

# 技 術 論 文



# 振動試験における群遅延時間を用いた 非ガウス型ランダム振動生成法

## *Method of Generating Non-Gaussian Random Vibration Using Group Delay Time for Vibration Test*

細山 亮\* 中嶋 隆勝\*  
Akira Hosoyama Takamasa Nakajima

(2011年6月21日 受理)

Vibration test systems in use today generate Gaussian acceleration time histories using road data PSD (Traditional method). Nevertheless, it often happens that field-measured vibrations have non-Gaussian time histories. Consequently, a difference exists between the acceleration time history of road data and that generated using the traditional method. Therefore, the accuracy of current vibration test systems is not sufficiently high. For this research, we proposed and evaluated a method of generating non-Gaussian random vibration based on an earthquake vibration generation method. We demonstrated the validity of the proposed method through comparison with acceleration time histories obtained from road data, the proposed method, and the traditional method. The proposed method is expected to eliminate damage during transport and to reduce excessive packaging.

**Key Words:** packaging, transport, vibration test, acceleration, non-gaussian distribution, kurtosis

### 1. はじめに

包装貨物振動試験は、包装貨物の安全性を事前に確認するための試験である。この振動試験は、振動試験機の性能向上とともに、正弦波一定振動試験、正弦波掃引振動試験、ランダム振動試験へと変遷してきた。現在、ランダム振動試験が一般的に行われているが、振動波形を実輸送時の波形と比較すると、両者の波形には差異が見られることが多い。すなわち、ランダム振動試験で発生する加速度はガウス分布に従うのに対し、実輸送時に発生する加速度は非ガウス分布になる場合がある<sup>1)</sup>ため、両者の波形には違いが生じている。

このような違いに着目し、実輸送時の振動をより精度良く振動試験で再現することを目的として、非ガウス型ランダム振動を生成するための研究がこれまで行われてきた。Rouillard<sup>2)</sup>は、様々な加速度実効値と継続時間を持つガウス型ランダム振動をつなぎ合

わせることで非ガウス型ランダム振動を生成している。Smallwood<sup>3)</sup>は、非ガウス性を表す指標である尖度と歪度を用いて非ガウス分布を定量化し、目標の尖度と歪度を持つ非ガウス型ランダム振動を得るためにZMNL(Zero-memory nonlinear)関数を用いてガウス型ランダム振動を非ガウス型に変換している。また、Steinwolf<sup>4)</sup>は、ランダム振動を生成するときに設定する位相に着目し、生成した振動が目標の尖度と歪度を持つような位相を探索する方法を提案している。このように、非ガウス型ランダム振動を生成する方法がいくつか提案され、振動試験の精度向上に大きく寄与してきた。

しかしこれらの方法には、(1)生成した振動の確率密度分布が目標の確率密度分布と合致しない場合がある、(2)ガウス型から非ガウス型へランダム振動を変換する処理の前後でパワースペクトル密度(以下、PSDと略す)が変化する、(3)データ処理に時間がかかる、という問題があり、決定的な方法は未だ確立されていないのが現状である。

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

そこで本研究では、上記の問題点を改善した新しい振動生成法を提案する。具体的には、設定値通りの尖度を持つ振動が生成可能であり、PSDが原理的に変化せず、そして、短時間で振動が生成できる方法を示す。さらに、提案した方法により、実測振動のPSDに基づいて非ガウス型ランダム振動を生成し、提案法と実測振動の確率密度分布について再現性の検証を行う。

## 2. 非ガウス型ランダム振動生成法

### 2.1 非ガウス分布の定量化

本研究では、尖度を用いて非ガウス分布の定量化を行う。尖度は次式によって求めることができる<sup>5)</sup>。

$$K = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ((x_i - m)^4)}{\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ((x_i - m)^2)\right)^2} \quad (1)$$

ここで、 $N$ はデータ数、 $x_i$ は加速度、 $m$ は加速度の平均値を表す。加速度がガウス分布に従うときに尖度の値は3となり、ガウス分布に従わないときは3以外の値となる。また、尖度の値が3より大きい値を持つとき、ガウス分布の場合と比べて、より高い加速度が発生するようになる。

### 2.2 従来のランダム振動生成法

ランダム振動の時刻歴データは、次式により生成される<sup>5)</sup>。

$$x(t) = \sum_{k=1}^L A_k \cos(2\pi k \Delta f t + \phi_k) \quad (2)$$

$$A_k = \sqrt{2\Delta f S(k\Delta f)}$$

ここで、 $L$ はデータ数、 $A_k$ は $k$ 次成分の振幅、 $\Delta f$ は周波数分解能、 $\phi_k$ は $k$ 次成分の位相、 $S(k\Delta f)$ はPSDを表す。ここで、与えなければならないパラメータは、PSDと位相である。いま、各種試験規格<sup>6,7)</sup>を見ると、ランダム振動試験の試験条件としてPSDが一般的に与えられている。しかし、もうひとつのパラメータである位相に関する情報については記述されていない。そのため、位相については、振動試験機の制御システムで、0から $2\pi$ までの値が一様乱数で与えられている。そして、発生する加速度は常にガウス分布となっている。

### 2.3 地震動再現手法

これまで、地震動を再現する方法の一つとして、位相に着目した研究が行われてきた<sup>8)</sup>。その中で、位相を周波数で微分したものである群遅延時間が振動波

形の包絡形状と密接な関係にあることが示されている<sup>9)</sup>。いま、群遅延時間が $N(m, \sigma^2)$ (平均値 $m$ 、標準偏差 $\sigma$ の正規分布)に従うとすると、生成される振動の包絡形状は、 $m$ と $\sigma$ の2つのパラメータによって決定される。

このうち、標準偏差は時刻歴波形の広がりを示すパラメータである。標準偏差の値が大きいとき波形の包絡形状はなだらかな山型を示し、標準偏差の値が小さいときは尖った山型を示す。すなわち、標準偏差の値が小さくなるほど、高い加速度が発生するようになる。標準偏差と振動波形には上記の関係があるため、標準偏差を変化させることによって、発生加速度の確率密度分布を変えることができ、尖度を制御することが可能となる。

もう一つのパラメータである平均値は、振動波形が尖った山型の包絡形状を持つとき、山形の頂点における時刻位置、すなわち最大加速度が発生するときの時刻位置を示す。そのため、平均値を変えることによって、最大加速度が生じる時間を変化させることができるが、波形の包絡形状には影響を与えないため尖度にはほとんど影響しない。従って、尖度を制御するためには、標準偏差のみをパラメータとして変化させればよいことがわかる。

いま、群遅延時間を $t_{gr}$ 、振動数を $f$ 、位相を $\phi$ とおくと、群遅延時間は次式で表される<sup>9)</sup>。

$$t_{gr}(f) = \frac{1}{2\pi} \frac{d\phi}{df} \quad (3)$$

ここで、式(3)を離散化すると次式のように表すことができる。

$$t_{gr}(k\Delta f) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\phi}{\Delta f} \quad (4)$$

ここで、 $\Delta\phi$ は位相差を表すため、

$$\Delta\phi = \phi_k - \phi_{k-1} \quad (5)$$

と書け、上式を式(4)に代入し整理すると、 $k$ 次成分の位相は以下ようになる。

$$\phi_k = \phi_{k-1} + t_{gr}(k\Delta f) 2\pi \Delta f \quad (6)$$

従来のランダム振動生成法では、位相を単に0から $2\pi$ までの一様乱数で与えていたが、地震動再現手法では式(6)によって位相を与える。このように、両者の違いは、位相の設定方法のみとなるため、原理的にPSDに歪みが生じることはない。また、従来法と地震動再現手法は、時刻歴データを生成する速度も従来法

と同程度である。なお、式 (6) における初期位相  $\phi_0$  は 0 から  $2\pi$  までの一様乱数で与えられる。

### 2.4 群遅延時間を用いた非ガウス型ランダム振動生成法

このように群遅延時間が正規乱数で与えられるとき、その標準偏差を制御することで、非ガウス型ランダム振動が生成できることを示した。しかし、目標の尖度を持つランダム振動を生成するためには、尖度とその制御パラメータである標準偏差の関係が必要となる。そこで本節では、目標の尖度を持つランダム振動を生成することを目的として、尖度と標準偏差の関係について調べた。

ここでは、標準偏差の値を 110 から 400 まで変化させ、それぞれの標準偏差に対してランダム振動を生成し尖度を求めた。Fig. 1 に振動を生成する際に用いた PSD を示す。また、1 フレームあたりのデータ数は 1024 点とし、波形を制御するもう一つのパラメータである平均値については、フレームの中央に波形の最大値が来るように 512 と設定した。尖度の値を求めるとき、データ点数が少ないとばらつきが非常に大き

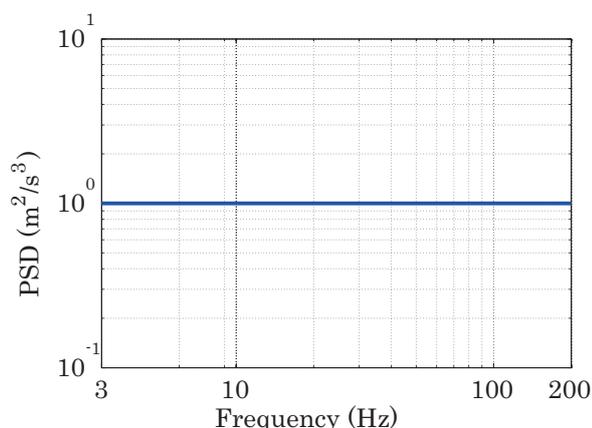


Fig. 1 Flat PSD in the frequency range 3-200 Hz.

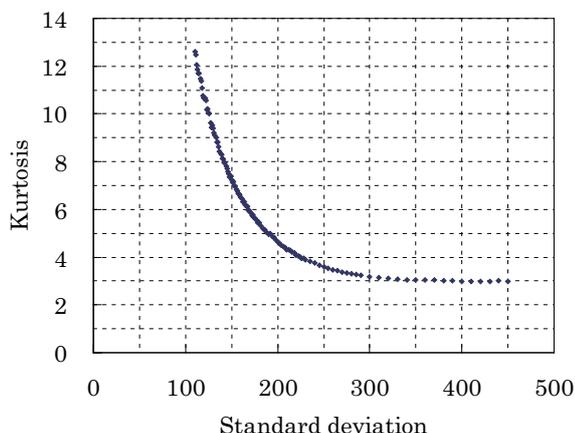


Fig. 2 Relationship between kurtosis and standard deviation.

いものとなる。そこで、十分な長さのデータ数として、100 フレーム分のデータ数 102400 点を用いて尖度を計算した。そして、この操作を 10 回繰り返して得られた尖度のデータ 10 個に対して平均値を求め、最終的な尖度の値とした。

Fig. 2 に尖度と標準偏差の関係を示す。この関係図を用いることで、目標の尖度を得るために設定すべき標準偏差の値を求めることができる。目標の尖度を持つ非ガウス型ランダム振動を生成するための具体的な手順は以下の通りである。

- (A) 実測データから PSD と尖度を求める。
- (B) Fig.2 から、(A) で求めた尖度に対応する標準偏差を求める。
- (C) (B) で求めた標準偏差を用いて正規乱数を生成する。
- (D) 正規乱数を式 (6) の群遅延時間に代入し、位相の設定を行う。
- (E) (A) で求めた PSD と (D) で求めた位相を式 (2) に代入し、時刻歴データを生成する。

### 3. 確率密度分布の比較による有効性の検証

#### 3.1 実験

ここでは、実際の輸送振動から求めた PSD に基づいて、従来法と提案法により時刻歴データを生成し、提案法の有効性について検証を行った。

まず、実際の輸送振動として、台車走行時の加速度を計測した。加速度センサを、Fig. 3 に示すように台車の荷台中央部に設置し、鉛直方向の加速度を計測した。また、計測時間を 80 sec、サンプリング時間を 0.5 msec と設定し、合計 160000 点の時刻歴データを採取した。

次に、台車振動から得られた PSD を用いて、提案



Fig. 3 Position of acceleration sensor.

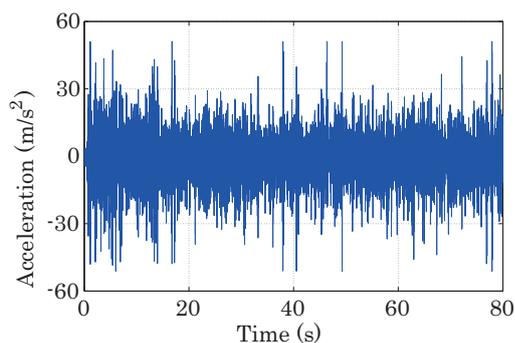


Fig. 4 Acceleration time history of cart vibration.

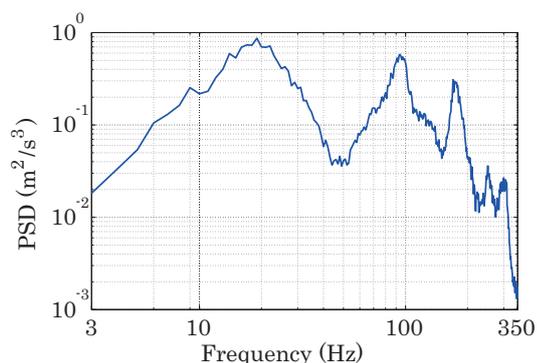


Fig. 5 PSD of cart vibration.

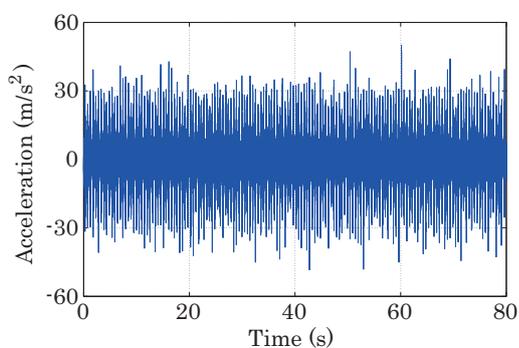


Fig. 6 Acceleration time history of non-gaussian simulation by proposed method.

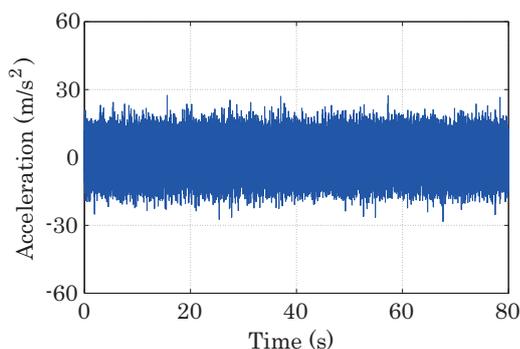


Fig. 7 Acceleration time history of gaussian simulation by traditional method.

法と従来法により時刻歴データを生成した。提案法では、台車加速度の尖度を考慮するため、台車振動の PSD に基づき 2.4 節と同様の方法で尖度と標準偏差の関係を調べ、台車の尖度に対応する標準偏差の値を読み取り、標準偏差の値を設定した。

### 3.2 結果と考察

Fig. 4 に台車の時刻歴データを、Fig. 5 に計測データから求めた PSD を示す。また、Fig. 4 の計測データから尖度を求めると尖度は 7.8 となった。Fig. 6, Fig. 7 に、提案法および従来法により生成された時刻歴データを示す。

Fig. 6 の時刻歴データから尖度を求めると 8.0 であった。実測振動の尖度は 7.8 であるため、提案法では概ね目標値どおりの尖度が得られていることがわかる。一方、従来法によって生成した時刻歴データの尖度を求めると 3.0 となった。この結果から、従来法で生成した時刻歴データはガウス分布に従うことが確認できる。

Fig. 8 に、確率密度分布に関する実測データ、従来法、および提案法の比較を示す。図より、提案法により生成された加速度と台車加速度は、比較的近い確率密度分布を持っていることがわかる。それに対し、従来法で生成した加速度はガウス分布となっているため、台車加速度とは異なった分布となっている。特に高い加速度において従来法と提案法の差が顕著に現れ、従来法では高い加速度がほとんど再現できていないが、提案法では高い加速度も上手く再現できていることがわかる。

## 4. おわりに

本研究では、包装貨物振動試験の高度化を目的として、非ガウス型ランダム振動生成法を提案し、さらに

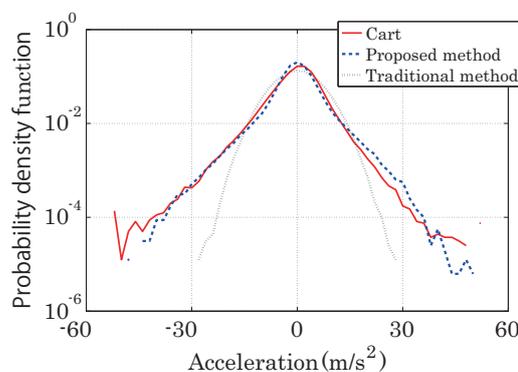


Fig. 8 Probability density functions of acceleration time histories generated by cart vibration, proposed method, and traditional method.

提案法の有効性について検証を行った。以下に得られた結果を示す。

- (1) 地震動再現手法に基づいた非ガウス型ランダム振動生成法を提案した。
- (2) 尖度と、振動波形を制御するパラメータである標準偏差の関係を示した。
- (3) 実測振動から求めた PSD に基づいて、従来法と提案法により時刻歴データを生成し、提案法は従来法よりも精度良く実測振動を再現できることを示した。

本提案法は、従来法では再現できなかった振動を再現できるため、包装貨物振動試験の試験精度向上が見込まれる。その結果、過剰包装や破損事故の減少が期待される。

## 参考文献

- 1) 細山 亮, 中嶋隆勝: 日本包装学会誌, **19**, 2 (2010) 113.
- 2) V. Rouillard and M. A. Sek: Packaging Technology and Science, **23**, 8 (2010) 423.
- 3) D. O. Smallwood: Sound and Vibration, October (2005) 18.
- 4) A. Steinwolf and R. A. Ibrahim: Probabilistic Engineering Mechanics, **14**, 4 (1999) 289.
- 5) A. Steinwolf: Sound and Vibration, September (2006) 12.
- 6) JIS Z 0232 (2004): 包装貨物—振動試験方法
- 7) ASTM Standard, D4169-08 (2008).
- 8) 和泉正哲, 渡辺孝英, 佐藤俊明, 池浦友則, 木村正彦, 石田 寛, 勝倉 裕, 飛田 潤, 大野 晋: 地震動その合成と波形処理, 理論地震動研究会編, 鹿島出版会 (1997) 131.
- 9) 和泉正哲, 勝倉 裕: 日本建築学会論文報告集, **327** (1983) 20.



# 電着ダイヤモンド砥石の放電ツルーイング法の開発

## *Electrical Discharge Truing for Electroplated Diamond Tools*

渡邊 幸司\* 南 久\* 平松 初珠\*\*

*Koji Watanabe Hisashi Minami Hatsumi Hiramatsu*

増井 清徳\*\*\*

*Kiyonori Masui*

(2011年7月8日 受理)

Electroplated diamond tools are widely used for grinding because of their high grinding efficiency. However, the height of the grain protrusion of the electroplated diamond tool is not uniform, which degrades the surface roughness. Therefore, it is necessary to make the height of diamond grains uniform. Herein, we propose a new electrical discharge truing (ED truing) method for electroplated diamond tools. This ED truing method is applicable to a conventional electroplated diamond tool whose grains (diamond) have no electrical conductivity. Results show the capability of truncating only the diamond grain tips directly using this new ED truing method and the ability to obtain an electroplated diamond tool with uniform grain height. Moreover, results show that the ground surface roughness is improved using the ED-trued electroplated diamond tool.

**Key words :** electrical discharge truing, electroplated diamond tool, truncate

### 1. はじめに

情報・通信, 医療, 環境エネルギーなどの先端技術分野では, 機器の小型化・軽量化に伴い, 使用される部品や生産用金型の加工に対し, より一層の微細化と高精度・高効率化が求められている。

このような状況の中, 電着ダイヤモンド砥石は, 砥粒保持力が高く, 切れ味に優れるため, 高効率加工に適しているばかりでなく, 複雑・微細形状の砥石を比較的容易に製作できるため, 安価な微細加工用工具として注目されている。一方で, 電着砥石は, めっき製法で台金表面にダイヤモンド砥粒を固定して製造するため, 砥粒の突き出し高さが不均一であり, 何らかの方法で突き出し高さを揃えるツルーイングを行わないと高精度加工には利用することができない。

砥石のツルーイング法としては, ツルアを用いた機械的作用による方法が一般的であるが, 小径の軸付砥石の場合, 砥石軸の剛性が低いいため, 従来の機械的なツルーイング法では加工反力により砥石軸が変形し, 正確なツルーイングを行うことは困難である。このため, 加工反力の小さな放電加工をツルーイングに利用しようとする試みが幾つか報告されている<sup>1-2)</sup>。

メタルボンド砥石などに適用されている放電ツルーイング法<sup>1)</sup>は, 導電性のバインダー(金属)を放電で除去し砥粒を脱落させる手法であるが, 砥粒層が一層のみの電着砥石に適用することはできない。新たに導電性のCVDダイヤモンド砥粒を開発し, この砥粒を用いて砥石を製作し, 高精度な放電ツルーイングを実現した報告<sup>2)</sup>があるが, 導電性のない一般のダイヤモンド砥石には適用できない。

近年になって, 絶縁性セラミックスの放電加工<sup>3)</sup>が可能となり, 非導電体のダイヤモンド粒子そのものを

\* 機械金属部 加工成形系

\*\* 情報電子部 制御情報系

\*\*\* E.D.M. ラボ

放電加工する研究が報告<sup>4-6)</sup>されるようになった。これらによれば、放電加工油から生成される熱分解カーボンを非導電体のダイヤモンド上にうまく形成させながら加工を行えば、ダイヤモンド砥粒自体を放電加工することができると考えられている。

本研究では、導電性を有しないダイヤモンド砥粒で作られた一般的なダイヤモンド砥石の砥粒先端部のみを放電加工することで、砥粒突き出し高さを揃える放電ツルージング法を提案し、小径軸付電着ダイヤモンド砥石への適用の可能性について検討した。

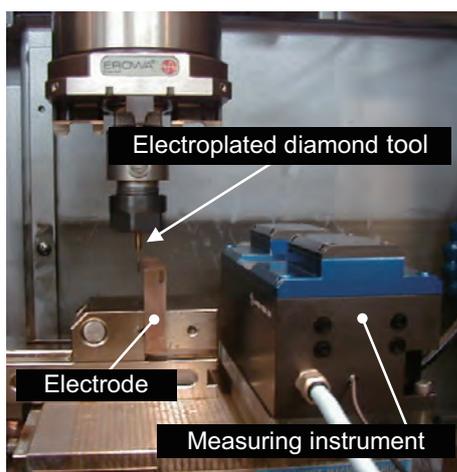


Fig. 1 Appearance of experimental equipment for electrical discharge truing.

## 2. 実験方法

放電ツルージング実験は、Fig. 1 に実験装置の外観を示すように、放電加工機の主轴に取り付けた軸付電着ダイヤモンド砥石をテーブル上に固定した銅タングステン合金電極（以下ではブロック電極）で放電加工することで行った。この時、ダイヤモンド砥粒に初期の放電を発生させるために、あらかじめ砥石全体を金蒸着した。また、本実験は放電加工油中で行った。

具体的なツルージング手順としては、低速 ( $20 \text{ min}^{-1}$ ) で回転する軸付砥石にステップ状の送りを与えてブロック電極に近づけることで軸付砥石の放電加工を行った。この時、各ステップ送り毎に、砥石の位置を固定して一定時間放電加工（タイマー加工）し、突出した砥粒の先端部を完全に除去した後、次のステップ送りを与えた。詳細な放電ツルージング条件を Table 1 に示す。

ツルージング前後の砥石形状は、ユニオンツール（株）製微細工具測定器を用いて測定した。Fig. 2 に示すように、回転する砥石が1回転する間にLEDの平行光（厚さ = 約  $1 \mu\text{m}$ ）を遮った幅を計測し、これを砥石直径とした。さらに、砥石をZ軸（垂直）方向に移動させながら、各断面での直径を計測し、砥石形状を求めた。

Table 1 Experimental conditions.

EDM-machine	Sodick AP1L
Discharge current	$i_e = 2 \text{ A}$
Open circuit voltage	$u_i = 120 \text{ V}$
Discharge duration	$t_e = 1 \mu\text{s}$
Duty factor	$\tau = 10 \%$
Workpiece	Electroplated diamond tool : (+) Diameter: $\phi 1.0\text{mm}$ , grain size: #140 Gold deposition : almost $50 \text{ nm}$
Electrode	Cu-W : (-)
Rotating speed	$20 \text{ min}^{-1}$
Step feed	$1 \mu\text{m}$ , $5 \mu\text{m}$
Dielectric working fluid	EDM oil

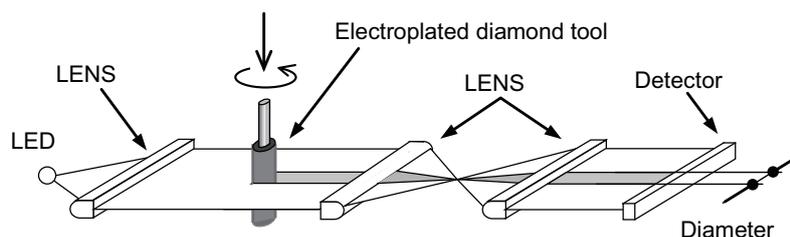


Fig.2 Measuring system for profile of diamond tool.

Fig. 3は、砥石形状の測定例を示す。Z軸方向の測定ピッチは砥石の平均粒径(約100 μm)の1/10(10 μm)とした。ここで、計測した砥石形状は、回転軸対称であるため、砥石直径を1/2倍し、半径で表示した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 ダイヤモンド砥粒の放電加工特性

放電ツルーイングに適した加工条件を検討した。本実験では、加工後の観察や計測が容易なように、比較的粒子サイズが大きな#40ダイヤモンド砥粒(平均粒径=420 μm)を用いた。

Fig. 4は、最大放電電流値( $i_e$ )が1 Aの場合の放電持続時間( $t_e$ )と加工速度、放電発生数の関係を示す。加工速度は放電持続時間を短く設定するほど高くなる傾向を示す。この時、放電発生数( $N$ )は、放電持続時間( $t_e$ )の減少に対してほぼ反比例して増加することから、加工点に投入されるエネルギー( $\propto N \times t_e$ )は、いずれの加工条件でもほぼ等しいと考えられる。このことから、ダイヤモンドの放電加工速度を高めるためには、放電持続時間を短く設定した方が有効である。

Fig. 5は、放電持続時間が1 μsの場合の最大放電電流値と加工速度の関係を示す。加工速度は、 $i_e = 2$  Aの場合に最も高い値を示す。 $i_e = 5$  Aの場合、設定したパルス幅(1 μs)より長い放電持続時間を持った放電パルス波形が加工中に多数観察された。 $i_e = 5$  Aで加工速度が低下するのは、放電持続時間が長い放電パルスの発生が、原因であると考えられる。

以上の結果から、加工速度が比較的高い値を示す  $t_e = 1$  μs,  $i_e = 2$  Aで、以下のツルーイング実験を行った。

#### 3.2 電着ダイヤモンド砥石の放電ツルーイング

放電ツルーイングにおいては、各ステップ加工時のステップ送り量とタイマー加工の加工時間がツルーイング精度と加工能率に影響すると考えられる。

Fig.6は、ステップ送り量1 μm, 5 μmでタイマー加工した場合の電圧電流波形を示す。ステップ送り量が5 μmの場合、短絡波形(図中矢印)が観測される。これは、ステップ送り量が放電ギャップ以上の場合、砥石の回転速度にサーボが追従せず、砥粒先端部と電極が接触するためと考えられる。一方、ステップ送り量が1 μmの場合、短絡波形は認められず、正常な放電ツルーイングが繰り返されている。このことから、ステップ送り量は1 μmとして、以下の実験を行った。

タイマー加工時間としては、ステップ送り後、放電がほとんど発生しなくなるまでの時間に設定することが加工能率の点で望ましい。そこで、1 μmのステッ

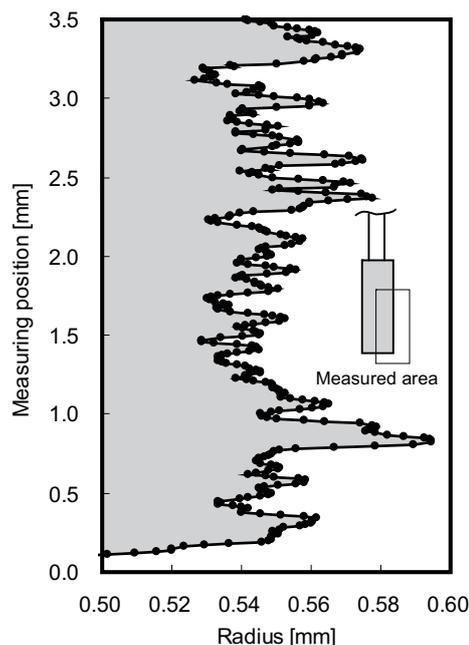


Fig. 3 Profile of electroplated diamond tool.

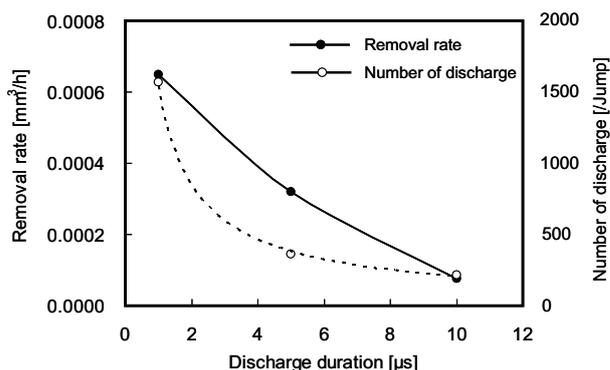


Fig. 4 Relationship between removal rate and number of discharge ( $i_e = 1$  A).

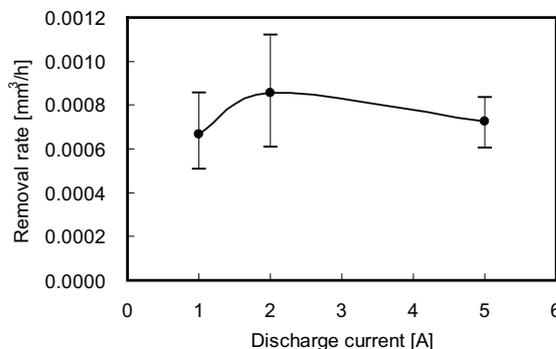


Fig. 5 Relationship between removal rate and discharge current ( $t_e = 1$  μs).

プ送りを与えた後、加工時間の経過に伴う放電発生数の変化について調べた。Fig. 7に示すように、砥石に

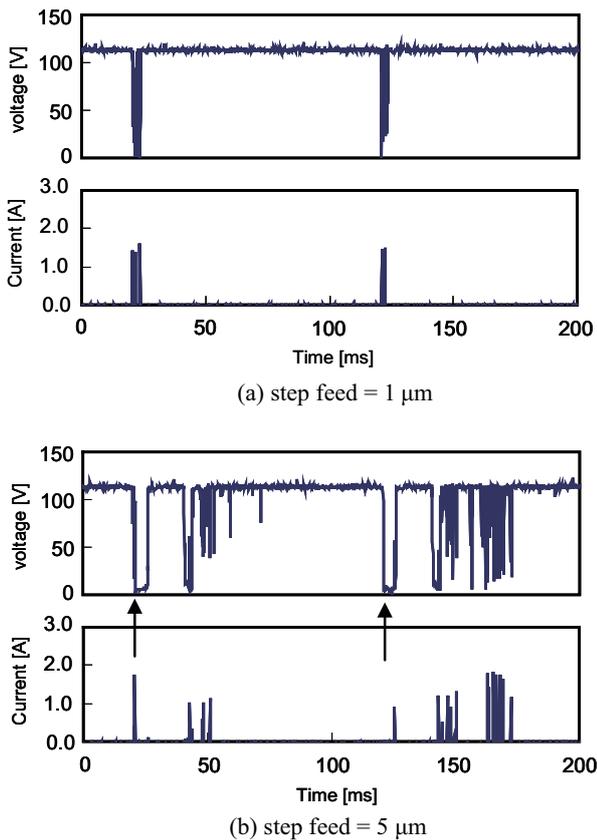


Fig. 6 Wave form of gap voltage and discharge current.

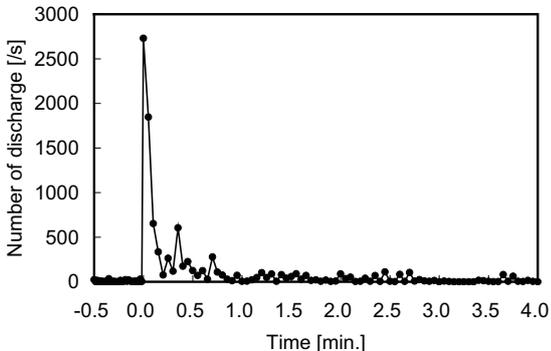


Fig. 7 Change in number of discharge.

ステップ送りが与えられた直後、放電発生数は急激に増加するが、加工時間の経過とともに減少し、約2分で、放電はほとんど発生しなくなる。このことから、タイマー加工時間を3分とした。

Fig. 8は、ツルーイング前後の砥石形状を測定した結果である。総送り量が30 μm(ステップ送り30回)までは、突き出し高さの高い砥粒先端部(図中矢印)のみが選択的に放電加工されているが、総送り量が80 μm(ステップ送り80回)の砥石では、突き出し高さが低い砥粒も放電加工されており、突き出し高さは均一化されていない。そこで、この原因について調べるため、ブロック電極表面の観察を行った。

Fig. 9は、ツルーイング後のブロック電極表面の

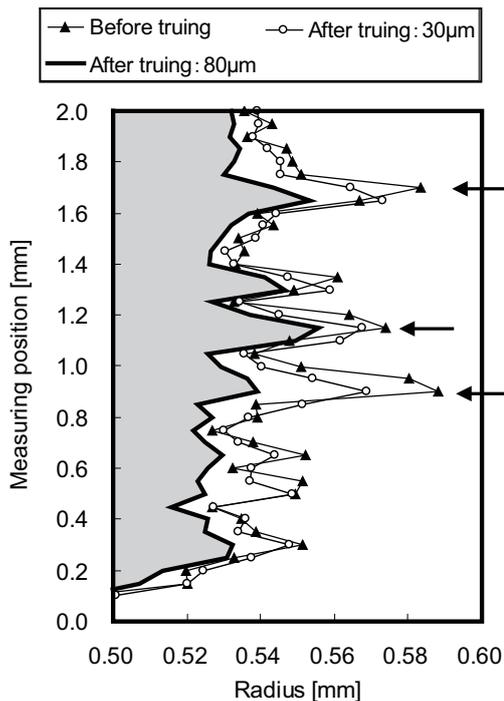


Fig. 8 Profile of the electroplated diamond tool.

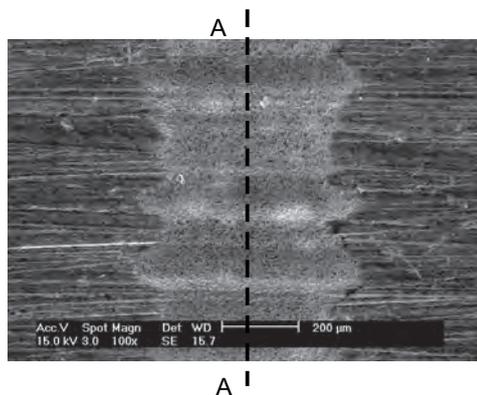
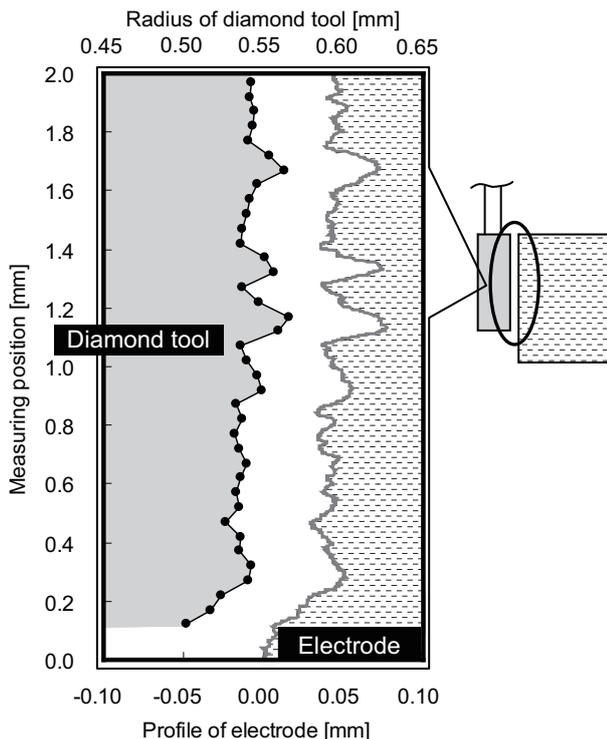


Fig. 9 Surface of electrode after ED-truing.

SEM像を示す。放電加工を行った電極表面には、多数の放電痕とともに放電で消耗したと思われる痕跡が観察される。そこで、ブロック電極の表面形状(Fig. 9に示すA-A断面部)を測定し、砥石形状と比較した(Fig. 10)。ブロック電極の表面には多数の凹凸が形成されており、この形状はツルーイング後の砥石形状とよく一致している。このことから、突き出し高さの低い砥粒にも放電が発生したのは、ブロック電極が消耗することによって、砥石形状が電極面へ転写されたことが原因であると考えられる。そこで、突き出し高さが高い砥粒のみに放電を発生させるため、ブロック電極の消耗を考慮し、ステップ送りを一定回数与えた後にツルーイング位置を変更し、新たな電極面でツルーイングを行った。



**Fig. 10** Comparison of electroplated diamond tool and electrode after ED-truing.

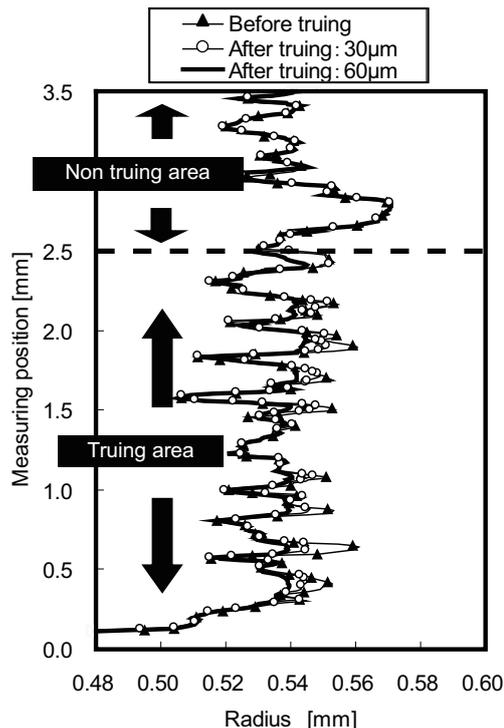
Fig. 11 は、ステップ送りを 15 回行う毎に新たな電極面に移動してツルーイングを行った砥石の形状を示す。突出した砥粒の先端部のみが選択的に除去され、砥粒の突き出し高さが均一化されている。Fig.12 は、このときのツルーイング前後の砥石面の SEM 像を示したものである。ツルーイング後の砥石面には、砥粒が脱落した様子は認められず、突出したダイヤモンド砥粒の先端部のみが放電加工されている。

以上のように、ブロック電極の消耗を考慮し、ツルーイングを行う電極面を定期的に変更しながら加工することによって、突き出し高さの高いダイヤモンド砥粒の先端部のみを選択的に放電加工する放電ツルーイングが可能となる。

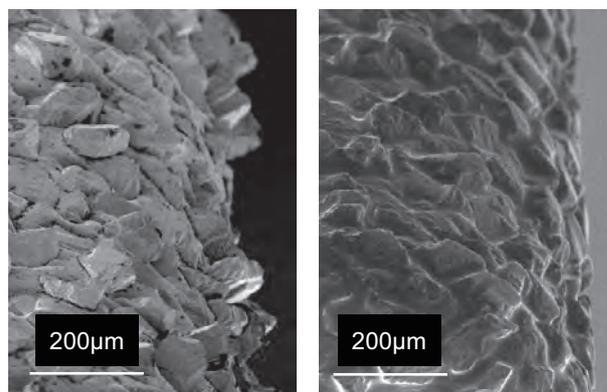
**3.3 放電ツルーイング砥石による研削加工**

放電ツルーイングの効果を検証するため、ツルーイング後の砥石を用いて研削加工実験を行った。Fig.13 は、実験装置の外観、および研削加工における砥石の運動軌跡を模式的に示す。

実験では、放電加工機の主軸に取り付けた(株)ナカニシ製高速エアタービンスピンドル(回転数 = 150,000 min<sup>-1</sup>)の先端部に軸付電着ダイヤモンド砥石を装着して研削加工を行った。また、研削加工実験は、加工機の高速度ジャンプ機能(リニアモータ制御)を利用して、Z 軸方向に砥石をジャンプ(ジャンプ速度 = 1 m/s)させながら、同時に工作物を Y 軸方向へ移動さ



**Fig. 11** Profile of electroplated diamond tool before and after ED-truing.



(a) Before ED-truing (b) After ED-truing

**Fig. 12** SEM images of diamond tool.

せることで行った。工作物には超硬合金(ダイジェット工業(株):超微粒タイプ)を用い、あらかじめ表面粗さ 6.6 µmRz に仕上げた放電加工面を研削加工の前加工面とした。

加工手順としては、まずツルーイングを行っていない軸付砥石で研削加工した後、砥石を放電ツルーイングし、これを用いて仕上げ加工を行った。

Fig. 14 は、それぞれの加工面の SEM 像と粗さ曲線を示す。ツルーイング前の砥石を用いた研削加工面は、表面粗さ 2.4 µmRz であるのに対して、ツルーイング後の砥石で仕上げられた加工面の表面粗さは 0.81 µmRz に向上している。このことから、放電ツルーイ

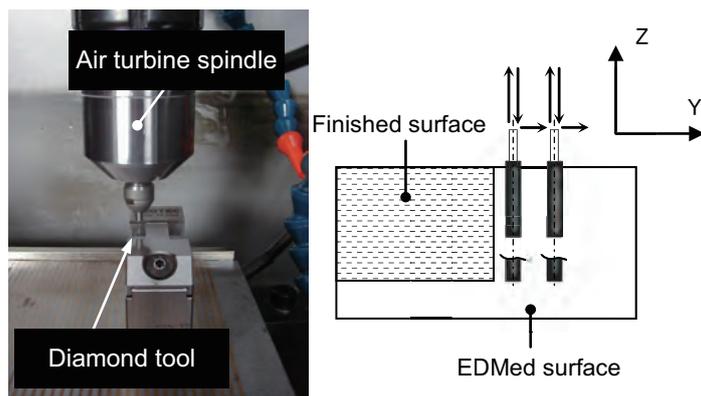


Fig. 13 Appearance of the spindle for grinding and schematic diagram of tool paths for grinding of EDMed surface.

	Pre-machining (EDMed surface)	1st finishing (by not trued tool)	Final finishing (by trued diamond tool)
SEM			
Surface roughness	<p>5μm</p> <p>6.6μmRz</p> <p>0.2mm</p>	<p>5μm</p> <p>2.4μmRz</p> <p>0.2mm</p>	<p>5μm</p> <p>0.81μmRz</p> <p>0.2mm</p>

Fig. 14 Improved surface by grinding with ED-trued diamond tool.

ングを行った電着ダイヤモンド砥石は、硬脆材料である超硬合金の研削加工が可能であること、また、放電ツールイングで砥粒の突き出し高さを均一化することで、ツールイングを行っていない砥石に比べて加工面の表面粗さを向上できることを確認した。

### 3.4 球形状砥石への放電ツールイングの適用例

電着砥石は、めっき製法で砥粒を固定したものであ

るため、台金さえあれば複雑な形状の砥石でも比較的容易に作製できる。このため、円筒形状の砥石だけでなく、円錐形状や球形状の砥石なども一般に用いられている。そこで、三次元形状加工にも適用可能な球形状電着ダイヤモンド砥石に対して放電ツールイングを試みた。ここでは、 $\phi 250 \mu\text{m}$ の走行ワイヤ（黄銅）を電極とし、Z-X軸の円弧補間を用いて加工を行った。

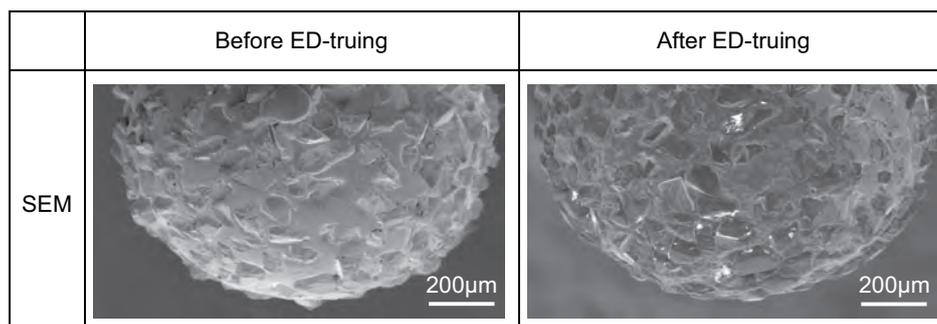


Fig. 15 ED-truing for spherical electroplated diamond tool.

Fig. 15 は、放電ツルーイングを適用した  $\phi 1$  mm の球形状電着ダイヤモンド砥石の SEM 像、Fig. 16 は、砥石形状の測定結果を示す。電着砥石は放電ツルーイングによって、砥粒の突き出し高さが均一化され、ほぼ目的とする理想的な球形状（形状精度 =  $5.9 \mu\text{m}$ ）にツルーイングされている。このことから、放電ツルーイングは、円筒形状だけではなく、球形状などの複雑な形状の砥石に対しても適用可能であることが確認できた。

#### 4. まとめ

導電性を有しないダイヤモンド砥粒で作られた一般的なダイヤモンド砥石の砥粒先端部のみを放電加工することで、砥粒突き出し高さを揃える放電ツルーイング法を提案し、小径軸付電着ダイヤモンド砥石への適用の可能性について検討した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) ダイヤモンド砥石の放電ツルーイングには、放電持続時間の短いパルス条件が効果的である。
- (2) ブロック電極の消耗を考慮し、ツルーイングを行う電極面を定期的に変更しながら、突き出し高さの高いダイヤモンド砥粒の先端部のみを選択的に放電加工することで、均一化された砥石形状にツルーイングすることができる。
- (3) 放電ツルーイングを行った電着ダイヤモンド砥石は、硬脆材料である超硬合金の研削加工が可能である。
- (4) 放電ツルーイングで砥石の砥粒突き出し高さを均一化することで、ツルーイングを行っていない砥石に比べて加工面の表面粗さを向上することがで

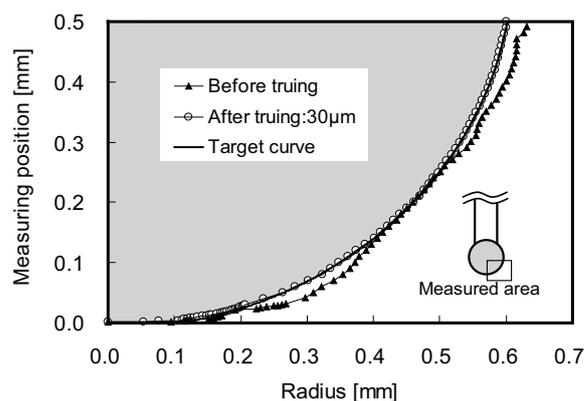


Fig. 16 Profile of spherical electroplated diamond tool before and after ED-truing.

きる。

- (5) 放電ツルーイングは、円筒形状だけではなく、球形状などの複雑な形状の砥石に対しても適用可能である。

#### 参考文献

- 1) 柳瀬辰仁, 薄木雅雄, 植松哲太郎, 鈴木 清: 精密工学会誌, **61** (1995) 819.
- 2) 岩井 学, 張 丹陽, 田中幸徳, 佐野定男, 植松哲太郎, 鈴木 清: 電気加工学会全国大会2005講演論文集 (2005) 41.
- 3) 申 泰民, 山田 久, 毛利尚武, 古谷克司, 福澤 康, 谷 貴幸: 電気加工学会誌, **32** (1998) 1.
- 4) 河田耕一, 掛水大介, 佐藤健夫, 西村一仁, 寺田研一郎, 江 南: 電気加工学会全国大会2002講演論文集 (2002) 61.
- 5) 中奥 洋, 増沢隆久, 藤野正俊: 電気加工学会誌, **39** (2005) 24.
- 6) 南 久, 渡邊幸司, 増井清徳, 鍋倉伸嘉: 電気加工学会誌, **44** (2010) 17.



# カーボンナノコイルと先端触媒の透過電子顕微鏡観察

## *TEM Observation of Carbon Nanocoils and Their Tip-Catalyst Particles*

久米 秀樹\* 長谷川 泰則\*\* 野坂 俊紀\*\*\*  
Hideki Kume Yasunori Hasegawa Toshikazu Nosaka  
中山 喜萬\*\*\*\*  
Yoshikazu Nakayama

(2011年7月20日 受理)

Carbon nanocoils (CNCs) and their tip-catalyst particles were characterized using transmission electron microscopy (TEM) to elucidate the CNC growth mechanism. Samples of three kinds were examined: fine-CNCs, designated as CNC-A; coarse-CNCs, designated as CNC-B; and multi-wall carbon nanotubes, designated as MWCNT. For CNC-A and MWCNT, multi-graphite layers were recognized clearly. However, CNC-A contained many lattice defects to maintain the coil's morphology. The carbon surrounding tip-catalyst particles was observed in both cases of CNC-A and CNC-B. Based on these observations, the CNC growth mechanism was considered from the perspective of the anisotropy of carbon growth.

**Key words :** carbon nanocoils, transmission electron microscope, catalyst particles, growth mechanism, anisotropy

### 1. はじめに

線径がナノメートルオーダーのカーボン繊維が、らせん構造をしているカーボンナノコイル (CNC) は、その特異な形状とサイズから電界放出型電子源<sup>1)</sup>、電磁波吸収材や高機能ナノコンポジット素材としての応用が期待されている<sup>2)</sup>。

CNCの合成に関する報告は古くからあったものの<sup>3)</sup>、それは偶然かつ再現性に乏しかったため、CNC合成をはじめ、その物性や応用に関する系統的研究はほとんど行われてこなかった。しかし、ITO(Indium-Tin-Oxide)透明電極を塗布したガラス基板にFe薄膜を形成した触媒基板を用いて、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)ガスにより、600~800℃で化学気相成長(CVD)させることにより、CNCを安定して合成でき

ることが発見された<sup>4,5)</sup>。それ以後、コイル形状の制御や大量合成についての精力的な研究が始まった<sup>6)</sup>。しかし、CNCの成長機構は、完全に解明されていないのが現状である。

そこで、本研究では、CNCの成長機構を考察することを目的として、CNCおよびその先端触媒を透過電子顕微鏡(TEM)により観察した。

### 2. 実験方法

TEM観察に用いたCNCは、大阪府地域結集型共同研究事業から提供を受けたもので、その主な性状と合成法をTable 1に示す。異なる触媒から合成したCNC-AとCNC-B、ならびに、比較用として多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を観察に供した。

CNCの線径は、触媒によってある程度制御できる。CNC-Aは線径の細かいCNCの合成を目指して、ポリオール(多価アルコール)の還元力を利用した金属微粒子合成法(ポリオール法)を応用して作製した

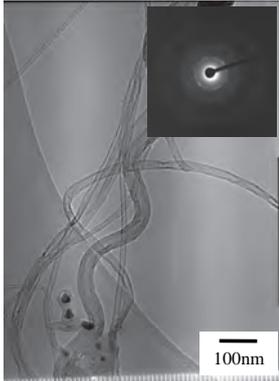
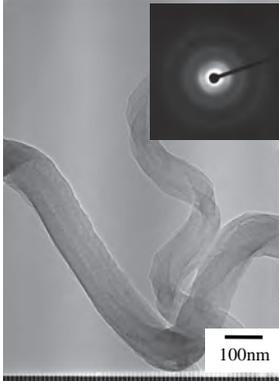
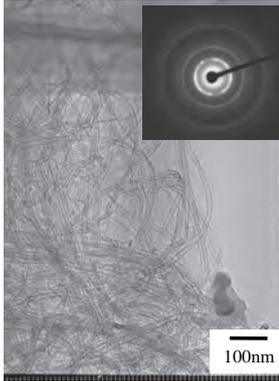
\* 企画総務部 企画調整課

\*\* 化学環境部 化学材料系

\*\*\* 化学環境部

\*\*\*\* 大阪大学 大学院工学研究科

**Table 1** Synthesis conditions of samples for TEM observation.

Samples Name		CNC-A	CNC-B	MWCNT
Diameter (nm)		39	~100	10-15
Catalyst Conditions	Composition	Fe-Sn	Fe-Sn	Fe
	Type	Particles on Substrate	Particles on Substrate	Thin Film on Substrate
	Synthesis Method	Polyol Method	Thermal Decomposition of Metallic Salt	Electron Beam Deposition on Silicon Substrate
CVD Conditions	Gas	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +He	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +He	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +He
	Temperature (°C)	700	700	700
TEM images				

Fe-Sn 系触媒粒子を用いた<sup>7)</sup>。CNC-B は、硝酸鉄と塩化スズのエタノール混合溶液にアルミナ基板を浸漬させ、乾燥後、加熱して作製した触媒基板を用いた。一方、MWCNT は、電子ビーム蒸着法を用いて Si 基板上に Fe 薄膜 (膜厚: 4 nm) を形成した薄膜触媒を用いた。

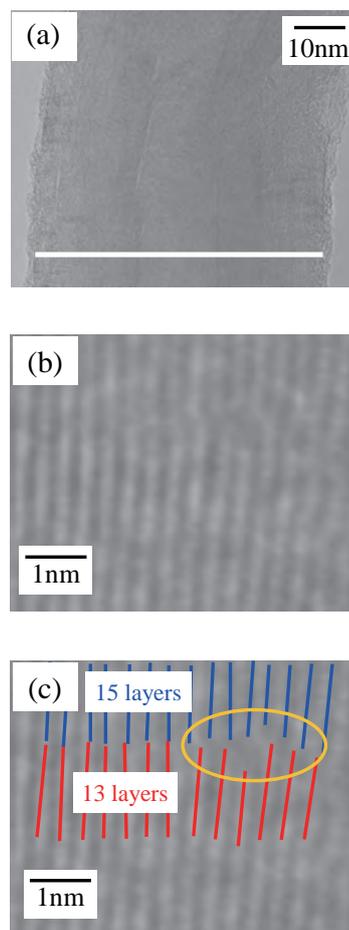
これらの触媒を石英管中に静置して、700 °C で一定流量の C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> と He の混合ガスを流して、CNC および MWCNT をそれぞれ合成した。得られた合成物を、市販のマイクログリッド (日新 EM 製, 200 mesh, 銅製) に分散させて TEM 観察用試料とし、TEM (日立製 HF-2000, 加速電圧 200 kV) により観察した。

### 3. 実験結果と考察

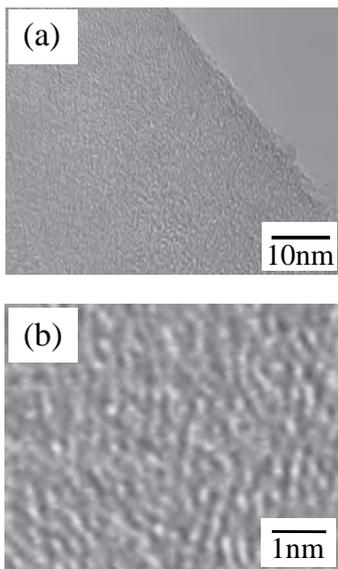
#### 3.1 CNC および MWCNT の TEM 観察

##### 3.1.1 CNC-A の高分解能 TEM 像

Fig. 1(a) に CNC-A の高分解能 TEM 像を示す。中空構造を有し、多層のグラファイト層が縞状のコントラストとして確認できる。Fig. 1(a) をさらに拡大した TEM 像を Fig. 1(b) に示す。これと同一視野の Fig. 1(c) の囲み部に示すとおり、グラファイト層には、多数の格子欠陥が見られる。理想的な CNC の場合、グラファイト層がらせん構造をとるには、フラレンと同様に炭素の六員環と五員環の組み合わせが必要である<sup>9)</sup>。しかし、今回の観察では、多数の格子欠陥が導



**Fig. 1** High Resolution TEM images of (a) CNC-A. (b) is enlarged image and (c) indicates its lattice defects.



**Fig. 2** High Resolution TEM images of (a) CNC-B. (b) is enlarged image.

入されることによりらせん構造を維持していることがわかった。

Fig. 1(a)に描いたライン付近を計測したところ、外径 57.2 nm, 内径 15.5 nm, グラファイト層数は 58 層であった。この値からグラファイト層の平均層間距離を計算すると 3.59 Å であり、既報の多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の層間距離 (0.34 nm) よりも広がった。これは、グラファイト層間のファン・デル・ワールス力が積層構造の乱れによって、小さくなっているためと考えられる<sup>8)</sup>。

3.1.2 CNC-B の高分解能 TEM 像

Fig. 2(a)に CNC-B の高分解能 TEM 像を示す。CNC-A とは異なり、明瞭なグラファイト層は確認できない。しかし、TEM 像をさらに拡大すると、Fig. 2(b)に示すとおり、1 ~ 2 nm 程度の短い範囲で層状構造が認められ、完全なアモルファスではないことがわかった。

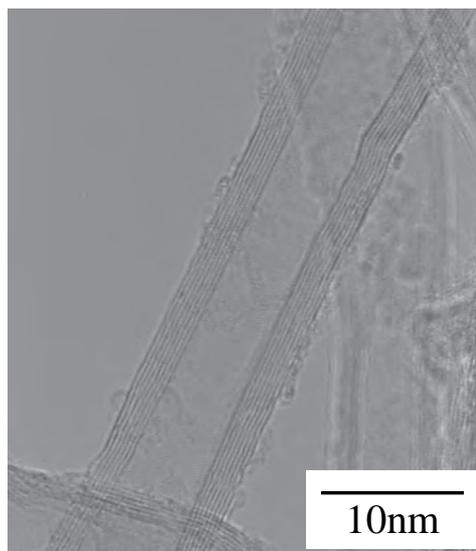
3.1.3 MWCNT の高分解能 TEM 像

Fig. 3に MWCNT の高分解能 TEM 像を示す。外径が約 12 nm, 内径が約 5.8 nm で、明瞭な 8 層のグラファイト層が観察された。

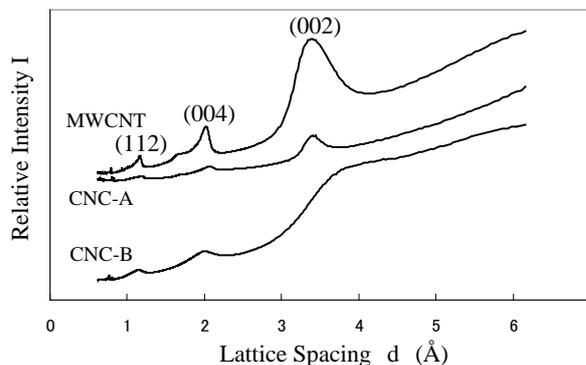
3.1.4 電子線回折図形から比較した結晶性

各試料の結晶性を相対的に比較するために、Table 1 内に示した電子線回折図形から動径分布を求めた。電子線回折リングの写真から実測する動径 r, 格子面間隔 d, TEM のカメラ長 L, 電子線の波長 λ には、(1) 式が成り立つ。

$$rd = L\lambda \dots\dots\dots (1)$$



**Fig. 3** High Resolution TEM image of MWCNT.

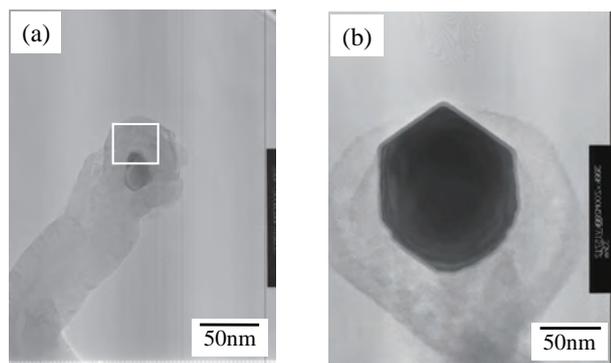


**Fig. 4** Intensity of the diffraction patterns compared with the lattice spacing.

電子線回折図形の写真を読み取り、r に対する相対的なコントラスト強度 I を数値化し、(1) 式を用いて動径 r を格子面間隔 d に変換して、d に対する I の分布を描いた結果を Fig. 4 に示す。なお、今回の TEM 写真の撮影条件として、L = 787 mm, λ = 0.00251 nm(加速電圧 200 kV における電子線波長)を用いた。電子線回折リング写真の中央の強い透過光の影響のために、右上がりのバックグラウンドがあるが、各試料共に、グラファイトの (002) の層間距離に対応する 3.4 Å 付近の強いピークと (101) (004) (112) のピークが認められた。相対的に MWCNT のピークが最も明瞭であり、次に CNC-A, CNC-B の順で、これは高分解能 TEM 像で観察されたグラファイト層の明瞭さ、すなわち試料の結晶性と対応している。

3.2 先端触媒粒子の TEM 観察

Fig. 5(a)に CNC-A, Fig. 5(b)に CNC-B の先端触媒



**Fig. 5** TEM images of the tip-catalyst particles: (a) is CNC-A and (b) is CNC-B.

粒子の高分解能 TEM 像を示す。CNC-A の先端触媒粒子は全体がグラファイト層に覆われているのに対して、CNC-B の先端触媒粒子は、粒子の一部が露出した状態であり 2 本以上のカーボン繊維が絡み合った状態で成長していた。このように、CNC-A と CNC-B では、触媒粒子周囲のカーボンの状態が明らかに異なっていた。

### 3.3 CNC の成長機構

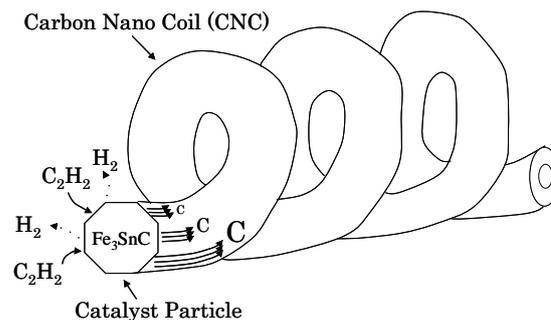
#### 3.3.1 触媒粒子の異方性

既報<sup>2)</sup>によると、CNC 成長における触媒作用は、触媒付近で  $C_2H_2$  ガスから分解したカーボンが触媒の  $Fe_3SnC$  粒子に吸収され、過飽和となったカーボンが排出されることにより CNC が成長するものである。このとき、Fig. 6 に示すように、触媒粒子の結晶面の違いによりカーボンの排出速度が異なるためにらせん状の CNC が成長する<sup>10)</sup>。すなわち、触媒粒子からのカーボンの排出状態の異方性が、CNC 成長機構の本質である。CNC-B の場合は、Fig. 5(b) に示すとおり、触媒粒子表面に結晶面が表出し、カーボンが成長状態は結晶面により異なっており、触媒粒子そのものに明らかな異方性がある。

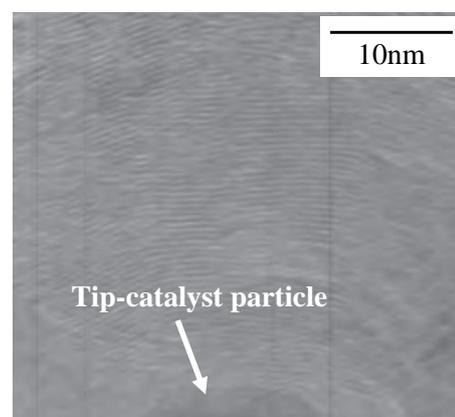
しかし、CNC-A は、触媒粒子表面のカーボンの状態が異なっていた。Fig. 5(a) の囲み部を高倍率で観察をしたところ、Fig. 7 に示すとおり触媒粒子表面は、グラファイト層に覆われており、触媒粒子からのカーボンの排出状態の異方性は認められなかった。このことから、CNC-A の成長機構を考える上では、CNC-B とは異なるカーボン排出時の異方性を考慮する必要がある。

#### 3.3.2 カーボン排出の動的異方性

触媒粒子からのカーボンの排出状態を直接確認するには、CVD 中の触媒粒子をその場観察する必要がある。



**Fig. 6** Schematic explanation of the catalyst effect for CNC's growth.



**Fig. 7** High Resolution TEM image of the graphite layers surrounding tip-catalyst particle of CNC-A.

る。最近の環境制御透過電子顕微鏡技術の進歩により、カーボンナノチューブ成長のその場 TEM 観察が可能になった<sup>11)</sup>。それによると、カーボンナノチューブが成長する際は、触媒粒子の原子配列が動的に変化していることがわかった。3.1.4 で述べたとおり、CNC-A は、カーボンの結晶性が MWCNT の次に高いことから、カーボンの排出時の挙動がカーボンナノチューブに似ていると考えられる。このことから、線径の細い CNC-A の成長機構を考える際には、カーボン排出時の触媒粒子の動的な異方性も考慮する必要があるといえる。

## 4. まとめ

線径の異なる二種類の CNC と MWCNT ならびにその先端触媒の TEM 観察を行った。

線径の細い CNC-A は、中空構造を有し、多層のグラファイト層がらせん状に成長した構造であった。一方、線径の太い CNC-B は、CNC の結晶性は低いものの完全なアモルファスではなかった。

先端触媒の TEM 観察から, CNC-A と CNC-B は, 触媒粒子周囲のカーボンの状態が明らかに異なっていた。CNC 成長機構の本質は, 触媒粒子からのカーボンの排出状態の異方性にある。CNC-B では, 触媒粒子そのものに異方性があるが, 線径の細い CNC-A では, カーボン排出時の動的な異方性を考慮する必要があるとわかった。

## 謝辞

本研究は, JST 大阪府地域結集型共同研究「ナノカーボン活用技術の創成」の一環として行われた。研究の遂行には遠藤彰三事業総括, 秋田成司リーダーをはじめ多数の関係者の協力を得た。また, 平原佳織氏, 宇都宮里佐氏, 東勇吾氏, 岡崎信治氏, 末金皇氏, 山中祐氏, 藤山幸広氏, 渡辺義人氏をはじめ多数の共同研究者に実験の協力を得た。JST ならびに関係者各位に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) L. Pan, Y. Konishi, H. Tanaka, O. Suekane, T. Nosaka and Y. Nakayama: *Jpn. J. App. Phys.* **44**, (2005) 1652.
- 2) 中山喜萬: *表面科学*, **25** (2004) 332.
- 3) W. R. Davis, R. J. Slawson and G. R. Rigby, *Nature* **171**, (1953) 756.
- 4) M. Zhang, Y. Nakayama and L. Pan, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, (2000) L 1242.
- 5) L. Pan, M. Zhang and Y. Nakayama, *J. Appl. Phys.* **91**, (2002) 10058.
- 6) 例えば, <http://www.osaka.jst-plaza.jp/kadai/> (JST イノベーションプラザ大阪)
- 7) (財)大阪産業振興機構, 日新電機(株), 大阪府立大学: 特開 2007-252982
- 8) 齋藤理一郎, 篠原久典共編: *カーボンナノチューブの基礎と応用*, 培風館 (2004) 35.
- 9) S. Ihara, S. Itoh, J. Kitakami: *Phys. Rev. B*, **48**, (1993) 5643.
- 10) 久米秀樹, 長谷川泰則, 野坂俊紀, 中山喜萬: *粉体および粉末冶金*, **58** (2011) 191.
- 11) H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno and Y. Homma, *Nano Letters*, **8**, (2008) 2082.



# 垂直配向カーボンナノチューブの形状に及ぼす 硝酸鉄溶液濃度と CVD 温度の影響

## *Influence of Iron Nitrate Solution Concentration and CVD Temperature on Morphology of Vertically Aligned Carbon Nanotubes*

渡辺 義人\* 山村 昌大\*\* 坂井 徹\*\*\*

*Yoshito Watanabe Masahiro Yamamura Tohru Sakai*

中山 喜萬\*\*\*\*

*Yoshikazu Nakayama*

(2011 年 8 月 17 日 受理)

Vertically aligned multiwalled carbon nanotubes (CNTs) were synthesized on a Si substrate using a wet process for coating Fe catalyst onto a Si substrate and using thermal catalyst chemical vapor deposition (CVD). 1-Ethoxy-2-propanol (PGE) and dimethylformamide (DMF) were used for dissolving iron nitrate to form a uniform Fe catalyst layer. TEM observations were used to estimate the influence of the iron nitrate solution concentration and the CVD temperature. A higher concentration of iron nitrate and a higher temperature of the CVD caused changes in the distribution of the number of layers and diameters of the vertically aligned multiwalled CNTs. Control of the distributions of the number of layers and the CNT diameter might be possible.

**Key words :** carbon nanotubes(CNTs), CVD, iron catalyst, TEM, outer diameter, inner diameter

### 1. はじめに

カーボンナノチューブ(以下 CNT と記す)は、炭素原子だけからなる円筒状の物質である。1991 年に飯島澄男により発見され、直径が 1 ~ 20 nm 程度、長さが 1 μm 程度の微小で細長い形状を有する<sup>1)</sup>。円筒面は黒鉛(グラファイト)の六方格子から構成され、ナノメートルサイズのカーボン材料である。高電流密度耐性、高熱伝導性、高強度などの特性が CNT の特長であり、基本物性や応用用途が盛んに研究されている。例えば、集積回路の配線材料<sup>2)</sup>、原子間力顕微鏡の探針<sup>3)</sup>、大容量電気二重層キャパシタの電極<sup>4)</sup>など

への応用が検討されている。

CNT の大量合成法として、触媒となる金属微粒子を気相中に浮遊させ、炭化水素と反応させるプロセスも研究されているが、我々はシリコン基板上に触媒となる金属薄膜を成膜し、熱 CVD 法により基板に垂直に配向した CNT の合成を実施してきた。この手法は、一方向に配向した長さの揃った高純度の CNT が得られる利点がある。また、CNT の高い電気伝導性や熱伝導性を利用する応用用途において、一方向に配向した CNT は有用と考えられる。

長坂らは、垂直配向 CNT を作製する際の鉄触媒層の形成手段として大気圧下で成膜できる湿式担持法を適用した。硝酸鉄の溶媒にジメチルホルムアミド(以下 DMF と記す)とエタノールの混合液を使用することにより、蒸着等の物理的な成膜方法を用いた場合と同様の垂直配向 CNT をシリコン基板上に均一に合

\* 化学環境部 化学材料系

\*\* 化学環境部 化学材料系

元 大阪大学 大学院工学研究科

\*\*\* 太陽日酸(株)

\*\*\*\* 大阪大学 大学院工学研究科

成できることを報告した。また、熱 CVD 開始前の基板表面を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した結果、鉄触媒微粒子の大きさは成長後の CNT 直径に相関することを明らかにした<sup>5)</sup>。

湿式担持法による触媒層の成膜は、物理的な成膜法と異なり真空プロセスが不要であるため、生産性が高く、鉄触媒層の成膜にかかる生産コストを低減できる。

そこで、湿式担持法による垂直配向 CNT を合成する際の諸条件を明らかにするため、硝酸鉄濃度と熱 CVD 温度が CNT の形状に及ぼす影響を調べるとともに、CNT の直径および層数制御の可能性を検討した。

## 2. 実験方法

CNT 成長基板には熱酸化膜 (厚さ: 100 nm) 付きシリコン基板を用いた。長坂らの報告に記載された DMF とエタノールの混合液は、乾燥が速く粘性が低いために、基板全面にわたって均一な膜を得ることが困難であった。そのため、沸点がエタノールより高く、粘度が DMF やエタノールよりやや大きく、シリコン基板に対して濡れ性が良好である、1-エトキシ-2-プロパノール (沸点: 132 °C, 粘度: 2.2 mPa·s) (別名: プロピレングリコールモノエチルエーテル, 以下 PGE と記す) を硝酸鉄の溶媒として選択し、溶液の安定性を検討した。PGE と DMF を重量比 8:2 の割合で混合した液を溶媒に用いた場合、1 ヶ月以上の長期安定性を確認した<sup>6)</sup>。

Fig. 1 に垂直配向 CNT の作製手順を示す。PGE (東京化成工業 (株) 製, 純度 90.0 %) と DMF (キシダ化学 (株) 製, 試薬 特級) を重量比 8:2 の割合で混合液を調合し、硝酸鉄 (III) の 9 水和物 (和光純薬工業 (株) 製, 純度 99.9 %) を溶かした。硝酸鉄溶液の濃度は、重量比で 1.0 %, 2.0 %, 3.0 %, 4.0 %, 5.0 % の 5 通りとした。硝酸鉄の溶液をスピスコートにより直径 6 インチの熱酸化膜付きのシリコンウェハー上に塗布した。塗布後のシリコンウェハーをホットプレート上に置き、200 °C で 10 分間加熱処理を行い鉄触媒層を形成した。

鉄触媒層の厚さは、希塩酸に溶かして、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析により鉄の濃度を測定し、シリコンウェハー上の鉄触媒層の厚さが均一であること、鉄触媒層の密度がバルクの鉄の値 ( $7.86 \text{ g/cm}^3$ ) と同じであることの 2 点を仮定して推定した。

鉄触媒層を成膜したシリコンウェハーを 1 辺約 10 mm の四角形に分割し、環状式の電気炉を用い、反応管には石英製を使用して、熱 CVD を実施した。原料ガスにアセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、キャリアガスにヘリウム (He) を使用した。熱 CVD の温度は、680 °C, 700 °C, 720 °C, 740 °C の 4 通りとした。所定の温度に到達するまでは、He のみを反応管内に導入し、所定の温度到達時に  $\text{C}_2\text{H}_2$  の濃度が 5.8 % となるように  $\text{C}_2\text{H}_2$  と He の両方のガスを反応管内に 10 分間導入し、熱 CVD を実施した。熱 CVD 後は He のみを反応管内に導入し、冷却を行った。

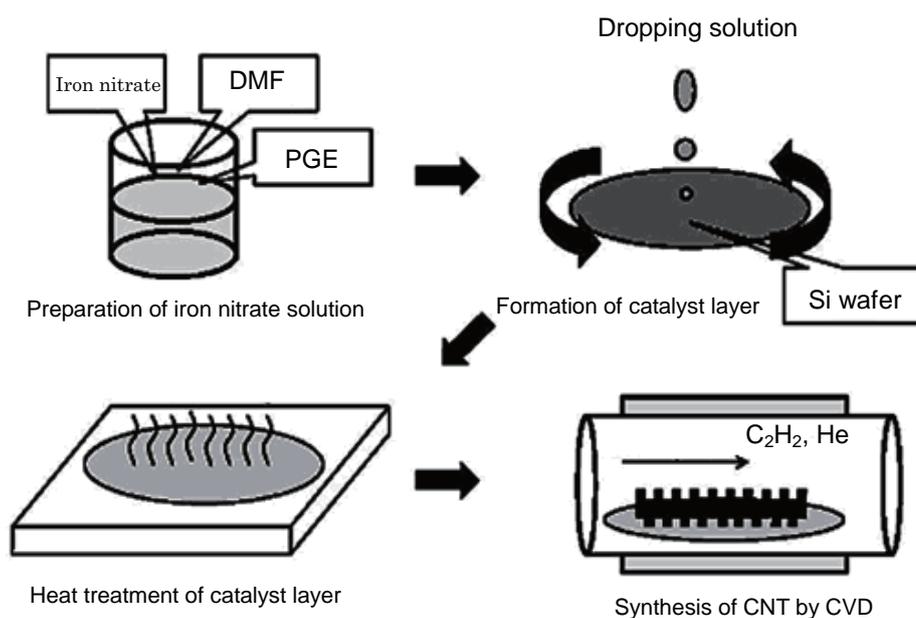


Fig. 1 Procedure of synthesis of vertically aligned CNTs.

得られた垂直配向 CNT を、透過型電子顕微鏡 (TEM, 日立製 HF-2000) により 30 ~ 50 箇所を観察を行い、CNT の層数、外径、内径の分布を調べた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 鉄触媒層の厚さ

Fig. 2 に、ICP 発光分析から求めた硝酸鉄濃度と鉄触媒層の厚さとの関係を示す。Fig. 2 より硝酸鉄濃度と鉄触媒層の厚さは比例関係にあることがわかる。そのため硝酸鉄濃度を調整して基板上に塗布することで、鉄触媒層の厚さを制御できることがわかった。

#### 3.2 硝酸鉄溶液の濃度を变化させた場合

Fig. 3 に硝酸鉄濃度を 1.0 %, 2.0 %, 3.0 %, 4.0 %, 5.0 % と変化させて、熱 CVD 温度 700 °C で作製した垂直配向 CNT の TEM 像を、Fig. 4 に TEM 像から解析した層数、外径、内径の分布を示す。層数、外径、内径のピーク位置 (最も頻度の高い位置) はいずれも硝酸鉄濃度が大きくなるほど、大きい側にシフトした。また、4.0 %, 5.0 % の層数、外径の分布範囲は広がった。一方、内径は硝酸鉄濃度が増加しても分布の広がりが見られなかった。

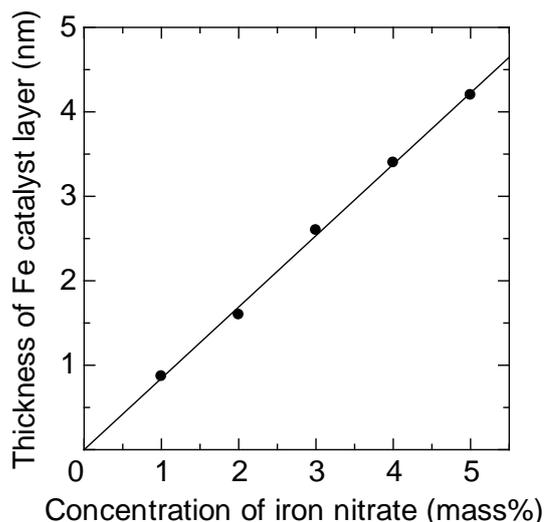


Fig. 2 Thickness of Fe catalyst layer estimated by ICP analysis.

熱 CVD 温度が一定の場合、原料ガスを投入する直前に形成される鉄触媒微粒子の粒径は、硝酸鉄濃度が増加するほど大きくなると共に、粒径分布も広がるものと予想される。そのため、Fig. 4 の硝酸鉄濃度 4.0 %, 5.0 % において層数、外径の増大および分布の広がりが見られたが、これは硝酸鉄濃度の増加により鉄

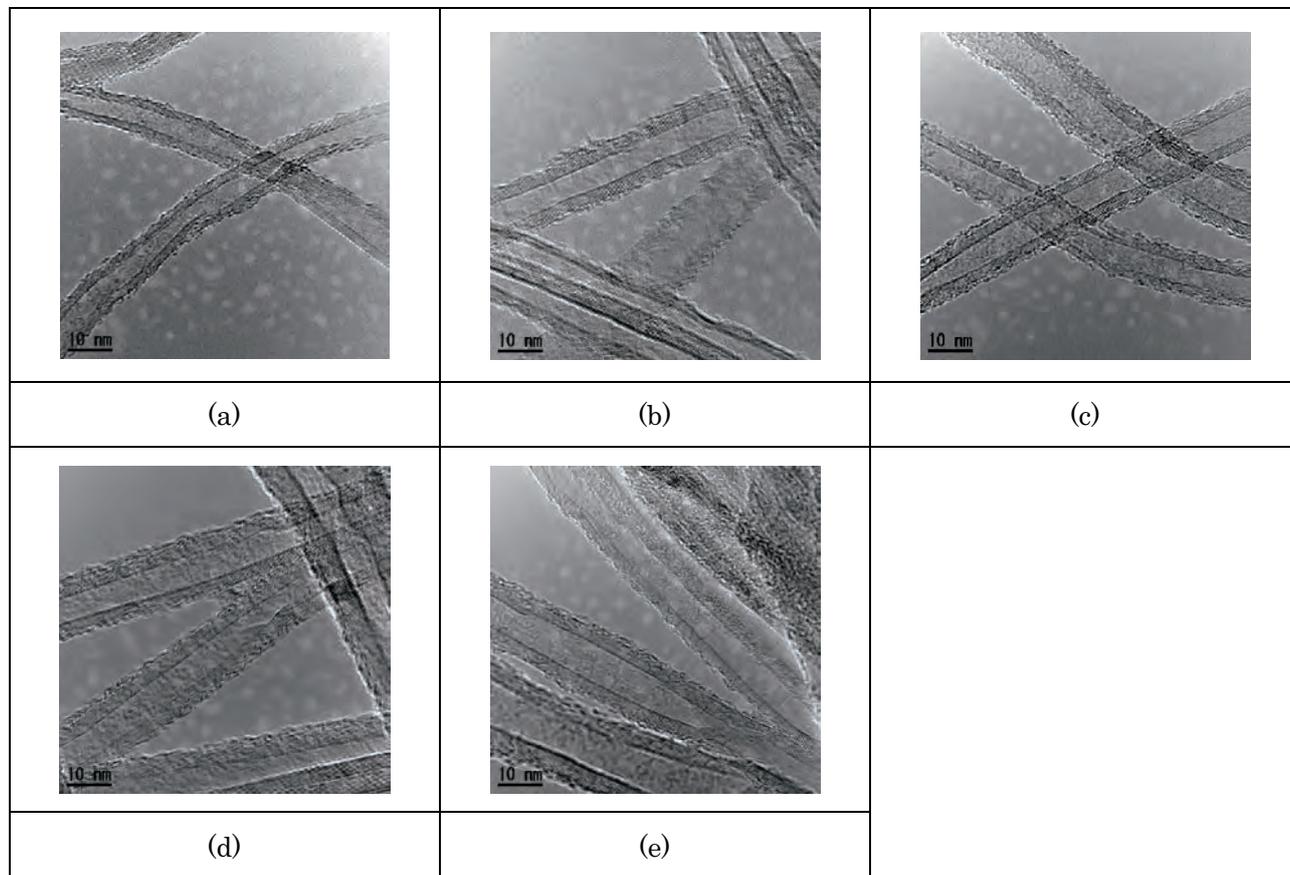
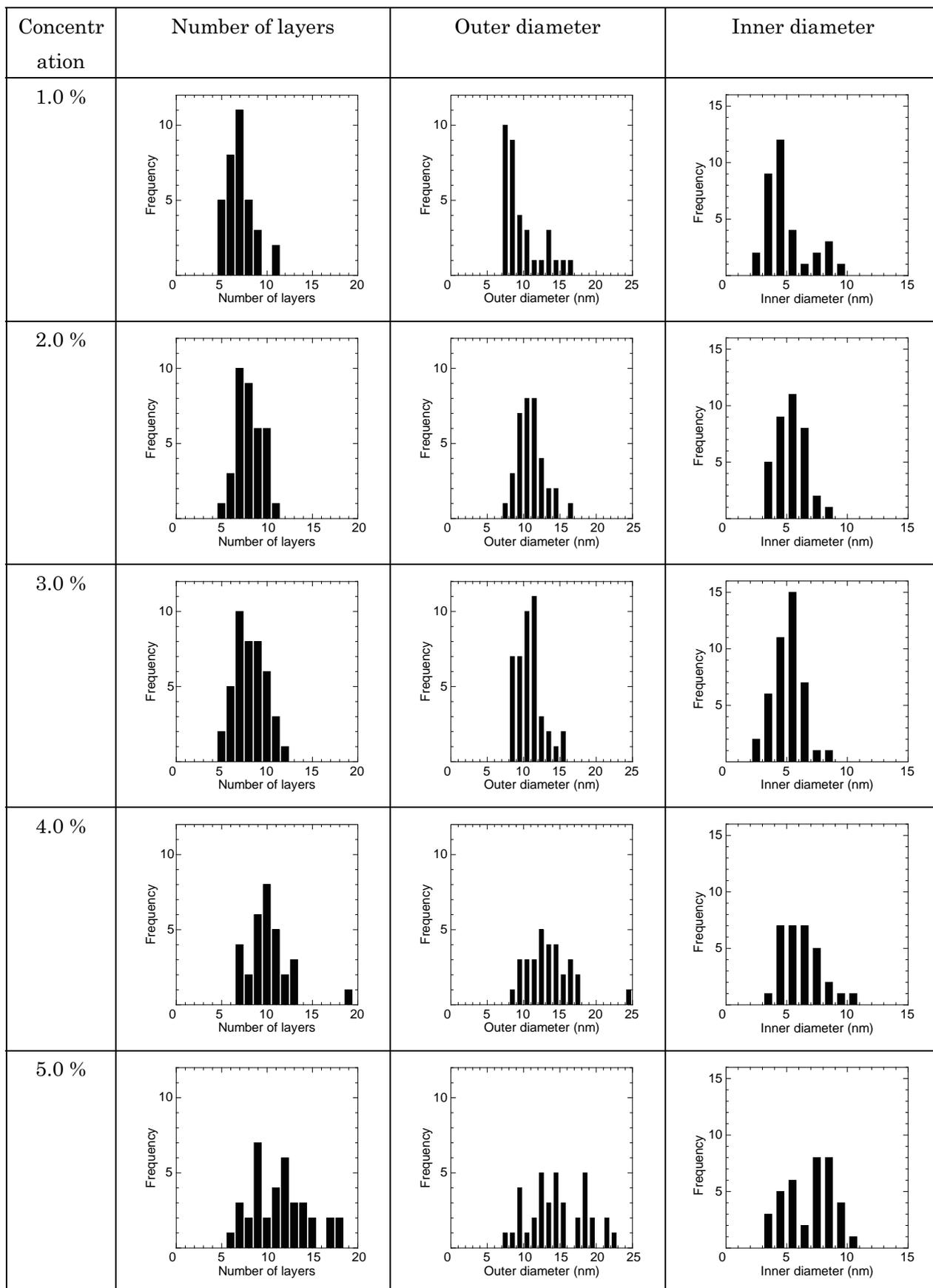


Fig. 3 TEM images of CNTs synthesized by CVD at 700 °C. Concentrations of iron nitrate solution are as follows. (a): 1.0 %, (b): 2.0 %, (c): 3.0 %, (d): 4.0 %, and (e): 5.0%.



**Fig. 4** Histograms of number of layers, outer diameter, and inner diameter for CNTs synthesized by CVD at 700 °C. Concentrations of iron nitrate solution are 1.0 %, 2.0 %, 3.0 %, 4.0 %, and 5.0 %.

触媒微粒子径が大きくなり粒径分布が広がったことにより、CNTの層数や直径の増加、分布幅が広がる結果になったと考えられる。

Fig. 4 から、硝酸鉄濃度が 2.0 ~ 3.0 % の時が CNT の層数、外径、内径の分布幅が最も狭いことから、比較的粒子径の揃った鉄触媒微粒子の形成が予想される。そのため、熱 CVD による垂直配向 CNT 合成における鉄触媒濃度は 2.0 ~ 3.0 % が最適な濃度であると考えられる。

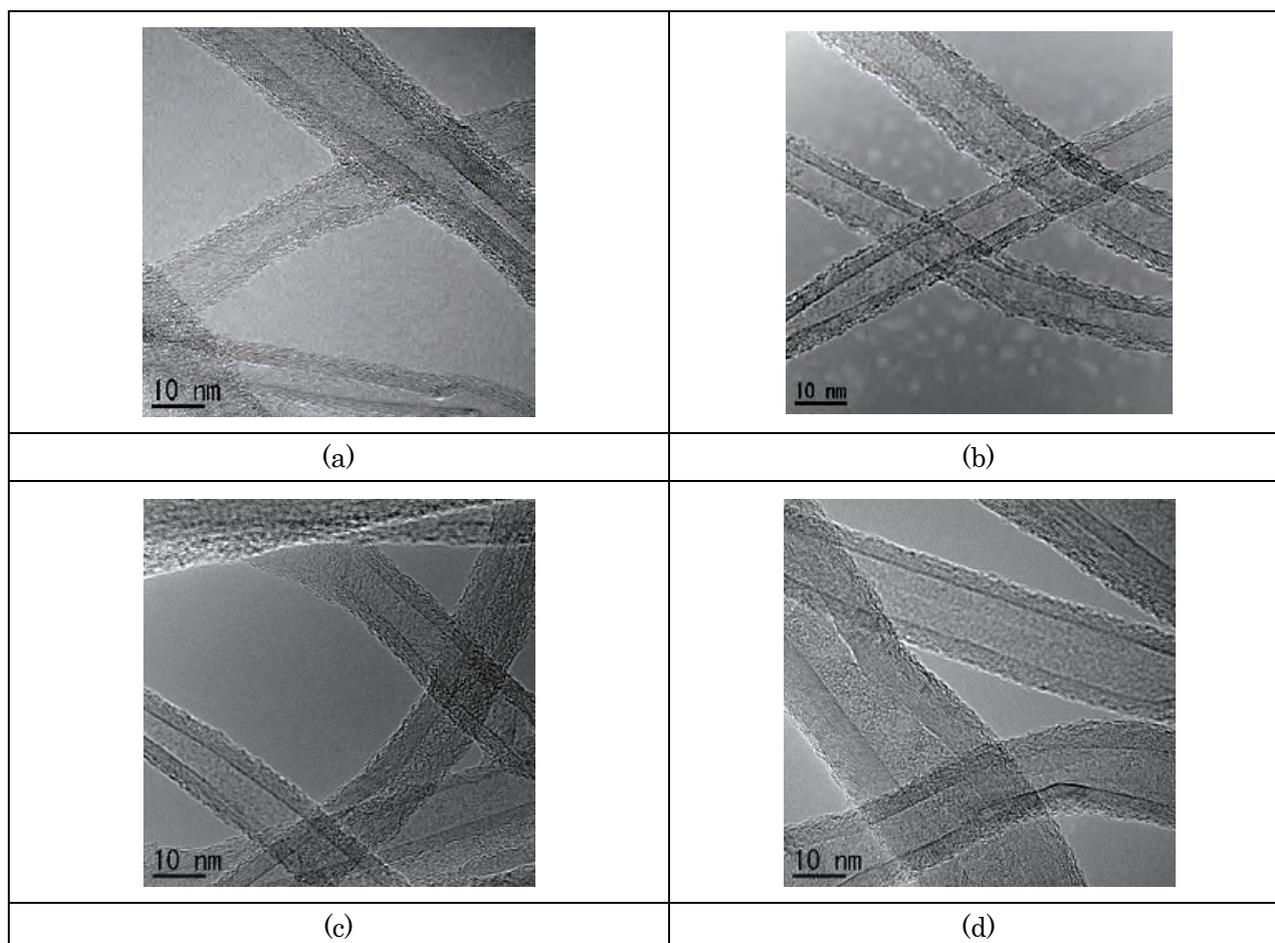
### 3.3 熱 CVD 温度を変化させた場合

Fig. 5 に硝酸鉄濃度 3.0% の溶液で鉄触媒層を成膜し、熱 CVD 温度を 680 °C、700 °C、720 °C、740 °C で作製した垂直配向 CNT の TEM 像を、Fig. 6 に TEM 像から解析した層数、外径、内径の分布を示す。熱 CVD 温度が 720 °C 以下において、層数と内径のピーク位置はあまり変化していない。しかしながら、外径は温度の増加に伴い大きい側にシフトした。また、熱 CVD 温度が 740 °C の場合、層数、外径、内径ともに大きくシフトした。一方、熱 CVD 温度の増加に伴う

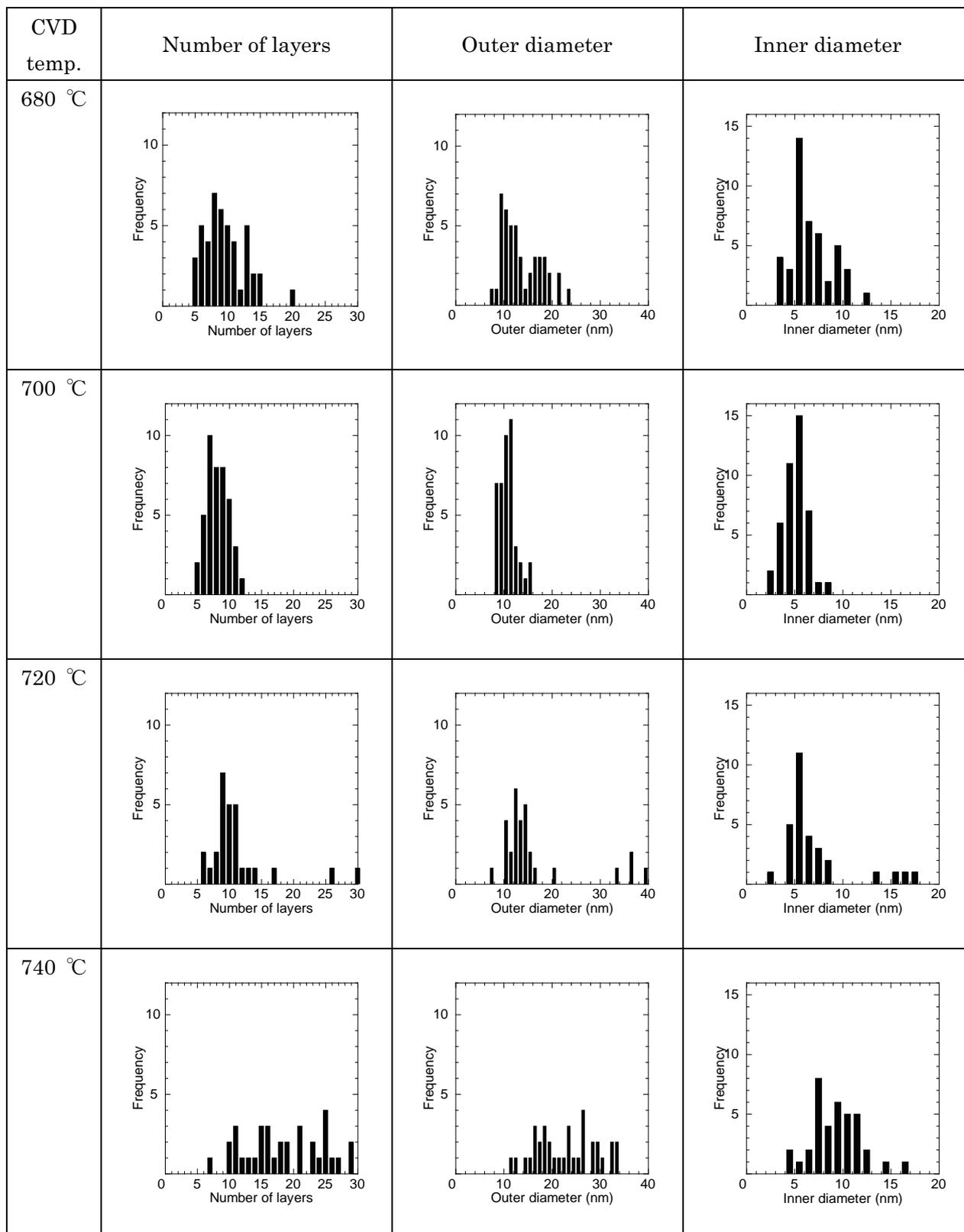
分布に及ぼす影響は、熱 CVD の温度が 720 °C 以上で層数、外径、内径ともに分布が著しく広がった。Fig. 4 の硝酸鉄濃度変化の結果と比較して異なる点は、熱 CVD 温度 720 °C 以上で層数、外径、内径ともに分布が著しく広がること、温度上昇と共に内径が広がることである。

熱 CVD 温度を増加させるとシリコン基板上に形成された鉄微粒子が一部合体し、粒成長により粒径が増加すると共に粒径分布が広がると考えられる。Fig. 6 の結果から、Fig. 4 における硝酸鉄濃度変化に比べ、熱 CVD 温度の増加は著しく粒子径を増大させることがわかる。また、熱 CVD 温度の増加は初期 CNT 形成時の格子歪みを小さくする方向に働くため、内径が増大するものと考えられる。

Fig. 6 から、熱 CVD 温度が 700 °C の場合に CNT の層数、外径、内径の分布幅が最も狭いことから、粒子径の揃った鉄触媒粒子の形成が予想される。そのため、熱 CVD による垂直配向 CNT 合成には 700 °C が最適な温度であると考えられる。



**Fig. 5** TEM images of CNTs synthesized from 3.0 %-concentration iron nitrate solution. CVD temperatures are as follows. (a): 680 °C, (b): 700 °C, (c): 720 °C, and (d): 740 °C.



**Fig. 6** Histograms of number of layers, outer diameter, and inner diameter for CNTs synthesized from 3.0 %- concentration iron nitrate solution. CVD temperatures are 680 °C, 700 °C, 720 °C, and 740 °C.

### 3.4 垂直配向 CNT の形状に及ぼす硝酸鉄濃度および熱 CVD 温度の影響

硝酸鉄濃度および熱 CVD 温度を変化させた時の、層数、外径、内径の平均値の変化を、それぞれ Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 に示す。Fig. 7, Fig. 8 において、硝酸鉄濃度を増加させると層数、外径の平均値は単調に増加することがわかる。また、熱 CVD 温度が 720 °C 以上では、層数、外径の増大した垂直配向 CNT が得られている。

S. Chakrabarti らは、シリコン基板上への鉄スパッタ膜厚を制御することで鉄粒子径を調整し、単層および二層 CNT 合成が可能であることを報告していることから<sup>7)</sup>、Fig. 7, Fig. 8 に示すように、基板上への硝酸鉄濃度や熱 CVD 温度を制御することで層数、外径を制御できると考えられる。

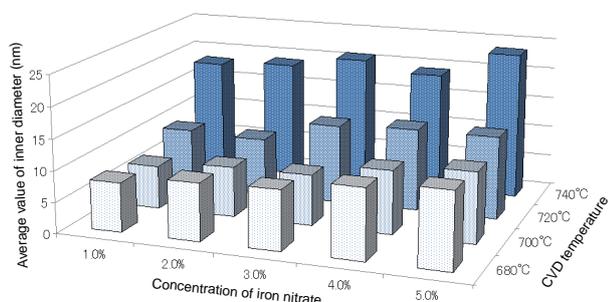


Fig. 7 Average value of number of layers of CNTs estimated from TEM images analysis.

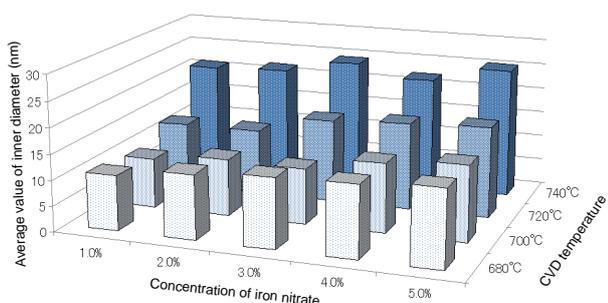


Fig. 8 Average value of outer diameter of CNTs estimated from TEM images analysis.

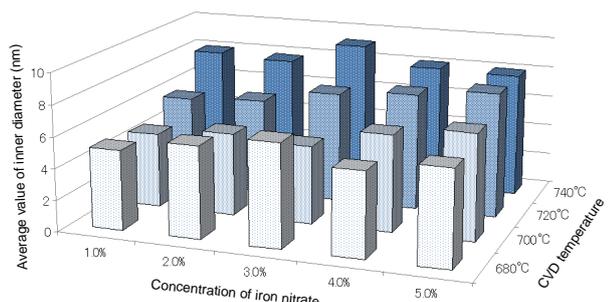


Fig. 9 Average value of inner diameter of CNTs estimated from TEM images analysis.

湯村らは、超微粒子触媒を用いた気相合成法における多層 CNT の成長メカニズムとして、(1) 触媒微粒子の生成、(2) CNT の長さ方向への成長、(3) 直径方向への成長 (多層化) の過程を辿ると説明している<sup>8)</sup>。これによると、CNT の内径は触媒微粒子の大きさによって変化し、長さ方向へ触媒微粒子の大きさとほぼ等しいチューブ径を保って成長した後、直径方向への成長により多層化する。しかしながら、硝酸鉄濃度の増加に伴う内径は Fig. 4, Fig. 9 に見られるように、明瞭な相関は認められない。一方、熱 CVD 温度を 720 °C, 740 °C に増加すると Fig. 6, Fig. 9 の結果から、内径が明瞭に増加した。熱 CVD 開始時の基板上の鉄微粒子の大きさに対しては、硝酸鉄濃度よりも熱 CVD 温度の影響が大きいと考えられる。

以上の結果から、湿式触媒を用いて熱 CVD により垂直配向 CNT を合成する場合、硝酸鉄濃度および熱 CVD 温度を制御することにより、層数、外径および内径を制御できる可能性を見出した。

## 4. まとめ

シリコン基板上に湿式担持法を用いて垂直配向 CNT を合成する際の硝酸鉄濃度および熱 CVD 温度の影響を調べた。硝酸鉄濃度を増加すると CNT の層数、外径は大きくなり、分布幅も広がった。一方、熱 CVD 温度が 720 °C 以上では CNT の層数、外径は著しく大きくなり、分布幅も増大した。CNT の内径は CVD 温度が 720 °C 以上の際に増加することがわかった。以上の結果から、湿式触媒を用いた熱 CVD 法による垂直配向 CNT の合成において、硝酸鉄濃度および CVD 温度を制御することにより合成される CNT の層数、外径および内径を制御できる可能性を見出した。

## 謝辞

本研究は、独立行政法人 科学技術振興機構 (JST) 大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」の一環として行われた。研究の遂行には遠藤彰三事業総括、野坂俊紀副研究統括をはじめ多数の関係者の協力を得た。また、太陽日酸株式会社の赤坂京子氏には透過型電子顕微鏡で観察した CNT の写真の解析で協力を得た。太陽日酸株式会社の長坂岳志氏には CVD による配向 CNT の合成に関して有益な助言を頂いた。JST ならびに関係者各位に感謝の意を表す。

## 参考文献

- 1) S. Iijima: *Nature* **354** (1991)56.
- 2) 栗野祐二：ナノカーボンの材料開発と応用，監修 篠原久典，シーエムシー出版 (2003) 215.
- 3) 中山喜萬：ナノカーボンの材料開発と応用，監修 篠原久典，シーエムシー出版 (2003) 259.
- 4) 石川正司：未来エネルギー社会をひらくキャパシタ，ケイ・ディー・ネオブック (2007) 66.
- 5) T. Nagasaka, M. Yamamura, M. Kondo, Y. Watanabe, K. Akasaka, K. Hirahara, and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 06FF06.
- 6) 大陽日酸株式会社，大阪府，公立大学法人大阪府立大学：特願 2009-533198.
- 7) S. Chakrabarti, H. Kume, L. Pan, T. Nagasaka, and Y. Nakayama: *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 1929.
- 8) 湯村守雄：カーボンナノチューブ ー期待される材料開発ー，シーエムシー出版 (2001) 16.

# 他誌掲載論文等概要

(2010.7.1 ~ 2011.6.30)



## 静的荷重に対するタフテッドロングパイル人工芝の厚さ回復挙動

木村裕和\* 山本貴則\*\* 安田雅宏\*\*\*  
土肥弘一\*\*\* 松岡敏生\*\*\*\* 松本陽一\*\*\*\*\*

サッカーグラウンドに施工されるタフテッドロングパイル人工芝は、一般的なタフテッドカーペットと本質的に同じ構造であるが、施工時にパイル間に砂やゴムチップなどを詰めるため、パイル長は55 mm～75 mm程度に設計されている。また、ゲージ、ステッチも粗く、かなり疎に作られている。サッカー用人工芝を対象とした試験・製品規格としてはJFAのマニュアルがあるが、最も基本的な評価項目であるパイル厚さの測定方法や静的荷重に対する厚さ回復性に関する試験方法は見当たらない。そこで、タフテッドロングパ

イル人工芝に適用できる厚さ測定方法について検討するとともに静的荷重による厚さ減少ならびに除重後のパイル回復挙動を調べ、その妥当性を検証した。

Journal of Textile Engineering, **56**, 4 (2010) 123.

\* 企画総務部 企画調整課  
\*\* 情報電子部 信頼性生活科学系  
\*\*\* 美津濃株式会社  
\*\*\*\* 三重県工業研究所  
\*\*\*\*\* 信州大学 繊維学部

## 動的荷重試験機を用いたカーペットの帯電性評価

木村裕和\* 金井博幸\*\* 松岡敏生\*\*\*  
西松豊典\*\*

カーペットの帯電性評価には人体帯電圧測定方法が一般に用いられる。しかし、人体帯電圧測定方法には大掛かりな試験環境設備や専用装備が必要であり、測定準備に手間を要する。そこで、カーペットの物理的耐久性を評価する目的から人の歩行動作を考慮して開発されたロータリ形動的荷重試験機を転用したカーペットの帯電性評価を試みた。すなわち、物体表面電位検出器を備えた動的荷重試験装置を試作し、得られ

たデータと人体帯電圧測定結果を比較検討した。その結果、試作装置による測定結果と人体帯電圧試験方法による測定結果の間には極めて良好な相関関係(≧0.947)が認められた。

静電気学会誌, **35**, 1 (2011) 39.

\* 企画総務部 企画調整課  
\*\* 信州大学 繊維学部  
\*\*\* 三重県工業研究所

## 産技研新規導入機器ご紹介

久米秀樹\*

平成21年度末に導入されたビーズミル式粉碎機とデジタルマイクロスコープを紹介した。ビーズミル式粉碎機は、セラミックス粉末(スラリー)を処理容器内で小径メディア(ビーズ)と共に高速攪拌させて微粉碎・分散するための装置である。構造がシンプルで分解・洗浄が簡単なため、少量の粉碎・分散試験に適している。一方、デジタルマイクロスコープは、材料や製品等の表面を拡大観察するための装置である。ズームレンズ

により拡大した像をCCDカメラで取り込み、液晶画面で観察してデジタル画像として記録保存できる。デジタル画像の特長を活かすことにより、光学顕微鏡にはない多くの機能を有している。この2機種の主な仕様を具体例をもとに紹介した。

ニューセラミックスレター, No.42 (2010) 4.

\* 企画総務部 企画調整課

## カーボンナノコイル先端触媒の透過電子顕微鏡 (TEM) 観察

久米秀樹\* 長谷川泰則\*\* 野坂俊紀\*\*\*  
中山喜萬\*\*\*\*

カーボンナノコイル (CNC) 先端触媒粒子を透過電子顕微鏡 (TEM) 観察して、触媒粒子の結晶構造ならびに、CNC 形状と触媒粒子の形状の関係を統計的に調べた。CNC は、鉄粒子と酸化スズ粒子の混合粉を触媒原料に用いた熱 CVD 反応により合成した。CVD の過程において、触媒原料が炭化して  $\text{Fe}_3\text{SnC}$  となり、その炭化物粒子から CNC が成長していることを明らかにした。さらに、CNC 先端の  $\text{Fe}_3\text{SnC}$  粒子はファセット面が多く表出した多面体形状をしていることがわかった。CVD

において、 $\text{Fe}_3\text{SnC}$  粒子の結晶面の違いによりカーボンの排出速度に差があることが CNC の成長機構のひとつであることを結論づけた。

粉体および粉末冶金, **58**, 3 (2011) 191.

\* 企画総務部 企画調整課

\*\* 化学環境部 化学材料系

\*\*\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

\*\*\*\* 大阪大学 大学院工学研究科

## カーボンナノコイル先端触媒粒子の透過電子顕微鏡観察

久米秀樹\*

CNC は化学気相成長 (CVD) 法により合成される。CNC の成長機構は、CVD プロセスにおいて、 $\text{Fe-In-Sn-O}$  系微粒子が炭素源ガスと反応して炭化物となり、この炭化物粒子からカーボンがらせん状に排出されると考えられている。この CNC 先端触媒粒子の形状およびカーボンの排出状態に着目して透過電子顕微鏡 (TEM) 観察をした。触媒粒子の外形にはファセットが表出しており、(100) からはカーボンが排出しているの

に対して、(110) からはカーボンが全く排出されていないことがわかった。この結果等から、触媒粒子表面の結晶面の違いによりカーボンの排出速度が異なることが、カーボンがらせん状に成長する理由のひとつと考えられる。

大阪府立大学 21 世紀科学研究機構信頼性計測科学研究所 News Letter, **7** (2010)

\* 企画総務部 企画調整課

## 電気めっき浴の長寿命化とクローズド化

横井昌幸\*

電気めっき液の汲み出し量を削減するためには、めっき反応による成分濃度の変化が起こらないようにすることが必要である。特に合金めっきは、従来の陰陽 2 極によるめっきプロセスでは、大量にめっき液を廃棄しない限り、液組成を一定に維持することはできない。

ここでは不溶性陽極や複数金属陽極を導入してマスバランスをはかり、汲み出し量の削減、クローズド化を目指したいくつかのめっきの例を示した。

表面技術環境ハンドブック 2010 年度版 (2010) 65.

\* 業務推進部

## ポリイミド微粒子

浅尾勝哉\*

「新訂最新のポリイミド」は構造・分子設計，結晶構造と物性および耐熱・熱安定性などの基礎から，生態適合性材料，燃料電池用膜，宇宙材料，電子材料，微粒子化などの応用までを詳述したものである。ポリイミド微粒子については，種々の調製方法，他粒子との

複合化技術や塗料等への応用展開について，最近の内外の報告と著者の成果を記した。

新訂最新のポリイミド ー基礎と応用ー，日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編 (2010) 456.

\* 業務推進部 技術普及課

## 真空応用技術

岡本昭夫 \*

初級者向けの真空技術に関する教科書「わかりやすい真空技術」の第3改訂版の第9章：真空応用技術の分担執筆原稿。第1章～第8章までで，真空の基礎から計測，ポンプ，装置構成・管理，真空用材料，リークテストなどについて述べられており，第9章では，真空技術の応用の歴史からはじめ，利用される真空の性質について具体的に述べ，その性質を元に真空応用技術を分類して説明し，現在も種々の産業で利用され

ている，真空を利用した薄膜作製技術について真空蒸着法，スパッタ法，イオンプレーティング法などを中心に特徴を挙げて紹介した。最後に，真空応用技術の今後として，期待されている応用分野を列挙してまとめとした。

わかりやすい真空技術 (第3版)，真空技術基礎講習会運営委員会編 (2010) 241.

\* 業務推進部 技術支援センター

## レーザー焼入れ

萩野秀樹 \*

本書はレーザー加工の初心者を対象とした入門書である。この書籍の中でレーザー焼入れの項を分担して執筆した。執筆内容はレーザー焼入れの原理およびレーザー焼入れに必要な設備やレーザー焼入れに適したレーザー，レーザー焼入れの課題，具体的な焼入れ事例などである。レーザー照射パラメータと焼入れ形状の関係，試料の表面状

態や試料の前処理状態が焼入れ結果に及ぼす影響などのデータについては研究で得られた成果を用いた。

レーザーものづくり入門 ー基礎から装置導入までー，レーザープラットフォーム協議会編 (2010) 117.

\* 機械金属部 加工成形系

## Design of a Computer-Generated Hologram for Obtaining a Uniform Hardened Profile by Laser Transformation Hardening with a High-Power Diode Laser

萩野秀樹 \* 清水聡一郎 \*\* 安藤 輝 \*\*  
菊田久雄 \*\*

光ファイバで伝送された高出力半導体レーザー光の強度分布を整形する回折型光学素子 (CGH) の設計方法について検討し，CGHを試作した。光ファイバで伝送された光は，一般的にCGHの適用が行なわれているレーザー光とは異なる性質を持つため，従来のCGHの設計方法を用いることはできない。本論文では畳み込み積分を利用したCGHの設計を行った。研究目標は，鉄

鋼材料のレーザー焼入において，焼入れ深さの均一化を実現することとし，目標とするレーザー光強度分布を熱解析シミュレーションにより計算した。試作したCGHをレーザー加工機に搭載して，強度分布の整形実験を行った結果，目標通りの強度分布に整形することができた。

Precision Engineering, **34** (2010) 446.

\* 機械金属部 加工成形系

## 小径軸付電着ダイヤモンド砥石の放電ツルueイング

渡邊幸司\* 南 久\* 平松初珠\*\*  
増井清徳\*\*\*

電着ダイヤモンド砥石は、砥粒突き出し高さを均一に揃えるための適切なツルueイング方法がないため、現状では高精度加工に利用することができない。これまでに突出したダイヤモンド砥粒の先端部だけを選択的に放電加工する新しい放電ツルueイング法を提案し、その可能性について検討してきた。その結果、放電加工で砥粒突き出し高さを均一化することが可能であり、

ツルueイングした電着ダイヤモンド砥石を用いることで、研削加工面の表面粗さを改善できることがわかった。

電気加工学会誌, **44**, 107 (2010) 125.

\* 機械金属部 加工成形系

\*\* 情報電子部 制御情報系

\*\*\* E.D.M ラボ

## 環境に優しい浸炭熱処理法を目指して 第1回 真空浸炭における速度論的モデルの構築とその応用

水越朋之\* 石神逸男\*\* 横山雄二郎\*  
碓井建夫\*\*\*

筆者らは真空浸炭およびガス浸炭の挙動を忠実に表す解析モデルを考案し、それによる解析結果と制御機器を連結させることによって炭素濃度分布を監視指標としたリアルタイム制御システムを構築することや、新しい浸炭プロセスや熱処理線図を開発する際の支援システムを確立すること、などを視野において研究を行ってきた。本稿では、それらの取り組みのうち真

空浸炭を取り上げて、これまでの経過とこれからの展望・計画について紹介した。

熱処理, **50**, 6 (2010) 589.

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* (独) 科学技術振興機構

\*\*\* 福井工業大学 工学部

## β型チタン合金の往復すべり摩耗特性に及ぼす時効処理の影響 —溶体化処理材と溶体化処理後の冷間加工材について—

道山泰宏\* 出水 敬\*\*

β型チタン合金の時効による摩耗特性の評価に関する報告は非常に少ない。優れた冷間加工性や高強度特性を持つチタン合金に良好な摩耗特性が得られれば、しゅう動材料などさらに利用が拡大することが期待できる。そこで、β型チタン合金に冷間加工と時効処理を組合せ、摩耗特性がどのように変化するかを検討した。溶体化処理のみの試料と溶体化処理後に冷間加工した試料は、摩耗量に変化がほとんどなかった。そ

れぞれの試料に時効処理を施すと前者が鉄の酸化物を、後者がチタンの酸化物を多くともなう摩耗形態となった。この理由は、時効によって析出するα相の析出量や分布状態が異なるためであると考えられる。

熱処理, **50**, 6 (2010) 620.

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## Surface Age Hardening and Wear Properties of Beta-Type Titanium Alloy by Laser Surface Solution Treatment

道山泰宏\* 出水 敬\*\*

チタンに利用されている表面改質の多くは、高硬度で高いしゅう動特性を有しているが、改質層は数十  $\mu\text{m}$  までと薄い。表面改質以外の手法として時効処理があるが、母材全体が硬化するため耐摩耗性に必要なほど硬化させると靱性が低下するので構造材料として使用できない。これらから靱性を保ったままチタンの耐摩耗性を向上させるには、例えば鋼の刃物のように、柔らかい層と厚い硬化層を組合せることが有効であると

考えられる。本研究では、 $\beta$ 型チタン合金の溶体化処理条件によって発生する時効硬化速度変化に着目して、炉加熱とレーザ加熱を用いての溶体化処理による厚い硬質層付与の可否を検討するとともに、その硬化層の摩耗特性についても調べた。

Materials Transactions, **52**, 4 (2011) 714.

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 情報電子部 信頼性生活科学系

## 純アルミニウムと軟鋼の異種金属摩擦攪拌接合材の接合界面における金属間化合物形成機構

田中 努\* 森重大樹\*\* 平田智丈\*

軽量化等の利点があるアルミニウムと鋼の接合には高い関心が寄せられているが、接合界面に形成される金属間化合物 (IMC) が、脆性破壊をもたらすため構造部材としての実用化は困難とされてきた。一方、摩擦攪拌接合 (FSW) は、材料に付与される熱量が低いいため、IMC 抑制に適していることが報告された。そこで、FSW 以外の接合法の結果と比較しながら IMC の形成について調査した。その結果、FSW は IMC 形成の影

響因子が多く存在するため他の接合法に比べて IMC が形成し易いことがわかった。しかしながら、接合時間は非常に短いため IMC 形成量が抑制され高い強度を有する接合材が得られることが明らかとなった。

溶接学会論文集, **29**, 2 (2011) 101.

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 機械金属部 金属材料系 (現) 関西大学 化学生命工学部

## Comprehensive Analysis of Minimum Grain Size in Pure Aluminum using Friction Stir Processing

森重大樹\* 平田智丈\*\* 辻川正人\*\*\*  
東 健司\*\*\*

摩擦攪拌プロセス (FSP) を利用して、純アルミニウムにおける結晶粒の微細化メカニズムに関して包括的な解析を行った。不純物がほぼ存在しない超高純度アルミニウムや、工業用純アルミニウム等を用いて、FSP 後の組織の特徴を調査した。すべての材料において FSP 中の動的再結晶により、初期組織は微細な結晶粒を有する組織に変化していたが、同条件で FSP したにもかかわらず、超高純度アルミニウムの方が粗大な結晶粒が多々分布していた。しかしながら、他の熱加

工処理材と比較すると、この傾向は FSP に限定されない共通する結果であることがわかり、さらに FSP によりそれぞれの臨界結晶粒径を比較的容易に得られることがわかった。

Materials Letters, **64** (2010) 1905.

\* 機械金属部 金属材料系 (現) 関西大学 化学生命工学部

\*\* 機械金属部 金属材料系

\*\*\* 大阪府立大学 大学院工学研究科

## Effect of Mg Content on the Minimum Grain Size of Al-Mg Alloys Obtained by Friction Stir Processing

森重大樹\* 平田智丈\*\* 上杉徳照\*\*\*  
 瀧川順庸\*\*\* 辻川正人\*\*\* 東 健司\*\*\*

摩擦攪拌プロセス (FSP) は強ひずみ加工により金属材料の結晶粒を著しく微細化することができ、それにより金属全体あるいは表面の機械的特性を改善することができる。本研究では、Al-Mg 合金を用いて、FSP の結晶粒微細化メカニズムに及ぼすマグネシウムの影響を調査した。FSP 後の組織観察により、マグネシウムの添加量の増加に従い、結晶粒径が微細化されていくことがわかった。この結果は、積層欠陥エネルギー

により整理することができ、すなわちマグネシウムを添加することにより積層欠陥エネルギーが減少し、そのために結晶粒が微細化されることがわかった。

Scripta Materialia, **64** (2011) 355.

\* 機械金属部 金属材料系 (現) 関西大学 化学生命工学部

\*\* 機械金属部 金属材料系

\*\*\* 大阪府立 大学大学院工学研究科

## Ti-Al 下地溶射皮膜によるアルミナ溶射皮膜の高性能化

足立振一郎\*

硬質クロムめっきは有害な 6 価クロムを使用するため、他のコーティング皮膜で代替する事が検討されている。アルミナ溶射皮膜は耐摩耗性および耐腐食性に優れ、材料コストが比較的 low 価格であることから、代替皮膜としての適用が期待される。しかし、アルミナ溶射皮膜は密着力が弱いことや、皮膜内の貫通亀裂により基材が腐食するなどの問題がある。そこで、Ti と

Al を溶射材料とする Ti-Al 溶射皮膜を新規に開発し、アルミナ溶射皮膜の下地皮膜として適用したところ、上記の問題を改善することができた。本文では Ti-Al 溶射皮膜について述べた後、アルミナ溶射皮膜に対する改善効果について述べた。

科学と工業, **85**, 1 (2011) 19.

\* 機械金属部 金属表面処理系

## Effect of Additive Alloying Element on Plasma Nitriding and Carburizing Behavior for Austenitic Stainless Steels

榮川元雄\* 上田順弘\* 中田一博\*\*  
 辻川正人\*\*\* 田中 学\*\*

市販の 5 種類のオーステナイト系ステンレス鋼に低温プラズマ窒化および浸炭処理を施し、添加合金元素が浸炭層および窒化層に及ぼす影響について調査した。窒化層の厚さは鋼種によらずほぼ一定であった。一方、浸炭層の厚さは SUS316 と SUS321 で増加した。また、窒化層・浸炭層の耐食性は多くの場合、未処理の鋼材よりも低下したが、SUS316 と SUS304J3 の浸炭層の耐食性は未処理の鋼材とほぼ同等であった。耐食性に劣

る硬化層が形成されはじめる臨界温度は、窒化処理の場合は鋼種によって変化したが、浸炭処理では鋼種によらず一定であった。

Surface and Coatings Technology, **205** (2010) S246.

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 大阪大学 接合科学研究所

\*\*\* 大阪府立大学 大学院工学研究科

## Theoretical Study of Medium-Sized Azacycloalkane and Dialkyl Amine Adsorption on Fe(III) Surface

左藤真市\* 藤本 博\*\*

中員環のアザシクロアルカンが、同じ炭素数を持つジアルキルアミンに比べて、鉄の腐食抑制作用が高いことが知られているが、その理由は未解明であった。本研究では、腐食抑制機構の解明を目的として量子化学計算によりその原因を調べた。これらの二級アミンが鉄表面に吸着する際、アザシクロアルカンは構造を変えずに吸着できるが、対応するジアルキルアミンは、そのアルキル基が鉄表面と立体障害を起こし、構造変化を伴う。その結果のエネルギー損失が腐食抑制作用

の違いとしてあらわれることがわかった。従来、二級アミンでは、C-N-C角度の大きい方が、吸着エネルギーが大きいと言われていたが、それが間違いであることも解明した。

Industrial & Engineering Chemistry Research, **50**, 12 (2011) 7313.

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 京都大学 大学院工学研究科

## Corrosion Resistance and Stability of the Pt-Ni and Pt-Co Nanoparticles Prepared by the Double Potential Step Electrolysis

西村 崇\* 森河 務\* 横井昌幸\*\*  
井上博史\*\*\*

白金と遷移金属(主にコバルトやニッケルなど)の合金は、酸素還元の前電圧が白金に比べて小さいため、固体高分子形燃料電池の酸素極として期待されている。しかし、遷移金属の溶解による活性の低下など、耐食性の面で満足できるものが得られていない。そこで我々は、電析法であるダブルポテンシャルステップ法を用いて構造を制御した(コアシェル型の)PtNi及びPtCo合金微粒子を作製することを試みた。ダブルポテンシ

アルステップ法で作製した白金合金微粒子は、白金に比べて酸素還元特性が優れ、かつ耐食性・耐久性が優れていることが判明した。

Journal of New Materials for Electrochemical Systems, **14** (2011) 011.

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 業務推進部

\*\*\* 大阪府立大学 大学院工学研究科

## 赤外線と超音波を用いた人体追尾ロボット

井上幸二\*

赤外線センサアレイと超音波センサアレイを用いて、人体と障がい物を検知するシステムを構築し、人体追尾ロボットに応用した。このロボットは、半径2mで中心角90度の扇型の範囲を計測することができる。超音波センサアレイの出力から遅延加算法を用いて物体の位置を検知し、赤外線センサ出力と組み合わせて人体か障がい物かを判定する。人体と判定すれば、秒速

約40cmで30cmまで近づいて停止するか、人体が動いていれば追尾する。障がい物と判定すれば避けることができる。信号処理の殆どはFPGAに実装されている。

ロボット, No.200 (2011) 10.

\* 情報電子部 電子・光材料系

## 情報機器の消費エネルギー計測手法とその評価

石島 悌\* 平松初珠\* 山東悠介\*\*

仮想化技術によって複数台の物理サーバを集約し、総サーバ台数を減らすことは、エネルギーコストの観点から有効な手法である。ただし、単にサーバ台数を減らしただけでは、エネルギーコストがどの程度減ったのかを評価することはできない。そのため、情報機器の消費エネルギーを計測することは非常に重要である。本論文では、サーバや周辺装置にあらかじめ組み込まれているセンサからの情報によって、消費電力な

どのエネルギー消費を把握する簡易計測手法を提案した。また、簡易計測手法と、トレーサビリティをとることができる計測機器との相関や誤差について評価した。

情報処理学会研究報告, **2011-IOT-13**, 12 (2011) 1.

\* 情報電子部 制御情報系

\*\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## 衝撃による段ボール箱の強度劣化

高田利夫\*

衝撃による段ボール箱の強度劣化について検討するために、段ボール箱の上に異なる質量の錘を載せて、衝撃加速度と作用時間の異なる正弦半波の衝撃を加える実験を行った。その結果、圧縮強度の1/6以上の積載荷重を積載すれば、数cmの落下高さで段ボール箱の強度劣化が起り始める。等しい速度変化の場合で

も、衝撃加速度が高くなる程、衝撃によるダメージが小さい。積載荷重が重い程、小さい速度変化で段ボール箱の強度劣化が顕著になり、劣化の度合いも大きくなることがわかった。

包装技術, **48**, 3 (2011) 202.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## 振動・衝撃 (Vibration and Shock)

高田利夫\*

製品は、流通過程で輸送機関の荷台から物理的ハザードである振動衝撃を受ける。日本工業規格の包装試験では、振動ではZ 0232(振動試験方法)で耐振性を、衝撃では、Z 0202(落下試験方法)およびZ 0205(水平衝撃試験方法)で耐衝撃性を評価する試験方法を規定している。振動試験、落下試験および水平衝撃試験で輸送中の製品損傷を再現できない場合、比較的低衝撃の繰返し衝撃(JIS C 60068-2-27)を行えば損傷を再現できることがある。しかし、振動試験機で包装貨物の繰

返し衝撃試験を行う場合、試験機の仕様により試験ができないことがある。さらに、包装貨物の損傷については、加速度で評価されているが速度変化で評価することも重要である。以上より、包装試験に適した、ピーク加速度が比較的強く適切な作用時間の繰返し回数の少ない試験方法の規定が望まれる。

日本包装学会誌, **20**, 2 (2011) 127.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## A Novel Method Predicting the Compressive Strength and Lifetime of Corrugated Fiberboard Shipping Containers

高田利夫\* 中嶋隆勝\*

倉庫で保管中の段ボール箱は、積上荷重（静荷重）によるクリープの影響で座屈し荷崩れを起こして保護している内容品に損害を与えることがある。そのため、その静荷重と座屈時間（寿命）の関係をj知ることは重要である。本研究では、段ボール箱に対して、静荷重と座屈時間の関係を調べるクリープ実験と、圧縮速度と圧縮強度の関係を調べる圧縮実験を行ない、圧縮実

験から段ボール箱の寿命を推測するために、クリープ実験の仮想圧縮速度として座屈するまでの変位量と時間の比と仮定し、静荷重と仮想圧縮速度の関係を求めた。その結果、圧縮実験から段ボール箱の寿命を推定できる実験式を得た。

Journal of Applied Packaging Research, 5, 1 (2011) 19.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## 落下試験機による損傷境界曲線導出法の提案

中嶋隆勝\*

緩衝包装設計に、製品の衝撃強さ（損傷境界曲線、以下、DBC と略す）評価は必要不可欠であるが、評価に必要な衝撃試験装置は高価なため広く普及している状況にない。また、製品設計者がよく実施する衝撃試験方法（JIS C 60068-2-27）では許容速度変化が得られず、緩衝包装設計に用いることはできない。そこで、比速度変化、比加速度という新概念を導入し、落下試験機

を用いて簡易に DBC を導出できる手法を考案した。本研究では、試験に用いる緩衝材の性能をデータベース化するとともに、市販 DVD プレーヤーの落下試験を行ない、実際に DBC を導出した。また、比速度変化と比加速度を用いる妥当性を理論的に確認した。

日本包装学会誌, 20, 2 (2011) 99.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## 尖度を考慮した非ガウス型ランダム振動生成法

細山 亮\* 中嶋隆勝\*

現状の振動試験は、設定されたパワースペクトル密度に従って振動が生成され、その振動の確率密度分布は常にガウス分布（ガウス型ランダム振動）となる。しかしながら、実際の輸送振動は非ガウス分布（非ガウス型ランダム振動）となる場合が多い。そのため、振動試験によって実際の輸送振動を忠実に再現できているとは言えず、振動試験のさらなる試験精度向上が

求められている。そこで、本論文では、非ガウス性の指標である尖度を考慮した非ガウス型ランダム振動生成法を提案した。本手法を用いて振動試験を行うことで、試験精度の向上、輸送トラブルの減少、および過剰包装の適正化が期待できる。

日本包装学会誌, 20, 1 (2011) 27.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## 加速度センサ

細山 亮\*

加速度センサは、加速度を検出するための装置であり、包装貨物の安全性評価試験では欠かすことができないセンサの一つである。また、ゲーム機や携帯電話、自動車のエアバッグなど、数多くの身近な機器に利用されている。加速度センサは計測原理によって、圧電型、動電型、ひずみゲージ型などに分けられる。その中でも、圧電型加速度センサは広い周波数領域で使用できるた

め、包装分野においてよく利用されており、輸送環境記録計や振動試験機、衝撃試験機などに使われている。ここでは、圧電型加速度センサを中心に、センサの構造と仕組みについて解説した。

日本包装学会誌, 20, 2 (2011) 126.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## Low-Temperature Processable Organic-Inorganic Hybrid Gate Dielectrics for Solution-Based Organic Field-Effect Transistors

永瀬 隆\* 濱田 崇\* 戸松賢治\*  
山崎沙織\* 小林隆史\* 村上修一\*\*  
松川公洋\*\*\* 内藤裕義\*

近年、低温プロセスで形成できる有機薄膜トランジスタ (OFET) に注目が集まっている。本研究では、有機半導体材料として poly(3-hexyl thiophene) (P3HT), ゲート絶縁材料として有機無機ハイブリッド材料である poly(methyl silsesquioxane) (PMSQ) を使って塗布プロセスにより OFET を試作した。トランジスタ特性を評価したところ、PMSQ を 150 °C で硬化した際、電界効果移動度やヒステリシス、バイアスストレス特性の不安

定性が改善されることがわかった。PMSQ の有する低いシラノール基の密度に由来すると考えられる。本研究により PMSQ は塗布型 OFET 向けゲート絶縁膜材料として有望であることがわかった。

*Advanced Materials*, **22** (2010) 4706.

\* 大阪府立大学 大学院工学研究科

\*\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\*\* 大阪市立工業研究所

## High-Power and High-Speed Organic Three-Dimensional Transistors with Sub-Micrometer Channels

宇野真由美\* 広瀬有里\*\* 植村隆文\*\*  
瀧宮和男\*\*\* 中澤康弘\*\* 竹谷純一\*\*

有機トランジスタの高性能化をはかるため、従来の平面型ではなく縦型のチャネルを有する三次元有機トランジスタをこれまでに開発し、高性能化を実現してきた。今回、壁面の垂直性をさらに高めることにより、サブミクロン長の非常に短チャネルのデバイスの作製に成功し、より大電流化、動作速度の高速化を達成した。量産可能なフォトリソグラフィ技術を用いているが、垂直方向にチャネルを形成することで、加工分解

能以下のサブミクロン長のデバイス作製を実現し、応答速度約 7 MHz と、有機トランジスタとしては世界最高水準の高速応答性能を実現した。

*Applied Physics Letters*, **97** (2010) 013301.

\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\* 大阪大学 大学院理学研究科

\*\*\* 広島大学 大学院工学研究科

## Three-Dimensional Organic Field-Effect Transistors Using Solution-Processed Thin Films of Benzothieno-Benzothiophene Derivatives

中原理恵\* 宇野真由美\* 広瀬有里\*\*  
植村隆文\*\* 竹谷純一\*\*

有機トランジスタは、プラスチック基板上へも作製でき、製造プロセスが簡便で環境負荷が低いという利点があるため、現在活発に開発されている。しかし、性能が依然として低いという実用上の課題を解決するために、これまでに「三次元有機トランジスタ」を開発し、飛躍的な性能向上を可能にした。今回有機半導体として、塗布法での膜作製が可能な Cn-BTBT を用い、

より簡便な手法で縦型チャネルを形成した。構造体側面での移動度は、 $3.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  とまだ低いものの、デバイス面積あたりでの電流密度を高くすることができた。今後は塗布手法の工夫等により、塗布法での性能向上を目指す。

*Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **539** (2011) 398.

\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\* 大阪大学 産業科学研究所

## 複合微粒子

木本正樹\*

高分子系の微粒子は、乳化重合や分散重合などの方法で、比較的容易にサブミクロン～ナノメートル ( $10^{-9}$  m) オーダーの材料として得られ、現在のナノテクブームのかなり以前から接着剤や塗料として利用されてきた。近年、無機系微粒子も含めた種々の微粒子を「複合化」することで、新たな機能を発揮させようとする

研究が数多く行なわれている。我々は、いわば「ナノメートルオーダーの接着」によって、親水性、撥水性、乱反射などの機能を有する一連の複合微粒子の開発を行なっている。ここではそのいくつかの例を紹介した。日刊工業新聞 (2010.9.7)

\* 化学環境部 化学材料系

## The Effect of Alloying Elements on Microstructure and Strength Property of Dual Two-phase Intermetallic Alloys Based on $\text{Ni}_3\text{Al}$ - $\text{Ni}_3\text{V}$ Pseudo-binary Alloy System

河原弘治\* 諸永 拓\* 金野泰幸\*  
垣辻 篤\*\* 高杉隆幸\*

$\text{Ni}_3\text{Al}$  と  $\text{Ni}_3\text{V}$  から構成される二重複相金属間化合物 (Ni 基超合金) の硬度と組織の関係を調査した。基本組成の合金の硬度は初析の  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ならびに  $\text{Ni}_3\text{Al}$  と  $\text{Ni}_3\text{V}$  から構成される二重複相組織との複合則に則った値を示した。基本組成の合金に Ti ならびに Nb を添加すると、Nb 添加の方が硬度上昇は大きくなった。この強化機構は、構成相への固溶強化による硬度上昇に加えて、初析  $\text{Ni}_3\text{Al}$  と二重複相組織との界面強化による

硬度上昇であることがわかった。また、硬度測定 of 温度が上昇するにつれて、基本組成ならびに Nb 添加では界面強化による硬度上昇の割合が低下するのに対し、Ti 添加では低下の割合が前 2 者と比較して低いものであった。

Materials Science Forum, **654-656** (2010) 452.

\* 大阪府立大学 大学院工学研究科

\*\* 化学環境部 化学材料系

## Strength of VGCF/Al Composites for High Thermal Conductivity

河原弘治\* 諸永 拓\* 金野泰幸\*  
垣辻 篤\*\* 高杉隆幸\*

気相成長カーボンファイバー (VGCF) をアルミニウム中に、適切な材料設計の基に分散させた複合材料を放電プラズマ焼結法によって作製したところ、熱伝導率が大きく向上した高熱伝導性材料の作製に成功した。本材料を室温で引張り試験を実施したところ、VGCF の含有量が増加するに従って、強度、延びともに低下すること、さらには弾性域に 2 段階変形挙動が観察された。これら変形特性に対し、Eshelby 理論, Mori-Tanaka 理論, Weibull 関数を使用した弾性解析ならびに Al の塑性変形を考慮するために Ramberg-Osgood 則を

組み込み改良した解析モデルによるシミュレーションを実施したところ、実験結果とよく一致する解析結果を得ることができた。すなわち、本複合材料が脆性的な挙動を示すのは、マトリックスと VGCF の界面でポイドが発生するのが原因であると結論された。

Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, **4**, 8 (2010) 1274.

\* 大阪府立大学 大学院工学研究科

\*\* 化学環境部 化学材料系

## Effect of Nb and Ti Addition on Microstructure and Hardness of Dual Two-Phase Intermetallic Alloys Based on Ni<sub>3</sub>Al-Ni<sub>3</sub>V Pseudo-Binary Alloy System

福地孝平\* 佐々木克彦\* 今西輝光\*\*  
片桐一彰\*\* 垣辻 篤\*\*\* 清水昭之\*\*

Ni 基超合金への合金元素添加が組織および高温強度に及ぼす影響について調査した。本研究では、Ni<sub>3</sub>Al-Ni<sub>3</sub>V 擬二元系合金へ、Nb ならびに Ti を添加した結果について報告した。組織観察の結果、合金元素の添加により、初析の Ni<sub>3</sub>Al ならびに Ni<sub>3</sub>Al-Ni<sub>3</sub>V の二重複相組織が変化することがわかった。硬度値は複合則に従って上昇していたものが、合金元素を添加することによって、複合則より予想される値以上の上昇を示した。組織観察の結果、これは元素添加により初析 Ni<sub>3</sub>Al と二

重複相組織との界面の面積が上昇することによりもたらされることがわかった。測定温度の上昇と共に界面積増加によりもたらされた上昇の割合が低下したが、Ti を添加することにより低下の割合を減少させることが可能となることが判明した。

Materials Transactions, **51**, 8 (2010) 1395.

\* 北海道大学 大学院工学研究科

\*\* 住友精密工業株式会社

\*\*\* 化学環境部 化学材料系

## カーボンナノチューブ／アルミニウム合金複合材料

片桐一彰\* 佐々木克彦\*\* 垣辻 篤\*\*\*

アルミニウムをマトリックスとし、気相成長カーボンファイバー (VGCF) ならびにカーボンナノチューブ (CNT) を適切な形態で分散させることにより、熱伝導率がアルミニウムと比較して3倍以上に向上した高熱伝導材料の開発を行ってきた。本報告では、この複合材料の作製方法として、分散材の組織制御方法ならびに放電プラズマ焼結技術について、熱伝導率向上に寄与した要因として、原料粉末に Al-Si 合金を添加す

ることによる固液共存領域での焼結、VGCF の配向制御ならびに CNT の複合添加について、さらには、作製した複合材料の熱伝導特性ならびに機械特性について概説した。

複合材料・技術総覧 (2011) 808.

\* 住友精密工業株式会社

\*\* 北海道大学 大学院工学研究科

\*\*\* 化学環境部 化学材料系

## Pure Red Electroluminescence from Novel Heteroleptic Cyclometalated Platinum(II) Emitters Embedded in Polyvinylcarbazole

辻元 英\* 櫻井芳昭\*\* 八木繁幸\*  
本田裕一郎\* 飛鳥穂高\* 寺尾洋人\*  
前田壮志\* 中澄博行\*

ポリビニルカルバゾールにドープした発光性色素から電界発光を得る色素分散型素子の作製方法について詳細に記述した。発光性色素として、有機溶剤に対する高い溶解性を示す 1,3-ビス(3,4-ジプトキシフェニル)プロパン -1,3-ジオンを補助配位子に用いた新規りん光性白金 (II) 錯体を用いた。これら錯体による電界発光特性について検討したところ、 $\pi$ -拡張型芳香環および

電子ドナー性が高いヘテロ環を有する錯体は緑から赤色の発光を示した。この赤色発光は、全米テレビジョン放送方式標準化委員会が決められている赤色の色度に合致した。

Synthetic Metals, **160** (2010) 615.

\* 大阪府立大学 大学院工学研究科

\*\* 化学環境部 化学材料系

## White Electroluminescence Obtained from a Polymer Light-Emitting Diode Containing Two Phosphorescent Iridium(III) Complexes in an Emitting Layer

辻元 英\* 八木繁幸\* 井川 茂\*  
飛鳥穂高\* 前田壮志\* 中澄博行\*  
櫻井芳昭\*\*

溶液プロセスによる白色発光型高分子 EL 素子用新規ビスシクロメタル化イリジウム(III) 錯体を 2 種類開発した。これらの錯体は、トルエン中で、青緑色(発光波長 475, 507 nm) および赤色(発光波長 610 nm) の強いりん光を示した。そこで、これら 2 種類の錯体及びポリビニルカルバゾール(ホール輸送性材料)と PBD(電子輸送性材料)をブレンドすることにより電界

発光素子を作製した。その発光輝度は、駆動電圧 13 V で 4200 cd/m<sup>2</sup>, 白色発光の指標となる CIE 座標は (0.36, 0.37) であった。なお、純白色は (0.33, 0.33) である。

Journal of the Japan Society of Colour Material, **83**, 5 (2010) 207.

\* 大阪府立大学 大学院工学研究科

\*\* 化学環境部 化学材料系

## Pure Red Electrophosphorescence from Polymer Light-Emitting Diodes Doped with Highly Emissive Bis-Cyclometalated Iridium(III) Complexes

辻元 英\* 八木繁幸\* 飛鳥穂高\*  
乾 祐巳\* 井川 茂\* 前田壮志\*  
中澄博行\* 櫻井芳昭\*\*

有機 EL 素子用高効率赤色発光材料として配位子の異なる新規ビスシクロメタル化イリジウム(III) 錯体を開発した。これらの錯体は、トルエン中で、配位子に関わらず、赤色(発光波長 640 nm) の強いりん光を示した。そこで、これらの錯体及びポリビニルカルバゾール(ホール輸送性材料)と PBD(電子輸送性材料)をブレンドすることにより電界発光素子を作製した。作製した素子において、その発光輝度は、駆動電圧 16.5 V

で 7250 cd/m<sup>2</sup>, CIE 座標は (0.68, 0.31) であった。なお、開発した錯体の一つは、有機溶媒に対する溶解性が高く、溶液プロセス用赤色蛍光ドーパントとして用いることが可能である。

Journal of Organometallic Chemistry, **695** (2010) 1972.

\* 大阪府立大学 大学院工学研究科

\*\* 化学環境部 化学材料系

## A New Method for Preparing Submicron and Nano-Sized Aromatic Polyamide Particles with Various Morphologies and Characteristic Features

吉岡弥生\*

超音波照射下、ジアミンおよびジ酸クロライドを用いた沈殿重合法によりサブミクロンサイズのパイ状芳香族ポリアミド微粒子を作製した。また、得られた微粒子の表面モルフォロジー、分子量、サイズ分布などに影響を与える反応因子についても検討した。一方、ジアミンおよびジ酸クロライドの組み合わせを変えることによって、様々な表面モルフォロジー、結晶化度、

分子量を有するサブミクロンサイズの芳香族ポリアミド微粒子も作製できることがわかった。このような微粒子の特性制御は、本微粒子の実用化において非常に有意義なものであると考えられる。

Neural Computation and Particle Accelerators: Research, Technology and Applications (2010) 257.

\* 化学環境部 化学材料系

## 芳香族ポリアミド微粒子の調製と機能化

吉岡弥生\*

我々はこれまでに、ナノ・サブミクロンサイズ(30 nm ~ 2 μm)でかつ、サイズ分布が狭い芳香族ポリアミド微粒子を沈殿重合法により作製してきた。これら微粒子は、様々な表面モルフォロジー(襞状、真球状、パイ状など)や官能基(アミノ基やカルボキシル基など)を有するものなどバリエーションに富んだものが得られている。そこで本稿では、高い反応性を有する

アミノ基を持った芳香族ポリアミド微粒子を用いて行った特性制御や高機能化について、3つの事例(無機微粒子との複合化、カルボン酸塩化物による表面修飾、ポリベンゾイミダゾール微粒子の作製)を紹介した。

日本接着学会誌, **47**, 1 (2011) 6.

\* 化学環境部 化学材料系

## 化学物質管理の動向

中島陽一\* 林 寛一\* 小河 宏\*

我が国の化審法および化管法, EUのREACH規則など各国の化学物質管理に関する法律の概説をした。

商工振興, **63**, 10 (2011) 36.

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## 医療応用のためのプラズマによる液中殺菌技術の開発

井川 聡\* 谷 篤史\*\* 北野勝久\*\*\*

現在、医療現場ではこれまでにない新しい殺菌技術の開発が期待されており、その一つとしてプラズマによる殺菌の研究が進められている。大気圧低温プラズマであるLFプラズマジェットを用いて液中の微生物を効果的に殺菌する技術の開発に成功し、その殺菌メカニズムの解明を行った。LFジェットによる液中殺菌はプラズマ自身ではなく、プラズマと雰囲気ガスの接触によって生成される酸素ラジカルによるものであ

り、その効果は液体のpHによって大きく影響を受ける。生体組織へのダメージがほとんど無いため、歯科や外科治療における新しい殺菌消毒技術として期待される。防菌防黴, **38**, 12 (2010) 819.

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

\*\* 大阪大学 大学院理学研究科

\*\*\* 大阪大学 大学院工学研究科

## プラズマ消毒治療のための液中殺菌技術とその物理化学モデル

北野勝久\* 井川聡\*\* 谷 篤史\*\*\*

大気圧低温プラズマを利用した液中殺菌技術を開発し、医療分野への応用研究を進めている。プラズマ成分であるイオンや電子などは水溶液中の細菌に接触できないため、殺菌は非常に難しい。しかしながら、液体のpHを酸性に調整することで、液体全体を効率よく殺菌する技術を開発した。これはプラズマと雰囲気ガスの反応によって生成される酸素ラジカルが液体に

溶け込み、拡散することで液体全体を殺菌しているためである。このラジカルの生成から液中拡散の流れを、質量分析装置、電子スピン共鳴法などを用いて証明し、実際の医療現場でも通用する殺菌技術を開発している。化学工学, **75**, 6 (2011) 356.

\* 大阪大学 大学院工学研究科

\*\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

\*\*\* 大阪大学大学院 理学研究科

## 大阪府立産業技術総合研究所繊維分野における最近の取り組み

赤井智幸 \*

繊維応用系では、技術交流団体、業界団体、大学との連携の下、ジオシンセティックス開発(キャッピング材料・工法：廃棄物処分場の閉鎖、封じ込め、HCB工法：廃棄物処分場の遮水工法)、カーボンナノチューブの製糸技術開発(JST COE 事業)、介護用機能性シート開発(JST 地域ニーズ即応型)、プラズマ利用による

表面加工技術開発等に取り組んでいる。ここでは、日本不織布協会「第2回産官学連携の集い」の講演内容を基に、それらの概要を紹介した。

加工技術, **45**, 9 (2010) 551

\* 化学環境部 繊維応用系

## 介護・福祉分野における研究開発

宮崎克彦 \* 山本貴則 \*\*

大阪府では、高齢化社会の多様なニーズに対応した特徴ある製品のものづくり支援を展開している。ここでは、地場繊維産業の蓄積技術を活かした介護用製品の開発事例、そして、福祉関連技術分野で広く応用される新たな評価技術に関する研究事例について紹介し

た。

日本生活支援工学会誌, **11**, 1 (2011) 73.

\* 化学環境部 繊維応用系

\*\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## カーボンナノチューブ繊維化技術

喜多幸司 \*

これまでに報告されたカーボンナノチューブ(CNT)繊維化技術は、CNTを種々のポリマー溶液へ分散し、紡糸することによりCNT含有繊維を作製するもの、CNTのみで繊維(以下CNT糸と称する)を作製するもの、の二つに大別される。このうち、後者に関する最近の研究事例をとり上げ、CNT単一での繊維化技術開発の現状を紹介することとした。具体的には、まず、

熱CVD法により、シリコンウェハ上にCNTを高密度かつ垂直配向に成長させたCNT配列体からのCNT糸作製の基本技術について、次に、CNT糸作製の機械化技術について、最後にCNT糸の強度向上技術について解説した。

加工技術, **45**, 11 (2010) 677.

\* 化学環境部 繊維応用系

## 廃棄物最終処分場キャッピング用ジオコンポジットの引張り変形時における遮水性評価

西村正樹 \* 赤井智幸 \* 嘉門雅史 \*\*

廃棄物最終処分場の閉鎖時に用いるキャッピング材料として、多孔質シートと不織布から成り、ガス透過

性、遮水性、施工耐久性を併せ持つジオコンポジット(以下、「GC」と称す。)を開発し、その適用性を評価

してきた。本研究では、斜面敷設時の覆土荷重によってGCに引張り変形が加わった場合を想定し、二軸引張試験機を用いて所定の幅方向拘束/長手方向引張り変形をGCに加え、その変形状態を固定したまま遮水性を評価した。結果、長手方向に破断時伸び率の90%

の変形を加えても、変形前の初期性能と同等の遮水性を保持できることがわかった。

ジオシンセティックス論文集, 25 (2010) 241.

\* 化学環境部 繊維応用系

\*\* 国立香川高等専門学校

## 発泡ポリウレタンの力学的保護性能の評価と 廃棄物最終処分場遮水壁の保護材としての適用

西村正樹\* 赤井智幸\* 横山美憲\*\*  
石田正利\*\*

廃棄物最終処分場に遮水シートを設置する場合、その保護材として、不織布を中心としたジオシンセティックスが用いられる。発泡ポリウレタンもその一種であり、材料物性や施工性において、不織布とは異なった特長を有する。さらに、遮水シート表面に直接、吹き付けることで、遮水シートに密着した保護層を形成できるという利点があり、保護材としてのより広範な部位への適用が期待されている。ここでは、まず、載荷

実験によって、発泡ポリウレタンの力学的保護性能を遮水シートと組み合わせた状態で評価した。次に、ほぼ鉛直と見做しうる廃棄物最終処分場急勾配遮水壁の保護材として、発泡ポリウレタンが適用された事例を紹介した。

ジオシンセティックス技術情報, 26, 3 (2010) 10.

\* 化学環境部 繊維応用系

\*\* 太陽工業株式会社

## 報告記 第48回全国繊維技術交流プラザ

西村正樹\*

日本繊維機械学会からの依頼に応じ、第48回全国繊維技術交流プラザの報告記を執筆した。第48回全国繊維技術交流プラザは、平成22年10月29日～30日、大阪府泉大津市のテクスピア大阪において開催された。本プラザは、全国の公設繊維試験研究機関で開発された新技術や新製品の展示・発表を行ない、広く中小企業への普及を図ることを目的として、毎年開催されて

いる。今回も、新しい技術や創意工夫を凝らした試作品と研究成果パネルの展示(作品展)、デザイン画の展示(デザイン展)、研究成果発表会が行なわれた。ここでは、作品展、研究成果発表会を中心に、プラザの概要を報告した。

繊維機械学会誌月刊せんい, 64, 3 (2011) 189.

\* 化学環境部 繊維応用系

## プラズマCVD法によるポリカーボネートへのハードコート技術

田原 充\*

ポリカーボネイト(PC)は透明で、かつ機械的特性が良好なため、様々な分野で用いられている。しかし、PCの表面は擦り傷に弱く、洗剤や溶剤の使用による白化がおこる。平滑性に優れ、硬度が高いDLC膜はPCの表面保護材として適していると考えられ、PC表面へDLCをコーティングする方法の開発が望まれてきた。

プラズマCVD法によって $\text{CH}_4/\text{N}_2$ あるいは $\text{CH}_4/\text{Ar}$ 混合ガスを用いPC表面上に形成された薄膜は残留応力が少なくPCとの密着性は良好であるが、硬度が不足していた。そこで、 $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 混合ガスによる膜を、積層したところ、繰り返し摩擦試験で低い摩擦係数を保持できた。このように $\text{CH}_4/\text{N}_2$ あるいは $\text{CH}_4/\text{Ar}$ 混合ガス

による膜を中間層として用い、その上に CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> による膜を形成することで密着性の良好な硬質膜が得られた。

自動車ガラスの樹脂化 (2010) 153.

\* 化学環境部 繊維応用系

## 市場流通革の現状調査

稲次俊敬\* 道志 智\* 奥村 章\*  
汐崎久芳\* 佐藤恭司\*

市場流通革として、国産革では 40 点、輸入革は手袋用革を 19 点収集した。JES 基準に基づく試験・分析を行った結果、JES 基準値に対する不適合要因として溶出重金属のコバルト、総クロム、染色摩擦堅ろう度試験の乾燥・湿潤試験が挙げられた。また、国産革、輸入革ともに鉛、カドミウム、水銀、PCP は一切検出されなかった。JES 基準に適合したものは、国産革 40 点中 28 点で適合率 70 %、輸入革は 19 点中 2 点で適合率

は 12.5 % であった。これらの結果を基に不適合革については、この後不適合要因から製造工程を検証した上で、製造工程の改善を積極的に指導し、JES 基準適合率 100 % を目指して業界に対して普及・指導・啓蒙をさらに行なっていかなければならない。

環境対応革開発実用化事業報告書 (2011) 1., 141.

\* 皮革試験所 皮革応用系

## 日本における鹿革の利用の歴史

奥村 章\*

鹿革は非常に柔軟で、強靱で、軽く、扱いやすい革素材であるため、日本では古くから日本産や輸入鹿革が甲や鎧などの武具類、馬具類、足袋や手袋や羽織などの衣料服飾品類、煙草入れ・財布などの工芸品類などの多様な用途に利用されている。日本における鹿革の利用の歴史について、旧石器時代から縄文・弥生時代の鹿皮の利用、古墳時代における鹿革の利用の実証

例の紹介、正倉院皮革製宝物に見る鹿革の利用、中世・近世・近代・現在の各時代における鹿革の用途、鹿革の脳漿なめし等の製造方法の主な変遷、各時代における原料皮などについて調べた。

平成 22 年度皮革産業振興対策報告書 (2011) 17.

\* 皮革試験所 皮革応用系

## 日本鹿セーム革の消費性能に関する研究

奥村 章\* 道志 智\* 丹治藤治\*\*  
杉田正見\*\*\*

農林業食害対策により駆除された野生日本鹿皮を畜産資源として有効に利用するため、これらの鹿革の各種特性を調査研究した。本研究では、宮崎産日本鹿から 4 種類のセーム革を試作し、基本物性、革線維構造の走査電子顕微鏡観察、「拭き材」としての消費性能 (耐摩擦傷性、脂汚れ取り性、摩擦係数、耐繰り返し洗濯性) について、綿製品 (タオル、ティッシュペーパー) や極細繊維製品の他素材と比較検討した結果、セーム

革は非常に微細な革線維構造、優れた耐摩擦傷性と脂汚れ取り性と耐繰り返し洗濯性を備えており、用途拡大への可能性を示した。

日本鹿研究, 2 (2011) 1.

\* 皮革試験所 皮革応用系

\*\* 日本鹿皮革開発協議会

\*\*\* 日本皮革技術協会

## JES 分析における溶出重金属分析方法の検討

汐崎久芳\*

日本エコレザー基準 (JES) に現在規定されている、重金属溶出試験方法をより正確なものとするために検討した。抽出操作における振とう速度に関しては、速度と溶出重金属濃度との間に相関関係が認められ、一定の速度を規定することを提案した。半裁革 1 枚での部位間の溶出総クロム濃度分布状況では、 $\pm 40$  mg/kg のばらつきが認められた。現状の JES では重金属溶出試験における試料点数については規定されていないが、

たとえば隣接する 2 点あるいは 4 点の平均値を求めても、半裁革全体の平均値からの誤差は、さほど改善されていないことがわかり、多数の試験片を採取するよりも、採取部位に注意を払うことのほうが重要であることがわかった。

環境対応革開発実用化報告書 (2011) 32.

\* 皮革試験所 皮革応用系

## 皮革中の 6 価クロム (Cr(VI)) (油脂が存在しない場合)

佐藤恭司\* 稲次俊敬\* 道志 智\*  
奥村 章\* 汐崎久芳\*

油脂の酸化が関与しない系において 6 価クロムが生成する条件について、主として pH の影響を検討した。さらに市販合成鞣剤、植物タンニン、還元剤や有機酸など 79 種類のラジカル補足能について調べたところ次のような結果が得られた。油剤の存在しない系において、pH が 13 と高い場合には皮革中の 3 価クロムは空気酸化されて 6 価に変わることが明らかになった。さらに水分は生成した 6 価クロムの還元を促進し 3 価クロムに変えることが推測された。カルボキシル基をもつ

たポリマーとの 3 価クロム錯体は安定化して、高い pH でも空気酸化されにくくなった。79 種類の市販合成鞣剤や還元剤などのラジカル補足能について調べた結果、その補足能は大きく 4 群に分かれた。もっとも効果の強い第 1 群としてアスコルビン酸 (ビタミン C)、3 種類の植物タンニン、および 4 種類の合成鞣剤であった。環境対応革実用化事業報告書 (2011) 52.

\* 皮革試験所 皮革応用系

## ホルムアルデヒドの結合と移染、合成鞣剤 および再鞣革中のホルムアルデヒド

佐藤恭司\* 稲次俊敬\* 道志 智\*  
奥村 章\* 汐崎久芳\*

皮革中のホルムアルデヒド低減対策の一環として次の実験を行った。ホルムアルデヒド鞣白革にタンニン革を密着し、3 週間調湿した場所で放置直後のホルムアルデヒドの移染量と白革中の総結合量および白革の熱変性温度を測定した。さらに、密着せずにさらに 3 か月間室内の開放した場所で放置した革の遊離ホルムアルデヒド量を測定したところ次の結果が得られた。放置した雰囲気相対湿度が高いほど、密着させたタンニン革への移染量が増加したが、白革からの遊離量および総結合量は減少した。3 週間放置後の白革の熱

変性温度は、総結合量の減少とともに低下した。この結果から、架橋結合が容易に切断されることを意味し、ホルムアルデヒドと革との結合力が弱いことが推察される。3 ヶ月開放空間で放置したホルムアルデヒド鞣白革の遊離量は密着放置直後より増加した。このように、ホルムアルデヒドと革タンパク質とがいったんは結合してもある条件下では遊離することから、両者は可逆的な反応をとっていることがわかる。以上の結果から、革タンパク質に結合したホルムアルデヒドの遊離を完全に止めることは困難であることが考えられる。

ホルムアルデヒドの総結合量と遊離量との関係から、総結合量が同程度であった場合、アルミニウム鞣革の方が植物タンニン鞣革より遊離量が多く、植物タンニンは遊離量を低下させることから、植物タンニンとホ

ルムアルデヒドとの何らかの相互作用が存在することが考えられる。

環境対応革実用化事業報告書(2011) 84.

\* 皮革試験所 皮革応用系

