

Research Reports of Nagoya
Municipal Industrial Research Institute

ISSN 0369-3333
CODEN:NASKAR

名古屋市工業研究所
研究報告
No.100

2015

名古屋市工業研究所

名古屋市工業研究所

研究報告

No. 100(平成 27 年)

目次

論文

1. 電子制御機器の設計効率化に関する研究
…………… 梶田欣、高橋文明、近藤光一郎、井谷久博、岩間由希 …………… 1
2. 非接触三次元デジタイザを用いた製品評価技術に関する研究
…………… 真鍋孝顕、松下聖一、山田博行、児島澄人、深谷聡 …………… 7
3. メチルトリエトキシシランを用いた透明無機バインダーの作製とその応用
…………… 小野さとみ、岸川允幸、柘植弘安、川瀬聡、川中洋和、津田博洋 …………… 11
4. ステンレス鋼鋳鋼品(SCS5)の共同分析結果
…………… 野々部恵美子、大橋芳明、柴田信行、小野さとみ …………… 15

技術ノート

1. 頭部保護緩衝材の衝撃吸収性能評価
…………… 奥田崇之、坂崎克秋、堀公子 …………… 19
2. 走査電子顕微鏡による樹脂めっきの密着性評価
…………… 浅野成宏 …………… 21

既発表論文抄録

1. ニッケルめっき処理炭素繊維をトレーサーに用いた X 線 CT による炭素繊維強化樹脂(CFRP)の繊維配向観察
…………… 名倉あずさ、岡本和明、伊藤清治、今井祐介、島本太介、堀田裕司 …………… 24
2. 3,6-ジブロモ-1,2-ベンゾキノンジイミン配位子を持つルテニウム錯体の合成およびこの錯体と有機スズおよび有機ホウ素化合物とのクロスカップリング反応
…………… 小泉武昭、林英樹、塩崎史穂、山本隆一 …………… 25
3. ジステアリン酸アルミニウム塩と脂肪酸との混合物を用いた超はっ水表面の作製
…………… 中野万敬、秋田重人、山中基資 …………… 26
4. プルシアンブルー担持酸化タングステンのアセトアルデヒド分解反応における光触媒性能
…………… 岸川允幸、柘植弘安、川瀬聡、小野さとみ …………… 27
5. 極限環境下でも安定な超疎媒表面の開発
Daniel F. MIRANDA、浦田千尋、Benjamin MASHEDER、Gary J. DUNDERDALE、八木橋信、穂積篤 …………… 28

Research Reports
of
Nagoya Municipal
Industrial Research Institute

No. 100 (2015)

CONTENTS

Papers

1. Improvement of Electronic Control Equipment Design
..... Yasushi KAJITA, Fumiaki TAKAHASHI, Koichiro KONDO, Hisahiro ITANI and Yuki IWAMA 1
2. A Study on Product Evaluation using Non-contact 3D Digitizer
..... Takaaki MANABE, Seiichi MATSUSHITA, Hiroyuki YAMADA,
..... Sumito KOJIMA and Satoshi FUKAYA 7
3. Preparation of Transparent Inorganic Binder using Methyltriethoxysilane and its Application
..... Satomi ONO, Nobuyuki KISHIKAWA, Hiroyasu TSUGE,
..... Satoru KAWASE, Hirokazu KAWANAKA and Hiroumi TSUDA 11
4. Results of Co-operative Analysis of Corrosion-resistant Cast Steel (SCS5)
..... Emiko NONOBE, Yoshiaki OHASHI, Nobuyuki SHIBATA and Satomi ONO 15

Technical Note

1. Shock Absorption Evaluation of the Head Protection Buffer Materials
..... Takayuki OKUDA, Katsuaki SAKAZAKI and Kimiko HORI 19
2. Adhesion Evaluation of Metal Plating on Plastics by Scanning Electron Microscope
..... Narihiro ASANO 21

Abstracts of Papers Published in Other Formals

1. The Ni-plated Carbon Fiber as a Tracer for Observation of the Fiber Orientation in the Carbon Fiber Reinforced Plastic with X-ray CT
..... Azusa NAGURA, Kazuaki OKAMOTO, Kiyoharu ITOH,
..... Yusuke IMAI, Daisuke SHIMAMOTO and Yuji HOTTA 24
2. $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdiBr}_2)](\text{PF}_6)_2$ Bearing a 3,6-dibromo-1,2-benzoquinone Diimine Ligand ($\text{bqdiBr}_2 = \text{Br}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH})_2-\text{Br}$): Synthesis and its Cross Coupling Reactions with Organostannanes and Organoboronic Acids
..... Takeaki KOIZUMI, Hideki HAYASHI, Shiho SHIOZAKI and Takakazu YAMAMOTO 25
3. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Mixtures of Aluminum Distearate and Fatty Acids via Intermediate Organogel Formation
..... Kazunori NAKANO, Shigendo AKITA and Motoshi YAMANAKA 26
4. Photocatalytic Performance of Prussian Blue-loaded Tungstern Oxide for Photodegradation of Acetaldehyde
..... Nobuyuki KISHIKAWA, Hiroyasu TSUGE, Satoru KAWASE and Satomi ONO 27
5. Physically and Chemically Stable Ionic Liquid-infused Textured Surfaces Showing Excellent Dynamic Omniphobicity
..... Daniel F. MIRANDA, Chihiro URATA, Benjamin MASHEDER,
..... Gary J. DUNDERDALE, Makoto YAGIHASHI and Atsushi HOZUMI 28

研究報告 No. 100 発行によせて

名古屋市工業研究所 所長

平 野 幸 治

名古屋市工業研究所研究報告は、本号をもってNo. 100の発行となりました。

この研究報告は、昭和24年8月に「名工研所報」(四季刊)としてNo. 1が創刊され、その後、昭和27年2月から「名古屋市工業研究所研究報告」と発行名を変更し、本年度の発行号にてNo. 100となります。創刊からNo. 100までの「名古屋市工業研究所研究報告」発刊に携わった執筆者の方々、編集者の方々と読者の皆様に改めましてお礼を申し上げます。

名古屋市工業研究所は、名古屋市工業指導所として昭和12年7月に業務を開始して以来、戦後の復興、高度成長、バブル崩壊、リーマンショックなど、目まぐるしい経済・社会情勢の変遷のなか、一貫して地域の中小企業の技術支援、技術者育成支援につとめてまいりました。

この研究報告の発行についても、工業研究所が保有する技術シーズをもとにした研究成果を広く情報発信することで、中小企業の振興・発展に寄与、貢献してきたものと考えております。これからも引き続き、地域の中小企業の技術力向上につとめてまいります。

「名古屋市工業研究所研究報告 No. 100」の発行にあたり、今後とも当所に対する一層のご理解とご協力のほど、お願い申し上げます。

電子制御機器の設計効率化に関する研究

梶田欣、高橋文明、近藤光一郎、井谷久博、岩間由希

Improvement of Electronic Control Equipment Design

Yasushi KAJITA, Fumiaki TAKAHASHI, Koichiro KONDO, Hisahiro ITANI and Yuki IWAMA

Abstract : Three dimensional numerical analysis is utilized for thermal design of electronic devices. In this calculation, it is important to make an optimum analysis modeling for electronic components. But, it is often case that an inner structure of electronic components is imprecision. So, we conducted a method to make a detail thermal modeling for electronic components by thermal transient tests. As a result, the simulation model of the electronic components matches experimental results very well. This method is considered of value for the efficiency improvement of electronic device design.

1. 緒言

昨今はハイブリッドカー、電気自動車等が急速に普及し、電子制御機器は非常に多く利用されている。自動車等輸送機器は高度な安全性が求められるため、誤動作・故障の対策が重要である。一般に電子部品、電気部品は熱には弱いものが多い。一方で大電流を利用することが多くなってきたため、それら自身が多くの熱を発生させ、それによって誤動作や故障を引き起こすことがある。すぐに故障がおこらないとしても、寿命が短くなることが多い。たとえば、図1はメーカーが公表している電解コンデンサの温度と寿命の関係である。温度が10℃高くなると寿命が半減することがわかる。

このような理由から電子部品・電気部品を利用しての機器の熱対策は重要であるが、昨今は機器の小型化が要求されているため放熱は難しくなっている。放熱を増やすには表面積を増やすことがもっとも簡単な方法であるが、機器が大型化するために製品設計上は許容されにくい。特に、自動車に搭載される様々な電子機器は非常に数が増えているが、放熱を理由に居住スペースを減らす、あるいは自動車を大型化するという事はほぼ不可能であり、設計上の工夫で限られたスペースに詰め込まなければならない。

厳しい制約の中で、電子機器が適切に動作できるように各部品の目標温度を定めて設計を行う熱設計が重要になっている。電子機器の熱的な制約がそれほど厳しくなかった頃は、試作後に不具合が生じてもヒートシンクの追加などの後対策で問題を解決することが可能であった。しかし、現在の設計環境ではヒートシンクを追加するスペースがなく、設計のやり直しになってしまい、時間、コストが無駄になる。そのようなことをなくすために試作前に計算で適切に温度を予測して設計する必要がある。

電子部品・電気部品の温度を事前に予測するために3次元熱解析を利用することが多くなり、モデルの作成指針はある程度確立されてきたが¹⁾⁻³⁾、必要となる入力情報を入手する手段は確立されていない。熱解析を行うためには事前に発熱部品の形状、発熱量、熱物性値に関する情報が必要である。部品メーカーが外部形状を公開することは多いが内部構造に関する情報は通常提供されない。発熱量は部品の動作内容によって異なるため、部品

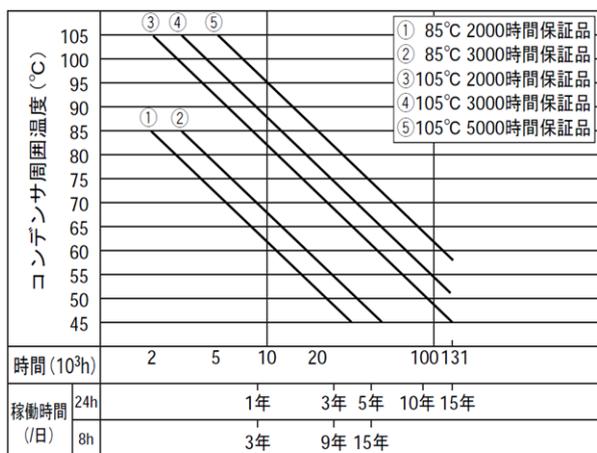


図1 コンデンサの寿命と周囲温度の関係
(ニチコンの技術資料より)

メーカーには把握できない。熱物性値はメーカー自身が把握しきれないこともあり、更に材料メーカーまで遡ることになる。また、材料間の接続部に発生する接触熱抵抗に関しては材料メーカーも当然わからない。

そこで、本研究では電子機器の設計効率化に関して、設計時に適切に温度を予測するための解析モデルの作成手法を確立することを目的とする。本稿では代表的な素子である FET について、過渡熱測定から解析モデルを作成するまでの過程を報告する。この手法は FET に限らず、電子部品一般に適用でき、部品の温度予測を適切に行って設計効率化に活用できる。

2. 過渡熱測定

電子部品内部の熱的構造を調べるために過渡熱抵抗測定が利用され始めた。JEDEC (米国合同電子デバイス委員会) の規格による JESD51-14¹⁾はこの測定方法を利用しており、多数のメーカーが θ_{jc} (ジャンクション-ケース間熱抵抗) を測定している。本研究においてもこの測定方法を基本としている。ただし、過渡熱測定結果を利用した詳細な熱解析モデルの作成を目的としており、 θ_{jc} を求めることが最終目的ではない。

2.1 測定原理

半導体部品に電力を加え、ジャンクションの温度変化を測定することによってジャンクションから大気までの熱に関する構造を示す累積熱構造関数(以下、構造関数)を求めることができる。この測定原理を示す。

ダイオードに一定電流を流したときに発生する電圧 (VF: ダイオード順方向電圧) は温度依存性があり、これを利用してジャンクションの温度を測定することができる。ダイオードはそのまま利用でき、トランジスタ、FET や集積部品に関しても必ず PN 接合を含んでいるため、原理的には半導体部品全般に利用できる。ただし、この温度依存性 (k-factor) は部品ごとに異なるため、あらかじめ個別に測定しておく必要がある。また、温度をセンシングするための電流であるため、これによる発熱は小さいほうがよい。ただし、極端に小さいと SN 比が悪化するので、最適な電流を個別に見極めなければならない。本研究では 1~20 mA の範囲で検討した。

過渡熱測定は、図 2 に示すように測定対象となる半導体部品に大電流を流して加熱し、それを止めた後に冷却させながらセンシング電流を流す。冷却時に電圧の変化

を測定することによって、k-factor を利用して温度変化に換算することができる。これらの測定は連続的に多数のデータを記録するため、フィルタ処理などを行うことが可能になり相対的に精度が高くなる測定方法である。

測定後に冷却時の温度変化を数学的演算によって熱抵抗と熱容量の関係に変換した構造関数を求める。図 3 に示すようにジャンクションを先頭に各部の熱抵抗と熱容量が累積的に接続され、最終的に大気までの熱抵抗が求まる。大気は熱容量が無限大と考えることができる。

図 3 は模式的に示したものであり、実際は各部の境界が明確ではない。これは構造関数が示すものが、チップ、ダイ・アタッチなどの領域そのものではなく、図 4 に示すようなジャンクションから部品内部の等温面までの熱抵抗を示しているからである(図 4 は解析結果)。正確に表現するとチップ、ダイ・アタッチの領域が多い部分の熱抵抗・熱容量ということになる。

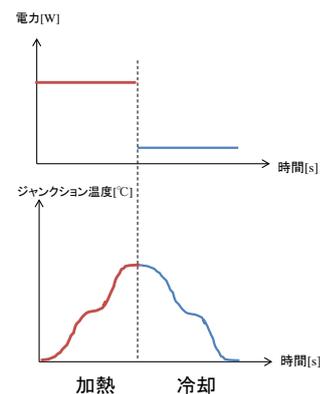


図 2 過渡熱測定の手順

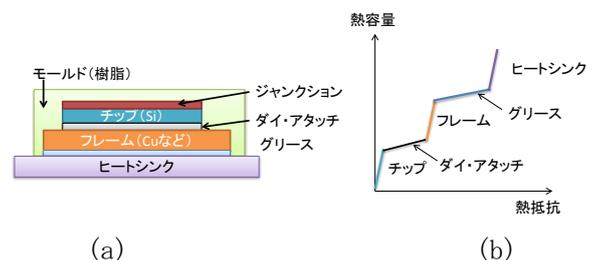


図 3 内部構造(a)と構造関数(b)

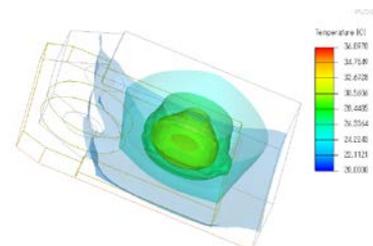


図 4 電子部品内部の等温面

2.2 FETの過渡熱測定

図5に示すT03PパッケージのFET(2SK2173)について過渡熱測定を行い、構造関数を求めた。測定にはメンターグラフィックス社製T3Sterとアジレント社製電源N5765Aを使用した。FETをアルミ製コールドプレートの上に置き、樹脂製の板で上から押さえつけて固定した。これによって大多数の熱が安定してコールドプレートに伝わる。尚、FETとコールドプレートの間はグリースを塗る場合と塗らない場合の2通りの測定を行った。また、固定するための板は3次元造型機(Stratasys社FORTUS400mc-L)で作成し、材料はポリエーテルイミドである。熱伝導率は0.2W/(mK)程度と小さいため、放熱に与える影響は小さくほぼすべての熱がコールドプレートに伝わると考えられる。この割合の検証は解析で行う。

FETの配線方法は主に3種類あり、その方法と特長を表1にまとめる。表中のD, G, Sはそれぞれドレイン、ゲート、ソースを示す。今回の測定の目的から考えるといずれの接続方法でも測定可能であるが⁵⁾、比較的ノイズが少なく測定できるBody-Diodeを利用した。確認のためMOS-Diodeを利用した測定を行ったが、大きな差異はみられなかった。

表1 MOSFETの接続方法

名称	接続方法	特徴
MOS-Diode	<ul style="list-style-type: none"> ・D→Sの向きに電流を流す ・DとGをショートする 	<ul style="list-style-type: none"> ・電圧は3~5V程度 ・ヒートシンクの評価に適している(電力が大きくなるため)
Body-Diode	<ul style="list-style-type: none"> ・S→Dの向きに電流を流す ・GはSまたはDにショートしたほうが安定する 	<ul style="list-style-type: none"> ・電圧は0.7V程度 ・パッケージの評価に適している ・ノイズが少ない
MOS-ON抵抗	<ul style="list-style-type: none"> ・GにT3SterのUCBを接続する ・D→Sの向きに電流を流す 	<ul style="list-style-type: none"> ・大電流が必要になる ・ノイズがのりやすい

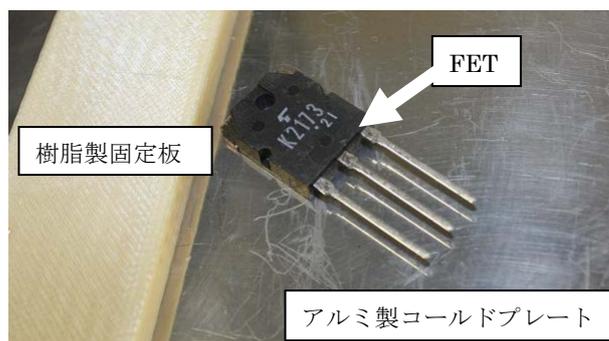


図5 測定サンプルのFET

JESD51-14で示すTransient Dual Interface法によりFETの過渡熱測定を行った。15Aまたは20Aを流して30秒加熱し、冷却に切り替えたときにセンシング電流20mAを流しながら電圧を150秒間測定した。図6は測定から得た構造関数であり、FETとコールドプレートの上にグリースを塗った場合と塗らなかった場合の2種類を比較している。グリースを塗ったときは全体の熱抵抗が小さくなっていることがわかる。しかし、途中までは熱抵抗-熱容量の曲線は重なっており、両者の差異が生じる位置までがFETの熱的構造を示す領域であるといえる。つまり、その位置までの熱抵抗がジャンクション-ケース間の熱抵抗 θ_{jc} であり、このFETは0.30K/Wであった。

このように過渡熱測定を用いて θ_{jc} までは比較的簡単に求めることはできるが、図6は図3の模式図のように境界が明確ではないため、各部の熱抵抗をそのまま求めることは難しい。そのため、設計初期あるいは企画段階においておおよその温度を予測するには使えるが(これで十分な場合もあり、有用な情報ではある)、詳細な3次元熱解析を行うには不十分である。

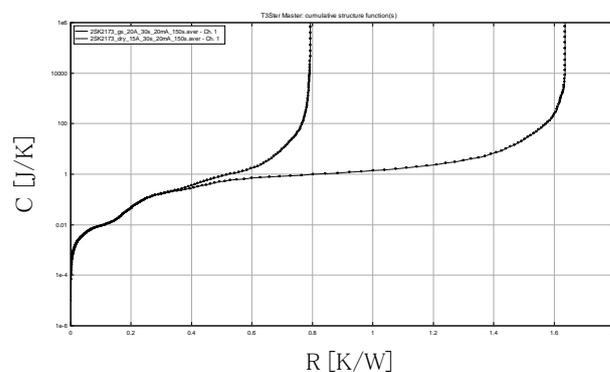


図6 FETの構造関数

3. 熱解析モデル

3.1 モデル形状および境界条件

詳細な熱解析を行うために3次元の詳細な部品の解析モデルを作成する。はじめにX線CT等を用いて、内部の構造を調べ、形状を描く。次に解析結果（時間とジャンクション温度の関係）を構造関数に変換して、測定結果から得た構造関数と重なるように、熱物性値と発熱領域をパラメータとしてふりながら調整していく。

X線CT（東芝ITコントロールシステム社製TOSCANER-32252 μ hd）を用いることによって部品内部のジャンクション位置、大きさ、フレーム、端子の位置関係などを調べた（図7）。Siは透過するため直接撮影することはできないが、その下にあるダイ・アタッチは写るのでSiの大きさがほぼ同じと考えて、おおよその推測ができた。

しかしながら、発熱部分であるSiの厚さがわからないため、部品を樹脂埋めして断面カットしてデジタルマイクロスコープ（ハイロックス社製KH-7700）を使って調べた。X線CTと異なり破壊検査となるため、やり直しは難しい。そのため、X線CTを使って確実にSiがある位置を調べてからカットした。測定したFET内部のSiの厚さは240 μ mであった。

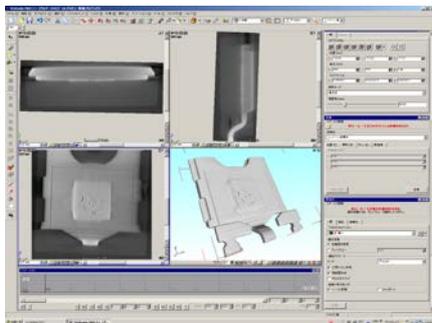


図7 X線CTによるFET内部の撮影

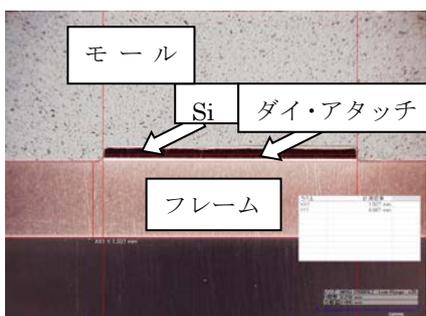


図8 断面カットによるSiの撮影

以上のように得られた形状に関する情報をもとに、図9に示す解析モデルを作成した。解析にはANSYS社製icepakおよびクレイドル社製熱設計PACを使用した。本研究における計算はこれらの解析ツールの一般的な使用方法とは計算内容が若干異なるため、同様の計算をそれぞれ行って相互に確認した。結果として両者に差異はなかった。熱物性値には初期値として一般的な値を入れて、非定常計算を行った。このとき、実際の測定とは異なり、加熱時だけを計算してジャンクション温度を保存するようにした。図2に示す温度変化は、加熱時と冷却時は同じ曲線を描くため、加熱時の温度変化の上下を反転させると冷却時の温度変化に重なる。しかしながら、測定では加熱しながら同時にジャンクション温度をセンシングする手段がない。このため冷却時にセンシング電流を流して測定することになるが、計算では任意の位置の温度を記録することができるため、このような制約がなくなる。測定と同じような順序で解析を行っても問題はないが、不必要に計算時間が長くなるだけであり、本研究ではすべて温度上昇を計算した。

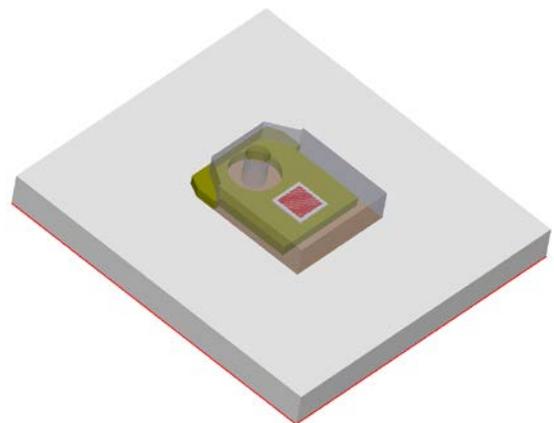


図9 FETの熱解析モデル

温度変化の計算をするにあたり、熱物性値の他に境界条件・収束判定条件も考慮する必要がある。実際の測定は空気中で行われており、自然対流や輻射による放熱はある。しかし、これらの現象を非定常で計算すると非常に計算時間が長くなる。これらの伝熱量が大きければ、計算する必要があるが、基本的にはフレーム下側のコールドプレートに熱が移動するため、必要性は少ないと予測した。計算時間が膨大に増える反面、得られる結果がほとんど変わらないのであれば、固体部分の熱伝導だけ

の計算を行い、計算時間を短縮するほうが有効である。そこで、表2に示すような条件で定常状態を計算して、ジャンクションからフレーム側への熱流とモールド側への熱流を比較した。尚、コールドプレート裏面（FETが接する面と反対側）の温度は大気と同じ温度（今回は20℃）に固定した。この計算を行ったときは熱伝導率が暫定的であるため、絶対値は正確ではないが、熱流を比較することが目的であるため特に問題はない。結果として、得られたジャンクション温度は比較的測定値に近く（測定時は27℃）、それほど離れた値ではなかった。計算結果の一例として、図10に熱流体を含めた計算結果を示す。実際には周囲の空気を解く領域は更に広くなり、熱伝導のみの計算に比べてノード数は3倍以上になった。そして、非線形方程式となるため、収束計算が必要となり、計算時間は10倍以上増えることになる。

表2からFETまわりの自然対流と輻射を計算してもほぼ変わらないことがわかる。熱伝導率が10 W/(m²K)は自然対流と輻射があるときの平均的な値、100 W/(m²K)は空気による強制冷却でほぼ限界に近い値を想定している。実際の測定をそのような強制空冷の状況の中で行うのは通常考えられないが、そのような状況でも温度上昇は8%程度の差異である。それだけ、コールドプレートへの熱移動が支配的であるといえ、今回の計算は自然対流・輻射を計算せずに、固体部分の伝熱計算だけを行った。

表2：各計算条件による温度と熱流

条件	ジャンクション温度 [°C]	モールド側熱流 [W]	フレーム側熱流 [W]
自然対流・輻射	26.5	0.138	16.9
断熱	26.5	0.142	16.9
熱伝導率 10 W/(m ² K)	26.5	0.143	16.9
熱伝導率 100 W/(m ² K)	26.0	0.150	16.8

3.2 熱物性値の特定

境界条件を決めた後に、ジャンクション部分を起点として、測定より得られた構造関数を再現するような条件を順次求める。

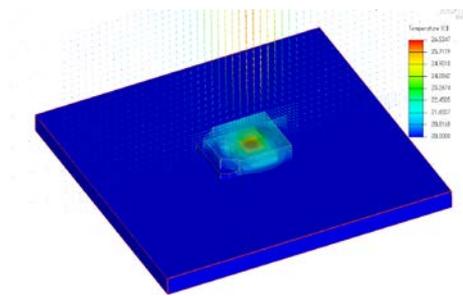


図10 熱流体解析結果

まず、発熱する位置と記録する温度の位置を決める必要がある。発熱する位置は一般的にSi表面の面積を一回り程度小さくした領域であると考えられる。そして、測定で得られる温度は発熱しているジャンクション部分（通電部分と考える）の平均温度と考えられる。図11はSiと同じ面積である□5mmの領域で発熱する計算と、□4mmで発熱する計算から得た構造関数の比較である。発熱面積は構造関数に影響を与えることがわかる。測定から得た構造関数のSi部分に相当する熱抵抗は□4mmの計算結果とよく一致し、以降はこの条件で計算を進めた。

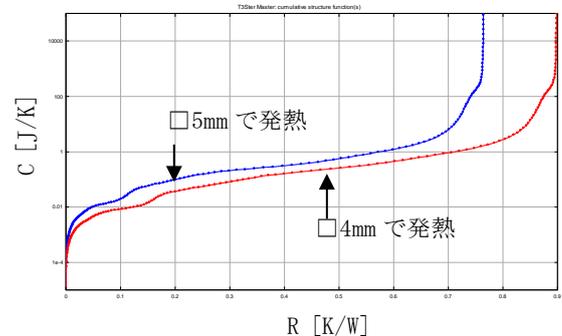


図11 発熱面積の違いによる構造関数の比較

これ以降は熱伝導率、熱容量および接触熱抵抗について想定できる範囲で変更して、実験結果を再現できるようにした。最終的に得られた解析モデルと測定結果の比較を図12に示す。本研究の目的はFETの解析モデルを導くことであり、FETの熱抵抗と熱容量を表す $R=0.3$ K/Wの領域までを再現できればよい。図12はこの領域まで良く再現できている。

$R=0.3$ K/Wより大きな領域はFETとコールドプレートの接触熱抵抗とコールドプレートの熱抵抗を表しているが、これも近い結果になっている。ただし、解析では常にプレートの裏面が一定温度という理想的なモデルをお

いているのに対して、実際には若干の温度変化があるため、実験値は少し熱抵抗が大きくなっている。これを改善するには、コールドプレートの放熱をより詳細にモデル化すればよいが、本研究の対象ではないので、この段階で解析モデルを完成とした。今回作成した解析モデルを設計で利用するときは、FET 部分だけなので（製品ではコールドプレートに載せるわけではない）、ここで止めて問題はない。

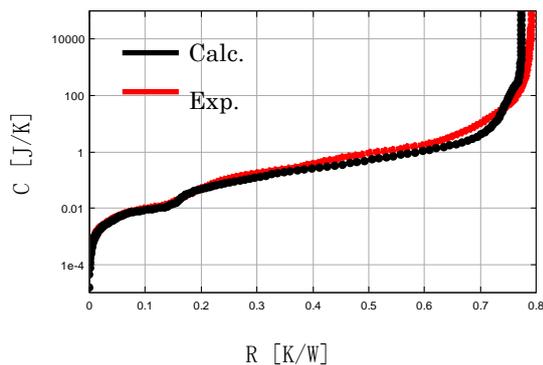


図 12 解析モデルと測定結果の構造関数の比較

4. 考察

得られた詳細な熱解析モデルを利用して構造関数が示す熱抵抗および熱容量が部品のどの領域に相当するか調べることができる。部品を構成するある材料の熱物性値を変化させて計算し、構造関数を求めると、変化させた領域以降の熱抵抗と熱容量が変化する。それによって部品内の領域と構造関数との対応が明確になる。モデルの形状を作成した後に、発熱領域を変化させてチップ部分の熱抵抗と熱容量に合うような条件を求めたが、これを行うことによって発熱部の詳細な条件を特定することができる。部品を断面カットしてもここまでの情報を得ることはできない。そして、発熱領域だけに限らず、接触熱抵抗なども特定することになり、これらも通常の熱伝導率測定や温度上昇試験だけでは得ることができない。これらの利点から、過渡熱測定と解析モデルを作成する意義は大きいといえる。

また、作成した熱解析モデルは熱的にはほぼ完全なモデルと考えられるので、これを利用して製品全体の解析を行うと精度が向上すると考えられる。ただし、詳細なモデルなのでメッシュ数が膨大になる可能性があり、場合によってはこのモデルを元に簡易的なモデルを作成する必要がある。しかし、そうした場合でもこの詳細モデ

ルを基準に簡易モデルの精度を確認することができる。

これらの解析モデルを利用して製品全体の解析モデルを作成して、各部品の温度上昇が計算できる。詳細モデルは計算時間がある程度かかることがあるが、精度よく温度上昇を見積もることができる。一方、簡易モデルは条件によっては精度が若干落ちるかもしれないが、短時間で計算することができる。いずれを使うとしても電子部品の温度上昇を的確に見積もることが可能になり、電子機器の設計効率化に貢献する。

本研究ではT03PパッケージのFETを測定して解析モデルを作成したが、他のパッケージや部品に対しても同様の方法で測定と解析モデルの作成を行うことができる。既にT0220パッケージのFETや大型パッケージのIGBTの解析モデルを作成して、測定結果とよく一致している。

5. 結言

FETを対象として過渡熱測定を行い、得られた構造関数を利用して詳細な熱解析モデルを作成することで、構造関数の示す熱抵抗と熱容量を明確にすることができた。これらを利用することで電子部品の温度を的確に予測でき、電子機器の設計効率化に役立つと考える。

参考文献

- 1) 国峰尚樹, “電子機器の熱流体解析入門”, 日刊工業新聞社, 2009
- 2) 中部エレクトロニクス振興会, 名古屋市工業研究所, “電子機器の熱設計に関する研究～シミュレーションモデルの簡略化に関する検討～ (2008)
- 3) 中部エレクトロニクス振興会, 名古屋市工業研究所, “電子機器の熱設計に関する研究～シミュレーションモデルの簡略化に関する検討II～ (2011)
- 4) JESD51-14, “Transient Dual Interface Test Method for the Measurement of the Thermal Resistance Junction to Case of Semiconductor Devices with Heat Flow Through a single Path”, JEDEC (2010).
- 5) Yafei LUO, Yasushi KAJITA, Tomoyuki HATAKEYAMA, Shinji NAKAGAWA and Masaru ISHIZUKA “Power Mosfet’s Thermal Resistance Measures Different Value between Body-Diode and Saturate Test Conditions”, Journal of the Japan Institute of Electronics Packaging **18** [3], PP161-166 (2015).

非接触三次元デジタイザを用いた製品評価技術に関する研究

真鍋孝顕、松下聖一、山田博行、児島澄人、深谷聡

A Study on Product Evaluation using Non-contact 3D Digitizer

Takaaki MANABE, Seiichi MATSUSHITA, Hiroyuki YAMADA, Sumito KOJIMA and Satoshi FUKAYA

Abstract : We studied the acquisition of the high-accuracy and high-quality 3D data by using a non-contact 3D digitizer. We propose a method to significantly reduce the reverse engineering process by direct modeler. The evaluation technique was improved by using 3D printers and CAE.

1. 緒言

近年、高性能なコンピュータの普及によって大量のデータを扱うことが可能となった。これに伴い、非接触三次元デジタイザの CCD 画素数が大幅に増え、高密度かつ高精度な三次元形状を取得することが可能になってきている。ここで得られた三次元形状データと三次元 CAD モデルの検査結果はグラフィカルに表示されるため、形状の評価が容易になる。一方、三次元形状データを使用するハードウェア、ソフトウェアに目を向けると三次元 CAD やモデリングソフトを初めとして、三次元造形機、X線 CT 装置や CAE などが増えられる。本研究では非接触三次元デジタイザを用いた製品の高精度な三次元形状の取得とこれらの関連装置を用いた製品評価技術の向上を目指した。

2. 使用装置の概要

本研究で使用した機器、ソフトウェアは下記のものである。

- ・非接触三次元デジタイザ ATOS III Triple Scan, ATOS Professional XL (GOM 社製)
- ・三次元造形機 Fortus 400mc-L (Stratasys 社製), Zortrax M200 (Zortrax 社製)
- ・リバースエンジニアリングソフト Geomagic Design X (3D Systems 社製)
- ・3D モデリングソフト ANSYS SpaceClaim (SpaceClaim 社製)

非接触三次元デジタイザは 800 万画素の CCD カメラ 2 台とプロジェクタで構成され、プロジェクタ投影された縞模様 (フリンジパターン) を CCD カメラ 2 台で撮影す

る。角度を変えて撮影を繰り返し、それらの画像を貼り合わせて合成することで測定対象物を三次元データ化する。各測定画像間の貼り合わせはマーカースील、及び形状によるベストフィットによって行われる。また本装置は光学式であるため、レンズを交換することによって測定範囲を変更することが可能であり、その範囲は概ね 50~500mm である。また、測定対象に合わせて回転テーブル、昇降スタンド、チルトターンテーブル等を組み合わせて測定を行う。なお、本装置は平成 24 年度 (財) JKA 設備補助事業により導入した。

三次元造形機は両機種ともに熱溶解積層法 (FDM) タイプであり、三次元 CAD モデルや非接触三次元デジタイザで得られた三次元データからの造形が可能である。

また、リバースエンジニアリングソフトはパラメトリックフィーチャー型の三次元 CAD をベースとしたソフトウェアであり広く使用されているものである。

3D モデリングソフトの ANSYS SpaceClaim は前述のパラメトリックフィーチャー型とは異なり、履歴にとらわれず形状を直感的に編集可能なダイレクトモデラーと呼ばれるソフトウェアである。

3. 三次元形状の取得

製品評価のためには品質の良い三次元データの取得が不可欠である。また、その後のリバースエンジニアリングや造型用の加工データ作成など、二次利用する場合においても扱いが容易になり、ノイズの除去や穴埋めなどの作業を大幅に減らすことができる。

3.1 測定精度及びデータ品質の向上

非接触三次元デジタイザは光学式の測定機器であるた

め、測定精度を向上させるためには、通常の写真撮影と同様に CCD の許容露出範囲内に納めなければならない。実際の測定対象で問題となる代表的なものとしては透明（半透明含む）、金属光沢、黒色などがあげられる。その他にはコントラストの高い場合も適正露出を超えてしまう。これらの影響を軽減するため、反射防止スプレー（あるいは白色の探傷スプレー）が広く用いられるが、塗膜が均一になりにくい、細かい部分に塗布できないなどの問題点がある。そのため本研究では酸化チタン粉末を無水エタノールに分散させ、これをエアブラシによって塗布することにより、データ品質の向上を行った。図1の事例では本来滑らかな表面であるにも関わらず、未処理の場合は凹凸が現れており、また輝度の高い部分は筋状のノイズが混入している。これに対して、酸化チタンを塗布した場合は乱反射が抑えられ、データ品質が向上している。

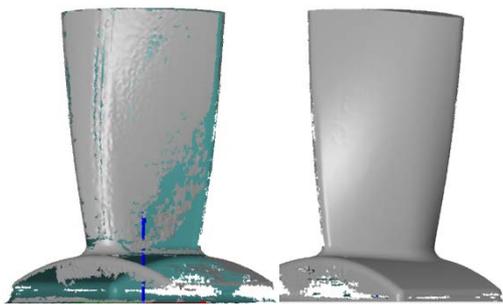


図1 未処理（左）と酸化チタン塗布（右）の比較

3.2 形状による影響

非接触三次元デジタイザの測定原理は三角測量であり、原則として2台のCCDカメラが同時に撮影可能な範囲がデータ取得可能な範囲である。よって、固定用の穴やリブの側面などは制限を受けやすい。また、これらの形状の多くは隅部や隣接面など多重反射の影響を受けノイズが発生しデータ品質、データ取得率の低下を招く事象も

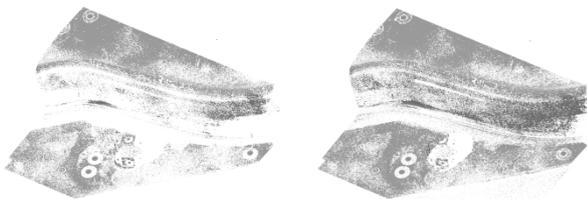


図2 多重反射対策有無の比較

取得データ数 未対策(左):25万点 対策(右):35万点

多く確認されている。多重反射の影響除去は縞模様のマスキング、露出時間の調整によって行った（図2）。

図3はそれぞれ6mm、4mmの間隔で向かい合う壁面を測定評価したものである。6mmの場合には壁面全てのデータが取得できているが、4mmの場合には深さ方向が約8mmに留まった。穴についても同様の傾向があるため、4mm以下の場合はデータ取得に限界があると考えられる。

一方、プレス成形品などの薄板状の製品については測定方向によって、製品の見える面積が大きく変化するため表裏のずれが発生しやすい。そのため、厚さや外形など測定データの検証が必須である。

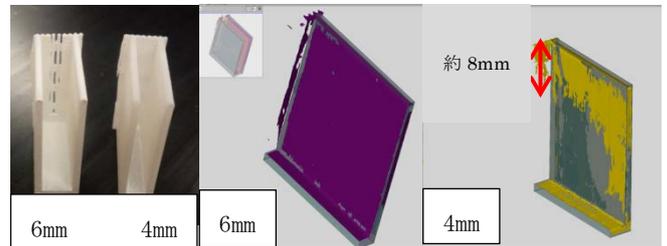


図3 対面する壁面の測定評価

3.3 測定効率の改善

測定効率の改善は工数削減もさることながら、測定精度やデータ品質の向上に寄与する。非接触三次元デジタイザは位置決め不要で測定できるのが大きな特徴であるが、同一製品を多数測定する場合は図4（左）のような製品の固定と測定を補助する専用治具の作成が有効である。しかし、製品形状が多数存在する場合、簡便かつ汎用的な測定治具が求められる。また、本研究で用いる非接触三次元デジタイザは、基本的に各ショット間の貼り合わせをマーカーシールに依存しているため、測定対象となる製品形状によっては製品に貼り付けたマーカーシ

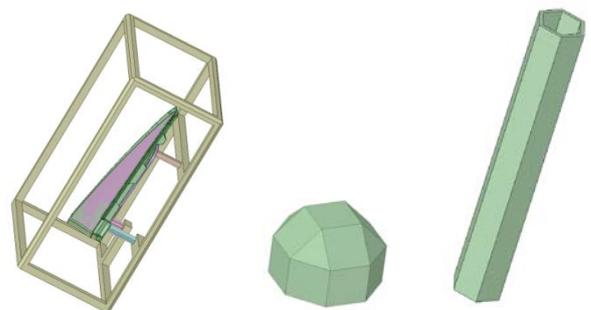


図4 専用固定治具（左） 多面体マーカー（中央） 簡易測定治具（右）

ールだけでは貼り合わせが上手くできない場合も多い。これらの治具にマーカーシールを貼り付けることによって、各ショット間の貼り合わせを確実に行うことができるため、測定効率が改善されることを確認した。

また、工業製品でしばしば見られる規則的に並んだ冷却フィンや歯車、リブなどの形状はプロジェクタから照射されるFRINGEパターンと平行に近い場合、縞模様の認識が上手く行えず測定方向が制限される。この対策として、治具を作成し測定方向の制限を排除することでデータ取得率を改善させることが可能である。

これらの多面体マーカーや簡易治具は三次元造形機によって手軽に作製でき、拡大縮小も容易なため測定対象に合わせた形状を使用可能である。

3.4 データ加工

測定で得られたデータが高品質になった現在、この三次元データを CAE、設計、加工などの用途への活用ニーズが高まっている。しかし、非接触三次元測定で得られた三次元データは STL 形式のポリゴンデータのため、三次元 CAD で使用されるソリッドやサーフェスデータとは異なり、形状の変更や修正は困難である。これらの用途では、データの修正や加工が不可欠であるため、リバースエンジニアリングによって三次元 CAD 化を行う必要がある。しかしながら、現在は CAD モデルの作成を自動的に行うソフトウェアは存在せず手動の作業は複雑で時間を要する。そのため、リバースエンジニアリングの過程において手動で行う部分の工数を減らし時間短縮することが求められる。

そこで、本研究ではダイレクトモデラーを併用することによって、工数削減する手法を検討した。このツールは直接図形を編集することの他に、STL 形式のスキャンデータをソリッドやサーフェスと大きく区別することなく自然な形で利用可能である。また、パラメトリックフ

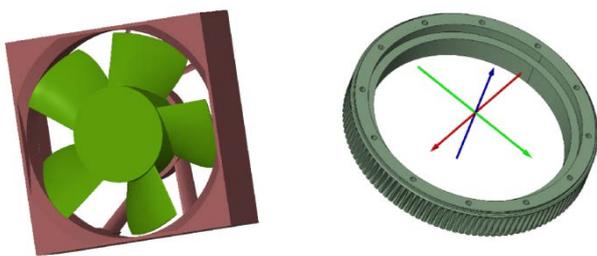


図5 リバースエンジニアリング事例

ィチャー型 CAD のように履歴に縛られることがないためモデリング順序を考慮する必要がない。これらの特徴を生かして大まかな形状を最初に作成し、その後リバースエンジニアリングソフトを用いて不足部分の作成と修正を行った。

図 5 (左) の冷却ファンの事例ではリバースエンジニアリングソフトのみを用いた場合は 6~9 時間程度要していたが、ダイレクトモデラーを使用することで約 3 時間に短縮した。同様に図 5 (右) の歯車についても 9 時間が約 4 時間に短縮可能であった。これら二つの事例は設計 CAD モデルが存在していないが、存在する場合には CAD モデルを測定データにフィットさせる機能 (リフィット) が利用できるため更に工数削減が可能である。

4. 製品評価への応用

4.1 シミュレーションとの比較

非接触三次元デジタイザは測定中に形状が変化しなければ負荷が与えられた状態の測定も可能である。よって無負荷時とボルト締結時の偏差を実機とシミュレーションの比較を行った (図 6)。コンター表示は異なるが結果はほぼ合致しており、実機では見ることのできない部分をシミュレーション結果で代用することが可能であった。

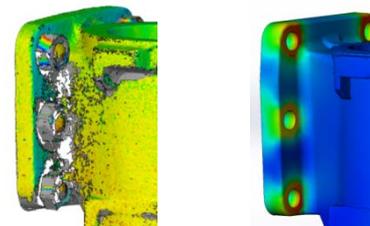


図6 実測 (左) とシミュレーション結果 (右) との比較

4.2 三次元造形機による試作

設計への応用としてリバースエンジニアリングが用いられるが、変更や修正を施したモデルを三次元造形機によって出力することで、組み付けや干涉、握り心地などの評価を行うことが出来る。図 7(左) で示す測定データから必要な部分のみリバースエンジニアリングを行い、図 7(右) のような三次元 CAD モデルを作成した。この三次元 CAD モデルを三次元造形機で造形した。実際に試作した部品を別の部品への組み付けて確認することが可能

である(図8)。このようにPC上のバーチャル空間だけではなく、実物で製品を評価できることは見落とされ易い不具合の発見にも効果があり有用であった。

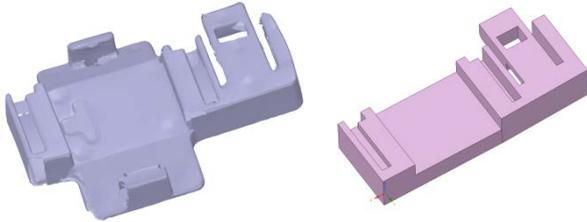


図7 測定データ(左)から設計モデル(右)の作成

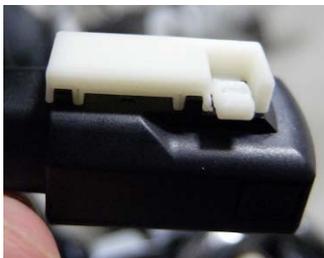


図8 試作品の組み付け状態の確認

5. まとめと考察

非接触三次元デジタイザは柔軟な測定が可能であり、静止した状態が維持でき写真撮影可能であれば三次元データ化することが可能である。測定の際には光学式測定器の特性を理解し測定対象の表面処理を適切に行う必要がある。また、各撮影画像の貼り合わせ誤差を減らすために、治具やマーカーを配置しその有効性を確認した。これらの治具やマーカーは測定対象に応じて適切な形状となるように三次元造形機を使用して作成した。これらの改善によって測定データ品質、及びデータ取得効率の向上が認められた。

非接触三次元デジタイザは目視できないような内部の構造を三次元データ化することは不可能である。そのため、内部構造を測定するためには測定対象を切断するか内部を透過可能な測定器による測定が必要になる。測定対象を切断する場合は残留応力や剛性低下による変形の影響を考慮しなければならない。一方、測定対象物の材質や形状は限られるがX線CT装置と非接触三次元デジタイザで得られた三次元データを重ね合わせることで製品全体の三次元データを取得することが可能である¹⁾。こ

の技術を使用して化石や石器などの三次元データ化、造形を行い触れることの出来る展示物への活用を行った²⁾。

リバースエンジニアリングはデータの用途によって工数に大きく影響する。本研究で取り上げた事例はいずれもCAE用途であり、CADモデルが存在しない状態からモデリングを行った。これらの事例では半分から3分の1程度に時間短縮可能であった。基本的な作業の流れは、大まかな形状をダイレクトモデラーで作成し、その後リフィットさせるが、冷却ファンのような翼断面は形状を高精度に測定できていなければリバースエンジニアリングは困難であった。また、本研究で使用したリバースエンジニアリングソフトは、その手順はほぼパラメトリックフィーチャー型の三次元CADと同じである。そのため、パラメトリックフィーチャー型三次元CAD及びリバースエンジニアリング特有の作業の習熟を要し、その習熟度の違いによる作業時間や効率の差も無視できない。複雑なモデルになれば履歴修正によるモデルの崩壊なども考慮する必要もある。更にCADソフト間のデータ互換性問題は未だ解決されておらず、修復作業は避けて通れない。本研究で用いたダイレクトモデラーはマルチCAD環境での利用が考慮されており、自動修復可能なケースが多い。修復されたモデルは制限なく編集可能であり工数削減に有効であった。

製品評価への応用事例では、CADモデルを使用した解析を行ったが、現物での解析の場合や、三次元造形機による試作においても、リバースエンジニアリングの工数削減が課題となることが多い。

製品評価における三次元形状の測定は、最も基本的な検査として重要である。形状に問題があった場合の原因追及においては、その差違を分かりやすく表現する必要がある。これを実現するために、ひずみ、振動、圧力、温度等性能面の評価を組み合わせた総合的な判断が求められる。

参考文献

- 1) 岩間由希、飯田浩史、近藤光一郎、真鍋孝顕、名古屋市工業研究所 研究報告, **99**, pp.1-4 (2014)
- 2) 岩間由希、西本昌司、真鍋孝顕、近藤光一郎、門脇誠二、山中敦子、名古屋市科学館紀要, [40], pp.40-44 (2014)

メチルトリエトキシシランを用いた透明無機バインダーの 作製とその応用

小野さとみ、岸川允幸、柘植弘安、川瀬聡、川中洋和*、津田博洋*

Preparation of Transparent Inorganic Binder using Methyltriethoxysilane and its Application

Satomi ONO, Nobuyuki KISHIKAWA, Hiroyasu TSUGE, Satoru KAWASE,
Hirokazu KAWANAKA* and Hiroumi TSUDA*

Abstract : We have established the preparation method for a transparent inorganic binder from methyltrimethoxysilane or trimethoxyvinylsilane, so far. But, these silanes were expensive and industry required an inexpensive starting material. In this research, we examined a preparation method for transparent inorganic binder using methyltriethoxysilane, which was as inexpensive as cement and hardened by drying at room temperature. The transparent inorganic binder with high adhesiveness was found to be prepared by optimizing the composition of methyltriethoxysilane, water, nitric acid and polyvinyl butyral. This binder can be used for a high grade pavement with transparency and permeability, and for a titania photocatalytic coating. High adhesive titania coatings using the binder are available on a concrete block and a porous material such as zeolite, and those have photocatalytic activity.

1. 緒言

駐車場等で緑被率の高い緑化舗装を実現するためには、芝等の生育に最適な通気性や透水性を有した多孔質体が有効である。多孔質体は火山礫等を骨材として、セメントを用いて点接点で結合させることにより作製することができる。セメントは主にコンクリート製造において、骨材を結合させるために用いられている安価な無機バインダーであり、ビル、河川、道路などのインフラ整備に欠かせない有用な材料である。通常、セメントは水と反応して水酸化カルシウムを生じさせるため、強いアルカリ性を示すが、コンクリート製品では、表層の微細な空隙に存在する水酸化カルシウムが空気中の炭酸ガスと反応して、中性の炭酸カルシウムになっているため安全上に問題はない。しかしながら、火山礫をセメントで結合させた多孔質体を植物の栽培容器などに利用しようとすると、セメントからのアルカリ溶出により、植物の生育が妨げられるという問題点があった。

我々は、これまでに、メチルトリメトキシシランやトリメトキシビニルシランからの透明無機バインダーの作製方法を確立したが¹⁾、これらのシランは高価であった

め、より安価な出発原料を産業界から求められていた。

そこで、本研究では、常温硬化が可能でセメント並に安価な有機シラン化合物であるメチルトリエトキシシランを用いて、セメントの弱点を補強する無機バインダーを開発した。これにより、セメントだけでは成し得なかったセメント結合多孔質体の薄肉化と強度増進を達成するとともに、セメントからのアルカリ溶出を抑えることで、植物の育成を妨げない植物親和性を付与することを可能とした。さらに、チタニア光触媒を含有させたコート剤を用いて、セメント結合多孔質体表面に光触媒を塗布することにより、空気浄化性能も付与した。

2. 実験

2.1 無機バインダー及びチタニアコート剤の調製

(1) 無機バインダーの調製

透明無機バインダーは、メチルトリエトキシシラン (MTES)、水、硝酸を様々な組成で混合溶解し、粘性が出るまで 70 °C 程度で加熱濃縮して調製した。また、ポリビニルブチラル (PVB) 含有無機バインダーは、上記組成に加え、PVB を固形分率 $(\text{PVB}/(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2} + \text{PVB}) \times 100 \text{ mass}\%)$ で 7.5~15 mass% 添加して、常温下で透明溶液に

* 大有コンクリート工業株式会社

なるまで 12 時間以上攪拌して調製した。

(2) チタニアコート剤の調製

調製した無機バインダーに所定量のチタニア光触媒 (JRC-TiO-4(2)、触媒学会チタニア参照触媒または A-100、石原産業(株)) を攪拌混合してチタニアコート剤を調製した。バインダーの粘性が高いので、チタニアコート剤を用いる場合には、塗布する際にエタノール溶媒で 1.4 倍程度に希釈した。JRC-TiO-4(2) と A-100 の純度及び平均粒径は以下のとおりである。

- ・ JRC-TiO-4(2)、純度：99.5 %以上、平均粒径：21 nm
- ・ A-100、純度：98 %、平均粒径：0.15 μm

(3) 被コート材

火山礫をセメント結合した多孔質体 (大有コンクリート工業(株))、コンクリートブロック (普通セメント(W/C: 41)、大有コンクリート工業(株))、合成ゼオライト A-4 (東ソー(株)) を被コート材として用いた。

2.2 試料作製と測定評価

(1) 無機バインダーの組成分析

過剰量の水を加えて作製した PVB 非含有無機バインダーと組成を最適化した 15 mass% PVB 含有無機バインダーの乾燥固形体について蛍光 X 線分析により組成分析を行った

(2) 接着率の測定

無機バインダーの接着性については、10 g の合成ゼオライト A-4 に対して、1 g の無機バインダーを用いて成形体を作製したとき、80 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間の加熱処理後に全体の何パーセントを接着することができたかによる接着率 (a 式) で評価した。

$$\text{接着率} = \text{接着部分の質量} / \text{成形体全質量} \times 100 \% \quad (\text{a})$$

(3) 溶出 pH の測定

溶出 pH はセメント結合多孔質体やコンクリートブロック (普通セメント (W/C: 41)) を 500 cm^3 の純水 (pH 6) 中に常温で 24 時間浸漬させた後、水表面の pH をユニバーサル試験紙により調べた。

(4) 吸水率の測定

試料の吸水率は以下の (b) 式より算出した。

$$\text{吸水率} = (m_1 - m_2) / m_2 \times 100 \% \quad (\text{b})$$

水中 (21.3 $^{\circ}\text{C}$) 24 時間浸漬後のコート試料の質量： m_1 g

105 $^{\circ}\text{C}$ \times 24 時間乾燥後の質量： m_2 g

(5) 密度の測定

試料の密度は以下の (c) 式より算出した。

$$\text{密度} = \text{質量} / \text{体積} \text{ g/cm}^3 \quad (\text{c})$$

(6) 光触媒性能の評価

光触媒性能の評価は、A-100 よりも光触媒活性の高い JRC-TiO-4(2) を用いたチタニアコート試料で行った。合成ゼオライト A-4 には、30 mass% チタニア含有コート剤を用いて、また、コンクリートブロック及びセメント結合多孔質体には 20 mass% チタニア含有コート剤を用いてチタニアコートを行った。それぞれのチタニアコート試料について、以下に示した前処理を行った後、100 ppm アセトアルデヒドの分解に要した UV 照射 (ブラックライト、1.0 mW/cm^2) 時間の長さで光触媒性能を評価した。

【前処理】合成ゼオライト A-4 のチタニアコート試料を水に浸漬させた後、105 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間加熱処理、直径 90 mm シャーレ (63.6 cm^2) に敷き詰め、168 時間 UV 照射 (ブラックライト、1.0 mW/cm^2)。

コンクリートブロック (表面積：50 cm^2) のチタニアコート試料を水に浸漬した後、110 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間加熱処理、168 時間 UV 照射 (ブラックライト、1.0 mW/cm^2)。

火山礫のセメント結合多孔質体 (表面積：50 cm^2) のチタニアコート試料を水に浸漬した後、110 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間加熱処理、168 時間 UV 照射 (ブラックライト、1.0 mW/cm^2)。

3. 結果及び考察

3.1 無機バインダーの組成の最適化と PVB 添加による接着性の向上

MTES に対して水と硝酸の添加量を変えることにより、乾燥後のバインダー固形体の透明性、接着性、硬度が変化した。水の添加量を多くするほど、透明性及び接着性は低くなり、バインダー固形体は硬くなった。硝酸の添加量を多くするほど、透明性は低く、接着性は高くなり、バインダー固形体は硬くなった。しかしながら、MTES、水、硝酸のみから調製した無機バインダーを用いて作製したゼオライト成形体では、組成を最適化 (MTES : 水 : 硝酸 = 1 : 4 : 2.5×10^{-5} (モル比)) しても、手による加圧により容易に破壊するような低い接着性と硬度しか示

さなかつた。そこで、接着性を向上させるため、無機バインダーに PVB を添加して接着性を調べたところ、固形分比率 15 mass% の PVB を添加することにより、手による加圧で破壊しない十分な接着性を付与することができた。

表 1 に過剰量の水を添加して作製した PVB 非含有無機バインダー及び組成を最適化した 15 mass% PVB 含有無機バインダー固形体の組成分析を行った結果を示す。

表 1 無機バインダー固形体の組成分析

成分名	水過剰量添加 PVB非含有			15 mass% PVB含有					
				常温乾燥			水中浸漬・加熱処理後		
	mass%	atom%	ratio	mass%	atom%	ratio	mass%	atom%	ratio
Si	47	31	1.0	40	25	1.0	44	29	1.0
O	38	45	1.5	35	38	1.5	37	42	1.4
C	15	24	0.8	25	37	1.5	19	29	1.0

無機バインダーの組成分析について、主成分であるメチルトリエトキシシランが完全に加水分解重合したと仮定して計算すると、メチルシルセスキオキサン ($\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$) : 85 mass%、PVB ($-(\text{C}_7\text{O}_2\text{H}_{12})-\text{CH}_2)_n-$) : 15 mass% となる。過剰の水を添加して作製した PVB 非含有無機バインダー固形体の組成では、メチルシルセスキオキサン ($\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$) での $\text{C} : \text{Si} : \text{O} = 1 : 1 : 1.5$ の原子比に対して、C の原子比が 0.8 と低値を示したが、ほぼ一致した結果が得られ、加水分解重合反応が十分に進んでいたことが推測できる。一方、PVB 含有無機バインダー固形体での組成では、計算上では C の原子比が 1.2 程度となるところが、1.5 と大きい値が得られた。これより、PVB 含有無機バインダー固形体では、加水分解重合反応が十分に進んでいないことによる残留炭素の存在が示唆された。そこで、この PVB 含有無機バインダー固形体を 24 時間水中に浸漬後、105 °C で 24 時間加熱処理を行った後に組成分析を行ったところ、C の原子比は 1.0 に低下した。この値は PVB 非含有無機バインダー固形体での C の原子比 0.8 に PVB の添加による C の増加分 0.2 を加えた値と一致しているので、残留炭素を除去できたと考えられる。以上の結果より、常温乾燥による硬化後に水中浸漬し、105 °C 程度で加熱処理することが残留炭素の

除去に効果的であることがわかった。

他の有機シラン化合物についても、エタノール溶媒を用いず、水、硝酸または、水、硝酸、PVB を添加して混合攪拌することにより、均一で安定な透明バインダーが調製できるかどうかを調べた。その結果、MTES に水、硝酸、PVB を添加した場合のみ、均一で安定な透明バインダーが調製でき、しかも、強固な接着性を有していることがわかった。これは、MTES が加水分解することにより生じるエタノールに PVB が溶解するためである。MTES はコスト的にも安価であるため、最適な有機シラン化合物といえる。トリメトキシビニルシランを用いた場合、水と硝酸を添加して透明な溶液を調製することはできたが、接着性は 71 % と低い結果であった。この溶液に PVB を添加した場合、均一に溶解させることはできず不均一なバインダーではあったが、接着率は 98 % と高い値を示した。この溶液で均一に PVB を溶解させるためには、エタノール溶媒の添加が必須であった²⁾。

3.2 セメント結合多孔質体のチタニアコート

図 1 にセメント結合多孔質体を PVB 含有トリメトキシビニルシランコート (ビニルシランコート)¹⁾、PVB 含有 MTES コート (メチルシランコート) 及び PVB + 20 mass% チタニア (A-100) 含有 MTES コート (20 mass% チタニア (A-100) 含有メチルシランコート) した試料の写真を示す。セメント結合多孔質体のビニルシラン及びメチルシランコートでは、両者とも密着性の高い皮膜が作製できた。これは多孔質体表面にコート剤が浸透することで、作製皮膜のアンカー効果が得られるためであると考えられる。コンクリートブロックのコートにおいても同様の効果が得られる。また、通常、ガラス等のコートでは、皮膜の硬化に数時間以上を要するのに対して、コンクリートブロックやセメント結合多孔質体をコートした場合、1 時間程度で皮膜の硬化が見られた。セメント結合多孔質体の 20 mass% チタニア (A-100) 含有メチルシランコート剤の使用前後において、コート剤を常温乾燥して得た固形体の組成分析を行ったところ、使用後ではセメント成分より溶出したと考えられるカルシウムが約 0.2 mass% 検出された。このことより、コンクリートブロックやセメント結合多孔質体のコートでは、溶出カルシウム

の共存により、皮膜の硬化が促進されたと考えられる。

表2にこれらの試料の溶出 pH・吸水率・密度を調べた結果を示す。比較として、コンクリートブロックのデータも示した。コンクリートブロックの溶出 pH が 11、未コートセメント結合多孔質体の溶出 pH は 9 でアルカリ性を示した。それに対して、メチルシランコート試料の溶出 pH は 7、ビニルシランコート及び 20 mass% チタニアコート試料の溶出 pH は 6 と中性を示し、アルカリ溶出を抑制した。吸水率では、コンクリートブロックが 7.0 % であるのに対して、未コートセメント結合多孔質体で 25 % と高い吸水率を示した。この吸水率の値はメチルシランコートした場合には 23 %、チタニアコートした場合には 20 % と 5 ポイント以内の低下であったのに対し、ビニルシランコートでは 12 % と半分以下に低下した。密度については、未コートセメント結合体で 1.4 g/cm^3 、ビニルシランコートした場合に 1.2 g/cm^3 、メチルシランコートした場合で 1.3 g/cm^3 、20 mass% チタニア (A-100) 含有メチルシランコートした場合で 1.4 g/cm^3 と 3 つの試料間で顕著な差は見られなかった。これらの結果より、20 mass% チタニア (A-100) 含有メチルシランコートはセメント結合多孔質体の有する吸水性を保持しながら、アルカリ溶出の抑制に効果的に働くことが明らかとなった。

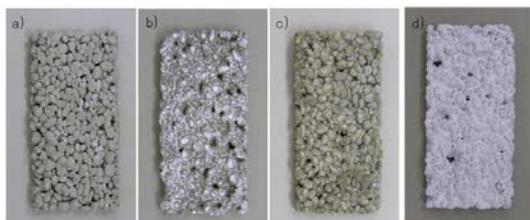


図1 セメント結合多孔質体のコーティング、a) 参照、b) ビニルシランコート、c) メチルシランコート、d) 20 mass% チタニア (A-100) 含有メチルシランコート

表2 溶出 pH・吸水率・密度

種類	溶出 pH	吸水率 (%)	密度 (g/cm^3)
コンクリートブロック	11	7.0	2.8
セメント結合多孔質体	9	25	1.4
ビニルシランコート	6	12	1.2
メチルシランコート	7	23	1.3
チタニア(A-100)含有メチルシランコート	6	20	1.4

3.3 光触媒性能の評価

図2に 30 mass% チタニア (JRC-TiO-4(2)) 含有メチルシランコートした合成ゼオライト A-4 (図2(a)下)、20 mass% チタニア (JRC-TiO-4(2)) 含有メチルシランコートしたコンクリートブロック (図2(b)下) 及び同セメント結合多孔質体 (図2(c)下) の試料写真を示す。これらの試料について光触媒性能を調べたところ、アセトアルデヒド分解に要した UV 照射時間は、それぞれ、30 mass% チタニアコートした合成ゼオライト A-4 で 6 時間 (図2(a)上)、20 mass% チタニアコートしたコンクリートブロックで 2.5 時間 (図2(b)上)、同セメント結合多孔質体で 23 時間 (図2(c)上) と、いずれも光触媒性能を示したが、コンクリートブロック上でのチタニアコートが最も高い光触媒性能を示した。

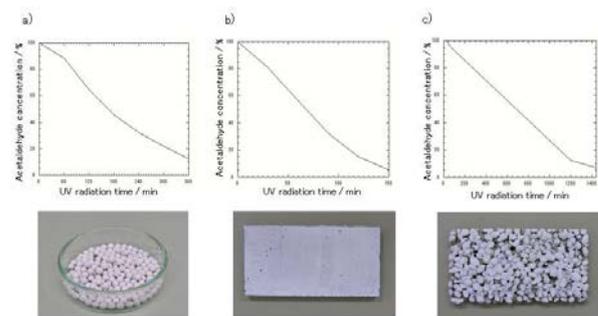


図2 チタニアコートの試料写真 (下) 及び光触媒性能 (上)、a) 合成ゼオライト A-4、b) コンクリートブロック、c) セメント結合多孔質体

4. 結論

安価なメチルトリエトキシシランより調製した無機バインダーを用いて、火山礫をセメント結合した多孔質体をコート補強することにより、吸水率を低下させることなく、アルカリ溶出を抑制することができた。この無機バインダーは常温乾燥により強固に固化させることができるので、焼結させることなく、光触媒性能を有したチタニアコート多孔質体の作製が可能である²⁾。

参考文献

- 1) コーティング用組成物及びその製造方法並びにコーティング方法、特願 2011-147144
- 2) 農作物等栽培用隔離床容器、特許第 5691025 号

ステンレス鋼鋳鋼品(SCS5)の共同分析結果*

野々部恵美子、大橋芳明、柴田信行、小野さとみ

Results of Co-operative Analysis of Corrosion-resistant Cast Steel (SCS5)

Emiko NONOBE, Yoshiaki OHASHI, Nobuyuki SHIBATA and Satomi ONO

Abstract : Co-operative analysis of corrosion-resistant cast steel (SCS5) has been carried out. The analyzed components were Cr, Ni, Si, Mn, C, S, P, V, Cu, Ca, Mg, and Sr. There was good correspondence among the analytical results obtained by various procedures in all components. Some problems in the analytical methods have been discussed.

1. 緒言

東海無機分析化学研究会の金属部会では、2013年7月から2015年3月まで、6回にわたりステンレス鋼鋳鋼品(SCS5)の共同分析を行った。

ステンレス鋼鋳鋼品は、ステンレスの一種で製法が鋳造によるものであり、機械加工が困難な部位に適用可能である。ステンレス鋼鋳鋼品の規格の一つであるSCS5はマルテンサイト系ステンレス鋼鋳材で、炭素量を低減させることで溶接性をアップさせている。ステンレスの持つ耐熱、耐食、耐酸性が鋳物でも発揮されるため、各種液体用のポンプのケーシングやインペラーに多用されている。

鉄鋼は、これまでに金属部会の共同分析試料として何度も採り上げられている。前回の金属部会の共同分析¹⁾(2011年12月から2013年7月)でも耐熱鋼(SUH35)を共同分析試料とした。しかしながら、最近、鉄鋼中の微量成分が問題となり、各機関で分析をする機会がさらに増えている。また、本部会においても、微量成分の分析方法における問題点が多く議論されている。そこで、今回は、ステンレス鋼鋳鋼品(SCS5)(名古屋市工業研究所提供)を共同分析試料として採り上げ、微量成分元素を分析項目に入れて検討を行うことにした。本共同分析期間中に鉄鋼のICP発光分光分析法によるJIS^{2),3),4)}が改正され、微量の5成分(カルシウム、マグネシウム、ヒ素、ジルコニウム、亜鉛)がJISの適用分析成分として追加されたため、それらを参考にして共同分析を進めた。

共同分析参加機関は、(株)大同分析リサーチ、日本軽金属(株)グループ技術センター、(株)矢作分析センター、

(株)ユニケミー、愛知製鋼(株)、日鉄住金テクノロジー(株)、三重県工業研究所、JFEテクニクス(株)、トヨタ自動車(株)、あいち産業科学技術総合センター、(株)日本環境アセスおよび名古屋市工業研究所の12機関である。

共同分析参加機関のうち、10機関からデータの提出があった。なお名古屋市工業研究所は共同分析実施者3名が別個に分析結果を報告したため、総データ提出数は12である。以下、機関名は任意のアルファベットで示す。

2. 関連する規格、参考文献および標準物質

鉄鋼試料のICP発光分光分析法による分析方法はJIS G 1258の第1部から第7部に規定されている。この中で2014年2月20日に改正があったのは、多元素分析用の第1~3部である。第1~3部に追加された成分および定量範囲を表1~3に示す。改正の結果、1回の試料溶液調製により第1部では16成分が、第2部および第3部では14成分が同時に定量できることになり分析効率が大きく向上する。

表1~3に示すように、今回追加された成分の定量範囲はかなり微量のものとなる。JIS G 1258の中で特にカルシウムの微量分析に関する試料調製の注意事項が記載されている。具体的には、試料については塩酸(1+100)および純水で洗浄して、試料表面に付着しているカルシウムを除くこと、また器具やろ紙については塩酸(1+2)および温水で洗浄することなどである。これらの注意事項はその他の元素(ナトリウムやカリウムなど)の微量分析でも応用可能である。JIS以外にも成書^{5),6)}にも微量分析の際の注意事項の記載がある。

* 本論文を「数種の試料の共同分析結果(第36報)」とする。

表1 JIS G 1258 第1部に追加された適用成分および範囲

単位%

追加成分	Ca	Mg	As	Zr	Zn
定量範囲	0.0005 以上 0.005 以下	0.0005 以上 0.011 以下	0.001 以上 0.012 以下	0.010 以上 0.060 以下	0.001 以上 0.005 以下

表2 JIS G 1258 第2部に追加された適用成分および範囲

単位%

追加成分	Ca	Mg	As	Zr
定量範囲	0.001 以上 0.005 以下	0.0005 以上 0.011 以下	0.003 以上 0.012 以下	0.010 以上 0.060 以下

表3 JIS G 1258 第3部に追加された適用成分および範囲

単位%

追加成分	Ca	Mg	As
定量範囲	0.001 以上 0.005 以下	0.002 以上 0.011 以下	0.003 以上 0.012 以下

表4 ステンレス鋼鋳鋼品(SCS5)の化学成分

単位%

Cr	Ni	Si	Mn	C	S	P
11.50 以上 14.00 以下	3.50 以上 4.50 以下	1.00 以下	1.00 以下	0.06 以下	0.040 以下	0.040 以下

微量成分の分析手法の信頼性の確認には、分析値が既知の標準物質を測定試料と同じ操作で分析を行うことが有用である。鉄鋼の標準物質は、世界的には、米国、欧州、日本のものが有名であるが、国内では、一般社団法人日本鉄鋼連盟から頒布されている日本鉄鋼標準物質(JSS)が種類も多く使いやすい。JSSの中で、微量元素シリーズBという標準物質が販売されており、微量の酸可溶性アルミニウム、ヒ素、スズ、ホウ素、ジルコニウム、アンチモン、カルシウム、亜鉛などの認証値が記載されている。これらの標準物質の測定値が認証値と比較して高い値が出る場合は、何らかの汚染があったことが考えられる。汚染源について推定し、原因を取り除いていく

ことが必要である。

3. 共同分析結果および討議内容

JIS G 5121「ステンレス鋼鋳鋼品」⁷⁾に規定されている化学成分は表4の通りである。共同分析項目は、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、ケイ素(Si)、マンガン(Mn)、炭素(C)、硫黄(S)、リン(P)に ICP 発光法で予備測定を行った際に検出されたバナジウム(V)、銅(Cu)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)を加えた12項目とした。

共同分析結果を表5-1(クロム～硫黄)および表5-2(リン～ストロンチウム)に示す。

クロム

データ数は12で、分析方法は ICP 発光法が9件で滴定法が3件である。ICP 発光法の試料の分解方法は、塩酸(1+1)で分解後、硝酸を添加する方法が6件、酸分解後、炭酸ナトリウム+ホウ酸や二硫酸カリウム+硫酸水素カリウムなどの融剤で融解する方法が3件である。滴定法は JIS G 1217-2005⁸⁾ 附属書 I の方法であるペルオキシ二硫酸アンモニウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法が2件、JIS H 1279-1998⁹⁾ の方法であるペルオキシ二硫酸アンモニウム酸化硫酸アンモニウム鉄(II)滴定法が1件である。前回はクロムの多い鉄鋼(耐熱鋼 SUH35)を分析しており、測定ノウハウを蓄積していることもあり、今回は第1回目から比較的分析値がそろっていた。

ニッケル

データ数は12である。分析方法はすべて ICP 発光法である。試料の分解方法は塩酸および硝酸で分解する方法が9件、酸分解後、炭酸ナトリウム+ホウ酸や二硫酸カリウム+硫酸水素カリウムなどの融剤で融解する方法が3件である。分析値はそろっており、特に問題はなかった。

ケイ素

データ数は12である。分析方法は ICP 発光法が9件で、重量法が2件、モリブデン青吸光度法が1件である。重量法と吸光度法のデータはよく揃っている。ICP 発光法の試料の分解方法は、塩酸および硝酸で分解する方法が5件で、酸分解後、炭酸ナトリウム+ホウ酸や二硫酸カリウム+硫酸水素カリウムなどの融剤で融解する方法が4件である。酸分解のみ、もしくは二硫酸カリウム+硫酸水素カリウムでの融解では低値のところがあった。

表 5-1 共同分析結果

単位%

	Cr	Ni	Si	Mn	C	S
A	11.87 I	4.12 I	0.904 重	0.153 I	0.078 燃	0.0018 燃
B	11.67 I	4.08 I	0.833 I	0.162 I	0.077 燃	0.0018 燃
C	12.12 滴	4.16 I	0.894 重	0.162 I	—	—
D	11.82 滴	4.07 I	0.906 吸	0.163 吸	0.079 燃	0.0017 燃
E	11.80 滴	4.08 I	0.897 I	0.155 I	0.076 燃	0.0016 燃
F	12.05 I	4.15 I	0.896 I	0.154 I	0.074 燃	0.0018 燃
G	11.82 I	4.18 I	0.854 I	0.157 I	0.074 燃	0.0016 燃
H	11.94 I	4.01 I	0.884 I	0.152 I	0.074 燃	0.0017 燃
I	11.96 I	4.17 I	0.912 I	0.152 I	—	—
J	11.82 I	4.11 I	0.894 I	0.150 I	0.076 燃	0.0018 燃
K	11.94 I	4.19 I	0.847 I	0.152 I	0.079 燃	0.0018 燃
L	12.07 I	4.02 I	0.899 I	0.164 I	0.076 燃	0.0018 燃
平均	11.91	4.11	0.885	0.156	0.076	0.0017
標準偏差	0.131	0.059	0.026	0.0051	0.0019	0.000083
C V%	1.1	1.4	2.9	3.2	2.5	4.8

I : ICP 発光法、滴 : 滴定法、重 : 重量法、吸 : 吸光光度法、燃 : 燃焼赤外線吸収法

表 5-2 共同分析結果

単位%

	P	V	Cu	Ca	Mg	Sr
A	0.0279 吸	0.0551 I	0.0155 I	0.00002 I	<0.00001 I	0.00004 I
B	0.0296 I	0.0540 I	0.0148 I	0.00041 I	0.00004 I	0.00006 I
C	0.0288 I	0.0572 I	0.0148 I	0.0004 原	<0.0001 I	<0.0001 I
D	0.0267 吸	0.0563 I	0.0147 I	0.00012 I	<0.00001 I	<0.00001 I
E	0.0268 I	0.0556 I	0.0154 I	0.00032 I	0.00005 I	0.000026 I
F	0.0265 I	0.0542 I	0.0152 I	0.00019 I	0.000048 I	0.00004 I
G	0.0282 I	0.0551 I	0.0152 I	<0.0001 I	<0.0001 I	0.000057 I
H	0.0291 吸	0.0555 I	0.0151 I	<0.0001 I	<0.00001 I	0.00005 I
I	0.0278 I	0.0558 I	0.0152 I	<0.00001 I	0.00005 原	0.00006 I
J	0.0269 I	0.0548 I	0.0143 I	<0.0001 原	<0.0001 原	<0.001 I
K	0.0304 I	0.0537 I	—	—	—	—
L	0.0282 I	0.0527 I	0.0145 I	0.00004 I	0.000023 I	0.000049 I
平均	0.0281	0.0550	0.0150	0.00021	0.00004	0.00005
標準偏差	0.0012	0.0012	0.00038	0.00016	0.000012	0.000012
C V%	4.4	2.2	2.5	77	27	25

吸 : 吸光光度法、I : ICP 発光法、原 : 原子吸光法

マンガン

データ数は12である。分析方法はICP発光法が11件、吸光光度法1件である。分析値はそろっており、特に問題はなかった。

炭素、硫黄

データ数は10である。分析方法はすべて燃焼赤外線吸収法である。分析値はそろっており、特に問題はなかった。

リン

データ数は12である。分析方法はICP発光法が9件、吸光光度法3件である。分析値はそろっており、特に問題はなかった。

バナジウム

データ数は12である。分析方法はすべてICP発光法である。分析値はそろっており、特に問題はなかった。

銅

データ数は11である。分析方法はすべてICP発光法である。分析値はそろっており、特に問題はなかった。

カルシウム

データ数は11である。分析方法はICP発光法が9件で、原子吸光法が2件である。第1回目の分析値は $<0.00001\%$ から 0.00092% まで非常にばらついていた。そのため、低値のカルシウムを定量する注意点について議論を行った。ベンゼンやエーテルで試料を洗浄することや、石英製のビーカーや時計皿を使用することなどの意見が上がったが、一番大きい要因は5Cろ紙で測定溶液をろ過していることだと推測された。ろ紙を希釈した塩酸や硝酸であらかじめ洗浄するか、上澄み液で測定を行うことなどの方法が提案された。また、PTFE製のメンブランフィルターでろ過している分析所もあった。

第2回目の共同分析で、ろ過せず上澄み液で測定を行ったところ、分析値が 0.00092% から 0.00032% へ、 0.00060% から 0.00019% へと変化し、データのばらつきが小さくなった。微量のカルシウムを定量する際には、ろ過に注意が必要なが確認された。

マグネシウム

データ数は11である。分析方法はICP発光法が9件で、原子吸光法が2件である。非常に低値であるが、分析値はそろっており、特に問題はなかった。

ストロンチウム

データ数は11である。分析方法はすべてICP発光法である。非常に低値であるが、分析値はそろっており、特

に問題はなかった。

4. 結論

今回の共同分析では、ステンレス鋼鑄鋼品(SCS5)を対象試料とし、微量成分も分析項目として採り上げて検討を行った。最近、環境における規制対象物質の低濃度化や、微量成分の材料に及ぼす影響が検討されるようになり、低濃度の成分を分析する機会が増えてきている。微量成分を分析する場合には、汚染に特に注意が必要である。測定成分ごとに、汚染源となるものを見極めて、対策を考えていく必要がある。このような場合にも共同分析を上手に活用していくことが重要である。

謝辞

日常業務でお忙しい中、共同分析にご参加いただき、非常に有用なご意見をいただきました東海無機分析化学研究会の各機関の皆様にご心から感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 野々部恵美子, 大橋芳明, 柴田信行, 橋井光弥, 小野さとみ: 名古屋市工業研究所研究報告, **99**, pp. 33-38 (2014)
- 2) 日本工業規格 JIS G 1258-1:2014 「鉄及び鋼-ICP発光分光分析方法-第1部: 多元素定量方法- 酸分解・二硫酸カリウム融解法」
- 3) 日本工業規格 JIS G 1258-2:2014 「鉄及び鋼-ICP発光分光分析方法-第2部: 多元素定量方法- 硫酸りん酸分解法」
- 4) 日本工業規格 JIS G 1258-3:2014 「鉄及び鋼-ICP発光分光分析方法-第3部: 多元素定量方法- 酸分解・炭酸ナトリウム融解法」
- 5) 社団法人 日本分析化学会 関東支部編: “ICP発光分析・ICP質量分析の基礎と実際” p46, オーム社 (2008)
- 6) 社団法人 日本分析化学会編: “現場で役立つ 化学分析の基礎” p58, オーム社 (2006)
- 7) 日本工業規格 JIS G 5121:2003 「ステンレス鋼鑄鋼品」
- 8) 日本工業規格 JIS G 1217:2005 「鉄及び鋼-クロム定量方法」
- 9) 日本工業規格 JIS H 1279:1998 「ニッケル合金中のクロムの定量方法」

頭部保護緩衝材の衝撃吸収性能評価

奥田崇之、坂崎克秋*、堀公子*

Shock Absorption Evaluation of the Head Protection Buffer Materials

Takayuki OKUDA, Katsuaki SAKAZAKI* and Kimiko HORI*

1. 緒言

現在日本において高齢化および老齢世代の増加に伴い、転倒による不慮の事故が発生する傾向は大きくなると考えられる。特に転倒時の衝撃による頭部損傷は重大なリスクが発生する。若いうちは無意識に手や体を使って頭部への損傷を最小限に食い止めようとするが、年齢が上がるにつれて運動神経も鈍り、直接頭部への衝撃による損傷につながりやすくなる。もちろん頭部の部位によっても衝撃によるダメージは異なってくるが、大局的に見て衝撃の大きさと頭部へのダメージは比例していると考えられる。このような衝撃による頭部損傷の程度を表現するのに、自動車事故の頭部保護基準¹⁾や遊具落下による安全基準でよく利用されている頭部障害基準値(HIC[Head Injury Criterion])というものがある。

$$HIC = \left\{ (t_2 - t_1) \left[\frac{1}{(t_2 - t_1)} \int_{t_1}^{t_2} a dt \right]^{2.5} \right\}_{max} \quad (1)$$

ここで、aは合成加速度、t1は積分開始時間、t2は積分終了時間である。ただしt1、t2はHIC値が最大になるように選択しなければならない。

このHIC値は1971年にNational Highway Traffic Safety Administration(NHTSA)で導入され、頭部損傷の危険性を示す指標となっている。図1はHIC値から起こりうる障害の確率を表したグラフ²⁾である。一般的にHIC値=1000を越えたあたりから致命的な頭部損傷が起こり始めている。ただしこのHIC値は規定のダミーロボットと対象材料との相互作用から得られるデータであり、頭部モデルの材質の違いによって変化することを考慮する必要がある。

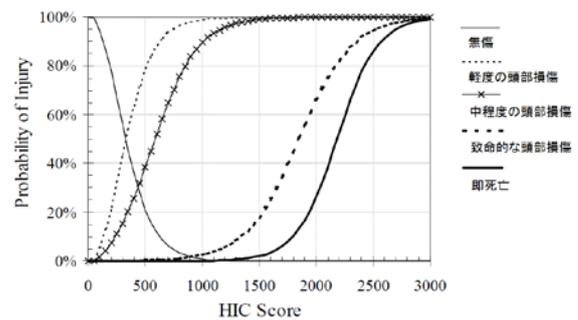


図1 HIC値に対する頭部損傷の可能性

本研究では、転倒時の頭部損傷を和らげるための安全帽の開発を目的として、まず加速度を容易に測定できる頭部モデルを有する装置を検討し、頭部保護を目的とした衝撃吸収素材の検討およびHIC値の測定を行った。

2. 頭部モデル衝撃装置

図2に頭部モデル衝撃測定用装置の写真を示す。頭部モデルを直径185mm質量5.8kgのアルミ製人頭型とし、床面から既定高さまで引き上げたのち自由落下させ、モデル上部に設置された加速度センサにより垂直方向(1軸のみ)の衝撃加速度を計測するものである。実際のHIC値は3軸の加速度を計測しその合成加速度を用いて演算するのであるが、今回の試験内容では垂直方向以外の加速度は結果に大きく影響しないと思われるため、また手軽な計測を行えるように1軸のみのデータから演算することにした。

一方、アルミ製の頭部モデルはほとんど緩衝作用が発生しないため、コンクリート面と衝突した場合かなりの衝撃が発生する。このため実際の頭部衝撃メカニズムとは異なるため、頭部モデル頭頂部に天然ゴム板を貼りつけた状態で各試験を行うことにした。そのため今回の試験ではHIC値を相対的な指標として用いている。

*和光技研工業株式会社

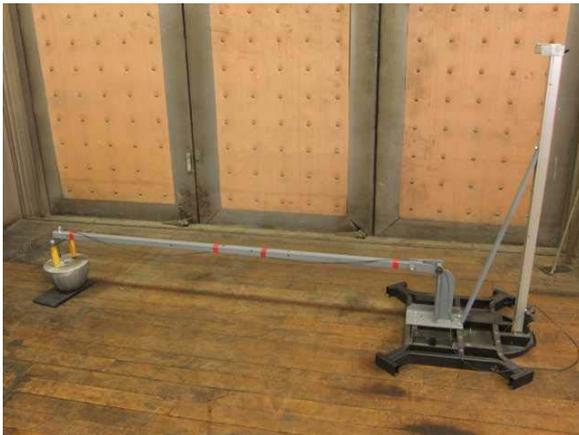
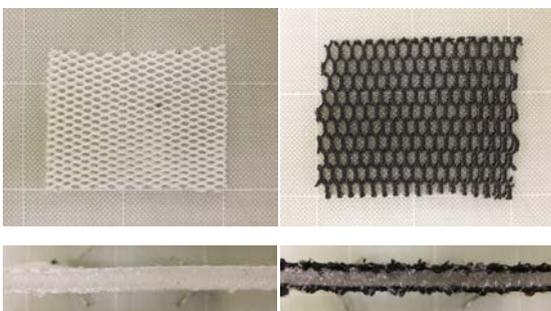


図2 頭部モデル衝撃測定装置

3. 実験内容

人がしりもちをついたり、手でガードしたりした後に頭部が床面に衝突する状況を想定して、前述装置の落下高さをコンクリート面から50cmとした。今回準備した緩衝材として、和光技研工業(株)が提供した三次元構造のメッシュ材料(図3)および市販のゴムスポンジを用いた。メッシュ材料のSK1145WとSK1082Wはともに通気性はあるが、表裏素材はそれぞれ柔らかいものと堅いものである。一方ゴムスポンジは厚さ10mmで通気性がまったくない均一素材である。

試験は頭部モデル頭頂部に厚さ5mmのゴム板を貼りつけ、コンクリート床面に緩衝材を配置し、50cm高さから自由落下させ衝撃加速度をセンサで測定した。



SK1145W (厚さ5mm) SK1082W (厚さ6mm)

図3 三次元構造のメッシュ素材

4. 実験結果および考察

各素材のHIC値演算結果を図4に示す。

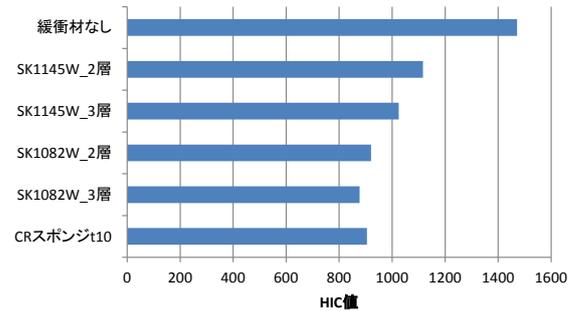


図4 各材料のHIC値

この試験結果から、HIC値が相対的に大きく低下している(今回のデータはHIC値を相対的に利用)材料はSK1082Wの2層以上と厚さ10mmのCRスポンジである。質量5.8kgの剛体が自由落下したときの衝撃を緩和させるためには、緩衝材に関してある程度の材料厚さと堅さが必要であることが分かる。さらに帽子に対して装着性や通気性を考えるならば、今回の選定材料の中ではSK1082Wを中心とした製品作りが有力である。

5. まとめ

日常生活において、不意な転倒等による頭部損傷事故を防止するために、外観に違和感がなく普段対策できる手段としての安全帽の開発指針を検討した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 帽子の装着緩衝材を評価するために検討した衝撃測定装置で、簡易にはあるがHIC値の演算を行えることが分かった。
- (2) 帽子に装着させる緩衝材として今のところSK1082W複層が一番有効であることが分かった。

今後の課題として、実際のHIC値と合致するように衝撃測定装置の完成度を高めるとともに、さらなる緩衝材の検討および製品形状の安全帽の実測定が挙げられる。

参考文献

- 1) 例えば、「自動車技術ハンドブック」試験・評価(車両編 p192(1990))
- 2) 中野正博, 松浦弘幸, 玉川雅章, 山中真, 行正徹: バイオメディカル・ファジィ・システム学会誌 12, [2], pp. 57-63(2010)

走査電子顕微鏡による樹脂めっきの密着性評価

浅野成宏

Adhesion Evaluation of Metal Plating on Plastics by Scanning Electron Microscope

Narihiro ASANO

1. 緒言

樹脂は柔軟性及び加工性に優れ、軽量であることから、様々な分野で利用されている。その反面、金属と比較すると、装飾性、耐候性、耐熱性、導電性、耐衝撃性、耐擦傷性などの物性で劣っているため、これらの欠点を補うことのできる樹脂めっきの需要が高まっている。樹脂めっきでは、めっきの密着性を向上させることが最も重要な課題とされており、めっき皮膜のふくれや剥がれなどの密着不良をいかに減少させるかが常に求められている。例えば、ABS樹脂めっきでは、事前に、エッチング処理により樹脂中のブタジエン相を溶解させて、樹脂表面に微小な孔を開ける。その孔にめっき金属が入り込んで生じるアンカー効果により、めっきの密着性向上を図っている。この場合、樹脂表面に存在するブタジエン相の分布状態が異なれば、エッチング処理後の孔の分布や形状が変化する。ABS樹脂の射出成形体では、成形条件が成形体におけるブタジエン相の存在状態に大きな影響を与えるため、成形条件がその後のめっき密着性に関する要因となる。

そこで、本研究では、製品において実際にふくれ不良を起こしたABS樹脂と、成形条件の中で射出速度に着目し、射出速度を変えて成形したABS樹脂の、表面及び断面観察を行うことにより、射出速度がめっき密着性にどのような影響を与えるかについて詳しく調べた。

2. 実験方法

樹脂めっきのめっき密着性試験の一つとしてヒートサイクル試験がある。ABS樹脂めっき品にヒートサイクル試験(条件:75℃・-30℃、20サイクル)を行い、複数のふくれ不良が発生した試料を準備した。これら発生したふくれ不良についてはウェルド付近とウェルド付近

以外に分けて、めっき部の断面と成形後及びめっきを剥離した後の表面を観察した。ウェルドとは、射出成形において金型内で熔融樹脂の流れが合流して融着する箇所である。成形後(成形体)の表面観察については、ふくれ不良試料にはめっき及びエッチング処理が施されているため、それと同ロットの成形品を同等品と見なして観察した。比較として、ふくれ不良の発生していない正常箇所についても同様に観察した。

またウェルド付近のふくれ不良箇所と正常箇所の組成の違いを調べるため、それぞれの箇所を深さ方向に削って採取した試料について、示差走査熱量測定装置(DSC3100:Bruker AXS)により、熱分析(試料:約5.0mg、昇温速度:10.0℃/min)を行った。

次に、異なる射出速度で成形した樹脂の、ブタジエン相をエッチング除去した後の孔の形状変化を調べるため、10mm/s及び20mm/sの射出速度で成形したABS樹脂のエッチング処理後の表面を観察した。

試料の表面及び断面観察は、金コーティングにより導電化処理を施し、走査電子顕微鏡(S-4800、(株)日立ハイテクノロジーズ)により、二次電子像観察(加速電圧:5kV)を行った。断面観察は、樹脂包埋して耐水研磨紙及びバフ研磨後、断面試料作製装置(E-3500:(株)日立ハイテクノロジーズ)により作製した試料を用いて行った。

ABS樹脂表面に存在するブタジエン相は、四酸化オスミウム染色により確認した。ABS樹脂を四酸化オスミウム溶液に一晩浸漬し、ブタジエン相に選択的に四酸化オスミウムを吸着させた。その試料を走査電子顕微鏡により反射電子像観察を行うことにより、ブタジエン相を確認した。

3. 結果及び考察

ふくれ不良試料の断面観察を行ったところ、ふくれ不良はめっきとABS樹脂の界面で発生していることを確認した。そこで、ウェルド付近のふくれ不良の発生原因をさらに詳しく調べるため、ウェルド付近のふくれ箇所と、正常箇所について比較観察を行った。図1(上段)にウェルド付近のふくれ箇所と、正常箇所のめっき剥離後の表面写真を示す。ふくれ箇所には孔がほとんどなく、正常箇所には $1\mu\text{m}$ 以下の孔が無数に空いていることが確認できる。また図1(下段)にウェルド付近のふくれ箇所と、正常箇所の成形後の表面写真を示す。正常箇所にはブタジエン相が多数確認できるが、ウェルド付近のふくれ箇所にはブタジエン相が少なく、平坦な表面を形成している。図1の矢印が示す箇所がブタジエン相であることは四酸化オスミウム染色により確認した。また、ウェルド付近のふくれ箇所及び、正常箇所から採取した試料について熱分析を行ったところ、両者の結果に顕著な違いは見られなかった。この結果より、ふくれ箇所では、

熱分析では検出できない程度の量ではあるが、ブタジエン相が表層でのみ少なくなっていると推測される。そのため、樹脂表層にエッチング処理を施しても、アンカー効果として働く孔が形成されず、ふくれ不良が発生したと考えられる。一般的に、樹脂の射出成形では、ウェルド付近の温度が低くなる傾向があるため、様々な不良が発生しやすいと言われている。よって、このような不良が発生した場合には、樹脂の成形条件を見直す必要がある。

次に、ウェルド付近以外でのふくれ不良の発生原因についても同様に調べた。ふくれ箇所(図2)では、正常箇所(図1上段右側)と比較して孔が一方方向に長く扁平になっていた。これはブタジエン相が射出成形の流れ方向に引き伸ばされ、扁平な形状のまま固化したと考えられる。このようなエッチング孔は、深さ方向に浅くなり、十分なアンカー効果が発揮されないとと言える。また同一試料内においても場所によって孔の形状がかなり異なっ

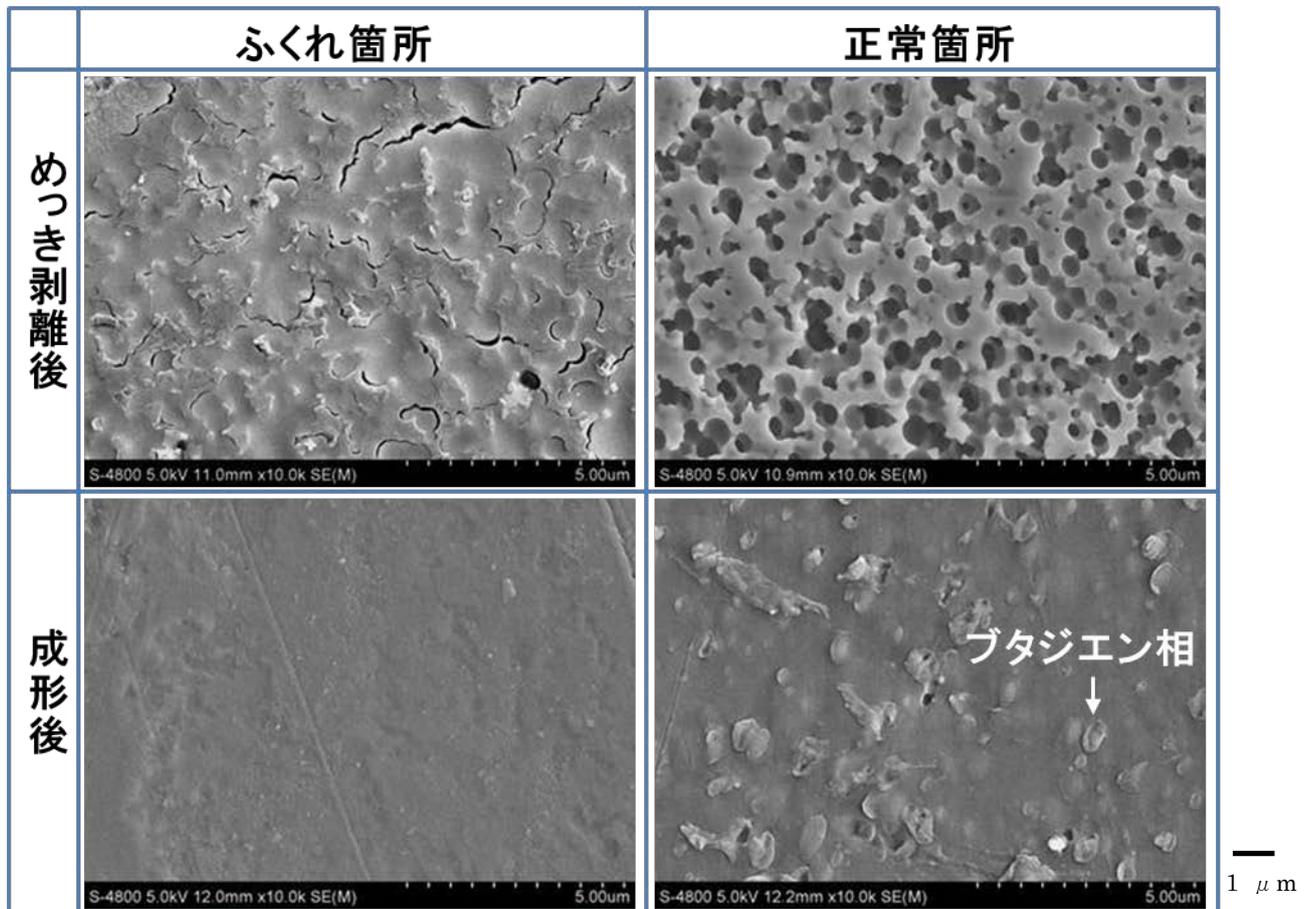


図1 ウェルド付近のふくれ箇所(左側)と、正常箇所(右側)の成形後(下段)及びめっき剥離後(上段)の表面写真

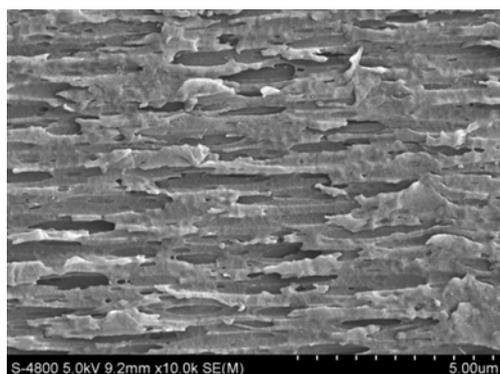


図2 ウェルド付近以外に発生したふくれ箇所のめっき剥離後の表面写真

ていることから、金型内において、樹脂の流れ速度が流動する箇所により異なっていると考えられる。したがって、金型内の部位による樹脂の流れ速度の違いを考慮し、成形条件を見直す必要がある。

以上の結果より、ふくれ不良の原因として成形条件が密接に関係していることが分かった。そこで、エッチング後の孔の形状に大きな影響を与えるブタジエン相の存在状態を調べるため、異なる射出速度で作製した成形体におけるエッチング処理後の孔の変化を観察した。図3に10 mm/s及び20 mm/sの射出速度条件により成形したABS樹脂のエッチング処理後の表面写真を示す。射出速度の速い方(20 mm/s)が遅い方(10 mm/s)と比較して孔が一方方向に長く扁平になっている。これは射出速度が速いほどブタジエン相は流れ方向に引き伸ばされ、長く扁平になると言える。球状のブタジエン相が成形の際の流れ方向に引き伸ばされたまま固化することにより、エッチング処理後の孔が同様に深さ方向には浅い扁平な形状になったと言え、球状と比較し扁平な孔ではアンカー効果は弱くなると考えられる。したがって、射出速度の過剰な高速化は十分なアンカー効果を得られない扁平な孔の発生につながると考えられる。この結果は、既述した、製品において実際にふくれ不良を起こした事例と一致し、射出速度がめっき密着性に影響を及ぼすことが言える。

4. 結論

ABS樹脂めっきのふくれなどの密着不良の一つの要因としては成形不良が挙げられる。ふくれ不良発生箇所の樹脂表面を観察したところ、エッチング孔が球状ではな

く扁平なものや、ブタジエンが表層に存在していないため孔が形成されないといった、成形条件の見直しを要する事例を確認した。成形条件の中で、射出速度に着目し、射出速度を変えて作製した成形体について調べた結果、過剰に射出速度が速いとブタジエン相は流れ方向に扁平に引き伸ばされることが分かった。この結果は、製品において実際にふくれ不良を起こした事例と一致し、過剰な射出速度の高速化はブタジエン相の扁平→エッチング孔の扁平→密着力の低下→ふくれなどの密着不良へとつながることが立証された。

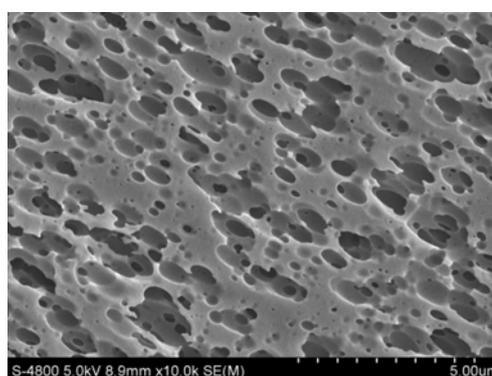
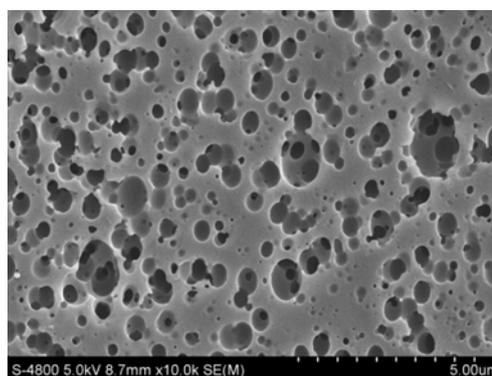


図3 10 mm/s (上図) 及び20 mm/s (下図) の射出速度により成形したABS樹脂のエッチング処理後の表面写真

参考文献

- 1) M. Matsunaga and Y. Hagiuda : 生産研究, 21[5], pp. 2~8(1969).

ニッケルめっき処理炭素繊維をトレーサーに用いた X線CTによる炭素繊維強化樹脂(CFRP)の繊維配向観察

名倉あずさ、岡本和明、伊藤清治、今井祐介*、島本太介*、堀田裕司*

高い強度と軽さを併せ持つ炭素繊維強化樹脂(CFRP)は航空機、自動車、エネルギー、医療など幅広い産業分野での活用が期待される。とくに母材に熱可塑性樹脂を用いたCFRTP(carbon fiber reinforced thermoplastic)は、そのリサイクル性や生産性の高さが注目されている。CFRTPの加工法のなかでも、射出成形はサイクルタイムが通常1分以下と短く、また複雑形状を一挙に成形できることから、著しく生産性に優れているといえる。

CFRTPの射出成形においては、金型内の熔融樹脂の流れに伴い、繊維が配向することが知られている。繊維配向は材料物性に異方性を生じ、ヒケ、ソリなどの成形不良やウェルド部(樹脂の流れが合流する部分)での著しい強度低下など、成形物の品質に悪影響を及ぼすことがある。このため成形品中の繊維配向の簡便な観察技術が必要である。

マイクロフォーカスX線CT(μ -XCT)は材料内部の状態を比較的短時間・非破壊で三次元観察できる有用な方法であり、ガラス繊維強化樹脂(GFRP)の繊維配向観察では頻繁に用いられている。一方、CFRPの観察例は少ない。これはCFと樹脂のX線吸収係数の差がほとんどなく、一般的な産業用X線CT装置ではCT画像上で両者のコントラストが十分得られず、CFの観察が困難であることによる。

そこで、射出成形CFRTPのX線CTによる繊維配向観察を可能にすべく、ニッケルめっき処理したCF(Ni-CF)をトレーサーとして用いることを検討した。ニッケルはCFや樹脂と比較してX線吸収係数が大きく、これをCF表面に付着させることで、CT画像上で樹脂とのコントラストを得られると期待した。またNi-CFがCFと同じ配向を示すなら、Ni-CFを観察することで間接的にCFの配向がわかると考えた。

Ni-CFは市販のめっき液を用いて常法により調製した。

*国立研究開発法人産業技術総合研究所

これを所定の割合でめっき処理していないCFとともに樹脂と混練し、射出成形したのち、 μ -XCTで観察した。

Ni-CFはXCT画像上で明瞭に観察することができた。対照として、10wt%のCFを含む成形品を同条件で測定したが、繊維は観察されなかった(図1)。Ni-CFの含有量の増加に伴い、繊維同士が密着し配向を観察するのが困難になることから、数wt%程度の含有量が妥当であることがわかった。

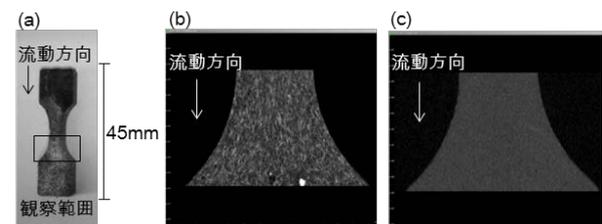


図1 (a) XCT測定サンプル概観、(b) Ni-CF3wt%+CF7wt%含有品、(c) CF10wt%含有品

またNi-CFと樹脂のコントラストが明瞭になったことで、より低倍率(CT画像の1画素サイズが繊維径の3倍程度)でも、繊維が十分に長ければ繊維配向を観察できた。これは、一度の測定でより広範囲を観察できることを意味する。

めっき処理していないCFとNi-CFの繊維配向を比較したところ、成形品表面付近・内部にかかわらず、層流部やウェルド部でほぼ一致した。このことからNi-CFが射出成形CFRTPの繊維配向を観察するトレーサーとして有効であると確認された。

掲載誌: *Composites Part B: Engineering*, **76**, pp. 38-43 (2015).

The Ni-plated carbon fiber as a tracer for observation of the fiber orientation in the carbon fiber reinforced plastic with X-ray CT

Azusa NAGURA, Kazuaki OKAMOTO, Kiyoharu ITOH, Yusuke IMAI, Daisuke SHIMAMOTO and Yuji HOTTA

3,6-ジブromo-1,2-ベンゾキノンジイミン配位子を持つルテニウム錯体の合成およびこの錯体と有機スズおよび有機ホウ素化合物とのクロスカップリング反応

小泉武昭*、林英樹、塩崎史穂*、山本隆一*

ベンゾキノンジイミン (bqdi, 図 1) は、non-innocent な配位子として知られており、bqdi の Ru 錯体 (bqdi-Ru complex, 図 1) について数多くの研究がなされている。bqdi は、化学修飾させることにより更なる機能化が可能となると考えられる。特に、 π 共役化合物を導入させた π -extended bqdi (図 1) を配位子に用いた Ru 錯体は、導入した π 共役ユニットが錯体の化学物性にもたらす影響について大きな興味を持たれる。

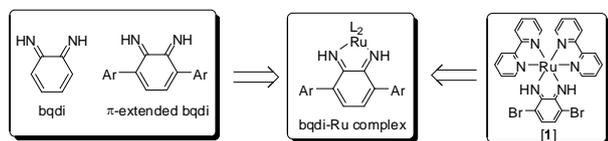


図 1 bqdi、bqdi-Ru 錯体およびジブromo Ru 錯体[1]

そこで、図 1 に示した臭素化された bqdi ユニットの持つ Ru 錯体[1]を出発物質として、Pd 錯体を用いるクロスカップリングによる bqdi ユニットの π 拡張を行い、その特性を調べた。

まず、ジブromoフェニレンジアミンとジクロロルテニウム錯体との反応により [1](PF₆)₂ を合成した (図 2)。続いて、図 3 の要領で、[1](PF₆)₂ を出発物質とするクロスカップリング反応により、[1](PF₆)₂ の bqdi ユニットの π

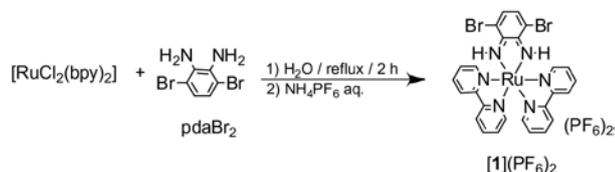


図 2 [1](PF₆)₂ の合成スキーム

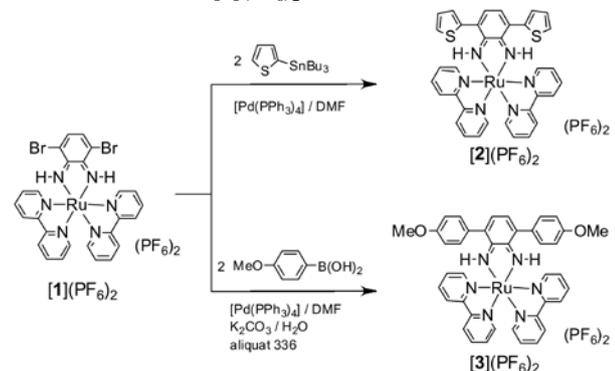


図 3 [2](PF₆)₂ および [3](PF₆)₂ の合成スキーム

系が拡張された [2](PF₆)₂ および [3](PF₆)₂ の合成を行った。

[2](PF₆)₂ および [3](PF₆)₂ の電気化学特性を評価したところ、 π 拡張を行うことにより、Ru(II)/Ru(III) 由来の第一酸化電位の負側へのシフト、および [Ru]²⁺/[Ru]⁺ 由来の第一還元電位と [Ru]⁺/[Ru]⁰ 由来の第二還元電位の正側へのシフトが見られた。分光特性を評価したところ、MLCT バンド由来の吸収端の長波長シフトが確認できた。

これらの結果から、[1](PF₆)₂ は Pd 錯体によるクロスカップリング反応が錯体の構造を壊すことなく進行することが確認できたので、重合反応を試みた。[1](PF₆)₂ とジスタニルチオフェンとのクロスカップリング反応を試みたところ、重合体 4 が得られた。図 4 に示したように、この手法により得られた高分子錯体は、金属の導入率が 100% となる。

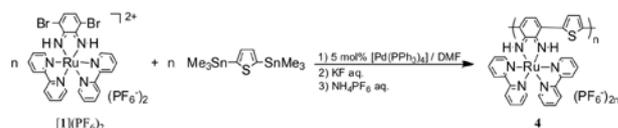


図 4 重合体 4 の合成スキーム

4 の第一還元電位および第二還元電位は低分子モデル化合物の [2](PF₆)₂ よりも正側にシフトしており、なおかつ 4 の高分子配位子の π - π^* 遷移に由来する吸収極大波長が 2 のそれよりも長波長シフトしていたことから、bqdi ユニットの更なる π 拡張が起こっていることが示唆される。

これらのことから、[1](PF₆)₂ は π 拡張型配位子を持つ Ru 錯体を合成するためのビルディングブロックとして有効と考えられ、 π 拡張による新規な機能性錯体への展開が可能となることがわかった。

掲載誌: *Inorganica Chimica Acta*, **421**, pp. 427-432 (2014).
[Ru(bpy)₂(bqdiBr₂)](PF₆)₂ bearing a 3,6-dibromo-1,2-benzoquinone diimine ligand (bqdiBr₂ = Br-C₆H₂(NH)₂-Br):
Synthesis and its cross coupling reactions with organostannanes and organoboronic acids

Take-aki KOIZUMI, Hideki HAYASHI, Shiho SHIOZAKI and Takakazu YAMAMOTO

*東京工業大学 資源化学研究所

ジステアリン酸アルミニウム塩と脂肪酸との混合物を用いた超はっ水表面の作製

中野万敬、秋田重人、山中基資

超はっ水とは、固体表面に対して 150° 以上の静的接触角で水滴が接する現象のことであり、植物の葉、水鳥の羽根、アメンボの足などに見られる。これらの表面は、単に油分やワックスなどで覆われているだけではなく、ナノ/マイクロメートルスケールの粗さにより超はっ水化を発現している。最近、人工的に超はっ水表面を作製するさまざまな方法が見つけられているが、時間やコストがかかったり大がかりな装置を必要とするなどの課題があった。そこで、低分子ゲル化剤の特性を利用した超はっ水表面の簡易な作製方法を開発し、その詳細について報告した。

はっ水剤成分として注目したのは、ジステアリン酸アルミニウム塩 (AIDS) という低分子ゲル化剤である。この化合物を 5 mg 添加するだけで 1 mL の n-ヘプタンをゲル化できる。この化合物だけを n-ヘプタンに溶かして基材に塗布し乾燥させると、接触角は 109° のはっ水膜が形成した。一方、AIDS に脂肪酸の一つであるステアリン酸 (SA) を加えて塗布すると 150° 以上の超はっ水膜が得られることがわかった。そこで、AIDS と脂肪酸の混合割合と接触角との関係を調べた。その結果、重量比 SA/AIDS が 2~50 の範囲の時に接触角が 150° 以上になることがわかった (図 1)。さらに、他の脂肪酸 (MA=ミリスチン酸、PA=パルミチン酸、AA=アラキジン酸、BA=ベヘン酸) と AIDS との混合物でも特定の混合割合の範囲で接触角が 150° 以上になった。次に、混合割合と滑落角の関係調べた。SA 混合物では重量比 SA/AIDS が 5~20、AA 混合物では重量比 AA/AIDS が 16~24 の範囲の時に滑落角が 10° 以下になった。

脂肪酸と AIDS との混合物から超はっ水表面が形成する理由を調べるため、電子顕微鏡により形成した表面を観察した (図 2)。AIDS のみから作製した表面は平坦であったが、SA を一定量添加すると SA の微細結晶が枝分かれしてできた数十マイクロメートルスケールの構造体が表面にみられた。同様の構造体は AA 混合物から作製した超はっ水表面でも観察されたことから、この構造体が超はっ水化に重要な役割を果たしていると考えられる。

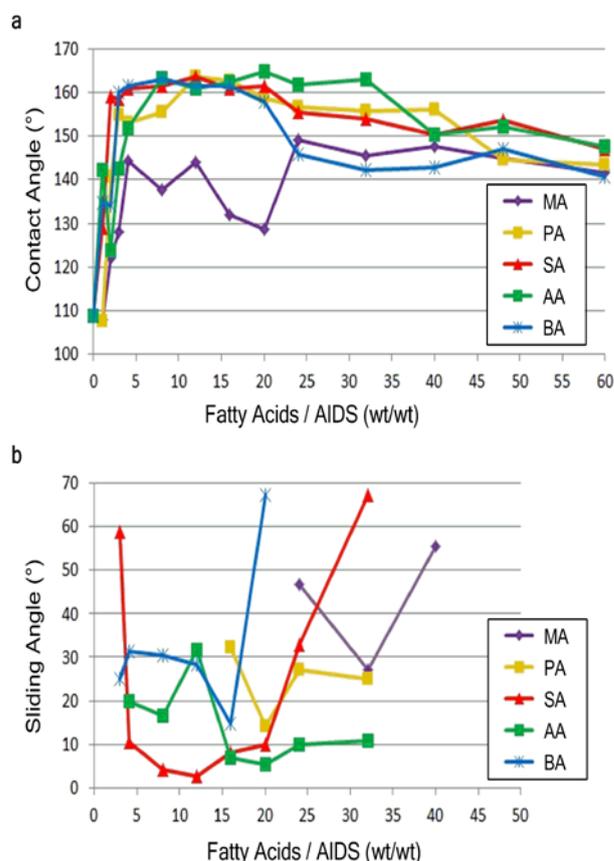


図1 脂肪酸のAIDSに対する重量比と(a)接触角、(b)滑落角との関係

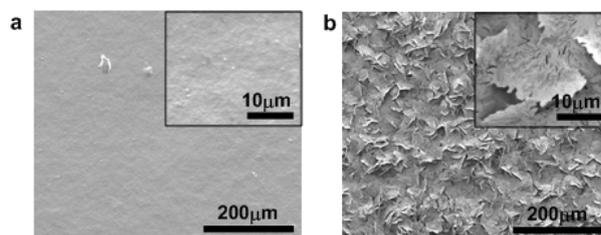


図2 (a) AIDS、(b) SA/AIDS=12から作製した表面の電子顕微鏡写真

掲載誌: *Colloid and Polymer Science*, **292**, pp. 1475~1478 (2014).

Fabrication of superhydrophobic surfaces from mixtures of aluminum distearate and fatty acids via intermediate organogel formation

Kazunori NAKANO, Shigendo AKITA, Motoshi YAMANAKA

プルシアンブルー担持酸化タングステンのアセトアルデヒド分解反応における光触媒性能

岸川允幸、柘植弘安、川瀬聡、小野さとみ

酸化タングステン (WO_3) は、可視光で働く光触媒 (可視光応答型光触媒) の一つであるが、 WO_3 単独で示す光触媒活性は低い。しかしながら、 WO_3 に助触媒として白金、銅等を担持することにより、光触媒性能を向上できることが報告されている。

本研究では、プルシアンブルー (PB) を助触媒として用いた新規の WO_3 光触媒を作製し、その光触媒性能を評価した。 WO_3 上へ PB を担持する方法としては乾式混練を用いて、担持量は作製試料の重量比 0.5 % になるように調製した。光触媒の性能評価は、可視光照射下におけるアセトアルデヒド (CH_3CHO) 分解反応の速度を調べることにより行った。反応装置の概略図を図 1 に示した。体積 4.8 mL バイアル瓶の底に光触媒試料粉末 30 mg を敷き詰め、更に濃度 12 g L^{-1} の CH_3CHO 水溶液 $5.0 \mu\text{L}$ を光触媒試料に滴下した後に密閉した。紫外光を除いた可視光をバイアル瓶の底面より照射し、 WO_3 光触媒による CH_3CHO 分解反応を 3 時間行った。 CH_3CHO 分解反応により、バイアル瓶内の大気中に生成する二酸化炭素 (CO_2) 濃度の経時変化を、ガスクロマトグラフ分析装置を用いて測定した。光触媒性能の比較対象としては、酸化銅担持 WO_3 (CuO-WO_3) および白金担持 WO_3 (Pt-WO_3) を使用した。

各種 WO_3 光触媒を用いて、可視光照射による CH_3CHO 分

解反応における CO_2 生成反応の経時変化を図 2 に示した。焼成法により Pt 担持したものを $\text{Pt-WO}_3\text{-C}$ 、光電着法により Pt 担持したものを $\text{Pt-WO}_3\text{-P}$ と表記した。

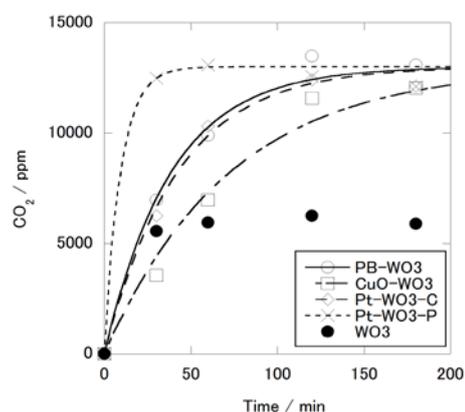


図 2 CH_3CHO 分解によって生じる CO_2 濃度の経時変化

バイアル瓶内の CH_3CHO がすべて CO_2 へ分解した場合、4.8 mL 体積中で室温での気体 CO_2 濃度は約 13000 ppm になる。助触媒を担持していない WO_3 を用いて CH_3CHO 分解反応を行うと、光照射 30 分後に CO_2 濃度が 6000 ppm 付近で一定となり、 CO_2 生成反応が停止した。一方、CuO、Pt、PB を担持した WO_3 を用いた場合、いずれも反応開始から 3 時間後の CO_2 濃度が 13000 ppm 近くにまでに達し、中間生成物による光触媒性能の失活もなく反応が進行したと考えられる。既知の助触媒である CuO や Pt と共に、新たに PB も WO_3 光触媒の助触媒として作用することがわかった。PB が WO_3 上に存在することで励起電子と正孔の再結合が抑えられて、 CH_3CHO 分解反応が促進されたと考えられる。

掲載誌：分析化学, **63** [11], pp. 903-908 (2014).

Photocatalytic performance of Prussian blue-loaded tungsten oxide for photodegradation of acetaldehyde Nobuyuki KISHIKAWA, Hiroyasu TSUGE, Satoru KAWASE and Satomi ONO

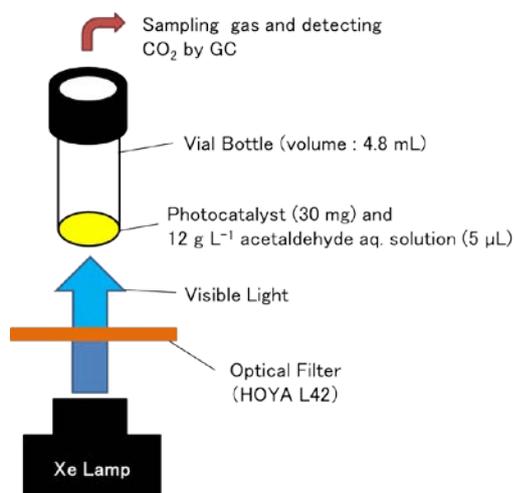


図 1 装置概略図

極限環境下でも安定な超疎媒表面の開発

Daniel F. MIRANDA*、浦田千尋*、Benjamin MASHEDER*
Gary J. DUNDERDALE*、八木橋信、穂積篤*

固体表面に付着した液体を速やかに除去することを可能にする表面処理技術の開発は、基礎研究のみならず実用研究においても大変注目を集めている。これまで、蓮の葉の超撥水機能を模倣した表面処理手法が数多く開発されてきた。最近では、水だけでなく油などの低表面エネルギー液体や粘性の高いエマルジョンを容易に滑落させることができるこれまでにない画期的な表面処理手法が報告されている。しかしながら、微細構造に依存する従来の処理手法は、複雑な製造工程や摩耗に対する弱さなどが欠点となり、実用化の大きな妨げとなっている。

本研究では、従来のような、表面の微細構造化により静的接触角(θ_s)を極限まで大きくするのではなく、接触角ヒステリシス($\Delta\theta$:前進接触角(θ_A)と後退接触角(θ_R)の差)を制御することで、液滴の滑落性を向上させる方法に着目した。 $\Delta\theta$ が小さい表面では、 θ_s の値が大きくなっても、わずかな傾斜(TA:Tilt angle)でも液滴を滑落させることができる。このような表面を実現するため、表面エネルギーの低い液体が保持された表面を開発した。液体には200°C以上の高温下や高真空中でも安定なイオン液体(IL)を用いた。具体的には、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imideを用いた。最初に、光洗浄したシリコンウェハを1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane(D_4^H)の蒸気に180-200°C下で2-3日間曝し、直径0.5-3.0 μ mの粒子が積み重なった粒子膜を形成した(図1(a))。次に、ILを安定に保持するため、表面を真空紫外光で洗浄した後、(3-aminopropyl)triethoxy-silaneの蒸気で処理し、粒子表面の表面エネルギーとILの表面エネルギーのマッチングを行った。この処理により、ILは粒子内に均一に含浸し、図1(b)に示すような平滑なIL膜を得た。

複数のプローブ液体を用いた θ_s 、 $\Delta\theta$ 、TAの結果を表1に示す。すべての液体で $\Delta\theta$ は3°未満と接触角ヒステリシスが非常に小さいため、液滴はわずかに傾けた

だけで滑落した。 n -デカンの例では、超撥油表面($\theta_s > 160^\circ$)でTAが5.3°という報告に対して、開発した表面ではわずか3.7°傾けるだけで液滴が滑落することが明らかとなった。さらに、加熱(250°C / 12時間)、真空下(0.7Pa / 24時間)、真空紫外光(172nm / 20分)照射といった極限環境下でも表面特性に変化がないことを確認した。

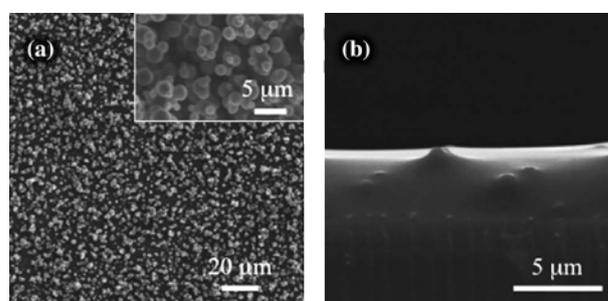


図1 処理表面の電子顕微鏡による観察画像

(a) D_4^H の微細構造(上面)

(b) ILを浸潤させスムーズになった表面(側面)

表1 各液体の θ_s 、 $\Delta\theta$ と5 μ LでのTA

プローブ液体	θ_s (°)	$\Delta\theta$ (°)	TA(°)
水	51.1 ± 1.0	1.4 ± 0.4	3.0 ± 0.7
ジヨードメタン	52.4 ± 1.2	2.5 ± 1.4	2.3 ± 0.6
ヨードベンゼン	27.7 ± 1.3	2.2 ± 1.0	1.3 ± 0.5
n -ヘキサデカン	33.0 ± 0.8	1.8 ± 0.8	2.0 ± 1.1
n -テトラデカン	28.7 ± 0.7	1.1 ± 0.8	2.3 ± 1.6
n -ドデカン	24.4 ± 0.3	1.6 ± 0.6	3.8 ± 2.2
n -デカン	17.0 ± 1.7	1.6 ± 2.2	3.7 ± 1.2

掲載誌: *APL Materials*, **2** [5], pp. 056108-1~056108-6.
Physically and chemically stable ionic liquid-infused textured surfaces showing excellent dynamic omniphobicity

Daniel F. MIRANDA, Chihiro URATA, Benjamin MASHEDER, Gary J. DUNDERDALE, Makoto YAGIHASHI and Atsushi HOZUMI

*国立研究開発法人産業技術総合研究所

名古屋市工業研究所研究報告No.100

平成27年11月発行

発行部数 450部

無料 特定配布

発行 名古屋市工業研究所
名古屋市熱田区六番三丁目4番41号
TEL 〈052〉661-3161 (代表)
編集担当 名古屋市工業研究所支援総括室

この冊子は、古紙パルプを含む再生紙を使用しています。