSL は線路の両端部分に SMA 同軸コネクタを付け、片側コネクタより 1mW を給電し、もう片側のコネクタは 50 Ω で終端している。この MSL の基板厚 d を 1.6 mm から 0.05 mm まで変化さ

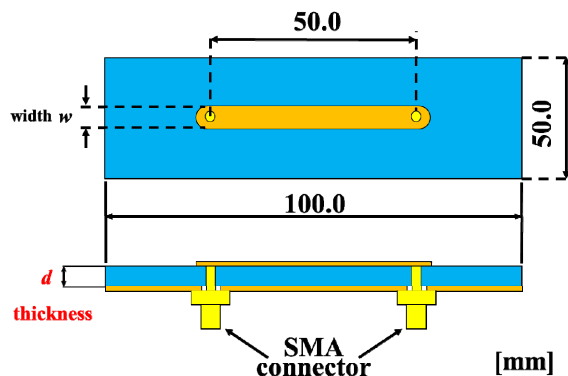


図 1 MSL

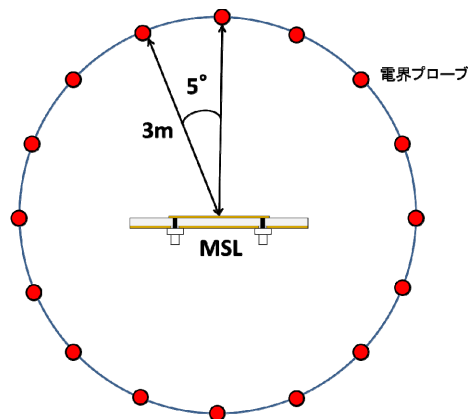


図 2 解析条件

せた。基板厚毎に特性インピーダンスが 50 Ω となるように線路幅は設計している。基板の誘電率 ϵ_r は 2.55、誘電正接は 0.0022 とした。線路及び GND 部分は銅とし、厚みは 0.018 mm とした。

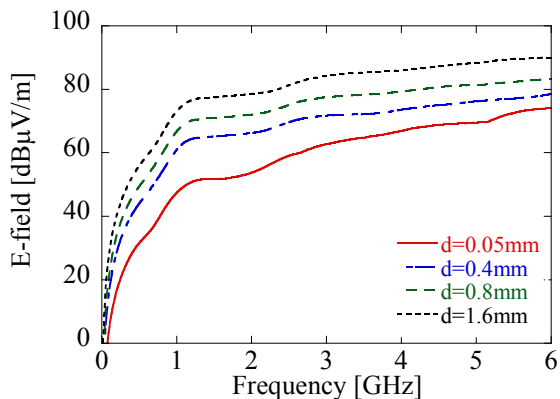
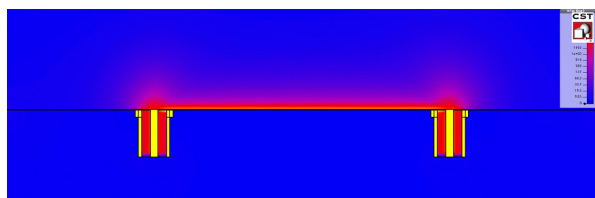
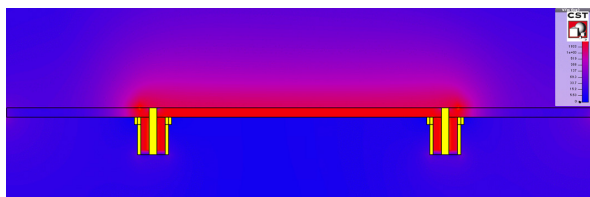


図 3 各基板厚 d に対する放射電磁界強



(a) 0.05 mm



(b) 1.6 mm

図 4 MSL の線路中心の水平断面の電界強度分布

次に解析条件について述べる。解析条件を図 2 に示す。実際に情報通信機器からの放射ノイズの測定方法する場合、国際規格 CISPR22 に準拠した方法で行っている⁴⁾。そこで、この規格を参照として MSL と同一平面上 3 m の位置に 5° 毎に水平偏波を受信可能な電界プローブを設置し、その各プローブにおける値から、最大となる放射電界強度を求めた。実際の測定においては試供品を設置する床面からの影響を考慮する必要があるが、今回は床面からの反射はないものとして計算している。

3 解析結果

基板厚の異なる MSL の放射電界強度の周波数特性を図 3 に示す。全ての基板の放射電界強度は周波数が上昇するとともに増加していることがわかる。各基板について比較すると、FPC で利用されている基板厚 0.05 mm の MSL の放射電界強度は両面基板に利用されている基板厚 1.6 mm

に比べ 1 GHz において 26 dB、6 GHz において 16 dB 弱くなった。このように MSL の最大放射電界強度は基板厚が薄くなるに従って減少していることを確認した。

次に線路近傍における電界について確認するため、1 GHz における基板厚 1.6 mm と 0.05 mm の MSL の電界強度分布を解析した。各 MSL の線路中心の水平断面における電界強度分布を図 4 に示す。各線路ともに MSL の電界強度分布は線路の直上に強い電界が生じていることがわかる。基板厚 0.05 mm の MSL の電界強度分布は 1.6 mm に比べ線路直上における電界強度が弱いことがわかる。このことから、MSL の近傍における放射電磁界は基板厚を薄くすることによって減少できることを示唆している。

4 まとめ

本研究では薄型化したプリント基板からの不要放射について検討するため、厚さの異なる基板上に作製したマイクロストリップ線路(MSL)から放射される不要放射について電磁界解析を行った。その結果、基板厚 0.05 mm の MSL の放射電磁界強度は基板厚 1.6 mm に比べ 1GHz で 20dB 以上弱くなることを確認した。また、線路近傍における電界強度分布を解析した結果、基板厚 0.05 mm の MSL の電界強度分布は 1.6 mm に比べ広がりが少ないことを確認した。このことから、基板厚を薄くすることによって、MSL の近傍における放射電磁界による影響を減少できることを示唆している。

今後は実際に測定を行い、解析結果について検証する予定である。

文献

- 1) A. Tsuchiya, H. Sugama, T. Sunamoto, N. Hidaka, O. Hashimoto, "Low-loss and high-speed transmission flexible printed circuits based on liquid crystal polymer films," Electronics Letters, Vol.48, No.19, pp.1216-1217, Sept. 2012.
- 2) 高橋丈博, 作左部剛視, 澁谷昇, "基板近傍での EMC (特集自家中毒 (イントラネットシステム) と EMC 設計), "EMC, ミマツコーポレーション, vol.19, no.12, pp.38-45, 2007.
- 3) MW-studio, ver. 2012, CST, Darmstadt, Germany.
- 4) IEC, CISPR22, ed.5.2 "Information technology equipment Radio disturbance characteristics Limits and methods of measurement," 2006.

低周波のシールド効果における電磁界シミュレーションの検討

電子技術部 電磁環境チーム 原 孝 彦
 電子技術部 電子システムチーム 志 賀 裕 介
 企画部 環境整備室 白 井 亮

本研究では、10 MHz 以下の低周波における電磁波シールド評価へのシミュレーションの有効性について検討するため、多数の孔を開けた銅箔プリント基板について電磁波シールド効果（電界シールド効果および磁界シールド効果）を KEC 法により測定し、電磁界シミュレーションとの比較を行った。その結果、電界シールド効果については、測定値とシミュレーションが 100 kHz～10 MHz までほぼ一致した。一方、磁界シールド効果については、最大で 8 dB 程度の差が見られたため、実用化には課題が残った。

キーワード：電磁波、ノイズ、シールド効果、KEC 法、電磁界シミュレーション

1 はじめに

近年、情報通信機器から発生する高周波ノイズや、太陽光発電用のインバータ・電気自動車等から発生する低周波ノイズが問題になっており、これに対応する電磁波シールド評価技術が必要不可欠となってきている。しかし、実際にシールド材を開発しても測定のための十分なサンプルサイズを確保するのが難しい場合があり、このような場合は電磁界シミュレーションによる評価が有効と考えられる。本研究では、多数の円孔を開けた銅箔プリント基板について、電磁波シールド効果の測定方法として広く用いられている KEC 法¹⁾により測定した値と電磁界シミュレーションによる解析結果を比較することで、シミュレーションによるシールド評価の有効性について検討を行った。

フトウェア(株)の Femtet (Ver.2014)²⁾を使用した。KEC 法の測定治具を考慮した解析モデルを図 3 と 4 に示す³⁾。解析には電場解析ソルバーと磁場解析ソルバーを用い、周波数範囲は 100 kHz～10 MHz とした。なお、この範囲は電磁波解析ソルバーでは解析が収束しないため評価の対象外としていた領域である⁵⁾。今回の解析モデル作成に際し、サンプル部分は銅箔に実際の大きさの孔を開けたモデルとし、導電率は 5.8×10^7 S/m とした。

2 実験方法

本研究で評価対象にしたのは、図 1 に示すように、多数の円孔を開けた銅箔プリント基板（円孔の直径 6.0 mm、ピッチ 10 mm、銅箔厚さ 0.035 mm）である。

シールド効果の測定方法としては、実際に広く用いられている KEC 法を採用し、100 kHz～10 MHz までの電界と磁界のシールド効果を測定した。図 2 に KEC 法（磁界シールド効果）の測定原理図を示すが、測定時には電界・磁界とも測定システムのダイナミックレンジ内で測定できていることを確認している。

シミュレーションには、有限要素法を用いたムラタソ

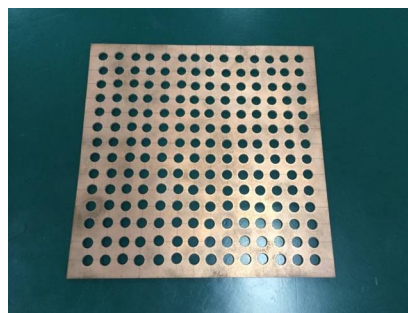


図 1 孔の開いた銅箔プリント基板

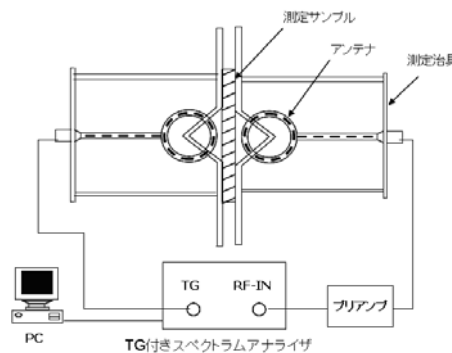


図 2 KEC 法の測定原理図（磁界シールド）

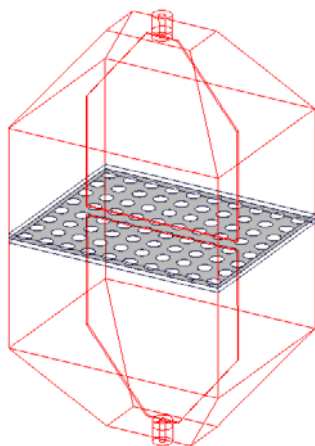


図3 シミュレーションモデル (電界用)

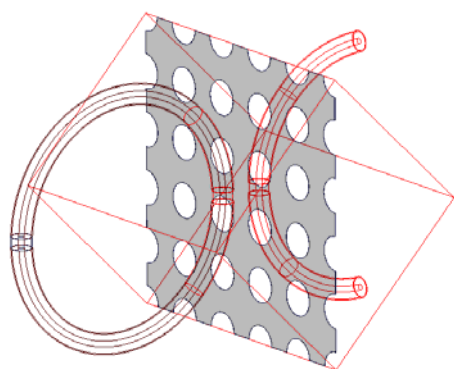


図4 シミュレーションモデル (磁界用)

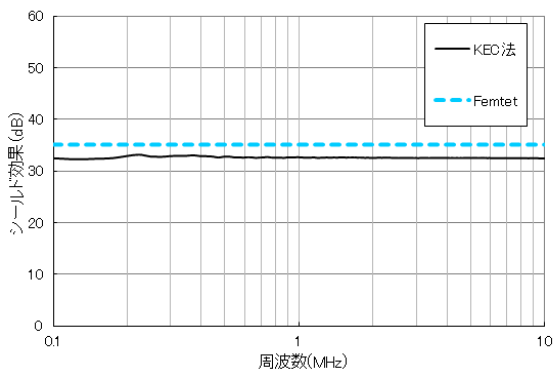


図5 比較結果 (電界)

3 結果

電界シールド効果についての KEC 法による測定値と Femtet による電磁界シミュレーションの結果を図 5 に示す。電界については、測定値とシミュレーションがほぼ一致していることがわかる。

同様に、磁界シールド効果についての結果を図 6 に示す。磁界については、高周波になるほど測定値とシミュレーションの差が大きくなり、最大で 8 dB 程度の差が見られたため、実用化には課題が残った。これは、測定の場合に基板の誘電体部分 (材質 FR-4, 厚さ 1.6 mm) からの信号の

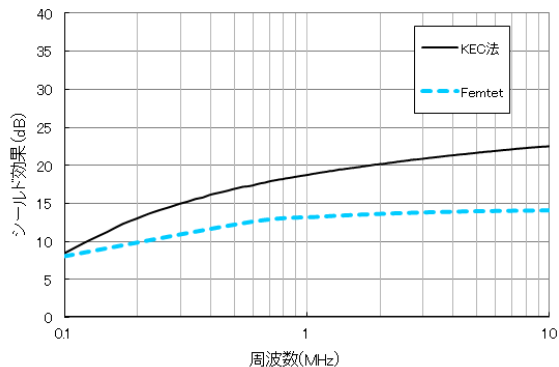


図6 比較結果 (磁界)

漏れがあり、実際のシールド効果よりも測定値が高めに出ている可能性のあることが一因として考えられる。

4 おわりに

本研究では、電界・磁界シールド効果の測定方法として KEC 法を用い、Femtet の電場解析ソルバーと磁場解析ソルバーによるシミュレーションとの比較・検討を行った。シミュレーションモデルとしては、銅箔に多数の孔を開けたサンプルとして解析を行った。

今後は、課題が残った磁場解析ソルバーでの解析について、解析モデルの改善等も含めてさらなる検討を進める予定である。

文献

- 1) 一般社団法人 KEC 関西電子工業振興センター, “シールド材試験 KEC 法とは”, <http://www.kec.jp/testing-division/kec-method/>, (参照 2015-06-30).
- 2) ムラタソフトウェア株式会社, “Femtet”, <http://www.muratasoftware.com/>, (参照 2015-06-30).
- 3) 松原 智樹, 西方 敦博, 清水 康敬, 山中 幸雄; 磁界シールド効果測定法 (KEC 法) の計算モデル 信学技法, 28, (1999-12).
- 4) 松原 智樹, 西方 敦博, 山中 幸雄; 電界・磁界シールド効果測定器 (KEC 法) の集中定数等価回路 信学技法, 55, 57, (2001-03).
- 5) 原孝彦, 白井亮, 菅間秀晃, 日高直美; 神奈川県産業技術センター研究報告, No.19, 62~64, (2013).

炭素繊維に含まれる微量元素の分析

化学技術部 化学評価チーム 城田 はまな

機能性炭素材料である炭素繊維に含まれる微量元素の分析事例を報告する。乾式灰化後、アルカリ融解法を用いて前処理を行い、試料が良好に溶液化できたことを確認した。つづいて、試料に含まれる微量元素であるけい素およびアルミニウムについて、ICP 発光分光分析法により定量分析を行った。

キーワード：機能性炭素材料、炭素繊維、ICP 発光分光分析法、乾式灰化法、アルカリ融解法、定量分析

1 はじめに

炭素材料は、活性炭・黒鉛等の従来材料だけでなく、ナノ素材（ナノチューブやナノダイヤ）等の構造的機能性材料まで、幅広く注目を集めている。これらの機能性炭素材料は、例えば、粉末表面に金属触媒を担持することで、新たな機能性を持たせるといった、様々な材料開発にも応用されている。機能性炭素材料を開発・利用する場合や品質を制御する際には、含有微量元素や不純物元素の濃度を的確に把握することが大変重要である。

今回、市販炭素繊維材料を試料として用いた。炭素繊維は、一般的に高温で炭化して作製するため、残留する不純物は少ないと考えられる。今回、炭素繊維試料に含まれる微量元素を ICP 発光分光分析法（以下 ICP-OES とする）にて定量した分析事例を紹介する。

2 実験

2.1 分析試料

分析に用いた市販炭素繊維試料は、科学実験用のカーボン糸 1 点（黒色、他の用途として製品の補強等）である。

2.2 分析装置・試薬

分析に用いた ICP 発光分光分析装置 2 台の仕様等を表 1 および表 2 に示す。

分析用試薬として、塩酸は和光純薬工業製の電子工業用塩酸（35%）を用いた。炭酸ナトリウムおよびほう酸は、関東化学製特級相当品を用いた。けい素（Si）・アルミニウム（Al）・イットリウム（Y）の各標準液は、関東化学製 1000 mg/L 標準溶液を適宜希釈して用いた。分析に用いた水は、アドバンテック東洋製純水製造装置 RFD342HA で精製した。

2.3 実験方法

試料の溶液化法としては、開放系酸分解法^{1,2)}を検討した。炭素繊維は耐熱性・耐酸性などが優れているため、乾式灰化法を試みることにした。灰化後、アルカリ融解を行い、さらに塩酸にて溶解し、溶液化することとした。

試料溶液を定容後、ICP-OES による定量分析を行った。今回の分析法では、アルカリ融剤を用いたために、試料溶液中に融剤が高濃度となるため、分析条件の検討を行った。シーケンシャル型およびマルチ型 ICP-OES 装置を用い、測定条件（波長、内標準補正の有無）について検討した。

表 1 シーケンシャル型 ICP-OES 装置の仕様・測定条件

装置	SPS 1200VR, セイコー電子工業製
高周波電源	周波数 27.12 MHz, 出力 1.21 kW
アルゴンガス	プラズマガス 7.0 L/min, 補助ガス 0.63 L/min, キャリアガス 0.38 L/min
分光部	ツェルニターナ式モノクロメータ 回折格子溝数 3600 本/mm 波長範囲 160~500 nm
測光部	光電子倍增管
測光方向	横方向測光（ラジアル）型
測定方式	単波長測定（シーケンシャル）方式
測定波長	Si 251.611 nm, Al 396.152 nm

表 2 マルチ型 ICP-OES 装置の仕様・測定条件

装置	CIROS Mark II, リガク製
高周波電源	周波数 27.12 MHz, 出力 1.45 kW
アルゴンガス	プラズマガス 13.0 L/min, 補助ガス 1.2 L/min, キャリアガス 0.9+0.2 L/min
分光器	パッシェンレンゲ型
検出器	リニアアレイ CCD 検出器
測光方向	軸方向測光（アキシヤル）型
測定方式	多元素・多波長同時測定方式
測定波長	Si 251.612 nm, 152.672 nm, 288.158 nm Al 167.078 nm, 396.152 nm, 394.401 nm Y 371.030 nm（内標準元素）

3 結果及び考察

3.1 ICP-OES のための試料分解法の検討

炭素繊維試料を用いて、まずは溶液化を行った。乾式灰化の後、アルカリ融解法にて溶液とした。白金るつぼに残った残分は見受けられず、良好な溶液化が確認できた。以下に分解操作を示す。

白金るつぼ（容量 20 ml）に、試料 1.2 g を秤量し、ふたで覆い、ガスバーナーで加熱後、ふたを半開として電気炉にて 650 °C で灰化した。放冷後、秤量し、強熱減量残分を測定した。アルカリ融剤（炭酸ナトリウム 0.25 g およびほう酸 0.05 g）を加え、ガスバーナーにて強熱し、アルカリ融解を行った。放冷後、塩酸 (1+1) 5ml を加え、反応が収まってからホットプレート上で加熱し、アルカリ融剤および試料が溶解していることを確認した。プラスチック製スポイトを用いて試料溶液を 25 ml 全量フラスコにうつし、内標準元素としてイットリウム標準液（測定時濃度 0.4 mg/L）を加え、純水にて定容した。

3.2 検量線溶液の調製

ICP-OES 分析には、検量線法を用いた。検量線用標準液は元素毎に調製した。25 ml 全量フラスコに、アルカリ融剤の添加量が試料溶液と同程度となるように加え、各標準液（けい素・アルミニウム・内標準元素としてイットリウム）を必要量と塩酸適量を添加した後、定容した。各元素の検量線溶液は、ブランクを含めて 3 点とした。各元素の添加濃度は、けい素 8 mg/L, 16 mg/L, アルミニウム 0.5 mg/L, 1 mg/L（測定時の濃度換算）とした。

マトリックスマッチングのため、検量線用標準液に添加したアルカリ融剤の調製法としては以下のとおりである。白金るつぼ（容量 30 ml）に、炭酸ナトリウム 1.25 g およびほう酸 0.25 g（各々、試料に加えたアルカリ融剤の 5 倍量）を加え、ガスバーナーにて融解した。放冷後、塩酸 (1+1) を適量加え、反応が収まってからホットプレート上で加熱し、融剤が融解後、50 ml 全量フラスコにて定容した。この溶液 10 ml が試料溶液と同量のアルカリ融剤となるため、検量線用標準液に 10 ml ずつ添加した。

3.3 ICP-OES 測定条件の検討および定量 作製した試料溶液を用いて ICP-OES 分析を行い、けい素およびアルミニウムの 2 元素について、ICP-OES 測定条件の検討を

表 3 シーケンシャル型 ICP-OES による定量分析 および強熱減量残分 単位：%（質量分率）

回	試料量	Si	Al	Ig. loss
1	1.27269 g	0.0253	0.00129	0.062
2	1.20598 g	0.0268	0.00132	0.058
分析値		0.026	0.0013	0.06

を行い、定量した。

シーケンシャル型 ICP-OES による分析結果は、表 3 のとおりであり、併行分析（2 回）を行った結果は良好であった。

つづいて、同じ試料溶液を用いて、表 2 の測定元素・波長について、マルチ型 ICP-OES 装置で同時測定した。分析結果は、表 4 のとおりである。波長や内標準補正の有無、2 台の ICP-OES 装置間による分析値の差はほとんどなかった。このことから、アルカリ融剤が高濃度で含有した溶液でも、検量線溶液にも同量の融剤を添加すれば、内標準補正無しで適切な分析値が得られることがわかった。

また、これら 2 元素の酸化物換算値をあわせて 0.058 % であり、強熱減量残分（0.06 %）と同程度であることから、他の不純物元素は微量であると推測することができる。

4 むすび

市販の炭素繊維試料を ICP-OES により定量分析した事例を紹介した。炭素繊維試料の溶液化法については、乾式灰化後にアルカリ融解法を検討したところ、良好な溶液化が確認できた。続けて ICP-OES により微量元素であるけい素およびアルミニウムを定量した。

本報告で用いた ICP-OES 分析は、炭素材料に含まれる他の微量元素の測定に応用可能である。また、乾式灰化を用いた溶液化法は、強熱により大幅に試料量が減るため、炭素材料の分析には大変有効な前処理法であり、他の機能性炭素材料や種々の材料を分析する際に幅広く応用できると考えられる。

文献

- 1) 石黒三岐雄, 佐藤義倫, 田路和幸, 我妻和明; 分析化学, 55, 117, (2006) .
- 2) 城田はまな; 神奈川県産業技術センター研究報告, No. 20, 84~85, (2014) .

表 4 マルチ型 ICP-OES による定量分析 単位：%（質量分率）

回	Si 波長 251.612 (nm)				
	Y 補正有	無	有	有	
1	0.0250	0.0248	0.0262	0.0256	
2	0.0252	0.0257	0.0263	0.0254	
分析値		0.025	0.025	0.026	0.026

回	Al 波長 167.078 (nm)				
	Y 補正有	無	有	有	
1	0.00133	0.00133	0.00129	0.00127	
2	0.00133	0.00133	0.00126	0.00125	
分析値		0.0013	0.0013	0.0013	0.0013

ヨーグルト乳清の線虫寿命に及ぼす影響について

化学技術部 バイオ技術チーム 瀬戸山 央
廣川 隆彦
青木 信義

乳酸菌による発酵食品であるヨーグルトの乳清に着目しその機能性を評価した結果、ヨーグルト乳清には *in vitro* で抗酸化活性、抗糖化活性があることがわかった。また、線虫にヨーグルト乳清を摂取させると寿命が延長したことから発酵食品のような機能性食品に対しても線虫の寿命を指標とした *in vivo* 評価が有望であることが示された。

キーワード：ヨーグルト、乳清、*C.elegans*、乳酸菌生産物質、抗酸化活性、抗糖化活性、抗老化

1 はじめに

近年、高齢化が進む中で心身ともに健康に老いることが求められ、健康寿命を延ばすことに注目が集まっている。健康寿命とは日常的に介護を必要としないで、自立した生活ができる生存期間のことである。健康寿命を延ばすためには、老化に伴う体内の活性酸素消去能の低下やタンパク質最終糖化産物の蓄積を防ぐことが重要である¹⁾。これらを防ぐ方法として日常生活の中での機能性食品の摂取が挙げられる¹⁾。機能性食品の1つに乳酸菌を用いた発酵食品、ヨーグルトがあり、乳酸菌の生産物質である乳酸やラクトペプチドの有害菌抑制作用、血圧降下作用などが報告されている²⁾。また、ヨーグルトには腸内菌叢と腸内環境の改善、アレルギー軽減など多数の機能性が報告されている³⁾。一方で乳清（ホエイ）と呼ばれるチーズやヨーグルトの製造の際に派生して出る薄黄色の液体は、成分としてタンパク質やアミノ酸を多く含み栄養的に優れていることがわかっているが、その機能性に関しては解明されていない部分が多い⁴⁾。

そこで、本研究ではヨーグルト乳清の機能性を評価することを目的とし、*in vitro* における抗酸化活性および抗糖化活性の測定、*in vivo* におけるマウスなどの代わりとなる線虫 *Caenorhabditis elegans* を用い、線虫寿命に与える影響による評価を行った。

2 方法

2.1 成分分析

市販されているヨーグルトの中から使用菌株の異なる3種類を選定し材料とした。各材料を 30000 rpm、10 分間遠心分離した上清をヨーグルト乳清とした。ヨーグルト乳清の固形分量は常圧加熱乾燥法により測定した。タンパク質含有量は、牛血清アルブミンを標準物質とした Bradford

法により測定した。乳糖およびグルコース含有量は F-キット（株式会社 J.K.インターナショナル）を用いて測定した。乳酸含有量は HPLC を用いて測定した。

2.2 抗酸化活性測定

in vitro 抗酸化活性として DPPH ラジカル消去活性、スーパーオキシドラジカル消去活性、リノール酸酸化抑制作用を測定した。スーパーオキシドラジカル消去活性は、SOD Assay Kit-WST（株式会社同仁化学研究所）を用いて測定した。リノール酸酸化抑制作用は、リノール酸を基質とし酸化促進剤 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩を加え一定時間ごとに生成する過酸化物をロダン鉄法により比色しコントロールに対する試料添加時のリノール酸酸化抑制作用を測定した。

2.3 抗糖化活性測定

抗糖化活性は AGEs（Advanced Glycation End products：最終糖化産物）生成抑制活性を測定した。グルコースおよび牛血清アルブミンを混合して 60℃で 40 時間インキュベートした後、生成した AGEs の蛍光強度を蛍光分光光度計にて励起波長 370 nm、蛍光波長 440 nm で測定した。試料を添加した際の AGEs 生成抑制率を蛍光強度の減少から算出し、AGEs 生成抑制活性とした。

2.4 線虫寿命測定

線虫は温度感受性の *fer-15* 変異株を用いた。成虫になるまで培養した線虫の体内から卵を回収し、1 晩 20℃で培養後、孵化した幼虫は大腸菌を餌として培養フラスコを用い 26℃で同調培養を行った。各フラスコ内に餌の大腸菌および幼虫を加えた。成虫に育った培養 5 日目にアンピシリンおよび各試料を加えた。その後、数日ごとに培養液の一部をとり線虫の生存数を調べた。5 日目の生存数を

100%とし、数日ごとの生存数から生存曲線を描いた。

3 結果および考察

3.1 成分分析結果

成分分析の結果、固形分量は3試料とも8%前後であった。また各成分含有量の結果を表1に示す。乳糖含有量は3試料とも同程度だったが、タンパク質、グルコースおよび乳酸含有量は試料間で差が見られた。これはヨーグルト製造時に使用した菌株の違いによるものだと考えられる。

3.2 抗酸化活性測定結果

DPPH ラジカル消去活性およびスーパーオキシドラジカル消去活性の結果を表2に示す。DPPH ラジカル消去活性は3試料とも低かったが、スーパーオキシドラジカル消去活性は3試料とも40%前後となり抗酸化活性が認められた。DPPH ラジカルは生体内に存在しないラジカルである、一方でスーパーオキシドラジカルは生体内で発生するラジカルであるため、スーパーオキシドラジカル消去活性が認められたことはヨーグルト乳清の生体内における抗酸化活性を示すことが示唆される。さらに、リノール酸酸化抑制作用の結果を図1に示す。コントロールは、反応時間の経過とともに吸光度が上昇し過酸化物が生成していることがわかる。一方、試料はコントロールに対して吸光度が低くなっていることから、ヨーグルト乳清には過酸化物の生成を抑制する作用があることが確認できた。

以上の結果からヨーグルト乳清には抗酸化活性があることが示された。

表1 成分分析結果

試料	タンパク質 (%)	グルコース (%)	乳酸 (%)	乳糖 (%)
ヨーグルトA	0.6	0.7	20.4	76.6
ヨーグルトB	0.6	0.5	14.0	77.5
ヨーグルトC	1.7	11.8	16.1	75.4

表2 ラジカル消去活性の結果

試料	スーパーオキシドラジカル消去活性 (%)	DPPHラジカル消去活性 (%)
ヨーグルトA	39.7	12.6
ヨーグルトB	40.2	7.4
ヨーグルトC	44.0	7.4

3.3 抗糖化活性測定結果

蛍光性 AGEs 生成抑制作用の結果を表3に示す。3試料とも非常に高い抑制率を示し、ヨーグルト乳清には蛍光性 AGEs の生成を抑制する抗糖化活性があることが示された。

3.4 線虫寿命測定の結果

線虫の寿命測定は、ヨーグルトAの乳清を終濃度5%になるよう添加した実験およびヨーグルトB、Cの乳清をそれぞれ終濃度5%になるよう添加した実験を行った。

ヨーグルトAの乳清を添加した際の生存曲線を図2、ヨーグルトB、Cの乳清を添加した際の生存曲線を図3に示す。図2の結果からヨーグルトAの乳清の添加による線虫の寿命延長が確認された。同様に図3の結果からヨーグルトB、Cの乳清の添加による線虫の寿命延長が確認された。さらに各試料を添加した際の線虫の平均寿命を表4、表5に示す。ヨーグルトAの乳清を添加した場合、コントロールに対して約13%平均寿命の延長が見られた。またヨーグルトBおよびCの乳清を添加した場合、コントロールに対して約16%および約18%平均寿命の延長が見られた。

以上のことからヨーグルト乳清は線虫の寿命を延長することが明らかとなった。寿命延長の要因としては、ヨーグルト乳清のもつ抗酸化活性や抗糖化活性が関わっていることが考えられる。また、試料間で平均寿命の延長に差があったことから、ヨーグルト製造に用いられる原材料や乳酸菌株の違いにより乳酸菌生産物質が異なることが考えられ、それが影響しているものと思われる。

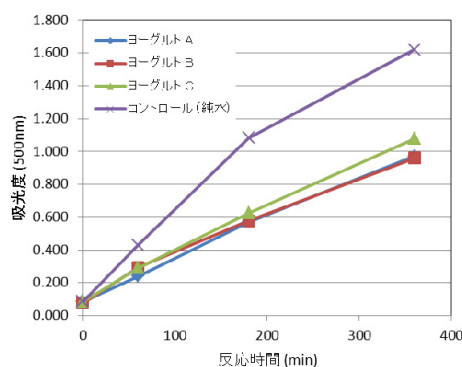


図1 リノール酸酸化抑制作用の結果

表3 蛍光性 AGEs 生成抑制作用の結果

試料	蛍光性 AGEs 生成抑制率 (%)
ヨーグルトA	75.6
ヨーグルトB	70.0
ヨーグルトC	71.7

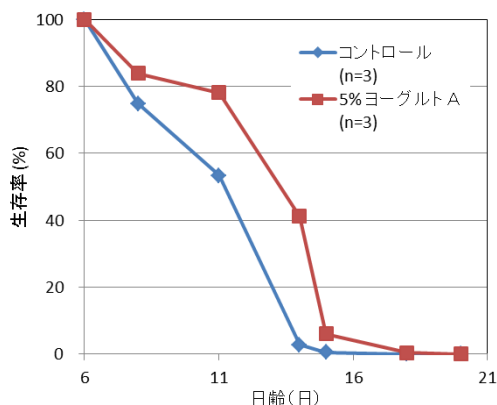


図2 線虫の寿命曲線
(5% ヨーグルトA乳清添加)

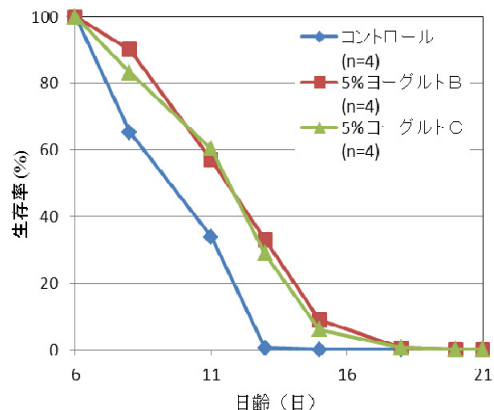


図3 線虫の寿命曲線
(5% ヨーグルトB、C乳清添加)

表4 線虫の平均寿命 (5%ヨーグルトA乳清添加)

試料	終濃度	平均寿命 (日)	標準誤差
コントロール	-	11.89 ^a	0.43
ヨーグルトA	5%	13.44 ^b	0.47

^{ab}同一文字間に有意差なし($p < 0.05$)

表5 線虫の平均寿命 (5%ヨーグルトB、C乳清添加)

試料	終濃度	平均寿命 (日)	標準誤差
コントロール	-	10.64 ^a	0.18
ヨーグルトB	5%	12.63 ^b	0.31
ヨーグルトC	5%	12.38 ^b	0.47

^{ab}同一文字間に有意差なし($p < 0.05$)

4 まとめ

市販されているヨーグルト乳清の機能性を評価した結果、ヨーグルト乳清には *in vitro* で抗酸化活性および抗糖化活性があることがわかった。また線虫の寿命を指標とした評価では、ヨーグルト乳清の摂取により線虫の寿命が延長することが明らかになった。これにより、発酵食品のような機能性食品に対しても線虫の寿命を指標とした *in vivo* 評価が有望であるといえる。

文献

- 1) 大澤俊彦；日本農芸化学会誌, 76 (9), 804-813 (2002).
- 2) 上西寛司, 瀬戸泰幸；日本調理科学会誌, 2, 129-133 (2013).
- 3) 光岡知足；Jpn. J. Lactic Acid Bact., 22 (2), 26-37 (2011).
- 4) 今井哲也；Milk Science, 55 (4), 227-235 (2007).

エッセンシャルオイルの劣化に関する研究

化学技術部 環境安全チーム 内田 剛 史
猿 子 卓*
岩 本 卓 治

エッセンシャルオイルは植物の花や果実などから抽出した揮発性物質であり、これらの香りや抗菌作用を利用した化粧品や芳香剤などの日用品に利用されている。しかし、精油の劣化による異臭や皮膚に付着した際の障害が問題となっている。そこで、劣化原因と起因物質を調査するための評価法について検討した。その結果、精油の種類により熱や水分、紫外線による劣化が生じること、精油の種類によって劣化の原因が異なることが明らかとなった。

キーワード：エッセンシャルオイル、精油、劣化、酸化、紫外線、熱、水分

1 はじめに

香り成分はリラックス、食欲増進効果などの心理的作用を与えることから美容やリラクゼーションに利用されている。この香り成分の中でエッセンシャルオイル（精油）は植物の花や果実などから抽出した揮発性物質であり、これらの香りや抗菌作用を利用した化粧品や芳香剤などの日用品に利用されている。

しかし、新しい精油は目的の効能が得られるが、長期保管した場合には精油の劣化により異臭を生じたり、皮膚に付着した際には障害を起こしたりすることがある。このような劣化原因と生じる障害は精油の種類によって異なるため、劣化原因に応じた評価法を決める必要がある。

そこで、精油の品質管理を行うために必要な評価項目と評価方法を検討した。

2 実験方法

2.1 測定試料

精油の中からラベンダー、オレンジスイート、ベルガモットの3種類を用いた。オレンジスイートとベルガモットは柑橘系果実であり、果皮から抽出した精油であり、ラベンダーは花のついた茎を主として抽出したものである。

2.2 劣化実験

精油の劣化は酸化、加水分解や重合反応によって異なる物質に変化することが原因であり、その要因として高温（熱）、光（紫外線）、水分による影響が考えられる。

そこで、これら3つの要因について各精油を用い、成分の変化を調査した。熱の影響については80℃の空気雰囲気

++++
現所属 *信州大学

気下で加速試験を行い、24時間保管した時の成分を分析した。紫外線による影響ではUV-A波長領域（365 nm）で強度5 J/cm²を与えた時の評価を行った。水分の影響では精油が疎水性で水と混じりあわないため、アセトン溶液に水と精油を同量混合し、硫酸でpH 4に調整したのち、50℃の雰囲気中で、3時間保持したものを分析した。

2.3 分析方法

生成物についてはガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）を用い定性および定量分析を行った。また、有機酸についてはイオンクロマトグラフ（IC）により、酸化反応によって生成した過酸化物質についてはヨウ化カリウムと混合し、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム水溶液より滴定して、過酸化物質価（POV）として算出した。

3 結果および考察

3.1 熱による影響

80℃で保管した精油については、ベルガモットの香りに違いは感じられなかったが、ラベンダーとオレンジスイートの香りは変化していた。そこで、GC-MSにより加熱前後の成分を比較した。

ベルガモットについてはGC-MSのクロマトグラムに違いは見られなかったが、ラベンダーについては加熱により主成分であるリナロールと酢酸リナリルが減少し、リナロールオキシドの増加がみられた。オレンジスイートについては図1に示すように、主成分であるリモネンが減少し、リモネン酸化物のピークが増加していた。主たる生成物は酸化物であることから、熱による酸化反応により精油の劣化が生じることが明らかとなった。

ベルガモットの成分はリナロールと酢酸リナリル、リモネンであり、ラベンダーとオレンジスイート両者の成分を

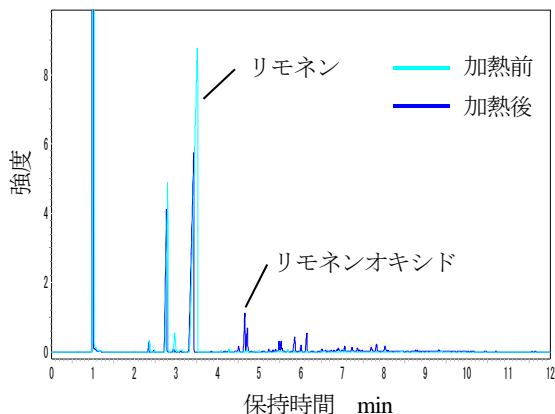


図1 オレンジスイートのクロマトグラム (加熱による影響)

含んでいるが今回の測定では香りの違いやクロマトグラムの違いは見られなかった。柑橘類にはトコフェロールが含まれていることが知られており、酸化防止剤としての役割を果たしている。精油の精製方法によってトコフェロールの含有量も変化することから²⁾、本研究で使用したベルガモットに含まれる酸化防止剤成分の影響が考えられる。

3.2 紫外線による影響

紫外線による影響は「光毒性」といわれ、紫外線を吸収する物質が光活性化を生じて皮膚等に障害を起すものである。この際にフリーラジカルの生成などによる酸化作用が原因であるといわれている³⁾。

そこで酸化作用によって増加する過酸化価を定量し、光毒性の影響を検討した。この際に光毒性が知られているベルガブテンを含有しないフロクマリニンフリー(FCF)のベルガモットを比較として用いた。図2に示すようにベルガモットの過酸化価が紫外線照射によって増加している。ベルガモット(FCF)については照射による過酸化価に変化が見られないことから、UVで励起されたベルガブテンによる酸化反応により、過酸化物が生成したことが明らかとなった。

3.3 水分による影響

水による影響について、水との反応物をGC-MSにより分析したところ、オレンジスイートでは成分の違いは見ら

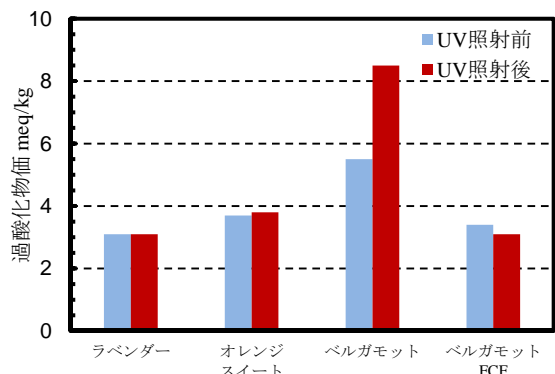


図2 UVA照射による過酸化価の変化

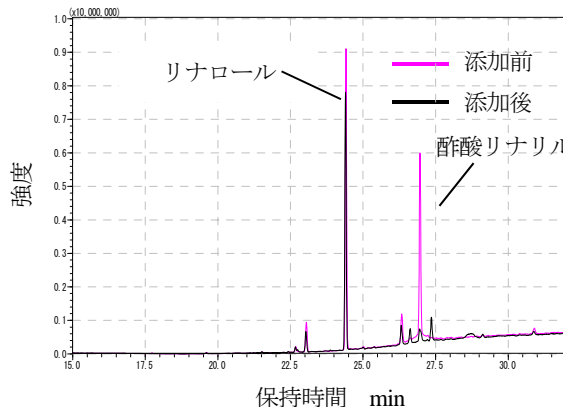


図3 水添加によるラベンダーの劣化

れなかったが、ラベンダーとベルガモットでは含有する酢酸リナリルの減少がみられた。図3にラベンダーのクロマトグラムを示すが、酢酸リナリルの減少とともにリナロールが増加していることがわかった。

これはエステルである酢酸リナリルが加水分解によって酢酸とリナロールに分解したことを示している。ICにより酢酸濃度についても測定したところ、分解前に190 ppmであった酢酸が8%にまで増加していることが明らかとなった。この高濃度の酢酸がラベンダーとベルガモットの水分による劣化での異臭原因であることが明らかとなった。

4 まとめ

精油の劣化による原因と評価方法を検討したところ、次のことが明らかとなった。

- (1) 長期間高温での保管は酸化反応が促進され、酸化物の生成による劣化が進行することが明らかとなった。
- (2) 光が当たる環境では、紫外線により光毒性を示す物質によって過酸化物が増加することが明らかとなった。また、光毒性の評価手法の一つとして過酸化価での評価が利用できることが示された。
- (3) 精油にエステル化合物を含む場合には、水分の影響によって加水分解が生じ、異臭物質の原因である有機酸が生成することが明らかとなった。

文献

- 1) D. G. ウィリアムズ；”精油の化学”，フレグランスジャーナル社，P. 64-67 (2000)。
- 2) 伊福靖，前田久夫；“インライン搾汁方式で採取した柑橘精油中の抗酸化成分”，日本食品工業学会誌，Vol. 25, No. 12, P. 687-690 (1978)。
- 3) 岩本義久；”医薬品の光毒性と光アレルギー”，日本細菌学雑誌，Vol. 48, No. 3, P. 523-531 (1993)。

古紙から調製した炭素固体酸の加水分解活性と熱安定性

化学技術部 新エネルギーチーム 松本 佳久
新エネルギーチーム 高橋 亮
環境安全チーム 高見 和清
バイオ技術チーム 廣川 隆彦

非食用のセルロース系バイオマスの糖化反応触媒として、副産物による環境負荷増大が懸念される硫酸に替えて固体酸を用いた研究開発が行われている。筆者らは、固体酸のうち炭素固体酸に着目し、都市部で余剰状態が続く古紙を触媒原料として用い、安価な炭素固体酸触媒の調製を試みるとともに、セルロース微結晶粉末の水熱加水分解活性や水熱反応で求められる熱安定性について検討を行った。

キーワード：古紙，炭素固体酸，触媒，セルロース，加水分解，硫酸

1 はじめに

再生可能資源である木材などの非食用のセルロース系バイオマスの利活用の促進が求められている。セルロースを加水分解するには、古くから硫酸を触媒に用いた方法が知られているが、装置腐食や廃液が問題となっている。古くからある他の硫酸触媒プロセスの一部で既に固体酸触媒への転換がはかられており、セルロースの加水分解においても、炭素固体酸触媒が高い活性を示すことが報告¹⁾⁵⁾され注目されている。しかし、主生成物となる単糖の収率は低く、同様に固体どうしの接触により触媒として働く酵素に対する優位性が得られていないのが現状である。酵素法では、消費する酵素コストが大きな課題となっていることから、長期耐久性があり、循環利用が可能な安価な炭素固体酸触媒を調製できれば、酵素法に優る低コストプロセスの構築が期待できる。本報告では、未利用古紙など都市部で余剰状態が続く古紙を触媒原料として用い、安価な炭素固体酸触媒の調製を試み、その触媒性能について調べた結果について述べる。

2 実験

2.1 炭素固体酸触媒の調製

既報^{1), 2)}に従い、試薬セルロース微結晶粉末（和光純薬製）あるいは古紙（新聞紙またはシュレッダー済みコピー用紙）を 500mL フラスコ中に入れ、100mL/min の窒素ガス流通下、450°Cで 5 時間加熱処理し、予備炭化物を得た。この炭化物へ 15% 発煙硫酸 300mL を加え、30mL/min の窒素ガス流通下、80°Cで 10 時間加熱処理し、予備炭化物をスルホン化した。スルホン化後の発煙硫酸溶液を 1000mL

ビーカーに移し、氷浴で十分に冷却した状態で約 500mL の蒸留水を用いて希釈し、これをろ過して黒色粉末を回収した。得られた黒色粉末を沸騰水で洗浄、吸引ろ過し、ろ液中の硫酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ分析計（東ソー(株)製、IC2001）により分析し、1ppm 未満になるまで洗浄操作を繰り返した。洗浄後回収した黒色粉末を 80°Cで乾燥し、出発原料の異なる三種類の炭素固体酸触媒を得た。原料の初期重量に対する乾燥触媒の回収量の割合を炭素固体酸回収率とした。

2.2 炭素固体酸触媒の硫黄含有率の測定

調製した炭素固体酸触媒を燃焼管により酸化分解し、イオンクロマトグラフ分析により吸収液中の硫酸イオン量を求め、調製した触媒の重量当たりの硫黄含有率を求めた。

2.3 炭素固体酸触媒の比表面積の測定

比表面積測定装置（Quantachrome ChemBET3000）を用いて Brunauer-Emmett-Teller (BET) 一点法により、調製した炭素固体酸触媒の比表面積を求めた。なお、試料は吸湿性が高いため、測定用ガラスセルに試料を導入後、150°Cの乾燥器中で 24 時間加熱処理した後に比表面積測定を行った。

2.4 炭素固体酸触媒の灰分含有率の測定

熱重量分析装置（TG=TA instruments, Hi-ResTGA2950）を用い、乾燥空気気流中、600°Cにおける残渣重量%として、調製した炭素固体酸触媒およびそれら原料の灰分含有率を求めた。

2. 5 炭素固体酸触媒を用いたセルロース加水分解

テフロン内筒入りオートクレーブ内に、図1に示すように反応物および触媒を仕込んだ複数のフッ素樹脂反応管を挿入・密閉し、水熱合成反応装置（株）ヒロ製）を用い、恒温槽内でオートクレーブごと垂直方向に回転攪拌（15rpm）しながら、160℃で16hの触媒水熱反応によりセルロースの加水分解を行った⁴⁾。反応後、室温に冷却してから触媒をろ過分離した。得られたろ液を糖分析計（東亜ディーケーケー（株）製、SU-300）あるいは液体クロマトグラフ分析計（日本ダイオネクス（株）製、DX-500）によりグルコース収率（炭素基準）を求めた。

反応物と触媒の仕込み比

セルロース：100mg/水：4mL/触媒：100mg
 (イオン交換樹脂触媒は、200mg)

2. 6 炭素固体酸触媒の熱安定性評価

熱重量分析装置（TG=TA instruments, Hi-ResTGA2950）に質量分析計（MS=Pfeiffer vacuum, Thermo Star）を接続した熱重量測定-質量分析装置（TG/MS）により、調製した炭素固体酸触媒の熱安定性評価を行った。

TG 測定条件 試料重量：約5mg
 室温～10℃/分～600℃
 アルゴン 100mL/分

MS 測定条件 インターフェース温度：160℃
 真空度：0.2mPa

3 結果及び考察

3. 1 回収率、硫黄含有率および比表面積の比較

セルロース微結晶粉末あるいは古紙30gを出発原料に炭素固体酸を得ることができた。繰り返し洗浄し、乾燥した後の重量基準の回収率、硫黄含有率、比表面積および灰分含有率を表1に示す。表1には文献⁶⁾に従い推算した原料中のセルロース含有率についてもあわせて記した。古紙のセルロース含有率は低いものの、セルロース微結晶粉末原料の場合と同等の回収率で触媒を得ることができた。但し、古紙原料由来の炭素固体酸触媒には、相当量の灰分が含まれ、活性点となる硫黄の含有率が低下してしまうことがわかった。コピー用紙には填料として炭酸カルシウムが添加されているため原料中の灰分含有率が高いが、調製した触媒では新聞紙と逆転する結果となった。これは、触媒調製時に用いる熱濃硫酸により炭酸カルシウムが溶出したことによると考えられる。また、古紙を原料にした触媒では、比表面積が増加していることがわかった。硫黄含有率の低下が示すように表面酸点の密度が相対的に低いいため強く束縛された結合水が低減され、間隙が増化したことにより比

表面積が増加したと考えられる。

3. 2 加水分解活性の比較

市販の強酸性イオン交換樹脂（Amberlyst 15）を参照触媒として、グルコース収率を比較した結果を表2に示す。表2には表1で示した含有硫黄が全て表面スルホ基に由来するものと仮定し、表面スルホ基あたりの生成グルコース量を比活性として示した。参照触媒は、スルホ基密度が非常に高く、固体酸触媒として高い性能を持つが、反応速度増大を目的とした加熱条件では著しく活性が低下してしまうことがわかった。一方、炭素固体酸触媒では熱水条件でも比較的高い活性が維持されることがわかった。古紙由来の炭素固体酸は、セルロース微結晶粉末由来の触媒に比べて比活性が約3割低下しているが、これは触媒中の硫黄含有率の低下割合（4~5割）に比べると小さく、活性の発現が、スルホ基量のみには依存するものではないことを示す結果が得られた。

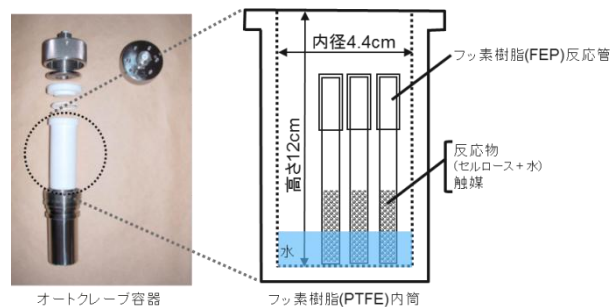


図1 触媒水熱反応容器

表1 調製した炭素固体酸の性状

触媒原料	抽出率 含有率%	炭素固体酸 回収率 %	硫黄含有率 %	比表面積 m ² /g	灰分含有率 %(原料値)
セルロース 微結晶粉末	100	39	5.7	1~2	1.0(0.1)
新聞紙	66	45	2.9	11	19.4(12.0)
シュレッダー済み コピー用紙	46	40	3.7	6	8.0(26.0)

表2 調製した炭素固体酸のセルロース加水分解活性

触媒		D-グルコース(G) 収率 %	比活性 G収量/表面S量 mol/mol	表面-SO ₃ H基(S) 密度 mmol·g ⁻¹
炭素固体酸	セルロース 微結晶粉末	24	0.75	1.78
	新聞紙	8	0.51	0.91
	シュレッダー済み コピー用紙	11	0.55	1.16
強酸性イオン交換樹脂 "Amberlyst15"		1	0.01	4.9

炭素固体酸表面には活性点と考えられるスルホ基の他にカルボキシル基や水酸基も存在するが、高密度なスルホ基どうして形成される水素結合が液体硫酸に匹敵する強酸性発現の原因と考えられている^{7), 8)}。古紙由来の炭素固体酸では、スルホ基密度は小さいものの、こうした強酸性スルホ基の割合が多いことが、硫黄含有量の低下に対して比活

性の低下割合が小さい理由と推測している。

3. 3 TG/MS による熱安定性の比較

古紙由来の炭素固体酸の表面に固定化されたスルホ基の状態を把握するとともに、水熱加水分解反応において懸念される固定化スルホ基の脱離温度を調べるため、TG/MS 分析による二酸化硫黄の昇温脱離温度の比較を行った。図 2 に、原料の異なる 3 つの炭素固体酸触媒の結果を重ね書きして示す。横軸を温度に、昇温時の減量速度 (-%/min) と脱離ガス中の二酸化硫黄の電子イオン化で生じる質量数電荷比 $m/z=64$ の信号強度の変化を示す。

室温~150℃までの間にある大きな減量は、 $m/z=18$ の信号強度変化とよく一致しており、付着水分の昇温脱離によることを確認している。

セルロース微結晶粉末から調製した触媒では、水分の脱離に続いて 150℃付近から二酸化硫黄の脱離がはじまり、200℃を超えたあたりでピークとなり、その後も徐々に脱離する二酸化硫黄が存在することがわかる。古紙由来の触媒では、二酸化硫黄の脱離が高温側へシフトし、より高温まで脱離が継続する幅広いピークとなることがわかった。

160℃、16 時間という水熱反応条件において、特にセルロース微結晶粉末から調製した炭素固体酸触媒では、固定化された表面スルホ基が脱離し、硫酸として作用している可能性があることを示す結果となった。古紙由来触媒についても同様の可能性があるが、同反応条件下での脱離量は相対的に小さく、炭素表面に固定化された状態で機能しているものと考えられる。

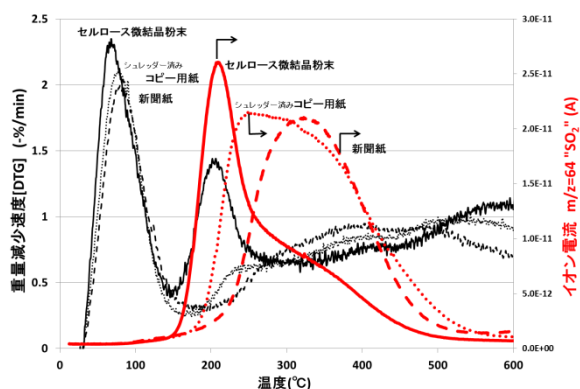


図 2 調製した炭素固体酸の熱安定性

二酸化硫黄の脱離温度と表面酸強度との関係は不明であるが、スルホ基どうしの水素結合による束縛が大きいほど酸性が強く、脱離温度が高温側へシフトすると仮定すれば、古紙由来の炭素固体酸触媒では、相対的に強酸性スルホ基の割合が多いとする 3. 2 で述べた推測と一致する。

4 まとめ

古紙は、再び紙製品へと効率よく循環利用されているが、回収率に比べ利用率が伸び悩んでおり、古紙余りの状況が続いており、ここ数年、古紙輸出量も増大している⁹⁾。こうした状況から、再生紙原料に代わる古紙用途の開拓が積極的に行われているが、有効な解決策が見出されていないのが現状である。著者らは古紙を原料としたエタノール変換と農業利用に関する研究¹⁰⁾の一環として、酵素反応の前処理と位置づけ、常温付近でもセルロースを低分子化できる炭素固体酸の利用を検討しているが、触媒利用によるコスト増を最小限にとどめることが課題となっている。そこで試薬セルロース粉末を原料にした触媒調製法を古紙原料に適用し、新聞紙やシュレッダー済みコピー紙からも耐熱性に優れた安価な炭素固体酸触媒の調製が可能なることを明らかにした。

余剰古紙から調製した安価な触媒を用い、古紙中のセルロース資源を低分子化して得られる水溶性多糖を経由した新たな資源循環システムの構築を目指している。

5 参考文献

- 1) 原 亨和,中島 清隆;触媒調製ハンドブック, 634-635 (2011) .
- 2) 堂免 一成,原 亨和;特許 4041409 (2008) .
- 3) M Hara;Top Catal,53,805-810(2010).
- 4) 恩田歩武;触媒調製ハンドブック,636-637 (2011) .
- 5) 小林,福岡;日本エネルギー学会誌, 90,512-517(2011).
- 6) 藤井,望月,小林,迫田;廃棄物資源循環学会誌,Vol22,No.5,293-297(2011)
- 7) S.Suganuma, K.Nakajima, M.Kitano, D.Yamaguchi, H.Kato, S.Hayashi, M.Hara, J.Am.Chem.Soc.,130,12787-12793(2008)
- 8) M.Hara,Topics in Catalysis.,53,805(2010)
- 9) “Paper recycling in Japan”, Paper Recycling Promotion Center, September(2014)
- 10) 松本, 古紙の新用途開拓の取組 ～神奈川県製薬協会、神奈川県化粧品工業協会、くすりと化粧(2015)

Ag コートしたシリコン基板上の鉄シリサイド合成と発光特性

化学技術部 新エネルギーチーム 秋山 賢輔
 東京工業大学大学院 総合理工学研究科 舟 窪 浩

光半導体として発光ダイオード(LED)や受光素子、太陽電池への応用が期待されている鉄シリサイド半導体 (β -FeSi₂) の実用化には、高い結晶品質を実現する作製技術が求められている。本報告では、銀(Ag)をコートした Si(100)基板上に有機金属気相成長(MOCVD)法で β -FeSi₂ 薄膜を合成することで、結晶内部の非輻射再結合中心密度が低減され、フォトルミネッセンス発光強度が増大化することを報告する。

キーワード：鉄シリサイド、結晶成長、発光特性、フォトルミネッセンス

1 はじめに

砒素(As)など有毒元素を含まず安全で環境負荷が少なく、地殻に豊富な元素 (Si, Fe, Al, Ca, Mg など) から製造することができる、いわゆる「環境にやさしい半導体=エコ機能性材料」の価値が再認識し始められている¹⁾。例えば、熱電素子材料として長い研究の歴史のあるシリサイド半導体が新たな機能材料として注目されている。この中で半導体鉄シリサイド (β -FeSi₂) は、良質な薄膜成長技術が飛躍的に進展した材料であり、光半導体としての基礎物性への理解と発光ダイオード(LED)や受光素子、太陽電池への応用など広範囲な研究がわが国を中心に進められている²⁾。

これまでの研究報告からシリコン(Si)基板内にイオン注入合成した β -FeSi₂ ナノ結晶、及び Si 上に成長した β -FeSi₂ 薄膜からの発光が得られ、報告されている³⁾。半導体を用いた光デバイス応用には、高い結晶品質を実現する作製技術が材料に関わらず求められる。これまでに我々は、シリコン(Si)基板表面の改質を行うことで β -FeSi₂ 薄膜の結晶内部、およびヘテロ界面部の非輻射再結合中心密度が低減され、フォトルミネッセンス発光強度が増大化することを報告した^{4,5)}。本報告では有機金属気相成長(MOCVD)法を用いた銀(Ag)をコート Si(100)基板上への β -FeSi₂ 薄膜の合成、およびフォトルミネッセンス評価結果を報告する。

2 実験方法

Si(100)基板上に Ag 薄膜を 3×10^{-6} Torr の真空下で 85nm 堆積させた後に、モノシラン(SiH₄)、及びカルボニル鉄 [Fe(CO)₅] を出発原料に用いた有機金属気相成長 (MOCVD) 法を用いて β -FeSi₂ 薄膜の作製を行った。薄膜成長は、堆積速度 1.6nm/min にて約 150nm の条件にて行った。これら作製膜についてフォトルミネッセンス発光特性を評価した。

3 実験結果

図 1 に Ag コート Si(100)基板上に MOCVD 合成した鉄シリサイド薄膜の X 線回折法での θ - 2θ スキャン・プロファイル結果を示す⁶⁾。作製膜の組成は、Si/Fe 原子比でほぼ 2.0 であることを、ラザフォード後方散乱分光分析、及び蛍光 X 線分光分析にて確認した。700–800°C の基板温度で合成した場合には、明瞭な回折ピークが $2\theta = 29.1_3^\circ, 36.4_4^\circ, 49.5_7^\circ, 55.9_0^\circ, 77.3_7^\circ$ で観察され、これらはそれぞれ β -FeSi₂ の 202 /220, 400, 422, 600, 800 面に起因することが確認された (図 1(a)-(c))。この結果から、 β -FeSi₂ 単相からなる薄膜の合成が確認された。さらに、基板温度が 760°C で合成された β -FeSi₂ 薄膜は(100)方向に強い配向性を有し、4 軸を用いた X 線構造解析結果から面内配向も確認され、エピタキシャル成長していることが明らかとなった。基板温度を 890°C とした場合には、 α -FeSi₂ 相に起因した回折ピークが観察され、合成膜は β -FeSi₂ と α -FeSi₂ の混合相で形成されることが明らかとなった。

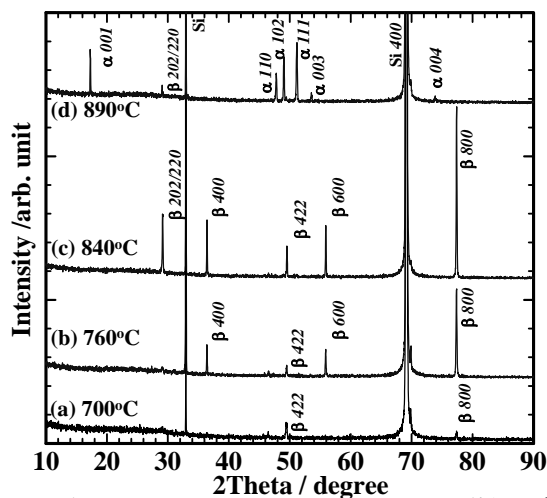


図 1 厚さ 85nm の Ag をコートした Si(100)上に基板温度 (a) 700, (b) 760, (c) 840, (d) 890°C で合成した鉄シリサイド薄膜の X 線 θ - 2θ スキャン・プロファイル。⁶⁾

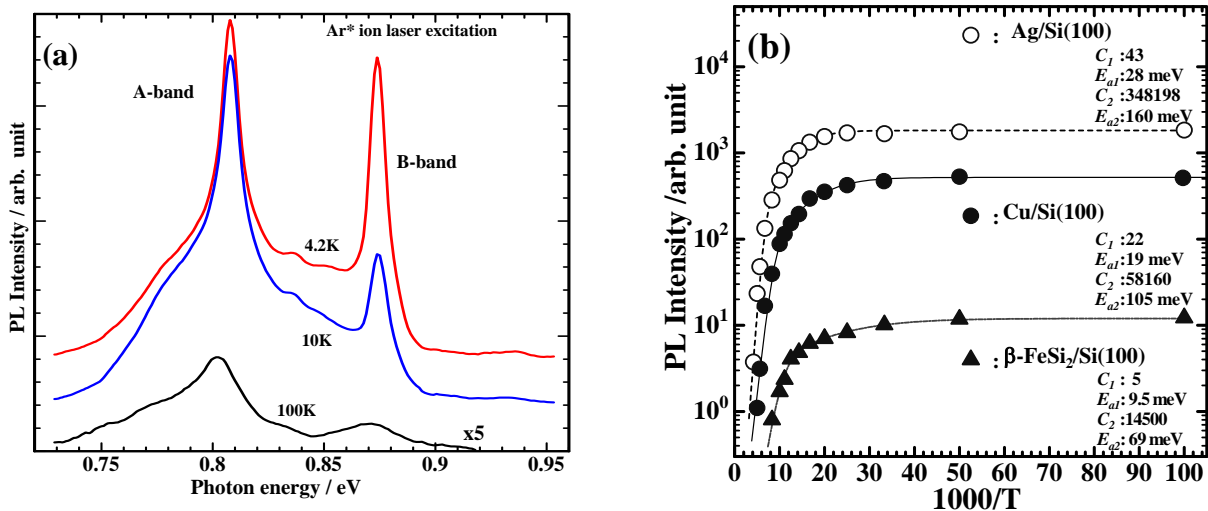


図2 (a) 厚さ 85nm の Ag をコートした Si(100)上に基板温度 760°Cで合成したβ-FeSi₂ 薄膜の 4.2K, 10K, 及び 100K でのフォトルミネッセンス・スペクトル。
 (b) A-band の発光強度の温度依存性。比較として Si(100)上への直接合成したエピタキシャルβ-FeSi₂ 薄膜, 及び Cu をコートした Si(100)上に基板温度 760°Cで合成したβ-FeSi₂ 薄膜のデータ⁹⁾を示す。

図 2(a)に基板温度 760°Cで合成した試料の 4.2, 10, 及び 100K でのフォトルミネッセンス・スペクトルを示す。励起光に用いた Ar イオンレーザーの 514.5nm の光を基板 Si 側から照射することで試料を励起した。発光スペクトルは 1 m の分光長を有するモノクロメータで分光した後、Ge の p-i-n フォトダイオードで光検出し、ロックイン・アンプ・テクニックを用いて信号増幅することで得た。発光スペクトルはいくかの発光バンドから構成されていた。これらのうち A-band (ピーク 0.80₈ eV)は、この半導体の発光に関する既往の報告値⁷⁾と一致した。B-band(ピーク 0.87₃ eV)は、Si 中に形成された欠陥に起因した発光に関する報告値⁸⁾と一致した。

A-band のピーク強度の温度変化をプロットした結果を図 2(b)に示す⁹⁾。図中には既報⁹⁾の Si 基板上のエピタキシャルβ-FeSi₂ 薄膜, Cu コートした Si 基板上のβ-FeSi₂ 薄膜のデータを合わせて示す。いずれの測定温度においても, Ag, 及び Cu コートによって基板表面を改質した Si 上のβ-FeSi₂ の A バンド発光強度は Si(100)基板に直接合成した場合よりも増大化した。図中に発光強度 $I(T)$ の温度依存性を非輻射遷移モデル¹⁰⁾ $\{I(T)=I_0 / [(1+C_1 \exp(-E_{a1}/k_B T) + C_2 \exp(-E_{a2}/k_B T))]$ で近似して得られた非輻射遷移パスへの活性化エネルギー(E_{a1} , E_{a2})を示す。Ag, 及び Cu コートによって基板表面を改質した Si 上のβ-FeSi₂ の A バンドの E_{a1} , および E_{a2} は増大化した。これらの結果から, β-FeSi₂ 結晶内の非輻射再結合中心の密度の減少, 及び低欠陥化が促進されたことが示唆された。

文献

- 1) 前田佳均, 寺井慶和; あたりあ, 44, 471 (2005).
- 2) Y. Maeda. *ed.*, Thin Solid Films, 461, 1-226 (2004).
- 3) 前田佳均編, シリサイド系半導体の科学と技術, 裳華房 (2014).
- 4) K. Akiyama, S. Kaneko, H. Funakubo, and M. Itakura, Appl. Phys. Lett. 91, 071903 (2007).
- 5) K. Akiyama et al, Appl. Surf. Sci., 256, 1244 (2009).
- 6) K. Akiyama, S. Motomura, M. Itakura, Y. Naganuma and H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys., 54, 07JB04 1-5 (2015).
- 7) T. D. Hunt, K. J. Reeson, R. M. Gwilliam, K. P. Homewood, R. J. Wilson, and B. J. Sealy, J. Lumin. 57, 25 (1993).
- 8) L. Martinelli, E. Grilli, D. B. Migas, L. Miglio, F. Marabelli, C. Soci, M. Geddo, M. G. Grimaldi, and C. Spinella, Phys. Rev. B 66, 085320 (2002).
- 9) K. Akiyama, S. Kaneko, H. Funakubo, and M. Itakura, Appl. Phys. Lett. 91, 071903 (2007).
- 10) J. I. Pankove, Optical Process in Semiconductor (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971).

リユースリチウムイオン二次電池の特性評価

化学技術部 新エネルギーチーム 青木 陽介
 国松 昌幸
 松本 佳久
 化学技術部 今城 敏
 フォーアールエナジー株式会社 テクニカルソリューション部 原 佑一
 日産自動車株式会社 Infinity 製品開発本部 奥 知久
 日産自動車株式会社 電子技術・システム技術開発本部 池田 貞文

リチウムイオン電池(LIB)のリユースの可能性を調べるために電気自動車に搭載されていた LIB モジュール(MD)と新品の市販鉛蓄電池を比較した。鉛蓄電池は温度や放電電流レートでの依存が確認されたが、LIBMD は今回実施した条件下では温度、放電電流レートの依存はほとんどなかった。また体積エネルギー密度、重量エネルギー密度もリユース LIBMD が良好な特性を示した。エネルギー効率も LIBMD が優れていることが分かり、今回の試験条件において LIB が良好な特性を示した。

キーワード：リチウムイオン電池，電気自動車，リユース，鉛蓄電池

1 はじめに

平成 24 年度から開始した「スマートエネルギー導入推進」事業において、大型のリチウムイオン電池(LIB)の評価に向けて準備を行ってきた。同時にフォーアールエナジー株式会社と共同研究により、今後期待される LIB のリユースの可能性について検討を行ってきた。走行距離が約 37,000km 電気自動車に搭載されていたリユース LIB モジュール(MD)の特性評価及びそれと同程度の容量の市販の鉛蓄電池との比較を行った。

2 実験方法

走行距離が 37,000 km の電気自動車に搭載されていた LIBMD をサンプルとして使用した。リユース LIBMD は事前に初期特性を調べ、容量が同程度の市販鉛蓄電池を選定し比較を行った。それぞれの仕様を表 1 に示す。

表 1 各電池仕様

	LIBMD	鉛蓄電池
公称電圧 /V	7.6	12
容量 /Ah※	57.81	50
体積 /L	2.36	10.17
重量 /kg	3.8	27
セル構成	2直列2並列	6直列

※容量は25°Cでの値

評価は0°C, 25°C, 40°Cにおける放電レート特性を調べた。充電は各電池により異なり、放電は鉛蓄電池の仕様に合わせて0.1 C(6.5 A), 0.2 C(13 A), 0.4 C(26 A)で行った。

LIBMD は直列部の中間電圧管理の下で充電上限電圧 4.15 V, 多段 CC (定電流) 充電を行った。放電は中間電圧で下限電圧を 2.5 V とした。

鉛蓄電池は充電のみ、25 °Cでの上限電圧 14.52 V を中心としてサイクルの各温度で温度補正係数を-5 mV/°C/セルで上限電圧を補正した。0 °Cでは 15.27 V, 40 °Cでは 14.07 V とした。また充電は前のサイクルの放電容量の 102~105 %になるまで CCCV 充電を行った。

放電は終止電圧を 10.8 V (1.8 V/セル) として CC 放電を行い、レートを 0.1 C(5 A), 0.2 C(10 A), 0.4 C(20 A)と変化させた。

3 結果と考察

各温度での放電レートに対する容量及びエネルギー量の結果を図 1 と図 2 に示す。

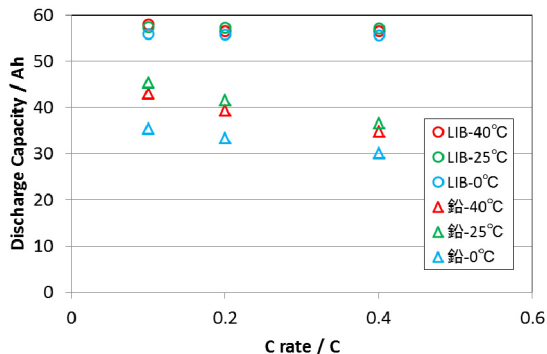


図1 放電容量

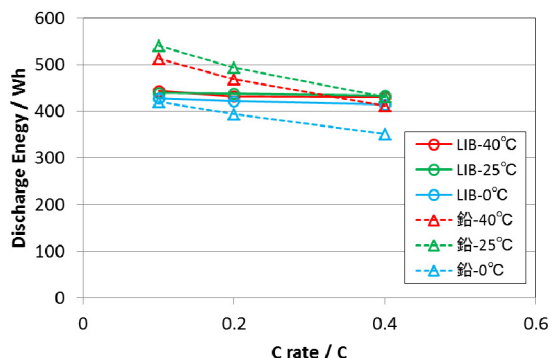


図2 放電エネルギー量

LIBMD は温度及び放電レートで容量の変化がほとんどないのに対し、鉛蓄電池はレートが高くなるにつれて容量が低下した。また温度も 0°C で容量が低下した。LIB は今回の条件の範囲内であれば良好な特性であることが確認された。エネルギー量を見ても鉛蓄電池はレートに対する依存が確認された。25 °C、40 °C では LIBMD よりもエネルギーが大きいこれは表 1 の公称電圧の差が影響しているためである。

次に各温度での体積エネルギー密度(Wh/L)、重量エネルギー密度(Wh/kg)を表 2 に示す。

表 2 からどの温度においてもリユース LIBMD の重量エネルギー密度、体積エネルギー密度共に LIBMD が大きかった。これは LIB の特徴であるエネルギー密度が高いということではあるが、今回評価した LIBMD はリユース品であり、搭載されていた電気自動車の走行距離(37,000km)では LIB が大きく劣化をしていないということが示唆された。

表 2 各温度におけるエネルギー密度

0°C		Energy Density	
		Wh/L	Wh/kg
0.1C	LIB	181	112
	鉛	41	16
0.2C	LIB	179	111
	鉛	39	15
0.4C	LIB	176	109
	鉛	35	13

25°C		Energy Density	
		Wh/L	Wh/kg
0.1C	LIB	186	116
	鉛	53	20
0.2C	LIB	185	115
	鉛	49	18
0.4C	LIB	184	114
	鉛	42	16

40°C		Energy Density	
		Wh/L	Wh/kg
0.1C	LIB	188	117
	鉛	51	19
0.2C	LIB	183	114
	鉛	46	17
0.4C	LIB	182	113
	鉛	40	15

表 2 からどの温度においてもリユース LIBMD の重量エネルギー密度、体積エネルギー密度共に LIBMD が大きかった。これは LIB の特徴であるエネルギー密度が高いということではあるが、今回評価した LIBMD はリユース品であり、搭載されていた電気自動車の走行距離(37,000km)では LIB が大きく劣化をしていないということが示唆された。

次に充放電のエネルギー量から効率を算出した結果を図 3 に示す。

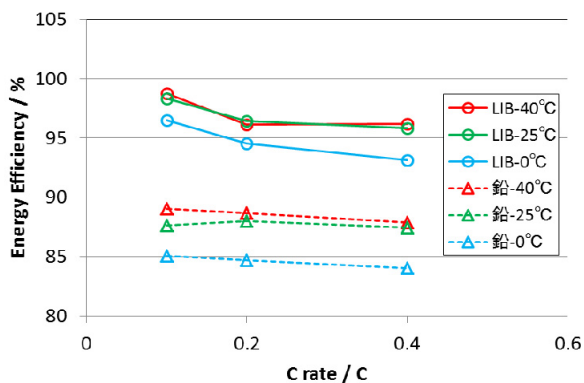


図3 エネルギー効率

エネルギー効率では、LIBMD、鉛蓄電池共に0°Cで効率が低下する傾向ではあったものの、LIBの効率はどの条件でも90%以上であり鉛蓄電池より特性が良好であった。

4 まとめ

今回の評価は市販鉛蓄電池の許容動作範囲内で行ったため限られた条件であったにも関わらず、鉛蓄電池は温度、レートによって容量やエネルギーに変化が見られた。一方でLIBMDは走行距離約37,000 kmの電気自動車に搭載されていたリユース品ではあったが、鉛蓄電池よりも安定した動作をすることが分かった。この点についてリユースLIBは特性として有利であると考えられる。実際にリユースとして回収される電池は更に走行距離が長く劣化していることが予想されるので、その電池特性とコストも考慮した上で車載用LIBのリユースについて検討していかねばならない。

5 謝辞

本研究を進めるにあたり、車載用リチウムイオン電池の評価についてご助言頂きました日産自動車株式会社 EV技術開発本部 福沢達弘氏 に御礼申し上げます。

抄 録 集

抄 録

A Design for Significantly Improving the Measurable Sensitivity of Log-Periodic Dipole Antenna Arrays for Optical Electric Field Sensors

対数周期ダイポールアンテナアレイ構造をもつ光電界センサの感度を大きく向上させるための設計

技術支援推進部	日高 直美
青山学院大学 理工学部	辻野 真吾
電子技術部 電磁環境チーム	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	橋本 修

掲載誌 : Microwave and Optical Technology Letters, Vol. 57, Issue 6, pp. 1386–1390, (2015)

我々が開発した改良された対数周期ダイポールアンテナアレイ構造をもつ光電界センサ (LPDA 型光電界センサ) は、電磁環境測定 (EMI 測定) のための電界センサとして用いることができるほどに高感度である。この LPDA 型光電界センサは通常の電磁界シミュレーターと我々が独自に開発したプログラムとを用いて設計し、試作した光電界センサの感度特性と設計時のシミュレーション結果とはかなり一致することが確認できたが完全ではなかった。本稿では、詳細なシミュレーション・モデルを用いることにより計算誤差を少なくし、光電界センサの感度特性をより正確に算出することができることを示すとともに、水平偏波と垂直偏波のアンテナパターンについて、実測値とシミュレーション値の比較を行った。

Effect of Polar Groups in Lubricants on Sliding Speed-Dependent Friction Coefficients of DLC Coatings

DLC 膜の摩擦係数速度依存性に及ぼす潤滑剤中極性基の影響

機械・材料技術部 材料物性チーム	吉田健太郎
	加納 眞
東京工業大学 理工学研究科	益子 正文

掲載誌 : Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces, Vol.9, Issue1, pp. 54-61 (2015)

2 種類の DLC 膜 (a-C:H, ta-C) の摩擦係数速度依存性を、極性基を含まない 1-ヘキサデセンと、極性基を含むオレイン酸とオレイルアルコールの潤滑下において評価した。1-ヘキサデセンで 0.01mm/s で滑らせた際の摩擦係数は、ta-C は 0.22 と、a-C:H の 0.11 に比べて高かったが、50mm/s では、ta-C は 0.06 と、a-C:H の 0.10 に比べて低かった。オレイン酸とオレイルアルコール潤滑下の 50mm/s の摩擦係数は、a-C:H の 0.02 に対して、ta-C は 0.01 を下回る超低摩擦を示した。これらの結果から ta-C の摩擦係数は、a-C:H に比べて潤滑剤中の極性基に強く影響されることが示された。この違いはトライボ化学反応により形成するトライボフィルムの性質が異なることに起因している。混合潤滑下においては、トライボフィルムの特性に加えて、潤滑性の違いも摩擦特性に影響すると考えられる。

SKD11 肉盛溶接金属の硬さに及ぼす溶接棒鋼種の影響

Study on Hardness of Weld Metal on to SKD11 due to Variety of Filler Steel

機械・材料技術部 材料加工チーム	薩田 寿隆
機械構造チーム	星川 潔
材料物性チーム	中村 紀夫

掲載誌 : 熱処理, Vol.54, No.5, pp.271-278 (2014)

各種溶接棒鋼種を用いて冷間工具鋼 SKD11 基材に肉盛して形成される溶接金属の硬さを調べた。SKD11 と同一組成の溶接棒を用いた場合、溶接金属硬さは供試材硬度 (約 700HV) の概ね 50%の 300~400HV の範囲にあった。一方、軟鋼用溶接棒を用いた場合、溶接金属の平均硬さは 520HV に上昇した。溶接金属平均硬さは残留オーステナイト量と関係があり、硬度が高いものほど残留オーステナイト量は少ない傾向にあった。初層に軟鋼用溶接棒、2及び3層に熱間工具鋼 SKD61 用溶接棒を用いることにより、供試材とほぼ同等硬さの溶接金属を形成できた。

Synthesis of Macroporous Cristobalite Using a Hydroxyapatite Template

ハイドロキシアパタイトを鋳型に用いたマクロポーラスクリストバライトの合成

機械・材料技術部 材料加工チーム 小野 洋介

掲載誌 : Ceramics International, Vol.41, pp.3298-3300 (2015)

柱状のハイドロキシアパタイト粒子を鋳型として使用し、焼成温度を 1300 oC と高温にすることにより、マクロ孔を有する多孔質な α-クリストバライトを合成することに成功した。鋳型に用いたハイドロキシアパタイトは、室温であっても酸処理によって容易に溶解除去することができた。走査型電子顕微鏡による観察では、観察場所によって孔のサイズが異なっていた。多くは 0.1~1 μm であったが、2 μm 以上の孔も存在していた。窒素吸着法によって測定した比表面積値は 3 m2/g であり、通常のクリストバライトと比較しておよそ3倍であった。また、メチレンブルー色素を用いて評価した吸着能は、通常のクリストバライトの約2倍であった。

Expansion of lattice constants of aluminum nitride thin film prepared on sapphire substrate by ECR plasma sputtering method

ECR プラズマ法により作製されたサファイア基板上エピタキシャル窒化アルミニウム薄膜の格子定数の伸縮

電子技術部 電子材料チーム 金子 智
安井 学
黒内 正仁
電子デバイスチーム 伊藤 健
JSW アフティ株式会社 鳥居 博典
天沢 敬生
東北大学流体研究所 徳増 崇
釜山大学 Lee Seughwan
Park Sungkyun
豊橋技術科学大学 滝川 浩史
東京工業大学 吉本 護

掲載誌 : Japanese Journal of Applied Physics, pp.11RA11-1-4 (2014)

ワイドバンドギャップと呼ばれる半導体である窒化アルミニウム(AIN)は、青色発光に使われている窒化ガリウム以上に大きなバンドギャップを持ち紫外線領域に相当する。本研究では ECR プラズマ法で作製した AIN の結晶構造評価から、サファイア基板上でエピタキシャル成長していることが確認された。更に詳細に結晶構造を調べたところ、格子定数が基板垂直にも基板面内にも歪んでいることが分かった。格子定数の歪みによりバンドギャップが変化し、発光波長を制御できることを理論計算により示した。

Effects of post exposure bake temperature and exposure time on SU-8 nanopattern obtained by electron beam lithography

電子線描画を用いた SU-8 のナノパターン形成における露光後ベイク温度と露光時間の影響

電子技術部 電子材料チーム 安井 学
金子 智
黒内 正仁
小沢 武
化学技術部 新エネルギーチーム 高橋 亮
(地独) 東京都立産業技術研究センター 加沢エリト
名古屋大学大学院工学研究科 荒井 政大

掲載誌 : Japanese Journal of Applied Physics, Vol.53, 11RF03 (2014).

ネガ型フォトリソレジストである SU-8 に対して、電子線描画を用いた SU-8 のナノパターン形成に対する露光後ベイクの温度と露光時間の関係を検討した。その結果、露光後ベイクの温度上昇と露光時間の増加により SU-8 パターン間に残渣が生じた。モンテカルロシミュレーションを用いて残渣の発生について検討したところ、SU-8 を薄くすることにより、残渣の発生を抑制できることが予想され、実験により確認した。

High Temperature Reproducible Preparation of Mg₂Si Films on (001)Al₂O₃ substrates Using RF Magnetron Sputtering Method

掲載誌 : Journal of Electronic Materials, Vol.43, pp.2269-2273 (2014).

RF-マグネトロン・スパッタ法による Mg₂Si 薄膜の (001)Al₂O₃ 基板上への作製

マグネシウムシリサイド(Mg₂Si)は、豊富に存在する無毒な元素から構成されており、230~500℃の中温度領域で高い発電効率を有する熱電材料である。また軽量の元素で構成されているため自動車等のモバイル用途に適している。これまで検討されている Mg₂Si 作製法(粉末・焼結法)において、その電気伝導型は n 型であり高性能な p 型を作製することが課題となっている。

東京工業大学大学院 総合理工学研究科 片桐 敦夫
小川 将太
清水 崇
松嶋 正明
化学技術部 新エネルギーチーム 秋山 賢輔
東京工業大学大学院 総合理工学研究科 舟窪 浩

本報告ではスパッタ法を用いることで、Mg 過剰を抑えた 400℃以下の低温の薄膜作製プロセスを検討し、サファイア(Al₂O₃)基板上に p 型の Mg₂Si 膜が実現したことを報告する。

掲載誌 : Material Research. Society Symposium Proceedings, Vol.1642, pp.447-452 (2014).

マグネシウム(Mg)とシリコン(Si)で構成される半導体(Mg₂Si)は、粉末・焼結体での作製において p 型及び n 型の作製が可能であり優れた熱電特性が報告がされている。一方薄膜での作製では、Si 基板上に作製した極薄膜を低温で堆積させた後にポストアニーリングによって作製した報告がされているものの、高温で基板上に直接結晶化した Mg₂Si 膜の作製に関しては殆ど無かった。この理由としては Mg の蒸気圧が高いために Mg₂Si 膜の直接合成が難しいことが指摘されている。本報告では、製膜条件を最適化することによる結晶化した Mg₂Si 膜の直接合成が実現されたことを報告する。

Electrical property of (110)-oriented non-doped Mg₂Si films with p-type conduction prepared by RF-magnetron sputtering method

RF-マグネトロン・スパッタ法による(110)配向した p 型 Mg₂Si 薄膜の電気伝導特性

東京工業大学大学院 総合理工学研究科 小川 将太
片桐 敦夫
松嶋 正明
木村 豊
上智大学 理工学部 内田 寛
化学技術部 新エネルギーチーム 秋山 賢輔
東京工業大学大学院 総合理工学研究科 舟窪 浩

Published by

KANAGAWA INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER

705-1, Shimoimaizumi, Ebina,

Kanagawa 243-0435, JAPAN

研究報告 No.21 / 2015

平成27年10月1日発行

発行 神奈川県産業技術センター

〒243-0435 海老名市下今泉705-1

TEL (046) 236-1500

FAX (046) 236-1526

URL <http://www.kanagawa-iri.jp/>

禁無断転載