

ISSN 1343-3555
CODEN KEHOFI



研究所報告

No.26 (2012.9)

地方独立行政法人
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. 蓄積疲労スペクトルを用いた振動試験条件の作成と輸送環境の分析	津田和城・中嶋隆勝・山内佳門 井上良隆	7
2. MEMS 技術を用いた圧電型超音波センサの開発	田中恒久・金岡祐介・宇野真由美 村上修一・山下 馨	13
3. 鉄が誘発した各種工業製品のトラブルに対する原因解析 ー繊維製品を中心にー	浅澤英夫	19
4. 法人運営システム導入と所内システム連携	新田 仁・石島 悌・平松初珠 中西 隆	25
5. 金属分析における考え方・分析法と分析事例 ー品質管理, クレーム処理, 製品開発等へ向けてー	岡本 明	33

技術論文

1. ジオシンセティックスの高速引張り特性に関する研究	西村正樹・赤井智幸	49
2. レーザ合金化による低炭素鋼の局所的な表面硬化法	山口拓人・萩野秀樹・武村 守	55
3. 湿式酸化分解のための水溶性鉄系触媒の開発	林 寛一・中島陽一	61

他誌掲載論文等概要

1. Advanced Sol-Gel Coatings for Practical Applications	南 努	69
2. New Borate Glasses for Ionics	南 努	69
3. カーボンナノチューブ (CNT) の分散液とその応用展開	西村浩之・柏木 猛・浅尾勝哉 吉岡弥生	69
4. 溶解度パラメータによる沈殿重合法におけるポリアミド酸粒子のサイズ制御に関する研究	浅尾勝哉・吉岡弥生・綿野 哲	69
5. CO ₂ 排出量計算支援ソフトウェアの開発	中西 隆・山田信司・武内 孝	70
6. 大阪府産技研から見た World IPv6 Day と IPv6 の普及	石島 悌・平松初珠	70
7. 情報機器の内蔵センサによる消費エネルギー計測手法	石島 悌・平松初珠・山東悠介	70
8. Electrical Discharge Truing for Sintered Polycrystalline Diamond Tool	南 久・渡邊幸司・増井清徳 鍋倉仲嘉	71
9. レーザ表面改質	萩野秀樹	71
10. レーザ焼入れ	萩野秀樹・山口拓人・後藤光宏	71
11. レーザによる表面改質	萩野秀樹	72
12. Strengthening of Ceramic Coated Steel by Laser Quenching	田邊裕貴・小川圭二・更家拓弥 後藤光宏・萩野秀樹・山口拓人	72
13. 黒鉛粉末を用いたレーザーロイニングによる低炭素鋼の表面硬化	山口拓人・萩野秀樹・武村 守	72
14. サーボプレスによる深絞り成形とサーボモータ式ダイクッションを用いた評価技術の開発	白川信彦・四宮徳章	72

15.	炭素鋼粉末を用いた金属粉末ラピッドプロトタイピング	中本貴之・白川信彦	73
16.	塑性発熱を利用した自己昇温成形法の開発(圧縮試験による荷重低減効果の検証)	四宮徳章・白川信彦・中本貴之	73
17.	鋼の浸炭焼入熱処理の現状とこれから	水越朋之・星野英光・横山雄二郎 石神逸男	73
18.	雰囲気制御下での摩擦摩耗特性評価システム	道山泰宏	74
19.	二軸傾斜法による平面応力三成分の X 線応力測定	小栗泰造・村田一夫	74
20.	摩擦攪拌接合法によるアルミニウムと鋼の異材接合技術	田中 努・平田智丈・森重大樹 四宮徳章・白川信彦	74
21.	アルミニウム共通試料の引張特性とプレス成形性	田中 努・平田智丈	75
22.	装飾クロムめっき, 機械部品へのめっき	森河 務	75
23.	環境対応型クロムめっきの開発 - 3 価クロムめっきの過去, 現在, そして未来へ-	森河 務	75
24.	めっきプロセスの高度化 - 環境, 省資源, 表面機能ニーズに対応するめっき技術支援-	森河 務・中出卓男・長瀧敬行 西村 崇・左藤眞市・三浦健一	75
25.	Effects of Substrate Bias Voltages on Tribological Properties of DLC Films under Rolling-Sliding Contact with High Pressure	中村守正・児玉広海・三浦健一 出水 敬・射場大輔・森脇一郎	76
26.	微細孔 PVD 硬質膜形成のための硫酸銅めっき浴中での電析と溶解による Cu 微粒子形成	三浦健一・森河 務・横井昌幸	76
27.	Ni めっき SKD11 基材上に生成した Cu 微粒子による微細孔 PVD 硬質膜の密着性と摩擦特性	三浦健一・森河 務・出水 敬 白川信彦・横井昌幸	77
28.	Electrical Properties of Cr-N Films Deposited by Sputtering: Application to Cryogenic Temperature Sensors	佐藤和郎・笥 芳治・宇野真由美 櫻井芳昭・四谷 任・石田武和	77
29.	Influences of Perforation Ratio in Characteristics of Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers in Air	車 溥相・李 昇穆・金島 岳 奥山雅則・田中恒久	77
30.	High-Speed Flexible Organic Field-Effect Transistors with a Three-Dimensional Structure	宇野真由美・中山健吾・添田淳史 広瀬有里・三輪一元・植村隆文 中尾明子・瀧宮和男・竹谷純一	78
31.	3次元有機トランジスタ - 縦型チャンネルの集積化による有機トランジスタの高性能化-	宇野真由美・竹谷純一・瀧宮和男	78
32.	三次元有機トランジスタ	宇野真由美・竹谷純一	78
33.	Short-Channel and High-Mobility p- and n-Type Organic Single-Crystal Transistors with Air-Gap Structures	宇野真由美・植村隆文・三輪一元 Antonio Facchetti・竹谷純一	79
34.	蓄積疲労振動試験システムの実用性の検討: 蓄積疲労スペクトルを活用した振動試験と輸送環境の分析	津田和城・中嶋隆勝・山内佳門 井上良隆	79
35.	非ガウス型ランダム振動試験の有効性に関する実験的検証	細山 亮・斎藤勝彦・中嶋隆勝	79
36.	凹凸型ゲル微粒子を用いたナノフィルターの調製と金ナノ粒子分散液の濾過	木本正樹	80
37.	Properties of Novel Gel Particles with Projections and Preparations of Composite Particles with Gold Nano Particles	木本正樹・櫻井芳昭・浅尾勝哉	80
38.	複合微粒子による表面の親水・撥水化	木本正樹	80
39.	Influence for Soil Environment by Continuing Use of Biodegradable Plastic	増井昭彦・井川 聡・藤原信明 平井宏昭	81
40.	Subcritical Water Hydrolysis of Gelatin in Used X-Ray and Lith Films	安田昌弘・藤村茂輝・次田敦洋 増井昭彦・Wilhelm Robert Glomm 荻野博康・吉田弘之	81

41. Analysis and Characterization of Aromatic Polyamide Particles with Trifluoromethyl and Amino Groups	吉岡弥生	81
42. 芳香族ポリアミド微粒子の開発および機能化	吉岡弥生	82
43. 芳香族ポリアミド微粒子の創製および自己組織化による構造体の構築	吉岡弥生	82
44. Change in Morphology of Polyhydroxyamide, Polybenzoxazole and Carbon Particles by Thermal Treatments	吉岡弥生	82
45. Fabrication and Characterization of Fluorine-Containing Aromatic Polyamide Nanofiber Mats	吉岡弥生	82
46. Synthesis of Dual Two-Phase Ni ₃ Al-Ni ₃ V Intermetallic Alloys Containing Nb by Pulse Current Sintering	垣辻 篤・三浦祐樹・金野泰幸 高杉隆幸	83
47. カーボンナノチューブを用いた放熱材料～軽さを活かしたLED照明への応用～	片桐一彰・佐々木克彦・垣辻 篤	83
48. 準安定相を利用したセラミックスの開発	稲村 偉	83
49. 報告記 日本繊維機械学会第 64 回年次大会「テクテキスタイル・不織布」セッション	西村正樹	84
50. 遮水シートの促進暴露試験における光源影響の検討	西村正樹・陰地威史・赤井智幸 原 健二・石田正利・渡部直人 嘉門雅史	84
51. 異物混入を中心にートラブル原因解析のためのアプローチ [第一回] 試料観察 (ここまでわかる ! 光学顕微鏡を用いたテクニック)	陰地威史・浅沢英夫	84
52. 異物混入を中心にートラブル原因解析のためのアプローチ [第二回] 蛍光 X 線分析による異物の同定	陰地威史・浅沢英夫・菅井實夫	85
53. 異物混入を中心にートラブル原因解析のためのアプローチ [第三回] フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) による異物の同定方法	陰地威史・塚本崇紘	85
54. 電界放出型走査型電子顕微鏡	舘 秀樹	85
55. 市場流通革の現状調査	稲次俊敬・汐崎久芳・奥村 章 道志 智	86
56. 二酸化炭素排出削減技術に関する検討	稲次俊敬	86
57. Cr(VI) 生成条件に関する検討 ー不飽和脂肪酸が存在する場合ー	稲次俊敬・佐藤恭司	86
58. 皮革素材判定のための顕微鏡観察手法の開発	道志 智・奥村 章	86
59. Possibility of Synthesis of Nanoporous Silica Using Hide Powder as a Template	道志 智	87
60. JES 溶出クロム分析方法の検討	汐崎久芳・田中寿昭	87

□頭発表概要

1. New Borate Glasses for Ionics	○南 努	91
2. Advanced Sol-Gel Coatings for Practical Applications	○南 努	91
3. 私の研究履歴 ーガラス半導体、超イオン伝導ガラスからゾルーゲルまで	○南 努	91
4. ナノカーボン材料開発事業の紹介	○野坂俊紀	91
5. カーボンナノコイルの合成と応用用途開発	○野坂俊紀	91
6. CNT ーポリアミド多孔性複合体の開発	○浅尾勝哉・吉岡弥生・他	91
7. ー工業材料に欠かせない微粒子に対する産技研の挑戦ー ポリアミド微粒子の開発と可能性について	○浅尾勝哉	91

8.	ソーラーパネルの性能分析・品質評価項目と使用する装置の実地	○浅尾勝哉	92
9.	ポリイミド微粒子の開発	○浅尾勝哉	92
10.	耐熱性・単分散・反応性を備えたナノ・ポリイミド粒子	○浅尾勝哉・他	92
11.	ポリイミド粒子(耐熱性・反応性を備えたスーパーエンジニアリングの粒子)	○浅尾勝哉	92
12.	ポリイミドゲル(多孔体, 微粒子, シート, 複合体へ容易に加工できます)	○浅尾勝哉	92
13.	静電気の測定・評価技術と帯電防止方法の開発	○木村裕和	92
14.	ポリカーボネートに含まれる添加剤のMALDI-TOF/MSによる分析	○岩崎和弥・陰地威史・小河 宏 浅尾勝哉・吉岡弥生・奥村俊彦	93
15.	ポリカーボネートの劣化の総合的な評価	○岩崎和弥・浅尾勝哉・小河 宏 吉岡弥生・陰地威史・奥村俊彦	93
16.	情報機器の内蔵センサによる消費エネルギー計測手法	○石島 悌・平松初珠・山東悠介	93
17.	多言語資源活用のためのアプリケーション開発と災害環境下での音声明瞭度の改善	石島 悌・平松初珠・片桐真子 ○他	93
18.	不正アクセスの原因究明	○新田 仁	93
19.	次世代超精密加工のための環境補償装置の開発	○山口勝己	94
20.	両極性パルスによる焼結ダイヤモンドの放電加工特性	○南 久・渡邊幸司・他	94
21.	両極性パルスによる焼結ダイヤモンドの放電加工 ―正負極性パルスの最適化―	○南 久・渡邊幸司・他	94
22.	高出力レーザ加工用回折光学素子の開発	○萩野秀樹・山口拓人	94
23.	レーザを用いた金属表面処理技術の基礎と応用	○萩野秀樹	94
24.	レーザ焼入れおよびレーザ合金化技術	○萩野秀樹	94
25.	Influence of Laser Heat Treatment on Fracture Strength of Ceramic Thin Film	萩野秀樹・山口拓人・○他	95
26.	Quenching of Ceramic Coated Steels by Scanning Laser	萩野秀樹・山口拓人・○他	95
27.	鉄系材料の超精密ダイヤモンド切削を可能にする電気援用切削法の開発	○本田索郎・足立和俊・山口勝己	95
28.	Possible Mechanism of Strength Change of Diamond Depending on Thermal Histories Based on Molecular Dynamics Analysis	本田索郎・○他	95
29.	放電加工を利用した軸付電着ダイヤモンド砥石の高精度ツルニング法の開発	○渡邊幸司・南 久・平松初珠 石島 悌・他	95
30.	計算機ホログラムを利用したレーザアロイング	○山口拓人・萩野秀樹・武村 守	95
31.	半導体レーザを用いた炭素鋼の表面硬化技術	○山口拓人	96
32.	サーボプレスのスライドモーションと深絞り成形性に関する検討(第一報 TZP 試験および限界絞り比による評価について)	○白川信彦・四宮徳章	96
33.	電解リン酸塩化成処理の冷鍛潤滑処理への適用 ―処理時間の短縮とリング圧縮試験での評価―	白川信彦・○他	96
34.	レーザ積層造形法により作成した高クロム高窒素含有 Co-Cr-Mo 合金の組織と機械的特性	中本貴之・○他	96
35.	レーザ積層造形法により作製した高クロム高窒素含有 Co-Cr-Mo 合金の機械的特性	中本貴之・○他	96
36.	レーザ積層造形法により成形した高クロム高窒素含有 Co-Cr-Mo 合金の機械的特性	中本貴之・○他	96
37.	レーザ積層造形法により製作した Co-29Cr-6Mo 合金の力学的異	中本貴之・○他	96

方性		
38. レーザ積層造形法により成形した Co-29Cr-6Mo 合金の機械的特性におよぼす引張方向の影響	中本貴之・○他	96
39. 炭素鋼粉末の選択的レーザー焼結に及ぼす炭素量の影響	○中本貴之	97
40. Microstructure and Mechanical Properties of Co-33Cr-5Mo-0.3N Alloys Fabricated by Selective Laser Melting Process for Dental Applications	中本貴之・○他	97
41. Anisotropy of Microstructures and Mechanical Properties of Co-29Cr-6Mo Alloy Fabricated by Selective Laser melting Process	中本貴之・○他	97
42. サーボプレスのスライドモーションと深絞り成形性に関する検討(第二報 ステップ成形における引き上げ位置の影響)	○四宮徳章・白川信彦	97
43. サーボプレスのスライドモーションと深絞り成形性に関する検討	○四宮徳章・白川信彦	97
44. 環境に優しい浸炭熱処理法を目指して	○水越朋之	97
45. 純銅と銅合金の摩擦攪拌突合せ接合材の諸特性に及ぼす接合条件の影響	平田智丈・○他	98
46. 突合せ FSW による鉄/アルミテールードブランクの成形性	○平田智丈・田中 努	98
47. 難燃性マグネシウム合金とアルミニウム合金の異種金属摩擦攪拌接合	○平田智丈・田中 努・他	98
48. Ni 基超々合金製ツールによるステンレス鋼板の摩擦攪拌接合	平田智丈・○他	98
49. Application of Ni Base Dual Two-Phase Intermetallic Alloy Tools for Joining SUS430 Plates	平田智丈・○他	98
50. テーラードブランク材の深絞り成形性に及ぼす機械的特性の影響	○田中 努・平田智丈・白川信彦 四宮徳章	99
51. アルミニウム共通試料の引張特性と成形性	○田中 努・平田智丈	99
52. 摩擦攪拌接合法によるアルミニウムと鋼の異材接合技術	○田中 努・平田智丈・白川信彦 四宮徳章	99
53. 3 価クロムめっき浴における錯体形成の促進と浴安定化に関する研究 - 3 価クロムの錯体形成と電析 -	○森河 務・中出卓男・長瀧敬行	99
54. クロム酸中での各金属の溶解挙動	森河 務・中出卓男・○他	99
55. パルス電析法微粒子作製技術を利用した微細孔 PVD 硬質膜の形成	○三浦健一・森河 務・出水 敬 白川信彦・横井昌幸	99
56. ウッド Ni めっき基材上に生成した Cu 微粒子による微細孔 PVD 硬質膜の形成	○三浦健一・森河 務・出水 敬 白川信彦・横井昌幸	100
57. ダイヤモンドライクカーボン (DLC) コーティング技術	○三浦健一	100
58. Strength and Density of Cold-Worked Mg-Li-Al Alloys	上田順弘・○他	100
59. Formation of S-phase Layer on Plasma Sprayed AISI316L Stainless Steel Coating by Plasma Nitriding at Low-Temperature	○足立振一郎・上田順弘	100
60. SUS316L 溶射皮膜の低温プラズマ浸炭処理による S 相の形成	○足立振一郎・上田順弘	100
61. ステンレス溶射皮膜への低温プラズマ浸炭処理による表面硬さの改善	○足立振一郎・上田順弘	101
62. 溶射技術による金属表面改質	○足立振一郎	101
63. SUS316L 溶射皮膜への複合低温プラズマ処理	○足立振一郎・上田順弘	101
64. Modification of S Phase by Fine Particle Shot Peening	榮川元雄・上田順弘・○他	101
65. Effect on Corrosion Resistance of Particle Polishing as Post-Treatment of S Phase	榮川元雄・上田順弘・○他	101
66. AIP 法による DLC 膜のトライボロジー特性に与える成膜条件の	○小島淳平	102

影響

67. 大気中熱処理による AIP-DLC 膜のマクロパーティクル除去の検討	○小島淳平・三浦健一	102
68. 電析法による水素製造用電極の作製	○中出卓男・西村 崇	102
69. 電解処理法による水素製造用電極の作製	○中出卓男・西村 崇・森河 務	102
70. 電解処理法による水素発生用電極の作製	○中出卓男	102
71. 気化性さび止め性試験における前処理改善方法の検討	○左藤眞市・他	102
72. 気化性防錆材のポリエチレンフィルムとの共存性	○左藤眞市・奥村俊彦・山東悠介 西村 崇・他	103
73. 電解処理法を用いた超希薄溶液からの白金微粒子の析出	○西村 崇・中出卓男・森河 務 他	103
74. Wood 浴からのストライクめっきの析出挙動	○長瀧敬行・中出卓男・森河 務	103
75. チタンへの前処理方法がめっき密着性に及ぼす影響	○長瀧敬行	103
76. Cr-SiC Strain Sensitive Cermet Films Prepared by Ion Beam Sputtering	○寛 芳治・佐藤和郎・他	103
77. SiC 添加による Cr 系歪抵抗薄膜の高温電気特性の改善	○寛 芳治・他	103
78. Fabrication and Evaluation of Solid Oxide Fuel Cells with Double Electrolyte for Operating at Low Temperature	寛 芳治・佐藤和郎・日下忠興 ○他	104
79. MEMS 技術を用いた新規センサの開発	○田中恒久・村上修一・宇野真由美 金岡祐介・井上幸二・中原理恵	104
80. 超音波 MEMS センサを用いた自律移動ロボット	○田中恒久・井上幸二・金岡祐介 村上修一・宇野真由美・他	104
81. インピーダンス分光による MIS ダイオードの界面準位密度分布評価	村上修一・○他	104
82. 塗布型有機トランジスタのセルフアライン法による寄生容量の低減とインピーダンス分光法による周波数特性評価	村上修一・○他	104
83. 小型電子デバイス向け圧電型振動発電デバイスの開発	○村上修一	104
84. 強誘電体 MEMS 振動発電素子の試作とモデリング	村上修一・○他	105
85. 圧電式振動発電素子の特性向上に対する物質科学的アプローチ	村上修一・○他	105
86. Preparation of P(VDF/TrFE/CTFE) Terpolymer Thin Films for Infrared Sensor of Dielectric Bolometer Mode	○村上修一・佐藤和郎・宇野真由美 櫻井芳昭	105
87. Air-Gap 構造を用いた短チャネル・高速有機トランジスタ	○宇野真由美・他	105
88. Short-Channel and High-Mobility p- and n-Type Organic Single-Crystal Transistors with Air-Gap Structures	○宇野真由美・他	105
89. Organic Active-matrix TFTs with Air-Stable Organic Semiconductors	宇野真由美・○他	105
90. イオン液体を用いた低電圧駆動有機トランジスタの高速化	○宇野真由美・他	106
91. 1,700 W/mK を有する高熱伝導グラファイトの絶縁化	松永 崇・○他	106
92. 複製防止のための象嵌構造のホログラム	○森脇耕介・村上修一・佐藤和郎	106
93. インプリント法を用いたフレキシブル三次元有機トランジスタの作製	○中原理恵・宇野真由美・他	106
94. インプリント法を用いたフレキシブル三次元有機トランジスタの開発	○中原理恵・宇野真由美・他	106
95. UV インプリント法を利用したフレキシブル三次元トランジスタの開発	○中原理恵・宇野真由美・他	106
96. Android による機器制御アプリの紹介ならびに開発事例	○朴 忠植	107
97. ウェブサイトで操作できるグラフィックスアプリケーションの開発	○大川裕蔵	107

98.	有機トランジスタを用いた薄型ディスプレイ用アクティブマトリクスの開発	○金岡祐介・宇野真由美・中原理恵 他	107
99.	テラヘルツ光を用いた非破壊検査技術の開発	○田中健一郎・他	107
100.	The Fast Calculation of Diffraction and its Application to 360° Computer-Generated Holograms	○山東悠介・他	107
101.	LEDを用いた照明器具の光学特性と測定支援	○山東悠介	108
102.	幾何光学に基づいた自己遮蔽対応型計算機ホログラムの高速計算法	○山東悠介・他	108
103.	自己遮蔽に対応した円筒形計算機ホログラムの高速計算法	○山東悠介・他	108
104.	落下試験機を用いた製品衝撃強さ評価法の実験的検証	○中嶋隆勝	108
105.	統計分析手法を導入した製品の許容衝撃レベルについての考察	○中嶋隆勝	108
106.	段ボール箱の圧縮強さに及ぼす静荷重の影響	○高田利夫・津田和城・他	108
107.	振動を受けた段ボール箱の強度について	○高田利夫	109
108.	褥瘡予防寝具の圧縮特性と仰臥位における官能評価	○山本貴則・片桐真子・平井 学 木村裕和・他	109
109.	インテリアファブリックスの断熱性評価と省エネ効果の検討	○山本貴則・山東悠介・平井 学 木村裕和・他	109
110.	モニターを用いた聴取実験による気づきやすい音の評価	○片桐真子	109
111.	人の印象に考慮した気づきやすい音のデザイン —心理面と生理面からのアプローチ—	○片桐真子・山本貴則・平井 学 木村裕和・他	109
112.	汎用有限要素解析ソフトを用いた緩衝設計に関する基礎的研究	○津田和城	109
113.	製品の破損事故や過剰設計の防止に役立つ蓄積疲労振動試験システム	○津田和城・中嶋隆勝・他	110
114.	包装品の振動疲労評価実験モデルについて	○細山 亮・他	110
115.	振動試験の現場再現精度向上に関する取り組み	○細山 亮	110
116.	非ガウス型ランダム振動試験システム	○細山 亮	110
117.	Non-Gaussian Random Vibrations Using Kurtosis	○細山 亮・中嶋隆勝・他	110
118.	歩行帯電電位に及ぼす湿度の影響	○平井 学・木村裕和	110
119.	歩行動作による人体の静電気帯電	○平井 学・木村裕和	111
120.	凹凸型ゲル微粒子による金属ナノ粒子の吸着・複合化	○木本正樹・浅尾勝哉・櫻井芳昭	111
121.	複合微粒子の開発と応用	○木本正樹	111
122.	高分子アゾ重合開始剤を用いたゲル微粒子の調製におよぼす反応条件の影響および複合化	○木本正樹・櫻井芳昭・日置重也子	111
123.	食品副産物を利用した染色廃液吸着システム	○増井昭彦・藤原信明	111
124.	変異原物質吸着剤	○増井昭彦・藤原信明	111
125.	CF ₃ 基およびNH ₂ 基を有する芳香族ポリアミド微粒子のキャラクタリゼーション	○吉岡弥生・浅尾勝哉	112
126.	沈澱重合法によるナノファイバー状芳香族ポリアミドの調製	○吉岡弥生・浅尾勝哉	112
127.	芳香族ポリアミド微粒子の作製について	○吉岡弥生	112
128.	共重合化によるフッ素含有芳香族ポリアミド微粒子の機能化	○吉岡弥生・浅尾勝哉	112
129.	Fabrication and Characterization of Aromatic Polyamide Nanofiber	○吉岡弥生	112
130.	ピリジンおよび水添加系で作製された芳香族ポリアミド微粒子の比較	○吉岡弥生・浅尾勝哉	112
131.	低pH法によるプラズマ液中殺菌の分子生物学的メカニズム	○井川 聡・他	113
132.	低pH法による効率的プラズマ液体殺菌の分子生物学的メカニズム	○井川 聡・他	113

133.	Dental Treatment Using LF Plasma Jet with Reduced pH Method -Disinfection of Dentin-	井川 聡・○他	113
134.	Inovative Disinfection for Dental and Surgical Therapies Combined with the Plasma Treated Water and Reduced pH Method	井川 聡・○他	113
135.	OH ラジカル生成を意図した水溶性ヘテロポリ酸酸分解触媒の 合成とその性質	○林 寛一・中島陽一	113
136.	Simulation of Alignment of CNT by Water Flow for Aluminum/CNT Composites	垣辻 篤・○他	114
137.	Thermal Anisotropy of CNT/Aluminum Composites and its Applications	垣辻 篤・○他	114
138.	Ni ₃ Al-Ni ₃ V 系 Ni 基超々合金のパルス通電焼結法による作製	○垣辻 篤・他	114
139.	高熱伝導性 Al/VGCF 複合材料への CNT 微量添加の効果	○垣辻 篤・他	114
140.	粉末冶金法による Ni 基超々合金の作製と特性評価	垣辻 篤・○他	114
141.	高熱伝導性複合材料	垣辻 篤・○他	115
142.	VGCF/CNT をハイブリッド分散させたアルミニウム基高熱伝導 性複合材料の開発	○垣辻 篤	115
143.	Improvements of Thermal Conductivity of Aluminum Based Composites Containing VGCF-CNT Network by Heat Treatments of CNT	垣辻 篤・○他	115
144.	Synthesis and Novel Application of Nano- or Mezzo-Scale Porous 3C-SiC Coatings by Sicarbonization Technique	垣辻 篤・○他	115
145.	VGCF/CNT ネットワークを用いたアルミニウム基高熱伝導複合 材料の CNT 熱処理の影響	垣辻 篤・○他	115
146.	準安定相を利用したセラミックスの特性向上	○稲村 偉	115
147.	カーボンナノチューブの合成と可能性について	○渡辺義人	116
148.	放電プラズマ焼結法を用いたアルミナ/カーボンナノコイル複 合材料の作製	○長谷川泰則・垣辻 篤・久米秀樹 野坂俊紀	116
149.	ゴミからエネルギーを作る～建築廃材の資源化に対する産技研 での取り組み	○大山将央	116
150.	木質系建築廃材の液体燃料化に適したガス化炉の検討	○大山将央・井本泰造	116
151.	微生物の基礎	○大山将央	116
152.	ガス化技術を用いた船内廃棄物の有効利用	○大山将央・井本泰造	116
153.	家畜排泄物炭を用いた燃焼法の検討	○大山将央・井本泰造	117
154.	空気圧を利用した遮水シートの品質管理	赤井智幸・西村正樹・○他	117
155.	カーボンナノチューブ高次構造体	○喜多幸司・赤井智幸・西村正樹 他	117
156.	防染タオルの開発	○宮崎克彦・北川貴弘	117
157.	ガス透過性防水シートの環境放射能汚染対策への適用に向けて ー腐敗性廃棄物や除染土壌等への雨水浸透防止ー	○西村正樹・赤井智幸・他	117
158.	繊維製品および繊維応用製品に関するトラブルの原因解析	○陰地威史・浅沢英夫	117
159.	ポリビニルカルバゾール薄膜中でのシクロメタル化白金 (II) 錯体 の電界発光特性	○櫻井芳昭・他	118
160.	Efficient White Electroluminescence from Two Phosphorescent Ir(III) Complexes Embedded in Poly(N-Vinylcarbazole)	○櫻井芳昭・他	118
161.	薄膜白色光源用電界発光型インクの開発	櫻井芳昭・○他	118
162.	2 種のりん光性イリジウム (III) 錯体を有する分子分散型高分子 電界発光素子からの白色発光	○櫻井芳昭・佐藤和郎・他	118
163.	Operating Voltage-Independent White Electroluminescence from Two	○櫻井芳昭・他	118

Phosphorescent Ir(III) Complexes Embedded in Poly(N-vinylcarbazole)

164.	電気泳動堆積法による異形酸化チタン微粒子の薄膜化と色素増感型太陽電池用光電極への応用	○日置亜也子・木本正樹・櫻井芳昭	119
165.	異形酸化チタン微粒子光触媒の高活性化と固定化技術の開発	○日置亜也子	119
166.	粒子サイズの揃った針状酸化チタン微粒子の簡便な製造方法	○日置亜也子	119
167.	熱分解により易剥離する粘着剤の開発	○舘 秀樹・山元和彦	119
168.	皮革素材判別のための顕微鏡観察手法の改良	○道志 智・奥村 章	119
169.	JES 法による溶出総クロムの分析について (1)	○汐崎久芳・田中寿昭	119

平成 23 年度産技研研究発表会

1.	MALDI-TOF/MS によるポリカーボネート中の添加剤の分析	○岩崎和弥・浅尾勝哉・小河 宏 吉岡弥生・陰地威史・奥村俊彦	120
2.	災害救援教育者用 Web アプリケーションの開発	○平松初珠・石島 悌・他	120
3.	両極性パルスによる焼結ダイヤモンドの放電加工	○南 久・渡邊幸司	120
4.	レーザを用いた局所合金化技術ー炭素鋼を局所的に高級鋼にー	○萩野秀樹・山口拓人・武村 守	120
5.	ドリル出口バリの生成過程とその抑制	○安木誠一・藤原久一	120
6.	カップ型電着ダイヤモンド砥石の放電ツルージングと研削加工	○渡邊幸司・南 久・平松初珠 石島 悌	120
7.	ガルバノミラーを用いたレーザ焼入れ	○山口拓人・萩野秀樹・他	120
8.	高強度・低弾性率人工骨への適用を目指したチタン粉末の積層造形ー配列した貫通孔を有する構造体の造形に関する検討ー	○中本貴之・白川信彦・四宮徳章	121
9.	深絞り加工におけるサーボプレスモーション設定のための成形性迅速評価法	○四宮徳章・白川信彦	121
10.	低密度相の晶出を利用した引け巣のない軽量鋳造材料の開発	○松室光昭・武村 守・岡本 明	121
11.	冷間加工後に時効処理を施したチタン合金の摩擦摩耗特性	○道山泰宏	121
12.	成形シミュレーションを活用したテーラードブランク材の成形技術の確立	○田中 努・平田智丈・白川信彦 四宮徳章・他	121
13.	ウッド Ni めっき基材上への Cu 微粒子生成技術を利用した微細孔 PVD 硬質膜の形成	○三浦健一・森河 務・出水 敬 白川信彦・横井昌幸	122
14.	高い変形能を有する耐震補強金具締結用タッピンねじの開発	○榮川元雄・上田順弘・他	122
15.	AIP 法による DLC 膜の特性におよぼすプロセスガスの影響	○小島淳平・三浦健一	122
16.	電析法による省資源対応型水素製造用電極の作製	○中出卓男・西村 崇	122
17.	電解処理法による超希薄溶液からの白金ナノ粒子触媒の作製	○西村 崇・中出卓男・森河 務 他	122
18.	ウッド浴からのニッケルストライクめっきの析出挙動	○長瀧敬行・中出卓男・森河 務	122
19.	SiC 添加による Cr 系歪抵抗薄膜の高温電気特性の改善	○寛 芳治・他	123
20.	微細象嵌構造による振幅型ホログラムの作製	○佐藤和郎・森脇耕介・村上修一	123
21.	MEMS 技術を使った圧電型振動発電デバイスの開発	○村上修一・中嶋隆勝・他	123
22.	微細加工技術を用いた有機トランジスタの高性能化	○宇野真由美・他	123
23.	高機能な触覚センサシステムの開発	○松永 崇・日下忠興・金岡祐介	123
24.	複製防止を考慮した微細象嵌構造による振幅型ホログラム	○森脇耕介・佐藤和郎・村上修一	123
25.	インプリント法を用いたフレキシブル 3 次元有機トランジスタの開発	○中原理恵・宇野真由美・他	124
26.	インターネット上で操作できるグラフィックスアプリケーションの開発	○大川裕蔵	124

27. 有機トランジスタを用いた薄型ディスプレイ用アクティブマトリクスの開発	○金岡祐介・中原理恵・宇野真由美 他	124
28. 製品衝撃強さ試験結果のデータ整理法	○中嶋隆勝	124
29. 静止型褥瘡予防寝具の機械的特性と仙骨部における接触圧の関係	○山本貴則・片桐真子・平井 学 木村裕和・他	124
30. 有限要素解析技術を用いた緩衝包装設計	○津田和城	124
31. 歩行による人体の静電気帯電	○平井 学・木村裕和	125
32. 非ガウス型ランダム振動試験の評価精度に関する検討	○細山 亮・中嶋隆勝・他	125
33. 高分子材料に用いられる添加剤の HPLC, GC/MS による分析	○小河 宏・岩崎和弥・浅尾勝哉 吉岡弥生・陰地威史・奥村俊彦	125
34. 耐熱性高分子微粒子の開発 ―単分散性, 分散安定性を有する芳香族ポリアミド微粒子―	○吉岡弥生	125
35. 大気圧プラズマジェットによる液中殺菌技術の開発	○井川 聡	125
36. 水処理を目指した水溶性鉄系触媒の開発	○林 寛一・中島陽一	125
37. パルス通電焼結法による Ni ₃ Al-Ni ₃ V 系 2 重複相合金 (Ni 基超々合金) の作製	○垣辻 篤・他	126
38. 垂直配向カーボンナノチューブの作製と応用	○渡辺義人・他	126
39. アルミナセラミックスへのカーボンナノコイル複合化効果	○長谷川泰則・垣辻 篤・久米秀樹 野坂俊紀	126
40. 家畜排泄物炭を用いた燃焼法の検討	○大山将央・井本泰造	126
41. ジオシンセティックスの高速引張り特性	○西村正樹・赤井智幸	126
42. 白色光源を可能とする溶液塗布型りん光性有機 EL 素子の開発	○櫻井芳昭	126
43. 異形酸化チタン微粒子固定化膜の作製と色素増感型太陽電池用光電極への応用化	○日置亜也子・木本正樹・櫻井芳昭	127
44. 熱剥離性粘着剤の開発	○舘 秀樹・井上陽太郎・山元和彦	127
45. 皮革素材の判別方法 ―表面毛穴模様の観察手法の改良―	○道志 智・奥村 章	127

産業財産権

1. シート同士の結合方法		131
2. 耐亜鉛侵食性が改善された物品		131
3. コアーシェル型高分子ゲル微粒子及びその製造方法		131
4. 微細パターン複製用金型の作製方法		131
5. 超伝導素子を用いた中性子検出装置		131
6. 多孔性ポリイミド膜の製造方法		131
7. 振動試験方法及び装置, 並びに振動試験用プログラム		132
8. 摩擦攪拌装置, そのプローブの制御方法, 制御プログラム及び接合体の製造方法		132
9. 光学素子のプレス成形シミュレーション方法及びプログラム		132
10. 高熱伝導複合材料		132
11. 微細炭素繊維燃糸を連続的に製造する方法, 及び装置		132
12. 触媒構造体およびこれを用いたカーボンナノ構造体の製造方法		132
13. 表面被覆フッ素樹脂基体及びその製造方法		133
14. 触覚センサー及びその製造方法		133
15. カーボンナノコイル製造用触媒		133
16. ガラスレンズ用成形型及びその製造方法		133
17. 触媒及びその製造方法		133

18.	カーボンナノチューブ集合体, カーボンナノチューブ繊維及びカーボンナノチューブ繊維の製造方法	133
19.	シート敷設用台船及び遮水シートの敷設施工方法	134
20.	高熱伝導性複合材料	134
21.	保護板の連結方法	134
22.	多孔質成型体およびその製造方法ならびにその用途	134
23.	ポリアミド絡合体及びその製造方法	134

(○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】

蓄積疲労スペクトルを用いた振動試験条件の作成と輸送環境の分析

津田和城 中嶋隆勝 山内佳門
井上良隆

現在さまざまな業界で振動試験が行われ、振動によるトラブルが事前に調査されている。しかし現在の試験精度は十分とは言えず、市場トラブルや過剰設計を完全に防止できていない。試験精度を向上していくためには、振動によって製品にかかる負荷を正確に把握する必要がある。これまでのマイナー則を用いた方法では、製品への負荷に対して振動の振幅や時間は考慮できるが、振動数は考慮できなかった。そこで新たな評価基準として、振動数ごとに製品への負荷を把握できる蓄積疲労スペクトルを提案した。本基準は輸送環境と等価な試験条件の作成や輸送環境の分析に利用できると考えられているが、実際に利用できるかは十分検討されていない。そこで本基準を用いて、実際の輸送環境と等価な試験条件の作成や分析ができるかを検討した。さらに分析を容易にするために、本基準の区間積分を試みた。その結果本基準の利用により、輸送環境と同程度の厳しさの試験条件を作成できることが確認できた。また区間積分値の利用により、どの道路やどの経路が製品にとって厳しいのかを容易に把握できることがわかった。本報告では以上の内容について実データを示しながら解説する。

MEMS 技術を用いた圧電型超音波センサの開発

田中恒久 金岡祐介 宇野真由美
村上修一 山下 馨

自動車のバックソナーやロボットの障害物検知センサとして、超音波センサが用いられている。従来型の超音波センサは、バルク型の単体センサが一般的である。我々は MEMS 技術を用いて作製することにより、超音波センサの小型化、アレイ化を行った。作製した超音波センサは、圧電材料を含む薄膜構造である。振動膜が数ミクロンの薄膜であるため、超音波の発信は難しく、受信専用のセンサであるが、超音波が入射すると、薄膜部が振動し、圧電効果により電気信号が出力されて物体が検知されるしくみである。また、圧電型 MEMS センサとしては、感度が低く、共振周波数のばらつきが大きいことなどの課題を見出したが、センサ構造を改善することにより、高感度化、共振周波数特性の改善を図ってきた。以上の内容について、技術報告として解説する。

鉄が誘発した各種工業製品のトラブルに対する原因解析 — 繊維製品を中心に —

浅澤英夫

繊維製品を主とする各種工業製品の製造、流通、消費過程におけるトラブル（変色、異物付着、変形、破損等）に対して、試薬の色の変化を利用する呈色反応や炎色反応などの化学分析、及び、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) や蛍光 X 線分析計 (EDX) などの機器分析により原因解析を行うことで、原因物質の特定を行ってきた。本報告では、長年にわたって蓄積した高度な分析技術を駆使して、多くのトラブルの原因を解析した結果、原因物質として“鉄”が特定できた事例に関して、トラブルの様態とその解析手法について報告する。とくに、屋根からの水滴によるシーツの黄変について、チオシアン酸カリウムと塩酸蒸気を用いた呈色反応により、黄変部分から鉄が同定されたことから、水滴に含まれる鉄の酸化（鉄さび）による黄変と推測された事例や、ヒノキチオールによる抗菌加工を施した下着の黒変について、呈色反応と蛍光 X 線分析により、黒変部分から鉄が同定され、ヒノキチオールと鉄が形成したキレート錯体による黒変と推測された事例などについて詳述する。

法人運営システム導入と所内システム連携

新田 仁 石島 悌 平松初珠
中西 隆

2012年4月に大阪府立産業技術総合研究所は地方独立行政法人に移行し、新たなスタートを切った。これに伴い、これまで、大阪府庁の総務事務システムによって管理していた出張休暇管理や財務管理などの総務関係の業務について、新規導入される法人運営システムにより管理することになった。総務事務システムは大阪府庁イントラネット上に配置されていたが、法人運営システムは産技研イントラネット上に配置することとなった。これまで、職員は普段、産技研イントラネット上の端末を利用しているにもかかわらず、総務関係の手続きを行う際には、総務事務システムが利用可能な大阪府庁イントラネット接続端末のある場所まで移動する必要があった。しかし、法人運営システムへの移行後は、産技研イントラネット端末から総務関係の手続きが可能になり、職員の業務効率の向上に寄与できた。また、産技研の情報分野職員が独自開発した所内システムと法人運営システムのデータ連携が可能になり、顧客情報と財務情報の連携など新たなメリットも生まれた。本稿では、これらを実現するに至った経緯やソフトウェア開発の内容などを解説する。

金属分析における考え方・分析法と分析事例 —品質管理，クレーム処理，製品開発等へ向けて—

岡本 明

製造業のグローバル化に伴って、海外製の部材、製品が我国市場に多く出回っている。この動きは、円高の影響により、輸入部材・部品の活用がさらに加速すると予想される。海外製の材料や部品の一部では、品質や性能が十分に確保されていないものがあり、それらを活用した製品においては破損・腐食などのトラブル事例が発生し、当所に持ち込まれている。金属材料の材質は、強度・耐食性などの性能を発揮させる要であり、製品の品質確保のために金属分析の重要性が高まっている。金属分析は、材料に含まれる元素の含有量として正確で高精度な分析値を得る必要がある。しかし、その値は分析に使用する機器、測定条件、材料の前処理法、

元素の組み合わせなどによって影響を受ける。また、近年では検出の高感度化が進み、試料マトリックスによる妨害も無視できなくなっている。したがって、実分析においては、分析目的を正確に把握し、対象となる材料の特定、分析にあたっての前処理や分離、使用する分析機器ならびに測定条件の最適化などを含め、それらが結果に及ぼす影響も理解してすすめる必要がある。本報告では、金属分析を行うに際しての基本的な考え方ならびに分析方法について概説し、分析の事例について紹介する。

【技術論文】

ジオシンセティックスの高速引張り特性に関する研究

西村正樹 赤井智幸

東北地方太平洋沖地震による未曾有の被害が報告される中、土木構造物の安全、安心に対する意識はますます高まっており、ジオシンセティックス(土木・建設用途に用いられる繊維・高分子材料の総称)に対しても、高度な性能、信頼性がより強く求められている。ジオシンセティックスの力学特性に関しては、用途や適用される状況に基づき、地震発生時をも想定して設計引張り強さなどが決定される。一方、ジオシンセティックスは粘弾性を示す高分子から構成され、力学特性は変形速度に依存する。したがって、大規模地震を考慮した場合、高速変形下での実際の力学特性値や、その速度依存性を評価することは極めて重要である。本研究では、ジオグリッドと遮水シートの2つのジオシンセティックスについて、地震時相当の高速領域を含む種々の速度で引張り実験を行い、力学特性の速度依存性を評価した。その結果、双方のジオシンセティックスについて、力学特性値の速度依存性が確認された。今後、それらの結果を基に、各々の力学特性値の速度依存性を考慮して適切な力学特性値を選定した上で、割増し係数を導入することで、より合理的且つ経済的な耐震設計が可能になると考えられる。

レーザー合金化による低炭素鋼の局所的な表面硬化法

山口拓人 萩野秀樹 武村 守

レーザー合金化とは、レーザー照射によって基材表面を局所的に溶融し、溶融領域に他の元素を混合させることで、基材の表面に新たな特性を付与する手法である。本研究では黒鉛粉末を用いたレーザー合金化により、低炭素鋼の表面に炭素を供給し、局所的に高炭素鋼並みの硬さと耐摩耗性を有する合金層の形成を試みた。特に合金層のマイクロ組織に着目し、炭素供給量やレーザー照射条件との関係を系統的に調査した。その結果、適切な条件において、均一なラスマルテンサイト組織からなる無欠陥の合金層が得られることが分かった。合金層の硬さは約 800 HV、硬化深さは約 0.4 mm であり、浸炭で得られる硬化層に匹敵する特性が得られた。広い面積の合金層を得るため、一定間隔でレーザー照射位置を移動させながらレーザー合金化処理を複数回行った後、合金層の上から回折型光学素子を用いてレーザー焼入れを行ったところ、約 4 mm 幅にわたって均一な硬さを有する合金層を形成させることができた。この手法によって得られた合金層の摩耗特性を、大越式迅速摩耗試験機を用いて調べた結果、母材と比べて耐摩耗性が大幅に向上することが確認できた。

湿式酸化分解のための水溶性鉄系触媒の開発

林 寛一 中島陽一

環境意識の高まりから揮発性有機化合物 (VOC) や農薬など環境中有害有機化合物の無害化が叫ばれて久しい。なかでも排水処理は様々な産業活動に関わる課題のひとつである。これまで我々は、「持続可能な社会」を目指し、安全・安心な環境技術の開発を行うため、鉄を用いる水溶液中有機化合物の酸化分解処理法に関する研究を行ってきた。鉄は地球上に比較的豊富にある元素である。フェントン反応と呼ばれる技術は、 Fe^{2+} と過酸化水素との反応から生成する、強力な酸化剤の OH ラジカルを利用する簡便かつ低コスト酸化分解処理法としてよく知られている。さらに、我々はこの反応の変法である、III 価鉄種 (鉄サビに類するもの) を用いる方法についても研究も行ってきたが、これらの方法は、鉄残渣処理や反応剤の水不溶性が原因による低反応効率といった課題があった。そこで、本稿ではこれらの諸問題を解決するために水溶性金属酸化物であるヘテロポリオキソメタレートを用い、水に可溶な鉄酸化触媒の合成を行い、その酸化還元能ならびに水中有機化合物としてベンゼンの分解について研究した結果を報告する。

技 術 報 告

蓄積疲労スペクトルを用いた 振動試験条件の作成と輸送環境の分析

Creation of Vibration Test Condition and Analysis of Transportation Environment Using Accumulated Fatigue Spectrum

津田 和城* 中嶋 隆勝* 山内 佳門**
Kazuki Tsuda Takamasa Nakajima Yoshikado Yamauchi
井上 良隆**
Yoshitaka Inoue

(2012年6月19日 受理)

キーワード：振動試験, 蓄積疲労, スペクトル, 加速, 分析, 伝達率, パワースペクトル密度

1. はじめに

筆者らは、振動試験¹⁻³⁾の精度向上を目的として、蓄積疲労振動試験システムを提案している^{4,5)}。本システムは、輸送ルート、加速係数、安全率などを入力することにより、ランダム振動試験の条件を導出し、試験を実施できるシステムである。本システムでは、蓄積される疲労の新しい評価基準として、振動数ごとに製品にかかる負荷を把握できる指標として蓄積疲労スペクトルを採用している。そのため、振動数の影響を考慮した上で、輸送環境と等価な試験条件の作成や輸送環境の厳しさの分析が可能になる。

これまで、製品にかかる負荷を調べるには、Palmgren-Miner 則やピークカウント法を用いた疲労評価⁶⁻⁸⁾が行われていた。しかしこれらの方法では、振動数を考慮せず振幅のみに注目しているため、振動数の影響を考慮した疲労評価はできなかった。具体的には、加速度が同じであれば、10 Hz, 100 秒間の振動と 100 Hz, 10 秒間の振動は等価であると評価せざるを得なかった。しかし現実の包装貨物においては、10 Hz, 100 秒間の振動の方が厳しいことが経験的に知られており、振動数を無視した疲労評価には限界がある。

このように振動数の影響を考慮できる点が、従来の Palmgren-Miner 則やピークカウント法を用いた試験条件の導出法に対する改善点といえる。

本報告では、実際の輸送環境を対象にして、等価な試験条件の作成や輸送環境の分析に、本システムおよび本指標を活用する方法について紹介する。まず、本指標の基本となる Palmgren-Miner 則や狭帯域ランダム振動下での蓄積疲労を取り上げながら、本指標について説明する。次に、事前に輸送中の荷台振動が調査されている輸送環境を対象にし、本指標を用いて輸送によって製品にかかる負荷を求め、この負荷と同じになる試験条件を導出する。これにより、等価な試験条件を作成し、輸送環境と同じ厳しさの試験で評価することができる。すなわち、本システムによりこれまで一部の専門家以外、実施困難であった試験条件の導出が、誰でも自動的に実施できる。

最後に、輸送環境の分析を容易にするために、振動数に対して本指標の区間積分を行う。得られた値(以下、区間積分値と称す)は、ある輸送環境で蓄積される、振動数帯域に関連する疲労を意味する。この区間積分値を用いて走行道路(一般道路や高速道路など)や経路(往路や復路など)ごとに製品にかかる負荷を求めて比較検討することにより、個々の輸送環境の厳しさを評価することができる。

* 製品信頼性科

** IMV 株式会社

2. 蓄積疲労スペクトルの概念

ここでは、蓄積疲労スペクトルの基本となる Palmgren-Miner 則や狭帯域ランダム振動下での蓄積疲労を取り上げながら、本指標について説明する。

2.1 Palmgren-Miner 則

疲労破壊は、応力が小さくても繰り返し負荷されることにより、破壊に至る現象である。疲労寿命を推定する際には、対数グラフの縦軸に応力 S 、横軸に破壊に至るまでの回数 N をとった S-N 曲線が用いられている。応力 S と回数 N には式 (1) の関係があり、 β は蓄積される疲労（以降、蓄積疲労と呼ぶ）を表している。しかし実環境では異なる振幅の応力が作用することが多く、このような場合に Palmgren-Miner 則が用いられている。この法則は、異なる振幅の応力による損傷度は個々に蓄積され、その和が 1 を超えると疲労破壊するというものである。この関係は式 (2) で表現でき、蓄積疲労で表すと式 (3) となる。

$$\beta = N \times S^\alpha \quad (1)$$

$$\sum \frac{n_i}{N_i} > 1 \quad (2)$$

$$\sum \beta_i = \sum (n_i \times S_i^\alpha) > \beta \quad (3)$$

- α : 製品の加速係数
- β : 製品の蓄積疲労
- N : 破壊に至るまでの回数
- S : 応力
- n : 繰り返し回数

2.2 狭帯域ランダム振動下での蓄積疲労

期待振動数 f_0 の狭帯域ランダム振動の場合、ピーク値 a_i はレーリー分布を示し、その確率密度関数 $f_{Rayleigh}(x)$ は式 (4) となる。

$$f_{Rayleigh}(x) = \frac{x}{\sigma^2} \times \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4)$$

- $f_{Rayleigh}()$: レーリー分布の確率密度関数
- x : 変数
- σ : 標準偏差

Palmgren-Miner 則を振動試験に応用すると、回数は振動回数、応力は振動加速度のピーク値と見なすことができる。ピーク値 a_i の振動回数 n_i は、期待振動数 f_0 と振動時間の積である。さらに、振動時間は全体の振動時間 T と発生確率の積である。そして、発生確率は $f(a_i)$ と Δa の積で表現できる。一方、 S_i は加速度のピーク値 a_i で表される。したがって、式 (5) が成立する。

$$\begin{cases} n_i = f_0 \times T \times f(a_i) \times \Delta a \\ S_i = a_i \end{cases} \quad (5)$$

式 (5) を式 (3) に代入すると、蓄積疲労 β は式 (6) で表現できる。

$$\begin{aligned} \beta &= \sum \beta_i = \sum_{i=1}^{\infty} \{f_0 \times T \times f_{Rayleigh}(a_i) \times \Delta a \times a_i^\alpha\} \\ &= f_0 \times T \times \sum_{i=1}^{\infty} \{f_{Rayleigh}(a_i) \times \Delta a \times a_i^\alpha\} \end{aligned} \quad (6)$$

上式を積分の形式で表すと式 (7) となる。

$$\beta = f_0 \times T \times \int_0^{\infty} \{a^\alpha \times f_{Rayleigh}(a)\} da \quad (7)$$

上式に式 (4) を代入して整理すると、蓄積疲労は式 (8) となる。

$$\beta = f_0 \times T \times (\sqrt{2} \times \sigma)^\alpha \times \Gamma\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \quad (8)$$

- f_0 : 期待振動数 (Hz)
- T : 振動時間 (s)
- $f()$: 確率密度関数
- a : 加速度の変数
- Δa : 確率密度関数の微小区間
- $\Gamma()$: ガンマ関数

2.3 蓄積疲労スペクトル

狭帯域ランダム振動の蓄積疲労 β を広帯域ランダム振動に拡張し、蓄積疲労スペクトル $\beta(f)$ という新しい蓄積疲労の評価指標を定義する。

狭帯域ランダム振動では、式 (3) の S_i を a_i とおき、 a_i の標準偏差 σ を用いて、式 (8) に示すように蓄積疲労 β を定義した。一方、広帯域ランダム振動では、式 (8) の σ の代わりに、 a_i のパワースペクトル密度 $PSD(f)$ の平方根を用い、式 (9) に示すように蓄積疲労スペクトル $\beta(f)$ を定義する。これにより、蓄積疲労を振動数 f ごとに評価でき、異なる複数の振動による蓄積疲労を振動数ごとに足し合わせることが可能となる。

$$\beta(f) = f \times T \times (2 \times PSD(f))^{\frac{\alpha}{2}} \times \Gamma\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \quad (9)$$

- $\beta()$: 蓄積疲労スペクトルの関数
- $PSD()$: パワースペクトル密度の関数

σ の代わりに $PSD(f)$ の平方根を用いた理由は次のとおりである。広帯域ランダム振動の σ は、 $PSD(f)$ の全振動数範囲での積分値の平方根である。しかし、蓄積疲労スペクトルはスカラー量ではなく、振動数 f の振動成分が蓄積疲労に寄与する度合いを示す指標でなければならない。そこで、振動数 f に限定した振動の強さを代表する値として $PSD(f)$ の平方根を用いることにした。ただし、 $\beta(f)$ の全振動数範囲における積分

値が、ピークカウント法によるβと等価にはならないことに注意しなければならない。

2.4 蓄積疲労スペクトルの区間積分

蓄積疲労スペクトルを特定の振動数範囲 [f₁, f₂] で区間積分したものを、その振動数範囲の振動成分がもたらす蓄積疲労βと定義する。これにより、製品の固有振動数など、製品の脆弱な振動数範囲に対象を絞って、疲労評価を行うことが可能となる。

$$\beta(f_1, f_2) = \int_{f_1}^{f_2} \beta(f) df$$

$$= T \times \Gamma(1 + \frac{\alpha}{2}) \times \int_{f_1}^{f_2} \{f \times (2 \times PSD(f))\}^{\frac{\alpha}{2}} df \quad (10)$$

ここで、振動数範囲 [f₁, f₂] の蓄積疲労を求めるために、PSD(f) の区間積分値の平方根を、式 (8) に代入する方法を採用しないのは、振動数範囲が大きくなると、狭帯域ランダム振動ではなくなり、ピーク値の分布がレーリー分布と乖離するためである。一般に、広帯域ランダム振動の場合、そのピーク値の分布は正規分布となる傾向がある。

3. 蓄積疲労スペクトルを用いた振動試験条件の作成

蓄積疲労スペクトルを用いた、輸送環境と等価な振動試験の加振条件の導出を行う。具体的には、事前に輸送中の荷台振動が調査されている輸送環境を対象に、本指標を用いて、輸送によって製品にかかる負荷を定量化する。次に、この負荷と等価になる試験条件を本システムにより導出する。

3.1 荷台振動の事前調査

今回、対象とする輸送ルート走行時の荷台振動の加速度パワースペクトル密度を事前に調査した¹⁰⁾。輸送ルートは、往路で中央自動車道を利用し、復路で東名高速道路を利用する輸送時間約 13 時間の大阪ー東京間往復とした。走行した道路の詳細は表 1 に示すと



図 1 輸送時の荷台振動調査

表 1 輸送経路の詳細

往路 (大阪 → 東京)		
道路		備考
No.	名称	
1	一般道路	大阪 →
2	名神高速道路	豊中 IC →
3	東名高速道路	草津 JCT →
4	中央自動車道	小牧 JCT →
5	一般道路	相模湖 IC → 東京
復路 (東京 → 大阪)		
道路		備考
No.	名称	
6	一般道路	東京 →
7	中央自動車道	相模湖 IC →
8	東富士五湖道路	河口湖 IC →
9	一般道路	須走 IC →
10	東名高速道路	御殿場 IC →
11	伊勢湾岸自動車道	豊田 JCT →
12	東名阪自動車道	四日市 JCT →
13	新名神高速道路	亀山 JCT →
14	名神高速道路	草津 JCT →
15	一般道路	豊中 IC → 大阪

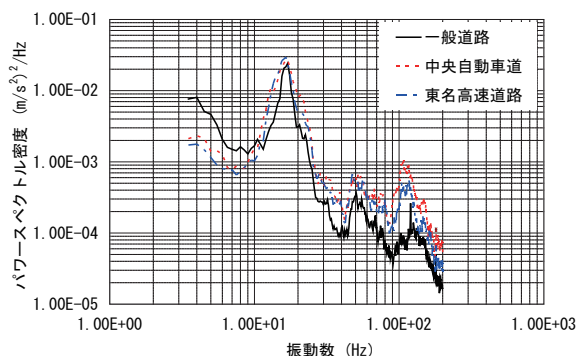


図 2 輸送時の荷台振動の加速度パワースペクトル密度 (一般道路, 中央自動車道, 東名高速道路)

おりである。図 1 にバン (マツダ, ボンゴバン, 最大搭載質量 750 kg) の荷台振動の事前調査の様子を、図 2 に、一般道路, 中央自動車道, 東名高速道路を走行したときの荷台振動の加速度 PSD を示す。図 1 に示すように、輸送環境記録計を荷台後部の 2 箇所 (左は予備) に取り付け、輸送中の荷台振動を計測した。ただし記録計の計測結果は荷台の回転方向の動きに影響を受けるが、ここでは、その影響が十分小さいと見なし、垂直方向の振動のみを調査対象としている。さらに、計測する荷台振動の振動数範囲は、JIS Z 0232 に記載されている試験条件 (図 5 参照) と同じ 3 ~ 200 Hz としている。

3.2 実輸送における蓄積疲労スペクトルの推定

図 3 に示すように、試験機の振動テーブル上に包装

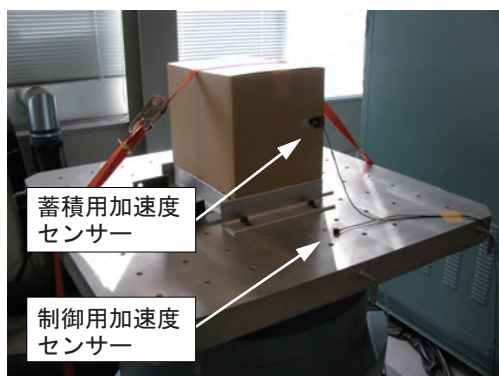


図3 振動試験の様子

貨物を固定し、蓄積疲労計測用の加速度センサを製品の側面に取り付けた。事前調査時(実輸送時)には製品に加速度センサを取り付けていないため、製品の加速度は測定されていない。そこで、事前調査で得られた各道路走行時の荷台振動の加速度 PSD を用いて振動テーブルを振動させて、実輸送時に相当する製品の加速度を測定した。次に、得られた各道路の加速度 PSD と各走行時間を式(9)に代入することにより、輸送によって製品にかかる負荷、すなわち蓄積疲労スペクトルを算出した。最後に、各道路の蓄積疲労スペクトルを足し合わせ、全輸送経路に対する蓄積疲労スペクトルを算出した。得られた結果を図4に示す。ただし、製品の加速係数 α は3としている。

3.3 試験条件の導出

同様に、包装貨物を振動テーブル上に固定(図3参照)し、その振動の加速度 PSD を制御しながら、設定した試験時間内に、3.2で算出した蓄積疲労スペクトルと等価な疲労を製品に与える PSD を探索(振動試験条件を導出)する。この PSD 探索機能は本システムに備わった機能である。導出された振動試験条件を図5に示す。ここで、試験の安全率は1(輸送と同レベル)、試験時間は30分(JISの推奨最低試験時間)としている。

3.4 結果と考察

図4に示すように、試験環境での蓄積疲労スペクトルと、輸送環境での蓄積疲労スペクトルを比較すると、全振動数範囲にわたってほとんど差が認められない。このことから、輸送環境で製品に蓄積される疲労を、振動数まで正確に、試験で再現できていることがわかる。また図2と図5を比較すると明らかなように、導出された試験条件は JIS 規格と明らかに異なり、輸送中の荷台振動の加速度 PSD を反映した(どの道路走行時においても荷台振動には 18 Hz 付近や 102 Hz 付近にピークがある)ものになっている。このように本

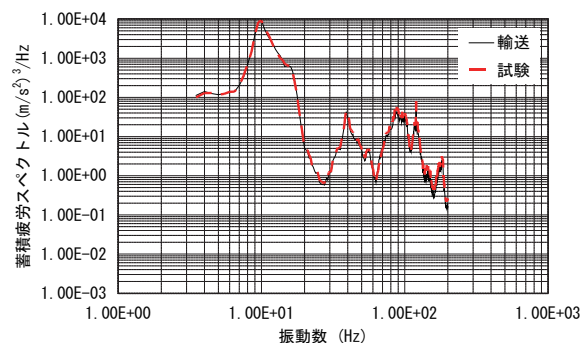


図4 輸送時や試験時の製品の蓄積疲労スペクトル

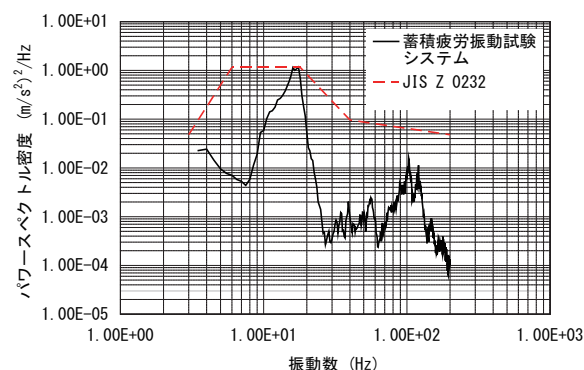


図5 試験時の振動テーブルの加速度パワースペクトル密度

指標を用いれば、輸送環境と等価な振動試験の加振条件を導出できることがわかった。

4. 蓄積疲労スペクトルを用いた輸送環境の分析

高い振動数の振動に脆弱な製品もあれば、低い振動数の振動に脆弱な製品もある。ここでは、特定の周波数帯域に脆弱な製品について、蓄積疲労スペクトルの区間積分を用いた、輸送環境の厳しさの分析を行う。蓄積疲労スペクトルは関数であるが、その区間積分により定数で表現できる。これにより、ある製品に対して、輸送環境がどのように厳しいかを、道路別(一般道路、中央自動車道、東名高速道路)や経路別(往路、復路)に比較分析することが可能となる。

本章では、まず、蓄積疲労スペクトルにより得られる情報について整理する。次に、区間積分を活用する効果について説明する。最後に、実輸送データに基づき、低周波(3~25 Hz)に弱い製品と、高周波(25~200 Hz)に弱い製品に対して、輸送環境の厳しさの違いを分析し、その結果を比較検討している。

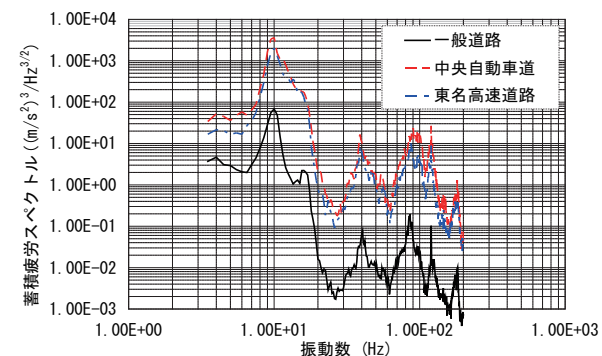
4.1 蓄積疲労スペクトル(振動数ごとの製品にかかる負荷)

3.2で推定した走行道路別、経路別の蓄積疲労スペクトルを図6(a), (b)に示す。図より明らかなように、今回の輸送では、10 Hz, 40 Hz, 90 Hz付近に負荷のピークがあり、特に10 Hz付近のピークが大きくなっている。また、高速道路の負荷は一般道路よりも大きくなっており、往路の負荷は復路と同程度であるものの、一部、復路よりも若干大きくなっている。このように蓄積疲労スペクトルから、特定の振動数に注目した形で、走行道路別に製品にかかる負荷を把握できる。これは、製品の脆弱性に関する特徴を考慮した上で、どの道路やどの経路が製品にとって厳しいのかを判断する材料になる。

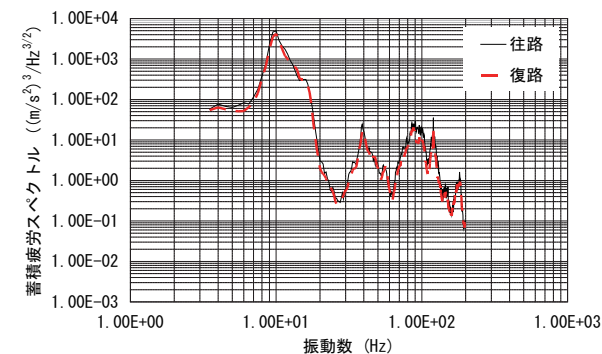
このように、蓄積疲労スペクトルは、試験条件の導出や詳細な分析に、非常に有効な解析手段である。

4.2 蓄積疲労スペクトルの面積（振動数帯域ごとの製品にかかる負荷）

前節より明らかなように、蓄積疲労スペクトルは、詳細な分析には有効な解析手段である。しかしその反面、簡易な分析には不向きである。たとえば、走行道路別の蓄積疲労を棒グラフにしようとしても、指標が関数であるため、振動数をパラメータとした三次元の棒グラフになってしまい、一目瞭然とはならない。



(a) 輸送道路(一般道路, 中央高速道路, 東名高速道路)



(b) 輸送経路(東京-大阪間往復)

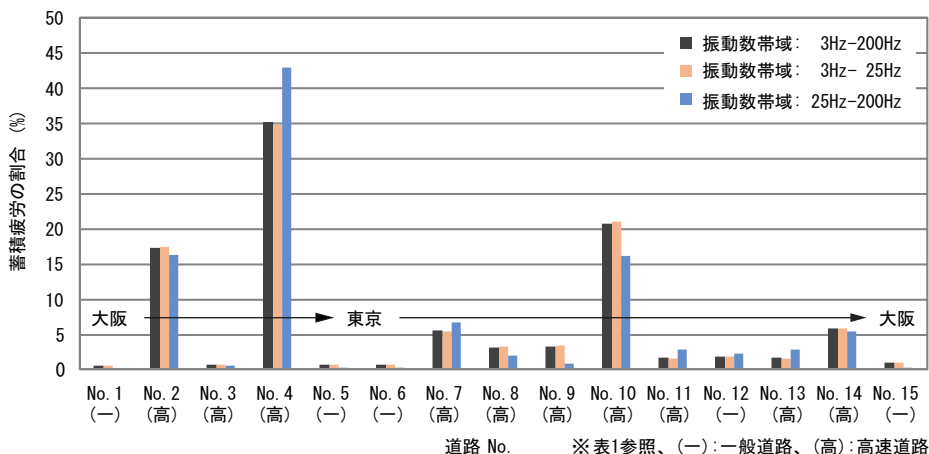
図6 各道路や各経路における蓄積疲労スペクトル

そこで特定の振動数帯域に対して、蓄積疲労スペクトルを区間積分して(式(11)参照)、走行道路別に製品にかかる負荷を推定し、その振動数帯域に関する蓄積疲労を定数化する。これにより、走行道路や経路別に、蓄積疲労を算出でき、棒グラフなどを用いた、わかりやすい比較分析が可能となる。

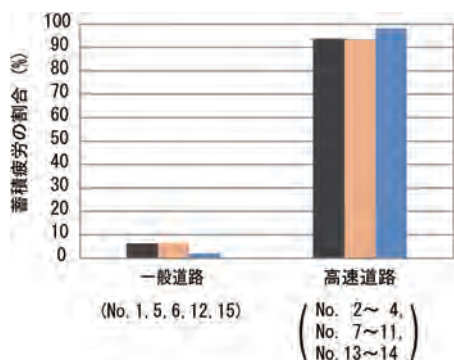
$$\beta(3,200)_{\text{道路}} = \int_3^{200} \beta(f)_{\text{道路}} df \quad (11)$$

ただし、振動数帯域を全振動数帯域に広げてしまうと、従来のピークカウント法と同様、振動数の影響を無視してしまうことになる。また、蓄積疲労スペクトルの定義式は、狭帯域ランダム振動のピークの分布がレーリー分布であることを前提として、設定されている。そのため、その区間積分値に関しては、ピークの分布形状の違いなどによる誤差が生じる可能性がある。今後、この誤差を低減する手法の研究が必要である。

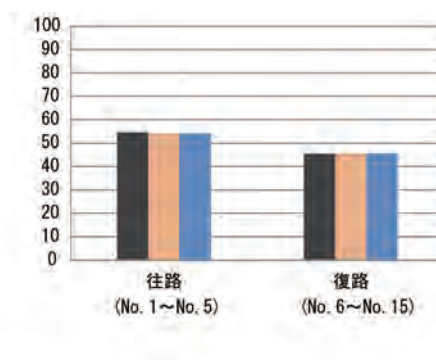
ここでは、全振動数帯域3～200 Hzを2分割し、3～25 Hzと25～200 Hzの振動数帯域に注目して、走行道路別に製品にかかる負荷を推定する。分割する振動数は、蓄積疲労スペクトルにおける10 Hz付近と40 Hz付近のピークの境にあたる25 Hzとした(図6参照)。図7(a), (b), (c)に3～200 Hz, 3～25 Hz, 25～200 Hzそれぞれの振動数帯域に注目したときの、輸送全体に占める各走行道路の負荷の割合を、道路別、一般道路と高速道路別、往路と復路別に示す。図7(a)より明らかなように、No.2の名神高速道路、No.4の中央自動車道、No.10の東名高速道路の負荷が大きくなっている。また図7(b), (c)から、今回の輸送では一般道路と高速道路を比較すると高速道路の負荷が大部分を占め、往路と復路を比較すると往路の負荷は復路より約10%大きくなっていることがわかる。さらに図7(a)より、3～200 Hzの割合と3～25 Hzの割合を比較すると同程度であるものの、3～200 Hzの割合と25～200 Hzの割合の比較では、No.4の中央自動車道の割合が増加してNo.10の東名高速道路の割合が減少している。このことから、3～200 Hzの負荷に及ぼす影響は3～25 Hzの振動の方が、25～200 Hzの振動よりも大きいことがわかる。このように、蓄積疲労スペクトルおよびその区間積分値を用いれば、特定の振動数あるいは、特定の振動数帯域に注目した形で、輸送道路Aと輸送道路B(同様に、輸送経路Aと輸送経路B, 輸送形態Aと輸送形態B, 輸送環境と試験環境)のどちらが製品にとって厳しいかが明らかになる。



(a) 輸送道路 (No.1 ~ No.15)



(b) 一般道路と高速道路



(c) 輸送経路 (東京-大阪間往復)

図7 蓄積疲労の割合

5. おわりに

実際の輸送環境を対象にして、輸送環境と等価な試験条件の作成および輸送環境の厳しさの分析に蓄積疲労スペクトルを活用する方法について紹介した。以下に要点をまとめる。

- (1) 蓄積疲労スペクトルから、輸送や試験によって製品にかかる負荷を把握できるため、作成された試験条件が輸送環境と同程度の厳しさであるかがわかる。
- (2) 蓄積疲労スペクトルおよびその区間積分値から、特定の振動数あるいは、特定の振動数帯域に注目した形で、走行した道路や経路ごとに製品にかかる負荷を把握できるため、どの道路やどの経路が製品にとって厳しいのかがわかる。

参考文献

- 1) JIS Z 02332 (2004); 包装貨物—振動試験方法
- 2) ASTM D 4728 (2006); Standard Test Method for Random Vibration Testing of Shipping Containers.
- 3) ISO 13355 (2001); Packaging-Complete, filled transport pack ages-Vertical random Vibration tests.
- 4) 中嶋隆勝, 津田和城, 川田浩二, 山内佳門: 日本包装学会誌, **16**, 1 (2007) 41.
- 5) IMV 株式会社蓄積疲労振動試験システムのホームページ: http://www.imv.co.jp/goods/vibrationtest/control/k2_fatigue/
- 6) 河野澄夫, 岩元睦夫: 包装技術別冊, **92**, 9 (1992) 98.
- 7) 細山 亮, 中嶋隆勝: 日本包装学会誌, **19**, 2 (2010) 113.
- 8) 劉 建楠, 斎藤勝彦: 日本包装学会誌, **19**, 4 (2010) 297.
- 9) 津田和城, 中嶋隆勝, 山内佳門, 井上良隆: 日本包装学会第19回年次大会予稿集 (2010) 134.
- 10) 井上良隆, 森 整: 日本包装学会誌, **20**, 2 (2011) 77.

MEMS 技術を用いた圧電型超音波センサの開発

Development of Piezoelectric Ultrasonic Sensor Using MEMS Technology

田中 恒久* 金岡 祐介* 宇野 真由美*
Tsunehisa Tanaka Yusuke Kanaoka Mayumi Uno
村上 修一* 山下 馨**
Syuichi Murakami Kaoru Yamashita

(2012 年 6 月 25 日 受理)

キーワード：超音波センサ, MEMS, 薄膜, 圧電, PZT, チタン酸ジルコン酸鉛

1. はじめに

自動車のバックソナーやロボットの障害物検知センサとして、超音波センサが用いられている。従来から市販されている超音波センサではバイモルフ型の超音波センサが良く知られている。センサ数は単素子でパッケージサイズは約 $\phi 10$ mm である。センサにバルク型の圧電素子を使用しているため超音波の送受信が可能であり、単素子で物体の検出、二素子で超音波信号の伝達が可能である。周波数特性は共振型であり共振周波数は 40 kHz である。立体像計測用にセンサをアレイ化しようとした時、センサ単体の外寸法が大きくセンサパッケージ同士が干渉するためにセンサ配置の狭ピッチ化が難しい。

近年、MEMS 技術を用いて作製された小型の音波センサが MEMS マイクロフォンという名前で販売されている¹⁾。MEMS とは、Micro Electro Mechanical Systems の略で、フォトリソグラフィを基本にした立体的微細加工技術を用いてシリコン基板等に作製されたセンサやその他微細構造体等を集積化したデバイスのことである。MEMS マイクロフォンは、携帯電話等の電子機器内部に実装されている単素子型の受信専用センサである。パッケージ寸法は約 4 mm 角である

が、今後小型化されていくと考えられる。センサ構造は従来型のコンデンサ型マイクロフォンと同様、非常に狭い間隔で薄膜と電極とが対向して配置されている。音波が薄膜を振動させると、薄膜と対向電極間の静電容量値が変化し、その量を電気信号に変換して出力される。周波数特性は可聴域での感度特性はほぼ一定であり広い周波数帯域を持っている。ただしセンサの構造上、水分の進入があると薄膜が電極に貼り付く恐れがあり、使用する周辺環境に気を使わなければならない。

本報告では、MEMS 超音波センサのもう一つの型である圧電型超音波センサについて紹介する。超音波の検出部分に圧電薄膜を使用しており、対向電極を持たずに超音波の検出を行っている。その利点は水で薄膜と電極が貼り付く恐れが無いことと、製造プロセスが簡単なことである。MEMS 技術を用いるため基板上にアレイセンサを一度に作製でき、バッチ処理による大量生産が可能である。

2. 圧電型 MEMS 超音波センサの設計

2.1 断面構造

圧電型 MEMS 超音波センサの断面構造について、図 1 に示した断面模式図を用いて説明する。単結晶シリコン基板を支持体としたダイアフラム構造になっている。支持体は固有の角度 (35.26°) のテーパ角を

* 制御・電子材料科

** 京都工芸繊維大学

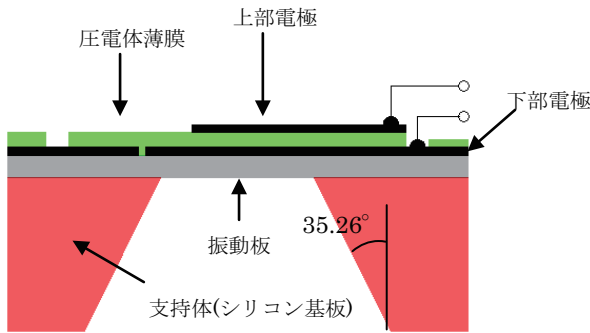


図1 MEMS 超音波センサの断面模式図 (I)

持っている。本テーパ構造は、面方位(100)の単結晶シリコン基板を、強アルカリ溶液を用いて結晶異方性エッチングをすれば、結晶方向に準じて自然に作製されるものである。ダイアフラム構造の薄膜部は、振動板となる薄膜と、その上方に電極薄膜に挟まれた圧電体薄膜とで構成される。振動板には、SOI(Silicon on Insulator)基板のデバイス層を使用する。その理由は、デバイス層が単結晶シリコンであり、機械的強度、振動特性が優れていると考えられるためである。試作したセンサの振動板は、デバイス層を熱酸化して、 $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ の3層膜としている。圧電体材料には圧電定数が大きく、バルク型超音波センサに用いられているチタン酸ジルコン酸鉛(以下PZT)を用いる。下部電極には白金を使用する。理由は白金上に作製されたPZT薄膜の結晶性が良いためである。上部電極にも白金を使用する。上部電極材料は、白金以外にも金等の金属材料の使用が可能である。

2.2 表面構造

圧電型MEMS超音波センサの表面構造について、図2に示した写真を用いて説明する。強アルカリ溶液による結晶異方性エッチングを基板の裏面から行った場合、振動板の形状はほぼ矩形になる。図2で示された振動板には光の陰影による四つ葉の形状が見えるが、これは振動板の撓みである。振動板の中心部分に形成された上部電極/圧電薄膜/下部電極部の残留応力の影響により振動板が撓むと考えられる。振動板自体の表面形状はほぼ正方形であり大きさは $1300\ \mu\text{m}$ 角である。振動板中心部分の上部電極の大きさは $240\ \mu\text{m}$ 角である。高感度化のためには振動板や圧電薄膜の大きさの最適化が必要である。上部電極と下部電極の絶縁には圧電体薄膜が使用されている。寄生容量を少なくするため、振動感知部以外のオーバーラップは必要最低限にする。

2.3 薄膜構造

MEMS超音波センサの振動板の構成について説明

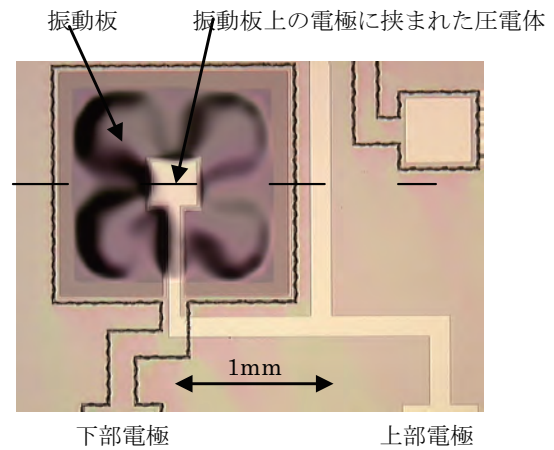


図2 MEMS 超音波センサの表面写真

する。良好な受信感度を持つセンサを開発するには、超音波受信時に振動板が大きく振動する構造にする必要がある。そのためには振動板を薄膜化して曲げ剛性値を下げ、音波を受ける面積を大きくすると良い。

MEMS超音波センサはその構造上、固有振動数をもつ共振型の超音波センサである。従って超音波センサを設計する際に、あらかじめ必要な共振周波数を決めて、その共振周波数に合う設計をしなければいけない。一辺の長さが a の正方形ダイアフラムの共振周波数は次式より求めることができる^{2,3)}。

$$f_r = \frac{\alpha}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{(1-\nu^2)\rho t a^4}} \quad (1)$$

$$K = \sum_{i=1}^N E_i I_i = \sum_{i=1}^N E_i \int_{h_{i-1}}^{h_i} (z - z_0)^2 dz \quad (2)$$

$$z_0 = \frac{\sum_{i=1}^N E_i \int_{h_{i-1}}^{h_i} z dz}{\sum_{i=1}^N E_i t_i} \quad (3)$$

ここで α は振動モードによる係数であり、正方形板の最低次は α が35.99である。 K はダイアフラムの曲げ剛性、 ν はダイアフラム全体のポアソン比、 ρ はダイアフラム全体の体積質量密度、 t はダイアフラムの全厚である。 E_i は第 i 層のヤング率、 Z_0 は中立面、 h_i は第 i 層の高さ、 t_i は第 i 層の膜厚である。

共振周波数は振動板の面積に反比例するため、振動板の面積を変化させれば容易に共振周波数を調整できる。曲げ剛性値はヤング率に比例し、振動板の膜厚の3乗に比例する。曲げ剛性値を小さくすれば、超音波を受信して振動し易くなる。しかし振動板の膜厚を薄くし過ぎると機械的強度が低下し歩留まりや信頼性が低下するので注意が必要である。

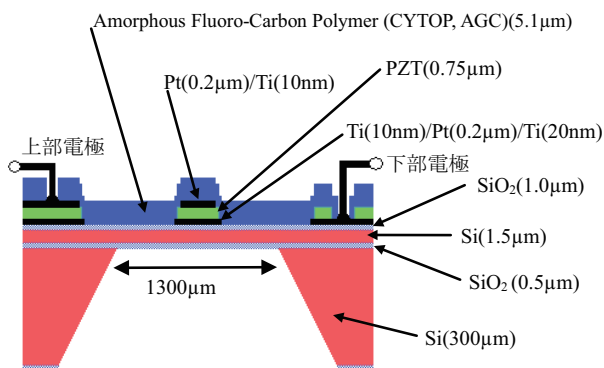


図3 MEMS 超音波センサの断面模式図 (II)

図3に試作したMEMS超音波センサの断面模式図を示す。本断面模式図は、図2の上面写真図内に描かれている点線部分の断面模式図である。振動板の中央部分以外の圧電薄膜、下部電極を除去し、振動板の曲げ剛性値を下げて受信感度の向上を図っている。

振動板の上層にアモルファスフッ素系樹脂である旭硝子(株)製のサイトップ(CYTOP) CTL-813NMX(濃度13%)を使用している。サイトップ膜はスピニングによりセンサ表面に均一に作製可能であり、特性ばらつきを改善する効果があると考えられる。サイトップは高分子膜のため、他材料より柔らかく曲げ剛性の増加にあまり繋がらないので感度特性への影響も限定的と考えられる。

振動板を設計する場合、薄膜の残留応力に注意する必要がある。薄膜の振動膜は引張応力に弱く容易に断裂する。そのため応力が少し圧縮応力気味になるように設計すると良い。振動板体の残留応力は次式により求めることができる⁴⁾。σ_{total}は振動板の残留応力、t_iは第i層の膜厚、σ_iは第i層の残留応力である。

$$\sigma_{total} = \frac{\sum_{i=1}^N t_i \sigma_i}{\sum_{i=1}^N t_i} \quad (4)$$

振動板の残留応力値を表1に示した残留応力値を

表1 薄膜のヤング率と残留応力

材料	ヤング率(GPa)	残留応力(MPa) + 引張, - 圧縮
Si (デバイス層)	179 ⁵⁾	+35 ⁶⁾
SiO ₂	66 ⁷⁾	-269*
Pt	170 ⁸⁾	-424*
PZT	10~40 ⁹⁾	+80~+100 ⁹⁾
Cytop	1.2 ¹⁰⁾	+12

* 測定値

(4)式で計算すると、圧電薄膜部を含む振動板が42.4 Mpaの圧縮応力、圧電薄膜部以外の振動板が35.8 Mpaの圧縮応力となる。

3. 圧電型 MEMS 超音波センサの作製

3.1 圧電薄膜

圧電型MEMS超音波センサの振動板上に圧電薄膜を作製する。超音波により振動板が振動すると、圧電薄膜に歪みがかかり、圧電効果により電荷が発生する。圧電材料として、大きな圧電定数を持つPZTを使用した。圧電薄膜の作製方法について下記に示す。PZT圧電薄膜の作製には市販のゾルーゲル前駆体溶液を用いる。製品名は三菱マテリアル株式会社製PZT薄膜形成剤(A6)である。図4にゾルーゲルPZTの作製プロセスを示す。作製手順は、回転数500rpmで5秒間、回転数3000rpmで20秒間スピニングした後、400℃のホットプレート上に置き空气中で熱分解させる。本プロセスを3回繰り返して3層成膜した後、酸素雰囲気中で600℃にて10分間アニールする。これらを4回繰り返し最終的に12層堆積し、膜厚約0.75µmのPZT薄膜を作製する。作製したPZT薄膜の誘電特性を、ラジアントテクノロジー社製強誘電体測定装置RT6000にて測定した。測定結果の一例を図5に示す。

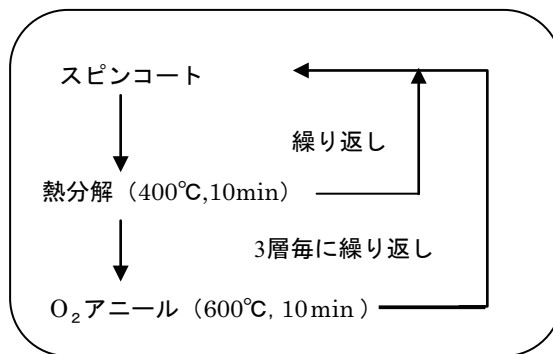


図4 ゾルーゲルPZT作製プロセス

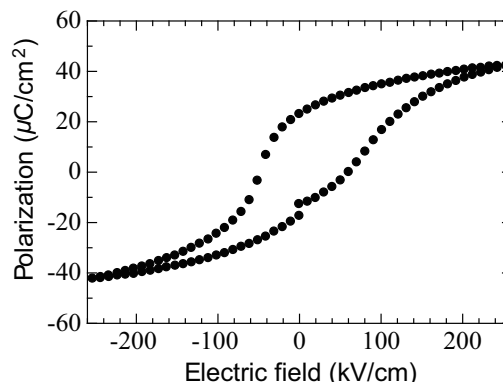


図5 PZT薄膜のP-Eヒステリシスループ

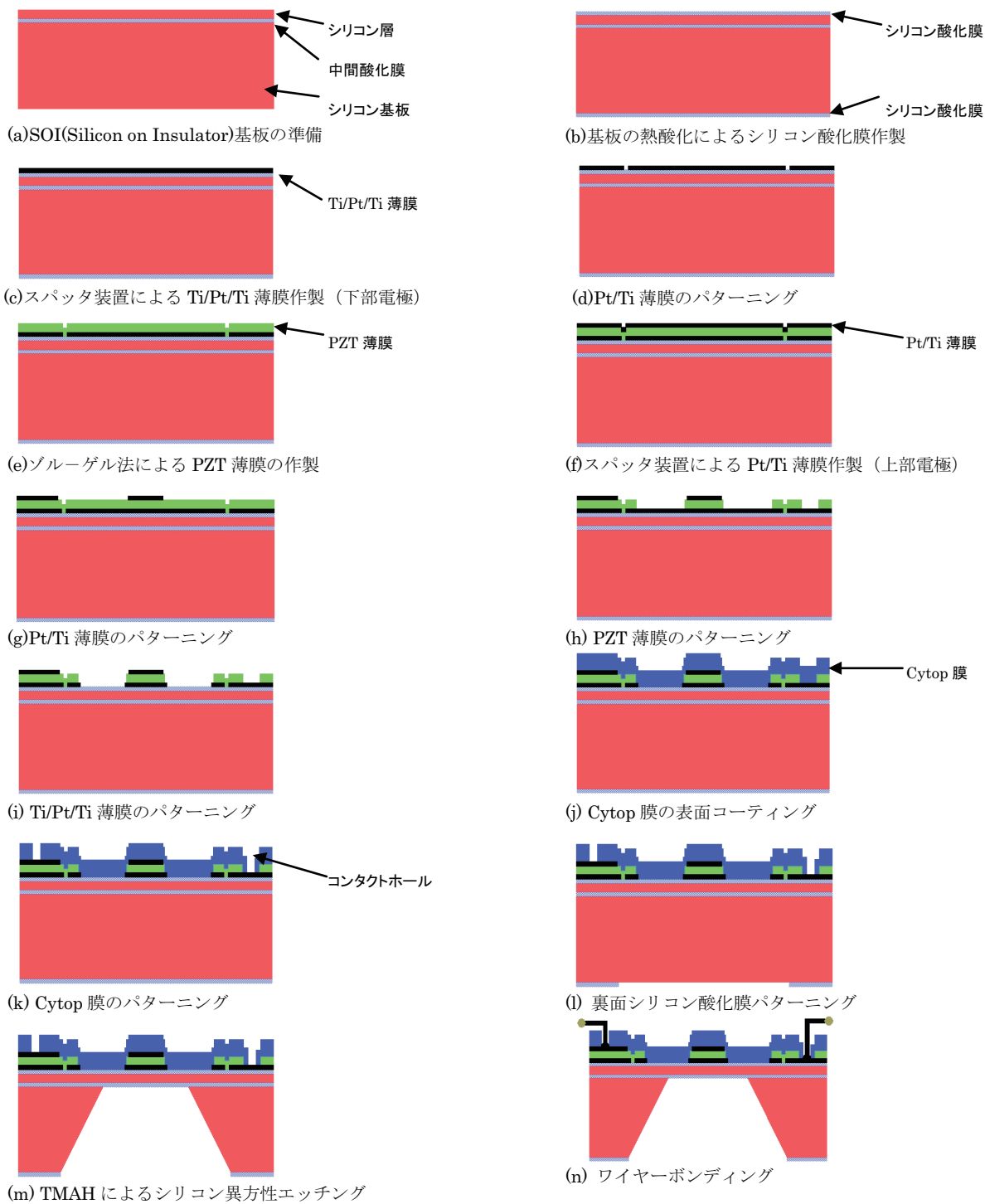


図6 作製プロセス

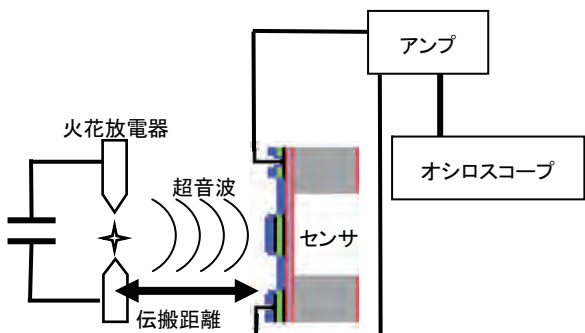


図7 受信特性評価実験の概略図

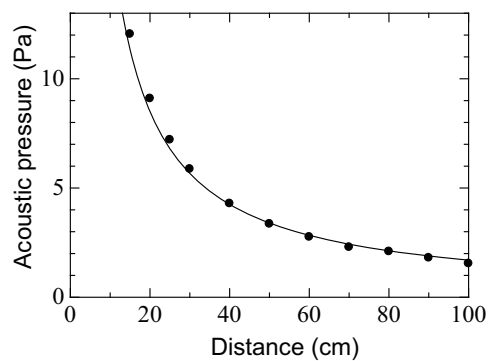


図8 音波の音圧と伝搬距離の関係

す。横軸は電界強度，縦軸は分極である。図より，残留分極 P_r 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，抗電界 E_c 50 kV/cm である。強誘電体薄膜特有の P - E ヒステリシスループを示している。

3.2 作製プロセス

シリコン異方性エッチングを使用した超音波センサの作製を行う。作製プロセスの一例を図6に断面模式図を用いて示す。全てのプロセスは産技研にて実験可能である。以下作製プロセスについて述べる。

- (a) 基板として市販のSOI(Silicon on Insulator) ウェハ(活性層 2.0 μm ，中間酸化膜 0.5 μm ，支持層は単結晶 Si (100) 方位 Φ 100 mm，基板厚 300 μm)を用いる。
- (b) 下部電極間の絶縁のためと異方性エッチング時のマスクのためにウェハ両面を熱酸化する。電気炉の炉内温度 1140 $^{\circ}\text{C}$ ， O_2 5 l/min で5分間ドライ酸化後， O_2 5 l/min + H_2 4.5 l/min で170分間ウエット酸化する。酸化膜厚は 1.0 μm で，TMAH による異方性エッチングに十分耐える厚さである。
- (c) 下部電極として Ti/Pt/Ti を RF スパッタ装置により製膜する。Ar ガス流量 50 sccm，1 Pa の雰囲気において，まず Ti を 500 W で1分，次に Pt を 200 W で10分，そして Ti を 500 W で30秒スパッタすることにより，それぞれ膜厚 0.02 μm ，0.2 μm ，0.01 μm を得る。
- (d) 下部電極のパターニング用のリソグラフィを行う。次に下部電極を ICP-RIE でエッチングする。ガスは塩素と Ar ガスを用いる。
- (e) ゴルーゲル法により圧電層として PZT 薄膜を製膜する。膜厚は 0.75 ~ 1.0 μm 程度とする。
- (f) 上部電極として Pt/Ti を RF スパッタにより製膜する。製膜工程は工程 (c) と同じで膜厚は，0.2 μm と 0.01 μm である。
- (g) 上部電極の Pt/Ti をリソグラフィの後，ICP-RIE でエッチングする。
- (h) PZT 薄膜をリソグラフィの後，フッ硝酸 ($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:100$) でエッチングする。0.75 μm の厚みの PZT をエッチングするのに要する時間は 10 ~ 30 秒で，サイドエッチ量は 5 ~ 10 μm である。スカムの除去には希塩酸を用いる。
- (i) 下部電極の Ti/Pt/Ti をリソグラフィの後，ICP-RIE でエッチングする。
- (j) 表面保護膜として，フッ素系樹脂をコーティングする。フッ素系樹脂は，市販の旭硝子(株)製 CYTOP CTL-813NMX を用いる。3000 rpm にてスピコート後 100 $^{\circ}\text{C}$ で20分間乾燥し，3層コート

した後，200 $^{\circ}\text{C}$ で2時間キュアを行う。膜厚 5.1 μm の製膜が可能である。

- (k) 表面保護膜の CYTOP のコンタクトホールをリソグラフィ後，酸素プラズマアッシングにてエッチングする。
- (l) 両面リソグラフィとバッファードフッ酸により，基板裏面にシリコン異方性エッチング用窓をパターニングする。
- (m) 異方性エッチングによりダイアフラム構造を形成する。エッチャントは TMAH (濃度 25%) を 90 $^{\circ}\text{C}$ で使用する。エッチングレートは 0.83 $\mu\text{m}/\text{min}$ である。
- (n) ダイシングソーを用いて4インチ Φ ウェハから 18 mm 角のチップを 12 個切り出す。チップをステム上に接着後，ワイヤーボンダーを使用してパッドとピン間に Φ 30 μm の金線を配線する。

4. 圧電型 MEMS 超音波センサの特性評価

4.1 評価方法

作製した圧電型 MEMS 超音波センサの受信特性を評価する。受信特性評価実験の概略図を図7に示す。音波の発生源には自作した火花放電器を使用する。火花放電器の構成は，2本の先端の尖った針を距離約 4 mm で対向させて設置し，その両端に高電圧発生装置を接続する。そして数 kV の電圧が両端に印加された時，空中放電が発生し音波が発生する。火花放電器から放射された音波は無指向性の球面波であり，周波数帯域が広いため作製した超音波センサの受信特性評価の音源に最適である。図8に音波の音圧と伝搬距離の関係を示す。音圧は距離にほぼ反比例して減衰する。伝搬距離 40 cm での音圧は 4.3 Pa，伝搬距離 100 cm での音圧は 1.6 Pa である。

受信特性測定する超音波センサを，音源に対向させて，一定の距離を離して設置する。超音波センサから出力される電気信号は微弱なためプリアンプで数百倍に電気増幅をした後に，デジタルオシロスコープに接続し受信特性を評価する。超音波センサの受信感度は，(5)式により与えられる。ここで s は感度， V はセンサ出力信号の最大振幅値， P はセンサに入射した音波の音圧である。

$$s = \frac{V}{P} \quad (5)$$

4.2 評価結果

試作した MEMS 超音波アレイセンサの全体写真を図9に示す。表面はセンサ面，裏面はシリコンエッチ

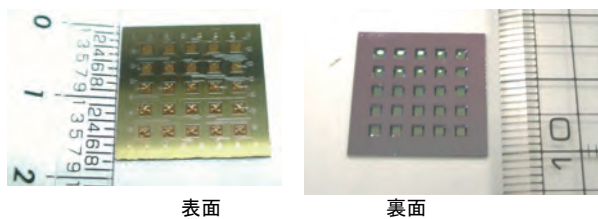


図9 試作した超音波アレイセンサの外観

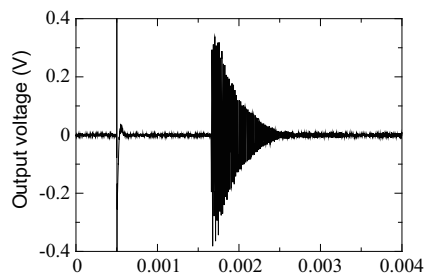


図10 MEMS 超音波センサ (単素子) の受信波形

ング面である。18 mm角のチップ上に1.3mm角の超音波センサが2.8 mm間隔で5行5列25個配置されている。チップ上の25個の全てのセンサの特性評価を行った。伝搬距離40 cmでの単素子の受信波形を図10に示す。単振動に近い減衰振動でノイズが少ない波形である。この波形の周波数特性を図11に示す。ほぼ単振動であり共振周波数が56.6 kHz、Q値が28である。アレイセンサの共振周波数分布を図12に示す。共振周波数は平均56.9 kHz、最大58.7 kHz、最小54.7 kHz、標準偏差1.3 kHz(2.3%)である。フェイズド・アレイ方式ではアレイセンサからの出力を遅延加算するため超音波波形の位相のずれが問題になるため、共振周波数分布をさらに改善する必要がある。受信感度は0.22 mV_{pp}/Pa、-73 dB (1 V/Pa= 0 dB)である。圧電体素子からの出力電圧は小さいが、プリアンプと組み合わせれば出力を増幅可能である。以上より開発した超音波センサの立体計測装置への利用可能性が示された。

5. まとめ

MEMS技術を用いた超音波センサの試作例について構造設計、圧電薄膜、センサ構造の作製方法、特性の評価方法の順に紹介した。紹介した作製プロセスは全て産技研で実験可能である。評価結果より試作したMEMS超音波センサの受信波形はSN比が良く、アレイ内のセンサの共振周波数特性ばらつきが少ないことがわかった。この結果より開発した超音波センサの

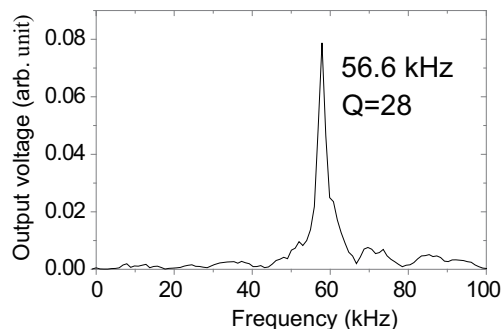


図11 MEMS 超音波センサ (単素子) の周波数特性

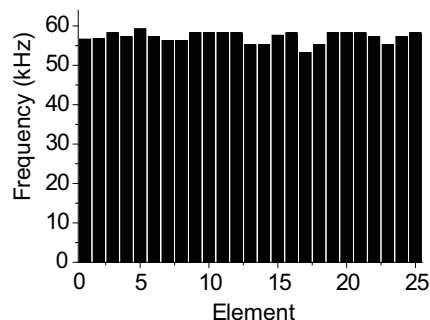


図12 アレイセンサの共振周波数分布

立体計測装置への利用可能性が示された。MEMS超音波センサの作製方法は、今回紹介した強アルカリ溶液を使ったシリコン異方性エッチング以外にも、ボッシュ方式のドライエッチング技術、表面マイクロマシンニング技術等、多様な方法がある。今後既存技術の改良や新技術の活用により、高性能で生産性に優れたMEMS超音波センサの開発を進めていく予定である。

参考文献

- 1) KNOWLES Surface Mount MEMS Microphones: http://www.knowles.com/search/product.htm?x_sub_cat_id=3
- 2) D. Young: Journal of Applied Mechanics, **14** (1950) 448.
- 3) 入江敏博：機械振動学通論，朝倉書店(1969) 107.
- 4) O.Tabata, K.Kawahata, S.Sugiyama, I.Igarashi: Sensors and Actuators, **20** (1989) 135.5) B.Bhushan, X.Li: Journal of Materials Research, **12**, 1 (1997) 54.
- 5) B.Bhushan, X.Li: Journal of Materials Research, **12**, 1 (1997) 54.
- 6) J.Camassel, A.Tiberj: Applied Surface Science, **212-213** (2003) 742.
- 7) M.M.Gauthier: Materials Park, OH (1995).
- 8) IEEE Micro Electro Mechanical Systems Workshop, Napa Valley, California (1990) 174.
- 9) IEEE Micro Electro Mechanical Systems Workshop, Nara, Japan (1991) 118.
- 10) G.Ogawa, N.Sugiyama, M.Kanda, K.Okano: Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., **55**. (2005) 47.

鉄が誘発したトラブルに対する原因解析 — 繊維製品を中心に —

Cause Analysis for Troubles of Textile and Polymer Products Induced by Iron

浅澤 英夫*

Hideo Asazawa

(2012年6月29日 受理)

キーワード：鉄, 変色, 異物, 強度低下, 呈色反応, 機器分析, EDX, FT-IR

1. はじめに

繊維製品を主とする各種工業製品の製造、加工、流通、消費過程における様々なトラブル(変色, 異物付着, 変形, 破損等)に対して, 顕微鏡による観察, 試薬を利用する呈色反応や炎色反応などの化学分析, エネルギー分散型蛍光 X 線分析計, フーリエ変換赤外分光光度計などの機器分析により, それらの原因解析を行ってきた。

本報告では, 長年にわたるトラブル原因解析の中から, 原因物質が“鉄”である事例に関して, トラブルの様態とその解析手法について報告する。

2. 変色に対する解析事例

2.1 黄色に変色(黄変)した事例

呈色反応により, 鉄の存在を確認する一般的な方法は, 塩酸とフェロシアン化カリウム(ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム)を用いた青色の呈色反応であるが, 当所では様々な製品の色に対応するため, 塩酸とチオシアン酸カリウムを用いた血赤色の呈色反応も採用している。

2.1.1 綿布の黄変(i)

まず, 青色の呈色反応を利用し, 鉄を確認した事例について述べる。持ち込まれた製品は, 筋状に黄変し

た綿布である。この黄変部分をあらかじめ塩酸蒸気に暴露して鉄のイオン化を促し, そこへフェロシアン化カリウムの3%水溶液を噴霧したところ, 3 価の鉄イオンの存在により, 反応式(1)に従い, 図1に示すように青く発色した。



発色状況を観察した結果, 発色は布中の同じ一本の糸のみに生じており, 特定の糸に鉄が付着していることがわかった。このことから, 綿糸製造における紡績もしくは撚糸工程において, 何らかの理由で鉄が混入し, その糸を用いて綿布を製織したため, 後日, 鉄の酸化により布内に筋状の黄変が発生したものと推定された。

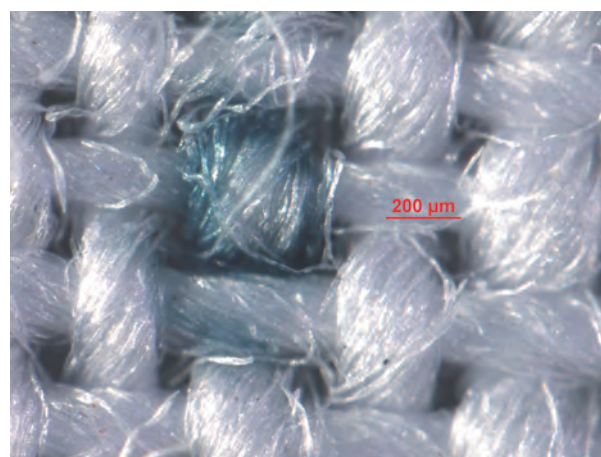


図1 フェロシアン化カリウムによる鉄の呈色反応
(光学顕微鏡写真)

* 繊維・高分子科

2.1.2 綿布の黄変 (ii)

次に、血赤色の呈色反応を利用し、鉄を確認した事例について述べる。事例はニット製品であり、仕上がりに検反時には見つからなかったが、最終製品となった後、店頭において斑点状の黄変が発見されたものである。製品の色目の関係で青色の呈色反応では判別できないものであった。

原因解析にあたり、この布の黄変部分をあらかじめ塩酸蒸気に暴露し、そこへチオシアン酸カリウムの10%水溶液を噴霧した。その結果、図2に示すように赤く発色した。これは、3価の鉄イオンの存在により、反応式(2)に従ったものである。



また図2に示すように、発色状況を詳細に観察したところ、周縁部が輪染み状に濃い赤に発色していることから、まず鉄(鉄イオン)を含む水滴が付着し、水分の拡がりに伴い鉄イオンも移動し、水分の蒸発により、その濃度が高くなったものと推定された。この事例では数枚の製品の同じ部位で黄変が生じており、また時間を経て黄変していることから、鉄イオンを含む水滴が、原反、あるいは縫製前のパーツの段階で付着したものと考えられる。はじめは無色であったものが、水滴が乾燥した後、時間を経るに伴い鉄が酸化して黄変を生じたものと推定された。

なお試薬を噴霧する理由は、黄変部分と同じ分布で呈色反応を示すかどうかを広範囲に確認するためである。この呈色の分布状況を観察することにより、有機物の付着や蛍光染料の劣化など、他の要因による黄変と区別して確認することができる。

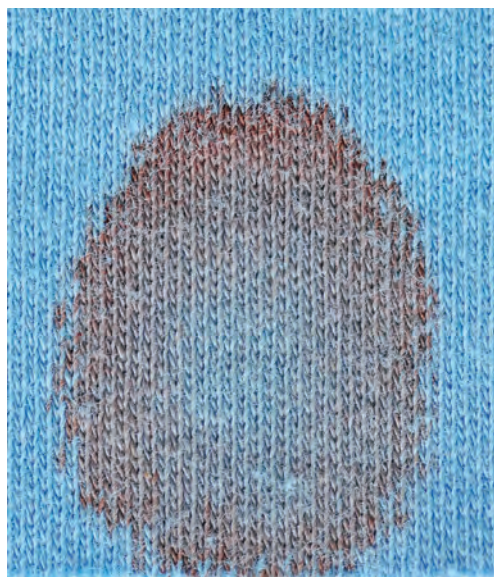


図2 チオシアン酸カリウムによる鉄の呈色反応

2.1.3 脱脂綿の黄変

エネルギー分散型の蛍光X線分析計(島津製作所製EDX-800HS;以下、EDX)を利用し、鉄を確認した事例について述べる。

これは、脱脂綿に斑点状の黄変が生じたものである。脱脂綿の黄変部分を分析して、得られたスペクトルを図3に示す。図から、脱脂綿に由来する元素以外に鉄が特異的に多く存在することがわかる。ここでRhLaのピークはX線発生管中のターゲット(Rh:ロジウム)に由来する特性X線である。

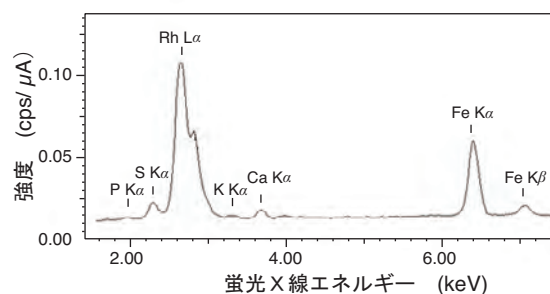


図3 黄変部のEDXスペクトル

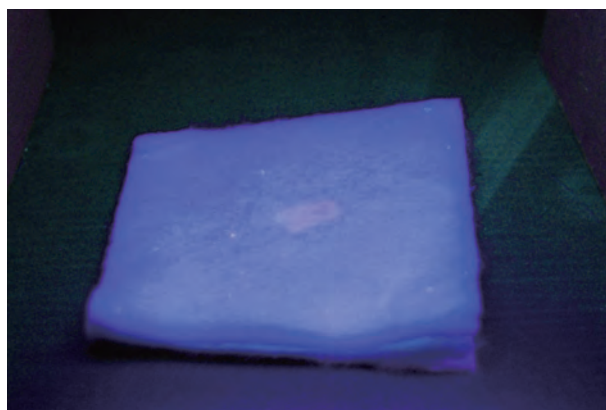


図4 黄変した脱脂綿に紫外線を照射した様子

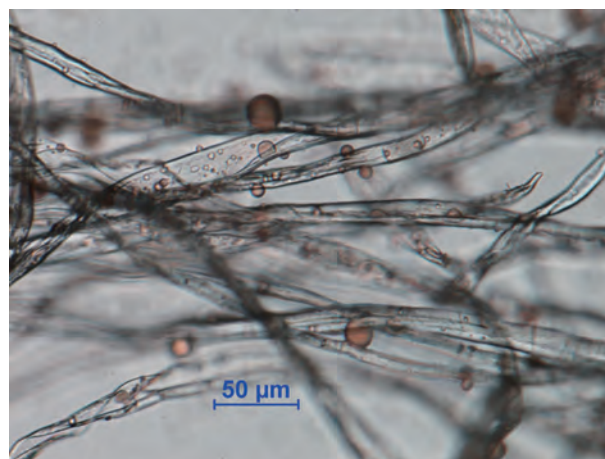


図5 繊維上の油粒子が赤く染まった様子(光学顕微鏡写真)

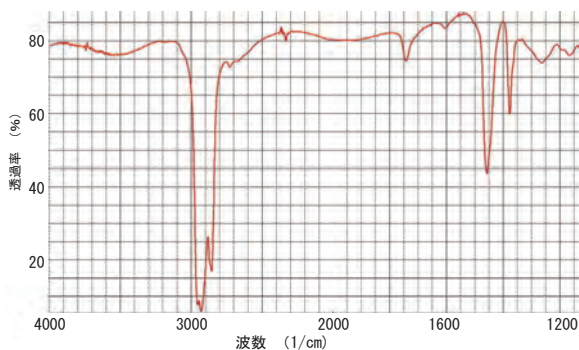


図6 黄変した脱脂綿の抽出物のFT-IR スペクトル

次に、黄変した脱脂綿を紫外線ランプにより紫外線を照射したところ、図4に示すように黄変部分の周辺に青白い蛍光発光が認められた。この蛍光発光は、共役二重結合を有する有機化合物に由来することが多いため、油分の付着の可能性が考えられた。

そこで、油溶性染料であるワキシリンレッド試験液を用いて顕微鏡下で油の存在を確認することにした。その結果、図5に示すように、赤く染まった油の粒子を観察することができた。さらに、エチルアルコールによる黄変部分の抽出物をフーリエ変換赤外分光分析計(Thermo Nicolet 製 Avatar 360; 以下、FT-IR)で測定し、得られたスペクトル(図6)から、抽出物は油(鉱物油)であることを確認した。

それらの分析結果に基づき、油中に鉄が存在することから、機械摩耗等による鉄分を含む機械油の油滴が製造工程中に付着し、油中の鉄分が酸化触媒となって油を酸化させ、斑点状の黄変が生じたものと推測した。

以上の解析結果に基づき、製造工程の清掃内容を改善したところ、それ以降の黄変発生を防ぐことができた。

2.2 黒く変色(黒変)した事例

2.2.1 繊維製品の黒変

黒変した繊維製品に対して、EDXを利用し、鉄を確認した事例について述べる。

トラブルが発生したのは、芳香および抗菌性を付与するため、ヒノキチオールを含む成分で加工された下着製品であり、洗濯後に黒変が生じたものである。洗濯時に井戸水を使用したということであった。洗濯時に井戸水のように鉄分を多量に含む水を使用した場合、ヒノキチオールと鉄とが、図7に示すような黒色の錯体を形成することが考えられる。そこで、未使用品を水道水により洗濯したもの(正常品)と、黒変した製品(黒変品)についてEDXを用いて分析を行った。得られたスペクトルを図8に示す。

図8において、正常品(青色スペクトル)は、鉄に

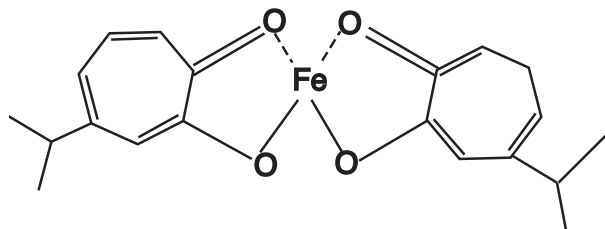


図7 ヒノキチオールと鉄との錯体の構造

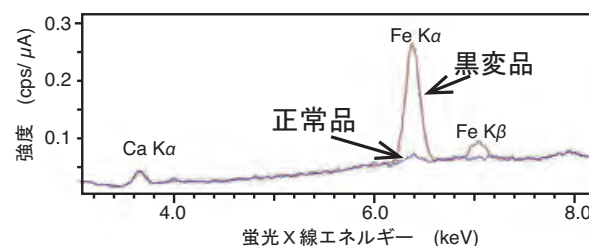


図8 下着の正常品, 黒変品のEDX スペクトル

由来するピークがほとんど確認できないが、黒変品(赤色スペクトル)は明瞭な鉄のピークが確認できた。この結果から、洗濯時に井戸水を使用したため、洗濯用水中の鉄分とヒノキチオールが錯体を生成したことにより黒変したことが明らかになった。

2.2.2 合板の黒変(i)

次に、合板の黒変に対して、呈色反応とEDXとを利用し、鉄を確認した事例について述べる。

これは、建築工事現場に立てかけていた合板の表面に、雨に濡れただけで雫状の黒変が生じたものである。鉄由来の原因が想定されたので、まず、黒変部分をあらかじめ塩酸蒸気に暴露し、そこへフェロシアン化カリウムの3%水溶液を噴霧した。その結果を図9に示す。

図9(a)は、呈色反応前、図9(b)は、呈色反応後の合板表面の様子である。図9において、黒変部分のみ青く発色したことから、黒変部分に鉄の存在が確認された。この結果を基に、さらにトラブル発生の経緯を調査した結果、その近くで鉄製品の切削加工をしていたため、飛散した鉄の微粉末が合板表面に付着し、雨に濡れてイオン化した後、合板の樹脂成分と反応し、黒変を生じたことがわかった。

2.2.3 合板の黒変(ii)

合板の製造過程では、合板表面に木目をつけるために薄く削り出した木片を貼り付けている。これに関し、図10に示すように、貼り付けた後に、その表面が黒変したという事例が持ち込まれた。まず、EDXを用いて分析を行った結果、黒変部分には、正常部と比較して鉄が多く存在していることがわかった。この結果に基づき、鉄が合板の表面に付着しうる経緯を詳しく

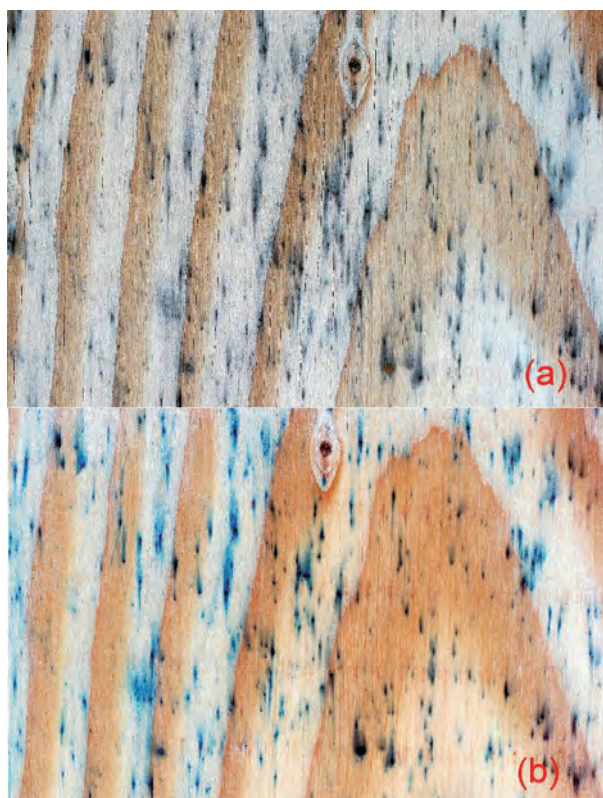


図9 合板表面の黒変部分の呈色反応前後の様子
(a) 反応前, (b) 反応後

調査した結果、木片をかんなで削り出す工程があり、その時に生じる波状の凹凸(ナイフマーク)と、黒変場所が一致したことから、かんな由来の鉄と樹脂成分が反応して黒変を生じたと推定された。なお、この事例では、木片製造用の原木を変更してから黒変が発生しており、特定の木材に含まれる樹脂成分が影響を及ぼしたものと考えられた。

3. 異物付着に対する解析事例

繊維製品への異物付着に対して、微小部を測定するX線分析顕微鏡(堀場製作所製XGT-5200)を利用し、鉄を確認した事例について述べる。使い捨ておしぼり(綿、レーヨン、ポリエステルの不織布)の一部に、直径約1~2mmの茶褐色の付着異物が認められた事例である。図11に示すように顕微鏡観察では有機物の付着と考えられた。

この部分をX線分析顕微鏡により分析し、得られたスペクトルを図12に示す。

ここで、RhLaのピーク強度が通常よりも異常に大きく、このエネルギー位置に重なるClKaが存在していることがわかる。また、前出のEDXで一次X線中の特性X線であるRhLa付近をカットするフィルターを



図10 合板の黒変部位(ナイフマーク)

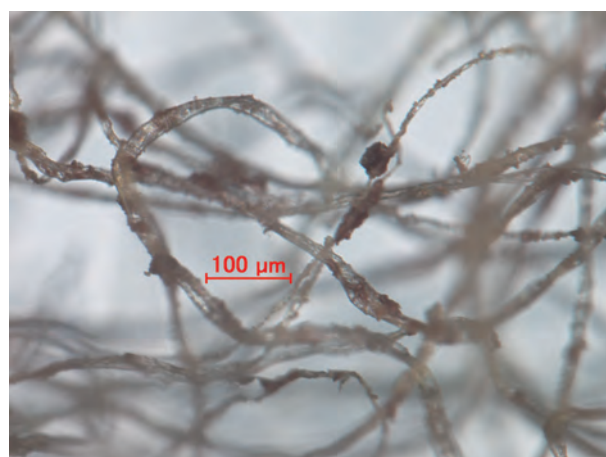


図11 おしぼりに付着した茶褐色異物
(光学顕微鏡写真)

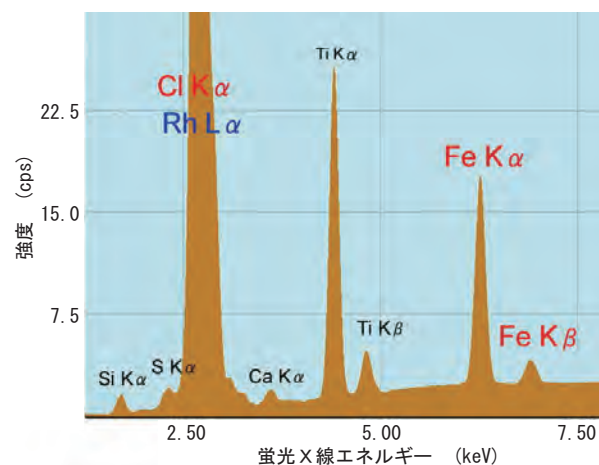


図12 茶褐色異物のEDXスペクトル

使用して測定した結果からも、塩素の存在が確認された。なお、TiKaはポリエステル中に含まれる艶消し剤(ダル剤)の酸化チタンに由来する。

図12において鉄と塩素に由来するピークが確認されたこと、また、有機物の付着と想定されることなどから、異物が血液である可能性も考えられた。製品の性格上、血液の付着は最も避けなければならないトラブルである。そこで、呈色反応を利用し、血液であるか否かの検討を行った。

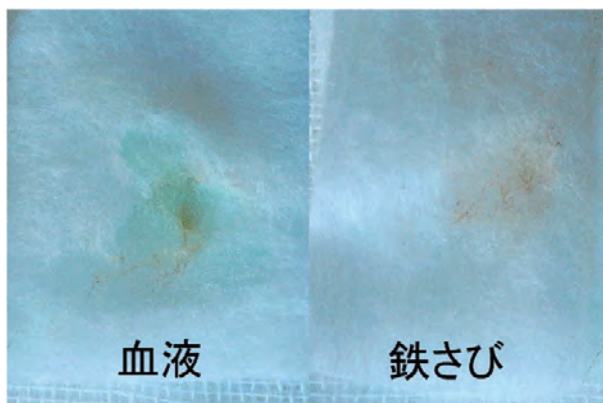


図 13 ロイコマラカイトグリーンによる呈色反応

適用したのはロイコマラカイトグリーン試験である。この試験は、血液に含まれる酵素に試験液が反応して活性酸素を生じ、これによりロイコマラカイトグリーンが酸化され、緑色に発色する現象を利用した呈色反応である。

付録に記載したロイコマラカイトグリーン溶液を、模擬的に、血液と鉄さびを付着させた布に滴下した様子を図 13 に示す。過酸化水素は血液中の酵素以外に鉄を触媒としても活性酸素を生じるが、この溶液の滴下直後では、血液が付着した部分は緑色に発色し、鉄さびが付着した部分では発色しない。

このロイコマラカイトグリーン試験を使い捨ておしぼりの付着異物に対して行った。その結果、発色は確認されず、したがって、血液の可能性は否定された。さらに、X線分析顕微鏡により、異物が付着していない部分にも塩素の存在が確認された。詳細な調査の結果、このおしぼりには製造時に消毒剤として塩化ベンザルコニウムが添加されているとのことであった。したがって、この塩素は塩化ベンザルコニウムに由来していると考えられた。

以上の結果から、この茶褐色付着異物は鉄を含む有機物であると推定された。

4. 強度低下に対する解析事例

鉄が、綿(セルロース)の酸化、あるいは加水分解を促進させ、強度低下(劣化)を引き起こした事例について述べる。

トラブルが発生したのは綿製の病院用シーツであり、シーツの左右の端部(マットの下に折り込まれ、マットとベッドフレームに挟まれる部分)において、洗濯工場で洗濯すると、強度が低下し簡単に破れるようになったというものである。綿の劣化が想定されたので、化学分析によりそれを確認することとした。適

用したのはハリソン試験とターンブルブルー試験である。

セルロースが酸化、あるいは加水分解により劣化すると、セルロース中にアルデヒド基やカルボキシル基が生成される。ハリソン試験は、セルロースに生じたアルデヒド基を検出する試験であり、アルデヒドの還元作用により、銀がアルデヒド基に付着する反応を利用する。すなわち、銀鏡反応と同じ作用の化学反応である。セルロースが酸化、あるいは加水分解され、アルデヒド基が生成している部分には、銀が付着し黒くなる。

ターンブルブルー試験は、セルロースに生じたカルボキシル基を検出する試験であり、カルボキシル基に鉄を付着させ、その鉄を発色させる方法である。セルロース上にカルボキシル基が生成している部分は青く発色し、セルロースの酸化を評価する。

上述のシーツの破損部分について、ハリソン試験とターンブルブルー試験を行った結果、両試験で陽性を示したことから、綿の酸化による劣化が確認された。洗濯工場におけるシーツの洗濯方法を詳細に調査したところ、過酸化水素による殺菌と漂白を行っており、この場合の綿の酸化は、洗濯に用いる過酸化水素によると考えられた。さらに、当該シーツには、マットに折り込まれ、マットとベッドフレームに挟まれる部分にベッドフレームの鉄さびが付着していることがわかった。過酸化水素処理時に鉄が付着していると、鉄が触媒となりセルロースの酸化を著しく促進し、シーツの強度低下を引き起こすことが考えられる。

以上の分析結果に基づき、洗濯工場において、鉄さびの付着を目視で確認したシーツについては過酸化水素処理前に部分水洗いをして、鉄を除去する改善がなされた。その結果、その後、この種のトラブルの発生を抑制することができた。

なお、塩素系漂白剤についても、鉄の付着によりセルロースの酸化が著しく促進され、強度低下を引き起こすので、注意が必要である。

5. おわりに

本報告では、変色や異物付着、強度低下などのトラブルの原因物質として“鉄”が特定できた事例に関して、トラブルの様態とその解析手法について詳述した。本報告では触れなかったが、種々の化学分析と機器分析との組み合わせによりトラブルの原因として特定された物質は、鉄のような金属元素だけではなく、様々な無機化合物、有機化合物の場合がある。

トラブル原因解析には分析結果だけではなく、製造、加工、流通、消費など、その製品に関わる全ての状況の把握が重要である。

製造から消費に至るまでの幅広い知見と、トラブルを起こしやすい素材との組み合わせに関する知識をあらかじめ有していれば、トラブルの発生を未然に防ぐことができ、また、トラブル発生後の対策も講じやすい。

付録：本文中に記載した各種試験方法

ワキシリンレッド試験

ワキシリンレッド (Sudan Red 7B) を、メチルアルコールとグリセリンの等容溶液に飽和濃度で溶解させたのちに吸引濾過した試験液を作製する。これを試料に滴下し、光学顕微鏡により観察する。

ロイコマラカイトグリーン試験

ロイコマラカイトグリーン 0.3 g を 20 mL のエタノールに溶解した後、5 mL 酢酸を加え、さらに蒸留水 30 mL を追加して A 液を調製する。また、3% 過酸

化水素水 (B 液) を調製し、A 液 : B 液が 3:1 となるよう混合する。この溶液は、保存がきかないので試験時に調製する (用時調製)。

ハリソン試験

硝酸銀 8 g を蒸留水 100 mL に溶解して A 液を調製する。また、水酸化ナトリウム 20 g とチオ硫酸ナトリウム 20 g を蒸留水 100 mL に溶解して B 液を調製する。試験時には、A 液と B 液を蒸留水 20 mL に、A 液 1 mL、B 液 2 mL の割合で混合する。次に、セルロース試料 1 g あたり、試験液 100 mL の割合で、試料を約 5 分間煮沸する。

ターンブルブルー試験

硫酸第一鉄 1 g を蒸留水 100 mL に溶解して A 液を調製する。また、フェリシアン化カリウム (ヘキサシアノ鉄 (III) 酸カリウム) 1 g を蒸留水 100 mL に溶解して B 液を調製する。次に、室温で A 液中に試料を約 10 分間浸漬後、十分に水洗する。引き続き、B 液中に試料を約 5 分間浸漬後、十分水洗する。

法人運営システム導入と所内システム連携

Introduction of Independent Administrative Institutions System and Cooperation with Existing Systems

新田 仁* 石島 悌* 平松 初珠*
Hitoshi Nitta Dai Ishijima Hatsumi Hiramatsu
中西 隆*
Takashi Nakanishi

(2012年7月2日 受理)

キーワード：情報，システム，連携，オープンソース，Java，PHP，Ajax，JSONP，出退勤管理

1. はじめに

2012年4月1日，大阪府立産業技術総合研究所（以下，産技研）は地方独立行政法人に移行し，これに伴い，大阪府総務事務システムが担っていた出張休暇管理や財務管理などの総務関係の業務が，新規導入された法人運営システムに移行した。同時に，これまで大阪府総務事務システムは大阪府庁内イントラネット，研究管理等を担う産技研所内システム¹⁾は所内イントラネット，と別ネットワークに分断されていたが，法人運営システムは，所内イントラネットに配置したため，職員は，大阪府庁内イントラネット用端末と所内イントラネット用端末の間を移動する必要がなくなり，さらには，顧客情報と財務情報の連携など新たなメリットも生まれた。本稿では，法人運営システム導入の経緯や，所内システムとの連携に関連して，新たに開発したプログラムについて報告する。

2. 法人運営システムの導入

本章では，新規導入した法人運営システムの概要とその導入や運用について述べる。

2.1 法人運営システムの概要

1. 「はじめに」で説明した総務関係の業務を行う場

合，一般の企業では豊富に用意されている市販の業務パッケージシステムを導入するケースが多い。多くの市販のパッケージシステムが用意されている理由は，一つのパッケージシステムで多くの企業の業務を管理できるからである。

一方，自治体や独立行政法人などは，その数が一般的な企業に比べて圧倒的に少なく，業務システムの種類も少ない。さらに独立行政法人は，自治体と企業との中間ともいえるべき存在であり，その業務に関連する法令や規則も多岐にわたっている。そのため，既存の自治体向けの業務システムでは，我々の業務をカバーできるものが存在しなかった。そこで，自治体向けのシステムを開発している複数のベンダーに，不足している部分を開発してもらい，既存のもので足りる部分についてもカスタマイズが可能かを問い合わせた。その中で市町村などへの導入実績があり，開発期間が間に合うものを導入することとなった。

2.2 法人運営システムの導入と運用

法人運営システムは大きく以下の3つのシステムに分類することができる。

1. 人事給与・庶務事務システム
2. 文書管理システム
3. 財務会計システム

これらのうち，1. および2. は，自治体向けシステムをカスタマイズすることによって既存のシステムが利用可能であった。一方，財務会計については，会計に

* 顧客サービス室 業務推進課

関係する法令や規則が自治体に適用されるものとは異なっており、この部分の開発をベンダーに依頼した。

開発期間は平成23年度の単年度しかなく、産技研の財務会計担当者からのヒアリング、ベンダーによるコーディング、両者によるテストなどを、約8ヶ月間で行う非常に厳しいスケジュールが組まれた。また、後述のとおり、財務会計システムは、既存の所内システムとの連携が必要であり、この部分については、独立行政法人化まで2ヶ月しかない中での対応が求められ、より厳しいスケジュールとなった。

また、法人運営システムを動作させるためのサーバならびにネットワーク環境の構築と導入後の運営担当として、インフラ基盤チームが組織され、前述した3つの業務システムの担当者もそれぞれチームを組織し、計4チームでシステムの導入にあたった。

2.3 インフラ基盤チームへの参画

法人運営システムを動作させるサーバとネットワークの導入ならびに運用を担当するインフラ基盤チームには、本稿の執筆者である情報システム管理者があたることになった。このチームの最初の仕事は、ベンダーから提示された資料にもとづき、物理的・論理的にサーバをどこに配置するかを決定すること、ならびにそれらの仕様を作成することであった。

次章で説明する所内システムと異なり、法人運営システムはプロプライエタリな(オープンソースではない)システムで動作する。これまでは、このような比較的規模の大きいプロプライエタリなシステムの導入実績がなく、ベンダーとの交渉経験がほとんどなかったため、導入にあたっては十分な打ち合わせが必要であった。

3. 所内システムの概要

ここで、法人運営システムと連携する所内システムについて解説する。所内システムは、産技研の研究や技術支援業務の効率化を目的に構築され、2001年に開発を始めて、10年に渡り産技研の中核システムとして利用され続けている。

所内システムの特徴の1つ目は、その大半を産技研の情報分野の職員が開発していることである。このことは、所内システムの仕様変更や機能追加に柔軟に対応できるというメリットをもたらしている。システムが組織に根付くためには、初期の仕様策定以上に、システム運用開始後の利用者ニーズへの対応が重要になる。システム開発を外注した場合、一定期間に限り不具合の修正をしてもらえることが多いが、仕様追加な

ど、それ以外の対応については、有償になることが大半である。有償となれば、利用者の細かいニーズがある場合でも、お金がかかるため、あきらめることが多くなる。しかし、ニーズの放置は、「このシステムは使いにくい」というイメージを利用者に徐々に植え付け、最後には、誰も利用しないシステムになってしまう。職員がこのニーズに迅速に対応してきたことで、所内システムが産技研に根付いたと言っても過言ではない。

また、職員がシステムを開発することは、職員のシステム構築におけるスキルやノウハウの蓄積というメリットにもつながった。参考書や論文からは得られない、実際にシステムを構築した経験は、産技研の使命である中小企業支援に大いに貢献した。

所内システムの2つ目の特徴は、システムをWebアプリケーションによって構築したことである。Webアプリケーションとは、ホームページの仕組みを使って実現したアプリケーションソフトウェアあるいはサービスのことである。Webアプリケーションを利用する際に、クライアント側に必要なソフトウェアはブラウザだけである。このため、OSやOSのバージョンに依存しにくく、多くのクライアントPCから利用できる。また、Webアプリケーションは、システムに関わるデータを全てWebサーバ側に保持しているため、システムの仕様変更や機能追加はWebサーバ上のデータ変更だけで完了し、クライアントPCごとの作業が不要である。産技研の所内システムは、利用者のニーズに応えるために高い頻度でバージョンアップし、また、クライアントPCの数が200台を超えていることを考慮すると、システム更新の負担が少ないWebアプリケーションは、産技研の所内システムに最適の仕組みであったと考えられる。なお、Webアプリケーションの開発において、確認メッセージの表示などサーバのデータベースの参照が不要な処理については、ブラウザ上で動作するJavaScriptを用いている。JavaScriptにはブラウザの種類やバージョンによって、実装上の差異が多く存在するが、この差異に依存しないプログラミングをしたり、jQuery²⁾を利用したりすることで、この問題を解決している。

所内システムの3つ目の特徴として、システムを構成するソフトウェアにオープンソースソフトウェアを採用したことが挙げられる。オープンソースソフトウェアは無償で利用できるため、システム構築コストの大幅な削減につながる。また、単にコスト削減だけでなく、バージョンアップによる最新技術の適用効果も考慮している。さらには、オープンソースソフトウェ

アは、プログラムソースが公開されているため、内容を自由に変更できる。プロプライエタリソフトウェアの場合、仕様の変更は開発したソフトウェアメカに委ねられるため、仕様が壁となり、求める機能を実現できないことも起こりうる。オープンソースソフトウェアであれば、プログラムソースに対する十分な理解が前提ではあるが、自ら仕様を変更し、必要な機能を実現することが可能になる。

これらの特徴をもつ所内システムは、複数のサーバによって構成される。以下でその中核を担う2つのサーバについて紹介する。

3.1 所内ポータルサーバ

所内ポータルサーバ³⁾は、所内システムのポータル(玄関)機能や、各種研究管理、技術相談管理、情報交換用の掲示板などのサービスを提供している。サーバを構成するソフトウェアとしては、OSにLinux(Ubuntuサーバ)、データベースにPostgreSQL、ロジック部にJava、Javaアプリケーションサーバにresin⁴⁾を採用している。Webアプリケーション開発に際しては、MVCモデルに基づいたプログラム構造の採用が効率的と考え、その実現を支援するフレームワークとして主流となっているStruts⁵⁾を使用した。また、通常、Strutsでは表示ページとしてJSPを想定しているが、ソースコードの視認性の良さなどを考慮し、同じJakartaプロジェクト⁶⁾の成果物であるVelocity⁷⁾を採用した。

プログラム開発は、WindowsPC上でVine Linux OSを仮想マシンとして実行し、その上でNetBeansをJava統合開発環境として利用している。OSを含めた開発環境を仮想マシンとすることで、作業を行うPCを選ばず、さらに開発環境そのものをイメージバックアップできるため、安心して開発を行うことができ

る。実行環境で使用しているJavaコンテナのresinは、NetBeansでサポートされていないため、開発環境におけるJavaコンテナはTomcatを使用している。

所内ポータルサーバのプログラム開発は、現在、複数名で行なっていることから、バージョン管理を適切に行い、デグレード(プログラム更新に伴う内容の退化や品質の低下)の発生を未然に防止する必要がある。これに対応するために、バージョン管理システムのCVSを導入した。NetBeansにはCVSを管理する機能が付属しており、別途、CVSサーバを準備すれば、比較的簡単にCVSを利用することができる。利用手順としては、図1のようにNetBeansの起動後に、チェックアウトの画面を開き、CVSサーバのIPアドレスやユーザ名などを入力した上で、“チェックアウト”を行う。これにより、CVSサーバに保存された最新のバージョンのデータを開発端末に反映することができる。ファイルの変更後は、“コミット”を実行することで、変更した内容をCVSサーバに書き戻すことができる。また、同一ファイルを同じタイミングで、複数の開発者が変更し、競合が発生した場合も、コミット時にNetBeansが相違箇所を指摘し、CVSサーバのデータとローカルのデータの不一致が解消されない限り、コミットができないように制御する仕組みとなっている。

3.2 試験・歳入管理サーバ

試験・歳入管理サーバ⁸⁾は、以下の業務を提供するものである。

1. 依頼試験
2. 機器開放・施設開放
3. 上二件の収入(歳入)

なお、収入管理とそれに付随する帳票の出力については外部のソフトウェアベンダーにその開発を依頼した。このサーバを構成するソフトウェアは以下のとおりである。

- OS: FreeBSD
- データベース: PostgreSQL
- アプリケーションロジック: PHP
- Webサーバ: Apache

Webアプリケーションの開発については、フレームワークなどの仕組みは用いていないが、個々の業務で共通する部分を部品化することによって開発の効率を高めている。利用者視点においても、負担の軽減を目的として、類似の処理を実施する場合は、過去に入力した内容を検索し、それをコピーできるようにするなどの処理を組み込んでいる。

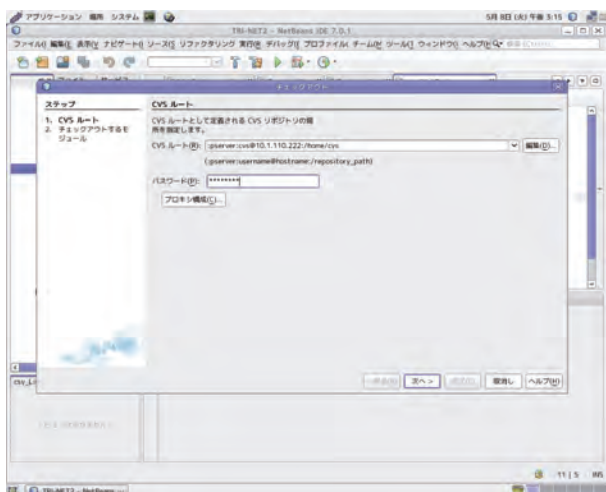


図1 NetBeansのCVSチェックアウト画面

4. 法人運営システムと所内システムの連携

前述のとおり，法人運営システムと所内システムは産技研の所内イントラネットを介してつながった．ここでは，双方のシステムの連携を支援する仕組みや，連携を活用して実現したサービスの開発事例を紹介する．

4.1 顧客情報の共有支援

依頼試験，機器開放などの有料サービスを利用した顧客への請求書発行は，法人運営システムが担う．しかし，請求書に記載する郵便番号，住所，氏名などの顧客情報は，所内ポータルサーバのデータベースに登録されている．このような場合，所内ポータルサーバに顧客情報を提供するインターフェースを用意し，法人運営システムが所内ポータルサーバの顧客情報を参照するのが一般的である．しかし，法人運営システムには外部サーバへ接続する機能がなかった．このままでは，法人運営システムと他のサーバの連携が全くできないため，法人運営システムの開発者と交渉し，CSVファイルのインポート機能が追加されることになった．この機能は，法人運営システムが提供するファイル共有フォルダに顧客情報を記録したCSVファイルを保存し，取り込み処理を行うことで，法人運営システム内のデータベースに顧客情報を流し込むものである．取り込み処理を手動で行う必要はあるが，手入力での顧客情報を入力することに比べれば，大幅な省力化につながる．この機能を用いるにおいて，注意しなければならないのは，CSVファイルのインポート機能は，顧客情報の新規登録にしか対応できない仕様になっていたことである．つまり，顧客情報に変更があった際には，法人運営システムの顧客情報編集画面において手作業で変更しなければならない．当初の計画では，法人運営システムの運用開始前に，所内ポータルサーバの全顧客情報をCSVファイルに出力し，上記

インポート機能を用いて法人運営システムに顧客情報を一括登録する予定だった．しかし，この場合，顧客情報に変更があった場合，所内ポータルサーバでの顧客情報変更処理に加えて，法人運営システムでの顧客情報変更処理も行う必要があり，事務作業の負担が大きくなってしまった．そこで，法人運営システムの運用開始時は，システムに顧客情報を登録せず，請求対象となった顧客情報だけをその都度，法人運営システムに登録する方法を採用することにした．この方法であれば，変更がある顧客が未だ有料サービスを利用したことがなければ，法人運営システムには対象の顧客情報が登録されていないため，所内ポータルサーバの顧客情報を変更するだけで済む．

この方法を実現するためには，請求が発生した顧客を日々把握する必要があるが，この情報は，所内システムの試験・歳入管理サーバに保存されている．そこで，図2に示すように，試験・歳入管理サーバ，所内ポータルサーバ，管理端末のそれぞれに処理プログラムを用意し，法人運営システムに請求対象の顧客情報を送り込む仕組みを構築することとした．以下に，各サーバおよび，管理端末で動作する処理プログラムについて説明する．

4.1.1 試験・歳入管理サーバ

依頼試験や機器開放などの有料サービスを利用した場合，請求書発行のために，その内訳や合計金額などの情報も法人運営システムに伝達する必要がある．これについても，法人運営システムに付属するCSVファイルのインポート機能を活用することとした．請求書の発行は，前日までに処理の終了した依頼試験および機器開放などが対象となる．そこで，夜間にバッチ処理として，必要なCSVファイルを生成する機能を追加した．

CSVファイルの形式は，法人運営システムの仕様で厳密に定められており，文字数が異なる，あるいは情報の形式が違っているといった小さな不具合があっ

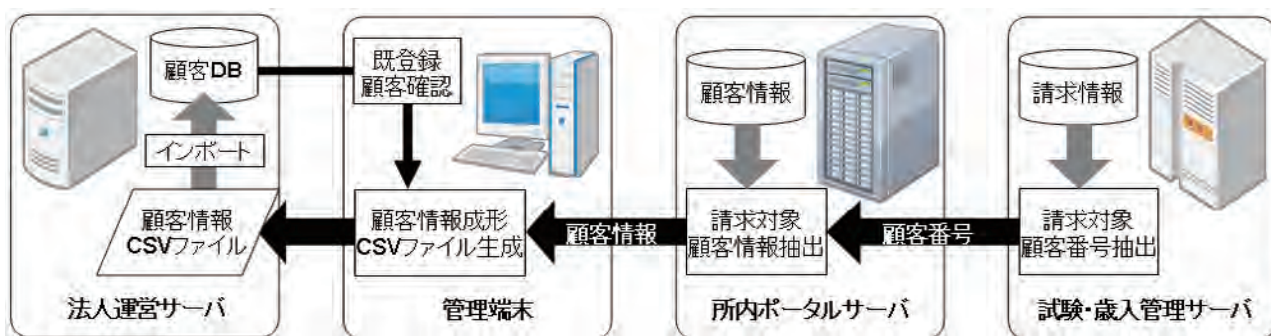


図2 法人運営サーバへの顧客情報登録の流れ

た場合、その CSV ファイルは法人運営システムでは全く処理できない。そのため、CSV による連携プログラムの開発には細心の注意を要した。

また、法人運営システムが出力する帳票のレイアウト上の問題から、一度決定した仕様から項目名の文字数に変更になるなど、ヒアリング → 開発 → テストのサイクルは年度末ぎりぎりまで続くこととなった。

4.1.2 所内ポータルサーバ

所内ポータルサーバでは、試験・歳入管理サーバが提供する未請求の顧客番号に紐付く顧客情報を生成する。顧客情報の生成プログラムは、Java サーブレットとして開発した。生成プログラムは毎日定時に自動実行するが、何らかのトラブルで顧客情報の生成に失敗した場合に、任意のタイミングでシステム管理者が生成作業を行えるように、ブラウザから簡単に実行できる Java サーブレットを採用した。このサーブレットは実行すると、試験・歳入管理サーバから HTTP 経由で顧客番号が記載された CSV ファイルを取り込み、顧客番号に紐付く顧客情報を所内ポータルサーバのデータベースから抽出し、結果を管理端末からの ODBC 接続を許可したデータベースに保存する。

顧客情報の処理においては、所内システムで顧客情報を管理するテーブルの構造と、法人運営システムの要求するデータ構造に大きな違いがあるため、これを吸収するプログラムが必要になった。特に、住所について、所内システムでは「住所」という1つのフィールドに保存しているのに対して、法人運営システムでは、「都道府県」「市区町村」「丁目」「番地」「方書」の5つのフィールドに分ける必要があった。この課題に対応するために、図3のような正規表現による住所分割を行った。

分割のパターンマッチについて、当初は、「都道府県」は「都」「道」「府」「県」のいずれかで終わる文字列、「市区町村」は「市」「区」「町」「村」のいずれかで終わる文字列、という単純なパターンで分割していた。

しかし、例えば「三重県四日市市」を上記のパターンで分割すると、「三重県」+「四日市」+「市」となってしまう、市区町村フィールドに正しい住所が入らない。この問題には、パターンで正しく分割できない住所は、先に例外住所として分割することで対応した。

政令指定都市名をパターンに含めているのは、政令指定都市については市区町村フィールドに「〇〇市〇〇区」というパターンで分割するよう指定するためである。この指定をすることで、政令指定都市である「大阪府堺市北区」は、「大阪府」+「堺市北区」と正しく分割できる。一方、政令指定都市ではない「山口県周南市公園区」の場合では、「〇〇市」というパターンで分割され、「山口県」+「周南市」+「公園区」と正しく分割できる。また、前述の「四日市市」のように、単純に分割できない市区町村名については例外指定し、個別パターンとすることで正しい分割ができるようになった。

所内ポータルサーバでは、未請求の顧客情報生成 Java サーブレット以外にも、顧客番号を指定し当該顧客の顧客情報を生成する Java サーブレットも用意した。事務担当者が法人運営システムに顧客情報の登録漏れを発見した際には、このサーブレットで顧客情報を生成し、後述の管理端末での処理を行うことで対処できるようにした。

4.1.3 管理端末

管理端末では、未請求の顧客番号に紐付く顧客情報から法人運営サーバのデータベースに登録されていない新規顧客のデータを抽出し、新規の顧客情報 CSV ファイルを生成するための処理を行う。顧客情報 CSV ファイルの生成プログラムは、VB.NET で開発した。プログラムは、請求書発行手続きの一環として、担当者が毎朝実行する。このプログラムの実行により、所内ポータルサーバのデータベースに格納されている顧客情報が取り込まれ、法人運営サーバのデータベースに既に登録されているかチェックされる。そ

```
//政令指定都市群
static final String scity="札幌市|仙台市|さいたま市|千葉市|横浜市|川崎市|相模原市|新潟市|静岡市|浜松市|名古屋市|京都市|
+大阪市|堺市|神戸市|岡山市|広島市|北九州市|福岡市";

//パターン例外群
static final String reigai1="市原市|市川市|野々市市|四日市市|廿日市市|"; //「市」を含む市の例外
static final String reigai2="大和郡山市|小郡市|蒲郡市|"; //「郡」を含む市の例外
static final String reigai3="杵島郡大町町|"; //「町」を含む町の例外
static final String reigai4="柴田郡村田町|佐波郡玉村町|"; //「村」を含む町の例外
static final String reigai5="大島町|八丈島八丈町|"; //郡がない町の例外
static final String reigai6="御蔵島村|神津島村|青ヶ島村|小笠原村|新島村|三宅島三宅村|利島村|"; //郡がない村の例外
//例外の結合文字列
static final String reigai=reigai1+reigai2+reigai3+reigai4+reigai5+reigai6;
//正規表現マッチパターン
static final String pattern="(.{2,3}(?<!市)[都道府県])?¥¥s?(?:.+(?<=" + scity + ")[^区]+[区])|" + reigai
+ "(?:.{1,3}[区])|(?:.{1,3}[区])|(?:[^郡]+郡|^村|^町]+[村])|(?:[^郡]+[郡][^町]+[町])|"
+ "(?:[^市]{1,6}[市])|(?:.{1,15})?¥¥s?(. {1,20})?¥¥s?(. {1,15})?¥¥s?(.*)";
```

図3 住所分割用正規表現マッチパターン

して、法人運営サーバのデータベースに格納されていない顧客情報があれば、その顧客情報を顧客情報 CSV ファイルに書き込む。その際、法人運営サーバの顧客 DB に登録できるよう指定されたフォーマットで書き込む。また、新規に登録するデータの抽出だけでなく、すでに法人運営サーバに登録されているデータがある場合、住所や部署に差異がないか比較する処理も行っている。差異がある場合は、後で手作業で修正する必要があるため、そのデータを別ファイルに保存する。作成された顧客情報 CSV ファイルのデータは、法人運営サーバ上で稼働するプログラムを介して、顧客 DB に登録される。

4.2 住所変更警告機能

所内システムでは、顧客の来所時に図 4 に示す来所受付画面を用いて来所受付処理を行っている。新規顧客の場合は、会社名、氏名、住所などの情報を入力し新規登録する。そして、顧客番号の情報が含まれたバーコードを印刷した顧客カードを渡す。次回以降の来所時には、顧客カードを提示してもらい、バーコードリーダーで顧客番号を読み取り、来所受付処理を行う。その際、住所などの顧客情報の変更依頼があった場合は、図 4 の画面上で当該情報を書き換えて登録することで顧客情報が変更される。また、法人運営システムに登録済の顧客の場合は、前述のとおり、別途、法人運営システムの顧客情報の変更作業が必要になる。

ここで注意しなければならないのは、有料サービスを利用後、まだ、請求書を発行していない顧客の住所を変更する場合である。すでに会社の全機能が移転している場合は新住所に請求書を送るべきだが、費用支出を担当する部署が移転していない場合には旧住所に送る必要がある。この確認を受付で行うために、来所受付画面で顧客情報を変更する際に、未請求のサービス利用実績のある顧客については、事前に警告を行う“住所変更警告機能”を構築することとした。

図 5 に、住所変更警告機能を実現する構成を示す。来



図 4 来所受付画面

所受付処理は所内ポータルサーバが担っているが、サービスの利用実績は試験・歳入管理サーバのデータベースに保存されているため、試験・歳入管理サーバに顧客ごとの未請求のサービス利用実績の有無を確認できるインターフェースを PHP プログラムで用意し、それを所内ポータルサーバから参照する構成とした。所内ポータルサーバから上記インターフェースを参照するための方法として、jQuery による Ajax を採用した。これは、来所受付画面で登録ボタンを押した際に、画面遷移することなく、住所変更警告を表示するための措置である (図 6)。一般に、JavaScript においては、通常、セキュリティ対策のため、別ドメインからのデータ取得ができない。所内ポータルサーバと試験・歳入管理サーバの間の通信もこの制約を受ける。この制約を回避する方法として、JSONP を採用することとした。JSONP は、HTML における Script タグの src 属性のデータについては、上記制約を受けないことを利用し、別ドメインのサーバとの JavaScript による通信を



図 5 住所変更警告機能の構成

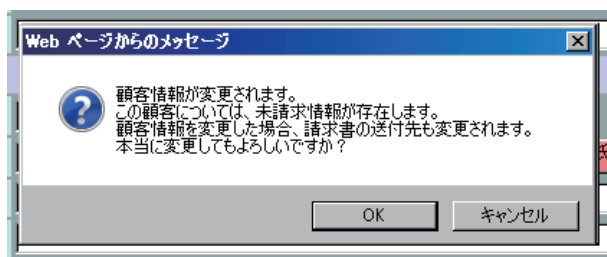


図6 住所変更警告表示

可能にする手法である。

JSONP を利用するためには、コールバック用の変数の準備が必要になる。例えば、所内ポータルサーバの jQuery において、コールバック用変数の名前を "callback" と指定した場合、jQuery は変数 callback にランダムな値を与えた上で、試験・歳入管理サーバに変数 callback を GET パラメータとして送信する。次に受け側となる試験・歳入管理サーバでは、インターフェースプログラムが、未請求のサービス利用実績の有無に関する応答値と変数 callback の値を JSONP 形式に成形した上で、所内ポータルサーバに送信する。このデータを受けた所内ポータルサーバの jQuery は、送信した変数 callback の値と、受信した JSONP 形式のデータに付与された値が一致することを確認した上で、受信データに含まれる未請求のサービス利用実績の有無に関する応答値を取り出す。その結果、未請求のサービス利用実績が存在する場合は、図6に示すような住所変更警告を表示し、作業者にその対応を促すようにする。

なお、住所変更警告機能の構築においては、参照先の試験・歳入管理サーバがイントラネット上にあるため JSONP を採用したが、インターネットに公開しているサーバについては、クロスサイトリクエストフォージェリの脆弱性による情報流出の可能性があるため、JSONP の採用においては、十分な配慮が必要である。

4.3 出退勤管理システム構築

今回導入した法人管理システムでは、職員が出勤あるいは退勤した時間をネットワーク接続型のタイムレコーダー (Online Time Recorder: OTR) を使って処理するシステムがオプションで用意されていたが、このオプションは諸般の事情で付加することができなかった。

しかし、これまでのシステムでは、職員証に磁気ストライプが入っており、これを磁気カードリーダーで読み込むことにより、出退勤の管理ができるようになっていたため、押印やオンラインでないタイムカードな

どにより出退勤を管理することには抵抗感があった。そこで、比較的低廉なシステムで新たに退勤システムを構築することとなった。

ここまでで説明したとおり、法人運営システムには、必要な情報を外部システムから CSV 形式のファイルで取り込むことが可能となっている。そこで、市販されているカードリーダーと、法人運営システムが必要とするデータ形式を変換するシステムを構築した。

用いるカードの種類は、これまで所内で鍵を管理するために用いていたカードや、交通系カード、電子決済 (電子マネー) カードとして広く利用されている Felica (フェリカ) と、職員証などの ID カードとしての利用が期待されている MIFARE (マイフェア) とした。これらのカードはいずれも非接触型の IC カードである。非接触 IC カードについては、これまでの IC カード (RFID) による研究実績⁹⁾があり、そこで得られた知識が開発に大いに役立つこととなった。

また、ここで述べた IC カードは広く普及しており、それとともに、IC カードリーダーも多く機種が発売されている。これによって、カードリーダーの選択肢が広がることとなり、結果として安価なカードリーダーを用いることができるようになった。

残念なことに、カードリーダーに IC カードをかざした際に出力される情報は、法人運営システムが要求するものと形式が違っていた。そこで、試験・歳入管理サーバにおいて、その形式を変換することにした。

形式を変換するシステムは Perl により記述した。IC カードリーダーは、カードがかざされた日時と、かざしたカードの ID を出力する。一方、法人運営システムでは、誰が何時に出勤 (あるいは退勤) 処理を行ったかを要求する。そこで、このシステムでは、IC カードの ID から職員を検索することによって、カードリーダーが出力する情報を、法人運営システムが必要とする情報に変換した。検索にはハッシュ形式のデータベースをあらかじめ用意しておくこととし、登録されている IC カードの枚数が増えても処理時間が伸びないようにした。

5. 効果と今後の課題

今回の取り組みは、職員端末での総務関係の手続きを可能にただけでなく、総務事務作業の軽減にもつながった。特に、法人運営システムへの顧客情報の登録作業の自動化は、産技研が独立行政法人化し、他の事務作業が増大する中で、総務事務担当職員の負荷軽減に大きく寄与した。また、出退勤管理システムを独

自開発したことで、所内システムの画面上で、その日の出勤打刻時間が確認できるようになるなど、独立行政法人化前にはなかったサービスを提供できるようになった。その一方で、法人運営システムの仕様の制限から、手作業でしか顧客情報の変更が行えないことなど、いくつかの課題が残っている。今後、法人運営システムの開発業者への仕様変更依頼や、仕様が変更されない場合の次善策の検討を行い、早期の課題解決に取り組む予定である。

6. おわりに

本稿では、産技研の独立行政法人化に伴い導入された法人運営システムや、その連携に関するトピックスをまとめたが、法人化に際しては、本稿の内容以外にも、産技研の大幅な組織改編や業務内容の変更に対応するために、所内システムやその他システムにおいて多くの改修作業を実施した。法人化の期限が迫る非常にタイトな日程の中での対応となったが、情報分野の職員が総出で作業を行い、情報システムの面では大きなトラブルなく法人化を乗り切ることができた。

今回の経験から再認識したのは、職員間の連携や情報共有の重要性である。本稿でも、CVSによる開発内容の共有や、サーバ間での連携などを紹介したが、これらの取り組みも、日頃、所内システム掲示板やミー

ティングを通して、情報共有や意思疎通ができていたからこそ、効率的に実現できたものである。その一方で、情報分野の職員と、総務・企画部門の職員の情報共有ができていれば、法人運営システムの導入や法人化対応スケジュールの面で、さらに効率的に取り組めた、と思返される点も多くある。

今後は、この経験を糧として、産技研の全職員が緊密な連携を行い、さらなる顧客サービスの向上につながるよう努めていきたい。

参考文献

- 1) 石島 悌, 平松初珠, 中西 隆, 袖岡孝好, 中辻秀和, 森田 均: 電子情報通信学会 技術研究報告, **106**, 34 (2006) 73.
- 2) jQuery, The jQuery Foundation: URL <http://jquery.com/>
- 3) 中西 隆: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.19 (2006) 9.
- 4) resin, Caucho Technology, Inc: URL <http://www.caucho.com/>
- 5) Struts プロジェクト: URL <http://struts.apache.org/>
- 6) Apache Jakarta プロジェクト: URL <http://jakarta.apache.org/>
- 7) Apache Velocity プロジェクト: URL <http://velocity.apache.org/>
- 8) 石島 悌: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.19 (2006) 19.
- 9) 平松初珠, 石島 悌, 得竹 浩, 砂田 茂, 石田良平, 内橋義人, 井田康人: 第8回 情報科学技術フォーラム 講演論文集, 第4分冊 (2009) 305.

金属分析における考え方・分析法と分析事例 —品質管理, クレーム処理, 製品開発等へ向けて—

Understanding, Method and Case Study on Metal Analysis for Quality Control, Trouble Settlement and Product Development

岡本 明*
Akira Okamoto

(2012年7月17日 受理)

キーワード：金属分析, 鉄鋼材料, 非鉄金属, 分析方法, 分析装置, 分析事例

1. はじめに

金属製品がさびた, 材料が折れた, 部品が摩耗したといったトラブルに対して, 日本の製造業は高いものづくり技術と品質管理によって, それらの軽減を図ってきた。しかし, 経済のグローバル化が進み, 中国や東南アジアでの製造業が活発化し, さらには円高の影響によって, 海外において生産された部品, 素材, 製品の輸入が急激に増加してきている。このような状況において, 国内での工業製品の製造量は縮小し, それに伴ってものづくりの品質管理の弱体化が懸念されている。

海外製の材料や部品の一部には, 品質保証や性能が十分に確保されていないものがあり, それらを活用した製品においては, これまで見られなかったような事故や製品トラブルも発生している。実際, 当所に対しての材料, 部品, 製品などに関連する組成分析やクレーム処理に関わる技術相談は増加する傾向にある。金属材料では, 材料組成はその強度や耐食性などを発揮させる“要”であり, 安全, 安心できる製品づくりにおいて金属分析は欠かせないものとなっている。

ここでは, 金属分析に関係する規格としての分析法, 分析装置, 分析手順の概要を紹介するとともに, 当所に持ち込まれた組成に関する分析事例について紹介する。

2. JIS における対象元素と分析法

金属材料は大きくは鉄鋼と非鉄金属に分けられ, それぞれに関係した JIS (日本工業規格) が数多く存在する。ここでは, 金属の組成の観点から, JIS で扱われる金属分析法を分類する。

2.1 鉄鋼材料分析¹⁻⁵⁾

鉄鋼材料は日常最も多く使用される材料であり, 鋼材の JIS における規定は約 200 で, 規定される鋼種は 2000 を超え, これらの鋼種において 27 元素が規定されている。なかでも C (炭素), Si (珪素), Mn (マンガン), P (燐), S (硫黄) の 5 元素に関する規定が多い。これらは鉄鋼の 5 元素と呼ばれ, その含有量が鋼材の特性に大きく影響する。次いで多い規定元素は, Cr (クロム), Ni (ニッケル), Cu (銅), Mo (モリブデン) である。これらは鋼材の特性改善のために添加される代表的な元素であり, 規定されることが多い。

鉄鋼材料の JIS における定量分析としては表 1 に示す 34 元素が規定されている。これらの分析で使われる方法は, 次のように分類される^{6,7)}。

1) 湿式分析法

- ①重量・滴定・吸光光度法など (JIS G 1211 ~ 1237)
- ②原子吸光法 (JIS G 1257)
- ③ ICP 発光分析法 (JIS G 1258)

2) 固体分析法

- ④スパーク放電発光分析法 (JIS G 1253)
- ⑤蛍光 X 線分析法 (JIS G 1256)

* 金属表面処理科

表1 鉄鋼分析法規格における元素および適用範囲⁶⁾

元素	鋼種規定	分析方法					適用下限 (%)	適用上限 (%)
		①	②	③	④	⑤		
Al	○	○	○	○	○	○	0.0005	12
As		○	○		○	○	0.0003	0.3
B	○	○		○	○		0.00005	5.0
Bi		○	○			○	0.0005	0.2
C	○	○			○		0.0003	
Ca	○		○		○	○	0.0001	0.1
Ce	○				○	○	0.003	0.6
Co	○	○	○	○	○	○	0.001	60
Cr	○	○	○	○	○	○	0.001	
Cu	○	○	○	○	○	○	0.001	10
Fe	○					○	0.003	50
La	○				○	○	0.002	0.2
Mg	○		○		○	○	0.001	0.2
Mn	○	○	○	○	○	○	0.001	30
Mo	○	○	○	○	○	○	0.001	30
N	○	○			○		0.0005	0.5
Nb	○	○		○	○	○	0.001	10
Nd						○	0.003	0.3
Ni	○	○	○	○	○	○	0.002	99.5
P	○	○	○	○	○	○	0.0003	1
Pb	○	○	○		○	○	0.0002	0.5
Pr						○	0.002	0.1
S	○	○			○	○	0.0002	
Sb		○	○		○	○	0.0005	0.7
Se	○	○	○		○	○	0.0002	0.5
Si	○	○		○	○	○	0.002	10
Sn	○	○			○	○	0.0003	0.6
Ta	○	○			○	○	0.0005	15
Te			○		○	○	0.0005	0.3
Ti	○	○	○	○	○	○	0.0005	10
V	○	○	○	○	○	○	0.001	6
W	○	○		○	○	○	0.01	25
Zn			○			○	0.0005	0.1
Zr	○	○			○	○	0.001	2

①は基準分析で標準物質の分析値を決定する方法として、②は標準物質の微量域の分析値の決定方法として、③は分析操作が容易で多元素同時分析の方法として使われる。これらの湿式分析法は、④と⑤の固体分析法の補完や分析結果の信頼性チェックとしても利用される。④と⑤は、金属そのものを対象とする分析法であり、炭素鋼・合金鋼などに対して多元素同時分析が可能で、簡便かつ迅速であることから製造工程管理などに多用されている。

①については、JISで各元素ごとに定量法が規定されている。②については、原子吸光法を適用できる個々の元素が附属書に分けて規定されている。③～⑤につ

いては、多元素同時定量法を規定し、それらが適用できる元素とその定量範囲が規定されている。

鉄鋼分析法には多くの元素が規定されており、製品出荷の検査報告書(ミルシート)には、添加元素の含有量が数値で記載される。各分析の信頼性は分析法で異なるが、検査報告書に記載された値は製造者が保証する値として扱われており、購入者や利用者が分析に採用された分析法について考慮する必要はないとされている。

2.2 非鉄金属材料分析^{5,8)}

非鉄金属材料は主成分がFe以外を対象とし、JISに数多くの非鉄金属について通則や分析法が規定さ

れている。Cu 及び Cu 合金, Ni 及び Ni 合金, Mg 合金, Al 及び Al 合金, Ti 及び Ti 合金, Zr 及び Zr 合金, Ta, Ti 鉱石については通則と分析法に制定されている。これら以外の各種地金や貴金属, りん銅ろうなどで分析法のみ制定されている非鉄金属もあり, 分析において JIS を参照する際には注意を要する。非鉄金属の JIS における定量分析でも鉄鋼と同様に①～⑤を使用し, 主成分や材質によってその選択肢が異なる。主成分は, Cu などの一部の元素では, 古典的な分離法と容量法や重量法などの組み合わせにより定量分析されるが, 一般的には差数法(残部)により求められる。合金元素については, 鉄鋼材料と同様に各種定量分析法が規定されている。近年では, 多元素同時分析ができる ICP 発光分析法やスパーク放電発光分析法の規定が増えており, 簡便かつ迅速な分析が必要な現場で多用されている⁹⁾。

3. 金属の分析方法

3.1 評価方法

金属分析は, 目的に対して正確な数値を得て適切な評価が行えるかにかかっている。ここでは金属分析における分析法とポイントについて述べる。

3.1.1 定量分析

金属材料中の元素含有量を数値で表す定量分析には必要な前提がある。これは, 金属分析の全般フローを把握し, 場合に依じた適切な分析法を選択するうえでの要点であり, 特に理解しておく必要がある。

第一には, 定量分析を行うには, どのような材質であるか, 分析したい元素の概算量はどの程度か, どの程度の精度で分析するかなどを予め知っておく必要がある。予めとは, 鉄, 銅, アルミニウム, 亜鉛の分析という単純なことではなく, JIS^{1,2)}における SCM435, SUS304, CAC406, AC4C, ZDC2 などの具体的な材質における主成分ならびに含有元素の種類と量を意味する。組成が未知の金属材料に対して, むやみに定量分析を始めれば, 分析時間と経費がかかるばかりでなく, 最終的に誤った材質の特定に至る可能性もある。

第二には, 定量分析では, 分析試料に類似する標準試料が必要である。標準試料とは, 含有元素の種類と量が既知の試料のことである。分析したい元素について標準試料の既知含有量と比較することで, 高精度の定量分析が可能となる。

図 1 に定量分析で作成する検量線の例と分析試料中の元素含有量の算出例を示す。横軸は元素含有量, 縦軸は強度を示す。標準試料を分析して検量線(○印)

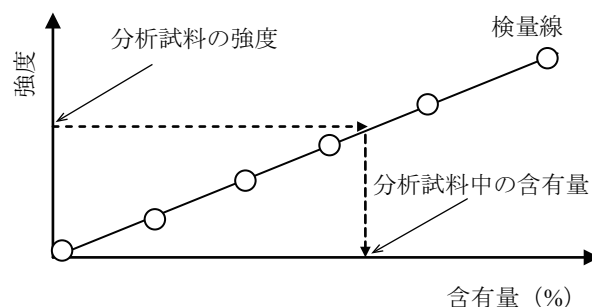


図 1 定量分析における検量線と分析試料中の含有量の算出

を作成した後, 分析試料の強度から含有量を求める。より高精度に定量分析を行う場合は, 内標準元素との比をとる強度比法や共存元素の影響を考慮した標準添加法を採用する。

標準試料は, 鉄鋼材料ならば(社)日本鉄鋼連盟標準化センターから頒布されている日本鉄鋼認証標準物質が代表的である。それらは, 分析方法と対象鋼種からなり, 化学分析用(高純度鉄 3 品種, 炭素鋼 6 品種, 銑鉄・鋳鉄 3 品種, 低合金鋼 6 品種, 微量元素 8 品種, 専用鋼 31 品種, 強靱鋼 3 品種, 肌焼鋼 4 品種, 工具鋼 4 品種, 高速度鋼 4 品種, ステンレス鋼 6 品種, 耐熱鋼 1 品種, 耐熱超合金鋼 2 品種, フェロアロイシリーズ 2 品種), 機器用高純度鉄 1 品種, 鋼中ガス分析用管理試料 1 品種, 鋼中介在物抽出分離定量専用鋼(炭化物シリーズ 4 品種, 硫化物シリーズ 6 品種), 蛍光 X 線分析用認証標準物質(貸し出し用)がある¹⁰⁾。非鉄金属では, (社)日本伸銅協会からの銅及び銅合金分析用, (社)日本チタン協会からのチタン及びチタン合金分析用, (社)日本アルミニウム協会及び合金協会からのアルミニウム及びアルミニウム合金用がそれぞれ頒布されている。これら以外については国産品を入手することは困難で, BCR(Community Bureau of Reference), IRMM(Institute for Reference Materials and Measurements), ERM(European Reference Materials), NIST(National Institute of Standard and Technology)などの国際機関からのものを利用する¹¹⁻¹³⁾。また他にも ICP 発光分析や原子吸光分析で使用する無機標準物質¹⁴⁾を含め, 標準物質総合情報システム RMinfo¹⁵⁾により国内で入手可能な標準物質の情報を得ることができ

3.1.2 定性分析

定性分析は, おおまかな材質判定, 元素の有無の確認, 定量分析が困難などの場合に適している。また, 定量分析の参考とするために行われることも多い。

金属の種類は, 外観, 比重, 硬さ, 磁性などで簡易

的に判別できる場合がある。蛍光 X 線分析装置などの定性分析を行うと、標準試料による検量線法を適用せずとも、検出元素の相対的な定量値も得られる。

3.2 分析前処理

正確な分析結果を得るためには、目的、試料、分析装置に適した分析前処理を行うことが重要である。前処理については、金属材料ごとに分析方法通則として JIS に多数の規定がある^{3,16)}。

湿式分析、固体分析に関わらず、まず分析試料から分析誤差の要因となる汚染を除去する。汚染は一般的に有機溶剤による洗浄や工具による研削で除去できるが、このような試料調製での二次汚染は防ぐ必要がある。切断や粉砕を伴う場合は、特に注意深く行う。湿式分析では、分析に応じた純度の薬品を使うだけでなく、清浄な分析器具類を正しく選択する。また、人由来の汚染が起らないよう、必要に応じてマスクや手袋などを着用する。分析試料は、指定箇所があるなどの特別な場合を除き、試料を代表する部位から作製する。分析装置については、分析経路や検出器などで内部汚染が生じないように日常の管理を徹底する。

湿式分析は少量の試料にも対応するが、定量分析を行うには分析感度の観点から最低限に必要な分析試料量がある。1 検体で最低限に満たない量の場合は、複数検体を無作為抽出し、足し合わせて分析試料とする。検体それぞれが全て同一とは限らない場合には、分析試料を複数用意し、結果に違いが現れるか確認する。例えば、複数の同形状物で構成される金網やより線では、幾つかの材質の線材を組み合わせて製造されることも多く、注意が必要である。

3.3 分析装置

金属分析に使用する主要な分析装置の概要について述べる。

3.3.1 固体分析法

(1) スパーク放電発光分析

この分析は、JIS G 1253 鉄及び鋼—スパーク放電発光分光分析方法³⁾を代表として様々な金属材料に対して JIS 化されている⁴⁾。

図 2 にスパーク放電発光分析装置の概略と外観写真を示す。分析試料と対電極の間にスパーク放電を発生させることで、試料表面の一部が蒸発気化し、プラス

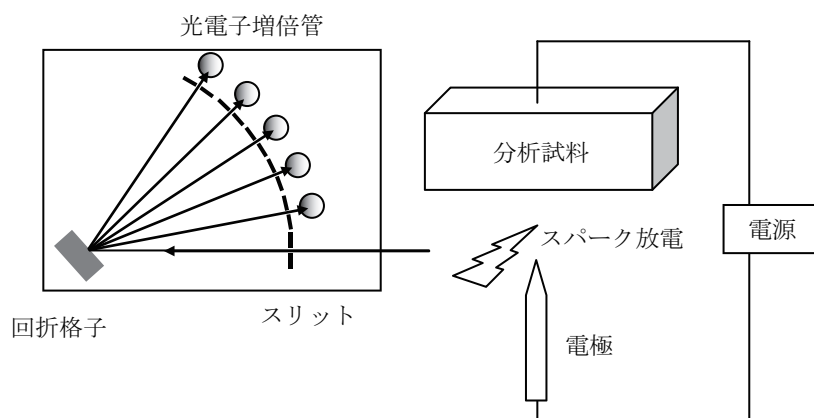


図 2 スパーク放電発光分析装置の外観写真と分析概略図
(多元素同時分析 ポリクロメータ；パッシェンルンゲマウンティング方式)

マとなって励起して発光する。この発光スペクトルを分光することによって含有元素の種類、発光強度から含有量を調べる。

本分析法では、分光室内に各元素に対応した光電子増倍管が配置され、数 cm 程度に調製した分析試料に研磨ベルトなどで清浄な平面部を確保できれば、金属そのもので簡便かつ迅速に多元素同時定量分析ができることが大きな特長である。

短所としては、小さい、薄い、細い試料の分析ができない、放電現象、発光強度の理論的説明が不十分で経験に頼るところが大きい、極微量元素の定量分析は困難である、金属組織や介在物が分析精度に影響する、装置は大型で高額であるなどが挙げられる。また、光電子増倍管の配置上の制約から、分析元素が大きく異なる鉄鋼と非鉄では別々に装置が必要となる。

定量分析は、低合金鋼、高合金鋼、鋳鉄といったように材質ごとに標準試料を揃え検量線法で行う。標準試料が揃っていない材質、検量線の濃度範囲から逸脱、標準試料がない元素については定量分析ができない。なお、検量線の濃度範囲に収まっても、その材質に類似した標準試料がない場合には、分析値の妥当性を検討する必要がある。また、元素が偏在している試料に

ついては注意が必要である。浸炭、窒化、めっきなどの表面層がある試料では、それらの層を確実に除去してから分析する。それでも分析値にばらつきが生じる場合は、試料自体に起因するものか、分析法に問題があるのかを検討する。

(2) 蛍光 X 線分析

この分析は、JIS G 1256 鉄及び鋼—蛍光 X 線分析方法³⁾を代表として様々な金属材料に対して JIS 化されている⁴⁾。

図3に蛍光 X 線分析装置の概略と外観写真を示す。X 線管から放射された一次 X 線を分析試料に照射し、励起・放出された特性 X 線スペクトルを検出する。特性 X 線スペクトルの波長から元素の種類を定性分析し、その強度を解析することで含有量を調べる。

本分析法の特長は、標準試料がなくても種々の材質において比較的簡便に多くの元素について定性分析ができることである。また、分析試料の大きさや形状の自由度が比較的高く、固形、粉末、平面、曲面、微少物などを非破壊で分析可能である。しかし、装置に導入できる分析試料の大きさには限界があり、サイズに応じて分析試料の切断、研磨を行う。

簡易的な定量値は、FP(ファンダメンタルパラメー

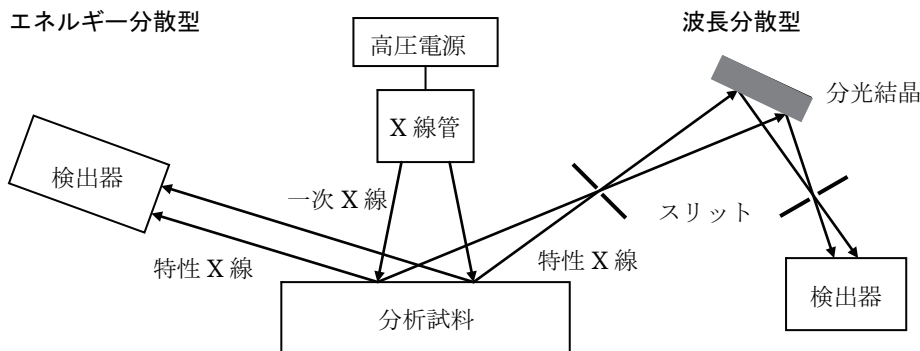


図3 蛍光 X 線分析装置の外観写真と分析概略図

タ)法と呼ばれる理論計算法で算出できる。FP法は、検出した元素に基づいての相対的な定量値となる。測定誤差は、試料の大きさ、形状、表面状態などによって異なる。厳密な定量値を得るには、分析試料と材質や形状が近い標準試料を用意し、検量線法で分析する。

蛍光X線分析では、軽元素(C, O, Nなど)の検出感度が低く、測定精度が悪い。このため、C量に細かい規定のある鉄鋼材料では、鋼種の推定が困難である。

分析深さは表面から数十μmの領域であるため、分析試料の表面状態には注意を要する。例えば、試料調

製として表面研磨に使用するやすり、グラインダ、研磨ベルトなどからの研磨粒子が残留すると、誤った分析結果に至る可能性がある。また、表面処理が施されている場合は、その層を完全に除去しないと、分析結果に大きな影響が生じる。

3.3.2 湿式分析法

(1) 古典的な分析法

JISでは、重量法、滴定法、吸光光度法などの湿式分析が使用されている^{3,8)}。これらは、古くから行われてきた基本的な分析法であり、高額な分析装置が無

マルチ型 (エシエル分光器)



マルチ型多元素同時分析

シーケンシャル型



シーケンシャル型逐次元素分析

ポリクロメータ

(パッシュンルンゲマウンティング方式)

エシエル分光器

モノクロメータ

(ツェルニターナマウンティング方式)

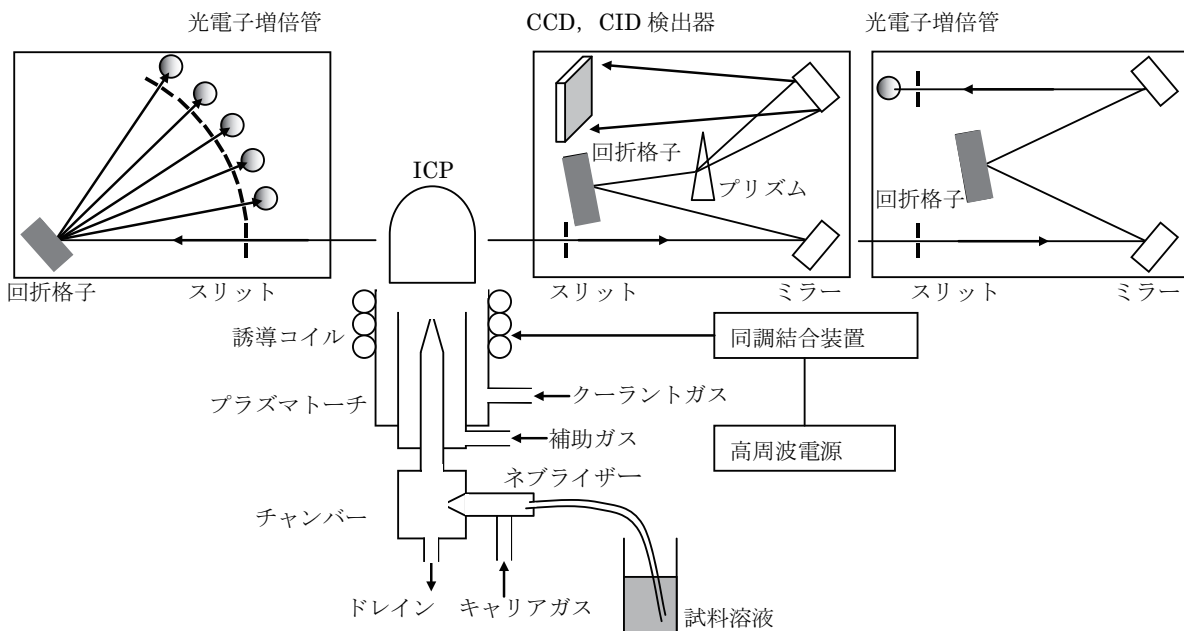


図4 ICP 発光分析装置の外観写真と分析概略図

くても精密な定量分析を行うことができる。しかし、溶液化、抽出、濃縮、分離、pH 管理などの複雑な操作が必要であり、分析者の経験や技量に頼るところが大きい。わずか 1 元素の分析であっても数日を要することもある。現在では、簡便かつ迅速な多元素同時定量分析が求められるようになり、金属分析では、スパーク放電発光分析、ICP 発光分析などの機器分析が主流になっている。

(2) ICP(高周波誘導結合プラズマ) 発光分析

この分析は、JIS G 1258 鉄及び鋼— ICP 発光分光分析方法³⁾を代表として JIS で多数制定され、様々な金属材料に適用されている⁴⁾。

図 4 に ICP 発光分析装置の概略と外観写真を示す。アルゴンガスに誘導結合方式により高周波を印加させ、生成したアルゴンプラズマ中にネブライザーを通じて試料溶液を噴霧し、得られる発光スペクトルを分光して、分析元素特有の波長とその強度から定量分析を行う。

本分析法は、試料溶液中の ppm オーダーの微量域

から % オーダーの高濃度域までの多様な分析に対応し、検量線のダイナミックレンジも広いことが特長で、現在では金属分析の主流となってきている。ICP 発光分析装置には、迅速な多元素同時定量分析ができるマルチ型と各元素に対応してより高分解能分析ができるシーケンシャル型がある。マルチ型では、分光室内に光電子増倍管を円周上に配列したポリクロメータが主流であったが、近年ではポリクロメータより分析できる元素数が多い CCD や CID 検出器を搭載した装置が普及してきている。シーケンシャル型では、高分解能化が進み、短波長の極紫外領域まで分析できる装置が汎用化している。

ICP 発光分析は溶液を対象とする分析であるため、スパーク放電発光分析のような試料形状の制約が少なく、材質や分析濃度に合わせて標準試料を弾力的に調製できることも大きな利点である。しかし、分析前処理である酸・アルカリ等による適切な溶液化や分光干渉に注意した解析処理に経験と技量が必要である。また、試料の局所や微小部だけを正確に採取し溶液化す

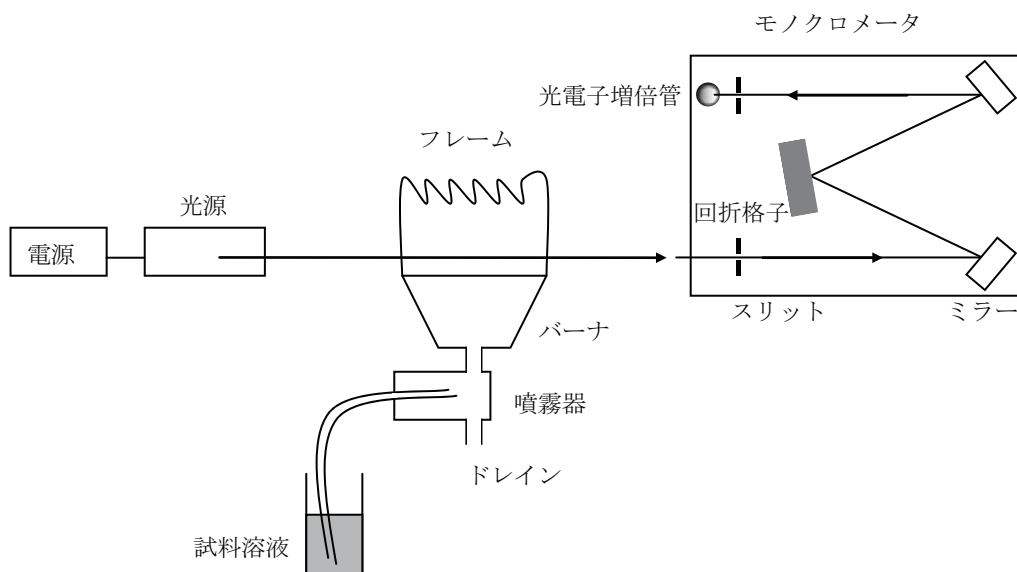


図 5 原子吸光分析装置の外観写真と分析概略図

ることは困難で、表面処理層や溶接部、偏析のある試料における定量分析は厳密性に欠ける。

(3) 原子吸光分析

この分析は、JIS G 1257 鉄及び鋼—原子吸光分析方法³⁾を代表として JIS で多数制定されている⁴⁾。

図5に原子吸光分析装置の概略と外観写真を示す。試料溶液を加熱によって基底状態の原子蒸気とし、分析元素から発光する原子線の光を入射することで、基底状態の原子がその光を共鳴吸収する現象を利用する。実際には、試料溶液をフレーム(アセチレン等のガス炎)中に噴霧して原子化し、ホロカソードランプ光を照射し、その吸光度を測定する。なお、吸光度は試料溶液中の濃度に比例するので、濃度既知の標準溶液で検量線を作成しておき、試料溶液の吸光度から定量分析を行う。

本分析法の特長としては、分析元素によっては ICP 発光分析よりも感度が高く低濃度まで分析できる場合

があること、共存元素の影響が比較的小さいこと、装置が小さくメンテナンスが容易でランニングコストが安いことなどがある。しかし、光源の中空陰極ランプは単元素用で多元素同時定量分析ができないこと、検量線のダイナミックレンジが狭いことなどの短所があり、現在では ICP 発光分析が使用されることが多い。

(4) ICP 質量分析

図6に ICP 質量分析装置の概略と外観写真を示す。この装置は、ICP をイオン源として用い、大気圧のプラズマと真空の質量分析を組み合わせている。分析試料は ICP 発光分析、原子吸光分析と同様に溶液で準備する。ICP 発光分析と同様にネブライザーで霧状にされた試料溶液は高温のプラズマ中でイオン化され、質量分析器で検出される。濃度既知の標準溶液を用いて検量線を作成し、定量分析を行う。

本分析法の特長として、ICP 発光分析と比較して2～3桁ほど高感度で金属中の超微量元素の測定が可能

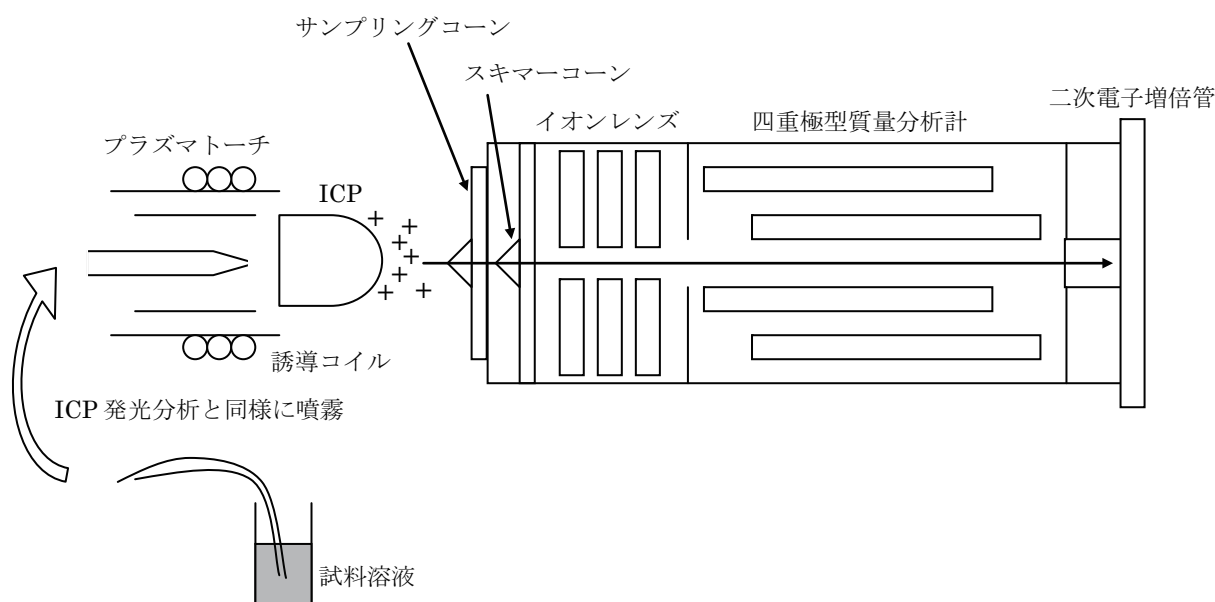
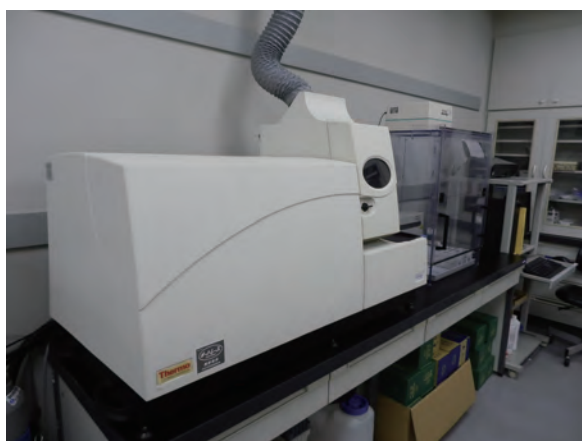


図6 ICP 質量分析装置の外観写真と分析外略図

であること、スペクトル干渉が比較的小さいこと、同位体比の測定もできることなどが挙げられる。しかし金属分析では、多量に存在するマトリックスの分析元素に対する質量干渉が大きく、定量分析が困難な場合がある。金属分析の事例はまだ多くないが、抽出、分離、濃縮を組み合わせた微量元素の分析、半導体など高純度材料における微量元素の分析などへ今後ますます適用が進むと考えられる¹⁷⁻²⁰⁾。

3.3.3 燃焼-赤外線吸収法

金属材料中のC(炭素), S(硫黄), N(窒素), O(酸素), H(水素)は、延性、靱性、強度、加工性、製品寿命などの特性に大きく影響するため、厳密な濃度管理が求められる。特に鉄鋼材料中のC, Sは微量でも硬さや溶接性において違いが生じるため、定量分析が必要である。定量分析は、古典的な湿式分析(重量法, ガス容量法, 中和滴定法, 導電率法, 電量法など)により行われてきたが、迅速で高精度な分析装置の開発が進められ、現在では専用の分析装置が使われるようになった。ここでは、一般に用いられる鉄鋼材料の燃焼

-赤外線吸収法によるC, Sの分析について述べる。

燃焼-赤外線吸収法によるC, Sの分析は、それぞれJIS G 1211 鉄及び鋼-炭素定量方法およびJIS G 1215 鉄及び鋼-硫黄定量方法に規定されている³⁾。この方法は、鉄鋼材料中のC, Sの定量分析を精度良く行えることから、製鉄所の汎用基準法として最も多用されている。

図7に炭素・硫黄同時分析装置の概略と外観写真を示す。分析試料を助燃剤(スズ、タングステンなど)とともに燃焼するつぼに入れ、これを酸素気流中で燃焼させ、ダストを除去した後、C, SをそれぞれCO₂(CO₂+COの場合もある)とSO₂に変換し、水分を吸収除去してそれぞれを赤外線検出器で検出する。燃焼方式としては、高周波誘導加熱炉あるいは管状電気抵抗炉が用いられる。定量分析は、C, S量が既知の標準試料による検量線法で行う。

有機溶剤、機械油、埃など多くの物質がCの分析に悪影響を与えるため、前処理には注意を要する。微量のCの分析は、予め1000℃以上で空焼きしてデシ

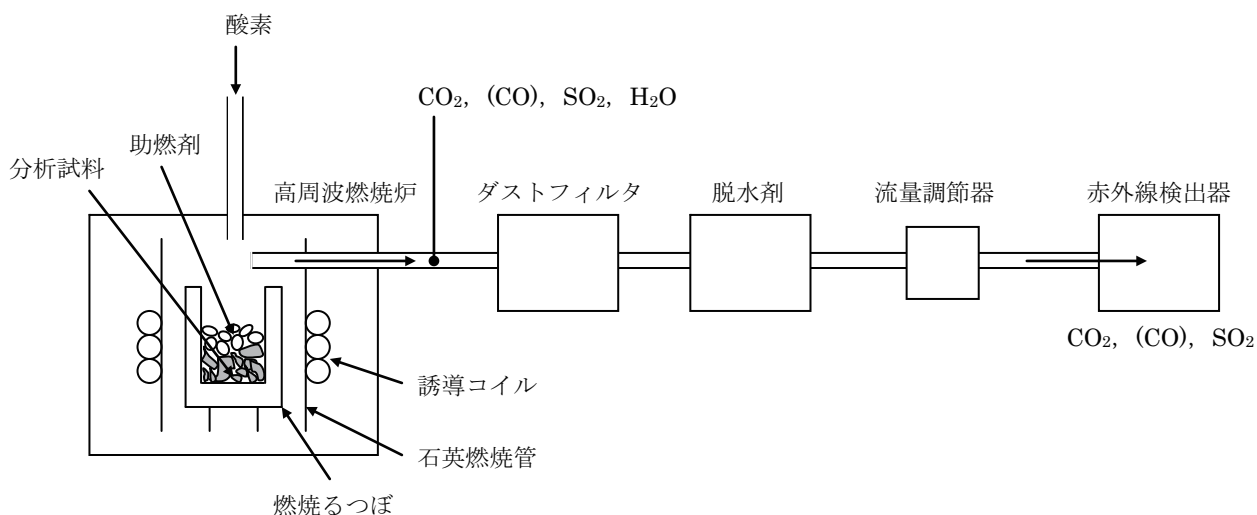


図7 炭素・硫黄同時分析装置の外観写真と分析概略図

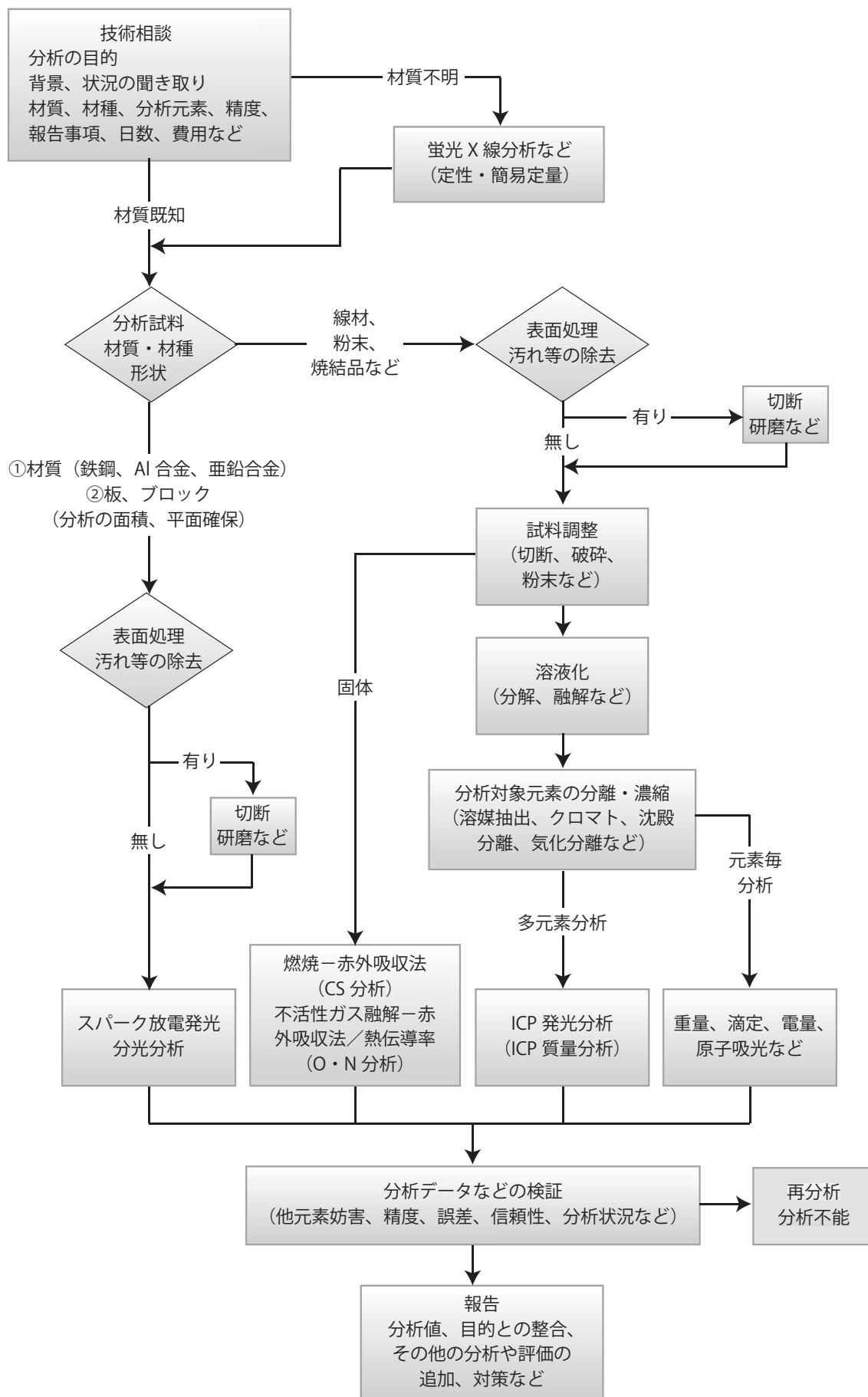


図8 産技研における金属分析のフローイメージ

ケーター中で放冷した燃焼るつぼを用いて行う。鉄鋼材料で行われる浸炭、脱炭層の存在に気付かずに試料採取すると、誤った定量値を得るので注意する。

なお、金属材料中の N や H の分析には不活性ガス燃焼-熱伝導度 (TCD) 法が、O や H には不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収法が適用でき、それぞれの検出器を搭載した N, O, H 同時分析装置が利用される。

3.4 分析フロー

図 8 に当所における金属分析を行う際のフローイメージをまとめる。分析にあたっては目的を明確にしたうえで材料についての情報を収集し検討を行い、材質が既知の場合は定量分析へ、不明な場合には定性分析を行った後に定量分析へ進む。定量分析を実施して、組成が想定から著しく異なる、分析過程で予想外の元素の妨害があるなどの場合には、定性分析に戻って再検討することも必要である。

4. 金属分析事例

4.1 結果の注意事項

何の知見もなく金属材料の定量分析値だけを見て材質を推定することは危険なことである。表 2 に、SUS304 ステンレス鋼として持ち込まれた材料の分析例を示す。ステンレス鋼の流通に関する知識を持っていれば、オーステナイト系の中の SUS304 の規定外と推定できるかもしれない。しかし、各種ステンレス鋼の組成規定と照合すれば、他の材質となることもありうる。表 3 は、JIS G 4303 ステンレス鋼棒から

の成分表の抜粋である。これと照合すると表 2 の成分は SUS302 にも合致する。一般に、SUS304 として持ち込まれる場合には、Mo や Cu の分析は行わないが、表 2 の材料で Cu 量が多いなら SUS304J3 に合致する可能性もある。定量分析においては、分析対象外の元素について全くの不明であることが最大の弱点である。SUS304 ステンレス鋼として持ち込まれた場合であっても、厳密に材質を特定するには、Cu や Mo など規定外の元素の分析も適宜行う必要がある。

近年、海外で製造された鋼材の輸入が増えている。この場合、指定が無ければその生産国の規格に準拠して製造、出荷されている可能性があるため、同等鋼種であっても JIS の組成から若干異なっていることがある。輸入材を扱う場合には、生産国の規格と照合することも必要である。

4.2 分析例

4.2.1 ステンレス鋼の腐食トラブル

SUS304 などのオーステナイト系ステンレス鋼は、優れた耐食性を有し、さびにくい鋼材として使用される²⁾。しかし、SUS304 を使用したにも関わらず、極めて短期間で腐食が発生した事例が多く認められる。

表 4 にこのような腐食が起こったトラブル品の分析の一例を示す。表 3 に示す SUS304 と比較すると、Ni と Cr の含有量が明らかに低く、逆に Mn が極めて高い。ステンレス鋼は鉄鋼に Cr を 12% 以上含有させ、表面に Cr 酸化物等の不動態皮膜を形成させることにより耐食性を向上させている。しかし、このトラブル品では、Cr 量が 12% を下回っており、明らかにステンレ

表 2 試料の分析例

mass%						
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.05	0.50	1.00	0.025	0.005	8.5	17.5

表 4 早期に腐食したステンレス鋼の分析例

mass%						
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.10	0.50	10.0	0.050	0.005	0.50	5.0

表 3 JIS G 4303 ステンレス鋼棒の成分表 (一部抜粋)

	mass%							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
SUS302	0.15 以下	1.00 以下	2.00 以下	0.045 以下	0.030 以下	8.00~ 10.00	17.00~ 19.00	
SUS304	0.08 以下	1.00 以下	2.00 以下	0.045 以下	0.030 以下	8.00~ 10.50	18.00~ 20.00	
SUS304J3	0.08 以下	1.00 以下	2.00 以下	0.045 以下	0.030 以下	8.00~ 10.50	17.00~ 19.00	1.00~ 3.00

表5 JIS G 4303 ステンレス鋼棒の成分表 (一部抜粋)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
SUS201	0.15 以下	1.00 以下	5.50~ 7.50	0.060 以下	0.030 以下	3.50~ 5.50	16.00~ 18.00	0.25 以下
SUS202	0.15 以下	1.00 以下	7.50~ 10.00	0.060 以下	0.030 以下	4.00~ 6.00	17.00~ 19.00	0.25 以下

mass%

表6 粒間腐食を生じた亜鉛合金ダイカストの分析例と JIS H 5301 亜鉛合金ダイカストの ZDC2 成分値の比較

	Al	Cu	Mg	Fe	Pb	Cd	Sn
粒間腐食品	3.00	0.01	0.010	0.01	0.020	0.010	0.010
ZDC2	3.5~ 4.3	0.25 以下	0.020 ~0.06	0.10 以下	0.005 以下	0.004 以下	0.003 以下

mass%

ス鋼ではなく、耐食性が悪いと考えられる。JIS では高 Mn ステンレス鋼として表 5 に示すような材質もあるが、これとも明らかに異なる。Mn は、鉄鋼材料におけるオーステナイト安定化元素であり、このトラブル品は SUS304 などと同様に非磁性であった。したがって、これは磁石に付かない性質を利用して一般鋼材と区別できても、SUS304 に混入してしまうと容易に区別できなくなる。

また、オーステナイト系ステンレス鋼の腐食トラブルとして C 量が高い事例も多い。C 量が高いと Cr 炭化物を形成する鋭敏化を生じやすく、不動態皮膜の形成が阻害され、耐食性は低下する。このため、C 量は必ず規定範囲内に収めておくことが重要である。

4.2.2 亜鉛合金ダイカストの粒間腐食トラブル

亜鉛合金ダイカストは、アルミニウム合金やマグネシウム合金ダイカストに比べ、湯流れ性、寸法精度、表面処理性に優れることから、薄肉部品に多く活用され、錠前、金具類、ケーシング、レバー、ノブなどに使用されている。近年、多くは海外から輸入された製品において、数年の使用の後に破損する事例が発生している。

図 9 に、このような破損が起こった亜鉛合金ダイカスト製品の破断面と光学顕微鏡組織写真 (約 100 倍) を示す。破断面によれば、中央部は正常な銀白色を呈しているが、外周部は異常な灰色を呈していた。光学顕微鏡組織から、外周部では結晶粒界で優先的に腐食が起こったことがわかる。この製品は、表面に塗装をしていたにもかかわらず、腐食が徐々に進行し、数年後に使用強度に耐えられなくなって破損したものと推定される。表 6 に粒間腐食を起こした亜鉛合金ダイ

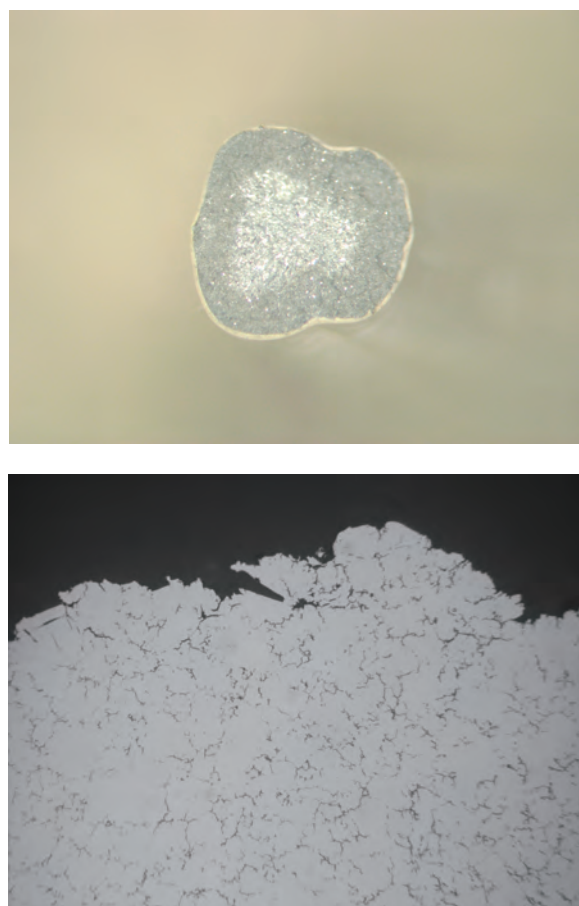


図9 粒間腐食を起こした亜鉛合金ダイカストの破断面の外観(上)と光学顕微鏡組織(下)

カスト製品の分析例を JIS H 5301 亜鉛合金ダイカスト ZDC2 の規定とともに示す。破損品では、Pb, Cd, Sn の含有量が規定範囲を大きく上回り、Al, Mg は下回っていることが大きな特徴である。亜鉛合金ダイカストでは、製造時に不純物元素の Pb, Cd, Sn が規定

以上に混入すると、粒間腐食が極めて起こりやすくなる²²⁾。JIS H 5301でも元素ごとの濃度範囲の規定とは別に不純物元素の合計量が0.010%を超えないように管理すべきとも明記されており、特に注意を要する。また、Al, Mgが規定を下回っていることから、鑄造プロセス全般に何らかの問題を抱えているものと推定され、不純物管理と併せて全面的な鑄造プロセスの見直しが必要である。

一般的に粒間腐食は徐々にしか進行せず、鑄造後に数年以上経過して破損事故に至る。したがって、鑄造直後の強度試験に合格しても、将来的に破損が起こらないことの保証にならない。当所に持ち込まれた粒間腐食品の組成分析では、そのほとんどで組成異常が生じており、粒間腐食と組成の関連性は強い。粒間腐食を避けるためには、正規のダイカスト地金を使用するなど鑄造プロセスの適正化を図るとともに、組成分析を行って管理することが望ましい。

4.2.3 鑄鉄における鑄造不良

JISの鑄鉄品において、オーステナイト鑄鉄品を除き、ねずみ鑄鉄品(FC)、球状黒鉛鑄鉄品(FCD)などでは組成の規定がなく、受渡当事者間の協定によるとされている(JIS G 5502 球状黒鉛鑄鉄品には解説参考表1, JIS G 5504 低温用厚肉フェライト球状黒鉛鑄鉄品には参考表1の化学成分表が存在する)。これは、鑄鉄では組成以外にも鑄造プロセスが強度に大きく関係するため、引張強度200 MPa以上のFC200や450 MPa以上のFCD450といったように分類される。しかし、大きさ、肉厚、冷却速度などに応じて、ある程度の目安となる元素含有量の範囲が存在する。FCではC, Si, Mn, P, Sの基本5元素、FCDではMgも含めた6元素の分析が一般的である。これら以外に、

Cu, Ni, Cr, Mo, V, Tiなどを分析することもある。

鑄鉄では、組成分析で問題がなくても、強度試験や組織観察で鑄造不良が発覚することが多い。しかし、FCDの球状化不良は組成分析だけで強く疑われる場合があり、以下に事例を紹介する²³⁾。

MgはFCDの黒鉛球状化に有効で、Mgを含有した球状化材が鑄造時に添加されて、一部のMgはFCDに残留する。一般的に残留Mgの適正量は0.030～0.040%程度であるが、これより低い場合は、球状化材の添加の不足、添加後の時間経過によるフェーディングの発生、他の元素との配合バランスの不具合などによりMg量が低下した可能性がある。これらの要因は全て球状化不良に直結するため、注意が必要である。

SはFCDの球状化阻害元素として代表的である。Sはそれ単独での阻害だけでなく、MgSの形成とそれに伴うMgの低減で球状化不良がさらに助長される。図10にSが原因で球状化不良を生じたFCDの光学顕微鏡組織を示す。これはFCDの鑄造時に鑄型からSが混入したもので、写真左側の鑄物表面から一定の深さまで球状化不良が生じている。一般的にFCDのS量は数十ppmであるが、百ppmを超える場合には球状化不良が疑われる。原材料や鑄造プロセスにおいてS量が多い場合は、球状化材を多めに添加するが、残留Mg量が高くなると鑄物の中心部で図11の右上に認められるような硬くて脆い炭化物が晶出した逆チルが生じる可能性も考えておく必要がある。逆にS量が低すぎても相対的にMg量が高くなり逆チルを生じる場合もあり、SとMg量の管理は極めて重要である。

SとMg量が適正であっても、他の微量元素の影響で球状化不良が起こることがある。そのような元素としてTiがあり、海外で調達した原料鉄鉄にTiが多く含まれていたために球状化不良を起こした例があ

表面 → 内部

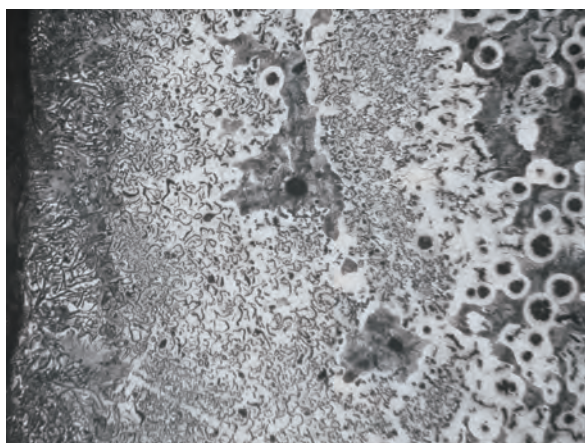


図10 Sの混入により表面部に球状化不良を生じたFCDの光学顕微鏡組織

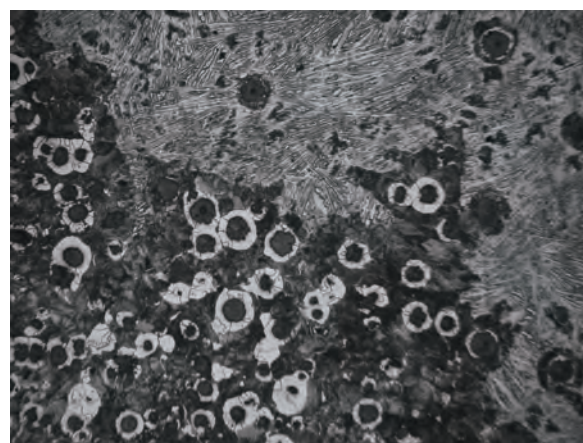


図11 FCD内部で生じた逆チル(左上部)の光学顕微鏡組織

る²⁴⁾.

5. おわりに

金属分析は金属の原材料の評価と製品の品質管理で重要な役割を果たしてきた。近年では、装置の進歩に著しいものがあり、ボタンを押せば結果がすぐに出てくるとの風潮すらある²⁵⁾。これは、金属分析技術が毎日の現場で満足になされており、トラブルなしに活用されていた証拠でもあった。事実、材料のトラブル(折れ、曲がり、破損、異常摩耗、腐食など)が起こった場合には、“まずは加工法、処理法などを疑え”とさえ言われていた。

しかし、経済のグローバル化が進むにつれて、海外から輸入される材料や部品は増加し、それらの中には品質保証や組成証明がなされていないものが増えてきている。このような材料を用いた場合に起こったトラブル解析は、組成分析による材質の確認から始めざるを得ない。一方、機能性材料開発や材料の高性能化、製造プロセスの高度化においては、極微量元素の存在、分析が困難であった元素類(H, Oなど)や多元素の成分比の物性への影響評価などが求められ、高精度、高感度、迅速な分析が益々重要になっている。

金属材料が高品質で持続的に社会に供給され続けるには、高精度、高感度、迅速な分析データの提供が不可欠であり、技術者には、材料の分析技術、組成が及ぼす特性や組織等への影響などの知識を保有し、分析技術の信頼性を確保、維持することが求められる。本解説がものづくりの製造や品質管理に取り組む一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) 社団法人日本分析化学会編：鉄鋼分析，丸善出版株式会社 (2011).
- 2) 財団法人日本規格協会編：JIS ハンドブック鉄鋼 I，財団法人日本規格協会 (2011).
- 3) 財団法人日本規格協会編：JIS ハンドブック金属分析 I 鉄鋼，財団法人日本規格協会 (2011).
- 4) 佐伯正夫：鉄鋼の迅速分析，地人書館 (1998).
- 5) 平井昭司監修：社団法人日本分析化学会編，現場で役立つ金属分析の基礎，オーム社 (2009).
- 6) 稲本 勇：ぶんせき，(2003) 387.
- 7) 秋吉孝則：ぶんせき，(2007) 569.
- 8) 財団法人日本規格協会編：JIS ハンドブック非鉄，財団法人日本規格協会 (2011).
- 9) 中村 靖：ぶんせき，(2003) 446.
- 10) 一般社団法人日本鉄鋼連盟標準化センター：日本鉄鋼認証物質一覧 (2012).
- 11) 井田 巖，林部 豊：ぶんせき，(2010) 29.
- 12) 千葉光一：ぶんせき，(2010) 494.
- 13) 四角目と広：ぶんせき，(2010) 562.
- 14) 日置昭治：ぶんせき，(1999) 815.
- 15) 独立行政法人製品評価技術基盤機構 HP，<http://www.rminfo.nite.go.jp>，(2012).
- 16) 財団法人日本規格協会編：JIS ハンドブック金属分析 II 非鉄，財団法人日本規格協会 (2011).
- 17) 望月 正：ぶんせき，(1999) 1019.
- 18) 芦野哲也：ぶんせき，(2006) 575.
- 19) 猪瀬匡夫，藤本京子，城代哲史，千野 淳：BUNSEKI KAGAKU，**56** (2007) 93.
- 20) 井出邦和，中村佳右，長谷川信一，山口仁志：BUNSEKI KAGAKU，**52** (2003) 931.
- 21) 大和久重雄：JIS 鉄鋼材料入門，株式会社大河出版 (1978) 104.
- 22) 竹内宏昌：鑄造工学，**69** (1997) 862.
- 23) 井川克也ら：球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用，丸善株式会社 (1992) 17.
- 24) 橘堂 忠：大阪府立産業技術総合研究所テクニカルシート，No.01001 (2001).
- 25) 池田重良：鉄と鋼，**77** (1991) 1749.