

TRI
OSAKA

研究所報告

No.23 (2009.9)

大阪府立産業技術総合研究所
Technology Research Institute of Osaka Prefecture

技術報告及び技術論文概要	1
--------------	---

技術報告

1. ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜のトライボロジー特性	三浦健一・出水 敬・中村守正 石神逸男	7
2. 製品中の化学物質管理動向 － REACH 規則, 化審法, 化管法の概要と分析法－	中島陽一・林 寛一・小河 宏	15
3. 木質系廃棄物のガス化技術	井本泰造・大山将央・岩崎和弥 宮内修平	21

技術論文

1. 狭隘部の X 線残留応力測定技術	小栗泰造	29
2. 超精密ラスター切削加工における仕上げ面粗さ限界	本田索郎・山口勝己・足立和俊	35
3. 廃棄物最終処分場キャッピング用ジオコンポジットの斜面適用性	西村正樹・赤井智幸・嘉門雅史	41
4. 殺菌タンパク質 HE2β1 を用いた薬剤耐性菌の殺菌技術の開発	井川 聡・深田 尚	47
5. 褥瘡予防静止型マットレスの圧縮特性	木村裕和・山本貴則・片桐真子 平井 学・北野美代子	53
6. 立体構造を有する三次元有機トランジスタ	宇野真由美・竹谷純一	59
7. 低合金鋼表面に析出した煤の影響を考慮した真空浸炭モデルの構築とその検証	横山雄二郎・水越朋之・石神逸男 碓井建夫	65

他誌掲載論文等概要

1. Burner Flame Detection in a High Temperature Furnace	東 忠宏・井本泰造	75
2. Development of Computer Generated Hologram for Laser Processing of a High Power Diode Laser	萩野秀樹・安藤 輝・菊田久雄	75
3. Plasma Nitriding to Selective Laser Sintering Parts with SCM430 Powder	中本貴之・白川信彦・上田順弘 宮田良雄・曾根 匠	75
4. 原料ガス削減と選択的炉内 H ₂ 除去による CO ₂ 排出抑制型新ガス浸炭処理法	水越朋之・星野英光・横山雄二郎 石神逸男・碓井建夫	76
5. Development of X-ray Stress Measurement Technique for a Round Corner Inside Deep Groove	小栗泰造・村田一夫・山口勝己	76
6. ダイヤモンドライクカーボン (DLC) コーティング	三浦健一	76
7. UBM スパッタ法により形成した DLC 膜の残留応力に及ぼす被覆条件の影響	中村守正・三浦健一・松岡 敬 平山朋子	77
8. Effects of Deposition Conditions on Adhesion of DLC Films Prepared by UBM Sputtering	中村守正・三浦健一・松岡 敬 平山朋子・森脇一郎	77
9. Preparation of Novel Pt-based Nanoparticles by Double Potential Step Electrolysis and Their Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction	西村 崇・森河 務・横井昌幸 岩倉千秋・井上博史	77

Reaction

10.	摩擦攪拌接合による曲面接合	大川裕蔵	78
11.	三次元摩擦攪拌接合での継手特性 —非直線接合のプロセス最適化—	辻川正人・大川裕蔵・沖 幸男 東 健司	78
12.	製造業向け生産業務管理システム	新田 仁	78
13.	IT 活用において知っておくべき知識とマナー 第1回 電子メールの活用	平松初珠	79
14.	IT 活用において知っておくべき知識とマナー 第2回 読みに伝わるホームページの作り方	平松初珠	79
15.	IT 活用において知っておくべき知識とマナー 第3回 社内外でのデータの取り扱い	平松初珠	79
16.	Passive Step-Climbing Mechanism for a Mobility Aid	崔 鎮圭・朴 忠植・北川貴弘 中谷幸太郎・杉井春夫	79
17.	Utilization of Reaction Force Information for Robotic Mobility Aids for the Elderly	崔 鎮圭・朴 忠植	80
18.	繊維製品の帯電現象と正しい測定方法および静電気対策	木村裕和	80
19.	褥瘡発生メカニズム解明のための生体シミュレーション (その1 有限要素法による検討)	山本洋志郎・土井佑介・秋山庸子 泉 佳伸・木村裕和・西嶋茂宏	80
20.	褥瘡予防に対するシーブスキンの有効性	木村裕和・山本貴則・片桐真子 平井 学・松岡敏生・松本陽一 西嶋茂宏	81
21.	包装学関連の博士取得に関するアンケート調査報告	中嶋隆勝	81
22.	振動試験仕様の開発支援 —蓄積疲労振動試験システム「K2 FATIGUE」—	中嶋隆勝・津田和城	81
23.	振動試験と加速係数	津田和城	82
24.	非ガウス型ランダム振動	細山 亮	82
25.	絶縁試験法 —絶縁破壊の強さ試験—	村上義夫・山東悠介	82
26.	Optical and Electrical Properties of CuScO ₂ Epitaxial Films Prepared by Combining Two-Step Deposition and Postannealing Techniques	寛 芳治・佐藤和郎・四谷 任 益子慶一郎・吉村 武・芦田 淳 藤村紀文	83
27.	Infrared Reflection of Zn ₂ SnO ₄ Thin Films Deposited on Silica Substrate by Radio Frequency Magnetron Sputtering	M. V. Nikolic・佐藤和郎・T. Ivetic K. M. Paraskevopoulos・T. T. Zorba V. Blagojevic・L. Mancic・P. M. Nikolic	83
28.	High-Mobility Organic Single-Crystal Transistors with Amorphous Fluoropolymer Gate Insulators	宇野真由美・富成征弘・竹谷純一	83
29.	Fabrication of High-Mobility Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors with Amorphous Fluoropolymer Gate Insulators	宇野真由美・富成征弘・竹谷純一	84
30.	Three-Deimensional Organic Field-Effect Transistors: Charge Accumulation in the Vertical Semiconductor Channels	宇野真由美・富成征弘・竹谷純一	84
31.	Three-Deimensional Organic Field-Effect Transistors with High Output Current and High On-Off Ratio	宇野真由美・土井伊織・瀧宮和男 竹谷純一	84
32.	Moderately Anisotropic Field-Effect Mobility in Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]Thiopheno[3,2-b]Thiophenes Single-Crystal Transistors	宇野真由美・富成征弘・山岸正和 土井伊織・宮崎栄吾・瀧宮和男 竹谷純一	85
33.	Preparation of Core-Shell Particles by Dispersion Polymerization with a Poly(ethylene oxide) Macroazoinitiator	木本正樹・山元和彦・日置亜也子 井上陽太郎	85

34. Crack-Growth Behavior of Epoxy Adhesives Modified with Liquid Rubber and Cross-Linked Rubber Particles under Mode I Loading	今中 誠・本橋 悟・西 一暁 中村吉伸・木本正樹	85
35. 凹凸型単分散ゲル微粒子の一段階による調製 I. 調製条件の影響	木本正樹・日置亜也子・井上陽太郎	86
36. 凹凸型単分散ゲル微粒子の一段階による調製 II. ゲル微粒子の生成機構	木本正樹・日置亜也子・井上陽太郎	86
37. 沈殿重合法による単分散球状ポリイミド微粒子の調製	浅尾勝哉	86
38. 機能性ポリイミド微粒子の開発と応用	浅尾勝哉	87
39. 高速気流中衝撃法による反応性ポリイミド粒子と球状多孔性シリカゲルとの複合化	浅尾勝哉・綿野 悟	87
40. BIP 法 —半固形モールドを用いた新たな粉末加圧成形法—	垣辻 篤・津守不二夫	87
41. CNT を添加した VGCF/ アルミニウム複合材料の熱伝導特性	今西輝光・佐々木克彦・片桐一彰 垣辻 篤	88
42. Measurement of Strain Distributions Near the Steel/Epoxy Interface by Micro-Raman Spectroscopy under Tensile Load Condition	今中 誠・石川理佳・櫻井芳昭 越智光一	88
43. Preparation of Nano-Sized Polybenzimidazole and Carbon Particles via Poly(amino-amide) Particles	吉岡弥生・浅尾勝哉	88
44. Preparation of Pie-Shaped and Rugged Aromatic Polyamide Particles	吉岡弥生・浅尾勝哉	89
45. 木質系廃材のガス化メタノール製造法の開発	井本泰造	89
46. 関西支部の研究拠点～公的研究機関紹介 (5) 大阪府立産業技術総合研究所	増井昭彦	89
47. 環境有害物質の規制動向と分析方法	中島陽一・林 寛一	89
48. Fe(III) 酸化鉄による OH ラジカルの生成と環境中有機物の処理技術 — VOC を中心に—	林 寛一・中島陽一・勝又英之	90
49. 蒸気ボイラの蒸気ドレンからの廃熱回収によるエネルギー削減	大山将央・宮内修平	90
50. 誘電泳動と位相差顕微鏡を組み合わせた、新しい迅速菌数測定システム	藤原信明・増井昭彦	90
51. 金属イオンを用いた綿布の過酸化水素漂白	田原 充・梁 善美・前川昌子	91
52. 廃棄物最終処分場キャッピング用ジオコンポジットの摩擦特性評価	西村正樹・赤井智幸・嘉門雅史	91
53. ドライクリーニングが革の耐水性低下に及ぼす影響	稲次俊敬・佐藤恭司・中村 蔚 中野英彦・山本統平	91
54. 市場流通革の日本エコレザー基準値に対する適合性調査研究	稲次俊敬・汐崎久芳・佐藤恭司 奥村 章・道志 智・倉田澄美	92
55. 耐水処理が革の染色堅ろう度に及ぼす影響	稲次俊敬・佐藤恭司・中野英彦 山本統平	92
56. コラーゲン・皮革と水の相互作用 —吸着水の吸着状態—	佐藤恭司	92
57. リン酸化染料の実用化	佐藤恭司・汐崎久芳・奥村 章 稲次俊敬・道志 智・倉田澄美	93
58. 市販手袋革の染色摩擦堅ろう度調査報告 (II) —淡色革—	汐崎久芳・稲次俊敬・藤田恵美	93
59. Reaction, Identification, and Fluorescence of Aminoperfluorophenazines	松居正樹・鈴木雅之・布目 美 窪田好浩・船曳一正・城 元雄 松本真哉・汐崎久芳	93

口頭発表概要

1. ニッケルめっきプロセスのクローズド化についての研究	横井昌幸・森河 務・○他	97
2. 晶出バナジウム炭化物の球状化, これまでの現象を再整理する	○橘堂 忠	97
3. 球状バナジウム炭化物耐久材料の開発と実用化	○橘堂 忠	97
4. 金型のナノ加工・計測を実現する環境補償技術の開発	○山口勝己	97
5. 高精度金型加工を目指した超精密加工機のための環境補正装置の実用化	○足立和俊・山口勝己	97
6. 放電加工によるチタン材の着色描画	○南 久	97
7. 放電加工によるダイヤモンド工具の機上ツルーイング	○南 久・渡邊幸司	97
8. 焼結ダイヤモンドの放電加工特性	○南 久・渡邊幸司	98
9. 小径軸付電着ダイヤモンド砥石の放電ツルーイング	○南 久・渡邊幸司	98
10. Development of Computer Generated Hologram for Laser Processing of a High Power Diode Laser	○萩野秀樹・他	98
11. 高出力半導体レーザを用いた焼入れ技術	○萩野秀樹・宮田良雄	98
12. 回折型ビーム整形素子を利用したレーザ焼入れ	○萩野秀樹・他	98
13. 回折型ビーム整形素子を利用したレーザ焼入れ	○萩野秀樹	98
14. 電圧印加による難削材の超精密切削加工	○本田索郎・山口勝己・足立和俊 他	99
15. 試作金型・小ロット部品を目指した炭素鋼粉末の選択的レーザ焼結法による高硬度造形物の創製	○中本貴之	99
16. 軸付電着ダイヤモンド砥石の放電ツルーイングー導電性皮膜の検討ー	○渡邊幸司・南 久・他	99
17. 放電加工によるダイヤモンド砥石のツルーイング	○渡邊幸司・南 久	99
18. Numerical Analysis on Carbon Concentration Profiles of Gas Carburized Low Alloy Steel under Fluctuating Atmosphere	○水越朋之・星野英光・横山雄二郎 石神逸男・他	99
19. 狭隘部の X 線残留応力測定技術の開発	○小栗泰造	99
20. 球状バナジウム炭化物白鑄鉄の熱処理による高硬度化	○武村 守・橘堂 忠・松室光昭 他	100
21. Relationship between Vacuum Carburizing Conditions and Surface Carbon Concentration of SNCM815	○横山雄二郎・水越朋之・石神逸男 他	100
22. 金属間化合物粒子が分散した複合強化アルミニウム材料の開発	○松室光昭	100
23. 溶湯攪拌法による金属間化合物粒子強化アルミニウム材料の開発	○松室光昭	100
24. 摩擦攪拌技術を利用したものづくり	○平田智丈	100
25. Fe/Al 異材摩擦攪拌接合材の接合性に及ぼすアルミニウムの熱的特性の影響	○平田智丈・田中 努・森重大樹	101
26. FSW による Al/Mg 異種金属継手の継手効率向上	平田智丈・○他	101
27. 5052 アルミニウム合金と AZ31 マグネシウム合金の摩擦点接合	○平田智丈・森重大樹・田中 努 他	101
28. 摩擦攪拌接合による鋼/アルミニウム合金接合材の深絞り成形性	○平田智丈・田中 努・森重大樹 白川信彦	101
29. SS400 と 5083 アルミニウム合金の異材摩擦攪拌接合	○田中 努・平田智丈・森重大樹	101
30. 鋼/アルミニウム合金摩擦攪拌接合材における接合界面強度の実験的予測	○田中 努・平田智丈・森重大樹	101
31. 5052 アルミニウム合金と AZ31 マグネシウム合金の異種金属摩	○森重大樹・田中 努・平田智丈	102

	擦接合特性	他	
32.	UBM スパッタ法による積層 DLC 膜のトライボロジー特性	○三浦健一・他	102
33.	UBM スパッタ法 Si-C 膜の密着性および対ガラス不親和性に及ぼす被覆条件の影響	○三浦健一・他	102
34.	電析 Ni-W-P 合金めっき電極の水素発生挙動の検討	○中出卓男・西村 崇・横井昌幸 長瀧敬行	102
35.	亜鉛-鉄合金ジンケート処理におけるアルミニウム表面の XPS による検討	中出卓男・横井昌幸・○他	102
36.	環境および資源問題に配慮した耐摩耗セラミックス溶射皮膜	○足立振一郎	103
37.	セラミックス溶射皮膜の残留応力	○足立振一郎	103
38.	Effect of Cold Forming on Low Temperature Plasma Nitriding and Carburizing Characteristics of Austenitic Stainless Steel	○榮川元雄・上田順弘・他	103
39.	Corrosion Resistance of Low Temperature Plasma Diffusion Treated Austenitic Stainless Steel	榮川元雄・上田順弘・○他	103
40.	Effect of Solution Treatment Temperature on Case Thickness by Low Temperature Nitriding and Carburizing	榮川元雄・上田順弘・○他	103
41.	The Effect of Hydrogen and Carbon Implantation Followed by Plasma-Nitriding of Austenitic Stainless Steel 316L on the S-Phase Layer	○榮川元雄・上田順弘・他	104
42.	Development of Austenitic Stainless Screw with Excellent Toughness and High Surface Hardness	榮川元雄・○他	104
43.	Duplex Surface Layer of S Phase by Low Temperature Carborizing and Nitriding	榮川元雄・上田順弘・○他	104
44.	Effect of Alloying Elements on Characteristic of S-Phase by Low Temperature Plasma Treatment	榮川元雄・上田順弘・○他	104
45.	ダブルポテンシャルステップ法で作製した PtNi 微粒子の電気化学的安定性	○西村 崇・横井昌幸・他	104
46.	ダブルポテンシャルステップ法で作製した Pt 合金微粒子の電気化学的安定性	○西村 崇・横井昌幸・他	104
47.	ダブルポテンシャルステップ法で作製した Pt 合金微粒子の電気化学的安定性	○西村 崇・横井昌幸・他	105
48.	BMB-4th.2 新機能の紹介	○中西 隆	105
49.	大阪府のものづくり支援コミュニケーションサイト【BMB】	○中西 隆・袖岡孝好・他	105
50.	筋・腱直結型電動義手の研究	○朴 忠植・谷口正志・北川貴弘 他	105
51.	段差乗り越え機能を有するカートの開発	○朴 忠植・北川貴弘・中谷幸太郎 崔 鎮圭・他	105
52.	府立産技研メカトロニクス分野研究の RT 一歩行支援のための段差乗り越え技術と微細加工における高精度位置決め技術一	○朴 忠植・北川貴弘・中谷幸太郎 崔 鎮圭・杉井春夫	105
53.	Cultivation History Entry System for Agricultural Products	○新田 仁・竹田裕紀・他	106
54.	フォークリフトが段差を乗り越える場合の振動衝撃について	○高田利夫・寺岸義春・岡市 敏 津田和城・中嶋隆勝・森岡亮治郎	106
55.	QOL の定量化に関する調査研究	○木村裕和	106
56.	静的荷重に対するロングパイル人工芝の回復挙動	○木村裕和・山本貴則・北野美代子 他	106
57.	貨物共振振動数の変化が振動試験精度に及ぼす影響	○中嶋隆勝・津田和城・他	106
58.	事故防止のための蓄積疲労振動試験システムの開発 一振動試	○中嶋隆勝・津田和城・他	106

	験の精度が向上しクレームが削減ー		
59.	「包装貨物振動試験の基礎から応用まで」ー蓄積疲労振動試験システムが利用可能になりましたー	○中嶋隆勝	107
60.	蓄積疲労振動試験システムによる振動条件の導出と評価精度の向上ー非線形振動伝達にまつわる問題点の顕在化ー	○中嶋隆勝	107
61.	蓄積疲労振動試験システムによる振動条件の導出と評価精度の向上ー非線形振動伝達にまつわる問題点の顕在化ー	○中嶋隆勝	107
62.	破損部位別損傷境界曲線による製品改良指針の作成方法	○中嶋隆勝	107
63.	褥瘡予防寝具の性能と人体の体組成率との関係	○山本貴則・片桐真子・木村裕和 他	107
64.	褥瘡予防寝具の圧縮特性と人体仙骨部における接触圧の関係	○山本貴則・片桐真子・木村裕和 他	107
65.	褥瘡予防寝具の性能とその官能評価	○山本貴則・片桐真子・平井 学 木村裕和・他	108
66.	加圧チャンバを用いた人体各部位の皮膚組織血流量測定	○山本貴則・木村裕和・片桐真子 平井 学・他	108
67.	ミリ波帯域におけるカーボンナノコイルシートの電磁波吸収特性	○田中健一郎・野坂俊紀・他	108
68.	ストレス評価指標構築のための基礎的研究	片桐真子・○他	108
69.	ストレス評価指標構築のための基礎的研究	片桐真子・○他	108
70.	音響解析による共振現象検出システムの開発(第3報)	○君田隆男・中嶋隆勝	109
71.	音響解析による共振現象検出システムの開発ーピーク間隔抽出による解析の自動化ー	○君田隆男・中嶋隆勝	109
72.	製品の共振現象を音響解析により検出する方法	○君田隆男・中嶋隆勝	109
73.	音響解析による共振現象検出システムの開発(第5報)ー検出手法の自動処理システムの構築ー	○君田隆男・中嶋隆勝	109
74.	貨物の段積みの影響を考慮した振動試験条件の導出	○津田和城・中嶋隆勝・他	109
75.	赤外線と超音波を用いた人体追尾ロボット	○井上幸二	110
76.	Cr-O 薄膜ストレインゲージを用いた柔軟な触覚センサの開発	○日下忠興	110
77.	ポリイミドフィルム基板を用いた TaAl-N 薄膜真空センサの評価	岡本昭夫・○他	110
78.	Ta-Al 合金ターゲットを用いて反応性スパッタ法により作製した窒化物薄膜の特性	岡本昭夫・○他	110
79.	Effect of Doping on Optical and Electrical Properties of CuScO ₂ (0001) Epitaxial Films	○寛 芳治・佐藤和郎・他	110
80.	RF マグネトロンスパッタ法により作製された Cr-N 薄膜の電気特性ー窒素流量比依存性ー	○寛 芳治・佐藤和郎・他	110
81.	ZnO-SnO ₂ 薄膜の電気および光学特性の真空アニール効果(II)	○佐藤和郎・寛 芳治・村上修一 岡本昭夫・森脇耕介	111
82.	RF マグネトロンスパッタリング法により作製した Cr-N 薄膜の電気特性の温度依存性	○佐藤和郎・寛 芳治・宇野真由美 他	111
83.	MEMS 技術を用いた新規センサの開発センサ	○田中 恒久・井上幸二	111
84.	Fabrication of Poly(3-hexylthiophene) Field-Effect Transistors with Poly(methylsilsequioxane) Gate Dielectrics on Plastic Substrates	村上修一・○他	111
85.	MEMS 技術によるマイクロセンサデバイスの開発	○村上修一	111
86.	高誘電率ポリシルセスキオキサゲート絶縁膜を用いたポリマーランジスタの作製と評価	村上修一・○他	111

87.	ポリフルオレンβ相薄膜の電場変調スペクトルの電界強度依存性	村上修一・○他	112
88.	強誘電ポリマー P(VDF/TrFE/CTFE) 薄膜の作製と赤外線センサ応用への検討	○村上修一・宇野真由美・佐藤和郎 櫻井芳昭・他	112
89.	Low Temperature Thermal Conductivity of Nubrene Single Crystals	宇野真由美・○他	112
90.	MEMS 技術を用いた微小試料の熱伝導率測定デバイスの開発	○宇野真由美	112
91.	Organic Three-Dimensional Field-Effect Transistors	○宇野真由美・他	112
92.	3-Dimensional Organic Field Effect Transistors: Charge Accumulation in the Vertical Semiconductor Channels	○宇野真由美・他	113
93.	大電流動作のための立体構造を有する有機電界効果トランジスタ	○宇野真由美・他	113
94.	有機トランジスタにおける第二ゲートを用いた局所キャリア蓄積と接触抵抗の低減効果	宇野真由美・○他	113
95.	3-Dimensional Organic Field Effect Transistors: Charge Accumulation in their Vertical Semiconductor Channels	○宇野真由美・他	113
96.	酸化クロム薄膜ひずみゲージを用いた柔軟な触覚センサの開発	○松永 崇・日下忠興・小栗泰造 箕 芳治・岡本昭夫・佐藤和郎 吉竹正明	113
97.	大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」プロジェクト	○野坂俊紀	114
98.	大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」	○野坂俊紀	114
99.	カーボンナノコイル樹脂複合体の電磁波吸収特性	野坂俊紀・○他	114
100.	カーボンナノコイル配合開繊炭素繊維強化プラスチックの開発	野坂俊紀・○他	114
101.	大阪府地域結集共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」	○野坂俊紀	114
102.	有機無機複合微粒子の調製と応用	○木本正樹	114
103.	PEG ブロック含有アゾ重合開始剤によるコアシェル型凹凸ゲル微粒子の合成と分離材料への応用	○木本正樹・日置亜也子 井上陽太郎	114
104.	In-Situ Preparations of SERICITE-Spherical Particles Hybrid Powder in Polymer Solutions and its Application to Base Make Up Products	木本正樹・日置亜也子・○他	115
105.	コアシェル型凹凸ゲル微粒子の合成と分離材料への応用	○木本正樹	115
106.	凹凸型ゲル微粒子およびナノフィルターへの応用	○木本正樹	115
107.	コアシェル型凹凸ゲル微粒子の合成と分離材料への応用	○木本正樹・日置亜也子 井上陽太郎	115
108.	複合微粒子の調製と応用	○木本正樹	115
109.	Preparations of Core-Shell Gel Particles with Projections and Applications to Filters for Filtration of Au Nano Particles	○木本正樹・日置亜也子	116
110.	In-Situ Preparations of SERICITE-Spherical Particles Hybrid Powder in Polymer Solutions	木本正樹・日置亜也子・○他	116
111.	ポリイミド微粒子の開発と利用	○浅尾勝哉	116
112.	高速気流中衝撃法によるポリイミド粒子と多孔性シリカゲルとの複合化	○浅尾勝哉・木本正樹・吉岡弥生 日置亜也子	116
113.	単分散球状のポリイミド微粒子の製造	○浅尾勝哉・吉岡弥生	116
114.	ポリイミド微粒子の開発と利用	○浅尾勝哉	117
115.	ポリイミド微粒子の開発と利用	○浅尾勝哉	117
116.	単分散全芳香族ポリイミド微粒子の調製	○浅尾勝哉・吉岡弥生	117
117.	Composite Method of Polyimide Particles and Porous Silica Gels by	○浅尾勝哉・他	117

Dry Impact Blending Preparation Technology

118.	Development and Application of Polyimide Particles	○浅尾勝哉	117
119.	VGCF/ アルミニウム複合材料の熱伝導特性に対する CNT 添加の影響	垣辻 篤・○他	117
120.	Effect of CNT Addition on Thermal Conductivity of VGCF/Aluminum Composite Materials	垣辻 篤・○他	118
121.	Numerical Simulations of Strength of VGCF/Aluminum Composite Materials	垣辻 篤・○他	118
122.	化学気相反応を用いた高気孔率・高強度炭化ケイ素多孔体の合成	垣辻 篤・○他	118
123.	パルス通電焼結法による高熱伝導性アルミニウム基複合材料の開発	○垣辻 篤・他	118
124.	Microstructural Factors Affecting Strength Property of Dual Two-Phase Intermetallic Alloys Based on Ni ₃ Al-Ni ₃ V Pseudo-Binary System	垣辻 篤・○他	118
125.	VGCF/CNT を利用した高熱伝導性複合材料の開発	○垣辻 篤	118
126.	半固形モールドを用いた加圧成形法 (BIP 法) の高精度化に向けたパラメータの検討	○垣辻 篤	119
127.	アルミニウム基高熱伝導複合材料	垣辻 篤・○他	119
128.	高熱伝導 VGCF/ アルミニウム複合材料の強度特性解析	垣辻 篤・○他	119
129.	蛍光色素を発光ドーパントとする高分子電界発光素子の開発	櫻井芳昭・○他	119
130.	マラカイトグリーン部位を有するポリビニルアルコールの光異性化とレオロジー変化	櫻井芳昭・○他	119
131.	光応答性マラカイトグリーン誘導体によるベシクル形態変化	櫻井芳昭・○他	120
132.	スピロベンゾピラン誘導体を含むベシクルのフォトクロミック効果	櫻井芳昭・○他	120
133.	1-(ジベンゾフラン-4-イル)イソキノリンを配位子とする新規赤色りん光性イリジウム(III)錯体の合成と光学特性	櫻井芳昭・○他	120
134.	1-(ジベンゾフラン-4-イル)イソキノリンを配位子とする新規赤色りん光性イリジウム(III)錯体の電界発光特性	櫻井芳昭・○他	120
135.	Novel Red Phosphorescent Iridium(III) Complexes for Solution-Processable Organic Light-Emitting Diodes	櫻井芳昭・○他	120
136.	White Electroluminescence Obtained from a Polymer Light-Emitting Diode Containing Two Phosphorescent Iridium(III) Complexes in an Emitting Layer	櫻井芳昭・○他	120
137.	Polymer Light-Emitting Diodes using Novel Platinum(II) Complexes with Oligocarbazole-Based Cyclometalated Ligands as Emitting Dopants	櫻井芳昭・○他	121
138.	Development of Polymer Light-Emitting Diodes Using Organic Fluorescent Dyes as Emitting Dopants	櫻井芳昭・○他	121
139.	Synthesis and Photoluminescent Properties of Novel Platinum(II) Complexes with Oligocarbazole-Based Cyclometalated Ligands	櫻井芳昭・○他	121
140.	Polymer Light-Emitting Diodes using a Novel Red Phosphorescent Iridium(III) Complex as an Emitting Dopant	櫻井芳昭・○他	121
141.	CNC とその先端触媒粒子の TEM 観察	○久米秀樹・野坂俊紀・他	121
142.	カーボンナノコイル先端触媒の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察	○久米秀樹・野坂俊紀・他	122
143.	カーボンナノコイル先端触媒の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察	○久米秀樹・野坂俊紀・他	122

144.	芳香族ポリアミド微粒子の調製および複合化	○吉岡弥生・浅尾勝哉	122
145.	芳香族ポリアミド微粒子の表面修飾と複合化	○吉岡弥生・浅尾勝哉	122
146.	芳香族ポリアミド微粒子の調製および応用	○吉岡弥生・浅尾勝哉	122
147.	官能基を有する芳香族ポリアミド微粒子の調製	○吉岡弥生・浅尾勝哉	122
148.	ピリジンおよび水添加系における芳香族ポリアミド微粒子の調製	○吉岡弥生・浅尾勝哉	123
149.	芳香族ポリアミド微粒子の作製および複合化	○吉岡弥生	123
150.	湿式法を用いた6インチウェハーへの垂直配向カーボンナノチューブの合成	○渡辺義人・他	123
151.	湿式法を用いた6インチウェハーへの垂直配向カーボンナノチューブの合成	○渡辺義人・他	123
152.	湿式法を用いた6インチウェハーへの垂直配向カーボンナノチューブの合成	○渡辺義人・他	123
153.	新規光触媒の創製	○日置亜也子	123
154.	異形 TiO ₂ 微粒子の調製と光触媒能評価	○日置亜也子	123
155.	易剥離粘着剤の作製	○館 秀樹・山元和彦	124
156.	易剥離粘着剤の刺激応答性評価	○館 秀樹・山元和彦	124
157.	刺激応答性易剥離粘着剤	○館 秀樹・山元和彦	124
158.	溶解性に優れた潜在性化合物の開発と粘着剤への応用	○館 秀樹・山元和彦	124
159.	マレイミド基をもつシルセスキオキサンの合成と特性	○井上陽太郎・櫻井芳昭	124
160.	乾式法を用いたカーボンナノコイル合成用触媒の作製	○長谷川泰則・久米秀樹・野坂俊紀	124
161.	カーボンナノコイル (CNC) の量産化を目指した触媒担持粒子の作製	○長谷川泰則・久米秀樹・野坂俊紀 他	124
162.	木質系廃棄物の燃料化技術の紹介	○井本泰造・大山将央・岩崎和弥 宮内修平	125
163.	メタン発酵ガスの脱炭酸システム	○井本泰造・大山将央・岩崎和弥 宮内修平・他	125
164.	生分解性マルチがタマネギの生育・収量に及ぼす影響	増井昭彦・井川 聡・藤原信明 ○他	125
165.	生分解性プラスチックの農業利用	○増井昭彦・井川 聡・藤原信明 他	125
166.	バイオマスプラスチックの土壌環境への影響	○増井昭彦・井川 聡・藤原信明	125
167.	内装材から放散される室内空気汚染物質の測定	○小河 宏	126
168.	ラジカル測定による光触媒評価	○岩崎和弥・林 寛一・日置亜也子	126
169.	三価クロム系化成皮膜からの Cr(VI) の溶出挙動	○中島陽一・林 寛一・他	126
170.	有害物質の規制動向と分析方法	○中島陽一	126
171.	環境有害化学物質の分析と規制動向	○中島陽一・林 寛一	126
172.	三価クロム系化成皮膜からの六価クロム溶出挙動	○中島陽一・林 寛一・西村 崇 他	126
173.	液中プラズマプロセスによる殺菌メカニズムの検証	○井川 聡・他	127
174.	大気圧低温プラズマジェットを用いた液中滅菌プロセスの解明	井川 聡・○他	127
II			
175.	Electron Spin Resonance (ESR) Study of Free Radical Formation in Water during Atmospheric-Pressure Plasma Processing in Liquids	井川 聡・○他	127
176.	液体へのプラズマプロセッシングにおける液中フリーラジカルの診断と応用	井川 聡・○他	127

177. Bacterial Inactivation and Free Radical Generation in Aqueous Solutions by Nonequilibrium Atmospheric Plasma Application	井川 聡・○他	127
178. 液体のプラズマ滅菌とメカニズム	井川 聡・○他	127
179. 酸化鉄を用いる環境浄化法の開発	○林 寛一・中島陽一	128
180. プラズマ CVD 法による高分子表面への DLC 膜の形成	○田原 充	128
181. 大気圧プラズマ重合による PTFE の表面改質 —接着・めっきへの応用—	○田原 充・出水 敬・中出卓男 他	128
182. 最近のトラブル原因解析事例 (特によく起きる可塑剤関連)	○浅沢英夫	128
183. カーボンナノチューブの製糸に関する研究 (5) 撚糸径を制御したブラシ状 CNT の紡糸方法	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	128
184. カーボンナノチューブ撚糸の糸径制御技術の開発	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	129
185. CNT による紡糸・撚糸技術の開発	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	129
186. カーボンナノチューブ撚糸の糸径制御技術の開発	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	129
187. 「におい」に関する技術支援	○喜多幸司	129
188. カーボンナノチューブの製糸技術開発	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	129
189. 廃棄物最終処分場キャッピング用ジオコンポジットにおける貫入抵抗性	○西村正樹・赤井智幸・他	130
190. キャッピング工法 斜面適用性検証実験 (概要と経過)	○西村正樹	130
191. キャッピング工法 斜面適用性検証実験	○西村正樹	130
192. 廃棄物最終処分場キャッピング用ジオコンポジットの土層に対する摩擦特性評価	○西村正樹・赤井智幸・他	130
193. 市場流通革の日本エコレザー基準 (JES) 適合率と課題	稲次俊敬・○他	130
194. 皮革の色彩測定における測色計の機差の検討	稲次俊敬・○他	130
195. 熱収縮時におけるコラーゲン線維の収縮挙動	○奥村 章・道志 智	131
196. 無機系抗菌剤の新規加工方法	○道志 智・佐藤恭司	131
197. 皮革中の 6 価クロムに関する研究 —薄層クロマトグラフによって分離した油剤の 6 価クロム生成および抑制に関する研究—	○佐藤恭司・道志 智・倉田澄美 汐崎久芳・他	131
198. Phosphorescent Platinum(II) Complexes Applicable to Polymer Light-Emitting Diode	汐崎久芳・櫻井芳昭・○他	131
199. りん光性白金 (II) 錯体を用いた高分子電界発光素子の EL 特性評価	汐崎久芳・櫻井芳昭・○他	131

平成 20 年度産技研研究発表会

1. 焼結ダイヤモンド工具の放電成形加工	○南 久・渡邊幸司	132
2. 薄鋼板のプレス成形におけるプレスモーション制御の影響	○白川信彦・宮田良雄・中本貴之	132
3. 電圧印加による難削材の超精密切削加工	○本田索郎・山口勝己・足立和俊 他	132
4. SCM430 粉末のラピッドプロトタイピングとプラズマ窒化による造形物の高硬度化	○中本貴之・白川信彦・宮田良雄 上田順弘	132
5. 軸付電着ダイヤモンド砥石の放電ツルーイング	○渡邊幸司・南 久・平松初珠 石島 悌	132

6. ドリル加工における抜け際バリ生成機構について	○安木誠一・藤原久一	132
7. CO ₂ 排出を著しく削減可能な新しい常圧ガス浸炭処理法	○水越朋之・星野英光・横山雄二郎 石神逸男	133
8. 金属と溶湯のその場反応を利用した新規アルミニウム基複合材料の創製	○松室光昭	133
9. 摩擦攪拌接合法による SS400 と 5083 アルミニウム合金の異種金属材料接合	○田中 努・平田智丈・森重大樹 小栗泰造・萩野秀樹	133
10. ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜の現状とトライボロジー特性	○三浦健一・他	133
11. 電析 Ni-W-P 合金めっき電極の水素発生挙動の検討	○中出卓男・西村 崇・横井昌幸 長瀧敬行	133
12. アルミナ溶射用 Ti-Al 下地皮膜の強化機構の検討	○足立振一郎	133
13. 冷間加工を施したステンレス鋼に対する低温プラズマ窒化処理	○榮川元雄・上田順弘・他	134
14. ダブルポテンシャルステップ法で作製した Pt 系合金微粒子触媒の安定性	○西村 崇・横井昌幸・他	134
15. 摩擦攪拌接合装置のための支援ソフトの開発	○大川裕蔵	134
16. 段差乗り越え機能を有する歩行支援器の運動性能向上について	○朴 忠植・崔 鎮圭	134
17. コンピュータウイルス対策の現状と課題	○石島 悌・平松初珠	134
18. インタラクティブ型電動義手の開発	○北川貴弘・谷口正志・朴 忠植 他	134
19. 簡単、低コストで利用できる製造業向け情報化支援ソフトウェアの紹介	○新田 仁・竹田裕紀	135
20. ブロードバンド環境を利用した対外サービスの取り組み事例	○平松初珠・石島 悌	135
21. 段積み貨物の共振について	○高田利夫・君田隆男・中嶋隆勝 津田和城・細山 亮	135
22. 車両用衝突緩衝装置の開発	○中嶋隆勝・他	135
23. 褥瘡予防寝具使用時における人体仙骨部の接触圧と体組成率との関係	○山本貴則・片桐真子・平井 学 木村裕和・他	135
24. 振動試験中の共振現象を音響解析により検出するシステムの開発	○君田隆男・中嶋隆勝	135
25. 貨物の段積みの影響を考慮した振動試験条件の導出	○津田和城・中嶋隆勝・高田利夫	136
26. 真空を利用した高分子フィルムの水蒸気透過性評価方法の開発	○岡本昭夫	136
27. 2 段階製膜およびポストアニール処理を用いた CuScO ₂ 薄膜のエピタキシャル成長	○寛 芳治・佐藤和郎	136
28. ZnO-SnO ₂ 薄膜の電気および光学特性に与える真空アニールの効果	○佐藤和郎・寛 芳治・村上修一 岡本昭夫・森脇耕介	136
29. 水中用薄膜型超音波センサの作製	○田中恒久・井上幸二・福田宏輝 他	136
30. 有機発光材料 poly(9,9-dioctylfluorene) の高秩序配向膜の光物性	○村上修一・他	136
31. フッ素樹脂をゲート絶縁膜に用いた有機単結晶トランジスタの開発	○宇野真由美・他	137
32. 酸化クロム薄膜歪ゲージを用いたフレキシブル触角・力覚センサの開発 (II)	○松永 崇・日下忠興・寛 芳治 岡本昭夫・佐藤和郎	137
33. 超音波パルスのスペクトラム拡散による位置計測	○金岡祐介・井上幸二・田中恒久	137
34. 凹凸型ゲル微粒子の調製とその特性	○木本正樹	137
35. 高速気流中衝撃法による反応性ポリイミドと多孔性シリカゲル	○浅尾勝哉	137

との複合粒子の作製		
36.	化学気相反応法ならびにパルス通電焼結法による SiC 多孔体の作製	○垣辻 篤・他 138
37.	微細金型による光学素子の複製	○櫻井芳昭・佐藤和郎・福田宏輝 他 138
38.	Ba 系磁性誘電体単結晶薄膜の TEM 観察	○久米秀樹・他 138
39.	アミンイミドを用いた刺激応答性粘着剤の開発	○館 秀樹 138
40.	光硬化性シルセスキオキサンの開発	○井上陽太郎 138
41.	カーボンナノコイル (CNC) の量産化を目指した触媒担持粒子の作製	○長谷川泰則・久米秀樹・野坂俊紀 他 138
42.	木質系廃材のガス化メタノール製造法の開発	○井本泰造・大山将央・岩崎和弥 宮内修平 139
43.	内装材から放散される室内空気汚染物質の測定	○小河 宏 139
44.	水中の光触媒から発生する OH ラジカルの測定 –メチレンブルー分解と ESR によるラジカル測定の相関について–	○岩崎和弥・日置亜也子・林 寛一 139
45.	Fe(III) 酸化鉄による OH ラジカルの生成と環境中有機物の処理技術	○林 寛一・中島陽一・他 139
46.	大気圧でのプラズマ重合による PTFE のめっき技術	○田原 充・出水 敬・中出卓男 他 139
47.	介護用シーツ製品の防水性評価	○宮崎克彦 140
48.	廃棄物処分場キャッピング用ジオコンポジットの開発と評価	○西村正樹・赤井智幸・他 140
49.	獣毛を鑑定する	○奥村 章 140
50.	コラーゲン線維を鋳型に用いた多孔質シリカの合成 (2) –コラーゲン線維の除去方法の影響–	○道志 智 140

産業財産権

1.	シリカ微粒子及びその製造方法	143
2.	染料及び色素吸着剤及び処理方法	143
3.	耐摩耗性に優れた球状バナジウム炭化物含有低熱膨張材料及びこの製造方法	143
4.	ポリイミド微粒子およびその製造方法	143
5.	受圧管一体型圧力センサ受圧管一体型圧力センサ	143
6.	ポリアミド微粒子およびその製造方法	143

(○印は講演者、〔他〕は職員以外の共同研究者)

技術報告及び技術論文概要

【技術報告】

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜のトライボロジー特性

三浦健一 出水 敬 中村守正
石神逸男

DLC 膜はトライボロジー特性をはじめ、様々な優れた特性を示すことから、広範な分野で実用化研究が進められており、これまでのドライコーティング膜にはない広がりを見せている。しかし、DLC 膜は様々な炭素系アモルファス膜の総称となっていることから、従来のハードコーティング膜に比べて幅広い諸特性を持ち得るという特徴を有している。このため、被覆技術の観点からすると、要求性能に応じた膜質に制御することが特に重要となる。当研究所では比較的広範な膜質制御が可能なアンバランスドマグネトロン (UBM) スパッタ法により形成される DLC 膜 (a-C:H 膜) に関して、成膜条件と膜質との関係を詳細に調査している。特に、DLC 膜の膜質制御に関する基礎的知見を提示するため、成膜条件と膜質との間に潜在する本質的な膜質支配因子をも明らかにすることを試みている。本稿では、筆者らが DLC 膜のトライボロジー特性に関して取り組んできた内容の一部として、DLC 膜のトライボロジー特性に及ぼす雰囲気環境の影響、摩擦特性のラマン G ピーク位置依存性、そして、多層被覆によるトライボロジー特性向上に関する検討結果について報告する。

製品中の化学物質管理動向 — REACH 規則, 化審法, 化管法の概要と分析法 —

中島陽一 林 寛一 小河 宏

EU において、RoHS 指令が 2006 年に発効し、電気、電子機器中の鉛、六価クロムなど 6 物質が規制された。さらに EU では、今まで問題視されなかった一般的な化学物質も管理対象とする REACH 規則も施行された。我が国でも化審法、化管法が改正され、より総合的な化学物質管理がなされようとしている。このように製造業での化学物質管理は、業種を問わず避けて通れない問題となってきている。本報文では REACH 規則、化審法、化管法など総合的な化学物質管理の概要を述べる。また、新たに加わった規制対象有害物質を含め、一般的に問題視される化学物質についてその性質と分析法を概説する。

木質系廃棄物のガス化技術

井本泰造 大山将央 岩崎和弥
宮内修平

現在、地球温暖化防止、循環型社会の形成等の観点から、カーボンニュートラルという性質

を有しているバイオマスの利用が注目されている。本研究では、都市部に多く発生する建築系廃木材に注目し、炉内に還元層が形成できる、ダウンドラフト型固定床式ガス化炉を試作し、ガス化剤(空気, 酸素富加)を変化させ、ガス化試験を行った。その結果、高濃度の H_2 及びCOガスが得られることが確認でき、メタノールやジメチルエーテルの液体燃料合成の可能性があるとわかった。

【技術論文】

狭隘部の X 線残留応力測定技術

小栗泰造

X 線応力測定法は残留応力の非破壊測定手法として広く利用されている。しかし、この手法を適用するには、測定表面が平坦かつ滑らかであること、X 線入射角の広範な変化を妨げるような障害物が測定面周辺にないことが必要である。このため、複雑形状を有する機械部品の残留応力を測定するには、これらの条件を満たすように被測定物の一部を切除等するか、障害物があっても適用できる測定技術を採用する必要がある。前者の解決手段では、破壊を伴うため、非破壊であることを特徴とする X 線応力測定法を用いる利益が半減してしまう。後者としては、 φ - $\sin^2\psi$ 法がよく知られている。しかし、この手法では、測定面法線と ψ 角の走査平面とは平行でなければならず、被測定物の形状によってはこの条件を満たせないことがある。このような背景の下、著者らは、破壊を要せず、測定面法線と ψ 角の走査平面とが平行でなくてもよい狭隘部のための測定手法を考案した。本稿では、その原理、効果、および適用条件について説明するとともに、狭隘部応力測定法を着想する契機となった曲面部応力測定の研究について述べる。

超精密ラスタ一切削加工における仕上げ面粗さ限界

本田索郎 山口勝己 足立和俊

単結晶ダイヤモンド工具による超精密ラスタ一切削加工は、非軸対称非球面形状の光学部品の高精度・高能率加工に利用されているが、加工精度の到達限界やその決定要因等は明らかにされていない。本研究では、ラスタ一切削における仕上げ面粗さ(最大高さ Rz)に着目し、粗さの到達限界と決定要因を実験と解析によって検討した。まず無酸素銅の平面切削実験と切削痕形状の幾何学的解析を行った結果、最大高さ Rz の最小限界値は約 12 nm であり、この限界値は切削中の切込み深さの変動で決定されていることが明らかとなった。次にこの切り込み変動の発生原因を解明するため、工具スピンドルの振動特性計測、切削力の精密測定、工具スピンドルの回転振れ測定を行い、以下の結果を得た。工具スピンドルの共振点は加工時の工具回転周波数より十分高いため、加工中にスピンドルの共振は起こらない。断続切削の衝撃力や、切削力の変動に起因する工具の切り込み方向の位置変動は 4 nm 以下である。工具スピンドルの半径方向(切り込み方向)の回転振れは約 10 nm 存在し、これが仕上げ面粗さの限界値(Rz: 12 nm)の大部分を占める。

廃棄物最終処分場キャッピング用ジオコンポジットの斜面適用性

西村正樹 赤井智幸 嘉門雅史

廃棄物の埋め立てが終了した最終処分場においては、閉鎖時に最終カバー層が設置される。この最終カバー層には、廃棄物からの発生ガスを系外に速やかに排出するとともに、雨水の浸透を抑制する機能が必要とされ、この用途に適用可能な、安全で信頼性が高く、かつ低コストのキャッピング材料の開発が求められている。筆者らは、ガス透過性と遮水性を有する多孔質シートと、多孔質シートを保護し施工耐久性を付与する不織布から成る複合材料(ジオコンポジット;以下、「GC」と称す。)を開発し、室内実験および屋外実験によって、その基本性能ならびにキャッピング材料としての適用性を評価してきた。通常、廃棄物最終処分場に最終カバーをする場合、その最上層には覆土が設置される。したがって、斜面部において、GCをキャッピング材料として使用した場合、GCが遮水性を有することに由来して、GCと覆土の界面が潜在的すべり面になると考えられる。特に、降水による影響が懸念されるので、GCを敷設した斜面に関し、自然環境下での安定性の検証が重要である。本論文では、屋外の実験斜面に実際にGCを敷設し、その斜面適用性を自然環境下で評価した結果について述べる。

殺菌タンパク質 HE2 β 1 を用いた薬剤耐性菌の殺菌技術の開発

井川 聡 深田 尚

近年、医療現場における薬剤耐性菌出現は大きな問題となっており、院内感染による死亡例も数多く報告されている。中でも緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) は従来から薬剤耐性の高さが指摘されており、有効な殺菌手段の開発が期待されている。当研究グループではヒトの精子結合タンパク質である HE2 β 1 が大腸菌 (*Escherichia coli*) に対して殺菌活性を有することに着目し、このタンパク質を用いた *P. aeruginosa* の殺菌技術の開発を進めている。本研究では HE2 β 1 の遺伝子をクローニングし、*E. coli* で用いた組換えタンパク質発現系を作成した。得られた組換え HE2 β 1 は不溶性の inclusion body として生産されるため、変性剤による可溶化および多段階透析法による refolding 処理を行い、活性型 HE2 β 1 を調製した。得られた HE2 β 1 は *P. aeruginosa* に対して高い殺菌活性を示しただけでなく、10 分間の煮沸による熱処理や高濃度の界面活性剤の添加などに対しても高い安定性を示し、殺菌剤として様々な分野での利用が可能であることが明らかとなった。

褥瘡予防静止型マットレスの圧縮特性

木村裕和 山本貴則 片桐真子
平井 学 北野美代子

褥瘡(床ずれ)は、寝たきりや寝たきりに近い状態の要介護高齢者などに頻発する病態である。医学的には持続的圧迫による人体局所の虚血性皮膚壊死とされている。したがって、その予防には寝具などから人体局所に長時間にわたり集中的に加わる圧力を緩和することが重要となる。そこで、これまでに寝具から人体に加わる圧力を分散させ、応力集中を回避するタイプの褥瘡

予防体圧分散マットレスが開発されてきた。それらの体圧分散性や減圧効果については議論されているもののマットレスの圧縮率や圧縮弾性率などの機械的性質と人体局所に加わる応力や皮下組織内微小循環との関係性に関する研究例は見当たらない。そこで、今回、非破壊でマットレスの機械的性質を計測できる装置を考案、作製した。そして6種類の静止型体圧分散マットレスを試料として、褥瘡の最好発部位である人体仙骨部を中心にマットレスの減圧効果を調べるとともに試料マットレスの圧縮率、圧縮弾性率、圧縮による厚さ減少率を求め、これらと人体仙骨部に加わる接触圧ならびに仙骨部組織血流量との関連性について検討を加えた。

立体構造を有する三次元有機トランジスタ

宇野真由美 竹谷純一

有機半導体トランジスタは、フレキシブルなデバイスへ適用でき、製造プロセスの環境負荷を現在のSi系半導体のプロセスに比べて圧倒的に小さくできるため、現在非常に活発に研究開発がなされている。しかし、有機半導体薄膜のキャリア移動度は、最大でも $1\sim 3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ と低く、動作電流を大きくできないことが実用上大きな課題となっている。これを解決するため、基板上に微細な立体構造を作製し、その側面全てをチャンネルとして用いることによって、同じデバイス面積あたりに得られる動作電流を桁違いに増大させた三次元有機トランジスタを開発した。有機半導体として、電界効果移動度が約 $1\sim 2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ と有機半導体薄膜としては最高レベルの性能を示し、大気中でも非常に安定であることが知られている縮環チオフェン系の材料(DNTT)を用い、縦型構造上での移動度約 $0.5\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の比較的高い値を得た。この結果、出力電流値が $60\text{ }\mu\text{A}/100\mu\text{m}$ 角と、実用上の要求仕様($1\text{ }\mu\text{A}/100\mu\text{m}$ 角)をはるかに超える性能を達成した。

低合金鋼表面に析出した煤の影響を考慮した 真空浸炭モデルの構築とその検証

横山雄二郎 水越朋之 石神逸男
確井建夫

真空浸炭法は大気汚染防止や省資源・省エネルギーにきわめて有効な技術として注目されているが、制御性が劣るために十分普及するまでにはいたっていない。本研究は、炭素濃度分布を計算する解析手法を確立し、真空浸炭法の制御性向上に取り組むものである。まず浸炭挙動を忠実に表現しうる解析モデルを構築し、炭素濃度分布の数値計算手法を確立した。低炭素鋼では計算値と実測値との一致度は非常に良好であるが、広く用いられている低合金鋼ではかなりの食い違いを生じる。そこで、低合金鋼SNCM815に対してプロパンを用いて真空浸炭を行い、低合金鋼での計算精度の劣化は浸炭時に鋼表面に析出した煤がその後の拡散処理時に鋼内部へ固溶していくことが原因であることを明らかにした。そのうえで、煤の固溶を考慮した浸炭モデルを再構築するとともに、それに基づいた数値計算結果は実測値とよく一致することがわかった。さらに、新たな浸炭モデルによると、浸炭時間と拡散時間の比が一定であれば表面炭素濃度は同じ値を示すという規則性は低合金鋼においても成立することがわかった。これによって、広範な鋼種に対して真空浸炭法の制御性を向上させることができた。

技 術 報 告

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜の トライボロジー特性

Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films

三浦 健一* 出水 敬** 中村 守正***
Ken-ichi Miura Kei Demizu Morimasa Nakamura
石神 逸男****
Itsuo Ishigami

(2009年6月19日 受理)

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン，トライボロジー，UBM スパッタ，ラマン，積層

1. はじめに

DLC 膜は 1990 年頃から盛んに研究開発が進められてきた硬質膜である。摩擦係数が低く、かつ優れた耐摩耗性を示すため、当初から各種しゅう動部材への適用が期待された。しかし、DLC 膜は基材との密着性に乏しいという致命的な欠点も併せ持つため、その用途は磁気テープ¹⁾などごく低面圧のしゅう動部に限定されてきた。その後、成膜装置の進歩により密着性が改善されてきたことに加え、主に炭素と水素で構成される有害物を含有しないことから近年の環境問題が追い風となり、最近 DLC 膜が再注目されている。DLC 膜はトライボロジー特性に優れるだけでなく、高い平坦性やガスバリア性²⁾、さらには、優れた生体適合性^{3,4)}などを示すことから、今日では非常に広範な分野で実用化研究が進められており、TiN 膜や CrN 膜など従来のドライコーティング膜にはない広がりを見せている。

DLC 膜という用語は様々な炭素系アモルファス膜の総称であり、多種多様の膜が存在する。実際、成膜法によって形成される膜が異なるだけでなく、同一の成膜法でも成膜条件によって膜質が大きく変化する。

このため、DLC 膜は従来のドライコーティング膜と比べると、幅広い諸特性を持ち得ることになり、要求性能に応じた膜の形成、すなわち膜質制御が特に重要となる。

当研究所では比較的広範な膜質制御が可能なアンバランスドマグネトロン (UBM) スパッタ法により形成される DLC 膜に関して、成膜条件と膜質の関係を詳細に調査している。特に DLC 膜の膜質制御に関する基礎的知見を得るため、成膜条件と膜質との間に潜在する本質的な膜質支配因子をも明らかにすることを試みている。

本稿では、DLC 膜のトライボロジー特性に関して筆者らがこれまでに取り組んできた内容の一部を報告する。特に、トライボロジー特性に及ぼす雰囲気環境の影響⁵⁾について詳述する。さらに、トライボロジー特性に影響を及ぼす因子に関する内容として、摩擦特性のラマン G ピーク位置依存性⁶⁾、積層被覆によるトライボロジー特性の向上についての検討結果⁷⁾を紹介する。

2. 実験方法

DLC 膜の形成には、株式会社神戸製鋼所製 UBMS202 を用いた。基板材料は合金工具鋼 SKD11 で、約 60 HRC に調質後、30 × 60 × 6 mm 厚に成型し、被覆面にはラッピング加工を施した。Ar + CH₄ 雰囲気下での金属 Cr とグラファイトのスパッタリングにより、

* 機械金属部 金属表面処理系

** 機械金属部 金属材料系

*** 機械金属部 金属表面処理系 (現 京都工芸繊維大学大学院 工学科学研究科)

**** 次長 (現 独立行政法人科学技術振興機構)

Cr/C 中間層と a-C:H 層で構成される膜を形成した。

摩擦実験には雰囲気制御が可能なチャンバーを有する神鋼造機株式会社製の ball-on-plate 型往復動摩擦摩耗試験機を用いた。摩擦相手材は軸受鋼 SUJ2 ボール (直径 9.53 mm) で、ボール、DLC 被覆材ともにアセトン中での超音波洗浄により脱脂し、摩擦実験に供した。摩擦条件は、荷重 0.98 N、ストローク 6 mm、往復周波数 2 Hz とし、往復回数 10000 回までの摩擦係数の変化を測定した。実験雰囲気はチャンバーを開放した大気開放下、ならびに密閉したチャンバー内に温度・相対湿度を調整した空気を 1 L/min で流入させた環境下とした。大気開放下および温湿度制御下ともに雰囲気温度は約 25℃ とし、温湿度制御下では、摩擦実験中 $\pm 1^\circ\text{C}$ および $\pm 2\% \text{RH}$ 以内に制御した。摩擦実験終了後、DLC 膜の摩耗痕の断面形状を表面粗さ計により測定し、摩耗痕断面積を算出して摩耗特性を評価した。

DLC 膜および摩擦生成物などの構造解析には日本電子株式会社製の顕微ラマン分光高度計 JRS-FT7000N を用いた。励起光源は He-Ne レーザー (波長 632.8 nm) である。

3. トライボロジー特性に及ぼす雰囲気環境の影響⁵⁾

本研究では成膜条件とトライボロジー特性の関係を詳細に検討することを目的としている。そのためには、正確で再現性のある摩擦・摩耗特性評価が不可欠であり、評価結果に影響を及ぼす因子を特定しておく必要がある。ここでは、トライボロジー特性に影響を及ぼす環境因子について検討した内容を述べる。

3.1 大気開放下および温湿度制御下での摩擦実験結果

図 1 に、標準的な成膜条件で形成した DLC 膜につ

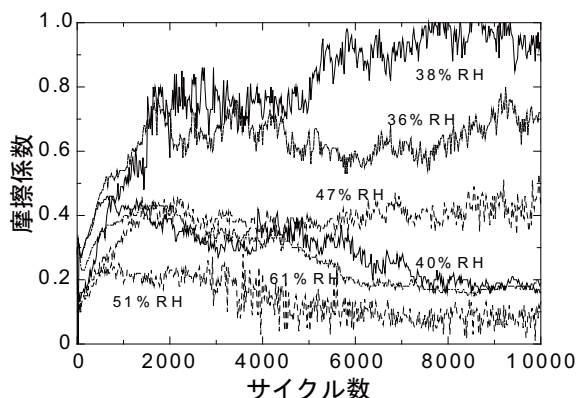


図 1 大気開放下での摩擦係数の変化

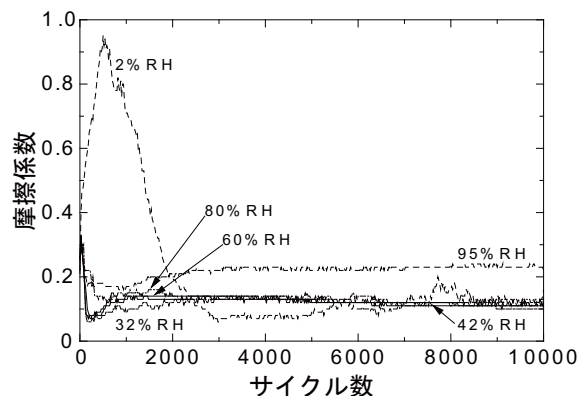


図 2 温湿度制御下での摩擦係数の変化

いて、大気開放下において相対湿度の異なる環境下で複数回摩擦実験を行った結果の代表例を示す。同一試料の結果であるにもかかわらず、摩擦係数は 0.1 程度の比較的低い値から、DLC 膜としては考えにくい非常に高い値まで得られており、再現性は認められない。DLC 膜の摩擦特性は相対湿度の影響を受けることが知られている⁸⁻¹¹⁾。図中に示した実験中の相対湿度に着目すると、低湿度では高い摩擦係数が、逆に高湿度では低い摩擦係数を示すように見えるが、両者間に明確な相関は認められない。

図 2 は、温湿度制御下で同様の実験を行った結果である。2%RH において初期に摩擦係数が 0.9 を超える大きな変化が認められるが、いずれも定常状態においてはほぼ 0.1 ~ 0.2 程度の低い摩擦係数を示している。これは図 1 に示した大気開放下での結果と大きく異なる。ただし、摩擦係数の変動については、42%RH 以上では非常に安定しているが 32%RH 以下では若干変動しており、相対湿度によるわずかな違いが認められる。

図 3 に、これらの摩擦実験で得られた DLC 膜摩耗痕の断面積を相対湿度に対して整理した結果を示す。大気開放下での値はおおむね $10 \mu\text{m}^2$ 程度を中心とにば

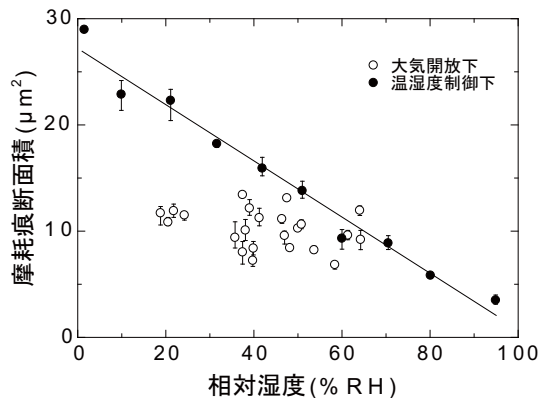


図 3 摩耗痕断面積と相対湿度の関係

←→ しゅう動方向

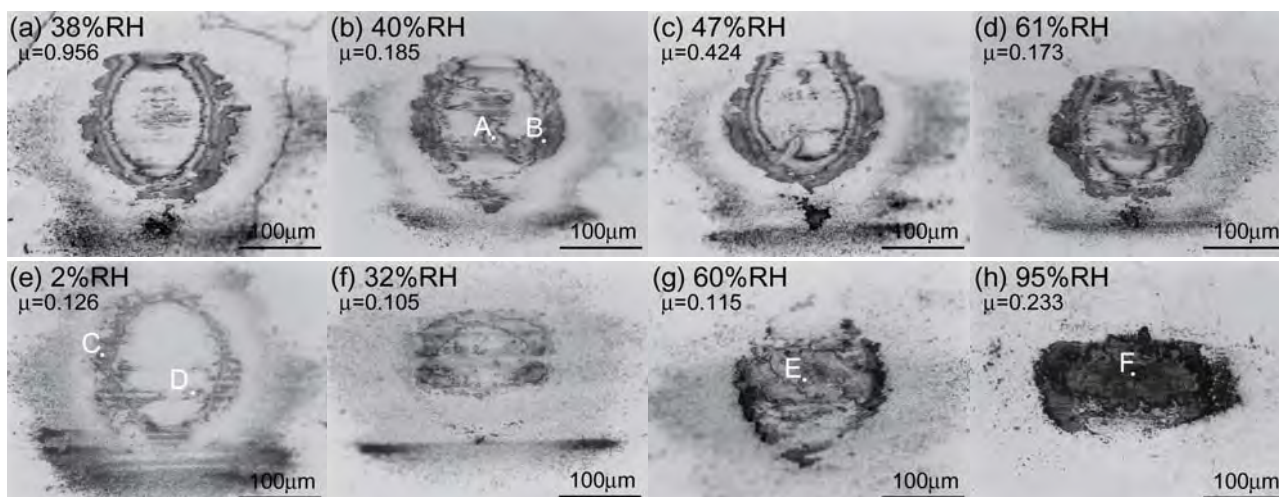


図5 代表的な摩擦実験後のSUJ2ボール摩擦痕の光学顕微鏡写真

(a)～(d): 大気開放下, (e)～(h): 温湿度制御下

μ値は8000～10000サイクルの平均摩擦係数, A～Fはラマン分光分析の測定箇所を示す(図6参照).

らついており、摩擦特性と同様、相対湿度との相関は認められない。一方、温湿度制御下では相対湿度の上昇とともに摩擦痕断面積がほぼ直線的に減少する明瞭な相対湿度依存性が認められる。摩擦特性に及ぼす相対湿度の影響に関しては Jiang ら¹²⁾も図3と同じ傾向を報告している。

図4に、温湿度制御下50%RHで3回摩擦実験を行った結果を示す。摩擦係数の再現性は非常に良く、実験後に測定したDLC膜摩擦痕の断面積は12.0, 11.3, 13.8 μm²であった。温湿度制御下では再現性の良い結果が得られることがわかる。

3.2 DLC膜対SUJ2ボールの摩擦に関する考察

図5に、摩擦実験終了後のSUJ2ボール摩擦痕の光学顕微鏡写真の代表例を示す。なお、図中のμ値は8000～10000サイクル間の平均摩擦係数である。大気開放下での摩擦痕(a)～(d)には、相対湿度に関係なく摩擦面の周囲に暗色の付着物が認められる。また、

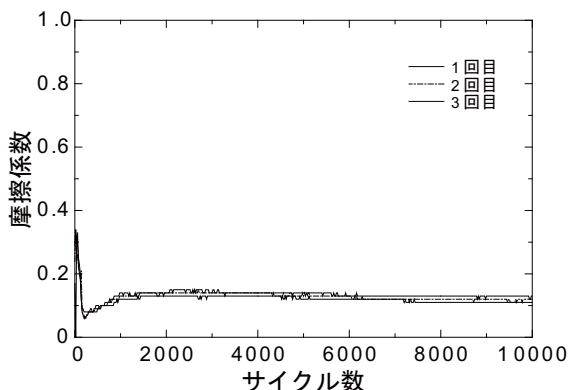


図4 温湿度制御下50%RHでの摩擦実験結果

0.2以下の比較的低い摩擦係数を示した摩擦痕(b)および(d)には中央部に明色の付着物も認められる。このような中心部の付着物はμ=0.424を示した(c)にはわずかに存在するが、μ=0.956を示した(a)には全く認められない。一方、温湿度制御下での摩擦痕(e)～(h)では、相対湿度の上昇とともに、特に中心部の付着物が増加する傾向が認められ、その量は大気開放下よりも多く見える。すなわち、これら中心部の付着物が低摩擦係数の発現に深く関与し、その量は摩擦係数ならびにその安定度と関連していることが示唆される。

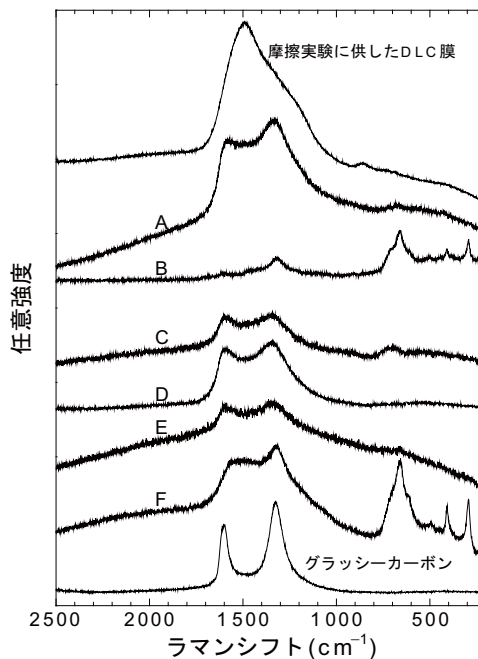


図6 SUJ2ボール摩擦痕のラマンスペクトル ※ A～Fの測定箇所は図5を参照.

図6に、これら付着物の顕微ラマン分光分析結果を示す。大気開放下で μ 値が低い場合に存在する摩擦痕中心部の明色の付着物からは、Aのようなスペクトルが得られた。これはグラッシーカーボンのスペクトルに類似していることから、DLC膜の摩擦によって生じた摩擦生成物で、グラファイトクラスター化度が進行した物質¹³⁾と同定できる。また、大気開放下でのすべての摩擦痕に見られる摩擦面周囲の暗色の付着物からは、低波数領域に複数のピークを有するBのようなスペクトルが得られた。これは Fe_2O_3 および Fe_3O_4 などから得られるスペクトル¹⁴⁾と類似しており、SUJ2ボールの摩擦によって生じた物質と考えられる。一方、温湿度制御下での摩擦痕では、中心部および周辺に存在する明色の付着物からはC～Eのようなスペクトルが得られた。これらはAと同様の物質と同定できる。また、95%RHでの摩擦痕にのみ見られる暗色の付着物からはFのようなスペクトルが得られた。これは、その波形からDLC膜およびSUJ2ボールそれぞれの摩擦により生成された物質の混合物と考えられる。

以上をまとめると、低い摩擦係数はDLC膜の摩擦によって生じたグラファイトのクラスター化度が進行した摩擦生成物がボール摩擦面に移着すると発現し、その移着量は摩擦係数ならびにその変動に影響する。移着量は温湿度制御下では相対湿度の上昇とともに多くなるが、大気開放下では必ずしも相対湿度に依存しない。ボールの摩擦によって生じるFeの酸化物は、図5(h)のように摩擦面中心部にDLC膜摩擦生成物と混在する場合には、摩擦係数をわずかに上昇させる。

摩擦面での付着物の有無によって摩擦係数が異なることは鈴木ら¹⁵⁾によっても報告されており、付着物の量は、荷重や摩擦速度¹⁵⁾、摩擦相手材¹⁶⁾によって

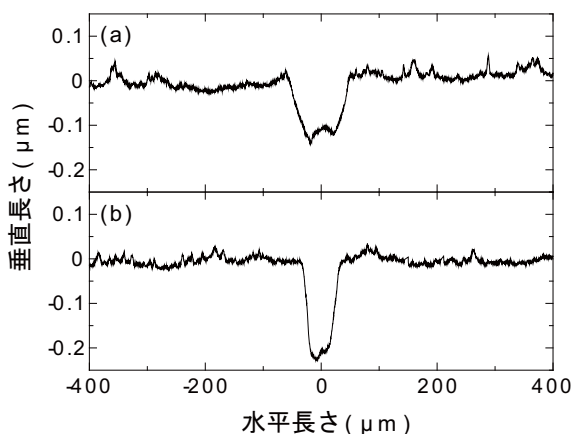


図7 摩擦痕の断面形状
(a) 大気開放下 61%RH, (b) 温湿度制御下 60%RH

異なることが示されている。今回の結果によれば相対湿度によっても付着物の量が大きく異なることがわかる。ただし、大気開放下での結果からは、相対湿度以外にも付着量に影響を及ぼす因子の存在が示唆される。このことについては3.4で取り扱う。

3.3 DLC膜およびSUJ2ボールの摩擦量に関する考察

図7は、大気開放下 61%RH および温湿度制御下 60%RHでのDLC膜摩擦痕の断面形状である。これらは、図4に示したように、摩擦特性はほぼ同程度と評価されたものであるが、摩擦痕の形状は明らかに異なっている。すなわち、摩擦量はほぼ同じでも摩擦の機構が異なることを示している。

図8に、本実験で得られたすべてのDLC膜摩擦痕の深さと幅の関係を示す。なお、図中の破線は摩擦相手材である直径9.53 mmのSUJ2ボールの球冠の底円直径を d 、高さを h としたときの関係を表している。低く安定な摩擦係数が得られた温湿度制御下 42%RH以上の摩擦痕は、ほぼこの破線付近に位置し、摩擦痕の形状がボール形状よりも幅がわずかに狭く深いことがわかる。これは、ボールにある程度の移着物が存在することを意味し、図5と矛盾しない。また、図2に示したように、これらはいずれも摩擦初期から低い摩擦係数が発現しており、DLC膜摩擦生成物は早期にボールに移着したと推察される。したがって、摩擦は初期段階からDLC膜とボールに移着したDLC膜摩擦生成物の間で進行したと考えられ、ボールの摩擦は終始抑制されたものと思われる。次に、摩擦係数値の高低にかかわらずその値が変動したものはすべて破線より右方に位置し、DLC膜の摩擦痕の形状がボールの

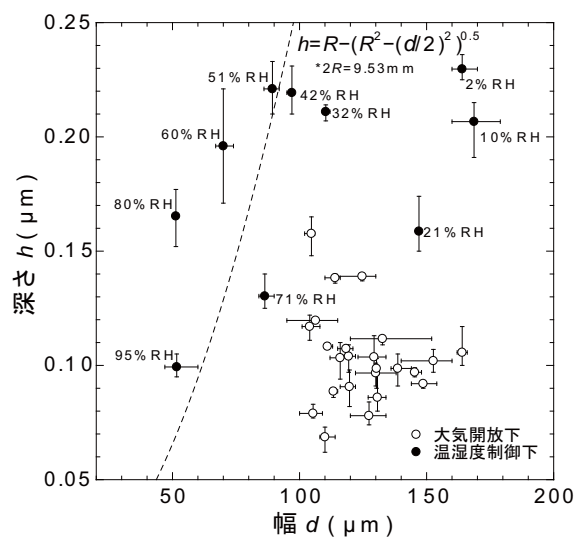


図8 摩擦痕の深さと幅の関係

形状よりも幅が広いことがわかる。これらはいずれも摩擦係数が比較的高く、図5に示したように、DLC膜摩擦生成物のボールへの移着が少なかったことから、DLC膜とボールの間で摩擦が進行したと考えられる。ボール形状よりも幅が広く浅い摩耗痕が形成されていることから、ボールの摩耗がより進行したものであると思われる。すなわち、低く安定な摩擦係数が得られた場合より、摩擦係数値の高低にかかわらずその値が変動した場合の方がボールの摩耗が多いと見積もることができる。

したがって、DLC膜摩擦生成物がボールの摩擦面に移着する場合は、ボールが保護されることによりDLC膜の摩耗は深さ方向に進行する。また、逆にDLC膜摩擦生成物がボールの摩擦面に移着しにくい場合は、ボールの摩耗がより進行するために接触面積が増大し、DLC膜の摩耗が水平方向にも進行する。

3.4 ボールへの摩擦生成物の移着を阻害する因子

図5(e)～(h)に示したように、温湿度制御下では低湿度ほどDLC膜摩擦生成物のボールへの移着量が少ない。すなわち、DLC膜摩擦生成物の移着に相対湿度が影響を及ぼしていることは明らかである。しかし、図5(a)～(d)に示したように、大気開放下ではDLC膜摩擦生成物がボールに移着しにくく、その移着量は相対湿度に依存していない。したがって、DLC膜摩擦生成物の移着に影響を及ぼす因子が相対湿度以外にも存在し、それは大気開放下においてより強く影響するものと考えられる。

大気開放下と温湿度制御下での実験条件で異なる点として、雰囲気制御チャンバーの開放/密閉が挙げられる。図9に、摩擦特性に及ぼすチャンバー開放/密閉の影響について調べた結果を示す。実験Aはチャンバー開放下での結果であるが、摩擦係数が徐々に上昇し最終的には0.6程度の高い値を示している。実験

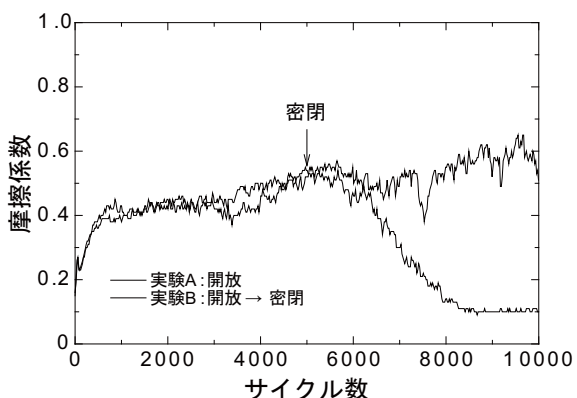


図9 摩擦係数の変動に及ぼすチャンバー密閉の影響

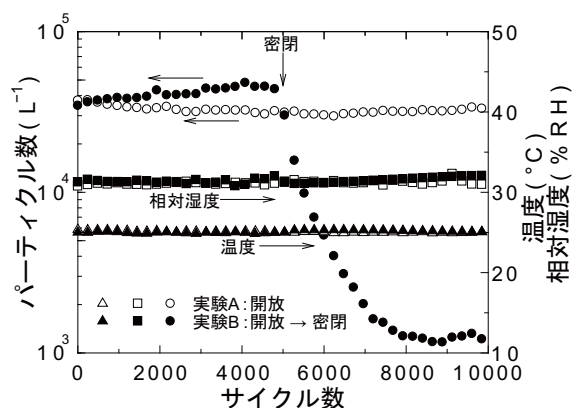


図10 実験雰囲気の温度、相対湿度および清浄度に及ぼすチャンバー密閉の影響

Bは実験Aと同様にチャンバー開放下で摩擦実験を開始し、5000サイクルに達したところでチャンバーを密閉した結果である。開放時は実験Aの結果とほぼ同程度の摩擦係数を示しているが、密閉直後からは急激に低下している。実験後、SUJ2ボールの摩擦痕を観察したところ、実験Aでは摩擦痕の中心部に移着物がほとんど存在せず、実験Bでは摩擦痕中心部に明らかに移着物が認められた。したがって、チャンバーを単に密閉するだけで、ボールへのDLC膜摩擦生成物の移着が促進され、低摩擦係数が発現することがわかる。図10は、本実験を行った際の雰囲気の変化を示したものである。なお、清浄度はパーティクルモニターをチャンバー内に設置し、雰囲気中の0.3 μm以上の浮遊微粒子数を測定した結果である。実験A、Bともに雰囲気温度および相対湿度はほとんど変化していないが、清浄度は実験Bのチャンバー密閉によって著しく良好化している。これは、空間がより静止化されることで、一般的な大気中の塵埃の重力沈降距離がブラウン運動の距離を上回ることによるものと思われる¹⁷⁾。この結果を受け、温湿度制御下、すなわち温湿度調整した空気を1 L/minで流入させた時のチャンバー内の清浄度の変化を測定したところ、約30分間で図10の単純密閉の場合をはるかに下回る10² /L程度まで清浄度が良好化することがわかった。

以上のことから、摩擦特性には実験環境の清浄度が大きく影響すると示唆される。清浄度が低い環境下でDLC膜摩擦生成物のボール摩擦面への移着が阻害される機構は明らかではないが、DLC膜のトライボロジー特性には、相対湿度だけではなく雰囲気清浄度も大きく影響するため、評価に当たっては対応が必要である。

4. 摩擦特性のラマンGピーク位置依存性⁶⁾

上述したように、DLC膜のトライボロジー特性は雰囲気環境の影響を強く受ける。そこで、成膜条件と摩擦・摩耗特性の関係を調べるには、測定時の環境を一定にして行なう必要があり、以降の摩擦実験はすべて温度約25℃、相対湿度約50%RHに調整した温湿度制御下で行った。今回形成した膜の成膜条件は表1のとおりである。それぞれのパラメーターを変化させるとき、他のパラメーターは標準値に固定した。なお、図中のトライボロジー特性値に付したエラーバーは、同じ条件で3回摩擦実験した際に得られた最大値および最小値を表す。

4.1 摩擦特性に及ぼすプロセスパラメーターの影響

図11に、基板バイアス電圧0V、-50Vおよび-200Vで形成したDLC膜の摩擦特性を示す。いずれも実験開始直後は0.3程度の比較的高い摩擦係数を示しているが、2000～2500サイクル以降は低く安定した値で推移している。今回形成したほとんどの膜は約2500サイクル程度までに低く安定した値に移行した。前述したように、0.1程度の低い摩擦係数はDLC膜の摩擦による摩擦生成物が摩擦面に介在することにより発現すると考えられる。初期に見られる摩擦係数の不安定領域については膜の表面粗さなど様々な因子の関与も考えられるが、実験開始直後は摩擦生成物が存在しないために高い値を示し、その後、しゅう動を繰り返すことで摩擦生成物が介在するようになり、低く安定な値へと移行したと思われる。

図12に、メタンガス混合比および全ガス圧力の系列についてのメタンガス分圧に対する摩擦実験後半5000サイクルの平均摩擦係数の変化を示す。ガス混合比系列では、メタンガス分圧の増加とともに摩擦係数が低下しているが、全ガス圧力系列では逆に摩擦係数がわずかに上昇する傾向が認められる。DLC膜の

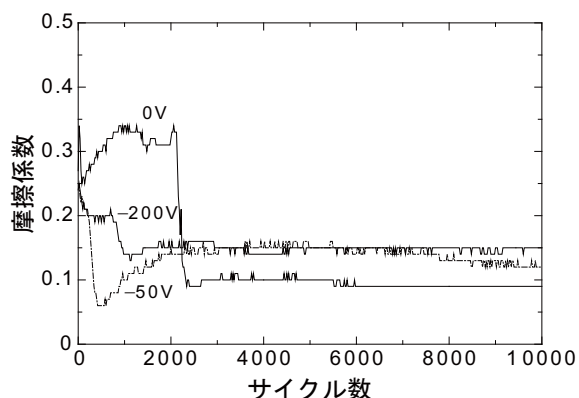


図11 基板バイアス電圧による摩擦特性

表1 プロセスパラメーターと実験範囲

プロセスパラメーター	実験範囲	標準値
被覆温度 ^{*1} [°C]	94 ~ 405	245
基板バイアス電圧 [V]	0 ~ -1000	-50
メタンガス混合比 ^{*2}	0.024 ~ 0.190	0.048
全ガス圧力 [Pa]	0.13 ~ 2.30	0.69
被覆時間 [min]	90 ~ 450	180
基板回転数 [rpm]	1.5 ~ 10.0	5.0
Cr/C 中間層厚さ比 ^{*3}	0 ~ 0.794	0.467

*1 被覆処理開始時の基板温度 *2 $[\text{CH}_4]/[\text{Ar}+\text{CH}_4]$

*3 全膜厚に対する Cr/C 中間層の厚さの比

摩擦係数は膜中の水素濃度の増加とともに低下することが知られている¹⁸⁾。筆者らはラマンスペクトルのバックグラウンド強度から膜中の水素濃度の高低を推測できること報告している¹⁹⁾。それによると、いずれの膜もメタンガス分圧の増加によって膜中の水素濃度が上昇している可能性が示唆された。したがって、ガス混合比系列の摩擦係数については従来の報告と矛盾しないが、全ガス圧力系列については、水素濃度の変化に対して全く逆の傾向を示している。これは、水素濃度以外にも摩擦特性に影響を及ぼす因子が存在することを示唆する結果と言える。

その他のパラメーターである被覆温度、基板バイアス電圧、全膜厚に対する Cr/C 傾斜組成層厚さの比の減少は摩擦係数を低くしたが、被覆時間、基板回転数に対しての摩擦係数は大きく変化しなかった。

4.2 摩擦特性とラマンスペクトルの関係

図13に、基板バイアス電圧に対するラマンスペクトルの変化を示す。低電圧で形成した膜ほど1530 cm^{-1} 付近に存在する G ピークが高波数側にシフトし、1360 cm^{-1} 付近に存在する D ピークが明瞭となっている。いずれのピークも sp^2 結合成分に起因する散乱ス

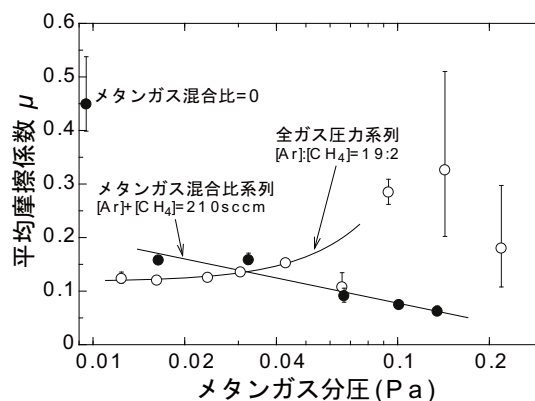


図12 メタンガス分圧に対する摩擦係数の変化

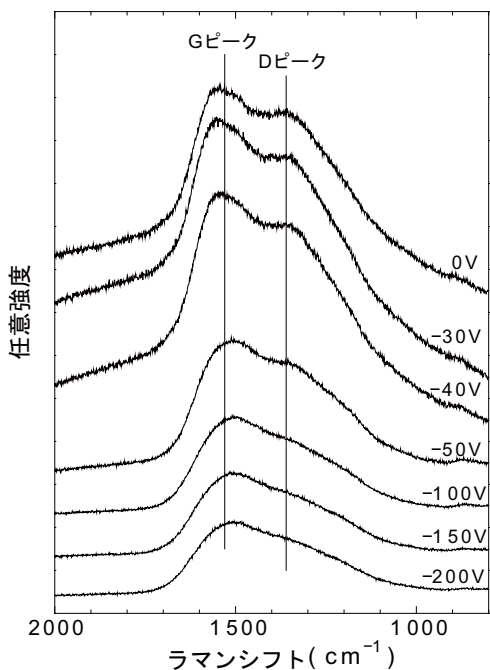


図13 基板バイアス電圧によるラマンスペクトルの変化

ペクトルである。アモルファス状炭素においては sp^2 結合成分のクラスター化，すなわち，グラファイト化とともに G ピークが高波数側にシフトし，D ピークの強度が増加することが知られている¹³⁾。これより，低電圧で形成した膜ほどグラファイト領域が増大していることがわかる。また，図 11 の結果と比較すると，グラファイト化が増すと低い摩擦係数を示すと考えられる。

図 14 に今回形成した全ての DLC 膜について，摩擦実験後半 5000 サイクルの平均摩擦係数と G ピーク位置の関係を示す。図中には市販の板状グラッシーカーボンの結果も示した。G ピーク位置の高波数側へのシフトに対して 2 つの傾向が認められ，摩擦係数が急激に低下する傾向 I と摩擦係数がわずかに低下して板状グラッシーカーボンの値に向かう傾向 II に分けることができる。ラマンスペクトルから推測される膜中の水素濃度の変化を検討によると，傾向 I 群では G ピーク位置の増加とともに水素濃度が上昇し，傾向 II 群では逆に G ピーク位置の増加とともに水素濃度が減少している可能性が示唆された。傾向 I 群では，従来の報告¹⁸⁾と同様に水素濃度の上昇とともに摩擦係数が低下する傾向が認められる。しかし，傾向 II 群については，水素濃度が減少しているにもかかわらず同時に摩擦係数が低下している。これらのことより，水素濃度だけでなくグラファイトのクラスター化度も DLC 膜の摩擦特性に影響を及ぼす因子であることがわかる。

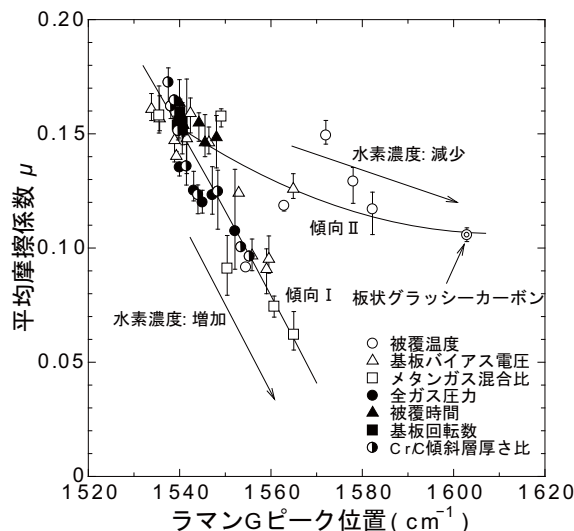


図14 ラマン G ピーク位置と摩擦係数の関係

5. 積層化によるトライボロジー特性の改善⁷⁾

上述したように，DLC 膜の摩擦係数を低下させるには水素濃度やグラファイトクラスター化度を増加させることが有効である。しかし，これらは硬さを低下させる因子であり，その改善は耐摩耗性を劣化させる可能性がある。最近，DLC 膜の適用分野がハードディスク²⁰⁾などの極低面圧のしゅう動部から，比較的高面圧のしゅう動部における油膜切れの際の保護膜へと広がりつつあり，膜特性としてはこれまで以上に耐摩耗性が重要となっている。したがって，このような用途の DLC 膜では，耐摩耗性を向上させるためにある程度摩擦特性を犠牲にしなければならない。

近年，異なる性質の 2 つの層をナノメートルオーダーで積層化することで，それら単層での物性から予測される複合則以上の特性が発現することが知られ²¹⁾，DLC 膜についても，成膜時の基板バイアス電圧の ON/OFF による耐摩耗性の改善などが報告されている^{22,23)}。そこで，UBM スパッタ法による DLC 膜について，低摩擦係数を確保しながら耐摩耗性を向上させるための積層化について検討した。図 15 にその検討結果をまとめる。基板バイアス電圧の印加は一般に水素濃度の減少と硬さの上昇をもたらす。このため，単層膜では水素濃度が比較的高い膜でも低い膜でも，電圧の印加によって耐摩耗性は向上するが摩擦係数は上昇している。単なる電圧 ON/OFF 成膜では耐摩耗性の大幅な向上が認められるが，単層膜と同様，摩擦係数は高かった。これに対し，電圧の ON/OFF だけでなく，ON 時の水素濃度を低くして層をより硬質にして

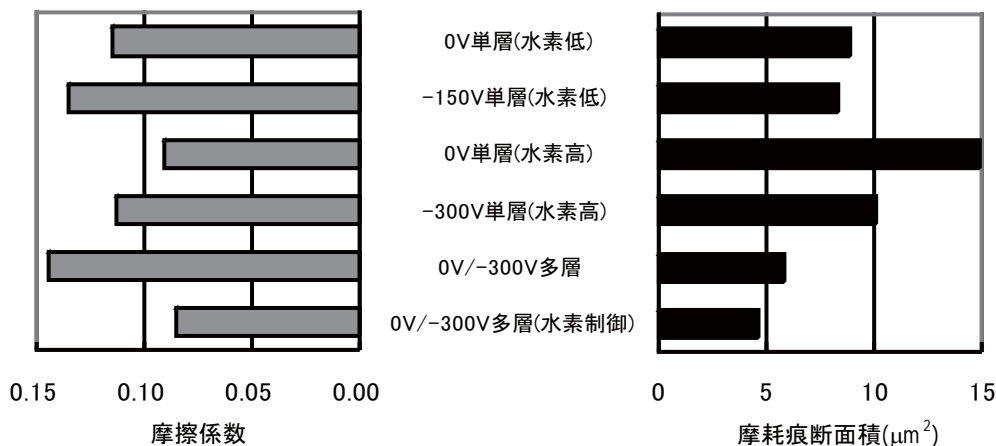


図15 各種積層設計 DLC 膜のトライボロジー特性

耐摩耗性を確保し、そして、OFF 時の水素濃度を高くして層をより軟質にして低い摩擦係数を確保するように最適化すると、耐摩耗性の向上と低摩擦係数が同時に発現できることがわかった。

6. おわりに

DLC 膜のトライボロジー特性については、これまでに数多くの報告がなされている。一方では、報告されてきた各種実験値にはかなり大きなバラつきがあるとの指摘もある。その理由としては、DLC 膜がかなり広範な膜質を持ち得ること、また、荷重、速度などの摩擦実験条件が種々様々に異なることなどが挙げられる。本研究では、従来報告されてきた相対湿度だけでなく、雰囲気清浄度も DLC 膜のトライボロジー特性に大きく影響することが示唆され、測定の際には雰囲気制御が不可欠であることがわかった。測定雰囲気を制御してトライボロジー特性を評価することにより、摩擦特性のラマン G ピーク位置依存性と積層化によって摩擦・摩耗の両方の特性が改善できることが明らかになった。

本稿では DLC 膜のトライボロジー特性に関して取り組んできた内容の一部を紹介した。当所では、DLC 膜の実用化に不可欠である、膜の密着性^{24, 25)}や内部応力²⁶⁾に関しても検討を加えている。

参考文献

- 1) 斎藤秀俊監修：DLC 膜ハンドブック，エヌ・ティー・エス，(2006) 207.
- 2) 白倉昌：表面技術，**52** (2001) 853.
- 3) 長谷部光泉，上條亜紀，堀田 篤，高橋孝喜，鈴木哲也：表面技術，**56** (2005) 897.
- 4) 中谷達行，岡本圭司，新田祐樹：社団法人表面技術協

- 会第 118 回講演大会要旨集，(2008) 300.
- 5) 三浦健一，出水敬，中村守正，石神逸男：トライボロジスト，**52** (2007) 24.
- 6) 三浦健一，出水敬，中村守正：社団法人表面技術協会第 113 回講演大会講演概要集，(2006) 267.
- 7) 三浦健一，中村守正：社団法人表面技術協会第 118 回講演大会講演概要集，(2008) 108.
- 8) J. C. Sánchez-López, A. Erdemir, C. Donnet and T. C. Rojas: Surf. Coat. Technol., **163/164** (2003) 444.
- 9) Se Jun Park, Jong-Kuk Kim, Kwang-Ryeol Lee and Dae-Hong Ko: Diamond Relat. Mater., **12** (2003) 1517.
- 10) M. Suzuki, T. Watanabe, A. Tanaka and Y. Koga: Diamond Relat. Mater., **12** (2003) 2061.
- 11) A. Tanaka, T. Nishibori, M. Suzuki & K. Maekawa: Diamond Relat. Mater., **12** (2003) 2066.
- 12) J. Jiang, Sam Zhang and R. D. Arnell: Surf. Coat. Technol., **167** (2003) 221.
- 13) A. C. Ferrari and J. Robertson: Phys. Rev., B, **61** (2000) 14095.
- 14) I. R. Beattie and T. R. Gilson: J. Chem. Soc. (A), (1970) 980.
- 15) 鈴木雅裕，田中章浩：電気情報通信学会技術研究報告，**103** (2003) 29.
- 16) Y. Liu, A. Erdemir and E. I. Meletis: Surf. Coat. Technol., **82** (1996) 48.
- 17) 大気汚染研究全国協議会第五委員会編：大気汚染ハンドブック (2)，コロナ社，(1971) 17.
- 18) 例えば，A. Erdemir: Surf. Coat. Technol., **146/147** (2001) 292.
- 19) 三浦健一，中村守正：表面技術，**59** (2008) 203.
- 20) 渡辺 修：日本表面科学会第 42 回表面科学研究会，日本真空協会 2 月研究例会「DLC 膜の製造技術，解析技術の最近の動向」，(2004) 21.
- 21) U. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett and J. -E. Sundgren: J. Appl. Phys., **62** (1987) 481.
- 22) L. Knoblauch-Meyer, R. Hauert: Thin Solid Films, **338** (1999) 172.
- 23) E. Iwamura: Processing Mater. for Properties, Sanfrancisco, (2000) 263.
- 24) 中村守正，三浦健一，松岡 敬，平山朋子：材料，**56** (2007) 667.
- 25) M. Nakamura, K. Miura, T. Matsuoka, T. Hirayama and I. Moriwaki: J. Solid Mech. Mater. Eng., 掲載決定.
- 26) 中村守正，三浦健一，松岡 敬，平山朋子：材料，**57** (2008) 488.

製品中の化学物質管理動向 — REACH 規則, 化審法, 化管法の概要と分析法 —

Management Systems for Chemicals in the Product - Outline of "REACH Regulation", "KASHINHO" and "KAKANHO", and Analytical Methods of Hazardous Substances -

中島 陽一* 林 寛一* 小河 宏*
Yoichi Nakashima Hirokazu Hayashi Hiroshi Ogawa

(2009年7月8日 受理)

キーワード：化学物質管理、有害物質使用規制、REACH 規則、化審法、化管法

1. はじめに

「化学物質」とは、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)や労働安全衛生法など法律の枠組みにおいて、「元素及び化合物」とであると定義されている。これは「あらゆる物質の構成成分」と捉える、化学系の研究者、技術者の理解と同義であり、この化学物質を取り扱わない製造業は存在しない。

製造業における化学物質規制は、作業環境保全の観点から労働安全衛生法、毒物及び劇物取締法、消防法等に基づき行われ、また製造工程の排出抑制の観点から水質汚濁防止法、大気汚染防止法、廃棄物処理法等に基づき、従前より行われてきた。さらに、カネミ油症事件を契機に、食品、玩具など特定の製品において、危険性、有害性を有する化学物質の使用が規制されてきた。これらの規制は、作業現場、発生源や特定の製品において顕在化した問題への個別対応であるため、個々の企業での対策にとどまるものでしかなかった。

しかしながら、近年の国際的な環境意識の高まりを受け、電気電子機器、自動車など幅広い製品分野において、有害化学物質の使用を制限する諸規制が施行された。この種の規制はEU(欧州連合)を中心とし、我が国を含め全世界的に施行されており、今後の規制

動向に注目が集まっている¹⁾。RoHS 指令, ELV 指令, J-Moss 等と呼称されるこれらの規制は、製品が環境にあたるリスクを管理しようとするものであり、その対象範囲は幅広く、一般消費財にまで及んでいる。

さらに EU では、今まで問題視されなかった一般的な化学物質も管理対象とする REACH 規則も施行されるに至った。この法令は、化学物質そのものを一元的に管理しようとするものであり、その対象範囲はすべての製造業に及ぶものである。また、我が国でも化審法や特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(化管法)が改正され、より総合的な化学物質管理がなされようとしている²⁾。このように製造業での化学物質管理は、業種を問わず避けて通れない課題となってきている。これらに対応するため、大手メーカー、業界団体などでは自主基準を作成し、それに基づいた部品、材料等の購入(いわゆるグリーン購入)を行うと共に、自社製品中の化学物質量の把握を積極的に進めており³⁾、最近では川上側、川下側双方ともデータがなければ、メーカーは市場に製品を供給できない状況になってきている。また、この

† 化審法、化管法の正式な英文表記はそれぞれ "Law concerning the Evaluation of Chemical Substances and Regulation of Their Manufacture, etc." および "Act on Confirmation, etc. of Release Amounts of Specific Chemical Substances in the Environment and Promotion of Improvements to the Management Thereof" である。

* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

表1 REACH 規制と RoHS 指令

	REACH 規則	RoHS 指令
対象業種	全業種・製品	電子電気機器
対象物質	天然物・廃棄物・医薬品・ポリマー類を除く化学物質(取扱量：年間 1t 以上) (内, 高懸念物質(SVHC)15 種)	鉛・水銀・カドミウム・六価クロム・臭素系難燃剤二種(PBB, PBDE)の 6 物質
規制内容	ECHA への登録(安全性データ等) ECHA への届出(SVHC の含有等) 情報開示・伝達(企業, 消費者向け)	上記 6 物質の含有禁止
分析法	公定法はない (対象範囲が広すぎて定められることはおそらくない)	IEC62321
国内での動向	法的には化審法, 化管法が該当 情報伝達に関しては JAMP 等	J-Moss(使用規制ではなく表示義務(JIS C 0950))

種の規制を一種のビジネスチャンスと捉え、自社の対応を積極的にアピールしている企業も多数見られる。

本報文では、上記の REACH 規則、化審法、化管法など総合的な化学物質管理の概要を述べる。また、新たに加わった規制対象有害物質を含め、一般的に問題視される化学物質について、その分析法を概説する。

2. 化学物質管理

2.1 REACH 規則

EU 加盟国は、2007 年 1 月にブルガリアとルーマニアが新たに加盟し、27 ヶ国にのぼっている。EU 議会、EU 委員会で決定される法令には、加盟国内で直接適用される「規則」(regulation) や、その趣旨や目的を考慮して所定の期間内に国内法を制定、運用する「指令」(direction) などがある。また、EU における環境政策は、環境の保全、保護、改善及び人の健康被害防止などを目的とし、「予防原則」(precautionary principle)⁴⁾ に則っている。また、我が国とは異なり、汚染者負担が原則である。

このような EU 環境法のひとつである REACH 規則 (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals)⁵⁻⁹⁾ は、文字通り、化学物質の登録、評価、許可をひとつに統合するシステムであり、2007 年 6 月に施行された。この規則は「危険物質および調剤の上市と使用の制限に関する指令 (76/769/EEC)」や「危険物質の分類、包装及び表示に関する指令 (67/548/EEC)」など、従来の化学物質に関わる 40 以上のバラバラな法律を統合したものであり、今までにない広範囲の化学物質規制となっている。

ここで対象となる化学物質は、新規、既存問わず年間 1 t 以上 EU 域内で製造または EU 域内に輸入されるものであり、天然物、廃棄物、医薬品、ポリマー類は除外される。これに相当する化学物質は、およそ 3

万種に上るといわれている。しかも、電気、電子機器に関する RoHS 指令や自動車に関する ELV 指令などと異なり、全業種、全製品中の化学物質が対象となる。RoHS 指令における規制物質は 6 種類、自動車に関する ELV 指令では 4 種類であることから、REACH 規則の対象が如何に広範囲かわかる (表 1)。

REACH 規則では、化学物質の流れを、

- (1) 物質 (Substance): 元素およびその化合物
- (2) 調剤 (Preparation): 二つの物質又はそれ以上の物質からなる混合物又は溶液
- (3) 成形品 (Article): 一つ又はそれ以上の物質又は調剤からなる物体 (単に混合しただけでなく特定の機能を持たせたもの)

以上 3 つに分けて考える (図 1)。天然の鉱石を精錬して得られる銅や亜鉛などは単体であるので「物質」となる。両者より合金である真鍮を製造するが、この真鍮は「調剤」に分類される。この真鍮を機械加工し、さらにめっきなどの表面処理を施したねじなどは「成形品」である。登録対象となるのはあくまで「物質」であり、「調剤」や「成形品」でないことに注意を要する。「物質」の登録は欧州化学品庁 (ECHA) で行われる。ここでは、安全性などの基礎的なデータの他、大まかな使用用途や条件等の登録も行われる。また、登録は企業毎ではなく「物質」毎なので、複数の取り扱い企業が存在する場合は物質情報交換フォーラム (SIEF) と呼ばれる会合でとりまとめを行うことになっている。

REACH 規則の中では、発がん性、生殖毒性、生物蓄積性などが高い物質を特に許認可対象物質 (高懸念物質 (SVHC)) としてリストアップし、他の化学物質とは区別して取り扱う。この SVHC には 2008 年 10 月に 15 種類の化学物質が指定された。それらを表 2 に示す。従来の EU 環境法では、SVHC 相当の有害性を持つ化学物質としておよそ 1500 種類が挙げられて

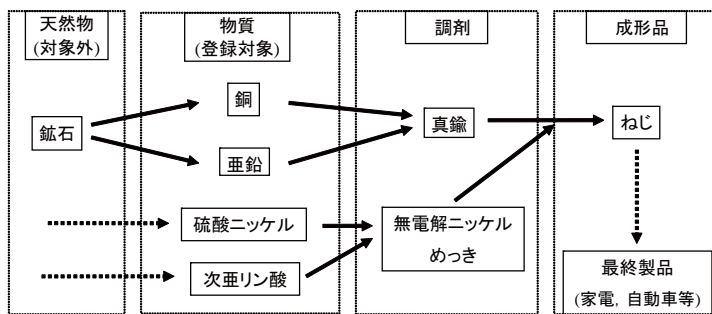


図1 REACH 規則における化学物質の流れ(めっき製品の例)

表2 高懸念物質(SVHC)

対象物質	CAS 番号*	有害性	用途	分析法
ヒ酸トリエチル	15606-95-8	発がん性	ガラス 木材防腐剤	GC-MS ICP-AES 等 (As として)
アントラセン	120-12-7	難分解性 生体蓄積性	黒色顔料(ゴム, プラスチック)	LC GC 等
4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MDA)	101-77-9	発がん性	硬化剤 (ポリウレタン)	GC-MS (誘導体化)
フタル酸ジブチル (DBP)	84-74-2	生殖毒性	可塑剤 (PVC)	GC-MS
塩化コバルト(II)	7646-79-9	発がん性	色素 (シリカゲル等)	ICP-AES 等 (Co として)
五酸化二ヒ素	1303-28-2	発がん性	ガラス 塗料	ICP-AES 等 (As として)
三酸化二ヒ素	1327-53-3	発がん性	ガラス 木材防腐剤	ICP-AES 等 (As として)
ニクロム酸ナトリウム	7789-12-0 10588-01-9	発がん性 変異原性 生殖毒性	顔料 めっき	ICP-AES 等 (Cr として)
5-tert-ブチル-2,4,6-トリニトロ-m-キシレン(ムスクキシレン)	81-15-2	難分解性 生体蓄積性	香料	GC-MS
フタル酸ビス 2-メチルヘキシル (DEHP)	117-81-7	生殖毒性	可塑剤	GC-MS
ヘキサブromクロデカン(HBCDD) (ジastereオマーを含む)	25637-99-4 3194-55-6	難分解性 生体蓄積性	難燃剤 (ABS 等)	GC-MS
短鎖塩素化パラフィン(C10-13)	855535-84-8	難分解性 生体蓄積性	溶剤	GC-MS
ビス(トリブチルスズ)オキシド (TBTO)	56-35-9	難分解性 生体蓄積性	顔料	GC-MS
ヒ酸鉛	7784-40-9	発がん性 生殖毒性	木材防腐剤	ICP-AES 等 (As, Pb として)
フタル酸ブチルベンジル(BBP)	85-68-7	生殖毒性	可塑剤 (PVC)	GC-MS

*アメリカ化学会発行の Chemical Abstracts 誌で使用される化合物番号で、1つの化学物質に対して1つだけ割り当てられる。化学物質管理におけるデファクトスタンダードである。

いたため、REACH 規則における SVHC も最終的にはその程度の数に上るものと予想されている。

「調剤」の製造販売企業は、自社の「調剤」に含まれる「物質」の情報をサプライチェーンの下流の企業へ伝達する法的義務を負う。この情報伝達は安全性データシート (SDS) による。「成形品」に関しては、上記の SVHC が 0.1wt% 以上含まれる場合、ECHA への届出義務が生ずるとともに、川下への情報提供を行わなければならない。加えて、消費者から情報提供依頼があった場合、高懸念物質を 0.1wt% 以上含む成形品の供給者は、45 日以内に安全使用条件に関する情報を提供する義務がある。REACH 規則では、このような情報伝達を通じ、EU 市場に流通する製品中に、どんな化学物質がどの程度含有されているかを明らか

にすることが求められている。このような情報伝達は、EU 域内だけを考えると円滑な運用が期待できる。しかし、我が国など他国で生産され EU 市場に輸出される製品では、サプライチェーンすべてにおいて情報伝達がうまくいくかどうか、懸念される場所である (図 1)。このため、サプライチェーンでの必要な情報の管理、伝達等を検討する企業団体、アーティクルマネジメント推進協議会 (JAMP) が結成され、情報伝達の円滑な運用に向け、協議が進められている¹⁰⁾。また、自動車業界を中心に International Material Data System (IMDS) などの取り組みもなされており¹¹⁾、今後の動向が注目される。

REACH 規則に関する状況の変化は激しいため、対応が必要な企業は日々情報収集に努める必要がある。

少なくとも、自社製品に何がどれだけ入っているか、把握することが不可欠である。

2.2 化審法及び化管法

化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律、いわゆる化審法¹²⁾は1968年のカネミ油症問題(PCB被害)を契機として1973年に制定された。この法律の目的は、環境汚染による人や動植物の被害の未然防止であり、EU環境法の基礎となる「予防原則」的なものではなかった。具体的には新規化学物質の性状審査を行うと共に、その性状に応じた規制をするものであった。

この化審法も国際化の流れをうけ、2009年5月に改正法が公布され、一年以内に施行される。この改正化審法の下、REACH規則同様、すべての化学物質を対象として一定量以上の製造、輸入量の届出が義務化されるとともにリスク評価がなされる。化学物質各々の安全性情報は、事業者の協力の下で収集され、最終的なリスク評価は国が実施する。また、このリスク評価の段階で、「優先評価化学物質」が絞りこまれ、高リスク物質に関しては、製造、輸入、使用等が規制される。一連のリスク評価は、2020年までにすべての化学物質について一通りの対応を終える予定である。この化審法のリスク管理への流れは、上記のREACH規則やアメリカのTSCA(Toxic Substances Control Act)¹³⁾等、国際的な化学物質管理と合致している。

一方、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(化管法)¹⁴⁾は、事業者の自主的な化学物質管理を促進し、化学物質による環境破壊を未然防止することを目的としている。対象となる化学物質は、有害性、生産量等を考慮し、選定される。2008年11月に公布された改正化管法では、もっとも有害性が高いと判断された特定第一種指定化学物質(15物質)を含む、第一種指定化学物質(462物質)、および第二種指定化学物質(100物質)が列挙されている。このうち第一種指定化学物質は、排出量及び移動量が事業者により行政庁へ報告され、さらに集計、公表されるPRTR制度の対象物質となっている¹⁵⁾。このPRTR制度では、常用雇用者21人以上の事業所において第一種指定化学物質を年1t以上取り扱う場合、その対象となる。たとえば、第一種指定化学物質であるクロム及びその化合物が18wt%含まれるSUS304では、年間5.6t以上の取扱量で対象事業所となる。

2.3 MSDS

REACH規則の項でも述べたとおり、化学物質の含有情報の伝達はMSDS(Material Safety Data Sheet)に

より行われることが国際的なルールとなりつつある。これらは、我が国ではMSDS、EU、国連(GHS)ではSDS、中国ではCSDSと呼称され、JIS Z 7250、国際規格としてはISO11014-1としてその記述内容が標準化されており、これらは基本的には同じものである。

化管法において、特定第一種指定化学物質(15物質)では0.1wt%以上、他の第一種及び第二種指定化学物質では1wt%以上製品中に含有される場合、MSDSの作成と提供の義務がある。この制度はPRTR制度と異なり、業種や常用雇用者員数、年間取扱量による除外要件がないため、指定化学物質等を取り扱っているすべての事業者が対象となる。また、他にも労働安全衛生法(640物質:1wt%以上)、毒劇物取締法(483種類:200mg以上)の二つで法的義務がある。これらはいずれも事業者向けに発行され、一般消費者向けではないが、REACH規則等の他の規制や国連で提唱されたGHS(Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals: 化学品の分類および表示に関する世界調和システム)¹⁶⁾などに基づき、今後よりわかりやすい情報の提供が必要となると思われる。

2.4 他の規制対象物質

PFOS(ペルフルオロオクタンスルホン酸(C₈F₁₇SO₃H))とその類縁化合物は、半導体(フォトレジスト、反射防止)、印刷(コーティング剤)、めっき(金属クロムめっき(消泡剤))などの製造業で使用されてきたが、2008年6月よりEUにおいて使用規制が始まった。また、アメリカではEUの規制以前より使用が禁止されている。この物質はストックホルム条約(POPs条約)で議論されており、日本でも化審法において使用制限の動きがある。

また、EUでの健康被害発生をうけ、フマル酸ジメチル(C₆H₈O₄)の使用を禁止する緊急の法律2009/251/ECが2009年5月に発行された。この物質は皮革等の防かび剤として使用されており、家具や高級自動車関連での管理強化が予想される。加えて、肥料中の硝酸アンモニウム、有機溶媒として用いられる2-(2-メトキシエトキシ)エタノール(DEGME)、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール(DEGBE)、シクロヘキサン、接着剤等の原料であるメチレンビスフェニルジイソシアート(MDI)等が規制対象物質として検討されている。さらに、ホルムアルデヒド、トルエン等の揮発性有機化合物(VOC)の規制も始まっており、その規制対象範囲は建材や自動車部品等へと広がってきている。

一方、法律ではなく業界団体の自主規制として、グリーン調達ガイドライン(JIG)が注目されている¹⁷⁾。

これは日本およびアメリカの電気、電子機器業界団体が共同で発表したもので、RoHS 指令で規制される鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、臭素系難燃剤 2 種 (PBB 及び PBDE) の 6 物質に加え、アスベスト類、PCB 類、トリブチルスズ、アンチモン、ベリリウム、ヒ素、ビスマス、ニッケル、アゾ染料等 24 物質群が調査対象として列挙されている。さらに 2009 年夏までに SVHC15 物質が加えられる予定である。

このように、製品中の化学物質規制は、全世界的に強化される方向に動いており、増えることはあっても減ることはない。

3. 規制対象物質の分析方法

RoHS 指令とは異なり¹⁸⁾、REACH 規則自体には高懸念物質 (SVHC) に対する分析法が定義されていない。そのため具体的な分析手法については、従来法を適用することになる。

(1) 蛍光 X 線分析 [Co, As, Pb, Cr, Br, Sn]

周期律表上の Na から U (装置によっては F から U) までの元素を一斉定性できる簡便な分析法である。具体的には、試料に X 線を照射し、その際に放出される特性 X 線を利用して有害元素の定性的な情報を得る。SVHC の分析においては上記の特徴的な元素を含有している物質が測定対象となる。しかしながら、この分析法は元素分析であるので、規制対象物質そのものの分析はできない。また、試料形状などの影響を受けるため、正確な測定に適した方法ではない。さらに特性 X 線の波長が酷似している元素 (たとえば As と Pb など) の分析には注意を要する。以上のことから、スクリーニング分析として利用される。

(2) ガスロマトグラフ質量分析 [有機化合物全般]

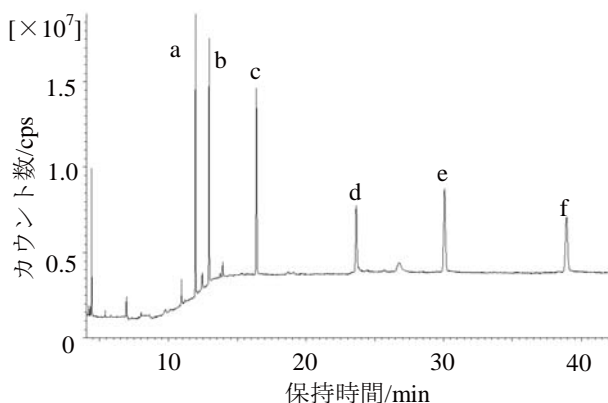


図2 GC-MSによるフタル酸エステル類の一斉分析
a: フタル酸ジメチル, b: フタル酸ジエチル, c: フタル酸ジブチル, d: フタル酸ベンジルブチル, e: フタル酸ジ-2-エチルヘキシル, f: フタル酸ジ-n-オクチル

多種にわたる有機性の化合物を分離分析するのに適した方法である。図2にフタル酸エステル類の一斉分析の結果を示す。このように測定条件を最適化すればフタル酸エステル類や有機塩素化合物類を含め数多くの有機化合物の分析が可能である。しかし、実試料を用いた分析では、ソックスレー抽出等の煩雑な前処理操作が必要となるため、簡単に対象物質の有無を測定するというわけにはいかない。

(3) 原子吸光分析, ICP 発光分析, ICP 質量分析 [Co, As, Pb, Cr, Sn]

主に金属元素の定量分析に用いられる方法である。一般に、測定対象物を酸で溶解し、その溶液の原子スペクトルを分析することにより、対象物に含まれる元素の量を測定する。(1)の蛍光 X 線分析同様、本手法も元素分析であるので、各規制対象物質そのものの分析は不可能である。つまり、コバルトと塩素が検出されたからといって、塩化コバルト (II) が含有しているとは限らないことに注意する必要がある。

このように、対象となる化学物質の分析法には様々なものがあり、目的に応じて選択する必要がある。今後分析法の確立されていない物質が取り上げられる可能性も否定できない。また、上記のように製品段階での分析が困難な場合も多い。さらに現状 15 種類の SVHC が 1500 種類に増加した場合には、分析に関わるコストは膨大なものとなることが予想される。このような点を考慮すると、製品中の化学物質管理においては、自社製品の分析よりも、原材料、作業工程等の管理を確かなものにするのが重要であると思われる。REACH 規則の項で述べたように、原材料の管理においては川上、川下双方との情報共有が不可欠である。また、工程管理においては ISO9001, ISO14001 等のマネジメントシステムの活用も考えられる。

製品中の化学物質管理は一朝一夕にできるものではない。また、ごく少数の担当者だけの努力で解決できる問題でもない。全社的な化学物質管理の考え方をはっきりさせ、相手先によって異なるといった場当たりの対応を避け、加えて現実的でない物質は無視するなど、常識的で且つ冷静な対応を心がけるべきである。

4. まとめ

以上、近年の EU を中心とする各国における化学物質管理に対する取り組みについて紹介した。「安全」や「環境」というテーマは生活や自然に影響を与える大きな命題であるため、今後も様々な分野で、規制や

改善がなされていくものと思われる。また、これらの有害物質規制や分析法（公定法）に関しては、不明な点、未定な点も多く、今後も情報の収集を行っていく必要がある。

参考文献

- 1) 織 朱實（監修）：化学物質管理の国際動向 — 諸外国の動きとわが国のあり方—，化学工業日報社（2008）。
- 2) 経済産業省製造産業局化学物質管理課（監修）：これからの化学物質管理をどうするか，化学工業日報社（2007）。
- 3) たとえば <http://about.puma.com/downloads/56238688.pdf> “Handbook of Environmental Standards” (PUMA), <http://www.sony.co.jp/SonyInfo/procurementinfo/ss00259/index.html> 「部品・材料における環境管理物質管理規定」（ソニー（株））など。
- 4) 大竹千代子，東 賢一：予防原則 — 人と環境の保護のための基本理念—，合同出版（2005）。
- 5) <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:396:0001:0849:EN:PDF>（原文）。
- 6) <http://www.env.go.jp/chemi/reach/reach.html>（環境省（日本語訳））。
- 7) http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/reach.html（経済産業省）。
- 8) <http://j-net21.smrj.go.jp/well/rohs/>（中小企業基盤整備機構）。
- 9) 日経エコロジー，**06**（2009）24。
- 10) <http://www.jamp-info.com/JAMP/>（アーティクルマネジメント推進協議会）。
- 11) http://www.mdssystem.com/html/ja/home_ja.htm（International Material Data System）。
- 12) <http://www.env.go.jp/chemi/kagaku/index.html>（環境省）。
- 13) <http://www.epa.gov/oecaagct/lsc.html>（アメリカ合衆国環境保護庁）。
- 14) <http://www.prtr.nite.go.jp/>（独立行政法人製品評価技術基盤機構）。
- 15) <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>（環境省）。
- 16) <http://www.env.go.jp/chemi/ghs/index.html>（環境省）。
- 17) http://210.254.215.73/jeita_eps/green/greenTOP.html（グリーン調達調査共通化協議会）。
- 18) 中島陽一，林 寛一：繊維機械学会誌，**61**，（2008）815。

木質系廃棄物のガス化技術

Wood Gasification for Fuel Production from Biomass

井本 泰造* 大山 将央* 岩崎 和弥*
 Taizo Imoto Masao Ohyama Kazuya Iwasaki
 宮内 修平*
 Shuhei Miyauchi

(2009年7月14日 受理)

キーワード：木材，廃棄物，ガス化，液体燃料化，酸素富加

1. はじめに

世界のエネルギー消費は，人口の増加と発展途上国の工業化に伴い，今後もさらに増加すると考えられている．このエネルギーの大半は，石油をはじめとする化石燃料に依存し，それに伴う大量の二酸化炭素(CO₂)の排出は，地球温暖化の大きな原因とも言われている．

一方，植物由来のバイオマスエネルギーは，燃焼によりエネルギーを取り出しても大気中のCO₂の総量は変化しないカーボンニュートラルという利点を有していることから，再生可能なエネルギーとして注目されている．このことから，バイオマスエネルギーの活用は，地球温暖化防止，持続可能な循環型社会の形成，さらに，農林業を中心とした地域産業の活性化にも期待されている．しかし，バイオマスの賦存量は十分にありながら，収集が困難であること，高効率エネルギー変換技術の開発が不十分であることから，バイオマスエネルギーの普及は進んでいないのが現状である．

バイオマスエネルギーの中でも，処理対象を選ばないガス化技術に関する研究が多数行われてきた．欧米ではすでにガス化発電技術の導入が進められ，日本においても実証試験が各地で行われつつある^{1,2)}．しかし，エネルギー貯蔵および輸送の面からガス化技術が適用される地域に限られるため，本格的な普及には至っていない．すなわち，生成ガスの液体燃料化技術が確立されてはじめて，バイオマスエネルギーの本格的

的導入が可能になると思われる．

そこで，筆者らは都市部に多く発生する木質系廃棄物の液体燃料化を念頭に，前段のガス化研究に取り組んだ．本稿では，液体燃料化に適した分解ガスを得ることを目的に，ダウンドラフト型固定床式試験炉を試作し，ガス化試験を行った結果について報告する．

2. バイオマスガス化の原理

バイオマスは通常図1に示す経路を経て，ガス化される．まず，バイオマス原料は，乾燥過程を経て200～600℃，無酸素状態において熱分解され，原料の75～90%がガス(CO, H₂, CH₄, CO₂, H₂O)およびタール等のガス状物質に，残りの10～25%がチャーと呼ばれる固定炭素に転換される．転換の割合は加熱速度，原料の種類・粒径によっても変動する．

次に，供給された酸素または空気によって，熱分解生成物質であるガス・タールおよびチャー等が部分燃焼される．燃焼時に発生する熱は，熱分解反応の熱源となる．

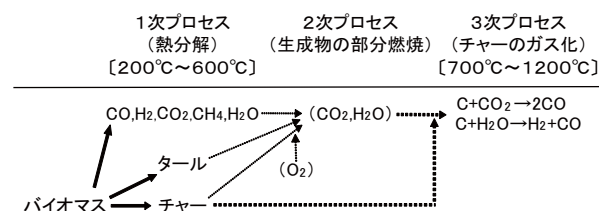


図1 バイオマスガス化の概要

* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

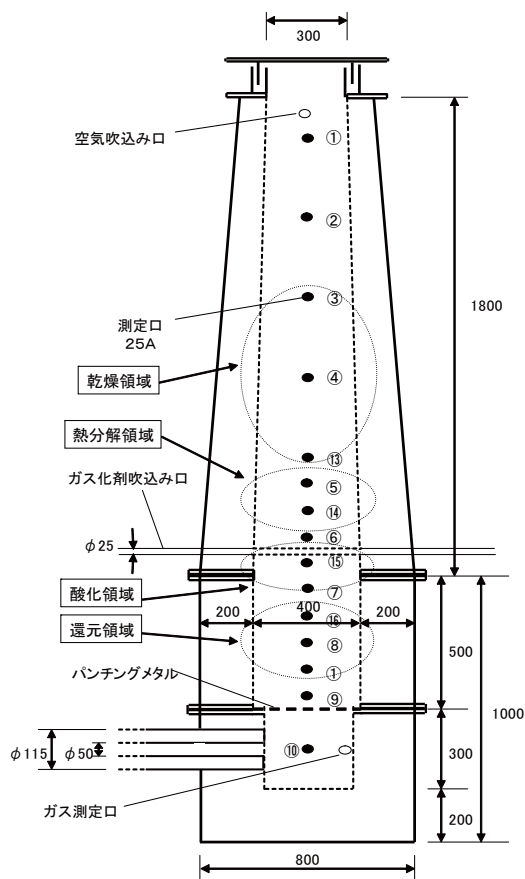


図2 ガス化炉

続いて、700～1200℃においてチャーのガス化が生じ、主に Boudouard 反応 ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$) と水性ガス反応 ($C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$) により、CO と H₂ が生成する。

以上、上記3つのプロセスを経て、バイオマスのガス化は進行する。これらのプロセスで気体、液体および固体を生じるが、このうちタールについてはガス冷却時に凝縮することから、配管などの閉塞原因となり、熱分解の運転継続に支障をきたす恐れがある²⁾。

3. 試験装置および実験方法

ガス化炉には固定床、流動床、噴流床、ロータリーキルン式などの形式^{1,2)}があるが、本研究では様々な夾雑物を含む木質系廃棄物を対象とするため、炉構造が簡単で、他の形式と比較してタールの発生が少ないと言われている¹⁾、ダウンドラフト型固定床炉の設計および試作を行った。試験炉は、図2および図3に示すとおり、塔高さが2.8 m、内容量は325 litで、炉中部よりガス化剤としての空気を、炉上部より押し込み空気を供給することによって、炉上部から乾燥及び熱分解、酸化（燃焼）、還元領域を形成するように製作した。また、炉下流側には廃熱回収のための熱交換



図3 試験装置

器、ガス洗浄塔を設置している。

試験には建築廃材を破砕処理し、木屑ボイラ用燃料となる木材チップをそのまま試料として用いた。試料の外観および成分組成を図4および表1に示す。試料のサイズは、大きいもので約100 mmあり、夾雑物は主に金属片、石、セメントガラ、電線、砂などが含まれ、重量比で2～3%程度含まれていた。また、ボンベ発熱量計で測定した高位発熱量は20 MJ/kg程度であり、水分率は15～20%程度のものであった。

この原料を1時間おきに炉上部投入口から重量を測定し投入した。熱分解用空気は、炉上部・中部より合



図4 供試試料

表1 木材チップ組成

wt% (DB)					
C	H	O	N	S	灰分
46.0	6.5	45.3	0.1	1.1	1.2

わせて5～25 m³/hとなるように投入し、上部空気量(押し込み空気)は中部空気量(ガス化剤用空気)の50%に設定した。

炉内温度は、炉壁から50 mmの位置にK型熱電対を設置し測定した。また、生成ガス組成は、炉下部の測定口より1時間おきにガスを採取し、ガスクロマトグラフィ(TCD)により分析した。

4. 実験結果および考察

4.1 ガス化剤：空気でのガス化試験

ガス化炉内の各測定点における平均温度分布を図5に示す。ここで、酸素空塔速度は炉内に投入されたガス化剤の酸素量を炉内断面積で割った値である。この図から、酸素空塔速度が大きいほど、すなわち、投入空気量が多いほど、酸化・還元領域の分布温度は高くなっている。また、上部より空気を吹込むことで、炉内温度分布は炉上部から中部空気吹込み部(酸化領域)までなだらかに温度上昇しており、燃焼領域が上部に広がらず、乾燥・熱分解領域がガス化炉内に一定範囲で存在していることもわかる。また、ガス化剤吹込み部の温度がもっとも高くなっていることから部分燃焼部が安定して存在していることが確認できた。また、その温度はタールの分解温度域である800°C以上に達する場合もあり、タールの分解が起こっていると想定される。さらに、それより下流側ではチャーが存在し、吸熱反応である $C + CO_2 \rightarrow 2CO$, $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ 等の還元反応によって、温度が下がったものと考えられる。

酸素空塔速度 17.7 m³/hm² において、水蒸気を除く生成ガス組成を図6に示す。O₂ はほぼ0%で推移しており、ガス化炉内でO₂ はすべて消費されていることがわかる。その他のガス組成は多少変動しているものの、H₂ ガスは平均18.5%、CO ガスについても平均15.3%の濃度を有するガスが得られた。すなわち、ガス化炉内では理論燃焼空気比は0.4であることから、木材チップは完全燃焼ではなく部分燃焼(不完全燃焼)していることになる。

酸素空塔速度を変化させた時の冷ガス効率・処理量、平均生成ガス組成およびH₂/COを図7、図8および図9に示す。図7より酸素空塔速度の増加にともない、処理量(チップ投入量)は増大している。また、発生ガスの熱回収効率を表す冷ガス効率(=生成ガス高位発熱量/投入チップ高位発熱量)についても酸素空塔速度の増加に従い増大し、その後ほぼ一定となった。これは、ガス化炉からの放熱損失により、処理量が多

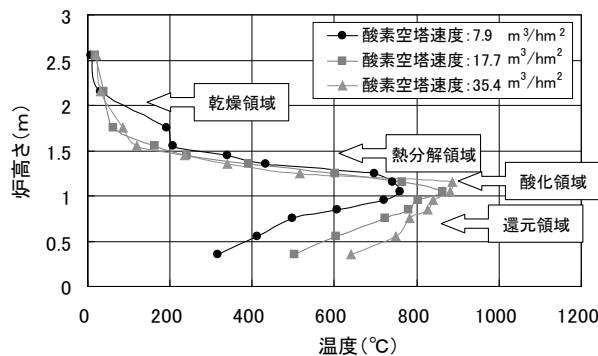


図5 炉内温度分布

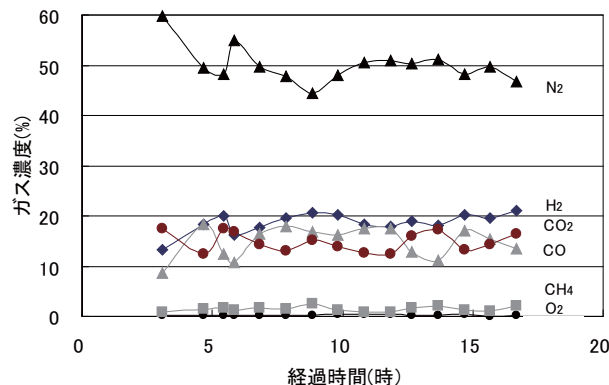


図6 生成ガス組成(酸素空塔速度 17.7 m³/hm²)

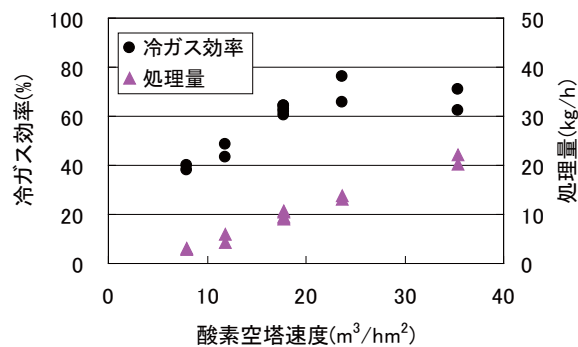


図7 冷ガス効率・処理量と酸素空塔速度の関係

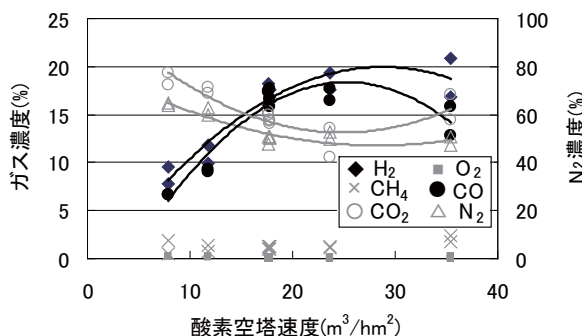


図8 平均生成ガス組成と酸素空塔速度の関係

いほうが、損失割合が小さくなることで理解できる。

図8より、O₂濃度は酸素空塔速度に関係なく炉内ですべて消費されていることがわかる。H₂およびCO濃度は酸素空塔速度の増加に伴って増加し、それぞれ22%、18%を最大値として示し、それ以降はほぼ一定で推移している。これは、酸素空塔速度が大きくなるに従い炉内温度が上昇し、チャーによる還元反応が活発になり、 $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ や $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$ 等の過程を経て、H₂とCOが増加したものと考えられる。

図9から、H₂/CO値は1～1.5であり、メタノール合成反応($2H_2 + CO \rightarrow CH_3OH$)における最適な値は2であることから、H₂の生成割合がCOに比較し少ないことがわかった。したがって、メタノール合成における最適なガス組成を確保するために、蒸気(水)をガス化炉内に投入することにより、H₂の増大を図る必要がある。

4.2 ガス化剤：酸素富加でのガス化試験

ガス化剤として空気を用いることで、H₂およびCOガス濃度が最大で約20%、H₂/CO値が1～1.5であるガスを得ることができた。しかし、液体燃料化を考慮した場合、図6、図8からもわかるように生成ガス中の窒素の存在がH₂とCOの分圧低下、液体燃料合成における合成圧力上昇の原因となることから、窒素分圧を下げる必要がある。ガス化剤として純酸素を用いることで、窒素フリーとなり生成ガス中のH₂とCOの分圧が上がることは理解できる。しかし、本装置では耐火性能に問題があり、酸素濃度が31%となるように酸素を富加した空気を用いてガス化実験を行った。

ガス化剤に酸素富加空気および通常空気を使用した場合における、炉内温度分布を図10に、冷ガス効率・処理量、平均生成ガス組成およびH₂/COの酸素空塔速度に対する変化を図11～図13に示す。

図10より、炉内温度分布は酸素濃度を31%に富加した方が、通常空気(酸素濃度21%)に対して、酸化領域付近温度は100°C程度高く、タールの分解が促進されるとともに、還元領域においても、より温度が高いことから、チャーによるCO₂、H₂Oの還元反応も活発になると想定できる。

図11より、処理量(チップ投入量)は、酸素を富加した場合も、通常空気の時とほぼ同じであり、酸素空塔速度に比例して増加している。また、冷ガス効率はガス化剤が通常空気のとときとほぼ同じであり、65%前後となっている。このことより、処理量、冷ガス効率ともに酸素富加をしても通常空気の場合と変わらな

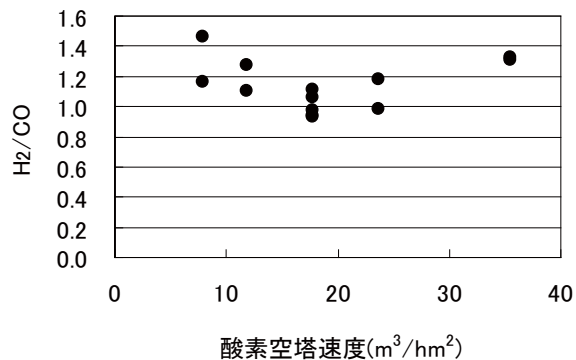


図9 H₂/COと酸素空塔速度の関係

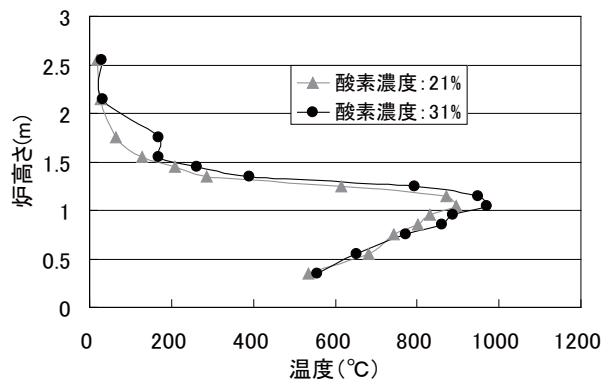


図10 炉内温度分布

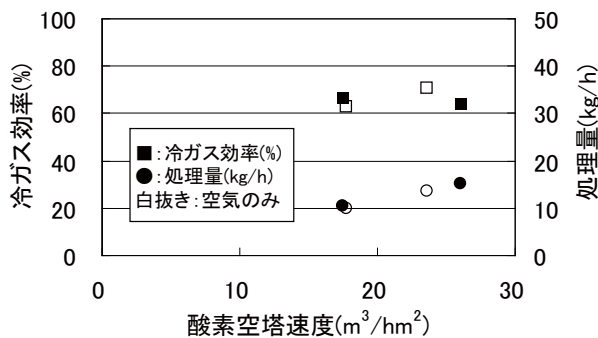


図11 冷ガス効率・処理量と酸素空塔速度の関係

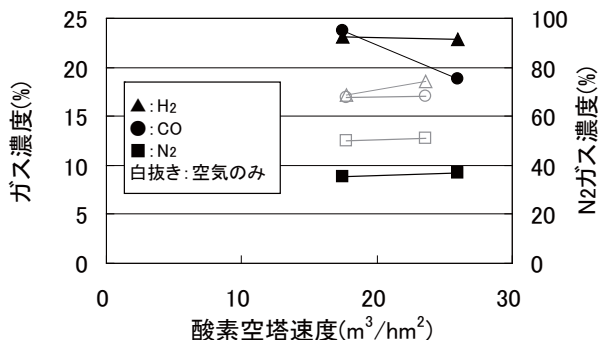


図12 平均生成ガス組成と酸素空塔速度の関係

いことがわかった。

図 12 より、酸素空塔速度が $17 \text{ m}^3/\text{hm}^2$ ($25 \text{ m}^3/\text{hm}^2$) 付近において、 H_2 、 CO 濃度はともにガス化剤が通常空気の場合と比較して、 H_2 で 17% (18%) から 23% (23%)、 CO で 17% (17%) から 24% (19%) と酸素富加した場合のほうが高くなっている。また、 N_2 濃度は 50% (51%) から 36% (37%) と低くなっている。このことから液体燃料合成を行う際、酸素富加することで、 H_2 、 CO の分圧を上げることができ、液体燃料合成における、合成圧力の低下が期待できる。

図 13 より、 H_2/CO 値の変化については、1～1.2 であり、ガス化剤が空気のとときと同じ結果であった。

5. まとめ

ガス化剤：空気

- 冷ガス効率は、酸素空塔速度の増加とともに上昇し、40% から 75% であった。
- H_2 ガスは最大 20%、 CO ガスについても最大 18% という高い濃度を有するガスを得ることができた。また、酸素空塔速度により、ガス組成は影響を受けることがわかった。
- H_2/CO 値は 1 から 1.5 であり、ガス質としてはメタノール (CH_3OH)、ジメチルエーテル (CH_3OCH_3) の液体燃料合成は可能である。

ガス化剤：空気 + 酸素 (酸素富加)

- 酸化還元領域の温度が上昇することで、タール分解が促進されると考えられる。
- 冷ガス効率は 65% 前後であり、酸素空塔速度からみると、ガス化剤が空気のとときと変わらない値であった。
- H_2 ガスは最大 23%、 CO ガスについても最大 24% という高い濃度を有するガスを得ることができ

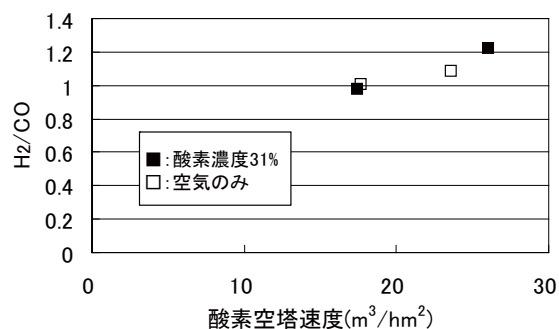


図 13 H_2/CO と酸素空塔速度の関係

た。また、 N_2 ガスは 36% (ガス化剤が空気のととき：50%) であり、液体燃料合成時の合成圧力低下が期待できる。

- H_2/CO 値については、ガス化剤が空気のとときと変わらない傾向であった。

エネルギー貯蔵および輸送の面から液体燃料合成を考慮に入れると、メタノール合成反応 ($2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$) における化学量論的な H_2/CO 値は 2 であり、 H_2 のガス化炉内での生成割合が CO に比較し少ないことがわかった。一方、ジメチルエーテルを合成 ($3\text{H}_2 + 3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$) する場合の H_2/CO 値は 1 であり、今回生成ガスのガス質から、 H_2/CO 値でみる限り、メタノール合成よりジメチルエーテル合成のほうが有利と思われる。

なお、本研究は財団法人谷川熱技術振興基金から平成 19 年度に助成を受けて行ったものである。

参考文献

- 1) バイオマスからの気体燃料製造とそのエネルギー利用 エヌ・ティー・エス (2007).
- 2) バイオマス液体燃料 エヌ・ティー・エス (2007).

技 術 論 文

狭隘部の X 線残留応力測定技術

X-ray Residual Stress Measurement Techniques for Confined Areas

小栗 泰造*

Taizo Oguri

(2009年6月5日 受理)

X-ray residual stress measurement techniques for confined areas were developed: the irradiation size-changing method, the pseudo- ψ angle-changing method, and the dual-axis inclining method. In the irradiation size-changing method and the pseudo- ψ angle-changing method, stress is measured from the peak shift because of a change in the irradiation size or the irradiation position on the cylindrical surface under $\psi = 0$ deg optical alignment. In the dual-axis inclining method, the stress measurement is conducted under the condition that the ψ scanning plane is inclined from the specimen normal by Ω (ψ scanning plane \perp Ω scanning plane). The actual value of the stress is obtained from dependence of the measured stress on the Ω angle. Furthermore, the geometric effects, the characteristics of the $2\theta - \sin^2\psi$ diagram, and the value of measured stress are described for the conventional X-ray stress measurements of a cylindrical surface.

Key words: X-ray stress measurement X-ray stress, residual stress, confined areas, complicated geometry, nondestructive inspection

1. はじめに

X 線応力測定法は残留応力の非破壊測定手法として広く利用されている。その適用条件は、被測定物が巨視的等方性を有する多結晶体であって、深さ方向に応力勾配のない平面応力状態にあることである。これらは、測定原理を構成する X 線回折と $\sin^2\psi$ 法¹⁾ を利用するための必須条件である。加えて、測定結果の確度および精度に重大な影響を与えるものとして、被測定物の形態に関する条件がある。具体的には、(1) 測定表面が平坦かつ滑らかであること、(2) X 線入射角の広範な変化を妨げるような障害物が測定面周辺にないことが要求される。

形態的条件は付加的条件に過ぎず、これを欠いた状態であっても測定自体は不完全ながらも実施できるが、測定精度等が許容できないことがある。より良好な測定結果が必要な場合には、形態的条件を満たすよ

うに被測定物の一部を切除等するか、形態的条件の影響が少ない測定手法を採用する必要がある。前者の解決手段は、従来からしばしば採られてきた。しかし、破壊を伴うため、非破壊であることを特徴とする X 線応力測定法を用いる利益が半減してしまう。後者としては、 $\varphi - \sin^2\psi$ 法²⁾ がよく知られている。しかし、この手法では、測定面法線と ψ 角の走査平面とは平行でなければならず、被測定物の形状によってはこの条件を満たせないことがある。

著者らは、破壊を要せず、測定面法線と ψ 角の走査平面とが平行でなくてもよい狭隘部のための測定手法を考案した。以下において、その原理、効果、および適用条件について説明する。また、これに先じて、狭隘部応力測定法を着想する契機となった曲面部応力測定の研究について述べる。

2. 曲面の X 線応力測定³⁻⁵⁾

円筒面の残留応力を通常の X 線応力測定法で測定

* 機械金属部 金属材料系

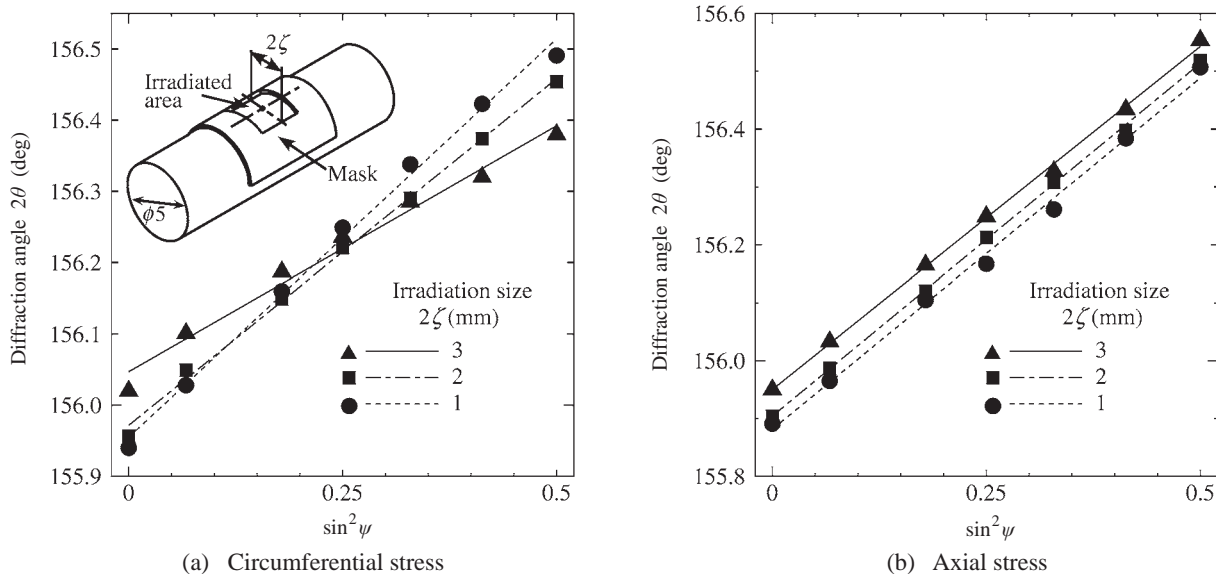


Fig. 1 $2\theta - \sin^2\psi$ diagrams measured for various sizes of irradiated area determined on the surface of a $\phi 5$ steel bar.

する場合に見られる現象とその発生機構について説明する。

2.1 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の特徴

Fig. 1 は、丸棒 (直径 5 mm, 炭素工具鋼) の表面に種々の照射寸法を設定し、その円周方向応力および軸方向応力を通常の X 線応力測定法で測定したときの $2\theta - \sin^2\psi$ 線図である。

円周方向応力に関しては (a)、照射寸法 (弦長さ 2ζ) が大きくなるとともに回帰直線の勾配は減少している。線形性は、 2ζ の値が小さいときには比較的良好である。しかし、 2ζ の値が大きいつきには、 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図はやや非線形性を呈している。

一方、軸方向応力に関しては (b)、照射寸法が変化しても $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の勾配と線形性はあまり変化せず、平行移動のような変化が生じている。

2.2 影響因子³⁻⁵⁾

前節の現象は、X 線回折において三種の幾何学的効果 (回転効果、並進効果、および不均一吸収効果) を考慮することにより導き出すことができる。

Fig. 2 に、凸状円筒面に対する X 線応力測定の模式図を示す。物体内体積要素 dV での X 線回折における幾何学的効果について説明する。なお、これら幾何学的効果は、その性質上、凹面についても同様に生じる。

2.2.1 回転効果

回転効果とは、 ψ 角のミスセットによる回折ピークシフトのことをいう。すなわち、試料表面の法線がゴニオメーターの ψ 回転の角度基準軸 (Fig. 2 においては y 軸) と平行でないことに起因する回折ピークシフトである。回転効果は平坦試料であってもミスセットにより起こり得るが、曲面に対する測定においてはミ

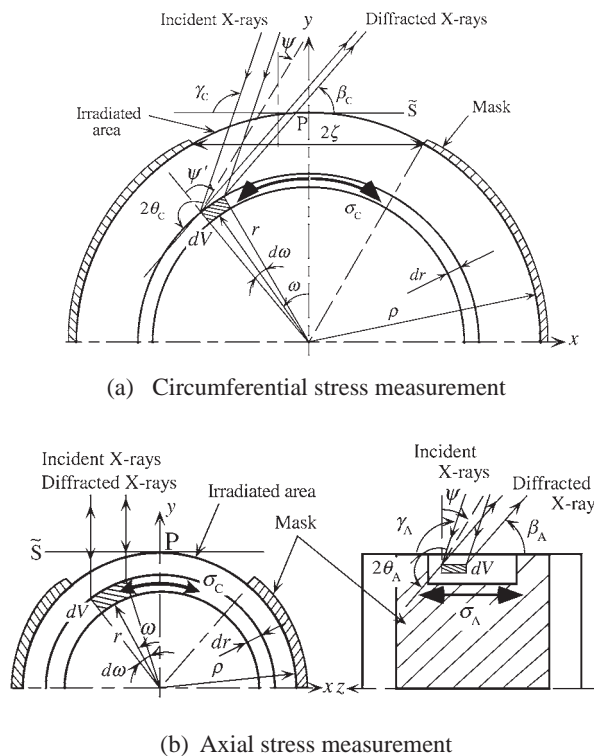


Fig. 2 Models for analysis.

スセットがなくても必然的に生じる。

回転効果を考慮したときの体積要素における回折角は、円周方向応力測定の場合には次式で表すことができる。

$$2\theta_C = \frac{\sigma_C}{K} \sin^2(\psi + \omega) - \frac{\nu}{K(1+\nu)}(\sigma_A + \sigma_C) + 2\theta_0 \quad (1)$$

ここで、 K は応力定数、 θ_0 は無ひずみ状態の Bragg 角、 ν は Poisson 比である。式 (1) は、 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図が非線形になることを示唆している。Fig. 1(a) に対応する全照射領域における回折角は、体積要素による回折強

度曲線要素を照射領域全体で重ね合わせるにより構成した全体回折強度曲線から求められる^{3,4)}。

一方、軸方向応力測定の場合の体積要素における回折角は、次式で表すことができる。

$$2\theta_A = \frac{\sigma_A - \sigma_C \sin^2\omega}{K} \sin^2\psi + \frac{\sigma_C}{K} \sin^2\omega - \frac{\nu}{K(1+\nu)} (\sigma_A + \sigma_C) + 2\theta_0 \quad (2)$$

式(2)は、回転効果のみを考慮する限り、 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図が線形であることを示唆している。Fig.1(b)に対応する全照射領域における回折角については、第2.3節で述べる。

2.2.2 並進効果

並進効果とは、試料表面が基準平面 (Fig. 2 においては \tilde{S}) からずれていることに起因した見かけ上の回折ピークシフトである^{4,5)}。並進効果も回転効果と同様、平坦試料においてもミスセットにより生じ得るが、曲面に対する測定においては必然的に生じる。なお、高低差とゴニオメーター半径にもよるが、全体のピークシフトに及ぼす影響は回転効果と比べると顕著ではない。

2.2.3 不均一吸収効果

不均一吸収効果とは、X線の材料への侵入を考慮した場合において、入射X線および回折X線の材料内での通過経路長さが体積要素の位置によって異なり、X線吸収の程度に差が生じるために、照射領域全体の回折X線を構成する際の寄与度が体積要素の位置によって異なることをいう。

軸方向応力測定 (Fig. 2(b)) の場合の体積要素における回折強度 dI_A は次式で表される。

$$dI_A = a_A b_A I_0 \sin\gamma_A \cos\omega \exp(-\mu L_A) r dr d\omega dz \quad (3)$$

$$L_A = \left(\frac{1}{\sin\gamma_A} + \frac{1}{\sin\beta_A} \right) \left(\sqrt{\rho^2 - r^2 \sin^2\omega} - r \cos\omega \right)$$

$$\gamma_A = \theta_A + \psi, \quad \beta_A = \theta_A - \psi$$

ここで、 a_A は回折に寄与する結晶粒の体積比、 b_A は単位体積あたりの回折比、 I_0 は単位面積あたりの入射X線強度、 L_A は入射X線および回折X線の材料内での通過経路長さ、 μ は材料の線吸収係数である。通過経路長さ L_A が ω の関数であることが不均一吸収効果を表している。

不均一吸収効果は、回転効果とあいまって、回折ピークのシフトを引き起こす。

2.3 軸方向応力測定時の $2\theta - \sin^2\psi$ 線図

Fig. 1(b) に対応する照射面全体における回折角 $2\theta_A$ は、 $2\theta_A$ の回折強度 dI_A に関する照射領域全体にわたっての重みつき平均値として表すことができる。

$$\langle 2\theta_A \rangle = \frac{\int_V 2\theta_A dI_A}{\int_V dI_A} + \Delta \quad (4)$$

ここで、 V は円筒内部を含む全照射領域、 Δ は並進効果によるピークシフトを表す。簡単のため、回折強度にもっとも影響する表面のみを考慮し、並進効果を無視することとし、その他適当な近似を導入すれば次式が得られる。

$$\langle 2\theta_A \rangle \approx \left[\frac{\sigma_A}{K} - \frac{\sigma_C}{3K} \left(\frac{\zeta}{\rho} \right)^2 \right] \sin^2\psi + \frac{\sigma_C}{3K} \left(\frac{\zeta}{\rho} \right)^2 - \frac{\nu}{K(1+\nu)} (\sigma_A + \sigma_C) + 2\theta_0 \quad (5)$$

式(5)の第一項および第二項は、照射寸法の変化に伴って $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の勾配とグラフ上の位置が変化することを示している。線図の勾配は、例えば等二軸応力状態に近い状態では、 σ_A / K によりほぼ定まるから、照射寸法の変化に伴って線図が平行移動的な変化をすることがわかる。

3. 曲面応力測定から狭隘部応力測定への展開

Fig. 1(b) で示したように、円筒面の軸方向応力測定においては、照射寸法によって $2\theta - \sin^2\psi$ 線図が平行移動的な変化をする。そして、その変化量は式(5)に示したとおり、照射寸法と円周方向応力に依存することを説明した。この知見から、照射寸法の変化のみに基づいて円周方向応力の測定が可能となることを着想し、X線入射角を変化させにくい狭隘部の応力測定に利用することを考えた。

Fig. 3 に、凹型 R 部に側壁に平行な平面内で X 線を照射する状況の模式図を示す。R 部には、一様な主応力である周方向応力 σ_C および軸方向応力 σ_A が存在するものとする。

体積要素 dV における回折角 $2\theta_A$ は、式(2)と同じ式で表される。照射面全体における回折角 $\langle 2\theta_A \rangle$ は、式(5)の導出手続きと同様の手続きを経ることにより次式のように導かれる。

$$\langle 2\theta_A \rangle \approx \left[\frac{\sigma_A - \sigma_C \sin^2\Omega}{K} - \frac{\sigma_C}{3K} \left(\frac{\zeta}{\rho} \right)^2 \right] \sin^2\psi + \frac{\sigma_C}{K} \sin^2\Omega + \frac{\sigma_C}{3K} \left(\frac{\zeta}{\rho} \right)^2 - \frac{\nu}{K(1+\nu)} (\sigma_A + \sigma_C) + 2\theta_0 \quad (6)$$

式(6)の第一項は、軸方向に ψ 角走査して得た $2\theta - \sin^2\psi$ 線図の勾配が照射位置 Ω および照射寸法 ζ を介して円周方向応力の影響を受けることを示しており、第二項および第三項は $\psi = 0$ deg 時の回折角が同様の影響を受けることを示している。

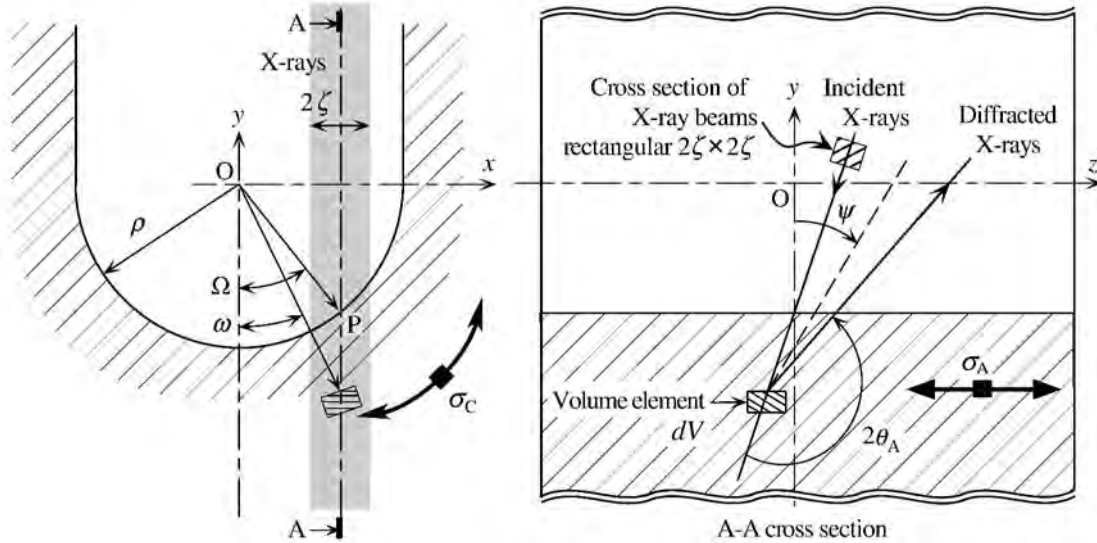


Fig. 3 Schematic illustration of the X-ray irradiation onto the corner of the concave cylindrical surface in the plane parallel to the side wall.

この検討結果から、以下の手法をとることにより狭隘部の応力を X 線で測定し得ることが見出された。

- (i) 照射寸法を変える (式 (6) 第三項に基づく方法)
- (ii) 照射位置を変える (同式第二項に基づく方法)
- (iii) 照射寸法および照射位置をそれぞれ一定に保ったまま、 ψ 角走査面をこれと直交する平面内で傾ける (同式第一項に基づく方法)

手法 (i) が「面積変化法」、手法 (ii) が「擬似 ψ 角変化法」、そして手法 (iii) が「二軸傾斜法」である。

4. 狭隘部の応力測定技術

本章では、三種の狭隘部応力測定技術の測定原理について説明するとともに、各手法の適用条件と得失を整理する。

4.1 面積変化法⁶⁾

面積変化法は、Fig. 3 に示す状況 (曲率半径 ρ の円弧面、側壁に平行な平面内に X 線経路がある状況) において、 $\psi = 0 \text{ deg}$ の状態のまま照射寸法 (2ζ) を種々に変化させたときに生じる回折ピークシフトから円周方向応力 (σ_c) を求めるものである。

式 (6) の第二項以下の項 ($\psi = 0 \text{ deg}$ 時の回折角に相当する量) に着目し、 $(\zeta/\rho)^2$ で偏微分すれば、次式が得られる。

$$\frac{\sigma_c}{3K} = \left. \frac{\partial(2\theta_\lambda)}{\partial(\zeta/\rho)^2} \right|_{\psi=0^\circ} \quad (7)$$

したがって、Fig. 4 に示すように、各照射寸法において測定された $\psi = 0 \text{ deg}$ 時回折角を $(\zeta/\rho)^2$ に関してプロットすれば、その回帰直線の勾配から円周方向応力を求めることができる。

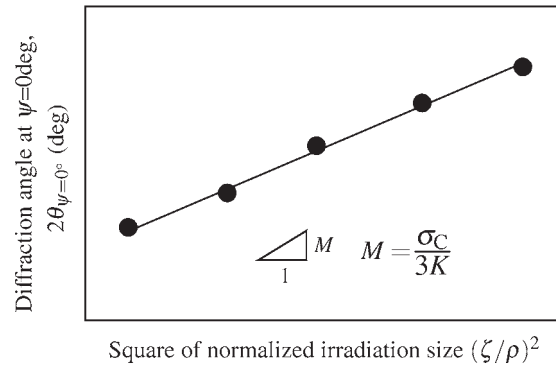


Fig. 4 Schematic illustration of $2\theta_{\psi=0^\circ}$ versus $(\zeta/\rho)^2$ diagram of the irradiation size-changing method.

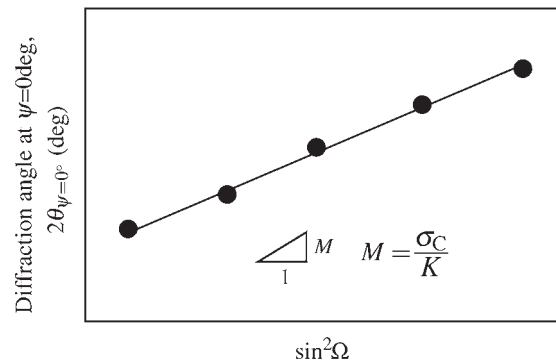


Fig. 5 Schematic illustration of $2\theta_{\psi=0^\circ}$ versus $\sin^2\Omega$ diagram of the pseudo- ψ angle-changing method.

本手法は、例えば、歯車歯元部での歯形方向応力の測定に用いることができる。従来法では隣接歯のために ψ 角の変化がしばしば制限されるが、本手法では ψ 角一定の下で測定できるからである。

なお、式 (7) の左辺の分母には係数 3 があり、応力定数 K をみかけ上大きくする効果を奏するため、本手法のひずみ感度はあまり良くない。

4.2 擬似 ψ 角変化法⁷⁾

擬似 ψ 角変化法は、Fig.3 に示す状況 (曲率半径 ρ の円弧面、側壁に平行な平面内に X 線経路がある状況) において、 $\psi = 0 \text{ deg}$ の状態のまま照射位置 P を種々に変化させ、これに伴う Ω 角の変化によって生じる回折ピークシフトから円周方向応力 (σ_c) を求めるものである。

式 (6) の第二項以下の項 ($\psi = 0 \text{ deg}$ 時の回折角に相当する量) に着目し、 $\sin^2\psi$ で偏微分すれば、次式が得られる。

$$\frac{\sigma_c}{K} = \left. \frac{\partial \langle 2\theta_A \rangle}{\partial \sin^2\Omega} \right|_{\psi=0^\circ} \quad (8)$$

したがって、Fig. 5 に示すように、各照射位置において測定された $\psi = 0 \text{ deg}$ 時回折角を $\sin^2\Omega$ に関してプロットすれば、その回帰直線の勾配から円周方向応力を求めることができる。

本手法は、例えば、歯車歯元部での歯形方向応力の測定に用いることができる。従来法では隣接歯のために ψ 角の変化がしばしば制限されるが、本手法では ψ 角一定の下で測定できるからである。

なお、本手法では、X 線が照射されている領域の傾き角 (Ω) を特定する必要がある。そのためには通常、X 線応力測定装置とは別個の手段を要する。その手段としては、例えば、X 線応力測定装置内にレーザー変位計と三軸ステージを備え付け、これにより曲面形状をその場測定した上で、曲面上の位置と傾き角の関係を求める方法や、対象物が規格品である場合等、寸法形状が既知の場合には、その既知寸法を参照して傾き角を得る方法が考えられる。

4.3 二軸傾斜法⁸⁾

二軸傾斜法は、Fig. 6 において、X 線経路面 (xy 平面) を測定面法線 OZ に対して傾けた状態 (傾斜角 Ω) で並傾法⁹⁾ の走査を行って応力を測定し、その値の Ω 依存性から直交二方向の応力 (σ_L および σ_T) を求める

ものである。照射寸法および照射位置は変化させないが、X 線経路面は側壁によって遮蔽されない範囲内で種々の傾き (Ω) に変化させる。

前述の面積変化法および擬似 ψ 角変化法は、円弧面上での照射寸法または照射位置を変化させることによって、試料面法線を基準とした X 線入射角 (Fig. 3 における Ω 角) が実質的に変化することを利用するものであった。これに対し、本手法は、並傾法と側傾法⁹⁾ を併用する手法である。すなわち、照射寸法および照射位置は一定に保ち、回転により Ω 角を変化させるものである。 Ω 角を変化させる手段は両者で異なるが、その効果は同一である。したがって、狭隘部円筒面について導出した式 (6) は、本手法においてもそのまま成立する。

本手法は、式 (6) の第一項を利用する測定法である。第一項は、測定面法線と ψ 角についての走査平面とが平行でないまま縦方向応力 σ_L についての測定を行えば、 σ_L ではなく σ_L^\dagger が測定されることを意味している。

$$\sigma_L^\dagger \equiv \sigma_L - \sigma_T \sin^2\Omega - \frac{\sigma_T}{3} \left(\frac{z}{\rho} \right)^2 \quad (9)$$

したがって、Fig. 7 のように、種々の傾斜角 Ω の下で測定された σ_L^\dagger を $\sin^2\Omega$ についてプロットすれば、その勾配から横方向応力 σ_T が、 $\sin^2\Omega = 0$ に外挿して得た y 切片から縦方向応力 σ_L が求められる (平坦面 $\rho \rightarrow \infty$ の場合)。

本手法は、例えば、歯車の歯元のほか、ほぼ平坦面である歯面での応力測定に用いることができる。従来法では隣接歯のために測定面法線と ψ 角の走査平面とを平行にできない場合があるが、本手法では両者が平行でない状態 ($\Omega \neq 0 \text{ deg}$) で測定できるからであり、また前二節で述べた手法のように測定面の円弧形状を利用するものではないからである。

傾斜角 Ω は、側傾法の走査が可能ならゴニオメーターを用いるときには、特別の手段によることなく特定す

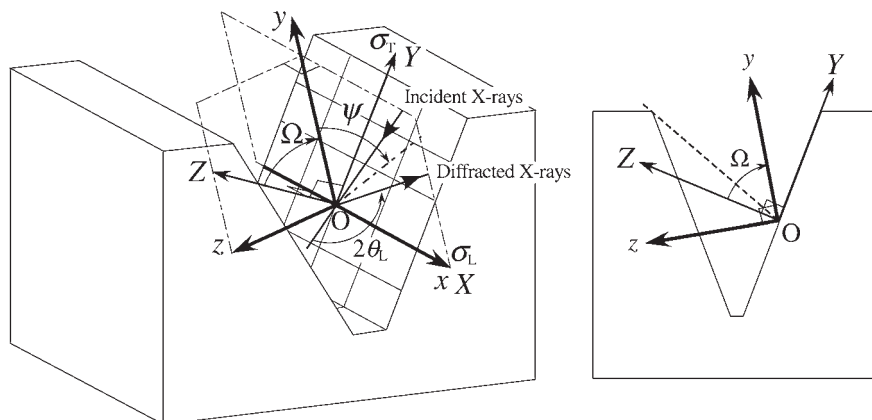


Fig. 6 Schematic illustration of X-ray diffraction in dual-axis inclining measurement for a side-wall of V-groove.

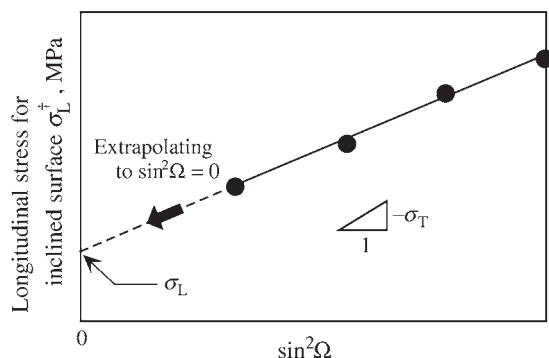


Fig. 7 Schematic illustration of σ_L^\dagger versus $\sin^2\Omega$ diagram of the dual-axis inclining method.

ることができる。側傾法の角度基準軸と測定面法線とを一致させておくことにより、ゴニオメーター・コントローラーに指示する側傾法上の設定角度を Ω 角とみなすことができるからである。したがって、この場合には、傾斜角を特定するための特別の手段を用意しなくても二軸傾斜法を実施することができる。

4.4 適用条件と得失の比較

各測定手法を適用するにあたっては、通常の X 線応力測定法の適用条件（形態的条件を除く）に加えて、各手法に固有の条件を満たすことが必要である。

4.4.1 面積変化法と擬似 ψ 角変化法

面積変化法および擬似 ψ 角変化法に固有の適用条件は以下のとおりである。

- (i) 測定面が円弧形状または円弧形状に近似可能な形状であること。
- (ii) 測定領域内で応力が一定であること。
- (iii) 照射寸法または照射面の傾き角を特定できること。

上記の固有条件 (i) または (ii) が満たされない場合には、第 4.1 節および第 4.2 節で説明した $2\theta_{\psi=0^\circ} - (\zeta/\rho)^2$ 線図および $2\theta_{\psi=0^\circ} - \sin^2\Omega$ 線図の直線性が低下すると考えられる。

測定感度は、理論的には、面積変化法より擬似 ψ 角変化法が優れている。これは、式 (7) および式 (8) における分母の係数 3 の有無に起因する。一方、測定の容易性については、擬似 ψ 角変化法より面積変化法が優れていると考えられる。擬似 ψ 角変化法では、照射面の傾き角情報をゴニオメーターとは別個の手段を通じて得る必要があり、測定手順が面積変化法のそれより複雑だからである。

4.4.2 二軸傾斜法

二軸傾斜法に固有の適用条件は以下のとおりである。

- (i) 測定面が平坦もしくは円弧形状またはこれらに

近似可能な形状であること。

- (ii) ψ 角の走査に加えて、 ψ 角走査平面に直交する平面内での角度走査が可能であること。
- (iii) 測定面が円弧形状である場合には、照射領域内で応力が一定であること。

角度走査の範囲は、測定精度上、できるだけ広くすることが望ましい。第 4.3 節で説明したとおり、本手法は $\sigma_L^\dagger - \sin^2\psi$ 線図の勾配と外挿により得た切片から応力を求めるものである。したがって、標本点を分散させて勾配推定値の信頼区間を小さくするとともに、できる限り切片の近傍にデータを取得して外挿区間を小さくすることが、応力の測定精度を向上させるからである。

二軸傾斜法は、測定面が平坦な場合にも適用できる点、および X 線応力測定装置のみで実施し得る点において、他の二手法より適用範囲が広く、また実施しやすい。ただし、X 線応力測定装置のみで実施するには、並傾法と側傾法の走査を同時に行える仕様のゴニオメーターを装備していなければならない。

5. おわりに

狭隘部での X 線応力測定を可能にする三種の測定技術、すなわち面積変化法、擬似 ψ 角変化法および二軸傾斜法を考案し、モデル試料を用いた検証実験を通じて妥当性を確認した。今後は実物への適用を推進すべきと考えている。このためにはまず、適用範囲をできる限り限定しないよう、各手法にそれぞれある制約条件の緩和・解消や実施手順の容易化を図る必要がある。汎用性・実用性の向上が今後取り組むべき課題であると考えている。

参考文献

- 1) 日本材料学会 X 線材料強度部門委員会：X 線応力測定法標準—鉄鋼編— (2002) 3.
- 2) 永井欣一, 岩田光正, 菊地恭三, 奥本勇二, 小林博栄：溶接学会誌, 45 (1976) 1037.
- 3) 小栗泰造, 村田一夫, 水谷勝己：材料, **49** (2000) 645.
- 4) 小栗泰造：Study on X-ray residual stress analysis of curved surfaces, PhD thesis, 大阪市立大学 (2003) 35.
- 5) 小栗泰造, 村田一夫, 佐藤嘉洋：日本材料学会第 141 回 X 線材料強度部門委員会研究討論会 (2003) 11.
- 6) T.Oguri, K.Murata, K.Uegami, and Y.Sato: Journal of Strain Analysis, **37** (2002) 427.
- 7) T.Oguri, K.Murata and K.Yamaguchi: Journal of Strain Analysis, **43** (2008) 395.
- 8) 小栗泰造, 村田一夫, 山口勝己：材料, **56** (2007) 641.
- 9) 日本材料学会 X 線材料強度部門委員会：X 線応力測定法標準—鉄鋼編— (2002) 35.

超精密ラスター切削加工における仕上げ面粗さ限界

Minimum Limit of Surface Roughness in Ultra-Precision Raster Flycutting

本田 索郎* 山口 勝己* 足立 和俊*
Sakuro Honda Katsumi Yamaguchi Kazutoshi Adachi

(2009年6月19日 受理)

This paper specifically addresses the critical limit of surface roughness induced by a raster flycutting. Results of plane cutting experiments of oxygen-free copper using various feed rates show that the minimum value of surface roughness is about 12 nm (Rz). According to geometrical analyses of cutter marks formed on the finished surface, the minimum roughness is determined by the fluctuation in the depth of cut during cutting. To determine the dominant effect on fluctuation in depth of cut, measurements were conducted of vibration property of tool spindle, cutting force, and non-repeatable run-out (NRRO) of the tool spindle. The measurement results are as follows: (1) The resonance frequency of the tool spindle is much higher than the frequency of tool rotation in cutting. Consequently, the tool spindle does not resonate. (2) The cutting tool's radial displacement attributable to the cutting force is less than 4 nm, which is much less than the minimum roughness. (3) The tool spindle NRRO in the radial direction is about 10 nm, which constitutes most of the minimum roughness (12 nm).

Key words: ultra-precision cutting, raster flycutting, surface roughness, cutter mark, fluctuation in depth of cut, NRRO

1. はじめに

近年、OA 機器や情報通信機器の性能向上に伴い、それらに内蔵される光学部品には自由曲面形状が要求されるようになってきている。ラスター切削加工は、単結晶ダイヤモンド製の単刃回転工具で加工面上を走査して行くことで自由曲面形状を創製する加工法¹⁾であり、高精度・高能率な加工が可能である。

自由曲面光学部品には、高い形状精度と小さな仕上げ面粗さが要求されるが、このうち形状精度に関しては、ラスター切削によってほぼ所要の精度を達成できるようになっている。しかし仕上げ面粗さに関してはまだ不十分であり、そのため多くの場合、最終仕上げとして手間と時間を要するポリシング工程が不可欠となっている。

ラスター切削によって十分に小さな仕上げ面粗さを

達成できるようになれば、ポリシング工程を省き、切削加工のみによる自由曲面光学部品の製造が可能となり、生産効率を大幅に向上させることができる。そのためには、まずラスター切削による仕上げ面粗さの最小限界値を明らかにし、その決定要因をつきとめる必要がある。

本報では、まずラスター切削時の理論粗さを定式化した後、無酸素銅の平面加工実験による結果と比較することで、ラスター切削の仕上げ面粗さの最小限界を明らかにした。その上で、仕上げ面の切削痕形状の幾何学的解析、切削力の解析、工具スピンドルの振動特性と回転振れ量の測定を行い、粗さの最小限界を決定する要因を明らかにした。

2. ラスター切削加工の概要と理論粗さ

ラスター切削加工の模式図を Fig. 1 に示す。単結晶ダイヤモンドの回転工具を用いて、被削材の移動軸(X

* 機械金属部 加工成形系

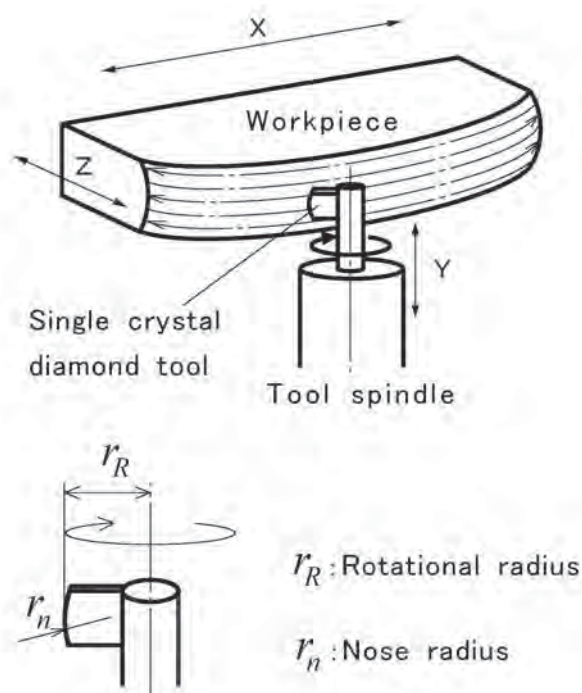


Fig. 1 Schematic view of raster flycutting.

軸)と工具の切り込みを行うZ軸の同時2軸制御により、ある1ラインを切削加工する。次にY軸スライドにより工具を高さ方向に一定量だけ移動し、再びX・Zの同時2軸制御により新たなラインを加工し、これを多数回繰り返すことにより自由曲面形状を創製する。工具の走査経路がテレビ画面における電子線の走査経路(ラスタ走査)に似ているため、ラスタ切削加工と呼ばれている。

このとき、曲面上にはFig. 2の鳥瞰図に示すような矩形のくぼみの配列から成る切削痕(カッターマーク)が形成される。加工機に運動誤差等がなく理想的な加工が行われた場合、理論粗さはこの切削痕の深さで与えられる。平面のラスタ切削加工を想定し、工具の回転半径とノーズ半径をそれぞれ r_R 、 r_n とし、X方向の工具1回転あたりの送りピッチを f_x 、Y方向の送りピッチを f_y とすると、X方向の理論粗さ R_{thx} 、Y方向の理論粗さ R_{thy} は、それぞれ以下の式で求められる。

$$R_{thx} = \frac{f_x^2}{8 \left(r_R \pm \frac{f_x}{\pi} \right)} \quad (1)$$

(+ : Up cut, - : Down cut)

$$R_{thy} = \frac{f_y^2}{8r_n} \quad (2)$$

これらの式によると、送りピッチを小さくすることで理論粗さは限りなく小さくなるが、実際の粗さはど

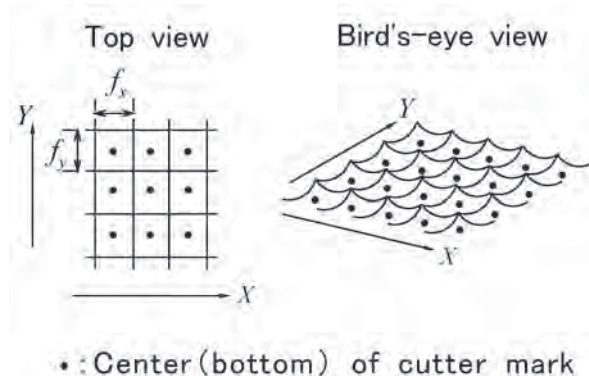


Fig. 2 Schematic view of cutter marks formed on finished surface by raster flycutting.

こかに最小限界値があると考えられる。次章では、平面のラスタ切削実験によって限界値を検証する。

3. 仕上げ面粗さの最小限界

3.1 実験方法

ラスタ切削実験は無酸素銅の平面加工を行った。加工機は豊田工機(株)(現(株)ジェイテクト)製AHN60-3Dを用い、実験条件はTable 1の通りである。工具の送りピッチはX方向とY方向で等しく($f_x = f_y$)、大きさを六通りに変えて仕上げ面粗さの違いを評価した。

仕上げ面粗さは、測定面から一定の評価長さを抜き取り、その区間内の最大高さRzや算術平均粗さRaで評価するのが一般的である。しかし、RzやRaの値は評価長さの大小に依存し、また同一の評価長さ内の断面曲線であっても、工具と工作物との干渉回数が違う場合や、加工時間の長短により環境が変化し運動誤差(特にY方向)が生じる場合^{2,3)}など、仕上げ面生成に関し条件の異なる履歴が含まれる。これらの問題を避けるため、本研究では工具と工作物との1回の干渉により生成される切削痕の深さを評価対象とし、その最小限界値を仕上げ面粗さ(Rz)の最小限界値とみなした。切削痕深さの測定には白色干渉型三次元表面解析装置(Zygo社製New View 100)を用いた。

Table 1 Experimental conditions.

Form of cutting tool	Nose radius (r_n): 5 mm Rotational radius (r_R): 5 mm
Spindle speed	5000 min ⁻¹
Depth of cut	5 μ m
Feed rate ($f_x = f_y$)	10, 14, 20, 28, 40, 48 μ m
Cutting direction	Up cut, Down cut

3.2 実験結果

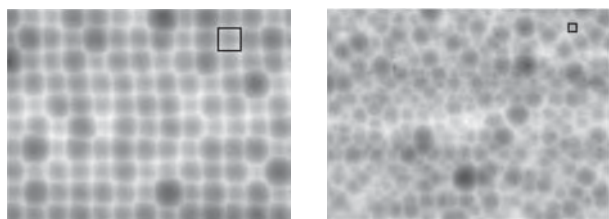
Fig. 3は、送り条件の異なる仕上げ面から、それぞれ20個の切削痕を任意に選び出し、それらの深さの平均値をプロットしたものである。破線は式(1),(2)より求めた理論粗さ(理論深さ)である。

Fig. 3(a)では、アップカット、ダウンカットいずれにおいても、X方向の切削痕深さは送りピッチの減少に伴って減少し、送りピッチが20 μm 程度まではほぼ理論深さに近い値を示している。しかし、20 μm 以下の送りでは深さは理論値からはずれ、アップカットでは送りピッチ14 μm で約14nmの最小限界値に達した後わずかに増加に転じている。ダウンカットにおける最小限界値はアップカットより若干小さく、約12nmである。またFig. 3(b)より、Y方向の切削痕深さに関してもX方向と同様の傾向が認められ、最小限界値はこちらもアップカットで約14nm、ダウンカットで約12nmとなっている。

3.3 切り込み変動による切削痕形状の変化

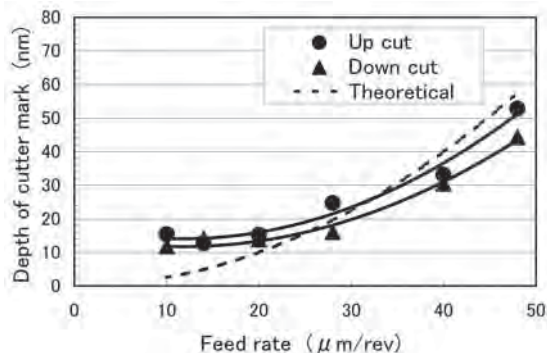
送りピッチが約20 μm を境に実測深さが理論値から外れて行くことから、送りピッチが20 μm より大きな場合(28 μm)と小さな場合(10 μm)のアップカットの仕上げ面を観察した。その結果をFig. 4(a),(b)に示す。同図の□印は理論上の切削痕である。送りピッチが大きなFig. 4(a)では、ほぼ理論通りの大きさの正方形切削痕が規則正しく並んでいるのに対して、送りピッチが小さなFig. 4(b)では大きさが不揃いで円形に近い切削痕が不規則に並んだ状態である。

切削痕の大小の存在に注目し、切削痕幅を調査した。Fig. 5はアップカット面の切削痕(Fig. 3の深さ測定の時と同一のもの)の幅を測定した結果で、それらの平均値(●印)、および最大値と最小値をプロットしている。ただし、縦軸は理論上の切削痕幅(=送りピッチ)に対する測定値の比をとっている。Fig. 5より切削痕幅の平均値は、送りピッチが20 μm 以上の場合にはほぼ理論値に等しいものの、20 μm より小さな送りでは理論値をかなり上回っている。

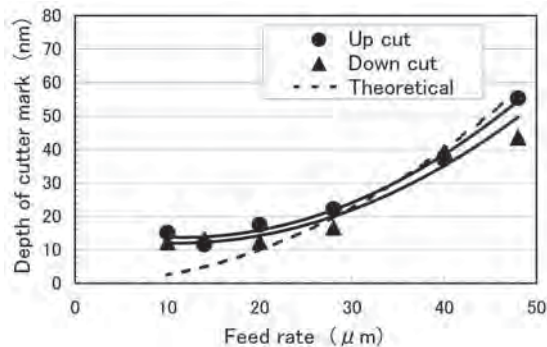


(a) Feed rate: 28 μm (b) Feed rate: 10 μm

Fig. 4 Micrographs of finished surfaces in up-cutting. (Square: theoretical shape of cutter mark.)

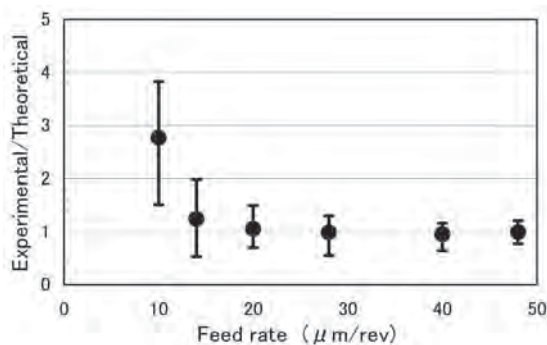


(a) X-direction

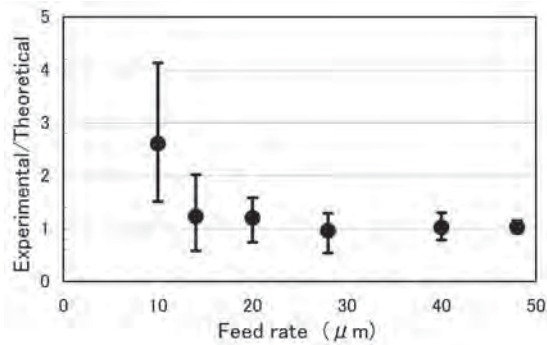


(b) Y-direction

Fig. 3 Relationship between depth of cutter mark and feed rate.



(a) X-direction



(b) Y-direction

Fig. 5 Relationship between width of cutter mark and feed rate.

Fig. 4 や Fig. 5 のような現象は、以下の幾何学的考察によって、工具切込み深さの変動が原因であることが分かる。Fig. 6 は理想的な仕上げ面と切込み変動が存在する場合の仕上げ面について、切削痕形状を比較した模式図である。図中の黒丸は各切削痕の中心を、 f は送りピッチを、 R_{th} は理論粗さを示す。

O の位置での切込みが周囲に比べて δ ($\delta_1 \sim \delta_3$) だけ深かった場合、そこでの切削痕は δ の大きさに従って図の①～③のように変化する。 δ が δ_2 や δ_3 の場合、本来 O の両隣に形成されるべき切削痕が最終的な仕上げ面に残らなくなる。以下、これを切込み変動による『切削痕の消失』と呼ぶ。Fig. 6 より明らかなように、切削痕幅が送りピッチの3倍を超えると(②の場合)、『切削痕の消失』が起きている可能性がある。また、このときの切削痕の形状は、Fig. 6 の平面図のように、

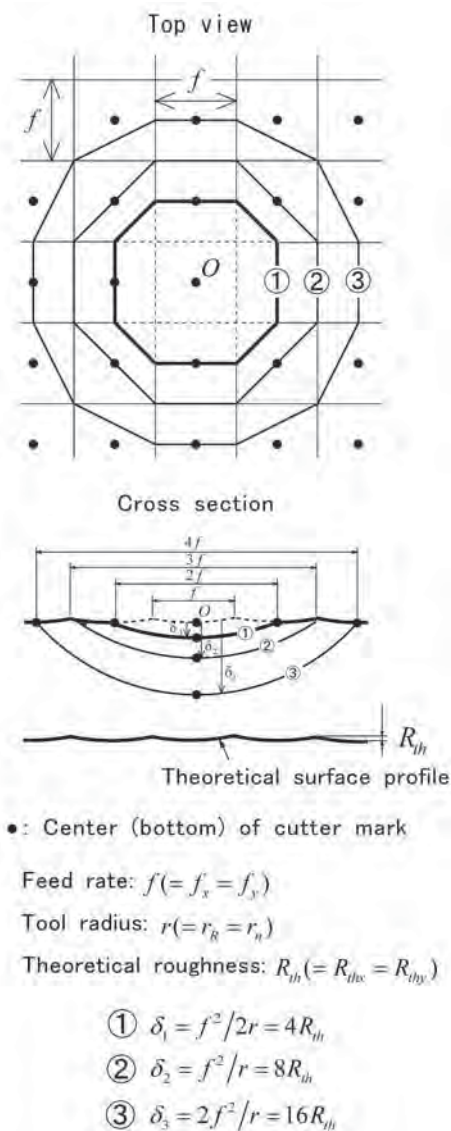


Fig. 6 Schematic showing the depth and width of cutter mark in varying depth of cut.

本来の正方形から多角形を経て円形へと変化する。

Fig. 5 において、送りピッチ $10 \mu\text{m}$ では切削痕幅は最大で送りピッチの約4倍、平均でも約3倍の大きさとなっている。つまり、送りピッチ $10 \mu\text{m}$ の加工では『切削痕の消失』が生じており、卓越した大きさの切削痕のみが仕上げ面に残り、送りピッチ $14 \mu\text{m}$ の場合より切削痕深さが大きくなった (Fig. 3 の結果に対応) と考えられる。

4. 切り込み変動の発生原因

ラスタ切削における切り込み変動の発生原因としては、工具スピンドルの共振、切削力の変動による工具の変位、工具スピンドルの回転振れ等が考えられる。そこで、これらの影響の程度を実験的に調査した。

4.1 工具スピンドルの共振

ハンマリング試験により、工具スピンドルの半径方向の振動特性を計測した。Fig. 7 は伝達関数の測定結果であり、363 Hz に共振点が認められる。これは切削加工時の工具回転周波数 $83.3 \text{ Hz} (= 5000 \text{ min}^{-1})$ の4.4倍と十分大きく、また整数倍にもなっていないため、加工時にスピンドルが共振を起こすことはなかったと思われる。

また伝達関数曲線より、切削力の変動に伴う工具の変位量を求める計算式が得られる。すなわち、工具の回転周波数 83.3 Hz におけるスピンドルの動的コンプライアンスは Fig. 7 より 190 nm/N なので、切削力の切込み方向成分、すなわち背分力が $\Delta F_t [\text{N}]$ 変動した時の、工具の変位量 $\Delta Z_t [\text{nm}]$ は次式で求められる。

$$\Delta Z_t = 190 \Delta F_t \tag{3}$$

また、Fig. 8 は 18.85 N の力で加振した時のスピンドルの振動波形であり、このグラフからスピンドルの減衰能を求めることで、断続切削の衝撃力によるスピンドルの振動が工具1回転後 (5000 min^{-1} では 0.012 秒)

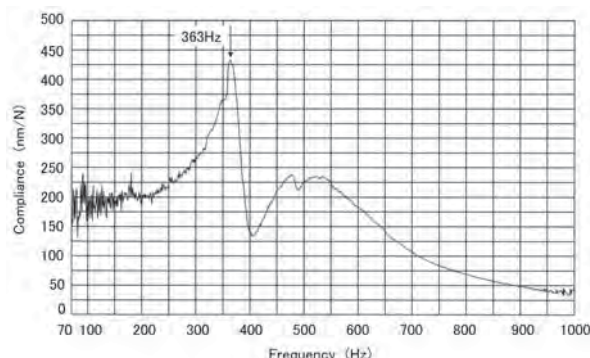


Fig. 7 Transfer function of tool spindle.

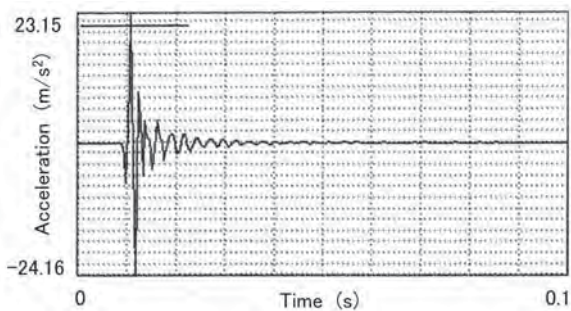


Fig. 8 Impulse response of tool spindle.

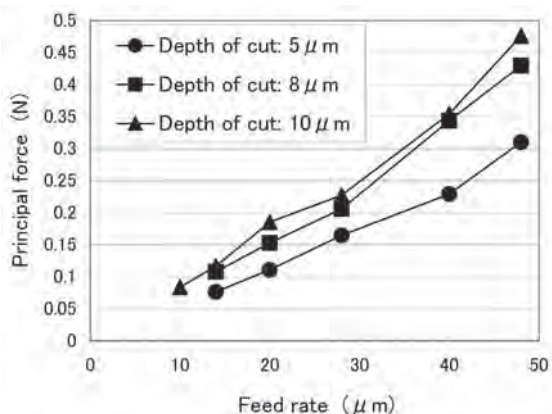
後)にどれだけ残存しているかを知ることが出来る。減衰能を計算した結果、残存振動の全振幅 ΔZ_2 [nm] は、背分力 F_t [N] と以下の関係にあることがわかった。

$$\Delta Z_2 = 18.9 F_t \tag{4}$$

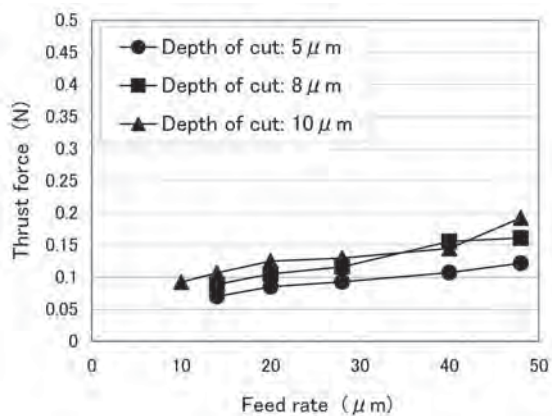
(3), (4) 式より、背分力が分かれば加工時の工具の変位量を求めることができる。

4.2 切削力の変動による工具の変位

水晶圧電型の超精密切削動力計 (KISTLER 社製 9256A1) を用いて、無酸素銅の平面ワークをラスター



(a) Principal force



(b) Thrust force

Fig. 9 Relationship between cutting force and feed rate.

切削した時の切削力を測定した。切込みは 5, 8, 10 μm の三通り、送りピッチは Table 1 と同条件とした。工具回転数に関しては、Table 1 と同条件の 5000 min^{-1} では 1 回の工具とワークの干渉による切削現象が周波数換算で 5.5 kHz となり、動力計の固有振動数 (約 5 kHz) を越えてしまうため 1500 min^{-1} に設定した。この場合、1 回の切削現象は周波数換算で 1.6 kHz であり、動力計の固有振動数の 1/3 以下である。

各条件について工具 20 回転分の切削力データを取得し、それらの平均値をその条件における切削力とした。Fig. 9 に主分力と背分力 (それぞれ Fig. 1 の X 方向, Z 方向の力) の測定結果を示す。いずれも送りピッチの減少とともに減少している。仕上げ面粗さが限界値に達する切込み 5 μm , 送りピッチ 14 μm の場合の背分力は 0.07 N であり、(4) 式より、 ΔZ_2 は 1.3 nm と求まる。

また工具 1 回転ごとの背分力の変動を 20 回転分平均化することで、背分力の平均変動量を求めたところ、切込み 5 μm , 送りピッチ 14 μm での ΔF_{t1} は 0.013 N であった。よって (3) 式より、 ΔZ_1 は 2.5 nm となる。

ΔZ_1 と ΔZ_2 を加えても 4 nm 未満であり、仕上げ面粗さの限界値に比べて小さな値である。したがって、切削力に起因する切込み変動が仕上げ面性状に与える影響は小さいと考えられる。

4.3 工具スピンドルの回転振れ

Fig. 10 のように、突起を有するアルミニウム合金製の測定用治具をスピンドルに取付け、1 回転ごとの突起端面の変位を静電容量型変位計で測ることにより、スピンドル 1 回転ごとの回転振れ (いわゆる NRRO: Non-Repeatable Run-Out) を測定した。

スピンドル 1 回転ごとの変位量を 20 回転分平均化することで、平均回転振れ量を求めた。2500, 5000, 6500 min^{-1} について測定した結果が Fig. 11 である。回

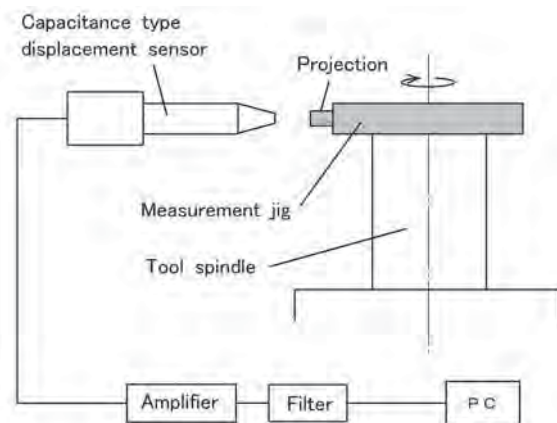


Fig. 10 Measurement system of NRRO.

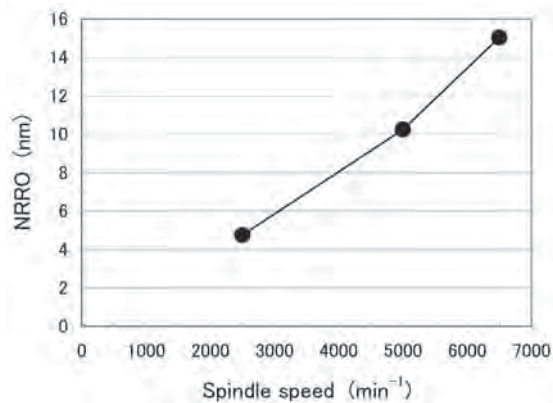


Fig. 11 Relationship between NRRO and spindle speed.

転数の減少にともない、回転振れも減少する。Table 1と同条件の 5000 min^{-1} における平均回転振れ量は 10.3 nm であり、これは仕上げ面粗さ限界値の大部分を占める数値である。

5. まとめ

本研究におけるラスタ切削加工の仕上げ面粗さの最小限界値は、X方向、Y方向ともアップカットで約 14 nm 、ダウンカットで約 12 nm であった。その限界値を決定する要因は、加工中の工具の切込み深さの変動であり、その大部分は工具スピンドルの回転振れによって発生していることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 山口勝己, 村田一夫, 北川清一郎, 大割 寛, 今村公亮, 島田尚一, 井川直哉: 日本機械学会論文集, **C-68** (2002) 308.
- 2) 足立和俊, 山口勝己, 本田索郎, 大川裕蔵, 岩井英樹, 島田尚一: 精密工学会誌, **73** (2007) 455.
- 3) 山口勝己, 船上 誠, 足立和俊, 小栗泰造, 村田一夫, 島田尚一: 日本機械学会論文集, **C-73** (2007) 2167.

廃棄物最終処分場キャッピング用ジオコンポジットの 斜面適用性

Applicability of Geocomposite to Slope of Landfill Cap Cover

西村 正樹* 赤井 智幸* 嘉門 雅史**
Masaki Nishimura Tomoyuki Akai Masashi Kamon

(2007年6月19日 受理)

A landfill cap cover that simultaneously suppresses water infiltration into landfilled waste and promotes rapid gas permeation is demanded. We developed a geocomposite (GC) consisting of a porous sheet, which exhibits waterproof and gas permeability, and nonwovens to protect a porous sheet. Using it, we investigated the characteristics of GC for application as a landfill cap cover. The applicability of GC to a sloping landfill cap cover was evaluated in field-testing. Stability of the test slope on which GCs had been installed was estimated using the horizontal displacement variation of both GCs and the cover soil over time. Furthermore, to determine water movement in the cover soil resulting from precipitation, and to ensure the waterproof characteristic of GCs installed underground, soil water contents were also measured continually at several points of the test slope. Results show that the test slope remained stable even though water contents of the cover soil transiently increased because of the precipitation. The applicability of GCs as a landfill cap cover on the slope was demonstrated.

Key words: geocomposite, landfill cap cover, slope stability, waterproof, gas permeability

1. はじめに

廃棄物の埋め立てが終了した最終処分場においては、閉鎖時に最終カバー層が設置される。この最終カバー層には、廃棄物からの発生ガスを系外に速やかに排出するとともに、雨水の浸透を抑制する機能が必要とされ¹⁻³⁾、この用途に適用可能な、安全で信頼性が高く、かつ低コストのジオシンセティックス製キャッピング材料の開発が求められている。

筆者らはこれまで、ガス透過性と遮水性を有する多孔質シートと、多孔質シートを保護し施工耐久性を付与する不織布から成るジオシンセティックス製の複合材料(ジオコンポジット; 以下、「GC」と称す。)を開発し、室内実験および屋外実験によって、その基本性能ならびにキャッピング材料としての適用性を評価

してきた⁴⁻⁹⁾。

通常、廃棄物最終処分場に最終カバーをする場合、その最上層には覆土が設置される。したがって、GCをキャッピング材料として使用した場合、斜面部は、Fig. 1に示すような断面構造となる。ここで、GCが遮水性を有することに由来して、Fig. 1において、GC

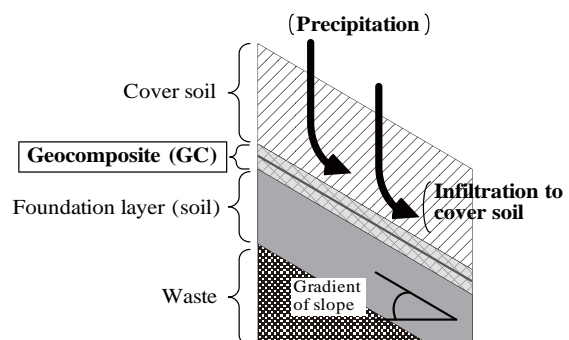


Fig. 1 Cross section of slope in landfill cap cover applying GC.

* 化学環境部 繊維応用系

** 国立高松工業高等専門学校

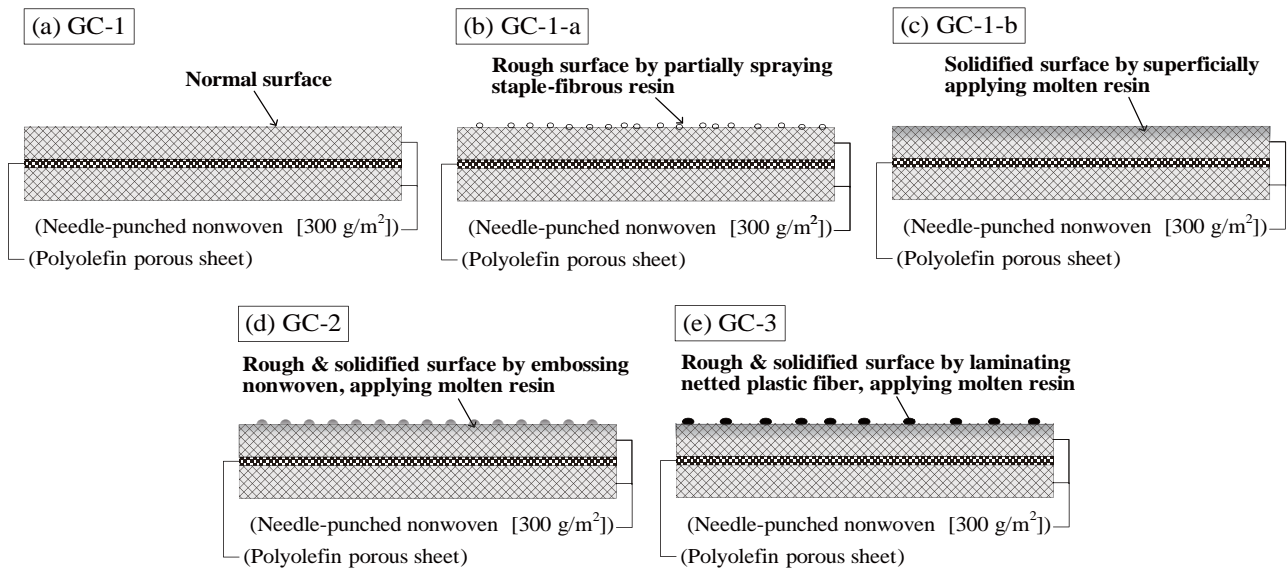


Fig. 2 Cross section and features on nonwoven surface of (a) GC-1, (b) GC-1-a, (c) GC-1-b, (d) GC-2, (e) GC-3.

と覆土との界面が潜在的すべり面になると考えられる。特に、降水による影響が懸念されるので、GCを敷設した斜面に関し、自然環境下での安定性の検証が重要である。

本報告では、屋外の実験斜面に実際にGCを敷設し、その斜面適用性を自然環境下で評価した結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 GCの構成

本実験で用いた5種類のGCの断面模式図をFig. 2に示す。Fig. 2に示すとおり、これらのGCは、ポリオレフィン系の多孔質シートの上下面にニードルパンチタイプの不織布を貼り合わせたものである(不織布が覆土との接触面となる)。これらのうち、GC-1-a、GC-1-bは、GC-1と同じ不織布を用い、不織布の表面状態のみが改良されている。また、GC-2、GC-3は、GC-1とは別の、それぞれ表面状態の異なるニードルパンチタイプ不織布を用いている。室内実験での摩擦特性評価の結果、これら5種類のGCは、鉛直応力が10～30 kPaの領域において(層厚0.5 mの覆土がGCに積載した場合の鉛直応力：10 kPa程度)、締固め度85%の土層との界面の摩擦係数が0.6程度となることが確認されている⁸⁾。さらに、不織布の表面状態を改良したGC-1-a、GC-1-b、GC-2、GC-3については、特に土層の締固め度を95%程度と高く設定した場合に、土層との間の摩擦係数が、GC-1におけるそれよりも高くなることがわかっている⁹⁾。

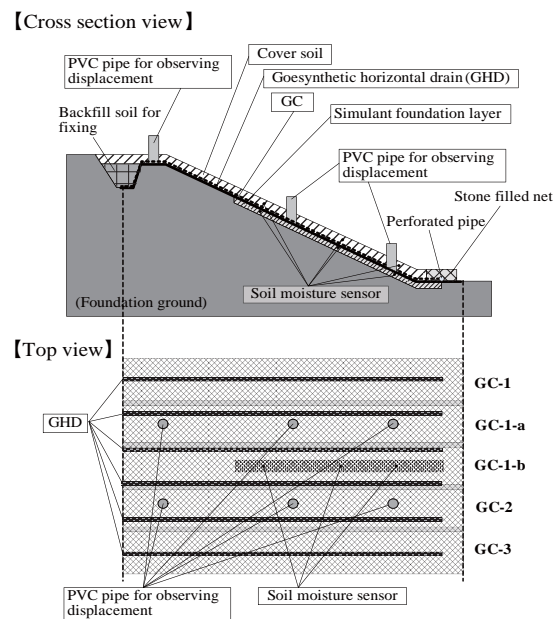


Fig. 3 Schematic illustration of the test slope.

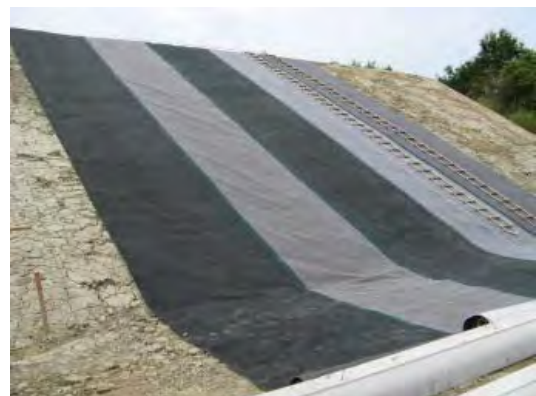


Fig. 4 GCs laid on the test slope.

2.2 実験斜面の概要

当所屋外実験場内の実験斜面（斜面高さ 5 m，斜面勾配 1:2.0，斜面長 11.2 m）に，Fig. 2 で示した 5 種類の GC を敷設し，その上部に層厚 0.5 m の覆土を設置して，自然環境下で長期的な斜面安定性を評価した．Fig. 3 に実験斜面の模式図を示す．また，Fig. 4 に実験施工の状況を示す．

GC の端部同士はブチルゴムテープを用いて接合し，覆土に浸透した降水が GC の表面に到達しても，接合部からの GC 裏面への漏水がないように処置した．また，斜面肩部においては，基礎地盤を掘削して作製した溝の壁面に沿って GC を敷設した後，掘削した土を埋め戻すことで，GC を固定した．GC の上面には，覆土内の排水を目的として，板状水平排水材を 1.5 m 間隔で 6 本配置した．

なお，簡易支持力測定器¹⁰⁾を用いて斜面の 6 箇所における覆土のインパクト値を計測するとともに，含水比を測定した結果，覆土の締固め度は概ね 85% であると推定された．

2.3 実験斜面の評価

実験斜面のすべりに対する安定性を評価するため，覆土および GC の水平方向の移動量を計測した．水平方向移動量の計測方法および各計測点の位置を Fig. 5 に模式的に示す．GC-1-a および GC-2 の敷設箇所上部において，斜面に沿ってそれぞれ 3 箇所（A1～A3 および B1～B3）に塩化ビニル管を設置し，その移動量から覆土の移動量を計測することとした．また，それら塩化ビニル管を GC の移動量を計測するための観測孔としても用いた．すなわち，各塩化ビニル管は，先端を斜面の勾配と同じ角度に切り取り，GC に対して鉛直に接触させて設置した．加えて，塩化ビニル管設置位置の GC 表面には，計測のための目印を付した．これにより，例えば覆土のみが GC との界面に沿って

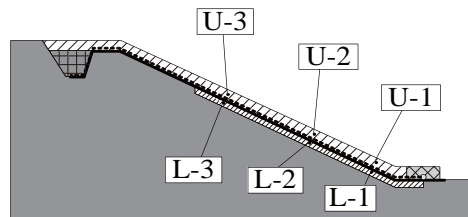


Fig. 6 Measuring points of water content in the soil.

すべり，GC 自体は元来の位置から移動しなかった場合には，覆土とともに塩化ビニル管の水平方向絶対位置が変化し，さらに，観測孔から見える GC 表面の目印の相対位置も変化することとなる．

本実験では，Fig. 5 に示すとおり，実験斜面外側の不動点に打ち込んだ木杭の間に水糸を渡し，これを基準線とすることで，GC 表面の目印および塩化ビニル管と基準線との水平距離の変化から，それぞれ GC および覆土の水平方向移動量を計測した．

また，GC-1 を敷設した実験斜面の幅方向中央部において，Fig. 3 に示したように，GC 上部の覆土内および GC 裏面側の模擬基層（斜面に沿って基礎地盤に溝を掘り，覆土と同質の真砂土をこの溝に充填）の，斜面に沿った各 3 箇所（計 6 箇所）に土壌水分センサー（Decagon Devices 社製 EC-5）を設置し，体積含水率を継続的に計測した．各計測点の位置を Fig. 6 に示す．

3. 結果と考察

3.1 実験斜面の安定性評価

各計測点（A1～B3）における GC および覆土の水平方向移動量の経時変化計測結果を，Fig. 7 に示す．Fig. 7 より，いずれの計測点においても，施工後約 300 日が経過した段階でも，GC および覆土の水平方向移動量は ± 0.005 m (± 5 mm) 以下であった．屋外での実験であるために，風等の影響で計測に多少の誤差が発生し得ることを考慮すると，GC および覆土の移動量は，実質的にゼロとみなせる．したがって，この実験斜面において，GC および GC の上部に敷設された覆土は，自然環境下に長期間暴露されても，すべりに対する安定性を有していることが確認された．

なお，潜在的すべり面と考えられる GC と覆土との界面について，極限つり合いの概念を基に，すべりを起こそうとする力と，すべりに抵抗しようとする力の均衡を考える¹¹⁾と，勾配 1:2.0 の斜面においては，この界面の摩擦係数が 0.5 である場合に，すべりを起こそうとする力とすべりに抵抗しようとする力は拮抗す

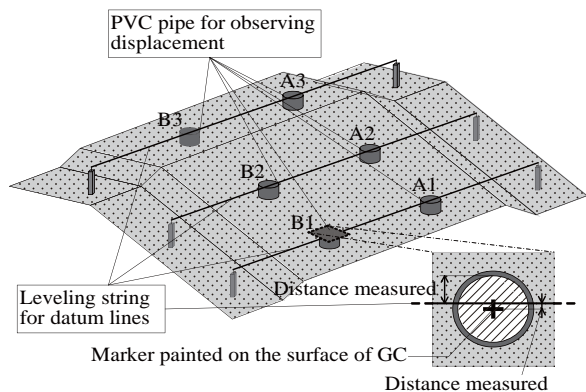


Fig. 5 Schematic illustration of the method for measuring horizontal displacement in each measuring point.

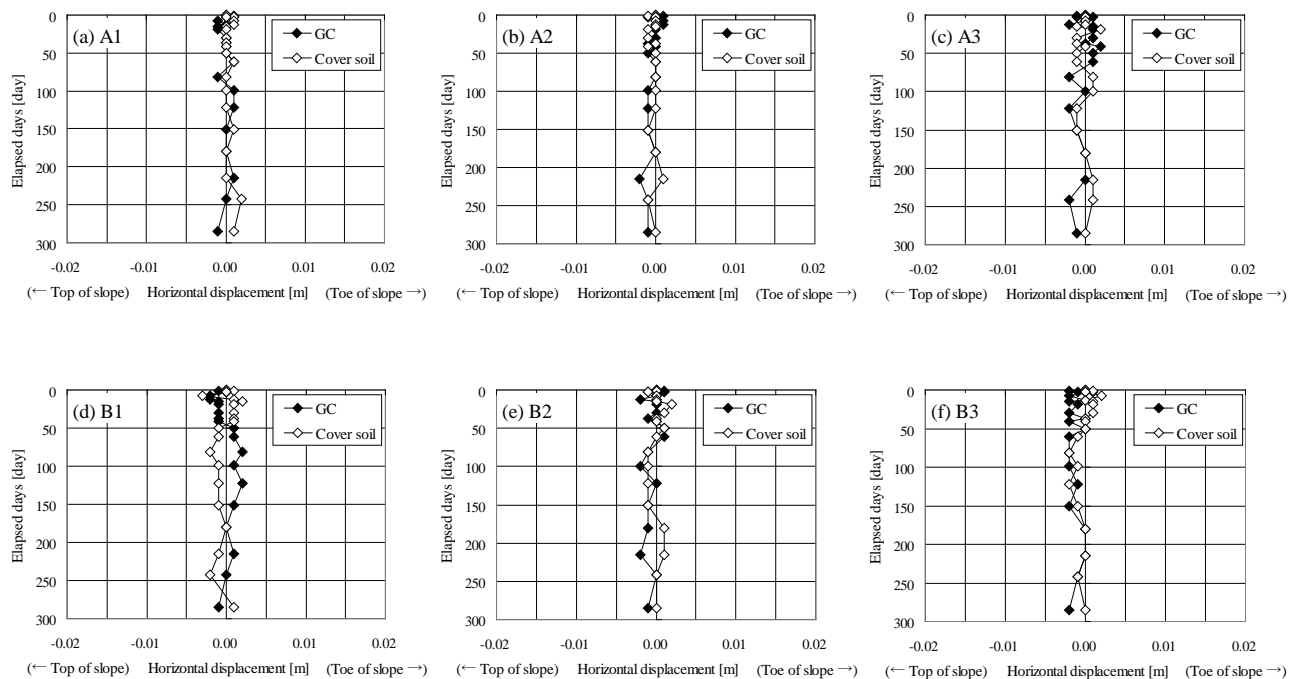


Fig. 7 Horizontal displacement variation of GCs and cover soil at (a) A1, (b) A2, (c) A3, (d) B1, (e) B2, and (f) B3.

と考えられる。したがって、覆土との摩擦係数が0.6程度のGCを用いた場合、斜面安定性に対する設計上の安全率として、1.2が見込めることとなり、本実験の結果は、この設計法に即したものと言える。

3.2 実験斜面の体積含水率変化

各計測点 (U-1 ~ L-3) における体積含水率の経時変化を Fig. 8 に、実験斜面より北方約 1.2 km に位置するニゴリ池における時間雨量の経時変化 (データ提供：環境農林水産部 農政室 整備課 農空間整備グループ) を Fig. 9 に、それぞれ示す。なお、本実験では、施工完了直後の平成 20 年の 7 月中旬より体積含水率の計測を開始したが、計測開始当初から同年 10 月末までの間、センサーケーブル内に水分が浸透し、正常な出力信号を取り出せなかった (Fig. 8 には、計測系の修復、復旧が完了した 11 月以降のデータを示す)。

Fig. 8 および Fig. 9 より、覆土側では、降雨の度に体積含水率が上昇し、その後低下する挙動を繰り返すが、GC 裏面側の模擬基層では、降雨時にも体積含水率はほぼ変化せず、一定の範囲で推移する現象が観測された。すなわち、降水に伴い覆土内への水分の浸透があるものの、GC の裏面側には漏出していないことから、遮水性に関し、GC が土中でも正常に機能していることがわかった。

さらに、3.1 で述べた結果と考え合わせると、降水に伴って覆土内の体積含水率が一時的に上昇しても、実験斜面の安定性は確保されており、GC の斜面適用

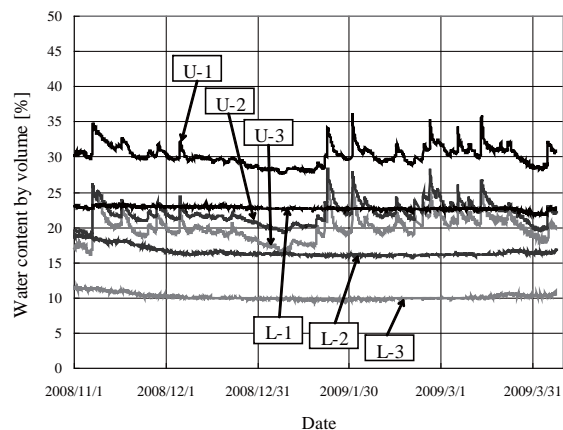


Fig. 8 Variation of water content by volume with time at each measuring point.

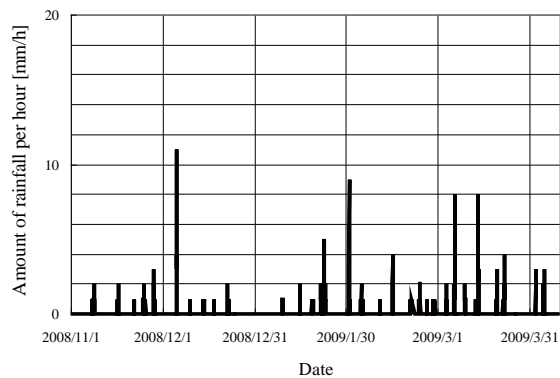


Fig. 9 Variation of amount of rainfall per hour near the test slope.

性が明らかになった。

4. まとめ

多孔質シートと不織布から成る5種類のGCを勾配1:2.0の屋外実験斜面に敷設し、GCの上部に層厚0.5mの覆土を設置して、降水の影響下でのGCの斜面適用性を検証した。その結果、施工後約300日が経過した時点でも、覆土およびGCは実質的に移動しておらず、本実験斜面において、GCおよびGCの上部に敷設された覆土は、すべりに対する安定性を有していることがわかった。また、覆土および模擬基層の体積含水率を継続的に計測した結果、土中でのGCの遮水性が確認されるとともに、降水に伴って覆土内の体積含水率が一時的に上昇しても、実験斜面の安定性が保たれることがわかった。

これらの結果より、本実験で用いたGCは斜面適用性を有していると考えられる。

なお、実験斜面の移動量および体積含水率については、計測を継続中であり、今後、集中豪雨や地震時の挙動など、さらなるデータの蓄積を行う。

謝辞

本研究を進めるにあたり多大なご協力をいただきましたジオシンセティックス技術研究会キャッピングWGに謹んで感謝の意を表します。また、降雨量データを提供いただきました本府環境農林水産部農政室

整備課農空間整備グループに深謝いたします。

参考文献

- 1) R. M. Koerner and D. E. Daniel: 廃棄物処分場の最終カバー, 嘉門雅史監訳/勝見 武, 近藤三二共訳, 技報堂出版 (2004) ii.
- 2) 廃棄物最終処分場跡地形質変更に係る基準検討委員会: 最終処分場跡地形質変更に係る施工ガイドライン, 環境省 (2006) 3.52.
- 3) 国際ジオシンセティックス学会日本支部ジオメンブレ技術委員会: ごみ埋立地の設計施工ハンドブッカー遮水工技術一, オーム社 (2000) 119.
- 4) 西村正樹, 赤井智幸, 和田昭太, 楠部義夫, 嘉門雅史: ジオシンセティックス論文集, **21** (2006) p.285.
- 5) M. Nishimura, T. Akai, K. Negishi, M. Ishida, S. Wada, Y. Nambu, and M. Kamon: Proceedings of the 7th Japanese-Korean-French Seminar on Geo-Environmental Engineering (2007) 85.
- 6) 西村正樹, 赤井智幸, 和田昭太, 楠部義夫, 浅田毅, 嘉門雅史: ジオシンセティックス論文集, **22** (2007) 133.
- 7) M. Nishimura, T. Akai, and M. Kamon: Geosynthetics in Civil and Environmental Engineering [Proceedings of the 4th Asian Regional Conference on Geosynthetics] (2008) 552.
- 8) 西村正樹, 赤井智幸, 嘉門雅史: 日本繊維機械学会第62回年次大会研究発表論文集 (2009) 192.
- 9) 西村正樹, 赤井智幸, 嘉門雅史: ジオシンセティックス論文集, **23** (2008) 247.
- 10) 雀部和男, 浅田 毅, 榎本 正: 基礎工, **34**, 8 (2006) 81.
- 11) R. M. Koerner and D. E. Daniel: 廃棄物処分場の最終カバー, 嘉門雅史監訳/勝見 武, 近藤三二共訳, 技報堂出版 (2004) 171.

殺菌タンパク質 HE2β1 を用いた薬剤耐性菌の 殺菌技術の開発

Development of Disinfection Method against Drug-Resistant Bacteria Using the Antimicrobial Protein; HE2β1

井川 聡* 深田 尚**
Satoshi Ikawa Takashi Fukada

(2009年6月19日 受理)

Pseudomonas aeruginosa, a Gram-negative bacterium, is known to be resistant to widely various bactericidal agents. Recently, antimicrobial protein HE2β1 from human epididymis, with a plasma membrane disrupting effect, was reported as an effective bactericide against *Escherichia coli*. In this study, the HE2β1 gene was cloned from human genome DNA and recombinant HE2β1 protein was expressed by *E. coli*. Purified HE2β1 showed strong antibacterial activity, especially against *P. aeruginosa*. Bactericidal activity of HE2β1 was unaffected by NaCl addition (up to 300 mM) and the buffer pH (6.5–9.0). Activity of HE2β1 was maintained completely after boiling treatment, suggesting high thermal stability of HE2β1. Although HE2β1 also showed high stability against detergent (SDS) and a reductant (2-mercaptoethanol), Proteinase K addition completely inactivated HE2β1. These results suggest that HE2β1 is an effective bactericide against *P. aeruginosa* in various environments.

Key words: bactericide, antimicrobial protein, HE2β1, *Pseudomonas aeruginosa*, multi-drug resistance

1. はじめに

昨今の清潔志向の高まりを受けて身の回りには数多くの抗菌製品があふれ、住環境での微生物汚染のリスクは低減している。しかしその一方で、食品加工、工業生産、医療などの現場では微生物汚染の問題は依然として存在している。特に薬剤耐性菌は医療現場において院内感染などの重大な結果を引き起こすこともあり、薬剤耐性菌の殺菌は重要な課題である。

緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) は細胞壁に薬剤排出ポンプと呼ばれるタンパク質を持ち、有害な殺菌剤などを積極的に細胞外に排出することで薬剤に対して耐性を示すことが知られている¹⁾。この排出ポンプの働きが特に強く、ほとんどの殺菌剤が効かない状態に

なったものを多剤耐性緑膿菌と呼び、院内感染による死亡事故の原因となることがある。

多剤耐性菌を殺菌するには、従来の殺菌剤とは異なる作用機構を持つ新たな殺菌剤の開発が必要である。本研究ではこのような新規殺菌剤として、ヒト由来の殺菌タンパク質 HE2(Human Epididymis specific protein 2) の一種である HE2β1 に注目した。HE2β1 は大腸菌 (*Escherichia coli*) に対して強い殺菌力を示す一方で、哺乳動物細胞に対しては毒性を示さないことが報告されている^{2,3)}。また、HE2β1 は Fig. 1 に示すように、従来の殺菌剤や抗生物質のように細胞内部で作用するのではなく、細胞壁や細胞膜を破壊することで殺菌すると考えられている²⁻⁴⁾。そのため、排出ポンプの影響を受けることなく多剤耐性菌に対しても殺菌力を示すことが期待される。しかしながら、HE2β1 はヒト由来であり、大量の HE2β1 を準備することは難しい。

* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

** 大阪府立大学大学院 生命環境科学研究科

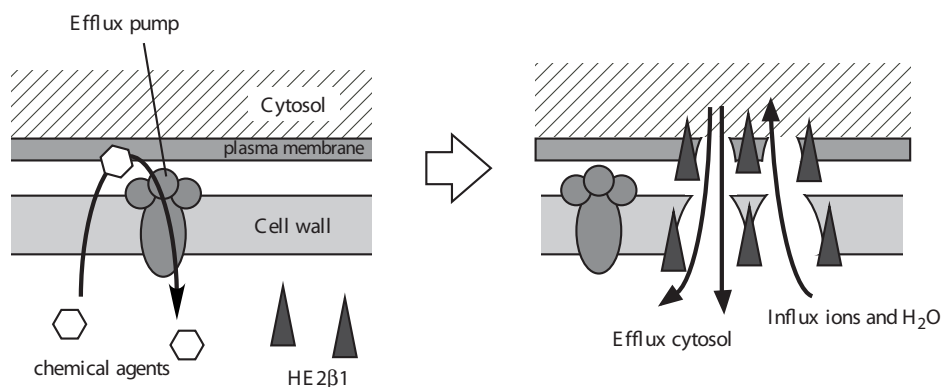


Fig. 1 Scheme for the mode of action of HE2β1.

そこで、本研究ではまず、HE2β1の遺伝子をクローニングして組み換えタンパク質発現系を構築し、HE2β1を大量に生産する技術の開発を行った。ついで、得られたHE2β1の殺菌活性や安定性などを詳細に調べることで、HE2β1の諸性質を解明し、実用化の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 HE2β1遺伝子のクローニングと発現系の作製

ヒト培養細胞(MDA細胞)からゲノムDNAを抽出し、HE2β1の遺伝子断片をPCRによって増幅した。得られたDNA断片をクローニングベクター(pT7Blue-T)にそれぞれ組み込むことでHE2β1遺伝子全長をクローニングし、さらに大腸菌用の発現ベクター(pRSET-B)に組み込んで組換えHE2β1発現プラスミドを構築した。この組み替えHE2β1タンパク質は、精製の際に利用するためにN末端側に6xHisのアフィニティタグを持った状態で発現される。構築した発現プラスミドを大腸菌BL21(DE3)に導入して組換えタンパク質を生産させた。

2.2 組み替え大腸菌によるHE2β1の発現と精製

作製した組み替えHE2β1発現大腸菌を100 μg/mlのアンピシリンを含む100 mlの2xYT培地に植菌して30°Cで16時間振盪培養することで、HE2β1を不溶性のタンパク質封入体(inclusion body)として大量に発現させた。培養液を遠心分離(3,500 x g, 5 min, 4°C)にかけて培養上清を取り除き、得られた菌体を適量(〜10 ml)の滅菌水に懸濁した後、超音波破砕機によって菌体を破壊することで内容を抽出した。これを再度遠心分離(15,000 x g, 10 min, 4°C)して、inclusion bodyを含む沈殿物を回収した。

不溶性のinclusion bodyは6 M グアニジン塩酸塩で可溶化させ、6 x His タグを持つHE2β1だけをNi-NTA

agarose カラムに吸着させることで精製した。カラムは8 M 尿素を含むリン酸バッファー(pH 6.3)で洗浄したのち、吸着しているHE2β1を8 M 尿素を含むリン酸バッファー(pH 3.5)でカラムから溶出させた。

溶出されたHE2β1は、段階的に変性剤の濃度を低下させていく多段階透析法⁵⁾によって、最終的に20 mM リン酸バッファー(pH 7.4)に対して透析したものを精製HE2β1溶液とした。HE2β1は4°Cで保存した。

2.3 精製HE2β1の殺菌活性測定

精製されたHE2β1の殺菌活性を*E. coli*、*P. aeruginosa*、*Pseudomonas putida*の3種類の細菌を用いて調べた。それぞれの菌を 7×10^6 CFU(Colony Forming Unit)/mlの濃度で含むリン酸バッファー(pH 7.4)に様々な濃度のHE2β1を加えて、37°Cで1時間処理した。菌液を100倍、1000倍および10000倍に希釈し、それぞれの希釈液100 μlをLB寒天培地に塗布して30°Cで培養した。18時間の培養後、生育したコロニー数をカウントし、生菌数を求めた。本研究における検出限界は 10^3 CFU/mlである。

さらに、様々な塩濃度やpHにおけるHE2β1の*P. aeruginosa*に対する殺菌活性を測定した。塩濃度は50〜300 mMとなるようにNaClを反応液に加えて、100 ng/mlのHE2β1存在下で同様の殺菌実験を処理時間30分に変更して行った。また、使用するリン酸バッファーのpHを6.5〜9.0に調製して、殺菌実験を行った。処理時間は30分とした。

2.4 HE2β1の安定性の解析

HE2β1の熱安定性を調べるために、精製HE2β1を100°Cで10分間処理したサンプルと、−30°Cで急速に凍結させた後、室温で解凍する操作を2回繰り返したサンプルを調製した。これらを160 ng/mlとなるように菌液に加えて殺菌試験を行った。

HE2β1の界面活性剤に対する安定性を評価するためにドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を含む、タンパ

ク質変性用試薬 (SDS サンプルバッファー：4% SDS, 2-mercaptoethanol, 40 mM Tris-HCl (pH 6.8)) を用いた。20 µg/ml の HE2β1 と SDS サンプルバッファーを 2:1 で混合し、5 分間煮沸処理 (SDS 化) を行った後、HE2β1 が 100 ng/ml となるように *P. aeruginosa* の懸濁液 (pH 7.4) に加えて殺菌活性を測定した。また、タンパク質分解酵素 (プロテアーゼ) に対する安定性を調べるために、HE2β1 と 10 mg/ml の Proteinase K (ProK) を 2:1 で混合し、37°C で 4 時間処理した。これを SDS 化処理した後に殺菌活性を測定した。これらの実験のコントロールとして、HE2β1 を含まないバッファーと SDS サンプルバッファーを同様の割合で混合したものをを用いた。

3. 結果と考察

本研究で作製した組換え大腸菌を培養した結果、Fig. 2 の Lane 1 に示すように、HE2β1 の大量発現に成功していることが確認された。これにより、これまで大量に調製することはきわめて困難であった HE2β1 を容易に生産することが可能となった。作製した組換え大腸菌では、HE2β1 は不溶性の凝集体として得られるため (Fig. 2 Lane 2)、変性剤で可溶化してから再度活性化処理を行う必要がある。しかしながら、Ni-NTA カラムから溶出された HE2β1 を通常の透析にかけた場合、変性剤が除去されると共に HE2β1 の 95% 以上が再び不溶化してしまった。また、残りの可溶性 HE2β1 も殺菌力を示さなかった。これは立体構造の復元 (refolding) が正しく行われていないためと考えられた。そこで、段階的に変性剤の濃度を低下させていく多段階透析法によって、緩やかに refolding を行っ

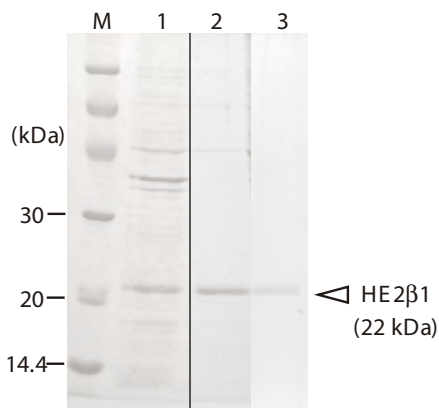


Fig. 2 SDS-PAGE analysis of HE2β1.
Lane 1 : Total protein from recombinant *E. coli*,
Lane 2 : Eluate from Ni-NTA column,
Lane 3 : Purified HE2β1.

た結果、90% 以上の収率で可溶性の精製 HE2β1 を調製することに成功し、高い殺菌活性も確認された。最終的に得られた精製 HE2β1 は SDS-PAGE で単一のバンドにまで精製されていることを確認した (Fig. 2 Lane 3)。

このようにして得られた HE2β1 を用いて殺菌活性を測定したところ、用いたすべての細菌に対して高い殺菌力を示し、特に *Pseudomonas* 属に対する効果が高いことが明らかとなった (Fig. 3)。比較的薬剤耐性が高いとされる *P. aeruginosa* に対する殺菌活性をより詳細に調べた結果、320 ng/ml の HE2β1 で 99.3% が殺菌されることが分かった (Fig. 4)。これは報告されている *E. coli* に対する殺菌活性 (およそ 20 µg/ml で 99.5% が殺菌²⁾) よりも 60 倍以上高いことになる。これらのことから、HE2β1 は *P. aeruginosa* の殺菌にきわめて有効であると言える。

HE2β1 は塩濃度が高くなると (> 50 mM NaCl) 大腸菌に対する殺菌力が著しく低下することが知られている²⁾。そこで、50 ~ 300 mM NaCl の条件で *P. aeruginosa* に対する殺菌活性を測定したところ、300

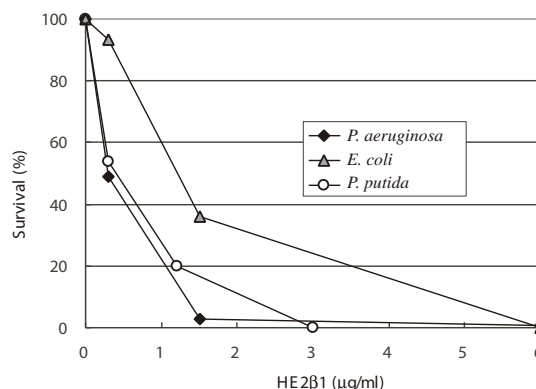


Fig. 3 Bactericidal activity of HE2β1 against *P. aeruginosa*, *E. coli* and *P. putida*.

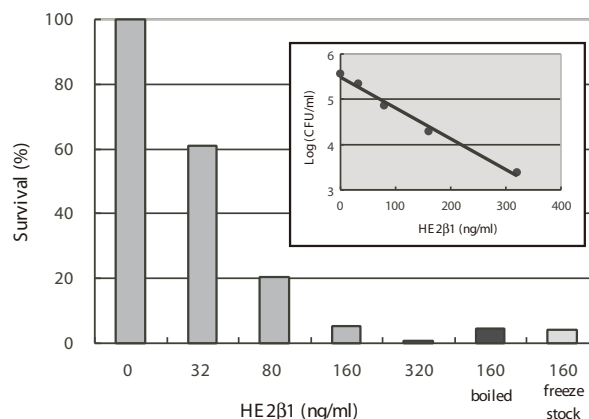


Fig. 4 Bactericidal activity of HE2β1 against *P. aeruginosa*.

mM の NaCl でも低下することはなく、むしろ上昇する傾向にあった (Fig. 5)。また、一般的な酵素などはその活性が pH によって大きく変化する場合が多いため、pH の異なるリン酸バッファを用いて殺菌活性を測定した。その結果、HE2β1 は緑膿菌が増殖可能な条件である pH 6.5 ~ 9.0 の範囲で、ほぼ同等の殺菌活性を保持していた (Fig. 6)。

実際に HE2β1 を殺菌剤として使用する際には、さまざまな環境での安定性が求められる。そこで、HE2β1 の物理的および化学的な安定性について検討を行った。

多くのタンパク質は加熱や凍結によってその活性を失う (失活する) 性質がある。しかしながら、HE2β1 は 100°C、10 分間の加熱処理や繰り返しの凍結融解によっても殺菌活性がほとんど変化しなかった (Fig. 4 boiled, freeze stock)。このことは、HE2β1 が極めて高い熱安定性を持つことを意味している。

次いで、HE2β1 の界面活性剤に対する安定性評価を行った。実験にはタンパク質の変性に用いる SDS サンプルバッファを用い、5 分間の煮沸による SDS 処理を行った。通常のタンパク質であれば、立体構造が壊れて完全に失活する条件であるにもかかわらず、HE2β1 の *P. aeruginosa* に対する殺菌活性は処理前と比較して 1000 倍以上に高くなっていった (Fig. 7)。SDS サンプルバッファだけを加えたコントロール実験では *P. aeruginosa* の生菌数はブランクとほとんど差が無いことから、SDS-HE2β1 の強い殺菌力は SDS や 2-ME と HE2β1 の相乗作用によるものであることが予想される。このことから、HE2β1 は極めて高い SDS 耐性を持つことが明らかとなった。

最後に、HE2β1 のプロテアーゼに対する安定性を、Proteinase K を用いて調べた。ProK を作用させた後に SDS 処理を行った場合、*P. aeruginosa* に対する殺菌活性がほぼ完全に失われることがわかった (Fig. 7)。このことは、ProK によって HE2β1 が分解されていることを示しており、プロテアーゼに対しては耐性を持たないことが明らかとなった。このように、プロテアーゼによって分解を受けるということは、環境中で容易に分解されて無害化されることを示唆しており、残留による環境への影響はきわめて少ないと考えられる。

4. まとめ

HE2β1 は様々な細菌に対して殺菌力を有しており、特に *P. aeruginosa* に対して強い殺菌力を示した。また、

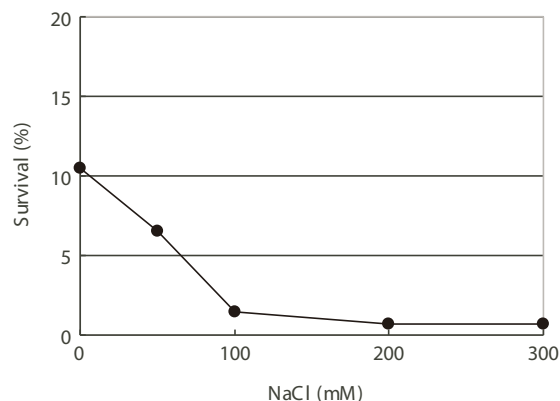


Fig. 5 Effect of NaCl on HE2β1 bactericidal activity against *P. aeruginosa*.

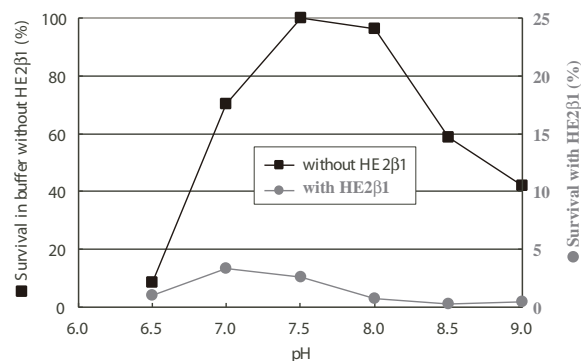


Fig. 6 Effect of pH on HE2β1 bactericidal activity against *P. aeruginosa*.

"Survival with HE2β1" indicates the ratio of survival cells with HE2β1/without HE2β1 at each pH.

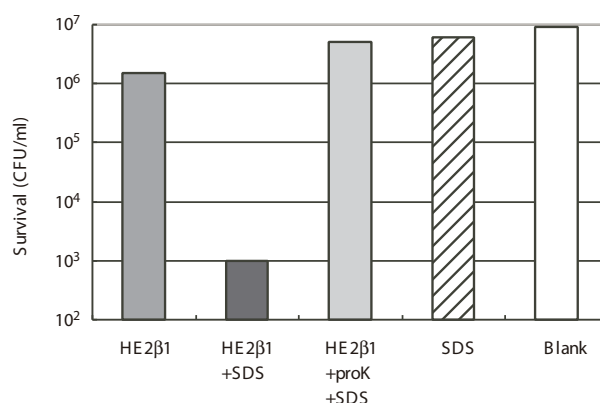


Fig. 7 Bactericidal activity of HE2β1 treated with SDS-sample buffer or Proteinase K.

塩濃度や pH の影響もほとんど受けないことが分かった。HE2β1 は加熱や凍結、界面活性剤の添加等でも殺菌活性が低下することなく、きわめて高い安定性を示した。一方で、タンパク質分解酵素によって容易に

分解されることから、環境中での残留などの心配が無いこともわかった。

このような強い殺菌力と高い安定性、さらに人体や環境への安全性を併せ持つ殺菌タンパク質は他に例が無く、今後、医療現場だけでなく、様々な分野での応用が期待される。

謝辞

本研究の一部は科学技術振興機構 (JST) の平成 18 年度シーズ育成試験に採択され、その補助金を受けて行った。この場をお借りして感謝の意を表します。

参考文献

- 1) X. Z. LI, H. Nikaido and K. Poole: *Antimicrob. Agents Chemother.*, **39** (1995) 1948.
- 2) S. Yenugu, K. G. Hamil, C. E. Birse, S. M. Ruben, F. S. French and S. H. Hall: *Biochem. J.*, **372** (2003) 473.
- 3) K. G. Hamil, P. Sivashanmugam, R. T. Richardson, G. Grossman, S. M. Ruben, J. L. Mohler, P. Petrusz, M. G. O'Rand, F. S. French and S. H. Hall: *Endocrinology*, **141** (2000) 1245.
- 4) S. Yenugu, K. G. Hamil, F. S. French and S. H. Hall: *Biol. Reprod.*, **71** (2004) 1484.
- 5) K. Tsumoto, M. Umetsu, I. Kumagai, D. Ejima and T. Arakawa: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **312** (2003) 1383.

褥瘡予防静止型マットレスの圧縮特性

Compression Characteristics of Mattress for Prevention of Pressure Ulcer

木村 裕和* 山本 貴則* 片桐 真子*
Hirokazu Kimura Takanori Yamamoto Mako Katagiri
 平井 学* 北野 美代子*
Manabu Hirai Miyoko Kitano

(2009年6月19日 受理)

A novel non-destructive measurement apparatus was designed to determine compression characteristics of mattresses for pressure ulcer prevention. Experiments were conducted using samples—a blank mattress and mattresses of six types—to determine characteristics that are favorable for pressure ulcer prevention. The compressibility and compressive elastic modulus of each sample were calculated. Contact pressure and tissue blood flow in the sacral skin of the human body were measured using a laser-Doppler tissue blood flowmeter equipped with an air-pack sensor to measure contact pressure. Mean values of contact pressure and tissue blood flow in the sacral skin of the human body obtained from blank mattress were, respectively, ca. 15 kPa and ca. 0.5 mL/100 mL/min. The contact pressures and tissue blood flows measured from the six mattress samples were 4.18–6.32 kPa and 2.2 – 4.5 mL/100 mL/min. From the relation between compression characteristics of mattresses and tissue blood flow obtained from the sacral region skin of the human body, it was inferred that using mattresses with characteristics of less than 1% compressibility and less than 90% as the modulus of elasticity for compression was effective for pressure ulcer prevention.

Key words: mattress, mattress for prevention of pressure ulcer, compressibility, compressive elasticity modulus, contact pressure, tissue blood flow

1. はじめに

褥瘡は、一般に「床ずれ」と呼ばれる病態である。医学的には、人体局所の持続的圧迫による虚血性皮膚壊死と定義されている¹⁾。したがって、褥瘡は寝たきりの患者や高齢者、車いす生活者、新生児や小児などに発症するケースが多い²⁻⁴⁾。寝たきりやそれに近い状態の患者や高齢者の場合、特に仙骨部での発症率が高く⁵⁾、壊死性筋膜炎や壊疽などの重篤な疾病を引き起こすことも報告されている^{6,7)}。車いす生活者においては坐骨結節部、新生児や小児乳児では後頭部などに頻繁に発症する⁸⁻¹¹⁾。これらはいずれも体重が集中し

やすく、かつ皮下脂肪などの軟部組織が少ない人体部位であり、骨の形状も比較的突起しているなどの共通点がみられる¹²⁾。いずれにしても褥瘡発症のリスクを軽減するためには人体と寝具あるいは人体と座面とに生じる応力を分散させ、接触圧を緩和させることが重要となる¹³⁾。寝具については、褥瘡予防を目的とした様々な体圧分散マットレスや減圧クッション、圧力切替型のエアーマットレスなどが考案され、実用化している¹⁴⁾。なお、褥瘡予防マットレスは静止型と圧力切替型に大別されている¹⁵⁾。一方、車いす用の座具としては、数種の体圧分散クッションやシープスキンなどの利用が提案されている¹⁶⁾。

中でも最も汎用的、廉価で、加工性やメンテナンス性の良好なものが静止型の体圧分散マットレスであ

* 情報電子部 信頼性・生活科学系

る。これら静止型マットレスの体圧分散性や減圧効果に関するデータはカタログなどに散見されるが、マットレスそのものの物理的・機械的性質に関する特性、特に寝具としては最も重要な性質である圧縮特性に関する検討例は、ほとんど見当たらない。

そこで、今回、非破壊で褥瘡予防静止型マットレスの圧縮特性を計測できる測定器を考案し、マットレスの圧縮率ならびに圧縮弾性率を調べた。そして、これらの圧縮特性と被験者による実験から得られた接触圧ならびに組織血流量との関連性について検討を加えた。

2. 実験

2.1 試料

試料として6種類の褥瘡予防静止型マットレスを用いた。なお、比較のため市販の介護用ベッドに付属のマットレス(パラマウントベッド社製プレグラーマットレス KE-553。以下ブランクマットレスという)も実験に供した。各試料の外観写真を Fig. 1 に示した。Blank で示したものがブランクマットレスで、材質はポリエステルである。記号 A から記号 F で示した試料が静止型の褥瘡予防マットレスとして展開されているものである。材質はいずれもポリウレタンである。なお、ブランクマットレスは単層体であるが、試料 A, B, C は2層構造であり、試料 D, E, F は3層構造体である。それぞれ硬度の異なるポリウレタンマットを積層し、作製されている。また、試料 B および C の端部には、被介護者が端座姿勢をとりやすいように高硬度の材料を利用している。

2.2 非破壊圧縮特性計測器

考案した非破壊圧縮特性計測器の写真を Fig.2 に示した。マットレスの厚さを測定するためのシックネスゲージを保持する支柱(Leg)は530 mmの長さとし、シックネスゲージを支柱から145 mmの距離にアーム(Support)で固定する構造とした。シックネスゲージの先端には、直径25 mmの厚さ測定用円形平滑平

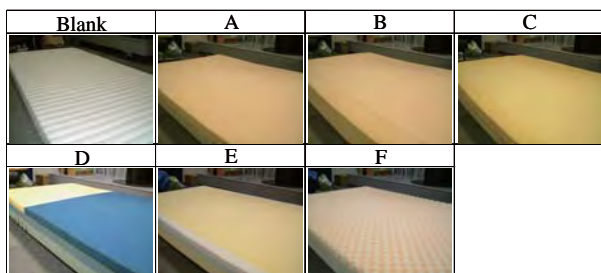


Fig. 1 Appearance of samples.

面加圧子(以下、厚さ測定用加圧子という。)を取り付けている。なお、厚さ測定時の初荷重は JIS L 1021-3(繊維製床敷物試験方法—第3部:厚さの測定方法)の規定に準拠し 2.0 ± 0.2 kPa とした。圧縮特性を調べる際の圧力は、静的荷重によって印加する方式を採用した。すなわち、厚さ測定用加圧子から60 mm 上部に荷重(重り)を乗せる円形平滑平面板を設置し、この上に所定の荷重を乗せ、試料に応力を与える方法を採った。今回、実験に用いた応力は、被験者実験から得られた接触圧を参考にして、4.2 kPa とした。Fig. 3 には試料の厚さ測定時と圧縮試験中の写真を示した。

圧縮特性は JIS L 1021-6(繊維製床敷物試験方法—第6部:静的荷重による厚さ減少試験方法)の附属書1で定義されている圧縮率および圧縮弾性率で評価した。圧縮率および圧縮弾性率の定義式を式(1)および式(2)に示した。

$$\text{圧縮率 (\%)} = [(t_0 - t_1) / t_0] \times 100 \quad (1)$$

$$\text{圧縮弾性率 (\%)} = [(t_2 - t_1) / (t_0 - t_1)] \times 100 \quad (2)$$

ここに、 t_0 は初荷重印加時の厚さ (mm), t_1 は所定荷重印加時の厚さ (mm), t_2 は除重後の回復厚さ (mm) である。圧縮および除重時間はそれぞれ5分間とした。なお、測定は実験室の平らな床面上に試料を直接置き、

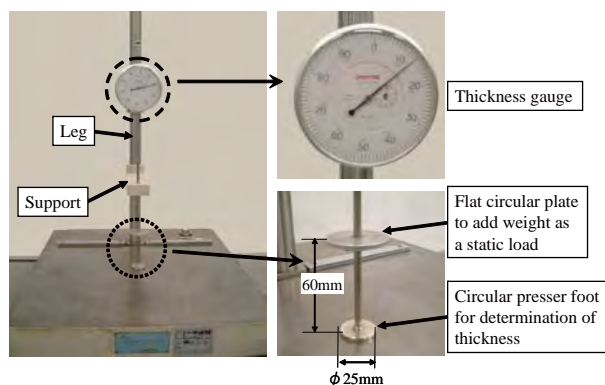


Fig. 2 Non-destructive measurement apparatus of compression characteristics for mattress.

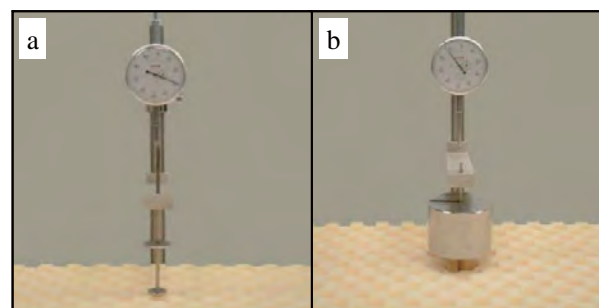


Fig. 3 Photographs of determination of thickness (a) and compression testing (b).

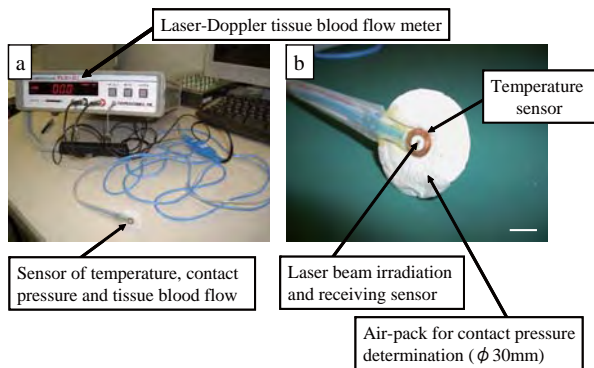


Fig. 4 Photographs of Laser-Doppler tissue blood flow meter (a) and sensor of temperature, contact pressure and tissue blood flow (b). Scale bar = 10mm.

実施した。また、初荷重時の厚さおよび所定荷重印加時の厚さ測定は、1つの試料について異なる6箇所で行い、その平均値を求めた。

2.3 被験者による実験

接触圧と組織血流量の測定は、褥瘡の最好発部位である人体仙骨部で行った。測定には接触圧・血流・皮膚表面温度センサーを用いた。センサーは、Fig. 4(b)に示したように、直径30mmのエアーパックの中心部にレーザードップラー組織血流量測定計のレーザー照射・受光センサーおよび熱電対を備えている。これにより人体局所に加わる接触圧、組織血流量ならびに皮膚表面温度を同時に測定できる。今回の実験では、各試料から得られるデータを相対的に比較するため、被験者1名を選定し、実験を行った。選定した被験者は身長170cm、体重60kgf、年齢48歳の平均的体格を有する成人男性である¹⁷⁾。被験者は仙骨部にセンサーを貼付した後、所定の寝衣を着用し、試料上で仰臥姿勢をとり、所定の掛け布団を被った。その後、直ちに計測を開始したが、被験者は計測中、静止仰臥姿勢を維持し続けた。計測時間は60分間としたが、入床直後からの10分間と体動が発生しやすい測定終了前の10分間のデータを除く、40分間の計測値をデータとして採用した。なお、接触圧および組織血流量は

1秒単位で計測し、組織血流量は300秒単位で加算平均したものをデータとして採用した。寝台には一般的な介護用ベッドを利用した。実験測定室の環境は温度 $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $50 \pm 5\% \text{RH}$ である。

なお、被験者には実験前に十分なインフォームドコンセントを行い、了承を得て実験を実施した。

3. 結果と考察

Table 1に圧縮率と圧縮弾性率の測定結果を示した。ブランクマットレスを除く、褥瘡予防静止型マットレス試料を比較する。試料AおよびBの圧縮率は1%未満であり、この試料は応力による凹み量、すなわち人体の沈み込みが少ない材質といえる。一方、試料C、EおよびFは3%以上の圧縮率を示しており、柔らかく沈み込みやすいマットレスといえる。圧縮弾性率は、式(2)に示した定義式から数値の大きい試料ほど弾性的な圧縮回復挙動を示すが、数値の小さな試料では粘性的な圧縮回復挙動を示すと考えられる。今回、実験に用いた褥瘡予防静止型マットレスでは、弾性的な圧縮回復挙動を示すものの順に、試料C、F、D、B、E、Aとなる。

Table 2には被験者を用いた実験の結果を示した。40分間の計測から得られた接触圧および組織血流量の平均値とともに最大値、最小値および範囲も記載した。ブランクマットレスから得られた接触圧の平均値は14.63kPaであった。これに対して6種類の褥瘡予防静止型マットレスから得られた平均接触圧は4.18kPaから6.32kPaに分布しており、ブランクマットレスに比べ明らかに小さく、減圧効果が認められる。ブランクマットレスに対する褥瘡予防静止型マットレスの平均接触圧の比は、試料Aで36.0%、Bで39.7%、Cが43.2%、Dが29.5%、Eが33.4%、Fが28.5%である。6点の試料の平均接触圧は、ブランクマットレスの約35%である。したがって、褥瘡予防静止型マットレスは、一般的なマットレスの接触圧を65%程度は低減できるといえる。なお、ブランクマットレスを

Table 1 Compression characteristics of mattress samples.

Sample	Compressibility (%)	Elastic modulus for compression (%)
Blank	1.12	97.35
A	0.80	84.32
B	0.51	87.56
C	6.12	97.56
D	1.52	88.95
E	3.02	87.03
F	4.09	96.41

Table 2 Contact pressure and tissue blood flow obtained from sacral region for each sample.

Sample	Contact pressure (kPa)				Tissue blood flow (mL/100mL/min)			
	Mean	Max.	Min.	Range	Mean	Max.	Min.	Range
Blank	14.63	15.09	14.32	0.77	0.5	0.6	0.4	0.2
A	5.27	5.43	5.00	0.43	4.5	5.1	3.3	1.8
B	5.82	6.21	5.58	0.63	3.1	3.7	1.6	2.1
C	6.32	6.41	6.16	0.25	2.2	2.6	1.5	1.1
D	4.31	4.24	4.41	0.17	2.2	1.8	2.6	0.8
E	4.89	4.70	5.06	0.36	2.2	2.8	1.6	1.2
F	4.18	4.40	3.98	0.42	2.4	3.1	2.0	1.1

含むいずれの試料とも、接触圧のデータの範囲は小さい。計測中のデータにほとんど変動のないことがわかる。

次に、組織血流量のデータをみる。Blank と試料 A から F を比較すると、blank マットレス上で静止仰臥姿勢を維持した被験者の仙骨部平均組織血流量は $0.5 \text{ mL}/100\text{mL}/\text{min}$ であり、褥瘡予防静止型マットレスに比べて少ない。また、組織血流量のデータの範囲も $0.2 \text{ mL}/100\text{mL}/\text{min}$ と、褥瘡予防静止型マットレスに比べて小さく、組織血流量に変動が少ないことがわかる。blank マットレス上で静止仰臥姿勢が持続された場合、微小循環の低下が危惧される。このような状態が長時間にわたれば虚血状態に陥る危険性がある¹⁸⁾。一方、6 種類の褥瘡予防静止型マットレスからは $2.2 \text{ mL}/100\text{mL}/\text{min}$ から $4.5 \text{ mL}/100\text{mL}/\text{min}$ の平均組織血流量が検出されている。これは、blank マットレスの平均組織血流量の 4 倍から 9 倍の値である。また、各試料のデータの範囲も 0.8 から 2.1 であり、blank マットレスに比べて大きく、測定中に組織血流量が変動していることがわかる。なお、blank マットレスに対する褥瘡予防静止型マットレスの平均組織血流量の増加について検定を行ったところ、統計的に有意な差が確認された ($p < 0.01$)。

Fig. 5 には被験者の仙骨部から得られた接触圧と組織血流量との関係を示した。接触圧の平均値と平均組織血流量のデータをプロットし、データの範囲をエラーバーで表示した。Fig. 5 に示したように blank マットレスの接触圧が極端に大きく、組織血流量も少ないことがわかる。また、接触圧の変動はすべての試料においてほとんど認められないが、組織血流量の変動は blank マットレスだけが極端に小さい。一方、

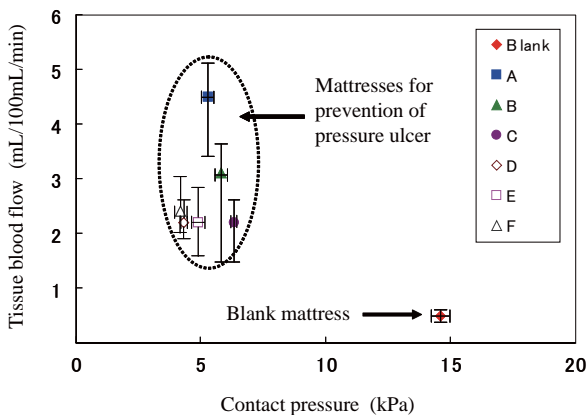


Fig. 5 Relationship between contact pressure and tissue blood flow in sacral skin obtained from blank mattress and mattresses for prevention of pressure ulcer.

図中に点線の楕円で囲んだように褥瘡予防静止型マットレス試料は一定の範囲内に集中しており、組織血流量の平均値はblank マットレスに比べて大きく、変動も大きいことが明確に現れている。この傾向は、シープスキン系寝具類などから得られた結果と極めてよく一致している^{18, 19)}。

Fig. 6 には、よこ軸に平均組織血流量、たて軸に圧縮率をとり、褥瘡予防静止型マットレス試料から得られたデータをプロットした結果を示した。グラフに 2 本の直線を記入し、データの傾向を強調したが、平均組織血流量の最も大きな試料 (試料 A) の圧縮率が小さい。しかし、圧縮率が 1.5% 程度以上の試料から得られた平均組織血流量には大差がないため、データは急激にたて軸方向に分布することになる。

Fig. 7 には平均組織血流量と圧縮弾性率の関係を示した。Fig. 6 と同様に平均組織血流量の大きな試料は、小さな圧縮弾性率を示している。また、平均組織血流

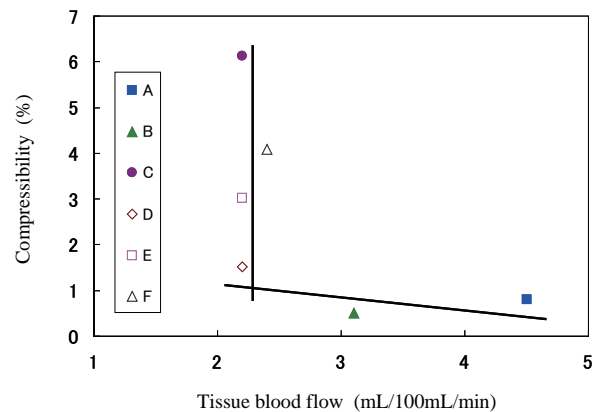


Fig. 6 Relationship between tissue blood flow in sacral skin and compressibility obtained from mattress for prevention of pressure ulcer.

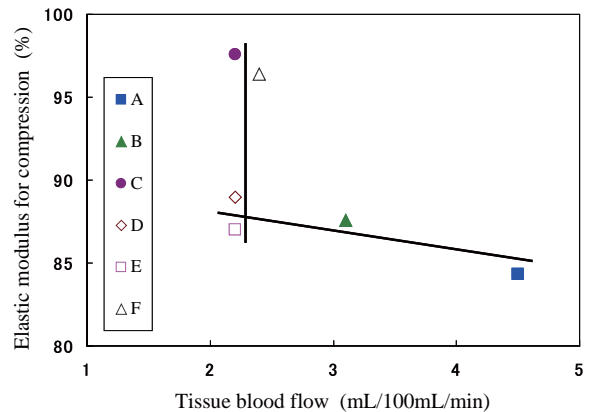


Fig. 7 Relationship between tissue blood flow in sacral skin and elastic modulus for compression obtained from mattress for prevention of pressure ulcer.

量が 2.0 mL/100mL/min を少し超える付近の試料群の圧縮弾性率も、たて軸方向に広く分布している。

平均組織血流量の最も大きな試料 A は、圧縮率および圧縮弾性率ともに小さな値を示したので、よこ軸に圧縮率、たて軸に圧縮弾性率をとり、各試料をプロットした (Fig. 8)。Fig. 8 には回帰直線を記入し、圧縮率と圧縮弾性率との相関係数を示した。両者間には強い正の相関が認められる ($r = 0.88$)。ここで、グラフ内に圧縮率 1%、圧縮弾性率 90% の数値を破線で記入したところ、圧縮率が 1% 未満かつ圧縮弾性率が 90% 未満の領域に 2 つの試料が存在することがわかった。この 2 種類の試料は、平均組織血流量が 4.5 mL/100mL/min および 3.1 mL/100mL/min と大きな数値を示した試料 A および B である。したがって、今回の実験結果から、圧縮率および圧縮弾性率の小さいマットレスを選択することが組織血流量の確保の点からは有効であると考えられる。すなわち、荷重印加時に凹みにくい、すなわち身体が沈み込みにくいが、圧縮回復性や反発性は粘性的な特性を有する褥瘡予防静止型マットレスを用いることが、人体局所の微小循環確保の観点からは適切であると思われる。ただし、今回の実験は、被験者を平均的体格の壮年男性 1 名を選定して行っている。被験者を用いる実験の性質上、本論文における考察は一つの可能性を示唆したものであると考えている。本実験結果を確認するために、今後、さらに多くの被験者を用いてデータを収集する予定である。

4. まとめ

非破壊で、褥瘡予防静止型マットレスの圧縮特性と圧縮回復性に関する特性を計測できる測定器を考案した。この測定器を用いて複数の褥瘡予防静止型マットレスの圧縮率と圧縮弾性率を調べた。一方、被験者を用いて、褥瘡の最好発部位である人体仙骨部の接触圧と組織血流量を同時に測定し、褥瘡予防静止型マットレスの圧縮特性と被験者から得られたデータを比較検討した。その結果、褥瘡予防静止型マットレスの圧縮率および圧縮弾性率の数値から、虚血状態に陥るリスクを判断できる可能性が見出された。その境界域として、圧縮率 1% 未満、圧縮弾性率 90% 未満と推定した。今後、さらに多くのデータを収集し、今回見出した境界値の妥当性について検討を加える予定である。

本研究の一部は、御器谷科学技術財団の国際交流・研究助成金で行った。御器谷科学技術財団に対しまして

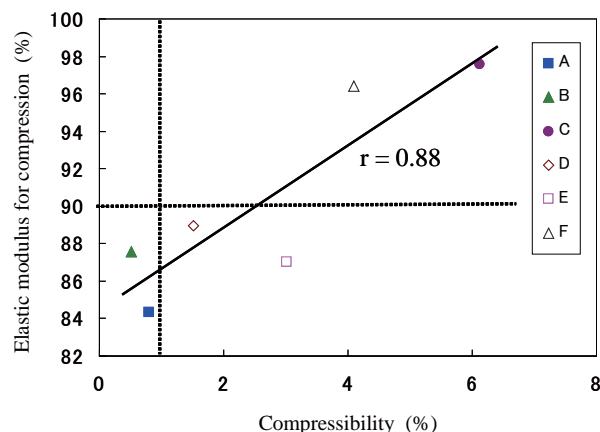


Fig. 8 Compressibility and elastic modulus for compression obtained from each mattress sample for prevention of pressure ulcer.

て深甚の謝意を表します。

参考文献

- 宮地良樹監修, 石川治著: 実地医家のための褥瘡ケアハンドブック, 医薬ジャーナル社 (2001) 6.
- 日本褥瘡学会編: 褥瘡予防・管理ガイドライン, 日本褥瘡学会 (2009) 14.
- 田中 愛, 中谷壽男, 真田弘美, 紺谷千津子, 山崎真代, 田端恵子, 川上重彦: 日本褥瘡学会誌, **6**, 1 (2004) 51.
- 染野由美子, 菅浪昌子, 砂川真名美, 山名敏子, 山南差貞夫, 中新英之: 日本褥瘡学会誌, **9**, 1 (2007) 64.
- 村木良一編著: 改訂第 2 版在宅褥瘡対応マニュアル, 日本医事新報社 (2003) 13.
- 大石正雄, 梶 彰吾, 梶ひろみ, 津田雅由, 草竹兼司: 日本褥瘡学会誌, **7**, 1 (2005) 124.
- 橋田絵里香, 佐野和史, 清水伸峰, 百束比古: 日本褥瘡学会誌, **8**, 4 (2006) 600.
- 三川信之, 保阪善明: 日本褥瘡学会誌, **9**, 2 (2007) 199.
- 牧口貴哉, 野口まどか, 寺師浩人, 橋川和信, 武川 力, 田原真也: 日本褥瘡学会誌, **10**, 2 (2008) 136.
- 木村中, 舟山恵美: 日本褥瘡学会誌, **6**, 4 (2004) 616.
- 大山知樹, 西本 聡, 武田匡弘, 對川智絵, 清水史明, 鎌田直子: 日本褥瘡学会誌, **6**, 1 (2004) 35.
- 日野原重明, 関 泰志, 阿部正和: 系統看護学講座 2 解剖学・生理学, 医学書院 (1989) 57.
- 野島雄亮, 中野邦彦, 高橋 誠, 岩崎徹治, 縄田 厚, 福島丈晴: 日本褥瘡学会誌, **7**, 4 (2005) 785.
- 木村裕和, 井上裕美子, 片桐真子, 山本貴則: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.19 (2003) 33.
- 大浦武彦: 褥瘡のトータルケア, メディカルトリビューン社 (2003) 33.
- 株式会社ウィズ: With2008 ウィズ福祉用具 (2008)
- JIS L 4004 (2001) 解説 4.
- 山本洋志郎, 土井佑介, 泉 佳伸, 木村裕和, 西嶋茂宏: 生体医工学, **46**, 5 (2008) 489.
- 木村裕和, 山本貴則, 片桐真子, 平井 学, 松岡敏生, 松本陽一, 西嶋茂宏: Journal of Textile Engineering, **55**, 2 (2009) 61.

立体構造を有する三次元有機トランジスタ

Three-Dimensional Organic Field-Effect Transistor

宇野 真由美* 竹谷 純一**

Mayumi Uno Junichi Takeya

(2009年6月19日 受理)

High-performance three-dimensional organic field-effect transistors were fabricated with multiple vertical channels of organic semiconductors. High-mobility and air-stable dinaphtho[2, 3-b: 2', 3'-f]thieno[3, 2-b]thiophene thin films on a series of horizontally elongated vertical walls maximized the output current to 2.6 A per cm² area with the application of -10 V for drain-source and -20 V for gate voltages. Carrier mobilities of the organic semiconductor on the vertical wall are typically 0.30 cm²/Vs and the on-off ratio is as high as 10⁶. The performance meets requirements for such applications as driving organic light-emitting diodes in active-matrix displays.

Key words: organic transistor, organic semiconductor, flexible device, vertical transistor, microstructure

1. はじめに

地球規模の環境変化や急激な少子高齢化による社会構造変化が進む中、次世代エレクトロニクス技術には、更なる利便性と環境適合性の両立が求められている。こうした背景のもと、軽量で安価であり、環境負荷が小さい低温の製造プロセスや、機械的柔軟性(フレキシブル)、或いは落としても割れないといったユニークな特徴をもつ有機デバイスが世界的にも注目を集め、新たなエレクトロニクス産業が創出される期待が高まっている。有機電界効果トランジスタ(Organic field-effect transistor: OFET)は、有機発光素子を用いたフレキシブルディスプレイの画素制御素子や、プラスチック基板上で動作するデバイスの論理素子として実用化が期待されており、活発な研究開発がなされている。しかし、現在の多結晶半導体薄膜のキャリア移動度は、最高でも約1~3 cm²/Vs程度¹⁾と、単結晶シリコン半導体に比べて非常に低く、ディスプレイ駆動のための十分な電流値を得ることや、素子の高速応答が困難であることが実用上の大きな課題となっている。このため現在、有機半導体材料そのものの移動度を向上させる検討だけでなく、有機半導体チャネル界

面の不純物によるトラップ準位の低減や、接触抵抗の低減等の研究開発がなされているが、未だ解決には至っていない。

そこで我々は、上記課題を解決するために、数ミクロンオーダーの微細加工技術を用いて立体構造を作製し、その構造体の側面全てに有機半導体チャネル層を作製することによって、飛躍的に動作電流を高めた「三次元有機トランジスタ」²⁾を開発した。これにより、空間利用効率を高めたこれまでにない高性能な有機トランジスタを実現したので報告する。

2. 有機トランジスタの動作原理

まず、現在開発されている一般的な有機電界効果トランジスタの動作原理について説明する。Fig. 1にその概念図を示すように、絶縁体(ゲート絶縁体)の両側を有機半導体とゲート電極とで挟んだMIS(Metal-Insulator-Semiconductor)構造を有している。ゲート電極に電圧をかけない時は、有機半導体はあたかも絶縁体のようにふるまうために、ソース・ドレイン電極間には電流がほとんど流れないが、ゲート電極に電圧(ゲート電圧)をかけた場合、ゲート絶縁体に電界が形成され、コンデンサと同じ機構によって有機半導体中のゲート絶縁体との界面近傍に電荷が生じる。この

* 情報電子部 電子・光材料系

** 大阪大学大学院 理学研究科

とき、ソース・ドレイン電極間に電圧をかけるとこの電荷の移動がドレイン電流として検出される。ドレイン電流値は、半導体中に注入される電荷量をコンデンサの機構により見積もることによって、理想的には下記の式で記述される。

$$I_D = \epsilon \frac{1}{d_i} \mu \cdot (V_G - V_{th}) V_D \frac{W}{L} \quad (1)$$

ここで、 I_D はドレイン電流、 ϵ , d_i はそれぞれゲート絶縁体の誘電率と膜厚、 μ は半導体中の電荷の移動度、 V_G , V_{th} , V_D はそれぞれゲート電圧、閾値電圧、ドレイン電圧、 W , L はそれぞれ半導体チャンネル幅とチャンネル長さである。以上のように、ドレイン電流値をゲート電圧の大きさによって制御することができるため、本構造を能動型の論理素子として用いることができるのである。しかし現在、有機半導体材料の移動度が低いため、式(1)からわかるようにその結果として、大きいドレイン電流を得ることが困難である。低移動度の有機半導体材料を用いた場合でも大動作電流を実現するために、ゲート絶縁体の極薄膜化や高誘電率材料の採用等が検討されているが、実用上十分な性能が得られていない。そのため、便宜的に高い駆動電圧や、チャンネル比 W/L を非常に大きくした形状を用いざるを得ない。このように、従来の平面型トランジスタ構造を採用する限りその性能には限界があり、何らかのブレイクスルーが必要である。これを解決するため、SIT(static induction transistor)³⁾として知られる縦型有機トランジスタ構造を用いた電荷空乏型の方式が提案されているが、原理的に on/off 電流比を大きくとることが困難であるという課題がある。

3. 立体構造を有する三次元有機トランジスタ

3.1 構造、及び作製方法

筆者らは、低移動度の半導体材料を用いた場合でも、動作電流の増大と高い on/off 比の両立を可能とするために、微細な立体構造の側面に有機半導体チャンネル層を設けた「三次元有機トランジスタ (three-dimensional organic field-effect transistor: 3D-OFET)」を開発した。Fig. 2(a) にその概念図を示すように、基板と垂直方向に半導体チャンネルを複数構築することによって、空間利用効率を飛躍的に高めているのが特徴である。Fig. 2(b) に構造の断面図を示す。平面型デバイスと同様に半導体、絶縁体、ゲート電極がこの順に構成される MIS 構造を有しており、基本的に平面型デバイスと同じ動作原理を有するため、高い on/off 比を保った

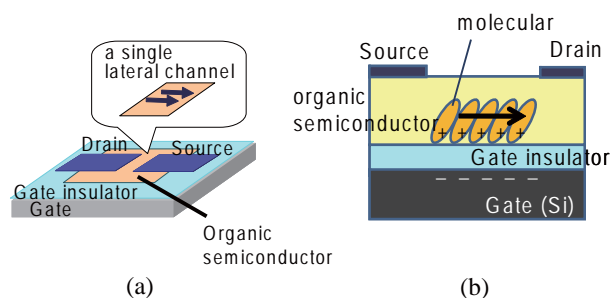


Fig. 1 Schematic (a) overhead and (b) cross-sectional views of a typical device structure of a planar-type OFET.

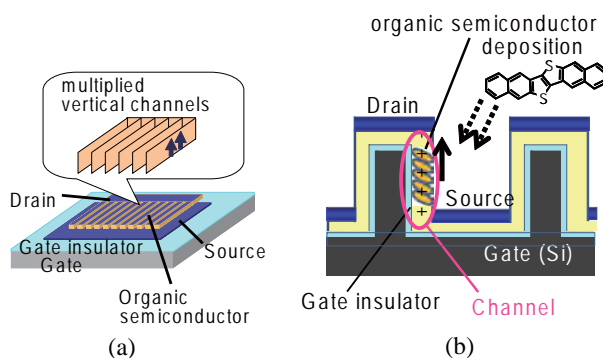


Fig. 2 Schematic (a) overhead and (b) cross-sectional views of the device structure of the 3D-OFET.

ままデバイス単位面積あたりの on 電流値を飛躍的に増大させることが可能となる。本構造ではチャンネル長 L は構造体の高さに相当し、チャンネル幅 W は構造体側面の長さ全体となるため、動作電流値と比例関係にある W/L 比の値を従来の平面型有機トランジスタに比べて圧倒的に大きくできる。

次に、Fig. 2(b) に示すデバイスの作製工程について述べる。まず、ドーパした Si 基板上にフォトリソグラフィを用いて $200 \mu\text{m}$ 角エリアに $10 \mu\text{m}$ ピッチのレジスト微細パターンを作製し、これをマスクとして Si をドライエッチングにより $3 \mu\text{m}$ エッチングした。得られた Si の凹凸構造の表面を熱酸化し 160 nm の SiO_2 ゲート絶縁膜を形成した後、分子配向制御膜として自己組織化単分子膜 (decatriethoxysilane: DTS) を作製した。自己組織化単分子膜は、3次元構造体の側面に均一に作製するために、気相成長法により作製した。次に、構造体側面全体に有機半導体を形成するために、斜め方向から有機半導体を真空蒸着した。図では両側の側面に有機半導体が形成されているが、実験では簡単のため片側のみで作製した。有機半導体材料としては、Fig. 2(b) 中に構造式を示すように、大気中で安定で高移動度が得られる材料として縮環チオフェン系の DNTT(dinaphtho[2, 3-b: 2', 3'-f]thieno[3, 2-b] thiophene) を用い、 π 共役系有機分子の分子間力による強い凝集

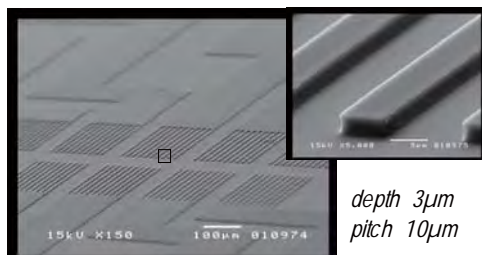


Fig. 3 SEM images of the 3D-OFET.

力を利用して、結晶性の高い有機分子多結晶薄膜を成膜した。最後に、デバイスの真上方向から金薄膜を10 nm真空蒸着し、構造体凹部と凸部に電気的に分離して電極を作製することにより、ソース、ドレイン電極を形成した。得られた構造体のSEM像をFig. 3に示す。構造体の壁面は、基板の近傍部分以外では基板とほぼ垂直方向に形成されており、上下のソース・ドレイン電極が分離されていることが観察できる。

3.2 トランジスタ特性の結果と考察

Fig. 2(b) で示したデバイスについてトランジスタ特性を評価した結果をFig. 4に示す。Fig. 4(a)の輸送特性より、200 µm角の非常に小さい面積あたりにmA級の非常に高い電流値と、大きいon/offが得られていることがわかる。例えば $V_D = -10$ Vにおいて $V_G = -20$ Vのとき、出力電流は0.26 mA/100 µm²、即ち2.6 A/cm²であり、off電流は $V_G = 20$ Vのとき 10^{-9} A以下であるため、on/off比約 2.7×10^6 が得られている。ディスプレイ駆動素子に求められる性能は、1 pixel(約100 µm角)あたり最低でも1 µAの駆動電流が必要であり、かつ画素の高コントラストを確保するために最低 10^5 以上のon/off比が必要とされているが、本構造で得られた結果はこの値をはるかに超えるものである。チャネル比 W/L から見積もった構造体壁面での半導体膜の移動度は 0.3 cm²/Vsであり、本材料を用いて平面基板で通常得られる値 ~ 1 cm²/Vsには及ばなかったが、この程度の移動度であっても十分大きい電流値が得られることがわかった。Fig. 4(b)に、得られた出力特性を示す。低ドレイン電圧部分で注入障壁の影響がみられるが、これは実測チャネル長が約2 µmと短チャネルのため、電極との接触抵抗の影響が無視できなくなる等のいわゆるショートチャネル効果によるものと考えている。ここではデータは省略するが、実際に構造体高さをより大きくするほど、この効果が抑制されることを確認している。今後は、さらなる低電圧駆動や、高速応答を実現するために、電極への界面修飾等による接触抵抗の低減等を検討していく予定である。

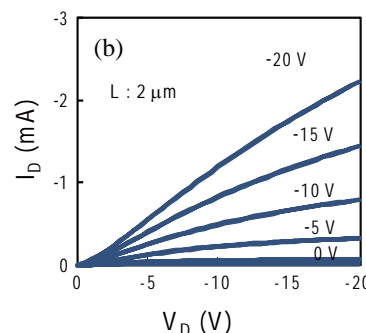
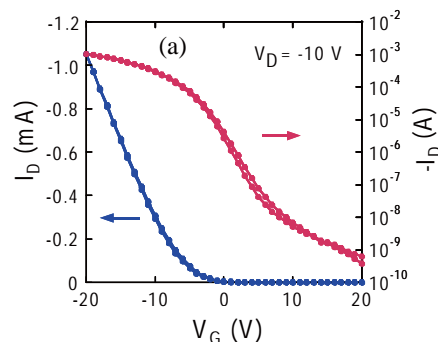


Fig. 4 (a) Transfer and (b) output characteristics of the 3D-OFET on a Si substrate.

4. フレキシブル 3D-OFET

次に、有機デバイスの本命であるプラスチック基板を用いたデバイスについて述べる。作製した素子の一例をFig. 5に示す。作製方法は、まずプラスチック基板としてPEN (Polyethylene Naphthalate) 基板(帝人デュポンフィルム(株)製 テオネックス)上に、SU8 (化薬マイクロケム製)レジストを用いて立体構造を作製した。次に、この構造体の側面全体にゲート電極膜を成膜するために、Ti/Pt/Tiの3層薄膜を斜め方向から2回スパッタリングすることにより、ゲート電極を作製した。次に、ゲート絶縁膜としてパリレンを構造体全体に500 nm成膜した後、3.1章で述べたのと同様に有機半導体、ソース・ドレイン電極を作製し、トランジスタ構造を形成した。トランジスタ特性を評価

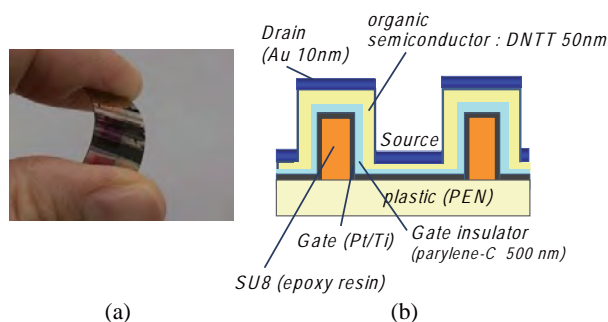


Fig. 5 (a) Flexible 3D-OFET on a plastic substrate and (b) cross-sectional view of the device structure of (a).

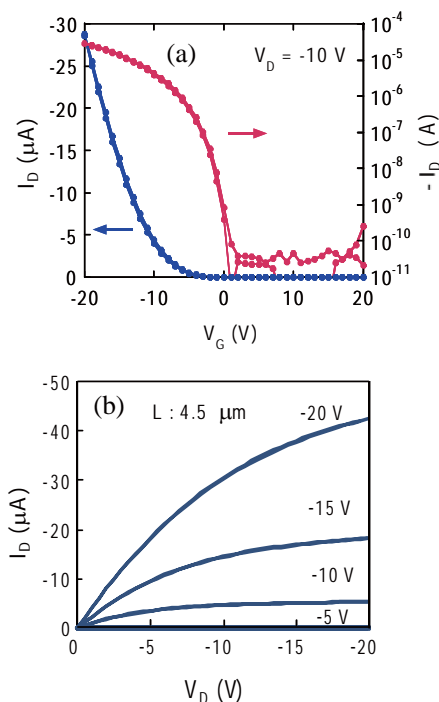


Fig. 6 (a) Transfer and (b) output characteristics of the 3D-OFET on a plastic (PEN) substrate.

した結果を Fig. 6 に示す. この場合も, $V_D = -10$ V, $V_G = -20$ V のとき, $7 \mu\text{A}/100 \mu\text{m} \square$, 即ち $70 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の大きい出力電流と, 8.7×10^6 と高い on/off 比が得られている. 構造体壁面での半導体膜の移動度を見積もると, $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり, 3.2 章の Si 基板での結果に比べて若干低くなっている. これはおそらく, SiO_2 上に作製可能な分子配向性制御用の自己組織化膜を形成していないために, 構造体壁面での分子の配向性が低下しているためであると考えている. Si 基板を用いた場合に比べて出力電流値が低い理由は, この移動度の低下の他に, ゲート絶縁体の誘電率が低いことや, 絶縁性を確保するためにその膜厚を厚くしていることが要因として挙げられる. 今後はより高誘電率, 高耐圧の絶縁材料の採用を検討し, さらに高性能化を図る. 本構造を用いた場合, フレキシブル基板をたわませた場合であっても, チャンネル部分のたわみ量を小さ

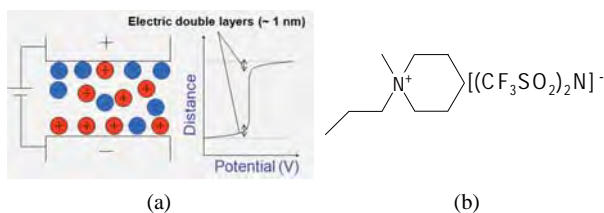


Fig. 7 (a) Formation of electric double layers by ionic liquid. (b) chemical formula of the used ionic liquid, 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [emiTFSI].

く抑えられると予想できる. このため, 高移動度であるがヤング率が比較的大きいため耐曲げ特性の点で不利な, 酸化物半導体などの材料であっても, フレキシブルデバイスを構築できるようになることが期待できる. このように本技術は, 有機材料に限らず, 材料の選択の幅を広げることによって, フレキシブルデバイスにおいてこれまで実現できなかった桁違いの高性能を実現する可能性を拓くものであると考えている.

5. イオン液体を用いた高密度の電荷注入

これまでに述べた 3D-OFET を用いて, 有機半導体へ高密度の電荷注入を行い, さらに低電圧駆動を可能とするために, ゲート絶縁体として不揮発性電解質であるイオン液体を用いて, 有機半導体の最表面に電気二重層を形成することによるゲート変調^{4,5)}を試みた. イオン液体は, 融点が非常に低い塩であり, 室温でも液体で存在することができる物質である. 様々な材料が知られており, 粘度が低く 0.1 MHz 程度の高速度動作が可能な材料を用いた有機トランジスタの駆動⁵⁾も報告されている. Fig. 7(a) に示すように, イオン液体に電界をかけた場合, 電極との界面に電極と逆の極性のイオンが集合することにより, 電極界面に電気二

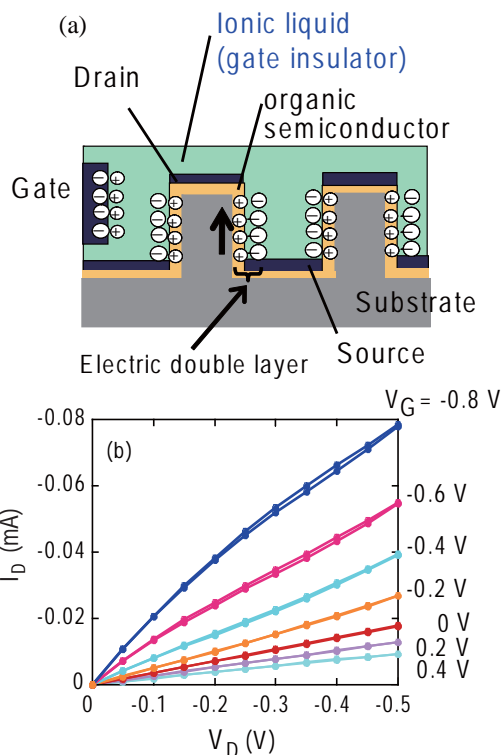


Fig. 8 (a) Illustration of the cross-sectional structure and (b) output characteristics of 3D-OFET when gating with ionic liquid.

重層が形成される。イオンの大きさは約 1 nm 程度であり、この非常に薄い領域のみに電界が形成されるため、低電圧の付加でも強い電界を得ることができる。本報告では、Fig. 8 (a) に示すように、3.1 章で得た構造体の間隙に、毛細管現象を利用してイオン液体を注入し、ゲート絶縁体として使用した。ゲート電極は、イオン液体中に接して設けている。トランジスタ特性を評価した結果を Fig. 8(b) に示す。1 V 以下の非常に小さい電圧を付加した場合であっても、ゲートによるドレイン電流の変調が実現していることがわかる。但し、イオン液体のキャパシタンス測定結果より有機半導体膜の移動度を見積もると、約 $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、膜の基板側界面で駆動させた場合 (3.2 章) に比べて非常に低い値であった。これは、蒸着により作製した薄膜表面のモフォロジーの凹凸の影響により、膜の表面側での電子伝導が阻害されているためと考えられる。今後は、表面平坦性がより良好であると考えられる高分子半導体膜を採用し、電気二重層を形成するメリットを最大限に活かした低電圧駆動有機トランジスタを実現したいと考えている。

6. まとめ

有機電界効果トランジスタの出力電流を増大させることを目的として、微細な立体構造を作製し、その構

造体側面に有機半導体チャネル層を多数作製した「三次元有機トランジスタ」を開発した。この結果、Si 基板を用いたデバイスで $2.6 \text{ A}/\text{cm}^2$ の桁違いに大きい動作電流と、高い on/off 比 2.7×10^6 の両立を実現した。本技術は有機トランジスタの実用化のためのブレイクスルーとなる性能を示すものであり、従来の平面型有機トランジスタ構造を採用する限り超えることができない動作電流の限界を超えて、これまででない高性能な有機トランジスタが実現できる。今後は、三次元構造上に形成する π 共役系有機分子膜の結晶性をより向上させて、さらにキャリア伝導性能を高めるとともに、絶縁体技術の向上や、電極との接触抵抗の低減等、実用化に向けたさらなる性能向上を検討することが重要であると考えている。

参考文献

- 1) H. Klauk et al., J. Appl. Phys. **92** (2002) 5259., J. E. Anthony, et al., J. Am. Chem. Soc., **123** (2001) 9482.
- 2) M. Uno, Y. Tominari, J. Takeya, Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 173301., M. Uno, I. Doi, K. Takimiya, J. Takeya, Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 103307.
- 3) K. Kudo et al., Thin Solid Films, **331** (1998) 51.
- 4) J. Panzer and C. D. Frisbie, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 6960.
- 5) S. Ono, K. Miwa, S. Seki, J. Takeya, Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 0633 01.

低合金鋼表面に析出した煤の影響を考慮した 真空浸炭モデルの構築とその検証

Development and Verification of Vacuum Carburizing Model Considering Graphite Deposition on Low Alloy Steel

横山 雄二郎* 水越 朋之* 石神 逸男**
Yujiro Yokoyama Tomoyuki Mizukoshi Itsuo Ishigami
碓井 建夫***
Tateo Usui

(2009年7月8日 受理)

Alloy steel, SNCM815, was carburized at 1273 K for up to 5.4 ks in a propane atmosphere at 2.67 kPa and thereafter diffused less than 0.133 Pa for times of 0–21.6 ks at the same temperature at which carburizing was done. The carbon concentration profiles were determined with a vacuum type emission spectrometer using a succession of grindings and carbon analyses of the ground surfaces. The uptake amount of carbon by a thin specimen was measured using infrared absorptometric method after combustion in a current of oxygen. A mathematical model for calculating carbon concentration profiles was proposed to describe carburizing behavior by assuming that, during diffusion on vacuum heating, carburizing is carried out by the graphite layer deposited on the steel surface during carburizing. Comparison of measured and calculated carbon profiles revealed that the model represented the carburizing behaviors precisely. Both measured and calculated results confirmed that treatments at the same ratio of diffusion time to carburizing time yield equal surface carbon concentrations. This fact is useful to determine the optimum vacuum carburizing conditions.

Key words: vacuum carburizing, carburizing model, graphite, carbon profile, surface carbon concentration, uptake amount of carbon, carbon flux

1. はじめに

真空浸炭法は、省資源・省エネルギーであり環境負荷も少ないうえ、迅速浸炭が可能である、粒界酸化を生じないなど従来のガス浸炭法にくらべて多くの優位点を有している。しかしながら現在のところあまり普及にはいたっていない。それにはいくつかの原因が考えられるが、一つには制御性の低さがあげられる。

制御性を向上するために、前報¹⁾ではプロパンを用

いた炭素鋼 S15CK の真空浸炭に対して浸炭挙動を忠実に表す浸炭モデルを構築し、その解析精度が高いことを確認した。さらに表面炭素濃度と浸炭時間および拡散時間との間には規則性があることを検証した。

しかし炭素鋼は焼入れ性が悪いために、浸炭処理が適用されることはほとんどなく、通常は焼入れ性の良い低合金鋼に適用されている。特に低合金鋼の SNCM815 はニッケル、モリブデンの添加によって結晶粒が粗大化しにくく²⁾、厚い浸炭層を必要とする大型部品によく使われている。したがって実用性の面からは炭素鋼よりも低合金鋼で精度よく解析できることのほうが重要である。ところがプロパンを用いた

* 機械金属部 金属材料系

** 次長(現 独立行政法人科学技術振興機構)

*** 大阪大学大学院 工学研究科

SNCM815 の真空浸炭に対して解析したところ、その精度は S15CK よりかなり低かった³⁾。

そこで本研究では、まず精度が低下した原因について調査した。次にその影響を考慮した上で浸炭モデルを構築し、解析精度を検証した。さらに S15CK において成立した規則性についても検討した。

2. 実験方法

2.1 試片

試片には市販の低合金鋼 SNCM815 を用いた。その化学分析値を Table 1 に示す。直径 38 mm の丸棒を焼ならしした後、旋削および平面研削加工によって Fig. 1 の形状とし、表面を粒径 0.3 μm のアルミナ研磨剤を用いてバフ研磨仕上げした。厚さ $l = 8.0$ mm の試片は炭素濃度分布、 $l = 1.0 \sim 1.5$ mm の試片は炭素流入量 M および炭素固溶限 C_{sat} を求めるために使用した。

2.2 浸炭および拡散処理

装置は前報¹⁾と同様に、内径 35 mm の石英管を用いた縦型炉である。試片を取り付けた後、加熱室のみを 0.133 Pa まで排気してから、0.333 K/s の速度で所定温度まで加熱する。その温度で 0.6 ks 間均熱を行った後、炉内にプロパンを直接導入して圧力を 2.67 kPa に保って浸炭を行った。

処理は飽和値調整法⁴⁾、すなわち浸炭処理時に鋼試片の表面炭素濃度 C_s を C_{sat} 近くまで上昇させた後、引き続き真空加熱による拡散処理を行って C_s と浸炭深さを調整する方法で行った。深さ方向への炭素濃度分布を求めるための処理は次のように行った。まず浸炭処理は、温度 1273 K、時間 1.8 ~ 5.4 ks 間行い、引き続き拡散処理を圧力 0.133 Pa 以下、温度は浸炭温度と同じく 1273 K、時間 1.8 ~ 21.6 ks 間行った。 M

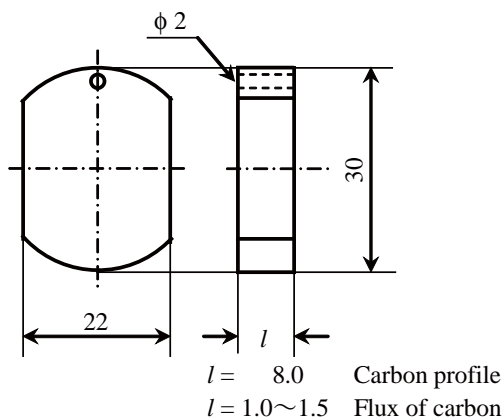


Fig. 1 Geometry and dimensions in mm of a specimen used.

Table 1 Chemical analysis of steel used (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.15	0.24	0.45	0.017	0.014	4.03	0.78	0.17	0.06

を求めるための浸炭処理は、温度 1113 ~ 1313 K、時間 120 ~ 960 s 間行った。一連の処理が終了した後、直ちに試片を焼入冷却槽へ落下させて水冷した。

2.3 炭素濃度分析

炭素濃度分布は表面に析出した煤などを除去した後、試片を順次 50 ~ 200 μm ずつ平面研削し、そのつどスパーク放電発光分光分析を行うことにより求めた。定量化のための検量線は 0.01 ~ 1.69 mass% の炭素濃度を有する 10 種類の炭素鋼および低合金鋼から作成した。この検量線を用いて同じ鋼種の熱処理状態を種々変えた試片で求めた分析値は同一試片の繰り返し分析の精度に近く、浸炭層内の組織変化による分析誤差は生じないものと判断できた⁵⁾。

3. 真空浸炭のモデル化

拡散方程式はフィックの第 2 法則で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

ここで C は炭素濃度、 t は時間、 x は鋼表面からの距離、 D は炭素拡散係数である。

浸炭期において、式 (1) を解くための初期条件は、 C_0 を鋼の母材濃度とすると

$$t = 0 \text{ で、すべての } x \text{ について } C = C_0 \quad (2)$$

境界条件は、炭素が雰囲気から鋼中へ流入する速度を F とするとき、 C_s が C_{sat} に達する以前および以降の段階でそれぞれ次式 (3) および (4) で与えられる。

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = F, \quad x = 0 \quad (3)$$

$$C = C_{\text{sat}}, \quad x = 0 \quad (4)$$

一方、浸炭後の拡散処理時において、拡散方程式は浸炭期と同じく式 (1) である。その初期条件は浸炭期終了時の濃度分布で与えられ、また境界条件も式 (3) で表されるが、拡散は真空下の加熱によって行われるため、炭素の出入りがなく $F = 0$ となるため、次のようになる。

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

4. 実験結果と考察

4.1 解析に必要なデータの決定

4.1.1 炭素固溶限

前述のように、真空浸炭法では浸炭処理時に C_s を C_{sat} まで上昇させた後、引き続き真空加熱による拡散処理を行って C_s と浸炭深さを調整する飽和値調整法がとられている。そのため精度よく解析するためには被浸炭材の鋼種に応じた C_{sat} が必要である。

そこで前報¹⁾と同様な方法で低合金鋼 SNCM815 の C_{sat} を求めた。すなわち SNCM815 の薄板試片を、表層と中心部における濃度の差が認められなくなるまで浸炭し、試片表面に析出した煤などを研削で除去した残りを電量滴定法で分析した値を C_{sat} とした。その結果を Fig. 2 に示すが、SNCM815 の C_{sat} は S15CK より約 0.1mass% 低い値であった。

4.1.2 炭素流入速度

Fig. 3 に浸炭時間 t_c と M の関係を示す。前報¹⁾と同様、 C_s が C_{sat} に達するまではある一定の F で浸炭が進行し、それ以降は拡散支配に移行するものとして、 F の推定を試みた。具体的には、Fig. 3 の各実測 M と計算 M が一致するような F を試行錯誤的に求めた。得られた F の温度依存性を Fig. 4 に示す。これからアレニウス近似を行ったところ次式を得た。

$$\ln F \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = 9.52 - 18500/T \text{ (K)} \quad (6)$$

4.1.3 炭素拡散係数

炭素拡散係数 D の濃度依存性は高濃度ほど顕著に現れるため、 C_s が C_{sat} まで上昇する真空浸炭では、その影響を受けやすい。したがって精度の高い解析を行うには、濃度依存性を厳密に考慮しなくてはならない。鉄-炭素二元系に対して濃度依存性を考慮した D は C. Wells⁶⁾ や G. G. Tibbetts⁷⁾ などの報告があるが、合金鋼についての D の報告はほとんど見当たらない。そのため SNCM815 の添加元素と炭素濃度依存性を考慮した D を実験的に見積った。

C. Wells⁶⁾ らが与えた頻度因子 D_0 と活性化エネルギー Q は二次関数によって極めて精度よく近似できるが¹⁾、同様な近似は特殊炭化物をほとんど形成しない SNCM 材でも成立すると推察される。そこで SNCM815 の D_0 、 Q をそれぞれ、係数 $a \sim f$ を用いて、

$$D_0 = a + bC + cC^2 \quad (7)$$

$$Q = d + eC + fC^2 \quad (8)$$

と表し、 $a \sim f$ を各々変化させて炭素濃度分布の計算を行い、実測した炭素濃度分布ともっともよく一致する $a \sim f$ の組み合わせを求めた。その組み合わせは、実験点位置 i の実測炭素濃度 $C_{i,exp}$ と計算炭素濃

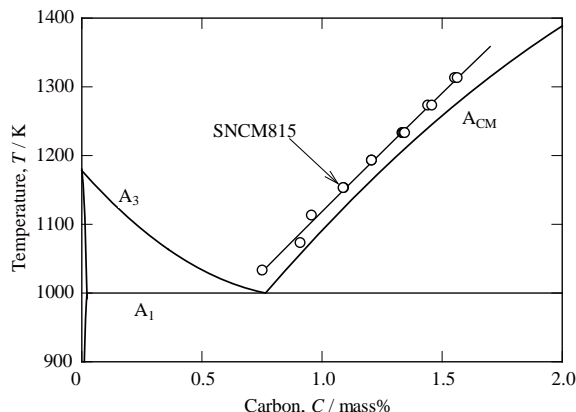


Fig. 2 Limit of solubility of carbon in austenite for SNCM815 superimposed on a portion of the Fe-C phase diagram.

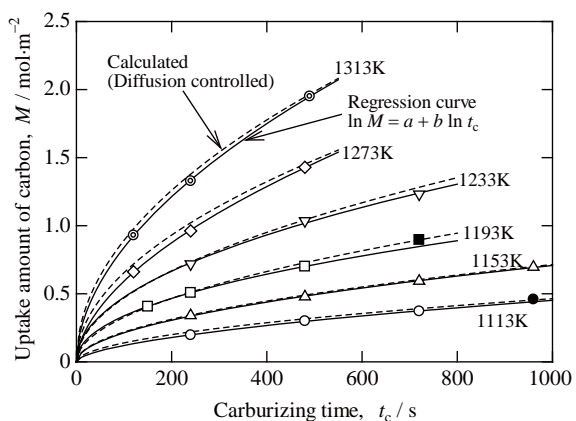


Fig. 3 Changes in total amount of carbon with carburizing time; SNCM815 was carburized in a propane atmosphere at 2.67 kPa. Open marks are rational in determining values of carbon flux though a numerical analysis and solid marks are irrational.

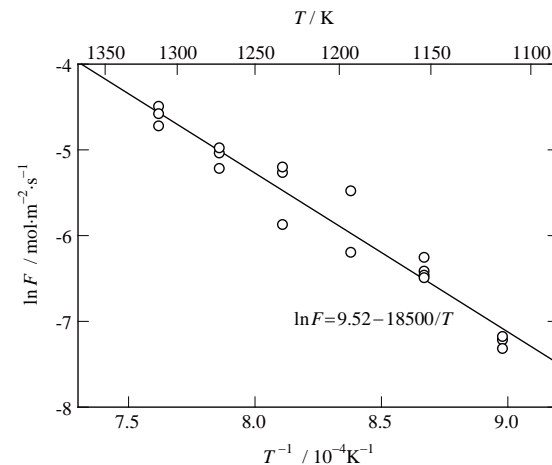


Fig. 4 Temperature dependence of carbon flux; SNCM815 was carburized in a propane atmosphere at 2.67 kPa.

度 $C_{i,calc}$ の偏差の自乗和の平均値 SS がもっとも小さくなるものとした。

$$SS = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{i,exp} - C_{i,calc}}{C_{i,calc}} \times 100 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (9)$$

ここで N は実験点の総数である。

炭素濃度分布を求めるための浸炭条件は、温度 1193 ~ 1313 K、浸炭時間 5.4 ks、2.67 kPa のプロパン中で浸炭処理後直ちに水焼入れである。得られた結果を Fig. 5 のプロットで示す。この炭素濃度分布に対して $a \sim f$ を求めたところ、次の D_0 、 Q が得られた。

$$D_0 = 4.74 - 4.84C + 1.33C^2 \quad (10) \quad (10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

$$Q = 156 - 19.7C - 4.5C^2 \quad (11) \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

この D_0 、 Q より求めた D を用いて計算した炭素濃度分布を Fig. 5 の実線で示すが、計算値は実測値とよく一致しており、これらを用いて以下の計算を行った。

4.2 炭素濃度分布に対する解析精度

4.2.1 炭素濃度分布に対する解析結果

炭素濃度分布に対する実測値と計算値の例として、浸炭時間 t_c に対する拡散時間 t_d の比を 3 としたときの結果を Fig. 6 に示す。計算に用いた F 値は式 (6) から求めた $6.87 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ である。実測値と計算値はいずれの場合も大きくずれていない。浸炭処理のみでは Fig. 5 のように実測値と計算値はよく一致していることから、ずれの原因は拡散処理中にあると考えられる。実測値のほうが計算値よりも高炭素側にずれていることから、拡散処理中にも何らかの浸炭源により浸炭が続いていた可能性が高い。その浸炭源としては、試片表面に生成した炭化物や煤などが考えられる。

4.2.2 断面組織観察

浸炭源を特定するために表面の断面組織観察を行った。Fig. 7 に時間 5.4 ks の浸炭のみを施した試片表面の断面組織を示す。最表面の白層は浸炭後に試片表面に施したニッケルめっきである。このニッケルめっきと母材との間に煤が析出しているのが観察され、その煤の厚さ T_g は $3.2 \mu\text{m}$ であった。なお、炭化物はほとんど確認することができなかったため、炭化物が浸炭源である可能性は除外した。

4.2.3 浸炭源の特定

断面組織観察結果より煤が浸炭源となって拡散期へ移行した後も浸炭が続いていたと考えられるが、このことを確かめるために、煤を生成させた状態で拡散処理を施し、煤が消失していく経過を観察した。なお試片には、浸炭処理後にニッケルめっきを施して、拡散処理を行った。めっきを施したのは炉内にわずかに残存する酸化性ガスによって煤が減少するのを防ぐため

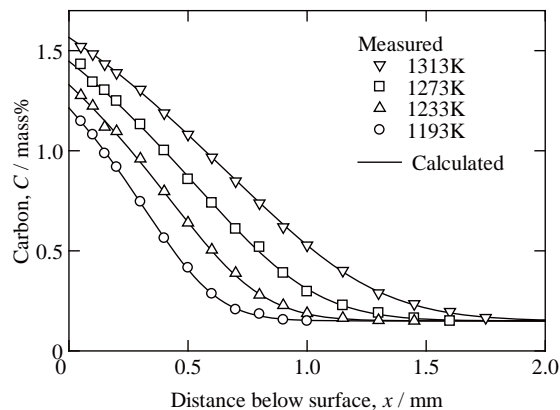


Fig. 5 Measured and calculated carbon profiles; SNCM815 was only carburized under a propane pressure of 2.67 kPa for 5.4 ks.

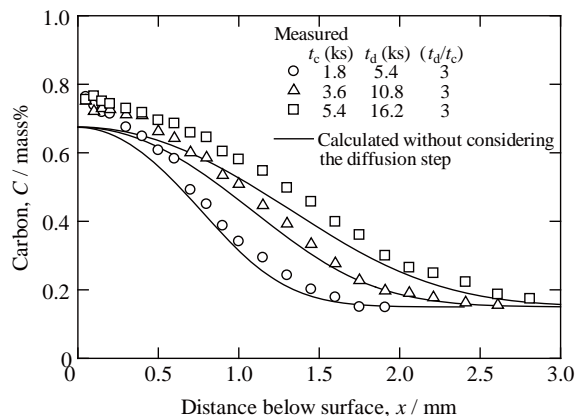


Fig. 6 Measured and calculated carbon profiles; SNCM815 was carburized at 1273 K under a propane pressure of 2.67 kPa and thereafter diffused under a pressure below 0.133 Pa.

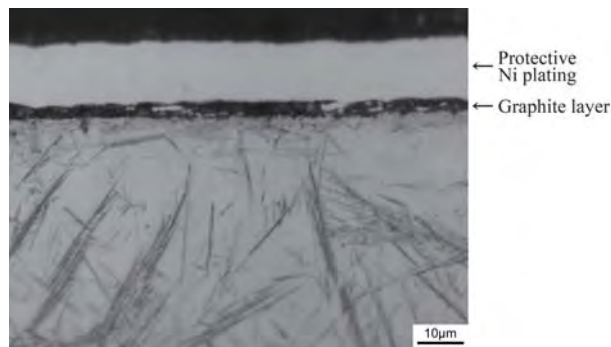


Fig. 7 Cross-sectional microstructure; SNCM815 was only carburized at 1273 K under a propane pressure of 2.67 kPa for 5.4 ks.

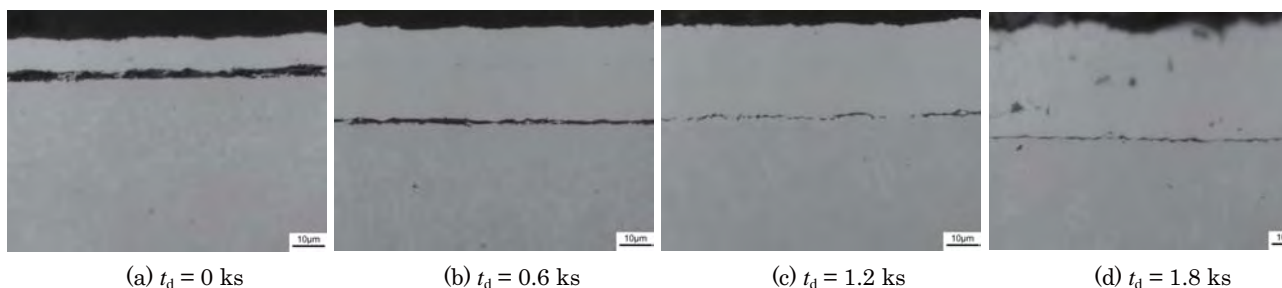


Fig. 8 Changes in graphite film thickness with diffusion time t_d ; SNCM815 was carburized at 1273 K for 5.4 ks under a propane pressure of 2.67 kPa and thereafter diffused under a pressure below 0.133 Pa.

である。5.4 ks の浸炭のみ施した試片を 0.6, 1.2, 1.8 ks 間拡散を行った。その結果は Fig. 8 に示すように、加熱時間とともに T_g が減少し、1.2 ~ 1.8 ks では煤がほぼ消失している。このことから煤が浸炭源であることがわかる。なお、後述するが 5.4 ks の浸炭により生成した煤が拡散律速で浸炭したとすると、煤が消失するまでの時間は 1.42 ks であることが解析プログラムから見積もることができる。このことから、煤による拡散期の浸炭は拡散律速で進んでいると考えられる。

4.2.4 浸炭時間と煤の生成量の関係

Fig. 9 は温度 1273 K, 時間 1.8 ~ 10.8 ks の浸炭のみを施したときの T_g を t_c の平方根に対してプロットした結果である。このように T_g は浸炭時間の平方根に対してほぼ比例しており、その近似式は、

$$T_g = 0.044 \times t_c^{1/2} \text{ (}\mu\text{m)} \quad (12)$$

である。このように T_g が t_c の平方根に対してほぼ比例しているのは、煤の生成速度は拡散律速であることを示していると考えられる。すなわち鋼表面で浸炭ガスが煤となり、さらに煤が生成するためにはすでに生成した煤中を拡散して鋼表面まで到達し、そこで鋼表面を触媒にして煤になっていったと考えられる。

なお T_g は次式のように黒鉛の密度 ρ_g を使って M へ変換できる。

$$M = \frac{T_g \times \rho_g}{12.011} \times 10^3 = 8.3 \times 10^{-3} \times t_c^{1/2} \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-2}\text{)} \quad (13)$$

4.2.5 煤の影響を考慮した解析

浸炭処理時に試片表面に生成した煤が浸炭源となり拡散処理移行後も煤が消失するまでの間、浸炭が続いていたと仮定して Fig. 10 の炭素濃度分布を計算し直した。この間の M は式 (13) から $6.10 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ と求まり、この煤が浸炭終了後拡散処理に移行した後も煤がなくなるまで拡散律速で浸炭が続いていたとすると、その時間は 1.42 ks であることが解析プログラムによって見積もることができる。そこで t_c を 5.4 +

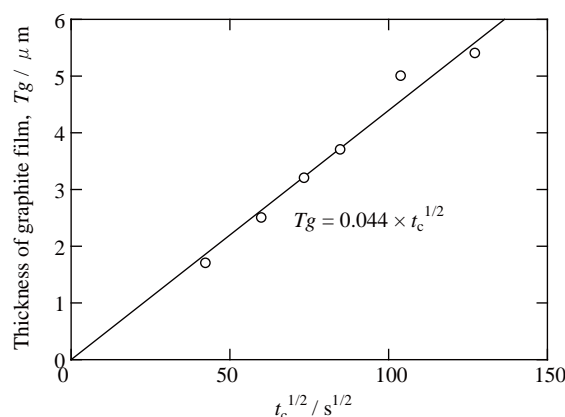


Fig. 9 Relationship between the thickness of the graphite films on the specimen surface and the square root of carburizing time t_c ; SNCM815 was carburized at 1273 K under a propane pressure of 2.67 kPa.

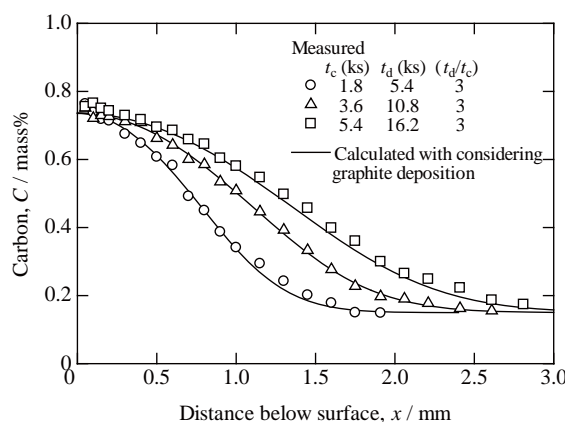


Fig. 10 Measured carbon profiles and calculated ones which were considered with the graphite deposition; SNCM815 was carburized at 1273 K for $t_d/t_c = 3$ under a propane pressure of 2.67 kPa and thereafter diffused under a pressure below 0.133 Pa.

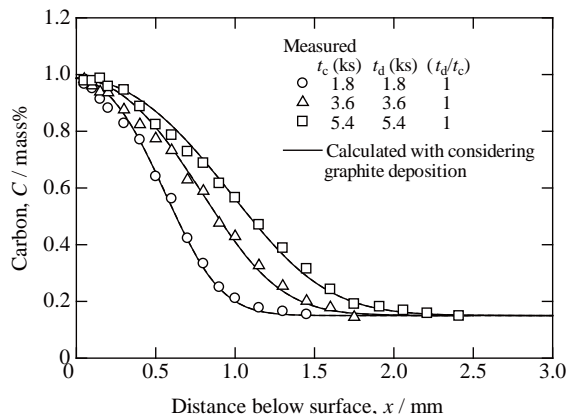


Fig. 11 Measured carbon profiles and calculated ones which were considered with the graphite deposition; SNCM815 was carburized at 1273 K for $t_d/t_c = 1$ under a propane pressure of 2.67 kPa and thereafter diffused under a pressure below 0.133 Pa.

1.42 = 6.82 ks, t_d を 16.2 - 1.42 = 14.78 ks と補正して濃度分布を計算し直したところ, Fig. 11 に示すように実測値と計算値がよく一致した. 同様に t_c が 1.8 ks, 3.6 ks の試片についてもその T_g から t_c を補正して計算を行った. その結果も同図に示すとおり, 実測値と計算値はよく一致した. そのほかの処理条件についても同様に計算した結果, 実測値と計算値はよく一致した. このように, 浸炭処理時に試片表面に生成した煤の影響を考慮することにより SNCM815 でも本解析手法で計算可能であることがわかった.

ところで前報¹⁾で検証した炭素鋼 S15CK において成立した規則性を, 煤が生成する SNCM815 についても調べると, Fig. 10 ではすべての曲線で C_s がほぼ一致している. これらの処理間では t_d/t_c が 3 であることが共通している. また例えば Fig. 11 に示すように t_d/t_c が 1 のときも C_s がほぼ一致している. ただし, Fig. 10 と Fig. 11 の C_s は, それぞれおよそ 0.74 とおよそ 0.98 と異なっている. したがって S15CK と同様に浸炭と拡散を同一温度で行う場合, 次のような規則性が存在することが予想される. すなわち, t_c と t_d の比が一定であれば C_s は同じ値を示す.

4.2.6 表面炭素濃度と浸炭時間および拡散時間の関係

ここでは前項で予測した規則性の検証を行った. Fig. 12 に 1273 K で t_c と t_d の比を変えて処理を行ったときの C_s と t_d/t_c との関係を示す. 実測値と煤の影響を考慮した計算値は非常によく一致しており, t_c と t_d の比が一定であれば C_s はそれぞれの温度に応じて同じ値を示すことがわかった.

次に低合金鋼 SNCM815 のように煤が生成する条件

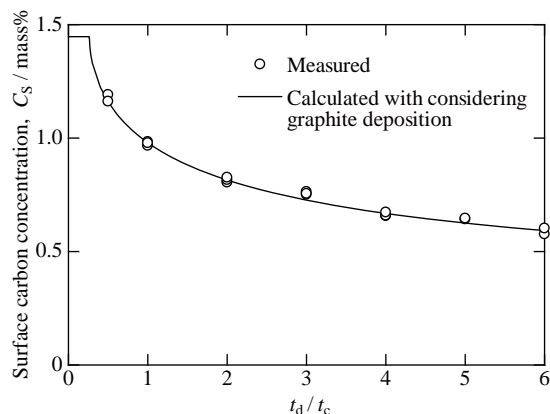


Fig. 12 Changes in surface carbon concentration C_s with ratio t_d/t_c ; t_c and t_d are carburizing and diffusing time, respectively. SNCM815 was carburized at 1273 K under a propane pressure of 2.67 kPa and thereafter diffused below 0.133 Pa.

でも規則性が成立した理由について検討した. 煤が消失するまでの時間を t' とすると補正浸炭時間 $t'_c = t_c + t'$, 補正拡散時間 $t'_d = t_d - t'$ となる. この t' を解析プログラムによって見積もり, t_c に対して整理したところ, Fig. 4 に示すように t' は t_c に比例した. したがって, $t' = at_c$ と置くと, t'_c , t'_d はそれぞれ,

$$t'_c = t_c + t' = t_c + at_c = (1+a)t_c \quad (14)$$

$$t'_d = t_d - t' = t_d - at_c \quad (15)$$

と表すことができる. t'_c と t'_d および C_s は規則性を満たすはずであるから t'_d/t'_c はある一定値となり, $t'_d/t'_c = A$ (定数) と置くと,

$$\frac{t'_d}{t'_c} = \frac{t_d - at_c}{(1+a)t_c} = \frac{1}{1+a} \frac{t_d}{t_c} - \frac{a}{1+a} = A \quad (16)$$

となり, これを変形すると,

$$\frac{t_d}{t_c} = a + aA + A \quad (17)$$

と表すことができる. すなわち t'_d/t'_c が一定値であれば, t_d/t_c も一定値となることから規則性が成立する. このように, 煤が生成する場合でも, t' が t_c に比例しているため規則性が成立することがわかった.

5. まとめ

低合金鋼 SNCM815 に対してプロパン圧力 2.67 kPa, 温度 1273 K, 時間 1.8 ~ 5.4 ks で浸炭を行い, その後 0.133 Pa 以下で, 浸炭温度と同一温度で 1.8 ~ 21.6 ks 間の拡散を施した. 得られた結果は以下の通りである.

- (1) 表面濃度が固溶限に達するまでの段階での炭素流入速度 F として次の近似式が得られた.

$$\ln F (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = 9.52 - 18500/T (\text{K})$$

- (2) 炭素拡散係数の頻度因子 D_0 , 活性化エネルギー Q として次式を得た.

$$D_0 = 4.74 - 4.84C + 1.33C^2 (10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

$$Q = 156 - 19.7C - 4.5C^2 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

- (3) 浸炭期に表面に煤が生成し, これが浸炭源となって拡散期に入ってから煤が消失するまで浸炭が続いていた.
- (4) 煤の影響を考慮して解析したところ, 実測値と計算値はよく一致した.
- (5) 数値解析および分析の結果から, 浸炭と拡散を同一温度で行う場合, 浸炭時間と拡散時間の比が一定であれば表面炭素濃度は同じ値を示すことを明らかにした.

参考文献

- 1) 石神逸男, 横山雄二郎, 三浦健一, 浦谷文博, 星野英光: 材料, **49** (2000) 1235.
- 2) 石神逸男, 辻 新次, 浦谷文博, 綱沢栄二: 日本金属学会誌, **50** (1986) 845.
- 3) 石神逸男, 横山雄二郎, 三浦健一, 星野英光, 浦谷文博: 日本熱処理技術協会第 50 回学術講演大会概要集 (1999) 39.
- 4) J. Wüning, G. Leyens und G. Woelk: Härtereitechn. Mitt., **31** (1976) 132.
- 5) 浦谷文博, 石神逸男, 辻 新次, 吉仲 平: 大阪府立工業技術研究所報告, No.87 (1985) 46.
- 6) C. Wells, W. Batz and R. F. Mehl: Trans. Met. Soc. AIME, **188** (1950) 553.
- 7) G. G. Tibbetts: J. Appl. Phys., **51** (1980) 4813.

