

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.108

2 0 2 3

名古屋市工業研究所

# 名古屋市工業研究所

## 研究報告

No. 108(令和5年)

### 目次

#### 論文

1. 非破壊測定技術を用いた三次元形状評価  
..... 岩間由希、名倉あずさ、岡本和明、相羽誉礼、松原和音、長坂洋輔、松下聖一、  
田中智也、玉田和寛、深谷聡 ..... 1
2. ロボットアームを活用した外観検査システムの撮影環境構築手法  
..... 長坂洋輔、村瀬真、松原和音、後藤真吾、黒宮明 ..... 5
3. CFRP 積層板に生じた疲労損傷の進展抑制に関する研究  
..... 深谷聡、二村道也、田中優奈、夏目勝之、毛利猛 ..... 10
4. 電気部品の熱抵抗評価に関する一検討  
..... 立松昌、梶田欣、壁谷真人 ..... 14
5. 快削黄銅 C3604 の共同分析結果  
..... 大橋芳明、野々部恵美子、柴田信行、毛利猛 ..... 18

#### 技術ノート

1. Zn-Ni 合金めっきの膜応力について  
..... 三宅猛司、田辺智亮、松村大植、岸川允幸、飯田浩史 ..... 22
2. サーモグラフィを用いた熱伝導率測定手法の開発  
..... 立松昌、梶田欣 ..... 25
3. 高分解能質量分析計を用いた熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析法によるポリエチレンの劣化解析  
..... 山中基資 ..... 27
4. シンクロトロン光を用いた微生物燃料電池材料の評価法の検討  
..... 宮田康史、片山新太 ..... 32
5. ウルトラファインバブルをテンプレートとする中空ポリスチレン粒子の作製  
..... 安井望、早川由夫、兼松渉 ..... 35

#### 既発表論文抄録

1. 繊維強化プラスチックの繊維長測定（第2報）～スキャナ法の精度検証及びGFへの適用～  
..... 近藤光一郎、名倉あずさ ..... 38

2.	ファインバブルによる中空高分子微粒子の生成 .....	安井智哉、安井望、安田啓司 ..... 39
3.	固溶化熱処理後のアルミニウム合金 2024 の応力—ひずみ曲線に及ぼすひずみ速度依存性の影響 .....	西田政弘、谷口智、Ziyi Su、寸田正輝、村田真伸 ..... 40
4.	底面集合組織の形成を抑制した AZ31B マグネシウム合金板材の室温深絞り成形性に及ぼす プロセス因子の影響 .....	千野靖正、黄新勝、斎藤尚文、西脇武志、毛利猛、松田幹雄 ..... 41
5.	N,N-ジメチルアルキルアミノ置換 2-クロロフェノチアジンの化学修飾および電気化学特性 .....	林英樹、小川匡之、小泉武昭 ..... 42

## 特許抄録

1.	金ナノ粒子担持粉体の製造方法 .....	波多野諒、山口浩一、柴田信行、浅野成宏、浅野浩志、岡寺俊彦、高島成剛 ..... 43
----	-------------------------	---

Research Reports  
of  
Nagoya Municipal  
Industrial Research Institute

No. 108 (2023)

CONTENTS

Papers

1. Evaluation of the Three-Dimensional Shape using the Nondestructive Measurement Technology  
Yuki IWAMA, Azusa NAGURA, Kazuaki OKAMOTO, Motohiro AIBA, Kazune MATSUBARA, Yosuke NAGASAKA,  
Seiichi MATSUSHITA, Tomoya TANAKA, Kazuhiro TAMADA and Satoshi FUKAYA..... 1
2. Imaging Environment Reconstruction Method for Visual Inspection System using Robotic Arms  
..... Yosuke NAGASAKA, Makoto MURASE, Kazune MATSUBARA, Shingo GOTO and Akira KUROMIYA ..... 5
3. Study on Suppression of Fatigue Damages of CFRP Laminates  
Satoshi FUKAYA, Michinari FUTAMURA, Yuuna TANAKA, Masayuki NATSUME and Takeshi MOHRI ..... 10
4. A Study on Thermal Resistance Evaluation of Electrical Parts  
..... Masashi TATEMATSU, Yasushi KAJITA and Masato KABETANI ..... 14
5. Result of Co-operative Analysis of Free-cutting Brass  
..... Yoshiaki OHASHI, Emiko NONOBE, Nobuyuki SHIBATA and Takeshi MOHRI ..... 18

Technical Note

1. Film Stress in Zn-Ni Alloy Plating  
.. Takeshi MIYAKE, Tomoaki TANABE, Daiki MATSUMURA, Nobuyuki KISHIKAWA and Kouji IIDA ..... 22
2. Development of Thermal Conductivity Measurement Method using Thermography  
..... Masashi TATEMATSU and Yasushi KAJITA ..... 25
3. Degradation Analyses of Polyethylene by Thermal Desorption-GC/MS using High-Resolution  
Time-of-Flight Mass Spectrometer  
..... Motoshi YAMANAKA ..... 27
4. Investigation of Evaluation Method for Microbial Fuel Cell Materials using Synchrotron Light  
..... Yasushi MIYATA and Arata KATAYAMA ..... 32
5. Preparation of Hollow Polystyrene Particles using Ultrafine Bubble as Template  
..... Nozomu YASUI, Yoshio HAYAKAWA and Wataru KANEMATSU ..... 35

Abstracts of Papers Published in Other Formals

1. The Fiber Length Measurement of Discontinuous Fiber-Reinforced Plastics  
..... Koichiro KONDO and Azusa NAGURA ..... 38

2.	Formation of Hollow Polymer Microparticles by Fine Bubbles ..... Tomoya YASUI, Nozomu YASUI and Keiji YASUDA .....	39
3.	Effects of Strain Rate on Stress-Strain Curves in 2024 Aluminum Alloy After Solution Heat Treatment ..... Masahiro NISHIDA, Satoshi TANIGUCHI, Ziyi SU, Masaki SUNDA and Masanobu MURATA .....	40
4.	Effects of Process Parameters on Room-Temperature Deep Drawability of AZ31B Magnesium Alloy Sheets with Suppressed Basal Texture ..... Yasumasa CHINO, Xinsheng HUANG, Naobumi SAITO, Takeshi NISHIWAKI, Takeshi MOHRI and Mikio MATSUDA .....	41
5.	Chemical Modifications of N,N-Dimethylalkylamino-Substituted 2-Chlorophenothiazine and Their Electrochemical Behavior ..... Hideki HAYASHI, Tadashi OGAWA and Takeaki KOIZUMI .....	42

## Abstracts of Patents

1.	Method for Producing Gold Nanoparticle-Carrying Powder ..... Ryo HATANO, Koichi YAMAGUCHI, Nobuyuki SHIBATA, Narihiro ASANO, Hiroyuki ASANO, Toshihiko OKADERA and Seigo TAKASHIMA .....	43
----	--	----

# 非破壊測定技術を用いた三次元形状評価

岩間由希、名倉あずさ、岡本和明、相羽誉礼、松原和音、長坂洋輔、松下聖一、  
田中智也、玉田和寛、深谷聡

Evaluation of Three-Dimensional Shape using Nondestructive Measurement Technology

Yuki IWAMA, Azusa NAGURA, Kazuaki OKAMOTO, Motohiro AIBA, Kazune MATSUBARA, Yosuke NAGASAKA, Seiichi MATSUSHITA, Tomoya TANAKA, Kazuhiro TAMADA and Satoshi FUKAYA

Abstract: Recently, X-ray CT devices are used for not only non-destructive observation but also three-dimensional shape measurement. In this study, we investigated where the distortion occurred in three-dimensional shape data acquired in X-ray CT device, and verified methods to reduce it. We also tried to use X-ray CT device cooperating with other three-dimensional measurement devices. When appropriate image processing was applied to CT images, the distortion of three-dimensional shape data was greatly suppressed. Good contrast images were made by adjusting imaging area and setting direction of the sample. Preparation suitable for shape and material of the sample was important before CT scanning, and post-correction was also effective. It was shown that X-ray CT device can be used for three-dimensional shape measurement like non-contact three-dimensional digitizer.

## 1. 緒言

X線CT装置は、物体を透過する能力を持つX線を利用して、対象の内部構造を含めた3次元画像を取得できる非破壊検査装置である。工業分野においては、製品内部の形状や欠陥および内包物の分布など、試料内部の情報を短時間かつ立体的に評価できる特長を活かし、故障原因調査や品質検査、動作機構観察など、様々な場面で活用されている。

また近年では、X線CT装置は単なる内部観察装置から計測・形状取得装置へと役割が広がりつつあり、X線CT装置で得られた3次元形状データを寸法測定、CADデータとの比較、CAE（シミュレーション）や3Dプリントに用いるなど、新しい分野への活用が期待されている。しかしX線CT装置は、撮影解像度など画像撮影装置としての特性はもとより、試料材質や形状によるX線吸収量の差に起因する歪みなど、この装置の原理特有の測定誤差要因を有している。よって撮影データをそのままCADモデルに精度良く変換するような技術は確立されておらず、3次元形状計測装置としての本格的な利用普及には至っていない。そのため本研究においては、形状歪みの発生傾向と要因の検証や、それを抑制する手法の検討、また他測定機との連携による機能補完において各装置の

適性などを検討した。

## 2. 研究方法および使用装置

素材や形状、構造の異なる試料を測定し、取得される断面画像および3次元形状データを評価した。試料の設置方法および撮影条件設定の影響や、画像処理による補正効果を検討することにより、出力として得られる3次元形状データの精度向上を図ることとした。本研究では、マイクロフォーカスX線CT装置（東芝ITコントロールシステム製、TXScanner TXS-33000FD）を測定評価に用いた。

また、同一試料を他方式の装置である非接触3次元デジタルサイザ（GOM製、ATOS III Triple Scan）でも形状測定し、得られたデータとの比較評価を実施した。これによりX線CT装置で得られる3次元形状データの測定精度を評価するとともに、各装置の特徴や適用範囲、誤差発生傾向などの把握についても検討した。

## 3. 測定結果および検証

### 3.1 CT画像の改善検討

産業用X線CT装置の多くは図1のような構造となっており、線源から放出されたX線が受光器で検出される。

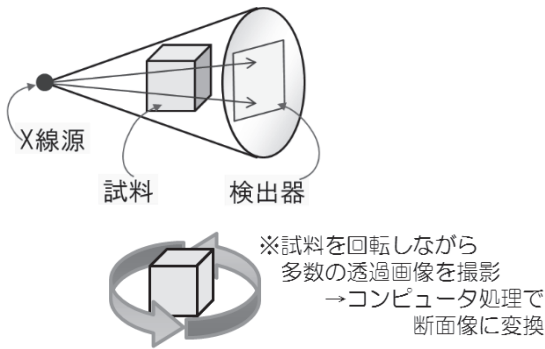


図1 X線CT装置の構造

X線の光路上に試料を設置することで、その形状や材質に応じた濃淡を有した透視画像が撮影される。また、試料を回転させ複数方向からの透視画像を取得することで、再構成計算処理により試料の断面画像が得られる。そして断面画像の積み重ねにより3次元画像が構築されている<sup>1)</sup>。

本研究では、評価用試料として金属および樹脂製のブロックなどを測定し、得られる断面画像や3次元形状データについて、歪みの発生要因およびその低減方法について検討した。図2のように、CT撮影で得られる画像はX線透過率に応じた濃淡画像であるため、閾値を定めることで物体と周囲領域との境界を定義し、形状データとして扱えるようになる。

まず、断面画像の歪みについての検討を実施した。大型や高比重材質の試料では、X線が試料内を透過しづらいため、X線源の管電圧を高めて透過能力を向上させる必要がある。更に銅製フィルタを併用することでより均

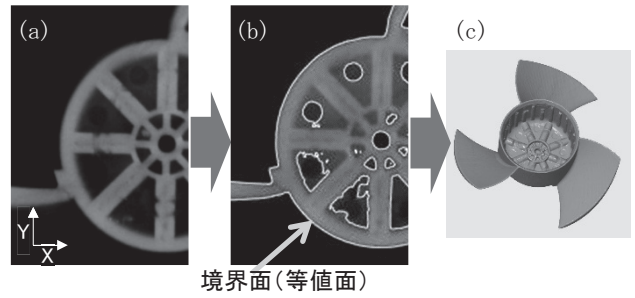


図2 閾値設定による形状作成

- (a) 撮影結果 (濃淡画像)
- (b) 境界面を定義
- (c) 作成される3D形状データ

質なX線を試料に照射し、ノイズや虚像の少ない断面画像が得られることが確認できたが、それだけでは不十分な場合も見られた。図3に鉄製試料を管電圧280kVで撮影した断面画像を示す。試料は直方体形状であり、ノギス測定では断面寸法39.90×15.03mmであった。まず(a)から(b)のように断面画像を閾値で単純に2値化すると、局所的な濃淡差の影響が問題となり、本来の試料形状ではなく中央が樽型に歪んだ形状データが出力された。CT撮影で得られる断面画像では、透過が不十分な場合は直方体の縁のうち中央付近は明るく、角部は暗く写る傾向があるため、単純に2値化すると中央部は膨らみ、角部は欠けてしまうことが多い。そこで(c)および(d)のように2値化前に、ランダムノイズ除去<sup>2)</sup>および適応的コントラスト改善(ヒストグラム平坦化)の2段階の画像処理を前処理として実施したところ、2値化画像において(e)のように歪みの小さい画像を得ることができた。この画像から出力される3D形状データは図4となり、樽型に膨らんだ歪み部分を約0.7mm減少させ平面形状に大き

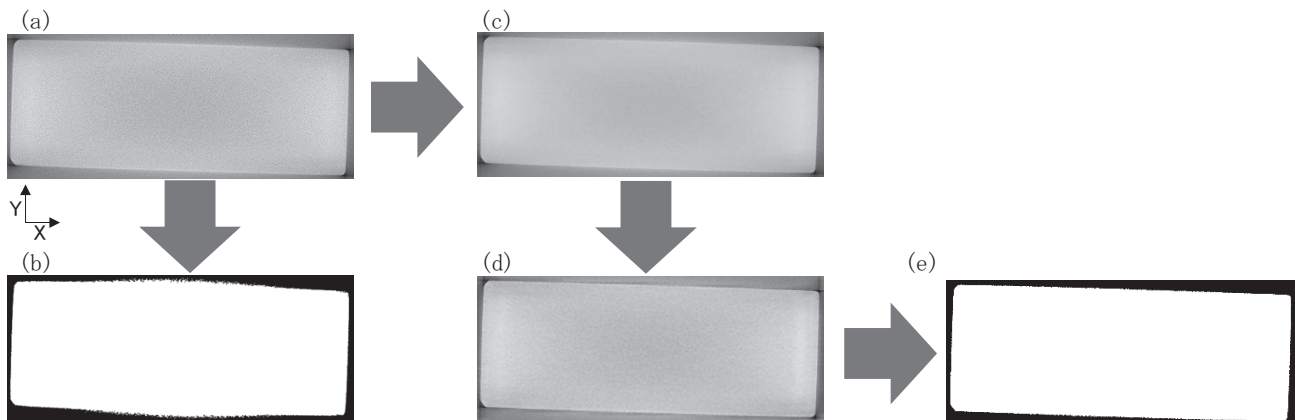


図3 画像処理による誤差低減の試み

- (a) 撮影結果 (元画像)
- (b) 2値化結果 (未対策)
- (c) 画像処理後 (ランダムノイズ除去)
- (d) 画像処理後 (コントラスト改善)
- (e) 2値化結果 (対策後)

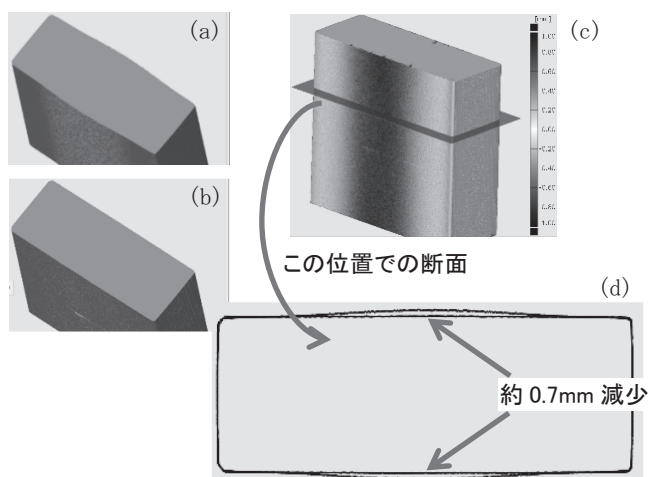


図4 画像処理による歪み低減結果（直方体試料）  
 (a) 3Dデータ（未対策） (b) 3Dデータ（対策後）  
 (c) 対策前後の重ね合わせ結果 (d) 断面での比較

く近づけることができた。適応的2値化やバイラテラルフィルタなど他の画像処理手法も試行したが、どれも単一では歪みの低減が限定的であり、未処理画像とは別のノイズが生じる手法もあった。そこで複数の処理を組み合わせ使用したところ、単一使用よりも歪みを低減できる場合が多かった。よって歪み低減のためには、適切な画像処理を複数選択し、それらを併用することが重要であるとの結論が得られた。検証した中では前述の組み合わせが、ノイズ除去と画質改善の効果が最も大きかった。

次に、高さ方向も含めた3次元画像での歪みについて検討した。工業用のX線CT装置では一般的に、前出の図1のようにX線が線源から試料へ放射状に照射され、その透過X線が平らな検出器で受光される構造となっている。一度の撮影で広い領域の3次元画像を得ることが可能だが、画面の上下端での取得画像が図5のようにぼやけてしまうことがある。特に試料回転軸と直交する平らな面で生じやすく、対処法としては試料を傾けて設置することが知られている。そこで試料の傾き角度を変えて測定したところ、図6のようにX線源から検出器端までの角度以上に傾けることが効果的であることが分かった。しかしこの方法では、複雑形状の試料や、平面を定義できない球形試料の場合に十分な効果を得ることができない。そこで図7のように、試料端が画面中央付近となるよう試料台を上下に移動させ、2回に分けて連続撮影を実施したところ、試料の両端を明瞭に撮影することができた。上下データをつなぎ合わせた箇所については画像に段差が生じないよう、撮影条件設定や後処理での対策

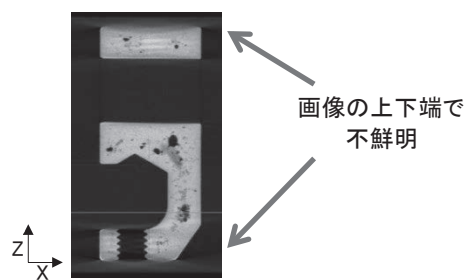


図5 CT画像の例（横方向での断面）

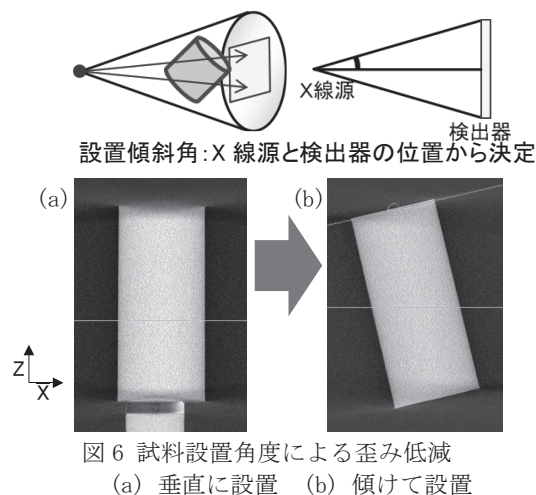


図6 試料設置角度による歪み低減  
 (a) 垂直に設置 (b) 傾けて設置

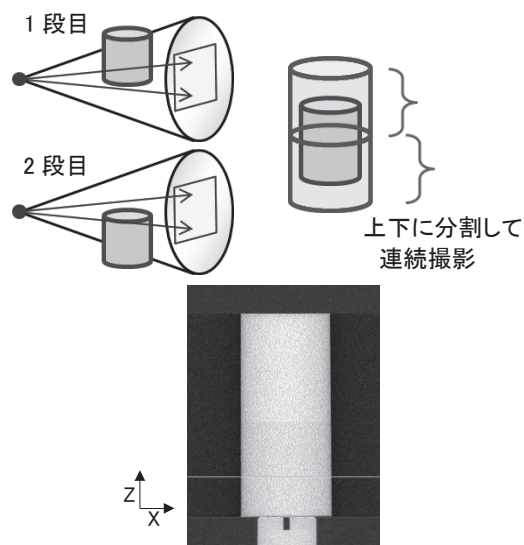


図7 高さ方向の分割撮影による歪み低減

を講じた。撮影回数が増えたことで撮影時間が増加してしまうが、X線管電流値を増やすなどして光量を増加させ、露光時間を少なくして撮影時間の低減を図った。この手法を用いることで、図8のように球形試料の形状を鮮明に捉えることができたほか、一度に撮影する領域を制限してX線照射角度を小さくし、代わりに分割回数を更に増やすことにより、図9のように多くの平面を有す



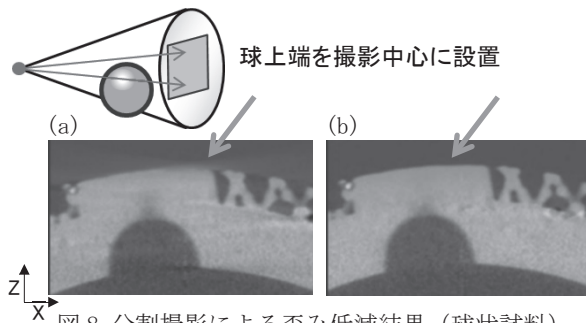


図8 分割撮影による歪み低減結果（球状試料）  
(a) 未対策 (b) 対策後

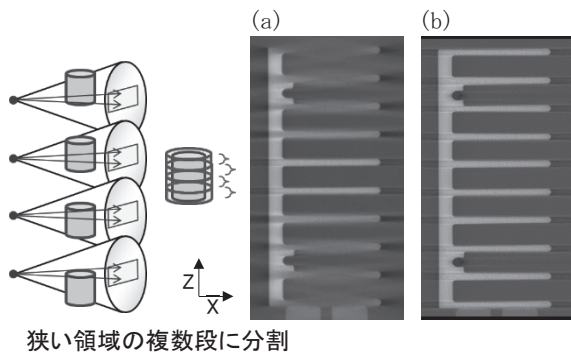


図9 分割撮影による歪み低減結果（薄板試料）  
(a) 未対策 (b) 対策後

る試料についても全体形状を均一な画質で取得することができた。

### 3.2 他装置との連携

上述の様々な精度向上手法を踏まえて得られた3次元形状データを、非接触3次元デジタイザによる測定結果と比較した。結果は図10に示すように、表面偏差が撮影時の画素サイズ程度となったことから、X線CT装置は3次元デジタイザと同様に形状測定装置として活用できることが示された。一方でそれぞれの装置には材質や表面状態などに起因する不得意な試料があり、装置を適切に使い分けることの重要性も示唆された。X線CT装置は深い窪みや閉空間の形状でもデータを取得できること、光沢など表面状態の影響を受けないことなどの特長があるが、高重量や大型の試料は撮影しづらく、検出器の画素数もデジタイザなど光学式の形状測定機には及ばない。当所では他にも接触式の3次元測定機やワンショット3D測定機、レーザー顕微鏡など3次元形状を取得できる様々な装置を所有しており、それぞれの測定原理も踏まえた上で、材質や表面状態など測定対象の特徴や測定目的を明確にし、装置を適切に使い分けることが重要であると言える。

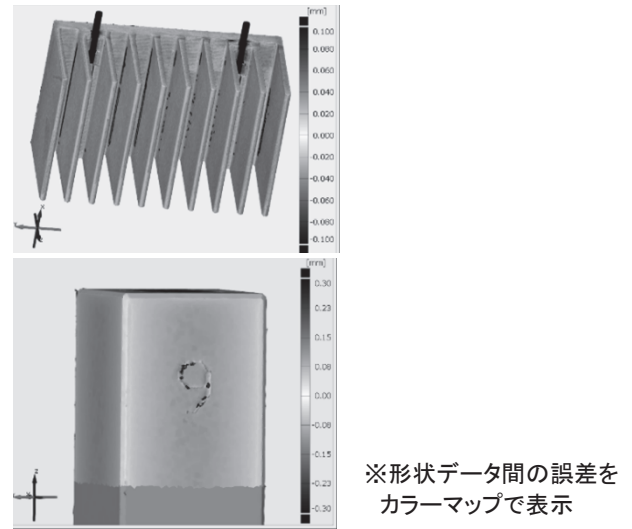


図10 非接触3次元デジタイザとの測定結果比較

## 4. 結言

本研究では、非破壊測定技術としてX線CT撮影を使用し、測定された3次元形状データについて、歪みの発生傾向や抑制手法の検討、また他の測定機との連携による機能補完などについて検証した。

CT撮影で得られる断面画像に適切な画像処理を実施することで、その画像から出力される3次元形状データの歪みを大きく抑制することができた。試料の上下端に生じる歪みについては、試料の設置方向を工夫するとともに、一度に撮影する領域を制限することで端部のコントラスト改善に繋げる手法を提案することができた。測定対象の形状や材質に応じて適切な撮影前準備が重要であり、また撮影後の補正も有効であることが示された。

X線CT装置は適切な手法を用いることで、3次元デジタイザと同様に形状測定装置として活用できることが示された。様々な測定方式の3次元形状測定装置において、測定原理や誤差の発生要因を理解し適切に使い分けることが重要であり、各測定手法について幅広く知見を深めていくことが必要である。

### 参考文献

- 1) 戸田裕之：X線CT 産業・理工学でのトモグラフィー実践活用、共立出版（2019）
- 2) D. Comaniciu, P. Meer, “Mean shift: a robust approach toward feature space analysis”, IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, **24**[5], pp.603-619(2002)

# ロボットアームを活用した 外観検査システムの撮影環境構築手法

長坂洋輔、村瀬真、松原和音、後藤真吾、黒宮明

Imaging Environment Reconstruction Method for Visual Inspection System using Robotic Arms

Yosuke NAGASAKA, Makoto MURASE, Kazune MATSUBARA, Shingo GOTO and Akira KUROMIYA

Abstract: The development of AI-based visual inspection systems requires trial and error in the imaging environment, and therefore necessitates recording and reconstruction to compare imaging environments. In this paper, we present a system that enables recording and reconstruction using a camera attached to the tip of a robot arm, without restrictions on the positional relationship between the camera and an object, even when the base of the robot arm moves. In an experiment to verify the reconstruction of the positions of a camera and a board for the inspection of surface-mounted chip components, when we recorded positions where the distance between the camera and the board was approximately 200 mm by the system, the positions were reconstructed with an average difference of less than 1 mm. In an experiment to verify the inspection accuracy, we evaluated the positions of resistors and capacitors using a convolutional neural network trained on images taken in the initial placement, and found that similar accuracy was obtained for the initial and the reconstructed placement images.

## 1. 緒言

製品の生産において不良を完全に発生させないことは困難であり、製品の検査は不可欠である。検査の中でも外観検査は非破壊的に実施可能であることから、全数検査の方法として広く利用されている。主な外観検査の方法として人の目による目視検査がある。しかし検査対象が多量になると、検査員に大きな負担がかかる。そこで、検査の安定化や検査ミスの防止を目的として様々な自動外観検査の方法が提案されてきた<sup>1)</sup>。近年では検査技術全般において、複雑あるいは不明確な判断基準により自動化の進まなかった検査に対し、人工知能(Artificial Intelligence: AI)技術の応用が検討されつつあるが、特に外観検査においては、画像を扱うことに適した技術である畳み込みニューラルネットワーク(Convolutional Neural Network: CNN)が注目されている<sup>2)</sup>。

CNNなどのニューラルネットワークでは、ネットワークが持つパラメータについて、データに基づき自動調整する処理(学習処理)を事前に行う。CNNの出力を外観検査の判定結果にしたい場合、データセットと呼ばれる検査画像とその判定結果の組み合わせを多数用意し、検査画像を入力した際に正しい判定結果が出力されるようネットワークが持つパラメータの調整を学習処理によって行う。これにより、新たな検査画像をCNNに入力すると、

その良否が出力されるようになる。

上記の方法では製品の外観についてデータセットを用意できれば、製品の検査への応用が期待できる。しかし、どのようなデータセットでも学習処理が成功するわけではなく、データセットの作成に使用する撮影環境によって判定精度は変動する。ところが、適切な撮影環境を構築する技術は確立されておらず、そのため様々な撮影環境を構築して結果を比較する作業が必須となる。また、撮影環境を崩してしまった後にデータセットの追加が必要になれば撮影環境の再現が必要となる。この際には、撮影環境に起因する見え方の違いを良否の判定基準として採用されないよう、機材の位置を正確に再現して見え方が変わらないよう注意する必要がある。

外観検査の撮影環境を構成する要素はカメラ、照明、検査対象およびそれらの位置関係である。特にカメラと検査対象の位置関係は、検査対象の見え方が大きく変わるため重要である。通常検査システムでは、検査対象を入れ替える際にカメラと対象の位置関係が同一となるよう、直動機器やロボットアームなどの位置決め装置にカメラ(あるいは対象)を取り付けて使用する。ロボットアームは比較的自由に位置を制御できるが、1台で移動できる範囲は限定される。また、直動機器やロボットアームは設置している箇所(ベース)を基準に位置を制

御しているため、ベースの位置が変わると本体に固定されていない検査対象などの位置関係が崩れてしまう。これを解消するためには検査対象等の位置を特定する外部のセンサーが必要となる。

本研究では、AIによる外観検査の開発で必要となる位置の比較や再現について、位置決め装置の制限をなくすため、ロボットアームのベース位置が動いたとしてもカメラと検査対象の相対位置を記録・再現できるシステムを構築した。また、構築したシステムについて、カメラと検査対象の位置をモーションキャプチャで計測して再現性を確認した。さらに、基板上に実装されたチップ部品の位置ずれ検査を想定し、カメラと基板の位置が、学習用データセット撮像時の位置で検査を行った場合とその後再現した位置で検査を行った場合とで検査結果を比較して、精度が低下しないことを確認する実験を行った。

## 2. 位置の再現方法

本研究では、ロボットアームのハンドに取り付けたカメラによって位置の認識を行い、位置の記録および再現に利用した。検査対象の位置を基準点とした場合、ロボットアームとの関係は図1として表せる。再現時のベース位置から見たハンドの位置関係を  $B_c$ 、ハンドから見たカメラの位置関係を  $H$ 、現在のカメラ位置から見た基準点の位置関係を  $C_c$ 、記録時のカメラから見た基準点の位置関係を  $C_t$  とする。カメラから見た基準点が  $C_t$  と一致するように再現時のベースから見たハンドの位置を  $B_t$  とすると、 $B_t$  は次の式より算出できる。

$$B_t = H^{-1} C_t^{-1} C_c H B_c \quad (1)$$

$B_c$  はロボットアームの制御で使用される座標であるため取得可能であり、 $C_t$  および  $C_c$  はステレオ計測等のカメラベースの三次元計測により取得可能である。しかし、 $H$  はカメラ取付治具に依存するため、使用するカメラや治具によって変わる。

一方で、ベースと基準点が固定され、ベースから見たハンドの位置とカメラから見た基準点の位置の組み合わせが複数あれば  $H$  を導出できる<sup>3)</sup>。そこで、カメラ位置を記録する前に、基準点を複数の異なる箇所から撮影して  $H$  を導出しておき、その後ステレオ計測等により  $C_t$  を記録する。そして、カメラ位置の再現では次の操作を行う。

- (1)  $B_c$  および  $C_c$  を取得
- (2) 式(1)により  $B_t$  を算出
- (3) ハンドを  $B_t$  へ移動

上記は直接的に位置を導出することから、カメラによる三次元計測の精度が重要となる。

カメラベースの三次元計測では、異なる位置から同じ対象を撮影した画像からカメラと対象の距離を計算するステレオ計測が一般的に知られている。一方で、三次元空間上の  $n$  点とそれらを画像平面へ射影した座標との関係から、形状の分かっている対象とカメラの位置関係を計算する問題は Perspective n-Point (PnP) 問題と呼ばれ、複数の解法が提案されている<sup>4)</sup>。

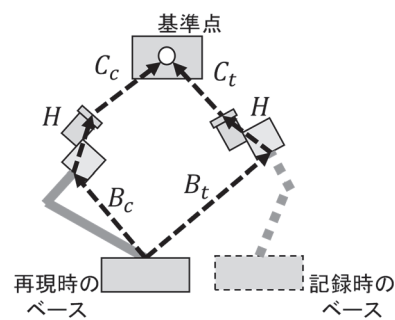


図1 ロボットアームと基準点の関係図

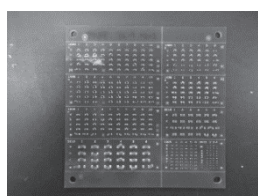
## 3. カメラによる三次元計測手法の比較

### 3.1 実験条件

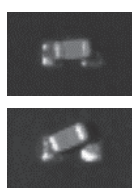
2章の位置再現方法について、ステレオ計測を使用する場合と PnP 問題を使用する場合の再現性および外観検査に利用した際の判定精度を比較する実験を行った。基板上のチップ部品検査を想定し、図2のチップ抵抗とコンデンサが表面実装された基板を対象とした。1台のロボットアームにカメラを取り付け、もう1台のロボットアームでは基板を把持して一定の位置に移動させるタスクを設定した。ロボットアームには、安全柵を必要とせずベース位置を簡単に動かせる協働ロボットのデンソーウェア製 COBOTTA を使用した。カメラには Imaging Source 製 DFK33UP1300 を使用し、レンズはミュートロン製 HS1614J を使用した。カメラの焦点距離とレンズ歪みの推定には Zhang の手法<sup>5)</sup>を使用した。また、2つの三次元計測手法で正確に基板の位置を認識できるよう、図3に示すチェッカーボードパターンを作成した。パターンを印刷した紙を基板と同じ寸法のアルミ板に貼付し、

カメラ位置の記録および再現時には基板と同様にパターン貼付したアルミ板を把持させて三次元計測を行った。

ステレオ計測では、最初にアルミ板の撮影を行った後に、カメラを取り付けたロボットアームのハンドを20 mm 横移動させ、アルミ板がカメラに写り込むように移動前にカメラがあった方向へ2.5° 回転させた状態で2枚目を撮影して画像のペアを取得した。ペア画像間のマッチングにはSemi-Global Matching<sup>6)</sup>を利用し、チェッカーボードパターンの範囲内について画像間の視差情報からRANSACによる平面推定を行った。PnP問題ではチェッカーボードパターンの交点を検出し、パターンの実寸法を利用してLevenberg-Marquardt法によりカメラとアルミ板の位置関係を求めた。



(a) 基板外観

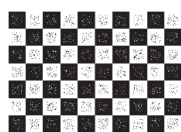


(b) チップコンデンサ

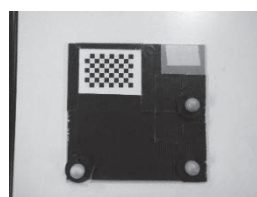


(c) チップ抵抗

図2 表面実装基板



パターン



貼付したアルミ板

図3 基準点のパターン

### 3.2 位置再現性の比較

上記2つの手法で調整したカメラ位置の再現性を比較するため、初期位置と再現時のカメラと基準点の三次元空間位置をノビテック製モーションキャプチャ VENUS3DRで計測した。まず、カメラとアルミ板がおおよそ200 mm程度の距離で正対するよう手動で配置し、これを初期位

置として記録した。その後、カメラを取り付けたロボットアームを動かし、記録した位置とは異なる位置でカメラにアルミ板が写り込むよう向きを調整した。再現では2章の再現手順1回の試行では記録位置に近づくが若干のずれが生じている場合があった。これはレンズ歪みの計算モデルが実際のレンズ歪みを完全に再現できておらず、アルミ板の距離や方向の測定に誤差が生じたことが原因と考えられる。そこで、再現による移動後の位置でさらに再現手順を実施して移動することで、レンズ歪みによる誤差の影響を軽減することにした。実験では再現手順を5回繰り返した結果を再現時とした。再現時の状態はステレオ計測とPnP問題で各5回作成し、初期位置と再現時におけるカメラと基準点の距離をモーションキャプチャの計測結果から算出した。

実験の結果、ステレオ計測では初期位置との差が平均0.47 mmとなり、PnP問題では差が平均0.14 mmとなった。ステレオ計測の再現性が劣っているのは、カメラを移動する際に、ロボットアームの位置制御で生じる誤差の影響と考えられる。ステレオ計測ではカメラと対象の距離を計測するために異なる位置から撮影した画像が必要だが、今回の実験ではロボットアームにてカメラを移動させて撮影している。COBOTTAの繰り返し誤差は±0.05 mmとされており、移動においても同程度の誤差が生じると考えるとカメラ間の距離は20±0.05 mmとなる。ステレオ計測の基本原理でカメラと対象の距離はカメラ間の距離に比例することから、カメラと対象の距離200 mmとして考えると、測定される距離には±0.5 mm程度の誤差が生じる。記録した位置への移動においてもロボットアームは使用されるが、両手法に共通であることから生じる誤差は同程度と考えられる。ステレオ計測とPnP問題で得られた実験結果の差分を取ると0.33 mmであり、計算した誤差0.5 mmを最大と考えれば近い結果である。したがって、手法間に生じた再現性の差は、ステレオ計測のためにロボットアームを動かした際の誤差が原因と考えられる。一方で、手動で1 mmを下回る誤差で位置を再現するには計測機器の助けが必要であり、両手法とも十分な再現性が得られている。

### 3.3 検査精度の比較

外観検査の精度を比較するため図2の基板を使用し、CNNを使用してチップ部品の位置について良否を判定さ

せる実験を行った。

カメラ位置の記録および再現手法は3.2節と同様とし、初期位置とステレオ計測による再現時、PnP問題による再現時でそれぞれ基板を撮影した。良否判定システムは各チップ部品単体を切り出した画像をCNNに入力することで、部品ごとに良否判定するシステムとした。各チップ部品の画像は良品と不良品を目視で振り分け、学習用と検証用へ表1に示す使用数に振り分けた。

CNNにはVGG16<sup>7)</sup>、VGG16の全結合層を削除して代わりにGlobal Average Poolingを入れた構造(VGG-Style)、ResNet18<sup>8)</sup>をベースとしてBatch Normalizationを削除し、GELU<sup>9)</sup>、Stochastic Depth<sup>10)</sup>を取り入れた構造(ResNet-Style)の3種類を使用し、それぞれ個別に初期

位置で撮影した学習用部品の画像で学習処理を行った。各構造に対して300エポックの学習処理を5回行い、構造別に学習パラメータを5個作成した。判定精度の検証では、初期位置で撮影した検証用部品画像の判定精度と再現時の検証用部品画像の判定精度を確認した。

判定精度の検証結果は図4に示す通りとなった。初期位置での精度と再現時の精度を比較すると、多少の上下はあるものの大きな低下は見られなかった。三次元計測手法の違いでは、ステレオ計測の精度はPnP問題よりもわずかに低い傾向ではあるものの、VGG-Styleを除く2つの構造では初期位置同士に見られる精度のばらつきと比較して小さい。一方で、VGG-Styleでは初期位置よりも再現時の精度が高い場合が複数見られたため、ランダ

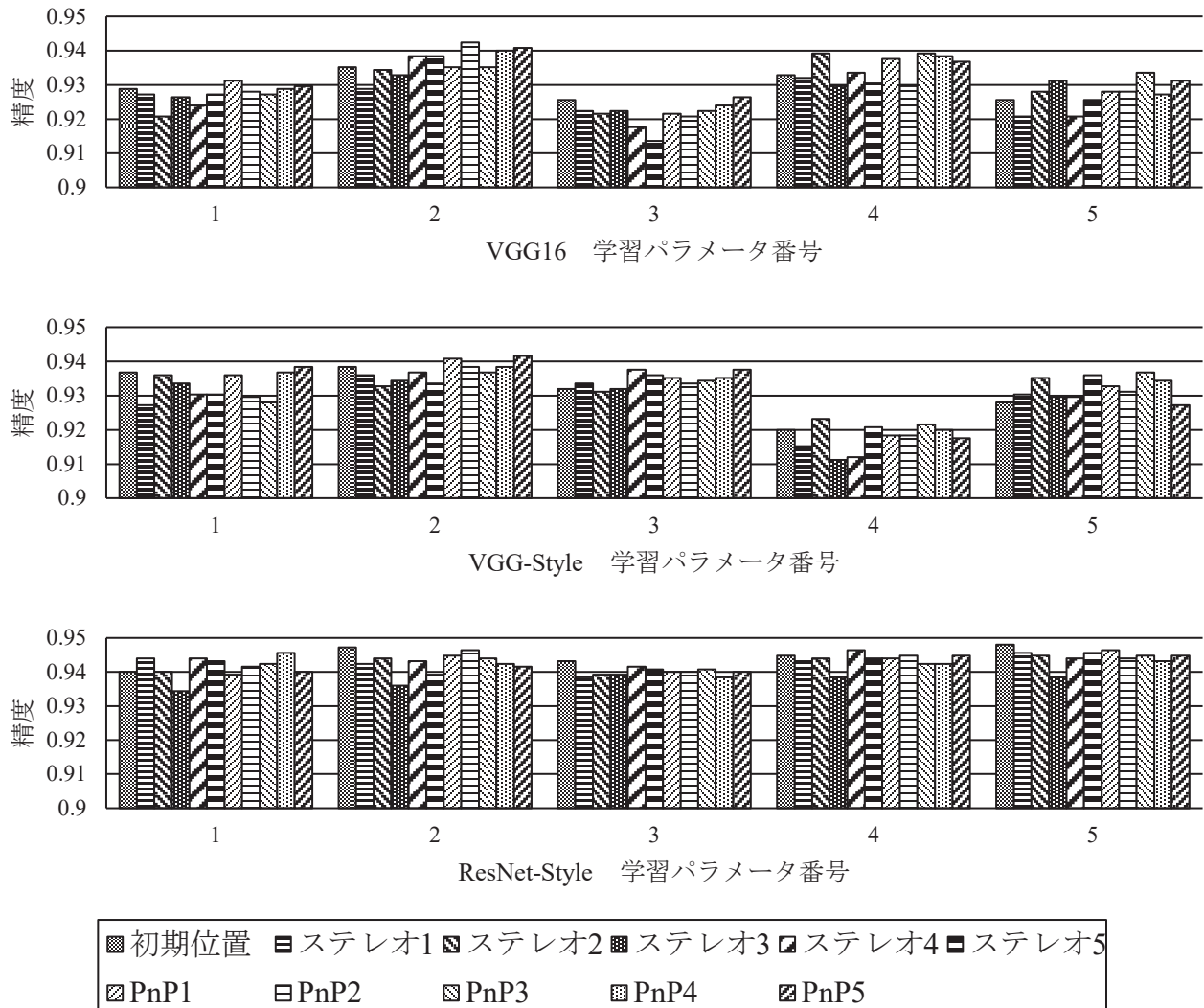


図4 判定精度の比較

ム性の影響によるものと考えられる。以上より、カメラと基板の位置について CNN の判定を悪化させない再現を達成できたといえる。

表 1 部品使用数

用途	良品	不良品
学習用	644	605
検証用	644	605

#### 4. 結言

本研究では、AI 外観検査における撮影環境の比較が必要となる、様々な位置関係を記録および再現できるようにするため、ロボットアームに取り付けたカメラによる三次元計測を活用して、ベースを動かしても検査対象とカメラの位置を再現できるシステムを作製した。表面実装基板のチップ部品検査を想定した実験では、位置を再現した際のカメラと基板の距離は再現前との差が平均で 1 mm 未満となり、十分な再現性が得られていた。また、三次元計測手法の違いでは、ステレオ計測よりも PnP 問題による計測を利用した場合の再現性が優れている結果となった。CNN による抵抗およびコンデンサの良否判定では、初期位置の撮像で学習したパラメータで再現時の判定を行ったところ、初期配置で判定を行った場合とほぼ同じ判定精度が得られた。

以上のことから、本研究で作製したシステムは CNN によるチップ部品の検査においてカメラ位置の制御や比較に適したシステムといえる。一方で、今回の実験はチップ部品の検査を想定した配置であり、システムの汎用性を確認するには様々な製品について製品に適した距離や方向で検査精度を検証する必要がある。また、外観検査はカメラの位置だけでなく照明の位置も影響することから、照明の位置を記録および再現できるようにシステムを拡張していきたい。

#### 参考文献

- 1) 電気学会：外観検査の自動化，オーム社（1984）
- 2) 阿部淑人ら：外観検査の実務と AI 活用最前線 ～目視検査のコツから自動化のポイント・人工知能の導入まで～，情報機構（2018）
- 3) R.Y. Tsai and R. K. Lenz: “A new technique for fully autonomous and efficient 3d robotics

hand/eye calibration”, *IEEE Trans. Robot.*, **5**[3], pp. 345-358(1989)

- 4) 出口光一郎：コンピュータビジョン，グラフィックスのための射影幾何学 IV，計測と制御，**30**[3]，pp. 241-246（1991）
- 5) Z. Zhang: “A flexible new technique for camera calibration”, *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, **22**[11]，pp. 1330-1334(2000)
- 6) H. Hirschmüller: “Stereo processing by semiglobal matching and mutual information”, *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, **30**[2]，pp. 328-341(2008)
- 7) K. Simonvan and A. Zisserman: “Very Deep Convolutional Networks for Large-Scale Image Recognition”, *ICLR2015* (2015)
- 8) K. He, X. Zhang, S. Ren, J. Sun: “Deep residual learning for image recognition”, *CVPR2016* (2016)
- 9) D. Hendrycks, K. Gimpel: “Gaussian Error Linear Units (GELUs)”, arXiv:1606.08415 (2016)
- 10) G. Huang, Y. Sun, Z. Liu, D. Sedra, K. Weinberger: “Deep Networks with Stochastic Depth”, *ECCV2016* (2016)

# CFRP 積層板に生じた疲労損傷の進展抑制に関する研究

深谷聡、二村道也、田中優奈、夏目勝之、毛利猛

Study on Suppression of Fatigue Damages in CFRP Laminates

Satoshi FUKAYA, Michinari FUTAMURA, Yuuna TANAKA,  
Masayuki NATSUME and Takeshi MOHRI

Abstract: Microscopic damage such as transverse cracks and splitting is occasionally observed in CFRP laminates under fatigue loading. Although microscopic damage does not necessarily lead to destruction of CFRP, it is preferable to suppress the damage to the minimum in an attempt to avoid a decrease in strength. In this study we investigated the countermeasures to microscopic damage in the CFRP laminates, and found the bolting effective for suppressing the damage.

## 1. 緒言

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は比強度、比剛性に優れていることから航空機や自動車、レジャー・スポーツ用品さらには風車のブレード等様々な製品に使用されている<sup>1)</sup>。特に近年、航空機産業においてはCFRPが機体重量の約50%に用いられ、主翼や機体の胴体部など運用時の負荷荷重を受け持つ一次構造部材に適用されている機種も就航している<sup>2)</sup>。そこで使用されている製品には機械的締結用の孔等、応力集中を生じさせる円孔や切り欠きが数多く存在していると考えられる。しかしながら、円孔を有するCFRP積層板に疲労荷重が加わるとトランスバースクラック(引張負荷方向と直交方向のクラック)やスプリットング(引張負荷方向と平行方向のクラック)などの微視的損傷が発生することが分かっている<sup>3)</sup>。これらの微視的損傷の発生によってCFRPは直ちに破壊に至るものではないが、破壊の要因となる層間剥離を誘発するため微視的損傷の発生をいかに抑制するかが喫緊の課題となっている<sup>4),5)</sup>。そこで、本研究では円孔を有するCFRP積層板に対して微視的損傷の発生抑制に有効であると考えられる「ボルト締め」、「リベット止め」、「パッチあて」、「クラックの進展予想箇所に事前に小径の孔開け加工を施す」、といった各種対策法を試みた。その対策を施した後に疲労荷重を加えて、これらの各種対策法が微視的損傷の発生及び進展の抑制に効果があるのかについて基礎的な検証実験を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験片

CFRP製品の多くはプリプレグと呼ばれる炭素繊維に樹脂を含浸させたシートを積層し、熱と圧力を加えることで硬化・成形される。プリプレグシートには繊維が織物になっているクロス材や繊維が一方向に並んでいるUD材が存在し、CFRP製品の成型時にはこれらのシートを強度や意匠性を考慮し組み合わせて成形する。製品の多くはボルトやリベットによる機械的締結のため孔開け加工を施す場合があり、その際に発生するバリの発生を抑制するため、表層のみがクロス材で内部がUD材により成形されるケースが多い。そこで、本研究では表層1層がクロス材(平織り)で内部3層がUD材で成形された市販(茨木工業製)のCFRP積層板(長さ150mm×幅12mm×厚さ1mm)(図1)を用い、このCFRP積層板中央にボール盤を用いてφ5の円孔を開け試験に供した。

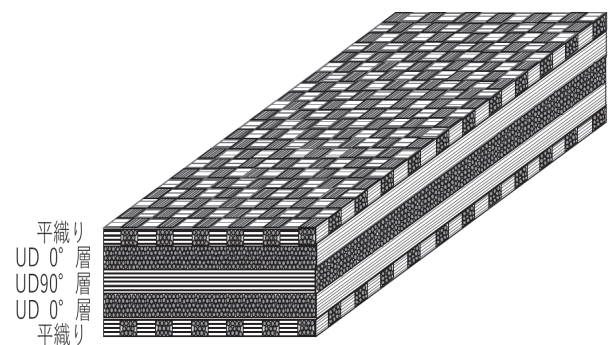


図1 試験片の積層構成

## 2.2 疲労負荷方法

疲労負荷は疲労試験機 (EHF-FG-10KN-10LA-N 島津製作所製) を用いて最大負荷荷重値 3000 N、応力比 0.1、周波数 10 Hz、サイクル数  $10^6$  回の条件で加えた。

## 2.3 微視的損傷の観察

疲労負荷を加えることで生じた微視的損傷の発生様相は、水洗性蛍光浸透探傷検査法の無現像法<sup>6)</sup>により観察を行った。

## 2.4 各種対策法

### 2.4.1 ボルト締め

製品の機械的接合法として最も一般的な方法であるボルト締めによって微視的損傷の発生を抑制できないか試みた。ボルト締め付け時に使用したボルトは市販の M5 ボルトであり、このボルトの引張試験を行ったところ縦弾性係数は 211 GPa であった。初めにボルト締め付け軸力とトルクとの関係を求めるため、ボルトのねじ切りがされていない箇所にはひずみゲージを貼り、側面にひずみゲージのリード線を取り出す穴を開けた M8 高ナットを介してトルクと軸力との関係を計測した。その際、CFRP 試験片の表裏にそれぞれにワッシャーを挟み込んでボルト締めを行った。トルク計測はトルクレンチ (CEM10N3X8D TOHNICHI 製) を用い、0 N・m から 3.0 N・m まで 0.5 N・m 毎トルクを上げていき、ボルトの縦弾性係数とひずみ量からボルトにかかる軸力を式 (1) より求めた。その結果、図 2 の通りトルクと軸力との関係を示したグラフが得られた。

$$F = E \varepsilon S \quad (1)$$

F: 軸力 (N) E: 縦弾性係数 (MPa)  $\varepsilon$ : ひずみ

S: ひずみゲージを貼付した箇所のボルトの断面積 ( $\text{mm}^2$ )

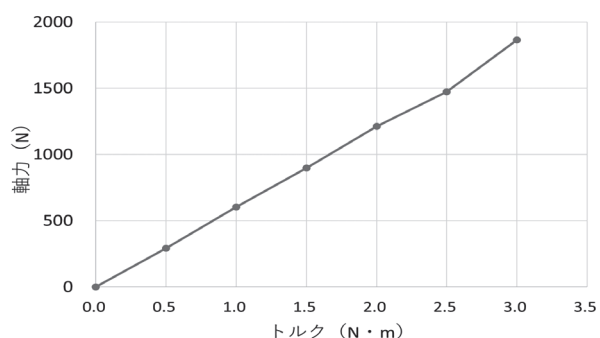


図 2 軸力と締め付けトルクの関係

疲労試験時におけるボルトの締め付けトルクは軸力を求める時と同様に CFRP の円孔に M5 ボルトを挿し込み、M8 高ナットとワッシャーを介して締め付けトルク 0 N・m、1 N・m、2 N・m、3 N・m の 4 条件で行った。ボルト締め時の疲労負荷を加えている様子を図 3 に示す。なお、ボルト及び高ナットの総重量は 50 g で疲労負荷に比べて十分小さく、試験中に顕著な揺れは見られなかった。

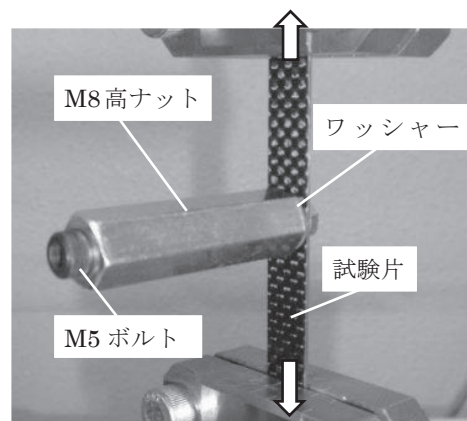


図 3 ボルト締め付け時の疲労試験の様子

### 2.4.2 リベット止め

ボルト締めと同様、機械的接合法として一般的なリベット止めによる微視的損傷の抑制実験を試みた。CFRP の円孔に市販のアルミ製  $\phi 4.8$  リベットを挿入し、コードレスリベッター (R1B1 ロブテックス製) を使用してリベット止めを行った。その際、ボルト締め時と同様にワッシャーを挟み込んで行った。リベット止めした後の試験片を図 4 に示す。

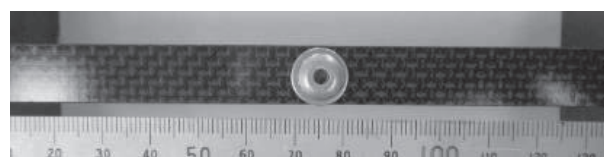


図 4 リベット止めした試験片

### 2.4.3 パッチあて

試験片の応力集中部の断面積を増すことで負荷時の応力を低減させる効果があると考えパッチあてを試みた。CFRP 試験片中央部に試験片と同じ厚さ、幅の CFRP 積層板を試験片片面に接着させパッチあてとした。接着はブリプレグを接着剤とし、温度 130  $^{\circ}\text{C}$ 、圧力 0.4 MPa で 2 時間放置して行った。その後、パッチあて部にボール盤を用いて  $\phi 5$  の円孔を開けて試験に供した。図 5 にパツ



チあてをした試験片を示す。

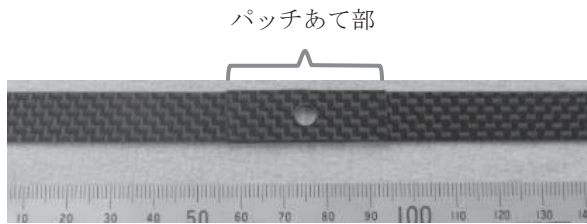


図5 パッチあてした試験片

#### 2.4.4 小径の孔開け加工

これまでの研究において円孔部の応力集中部を起点として引張負荷方向と並行方向にスプリットイングが生じることを明らかにしてきた<sup>7)</sup>。そこで、金属材料においてクラックが発生した際のクラック進展抑制方法であるストップホールを参考にして<sup>8)</sup>、事前にスプリットイングが進展する箇所にφ1の小径孔開け加工を4箇所施し、クラックの進展抑制が可能かどうかの検証実験を行った。図6に小径穴開け加工を施した試験片を示す。

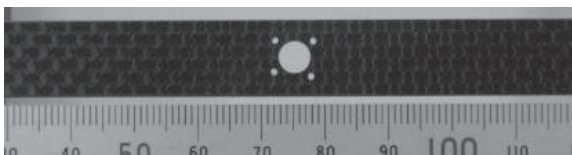


図6 小径の孔開け加工を施した試験片

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 ボルト締め

ボルト締めをした後に疲労負荷を加えた試験片の円孔部周辺の画像を図7に示す。図7(a)は締め付けトルク0 N・m、すなわち微視的損傷の発生抑制のための対策を施していない試験片の疲労試験後に行った蛍光浸透探傷検査法の結果である。また、図7(b)が1 N・m、図7(c)が2 N・m、図7(d)が3 N・mのトルクでボルトを締め付けし、それぞれ疲労試験を行い、その後ボルトを取り外して蛍光浸透探傷検査法にて損傷の様相を観察した画像である。図7(a)を見るとスプリットイングが生じている様子が確認できる。しかし、ボルト締めを行った試験片(図7(b)～(d))を観察すると1 N・m(図7(b))では若干のスプリットイングが見られるが2 N・m(図7(c))、3 N・m(図7(d))では微視的損傷の発生が見られない。ワッシャーを介して軸力を加えることで、ワッシャーがCFRPを拘束して変形を抑制し、それによって微視的損傷の発生も抑制され

たとえられる。ただし、図7(d)に見られるように3 N・mまで締め付けトルクを加えると、CFRPの母材そのものが変形する様子が見受けられたため、過度の締め付けトルクを付与すると逆に損傷が発生し易くなると考えられる。

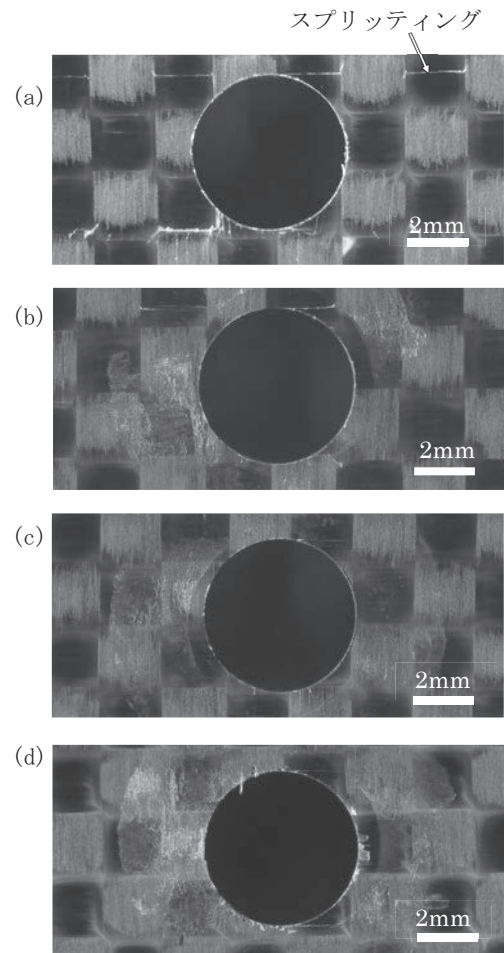


図7 ボルト締めした試験片の疲労負荷後の様子  
(a)締め付けトルク0 N・m、(b)締め付けトルク1 N・m  
(c)締め付けトルク2 N・m、(d)締め付けトルク3 N・m

#### 3.2 リベット止め

リベット止めをした後に疲労負荷を加え、その後、損傷確認のためリベットの頭部のみを取り外した試験片円孔部周辺の画像を図8に示す。図8を詳細に観察するとスプリットイングが発生しており、損傷の抑制効果が見られなかった。想定ではボルト締め同様に圧縮の力が加わり亀裂進展を抑制できると考えたが、疲労負荷後に容易にリベットを取り外すことができなかったことから、リベット止めの際に円孔を広げる方向にリベットが塑性変形し、円孔を広げる力があらかじめ円孔部に加わったこともスプリットイング発生の一因の一つであると考え

られる。これは、図8で円孔部の周囲に対策なしの試験片(図7(a))では見られなかったクラック(リベット外周部近傍のクラック)が生じていることから示唆される。

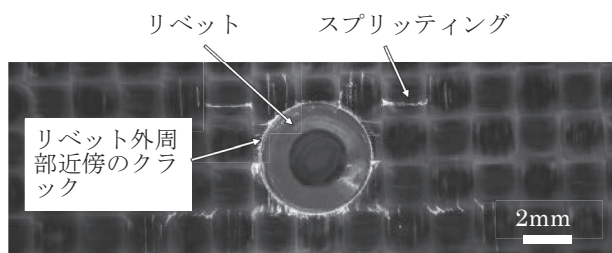


図8 リベット止めをした試験片の疲労負荷後の様子

### 3.3 パッチあて

パッチあてをした後に疲労負荷を加え、パッチあてをしていない側の面の試験片円孔部周辺を蛍光浸透探傷検査法により観察した画像が図9である。反対側にパッチあてをしてもスプリットिंगが発生し、損傷の抑制効果が見られなかった。スプリットिंगの発生様相が、対策を施していない図7(a)の試験片とほぼ同様であり、本試験で作製したパッチあてにより円孔部の断面積を増やしてもクラックの発生抑制には有効でなかった。

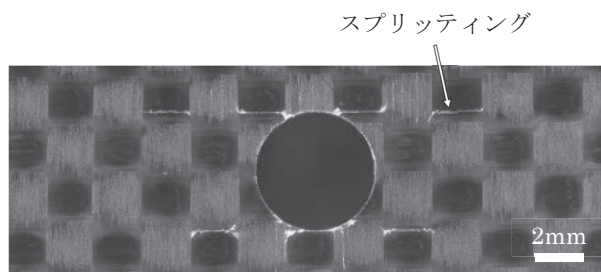


図9 パッチあてをした試験片の疲労試験後の様子

### 3.4 小径の円孔を施した試験片

スプリットिंगが進展していくと予想される箇所に事前に小径の円孔を開け疲労負荷を加えた後、蛍光浸透探傷検査法により微視的損傷の進展抑制効果の有無を確認した結果を図10に示す。

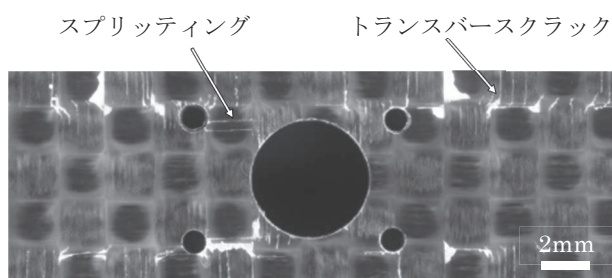


図10 小径円孔を施した試験片の疲労試験後の様子

対策を施していない試験片である図7(a)と比較してスプリットिंगやトランスバースクラックがより多く発生する結果となり、クラックの発生抑制効果はなかった。これは小径の円孔を開けたことで応力集中による新たなスプリットिंगの起点が発生したためであると考えられる。

## 4. 結言

φ5の円孔を有する厚さ1mmのCFRP積層板にボルト締め、リベット止め、パッチあて、小径孔開け、といった対策法を行った後に疲労負荷を加えたところ、3N・mまでのボルト締めが微視的損傷の発生抑制に有効な効果を示した。ボルト締めの軸力により、ワッシャーがCFRPを拘束し変形を抑える役割を果たしたことで微視的損傷の発生が抑制されたと考えられる。

ボルト締めによって微視的損傷の発生を抑制することができたが、CFRPの板厚方向の強度を超えて過度にボルト締めを行った場合、締め付け軸力によりCFRPが変形しそこから新たに微視的損傷が発生することが想定される。すなわち、最適な締め付けトルクが存在すると考えられ、その検証については今後の課題である。

### 参考文献

- 1) 石川隆司：工業材料，**68**[3]，pp.16-24(2020)
- 2) 都築圭紀：溶接学会誌，**81**[5]，pp.425-427(2012)
- 3) 荻原慎二、武田展雄、小林訓史、小林昭：日本機械学会論文集(A編)，**62**[602]，pp.2250-2255(1996)
- 4) 荻原慎二、武田展雄、小林昭：日本機械学会論文集(A編)，**64**[618]，pp.508-513(1998)
- 5) 高村啓吾、細井厚志、佐藤成道、川田宏之：日本機械学会論文集(A編)，**77**[779]，pp.1123-1134(2011)
- 6) 深谷聡、児島澄人、夏目勝之：日本機械学会論文集，**86**[888]，20-00191(2020)
- 7) 深谷聡、二村道也、田中優奈、夏目勝之、毛利猛：名古屋市工業研究所研究報告，No.107，pp.9-12(2022)
- 8) 玉利仁、石川敏之、政家諒、清川昇悟、中辻亘：構造工学論文集，**67A**，pp.509-517(2021)

# 電気部品の熱抵抗評価に関する一検討

立松昌、梶田欣、壁谷真人\*

A Study on Thermal Resistance Evaluation of Electrical Parts

Masashi TATEMATSU, Yasushi KAJITA and Masato KABETANI\*

Abstract: Thermal design is increasing its importance when using electronic equipment under a severe environment like inside automobiles. In designing circuits, the thermal resistance must be controlled to keep each part below its maximum operating temperature. Recently the thermal problem caused by high heat-generating coils is attracting much attention, especially in power electronics circuits. Although it is desirable to accurately estimate the heat flow between coil and housing through a heat dissipation sheet in the mounting state, the numerical analysis is rather difficult due to their uneven and complicated contact. In this study, we proposed a simple measurement system for the mounting coil and measured its thermal resistance.

## 1. 緒言

自動車内部等の厳しい環境下で電子機器を正常に動作させるには熱設計が必須になっている。熱設計では各部品が動作保証温度以下になるように熱抵抗の内訳を分析した上で、対策コスト、製造性や信頼性などの背反を踏まえた熱抵抗低減対策を立てることが必要になる。筆者らは電気部品の中でも発熱が大きいパワーエレクトロニクス回路の主要部品の1つであるコイルに着目した。放熱シートを使ってコイルから筐体に放熱する実装状態での熱抵抗は熱設計において有用である。しかし、コイルと放熱シートの接触状態は複雑な形状になるため、この間の熱の流れをシミュレーション(数値解析)のみで評価することは難しく、加えて熱抵抗の評価手法は確立されていない。そこでコイルの熱抵抗評価手法を検討するため、コイルの実装状態を単純化した系を作製し、熱抵抗の評価を試みた。また、数値解析に必要な入力値である丸棒-放熱シート間の接触熱抵抗を評価した。

## 2. 丸棒1本の熱抵抗評価

### 2.1 丸棒1本の熱抵抗測定条件

コイルと放熱シートを組み合わせた熱抵抗の評価手法を検討するため、コイルより単純な形状の丸棒と放熱シートを組み合わせた単純な系で熱抵抗を評価した。本研究で使用した測定系を図1に示す。4本の支柱で固定したアルミ板の下面に、1Wの発熱体として長さ120mm、外径1.5mm、内径1.1mmのミスミ製SUS円筒 SPLN1.5-

\*株式会社豊田自動織機

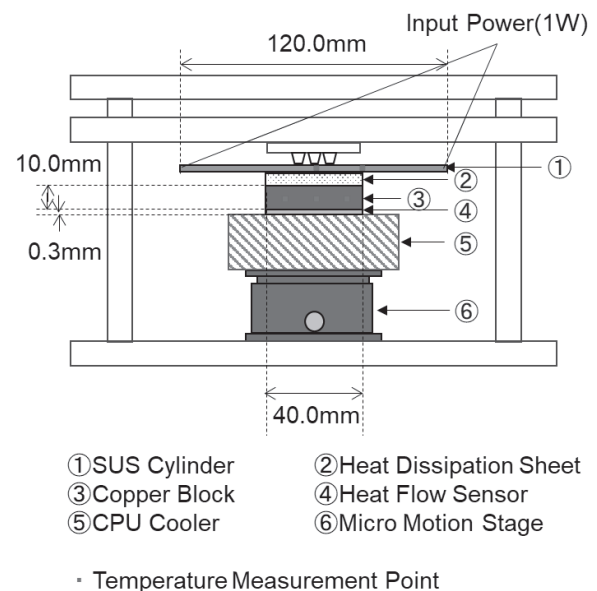


図1 丸棒1本の熱抵抗測定系

120をABS樹脂のジグと綿糸で固定し、電力の入力と測定用の配線を円筒の両端につけた。SUS円筒の下側に厚さ5mmの放熱シート(富士高分子工業製GR-ae)、銅板、熱流センサ(DENSO製Energy Eye)、CPUクーラー、微動ステージを上から順に配置し、SUS円筒が放熱シートへ沈み込む量を微動ステージで調節可能とした。温度測定にはK型クラス1の熱電対を用い、温度測定点数は銅板で3点、SUS円筒で2点とした。SUS円筒の温度測定位置は端より60mm(放熱シート中心)及び80mm(放熱シート端)の位置とし、素線径0.05mmの熱電対の素線部分を接着剤で固めて絶縁した上で、円筒の両端から挿入し

た。銅板の温度測定位置は厚み方向の中央である 5 mm の位置とし、長手方向の中央と両端に直径 1 mm、深さ 20 mm の孔にシーズ型熱電対を差し込んだ。放熱シート、銅板は 40×40 mm、熱流センサは 41.7×41.7 mm とした。CPU クーラーを用いることで、熱流センサ下面からの放熱を促進した。

## 2.2 丸棒 1 本の熱抵抗測定結果

一般的に熱抵抗 $R$ は通過熱量 $Q$ と高温側の温度 $T_h$ と低温側の温度 $T_l$ を使って次の式で求められる。

$$R = \frac{T_h - T_l}{Q} \text{ [K/W]} \quad (1)$$

高温側の温度 $T_h$ を放熱シート中心位置及び放熱シート端における SUS 円筒温度、低温側の温度 $T_l$ を銅板 3 点の平均温度とし、通過熱量 $Q$ は熱流センサから得る値として SUS 円筒中心から放熱シートを挟んで冷却銅板までの熱抵抗 $R$ を求めた。投入電力を 1.1 W 程度としたときに、沈み込み深さを変えて熱抵抗を測定した。

数値解析モデルは図 2 に示すように丸棒による放熱シートの変形を考慮し接触面積を実験に近づけた。1/4 モデルを用いて、解析対象部品を丸棒、放熱シート、銅板とし、丸棒全体を 0.25 W (1 W 相当) の発熱源とし、放熱シート、銅板を介して銅板下面へ放熱する解析モデルとした。境界条件は銅板下面を 20°C 一定、銅板下面以外を断熱条件、接触熱抵抗は 0 cm<sup>2</sup>K/W とし、数値解析により得られた温度分布を図 3 に示す。丸棒の放熱シートと接触している部分は 20°C 程度、放熱シートに触れていない部分は 100°C 程度まで温度が上昇した。

実験と数値解析により得られた熱抵抗と沈み込み深さの関係を図 4 に示す。沈み込み深さが大きくなるほど熱抵抗が小さくなり、実験と数値解析が定性的に同じ傾向を示すことがわかった。沈み込み深さが 1 mm 以上では実験と数値解析の差異が 7% 以下となり、接触熱抵抗を無視した解析とよく一致した。沈み込み深さが 0.5 mm の場合は、実験値と解析値の差異が 10~20% 程度と 1 mm 以上と比較して大きくなった。これは沈み込み深さが小さい場合、接触熱抵抗が大きいためと考えられる。この結果から、作製した実験系で丸棒-銅板間の熱抵抗が一定の精度で評価できた。また、丸棒を放熱シートに一定以上の深さで沈み込ませると、接触熱抵抗が無視できるほど小さくなったと考えられる。

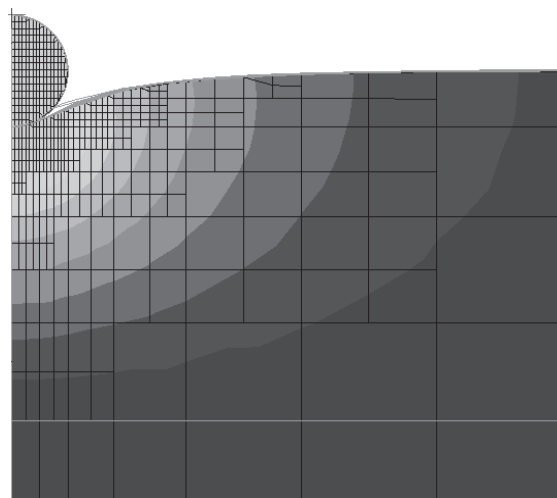


図 2 丸棒 1 本の数値解析モデル断面形状

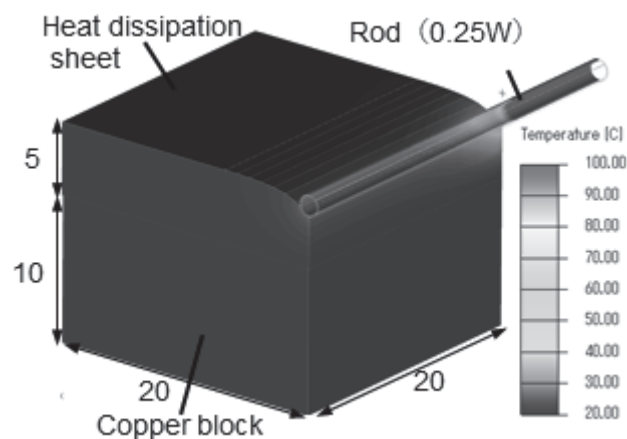


図 3 丸棒 1 本の数値解析温度分布

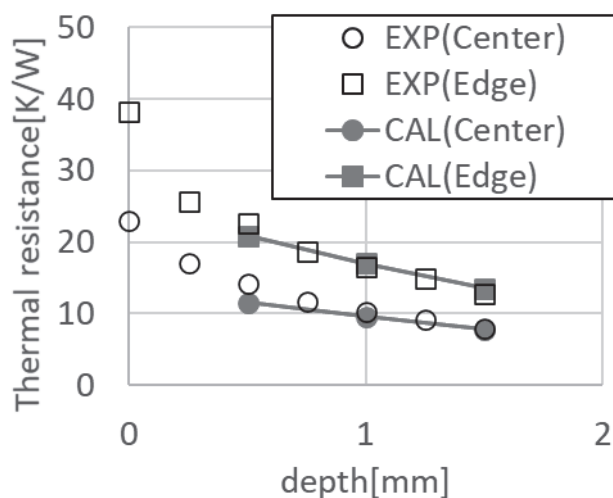


図 4 丸棒 1 本の熱抵抗と沈み込み量

### 3. 複数丸棒の熱抵抗評価

#### 3.1 複数丸棒の熱抵抗測定条件

図4で示したように丸棒1本と放熱シートを組み合わせた場合、一定の沈み込み深さ以上では実験値と解析値がよく一致した。複数のコイル巻き線が放熱シートに接触する影響を模擬するため、複数の丸棒と放熱シートを組み合わせた場合の熱抵抗を評価した。2章の測定系を流用し、図5に示すようにアルミ天板の下面に断熱材と加熱器を固定し、加熱器下側に銅板、放熱シート、銅丸棒、熱流センサ、CPUクーラー、微動ステージを上から順に配置した。銅丸棒は長さ40mm直径5mmを7本用意し、そのうち1本には直径1mm深さ10mmの孔を空けることで熱電対を用いて内部温度を測定可能とした。銅板の温度測定は2章同様シース型熱電対を挿入し、銅丸棒は素線径0.05mmの熱電対を挿入した。熱電対は素線同士及び銅丸棒との短絡対策として素線部分を接着剤で被覆した。放熱シート (GR-ae 厚さ5mm)、銅板は40×40mm、熱流センサは41.7×41.7mmとした。加熱器に電力を印加し100℃に制御し、銅丸棒4本から7本を放熱シートに0.5mmから2mm程度の深さで沈み込ませた。

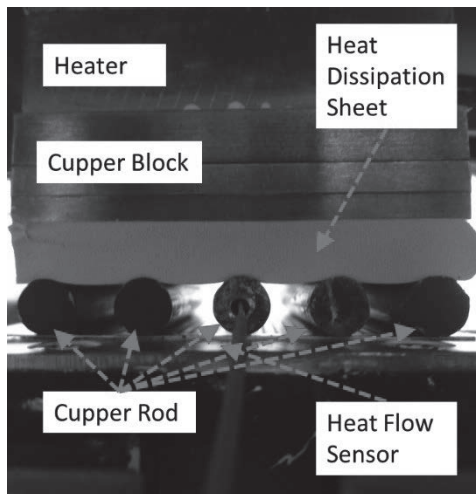


図5 複数丸棒の熱抵抗測定系

#### 3.2 複数丸棒の数値解析条件

数値解析は図6に示すように4本から7本の銅丸棒が合計1Wで発熱し、放熱シート、銅板を介して銅板上面へ放熱する2次元モデルとした。境界条件は銅板上面を0℃に固定、銅板上面以外の解析領域外との境界を断熱とし、銅丸棒-放熱シート間、放熱シート-銅板間の接触熱抵抗は0cm<sup>2</sup>/Wとした。実験では放熱シートから銅丸棒

へ熱が流れるのに対して、解析モデルでは銅丸棒から放熱シートへ熱が流れるため逆向きとなるが、熱の流れの向きは熱抵抗には影響がないこと、境界条件が簡便であることから上記解析モデルを適用した。放熱シートの形状はシートを超弾性体とし、丸棒と銅板の沈み込み量1.5mm及び2.5mmの変形解析結果を用いた。

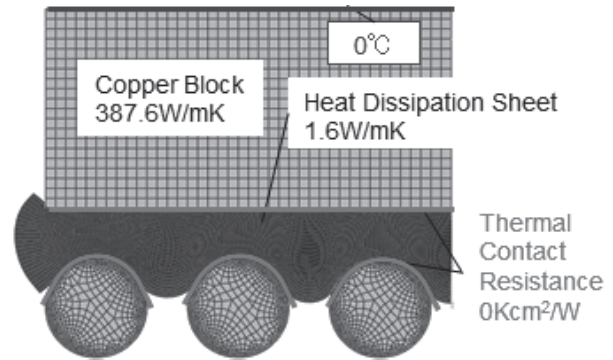


図6 複数丸棒の数値解析モデル

#### 3.3 複数丸棒の熱抵抗評価結果

高温側の温度 $T_h$ を銅板温度、低温側の温度 $T_l$ を銅丸棒温度とし、通過熱量 $Q$ は熱流センサから得る値として丸棒と放熱シートを組み合わせた熱抵抗 $R$ を求めた。実験で得られた熱抵抗と沈み込み量の関係を図7に示す。丸棒の本数に関わらず、沈み込み深さが大きくなるほど熱抵抗が小さくなり、丸棒1本の場合と同じ傾向を示した。また、同じ沈み込み深さであれば、丸棒の本数が多いほど熱抵抗が小さくなった。4本から5本に増やした時と比較して、5本からそれ以上に増やした場合では熱抵抗の低減量が小さくなった。これは図8に示すように丸棒の本数が4本の場合はシート内の熱拡散が大きく、5本以上の場合は隣の丸棒と熱干渉して熱拡散が抑えられるためと考えられる。

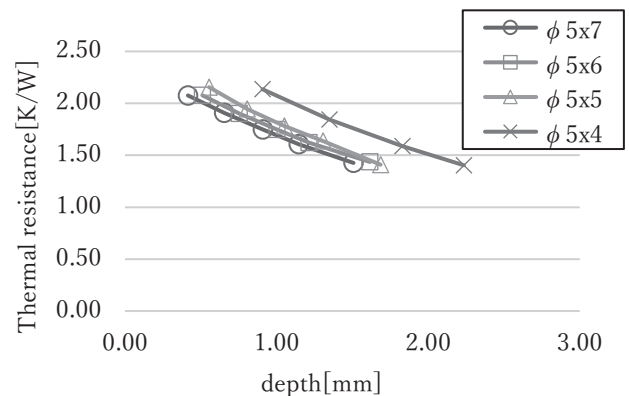


図7 実験で得られた複数丸棒の熱抵抗と沈み込み量

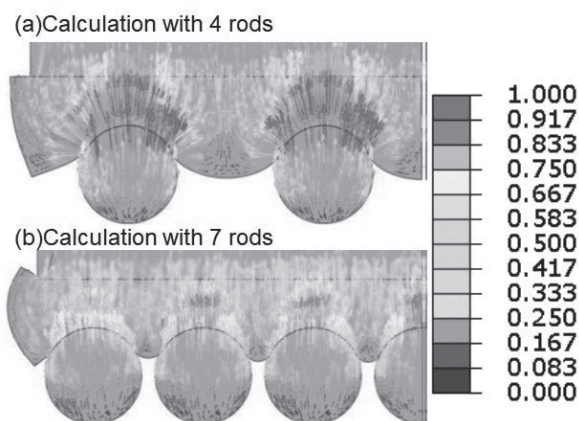


図8 数値解析による熱流束分布

数値解析では $T_h$ は丸棒の中心温度、 $T_l$ は $0^\circ\text{C}$ 、発熱量 $Q$ は $1\text{ W}$ とした。実験と数値解析により得られた丸棒の本数と熱抵抗の関係を図9に示す。実験値は沈み込み深さと熱抵抗の関係から沈み込み深さ $1\text{ mm}$ と $1.5\text{ mm}$ の熱抵抗を線形補間で算出した。沈み込み深さ $1.5\text{ mm}$ におい

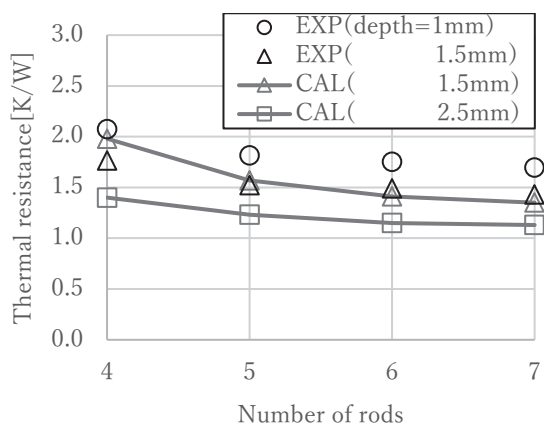


図9 丸棒の本数と熱抵抗

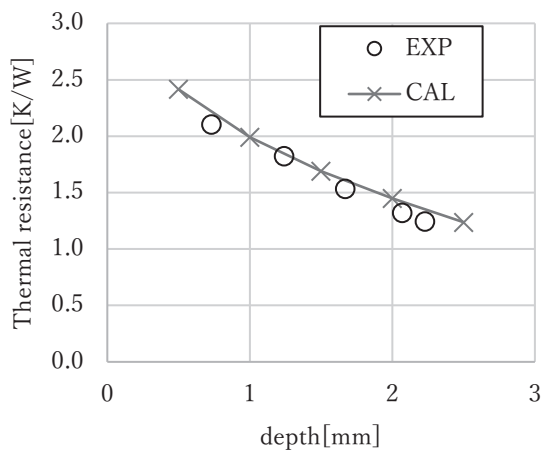


図10 丸棒5本の熱抵抗と沈み込み量

て、4本の場合を除き数値解析結果とよく一致した。4本の実験は5本以上と比較して熱流センサ上の隙間が多く、放熱シートからの放射や空気の対流などで熱流が過大に測定されて、熱抵抗が小さくなったと考えられる。この結果から、作製した実験系で複数の丸棒-銅板間の熱抵抗が一定の精度で評価できたと考えられる。

また、図10に示すように沈み込み深さに対しての熱抵抗は実験と接触熱抵抗を $0\text{ cm}^2\text{K/W}$ とした数値解析とよく一致した。このことから丸棒一本の場合同様、複数の丸棒と放熱シートの接触熱抵抗が放熱シートの熱抵抗に比べて小さいことを確認した。

#### 4. 結 言

本研究では金属丸棒と放熱シートを組み合わせた状態で熱抵抗測定を実施し、数値解析と比較した。実験と数値解析はよく一致し、作製した実験系で金属丸棒と放熱シートを組み合わせた熱抵抗の評価ができた。この実験系を応用することで、コイルを含めた各種電気部品の熱抵抗測定が可能になると考えられる。また、実験と数値解析が一定以上の沈み込み深さでよく一致したことから、十分に沈み込ませた丸棒-放熱シート間の接触熱抵抗が放熱シートの熱抵抗と比較して小さいことがわかった。

#### 謝 辞

本研究は中部エレクトロニクス振興会との共同研究の一環として実施したものである。中部エレクトロニクス振興会が出版する「報告書第33報」において放熱シートの熱解析に関する広範な検討例が記載されているので興味がある方は参照されたい。<sup>1)</sup>

#### 参考文献

- 1) 中部エレクトロニクス振興会、研究報告書第33報 (2022)

# 快削黄銅 C3604 の共同分析結果\*

大橋芳明、野々部恵美子、柴田信行、毛利猛

Result of Co-operative Analysis of Free-cutting Brass

Yoshiaki OHASHI, Emiko NONOBE, Nobuyuki SHIBATA and Takeshi MOHRI

Abstract: Co-operative analysis of free-cutting brass has been carried out. Principal components of alloy were determined by various procedures. As a whole, satisfactory results have been obtained.

## 1. 緒言

東海無機分析化学研究会の金属部会において、2020年3月から2022年9月まで実施した共同分析のうち、名古屋市工業研究所提供の快削黄銅 C3604 の分析結果について報告する。

C3604 は快削黄銅二種とも呼ばれ、鉛を添加することで被切削性を高めているが、その含有量は 1.80~3.70% で RoHS 規制値の 4%未満となっている<sup>1), 2)</sup> (表1)。また、カドミウムは JIS H 3520 には規定がないが、RoHS 規制値が 0.01%のため、日本国内では 0.0075%以下で管理しているメーカーが多い。小さな力でも切削可能なうえに、仕上げ面が綺麗にできるため、装飾品等にも多く使用されている。

参加機関は、愛知製鋼(株)、三重県工業研究所金属研究室、(株)矢作分析センター、(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、日鉄住金テクノロジー(株)(現 日鉄テクノロジー(株))名古屋事業所、JFE テクノリサーチ(株)知多ソリューション本部、(株)ユニケミー、あいち産業科学技術総合センター産業技術センター、トヨタ自動車(株)、中部鋼板(株)、および名古屋市工業研究所の 12 機関である。なお名古屋市工業研究所では、3名の担当者が別個に分析結果を報告したため、総参加機関数は 14 となっている。また元素によっては、不参加あるいは標準偏差の 2 倍を外れた報告値を取り下げた機関があるため、総データ数が 14 よりも少ない場合がある。以下、参加機関の名称は任意のアルファベットで示す。

\*本論文を「数種の試料の共同分析結果 (第 48 報)」とする。

## 2. 結果と考察

### 2.1 概要

銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、鉛 (Pb)、スズ (Sn)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、カドミウム (Cd)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si) の 10 元素を対象として、2020年3月から2022年9月まで8回の検討が行われた。

これらの測定元素は、事前に東海無機分析化学研究会の事務局において蛍光 X線法および ICP 発光法で定性分析を実施し、一定量以上検出されたものを中心に選定された。そのため JIS H 3520 に規定されていない元素も含まれている。

全元素について分析結果がほぼ一致を示したため、これらの平均値を代表値として決定した (表2)。なお、全元素の平均値の合計は 99.759%となった。

### 2.2 試料分解

銅の測定では、電解重量法を採用した機関が多く、その分解処理の過程では鉛やスズのような妨害元素を除去あるいはマスキングする操作を含むため、様々な分解方法が報告された<sup>3), 4)</sup>。電解重量法で用いられた酸分解法の例を以下に列挙する。

①硝酸+硫酸、加熱分解

②硝酸+硫酸、加熱分解、白煙処理、水溶解

③塩酸+硝酸、加熱分解、リン酸、加熱分解、白煙処理、水溶解、加熱分解、硝酸

④硝酸、加熱分解、ろ過、硫酸、加熱分解、白煙処理、水溶解、硝酸、(ろ過残渣をろ紙ごと硝酸+硫酸で分解し、銅を測定)

⑤硝酸、加熱分解、硫酸+フッ化水素酸、加熱分解、白煙処理、水溶解、臭化水素酸、加熱分解、白煙処理、

水溶解、硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)+アンモニア水、ろ過、硫酸、(ろ過残渣を硫酸で溶解し、硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)+アンモニア水で再沈殿、ろ過、ろ過残渣を塩酸で溶解し、銅を測定)

⑥ホウ酸+硝酸+フッ化水素酸、加熱分解

⑦ホウ酸+硝酸+フッ化水素酸、加熱分解、アンモニア水+硝酸、水

①および②は JIS H 1051 の硝酸・硫酸法に、④は 2005 年の改正で廃止された鉛・スズ・ヒ素・ケイ素分離電解重量法に、⑤はセレン・ビスマス分離法に、⑥および⑦は硝酸・フッ化水素酸・ホウ酸法に、それぞれ基いた方法である。なお、JIS H 1051 では C3604 には硝酸・フッ化水素酸・ホウ酸法が適用されている。

銅以外の元素や ICP 発光法による銅の測定では、本試料の場合は塩酸や硝酸等で容易に加熱分解できるため、塩酸と硝酸の混酸分解が用いられた。カドミウムの測定においては、塩酸+硝酸分解後に過塩素酸を添加して白煙処理を行い、塩酸と硝酸を揮散させた報告があった。ケイ素の測定においては、塩酸+硝酸分解後にフッ化水素酸を添加して加熱分解を行った報告があったが、一方でフッ化水素酸を併用したところ結果がばらついたため、王水分解のみに変更したという報告もあった。

## 2.3 分析方法

### 銅 (Cu)

電解重量法が 9 機関あった。うち 7 機関は電解残液中の銅を ICP 発光法等で測定して補正した。また 1 機関は陰極析出物を酸で溶解し、銀の補正も行った。試料採取量は 1 g が 7 機関、1.25 g が 2 機関であった。ICP 発光法が 3 機関あり、うち 2 機関は内部標準補正を行った。測定波長は 224.700 nm 2 機関、224.796 nm 1 機関であった。電解重量法と ICP 発光法とで平均値に差異は見られなかった。高値に外れた ICP 発光法による報告値の取り下げが 1 機関、不参加が 1 機関あった。平均値は 58.8%、CV (変動係数) 値は 0.197% で、非常に良好な分析結果となった。なお、CV 値が 1% 以下の場合には非常に良好、1% より大きく 2% 以下の場合には良好、2% より大きく 4% 以下の場合にはやや良好、4% より大きく 10% 以下の場合にはややばらつきが大きい、10% より大きい場合はばらつきが大きい、という基準で判断した。

### 亜鉛 (Zn)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 213.856 nm 6 機関、206.200 nm 2 機関、213.923 nm 2 機関、202.2 nm 1 機関、206.266 nm 1 機関であった。検量線のマトリックスマッチングに用いる純銅は、不純物の影響を考慮して 4N (99.99%) を使用したと報告があった。チオシアン酸塩 MIBK 抽出-EDTA 滴定法が 1 機関あった。滴定法は ICP 発光法の平均値よりも若干高値になっていた。不参加 1 機関。平均値は 37.6%、CV 値は 0.618% で、非常に良好な分析結果となった。

### 鉛 (Pb)

ICP 発光法が 14 機関あり、測定波長は 220.351 nm 11 機関、216.999 nm 1 機関、220.422 nm 1 機関、261.496 nm 1 機関であった。標準添加法による測定が 1 機関あった。平均値は 2.55%、CV 値は 0.916% で、非常に良好な分析結果となった。

### スズ (Sn)

ICP 発光法が 14 機関あり、測定波長は 189.989 nm 13 機関、283.999 nm 1 機関であった。平均値は 0.243%、CV 値は 1.76% で、良好な分析結果となった。

### 鉄 (Fe)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 259.940 nm 6 機関、238.204 nm 3 機関、238.276 nm 3 機関であった。標準添加法による測定が 1 機関あった。不参加 2 機関。平均値は 0.138%、CV 値は 1.37% で、良好な分析結果となった。

### ニッケル (Ni)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 231.604 nm 9 機関、221.716 nm 2 機関、231.675 nm 1 機関であった。標準添加法による測定が 2 機関あった。不参加 2 機関。平均値は 0.0714%、CV 値は 1.41% で、良好な分析結果となった。

### マンガン (Mn)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 257.610 nm 10 機関、257.687 nm 1 機関、260.569 nm 1 機関であった。標準添加法による測定が 2 機関あった。不参加 2 機関。平均値は 0.0331%、CV 値は 1.89% で、良好な分析結果となった。

### カドミウム (Cd)

ICP 発光法が 10 機関あり、測定波長は 226.502 nm 4 機関、228.802 nm 3 機関、214.438 nm 2 機関、226.572 nm 1 機関であった。標準添加法による測定が 2 機関あつ



た。原子吸光法が1機関あり、干渉抑制剤として塩化ストロンチウムを添加し、空気-アセチレンフレームを使用して228.8 nmで測定した。不参加3機関。平均値は0.00269%、CV値は2.30%で、やや良好な分析結果となった。

#### アルミニウム (Al)

ICP発光法が12機関あり、測定波長は396.153 nm 11機関、396.263 nm 1機関であった。標準添加法による測定が2機関あった。不参加2機関。平均値は0.331%、CV値は1.13%で、良好な分析結果となった。

#### ケイ素 (Si)

ICP発光法が11機関あり、測定波長は288.612 nm 6機関、288.242 nm 2機関、212.412 nm 1機関、251.612 nm 1機関、251.687 nm 1機関であった。標準添加法による測定が1機関あった。251.612 nmは低波長側に別の発光線が近接すると報告があった。低値に外れたモリブドケイ酸青吸光光度法による報告値の取り下げが1機関、不参加が2機関あった。平均値は0.00516%、CV値は12.0%で、ばらついた分析結果となった。

### 3. 結 言

ICP発光法は今日では定量分析には欠かせない装置となっており、現に今回の共同分析においても大部分の報告をICP発光法が占めている。微量成分の測定には非常に有効なICP発光法であるが、主成分や添加された成分のように含有量の多い元素を正確に定量することは必ずしも得意ではなく、重量法や滴定法のような古典的湿式分析法が必要となる。

銅合金の場合は電解重量法によって正確に銅の含有率を測定することができる。東海無機分析化学研究会の金属部会で共同分析試料に銅合金を取り上げるのは、2006年7月から2008年12月にかけて実施した鉛レス黄銅以来であり、その際は参加9機関全てが電解重量法（定電位電解法を含む）による報告であった<sup>5)</sup>。

湿式分析法では、濃縮、ろ過、洗浄など溶液を取り扱う際に必要な基本的操作を含むため、その習得には熟練を要する。検討会では実際に分析実務に携わる者でなければ分からない貴重なノウハウが得られる。例えば今回のケイ素のように、ICP発光法における測定波長の選択において、波長表からは分からない共存元素の妨害は経験による部分が大きい。このように当研究会の共同分析

活動は、共同分析参加機関にとって分析技術の共有や継承に非常に有益であると考えます。

#### 謝辞

試料提供、共同分析、および分析結果検討会にご協力くださいました東海無機分析化学研究会の会員各機関の皆様に、深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 日本産業規格 JIS H 3250 「銅及び銅合金中の棒」(2021)
- 2) 一般社団法人日本バルブ工業会「RoHS指令における銅合金中の鉛含有量の適用除外」  
<https://j-valve.or.jp/env-info/10612/>
- 3) 日本産業規格 JIS H 1051 「銅及び銅合金中の銅定量方法」(2022)など
- 4) 大橋芳明：月刊名工研技術情報，743, pp. 3 (2014)
- 5) 大橋芳明、酒井光生、野々部恵美子：名古屋市工業研究所研究報告，101, pp. 10-15 (2016)

表1 快削黄銅 C3604 の化学成分(JIS H 3250:2021)

単位 (%)

Cu	Pb	Fe	Fe + Sn	Ni	Zn
57.0~61.0	1.80~3.70	≦0.50	≦0.8	≦0.20	残部

表2 快削黄銅 C3604 (名古屋市工業研究所提供)

単位 (%)

	Cu	Zn	Pb	Sn	Fe
A	—	37.69 I	2.53 I	0.242 I	—
B	58.70 電	37.2 I	2.56 I	0.236 I	0.135 I
C	58.79 電+I	37.74 I	2.54 I	0.240 I	0.140 I
D	58.94 電+原	37.62 I	2.551 I	0.2418 I	0.1375 I
E	58.66 電+I	—	2.53 I	0.249 I	—
F	58.81 電+I	37.68 I	2.534 I	0.249 I	0.1397 I
G	—	37.72 I	2.581 I	0.247 I	0.136 I
H	58.72 電+I	37.93 滴	2.589 I	0.2418 I	0.1380 I
I	58.61 I	37.42 I	2.572 I	0.2469 I	0.1418 I
J	58.953 電+原	37.73 I	2.548 I	0.2378 I	0.1400 I
K	58.91 I	37.63 I	2.52 I	0.243 I	0.137 I
L	58.80 電+I	35.17 I	2.581 I	0.2444 I	0.1388 I
M	58.83 電	37.3 I	2.54 I	0.237 I	0.138 I
N	58.94 I	37.70 I	2.520 I	0.245 I	0.1374 I
平均値	58.805	37.579	2.5497	0.2429	0.1383
標準偏差	0.1159	0.2323	0.0233	0.00428	0.00190
C V (%)	0.1970	0.6180	0.9157	1.760	1.374

	Ni	Mn	Cd	Al	Si
A	—	—	—	—	—
B	0.0726 I	0.0322 I	0.00259 I	0.336 I	0.00467 I
C	0.0727 I	0.0325 I	0.0028 I	0.332 I	0.0062 I
D	0.0706 I	0.0324 I	0.00276 原	0.325 I	0.0051 I
E	—	—	—	—	—
F	0.0700 I	0.0334 I	0.00271 I	0.337 I	0.00463 I
G	0.0723 I	0.0337 I	0.00266 I	0.332 I	0.00575 I
H	0.0723 I	0.0340 I	0.00265 I	0.3253 I	—
I	0.0712 I	0.0340 I	0.00268 I	0.3301 I	0.00534 I
J	0.0716 I	0.0328 I	0.0027 I	0.3303 I	0.0041 I
K	0.0700 I	0.0333 I	0.0026 I	0.335 I	0.0056 I
L	0.0719 I	0.0329 I	0.0027 I	0.3313 I	0.0078 I
M	0.0703 I	0.0329 I	—	0.330 I	0.0055 I
N	0.0708 I	0.0325 I	0.00268 I	0.333 I	0.00531 I
平均値	0.07136	0.03305	0.002685	0.3314	0.00516
標準偏差	0.00101	0.000623	0.0000617	0.00374	0.000620
C V (%)	1.413	1.885	2.299	1.129	12.01

電:電解重量法 I:ICP発光法 原:原子吸光法 滴:滴定法 (—は不参加)

# Zn-Ni 合金めっきの膜応力について

三宅猛司、田辺智亮、松村大植、岸川允幸、飯田浩史

Film Stress in Zn-Ni Alloy Plating

Takeshi MIYAKE, Tomoaki TANABE, Daiki MATSUMURA, Nobuyuki KISHIKAWA and Kouji IIDA

## 1. 緒言

鉄鋼材料は腐食が生じやすく、腐食が進行すると外観の劣化や機械強度の低下などが問題になる。そこで、鉄鋼材料に対する防食目的で Zn めっきが行われる。Zn めっきは安価で、防食能力を膜厚で制御することが可能である。さらに、Zn めっきよりも高耐食性の需要に応えるべく、Ni、Fe、Sn などの金属と合金化を図った各種 Zn 合金めっきが開発された。現在では合金めっきの中でも Zn-Ni 合金めっきが優れた耐食性を有していることから多用されている。昨今の各種金属価格の高騰を受け、高価な Ni 金属に代わる安価な金属で同等の優れた耐食性を有する Zn 合金めっきの研究開発も行われている。また、Zn 金属ではなく、卑な金属であるにも関わらず、大気中において自然酸化膜が生成する Al を表面に付与する Al めっきも非水溶性ではあるが検討されている<sup>1)</sup>。

Zn-Ni 合金めっきが実用化されて久しく、安価で高耐食性が得られている。中でも、Ni 含有量が 15 wt.% の Zn-Ni 合金めっきが最も高い耐食性を示す。我々は、Ni 含有量 15 wt.% の Zn-Ni 合金めっきにおいて腐食するとめっき膜にクラックが生ずるケースを見出した。そこで、本研究では、Zn-Ni 合金めっきのクラック発生となる応力発生要因について検討した。

## 2. 実験方法

本実験で用いた Zn-Ni 合金めっき（以降合金めっきと呼ぶ）浴は、市販の高 Ni タイプ（Ni 含有量：12～18 wt.%）（ユケン工業製 メタス ANT-33）である。合金めっき作製後、活性化処理液（くえん酸：3 g/l）に 10 秒浸漬後、Cr<sup>3+</sup>化成処理液（ユケン工業製 メタス CYN-22）に 1 分浸漬することで化成処理膜を成膜した。

めっき膜の応力測定では、ストリップ電着応力測定器（SPECIALTY TESTING AND DEVELOPMENT CO 製）を用い、Cu 製のストリップ板上に①合金めっき、②活性化処理、③Cr<sup>3+</sup>化成処理までをそれぞれ施した直後の電着応力を

測定し、その後の時間経過による応力変化を調べた。さらに熱処理（大気雰囲気下 200℃、30 分）を施した場合の応力変化も調べた。

合金めっき（膜厚 5 μm）を施したストリップ板を 5 wt.% NaCl 溶液（35℃）に 2880 分浸漬させ、浸漬前後の膜厚、Ni 含有量、応力への影響を調べた。

膜厚および Ni 含有量は、蛍光 X 線膜厚計（SII 製 SEA-5100S）を用い、測定した。

Cu 板に合金めっき（膜厚 5 μm）を施したものに対しアノード分極測定を行った。用いた溶液は 5 wt.% NaCl 溶液（35℃）、陽極には Pt、陰極には合金めっき、参照電極には Ag/AgCl（飽和 KCl 溶液）電極を用い、電位走査速度 1 mV/s で行った。また、電流密度 1 mA/cm<sup>2</sup> での定電流アノード電解を行い、電解時間による膜厚、Ni 含有量、応力への影響を調べた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 電着応力

通常、合金めっきでは、めっき直後に活性化処理及び化成処理を行う。そこで、今回の合金めっきにおいて、①合金めっき直後、②活性化処理浸漬直後、③Cr<sup>3+</sup>化成処理直後の電着応力とそれぞれの時間経過による応力変化を図 1 に示す。この図での縦軸は、+側が引張応力、-

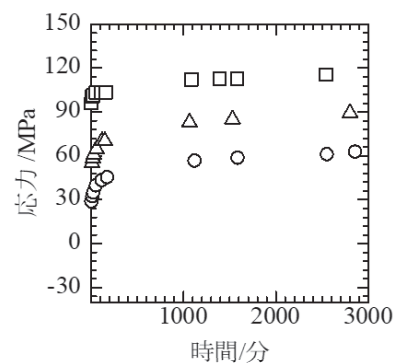


図 1 Zn-Ni 合金めっきの電着応力

○：めっき

△：めっき+活性化処理

□：めっき+活性化処理+Cr<sup>3+</sup>化成処

側が圧縮応力である。合金めっき直後、活性化処理直後、 $\text{Cr}^{3+}$ 化成処理直後の電着応力は、それぞれ 21 MPa、48 MPa、93 MPa であった。活性化処理では、活性化処理液に浸漬するとめっき膜表面が溶解することで応力が増加したものと推定する。実際に、合金めっき膜を活性化処理液に浸漬した際の処理液中 Zn と Ni の濃度を測定した結果を図 2 に示す。このように浸漬時間が長くなると Zn 濃度が増加し、Ni 濃度は増加しない。つまり、合金めっき膜表面の Zn 相のみが溶解した。

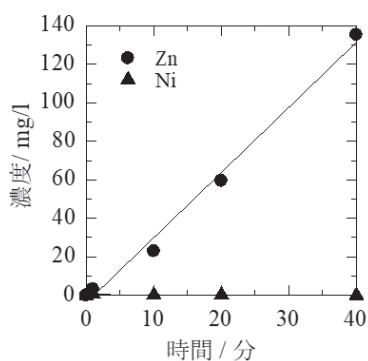


図 2 Zn-Ni 合金めっきを処理液に浸した際  
の中の Zn 及び Ni 濃度変化

次に、 $\text{Cr}^{3+}$ 化成処理液に浸漬すると、めっき膜表面が溶解し、その後、Cr、Zn などの水酸化物および Cr、Co、Zn の複塩が生成し、これらを含んだ化成膜が形成される<sup>2)</sup>。さらに化成膜形成と厚膜化およびそれらが乾燥することで、めっき膜に応力が付加されたと考えている。応力の大きさが①<②<③となったのは、めっき膜表面が溶解する時間に関係しており、各処理液の浸漬時間が長いほど応力が大きくなった。

時間経過による応力変化については、各直後から 1000 分までの間に著しく応力が増加し、その後は僅かな増加になった。このような応力の増加傾向の原因として、水素、共析不純物、熱歪などが提案されているが<sup>3)</sup>、現在では水素を原因とする報告が多い<sup>4)</sup>。Zn めっき系では水素脆化防止のため熱処理を行う。そこで、合金めっきの電着応力に対する熱処理（大気雰囲気下 200°C、30 分）の影響を調べた結果を図 3 に示す。熱処理前のストリップ板は応力測定範囲内にあるが、熱処理を行うとストリップ板が大きく歪み、応力測定範囲を超過する応力変化が認められた。この応力変化が合金めっき膜の構造変化に起因するとも考えられる。そのため、熱処理によるめっき膜の構造変化を X 線回折法で検討したところ、構造

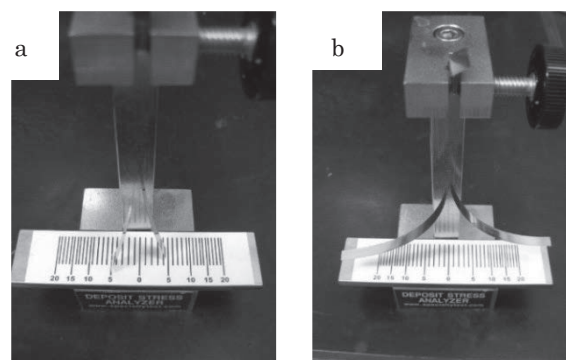


図 3 熱処理による応力変化  
(a) 熱処理前、(b) 熱処理後

変化は認められなかった。さらに、めっきをしていないストリップ板に対して熱処理を行っても変化は認められなかった。熱処理を行うことでめっき膜から水素が放出されたことによるものと推察する。したがって、水素の関与も含めて、めっき生成時に大きな残留応力が発生することが確認できた。

### 3.2 5 wt.% NaCl 溶液浸漬による影響

合金めっきに対する腐食の影響を調べるため、5 wt.% NaCl 溶液（35°C）に 2880 分浸漬し、浸漬前後の膜厚、Ni 含有量、電着応力の変化を調べた。その結果、膜厚は 5.3  $\mu\text{m}$  から 3.5  $\mu\text{m}$  に減少、Ni 含有量は 14.6 wt.% から 21.6 wt.% に増加、電着応力は 59 MPa から 49 MPa に減少した。5 wt.% NaCl 溶液に浸漬すると合金めっき膜中の Zn 相が優先的に溶解したことで膜厚が減少し、Ni 相が残留したことで Ni 含有量が増加したと考えられる。浸漬後のめっき膜表面を観察すると、めっき膜全面にクラックが認められた。これは、めっき膜内に生じた応力変化、すなわち、①めっき膜表面の Zn 相が溶解すると引張応力が増大、②この引張応力に耐えきれずめっき膜にクラックが生じたと考える。

### 3.3 定電流アノード電解

通常 Zn 合金めっきは Fe 上に施すが、本実験での電着応力測定において Cu 製のストリップ板を用いたことから、アノード電解においても Cu 板を用いた。合金めっきに対するアノード分極測定を行った結果を図 4 に示す。合金めっきを施したものは、浸漬電位は -0.8 V であり、そこから電位を貴な方向に走査すると電流密度が増加した。これは合金めっきの溶解反応に対応するものである。

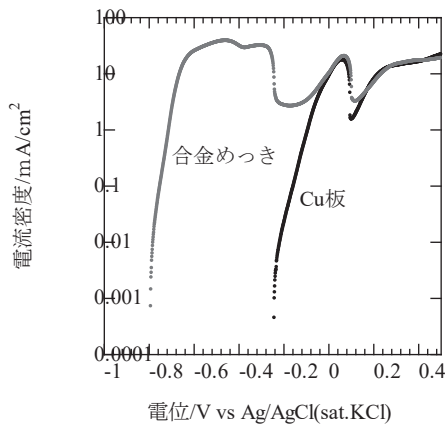


図4 めっきを施したCu板に対するアノード分極測定

電位 $-0.3$  V付近で電流密度が低下するが、ここまでの電位の走査により合金めっき膜が全溶解したためである。電位 $-0.2$  V付近より貴な電位では、Cu板の電流密度挙動とほぼ一致することから、めっき膜が全溶解し、残ったCu板の溶解反応である。

次に、合金めっきに対して定電流アノード電解（電流密度 $1$  mA/cm $^2$ ）した合金めっき表面の溶解促進試験を行った。電解時間を10分、20分、60分、180分で行い、その後の膜厚比およびNi含有量の関係を図5に示す。

この図での膜厚比(左側縦軸)は、各電解時間後の膜厚をアノード電解前の膜厚で割った値である。この結果から、電解時間が長くなるにしたがってめっき膜厚比は減少した。めっき膜のZn相が徐々に溶解したことを示唆する。めっき膜のNi含有量(右側縦軸)は、電解時間60分までは増加し、60分以降は減少に転じた。これは、電解時間60分まではめっき膜のZn相が優先的に溶解し、それ以上の電解時間になると、Ni相も溶解し始めたため

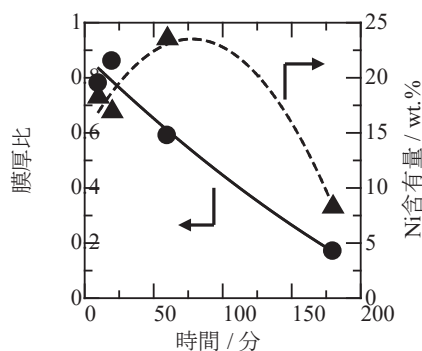


図5 電解時間と膜厚比及びNi含有量の関係

● : 膜厚比、▲ : Ni含有量

と考える。池田らは、合金めっき膜の塩水浸漬における腐食について調べた結果、腐食初期ではZnが優先的に溶解し、その後Niの溶解が始めると報告している<sup>5)</sup>。各電解時間後のめっき表面を観察したところ、電解時間10分と20分ではめっき膜の一部が腐食し、電解時間60分、180分ではめっき膜全面が腐食した。それら腐食部分を拡大し観察するとそれぞれクラックが確認できた。電解時間180分では腐食生成物らしきものも認められた。

#### 4. 結言

高NiタイプでのZn-Ni合金めっきの応力発生要因について検討した結果を以下にまとめる。

1. 着着応力は、めっき直後、活性化処理直後、Cr $^{3+}$ 化成処理直後の順に引張応力が高くなった。
2. めっき直後、活性化処理直後、Cr $^{3+}$ 化成処理直後から1000分経過する間に応力が著しく増加した。
3. 熱処理(200°C、30分)を施すことで、めっき生成起因の顕著な応力増加が確認できた。
4. 合金めっき膜を5wt.% NaCl溶液に浸漬すると、合金表面のZn相が溶解し、高Ni濃度になる。同時に、めっき膜内に生じた引張応力が増大し、この応力に耐えきれずクラックが生じた。

#### 謝辞

本研究は、愛知県鍍金工業組合と共同で行ったものである。

#### 参考文献

- 1) 平藤哲司、三宅正男：表面技術，**71**[12], pp. 734-739(2020)
- 2) 諏訪秀郎：表面技術，**70**[8], pp. 388-393 (2019)
- 3) R. Weil: *Plating*, **58**, pp. 137-142 (1971)
- 4) 渡辺徹：ファインプレーティング version II, p. 49 (2007)
- 5) 池田貢基、佐藤廣士：鉄と鋼，**77**[7], pp. 1162-1168(1991)



提案手法(図2(b))では、試料側面の温度勾配を赤外線サーモグラフィで測定する。測定した温度勾配を式(3)に代入することで熱伝導率を算出する。従来手法では熱伝導率の算出に複数の試料が必要となるが、提案手法では1点の試料から熱伝導率を算出できる。

$$\lambda = \frac{1}{\frac{1}{Q_{ave.}} \times \frac{dT}{dx} \times S} \quad (3)$$

$\frac{dT}{dx}$ : 試料の温度勾配(K/m)

### 3. 測定方法

測定対象はジルコニア(メーカー公称値 3 W/m・K)とアクリル(文献値 0.17~0.22 W/m・K)<sup>4)</sup>とした。銅板、試料は40 mm角の平板とし、ジルコニアの厚さは2 mm、3 mm、4 mm、アクリルの厚さは1 mm、3 mm、5 mmとした。従来手法では3種の厚さが異なる試料の熱抵抗を用いて熱伝導率を算出した。測定は同条件で2回繰り返し、1回目をn1、2回目をn2とした。提案手法では各厚さの試料を1回測定して熱伝導率を算出した。ヒーター温度を80℃、冷却ブロックの温度を20℃に制御し、銅板と試料の間は放熱グリス(サンハヤト製 SCH-20)を用いて接触熱抵抗の影響を小さくした。使用した赤外線サーモグラフィは日本アビオニクス製 TH9260 であり、画素数は640×480画素、1画素あたりの検知寸法は近接レンズを用いて45 μm程度とした。試料の測定面には黒体塗料(ジャパンセンサー製 JSC-3号)を塗布した。

### 4. 測定結果

測定結果を図3、4に示す。従来手法2測定の平均値と提案手法3測定を比較するとジルコニアの場合1.3%、アクリルでは11.3%の差異で一致した。これらの測定結果から提案手法を用いることで熱伝導率が0.2~3 W/m・Kの範囲で1つの試料から従来手法と同等の接触熱抵抗を考慮した熱伝導率を測定可能と考えられる。

### 5. 結言

従来の測定装置に赤外線サーモグラフィを加えた測定

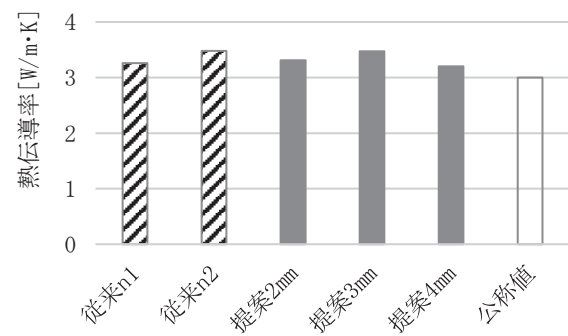


図3 ジルコニアの測定結果

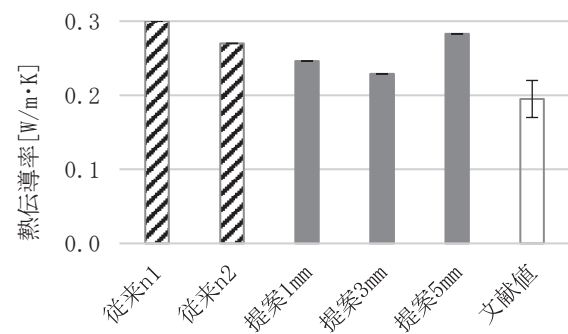


図4 アクリルの測定結果

系を作製し、1つの試料から接触熱抵抗を考慮した熱伝導率測定できる手法を提案した。提案手法でジルコニアとアクリルの熱伝導率を測定し、複数の試料を測定する従来手法と同等の測定値を得られた。提案手法を用いることで1点の試料から接触熱抵抗を考慮した熱伝導率を測定できることを確認した。今後はより高い熱伝導率や複合材料などへの適用性を確認していく。

### 謝辞

本研究は公益財団法人内藤科学技術振興財団の研究助成金を受けて実施したものであり、ここに謝意を示す。

### 参考文献

- 1) ASTM International, ASTM E1530-19 (2019)
- 2) ASTM International, ASTM D5470-17 (2017)
- 3) 梶田他：第55回日本伝熱シンポジウム講演論文集, E124 (2018)
- 4) 日本熱物性学会, 新編 熱物性ハンドブック, p. 344 (2008)

# 高分解能質量分析計を用いた熱脱着ガスクロマトグラフ 質量分析法によるポリエチレンの劣化解析

山中基資

Degradation Analyses of Polyethylene by Thermal Desorption-GC/MS using High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometer

Motoshi YAMANAKA

## 1. 緒言

代表的な汎用樹脂であるポリエチレン(PE)は、包装材料などの短期用途だけでなく、保存容器・配管材料など長期に耐久性が求められる製品にも使用され、現代社会には欠かせない材料として利用されている。しかしながらPEは原材料として他樹脂と比較して安価であることもあり、安易な廃棄による世界的な環境汚染が深刻な問題となっている。そのためサーキュラーエコノミーの観点からもPEのリサイクルや長寿命化などによる省資源化が精力的に取り組まれているが、強度など品質維持に課題が残されている。

PEは自然環境下では空気中の酸素や紫外線、熱、水分などにより経時的な主鎖の自動酸化による変性、切断に基づき劣化することが知られている<sup>1)</sup>。安定したリサイクル材料や長寿命材料を提供するには、適切な寿命予測や評価法が重要であり、その方法が模索されている<sup>2)</sup>。特に、劣化初期は劣化誘導期間とも呼ばれ、物性低下が緩やかであるため、酸化誘導期間(OIT)の測定や色彩変化等で評価が行われているが、様々な樹脂に適用できる汎用的な分析手法は多くない<sup>3)-5)</sup>。

著者はこれまでに、ポリプロピレン(PP)の屋外暴露試験試料及び促進耐候性試験試料において、極性成分を分離し高感度に検出でき、かつ精密質量情報が得られる熱分解-大気圧ガスクロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計(Py-APGC QTOF-MS)を用いて、劣化初期における劣化関連成分(樹脂の劣化により生成する化学種および量的変化のある化学種)の調査・解析とその増減挙動を指標とした各耐候性試験間の相関性について評価してきた<sup>6)</sup>。

本研究ではPEについてPy-APGC QTOF-MSを用いた熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析法(熱脱着法)により、PEの自動酸化による劣化関連成分を調査・解析した。今回、PEの自動酸化で生成する飽和脂肪酸に着目し、それ

らが各種耐候性試験間でどのような挙動を示すか追跡・比較した。また、走査電子顕微鏡(SEM)観察による劣化の評価も併せて検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験片及び劣化試験

市販のPE板(495 mm×495 mm×1 mm厚)を150 mm×10 mm×1 mmの短冊状に切出し、それぞれ屋外暴露試験及び促進耐候性試験の試験片とした。

#### 2.1.1 屋外暴露試験

屋外暴露試験は直接暴露法を参考に、試験片を当所管理棟3階屋上、暴露角度25°南向きに設置した<sup>6), 7)</sup>。暴露は2019年5月に開始し、1ヶ月毎に試験片(各1試料)を回収しながら、期間は12ヶ月間処理を行った。

#### 2.1.2 促進耐候性試験

促進耐候性試験はサンシャインウエザメーター(スガ試験機製、S80-HBBR)及びキセノンウエザメーター(スガ試験機製、SC700-WAP)を用いた。サンシャインウエザメーター(SW)での耐候性試験は放射照度78.5 W/m<sup>2</sup>(300~400 nm)、フィルタA(JIS B 7753)、ブラックパネル温度63°C、相対湿度50%RH、間欠水スプレー(60分中12分間)の条件で、処理時間は75 h, 150 h, 300 h, 600 h, 900 hの6水準(各1試料)で行った<sup>8)</sup>。キセノンウエザメーター(XW)での試験は放射照度120 W/m<sup>2</sup>(300~400 nm)、石英/#295フィルタ、ブラックパネル温度63°C、相対湿度50%RH、間欠水スプレー(60分中12分間)の条件で、処理時間は75 h, 150 h, 225 h, 300 h, 500 hの5水準(各1試料)で行った<sup>8)</sup>。



## 2.2 SEM 観察

各耐候試験後の試験片の劣化による亀裂の生成などの形態の変化を調べるため、環境制御型電子顕微鏡 (FEI 社製、Quanta 200) を用いて表面の形態観察を行った。

## 2.3 高分解能質量分析

飽和脂肪酸 ( $C_nH_{2n}O_2$ ; **Cn** と表記) の標準試料の分析及び各耐候試験後の試験片に含まれる揮発性成分を調査するため、既報<sup>6)</sup>に従い Py-APGC QTOF-MS (日本ウォーターズ社製 Xevo G2-XS QToF, Agilent 社製 7890B および Frontier Lab 社製 PY3030D) を用いた熱脱着法により発生ガスの分離・分析を行った。飽和脂肪酸標準試料として、マルガリン酸 (**C17**)、ステアリン酸 (**C18**)、ノナデカン酸 (**C19**)、アラキジン酸 (**C20**) のそれぞれ 0.1 g/L トルエン溶液を調製した。準備した溶液を適宜希釈して一定量 (脂肪酸成分重量各 10~100 ng) となるよう試料カップに採取した。また測定間の感度補正のため、内部標準液 (フェノチアジン, 10 ng) を添加・乾燥後、測定に用いた。PE 板の分析試料の作製は劣化深さの影響を抑えるため、厚みを一定 (試験片表裏面を含む直方体) にて採取し、表 1 に示す条件で測定を行った。ガスクロマトグラム解析については、各飽和脂肪酸のプロトン付加体 ( $[M+H]^+$ ) の抽出イオンクロマトグラム (EIC) からピーク面積を求め、秤量値から 1 mg あたりの値となるように換算した。さらに得られた値を内部標準のピーク面積で除算してピーク面積比を求めた。なお今回、熱脱着過程においてクライオトラップは用いていない。

表 1 分析条件

カラム	Restek社製 Rxi-5HT (15 m x 0.25 mm I.D., 0.10 $\mu$ m Film.)
試料量	約1 mg
パイロライザ温度	280 $^{\circ}$ C
加熱時間	1 min
キャリアガス・流量	$N_2$ ・1.0 mL/min
スプリット比	100 : 1
カラムオープン温度	50 $^{\circ}$ C(2 min) $\rightarrow$ (10 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C(0 min) $\rightarrow$ (20 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 320 $^{\circ}$ C(7 min), Total:30 min
取込条件	$m/z$ 50-1200, MS <sup>E</sup> モード
分解能	>40,000
イオン化モード	APGC positive mode
イオン化環境	2%ギ酸水をイオン化室内に設置 (Wet Condition)

## 3. 結果と考察

### 3.1 表面観察による劣化評価の検討

各耐候試験後の SEM 画像を図 1 に示す。屋外暴露、SW、XW の各処理の初期と終期の各表面について、顕著な変化は見られなかった。また、各試料について外観にも

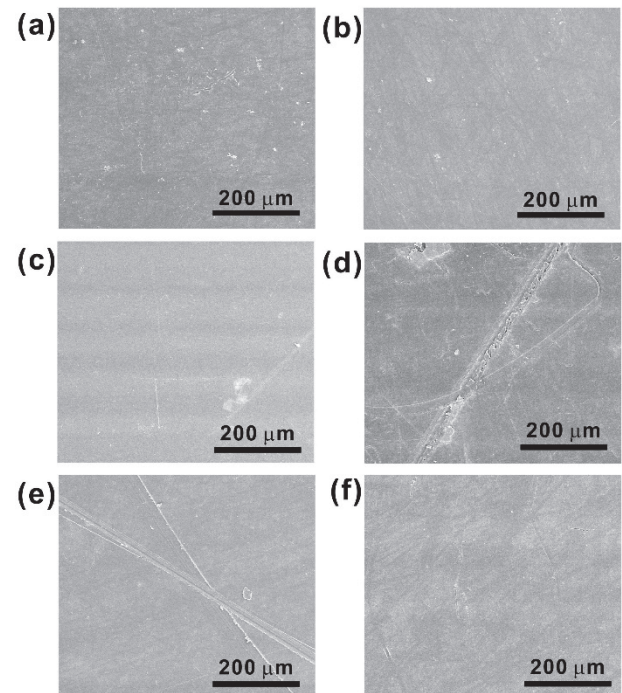


図 1 耐候性試験後の PE 表面の SEM 画像

(a)屋外暴露 1 ヶ月, (b)屋外暴露 12 ヶ月,  
(c)SW 150h, (d)SW 900h, (e)XW 75h, (f)XW 500h

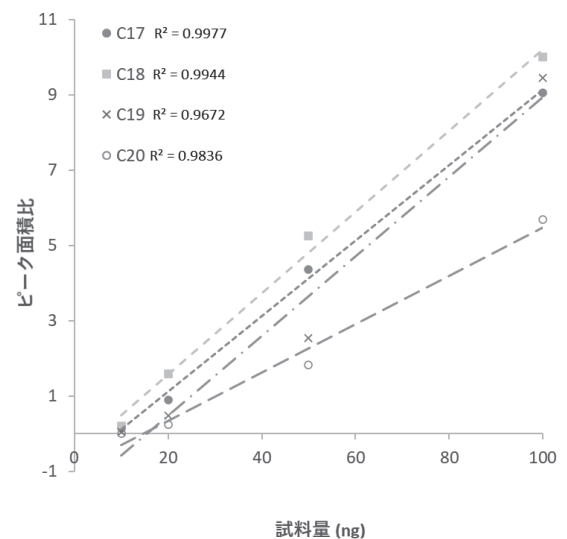


図 2 標準試料 (C17-C20) の検量線

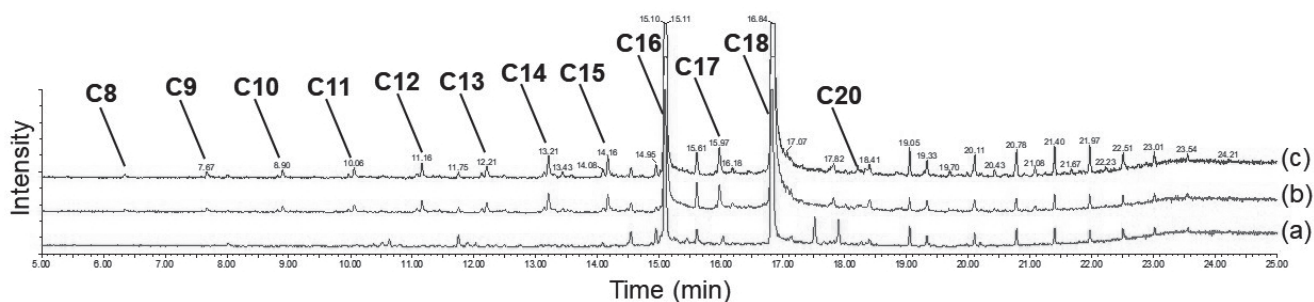


図3 屋外暴露前後のPEの熱脱着ガスクロマトグラム

(a)未処理, (b)6ヶ月, (c)12ヶ月

大きな変化は見られなかった。既報のPPでは劣化に伴い表面に亀裂が生成されるのとは対照的な結果となった<sup>6)</sup>。これらの結果から、PEでは表面観察による劣化評価が難しいことが示唆された。

### 3.2 飽和脂肪酸標準試料による検量線作成の検討

PEは主鎖が炭化水素鎖のため、ランダムな自動酸化及び主鎖切断が進む結果、主にケトン、アルコール、アルデヒド、カルボン酸等の低分子量成分が生成する<sup>1)</sup>。今回は上記のうちカルボン酸に着目し、劣化試料から発生した飽和脂肪酸の定量的な分析がPy-APGC QTOF-MSで行えるか確認するため、検量線の作成を目的として各種飽和脂肪酸の標準試料の分析を試みた。

Py-APGC QTOF-MSは大気圧イオン化方式のため、コロナ放電によるイオン化の際に放電室内を乾燥または湿潤雰囲気とすることで、雰囲気環境に基づいた特徴的なイオンを優位に生成できる<sup>9)</sup>。そこで今回飽和脂肪酸の分析に最適な雰囲気条件を検討するため、C18(100 ng)を乾燥雰囲気のほか放電室内に水、2%ギ酸水または2%アンモニア水を配置した4条件においてC18のプロトン付加体([M+H]<sup>+</sup>, m/z 285.279)に相当するEICを比較した<sup>10)</sup>。ピークの面積及びS/Nから、2%ギ酸水雰囲気が最も高感度に検出できた一方、アンモニア雰囲気では相当するピークが確認できなかった。また、他の飽和脂肪酸についてもC18と同様の挙動であったことから、アンモニア雰囲気では飽和脂肪酸の検出感度は著しく低下することが示唆された。そこで、最適と考えられる2%ギ酸水条件において各脂肪酸(C17, C18, C19, C20)の添加量(10, 20, 50, 100 ng)をそれぞれ測定し、各飽和脂肪酸のプロトン付加体と内部標準のピーク面積比から求めた検量線を図2に示す。各飽和脂肪酸の検量線から、C19, C20の20 ng

以下の検出限界付近では直線近似に難があるものの、それぞれ決定係数( $r^2$ )は0.96以上となり、10~100 ngの範囲において半定量的であれば評価可能であると考えられる。

### 3.3 耐候性試験後のPEの熱脱着法による劣化評価

屋外暴露試験(1, 2, 3, 6, 9, 12ヶ月)、SW試験(75h, 150h, 300h, 600h, 900h)、XW試験(75h, 150h, 225h, 300h, 500h)で処理したPEについて、熱脱着法による発生ガス分析を行い、飽和脂肪酸類の調査を行った。典型的な分析例として未処理試料と屋外暴露6ヶ月及び12ヶ月の試料の熱脱着ガスクロマトグラムを図3に示す。C16およびC18は、未処理試料からも多量に検出されたことから樹脂添加剤由来であることが示唆された。C16, C18を除くC7~C22程度までの飽和脂肪酸と帰属されるピークは、未処理よりも12ヶ月間処理した試料で強く検出された。同様にSW, XW各試験においても処理時間に対し上記飽和脂肪酸の増加傾向が確認されたことから、飽和脂肪酸の生成量を追跡することで劣化挙動を比較できると考えられる。

そこで、屋外暴露試験に対するSWまたはXW試験の相関性について、いくつかの飽和脂肪酸(C12, C14, C20)と内部標準のピーク面積比を時間軸に対しプロットした結果を図4に示す。ここで各プロットのピーク面積比および増減の挙動が極力重なり合うようにそれぞれのスケールを調整したところ、C12およびC14については共通のスケールで、屋外暴露12ヶ月に対しSWで900h程度、XWでは1,200h程度と見積もることができた。また、試験初期(屋外暴露3ヶ月目まで)にみられたプロットの極大部分についても、SW, XWともに類似した傾向がみられた。プロットの極大は、試験初期において光や熱、水分

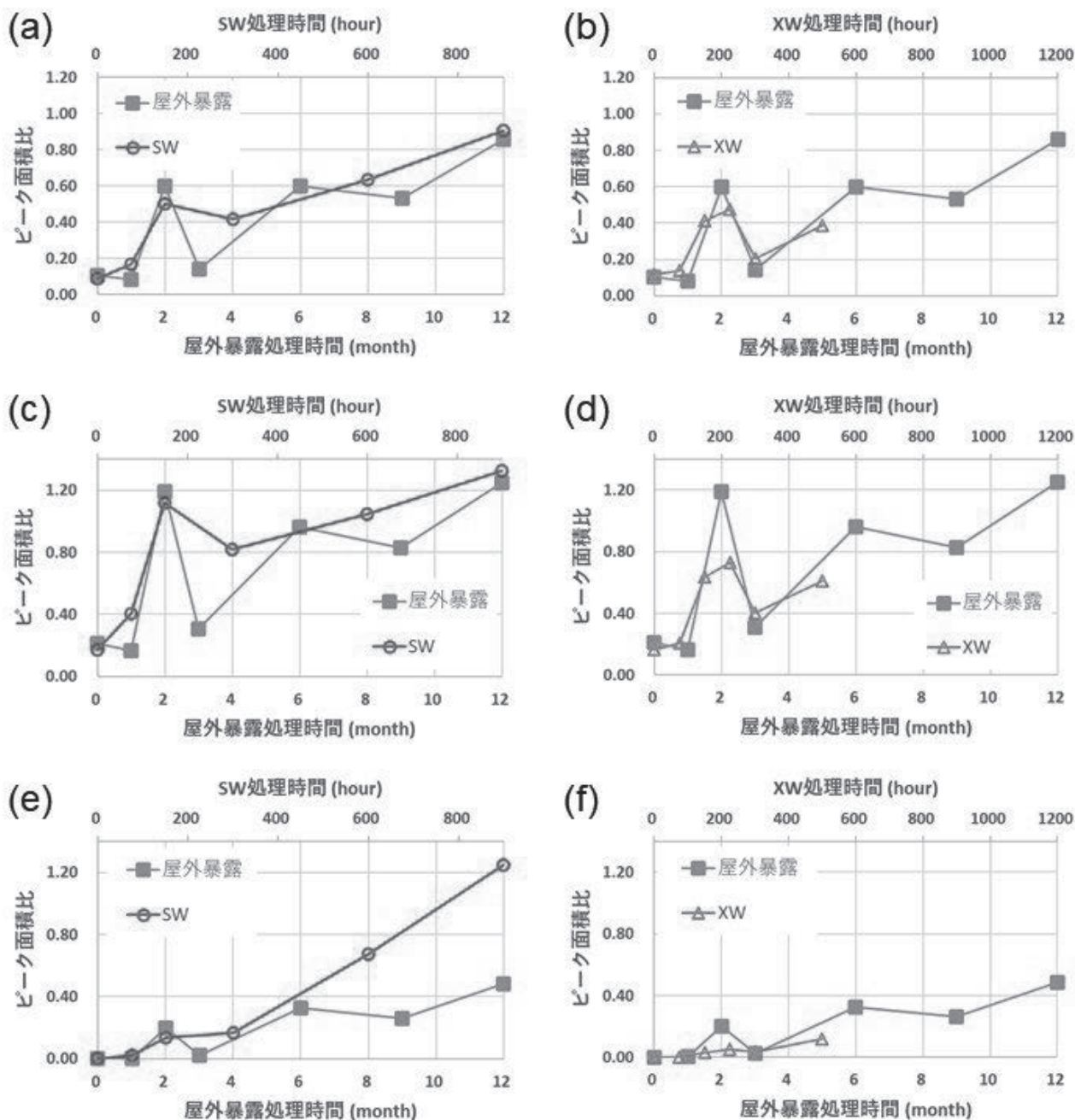


図4 屋外暴露試験と各促進試験の劣化処理における飽和脂肪酸ピークの推移

C12 (a)SW 試験, (b)XW 試験, C14 (c)SW 試験, (d)XW 試験, C20 (e)SW 試験, (f)XW 試験

の影響を受けやすい樹脂表層の自動酸化が急激に進み劣化関連成分が一時的に増大し、それらが落ち着いた後に深部からの低分子量成分のブリードアウトと自動酸化が徐々に進行するためと予想される。一方で C20 については、SW 試験後期において屋外暴露試験での生成量との間に乖離がみられた。SW は試験機間中、安定した光量を照

射するのに対し、今回の屋外暴露試験では5ヶ月目以降が秋～冬となるため日射量が少なくなる。C20 は主鎖由来の劣化関連成分が主であり、気温低下や光量減少による主鎖切断反応の活性低下が乖離の要因の一つではないかと考えられる。なお C15～C18 については、もとから多量に含まれる C16, および C18 に起因すると考えられるデ

ータのバラつきがみられたため、今回の評価から除外した。今回の相関性評価において、SW 試験では屋外暴露 12 ヶ月に対する促進倍率は 9.7 倍程度となり、日本の太陽光または SW における 300~400 nm の放射露光量から計算される促進倍率(8.1 倍)より少し大きい値となった<sup>8)</sup>。一方で XW 試験では屋外暴露 12 ヶ月に対する促進倍率は 7.3 倍程度となり、放射露光量から計算される促進倍率(12.4 倍)と乖離があった<sup>8)</sup>。これは、PE の最大吸収波長が 300 nm であることから、各耐候試験機のフィルタを介した 300 nm 付近の放射露光量が、XW は SW に比べ相対的に少なかったことに起因すると考えられる。

#### 4. 結 言

本研究では劣化した PE から生成する飽和脂肪酸に着目し、Py-APGC QTOF-MS を用いた熱脱着法による分析を検討した。PE の劣化試料から生成する飽和脂肪酸の調査及び生成量を追跡することで、PE の劣化観測および屋外暴露試験と促進耐候性試験の相関性について評価できた。また各耐候性試験の促進性については放射露光量から求める値とは異なり、試験装置、条件毎の特性を考慮して相関性を評価することの重要性が確認できた。本手法を他の評価法と組み合わせて発展させることで、促進耐候性試験の促進性に関するより深い知見が得られ、寿命予測の精度向上や長寿命材料開発における試験期間の短縮化につながることを期待できる。

今後は光による PE の架橋反応の影響や物性試験との相関性も含めた解析や、添加剤含有・不含の樹脂試料での検討を行い、本手法による評価法の有効性を検討していきたい。

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人 内藤科学技術振興財団 2022 年度研究助成金を受けて遂行したものです。また、促進耐候性試験は名古屋市工業研究所の巢山 拓氏、丹羽 淳氏にご協力を頂きました。ここに記して謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 角岡：日本ゴム協会誌，**68**[5]，pp. 274-283(1995)
- 2) 藤井：加速試験，(株)技術情報協会，pp. 213-220 (2023)
- 3) 隅田、福嶋：マテリアルライフ学会誌，**15**[3]，pp93-

97(2003)

- 4) 丹羽：岐阜県産業技術センター研究報告，**11**，pp. 12-14(2017)
- 5) 下里：長野県工業技術総合センター研究報告，**16**，pp. E13-E17(2021)
- 6) 山中、石垣、林、名倉、相羽、岡本、小田、中野、深谷、丹羽、大岡：名古屋市工業研究所研究報告，**106**，pp. 1-8(2021)
- 7) 大気暴露試験ハンドブック，(財)日本ウェザリングテストセンター(2007)
- 8) 促進暴露試験ハンドブック，(財)日本ウェザリングテストセンター(2009)
- 9) 佐藤、生方、岩崎、蕨澤、工藤、杉立：日本農芸学会誌，**41**[2]，pp. 223-235(2016)
- 10) 山中、林、丹羽：第 27 回高分子分析討論会，III-02(2022)

# シンクロトロン光を用いた微生物燃料電池材料の評価法の検討

宮田康史、片山新太\*

Investigation of Evaluation Method for Microbial Fuel Cell Materials using Synchrotron Light

Yasushi MIYATA and Arata KATAYAMA\*

## 1. 緒言

近年、環境問題とエネルギー問題への関心が高まっている。その中でも、燃料電池と二次電池は、環境に優しく、エネルギー効率の高い電気エネルギー源として注目されている。これらは電気化学反応を応用しており、電気化学デバイスと呼ばれている。この電気化学デバイスは、電極上で電気化学反応が促進され、化学エネルギーと電気エネルギーの変換が行われる。そこで様々な方法で電極材料を修飾し、高性能化や多様性の研究開発が進められている。

我々の研究グループではこの多様化を手掛けてきた<sup>1)</sup>。アノード電極に微生物を組み込み、有機物を分解するとともに電力の生成を可能とする電気化学デバイスを開発し、下水処理への展開を実現した。この微生物燃料電池は、微生物の代謝活動から直接電気エネルギーを得る新しいタイプの電気エネルギー変換技術である。この微生物燃料電池の効率を向上させるためには、微生物と電極との間での電子伝達を向上することが重要である。

フェロセンは、鉄と炭素からなる金属錯体であり、約70年前の発見以来<sup>2)</sup>、電子伝達機構の検討や有機色素太陽電池への応用<sup>3)</sup>など様々な分野で研究が進められている。高い化学安定性、電子伝導性、電気化学的活性などの特性を有しており、電荷移動を促進する効果がある。そこで微生物と電極との電子伝達を向上させるために、フェロセンに注目した。本研究では、フェロセンがグラファイトに吸着した場合のフェロセンの吸着構造と電荷移動の関係に対し、量子化学計算を用いて検討した。さらにフェロセンをグラファイトに吸着させ、電気化学測定を行いながらシンクロトロン光を用いた XAFS (X-ray Absorption Fine Structure : X線吸収微細構造) 測定を行い、電極電位とフェロセン中の金属原子の酸化状態を検討した。

\*名古屋大学

## 2. 実験方法

### 2.1 量子化学計算によるグラファイト上に吸着したフェロセンの構造解析

グラファイト上への吸着フェロセンの構造を求めるために、量子化学計算ソフト (DMol1) を用いた。

まず、グラファイトに吸着するフェロセン分子について、eclipsed 構造と staggered 構造の2つの配座異性体を検討した。次に、グラファイトの002面の表面を含むモデル基板上にフェロセン分子を配置してクラスター構造とした。3層のグラファイト上に吸着するフェロセンの分子配向としてクラスター構造の異なる3種類を取り上げ、吸着フェロセンの構造最適化計算を行った。計算ではGGA-PBE汎関数を使用する第一原理密度汎関数計算を行った。フェロセンの吸着によるエネルギー変化からフェロセンの吸着配向性を検討した。

### 2.2 放射光を用いた吸着したフェロセンの酸化状態の検討

グラファイト電極上に吸着したフェロセンの酸化状態を検討するために、電気化学測定を行いながら XAFS 測定が可能なセルを製作した。図1に模式図を示す。あらかじめグラファイト上にフェロセンを吸着させた炭素電極を作製し、セルに組み込んだ。対極には白金メッシュを用いた。参照極として Ag-AgCl 電極を用いた。参照極との電位に対して、炭素電極に-400 mV から+800 mV の電位を掃引しながら印加して酸化還元電流を測定した。同時に、炭素電極の片側から放射光を入射し、フェロセン中の鉄原子が発する蛍光 X 線を測定することで酸化状態の評価を行った。入射放射光は7100 eV から7300 eV とした。測定データの解析には、Athena (開発者: Matt Newville 博士) を用い、7120 eV 近傍における XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure : X線吸収端近傍微細構造) 領域による解析を行った。

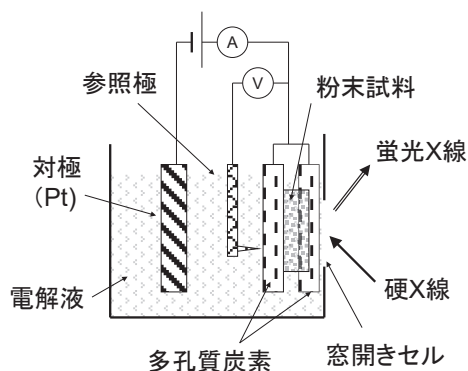
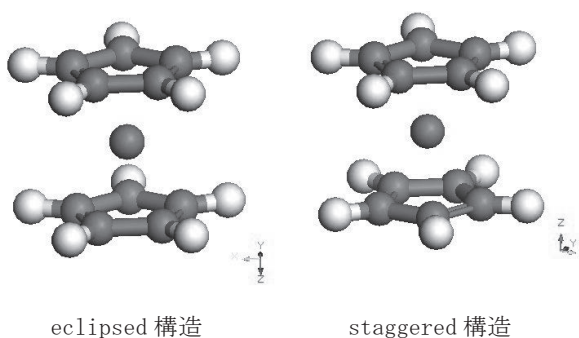


図1 XAFS測定が可能な電気化学測定セル

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 フェロセンおよびフェロセン吸着グラファイトの構造検討

フェロセンにおいて考えられている2つの配座異性体構造について、量子化学計算によって得られた最適化構造を図2に示す。同時に計算されたエネルギー値評価では、eclipsed構造がstaggered構造に比べて $3.88 \times 10^{-2}$  eV安定であることがわかった。



eclipsed 構造

staggered 構造

図2 フェロセンの構造解析モデル

次に、安定構造であるeclipsed構造のフェロセンをグラファイト002面上に配置し、量子化学計算による構造解析を行った。これらの吸着構造モデルは前述の通り、フェロセンの吸着状態の違いによって3種類を検討した。構造最適化後の構造を図3(1)(2)(3)に示した。吸着モデル(1)はグラファイト表面の6員環とフェロセン分子の5員環が重なって吸着している。(2)ではグラファイトとフェロセン分子は重なることはなく、ずれている。(3)では、フェロセンは(1)、(2)とは異なり垂直に吸着している。エネルギー値評価では、吸着モデル(1)がモデル(2)に対し、0.025 eV安定となり、モデル(3)に対しては、0.231 eV安定となった。

さらに、モデル(1)のクラスターモデルを正電場に置き、フェロセンの鉄原子の内殻エネルギー変化を検討した。これはグラファイトにフェロセンを吸着させた電極に正電場をかける電気化学測定を模擬している。計算の結果、正電場により鉄原子の内殻エネルギーは、12.166 eV高エネルギーにシフトしていた。

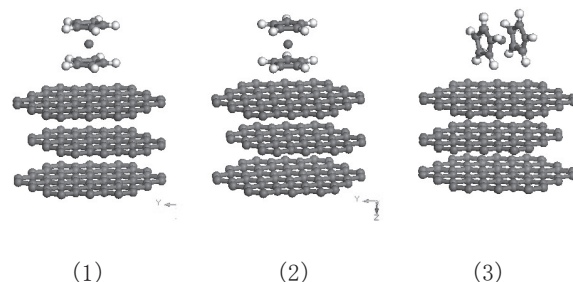


図3 フェロセン (eclipsed 構造) をグラファイト上に吸着させたクラスターモデル

#### 3.2 放射光を用いた吸着したフェロセンの酸化状態の検討

グラファイト電極上に吸着したフェロセンの酸化状態を検討するために、電気化学測定を行いながらXAFS測定を行った。

XAFS測定は、試料にX線を照射し、X線の吸収スペクトルを測定することによって、試料中の原子の種類や濃度、酸化状態などを調べる分析手法である。XAFS測定では、X線の吸収スペクトルから吸収端エネルギーと吸収強度を測定する。吸収端エネルギーは、試料中の原子の種類や濃度によって決まり、吸収強度は、試料中の原子の酸化状態によって決まる。

前述したXAFS測定に対応できる電気化学セルを用いて-200 mVから+800 mVの電位を掃引してCV(Cyclic Voltammetry)測定を行った。測定結果を図4に示す。200 mVから600 mVの範囲に酸化電流が観測された。

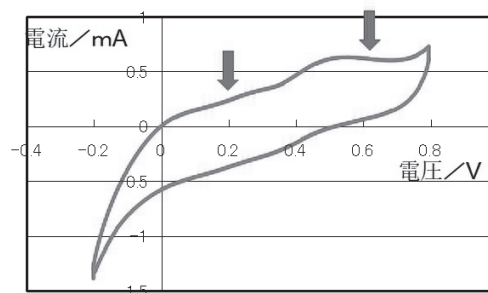


図4 グラファイトに吸着させたフェロセンのサイクリックボルタモグラム

次に、CV 測定の際にフェロセンを吸着させたグラファイト電極の XAFS 測定を行った。測定は CV 測定で酸化ピークの前後である、200 mV と 600 mV で行った。CV 測定結果に測定電位を矢印で示した。XAFS 測定結果は、解析ソフトである Athena を用いてバックグラウンド除去とスペクトルの規格化を行った。測定結果を図 5 に示す。規格化強度 0.5 付近では、600 mV 測定における立ち上がりスペクトルは、200 mV 測定と比べて約 0.5 eV 高エネルギー側にシフトしている。これは、フェロセンに含まれる鉄原子が酸化されていることを示す。CV 測定において 200 mV から 600 mV に観測された酸化電流によると考えられる。

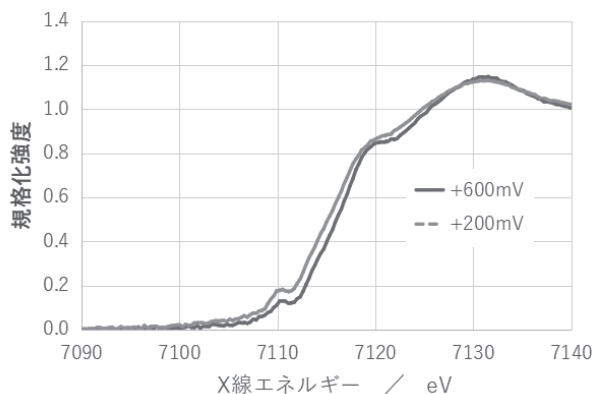


図 5 XAFS 測定結果

### 3.3 考察

フェロセンは eclipsed 構造をとり、グラファイト上に吸着させて正電位に置かれると、主に鉄原子による酸化電流が観測され、電子供与性を示すことが明らかとなった。

## 4. 結言

微生物燃料電池は、微生物の代謝から直接電気エネルギーを得る新しいタイプの電気化学デバイスである。この微生物燃料電池の効率を向上させるためには、微生物と電極の間での電気伝導を改善することが重要となる。本研究では、グラファイト上にフェロセンを吸着させたクラスターモデルの計算や、シンクロトロン光による吸着フェロセンの鉄から電子が供与されている実験結果を得ることができた。

フェロセンは  $\pi$  電子を有する有機分子であり、微生物燃料電池において微生物の細胞膜と相互作用することで、

細胞外に電子を放出する細胞外電子伝達を促進すると考えており、電子伝達を促進し、微生物燃料電池の効率を向上させるための新しい技術につながると期待している。

### 参考文献

- 1) Yasushi Miyata, Arata Katayama: International Conference on Materials and Systems for Sustainability (2019)
- 2) T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature*, [168], p.1039(1951)
- 3) T. Daeneke, T.H. Kwon, A.B. Holmes, N.W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia: *Nat. Chem*, [3], p.211(2011)

# ウルトラファインバブルをテンプレートとする 中空ポリスチレン粒子の作製

安井望、早川由夫\*、兼松渉\*

Preparation of Hollow Polystyrene Particles using Ultrafine Bubble as Template

Nozomu YASUI, Yoshio HAYAKAWA and Wataru KANEMATSU

## 1. 緒言

中空粒子は内部に空洞を有し、それを囲む固体膜で形成された構造を持つ。低密度、低熱伝導率、低誘電率、低屈折率などの特性を利用して断熱材、防音材、白色顔料などに利用されている。

中空粒子作製方法であるテンプレート法は固体や液体の芯物質をテンプレートとして、壁物質による固体膜を形成して粒子を作製した後、内部の芯物質を除去して中空にする方法である。芯物質の除去のために溶解や熱処理を行うことから、壁物質はそれらの処理に対して耐久性が必要である。また、後工程を要することから、高コスト・高環境負荷になる<sup>1,2)</sup>。

固体・液体の代わりとして、芯物質にマイクロバブルを用いて直接的に中空粒子を作製することで<sup>1)</sup>、粒子作製後の後処理が不要になりコスト削減や環境負荷の低減が可能である。

気泡は直径によりミリバブル (100  $\mu\text{m}$  以上)、マイクロバブル (100~1  $\mu\text{m}$ )、ウルトラファインバブル (UFB、1  $\mu\text{m}$  未満) に分類されるが、一般には水中の UFB 直径は約 100 nm であることが多い。UFB は疎水性物質を吸着し<sup>3)</sup>、気泡径の均一性が高いため、テンプレートに用いることで粒径の揃った中空粒子の形成が期待される。

本研究はマイクロバブルの代わりに安定性の高い UFB を用いて直接的に中空ポリスチレン粒子の作製を行うことで、UFB がテンプレートとして利用できるか検討した。疎水性のスチレンモノマーと UFB 水を用いた乳化重合により中空粒子の作製を行った。走査型電子顕微鏡 (SEM) によりポリスチレン粒子の外観と粒子内部の観察から中空粒子であることを確認した。本手法は低コスト・低環境負荷な中空粒子作製方法になることが期待される。

## 2. 実験方法

キャビテーション旋回流方式の UFB 発生装置を用いて UFB 水を製造した。

重合禁止剤を除去したスチレンモノマーを使用して、UFB に対するスチレンモノマーの吸着を確認した。20 mL の UFB 水、10 倍希釈 UFB 水、純水のそれぞれにスチレンモノマー 0.20 mL を滴下後、マグネチックスターラーで 2 時間攪拌してスチレンモノマー分散液を観察した。

次に、UFB 水 200 mL に過硫酸カリウムを 0.10 g (17 mmol)、スチレンモノマーを 2.0 mL (0.37 mmol) 加え、窒素雰囲気下でマグネチックスターラーを用いて緩やかに攪拌しながら 60°C で 4 時間重合することによりポリスチレン粒子を作製した。比較のため UFB 水を純水に変更して、同条件で中空ポリスチレン粒子を作製した。作製したポリスチレン粒子は孔径 100 nm のフィルターとメタノールを用いた吸引濾過により洗浄した。

ポリスチレン粒子をオスミウムコーティングした後、粒子形状を SEM により観察し、OpenCV を用いた SEM 像の画像解析から粒度分布を作成した。次に中空粒子であることを確認するため、基板の上に薄く樹脂を塗布し、その上に粒子を乗せて固定後、イオンミリングを行った。粒子表面を除去後、オスミウムコーティングを施した粒子内部を SEM 観察した。

## 3. 結果と考察

図 1 にスチレンモノマーの分散状態を示す。UFB 数密度に比例して分散液に濁りが生じた。純水中でスチレンモノマーを攪拌した場合、スチレンモノマーは水面に浮上して 2 層に分離した状態を維持した。それに対して、UFB 水中でスチレンモノマーを攪拌した場合、水面のスチレンモノマー層は見られなかった。また、純水を加えて UFB 数密度を低下させた場合は、少量の濁りと水面におけるスチレンモノマー層が見られた。このことから、

\*国立研究開発法人産業技術総合研究所



疎水性であるスチレンモノマーが UFB の気液界面に凝集することでモノマー液滴を形成し、液滴からの散乱光により濁りが生じたと考えられる。

過硫酸カリウムを開始剤として 60°C で 4 時間重合して洗浄を行った後のポリスチレン粒子の乾燥重量は UFB 水使用時と純水使用時でそれぞれ 0.59 g、0.67 g であった。乾燥させたポリスチレン粒子を純水に再度分散させた分散液を図 2 に示す。純水を使用して重合したポリスチレン粒子を分散させた場合は白色の分散液であったが、UFB 水から得られたポリスチレンを分散させると分散液は赤みを帯びた。

図 3 に UFB 水または純水を使用した重合により得られたポリスチレン粒子の SEM 像、図 4 に画像解析から作成した粒度分布を示す。粒度分布の形状がシャープであることから、純水使用時と比較して UFB 水を使用した場合

は粒径の均質性が高い。粒径の揃ったコロイド粒子が凝集した状態はコロイドアモルファス集合体と呼ばれ、構造色を示す<sup>4)</sup>。図 3、4 の結果から、図 2 に示される分散液中では、ポリスチレンは単分散ではなく、コロイドアモルファス集合体が分散することで構造色の赤色が現れたと考えられる。

図 4 の粒度分布について、ポリスチレンの乳化重合における水中のスチレンモノマー濃度は粒子形成に影響し、濃度が低いと粒度分布は二峰性、濃度が高いと単峰性になる<sup>5)</sup>。本研究ではスチレンモノマーと開始剤を同時に加えて重合を行うことから、純水使用時はスチレンモノマーの濃度が低くなり、粒度分布が二峰性になったと考えられる。一方、UFB 水使用時はスチレンモノマーが UFB に吸着して液中に拡散するため、水に対するスチレンモノマーの比表面積が増加する。比表面積の増加によりモ

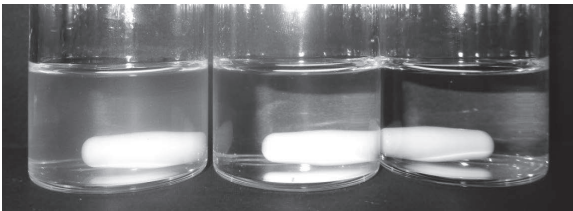


図 1 左から UFB 水、10 倍希釈 UFB 水、純水を使用した場合のスチレンモノマーの吸着

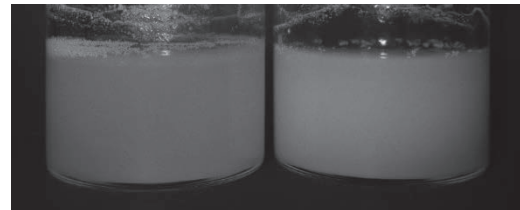


図 2 UFB 水 (左) と純水 (右) から得られたポリスチレン粒子の分散液

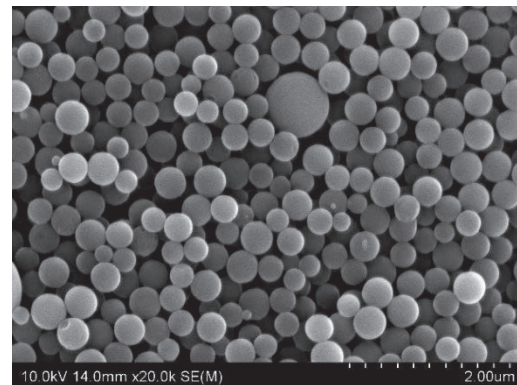
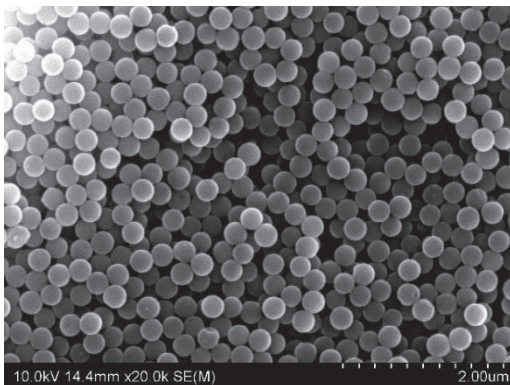


図 3 UFB 水 (左) と純水 (右) から得られたポリスチレン粒子

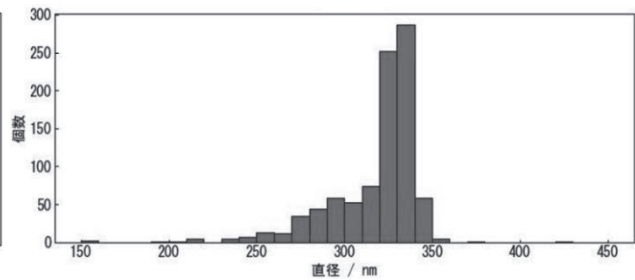
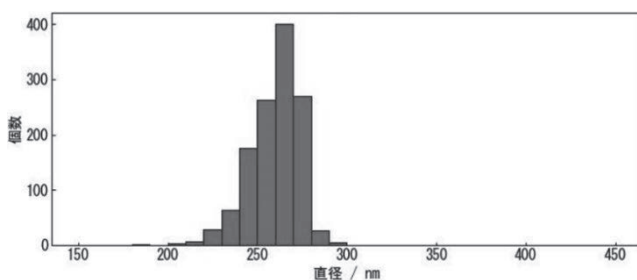


図 4 UFB 水 (左) と純水 (右) により作製したポリスチレン粒子の粒度分布

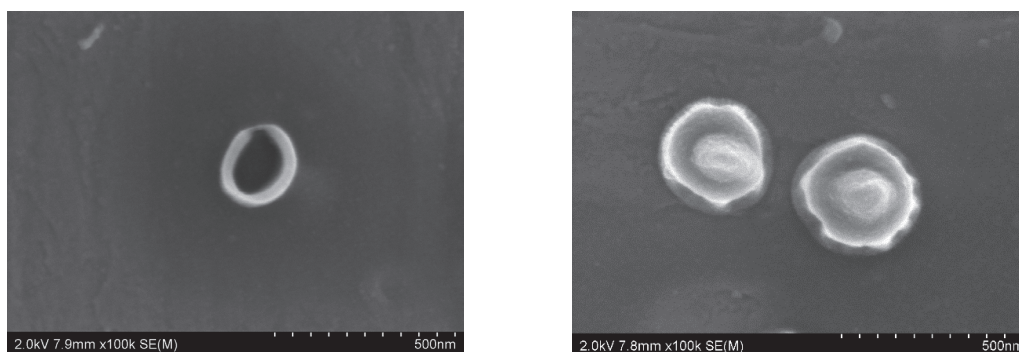


図5 中空粒子の断面（左）と中実粒子の断面（右）

ノマーが高速で液中に拡散してモノマー濃度が高くなり、粒度分布が単峰性になったと考えられる。

粒子内部を観察するために断面試料の作製を行う必要があるが、粒子に直接イオンミリングを行う場合は損傷により、粒子形状が大きく変化する。また、粒子を樹脂で包埋後にイオンミリングで断面を作製した場合は、ポリスチレンと樹脂の境界の判断が難しく、断面像に空洞を確認できても、粒子自体の中実部か、樹脂から粒子がはく離した痕跡としての空洞か判別が難しい。

そこで基板上に薄く樹脂を塗布し、その上に粒子を乗せて固定後、イオンミリングを行った。イオンミリング後に超音波洗浄により不要な破片を除去してSEM観察を行った。図5は洗浄後の中空粒子と中実粒子の断面である。樹脂表面に粒子を固定したため、イオンミリングによる粒子の変形が抑制され、粒子と樹脂の境界も明瞭である。中空粒子のシェル厚さは約40 nmであった。

本研究における乳化重合では、乳化剤を使用していないことから、水中でポリスチレンは均一相核生成機構により形成されて中実粒子となる<sup>6)</sup>。一方で、中空粒子はUFB界面で重合が進行することで形成されたと考えられる。そのため、UFB水を使用した乳化重合では中実粒子と中空粒子が得られる。

粒子断面像を観察すると、多くの粒子は中実であり、中空粒子は僅かしか見られなかった。ポリスチレン粒子は球状であるため、球の体積公式( $4/3\pi r^3$ )から中空粒子と中実粒子それぞれの粒子の個数を推測できる。テンプレートとなったUFB数密度を $10^9$ 個/mL、中空粒子の個数がUFB個数と同じと仮定すると、200 mL中に中空粒子は $2.0 \times 10^{11}$ 個存在する。UFB水を使用した重合で得られた粒子の乾燥重量が0.59 gであることから、ポリスチレン密度を1.06 g/mL、粒度分布から直径を260 nmとして中実粒子の個数を概算すると $6 \times 10^{13}$ 個であった。本

重合結果では300個の中実粒子に対して1個の中空粒子が存在したと推測される。UFB数密度の向上により、中空粒子の生成量が増加し、産業利用に繋がることが期待される。

#### 4. 結言

UFB水を用いてポリスチレンの乳化重合を行った。UFB水を使用することで粒径が均質な中空及び中実ポリスチレン粒子が得られた。イオンミリングにより粒子内部が中空であることを確認した。これによりUFBがマイクロバブルと同様にテンプレートとなることが確認された。マイクロバブルと異なりUFBは長時間安定であることから反応時間が長い条件においても利用可能である。

UFB数密度の向上が課題となるが、物質が気液界面へ凝集する性質を利用するため、疎水性物質であればUFBをテンプレートにすることが可能であると考えられる。

本研究により、UFBが粒径の均質性向上に寄与すること、長時間の重合においてもテンプレートとして使用可能であることが確認された。

#### 参考文献

- 1) M. Fuji, Y. S. Han and C. Takai, *KONA powder and Particle*, **30**, pp. 47-68 (2013)
- 2) R. A. Ramli, *RSC Adv.*, **7**, pp. 52632-52650 (2017)
- 3) K. Sugano, Y. Miyoshi and S. Inazato, *Japanese J. Multiphase Flow*, **31**[3], pp. 299-306 (2017)
- 4) 竹岡敬和：光学, **43**[11], pp. 516-523 (2014)
- 5) N. I. Prokopov, I. A. Gritskova, O. P. Kiryutina, M. Haddazh, K. Tauer and S. Kozempel, *Polymer Science, Series B*, **52**[5-6], pp. 339-345 (2010)
- 6) 川口春馬：日本画像学会誌, **44**[5], pp. 369-374 (2005)

## 繊維強化プラスチックの繊維長測定（第2報）

### ～スキャナ法の精度検証及びGFへの適用～

近藤光一郎、名倉あずさ

不連続繊維強化プラスチックにおける従来の繊維長測定は光学顕微鏡を用いて繊維を手作業で測長するため、膨大な手間と時間を要してきた。本研究では炭素繊維（以下、CF）を光学式イメージスキャナで画像を取込み測長するスキャナ法の測定精度向上およびその用途拡大を目的としたガラス繊維（以下、GF）への適用検討について報告する。

スキャナから得られたCF画像には、ほこりなどの異物（以下、ノイズ）が含まれている。また、撮像されたCFは繊維の本数が増えるに従い複雑に繊維が交わるため、繊維を分離する難易度も上がる。これらがスキャナ法における測定精度低下の要因になると考えられる。そこで測定精度検証のため、繊維と分散媒の重量比が1:30,000、1:90,000、1:180,000となる分散液を作製し、単位面積当たりの繊維本数（以下、繊維濃度）の異なるスキャナ画像を取得した。得られた画像には一定数のノイズが撮像されていることが目視で確認された。画像解析ソフトWinROOF2015を使用し、得られた各画像を下記の2条件で測長し、数平均繊維長を算出した。

条件1 得られたスキャナ画像にそのまま解析を行う

条件2 得られたスキャナ画像から測定対象の繊維とは明らかに異なる陰影をノイズと判断し手作業で除去後、解析を行う

手作業による測長から得られた数平均繊維長を基準値として各条件の相対誤差を算出した（図1）。

得られた相対誤差と解析に使用したスキャナ画像から

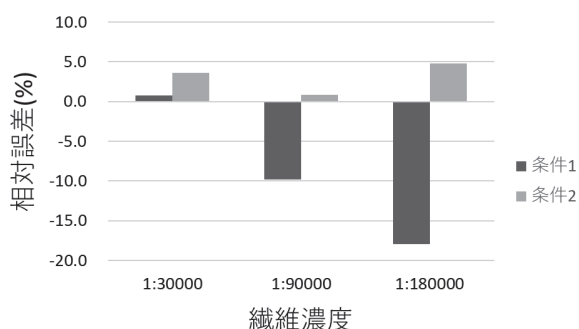


図1 各繊維濃度における数平均繊維長の相対誤差

検証を行ったところ、スキャナ法による測定精度低下は交差した繊維よりもノイズに起因しており、高い繊維濃度のスキャナ画像を使用し、画像解析範囲を狭く設定することで測定精度を向上できることが示唆された。

次にスキャナ法のGF適用について検討した。まず、同一サンプルで画像取込み条件を反射モードと透過モードの2種類でスキャンし、得られた画像の検証を行った。その結果、どちらの条件でもGFを撮像することができたが、反射モードでは特定の角度の繊維が撮像されていなかった。この現象はデジタルマイクロスコープを使用し、装置から照射された光でGFを撮像した場合、特定の角度で撮像されたGFのコントラストは弱くなることに起因している。そのため、スキャナによる画像取込み時にも同様の現象が発生していると推測できる。また、装置から照射された光は分散媒を介し繊維に照射される。よって分散媒も繊維のコントラストに影響を与えられられる。そこでエタノールのみとエタノールにゲル化剤（ジュリマーAC-10SH 東亜合成製）を溶解したもの（㊸）、PVA系樹脂（PVA-217SB クラレ製）水溶液（㊹）の3種類を使用し、透過モードでスキャンした。その結果、㊹を使用した画像にはほとんどGFが撮像されなかった。また、エタノールのみと㊸を溶解したものを分散媒に使用したスキャナ画像を比較するとエタノールのみのは㊸による画像と比べGFのコントラストが弱かった。以上のことからスキャナ法による測長において品質の高いスキャナ画像を得るためには繊維と使用する分散媒の組み合わせを十分に事前検討する必要がある。

掲載誌：プラスチック成形加工学会， **35**[1]， pp. 25-30 (2023)

The Fiber Length Measurement of Discontinuous Fiber-Reinforced Plastics (Part2) : Accuracy Verification of the Optical Image Scanner Method and Application to Glass Fiber

Koichiro KONDO, Azusa NAGURA

## ファインバブルによる中空高分子微粒子の生成

安井智哉\*、安井望、安田啓司\*

中空粒子は内部が空洞であるため、断熱性、防音性、光散乱性、徐放性を有しており、断熱材や防音材、色材やドラッグデリバリーシステムなど幅広い分野での応用が期待されている。中空粒子の従来の作製法には、コア物質である固体や液体の表面でモノマーを重合した後、加熱や薬品によりコア物質を溶解させて外部へ放出・除去する方法や、膨張剤（揮発性物質）を内包させたポリマー粒子を作製した後、膨張剤の気化により粒子を膨張させて中空粒子を作製する方法がある（図 1）。しかし、コア物質除去のための加熱や薬品の使用、膨張による粒子の機械的強度の低下、中空粒子を形成するための工程が多く、長時間を要することなどが課題となっている。

コア物質を使用しない作製法の研究には、ファインバブル表面に吸着するアニリン溶液中でモノマーを重合する方法や、気泡表面に吸着した高分子溶液の溶媒を蒸発させ、高分子を析出させる方法がある。しかし、どちらもモノマーの重合や溶媒の蒸発に長時間を要する。

そこで、本研究ではファインバブルをコア物質として晶析操作により高速かつ簡便に中空高分子微粒子を作製することを試みた。その作製原理を図 2 に示す。まず、1 つの容器中に高分子が溶解した良溶媒と貧溶媒を、どちらにも混和しない水によって分離して 3 層を形成する。良溶媒層で気泡を発生させると、良溶媒を伴いながら気泡が浮上する。その気泡が水層を經由して貧溶媒に到達すると、気泡に付着していた良溶媒と貧溶媒は混ざり合い、高分子が析出する。その結果、気泡を内部に取り込んで中空高分子粒子が形成される（図 3）。この方法では、1 つの系において気泡を発生させるだけで反応が完了するという点で高速かつ簡便である。ポリブチレンサクシネートを用いて、中空粒子の粒子径・空洞径・シェル厚さに及ぼす、貧溶媒の種類および高分子溶液の濃度の影響を検討した。

その結果、貧溶媒の種類によって中空粒子の生成率に違いがあった。これは溶解度パラメータや粘度が影響していると考えられる。また、高分子溶液の濃度によってシェル厚さのみが変化することがわかった。したがって、中空粒子の強度や徐放性を調整可能である。今後は中空

粒子の生成メカニズムをより明らかにしていくとともに、溶媒やガス流量、装置構成などを最適化することが目標である。最適化により本方法に基づく連続生産方式の確立とスケールアップが期待される。

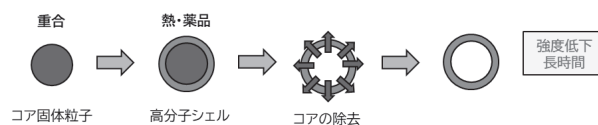


図 1 従来の中空粒子の作製方法

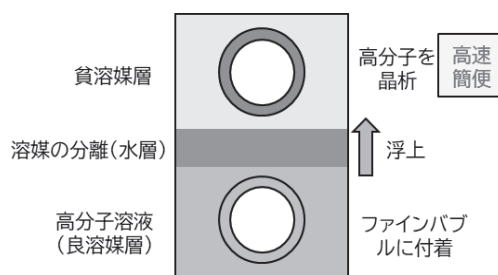


図 2 本研究の中空高分子微粒子の作製法

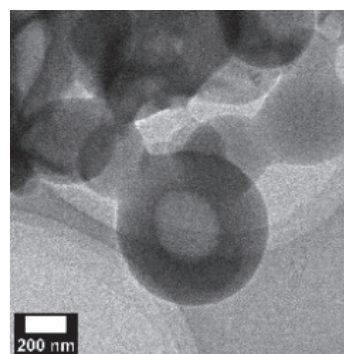


図 3 ポリブチレンサクシネートの TEM 像

掲載誌：日本ソノケミストリー学会誌，**17**[1]，pp. 33-36 (2023)

Formation of hollow polymer microparticles by fine bubbles

Tomoya Yasui, Nozomu Yasui and Keiji Yasuda

# 固溶化熱処理後のアルミニウム合金 2024 の応力—ひずみ曲線に及ぼすひずみ速度依存性の影響

西田政弘\*、谷口智、Ziyi Su\*、寸田正輝\*、村田真伸

アルミニウム合金 2024 は、航空機構造部材として使用されており、その構造強度を計算するにあたり、シミュレーションが用いられている。正確なシミュレーションを行うためには、材料パラメータの正確な定数が必要である。本研究ではアルミニウム合金 2024 を対象に引張試験を行い、相当応力—相当塑性ひずみ曲線(以後、SS カーブと称する)を計測し、SS カーブのひずみ速度依存性と固溶化熱処理からの時効効果を検討した。

厚さ 30 mm のアルミニウム合金 2024-T351 の板材から、機械加工で切欠き付き丸棒試験片を作製した。ひずみ速度依存性の影響を計測するため、引張速度を変えた試験を実施した。固溶化熱処理からの時効効果の影響を計測するため、固溶化熱処理 T351 から 200 日、540 日と 1026 日経過した試験片と、それらとは別に固溶化熱処理 T4 を施し、23 日、175 日経過した試験片を対象に、一定の引張速度での引張試験を実施した。

図 1 に引張速度を変えた試験の SS カーブを示す。図 1 より、アルミニウム合金 2024-T351 はひずみ速度依存性が小さいことが分かる。図 2 に固溶化熱処理 (T351 及び T4) から異なる期間が経過した試験の SS カーブを示す。図 2 における塑性ひずみ 0.05 および 0.15 における相当応力を降伏応力で規格化した値と固溶化熱処理から経過した時間の関係を図 3 に示す。図 2 及び図 3 より、固

溶化熱処理後の時間の経過とともに、相当応力が僅かに増加することが分かった。

アルミニウム合金 2024 は、相当応力は小さなひずみ速度感度がある一方で、固溶化熱処理後の時間経過によって相当応力が増加する。したがって、より正確な材料パラメータの定数を得るためには、固溶化熱処理後の時効効果を考慮する必要性が示された。

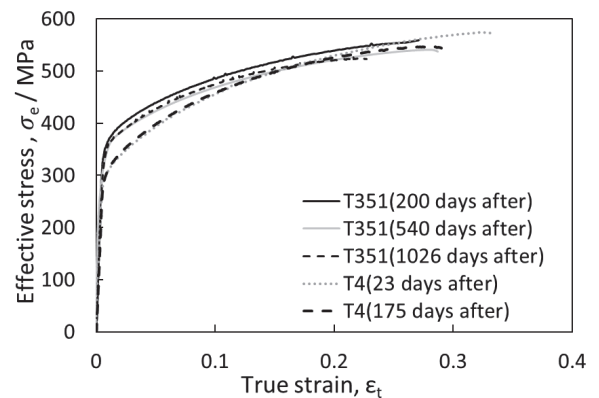


図 2 引張速度 0.001 mm/s における、固溶化熱処理後の経過時間ごとの相当応力と塑性ひずみの関係

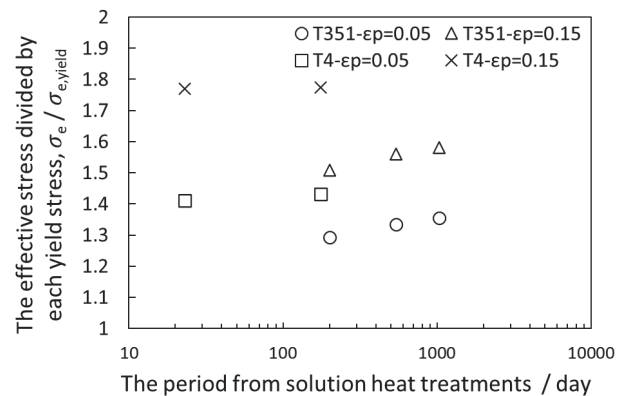


図 3 塑性ひずみ 0.05 および 0.15 での相当応力と固溶化熱処理からの期間の関係

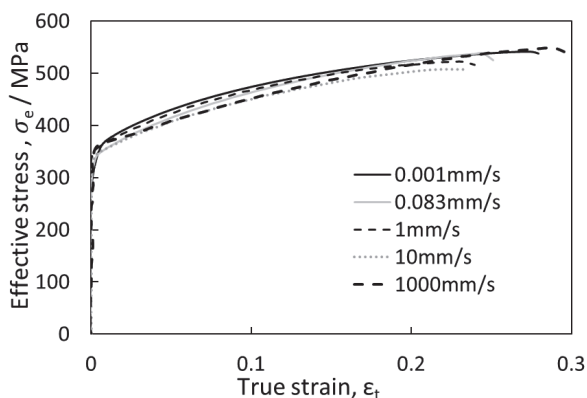


図 1 アルミニウム合金 2024-T351 の引張速度を変えた場合の相当応力と塑性ひずみの関係

掲載誌: *Materials Transactions*, **64** [2] pp. 506-513 (2023)

Effects of Strain Rate on Stress-Strain Curves in 2024 Aluminum Alloy After Solution Heat Treatment  
Masahiro NISHIDA, Satoshi TANIGUCHI, Ziyi SU,  
Masaki SUNDA and Masanobu MURATA

## 底面集合組織の形成を抑制した AZ31B マグネシウム合金板材の室温深絞り成形性に及ぼすプロセス因子の影響

千野靖正\*、黄新胜\*、斎藤尚文\*、西脇武志\*\*、毛利猛、松田幹雄\*\*\*

マグネシウム合金は実用金属の中で最も低密度であり、優れた比強度・比剛性特性を示し資源も豊富に存在することから、軽量部材を作製するための有効な構造材料として注目されている。特に、軽量大型部材をプレス成形により作製するために必要であるマグネシウム合金圧延材は、鋳造材と比較して優れた比強度を有するためその本格的な実用化が期待されている。そこで本研究では、AZ31B 合金高温圧延材の室温深絞り成形性に及ぼすプロセス因子の影響を検討した。

まず、汎用深絞り試験機を用いて円筒深絞り試験を実施し、加工パラメータが成形性に及ぼす影響を調査した。その結果、クリアランスは初期板厚 0.5 mm よりも大きめの 0.7 mm に、しわ押さえ力は極力小さな値の 2 kN 以下に、パンチ速度は極力低い速度の 0.1 mm/s に設定すると、1.72 と高い限界絞り比で室温成形が可能であることが分かった。また、成形体各部の肉厚測定の結果から、室温深絞り成形中にカップ壁面部の肉厚が増加傾向になるようにクリアランスを設定すれば、高い絞り比の成形が可能であることが示された。

次に、汎用試験機よりもパンチ速度およびしわ押さえ力を自由に変化可能な直動式サーボプレスを用いて試験を実施した。その結果、適切なしわ押さえ力と適切な絞り比を選択すると、高い生産性を付与した条件でマグネシウム合金の室温深絞り成形が可能であることが明らかとなり、パンチ速度を 0.3 mm/s 以下に設定すると、絞り比 1.83 の高い深絞り性が発現することがわかった。また、絞り比 1.72 ではパンチ速度が速い 50 mm/s でも室温深絞り成形が可能であった。(図 1)

室温深絞り成形における潤滑剤の影響を調査するために、種々の潤滑剤を用いてサーボプレスによる室温深絞り成形試験を実施し、成形中のパンチ荷重で評価した。二硫化モリブデンを利用した際のパンチ荷重は、他の潤滑剤よりも低いパンチ荷重を示した。この結果は、適切

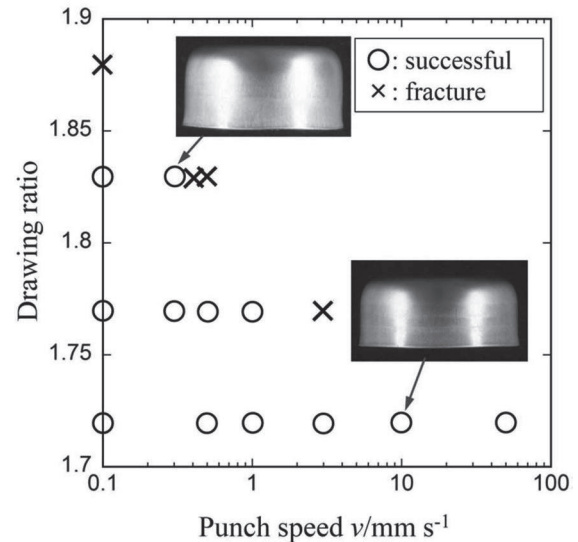


図 1 AZ31B 深絞りにおけるパンチ速度と絞り比の関係

な潤滑剤を選定しプランクからパンチに作用する引張応力（摩擦力）を極力低くする工夫を行うことが、高い深絞り成形性を得る上で有効であることを示している。一方で、テフロンスプレーは低いパンチ荷重を示しているにもかかわらず高い成形性が得られなかったが、その理由としては、成形中の潤滑剤の剥離により局所的に高い摩擦力を受ける部位が発生したことが挙げられる。このように、試験中に剥離が生じない潤滑剤の選定も、高い成形性を得る上で重要であることも示された。

以上のように、高温圧延法により底面集合組織の形成を抑制した AZ31B マグネシウム合金板材を対象として、室温深絞り成形性に及ぼす各種プロセス因子の影響を汎用成形試験機とサーボプレス機を用いて検討した結果、成形条件を最適化することによって高い室温成形性が得られることが明らかとなった。

掲載誌：塑性と加工，64[744]，pp.13-18 (2023)

Effects of Process Parameters on Room-Temperature Deep Drawability of AZ31B Magnesium Alloy Sheets with Suppressed Basal Texture

Yasumasa CHINO, Xinsheng HUANG, Naobumi SAITO, Takeshi NISHIWAKI, Takeshi MOHRI and Mikio MATSUDA

\*産業技術総合研究所マルチマテリアル研究部門

\*\*大同大学工学部機械工学科

\*\*\*旭精機工業(株)

# *N,N*-ジメチルアルキルアミノ置換 2-クロロフェノチアジンの化学修飾および電気化学特性

林英樹、小川匡之\*、小泉武昭\*\*

架橋構造をもつジフェニルアミン系ポリマーは、機能性材料として期待できる化合物であり、様々な化合物が報告されている。その中で、筆者らは、図 1(a) に示すプロマジン (Prom) を酸化して得られるプロマジン-S-オキシド (Prom-O) が、*n*-型特性をもつジフェニルアミン化合物としての特性を示すことを報告している。Prom は医薬品として知られている化合物であるが、Prom のフェノチアジン環の 2-位がクロロ置換された化合物であるクロルプロマジン (ClProm、図 1(b)) もまた、Prom 同様医薬品となる化合物として知られている。その一方で、ClProm は、クロロ置換された架橋ジフェニルアミン化合物であるため、クロロ置換による機能発現が期待できる。

そこで、導入された塩素に着目し、ClProm 誘導体と Prom 誘導体の特性比較による塩素の化学特性への影響および塩素の反応性を利用して合成したプロマジン二量体の二量化の効果を調べた。

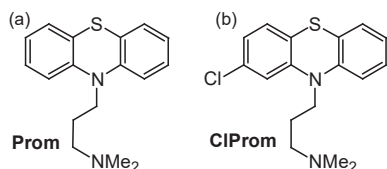


図 1 フェノチアジン化合物の化学構造

特性評価に用いた化合物を図 2 に示す。Prom および ClProm の酸化により、対応する S-オキシド体 (Prom-O, ClProm-O) を、クロルプロマジン化合物 (ClProm, ClProm-O) のカップリング反応によりプロマジン二量体化合物 (Prom2, Prom2-O) をそれぞれ合成した。これらの化合物をヨウ化メチルで四級化した後、アニオン交換す

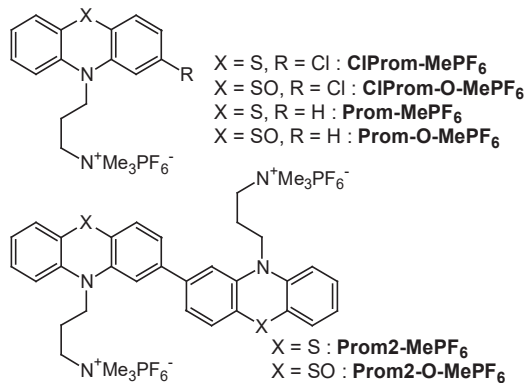


図 2 本論文で合成した化合物

ることにより図 2 のアンモニウム化合物を合成した。

まず、合成した化合物の電気化学特性について検討した。サイクリックボルタモグラムを図 3 に示す。フェノチアジンへの塩素の導入効果を調べたところ、塩素が電子吸引性置換基として作用していることがわかった。また、フェノチアジンの二量化の効果を調べたところ、酸化されにくくなっていたこと、N の *p*-位で結合されたベンジジンで見られる二段階ではなく、一段階の酸化過程であることから、N 原子を通した  $\pi$  共役の広がりが少ないことが示唆された。これらの結果は、Prom2 や Prom2-O が N-の *m*-位で結合されていることに起因すると考えられる。

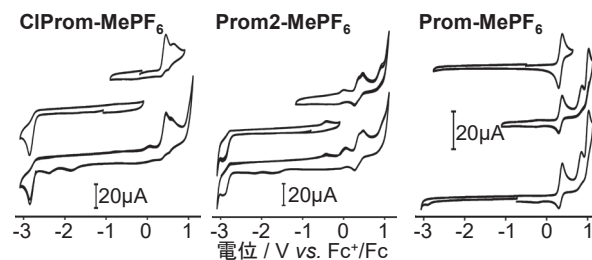


図 3 合成した化合物のサイクリックボルタモグラム

各化合物のアセトニトリル中での吸収スペクトルを比較した結果、塩素原子の導入では吸収極大波長 ( $\lambda_{max}$ ) はほぼ変化しなかったのに対し、S-オキシドの導入では  $\lambda_{max}$  の長波長シフトが確認できた。一方、二量化においても  $\lambda_{max}$  の長波長シフトが確認されたものの、その効果は N 原子の *p*-位で結合されたビスフェノチアジン化合物よりも小さかった。これらは、CV 測定の結果とも合致した。

蛍光スペクトル測定の結果、二量化による蛍光強度の増大と S-オキシド化による蛍光波長の短波長シフトが観測された。

以上の結果は、本化合物が、置換基の導入やカップリング反応などの化学修飾により機能性色素など様々な材料へと展開できる可能性があることを示唆している。

掲載誌: *Heterocycles*, **104** [4], pp. 689-706 (2022)  
 Chemical Modifications of *N,N*-Dimethylalkylamino-Substituted 2-Chlorophenothiazine and Their Electrochemical Behavior

Hideki HAYASHI, Tadashi OGAWA, Take-aki KOIZUMI

## 金ナノ粒子担持粉体の製造方法

波多野諒、山口浩一、柴田信行、浅野成宏、浅野浩志\*、岡寺俊彦\*、高島成剛\*\*

金ナノ粒子は表面プラズモン共鳴によって非常に鮮やかな赤紫色を呈し、かつ銀ナノ粒子と同様に抗菌性を持つため、化粧品材料として有用であると考えられる。金ナノ粒子を生成する方法としては、還元剤と分散剤を用いて金イオンの還元と生成した金粒子の保護を行う手法や、金イオンを含む水溶液中へのプラズマ放電による方法等が知られている。しかし、金ナノ粒子は凝集しやすいため、分散剤や表面保護剤の添加が必要であり、水中でのプラズマ放電の場合は電極成分がコンタミされる可能性があるため、安全性が重要となる化粧品用途としてこれらの従来プロセスは適切ではない。

そこで我々は、塩化金酸水溶液に板状アルミナを加え、2本の電極を水溶液の液面上部の空气中に配置して液面プラズマを発生させる手法を開発した。この液面プラズマでは、電極が水中に接触しないため、電極の溶出によるコンタミはない。この方法により、水溶液中で金イオンが還元されて金ナノ粒子が生成し、それが直ちに板状アルミナ上に担持されることで金ナノ粒子担持アルミナ粉体が得られる(図1)。担持された金ナノ粒子の粒径は20~100 nm程度であり(図2)、粉体もナノサイズの金に特有の赤紫色を呈し、アクネ菌と大腸菌に対する抗菌性を示した。なお、板状アルミナを入れない場合は、還元反応によって生成した金ナノ粒子凝集体により青みがかかった色を呈する。本発明で添加するアンモニアは、水溶液中で金ナノ粒子と相互作用して保護剤として機能している。そのため、アンモニア水を添加せずにプラズマ反応を行うと、金ナノ粒子の粒径は100 nm以上となって色味が悪く、抗菌性も示さず、化粧品用途として不適であった。電極1対2本を用いた場合の反応時間は30分以内であり、電極数を増やすことでこの時間をさらに短縮することが可能であった。

本手法は、従来プロセスと比べて短時間で金ナノ粒子担持アルミナ粉体を得ることができる。また、金ナノ粒子がマイクロサイズの板状アルミナに担持されているため、ナノ粒子において懸念される飛散による肺への暴露等の心配がほとんどない。よって、安全性が高く、鮮や

かな色味と抗菌性を持つ化粧品材料として応用が期待される。

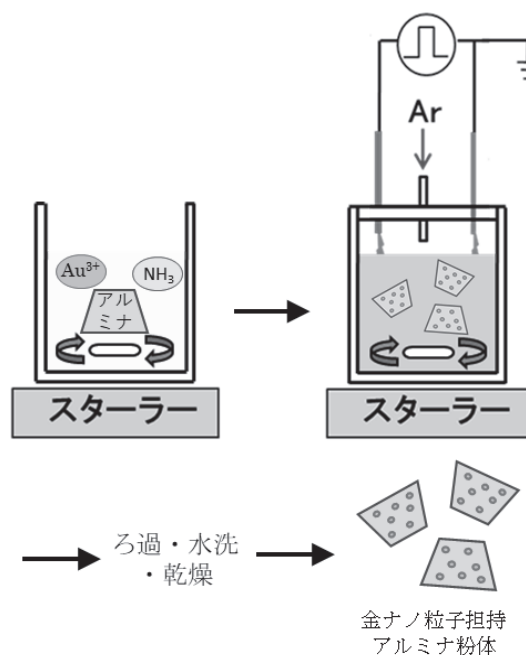


図1 液面プラズマによる金ナノ粒子担持アルミナ粉体の製造方法

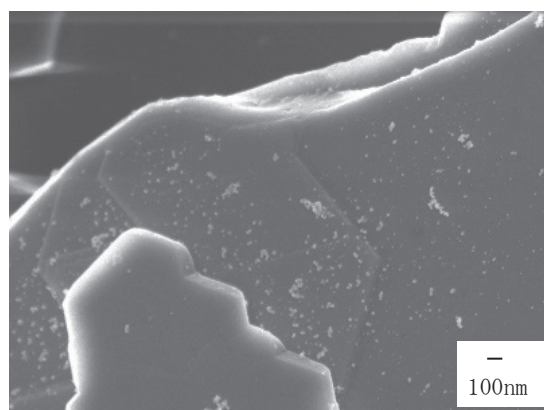


図2 金ナノ粒子担持アルミナ粉体の表面

出願番号：2018-165869（出願日：2018年9月5日）

特許番号：7126195（登録日：2022年8月18日）

出願人：名古屋市、日本メナード化粧品株式会社、公益財団法人名古屋産業振興公社

\*日本メナード化粧品株式会社、\*\*公益財団法人名古屋産業振興公社





名古屋市工業研究所研究報告No.108

令和5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

