

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

Tensile Characteristics of Geosynthetics under High Tension Rate

西村 正樹* 赤井 智幸*
Masaki Nishimura Tomoyuki Akai

(2012年6月20日 受理)

Geosynthetics have been applied to various civil engineering structures. Their required tensile characteristics are generally determined with consideration for earthquake occurrence. However, because geosynthetics are fundamentally polymeric materials that have viscoelasticity, their mechanical characteristics depend on the deformation rate. Therefore, it is important to evaluate tensile characteristics of geosynthetics experimentally under a high tension rate (high-speed tensile deformation), as well as evaluating their tension rate dependence. For this study, tensile tests were conducted under various tension rates for geogrids and geomembranes with a high-speed impact testing machine. Then the tension rate dependence of tensile strength and elongation were examined. Results showed that tensile strength and elongation exhibit distinct tension rate dependence for both geosynthetics. Therefore, adopting appropriate characteristic and estimating an extra coefficient based on tension rate dependence are inferred to facilitate derivation of more reasonable and economical aseismic designs.

Key Words: geosynthetics, tensile characteristics, high tension rate, viscoelasticity, aseismic design

1. はじめに

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 (geosynthetics: 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。地盤の補強を目的として土中に埋設されるジオグリッド (geogrid) や、廃棄物最終処分場の遮水工に用いられる遮水シート (geomembrane) においては、材料の破断が土木構造物の損壊・機能不全をもたらす、その結果、社会的混乱にも至るため、材料の力学特性を詳細に把握することは極めて重要である。

ここで、ジオシンセティックスの力学特性に関しては、それぞれの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、要求特性値 (設計引張強さなど) が決定される。その際、代表的な大規模地震時における最大速度は 2 m/s 相当とされる^{1,2)}。一方、ジオシンセティックスは粘弾性体である高分子から構成されているので、一般にその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、高速変形下での力学特性値や、その速度依存性を評価することが要求される。しかし、そのような評価が可能な装置は稀有であることから、実際に高速変形を与えた実験報告は極めて少ない。

本研究では、上述したジオグリッドおよび遮水シートについて、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、力学特性値の速度依存性を評価した。

* 繊維・高分子科

2. 実験方法

2.1 試料

ジオグリッドに関しては、リブ間隔：225 mm，単位幅あたりのストランド本数：45 本/m の HDPE 製ジオグリッド (Fig. 1) を用い，Fig. 2 に示すように，両端にリブを有するストランド 1 本を切り出して試料とした。

また，遮水シートについては，HDPE 製，厚さ 1.5 mm の遮水シートを 2 号ダンベル^{3,4)} 形に打ち抜き，試料として用いた。遮水シート試料の外観および寸法を Fig. 3 に示す。

なお，ジオグリッドは，主たる補強方向であるストランド方向に対する引張強さと，材料と土とのインターロッキング効果に由来する引抜き抵抗力によって，地盤の変形を拘束するものである。このうち引抜き抵抗力は，主に，土と格子形状のジオグリッドとの界面に作用する複合的な力によってもたらされるため，ジオグリッド単体については，ストランド方向に対する引張強さが最も重要な特性値となる。一方，遮水シートには，地盤等の凹凸や変形に追随する柔軟性も求められることから，伸び率に対する重要度が高い。

2.2 力学特性の速度依存性評価

本研究では，当研究所が保有する高速衝撃試験機 (島津製作所製 EHF-U2H-20L；Fig. 4) を用い，高速引張り変形時の力学特性およびそれらの速度依存性について検討した。ただし，低速での実験においては，10 kN 材料試験機 (島津製作所製 AG-10kNG) を併用した。

なお，通常，ジオグリッドおよび遮水シートの引張り試験においては，前者は JIS L 1908⁵⁾，後者は社団法人全国都市清掃会議提案の試験規格⁴⁾，といったそれぞれの規格に準じて，低速で実施される。そこで本研究では，それらに対応する引張り速度を実験時の最低速度に設定した。すなわち，ジオグリッドについては 0.0007 ~ 2 m/s (0.042 ~ 120 m/min)，遮水シートについては 0.00083 ~ 2 m/s (0.050 ~ 120 m/min) の範囲の種々の速度で，それぞれ 3 回ずつ引張り実験を行った。

3. 結果と考察

3.1 ジオグリッド

引張り速度を 0.0007, 0.01, 0.1, 1 m/s とした際の変形量と引張り荷重の関係を Fig. 5 に例示する。なお，いずれの引張り速度においても，試料はリブとストラ

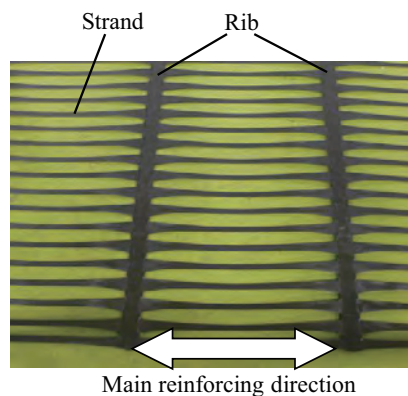


Fig. 1 Configuration of geogrid.

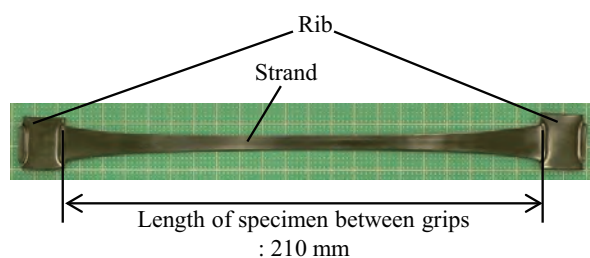


Fig. 2 Appearance and dimensions of geogrid specimen.

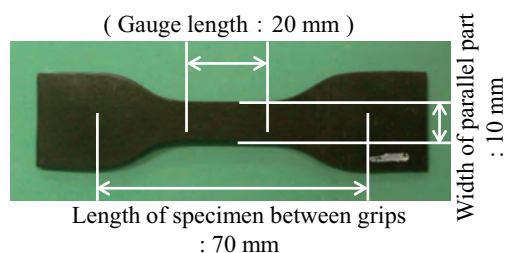


Fig. 3 Appearance and dimensions of geomembrane specimen.



Fig. 4 High-speed impact testing machine.

ンドの境界部で破断しており、リブ自体の変形はほとんど観察されなかった。ストランド部が主として変形するとともに、リブとストランドの境界部に応力が集中したためと考えられ、ジオグリッドの特徴的な形態に即した変形、破壊挙動が確認された。

また、各引張り速度における実験結果から、降伏時引張強さ、破断時引張強さ、降伏時伸び率、破断時伸

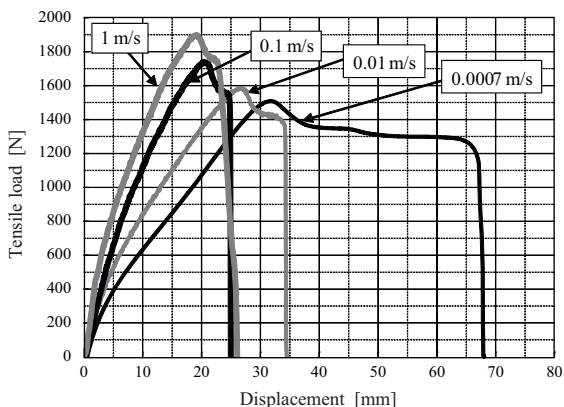


Fig. 5 Tensile load-displacement curves for geogrid at various tension rates.

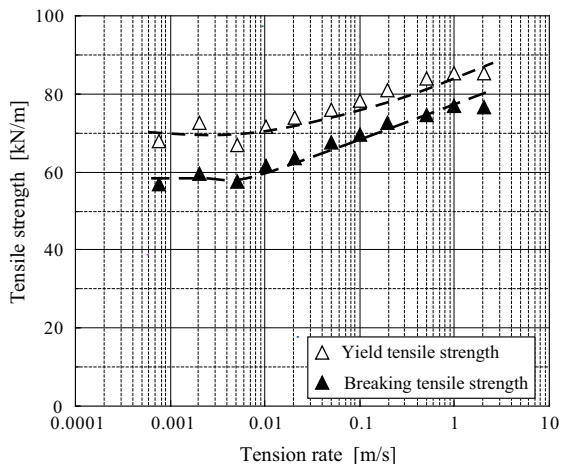


Fig. 6 Tension rate dependence of yield tensile strength and breaking tensile strength for geogrid.

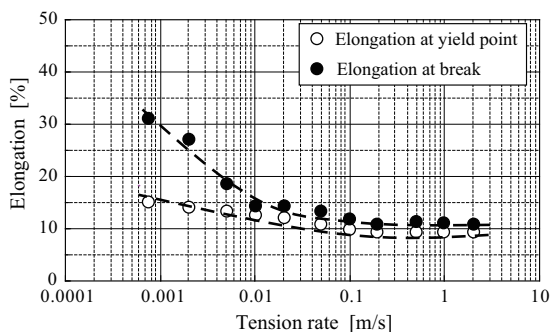


Fig. 7 Tension rate dependence of elongation at yield point and elongation at break for geogrid.

び率の平均値を算出し、それらと引張り速度の関係を片対数グラフにプロットしたものを Fig. 6, Fig. 7 に示す。なお、降伏時引張強さおよび破断時引張強さは、それぞれ、降伏時、破断時の荷重に単位幅あたりのストランド本数 (45 本 /m) を乗じて求めた。

まず Fig. 6 より、破断時引張強さは降伏時引張強さよりも小さな値を示し、それらは引張り速度の増加に伴って大きくなることが確認された。

補強土に用いられるジオグリッドの設計においては、常時の設計引張強さ (T_A ; 低速での引張り試験における最大引張強さを基に、クリープ変形等による強度低下の要因を考慮した値) に、引張強さの変形速度依存性を勘案した割増し係数 (λ) を乗じ、耐震設計時の設計引張強さ ($T_{AE} = \lambda \times T_A$) とする方法が提案されている^{6,7)}。ただし、 λ を求めるための具体的な試験方法が確立されていないことから、これまで、 λ を 1.0 として安全側の設計とすることが推奨されてきた。

そこで、Fig. 6 に示した破断時引張強さおよび降伏時引張強さの速度依存性から、最大引張強さとして降伏時引張強さに着目し、地震時相当の 2 m/s と 0.0007 m/s における降伏時引張強さの比から λ を見積もると、1.3 程度となることがわかった。今後、本研究のような室内実験的手法による速度依存性の評価や CAE を用いた解析など、 λ の算定に係る多面的な技術蓄積が進められることで、より合理的且つ経済的な耐震設計が可能になると期待される。

なお、Fig. 7 より、破断時伸び率、降伏時伸び率は、引張り速度が増加すると小さくなり、引張り速度 2 m/s (地震時相当) においては、10% 程度と見積もられる。

3.2 遮水シート

引張り速度を 0.00083, 0.01, 0.1, 1 m/s とした際の変形量と引張り荷重の関係を Fig. 8 に例示する。なお、いずれの引張り速度においても、遮水シートは標

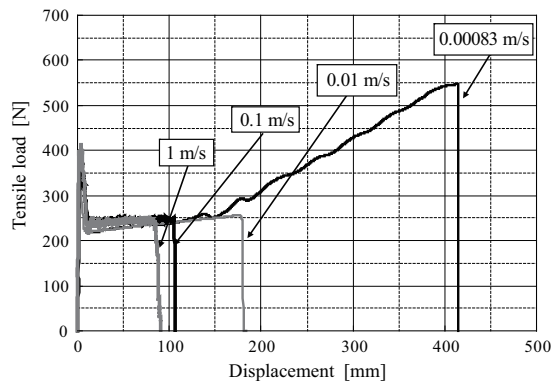


Fig. 8 Tensile load-displacement curves for geomembrane at various tension rates.

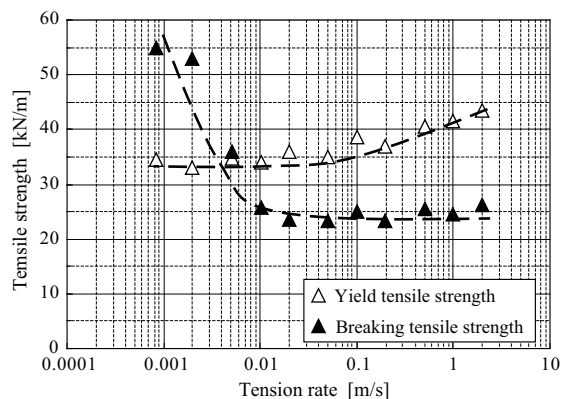


Fig. 9 Tension rate dependence of yield tensile strength and breaking tensile strength for geomembrane.

線間で破断した。

さらに、Fig. 6, Fig. 7と同様に、降伏時引張強さ、破断時引張強さ、降伏時伸び率、破断時伸び率と引張り速度の関係を、それぞれ片対数グラフにプロットしたところ、Fig. 9, Fig. 10が得られた。ただし、低速での引張り実験時には、鋼尺を用いて標線間距離を実測し、破断時伸び率を求めた。一方、高速での実験においては、同様の方法での標線間距離の実測は不可能であったが、破断後の試料を観察したところ、標線間の外側での変形がほとんど発生していなかったことから、試料全体の変形量が標線間の変形量であったと見なした。

Fig. 9より、引張り速度が大きくなるに従い、降伏時引張強さは大きく、破断時引張強さは小さくなるのがわかった。なお、0.002 m/s以下の速度域において、破断時引張強さが著しく大きな値を示したが、塑性変形領域においては、標線間以外の部分でも引張り応力が発現し、見かけの破断時引張強さが増大したためと推測される。

ここで、廃棄物最終処分場に用いられる遮水シートの耐震設計に関しては、CAEを用いた解析等による検討が進められている^{8,9)}ものの、遮水シートが本質的に変形追随性の高い材料であることなどに起因して、地震時を想定した設計引張強さという観点での統一的な方針は明確化されていない。しかし、Fig. 9より、地震時相当の高速領域を含む広範な速度範囲に対して、引張強さの速度依存性が実験的に明らかになったことより、地震時を想定した遮水シートの設計引張強さに関し、今後、3.1で示したジオグリッドの場合と同様の設計方法も適用の可能性があると推察される。

ただし、通常の遮水シートの引張り試験⁴⁾においても、測定された引張り荷重の最大値が「引張強さ」とされ、設計引張強さの算定に用いられる。しかし、こ

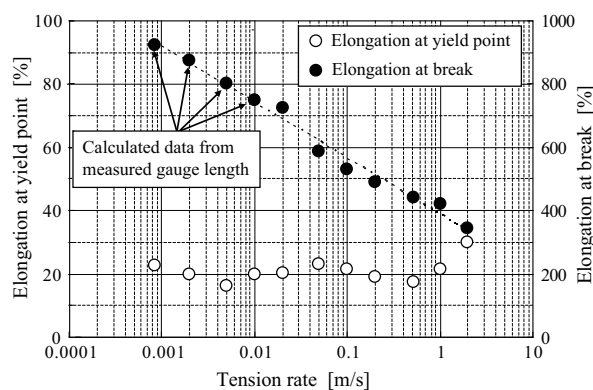


Fig. 10 Tension rate dependence of elongation at yield point and elongation at break for geomembrane.

れに準じて Fig. 9の実験結果を整理すると、低速領域では破断時引張強さが、高速領域では降伏時引張強さが、それぞれ「引張強さ」に相当するため、この「引張強さ」によって速度依存性を論じると、2つの力学特性値を混用することとなり、不適切である。一方、廃棄物最終処分場において、地震時に遮水シートに加わる変形は5%程度、すなわち弾性範囲内である。したがって、設計引張強さの算定にあたっては、降伏時引張強さを「引張強さ」とすることが妥当であると考えられる。

一方、Fig. 10より、引張り速度の増大とともに破断時伸び率は減少するが、引張り速度2 m/sにおいても300%以上の値を示すことが確認された。また、降伏時伸び率については、明確な引張り速度依存性は認められないものの、いずれも15%以上であった。地震時に遮水シートに加わる伸び率は5%程度であり、上述の結果から、地震時相当の引張り速度においても十分な伸び率を有していると考えられる。

4. まとめ

代表的なジオシンセティックスであるジオグリッドと遮水シートについて、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った。その結果、ジオグリッドと遮水シートの双方について、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。

なお、ジオシンセティックスも然ることながら、自動車部材や高速駆動機械の部材、スポーツ用品の構成材料など、高速で衝撃的な変形が加わりうる状況で使

用される各種の工業材料・工業製品において、安全・安心への要求はますます高まりつつある。よって、これらの広範な産業分野の材料・製品の開発においては、実際に高速変形時の力学特性を評価することが、さらに重要視されてきている。

当研究所では平成 24 年 2 月に、本研究で用いた高速衝撃試験機の後継機として、高速引張り試験機（島津製作所製 HITS-T10-S）を導入した。高速引張り試験機では、高速衝撃試験機には無い温度調節機能（恒温槽；-40℃～150℃）や、変形状態撮影機能（高速度ビデオカメラ；試験片の変形・破壊状態の観察，ビデオ変位計としても使用可能）なども装備されており、より高度な高速引張り特性評価が可能である。

謝辞

本研究は財団法人能村膜構造技術振興財団の研究助成を受け実施したものである。また、本研究の試料は太陽工業株式会社より提供いただいた。ここに記して深謝の意を表す。

参考文献

- 1) 独立行政法人防災科学技術研究所：(最大)加速度・(最大)速度・計測震度について，URL <http://www.kyoshin.bosai.go.jp/kyoshin/topics/chuetsuoki20070716/pgav5v20070716.html>
- 2) 独立行政法人防災科学技術研究所：2011年03月11日東北地方太平洋沖地震による強震動，URL http://www.kyoshin.bosai.go.jp/kyoshin/topics/html20110311144626/main_20110311144626.html
- 3) JIS K 6251(2010); 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方
- 4) 社団法人全国都市清掃会議：廃棄物最終処分場の計画・設計・管理要領 2010 改訂版 (2010) 634.
- 5) JIS L 1908 (2000); ジオテキスタイル試験方法
- 6) ジオテキスタイル補強土工法普及委員会：ジオテキスタイルを用いた補強土の設計・施工マニュアル 改訂版，財団法人土木研究センター (2000) 47.
- 7) ジオテキスタイル補強土工法普及委員会：ジオテキスタイルを用いた補強土の設計・施工マニュアル 改訂版，財団法人土木研究センター (2000) 269.
- 8) 狩野信吾，諸星一信，小田勝也，近藤三樹郎：廃棄物海面処分場遮水工に用いられる遮水材の変形強度特性，国土技術政策総合研究所資料 No.124 (2003).
- 9) 梶村隆穂：管理型最終処分場（広島港出島地区廃棄物埋立護岸）の遮水技術等について，中国地方建設技術開発交流会，国土交通省中国技術事務所 (2009).

レーザー合金化による低炭素鋼の局所的な表面硬化法

Local Surface Hardening of Low Carbon Steels by Laser Alloying

山口 拓人* 萩野 秀樹* 武村 守**
Takuto Yamaguchi Hideki Hagino Mamoru Takemura

(2012年6月27日 受理)

Laser alloying using graphite powder was conducted to increase the surface hardness of low carbon steel. The relation between a laser-irradiated condition and microstructure of the alloyed zone was studied. An alloyed zone with 0.4 mm thickness and 800 HV hardness and no defect was obtained using an optimum laser irradiated condition. Investigation of the cause of porosity in an alloyed zone revealed that the occurrence of porosity was affected by the oxygen content of the base material. The laser alloyed zone, with 4.0 mm width, was obtained by laser heat-treatment using a computer generated hologram (CGH) after multiple laser alloying treatments. This laser alloyed zone exhibited superior wear resistance to that of the base metal.

Key Words: high power diode laser, laser alloying, low carbon steel, carburizing, microstructure

1. はじめに

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¹⁾。

本研究では延性や溶接性に優れた低炭素鋼を対象として、レーザー合金化によって炭素を表面に添加し、中～高炭素鋼並みの硬さ・耐摩耗性を有する合金層を局所的に形成させる手法を試みた。鉄鋼材料の表面硬化法の代表として浸炭が挙げられるが、これは固相における処理法であり、十分な硬化深さを得るには長時間を必要とする。これに対して本研究で検討した手法は母材を部分的に溶融させるプロセスであるため、局所的に浸炭とほぼ同等の硬化層が短時間で得られることを特徴としている。

鋼の表面にレーザーを用いて炭素を供給する手法については、これまでに炭酸ガスレーザー^{2,3)}や、YAG レー

ザ⁴⁾を用いた事例が報告されている。いずれの報告においても、炭素濃度の高い合金層が表面に形成され、母材よりも硬さが上昇することが確認されている。しかし浸炭に比べて十分な硬さが得られない場合や、脆化によって割れが発生する場合があることも指摘されている^{2,4)}。また、急速に溶融凝固させるプロセスであるため、合金層に気孔を含む場合も多いことが報告されている^{2,4)}。

本研究では主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。また、合金層の幅を広げるため、レーザー照射位置を変えながら複数回レーザー合金化処理を行った後、回折型光学素子 (CGH)⁵⁾を用いてレーザー焼入れを行う手法についても検討した。その結果、母材よりも優れた耐摩耗性を持つ無欠陥で均一な合金層を形成させることができたので報告する。

2. 実験方法

母材は低炭素鋼 S15CK を用いた。S15CK の化学組

* 加工成形科

** 金属材料科

成を Table1 に示す。また、より安価な材料として市販の軟鋼 (SS400) も併用した。母材の表面に粒径約 5 μm の黒鉛粉末をエタノールでペースト状にして塗布し、乾燥させた後レーザー光を照射することで合金層を形成させた。塗布する箇所には、あらかじめ溝加工を施しておき、溝深さを変えることで塗布するペーストの厚みを制御し、供給する炭素量を調整した。

使用したレーザーは最大出力 1 kW の高出力半導体レーザー (Laserline 社製 LDL160-1000) であり、レーザー光はコア径 1 mm の光ファイバにより伝送され、スポット径 1 mm で試料に照射しながらレーザー光を移動させた。レーザー照射部は、大気による酸化を防止するため、アルゴンガスによるシールドを行った。アルゴンガスは口径 6.4mm のサイドノズルを用いて、レーザー光移動方向に対して前方から流量 30 l/min で供給した。Fig. 1 に本実験の模式図を、Table 2 に使用したレーザー照射条件を示す。得られた合金層の評価は、断面組織観察と硬さ測定により行った。断面観察は、切断した試料を樹脂に埋め込み、湿式研磨により鏡面仕上げを行った後、3% ナイタルを用いて組織を現出し、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡により観察を行った。硬さはマイクロビッカース硬度計を用い、試験荷重 2.94N で測定した。

Table 1 Chemical composition of substrate (mass%).

	C	Si	Mn	P	S
S15CK	0.13	0.27	0.44	0.007	0.006

Table 2 Laser alloying conditions.

Laser power	720W
Spot diameter	1mm
Traverse speed	1mm/s~10mm/s
Graphite paste thickness	0.1mm~0.5mm
Shield gas	Ar (30l/min)

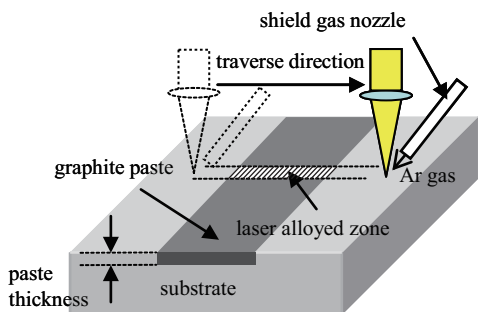


Fig. 1 Schematic diagram of laser alloying.

3. 実験結果と考察

3.1 合金層の断面観察および硬さ測定結果

Fig.2 にレーザー合金化後の断面マクロ写真の一例を示す。レーザー光の送り方向は紙面垂直方向であり、レーザー照射後には図に示すようにレーザー照射部以外の領域に黒鉛ペーストが残存していたが、観察に先立って残存したペーストは除去した。図中に示す半円状の領域が、レーザー照射によって溶融した母材と塗布した黒鉛が混合して生成した合金層である。合金層周囲の白く見える領域は、溶融温度には達していないが、レーザー照射時の熱影響によってマルテンサイト変態を起こした領域であり、母材 (フェライト/パーライト組織) とは組織が異なるためにコントラストの違いが現れている。

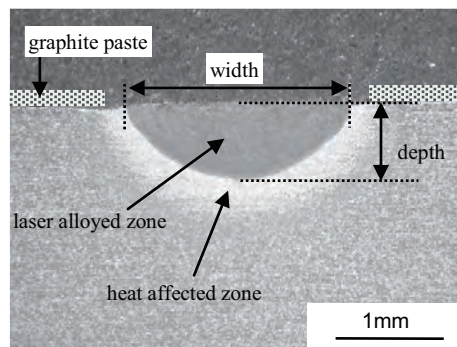


Fig. 2 Cross section of laser alloyed zone. (paste thickness 0.25 mm, traverse speed 2 mm/s)

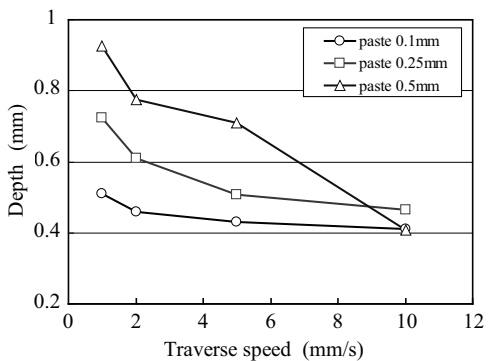
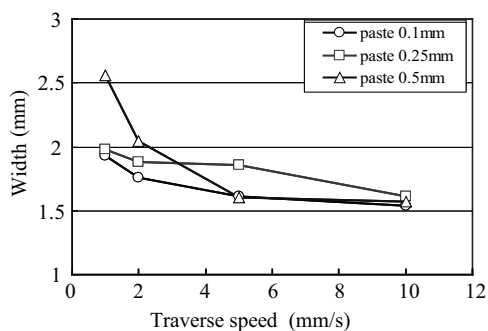


Fig. 3 Relation between size of laser alloyed zone and traverse speed.

レーザー送り速度と黒鉛ペーストの厚みをパラメータとし、合金層の幅と深さの変化を調べた結果を Fig. 3 に示す。得られた合金層の幅は 1.5 ~ 2.5 mm の範囲であり、深さは 0.4 ~ 0.9 mm の範囲であったが、ともに、レーザー送り速度の増加に伴って減少していることが確認できる。これはレーザー送り速度が大きい方が、入熱量が小さく、溶融領域が小さくなるためと考えられる。黒鉛ペーストの厚さを増すと、合金層の幅および深さが大きくなる傾向が見られた。これは炭素濃度の増加とともに凝固点が低下するため、凝固完了までの時間が長くなり、固液界面における母材の溶解反応が進行し、幅・深さともに大きくなったと考えられる。

光学顕微鏡および走査電子顕微鏡観察の結果から、合金層のマイクロ組織は、黒鉛ペーストの厚みやレーザー送り速度によって変化することがわかった。本研究で得られたマイクロ組織の写真を Fig. 4(a)~(d) に、得られたマイクロ組織をレーザー送り速度と黒鉛供給量によ

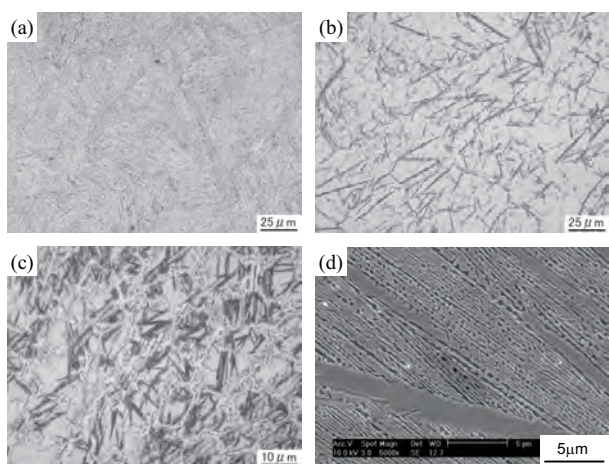


Fig. 4 Microstructures of laser alloyed zone.

- (a) traverse speed 2 mm/s, paste thickness 0.1 mm
- (b) traverse speed 2 mm/s, paste thickness 0.25 mm
- (c) traverse speed 2 mm/s, paste thickness 0.5 mm
- (d) traverse speed 10 mm/s, paste thickness 0.5 mm

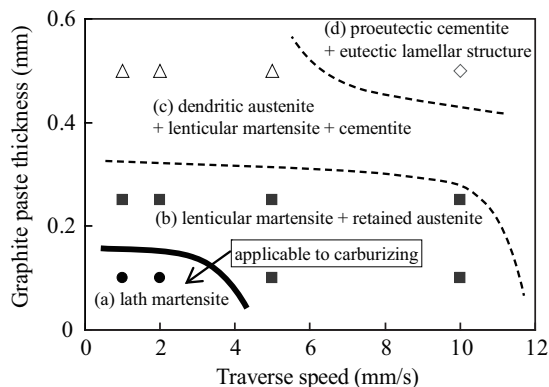


Fig. 5 Relation between microstructure of laser alloyed zone and laser alloying conditions.

て分類した図を Fig. 5 に示す。Fig. 4(a) は一般的な炭素鋼の焼入れ組織であるラスマルテンサイト組織であり、Fig. 4(b) はレンズマルテンサイトと残留オーステナイト (写真中の白く見える領域) の混合組織である。炭素鋼のマルテンサイトは炭素量に応じてその形態が変化し、約 0.8 mass% を境にそれ以下でラス状、それ以上でレンズ状となることが知られている⁶⁾。このため、Fig. 4(a) よりも Fig. 4(b) の条件のほうが炭素量の多い合金層であることがわかる。Fig. 4(c) では、デンドライト状のオーステナイトやレンズマルテンサイト、ラメラ状の組織が観察される。これは、液相からの凝固時に初晶として生成したオーステナイトがデンドライト状に成長し、残りの液相部分がラメラ状のオーステナイトとセメンタイトに共晶凝固してこのような組織が形成されたものと考えられる。Fig. 4(d) では、ほぼ全面が共晶凝固で生成したラメラ状組織であり、一部に粗大なセメンタイトも観察された。

Fig. 4 の写真で示した組織 (a) ~ (d) が得られた条件での合金層について、断面の硬さ分布を試料表面から深さ方向に測定した。その結果を Fig. 6 に示す。いずれの条件でも硬さは母材より上昇している。(a) においては 0.4 mm の深さまで約 800 HV の硬さを維持しており、通常の浸炭層の硬さに匹敵する値となっている。一方、(b) や (c) の条件では、炭素濃度は高くなっているものの、軟質な残留オーステナイトを多く含むため (a) よりも硬さは小さくなっている。(d) においては、硬質なセメンタイトが多量に存在するため、合金層は 1000 HV を超える硬さとなっているが、粗大な炭化物の存在による脆化が懸念される。本研究で目標とする浸炭の代替プロセスとしては、(a) の組織が得られる条件で処理を行うことが重要である。

3.2 合金層内の気孔形成におよぼす母材の影響

S15CK に対しては浸炭と同等の硬化層を形成させることができたが、より安価な材料として市販の軟鋼

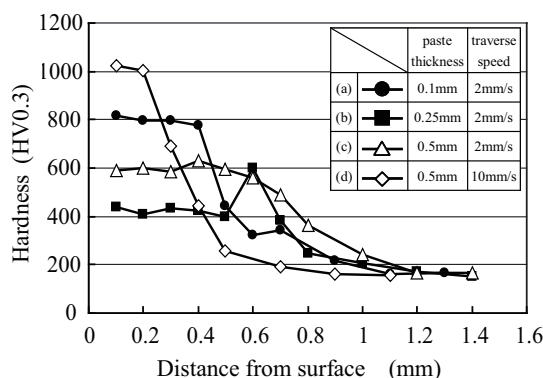


Fig. 6 Hardness-depth profiles.

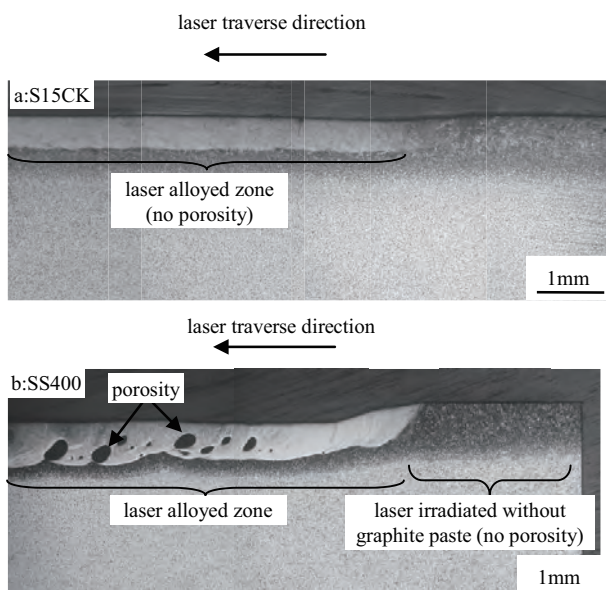


Fig. 7 Longitudinal section of laser alloyed zone.
a:Substrate S15CK b:Substrate SS400

(SS400)への適用を試みた。その結果、一部の条件で、S15CKでは見られなかった気孔が合金層中に形成されることがわかった。

Fig. 7は、レーザ合金化後、レーザ送り方向に対して90°の方向から見た合金層の観察結果(縦断面)である。気孔は、母材がS15CKであるFig. 7(a)では見られないが、SS400を用いたFig. 7(b)では合金層中に気孔が残存しているのがわかる。試料右側は、黒鉛ペーストを塗布しておらず、レーザ照射のみが行われた領域である。ビード外観から表面層は熔融域まで加熱されていることが確認できたが、Fig. 7(b)においてもこの領域には気孔の発生は見られず、炭素を供給した領域でのみ気孔が発生していることがわかった。

母材の酸素量を不活性ガス中融解-赤外線吸収法により測定した結果、S15CKでは26 ppmであったのに対し、SS400では126 ppmと多くの酸素が残存してい

ることがわかった。一方、ロットの異なる酸素量の少ない軟鋼(酸素量18 ppm)を母材とした場合には、合金層中における気孔の生成は確認できなかった。

これらの結果から、酸素含有量の高い母材に対してレーザ合金化により黒鉛を供給すると気孔が発生しやすくなる傾向があることがわかる。気孔の発生は、供給した黒鉛の炭素が熔融池内で母材に含まれていた酸素と反応してCOガスが発生したことが原因の一つとして考えられる⁷⁾。本プロセスにおいて、気孔の発生を抑えるためには十分に脱酸された清浄な鋼を母材に使用する必要がある。

4. 実用化を想定した硬化領域の拡大と摩耗特性の評価

4.1 レーザ焼入れとの併用による広幅加工法の検討

上述の結果から、適切な母材・黒鉛供給量・レーザ照射条件の選択により、良好な合金層を形成させることが可能であることが分かった。しかし、本実験で得られた合金層の幅は高々2 mm程度であり、実際に求められる硬化領域の大きさは部品形状や目的に応じて様々である。形成される合金層の幅はレーザのスポット径に大きく依存するが、スポット径を大きくするとレーザ照射領域のパワー密度が低下するため、熔融領域が浅くなる。このため十分な厚みの合金層を形成させるためにはより大きな出力のレーザが必要となる。

本研究では、レーザ照射位置を変えながら複数回レーザ合金化処理を行う多パス処理法により合金層の幅を広げる手法を検討した。この手法の問題点は、隣接箇所を処理する際の熱影響により先に形成された合金層が軟化することである。そこで、多パス処理により形成された合金層に対して、レーザ焼入れを施すことで熱影響による軟化の問題の解消を試みた。レーザ

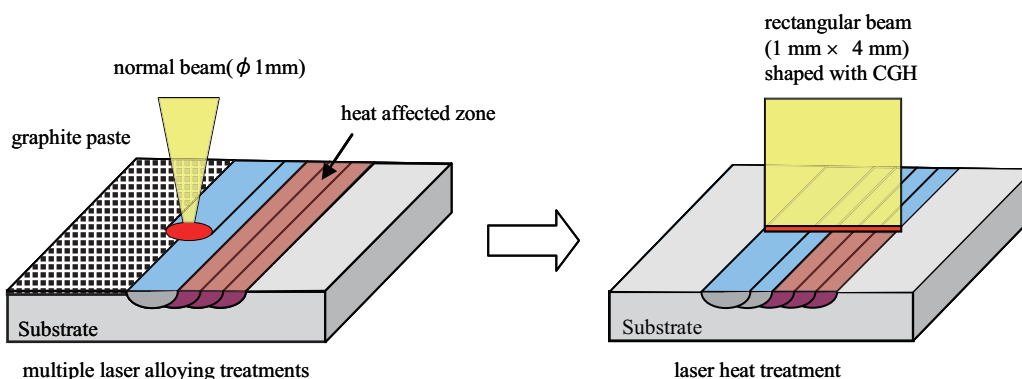


Fig. 8 Schematic diagram of multiple laser alloying treatments and laser heat treatment with CGH.

焼入れ時には、合金層のサイズに合わせて均一な焼入れをするため、レーザー光の強度分布を矩形(1 mm × 4 mm)に整形してレーザー照射を行った。レーザー光の強度分布の整形には回折型光学素子 (CGH)⁵⁾を用いた。Fig.8 に実験の模式図を示す。

Fig. 9 に試料の断面写真を示す。Fig. 9(a) はレーザー合金化のみを行ったものであり、1回のパスにおけるレーザー光の走査方向は、紙面垂直方向で、パス間のステップ幅を0.5 mmとして右から左へ順次パスを送り、合計5回のレーザー照射を行った。合金層の幅は4 mm程度、厚みは0.5 mm程度であった。写真は、3% ナイタルにより組織を現出させているが、1パス目から3パス目までは周囲よりも濃くエッチングされている。これは、複数回処理をしたことによる熱影響によって、マルテンサイト素地から炭化物が析出した焼もどしマルテンサイト組織となっているためである。一方、4パス目は、5パス目の熱影響による温度上昇が焼入れ温度以上であり、再度焼入れされてマルテンサイト組織となっているため、あまりエッチングされなかったものと考えられる。

一方、Fig. 9(b) は合金層の上からレーザー焼入れを施した後の断面写真である。Fig. 9(a) で見られたエッチングの濃い領域が解消され、均一な合金層となっている。

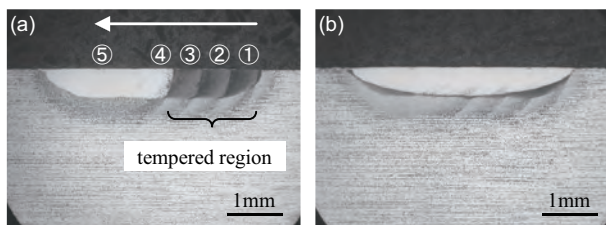


Fig. 9 Cross section of laser alloyed zone.
 (a) as laser alloying (paste thickness 0.1 mm, traverse speed 2 mm/s)
 (b) after laser heat treatment (power 330 W, traverse speed 3 mm/s)

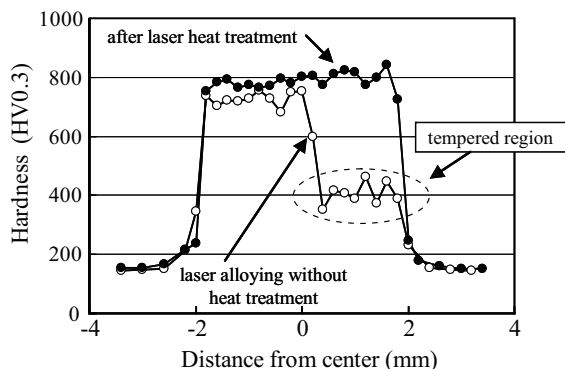


Fig. 10 Hardness profile at 0.1 mm depth from surface.

各試料の表面から0.1 mmの深さにおける硬さ分布を測定した結果を Fig. 10 に示す。レーザー合金化のみの場合では、エッチングの濃い領域と対応する箇所においては硬さが約400HVとなっている。一方、レーザー焼入れを併用した場合には、合金層全域が再度焼入れされてマルテンサイト組織となるため、軟化領域が解消されて約800 HVの均一な硬さが得られていることがわかる。

4.2 合金層の摩耗特性

前節の手法で得られた合金層の耐摩耗性を調べるため、摩耗試験を行った。耐摩耗性の比較材として、S15CKの母材部、S15CKに黒鉛を供給せずレーザー照射のみを行った試料、より炭素量の多いS50Cにレーザー焼入れを行った試料を用いて、それぞれ同条件で摩耗試験を行った。摩耗試験には大越式迅速摩耗試験機を用い、荷重500 gfで試料をリングに押さえつけながら、速度1.09 m/sでリングを回転させた。600 m 摩擦させた後の摩耗体積を測定することで耐摩耗性を評価した。摩耗試験の模式図を Fig. 11 に示す。

Fig. 12 に S15CK 母材部と合金層の摩耗痕の外観写真を、Fig. 13 に各試料の摩耗体積を比較した結果を示す。摩耗痕の大きさから、合金層の耐摩耗性は母材部より向上していることが分かる。

S15CK に黒鉛を供給せずにレーザー照射のみを行った場合でも、母材部より耐摩耗性は改善される。これはレーザー照射によって表面がマルテンサイト組織となり、硬さが上昇するためであるが、炭素量の少ない

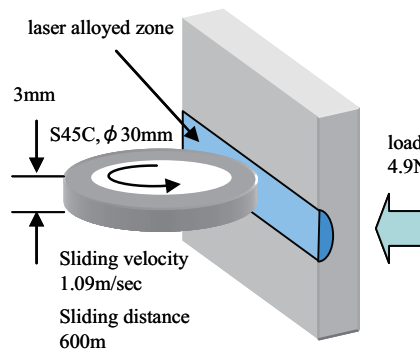


Fig. 11 Schematic diagram of wear tester.

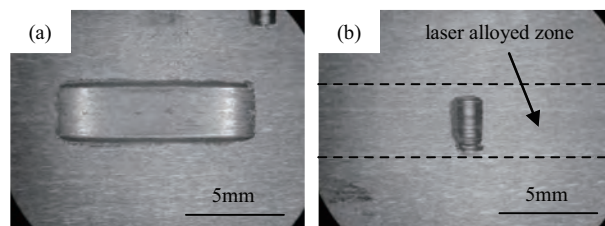


Fig. 12 Wear scar of (a) S15CK base metal and (b) S15CK laser alloyed zone.

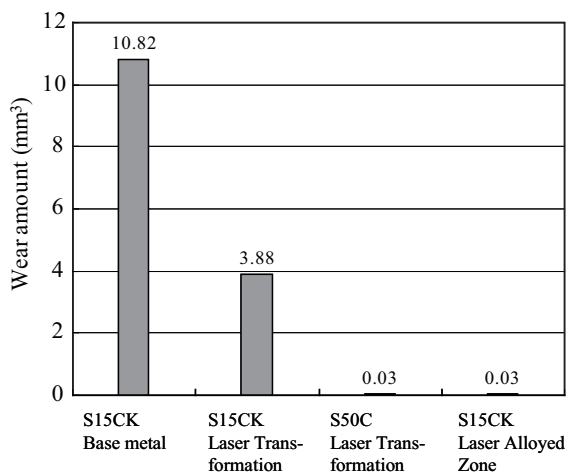


Fig. 13 Comparison of wear amounts.

S15CK においては硬さの上昇が小さいため、耐摩耗性の改善効果はわずかである。一方、本研究で得られた合金層については、母材部やレーザー焼入れ部と比較して耐摩耗性が大幅に向上しており、S50C のレーザー焼入れ領域とほぼ同程度の耐摩耗性が得られていることがわかった。

5. まとめ

低炭素鋼の表面にレーザー合金化によって炭素を供給し、浸炭で得られる硬化層に匹敵する無欠陥の合金層を形成させることを目的とし、合金化条件と合金層特性の関係を調査した結果、以下の知見が得られた。

(1) 黒鉛ペースト厚さが大きく、レーザー送り速度が小さいほど、得られる合金層のサイズは大きくなる。

- (2) S15CK を母材として、黒鉛ペースト厚さ 0.1 mm、レーザー送り速度 2 mm/s の条件でレーザー合金化を行うと、合金層全面にラスマルテンサイト組織が形成され、硬さ 800 HV 程度の良好な硬さ分布を有する合金層が形成される。
- (3) 使用する母材に酸素が多く残存する場合は、レーザー合金化処理によって形成される合金層内に気孔が発生しやすい傾向が見られる。
- (4) レーザ合金化の多パス処理とレーザー焼入れを組み合わせることで、硬さの均一な合金層が得られる。レーザー合金化の処理回数とレーザー焼入れ時のビーム幅を調整することで合金層の幅を変化させることができる。
- (5) 得られた合金層の摩耗特性を調べた結果、母材部と比べて耐摩耗性が大幅に向上することがわかった。

参考文献

- 1) 社団法人日本溶接協会表面改質技術研究委員会編：レーザー表面改質の現状と展開 (2001) 32.
- 2) A.Walker, D.R.F.West, W.M.Steen: Metals Technology, **11** (1984) 399.
- 3) Seki, Y.: Surface Modifications by Laser on Metals, J. Jpn. Soc. Heat Treat., **28**, 4 (1988) 247.
- 4) M.Tayal, K.Mukherjee: Selective area carburizing of low carbon steel using an Nd:YAG laser, Materials Science and Engineering, **A174** (1994) 231.
- 5) 萩野秀樹, 安藤 輝, 菊田久雄: 第 71 回レーザー加工学会講演論文集 (2008) 183.
- 6) 日本金属学会編: 講座・現代の金属学 材料編 4 鉄鋼材料 (1985) 32.
- 7) 新成夫: 溶接冶金学, 丸善 (1972) 67.

湿式酸化分解のための水溶性鉄系触媒の開発

Syntheses and Characterizations of Aqueous Catalysts Including Iron Moieties for Wet Oxidative Decomposition

林 寛一* 中島 陽一*
Hirokazu Hayashi Yoichi Nakashima

(2012年7月17日 受理)

The Fenton reaction, as an oxidative decomposition method, is effective for the treatment of industrial wastewater in spite of problems of generated iron oxide waste. To resolve Fenton reaction problems, we developed polyoxometalates (POM) including iron moieties as aqueous catalysts. Results show that hydroxyl radical was generated under the condition with H_2O_2 . Benzene solved water was degraded up to 95% by batch method using POM including Fe(II) and H_2O_2 , although it was insufficiently degraded when using POM including Fe(III). However, its catalysts including Fe(III) were able to degrade benzene using electron-reduction method, just as in the case of using POM including Fe(II). It was necessary for this decomposition that iron moieties be present on the POM surface. Advantages of these degradation catalysts are that reagents are cheap and their handling is easy. We proposed this degradation as a new methodology for reducing levels of other hazardous organic compounds in human surroundings.

Key Words: aqueous metal oxide, redox reaction, hydroxyl radical

1. はじめに

近年、環境意識の高まりから人体に影響を及ぼす可能性のある揮発性有機化合物 (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。中でも VOC は大気汚染において重要課題である浮遊粒子状物質の生成に大きく関わっていることから、何らかの対策が必要とされている¹⁾。現在大気中 VOC の無害化法として、活性炭フィルター法や燃焼触媒法などがよく知られている。また、このような手法以外に、オゾンを用いる方法や光触媒を利用することにより、環境中有害有機化合物の分解処理の高効率化を図った研究も盛んに行われている²⁾。しかしながら、これらの方法には安全性・煩雑な作業・高維持費など改善すべき問題も多く残されている。

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なうため、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²⁻⁵⁾。

鉄を利用する有機物酸化分解法のひとつにフェントン反応がある⁶⁾。この反応で生成するヒドロキシラジカル ($\bullet OH$) の強い酸化力は、古くから様々な分野で応用されており、特に湿式酸化分解法に有用であることが良く知られている²⁾。以前我々は、この反応が染色排水の脱色法⁷⁻⁹⁾として有効利用できることを明らかにした。さらに、難分解性であるトルエンやベンゼンについて、本反応を用いた分解実験を試みた。その結果、分解過程において中間生成物として酢酸やギ酸が生じ、最終的にはいずれも消失して、無害な炭酸成分にまで分解できる (Eq. 1)^{3,7)}など、湿式酸化分解法として非常に利用価値の高いものであることを見出した。

* 化学環境科



ところで、このフェントン反応では、反応後生成する Fe^{3+} のほとんどがスラッジ状の酸化鉄種 $\text{Fe}[\text{O}]$ として反応系内に沈殿することや、反応が触媒的でないといった問題がある。そのため、光化学的⁹⁻¹¹⁾あるいは電気化学的手法^{12, 13)}により Fe^{3+} から Fe^{2+} へと還元する触媒的フェントン反応や過酸化水素供給法の検討が行なわれている。

我々は針鉄鉱 ($\alpha\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$) とよばれるオキシ水酸化鉄 (いわゆる鉄さびの一種) など鉄酸化物を利用する触媒的酸化分解法について検討してきた。その結果、オキシ水酸化鉄のみが、水溶液中で強い酸化力を有する $\bullet\text{OH}$ を生成できることを見出した。また、酸化分解実験では、トルエンや、穏やかな反応ではあるものの農薬のひとつであるカルボフランの分解が可能であった²⁾。しかしながら、この反応は不均一系の反応であるため、その低効率性が課題として残った。

そこで、この課題を解決するために、均一系触媒として、水溶性金属酸化物であるポリオキシメタレート (POM)¹⁴⁻¹⁷⁾ に着目した。POM とは $\text{Mo}(\text{VI})$ や $\text{W}(\text{VI})$ などの酸素酸が主骨格を担う錯体で、その代表的な構造のひとつに Keggin 型構造 (Fig. 1) がある。このような POM は、選択的酸化触媒として開発された事例が多くあり、有機物のエポキシ化など穏やかな反応に用いられていることに加え、その構造や反応機構なども詳しく調べられている¹⁸⁾。一方、これまで水溶性金属酸化物の $\bullet\text{OH}$ 生成に関する研究はほとんど知られていない。

この種の錯体では、 $\text{Mo}(\text{VI})$ や $\text{W}(\text{VI})$ の一部を他の金属酸化物に置換させることができることから、 $\bullet\text{OH}$ を生成させるために必要な還元性を有する鉄系金属元素を含む POM¹⁹⁾ を合成することが可能である。

本稿では、これまでの研究結果を踏まえ、より高効率な環境中有機化合物の酸化分解法の開発を目指し、鉄元素を含む水溶性金属酸化物触媒を合成し、そのヒドロキシラジカル ($\bullet\text{OH}$) 生成能の調査と、VOC であ

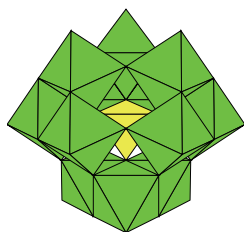


Fig. 1 Keggin-type POM

るベンゼンの分解実験から得られた結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 鉄含有 POM 合成条件¹⁸⁾

Keggin 型ヘテロポリモリブデン酸またはポリタングステン酸 $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$ ($\text{X} = \text{P}$ or Si , $\text{M} = \text{Mo}$ or W) 0.5 mmol を水 3 mL に溶解し、60 °C に加温した後、 $[\text{CH}_3\text{COOK}(15 \text{ g}) / \text{CH}_3\text{COOH}(1 \text{ mL})] / 25 \text{ mL H}_2\text{O}$ から調製した溶液 1 mL および 1.5 当量 FeCl_2 or FeCl_3 , or $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を加えた後、室温で 24 時間攪拌 (FeCl_2 については conc.HCl 0.5 mL も添加) した。得られた錯体について、水-アセトン溶媒による再結晶により精製を行った。

2.2 $\bullet\text{OH}$ 測定

$\bullet\text{OH}$ 濃度測定は ESR スピントラップ法を用い、以下の条件で行なった。

DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide) 10^{-3} mol/L	
magnetic field	$336.5 \pm 5 \text{ mT}$
power	4 mW
modulation frequency	9.43 GHz

2.3 電気化学測定

本研究ではフェントン型反応を効率よく起こさせるために錯体の電子供与性を高めることを目的として、合成した錯体の電気化学的還元を行った。また、事前に電気化学的性質を調べるために、電気化学測定を行った。

電気化学測定 (サイクリックボルタンメトリ) 条件
錯体濃度 50 mg, H_2SO_4 0.02 M, Scan rate 100 mv/s

2.4 ベンゼン分解実験

POM/ 過酸化水素系においてバッチ式分解法を検討した。各反応剤の出発濃度: ベンゼン 10 mmol/L, POM 50 mg, H_2O_2 10 mmol/L, pH 2-3, 反応温度は室温, 処理液の全容は 50 mL として実験を行った。また、ベンゼンの定量はガスクロマトグラフ質量分析を用いた。

2.5 使用機器

ESR 分析は (株) 日本電子製 JES-FR30, 電気化学測定および電気化学実験には北斗電工 (株) 製 POTENTIAL/GALVANOSTAT HA-151, および COULOMB/AMPERE HOUR METER HF-201, GCMS 分析は (株) パーキンエルマージャパン製ヘッドスペーストラップサンプラー (TurboMatrixTM Trap 40) およびサーモフィッシャーサイエンティフィック (株) 製ガスクロマトグラフ質量分析計 (Trace DSQII)

column [VOCOL (SUPELCO 社製 0.32 mm × 60 m, 3.0 μm)], XPS 分析は (株) アルバック・ファイ製 PHI 5600CI, また, ICP 分析には (株) 島津製作所製 ICP 発光分光分析装置 ICPS-2000 を, IR 分析には (株) 日本電子製 JIR-7000 を, EDX 分析にはアメテック (株) 製 GENESIS4000 をそれぞれ用いた.

3. 結果と考察

3.1 POM の合成

3.1.1 POM の合成と構造および・OH の生成

まず, 均一系触媒の開発を目的として, 鉄元素を含む POM の合成を行ったところ, 目的とする鉄置換錯体を 24~96% の収率で得た. また, ICP 発光分光分析を用いて, 鉄置換錯体の組成比を調べた. POM の合成収率・金属組成比をまとめて Table 1 に示す.

ICP 分析の結果より, P と M(L 含む) の比は, 一般的な Keggin 型の 1:12 ではなく, FeCl₂ や Fe(NO₃)₃ を用いた場合は 1:9, FeCl₃ の場合は 1:11 であることがわかった. 興味深いことに, 同じ Fe(III) の FeCl₃ と Fe(NO₃)₃ では異なる構造の錯体が生成していると推察

Table 1 X-M-Fe ratio and Amounts of hydroxyl radical generated by using POM.

POM*	Reagents	Yields (%)	X:M:L**	・OH (mol/L) ****
(a) P:Mo:Fe	FeCl ₂	86	1:8:1	10 ⁻⁶
(b) P:Mo:Fe	FeCl ₃	90	1:10:1	trace
(c) P:Mo:Fe	Fe(NO ₃) ₃	24	1:8:1	10 ⁻⁶
(d) P:Mo:Ru	RuCl ₂	87	19:1***	n.d.
(e) P:Mo:Os	OsCl ₂	96	8:1***	n.d.
(f) Si:Mo:Fe	FeCl ₂	70	1:8:1	10 ⁻⁶
(g) Si:Mo:Fe	FeCl ₃	73	1:10:1	trace
(h) Si:Mo:Fe	Fe(NO ₃) ₃	46	1:8:1	10 ⁻⁶
(i) P:W:Fe	FeCl ₂	32	1:8:1	10 ⁻⁶
(j) P:W:Fe	FeCl ₃	26	1:10:1	trace
(k) P:W:Fe	Fe(NO ₃) ₃	33	1:8:1	10 ⁻⁶
(l) Si:W:Fe	FeCl ₂	24	1.5:10:1	10 ⁻⁶
(m) Si:W:Fe	FeCl ₃	47	1:10:1	trace
(n) Si:W:Fe	Fe(NO ₃) ₃	92	2:10:1	10 ⁻⁶
(o) Si:Mo:Ru	RuCl ₂	87	19:1***	n.d.
(p) W:Fe ²¹⁾	-	90	12:1	n.d.
(q) Mo: P	-	90	11:1	n.d.

* All POM structure was decided by IR spectroscopy.

** X-M-Fe ratios were decided by ICP spectroscopy.

*** X-M ratio was decided by EDX spectroscopy.

**** Concentration of each POM was 10⁻² mol/L with 10⁻² mol/L H₂O₂ and 2.0 × 10⁻² mol/L H₂SO₄.

できる. また, Ru を用いた場合も 19:1 とまったく異なる構造をしていると考えられる結果となった.

3.1.2 ESR 分析

次に, これら合成した POM について, 有害有機物を酸化分解するために有用なヒドロキシラジカル (・OH) の生成について調査した²⁰⁾. 実験は, 鉄置換 POM を酸性条件下, 過酸化水素と反応させることにより, その・OH 生成量を測定した. 測定には ESR スピントラップ法を用いた. その結果, Fe(II) から合成した POM は 10⁻⁶ mol/L 程度, Fe(III) から合成した POM は trace 量の・OH を生成させることがわかった.

Fe(NO₃)₃ を用いて合成した POM については, Fe(II) から合成した POM と同程度の・OH 生成量であった (Table 1). POM(a)(b) の結果を例として Fig. 2 に示す.

3.1.2 XPS 分析

さらに, ラジカル生成における鉄の寄与を調べるために, POM(a), (b) および出発物質 (原料) である H₃[PMo₁₂O₄₀](L) の XPS 分析をおこなった. この結果から, 錯体全体の電子状態に違いがあることは認めら

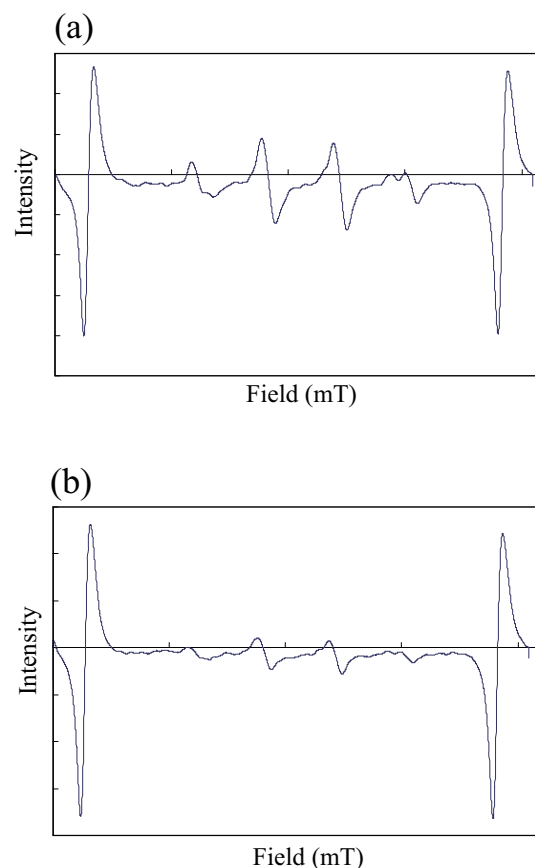


Fig. 2 ESR Spectra of Fe substituted POM.

Magnetic field: 336.5 ± 5 mT, Power: 4 mW, Modulation frequency: 9.43 GHz, DMPO(5,5-dimethyl-1-pyrrolin-N-oxide) and H₂O₂ and POM conc.: 10⁻³ mol/L

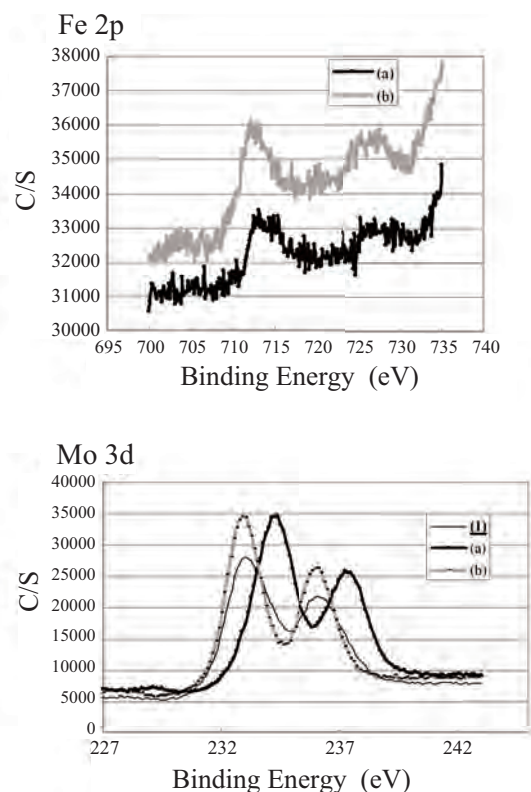


Fig. 3 XPS Spectra of P-Mo-Fe POM.
X-ray radiation source: Mg Ka, Power: 400 W

れたが、Feの電子状態には大きな違いが見られなかったため、ヒドロキシラジカル(\bullet OH)生成において、フェントン反応同様のFeの酸化数状態の相違による寄与の有無については判別できなかった(Fig. 3)。

また、モリブデンについて見ると、(1)と Fe^{3+} から合成した(b)とはほぼ同じスペクトルであることからモリブデンの酸化数状態はMo(VI)であると推察される。一方、Fe(II)から合成した(a)では、錯体溶液の色が紺色に変色した結果や一般的なMo(V)の結合エネルギーの値などから考えて、Mo(VI)の一部がFe(II)によって還元され、Mo(V)、Mo(VI)が非局在化している状態(混合している状態)であると推測される。

3.2 揮発性有機化学物質の分解

次に、ヒドロキシラジカル(\bullet OH)生成におけるFeの寄与について、より詳細を調べるためにVOCとしてベンゼンの分解実験を検討した。

その結果、Fe(II)を含有する錯体(i)については95%程度までベンゼンを分解することができた。

Fe(III)の鉄含有錯体(j)については、分解はほとんど見られなかった。

フェントン反応型の過酸化水素を用いるヒドロキシラジカル(\bullet OH)生成反応では、錯体からの電子移動による還元を利用している。そのためには、錯体には電

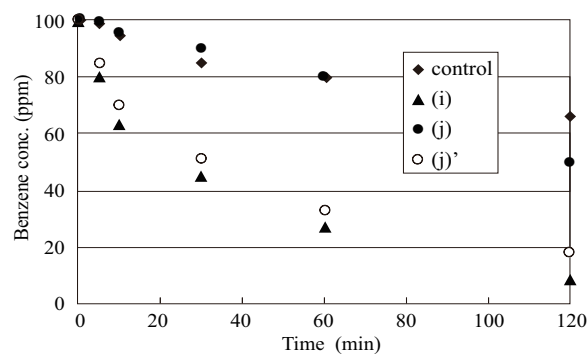


Fig. 4 Changes of concentrations during benzene degradation by POM substituted Fe.
0.4 mM POM solution in 0.02 M H_2SO_4 , 100 ppm(1 mM) benzene and 10 mM H_2O_2 , (j)' was done one electron reduction at -400 mV vs Ag/AgCl.

子供与性があることが必要となるが、 Fe^{2+} を導入した錯体については、その条件を満たしており、期待する反応が進行したと考えられる。

ところで、ポリ酸は酸化還元双方とも受けることも良く知られている²²⁾。すなわち、触媒として働く上で必要な酸化剤、還元剤両方の機能を持ち合わせている。

そこで、今回は合成した錯体の電子供与性をさらに高めるために、電気化学的手法を用いて、錯体自体を還元し、それを用いて分解実験を行うことを試みた。

まず、合成した錯体の電気化学測定をおこなったところ、モリブデン錯体、タングステン錯体ともに還元波が見られ、電気化学的に還元できることがわかった。そこで、モリブデン錯体については100 mV vs Ag/AgClでタングステン錯体については -400 mV vs Ag/AgClで還元を行うことにした。

その結果、Fe(III)含有錯体(j)'についても上記条件で還元した後、ヒドロキシラジカル(\bullet OH)触媒として用いるとベンゼンの分解を行うことができた(Fig. 4)。

一方、本分解反応において、Feの寄与の有無をより詳細に調べるために以下の実験を行った。

Feと同族のRu錯体(d)でも同様の実験を行ったところ、(d)(d')ともにほとんどベンゼンを分解することができなかった。また、Feが表面ではなく錯体内側にあり、かつ電子状態が似ているFe内包型錯体(p)を用いてベンゼンの分解実験をおこなった。その結果、(p)および電気化学的還元をおこなった(P')双方とも、ほとんどベンゼンは分解することができなかった(Fig. 5)。

以上の実験結果から、酸化分解反応における触媒の効果は、錯体の電子状態だけでなく錯体表面にFeが

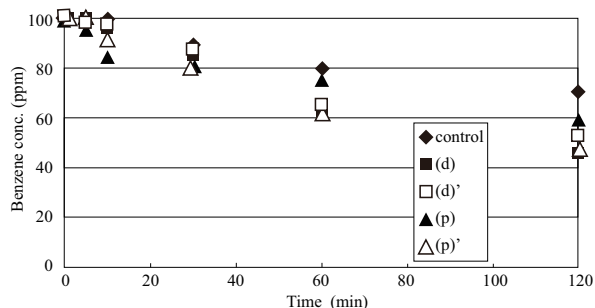


Fig. 5 Changes of concentrations during benzene degradation by POM including Fe or Ru.

0.4 mM POM solution in 0.02 M H_2SO_4 , 100 ppm (1 mM) benzene and 10 mM H_2O_2 . (d)' was done one electron reductions at 100 mV vs Ag/AgCl, and (p)' was done three electron reduction at -500 mV vs Ag/AgCl.

存在している必要があることがわかった。

フェントン反応等では、反応後のFe(II)はFe(III)になり、過酸化水素への還元が行えなくなるため、そこで反応が終了する。また、生成したFe(III)は酸化鉄等になり、反応系外へと出て行ってしまうため、Fe(II)へと戻すことが非常に困難である。

一方、本研究で用いた錯体はFe(III)を含むものでも、水溶性であるため、Fe(II)へと還元することが可能である。以上のことから、本研究において開発した水溶性鉄錯体は、電気化学的還元を用いる本手法により、触媒として利用できることが明らかとなった。

4. まとめ

効果的なヒドロキシラジカル($\cdot OH$)発生方法を開発するために、水に可溶性鉄含有POMを合成し、その特性評価をおこなった。得られたFe(II)錯体を用いて、水中のベンゼン分解実験を行ったところ、分子表面に鉄を含有する錯体については1時間で95%程度ベンゼンを分解することができた。また、Fe(III)錯体を電気化学的手法により錯体を還元させたところ、同様に

ベンゼンの分解を行うことができた。この結果から、これらの水溶性鉄錯体は、電気化学的還元を用いることで、触媒的に作用することが明らかとなった。また、Fe内包型錯体を用いた分解実験から、錯体表面にFeが存在している必要があることがわかった。

参考文献

- 1) 環境省 VOC 対策, URL: <http://www.env.go.jp/air/osenv/voc/voc.html>
- 2) 林 寛一, 中島陽一, 勝又英之: OH ラジカル類の生成と応用技術, NTS 出版, (2008)356.
- 3) 林 寛一, 中島陽一, 太田清久: 大阪府立産業技術総合研究所報告, **21** (2007)79.
- 4) K. Ohta, M. Sugii, H. Katsumata, A. Kaneco, T. Suzuki, H. Hayashi and Y. Yobiko: ITE Letters on Batteries, New technologies & Medicine, **8** (2007) 298.
- 5) K. Ohta, H. Katsumata, A. Kaneco, T. Suzuki, H. Hayashi and Y. Yobiko: ITE Letters on Batteries, New technologies & Medicine, **8** (2007) 605.
- 6) J. J. Pinatello: Environ. Sci. Technol., **26** (1992) 944.
- 7) 林 寛一, 中島陽一, 呼子嘉博, 太田清久: 大阪府立産業技術総合研究所平成 17 年度研究発表会要旨集, (2005) 112.
- 8) 呼子嘉博, 林 寛一, 中島陽一, 岩崎和弥, 山崎清, 興津健二: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.18 (2004) 15.
- 9) K. Katsumata, K. Matsuda, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta and Y. Yobiko: J. Photochem, Photobiol. A:Chem, **162** (2004) 297.
- 10) M. Muruganandham and M. Swaminathan: Dye and Pigments, **63** (2004) 315.
- 11) M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech and J. Peral: Water Research, **36** (2002) 2703.
- 12) B. Boye, M. M. Dieng and E. Brillas: J. Electroanal. Chem, **557** (2003) 135.
- 13) A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond and V. Camel: Water Research, **36** (2002) 3517.
- 14) 日本表面科学会編, 環境触媒, 共立出版 (1997).
- 15) Craig L. Hill, ed.: Chem. Rev., **98** (1998).
- 16) 山下弘己, 田中庸裕, 三宅孝典, 西山覚, 古南博, 八尋秀典, 窪田好浩, 玉置純, 触媒・光触媒の科学入門, 講談社 (2006).
- 17) 日本化学会編, 先端化学シリーズ I, 丸善 (2003).
- 18) N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kiyoto and M. Misono: J. Am. Chem. Soc., **120** (1998) 9267.
- 19) K. Nomiya, M. Sugaya and M. Miwa: Bull. Chem. Soc. Jpn., **52** (1979) 3107.20) 林 寛一, 中島陽一, 日本化学会第 91 回春季年会講演予稿集 (2011).
- 21) M. T. Pope and G. V. Varga Jr.: Inorg Chem., **5** (1966) 1249.
- 22) 日本化学会編, 季刊 化学総説 “ポリ酸の化学” No.20 (1993).

他誌掲載論文等概要

(2011.7.1 ~ 2012.6.30)

Advanced Sol-Gel Coatings for Practical Applications

南 努*

国際ゾルーゲル学会が主催する第16回国際ゾルーゲル学会において Life Time Achievement Award を授与され、その受賞記念講演を表記の題目で行った。この国際学会の機関誌である J. Sol-Gel Sci. Tech. に総説論文を書くよう求められて執筆した。主な内容は、企業との共同研究によって工業的な成功にまで至った研究開

発の6件の事例についての詳細な説明、および2003年に「日本ゾルーゲル学会」を提唱して設立したが、その背景、活動状況について紹介した。

Journal of the Sol-Gel Science and Technology, DOI 10.1007/s10971-2572-y (2011)

* 前所長

New Borate Glasses for Ionics

南 努*

第7回ホウ酸塩ガラスに関する国際会議(カナダ)で基調講演を行った。その内容について、Physics and Chemistry of Glasses というイギリスに本部のある“Glass Technology Society”から、寄稿を依頼された。新規のイオン伝導性ガラスの発見、その中のホウ酸塩ガラスの位置づけ、147°C以上でしか存在し得ない α -ヨウ

化銀を、ホウ酸塩ガラス中で室温で安定に存在させることに成功した研究成果、ホウ酸塩ガラスをリチウムイオン二次電池の負極材料に応用した際の特徴などについて紹介した。

Physics and Chemistry of Glasses, **53**, 2 (2012) 17.

* 前所長

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***

カーボンナノチューブ (CNT) は、炭素からなる物質で、その独特な構造から、ナノテクノロジーを代表する物質として注目されている。しかし、工業的には十分に応用されているとは言い難い。最大の理由は、凝集性が高いため、分散が非常に困難であり、使用時において優れた特性を十分に発揮させることができないことにある。本稿では、著者らが開発した CNT 分散液

の概要と、複合粒子、複合フィルム、多孔性ペレットなどの CNT ポリイミド複合体への適用例を中心に紹介した。

プラスチック, **9** (2011) 40.

* 株式会社イノアック技術研究所

** 経営企画室 経営戦略課

*** 化学環境科

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**

ポリイミド粒子はジアミンとテトラカルボン酸二無水物のそれぞれの溶液を室温下で超音波照射しながら沈殿重合してポリアミド酸粒子を調製し、次にそれを

加熱イミド化して得ることができる。この方法で得られるポリイミド粒子の特長は粒子径分布が比較的狭く、サイズや形態が前駆体のポリアミド酸粒子に依存する

ことである。また、ポリアミド酸粒子は反応に用いる溶媒の種類によって生成するサイズが異なり、この現象を利用することによりサイズ制御が可能であると考えられる。しかし、反応溶媒が粒子サイズに影響を及ぼす因子についての検討はなされていない。そこで、本研究ではポリアミド粒子の前駆体であるポリアミド酸粒子のサイズ変化に及ぼす反応溶媒の影響について溶解パラメータ (Solubility Parameter) を用いて検討した。その結果、ポリアミド酸粒子のサイズは反応溶媒とポリアミド酸との Hansen 溶解度パラメータ (Hansen Solubility Parameters, HSP) 距離と相関することがわかっ

た。また、HSP を構成するエネルギー項の中で分散力に由来するエネルギー δ_d が粒子サイズに影響を及ぼす支配的な因子であることがわかった。これらより、ポリアミド酸粒子の沈殿重合法において、反応溶媒とポリアミド酸のそれぞれの HSP が粒子サイズの制御に利用できることがわかった。

化学工学論文集, **38**, 1 (2012) 39.

* 経営企画室 経営戦略課

** 化学環境科

*** 大阪府立大学 大学院工学研究科

CO₂ 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**

地球温暖化の大きな要因として考えられている温室効果ガスは人間の産業活動から排出されたものであり、これらのガスの排出量削減が緊急に求められている。このための第一歩として、産業活動におけるガス排出量を把握することが重要で、西日本プラスチック製品工業協会では平成 20 年度から大阪市立工業研究所、大阪府立産業技術総合研究所と共同で温室効果ガスの排

出量を CO₂ 換算で計算するソフトウェアを開発に取り組んでいる。平成 22 年度に作成した WEB 上で動作するシステムの特徴や機能について紹介した。

科学と工業, **85**, 11 (2011) 491

* 顧客サービス室 業務推進課

** 大阪市立工業研究所

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*

大阪府立産業技術総合研究所では、2006 年度にネットワーク機器を更新した際に、インターネット接続と所内 LAN で IPv6 対応をすすめた。IPv4 アドレスの枯渇が話題となったところから、公開ウェブサーバやメールの配送において IPv6 の利用が増加している傾向にあ

る。本稿では 2011 年 6 月 8 日に開催された World IPv6 Day ならびにその前後の IPv6 利用の増加傾向について報告した。

情報処理学会研究報告, 2011-IOT-15, 5 (2011) 1.

* 顧客サービス室 業務推進課

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**

情報通信技術分野においても、省エネルギー対応は社会的な要請であり、それに応えるためには、サーバ機器などの消費電力や温度を適切に計測する必要がある。そこで、われわれは、サーバや UPS などの情報機器に内蔵されたセンサを用いて、消費エネルギーに関

連する値の計測手法を提案した。提案方式により、計測機器が不要となるだけでなく、測定値の継続的な記録や可視化が容易となる。そして、提案方式の有効性を調べるため、トレーサビリティを確保できる測定器での結果の比較を行った。

情報処理学会シンポジウム論文集, IOTS (2011) 67.

* 顧客サービス室 業務推進課

** 製品信頼性科

Electrical Discharge Truing for Sintered Polycrystalline Diamond Tool

南 久* 渡邊幸司* 増井清徳**
鍋倉伸嘉***

焼結ダイヤモンドは、極めて高い硬度と耐摩耗性、さらに優れた強度を有することから、超硬合金やセラミックス、ガラスなどの硬脆材料に対して、微細な形状を高精度に加工するための工具材として注目されている。しかしながら、焼結ダイヤモンドをマイクロ工具形状に成形することは極めて困難であり、高精度な工具成形(ツールイング)技術の確立が求められている。本研究では、放電加工による高精度ツールイング法の確立を目的として、焼結ダイヤモンドに対する放

電加工現象、および放電加工特性について検討した。その結果、焼結ダイヤモンドを構成するダイヤモンド粒子そのものを放電加工し、高精度な工具成形が可能であることがわかった。

International Journal of Electrical Machining, No.17 (2012) 7.

* 加工成形科

** E.D.M. ラボ

*** 株式会社ソディック

レーザ表面改質

萩野秀樹*

レーザ表面改質についての解説記事として、これからレーザ表面改質の研究開発に携わろうと考えている学生や研究者を対象としてレーザ焼入れ、レーザ肉盛り等のレーザを用いた表面改質の基礎についてまとめた。レーザ表面改質は試料にレーザ光を照射することによって、試料表面の特性を向上させる、あるいは新たな機能を付加する加工方法である。レーザ表面改質の特徴は、母材の限られた領域で、表面近傍(数10

μm ~ 数 mm) の処理ということが挙げられる。他の表面改質技術と比べると加えられる熱量が小さく、かつ加熱される領域が小さいため、ひずみが小さい、熱による母材のダメージが少ない、大気中で処理が可能といった特徴について述べた。

先端固体レーザ (2011) 296.

* 加工成形科

レーザ焼入れ

萩野秀樹* 山口拓人* 後藤光宏**

本書はものづくり中小企業がレーザを用いた技術開発をすすめるための参考書として発行される本であり、第1章「レーザものづくり」、第2章「レーザ溶接」、第3章「レーザ微細接合」、第4章「レーザ焼入れ」、第5章「合板へのレーザ溝加工」、第6章「レーザ加工の質を高めるためにーレーザ計測ー」、第7章「レーザ加工の安全対策」から構成されている。この中で第4

章「レーザ焼入れ」の執筆を担当した。具体的にはレーザ焼入れの特徴、基本原理、他の処理方法との比較やレーザ焼入れ装置、パラメータ、品質管理方法、加工事例などについて執筆した。

レーザものづくり入門II (2011) 90.

* 加工成形科

** 富士高周波工業株式会社

レーザーによる表面改質

萩野秀樹 *

鉄鋼材料を中心とした素材に対するレーザー表面改質について解説した。レーザー焼入れ、レーザー肉盛り、レーザー合金化について、その原理や方法、特徴についてまとめた。レーザー焼入れは試料表面が溶けない条件でレーザー光を照射し、組織を変態させる事によって試料表面を硬化させる処理で、レーザー肉盛りは試料にレーザー光を照射しながら、肉盛りする材料をワイヤまたは粉末

の状態で供給し、レーザーで溶融させて試料表面に肉盛りする処理である。また、レーザー合金化は母材表面にレーザー光を照射し、溶融部に母材と異なる素材を供給し、母材とは異なる組成の合金層を形成する加工法である。

LPF News Letter, 1 (2012) 3.

* 加工成形科

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 ***

セラミックスコーティングを施した試料に対して炉中で熱処理を行った場合、密着強度を向上させる事が可能であるが、コーティング硬さが低下するとともに熱によるひずみが大きく、寸法精度が低下するといった課題が生じる。本発表では炉中で処理する代わりにレーザーを照射する事で、これらの課題の解決を図った結果について述べる。YAG レーザを用いてレーザー照射実験を行った結果、硬さの低下が小さく、寸法精度に

も優れた結果を得る事ができた。またレーザー照射を行ったコーティングは耐摩耗性にも優れた特性を示した。また CrAlN と TiAlN の場合は、レーザー光の吸収剤が不要であったが、TiN の場合は吸収剤が必要であった。

Applied Mechanics and Materials, 157-158 (2012) 175.

* 滋賀県立大学 工学部

** 富士高周波工業株式会社

*** 加工成形科

黒鉛粉末を用いたレーザーアロイ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 **

黒鉛粉末を用いてレーザーアロイングを行うことで、低炭素鋼表面に浸炭で得られる硬化層に匹敵する合金層の形成を試みた。レーザーアロイング条件と合金層特性の関係を系統的に調査した結果、適切な条件下で、硬化深さ約 0.4 mm 硬さ約 800 HV の無欠陥で均質な合金層が得られることがわかった。レーザー送り速度や黒鉛供給量が不適切である場合には、残留オーステナイトの生成による硬さの低下や、不均一な組織となるこ

とを明らかにし、適切な条件範囲を整理した。また、母材に酸素が多く残存する場合、合金層に気孔が形成されやすく、気孔を抑制するためには酸素量の低い鋼の使用が必要であることを明らかにした。

レーザー加工学会誌, 18, 3 (2011) 189.

* 加工成形科

** 金属材料科

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 *

当所のサーボプレスの仕様の紹介を行い、このサーボプレスを用いた当所での取組み事例として、円筒深絞り成形におけるプレスモーション制御の影響について述べた。サーボプレス特有のスライドモーションが成形性に悪影響を及ぼす場合があることを示し、その原因について調査した結果を報告した。さらに、種々のスライドモーションの効果を定量的に評価するため

に取り組んだ、サーボダイクッションを活用したTZP試験法の開発について、評価事例とともに紹介した。TZP試験による評価指標T値と成形品最薄部の板厚が良い相関を示すことから、本試験法により定量的に評価できることを明らかにした。

プレス技術, 49, 11 (2011) 37.

* 加工成形科

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*

積層造形法は、CADモデルから三次元形状を直接造形する加工法であり、その迅速性からラピッドプロトタイピング(RP)法と呼ばれている。中でも金属粉末積層造形(RP)法は、金型や機械部品を短期間かつ低コストで作製できる生産技術として試作・開発や小ロット生産分野で注目されており、最近では複雑形状を作製できる特長を利用した高付加価値な「ものづくり」に

広く展開されている。本解説では、金属粉末RP法の原理、特徴ならびに技術動向を概説するとともに、造形物の高密度化・高強度化を目的として当所で行った炭素鋼粉末を用いた造形技術の開発について、その内容の一部を紹介した。

科学と工業, 85, 10 (2011) 426.

* 加工成形科

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*

金型材料に熱伝導率の低い材料を用いて、塑性変形時の発熱を被加工材の均一な昇温に活かすことで材料の変形抵抗を低下させ、省エネルギー効果、成形性・寸法精度に優れた冷間加工法を確立することを目的とし、TW340, SUS304を対象に圧縮試験を行い、圧縮荷重に及ぼす金型材種と圧縮速度の影響について調べた。その結果、金型材料に熱伝導率の低いジルコニアを用いることで、塑性変形時の発熱を変形抵抗の低下

に活用でき、SKD11を用いた場合と比較して圧縮荷重を低減できることがわかった。また、金型材種による荷重低減が大きい圧縮速度は、被加工材種により異なり、被加工材の温度伝導率が影響を及ぼすことがわかった。

日本機械学会論文集A編, 77, 779 (2011) 1051.

* 加工成形科

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**

産業界全体での温室効果ガス削減の取り組みは今後ますます進むと予想される。稼動する機械類における省エネルギーの実現には、構成部品の軽量化が有効であり、そのためには部材・部品の高強度化は欠かせな

い。熱処理技術は金属系材料の高強度化に不可欠な技術であり、中でも浸炭焼入熱処理の果たす役割は、今後ますます重要になってくると思われる。さらに、熱処理技術に対しては、被処理部材の高機能化だけではな

く、熱処理プロセスそのものの環境負荷低減への対応も求められており、我々の提案する新しい技術が課題解決の一助になればと願っている。

日本マリンエンジニアリング学会誌, 46, 5 (2011) 11.

* 金属材料科

** 科学技術振興機構 JST イノベーションプラザ大阪

雰囲気制御下での摩擦摩耗特性評価システム

道山泰宏 *

試験条件の一定化を図る上で、見落としがちになることの一つに試験雰囲気がある。摩擦摩耗特性に「温度・湿度」が影響することは、いくつか報告されていることから、一定の雰囲気環境で試験することは重要である。温度一定で湿度の違いによる摩擦摩耗特性試験結

果を説明しながら、新規購入した「摩擦摩耗試験用恒温恒湿ブース」の特徴を紹介した。

Newsletter, 8 (2012) 3.

* 金属材料科

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 **

著者らが過去に報告した「二軸傾斜法」は、並傾法の走査平面を側傾法で種々の角度に傾けた上で並傾法の走査を行う X 線応力測定技術であり、従来法では測定困難な狭隘部に適用し得るものである。しかし、両走査軸が主応力方向と平行でなければならぬとする適用条件があったため、適用範囲が限定されていた。本研究では、並傾法の走査を正負の ψ 角について行う

こととすれば、任意の平面応力状態に適用可能となることに加え、平面応力を構成する三つの応力成分のすべてが測定可能となることを見出したので、その理論および検証実験の結果について報告した。

材料, 60, 7 (2011) 636.

* 金属材料科

** 東大阪市立産業技術支援センター

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 ***

摩擦攪拌接合 (FSW) によるアルミニウムと鉄鋼の接合特性およびその実用性について、これまでの研究成果を用いて概説した。本報告における解説内容は以下に示す 4 章で構成した。第 1 章「FSW の接合原理」、第 2 章「アルミニウムと鉄鋼の FSW 材における接合条件と接合特性との関係および高品質な接合材を作製するための接合条件最適化技術について」、第 3 章「接合強度の低下をもたらす接合界面に形成する金属間化合

物 (IMC) の成長メカニズムの解明と IMC の成長に影響を及ぼす因子について」、第 4 章「異種金属接合材の深絞り性の特徴とその改善方法について」。

軽金属溶接, 50, 3 (2012) 93.

* 金属材料科

** 関西大学 化学生命工学部

*** 加工成形科

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*

9種類のアルミニウムの引張特性とプレス成形性(張り出し性, 深絞り性)を調査し, 成形性の評価方法および材料組織との関係性について報告した。張り出し性は, 破断伸びとよい相関関係があること, 素材の面内異方性(方向によって変形能が異なる特性)が深絞り性に影響を与えること, 立方方位と呼ばれる組織の向きが強いほど面内異方性が顕著になること, Taylorモデルという概念を用いれば組織の向きに関するデー

タから深絞り性の指標となる物性値を精度よく計算できること, 汎用の構造解析ソフトを用いた深絞りシミュレーションでも深絞り中の材料状態を視覚的に把握することが可能であることが明らかになった。

研究部会報告書 集合組織の制御とその形成機構, No.56 (2011) 28.

* 金属材料科

装飾クロムめっき, 機械部品へのめっき

森河 務*

クロムめっきは鏡面光沢を有し, 耐食性に富み変色しにくいことから銅/ニッケルめっきの最終仕上げの装飾めっきに用いられている。また, 硬さが大きく, 耐摩耗性に優れ, 摩擦係数が小さく, 離型性が良いなどから機械部品や金型などへの工業用めっきにも利用されている。ここでは, 装飾クロムめっきを中心にク

ロムめっきの基礎についてふれるとともに機械部品への各種工業用めっきの適用例と特性などについて紹介した。

現代めっき教本 (2011) 215.

* 金属表面処理科

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*

3価クロムめっき浴の歴史的な取り組みは, 6価クロム浴より古いものの, その実用化は遅れている。近年, 環境意識への高まりが後押しとなり, 装飾用としての3価クロム浴の活用が再度進められているが, 未だに工業用めっきへの適用は皆無である。この理由は, 3価クロム浴のイオン種の安定性やクロム電析への影響が明らかにされておらず, また, 皮膜の耐摩耗性, 硬さ,

皮膜韌性, 厚付けなどの課題が解決できていないためである。ここでは, 「3価クロムめっきの過去・現在・そして未来へ」をテーマとして, 6価クロムめっきへの規制動向, 3価クロム浴の歴史と現状, めっき浴開発の課題などについて紹介した。

ウエムラテクニカルレポート, No.66 (2011) 3.

* 金属表面処理科

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*

めっき業界では、環境・資源を考慮しないと、ものづくりができない転換期へ突入している。環境・資源の問題とめっき皮膜の高品質化・高機能化の課題を調和させるためには、これまでの製造プロセスを見直し、めっき皮膜の高性能化・ファイン化・コスト低減、めっき皮膜そのものが製品となる商品開発、複合化技術による高機能化に対応する必要がある。当所では、“めっきプロセスの高度化”をテーマに設定し、企業や大学と連携して、種々の開発を進めてきた。ここでは、不

溶性陽極とイオン交換膜のめっきプロセスへの導入による省資源有効利用とめっき皮膜の品質向上、合金めっき浴の長寿命化と実用化に向けた展開、めっき皮膜を商品とする電極創製、ウエットとドライ技術の複合技術による高潤滑性硬質膜の開発の成果について紹介した。

めっき技術, 25, 3 (2012) 83.

* 金属表面処理科

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 *

高面圧下で使用される歯車への適用を目指し、UBMスパッタ法により基板バイアス電圧を変化させて、ヤング率と硬さを大きく変化させた DLC 膜を SCM415 基板上に形成した。ヘルツ面圧約 2.8 GPa の高面圧下転がり滑り試験に供した結果、-300 V で形成した DLC 膜の摩擦係数が終始安定かつ膜の損傷深さが最も浅かった。ただし、皮膜硬さは -200 V のときが最も高く、高面圧接触に対しては、皮膜の硬さが高ければ高強度であるというわけではなかった。中間層における深さ

方向へのヤング率の分布を調べた結果、DLC 膜と中間層界面におけるヤング率の変化の連続性が皮膜の強度に関わることが示唆された。

Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing, 6, 1 (2012) 121.

* 京都工芸繊維大学 大学院工芸科学研究科

** 金属表面処理科

*** 製品信頼性科

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 **

高分子微粒子による微細孔 PVD 硬質膜は優れたトライボロジー特性を有するが、利用している高分子微粒子はきわめて高価であった。高分子微粒子に代わる Ni めっき基材上への Cu 微粒子生成技術について検討した。1 s 間の矩形波電流印加による発生 Cu 粒子数は約 105 ~ 108 /mm² であった。その後、低電流 -0.05 A/dm² で成長させた場合、初期の電流密度に関係なくほぼ一定の 104 /mm² の微粒子のみが成長した。ひきつ

づきアノード電流を印加することで、未成長微粒子が溶解除去され、成長微粒子が球状化した。本法を用いて形成した Cu 微粒子を用いて、AIP 法により微細孔 CrN 膜を形成することができた。

表面技術, 63, 4 (2012) 61.

* 金属表面処理科

** 元業務推進部

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****

前報では、パルス電析法により Ni めっきした鉄鋼基材上に生成させた Cu 微粒子を利用することにより、微細孔 PVD 硬質膜の形成が可能であることを報告した。しかし、Ni めっきにピンホールが存在すると正常な Cu 微粒子生成ができない。そこで、Ni めっきの多層化により、後工程で形成する PVD 硬質膜の密着性を確保しながらピンホールを低減させるためのめっき条件を確立した。この新しいプロセスにより形成した微細孔 CrN 膜について、ピンオンディスク試験ならびに

円筒深絞り試験に供した結果、いずれも、従来プロセスである高分子微粒子を利用して形成した微細孔 CrN 膜と同等以上の性能を有していることを確認した。

表面技術, **63**, 6 (2012) 381.

* 金属表面処理科

** 製品信頼性科

*** 加工成形科

**** 元業務推進部

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****

高い硬度を持ち、優れた耐摩耗性および耐腐食性を示す Cr-N は、切削工具などのコーティング材料として利用されている。また Cr-N は、その電気特性や磁気特性なども注目されている物質である。本研究では、Cr-N 薄膜を新規の低温用温度センサ材料として応用することを目的として、スパッタリング圧力が Cr-N 薄膜の電気伝導特性に与える影響を詳細に調べた。その結果、Cr-N 薄膜の電気伝導の温度特性は、半導体的振る

舞いを示すことがわかった。また、所定のスパッタ条件で作製した Cr-N 薄膜は磁場中でも温度誤差の少ないセンサ材料になりうることを見出した。

Japanese Journal of Applied Physics, **51** (2011) 01AC07.

* 制御・電子材料科

** 繊維・高分子科

*** 大阪府立大学 21 世紀科学研究機構

**** 大阪府立大学 大学院工学研究科

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***

静電容量型マイクロ超音波センサは薄膜部に微細な穴を空けることでダンパー特性を調整可能である。本論文では穴の面積比率が 10% と 20% の 2 種類のセンサを作製して特性を評価した。センサの上部電極と下部電極間に DC バイアスをかけて静電気力を発生させ、上部電極薄膜と下部電極の間隔を変化させることにより、受信感度と共振周波数を調整できることを示した。

DC バイアス 15 V の時、穴の面積比率が 10% の時の感度が 8.45 uV/Pa, 穴の面積比率が 20% の時の感度が 4.07 uV/Pa となり、穴の面積比率が 10% の方が 20% の時より高い感度を示すことがわかった。

Sensors and Actuators A: Physical, **171**, 2 (2011) 191.

* 大阪大学 大学院基礎工学研究科

** 株式会社 Ingen MSL

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 **

有機トランジスタの高性能化をはかるため、従来の平面型ではなく縦型のチャンネルを有する三次元有機トランジスタをこれまでに開発し、高性能化を実現してきた。今回、プラスチック基板を用いて縦型チャンネル構造を作製し、1 μm 程度の非常に短いチャンネル長でのデバイス動作を実現することにより、フレキシブルな有機トランジスタとして世界最高レベルの高性能となる1 MHz級の速いスイッチング速度と、大出力電流を

達成した。耐曲げ特性については、曲率半径8 mm程度までデバイスを曲げた場合であっても、トランジスタ出力電流に顕著な劣化がないことを確認した。

Advanced Materials, **23**, 27 (2011) 2995.

* 制御・電子材料科
 ** 大阪大学 産業科学研究所
 *** 高エネルギー加速器研究機構
 **** 広島大学 大学院工学研究科

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 ***

有機トランジスタは、プラスチック基板上へも作製でき、製造プロセスが簡便・低環境負荷であるため、現在非常に活発に研究開発がなされている。しかし従来、その性能が実用化のために不十分なことが課題であった。これを解決するため、当所と大阪大学とのこれまでの共同研究において、微細加工技術を用いて縦型有機半導体チャンネルを集積化した「3次元有機トランジスタ」を開発し、飛躍的な高性能化を達成した。

本稿では3次元有機トランジスタを用いた出力電流の増大、トランジスタ動作の高速化等、これまでに学会、研究会等で発表した内容について紹介した。

月刊誌『未来材料』, **11**, 8 (2011) 51.

* 制御・電子材料科
 ** 大阪大学 産業科学研究所
 *** 広島大学 大学院工学研究科

三次元有機トランジスタ

宇野真由美 * 竹谷純一 **

有機トランジスタの高性能化を目指して、微細な構造体側面に有機半導体チャンネル層を形成した「三次元有機トランジスタ」の開発について、これまでに発表した成果を学会誌にて紹介する。有機トランジスタは、有機半導体の移動度が低いため、得られる出力電流値が低いことが課題であったが、縦型チャンネルを集積化することにより、12 A/cm²の桁違いに大きいデバイス

面積あたりの出力電流と、高いon/off比の両立を実現した。フレキシブル基板を用いたデバイスの例も紹介した。今後は、本技術を活かして、プラスチック基板上で動作する高速論理回路やフレキシブルディスプレイの駆動素子等のアプリケーションへと応用展開していく。

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科

会誌, 22, 4 (2011) 227.

* 制御・電子材料科

** 大阪大学 産業科学研究所

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**

有機トランジスタの動作速度を高めるためには、よりチャネル長が短い条件で高移動度が得られることが重要である。しかし、チャネル長が短い場合、電極と有機半導体との界面での寄生抵抗の影響を無視できなくなるため、一般には、チャネル長を短くしてもドレイン電流値がチャネル長の逆数に比例して増大しない傾向が表れるという課題がある。今回、有機トランジスタの高速化のために、微細な air-gap 構造を採用した

有機単結晶トランジスタを開発することにより、有機半導体/電極界面での寄生抵抗の影響を大幅に低減することができた。これにより、p型、及びn型の有機トランジスタの高速化が可能となった。

Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1402, U05.02 (2012).

* 制御・電子材料科

** 大阪大学 産業科学研究所

*** North Western Univ. & Polyera Corp.

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**

近年、振動試験の精度向上を目的として、蓄積疲労振動試験システムが提案されている。本システムでは新しい評価基準として、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が用いられている。本基準は輸送環境と等価な試験の実施や輸送環境の分析に活用できると考えられる。そこで本研究では、本基準を用いて実際に等価な試験条件を導出し、その実用性を検討した。また輸送環境の分析を容易にするため、

本基準の区間積分を試みた。その結果、本基準の活用により、試験は輸送環境と同程度の厳しさであることが確認できた。また区間積分値の活用により、どの道路やどの経路が製品にとって厳しいのかがわかった。

日本包装学会誌, 20, 6 (2011) 513.

* 製品信頼性科

** IMV 株式会社

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*

これまでに振動試験の高精度化を目指して、非ガウス型ランダム振動生成法を構築し非ガウス型ランダム振動試験を提案してきた。提案法では、実輸送に近い振動を再現できるため試験精度向上が見込まれるが、実験的な有効性検証はまだ十分に行われていない。本論文では提案法の有効性を検証するために、実輸送時

に加わる疲労と、従来法および提案法によって加わる疲労を比較した。その結果、提案法は従来法に比べて実輸送時の疲労に近い値が得られ、提案法によって試験精度の向上が見込まれることが実験的に示唆された。

日本包装学会誌, 21, 2 (2012) 107.

* 製品信頼性科

** 神戸大学 大学院海事科学研究科

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 *

水/エタノール溶液中におけるエチレングリコールジメタクリレート, 高分子アゾ重合開始剤およびモノマーの分散重合により調製した凹凸型ゲル微粒子を用いてナノフィルターを作製した. ナノフィルターは, ゲル微粒子とポリウレタン・バインダーの混合分散液を市販のメンブレンフィルター上にキャストした後, 乾燥させるだけの, 簡単な方法により作製したもので

ある. ナノフィルターを用いて金ナノ粒子の減圧濾過を行うことで, フィルター性能を評価した. ナノフィルターによって, ほぼ 100 % の金ナノ粒子を数分で濾過することが可能であった.

日本接着学会誌, 47, 10 (2011) 385.

* 化学環境科

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 ***

PEG ブロックを有するアゾ重合開始剤およびエチレングリコールジメタクリレートの分散重合によって得られる凹凸型ゲル微粒子の特性について検討した. 粒子径および凝集状態は重合条件によって異なった. ゲル微粒子の比表面積は球状微粒子に比べて大きく, 水による膨潤比も大きいことがわかった. これらの値は重合条件と関連していることがわかった. 予め調製した金ナノ粒子分散液とゲル微粒子を混合することに

よって, ゲル微粒子表面に金ナノ粒子が吸着した複合微粒子が得られることがわかった. ゲル微粒子中に残存しているアゾ基と金ナノ粒子との相互作用によって複合微粒子が生成するものと考えられる.

Colloid Polymer Science, 290 (2012) 241.

* 化学環境科

** 繊維・高分子科

*** 経営企画室 経営戦略課

複合微粒子による表面の親水・撥水化

木本正樹 *

製品表面や塗膜については, 外観の保持, 塗膜の耐水性, 耐久性などの要求性能が厳しくなるとともに, 撥油, 着雪・着氷防止, 水垢付着防止など新たな機能の付与が求められるようになってきている. これらの要求を満たすために, 種々の方法による表面の親水および撥水化に関する研究開発が精力的に行われている. 本総説では, 表面の基礎的な事柄について簡単に説明し,

表面自由エネルギーの効果と凹凸の効果を同時に実現させる方法として, 当研究所で検討してきた複合微粒子(シリカ系, コアシェル型高分子微粒子)を用いた親水性, 撥水性表面の調製方法について概説した.

「エレクトロニクス・エネルギー分野における超撥水・超親水技術」(2012) 107.

* 化学環境科

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**

近年、自然環境下で生分解を受ける材料や資材は、資源循環型社会の形成の観点から多く使用されつつある。生分解性プラスチックは、土壤環境中の微生物活動により分解され、土壤環境に還元されるという点で社会に受け入れられている。しかしながら、それらの自然環境での分解過程における土壤微生物への影響は、明らかではない。特に農地においては、生分解性マルチフィルムを継続的に使用し、使用後農地に鋤込んだ

場合、分解菌の増大が土壤微生物叢のバランスを崩し、それが原因となって生態系に影響を及ぼすことが懸念される。このことから、農地で生分解性マルチフィルムを継続的に用いた場合の土壤環境に及ぼす影響について研究を行った。

Journal of Polymers and the Environment, **19** (2011) 622.

* 化学環境科

** 大阪府立大学 大学院生命環境科学研究科

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*

使用済みのX線フィルムと印刷製版フィルムは、保護層、銀粒子を含むゼラチン層(感光層)、及びベースとなるポリエチレンテレフタレート(PET)層から構成されている。ステンレス鋼のチューブリアクター中で、使用済みフィルムを水中に浸して、保護層とゼラチン層中のゼラチンを亜臨界条件下で加水分解処理した。175℃、5minの反応後、ゼラチンは完全に分解された。そして、PETフィルムと銀粒子はそれぞれ回収できた。印刷製版フィルムの場合は、200℃で少なくとも5min

の反応時間が必要であった。水溶性の反応混合物のゲル透過クロマトグラフィー(GPC)分析の結果から、水溶性のゼラチンの平均分子量が反応時間の経過と共に減少することがわかった。

Journal of Chemical Engineering of Japan, **44**, 12 (2011) 963.

* 大阪府立大学 大学院工学研究科

** 化学環境科

*** ノルウェー工科大学

Analysis and Characterization of Aromatic Polyamide Particles with Trifluoromethyl and Amino Groups

吉岡弥生*

高分子微粒子は、塗料や医療用担体など様々な分野での応用展開が期待できることから、近年盛んに研究がなされている。このようなことから新たな用途展開を目指し、我々は2種類のアミノ化合物を共重合化することによって、トリフルオロメチル基(CF₃基)およびアミノ(NH₂)基を有するナノ・サブミクロンサイズの芳香族ポリアミド微粒子の作製に成功した。そこで

本論文では、赤外分光分析や熱分析などを行うことによって、得られた共重合体微粒子の共重合比、微粒子に導入されたCF₃基およびNH₂基の存在比および架橋構造などを明らかにした。

International Journal of Polymer Analysis and Characterization, **16** (2011) 551.

* 化学環境科

芳香族ポリアミド微粒子の開発および機能化

吉岡弥生 *

芳香族ポリアミドは、優れた耐熱性、耐薬品性、力学的特性を有している材料であることから、これらの微粒子については、塗料、改質剤、医療用担体、クロマトグラフ用担体や触媒担体などへの応用が期待できる。このようなことから本稿では、我々が開発した作製手法とともに、本手法を用いることにより得られた

ナノ・サブミクロンサイズの芳香族ポリアミド微粒子について、その形状や特性を紹介した。また、これらの微粒子を用いた機能化事例についても紹介した。

Polyfile, **49**, 576 (2012) 14.

* 化学環境科

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 *

本発表は、公益財団法人 池谷科学技術振興財団の助成により1年間取り組み、得られた成果や今後の取り組みについてまとめた報告書である。本研究においては、沈澱重合法によりナノ・サブミクロンサイズのトリフルオロメチル基を有する芳香族ポリアミド微粒子およびトリフルオロメチル基およびアミノ基を有する共重合体微粒子を作製することができた。また、微粒子作製方法を応用することによって、トリフルオロ

メチル基を有する芳香族ポリアミドのナノファイバー(ファイバー径: 50 ~ 100 nm)から構成される多孔質体も作製することができた。さらに、これらの特性や反応機構などについても検討を行った。

池谷科学技術振興財団平成22年度助成結果報告書, 単年度研究助成 No.0221033-A (2011).

* 化学環境科

Change in Morphology of Polyhydroxyamide, Polybenzoxazole and Carbon Particles by Thermal Treatments

吉岡弥生 *

ポリヒドロキシアミドは水酸基を有することから水との親和性に優れた材料であり、またポリベンズイミダゾールは耐熱性、耐薬品性、機械的特性に優れた材料である。このようなことから、これらの微粒子には様々な分野での応用が期待できる。そこで本研究では、沈澱重合法により多孔質のポリヒドロキシアミド微粒子を作製し、これらをさらに熱処理することによって

ポリベンズイミダゾール微粒子およびカーボン微粒子を作製した。得られたポリベンズイミダゾール微粒子の熱分解温度は607°Cで、高い結晶化度を示した。また、これら3種類の微粒子サイズは熱処理によって殆ど変化しなかったが、表面形状は大きく変化した。

The Open Surface Science Journal, **4** (2012) 1.

* 化学環境科

Fabrication and Characterization of Fluorine-Containing Aromatic Polyamide Nanofiber Mats

吉岡弥生 *

高分子ナノファイバーは、分離膜や絶縁膜などへの

応用が期待できる材料であり、現在大きな注目を浴び

ている。このようなことから、様々なタイプのナノファイバーおよびその構造体の作製は、新規な用途展開にもつながるものと考えられる。そこで本研究では、沈澱重合法を用い、フッ素含有芳香族ポリアミドナノファイバーから構成された構造体の作製および特性評価を行った。得られた生成物は、たとえば繊維径 50 nm のナノファイバーが密に絡み合った構造体であり、耐薬

品性や耐熱性に優れていた。また、その構造体の比表面積は、溶媒処理によってある程度制御できることがわかった。

e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, **10** (2012) 74.

* 化学環境科

Synthesis of Dual Two-Phase Ni₃Al-Ni₃V Intermetallic Alloys Containing Nb by Pulse Current Sintering

垣辻 篤* 三浦祐樹** 金野泰幸**
高杉隆幸**

次世代の耐熱材料として期待されている Ni 基超々合金の新たな作製方法として、粉末冶金法の適用を検討した。素粉末原料混合体を原料とし、放電プラズマ焼結を行った後、均質化熱処理を施すことにより、Ni 基超々合金に特有の二重複相組織が出現することを確認し、作製した試料の硬さは通常の溶解法と同程度であったことにより、粉末冶金法での作製が可能であることを示した。本論文では、焼結温度を変化させた際に出

現する生成相ならびに微細組織を観察することにより、最適な作製条件を見いだすと同時に、これらの結果より、本プロセスの反応過程について詳細に解析した結果について報告した。

Materials Transactions, **52**, 12 (2011) 2205.

* 化学環境科

** 大阪府立大学 大学院工学研究科

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***

アルミニウムをマトリックスとし、気相成長カーボンファイバー (VGCF) ならびにカーボンナノチューブ (CNT) を適切な形態で分散させることにより、熱伝導率がアルミニウムと比較して 3 倍以上に向上した高熱伝導材料の開発を行ってきた。本報告では、複合材料の作製方法を概説し、熱伝導率を向上させる目的に実施してきた各要素技術ならびに各種特性について説明した。また、本材料の応用先として有望視されている LED 等の電子機器の放熱板への適用の際に重要とな

る、大型形状品の量産化作製技術の鍵となる放電プラズマ焼結時の熱収受について検討した結果も合わせて記載した。

これからの蓄・省エネルギー材料の開発における機能性付与技術 (2012) 274.

* 単層 CNT 融合新材料研究開発機構

** 北海道大学 大学院工学研究科

*** 化学環境科

準安定相を利用したセラミックスの開発

稲村 偉*

日本セラミックス協会功績賞の受賞にあたっての

投稿で、準安定相を利用して特性を向上させた例、2

件を紹介した。ゾルーゲル法を用いることにより、従来固溶しないとされているアルミナをジルコニアに固溶させた緻密なセラミックス焼結体を HIP 焼結法を用いて作製した。10～50 nm の微粒子からなる緻密焼結体で高靱性であった。この材料を粒界に導入して熱処理により組織制御することによりアルミナを低コス

トで高強度化することを検討した。HIP を用いると 1.3 GPa まで抗折強度が向上した。気相法で作製した TiN-AIN 系固溶体薄膜では、TiN の低い耐酸化性が AIN の添加により向上した。

セラミックス, **46**, 9 (2011) 771.

* 化学環境科

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*

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」セッションでは、種々の産業分野で用いられる繊維材料等について、5 件の研究成果が発表されるとともに、満員の聴講者の下、活発な質疑応答が行われた。それぞれの発表の対象分野は、廃棄物最終処分場 (2 件)、リチウムイオン電池 (1 件)、テキスタイルセンサー (2 件) と多様であったが、いずれも、材料の持つ二次元的、三次元的な空隙が活用されている

という点が共通していた。空隙を有する構造であることが繊維材料の特徴の一つであることは言うまでもないが、このことが、産業資材として種々の分野に適用され、活発な研究開発が進められる要因になっていると改めて実感した。

繊維機械学会誌 月刊せんい, **64**, 7 (2011) 432.

* 繊維・高分子科

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***

遮水シートの促進暴露試験では、従来、サンシャインカーボンアークランプを光源とする試験機 (WS 型) が用いられてきた。しかし、WS 型での処理は作業が煩雑であり、また、他の産業資材・建築資材の評価では、高照度タイプのキセノンアークランプを光源とする WX 型が多用されている。それらの理由から、国内でも WX 型への移行が求められているが、両試験機での評価結果の差異は必ずしも明確にされていない。そこ

で、WX 型および WS 型で種々の時間処理した HDPE 製、TPO 製、PVC 製遮水シートについて、引張試験による力学特性評価、表面形態観察、赤外分光分析を行い、促進暴露試験における光源の影響について検討した。

ジオシンセティックス論文集, **26** (2011) 121.

* 繊維・高分子科

** ジオシンセティックス技術研究会

*** 国立香川高等専門学校

異物混入を中心に一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* 浅澤英夫*

本稿では、当所の支援業務である「トラブル原因解析」に関して、異物混入の内容を中心として、どのような

手段で解決すればよいかを 3 回にわたり解説した。第 1 回目はまず、トラブル原因解析における光学顕微鏡

による試料観察の必要性を説明した。続いて、マウント剤の屈折率を利用し繊維を透明化させる方法や、スンプ法による試料の表面の観察、微分干渉顕微鏡によ

る観察について、例を示しながら解説した。
加工技術, **46**, 7 (2011) 436.
* 繊維・高分子科

異物混入を中心に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* 浅澤英夫* 菅井實夫*

本稿では、当所の支援業務である「トラブル原因解析」に関して、異物混入の内容を中心として、どのような手段で解決すればよいかを3回にわたり解説した。連載第2回目では、トラブルの原因解析時、異物を同定する手段として頻繁に用いられる、蛍光 X 線分析について解説を行った。まず初めに、蛍光 X 線分析につ

いて原理等の概要を説明した。次に、モデル例を用いて分析とトラブル原因解析について説明したのち、蛍光 X 線分析の注意点についても説明を行った。
加工技術, **46**, 8 (2011) 491.
* 繊維・高分子科

異物混入を中心に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*

本稿では、当所の支援業務である「トラブル原因解析」に関して、異物混入の内容を中心として、どのような手段で解決すればよいかを3回にわたり解説した。連載最終回の今回は、トラブルの原因解析時、異物を同定する手段として、蛍光 X 線分析と同様に頻繁に用いられる、FT-IR 分析について解説を行った。FT-IR に

ついて原理等の概要を説明し、モデル例を用いて分析とトラブル原因解析について説明したのち、FT-IR による分析の注意点についても説明を行った。
加工技術, **46**, 9 (2011) 565.
* 繊維・高分子科

電界放出型走査型電子顕微鏡

館 秀樹*

電子顕微鏡は極めて小さな領域を大きく拡大して観察を行うことができる装置である。一般的に人間の目の解像度は 100 μm (0.1 mm) 程度と言われているが、電子顕微鏡を用いて試料観察を行うことで、1 μm 程度またはそれ以下の試料であっても十分に拡大でき、工業材料や生体材料などの微細構造を簡単に観察することができる。本解説では、電子顕微鏡で観察を行う際に

必ず知っておきたい基本、試料の作製方法、汎用 SEM と FE-SEM の違いなどについて解説した。また、高分子微粒子や粘着剤などの実際の観察事例についても解説した。
ネットワークポリマー, **33**, 2 (2012) 104.
* 繊維・高分子科

市場流通革の現状調査

稲次俊敬* 汐崎久芳* 奥村 章*
道志 智*

「日本エコレザー基準 (JES)」の啓蒙・普及も兼ねて市場流通革 (国産革 44 点, 輸入革 10 点) を収集して JES に基づき測定, 並びに分析を行った。特に, 不適合革については, 不適合要因について精査を行い, 当該企業に対して改善のための技術指導, 技術支援を積極的に実施し適合するまで繰り返し試験分析を行った。

また, 供試革の特性を把握するために一般的な化学組成分析と顕微鏡観察も併せて行ったので, これらについても報告した。

環境対応革実用化事業研究報告書 1. 日本エコレザーに関する調査研究 (2012) 1, 77.

* 皮革試験所

二酸化炭素排出削減技術に関する検討

稲次俊敬*

二酸化炭素排出削減やライフサイクルアセスメントなど皮革関連分野に関する先進事例調査を行った。特に, 今年度は初年度でもあり, 文献調査や皮革先進国における実態調査を中心に行った。今回の実態調査ではヨーロッパの主要な研究機関を訪問し, 二酸化炭素

削減技術を含む環境対応技術についてヨーロッパの現状調査ならびに意見交換を行った結果を報告した。

環境対応革実用化研究事業報告 2. 二酸化炭素削減技術に関する調査研究 (2012) 4.

* 皮革試験所

Cr(VI) 生成条件に関する検討 —不飽和脂肪酸が存在する場合—

稲次俊敬* 佐藤恭司**

皮革中にとどき検出される Cr(VI) の主な生成要因は, 加脂剤や地脂などに含まれる不飽和脂肪酸の酸化に起因することが報告されている。一般的には, ほとんどの加脂剤中には不飽和脂肪酸が存在し, 加脂革中の加脂剤は繊維表面を薄く覆っているため表面積が大きく空気酸化されやすい環境にあり, Cr(VI) が形成されていることが推測される。しかし, 実際には皮革製品から Cr(VI) が検出される場合は少ない。そこで今回は, 不飽和脂肪酸のような油分が存在する状態におい

て, 油脂の酸化程度を過酸化価 (POV) で評価し, 油脂の酸化と Cr(VI) 生成量との関係について検討した。さらには, pH 変化と雰囲気相対湿度が異なる場合における Cr(VI) の経時的な変化についても検討したので報告した。

環境対応革開発実用化研究事業報告 1. 日本エコレザーに関する調査研究 (2012) 47.

* 皮革試験所

** 日本皮革技術協会

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*

皮革製品の素材判定は近年, 正しい品質表示という点から, ますます重要になっている。本研究は, 皮革

素材をより正確に判定するための銀面の毛穴模様の顕微鏡観察手法について以下の二つの手法を検討した。N,

N-ジメチルホルムアミド (DMF) で表面の塗膜を除去する方法と、銀面を拡張して観察する方法である。これらの手法を用いることで、銀面の毛穴模様を正確に観察でき、高い確度で皮革素材を判定できることがわ

かった。また、これら二つの手法を組み合わせ、実際の製品革の観察例を示した。

皮革科学, **57**, 2 (2011) 86.

* 皮革試験所

Possibility of Synthesis of Nanoporous Silica Using Hide Powder as a Template

道志 智*

皮粉を鋳型に用いてナノ細孔を有する多孔質シリカの合成に成功した。この多孔質シリカはミクロ孔およびメソ孔を持ち、pH 0.5 で合成すると比表面積が 900 m²/g を超えることがわかった。窒素吸脱着等温線測定より、合成時の pH が細孔構造や比表面積に影響を及ぼすことがわかった。また、SEM 観察により、合成し

た多孔質シリカはコラーゲン線維の形状とよく似た繊維状であることを明らかにした。

Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, **95** (2011) 200.

* 皮革試験所

JES 溶出クロム分析方法の検討

汐崎久芳* 田中寿昭**

環境に対応した皮革製造を目的として JES という規格が定められているが、皮革からの重金属溶出試験方法に検討すべき課題があり、その条件設定のための検討を行った。抽出操作における振とう速度と溶出してくる重金属濃度との間に相関関係が認められ、速度が速くなると溶出濃度も増加することから、一定の速度を規定することを提案した。半裁革 1 枚での部位間の溶出総クロム濃度分布状況では、 ± 40 mg/kg のばらつ

きが認められ、試料採取部位に十分注意することが必要であることがわかった。また、狭い範囲で多数の試験片を採取するよりも、採取部位に注意を払うことのほうが重要であることがわかった。

皮革科学, **58**, 1 (2012) 11.

* 皮革試験所

** 化学環境科

