

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.110

2 0 2 5

名古屋市工業研究所

名古屋市工業研究所 研究報告

No. 110(令和7年)

目次

論文

1. アクティブサーモグラフィ法で取得した熱応答の解析による内部欠陥の深度評価
…………… 上野雄真、岡本和明、深谷聡、川瀬聡、山口浩一、梶田欣、名倉あずさ、山本隆正、
夏目勝之、近藤光一郎 …………… 1
2. リサイクル時の押出がポリオレフィンの耐候性・成形性に及ぼす影響
…………… 岡本和明、丹羽淳、大和直樹、山中基資 …………… 5
3. AI を用いた直動機構の異常検知手法に関する研究
…………… 間瀬剛、長坂洋輔、松原和音 …………… 10
4. 廃電子基板中の有価金属分析に関する研究
…………… 柴田信行、松村大植、浅野成宏、野々部恵美子 …………… 14
5. 三次元 Simplex 型テンセグリティ構造の変形特性に関する力学的研究
…………… 山本隆正、谷口智 …………… 18

技術ノート

1. アルミ合金への新規めっき技術の開発
…………… 田辺智亮、大島大介、松村大植、中村浩樹、中野万敬 …………… 23
2. 放電プラズマ焼結によるリサイクル性に優れたステンレス基複合材料の開発
…………… 中村浩樹、杉山周平 …………… 26
3. 陰極電解法による SUS304 の水素脆化について
…………… 杉山周平 …………… 29
4. 材料の電気抵抗特性測定における誤差に関する研究
…………… 後藤真吾、村瀬真 …………… 31
5. CF₄ プラズマによる表面フッ化処理技術
…………… 巢山拓 …………… 34
6. 円孔を有する CFRP 積層板の内部損傷の観察
…………… 深谷聡、夏目勝之 …………… 37
7. 人工知能を用いた CAE 解析用の機械的材料特性同定手法の開発
…………… 谷口智、山本隆正 …………… 40

8. 液面プラズマを用いた表面改質による無機粉体材料の機能性向上	波多野諒 42
---	---------------

既発表論文抄録

1. 機械的・熱的特性に優れるバイオマスナノファイバー/ビスフェノール A 型エポキシ樹脂複合体の作製方法	波多野諒、富永雄一、今井祐介、中野万敬 45
2. 液面プラズマ処理による微粒子酸化チタンの高分散化	波多野諒、巢山拓、柴田信行、川瀬聡、岡寺俊彦、山口剛、澤田均、高島成剛 46
3. ポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂複合材におけるガラスフィラーの膨張・破壊によるめっき前処理法	浅野成宏、三宅猛司、松本宏紀、中野万敬、岡本和明 47

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 48
----------------------------	---

Research Reports
of
Nagoya Municipal
Industrial Research Institute

No. 110 (2025)

CONTENTS

Papers

1. Depth Evaluation of Subsurface Defects by Analyzing Thermal Response Data Obtained Using Active Thermography
..... Yuuma UENO, Kazuaki OKAMOTO, Satoshi FUKAYA, Satoru KAWASE, Koichi YAMAGUCHI,
Yasushi KAJITA, Azusa NAGURA, Takamasa YAMAMOTO, Masayuki NATSUME
and Koichiro KONDO 1
2. Effect of Kneading at Recycle on Weather Resistance and Processability of Polyolefins
..... Kazuaki OKAMOTO, Atsushi NIWA, Naoki YAMATO and Motoshi YAMANAKA 5
3. Research on Anomaly Detection Method for Linear Motion Mechanism Using AI
..... Tsuyoshi MASE, Yosuke NAGASAKA and Kazune MATSUBARA 10
4. Research on Analysis of Valuable Metal in Waste Printed Circuit Boards
..... Nobuyuki SHIBATA, Daiki MATSUMURA, Narihiro ASANO and Emiko NONOBE 14
5. A Study on the Mechanical Deformation of a Three-Dimensional Simplex-Type Tensegrity Structure
..... Takamasa YAMAMOTO and Satoshi TANIGUCHI 18

Technical Note

1. Development of a New Technique for Plating on Aluminum Alloys
Tomoaki TANABE, Daisuke OSHIMA, Daiki MATSUMURA, Hiroki NAKAMURA and Kazunori NAKANO 23
2. Development of Stainless Steel Matrix Composite with Excellent Recyclability
by Spark Plasma Sintering
..... Hiroki NAKAMURA and Syuhei SUGIYAMA 26
3. Hydrogen Embrittlement of SUS304 by Cathodic Electrolysis Method
..... Syuhei SUGIYAMA 29
4. A Study on Measurement Errors in the Electrical Resistance Measurement of Materials
..... Shingo GOTO and Makoto MURASE 31
5. Fluorination of Surface by CF₄ Plasma Treatment
..... Taku SUYAMA 34
6. Observation of Internal Damages in CFRP Laminates with an Open Hole
..... Satoshi FUKAYA and Masayuki NATSUME 37
7. Development of a Method for Identifying Mechanical Properties of Materials for CAE
Analysis Using Artificial Intelligence
..... Satoshi TANIGUCHI and Takamasa YAMAMOTO 40

8. Improvement of Inorganic Powder Materials by Surface Modification Using Plasma on Liquid Surface
 Ryo HATANO 42

Abstracts of Papers Published in Other Formals

1. Preparation process for biomass nanofiber/bisphenol A-type epoxy resin composites with superior mechanical and thermal properties
 Ryo HATANO, Yuichi TOMINAGA, Yusuke IMAI and Kazunori NAKANO 45
2. High Dispersion of Titanium Dioxide Nanoparticles by Plasma on Liquid Surface
 Ryo HATANO, Taku SUYAMA, Nobuyuki SHIBATA, Satoru KAWASE, Toshihiko OKADERA, Tsuyoshi YAMAGUCHI, Hitoshi SAWADA and Seigo TAKASHIMA 46
3. Plating Pretreatment method by expansion and destruction of the Glass Filler of Polyphenylene Sulfide (PPS) Resin Composites
 Narihiro ASANO, Takeshi MIYAKE, Hiroki MATSUMOTO, Kazunori NAKANO and Kazuaki OKAMOTO 47

Abstracts of Patents

1. Method for producing gold nanoparticle-supported powder
 Ryo HATANO, Koichi YAMAGUCHI, Nobuyuki SHIBATA, Narihiro ASANO, Hiroyuki ASANO, Toshihiko OKADERA and Seigo TAKASHIMA 48

アクティブサーモグラフィ法で取得した熱応答の解析による内部欠陥の深度評価

上野雄真、岡本和明、深谷聡、川瀬聡、山口浩一、梶田欣、名倉あずさ、
山本隆正、夏目勝之、近藤光一郎

Depth Evaluation of Subsurface Defects by Analyzing Thermal Response Data Obtained Using Active Thermography

Yuuma UENO, Kazuaki OKAMOTO, Satoshi FUKAYA, Satoru KAWASE,
Koichi YAMAGUCHI, Yasushi KAJITA, Azusa NAGURA, Takamasa YAMAMOTO,
Masayuki NATSUME and Koichiro KONDO

Abstract: This study proposes a novel analysis method to address the estimation of the depth of internal defects in industrial products, which has been difficult with conventional active thermography. Active thermography visualizes the defects by measuring the surface temperature response to the external heating. However, the conventional approaches suffer from the superposition of depth and size information, making the quantitative depth evaluation difficult. In this work, we analyzed the surface temperature time response using a unique phase analysis method, constructing a framework that separates and evaluates defect depth and width from their frequency response characteristics. The experimental validation confirmed that the proposed method can extract the depth information, while also revealing that its applicability is limited by the defect depth and material properties.

1. 緒言

内部欠陥の検出手法の一つにアクティブサーモグラフィ法がある。本法は製品に外部から熱励起を与え、その際の熱応答を解析して内部欠陥を検出する。アクティブサーモグラフィでは光による熱励起を利用した方法が今日最も広く使用されており、X線CTや超音波フェーズドアレイに比べて高速で低コストであり、非接触で検査可能である。また、高度な信号処理技術と組み合わせることで表面コーティングと基材の界面の欠陥、金属の腐食や疲労損傷、複合材料の層間剥離など、様々な欠陥の評価が可能である¹⁾。

本法ではサーモグラフィから各画素の赤外線強度、温度値及びその経時変化を得られるが、面で観察するという原理上、深さ方向の情報を直接得ることは困難である。そのため、検出された内部欠陥の深さと幅を切り分ける手法の確立が実用上の課題となっている。

内部欠陥の深さと幅の定量化には、表面温度の経時変化への影響因子の明確化が必要である。表面温度の経時変化は、内部欠陥の深さと幅、材質の物性等の影響を受けると推測されるが、その関係性や定量化の条件については未だ確立されていない。そこで、本研究では本法の

汎用性を高めることを目的として新たに、サンプルのパルス加熱後の冷却過程における温度-時間曲線の解析により、内部欠陥の深さを推定する手法の構築を目指した。

2. 実験方法

アクティブサーモグラフィ法の実験には株式会社ケン・オートメーション製のサーモグラフィ非破壊検査装置²⁾を使用した。

2.1 試験サンプル

本研究では工業製品における内部欠陥の定量化を目指しており、あらかじめ寸法の決まった欠陥を導入したサンプルを作製した。材質は金属板 (A5052) 及び樹脂板 (MC901) とし、5 mm 厚の板に長さ 25 mm の溝を切削した。サンプルの溝寸法を表 1, 2 に示す。ここで、深さは溝の無い側の面から溝底までの深さを示す。

表 1 金属板 (A5052) サンプルの溝寸法

溝	1	2	3	4	A	B	C	D
深さ [mm]	1.5	2.0	2.5	3.0	2.5	2.5	2.5	2.5
幅 [mm]	3.0	3.0	3.0	3.0	7.0	6.0	5.0	4.0

表2 樹脂板 (MC901) サンプルの溝寸法

溝	5	6	7	8	E	F	G	H
深さ [mm]	1.5	2.0	2.5	3.0	2.5	2.5	2.5	2.5
幅 [mm]	3.0	3.0	3.0	3.0	7.0	6.0	5.0	4.0

2.2 温度-時間データの取得

図1に実験概略図を示す。試験サンプルの溝の無い側の面をキセノンランプ(3 kJ×2)で加熱し、同じ面をサーモグラフィで撮影することで各溝に対応した位置の温度-時間データを取得した。金属板はフレームレート300 Hzで5.2秒のデータを取得し、樹脂板はフレームレート100 Hzで160.2秒のデータを取得した。撮影の初期フレームと加熱のタイミングはサーモグラフィの Sync out 機能により同期して一定とし、冷却過程のデータのみを解析に用いた。

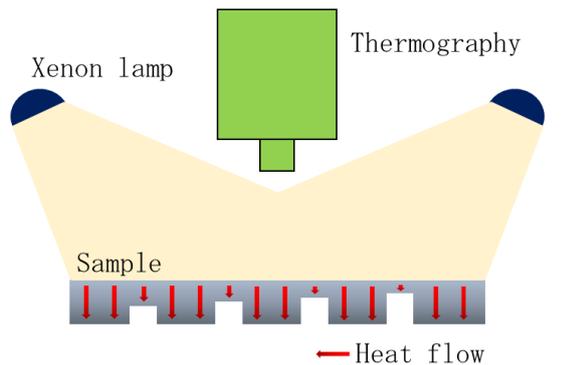


図1 アクティブサーモグラフィの実験概略図

2.3 温度-時間データの解析

アクティブサーモグラフィ法では内部欠陥を検出するため、サンプル表面の温度分布の経時変化を取得する。しかし、キセノンランプの加熱ムラや、加熱前のサンプルの温度分布等が熱画像のコントラストに大きく影響し、欠陥検出の精度を低下させる。その対策として、位相画像が広く活用されている。加熱後の冷却過程を観察する手法においては、中村らの改良ロックイン法³⁾が知られている。改良ロックイン法では、1次のフーリエ級数係数から得られる欠陥部と健全部での位相差ならびにデータを切り出した時間を意味する処理周期[s]との関係から、コンクリート内部の欠陥の深さの推定が可能である。

本研究で対象とする金属や樹脂はコンクリートと比較

して熱容量が小さく、熱拡散率は大きい。そのため、キセノンランプを利用したパルス加熱でも十分な熱量を与えられ、高速検査が可能である。ただ、高速な伝熱に追従するには高時間分解能の測定が必要である。また、パルス加熱後の急激な冷却過程においてはフーリエ級数展開において遅い現象を反映する低周波成分の寄与は小さくなることが予想される。そこで、通常のフーリエ変換では位相は式(1a)で与えられるが、本研究では atan2 関数を使用し、分母の A_1 および B_1 を入れ替え、下記の式(1b)で定義した。これにより、実部・虚部のフーリエ級数係数の符号に基づいて位相を正しい象限に配置し、符号の反転により位相値が飛ぶ現象を抑え、またフーリエ級数係数の値が0付近でも安定した位相値が得られる。解析を行うデータの特性上、実測データにおいて A_1 および B_1 がちょうど0になることは非常に稀であるため、仮に atan2 の値が定義不能なデータとなった場合でもデータを再取得することが可能である。atan2 関数の引数の順は処理言語に依るが、本研究では装置から出力されるファイルをそのまま解析する目的で、Microsoft Excel で処理可能な言語である VBA を用いて下記の式(2a)~(2f)のとおり定義した。データインデックスは解析するデータに時間を小さい物から順に0から割り当てた値である。

以上から、取得した温度-時間データを解析し位相-周波数データを得た。

$$\text{Phase} = \frac{180}{\pi} \times \arctan\left(\frac{B_1}{A_1}\right) \quad (1a)$$

$$\text{Phase} = \frac{180}{\pi} \times \text{atan2}(B_1, A_1) \quad (1b)$$

$$\text{atan2}(B_1, A_1) = \arctan\left(\frac{A_1}{B_1}\right) \quad (B_1 > 0) \quad (2a)$$

$$\text{atan2}(B_1, A_1) = \arctan\left(\frac{A_1}{B_1}\right) - \pi \quad (B_1 < 0, A_1 < 0) \quad (2b)$$

$$\text{atan2}(B_1, A_1) = \arctan\left(\frac{A_1}{B_1}\right) + \pi \quad (B_1 < 0, A_1 \geq 0) \quad (2c)$$

$$\text{atan2}(B_1, A_1) = \frac{\pi}{2} \quad (B_1 = 0, A_1 > 0) \quad (2d)$$

$$\text{atan2}(B_1, A_1) = -\frac{\pi}{2} \quad (B_1 = 0, A_1 < 0) \quad (2e)$$

$$\text{atan2}(B_1, A_1) = \text{undefined} \quad (B_1 = 0, A_1 = 0) \quad (2f)$$

N: 全データ数

Y: 解析するデータ数 (Y=2, 3, 4, ..., N)

k: データインデックス (k=0, 1, 2, ..., Y-1)

f(k): データ k の温度値

A_1 :実部の1次のフーリエ級数係数

B_1 :虚部の1次のフーリエ級数係数

freq:周波数

h:フレーム間の時間間隔

Phase:位相値

$$A_1 = \frac{2}{Y} \sum_{k=0}^{Y-1} f(k) \cos \frac{2\pi k}{Y}$$

$$B_1 = \frac{2}{Y} \sum_{k=0}^{Y-1} f(k) \sin \frac{2\pi k}{Y}$$

$$\text{freq} = \frac{1}{yh}$$

3. 結果および考察

最初に金属板 (A5052) について得られた温度-時間データを図 2, 3 に示す。温度の時間応答からは溝の深さと幅に関する特徴を読み取ることは困難であった。次に、取得した温度-時間データの解析により得られた位相-周波数データを図 4, 5 に示す。溝の深さと幅という二つのパラメータが位相値に影響を与えることは明らかであるが、位相値の比較では深さと幅を同時には決定できない。

パルス加熱により印加された熱は深さ方向に浸透し、一定時間経過後に溝底面に到達し、溝断面を沿うように熱が伝わる。そのため、熱が溝底面に到達する瞬間からサンプル表面の冷却速度は低下すると考えられる。溝深さは熱が溝底面に到達するのに要する時間に影響を与え、溝幅は熱が溝底面に到達した後の熱移動に影響を与えることから、深さと幅の両方が位相値の差異に関与すると推測される。そこで、測定結果から熱の溝底面への到達に要する時間を推定できれば、溝深さと幅の情報を切り分けることが可能になると考えられる。

まず、パルス加熱により印加された熱が溝底面に到達する時間は、一次元の非定常熱伝導方程式から、 $t = \frac{L^2}{\alpha}$ で得られる。ここで、 L は溝深さであり、 α は熱拡散率である。A5052 の熱拡散率はおよそ $5.9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ であるため、表 1 の溝 1 から溝 4 に対応する熱の到達時間はそれぞれ 38 ms, 68 ms, 106 ms, 153 ms である。これを周波数に換算すると、それぞれ 26 Hz, 15 Hz, 9.4 Hz, 6.5 Hz である。この数値は目安程度であるが、これらの周波数帯が溝底面に熱が到達した瞬間の情報を含むと予想される。

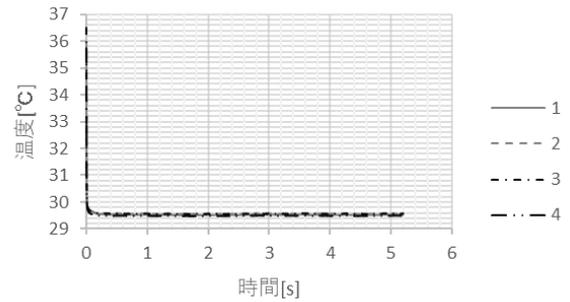


図 2 溝 1-4 における表面温度の経時変化

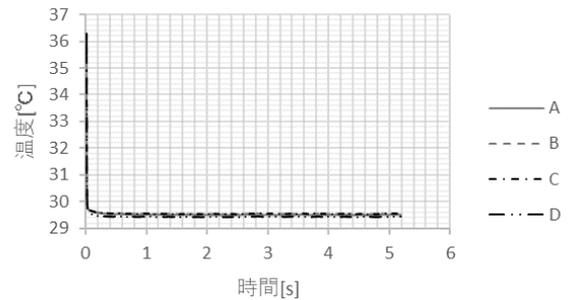


図 3 溝 A-D における表面温度の経時変化

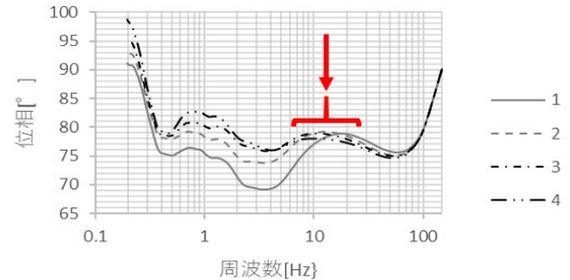


図 4 溝 1-4 の位相と周波数の関係
(矢印で示した範囲は周波数 6.5~26 Hz)

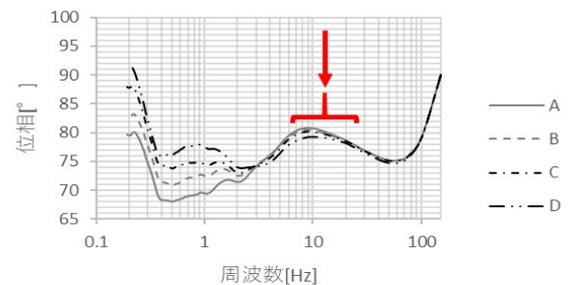


図 5 溝 A-D の位相と周波数の関係
(矢印で示した範囲は周波数 6.5~26 Hz)

そこで、図4において6.5~26 Hzの周波数帯に注目すると、溝が深くなるのに伴い、位相が極大値を示す周波数が低くなるのが分かる。一方、溝幅は図5から極大値の周波数に殆ど影響を与えていない。

次に表1の溝1-4について、図4の極大値の周波数と溝深さとの関係を図6に示す。溝深さが1.5 mmから2.5 mmの範囲では周波数との相関が明確である。しかし、溝深さが2.5 mmと3 mmで周波数に差が認められなかった。これは、高周波数帯においては解析の原理上、周波数分解能が低いことと、内部欠陥が深いほど表面の温度分布の経時変化に与える影響が小さくなるためと推測される。時間分解能を向上させても周波数分解能の大きな改善は困難であるため、高周波数帯のデータが重要となる熱拡散率が高い材質においては本手法に課題が残ることが分かった。

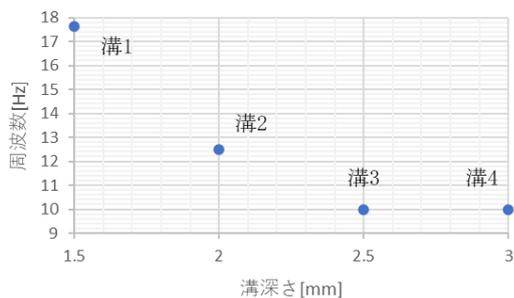


図6 位相が極大値を示す周波数と溝深さの関係

続いて樹脂板 (MC901) について得られた位相-周波数データを図7,8に示す。これらの図から、溝深さと幅が位相-周波数波形に影響を与えており、欠陥の検出ができていることは明らかであるが、波形の特徴から深さ情報のみを切り分けることは困難であった。金属に比べて熱容量が大きく熱拡散率の小さい樹脂では、溝底面に熱が到達するのに長い時間を要し、欠陥が表面の温度分布の経時変化に与える影響が小さいためと推測される。そのため欠陥の検出は可能であったが、深さや幅の情報を得るためには現条件より大きな熱量を印加するか、欠陥がより浅い位置に存在する必要があると考えられる。

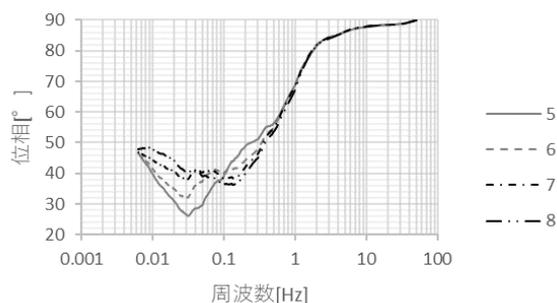


図7 溝5-8の位相と周波数の関係

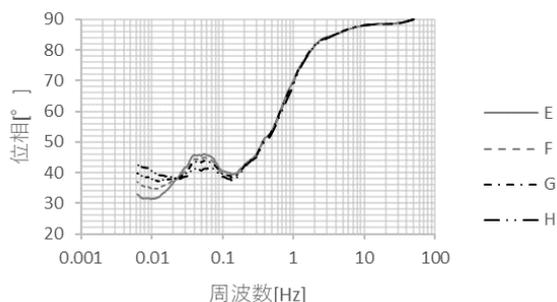


図8 溝E-Hの位相と周波数の関係

4. 結言

本研究ではアクティブサーモグラフィ法により金属 (A5052) と樹脂 (MC901) を対象として内部欠陥の深さを推定する手法に、位相-周波数解析を用いて検討し、以下の知見を得た。

- A5052 サンプルについて、深さ 1.5 mm から 2.5 mm の溝深さの推定が可能であった。しかし、より深い欠陥では更なる検討を要する。
- MC901 サンプルについて、位相-周波数波形の特徴から深さと幅の情報を切り分けることが困難であった。

参考文献

- 1) F. Ciampa, P. Mahmoodi, F. Pinto and M. Meo: Sensors, **18**[2], pp. 609-635 (2018)
- 2) 上野雄真: 月刊名工研, **862**, p. 3 (2024)
- 3) 中村士郎、阪上隆英、久保司郎: コンクリート工学年次論文集, **26**[1], pp. 1857-1861 (2004)

リサイクル時の押出がポリオレフィンの 耐候性・成形性に及ぼす影響

岡本和明、丹羽淳、大和直樹、山中基資

Effect of Kneading at Recycle on Weather Resistance and Processability of Polyolefins.

Kazuaki OKAMOTO, Atsushi NIWA, Naoki YAMATO and Motoshi YAMANAKA

Abstract: Polypropylene and polyethylene were extruded multiple times as a model experiment of recycling. The extruded polymers were evaluated in terms of the following properties: melt viscosity, isothermal crystallization, oxidation resistance, mechanical performance in tensile and impact mode. The rheological and isothermal crystallization properties of the polymers were influenced by repeated extrusion. Initial mechanical properties have slight difference from the starting material. However, after outdoor or accelerated weathering exposure, the results of the tensile test were affected by the number of extrusions.

1. 緒言

化石燃料資源の枯渇、地球温暖化問題、最終処分場の逼迫、海洋汚染など様々な要因からプラスチックリサイクルの重要性は年々高まっている。わが国は2000年頃より家電リサイクル法、包装容器リサイクル法等の施行により、リサイクル社会への移行が進み、廃プラスチックの有効利用率は87%に達している。しかし、その大半は焼却時の発生熱を利用したサーマルリサイクルであり、マテリアルリサイクルは22%にとどまっている¹⁾。国際的にはサーマルリサイクルはリサイクルと認められない風潮がある。さらに、EUでは包装容器や自動車へのリサイクルプラスチックの一定割合の使用の義務化が決定されている。このような背景から、日本でも政策によりマテリアルリサイクルの割合を増やす取り組みが進められている^{2),3)}。

従来、加工プロセスや製品使用によるプラスチックの劣化は分子鎖の化学的な切断によるもので、その回復は不可能であると考えられており、それがマテリアルリサイクルの障壁となっていた。しかし、近年になって、プラスチックの分子鎖切断はそれほど起きず、劣化は分子運動によるタイ分子の消失と成形時のせん断流動による高分子鎖の絡み合いの消失が主であり、リサイクルプロセスの工夫によって絡み合いを再生成させることで物性を回復させることが可能であると報告がされている⁴⁾。これらの要因から、バージン材の利用領域にまでリサイクルプラスチックの利用が進むと考えられる。

本研究では、リサイクルプラスチックの利用にあたり、リサイクルプラスチックの性能低下の適切な評価方法を検討するため、代表的なポリオレフィンであるポリエチレン(PE)とポリプロピレン(PP)についてそれぞれ混練サイクルを繰り返した場合の成形性、耐候性、機械物性の変化について調べた。

2. 実験方法

2.1 試料調製

ポリオレフィンにはPE (Hizex 2100J プライムポリマー)とPP (ノバテック MA3 日本ポリプロ)を使用した。二軸押出機(KZW15-30 テクノベル)を用いて220°Cで1-6回混練し、ペレットのまま、あるいは射出成形機(SE-18 住友重機械工業)でJIS 1BA試験片および短冊試験片(80 mm×10 mm×4 mm)を製作し、以下の2.2~2.6の各試験を行った。

2.2 粘度測定

回転レオメータ(ARES-G2 TA Instruments)を用い、測定温度220°C、歪20%、角周波数0.5-100 rad/sで測定した複素粘度に対しCox-Merz則を適用し、以下のCrossモデル式によりゼロせん断粘度 η_0 を求めた⁵⁾。

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + (c\dot{\gamma})^p}$$

η : 粘度、 η_0 : ゼロせん断粘度、 $\dot{\gamma}$: せん断速度、 c : 係数、 p : 指数

2.3 結晶化挙動

DSC (DSC8500 Perkin Elmer) を用い、試料約 10 mg を 220°C まで加熱し 10 分間保持したのち 80°C/min で所定の結晶化温度まで冷却、結晶化温度を保持して結晶化挙動を観察した。

2.4 耐酸化性

DSC (DSC200 セイコーインスツルメンツ) を用いて、ガス流量 50 mL/min で設定温度 (180°C~220°C) に到達した 5 分後に、雰囲気ガスを窒素から酸素に切り替えて酸化誘導時間 (OIT) を測定した。

また、回転レオメータ (ARES-G2 TA Instruments) を用いて測定温度 220°C、歪 1%、周波数 1 Hz、空気雰囲気下で粘弾性の連続測定を行い粘弾性特性の変化を測定した。

2.5 引張物性・耐候性試験

PE と PP の 1BA ダンベル引張試験片に対しサンシャインウェザーメータ (S80HBRR スガ試験機) での促進劣化、および名古屋市工業研究所の屋上に設置した暴露試験台 (南向き、角度 25°) において屋外暴露を行った。得られた試料について、万能試験機 (5582 Instron) を用い、チャック間距離 58 mm、引張速度 25 mm/min でそれぞれの引張強度 (N=3) を測定した。

2.6 衝撃試験

短冊試験片にノッチングマシンで深さ 2 mm、形状 A のノッチ加工をした後、衝撃試験機 (9050 CEAST) を用いて 0.5 J のハンマーによるシャルピー衝撃試験 (N=5) を行った。

3. 結果と考察

3.1 粘度測定

PE と PP の各周波数における複素粘度を図 1 および図 2 に、Cross モデル式によるフィッティングにより求めたゼロせん断粘度 η_0 を表 1 に示す。

PE では混練回数の増加に伴い粘度が増加した。これは酸化による化学架橋によるものと考えられる。一方、PP では分子鎖切断が進行し粘度が低下する。 η_0 と分子量の関係 ($\eta_0 \propto M^{3.4}$) を適用すると、5 回混練後の分子量は未混練のものに比べ PE で 140% にまで増加し、PP では 60%

程度にまで低下していると考えられる⁵⁾。

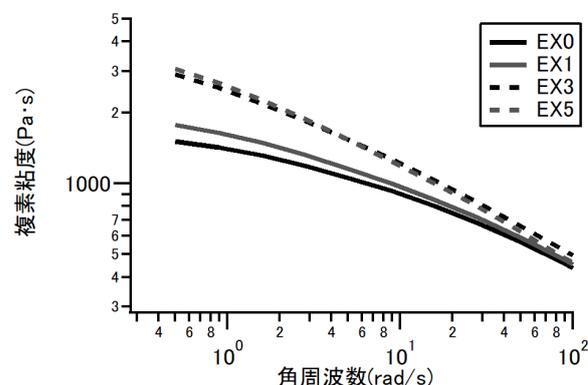


図 1 PE の混練後の複素粘度 (EXn:n は混練回数)

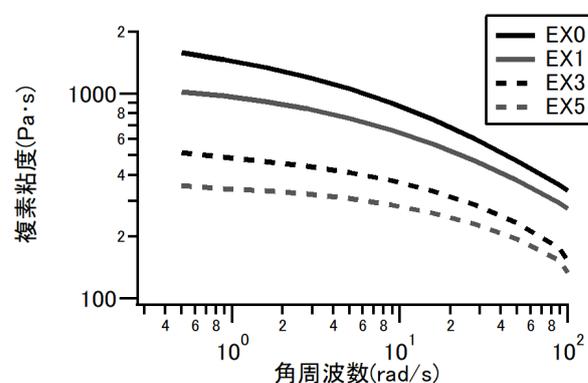


図 2 PP の混練後の複素粘度 (EXn:n は混練回数)

表 1 カーブフィッティングで求められた PE および PP のゼロせん断粘度 (Pa·s)

押出回数	0	1	3	5
PE	2000	2600	6000	6500
PP	2000	1200	640	390

3.2 結晶化挙動

PE と PP のそれぞれ 123°C と 120°C の等温結晶化の DSC 曲線を図 3 及び図 4 に示す。PE では顕著な結晶化ピーク時間の変化は見られなかった。一方、PP では押出回数が増えるにつれて結晶化ピーク時間が短くなった。分子量低下により結晶化速度が増加したと考えられる⁶⁾。

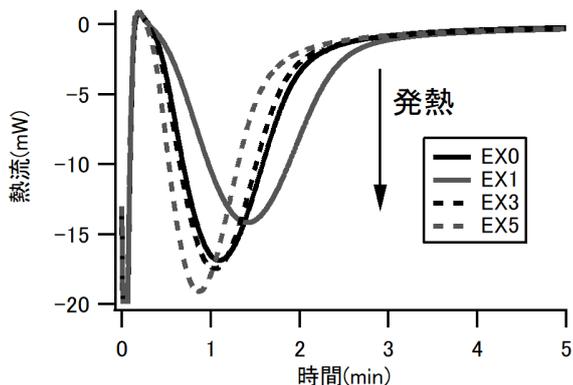


図3 PEの等温結晶化時のDSC曲線(120°C)
(EXn:nは混練回数)

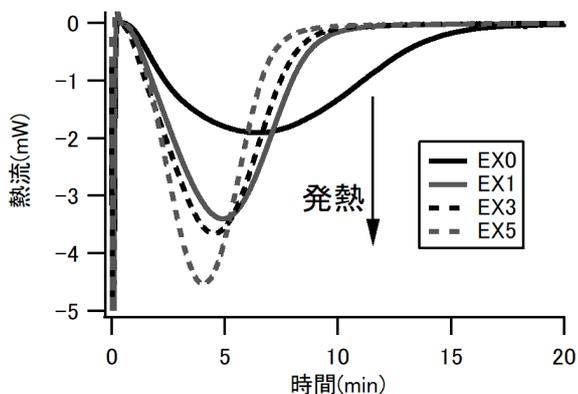


図4 PPの等温結晶化時のDSC曲線(123°C)
(EXn:nは混練回数)

3.3 耐酸化性

DSCによるOIT測定では、PE、PPともに混練回数とOITとの間に相関関係は得られなかった。OIT測定は温水用PE管に使用されているような酸化防止剤を配合した試料の評価には有効であるが、今回のような一般グレードのPE、PPではガス切り替え後に直ちに酸化が開始し、明確で再現性の良いOITを示さないため、その評価に適さないことが分かった。

そこで、PEに対して熔融状態、空気雰囲気下での長時間粘弾性測定を行い、酸化に伴う架橋により貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')が等しくなるまでの時間を調べたところ、混練回数と相関関係がみられた(図5、表2)。一方、PPでは粘度が単調に減少するのみで耐酸化性の指標となるような結果は得られなかった。

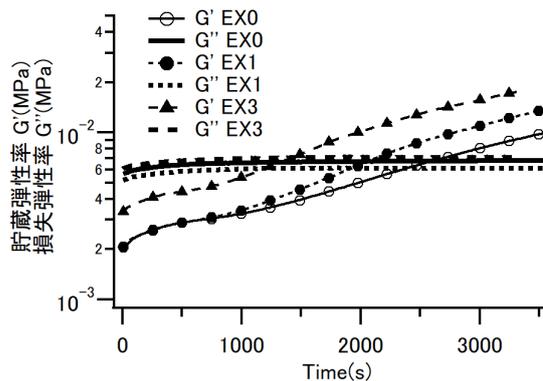


図5 PEの押出回数と空気雰囲気下、220°Cでの粘弾性測定における G' と G'' の時間変化 (EXn:nは混練回数)

表2 PEの押出回数と空気雰囲気下、220°Cでの長時間粘弾性測定において G' と G'' が交差するまでの時間

押出回数	0	1	3	6
時間(s)	2600	1940	1540	1470

3.4 引張試験と耐候性試験

繰り返し混練したPEおよびPPから作製した試験片の屋外暴露および促進劣化試験後の引張試験の結果を図6から図11に示す。複数回の混練にも関わらず屋外暴露及び促進劣化前の試験片の引張特性は引張強度、破断伸びとともに未混練のペレットから製作した試験片と変わらなかった。しかし、屋外および促進劣化の暴露時間が進むにつれ混練回数の多いものほど早く強度低下が起きることがわかった。サンシャインウエザーメータ、屋外暴露共にPEは引張強度の変化に混練回数の影響は確認できなかったが、破断伸びとの相関がみられた。PPでは逆に引張強度との相関性が強く見られた。

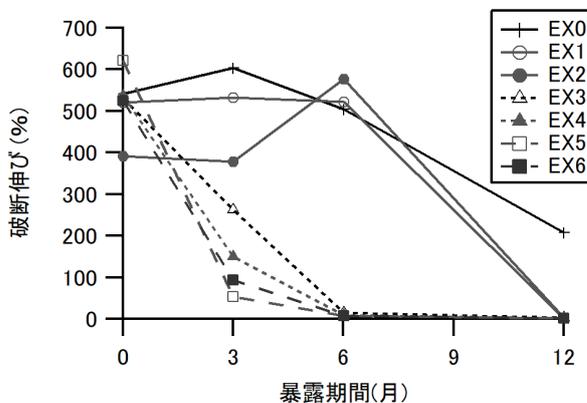


図6 PEの屋外暴露試験時の破断伸びの変化
(EXn:nは混練回数)

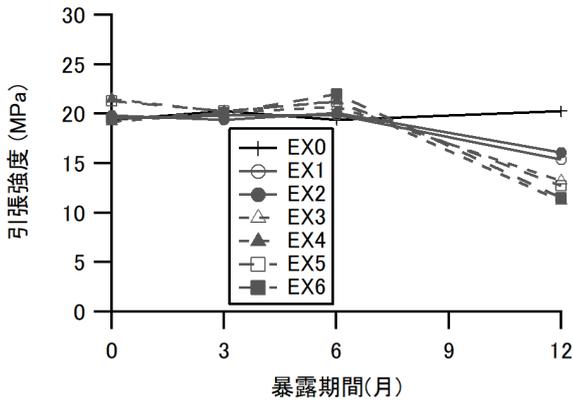


図7 PEの屋外暴露試験時の引張強度の変化

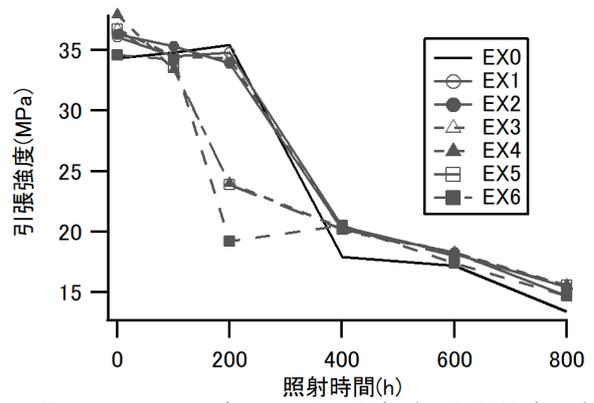


図11 PPのウェザーメーター照射時の引張強度の変化

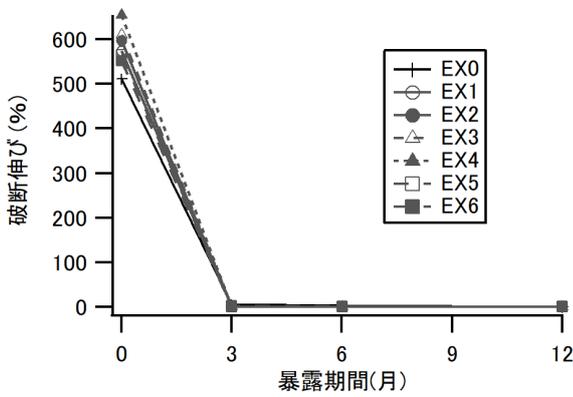


図8 PPの屋外暴露試験時の破断伸びの変化

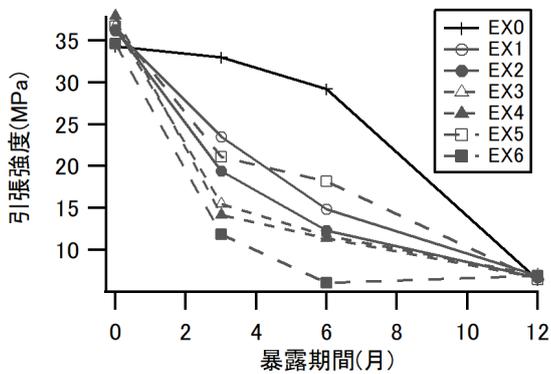


図9 PPの屋外暴露試験時の引張強度の変化

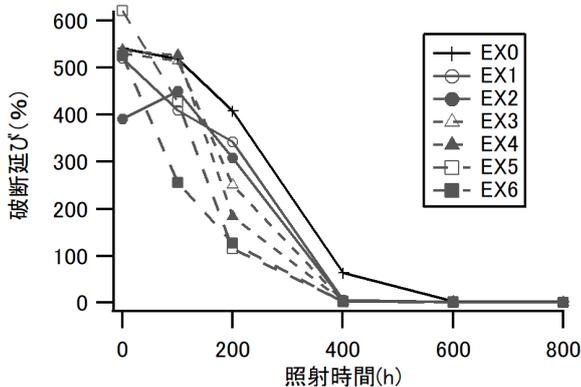


図10 PEのウェザーメーター照射時の破断伸びの変化

3.5 衝撃強度

PP、PEのシャルピー衝撃試験の結果を図12に示す。PEでは分子量の増加の影響とみられる衝撃強度の上昇が観測された。一方、PPでは分子量が大幅に低下していると見られるのに、衝撃強度の低下は小さかった。そのため、衝撃強度は混練による劣化の指標とはなりにくいと考えられる。

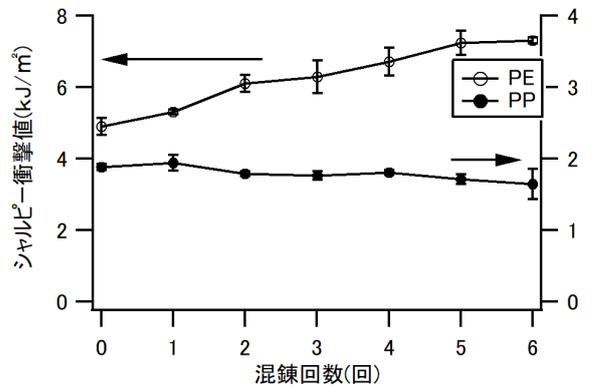


図12 混練後のPE、PPのシャルピー衝撃試験結果

4. 結言

PE、PPについてそれぞれ混練サイクルを繰り返し、その影響を調べた。その結果、次のことが分かった。

PEは混練により化学架橋によると思われる粘度増加が、PPは分子鎖切断に伴う粘度低下が起こる。PEの結晶化速度は混練による影響は小さいが、PPは1回目の混練から結晶化速度が大幅に増加した。

空気雰囲気下での粘弾性測定において、PEではG'とG''が交差するまでの時間が混練回数とともに短くなった。DSCによる酸化誘導時間の測定で評価困難な耐酸化性が低い試料でも適応可能であった。

混練による分子の劣化が進んでも、引張強度および衝撃強度の低下は見られなかった。一方、耐候性試験および屋外暴露により劣化処理をした試料では、混練回数の増加とともに、より短い劣化処理時間で引張強度が低下し始めることがわかった。

以上の結果から、リサイクル時の混練プロセスによるプラスチックの劣化はペレットから試験片を成形した後にそのまま機械物性を調べる一般的な品質管理の工程では評価が難しく、製品の信頼性の確保のためには短期の劣化試験と機械物性試験の組み合わせが有効と考えられる。また、分子の劣化の評価には粘度および粘弾性測定、結晶化解析が有効と考えられる。

さらに、窒素雰囲気下での粘弾性測定では測定時間が長時間となっても空気雰囲気下のような顕著な粘弾性特性の変化は起きないことから、物性変化の主要因は押出時の外気の巻き込みによる酸化に由来するものと思われる。絡み合いの再生成による物性回復では押出機での滞留時間が長くなるため、分子の酸化反応の影響を抑えるために外気の巻き込みの防止が重要と考えられる。

参考文献

- 1) プラスチック循環利用協会, プラスチックリサイクルの基礎知識 (2024)
- 2) 農林水産省, 包装・包装廃棄物規則の概要 (2024年5月)
- 3) 酒井伸一, JW センター情報 2024.1
- 4) 八尾滋, 廃プラスチックの高付加価値化リサイクル技術創製および実用化研究 終了研究成果報告書 (2020)
- 5) T. G. Mezger: *The Rheology Handbook, 2nd Edition, Vincentz Network, Hannover*, p38, p54 (2006)
- 6) 奥居徳昌, 梅本晋, 繊維と工業, **61**[6], pp157-161 (2005)

AI を用いた直動機構の異常検知手法に関する研究

間瀬剛、長坂洋輔、松原和音

Research on Anomaly Detection Method for Linear Motion Mechanism Using AI

Tsuyoshi MASE, Yosuke NAGASAKA and Kazune MATSUBARA

Abstract: This study explores the use of an unsupervised anomaly detection approach based on an autoencoder to identify subtle axial misalignment in a linear motion mechanism, a common component in industrial machinery. Acoustic and acceleration signals were converted into spectrogram images using the Short-Time Fourier Transform (STFT), which served as inputs to an autoencoder trained exclusively on data representing normal operating conditions. Anomaly detection was performed by analyzing the reconstruction error, with elevated errors indicating deviations from normal behavior. Experimental results demonstrated a noticeable increase in reconstruction error after approximately 8,000 reciprocating cycles under misalignment conditions. These findings suggest that the method can detect early-stage mechanical degradation and holds promise for predictive maintenance in industrial settings.

1. 緒言

近年、人工知能 (Artificial Intelligence, AI) の発展は非常に著しく、特に深層学習 (Deep Learning) を中心としたアルゴリズムや計算資源の進歩により、AI 技術は飛躍的な進化を遂げている¹⁾。例えば、画像認識、自然言語処理、音声認識、時系列予測など、従来は人間の経験や判断に依存していた複雑かつ曖昧なタスクに対して、AI が高精度で自動的に対応できるようになりつつある。これにより、社会のさまざまな領域において、AI の導入による業務の効率化、精度の向上、人手不足の解消など、多くのメリットが期待されている^{2),3)}。

その中でも、AI 技術の応用分野として近年特に注目されているのが「異常検知」である。異常検知とは、センサデータ、ログ、画像、音声、映像といった多様な情報の中から、通常とは異なる挙動やパターン、兆候を抽出・識別する技術であり、機械設備の故障予兆検知や予防保全への応用など有用性が高い。しかしながら、異常事象はその性質上、発生頻度が極めて低く、また発生仕方や影響も多様であるため、十分な量と質の異常データを収集することが困難であるという課題が存在する。このため、従来のようにラベル付きデータを前提とした教師あり学習では対応が難しいケースが多く、汎用性に乏しいという制約がある。

このような背景から、正常データのみを用いて学習を行う「教師なし学習」が重要な手法として注目されている。なかでも、オートエンコーダ (Autoencoder)^{4),5)}と

呼ばれるニューラルネットワークモデルは、高次元かつ非線形なデータ構造を効果的に表現し、入力データを圧縮・再構成する過程で得られる再構成誤差をもとに異常度を評価することができる点で、実用性の高い異常検知手法として期待されている。

本研究では、オートエンコーダを用いた教師なし異常検知手法に着目し、産業的な応用例として、直動機構における異常検出の有効性および応用可能性について検討を行った。先行研究では軸長 580 mm に対する軸ずれ量が 0.017 %~0.17 % (0.1 mm~1.0 mm) であり、使用したボールねじとリニアガイドの 2 軸の平行度誤差許容値に対して大きい軸ずれ量での検出能力について評価した⁶⁾。本研究では軸ずれ量が小さい場合の繰り返し運転によって進行する異常の早期検出を目的とし、再構成誤差の変化を時系列的に追跡することで、AI を活用した予防保全技術への展開の可能性について考察する。

2. オートエンコーダ

オートエンコーダは、入力データを自己符号化することでその特徴を学習するニューラルネットワークの一種であり、主に次元圧縮や特徴抽出、異常検知などに用いられ、G. E. Hinton, R. R. Salakhutdinov らによって提案された AI のモデルである^{4),5)}。図 1 にオートエンコーダのモデル図を示す。モデルは大きく分けて符号化 E と復号化 D の 2 つの部分から構成される。符号化は入力データを低次元の潜在空間 (潜在ベクトル) へと写像し、復

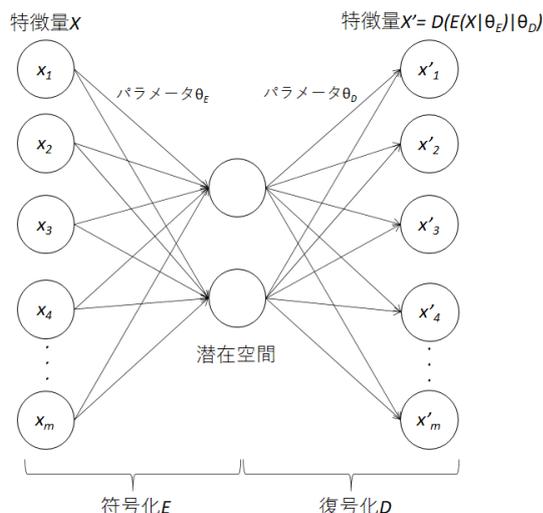


図1 オートエンコーダのモデル図(4,5)

号化はその潜在表現から元のデータを再構成する。学習の目的は、入力データと再構成データとの誤差（再構成誤差）を最小化するようにパラメータ θ (θ_E および θ_D)を決定することである。最小化するための損失関数としては平均二乗誤差などが用いられることが多い。

オートエンコーダはその構造上、学習時に与えられた入力データの特徴を潜在空間で抽出し、それをもとに元の入力を復元する能力に優れている。この特性を活用することで、異常検知への応用が可能となる。具体的には、オートエンコーダを正常データのみで学習することで、ネットワークは正常パターンの特徴を効率よく表現する潜在空間と復元パターンを学習する。学習後、未知のデータを入力として与えた際に、正常データであれば高精度な再構成が可能であるが、異常データは学習されていない分布に属するため、再構成が困難となり、再構成誤差が大きくなる。この再構成誤差を「異常度」として定義し、あらかじめ設定した閾値と比較することで、入力データが正常か異常かを判別することが可能である。つまり、再構成誤差が大きいほど、そのデータが正常分布から外れている、すなわち「異常」とであると判断でき、正常・異常判定が可能である。

3. 実験装置とデータ取得方法

本研究では、異常を検出する対象として、ボールねじとリニアガイドを組み合わせた直動機構を採用した(図2)。直動機構は、工作機械、供給装置、検査機など、多くの産業用機器の駆動部として広く用いられており、実

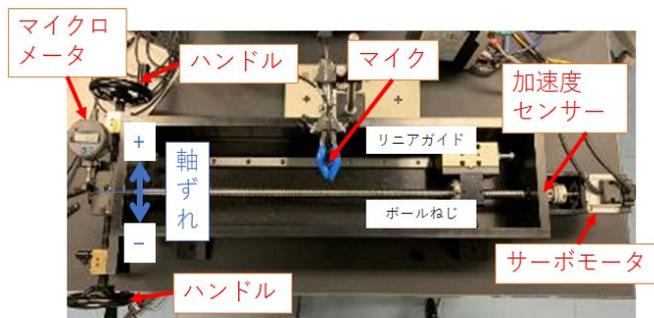


図2 測定に使用した直動機構

用性の高い異常検知対象であるといえる。そのため、本研究においても、産業現場への応用を見据えた評価対象として適していると判断し、測定システムを構築した。

使用した直動機構および全体の測定装置構成の概略を図3に示す。直動機構には、ボールねじに意図的な軸ずれを加えることで異常状態を再現できるように、サーボモータの反対側に軸ずれ機構を取り付けた。ハンドル操作によって、ボールねじをリニアガイド側、またはその反対側に押し込むことが可能であり、その押し込み量（軸ずれ量）はマイクロメータを用いて計測可能である。本研究では、リニアガイド側への押し込みを正方向（プラス）として定義した。軸ずれが発生することで、ボールねじとリニアガイド間に偏荷重が生じ、構造的に負荷がかかることによって異常状態を生成することができる。

状態監視には、ブリュエル・ケアー製のサウンドレベルメータ 2250 の音響センサと、小野測器製の電荷出力型加速度センサ NP-2180 を使用した。音響センサはボールねじとリニアガイドの中央上部に配置し、加速度センサはサーボモータ回転軸上部の筐体にマグネットベースを用いて水平方向に取り付けた。音響センサは非接触かつ離れた位置からでも測定可能であり、既存装置への後付け設置が容易であるという利点を有している。一方、加速度センサは、取り付け位置が確保できれば広く適用可能な汎用性の高いセンサであり、構造物の振動を直接的に捉えることができる。

これらのセンサによって得られた信号は、トリガー信号とともにエヌエフ回路設計ブロック製のデータレコーダ EZ7510 に入力され、直動機構の駆動中における音響および加速度データを同時に取得することが可能となっている。本研究では、両センサを用いた同時計測により、

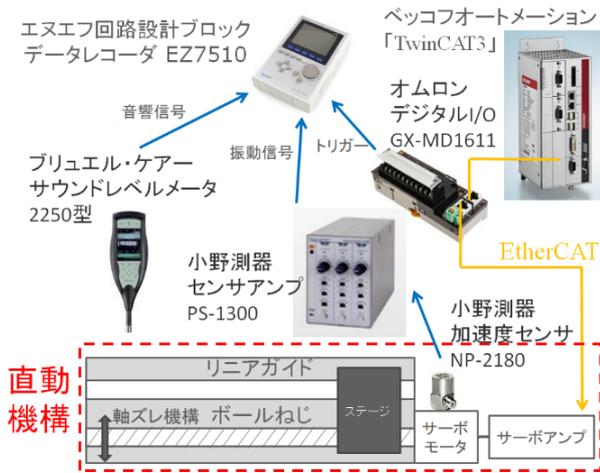


図3 実験装置概略

それぞれの異常検出における有効性や感度の違いについて比較・評価を行った。

駆動機構には、パナソニック製のサーボモータ (MINAS A5 シリーズ、型番 MSMD022S1S) および対応するサーボアンプ (MADHT1507B01) を使用し、駆動制御にはベッコフオートメーション製の EtherCAT コントローラ TwinCAT3 を用いた。

本研究では、微小な軸ずれ量によって直動機構に繰り返し負荷が加わった際の再構成誤差の変化を評価することを目的として測定を実施した。基準となる正常状態として、軸ずれを加えない状態においてステージの移動速度を 200 mm/s となるようサーボモータを駆動して 10,000 往復分のデータを取得した。続いて、異常状態として、評価対象としたボールねじの駆動長さ 580 mm に対して 0.0017 % (0.01 mm) の軸ずれを意図的に与え、同条件 (速度・駆動長) にてさらに 10,000 往復分のデータを取得した。これにより、正常状態と微小な異常状態それぞれにおける音響・加速度センサからの信号を比較可能とし、再構成誤差の変化を通じて、オートエンコーダによる異常検知能力の評価を行った。

4. 解析手法と結果

音響センサおよび加速度センサから得られた信号は、時間-周波数解析の一手法である短時間フーリエ変換 (Short-Time Fourier Transform: STFT) を用いて処理した⁶⁾。音響や加速度といった物理信号は、時間とともにその周波数成分が変化する非定常信号であることが多

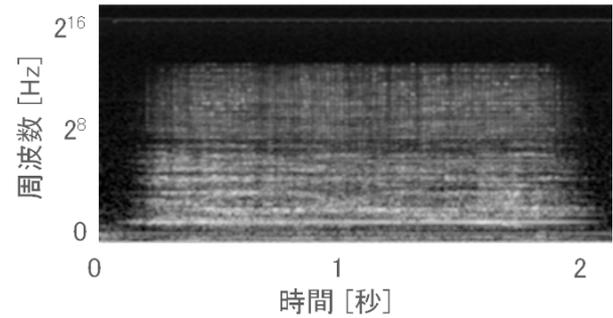


図4 短時間フーリエ変換による解析例

いため、単なる時間領域あるいは周波数領域の解析では、信号中の重要な特徴を捉えることが困難である。そこで本研究では、信号の時間的変化と周波数成分の両方を同時に捉えることが可能な STFT を用いて信号を解析した。STFT は、一定幅の窓関数を用いて信号を区間ごとに分割し、それぞれにフーリエ変換を適用することで、時間-周波数領域におけるエネルギー分布を可視化できる手法である。この手法により、異常の発生や進行に伴って生じる局所的な周波数の変化や強度の偏りを検出しやすくなり、AI による特徴学習に適した 2 次元画像として信号を表現することが可能となる。そのため、オートエンコーダを用いた異常検知を行う際、STFT は音響・加速度信号の前処理として非常に有効であるといえる。

STFT により、各センサのデータを時間および周波数の 2 次元情報を持つスペクトルとして可視化し、画像データとして扱える形式へと変換した。本研究では、生成した画像のサイズは 288×128 ピクセルとし、AI モデルへの入力効率と学習コストを考慮して、色情報を含まないモノクロ画像 (8bit256 階調のグレースケール) を入力データとして用いた。解析画像の例を図 4 に示す。

生成した画像のうち、軸ずれしていない正常状態の最初の 1,000 往復分のデータをオートエンコーダの入力データとして用い、正常データのみを用いて学習を行った。その後、正常および異常状態の画像データを、学習済みのオートエンコーダに入力して再構成誤差を比較することで異常検知性能の評価を実施した。

図 5 に往復回数と再構成誤差の変化のグラフを示す。0.0017 % の軸ずれを与えた状態での結果において、8,000 往復付近から再構成誤差が増加する傾向が確認された。これは、軸ずれによるわずかな負荷が繰り返し動作の累積により顕在化し、機構内の摩耗や振動特性の変化を引

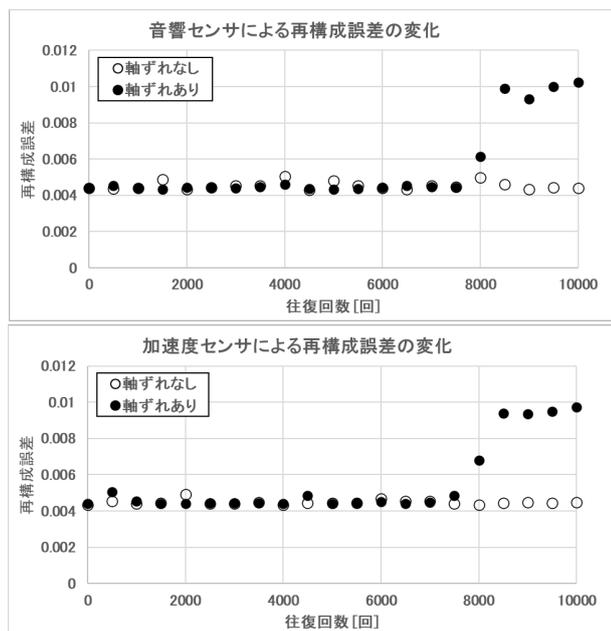


図5 往復回数による再構成誤差の変化
(上) 音響センサ、(下) 加速度センサ

き起こした結果、センサ信号のスペクトル構造に微細な変化が現れたものと推察される。これにより、オートエンコーダによる再構成が困難な領域が拡大し、誤差として定量的に検出されたと考えられる。この結果は、微小な異常が時間の経過や運転の繰り返しによって劣化を進行させ、最終的にオートエンコーダによる異常検知で可視化可能な差異として現れることを示しており、早期故障予兆検知や予防保全への応用可能性を示唆している。

5. 結言

本研究では、ボールねじとリニアガイドを組み合わせた直動機構を対象に、微小な軸ずれによる異常を検出するためのアプローチとして、オートエンコーダを用いた異常検知手法の有効性を検証した。直動機構は多くの産業機器に用いられる駆動要素であり、信頼性の高い状態監視技術が求められている。本研究では、正常状態および軸ずれによる異常状態のそれぞれにおいて、10,000往復の駆動データを取得し、音響および加速度の信号を取得した。

取得した信号は短時間フーリエ変換 (STFT) を用いて時間-周波数領域の2次元スペクトログラムに変換し、画像データとしてオートエンコーダの入力に使用した。この手法により、非定常かつ高次元なセンサ信号を効率

的に表現可能となり、AIによる特徴学習が可能な形式とした。オートエンコーダは正常データのみを用いて学習を行い、再構成誤差を異常度の指標として評価した。その結果、異常状態におけるスペクトル画像は再構成が困難となり、定量的に把握することができた。

特に注目すべき点として、軸ずれ状態における再構成誤差は、駆動の初期段階では正常状態と類似した値を示したものの、8,000往復付近から明確な増加傾向を示した。これは、微小な構造的異常が繰り返し運転によって蓄積され、機械内部の動的特性に変化をもたらしたことに起因すると考えられる。したがって、本手法は微小な異常が時間経過とともに顕在化する過程を捉えることができ、早期の故障予兆検知や予防保全への応用にも有効であることが示唆された。

以上の結果より、従来ではあまり試みの少ないSTFTによる時間周波数解析結果を教師用データとしてオートエンコーダを用いることで、産業用の直動機構における微細な異常検出に対して高い有効性を有していることが確認された。今後は、異常の種類や進行速度が異なる複数の条件における評価や、他の深層生成モデルとの比較、さらにはリアルタイム実装への展開も視野に入れ、より実用的な異常検知システムの構築を目指す。

参考文献

- 1) Y. LeCun, Y. Bengio, G. Hinton; *Nature*, **521**[7553], pp. 436-444(2015)
- 2) 知崎一紘、地主岳史; *デジタルプラクティス*, **Vol. 8 No. 3** (2017)
- 3) 犬塚博; はかる, **Vol. 39, No. 3**, pp. 10-13(2023)
- 4) K. Geoffrey E. Hinton, R. R. Salakhutdinov; *Science* **313** (5786), pp. 504-507.
- 5) Mark A. Kramer; *AIChE Journal*, **37(2)**, pp. 233-243(1991)
- 6) 間瀬剛、長坂洋輔、松原和音; 名古屋市工業研究所研究報告, **No. 109**, pp. 19-22(2024)
- 7) J. B. Allen; *IEEE Trans. Acoust. Speech Signal Process.*, **25**, 235238(1977)

廃電子基板中の有価金属分析に関する研究

柴田信行、松村大植、浅野成宏、野々部恵美子

Research on Analysis of Valuable Metal in Waste Printed Circuit Boards

Nobuyuki SHIBATA, Daiki MATSUMURA, Narihiro ASANO and Emiko NONOBE

Abstract: This study focused on the fact that the economic value of waste printed circuit boards (PCBs) is primarily derived from Gold, Silver, and Copper, and investigated a method for their simultaneous analysis. The proposed approach involves pulverizing the waste PCBs, adding flux, and performing a fusion treatment to obtain a crude copper ingot containing Au, Ag, and Cu, which is then analyzed using X-ray fluorescence (XRF). The results demonstrated that this method provides analytical accuracy comparable to that of conventional wet chemical analysis. Among the fluxing agents tested, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ proved to be particularly effective in enhancing metal recovery and analytical reliability.

1. 緒言

廃電子基板は、金をはじめとする有価元素を含有する資源であり、市場においては有償で取引されている。また、カーボンニュートラルへの取り組みとしても廃電子基板のリサイクルに対する要求は強い。このような背景から、廃電子基板の正確な価値評価が求められており、その価値を占めている金・銀・銅の正確な分析にもニーズがある。廃電子基板の分析手法に関しては、湿式分析を用いた貴田らの報告¹⁾および乾式分析を適用した茂木らの報告²⁾がある (図1)。

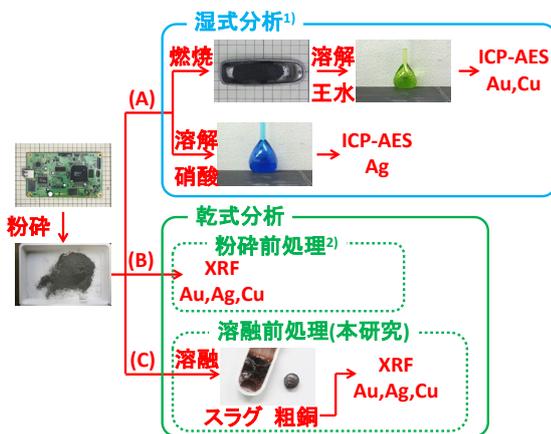


図1 廃電子基板中の貴金属の分析法

- (A) 湿式分析
- (B) 粉碎処理後乾式分析
- (C) 熔融前処理後乾式分析

先行研究者らの分析法は廃電子基板中の元素を網羅的に分析しようというものであったが、金・銀・銅の3元素に特化したものはなかった。また、実際のリサイクル

プロセスにおいても、これら3元素の効率的な回収が求められている。したがって、廃電子基板の価値を適切に評価するためには、金・銀・銅の精度の高い定量分析が重要であるといえる。

湿式分析は、廃電子基板中の元素の定量分析法として高い信頼性を有している。一方で、前処理が複雑であるという課題がある。湿式分析では、適切な前処理によって試料を溶液化し、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) や誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) などを用いて元素を分析する (図1(A))。しかし、湿式分析において金と銀を同時に定量することは、原理的に困難である。金を溶解するには、塩酸と硝酸の混酸である王水を用いる必要があるが、銀は王水中の塩化物イオンと反応し、不溶性の塩化銀を形成して沈殿する。そこで銀を正確に定量するためには、硝酸による溶解が必要となる。つまり、金と銀を分析する場合には、それぞれ異なる前処理が必要となる。加えて、廃電子基板は樹脂、ガラス、金属、セラミックスなど、複数の材料から構成される複合体であり、湿式分析に必要な溶解処理が困難な難分解性試料である。このような特徴から、廃電子基板中の金および銀を同時に定量分析するには、試料を溶液化せずに分析できる乾式分析が適切である。

乾式分析に関しては、茂木らが、廃電子基板を粉碎し、蛍光X線分析 (XRF) を用いて、標準物質を必要としないファンダメンタルパラメーター (FP) 法による半定量分析する手法を報告している (図1(B))²⁾。XRFは、多元素を簡便に分析できる点で有用であるが、真度の高い分析を行うには、試料の均質性が求められる。また、分析前処理としては粉碎程度の均一化では不十分である。

本研究では、金および銀を同時に定量可能な乾式分析法において、従来の、粉砕のみでは分析試料の均質さが不十分であるという課題を克服する、新たな前処理手法を検討した。具体的には、粉砕した廃電子基板を熔融処理し、ガラス・セラミックス成分および酸化しやすい金属をスラグとし、銅およびそれより貴な金属を粗銅として分離し、この粗銅を乾式分析の分析試料とする手法である(図1(C))。本報では、まず同一サンプルを湿式分析と従来の粉砕のみを用いた乾式分析で分析した結果を示す。続いて、今回研究した融剤を用いた熔融前処理をした後、乾式分析して得られた分析値を湿式等の結果と比較検討することにより本法の有効性を検証したので報告する。

2. 実験方法

2.1 廃電子基板の粉砕

廃電子基板を金切りばさみで数片に分割し、全量をハイスピードミル(ラボネクト製 ハイスピードミル HS-10)に投入して粉砕した。長時間の粉砕処理に際しては過熱に注意し、熱を帯びたら放冷し、再度運転する操作を繰り返した。

2.2 湿式分析

廃電子基板粉砕物をビーカーに移し、含有される金属量1 gあたり50 mL程度を目安に適宜酸を加え、ホットプレート(ADVANTEC製 HPT353AB)上で加熱処理した。残渣を含む溶解液をろ過し、得られたろ液を、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)を使用して元素分析した。金および銅の分析に際しては、あらかじめ粉砕物を空气中で750°Cに加熱し、重量変化がなくなるまで焼成した後、王水により溶解処理を行った。一方、銀の分析では硝酸を用いて溶解処理を行い、金と銀をそれぞれ個別に分析を行った。

2.3 乾式分析のための熔融前処理

粉砕した廃電子基板をボックス型雰囲気炉にて、アルゴン雰囲気下、1200°Cで12時間熔融処理した。ただし、粉砕物をそのままボックス炉に投入した場合、多量の煙が発生するため、あらかじめ管状型電気炉(アサヒ理化製 ARF-50KC)にて、アルゴンガスを流しながら750°Cで予備加熱を行い、試煙が出なくなるまで処理した。

本処理における熔融には、フルテック製のボックス型雰囲気炉 FT-101 または FT-105FM を使用した。得られた粗銅塊は、プレス加工および表面研磨を施し、蛍光 X 線分析(XRF)に適した測定用試料とした。

2.4 試薬

分析には、以下の試薬を使用した。

塩酸、硝酸：関東化学製 特級

フッ化水素酸：森田化学工業製 特級

酸化鉛(PbO)：片山化学工業製 特級

炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)：片山化学工業製 特級

ホウ酸(H_3BO_4)：和光純薬工業製 一級

四ホウ酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)：関東化学製 一級

ホウ酸カルシウム n 水和物($\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)：和光純薬工業製

2.5 使用機器

粒度分布分析：堀場製作所製 LA-910(レーザー回折散乱法)

顕微鏡観察：ハイロックス製 KH-7700

ICP-AES装置：セイコーインスツル製 SPS3520

蛍光 X 線分析装置(XRF)：リガク製 Primus4(波長分散型、FP法)

2.6 試料

本研究で用いた廃電子基板は、Sony製液晶テレビから取り出した基板を使用した。

3. 結果と考察

3.1 廃電子基板の粉砕法

貴田らは凍結粉砕機による試料粉砕法、茂木らは常温での粉砕法を採用している^{1),2)}。しかし、最適な粉砕法がまだ確立されていないため、本報では常温での粉砕方法を詳細に検討した。粉砕時間に対する粒度分布の結果を図2に示す。

粉砕時間が10分以上になると粒度分布にほとんど変化が見られず、粉砕はこれ以上進行しないことが確認された。得られた平均粒子径は100 μm 以下であり、貴田らの報告において湿式分析に適するとされた粒子径とほぼ同等である。

10分間粉砕した試料の粒度分布には2つの大きなピ

ークが認められた。顕微鏡観察の結果（図3）、粒径の大きい成分は銅色を呈しており、銅などの金属成分が粉碎されにくいことがわかった。金属成分は凍結粉碎を用いても大きな粉碎促進効果が期待できないことから、凍結粉碎ではなく、常温で十分な粉碎ができることがわかった。

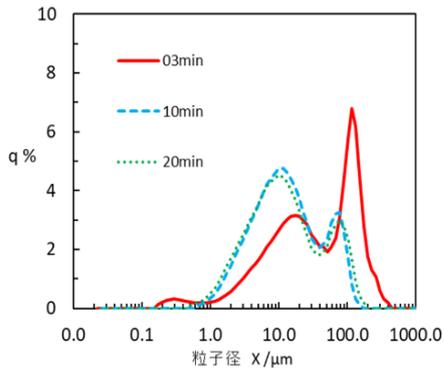


図2 廃電子基板の粉碎時間と粒度分布

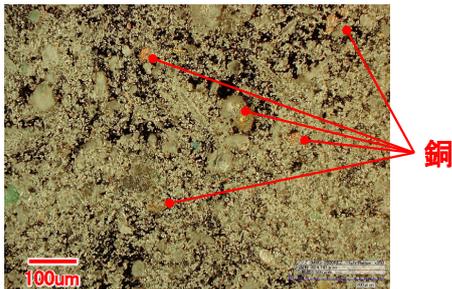


図3 廃電子基板粉碎物の顕微鏡写真

3.2 湿式分析と溶融処理をしない乾式分析

粉碎した廃電子基板を硝酸で溶解し、銀を定量した。また、王水による溶解処理を行い、金および銅の定量分析を実施した。湿式分析によるこの値が現状最も信頼性が高いことから、この値をもとに乾式分析を評価した。

また既報²⁾に従い、粉碎した廃電子基板を錠剤成形し、FP法による蛍光X線分析(XRF)を実施した。これらの結果を表1にまとめる。

前処理が粉碎のみの乾式分析の値は湿式分析の値と大きく乖離していた。これは、粒度が小さい成分が過大に測定される傾向にあることが一因と考えられる。実際、粒度の大きい銅などの金属の含有率が湿式分析の結果と比較して小さい。また、FP法は試料が均質であることを前提とした手法であるため、不均一な混合物である廃電

表1 廃電子基板の湿式分析(A)と乾式分析(B)

による金・銀・銅の含有率

方法	含有率 (%)		
	Au	Ag	Cu
湿式分析 (A)	0.060	0.132	29.5
乾式分析 (B)	0.019	0.070	7.9

子基板に対しては分析真度が低下すると考えられる。

3.3 溶融前処理後の乾式分析

3.3.1 融剤を用いない溶融前処理

粉碎した廃電子基板をアルミナるつぼに入れ、溶融処理を行って粗銅塊を得た。これをXRF(FP法)で分析し、元の基板中に含まれる金・銀・銅の割合を算出した結果を表2に示す。

粉碎のみの前処理で蛍光X線分析した分析結果と比較して湿式分析の分析値に近づいたが、銅の分析値は依然として低かった。

表2 溶融前処理(融剤なし)で得た粗銅塊の乾式分析(C)結果

方法	含有率 (%)		
	Au	Ag	Cu
乾式分析 (C) (融剤なし)	0.057	0.126	20.6

図4に溶融処理後のるつぼ破断面およびスラグの顕微鏡写真を示す。

顕微鏡写真から、スラグ中には回収されなかった銅や空洞(気泡)が確認された。スラグは、この条件ではガス成分が十分に逃げられないほどの高い粘性であったと考えられる。そこで、スラグの流動性改善を目的に、融剤の添加を検討した。



図4 溶融処理後のるつぼ破断面(左)、およびスラグの顕微鏡写真(右)

剤の添加を検討した。

3.3.2 融剤の添加による粗銅回収率の向上の検討

廃電子基板粉末 5 g を 750℃ で脱ガス処理し、各種融剤 0.5 g を添加し、アルミナ製タンマン管中、1200℃ で 12 時間加熱、熔融処理した。得られた粗銅塊の回収量(回収率)を表 3 に示す。なお、回収率は、回収率(%)=回収粗銅量(g) / 廃電子基板粉末量(5 g) × 100 で算出した値である。

表 3 各種融剤を用いた粗銅の回収量 (回収率)

融剤	粗銅回収率 (%)
融剤なし	25.9
PbO	27.5
Na ₂ CO ₃	30.4
H ₃ BO ₄	28.6
Na ₂ B ₄ O ₇	36.5
CaO · B ₂ O ₃ · nH ₂ O	35.8

PbO は、ブランクと比較して粗銅回収率があまり向上せず、効果がないことがわかった。実験後の様子を観察すると PbO は単独で結晶化しており、スラグとの反応がうまく進まなかったと考えられる。一方、Na₂CO₃ および H₃BO₄ を融剤とすると粗銅の回収率が向上した。この両者の融剤としての性質を併せ持つと考えられる Na₂B₄O₇ は特に効果的であった。また CaO · B₂O₃ · nH₂O も有効であった。上記の融剤を使用した実験では、気泡の消失も確認されたことから、スラグの流動性が改善されたと考えられる。

3.3.3 融剤を用いた熔融前処理法による乾式分析

融剤として Na₂B₄O₇ を用いた場合の粗銅塊を XRF 分析し、元の基板中の金・銀・銅の含有率を算出した。結果を表 4 に示す。

表 4 熔融前処理(融剤: Na₂B₄O₇) で得た粗銅塊の乾式分析(C)結果

方法	含有率 (%)		
	Au	Ag	Cu
乾式分析(C) (融剤: Na ₂ B ₄ O ₇)	0.075	0.171	30.5

金・銀・銅の分析値は湿式分析と同等の値が得られた。

銀については湿式よりも高い値を示した。湿式分析では前焼成が銀のハロゲン化物形成を促進し、分析値が実際の含有量よりも小さく算出される可能性があることが知られている³⁾。今後さらなる検証が必要とするが、銀の正確な定量には、今回報告した熔融前処理を用いた乾式分析が有利である可能性が示唆された。

4. 結言

本研究では、廃電子基板で価値を占めている金・銀・銅の正確な含有量を効率的に同時分析するため、熔融前処理を用いた乾式分析法について検討を行った。

まず、常温でミルを用いた粉碎により、凍結粉碎を用いずとも分析に適した粒度まで到達可能であることを示した。次に廃電子基板の粉碎試料をそのまま蛍光 X 線分析する分析法では湿式分析の結果と比較し信頼性が得られないことを確認した。

これに対し、本研究で提案した熔融前処理法では、試料中の有価金属を粗銅塊として分離・回収し、その後の蛍光 X 線分析によって金・銀・銅の同時定量が可能となることを確認した。熔融前処理においては、融剤によりスラグの流動性を向上させ、分析対象とする金属の回収率を高めることで、分析の妥当性が大きく改善されることが確認された。融剤としては、特に、Na₂B₄O₇、CaO · B₂O₃ · nH₂O が有効であった。

参考文献

- 1) 貴田晶子、白波瀬朋子、川口光夫、廃棄物資源循環学会誌、**20**[2]、pp. 59-69 (2009)
- 2) 茂木敏、山崎幸一、東京都環境科学研究所年報 2010、pp. 100-102 (2010)
- 3) 貴田晶子、宮崎徹、倉持秀敏、廃棄物資源循環学会誌、**22**[1]、pp. 19-27 (2011)

三次元 Simplex 型テンセグリティ構造の 変形特性に関する力学的研究

山本隆正、谷口智

A Study on the Mechanical Deformation of a Three-Dimensional Simplex-Type Tensegrity Structure

Takamasa YAMAMOTO and Satoshi TANIGUCHI

Abstract : Tensegrity structures are conventionally employed in configurations that do not involve deformation. However, when elongation and contraction of the tensile elements are permitted, such structures exhibit distinctive deformation characteristics, which hold promise for industrial applications. This study investigated the deformation behavior of a three-dimensional simplex-type tensegrity structure from a mechanical standpoint. Symmetrical deformation patterns were found to be less susceptible to the effects of tension. Conversely, asymmetrical deformation patterns were more susceptible to tension, which suggested that active deformation resistance could be designed by introducing tension levels.

1. 緒言

立体テンセグリティ構造¹⁾は、圧縮力を受ける棒状の圧縮材と、引張力を受ける紐状の引張材で構成される。各引張材に適切な比率で張力を導入することで、全体の力のつり合いが保たれ、自立可能となる。テンセグリティ構造は、軽量かつ省材料で広い空間を構築できるため、テンセグリティ・タワーやクリルパブリッジなど、建築分野における橋梁や意匠構造として応用されている²⁾。

一般的に、テンセグリティ構造はつり合い状態での使用が想定されている。しかし、引張材にゴムなど伸縮性材料を用いることで、構造に変形を許容することが可能となる。このような構造は、ある程度の変形後にも元のつり合い状態へ復元する性質を有する。そのため自身を変形して移動する機構³⁾や、収納のための折り畳み構造、または落下・衝突後に形状回復する無人飛行機⁴⁾など、幅広い産業応用に向けた様々な研究が進められている。

伸縮性材料を用いたテンセグリティ構造は、単純な形状であっても複数の変形形態をとることができる。変形に伴い張力分布が変化することで、変形形態ごとに異なる力学的特性を示す。産業応用において有効に活用するためには、目的に応じた適切な変形形態の選定が必要となり、各々のテンセグリティ構造の変形特性を明らかにしておくことが重要となる。

本研究では、立体テンセグリティ構造で最も基礎的なモデルである Simplex model を対象とし、力学的観点から変形特性を分類・整理することにより、大変形や衝撃

吸収等の目的に応じた変形形態の選定の指針を見出すことを目的とする。

2. 解析方法

2.1 Simplex model

本研究では、Simplex 型のテンセグリティ構造を解析対象とする。図1に Simplex model を示す。節点6個、圧縮材3本、引張材9本から成り、上面と下面が三角形となっている。上下の三角形を作る6本の引張材に等しい大きさで導入する初期張力と、縦方向の3本の引張材に等しい大きさで導入する初期張力の比は、 $1:\sqrt{3}$ であり、これらが導入されることによって自己釣り合い状態をとる。なお自己釣り合い状態を維持するように、初期張力の比を崩さなければ初期張力の大きさを調節することが可能である。本検討では高さが20 cmで下面正三角形の中心から頂点まで10 cm程のモデルで解析した。

2.2 構造の安定性

テンセグリティ構造は、各引張材へ適切な比で張力を導入することによって、構造的に安定となる。この安定性は Super-Stability²⁾と呼ばれている。Super-Stability は、各引張材へ適切な張力が加わる限り、材

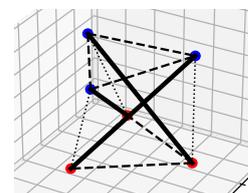


図1 Simplex model

表 1 Super-Stability の必要十分条件

条件(i)	幾何行列のランクが $\text{rank}(\mathbf{G}) = \frac{d^2+d}{2}$
条件(ii)	軸力密度行列 \mathbf{E} が必要最小ランク不足 $d+1$
条件(iii)	軸力密度行列 \mathbf{E} または幾何剛性行列 \mathbf{K}_G が半正定

料特性や導入張力の大きさに関わらず全ポテンシャルエネルギーが最小となる安定状態を意味する。Super-Stability となる必要十分条件を表 1 に示す。これらを満たすとき、全ポテンシャルエネルギーのヘッセ行列である接線剛性行列 \mathbf{K} に対して、任意の微小変位ベクトル \mathbf{d} に対する二次形式が $\mathbf{d}^T \mathbf{K} \mathbf{d} > 0$ となる。ゆえに、全ポテンシャルエネルギーが局所的に最小となる。

2.3 接線剛性行列の導出

具体的な接線剛性行列 \mathbf{K} の導出方法と Super-Stability の確認方法について記す。はじめに幾何学的な関係について整理する。空間の次元を d 、自由節点数を n 、部材数を m 、節点座標ベクトルを $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ とする。以後、 $d=3$ で式展開する。部材 k の部材長さを l_k とし、全部材長さを並べたベクトルを \mathbf{l} とする。節点と部材の接続関係を表す接続行列を \mathbf{C} とする。部材 k が節点 i と節点 j を接続しているとする。 \mathbf{C} の k 行目の成分 $C_{(k,p)}$ は以下となる。

$$C_{(k,p)} = \begin{cases} \text{sign}(j-p), & \text{if } p=i; \\ \text{sign}(i-p), & \text{if } p=j; (p=1,2,\dots,n) \\ 0, & \text{otherwise;} \end{cases} \quad (1)$$

ここで

$$\text{sign}(j-i) = \begin{cases} 1, & \text{if } j > i; \\ -1, & \text{if } j < i; \end{cases} \quad (2)$$

である。接続関係のない場合、成分は 0 である。部材 k の節点 i と節点 j の $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ 方向の座標差ベクトル $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ は以下となり、

$$\mathbf{u} = \mathbf{C}\mathbf{x}, \quad \mathbf{v} = \mathbf{C}\mathbf{y}, \quad \mathbf{w} = \mathbf{C}\mathbf{z} \quad (3)$$

$\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ や \mathbf{l} を対角成分に並べた行列 $\mathbf{U}, \mathbf{V}, \mathbf{W}, \mathbf{L}$ を示す。

$$\mathbf{U} = \text{diag}(\mathbf{u}), \quad \mathbf{V} = \text{diag}(\mathbf{v}), \quad \mathbf{W} = \text{diag}(\mathbf{w}), \quad \mathbf{L} = \text{diag}(\mathbf{l}) \quad (4)$$

式(3), (4)より幾何行列 \mathbf{G} を計算する。

$$\mathbf{G} = [\mathbf{U}\mathbf{u} \quad \mathbf{V}\mathbf{v} \quad \mathbf{W}\mathbf{w} \quad \mathbf{U}\mathbf{v} \quad \mathbf{U}\mathbf{w} \quad \mathbf{V}\mathbf{w}] \quad (5)$$

幾何行列 \mathbf{G} が $\text{rank}(\mathbf{G}) = (d^2 + d)/2$ を満たすことが Super-Stability の条件 (i) である。

次に力学的な関係を整理する。自由節点での力の釣り合い関係から、自己釣り合いを示す平衡方程式が成立する。平衡行列 \mathbf{D} 、部材 k に加わる軸力 s_k を並べた軸力ベクトルを \mathbf{s} とすると、以下となる。

$$\mathbf{D}\mathbf{s} = \mathbf{0} \quad (6)$$

なお

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \mathbf{D}^x \\ \mathbf{D}^y \\ \mathbf{D}^z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{C}^T \mathbf{U} \mathbf{L}^{-1} \\ \mathbf{C}^T \mathbf{V} \mathbf{L}^{-1} \\ \mathbf{C}^T \mathbf{W} \mathbf{L}^{-1} \end{bmatrix} \quad (7)$$

である。式(6)を特異値分解によって解き、自己釣り合いを実現する軸力ベクトル \mathbf{s} を計算する。取得した軸力ベクトル \mathbf{s} は向きのみ定まり、大きさは任意である。ここで部材数 m から平衡行列 \mathbf{D} のランク r_D を引いた値を不静定次数 n^s といい、 n^s の数だけ自己釣り合い状態が存在する。そして、軸力密度行列 \mathbf{E} を求める。各部材 k に加わる軸力 s_k を部材長さ l_k で除した軸力密度 q_k と、それらをベクトル化した \mathbf{q} を対角成分に並べた行列 \mathbf{Q} を以下に示す。

$$q_k = \frac{s_k}{l_k}, \quad \mathbf{Q} = \text{diag}(\mathbf{q}) \quad (8)$$

式(6)と式(8)より、軸力密度行列 \mathbf{E} を得る。

$$\mathbf{D}\mathbf{s} = \begin{bmatrix} \mathbf{C}^T \mathbf{Q} \mathbf{C} \mathbf{x} \\ \mathbf{C}^T \mathbf{Q} \mathbf{C} \mathbf{y} \\ \mathbf{C}^T \mathbf{Q} \mathbf{C} \mathbf{z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{E} \mathbf{x} \\ \mathbf{E} \mathbf{y} \\ \mathbf{E} \mathbf{z} \end{bmatrix} = \mathbf{0}, \quad \mathbf{C}^T \mathbf{Q} \mathbf{C} = \mathbf{E} \quad (9)$$

軸力密度 q_k を定めると、 \mathbf{E} は一定となる。また、 \mathbf{E} の各行・各列の和は 0 となること、式(9)が成立すること、 \mathbf{E} は正方対称行列であることから、 \mathbf{E} は次元 $d+1$ 個の 0 固有値を持つ。一方で、 \mathbf{E} は正方対称行列のため対角化可能であり、 \mathbf{E} と \mathbf{E} の対角行列は相似で、このときの対角行列のランクは非 0 固有値の数に等しい。ゆえに、 \mathbf{E}

のランク不足は $d + 1$ となり、Super-Stability の条件 (ii) と (iii) が成り立つ。

求めた平衡行列 \mathbf{D} と軸力密度行列 \mathbf{E} と、最小ポテンシャルエネルギーの原理より、節点座標ベクトルに対する対象の全ポテンシャルエネルギーのヘッセ行列として、接線剛性行列 \mathbf{K} を得る。

$$\mathbf{K} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \mathbf{X}} \right)^T = \mathbf{K}_E + \mathbf{K}_G \quad (10)$$

$$\mathbf{K}_E = \mathbf{D} \hat{\mathbf{K}} \mathbf{D}^T, \mathbf{K}_G = \mathbf{I} \otimes \mathbf{E} \quad (11)$$

\mathbf{K}_E はヤング率など材料の剛性や形状からなる線形剛性行列、 \mathbf{K}_G は各部材へ導入した張力をその部材長さで除した軸力密度行列 \mathbf{E} からなる幾何剛性行列である。また、 $\hat{\mathbf{K}}$ は部材毎の軸剛性やばね定数に相当する値が対角成分に並んだ対角行列である。

2.4 モード解析

質量行列 \mathbf{M} を圧縮材と引張材の質量が均等に分配される集中質量行列とし、接線剛性行列 \mathbf{K} と合わせて運動方程式を記述する。

$$\mathbf{M} \ddot{\mathbf{X}} + \mathbf{K} \mathbf{X} = \mathbf{0} \quad (12)$$

変形形態の検討のためにモード解析を適用する。 $\mathbf{X} = \Phi \xi$ を用いてモード座標系へ座標変換する。 Φ を固有モード行列、 ξ をモード座標ベクトルとする。

$$\bar{\mathbf{M}} \ddot{\xi} + \bar{\mathbf{K}} \xi = \mathbf{0}, \bar{\mathbf{M}} = \Phi^T \mathbf{M} \Phi, \bar{\mathbf{K}} = \Phi^T \mathbf{K} \Phi \quad (13)$$

正規化した $\bar{\mathbf{M}}$ ($= \mathbf{I}$: 単位行列) はモード集中質量行列、 $\bar{\mathbf{K}}$ はモード接線剛性行列である。

2.5 実装手法と解析手順

汎用プログラミング言語 Python を用いて、2.3 節における接線剛性行列の導出プログラムおよび Super-Stability を確認するプログラム、さらに 2.4 節のモード解析を適用するプログラムを実装した。2.1 節で述べた Simplex model に対して、前述のプログラムによって数値計算し、モード解析によって取得される各変形形態を分類・整理した。本解析では、集中質量行列 \mathbf{M} を使用しかつ固定なしのため、Simplex model の自由度は節点 $6 \times$ 空間次元 $3 = 18$ となり、18 個のモードが得られる。

3. 解析結果

Simplex model のモード解析で得られた各変形形態とその変形特性について述べる。モード解析で得られた 18 個のモードについて、モード番号は固有振動数が低いものから順につけた。ここで 2.4 節に示したモード解析の正規化方法より、固有振動数の二乗値は各変形形態の変形抵抗を示す。Mode 1~Mode 6 は、並進 3 自由度と回転 3 自由度の計 6 自由度の剛体モードとなった。Mode 7 以降は振動モードとなり、各モードの詳細は後に述べる。

本検討では、張力により変化する変形抵抗と対応する変形形態に注目した議論のため、主に \mathbf{K} と \mathbf{K}_G が各モードに与える影響について議論する。 \mathbf{K}_E は一般的な構造物の材料剛性であり、同じ構造でヤング率の高い材料に変更すると、各モードは一律に変形抵抗が増す。一方で、 \mathbf{K}_G を増加させると、変形形態の変形抵抗の大きさの順番が変わる可能性がある。よって、軸力の大きさを一律に変更し、各変形形態の変形抵抗の大きさの順番の変化をみた。適当な大きさの張力を付与したケース 1、ケース 2 の張力を一律 100 倍としたケース 2 について述べる。

図 2 には、ケース 1 のモード解析により得られた固有振動数の二乗に対応する行列 \mathbf{K} の二次形式の値 $\bar{\mathbf{K}}$ を、モード番号に対して示す。図 3 には、ケース 1 の同様に得

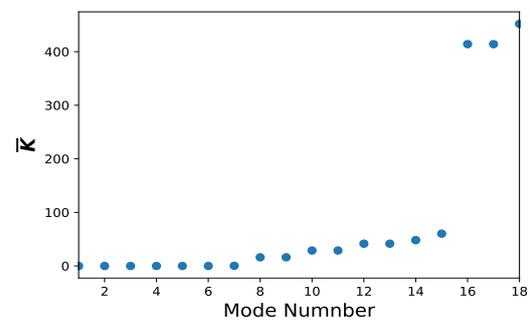


図 2 $\bar{\mathbf{K}}$ の値 (ケース 1)

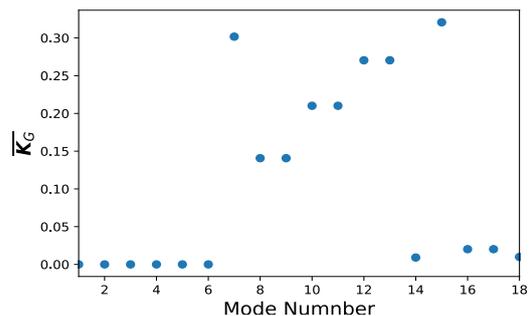


図 3 $\bar{\mathbf{K}}_G$ の値 (ケース 1)

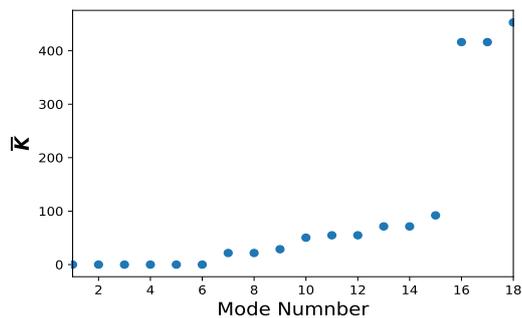


図4 \bar{K} の値 (ケース2)

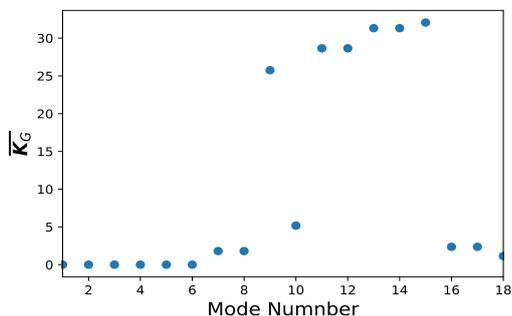


図5 \bar{K}_G の値 (ケース2)

られた固有ベクトルを用いた K_G に対する二次形式の値 \bar{K}_G を、モード番号に対して示す。

これら二次形式値のモード番号に対応する成分は式(13)に示すような各変形形態に対応したモード剛性、つまり変形抵抗相当の値となる。番号のつけ方から図2ではモード番号が上がるにつれて \bar{K} が大きくなった。図3の \bar{K}_G は張力に対応する変形形態の変形抵抗にどれだけ寄与するかの大きさを表す指標となる。 \bar{K}_G が小さい変形形態ではどれだけ張力を大きくしても剛性にあまり影響しないが、 \bar{K}_G が大きい変形形態では張力を大きくすればするほど変形抵抗が増加する。図4と図5にはケース2でのモード番号に対する \bar{K} と \bar{K}_G を示す。 \bar{K}_G の図3と図5を比較すると、モード番号に対する \bar{K}_G の大きさに差があることがわかる。これについて、変形形態の可視化結果と合わせて考察する。

\bar{K}_G の結果と可視化した変形形態より、各変形特性を分類・整理する。Mode 7以降の振動モードから代表的なモードを抜き出し、図6~図8に示した。ケース1とケース2で変形形態の変形抵抗の大きさの順位が変わるため、図の左側にケース1でのモード番号、右側にケース2でのモード番号を示す。なお、ケース1からケース2では、導入張力を増加して K_G を変化させて支配方程式が変わ

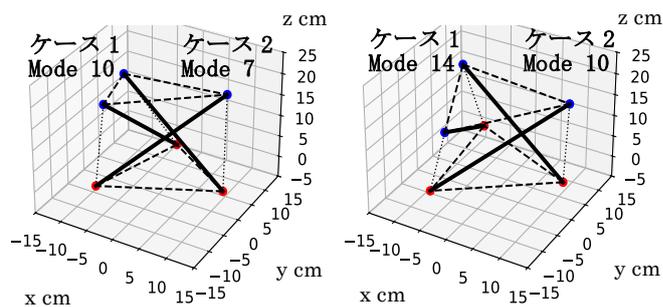


図6 対称的な変形形態

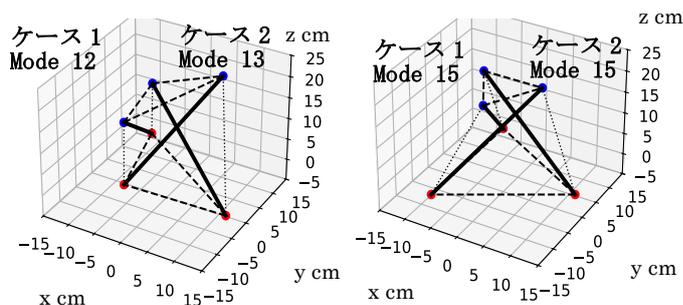
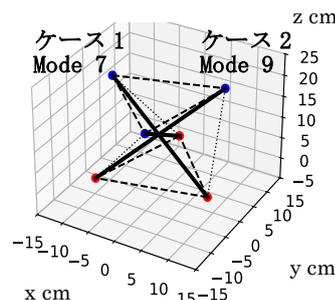


図7 非対称的な変形形態

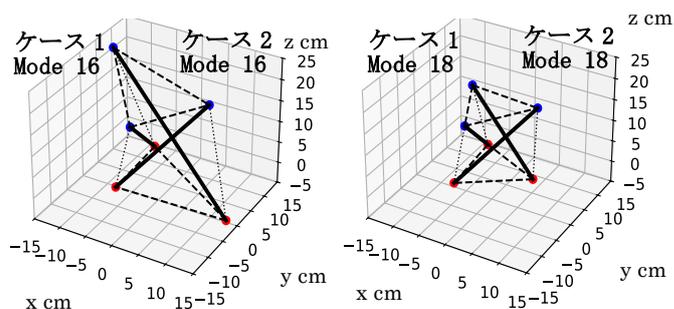


図8 圧縮材が伸縮する変形形態

るため、2種の解析の間で全ての変形形態が存在したまま変形抵抗の大きさの順位が入れ替わるわけではない。しかし、おおよそ類似の形状が見られたため、それらの対応関係を検討した。また重複固有値では、変形特性は同一のため、代表して片方の若い番号で議論する。 \bar{K}_G の結果から \bar{K}_G が小さい変形と大きい変形に分かれており、それと変形形態とを組み合わせ、変形特性を考察する。図6に低次で \bar{K}_G の低い変形形態であり、上下の三角面が同位相かつ面内でつぶれる変形、上下の三角面が同位相

かつ面内で拡大縮小する変形を示す。これらは、おおよそ対称的な変形形態であるため、各節点間で張力増分比率が変わらず張力による変形抵抗の影響を受けにくい。そのため、両方の変形形態でケース 1 から 2 にかけてモード番号が小さくなっており、変形抵抗の順位が下がる結果となった。図 7 に $\overline{K_G}$ の高い上下面のねじり、1 つの圧縮材の並進移動による変形、上下の三角面が逆位相かつ面内でつぶれる変形を示す。これらは、非対称的な変形をとるため、変形過程で引張材の張力増分比率が導入する張力の大きさに影響を与え、変形抵抗が大きく変わる。そのため、2 種類の変形形態でケース 1 から 2 にかけてモード番号が高くなり、変形抵抗の順位が上がる結果となった。順位が変わらない Mode 15 でも、図 4 と図 5 から変形抵抗が大きく増加していることがわかる。このことから、非対称な変形形態は導入する張力によって変形抵抗を能動的に設計できることがわかる。最後に、図 8 の Mode 16 と Mode 18 は共に圧縮材が大きく伸縮する変形であった。これらは $\overline{K_G}$ の低い対称的な変形であるが、現実では座屈する恐れのある変形形態であるため、産業活用は難しいと思われる。

4. 結 言

本研究では、基礎的なテンセグリティ構造の Simplex Model を対象とし、力学的観点から変形特性を分類・整理した。モード解析で得られる固有ベクトルと、接線剛性行列から得られる各変形形態の変形抵抗を示す二次形式の値、可視化した変形形態から、各種変形形態の特性の整理、張力の影響の有無などを検討した。

その結果、対称的な変形形態は張力による影響を受けにくいことがわかった。一方、非対称な変形形態は張力の影響を受けやすいため、導入する張力によって能動的に変形抵抗を設計できることが示唆された。このような変形形態の特性を使い分けることにより、収納時には変形抵抗が比較的小さい対称的な変形を活用、ある程度の力に耐えたり衝撃に備える際は非対称な変形形態を活用といった、1 つの構造物で柔軟な対応が可能となることが期待される。今後の取り組みとして、折りたたみ、かつ高負荷に耐えるようなロボットまたは無人航空機の検討など、産業応用に向けた取り組みを進めてく。

参考文献

- 1) Calladine, C. R.: *International Journal of Solids and Structures*, **14**, pp. 161-172 (1978)
- 2) Zhang, J. Y., Ohsaki, M.: *Springer* (2015)
- 3) Kino, H., et al.: *Procedia Computer Science*, **105**, pp. 1-6 (2017)
- 4) Savin, S., et al.: *Applied Sciences*, **12**, pp. 5588 (2022)

アルミ合金への新規めっき技術の開発

田辺智亮、大島大介、松村大植、中村浩樹、中野万敬

Development of a New Technique for Plating on Aluminum Alloys

Tomoaki TANABE, Daisuke OSHIMA, Daiki MATSUMURA, Hiroki NAKAMURA and Kazunori NAKANO

1. 緒言

アルミ合金は、軽量でかつ、加工性、放熱性、電気特性が優れており、自動車、電子機器など幅広い産業分野で利用されている。一方、耐食性、硬度、耐摩耗性、はんだ付け性などに課題があるため、用途に応じてめっきが施されている¹⁾。

アルミ合金へのめっきには、一般的にダブルジンケート法という前処理が用いられる。これは、アルミ合金表面に容易に形成される自然酸化皮膜を除去するための工程であり、脱脂、エッチング、スマット除去、亜鉛置換、酸浸漬、再亜鉛置換の順に行う。この一連の処理により、アルミ合金上の自然酸化皮膜を除去すると同時に、亜鉛の置換反応により自然酸化皮膜の再生を抑制し、密着性の良いめっきが可能となる。一方、この手法は、工程が多く時間とコストがかかるといった課題がある。

そこで、本研究では前処理の簡略化が期待されるダブルジンケート法の代替となる自然酸化皮膜の除去法として、めっき浴中においてアルミ合金を陽極として電解する逆電解処理を検討した。

2. 実験方法

2.1 基材

めっき基材にはアルミ合金 A5052 を用いた。基材はめっき前処理として脱脂、化学研磨、エッチングおよびデスマット処理を行った。めっき面が 1 cm×1 cm になるようにマスキングを施した。

2.2 めっき浴

めっき浴には、ニッケルめっき用の光沢ワット浴(硫酸ニッケル 6 水和物 : 240 g/L、塩化ニッケル : 45 g/L、ホウ酸 : 30 g/L、サッカリンナトリウム : 3 g/L、ブチンジオール : 0.3 g/L)を用いた。浴温は 50℃とした。

2.3 逆電解処理

2.1 で作製した基材をめっき浴に浸漬し、基材を陽極として電流密度 5 A/dm² または 200 A/dm² で電解を行った。

2.4 めっき処理

逆電解処理に続き、基材を陰極とする正電解でめっき処理した。比較として従来法であるダブルジンケート処理²⁾を施した基材を用いてめっき処理を行った。めっき処理は電流密度を 5 A/dm² とし、15~30 分で行った。

2.5 基材およびめっき皮膜の微細構造観察

逆電解処理後の基材表面の観察および、めっき皮膜の断面観察には走査電子顕微鏡 JSM-7900F(日本電子(株)製)を用いた。断面観察は、作製した試料を切り出してエポキシ樹脂に埋め込み、耐水研磨紙で研磨後、イオンミリング装置 IM4000(日立ハイテック製)により断面調整を行った。

2.6 密着性評価

めっき皮膜の密着性は JIS H8504 に準拠し、テープ剥離試験および曲げ試験により評価した³⁾。曲げ試験は基材のめっき面を 90° 外側に一回折り曲げ、めっき皮膜の状態を目視観察した。

3. 結果および考察

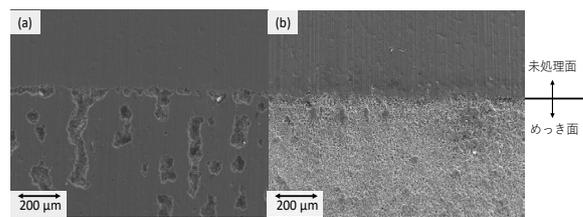


図1 逆電解後のアルミ合金表面のSEM写真

(a) 5 A/dm²×5 min (b) 200 A/dm²×10 s

3.1 逆電解処理条件と基材の表面構造

図1(a)は電流密度 5 A/dm^2 で5分間、図1(b)は電流密度 200 A/dm^2 で10秒間の逆電解処理を行ったアルミ合金の走査電子顕微鏡(SEM)写真を示す。写真の上半分がマスクングした未処理面であり、下半分が逆電解を施した面である。図1(a)では表面の部分的な溶解が見られたのに対し、図1(b)ではほぼ全面が均一に溶解している様子が見られた。つまり、低い電流密度で長時間逆電解するより、高い電流密度で短時間逆電解する方がより均一な処理が可能であった。低い電流密度で長時間逆電解を行っても酸化皮膜が部分的にしか除去されないのは、アルミニウムの自然酸化による皮膜が基材のアルミニウムよりも溶解しにくい性質を持つためであると考えられる⁴⁾。その結果、低い電流密度による逆電解処理では皮膜全体が一様に除去されるのではなく局所的に溶解し、主に深さ方向に溶解が進行したと考えられる。

3.2 逆電解時間とめっきの密着性について

逆電解時間を変化させてめっきを行い、そのときの密着性の評価を行った。表1にその結果をまとめる。逆電解時の電流密度は 200 A/dm^2 とした。電解時間は、条件A: 逆電解 2.5秒→正電解 15分、条件B: 逆電解 10秒→正電解 30分で実施した。条件Bの方が正電解の時間が長い理由は、逆電解時間が2.5秒から10秒に長くすると、アルミの溶解量も多くなり、15分の正電解で素地全体を覆うことができず、密着性評価ができなかったためである(条件B')。このため、正電解を30分とし、素地を充分覆ってから密着性評価を行った。また、比較として従来法であるダブルジンケート処理をしてからめっきをしたサンプルも作製し評価し、条件C: ダブルジンケート処理→正電解 15分とした。

はじめにテープ剥離試験を行った。その結果、条件A、B、Cいずれの場合もめっきが剥離しなかった。自然酸化

皮膜を除去しなかった条件Dの場合めっきが剥離する

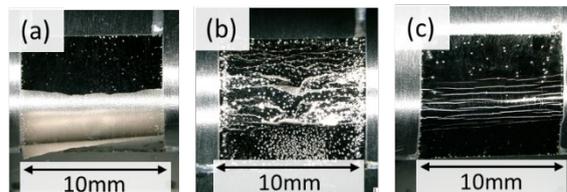


図2 曲げ試験後のめっき表面写真
(a)条件A (b)条件B (c)条件C

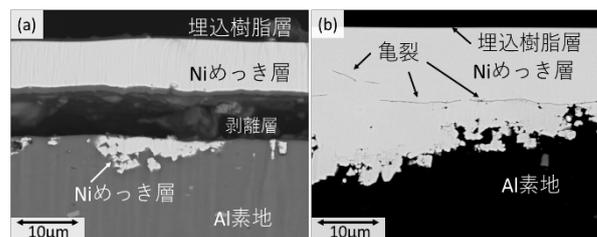


図3 めっき後の断面SEM写真
(a)条件A (b)条件B

ことから、逆電解により密着性を向上させることができることがわかった。一方で、この試験方法ではめっき条件A、B、Cによる密着性の違いを明確にできなかった。

そこで、曲げ試験により密着性評価を行った。図2は曲げ試験後のめっき表面の写真である。条件Aにおいては、めっき皮膜が中央部で2つに割れて剥離し、アルミ表面が露出した。条件Bにおいては、めっき皮膜に細かな亀裂が入り剥離し、めっき皮膜が素地にある程度追従していることを確認した。条件Cにおいては、めっきに細かい亀裂が入るが、めっき皮膜は剥離せず、素地に完全に追従していた。このことから、逆電解処理によるめっき皮膜の密着性はダブルジンケート法には至らなかったが、逆電解時間を長くすることで密着性を向上させることができたと考えられる。

次に、めっきと素地の界面を検討するため、めっき後

表1 めっき条件とめっき皮膜の密着性

めっき条件	酸化皮膜除去	正電解	めっき皮膜の形成	めっき皮膜の密着性
A	逆電解 2.5 s	15 min	○	曲げ試験で剥離
B'	逆電解 10 s	15 min	×	—
B	逆電解 10 s	30 min	○	○
C	ダブルジンケート	15 min	○	◎
D	なし	15 min	○	テープ剥離試験で剥離

の試料を断面観察した。図3は条件A、Bで作製しためっき皮膜の断面観察結果である。条件Aでは、めっきが剥離していることが観察された。剥離界面はフラットな状態であり、逆電解により素材が溶解された凹部においては、めっきが素材側に残っていた。これは、逆電解によりエッチングされた箇所では密着性が向上していると推察される。条件Bでは、アルミ合金素地にめっきが入り込み密着している様子が観察された。しかし、ニッケルめっき層内で全体的に亀裂が認められた。これは、凹凸の激しい素材表面をめっきで覆うためにめっきを厚付けたこと、もしくは素材の過度な凹凸が亀裂を引き起こしていることが理由として考えられる。

4. 結言

既存のニッケルめっき浴を用いて逆電解で自然酸化皮膜を除去し、続けて正電解によりめっきを析出させた。その結果、アルミ素地と直接金属結合をした密着性の良いめっきの作製を実現し、以下の点を明らかにした。

- ① 逆電解時の電流密度が高い方が、アルミ合金表面を均一にエッチングできた。
- ② 逆電解時間を長くするとめっきの密着性が向上した。
- ③ 従来のダブルジンケート法に比べて、密着性は劣るが、短時間（10 s）でかつ、容易にアルミにめっきが施された。

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) 星野芳明, 現場で役立つめっき加工の勘どころ, p. 64(2007)
- 2) 電気鍍金研究会, 現代めっき教本, p163(2011)
- 3) 日本工業規格 JIS H8504 「めっきの密着性試験方法」(2013)
- 4) 大谷良行、小山高弘、兒島洋一 : UACJ Technical Reports, **3**[1], pp52-56(2016)

放電プラズマ焼結によるリサイクル性に優れた ステンレス基複合材料の開発

中村浩樹、杉山周平

Development of Stainless Steel Matrix Composite with Excellent Recyclability

by Spark Plasma Sintering

Hiroki NAKAMURA and Syuhei SUGIYAMA

1. 緒言

一般的に、金属材料の高強度化は多くの産業分野で求められる課題であり、この課題を克服するため、金属基複合材料が注目されている。金属基複合材料は、金属マトリックスにセラミックス粒子や炭素繊維などの強化材を組み合わせることで、従来の金属材料を上回る機械的特性や機能性を発現することが期待されている¹⁾。

オーステナイト (γ) 系ステンレス鋼は高い耐食性を有するため、幅広い産業分野で利用されている。 γ 系ステンレス鋼をマトリックスとして、セラミックス粒子を分散させることにより、高強度化を図る複合材料の研究が進められている。しかしながら、ステンレス鋼とセラミックスは効果的な分離が困難であり、材料のライフサイクル全体を考慮するとリサイクル性が低いという新たな課題が生じる。

本研究は、高強度・高耐食性を両立し、かつ優れたリサイクル性を持つ新しい γ 系ステンレス鋼基複合材料の開発を目的として、ステンレス鋼の主要元素と同じ鉄-クロムで構成される金属間化合物 σ 相に注目した。 σ 相は873~1173 K程度の温度域で安定に存在し、それ以上の高温では α 相へと分解・変態することが知られている。また、900 HV程度と高硬度を示すが同時に脆性も有し、非磁性であるといった特性を持つ²⁾。鋼中においては靱性低下を引き起こす一方、 σ 相粉末を混合した高温焼結体において、緻密性や引張強さが向上するといった報告も存在し³⁾、微細粉末が材料特性に与える影響については依然として不明な点が多い。このような特性に着目し、硬質相である σ 相の微細粉末を強化材として用いることで、熔融溶解の際にマトリックスとの一体化が起り、セラミックス系複合材料で課題となる分離工程

を省略できると考えられる。本稿では、SUS304Lをマトリックスとした σ 相複合材料の作製、機械的特性およびリサイクル性について報告する。

2. 実験方法

2.1 σ 相粉末の作製

先行研究において、Fe-48%Crの組成に3mass%以上のSiが含まれるメカニカルアロイング (MA) 粉末が、短時間の放電プラズマ焼結で σ 相を生成することが報告されている⁴⁾。その方法を参考に、 σ 相粉末の出発原料としてFe粉末 (純度99mass%) 20.4 g、Cr粉末 (和光純薬工業、純度99mass%、75 μ mパス) 17.6 g、Si粉末 (高純度化学研究所、純度99.99mass%、10 μ mパス) 2.0 gを秤量し、(Fe-48%Cr) + 5mass%のSiの組成とした。雰囲気制御が可能な遊星型ボールミル (LA-PO₄、伊藤製作所) を使用して、自転および公転の回転数180 rpmにてMA処理を行った。処理雰囲気は1.33 kPaの減圧アルゴンガス雰囲気とし、MA時間は180 ksとした。

得られたMA粉末を 10^{-2} Pa未満の真空下で1073 K、10.8 ksの熱処理に供した。熱処理後の粉末は磁石によって分別を行い、非磁性である σ 相粉末を回収し、走査型電子顕微鏡 (SEM ; JSM-7900F、日本電子) を用いて観察した。

2.2 複合材料の作製

複合材料の作製には、黒鉛製の焼結型を用い、放電プラズマ焼結機 (SPS ; SPS-510L、住友石炭鉱業) にて焼結した。出発原料として、SUS304L粉末 (DAP304L、大同特殊鋼、粒度-100/+350 mesh) と作製した σ 相粉末を乳鉢で混合し、 σ 相粉末の添加率は0、10、20、

30mass%とした。この混合粉末を焼結型に充填し、70.0 MPaの加圧下、1123 Kで0.3 ks保持することにより、直径15 mm、厚さ5 mmの円板状焼結体を作製した。温度測定は、K型熱電対を用いて混合粉末から約3 mm離れた焼結型内で行った。

2.3 複合材料の評価

作製した円板状焼結体の寸法（直径および高さ）は、ノギスを用いて0.01 mmの精度で測定した。焼結体の質量は電子天秤で測定し、これらの測定値から体積を算出し、密度を求めた。相対密度は、SUS304Lの密度7.93 g/cm³、 σ 相の密度7.60 g/cm³として、各相の添加量に基づく理論密度との比較によって算出した。焼結体の機械的特性は、ロックウェル硬さ試験により評価した。リサイクル性の評価のため、円板状焼結体はボタシステム溶解炉を用いて溶解した。試料の結晶構造は、アーク溶解の前後でX線回折（XRD；Empyrean、PANalytical）により分析した。

3. 結果と考察

3.1 σ 相粉末

作製した σ 相粉末のSEM画像を図1に示す。観察された粒子は不規則な形状であった。粒径は数 μ m程度から20 μ m以上の粒子も確認された。比較的大きな粒子は、MA中に粒子同士の冷間圧接による造粒が生じた結果と考えられる。

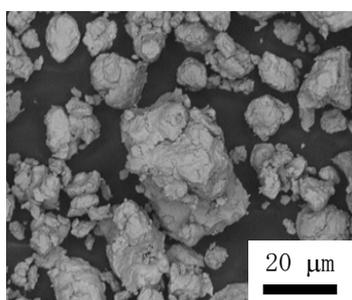


図1 作製した σ 相粉末

3.2 焼結体

SPSにより作製した焼結体の外観写真を図2に、また、焼結した複合材料の相対密度を表1に示す。

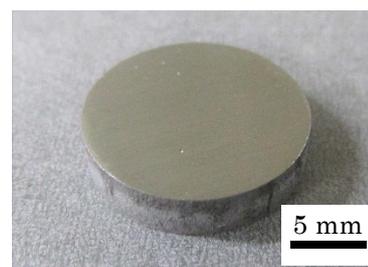


図2 作製した焼結体

各 σ 相添加率において95%以上の緻密な焼結体を得られており、本研究の焼結条件が複合材料作製に適していたと考えられる。

表1 各 σ 相添加率における焼結体の相対密度

σ 相添加率	0%	10%	20%	30%
相対密度	95.9%	96.9%	97.1%	96.8%

複合材料における σ 相の添加率とロックウェル硬さの関係を図3に示す。相対密度はいずれの試料においても高い値を示したが、硬さに関しては、 σ 相の添加率が増加するにつれて緩やかに向上する傾向が見られたものの、硬さのばらつきも大きい結果となった。これは、主に原料粉末の粒径の不均一性に起因すると考えられる。SUS304L粉末の粒径が100 μ m程度であるのに対し、強化材として用いた σ 相粉末は微細である。そのため、この粒径差により、焼結型への粉末充填において、微細な σ 相粉末が比較的大きなSUS304L粉末の粒子間隙に不均一に偏在した可能性が考えられる。

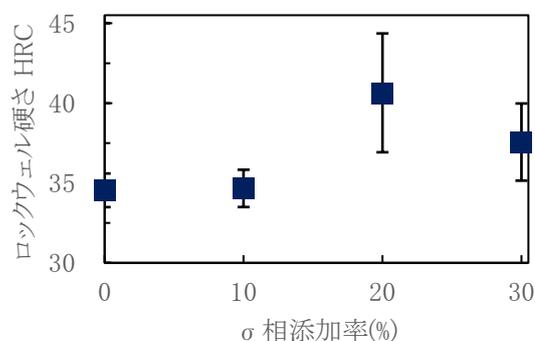


図3 各 σ 相添加率における焼結体の硬さ

図4に、アーク溶解前後の試料のXRDパターンを示す。(a)は σ 相添加率30%における複合材料のパターンを示す。マトリックスのSUS304L (γ 相)と強化材の σ 相のピークに加え、 α 相のピークが確認された。(b)はアーク溶解後に再固化させた試料のXRDパターンを示し、溶解前に存在していた σ 相のピークが完全に消失していることが確認された。これは、アーク溶解による高温融体中で、 σ 相が相変態したことを示唆している。 α 相は、焼結環境下において、 σ 相とSUS304L (γ 相)との界面反応が生じて形成された可能性、あるいは σ 相の部分的な分解により生成した可能性がある。

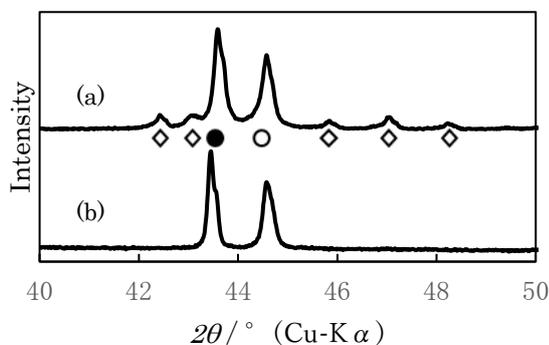


図4 アーク溶解前後のXRDパターン
 σ 相添加率30% (a)溶解前、(b)溶解後
 ● : SUS304 ◇ : σ 相 ○ : α 相

XRD結果は、本研究で作製した σ 相強化ステンレス基複合材料が、優れたリサイクル性を有することを示している。従来のセラミックス強化複合材料では、使用後にセラミックスが残存したり、介在物として悪影響を及ぼしたりするため、実質的なリサイクルが困難であったが、本複合材料では分離工程を経ることなく、通常のステンレス鋼として、機能性を維持しつつ、容易に溶解・再利用できることを意味する。そのため、材料のライフサイクル全体における環境負荷を低減する、新しい機能性複合材料となる可能性がある。

4. 結言

本研究は、従来のセラミックス強化複合材料が抱えるリサイクル性の課題を克服するため、リサイクル性を備えた新しいステンレス基複合材料の開発を目的とした。Fe-Cr系金属間化合物である σ 相を強化材として用い、

γ 系ステンレス鋼SUS304Lとの複合材料をSPSにより作製し、その硬さとリサイクル性を評価した。結果として下記のことが分かった。

- ① MA処理と熱処理により、 σ 相粉末を作製し、磁性により分離することができた。
- ② SPSによって σ 相粉末を添加した緻密な複合材料を作製した。硬さ評価では、 σ 相の添加量増加に伴い、硬さの上昇傾向を確認したが、同時に硬さのばらつきも大きいことが明らかとなった。このばらつきは、SUS304L粉末と σ 相粉末の粒径差に起因する σ 相の不均一な偏在が影響すると考えられる。
- ③ アーク溶解による溶解試験を実施した結果、焼結体中に存在していた σ 相のピークが消失することが確認された。この結果から、従来のセラミックス強化複合材料では達成しにくいステンレス鋼のリサイクルに本複合材料利用が期待される。

参考文献

- 1) 大蔵; 鉄と鋼, **68**[8], pp. 902-910(1982)
- 2) 熊田; 日本金属学会報, **2**[5], pp. 261-271(1963)
- 3) 川北、樺山、本吉; 粉体および粉末冶金, **16**[7], pp. 314-320(1970)
- 4) 松井(則)、松井(勝)、小林、杉山、尾崎; 粉体および粉末冶金, **46**[11], pp. 1179-1184(1999)

陰極電解法による SUS304 の水素脆化について

杉山周平

Hydrogen Embrittlement of SUS304 by Cathodic Electrolysis Method

Syuhei SUGIYAMA

1. 緒言

水素脆化は高力ボルトにおける遅れ破壊の原因として問題になり、1970～80年代に活発な研究が行われたが、近年水素エネルギーの利用推進によって、再度注目が集まっている¹⁾。一方、エネルギーとして利用される水素は気体水素であるが、気体水素は無臭で可燃性が高いため、実環境での試験は安全性に懸念がある。そこで本研究では実験で生じる気体水素が少なく、安全性の高い水素チャージ方法である陰極電解法によって、水素脆化現象を再現したため報告する。

2. 実験方法

2.1 陰極電解法による水素チャージの検証

陰極電解法によって SUS304 への水素吸蔵について検証を行った。大村らの条件²⁾を参考に、市販の SUS304 角棒(□10 mm)に対して NH_4SCN (チオシアン酸アンモニウム)0.5 g/L + H_2SO_4 (硫酸) 0.5 ml/L 水溶液下で、試料の電流密度を 5 mA/cm^2 、陽極に白金を用いて、電解処理をした。比較のため試験片の一部をマスキングして接液しないようにした。

2.2 引張試験による水素脆化試験

前項の条件で SUS304 に水素をチャージし、引張試験を行った。市販の SUS304 板($t=0.5 \text{ mm}$)を 5 号試験片(JIS Z2241)にプレス型で打ち抜き、端部の変形を除去するためにフライス加工によって 1～2 mm 切削したものを試験片とし、万能材料試験機(AG-250kNplus, 島津製作所)にてクロスヘッド変位速度 1 mm/min で試験した。

3. 結果と考察

3.1 水素吸蔵挙動

24 時間の陰極電解処理の後、グリセリン液に浸漬し、試料表面から吸蔵された水素の放出を観察した。グリセリン液への浸漬後から徐々に試料表面から気泡が放出さ

れたが、マスキングによって試料表面での電解反応が進行しなかった部分では、気泡の放出が見られなかった。グリセリン液への浸漬から 5 分後の試料表面のマスキング境界部の観察像を図 1 に示す。マスキング部では気体の放出が見られなかったことから、気泡は電解中に試料表面から侵入した気体水素によるものだと考えられる。よって、SUS304 に対して水素チャージが出来る条件を得られたと判断した。



図 1 グリセリン中の試料表面(マスキングの境界部)

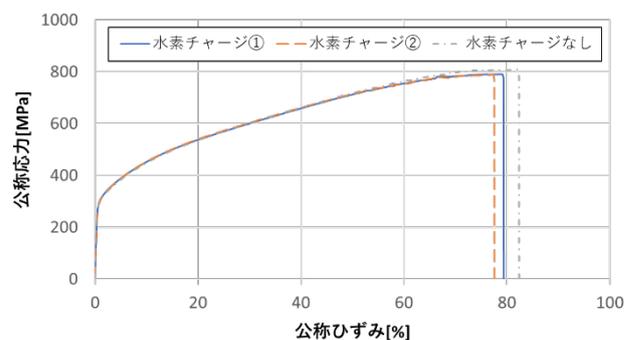


図 2 水素チャージした SUS304 の応力-ひずみ線図

3.2 引張試験の結果

引張試験によって得られた応力ひずみ線図を図 2 に示す。水素チャージによって引張強さと伸びがわずかに減少した。

3.3 破面観察による水素脆化の評価

引張試験で破断した試験片の表面と表面近傍の破断面の SEM 像 (JSM-7900F, 日本電子) を図 3 に示す。

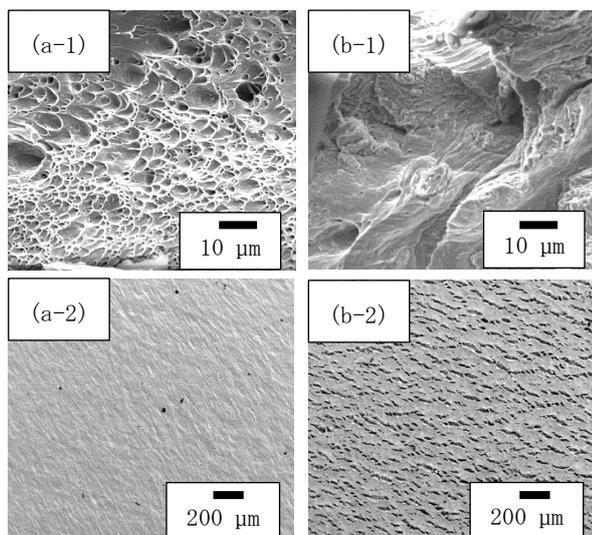


図3 破断後の引張試験片のSEM像

(a-1)水素チャージなし破断面 (a-2)水素チャージなし表面 (b-1)水素チャージあり破断面 (b-2)水素チャージあり表面

図3(a-1)(b-1)の破断面から、破壊の形態が延性破壊から脆性破壊へ変化していることが分かる。図3(b-1)の脆性破壊は表面近傍の100 μm以内の範囲に留まっており、内部は延性破壊であった。図3(b-2)の表面においては水素チャージによって引張試験では発生しなかったマイクロクラックが観察される。

3.4 水素濃度とマイクロクラック

前項で水素濃度によって表面から深さ方向で破壊形態が変化したことから、表面の水素濃度によってマイクロクラックの量も増減すると予想される。そこで陰極電解法で水素をチャージしたのち、時間経過とベーキング処理によって水素を放出した試料について、同様の引張試験を行い、試験後の試料表面を観察した(図4)。

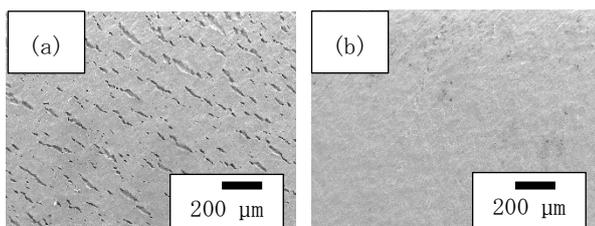


図4 水素放出後に引張破断した試料表面

(a)72時間室温放置 (b)ベーキング処理 200℃×3時間

マイクロクラックの量は、水素チャージ状態>室温放置>ベーキング処理の順に減少し、ベーキング処理をすればマイクロクラックがなくなることが分かった。

室温放置については水素の放出だけでなく、内部への拡散によって表面水素濃度が低下した可能性もあるが、少なくともクラックの量と表面水素濃度には相関があると推察している。

4. 結言

汎用的なステンレスである SUS304 に対して、安全性の高い陰極電解法を用いた結果、以下のことが分かった。

- ①SUS304 に対して簡便な水素チャージ方法である陰極電解法によって水素脆化現象を得ることができる。
- ②水素脆化による SUS304 の影響として延性の低下が見られ、破壊形態は延性破壊から脆性破壊へ変化する。
- ③水素チャージした試験片は引張試験によって表面にマイクロクラックが発生し、時間経過やベーキング後に引張試験を行うことによってクラックの量は減少した。クラックの減少は表面水素濃度の低下によるものと推察される。

本研究では陰極電解法によって水素を予チャージした試験を行ったが、in-situ や想定される使用環境である高圧水素下での水素脆化との差異については議論の余地があり、今後は本手法との相関について検討していく。

参考文献

- 1) 南雲道彦: 水素脆性の基礎 水素の振るまいと脆化機構, 内田老鶴圃(2008)
- 2) 大村朋彦、小林憲司、宮原光雄、工藤赳夫: 材料と環境, 55[12], pp. 537-543(2006)

材料の電気抵抗測定における誤差に関する研究

後藤真吾、村瀬真

A Study on Measurement Errors in the Electrical Resistance Measurement of Materials

Shingo GOTO and Makoto MURASE

1. 緒言

電気抵抗測定において抵抗値が極めて小さい金属材料などの導体や、抵抗値が極めて大きいプラスチックなどの絶縁体は、それぞれに適した方法で特性を評価する必要がある。しかし、企業からの依頼においては、用意できるサンプルの大きさや形状に制限がある場合や、均一な加工面をもつサンプルを準備することが難しい場合も多い。このような試料では、計測器のプロープとの接続方法を始めとする様々な要因から測定の誤差が発生し得る。そこで本研究では、電極の種類やサンプルの形状など、抵抗測定の誤差が生じやすい要因を取り上げて、誤差の影響について検討した。

2. 実験方法

本実験では、抵抗値の小さい金属材料と抵抗値の大きい絶縁体を測定対象とし、それぞれについて検討を行った。測定環境はすべて $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\%R$ とした。

2.1 金属材料の抵抗測定

金属材料の電気抵抗特性は、“導電率[%IACS]”で示す場合がある²⁾。これは、国際的な標準軟銅の 20°C における電気の流れやすさを 100 としたときの割合を表し、式(1)を用いて求められる。金属材料の判別には、1%単位の高い精度が必要となる場合があるため、サンプルの大きさや形状によって発生する誤差が問題となる可能性がある。そこで、棒状と板状の金属サンプルを対象に導電率を測定し、誤差の影響を調べた。

2.1.1 金属棒の導電率

抵抗計(日置電機製 RM3545)を用いて、直流4端子法³⁾で測定を行った。測定のプロープは図1に示すように4端子が独立したもの(図1(a))と電流用端子と電圧用端子が対になったクリップ形(図1(b))を用意した。 $\Phi 3$ mmの棒状のアルミニウムに対し、電圧用端子の電極間距離

を変化させながら抵抗値を測定した。測定後、導電率の算出式(2)を用いて導電率を求めた。

$$\rho = \frac{a}{l_1} R_t [1 + a_{20}(20 - t)] \times 10^5 \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{A}{\rho} \times 100 \quad (2)$$

ρ : 体積抵抗率 ($\mu\Omega\text{cm}$)

γ : 導電率 (%IACS)

R_t : $t^\circ\text{C}$ における試験片の電気抵抗 (Ω)

l_1 : 電気抵抗測定間の長さ (mm) t : 測定時の温度 ($^\circ\text{C}$)

a : 断面積 (mm^2) a_{20} : 20°C における定質量温度係数 ($1/^\circ\text{C}$)

A : 焼純標準軟銅の 20°C における体積抵抗率 ($\mu\Omega\text{cm}$)



(a) 4端子独立型

(b) クリップ形

図1 4端子法で使用したプロープ

2.1.2 金属板の導電率

抵抗計を用いて、JIS K7194⁴⁾を参考に4探針法で測定を行った。純度 99.96%の100 mm角で、厚みが0.1~3 mmの範囲で異なる銅板を用意し、それぞれの抵抗値から導電率を求めた。

2.2 絶縁材料の抵抗測定

絶縁材料の電気抵抗特性は、“体積抵抗率 [Ωcm]”として示す場合がある⁵⁾。体積抵抗率とは単位体積当たりの体積抵抗値を表し、式(3)を用いて求められる。

超高抵抗/微少電流計(ADVANTEST製 R8340)を用いて、

JIS K6911⁵⁾を参考に二重リング電極(図2)で測定を行った。絶縁抵抗測定では、測定電流が微小なことから測定系外部からの影響を受けやすいため、シールドケーブルを使用し、浮遊容量を作らないようにするなどサンプルや電極以外の誤差要因が発生しないよう留意した。

体積抵抗率の測定では、式(3)より電極面積が計算結果に影響する。サンプルと電極の密着性が悪い場合、実質的な電極面積が減少し、これが誤差となる可能性がある。ここでは金属電極と、サンプルとの密着性改善を期待した導電性ゴム電極および導電性ペイントによる電極の2条件を用意し、それぞれ500Vの電圧を加えて1分経過後の抵抗値を比較した。

$$\rho v = \frac{\pi d^2}{4t} \times Rv \quad (3)$$

ρv : 体積抵抗率(M Ω cm)

t : 試験片の厚さ(cm)

d : 表面電極の内円の外径(cm)

Rv : 体積抵抗(M Ω)

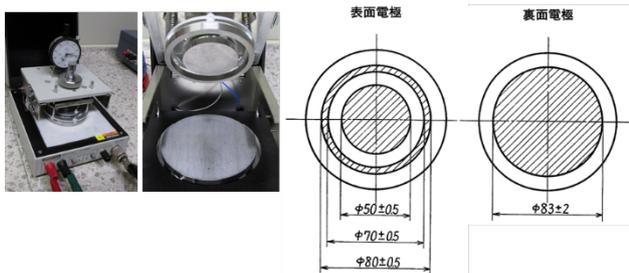


図2 二重リング電極

3. 結果と考察

3.1 金属棒の導電率

Φ3 mmのアルミニウム棒の導電率測定結果を図3に示す。電極間距離が10 mm以下になると導電率の値に大きなばらつきが見られた。また、電極間隔が短い場合、電極種類によってもばらつきの程度に差が見られ、4端子独立型プローブの方が比較的安定した測定結果が得られた。値にばらつきが現れた理由としては電流分布のムラが考えられる。電流端子の近くでは、電極の接触点の位置によりサンプル内部に電流密度の偏りが発生するため、電極間距離が長い条件の方が、電流分布のムラの影響が小さい。さらにクリップ形に関してはクリップ自体の幅が広いため、厳密にどこで接触しているか判断は難しく、電極間距離の計算値自体が誤差要因となる場合がある。

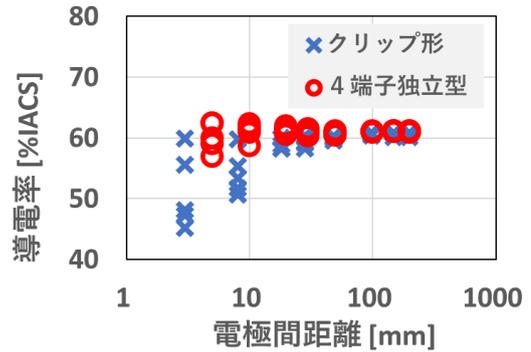


図3 Φ3 mm アルミニウム棒の導電率測定結果

3.2 金属板の導電率

100 mm角の銅板の導電率測定結果を図4に示す。サンプルの厚みが薄すぎる場合や厚すぎる場合に導電率のばらつきが大きく、値が安定する厚みの範囲が存在した。

金属板の場合、導電率は同じでもサンプルが厚いほど測定値である抵抗値 Rv が小さくなるため、測定器自体の精度や分解能の不足が測定値のばらつきの原因と考えられる。

薄いサンプルにおいて、ばらつきが現れた理由としては、厚みの誤差である可能性が高い。サンプル表面には多少の凹凸や厚みのムラがあるが、サンプルの厚さに関わらず表面形状に凹凸が確認されたため、薄いほどその影響を受けやすいと考えられる。

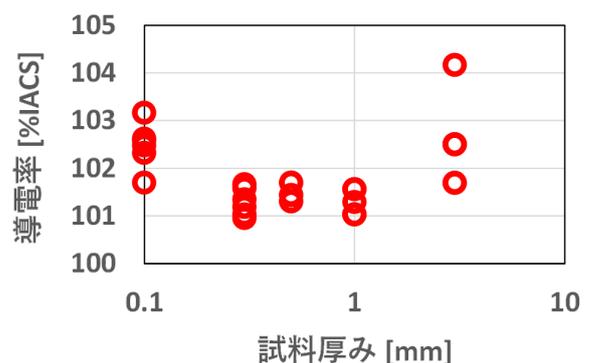


図4 100 mm 角銅板の導電率測定結果

3.3 絶縁材料の抵抗測定

金属電極、ゴム電極および導電性ペイントの3条件について体積抵抗率を算出した結果を図5に示す。

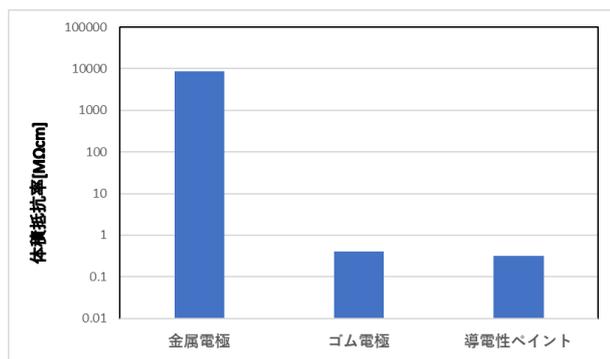
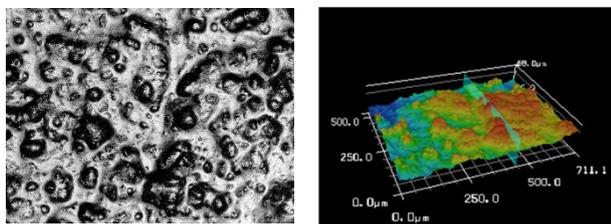


図5 電極材質による体積抵抗率の相違

金属電極の体積抵抗率とゴム電極および導電性ペイントの体積抵抗率では大きく差が現れる結果となった。金属電極の結果をその他と比較すると、金属電極の体積抵抗率は約 10000 倍高い値になったが、ゴム電極と導電性ペイントでは 1.2 倍程度の差となった。

金属電極の場合に大きく差が現れた要因としてはサンプル表面の凹凸にあると考えられる。レーザー顕微鏡(キエンス製 VK-X210/200)でサンプル表面を観察した結果を図 6、7 に示す。



(a) サンプル表面画像

(b) サンプル表面凹凸

図6 サンプル表面のレーザー顕微鏡画像

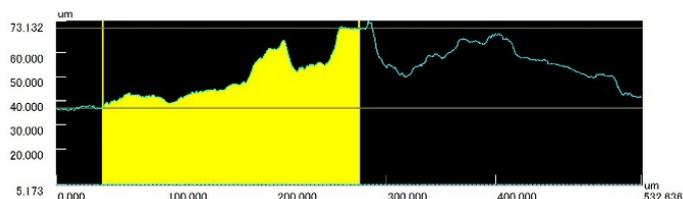


図7 サンプル表面の断面形状

サンプル表面にはおよそ 30 μm ~ 80 μm 程度の凹凸があり、線粗さではおよそ $R_a=8$ μm ~ 10 μm 程度が観察できた。2.1.2 で使用した金属平板の線粗さが $R_a=0.2$ μm であることを鑑みると、今回のサンプルは比較的凹凸の大きいサンプルであった。

サンプル表面に凹凸がある条件では、金属電極の場合、サンプル表面の一部にしか接触することができなかった

ために体積抵抗率が著しく大きくなったと考えられる。一方で導電性ペイントの場合は、サンプル表面に導電性材料を塗ることで密着しているためにより適切な測定ができたと考えられる。ゴム電極の場合は、ゴムの柔軟性によりある程度表面形状に追従したため、導電性ペイントに近い値が得られたと考えられる。

4. 結言

電極種類やサンプル形状などの抵抗測定の誤差となる要因について条件を変えて測定し、電気抵抗測定における誤差要因と影響の程度について検討した。結果を以下にまとめる。

1. 導体(金属棒)では電極間距離が短いほど電流分布の偏りによる測定誤差が大きくなった。また、電極サイズの影響も誤差として現れた。この測定では、適切な長さのサンプルを用意して、十分な電極間距離をとる必要がある。また、サンプルが短い場合は、電流密度を意識したプローブ選択が必要である。
2. 導体(金属板)ではサンプルの厚みが厚すぎても薄すぎても誤差が生じやすいことが確認できた。サンプルの厚みは測定器の精度と表面形状から適切な厚み範囲に設定する必要がある。
3. 絶縁体ではサンプル表面の形状に凹凸がある場合、サンプルと電極の密着性の問題から、大きな誤差が発生する可能性がある。この場合、ゴム電極や導電性ペイントなどの電極を用いることで、誤差を提言できることが分かった。ただし、厚み誤差の観点からも、サンプル表面は平滑であることが望ましい。

参考文献

- 1) 中西正和、木下攘止:応用物理, **65**[5], pp519-520 (1996)
- 2) 日本産業規格 JIS H0505 「非鉄金属材料の体積抵抗率及び導電率測定方法」(1967)
- 3) T. Yotsuya:低温工学, **27**[3], pp35-37(1992)
- 4) 日本産業規格 JIS K7194 「導電性プラスチックの4探針法に依る抵抗率試験方法」(1994)
- 5) 日本産業規格 JIS K6911 「熱硬化性プラスチック一般試験方法」(1962)

CF₄プラズマによる表面フッ化処理技術

巢山拓

Fluorination of Surface by CF₄ Plasma Treatment

Taku SUYAMA

1. 緒言

フッ素樹脂、フッ素ゴムは高価であるが、撥水・撥油性が高く、耐熱性や耐薬品性に優れることから自動車などの産業分野や住宅分野など身の回りの様々な分野で利用されている。今後もフッ素関連部材はキーパーツとして安定した需要が見込まれる一方、近年ではフッ素原料の不足により安定供給に懸念が高まっている¹⁾。この課題に対して、本研究ではプラズマを用いた表面フッ化処理技術によるアプローチを試みた。

本研究では安価なゴム材や樹脂材にプラズマ処理をすることで表面にフルオロカーボン、Fラジカルの層を形成し、フッ素関連部材と並ぶ特性の実現を目的とする。一般的にこれらの層を形成する手法としては、フッ素樹脂コーティングやフッ素ガス処理、真空蒸着法^{2)~4)}などが普及しているが、フッ素樹脂コーティングは塗膜の均一な処理が難しく、物理的な積層コーティングとなるため摩擦や摩耗に対しての耐久性が問題となる。またフッ素ガス処理や真空蒸着法ではフッ素ガスによる人体への危険性や高温の加熱プロセスが必要などの問題がある。これらに対して本研究で用いる手法は、プラズマによるガス処理のため対象形状の制約が少なく、比較的均一な処理が可能であり、ラジカル反応を利用した表面改質であるためフッ素樹脂コーティングよりも耐久性に優れる可能性がある。またフッ素ガスと比較して危険性の少ないCF₄ガスを利用することで安全性の点でも優位性があり、気相中の化学反応を利用して薄膜形成を行うため加熱プロセスも不要である。

本稿ではフッ化処理に寄与するフルオロカーボンやFラジカルリッチな環境を作るため、CF₄にO₂を混合したプラズマ⁵⁾によるフッ化処理の効果を撥水性の観点から評価した。またプラズマ計測（発光分光計測）からプラズマ中のラジカル密度を計測し、撥水性との相関性についても調査したので報告する。

2. 実験方法

2.1 プラズマ処理

実験装置図を図1に示す。円筒形の真空容器（直径310mm）にマスフローコントローラーを通してCF₄ガス（15.7sccm）を導入し、ゲートバルブで調節することでプロセス圧力を10Paとした。容器中央に円形電極（直径200mm）を配置し、上部電極に整合回路を介してRF電力（13.56MHz, 300W）を印加することでプラズマを生成し、アースに接続した下部電極はサンプルステージとして利用した。処理サンプルにはエタノールで10分間の超音波洗浄をした20mm×20mmのニトリルゴム（NBR）、天然ゴム（NR）を用いた。撥水性の評価には接触角計（DM300, 協和界面化学）を用いた。CF₄/O₂の混合比を0~100%まで変化させてプラズマ処理を行い、処理前後の接触角を測定することで表面フッ化処理の効果を調査した。

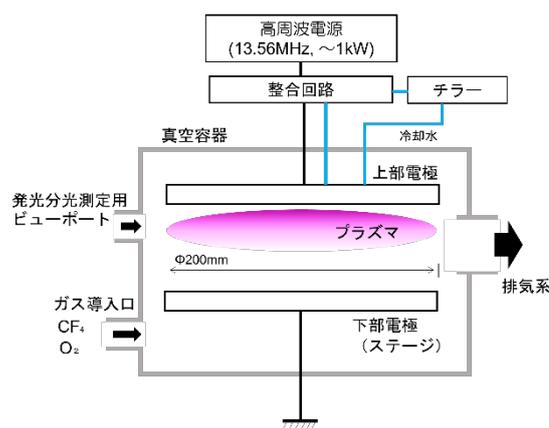


図1 実験装置図

2.2 発光分光計測およびアクチノメトリ法

プラズマプロセスにおいて電子密度やプラズマ電位、電子温度などを把握することはプロセス条件の最適化や処理メカニズムの把握において重要である。これらを計測する手法として静電プローブ法や表面波プローブ法、

質量分析法、発光分光計測法などがあり⁶⁾、発光分光計測法は真空容器外部からプラズマの光を測定するのみであることからプロセスを妨げることなく比較的容易に計測を行うことができる。

発光分光計測からラジカル密度を把握する手法にアクチノメトリ法⁷⁾⁸⁾がある。これは式(1)に示すようにプラズマに対してトレーサースガスA(主に希ガス)を微量添加し、密度を知りたい原子Xからの発光強度とトレーサースガスAの原子からの発光強度との比から原子密度を得る方法であり、簡便に相対的なラジカル密度の推定が行える。プロセスガスの総流量(15.7 sccm)を一定として、トレーサースガスとしてArを3%添加しプラズマの発光分光計測を行い、ラジカル密度(F, O)を推定した。

$$\frac{n_X}{n_A} = k \frac{I_X}{I_A} \quad (1)$$

$$\left(\begin{array}{l} n_X, n_A : \text{原子 X, トレーサースガス A の数密度} \\ I_X, I_A : \text{原子 X, トレーサースガス A の発光強度} \\ k : \text{励起速度係数の比} \approx 1 \text{ (電子温度一定の時)} \end{array} \right)$$

3. 実験結果と考察

CF₄/O₂混合プラズマで3分間のプラズマ処理をした結果を横軸にO₂混合比、縦軸に水接触角として図2に示す。図中2本の破線は、未処理の各サンプルの水接触角である。O₂混合0%(CF₄100%)プラズマにおいて、未処理時よりも各サンプルの接触角が増加していることから、CF₄プラズマによりフッ化処理(フッ素の特性が付与され撥水性を示す)の効果を確認した。さらにO₂を混合(10~30%)することでさらに接触角が増加し、フッ化処理の効果がより増大した。O₂混合比をさらに増やす(50%~)と未処理時よりも接触角は低下し、フッ化処理の効果は確認できなかった。

このような傾向を示した理由として、CF₄(16.3 eV)と比較して電離電圧の低いO₂(12.2 eV)⁹⁾を混合することにより、低エネルギーで電離頻度が増大し電子密度が増加した結果、フッ化処理に寄与するフルオロカーボンやFラジカルがプラズマ中で増加しフッ化処理の効果が増大したと考えられる。またO₂の比率をさらに増加すると、フルオロカーボンやFラジカルよりもOラジカルがプラズマ中で支配的となった。これは、酸化による親水基の付与が促進されたと考えられる。

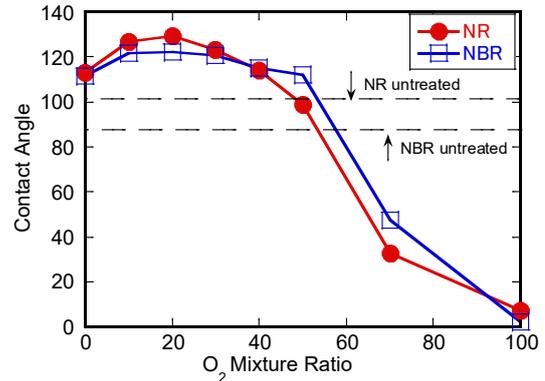


図2 各種ゴム材における水接触角のO₂混合比依存性

次に、CF₄/O₂混合比の変化によりプラズマ中で支配的になる要素が変化すると考えられるため、発光分光計測を行いアクチノメトリ法からCF₄/O₂混合比の変化によるラジカル密度を評価した。典型的な発光スペクトルの一例を図3に示す。得られた発光スペクトルの中で、Fラジカル、Oラジカルによるピークは685 nm、777 nmに観測され、トレーサースガスのArによるピークは750 nmに観測された。今回対象としたFラジカル、Oラジカルの励起種とArの励起種の生成断面積はよく似た値であることから電子温度は一定であると考えられるため式(1)を適用して相対的なFラジカル、Oラジカル密度を図4に示す。

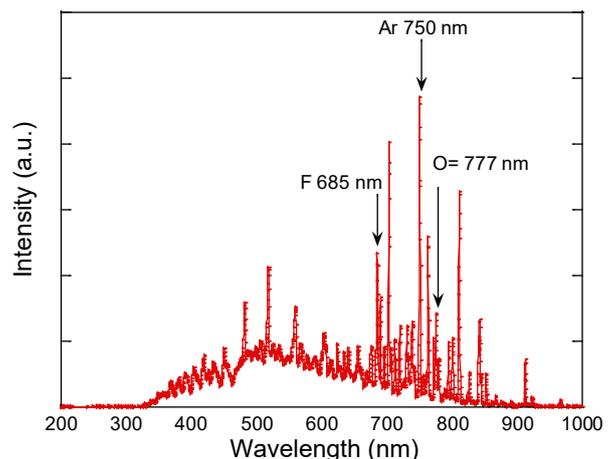


図3 CF₄/O₂プラズマの発光スペクトル一例

FラジカルはO₂混合比0~30%では密度が増加し、O₂混合比40%~となると減少する傾向となった。一方で、Oラジカルの密度はO₂混合比の増加に伴って増加する傾

向となった。また O_2 100%において O ラジカルの密度が減少しているが、この要因としてアクチノメトリ法は「励起種は基底状態の原子からの電子衝突励起のみにより生じる」という条件がある。 O_2 100%などの混合比が非常に高い領域では酸素分子からの電子衝突解離による励起種の発生が活発になりアクチノメトリ法の適用条件を満たせなくなった影響と考えられる。

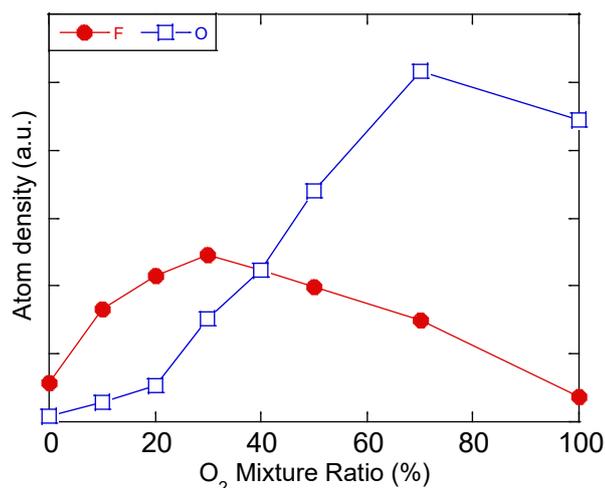


図4 ラジカル密度の O_2 混合比依存性

これらラジカル密度の変化と図2で示した接触角の変化をみると、大まかに O_2 混合比 0~50%の領域ではプラズマ中でFラジカルの存在が支配的となり材料表面にもプラズマ中のFラジカルが作用することでフッ化処理の効果が撥水性として確認できた。一方で O_2 混合比 50~100%の領域ではプラズマ中で O ラジカルが支配的となり材料表面に親水基の付与、酸化の効果が大きくなる結果となった。

4. 結言

ゴム材料を対象に CF_4/O_2 混合プラズマによる表面フッ化処理を試みた。この結果、 O_2 の微量混合 (10~30%) することで接触角が未処理時よりも大きく増加し、フッ化処理の効果が確認できた。 O_2 混合比をさらに増やす (50%~) と未処理時よりも接触角は低下し、酸化による親水化が促進された。

CF_4/O_2 混合プラズマの発光分光計測を行い、 CF_4/O_2 混合比の変化に伴うラジカル密度の変化を計測した。この結果 Fラジカルは O_2 混合比 0~30%で密度が増加し、 O_2

混合比 40%~となると減少する傾向となった。一方で、 O ラジカルの密度は O_2 混合比の増加に伴って増加する傾向となった。

これらの結果から、 O_2 混合比 (0~50%) ではプラズマ中でFラジカルが支配的となり材料表面のフッ化処理が進むことが確認できた。

謝辞

本研究は、2024 (令和6) 年度 (第36回) 公益財団法人内藤科学技術振興財団の助成を受けて実施しました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 百田邦堯:表面技術, **74**[9], pp. 447-454(2023)
- 2) 代田直子:日本写真学会誌, **78**[2], pp. 81-83(2015)
- 3) 岩森暁, 北拓也:日本機械学会論文集(C編), **74**[739], pp. 717-723(2008)
- 4) 立野仁志:機能紙研究会誌, **45**, pp. 61-66(2007)
- 5) 関根誠:プラズマ核融合学会誌, **83**[4], pp. 319-324(2007)
- 6) 豊田浩孝:応用物理, **70**[6], pp. 703-706(2001)
- 7) 赤塚洋:電気学会論文誌A, **130**[10], pp. 892-898(2010)
- 8) 内野喜一郎:応用物理, **70**[7], pp. 864-867(2001)
- 9) 藤岡寛之、真篠聡一、愛敬仁、後藤みき、荒井俊彦:神奈川工科大学研究報告, pp. 69-72(1999)

円孔を有する CFRP 積層板の内部損傷の観察

深谷聡、夏目勝之

Observation of Internal Damages in CFRP Laminates with an Open Hole

Satoshi FUKAYA and Masayuki NATSUME

1. 緒言

CFRP を用いた製品ではボルトやリベット止めといった機械的締結をするため、多くの場合、孔開け加工が施される。孔開け加工が施された CFRP に引張りの荷重が加わると孔周辺では応力集中が生じ、その応力集中部を起点として引張り荷重方向と平行のスプリットングと呼ばれるクラックや直交方向のクラックであるトランスバースクラックが発生することが報告されている¹⁾。これらのクラックの発生は、直ちに CFRP を破壊に至らせるものではないが、強度低下を誘発する層間剥離の起点となることからその発生メカニズムの把握が喫緊の課題となっている。

筆者らはこれまでの研究で、円孔を有する CFRP 積層板に生じた疲労損傷の発生挙動を蛍光浸透探傷法により観察してきた²⁾。その結果、円孔の応力集中部を起点としてスプリットング等の微視的損傷が生じている様子を明瞭に検出することに成功した。その一方で CFRP の内部の損傷発生挙動については詳細が分かっていないのが現状である。

内部に生じた疲労損傷の観察には主に X 線や超音波による方法が用いられる。これらの手法は巨視的には損傷を観察することが可能であるが、微視的損傷を明瞭に捉えることは難しい。例えば、X 線を用いた手法の場合、損傷部に造影剤を塗布する等の工夫を要する³⁾ため、造影剤が浸透できない内部の閉じた空間の観察は困難である。また、超音波を用いた手法の場合、不感帯の存在により表面近傍の探傷ができない上、超音波が CFRP のクラックのような幅の狭い反射源を捉えることが困難である⁴⁾。そこで、本研究では疲労荷重が加わった CFRP 積層板を表面から研磨し、内部の微視的損傷の発生様相を蛍光浸透探傷法で観察できないか検証した。

2. 実験方法

本研究では試験片として表層 1 層が平織り材で内部 11

層が 0° 及び 90° 方向の一方向材で積層成形された幅 12 mm、厚さ 3.2 mm、長さ 150 mm の CFRP 積層板を用いた。その積層構成のイメージを図 1 に示す。この試験片中央に図 2 に示すように $\phi 5$ mm の円孔をドリルで開けて実験に供した。実験は、まず初めに万能材料試験機に試験片を取り付け、疲労荷重を 100 サイクル加えて疲労損傷を発生させた。疲労荷重条件は、最大引張荷重値を 17 kN (静的引張試験における破断荷重値の約 85% の荷重)、応力比 0.1、試験速度 5 mm/min として実施した。疲労荷重後の表面の微視的損傷の発生様相は蛍光浸透探傷法を適用した顕微鏡観察により確認した⁵⁾。その際、試験片に均一に紫外線が当たるようリング状のブラックライト (92B-BL 電通産業製) により紫外線照射を行った。内部の微視的損傷の観察では表面をエメリーペーパー (#240~#1500) で研磨したのち、表面観察時と同様に蛍光浸透探傷法の適用による顕微鏡観察を行った。

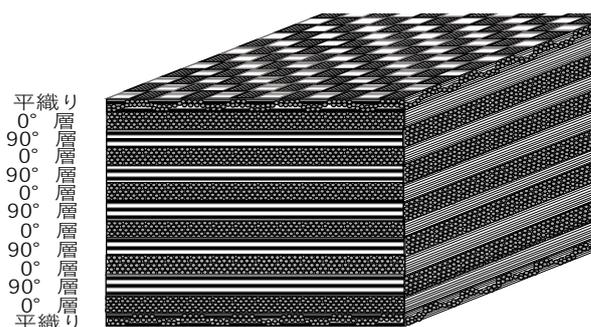


図 1 試験片の積層構成

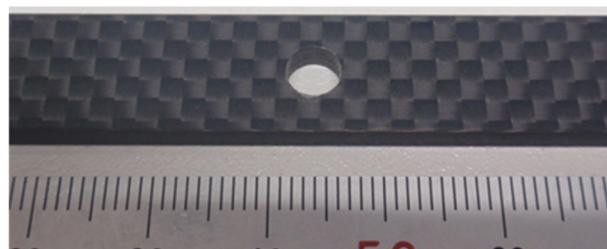


図 2 試験片の形状

3. 実験結果及び考察

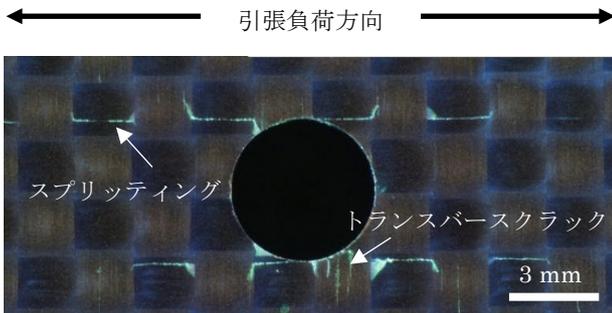


図3 疲労負荷後の表面損傷

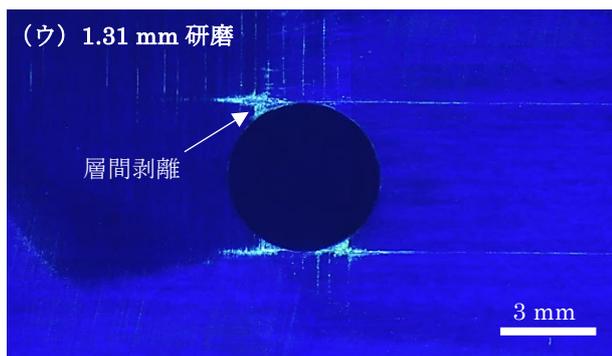
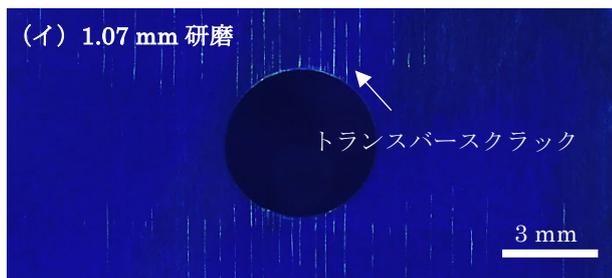
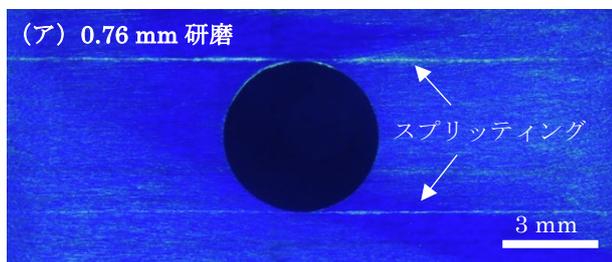


図4 研磨後に現出した内部損傷様相

- (ア) 0° 繊維層まで研磨した時の損傷様相
 (イ) 90° 繊維層まで研磨した時の損傷様相
 (ウ) 0° 繊維層と 90° 繊維層の境界部まで研磨した時の損傷様相

疲労負荷後の表面損傷を蛍光浸透探傷法により観察した画像を図3に示す。円孔部周辺において、スプリッテ

ィングやトランスバースクラックが観察された。次に、表面を所定の深さまで研磨した後の微視的損傷の発生様相を図4に示す。いずれもCFRP積層板を研磨後、平滑仕上げをして蛍光浸透探傷法を適用した面である。研磨で生じる細かいキズは蛍光浸透探傷法では見られなかった。図3の試験片表面を0.76 mm研磨して0° 繊維層まで至った後、その研磨面に対して蛍光浸透探傷法を適用した時の画像が図4(ア)である。円孔部の応力集中部を起点としてスプリットティングが生じている様子が確認できる。その面から更に研磨し、90° 繊維層(表面から1.07 mm研磨)に至った時の同手法による観察画像が図4(イ)である。この画像より応力集中部近傍においてトランスバースクラックが生じていることが分かる。同様に0° 繊維層と90° 繊維層の境界部まで研磨した画像(図4(ウ):表面から1.31 mm研磨)では円孔とスプリットティング及びトランスバースクラックに囲まれた箇所でも層間剥離が生じている様子を確認することができた。

これまでの研究成果^{5), 6)}で、円孔を有するCFRPに引張りの負荷が加わると円孔部近傍で破断することが分かっており、これらのことから層間剥離の発生とCFRPの破断過程は以下のとおりと考えられる。

- 1: 疲労負荷が試験片に加わると、0° 繊維層でスプリットティングが、90° 繊維層ではトランスバースクラックが発生する。
- 2: 疲労負荷のサイクル数が増すにつれ、0° 繊維層でスプリットティングが進展していき、それに伴って隣接する90° 繊維層ではトランスバースクラックが新たに誘発される。
- 3: スプリットティングとトランスバースクラック及び円孔に囲まれた箇所では層間剥離が生じる。
- 4: 新たなトランスバースクラックの発生とともに層間剥離が広がる。
- 5: 層間剥離の広がりによって、荷重を受け持つ箇所の断面積が減少する。
- 6: 最終的に、円孔部周辺の層間剥離部を起点としてCFRPが破断に至る。

これらの各繊維層におけるスプリットティングとトランスバースクラックの発生分布が重なっていること、さらにはその様相が図3の表面損傷とも概ね一致していること

からも CFRP の強度低下の要因である層間剥離はスプリッティングやトランスバースクラックの発生と関連性があると考えられる。

4. 結 言

円孔を有する CFRP 積層板に対して疲労負荷を加えた後、表面研磨と蛍光浸透探傷法による観察を繰り返すことで内部の微視的損傷の発生挙動を明らかにした。スプリッティングやトランスバースクラック及び層間剥離の発生は密接な関係があり、これらの損傷は相互に影響を及ぼしながら発生進展していくことが分かった。

謝辞

本研究は、2024（令和 6）年度（第 36 回）公益財団法人内藤科学技術振興財団の助成を受けて実施しました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 深谷聡、児島澄人、夏目勝之：日本機械学会論文集, **86**[888], p. 20-00191 (2020)
- 3) 吉村彰記：非破壊検査, **66**[7], pp. 289-294 (2017)
- 4) 小助川博之、高木敏行：検査技術, **24**[11], pp. 55-64 (2019)
- 5) 深谷聡、二村道也、谷口智、夏目勝之、毛利猛：成形加工, **35**[11], pp. 394-396 (2023)
- 6) 深谷聡、児島澄人、夏目勝之：日本機械学会 2017 年度年次大会講演予稿集, J0440403 (2017)

人工知能を用いた CAE 解析用の機械的材料特性同定手法の開発

谷口智、山本隆正

Development of the Method for Identifying Mechanical Properties of Materials for CAE Analysis Using Artificial Intelligence

Satoshi TANIGUCHI and Takamasa YAMAMOTO

1. 緒言

近年、製造業においては試作回数や開発コストの削減を目的として、CAE(Computer Aided Engineering)解析が急速に進んでおり、設計・開発に不可欠なツールとなっている。特に衝突や落下など、短時間で物体に急激な力が加わる現象を扱う衝撃解析では、解析精度を左右する材料パラメータの高精度化が重要となる。しかしながら、これらのパラメータを取得するためには、多くの実験とデジタル画像相関法 (DIC) 等を用いた高度な計測技術が必要であり、現状では、適切なパラメータを設定するために多くの試行錯誤が必要とされている。

筆者らは先行研究¹⁾において、金属(一般構造用圧延鋼材:SS400)および樹脂(ポリプロピレン:PP)に対し、高速引張試験およびDICを用いた計測と、Voce 則²⁾を樹脂材料に拡張した修正 Voce の式によるモデル化を行った。さらに、ニューラルネットワーク (NN) を用いて、実測が容易な荷重-変位曲線 (FS カーブ) から、解析に必要な真応力-相当塑性ひずみ曲線 (SS カーブ) を予測する手法を提案した。しかし、この先行研究では延性破壊特性を有する材料を対象としており、脆性破壊特性を有する材料への適用性は十分に検証されていなかった。

そこで本研究では、脆性破壊特性を有する樹脂材料、具体的には汎用ポリスチレン (GPPS) およびガラス繊維強化ポリブチレンテレフタレート (PBT-GF) を対象に、人工知能 (AI) を活用して材料パラメータ同定の高精度化を図った。特に、先行研究で課題とされた予測精度の低下に対し、学習データの多様化および NN モデル構造の最適化を行うことによる、信頼性の高いパラメータ推定を目的とした。

2. 研究方法

2.1 高速引張試験と DIC 計測による SS カーブ取得

機械学習用データのパラメータ範囲を決定するために GPPS を対象とし、また AI モデルの性能を検証するために PBT-GF を対象として、高速引張試験 (速度:1, 10, 100, 1000 mm/s) を実施した。試験片には、図1に示す形状の平板試験片を使用した。試験装置は油圧式高速引張試験機 ハイドロショット HITS-T10 (島津製作所製) と高速度カメラ FASTCAM Mini AX200 (フォトロン製) を用い、引張開始から破断に至るまでの変形の様子を撮影し、DIC 解析ソフトウェア Vic-2D (Correlated Solutions 社製) を用いて、FS カーブおよび SS カーブを取得した。

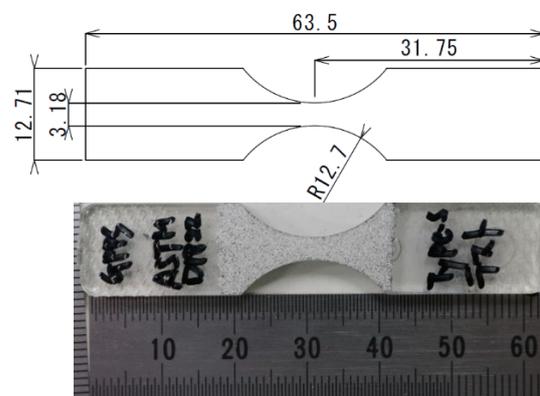


図1 ASTM規格 D1822 Type-S 形状の試験片
(上: 図面、下: 実物写真)

2.2 応力-ひずみ曲線のモデル化

SS カーブのモデルには、大谷³⁾ によって修正 Voce の式を基に拡張された以下の式 (1) で表される非線形関数を採用した。

$$\sigma_T = a \exp(d\varepsilon_p^n) - b \exp(-c\varepsilon_p) \quad (1)$$

ここで、 σ_T は真応力、 ε_p は相当塑性ひずみ、 a, b, c, d, n はフィッティングパラメータである。式 (1) を適用することで、樹脂に特有な大ひずみ領域での急激な応力増加の

傾向を模擬することが可能となる。

この式(1)に、ひずみ速度が1桁増加するごとに応力が一定の割合で上昇するという、べき乗則 (power-law) を組み合わせて SS カーブを生成した。さらに、生成した SS カーブを用いて模擬試験のシミュレーションを行い、得られた FS カーブを NN の学習データとして使用した。

2.3 ニューラルネットワーク構築

NN モデルには、4 つの異なる試験速度における FS カーブを入力とし、対応する 4 つのひずみ速度の SS カーブを出力とする多層パーセプトロン構造とした (図 2)。中間層は 1600、800、100 ノードからなる全結合 (Dense) 層で構成し、各層に学習の安定化効果がある Batch Normalization および過学習の抑制効果がある Dropout を導入した。学習には、GPPS の高速引張試験結果から設定したパラメータ範囲に基づきシミュレーションで得られたデータ 30,000 個 (7,500 組) を用い、バリデーションには、6,000 個 (1,500 組) を使用した。

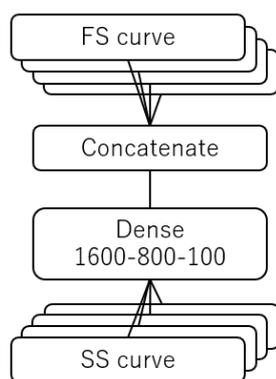


図 2 FS カーブから SS カーブを予測するためのニューラルネットワーク構造の概略図

3. 結果と考察

FS カーブから NN モデルを用いて PBT-GF の SS カーブを予測した結果と、DIC を用いて計測した SS カーブの実測結果を図 3 に示す。予測手法の精度の評価指標である平均絶対誤差率 (MAPE) はひずみ 0.001 以上の範囲で 6.61%であった。一方、従来の延性破壊挙動を示す材料データのみを用いて構築されたモデルでは、MAPE が 41.6%と大きかったが、本モデルでは 6.61%へと改善された。

これは、モデル構造の最適化に加え、脆性破壊特性を反映した学習データの構成が寄与した結果と考えられる。

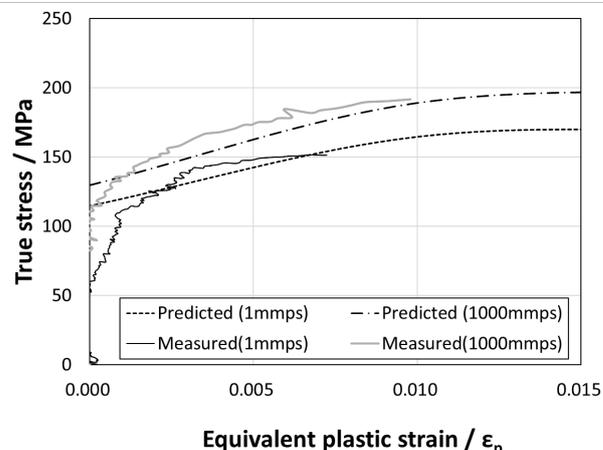


図 3 NN による SS カーブの予測結果 (破線) と DIC 解析による SS カーブの実測結果 (実線)

4. 結言

本研究では、実験およびシミュレーションデータと AI を組み合わせることにより、延性材料に加え、脆性破壊挙動を示す材料にも対応可能な動的な材料パラメータの高精度同定手法を開発した。今後は、試験装置・材料データベース・NN 推論を組み合わせた統合システムを構築し、少ない実験回数で高精度な材料パラメータの推定が可能になりリアルタイム CAE 解析支援基盤の構築を目指す。

さらに、予測精度のさらなる向上を図るため、自己注意機構を持つ Transformer などの高度な NN 構造の導入や、本手法の多種類材料への適用に取り組む予定である。

謝辞

本研究は、第 34 回令和 5 年度人工知能研究助成事業の助成金により実施したものです。この場を借りて深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 谷口智: 名古屋市工業研究所研究報告, **107**, pp. 13-16 (2022)
- 2) Voce, E.: *Journal of the Institute of Metal*, **74**, pp. 537-562 (1948)
- 3) 大谷友希: 令和 6 年度大同大学大学院修士論文集 (2024)

液面プラズマを用いた表面改質による 無機粉体材料の機能性向上

波多野 諒

Improvement of Inorganic Powder Materials by Surface Modification Using Plasma on Liquid Surface

Ryo HATANO

1. 緒言

液中プラズマは、水溶液中に配置した一対の電極間に高電圧を印加し、電極先端に生成する気泡内に発生させるプラズマである。これに対し、少なくとも一方の電極を液面上に配置し、同様に高電圧を印加すると電極-水面間でコロナ放電が生じ、雰囲気ガスが電離して液面プラズマが発生する。液面プラズマは液中プラズマに比べて少ないエネルギーで発生させることできるほか、電極が水溶液と接していないため、電極の消耗によるコンタミネーションもないクリーンな手法である¹⁾。液面プラズマが照射された水溶液中では水素ラジカルや水酸化ラジカルが発生し、高活性な酸化還元反応場が形成されるため、従来にはない材料合成や加工技術プロセスとして期待されている。これまで当所では、液面プラズマを利用して金属酸化物の表面電位を変えることで分散性を向上させる技術や、銀ナノ粒子担持粉体を合成する技術を見出してきた^{2),3)}。本研究では、これらの技術の改良による無機粉体材料のさらなる機能性向上として、金ナノ粒子担持粉体の合成と、中性領域での酸化チタンの高分散化に取り組んだ。

抗菌性を持つ銀ナノ粒子や銀イオンは、日用品や化粧品等として幅広く用いられている。しかし、銀ナノ粒子はイオン化しやすく、皮膚に浸透すると人体に影響する懸念があり、特に欧州や中国では使用規制が厳しくなりつつある。そのため、海外規制対策で銀の代替となる抗菌性材料の開発が急務になっている。そこで、代替材料として極めてイオン化し難い金に着目し、プラズマ技術を用いて化粧品原料の無機粉体上に金ナノ粒子を分散担持させることを試みるとともに、得られた粉体が抗菌性を示すか調べた。また、金ナノ粒子は表面プラズモン共鳴によって鮮やかな赤色を呈することから、粒子径の微細化によってより高級感のある赤みの付与を目指した。

一方、白色で紫外線防御能を示す酸化チタンは、化粧

品や色材として広く用いられている。しかし、凝集粒子が存在するなど粒子径が大きい場合、紫外線防御能が落ちるだけでなく、可視光の散乱によって白みが強くなりすぎて肌に塗った際に白浮きしてしまう。高い紫外線防御能と透明感のある白さを発現させるためには微細な粒径のまま均一分散させる必要があるが、酸化チタンの等電点が5~6であるため、主な使用環境である中性付近での分散性が低い。以前当所では酸化チタン上に等電点が約9のアルミナを付着させることで分散性を向上させたが、依然として中性付近では一部が凝集してしまった。そこで、本研究では等電点が2~3程度と中性から離れているシリカを付着させることで中性での分散性を改善し、化粧品や色材としての性能向上を目指した。

2. 実験

2.1 金ナノ粒子担持粉体の合成

電源に巻線式ネオントランス、電極にPt線(φ1.0 mm)を用い、反応容器にはArバブリングした純水に塩化金酸水溶液と母粉体(板状アルミナ等)、添加剤を加え、全量を250 mLとした。その後、容器上部からArガスを3.0 L/minで供給しながら3 kVの電圧をかけ、Pt電極と水

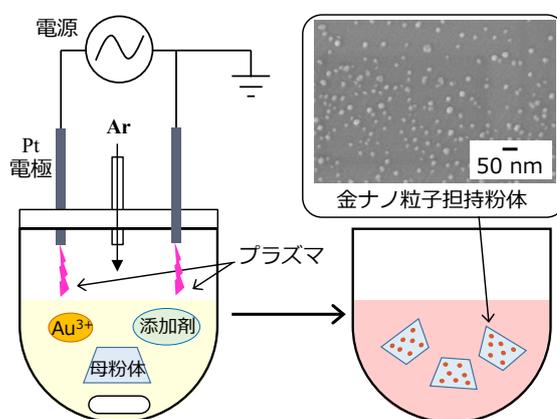


図1 金ナノ粒子担持粉体の合成

溶液の間で 30 分間プラズマ放電させた。浴温は 25°C に保ち、スターラー攪拌を行いながら処理を行った (図 1)。

2.2 酸化チタンの高分散化

反応容器に一次粒子径 35 nm の微粒子酸化チタン 5 g、イオン交換水、28 vol.%アンモニア水を添加し、pH10 の 0.5%微粒子酸化チタン懸濁液 1000 g を調製した。この懸濁液に対し、超音波洗浄器 (周波数:40 kHz, 出力:80 W) による予備分散処理を 15 分間行った。次に、気中電極として Pt 線 (ϕ 1.0 mm) を、水中電極としてシリコンウエハ (ϕ 100x0.5 mm, P-type Low [100]) を配置した。電源として高電圧パルス電源を用い、4.0 L/min で Ar ガスを流しながら 4 kV の電圧を印加することで Pt 電極と液面間にプラズマを発生させた。浴温は 25°C に保ち、超音波処理を行いながらプラズマ処理を行った (図 2)。

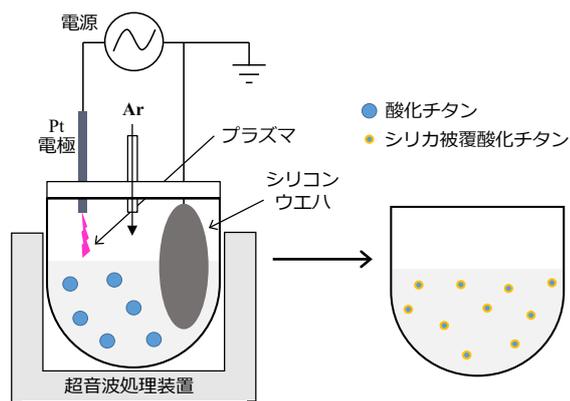


図2 酸化チタンのシリカ被覆

3. 結果と考察

3.1 金ナノ粒子担持粉体の合成

添加剤として銀ナノ粒子担持粉体の合成に有効であったアンモニアのほか、エタノール、1-プロパノール、グリセリンを検討した。得られた粉体の XAFS スペクトルを測定した結果、0 価の金と一致し、いずれの条件でも粉体上に担持されたナノ粒子は金ナノ粒子であることが確かめられた。次に、プレスした金ナノ粒子担持粉体表面の色調を分光光度測色計で測定し、CIELAB 値 (a^* 、 b^*) で示した (図 3)。なお、CIELAB は色を L^* (明度)、 a^* (赤と緑の度合い)、 b^* (黄色と青の度合い) の 3 要素で表す指標である。 a^* 、 b^* は、それぞれ 0 を境に正の値を取るほど赤みまたは黄みが強いのを示し、逆に負の値を取る

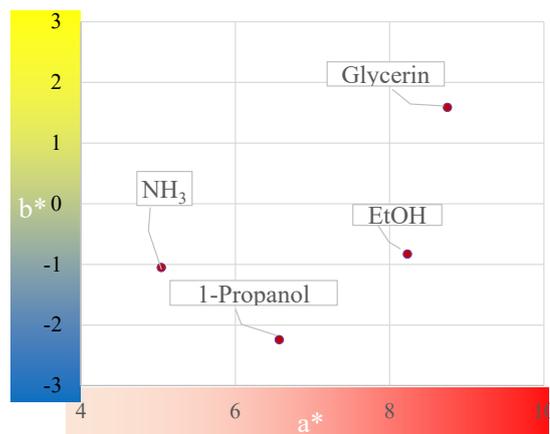


図3 反応添加剤による金ナノ粒子担持粉体の色調

ほど緑みまたは青みが強いことを示す。その結果、添加剤としてアンモニアを用いた場合は a^* 値 b^* 値ともに低く、青みがかった赤色であったのに対し、アルコール系添加剤を用いた場合の方が a^* 値 b^* 値ともに高く、グリセリンを添加した場合が最も鮮やかな赤色の色調であることが示された。金ナノ粒子の色味は粒子径に依存し、粒子径が小さくなるほど赤みが強くなるため、グリセリン添加系が最も粒子径が小さいことが示唆された。実際、SEM 観察において、アンモニアを添加した場合の金ナノ粒子の粒子径は 30~50 nm 程度であったが、グリセリンを添加した場合は 10~20 nm 程度と最も小さいことがわかった。また、作製した金ナノ粒子担持粉体は、ニキビの原因となるアクネ菌に対して銀ナノ粒子と同等の抗菌作用を示した。一方、原子吸光法による溶出性試験での金イオンの溶出量は 0.40 ppm であり、最も厳しい溶出基準である中国の化粧品安全技術規範の 10 ppm を大きく下回った。

アルコール系添加剤が金ナノ粒子の微細化に効果が高かった理由について、系中のラジカル反応の観点から考察する。プラズマ反応系中にアルコールを添加すると、反応性の高い水素ラジカルや水酸化ラジカルと反応してアルコールラジカルが生成する。この場合、金イオンの還元には水素ラジカルだけでなく、このアルコールラジカルも作用すると考えられる。水素ラジカルは寿命が非常に短いため、金イオンの還元反応はプラズマ照射点のごく近傍に限定されるが、アルコールラジカルはアルキル基の超共役により比較的安定なラジカルであるため、プラズマ照射点近傍からある程度拡散することができる。

よって、金イオンの還元反応場も照射点近傍のみに留まらず広がりを持つことができるため、生成した金ナノ粒子同士の衝突による凝集を抑えることができ、分散性も向上したと考えられる。

3.2 酸化チタンの高分散化

図 2 に示したプラズマ処理後の酸化チタンの XAFS スペクトルを測定した結果、Si 成分については非晶質のシリカ (SiO_2) とスペクトルが一致した。また、SEM-EDS から Si 成分は粉体上の全面にわたって検出されており、酸化チタン上に非晶質シリカが被覆されていることが示された。プラズマ処理前後の酸化チタンのゼータ電位を測定した結果、未処理の酸化チタンは等電点が 5.6 であったのに対し、プラズマ処理された酸化チタンの等電点は 4.7 に低下していた。これは、等電点が低いシリカが表面に被覆されたためと考えられる。

次に、動的光散乱法によって pH6 における酸化チタンの粒度分布を測定した (図 4)。動的光散乱法は、一次粒子の凝集体として液中を運動する二次粒子の粒子径を評価することができるため、分散性の指標となる。その結果、未処理の酸化チタンの平均粒子径は 1213 nm であった。一次粒子径 35 nm の酸化チタンが著しく凝集し、マイクロメートルサイズの粗大粒子となったことを示している。一方、プラズマ処理された酸化チタンの平均粒子径は 191 nm であり、凝集が大きく抑えられている。これは、プラズマ処理された酸化チタンは等電点の低下 (4.7) によって pH6 においても表面が負電荷を帯びており、粒子間の静電反発によって高い分散性を維持できたためと考えられる。一方、未処理の場合は等電点 (5.6) が pH6

と近いため、表面電荷がほとんどなく、ファンデルワールス力が優位となって凝集が生じたと推察される。

4. 結言

液面プラズマ技術を用いて、金ナノ粒子担持粉体の合成と、酸化チタンのシリカ被覆による高分散化技術を確立した。金ナノ粒子担持粉体を合成する際にアルコール系添加剤を添加すると、金の粒子径が微細化し、粉体の赤みも増した。また、抗菌性化粧品材料として従来の銀ナノ粒子はイオン化による溶出が避けられなかったが、金ナノ粒子は溶出がほとんどなく、抗菌性は銀ナノ粒子と同等であった。そのため、金ナノ粒子担持粉体は海外規制に適應する安全性と抗菌性、高級感のある色調を併せ持つ化粧品材料として応用が期待される。

また、酸化チタンのシリカ被覆は従来手法では困難な中性領域での酸化チタンの高分散化を実現した。一次粒子径 35 nm、二次粒子径 200 nm 以下の酸化チタン分散液は紫外線吸収能が高く、透明感のある白さも併せ持つことから、日焼け止めやファンデーションの他、化粧水や乳液等へ応用が期待される。

参考文献

- 1) K. Yamaguchi, M. Ito, S. Takashima, M. Oka, H. Asano: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **88**, pp. 73-77 (2015)
- 2) 岡真佐人、浅野浩志、伊藤美智子、浅見悦男、高島成剛、青木猛、山口浩一、村瀬由明: 特許第 6093518 号、(2012)
- 3) 浅野浩志、山口浩一、岡寺俊彦、伊藤美智子、高島成剛、柴田信行: 特許第 6956970 号、(2017)

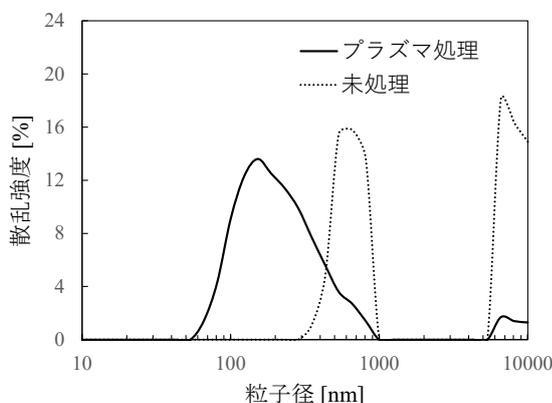


図 4 pH6 における酸化チタンの粒度分布

機械的・熱的特性に優れるバイオマスナノファイバー/ビスフェノール A 型エポキシ樹脂複合体の作製方法

波多野諒、富永雄一*、今井祐介*、中野万敬

エポキシ樹脂は塗料や接着剤、構造材料として幅広く用いられている。特に高強度が求められる構造材料用途としては、ガラス繊維や炭素繊維が充填材として使われているが、再利用や焼却が難しく、大半が埋め立て処分されている。一方、バイオマスであるセルロース、キチン、キトサンのナノファイバー(CeNF、ChNF、CsNF)も高強度で線膨張係数が低いなど、優れた機械的・熱的特性を示す。そのため、ガラス繊維や炭素繊維をバイオマス NF で置き換えられれば機械的特性を維持したまま環境負荷を低減することができる。しかし、親水性のバイオマス NF を汎用の疎水性ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DGEBA) 中で分散させるのは難しく、化学変性等の複雑な工程を要していた。そこで本研究では、バイオマス NF を少量の両親媒性エポキシ樹脂に分散させた後に DGEBA と混合する簡易なプロセスによって NF/エポキシ樹脂複合体を作製し、機械的・熱的特性を評価した。

図 1 に本研究における複合化プロセスを示す。なお、本研究における複合体中の NF の含有率は 1%である。両親媒性のエチレングリコールジグリシジルエーテル (EGDG) と混合した後に DGEBA と複合化させることで、バイオマス NF は疎水性の DGEBA 中でも高い分散性を保った。CsNF/エポキシ樹脂複合体の引張強度は 89.3 MPa であり、CsNF を含まないエポキシ樹脂 (ニート樹脂) の 1.3 倍であった。また、破断伸びも高く、NF のネットワーク構造によって強度と靱性が強化されたと評価できる。一方、EGDG を用いずに直接 DGEBA と複合化させた場合は CsNF が凝集し、引張強度は 26.3 MPa であった。次に、CeNF、ChNF をエポキシ樹脂と複合化し、機械的特性を比較した。その結果、引張強度は CeNF/エポキシ樹脂複合体が 88.8 MPa、ChNF/エポキシ樹脂複合体が 97.6 MPa であった。NF のアスペクト比は、比表面積や NF 懸濁液の沈降試験、SEM 観察等から ChNF が最も高いと推定されたため、ChNF はネットワーク構造が強く、最も補強性能が高かったと考えられる。また、NF/エポキシ樹脂複合体で 2 枚の SUS 板を接着し、せん断接着強度及び T 字剥離強度を測定したところ、いずれもニート樹脂より高かった。

*国立研究開発法人産業技術総合研究所

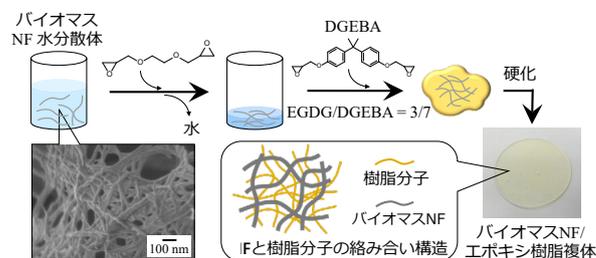


図 1 バイオマス NF とエポキシ樹脂の複合化プロセス

接着強度及び剥離強度向上の要因として、複合体の強度と靱性の向上によって接着層の凝集破壊強度が高まったことが考えられる。

NF/エポキシ樹脂複合体は、ニート樹脂と比べてガラス転移温度は高く、線膨張係数は低かった。この特性は CsNF を用いた場合に最も顕著であった。NF と樹脂分子の絡み合い構造によって、樹脂分子の熱運動が妨げられたためと考えられる。特に CsNF 中のアミノ基はエポキシ樹脂と結合するため、より強く樹脂分子の運動が抑えられた可能性がある。また、エポキシ樹脂の硬化前後の密度差から硬化収縮率を評価した。その結果、NF/エポキシ樹脂複合体はニート樹脂と比べて 3 割程度低い硬化収縮率を示し、特に CsNF を用いた場合が最も低かった。NF のネットワークが硬化中の樹脂分子の再配列を抑制し、樹脂分子が密な構造を取りにくかったためと考えられる。

本研究では、化学変性等を行うことなくバイオマス NF を疎水性のビスフェノール A 型エポキシ樹脂に分散させる手法を見出した。得られた NF/エポキシ樹脂複合体は優れた機械的・熱的特性を示し、ガラス繊維や炭素繊維強化樹脂に替わる構造材料、硬化時や温度変化による寸法変化の少ない接着剤や塗料等として応用が期待される。

掲載誌: *Cellulose*, **32**[5], pp. 3189–3206 (2025)

Preparation process for biomass nanofiber/bisphenol A-type epoxy resin composites with superior mechanical and thermal properties

Ryo HATANO, Yuichi TOMINAGA, Yusuke IMAI and Kazunori NAKANO

液面プラズマ処理による微粒子酸化チタンの高分散化

波多野諒、巢山拓、柴田信行、川瀬聡、岡寺俊彦*、山口剛*、澤田均*、高島成剛**

酸化チタンは紫外線防御能を持ち、化粧品等に配合されている。より高い紫外線防御能と塗布時の透明感を得るためには、微粒子酸化チタンを溶媒中に良好に分散させる必要がある。特に化粧品用途においては、製剤過程への影響や人肌へのストレスなどを考えると、分散剤等を使用せず高分散化させることが望まれている。我々は以前、水面上の電極と液面間で発生させる液面プラズマを用いて、分散剤を用いない微粒子酸化チタン水分散液の調製手法を報告した。これは、微粒子酸化チタン表面にアルミナを被覆し、等電点を元々の約6から約9まで上昇させることで酸性～弱酸性領域において粒子間の静電反発を増加させ、高分散化させるものであった。しかし、等電点に近い中性領域では十分な静電反発が得られず、凝集が見られた。そのため、中性付近での高分散性が求められる化粧品用途としては課題があった。そこで本研究では、液中電極としてシリコンを用いて液面プラズマ処理を行い、等電点が2～3であるシリカを微粒子酸化チタンに被覆することを試みた(図1)。

図1の手法によってプラズマ処理された微粒子酸化チタンのXAFSスペクトルを測定した結果、表面に非晶質シリカが生成していることが確認された。図2にプラズマ処理前後の微粒子酸化チタンの二次電子像を示す。高倍率の二次電子像から、処理前後で一次粒子径にほとんど変化は見られなかった(a1, b1)。一方、低倍率の二次電子像を見ると、処理前の微粒子酸化チタンは数 μm 程度の球状の凝集体を形成しているのに対し、処理後の微粒子酸化チタンでは凝集体はほとんど生じていなかった(a2, b2)。また、EDXの結果から、ケイ素はプラズマ処理された微粒子酸化チタン表面の全域にわたって検出されていた。

プラズマ処理前後で微粒子酸化チタンの等電点は5.6から4.7に低下した。その結果、pH6における分散液中

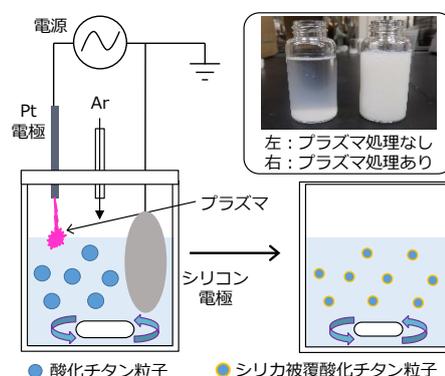


図1 酸化チタンの液面プラズマ処理概略図

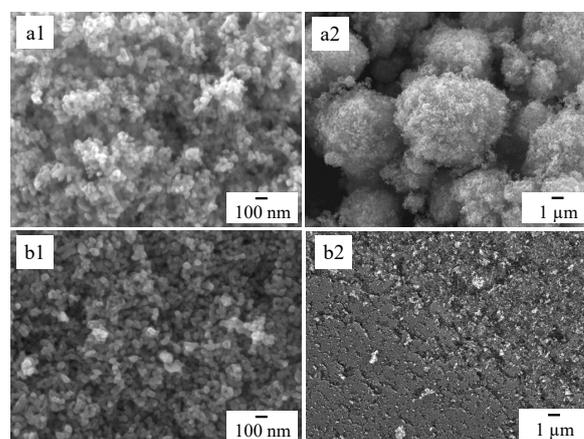


図2 微粒子酸化チタンのSEM観察像

プラズマ処理前(a1, a2), 処理後(b1, b2)

の微粒子酸化チタンの平均粒子径は、プラズマ処理前の1213 μm から処理後の191 μm へ大きく低下した。これらの結果から、液面プラズマ処理によって微粒子酸化チタン全体にシリカが被覆され、等電点が低下することによって中性付近での静電反発力が強まり、分散性が向上したと考えられる。

掲載誌：粉体工学会誌, 61[9], pp. 544-550 (2025)

High Dispersion of Titanium Dioxide Nanoparticles by Plasma on Liquid Surface

Ryo HATANNO, Taku SUYAMA, Nobuyuki SHIBATA, Satoru KAWASE, Toshihiko OKADERA, Tsuyoshi YAMAGUCHI, Hitoshi SAWADA and Seigo TAKASHIMA

*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

ポリフェニレンサルファイド (PPS) 樹脂複合材におけるガラスフィラーの膨張・破壊によるめっき前処理法

浅野成宏、三宅猛司、松本宏紀、中野万敬、岡本和明

ABS樹脂は、めっき素材として最も広く使用されているプラスチックである。一方、ABS樹脂の熱変形温度は約100℃と低く、耐熱性が求められる製品への応用は困難である。そのため、めっき素材として耐熱性に優れたエンジニアリングプラスチックの一つであるPPS樹脂が注目されている。ガラスフィラー含有PPS樹脂にめっきを施すための前処理としては、フッ酸などを用いて表面のガラスフィラーを溶解して微細孔を形成する手法が知られている。しかし、強酸を使用することによる母材への影響や取扱いの難しさなどの課題がある。本研究では、弱酸であるシュウ酸とカルシウムとの高い反応性に着目し、ガラスビーズ中のカルシウムとシュウ酸を反応させてビーズを膨張・破壊し、樹脂表面から除去して微細孔を形成する新しいめっき前処理法を検討した(図1)。

まず、シュウ酸処理がガラスビーズに与える影響を評価するため、ビーズ単体の処理前後についてFT-IRスペクトルおよびSEM像を比較した。FT-IRでは、処理後にシュウ酸カルシウムのピークが確認された。SEM像では、未処理のガラスビーズは真球に近い形状であったが、処理後は約1.5倍に膨張し、割れが生じていた(図2)。これらの結果より、ガラスビーズ中のカルシウムがシュウ酸と反応してシュウ酸カルシウムを生成し、それに伴いビーズが膨張・破壊されたと考えられる。

次に、本手法がガラスビーズ含有PPS樹脂表面に及ぼす影響を検討するため、各処理後の試験基板を超音波洗浄し、SEM観察を行った(図3)。未処理(a)では孔は観察されなかったが、硝酸処理後(b)ではスキン層の除去によりガラスビーズの一部が脱落し、孔が形成されていた。シュウ酸処理後(c)では、膨張したガラスビーズがPPS樹脂表面から露出していた。硝酸処理とシュウ酸処理を組み合わせた(d)では、表面のガラスビーズが除去され、1~16μmの無数の孔が観察された。これらの結果より、図1に示すように、硝酸処理でスキン層を除去した後にシュウ酸処理を行い、膨張・破壊したガラスビーズを超音波洗浄により除去することで、多数の微細孔を有する表面が得られることが明らかとなった。

このようにして形成された微細孔を有する表面にめっ

きを施すと、未処理の場合と比較してめっき密着強度が向上した。さらに、孔数と密着強度の間には密接な関係があることも確認された。

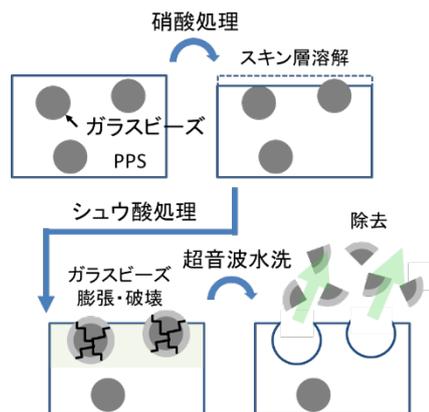


図1 ガラスビーズの膨張・破壊による微細孔の形成

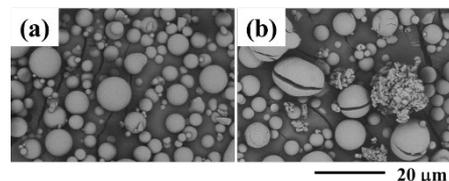


図2 ガラスビーズのSEM像
(a)未処理、(b)シュウ酸処理後

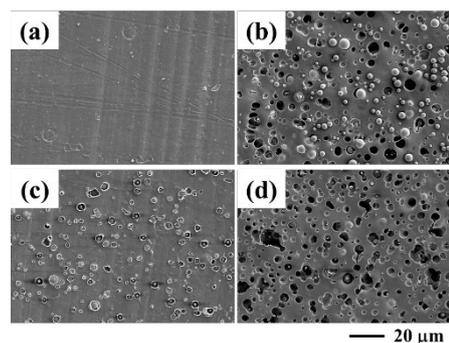


図3 PPS樹脂表面のSEM像
(a)未処理、(b)硝酸処理後、(c)シュウ酸処理後、
(d)硝酸処理+シュウ酸処理後

掲載誌：表面技術，75 [9]，pp.415-417 (2024)

Plating Pretreatment Method by Expansion and Destruction of the Glass Filler of Polyphenylene Sulfide (PPS) Resin Composites

Narihiro ASANO, Takeshi MIYAKE, Hiroki MATSUMOTO, Kazunori NAKANO, Kazuaki OKAMOTO

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鮮やかな赤色を呈し、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等が知られている。しかし、還元剤や分散剤を使用する手法は、安全性が重要となる化粧品用途への適用が難しい。我々は以前、塩化金酸水溶液にアルミナを加え、2本の電極を水溶液の液面上部の気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。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た。これは添加剤の残留がないクリーンな手法であるが、金ナノ粒子の粒径は20~50 nm程度が多く、粉体の色味はやや青みがかった。そのため、化粧品として高級感のある赤味を発現させるにはさらに粒径を小さくすることが課題であった。

そこで我々は、グリセリン等の多価アルコールを水溶液中に添加して液面プラズマ処理を行う手法を發明した(図1)。図2は生成した金ナノ粒子担持硫酸バリウム粉体のSEM観察像であり、白い粒子状のものが金ナノ粒子である。金ナノ粒子の粒径はほとんどが10~20 nm程度であり、粉体も鮮やかな赤い色味と高い抗菌性を示した。多価アルコールは還元種である系中の水素ラジカルを補足し、アルコールラジカルとなる。アルコールラジカルは水素ラジカルより寿命が長いため、金イオンの還元反応場がプラズマ照射点近傍から広がりを持つことができる。その結果、還元された金ナノ粒子同士が凝集しにくくなり、微細な粒径のまま粉体上に担持されたと考えられる。また、先願ではアンモニアを添加剤として用いることから、pH低下を避けるために希ガス雰囲気下でプラズマ処理を行う必要があったが、本願では希ガスだけでなく大気中でプラズマ処理を行っても同様に微細な金ナノ粒子が担持された粉体を得ることができる。

本手法は人肌にストレスを与える可能性のある添加剤を使用せずに金ナノ粒子担持粉体を製造する安全な手法

*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

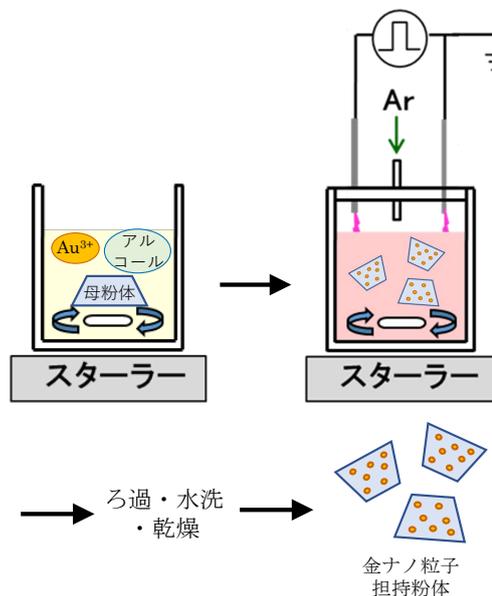


図1 本願による液面プラズマによる金ナノ粒子担持粉体の製造方法

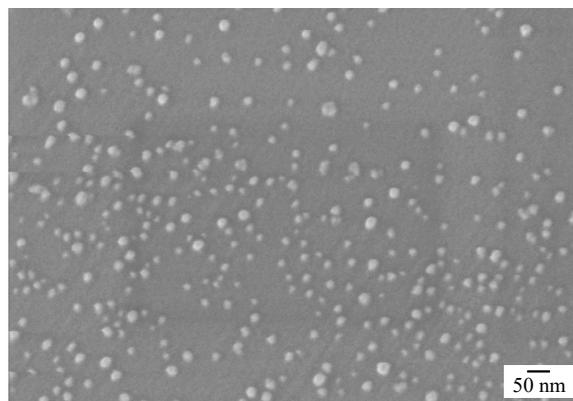


図2 金ナノ粒子担持硫酸バリウム粉体の表面

である。また、先願に比べて金ナノ粒子の粒径を微細化できるため、より鮮やかな色味と高い抗菌性を発現させることができる。そのため、高級感のある赤みを持つ化粧品材料としてリップやアイシャドウなどへの応用が期待される。

出願番号：2020-77857（出願日：2020年4月25日）

特許番号：7551076（登録日：2024年9月6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

名古屋市工業研究所研究報告No.110

令和8年1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課