# 工業技術研究報告書

Report of the Industrial Research Institute of NIIGATA Prefecture No.44 2014

## No. 44 平成 26 年度



## 新潟県工業技術総合研究所

Industrial Research Institute of NIIGATA Prefecture

〒950-0915 新潟県新潟市中央区鐙西 1-11-1 1-11-1 Abumi-nishi, Chuo Ward, Niigata City, Niigata 950-0915, Japan

平成27年5月

目 次

### I 研究論文

1.	パワコンへの次世代デバイス採用による高周波化 ・・・・・・・・・・・・・	3
2.	クロム系ステンレス鋼の窒素添加に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・	11
3.	MSE 試験の各種材料への検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	16
4.	人工光リーフレタス栽培における日長の違いが生育・品質に及ぼす影響・・・・・	21
5.	高速液体クロマトグラフ(HPLC)を利用した多孔質材料の	
	多孔性評価(インバースクロマトグラフ法)に関する研究・・・・・・・・・	26

## <u>II ノート</u>

1. 高出力の熱音響エンジンの開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3	5
2. ワイドギャップ半導体を使った電力変換回路の特性評価・・・・・・・・・・3	9
3. スターリング冷凍機のエンジンへの改造・・・・・・・・・・・・・・・・ 4	2
4. ステンレス鋼の表面状態と材料特性に関する研究・・・・・・・・・・・・ 4	5
5. LED の赤白比がコカブの生育・品質に及ぼす影響・・・・・・・・・・・・・ 4	8
6. ステンレス刃物鋼の金属組織と硬さ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 5	51
7. ウレタン加工布の性能評価方法の検討・・・・・・・・・・・・・・・・5	6
8. ガスクロマトグラフによる機能性繊維製品の性能測定,加工剤の定着量	
評価,各種成分分析技術の確立・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 5	;9

## Ⅲ 調査・報告

1.	熱音響機関技術研究会報告・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・64
2.	難加工耐熱材料の成形技術に関する調査研究・・・・・・・・・・・・・・67
3.	炭化繊維利用研究会報告・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
4.	精密微細加工技術の分析分野への応用に関する調査研究・・・・・・・・・・74
5.	3次元データの工業利用に関する調査研究・・・・・・・・・・・・・・ 78
6.	新規表面処理技術に関する調査研究・・・・・・・・・・・・・・・・ 82

7.	音波利用研究会報告・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 85
8.	航空機産業分野における技術調査・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 88
9.	植物工場研究会報告(第4報)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 92

## <u>IV 資料</u>

「図」および「表」の再掲(抜粋)

Ι	矽	F究論文
	2.	クロム系ステンレス鋼の窒素添加に関する研究 ・・・・・・・・・・・・・・・・・97
	3.	MSE 試験の各種材料への検討 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・98
П	)	r - r
	1.	高出力の熱音響エンジンの開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・99
	4.	ステンレス鋼の表面状態と材料特性に関する研究 ・・・・・・・・・・・・・・・99
	7.	ウレタン加工布の性能評価方法の検討 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
Ш	誹	周査・報告
	2.	難加工耐熱材料の成形技術に関する調査研究 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	3.	炭化繊維利用研究会報告 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	4.	精密微細加工技術の分析分野への応用に関する調査研究 ・・・・・・・・・・・・・・102
	7.	音波利用研究会報告 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	8.	航空機産業分野における技術調査 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・

※ 平成 26 年度に実施した研究 125 テーマのうち、研究成果を公表できるものを報告しています。



## パワコンへの次世代デバイス採用による高周波化

阿部 淑人\* 菅家 章\* 小林 豊\*\* 権瓶 和彦\*\*\* 木下 雅志\*\*\* 冨金原 良一\*\*\* 仲村 純也\*\*\* 中山 大禎\*\*\* 亀田 克哉\*\*\* 佐藤 弘樹\*\*\*

Development of a Power Conditioner Equipped with the Next Generation FET Devices

ABE Yoshito<sup>\*</sup>, KANKE Akira<sup>\*</sup>, KOBAYASHI Yutaka<sup>\*\*</sup>, GONPEI Kazuhiko<sup>\*\*\*</sup>, KINOSHITA Masashi<sup>\*\*\*</sup>, FUKINBARA Ryouichi<sup>\*\*\*</sup>, NAKAMURA Junya<sup>\*\*\*</sup>, NAKAYAMA Hiroyoshi<sup>\*\*\*</sup>, KAMEDA Katsuya<sup>\*\*\*</sup> and SATO Hiroki<sup>\*\*\*</sup>

#### 抄 録

太陽光発電システムや燃料電池発電システムから供給される電力を家庭内で利用するためには、現 状の商用電力系統との互換性のために、AC100V/200Vの交流電力に変換する必要がある。そのための 機器をパワーコンディショナ(パワコン)とよび、現在は IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor: 絶縁 ゲートバイポーラトランジスタ)によるスイッチング回路を基本としている。近年開発が進んだ SiC, GaN という次世代デバイスを用いて、駆動回路の高周波化と装置の小型化を目指した。本研究で試作 したパワコンの電力効率とEMI特性を評価した結果について報告する。

#### 1. 緒 言

太陽光や風力など再生可能エネルギーの有効 利用が求められるようになり,新築あるいは既 存の住宅への太陽光発電システムが搭載されて, 平成25年には約28万件の補助金申し込みがあ った(太陽光発電普及拡大センター調査)とい う。住宅への太陽光発電システム設置は引き続 き増加傾向にあるが,電力会社の売電価格が順 次低化していることと考え合わせると,パワコ ンを含めたシステムに一層の低廉化と高効率化, あるいは小型化などのメリットを持たせること が重要である。

本研究では、従来 IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor:絶縁ゲートバイポーラトランジスタ) で構成されたパワコンに次世代デバイスの SiC

(Silicon Carbide:炭化ケイ素), GaN (Gallium Nitride:窒化ガリウム)によるスイッチング回路

- \* 研究開発センター
- \*\* 下越技術支援センター
- \*\*\* 新潟ダイヤモンド電子株式会社

を搭載することで高周波化を図り、高効率化お よび小型化を目指した。具体的な研究目標値は、 電力変換効率を現状の95%から97%へと向上し て損失を40%削減すること、ならびにリアクタ の小型化を現状比50%とすること、およびヒー トシンクの小型化を現状比50%とすることであ る。すべてを同時に満足することは困難と考え られるため、それぞれ独立の目標とした。 研究開発項目を以下に示す。

- (1) ディスクリート回路の設計
- (2) デバイス毎の駆動回路最適化
- (3) 電力変換効率評価
- (4) EMI 特性評価
- (5) 回路シミュレーション

#### 2. 次世代デバイス適用回路の試作

#### 2.1 パワコンの機能と要素

太陽光発電システムで発生した電力はまずパ ワコンに供給される。パワコンでは直流電力を DC/DC コンバータ回路によりいったん所定の 電圧の直流電力に変換した後に, DC/AC インバ ータ回路で矩形波の交流電力に変換し,波形整 形回路で50Hzないし60Hzの正弦波を出力する。 図1に概略構成図を示す。

コンバータ・インバータにスイッチング素子 として使用されるパワー半導体が IGBT や MOSFET などであり,今後は Si 半導体に代え てSiCやGaNなどの次世代デバイスの利用が見 込まれている。次世代デバイスは従来デバイス と比べて,優れた特性を有しているため高性能 なパワコンを開発できると期待されている。表 1 に新旧デバイスのおおまかな特性比較を示す。 次世代デバイスは,まだ高価な点がデメリット であるが,いずれ販売量が増えるのに合わせて 低廉化するものと期待できる。

DC/DC コンバータは, 直流の電力をいったん 交流にして昇圧・降圧し電圧を変換したのち, 再度整流して直流化することで直流を電圧変換 する回路である。図2に一般的なチョッパ式の 昇圧型 DC/DC コンバータの回路構成を示し, 図3 には, インダクタンスを変えた場合の LTspice® による昇圧特性シミュレーション結 果を示す。12V の電源を 10kHz50%のデューティ比でスイッチングし, インダクタンスを 1mH, 3.2mH, 10mH, 32mH, 100mH と変化させると 1mH では 49V に, 3.2mH では約 31V に, それ 以上では約 24V に昇圧されているのがわかる。

DC/ACインバータ,特にPWMインバータは, 直流の電力をスイッチングによってデューティ 比の変化する矩形波に変換する回路である。図 4 には,正弦波信号源をコンパレータ回路によ って PWM 波形を発生する回路,LC ローパスフ ィルタによる波形整形回路に縦続接続した例を 示す。図 5 には,PWM インバータに入力した 1/4 波長分の正弦波の波形とそれに対応した PWM 波形の例を示す。

また,図6には,波形整形回路の低域通過特 性が不十分で,出力にリプルが残留している場 合の,スペクトルとリファレンスとなる正弦波 のスペクトルの周波数特性の比較例を示す。

#### 表1 新旧パワーデバイスの特性比較

	SiC, GaN	Si
Sw 速度	高速	低速
導通損失	小さい	大きい
耐熱温度	200℃以上	200℃未満
耐電圧	高電圧	低電圧
コスト	高価	安価

表2 パワコンの仕様諸元(目標)

	SiC, GaN	Si
定格容量	4.5kW	4.5kW
効率	97%以上	95%
ヒートシンク容量	1.8 兆以下	3.6 <sup>リッ</sup>
AC リアクタ容量	0.44 兆以下	0.87 <sup>リッ</sup> トル
DC リアクタ容量	0.44 兆以下	0.87 <sup>リッ</sup> トル

この例では PWM 駆動周波数 10kHz の高調波 が顕著に観測されている。

#### 2.2 パワコンの仕様と外観

開発する次世代パワコンの目標仕様を表2に, ヒートシンクとリアクタの外観を図7に示す。 また,試作したドライバー回路の外観を図8に 示す。

#### 電力変換効率の評価

#### 3.1 電力効率測定方法

パワコンの性能指標のうち最も基本的な電力 変換効率の測定を行った。パワコンには通常, 太陽光発電システムから DC 電力が供給されこ れを変換して系統機器へ AC 電力を供給する。 自然電力は不安定なため,試験用には DC250V の安定化電源を用い,太陽光発電システムから の入力を模擬した。また系統機器の代わりには, 単相 AC200V の交流安定化電源と最大定格 8kW の可変抵抗負荷を用いた。交流安定化電源は系 統電力を模擬しており,その波形に追従するよ うに,パワコンは電圧波形の周波数と位相を制 御している。抵抗負荷は家電品の電力消費を模 擬している。図9には,入出力の電圧・電流・ 電力および効率を測定した精密電力計 WT1800

(横河電機製)の外観を示す。パワコンには前述のとおり,直流安定化電源 SGA-330/45

(Sorensen 製)から DC 定電圧 250V を供給し, 交流安定化電源 PCR-1000LE (菊水電子工業製) から絶縁トランスを介して 50Hz の AC200V (単相 3 線)を給電した。

#### 3.2 電力効率測定結果

パワコンに接続した抵抗負荷を変えることに よって出力電力を変えて,入力電力と消費電力 の比から電力効率を測定した。

図 10 には比較対象の IGBT 版 IPM(Integrated/Intelligent Power Module)による パワコンとSiCFET (Cree 社製 C2M0025120D) によるパワコンの電力効率を示した。駆動周波 数は19kHzである。3kW出力時には95.5%に対 して97%に改善していることがわかる。低電力 部分および定格付近では、わずかに効率が落ち ることがわかる。これはスイッチングロスおよ びリアクタなどの銅損などによるものと考えら れる。また図11にはSiC版でPWM 駆動周波数 を19kHz, 40kHz, 60kHz と変化した場合の効率 の変化を示す。駆動周波数が上がるに連れて少 しずつ効率が低下しているのがわかる。効率低 下の原因としてスイッチングロスなどが考えら れ,おおむね想定したとおりの結果であった。

なお、GaN版については動作特性が MOSFET などとまったく異なり、特殊な動作チューニン グが必要であったことから、総合性能評価まで 至らなかった。

また, CREE 社製 SiC 版で 60kHz 動作時にお いては DC リアクタ容量が 0.29 <sup>|</sup><sup>2</sup>/<sub>4</sub>, AC リアク タ容量が 0.44 <sup>|</sup><sup>2</sup>/<sub>4</sub>となり,削減目標を達成した。

#### 4. EMI 特性評価

#### 4.1 放射電界特性の評価

機器から放出される電磁雑音のうち、電磁波

として空間に放出される成分を垂直偏波と水平 偏波に分けて、30MHz~1000MHzの範囲で測定 した(RE測定)。測定した電波暗室はVCCI協 会および FCC に登録した暗室で、測定距離は 3m、対応周波数は 18GHz 以下となっている。 電波暗室の内部を図 12 に示す。また、測定結果 の一例を図 13 に示す。試作中のため、シールド ケースのないむき出し状態であることから、 CISPR11 Group1 Class B の限度値よりも幾分大 きいノイズレベルとなった。

#### 4.2 伝導妨害特性の評価

機器から放出される電磁雑音のうち,電力線 に伝導妨害波として放出される成分をコモンモ ードとノーマルモードに分けて,150kHz~ 30MHzの範囲で測定した(CE測定)。測定結果 の一例を図14に示す。試作回路では直列スイッ チングトランジスタのデッドタイムを2µ秒に 設定したためと思われる500kHzの高調波雑音 が観測された。

#### 5. 回路シミュレーション

#### 5.1 SPICE シミュレータ

1973 年にカリフォルニア大学バークレー校 で開発されたのを端緒として,現在でも回路特 性の検証などに多用されるシミュレーションシ ステムとして SPICE がある。さまざまな派生版 がある中から無料で全機能が使用できる LTspice®(リニアテクノロジー製)を適用した。 図2から図6に示した回路例および波形特性, 周波数特性はLTspice®によるシミュレーション 例である。パラメータを順次変更しながら複数 の特性を比較検証することができる。

#### 5.2 フルブリッジ型回路のスイッチング特性

本研究でも評価した,SiC FET (Rohm 製 SCH2080KE)によるフルブリッジ型のスイッチ ング回路を動作シミュレーションした。図 15 は,シミュレーションに使用した回路例である。 この回路でスイッチング周波数 20kHz とし,直 列トランジスタのデッドタイムを 2μ 秒とした ときの波形を図 16 に示す。上から順に出力電流 特性,第0相駆動電圧波形,第1 相駆動電圧波 形である。トランジスタの遷移時間が0 でない ため,直列の双方がオンして導通することがな いようにデッドタイムを設けた。このため出力 波形にはゼロクロス付近で電流・電圧が0とな る期間が生ずる。図 17 は,この電流波形の周波 数特性を示している。この回路では矩形波を一 定のデューティ比としたため基本周期の 20kHz およびその奇数倍の高調波が強く見られた。

#### 6. 結 言

- 太陽光発電システムに適用するパワコンに 次世代パワーデバイスを適用し、その動作特 性を評価した。
- (2) 次世代パワーデバイスのうち SiC 版では、従 来と同一動作周波数で電力効率を 97%に向

上させることができた。ヒートシンク容量の 低減効果については評価を持ち越した。また 60kHz 動作時には, DC リアクタ容量を 0.29 %に, AC リアクタを 0.44 %に低減できた。

- (3)次世代パワーデバイスのうち GaN 版 (Transphorm 製 TPH3205WS)については動 作特性が MOSFET と異なり,総合評価する までに至らなかった。なおコンバータ単体で は99.2%の変換効率が得られた。
- (4) 放射妨害波(RE)および伝導妨害波(CE)について測定評価した。RE については、試作回路のコンパクト化の後シールドケースに装てんして再評価を行う予定である。また、CE については、デッドタイム由来のノイズピークが観測された。
- (5)回路シミュレータを用いた回路動作特性評 価について検討した。今後は実評価との比較 検証を行って開発効率改善に繋げたい。



図1 パワコンの構成図



図 2. チョッパ式昇圧コンバータ



図3 チョッパ式コンバータの昇圧特性



図4 PWM インバータと波形整形回路例





図7 ヒートシンク[左]とリアクタ[右]の外観



図8 ドライバー回路の外観



図 9 精密電力計 WT1800 の外観



図 10 Si-IPM 版と SiC-FET 版の効率比較



図11 SiC版の駆動周波数別効率比較



図 12 RE 測定の電波暗室







図 14 CE 測定結果例



図 15 フルブリッジ型のスイッチング回路例



図16 スイッチング回路の[上]出力波形(電流)と駆動電圧波形([中]第0相/[下]第1相)



## クロム系ステンレス鋼の窒素添加に関する研究

#### 三浦 一真\* 岡田 英樹\*\*

Study on Nitrogen Addition of Chrome-based Stainless Steel.

#### MIURA Kazuma\* and OKADA Hideki\*\*

#### 抄 録

特殊な添加元素を含まないクロム系ステンレス鋼のひとつである Fe-16mass%Cr (以後, Fe-16Cr) の耐食性向上を目的に窒素熱処理に関する研究を行った。素材を窒素雰囲気で 800℃で処理したとこ ろ,窒素含有率は 0.1wt%前後となり、素材への窒素添加はわずかであった。なお、金属組織はフェ ライト相単相であり、窒素熱処理による相変態は認められない。また、金属組織中に窒化物の形成は 観察されなかったことから、熱処理により、添加された窒素は母材中に固溶されているものと考える。 この窒素添加ステンレス鋼の耐食性は未処理材に比べ、改善されているものの、目標の耐食性レベル には到達していない。耐食性向上のためには、窒素の添加量を上げる必要があり、そのためには、前 処理により、窒素添加を阻害する不動態皮膜を極力薄くする必要がある。

#### 1. 緒 言

ステンレス鋼は耐食性を向上させる目的で クロム(Cr)が約11mass%(以後mass%を省 略)以上添加した鋼をいい,厨房器具,台所用 品・ガス・石油器具などに代表される家庭用, ビルの内外装パネル・サッシ類や大規模展示 場・空港の屋根などの建材,一般機械、産業機 械,化学・食品プラント,車両・自動車の排気 系・エンジン部品などの輸送機器,電気機器な ど多方面の分野で用いられ,先端分野,腐食環 境製品を中心に要求される特性が厳しくなって いる<sup>1)</sup>。

ステンレス鋼は従来からオーステナイト系 を中心に希少金属であるニッケル(Ni),モ リブデン(Mo)を含んだ鋼種が多く存在する。 さらに,最近では耐食性,加工性,溶接性の改 善を目的にCrの含有量を高めたり,ニオブ (Nb),チタン(Ti)をはじめとする希少金 属を微量添加した鋼種が数多く開発されている。

- \* 中越技術支援センター
- \*\* 下越技術支援センター

ところが、これらの希少金属は採掘年数の短い ものが多く、産出地域が偏在しており、価格も 変動しやすい。

ステンレス鋼は2006~2007年にかけて、Ni の高騰によるオーステナイト系の価格上昇と鋼 材不足を招き、代替鋼種として、18Cr以上の フェライト系ステンレス鋼が数種開発された<sup>2)</sup>。

このような状況のもと,我々は資源的制約 がなく安定供給可能な元素でステンレス鋼の局 部腐食である孔食を防止する元素の一つである 窒素に着目した。高 Cr のフェライト系ステン レス鋼に窒素添加することにより,オーステナ イト化し,耐食性をはじめとする優れた特性が 得られることから,誘導加熱と真空ガス置換に よる窒素熱処理技術を開発した<sup>3)</sup>。さらに,流 通量が多く,価格も安定な Fe-13Cr 中心のマル テンサイト系ステンレス鋼や Fe-16Cr 中心のフ ェライト系ステンレス鋼の付加価値を高めるこ とを目的にこれら Cr 系ステンレス鋼の窒素添 加に関する研究を行っている<sup>4,5)</sup>。

我々は, Fe-16Cr 中心のフェライト系ステン

レス鋼について,結晶粒粗大化など金属組織の 劣化の起きない温度領域,すなわち,相変態の 起こらない温度域で処理することでフェライト 組織で窒素添加が可能なプロセス開発のための 研究を行っている。本報告では現在までに得ら れている研究結果と実用化へ向けての課題につ いて述べる。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 窒素熱処理

窒素熱処理に用いた素材はフェライト系ス テンレスの汎用鋼種で SUS430 (Fe-18Cr) に相 当する Fe-16Cr であり,化学組成を表1に示す。 この素材は特性改善を目的とした希少金属など の微量添加元素を含んでいない。

窒素熱処理は誘導加熱方式の真空ガス置換 機構付加熱装置(SKメディカル電子(株)製, MU-1700D)で行った。装置外観を図1に示す。 処理可能なサンプルの大きさは50×50mm,厚 さ0.8mmの板材である。処理手順は,有機溶 剤で脱脂後,リン酸系の洗浄剤で洗浄した板材 サンプルを炉内に設置し,真空排気によるガス 置換を行い,窒素ガス充填後,大気圧窒素雰囲 気にて加熱を開始した。所定の加熱温度である 800℃に到達した後,1h保持した。加熱終了後

表1 処	理に用い	た素材の	化学組成	(wt.9	6)
------	------	------	------	-------	----

鋼種	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Мо
Fe-16Cr	0.05	0.27	0.14	0.023	0.003	16.14	0.03



図1 真空ガス置換機構付加熱装置

は窒素ガスで冷却した。

処理終了後は、金属顕微鏡(オリンパス光 学工業(株)製、BX-60M-53MB)や走査型電子 顕微鏡(日本電子(株)製、JSM-6060A)によ る断面組織観察やX線回折装置((株)リガク 製、RINT-UltimaIII)における相同定を行うと ともに、マイクロビッカース硬度計((株)明 石製作所製、MVK-G2500)による硬さ測定を 行った。また、波長分散型蛍光X線分析装置 (S8 TIGER 4kW、(ブルカー・エイエックスエ ス(株)製)を用い、検量線法により、素材に 含まれる窒素の定量分析を行った。

#### 2.2 耐食性評価方法

耐食性の評価は孔食電位を測定する試験 (JIS G 0577『ステンレス鋼の孔食電位測定方 法』に準拠)を行った。図2に試験装置の概略 図と実験装置の外観を示す。

試験用サンプルは試験前に耐水研磨紙#600 で研磨を行った後,アセトンで洗浄し,硝酸に よる不動態化処理を行った。試験前に 1cm<sup>2</sup>の 電極面を確保し,それ以外をエポキシ樹脂にて コートし乾燥後,試験面を再度#600の耐水研 磨紙で研磨し,サンプルを電解槽内にセットし た。

試験溶液は 5.5%NaCl 水溶液を使用し, 脱気 は高純度窒素ガスを用いて行った。設定液温は 30℃である。また, 電位掃引速度は 20mV/min



図2 試験装置概略と装置外観

に設定した。

試験は電流値の変化を見るものである。典型的な変化は、電位を上げると途中電位の変化 にかかわらず電流値が一定になる不動態域に入 り、さらに電位をあげたときにある電位で急激 に電流値が高くなる。この電流値が立ち上がる 際の電位が孔食電位であり、このとき素材が激 しく溶け出して食孔が形成される。この電極に 発生した食孔について、デジタルマイクロスコ ープ((株)キーエンス製,VHX2000/1100)を 用いて観察した。

#### 3. 結果と考察

#### 3.1 窒素熱処理後の金属組織観察

図 3 は Fe-16Cr フェライト系ステンレス鋼を 800℃で 1h 窒素熱処理を行った後の組織の X 線回折パターンおよび断面金属組織を示す。X 線回折結果および組織写真より,窒素熱処理後 も組織はフェライト相であり,相変態は観察さ れなかった。断面組織の表面付近と基材内部に ついて硬さを測定したところ(試験荷重は 0.1kg),表面側が 150HV,基材内部が 145HV であった。これはステンレス鋼板材の平均的硬



図3 窒素熱処理後の組織のX線回折 パターン(上図)および断面金 属組織(下図)

表 2	窒素熱処理後の窒素分析結果

回数	1	2	3	4	5	Ave.
N濃度(%)	0.14	0.09	0.07	0.12	0.10	0.10

さと同等レベルで表面と内部での差もわずかで あることから、窒素熱処理による素材の硬化は ないものと考える。

この金属組織に含まれる窒素の含有率の測 定結果を表2に示す。5回の測定を行った平均 値は 0.10%であり,わずかではあるが,窒素 は添加されていることがわかった。窒素熱処理 後の金属組織における窒素の挙動を調べるため に,鏡面研磨したままの断面の SEM 観察を行 った。結果を図4に示す。図中にわずかな粒子 が存在しているが,これらは Fe-16Cr の粒子で あり,組織中に窒化物などの形成は認められな かった。したがって,窒素熱処理したステンレ ス板材中に含まれる窒素のほとんどはステンレ ス鋼中に固溶しているものと考える。

ステンレス鋼の表面構造は図 5 の断面模式図 に示すように最表面に有機化合物メインの汚染 層があり、その下に厚さ数 nm オーダーの酸化



図4 処理材鏡面研磨面の SEM 観察結果



図 5 ステンレス鋼の表面構造を示す 断面模式図

皮膜が存在する %。さらに加工由来の加工変質 層を含むステンレス鋼基材になる。汚染膜と酸 化皮膜層は窒素添加を阻害する要因である。今 回は板材の加工性を維持する目的で Fe-16Cr 系 フェライト系ステンレス鋼の熱処理温度の上限 である 800℃で処理を行った。処理前の脱脂・ 洗浄で最表面の汚染層は除去されているものと 思われる。なお、今回用いた洗浄剤は、皮膜除 去の効果はあるものの,大気中にさらした場合 は瞬時に酸化皮膜が再生され、場合によっては、 洗浄前よりも強固な酸化皮膜が生成する可能性 がある。したがって、ステンレス鋼の耐食性に 寄与している酸化皮膜についてはそのほとんど が残っている可能性が高く,これがステンレス 鋼への窒素を侵入を妨げている可能性がある。 もともと、フェライト相は窒素の固溶限が低く、 これと相まって結果的に 0.1%という低い含有 率になったものと考える。

処理温度が 1000℃以上になると,酸化皮膜 を介して 0.5~0.7%の窒素が固溶侵入し,耐食 性も改善することを以前の研究で明らかにした が,この温度域では一部マルテンサイト変態を 起こして,硬度が 500HV を越えるため,加工 が困難となり,用途が限定される<sup>5</sup>。

800℃で窒素侵入させるためには,酸化皮膜 を除去、もしくは極力薄くし,大気中で成長し ないような表面処理プロセスを構築する必要が ある。現在,簡便な処理プロセスの研究を継続 して行っている。今後,XPS などの表面分析 を行い,表面酸化皮膜層の厚さや組成と窒素含



図6 各種ステンレス鋼の孔食電位測定結果

有率との関係について研究を行う。フェライト 相は窒素の固溶限が低いため、添加量が増える と窒化物の形成が懸念されることから、金属組 織の観点からも研究を行う。

#### 3.2 孔食電位測定結果

800℃で窒素熱処理した Fe-16Cr フェライト 系ステンレス鋼の JIS 準拠の孔食電位測定結果 を図 6 に示す。測定は各条件 3 回行った結果の うち平均値にもっとも近い分極曲線を示してい る。なお,比較のために未処理の Fe-16Cr フェ ライト系ステンレス鋼と耐食性の目標である Fe-18Cr-8Ni オーステナイト系ステンレス鋼

(SUS304 に相当) についても同じ条件で測定 を行った。図中 Fe-16Cr-0.1N と表記した(B)が 窒素熱処理したものであり,電流密度が急激に 立ち上がった孔食電位の値は 0.14V となった。 未処理材(A)は 0.11V であった。一方,(C)の Fe-18Cr-8Niの孔食電位は 0.23V である。この 結果より,窒素熱処理を行うことで処理前より 耐食性は若干改善されるものの,目標とする SUS304 相当の Fe-18Cr-8Niの水準に達してい ないことがわかる。試験終了後のサンプル表面 の一例(Fe-16Cr-0.1N)を図7に示す。測定後 の表面には矢印で示す食孔が観察された。

ステンレス鋼の耐孔食性は素材に含まれる
 Cr, Mo, 窒素の含有率に密接に関係し, %Cr
 +3.3×%Mo+n×%N(N:窒素, n:8~



0.2mm

図7 孔食電位測定後のサンプル表面 (Fe-16Cr-0.1N)

30:多くは n=16) で求められる孔食指数 (PRE) が高いほど耐孔食性が高くなる<sup>1),6),7)</sup>. 前述の式では, Mo と窒素については含有率に 係数がかけられており,特に窒素の係数 n が 8 ~30 と高いため,少量の添加で孔食指数は大 幅に高くなる。

例えば n=16 とした場合, Fe-16Cr に窒素が 0.1%添加された場合の PRE は 17.6 となり, Fe-18Cr-8Niの PRE が 18 であるので, このステン レス鋼に近い水準を期待したが, 実際には孔食 電位に差があることが判明した。Mo を含まず, Cr の含有率が高くないにも関わらず, SUS304 相当のオーステナイト系ステンレス鋼が高い耐 食性を示すのは Ni の効果によるものと考える。

窒素含有率と耐食性との相関や加熱温度の 影響など,窒素添加によるステンレス鋼の耐食 性に関するメカニズムや前処理による表面状態 の改質による窒素固溶の促進効果など Fe-16Cr 系ステンレス鋼の窒素添加による耐食性の向上 についての研究を次年度も継続して行う。

#### 4. 結 言

- (1) Fe-16Cr フェライト系ステンレス鋼を 800℃で 1h 窒素熱処理を行ったところ, 窒素含有率は 0.1%であった。金属組織 には窒化物の形成が観察されなかったこ とから窒素は組織内に固溶して存在して いると考えられる。
- (2) 窒素熱処理材の耐食性を孔食電位で評価 したところ,その値は未処理材を上回っ たものの,Fe-18Cr-8Niオーステナイト系

ステンレス鋼の水準には達しなかった。 耐食性を向上させるには窒素含有率を高 める必要があり,前処理を含めたプロセ ス開発を行う必要がある。

なお、本研究の一部は(国研)科学技術振 興機構からの委託研究「研究成果展開事業研 究成果最適展開支援プログラム(A-STEP), 平成 26 年度 FS ステージ探索タイプ」のテーマ 「窒素添加によるクロム系ステンレス鋼の耐食 性向上に関する研究」中で行った。ここに記し て謝意を表す。

参考文献

- 1)根本力夫, "ステンレス鋼の選び方・使い 方とトラブル対策",(株)情報技術センタ 一主催講演資料,2007, p.8-21.
- 三浦一真、"ニッケルフリーステンレス鋼の特性と開発動向"、プレス技術、Vol.45、 No.15、2007、p.37-41.
- 三浦一真, "窒素含有ニッケルフリーステンレス鋼の実用化研究", 新潟県工業技術総合研究所研究報告書, No.39, 2010, p.33-40.
- 4) 三浦一真,林成実,"窒素含有汎用クロム 系ステンレス鋼の実用化研究",新潟県工 業技術総合研究所研究報告書,No.41, 2012, p.14-21.
- 5) 三浦一真,林成実, "汎用クロム系ステン レス鋼の窒素吸収処理に関する研究", 新 潟県工業技術総合研究所研究報告書, No.42, 2013, p.19-25.
- 6)根本力男, "ステンレス鋼の基礎と上手な 使い方",日本工業出版(株),2009, p.14-15.
- 7) 松橋透,高橋明彦,梶村治彦, "Moフリー フェライト系ステンレス鋼 NSSC180 の特性 と適用",新日鉄技法,No.389,2009, p.20-25.

## MSE 試験の各種材料への検討

岡田 英樹\* 永井 直人\* 大川原 真\* 松原 亨\*\* 勝俣 力\*\*

A New Methods for Depth Profiling of Material Surfaces by Micro Slurry-Jet Erosion

OKADA Hideki<sup>\*</sup>, NAGAI Naoto<sup>\*</sup> OKAWARA Makoto<sup>\*</sup>, MATSUBARA Tohru<sup>\*\*</sup> and KATSUMATA Tsutomu<sup>\*\*</sup>

#### 抄 録

MSE 試験は,試験材表面に微細粒子を投射し摩耗を発生させ,摩耗進行速度が材料強さに応じて 異なることを応用して材料表面の強さを測る計測技術である。本技術の分析前処理利用としての有用 性を証明するため,MSE による材料へのダメージおよびその効果を各種分析手法で確認した。一部 の材料において,応力付与によるスペクトル変化が起こるものが確認されたが,プラスチックや酸化 物系のセラミックスでは,Ar エッチングのように還元されることがなく,深さ方向分析の前処理と して期待できることがわかった。しかし,XPS では処理後の洗浄方法を検討する必要がある。

#### 1. 緒 言

材料の深さ方向分析は,材料の機能発現,特 性評価のために非常に重要な分析手法である。 深さ方向分析には多様な前処理方法が用いられ ており,断面を作成して分析する方法,Ar イ オンなどでスパッタリングしながら測定する方 法,ミクロトームや切削工具などで切削する方 法などがある<sup>1)</sup>。どの方法であっても処理する ことで,元々持っている情報を損なわないこと が重要であり,目的に合わせた分析手法と前処 理の選定が必要である。

マイクロスラリージェットエロージョン試験 (MSE)は、試験材表面に微細粒子を投射し 摩耗を発生させ、摩耗進行速度が材料強さに応 じて異なることを応用して材料表面の強さを測 る計測技術である。MSE の測定後には傾斜の ついた摩耗痕が残り、より大きな傾斜をつける ことも可能で、深さ方向分析の前処理方法とし ての可能性が考えられる。そこで、本技術の分 析前処理利用としての有用性を証明するため、

- \* 下越技術支援センター
- \*\* 株式会社パルメソ

MSE による各種材料へのダメージおよびその 効果をミクロの観点から各種分析手法で確認す る。

#### 実験および結果

#### 2.1 実験方法

表1に示すようなプラスチック,金属,セラ

衣 一 洪武材				
	ポリメチルメタクリレート	PMMA		
	ポリカーボネート	PC		
	フッ素樹脂	PTFE		
=	ポリプロピレン	PP		
え	超高分子量ポリエチレン	PE		
チ	ポリエチレンテレフタレート	PET		
ツ   カ	硬質塩化ビニル	PVC		
ĺ	ポリアミド6	PA6		
	ポリイミド	PI		
	ポリアセタール	РОМ		
	一般構造用圧延鋼材	SS400		
	チタン	TP270		
金	アルミニウム	A1050		
属	銅	C1020		
	ステンレス鋼	SUS304L		
	ニッケル	Ni		
-1-	DLC 膜	DLC		
17	サファイア	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1 E	シリコン	Si		
ッ	CrN 膜	CrN		
$\begin{vmatrix} y \\ z \end{vmatrix}$	石英	SiO <sub>2</sub>		
	超硬合金	WC		

1 供試材

ミックスなどの各種材料について MSE 試験前 後(処理は各種 2 条件)の材料表面を X 線光 電子分析(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)や赤外分光分析(FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy), ラマン分光分析を行い, 組成や構造の変化などの影響がないか検討した

(材料と分析手法の組み合わせは表 2 のとお り)。また,電子顕微鏡観察(SEM: Scanning Electron Microscope)による形態変化の評価を 行った。XPS 付属の Ar エッチングによる表面 処理との比較を行い,MSE による試料へのダ メージや効果について考察した。

XPS はサーモフィッシャーサイエンティフ ィック(株)製 K-Alphaを用いた。測定条件は 表3のとおりで,サーベイスキャンとナロース キャンを行った。Ar エッチングの条件は表4 に示す。FT-IR はサーモフィッシャーサイエン ティフィック(株)製 Nicolet iN10MX を用い た。測定方法は反射測定と ATR (Attenuated

表2 材料と分析:	手法
-----------	----

	XPS	FT-IR	ラマン	SEM
プラスチック	0	0	0	0
金属	0	×	×	0
セラミックス	0	×	0	0

X線源	Al Kα 線	
照射径	100µm	
中和銃	使用	
Dees Frances	200eV (Survey)	
Pass Energy	50eV (Narrow)	
Number of Scans	5	
Dwell Time	50ms	
	1.000 (Survey)	
Energy Step Size	0.100 (Narrow)	

#### 表 3 XPS 測定条件

表4 Arエ	ッチ	ング	、条件
--------	----	----	-----

Ion Energy	1000eV
Current	High
Raster Size	2mm
Etch Time	120secs

Total Reflection) 測定を行った。どちらもアパ ーチャーサイズは  $50\mu m \times 50\mu m$  に設定し,積 算回数はそれぞれ 256 回と 128 回とした。検出 器は MCT (Mercury Cadmium Telluride)を用い た。ATR クリスタルは Ge を用いた。反射スペ クトルは Kramers-Kronig 変換して吸収スペク トルの形にした。ラマンは日本分光(株)製 NRS-3100 を用いた。励起レーザの波長は 532nm,対物レンズは 100 倍(LMPLFL x100), 露光時間 10 秒,積算回数 20 回とした。減光器 はサンプルに応じて変更した。

#### 2.2 実験結果

#### 2.2.1 プラスチック

XPS のサーベイスキャンによる半定量分析の 結果を図 1 に示す。ここでは紙面の都合上, PMMA と POM の結果を示す。どの材料におい ても, MSE することで F や Al, Si などが増え る傾向がみられた。MSE によって汚れや砥粒 が付着したためと考えられる。C や O につい ては,樹脂のシグナルと判別がつかず変化はあ まり見られないものの,上記元素の増加に伴っ て,有機系の汚れも付着しているものと考えら





図 2 MSE による C1s スペクトルの変化 (POM)



変化 (a) PMMA, (b) PP

れるため,材料中の C や O の結合状態解析に は注意が必要である。実際, C や O のナロー スキャンでは, MSE 処理部や MSE 未処理部で スペクトル形状が変化しているものがみられた (図 2)。また,汚れが増えると,材料のカウ ントが減少するため,詳細な構造解析をするた めには MSE 後の洗浄方法について検討する必 要がある。しかし,有機物は Ar エッチングに よって還元が起こり化学構造が変わるため,構 造の深さ方向分析は難しいが, MSE では還元 されないので,深さ方向分析の前処理として期 待できる。

図 3,4 に赤外スペクトルを示す。FT-IR-ATR 測定では,MSE による影響はほとんど確 認できない(図 3(a))。ただ,一部 PP や PE



図 4 MSE 処理による反射測定による K-K 変 換後の赤外スペクトル変化 (a) PMMA, (b) PA6



図 5 MSE 処理による PMMA のラマンスペク トル変化

では砥粒のアルミナによって低波数側が右肩上 がりになっているのが確認された(図 3(b))。 反射測定では非晶プラスチックと分類される PMMA や PC, PVC などでは,表面粗さの増加 による反射率の低下が若干みられたが,ピーク 形状には影響がみられなかった(図 4(a))。し かし,結晶性プラスチックと分類される PP, PE, PTFE, PA6, POM などではスペクトル形 状に変化がみられ,特に PP と PA6 は大きな変 化がみられた(図 4(b))。これは MSE 処理に よって表面の形状が変わったことによるものと 推定されるが,今のところ詳しいことは不明で あるため,今後実験を進めて明らかにする必要 があるものと考える。また,Ar エッチングに よる影響は,今回のエッチング条件ではほとん



図 6 MSE 処理による表面形態変化 (a) MSE 処理, (b) 未処理

どの材料で確認できなかったが, POM ではカ ルボニル基が生成された。なお, PTFE や POM で K-K 変換後のスペクトルが微分形で負 になる部分が現れる場合があるが, 試料面内に 配向があるのを等方的と仮定して K-K 変換し たためと考えられる。

PMMA のラマンスペクトルを図 5 に示す。 基本的には FT-IR と同様で MSE による変化は ほとんど確認できなかった。Ar エッチングで は、1600~1200cm<sup>-1</sup>にかけてブロードなピーク が確認され、炭化物のようなものが表面に生成 されていることが確認された。

表面形状の変化を SEM 観察例を図 6 に示す。 MSE 処理することで表面が若干粗くなってい た。材料や条件によって砥粒の残さが確認され, 材料中に埋め込まれているものと考えられる。

#### 2.2.2 金属材料

XPS のサーベイスキャンによる半定量分析の結果を図 7 に示す。ここでは紙面の都合上,TP270 と A1050 の結果を示す。プラスチック



と同様に, どの材料においても F や Al, Si な どが増える傾向がみられた。MSE によって汚 れが付着したためと考えられる。また, サンプ ルによっては MSE で使用している微細粒子の アルミナに由来する Al が検出されているもの がみられる。MSE は大気中での処理であるた め,表面の酸化被膜を評価する分析では利用が 難しいものと考えられる。しかし,自然酸化膜 よりも大きな変化であれば,深さ方向の元素の 変化を分析する目的では利用が可能であると考 えられる。特に XPS 付属の Ar エッチングでは ミクロンオーダーの深さ方向分析を苦手として いるので,断面からの深さ方向分析との中間程 度の深さ方向の元素分布では応用が期待できる。

#### 2.2.3 セラミックス

XPS のサーベイスキャンによる半定量分析 の結果を図 8 に示す。ここでは紙面の都合上, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub>の結果を示す。プラスチックや金 属材料と同様に, どの材料においても F や Al, Si などが増える傾向がみられた。MSE によっ て汚れが付着したためと考えられる。また,サ



(a)  $AI_2O_3$ , (b)  $SiO_2$ 

ンプルによっては MSE で使用している微細粒 子のアルミナに由来する Al が検出されている ものがみられる。しかし,対象となる元素によ ってはナロースキャンのスペクトル形状には影 響がないので,結合状態の評価はできるものと 考えられる。Ar エッチングでは,プラスチッ クと同様に,酸化物系の材料で還元が起こるた め,化学構造の深さ方向分析は難しいが, MSE では還元されないので,セラミックスで も深さ方向分析の前処理として期待できる。

ラマンスペクトルを図 9 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では 応力付与によるピークシフトがみられ, SiO<sub>2</sub> では変化がほとんどみられなかった。

#### 3. 結 言

プラスチックや酸化物系のセラミックスでは、Ar エッチングのように還元されないので、深さ方向分析の前処理として期待できる。



図 9 MSE 処理によるラマンスペクトル変化 (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) SiO<sub>2</sub>

- (2) 赤外の反射スペクトルで非晶のプラスチッ クでは形状の変化がみられないが、結晶性 のプラスチックで形状に変化がみられた。
- (3) 金属材料では、大気中、液中での処理であ るため、表面の酸化膜の構造を変化させて しまい、自然酸化膜の評価では利用ができ ないが、断面からの深さ方向分析と XPS に よる深さ方向分析の中間程度の深さ方向分 析の前処理として応用が期待できる。
- (4) 全体として XPS では汚染とみられる元素が 確認されるので、MSE 後の洗浄方法につい ては検討を要する。

#### 参考文献

 (社)日本分析化学会高分子分析研究懇談 会,"高分子分析ハンドブック",朝倉書店, 2008, pp.44-46.

## <u>研究論文</u> 人工光リーフレタス栽培における日長の違いが 生育・品質に及ぼす影響

種村 竜太\* 内山 雅彦\* 三村 和弘\* 小林 豊\*

Effects of day length on growth and quality of lettuce

#### TANEMURA Ryota\*, UCHIYAMA Masahiko\*, MIMURA Kazuhiro\* and KOBAYASHI Yutaka\*

#### 抄 録

完全人工光リーフレタス栽培における最適環境条件を明らかにするため、日長の違いが生育と品質 に及ぼす影響について検討した。日積算光量(DLI)同一条件下では 18 時間日長で最も良好な生育 を示し、硝酸イオン含量が少なく糖含量が高く品質も優れることを明らかにした。また、光強度 (PPFD)同一条件下では 20 時間以上では生育に差がないことを確認した。

#### 1. 緒 言

完全人工光植物工場(植物工場)は,光・温 度・湿度・CO2濃度などの環境条件を植物に最 適条件で制御することにより,植物本来の生産 能力を最大限に活かすことが可能である。植物 工場で生産された野菜の特徴としては無農薬, 洗わずにそのまま食べられる,長持ちする,え ぐみや苦みが少なく食べやすい,ロスが少ない などが挙げられ<sup>1)</sup>,消費者や食品加工業者へ浸 透しつつある。しかし,植物工場は初期コスト や生産コストが高く,照明設備コストの低減と 照明効率の向上が求められている<sup>1)</sup>。

植物工場で用いられる光源はこれまで主に蛍 光灯であったが,近年は消費電力が少なく高品 質化が進む LED に移行している。LED は組み 合わせによって植物に最適な光質を作ることが 可能であることから赤色や青色 LED を用いて 様々な試験が行われている<sup>2~6</sup>。光照射時間 (日長)についても研究されているが<sup>7,8</sup>),硝 酸イオン含量など品質に与える影響については 明らかにされていない。

そこで、本研究では、完全人工光リーフレタ ス栽培における日長が生育と品質に及ぼす影響 について検討した。

\* 下越技術支援センター

#### 2. 材料および方法

#### 2.1 供試光源

育苗時の光源には昼白色の Hf 蛍光灯 (パナ ソニック(株), FHF32EX-N-H)を用いた。定 植以降は白色 LED (シャープ新潟電子工業 (株), ピーク波長 440nm, 色温度 5000K)を 用いた。

図1に供試光源の分光特性を示した。

#### 2.2 日長条件

2.2.1 日積算光量(DLI)同一条件下におけ る日長の検討(試験1)

発芽から定植までの光強度(光合成有効光量



子束密度: PPFD) は 200µmol・m<sup>-2</sup>・s<sup>-1</sup>とし, 日長は 16 時間とした。定植後は日長を 12 時 間・15 時間・18 時間・24 時間の 4 試験区を設 けた。各試験区の PPFD (µmol・m<sup>-2</sup>・s<sup>-1</sup>) を 270・216・180・135 とし,全ての試験区の DLI を 11.7 mol・m<sup>-2</sup>・d<sup>-1</sup> とした。

# 2.2.2 光強度(PPFD)同一条件下における日 長の検討(試験 2)

発芽から定植までの光強度(PPFD)は  $200 \mu$ mol・m<sup>-2</sup>・s<sup>-1</sup>とし、日長は 16 時間とした。定 植後は PPFD を  $250 \mu$  mol・m<sup>-2</sup>・s<sup>-1</sup>として 12 時間・16 時間・20 時間・24 時間の 4 試験区を 設けた。

#### 2.3 栽培方法

試験は室温 20±1℃, 相対湿度 70±5%の室 内で行った。品種は'ハンサムグリーン'(横 浜植木)を供試した。試験1は8月16日, 試 験2は12月15日にウレタンキューブ(2.5 cm ×2.5 cm×3.0 cm)に播種し,発芽後は OAT ア グリオ(株)のA処方1/4濃度(EC 0.7dS/m) の培養液により育苗した。試験1は8月31日, 試験2は12月27日にプラスチックコンテナ

(W390×D540×H90mm)に8株ずつ定植し, 湛液式水耕栽培(培養液量:8L)により試験 を行った。定植後の培養液はA処方1/2濃度 (EC1.4dS/m)とし,植物の吸水による減水分 を随時水道水で補充し,2~3日ごとに肥料を 追加してECを1.4dS/mに調整した。定植後は 培養液の循環や更新は行わず,栽培終了まで通 気処理を行った。試験は3反復で行った。

#### 2.4 調査方法

試験1は9月28日, 試験2は1月19日に収 穫し,地上部と調整葉(黄化した葉などを取り 除いた可食部の重量)の生体重・全葉数・生葉 数(黄化した葉などを取り除いた葉数)・草丈 の測定を行った。生育調査終了後は-40℃で凍 結したのちに凍結乾燥および粉砕し,80%熱 エタノール抽出を行い,硝酸イオン含有量を Cataldo法,糖含有量をフェノール硫酸法によ り測定した。

#### 3. 結果および考察

#### 3.1 試験1

地上部重や調整葉重は 18 時間区で最も重く, 次いで 15 時間区と 24 時間区では差がなく, 12 時間区で最も軽く 18 時間区の約 50%程度であ った(表 1)。調整葉の乾物率(調整葉の乾物 重/生体重×100)はいずれの試験区において も 4%程度で差がなく、調整葉の乾物重は生体 重と同様の傾向を示した(図 2)。草丈は、12 時間区では 16 cm程度であったのに対し,他の 日長では 20 cm程度であった。全葉数は、12 時 間区で他区と比較して少なく、24時間区では 黄化葉が多かったため15時間区や18時間区と 比較して生葉数が少なかった。Oda ら<sup>8)</sup>は DLI を 18.7 µ mol·m<sup>-2</sup>・s<sup>-1</sup> として 24 時間日長と 17.5 時間日長とで定植 14 日後におけるレタス の生育を比較した結果,本試験結果とは異なり 24 時間日長で生育が優れると報告している。 本試験では商品としての流通サイズまで栽培し ており、生育ステージの違いによって異なる傾

表1 同一DLI条件における日長の違いが生育に及ぼす影響(試験1)

日長	地上部重	調整葉重	草丈	全葉数	生葉数
	(g/株)	(g/株)	(cm)	(枚/株)	(枚/株)
12時間	83.2 c <sup>z</sup>	76.5 c	16.2 c	14.8 b	10.0 c
15時間	112.1 b	105.0 b	19.1 b	17.3 a	13.0 a
18時間	164.5 a	146.6 a	20.4 a	18.3 a	12.6 a
24時間	126.0 b	110.4 b	19.4 ab	17.5 a	11.5 b

z:同一アルファベット間は、Tukey法により5%水準で有意差なし



向を示したと考えられる。一方,四季成り性イ チゴにおいて 16 時間日長と 24 時間日長とで DLI が同じ場合,生育は同等であったと報告さ れている<sup>9,10</sup>)。品目は異なるが本試験において も 15 時間日長と 24 時間日長では同等の生育で あった。

調整葉の硝酸イオン含量は 18 時間区で低く, 他の試験区の約 65~75%であった(図 3)。 調整葉の糖含量は,18時間区と24時間区で12 時間区や 15 時間区と比較して高かった(図 4)。本試験で使用した培養液の窒素成分のう ち約 90%が硝酸態窒素である。根から吸収さ れた硝酸イオンは硝酸還元酵素(NR)により 亜硝酸イオンへ,亜硝酸還元酵素(NR)により アンモニアへ還元され,この硝酸還元には光 合成で生成される NADPH が関与している<sup>11)</sup>。 一方,糖は光合成による同化産物である。その ため,乾物生産量や糖含量が高く硝酸イオン含 量が低い 18 時間日長条件はリーフレタスにお いて光合成が効率的に行われる日長条件であっ たと考えられる。

以上のことから、人工光リーフレタス栽培に おいて DLI が同じ場合、18 時間日長にするこ とにより 12 時間日長や 15 時間日長と比較して 生産性や品質が向上するだけでなく、光源の設 備コストも 67%または 80%に低減でき、照明 による熱負荷も減少するため空調設備の低コス ト化も可能であると考えられる。

#### 3.2 試験2

地上部重や調整葉重は 20 時間日長までは日 長が長いほど重くなる傾向であったが、24 時 間区では20時間区と差はなかった(表2)。 稲田ら <sup>7)</sup>のレタスおよびハツカダイコンにおけ る報告でも 20 時間日長と 24 時間日長では地上 部重に差がないとされている。調整葉の乾物率 は 12 時間区・16 時間区・20 時間区では 4%程 度で差がなかったのに対し、24時間区では5% と高く、乾物重は 20 時間区と比較して重かっ た(図 5)。乾物率については Craker ら<sup>12)</sup>の 研究によっても 24 時間日長で高くなることが 報告されている。草丈は, 12 時間区では 12 cm 程度であったのに対し、他の日長では 15 cm程 度であった。全葉数は、24時間区で12時間区 や16時間区と比較して多かったが、生葉数に 差はなかった。植物によっては24時間日長で





	地上部重	調整葉重	草丈	全葉数	生葉数
<u> </u>	(g/株)	(g/株)	(cm)	(枚/株)	(枚/株)
12時間	57.0 c	53.7 c	12.3 b	16.0 b	11.5 a
16時間	97.5 b	91.6 b	14.9 a	16.5 b	11.5 a
20時間	127.6 a	120.2 a	15.3 a	17.5 ab	12.5 a
24時間	120.1 a	106.8 ab	14.5 a	18.8 a	12.3 a

表2 同一 PPFD 条件における日長の違いが生育に及ぼす影響 (試験2)

z:各品種において同一アルファベット間は, Tukey法により5%水準で有意差なし



栽培を行うと生理障害を生じるが<sup>13</sup>), レタス は連続光に対する相対的な耐性評価では高い植 物群に分類されており<sup>14</sup>),本試験でもチップ バーンなどの障害の発生は認められなかった。 しかし,リーフレタスの出荷規格は乾物重でな く調整葉重で決められているため,一定の暗期 を設ける必要があると考えられる。

調整葉の硝酸イオン含量は、24 時間区で最も 低く、他の試験区の 54~58%であった(図 6)。調整葉の糖含量は、日長が長いほど多く なる傾向が見られ、24 時間区では 12 時間区の 約 3 倍であった(図 7)。前述したように植物 に吸収された硝酸イオンは NR によって還元さ れる。NR 活性は強光条件で高まるが、培養液 濃度が高いケースでは光条件よりも培養液中の 窒素濃度の影響を強く受けることがある<sup>15)</sup>。 松本ら<sup>4)</sup>は硝酸イオン含量と乾物率には負の相 関があり、乾物率が高ければ硝酸イオン含量が 少なくなると報告している。本試験では日長が 長いほど DLI は大きくなるが硝酸イオン濃度 は 12 時間から 20 時間日長で差がない。そのた め,24時間日長区では連続光により乾物率が 高まったことにより硝酸イオン含量が他の日長 と比較して少なくなったと考えられる。

以上のことから, PPFD 同一条件下で'ハン サムグリーン'を栽培した場合,最適日長は 20時間程度と考えられる。日長条件に対する 調整葉重への影響については品種間差があるた め<sup>16)</sup>,品種毎に最適日長を検討する必要があ る。



同一アルファベット間は,Tukey 法により 5%水 準で有意差なし



#### 5. 結 言

- (1) DLI が同じ条件下では、18 時間日長で最 も良好な生育を示し、硝酸イオン含量が少 なく糖含量が高く品質も優れる。
- (2) PPFD が同じ条件下では乾物重は 24 時間
  日長で最大となるが,調整葉重は 20 時間
  以上では差がない。

#### 参考文献

- 高辻正基, "完全制御型植物工場の現状", 植物環境工学, 22巻, 1号, 2010, pp2-7.
- 注司和博,後藤英司,橋田慎之介,後藤文之, 吉原利一, "赤色光と青色光がレッドリーフ レタスのアントシアニン蓄積と生合成遺伝子 の発現に及ぼす影響",植物環境工学,22巻, 2号,2010,pp107-113.
- 3)斎藤裕太,清水浩,中島洋,宮坂寿郎,大土 居克明, "LED を使用した搔レタス栽培にお ける赤色光をベースとした光質の影響",植 物環境工学,24巻,1号,2012,pp25-30.
- 4) 松本拓也,伊藤博通,白居祐希,白石斉聖, 宇野雄一, "光質がレタス生長と野菜中硝酸 イオン濃度に及ぼす影響",植物環境工学, 22巻,3号,2010,pp140-147.
- 5)森康裕,高辻正基, "LED と LD 光がサラ ダナ生育に及ぼす影響",植物工場学会誌, 11巻,1号,1999,pp46-49.
- 6)大嶋泰平,大橋敬子,大野英一,渡邊博之, "レッドリーフレタス生産に適した赤色と青 色発光ダイオードの光混合条件の検討",植 物環境工学,27巻,1号,2015,pp24-32.
- 7)稲田勝実,藪本陽一, "レタスおよびハツ カダイコンの生長に及ぼす光質,日長ならび に変温の影響",作物学會記事,58巻,4号, 1989,pp689-694.
- Oda M, Aoki S, Nagaoka M, Tsji K, "Nutrient Solution Culture of leaf under Artificial Light II", Environ. Control in Biol., 27,

- 3, 1989, pp75-82.
- 9) Miyazawa Y, Hikosaka S, Goto E, Aoki T, "Effects of light conditions and air temperature on the growth of everbearing strawberry during the vegetative stage", *Acta Hort*, 842, 2009, pp817-820.
- 10) 吉田英生, 彦坂晶子, 後藤英司, 高砂裕之, 工藤善, "完全人工光植物工場における連続 明期およびその開始時期が四季なり性イチゴ 苗の開花までの日数および生育に及ぼす影 響",植物環境工学, 25 巻, 2 号, 2013, pp77-82.
- 11) 田口亮平,植物生理学大要,養賢堂, 1995, pp216-219.
- 12) Craker L. E., Seibert M., "Light and the development of grand Rapids lettuceE", *Can. J. Plant Sci*, 63, 1983, pp277-281.
- 13)畑 直樹, 枡田正治, 小林昭雄, 村中俊哉,
  岡澤敦司, 村上賢司, "閉鎖型植物工場における連続光の利用(第2報)", 植物環境工学, 23巻, 4号, 2011, pp127-136.
- 14)畑 直樹, 枡田正治, 小林昭雄, 村中俊哉,
  岡澤敦司, 村上賢司, "閉鎖型植物工場における連続光の利用(第3報)", 植物環境工学, 23巻, 4号, 2011, pp137-143.
- 15) 壇 和弘,大和陽一,今田成雄,"光強度 および赤色光/遠赤色光の違いがコマツナの硝 酸イオン濃度および硝酸還元酵素活性に及ぼ す影響",園学雑,4巻,3号,2005,pp323-328.
- 16) 北崎一義,大和陽一,前田昭一,池長裕史, 岡本章秀,鮫島國親,"人工光植物工場にお ける日長条件が多様なリーフレタス品種の成 長や形態形成に及ぼす影響の品種間差",日 本生物環境工学会 2014 年東京大会講演要旨, 23巻,4号,2014,pp72-73.

## 高速液体クロマトグラフ (HPLC) を利用した多孔質材料の多孔性

評価(インバースクロマトグラフ法)に関する研究

#### 笠原 勝次\* 皆川 森夫\* 内藤 隆之\*

Liquid Chromatographic porosity evaluation for porous material with HPLC (inverse chromatography)

#### KASAHARA Katsuji\*, MINAGAWA Morio\* and NAITOU Takayuki\*

#### 抄 録

水膨潤状態のセルロース材料を固定相として、分子量既知のポリエチレングリコール(PEG)およびポ リエチレンオキサイド(PEO)を各サイズの細孔を検出するプローブとして用いて、高速液体クロマトグ ラフを利用したサイズエクスクルージョンクロマトグラフィー(SEC)を応用して評価を試み、有効性と留 意点について検討した。特に、2種類の活性炭について細孔分布を比較して、活性炭の多孔性に有意な差を 検出することができた。

#### 1. 緒 言

活性炭やゼオライトに代表される多孔質材料は 多孔性による比表面積の大きさを利用して,空気 浄化や水処理,触媒担持などに利用されており, その多孔性を評価することは多孔質材料の性質を 予測し,新規多孔質材料を開発する際の指標を得 るために重要である。しかしながら,現在一般的 に用いられている水銀圧入法やガス吸着法では乾 燥状態での評価しかできないため,水処理に用い られる材料などでは,膨潤の様な水と材料間の相 互作用による影響を評価することができず,触媒 の担体として用いられる場合にも,反応溶媒や抽 出溶媒の吸着や溶媒和などの相互作用による多孔 性への影響を評価することができない。

そのため、材料を液体に浸漬して湿潤した状態 で多孔性を評価することができれば画期的である。

一方,SEC は既知の多孔性を持つ多孔質材料を 固定相として,溶離液に可溶な高分子物質の分子 量を測定する分析法であるが,笠原らは通常の SEC とは逆の構成で,細孔分布不明のセルロース 材料を固定相として分子量既知のポリエチレング リコールを細孔サイズを検出するプローブ物質と して用いる SEC を行い, セルロース材料の多孔性 評価を試みており, その結果, 膨潤状態のセルロ ース繊維の全細孔容積と細孔分布を測定して, 染 料吸着挙動や各種仕上げ加工によるセルロース材 料の物性変化と良い相関を得られることを報告し ている<sup>1)</sup>。(この SEC は固定相と移動相に流す試 料の関係が通常のものと逆の構成になるので, 既 存の技術であるインバースガスクロマトグラフィ ーにならって, 特にインバースサイズエクスクル ージョンクロマトグラフィー (ISEC) とよぶこと とする)。

今回,我々は水処理に用いられることの多い活 性炭を固定相として,細孔サイズを検出するプロ ーブとして分子量標準の PEG および PEO を用い た ISEC を行い,興味深い知見を得たので,報告 する。

#### 2. 実 験

#### 2.1 装 置

用いた高速液体クロマトグラフ装置は溶離液で ある純水を送液する送液ポンプ((株)島津製作所 製 LC-6AD),測定試料を詰めたカラムを格納し,

<sup>\*</sup> 下越技術支援センター

ー定温度に保温するカラムオーブン((株) 島津製 作所製 CTO-10A<sub>PP</sub>),溶出したプローブ分子を検出 する屈折率検出器((株)島津製作所製 RID-10A), そして装置を制御するシステムコントローラー

((株) 島津製作所製 SCL-10A<sub>VP</sub>), システムコン トローラーと接続して,装置の制御と検出器から のデータを記録するパーソナルコンピュータ(富 士通(株)製FMV C601)からなる。

装置の制御とデータの記録と解析には前述のパ ーソナルコンピュータで測定・解析ソフトウエア

((株) 島津製作所製 Labsolutions/LC solution Ver.1.25)を用いて行った。また,送液ポンプ前段 には溶離液中に溶存する空気を除去するためのへ リウムガス加圧式脱気装置を設け,カラムオーブ ンには分子量標準の PEG および PEO の水溶液を カラムに一定量導入するためのサンプルループと インジェクションバルブを備えている。

#### 2.2 試 薬

溶離液は純水をアスピレータで 30 分間減圧脱 気して用いた。測定試料である多孔質材料は活性 炭2種類(1)ヤシ殻炭:ナカライテスク(株)社 製活性炭素(ヤシ殻製、未洗浄処理品、ナカライ 規格1級,破砕状30~60メッシュ),(2)粒状炭: ナカライテスク(株)社製活性炭素(粒状瀝青炭 製, ナカライ規格1級, 8~30 メッシュ)をそれ ぞれ HPLC 用ステンレス製空カラム (内径 φ 6 mm ×長さ50mm) に約0.5g を特に精製せずに乾式で 充填して用いた。なお、活性炭を充填したカラム はカラムオーブン内に固定して、インジェクショ ンバルブと屈折率検出器の間に接続した。測定に 先立って, 1.0 ml/min の流速でメタノール(和光 純薬製試薬1級)を40℃で120分間流して洗浄し、 続いて前述の溶離液で0.3 ml/min, 40℃で48 時間 以上コンディショニングして安定化して用いた。

溶出ピーク位置プローブ物質として、水溶性分子量標準ポリマーである PEG(ジーエルサイエンス(株)製 Polymer Standard Polyethylene glycol:分子量 $M_p$ =238, 1,000, 4,000 ( $M_p$ はゲル浸透クロマトグラフィーによるピーク分子量))および PEO



図1 M.—V.曲線

(ジーエルサイエンス(株) 製 Polymer kit PEO 10:分子量 *M<sub>p</sub>*=20,260, 30,310, 49,640, 71,800, 134,300, 183,500, 298,000, 498,600, 610,500, 905,000 のセット)をやはり特に精製せずにそれぞれ純水 に溶解・希釈して 0.1 wt%の濃度に調整して用いた。

#### 2.3 測 定

測定は溶離液を 0.3 ml/min の一定流速で流して, プローブ物質の 0.1 wt% PEG および PEO 水溶液を マイクロシリンジで注入して行ったが,注入量は 20 μl サンプルループを用いて一定とした。

#### 3. 結果と考察

#### 3.1 細孔分布

得られた結果はデータ収集用パーソナルコンピュータのクロマトグラフデータ解析ソフトウエアでそれぞれのプローブに対してピーク位置を自動検出させて保持時間  $R_i$ を決定して,溶離液の流速 0.3 ml/min と  $R_i$ から次の式(1)によりそれぞれの溶出体積 Veを求めた。

$$V_{\rho} = 0.3R_t \tag{1}$$

図1にそれぞれの分子量 $M_w \ge V_e \varepsilon^2 r_u v_u \varepsilon^2$ 分子量一溶出体積( $M_w - V_e$ )曲線を示す。

小さな分子量のものほど,小さいサイズの孔に も侵入できるため,利用できる孔の数が多く容積 も大きくなることから,保持時間が長くなるが, 大きな分子量のものほど,侵入できる孔が少なく なり,保持時間が短くなっている。さらに,分子 サイズがある大きさ以上になると,利用できる孔 が無くなり,固定相粒子の間隙を流れるだけにな るため,ほぼ一定の保持時間を示している。次に, *Mw-Ve*曲線からプローブ分子の分子サイズが大 きいため孔を利用できず,その溶出時間がほぼ一 定となった溶出容積,すなわち移動相容積*Vm*を読 み取り,この*Vm*と各プローブの実測溶出容積*Ve*, 固定相の乾燥重量*W*から,これまでの研究<sup>2,49</sup>に ならい,以下の(2)式により, accessible specific pore volume *Vi*を求めた。

$$V_i = \frac{V_e - V_m}{W} \tag{2}$$

この*V*<sub>i</sub>は得られた実測の溶出容積*V*<sub>o</sub>が孔を利用し ないで,ただカラムの固定相粒子の間隙を流れた 溶媒容積*V*<sub>m</sub>を含んでいることから,これを差し引 いてプローブが流れる際に利用した孔のみの固定 相の単位質量あたりの容積を示す。ところで,こ の図1はプローブの分子量に対する溶出容積をプ ロットしているが,プローブとして用いている PEG や PEO の様な鎖状の高分子物質は,溶媒,特 に,溶媒和などの相互作用が強い溶媒中では,種々 の形態をとり,常に直鎖状になっているとは限ら ない。分子量がそのまま分子の占める容積を示す ものとはならないことに注意が必要である。

しかしながら, Bredereck ら<sup>2)</sup>は PEG 分子の直径 d (10<sup>-1</sup>nm) と分子量 *M*<sub>W</sub>の関係を PEG やいくつか の多糖類分子を球形と仮定して SEC の結果から



0.5 0.45 ヤシ殻炭 0.4 0.35 粒状炭(瀝青炭) (8/m)/ 0.25 0.2 0.15 0.1 0.05 0 0 5 10 15 20 25 Molecular Diameter  $\phi(nm)$ 

図3 V<sub>i</sub>-Ø曲線(Ø<20)

分子直径を求めた Squire の論文 <sup>3</sup>を引用して,次の(3)式で分子直径 d(Å)を求めている。分子量と(3)式で求めた分子サイズを表1にまとめた。

$$d = 1.74 M_w^{0.40} \tag{3}$$

そこで、図1で得られたデータを(2)式で計算 したViと(3)式で計算した分子直径dから求め られる $\phi$ に対してプロットし直したものが図2 である。

表1 使用したプローブの分子量 M<sub>w</sub>と式 (3) によ り求めた分子サイズの一覧 (*φ*: *φ=0.1d*)

	Mw	$\phi(nm)$
PEG	283	1.664
	1000	2.758
	4000	4.802
	20260	9.188
	30310	10.79
	49640	13.15
	71800	15.24
DEO	134300	19.58
PEO -	183500	22.18
	298000	26.93
	498600	33.09
	616500	36.02
	905000	42.00

図2より、 *ϕ*=10~20の区間ではほぼ *Vi*=0 で一定 となっており、この区間でプローブ分子が孔を利 用できる限界の大きさとなっていると推定できる が、これより大きい領域では、わずかであるが、 徐々に レi が大きくなっているようにも見える。こ れは、あるいは、これより大きな領域ではプロー ブ分子の分子量が大きくなり,親水性に大きく寄 与する極性の強い末端 OH 基よりも疎水性の -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-鎖による活性炭表面との相互作用 の寄与が大きくなるため、活性炭表面へのファン デルワールス吸着が優勢に起こり、そのためにプ ローブ分子の移動相である水と固定相である活性 炭の間の分配平衡が活性炭の方に傾き, Vi が大き くなっている可能性がある。これについては、今 後,吸着の強いカラムに対する吸着が少ないデキ ストランやプルランの様な多糖類系の分子量スタ ンダードをプローブとする方法やカラム温度を今 回よりも高くしてプローブの運動エネルギーを向 上させて吸着を回避する方法などで検証する必要 があり、この領域をそのまま評価することはでき ない。そこで、Vi が大きくなり始め、吸着の影響 が予測される \$ >22 の区間を除いて \$ <22 の領域 が図3である。ここで、直径  $\phi_i$ の PEG 分子が入 り得る細孔の全容積は、 $\phi \geq \phi_i$ に対応する累積容積 である。すなわち、 $\phi_{i,l} > \phi_i$ ならば、 $V_i > V_{i,l}$ となり、  $\phi_{i,i} \ge \phi_i$ の間の容積の差は $\Delta V_i$ となる。したがっ て、 $\phi_i$ のみの細孔容積vは、Vi 近傍のVの差分 dVi と対応する $\phi$ の差分 $d\phi_i$ から次の式(4)で与えら れる。

$$v = -\frac{dV_i}{d\phi_i} \tag{4}$$

このように、図1、図2、図3は細孔容積の累積曲線であることから、得られた曲線の各プローブ分子径の点での接線の傾きを(4)式を用いて求めることにより、細孔容積分布が得られる。このようにして得られた各プローブ分子のサイズに対応する細孔容積をプロットした細孔容積分布が図4で



図 4 細孔容積分布

ある。横軸はプローブの分子径の表記になってい るが,これはそのまま細孔径と読み替えて差し支 えない。

本研究では、プローブの分子量範囲が大きいも のを中心に用意したため、今回の測定では細孔サ イズが測定可能範囲の下限一杯になってしまい、 細孔分布のピーク位置が瀝青炭由来粒状炭では2 点のみ、ヤシ殻炭にいたっては、用意したプロー ブのサイズより小さいところにピークトップがあ るようで、測定範囲から外れてしまっている。ピ ークの存在がかろうじて認識できている瀝青炭由 来粒状炭においても、ピーク頂点近辺のプローブ サイズをもう何種類か揃えてみないと、ピークが ありそうだということは言えても、ピークの位置 を特定するためにはデータ数が足りない。一方, Bredereck ら<sup>2)</sup>は浸透領域(浸透限界から排除限界 の間の曲線の傾きが最も大きくなる領域(細孔分 布曲線のピーク頂点近辺に相当する領域)で15 点程度のプロットを得ている。彼らの測定対象と 我々の測定対象では、細孔分布の広がりに違いが あるはずで、同じような議論はできないかもしれ ないが、同程度のデータ数は必要であると思われ る。サイズの小さな領域の水溶性プローブは単分 子まで含めれば、豊富である。プローブの分子量 範囲を吟味して測定すれば、もっと詳細に測定す ること自体は可能であると思われる。

なお,図4で見られるプロファイルは,ヤシ殻 活性炭はミクロ孔が大きく発達しており,メソ孔 やマクロ孔が少なく,一方,石炭系はヤシ殻に比 べ,ミクロ孔は少ないが,メソ孔の割合が大きい という特徴10と一致している。

#### 3.2 全細孔容積

前項で述べたように、低分子側の PEG の  $V_i$ 値は それより大きな分子量の PEG の  $V_i$ 値の累積値で あるから、プローブの分子径が 0 に近づくほど、 全細孔容積の値に近づくと考えられる。Bredereck ら<sup>20</sup>は低分子量側の PEG の溶出データを使って、 d=0 (本報の図 3 では  $\phi = 0$ ) に外挿した近似直線 の  $V_i$ から全細孔値を求めている。

しかしながら、彼らは排除限界以下のデータを 浸透限界を識別できる範囲まで細かくとっている のに対して、我々のデータはそこまでのデータ数 がない。彼らの解析法を適用するには、少なくと も、図4の細孔分布ピーク頂点位置が詳細に確認 できる程度のデータ数が必要である。したがって、 瀝青炭由来の粒状炭で、かなり大雑把に近似直線 を引くことが出来るかもしれないが、一方、ヤシ 殻炭では、ピーク頂点を確認するに至っていない ので、近似直線を引くことすらできない。そのた め、今回のデータから、全細孔容積を求めること は断念した。

#### 3.3 判明した課題

最後に, ISEC を多孔質材料の多孔性評価に適用 する際の課題についてまとめる。

まず, ISEC はプローブ分子の選定が課題である。 プローブ分子に要求される性質は, 溶離液によく 溶解すること, 測定対象の多孔質材料への吸着が 全分子量にわたって起らないか, あるいはほとん ど起こらないこと, プローブ分子の分子量範囲が 多孔質材料の予測される細孔分布の全範囲をカバ ーすることなどである。

次に,屈折率検出器や紫外可視吸光検出器を用いる場合には,検出器で各プローブを識別することができない場合が多い。例えば,我々の方法のように屈折率検出器を用いて PEG や PEO をプローブにする場合にはプローブが溶出してきたことは通常の HPLC と同様に検出することはできるが, 溶出してきたプローブの分子量や分子径などは判

別できないので,プローブを1つずつ導入して溶 出時間を決定する必要がある。そのため,測定時 間にはかなりの時間を要する。

一方,多角レーザー散乱検出器(MALS)のような,分子量や動的回転半径などの分子サイズ情報が同時に得られる検出器を用いれば,以上の課題はほとんど解決できる可能性がある。

すなわち,測定試料である多孔質材料について, 十分に微細な粒子を十分な量用意できれば,理論 段数の高い,全長の長いカラムを構成することは 可能なので,各種のプローブを一つ一つ別々に導 入しなくても,検出器に MALS を用いていれば, 数種のプローブを混合して導入しても分離して得 られる個々のプローブの分子サイズを測定する<sup>110</sup> ことで時間を節約でき,場合によっては,スタン ダードグレードではない試薬でも,溶出容積をク ロマトグラムから読み取ると同時に分子径を知る ことができる<sup>110</sup>ので,プローブとして利用できる かもしれない。この場合でもプローブとして用い る物質が測定試料である多孔質材料と吸着のよう な相互作用を起こさない条件をあらかじめ評価し, 測定条件を検討することは必要である。

#### 4. 結 言

- (1) ISEC によって活性炭でも細孔分布の評価に 適用し得ることを見出した。
- (2) プローブ物質の選定にはプローブ物質と測定 試料の間の相互作用が弱いものを選ぶ必要 があることがわかった。
- (3) プローブ物質の選定にはプローブ分子量と測 定試料の細孔分布範囲の適合性に留意する 必要があることがわかった。
- (4)検出器など、測定に用いる機器の構成を見直 すことで、適用可能性を広げることができる かもしれない。

#### 参考文献

 1) 笠原勝次,佐々木博昭,呑海信雄,伊藤啓,高 岸徹"液体クロマトグラフィー法による膨潤セ ルロース系繊維のキャラクタリゼーション", 繊維学会誌, 58 巻, 9 号, 2002 年, pp. 332-336.

- K. Bredereck and A.Blüher, "Porenstructurbestimmung von Cellulose- fsasern durch Ausschlußchromatographie. Grundlagen und Anwendungsbeispiele, für Quellbehandlungen und Hoch- veredlung von Baumwollgewebe", *Melliand Textileberichte*, vol73, no. 8 (1992), pp. 652-662.
- P.G.Squire, "Calculation of hydrodynamic parameters of random coil polymers from size exclusion chromatography and comparison with parameters by conventional methods", *Journal of Chromatography* vol210, no. 3 (1981), pp. 433-442.
- 4) L. Martin, N.R. Bertoniere, F.A. Blouin, M.A. Brannan, and S.P. Rowland, "Gel permeation properties of cellulose: II: comparison of structures of decrystallized cotton cross" *Textile Research Journal*, vol40, no. 1, (1970), pp. 8-14.
- 5) S.P. Rowland, C.P.Wade and N.R. Bertoniere, "Pore structure analysis of purified, sodium hydroxide-treated and liquid ammonia treated cotton celluloses", *Journal of Appied Polymer Science*, vol29, no. 11, (1984), pp. 3349-3357.
- 6) N.R. Bertoniere and W.D. King, "Effect of scouring

/ bleaching, caustic merserization, and liquid ammonia treatment on the pore structure of cotton textile fibers", *Texile Reearch Journal*, vol59, no. 2 (1989), pp. 114-121.

- K. Bredereck and A. Brüher, "Die Ammoniak-Vorebehandlung und ihre Aus- wirkung auf die Veredlung", *Melliand Textileberichte*, vol72, no.6, (1991), pp. 446-454.
- K. Bredereck, W. Meister and A. Brüher, "Die Hydrogelstrukutur von Viscofasern im Vergleich zu Baumwolle – Struktur- characterisierung durch Größen- ausschluß-Chromatographie" *Melliand Textileberichte*, vol 74, no. 12, (1993), pp. 1271-1276.
- 9) C.M. Ladisch, Y. Yang, A. Velayudhan and M.R. Ladisch, "A new approach to the study of textile properties with liquid chromatography" *Textile Research Journa, l* vol62, no. 6, (1992), pp. 361-369.
- 多孔質吸着剤ハンドブック,吉田弘之ほか, フジテクノシステム,(2005),p84.
- 香川信之,徳永邦行"サイズ排除クロマトグ ラフィー/多角度光散乱法によるポリアミン 塩酸塩の分子量測定",分析化学,58巻,3号, 2009年, pp.141-146.

# Π ノート
# 高出力の熱音響エンジンの開発

大野 宏\* 平石 誠\*\* 須貝 裕之\*\* 本多 章作\*\*\* 石井 啓貴\*\*\*\*

# Development of High Power Theromo Acoustic Engine

OHNO Hiroshi\*, HIRAISHI Makoto\*\*, SUGAI Hiroyuki\*\*, HONDA Syousaku\*\*\* and ISHII Hirotaka\*\*\*\*

#### 1. 緒 言

管の中に入った細いパイプの束(蓄熱器)の 両端に温度差を与えると,気体が不安定になり 振動を始め音波が発生する。これは,熱音響現 象と呼ばれ,この現象を利用し熱から音波を発 生させる装置が熱音響エンジンある。熱音響現 象は,古くから知られていたが,熱力学や流体 力学の発展とともに,音波が発生する原理が解 明され,熱から音波を発生させる熱音響エンジ ンを利用し,工場の未利用熱や太陽熱を,冷熱 や電気に変換して活用する技術の研究開発が盛 んになっている。

本研究では,熱音響エンジンの実用化を目的 として,高熱から音波を発生させる熱音響エン ジンと,音波から温度差を発生させる装置を製 作し評価した。また,熱音響エンジンが熱源か ら少し離れていても利用できるように熱輸送装 置を製作した。さらに,熱音響エンジンをより 高出力にする方法について検討した。

# 2. 熱音響エンジンの概要

細いパイプの束である蓄熱器を管の中に入れ, この両端に温度差を与えると音波が発生する。 この原理を図1に示す。細いパイプの束から1 本のパイプを取り出し,これを拡大して表示し た。細いパイプの中の気体は,①加熱されて膨

\* 下越技術支援センター
\*\* 中越技術支援センター
\*\*\* 素材応用技術支援センター
\*\*\*\* 企画管理室



図1 音波が発生する原理



図2 進行波型熱音響エンジン

張し圧力が高くなり、②圧力の低い反対側に移
動し、③ここで冷却されて収縮し圧力が下がり、
④さらに右側の気体より圧力が下がって押し返
され、最初の位置に戻る。この気体の移動が振
動源となって音波が発生する。この音波を発生
させる装置が熱音響エンジンである。逆に蓄熱
器に音波を当てると、気体は強制的に膨張・収
縮され、蓄熱器の片方で吸熱し、もう一方では

放熱して温度差が発生する。

# 3. 熱音響エンジン

# 3.1 進行波型熱音響エンジン

図2に製作した進行波型熱音響エンジンの外 観を示す。管をループ状にして,発生する音波 の一部を出力として取り出しスピーカで発電さ せ,残りを熱音響エンジンに戻して増幅する。 エンジンの中心部を図3に示すが,蓄熱器と熱 交換器から構成される。蓄熱器はセラミックス 製で長さ40mm,直径40mmの円柱に直径1mm の穴が多数開いている。熱交換器は長さ40mm, 直径42mmの銅製円柱をワイヤーカットで加工 し,多数のフィンがある。高温側熱交換器は周 囲に電熱線を巻いて熱し,低温側熱交換は周囲 に水を流して冷す。

まっすぐの管の一方だけを閉じて音波を発生 させる定在波型熱音響エンジンでは,発生する 音波の腹と節の位置が一定の定在波となり,ル ープ状の進行波型エンジンでは,発生する音波 の腹と節の位置が移動する。後者は閉管で,よ り多くのエネルギーを取り出せる。進行波型熱 音響エンジンでスピーカから出力される電力を 測定したところ,15 分後に 200mW が得られた。

## 3.2 太陽熱熱音響エンジン

太陽熱も熱音響エンジンを駆動する熱源とし て十分であり,図4に示すとおり,パラボラ型 反射鏡を使って太陽熱を集熱して動作させる熱 音響エンジンを製作した。硼珪酸ガラス管を使 用し,形状は円筒管で片側は閉じており,内径 16.8mm,長さ400mmである。この中にスチー ルウール(太さ数+μmの鉄繊維束)を丸めた 蓄熱器を入れ,蓄熱器の片方を太陽熱で熱し, もう片方は水に濡らしたガーゼを付けて冷やす。 パラボラ型反射鏡はアルミニウム製で,直径は 450mm,焦点距離は150mmである。

蓄熱器を構成するスチールウールの密度,長 さおよび管内における位置を変えて音波が発生 するか調べた。その結果を表1に示す。スチー



図3 熱音響エンジンの中心部



図4 太陽熱熱音響エンジン

表1 音波が発生する原理

蓄熱器の構造・配置							
	長さ	長さ 配置(閉端~加熱)			)(mm)		
密度(kg/m <sup>°</sup> )	(mm)	200	100	50	25		
	70	Δ	Δ	×	×		
10	50	0	0	×	×		
	30	0	0	×	×		
70		0	O	Δ	Δ		
20	50	O	O	0	Δ		
	30	0	0	Δ	Δ		
	70		O	Δ	×		
30	50	0	0	0	Δ		
	30	0	0	Δ	Δ		
	70	Δ	0	Δ	×		
40	50	Δ	O	Δ	×		
	30	Δ	O	Δ	×		
	70	×	Δ	Δ	×		
50	50	50 × Δ Δ					
	30	30 ▲ O △ ×					
◎:太陽光入射面積1/3で発生			発生				
	〇:太陽光入射面積 1 / 2 で発生						
評価区分	子 △: オ	△:太陽光入射面積2/3で発生					
	▲: オ	、陽光入	射面積全	面で発	ŧ		
	× : オ	×:太陽光入射面積全面で発生せず					



図5 温度差発生装置

ルウールの密度が 20~30kg/m<sup>3</sup> でガラス管閉端 から 100mm の位置に配置したとき,最も弱い 太陽熱で音波が発生した。

#### 4. 温度差発生装置

管内の蓄熱器の両端に温度差を与えると、中 の気体が膨張・収縮して気体が振動し音波が発 生するが、逆に蓄熱器に音波を当てると、気体 は強制的に膨張・収縮され、蓄熱器の両端で吸 熱反応と放熱反応が起きて温度差が発生する。

昨年度,最大出力 35W のスピーカを使い 46℃の温度差を発生させたが,今回,スピー カを最大出力 50W に交換した。製作した装置 を図5に,温度差の測定結果を図6に示す。ス ピーカの出力を大きくすると温度差も大きくな るが,高温側から低温側へ熱が移動するため, 発生する温度差の増加率は一定になる。

## 5. 熱輸送装置

熱音響エンジンでは高温側熱交換器を熱源に 直づけすれば,損失なく熱を与えられるが,熱 源によっては直づけできない場合もあり,50cm でも熱を輸送できればその用途は広がる。その ため,市販のヒートパイプを使ってどのくらい の熱を輸送できるか実験した。製作した熱輸送 実験装置を図7に示す。市販のヒータを熱源に 見立て,集熱板で集熱し長さ70cmのヒートパ イプで右上の熱交換器に熱を輸送する。熱交換



図6 発生する温度差の測定結果







機ではヒートパイプの熱を循環している油に熱 交換し、油の温度上昇から輸送される熱量を測



図9 フィン式熱交換器の温度分布

定した。

ヒータの温度と油の流量を変えたときの輸送 される熱量を図 8 に示す。ヒータの温度が 400℃では,使用したヒートポンプの制約から 媒体流速 590g/minのみで測定した。熱交換器の 熱輸送量は,ヒータの温度が高くなるほど多く なり,また,熱媒体の流量が大きくなるほど多 くなる。先に述べた進行波型熱音響エンジンで は 300W の電熱線を高温側熱交換器に巻いて入 熱しているが,同程度の熱量をヒートパイプで 輸送できることを確認した。

## 6. 熱音響エンジンの高出力化

熱音響エンジンで音波を発生させるためには, 蓄熱器のパイプの径と全体の管の長さが重要に なる。また,パイプの径は,管内の圧力の大き さや使用する気体の分子量によっても最適値は 異なる。ただ,数値計算方法が確立されたため, これに従ってパイプの径の値を決めれば,高出 力の熱音響エンジンを製造できる。一方,蓄熱 器の両端に熱を与える熱交換器は,フィン式の ものが使われているが,外側から電熱線で加熱 したときの熱交換器の温度分布を,日本アビオ ニクス(株)製熱画像装置 TVS-500EX で測定 した。その結果を図9に示す。この図からもわ かるとおり,熱交換器の外側と内側ではかなり の温度差があり,内部は十分加熱されていない。 中まで熱が通る熱交換器ができれば,出力され る音波は大きくなることが予想される。

#### 7. 結 言

- (1) 電熱線で加熱し音波を発生させる進行波型 熱音響エンジンと、スピーカで発電させる 熱音響エンジンを製作し、蓄熱器の密度や 位置を変えると音波が発生しやすくなるこ とを確認した。
- (2) 蓄熱器に音波を当てて温度差を発生させる 装置を製作した。出力を上げると温度差は 大きくなるが、ある程度まで大きくなると、 逆方向に流れる熱が大きくなり、温度差の 増加率は一定になる。
- (3) ヒートパイプを使った熱輸送装置を製作 し、熱音響エンジンを駆動するために必 要な熱輸送が可能なことがわかった。
- (4) 熱交換器を改良し、管の内部まで熱が入るようになれば、より大きな音波を発生させることができると考えられる。

# ノート

# ワイドギャップ半導体を使った電力変換回路の特性評価

小林 豊\*

Characterization of Power Conversion Circuits with Wide-bandgap Semiconductor Devices

#### KOBAYASHI Yutaka\*

# 1. 緒 言

近年,地球温暖化や国内の電力供給状況の ひっ迫により電力消費の節約が叫ばれる一方, 世界的にエネルギー消費は経済成長とともに 増加の一途をたどっており産業・民生機器の 消費電力の削減は喫緊の課題である。今後も 継続すると思われるこの課題を解決するため にパワーエレクトロニクスの果たす役割はま すます重要になるとともに市場の拡大が予想 される。現状のシリコン (Si) 半導体デバイ スの電力変換効率は理論上の限界に来ており, 今後のさらなる容量拡大と効率の改善には材 料面からのアプローチが不可欠といわれてい る。そこで本研究ではワイドギャップ半導体 の中でも製品化されている炭化ケイ素 (SiC) の MOSFET について、 実際の回路設計手法 を習得するために電力変換の基本的な回路を 設計してシリコンデバイスと電力変換効率の 比較を行った。

# 2. ワイドギャップ半導体とは

半導体の禁制帯幅(バンドギャップ)がシ リコン(1.1eV)に比べ大きいため絶縁破壊電 界が大きく高耐圧化やオン抵抗低減による効 率改善が期待できる材料である。市販されて いるものには SiC や窒化ガリウム(GaN)な どが使われている。SiC の禁制帯幅は 3.3eV, GaN は 3.4eV であり、シリコンに比べると 3 倍程度である。<sup>1)</sup>

\* 下越技術支援センター

## 3. ハーフブリッジ回路の設計

ハーフブリッジ回路は2個のトランジスタ (Tr1, Tr2) を交互に ON/OFF して信号波形



図1 ハーフブリッジ回路の概略



を変換する電力変換の基本となる回路である。 図 1 に本研究で測定したハーフブリッジ回路 の概要,図2にTr1とTr2のゲート信号波形 ((a) は 1 周期, (b) は ON/OFF 切替え部 分を拡大したもの、周波数 20kHz) を示す。2 つのトランジスタが同時に ON した場合に短 絡電流が流れ回路が破損するため,実際の回 路では両方のトランジスタが OFF する時間 (デッドタイム)の後,片側が ON するよう にドライバーIC で制御を行った。デッドタイ ムは約 550nsec であった。この回路を用いて Tr1, Tr2 に SiC の MOSFET, Si の MOSFET, Siの IGBT を用いて, 直流信号を負荷抵抗で スイッチングしたときの電力変換効率を測定 した。使用したトランジスタは, SiC の MOSFET は(株) ロームの SCH2080KE (耐 圧 1200V), Si の MOSFET は Vishay の IRF840 (耐圧 600V), Si の IGBT は InternationalRectifier の IRG4PH50U (耐圧 1200V) である。

# 4. 電力変換効率の測定方法と結果

各トランジスタについてスイッチング周波 数を 20k~100kHz まで変化させたときの電力 変換効率を測定した。負荷電源は直流 150V,

$$\eta = V_{dd} \times I_{d} / (V_{out} \times I_{out})$$
(1)





ゲート電圧は各デバイスの定格値とし、電力 変換効率  $\eta$  は式(1) で算出した。ここで Vdd は電源電圧, Id は Tr1 に流れる電流, Vout, Iout は負荷にかかる電圧と流れる電流である。



SiC の MOSFET を使ったときの出力電圧波形
を図 3 に、Tr1 のドレイン-ソース間電圧
(Vds) のスイッチング波形を図 4 ((a) タ
ーン ON, (b) ターン OFF) に、測定結果を
図 5 に示す。

出力は図 3 のようにトランジスタのスイッ チングに同期して ON/OFF する。周波数が高 くなるに従い、 すべてのトランジスタで効率 が低下しているのは図 4 に示すようにトラン ジスタが ON→OFF, OFF→ON に切り替わる ときのスイッチング損失が増加するためであ る。3 種類のトランジスタを比較すると、SiC の MOSFET の変換効率がもっとも優れている。 Siの MOSFET はオン抵抗が SiCの MOSFET に比べて一桁大きいこと 2),3) が原因と考えら れる。IGBT の効率が低い原因は、電流が大き い領域ではオン抵抗は SiC に近い値であるが 小さくなるにしたがってみかけのオン抵抗が 大きくなること、および IGBT に特有のテー ル電流による損失 4 が影響していると考えら れる。

# 5. 結 言

SiCとSiそれぞれからなる半導体デバイス について電力変換の基本的な回路を作成して 電力変換効率の比較を行い,下記のことがわ かった。

- ハーフブリッジに抵抗を接続した回路で 電力変換効率を測定することができた。
- 電力変換効率は SiC の MOSFET を使った回路が最も優れていた。

## 参考文献

- パワーエレクトロニクスハンドブック編 集委員会,パワーエレクトロニクスハン ドブック,オーム社, 2010, p304.
- データシート ローム(株)N チャンネ ル SiCパワーMOSFET SCH2080KE
- 3) データシート VISHAY 社 PowerMOSFET IRF840
- 4) 五十嵐征樹輝, パワーデバイス IGBT 活 用の基礎と実際, CQ 出版, 2011, p20.

# スターリング冷凍機のエンジンへの改造

大野 宏\* Convert of a Stirling Refrigerator to an Engine

OHNO Hiroshi\*

#### 1. 緒 言

スターリングエンジンはシリンダー内に密封 された作動ガスの外部加熱と冷却により得られ る圧力変動を利用して動力を取り出す外燃機関 である<sup>1)</sup>。工場の未利用熱を有効活用できるた め古くから注目されており,エネルギー変換効 率は高いが,重量あたりの出力は小さく,耐熱 合金が高価なことや作動流体の漏れを防ぐため の精密さによる高コストなどの課題がある。一 方,スターリングエンジンを電動で逆運転させ 冷凍機として利用するスターリング冷凍機は, 耐熱性が要求されないため,数社の企業が製品 化している。

本研究では、市販の小型スターリング冷凍機 を改造し、スターリングエンジンとして動作さ せ、ファンヒータやペレットストーブの送風フ アン電源として利用できないか検討した。送風 ファンの電源を商用電源からではなく熱から取 り出すことができれば、災害が発生したときの 停電時にも使用できる。また、送風ファンを駆 動するために必要な電力は数十ワットと比較的 小さく、低コストで実現できれば、実際の製品 への搭載が可能となる。

#### 2. スターリングエンジンの概要

図1にスターリングエンジンの基本構造を示 す。温度差を持つ2つのシリンダと90度の位 相差を持つピストン,加熱器,再生器,冷却器, 円滑な連続運転を可能とするためのフライホイ ールから構成されている。動作原理を図2に示 す。密閉された空間内の作動ガスをシリンダの

\* 下越技術支援センター



図2 スターリングエンジンの動作原理

外部から加熱すると膨張ピストンは下降し、冷 却すると圧縮ピストンは上昇する。圧縮ピスト ンは膨張ピストンに対して 90 度の位相遅れを 保って動くようにクランク機構で接続する。膨 張空間と圧縮空間の間には再生器があり, 高性 能のスターリングエンジンの再生器にはステン レス製積層金属が用いられる。その役割は、高 温の作動ガスが再生器の高温側から低温側に移 動する際,作動ガスの熱エネルギーを再生器が 奪い低温にする。一方、低温の作動ガスが低温 側から高温側に移動するとき,再生器から作動 ガスへ熱を与える。高温側と低温側の温度差が ある一定以上になると, 膨張と圧縮が連続的に 起こり、スターリングエンジンとして動作する。 また、スターリングエンジンを電気で動作させ ると膨張・圧縮が起き,膨張側では吸熱反応が 起きて温度が下がり,スターリング冷凍機とし て動作する。

# 3. スターリング冷凍機での発電実験

冷凍能力が 150W~40W のフリーピストン型 スターリング冷凍機を県内企業が製品化してお り、最初は 40W のスターリング冷凍機を改造 した。このスターリングエンジンを加熱し、発 電電力を測定した。図3に実験回路の構成を示 す。交流 100V で 500W のヒータを使ってエン ジンを加熱し、反対側は空冷させる。ある程度 熱を与えたところで、周波数 86Hz, 電圧 20V の交流を一瞬与えてピストンを動かすとエンジ ンが起動し、連続的に動作する。発電する電圧 の大きさは 20V 程度であるが,昇圧回路で 100V まで上げ, LED 電球を点灯させる。起動 してから5分後の発電電力は8Wであった。こ れは、この装置をスターリング冷凍機で動作さ せたときの消費電力が 10W 程度なので,妥当 な結果と思われる。

次に,150W のスターリング冷凍機を改造し, 熱を与えた時の発電量を測定した。サーモサイ フォンでエンジン内部まで加熱し,30W を発電 した。ペレットストーブのファン電源としては





図4 小型スターリングエンジンの概要

+分な発電量であるが,元となるスターリング 冷凍機自体が高価であり,実用化にはコストが 課題となる。

#### 4. 大気圧型小型スターリングエンジンの製作

スターリングエンジンは内部にヘリウムガス を充填し気圧を高めて出力を大きくしているが, 気密を保つために高コストになる。一方,サン デン(株)は 30 年ほど前に,大気圧で最大出 力 23W のスターリングエンジン(ピストン径 45mm,ストローク 23mm)を開発販売した。 本研究でも大気圧型のスターリングエンジンを 製作することとし,最初は製作の容易な小型の エンジンを製作した。その概要を図 4 に示す。 スターリングエンジンは,密閉された外部から



図5 製作したスターリングエンジン

加熱・冷却することで作動ガスが膨張・圧縮さ れピストンが動作する。そのため,作動ガスの 漏洩を極力少なくし,摺動部における摩擦低減 を図る必要があり,シリンダとピストンに市販 のガラス製注射器を使用した。ピストンの直径 10mm,ストローク 8mm である。発電機を接続 していないが,回転数が1,500rpmであれば発電 量は40mWが期待できる。実際に製作したスター リングエンジンを図 5 に示す。現在,より出力 を大きくするため,ピストンの直径 36mm,ス トローク 40mm のスターリングエンジンの製作 に取り組んでいる。

#### 5. 結 言

- (1) スターリング冷凍機を改造し、30Wを発す るスターリングエンジンとして動作するこ とを確認した。ペレットストーブのファン 電源としては十分な発電量であるが、実用 化にはコストが課題となる。
- (2) 市販の注射器を使用し、大気圧で動作する 小型スターリングエンジンを製作した。これは発電量が40mWと小さいため、ペレットストーブの送風ファンを駆動できる出力のエンジン製作に取り組んでいる。

# 参考文献

 1) "模型スターリングエンジン",山海堂, 1997, P18.

# ステンレス鋼の表面状態と材料特性に関する研究

岡田 英樹\* 森田 渉\* 幸田 貴司\*

Material Properties and the Surface Structures of Stainless Steel

OKADA Hideki\*, MORITA Wataru\* and KODA Takashi\*

## 1. 緒 言

ステンレス鋼は耐食性が高く,金属洋食器や 器物、容器など幅広い分野で利用されている材 料である。特に県内産業は金属加工業が多く, ステンレス鋼は欠かせない材料である。熱処理 や化成処理などによる表面被膜の変化に関する 興味は高く、また、それと耐食性やその他材料 特性との関係性についても問い合わせは多い。 レーザマーキングなどではその箇所が腐食しや すいといったトラブルもある。こういったステ ンレス鋼の表面と特性の関係に関する相談が多 い中で,ステンレス鋼の表面の X 線光電子分 光分析(XPS)の測定例は増えては来ているも のの, XPS は測定時間が長く, 多くのサンプ ルを測定するのには向いていない。そこで赤外 分光分析(FT-IR)やラマン分光分析といった 分光分析を活用し, XPS と分光分析から得ら れる情報の関係を把握することで、測定時間を 大幅に短縮することができる。そこで本研究で は、ステンレス鋼の表面被膜構造と耐食性の関 係を明らかにすることを目的として、ステンレ ス鋼を加熱酸化して被膜構造を変化させ, XPS, FT-IR, ラマンなどの分析を行った。併せて塩 水噴霧試験によって耐食性の評価を行った。

# 実験方法と結果

# 2.1 実験方法

供試材として表 1 に示すような組成のステン レス鋼 SUS304 の厚みが 0.8mm の板材を用い た。板材を 50mm × 25mm のサイズに切り出

\* 下越技術支援センター

し、アセトン脱脂して熱処理を行った。熱処理 はスーパーバーン SBH-2035 ((株)モトヤマ 製)を用い、大気下で昇温速度約 10℃/min と し、200~900℃まで 100℃刻みで加熱した。冷 却は炉冷とした。得られたサンプルを複合サイ クル試験機 CCT-1LX (スガ試験機(株))を用 いて、JIS H8502「めっきの耐食性試験方法」 に基づく中性塩水噴霧サイクル試験を 12 サイ クル行った。試験終了後は水道水で流水洗浄し, 乾燥した後,観察を行った。また, XPS, FT-IR, ラマン分光分析に供した。XPS はサーモ フィッシャーサイエンティフィック(株)製 K-Alpha を用いた。測定条件は表 2 のとおりで、 サーベイスキャンとナロースキャンを行った。 FT-IR はパーキンエルマージャパン(株) 製 SpectrumOne を用い, 高感度反射測定 (RAS: Reflection Absorption Spectrometry) を行った。 積算回数 32 回, 分解能 8cm<sup>-1</sup>, 検出器は DTGS を用いた。

表1 SUS304 材の化学組成(%)

С	Si	Mn	Р	S	Ni	Cr	Cu
0.06	0.63	1.00	0.033	0.008	8.22	18.7	0.37

表 2 XPS 測定条件

X線源	Al Kα線	
照射径	100µm	
中和銃	使用	
	200eV (Survey)	
Pass Energy	50eV (Narrow)	
Number of Scans	5	
Dwell Time	50ms	
	1.000 (Survey)	
Energy Step Size	0.100 (Narrow)	

ラマンは日本分光(株)製 NRS-3100 を用いた。 励起レーザの波長は 532nm,対物レンズは 100 倍,露光時間 10秒,積算回数 10回とした。減 光器は使用しなかった。

#### 2.2 実験結果

## 2.2.1 複合サイクル試験結果

試験前後の観察結果を図1に示す。試験前の サンプルでは、加熱温度が高くなるにしたがっ て、表面の色が変化しており、表面の被膜厚さ が変わっていることが推定される。表面の腐食 の発生状況は、300℃まではあまり変化がない が、400℃から増え始め、700℃以上では全面 に腐食が発生した。400~700℃では加熱時間 と加熱温度から鋭敏化による影響も考えられる が、800、900℃では鋭敏化の領域から外れて いる可能性もあり、単純に鋭敏化による影響だ けではないものと考えられる<sup>1)</sup>。

#### 2.2.2 分析結果

XPSによる組成変化の分析結果を図 2(a)に示 す。700℃では特異的に Cu の濃度が高くなっ ているが,加熱温度が高くなると Mn や Cr の 濃度は高くなった。図 2(b)に Fe2p のナロース キャンを示す。どの加熱温度においても Fe2O3 または Fe3O4 (この二つはピーク位置が近く区 別するのが難しい)の位置のピークがメインで ある。200℃では金属に由来するピークが残っ ているが,500℃以上では確認できない。また, FeO に由来するピークは,500℃以上になると 高くなり,さらに加熱して 800℃以上では減少 した。また,FeOOH に由来するピークは



(上段:試験前,下段:試験後)







# 図3 反射吸収赤外スペクトルの 加熱による変化



800℃,900℃で増えているが,サンプルを作 製してから時間が経過したため,空気中の水分 を吸着して極表面だけ変化した可能性がある。

FT-IR-RASのP偏光の測定結果を図3に示す。 400℃から660cm<sup>-1</sup>にピークが見え始め、これ は $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のLOモードと帰属される<sup>2)</sup>。700℃ 以上では680、510、420cm<sup>-1</sup>にピークが現れて  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の振動モードと帰属され、730cm<sup>-1</sup>のピ ークはMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と帰属される<sup>3)</sup>。

ラマンの測定結果を図 4 に示す。300℃まで は加熱前のサンプルとあまり変わらず,400℃ から  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と  $\gamma$ -FeOOH のシグナルが見え始 める <sup>4)</sup>。700℃から MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のシグナルが見え 始め<sup>5)</sup>, 徐々に $\gamma$ -FeOOH のシグナルが減少する。

FT-IR とラマンの測定結果を比較すると、ど ちらも 400℃から被膜酸化物のシグナルを確認 することできている。構造的には FT-IR では  $\gamma$ -FeOOH や Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が確認できていないものの、 MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> についてはどちらも確認できており、 発生し始める温度は一致している。XPS と FT-IR・ラマンで得られた結果を比較すると、FT-IR・ラマンでは Cu の変化は確認できていない。 また、Mn が増加することと FT-IR・ラマンで MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が検出されていることは一致している ものと考えられる。

腐食と被膜構造の関係では、腐食の発生量が 増え始める温度と被膜のシグナルが確認できる 温度は一致しており、さらに全面腐食が発生す る温度では MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が検出された。しかし、 本研究では加熱による金属組織の変化について は評価しておらず、金属組織変化による耐食性 の低下(鋭敏化)の可能性も考えられる。また、 他の鋼種についても検討することで上記振動モ ードの帰属もより明確になるものと考えられる。

# 3. 結 言

- (1) SUS304 を加熱処理すると、加熱温度によっ て耐食性が変化する。
- (2) XPS と分光分析で得られた結果を比較する と、分光分析は Cu の変化は確認できてい ない。また、Mn が増加することと FT-IR や ラマンで MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が検出されていることは 一致しているものと考えられる。
- (3)本研究では加熱による金属組織の変化については評価しておらず、金属組織変化による耐食性の低下(鋭敏化)の可能性も考えられる。また、他の鋼種についても検討する必要がある。

# 参考文献

- 腐食防食協会 63-2 分科会, "ステンレス鋼の 鋭敏化曲線の収集と解析", 防食技術, Vol. 39, No. 11, 1990, pp.641-652.
- K. Honda, T. Atake and Y. Saito, "Infrared spectra of oxide films on SUS430 stainless steel formed at temperatures between 473 and 1073 K", *Journal of Materials Research*, Vol. 7, Issue 1, 1992, pp.80-84.
- R. Guillamet, J. Lopitaux, B. Hannoyer and M. Lenglet, "Oxidation of stainless steels (AISI 304 and 316) at high temperature. Influence on the metallic substratum", *Journal de Physics IV France 03*, 1993, pp. C9-349-C9-356.
- P. Dillmanna, R. Balasubramaniamb and G. Beranger, "Characterization of protective rust on ancient Indian iron using microprobe analyses", *Corrosion Science*, 2002, 2231–2242.
- 5) 松田恭司, 日野谷重晴, 山中和夫, "ラマン散 乱分光法による SUS304L 酸化皮膜の解析", 鉄と鋼, Vol. 79, No. 1, 1993, pp. 48-54.

# LEDの赤白比がコカブの生育・品質に及ぼす影響

種村 竜太\* 内山 雅彦\* 三村 和弘\* 小林 豊\*

Effects of red and white LED ratio on growth and quality of turnip

TANEMURA Ryota\*, UCHIYAMA Masahiko\*, MIMURA Kazuhiro\* and KOBAYASHI Yutaka\*

# 1. 緒 言

人工的に栽培環境を制御することが可能な完 全人工光植物工場は,地域・季節・気象条件を 選ばず世界中どこでも周年栽培することができ るため注目が高まっているが,施設・装置の設 置コストや空調・光照射にかかる生産コストが 高いことが課題となっている。植物工場で用い られる光源はこれまで主に蛍光灯であったが, 近年は長寿命で消費電力が少なく,発光波長を 調節することにより植物に最適な光質を作るこ とが可能な LED に移行している。最適な光質 については赤色や青色 LED を用いて様々な試 験が行われているが<sup>1-4</sup>),一般家庭・店舗への LED 照明の普及により価格が低下傾向にある 白色 LED による報告は少ない<sup>5</sup>)。

一方で,現在稼働している植物工場で栽培さ れている品目はリーフレタスなど一部の葉菜類 が中心である。普及促進のためには品目拡大が 急務であるが,最適環境条件は栽培する品目に よって異なり,品目ごとに最適な光条件を検討 する必要がある。そこで,本研究では,完全人 工光コカブ栽培における LED の赤白比が生育 と品質に及ぼす影響について検討した。

#### 材料および方法

#### 2.1 供試光源

 育苗時の光源には昼白色の Hf 蛍光灯(パナ ソニック(株), FHF32EX-N-H)を用いた。
 定植以降は白色 LED(ピーク波長 440nm, 色
 温度 4200K)と赤色 LED(ピーク波長

\* 下越技術支援センター

660nm)を組み込んだ照明装置(オリンピア照 明(株))を使用し,赤白の光強度(光合成有 効光量子束密度: PPFD)比で白 100% (W100),白 75%赤 25%(W75R25),白 50%赤 50%(W50R50),白 25%赤 75% (W25R75),赤 100%(R100)の5試験区を 設けた。図1に各試験区の分光特性を示した。

#### 2.2 栽培方法

試験は室温 20±1℃,相対湿度 70±5%の室 内で行った。品種は、 'CR もちばな' (タキ イ種苗)を供試した。平成 26年7月16日にウ レタンキューブ (2.5 cm×2.5 cm×3.0 cm) に播 種し、発芽後は PPFD 200 $\mu$  mol·m<sup>2</sup>・s<sup>-1</sup>、明 期16時間の光条件で OAT アグリオ (株)の A 処方 1/4 濃度 (EC 0.7dS/m)の培養液により育 苗した。8月2日にプラスチックコンテナ

(W580×D420×H55mm) に 24 株ずつ定植し, 湛液式水耕栽培(培養液量:7L)により試験 を行った。定植後の明期は 16 時間とし,定植



面における光強度は 250 μ mol・m<sup>-2</sup>・s<sup>-1</sup>とした。 定植後の培養液は OAT アグリオ(株)のA処 方 1/2 濃度(EC1.4dS/m)とし,植物の吸水に よる減水分を随時水道水で補充し,2~3日ご とに肥料を追加して ECを 1.4dS/m に調整した。 培養液の循環や更新は行わず,栽培終了まで通 気処理を行った。試験は3反復で行った。

#### 2.3 調査方法

8月30日に収穫し、細根と黄化葉などを取 り除き可食部だけの状態に調整し、草丈・生体 重(葉,塊根)・葉数(黄化した葉などを取り 除いた葉数)・最大葉の葉色・根部の高さと直 径の測定を行った。生育調査終了後は-40℃で 凍結したのちに凍結乾燥および粉砕し、80% 熱エタノール抽出を行い、硝酸イオン含有量を Cataldo 法、糖含有量をフェノール硫酸法によ り測定した。また、80%アセトン抽出法によ り葉のクロロフィル含量を測定した。

#### 3. 結果および考察

葉数や葉の生体重は光質による差はみられな かったが、塊根では単色光である W100 区や R100 区と比較して W50R50 区や W25R75 区で 重く、W50R50 区では R100 区の約 1.5 倍であ った(表 1)。レタス<sup>3,4</sup>)やコマツナ<sup>6)</sup>におい て、青色や赤色の単色光よりも一定の割合で組 み合わせたほうが生育が優れると報告されてお り、本試験結果も同様の傾向が認められた。草 丈は、W50R50 区や W25R75 区で他の試験区と 比較して短かった。クロロフィル含量は、レタ ス<sup>3,4)</sup>やコマツナ<sup>6)</sup>において、青色や赤色の単 色光よりも一定の割合で組み合わせたほうが高 くなるという報告があるが、本試験においても 赤色単色の R100 区で他の試験区と比較して低 く、最大葉の葉色も淡かった(表 1, 図 2)。 本試験で使用した白色 LED は青色から赤色ま で幅広い波長が含まれているため、赤単色と比 較してクロロフィル含量が高かったと考えられ る。塊根部の根高や根径は、塊根重とほぼ同様 の傾向を示し W50R50 区や W25R75 区で大き かったが,縦/横比はいずれも0.8程度であり, 赤白比による差はみられなかった。硝酸イオン 含量は、根部では W50R50 区や W25R75 区で W100 区や R100 区と比較して低かったのに対 し、葉では W100 区と比較すると W50R50 区や W25R75 区で低かったものの R100 区と比較す ると高かった(図3)。糖含量は、根部では W50R50 区や W25R75 区で高く R100 区で低く なる傾向であったが、葉では W50R50 区や W25R75 区と R100 区で差はなく W75R25 区で 高かった(図 4)。コカブでは塊根が光合成産 物のシンクの役割を果たしていると考えられ、 葉で合成された光合成産物は速やかに塊根へ転 流するために葉内蓄積が比較的少ない4)。その



準で有意差なし

光質	葉重 (g/株)	塊根重 (g/株)	草丈 (cm)	葉数 (枚/株)	葉色 (SPAD値)	根高 (mm)	根径 (mm)
W100	$30.1 a^z$	24.3 b	26.0 a	6.5 a	38.4 a	29.9 b	38.4 bc
W75R25	32.5 a	27.2 ab	26.5 a	6.3 a	38.0 a	33.0 a	39.6 ab
W50R50	29.6 a	32.6 a	23.0 b	6.3 a	40.7 a	33.2 a	42.1 a
W25R75	29.0 a	28.8 a	23.0 b	6.5 a	40.7 a	32.3 a	40.4 a
R100	30.2 a	21.8 b	28.0 a	6.0 a	32.2 b	28.2 b	37.1 c

表1 光質の違いが生育に及ぼす影響

z:同一アルファベット間は、Tukey法により5%水準で有意差なし



準で有意差なし

ため、生育の優れた W50R50 区や W25R75 区 では葉の糖含量が少なかったにもかかわらず塊 根部の糖含量が高かったと考えられる。

以上のことから、人工光コカブ栽培において LED の赤白比は、生育や品質に影響をおよぼ し、白色に赤色を 50%程度混和することによ って根部肥大を促進するとともに、根部糖含量 を高めることができると考えられる。しかし, 白色 LED は様々な分光特性のものがあり,最 適光質についてはさらに検討が必要である。

# 5. 結 言

- 白色 LED に赤色 LED を 50%程度混和するとコカブの根部肥大が促進される。
- (2) 白色 LED に赤色 LED を 50%程度混和す るとコカブの硝酸イオン含量が低下する とともに、糖含量が増加する。

参考文献

- 1) 庄司和博,後藤英司,橋田慎之介,後藤文之, 吉原利一, "赤色光と青色光がレッドリーフ レタスのアントシアニン蓄積と生合成遺伝子 の発現に及ぼす影響",植物環境工学,22巻, 2号,2010,pp107-113.
- 2)斎藤裕太,清水浩,中島洋,宮坂寿郎,大土 居克明, "LED を使用した搔レタス栽培にお ける赤色光をベースとした光質の影響",植 物環境工学,24巻,1号,2012,pp25-30.
- 3) 松本拓也,伊藤博通,白居祐希,白石斉聖, 宇野雄一, "光質がレタス生長と野菜中硝酸 イオン濃度に及ぼす影響",植物環境工学, 22巻,3号,2010,pp140-147.
- 4)森康裕,高辻正基, "LED と LD 光がサラ ダナ生育に及ぼす影響",植物工場学会誌, 11巻,1号,1999,pp46-49.
- 5)森康裕,高辻正基,安岡高志,"白色 LED パルス光がサラダナ生育に及ぼす影響",植 物工場学会誌,14巻,3号,2002,pp136-140.
- 近藤謙介,中田昇,西原英治, "異なる光質 条件下で栽培したコマツナの生育と品質に及 ぼす紅色非硫黄細菌(*Rhodobacter sphaeroides*)施用の影響",生物環境調節, 42巻,3号,2004,pp247-253.
- 7)池田彰,中山繁樹,北宅善昭,矢吹萬寿, "植物工場における物質生産の基礎的研究 (2)",生物環境調節,26巻,3号,1988, pp113-117.

# ステンレス刃物鋼の金属組織と硬さ

# 斎藤 雄治\*

Metallographic structure observation and hardness tests of stainless steels for blade

#### SAITO Yuji\*

#### 1. 緒 言

現在,市販されているステンレス製の刃物の 多くは,炭素量 0.3~1%のマルテンサイト系 ステンレス鋼で作られている。刃物に使われて いるステンレス鋼は,ステンレス刃物鋼と呼ば れている。

県央技術支援センターにおいて,企業から持 ち込まれたステンレス刃物鋼製の包丁やナイフ の折れや欠けの原因を調査する際,金属組織観 察や硬さ試験を行うことがある。しかし,刃物 は機械部品とは熱処理条件が異なるため,参考 となる文献や資料が少ない。このため,試験結 果の客観的な評価や企業への結果説明が十分に できないことがある。

本研究では、ステンレス刃物鋼として知られ ている SUS420J2 と SUS440C について、焼入 温度を変えて熱処理を行ったときの金属組織や 硬さのデータを蓄積する。これにより、上記の 原因調査に迅速に対応できるようにすることを 目的とする。

#### 2. 実験条件

試験片には, SUS420J2 (寸法:直径 19mm, 長さ 20mm) および SUS440C (寸法:角 20mm, 厚さ 3mm) を用いた。これらの試験片につい て,以下の熱処理と評価を行った。

#### 2.1 熱処理条件

 ・焼入れ…900~1150℃の各温度に 25 分 (SUS420J2)または10分(440C)保持後に 空冷 ・焼戻し…180℃に2時間保持後に空冷

# 2.2 評価項目

- ・硬さ試験…焼入後および焼入焼戻後,試験片 表面をサンドペーパで研磨してロックウェル のCスケール硬さを試験
- ・金属組織観察…焼入焼戻後,表面を鏡面研磨
   および腐食して金属組織を観察

#### 2.3 試験機器および腐食液

実験に用いた試験機器および腐食液は以下の とおりである。

- ・電気炉:(株)東洋製作所製 電気マッフル
   炉 KM-420
- ・硬度計: (株) ミツトヨ製 ロックウェル硬 度計 HR-521
- ・金属顕微鏡:(株)ニコンインステック製
   倒立型金属顕微鏡 TME3000U-NR 型
- ・腐食液: SUS420J2 は塩酸-ピクリン酸-アル コール溶液(配合: HCl 10ml, ピクリン酸 lg, エチルアルコール 80ml), SUS440C: 塩化第二鉄の塩酸溶液(配合:塩化第二鉄 10g, 塩酸 30ml, 蒸留水 120ml)

# 3. 実験結果および考察

#### 3.1 焼入前の金属組織

図 1 に, SUS420J2 の焼入前の金属組織を示 す。球状炭化物がほぼ一様に分布していること がわかる。基地組織はフェライトと考えられる。

図 2 に, SUS440C の焼入前の金属組織を示 す。大きさが数 µm~40µm 程度までの炭化物 が見られる。SUS440C のような高炭素量のマ

<sup>\*</sup> 県央技術支援センター

ルテンサイト系ステンレス鋼では,図2のよう に比較的大きな炭化物が見られることがある。 基地組織は SUS420J2 と同様にフェライトと考 えられる。図1,図2とも場所によって基地組 織の色に濃淡が見られるのは、フェライトの結 晶方位の違いによるものと考えられる。

#### 3.2 熱処理後の金属組織と硬さ

#### 3.2.1 SUS420J2の実験結果

試験片を種々の焼入温度で焼入れおよび焼入 焼戻ししたロックウェル硬さの試験結果を図 3 に示す。焼入後と焼入焼戻後のいずれについて も,焼入温度 1050℃のときに最高硬さになっ ていることがわかる。



図1 SUS420J2の焼入前の金属組織



図 2 SUS440C 試験片の焼入前の金属組織

試験片を種々の焼入温度で焼入後に焼戻しし た金属組織の観察結果を図4~図9に示す。

まず, 焼入温度が 900~1050℃の金属組織 (図 4~図 7) について説明する。組織は焼戻 しマルテンサイトと細かい球状炭化物となって いる。この球状炭化物は図 1 で見られたものと 同じものである。焼入温度が高くなるほど, 球 状炭化物の量が少なくなっているが, その分, マルテンサイト中の炭素量が増えるため, 焼入 れ硬さが高くなっていく。

次に, 焼入温度が 1100~1150℃の金属組織 (図 8, 図 9) について説明する。粗い焼戻し



図 3 SUS420J2 の焼入温度に対する硬さ



焼入れ:900℃に25分保持後,空冷 焼戻し:180℃に2時間保持後,空冷

マルテンサイトが見られる。焼入温度が高いた め球状炭化物はほとんど見られない。図3に示 したように,焼入温度が1050℃を超えると硬 さが低下していくが,これは,焼入温度が高く なると,焼入したときにすべてがマルテンサイ ト組織とはならず,一部が残留オーステナイト という軟らかい組織になるためと考えられる。



図 5 SUS420J2 の焼入焼戻後の金属組織 焼入れ:950°Cに25分保持後,空冷 焼戻し:180°Cに2時間保持後,空冷



図 6 SUS420J2 の焼入焼戻後の金属組織 焼入れ:1000°Cに 25 分保持後,空冷 焼戻し:180°Cに2時間保持後,空冷



図7 SUS420J2 の焼入焼戻後の金属組織 焼入れ:1050°Cに25分保持後,空冷 焼戻し:180°Cに2時間保持後,空冷



図8 SUS420J2の焼入焼戻後の金属組織 焼入れ:1100°Cに25分保持後,空冷 焼戻し:180°Cに2時間保持後,空冷



図 9 SUS420J2 の焼入焼戻後の金属組織 焼入れ:1150°Cに 25 分保持後,空冷 焼戻し:180°Cに 2 時間保持後,空冷

#### 3.2.2 SUS440Cの実験結果

試験片を種々の焼入温度で焼入れおよび焼入 焼戻ししたロックウェル硬さの試験結果を図 10 に示す。焼入後と焼入焼戻後のいずれにつ いても、焼入温度 1050℃のときに最高硬さに なった。焼入温度 1050℃の硬さに比べて、焼 入温度 1100℃ではやや低下し、焼入温度 1150℃では大きく低下していることがわかる。

次に,試験片を種々の焼入温度で焼入後に焼 戻しした金属組織の観察結果を図 11~図 16 に 示す。図 4~図 9 に示した SUS420J2 の結果と 同様に,焼入温度が高いほど炭化物の量が少な くなっていることがわかる。

ここで, 焼入温度が高いほど, 加熱した時に オーステナイト中に炭素が多く取り込まれる

(固溶という)。しかし,焼入温度が高すぎる と,オーステナイト中の炭素量が多過ぎて,マ ルテンサイト変態が始まる温度(Ms 点という) が常温以下となってしまう。この結果,焼きが 入りにくくなり,残留オーステナイトという組 織が多く見られるようになる。図16に示した 焼入温度1150℃の組織は他の焼入温度の組織 とは異なって見えるが,これは,残留オーステ ナイトが多く存在しているためと考えられる。



図 10 SUS440C の焼入温度に対する硬さ



図 11 SUS440C の焼入焼戻後の金属組織 焼入れ:900°Cに 25 分保持後,空冷 焼戻し:180°Cに 2 時間保持後,空冷



図 12 SUS440C の焼入焼戻後の金属組織 焼入れ:950°Cに 25 分保持後,空冷 焼戻し:180°Cに 2 時間保持後,空冷



図 13 SUS440C の焼入焼戻後の金属組織 焼入れ:1000℃に25 分保持後,空冷 焼戻し:180℃に2 時間保持後,空冷



図 14 SUS440C の焼入焼戻後の金属組織 焼入れ:1050°CIこ 25 分保持後,空冷 焼戻し:180°CIこ 2 時間保持後,空冷



図 15 SUS440C の焼入焼戻後の金属組織 焼入れ:1100°Cに25分保持後,空冷 焼戻し:180°Cに2時間保持後,空冷

金属組織写真において,炭化物の一部が黒く なっているが,これは試料調整(研磨や腐食) の際に脱落した部分と考えられる。

なお,本報告書の実験結果<sup>1),2)</sup>および他の 刃物鋼の実験結果<sup>3),4)</sup>について当研究所のホ ームページに掲載している。



- 図 16 SUS440C の焼入焼戻後の金属組織 焼入れ:1150℃に 25 分保持後,空冷 焼戻し:180℃に 2 時間保持後,空冷
- 4. 結 言
- (1)実験を行った範囲において、焼入温度 1050℃のときに最高硬さが得られること を確認した。
- (2)焼入温度が高くなるにしたがい、基地組織中の炭化物の減少や、金属組織の粗大化などが見られることを確認した。

# 参考文献

- 1) www.iri.pref.niigata.jp/26new20.html SUS420J2 の硬さと金属組織
- 2) www.iri.pref.niigata.jp/26new22.html SUS440Cの硬さと金属組織
- 3) www.iri.pref.niigata.jp/26new05.html 刃物鋼(白紙2号)の硬さと金属組織
- 4) www.iri.pref.niigata.jp/26new39.html 刃物鋼(青紙2号)の硬さと金属組織

いずれも新潟県工業技術総合研究所ホームページに掲載,2015年3月12日

# ウレタン加工布の性能評価方法の検討

# 明歩谷 英樹\*

Consideration of Performance Evaluation Method of Urethane Processing Cloth

#### MYOUBUDANI Hideki\*

# 1. 緒 言

通勤通学をはじめ、ゴルフや山登りなど野外 スポーツの際に使用する防風、防水加工外衣が 大変人気となっている。この外衣のうち、ウレ タンコートやウレタンラミネート加工した素材 については、ウレタン自身の加水分解による劣 化や基布との密着性の低下によって、穴あきや 剥離(図1参照)が発生することが数多く報告 されている<sup>1)</sup>。しかし、実際に納入された製品 のウレタン加工が劣化しているか否かは一見で は不明であり、JIS などで簡単に評価する方法 は見あたらないのが現状である。

本研究では、ウレタン加工布の劣化や密着性 を、特殊な機器を用いなくても容易に評価でき る方法を検討し、あわせて繊維試験法研究会 (平成 27 年 9 月 18 日、19 日開催:京都府京 丹後市)へ試験方法を提言するためのデータ収 集を行った。

# 2. 摩擦試験によるウレタン劣化評価法の検討

## 2.1 試験試料

企業より提供いただいた下記の異なる3種類 のウレタン加工布を試験試料とした。

(ウレタンフィルム:以下試料①)

ナイロン織物にウレタンフィルムを熱圧着し た試料。

(ウレタンコート:以下試料②)

ナイロン織物にウレタン樹脂をコーティング した試料。図2に試料②の外観写真を示す。

(3層構造:以下試料③)

ナイロン織物にウレタン樹脂をコーティング し、その上にたて編み地を貼り付けた3層構造

\* 素材応用技術支援センター



**図1 ウレタン剥離の様子** の試料。

# 2.2 評価方法の検証

ウレタンの劣化を安定的に評価するため,我 々はJIS L0849:2013 摩擦に対する染色堅ろう 度試験方法 9.2 摩擦試験機II形(学振形)法 に規定された摩擦試験機よるウレタン表面の摩 擦による剥離状況に注目した。ウレタンの密着 性能が良い生地であれば,摩擦を繰り返しても 剥離しないが,悪いものは簡単に剥離すると考 えた。図3にウレタン加工布の表面を摩擦する 試験の様子を示す。



#### 図2 試料②の外観



#### 図3 摩擦試験の様子

# 2.3 摩擦回数による影響

3種の試験試料について,摩擦布を JIS 標準 添付白布「綿」にて摩擦試験を実施し,各試験 後の表面状態を比較した。

(摩擦回数) 50回, 100回, 200回, 300回, 500回

試験結果を表1に示し、代表的な剥離の状態 を示す写真を図4に示す。試料①(ウレタンフ ィルム),試料③(3層構造)は500回摩擦し てもウレタンの剥離や脱落は見られなかった。 一方試料②(ウレタンコート)は、200回の摩 擦からウレタンの剥離が見られた。当該試料② は、加工後間もない(平成26年加工品)劣化 のない試料であることを考えると、劣化の判断 のためには、現状で剥離が見られない方が良い と考える。よって、ここでは劣化評価のために は、3試料とも剥離がなかった摩擦回数100回 が適当であると判断した。

ここで、3層構造の試料③については、試



図4 下から試料①, 試料②, 試料③ の500回摩擦後の写真(拡大)

|--|

試料	試料①	試料②	試料③
摩擦回数	ウレタンフィルム	ウレタンコート	3層構造
50 回	剥離無し	剥離無し	剥離無し
100 回	剥離無し	剥離無し	剥離無し
200 回	剥離無し	剥離あり	剥離無し
300 回	剥離無し	剥離あり	剥離無し
500 回	剥離無し	剥離あり	剥離無し

験時に摩擦布と触れているのはたて編み地で あり,ウレタン自身に触れることがなく,ウ レタン劣化の評価には適さなかった。

また,実際にウレタン劣化が確認されている 加工品を入手し,摩擦試験を行ったところ 100 回の摩擦で約 300 mm以上の剥離が発生した。よ って,この摩擦試験によるウレタン劣化の評価 は十分実用的であると考える。

#### 3. 促進試験の検証

ウレタン加工直後の試料が将来的に劣化しや すいかどうかの判断をするため、各種促進試験 を実施し、評価試験に使用しやすい条件を検証 した。これによって、加工日時が不明な提供試 料のウレタンの劣化をより短時間で促進し、将 来的に劣化が出やすい試料かを判断する指標と することができると考える。

今回は、ウレタン劣化(加水分解)を促進さ せる試験として、ジャングル試験(高温多湿条 件での保持),紫外線照射試験について検討し た。

#### 3.1 ジャングル試験

ウレタンの劣化原因として挙げられる「加水 分解」を促進させるため,高温多湿条件の環境 にウレタン加工試料をおいて処理した。

試験手順は以下のとおり。

(1)ガラス製デシケーター内に設定する水温の水 をはり,試料が重ならず水に触れないよう設置 する(図5参照)。

(2)試料を入れたデシケーターを乾燥機に入れ所 定温度に設定後,各処理時間保持する。



図5 ジャングル試験の様子

(3)各処理後の試料を室温まで冷却する。(4)処理後試料の水気を乾いた布などでとり、摩擦試験にてウレタン劣化を評価する。

ジャングル試験において,処理温度を 40℃および 80℃の環境に保持した試料②を 用意し,前項で示した摩擦試験を 100 回行っ た。各温度、処理時間における試験結果をま とめて表 2 に示す。表 1 に示したように,ジ ャングル試験未加工品では 100 回の摩擦試験 では剥離が見られなかったが,40℃でのジャ ングル試験では,72 時間で剥離が見られ, 80℃では 48 時間で剥離が見られた。40℃と 80℃の条件で処理温度を倍にしても剥離が見 られる促進効果は 24 時間(72 時間→48 時間) 促進されるだけであった。

## 3.2 紫外線照射試験

ウレタン加工布においては,紫外線による加 水分解が発生することが知られている。そこで, 試料に紫外線を照射し,ウレタン劣化を促進す るために使用することを考えた。この項では, JIS L 0842:2004 紫外線カーボンアーク灯光に 対する染色堅牢度試験方法 第3 露光法 によ るウレタン加工布への影響を調査した。

(照射時間) 3級:8時間,4級:20時間

各紫外線照射後の試料について摩擦試験を行った。摩擦回数は 100 回とし,試料①(ウレタンフィルム),試料②(ウレタンコート),試料③(3 層構造)について実施した。

	表	2	ジャ	ン	グ	ル試	験結	果
--	---	---	----	---	---	----	----	---

温度	40°C	80°C
時間		
24 時間	剥離なし	剥離なし
48 時間	剥離なし	剥離あり
72 時間	剥離あり	剥離あり
96 時間	剥離あり	剥離あり
120 時間	剥離あり	剥離あり

3 級照射後の試料②が摩擦によってウレタ ンが剥離した。一方,試料①,③には剥離現 象は見られなかった。同様により紫外線照射 時間の長い4級照射に注目すると3mm以上の 剥離が見られた。この結果から,紫外線照射 を8時間する(3級)ことで十分ウレタンの 劣化を促進することができたと考えた。

よって,我々はウレタン加工布の紫外線照 射による促進には,3級照射とすることとした。

#### 4. 結 言

- (1) ウレタン加工した生地の劣化を定量的に評価するのに、摩擦堅ろう度試験機 II 形が有効であることを示した。
- (2)ウレタン加工布の劣化の判定として、摩擦試験100回後の試料表面について「剥離なし」、「1~3mm未満の剥離あり」、「3mm以上の剥離あり」の3段階で評価することを提案した。
- (3)ウレタン加工布の加水分解を促進させる試験 として、ジャングル試験(高温高湿度試験)を 実施したが、80℃でも48時間処理が必要で あることがわかった。
- (4)ウレタン加工布の紫外線劣化については、3 級照射(8時間処理)で評価できることを示した。

# 参考文献

 クリーニングニュース、"合成皮革のポリ ウレタン樹脂の劣化による剥離"、2015.1.

# ガスクロマトグラフによる機能性繊維製品の性能測定, 加工剤の定着量評価,各種成分分析技術の確立

渋谷 恵太\* 明歩谷 英樹\*

#### Research on The Analysis Technology of Functional Fiber Product by Gas Chromatography

### SHIBUYA Keita\* and MYOUBUDANI Hideki\*

# 1. 緒 言

近年繊維製品の消臭加工は高性能化が進み, その性能測定において,従来のようなガス検知管 により行うことができないガス種,濃度レベルの ものが出てきている。また,各種機能性加工にお いて,性能測定だけでなく,加工剤の生地への定 着量のデータが求められる場合もあると聞く。他 にも,繊維企業以外から製品やその洗浄液の中に 含まれる微量成分の分析についての相談が複数寄 せられている。

このような分析ニーズは中小事業者内での解決 は困難であり、東京や大阪の分析機関に依頼する ことも時間や費用の面で困難なのが実情である。 地元の公設試験研究機関である当センターにおい て依頼試験や、より望ましくは機器貸付によって 自らが手軽に色々行えるような形が実現するなら ば、費用の面はもちろん、開発力とスピードの面 でもメリットは大きい。

本研究では、これら分析ニーズのうちガスク ロマトグラフにより行うことが適当と考えられる ものについて、分析技術の確立と実施体制の構築 を行う。

#### 2. 試験と結果

#### 2.1 分析技術の確立

酢酸, 酪酸, イソ吉草酸という悪臭物質につ いて複数成分を同時定量を行うことのできるガス クロマトグラフの適切な測定条件を見い出すこと を目標とした。

# 2.1.1 試験機器

当センターが所有するガスクロマトグラフの 概要を表1に示す。

\* 素材応用技術支援センター

表1 所有機器材の概要

装置本体	Agilent製	HP6890		
	名称	Length(m)	I.D.(mm)	Film(µm)
カラム	DB-WAX	60	0.25	0.25
	HP-5	30	0.32	0.25

表2 悪臭物質の測定条件

カラム	DB-WAX
注入方法,温度	splitless,250°C
キャリアガス,流量	N2,1.2mL/min
検出器,温度	FID,280°C
オーブン	$60^{\circ}C(1min) - 5^{\circ}C/min - 200^{\circ}C$



図1 クロマトグラムの例

#### 2.1.2 試験結果

表2に示す条件で測定を行い, 酢酸 50ppm, 酪酸 44ppm, イソ吉草酸 38ppm の混合ガスについ て十分な感度(ピーク面積)が得られることを確 認した。この測定条件で混合ガスを測定した際に 得られたクロマトグラムを図1に示す。

### 2.2 各種試料の消臭性能評価

前述の測定条件と混合ガスを用いて各種試料の 消臭性能を測定した。試験試料を表3に示す。

Sample	内容	使用量(g)
ヤシガラ	ヤシ殻活性炭	0.2
粒	粒状活性炭	0.2
添付白布	染色堅ろう度試験用添付白布(綿)	0.5
0	未加工布	0.5
LO	加工布(未洗濯)	0.5
L10	加工布(洗濯10回)	0.5

表 3 試験試料

表 4	試験操作手	順
-12		7157

手順	操作
1	500mL三角フラスコに試料を入れ, フィルム でフラスコの口を密封する。
2	酢酸1.5w/v%, 酪酸2w/v%, イソ吉草酸2w/v% のエタノール溶液を注射器で5μL, 試料に付着 させぬよう注意しながら, フラスコ内に注入 し, 重ねてフィルムにより密封する(この溶液 はフラスコ内で速やかに気化し, 概ね酢酸 50ppm, 酪酸44ppm, イソ吉草酸38ppmとなる)。
3	フラスコを2時間静置した後,表2の測定条件 により,ガスクロマトグラフで測定する。

## 2.2.1 試験方法

表4に示す手順により操作を行い,消臭性能を 以下の式により求める。

臭気減少率(%) = (Sb-S) / Sb × 100 Sb:空試験のピーク面積 S:試験試料のピーク面積

# 2.2.2 試験結果

試験結果を図2に示す。染色堅ろう度試験用添 付白布(綿)も若干ながら消臭性能を示したこと, 活性炭は少量でも高い消臭性能を示したこと,消 臭加工布は未加工布よりも高い消臭性能を示した ものの洗濯を行ったものについては性能が低下し たことなどの知見が得られた。

#### 3. 分析の実施体制の構築

ガスクロマトグラフを利用した性能測定など



図2 消臭性能



図3 講習会の様子

の各種試験をより簡単に行えるよう,当センター 所有機器についての簡易マニュアルを改訂した。 また,繊維製造業を主な対象とした「繊維試験法 講習会」を平成27年3月2日に当センターにお いて開催し,ガスクロマトグラフの基本知識や利 活用が期待される用途,機器の操作方法について の講習を行った。図3に講習会の様子を示す。

# 4. 結 言

- (1) イソ吉草酸など悪臭物質複数成分の同時定量 を行うことができる分析条件を確立した。
- (2) 簡易マニュアルの改良により機器操作の簡便 化を実現するとともに、活用法について繊維 製造業をはじめとする地場企業に周知した。

# Ⅲ 調查·報告

# 工業技術総合研究所 研究会活動報告

工業技術総合研究所では,新分野や新産業,新技術を調査し,研究開発テーマの 創出を目的として各種研究会を開催している。この研究会活動を通じて参加企業との コンソーシアムを形成し,研究開発体制を構築することにも取り組んだ。

研究会活動は,主として「ものづくり技術連携活性化事業」によって実施した。対象 とする市場や技術の動向を調査し,会員企業へ情報提供を行うとともに,県内企業に よる研究開発の可能性を模索するため,平成 26 年度は,以下の7テーマについて研 究会を立ち上げて実施した。

- 1. 熱音響機関に関する調査研究
- 2. 難加工耐熱材料の成形技術に関する調査研究
- 3. 炭化繊維利用に関する調査研究
- 4. 精密微細加工技術の分析分野への応用に関する調査研究
- 5. 3次元データの工業利用に関する調査研究
- 6. 新規表面処理技術に関する調査研究
- 7. 音波を利用した要素技術に関する調査研究

なお,研究会主催のセミナーには,講師として各界の専門家を招聘し,市場や技術 動向等の最新情報の紹介などを行った。

また,今後の成長が期待される産業分野への参入促進を目的とした,「航空機産業 参入推進事業」および「植物工場事業化促進事業」を,平成24・25年度に引き続き実施した。

航空機産業参入推進事業では,研究会や共同研究を通じて情報提供や技術開発 支援を行った。これら取組みのうち,ベルリン国際航空宇宙展を通じて得た航空機関 連の技術動向調査結果について報告する。

植物工場事業化促進事業では,研究会開催を柱に,3つのワーキンググループ(研究事業発展支援,コンソーシアム形成支援,事業化支援など)を設けて企業支援を行った。その活動の結果について報告する。

# 熱音響機関技術研究会報告

大野 宏\* 平石 誠\*\* 須貝 裕之\*\* 本多 章作\*\*\* 石井 啓貴\*\*\*\*

# Report of Market and Technology Trend of Theromo Acoustics Technology

OHNO Hiroshi\*, HIRAISHI Makoto\*\*, SUGAI Hiroyuki\*\*, HONDA Syousaku\*\*\* and ISHII Hirotaka\*\*\*\*

#### 1. 緒 言

パイプを加熱すると音が鳴るという熱音響現 象は、日本では岡山県吉備津神社の釜鳴りの神 事、欧州ではパイプオルガンの修理で古くから 知られていた。その後、熱力学や流体力学の発 展とともに、音が鳴る原理が解明され、熱から 音波を発生させる熱音響機関を利用し、エネル ギーを取り出す研究開発が始まった<sup>1)</sup>。

本研究会は,熱音響機関の実用化を目的とし て,技術動向や課題,県内企業における技術開 発の可能性と県が取り組むべき課題について検 討した。また,熱から音波を発生させて発電す る装置の製作に取り組んだ。

#### 2. 活動概要

# 2.1 研究会の開催

熱音響機関の概要,技術動向および実用化の 課題を知るため,セミナー形式の研究会を開催 した。研究会の様子を図1に示す。また,熱源 から熱音響機関まで熱を輸送する技術として有 効なサーモサイフォンと,熱音響機関の作り方 について講演した。

・第1回(平成26年8月8日)
 「排熱を有効活用する熱音響エンジン」
 東海大学工学部 講師 長谷川真也氏
 細いパイプの束(蓄熱器)の両端に温度差を

*	下越技術支援センター
**	中越技術支援センター
***	素材応用技術支援センター
***:	* 企画管理室



図1 研究会の様子

与えると音波が発生する。細いパイプの中の気体は、①加熱されて膨張し、②圧力の低い反対 側に移動し、③ここで冷却されて収縮し、④さらに圧力が下がって最初の位置に戻る。この気体の移動が振動源となって音波が発生する。逆に蓄熱器に音波をあてると温度差が発生する。この現象を利用し、未利用熱を電気に変換したり、冷熱として利用したりするものが熱音響機関である。

ピストンのような可動部品がないので保守が 容易,構造が簡単なので低コストという特徴が ある。可動部品がないので現象をとらえにくか ったが,管内音波の圧力や流速の計測技術の進 展と熱音響現象の解明が進み,高効率な熱音響 機関の研究開発が行われている。

東海大学の研究室は数値計算で熱音響機関の 性能を予測する方法を確立し,高効率な熱音響 機関を開発した。音波を発生し増幅する蓄熱器 を3個直列に接続しており,高温側温度が 150℃で冷凍温度-40℃を,高温側温度が 300℃ で冷凍温度-106℃を達成した。

熱音響機関の製作は簡単で,直径 40mm のパ イプに,加熱器,冷却器,蓄熱器が必要である。 音波を発生させるためには,角振動数と熱緩和 時間の積ωτを0.01から10にする必要がある。 熱音響機関には管の端を閉じた構造の定在波型 とループにした進行波型とがあり,定在波型の 方が作りやすいが,進行波型の方が出力は大き くなる。最初にループ状にして,長さを少しず つ変えて音波が大きくなる場所を探す方法が簡 単である。

・第2回(平成26年11月26日)

≪講演1≫

「熱を効率よく輸送するループ式サーモサイフ オン 」

(株)日立製作所 主任研究員 近藤義広氏 サーバの CPU を低電力で冷却する装置とし て,サーモサイフォン型冷却装置を製品化した。 CPU にフィンを付け筐体ファンで空冷すると大 風量が必要となり低電力化が困難なため,サー モサイフォンにより熱輸送し大面積のラジエー タで効率よく放熱する方法を選んだ。

熱輸送媒体は水で,これを CPU の熱で蒸発 させ,放熱部で水に戻し,これをループ管で循 環させ熱を輸送する。40~50℃程度で内部の水 が沸騰するよう,内部の気圧を下げている。水 は不純物のない純水を使っている。また,サー モサイフォンは銅製で,ロウ付けで密閉してい るが,ロウにも不純物がないものを使用した。 放熱部分に水が付着すると,その部分が放熱に 寄与しなくなるので,水が付着しないよう形状 の工夫がされている。これを熱音響機関の熱輸 送装置として使う場合,水を高い温度で沸騰さ せるため内圧が高くなり,製造は難しくなる。 ≪講演 2≫

「熱音響エンジンの作り方」

工業技術総合研究所 専門研究員 大野宏 大気圧で動作する熱音響エンジンの作り方に ついて解説した。蓄熱器には安価で入手しやす いセラミックスフィルタを使い,フィン式の熱 交換器で蓄熱器の片側を加熱し,反対側を水冷 する。空気漏れがないよう接着剤で封止し,温 度差を与えて音波を発生させる。また,スチー ルウール製の蓄熱器に音波を当て,その両端に 温度差を発生させる装置を製作した。

#### 2.2 開発事例

熱音響機関の熱源は工場排熱以外に, エンジ ン排熱にも有効である。第三舶用工業(株)は, 東海大学, (独)海上安全技術研究所と共同で, エンジンの排熱でいけすを冷凍する熱音響冷凍 機を開発した。音波の発生側の蓄熱器では、エ ンジンの高温排熱と海水で温度差を保って音波 を発生させ、音波から温度差を発生させる側の 蓄熱器では、一方を海水で水冷し、もう一方か ら冷熱を取り出す。実際の船では, 排ガス 500℃, 高温側熱交換器 350℃, 低温側熱交換器 150℃, 冷凍庫-38℃, 出力 350W が得られ, 成 績係数 COP=1 であった。従来は船に冷蔵庫を 積んで冷凍するため大きなバッテリーが必要で あったが,この熱音響冷凍機で冷凍が可能とな った。また、海上で使用するため水冷用の海水 が豊富にあることも、この装置の利点である。

東邦ガス(株)は、液化天然ガスを気化する ときに発生する冷熱を活用して音波を発生させ る熱音響機関の開発に成功した。熱源に冷熱エ ネルギーを使用して駆動したのは世界で初めて である。Q ドライブ社のリニア発電機を使って 発電しているが電力は 10W と小さい。こちら も東海大学との共同研究である。

#### 2.3 県内企業の動き

ペレットストーブを製造している企業が,熱 電発電素子を組み込んだストーブの開発に取り 組んでいる。ペレットストーブの熱を電気に変 換し,送風ファンや安全センサの電源に使うと いう試みであるが,熱電変換素子は変換効率が 低く値段も高いという課題がある。

また、熱音響機関と同じく気体を外からの熱



(a) 全体(b) 蓄熱器と熱交換器図 2 製作した熱音響機関

で膨張・収縮させピストンを動かして発電させ るスターリングエンジンの開発に取り組んでい る企業がある。

県内には,化学プラント,鋳物,鍛造,食品 など,工場の未利用熱からのエネルギー回収に ついて興味を持っている企業が多い。

# 2.4 工業技術総合研究所の取組み

未利用熱回収の有効手段として熱音響機関の 活用を検討するため,温度差から音波を発生さ せる熱音響機関を製作した。

図 2 に製作した熱音響機関を示す。管の内径 40mm,長さ 1.2mで,蓄熱器には内径 1.0mm, 長さ 40mm のハニカムセラミックスを使用し, 下端から 1/4 の位置に設置した。蓄熱器の両端 に熱交換器を設置し,一方を 300W の電熱線で 加熱し,もう一方を水冷して蓄熱器の両端に温 度差を与える。反対側には50Wのスピーカを設 置し,音波を電気に変換してLEDを点灯させる。

図3に,動作を開始してからの発電電力と蓄熱 器の両端の温度差を示す。温度差が100℃を超え ると発電が確認でき、15分後には150mWを発電 し、20個のLEDが明るく点灯した。スピーカを 発電機として使用する場合、実際の発電量の1/5 程度しか電力として取り出せないため、実際に は750mW 程度の発電をしていると予想される。

熱音響機関は未利用熱を有効に活用できる技 術であり,実用化に必要な技術を有する県内企



#### 図3 蓄熱器両端の温度と発電量の変化

業を訪問し、コンソーシアムの形成を目指した。 また、熱音響機関は構造が簡単なため低コスト 化が期待できるが、普及の初期段階では高コス トにならざるをえない。熱音響冷凍機として利 用する場合、低コスト化が進んだエアコンや冷 蔵庫と競合するため、漁船エンジンの排熱を使 ったいけすの冷凍のように、高温熱源の近くで 冷熱が必要な、熱音響冷凍機に適した用途から 普及を進める必要がある。

#### 3. 結 言

- (1) 熱音響機関は構造が簡単で可動部がないため、保守管理が容易で低コストという特徴がある。工場の未利用熱を冷熱や電気に変換する装置の研究開発が大学や企業で取り組まれている。
- (2) 県内では、熱電発電やスターリングエンジンの開発に取り組んでいる企業があるが、 発電量やコストなどの課題があるので、今後も支援する。
- (3) 高熱源の近くで冷熱が必要な,熱音響冷 凍機に適した用途について検討し,必要 な技術を有する県内企業とコンソーシア ム形成を目指した。

# 参考文献

1) 富永昭, "熱音響工学の基礎", 内田老鶴
 圃, 1998, pp.9-11.

# 難加工耐熱材料の成形技術に関する調査研究

本田 崇\* 白川 正登\* 菅野 明宏\* 櫻井 貴文\*

Report of Market and Technology Trends of Forming of Heat-Resistant Alloys

HONDA Takashi\*, SHIRAKAWA Masato\*, KANNO Akihiro\* and SAKURAI Takafumi\*

# 1. 緒 言

近年,高温や腐食などが生じやすい厳しい環 境下で使用される部品には,Ti 合金や Ni 基合 金などの難加工材料の適用が進んでいる。特に, シェールガスの採掘機械や油井といった掘削関 連,および航空機用ジェットエンジンなどの部 品は過酷な環境で使用されるため,高耐食性, 超耐熱性を有する Ni 基合金の適用が急速に拡 大している。

Ni 基合金の成形時における代表的な課題として、変形抵抗の高さが挙げられる。Ni の割合が高い材料ほど、高温時における変形抵抗が大きいため、成形時における加工荷重の低減や金型の耐久性が重要な課題となっている。

そこで、本調査研究では、「難加工成形技術 研究会」を立ち上げ、難加工成形技術に関する 講演会の開催、Ni基合金に関する市場動向、技 術動向、成形のための技術課題およびその対策 についての調査を行った。また、材料特性を把 握するために引張試験を行ったので、それらの 結果を報告する。

#### 2. 活動概要

#### 2.1 講演会開催

Ni 基合金を中心に難加工成形技術に関連する 講演会を 2 回開催し, 延べ 69 名の参加を得た。 図 1 に第 1 回講演会の様子を示す。各回の概要 は以下のとおり。

・第1回講演会(平成26年7月7日)講演1:「流通している耐熱合金の紹介および

適用の現状」((株)ナカタニ 技術部 川村 忠 久氏)

耐熱合金の基本成分や特徴,耐熱合金選定の ポイント,今後の展望について解説いただいた。

耐熱合金の価格は材質により大きく異なり, 最低でも 2,000 円/kg と構造用鋼の 5 倍以上と高 価で,大量に使用される事例は少ない。用途と しては,熱処理炉や石油・化学プラント,重電, 輸送機器などに広く使用されており,有名なと ころでは,ジェットエンジンなどの燃焼器やタ ービン部品が挙げられる。ただし,耐熱合金は ステンレスと比べて高温強度が高いため,熱間 加工性が悪い。Ni 基合金は加工硬化しやすく, 加工硬化した Ni 基合金は粘く硬いため,切削 などの機械加工性も非常に悪い。

講演 2: 「耐熱合金の加工技術の特徴と適用事 例」(大同特殊鋼(株) 特殊鋼研究所 植田 茂 紀氏)

耐熱合金の製造方法や強化メカニズム,加工 における注意点について解説いただいた。

耐熱合金の製造方法は,基本的に鉄鋼材料や ステンレスと同様であるが,安定した製造は非



図1 第1回講演会の様子

\* 研究開発センター

常に難しい。その理由として、①高温強度が高 く、材料の延性が劣る、②融点が鋼より低く、 高温に加熱することができない、③Fe には多少 の不純物元素を添加できるが、Ni は不純物元素 の添加の限界が低く、それらの不純物元素が結 晶粒界などに偏析しやすく割れやすい、といっ た点が挙げられる。そのため、不純物低減を目 的とする2次溶解が重要な工程である。

耐熱合金の強化メカニズムとして,固溶強化 と析出強化が挙げられる。固溶強化では,Cu, Mn,Al,Mo,Wなどの添加により強化される。 析出強化では,NiとAl,Tiが特有な相(γ'相) を形成することにより強化される。γ'相は熱処 理で固溶させたり,析出させたりできる。γ'相 が増えると高温強度は大きくなるが,75%を超 えると高温強度が低下し始める。

・第2回講演会(平成 27 年 1 月 30 日)

講演 1:「冷間鍛造の実例と CAE 適用事例」(日産自動車(株) 塑性加工エキスパートリーダー 藤川 真一郎 氏)

冷間鍛造の歴史と特徴についての解説の後, 自動車部品向け冷間鍛造の実例および CAE の 適用事例を紹介いただいた。

冷間鍛造は、リン酸塩被膜(ボンデ)処理が 開発されたことにより、等速ジョイントのチュ ーリップシャフトやアウターレースなど、適用 先が急速に拡大してきた。これらの部品では冷 間鍛造と熱間・温間鍛造との複合プロセス化が 進められ、温熱間鍛造で外形をつくり、精度が 求められる部位を冷間鍛造でサイジングする方 法が行われている。また、冷間鍛造の注意点と して、金型に対する加工面圧が高くなり、金型 の破損が起こりやすいことや、金型の弾性変形 による形状変化も生じるため、適切な金型材料, および表面処理の選定が必要である。自動車部 品における冷間鍛造の利点は、加工工程数の削 減、複数部品の一体化・小型化、ギア歯の高強 度化などが挙げられる。

CAE の適用については、実現象とシミュレー ション結果の合わせこみ(コリレーション作 業)が重要である。計算条件を部品群で標準化することで、CAEは有用なツールとなる。
 講演2:「金型寿命の向上と表面処理」(国立大学法人岐阜大学 特任教授 土屋 能成氏)

金型損傷の発生メカニズムと要因の見極め, そして金型寿命の向上に向けた表面処理の活用 について解説いただいた。

近年は、高強度な被加工材や CFRP をはじめ とする複合材料といった難加工材料に対する成 形のニーズが高まっていることに伴い、金型へ の負荷が高い成形加工が増えてきている。

金型の損傷は、金型と被加工材の摩擦力に対 して、被加工材、および金型母材と被膜のせん 断強度、または被膜の密着強度において、最も 強度の低い部位で発生する。その部位によって、 焼き付きや、摩耗、そしてチッピングといった 損傷形態が決まる。母材の強度と靱性はトレー ドオフの関係があるため、母材強度の向上には 限界がある。そこで損傷を減らすためには、母 材に必要な特性と表面処理に必要な特性を分け て考える必要がある。

#### 2.2 市場や県内企業の動き

採掘関連では、シェールガス採掘用部品への 採用が進んでいる。在来型の天然ガスの貯蓄層 は地下数百メートルの砂岩であるのに対し、シ ェールガスは地下数千メートルの頁岩と呼ばれ る硬い層が貯蓄層であるうえ、頁岩の層を水平 方向に掘削する必要がある<sup>1)</sup>。シェールガスの 掘削環境は、高圧、高温に耐える機械的性質と、 硫化ガス、バクテリアなど腐食環境に耐える耐 腐食性が求められる。

図2にシェールガスの埋蔵量の上位3か国の 分布を示す<sup>2)</sup>。現在開発が進んでいるのは主に 北米であるが、中国、アルゼンチンなどにも多 くのガス層が確認されている。従来型の天然ガ スの埋蔵量に対し、現在の技術で採掘可能なシ ェールガスは約15倍、技術の進歩により将来 的に採掘可能になるとみられているガスは約 56倍であり、これは化石燃料約400年分の量 に相当する。今後採掘量の増加に伴う採掘機器 の需要増と、より厳しい採掘条件に対応するた め、Ni 基合金の採用が進むと考えられる<sup>3,4)</sup>。

航空機用エンジン関連では、燃費の向上と CO<sub>2</sub> 削減といった環境性能の改善が求められて いることから、より高効率なエンジンの開発が 進められている。そのためには、超高温に耐え る素材の採用や耐熱合金の更なる耐用温度の向 上が重要となる<sup>5)</sup>。2013年時点の民間航空機 の運航機材数は 19,200機ほどであるが、2033 年には 36,700機に増加すると見込まれており、 その間に生ずる新規の航空機需要は 32,200機 と予測されている<sup>6)</sup>。図3に民間航空機におけ る運航機材の構成と需要推移の予測を示す。 Ni 基合金は、エンジン用部品の中で重要な回

転体,ディスク,シャフトなどに使用されてお り,それぞれ適切な寿命の設定により交換管理 されることから,定期的な需要が見込まれる。

県内企業を調査したところ,前述のような材 料の変形抵抗が大きいといった課題や材料特性





の把握が十分でないといった状況から,現状で は試作,検討にとどまっており,量産にはいた っていない。ただ,今後は技術開発の取組みが 必要であると認識する企業も多く,市場動向, 技術動向を注視していく必要がある。

#### 2.3 成形における技術課題と対策

Ni 基合金の成形時における代表的な課題と して、変形抵抗の大きさが挙げられる。そのた め、Ni 基合金の加工は、切削加工、もしくは 超大型の特殊プレスを用いた熱間鍛造で行われ ているのが現状である。ただし、切削加工では 製造コストが高く<sup>つ</sup>、また、一般的な企業では 超大型プレスを導入することが困難なため、こ れらの加工法以外の成形プロセスにより、難加 工材を成形することが望まれている。ここで、 Ni の割合が高い材料ほど、高温時における変 形抵抗が大きいため、成形時における加工荷重 の低減や金型の耐久性が重要な課題となってい る。

加工荷重の低減には、加工温度のコントロー ルおよび加工方法の検討が重要となる。加工温 度については、超耐熱合金である Ni 基合金で あっても、1000℃を超えるような高温の領域 では材料強度が低下するため、熱間加工が有効 となる。ただし、インコネル718に代表される Ni 基合金は、前述の γ'相により 700℃前後の 温度域で強度が上昇する逆温度依存の性質があ るのに加え、失熱割れも問題となる。また、 Ni 基合金は融点が鋼より低く、あまり高温に 加熱することができない。すなわち、Ni 基合 金は熱間加工が可能な温度範囲が狭く、加工時 の温度管理が重要となる<sup>8</sup>。

加工荷重を低減する加工方法として,局所的 に少しずつの変形を繰り返し加える逐次成形法 がある。例えば,環形状の部品に対しては,回 転逐次成形法がある<sup>9)</sup>。回転逐次成形法では, 荒地鍛造の段階では素材の寸法が小さいため, 小さな加工荷重で成形することが可能である。
### 2.4 材料特性把握のための確認試験

前述のとおり,難加工材料である Ni 基合金 の技術課題の一つとして変形抵抗の大きさが挙 げられる。一般的に,材料の変形抵抗を下げる には高温状態での成形が有効であり, Ni 基合金 でも高温領域で変形抵抗が低下するといったデ ータが公開されている。ただし,一般的に公開 されている材料特性は,ヤング率,密度,0.2% 耐力などの一部のデータであり,加工に伴う変 形抵抗の変化のような実際の加工で参考にでき るデータは公開されていない。特に Ni 基合金 の材料特性の公開は少なく,さらに高温時のデ ータは,特殊な仕様の試験機が必要で調査が難 しいこともあり,取得することが困難である。

そこで、Ni 基合金の中でも流通量も多く、使 用される頻度も高い Special Metals 社のインコ ロイ 925 とインコネル 718 について材料データ の取得を目的に引張試験を実施した。試験にあ たり、常温と熱間加工を想定した 700, 900, 1000℃の温度条件で試験を行った。高温材料試 験については、高温材料試験機を保有する新日 鐵住金(株)に委託して行った。供試材の形状 は、板厚 2mm で幅が 6mm、標点距離を 30 mm とした。試験結果の一例として, 温度と耐力の 関係を図 4 に示す。常温では、インコロイ 925、 インコネル 718, SUS304 の順に 0.2%耐力が高 く,Ni 基合金の 0.2% 耐力が高いことがわかる。 900℃以上では、インコネル 718 とインコロイ 925 の 0.2% 耐力の大きさが常温とは逆転してお り, Ni の割合が高いインコネル 718 は高温での



強度が高いことから、熱間加工においても大き な加工荷重が必要であることを確認できた。

### 3. 結 言

- (1) Ni 基合金及びその成形技術に関連する講演 会を 2 回開催し, 延べ 69 名の参加を得た。
- (2) 県内企業においても Ni 基合金及び Ti 合金 などの難加工材を対象として,試作を主と した成形が行われており,多くの技術課題 を抱えていることがわかった。個々の技術 課題について,技術情報の提供,課題解決 策の検討を行っていきたい。
- (3) 材料特性の把握のため、高温での引張試験 を実施し、Ni 基合金の高温時の強度が高い ことを確認した。

- 長縄成実,最新の抗井掘削技術(その2), 石油開発時報, No.149, 2006, pp5-12.
- インターネット記事、"学べる「シェール ガス」", http://www.e-shalegas.net/maizory ou/ 2015 年 3 月 13 日閲覧
- 泉谷渉、"シェールガス革命"、東洋経済 新聞社、2013
- 4) 矢沢サイエンスオフィス編著、"エネルギ 一資源のすべてがわかる",技術評論社、 2014
- 三浦信祐, "航空機エンジン用耐熱合金の 最近の動向", 電気製鋼, 第83巻1号, 2012, pp35-42.
- (一財) 日本航空機開発協会,"民間航 空機に関する市場予測 2014-2033", 2014
- 杉野敦, "超耐熱合金の高能率切削加工", 電気製鋼, 第82巻2号, 2011, pp165-169.
- 8) 川村忠久、"ニッケル合金の基礎知識"、 (株)ナカタニ、2013、p31.
- 9) 日本塑性加工学会編,"塑性加工技術シリ ーズ 11 回転加工-転造とスピニングー", コロナ社, 1990, pp106-127.

### 炭化繊維利用研究会報告

明歩谷 英樹\* 渋谷 恵太\* 笠原 勝次\*\* 岡田 英樹\*\* 三浦 一真\*\*\* 依田 毅\*\*\*

### Report of Market and Technology Trends of Activated Carbon of fibers

MYOUBUDANI Hideki<sup>\*</sup>, SHIBUYA Keita<sup>\*</sup>, KASAHARA Katsuji<sup>\*\*</sup>, OKADA Hideki<sup>\*\*</sup>, MIURA Kazuma<sup>\*\*\*</sup> and YODA Tsuyoshi<sup>\*\*\*</sup>

#### 1. 緒 言

綿繊維を炭化させた「炭化綿」は石炭由来の 活性炭に比べ、その比表面積が数倍を示すこと から、吸着性能が高く大変注目されてきている。 炭化繊維のメリットとしては、図1に示すよう にシート状の繊維であれば炭化処理前に希望す る形状に成形することで、その形状を保持した まま炭化物を得られることも特徴といえる。こ れら繊維素材を活用した炭化繊維の用途開発に ついて、県内企業と連携を取りつつ、調査研究 を行った。

### 2. 活動概要

### 2.1 研究会の開催

昨年度は、炭化綿を中心に調査研究を行った <sup>1)</sup> が、今年度は、綿以外の繊維素材にも拡大 し研究活動を行った。その炭化繊維の用途で注 目が集まっているものとして、電気二重層キャ パシタがあげられる。そこで、今年度2回開催 したセミナーでは、電気二重層キャパシタに関 しての講演会を実施した(表1参照)。

第1回セミナーでは,群馬大学の教授 白石 氏から学術的な面を,第2回セミナーではリー ディングカンパニーの日本ケミコン(株) 部 長 仲秋氏から実際に上市し日々進化し続けて いるキャパシタの最新情報について情報提供い ただき,参加企業の方々と技術的な課題や将来

- \* 素材応用技術支援センター
- \*\* 下越技術支援センター
- \*\*\* 中越技術センター



図1 炭化繊維の製品例 性について議論することができた。

### 2.2 市場や県内企業の動き

日本ケミコン(株)によると,現在,電気二 重層キャパシタに使用されている電極は薬品賦 活したヤシ殻活性炭であるとのことである。そ の主な製造メーカーはクラレケミカル(株)な どである。コスト面からヤシ殻活性炭を採用し ているが,まだまだ性能的には物足りなく,よ りよい電極の登場が望まれている。今回試作し

表1 研究会活動

	内容
第1回	「電気化学キャパシタ用炭素
セミナー	ナノ細孔体電極の課題と未
(H26.9.12)	来」群馬大学大学院理工学府
	教授 白石 壮志 氏
第2回	「電気二重層キャパシタ
セミナー	(EDLC)の現状と最新情報」
(H27.3.5)	日本ケミコン(株) 技術
	本部製品開発センター
	部長 仲秋 健太郎 氏

メリット	デメリット
急速な充放電が可能	エネルギー密度
	が低い
パワー密度が大きい	電圧が低い
化学反応を伴わないの	コストが高い
で、サイクル寿命が長い	
低温特性が優れている	
重金属を使用しない	

表2 電気二重層キャパシタの特徴

た炭化綿のコストを試算すると,熱処理だけで も高コストになってしまう。しかし,吸着性能 の良い炭化綿でも大量に生産することで,現状 のヤシ殻活性炭の代替が十分可能と考える。

電気二重層キャパシタの最大の課題はエネル ギー密度といわれている<sup>2)</sup>。ハイブリッド車用 や燃料電池併用キャパシタなどの新しい用途に 適用していくためには、少なくとも現状の2~5 倍のエネルギー密度 (10Wh/kg以上)が必要と される。これらの要求に対し、電極材料などの 新材料の開発、セル構造の改良などによりキャ パシタ単体での特性および信頼性を向上させて いく必要があるのは言うまでもないが、直列接 続、周辺回路などの問題を含めたシステム全体 の高効率化、高信頼性化が不可欠である。

電気二重層キャパシタのメリットとデメリットを表2に示す。これらのメリットを伸ばしつつ,デメリットを低減していくことが性能向上のポイントといえる。

「電気二重層キャパシタ」に関して県内企 業を調査したが、これまでに製造や開発に取り 組んだ企業に関する情報を得ることができなか った。日本ケミコン(株)の子会社であるケミ



コン長岡(株)が、一部キャパシタの組み立て を行っている。また、二次電池関連では、セパ レーター部品やタブリードに携わる企業も出て きており、少しずつではあるがこの分野に進出 する企業が出てきている。

### 3. 工業技術総合研究所の取り組み

今年度は、綿の他にレーヨンや絹、ポリエス テルなど他の繊維について炭化処理実験を行い、 素材による特徴や課題、吸着性能などを把握す ることとした。ここでは、各繊維の炭化実験に ついて示し、各種機能性の評価を行った結果を 報告する。

#### 3.1 繊維の炭化処理

当研究所では炭化処理及び賦活化処理をさま ざまな条件で行い,綿,レーヨン,ポリエステ ル,多繊交織布(交織1号)の炭化繊維を作製 した。代表的な炭化処理のレシピを図2に示 す。多くの繊維素材の炭化を実施することが できたが,ポリエステルおよび多繊交織布につ いては,炭化,賦活化において収縮が大きくセ ルロース系のものとは異なる塊状の試料が作成 された(図3に多繊交織布の炭化物の写真を示 す)。各繊維素材に適した炭化,賦活化処理が あることを把握することができた。

### 3.2 炭化繊維とその性能

前項で作成した炭化繊維の各種特性を把握す るため,吸着性能から構造的特徴,多孔性の 評価,電気特性などについて試験を行った。 以下に,測定した結果の一部を示す。



図3 炭化繊維(多繊交織布)

### 3.2.1 メチレンブルー吸着性能

活性炭の吸着性能を簡単に評価する方法とし て、メチレンブルー吸着測定がある。「JIS K 1474 活性炭試験方法 7.1.2.3 メチレンブル ー吸着性能」を参考に、各炭化繊維の吸着性能 を求めた。炭化綿の吸着性能の状況を図4に示 す。その他、多くの炭化繊維の吸着性能をまと めることができた。今回最も吸着性能が良い結 果が得られたのは、賦活化処理した炭化綿で吸 着量 194mg/g であった。

### 3.2.2 電気的特性

電気二重層キャパシタなどの電極を用途とし て想定する場合、炭化繊維の電気的特性を把握 することは重要である。今回は、簡単に評価で きる方法として,アルミ箔と炭化繊維の間に食 塩水(10wt%)を含んだ不織布を挟んだ炭電池を 作成し、その電極間に発生する起電圧を測定す ることでその性能比較を行った。電気特性の試 料形状による影響を調べるため、織物、ニット, タオル地の3種類の生地を1300℃で炭化した 炭化綿を使用した。炭化綿とアルミ箔の大きさ は 60mm×60 mm とした。各炭化綿試料と未処 理(織物)の起電圧の時間変化を測定した結果 を図5に示す。炭化されていない未処理(織物) が 0.3V 程度の電圧であるのに対し、炭化綿は どれも約2倍の値を示した。試料の構造的な影 響に注目すると測定開始直後ではタオル地が一 番大きく,ニット,織物と続いた。しかし,そ の差も時間とともに小さくなる傾向を示した。



図4 メチレンブルー吸着測定 左:賦活化処理後炭化綿,中:ヤシ殻 活性炭,右:賦活化処理なし炭化綿

### 4. 結 言

- (1)「炭化繊維利用研究会」を立ち上げ、セミ ナーを2回開催した。多くの企業から参加 いただき、綿や各種繊維素材を炭化した 「炭化繊維」の基本性能や加工方法をはじ め、その用途について情報交換を行ったと ころ、企業間の新たな連携も出てきている。
- (2) 繊維状活性炭の用途として、電気二重層キャパシタに注目し、セミナー講師や多くの企業とともに議論した。この分野の技術はまだまだ発展途上であり、エネルギー密度を向上させるより良い技術が開発、確立できれば、参入可能性は十分にある。
- (3) 実際に「炭化繊維」を加工試作したところ、炭化綿を賦活化した試料はヤシ殻活性炭を超える大きな吸着性能を持つものも作成することができた。一方、ポリエステルなど熱可塑性素材については、ヤシ殻活性炭を超える吸着性能を得ることができず、今後加工方法の改良など多くの課題を明確にすることができた。

- 明歩谷英樹,渡邉亮,笠原勝次,岡田英樹, "炭化綿利用研究会報告",工業技術研究報 告書, No.43,平成25年度,pp.85-87.
- 2) 金村聖志,"工業材料", Vol.63, 2015, pp. 18-23.



# 精密微細加工技術の分析分野への応用に関する調査研究

宫口 孝司\* 佐藤 健\* 天城 裕子\*\* 種村 竜太\*\*\* 樋口 智\* 齋藤 博\*\*\*\* 長谷川 雅人\*

Report of Market and Technology of Micro Chemical Analysis Using Micro Fabrication

MIYAGUCHI Takashi<sup>\*</sup>, SATO Takeshi<sup>\*</sup>, AMAKI Yuko<sup>\*\*</sup>, TANEMURA Ryota<sup>\*\*\*</sup>, HIGUCHI Satoru<sup>\*</sup>, SAITO Hiroshi<sup>\*\*\*\*</sup> and HASEGAWA Masato<sup>\*</sup>

### 1. 緒 言

マイクロ加工を応用した微細チップによって、 これまで複雑で手間のかかる化学分析を安価で 短時間に行う µ-TAS (マイクロタス, micro-Total Analysis System) あるいは Lab-on-a-chip と称される分析手法が実用化の段階に差し掛か っている。

そこで本調査研究では、精密微細加工技術を 応用した分析装置に関する①セミナーによる情 報提供,②技術動向と企業における技術課題の 調査,③加工実験などによる要素技術の蓄積, を行い、県内企業の高付加価値分野への参入を 促すとともに、共同研究や公募型研究事業への 研究課題の提案をすることを目的に活動した。

### 2. 活動概要

### 2.1 研究会の開催

微細加工を応用した分析装置に関するテーマ と(独)科学技術振興機構が主導するオープン イノベーション組織であるナノテクノロジープ ラットフォームに関するテーマで2人の講師を 招聘し,講演会を開催した(微細加工研究会講 演会,平成26年11月11日)。会場は新潟県 工業技術総合研究所で,参加人数は23名であ った(図1)。アンケート調査では、参加者の ほとんどが,技術的な興味と情報収集を目的に 参加しており,講演内容には「非常に参考にな

\* 研究開発センター

- \*\* 企画管理室
- \*\*\* 下越技術支援センター
- \*\*\*\* 県央技術支援センター



図1 講演会の様子

った」または「参考になった」とおおむね好評 であった。

講演会は NPO 法人長岡産業活性化協会 NAZE「にいがたナノ基盤技術実践会」との共 催で実施した。講演内容は以下のとおり。 講演1「文部科学省ナノテクノロジープラッ

トフォームの概要」

講師: (独)科学技術振興機構

産学官連携推進マネージャー

戸田秀夫 氏

内容:全国の大学などで保有するナノテクノロ ジー研究施設・人材を活用し、微細構造解析・ 微細加工・分子物質合成を支援する事業の紹介。 講演2「微細加工を応用した分析装置の現状と

展望」

講師:東京大学 総長特別参与

応用化学専攻 教授 北森 武彦 氏 内容:微細加工技術を用いたマイクロ〜ナノチ ップを応用した製品が上市され始めている。こ れらの製品製造に必要な構造・基礎加工技術・ 原理・検出技術とその特徴,応用製品について 実例を挙げて概説した。

### 2.2 市場や県内企業の動き

マイクロチップはガラスやシリコンなどの上 に微細な流路を形成し,混合や分離,反応など をチップ上で行うことから,Lab-on-a-Chip あ るいは µ-TAS (マイクロタス:micro Total Analysis System) と呼ばれ,数 µL以下のサン プル量で遺伝子情報や分析などが可能になるこ とから注目されている<sup>1)</sup>。

市販されているものには、ヒトゲノム解析の 中核をなす DNA シーケンサーや汎用の電気泳 動分析装置などがある。近年、創薬分野で iPS 細胞が注目されているが、マイクロチャンネル を多段に連ねて薬剤の濃度勾配を精密に作りだ す流路アレイなどが開発されており、人の体細 胞から iPS 細胞を作り出し、その人に対しての 薬の効き具合を短時間で調べることのできるテ ーラーメイド医療などへの展開が検討されてい る。

次に、マイクロ流体チップの製造技術動向に ついて述べる。マイクロチップの素材、製造法、 流路チップを封止する方法などマイクロ流体チ ップの現状を調査した。流路の断面サイズは 20~1000μm 程度が多い。

材料に関しては、量産性に優れるが耐久性や 耐熱性、耐薬品性に劣る「プラスチック」、耐 薬品性や耐熱性はプラスチックに勝るが変形し やすいなどの欠点がある「シリコーン樹脂」, 化学的に安定なうえ耐熱性、剛性などの面で優 位であるが量産性は低い「ガラス」などが使わ れている。ガラスは切削加工部分にチッピング が発生するなど機械加工に関する課題が多い。 また、ガラスのフォトリソ加工では、ドライエ ッチングの際、微細加工で良く用いられる材料 であるシリコンとは異なる特殊なフッ素系ガス が必要であり、パターニングに用いるレジスト 材についても金が用いられるなど、シリコンと は異なる点が多い。

マイクロチップ部材の接合は、熱融着、プラ

ズマによる表面活性化処理, 接着剤などによっ て行われている。ガラス同士の接合に関しては, 光学的な平面にまで研磨した面を合わせるだけ で接合するオプティカルコンタクトという手段 がある。

マイクロチップを用いた分析手法としては, ①試薬混合による発色・吸光度分析,②キャピ ラリ電気泳動,③フローサイトメトリ,④抗原 抗体反応による極微量検出,⑤ナノポアを用い た DNA 分析などがある。フローサイトメトリ は,ガラスの流体チップを用いた古典的な計測 法である。この測定法は,流体に分散させた粒 子の構造や大きさをガラス製の細いチューブに 通して光の散乱を観察するもので,分子生物学 などで標準的な分析手法となっている。マイク ロ流体チップを用いた分析における利点として は,

サンプル量が極少量(数 µL 程度)

- ② 測定時間が短い
- ③ 反応温度の急上昇,急下降が可能
- ④ 測定装置がコンパクト
- ⑤ 装置コストの低減
- ⑥ 分析コストの低減

などが挙げられる。

反応温度の急上昇,急下降が可能な点は, DNA 増幅や化学操作の迅速化や化学反応時の 副生成物の割合を下げるなどにとって都合が良 い。装置コストや分析コストの低減は、ヒトゲ ノムの解析ビジネスなどに発展している。今後 は、単分子物性を調べる DNA シーケンサーや 抗原抗体反応を用いた超高感度分析に注目が移 っている。

農業への分析装置の応用展開について検討す るため、県内でも導入が進んでいる施設園芸に おいて養液栽培を行っている事業所にヒアリン グを行ったところ、「培養液は夏場は1月に1 回、冬場は2月に1回程度の頻度で約半量を廃 棄、交換しており、費用は1回2~3万円程度 である」、「現在、排水規制はないが、将来的 には規制されるのではないか」、「交換の理由 は養分バランスの崩れ,菌体濃度の増加であ る」,などの情報を得ることができた。農業分 野は有望な応用先である可能性が高いと考えて いる。また,環境分析において,流れ分析の置 き換え用途も有望である。

県内に、これらを用いた分析装置やマイクロ 流体チップを製造している企業はないが、3社 ほどがマイクロ流体チップの試作経験を有して いた。また、プラスチック製の流体チップ金型 を手掛けた企業もあった。これらは、いずれも 市場が立ち上がる前に試作を行ったものの、具 体的な市場ニーズが顕在化するまでに時間が経 過してしまい、参入をあきらめたものが多い。 分析機器メーカーのニーズをくみ取り、分析手 法を確立して、必要な仕様を固めたうえで共同 研究体制を確立することが、研究を成功に導く ためには不可欠である。

### 3. フィジビリティスタディ

微細加工を応用した分析装置として,マイク ロ流体チップを用いた電気泳動分析が有望であ ると考え,関連するフィジビリティスタディを 行った。

### 3.1 ガラス流体チップの試作

化学分析に使用するマイクロ流体チップの作 製に関して,課題を把握するため,エッチング 加工による試作を行った。

流路深さと幅の目標値は,それぞれ 50μm と した。Au と Cr をウェットエッチングしてエッ チングマスクを形成し,次いでガラスをバッフ ァードフッ酸を用いてエッチングしたのち,レ ジスト, Au, Cr を順に剥離して,マイクロ流



図2 作製したチップの外観

体チップを作製した。

図2に作製したチップの外観を示す。図には 示さないが、液溜のエッチング断面はばらつき はあるものの、おおむね狙いの50µmに近い値 となった。しかし、流路部は液溜に比べ約 10µm 浅くなった。

液溜に比べ流路幅が狭いため,エッチング液 の置換が不十分であったと考えられ,液の循環 法を検討する必要がある。エッチング面の粗さ は,場所によって違いがあるものの平坦部では Ra0.005μmと平滑な面が得られた。

また,流路幅は 50µm 狙いに対して 120µm となった。マスク幅は 25µm であるので,アン ダーカット (マスクの真下部分にエッチングが 進むこと) 値は 45µm 程度となった。これはエ ッチング深さと同等であり,エッチングが等方 的に進行していることを示している。

したがって,現状の幅 50µm/深さ 50µm の形 状をウェットエッチングで形成することは困難 であり,必要断面積に応じて幅と深さの再検討 が必要である。

### 3.2 ラマン分光分析による検出方法

本項ではラマン分光分析による金属イオン検 出の検討を行った。

ラマン分光分析の利点としては、測定プロー ブ(レーザー照射径)が1µm程度,所要サン プル量が数µL以下程度であり、マイクロ流路 の溶液サンプルに十分対応可能であることが挙 げられる。また、水溶液サンプルの大半を占め る水の影響が少ないこと、ガラスやアクリルな どの可視光に対して透明な物質の内部の分析が 可能であることもラマン分光分析の利点である。

しかしラマン分光分析は一般的に EC や UV 吸光度法と比較して検出感度が低く,通常 100ppm 以上の濃度を必要とする。そこで,今 回微量金属イオンの検出方法を検討するにあた り,金属キレート溶液に金ナノコロイド溶液添 加による表面増強ラマンスペクトル (SERS: Surface-Enhanced Raman Spectoscopy)の効果に ついて検討した。キレート剤は 4-(2-Pyridylazo) resorcinol (PAR)を用いた。

図3にFe-PARキレート溶液(Fe濃度約0.2~ 0.3ppm)に各粒径の金ナノコロイド溶液を体積 比で等量添加したサンプルのスペクトルを示す。 粒径50nmコロイド添加時に最も顕著なSERS 効果が出現した。また感度増幅されるピークは 主に配位子PARの構造に帰属できる<sup>2),3)</sup>。粒径 10,100nm添加については,50nm添加時に見ら れるピークの増強効果がほとんど確認できない。

### 3.3 電気泳動分析装置の電極システム

分析装置の中核部分を動作させる電気泳動分 析装置の電極システム部分の試作を行った。

図4に電気泳動チップと電極を示す。電気泳 動チップは、Microfluidic ChipShop GmbH 社製 である。チップの大きさは96 mm×16 mmで、厚 さは1.5 mmであり、流路の高さおよび幅は約 50  $\mu$ m である。金製の検出電極が流路を横切っ ており、高電圧(数 kV)をかけて分離された イオンの伝導率を測定することで検出を行う。

同電極システムの制御プログラムは LABView で作製した。高圧電源の電圧シーケ ンスとリレーの開閉シーケンスを実行するほか, 検出電極に 2kHz の電圧を印加し,生じた電流 をシャント抵抗による電圧で抵抗に換算し,測 定する構成である<sup>4)</sup>。リレー制御が正常に行わ れ,システムが正常に動作することを確認した。

### 4. 結 言

- (1) 微細加工を用いたマイクロ流体チップの適用分野および現状技術を調査し、農業分野への適用が有望である。
- (2) ガラスチップへのウェットエッチングによって流路を形成した。
- (3) ラマン分光分析と直径 50nm の金ナノ粒子 を用いることで、1ppm以下の遷移金属イオ ンを検出することができた。
- (4)高電圧制御回路およびその制御プログラム による、電気泳動装置の電極システム部分 を試作した。





図4 電気泳動チップと電極

- 北森武彦, "平成 26 年度第一回微細加工研 究会配布資料".
- Kuang Lu Cheng, Keihei Ueno, Toshiaki Imamura, "CRC Handbook of Organic Analytical Reagents, Second Edition", p220.
- N. Leopold, L. Szabó, A. Pîrnău, M. Aluaş, L.F. Leopold, V. Chiş, O. Cozar, "Raman spectroscopic and DFT theoretical study of 4-(2pyridylazo) resorcinol and its complexes with zinc (II) and copper (II)", Journal of Molecular Structure 919 (1), 2009, pp.94-99.
- M. Galloway, et. al., "Contact Conductivity Detection in Poly(methyl methacylate)-Based Microfluidics Device for Analysis of Monoand Polyanionic Molecules", Anal. Chem., Vol.74, No.10, 2002, pp.2407-2415.

### 3次元データの工業利用に関する調査研究

阿部 淑人\* 天城 和哉\*\* 中部 昇\* 土田 知宏\*\*\* 馬場 大輔\*\*\*\* 渋谷 恵太\*\*\*\*\* 片山 聡\*

A Report of Industrial Application of 3-dimensional Data and Its Market

ABE Yoshito<sup>\*</sup>, AMAKI Kazuya<sup>\*\*</sup>, NAKABE Noboru<sup>\*</sup>, TSUCHIDA Tomohiro<sup>\*\*\*</sup>, BABA Daisuke<sup>\*\*\*\*</sup>, SHIBUYA Keita<sup>\*\*\*\*\*</sup> and KATAYAMA Satoshi<sup>\*</sup>

### 1. 緒 言

製品の設計試作における 3D プリンタの活用 や、3 次元データの入力・加工・編集・出力に 関する課題および市場性・今後の可能性などに ついて調査・啓蒙・技術蓄積を行うことを目的 として調査研究を行った。

3D プリンティング技術が話題になっている が、出口としてのプリンタだけでなく入り口と しての3Dデジタイザ(3Dスキャナ)、3D-CAD やデータ編集ソフトウェアなど3次元データ応 用技術全般を見渡すことが必要と考えられる。 今年度は、初年度ということで、3Dプリンティ ング技術とその周辺技術の動向を関連企業に周 知するために2回のセミナーを実施し、県内企 業の3次元ものづくり体制を調査するとともに、 産業技術連携推進会議 (以下、産技連)<sup>1)</sup>の 製造プロセス部会に設置された 3D ものづくり 特別分科会と関東甲信越静地域部会に設置され た 3D プリンタ研究会に参画して他県の支援動 向と(独)産業技術総合研究所(以下、産総研) の技術開発動向を探った。

県内のものづくり企業において,3D-CAD や 3D プリンタはある程度普及しているが,3次元 データで一貫した3次元ものづくり体制の構築 は必ずしも十分といえず,普及に向けた啓蒙活

\* 研究開発センター
 \*\* 中越技術支援センター
 \*\*\* 県央技術支援センター
 \*\*\*\* 上越技術支援センター
 \*\*\*\*\* 素材応用技術支援センター

動と人材育成活動が必要と思われる。

第2章には,講演会活動の概要と技術分類, 市場・ユーザー動向・県内企業動向・各県の公 設試験研究機関(以下,公設試)の動向,調査 活動から得られた課題とそれへの対応策を記し 第3章でまとめた。

### 2. 調査・研究内容

### 2.1 講習会開催概要

今年度は1年目であるため、3D プリンタにま つわる誤解(3D プリンタは万能でありこれがあ ればなんでも作れる。3D プリンタは製造業にと って脅威である。規制が必要だ。など)を解く ところから始めることとした。県内企業を対象 にセミナー形式で2回の講演会を開催し合わせ てアンケート調査を行った。2回の講演会には 延べ56人の外部参加があった。

第1回講演会(平成26年8月28日) 《講演1》

「3Dアプリケーション研究会の活動概要」 研究開発センター 阿部淑人

《講演 2》

「3次元プリンティング技術,その基本を知る」

(一社) 3D-GAN<sup>2)</sup> 理事長 相馬達也氏

阿部より、本研究会の設立趣旨及び活動概要 を説明した後に、相馬氏より 3D プリンティン グ技術の全体について特に 3D-CAD による造形 との関わりについてなど広い知見をお話いただ いた。

第2回講演会(平成26年10月23日)

《講演 1》

「3D プリンタの工業応用への期待と国際標準 化の動向」

産総研 芦田極氏

《講演 2》

「3D プリンタを用いた砂型造形による超複雑 形状の鋳造」

産総研 岡根利光氏

芦田氏より、3D プリンティング技術の様々な 方式の説明や今後の展望と合わせて、ASTM Int'l で国際標準化作業が行われていること、標 準化用語としては Additive Manufacturing(AM) があてられることなどをお話いただいた。続い て岡根氏より、鋳造に使用される砂型を生成す る砂型 3D プリンティング技術の開発動向や今 後の展望についてお話いただいた。

### 2.2 3D プリンティング技術の分類

3D プリンティング技術は,従来からの(A)切 削・研削・研磨などの引き算式の加工方法,(B) 塑性加工など変形式加工法,に対する(C)第3の 加算式方法であり,Additive Manufacturing(AM) 技術という名称で国際標準化が進められている。 3D プリンティング技術の分類(ISO/ASTMの分 類による)を以下に示す。

- (1) 光造形法(Vat Photo-polymerization):バットに 光硬化樹脂を満たし界面に紫外線などで描 画することで1層を硬化する。順次硬化物を 沈降させるか引揚げ逐次積層造形する方式。
- (2) 材料噴射法(Material Jetting):光硬化樹脂をインクジェット式に噴射し紫外線硬化して順次積層造形する方式。
- (3) バインダ噴射法(Binder Jetting):構造材の粉体(セラミックや樹脂や金属など)を敷き詰めて,光硬化樹脂をインクジェット式に噴射して紫外線硬化することで順次積層造形する方式。

- (4) 粉末床焼結法(Powder Bed Fusion):粉末を敷
   き詰めてレーザや電子ビームにより選択的
   に溶融することで1層を造形し,順次積層す
   る方式。
- (5) 溶融物堆積法(Material Extrusion):樹脂・金属 などを加熱溶融して液化した状態にして描 画することで1層を形成する。冷却硬化する たびに積層を繰り返し造形する方式。
- (6) エネルギービーム堆積法(Direct Energy Deposition):粉末や糸状材料を供給しながら 電子ビームやレーザにより溶融し,肉盛溶接 のようにして積層造形する方法。
- (7) シート積層法(Sheet Lamination):薄いフィル ム上のシートをカッティングして 1 層分の 断層を用意し順次フィーディングしながら 積層造形する方法。ラミネーションにはシー ト自体を溶融する方法と接着剤などを塗布 する方法がある。
- (8) その他:上記の混成方式や,切削加工あるい は塑性加工との混合方式もあり材料の多様 化と合わせて今後さらに新しい方式が発明 される可能性も大きい。

### 2.3 3D プリンタの市場とユーザーの動向

装置の国際市場では数多くのベンチャー企業 が勃興したのち,かなりの部分が米国 3D Systems 社と Stratasys 社の2つに集約された。 米国のベンダーは主に民生用の樹脂プリンタに 強くパーソナリゼーションへの対応が進んでい る。また欧州では対照的に,金属プリンタに強 いドイツ EOS 社やスウェーデン Arcam 社がビ ジネス用をメインに事業を推進している<sup>3,4)</sup>。

一方,日本を始めとするアジア勢は一歩出遅 れていたが,現在日本では経済産業省と産総研 及び関連企業が国家プロジェクトで産業用の金 属プリンタと鋳造用の砂型プリンタを急ピッチ で開発している<sup>5,6)</sup>。

ユーザーの動向としては,樹脂プリンタのプ ロトタイプ用途は概ね浸透し社内保有する企業 も増えつつありサービスビューローも増えてい るが、最近は極小ロット超多品種生産や B2I と 呼ばれる個人対応生産への対応に意識が向いて きている。そのため重要と考えられていること はプリンタや出力をどうするかよりも3次元デ ータをどのように取得しハンドリングするかと いうことおよび、用途に応じた材料開発である。 なお、実際に販売されている装置の特徴を簡単 に列記する。

- (1) 数万円から数 10 万円未満程度の安価なもの は溶融物堆積法方式が主力である。
- (2) 50万円程度から2000万円程度の範囲で材料 噴射式や光造形式の紫外線硬化樹脂プリン タが入手できる。価格の差は速度や精度と造 形サイズあるいは素材の多様性によって生 じている。
- (3) 粉末床焼結方式では熱可塑性樹脂および金属やセラミクスのプリンタがあり価格的には数千万円レベルのものが多い。多種類の粉末を選択焼結することはできないため、材料噴射法などのようなフルカラーやマルチマテリアルの造形は不可能である。
- (4) エネルギービーム堆積や粉末床焼結と切削 加工を組み合わせた金属プリンタは、造形精 度が高く金型製作などにも適用可能な反面、 価格も高く数千万円から2億円程度の高額 製品となっている。

現在は、材料も主に樹脂及び金属などに限ら れ、用途も試作が主で、多様な実製品を造形で きるには至っていないが、今後は材料開発と用 途開発が進み、より多様な用途へ展開されると 思われる。

### 2.4 3次元データ入出力技術の概要

3D プリンタに世間は注目しているが,大事な ことはプリンタよりむしろ3次元データである。 3次元データの入力方法としては,大きく分け て(1)3D-CADで幾何学形状を入力する方法。(2) レーザや触針式で実体をデジタイズ(スキャニ ング)する方法。(3)コンピュータトモグラフィ (CT)で断層撮影する方法。の3つがある。

- (1) 3D-CAD 法は、物体の塊形状のソリッド式 あるいは表面形状のサーフェス式の 2 種類 があるが、いずれも関数曲面の組み合わせで 基本形状を定義し、その集合演算(和・差・ 積)によってより複雑な形状を定義する方法 で工業製品の形状設計には欠くことのでき ない技術基盤となっている。従来の 2 次元 CAD は手書き図面の電子化にすぎなかった が、3 次元 CAD は物体の形状をコンピュー タが直接に理解できるものであるため、 CAM ソフトウェアを介して CNC 加工機を 制御するコードが生成できる。
- (2) デジタイザ法は、実体を接触式あるいは非接触光学式で表面形状走査する方法であり対応する精度や物体寸法によってさまざまなグレードがある。3D-CADデータが存在しない物体の3次元化にはデジタイザあるいは次項のトモグラフィの利用が必須である。ただし、デジタイザで取得した3次元データはそのままではCADデータと互換性がないため変換ソフトウェアによって編集可能なCADデータに統合する必要がある。
- (3) トモグラフィ法は、医療分野では人体などの 形状取得に適用され、工業製品でも金属物体 などの内部の検査などに利用されている。造 形用のデータとして扱うためには断面デー タをコンピュータ処理によって編集可能な CAD データに統合する必要がある。

この他にも用途を限定することでより有効な データ入力手段を開発することが可能であると 考えられ,プリント用途の開発と合わせたデー タ入力手段の開発が今後必要と考える。

### 2.5 県内企業の動向

かなり多くの企業が試作・開発評価などの目 的あるいは治具製作などの目的で 3D プリンタ を利用していることがわかった。今後は、金属 プリンタの低廉化や材料の多様化などが契機と なり極少量生産への適用が始まると思われる。

3D プリンタ以上に 3D-CAD の普及率は高い が,3D デジタイザ (3D スキャナ) や X 線 CT などのデータ入力手段はあまり普及しておらず リテラシーも不十分であることがわかった。今 後は形状検査などにも適用可能な 3D デジタイ ズ技術の普及啓蒙も必要と考えられる。

### 2.6 他都道府県の公設試の動向

産技連の製造プロセス部会に組織された 3D ものづくり特別分科会および関東甲信越静地域 部会に組織された 3D プリンタ研究会に参画し 下記のことがわかった。

- (1) いくつかの公設試で樹脂プリンタを試作の 支援(全利用数の75%程度)などに供用し ているが、サービスビューローの増加もあり、 それらとの役割分担が検討されている。
- (2) 3D プリンティングサービスを行っている公 設試への技術相談の多くは、3D プリンタで 出力した物の「形状・強度・精度・造形時間・ コストなど」である。
- (3) 3D プリンティングサービスを利用した企業の出力物は多い方から「電子機械部品,製品 筐体,日用品,生体医療関係品,デザイン見本,治具,アクセサリ・工芸品」などである。
- (4) 今後は金属プリンタにより試作から実製品 などの個人向けにニーズが移ると考えられ, 装置開発の進展はもとより運用技術として も製品化の際の障害解消のための実用化研 究やケーススタディが必要と考えられる。
- (5) 産総研も加盟する TRAFAM (次世代 3D 積 創造系技術総合開発機構)で開発中の国産金 属プリンタおよび砂型プリンタによって鋳 造業界が変革する可能性があり,引き続き情 報収集が必要である。

### 2.7 市場参入時の課題とその対応

3D プリンタ市場への新規参入については一 般用途ではすでに特段の競争力を発揮できると いう要素が見当たらないため、米国の 3D Systems 社や米国の Stratasys 社あるいは日本の Keyence 社などと競合するような汎用プリント 装置でなく、特定用途に特化した入出力統合造 形装置の研究開発が好ましいと考えている。

その用途としてはこれまでどおりの大量生産 型の工業製品ではなく,個人対応の必要な医療 福祉歯科分野向けの義肢義足・義歯などの造形 や治療用治具の造形,あるいは米菓や洋菓子あ るいは練物食品などのカスタムオーダ向け造形 などが有望と考えている。

### 3. 結 言

- (1)本研究会では 3D プリンタや 3D-CAD, 3D デジタイザなどをものづくりの現場でどう 活かせばよいか,何がネックかを探るととも に,県内の生産事業者への情報提供を行った。
- (2) 現時点の 3D プリンティング技術は,生産性 や精度や品質の面で,従来の生産システムに 匹敵するレベルに達していないが,試作以外 の活かしどころとそれにあった材料を模索 して新しい生産システムを生み出すことが 有用であると思われる。そのため3次元デー タ運用技術の高度化が必要である。

- 1) 産業技術連携推進会議(産技連) https://unit.aist.go.jp/col/sgr/index.html
- (一社) 3D データを活用する会(3D-GAN), http://www.3d-gan.jp
- 日本政策投資銀行編, "ものづくりにおける 3D プリンタ", No202, 1, 2013 年 12 月
- 西川珠子, "米国産業構造の変化", みずほ総 研論集, 2013, II 号, 2013 年, pp23-46.
- 5) 日経 BP 社編著, 3D プリンタ総覧 2015, 2015 年1月
- ・藤田公子, "3D プリンタがものづくりの仕 組みに変化をもたらす可能性~未来のもの づくりの姿と日本の素形材産業~", Mizuho Industry Focus, Vol.151, 2014年3月

### 新規表面処理技術に関する調査研究

幸田 貴司\* 内藤 隆之\* 大川原 真\* 林 成実\*\* 長谷川 雅人\*\*\*

### Report of Market and Technology Trends of Surface Finishing engineering

KODA Takashi\*, NAITO Takayuki\*, OKAWARA Makoto\*, HAYASHI Narumi\*\* and HASEGAWA Masato\*\*\*\*

### 1. 緒 言

表面処理技術とは材料単体では持ち得ない機能 性を基材に付加するための技術であり,付加でき る機能性や適用範囲も様々である。例えばめっき も表面処理技術の一つであり,自動車のエンブレ ムは樹脂材料にめっきをして金属光沢を付与して いる。これにより金属よりも軽く,金属と同様の 光沢をもつという,本来樹脂材料や金属材料だけ では作ることのできない製品を得ることができる。 しかし,近年では機能性の付加だけではなく,環 境保全に対する意識の高まりを受け,表面処理で 発生する廃液や排気における有害物質の削減,さ らに製造プロセスの省エネルギー化や二酸化炭素 削減といった環境負荷低減への対応が求められて いる。

また,製品安全や資源リサイクルに対するニー ズも高まってきており,廃棄時やリサイクル時に おける有害物質発生に配慮した,有害物質を含有 しない表面処理技術が注目されてきている。

新潟県では、めっき、化成処理、研磨、洗浄、 熱処理、塗装など様々な表面処理技術に関連した 企業が多く基盤産業となっており、新規表面処理 技術に関する調査研究は県内産業に直結するテー マである。

そこで本調査研究では環境負荷低減に向けた新 規表面処理技術の開発を目的とし活動を行った。

- \* 下越技術支援センター
- \*\* 県央技術支援センター
- \*\*\* 研究開発センター

### 2. 活動概要

### 2.1 技術セミナー開催

産業技術連携推進会議関東甲信越静地域部会表 面処理研究会(以下,産技連地域部会表面処理研 究会)と共催でセミナーを実施した。セミナーで は、常温セラミックスコーティング(焼かないで 作るセラミックス膜)技術である,エアロゾルデ ポジション法の紹介を行った(図1)。



図1 セミナーの様子

エアロゾルデポジション法は、従来から知られ ているような溶射技術のように、基板に吹き付け る微粒子、超微粒子材料を溶融、あるいは半溶融 状態にするのではなく、固体状態のまま常温で基 板に衝突させ緻密な膜を形成する。高温の熱処理 をともなわないため、ナノ組織の結晶構造、複合 構造をもつセラミックス膜を形成できる。<sup>1)</sup> 常温 での成膜が可能なため、プラスチック材料にも成 膜できる。さらに、薄膜成膜技術でありながら、 低真空での成膜が可能であるなど、省エネルギー でセラミックス薄膜を得ることができる。 ・表面処理研究会セミナー 「エアロゾルデポジション法セミナー」

開催日時:平成26年10月3日(金)

- 演題:「常温衝撃固化現象の発見とエアロゾルデポ ジション法における成膜メカニズム」
- 講師:(独)産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 首席研究員 明渡 純 氏
- 演題:「エアロゾルデポジション法とその実用化に ついて」
- 講師:TOTO(株)総合研究所 研究主幹 清原 正勝 氏

エアロゾルデポジション法はサブミクロンレベ ルのセラミック微粒子を原料としており,常温の ガスに混ぜてエアロゾル状態にしたものを高速噴 射して基板に衝突させ成膜する。エアロゾルデポ ジション膜と基板との間はアンカー効果で高い密 着性を有する。

さらに、高緻密なセラミックス被膜であるため 硬さや耐摩耗性、耐食性などの機械特性を基板に 付与することもできる。すでに耐摩耗性と耐食性 向上を目的とした産業用金属ロールへのハードア ルミナ膜コーティングの報告もされており<sup>2)</sup> エ アロゾルデポジション法の工業的な応用も積極的 に行われつつある。

県内外多数の企業や他県公設試験研究機関,大 学関係者の方々にも参加いただき,活発な情報交 換ができた。

### 2.2 技術動向調査

SURTECH2015 表面技術要素展や技術セミナ ー,産技連地域部会表面処理研究会にて環境負荷 低減や省エネルギーに関連した表面処理技術の調 査を行った。

めっき薬品メーカー各社,三価クロムめっきの 紹介を行っていた。三価クロムめっきは原料に六 価クロムを使用しないため環境負荷低減や耐食性 の観点から注目されている。しかし、浴安定性が 悪いため、各社とも安定性向上のための浴管理を 工夫しているようであった。また、めっきの厚さ に関しても六価クロムめっきほどの厚みが確保で きないという課題があり、厚膜化の検討も進んで いるようであった。浴安定性の向上や膜厚の問題 が改善すれば、塩害対策装飾めっきとして六価ク ロムめっきに代わる表面処理技術になると思われ る。

また,カドミウムめっき代替として亜鉛-ニッケ ル合金めっきも各社紹介していた。カドミウムは イタイイタイ病を引き起こすことが知られており, 脱カドミウムの動きが進みつつある。カドミウム めっきは高い耐食性から航空機用鉄鋼材料の表面 処理として使用されてきたが,カドミウムめっき と同様な製造設備や製造方法が利用でき、コスト インパクトも少なく、得られる機能も同等水準の 亜鉛-ニッケルめっきに置き換わりつつある。<sup>3)</sup> ニッケル濃度を高くすることで耐食性が向上する ことがわかってきており,各社高ニッケル濃度品 を紹介していた。さらに,亜鉛-ニッケルめっき表 面へのクロメート処理も六価クロムではなく三価 クロムを用いることで有害物質を含有しない表面 処理が可能となる。

技術セミナーでは表面処理技術そのものではな いが、めっきなどの表面処理プラントからの排水 処理設備に関する発表が行われていた。今後、日 本国内の排水基準が厳しくなる中、表面処理プラ ントから排水される洗浄水などを排水基準値内に する、または、洗浄水として再利用するための水 処理技術に関するセミナーにも多数の参加者が見 られた。しかし、水処理設備は導入コストが高く、 さらにランニングコストもかかるため、導入はハ ードルが高いのが現状である。ただし、排水基準 が厳しくなる方向に進むことはほぼ間違いないた め、排水基準に限らず規制に関する情報には注意 をはらう必要がある。

産技連地域部会表面処理研究会では、(独)産業 技術総合研究所(以下,産総研)より前述したエ アロゾルデポジション法のほか,金属ナノコロイ ド触媒によるエッチングレス無電解めっきに関す る報告があった。一般的に樹脂材料への無電解め っきは、基材との密着性を得るために、クロム酸 などの酸化物によるエッチング処理が必要となっ ている。しかし、環境汚染への規制により有害物 質を用いないめっき技術が必要となっている。そ こで産総研では、無電解めっきの触媒として機能 する貴金属コロイドを基材表面に吸着・固定する ことで、エッチングを行わなくても密着性が優れ る無電解めっき技術の開発を進めている。

### 3. 工業技術総合研究所での取り組み

産技連地域部会表面処理研究会に参加し,産総 研や関東甲信越静地域の公設試験研究機関と情報 交換を行い,表面処理技術に関しての連携を図っ た。

今後も表面処理技術に関する調査は継続予定で ある。

### 4. 結 言

- (1)新規表面処理技術に関する調査研究を行い、 エアロゾルデポジション法のセミナーを開催 した。県内外含め多くの企業から参加いただ き、活発な情報交換が行われた。
- (2) 展示会では環境対応型表面処理として、六価 クロムやカドミウムなどの有害物質を含有し

ないめっきや表面処理の紹介を各社が行っ ていた。

- (3)技術セミナーでは表面処理プラントからの排水処理設備に関する講演を聴講した。多くの聴講者があり、排水処理に対する関心の高さがうかがわれた。
- (4) 産技連地域部会表面処理研究会に参加し、産 総研や他県公設試験研究機関と表面処理技術 に関する情報交換を行った。また、産総研よ り、エアロゾルデポジション法および金属ナ ノコロイド触媒によるエッチングレス無電解 めっきに関する報告もあり、表面処理技術に 関する新たな知見が得られた。

- 1) 明渡純, "エアロゾルデポジション法の基礎から応用まで 普及版", 2013, p.2.
- Naoki Seto, Kazuteru Endo, Nobuo Sakamoto, Shingo Hirose, and Jun Akedo, "Hard α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film Coating on Industrial Roller Using Aerosol Deposition Method," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol.23, no.8, 2014, pp.1373-1381.
- 3) 斎藤英文, "航空機部品の環境対策-Cd めっき 代替技術-", 表面技術, 63, 1, 2012, pp.24-28.

### 音波利用研究会報告

大川原 真\* 種村 竜太\* 吉田 正樹\* 長谷川 直樹\* 木嶋 祐太\*\*

### Report of Market and Technology Trends of Sound Wave

OKAWARA Makoto\*, TANEMURA Ryouta\*, YOSHIDA Masaki\*, HASEGAWA Naoki\* and KIJIMA Yuta\*\*

### 1. 緒 言

音波を利用した技術の応用事例は非常に多岐 に渡っており、今後も付加価値の高い応用技術 が生まれる可能性が高い分野である。その中で も、特に2つの技術が最近注目され始めている。 1つは、形状が崩れやすい物(液滴,粉体な ど)、毒物や汚染したくない物などの触りたく ない物の搬送や混合に応用が期待されている 「非接触マニピュレーション技術(図1)」。 もう1つは、現在、ハチを利用したイチゴの授 粉において課題である天候等の外部環境に影響 され難く、安定した授粉が得られる「人工授粉 技術」である。本調査研究ではこれら2つの技 術に着目して調査研究を実施し、新潟発の独自 の製品開発の基礎となる要素技術の確立を目的 とした。

#### 2. 活動概要

### 2.1 研究会の開催

超音波アレーを用いた集束超音波による非接触作用力の応用事例について,触れる空中映像 や空中インターフェース,薄膜上の静電分布の 計測技術,イチゴなどの人工授粉技術,シャボ ン膜を用いた超薄膜ディスプレー,微小物体の 3次元浮遊制御,空中グラフィクスなどを県内 企業へ情報提供するセミナーを開催し(表 1), その中で参加者とのディスカッションを行い, 県内企業のニーズや課題などの調査を行った。

実施したセミナーは,要素技術的な内容が主

- \* 下越技術支援センター
- \*\* 中越技術支援センター



図1 非接触マニピュレーション技術

表1 研究会活動

	内容
第1回	「超音波を利用した先端研究」
セミナー	~集束超音波による非接触作用力
(H26.11.4)	の応用展開について~
	名古屋工業大学
	若手研究イノベータ養成センター
	テニュア・トラック助教
	星貴之氏

であり具体的な製品開発に直接結びつき難いテ ーマであったためか参加企業は少なかったが, 参加者からはおおむね好評であった。

また,本セミナーを通して企業と人工授粉装 置の共同研究開発に向けて情報交換を行うこと ができた。

### 2.2 市場や研究動向、県内企業の動き

(1) 非接触マニピュレーション技術

本技術は基礎研究段階のため,関連学会で ある日本音響学会において,当該技術に関す る調査を実施した。その結果を以下に記す。 創薬,バイオ研究の分野において,非接触 で試料を取り扱う技術(打上げ,移動,混合 など)が期待されており,試料の打上げ技術 について、田中ら<sup>1)</sup>はマイクロウェル内の任 意の位置にある液体を任意の量だけ,非接触 で打ち上げる手法を検討している。入力源とし て凹面集束振動子による基本周波数 2MHz の 超音波にて形成される包絡線状のバースト波を 用いる。バースト波の印加時間は 4~10ms に て,液滴の体積は 1.5µl 程度,液滴の打上げ高 さは 20~100mm であった。液滴が打ち上げら れるメカニズムや試験条件と液滴の打上げ高さ や体積との関係性については不明な点が多く, 今後の研究課題である。

試料の移動・混合技術について,中村ら<sup>2)</sup> は振動子1枚と反射板2枚を用いたシミュレー ションによる実験パラメーターの設計,及び, 実証実験を行っており,振動子の上部に2枚の 反射板を反射板間 6mm 程度のギャップを持っ て設置し,振動子と各反射板との間に水滴を 浮揚させ,反射板間ギャップを 1mm 以下に接 近させると,2 つの液滴の移動と混合が可能で あることを確認している。

### (2)人工授粉技術

梨, もも, キウイ等に対する人工授粉装置 は既に市販されており, その受粉方法は, あ らかじめ収集された花粉, もしくは花粉を溶 液に分散した状態で噴霧したり, 雌しべとの 直接接触式となっている。一方, 花粉の収集 が非常に難しいイチゴやトマトについては家庭 菜園向けを除き, 生産者向けの授粉装置は研 究段階にある。朴ら<sup>3</sup> は超音波アレースピー カーによる集束超音波を用いた人工授粉の研究 を行っており, 花の共振周波数に合わせた音 波を花に照射する方法を用いており, イチゴ については, 果実の重量や形状を考慮した収 穫率は9割程度を得ている。しかしながら, 音 波の照射範囲が狭いなどの課題がある。

果樹用の人工授粉装置を開発販売しており,

新たな植物に対応した人工授粉装置の開発に興 味がある県内企業がある。また,イチゴの植 物工場生産に取り組み始めている企業もあり, 今後も増加すると思われる。

#### 3. 工業技術総合研究所の取り組み

非接触マニピュレーション技術に関する基礎 実験,およびイチゴの人工授粉実験を実施し, 特に後者については実際に育苗したイチゴに対 して人工授粉を施し,収穫した果実形状から効 果確認を実施した。以下にそれらの結果を記す。

### 3.1 非接触マニピュレーション実験

超音波アレーの市販キット(秋月電子通商 製)を音源に用いて,発泡ポリスチレン (MOGU 補充用パウダービーズ, 粒子径約 1mm)の空中浮揚、および非接触マニピュレ ーション実験を行った。実験の様子を図1に示 す。星4)によると浮遊物体は定在波の節に捕え られる。そこで、2枚のアレースピーカーを対 向配置して定在波を形成した。定在波を確認す るため、事前に可視化実験を行った。ポリス チレン粒子を容器に入れ、容器底面にスピー カーキットを置き、音波を放射すると、図2 のように定在波の節に相当する領域にポリスチ レン粒子が集合し,網目上の模様が形成され ていることがわかる。スピーカーからは約 40kHz の超音波が放射されているため、常温 (20℃)では定在波の節間ピッチは約 4mm (=343m/s÷40kHz×1/2 波長)となる。刷毛



図2 定在波の可視化

などでポリスチレン粒子を定在波部まで運び, 浮揚させる。その状態で,スピーカーキット 全体を手で多少搖動しても,ポリスチレン粒 子は落下することがなく、非接触にて任意の位 置に粒子を移動することができる。浮揚可能な 物体の質量は,超音波素子を 285 個程度用い ると,最大 1.1g 程度までという報告もある<sup>5)</sup>。 実用化おける課題として,市場ニーズの探索 などにより,マニピュレートする対象を明確 にし,対象に応じた操作パラメータの設計, 最適化が必要である。

### 3.2 人工授粉実験

市販のオーディオスピーカー部品などを利用 して試験機を作製し,実際に育苗したイチゴに 対して人工授粉を行い,授粉に最適な試験条件 の探索と効果検証を行った。図3に授粉実験の 様子を示す。種々の試験条件(音波の周波数, 音圧レベル,音波照射方向など)にて授粉を施 し,収穫された果実形状から商品果率(=出荷 可能な果実形状数/収穫数)を算出した。その 結果,試験条件によっては8割程度の商品果率 が得られることを確認した。今後は商品果率向 上や授粉作業の高効率化に向けた取組みを行い たい。

### 4. 結 言

- (1)「音波利用研究会」を立ち上げ、セミナーを開催した。本セミナーをとおして集束超音波アレーの要素技術や応用事例に関する情報提供を行った。参加企業は少なかったが、先端技術に触れる機会となり、また、人工授粉装置の共同研究の見込める県内企業との情報交換を行うことができた。
- (2) 非接触マニピュレーション技術は、具体的な市場規模やニーズが明確でなく、要素技術として研究段階にあるため、ニーズ、市場規模の探索調査が必要である。
- (3)人工授粉技術,特にイチゴをターゲットと した技術については研究レベルの技術であ



図3 授粉試験の様子

り, 昨今の食の安全安心ニーズの観点も踏 まえ, 植物工場型の生産にも対応できれば, 高付加価値を生む技術と思われる。

- (4) 非接触マニピュレーション技術に関して簡 易実験を行い、要素技術の原理や課題を確 認することができた。
- (5)人工授粉技術に関して、音波を利用した授 粉実験を実施し、授粉に必要な種々のパラ メータを得ると共に、機器開発における技 術課題を明確化することができた。

- 田中広樹ら、"MHz 帯集束超音波による液 滴の打上げ"、日本音響学会 2013 年秋季研 究発表会 講演論文集, pp94.
- 2) 中村良平ら, "複数反射板の位置操作によ る混合",日本音響学会 2013 年秋季研究発 表会 講演論文集,pp93.
- 計 宰億、中村謙治、星貴之、清水浩, "超音波によるイチゴの人工授粉装置の開 発",日本生物環境工学会 2013 年大会 講 演論文要旨,2013, pp154-155.
- Takayuki Hoshi et al, "Three-dimensional noncontact manipulation by opposite ultrasonic phased arrays", *Jpn.J.Appl.Phys.* 53, 07KE07, 2014,1-6
- 5) Yoichi Ochiai et al, "Piwie Dust:Graphics Generated by Levitated and Animated Objects in Computational Acoustic-Potental Field", ACM Transaction on Graphics, Vol. 33, No.4, Article 85, July 2014

### 航空機産業分野における技術調査

須藤 貴裕\* 相田 収平\* 石川 淳\*

Report of Technology Trends for Aircraft Industries

SUTOH Takahiro\*, AIDA Shuhei\* and ISHIKAWA Atsushi\*

### 1. 緒 言

日本国内の航空機産業の生産額は、2014年 年度では過去最高の約1兆6千億円<sup>1)</sup>になる 見込みである。これは前年度比2,300億円 (16.8%)増であり、新興国の経済成長に伴い、 航空機需要が伸長することを考慮すると、今後 も順調な伸びが期待できる。このような成長産 業へ県内企業の進出を促す目的で、県は、平成 24年度より航空機産業参入推進事業に取り組 み、研究会や共同研究を通して県内企業に対す る情報提供や研究開発の支援を実施している。 本報では、同事業の中で航空機産業の技術動向 を調査する目的で、ベルリン国際航空宇宙展 (Internationale Luft und Raumfaht Ausstellung: ILA2014)において情報収集を行った調査結果 について報告する。

## ベルリン国際航空宇宙展における技術調査 ベルリン国際航空宇宙展の概要

ベルリン国際航空宇宙展(ILA2014)はベルリ ン市街中心部から南南東に約 20km 離れた,現 在建設中の Berlin Brandenburg Airport で開催さ れ,仏国で開催のパリ・エアショーおよび英国 で開催のファンボロー・エアショーおよび英国 的エアショーで,105 年の歴史がある。今回は 2014 年 5 月 20~25 日 (20 日~22 日:トレー ドデー,23 日~25 日:パブリックデー)に開 催された。今回の出展数は 40 か国から 1,204 社・団体であり,105 年の歴史の中で 2 番目に 多かった。出展者の内訳は 678 社・団体が独国 内から,526 社・団体がその他諸国からであ

\* 研究開発センター



図1 ベルリン国際航空宇宙展の様子<sup>2)</sup>

った。来場者はトレードビジターが約 122,500 人で,うち 81%が独国内から,残り 19%のう ちの約 69%は EU 圏内からであった。また,一 般来場者は約 104,500 人で,トレードビジター と合計すると約 227,000 人であった<sup>2)</sup>。図 1 に会場の様子<sup>2)</sup>を示す。

#### 2.2 航空機関連の技術動向

航空機産業は最新の材料や高度な加工技術を いち早く適用し,摺り合わせる高付加価値産業 であり,これら技術動向を把握することは,航 空機産業参入を考えるうえで,重要な因子のひ とつとなる。ここでは,特に関心を集めた技術 について報告する。

### 2.2.1 Additive Manufacturing 技術

金属製航空機部品は、ブロック材から削り出 しで製作されることが一般的であるが、近年の 技術開発により Selective Laser Melting (以下, SLM) をはじめとした Additive Manufacturing 技術が注目を集めている。図 2 に SLM で製作 されたブラケットの展示品を示す。ここでは, 比較のために、切削加工で製作されたブラケッ トも展示されていた。写真から明らかなように, SLM で製作されたブラケットと切削加工で製 作されたものでは形状が異なっている。SLM は複雑形状の創製が容易であることから、必要 な強度が得られれば,形状設計の自由度が高く, 極限まで軽量化することが可能である。ところ で, SLM のような Additive Manufacturing 技術 で製作された部品については、材料強度がどの 程度になるか興味深いところである。SLM な どの Additive Manufacturing 技術については, 独国の Fraunhofer 研究所で盛んに研究が実施さ れており、材料強度についても研究事例 3) が 報告されている。報告によれば, Inconel718 材 の例では, 適切な熱処理を行うと, 通常の溶体 化後時効処理材と遜色ない強度を示すことが報 告されている。次に、実用化されている SLM で製作された部品 4) を図 3 に示す。図に示し たのは、Airbus A320 neo に搭載されるエンジ ンの検査時にボアスコープを取り付けるための 部品 4) で、すでに実用化されているようであ る。この部品は、航行中には使用されない部品



図 2 SLM で製作されたブラケットモデル



図 3 SLM で製作された実用部品<sup>4)</sup>

であるが、今後、SLM で製作される部品の実 用化がさらに進み、航行中に使用される部品に も適用されると考えられる。

次に, Laser Metal Deposition (以下, LMD) について紹介する。LMD は, SLM と同じく Additive Manufacturing 技術であるが, SLM は 金属粉体を敷き詰め、必要な部分をレーザで溶 解して形状を創製するのに対し, LMD は粉体 をレーザで溶解しながら吹き付けるレーザ粉体 肉盛技術である。図4にLMDで製作されたブ リスク (Inconel718 製) の写真を示す。ブリス クは鍛造されたディスク外周部に翼形状を削り 出して製作されるのが一般的であるが, 図に示 したブリスクはディスク外周部に LMD で翼形 状を成形している。翼の高さは約 30mm で, 翼1枚の成形時間は7分程度である。この技術 は、図に示したような成形のほか、アブレーシ ョンなどにより減肉した翼面の補修にも用いら れる。成形や補修された部位は切削加工などに より仕上げ加工を必要とするが,最近では,



図4 LMD で製作されたブリスク

LMD と切削加工を複合化した加工機も開発さ れている。図5にLMDと5軸マシニングセン タを複合化した事例<sup>5)</sup>を示す。図に示した事 例のほかにも,Additive Manufacturing技術と複 合化された切削加工機の開発が盛んに進められ ている。今後,こうした複合加工機の開発がま すます進むことにより,Additive Manufacturing 技術を適用した部品の採用が増加すると考えら れる。



図 5 LMD と 複合化 された 5 軸 MC<sup>5)</sup>

### 2.2.2 Friction Stir Welding(FSW)

次に Friction Stir Welding (以下, FSW) を紹 介する。FSW は 1991 年に英国の The Welding Institute (TWI) で考案された技術で, 船舶や 橋梁および鉄道などでは数多く採用された実績 のある技術である。しかし、航空機製造におい ては、米国の Eclipse Aviation で生産されてい たビジネスジェット機 Eclipse500の胴体や翼な どに適用された事例があるものの, 適用例が少 ない技術である。これは、複雑形状部の接合が 困難であることなどのデメリットによると考え られるが、一方で、従来の溶融溶接技術と比較 すると、継手強度が高いうえ、接合歪が小さく、 欠陥が出にくいなどのメリットがあることから, 航空機製造への適用に向けて、現在も研究開発 が進められている。また, 2015 年に TWI の基 本工業所有権が切れることから、さらに適用が 進む可能性は高い。図 6 に, Fraunhofer 研究所 のブースに展示されていた接合事例を示す。こ れは、機体客室の窓フランジを FSW によって 接合したものである。現状では、胴体パネルと 窓枠の結合はファスナ(リベットなど)で行わ れるのが一般的であるが、ファスナを用いるた めには構造部材に穴をあける必要がある。構造 部材の穴周りには応力集中が生じるため、穴周 りの板厚を増加して補強する必要があり、結果 として重量増となる。また、ファスナを用いた 場合の結合速度は Automatic Riveter により自動 化されている場合でも最大 150mm/min 程度で あるのに対し,FSW の接合速度は 200~1,000mm/min であり、 FSW の適用によっ



図 6 FSW による接合事例



図7 パラレルリンク機構を用いた FSW 装置

て大幅な生産性向上が見込まれる。 。図7に は独国の Fraunhofer 研究所で研究が進められて いるパラレルリンク機構を用いた FSW 装置を 示す。こうした機構を用いることで FSW のデ メリットを克服するための研究が行われている。 その他にも,近年,航空機構造部品で採用され ている Al-Li 合金などの高強度アルミニウム合 金の FSW 技術の開発が進められており,今後 の動向が注目される技術である。

### 3. 結 言

 加工技術として Additive Manufacturing 技 術が注目を浴びており、すでに実用化さ れた部品も存在することや、Additive Manufacturing 技術と切削加工を複合化し た加工機の開発も進んでいることから、 今後, さらに部品への適用が進むと考え られ, その動向を注目すべき技術である。

(2) 接合技術として、FSW について着目して報告した。FSW は航空機製造においては、適用例が少ないものの、ファスナを用いた結合と比較し、軽量化や生産性向上において圧倒的なメリットを有すること、また、TWIの基本工業所有権が2015年に切れることなどから、今後の技術開発動向を注目する必要がある。

- (一社)日本航空宇宙工業会,工業会活動, 735,2015.
- http://www.ilaberlin.de/lia2014/home/index.cfm
   2015 年 3 月 9 日閲覧
- http://www.transportrsearch.info/Upload/Documents/201208/201208
   29\_145143\_94217\_4C2.pdf
   2015 年 3 月 9 日閲覧
- J.Bamberg, K.H.Dusel, W.Satzger, "Overview of Additive Manufacturing Activities at MTU Aero Engines", 2014.
- 5) DMG 森精機(株)ホームページより 2015 年 3 月 9 日閲覧
- 6) http://www.nedo.go.jp/content/100096404.pdf 2015年3月10日閲覧

### 植物工場研究会報告(第4報)

内山 雅彦\* 三村 和弘\* 小林 豊\* 種村 竜太\* 高橋 靖\*\*

Report of Market and Technology Trends for Plant Factory IV

UCHIYAMA Masahiko\*, MIMURA Kazuhiro\*, KOBAYASHI Yutaka\*, TANEMURA Ryota\*and TAKAHASHI Yasushi\*\*

### 1. 緒 言

本研究会は今年で4年目を迎えた。企業から は植物の生育や生理障害に関する相談が多く寄 せられている一方で、装置開発や新技術などの 新潟オリジナルの植物工場に発展する提案や相 談事例は少なく、これらの発掘が本研究会担当 者の課題となっていた。

これらを解決することを目的として,今年度 は,植物工場に新規参入など底辺拡大を促すた めの「植物工場セミナー」と研究事業の発展支 援など具体的なテーマを設定した「ワーキング グループ」で検討を進めた。

本報告書ではこれらの活動と成果について報告する。

### 研究会の体制

### 2.1 会員について

4 年間の植物工場セミナー参加者は,189 社-283 名であるが、この中で本年度の新規参加者 は58 社-105 名であり、依然として植物工場事 業への関心が高いことがわかる。

### 2.2 運営体制

下越,上越技術支援センターが主体となり研 究会を運営した。

新潟県農業総合研究所とは研究コンソーシア ムの立ち上げにおいて,積極的な連携と情報の 共有を心がけた。

- \* 下越技術支援センター
- \*\* 上越技術支援センター

### 3. 研究会活動

### 3.1 植物工場セミナー

本年度は2回の研究会で延べ178名が参加した。植物工場研究会の様子を図1に示す。また,招聘した講師を図2,3に示す。



#### 図1 植物工場研究会の様子

第1回:平成26年9月17日
 「植物工場での省エネルギー栽培」
 信州大学繊維学部
 教授 野末 雅之 氏
 「最近の研究成果より」

下越技術支援センター 主任研究員 種村 竜太

第2回: 平成27年1月21日

「植物工場による薬用(機能性)植物栽培の可 能性について~抗加齢及び抗糖尿病効果を有す る植物の栽培等~植物工場を巡る最近の状況」 近畿大学・薬学総合研究所

### 教授 角谷 晃司 氏

「新技術・新商品開発への補助事業の紹介」 (公財)にいがた産業創造機構

シニアチーフ 小柳 康史 氏 エキスパート 峰尾 茂 氏 「最近の研究成果の報告」

下越技術支援センター

主任研究員 種村 竜太



図2 信州大学 教授 野末 雅之 氏



図3 近畿大学教授角谷晃司氏

3.2 ワーキンググループ

平成 26 年度の目標として以下の 3 つのテー マを設定し,具体的目標を掲げて支援にあたっ た。

(a) 研究事業の発展支援

個々の企業が持つ技術的課題を解決するため, 受託研究や定期的な現地指導で対応した。この 中で一定の成果があったものが,平成 27 年度 の共同研究に発展し,研究を継続することになった。

(b) コンソーシアムの形成支援

今後核となるような大きな研究課題の発展を 図るため、産学官連携により研究コンソーシア ムの設立を目指した。具体的には、当所と新潟 大学、新潟県農業総合研究所および民間企業の コンソーシアムにより、低温や日照地域でも行 える高収量循環型養液栽培生産システムの開発 テーマを構築し、国の競争的研究資金に提案し た。

(c) 事業化支援

閉鎖型植物工場の普及を図るために,研究会 会員を中心に事業化支援を行った。具体的には, 研究メンバー間のリンケージを積極的に進める ことにより,県内企業が手掛ける植物工場設備 の開発を支援した。その結果,大型植物工場の 栽培棚の受注,研究会メンバー間の植物工場用 のLED照明の提供などが行われた。また,本 年度で3年目となるキャビネット式植物工場の 実証事業では,顧客の認知が進み,店舗になく てはならない設備になっているところもあり, この事業を次年度も継続することになった。こ の事業の波及効果として,系列店舗や同業他社 へのキャビネットの設置も計画されている。

### 3.3 養液栽培実習会

本年度で3回目となる養液栽培実習会では,



図4 養液栽培実習会

5 社程度のメンバーを募集し,養液の調合・管 理→播種→定植の実習を行った。また,各人が 定植した苗の生長と液肥の管理を約1ヶ月間体 験していただきながら,植物工場における作業 手法を体験していただいた(図4)。

### 4. その他の研究

工業技術総合研究所で、本研究会事業のほか に植物工場に関係する以下の研究を実施した。

- ・企業等技術課題解決型受託研究(下越技術支援センター) 3課題。
- ・創造的研究推進費(下越技術支援センター) 「イチゴ「越後姫」工場の開発~完全人工光植物工場で最高品質の「越後姫」を一年中消費
- 者へ!」 ・<br />
  実用研究(下越技術支援センター)
- 「完全人工光植物工場における高付加価値生産 技術の開発」

### 5. 今後の課題

植物工場研究会参加者で研究着手している企 業は増えてきている一方で,事業参入にまで至 る企業は少数である。こうした企業に適切な指 導を行い,失敗しない事業に結びつけることが 1つの課題だといえる。また,イニシャル・ラ ンニングコストを抑えつつもある程度の規模で 実施しないと採算が合わないことを多くの講師 が指摘していることから,今後は中,大型の植 物工場にターゲットを絞った支援を行っていき たいと考えている。

次に,植物工場は輸送コストを省くため,消 費地に近いことが設置の条件として考えられて きた。その結果,都市部やその近郊での発展が 見込まれている。しかし,新潟県では,中山間 地や佐渡などで,冬場だけではなく年間を通し て地場の野菜の流通量が極端に低く,野菜の自 給率向上が喫緊の課題となっていることがわかった。特に飲食業や旅館業などは地域野菜の安定した供給を望んでおり,このような地域での植物工場利用が新たなテーマとして考えられる。こうした地域では,温泉や雪などの新エネルギーが見込めるところが多く,地域事情に合わせた省エネシステムを開発していくことも植物工場事業を活性化させる1つの方向性だと考える。次年度以降はこうした課題にも積極的に取り組む予定である。

### 6. 結 言

- (1) 今年度の研究会は、新規参入などの底辺 拡大を図るためのオープンセミナーと、具 体的な成果につなげるためのクローズドメ ンバーの研究会を行った。
- (2) 植物工場研究会のオープンセミナーは本 年度2回の研究会で延べ178名が参加し, このうち新規参加者は58社-105名であり, 依然として植物工場事業への関心が高いこ とがわかった。
- (3) ワーキンググループは、①研究事業の発展支援、②コンソーシアムの形成支援、③事業化支援の3分野で対応し、共同研究への発展、コンソーシアム研究事業の提案、栽培棚の受注、キャビネット式植物工場による消費者への認知度向上などの成果を得た。
- (4) 養液栽培実習会では5社程度のメンバー を募集し,養液の調合・管理→播種→定 植の実習を行ない,植物工場における作 業手法を修得していただいた。
- (5) 今後の課題として、中型から大型の植物工 場事業への支援や中山間地や離島など野 菜の自給率が低い地域での植物工場支援 などに取り組む予定である。



## 「図」および「表」の再掲(抜粋)

I 研究論文

2. クロム系ステンレス鋼の窒素添加に関する研究



図1 真空ガス置換機構付加熱装置 (12ページ)





図2 試験装置概略と装置外観 (12ページ)



100µm

図3 窒素熱処理後の組織のX線回折パターン (上図)および断面金属組織(下図) (13ページ)



図4 処理材鏡面研磨面のSEM観察結果 (13ページ)



### 3. MSE試験の各種材料への検討



### II ノート

### 1. 高出力の熱音響エンジンの開発

蓄熱器の構造・配置						
密度(kg/m <sup>3</sup> )	長さ	配置(閉端~加熱端の距離)(mm)				
	(mm)	200	100	50	25	
10	70	$\triangle$	Δ	×	×	
	50	0	0	×	×	
	30	0	0	×	×	
	70	0	0	Δ	Δ	
20	50	O	0	0	Δ	
	30	O	0	Δ	Δ	
	70	Δ	0	Δ	×	
30	50	0	0	0	Δ	
	30	O	0	Δ	Δ	
	70	Δ	0	Δ	×	
40	50	Δ	0	Δ	×	
	30	$\triangle$	0	Δ	×	
50	70	×	Δ	Δ	×	
	50	×	Δ	Δ	×	
	30		0	Δ	×	
	◎:太	◎:太陽光入射面積1/3で発生				
	〇:太	〇:太陽光入射面積1/2で発生				
評価区分	• △:太	△:太陽光入射面積2/3で発生				
	▲:太	▲:太陽光入射面積全面で発生				
	×:太	×:太陽光入射面積全面で発生せず				

表1 音波が発生する原理(36ページ)



<sup>39</sup> ノイン式熱父換器の温度分4 (38ページ)

4. ステンレス鋼の表面状態と材料特性に関する研究



Ⅱ ノート

### 7. ウレタン加工布の性能評価方法の検討



図1 ウレタン剥離の様子 (56ページ)



図2 試料②の外観 (56ページ)



図3 摩擦試験の様子 (57ページ)



図4 下から試料①, 試料②, 試料③ の500回摩擦後の写真(拡大) (57ページ)

2. 難加工耐熱材料の成形技術に関する調査研究



3. 炭化繊維利用研究会報告



図1 炭化繊維の製品例 (71ページ)

1 cm

図3 炭化繊維(多繊交織布) (72ページ)

3. 炭化繊維利用研究会報告



- (73ページ)
- 4. 精密微細加工技術の分析分野への応用に関する調査研究



図2 作製したチップの外観 (76ページ)



図4 電気泳動チップと電極 (77ページ)

### 7. 音波利用研究会報告



図1 非接触マニピュレーション技術 (85ページ)



図2 定在波の可視化 (86ページ)



図3 授粉試験の様子 (87ページ)





図3 SLMで製作された実用部品<sup>4)</sup> (89ページ)



図4 LMDで製作されたブリスク (90ページ)





図5 LMDと複合化された5軸MC<sup>5)</sup> (90ページ)



図6 FSWによる接合事例 (90ページ)

Т	業技術研究報告書 No 44 平成26年度
	平成27年5月 祭行
編集発行人	新潟県工業技術総合研究所
所 在 地	〒950-0915 新潟市中央区鐙西1丁目11番1号 TEL 025-247-1301
印 刷 所	株式会社 双 葉 印 刷 TEL 025-273-7373