



道總研

ISSN2189-1230

CODEN HOKSA 9

北海道立総合研究機構 工業試験場報告

Reports
of
Hokkaido Research Organization Industrial Research Institute

(No.315)

2016

地方独立行政法人 北海道立総合研究機構
産業技術研究本部

工業試験場

目 次

一般論文

1	移動型作業機械向け進入接近検知センサの開発	三田村智行, 堤 大祐	1
2	食品検査用分光イメージングシステムの開発	本間 稔規, 岡崎 伸哉, 飯島 俊匡 橋場 参生, 高橋 裕之, 矢野 喜章 大橋 浩	9
3	フラクタル構造を持つ多孔質シリカのキャラクタリゼーション	松嶋景一郎, 佐々木雄真, 浦 晴雄 内山 智幸, 眞山 博幸, 小野 祐輔 Istvan Furo, Alexander I. Sagidullin 池田 弘, 辻井 薫	17
4	水平採熱式中熱ヒートポンプ用樹脂製柵状熱交換器の開発と導入評価	白土 博康, 保科 秀夫, 可児 浩 月館 司, 立松 宏一, 櫻庭 高光 井浦 奉昭, 山田 英和	31
5	温泉排湯と樹脂製柵状熱交換器を用いた給湯予熱システムの導入評価	白土 博康, 保科 秀夫, 可児 浩 藤澤 拓己, 高橋 徹哉, 鈴木 隆広 林 圭一, 岡 大輔, 大森 一人 月館 司, 村田さやか, 櫻庭 高光 井浦 奉昭, 山田 英和	43
6	ホタテガイ中腸腺由来吸着剤による廃電子基板からの貴金属回収技術	富田 恵一, 若杉 郷臣	57
7	スパッタリングによる自動車エンブレム用ミリ波透過性金属皮膜の開発	斎藤 隆之, 坂村 喬史, 宮崎 俊之 土永 賢治	65
8	人間計測応用製品の試作支援ツールの開発	中島 康博, 桑野 晃希, 前田 大輔 橋場 参生	73
9	鑄鉄の延性を活用した自動車用鑄造部品の開発	鶴谷 知洋, 戸羽 篤也, 畑沢 賢一 飯田 憲一, 三戸 正道	79

研究ノート

- 1 電磁波を用いた凍結検知技術に関する研究 新井 浩成, 宮崎 俊之 89
- 2 微量元素分析における解析手法の高度化に関する研究 若杉 郷臣, 富田 恵一 97
- 3 金属粉末積層造形装置を用いた新規熱交換構造に関する実験的検討 平野 繁樹, 戸羽 篤也, 鈴木 逸人 103
保科 秀夫
- 4 ガラス繊維強化熱可塑性プラスチックの成形・加工と評価 可児 浩, 金野 克美, 山岸 暢 107
大市 貴志, 吉田 昌充, 瀬野修一郎
橋本 祐二
- 5 乾式と湿式の除菌技術に関する研究 坂村 喬史, 斎藤 隆之, 赤澤 敏之 113
- 6 鋳鉄の溶接における予熱効果に関する研究 宮腰 康樹, 中嶋 快雄, 高橋 英徳 117
板橋 孝至, 戸羽 篤也, 安田 星季
- 7 熱溶解積層型3Dプリンタ造形物の特性評価 吉田 昌充, 板橋 孝至, 印南 小冬 123
本間 稔規

CONTENTS

Regular Paper

- 1 Development of an Approaching Object Detector for Mobile Working Machinery 1
Tomoyuki MITAMURA, Daisuke TSUTSUMI
- 2 Development of Hyperspectral Imaging System for Food Inspection 9
Toshinori HONMA, Shin'ya OKAZAKI, Toshimasa IJIMA
Mitsuo HASHIBA, Hiroyuki TAKAHASHI, Yoshiaki YANO
Hiroshi OHASHI
- 3 Characterization and Structural Investigation of Fractal Porous-silica Over an Extremely Wide Scale
Range of Pore Size 17
Keiichiro MATSUSHIMA, Takema SASAKI, Haruo URA
Tomoyuki UCHIYAMA, Hiroyuki MAYAMA, Yusuke ONO
István Furó, Alexander I. Sagidullin, Hiroshi IKEDA
Kaoru TSUJII
- 4 Development and Installation Evaluation of Palisaded Heat Exchangers combined Plastic Pipes for
Horizontal Ground Source Heat Pump Systems 31
Hiroyasu SHIRATO, Hideo HOSHINA, Hiroshi KANI
Tsukasa TSUKIDATE, Koichi TATEMATSU, Takamitsu SAKURABA
Tomoaki IURA, Hidekazu YAMADA
- 5 Installation Evaluation of Preheating Hot Water Supply Systems using Hot Spring Drained Water and
Palisaded Heat Exchangers combined Plastic Pipes 43
Hiroyasu SHIRATO, Hideo HOSHINA, Hiroshi KANI
Takumi FUJISAWA, Tetsuya TAKAHASHI, Takahiro SUZUKI
Keiichi HAYASHI, Daisuke OKA, Kazuto Ohmori
Tsukasa TSUKIDATE, Sayaka MURATA, Takamitsu SAKURABA
Tomoaki IURA, Hidekazu YAMADA
- 6 Noble Metals Recycle from Waste Printed Circuit Board Using Mid-Gut Grand of Scallop 57
Keiichi TOMITA, Motoomi WAKASUGI
- 7 Development of millimeter wave transmittable metal films for automotive emblems by sputtering 65
Takayuki SAITOU, Takashi SAKAMURA, Toshiyuki MIYAZAKI
Kenji TSUCHINAGA
- 8 Prototyping Support Tools for Products Applied Human Measuring 73
Yasuhiro NAKAJIMA, Koki KUWANO, Daisuke MAEDA
Mitsuo HASHIBA

9	Development of Automotive Parts using a Cast Iron of Excellent Ductility	79
	Tomohiro TSURUYA, Atsuya TOBA, Kenichi HATAZAWA Kenichi IIDA, Masamichi MITO	

Research Note

1	Research on a Pavement Freezing Detection Method with Microwave	89
	Hironari ARAI, Toshiyuki MIYAZAKI	
2	An Application of the Multivariate analysis to Trace Elements	97
	Motoomi WAKASUGI, Keiichi TOMITA	
3	An Experimental Investigation on Advanced Heat Exchanging Units by using Selective Laser	103
	Sintering Machine Shigeki HIRANO, Atsuya TOBA, Hayato SUZUKI Hideo HOSHINA	
4	Molding, Processing and Evaluation of Grass Fiber Reinforced Thermoplastics	107
	Hiroshi KANI, Katsumi KONNO, Tohru YAMAGISHI Takashi OICHI, Masamitsu YOSHIDA, Shuichiro SENO Yuji HASHIMOTO	
5	Studies on the Dry and Wet Sterilizing Technology	113
	Takashi SAKAMURA, Takayuki SAITOU, Toshiyuki AKAZAWA	
6	A study on the effect of pre-heating in the welding of cast iron	117
	Yasuki MIYAKOSHI, Yoshio NAKAJIMA, Hidenori TAKAHASHI Koji ITABASHI, Atsuya TOBA, Seiki YASUDA	
7	Properties of Materials Processed by a Fused Deposition Modeling Printer	123
	Masamitsu YOSHIDA, Koji ITABASHI, Kofuyu INNAMI Toshinori HONMA	

一 般 論 文

Regular Paper

移動型作業機械向け進入接近検知センサの開発

三田村 智行, 堤 大祐

Development of an Approaching Object Detector for Mobile Working Machinery

Tomoyuki MITAMURA, Daisuke TSUTSUMI

抄 録

農作業機などの移動型作業機械では、進行方向以外を見ながら行う作業や操作、死角などにより、衝突や巻き込みなどの重大事故が発生するおそれがあり、作業員が巻き込まれる死傷事故なども発生している。このような作業機械の安全確保は、基本的には運転者の安全確認に依存しており、事故を防ぐためには、運転者の安全確認をサポートするセンサ開発などの具体的な対策が求められている。本研究では、イメージセンサで取得した画像からリアルタイムに動き情報を求め、進行方向への進入接近の動きを捉えて警報を出力する進入接近検知センサを開発した。

キーワード：画像照合, FPGA, 画像センサ, 進入検知, 接近検知

Abstract

In operations of mobile working machinery, there are risks of serious accidents such as a collision because driving while working distracts attention of operators and mobile working machinery has blind spots. Therefore, operators require a warning system to prevent accidents. In this study, we developed an approaching object detector. This detector outputs a warning of approaches from the side to the front by detection of motion in real time processing with an image sensor and an FPGA.

KEY-WORDS : Image matching, FPGA, image sensor, approach detection

1. はじめに

農作業機をはじめとする移動型作業機械では、進行方向以外に視線を向けた操作・作業が必要になるため、運転者が常に前方を向き、運転に集中することが難しい。また、作業機械の構造上、運転席からの安全確認が難しい死角が大きくなりやすく、機械の大型化に伴う死角の拡大もみられる。このため、衝突や巻き込みなど重大事故が発生する恐れがあり、実際に、作業員が巻き込まれるなどの死傷事故も発生している。特に農家においては、ひとたび事故が発生するとその影響は大きく、その後の農業の継続が困難となる場合もあり、農業人口の減少や高齢化、担い手不足となっている本道の農業にとっての打撃は少なくない。

このような作業機械における安全確保は、基本的には運転者の安全確認に依存しており、事故を防ぐためには運転者の安全確認をサポートすることが求められている。具体的な対策としては、作業機械の前方など周囲の危険な領域への人や物体の進入を検知して警報を発し、運転者に注意を促すシステムの開発などが挙げられる。

そこで本研究では、イメージセンサで取得した動画像からリアルタイムに動き情報を求め、進行方向前方に進入してくる危険な動きを識別して警報を出力する進入接近検知センサを開発した。また、このセンサを実験用の台車に設置し、屋外において前進する台車の前方を人が横切る状況で実験を行って、動きの検出や警報の出力などの動作を確認した。

事業名：経常研究

課題名：移動型作業機械向け進入接近検知センサの研究開発

2. 進入接近検知センサの構成

本研究で開発した進入接近検知センサは、①画像の取得、②取得した画像から動きを求める動き検出処理、③求めた動きから危険な動きを識別する動き識別処理、④検出された危険な動きに応じて警報を発する警報出力処理で構成されている(図1)。このうち、動き検出処理は、比較的単純な処理を高速に行うことが必要となるため、FPGAを用いたハードウェア処理とした。また、動き識別処理や警報出力処理は、複雑な判断にも柔軟に対応できるソフトウェア処理とした。

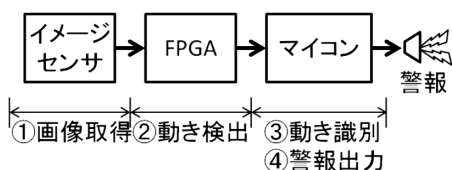


図1 進入接近検知センサの構成

3. FPGAを用いたリアルタイム動き検出処理

3.1 動きの検出方法

動画における動きは、フレーム間の物体の位置の変化として捉えることができる(図2)。動きを検出する代表的な方法として、ブロックマッチング法と勾配法が知られている¹⁾。ブロックマッチング法は、画像照合を用いて前のフレームの一部に対応する位置を現在のフレームから探索し、その座標の差として動きを検出するものである。比較的安定して動きを求めることができるが、計算量が極めて多い。勾配法は、画像の時空間微分から動きを推定する方法で、高速な計算が可能であるが、輝度変化やノイズにより誤った動きを検出することがある。

当場では、これまでFPGAとイメージセンサを組み合わせた画像センサの開発と活用に取り組んできた。このなかで、照明変動など外乱の影響を受けにくく、ハードウェア処理も比較的容易な画像照合法である方向符号照合法²⁾に着目して、外乱の多い屋外環境で利用できるセンサを開発した実績がある³⁾⁴⁾。本研究においても、方向符号照合法のロバスト性やハードウェア処理による高速化が可能な特性を活かし、計算量の多いブロックマッチング法による動き検出をリアルタイムで実現した。

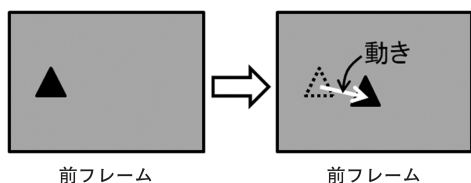


図2 動画における動き

3.2 方向符号照合法

画像照合は、あらかじめ用意したテンプレート画像と同じ画像が別の画像(対象画像)内に存在するかどうかを判断し、存在する場合にその正確な位置を求める手法である(図3)。テンプレート画像の位置をずらしながら対象画像と重ね合わせ、重なった部分とテンプレート画像との差(相違度)が最も小さい位置を照合位置とする。この相違度の評価に、画像の輝度そのものの差ではなく、方向符号の差を用いるのが方向符号照合法である。

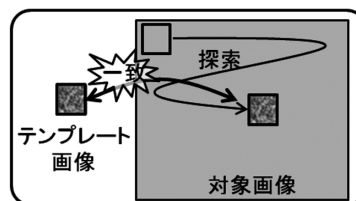


図3 画像照合

方向符号は、画素近傍における輝度勾配の方向を示す角度を量子化し、符号としたものである。画素 (x, y) における輝度を $I(x, y)$ とすると、輝度勾配の方向を示す角度 $\theta(x, y)$ は

$$\theta(x, y) = \tan^{-1} \frac{\nabla I_y}{\nabla I_x} \quad (1)$$

$$\nabla I_x = \frac{\partial I(x, y)}{\partial x} \quad (2)$$

$$\nabla I_y = \frac{\partial I(x, y)}{\partial y}$$

と表すことができる。このとき、方向符号 c_{xy} は、量子化レベル数を N 、量子化幅 $\Delta\theta = 2\pi/N$ として、次式で定義される。

$$c_{xy} = \begin{cases} \left\lfloor \frac{\theta(x, y)}{\Delta\theta} \right\rfloor & \text{if } |\nabla I_x| + |\nabla I_y| \geq \Gamma \\ N & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3)$$

ここで、 Γ は安定な符号生成を行うためのしきい値として使用する値である。画素近傍のコントラストが低く、十分な勾配値が得られない場合には、無効符号 N を割り当てる。有効な方向符号は $0 \sim N-1$ となる。

方向符号照合では、照合位置の判定に用いる相違度として、テンプレート画像と対象画像のうちテンプレート画像と重なった部分の方向符号の平均残差絶対値 D を用いる。テンプレート画像の方向符号を c_t 、テンプレート画像と重なった対象画像の方向符号を c_s とすると、平均残差絶対和 D は、方向符号の残差絶対値 d (図4)を用いて、次式により定義される。残差絶対値 d の計算は、方向符号が巡回的であることを考慮している。テンプレート画像のサイズは $S_y \times S_y$ である。

$$D = \frac{1}{S_x \times S_y} \sum_{S_x, S_y} d(c_t, c_s) \quad (4)$$

$$d(a, b) = \begin{cases} \min(|a-b|, N-|a-b|) & \text{if } a \neq N, b \neq N \\ N/4 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (5)$$

探索範囲内で平均残差絶対値 D を計算し、最小となる位置が照合位置となる。

方向符号の分布は、画像ごとの固有性が高い、照明不良などに起因する輝度変動の影響を受けにくい、無相関画像間の相違度が定値性を有する、という特性があるため、方向符号照合法は、照明変動や遮蔽などの外乱に対する高いロバスト性を有している。

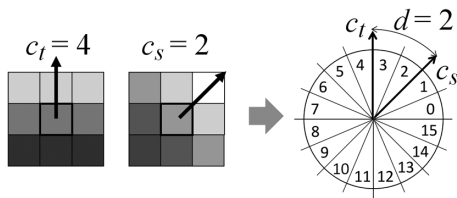


図4 方向符号と残差絶対値

3.3 FPGAを用いたリアルタイム動き検出

動きの検出は、画面上に一定間隔ごとに配置した検出領域について行い(図5)、複数の検出領域について並列に動き検出処理を行うことで、リアルタイム処理を実現した。動き検出回路の構成を図6に示す。

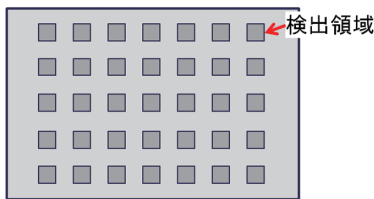


図5 検出領域の配置

3.3.1 方向符号の列ベクトルの生成

画像データは、画面左上から1画素ずつ送られてくるので、これを方向符号に変換し、バッファを用いてテンプレート高さ分の列ベクトルを生成する(図7)。この列ベクトルを用いて、以降の処理を行う。

3.3.2 テンプレートの生成

検出領域のデータは、次のフレームでテンプレートとして利用することになる。そこで、1つの検出領域を構成する列ベクトルをまとめてテンプレート行列とし、FPGA内部のメモリに保存する。

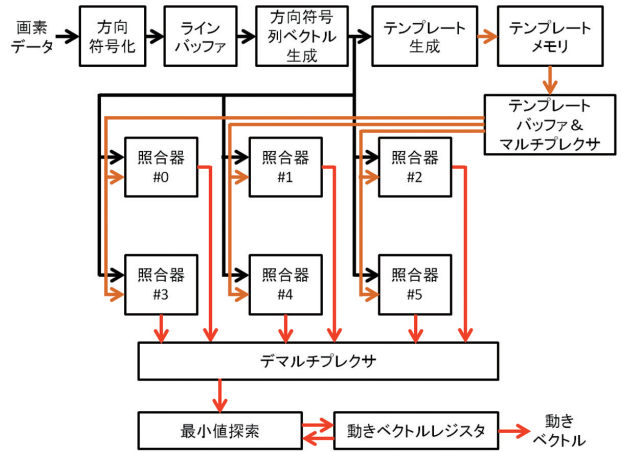


図6 動き検出回路の構成

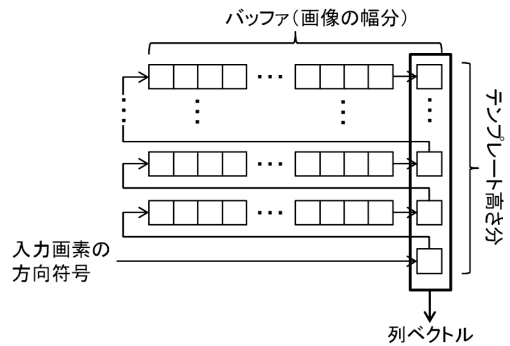


図7 列ベクトルの生成

3.3.3 照合器

照合器では、平均残差絶対値 D をテンプレート画像のサイズ ($S_y \times S_y$) 倍した残差絶対値和を計算する。画像サイズは正の定数なので、残差絶対値和が最小となる位置は平均残差絶対値が最小になる位置と同一で、照合位置となる。

画像データが1画素ずつ送られてくると、列ベクトルが順次生成されるので、この列ベクトルとテンプレート行列の各列との部分残差絶対値和を計算する。これを順次加算することで、残差絶対値和を求めることができる(図8)。

検出領域の周辺には、動き探索範囲が設定されている。生成される列ベクトルがこの範囲に入ると、その検出領域に照合器が割り当てられ、前フレームで生成されたテンプレート行列が設定される。列ベクトルが動き探索範囲から外れると、照合器の割り当てが解除され、次の検出領域に割り当てられる。図9の例では、生成される列ベクトルがグレーに着色された検出領域 D_{22} の探索範囲に入ると、照合器4に D_{22} が割り当てられ、 D_{22} のテンプレートが設定される。検出領域を示す枠の中の数字は、照合器の番号である。画像データの入力が進んで生成される列ベクトルが右側に進み、 D_{22} の探索範囲から外れると、照合器4の割り当てが解除される。さらに進んで、列ベクトルが D_{25} の探索範囲に入ると、照合器4に D_{25} が割り当てられ、テンプレートが設定される。このよ

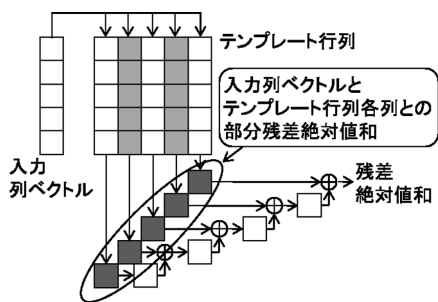


図8 照合器の構成

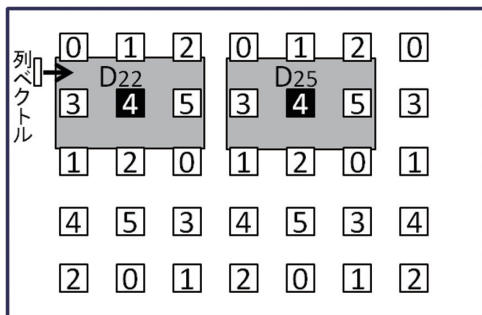


図9 照合器の割り当て

うに、入力される列ベクトルの位置に合わせて照合器が担当する検出領域を入れ替えながら、残差絶対値和の計算を行う。照合器で計算された残差絶対値和が、その検出領域についてそれまで計算された残差絶対値和の最小値よりも小さければ、その値と、列ベクトルの座標と検出領域の座標の差分、すなわち検出された動きの値を保持する。これを繰り返して、探索範囲すべてについて残差絶対値和の計算が終了すると、その検出領域についての動き検出が終了する。すべての検出領域の動き検出が終了すると、そのフレームの動き検出処理は終了となる。

検出領域の間で探索範囲が重複するため、1つの列ベクトルに対し複数の検出領域について残差絶対値和の計算を行う必要がある。同時に計算する必要のある検出領域の数は、検出領域の大きさ、間隔、探索範囲の大きさにより決まるので、照合器を必要数用意し、並列で動作させる。各照合器へのテンプレート行列の設定や、照合結果と検出領域との対応付けなどは、周辺回路で行う。

4. 進入物体による動きの識別

進行方向の前方に進入してくる物体の識別を、検出された動き情報を用いて行う。FPGAによる動き検出処理で得られる動きは、センサ自身が動くことにより画面に生じる動きと、画面中の物体の移動による動きが合成されたものとなっている。このため、検出された動きから物体の動きを分離した上で、その動きが進入物体による動きであるか識別する必要がある。

4.1 物体の動きの分離

動き検出処理では、センサ自身が動くことにより画面に生じる動きと実際の物体の動きを合成した動きが検出される。センサ自身が動くことにより画面に生じる動きとしては、前進に伴う下向き外側への動きや旋回に伴う横向きの動き、センサの揺れによる動きなどがあり、これらの動きは画面全体に及ぶ。動きの方向や大きさは、センサの設置位置や光軸の向き、画角、画面中の物体までの距離、画面上の位置により異なる。本研究では、近くに障害物のない空間で、前方を横切る動きの検出を目的とし、センサを光軸が水平よりやや下向きになるよう設置する。この場合、画面全体でこれらの動きに大きな差異は生じないので、画面全体の動きの平均値をセンサの動きに伴う動きとみなし、各検出領域の動きと平均値の差を物体による動きと考えて、進入物体の識別を行う。

4.2 進入物体による動きの識別

前節の処理により分離された物体の動きが、進入物体によるものであるか識別を行う。進行方向前方に進入する警戒すべき動きは、画面上では中央に向かう横方向の成分を持つ動きである(図10)。一方、中央から外側に向かう横向きの動きは、進行方向から離れていく動きであり、注意は必要だが、それほど警戒すべき動きではない。そこで、画面右半分にある検出領域の左向きの動きと、画面左半分にある検出領域の右向きの動きは、前方に進入する物体の動きと判断した。



図10 前方に進入する動き

5. 動き検出の安定性、進入接近判定精度の向上

動きの検出は画像照合により行うため、検出領域の特徴が乏しい場合などには、誤った動きが検出され、進入接近の判定に影響を及ぼす。このため、検出された動きから、誤って検出された動きを取り除く必要がある。

現実の動きでは、動きの対象となる物体は一定の空間を占めるため、動きは空間的に連続している。また、動きが継続する時間は、通常はフレーム間隔と比較して長く、数フレームにわたって動きが継続するため、動きは時間的にも連続している。一方、誤って検出される動きは、多くの場合、瞬間的かつ局所的であり、通常検出される動きとは異なる特徴がある。そこで、近傍の検出領域に類似の動きがない空間的に

孤立した動きや、前のフレームの近傍の検出領域に類似の動きがない時間的に孤立した動きは誤検出とみなして排除し、動きの検出の安定性と識別精度の向上を図った。

6. センサの試作と実験

センサの試作を行い、屋外環境における動作について確認した。

6.1 センサの試作

センサは、ステレオビジョン用に製作した画像センサと市販のマイコンボードを使用して試作した。ステレオビジョン用画像センサに搭載された2個のイメージセンサのうち1個を使用して画像を取得し、FPGAにおいて動き検出処理を行う。検出された動き情報は、UARTによりマイコンボードに送られ、マイコンでは、誤った動きの除去、危険な動きの識別、警報の出力を行う。

使用した画像センサの仕様を表1、搭載された画像処理用FPGAのリソース使用状況を表2に、マイコンボードのおもな仕様を表3に示す。試作したセンサの動き検出パラメータは表4のとおりである。試作したセンサの外観を図11に示す。レンズは、PENTAX TS-412A (f=4mm, CSマウント)を使用した。

6.2 実験

遠隔操作で走行可能な実験用台車にセンサを設置し(図12)、屋外で実験を行った。実験を行ったのは、雑草が刈り払われた障害物のない平地である。台車を時速1~2kmで走行させ、その前方約5mを人が時速4~5kmで横切る状況におけるセンサの動作を確認した。

表1 画像センサの仕様

イメージセンサ	Aptina 社 MT9V032 (Mono, 1/3inch, 752×480px, 60fps)
イメージセンサ 制御用 FPGA	Altera 社 Cyclone II EP2C5T114C8 (5kLEs)
画像処理用 FPGA	Altera 社 Cyclone IV E EP4CE115F23C9L (115kLEs)
SRAM	ISSI 社 IS61WV102416 × 2 枚 (1024k×16bit)
USB コントローラ	Cypress 社 CY7C68013A (USB2.0 480Mbps)
レンズマウント	CS マウント
サイズ	W100 × H50 × D40mm (レンズを除く)

表2 画像処理用FPGAのリソース使用状況

リソース	使用状況
ロジックエレメント(LE)	88,139 / 114,480 (77%)
内蔵メモリブロック(M9K)	204 / 432 (47%)

表3 マイコンボードの仕様

型名	ストロベリーリナックス社 STBee
CPU	STMicroelectronics 社 STM32F103VET6 ARM Cortex-M3 コア, 内部クロック 72MHz フラッシュ 512kB, RAM 64kB
クロック	12MHz, 32.768kHz
電源	USB バスパワー / 外部電源 (4.5V~12V)
端子	50pin ヘッダ × 2 (I/O ポートなど) JTAG (20pin), USB-B, USART
サイズ	49 × 82mm

表4 動き検出パラメータ

画像サイズ	752×480px
フレームレート	27fps
検出領域のサイズ	16×16px
検出領域の間隔	32px
検出領域の数	345 個 (横 23 × 縦 15 個)
動き探索範囲	横 ± 47px, 縦 ± 31px
照合器の数	6 個
検出速度分解能 (横方向)	0.44km/h (前方 3m) 0.73km/h (前方 5m)
最大検出速度 (横方向)	20km/h (前方 3m) 34km/h (前方 5m)

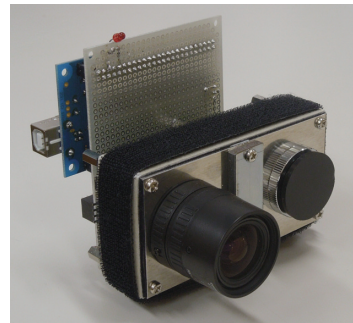


図11 試作したセンサ



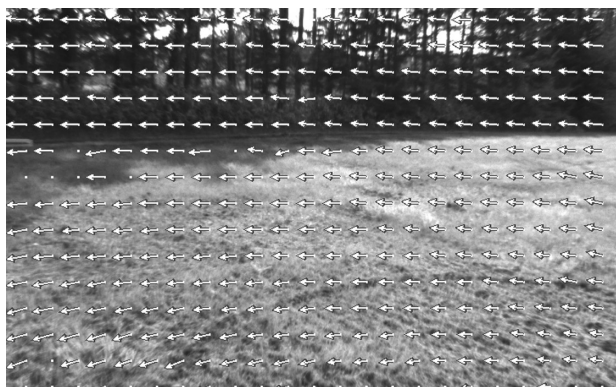
図12 センサを設置した実験用台車

図13は、前進している台車の前を人が横切ったときに検出された動きである。進入する人に対応した動きが検出されており、画面左側から中央に向かう横向きの動きであるため、警報が出力された。

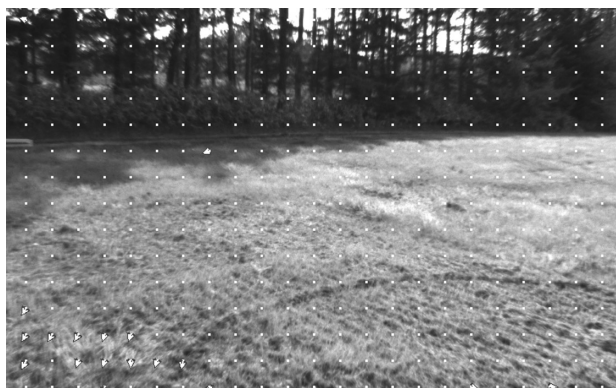
図14(a)は、進入物体がない状態で右に旋回しながら前進しているときに検出された動き、図14(b)は画面中の動きと動きの平均値の差として求められる物体の動きである。旋回により、画面全体に横向きの動きが検出されているが、各検出領域の動きと動きの平均値との差は小さく、物体の動きは検出されていない。図15(a)は右旋回中に人が進入したときに検出された動き、図15(b)はそのときの物体の動きである。進入し



図13 動きの検出例（人が進入）



(a) 検出された動き



(b) 分離された物体の動き

図14 動きの検出例（右旋回、進入なし）

た人に対応する動きが検出されており、かつ画面中央に向かう横方向の動きであるため、危険な動きとして警報が出力された。

このように、試作センサがイメージセンサで取得した画像から動きを検出し、前方を横切る危険な動きを識別することが確認できた。

7. まとめ

イメージセンサで取得した画像からリアルタイムで動き情報を求め、この動き情報から進入物体を識別し、警報を発するセンサを開発した。試作したセンサを台車に設置し、屋外で走行させて実験を行い、動きの検出、進入物体の識別が可能であることを確認した。

今後は、動き検出、進入接近判定の精度向上を図るとともに、実際の使用環境での有効性について確認を進め、農作業機械などの前方監視、死角監視への活用を図る予定である。



(a) 検出された動き



(b) 分離された物体の動き

図15 動きの検出例（右旋回、人が進入）

引用文献

- 1) デジタル画像処理編集委員会監修：デジタル画像処理，(財)画像情報教育振興協会，383PP.，(2004)
- 2) F.Ullah・S.Kaneko・S.Igarashi：Orientation code matching for robust object search, IEICE Trans. on Inf. & syst., Vol.E84-D, No.8, pp.999-1006, (2001)
- 3) 大村功・三田村智行・中原和哉・高氏秀則・金子俊一・清水将志・宮下行雄：方向符号照合法のFPGA実現に基づく農作業機のための実時間速度計測センサ，電子情報通信学会論文誌Vol.J91-D, No.5, pp.1325-1335, (2008)
- 4) I.Ohmura・T.Mitamura・H.Takauji・S.Kaneko：A real-time stereo vision sensor based on FPGA realization of Orientation code matching, Proc. of ISOT 2010 International Symposium on Optomechatronic Technologies, 3DSI-2, (2010)

食品検査用分光イメージングシステムの開発

本間 稔規, 岡崎 伸哉, 飯島 俊匡, 橋場 参生, 高橋 裕之
矢野 喜章*, 大橋 浩*

Development of Hyperspectral Imaging System for Food Inspection

Toshinori HONMA, Shin'ya OKAZAKI, Toshimasa IJIMA, Mitsuo HASHIBA
Hiroyuki TAKAHASHI, Yoshiaki YANO*, Hiroshi OHASHI*

抄 録

加工食品の製造工程において、異物混入に対する迅速・適切な対処は、クレームや事故を未然に防ぐために非常に重要である。そのため、多くの食品加工工場ではX線異物検査装置や金属検出機などが導入され、オンラインで全数検査が行われている。しかし、これらの検査装置を用いても人毛、プラスチック片、虫などの異物は検出が困難であるため、目視検査で対応しているのが現状である。このような検出が困難な異物を検出する技術として、分光イメージングが注目され研究開発が進められている。当场においても、分光イメージングにより人毛などの非金属、低密度の異物検出を目指して研究開発を進めてきている。しかし、これまでの分光イメージング装置ではカメラの撮像速度が検査速度の律速となっており、検査速度の点で実際の製造工程への導入は困難であった。そこで本研究では、従来の分光イメージングシステムにおいて課題であった検査速度を改善し、食品工場の製造工程に導入可能な検査装置の開発を目的として、新規の分光イメージングシステムの開発を行った。また、装置の性能向上を図るために、計測対象にあわせて照明を制御するプログラマブル照明を開発した。

キーワード：異物混入、分光イメージング

Abstract

In food processing factories, prompt and appropriate response to foreign matter contamination is especially important. Under such circumstances, on-line type X ray inspectors and Metal detectors are introduced to food production lines. Even with such inspection apparatuses, it is very difficult to detect non-metal, low density foreign matters, such as a human hair, an animal hair, a fragment of plastics, and bugs. Therefore, visual inspections are still requisite. To improve food inspection performance, we consider that the hyperspectral imaging technique is a promising technology. A conventional hyperspectral imaging devices are consisted of a high sensitive CCD Camera and Imaging spectrometer, however, those devices have disadvantages of lower inspection speed and high production cost.

In this research, we developed new hyperspectral imaging system that consists of hyperspectral imaging sensor with multi-optics configuration, a programmable illuminator that is capable of controlling lighting area and illumination intensity to improve the system performance, and a data analysis method with PCA (Principal Component Analysis) and 1-class SVM (Support Vector Machine) for detecting foreign matters.

KEY-WORDS : foreign matter contamination, hyperspectral imaging

1. はじめに

加工食品の製造工程において、異物混入に対する迅速・適切な対処はクレームや事故を未然に防ぐために非常に重要で

ある。そのため、多くの食品加工工場ではX線異物検査装置や金属探知機などが導入され、オンラインで全数検査が行われている。しかし、これらの検査装置を用いても人毛、プラスチック片、虫などの異物は検出が困難であり、最終的に目

* 株式会社安西製作所 北海道支店, * Anzai Manufacturing Co.,Ltd. Hokkaido Branch

事業名：重点研究

課題名：食品混入異物検出および品質評価のための分光イメージングセンサの開発

視検査で対応しているのが現状である。当場では人毛などの非金属、低密度の異物検出を目指して分光イメージングによる食品混入異物検出技術の開発を進めている¹⁾。これまでの分光イメージング装置ではカメラの撮像速度が検査速度の律速となっていた。また、分光器、カメラが高価であることから、複数ラインでの運用もコストの点から困難であった。そこで本研究では、従来の分光イメージングシステムにおいて課題であった、検査速度及び製品コストを改善し、食品工場の製造工程に導入可能な検査装置の開発を目的として、新規の分光イメージングセンサの開発を行った。また、装置の性能向上を図るために、計測対象にあわせて照明を制御するプログラマブル照明を開発した。

2. 分光イメージングの方式

これまで当場で開発を進めてきた分光イメージングによる異物検出システムでは、図1に示すスキャン型のイメージング分光器 (Specim製Inspector V10C) を用いている。このイメージング分光器は直線状の領域を連続的に計測することで、計測サンプルについて「面」のスペクトルデータを取得することが可能である (図2)。異物検出は、これらの計測対象の「面」のスペクトルデータの中から、他とは異なるスペクトルデータを探すことで実現する。しかし、スキャン型であることから、計測対象のサンプル全体のスペクトルデー

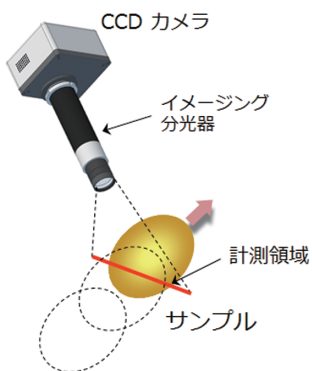


図1 イメージング分光器 (スキャン方式)

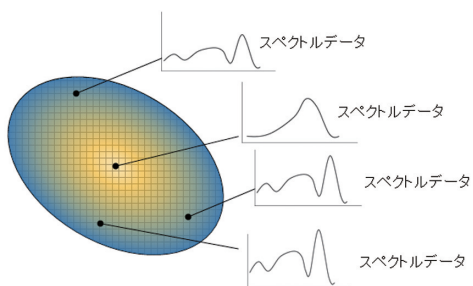


図2 分光イメージングで取得するスペクトルデータ

タを取得するには時間がかかり、食品工場に既設のX線異物検査装置や金属検出機にくらべて検査速度が大幅に低下する。

2.1 スキャン型イメージング分光器でのデータ取得

図1のイメージング分光器の計測領域は直線状であり、その直線部分に対してサンプルを移動させることによりサンプル全体のスペクトルデータを取得する。取得するデータは空間軸 (x軸, y軸) と波長軸 (λ 軸) の3次元データ (ハイパースペクトルキューブ) で表される (図3)。CCDカメラで取得するデータは、図3のy軸 (空間軸) と λ 軸 (波長軸) の2次元データである。その2次元データをx軸方向にスキャンすることでサンプル全体のスペクトルデータを取得する。すなわち、サンプルの面全体のスペクトルデータは3次元である一方、CCDカメラで取得するデータは2次元であることから、残りの1次元分はスキャンして取得する必要がある。スキャン速度はCCDカメラの撮像速度に依存するため、速度の改善にはCCDカメラの撮像速度の高速化が必要である。近年、カメラに使用される撮像素子は性能向上が進んでいるものの、100フレーム/秒程度であり、イメージング分光器の計測領域の線幅を1mmとしても6m/分の検査速度しか到達せず、X線異物検査装置の20m/分程度の検査速度には及ばない。

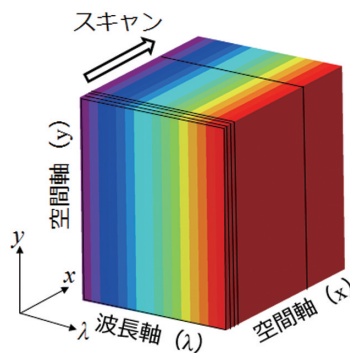


図3 空間軸 y と波長軸 λ で定義される2次元データを x 方向にスキャンして得られるハイパースペクトルキューブ

2.2 多眼式分光カメラユニットでのデータ取得

そこで、本研究では、複数の分光画像を同時に取得することにより、高速にハイパースペクトルキューブを取得する方式の多眼式分光カメラユニットを開発した (図4)。この方式では、同時に計測対象全体のスペクトルデータを取得するための、各々異なる波長を透過する分光フィルタを取り付けており、一度に複数波長の分光画像を取得できることから、大幅な高速化が実現できる。

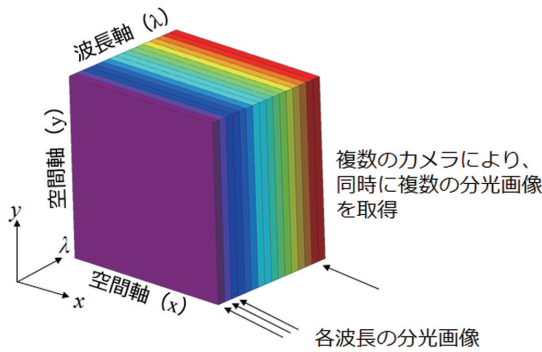


図4 空間軸 x と y の 2次元分光画像を複数同時に取得して得られるハイパースペクトルキューブ

3. 開発対象とする異物検査装置の概要

本研究において開発対象とする異物検査装置では、ベルトコンベアを用いて食品を搬送する製造ラインに組み込むことを想定しており、異物検査ラインの一部として図5のように配置され、処理手順は次のようになる。

- ① プログラマブル照明の形状計測部により計測対象の形状を取得し、そのデータから照明の照射エリアと照明パターンを決定する。
- ② 次に、多眼式分光カメラユニットの撮像範囲内において、照明のプロジェクタ部により移動する食品に追従して照射する。
- ③ 多眼式分光カメラユニットで計測サンプルの分光画像を取得する。
- ④ 取得した分光画像をデータ中継ユニットにより高速にデータ解析PCに転送する。
- ⑤ データ解析用PCにおいて分光画像をもとにデータ解析を行うことで、異物判別を行う。

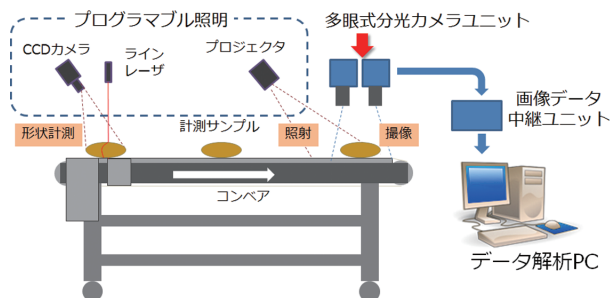


図5 異物検査装置の全体図

4. 多眼式分光カメラユニットの概要

多眼式分光カメラユニットでは、一つの撮像素子につき複数のバンドパスフィルタを配置する光学系の開発、一つ以上のカメラユニットからの分光画像データを高速にデータ解析用のPCに転送する技術の開発を行った。

4.1 複数波長を取得するための光学系

従来のイメージング分光器において取得可能な波長範囲は400~1,000nmであり、波長分解能は約9nmである。この仕様を基準とすると、多眼式分光カメラユニットでは10nm程度の半値幅の分光フィルタ（以下、バンドパスフィルタ）が60枚必要となる。しかし、これまでの研究¹⁾では、800nm~960nmの波長で異物検出が可能であることがわかっており、16波長程度のフィルタを使用することで異物検出が可能となる。すなわち、検査対象の食品に必要な波長帯のバンドパスフィルタを選択的に使用することでコストを抑え、高速な分光イメージングセンサを実現できる。本カメラユニットでは、1つの撮像素子あたりバンドパスフィルタを4枚配置することで撮像素子数の低減化を図っている。本光学系では、1つの撮像素子につき4枚のバンドパスフィルタと、バンドパスフィルタ毎に結像用アクロマティックレンズを配置した（図6）。

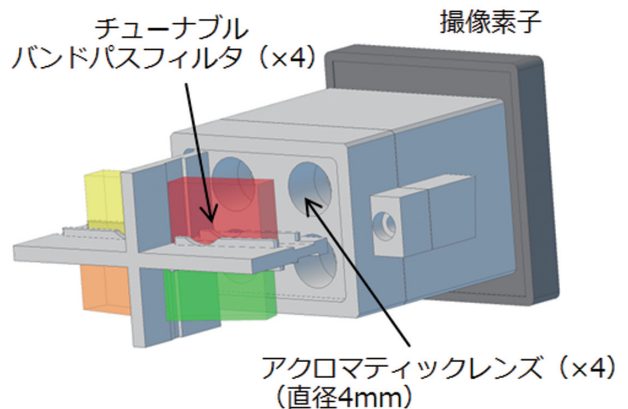


図6 チューナブルバンドパスフィルタと結像用アクロマティックレンズの配置

本光学系ではバンドパスフィルタとしてチューナブルバンドパスフィルタを用いた。通常バンドパスフィルタは、特定の波長付近の光のみを透過させる。また、光軸に対してフィルタ面が垂直となるように配置する必要がある一方、今回使用したチューナブルバンドパスフィルタでは光軸に対してフィルタ面を傾けることにより、透過する波長を一定の範囲でシフトさせることが可能である（0度~60度の範囲で設定可能）。そのため、少ない種類のチューナブルバンドパスフィルタを用いることで可視光・近赤外光領域をカバーすることが可能となる。本光学系では、4種類のチューナブルバンドパスフィルタ（透過中心波長：617nm, 697nm, 796nm, 900nm）を使用し、各々のフィルタの半値全幅（FWHM）が10nm程度であることから、表1のように6度ずつ角度を設定することで可視光・近赤外光領域の全域に対応する。ここで、チューナブルフィルタが対応する波長は900nmまでであるため、900nm以上の波長については通常バンドパスフィルタを用いる。本光学系では4枚のチューナブルバンドパスフィルタ

を複数の角度に設定、配置が可能なフィルタホルダを独自に設計、試作した(図7)。

表1 チューナブルバンドパスフィルタの設定角度と透過波長

角度(度)	617nm (FWHM:14nm)	697nm (FWHM:13nm)	796nm (FWHM:12nm)	900nm (FWHM:11nm)
0				
6	609.6	688.6	786.4	889.2
12	602.2	680.3	776.9	878.4
18	594.8	671.9	767.3	867.6
24	587.4	663.5	757.8	856.8
30	580.0	655.2	748.2	846.0
36	572.6	646.8	738.7	835.2
42	565.2	638.5	729.1	824.4

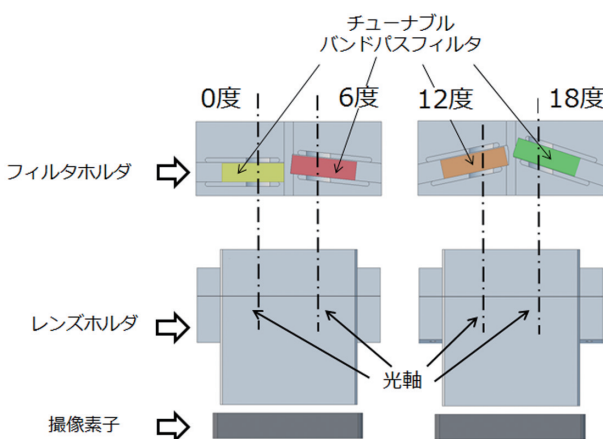


図7 チューナブルバンドパスフィルタの角度設定例 (0, 6, 12, 18度に設定可能)

4.2 多眼式分光カメラユニットの試作

図6, 7に示すチューナブルバンドパスフィルタを用いた分光光学系により、4つの波長の分光画像が取得できる。この分光光学系を搭載した多眼式分光カメラユニットの外観を図8に示す。この多眼式分光カメラユニットには分光光学系を2つ搭載し、1ユニットで8つの分光画像を取得可能とした。撮像素子はCMOSイメージセンサ(CMOSIS製 CMV4000, 解像度2048×2048)を使用し、1画素12bitの分解能を有する。

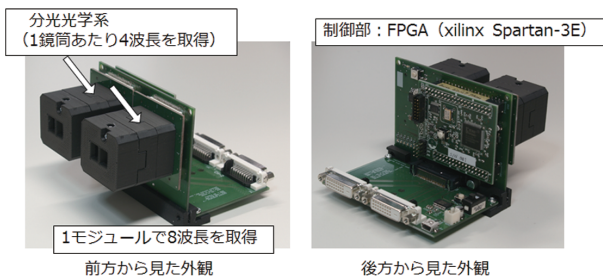


図8 多眼式分光カメラユニットの外観

画像データはLVDS (Low Voltage Differential Signaling : 小振幅差動信号方式の高速デジタルインターフェイス) により出力され、1つのセンサからはデータ用に4つのLVDSチャンネル、制御信号用に1つのLVDSチャンネル、データのタイミング調整用のクロックに1つのLVDSチャンネルの合計6つのLVDS信号を用いて、1秒あたり40フレームの画像を取得できる。露光時間や感度、トリガの同期などの設定は、シリアル通信により行う。これらの設定や画像取得のトリガ信号入力などの制御にはFPGA (Xilinx製 Spartan-3E) を使用した。

4.3 画像データ中継ユニット

構築する分光イメージングシステムでは複数の多眼式分光カメラユニットを使用する。そこで、複数の多眼式分光カメラユニットを接続して高速に分光画像データをPCに転送するためのインターフェイスとしてFPGA (Xilinx製Spartan-6) を搭載した画像データ中継ユニットを開発した(図9)。このユニットは複数の多眼式分光カメラユニットからのLVDS信号を接続し、PCのPCI Expressインターフェイス経由で高速にデータ転送を行う(図10)。本画像データ転送ユニットではFPGAのSERDES (SERializer-DESerializer : シリアル化・シリアルからの復号化(図11)) 機能を用いて、CMOSイメージセンサからの複数チャンネルのシリアルデータを直接受信して、受信したパラレルデータはFPGAに接続したDDR2 SDRAMにバッファリングし、そのデータをPCI

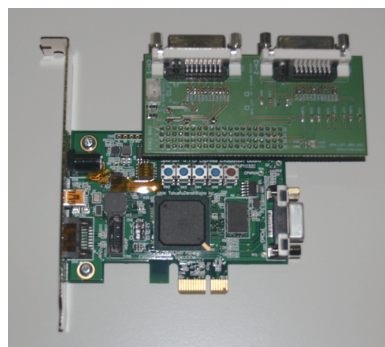


図9 画像データ中継ユニット基板の外観

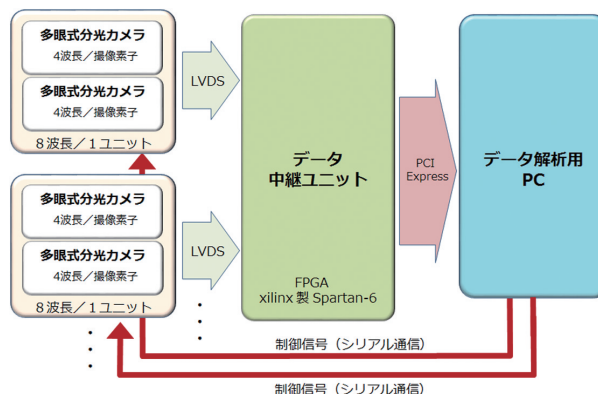


図10 データ中継ユニットのブロック構成

ExpressでPCにDMA (Direct Memory Access : CPUを介さないでデータを転送する方式。CPUを介することによる無駄を省くことで高速に転送できる) 転送する。Xilinx製Spartan-6を使用したデータ中継ユニットでは実測値で160~170MB/sの速度でデータを取得できることを確認した。

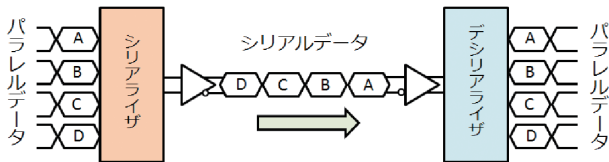


図11 SERDESによるデータ転送の概略図

5. プログラマブル照明光学系の開発

分光器を使用する計測装置では、スペクトルに特定のスパイク状のピークがないハロゲンランプを光源として使用する。「面」の分光情報を取得する分光イメージングシステムにおいてもハロゲン光源が一般的に使用されており、通常、これらの照明は光学系の構築時に条件を固定し、変更することがない。そのため、照明の照度分布特性がサンプルに直接影響し、またサンプル以外のコンベアベルトなどにも照射するため、それらから生じる不要光や外乱光によりSN比の低下が生じる。そこで本研究では、プロジェクタ光学系を応用し、計測対象物の形状に合わせて照明パターンを生成し、計測対象物の存在するエリアのみに照射することにより、照明ムラや不要光、外乱光を抑制することで性能向上を実現するプログラマブル照明の開発を行った。

5.1 プログラマブル照明のシステム構成

システムの構成を図12に示す。ベルトコンベア上を搬送されてきた計測対象物を光電センサにより検知し、ラインレーザとカメラを用いた光切断法により計測対象物の3次元形状測定を開始する。次に、取得した3次元形状から計測対象物の形状に適した照明パターンを生成する。最後に、分光カメラユニットにて撮像するタイミングに合わせて、プロジェクタによりパターンを照射する。

5.2 光切断法による形状計測

光切断法による3次元形状測定²⁾の原理²⁾を図13に示す。光切断法ではライン光の光軸に対しカメラの光軸を傾けて設置する。カメラを傾けることにより、計測対象物がない状態ではライン光は画像の中心に撮像されるが、計測対象物がライン光の位置にあるとその高さに応じて画像上のライン光の位置が変位する。ライン光の光軸とカメラの光軸のなす角度が θ であった場合、計測対象物の高さ Z は次式より求めることができる。

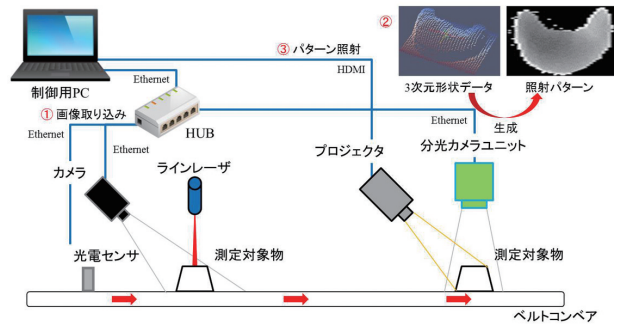


図12 プログラマブル照明のシステム概要

$$Z = \frac{\Delta y}{\sin \theta} \dots(1)$$

高さが既知の校正儀 (図14) を撮像し、画像上でのラインのズレ量 (pixel) と、対応する校正儀の高さ (mm) から校正を行った。校正儀を撮像した画像を図15に示す。画像上のラインレーザの線幅は3~4 pixel程度であり、その中間座標を計算に用いた。光切断による計測システムを構築し、校正を行った結果、0.95mm/pixelの分解能が得られた。テストサンプルとしてカシューナッツ (図16) (約2.5×1.5mm) を測定した結果を図17に示す。この結果から、おおよその形状が再現できていることを確認した。

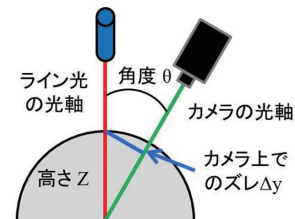


図13 光切断法の原理図

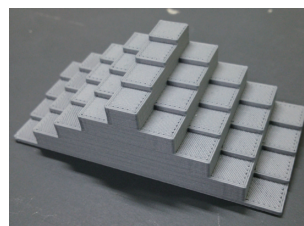


図14 校正儀



図15 校正儀にラインレーザを照射し、撮像した様子



図16 カシューナッツ

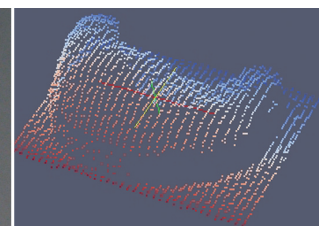


図17 3次元形状データ

5.3 照明パターンの生成

光切断法により測定した3次元形状データから照明パターンを生成する手法はシェーディングモデル³⁾により行った。シェーディングモデルでは、拡散反射光(図18)、鏡面反射光(図19)、環境光の3つを定義している。

拡散反射光：光沢がない物体表面での反射。入射光と反射面の法線ベクトルとの角度が α の場合、反射光強度は角度 α の余弦に依存し、どの反射方向についても同じ強度で拡散する。

鏡面反射光：金属などの光沢を生む反射。入射光と反射面の法線ベクトルとの角度が α の場合、反射面の法線ベクトルを軸に入射光と反対側で角度 α の方向に最も強い反射光が生じる(正反射)。また、反射光強度は正反射方向からの角度 γ の余弦に依存して減衰する。

環境光：光が周囲の物体表面で反射を繰り返し、環境全体にある一定の明るさを生じる間接光。

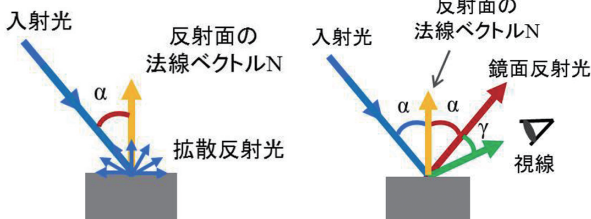


図18 拡散反射光

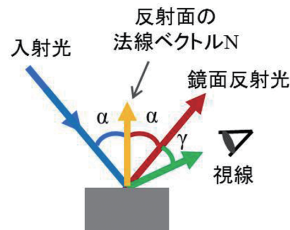


図19 鏡面反射光

ある入射光 I_i が計測対象物の任意の位置に入射した場合の反射光 I は次式となる。

$$\begin{aligned}
 I &= I_d + I_r + I_c \\
 &= K_d I_i \cos \alpha + K_r I_i \cos^n \gamma + const. \quad \dots(2) \\
 &\approx (K_d \cos \alpha + K_r \cos^n \gamma) I_i
 \end{aligned}$$

ここで、 I_d が拡散反射光、 I_r が鏡面反射光、 I_c が環境光である。また、 K_d が拡散反射率、 K_r が鏡面反射率、 α が入射角、 γ が正反射方向と視線のなす角、 n はハイライト特性(鏡面反射の強さ)である。環境光 I_c は、試験環境では遮光しているため省略した。パターンを照射して照明ムラを低減させるためには、反射光 I が場所によらず一定となればよい。したがって、反射光 I が一定となるよう、入射光 I_i を次式のように定義した。

$$I_i = \begin{cases} \frac{I_b}{K_d \cos \alpha + K_r \cos^n \gamma} & \text{if } I_i < 255 \\ 255 & \text{otherwise} \end{cases} \quad \dots(3)$$

ここで I_b はある画素における反射光であり、本システムでは分解能8bitで設定する明度値である。各パラメータについて

では、対象とする食品については鏡面反射強度は弱いと仮定することにより $n = 1$ とし、各反射率は計測対象物に依存する値であるが、エネルギー保存則から反射光が入射光を越えないことから、 $I_i \geq I_b$ となり、例えば分解能8bitの最大値である $I_b = 255$ とした場合、 I_i が255以上となるため、本システムでは128に設定した。

この手順に従い、カシューナッツを一樣照明で照射した場合と、形状データから生成した照明パターンを照射した場合のシミュレーション結果を示す(図20, 図21)。各々の反射光の図を比較すると、一樣照明の場合、明度の平均値が188.0、標準偏差が69.5であるのに対し、照明パターンの場合、平均値が119.0、標準偏差が24.4となり、照明ムラが抑制されているのが確認できた。



図20 一樣照明(左)と反射光(右)

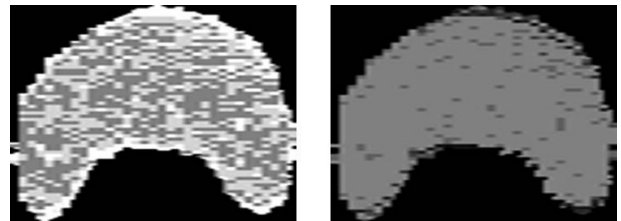


図21 照明パターン(左)と反射光(右)

5.4 プログラマブル照明の検証システム

ベルト幅300mm、搬送速度20m/分のベルトコンベアを使用して検証システムを試作した(図22)。今回のシステムでは機能の検証を目的としており、DLPプロジェクタのLED光源のままでも試験を行った。ベルトコンベア前半部に計測サンプルを検知する光電センサ、光切断用のラインレーザ及びカメラを設置した。光切断による形状計測部については暗幕で遮光した。ベルトコンベア後半部にはパターン光を照射するためのDLPプロジェクタを設置した。照明パターンの照射タイミングについては、計測サンプルが撮像位置に到達する時点で設定した。実際にサンプルをベルトコンベアで搬送し、計測対象物にのみパターンが照射されることを確認した。



図22 構築した試験システム

6. 異物検出用データ解析技術

これまで製品化されている異物検査装置では、あらかじめ設定した「異物」の特徴が計測したデータに含まれるかを調べるアルゴリズムが一般的であり、設定していない「異物」は検出されない。しかし、食品に混入する異物は多種多様であることから、複数の異物に対応可能な異物検出アルゴリズムが必要である。本研究では、異物検出のデータ解析手法として、分光画像から取得した複数点のスペクトルデータをもとに主成分分析⁴⁾を行い、複数の主成分のスコアに対して1-classサポートベクターマシン⁵⁾を用いた判別アルゴリズムを開発した。このアルゴリズムは、異物の事前知識がなくても、「正常な」食品と「異常な」異物を判別することが可能である。

6.1 主成分分析による異物領域の抽出

開発したアルゴリズムでは、まず主成分分析により複数波長の分光画像から得られる複数のスペクトルデータを少数の合成変数（主成分）へと次元圧縮する。このプロセスでは、

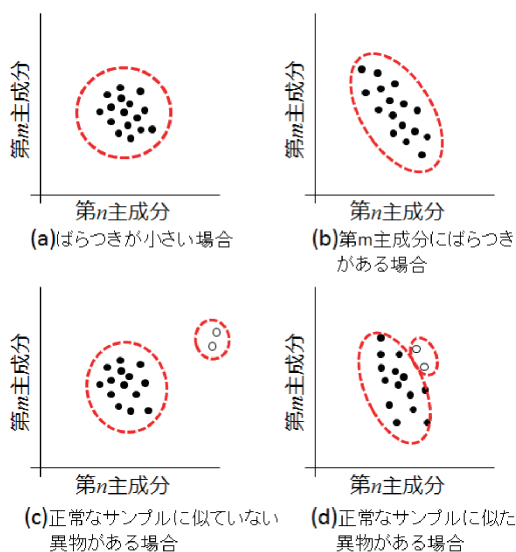


図23 主成分分析のスコアプロットの例

元のデータのばらつき（分散）が保存されるように主成分を求めていく。そのため、データを少ない主成分により表現することが可能である。主成分分析ではスコア（主成分得点）プロットによりデータのばらつきを可視化することができる。例えば、元のデータにおいて性質の近いものはスコアプロットではクラスタを形成する（図23 (a), (b)）。このデータの中に性質の異なるものがあれば、その性質の異なる点はクラスタから離れた領域にプロットされる（図23 (c)）。ただし、クラスタを形成するデータと、それと異なる性質を持つデータの類似度によってはクラスタとの距離が小さくなる可能性があり（図23 (d)）、この場合、判別することは難しくなる。

6.2 1-classサポートベクターマシンによる異物判別

図23 (c), (d) のように正常な食品に異物が混入している場合において、正常、異常の2値判別を行う。この目的には線形判別分析がよく用いられるが、識別境界線が線形関数であるため、線形分離できない場合は正確な判別が困難となる。そこで、非線形データの判別分析に対応するサポートベクターマシンを用いて二値判別を行う。サポートベクターマシンはカーネル関数を用いて入力データを高次元特徴量空間に写像することで非線形データを線形化し、その高次元特徴量空間において判別を行う手法である。特に、1-classサポートベクターマシンのように教師データを用いないサポートベクターマシンを用いることにより、異物についての事前知識がなくとも判別することが可能となる。1-classサポートベクターマシンではカーネル関数としてRBF（Radial Basis Function）カーネルを用いる。このRBFカーネルのパラメータは調整することが可能である。複数のパラメータの組み合わせで判別処理を行い、その複数の判別結果の論理積を求める。

ここまでの処理では異物混入の有無にかかわらず、スコアプロットで、もっともばらつきの大きいものを異物と判別している。食品製造工程において異物が混入することはまれであることから、正常なサンプル中の「ばらつきが大きい異物ではない」部分を正しく正常と判定するしくみが必要である。

そこで、従来手法の1-classサポートベクターマシンを用いて判別した結果に対して、正常と判別されるスコアと異常と判別されるスコアの距離を求め、閾値を設定することにより「ばらつきが大きい正常なデータ」か「異常なデータ」かを判別する。本アルゴリズムでは、計測サンプル全体を複数の小領域に分割して小領域毎に行い、最終的に判別結果を統合している。

6.3 データ解析による異物検出例

計測サンプルとして表面に人毛を付着させた挽肉を用い、前述のデータ解析手法により異物検出機能の確認を行った

(図24, 従来のスキャン方式の分光画像データで機能確認を行った)。図24 (a) は700nmでの分光画像例である。800nmから960nmの各分光画像の画素からスペクトルデータを求め、主成分分析を行い、第2, 第3主成分におけるスコアプロットを求めた(図24 (b))。このスコアプロットに対して1-classサポートベクタマシンを適用し、挽肉部分と挽肉以外の異物部分を判別した(図24 (c))。ここで、図24 (b), (c) に示した結果は計測サンプルを複数の小領域に区分した一部データに対する結果である。複数の小領域の判別結果を統合した計測サンプル全体の判別結果は図24 (d) である。これにより、人毛部分が検出できることを確認した。

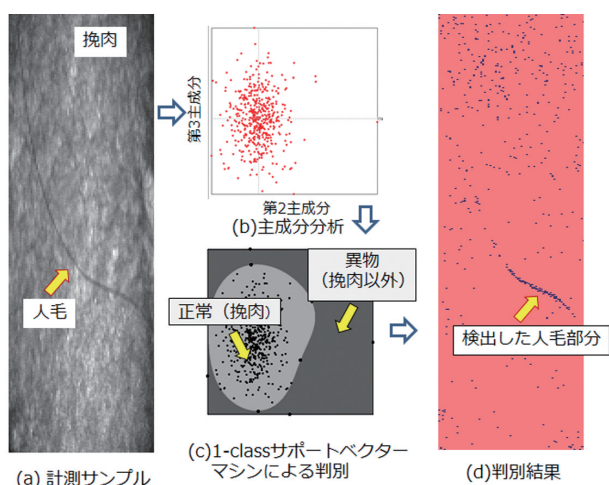


図24 異物データ解析例

7. まとめ

食品混入異物の検出を行うための新たな分光イメージングセンサ、計測精度を向上させるプログラマブル照明、さらに主成分分析と1-classサポートベクターマシンによる異物検出アルゴリズムを開発した。多眼式分光イメージングセンサについては従来のイメージング分光器及び高感度CCDカメラの組み合わせによる検出部と比較し、低コスト、高速化を実現した。現在、試作機による性能評価を進めており、今後実用化に向けた開発を行っていく予定である。

引用文献

- 1) Toshinori HONMA et al, Analysis Method for NIR Imaging Spectroscopy to Detect Foreign Matter in Food Products, Proc. CIGR International Symposium on "Sustainable Bioproduction-Water, Energy, and Food", 2011
- 2) 中川啓二, 松尾啓史, 光切断法による3次元画像を用いた外観検査技術, Ricoh Technical Report No.39,2014
- 3) 西田友是, コンピュータグラフィックスの数理(3) シェー

ディングモデル, 応用数理, Vol.14, No.1, March 2004, pp.52-61

- 4) Kenneth R. Beebe, Randy J.Pell, Mary Beth Seasholtz, Chemometrics A Practical Guide, p81, Wiley Interscience, 1998
- 5) Yunqiang Chen, Xiang Zhou, Thomas S. Huang, One-Class SVM for learning in image retrieval, Proc. IEEE int'l Conf. on Image Processing, 2001

フラクタル構造を持つ多孔質シリカのキャラクタリゼーション

松嶋 景一郎, 佐々木 雄真, 浦 晴雄, 内山 智幸, 眞山 博幸*, 小野 祐輔**
István Furó***, Alexander I. Sagidullin***, 池田 弘****, 辻井 薫**

Characterization and Structural Investigation of Fractal Porous-silica Over an Extremely Wide Scale Range of Pore Size

Keiichiro MATSUSHIMA, Takema SASAKI, Haruo URA, Tomoyuki UCHIYAMA
Hiroyuki MAYAMA*, Yusuke ONO**, István Furó***, Alexander I. Sagidullin***
Hiroshi IKEDA****, Kaoru TSUJII**

抄 録

アルキルケテンダイマーをテンプレート粒子として用い、オルトケイ酸テトラメチルのゾル-ゲル反応を利用して、フラクタル構造を持つ多孔質シリカ材を製造した。また、細孔構造のキャラクタリゼーションを目的として、1 nm~100mmの広範囲にわたる細孔を対象に、水銀圧入法、¹H NMRクライオポロメトリー、窒素ガス吸着法を用いて細孔分布、空隙率及び比表面積を測定した。さらに、SEM画像を用いて、シリカ材断面のフラクタル次元を解析した。これらの結果から、シリカ材が細孔径100nm~10mmの広い範囲で、メンガースポンジと同様のフラクタル階層構造を有していることがわかった。

キーワード：フラクタル、細孔分布、比表面積、階層多孔構造

Abstract

We have succeeded in creating Menger sponge-like fractal body, i.e., porous-silica samples with Menger sponge-like fractal geometries, by a novel template method utilizing template particles of alkylketene dimer and a sol-gel synthesis of tetramethyl orthosilicate. We report here the first experimental results on characterization and structural investigations of the fractal porous-silica samples prepared with various conditions such as calcination temperature and packing condition of the template particles. In order to characterize the fractal porous-silica samples, pore volume distribution, porosity and specific surface area were measured over an extremely wide scale from 1 nm to 100 mm by means of mercury porosimetry, ¹H NMR cryoporometry, and nitrogen gas adsorption experiments together with direct evaluations of cross-sectional fractal dimension. We have found that the pore volume distribution and specific surface area of the fractal porous-silica samples can be discussed in terms of different fractal porous structures at different scale regions.

KEY-WORDS : Fractal, Pore size distribution, Specific surface area, Hierarchical porous structure

1. はじめに

リアス式海岸や雲など自然界にある複雑な形状をしたもの
のなかには、一部分に注目し尺度を段階的に変えて見てみる

と、全体とよく似た形が繰り返し現れるものがある。こうした形状の規則性、相似性を表す概念がフラクタルである^{1,2)}。また、この相似性を数値化したものがフラクタル次元であり、ある図形が自分自身の1/nの大きさの図形m個で構成されて

* 旭川医科大学, * Asahikawa Medical University, ** 北海道大学, ** Hokkaido University

*** スウェーデン王立工科大学, *** Royal Institute of Technology, **** 九州大学, **** Kyushu University

事業名：経常研究

課題名：フラクタル構造を持つ多孔質材料に関する研究

いるとき、フラクタル次元 D は次式で表される。

$$D = -\log m / \log(1/n) \quad (1)$$

図1は完全自己相似形のフラクタルの例であるが、フラクタル次元 D は、それぞれ(a)コッホ曲線が $D = -\log 4 / \log(1/3) = 1.26$ 、(b)シェルピンスキーのガスケットは $D = -\log 3 / \log(1/2) = 1.59$ 、(c)メンガーのスポンジは $D = -\log 20 / \log(1/3) = 2.73$ となる。

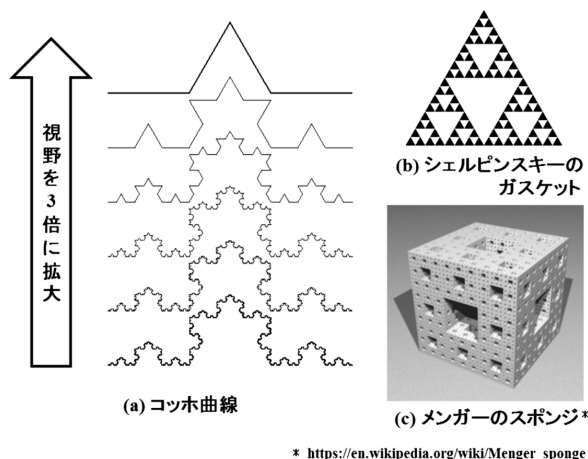


図1 完全自己相似形のフラクタル

フラクタルの考え方は、我々が通常使っている整数次元にも適用できる。例えば直線（1次元）の場合、長さを2等分したとき、もとの直線は2個で構成されるため $D = -\log 2 / \log(1/2) = 1$ である。同様に、正方形（2次元：平面）は2分の1サイズを用いると4個でもとの大きさになるので、 $D = -\log 4 / \log(1/2) = 2$ 、立方体、すなわち3次元も2分の1サイズをもとにすると $D = -\log 8 / \log(1/2) = 3$ ということになる。これまで図形を用いてフラクタルの概念を説明してきたが、フラクタルはこのような形だけでなく、1/fノイズ、DNAの塩基配列、臨界現象、バクテリアのコロニー形成や市町村の人口分布といった様々な現象を表すことが可能である³⁻⁷⁾。

一方、表面をフラクタル構造にすることにより超撥水性や超撥油性を発現させることができるなど、フラクタルの概念が材料設計において有効であることがわかってきた⁸⁻¹⁵⁾。例えば、アルキルケテンダイマー（AKD）とトリグリセリドのワックスは、固化する際に表面がフラクタル構造をとることで面積が増大し、超撥水性を示すようになる^{8-10, 12-14)}。また、空隙をメンガーのスポンジのような階層構造にすることで、電磁波を閉じ込めることが可能な材料が開発されている¹⁶⁾。

共同研究者である眞山のグループは、細孔のテンプレートとしてAKD粒子を用い、メンガーのスポンジと同様のフラクタル階層構造を持つ多孔質シリカ材の製造法を開発した¹⁷⁾。

この製法は、①AKD粒子をベッセルに投入し、圧力をかけ適正な圧縮比 (r_c) で充填し、②オルトケイ酸テトラメチル (TMOS) のゾル-ゲル反応を用いて粒子間空隙にシリカ材の骨格を形成させ、③適切な焼成温度でAKD粒子を焼失させることで多孔質シリカ材が得られる（詳細は2章で後述）。得られたシリカ材の細孔は50nm~30 μ mの範囲で分布し、かつフラクタル構造を有していた。さらに、多孔質シリカ材の断面フラクタル次元 D_{CS} 及び空隙率を解析し、メンガースポンジをもとに立体構築をモデル化して評価した結果、シリカ材のフラクタル構造が粒子の充填条件に依存し、そのフラクタル次元 D は2.73（メンガースポンジ、圧縮比： $r_c=1$ ）から2.5（メンガースポンジの変形モデル、圧縮比： $r_c=3$ ）まで変化することがわかった。すなわち、テンプレート粒子の充填条件によりフラクタル構造を制御することが可能になった。さらに、超小角中性子散乱、小角中性子散乱及び小角X線散乱により、1nmから100 μ mの広範囲にわたって細孔構造を評価し、シリカ材の立体フラクタル次元 D を解析した¹⁸⁾。細孔径100nm~1 μ mの範囲で得られた D の値は、前述の立体構築をモデル化して求めた結果と近い値を示した。

機能性多孔質材料を開発する上で、細孔及び表面積のキャラクター化は極めて重要である。上述のように、 r_c の増加により材料のフラクタル次元 D が減少することから、 r_c によって細孔径及び分布、表面積が変化していると考えられる。また、シリカ骨格を形成するゾル-ゲル反応において、焼成温度 T_{cal} は、特に微小な細孔に大きな影響をおよぼすことが予想される。そこで、本研究では、 r_c 及び T_{cal} を変化させフラクタル多孔質シリカ材を調製し、水銀圧入法、NMRクライオポロメトリー¹⁹⁻²²⁾、窒素ガス吸着法、及び走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行って1nmから100 μ mの広範囲にわたる細孔のキャラクター化を行い、フラクタル構造と r_c 、 T_{cal} との相関関係を示した。

2. 実験

2.1 フラクタル多孔質材の製造

前述の既往の報告で構築した方法に則ってフラクタル多孔質材を調製した¹⁷⁾。①あらかじめn-ヘキサン（和光純薬工業㈱）を用いて再結晶・精製しておいたアルキルケテンダイマー（AKD、荒川化学工業㈱）を、5wt%でn-ヘキサンの再溶解させ原料AKD溶液を調製した。②AKD溶液を窒素ガス（ガス流量：3 L/min）を用いて噴霧・微粒化し、AKDを含有した微小液滴を作製した。③液滴を室温で数日放置しn-ヘキサンを蒸発させた。このとき、図2に示すように表面にフラクタル構造を形成しながらAKD粒子が析出した。④フラクタル表面を持つAKD粒子をベッセルに投入し、圧縮比 $r_c=1, 2, 3$ の条件で加圧充填した。ここで、 $r_c=1$ は加圧無し、 $r_c=2, 3$ は体積比が $1/r_c$ となるように加圧充填したことを示

す。⑤オルトケイ酸テトラメチル (TMOS, 信越化学工業(株)) 溶液を超純水とメタノールを用いて、モル比でTMOS : 超純水 : メタノール = 1 : 4 : 5 (pH = 6.86) になるよう調製した。⑥TMOS 溶液をベッセル内のAKD粒子間空隙に充填し、ゾル-ゲル反応 (室温, 3日間) を進行させた。⑦温度 $T_{\text{cal}} = 500^{\circ}\text{C}$ ($r_c = 1$), 650°C ($r_c = 1, 2, 3$), 700°C ($r_c = 1, 2, 3$), 800°C ($r_c = 1, 2, 3$), 900°C ($r_c = 1, 2, 3$) の条件で2時間焼成し, AKD テンプレート粒子を焼失除去した。

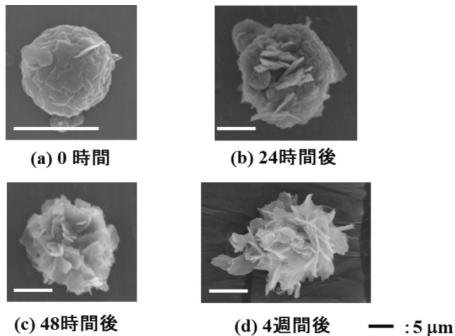


図2 アルキルケテンダイマー表面の経時変化 (Bloomingによるフラクタルの形成)

以上の操作により, AKD粒子のフラクタル構造が転写された細孔を有する多孔質シリカ材が得られた。

2.2 フラクタル次元解析

断面フラクタル次元 D_{CS} は, SEMによる観察及び画像解析により求めた。多孔質シリカ材を粉碎して得られた数ミリ程度の大きさの試料について, 集束イオンビーム (FIB : Hitachi-2100) により明瞭な断面を切り出し, SEM観察用のサンプルとした。画像処理により断面のSEM画像を2値化し, この画像を用いてbox-counting法により断面フラクタル次元 D_{CS} を求めた。

2.3 細孔分布, 空隙率及び比表面積の測定

多孔質シリカ材の細孔分布は, 異なる細孔径範囲に適した3つの手法, すなわち水銀圧入法 (細孔径 : 4 nm ~ 1 mm), ^1H NMRクライオポロメトリー (細孔径 : 3 nm ~ 1 μm), 及び窒素ガス吸着法 (細孔径 : 1 nm ~ 100nm) を用いて測定した。また, 空隙率は水銀圧入法より, 比表面積は窒素ガス吸着法より算出した。

2.3.1 水銀圧入法

水銀圧入法による細孔分布及び空隙率の測定は水銀ポシメーター (Pascal 140, 440, CE Instruments社) を用いて行った。数mmまで粉碎した多孔質シリカ材をディラトメーターに投入し真空下で脱気した後, 水銀を200MPaまで圧入した。水銀圧入法において, 外部から加える圧力 P と細孔

径 r の関係は(2)式で表される²³⁾。

$$r = -4\gamma \cos \theta / P \quad (2)$$

γ は水銀の表面張力で $\gamma = 484\text{mN m}^{-1}$, θ は水銀とシリカの接触角で $\theta = 140^{\circ}$ である。なお, 図7 (a) に原理の概念図を示した。また, 細孔はシリンダー型と仮定した。

2.3.2 ^1H NMRクライオポロメトリー

物質は微小な細孔に取り込まれると, 融点が降下する。 ^1H NMRクライオポロメトリーはこの現象を利用して細孔分布を測定する。融点降下温度 ΔT_m と細孔径の関係は(3)式で表される²⁰⁾。

$$\Delta T_m = \frac{2v\gamma_{sl}T_m^0}{\Delta H} \cdot \frac{1}{r} \quad (3)$$

ここで ΔT_m は $T_m - T_m^0$ であり, T_m^0 はバルク, T_m は細孔内での融点である。 r は球状孔の細孔径, v は物質のモル体積, γ_{sl} は固体と液体との界面エネルギー, ΔH は融解潜熱であり, プロブ液として測定に使用したオクタメチルシクロトランシロキサ (OMCTS) においては, $v\gamma_{sl}T_m^0/\Delta H = 56.5\text{K}\cdot\text{m}$ となる ($v = 279.8 \times 10^{-3}\text{mol}^{-1}$, $\gamma_{sl} = 13.7\text{mJ m}^{-2}$, $T_m^0 = 290.4\text{K}$, $\Delta H = 19.7 \times 10^3\text{mol}^{-1}$)²¹⁾。固体と液体では横緩和時間 T_2 が大きく異なるため, T_m を測定することができる。また, 細孔容積はNMRのシグナル強度から求められる。以上より, 温度を変えて ^1H NMRを測定することで積算細孔分布を測定することができる。

圧縮比 $r_c = 1$, 焼成温度 $T_{\text{cal}} = 650^{\circ}\text{C}$ で調製した多孔質シリカ材を数mmサイズまで粉碎し, 5mmのNMR サンプルチューブに充填した。充填した試料を125 $^{\circ}\text{C}$ で15h加熱した後, 室温で真空脱気した。この段階で測定した試料重量は15.0mgであった。OMCTSを69.1mgチューブに投入し, 90 $^{\circ}$, 4.8sパルス長の条件で ^1H NMRクライオポロメトリーを測定した (DMX500, Bruker社)。試料を160Kまで冷却後, $\pm 0.1\text{K}$ の精度, 最大昇温速度0.5K min^{-1} で段階的に昇温し, 所定の温度になってから5分以上経過後にNMRを測定した。液体NMRのシグナル強度は, 180 $^{\circ}$ パルスを5.36ms間照射しCar-Purcell-Meiboom-Gill spin-echo-train filterにより測定した。得られるパルスシーケンスでは固体のシグナルがキャンセルされるため, 液体NMR強度の温度依存性を検出することができる。ある T_m におけるシグナル強度は, (3)式を用いて得られる細孔径以下の全細孔容積と相関する。すなわち, 液体NMRシグナル強度の温度依存性を測定することで, 積算細孔分布を求めることができる。

2.3.3 窒素ガス吸着法

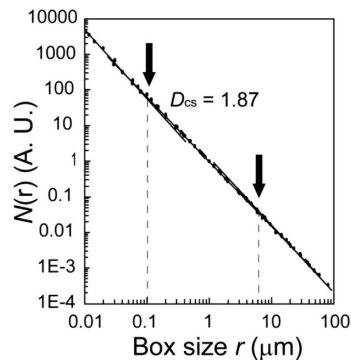
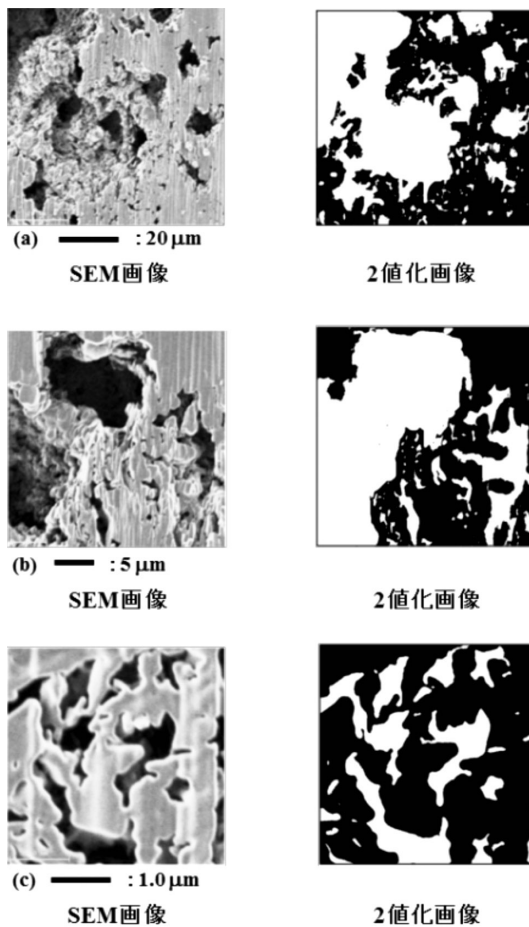
窒素ガス吸着法 (Autosorb 6AG, ユアサ アイオニクス(株)) による細孔分布及び比表面積は、数mmまで粉砕し真空下で120°C、2 h脱気処理した多孔質シリカ材に対し、-196°Cで窒素ガスを吸着させ得られた吸着等温線より求めた。比表面積はB.E.T. 式、細孔分布はDollimore-Heal (DH) 法²⁴⁾より算出した。

3. 実験結果

圧縮比 $r_c = 1$ 、焼成温度 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ で調製したフラクタル多孔質シリカ材の断面SEM画像及び2値化画像の例を図3(a)–(c)に示す。断面には大きさ、及び形の異なる細孔が分布しており、倍率を変えた観察で同様の分布パターン、すなわち細孔の自己相似性が確認できた。また、図3(a)、(b)にて観察される細孔はテンプレートAKD粒子そのものの大きさ由来し、高倍率のSEM画像で見られた長く薄い細孔は、粒子表面のりん片状の結晶に起因すると考えられた。

2値化画像を用いてbox-counting法により求めた断面フラクタル次元の解析結果を図3(d)に示す。box-counting法において、 $N(r) \propto r^{-D_{CS}}$ (D_{CS} : 断面フラクタル次元, r : ボックスの一辺の長さ, $N(r)$: シリカが含まれるボックスの数) の関係にあるとき、フラクタルが成立する。矢印で示した100nm及び6 μm に変曲点がみられたが、その間の範囲では $D_{CS} = 1.87$ であった。変曲点、すなわち境界値である100nm及び6 μm は、それぞれAKD粒子表面のりん片の厚さ、粒子の最大径と一致する値であり、シリカ多孔質材の細孔構造がテンプレート粒子に由来していることが明確となった。一方、100nmより小さい細孔径、及び6 μm より大きい細孔径の範囲では、断面フラクタル次元 D_{CS} が2.0であった。

圧縮比 r_c を2, 3と変化させ、焼成温度 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ で調製したフラクタル多孔質シリカ材の断面SEM画像と断面フラクタル次元解析の結果を、それぞれ図4, 5に示す。圧縮比 $r_c = 1$ と比較し、明らかに小さな細孔が観察された。また、 $r_c = 2, 3$ の断面フラクタル次元は、それぞれ $D_{CS} = 1.87, 1.84$ であった。



(d) Box-counting法による解析結果

図3 圧縮比1・焼成温度650°Cで調製したフラクタル多孔質シリカの断面構造解析

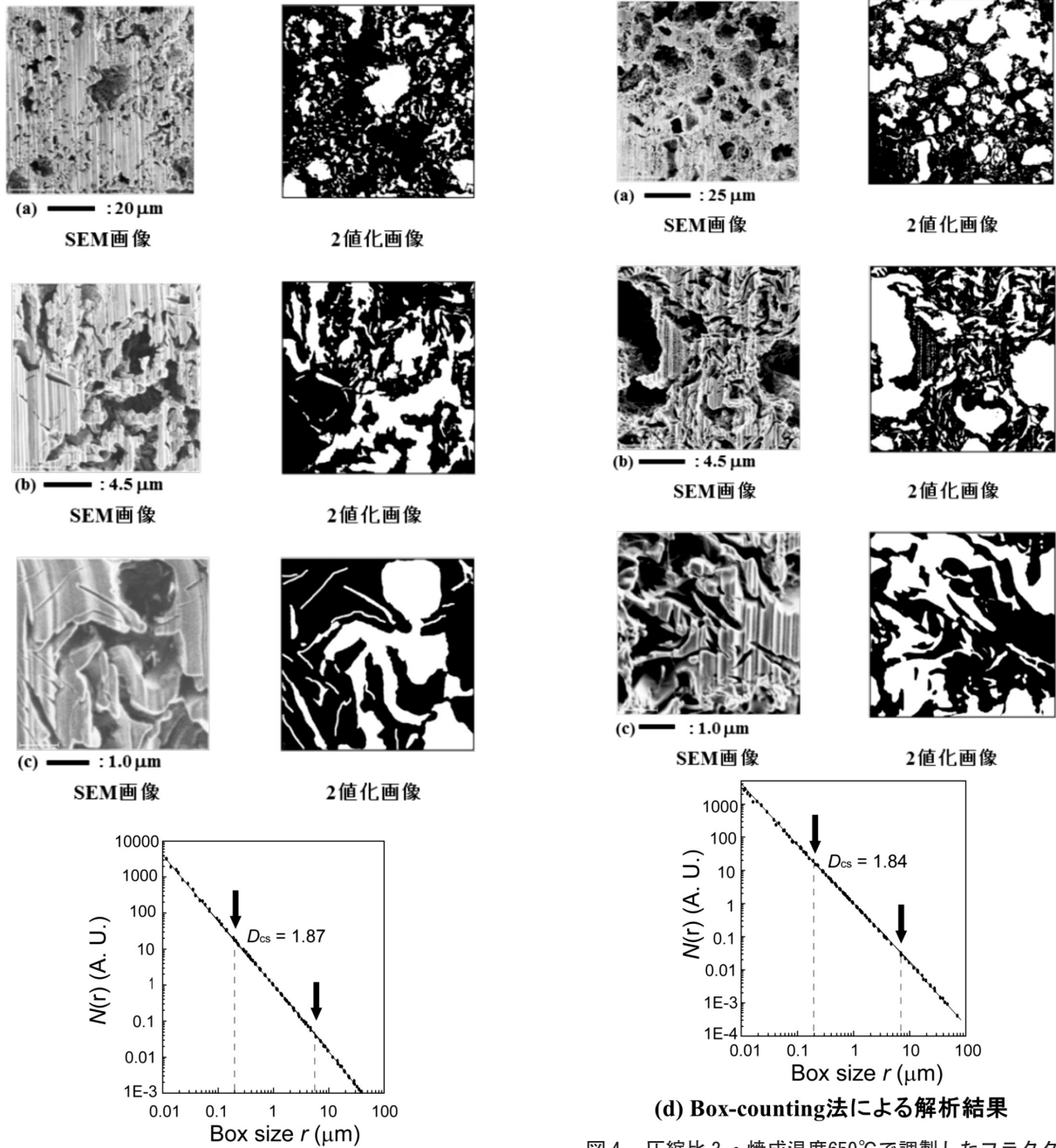


図4 圧縮比2・焼成温度650°Cで調製したフラクタル多孔質シリカの断面構造解析

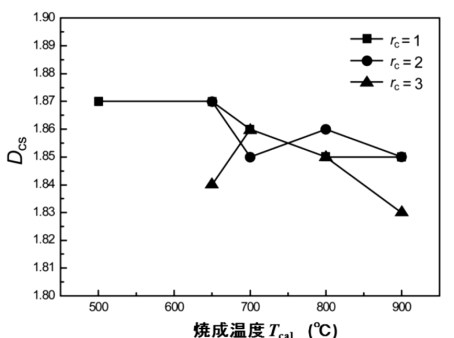
図4 圧縮比3・焼成温度650°Cで調製したフラクタル多孔質シリカの断面構造解析

断面フラクタル次元 D_{CS} と、圧縮比 r_c 及び焼成温度 T_{cal} の関係を図6 (a) に示す。以前の報告と異なり、 T_{cal} が一定の条件下において、 D_{CS} の r_c 依存性が明確には見られなかった。一方、 D_{CS} は T_{cal} の増加に伴い減少する傾向が見られた。焼成温度 T_{cal} と、境界の上限値 L 及び下限値 l の関係を図6 (b) に示す。これまでの研究と同様に L と l の r_c に対する依存性は確認できたが、 T_{cal} に対しては傾向が見られなかった。このことについては、多孔質シリカ材の構造解析で述べる。

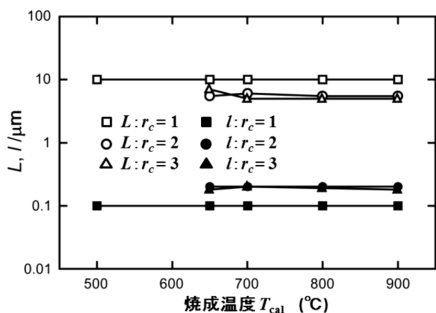
焼成温度 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ で調製したフラクタル多孔質シリカ材 ($r_c = 1, 2, 3$) 及び、比較のためテンプレートAKD粒子

を用いずに調製したシリカ材 ($r_c = 1$) について、水銀圧入法より求めた細孔分布と積算細孔容積を図7に示す。図7(a) - (c) に示したように、フラクタル多孔質シリカ材は10 nmから10 μm までの広い範囲にわたる細孔を有していた。圧縮比 $r_c = 2, 3$ の細孔分布は、10nm~1 μm の範囲では $r_c = 1$ と一致した。一方で、より大きな細孔範囲では分布が異なり、最大細孔径は、 r_c の増加に伴い5 mmから200 μm まで増大した。この原因は圧縮時のテンプレートAKD粒子の崩壊によるものと考えられた。

積算細孔容積は、 r_c の増加に伴って1,200 $\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$ から4倍以上の5,200 $\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$ まで増加した。AKD粒子を用いずに調製したシリカ材の積算細孔容積は、フラクタル多孔質シリカ材と比べ著しく小さく、 $r_c = 1$ の同条件で調製した多孔質シリカ材の3.8%であった。また、ゾル-ゲル反応によるシリカ骨格形成の際にテンプレート粒子によらない微細な細孔も形成されるが、積算細孔容積にはほとんど影響しなかった。なお、焼成温度によって細孔分布のパターンに変化は見られなかった。この結果は、焼成温度の上昇によってシリカ材が等方的に収縮するためと考えられた。



(a) 焼成温度 T_{cal} と断面フラクタル次元 D_{CS} の関係



(b) 焼成温度 T_{cal} と変曲点 L, l の関係

図6 焼成温度がフラクタル構造におよぼす影響

各 r_c における多孔質シリカ材とテンプレート粒子なしシリカ材について、水銀圧入法により測定した全細孔容積 V_{Hg} と T_{cal} の関係を図8(a)に示す。 V_{Hg} は r_c に大きく依存するが T_{cal} に対する依存性は小さく、 T_{cal} の増加に伴い僅かに減少する傾向が見られた。

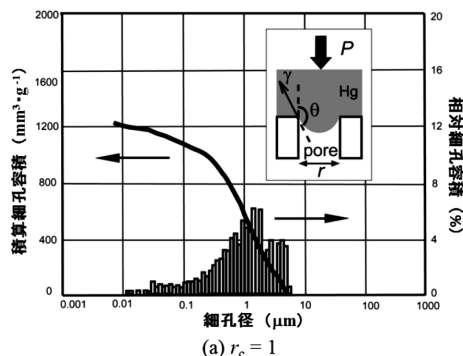
空隙率 p と T_{cal} の関係を図8(b)に示す。空隙率 p (%)

は試料の真密度 ρ (シリカ: $\rho = 2.4 \text{g cm}^{-3}$)、及び V_{Hg} から(4)式を用いて求めることができる。

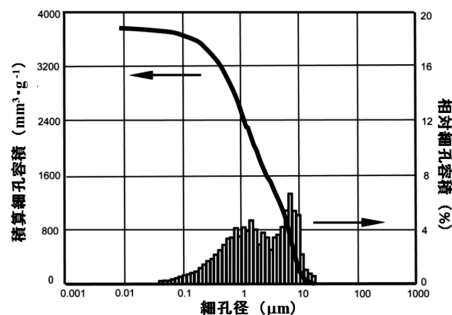
$$p = \frac{V_{\text{Hg}}}{V_{\text{Hg}} + V_{\text{material}}} \times 100 \quad (4)$$

ここで、 V_{material} は比容積であり、密度 ρ の逆数である。

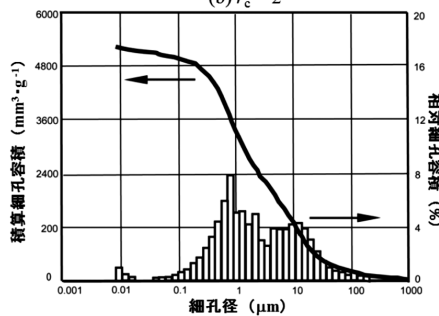
前述のように、 r_c が D_{CS} におよぼす影響は明確ではなかったが、 r_c 及び T_{cal} の増加に伴い p は減少した。



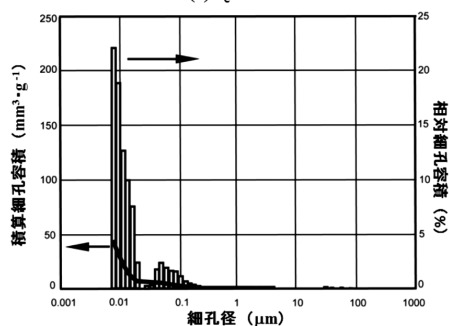
(a) $r_c = 1$



(b) $r_c = 2$



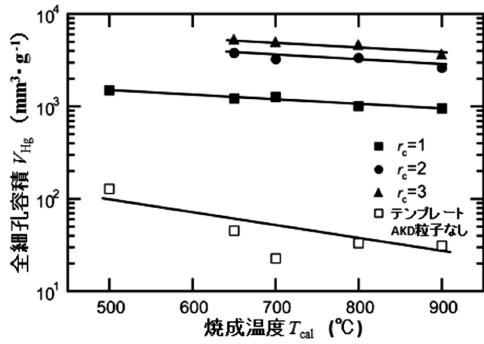
(c) $r_c = 3$



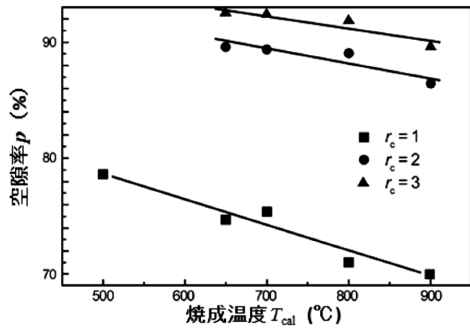
(d) テンプレート粒子なし, $r_c = 1$

図7 焼成温度650°Cで調製したシリカ材の細孔分布

圧縮比 $r_c = 1$, 焼成温度 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ で調製したフラクタル多孔質シリカ材について, ^1H NMRクライオポロメトリーより測定した積算細孔容積及び細孔分布を図9 (a), (b) に示す。細孔径100nm以上と, 10nm以下の2つの範囲で細孔分布のピークが確認された。前者のピークはテンプレートAKD粒子によるフラクタル構造に, 後者はゾル-ゲル反応において形成されたシリカ骨格の構造に由来すると考えられた。

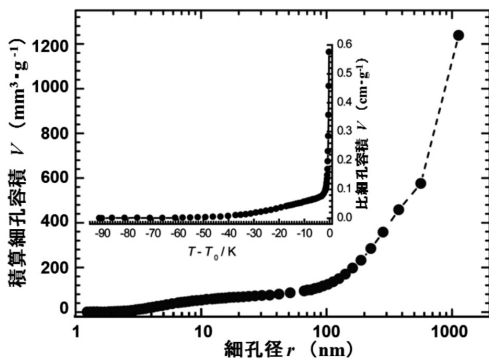


(a) 焼成温度と細孔容積の関係

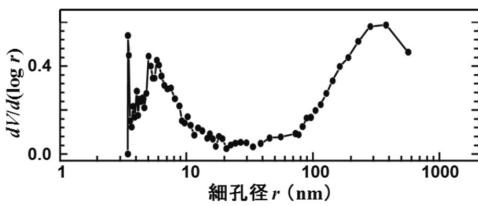


(b) 焼成温度と空隙率の関係

図8 焼成温度が細孔におよぼす影響



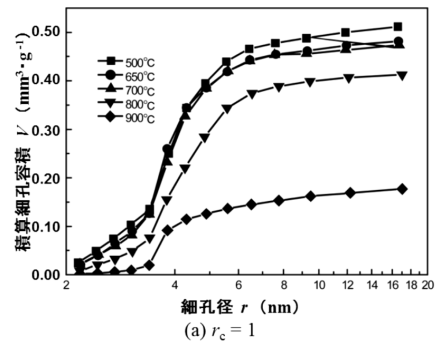
(a) 細孔容積



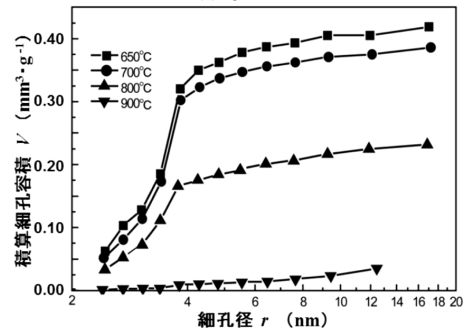
(b) 細孔分布

図9 ^1H NMRクライオポロメトリーの測定結果

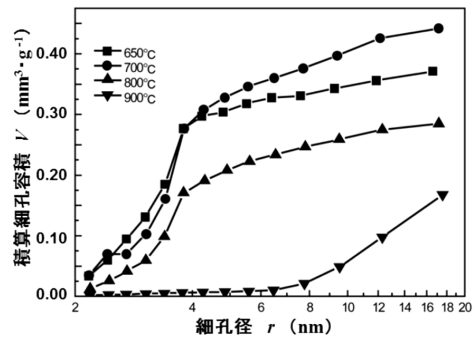
窒素ガス吸着法より求めた積算細孔容積 V と焼成温度 T_{cal} の関係を図10 (a) - (c) に示す。圧縮比 r_c に関わらず, T_{cal} の増加に伴い V は減少した。この現象は特に 4 nm以下の微小な細孔範囲で顕著に見られ, このことが図10 (d) に示した T_{cal} の増加に伴う比表面積 S の急激な減少の原因と考えられた。一方で, 圧縮比 r_c と比表面積 S に明白な関係性は見られなかった。以上の結果から, フラクタル多孔質シリカ材の細孔構造は, 微小な細孔範囲ではテンプレート粒子なしで調製したシリカ材と同等であることがわかった。



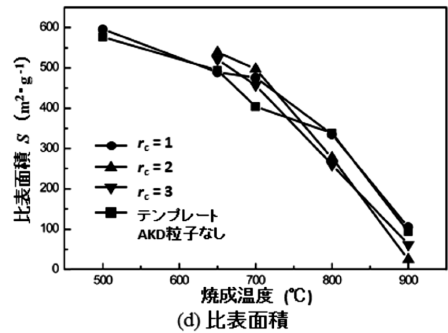
(a) $r_c = 1$



(b) $r_c = 2$



(c) $r_c = 3$



(d) 比表面積

図10 焼成温度が細孔容積及び比表面積におよぼす影響

水銀圧入法, ^1H NMRクライオポロメトリー, 及び窒素ガス吸着法により求めた $1\text{ nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ の広範囲にわたる細孔分布を図11に示す。細孔径 $r = 1 \sim 10\text{ nm}$ と $100\text{ nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ の2種類の分布が確認され, 窒素ガス吸着法からは, $r = 4\text{ nm}$ にピークを持つシャープな分布が観測された。

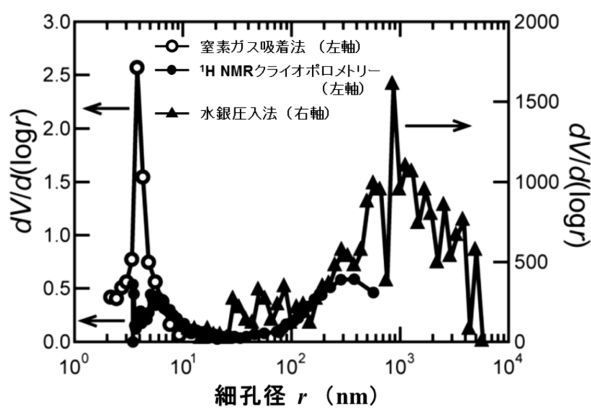


図11 圧縮比 $1 \cdot$ 焼成温度 650°C で調製したフラクタル多孔質シリカの細孔分布

得られた実験結果を以下にまとめた。

- (1) SEMによる断面フラクタル次元 D_{CS} の解析から (図6: 測定範囲; $10\text{ nm} \sim 100\ \mu\text{m}$), D_{CS} の焼成温度 T_{cal} 及び圧縮比 r_c に対する明確な依存性は見られなかった。また, フラクタル構造が成り立つ細孔範囲の境界値は r_c に依存し, T_{cal} には影響されないことがわかった。
- (2) 水銀圧入法より (図7, 8: 測定範囲; $10\text{ nm} \sim 100\ \mu\text{m}$), 細孔径範囲の異なる2種類の細孔が確認された。微小範囲 ($10\text{ nm} \sim 1\ \mu\text{m}$) では, r_c 及び T_{cal} に依存しない細孔が広範囲で分布していることがわかった。一方, $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲にある大きな細孔は, r_c により異なる分布を示した。また, 細孔容積 V_{Hg} と空隙率 p は, T_{cal} の増加に伴って減少した。 r_c が同じであれば T_{cal} を変化させても分布のパターンが変化しないことから, フラクタル多孔質シリカ材は, T_{cal} の上昇にしたがって等方収縮することがわかった。テンプレート粒子を用いずに調製したシリカ材はフラクタル多孔質材とは大きく異なり, 図7 (d) に示したように 10 nm 付近にシャープな分布を持ち, V_{Hg} は極端に小さかった。
- (3) ^1H NMRクライオポロメトリー測定から2種類の細孔分布が観測され ($r_c = 1$, $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$, 図9: 測定範囲; $10\text{ nm} \sim 1\ \mu\text{m}$), $r > 100\text{ nm}$ の範囲は水銀圧入法の結果と, $r > 10\text{ nm}$ においては窒素ガス吸着法の結果と一致した (図11)。
- (4) 窒素ガス吸着法の結果から (図10: 測定範囲; $2\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$), フラクタル多孔質シリカ材の積算細孔容積 V と表面積 S は, T_{cal} の増加に伴い減少することがわかった。ま

た, フラクタル多孔質材はテンプレート粒子を用いずに調製したシリカ材と同等の比表面積 S を持ち, 4 nm にシャープな細孔分布を有していた。

4. 考察

4.1 2種類の細孔が容積及び比表面積におよぼす影響

図11に示したように, フラクタル多孔質シリカ材には2種類の細孔が存在する。1つはテンプレートAKD粒子に由来するフラクタル構造を有した細孔で, $100\text{ nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲に分布する。もう1つの細孔はゾル-ゲル反応により形成され, 4 nm にシャープな分布を持つ。

シリカ材の特性に対し, 2つの細孔はそれぞれ異なる影響をおよぼす。フラクタル構造を持つ大きな細孔は細孔容積に大きく作用するが (図7, 9), 比表面積には影響しない。そのため, フラクタル多孔質シリカ材とテンプレートなしのシリカ材の表面積は同等の値を示し (図10 (d)), 4 nm 付近の微小な細孔のみにより表面積が決定される。

4.2 圧縮比 $r_c = 1$, 焼成温度 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ で調製した多孔質シリカ材の細孔構造

前節で述べたように, 本研究で調製した多孔質シリカ材が有する細孔は2種類あり, $100\text{ nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲のフラクタル構造を持つ細孔と, 4 nm のシャープな分布の細孔である。この事実を踏まえ, 多孔質材の構造をモデル化する。まず, 断面フラクタル次元 D_{CS} 及び空隙率 p の情報をもとに, フラクタル構造の推定を試みる。すなわち, 平面のフラクタル次元にあたる D_{CS} から立体フラクタル次元 D を求める。

はじめに, 断面フラクタル次元 D_{CS} がメンガースポンジと近い値が得られている $r_c = 1$, $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ で調製した多孔質シリカ材の構造について考察する。

メンガースポンジは以下のような構造になっている。①図12 (a) に示すように20個の立方体で作られたユニットがある (first generation)。②大きさを $1/3$ (縮尺比 $r_{\text{size}} = 1/3$) にしたユニットを20個用いて, 図12 (b) のsecond generationにあたる穴の空いた立方体モデルを作る。③図12 (c), すなわち3rd generationは, 図12 (b) のモデルを $r_{\text{size}} = 1/3$ で縮尺して同様に作ったものである。この操作を無限に繰り返してできる構造がメンガースポンジである。このメンガースポンジの D_{CS} は, (5)式で求められる。

$$D_{CS} = -\log 8 / \log (1/3) = 1.89 \quad (5)$$

前述のように, 得られたシリカ材の D_{CS} はメンガースポンジに近い 1.87 であった。

フラクタル構造のモデル化には断面フラクタル次元 D_{CS} だけでなく, 境界値 L , l 及び空隙率 p も考慮する必要がある

る。これらのパラメーターは互いに密接な関係にあるが、まず p と階層構造の関係について述べる。メンガースポンジの空隙率 p と体積縮尺比の関係は(6)式で表される。

$$p = 1 - (20/27)^n \tag{6}$$

ここで、 n は階層構造の generation number, $20/27$ はメンガースポンジの体積縮尺比である。つまり、 n を見積もることができれば推定モデルと比較評価することが可能になる。細孔の縮尺比と境界値の関係は(7)式で表される¹⁷⁾。

$$(1/3)^{n-1} = l/L \tag{7}$$

この式は、 D_{CS} が一定の範囲がわかれば、 n が計算できることを意味している。この(6)、(7)の2式を用いて多孔質材料の構造を解析する。

境界の上限値 $L = 6 \mu\text{m}$, 下限値 $l = 100\text{nm}$ を用いると、(7)式より $n \sim 5$ となり、(5)式より空隙率 $p = 78\%$ が得られる。この結果は水銀圧入法より求めた実測値75%とよく一致しており(図8)、細孔径100nm~6 μm の範囲では、 $r_c = 1$, $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ で調製した多孔質材がメンガースポンジと同様のフラクタル構造を有していると考えられる。

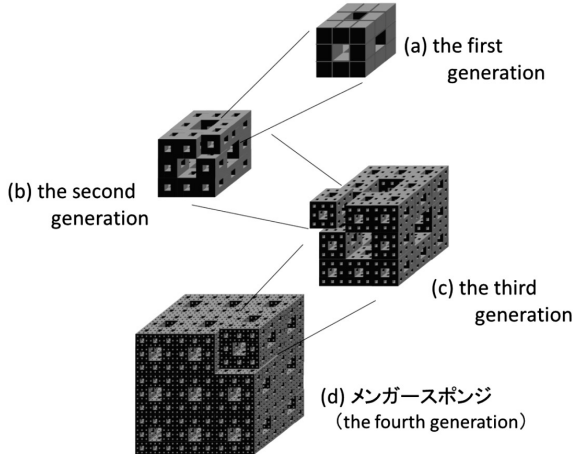


図12 メンガースポンジの階層構造

次に、積算細孔容積の測定結果を考慮した構造解析へと議論を進める。メンガースポンジモデルにおいて、第1階層になる一辺の長さ $3L$ の立方体には、長さ L の穴(細孔)が空いており、空隙の容積は $7L^3$ である。よって、第2階層の空隙容積は、 $7(L/3)^3 \times 20 = 7L^3 (20/27)$ となる。故に、 n -th generationの細孔容積 v_n は次式で表される。

$$v_n = 7L^3 \left(\frac{20}{27}\right)^{n-1} = 7 \times 20^{n-1} l_n^3 \tag{8}$$

ここで、 $20/27$ は体積縮尺比、 $l_n = L/3^{n-1}$ であり、generation numberの増加にしたがって v_n は減少する。よって、メンガースポンジにおける n -th generationまでの全細孔容積 V_n , すなわち v_n の合計は次式で求められる。

$$V_n = \sum_{n=1}^n v_n = 27L^3 \left[1 - \left(\frac{20}{27}\right)^n \right] \tag{9}$$

(9)式から明らかなように、 $n \rightarrow \infty$ となれば、細孔容積は全体積の $(3L)^3$ に、すなわち体積がゼロになる。

階層構造が n 段まで発達した材料の単位質量あたりの全細孔容積 V は(10)式で表される。

$$V = \frac{V_n}{(3L)^3 f_n \rho} \tag{10}$$

ここで、 ρ は材料の密度(シリカ: 2.4 g cm^{-3}), f_n はメンガースポンジの n -th generationの体積比で、次式で求められる。

$$f_n = \left(\frac{20}{27}\right)^n \tag{11}$$

細孔分布の測定結果をもとに、上記の(8)–(11)式を用いて、多孔質シリカ材のフラクタル構造をモデル化する。なお、計算を簡潔にするため、細孔の形状を立方体と仮定する。

積算細孔容積と相対細孔容積について、 $L = 1.3 \mu\text{m}$ と仮定し(8)–(11)式より求めた推定モデルの結果と測定結果の比較を図13に示す。破線は推定モデルの計算結果で、実線とヒストグラムは図7(a)にも示した測定結果である。さらに、図7(a)の測定結果を、縮尺比1/3の階層構造として再計算し求めたヒストグラムもあわせて示す。

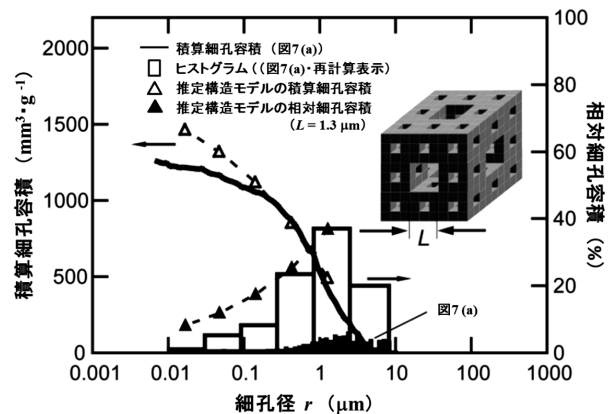


図13 $r_c = 1$, $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質シリカ材の構造モデルと実験値の比較

再計算表示したヒストグラムは細孔径 $1 \mu\text{m}$ にピークを持ち、階層構造にしたがって $1/100$ の大きさまで分布を示す。計算で求めた推定モデルの結果と測定結果は、積算細孔分布及び相対細孔容積ともに良好に一致しているが、細孔が小さくなると計算値が測定値に比べ大きな値を示すようになる。しかしながら、これは 100nm 以下の細孔がフラクタル構造を有していないことによる当然の結果である。一方、実測と最もよく一致した L の値は $1.3 \mu\text{m}$ であり、図 3 に示した境界の上限値である $6 \mu\text{m}$ とは異なる。この相違は実際の細孔は立方体ではなく「ボトルネック型」のものがあ、水銀圧入法において細孔径の値が小さく測定されてしまうためと考えられる。以上より、 $r_c = 1$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ で調製したフラクタル多孔質シリカ材の D は、 2.73 となる。

4.3 圧縮比 $r_c = 2, 3$ 、焼成温度 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ で調製した多孔質シリカ材の細孔構造

前節に続き、 $r_c = 2, 3$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ で調製した多孔質シリカ材の構造について細孔容積の測定結果をもとに考察する。

まず、 $r_c = 2$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質材から始める。実験結果より、 $D_{\text{CS}} = 1.87$ 、 $l \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、 $L \sim 6 \mu\text{m}$ 、 $p = 89\%$ が得られている。 D_{CS} はメンガースポンジに近い値であるが、これでは(6)、(7)式より得られる空隙率 p を説明することはできない。一方、 l 、 L 及び p の値は、共同研究者の以前の報告と同等の値である ($D_{\text{CS}} = 1.84$ 、 $l \sim 0.05 \mu\text{m}$ 、 $L \sim 2 \mu\text{m}$ 、 $p = 92\%$)。以上のことから、画像解析の誤差により断面フラクタル次元を大きく推定しまったと結論づけざるを得ない。これらのことについて推定モデルをもとに議論する。

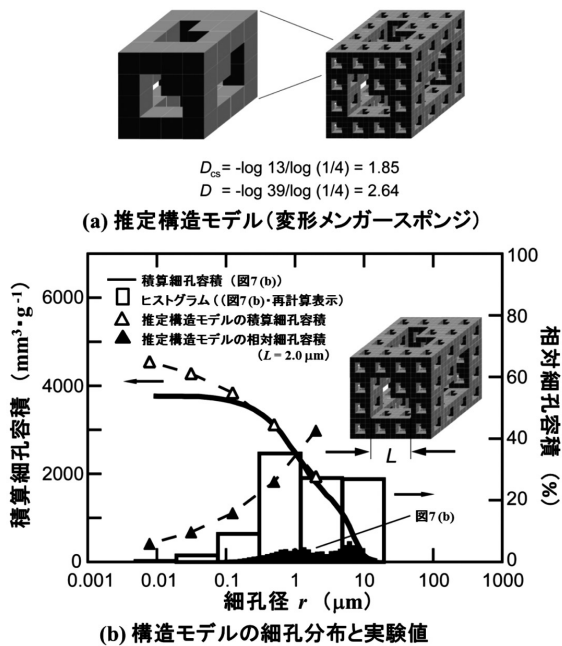


図14 $r_c = 2$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質シリカ材の構造モデルと実験値の比較

$r_c = 2$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質材の構造として推定したスポンジモデル ($D_{\text{CS}} = -\log 13 / \log (1/4) = 1.85$ 、 $D = -\log 39 / \log (1/4) = 2.64$) を図14 (a) に示す。このモデルの空隙率 p をもとに考察を進める。

体積縮尺比と p の関係は(12)式で表される。

$$p = 1 - (39/64)^n \tag{12}$$

空隙率 $p \sim 90\%$ であるから、 $n = 5$ が得られる。また、 l 、 L と n の関係は(13)式で表される。なお、このモデルの縮尺比は $1/4$ である。

$$(1/4)^{n-1} = l/L$$

この関係式から $n = 4$ となり、(12)と(13)式で異なる値になったことから、画像解析において誤差が生じていることがわかる。

そこで積算細孔容積の観点から、このモデルの妥当性について議論する。このモデルでは、 n -th generationの細孔容積 v_n は(14)式で表される。

$$v_n = 25 \left(\frac{L}{2} \right)^3 \left(\frac{39}{64} \right)^{n-1} \tag{14}$$

よって、 n -th generationまでの全 v_n の合計は(15)式で求められる。

$$V_n = 64 \left(\frac{L}{2} \right)^3 \left[1 - \left(\frac{39}{64} \right)^n \right] \tag{15}$$

以上より単位質量あたりの全細孔容積 V は(16)式で表される。

$$V = \frac{V_n}{(2L)^2 f_n \rho} \tag{16}$$

ここで、体積比 f_n は $(39/64)^n$ である。

$L = 2 \mu\text{m}$ とし、(14)–(16)式より求めた積算細孔容積及び細孔分布の計算結果と、実験結果の比較を図14 (b) に示す。細孔径 $2 \sim 0.125 \mu\text{m}$ の範囲で、推定モデルの積算細孔容積の結果は測定結果をよく再現している。以上より、 $r_c = 2$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質材の立体フラクタル次元 D を 2.64 と推定できる。

次に $r_c = 3$ 、 $T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質材の構造について考察する。実験結果は、 $D_{\text{CS}} = 1.84$ 、 $l \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、 $L \sim 7 \mu\text{m}$ 、 $p = 93\%$ であった。この結果をもとに推定したスポンジモデル ($D_{\text{CS}} = -\log 12 / \log (1/4) = 1.79$ 、 $D = -\log 32 / \log (1/4) = 2.5$) を図15 (a) に示す。体積縮尺比と p の関係は(17)式で表される。

$$p = 1 - (32/64)^n \tag{17}$$

空隙率 $p = 92.5\%$ より、 $n \sim 4$ が得られる。また、 l, L と n の関係は(18)式で表される。なお、このモデルの縮尺比は $1/4$ である。

$$(1/4)^{n-1} = l/L \tag{18}$$

この関係式から $n \sim 4$ となり、(17)と(18)式で値が一致する。このモデルも積算細孔容積の観点から妥当性について議論する。 v_n は(19)式で表される。

$$v_n = 32 \left(\frac{L}{2} \right)^3 \left(\frac{32}{64} \right)^{n-1} \tag{19}$$

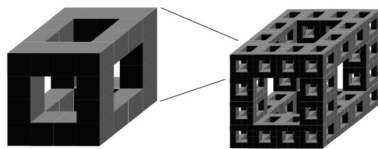
よって、 n -th generation までの全 v_n の合計は(20)式で求められる。

$$v_n = 64 \left(\frac{L}{2} \right)^3 \left[1 - \left(\frac{32}{64} \right)^n \right] \tag{20}$$

以上より単位質量あたりの全細孔容積 V は(21)式で表される。

$$V = \frac{V_n}{(2L)^3 f_n \rho} \tag{21}$$

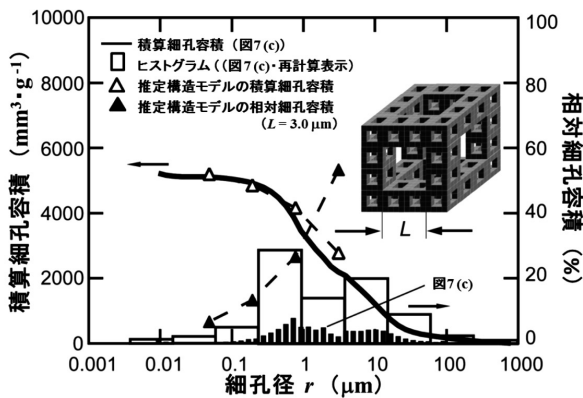
ここで、体積比 f_n は $(32/64)^n$ である。 $L = 3 \mu\text{m}$ とし、(19)–(21)式より求めた積算細孔容積及び細孔分布の計算値と、実験値の比較を図15 (b) に示す。



$$D_{cs} = -\log 12 / \log (1/4) = 1.79$$

$$D = -\log 32 / \log (1/4) = 2.50$$

(a) 推定構造モデル (変形メンガースポンジ)



(b) 構造モデルの細孔分布と実験値

図15 $r_c = 3 \cdot T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質シリカ材の構造モデルと実験値の比較

細孔径 $3 \mu\text{m}$ 以下の積算細孔容積の測定値と、図15 (a) の推定モデルから求めた結果とは非常によく一致している。以上より、 $r_c = 3$ 、 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ の多孔質材の立体フラクタル次元 D は2.5となる。

4.4 細孔径 4 nm にシャープな分布を持つ細孔の構造

比表面積 S の測定結果をもとに、4 nm にシャープな分布を持つ細孔の構造について考察する。議論の簡略化のため、一辺の長さが d の立方体に直径 d の球形の細孔があるとすするラフなモデルを考える。この場合、体積 d^3 あたりの表面積 s と空隙率 p はそれぞれ $4\pi(d/2)^2$ 、 $4\pi(d/2)^3/3d^3$ となるので、比表面積 S について次式が成立する。

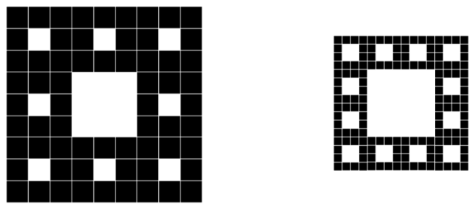
$$S = \frac{s}{\rho(1-p)d^3} = \frac{\pi}{0.476\rho d} \propto 1/d \tag{22}$$

よって $d=4 \text{ nm}$ のとき $S=688 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と求められる。焼成温度 $T_{cal}=650^\circ\text{C}$ で得られた S の実測値は $\sim 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であったので、4 nm の細孔が均一に分布しているとする、細孔同士の中心間の距離は、理論上4.4 nm となる。また、 $S \propto 1/d$ の関係にあるため、100 nm 以上の大きな細孔が S に与える影響は無視することができる。以上のラフモデルから、本研究で調製した多孔質シリカ材の比表面積 S は、階層構造を持たない4 nm 付近のシャープな細孔によって決定されると結論づけられる。なお、一般的なシリカゲルの比表面積は $\sim 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であることが知られており、本研究で調製したシリカ材は同程度である²⁵⁾。

4.5 焼成温度と圧縮比がフラクタル細孔構造に与える影響

これまで焼成温度 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ 、圧縮比 $r_c = 1, 2, 3$ の条件で調製したシリカ材の、細孔構造とフラクタル次元について議論してきた。シリカ材のフラクタル構造は T_{cal} と r_c の条件によって変化するはずである。そこで、まず焼成温度 T_{cal} の影響について、空隙率 p 、細孔分布、細孔容積 V 及び比表面積 S の結果をもとに考察する。

実験結果で述べたように、フラクタル次元 D_{CS} (図6 (a))、全細孔容積 V (図8 (a))、空隙率 p (図8 (b)) 及び比表面積 S (図10 (d)) は、 T_{cal} の増大に伴って減少する。これらの結果は、焼成温度の上昇によってシリカ材が収縮し、微細な細孔の消失が促進されるためである。フラクタル次元 D_{CS} の減少を例に挙げて説明する。図14は、縮尺比 $r_{size}=1/3$ 、単位数 $N=8$ であるシェルピンスキーのカーペット (図16 (a)) と、その変形モデルである ($r_{size}=1/4$, $N=12$)。シェルピンスキーのカーペットは $D_{CS} = -\log 12 / \log (1/3) = 1.89$ で、その変形モデルは $D_{CS} = -\log 12 / \log (1/4) = 1.79$ となる。この図から、シリカ材の微細な細孔が焼成によって潰れることで、フラクタル構造が変化することが推察できる。



$$D_{cs} = -\log 8/\log(1/3) = 1.89 \quad D_{cs} = -\log 12/\log(1/4) = 1.79$$

(a) シェルピンスキーのカーペット (b) 変形シェルピンスキーモデル

図16 シェルピンスキーのカーペットとその変形モデル

次に圧縮比 r_c の影響について考察する。共同研究者の眞山のグループは、細孔径50nm~20 μ m のフラクタル構造が r_c により変化することを報告している¹⁷⁾。たとえば、 $r_c = 1$ ($T_{cal} = 500^\circ\text{C}$)、 2 ($T_{cal} = 650^\circ\text{C}$) 及び 3 ($T_{cal} = 650^\circ\text{C}$) のときの $D_{CS}(p)$ は、それぞれ1.89 (85%)、1.84 (92%)、1.80 (96%) である。この理由は、細孔のフラクタル構造を決定するAKD 粒子が圧縮されることにより、空隙率や径の大きさ等の細孔構造が変化するためである。しかし、本研究結果は、 p に関しては以前の報告と同等の値を示したが (89% : $r_c = 2 \cdot T_{cal} = 650^\circ\text{C}$, 93% : $r_c = 3 \cdot T_{cal} = 650^\circ\text{C}$)、 D_{CS} の r_c 依存性は見られなかった。この原因は、ベッセル内のテンプレートAKD粒子の充填構造が、圧縮時に異方性を生じてしまったためと考えられる。多孔質シリカ材の構造は当然この異方性が反映されるため、切断方向が違う断面は D_{CS} が異なり、その結果 D_{CS} の値がばらついてしまい傾向が見られなかったと推察される。

5. 結論

アルキルケテンダイマー粒子をテンプレートとして用い、粒子充填時の圧縮比と骨格形成の焼成温度を変化させ、フラクタル構造を持つ多孔質シリカ材を調製した。ナノ~ミクロンの4桁オーダーにわたる広範囲の細孔について、SEMによる画像解析、水銀圧入法、¹H NMRクライオポロメトリー、及び窒素ガス吸着法により、断面フラクタル次元とその細孔範囲、空隙率及び細孔容積、細孔分布、比表面積を求め、構造に関する幾何学的考察を行った。

その結果、圧縮比 $r_c = 1, 2, 3$, 焼成温度 $T_{cal} = 650^\circ\text{C}$ で調製した多孔質シリカ材について、①メンガースポンジと同様のフラクタル階層構造を持ち、100nm~10 μ m に分布する細孔、②4 nmにシャープな分布を持つ細孔、の2種類があることがわかった。また、焼成温度は10 μ m 以下の細孔構造に大きな影響をおよぼすことがわかった。一方、圧縮比は主に空隙率の変化に寄与するが、フラクタル次元への明確な影響は見られなかった。

活性炭やバイコール、エアロゲルといった多孔質材がフラクタル構造を有していることは知られているが、その細孔は

10nm付近に、細孔径変化が10倍程度の狭い分布しか持っていない²⁶⁻²⁹⁾。これに対し本研究でテンプレート粒子を用いて調製したフラクタル多孔質シリカ材は、100nm~10 μ m の極めて広い範囲でフラクタル構造を有している。しかしながら、理想的なフラクタル構造を有する多孔質材料の調製には、細孔径 $r = 10\sim 100\text{nm}$ の範囲での構造設計技術が必要である。この技術が開発できれば、ナノからミクロンオーダーの広大な範囲でフラクタル構造を有する細孔を持ち、かつ広大な表面積を保有する体積がほぼゼロの材料を作ることができる。この理想的な材料は相転移などの重要な物理現象の解析に有用であり、本技術の追求が高機能多孔質材料の開発に留まらず、物理学の発展に大きく寄与することが期待できる^{30,31)}。

引用文献

- 1) B. B. Mandelbrot : The Fractal Geometry of Nature, Freeman, 468PP., (1977)
- 2) S. Lovejoy : Area-Perimeter Relation for Rain and Cloud Areas, Science, Vol 216 Iss 4542, pp. 185 - 187, (1982)
- 3) H. -O. Peitgen & D. Saupe : The Science of Fractal Images, Springer-Verlag, 312PP., (1988)
- 4) R. F. Voss : Evolution of Long-range Fractal Correlations and 1/f Noise in DNA Base Sequences, Rev. Lett., vol. 68 No. 25, pp. 3805 - 3808, (1992)
- 5) H. E. Stanley : Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Clarendon Press, 336PP., (1971)
- 6) H. Shimada, T. Ikeda, J. Wakita, H. Itoh, F. Hiramatsu, M. Nakatsuchi, Y. Yamazaki, T. Matsuyama and M. Matsushita : Dependence of Local Cell Density on Concentric Ring Colony Formation by Bacterial Species Bacillus subtilis, J. Phys. Soc. Jpn., vol. 73 Iss 4, pp. 1082 - 1089, (2004)
- 7) Y. Sasaki, H. Kunitake, N. Kobayashi and M. Matsushita : Characteristics of Population Distributions in Municipalities, J. Phys. Soc. Jpn., vol. 76 Iss 7, pp. 074801 -6, (2007)
- 8) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii : Super-Water-Repellent Fractal Surfaces, Langumir, vol. 12 Iss 9, pp. 2125 - 2127, (1996)
- 10) S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda and K. Tsujii : Super Water - and Oil-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure, J. Colloid, Interface Sci., vol. 208 Iss 1, pp. 287 - 294, (1998)
- 11) K. Kurogi, H. Yan, H. Mayama and K. Tsujii : Super Water-Repellent Poly (alkylpyrrole) Films Having Environmental Stability, J. Colloid, Interface Sci.,

- vol. 312 Iss 1, pp. 156 - 163, (2007)
- 12) T. Minami, H. Mayama, S. Nakamura, S. Yokojima, J. -W. Shen, and K. Tsujii : Formation Mechanism of Fractal Structures on Wax Surfaces with Reference to Their Super Water-Repellency, *Soft Matter*, vol. 4 Iss 1, pp. 140 - 144, (2008)
 - 13) W. Fang, H. Mayama, and K. Tsujii : Spontaneous Formation of Fractal Structures on Triglyceride Surfaces with Reference to Their Super Water-Repellent Properties, *J. Phys. Chem. B*, vol. 111 Iss 3, pp. 564 - 571, (2007)
 - 14) W. Fang, H. Mayama and K. Tsujii, : Formation Mechanism of Super Water-Repellent Fractal Surfaces of Alkylketene Dimer, *Colloid Sci. A*, vol. 316 Iss 3, pp. 258 - 265, (2008)
 - 15) K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda and S. Satoh : Super Oil-Repellent Surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 36 Iss 9, pp. 1011 - 1012, (1997)
 - 16) M. W. Takeda, S. Kirihara, Y. Miyamoto, K. Sakoda and K. Honda : Localization of Electromagnetic Waves in Three-Dimensional Fractal Cavities, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92 Iss 9, pp. 093902, (2004)
 - 17) H. Mayama and K. Tsujii : Menger Sponge-like Fractal Body Created by a Novel Template Method, *J. Chem. Phys.*, vol. 125 Iss 12, pp. 124706, (2006)
 - 18) D. Yamaguchi, H. Mayama, S. Koizumi, K. Tsujii, and T. Hashimoto : Investigation of Self-Assembled Fractal Porous-Silica over a Wide Range of Length Scales Using a Combined Small-Angle Scattering Method, *Eur. Phys. J. B.*, vol. 63 Iss 2, pp. 153 - 163, (2008)
 - 19) J. H. Strange and M. Rahman : Characterization of Porous Solids by NMR, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71 Iss 21, pp. 3589 - 3591, (1993)
 - 20) O. Petrov and I. Furó : Curvature-Dependent Metastability of the Solid Phase and the Freezing-Melting Hysteresis in Pores, *Phys. Rev. E.*, vol. 73 Iss 1, pp. 011608, (2006)
 - 21) D. Vargas-Florencia, O. V. Petrov and I. Furó : NMR Cryoporometry with Octamethylcyclotetrasiloxane as a Probe Liquid. Accessing Large Pores, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 305 Iss 2, pp. 280 - 285, (2007)
 - 22) O. V. Petrov, D. Vargas-Florencia and I. Furó : Surface Melting of Octamethylcyclotetrasiloxane Confined in Controlled Pore Glasses: Curvature Effects Observed by ^1H NMR, *J. Phys. Chem. B*, vol. 111 Iss 7, pp. 1574 - 1581, (2007)
 - 23) L. C. Drake : Pore-Size Distribution in Porous Materials, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 41 Iss 4, pp. 780 - 785, (1949)
 - 24) D. Dollimore and G. R. Heal : An Improved Method for the Calculation of Pore Size Distribution from Adsorption Data, *J. Appl. Chem.*, vol. 14 Iss 3, pp. 109 - 114, (1964)
 - 25) K. C. Chen, T. Tsuchiya, and J. D. Machenzie : Sol-Gel Processing of Silica; The Role of the Starting Compounds, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 81 Iss 2, pp. 227 - 237, (1986)
 - 26) A. Bóta, K. László, L. G. Nagy and T. Copitzky : Comparative Study of Active Carbons from Different Precursors, *Langmuir*, vol. 13 Iss 24, pp. 6502 - 6509, (1997)
 - 27) D. W. Schaefer and K. D. Keeper : Structure of Random Porous Materials; Silica Aerogel, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56 Iss 20, pp. 2199 - 2202, (1986)
 - 28) D. Rojansky, D. Huppert, H. D. Dacai, P. W. Schmitt, D. Farin, D. Seri-Levy and D. Avnir : Integrated Fractal Analysis of Silica: Adsorption, Electronic Energy Transfer, and Small-Angle X-ray Scattering, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56 Iss 23, pp. 2505 - 2508, (1989)
 - 29) P. W. Schmidt, A. Höhr, H. -B. Naumann, H. Kaiser, D. Avnir and J. S. Lin : Small - Angle X - Ray Scattering Study of the Fractal Morphology of Porous Silicas, *J. Chem. Phys.*, vol. 90 Iss 9, pp. 5016 - 5023, (1989)
 - 30) Y. B. Melnichenko, G. D. Wignall, D. R. Cole and H. Frielinghaus, : Adsorption of Supercritical CO_2 in Aerogels as Studied by Small-Angle Neutron Scattering and Neutron Transmission Techniques, *J. Chem. Phys.*, vol. 124 Iss 20, pp. 204711, (2006)
 - 31) Y. B. Melnichenko and G. D. Wignall : Density Fluctuations near the Liquid-Gas Critical Point of a Confined Fluid, *Phys. Rev. E*, vol. 69 Iss 5, pp. 057102, (2004)

水平採熱式地中熱ヒートポンプ用樹脂製柵状熱交換器の開発と導入評価

白土 博康, 保科 秀夫, 可児 浩
月館 司*, 立松 宏一*
櫻庭 高光**, 井浦 奉昭**, 山田 英和**

Development and Installation Evaluation of Palisaded Heat Exchangers combined Plastic Pipes for Horizontal Ground Source Heat Pump Systems

Hiroyasu SHIRATO, Hideo HOSHINA, Hiroshi KANI
Tsukasa TSUKIDATE*, Koichi TATEMATSU*
Takamitsu SAKURABA**, Tomoaki IURA**, Hidekazu YAMADA**

抄 録

水平採熱式地中熱ヒートポンプ用の熱交換器として、樹脂製柵状熱交換器を開発し、実証試験、数値計算により住宅への導入評価を行った。この熱交換器は熱融着接合により、両端に配置されるヘッダ管に細管を直交したものである。実験住宅での暖房採熱実験の結果、従来の熱交換器とほぼ同等の採熱量が得られた。暖房シーズンのシステムCOPは2.5であり、利用可能なレベルである。イニシャルコストが垂直採熱式の半分以下であるため、本システムには多大なコストメリットがある。最後に、水道管や基礎の凍結、凍上防止のため、最適な採熱温度が提言された。また、各地域における暖房シーズンの採熱量の設計値が決定された。

キーワード：樹脂製柵状熱交換器、水平採熱式地中熱ヒートポンプシステム、耐熱ポリエチレン、採熱設計

Abstract

A palisaded heat exchanger combined with plastic pipes for residential use was newly developed and estimated by field tests and calculation as a collector for horizontal ground source heat pump systems. The exchanger consisted of two header pipes, which were located both sides of the exchanger, and narrow pipes, which were orthogonally bonded to the header pipes by thermal fusion technique. The quantity of collected heat of the exchanger was nearly equal to that of the conventional "Slinky type" exchangers as a result of an experiment for heating at a test house. The COP of the system for heating was 2.5, which made it utilized. The system had remarkable cost advantage because the initial cost was less than half that of the systems using vertical heat exchangers. Finally, the suitable temperature for collecting heat from ground was proposed in order to prevent water freezing and frost heave of the foundation. The quantity of collected heat was also determined for heating at various areas in Hokkaido.

KEY-WORDS : Palisaded heat exchangers combined with plastic pipes, Horizontal Ground Source Heat Pump Systems, Heat-resistant Polyethylene resin, Heat Collecting Design

* 道総研 北方建築総合研究所,

* Hokkaido Research Organization Northern Regional Building Research Institute

** 株式会社テスク, ** TSC Co., Ltd.

事業名：重点研究

課題名：低コスト地中採熱システム及び温泉排湯等の熱回収システムの開発

1. はじめに

我が国においては、エネルギー資源のほとんどを海外からの輸入に頼っており、その自給率はわずか4%に過ぎない。北海道は積雪寒冷地であり、全国の他の主要都市に比べ、給湯、暖房負荷が大きいことから、熱エネルギーを有効かつ効果的に利用することは非常に重要である。特に、現在利用されていない再生可能エネルギーを活用することができれば、環境に対する負荷を大きく軽減できると考えられる。

再生可能エネルギーの一つに地中熱がある。北海道のような寒冷地においては、空気熱源ヒートポンプで高い成績係数を得ることが難しく、地盤を熱源とする地中熱ヒートポンプへの期待は大きい。これまでに道内で500件程度の導入実績があるが、一般に施工される垂直採熱式は、ボーリング等の高い施工費が障害となり、十分な普及には至っていない。一方、その他の採熱手法として深さ2m以内の浅い地中に熱交換器を埋設する水平採熱方式がある。この方式は専用の掘削設備などが不要であることから一般の工事業者で施工可能であり、低コスト化できる可能性が高い。垂直採熱方式に比べると単位長さあたりの採熱量は小さいが、ある程度密に熱交換器を埋設することで採熱量の増加が図られる。熱交換器を密に埋設する方式として、「Slinky」と呼ばれる方式が1980年代に提案されており、海外ではその設計資料も作成されている¹⁾。図1に「Slinky」方式の熱交換器の外観を示す。この方式は管をコイル状に水平、又は垂直に設置するもので、筆者らも含め、国内でも実証実験が行われている²⁻⁵⁾。しかしながら、管を横（水平）にして埋設する方式は1回路あたりの掘削面積が大きい、管を縦（垂直）にして埋設する方式は管の頭部にエア溜まりができやすいといった課題がある。このため、低コストで施工性がよい水平採熱用熱交換器がハウスメーカーや住宅設備業者から求められている。

これに対し当場と(株)テスクは、これまでに樹脂製の放射冷暖房用柵状ラジエータを開発し、実用化を推進してきた⁶⁻⁸⁾。図2にその外観を、図3にその一部を拡大した写真を示す。このラジエータは、樹脂管同士を熱融着技術で接合する手法で成型されており、樹脂管内部に熱源によって加温または冷却された水や不凍液（熱媒）を通水することによって、室内の冷暖房を行うものである。このラジエータのメリットは、①製造コストが安価、②大きさを自在にカスタマイズ可能、③樹脂管内部に仕切りを入れることが容易であるため、水の流れを自在に設計でき、その結果、エア溜まりを防止できるメリットがある。

本報では、樹脂製柵状ラジエータを水平採熱式地中熱ヒートポンプ用の熱交換器として新たに開発し、住宅用として導入評価を行ったものである。

まず、開発した柵状熱交換器の概要と強度試験について述べる。次に、当別の実験住宅での実証試験による省エネルギー



図1 「Slinky」方式の熱交換器の外観



図2 樹脂製柵状ラジエータの外観



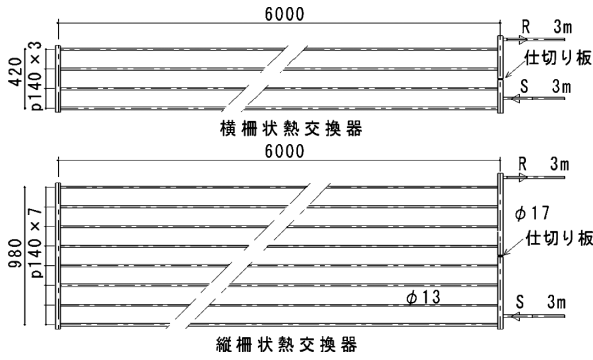
図3 樹脂製柵状ラジエータの一部を拡大した写真

性、経済性評価結果について述べる。最後に、数値計算による採熱設計の概要と各地域における年間採熱量の試算結果について述べる。

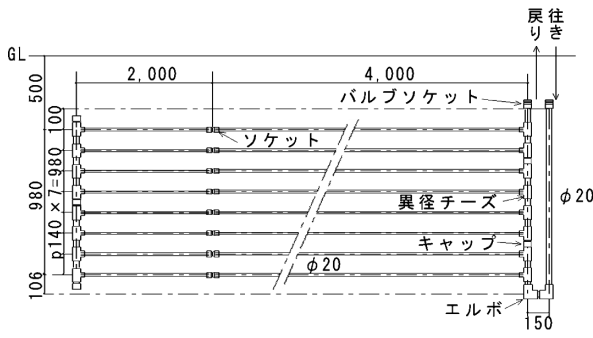
2. 柵状地中熱交換器の概要と強度試験

2.1 柵状地中熱交換器の概要

図4に作製した樹脂製柵状地中熱交換器の概要図を、図5に外観を示す。横柵状熱交換器と縦柵状熱交換器の2種類を製作しており、部材には、リサイクルが可能な耐熱ポリエチレン管と塩化ビニル管を用いている。耐熱ポリエチレン管で作製した熱交換器は、両端に配置される内径17mmのヘッダ管に内径13mmの細管を複数140mm間隔で直交し、熱融着接合したものであり、ヘッダ管の片方には、内径13mm取出管（行き管、戻り管）を熱融着接合している。ヘッダ管の内部の所定位置には仕切り板が配置されており、行き管から入った循環水（不凍液）がヘッダ管で複数の細管に分配され、



(a)耐熱ポリエチレン管



(b)塩化ビニル管

図4 作製した樹脂製柵状地中熱交換器の概要図



図5 作製した樹脂製柵状地中熱交換器の外観

(左：耐熱ポリエチレン管縦柵状、右：塩化ビニル管横、縦柵状)

戻り管から排出される流路を形成しており、管内の圧力損失の低減を図っている。塩化ビニル管で作製した熱交換器は、管と継手を塩化ビニル用の接着剤で固定し、耐熱ポリエチレン管のものと同様の構造の熱交換器として作製した。ヘッダ管は内径20mm、細管は内径13mmである。

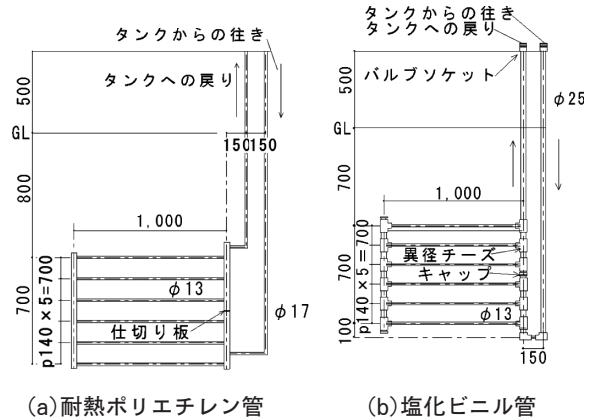
2.2 地中熱交換器の強度試験

図6に強度試験用地中熱交換器の試験体の概要図を示す。試験体は耐熱ポリエチレン及び塩化ビニルで作製した。図3、図4で示した実用機では8本、あるいは4本の細管にヘッダ管を耐熱ポリエチレンは融着、塩化ビニルは溶剤で接着させた構造としているが、強度試験用の細管は長さ1m、6本とし、縦に埋設した。細管のピッチは実用機に準じて作製している。

図7に地中熱交換器の強度試験の系統図を示す。耐熱ポリエチレン系統と塩化ビニル系統にわけ、それぞれをヘッダ方式で5系統にわけたものを用意した。次に土壌を横に7m、深さ1.5m掘り、熱交換器を埋設した。内部には冬期(11月から3月)のみ不凍液を連続的に設定3L/minで循環させ、特に温度設定はしていない。初年度の秋に各系統を埋設し、次年度、さらに次の年の秋にそれぞれ1試験体ずつ取り出した。図8に試験体の埋設状況を示す。

表1に取り出した熱交換器の強度試験方法を示す。熱交換器の強度評価は、目視による観察、耐圧試験、材料試験機による引張試験により行った。

耐圧試験は上水道による水圧により行い、常温、0.1MPaで5分間実施した。図9に材料試験機による引張試験の概要を示す。試験体を温度23±1℃の雰囲気中で24時間以上放置し、試験体の細管(試験部分)の長さが100mmとなるように試



(a)耐熱ポリエチレン管 (b)塩化ビニル管

図6 強度試験用地中熱交換器の試験体の概要図

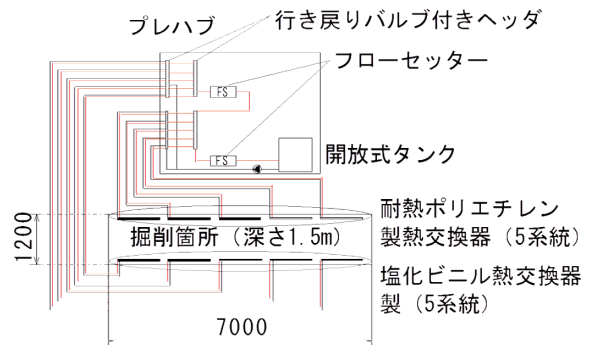


図7 地中熱交換器の強度試験の系統図

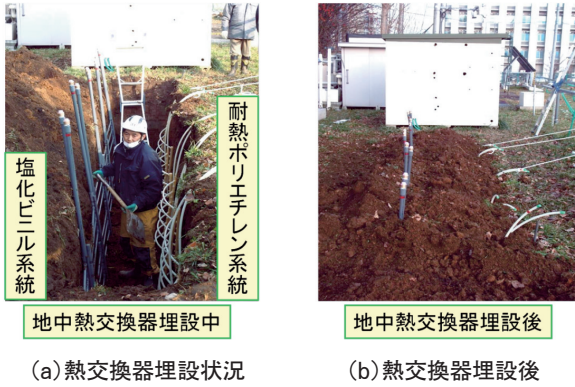


図8 試験体の埋設状況

表1 取り出した熱交換器の強度試験方法

試験No.	評価方法	試験機材
1	目視による観察	目視
2	耐圧試験	圧力計
3	材料試験機による引張試験	材料試験機

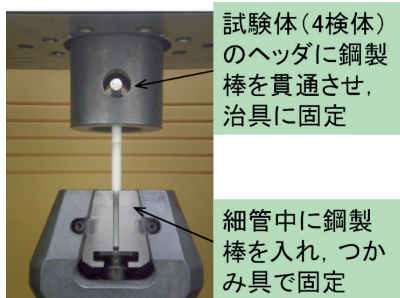


図9 材料試験機による引張試験の概要

試験機の治具に設置し、つかみ具で固定した。温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ の雰囲気中で、試験速度 $20\text{mm}/\text{min}$ で試験片に引張荷重をかけて、試験機間隔が 100mm 移動するまでの最大荷重を測定した。

図10に2年経過後に取り出した試験体の外観を示す。熱交換器内部には開放圧の不凍液が充填されているが、塩化ビニル熱交換器の上部から1本目の細管には土圧によるものと考えられる明らかな変形が認められる。耐熱ポリエチレン試験体では漏れは見つからず、圧力低下もおこらなかった。一方、塩化ビニル試験体は開放圧で1箇所、 0.1MPa の圧力をかける前に1箇所漏れを確認した。図11に引張試験箇所を、図12に埋設前、1、2年経過後の耐熱ポリエチレン製試験体の最大点応力を示す。耐熱ポリエチレン試験体の最大点応力は $1.27 \sim 1.46\text{kN}$ でその後伸びが発生し、破断は認められなかった。試験部位、取り出し年度の違いによる有意な差はない。埋設前よりも埋設後の方がやや最大点応力はむしろやや高くなっており、今回の地中熱交換器の強度に問題はないと考えられた。一方、塩化ビニル試料についても、図11の同じ部位につ



図10 冬期2シーズン経過した試験体の外観

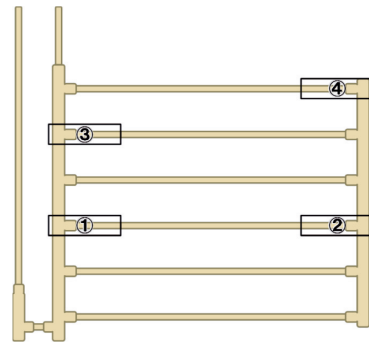


図11 引張試験箇所

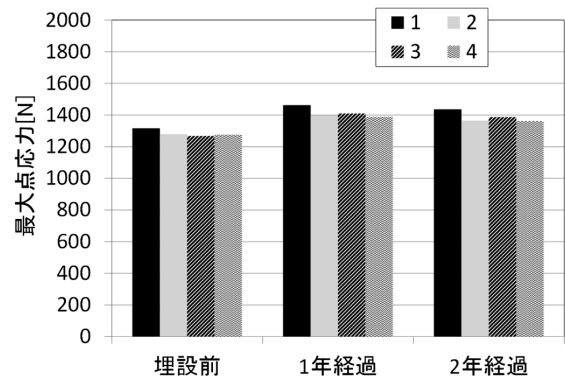


図12 耐熱ポリエチレン製試験体の最大点応力

いて埋設2年後のサンプルの引っ張り試験を実施したところ、最大点応力は $3.30 \sim 5.92\text{kN}$ と耐熱ポリエチレンよりも高かったが、全てのサンプルで破断した。このことから、塩化ビニルは実用上循環水漏洩の可能性が高い課題があると考えられた。

2.3 釧路工業技術センターでの実証試験における耐圧評価

釧路工業技術センターにおいて、積雪少量地における地中採熱実験を耐熱ポリエチレン、塩化ビニルを用いて実施した。地中熱交換器は図3と同じである。耐熱ポリエチレン、塩化ビニルの双方とも縦柵状熱交換器を2系統、横柵状熱交換器を1系統とした。これらを6系統並列回路とし、ヒートポンプの熱源として採熱した。

表2に釧路工業技術センターでの運転状況を示す。10月31日から運転したが、3月12日に一次側が漏水して循環しなくなり、運転を終了した。そこで6系統それぞれについて圧力

表2 釧路工業技術センターでの運転状況

日時	運転状況
10月31日	室内20℃として運転
11月19日	採熱管流量調整
11月26日	室内30℃として運転
12月2日	二次側戻り温度50℃で運転
3月12日	一次側漏水のためヒートポンプ停止、運転終了

0.065~0.075MPaで5分間保持することによって、耐圧試験を実施したところ、塩化ビニルの1系統（縦柵状）に漏れを確認した。

以上の結果から、地中熱交換器として耐熱ポリエチレンのみ利用可能であると判断し、住宅において、採熱の実証試験を実施した。

3. 当別の実験住宅での地中採熱実験

3.1 システムの設計、施工

図13に採熱実験を行った当別の実験住宅の外観を示す。本実験住宅は、木造2階建て、延べ床面積は132.0m²であり、総熱損失係数125W/Kを実現した低負荷住宅である。水平埋設地中熱交換器で採熱し、その熱を熱源としたヒートポンプにより暖房する。二次側（室内側）は樹脂製ラジエータ、熱交換換気ユニットで構成されている。



図13 採熱実験を行った実験住宅の外観

図14に地中熱交換器の設置位置を、図15に柵状熱交換器の概要図を示す。油圧ショベルカーで2系統幅800mmの溝を掘り、1つ目の溝（住宅側）に架橋ポリエチレン製の縦Slinky熱交換器（φ16）を、もう一つの溝に耐熱ポリエチレン製縦柵状熱交換器を配置した。縦Slinky熱交換器と縦柵状熱交換器の管長はそれぞれ81.3m、83.0mでほぼ同等である。縦柵状熱交換器の溝の底には横柵状熱交換器（管長はヘッダ管込みで41.8m）を配置し、合計5系統配置した。

図16にSlinky熱交換器の設置、埋設状況を、図17に柵状熱交換器の設置状況を示す。Slinky熱交換器、柵状熱交換器ともに金属メッシュに括り付け、埋設した。

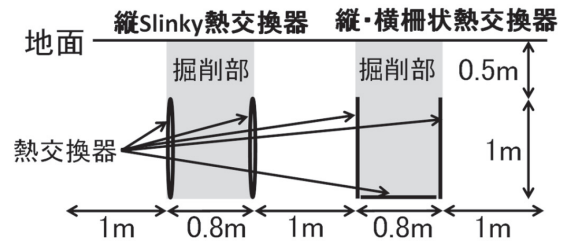
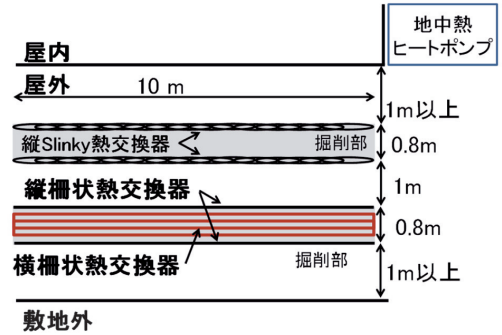


図14 地中熱交換器の設置位置

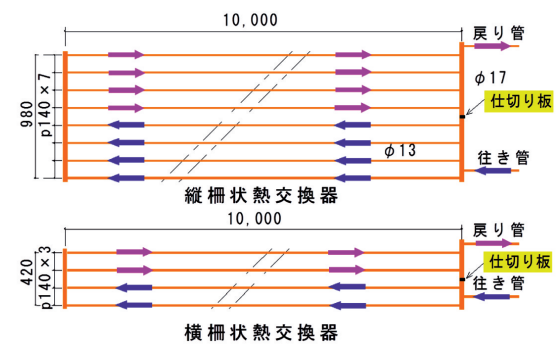


図15 柵状熱交換器の概要図



図16 Slinky熱交換器の設置、埋設状況



図17 柵状熱交換器の設置状況

3.2 システムの実測による評価

3.2.1 暖房実験における測定内容

図18に採熱側の系統図（計測器を含む）を、図19に土壤温度測定点を示す。Slinky熱交換器、柵状熱交換器の各系統を並列に配置し、不凍液（23vol%）を通水して採熱を行っている。ヒートポンプからの採熱部への行き配管には行き不凍液温度を測定する熱電対が設置され、各採熱系統には、ヒートポンプへの戻り温度を測定する熱電対、系統の流量を測定するパルス発信付き羽根車式流量計が設置されている。また、これらと行き戻りの平均温度に対する不凍液の比熱 C_{p1} 、行き戻りの平均温度に対する不凍液の密度 ρ_1 を用い、Slinky1系統の採熱量を代表すると(1)式で表される。一方、二次側には不凍液（21vol%）が通水されており、行き温度を測定する熱電対と系統の流量を測定するパルス発信付き羽根車式流量計、戻り温度を測定する熱電対、行き戻りの平均温度に対する不凍液の比熱 C_{p2} 、行き戻りの温度に対する不凍液の密度 ρ_2 を用いて放熱量は(2)式で表される。また、システムの省エネルギー性（以降、暖房SCOP）は暖房時にヒートポンプで消費する1日の積算電力量 E_h [WH] と1日の積算の二次側放熱量 Q_h [WH] を用いて(3)式で表される。ここで暖房SCOPは、循環ポンプや制御回路の電力量を含むものとした。

$$\text{Slinky1系統の採熱量} = C_p \times \rho_1 \times F_5 \times (T_5 - T_0) \text{ [W]} \quad (1)$$

$$\text{二次側の放熱量} = C_{p2} \times \rho_2 \times F_8 \times (T_8 - T_7) \text{ [W]} \quad (2)$$

$$\text{暖房SCOP} = Q_h / E_h \text{ [-]} \quad (3)$$

Q_h : 二次側の放熱量 [WH]

E_h : 暖房時のヒートポンプの消費電力量 [WH]

土壤温度として、本論文では幅10mの縦柵状熱交換器中央部地面から0.5、1.5mの場所、熱交換器から1m離れた場所の地面から0.5、1.5m、採熱部から5m以上離れた非採熱部の地面から0.5、1.5m設置した熱電対の温度について代表して述べる。

3.2.2 暖房実験結果

表3に暖房時の運転状況を示す。10月27日から運転を開始し、3月31日まで運転した。運転開始直後は負荷が少ないため二次側の戻り温度を低く設定し、負荷に応じて上昇させた。また、1階北側の床上1000mmの空気温度を代表空気温度とし、20℃でヒートポンプの二次側の循環ポンプをオンオフする制御とした。一次側の採熱については10月27日から12月23日まではSlinky熱交換器と縦柵状熱交換器の4系統に不凍液を循環させ、それぞれの熱交換器の採熱量の比較を行った。12月23日以降は、横柵状熱交換器へも不凍液を循環させ、シーズンの採熱量を把握した。なお、暖房システムの運転期間の日平均外気温は-1.0℃、最低外気温は-15.2℃であった。特に、2月上旬までは負荷が大きく、多くの日で24時間、ま

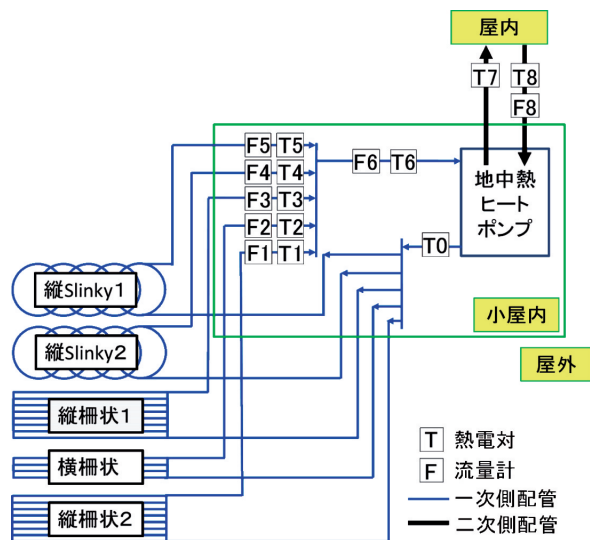


図18 採熱側の系統図（計測器を含む）

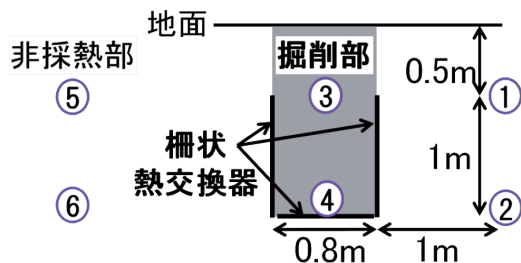


図19 土壤温度測定点

表3 暖房時の運転状況

日時	採熱系統	ヒートポンプ二次側戻り設定温度[℃]	室温設定温度[℃]
10月27日 15時20分-	Slinky2系統, 縦柵状2系統	26	20
11月10日 11時10分-		30	
12月7日 14時30分-		36	
12月23日 16時00分-		36	
1月4日 10時00分-	Slinky2系統, 縦柵状2系統, 横柵状1系統	36	20.5
2月5日 14時20分-		40	
3月11日 19時00分-		36	

たはそれに近い時間運転しているが、暖房負荷が低減するそれ以降は運転時間が短くなっている。

図20に二次側の平均放熱量の経時変化を、図21に全系統の平均採熱量の経時変化を示す。放熱量は暖房負荷が多い時間帯で最大3,000W程度となっている。それに対して全系統の平均採熱量は最大2,000W程度で推移している。図22に熱交換器別に暖房シーズンの積算採熱量を示す。12月23日までのSlinky熱交換器、縦柵状熱交換器の採熱量は888,889kWhではほぼ同等の値を示した。年間採熱量は5,104kWhであり、Slinky2回路で2,390kWh、柵状3回路で2,714kWhであった。図23にヒートポンプ一次側行き温度と暖房SCOPの経時変化を示す。ヒートポンプ一次側行き温度は土壤からの採熱とともに低下する。ただ、シーズンを通して-5℃以上で維持されてい

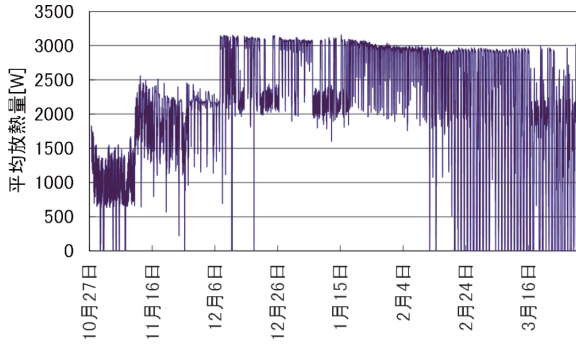


図20 二次側の平均放熱量の経時変化

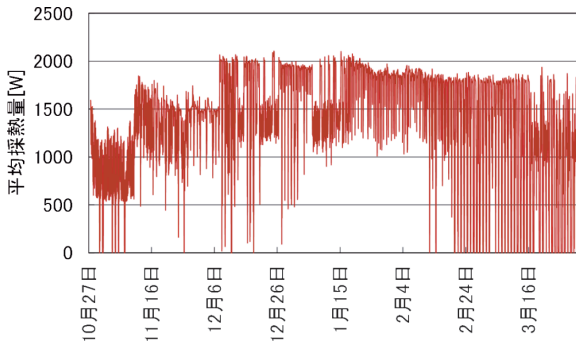


図21 全系統の平均採熱量の経時変化

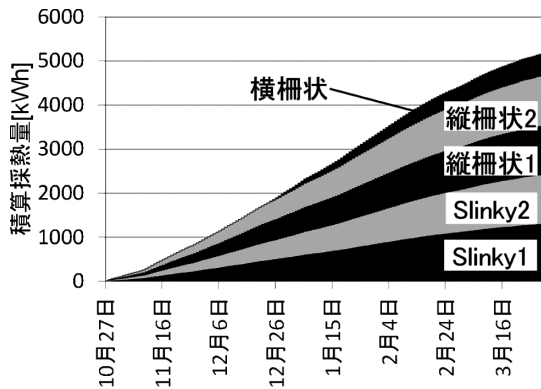


図22 熱交換器別の暖房シーズンの積算採熱量

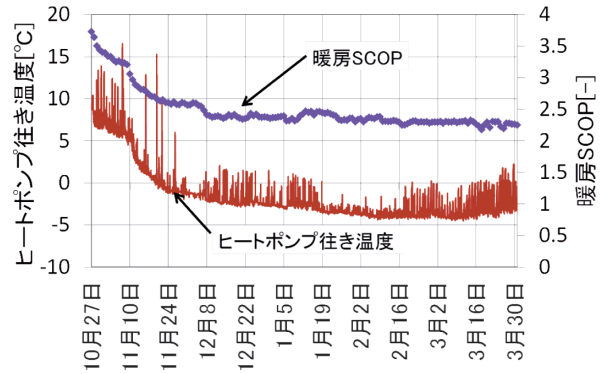


図23 ヒートポンプ一次側往き温度と暖房SCOPの経時変化

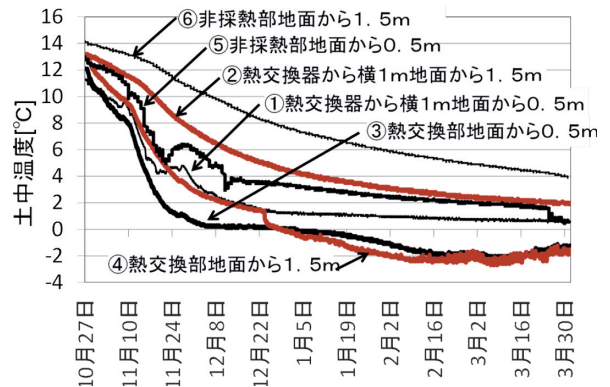


図24 土壌温度の経時変化

表4 一次エネルギー消費量の割合, 省エネ性, 経済性

検討項目	水平採熱式 (SCOP2.5)	垂直採熱式 (SCOP3.0)
一次エネルギー消費量の割合[-]	1.00	0.83
ランニングコスト[万円]	8.7	7.3
一次側施工コスト[万円]	76.7	150~200程度

た。暖房SCOPはヒートポンプ一次側温度の低下とともに低下するが、3月31日までのシーズンのSCOPは2.5であった。暖房SCOPを2.5、電力会社の発電効率を40%とすると1の投入一次エネルギーに対し、1の熱エネルギーが得られ、利用可能なレベルと考えられる。

図24に土壌温度の経時変化を示す。熱交換器周辺は採熱により -3°C 程度となるが、熱交換器から1m離れた場所では土壌温度 0°C 以上に維持されていることがわかる。

表4に一次エネルギー消費量の割合、省エネルギー性、経済性について垂直採熱式との比較したものを示す。ここでは計算条件として、垂直採熱式のSCOPを3.0、運転期間を当別で実測した10月27日から3月31日、電力料金を北海道電力株式会社のEタイム3料金体系を使用し、電源受給端効率を40%とした。水平採熱式の一次エネルギー消費量の割合は17%増加し、それに伴いシーズンのランニングコストは14,000

円程度高く、87,000円程度の費用がかかる。一次側施工コスト（イニシャルコスト）には、①熱交換器費用（Slinkyタイプの場合は樹脂製パイプ、柵状タイプの場合は成型品の費用）、②土壌掘削、熱交換器埋設費、③油圧ショベルカーなど掘削重機の使用費用、④運送代、熱交換器埋設、安全管理に伴う人件費などがかかる。ここでは、二次側（住宅の室内の放熱側）の配管や放熱器については灯油ボイラーを熱源とする方式と同じであるので割愛し、水平採熱式熱交換器の施工に伴う費用について言及する。上記の水平埋設式に対して50mの垂直埋設管を2列配置した例では、安価な場合150万円程度、堅い岩盤を掘る場合や運賃がかさむ場合は200万円程度かかるケースもある。シーズンランニングコストの差額、一次側施工コストを考慮すると、水平採熱式はコストメリットが十分にあるシステムと考えられる。

3.2.3 冷房実験における測定内容と実験結果

冷房実験の測定箇所、測定内容は暖房実験に準じた。なお、システムの省エネルギー性（以降、冷房SCOP）は冷房時にヒートポンプで消費する1日の積算電力量 E_c [Wh] と1日の積算の二次側放熱量 Q_c [Wh] を用いて(4)式で表される。ここで冷房SCOPは、循環ポンプや制御回路の電力量を含むものとした。

$$\text{冷房SCOP} = Q_c / E_c \text{ [Wh]} \quad (4)$$

Q_c : 二次側の放熱量 [Wh]

E_c : 冷房時のヒートポンプの消費電力量 [Wh]

表5に冷房時の運転状況を示す。7月27日から運転を開始し、9月16日まで運転した。1階北側の床上1,000mmの空気温度を代表空気温度とし、 $25.5^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ でヒートポンプの二次側の循環ポンプをオンオフする制御とした。ヒートポンプ二次側戻り設定温度は 15°C とした。Slinky熱交換器と柵状熱交換器の採熱量の比較を行うため、横柵状熱交換器への不凍液の循環は8月22日以降とした。図25に冷房時の平均外気温度と運転時間を示す。ここで運転時間は二次側の循環ポンプの運転時間を示す。暖房時と比較して負荷が少ないため、運転時間は最大で9時間程度となっている。

表5 冷房時の運転状況

日時	運転状況と採熱系統	二次側戻り設定温度 $^\circ\text{C}$	室温設定温度 $^\circ\text{C}$
7月27日 15時00分-	Slinky2系統、縦柵状2系統	15	25.5 $^\circ\text{C}$
8月8日 14時00分-	停止・試運転	-	-
8月8日 16時30分-	Slinky2系統、縦柵状2系統	15	25.5 $^\circ\text{C}$
8月22日 21時00分-9月16日	Slinky2系統、縦柵状2系統、横柵状1系統	15	25.5 $^\circ\text{C}$

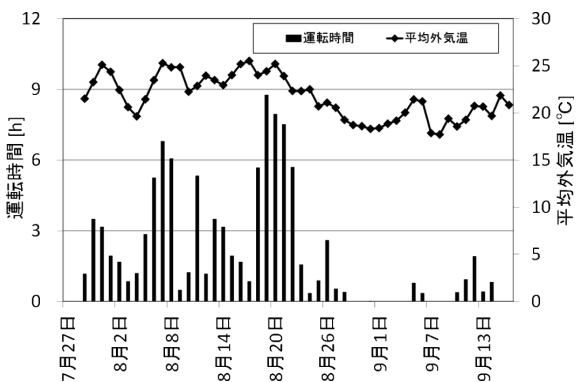


図25 冷房時の平均外気温度と運転時間

図26に二次側の時間別平均放熱量を、図27に全系統の時間別平均採熱量を示す。時間別平均放熱量は最大3,000W程度となっている。それに対して全系統の時間別平均採熱量は最大2,300程度となった。

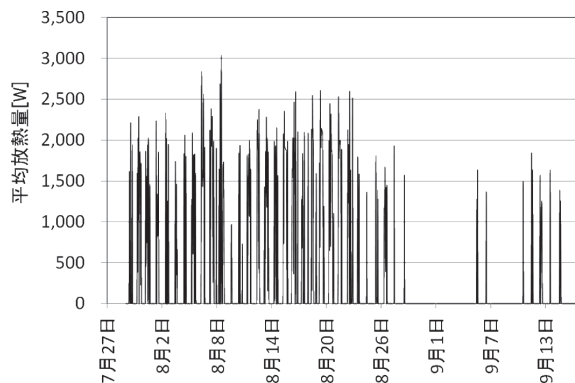


図26 二次側の平均放熱量

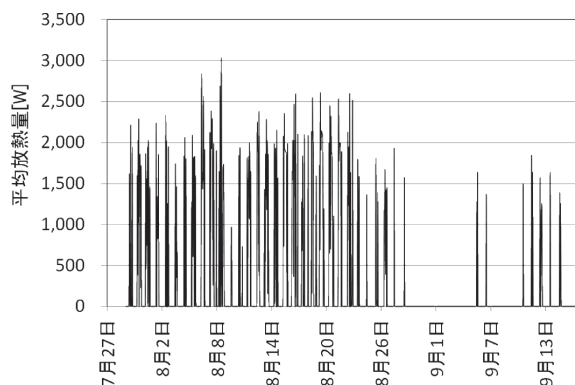


図27 全系統の平均採熱量

図28に熱交換器別の冷房シーズンの積算採熱量を示す。横柵状熱交換器へ通水していない8月22日までのSlinky熱交換器2系統、縦柵状熱交換器2系統の積算熱交換量はそれぞれ125.3, 109.7kWhであった。シーズン採熱量は267kWhであり、Slinky 2系統で139kWh、柵状3系統で128kWhであった。図29に冷房SCOPの経時変化を示す。9月16日までの冷房SCOPは4.1であった。

図30に土壌温度の経時変化を示す。5月まで暖房実験を行っていたため、熱交換部の地面から1.5mの冷房開始前の土壌温度は低い。冷房開始後は徐々に土壌温度の回復が見られ、9月には地面1.5mの場所でも 14°C 程度以上となり、暖房用熱源として活用可能と考えられる。

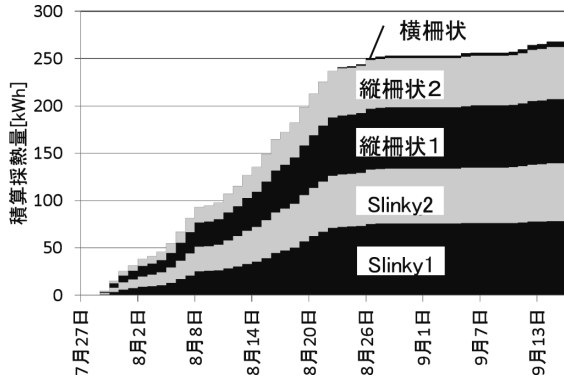


図28 熱交換器別の冷房シーズンの積算採熱量

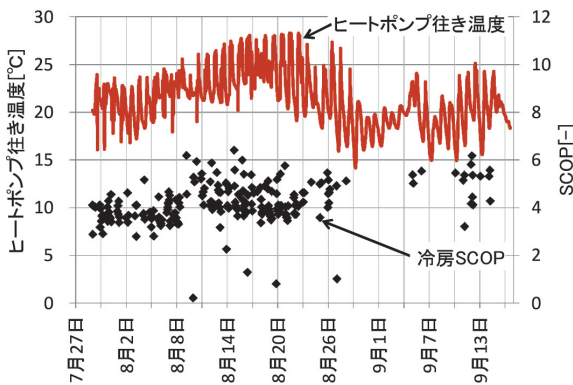


図29 冷房SCOPの経時変化

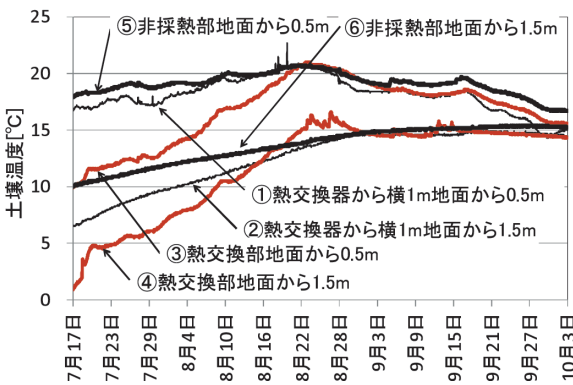


図30 土壌温度の経時変化

4. 採熱設計

4.1 土壌の凍結領域の推定

地中採熱によって水道管の凍結や基礎の凍上を引き起こすことがあってはならない。そこで、柵状熱交換器を対象に、数値計算により凍結領域を把握した。詳しい計算方法、計算条件は文献⁹⁾に記載した。ここでは、計算開始の6月1日において、深さ1～2m、溝外側から0.3mまでの領域が凍結していると仮定した。

図31にヒートポンプの行き温度の経時変化を、図32に土壌温度の経時変化を示す。ヒートポンプの行き温度の経時変化

は夏期冷房時において実測値との差が大きい、暖房時の温度はおおむね一致している。また、地中温度も暖房時にはおおむね一致している。夏期冷房時に誤差が大きかったのは工事による凍土の攪拌、配管と土（特に凍土）との密着性が影響したものと考えられる。気象データが実測場所のデータと異なるなど厳密な比較とはなっていないが、凍結領域の目安を検討するには十分な精度と考えた。

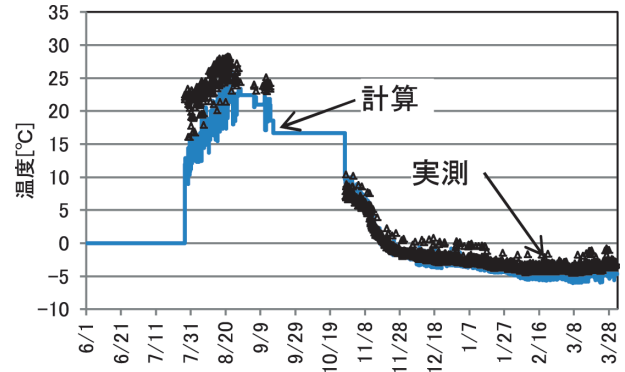


図31 平均採熱温度の比較

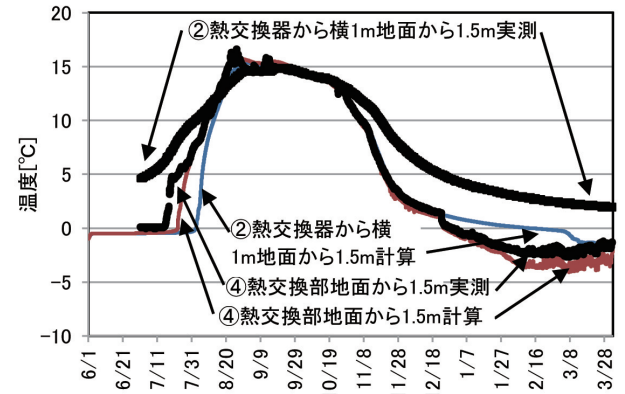


図32 地中温度（地面から1.5m）の比較

図33に体積含水率 $500\text{kg}/\text{m}^3$ の場合の凍結領域（3月7日時点）を示す。灰色部分が 0°C 以下の領域である。3月7日以降は採熱量が減少し、採熱温度が上昇傾向にあるので、凍結領域の拡大はほとんど見られなかった。凍結領域は一番外側の熱交換器（ $x=1.3\text{m}$ ）から 0.5m 程度（ $x=1.8\text{m}$ ）までの範囲である。図34、図35に体積含水率が $400\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $300\text{kg}/\text{m}^3$ の場合の凍結領域を示す。含水率が低いほど採熱温度は低下するので凍結領域は拡大することがわかる。凍結、凍上を防止するためには、採熱温度が -5°C 以上となるように設計し、水道管や基礎を熱交換器から 1.5m 以上離すことが必要と考えられる。

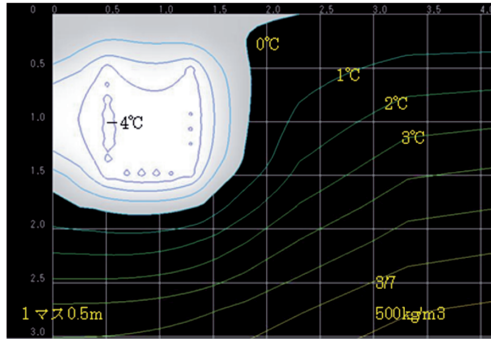


図33 体積含水率500kg/m³の場合の凍結領域（3月7日）

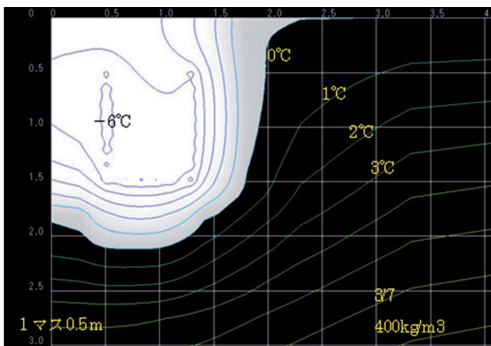


図34 体積含水率400 kg/m³の場合の凍結領域（3月7日）

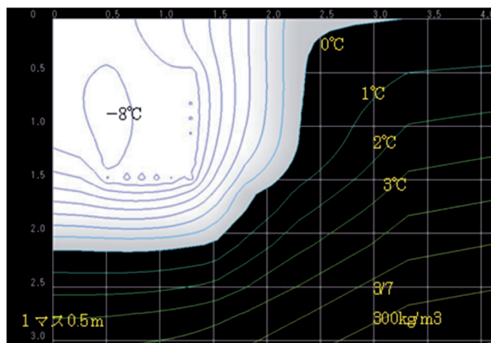


図35 体積含水率300kg/m³の場合の凍結領域（3月7日）

4.2 設計用年間採熱量の検討

ここでは数値解析により外気温が採熱量、採熱温度に及ぼす影響を明らかにし、設計用年間採熱量を示す。詳しい計算方法、計算条件は文献¹⁰⁾に記載した。物性値は、熱伝導率1.0 W/(m・K)（凍結時は1.67倍）、乾燥時の比熱1600kJ/(m³・K)、体積含水率320 kg/m³を標準の値として用いた。

熱交換器は当別での実測結果に相当するモデルとする。図36にそのモデルを示す。幅0.8m、深さ1.5mの溝の中に2系統設置し、また、溝は1m離して2つ設置することとした。図37に年間採熱量と平均採熱温度、最低採熱温度の関係を示す。平均採熱温度とは、時刻毎の採熱温度 θ に採熱量 Q で重みづけした平均値（ $=\sum Q\theta/\sum Q$ ）である。採熱温度の最低値は平均採熱温度より4～6 K程度低くなるのがわかる。

図38、図39に積雪がない場合、ある場合それぞれについて、札幌の年間採熱量と平均採熱温度の関係を示す。図38、図39

では1.5～480は地盤の物性値を熱伝導率1.5W/(m・K)、体積含水率480kg/m³を示す。他の条件でも同様に記している。含水率が低く、熱伝導率が小さくなると、採熱温度が低く、あるいは、採熱量が小さくなる。平均採熱温度0℃および-1℃の採熱量は、標準条件（1.0～320）の85%、熱伝導率1.5 W/(m・K)、体積含水率480kg/m³（1.5～480）の場合、標準条件の125%である。

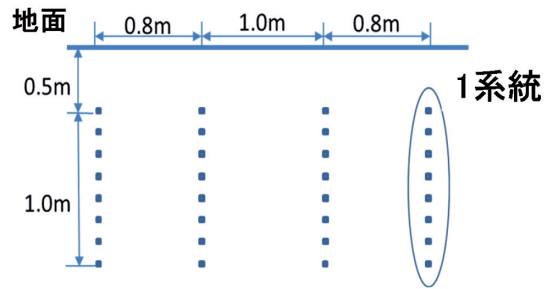


図36 採熱モデル

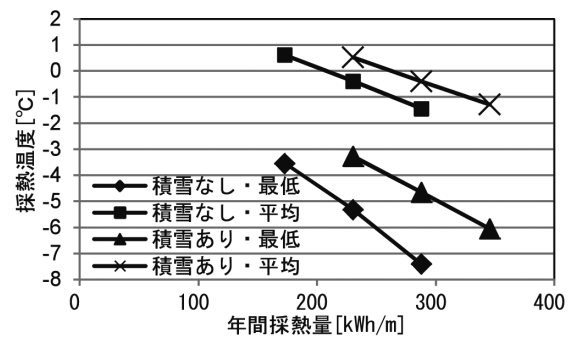


図37 年間採熱量と採熱温度（平均、最低）の関係

施工現場の土壌の物性値を正確に得ることは困難であり、また、運転パターンも状況により異なることを考慮すると、ある程度安全側に採熱量を見積もる必要がある。そこで、ここでは、平均採熱温度0℃及び-1℃を設計用の採熱温度として、採熱量を整理する。たとえば、採熱温度が-10℃でも運転可能な地中熱ヒートポンプがあるので、平均採熱温度を

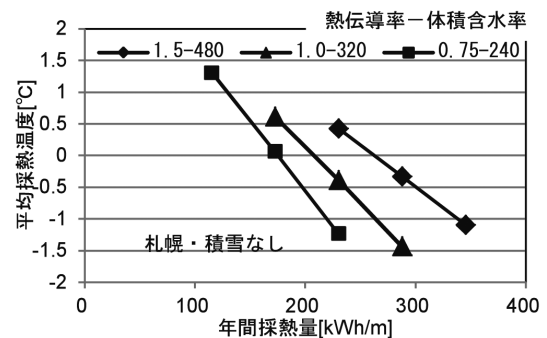


図38 年間採熱量と平均採熱温度に及ぼす地盤物性値の影響（札幌、積雪なし）

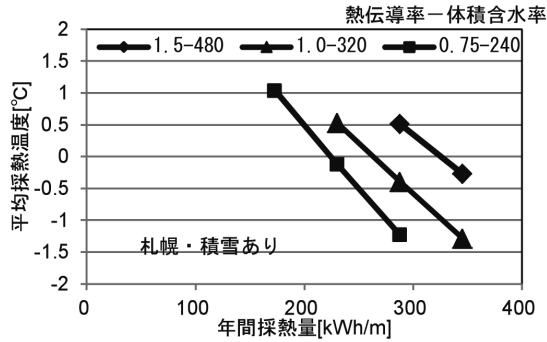


図39 年間採熱量と平均採熱温度に及ぼす地盤物性値の影響 (札幌, 積雪あり)

0°Cで設計しておけば、地盤の熱伝導率などが想定より小さくても運転上の問題は生じにくく、また、COP 3 以上で運転することも可能と考えられる。

4.3 設計用採熱量の作成

以上の検討結果から、暖房シーズンの採熱量の設定値を決定した。図40にモデル溝回路を示す。ここでは、図15と同じ形状の熱交換器を2溝6系統に配置する設定とした。図41に溝長さ1mあたりの年間採熱量を、表6に各地域における暖房シーズンの採熱量を示す。なお、「積雪あり」とは、採熱部及びその周囲少なくとも1mの範囲は除雪されず、12~3月の平均積雪が20cm程度以上ある状態とする。また、「0°C」「-1°C」とは採熱量で重みづけした運転期間の平均不凍液温度である。暖房シーズン採熱量は年平均気温と相関があることがわかる。なお、1溝2系統など他の系統については、文献に記載し、その採熱設計資料¹¹⁾として提示した。

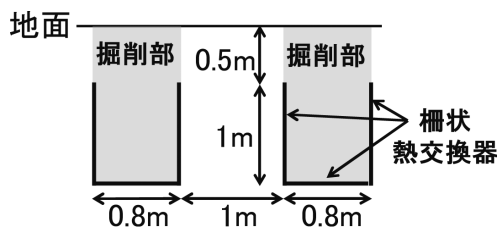


図40 モデル溝回路 (2溝6系統)

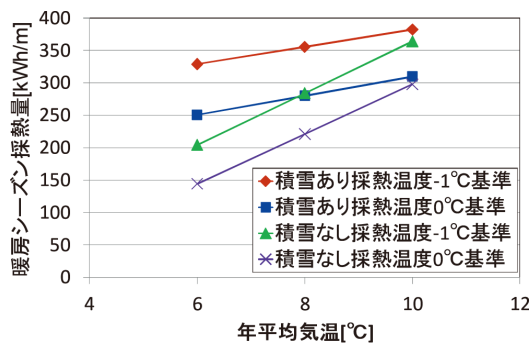


図41 溝長さ1mあたりの暖房シーズン採熱量

表6 各地域における溝長さ1m当たりの暖房シーズン採熱量 (kWh/m)

積雪条件	採熱温度	札幌	函館	旭川	釧路
積雪なし	0°C	239	263	162	170
	-1°C	300	328	221	230
積雪あり	0°C	298	300	262	255
	-1°C	370	373	338	333

5. まとめ

水平採熱式地中熱ヒートポンプ用として樹脂製柵状熱交換器を開発し、住宅への導入評価を行った。また、数値計算による採熱設計の概要と各地域における暖房シーズンの採熱量を試算した。以下に得られた知見についてまとめる。

(1)柵状地中熱交換器として、横柵状熱交換器と縦柵状熱交換器の2種類を製作した。部材には、塩化ビニルと耐熱ポリエチレン管を検討した。強度試験体を作製して埋設し、冬期に不凍液を循環させ、1, 2シーズン後の試験体の外観、耐圧試験、融着部の引張強度試験を実施した結果、耐熱ポリエチレン製が優れていることがわかり、実験住宅での採熱実証実験に使用した。その構造は両端に配置される内径17mmのヘッド管に内径13mmの細管を複数本140mm間隔で直交し、熱融着接合したものである。

(2)総熱損失係数125W/Kの当別の実験住宅で採熱(暖房)実験を行った結果、Slinky熱交換器、縦柵状熱交換器の採熱量はほぼ同等の値を示した。全システムのシーズン採熱量は5,104kWhであり、Slinky 2回路で2,390kWh、柵状3回路で2,714kWhであった。

(3)暖房シーズンの暖房SCOPは2.5であり、利用可能なレベルである。システムCOP3.0の垂直採熱式と比較して、水平採熱式の一次エネルギー消費量の割合は17%増加する。インシヤルコスト、シーズンランニングコストを考慮すると、水平採熱式はコストメリットが十分にあるシステムと考えられる。

(4)熱交換器周辺の土壌温度は採熱により-3°C程度となるが、熱交換器から1m離れた場所では土壌温度0°C以上に維持されていることがわかる。

(5)総熱損失係数125W/Kの当別の実験住宅で採熱(冷房)実験を行った結果、シーズン採熱量は267kWhであり、Slinky 2系統で139kWh、柵状3系統で128kWhであった。またシーズンの冷房システムCOPは4.1であった。

(6)5月まで暖房実験を行っていたため、熱交換部の地面から1.5mの冷房開始前の土壌温度は低いが、冷房開始後、徐々に土壌温度の回復が見られ、9月には14°C程度以上となり、暖房用熱源として活用可能と考えられる。

(7)柵状熱交換器を対象に、数値計算によりヒートポンプの行き温度、凍結領域を把握し、暖房時のヒートポンプの行き温

度はおおむね一致していること、地中温度も暖房時にはおおむね一致していることを確認した。含水率が低いほど採熱温度は低下するので凍結領域は拡大する。凍結、凍上を防止するためには、採熱温度が -5°C 以上となるように設計し、水道管や基礎を熱交換器から1.5m以上離すことが必要と考えられる。

(8)数値解析により外気温が採熱量、採熱温度に及ぼす影響を明らかにした。採熱温度の最低値は平均採熱温度より4～6 K程度低くなる。含水率が低く、熱伝導率が小さくなると、採熱温度が低く、あるいは、採熱量が小さくなる。安全側に採熱量を見積もるため、平均採熱温度 0°C 及び -1°C を設計用の採熱温度として、各地域における暖房シーズンの採熱量の設計値を決定した。

謝辞

本研究で使用した万能材料試験機は、公益財団法人JKAの機械振興補助事業により整備されました。ここに記して感謝いたします。

また、本研究の実証試験場所として、株式会社ホーム企画センターより実験住宅を、釧路工業技術センターより敷地の提供をいただきました。関係者に深く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) Microgeneration Installation Standard MIS 3005, DECC
- 2) (株)北海道建築技術協会ほか：平成23年度 産学連携道産低炭素化技術振興モデル事業委託業務 「北海道型低炭素住宅の開発」報告書、(2012-2)
- 3) 山本和哉ほか：空気調和衛生工学会大会学術講演論文集, Vol.46, pp.181-184, (2012-3)
- 4) 長野克則ほか：空気調和・衛生工学会論文集, 58, (1995-6), pp.1-11
- 5) 長野克則ほか：空気調和・衛生工学会論文集, 60, (1996-2), pp.39-49
- 6) 白土博康ほか：空気調和・衛生工学会論文集, 158, (2010-5), pp.15-21
- 7) 白土博康ほか：空気調和・衛生工学会論文集, 164, (2010-11), pp.49-54
- 8) 白土博康ほか：空気調和・衛生工学会論文集, 189, (2012-12), pp.47-54
- 9) 月館司ほか：空気調和・衛生工学会学術講演会論文集, No.2, (2014-9), pp.41-44
- 10) 月館司ほか：空気調和・衛生工学会学術講演会論文集, No.2, (2015-9), pp.49-52
- 11) (地独)北海道立総合研究機構, (株)テスク：水平採熱型地中採熱指針及びシステム施工の手引き, (2016-3)

温泉排湯と樹脂製柵状熱交換器を用いた給湯予熱システムの導入評価

白土 博康, 保科 秀夫, 可児 浩, 藤澤 拓己
高橋 徹哉*, 鈴木 隆広*, 林 圭一*, 岡 大輔*, 大森 一人*
月館 司**, 村田 さやか**
櫻庭 高光***, 井浦 奉昭***, 山田 英和***

Installation Evaluation of Preheating Hot Water Supply Systems using Hot Spring Drained Water and Palisaded Heat Exchangers combined Plastic Pipes

Hiroyasu SHIRATO, Hideo HOSHINA, Hiroshi KANI, Takumi FUJISAWA
Tetsuya TAKAHASHI*, Takahiro SUZUKI*, Keiichi HAYASHI*
Daisuke OKA*, Kazuto Ohmori*
Tsukasa TSUKIDATE**, Sayaka MURATA**
Takamitsu SAKURABA***, Tomoaki IURA***, Hidekazu YAMADA***

抄 録

未利用エネルギーの一つである温泉熱を活用するにあたって、従来の金属製プレート熱交換器の課題であった金属部材の腐食や目詰まりを解決し、従来の樹脂製管状熱交換器よりもコンパクトな柵状浸漬形熱交換器を開発するとともに、温泉・浴場施設の特に排湯熱を回収して給湯を予熱するシステムに導入した。2つの実証試験の結果、本システムは、施設の給湯エネルギーの1/3以上を賄う等、省エネルギー性に優れ、現実的な投資回収効果が見込める経済性にも優れたシステムであることがわかった。また、浮遊物質の除去やスケール溶解など本熱交換器の維持管理手法も確立した。

キーワード：樹脂製柵状熱交換器，給湯予熱システム，排湯

Abstract

A palisaded heat-exchanger combined with plastic pipes which is more compact than a plastic coil type-heat-exchanger was newly developed to utilize hot spring as one of sustainable energies and solve the corrosion or clogging for metal plate-heat-exchangers. The palisaded heat-exchanger was installed to the pre-heating hot water supply systems that recovered hot water drained from hot spring facilities. In different field tests, the hot water supply systems covered more than one third of hot water supply energy of facilities, suggesting that they exhibit excellent saving-energy and superior economic efficiency because of realistic payback effect. Moreover, maintenance and control methods of the hot water supply systems, such as removal of suspended solids and dissolution of scales were proposed.

KEY-WORDS : Palisaded Heat Exchangers combined Plastic Pipes, Preheating Hot Water Supply Systems, Drained hot water

* 道総研 地質研究所, * Hokkaido Research Organization, Geological Survey of Hokkaido

** 道総研 北方建築総合研究所,

** Hokkaido Research Organization Northern Regional Building Research Institute

*** 株式会社テスク, *** TSC Co., Ltd.

事業名：重点研究

課題名：低コスト地中採熱システム及び温泉排湯等の熱回収システムの開発

1. はじめに

国際情勢に伴う原油価格の大きな変動により、安全かつ安価なエネルギーの生産、供給方法、効率的な利用手法に関心が集まる今日である。北海道は積雪寒冷地であり、大型施設・戸建て住宅を問わず、その給湯・暖房負荷が大きいことから、熱エネルギーを有効に効率的に利用することは非常に重要である。特に、現在未利用なエネルギーを活用することができれば、環境に対する負荷を大きく軽減することが可能になる。

北海道は源泉数2000以上を誇る温泉資源に恵まれた地域であり、古くは湯治場として、近年は観光産業の担い手として利用されている。温泉地の浴用施設で浴用に用いる温度は43～45℃程度であり、50℃以上の源泉の一部や40℃以下の排湯の熱エネルギーの多くは利用されていないと考えられる。これらの未利用エネルギーを有効利用することにより、多大な一次エネルギー削減効果、二酸化炭素排出削減効果が期待できる。既に一部の温泉施設で金属製熱交換器を利用した熱回収が行われている¹⁾が、腐食²⁾による水漏れ、熱交換器に付着する温泉成分（浮遊物質やスケール分）除去のための分解洗浄が手間である等の課題がある。また、樹脂製熱交換器を利用して熱を回収する試みも行われているが、単位体積あたりの熱交換量が少なく、複数台必要な場合は大きな空間が必要となる等の課題がある。これらのことから、低コストで施工性がよい熱交換器が温泉事業者、温泉設備管理者から求められている。

筆者らはポリプロピレンランダム共重合体（以下PPR）で作製した管に孔を開け、等間隔で配置し、熱融着技術により接合する冷暖房システム用樹脂製柵状ラジエータについて研究開発を行い、鋼板製ラジエータの冷暖房能力に匹敵するラジエータを開発した³⁻⁵⁾。図1に開発した樹脂製ラジエータの外観を、図2に樹脂製柵状ラジエータの一部を拡大した写真を示す。本研究はこの樹脂製柵状ラジエータを技術シーズとして、新たに柵状浸漬形熱交換器を開発するとともに、温泉・浴場施設の源泉又は排湯熱を回収する熱交換システムについて提案し、温泉・浴場施設の省エネルギー化、経営改善に貢献する。

本報では、まず、開発した熱交換器の概要、熱交換器の基礎的な熱交換特性、耐久性評価を行った結果について述べる。次に、提案する温泉水を用いた給湯予熱システムの概要と温泉施設に導入して実証試験を行った結果について述べる。最後に、熱交換器の維持管理（浮遊物質の洗浄、スケールの溶解処理）と温泉施設における熱交換器の選択について述べる。

2. 温泉熱回収用熱交換器（プロトタイプ）の概要

温泉は熱利用の観点でポテンシャルは高いが、pHの低い酸性泉、固形物の多い源泉も多い。また、排湯には人体や洗



図1 樹脂製柵状ラジエータの外観



図2 樹脂製柵状ラジエータの一部を拡大した写真

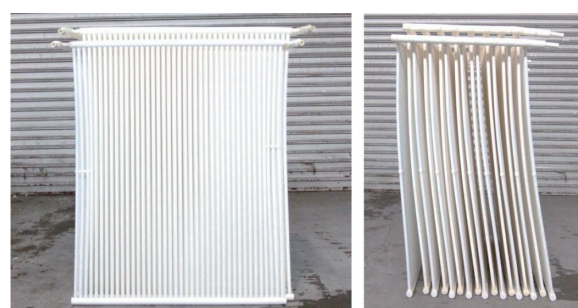
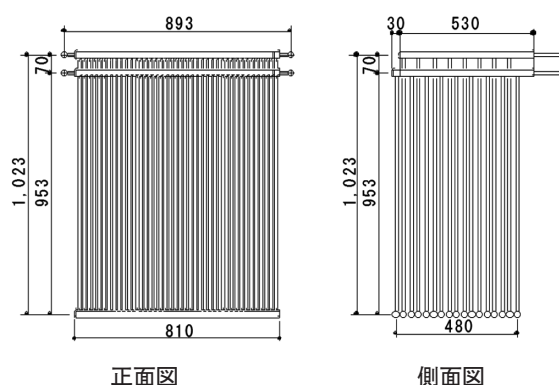


図3 温泉熱回収用熱交換器の模式図と外観

剤に由来する有機物が含まれる。これらの温泉熱の回収にあたり、金属製のプレート式やシェルアンドチューブ式のように温泉を熱交換器の内部に通水するタイプは固形物除去が容易でないという課題がある。この課題を解決するために試作した温泉熱回収用熱交換器の模式図と外観を図3に示す。熱交換器の大きさは幅、高さ、奥行きがそれぞれ893、1,023、560mmである。外径φ27mmのヘッダ管（厚み5.0mm）に20

mmピッチで孔を開け、そこに外径φ13mmの細管（厚み1.6mm）を40本熱融着させパネル状とし、8枚のパネルと9枚のパネルを熱融着によりヘッダ管と連結し、合計17枚配置したものである。これをプロトタイプとした。各パネルの上部ヘッダ管内には仕切り板が一つあり、上部から水を導入し、エア抜きが容易となるようにした。使用材料はPPRとした。

3. 温泉熱回収用熱交換器の評価方法

3.1 パネル仕切り位置の最適化

まず、圧力損失の低減やエア抜きを目的として熱交換器の各パネルの上部ヘッダ管内の仕切り板の位置を決定する。図4に試作した1枚のパネルの模式図と外観を示す。大きさはプロトタイプと同様に幅810×高さ1,000mmである。ここで、仕切り板の位置によってエア抜きの状態や圧力損失が変わると考えられるため、仕切り板の位置を図4の細管の端から1本目、2本目、3本目、10本目と変え、その時の熱交換器の水出入口配管における圧力損失を差圧計（長野計器製GC52）で測定することにより、パネル仕切り位置を最適化した。通水流量は2L/minで一定とした。

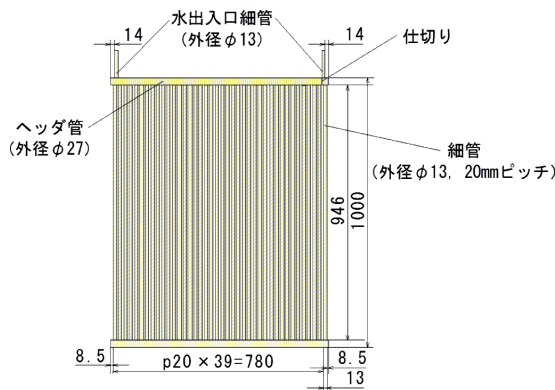


図4 試作した1枚のパネルの模式図と外観

3.2 熱交換器の熱交換能力、圧力損失の評価方法

図5に温泉熱回収用熱交換器の熱交換能力評価装置の模式図を示す。また、図6に熱交換器の設置図を示す。内寸1×1×1.3mのコンクリート槽に井戸から汲み上げた温泉水を貯め、この槽から所定流量、温度で水中ポンプにより水を循環させた。次にポリエチレン角形槽に水道水を入れ、温泉・

浴場施設で給水することを模擬して、電気ヒータ、冷凍機で15℃に制御後、水中ポンプによりコンクリート槽内に浸漬させたプロトタイプ熱交換器に循環、熱交換し、排水した。表1に実験条件を示す。熱交換器内の水道水の設定流量は4.3, 8.5, 17, 34, 42.5L/minとした。熱交換器のパネルは合計17枚であるため、この流量はパネル1枚あたり0.25, 0.5, 1, 2, 2.5L/minに相当する。コンクリート槽内の温度はシステム設計を見据えて、導入口の温度を35, 45, 50℃に固定し、その流量は50L/minとした。測定は10秒間隔で行い、熱交換器の能力はほぼ定常状態と考えられる5分間の平均値により(1)式で求めた。なお、水の比熱と密度は井水出入口平均温度に対する変数である。

$$Q = Cp \times \rho \times f \times (T_{ex\ out} - T_{ex\ in}) \quad [W] \quad (1)$$

Q : 熱交換能力 [W]
 Cp : 平均水温に対する水の比熱 [J/(g・℃)]
 ρ : 平均水温に対する水の密度 [g/L]
 f : 水の流量 [L/s]
 $T_{ex\ out}$: 熱交換器の出口温度 [℃]
 $T_{ex\ in}$: 熱交換器の入口温度 [℃]

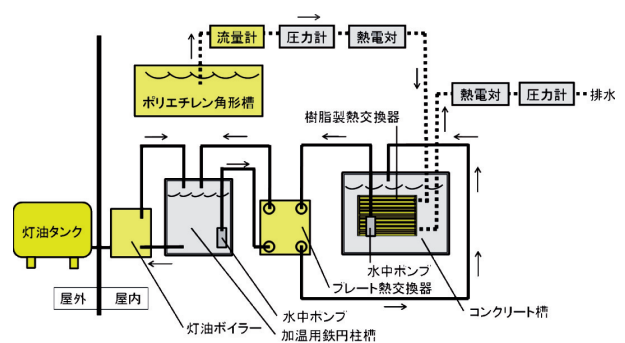


図5 評価装置の模式図

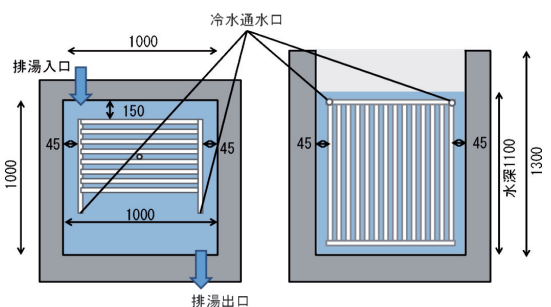


図6 熱交換器の設置図

表1 実験条件

熱交換器内入口温度 [℃]	熱交換器内の水の流量 [L/min]	槽内入口温度 [℃]	槽内の水の流量 [L/min]
15	4.3、8.5、17、34、42.5	35、45、50	50

また、その時の温泉水から熱交換器に与えられる熱量との関係を熱交換効率として定義し、(2)、(3)式で算出した。

$$\eta = Q/Q' \times 100 \text{ [%]} \quad (2)$$

$$Q' = Cp' \times \rho' \times f' \times (T_{ex\ out} - T_{ex\ in}) \text{ [W]} \quad (3)$$

※ η : 熱交換効率 [%]

Q' : 温泉水が失った熱量 [W]

Cp' : 槽内の温泉水の比熱 [J/(g・°C)] (水と同じとした)

ρ' : 槽内の温泉水の密度 [g/L] (水と同じとした)

f' : 槽内温泉水の流量 [L/s]

$T_{ex\ in}$: 槽内温泉水の入口温度 [°C]

$T_{ex\ out}$: 槽内温泉水の出口温度 [°C]

3.3 熱交換器構成材料の耐久性評価方法

熱交換器の材料であるPPRベレット材料を押し出し成形し、180°Cに加熱したプレス機により50kgf/cm²で10分程度溶融し、180×75mmの試験片を作成した。これをステンレス又は塩ビ管で作製した柵に結束バンドで固定し、各温泉に浸漬させた。図7に柵に結束した試験片の外観を示す。ここで、熱交換器の細管の厚みを考慮し、試験片厚みは1.5mmとした。表2に試験片を浸漬した温泉の概要を示す。2週間毎に4回(合計2ヶ月)に渡り取り出し、引張試験を実施することにより、時系列的な強度変化、耐久性を推察した。なお、本試験では人の髪、垢、シャンプー、石けんなどの影響は考慮せず、温泉成分の材料への影響について把握するものとしている。

次に、本熱交換器で用いたPPR管についてJIS K6787附属書4水道用架橋ポリエチレン管の浸出試験方法、JIS規格S3200-7水道用器具溶出試験方法に基づき溶出試験を実施した。この試験は、試験管内部に80°Cの浸出液を満たして16時間静置後の溶出濃度を測定するものである。

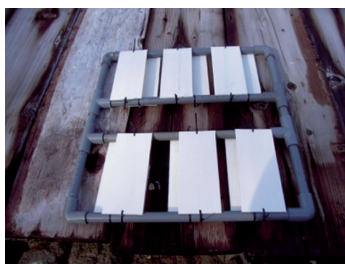


図7 柵に結束した試験片の外観

表2 試験片を浸漬した温泉の概要

No.	場所	設置日の水温[°C]	備考
1	登別温泉	60.2	硫黄泉・強酸性泉
2	仕管温泉	72.5	高温泉
3	川湯温泉	58.8	硫黄泉・強酸性泉
4	定山溪温泉	51.5	
5	札幌市内 (北海道立総合研究機構 地質研究所)	32.8	

4. 温泉熱回収用熱交換器の評価結果

4.1 圧力損失測定によるパネル仕切り位置の最適化

図8に仕切り位置とパネルの圧力損失の関係を示す。ここで、パネルの圧力損失とは水出入口配管における圧力差を示す。仕切り位置10本目ではエアが完全に抜けなかったため、エア抜き後のデータは示していない。通水直後においては、仕切り位置の本数が増えるほど熱交換器の圧力損失が増加した。一般的にはその反対の傾向にあるため、通水直後においては、エアが十分抜けていないことが示唆された。一方、完全にエアが抜けた後においては、仕切り位置が細管の端から1本目とした場合に、パネルの圧力損失が一番高くなる。しかしながら、その値は仕切り位置を2本目、3本目とした場合と大きく変わらなかった。これらのことから熱交換器の仕切りは細管の1本目の位置に置くこととした。

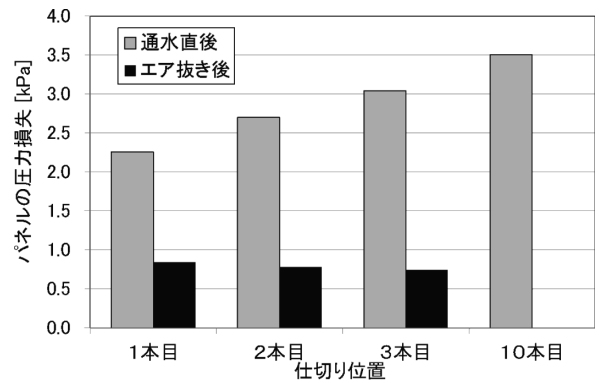


図8 仕切り位置とパネルの圧力損失の関係

4.2 熱交換器の熱交換能力、圧力損失の評価結果

図9に熱交換器内の水の流量に対する熱交換能力、熱交換器内の水の出口における昇温温度を示す。熱交換器に通水する水の流量が大きくなると熱交換能力が増加し、熱交換器出口水温は低下する。熱交換器内の水の流量が17.34 L/minである時、槽入口温度と熱交換器内の水の入口温度の差が20°Cにおける熱交換能力(計算値)はそれぞれ13.96, 18.31kW、熱交換器内の水の出口における昇温温度(計算値)は12.1, 7.7°Cであった。

図10に熱交換器内の水の流量に対する熱交換効率を示す。低い流量である流量4.3L/min以外では、ほぼ90%以上の効率であった。図11に熱交換器の通水流量と圧力損失の関係を示す。井水タンクから貯湯タンクへの既設のポンプの使用の可否はポンプ揚程と熱交換器の圧力損失により容易に判断できる。スーパー銭湯など大型施設で大きな熱回収量が求められる場合は、ヘッド方式で並列に連結することにより、圧力損失が高くなる問題を回避できる。

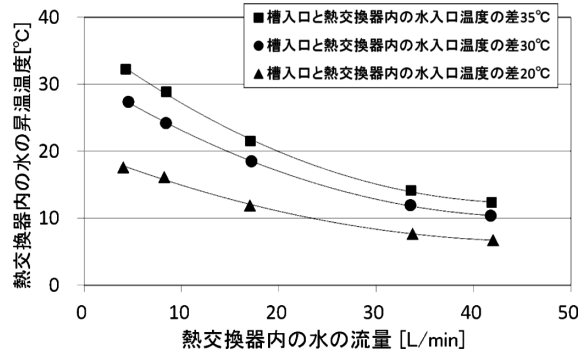
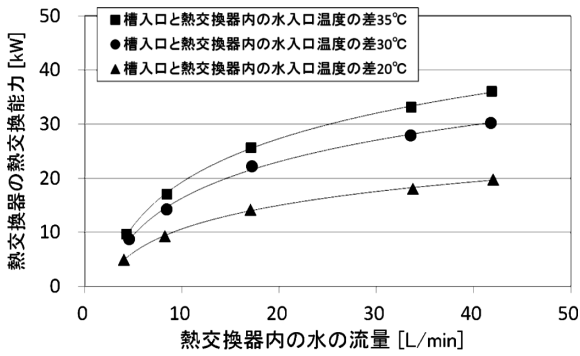


図9 熱交換器内の水の流量に対する熱交換能力 (上), 熱交換器内の水の昇温温度 (下)

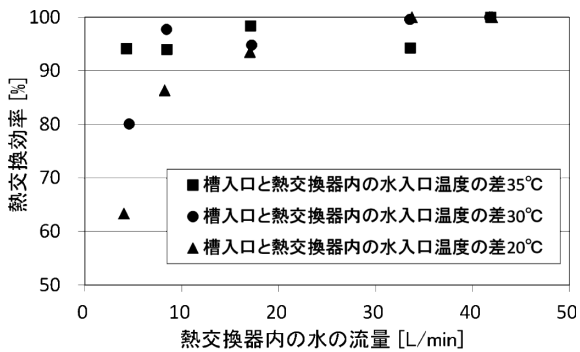


図10 熱交換器内の水の流量に対する熱交換効率

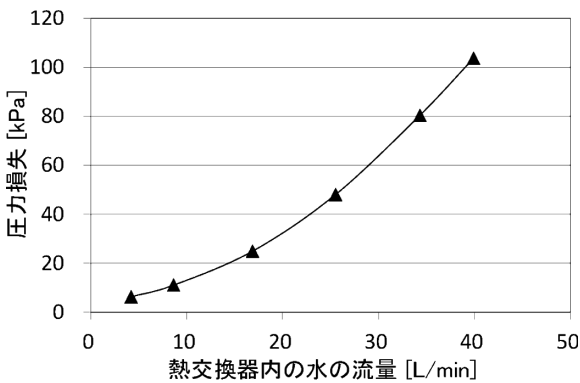


図11 通水流量と圧力損失の関係

4.3 熱交換器構成材料の耐久性評価結果

表3に2週間毎にサンプリングしたPPR試験片の引張降伏強さを示す。試験片数は3個とし、括弧内は標準偏差を示した。いずれの試験地においても本試験期間中の物性変化は見られなかった。表4にPPR管の溶出試験結果を示す。JIS規格の規定値を超える溶出は認められなかった。

表3 温泉に浸漬したPPR試験片の引張降伏強さ (2週間毎)

測定箇所	札幌市内	定山溪温泉	川湯温泉	牡警温泉	登別温泉
浸漬前[MPa] (標準偏差)	22.5 (0.20)	22.5 (0.20)	22.5 (0.20)	22.5 (0.20)	22.5 (0.20)
1回目[MPa] (標準偏差)	23.1 (0.16)	23.3 (0.47)	23.1 (0.87)	23.1 (0.31)	23.4 (0.62)
2回目[MPa] (標準偏差)	22.5 (0.16)	23.4 (0.40)	23.5 (0.66)	23.6 (0.39)	23.5 (0.26)
3回目[MPa] (標準偏差)	23.5 (0.34)	22.7 (0.27)	23.6 (0.14)	22.3 (0.08)	23.2 (0.33)
4回目[MPa] (標準偏差)	23.2 (0.65)	24.6 (0.39)	23.6 (0.31)	22.6 (0.28)	23.6 (0.28)

表4 PPR管の溶出試験結果

検査項目	結果	判定基準値
色度	<1度	5度以下
濁度	<0.1度	2度以下
味	異常なし	異常でないこと
臭気	異常なし	異常でないこと
有機物(全有機炭素)	<0.3 mg/L	3 mg/L以下

5. 任意の条件における熱交換能力の推定手法

図9から槽入口温度、熱交換器入口温度の差と熱交換能力、熱交換器内の水の昇温温度の関係を流量別に求め、その関係を関数にする。次に、設計する温泉施設の槽入口温度と熱交換器入口温度の差を決め、熱交換器内の流量別に熱交換能力、熱交換器内の水の昇温温度(熱交換器出口温度)を定める。これを図12に示す。図13に温泉施設を模擬して、熱交換器入口温度11℃、排湯入口温度35℃(槽入口温度と熱交換器入口温度の差:24℃)とした場合の、熱交換器内の水の流量と熱交換能力、出口温度を示す。例えばプロトタイプ1台の伝熱面積あたりの流量が25L/minである時、図13からこの流量で熱交換能力19.9kW、熱交換器出口温度は21.6℃と推定できる。

伝熱面積がプロトタイプと異なる場合は、まず、プロトタイプでの熱交換能力を上記の手法で定め、比例配分で設計する熱交換器の熱交換能力を推定する。熱交換器の熱交換効率が90%以上であったことを踏まえ、槽での放熱量[kW]は熱交換器の能力[kW]/0.9とし、槽入口温度、槽(源泉・排湯)の流量が決まっていることから、槽の出口温度は推定できる。

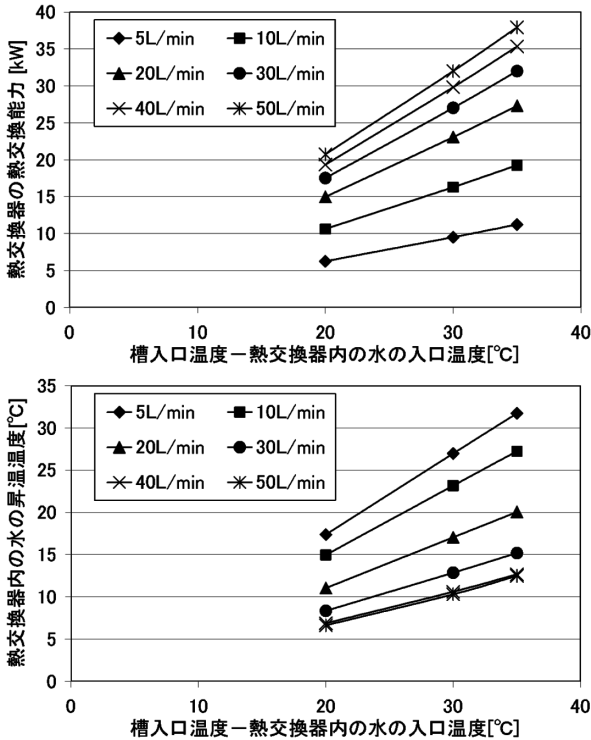


図12 槽入口温度と熱交換器内の水の入口温度の差と熱交換能力，熱交換器内の水の昇温温度
(上；熱交換能力，下；熱交換器内の水の昇温温度)

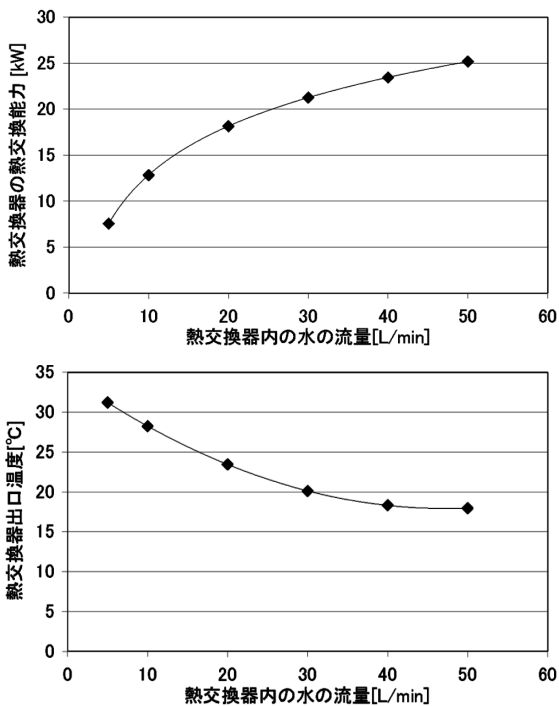


図13 熱交換器内の水の流量と熱交換能力，出口温度の推定値
(上；熱交換能力，下；出口温度，熱交換器入口温度11℃，排湯入口温度35℃)

6. 排湯熱利用給湯予熱システムの概要

6.1 システムの概要

図14に温泉施設の排湯熱を利用した給湯予熱システムの模式図を示す。本研究では、民生用としてメンテナンスが容易で、かつ現実的な年数で初期投資を回収できることを目指してシステム設計を行った。(a)は、温泉施設で使用する給湯用の井水・水道水（通常10～15℃程度，給湯水と呼ぶ）を熱交換器に直接通水して熱交換を行い，貯湯槽で貯留する直接熱交換型である。貯湯槽の貯留温度は一般に60℃程度であるので，ボイラーとの循環系統によりその温度まで加温されている。この手法はシステムが簡便で，安価に施工できるメリットがある。一方，(b)は(a)のシステムに，プレート熱交換器，貯水槽を加え，樹脂製熱交換器で回収した排湯熱を金属製のプレート熱交換器に送り，貯水槽と貯湯槽間にプレート熱交換器を配置して給湯水を循環させることにより，間接的に熱を回収するシステムである。この手法では，システムが複雑になり，施工コストがかかるものの，①通水流量を決定できる（直接熱交換型は，一般に給湯需要があると貯湯槽に給湯水が導入される仕組みであるため，通水流量を固定できない），②排湯流れがあれば，給湯需要がなくても熱を回収して貯水槽に蓄熱することが可能である，③万一熱交換器が故障しても，排湯と給湯水が混合することはないメリットがある。両者のメリットは異なるので，温泉施設の事情に基づきシステムを選択ができる。

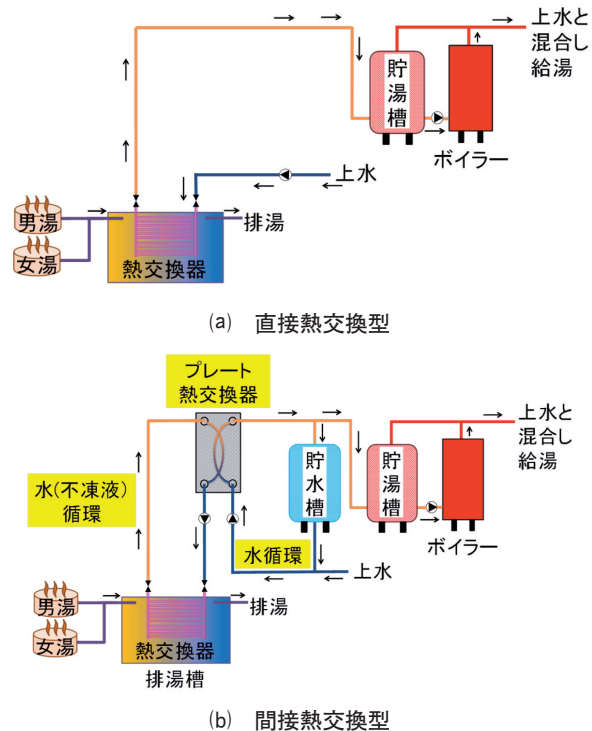


図14 温泉施設の排湯熱を利用した給湯予熱システムの模式図

6.2 導入温泉施設と熱交換器

導入温泉施設は石狩市内の公共温泉であるA施設と登別温泉内の民間の温泉施設であるC施設とした。A施設では図15の直接型を、C施設では間接型を採用している。A施設の排湯は浮遊物質が比較的少ないが、C施設では、温泉中に泥状の浮遊物質が多く、pHも2.3~3.0と低いため、一般的な金属製プレート熱交換器による熱回収が困難である。図15にC施設に導入した熱交換器の模式図を示す。熱交換器は図3と比較して縦長であり、伝熱面積は約95%である。φ27mmのヘッダ管に20mmピッチで孔を開け、そこにφ13mmの細管を32本熱融着させ、それを10枚、9枚ヘッダで連結したものを組み合わせ、合計19枚配置した構造とした。

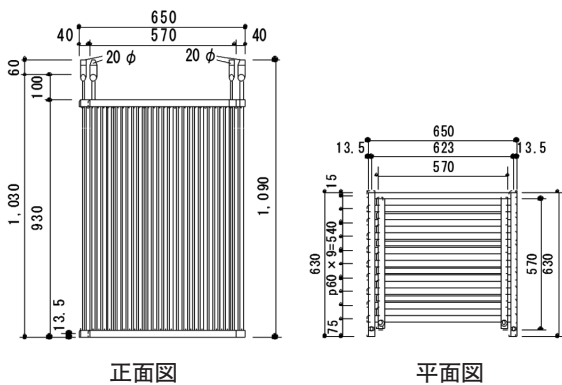


図15 C施設に導入した熱交換器の模式図



図16 排湯槽周辺及び排湯槽内の外観 (A施設)



図17 排湯槽周辺及び排湯槽内の外観 (C施設)

6.3 排湯槽、熱交換器の設置

図16にA施設施工後の排湯槽周辺及び排湯槽内の外観を示す。排湯システムに排湯槽を設け排湯を導入した。排湯槽は内寸1,000×1,000×2,000 (高さ) mmの市販の2つの枡をコア抜き、塩ビ管導入により連結し、それぞれの槽に図3の熱交換器を1つずつ導入した。貯湯槽から熱交換器までは塩ビ管(施設内)、断熱材で覆われた架橋ポリエチレン管(屋外)で接続し、排湯槽内は架橋ポリエチレン管で接続した。給湯用の給湯水は既設のポンプをそのまま使い、熱交換器を経由して貯湯槽へ導入されている。

図17にC施設施工後の排湯槽周辺及び排湯槽内の外観を示す。排湯槽として内寸1,480×800×1,550 (高さ) mmのFRP製水槽を作製し、その中に図15の熱交換器を2つ導入した。樹脂製熱交換器とプレート熱交換器間の配管、貯水槽からプレート熱交換器、貯湯槽への配管は塩ビ管で接続し、塩ビ管と樹脂熱交換器はテーパネジ留めとしており、継ぎ手も含めて熱交換器はすべて樹脂製である。

7. 排湯熱利用給湯予熱システムの導入評価

7.1 評価方法

表5にA施設における測定内容の概要を示す。測定は熱交

換器出入口温度、貯湯槽への井水流量計測による熱交換器の熱交換量、排湯槽内の温度と排湯流量の計測による熱源資源量を確認する目的で実施した。評価期間は、施工、試運転後、1年間(7月18日~1年後の7月21日、データ欠損日3日は除く)とし、測定間隔は1分とした。表6にC施設における測定内容の概要を示す。測定は樹脂製熱交換器出入口(プレート熱交換器一次側出入口)温度、樹脂製熱交換器-プレート熱交換器間の循環流量計測、プレート熱交換器二次側出入口温度、貯水槽-プレート熱交換器-貯湯槽の流量計測による樹脂製熱交換器の熱交換量、貯水槽から貯湯槽へ導入する水の温度、上水温度、貯水槽から貯湯槽へ導入する水の流量計測によるシステムの熱交換量、排湯槽内の温度と排湯流量の計測による熱源資源量を確認する目的で実施した。評価期間は、

表5 A施設における測定内容の概要

測定内容	測定器
井水行き温度、熱交換器戻り温度	シースト熱電対
貯湯槽への井水流量	羽根車式流量計または電磁流量計
排湯温度(排湯入口、中央、出口)	シースト熱電対
排湯流量	電磁流量計または超音波式流量計

表6 C施設における測定内容の概要

測定内容	測定箇所	測定器
樹脂製熱交換器の熱交換量	樹脂製熱交換器出入口(プレート熱交換器一次側出入口)温度	シースト熱電対
	樹脂製熱交換器-プレート熱交換器間の循環流量	羽根車式流量計
	プレート熱交換器二次側出入口温度	シースト熱電対
システムの熱交換量	貯水槽-プレート熱交換器-貯湯槽の循環流量	羽根車式流量計
	貯水槽から貯湯槽へ導入する水の温度	シースト熱電対
排湯資源量	上水温度	シースト熱電対
	貯水槽から貯湯槽へ導入する水の流量	超音波式流量計
排湯流量	排湯温度(排湯入口、出口)	シースト熱電対
	排湯流量	電磁流量計

8月15日から12月31日まで(10月13日~10月30日はデータが欠損)とし、測定間隔は1分とした。8月15日から計測を開始した。なお、熱交換器の熱交換量はどちらの施設でも(1)式で求めた。

7.2 評価結果

7.2.1 運転状況

図18にA施設における代表日(7月20日)の排湯温度、排湯流量の経時変化を示す。排湯流量は営業時間内で200~500 L/minあり、排湯出口温度は熱交換が進むと低下する。図19にA施設における代表日(7月20日)の井水行き戻り温度、流量、熱交換量の経時変化を示す。A施設の貯湯槽への給水の流量は圧力により制御されており、給湯で使用された分だけ井水が熱交換器に導入されるため、その量に応じて出口の温度が異なり、11~15℃程度の井水が流量の多い時は26℃程度、少ない時は最大35℃程度となっている。

図20にC施設における代表日(9月20日)の排湯温度、排湯流量の経時変化を示す。排湯槽へ入口温度は36~39.5℃程度で推移しており、樹脂製熱交換器、排湯槽の熱損失による温度低下は最大1.5℃程度であった。排湯流量は50~120L/minで推移している。図21に代表日(9月20日)における樹脂製熱交換器入口、出口温度、プレート熱交換器入口、出口温度の経時変化を示す。16~18℃の貯水槽の水が28~30℃程度まで連続的に加温されていることがわかる。樹脂製熱交換器-プレート熱交換器循環系統、プレート熱交換器二次側系統の流量はそれぞれ40.0、17.3L/minであり、樹脂製熱交換器による熱交換量は合計で12.4~14.5kWであった。

図22に代表日(9月20日)における貯水槽から貯湯槽へ導入する水の温度と流量、上水温度の経時変化を示す。貯水槽から貯湯槽へ導入する水の温度は、給湯需要が貯水槽での蓄熱量に依存するため、変動する。図23に代表日(9月20日)

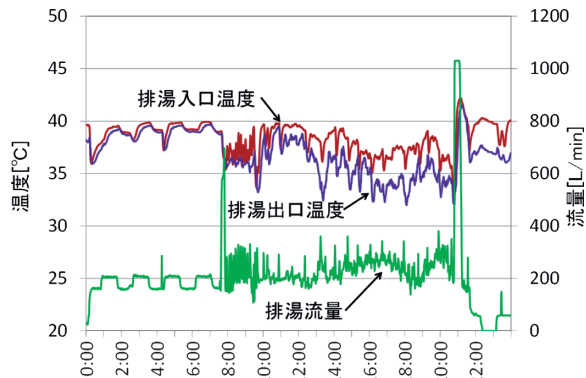


図18 排湯温度、排湯流量の経時変化 (A施設, 7月20日)

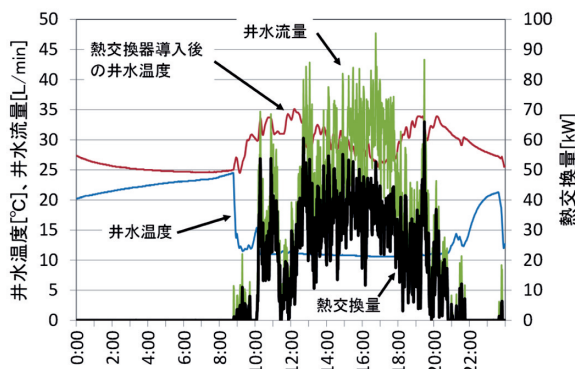


図19 井水行き戻り温度、流量、熱交換量の経時変化 (A施設, 7月20日)

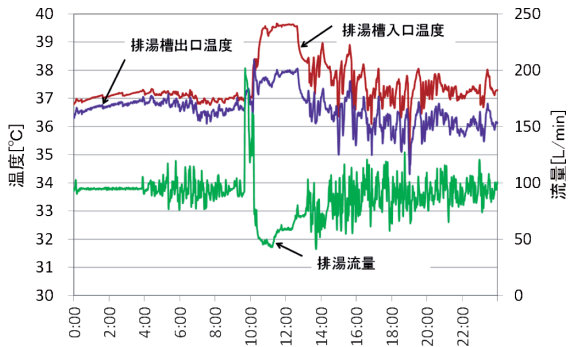


図20 排湯温度、排湯流量の経時変化 (C施設, 9月20日)

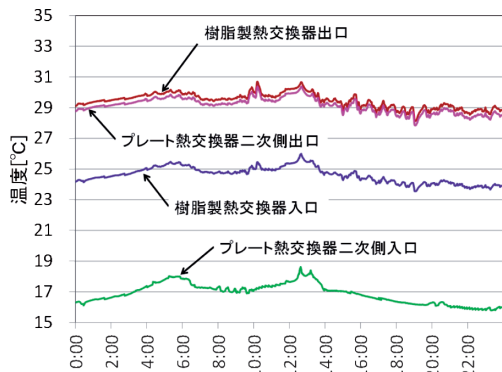


図21 樹脂製熱交換器入口、出口温度、プレート熱交換器入口、出口温度の経時変化 (C施設, 9月20日)

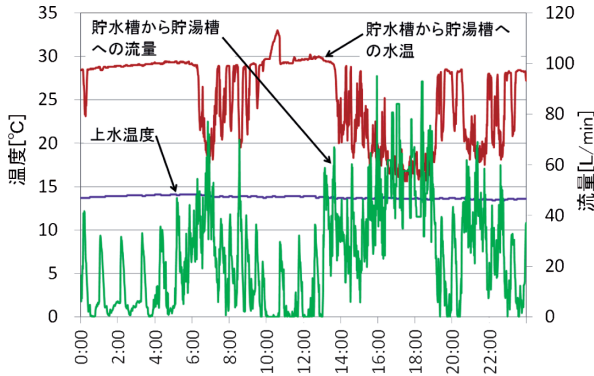


図22 貯水槽から貯湯槽へ導入する水の温度と流量、上水温度の経時変化（C施設、9月20日）

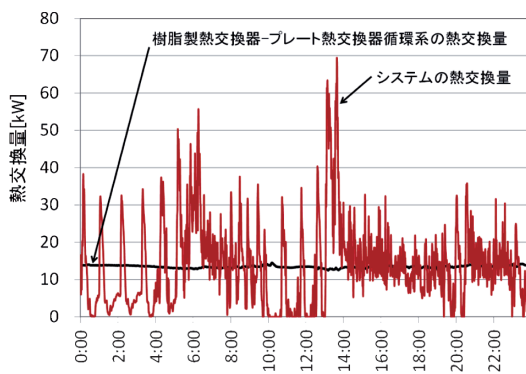


図12 流量から算出されるシステムの熱交換量、樹脂製熱交換器-プレート熱交換器循環系の熱交換量の経時変化（C施設、9月20日）

における上水温度と貯水槽から貯湯槽へ導入される温度と流量から算出されるシステムの熱交換量，樹脂製熱交換器-プレート熱交換器循環系の熱交換量を示す。システムの1日の積算熱交換量は332.9kWhであり，樹脂製熱交換器での熱交換量から算出される積算熱交換量とほぼ同等である。

7.2.2 システムの省エネルギー性，経済性

図24，図25にA施設，C施設それぞれのシステムの日別の積算熱交換量と省エネルギー性を示す。省エネルギー性は(4)式で定義した。

$$\text{省エネルギー性} [\%] = \frac{Q}{Q'} \times \eta \times 100 \quad (4)$$

Q : 熱交換器による積算熱交換量 [kWh/日]
 Q' : 井水を設定温度まで加温する熱量 [kWh/日]
 η : ボイラー効率 [-]

ここで貯湯槽の設定温度はA施設で70°C，C施設で41°Cである。A施設において，積算熱交換量は110.8kWh/日，省エネルギー性は平均33.6%，C施設において，積算熱交換量は319.8 kWh/日，省エネルギー性は平均43.0%であった。

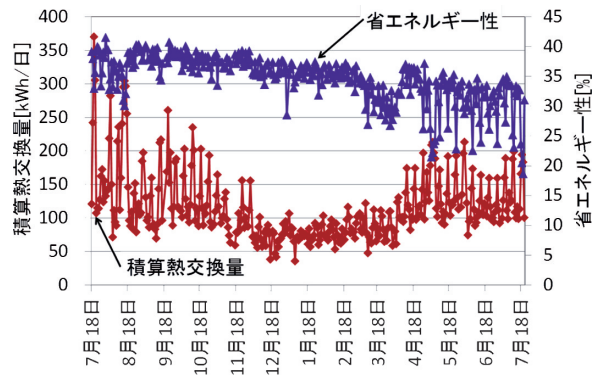


図24 A施設のシステムの日別の積算熱交換量と省エネルギー性

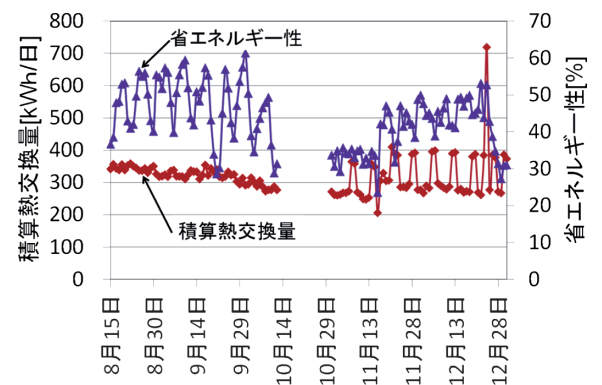


図25 C施設のシステムの日別の積算熱交換量と省エネルギー性

A施設では夏期と冬期で積算熱交換量に差が見られるが，給湯使用量（施設への入館者数）が違うことによる。省エネルギー性は徐々に低下しているが，この原因は熱交換器表面に付着した汚れに起因する熱抵抗によるものと考えられる。9月19日，11月14日，4月3日，7月1日に熱交換器の洗浄を行っているが，特に洗浄間隔が空いた4月3日に効果が認められる。C施設では当初350kWh/日程度の積算熱交換量を記録し，省エネルギー性も高いが，11月中旬にかけて次第に低下している。この原因も熱交換器表面に付着した汚れに起因する熱抵抗によるものと考えられるが，9月7日の後，2ヶ月後の11月16日に洗浄すると積算熱交換量，省エネルギー性に回復が見られる。11月後半から12月にかけては土日の積算熱交換量が大きく，省エネルギー性が高い傾向が見られる。

表7に各施設におけるシステムの日別のランニングコスト削減状況を示す。貯湯槽で使用するボイラーの燃焼効率を90%，灯油，重油の発熱量をそれぞれ36.7 MJ/L，39.1 MJ/L，灯油，重油料金をそれぞれ93円/L，70円/Lとした。1日あたりのランニングコストはA施設で平均1,123円，C施設で平均2,617円削減となった。年間350日営業でA施設，C施設で，39万円/年，92万円/年相当であった。A施設では冬期の給湯

量が少ないことから、年間削減ランニングコストが少なく、C施設では施工費が高価である。このため、A施設では5年程度、C施設では7年程度の投資回収年数となったが、現実的な経済性が得られた。

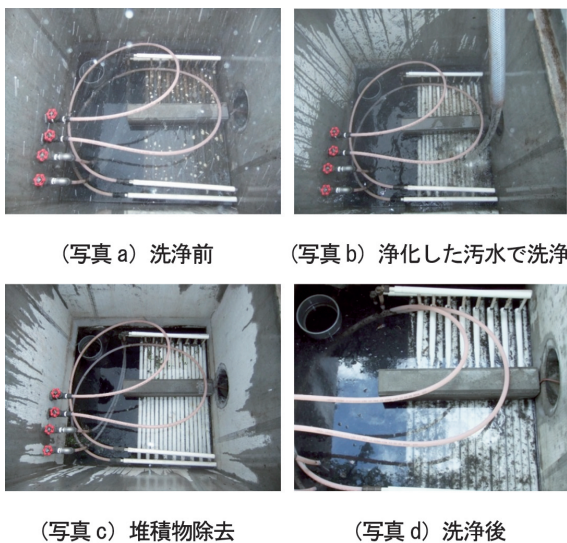
表7 システムの日別のランニングコスト削減状況

温泉施設	A施設	C施設
1日あたりの削減ランニングコスト[円]	1123	2617
年間削減ランニングコスト[円]	39.3	91.6
投資回収年数	5年 (灯油93円/L)	7年 (重油80円/L)

8. 熱交換器の維持管理

8.1 熱交換器に付着した浮遊物質の除去方法

図26にA施設における熱交換器の洗浄の様子を示す。汚水用水中ポンプを用いて、槽内に滞留した浮遊物質、ヘドロなどを吸い出し、下流の公共樹へ排出する。次に、排湯を同じまたは別の汚水用水中ポンプを用いて熱交換器に吹きつけ浮遊物質を取り除く(b)。取り除いた浮遊物質は排湯内に滞留するので再び汚水用水中ポンプを用いて、それを下流の公共樹へ排出する(c)。この手法により、排湯槽、熱交換器ともに容易に洗浄できることがわかった。作業人数は2人、作業時間は準備、片付けも含めて2時間程度である。C施設のように浮遊物質が多い場合は、本熱交換器に上水を吹きつけてこれを除くことができる。洗浄頻度は熱交換量の低下具合を勘案して決める。図24、25の熱交換状況を考えると、A施設では数ヶ月に1回、C施設では1～2ヶ月に1回程度は必要と考えられる。



(写真 a) 洗浄前

(写真 b) 浄化した汚水で洗浄

(写真 c) 堆積物除去

(写真 d) 洗浄後

図26 A施設における熱交換器の洗浄の様子

8.2 熱交換器へのスケールの析出と除去

8.2.1 熱交換器へのスケールの析出

カルシウム硬度が高く、総アルカリ量が多いなどの特徴がある温泉において、樹脂製熱交換器を設置し冷水を通水すると、熱交換器にスケールが生成し、固化する。生成したスケールが熱抵抗となり、採熱が妨げられることから、スケールの生成と熱交換量への影響を、カルシウムスケールが配管等に析出しやすい温泉とされる神恵内村D施設で実験を行うことにより把握した。

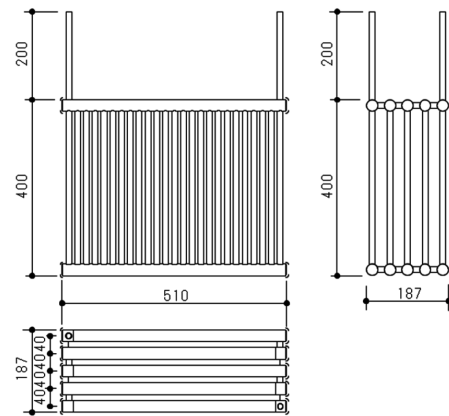


図27 実験に用いた熱交換器の概要図

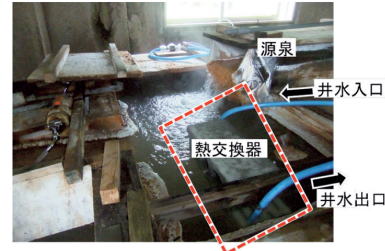
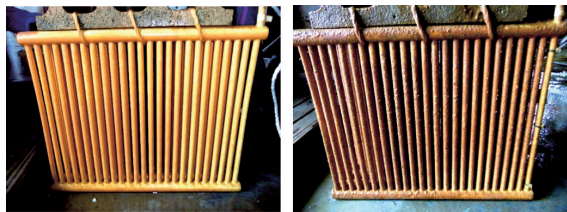


図28 熱交換器設置状況

図27に実験に用いた熱交換器の概要図を示す。プロトタイプと同様に外径27mmのヘッダ管に、外径13mmの細管を熱融着した構造とした。図28に熱交換器設置状況を示す。源泉槽に試験用樹脂製熱交換器を6月5日から11月10日まで(158日間)設置した。熱交換器には、井水を連続的に通水し、井水流量、井水の熱交換器入口温度、出口温度、源泉温度を30～40日程度の間隔で計測した。計測日における源泉温度は57.1～58.1℃であった。熱交換器に通水している井水は、流量を1.8～1.9L/minに調整し安定させた後、各計測項目について、10分間のデータの平均値を算出した。また、熱交換器細管の6カ所の外径を電子ノギスで計測し、細管外径13mmとの差の1/2をスケール厚さとして、スケール成長量の変化を計測した。図29に熱交換器細管の外径の計測位置を、図30に熱交換器のスケール付着状況を示す。スケールのほとんどの成分が炭酸カルシウムである。



図29 熱交換器細管の外径の計測位置



(a) 38日経過 (b) 158日経過

図30 熱交換器のスケール付着状況

経過日数38日では、平均スケール厚さ0.04mmであり、熱交換器表面に薄くスケールが固化している状況を確認したが、表面で固化していない部分もあった。経過日数80日では、熱交換器表面全体へのスケールの固着を確認した。また、水面に近いヘッダ管部分はより厚いスケールの固着が見られた。経過日数123日では、局所的に大きさ1～2mm程度の突起部が観察され、経過日数158日では、突起部の成長が確認された。

図31にスケールの厚みと熱交換量の比率の経時変化を示す。熱交換量は、前述の(1)式により算出した。経過日数38日までは熱交換量に変化は見られないが、熱交換器表面全体にスケールの固着が確認された経過日数80日には、設置当初と比較して熱交換量は1.6%低下していることがわかる。経過日数158日で、スケール厚みが0.21～0.84mmとなり、熱交換量は約15%低下した。

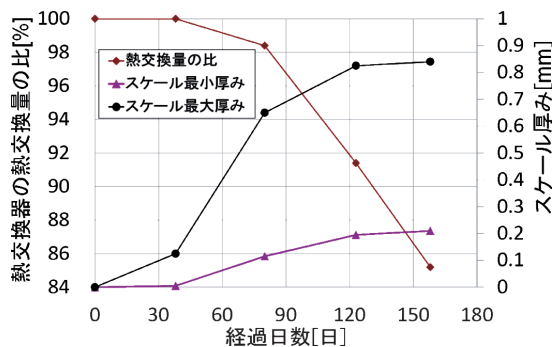


図31 スケールの厚みと熱交換量の比率の経時変化

この結果、スケールの成長とともに、熱交換量が低下することがわかった。設置して半年ほど経過した場合には、熱交換量は約20%低下すると予想される。以上のことから、半年に一回以上程度のスケール除去が必要であると考えられる。

8.2.2 熱交換器に析出したスケールの除去

熱交換器に析出したスケールは水洗い、叩く、擦るといった物理処理では除去できない。このため、酸性液で溶解処理することとした。表8にスケール溶解剤の濃度と溶解時間を、図32にスケール溶解実験状況と熱交換器のスケール溶解剤浸漬箇所を示す。スケール溶解剤として、事前に①長時間処理（夜、溶解剤に浸漬し、翌朝までスケールを溶解）と②短時間処理（当日朝に1時間程度の作業でスケールを溶解）を想定した溶解剤のスクリーニングを行い、濃塩酸を選定した。濃塩酸は、①価格が安い、②比較的低い濃度で、スケール溶解が可能であるメリットがある。まず、洗浄用の木製槽（600mm×600mm×600mm、内容積216L）に溶解剤を調整し、スケールが析出した樹脂製熱交換器（8.2.1章で記載）を浸漬した。スケール溶解前後の比較をしやすいよう、熱交換器の1/3程度を浸漬し、スケール溶解を行った。

表8 スケール溶解剤の濃度と溶解時間

スケール溶解剤	溶解時間	溶解剤量	希釈水量	溶解剤希釈量
濃塩酸	1時間	8kg(6.8 L)	72kg(72 L)	10 wt%(8 vol%)



(a) スケール溶解実験状況 (b) 溶解剤浸漬箇所

図32 スケール溶解実験状況と熱交換器の溶解剤浸漬箇所

図33に濃塩酸10wt%でスケール溶解した源泉流れに面した側（スケール析出量が反対側よりも多い）の熱交換器外観の経時変化を示す。スケール固着量が多いと考えられる源泉側でも1時間でスケールが溶解され、全体として9割程度のスケールが除去されることを確認できた。

次に、濃塩酸濃度のスケール溶解に与える影響についてピーカースケールで評価した。各洗浄剤を蒸留水で溶解または希釈し、溶液80gを調整した。次に、スケール付着試験片を溶液に投入し、設定時間放置した。試験片長さは約90mm、スケール付着厚みは0.24～0.94mm、付着量は0.07～0.1g/cm²（2.4～3g）であった。濃塩酸濃度を5wt%から20wt%に調整したスケール溶解液にそれぞれ試験片を浸漬し、時間経過ごとに試験片の重量変化からスケール除去率を求めた。図34に各濃度の濃塩酸希釈水に対するスケール除去率の経時変化を示す。10wt%以上の濃度では、30分でスケールが完全溶解した。5～15分までは濃塩酸濃度による差が顕著に見られたが、20分以降はほぼ同等のスケール除去率であった。また、

8 wt%では90分でスケールは完全に溶解したが、5 wt%では180分でも完全に溶解しなかった。ここでこの実験条件では、神恵内村D施設での熱交換器の状態と異なり、熱交換器細管同士が近接している状態が考慮されておらず、D施設での実験よりもスケールが完全に溶解する時間が短いと考えられる。

このため、熱交換器細管同士が近接したテストピースを作成し、実機の熱交換器のスケール溶解に近い条件で実験を行った。テストピースとして、樹脂製熱交換器の細管を120mm～150mmに切断し、離隔6mmで3本接続し作成した。テストピースの数は、長時間溶解の場合6試験体、短時間溶解の場合9試験体とした。テストピース末端部から80mmスケール溶解液を浸漬し、時間経過ごとにテストピース重量を測定することにより、重量の減少量からスケール除去率を求めた。なお、濃塩酸濃度は長時間溶解の場合10wt%、短時間溶解の場合、15wt%に設定した。

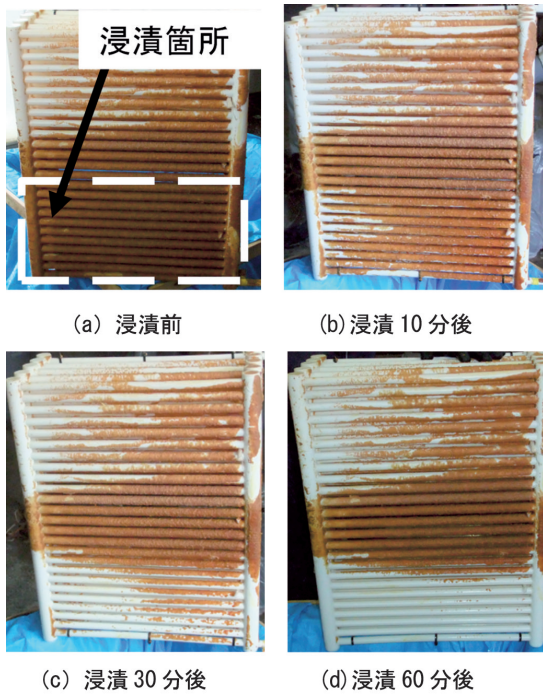


図33 スケール溶解時の熱交換器（源泉側）外観（濃塩酸10wt%）

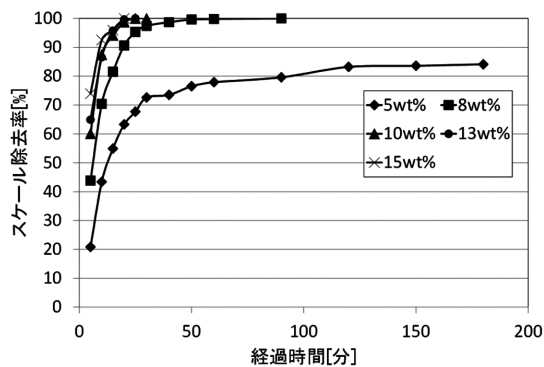


図34 濃塩酸希釈水に対するスケール除去率の経時変化

図35に濃塩酸濃度10wt%（長時間溶解）におけるスケール溶解前後の試験体の外観を示す。経過時間120分以上で、どのテストピースも90%以上のスケール除去率を示し、スケールは充分溶解されることが確認できた。図36に濃塩酸濃度15wt%（短時間溶解）におけるスケール溶解前後の試験体の外観を示す。経過時間30分以上で、どのテストピースも90%以上のスケール除去率を示し、スケールが充分溶解されることが確認できた。



(a) 溶解前



(b) 溶解後

図35 スケール溶解前後の試験体の外観
(濃塩酸濃度10wt%)



(a) 溶解前



(b) 溶解後

図36 スケール溶解前後の試験体の外観

9. 温泉排湯を利用する際の熱交換器の選択

以上の結果をもとに、本熱交換器の温泉施設への導入にあたって、事前調査、給湯予熱システム設計、給湯予熱システムの施工と導入効果の確認、システムの維持管理、給湯予熱システム導入事例について、「温泉の源泉、排湯と樹脂製熱交換器を用いた給湯予熱システム導入の手引き」⁹⁾にまとめた。

図37に温泉排湯を利用する際に熱交換器を選択するためのフローチャートの例を示す。本樹脂製熱交換器は金属製のプレート熱交換器のように単位設置体積あたりの熱交換量や熱通過率は高くない。温泉熱を効率良く回収するためには、金属製のプレート熱交換器の利用を基本としながら、①pHが低い温泉水を利用するケース、②浮遊物質が多く浸漬形の熱交換器を使う必要があるケース、③成形（規格）品を用いることにより施工や事前の採熱設計が容易になるケース等で、樹脂製熱交換器を利用する等、ケースバイケースで熱交換器を選択していくとよいと考えられる。

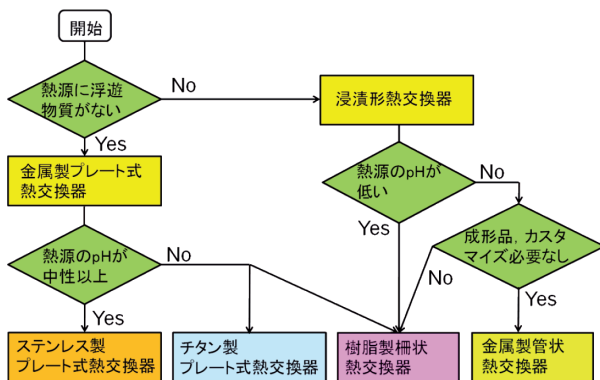


図37 熱交換器を選択するためのフローチャートの例

10. まとめ

未利用エネルギーの一つである温泉熱を活用するにあたって、従来の金属製プレート熱交換器の課題であった金属部材の腐食や目詰まりを解決するため、従来の樹脂製管状熱交換器よりもコンパクトな柵状浸漬形熱交換器を開発した。これを温泉・浴場施設の特に排湯熱を回収して給湯を予熱するシステムに導入して実証試験を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) プロトタイプ熱交換器の大きさは幅、高さ、奥行きがそれぞれ893、1023、560mmである。外径φ27mmのヘッダ管に20mmピッチで孔を開け、そこに外径φ13mmの細管を40本熱融着させパネル状とし、8枚のパネルと9枚のパネルを熱融着によりヘッダ管と連結し、合計17枚配置したものである。使用材料はPPRとした。
- (2) 熱交換器内の水の流量が17,34L/minである時、槽入口温度と熱交換器内の水の入口温度の差が20℃における熱交換能力（計算値）はそれぞれ13.96、18.31kW、熱交換器内の水の出口における昇温温度（計算値）は12.1、7.7℃であった。
- (3) 熱交換器構成材料であるPPR試験片の引張降伏強さは2ヶ月間で変化が見られず、溶出試験においてもJIS規格の規定値を超える溶出は認められなかった。
- (4) 任意の槽入口温度、熱交換器入口温度の差と熱交換器内

に通水する流量条件から、熱交換能力、熱交換器出口の温度の推定手法を確立した。

(5) 本熱交換器と温泉施設の排湯熱を利用した給湯予熱システムは温泉施設で使用する給湯用の井水等を直接、又は間接的に熱交換でき、温泉施設の事情にもとづきシステムの選択ができる。

(6) 浮遊物質が少ないA施設における積算熱交換量は110.8 kWh/日、省エネルギー性は平均33.6%、C施設における積算熱交換量は319.8kWh/日、省エネルギー性は平均43.0%であった。積算熱交換量や省エネルギー性は徐々に低下している。熱交換器表面に付着した汚れに起因する熱抵抗によるものと考えられるが、洗浄により回復が認められる。

(7) 1日あたりのランニングコストはA施設で平均1,123円、C施設で平均2,617円削減となり、年間350日営業でA施設、C施設で、39万円/年、92万円/年相当であった。投資回収年数はA施設では5年程度、C施設では7年程度となった。

(8) 熱交換器に付着した浮遊物質は、汚水用水中ポンプを用いて、熱交換器に吹きつけることにより取り除く。浮遊物質が多い場合は、上水を吹きつけてこれを除くことができる。洗浄頻度は熱交換量の低下具合を勘案して決める。

(9) カルシウムスケールが付着する温泉でスケール析出実験を行った結果、経過日数158日でスケールが厚み0.21~0.84mm析出し、熱交換量は約15%低下した。半年に一回以上程度のスケール除去が必要であると考えられる。スケールの溶解除去方法として、濃塩酸希釈水を用いた処理を選択し、濃塩酸濃度10wt%、溶解時間120分で、または15wt%、溶解時間30分で90%以上のスケールが除去できることがわかった。

(10) 本熱交換器の温泉施設への導入にあたって、事前調査、給湯予熱システム設計、給湯予熱システムの施工と導入効果の確認、システムの維持管理、給湯予熱システム導入事例について、「温泉の源泉、排湯と樹脂製熱交換器を用いた給湯予熱システム導入の手引き」にまとめた。

(11) 温泉熱を回収する際には、ケースバイケースで熱交換器を選択していくと良い。樹脂製熱交換器は①pHが低い温泉水を利用するケース、②浮遊物質が多く浸漬形の熱交換器を使う必要があるケース、③成形（規格）品を用いることにより施工や事前の採熱設計が容易になるケース等での利用が効果的である。

謝辞

本研究で使用した万能材料試験機は、公益財団法人JKAの機械振興補助事業により整備されました。ここに記して感謝いたします。

また、本研究の実証試験場所を石狩市、登別温泉株式会社、神恵内村よりご提供をいただきました。関係者に深く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) 北海道経済産業局：「熱利用 DE “ヒートアップ” !!～熱利用事例のご紹介～」，(2013)
強酸性温泉水によるチタン製熱交換器の腐食に関する調査
- 2) 飯野潔ほか：材料と環境，Vol.63，No.11，(2014-11)，pp.557-561
- 3) 白土博康ほか：空気調和・衛生工学会論文集，158，(2010-5)，pp.15-21
- 4) 白土博康ほか：空気調和・衛生工学会論文集，164，(2010-11)，pp.49-54
- 5) 白土博康ほか：空気調和・衛生工学会論文集，189，(2012-12)，pp.47-54
- 6) (地独)北海道立総合研究機構，(株)テスク：温泉の源泉，排湯と樹脂製熱交換器を用いた給湯予熱システム導入の手引き，(2016-3)

ホタテガイ中腸腺由来吸着剤による廃電子基板からの貴金属回収技術

富田 恵一, 若杉 郷臣

Noble Metals Recycle from Waste Printed Circuit Board Using Mid-Gut Grand of Scallop

Keiichi TOMITA, Motoomi WAKASUGI

抄 録

小型家電廃棄物等の電子基板に含有する金、銀等の貴金属を対象にして、仮焼、浸出、ホタテガイ中腸腺廃棄物由来吸着剤を用いた吸着、ばい焼の工程からなる貴金属回収処理フローを考案し、各工程の最適な処理条件を検討した。廃電子基板約2kgの処理では、全工程で金回収率は80%、回収物は重量比で約1/1,000に減量化し、回収物中の貴金属含有量は金と銀の合計で37%であった。

キーワード：貴金属、回収、ホタテガイ、電子基板、都市鉱山

Abstract

Focusing noble metals such as gold and silver, which were involved on the printed circuit board in small home-electronic device wastes, new noble metal-recovery processing flows consisted of calcination, leaching, adsorption using the adsorbent originated from the mid-gut grand of scallop, and roasting were constructed and the most appropriate treatment conditions were determined in each of the processing. When a bench-scale recovery test from the printed circuit of about 2kg was carried out under the optimum conditions, recovery efficiency of gold was 80% in the entire process and recovered materials were decreased up to 1/1000 in mass for the printed circuit board. Then noble metal content implying total contents of gold and silver was 37% in the recovered materials.

KEY-WORDS : Noble metal, Recovery, Scallop, Printed circuit board, Mid-gut grand, Urban mine

1. はじめに

北海道において水産加工場から排出されるホタテガイ中腸腺は、廃棄物として年間3万トン程度発生している。その一部は含有するカドミウムを除去・希釈し、飼料や堆肥等に利用されているが、高度な利用は進んでいない。筆者等は、このホタテガイ中腸腺が酸性下で貴金属類に対する高い吸着能を有し、銅、鉛等のコモンメタルに比較して高い選択性を有することを報告してきた¹⁾。生物系の金属吸着剤はいくつか検討されているが、金属に対する吸着性や選択性を向上させるためにアミノ化等の化学修飾が必要な場合が多い²⁾。これに対して、ホタテガイ中腸腺は、簡易な脱脂処理を施すのみで貴金属の吸着能が得られている。

一方、小型家電リサイクル法の施行とともに廃小型家電の回収が始まっており、今後、その回収量はさらに増大すると試算されている³⁻¹⁴⁾。廃小型家電の電子基板には金等の貴金属が比較的高濃度に含まれている¹⁵⁾。しかし、道内には非鉄金属の精錬所がなく、焙焼後に道外の精錬所に輸送しているか、回収後単に保管されている例も多い。道内で貴金属を濃縮減容化できれば、輸送及び精錬コストの削減により貴金属のリサイクルが促進し、今後の回収量増加に対応可能となると期待される。

本研究では、廃棄物であるホタテガイ中腸腺の新たな高度利用法として、鉄、銅等のコモンメタルが多量に含まれている廃電子基板から貴金属濃縮回収フローを考案し、各工程の処理条件を検討した結果について報告する。

事業名：外部資金研究（環境省 環境研究総合推進費（補助金））

課題名：ホタテガイ中腸腺を用いた廃電子基板からの貴金属回収技術の開発（平成26～27年度）

2. 実験方法

2.1 試料等の準備

2.1.1 廃電子基板

一般家庭及び事務所から廃棄されたパソコンを中心に他の小型電子機器等も解体し、放熱フィン等を除いた廃電子基板を取り出した。それを刃巾20mmの2軸型剪断破砕機（氏家製作所製グッドカッターUG168-20-360型）に2回通して破砕した。図1に破砕前後の電子基板を示す。



図1 破砕前後の電子基板

(1) 分析用試料

廃電子基板の破砕物を振動ミルで繰り返し粉碎し、篩目1.18mmを全通させ分析用試料とし、蛍光X線（XRF）分析装置（リガク製ZSX Primus II型）を用いて、ファンダメンタルパラメーター法により定性・半定量分析を行った。

また、湿式分析により粉碎試料中の金を定量した。電子基板には難分解性の素材も使用されているため¹⁵⁾、硝酸、過塩素酸、ふっ化水素酸による酸分解後、残渣をアルミナ坩堝中で過酸化ナトリウムによるアルカリ融解処理を行い完全溶解させた。その試料溶液について、誘導プラズマ発光分光分析法（島津製作所製ICP発光分光分析装置ICPS-8100特型、以下、ICP-AES）により、鉄の干渉を受けない測定波長267.595nmで金を定量した。この値を固体濃度に換算して、浸出率等を算出する際の基準に採用した。

(2) 浸出試験用試料

破砕物をアルミナ角型坩堝に入れ、常温から仮焼温度450℃まで3hで昇温、5h保持した。その仮焼物を振動ミルで繰り返し粉碎後、篩目1.18mmの篩を全通させたものを浸出試験用試料に採用した。

2.1.2 ホタテガイ中腸線由来吸着剤

図2に、北海道内浦湾沿いの水産加工場からボイル後に排出されたホタテガイ中腸線を冷凍保存、解凍した試料について、既報¹⁾に準じた吸着剤の調製方法を示す。中腸線の混合粉碎にはプロペラ式ミキサーを使用し、脱脂処理や酸洗浄等の固液分離には500mL遠心管による遠心分離を行った。図3に得られた吸着剤の外観写真を示す。

2.1.3 試薬

各種化学処理には、電子工業用ELグレード硝酸と特級塩

プロペラ式ミキサー
 ←ボイルホタテガイ中腸線500g
 ←エタノール500mL
 粉碎（5回に分けて）
 ポリびん
 ←塩酸25mL
 混合後、遠心分離
 3000rpm, 10min（3つに分けて）
 固相
 ←塩酸(1+9)150mL×3
 混合後、遠心分離
 3000rpm, 10min（3つに分けて）
 固相
 3回
 繰り返し
 返す
 ポリびんに移し、冷蔵保管 343.52g回収

図2 ホタテガイ中腸線由来吸着剤の調製方法



図3 ホタテガイ中腸線由来吸着剤の外観写真

酸を用いた。浸出に使用した王水は、塩酸と硝酸を容積比で3:1に混合して1h以上放置してから使用した。これを王水原液とし、王水原液20、50mLを純水で希釈し100mLにした希釈王水を、それぞれ王水濃度0.2、0.5と表記して使用した。

湿式分析用には、電子工業用ELグレード硝酸と、原子吸光分析用塩酸、過酸化水素水、過塩素酸、硫酸、ふっ化水素酸、特級過酸化ナトリウムを使用した。また、各元素分析用金属標準溶液として、SPEX製assurance標準溶液（各1000mg/L）を希釈して用いた。

各種化学処理及び湿式分析用の純水は蒸留イオン交換水を用い、分析等にはELGA-オルガノ製超純水製造装置PURELAB ultra Analyticで精製した超純水を使用した。

2.2 検討した濃縮回収フローの構成

図4に、ホタテガイ中腸線由来吸着剤を用いた貴金属回収フローを示す。廃電子基板を破砕後、仮焼して樹脂を分解し、酸を用いて金を含む金属を浸出する酸浸出工程、その浸出液にホタテガイ中腸線由来吸着剤を加え、洗浄により貴金属を濃縮した吸着剤をばい焼して粗貴金属を得る吸着・回収工程の処理条件を検討した。

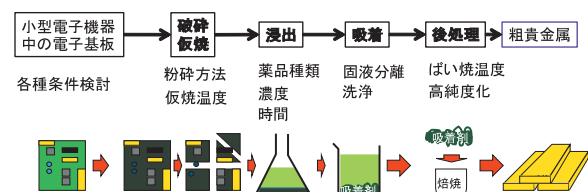


図4 検討した回収フロー

2.3 酸浸出処理条件の検討

2.3.1 最適仮焼温度

分析用試料5.0gをアルミナ製坩堝（サイズB1型、150mm角型のいずれか）に入れ、電気マッフル炉中250、350、450、550℃で仮焼した。試料の自燃による温度上昇を防ぐため、常温から所定温度まで3hで昇温、5h保持、その後自然放冷により常温に戻した。この仮焼物に王水原液50mLを添加、2h浸漬、不溶解物を5種C濾紙によりろ過後、浸出した金をICP-AESにより定量することにより適切な仮焼温度を検討した。

2.3.2 酸の浸出条件

浸出試験用試料を3.86g（仮焼前の5.00gに相当）PP製300mLビーカーに入れ、塩酸、硝酸、王水についてそれぞれ50mL添加、2h浸漬、ろ過後、ICP-AESにより金の定量を行った。王水量5、10、25、50mLの浸出により適切な酸量を、王水濃度1（原液）、0.5、0.2の浸出により適切な酸濃度を、0.5h、2.0hの浸出により適切な時間を検討した。

2.3.3 浸出試験用試料における粉碎

浸出試験用試料は仮焼後、<1.18mmまで振動ミルで粉碎されている。粉碎効果を調べるため、電子基板破砕物を仮焼後、粉碎せずに浸出試験を行った。破砕物試料は、採取部位による試料偏析の影響を低減するため、試料量を75g（仮焼前で97g相当）、王水原液量は750mLで浸出試験を行った。なお、試料中樹脂を十分に酸化分解させるため仮焼時間は45hとした。

2.4 吸着・回収処理条件の検討

2.4.1 吸着処理における王水濃度

吸着処理における適切な王水濃度の検討では、王水濃度1（原液）、0.5、0.2、0.1、0.05、0.02の希釈液に金標準液を加え、金濃度10mg/L溶液を調製し、ホタテガイ中腸由来吸着剤0.40g、王水液40mL、処理時間30minで行った。PP製100mLビーカーを用い、マグネチックスターラーにより300rpmで攪拌して吸着処理を行った。吸着後、50mL遠沈管で遠心分離し、酸分解後、塩酸と硝酸混酸酸性としてICP-AESにより金を定量した。

2.4.2 吸着処理における吸着剤量

吸着処理における適切な吸着剤量の検討では、浸出試験後の金浸出液を王水濃度0.1（金濃度7.03mg/L）に希釈して用いた。その希釈浸出液40mLに対し、ホタテガイ中腸由来吸着剤を0.2、0.4、0.8、1.6g（液固比200、100、50、25mL/g）加え、2.4.1項と同様の操作にて試験を行った。

2.4.3 吸着剤の洗浄による再使用の検討

吸着処理後の吸着剤に含まれる卑金属などの目的外不純物

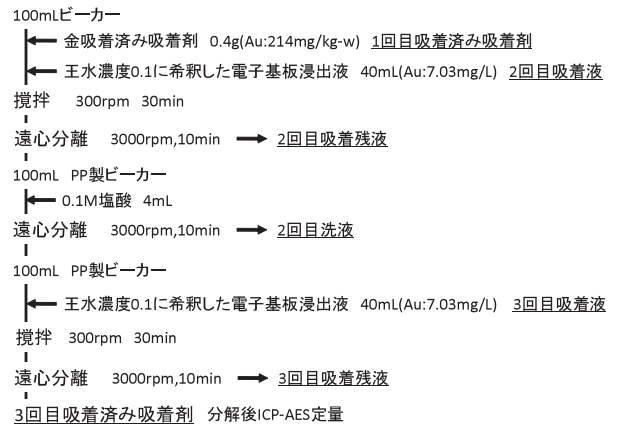


図5 吸着剤再使用検討フロー

を除去するため、吸着処理後、遠心分離した吸着剤2.0gに0.1M塩酸20mLを加え、マグネチックスターラー300rpm、30minで攪拌し、洗浄した。遠心分離により、吸着剤を主とする固分と洗浄液を主とする液分に分け、ICP発光分光分析法により元素を半定量した。

さらに、再度希釈浸出液の吸着試験を繰り返し、洗浄による吸着剤の再使用について検討した。試験フローを図5に示す。吸着後の残液及び洗液の金濃度を測定して再使用時の吸着率を算出した。

2.4.4 吸着剤の分離方法の検討

吸着処理後の吸着剤の分離を遠心分離器で行う場合、強酸溶液で使用可能な高価な装置が必要になる。装置コストを考慮し、自然沈降による吸着剤の固液分離について検討した。

吸着剤中に含まれる沈降しにくい微粒子をあらかじめ除去するため、吸着剤270gを0.1M塩酸3Lに分散させ、1h沈降後、微粒子を含む上澄みを廃棄する処理を2回行った。この微粒子除去吸着剤50gを用いて、王水濃度0.1まで希釈した浸出液5Lを使用した2.3.4節と同様の吸着試験及び0.1M塩酸500mLによる洗浄処理を行い、吸着処理後の残液、洗浄液、固相の金濃度を定量した。この際の吸着試験及び洗浄処理後の固液分離は、1hの自然沈降分離により大部分の上澄みを除去する方法とした。なお、洗浄処理後の固相の脱水時のみ遠心分離処理を併用した。

2.4.5 吸着剤の金回収におけるばい焼温度

吸着・洗浄後の吸着剤から、貴金属を回収するためのばい焼温度を検討した。吸着剤約30gを用い、500、600、700、800℃で、3hばい焼試験を行い、吸着剤の風乾重量に対する重量変化から最適ばい焼条件を検討した。焙焼試験は、マッフル炉、容器にアルミナ製坩堝（サイズB1型又はB3型）を用いた。

3. 結果と考察

3.1 廃電子基板の組成

表1に、XRFによる分析用試料の半定量分析結果を示す。電子基板は樹脂を含むことから炭素が多く、基板強化のためガラス繊維が使用されており、けい素、アルミニウムも含まれていた。また、難燃剤由来と思われる臭素が検出された。

表1 電子基板のXRF分析結果

元素	濃度(%)	元素	濃度(%)	元素	濃度(%)
O	37	Br	1.0	P	0.15
Si	17	Mg	0.48	Si	0.12
Cu	15	Ba	0.35	Ag	0.07
Al	11	Sb	0.34	K	0.06
Ca	8.4	Ni	0.27	Sr	0.06
Sn	2.8	Ti	0.22	Mn	0.03
Fe	1.7	Cl	0.19	Zr	0.02
C	1.4	F	0.16	Au	0.01
Pb	1.4	Cr	0.16		
Zn	1.3	Na	0.15		

重金属類は銅、すず、鉄、鉛が1%以上含まれており、金は0.01%程度検出された。本試料を湿式分解後、金を定量して基板中の濃度に換算すると130mg/kgとなり、これを基準に浸出率等を計算した。

3.2 酸浸出処理条件の検討

3.2.1 最適仮焼温度

図6に、仮焼温度、金浸出率、質量残存率の関係を示す。1.18mm以下まで粉碎された電子基板に含まれる金は、王水により未仮焼（処理温度25℃）で約60%が、450℃以上仮焼で90%以上が浸出されることがわかった。表2に、550℃仮焼後の電子基板のXRF分析値を示す。炭素含有量が大きく減少しており、樹脂等の有機物が少なくなっている。この結果から、高温仮焼により樹脂が除かれ、樹脂にモールドされていた金が酸と接触し、完全に溶解したと考えられる。

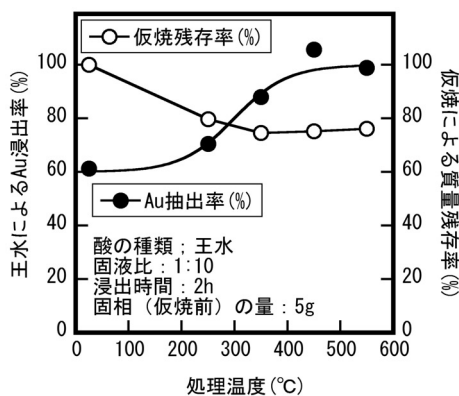


図6 金の浸出率に対する仮焼温度の影響

表2 550℃で仮焼した電子基板の組成

元素	濃度(%)	元素	濃度(%)	元素	濃度(%)
O	31	Pb	1.1	P	0.11
C	26	Zn	0.60	F	0.11
Si	11	Cl	0.36	S	0.09
Al	9.4	Mg	0.30	Ag	0.05
Cu	6.5	Sb	0.24	K	0.05
Ca	5.7	Ba	0.24	Sr	0.04
Br	3.8	Ni	0.23	Mn	0.03
Sn	1.7	Ti	0.17	Zr	0.01
Fe	1.4	Cr	0.12	Au	0.01

3.2.2 酸浸出条件

図7に、異なる酸を用いた金浸出率を示す。王水を使用することにより90%が浸出されており、王水以外の酸では溶解力が不十分であることが確認された。硝酸単独で金が浸出されたが、これは、仮焼後もわずかに残っている塩素化合物や臭素化合物が硝酸により酸化され、塩素や臭素となり金を酸化溶解している可能性があるが、詳細は不明である。

図8に、王水原液の量に対する金浸出率を示す。浸出試験用試料3.83gに対し、王水原液10mL以上で約90%浸出率であった。しかし、液量10mLは固相が浸漬に最低限必要な液量と観察され、安定した金浸出率を得るために安全を見て25mL以上の液量が望ましいと考えられる。

図9に、各王水濃度に対する金浸出率を示す。王水濃度0.5以上で約100%の浸出率が得られた。王水原液50mLでの浸出時間を0.5hと2hで検討した。いずれも90%以上の金浸出率が得られた。

以上の結果をふまえ、各浸出条件検討において浸出率90%以上が得られる必要条件の組合せにおける浸出試験を行った。すなわち、浸出試験用試料3.83gに対し、王水濃度0.5、王水液量25mL、浸出時間0.5hで浸出試験を行った。その結果、94%の金浸出率が得られた。

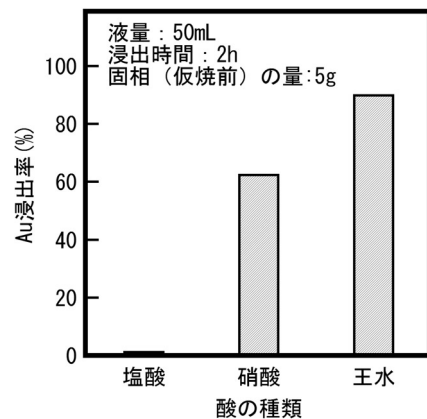


図7 金の浸出率に対する酸の種類の影響

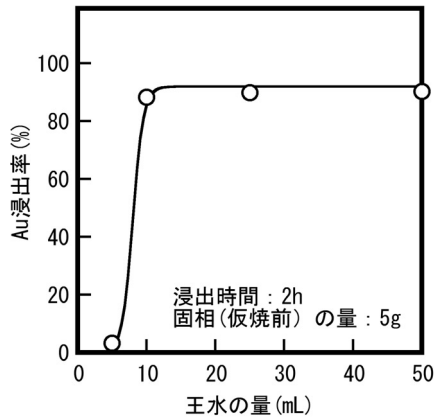


図8 王水の量に対する金浸出率の影響

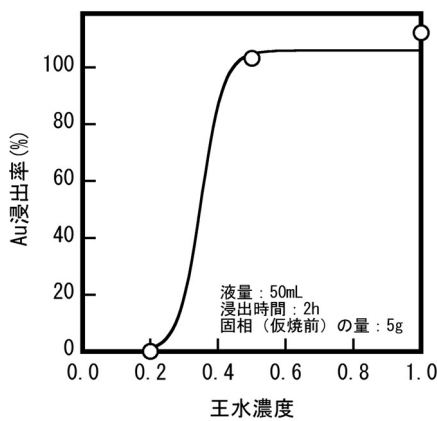


図9 王水濃度に対する金の浸出率

3.2.3 浸出試験用試料における粉碎の効果

図10に、破碎及び仮焼後、未粉碎試料と振動ミルで粉碎試料における金浸出率を示す。粉碎試料で浸出率が高いことが確認されたが、未粉碎（最大粒径は約20mm）でも80%の金浸出率が得られたことから、処理コストを考慮し粉碎工程を省略するフローで検討することにした。

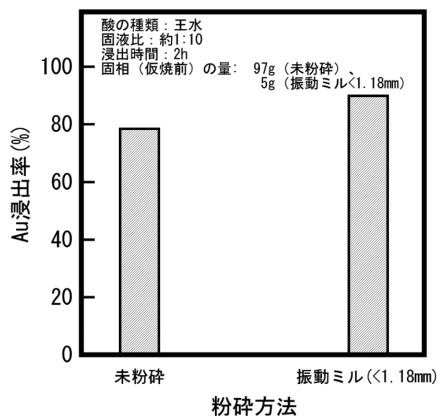


図10 金の浸出率に対する粉碎の効果

3.3 吸着剤による金吸着に関する各種条件の検討

3.3.1 吸着処理における王水濃度

図11に、各王水濃度に対する金吸着率を示す。王水濃度0.2以上で著しく吸着率が低下した。王水濃度0.5以上では吸着剤の発泡、褐色への変色が観察された。王水濃度0.2以上では吸着剤の変質により吸着能が低下したか、吸着した金が王水へ再溶解した可能性が考えられる。

3.3.2 吸着処理における吸着剤量

図12に、吸着剤量の比（液固比mL/g）に対する金吸着率を示す。液固比の増加に伴い金吸着率が低下し、液固比100で吸着率は80%となった。液固比が大きい場合、少量の吸着剤で浸出液の処理が可能となり、貴金属濃縮率も向上し後工程の規模を縮小化できると推測される。

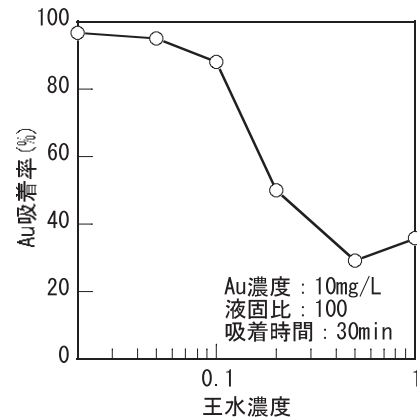


図11 王水濃度に対する吸着率

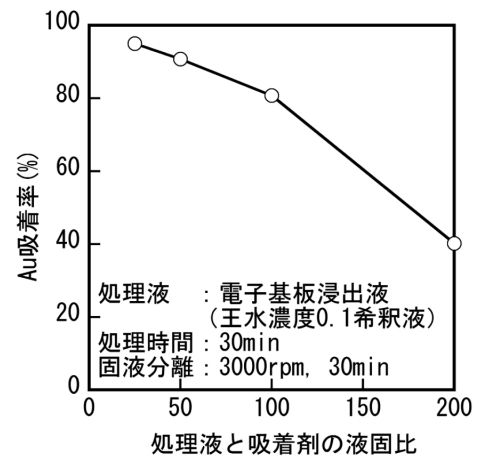


図12 吸着剤の液固比に対する金吸着率

3.3.3 吸着剤の洗浄による再使用の検討

表3に、洗浄後、各元素で固分（吸着剤が主）中の濃度と液分（洗浄液が主）中の濃度の比を示す。濃度の比が大きい元素は、吸着剤に残留し塩酸洗浄により溶出しにくいことを示している。金、りん、硫黄等は洗浄で除去されにくくなるのに対して、卑金属の鉄、鉛、銅等は容易に除去されることが確認された。

表4に、洗浄後の吸着剤を用いて吸着試験した結果を示す。吸着率は、2回目吸着試験で78.1%、再洗浄後の3回目吸着試験で27.8%まで低下し、洗浄による吸着剤の再使用は困難であることがわかった。

3.3.4 吸着剤の分離方法の検討

自然沈降分離において、最終的に回収した吸着剤に金が約95%回収されており、残液には約5%、洗浄に使用した0.1M塩酸（洗液も含む）に洗い出された金は0.43%とわずかで、十分な回収が可能であることがわかった。

表3 各元素の固分中濃度と液分中濃度の比

元素	濃度比	元素	濃度比	元素	濃度比
Au	404	Br	15	Pb	4
P	155	Cd	15	Cr	4
S	144	Fe	10	Al	4
Ag	83	Na	9	Mn	3
Sn	74	B	9	Zn	3
Mg	22	Ba	6	Ni	3
Sr	21	Ca	6	Cu	3

表4 吸着剤の再使用試験結果

吸着回数	試料	濃度 (mg/L)	Au量 (μg)	吸着率 (%)
2	吸着液(希釈浸出液)	7.03	281	78.1
	吸着残液(遠心分離後液分)	1.54	61.5	
	洗液(洗浄・遠心分離後液分)	0.344	1.378	
3	吸着液(希釈浸出液)	7.03	281	27.8
	吸着残液(遠心分離後液分)	5.07	203	

3.3.5 吸着剤の金回収におけるばい焼温度

図13に、各焙焼温度の重量残存率を示す。700℃以上では残存重量が一定になり、ホタテガイ由来有機物の完全除去には700℃以上の温度が必要であることがわかった。

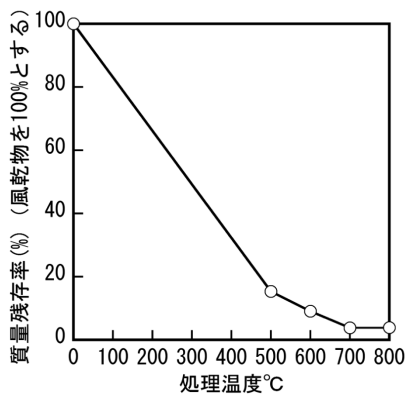


図13 吸着剤の焙焼試験結果

3.5 回収プロセスの検討

図14に、廃電子基板から貴金属を含む焙焼物を得るまでの回収プロセスフローを示す。廃電子基板2,119gを用いて、ベンチスケールでのホタテガイ中腸腺由来吸着剤を用いた、貴

金属の回収試験を実施した。吸着剤に含浸している卑金属をより除くため、洗浄回数を3回とした。本回収試験におけるマスバランスを図15に示す。得られた粗貴金属の組成を表5に示す。廃電子基板に含まれている金の約80%が回収可能で、重量比として約1/1,000まで減容化した粗貴金属として回収可能であることがわかった。

回収プロセスにおいて、浸出処理時の液温は90℃以上に到達したことから、規模の大きな実プラントレベルでは、温度上昇とともに急激な溶解に伴うガスの発生に注意する必要があると考えられる。

焙焼物にはホタテガイ中腸腺由来の二酸化けい素が含まれているため、実際に焙焼物1gにふっ化水素酸を20mL加え、乾固、焙焼し、質量が0.37g減少した。しかし、焙焼物の状態で電子基板に対して質量比で大きく濃縮されるため、ふっ化水素酸を扱う設備を導入しなくても、この形態のままで精錬所に送付する方法が望ましいと考えられる。

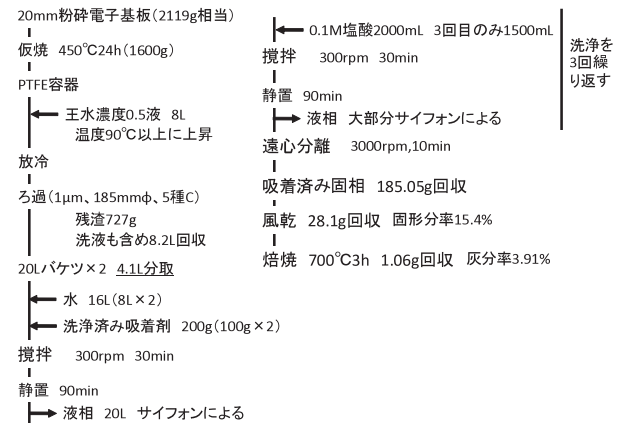


図14 ベンチスケールでの処理フローと結果

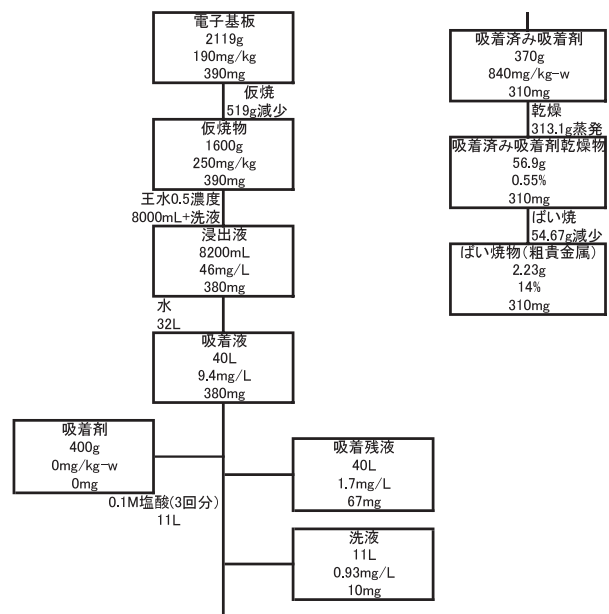


図15 電子基板2.12kg処理時のマスバランス

表5 得られた粗貴金属の組成

元素	濃度(%)	元素	濃度(%)	元素	濃度(%)
SiO ₂	36	Br	1.4	CaO	0.10
Ag	24	Sb ₂ O ₃	1.3	SrO	0.09
Au	13	PdO	0.81	ZrO ₂	0.08
P ₂ O ₅	8.8	Cl	0.45	Cr ₂ O ₃	0.08
Fe ₂ O ₃	4.8	ZnO	0.24	MgO	0.06
CO ₂	3.4	PbO	0.20	MoO ₃	0.03
CuO	2.4	TiO ₂	0.12	SO ₃	0.02
SnO ₂	1.7	K ₂ O	0.11	Na ₂ O	<0.01
Al ₂ O ₃	1.5	NiO	0.10		

4. まとめ

- (1)粉砕した電子基板により仮焼温度と王水への金浸出について検討した結果、450℃以上で金を王水に90%以上浸出させることができた。450℃仮焼電子基板を対象に、酸の種類、量、濃度、処理時間等を変えて浸出試験を行った結果、浸出試験用試料3.83gに対し、王水濃度0.5、王水液量25mL、0.5h処理で90%以上の金浸出率が得られた。
- (2)ホタテガイ中腸腺由来吸着剤による吸着試験から、浸出液の希釈により王水濃度0.1、液固比100で吸着処理し、吸着剤を0.1M塩酸で洗浄することで約80%の金吸着率が得られた。
- (3)洗浄後の吸着剤の有機物の分解除去条件を検討した結果、処理温度は700℃以上必要であることがわかった。
- (4)以上の工程の最適化により構築した新規プロセスにより、廃電子基板約2kgを処理し、浸出工程で金浸出率約95%、吸着・洗浄工程で金吸着率80%以上、全工程で約80%の金回収率が得られた。吸着剤の焙焼により金と銀の合計で37%、不純物として二酸化けい素約40%、酸化りんを9%含有する回収物が得られた。電子基板に多量に含まれる鉄や銅の含有率は酸化物として5%以下に低減可能であり、高い除去特性を示した。また、本プロセスを適用する事により、廃電子基板から粗貴金属回収物は、重量比にて約1/1,000に減量した。

本手法は、特別な装置等が不要であり、廃棄小型家電等を収集している処理業者において、導入は容易で十分利用できることと推察される。使用している吸着剤の原料も道内で発生する廃棄物であり、他の生物由来吸着剤に比較²⁾しても化学修飾等が不要で簡易な処理で使用できるため、処理剤のコストは低減できる。今後、全体プロセスのコストを検討する必要があるが、減量による運搬コストの削減と貴金属濃縮による売却等の利益増により、設備的、経済的に実現の可能性があると考えられる。

謝辞

本研究は、環境省 環境研究総合推進費により実施された。また、使用した純水・超純水製造システム、ICP発光分光分析装置、ICP質量分析装置は、公益財団法人JKAの機械工業振興補助事業により整備された機器である。ここに、衷心より感謝の意を表する次第である。

参考文献

- 1) 富田恵一・若杉郷臣・高橋徹・長野伸泰：ホタテガイ中腸腺を用いた金属吸着材の試作，北海道立工業試験場報告，307，p.69-75，(2008)
- 2) 井上勝利：バイオマス廃棄物の有効利用による有害金属の除去及び有価金属の回収，Journal of MMIJ，Vol.123，p.59-67，(2007)
- 3) ㈱エコニクス：北海道のレアメタル資源調査及びリサイクルリングに関する研究報告書（2009）
- 4) 中村崇：小型家電のリサイクルー人工鉱床の展開ー，廃棄物資源循環学会誌，Vol.20，p.70-76，(2009)
- 5) 原田幸明：レアメタル類の使用状況と需給見通し，廃棄物資源循環学会誌Vol.20，p.59-69，(2009)
- 6) 吉田文和：都市鉱山の経済学ーエレクトロニクス製品を中心にー，Journal of MMIJ，Vol.126，p.166-171，(2010)
- 7) 南條道夫：都市鉱山開発ー包括的資源観によるリサイクルシステムの位置付け，東北大学選鉱精錬研究所彙報，Vol.43，No.2，pp239-251，(1987)
- 8) 加藤秀和：7. 都市鉱山の現実とレアメタル回収の可能性，日本エネルギー学会誌，Vol.89，No.4，pp.296-301，(2010)
- 9) 山末英嗣・中島謙一・醍醐市朗・松八重一代・橋本征二・奥村英之・石原慶一：家電製品の廃棄に伴うレアメタルの潜在的拡散量評価，日本金属学会誌，Vol.72，No.8，pp.587-592，(2008)
- 10) 原田幸明：わが国の都市鉱山は世界有数の資源国に匹敵，独立行政法人物質・材料研究機構プレス資料（平成20年1月11日），(2008)
- 11) 原田幸明：レアメタル類の使用状況と需給見通し，廃棄物資源循環学会誌，Vol.20，No.2，pp.49-58，(2009)
- 12) 東北経済産業局循環型産業振興課・株式会社三菱総合研究所：我が国における鉱種別 需要／リサイクル／用途等 資料，196PP.，pp.174-179，(2006)
- 13) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構金属資源開発調査企画グループ：非鉄金属のしおりー40鉱種の紹介ー，独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構，80PP.，pp.69-70，(2007)

- 14) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構金属企画調査部：鉱物資源マテリアルフロー2009，独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構，391PP., pp.281-293, (2010)
- 15) 貴田晶子・白波瀬朋子：川口光夫:使用済みパソコン中のレアメタル等の存在量と金属分析，廃棄物資源循環学会誌，Vol.20, p.59-69, (2009)

スパッタリングによる自動車エンブレム用ミリ波透過性金属皮膜の開発

斎藤 隆之, 坂村 喬史, 宮崎 俊之
土永 賢治*

Development of millimeter wave transmittable metal films for automotive emblems by sputtering

Takayuki SAITOU, Takashi SAKAMURA, Toshiyuki MIYAZAKI
Kenji TSUCHINAGA*

抄 録

自動車のミリ波レーダには、ミリ波透過性のエンブレムが必要とされる。金属光沢とミリ波透過性を両立する皮膜として、インジウムが既に実用化されている。インジウムは高価な金属であるため、スパッタリングを用いたより安価な金属皮膜の開発を試みた。その結果、錫と亜鉛の共晶合金の皮膜が十分なミリ波透過性を有していた。また、錫を第1層にしてアルミニウムを第2層に成膜した複層皮膜も透過性が良好だった。さらに第3層に錫を成膜すると、ミリ波透過性を損なわずに金属光沢が向上した。この複層皮膜により外装用自動車エンブレムを試作した。

キーワード：ミリ波透過性, 金属光沢, スパッタリング, 金属皮膜, 自動車エンブレム

Abstract

The automotive millimeter-wave radar requires the millimeter wave transmittable emblems. The Indium film which both metallic luster and millimeter wave transmittability can be made compatible has already been put into practice use. Since indium is an expensive metal, inexpensive metals coating with sputtering have been investigated. The film of the tin-zinc eutectic alloy had a sufficient millimeter wave transmittability. The multilayer coating that the second aluminum layer was formed on the surface of the first tin layer was also good millimeter wave transmittability. The three-layered film that the third tin layer was formed on the surface of tin-aluminum multilayer could achieve metallic luster and millimeter wave transmittability. The prototype of exterior automotive emblem was produced by using the multi-layered film.

KEY-WORDS : Millimeter wave transmittability, Metallic luster, Sputtering, Metal films, Automotive emblems

1. はじめに

2020年を目指して自動車各メーカーは自動運転技術の実用化を進めており、車周囲の障害物の検出にはカメラやミリ波レーダが用いられており、レーザーレーダ等のセンサも開発が進んでいる¹⁾。その中でもカメラとミリ波レーダの組合せが普及している。特にミリ波レーダは雨天や雪などの天候にほとんど左右されず遠方の障害物を検出できる特徴があり、

前方の障害物との距離を精度良く計測する方法として、多くの自動車メーカーで採用されている。この方法を模式的に図1に示した。ミリ波レーダは、多くの場合車体全面中央部のエンブレム後方に搭載されている。このためエンブレムには、金属光沢を備えた装飾性のほかにミリ波（波長：1～10mmの電波）透過性が必要となる。通常、エンブレムは樹脂に金属調のめっきやスパッタリング皮膜を施している。しかし金属光沢とミリ波透過性は基本的には相反する性質であり、こ

* 上原ネームプレート工業株式会社, * Uehara Name Plate Co., Ltd.

事業名：重点研究

課題名：樹脂基材への金属皮膜形成技術による高機能車載部品の開発

れらを両立させるため高価なインジウム（In）を用いる金属成膜技術が実用化されている²⁾。

本研究では、柔軟な樹脂製エンブレムに対する金属光沢とミリ波透過性を兼ね備えた新しい安価な金属成膜技術を開発し、実用化を目指した形状試作を行ったので報告する。

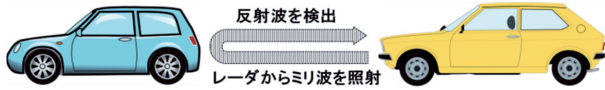


図1 ミリ波レーダによる距離の計測

2. ミリ波透過性のある既存の成膜技術と成膜指針

ミリ波の周波数は、30～300GHzである。現在、国内の自動車用レーダでは76～77及び78～81GHz領域のミリ波が主に用いられている。こうしたミリ波領域の透過性エンブレムはインジウムを用いた皮膜で実用化されている。スパッタリングによりABS樹脂上に形成したインジウム皮膜の電子顕微鏡画像の一例を図2に示す。このようにミリ波透過のための金属皮膜には連続した皮膜構造ではなく孤立した島状（不連続）構造が重要となる。電流が境界面で遮断され、表面抵抗率が大きくなり絶縁体として振る舞うためミリ波を透過する。にもかかわらず、可視光域（波長500nm程度）で金属光沢を有することができるのは、波長と金属粒子が同程度の大きさであり金属としての性質が現れるためと考えられる。

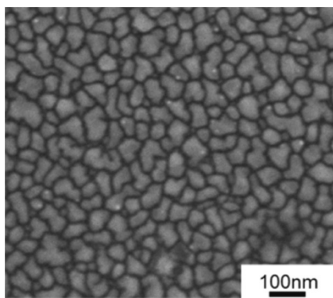


図2 スパッタリングによるIn皮膜

真空蒸着では、インジウムのほかに錫も島状構造を比較的容易に形成することが知られている³⁾。またスパッタリングにおいて、低融点で表面張力が大きければ粒状に隙間が生ずる、すなわち島状構造を形成しやすいことが指摘されている⁴⁾。インジウムと錫のバルク金属の融点はそれぞれ、157℃と232℃である。そこで一つ目の開発指針として、融点の低い合金を用い成膜を行うこととした。

井土らは³⁾、結晶構造が同一であり格子定数差が10%以内である少なくとも二種の金属であって真空蒸着では島状構造を相対的に形成しやすい金属と、相対的に形成しにくい金属

とをその順で切り替えてスパッタリングするステップを含んで金属皮膜を成膜することにより、その金属皮膜が金属光沢を呈し島状構造となりやすいことを報告している。そこで、錫などを第1層とし、2層目にアルミニウムなどの他の金属をスパッタリングにより成膜する複層構造の皮膜形成を二つ目の開発指針とすることとした。また本開発でのミリ波透過性の数値目標は、ある自動車メーカーの規格からエンブレムを透過したときの電磁波エネルギーの減衰量が-1.5dB以内とした。

3. 実験方法と評価

3.1 皮膜形成方法

純金属のターゲットにはインジウムのほか、錫、ニッケル及びアルミニウムを用いた。合金系ターゲットは安価・毒性がほとんどない錫をベースとした。錫は融点が232℃であり、共晶型の合金であればさらに低下する。2あるいは3元系合金で安価であることを念頭に置きSnBi（Sn:48wt%、Bi:52wt%）合金、SnAgCu（Ag:3wt%、Cu:0.5wt%、Sn残）合金及びSn9Zn（Sn:91wt%、Zn:9wt%）合金を選定した。これらの融点は順に、139、220、199℃である。これらの合金のターゲットは販売されていないため、SnAgCuについては市販はんだ材料を原料とし、ほかは純金属を配合した混合材料から鋳造により作製した。基材には、厚さ1mmのABS樹脂を用いた。成膜装置には図3に示すRF式スパッタリング装置（キャノンアネルバ製、SPF-332H）を用いた。成膜条件としては真空度が0.001Pa程度に到達した後、アルゴンガスを導入しその圧力（Pa）、投入電力（W）及びスパッタリング時間（s）をパラメーターとして皮膜形成を行った。ターゲットと基板の距離は60mmに固定している。



図3 RF式スパッタリング装置

3.2 皮膜の評価

3.2.1 形態と膜厚

作製した皮膜の膜厚は蛍光X線分析装置（堀場製作所製、XGT-5000）により薄膜FP法を用いて評価した。また、皮膜の島状構造を評価するために電界放出型電子顕微鏡（日本電子製、JSM-7001F）を用いて表面の微視的な表面形態を観察した。

3.2.2 表面抵抗

皮膜の表面抵抗率が大きくなるとミリ波を透過するため、簡易的にミリ波透過性を把握する目的で表面抵抗率 (Ω/\square) を測定した。表面抵抗率測定はおおむね $1 \times 10^8 \Omega/\square$ 以下では低抵抗率計 (三菱化学アナリティック製, ロレスター-GX) を用い、それ以上では高抵抗率計 (同社製, ハイレスター-UX) を用いた。実際の測定法は直流 4 探針法で、ある距離の抵抗を測定し、試料の形状で決まる係数を用いて表面抵抗率に変換している。自動車分野では良好なミリ波透過性を得るためには表面抵抗率で、 $1 \times 10^7 \Omega/\square$ 以上が目安とされており、評価の指標に用いた。

3.2.3 ミリ波透過性評価

エンブレム製品のミリ波透過性評価方法については、各自動車メーカーが独自に定めており、その詳細な仕様や評価方法は公表されていない。そのため、まず本報告では図 4 a に示す高周波ネットワークアナライザ (アジレント・テクノロジー製, E8362C) を用いた評価方法を独自に検討した。本装置は 10MHz~50GHz 及び 75~110GHz の電磁波の入力、透過特性及びこの領域の各種材料の誘電率を測定する装置である。ここでは電磁波エネルギーの減衰量 (dB) を測定することとした。評価サンプルは、一辺が 50mm の正方形で平板な試料を用い、高周波ネットワークアナライザに接続した送信アンテナからミリ波を試料に照射し、試料を透過して受信のアンテナに入射するミリ波の強度を測定した。測定周波数はミリ波レーダで使用され、かつ装置で可能な最大幅である 75~110GHz とした。また、再現性を高め、さらに測定系外側での不要な反射を抑制するために、図 4 b のようにアクリルレールの上にアンテナを設置するとともにアンテナ間の距離は 6 cm に設定した。さらに筐体間の多重反射抑制のため、アルミホイルで乱反射させて SN 比を向上させた。最終的に得られた同一試料の測定値の再現性はおおむね 0.3dB 以内だった。

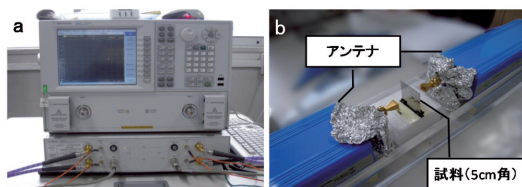


図 4 ネットワークアナライザ (a:本体, b:アンテナ)

4. 結果と考察

4.1 純金属の成膜

表 1 にインジウム, 錫, ニッケル及びアルミニウムの成膜結果を示す。SEM 像はすべて 5 万倍の観察結果である。表には膜厚と表面抵抗率の測定結果も併記している。インジウ

ムは幅広い成膜条件下において粒状の島状構造を示し、粒径がおおむね 300nm 以下にそろい島状構造が明瞭に形成される場合、 $10^6 \Omega/\square$ 以上の表面抵抗率を得ることができた。膜厚が 40nm 程度より大きくなると金属粒子が積層しながら連続構造の形態に移行した。一方、錫は粒子状を示すが表面抵抗率はインジウムの場合と比較して低い値を示した。投入電力 50W, アルゴンガス圧力 10Pa 及びスパッタリング時間 30s の成膜条件で表面抵抗率 $10^6 \Omega/\square$ 以上が得られたが、膜厚が 7 nm であり金属光沢は認められなかった。鎌田らは⁵⁾錫のスパッタリング成膜において膜厚 10nm 以下では金属光沢を消失することを報告しており、本報告の実験結果と一致している。ニッケルとアルミニウムについては多くの条件で成膜したが、島状構造が観察されず、同程度の膜厚のインジウムと比較し表面抵抗率は非常に小さかった。以上の結果から、ミリ波透過性評価にはインジウムと錫を選択した。

4.2 合金の成膜

Sn3AgCu と Sn9Zn についての成膜結果を表 2 に示す。Sn3AgCu 合金は島状構造が明確に生じるが、今回の成膜条件の範囲では $30 \Omega/\square$ 以上の表面抵抗率は得られなかった。同様に図表として示していないが SnBi 合金においても成膜条件により島状構造が見られたが、 $5 \times 10^2 \Omega/\square$ 以上の表面抵抗率は得られなかった。以上のことからこれら 2 種類の合金ではミリ波透過性は乏しいと判断しミリ波透過性評価から除外した。一方、Sn9Zn 合金は成膜条件 100W, 5 Pa, 10s (膜厚: 16nm) において $6.4 \times 10^3 \Omega/\square$ の表面抵抗が得られた。また表面形態の微細構造もインジウムに類似していた。そこで成膜時間を短く 8s とし膜厚を 12nm 程度とした皮膜が、金属光沢とともにミリ波透過性を両立すると予想し、ミリ波透過性評価を行った。

4.3 複層の成膜

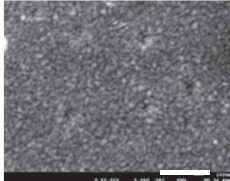
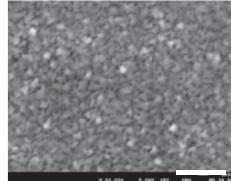
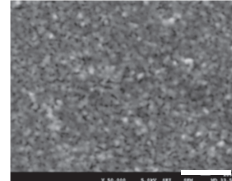
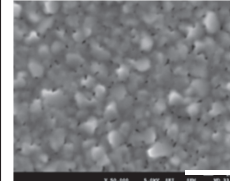
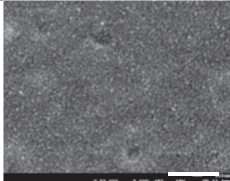
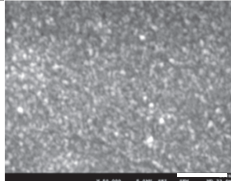
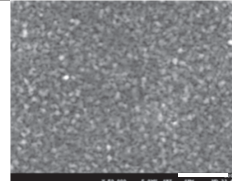
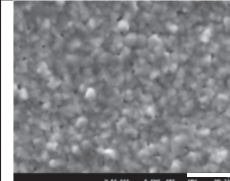
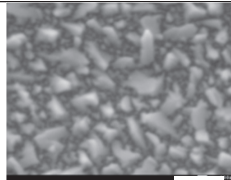
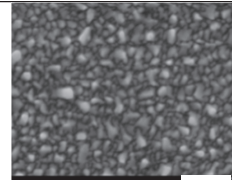
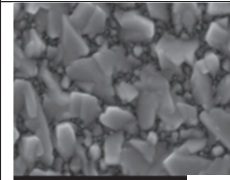
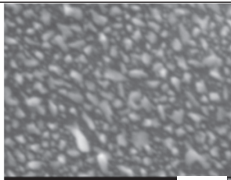
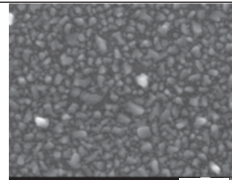
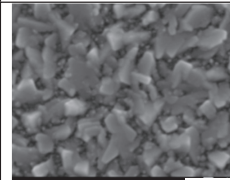
複層構造の皮膜として錫-アルミニウム (Sn-Al) 及び錫-クロム (Sn-Cr) 系の成膜を行った。クロムは単独ではミリ波透過性が期待できないが、複層化でアルミニウムのような効果を生ずる可能性が考えられ、錫の保護層にもなり得るため選定した。これら複層系の評価結果を表 3 に示す。しかし Sn-Cr 系については、 $1.8 \times 10^2 \Omega/\square$ 以上の表面抵抗率は得られなかった。一方、Sn-Al 系では微粒子から大きな粒子まで混在した複雑な島状構造を示しており、Al のスパッタリング時間が 12~15s の成膜条件で $10^7 \Omega/\square$ 以上の高い表面抵抗率が得られた。以上の結果から Sn-Al 系皮膜についてもミリ波透過性評価を行った。

表1 純金属のスパッタリングでの成膜結果

インジウム				
	投入電力：50W		投入電力：100W	
	成膜時間：10s	成膜時間：30s	成膜時間：10s	成膜時間：30s
Ar:0.5Pa	 ①16, ② 9.4×10^6	 ①37, ② 1.2×10^3	 ①24, ② 1.9×10^6	 ①60, ②5.3
Ar:10Pa	 ①9, ② 8.4×10^6	 ①28, ② 6.3×10^2	 ①14, ② 1.4×10^7	 ①51, ②3.4
錫				
	投入電力：50W		投入電力：100W	
	成膜時間：10s	成膜時間：30s	成膜時間：10s	成膜時間：30s
Ar:0.5Pa		 ①34, ②70	 ①19, ② 1.2×10^2	 ①47, ②6.9
Ar:5.0Pa		 ①24, ② 1.1×10^2	 ①16, ②65	 ①48, ②13
Ar:10Pa	 ①2, ②測定不能	 ①7, ② 2.0×10^6	 ①10, ② 4.9×10^2	 ①23, ②31
ニッケル	 投入電力:100W Ar:0.5Pa 成膜時間:30s ①13nm, ②30Ω/□	アルミニウム	 投入電力:100W Ar:5Pa 成膜時間:20s ①6nm ②28Ω/□	アルミニウム (画像未取得) 投入電力:100W Ar:5Pa 成膜時間:40s ①12nm ②12Ω/□

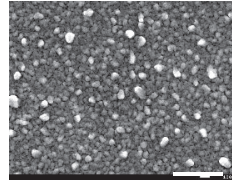
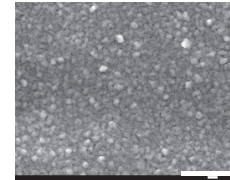
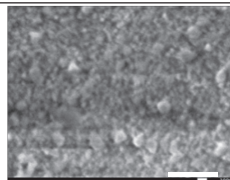
※画像の下部に①膜厚 (nm) 及び②表面抵抗率 (Ω/□) を表示した。白いスケールバーは500nm。

表2 合金のスパッタリングでの成膜結果

Sn3AgCu 合金					
		投入電力：50W		投入電力：100W	
		成膜時間：10s	成膜時間：30s	成膜時間：10s	成膜時間：30s
Ar:0.5Pa					
	①11, ②30	①29, ②13	①13, ②14	①54, ②3.5	
Ar:5Pa					
	①9, ②測定不能	①14, ②22	①12, ②21	①36, ②5.2	
Sn9Zn 合金					
		投入電力：50W		投入電力：100W	
		成膜時間：10s	成膜時間：30s	成膜時間：10s	成膜時間：30s
Ar:0.5Pa	撮影困難 ①7, ②測定不能				
		①25, ②92	①17, ②測定不能	①46, ②8.8	
Ar:5Pa	撮影困難 ①4, ②測定不能				
		①14, ② 4.3×10^2	①16, ② 6.4×10^3	①37, ②14	

※画像の下部に①膜厚 (nm) 及び②表面抵抗率 (Ω/\square) を表示した。白いスケールバーは500nm。

表3 複層皮膜のスパッタリングでの成膜結果

Sn-Cr					
		Sn: 100W, 5Pa, 5sec (8nm)		Sn: 100W, 5Pa, 10sec (16nm)	
		Cr: 100W, 15s	Cr: 100W, 30s	Cr: 100W, 60s	Cr: 200W, 30s
Ar:5Pa	画像未取得 ①+4, ②44	画像未取得 ①+8, ② 1.8×10^2			
			①+16, ②42	①+19, ②11	
Sn-Al					
		Sn: 100W, 5Pa, 5sec (8nm)			
		Al: 100W, 12s	Al: 100W, 15s	Al: 100W, 18s	
Ar:5Pa	撮影困難 ①+4, ② 1.1×10^{13} (高抵抗率計による)		画像未取得 ①+6, ② 5.1×10^2		
		①+5, ② 3.5×10^7			

※画像の下部に①膜厚 (nm) 及び②表面抵抗率 (Ω/\square) を表示した。白いスケールバーは500nm。

4.4 ミリ波透過性評価

まず透過性が既知であるIn皮膜と透過性に乏しいと予想されるCr皮膜を用い、定量的なミリ波透過特性が得られるような測定方法を検討した。InとCr皮膜を厚さ1mmのABSに成膜した試料のミリ波透過性評価結果を図5に示す。グラフの縦軸は空間をゼロ基準とした電磁波の減衰量を表している。電磁波のエネルギーにおいては1/10の減衰量が-20dBになる。ABS樹脂のみの試料では空間とあまり変わらず、特に85GHz近傍ではほぼ同じである。十分な金属光沢を示す16nmのインジウムをABS樹脂上に成膜した試料では100GHz付近までABS樹脂のみとほぼ同程度である。一方、クロムを成膜した試料では同程度の膜厚のインジウムより大きく減衰しており、膜厚が大きいほど大きく減衰する傾向を示した。これらの結果から本法は各皮膜のミリ波透過性が、定量的に評価できると判断した。

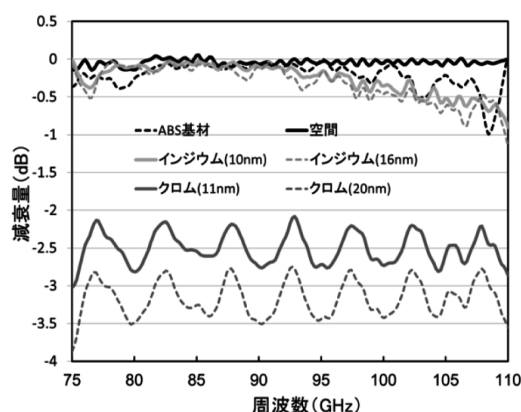


図5 標準とした試料のミリ波透過性

表面抵抗率の高さの観点から選択したSn9Zn合金及びSn-Alの複層皮膜、さらにこれらを組み合わせたSn9Zn合金-Alの複層膜を対象に、ABS樹脂基材に、膜厚を変えて金属皮膜を成膜した。これらのミリ波透過性評価を行った結果を表4に示す。測定結果は、実際にミリ波レーダで用いられる75～81GHzの領域で減衰量 (dB) を平均した実測値と、空間のみを100%の基準として換算した透過率 (%) も示している。開発目標ではエンブレム内での電磁波エネルギーの減衰量を-1.5 dB以内と設定したが、表4から着色した部分の各種の金属皮膜がこれに該当しており、目標を達成できる金属皮膜の構成を見出すことができた。一方、In (16nm)と比較して、これらのすべてで金属光沢が乏しかった。前述したように金属光沢は膜厚が10nm以下になると失われるので、膜厚が10nmより大きく90%以上の透過率を有するのは、太字で示したSn-Al (8 nm- 4 nm), Sn9Zn (12nm), Sn-Al (8 nm- 5 nm), Sn9Zn (16nm) 皮膜である。ここでSn9Zn (16nm)の皮膜は膜厚16nm前後で表面抵抗率が急激に低下する現象が観察され、さらに厚さ20及び23nmで透過率の逆転が見ら

れることから16nm以上の厚さでは皮膜の性質が不安定である。そこで、実用化のための候補基材への成膜には、Sn-Al (8 nm- 5 nm) とSn9Zn (12nm) を選定した。

表4 各金属皮膜のミリ波透過性

試料 (膜厚)	減衰量 (dB)	透過率 (%)
空間	0.00	100.0
ABS	-0.19	97.8
In (16nm)	-0.10	98.9
Sn-Al (8nm-4nm)	-0.22	97.5
Sn9Zn (9nm)	-0.25	97.1
Sn9Zn (12nm)	-0.29	96.7
Sn-Al (8nm-5nm)	-0.39	95.6
Sn9Zn (16nm)	-0.46	94.8
Sn (8nm)	-0.89	90.2
Sn9Zn-Al (16-5nm)	-1.27	86.4
Sn (11nm)	-1.63	82.8
Sn9Zn-Al (16nm-4nm)	-1.70	82.3
Sn-Al (8nm-6nm)	-1.97	79.7
Sn9Zn-Al (16nm-6nm)	-4.48	59.7
Sn9Zn (23nm)	-9.52	33.4
Sn (14nm)	-10.27	30.6
Sn9Zn (20nm)	-14.04	19.9
Sn9Zn (27nm)	-18.00	12.6

5. 基材の選定とエンブレムの試作

5.1 基材の選定

実用化を目指す場合に樹脂製エンブレムに要求される特性として、金属光沢、ミリ波透過性と並んで立体的な曲面加工が可能で取り付け容易な柔軟性があげられる。そのため耐久性や成形性も考慮し軟質でかつ透明の基材を選定した。透明性はエンブレムが外装用であり金属皮膜を保護する目的で内側から皮膜形成するため求められる。これらについて実際のエンブレム形状へ成形し、透明性及軟質性、基材への錫皮膜の密着性及び基材自体でのミリ波透過性を評価した結果を表5に示す。表中には皮膜選定のために用いた基材であるABS (厚さ1mm)も、比較のため示した。ミリ波透過性は成膜後の状態で-1.5dB (透過率: 84.1%) を目指しているため、基材自体で-1.0dBを越えた場合は不適 (×) とした。この評価結果から総合的に判断し、試作用の基材として軟質アクリルAを選定した。

表5 各基材の評価結果

	軟質アクリルA	軟質アクリルB	透明ペルブレン	ABS
透明性	○	○~△	△	×
軟質性	○	○	◎	△
Sn密着性	○	○	×	○
基材でのミリ波減衰量	△ (-0.73)	× (-1.18dB)	未評価	○ (-0.10)

5.2 小型エンブレムの試作

表5の結果から、試作に適していると判断した軟質アクリルAを基材として小型エンブレムの形状に成形しスパッタリングで金属皮膜を成膜した。得られた試作品の一例を図6に示す。格子は1cm間隔である。図6に示した試作品はSn9Zn皮膜であるが、Sn-Alの2層皮膜もほとんど同様な外観であった。いずれの皮膜でも基材も含めてミリ波透過性は -1.5dB 以内の減衰量となっていた。しかしながら可視光の反射率と外面からの金属光沢にやや乏しい点が課題として残った。

この課題を解決するために、Sn-Al皮膜上にさらにSnを積層したSn-Al-Sn (8 nm-5 nm-8 nm) の3層構成の膜を試作した。2層構成の実験結果から錫上のアルミニウムの組合せがミリ波透過を促進することから、アルミニウム上の錫も同様な促進効果を生じる可能性がある。実験には、平坦で厚さ3mm、50mm角の軟質アクリルA平板を用い、上記の3層構成で成膜した。成膜後の外観は、ほぼIn (16nm)と同程度で十分な金属光沢が得られた。ミリ波透過性を評価した結果、減衰量は -1.58dB であった。ここで実験に用いた厚さ3mmの軟質アクリル基材自体が -1.47dB の減衰量を示すため、金属皮膜部分Sn-Al-Sn (8 nm-5 nm-8 nm)の減衰量は -0.11dB となり、非常に良好なミリ波透過性であると言える。基材を含めた減衰量でも目標値をおおむね達成している。

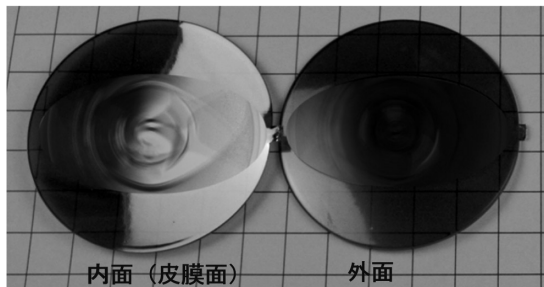


図6 試作したエンブレム

6. まとめ

スパッタリング法により、金属光沢を有しミリ波を透過する安価な金属皮膜の開発に取組み、以下の結果を得た。

1. 複数の純金属について成膜し、表面抵抗率と表面観察により評価を行った結果、インジウムが高い表面抵抗率と微細な島状構造を有することを確認した。
2. 純金属のうち錫では、粒子状を示すが表面抵抗率はインジウムと比較して低い値を示した。ニッケルとアルミニウムでは表面抵抗率は非常に小さかった。
3. 種々の合金と複層の金属皮膜について、表面抵抗率と表面観察により評価を行った結果、Sn9Zn合金及びSn-Al複層皮膜が島状構造を示し、高い表面抵抗率を有していた。

4. 表面抵抗率と表面観察による評価で、選択した成膜についてミリ波透過性評価を行った結果、Sn-Al (8 nm-4 nm)、Sn9Zn (12nm)、Sn-Al (8 nm-5 nm)、Sn9Zn (16nm)皮膜が90%以上のミリ波透過率を示した。
5. 軟質アクリルAを基材に小型エンブレムの形状に成形し、Sn9Zn及びSn-Al皮膜を成膜した。いずれの皮膜でも基材も含めてミリ波透過性は -1.5dB 以内の減衰となっていたが、可視光の反射率と外面からの金属光沢にやや乏しい点が課題として残った。
6. Sn-Al-Sn (8 nm-5 nm-8 nm)の3層構成で成膜した結果、成膜後の外観は、In (16nm)と同程度の十分な金属光沢が得られ、ミリ波透過性も非常に良好だった。製品化に向け、よりミリ波透過性が良い基材の選定と皮膜の性能再現性及び耐久性について改善を進める予定である。

謝辞

本開発を進めるに際し、北海道大学電子科学研究所の松尾保孝准教授に、多大なアドバイスとご協力を頂きました。記して深く感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 例えば、日経Automotive pp42-45, No.5 (2016)
- 2) 例えば、特開2000-159039, 特開2007-138270, etc.
- 3) 特開2007-138270
- 4) 特開2003-258282
- 5) 鎌田義隆ら、新機能薄膜の研究, pp24-29, 新潟県工業技術研究報告書2005, No.34

人間計測応用製品の試作支援ツールの開発

中島 康博, 栗野 晃希, 前田 大輔, 橋場 参生

Prototyping Support Tools for Products Applied Human Measuring

Yasuhiro NAKAJIMA, Koki KUWANO, Daisuke MAEDA, Mitsuo HASHIBA

抄 録

近年のワイヤレス通信やセンサ技術の発達により、心拍や筋活動などの生体情報を計測解析する人間計測応用製品の市場が急拡大している。しかし、これら製品の開発には多大なコストがかかり、システム設計やソフトウェア開発の技術獲得にも時間を要する。そのため、中小企業が市場参入を判断するための機能試作にも取り組めないことも多い。そこで本研究では、人間計測応用製品の開発初期段階において機能試作機を低コストで開発するための支援方法について検討し、生体計測用ソフトウェアライブラリで構成される試作支援ツールを開発した。本ツールと市販の無線機能付きマイコンボードを用いてワイヤレス生体センサ製品開発の技術支援を行った。

キーワード：ウェアラブル機器, 生体計測, 人間工学, リハビリテーション

Abstract

The recent development of wireless communication and sensor technology, the market for human measurement application products that measure analysis of biological information, such as heart rate and muscle activity, is rapidly expanding. However, the development of these products have a high initial cost, it also takes time to acquire know-how of the system design and software development. In this study, a support method for developing the function prototype of human measurement application product development in the early stage at low cost was investigated, and prototyping support tools consist of biometric software library has been developed. Three case studies of wireless biosensor product development using the tools and commercially available wireless microcomputer boards were carried out.

KEY-WORDS : Wearable devices, Biometrics, Ergonomics, Rehabilitation

1. はじめに

ウェアラブル生体情報計測デバイスの商品化が活況を呈している。この10年でiPhoneやAndroidといったスマートフォンが爆発的に普及し、Bluetooth等のワイヤレス通信技術が発達したことで、超小型のワイヤレス生体センサへの道が開けた。これにより、モバイルヘルスケアの世界市場はこの数年で爆発的に拡大しており、2011年に150億ドルだったものが2016年までに380億ドルを超えると予想される。これは年率約20%の成長に相当する¹⁾。ヘルスケア用ウェアラブル端末も、「出荷台数は2011年の250万台に対し、2016年には9,760

万台まで増加する」と予想される²⁾。

日本でもこの動きに追随し、企業や大学等がウェアラブルセンサの開発に取り組みは始めている。しかし、これらの開発には無線通信や電子回路設計、生体計測のノウハウなど多くの技術、知識が必要である。製品アイデアがあってもこれら技術を持たない中小企業がウェアラブルセンサを用いた人間計測応用製品を一から開発しようとする、知識の獲得や技術習得に多大な時間とコストがかかる。また、これらの製品は開発に基板設計や製造などの多大なコストがかかり、そのため資金に余裕のない企業では開発初期段階においてアイデア検証のための機能試作すら取り組むことができない場合も多い。

事業名：経常研究

課題名：人間計測応用製品の試作支援ツールの開発

そこで本研究では、人間計測応用製品の新規開発をめざす中小企業等に対し、開発初期段階において機能試作機を低コストで開発するための試作支援方法について検討した。市販されている無線通信ボードなどの資源を活用し、ハードウェアや生体情報計測処理の専門知識がなくとも開発を進められる試作支援ツール（生体計測用ソフトウェアライブラリ）を開発し、技術支援等に応用したケーススタディを実施した。

2. 試作支援ツールの開発

2.1 ワイヤレスセンサのデータ計測処理過程

ワイヤレスセンサのデータ計測処理過程を図1に示す。センサユニットは、センサ本体アナログフロントエンド(AFE)を経由して、マイクロプロセッサ(MPU)に接続される。AFEはセンサのアナログ信号増幅やノイズフィルタ、信号の歪み補正、アナログ/デジタル変換(A/D変換)などを行う信号調整回路である。近年では、センサ本体がAFEと一体化し、一つのICパッケージとなったセンサICが増えている。AFEで処理されたセンサ信号はA/D変換回路またはデジタル通信回路を通してMPUに取り込まれる。

MPUはセンサのデータを一定時間ごとにサンプリングし、デジタルフィルタリングや生体信号処理などの演算処理を行い、接続された無線通信回路を制御してデータを送信する。センサユニットでは、バッテリー節約の観点から複雑で時間のかかる演算や高頻度の通信を避けることが多い。

センサユニットから発せられたデータは、PCやスマートフォンなどの端末で受信される。端末は、センサユニットよりはるかに強力なプロセッサや大容量のバッテリー、保存用のメモリを搭載しており、開発者の用途に合わせた複雑なフィルタリングや解析表示処理を行うほか、センサユニットへの指令も行う。

これらのハードウェアやデータ処理ソフトウェアのうち、センサ開発者が初期に注力すべきは、計測用のセンサそのものと有用なデータを抽出する処理ソフトウェアであり、図1の太字で示すところのMPUの信号処理部分、PC携帯端末の信号処理・解析部分にあたる。それ以外の部分は機能試作の段階では重要ではなく、これらを設計開発に含めると初期開

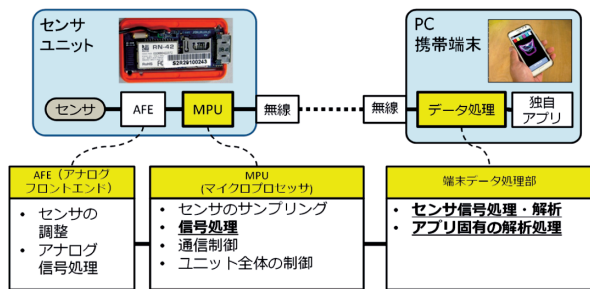


図1 一般的なワイヤレスセンサのデータ処理過程

発コストが膨大になるため、避けるべきである。そこで、本研究においては、これらの開発をできる限り迅速、低コストで行うために、市販の無線通信機能付きマイコンボードを活用した試作支援ツール（生体計測用ソフトウェアライブラリ）を開発することとした。

2.2 試作支援ツールの開発

筋電や心電など生体信号のデータ処理を理解するには、少なくとも複素数やフーリエ変換、ラプラス変換、制御工学といった理系大学レベルの数学知識が必要である。これをソフトウェアに実装するには、これらの難解な数式を解きプログラム化する必要があるため困難な作業となり、生体計測センサ開発を阻む要因となる。

そこで、これら人間計測応用製品の開発を補助するため、試作支援ツールとして、生体計測及びデータ処理のためのソフトウェアライブラリを開発した（図2）。本ツールは周波数フィルタ（パワースハイパス、ローパス、バンドストップ（ノッチ）、バンドパス）や移動平均など、生体計測処理で汎用的に使われるデータ処理を行うプログラムモジュールで構成される。これらを活用することで、ソフトウェア開発が著しく容易になる。これらのデータ処理、特にフィルタリングは難解な部分が多いため、基礎理論と生体情報処理への応用について解説ガイドブック『人間を測るためのワイヤレ

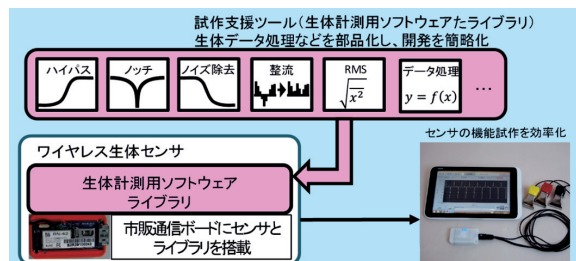


図2 本試作支援ツール（生体計測用ソフトウェアライブラリ）の構成

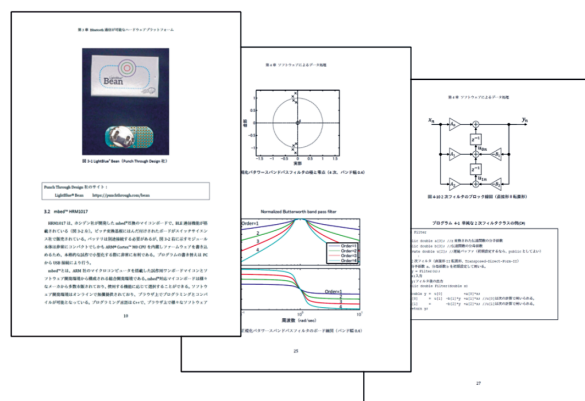


図3 本ツールの解説ガイドブック『人間を測るためのワイヤレスセンサ開発』³⁾

センサ開発』(図3)を作成した³⁾。本ガイドブックにはデジタルバタワースフィルタに関する基礎と計算, ソフトウェアへの実装の詳細について記述し, 使用者への理解の助けとなるような構成としている。このほか, 各種センサの解説や次章に示すセンサ開発の応用事例も掲載しているので参照して頂きたい。ソフトウェアライブラリと解説ガイドブックはともにGitHub社のソースコード公開サービスで公開中である(4章参照)。

3. ケーススタディ

本試作支援ツールの効果を確認するため, 本ツールと市販ハードウェアを用いて生体計測機器の試作開発の技術支援並びに共同研究を実施した。その結果, 試作期間が従来よりも大幅に短縮され, 試作コストも低減した。以下に支援事例を3例示す。

3.1 動物用ワイヤレス心電計測システム

まず, 本ツールを応用した事例として, 図4に示す動物用心電計測システムの開発事例を紹介する⁴⁾。本開発においては, 乳牛に心電計の電極を素早く配置し簡潔に心電位を計測するために, 小型軽量で無線計測できる心電計を開発する必要があった。そこで本開発では, 本研究を応用し, 既存の無線通信機能付きマイコンボードを活用し, システム全体の開発を行った。本ツールを技術支援先企業に提供しこれらのシステム開発を進めた結果, 従来の開発期間が3~4ヶ月程度だったところ, およそ1ヶ月程度で開発を終了できた。

本システムのハードウェアには, 図5に示すShimmer3(Shimmer社, アイルランド)を用いた。Shimmer3にはBluetooth通信デバイス及びマイクロプロセッサ, リチウムイオンバッテリーが搭載され, 加えて外部接続用にアナログ信号入力やI2Cなどのデジタル信号ポートを備えている。本開発ではShimmer3のアナログポートに高精度高インピーダンス心電アンプを接続し, 心電位を計測している。

ソフトウェアについては, 生体計測用ソフトウェアライブラリを用いて心電計測処理システムのプログラムを開発した。心電ユニット内にバタワース型ローパス, ハイパスフィルタを備え, 端末上に双方向バタワース型ローパス, ハイパスフィルタ, ノッチフィルタ等を用いて, 心電解析アプリケーションを開発した。データの計測解析フローを図6に示す。心電ユニットから送信されたデータは, 受信後に表示部と保存解析部の2系統に分配される。表示部は使用者にリアルタイムでわかりやすく心電位を表示するため, ノイズを除去しクリアな信号を表示する。保存データについては, できる限り生データに近い状態でデータ保存する。保存されたデータは, フィルタ後の位相差をなくすため双方向フィルタ(ゼロ位相フィルタ)を用いて解析を行う。フィルタをかけた後のデー

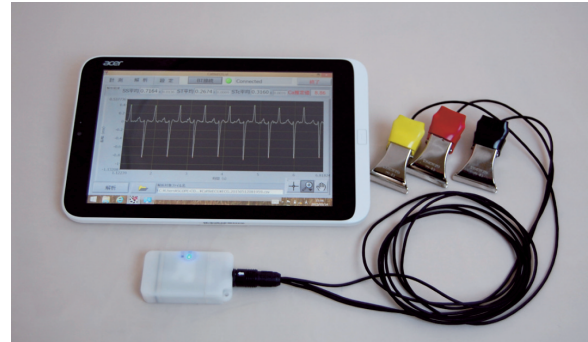


図4 動物用ワイヤレス心電計測システム



図5 Bluetooth センサモジュール Shimmer3 (Shimmer社, アイルランド)

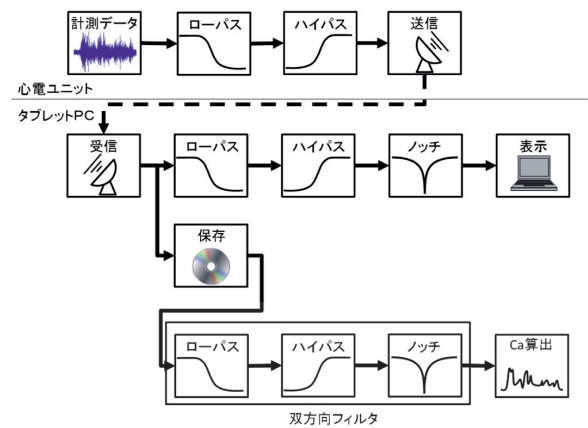


図6 動物用ワイヤレス心電計測システムのデータ処理過程

タは, 異常心電図, 体動による検出エラーなどを実施した後, 心電波形を詳細に解析して血中Ca濃度の解析を行っている。

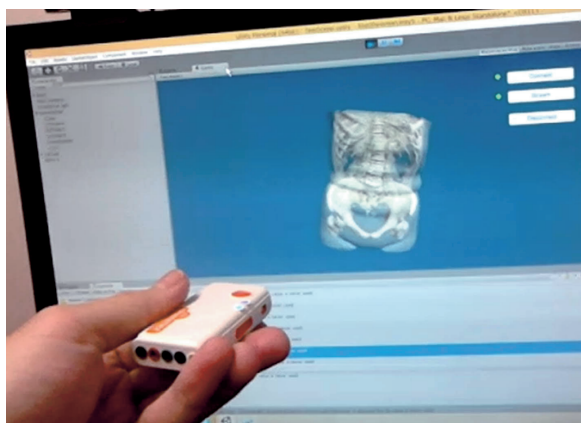


図7 医療用3次元CTビューアの実操作シーン



図8 呼吸流量計測システム

3.2 医療用画像立体視ビューア

次に、医療機関及び3次元モデリング会社と共同で試作開発した医療用画像の立体視ビューア開発の技術支援事例を紹介する。本開発においては、3次元の医療データ情報を従来のような平面上に3D表示されたものではなく、立体視で表示し、直観的に観察、表示操作を行いたいという要望があった。そこで、本技術支援においては、CT画像やスキャンした体型データをOculus Rift等のヘッドマウントディスプレイを用いて立体視し、医療診断や手術検討を容易にするシステムを開発した。

そのシステムの一部として、Shimmer3ワイヤレスセンサユニットを用いてCT立体視ビューアの実操作インタフェースを試作開発した(図7)。Shimmer3には3軸加速度、ジャイロ(角速度)、地磁気センサ(これらを合わせて「9軸モーションセンサ」と呼ばれる)も標準搭載されており、これらの信号に積分・補正処理などの演算処理を施すことでモーションセンサの3次元姿勢が得られる⁵⁾。本開発では、3次元姿勢演算後のデータにソフトウェアライブラリからフィルタリング処理を施して細かい揺れなどのノイズを除去した後、センサ姿勢を3次元CT画像と連動させている。手元のセンサユニットとCT画像の3次元姿勢をリアルタイムに一致させることで、使用者は自身の注視したい角度に合わせて直観的にセンサを回転し、3次元CT画像が立体視できる。

本試作については開発期間が4週間、ハードウェアはShimmer3のみ(5万円)と非常に低コストで迅速な開発を進めることができた。

3.3 呼吸流量計測システム

最後に、ウェアラブル呼吸流量計測システムの開発事例を紹介する(図8, 9)。本事例は、呼吸器系疾患患者等に呼吸リハビリテーションを施し日常生活の改善を促すための呼吸状態モニタ用ウェアラブル機器に適用するもので、その基本となる呼吸流量センサを開発した。

この開発においては、Bluetooth Low Energy (BLE)

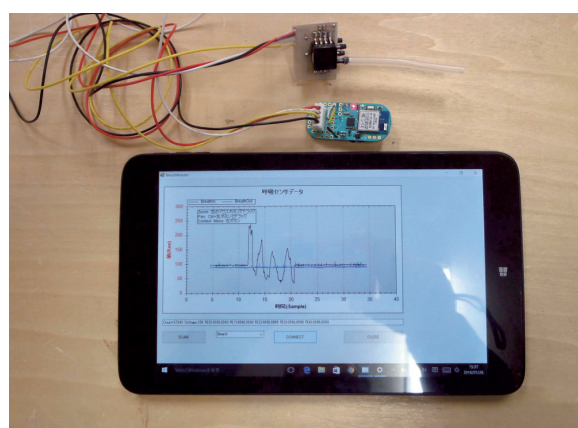


図9 呼吸流量計測システムの差圧計測部

無線通信ボードであるLightBlue Beanをハードウェアに用いた(図10)。LightBlue Beanは、BLE無線通信モジュール及びマイクロプロセッサのほか、3軸加速度センサと2032コイン電池のソケットを搭載した小型無線通信ボードである。ボード上にはあらかじめスルーホールが形成され、センサやコネクタの配置が考慮された形態となっている。マイクロプロセッサに書き込むファームウェアはArduino言語で記述する。このLightBlue Beanのアナログポートに呼吸流量センサのアナログ電圧信号を接続し、本研究で開発したソフトウェ

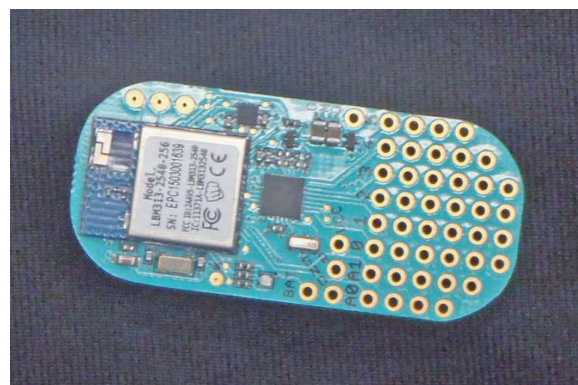


図10 BLE通信ボード LightBlue Bean (Punch Through Design社, アメリカ)

ライブラリによりフィルタリングと補正計算処理を行い、BLEによりデータ送信を行う。タブレットもしくはスマートフォンに受信されたデータは、さらに積分や補正処理などを行い、一回換気量の呼吸情報に変換される。

この共同研究は半年間と極めて短期間の開発が求められたが、本ツールの活用により計測処理部分の開発を1ヶ月以内で完了できた。

4. おわりに

本研究では、人間計測応用製品の開発初期段階において機能試作機を低コストで開発するための支援方法について検討し、生体計測用ソフトウェアライブラリで構成される試作支援ツールを開発し、ツールの解説ガイドブック『人間を測るためのワイヤレスセンサ開発』³⁾を製作した。さらに、本ツールと市販の無線機能付きマイコンボードを用いて3件のワイヤレス生体センサ製品開発に適用し技術支援を実施した結果、試作期間とコストを大幅に低減することが確認できた。

ここで紹介した支援事例は、上記解説ガイドブックに掲載しており、GitHub (<https://github.com/nakajima-hro>) 並びにfacebookページ (<https://www.facebook.com/hro.human>) 上で閲覧できる。

今後は、本成果をさらに活用し、共同研究や技術支援への活用等の普及を図る。

謝辞

本研究事例の一部は、ノーステック財団スタートアップ研究補助金、並びに戦略的情報通信研究開発推進事業(SCOPE)「地域ICT振興型研究開発」の研究助成によって行われました。記して感謝いたします。

引用文献

- 1) Markets and Markets: Wireless Health Market: Global Trends, Opportunities, Competitive Landscape and Forecasts to 2016, Fast Market Research, 215PP, (2012)
- 2) Aditya Kaul・Clint Wheelock: Wearable Devices for Healthcare Markets, Tractica, 55PP, (2016)
- 3) 中島・栗野・前田・橋場:「人間を測るためのワイヤレスセンサ開発」, 北海道立総合研究機構 工業試験場, 41 PP, (2016)
- 4) 中島・栗野・前田: 携帯型乳牛血中カルシウム濃度計測システムの開発, 技術支援成果事例集 2015, 北海道立総合研究機構 工業試験場, p48, (2015)
- 5) S. O.H. Madgwick・A. J.L. Harrison・R. Vaidyanathan:

Estimation of IMU and MARG orientation using a gradient descent algorithm, 2011 IEEE International Conference on Rehabilitation Robotics, pp.1-7, (2011)

鋳鉄の延性を活用した自動車用鋳造部品の開発

鶴谷 知洋, 戸羽 篤也, 畑沢 賢一, 飯田 憲一, 三戸 正道

Development of Automotive Parts using a Cast Iron of Excellent Ductility

Tomohiro TSURUYA, Atsuya TOBA, Kenichi HATAZAWA, Kenichi IIDA, Masamichi MITO

抄 録

近年、環境意識の高まりから、燃費がよく排出ガス量の少ない小型車の需要が増加している。自動車部品には、小型化・軽量化、新たな製造法を導入した低コスト化、さらに短納期化が求められている。道内ものづくり産業においても、自動車産業への参入には従来技術と比較して低コスト及び短納期が可能な生産技術が求められている。本研究では、従来品に比べて部品点数、加工工程数が少なく、かつ軽量化を実現する自動車用部品の製造技術を確立するため、鋳鉄の延性を利用した塑性加工による「鋳造品と機械加工部品の複合化技術」を開発した。

キーワード：鋳鉄、延性、塑性加工、複合化

Abstract

In recent years demand for small cars that are fuel-efficient and less amount of exhaust gas is increasing, because environmental awareness is growing. Automotive parts are required miniaturization, weight saving, low cost by new manufacturing methods and shorter delivery times. In manufacturing industry in Hokkaido it is required production technology for lower cost and shorter delivery times than the conventional when to enter into automotive parts industry. Therefore, it is necessary to develop a new production technology. For establishing the automotive parts production technology for reducing the number of parts and processing steps and saving weight, we developed a production method for composite parts of cast member and machined member using a cast iron of excellent ductility.

KEY-WORDS : Cast iron, Ductility, Plastic working, Composite

1. はじめに

自動車業界では、消費者の環境意識の高まりから、燃費が良く排出ガス量の少ない小型車の需要が世界的に増加している。また、東日本大震災後の経済復興を目的として、東北地方を小型車の国内生産拠点とする計画が進められている。世界市場が拡大し国内生産が強化される小型車において、グローバルな競争力を失わないために、車の性能を高める軽量化、価格競争力を高める低コスト化、市場機会逸失を防ぐ短納期化が求められている。そのため、自動車搭載部品においても更なる小型化、軽量化、低コスト化、短納期化が求められており、それらを実現するための研究開発が必要となっている。

これらに関連する研究開発として、鋳造部品では完成寸法に近い中間製品を得ることで加工時間短縮を図るニアネット

シェイプ¹⁾、部品点数削減による組立時間短縮を図る複数部品の一体化²⁾、必要な場所のみ機能を高めることで低コスト化を図る鋳ぐるみ等による異種材の複合化³⁾などが行われている。プレス加工部品では、加工時間短縮と低コスト化を図る機械加工からプレス加工への工法転換⁴⁾、歩留まり向上や工数削減を図るテーラードブランク材の利用⁵⁾、板鍛造による複雑3次元形状の一体成形⁶⁾、トライ工数削減を図る成形シミュレーションの利用⁷⁾などが行われている。

本研究では、部品点数削減と工程数削減による軽量化、低コスト化、短納期化を目的とし、これまでボルト締結されていた鋳造部品と機械加工部品を接合する塑性加工技術を開発した。塑性加工を行うにあたり、鋳鉄の延性を高める材質制御技術と、割れやすい鋳鉄の加工を可能とし接合強度を高めるプレス加工技術を開発したので報告する。

事業名：公募型研究

課題名：鋳鉄の延性を活用した自動車用鋳造部品の複合化技術

2. 鑄鉄の材質制御技術

2.1 鑄鉄の材質と金属組織

鑄鉄は、鉄に2.0mass%以上の炭素を含む鉄鋼材料と定義される。一般的な鑄鉄の化学組成には、炭素のほか珪素を多く含むほか、マンガン、微量のリン、硫黄等を含む。また、金属組織中に析出する黒鉛の形態から、普通鑄鉄（「ねずみ鑄鉄」あるいは「片状黒鉛鑄鉄」）と、強靱鑄鉄（「ダクタイル鑄鉄」あるいは「球状黒鉛鑄鉄」）の2つに大きく分類される。鑄鉄の金属組織にみられる晶出黒鉛の形状は、その機械的性質に大きく影響する。普通鑄鉄の黒鉛形状は片状であり、その大きさや形態にもよるが、材質は一般に脆く強度が低い。これに対し、強靱鑄鉄（以下「球状黒鉛鑄鉄」という）は、黒鉛が球状に晶出し、その材質は延性を有するとともに強度も比較的高い。

球状黒鉛鑄鉄の機械的性質は、黒鉛の形状（球状化率）、平均粒径、晶出密度（単位面積あたりの個数）などの晶出形態に加えて、基地組織の影響を受ける。一般的な球状黒鉛鑄鉄の基地組織は、主に、フェライトとパーライトと呼ばれる組織から構成される。図1に典型的な球状黒鉛鑄鉄の金属組織写真を示す。散在する円形の黒色部は晶出黒鉛である。それ以外は鉄系基地組織で、白色の領域はフェライト、濃い色の領域はパーライトである。

フェライトは、炭素含有量が低く、延性に富む組織である。パーライトは、フェライトと鉄の炭化物（ Fe_3C 、「セメントタイト」と呼ばれる）との層状析出組織で、フェライトに比べて硬く、高強度の組織である。基地組織のみに注目すると、基地組織中のパーライト析出量が多くなるほど球状黒鉛鑄鉄の材質は硬くなり、強度も増大する傾向を示す。

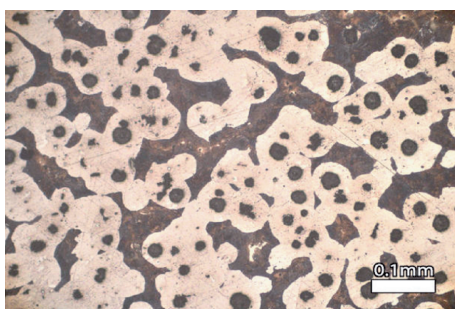


図1 典型的な球状黒鉛鑄鉄の金属組織

2.2 球状黒鉛鑄鉄材質の制御

鑄鉄の材質に影響を及ぼす晶出黒鉛や基地組織の状態は、主に、その化学組成と鑄造後の冷却条件によって変化する。このことは、鑄鉄溶湯の化学組成と鑄造条件を適切に選ぶことで、球状黒鉛鑄鉄の材質を制御できる可能性を示唆している。

鑄鉄中の化学組成及び冷却速度の違いによる鑄鉄の金属組織の影響については、図2に示す鉄-炭素二元系平衡状態図

から説明する報告もある⁸⁾。鑄造後の鑄鉄溶湯は、冷却されて初晶温度（液相線温度）に達すると、溶湯中に含まれていた炭素のうち固溶限界を超えたものは、黒鉛として晶出するか、鉄との化合物（以下「セメントタイト」という）を形成して基地組織中に析出する。図2において、黒鉛が晶出する安定系平衡状態図は破線で示され、セメントタイトを晶出する準安定系状態図は実線で示され、これら2つが併記されたものとなっている。

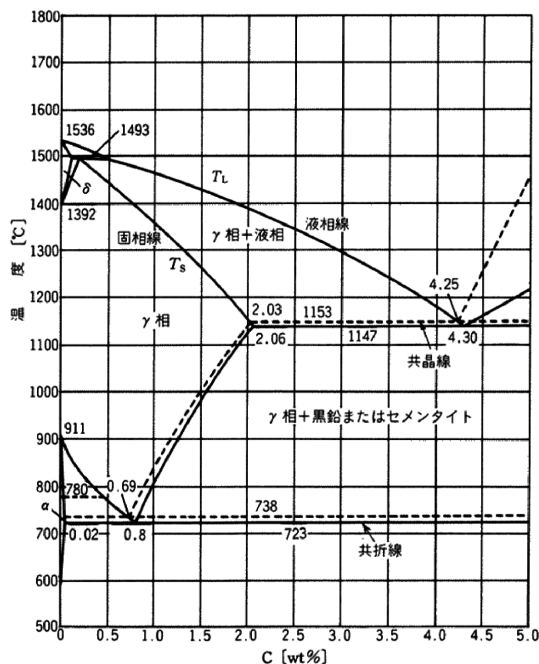


図2 鉄-炭素 二元系平衡状態図

ここで注目しなければならないのは、液相がすべて凝固する共晶線温度について、黒鉛を晶出する安定系の共晶温度の方がセメントタイトを晶出する準安定系の共晶温度よりわずかに高いことである。すなわち、冷却速度が十分に小さい凝固過程においては、鑄鉄溶湯中の過飽和炭素のほとんどは、黒鉛として晶出し、セメントタイトの晶出が抑えられることを示している。セメントタイトが生成されなければ、パーライトの析出も起こらないため、基地組織はほとんどがフェライトとなり、球状黒鉛鑄鉄の材質は延性に富んだものとなる。

しかしながら、実際の冷却過程では、有限の冷却速度で凝固が進み、共晶線温度を過ぎても凝固が終了しない「過冷」という現象が起こる。液相を残したまま、どの程度まで温度が下がるかを示す「過冷度」とよばれる指標がある。冷却速度が大きい場合や、黒鉛晶出の核となる物質が少ない場合は、安定系共晶温度に達しても黒鉛の晶出が進まず、準安定系共晶温度より溶湯温度が下がると、溶湯中からセメントタイトが晶出しやすくなり、基地組織中に単体でセメントタイトが生じたり、パーライトの面積率が高くなることで、鑄鉄の材質は硬く、脆いものとなる。また、溶湯中に黒鉛の晶出に必要な

核生成物質が多く懸濁していれば、同じ冷却速度であっても安定系共晶温度で黒鉛の晶出が進み、溶湯中の炭素濃度が低下するため、準安定系共晶温度に到達後のセメントタイトの生成量が減少し、結果として基地組織中のパーライト面積率を小さくすることができる。溶湯中に核生成物質を増大させる目的で行う溶湯処理を「接種」といい、一般の鑄鉄鑄物の製造プロセスの中で重要な工程に位置付けられている^{9,10)}。

また、鑄鉄溶湯の化学組成も、共晶温度の変化に影響を及ぼすことが知られている。その影響が特に顕著となる元素として珪素が挙げられる。溶湯中の珪素含有量が増大すると、安定系共晶温度が上昇し、準安定系温度が降下するため、基地組織中にセメントタイトが生成されにくくなることが知られている¹¹⁾。したがって、鑄鉄の化学組成として珪素含有量が少ないとパーライトの生成を促し、珪素含有量が多いと基地組織中のフェライト面積率の増大につながる。

球状黒鉛鑄鉄の材質に影響を与える因子として、冷却速度、化学組成、接種等の溶湯処理について述べた。以下、球状黒鉛鑄鉄の材質に及ぼす冷却速度および化学組成の影響について実験を行った。

肉厚の違いによる冷却速度の変化が材質（金属組織）に及ぼす影響を調べるため、肉厚を変化させた階段状試験片に鑄鉄溶湯を鑄込み、得られた鑄物の金属組織を観察した。試験片は、図3に示す80×60mmの矩形平板を肉厚3mm、6mm、9mmの3水準に変化させた形状で模型を製作し、これを用いて生型鑄型を用意して、球状黒鉛鑄鉄を鑄造した。材料調整後、80kW高周波誘導炉で材料を溶解し、1,450℃に昇温して取鍋にて球状化及び接種処理を行って、用意した鑄型に鑄込んだ。溶湯の化学組成は、表1に示すとおりである。

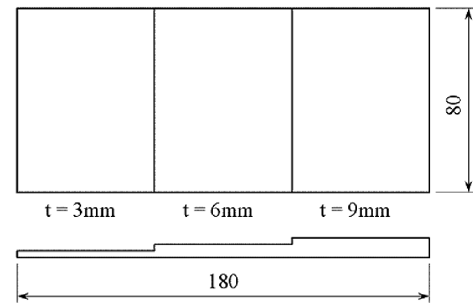


図3 肉厚感受性（階段状）試験片の形状と寸法

2.3 鑄鉄材質の肉厚感受性

冷却速度が鑄鉄材質に及ぼす影響については前項で述べたが、鑄物の冷却速度に影響する因子として、鑄物の熱容量、鑄型材料の熱物性、注湯温度などが挙げられる。実際の鑄物工場において使用される鑄型は、造型コストや設備等によって決められることが多いので、冷却速度は、鑄物の熱容量、すなわち鑄物の肉厚と、鑄型への注湯温度によって決まる。

表1 鑄造実験供試材の化学組成

試料番号	化学組成[mass%]						CE値 (参考)
	C	Si	Mn	P	S	Mg	
TP①	3.37	2.73	0.189	0.027	0.005	0.029	4.28
TP②	3.42	3.07	0.152	0.027	0.005	0.035	4.44
TP③	3.71	3.00	0.191	0.028	0.005	0.029	4.71
TP④	3.74	2.79	0.194	0.026	0.005	0.027	4.73

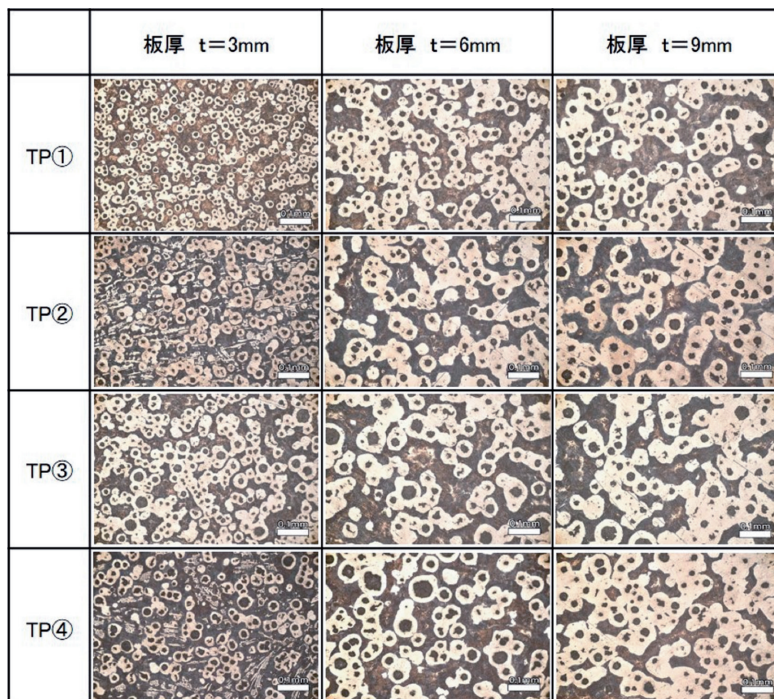


図4 試験試料の各肉厚部位のマイクロ組織写真

得られた試料のそれぞれの肉厚についてほぼ中央部を切り出して研磨し、エッチング後の金属組織を顕微鏡で観察した。図4にそれらの金属組織を示す。

$t=3\text{ mm}$ の組織の一部に急冷によりセメントタイトの晶出(レデブライト)が見られた。また、いずれの試料も肉厚が厚くなるにつれて黒鉛粒径が大きくなる傾向が認められるが、 $t=3\text{ mm}$ と $t=6\text{ mm}$ との間の変化が顕著なのに対して、 $t=6\text{ mm}$ と $t=9\text{ mm}$ との間の違いはわずかであった。このことから、鋳物の肉厚が6 mm以上あれば、延性を有する鋳鉄材質が得られることがわかった。

鋳物形状や寸法を決定したのちの冷却速度の条件変更は、鋳型骨材を変えるか、鋳型への注湯温度を変えて行うのが一般的である。また、注湯温度を上昇させるには、相当のエネルギーを要するので、量産を想定した場合は製造コストの面で現実的でない。したがって、鋳物形状や寸法を決定した後は、冷却速度によって材質を制御するのは困難である。

2.4 鋳鉄材質に及ぼす化学組成の影響

先に説明したように、鋳鉄の化学組成が材質に影響を及ぼす。基地組織に変化を与える効果が認められている金属元素はいくつか知られているが、ここでは、代表的な黒鉛化促進元素である珪素に着目して実施した検証実験について述べる。

鋳鉄の化学組成において、珪素は、炭素に並んで主要な成分である。一般に、球状黒鉛鋳鉄には、 $2\sim 3\text{ mass\%}$ の珪素を含有する。先述のとおり、鋳鉄溶湯中の珪素含有量は、安定系、準安定系の共晶温度に変化を与え、珪素含有量が増大するにしたがって安定系共晶温度と準安定系共晶温度との温度差が拡大することで、セメントタイトの生成を抑える。すなわち、鋳鉄溶湯中の珪素含有量が低いときは、鋳鉄基地組織中のパーライト率が大きく、溶湯中の珪素含有量が増えるに連れて、鋳鉄基地組織中のフェライト面積率が增大する傾向を示す。

そこで、鋳鉄溶湯の珪素量を変化させて、その金属組織及び機械的性質への影響を調べた。実験は、溶湯の化学組成を、炭素量 $3.6\sim 3.8\text{ mass\%}$ 、珪素量 $1.8\sim 3.4\text{ mass\%}$ の範囲で調整し、 $1,450^\circ\text{C}$ で出湯、黒鉛球状化処理(KCアロイ 1.5 mass\% 添加)の後、図5に示すノックオフ試験片採取用の鋳型に鋳造した。鋳造後の試料は、JIS 4号試験片に加工し、引張強度、伸び、ブリネル硬さを計測し、同じ試料から切り出して研磨し、金属組織観察を行った。組織観察は、画像計測法により、黒鉛球状化率、黒鉛粒数、黒鉛粒径、基地組織フェライト面積率を計測した。

実験で得た試料の珪素量と機械的性質の関係を図6に示す。珪素量が増えると、引張強度が減少し、伸びが増大する傾向が認められた。また、図7に、珪素量と基地組織のフェライト面積率との関係を示す。珪素量の増加に伴い、基地組織中のフェライト面積率が增大する傾向が認められた。これは、珪

素量の増加に伴ってセメントタイトの生成が抑えられ、基地組織中のフェライト面積率が増え、これによって引張強度の減少、伸びの増大に影響することが確かめられた。一方、一般にブリネル硬さは引張強度との相関があるとされるが、今回の実験に関しては顕著な相関が認められなかった。

図8に、実験で得られた試料の金属組織写真を示す。また、表2に、各試料の化学組成と、画像計測法で計測した基地組織のフェライト面積率を示す。珪素量が増えるにしたがって、基地組織中のフェライト(写真の白色の領域)の量が増大する様子が確認できる。

塑性加工のしやすさは、延性のあるフェライト組織の多い方が有効だが、塑性変形による接合強度の面では、強度に寄与するパーライト組織が一定割合で存在しなければならず、その程度については、実験によって適切に定める必要がある。次章に詳述するが、塑性加工のしやすさを優先して考えた場合のパーライト面積率は3割程度であることから、塑性加工による複合化に適する鋳鉄の化学組成として、 2.6 mass\% 程度の珪素含有量が最適と推定される。

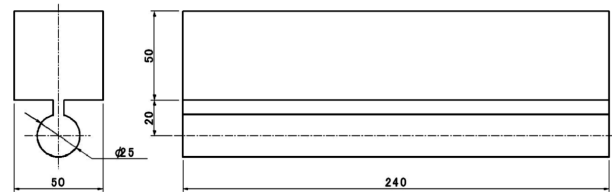


図5 鋳造実験で用いたノックオフ試験片の形状・寸法

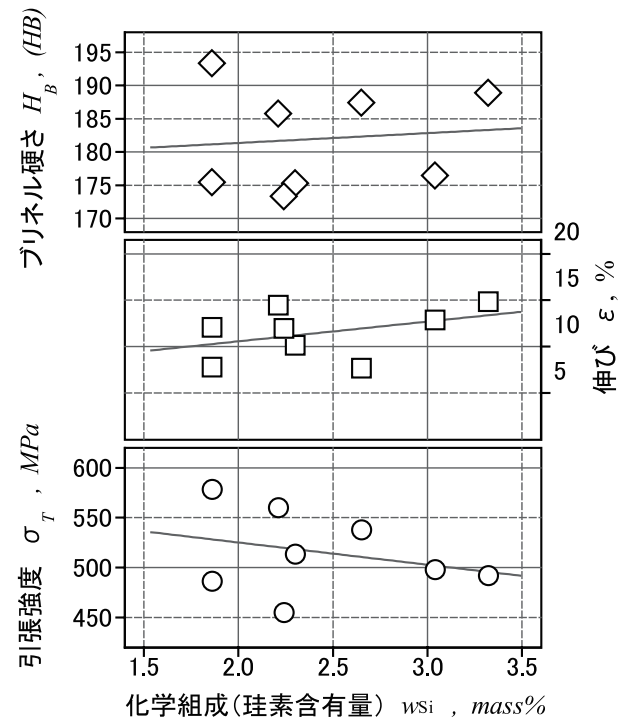


図6 鋳造試料の珪素量と機械的性質

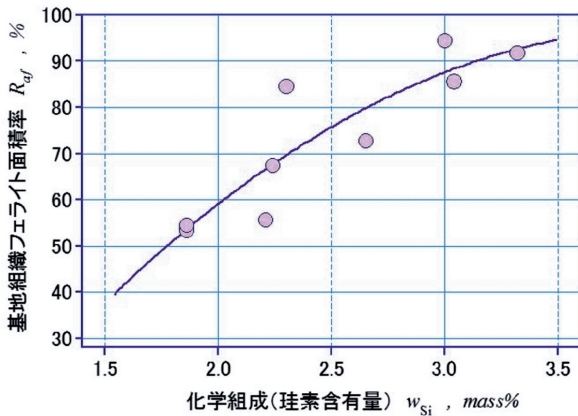


図7 供試材の珪素量と基地組織のフェライト面積率

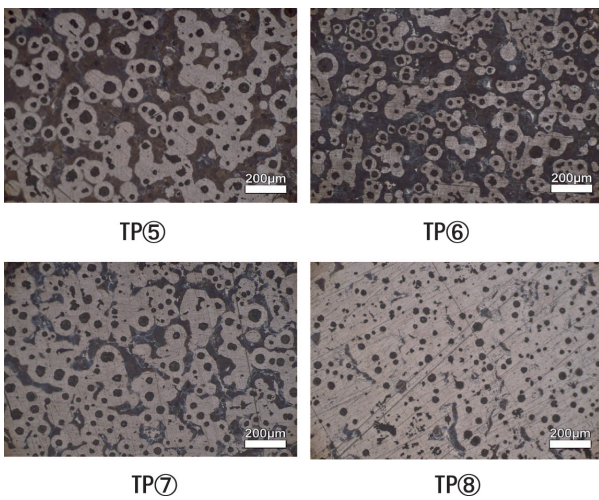


図8 ノックオフ供試材の金属組織

表2 ノックオフ供試材の化学組成

試料番号	化学組成[mass%]						フェライト面積率 [%]
	C	Si	Mn	P	S	Mg	
TP⑤	3.67	1.86	0.166	0.035	0.008	0.041	53.4
TP⑥	3.70	2.21	0.137	0.026	0.006	0.040	55.6
TP⑦	3.80	2.65	0.136	0.028	0.008	0.047	72.7
TP⑧	3.77	3.00	0.167	0.035	0.005	0.046	94.4

3. 塑性加工プロセスの最適化

鋳鉄の塑性加工技術を開発するためには、鋳鉄の材質と加工条件が加工品質に与える影響を把握する必要がある。そこで本章では、図9に示す階段状試験片を対象とした潰し加工実験を行い、加工条件と鋳鉄の材質が塑性変形量に与える影響について調べた。次に、簡易モデルを対象にした塑性加工による接合実験を行い、加工時の速度と加工品質、部品設計値と接合強度の関係について調べた。最後に実製品モデルを対象として、適切なプレス加工動作の導出、自動車部品としての性能向上策の検討を行った。

3.1 プレス加工条件と加工品質の関係

3.1.1 階段状試験片を用いた基礎実験

3種類の板厚を有する階段状試験片に潰し加工を行い、プレス加工動作と塑性変形量（加工前後の板厚の変化）の関係について調べた。

潰し加工は、材料を潰して流動させることで板厚を変化させ所定の形状を得る加工方法である。塑性加工技術を開発するにあたり、鋳鉄の流動性を把握するため潰し加工を行い、加工前後の板厚を測定した。

加工実験に使用した階段状試験片を図9に、潰し加工の模式図を図10に、プレス機を図11に、金型を図12に、プレス加工動作を図13に示す。使用したプレス機はアイダエンジニアリング㈱製のサーボプレス機で、加工速度や位置の指定などの加工動作を自由に設定することができる。

潰し加工のパンチのサイズは11×11mmで、材料表面から2mmを潰す設定とした。図13に示す加工動作のグラフは、横軸が時間、縦軸が金型の上型部分の位置を示しており、金型位置の0は、上型が下死点にあることを意味する。「クランク」は一定の速度で加工を行う動作、「2段階下降」は下死点まで2段階に分けて下降する動作、「3段階下降」は下死点まで3段階に分けて下降する動作、「3度打ち」は1度下死点に到達した後、わずかな上昇と下降を繰り返し、1サイクルの間に下死点に3回到達する動作である。潰し加工の実験結果を表3に示す。SPMは1分間あたりのショット数である。また、塑性変形量は、(加工前の板厚-加工後の板厚)/加工前の板厚を塑性変形割合として評価した。

「クランク」において加工速度が大きい30SPMの場合に板厚が3mm及び6mmで割れが発生した。これは、板厚3mmでの塑性変形割合は9.1%であり、他の加工条件と比較して材料の伸びが小さいことから、材料の伸びがパンチの移動速度に追従できていないことが原因と考えられる。また、板厚6mmでは塑性変形割合が20.2%と十分大きい上に割れが発生していることから、材料の伸びが許容値を超えたことが原因と考えられる。以上、板厚6mm以下では加工速度が大きい場合に割れが発生することがわかるなど、鋳鉄の塑性加工に関する基礎データを得ることができた。

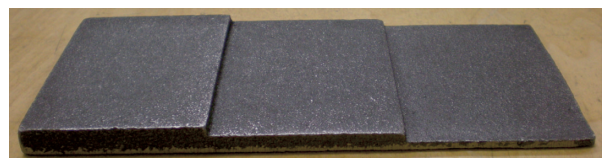


図9 階段状試験片

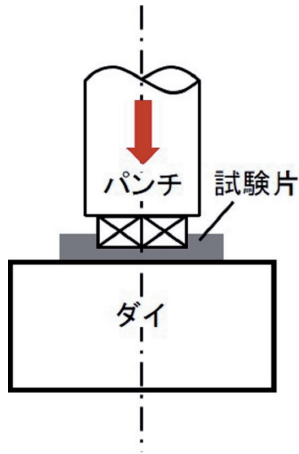


図10 潰し加工模式図

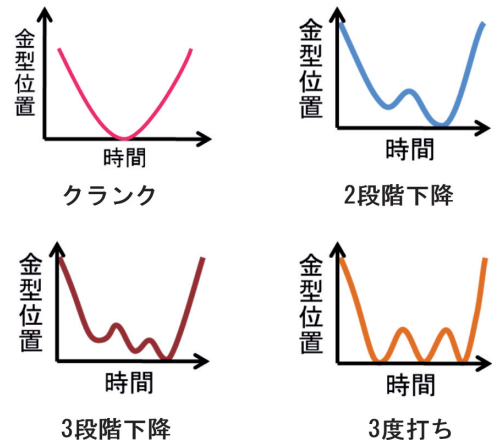


図13 加工動作模式図



図11 使用したプレス機

表3 階段状試験片の実験結果

板厚 [mm]	加工動作	塑性変形割合 [%]	その他
3	クランク(10SPM)	17.3	
	クランク(20SPM)	14.6	
	クランク(30SPM)	9.1	割れ
	2段階下降	10.8	
	3段階下降	3.7	
	3度打ち	13.9	
6	クランク(10SPM)	13.0	
	クランク(20SPM)	16.0	
	クランク(30SPM)	20.2	割れ
	2段階下降	8.9	
	3段階下降	3.1	
	3度打ち	8.5	
9	クランク(10SPM)	8.8	
	クランク(20SPM)	11.5	
	クランク(30SPM)	10.7	
	2段階下降	7.7	
	3段階下降	5.7	
	3度打ち	4.9	

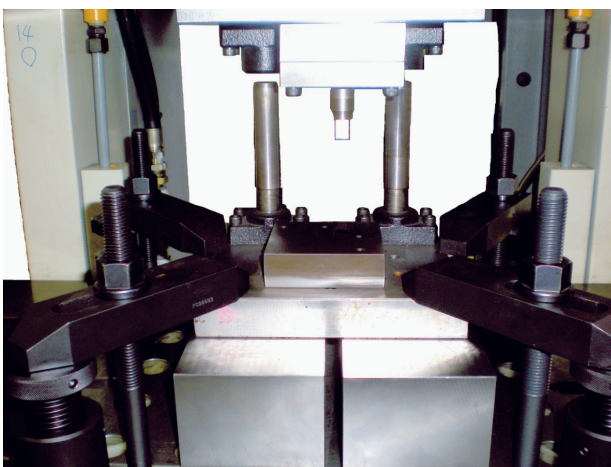


図12 使用した金型

3.1.2 簡易モデルを用いた塑性加工による接合

自動車用部品の簡易モデルを対象とした塑性加工による接合を行い、材料組織と加工速度が加工品質に与える影響、部品設計値である締め代と接合強度の関係について調べた。加工実験に使用した鋳造部品を図14に、機械加工部品を図15に、塑性加工による接合の概要を図16に示す。プレス機及び加工動作は前節と同じものを使用した。

加工後の直径増加割合の測定結果を表4に、機械加工部品と鋳鉄部品間のスリプトルク測定結果を図17に示す。直径増加割合は、(加工後の直径-加工前の直径)/加工前の直径として評価した。前章で記述したように、フェライトは鋳鉄の組織の一つであり延性に寄与する。鋳鉄組織に対するフェライト面積率が25.6%で加工速度が20SPMでは割れが発生した。潰し加工と同様に、材料の伸びがパンチの移動速度に追

従えていないこと、材料接触時の衝撃が大きいことなどが原因と考えられる。フェライト面積率が53.7%までは加工後の直径増加割合は変わらないが、62.8%では大きくなっている。これは、フェライト面積率が大きいことで材料の延性が高くなり、金型の押し込みに対して鋳鉄の流動が追従しているためと考えられる。したがって、鋳造時のフェライト面積率の目標値は、鋳造が材質のばらつきの大きな加工方法であることを考慮し、70%程度が妥当と言える。また、締め代が大きくなるとスリップトルクも大きくなっており、比例関係にあることが確認できた。このことから、本加工においても、一般的な圧入と同様に締め代と接合強度は相関関係にあることが明らかとなった。以上から、フェライト面積率が低い場合に加工速度が大きいと割れが発生すること、締め代が大きいとスリップトルクが大きくなることなどがわかるなど、材料組織と加工速度が加工品質に与える影響と、部品設計値である締め代と接合強度の関係について明らかにすることができた。

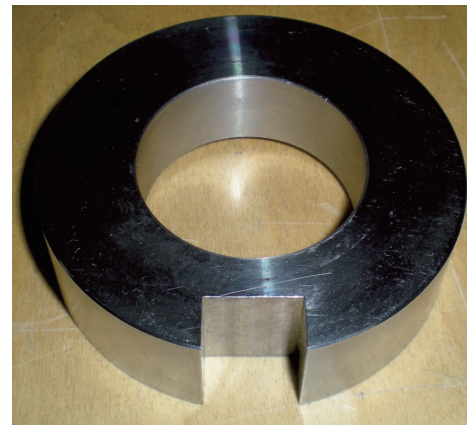
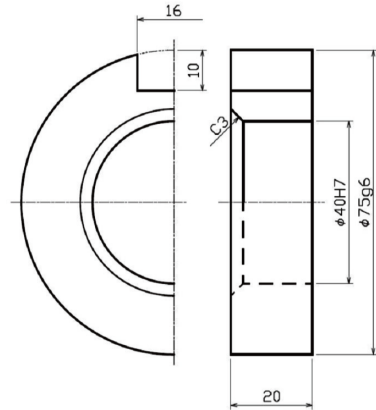


図15 簡易モデルの機械加工部品

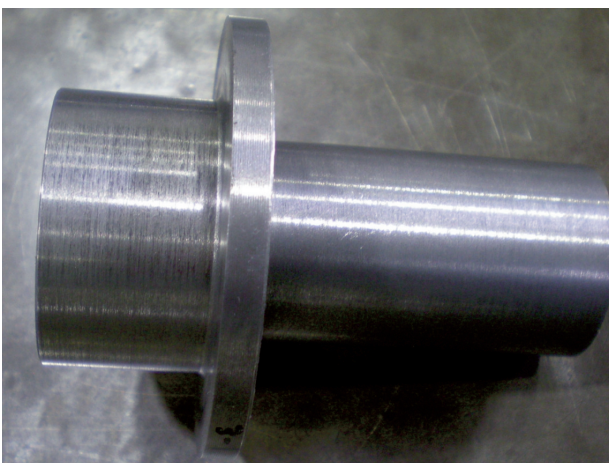
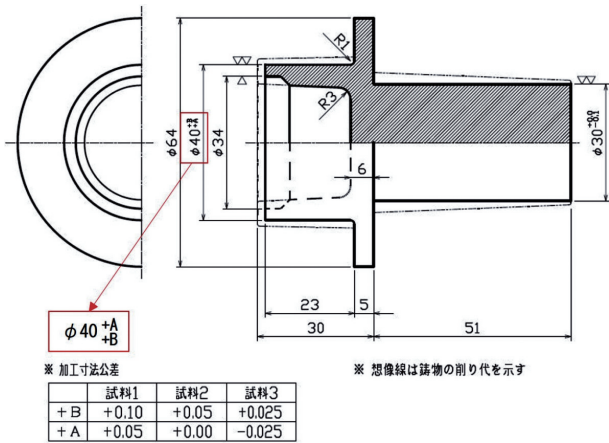


図14 簡易モデルの鋳鉄部品

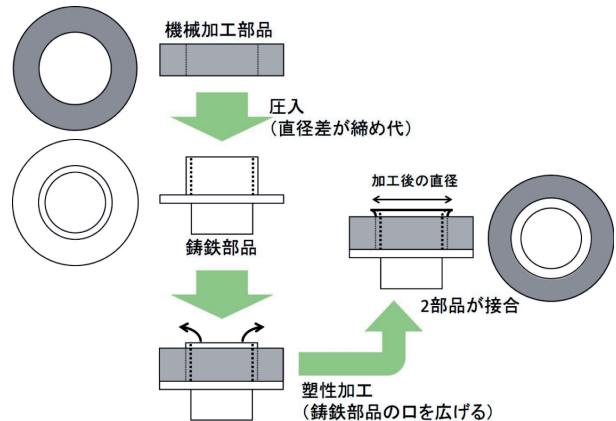


図16 簡易モデルの塑性加工による接合の概要

表4 簡易モデルの直径増加割合定結果

組織のフェライト面積率[%]	加工動作	直径増加割合 [%]
25.6	クランク(10SPM)	6.7
	クランク(20SPM)	割れ
53.7	クランク(20SPM)	6.7
62.8	クランク(20SPM)	7.3

フェライト：延性に寄与する組織

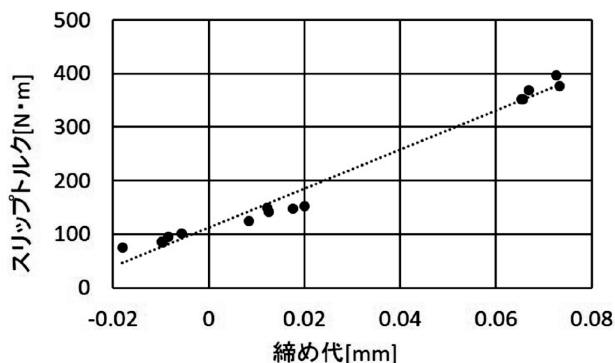


図17 簡易モデルのスリップトルク測定結果

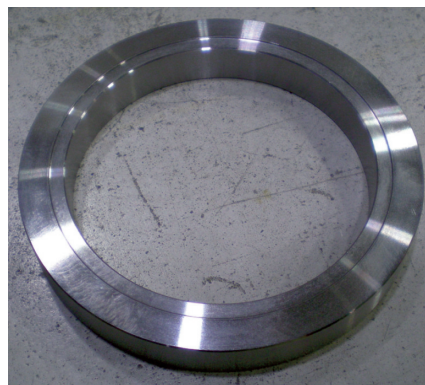


図19 実製品モデルの機械加工部品

3.2 プレス加工動作の最適化

自動車用部品の実製品モデルを対象として、スリップトルクの評価から適切なプレス加工動作を導出した。加工実験に使用した鋳造部品を図18に、機械加工部品を図19に示す。プレス機及び加工動作は前節と同じものを使用した。実験結果を表5に示す。直径増加割合は、(加工後の直径-加工前の直径)/加工前の直径として評価した。

加工後の直径増加量割合「3度打ち」が最も大きな値となったが、スリップトルクは、「3段階下降」が最も大きな値となった。

「3度打ち」は、下死点で繰り返し押すため直径増加割合が大きくなるが、圧入部の変形により鋳鉄部品と機械加工部品の一部が緩むため、「3段階下降」と比較してスリップトルクが小さくなると考えられる。

「3段階下降」は、下降途中に上昇動作を挟むため、常に鋳造部品への力が開放された状態からの加工となり、加工後に元の形状に戻ろうとするスプリングバックが抑制されることで圧入と塑性加工による接合強度が高くなっていると考えられる。

以上から、部品の性能を考慮するとスリップトルクが最も大きくなる「3段階下降」が適切な加工動作であることが明らかとなった。

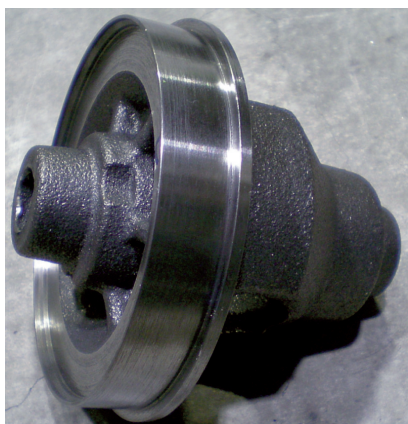


図18 実製品モデルの鋳造部品

表5 実製品モデルの実験結果

加工動作	加工後の直径増加割合[%]	スリップトルク [N・m]
クランク	6.7	1854
3段階下降	7.0	2366
3度打ち	7.3	1724

3.3 性能向上策の検討

前節では「3段階下降」で2,366 [N・m] のスリップトルクが得られることがわかった。しかし、自動車部品として使用するには2,500 [N・m] 以上が必要である。そこで締め代を大きくし、さらに機械加工部品に溝切することにより、塑性加工時に鋳鉄を溝に流入させスリップトルクの更なる増加を目指した。

接合方法は、はじめに機械加工部品に溝切し、圧入・塑性加工の順で行った。溝切は量産性が高いプレス加工で行い、図20の金型を用いて内径に96ヶ所を加工した。なお、圧入は前節よりも大きな締め代とした。

試験体のスリップトルクを測定した結果、目標値2,500 [N・m] を上回る3,846 [N・m] を達成することができた。適切な締め代と溝切の複合効果により、十分なスリップトルクを得られることがわかった。量産工程を想定した場合、圧入部を変形させない程度の複数打ちなど、スリップトルクのばらつきをさらに抑える必要があると考えられる。

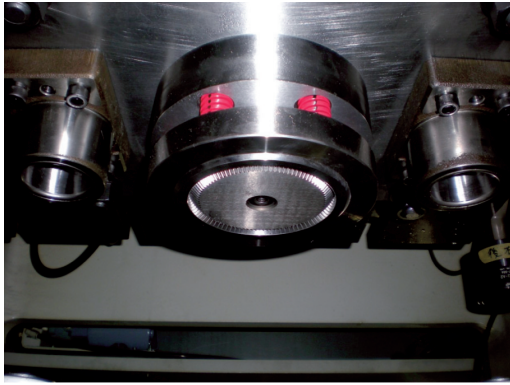


図20 溝切金型

4. まとめ

自動車メーカーが求める部品の小型・軽量化，低コスト，短納期化への要望に対応するため，鑄鉄の延性を利用した塑性加工による複合化技術を研究し，以下の成果を得た。

- ・ 鑄物試験片の肉厚を変えることで冷却速度を変化させた鑄造試験により，特に薄肉部では硬くて脆い組織が生じやすく，塑性加工が難しくなることが想定されることがわかった。併せて，肉厚が6 mm程度以上では，肉厚感受性の影響が小さくなり，塑性加工に十分な延性を有する材料が得られる見通しが得られた。

- ・ 球状黒鉛鑄鉄の化学組成による材質制御法に関して，特に珪素の含有量の変化に対して，黒鉛形状や晶出形態及び基地組織に与える影響を調べる実験を行った結果，珪素量が増えるにしたがって基地組織中のフェライト面積率が増大する傾向が認められた。これに伴って，珪素量が増えるにしたがって引張強度が減少し，伸びが増大する傾向が確認できた。

- ・ 本実験で得た球状黒鉛鑄鉄の材質制御技法により，複合化加工に適した材質を得るための実用的な手法を確認した。

- ・ 階段状試験片を対象とした潰し加工実験を行い，プレス加工条件，塑性変形量，材料強度の関係を明らかにした。その結果，板厚が6 mm以下で加工速度が大きい場合に割れが発生することなどがわかった。

- ・ 簡易モデルを対象に接合実験を行い，プレス加工時の速度と材料強度，部品設計値と接合強度の関係を明らかにした。その結果，フェライト率が低いと加工速度が大きい場合に割れが発生するがフェライト率が高いと塑性変形量が大きくなることなどがわかった。

- ・ 実製品モデルを対象として，接合品の評価による最適なプ

レス加工動作の導出を行った。その結果，「3段階下降」の加工動作で最も大きなスリップトルクが得られた。

- ・ 実製品モデルを対象として，性能向上策の検討を行った。その結果，機械加工部品に溝切を施し，締め代を大きくすることでスリップトルクは目標値2,500 [N・m] を達成することができ，最大で3,846 [N・m] となった。

実用化に向けてさらなる高強度化が必要なため，今後は材質の異なる鑄鉄について開発を進める予定である。

引用文献

- 1) 松田謙治ほか：タービン部品用TiAlの精密鑄造，軽金属，Vol.44 No.11，pp.601-603，(1994)
- 2) 藤塚健二ほか：排気系鑄造部品の一体化，鑄造工学会第134回全国講演大会講演 概要集，P.109.，(1994)
- 3) 山縣裕：高出力エンジンシリンダーにおける素材の複合化，まてりあ，Vol.35 No.12，pp.1325-1332，(1996)
- 4) 平林健吾：不可能を可能にする超精密冷間鍛造順送工法，塑性と加工，Vol.51 No.599，pp.1161-1165，(2010)
- 5) 橋本浩二：テーラードブランクのプレス成形性，塑性と加工，Vol.54 No.627，pp.314-319，(2013)
- 6) 西野創一郎ほか：プレス加工による板鍛造成形技術，塑性と加工，Vol.51 No.594，pp.642-646，(2010)
- 7) 小川孝行：プレス成形シミュレーションを用いた自動車用プレス金型の最適化，塑性と加工，Vol.53 No.615，pp.321-325，(2012)
- 8) 井形直弘・本橋嘉信・浅沼 博：金属材料基礎工学，日刊工業新聞社，(2003)
- 9) 張 博・明智清明・埴 健三ほか：球状黒鉛鑄鉄 —基礎・理論・応用—，アグネ，(1983)
- 10) 井川勝也ほか：球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用，丸善，(1992)
- 11) 菅野利猛・葉 椰・森中真行・中江秀雄：鑄鉄の共晶温度に対する各種合金元素の影響，鑄造工学Vol.70，No.7，pp.465-470，(1998)

研究ノート

Research Note

電磁波を用いた凍結検知技術に関する研究

新井 浩成, 宮崎 俊之

Research on a Pavement Freezing Detection Method with Microwave

Hironari ARAI, Toshiyuki MIYAZAKI

抄 録

ベクトルネットワークアナライザと一対のアンテナを組合わせた電磁波の反射率を測定する環境を電波暗室内に構築し、アスファルト、コンクリート、圧雪路面を模擬した測定対象に対し、Sバンド帯及びKバンド帯2つの周波数帯の電磁波の反射率を測定した。その結果、乾燥、湿潤、凍結の3つの状態について差が生じることが確認され、実環境での凍結検知の可能性が得られた。

キーワード：凍結検知, ベクトルネットワークアナライザ, 電磁波, 反射率

1. はじめに

本道は、1年の約1/3の期間が雪に覆われる積雪寒冷地である上、公共交通機関網の整備が不十分な地域も多く、自動車運送に大きく依存している。住民・運転者の安全と自動車輸送を確保するため、凍結路面上での自動車スリップ事故の防止が重要な課題となっている。特に目視では凍結が湿潤の状態判断ができないブラックアイスバーンなどの凍結路面(図1)では事故の発生率が高い。そのため、路面状況を検知し、瞬時に運転者や道路管理者が把握することができ、安全操作や凍結防止処置に活かすことができる凍結検知技術の開発が望まれている。



図1 凍結路面の例

当場ではこれまで凍結路面検知技術に関する研究を行っており、赤外光を利用した据置型路面凍結検知装置の商品化や

車載型路面凍結検知技術の開発(平成22~23年度)においてマイクロ波反射率計測により水、氷、雪の分離検知が可能であることを見出した¹⁾。本研究では電磁波を用い、実用化を目指した凍結路面検知に関する技術開発を行った。

2. 電磁波の特性

電磁波はアンテナ近傍から球面状に放射され、マクスウェルの方程式により電磁場のふるまいとして、距離の三乗で減衰する準静電界、距離の二乗で減衰する誘導界と呼ばれる近傍界(誘導界とも呼ばれる)及び球面波の半径が大きくなり、平面波となって十分遠方まで到達し、距離に反比例して減衰する遠方界で表現される。

電気回路における電圧と電流の比にあたる電磁波のインピーダンスは電場Eと磁場Hの比となる。誘電体の誘電率 ϵ と透磁率 μ とすれば(1)式で表される。

$$Z = \frac{E}{H} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \quad (\Omega) \quad (1)$$

近傍界では電場及び磁場の変化に応じて電磁波のインピーダンスも変化するが、遠方界では電場と磁場の比は一定となる。電磁波の真空中(空気中)の特性インピーダンス Z_0 は、 $\mu = \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}$, $\epsilon = \epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$ を(1)式に代入すると $Z_0 = 120\pi \approx 377 \Omega$ となる。

本研究では、図2に示すように、送信アンテナから放射された電磁波が遠方界で平面波となった後、測定対象に入射する際、空気中における電磁波の特性インピーダンス 377Ω と測定対象の特性インピーダンス(比透磁率 μ_r , 比誘電率 ϵ_r)

事業名：経常研究

課題名：電磁波を用いた凍結検知技術に関する研究
(平成26~27年度)

の違いによる境界面での反射及び透過する特性を利用して凍結状態を検知するものである。

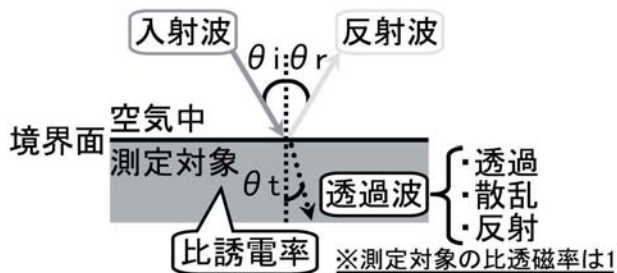


図2 電磁波の反射と透過

2.1 おもな測定対象の電気的特性

表1に示すように想定される測定対象の比誘電率は、水の77.54以外、水の3.18と比較的近い2～6程度である。電磁波の損失に関する誘電損失率(比誘電率に誘電体損失角tan δを乗じた値)も水の8.877以外、0.1以下と比較的小さな値である。また、本表に示していないが、雪は気温(含水状態)によって比誘電率は2～10程度まで変化するなど、水以外の測定対象の電気的特性はそれぞれ比較的近い値を有している。

表1 測定対象の電気的特性²⁾

物質名	比誘電率	誘電損失率	備考
水	77.54	8.877	周波数2.45GHz(観測温度20°C)
氷	3.18	0.001	周波数2.7GHz(観測温度20°C)
人工コンクリート	6	0.074	周波数3GHz(観測温度25°C)
アスファルトセメント	2.4	0.002	周波数3GHz(観測温度25°C)

2.2 水の関与

水は誘電緩和により周波数22GHz付近において複素誘電率の複素数部ε_r''(誘電損失率と等価)の極大点があることが知られており(図3)、この周波数付近で電磁波の損失は最大となる³⁾。

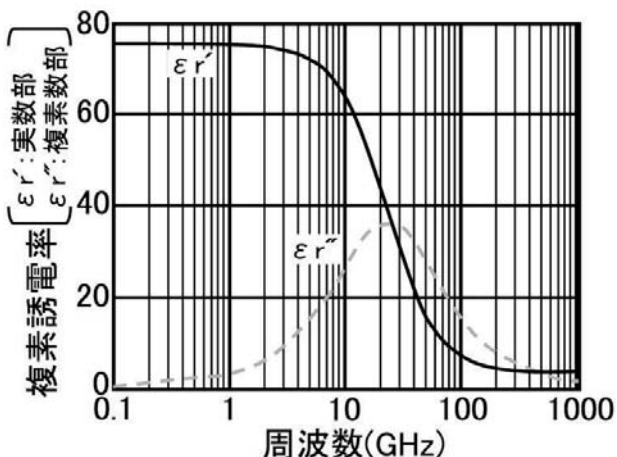


図3 水の複素誘電率特性

また、電磁波が透過波として誘電体中を伝搬する際の透過

性を表す電力半減深度Dは、

$$D = \frac{3.31 \times 10^7}{f \sqrt{\epsilon_r} \cdot \tan \delta} \text{ (m)} \quad (2)$$

となり、周波数f(Hz)、誘電体損失角tan δ、比誘電率ε_rの増加により減少する。一般的に、複素誘電率は分極により周波数の増加とともに実数部は低下し、複素数部は増加する傾向を示す。

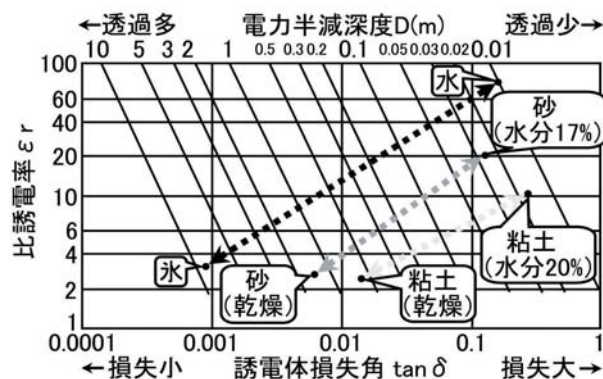


図4 含水による電気的特性の変化(周波数2.45GHz)

水の関与による電気的特性の変化として、周波数2.45GHzにおける各物質の比誘電率及び誘電体損失角と(2)式で表される電力半減深度の関係を図4に示す。これまで示した電気的特性より、水と水では比誘電率及び誘電体損失角が大きく異なるため、電力半減深度は氷の約10mに対し、水では約10mmとほとんど電磁波は透過することはなく、約1000倍の差となる。また、乾燥と含水について粘土及び砂が示されているが、含水によってそれぞれの比誘電率は乾燥の約3程度から10(粘土)、20(砂)程度へ増加する一方、誘電体損失角は乾燥の0.01前後から10倍程度増加することで、電力半減深度は約1m前後から約20～30mm程度へ減少している。すなわち、水分は比誘電率及び誘電損失角の増加、電力半減深度の減少に大きな影響を与える。これらの傾向はアスファルトやコンクリートなど路盤を構成する材料が含水した際にも同様と考えられる。

3. 測定系の構築

当場の小型電波暗室内に図5のような電磁波の反射特性を測定するための環境を設置した。反射特性の測定にはアジレントテクノロジー社製のベクトルネットワークアナライザE8362Cを用いた。

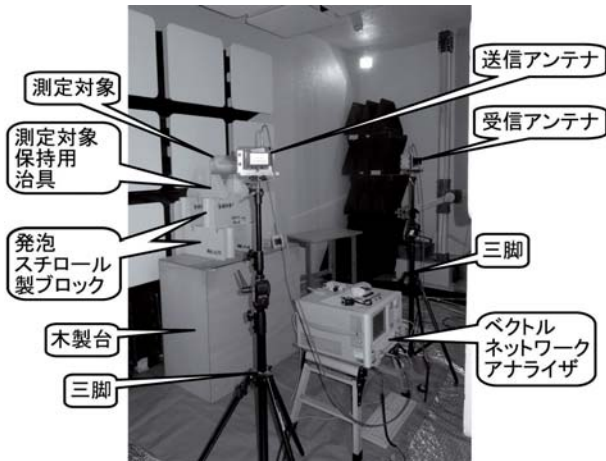


図5 構築した測定環境 (Sバンド帯の例)

3.1 2アンテナ法

送信、受信で一对のアンテナを用いる2アンテナ法にて反射率 (S21) を測定した。図6に示す配置図のように、入射角 θ_i 、反射角 θ_r 、偏波など個別に設定可能であり、送信・受信で兼用する1アンテナ法と比べアンテナ設定条件の自由度が大きくなる。

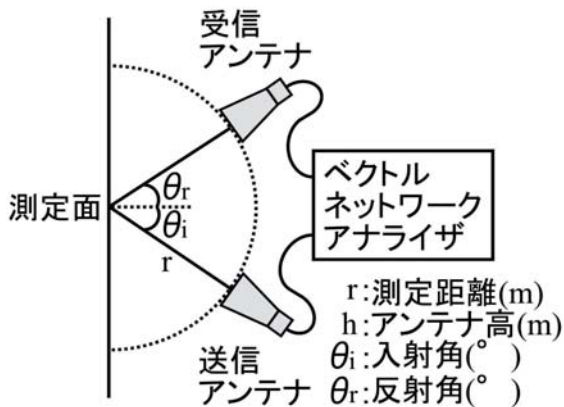


図6 配置図 (上面図)

3.2 測定条件の決定

2章で示したように、安定した反射率の測定を行うため、アンテナから放射された電磁波が平面波となり、距離に対する電磁波の減衰量の変動が少ないことが望ましい。すなわち、遠方界となる条件を満たす必要がある。

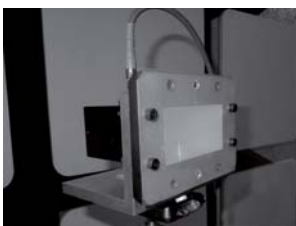


図7 導波管



図8 ホーンアンテナ

今回使用するアンテナは、図7のSバンド帯で用いる導波

管及び図8のKバンド帯で用いるホーンアンテナで、開口面アンテナという種類である。これらのアンテナが遠方界と見なす距離dは、

$$d = \frac{2D^2}{\lambda} \text{ (m)} \quad (3)$$

となり、Dは開口面の長辺(m)、 λ は電磁波の波長(m)である。測定距離rは(3)式で求められる距離dより遠方とする必要がある。

表2のアンテナ仕様よりそれぞれのアンテナ開口面寸法の長辺及びアンテナ使用周波数帯で、波長が最も短くなる使用周波数上限にて遠方界と見なす距離を(3)式から計算すると導波管で約0.17m、ホーンアンテナでは約0.59mとなる。

表2 アンテナのおもな仕様

アンテナ形式	導波管	ホーンアンテナ
メーカー	CERNEX,INC.	PASTERNAK
型名	CWK340020303SF	PE9852/2F-20
使用周波数帯(GHz)	2.3~3.3(Sバンド帯)	18~26.5(Kバンド帯)
利得(dBi)	不明	20
半値幅(°)	不明	17.5(H面)、17.8(E面)
開口面寸法 W X H(mm)	86.36 X 43.18	57.404 X 44.958

図5に示したように測定対象は、製作した保持用治具により直立するため、電磁波を送信及び受信するアンテナは水平方向設置した。以上の条件からアンテナ高hは測定対象中央となる1.33mとなった。

アンテナは三脚で固定し、入射角 θ_i や反射角 θ_r 、偏波の調整を行う。ベクトルネットワークアナライザとアンテナを接続する同軸ケーブル長などの制約のため、測定距離rはそれぞれのアンテナで遠方界を満たす距離dより遠方となる1.2mとした。

3.3 データ処理

ベクトルネットワークアナライザで測定された反射率をそのまま用いると測定対象以外からの反射波や直接波、反射特性などの誤差要因が含まれるため、以下のデータ処理によってそれらを排除した。

3.3.1 タイムゲーティング処理

反射率の測定では、図9のように①測定対象からの反射波のほか、②送信アンテナから直接受信アンテナに届く直接波、③測定対象以外の周囲設置物から散乱波や反射波が観測される。測定対象以外からの反射波を抑制するため、ベクトルネットワークアナライザに搭載された機能の一つであるタイムゲーティング処理を行った。

反射率は、図10の①'のように様々な反射(干渉)による周波数特性が得られる。そこで逆フーリエ変換を行うと②'

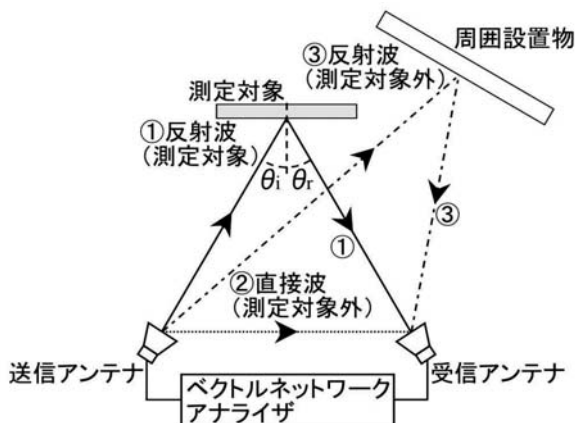


図9 測定時に観測される電磁波

のような時間軸へ変換される。③'のように測定対象の反射波の伝搬時間付近に関わる選択（ゲーティング）処理を行った後、フーリエ変換を行うと④'のように測定対象本来の反射特性が得られるものである。

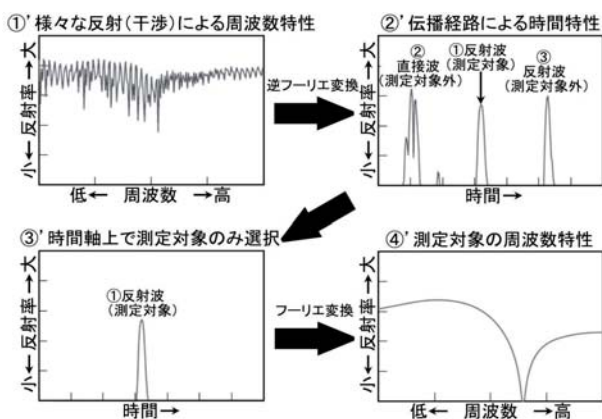


図10 タイムゲーティング処理

測定距離 r として設定した1.2mの往復2.4mが、反射率測定に関わる電磁波の伝搬距離 d となる。

$$T = \frac{d}{c} \text{ (s)} \quad (4)$$

(4)式より、伝搬時間 T は電磁波の伝搬速度 c (光速と同じ $3 \times 10^8 \text{ m/s}$) にもとづき、8 ns 付近でタイムゲーティング処理を行った。

3.3.2 正規化処理

本来、理想的な条件であれば基準となる金属板の反射特性はレーダー方程式にもとづきほぼ一定（平坦）になる。しかし、測定した結果、タイムゲーティング処理後においても変動が確認された。図11に最大約3.5dBの変動があったSバンド帯の金属板の反射特性を示す。なお、Kバンド帯でも約3 dB程度の変動があった。

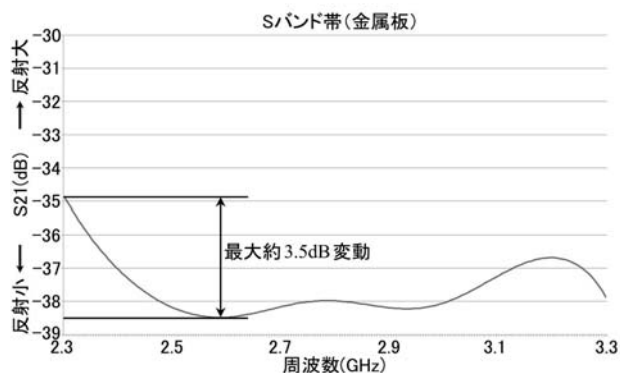


図11 金属板の反射特性（Sバンド帯）

各測定対象から得られた反射率も基本的に同様な変動があると考えられるため、Sバンド帯、Kバンド帯それぞれの金属板の反射率で除算する正規化処理を行った。

4. 反射率の測定

4.1 測定対象



図12 測定対象

図12に示す測定対象は、反射率の基準とするための金属板、圧雪路面の模擬サンプル、アスファルト、コンクリートである。アスファルト及びコンクリートについては乾燥のほか、湿潤と凍結した状態についても評価を行った。なお、アスファルトには前田道路(株)のマイルドパッチ、コンクリートにはトーヨーマテラン(株)のインスタントコンクリートを用いた。

4.2 入射角及び反射角

入射角 θ_i 及び反射角 θ_r は15°、30°、45°、60°で評価を行った結果、15°や30°では導波管を用いるSバンド帯で、アンテナ半値幅が大きく（図18）広い範囲に電磁波が放射されるため、ベクトルネットワークアナライザで測定作業を行う人体からの干渉による反射率変動があったほか、60°では反射率が低下した。そのため、入射角 θ_i をSバンド帯及びKバンド帯で測定対象外からの反射が少なく、反射率が安定してい

る45°に決定し、反射角 θ_r を15°, 30°, 45°, 60°で評価を行った結果、45°が最も反射率が大きく、入射角 θ_i と反射角 θ_r は等しいというスネルの法則に則っていることを確認した。また、受信アンテナの偏波を送信アンテナの偏波と異なる設定(直交)にしてみたが、反射率が低下するのみで、電磁波の電力半減深度(透過性)が大きい圧雪路面において透過波の散乱によって偏波が乱れるなど反射率に特徴が確認されることはなかった。以上のことから最終的な測定条件を表3のように決定した。

表3 測定条件

項目	設定	備考
測定距離 d(m)	1.2	
アンテナ高 h(m)	1.33	
入射角 θ_i (°)	45	
反射角 θ_r (°)	45	
偏波	水平	
測定対象外形 (mm)	金属板(基準)	250WX250HX0.8D
	アスファルト	250WX250HX40D
	コンクリート	250WX250HX40D
	圧雪路面	350WX350HX110D※採取時

4.3 測定結果

4.1節で示した測定対象の反射率測定結果を図13, 図14に示す。反射特性を補正するため、正規化処理として各周波数で測定された反射率を金属板の反射率で除算したため、0 dB=1であれば金属板と同一ということなる。各測定対象から得られた反射率は、基準とした金属板の反射率より小さくなった。

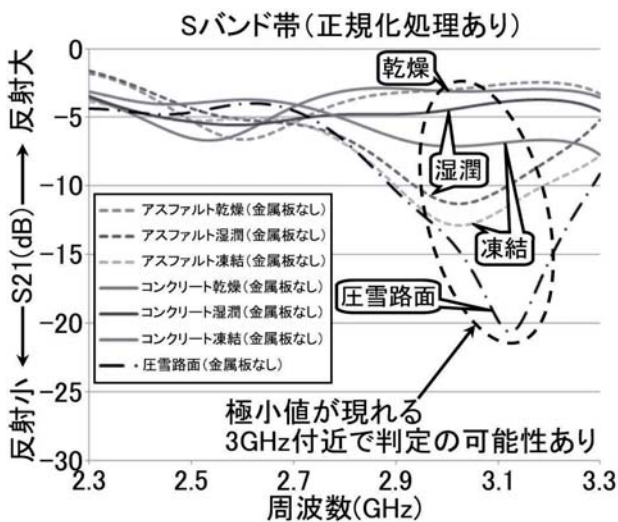


図13 反射特性 (Sバンド帯)

Sバンド帯では周波数3GHz付近で各測定対象の反射率の差が大きくなり、この周波数付近の反射率を用いるのがよいと考える。反射率は乾燥, 湿潤, 凍結の順番で大きく、コンクリートの方がアスファルトより数dB反射率は大きかった。

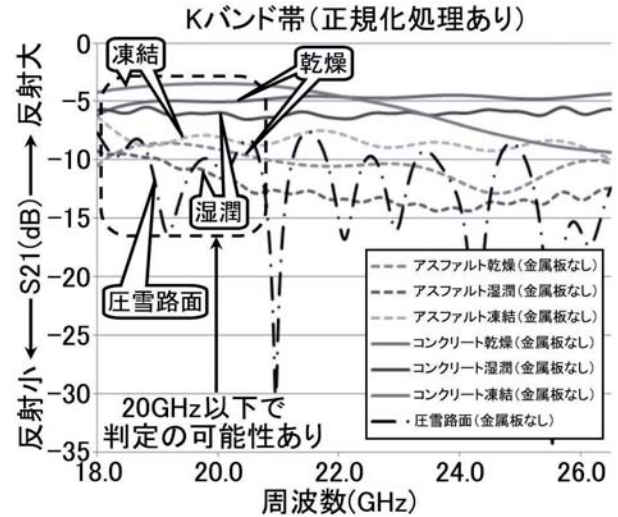


図14 反射特性 (Kバンド帯)

Kバンド帯では周波数20GHz以下の領域で各測定対象の反射率の差が大きくなり、この周波数付近の反射率を用いるのがよいと考える。反射率は凍結, 乾燥, 湿潤の順番で大きく、Sバンド帯とは順番が異なっている。コンクリートの方がアスファルトより数dB反射率は大きく、こちらはSバンド帯と同様であった。参考として、模擬サンプルの圧雪路面のデータも載せてあるが、Kバンド帯では約1.2GHzの周期で反射率の規則的変動が見られた。

4.4 スポンジを用いた評価

これまでの測定では反射率に差違は見られるが、周波数帯ごとに反射率の順番が入れ替わったため、スポンジを用いた評価を行った。スポンジの電磁界の特性は気泡により乾燥状態でほぼ空気と同様と見なすことができる上、含水も容易である。基本的な測定条件は表3と同じであるが、形状は165W×245H×50D(単位はmm)のものを用いた。図15に評価に用いたスポンジを示す。

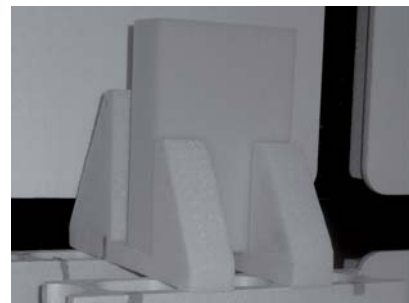


図15 評価に用いたスポンジ

図16及び図17にそれぞれの周波数帯における反射特性を示す。いずれも比誘電率に応じた反射率が得られ、湿潤、凍結、乾燥の順番で反射率は大きかった。また、乾燥はSバンド帯では何もない状態とほぼ等しく、Kバンド帯では若干の相違は見られるが-60dB以下の反射率で極めて小さく、問題にはならない。そのほか、Kバンド帯の凍結では約3GHzの周期で反射率の規則的変動が見られた。

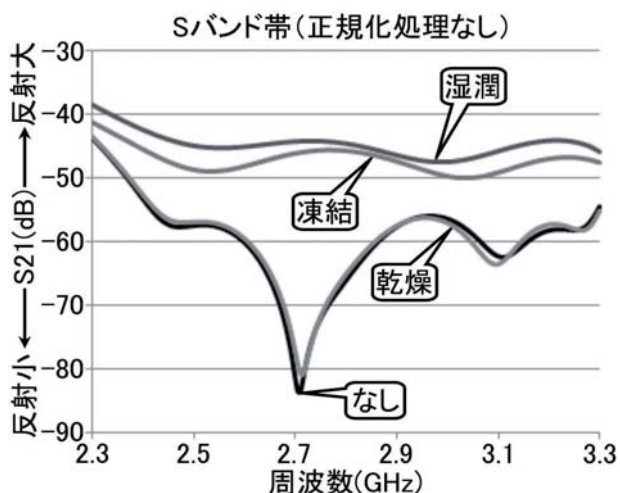


図16 反射特性 (Sバンド帯)

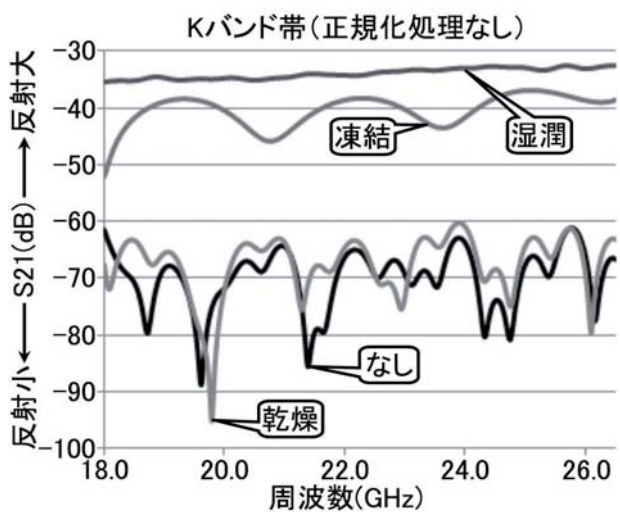


図17 反射特性 (Kバンド帯)

5. 考察

スポンジでは測定対象の比誘電率に応じた反射率は得られるが、アスファルトやコンクリートでは周波数帯によって反射率の順番が異なるなど実環境へ適用するためには解決すべき課題も多い。そこで反射率が比誘電率と一致しない要因について考察する。

5.1 照射幅と測定対象の大きさ

電磁波は光の1種ではあるが、レーザー光のごく狭い範囲に照射(放射)されるのではなく、図18に示すようにアンテナからの距離が遠くなるほど広い範囲に放射される。そのため、測定された反射率はある程度の範囲に放射された電磁波の反射波が合成されたものとなる。反射率に影響を与える目安としては、アンテナから放射される電磁波が正面(0°)での電力を100%とした場合、電力が50%になる角度(アンテナ半値幅)までの範囲とした。

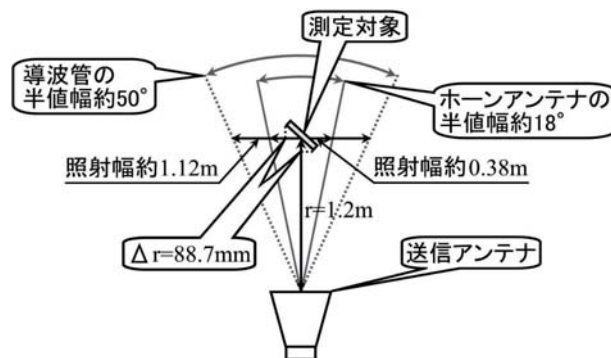


図18 距離1.2mにおける照射幅

それぞれのアンテナ半値幅(表2)から測定距離 r が1.2mにおける照射幅を求めると導波管で約1.12m、ホーンアンテナで約0.38mとなり、測定対象の大きさとは比べいづれも大きい。さらに入射角 θ_i を45°としているため、測定対象中央を基準とした場合、測定対象の両端と中央では88.7mmの電磁波の到達距離差が生じる。波長の一番長いSバンド周波数2.3GHz帯の1/4波長約32.5mmを上回っているため、測定周波数全域に渡って経路差による反射波の干渉や測定対象端面での反射や散乱による干渉が起きていると考えられる。

5.2 表面状態

使用したSバンド帯の下限周波数2.3GHzの波長 λ は約130mm、上限周波数3.3GHzの波長 λ は約91mmとなる。同様にKバンド帯の下限周波数18GHzの波長 λ は約16.7mm、上限周波数26.5GHzの波長 λ は約11.2mmとなる。5.1節で説明したとおり、電磁波は広範囲に放射され、反射波は合成波となるため、空気と測定対象の表面、すなわち境界面の凹凸差が1/4波長以上あり、それにより往復の経路差が1/2波長の奇数倍になると逆位相となるため、反射波は減衰する。今回の測定対象では、金属板以外は平滑ではない。そのため、波長の短いKバンド帯では境界面の表面状態が数ミリ程度の凸凹で反射率に影響を与えている可能性がある。

5.3 透過波

測定対象が氷など電力半減深度が大きく、電磁波の損失が少ない場合、測定対象を透過する透過波の影響が考えられる。

今回の評価では図12のように測定対象が直立しているため、図19のように測定対象は空気に囲まれていると見なされる。

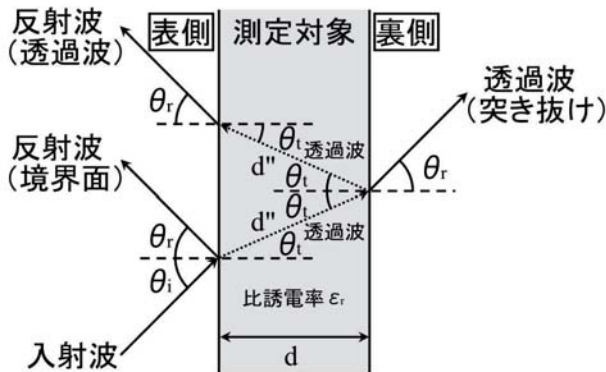


図19 測定対象の透過波の影響

そのため、本来反射率として注目している空気層と測定対象の境界面での反射（表側）のほか、測定対象を透過する透過波が、空気層との境界面（裏側）で反射及び空気層へ突き抜ける。

今回の測定対象は比透磁率は1となるため、比誘電率 ϵ_r の場合、空気に対する屈折率 n はスネルの法則より、

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (5)$$

となる。水の比誘電率 ϵ_r を3.18とすると屈折率 n は(5)式より1.78となる。また屈折率 n は、

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_t} = n \quad (6)$$

のように表すこともできる。 θ_i は入射角 45° 、 θ_t は透過波の屈折角となる。

$$\theta_t = \sin^{-1} \frac{\sin \theta_i}{n} (^\circ) \quad (7)$$

(7)式から屈折角 θ_t を求めると 23.4° となる。

そこでKバンド帯で透過波の影響があると思われる模擬サンプル圧雪路面（水と同等と想定）の厚さ d が100mm（反射率測定時点）及びスポンジの厚さ d が50mmの凍結状態について検証を行った。測定対象を透過する透過波の経路 d'' が $1/4$ 波長の奇数倍になると透過波が裏側の空気層との境界面で反射し、表側の空気層との境界面に到達した時点で本来、表側の境界面で反射する反射波との位相差が逆位相となる。誘電体中を伝搬する電磁波は波長短縮が起こり実質的な経路長は比誘電率 ϵ_r の平方根倍となるため、経路 d'' は、

$$d'' = \frac{d\sqrt{\epsilon_r}}{\cos \theta_t} \text{ (m)} \quad (8)$$

となる。これまで説明した条件で反射経路の距離 d'' を求めると、圧雪路面では0.306m、スポンジでは0.153mとなる。これらを4倍した値が干渉すると考えられる電磁波の波長 λ (m)となるため、周波数 f は、

$$f = \frac{c}{\lambda} \text{ (Hz)} \quad (9)$$

となり、圧雪路面では周波数245MHzが透過波の干渉による減衰が現れる最低周波数となり、この周波数の奇数倍、すなわち約490MHzの周期で、同様にスポンジでは周波数490MHzが透過波の干渉による減衰が現れる最低周波数となり、この周波数の奇数倍、すなわち約980MHzの周期で変動（減衰）すると考えられる。

Kバンド帯で測定された圧雪路面やスポンジの凍結状態における反射率の変動周期と比べてみると測定された変動周期の方がそれぞれ2.5倍程度大きく、乖離がある。この原因は、これまで考察してきたように様々な反射や干渉によるものと考えられる。

6. まとめ

- 1) 電磁波を用い、1対のアンテナを用いた非接触な方法でアスファルト、コンクリート、圧雪路面を模擬した測定対象に対し、Sバンド帯及びKバンド帯2つの周波数帯における電磁波の反射率測定を行った結果、乾燥、湿潤、凍結の3つの状態において差が生じることを確認した。
- 2) アスファルトやコンクリートは、周波数帯によって反射率の順番が異なったため、スポンジを用いて評価を行った結果、比誘電率に応じた順番で反射率が異なることを確認した。
- 3) Kバンド帯で測定された圧雪路面やスポンジの凍結状態における透過波の影響に関する検証を行った結果、反射率の変動周期は測定結果の方が2.5倍程度大きく、乖離していた。考察したように電磁波照射幅と測定対象の大きさの関係や測定対象表面の凹凸による反射や散乱など複雑な干渉が影響していると考えられる。

以上のことから、電磁波の反射率にもとづく凍結検知の可能性が得られた。

今後は、測定距離 r と測定対象の大きさの見直しなどを行い、測定対象の電磁波反射率の測定精度向上を進め、引き続きデータを蓄積していくとともに、本分野以外にも一次産業への適用検討など電磁波利用技術の展開を進めていきたい。

謝辞

本研究では平成20年度地域イノベーション創出共同体形成事業研究開発環境支援事業で導入したミリ波ネットワークアナライザシステムを使用しました。記して感謝いたします。

引用文献

- 1) 宮崎俊之, 大崎恵一: 車載型路面凍結検知技術の開発,
北海道立総合研究機構工業試験場報告, No.312, pp.101-104, (2013)
- 2) ㈱科学技術研究所 誘電率・透磁率データベース
- 3) Agilent誘電体測定の基本, Application note

微量元素分析における解析手法の高度化に関する研究

若杉 郷臣, 富田 恵一

An Application of the Multivariate analysis to Trace Elements

Motoomi WAKASUGI, Keiichi TOMITA

抄 録

ICP質量分析法を用いた多元素同時分析における微量元素成分の効率的な前処理方法や測定手法、並びにケモメトリックスを活用した測定データの高度解析手法について、魚の耳石を対象に検討を行った。ポリプロピレン製の分解容器とヒートブロックを用いることで、パイレックス製容器を使用する場合と比べて汚染の影響をアルミニウムが $0.5\mu\text{g/L}$ 、亜鉛が $0.3\mu\text{g/L}$ など、大幅に低減しながら多数の試料を簡便に前処理可能であることがわかった。また、得られた分析結果を用いて多変量解析を行うことで、元素濃度の比較などでは見えづらかった試料間の差異や傾向が明確化することがわかった。

キーワード：微量元素, ケモメトリックス

1. はじめに

元素分析は研究開発、工程管理、環境保全など各分野に欠かせない基盤技術であるが、近年、ICP質量分析装置などの分析機器の発達により、従来は困難であった微量元素の迅速、正確な多元素同時分析が可能となり、微量元素の成分組成を把握できるようになった。しかし、分析機器が高感度になり、微量濃度を測定できるようになった分、試料の前処理時に混入する汚染の分析値への影響も相対的に大きくなり、従来よりも汚染の影響の少ない前処理方法を検討する必要性が出てきた。

また、近年多種類のデータの傾向を総括して取り扱う多変量解析などの情報応用技術を分析化学に応用するケモメトリックス（計量化学）が提唱され、環境分析、科学捜査、法医学、食品、医薬品、バイオテクノロジー、合成化学など、幅広い分野で活用されている。

そこで、本報では、ICP質量分析法を用いた多元素同時分析における微量元素成分の前処理方法や、ケモメトリックスを活用した多数の微量元素分析データの高度解析手法について報告する。

2. 実験方法

2.1 ICP質量分析法を用いた微量多元素分析における前処理法の構築

ng/Lレベルの濃度の検出が可能なICP質量分析装置のように、感度が非常に高い分析装置を用いて微量元素を分析する場合、試料の酸分解などの前処理時に実験室雰囲気などの環境や使用する容器・器具類、及び試薬に含まれる不純物からの汚染の影響を受けやすい¹⁾。一般的に試料の酸分解にはパイレックスなどのガラス製のピーカーが用いられるが、ガラスの主成分であるナトリウムやけい素、ほう素、アルミニウム、カリウムなどだけではなく、容器の使用状況や保管環境において器具表面が微量元素で汚染されていることがあり、それらにより微量元素の測定に影響を及ぼすことが多い。そのため、微量元素を測定する際にはガラス器具の使用を避けることが好ましい。また、試料を清浄なテフロン製分解容器



図1 使い捨て式ポリプロピレン製分解容器と、ヒートブロック式分解装置を用いた試料の分解

事業名：経常研究

課題名：微量元素の微量元素分析法の迅速・簡便化及び解析手法の高度化に関する研究

内に密閉して高温高压で酸分解するマイクロ波分解装置を用いることで、環境や器具からの影響を低減できるが、欠点として、分解プログラムの設定や装置への試料の設置が煩雑であり、分解中に試料の分解の様子を目視できない点や、処理後、容器を開放する前に十分に放冷するまで待たなければならないなど、開放系での酸分解に比べ不便な点もある。

そこで、100℃程度までの加温で容易に酸分解する試料について、図1に示すような定容及び保存容器も兼ねる使い捨て式のポリプロピレン製分解容器と、多数の試料を同時分解可能なヒートブロック式分解装置（SCP SCIENCE社 DigiPrep Jr）の使用を検討した。これらは同時に24試料を加熱分解可能な上、分解後の試料を保存用の容器に移し替える工程を省略できるため、試料の移し替えに伴う汚染と、ポリプロピレン製容器を用いることによって、ガラス製容器を用いる場合に比較して容器からの汚染の低減が期待できる。そこで、まず通常の分析に使用しているパイレックス製メスフラスコに定容した際の汚染混入について、図2に示す方法で試験を行い、ポリプロピレン製分解容器による空試験の結果と比較し、微量分析への適用の可能性について検討した。

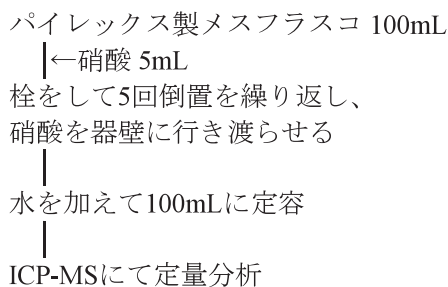


図2 パイレックス製メスフラスコによる汚染混入の確認

2.2 微量元素分析及多変量解析による評価

2.2.1 耳石の微量元素分析

実試料には、分解が容易な炭酸カルシウムを主体とする魚の耳石を用いた（図3）。A及びBの2つの地域で同時期に漁獲した同種類の魚種の計64個体の耳石について、図4に示すフローにて前処理を行った。その後、ICP質量分析装置（アジレントテクノロジー(株) Agilent 7700x）による半定量分析を実施して試料の概略組成を分析後、測定可能な元素のうち、カルシウム、マンガン、亜鉛、ストロンチウム及びバリウムを選択し、定量分析を行った。このうち、微量濃度のマンガン、亜鉛、ストロンチウム及びバリウムについてはICP質量分析装置で、また、高濃度で含有するカルシウムは50倍希釈し、ICP発光分光分析装置（株島津製作所 ICPS8100）にて定量分析を行った。それぞれの元素ごとの測定条件について表1、2に示す。



図3 試験に使用した魚の耳石

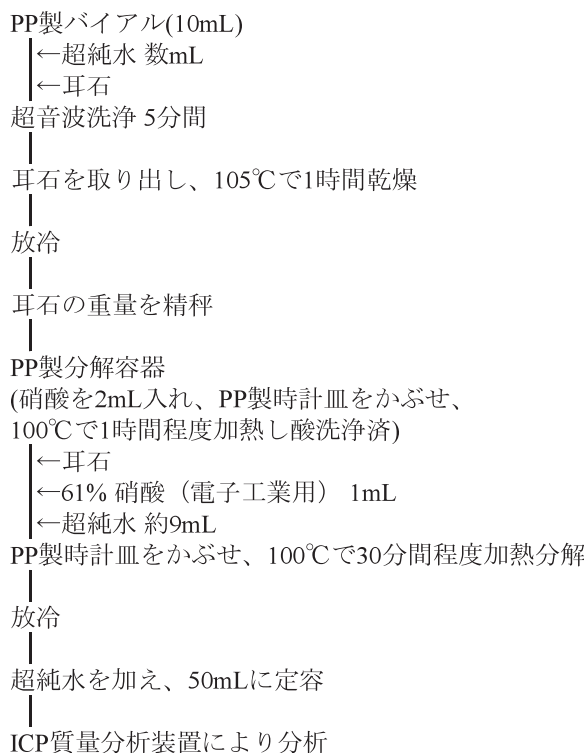


図4 耳石の前処理フロー

表1 ICP質量分析法の測定条件

分析元素	Mn	Zn	Sr	Ba	
測定質量数(m/e)	55	66	88	137	
コリジョン・ リアクションセルガス 種類	He				
定量法	内標準を用いた検量線法				
内 標 準	元素	Sc	Sc	Y	Cs
	濃度	100µg/L 自動添加(混合比1:16)			
	測定質量数(m/e)	45	45	89	133

表2 ICP発光分光分析法の測定条件

分析元素	Ca	
分析線波長(nm)	363.366	
定量法	内標準を用いた検量線法	
内 標 準	元素名	Y
	濃度(mg/L)	2mg/L
	分析線波長(nm)	371.029

2.2.2 多変量解析による評価

塩濃度や水温、または海水や河川など、魚の生育した環境により、カルシウムとストロンチウムの濃度比など、耳石に含有する元素の比率が変化することが知られている²⁾。そこで、2.2.1項にて実施した分析結果について、それぞれの元素濃度の比較や、互いに関係のある多数のデータの特徴を要約・統合して可視化する多変量解析を用い、漁獲した地域間の差異などについて検討した。多変量解析については解析ソフト（アジレントテクノロジー(株) Mass Profiler Professional）を用い、解析方法には、多くの変数を持つデータから情報の損失を最小限にしつつ、少ない変数に置き換えてデータを見やすい形に可視化する主成分分析を用いた。

3. 結果と考察

3.1 容器からの汚染の検討

パイレックス製メスフラスコによる汚染について、影響が大きかった元素の結果を図5に示す。加熱せず、単に酸を入れて定容しただけでも、微量元素分析に支障が出るほどの汚染を受けており、パイレックス製メスフラスコは微量元素分析に使用できないことがわかった。

一方、使い捨てポリプロピレン製容器を用いて図4のフローにて空試験を実施したところ、ほとんどの元素において検出限界以下で、汚染が大きかった元素でも、アルミニウムが0.5 μg/L、亜鉛0.3 μg/Lと十分に低く、使い捨て式ポリプロピレン製分解容器と、ヒートブロック式分解装置を用いた分解法は微量元素分析の前処理法として可能と判断した。

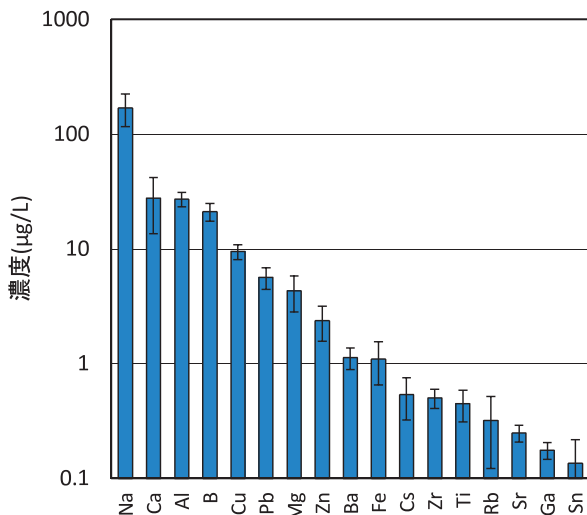


図5 パイレックス製メスフラスコによる汚染
 ※0.1 μg/L以上の元素について表示
 ※エラーバーの範囲は±標準偏差(n=5)

表3 耳石の分析結果

地域	試料番号	Ca (%)	Sr (%)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ba (mg/kg)
A地域	1	37.9	0.391	6.77	25.7	2.41
	2	37.3	0.412	5.39	20.8	2.21
	3	37.7	0.422	4.80	17.7	1.42
	4	38.3	0.388	7.80	23.9	2.02
	5	38.4	0.432	6.61	23.2	1.48
	6	37.9	0.406	8.58	25.1	2.15
	7	37.6	0.390	10.33	24.4	2.58
	8	37.1	0.415	8.00	19.9	2.50
	9	38.1	0.394	6.18	19.6	3.59
	10	38.1	0.373	8.84	20.0	2.54
	11	37.8	0.383	7.83	28.6	2.92
	12	37.5	0.421	4.36	19.8	2.01
	13	38.6	0.400	7.44	25.8	2.14
	14	38.1	0.380	7.23	20.0	2.35
	15	38.1	0.388	8.52	21.2	2.30
	16	38.2	0.405	14.66	20.3	2.27
	17	38.4	0.396	6.82	27.1	3.27
	18	37.9	0.418	10.44	21.9	2.00
	19	37.6	0.413	5.88	23.0	1.48
	20	38.0	0.411	8.58	17.8	2.46
	21	38.6	0.415	5.21	29.4	1.79
	22	38.0	0.410	12.79	25.0	3.70
	23	38.3	0.422	5.72	23.8	1.52
	24	37.7	0.414	7.47	24.2	7.22
平均	38.0	0.404	7.76	22.8	2.52	
変動係数(%)	1.00	3.86	31.3	14.1	46.6	
B地域	1	38.6	0.388	5.62	27.5	2.36
	2	38.6	0.397	6.14	24.9	2.76
	3	38.5	0.358	7.22	27.6	2.99
	4	37.7	0.380	5.63	26.7	3.22
	5	37.8	0.374	4.05	26.8	3.16
	6	37.5	0.346	6.29	25.9	2.82
	7	37.7	0.341	7.34	28.4	2.66
	8	37.9	0.375	5.16	28.7	3.01
	9	37.9	0.346	5.45	29.9	3.20
	10	37.5	0.328	5.28	23.2	3.03
	11	38.3	0.386	6.30	23.1	3.20
	12	37.5	0.391	4.20	26.1	3.33
	13	38.2	0.384	5.41	26.2	2.41
	14	37.5	0.421	5.44	29.6	2.83
	15	38.6	0.375	4.68	26.4	2.55
	16	37.8	0.371	4.25	24.0	2.57
	17	38.0	0.355	3.85	25.7	2.94
	18	38.1	0.365	4.16	26.3	2.22
	19	38.1	0.402	4.75	25.4	3.08
	20	38.1	0.389	3.97	27.8	2.50
	21	37.5	0.343	6.15	23.2	2.26
	22	38.2	0.382	5.76	27.5	2.48
	23	37.7	0.392	3.56	26.8	2.53
	24	38.3	0.387	3.72	28.3	2.74
25	39.0	0.380	3.68	27.8	2.74	
26	38.7	0.358	6.14	24.6	2.73	
27	38.8	0.363	5.53	27.4	2.53	
28	38.0	0.367	4.11	26.3	2.57	
29	38.4	0.391	6.08	32.1	2.20	
30	36.9	0.363	4.96	23.9	2.28	
31	38.4	0.398	4.10	25.8	2.52	
32	38.1	0.380	2.60	28.9	2.47	
33	38.3	0.370	4.25	28.1	3.16	
34	38.0	0.362	4.61	29.0	2.23	
35	37.8	0.363	3.46	28.3	2.11	
36	36.8	0.406	4.43	30.3	2.38	
37	37.4	0.379	4.06	27.9	2.34	
38	37.0	0.398	3.98	27.3	1.93	
39	37.3	0.369	4.28	24.3	2.70	
40	37.6	0.395	3.98	27.0	2.57	
平均	38.0	0.375	4.87	26.9	2.66	
変動係数(%)	1.35	5.29	22.2	7.59	13.2	

3.2 耳石の成分分析結果

耳石の分析結果を表3に示す。それぞれの元素の平均値について、カルシウムはA地域、B地域ともに38.0%，ストロンチウムはA地域0.404%，B地域0.375%，マンガンはA地域7.76mg/kg、B地域4.87mg/kg、亜鉛はA地域22.8mg/kg、B地域26.9mg/kg、バリウムはA地域2.52mg/kg、B地域2.66mg/kgであった。また、各元素について、F検定・t検定によるばらつき及び平均値の差の検定を実施したところ、95%信頼限界においてA地域とB地域でカルシウム、バリウムは有意差なし、ストロンチウム、マンガン、亜鉛は有意差ありであった。

3.3 元素成分によるグルーピングの検討

3.2節の分析結果を用いて、それぞれの地域のグルーピングが可能か検討した。図6～9にいくつかの元素の組み合わせによる濃度分布を示す。図6のカルシウム・ストロンチウムの組み合わせでは、それぞれの地域の分離が不十分であった。一方、図7～9のストロンチウム、マンガン、亜鉛の組

み合わせでは、A地域とB地域でそれぞれひとまとまりにプロットされているが、いずれも一部重なっており、元素濃度だけの組み合わせでは、各地域の分離は難しいことがわかった。

3.4 耳石分析結果の多変量解析

多変量解析ソフトを用いて耳石の分析結果の主成分分析を行った。使用データはカルシウム、ストロンチウム、マンガン、亜鉛、バリウム濃度を用いた。主成分分析により5次元のデータを3次元に縮約し、X軸を第一主成分、Y軸を第二主成分、Z軸を第三主成分とした3次元データとしてグラフを示した。図10に主成分分析により縮約した各元素の寄与を表すグラフを示す。ストロンチウムとマンガンがグラフの左側、亜鉛は右側、バリウムは上側、そしてカルシウムは誌面に対し垂直手前方向に位置しており、このグラフから、ストロンチウムは第一主成分に対して正に寄与し、逆に亜鉛は負に寄与、マンガンは第一主成分及び第二主成分に対して正に寄与、バリウムは第二主成分に対して正に寄与、カルシウ

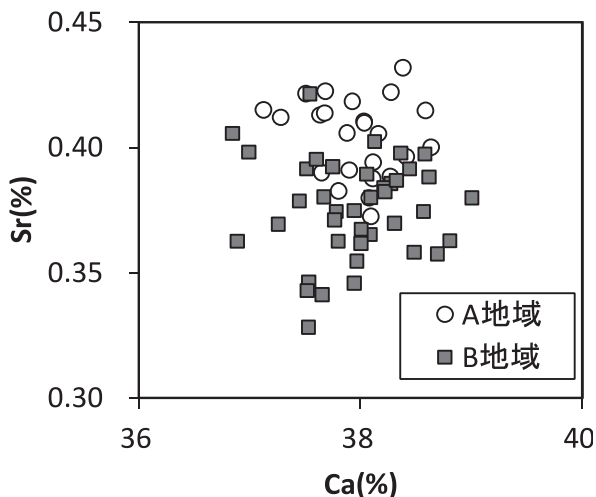


図6 耳石のカルシウム・ストロンチウム濃度分布

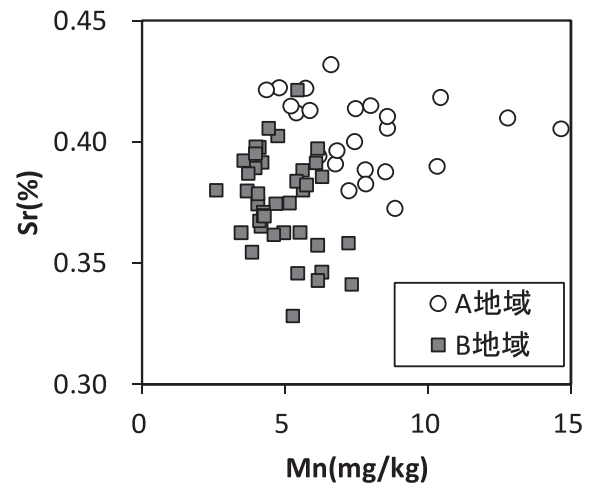


図7 耳石のマンガン・ストロンチウム濃度分布

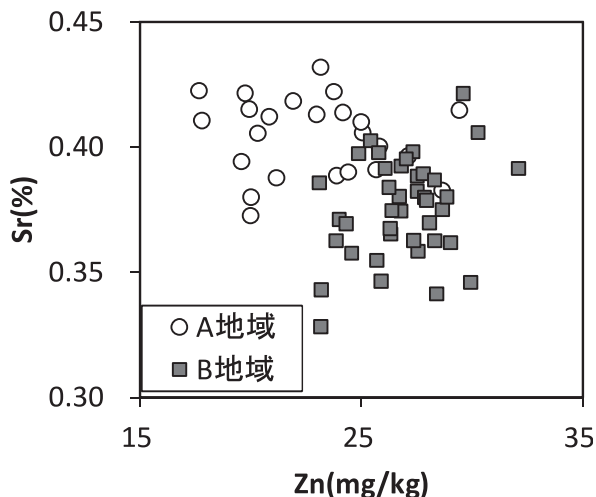


図8 耳石の亜鉛・ストロンチウム濃度分布

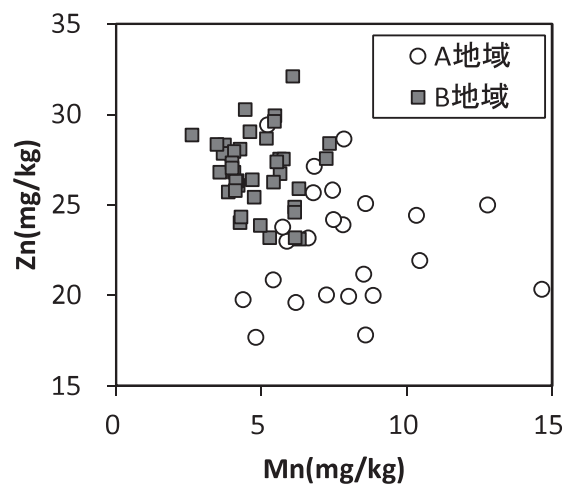


図9 耳石のマンガン・亜鉛濃度分布

ムは第二主成分及び第三主成分に対して正に寄与していることが読み取れるとともに、それらの元素濃度が高くなるとプロットがその位置に近づくことを示している。図11に主成分分析結果を示す。A地域のデータはグラフ左側に寄り、B地域のデータはグラフ右側に固まっており、図6～9と比較して地域別の差異がはっきりと視覚的に表されている。その理

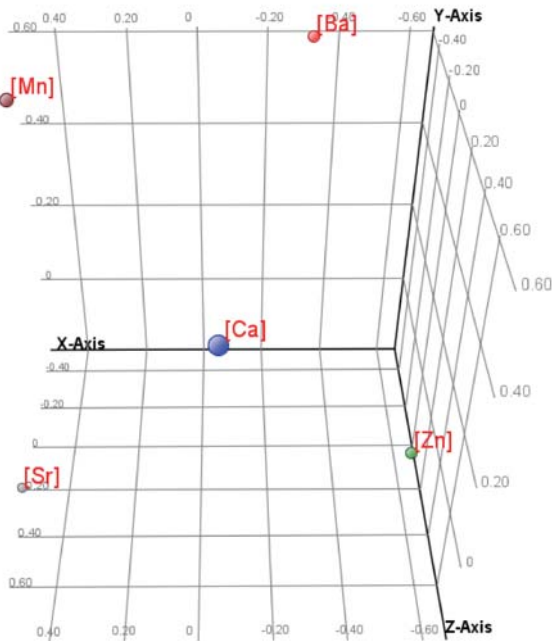


図10 耳石分析データの主成分分析における各元素の寄与
※プロットの点の大きさは視点からの距離を表す

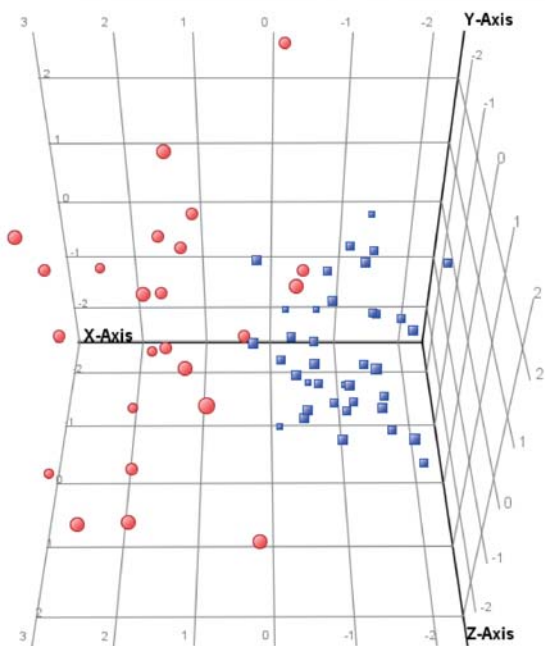


図11 耳石分析データの主成分分析結果
※プロットの点の大きさは視点からの距離を表す

由として、A地域は全体的にストロンチウムとマンガンの濃度が高いが亜鉛濃度は低く、しかも図9のようにマンガンと亜鉛のデータのばらつきが大きいプロットが左側にばらついている。一方、B地域はマンガン濃度が低い一方で、亜鉛濃度は高く、しかもばらつきが小さいため右側に固まっているが、実際にはカルシウム濃度のばらつきが大きいために図10のカルシウムのプロットの方向に細長く分布している。しかし、図10, 11のようにカルシウムの寄与が見えづらい角度にグラフを設定することで、B地域のデータがグラフ右側に固まってプロットされ、地域間の差異を際立たせることができた。これらの結果から、試料中の多数の微量元素の組成を多変量解析によって縮約し、試料間の差異を明確化することが可能であることがわかった。

4. おわりに

ICP質量分析法を用いた多元素同時分析における微量元素成分の効率的な前処理方法や測定手法、並びにケモメトリックスを活用した測定データの高度解析手法について検討した結果、以下のことがわかった。

- 1) 分解が容易な試料の場合、使い捨て式のPP製分解容器と、ヒートブロック式分解装置を用いることで、ピーカー等を用いた従来の前処理法と比べ、汚染の影響を減少し、分析の省力化が可能となった。
- 2) 分析データを多変量解析により解析することで、元素濃度だけでははっきりとわからなかった試料間の差異や傾向が明確になった。
- 3) これらの手法を用いることで、原料ロット間の差異や、不良の原因究明などにも活用することが可能となる。

謝辞

本研究で使用したICP質量分析装置、及びICP発光分光分析装置は公益財団法人JKAの機械振興補助事業により整備されました。記して感謝いたします。

引用文献

- 1) 日本分析化学会編, 現場で役立つ化学分析の基礎(2006), p58-78
- 2) 新井崇臣(2002), 魚類の回遊履歴: 解析手法の現状と課題, 魚類学雑誌, 49, p1-23

金属粉末積層造形装置を用いた新規熱交換構造に関する実験的検討

平野 繁樹, 戸羽 篤也, 鈴木 逸人, 保科 秀夫

An Experimental Investigation on Advanced Heat Exchanging Units by using Selective Laser Sintering Machine

Shigeki HIRANO, Atsuya TOBA, Hayato SUZUKI, Hideo HOSHINA

抄 録

粉末や樹脂を積層し、光や熱により熔融または焼結し順次造形していくいわゆる3Dプリンタの高機能化、迅速化、および普及などにより、これまでには作製することのできなかった造形が可能となってきている。その結果、電子部品素材や医療用、航空宇宙用素材など、従来工法では作製することのできなかった機能性を有する複雑造形がなされている。なかでも金属粉末を材料として使用し、高出力レーザーにより焼結し直接造形を行う金属粉末積層造形装置によって、強度や耐久性、耐熱性が著しく向上した造形物の作製が可能となった。ここでは金属粉末焼結体の熱特性に注目し、これまでにない新規な熱交換構造体を金属粉末3Dプリンタを用いて作製し、その熱的評価を行った。

キーワード：3Dプリンタ、熱交換器

1. はじめに

造形材料を積層し光や熱により熔融または焼結造形を行う3Dプリンタにより、従来の機械加工法では加工が困難であった形状についても造形が可能となってきている。特に金属材料の造形が可能な造形装置では、機械的特性にすぐれた金属構造体の造形が可能であり、3D-CADデータからの連携などにより、迅速でかつ高い機能性を有する機械部材の造形手法についての研究が進められている^{1,2)}。本研究では、金属粉末造形装置により作製された造形物が有するすぐれた機械特性のなかでも熱的特性について注目し、熱交換が可能な構造体を設計・造形し実験的に検討を行った。造形に際し、レーザー照射条件が部材に与える影響について検討し、金属粉末積層厚さとレーザー照射について検討し、適切なレーザー照射条件について把握した。これらの条件をもとに、従来工法では作製が困難であった形状の新規熱交換構造体を設計し、熱交換特性について実験的に検討した。また、3Dプリンタの特長として、同一データから同一形状を有する構造体を造形できる（コピーが可能である）ことから、複数の固体をユニット化する多段化についても検討し、その熱特性について実験を行った。

2. 金属粉末積層造形装置

熱交換構造体の造形に使用した造形装置は金属光造形複合加工装置LUMEX Avance-25（松浦機械製作所(株)製）であり、その外観を図1に示す。



図1 金属粉末積層造形装置の外観

事業名：経常研究

課題名：高効率熱交換構造に関する研究

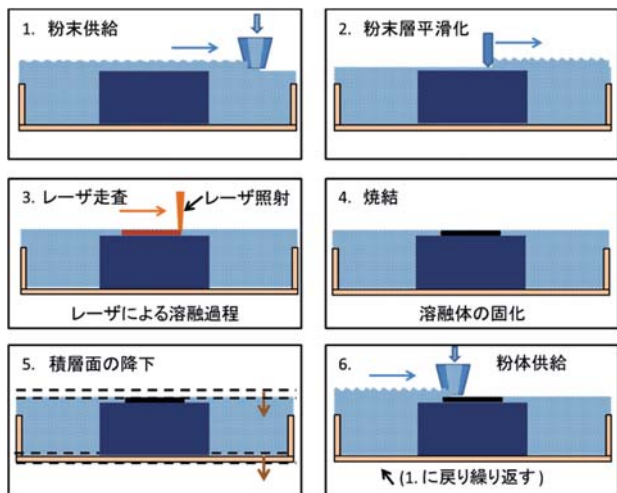


図2 金属粉末積層造形装置における造形模式図

粉体積層造形時の模式図を図2に示す。造形層に粉体を敷き詰め平滑化した後、レーザーにより粉体を焼結し、造形層を一段下げて、再び粉体層を形成し造形を繰り返し積層させていく。なお、図中では、一部の連続した工程を分割して表示している。また、造形条件によっては、図示した積層造形工程に加えて、複数の積層を繰り返した後、エンドミルによる機械加工が施される場合があり、これらの工程を組み合わせる積層造形を行っている。

3. 3D-CADによる熱交換構造の設計

3D-CADソフトであるSolidWorksにより、対向流型の熱交換構造の設計を行った。正方形の主流路の周囲を対向流路が覆う断面形状を有する。この形状は従来工法では作製することができない。これにより対向する高温流体と低温流体との熱交換が可能な構造となった(図3)。

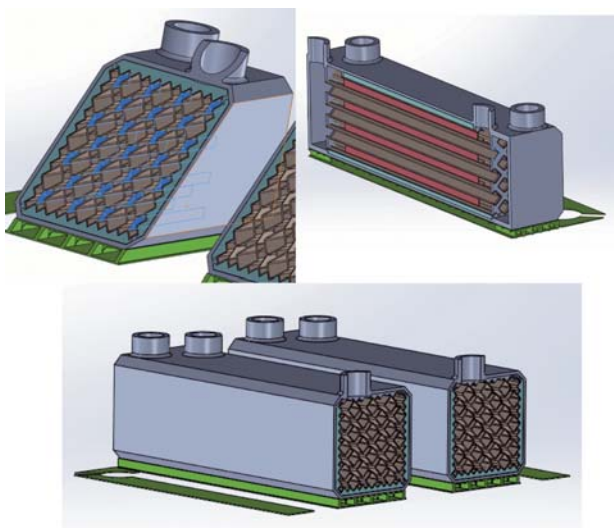


図3 3D-CADによる熱交換構造体設計

4. 金属粉末積層造形装置による熱交換構造の作製

3D-CADデータを基に金属粉末積層造形装置により熱交換構造体を試作した。その外観を図4に示す。炭素鋼ベースプレート上に順次金属粉末を積層・造形を行い、34mm×34mm×120mmの直方体に熱交換流体の出入口4個を有する熱交換構造体を2基作製した。ベースプレートから分離し研磨処理された1基の重量は約570gであった。一基はカットモデルとし、断面形状の確認を行った。積層造形において難しいとされる管頂部の造形についても良好であり(図5)、造形データとの公差は0.1mm以下であった。水流の加圧試験(0.5MPa)においても、水漏れ等は見られず、内部流路においても良好な造形がなされていることが確認された。

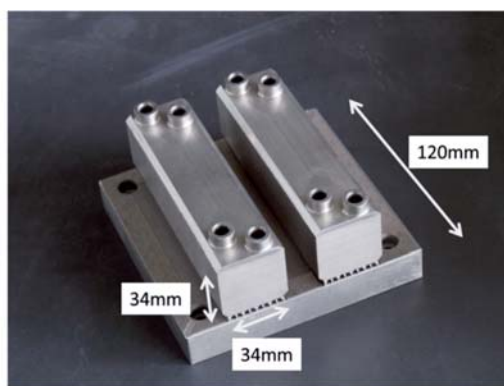


図4 造形された熱交換構造体

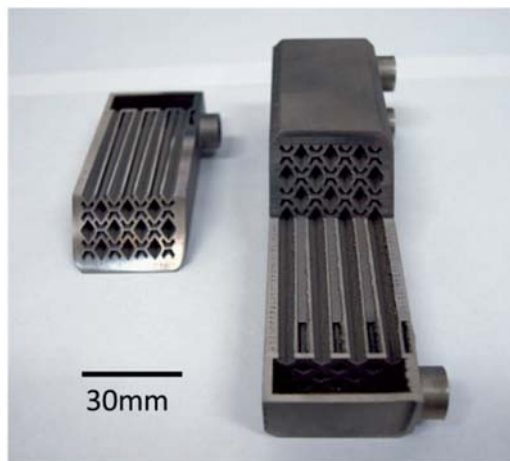


図5 カットモデルによる造形物の断面形状

5. 熱交換構造の熱的特性

5.1 単体による熱交換特性の計測

作製した熱交換構造体の熱特性を実験により測定した。2台の恒温槽を用意し、それぞれ高温流体循環系、低温流体循環系とし、それぞれ一定温度になるよう調整した。それぞれの液体を熱交換構造体へと接続し、流量と温度変化を測定することで熱交換特性の測定を行った。なお、高温水槽から熱

交換構造へと入る場合の温度を T_{Hin} 、熱交換構造から出る場合の温度を T_{Hout} とし、また、同様に低温水槽から熱交換構造へ入る場合の温度を T_{Lin} 、また、熱交換構造から出る場合の温度を T_{Lout} とする (図 6)。

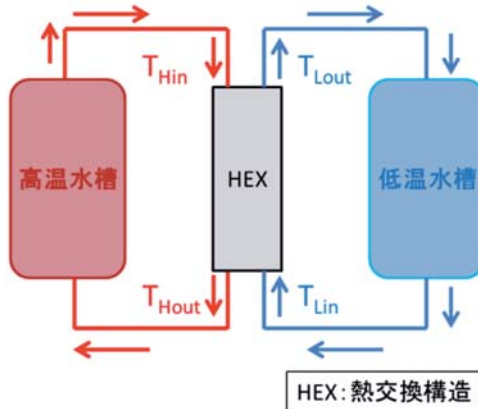


図 6 熱交換特性実験模式図

設定温度は高温側を14℃から24℃まで、また、低温側を4℃から16℃の範囲で設定し、それぞれの熱交換量と温度効率を測定した。その結果を図7に示す。なお、温度効率は高温側の温度効率 η_H を式(1)より、また、低温側の温度効率 η_L を式(2)により算出した。

$$\eta_H = \frac{T_{Hin} - T_{Hout}}{T_{Hin} - T_{Lin}} \quad (1)$$

$$\eta_L = \frac{T_{Lout} - T_{Lin}}{T_{Hin} - T_{Lin}} \quad (2)$$

この結果より、熱交換構造体の単体での温度効率は熱交換量の大きさに影響され高温側、低温側でもほぼ同じ約0.18となった。熱交換器は使用条件によって効率が異なるため、一般的に論じることは難しいが、同一条件においては既存のものと比較し効率が低いとは言えない結果となった。粉末金属焼結体は熱伝導率がバルク金属に対して小さくなること³⁾が理由の一つであると考えられる。

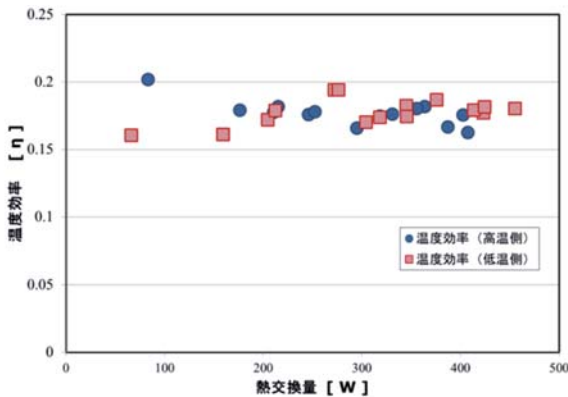


図 7 熱交換構造体の温度効率

5.2 多段化による熱交換特性の計測

3Dプリンタは同一形状の複製造形が可能であるため、複製された熱交換構造体を流体カップラで接続することで、多段化による大容量化が可能である。ここではその熱特性について実験により測定を行った。流体カップラによる多段化の様子を図8に示す。多段化した熱交換構造を、前節5.1における1基のユニットによる試験と同様に温度効率の測定を行った。その結果を単段との結果と比較し図9に示す。これより、多段化により温度効率は約0.29となり、単段の場合に比べて、約61%向上したことがわかった。これにより多段化により大容量化と効率向上が得られる可能性があることがわかった。



図 8 流体カップラにより多段化された熱交換構造体

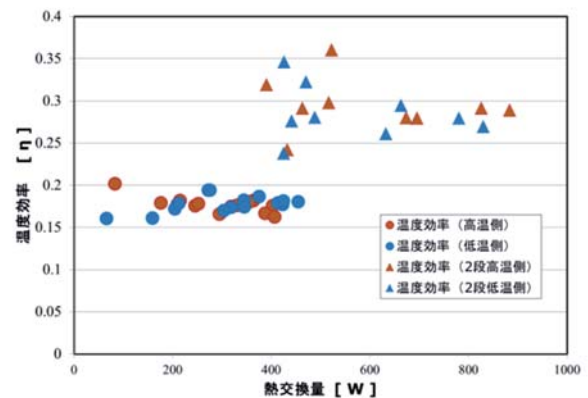


図 9 多段化された熱交換構造体の温度効率

7. おわりに

金属用3Dプリンタを用いて、熱交換構造体を作製し、その熱特性について実験的に検証を行い、以下の結論を得た。
 (1) 熱交換構造体の造形は良好であり、十分な機能を発揮することが確認された。また、同一データからの複製品の精度も十分に高いものであった。

(2) 熱交換構造体単体では、温度効率約0.18であった。値そのものは同一条件における既存の熱交換器に比して大きなものではなかった。

(3) 熱交換構造を簡易な流体カップラにて接続し多段化することにより、約61%の温度効率の向上が見られた。多段化により熱交換量、温度効率ともに向上することがわかった。

今後は、この研究により得られた金属粉末造形装置による熱交換構造の造形に関する知見や、熱特性に関する結果を基に、新たな熱媒体とともにヒートシンクとして活用する研究を行っていく予定である。このヒートシンクは熱交換構造体の一つであることから、積層造形装置による造形の特長をさらに活かすため、熱伝導率の高い材料や効率向上が可能な断面形状の造形特性について検討を行っていく。

引用文献

- 1) N.Nakamoto, N. Shirakawa, Y. Miyata, T. Sone and H. Inui, Int. J. of Automation Tech. No.2, 168-174, 2008.
- 2) 木村貴広, 中本貴之, 粉体および粉体冶金, No.61, 531-537, 2014.
- 3) 戸羽篤也, 中村勝男, 平野繁樹, 稲野浩行, 北海道立総合研究機構工業試験場報告, No.314, 67-76, 2015.
北海道立総合研究機構工業試験場報告 No.315

ガラス繊維強化熱可塑性プラスチックの成形・加工と評価

可児 浩, 金野 克美, 山岸 暢, 大市 貴志, 吉田 昌充, 瀬野 修一郎, 橋本 祐二

Molding, Processing and Evaluation of Glass Fiber Reinforced Thermoplastics

Hiroshi KANI, Katsumi KONNO, Tohru YAMAGISHI, Takashi OICHI,
Masamitsu YOSHIDA, Shuichiro SENO, Yuji HASHIMOTO

キーワード：熱可塑性プラスチック, ガラス繊維, 炭素繊維, せん断粘度, 荷重たわみ温度

1. はじめに

ガラス繊維強化熱可塑性プラスチック(FRTP)は、熱硬化性プラスチックを使用したFRPとは異なり、加熱により溶融し再利用(リサイクル)が可能であること、比強度が大きい(軽いわりに強度が大きい)ことから金属代替材料として製品の軽量化を求める自動車等の部材をはじめ広く利用されている。

本研究は、現在自動車部材として多用されているガラス繊維強化ポリプロピレン及びガラス繊維強化6ナイロンを対象に、FRTP活用に必要な成形加工技術、リサイクル性を含む材料設計技術、評価技術について検討した。

2. 実験

2.1 材料

母材としてポリプロピレン(日本ポリプロ(株)製 MA1B, MFR:21g/10min, 以下PP)及び6ナイロン(東レ(株)製 CM1017, 以下PA)を使用した。いずれも射出成形用の標準銘柄である。それらのプラスチックに混練するガラス繊維として、PP用表面処理チョップドストランド(日東紡績(株)製 CSF3PE960S, 以下CSPP), PA用表面処理チョップドストランド(日東紡績(株)製 CSX3J451S, 以下CSPA), PP・PA両用表面処理ロービング(日東紡績(株)製 RS240R-483AS, 以下RV)を使用した。当场で作製した試料と物性を比較するための市販品は、一般のガラス繊維強化プラスチックとしてPPベースの製品(株)プライムポリマー製 E7000, ガラス繊維含有率30wt%, MFR: 5 g/10min, 以下GFPP)及びPAベースの製品(東レ(株)製 CM1011G-30, ガラス繊維含有率30

wt%, 以下GFPA), ガラス長繊維強化プラスチックとしてPPベースの製品(ダイセルポリマー(株)製 プラストロンPP-GF30-01, 以下LGFPP)及びPAベースの製品(ダイセルポリマー(株)製 プラストロンPA6-GF30-01, 以下LGFPA)を使用した。さらに強化材の違いによる物性を比較するため、PA用表面処理炭素繊維チョップドストランド(三菱レイヨン(株)製 パイロフィルTR06NEB4J, 以下CSCF)を使用した。また、プラスチックと繊維の界面の密着性を高めるための改質剤として無水マレイン酸変性低分子量PP(三洋化成工業(株)製 ユーメックス1010, 以下UM)を使用した。

2.2 樹脂と強化材の複合化

各プラスチックと繊維は二軸混練押出機(東芝機械(株)製 TEM-26SS[スクリュー径26mm, L/D 40]又は(株)パーカーコーポレーション製 HK-20D[スクリュー径20mm, L/D 29])を用いて複合化とペレット化を行い成形材料を作製した。なお、PPは吸湿性がないためそのまま使用したが、PAは吸湿性があるため乾燥剤とともに密閉容器に保管し、必要に応じて加熱真空乾燥を行った。

作製した成形原料は射出成形機(東芝機械(株)製 EC100SX)を用い、日本工業規格(以下JIS)に定められた成形条件(PP:JIS K6921-2, PA:JIS K6920-2)により図1に示す多目的試験片(JIS K7139 タイプA1)を作製し、物性試験に供した。なお、二軸押出機による複合化の際、プラスチックの冷却に水槽を用いたため、PAについては材料を加熱真空乾燥した後、成形した。



図1 作製した多目的試験片

左：PP樹脂のみ、
中：ガラス繊維入り
右：炭素繊維入り

事業名：経常研究
課題名：FRTPの成形・加工と評価技術に関する研究
(平成25～27年度)

2.3 リサイクルを模した再成形

成形した試験片を粉碎機（㈱ホーライ製 P-1328, 篩目：7mm）により粒状に粉碎し、そのままあるいは新品の成形原料に所定割合を混合した後、射出成形により試験片を作製した。

2.4 各物性の測定

せん断粘度の測定は溶融樹脂粘度計（Malvern Instruments社製 ROSAND ツインキャピラリーレオメータRH2000）、荷重たわみ温度の測定は高温HDT試験装置（㈱東洋精機製作所製 S-3）、引張試験及び曲げ試験は万能材料試験機（㈱島津製作所製 オートグラフ AG-100kNXplus）、衝撃試験は万能衝撃試験機（㈱安田精機製作所製 No.258）を用い、それぞれJISに定められた方法に準拠し行った。なお、PAの試験片でのせん断粘度以外の試験は、JIS K7143に従い促進状態調節を行った後、物性試験に供した。

3. 結果

3.1 ガラス繊維含有率とせん断粘度

PP及びPAに所定量のガラス繊維を複合化した試料におけるガラス繊維含有率とせん断速度及びせん断粘度の関係をそれぞれ図2、図3に示した。いずれの試料においてもガラス繊維含有率の増加とともに粘度が増加している。溶融状態のプラスチックは典型的な非ニュートン流体であることから、せん断速度が高くなるとせん断粘度も低下し、射出成形のようなせん断速度の高い成形方法においてはその影響は小さく考えられる。また、当场で複合化したガラス繊維含有率30wt%の試料と市販品を比較するといずれの試料も市販

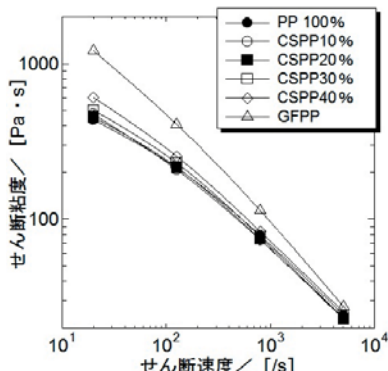


図2 ガラス繊維含有率とせん断速度—せん断粘度の関係
母材：PP
測定温度：210℃

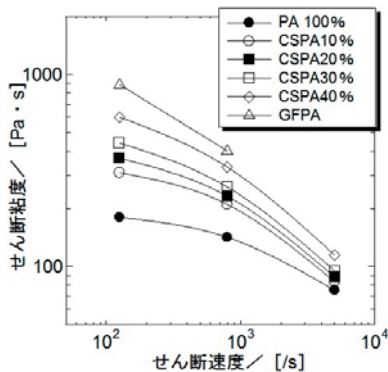


図3 ガラス繊維含有率とせん断速度—せん断粘度の関係
母材：PA
測定温度：250℃

品の方がせん断粘度が高いことから、母材となるプラスチックは当场で使用したものより溶融粘度が高いものを使用しているものと考えられる。

3.2 ガラス繊維含有率と荷重たわみ温度

PP及びPAに所定量のガラス繊維を複合化した試料の荷重たわみ温度をそれぞれ図4、図5に示した。いずれの試料においてもガラス繊維含有率の増加とともに荷重たわみ温度が上昇していることから、その成形品はより高温で使用可能であることが期待できる。

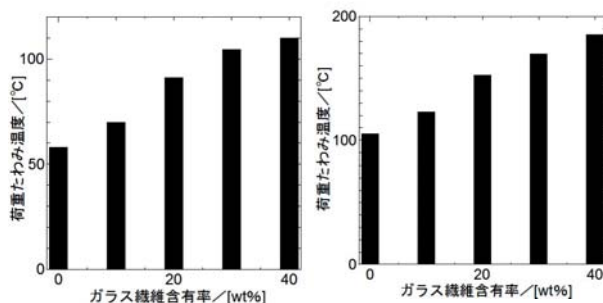


図4 ガラス繊維含有率と荷重たわみ温度の関係
母材：PP
曲げ応力：1.8MPa
図5 ガラス繊維含有率と荷重たわみ温度の関係
母材：PA6
曲げ応力：1.8MPa

3.3 ガラス繊維・改質剤の添加と力学的物性

FRTPに使用されるガラス繊維は、表面処理を行い母材となるプラスチックとの反応性や相溶性を持つ官能基を表面に導入することで、母材とのぬれ性及び接着性を向上させ、複合材料としての性能を確保している。また、プラスチックに改質剤を添加することにより、同様の効果を得ることも可能である。

PP、GFPP、LGFPF及びPPにCSPP、RVを30wt%複

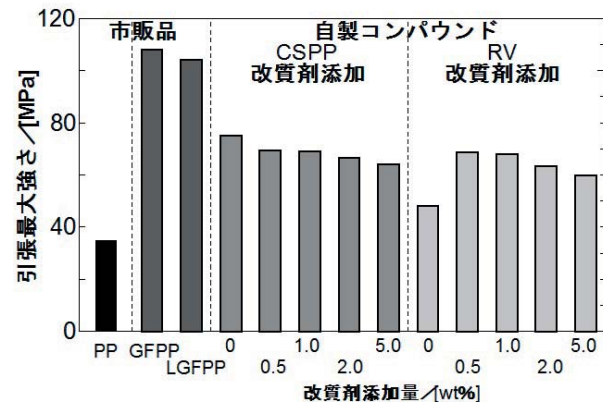


図6 ガラス繊維の種類及び改質剤の添加量と引張最大強さの関係
母材：PP
ガラス繊維含有率：30wt%

合化し、さらに所定量のUMを添加した試料の引張最大強さを図6に示した。いずれも市販品であるGFPP及びLGFPはPP単体に比べ約3倍の引張最大強さとなった。これに対し、当场で複合化を行った改質剤を添加しない試料では、いずれも市販品には及ばないものの、RVに比べCSPPの方がより大きい値が得られた。CSPP及びRVに所定量のUMを添加した試料では、前者では添加量の増加とともに引張最大強さが低下していくのに対し、後者では0.5wt%添加した場合に最大値となり、その後添加量の増加と共に徐々に低下した。これは、CSPPはポリプロピレン専用に表面処理を行った銘柄であるのに対し、RVはポリプロピレンとナイロン兼用に表面処理が行われた銘柄であり、異なる処方で行われていると推察でき、母材とのぬれ性及び接着性はCSPPの方が優れているためと考えられる。しかし、この改質剤のプラスチックとしての物性は高くはないことから、添加量の増加とともに引張強さは低下していくと考えられる。また、曲げ最大強さにおいても同様の傾向が見られた。

同じ試料の引張弾性率を図7に示した。引張弾性率は市販品及び当场で複合化した試料の間で数値に大きな差はみられず、PP単体の約2倍の値となった。また、UM添加の有無による大きな差はみられなかった。なお、曲げ弾性率についても同様の結果が得られた。

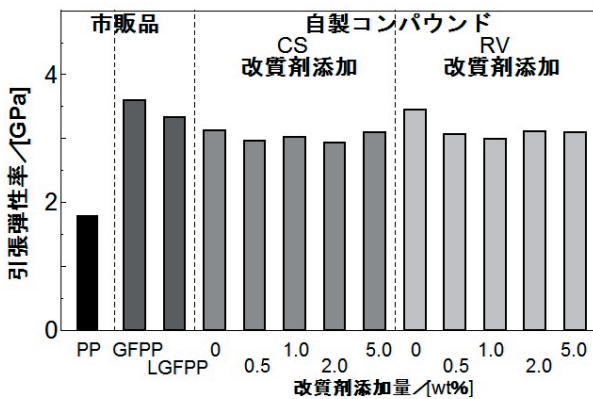


図7 ガラス繊維の種類及び改質剤の添加量と引張弾性率の関係

母材：PP
ガラス繊維含有率：30wt%

同じ試料のシャルピー衝撃強さ(ノッチ付き)を図8に示した。いずれも市販品であるGFPP及びLGFPはPP単体に比べ約6~10倍の衝撃強さとなった。これに対し当场で複合化を行った試料ではいずれも市販品には及ばない値となった。また、シャルピー衝撃強さにおいてはUMの添加による衝撃強さの向上はみられなかった。

シャルピー衝撃試験を行った後の試験片について、その破断面の電子顕微鏡写真を図9に示した。左上の市販品である

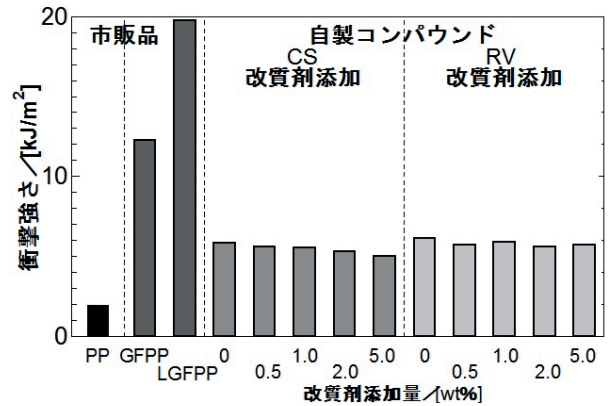


図8 ガラス繊維の種類及び改質剤の添加量とシャルピー衝撃強さの関係

母材：PP
ガラス繊維含有率：30wt%

GFPPではガラス繊維の側面に母材が付着している様子が確認でき、両者のぬれ性及び接着性が良好であることがわかる。一方、右上のポリプロピレン用グレードであるCSPPと複合化したPPにおいては、若干の繊維への付着が確認できる程度であるほか、左下のポリプロピレン・ナイロン兼用グレードのRVで複合化したPPや、複合化の際に改質剤としてUMを添加した右下の試料では繊維表面への母材の付着をほとんど確認することができず、GFPPほど繊維と母材のぬれ性及び接着性が低いと推察できる。この母材とガラス繊維界面のぬれ性及び接着性の違いが、前述の物性差の要因の一つになっているものと考えられる。物性差についてはこれ以外にも母材となるプラスチックの選択も重要であると考えられ、汎用グレードではなく例えば耐衝撃性グレードを選択することにより、衝撃強さを市販品に近づけることができると考えられる。

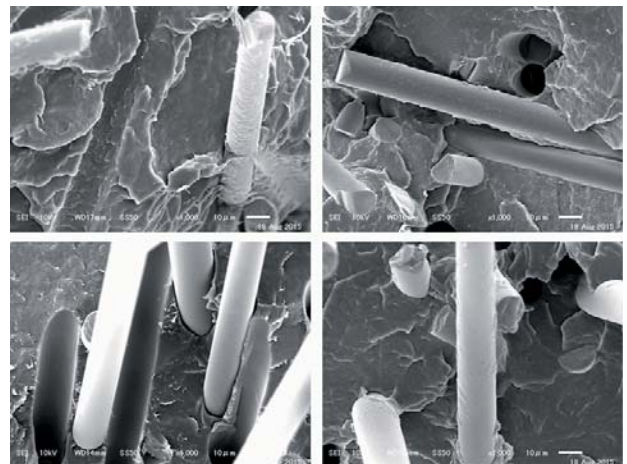


図9 試験片破断面の電子顕微鏡写真

左上：GFPP、右上：CSPP強化PP
左下：RV強化PP、右下：UM 5%添加RV強化PP

3.4 再成形(リサイクル)と力学的物性

プラスチックのリサイクルには一旦市場に流通したプラスチックを回収し再生品化する場合と、射出成形でのスプールやランナーを粉砕し新品のプラスチックと混合して使用する場合などがある。本研究では後者(工程内リサイクル)を想定し、力学的物性への影響を検証した。

一度成形したGFPP及びLGFPF試験片を顆粒状に粉砕し、そのままあるいは新品に所定量混合し再度成形した試験片の引張最大強さを図10に示した。GFPP及びLGFPFいずれも全量を再生品で成形した試験片は、ともに引張強さは新品に比べ20%程度低下した。しかし新品に10から30wt%程度混合した場合では、引張強さは10%以内の低下であった。

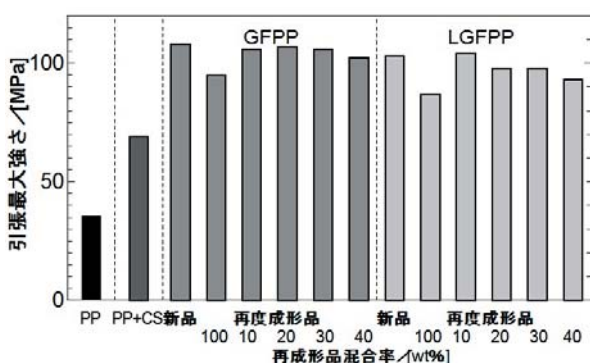


図10 再生品の混合量と引張最大強さの関係

母材：PP
ガラス繊維含有率：30wt%

同じ試料のシャルピー衝撃強さ(ノッチ付き)を図11に示した。全量を再生品で成形したGFPPのシャルピー衝撃強さは新品に比べ約20%、LGFPFは約30%低下した。しかしGFPPにおいては新品に10から30wt%程度混合する場合は衝撃強さはほとんど低下せず、LGFPFにおいても10から20wt%程度混合する場合でも10%程度の低下であった。

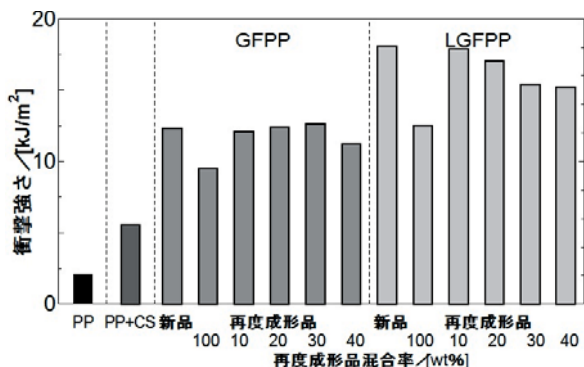


図11 再生品の混合量とシャルピー衝撃強さの関係

母材：PP
ガラス繊維含有率：30wt%

3.5 ガラス繊維と炭素繊維

炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)は、軽量・高強度であること、熱硬化性樹脂を用いたCFRPと比べ成形サイクルが短いことから近年注目されている材料である。本研究ではプラスチック強化材として用いた場合のガラス繊維との物性の違いを比較した。

当场で複合化したガラス繊維強化PP、市販のGFPP、LGFPF、当场でPPとCFCSを複合化した炭素繊維強化PP及びUMを添加した炭素繊維強化PPの引張最大強さを図12に示した。ガラス繊維強化PPにおいては、図6でも示したとおりRVを複合化した試料のみではCSPPに及ばないが、UMを添加することによりほぼ同等の引張最大強さが得られた。炭素繊維強化PPにおいてはUMを添加しない試料はGFPPやLGFPFの半分程度の値である。これにUMを添加することにより、GFPPとほぼ同等の引張強さとなった。これは、今回使用したCFCSがPA用に表面処理された製品であり、改質剤を添加しないPPとはぬれ性及び接着性が良好ではないが、UMの添加によりそれが向上し本来の性能を得られるようになったためと考えられる。

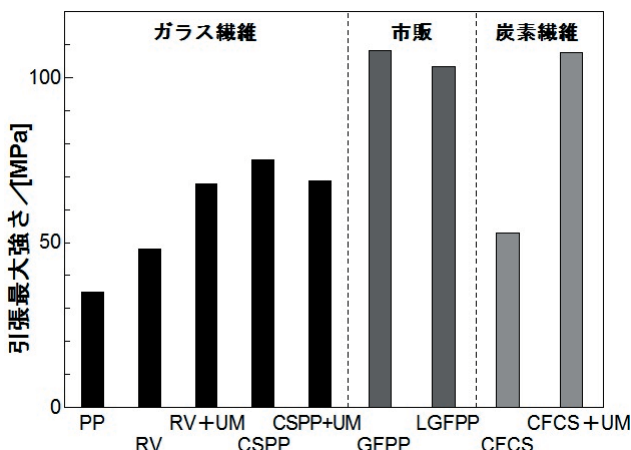
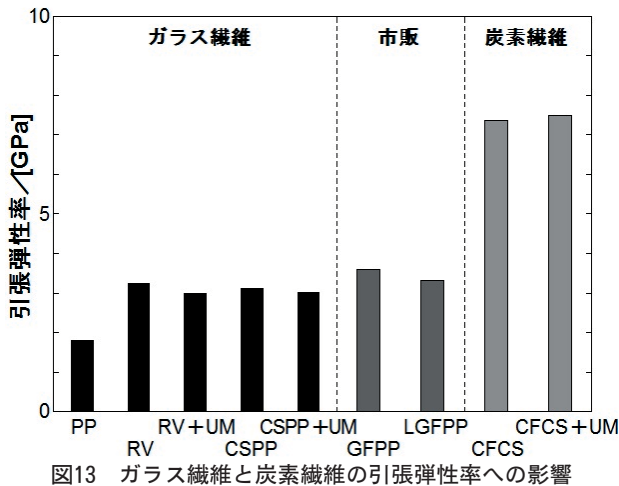


図12 ガラス繊維と炭素繊維の引張最大強さへの影響

母材：PP
繊維含有率：30wt%

同じ試料の引張弾性率を図13に示した。引張弾性率はガラス繊維強化PPは図7で示したとおり、RVとCS及びUM添加の有無で大きな差はみられなかった。一方、炭素繊維強化PPはガラス繊維強化PPの2倍以上の数値となり、炭素繊維の高剛性が反映された結果が得られた。UMの添加の有無では結果に差はみられないが、これは引張試験において弾性率を測定するようなく小さな変位においては母材と繊維の間の接着性の影響が出ないためと考えられる。

また、同じ試料のシャルピー衝撃強さ(ノッチ付き)を図14に示した。シャルピー衝撃強さはガラス繊維強化PPは図8で示したとおり、RVとCS及びUM添加の有無で大きな差



母材：PP
繊維含有率：30wt%

はみられなかった。一方、炭素繊維強化PPはガラス繊維強化PPの半分以下の数値となり、弾性率とは逆の結果が得られた。衝撃強さは試験片が破壊される際に吸収する単位面積あたりのエネルギーであり、力と長さの積である。従って両繊維の強度がほぼ同じである(同じ力を受け止める)にもかかわらず炭素繊維の方が弾性率が高く、破壊に至るまでの歪みが小さいことから、ガラス繊維に比べ炭素繊維の方が衝撃強さが小さくなると考えられる。

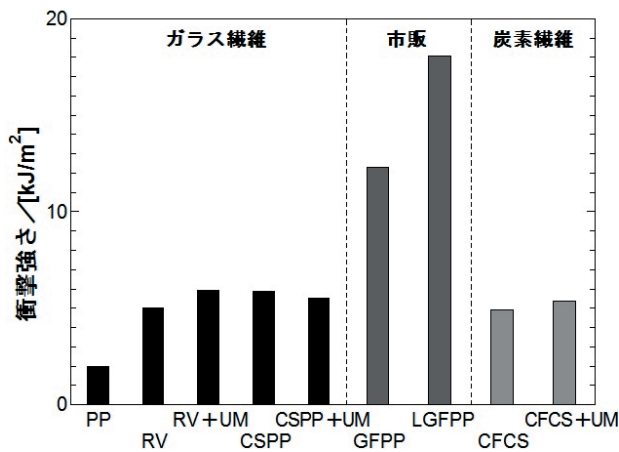


図14 ガラス繊維と炭素繊維のシャルピー衝撃強さへの影響
母材：PP
繊維含有率：30wt%

4. まとめ

1) FRTPの性能には繊維と母材のぬれ性及び接着性が重要であり、適切な表面処理がなされている繊維を用いるだけでなく、母材となる樹脂にも必要に応じ改質剤を添加することにより物性が良好な成形原料を作製すること

が可能となることが明らかとなった。

- 2) 工程内で生じた廃棄物を粉砕し新品の成形材料に混合し再使用することは良く行われる再生方法であるが、再生原料の添加量を適切に管理し過剰に使用しなければ物性には大きく影響しないことが明らかとなった。
- 3) CFRTPについては比重が軽いことから同じ強度を持つ製品を軽量にすることが可能であり、その剛性も高い。ただし衝撃強さはガラス繊維に比べ低いほか、高価であるなど実際の製品に活用するにはそのメリットを十分検証した上で使用する必要があると考えられる。

謝辞

本研究で使用したプラスチック射出成形機、二軸混練押出機(東芝機械(株)製)及び溶融樹脂粘度計は独立行政法人科学技術振興機構の地域産学官共同研究拠点整備事業により、万能材料試験機及び二軸混練押出機(株)パーカーコーポレーション製)は公益財団法人JKAの機械工業振興補助事業により整備されました。ここに記して感謝いたします。

乾式と湿式の除菌技術に関する研究

坂村 喬史, 斎藤 隆之, 赤澤 敏之

Studies on the Dry and Wet Sterilizing Technology

Takashi SAKAMURA, Takayuki SAITOU, Toshiyuki AKAZAWA

抄 録

新しい除菌技術として、大気圧低温プラズマ処理と酸性電解水処理が注目されている。プラズマ発生技術の進展で大気中においてあらゆるガス種の低温プラズマを発生させることが可能となった。また、最近の電解水製造技術では酸性やアルカリ性などの様々な水溶液を容易に製造することができる。

本研究では、除菌の対象として酵母菌を選び大気圧低温プラズマ処理による乾式の除菌効果と、酸性電解水処理による湿式の除菌効果を検証した。酸素ガスまたは窒素ガスをガス種としたプラズマ処理ではともに除菌の効果があり、窒素ガスより酸素ガスの方が除菌の効果が高いことが示された。酸性電解水処理では酵母菌の水溶液に対して1 vol%の割合で酸性電解水を添加した場合、処理前と比較して90%以上酵母菌が減少し除菌の効果を確認できた。さらに、酸性電解水が金属に及ぼす腐食の影響として、腐食電流密度測定を行った結果、SUS304鋼に対して0.21mm/年の腐食速度が算出された。これは同一測定条件下での人工海水中で得られた腐食速度の5倍の大きさであった。

キーワード：大気圧低温プラズマ、プラズマ表面処理、酸性電解水、除菌、腐食電流密度測定

1. はじめに

除菌や洗浄は食品機械や医療分野において重要な課題であり、効果的な除菌・洗浄技術が必要とされている。近年、研究が行われている除菌・洗浄技術として、プラズマ処理や電解水処理が注目されている。

プラズマを用いた殺菌技術は、医療分野で研究開発が行われてきた。1990年代にはRF電源方式のプラズマ滅菌装置が販売され、その後、非平衡のプラズマなど様々なタイプのプラズマを用いた低温滅菌に関する研究が活発に行われるようになった^{1,2)}。プラズマ処理は2000年代から、電子機器産業において基材の表面改質を目的として大気圧プラズマ処理の適用が検討され始めた。特に、プラズマ発生技術の進展でプラズマ処理装置は、従来のヘリウムガスやアルゴンガスのほかに、酸素や窒素等の様々なガス種が使用できるようになり、また、使用したガス種によって基材の表面改質への効果が異なることが報告されている³⁾。当該研究グループの過去の報告においては、シリコンゴムの親水化のため、大気圧低温プラズマ装置を用いて表面処理を行った実験では、窒素ガスに0.1 vol%の酸素ガスを混合させたときが最も親水化が促進される研究結果がある⁴⁾。

電解水処理では、電解水製造技術の進展により、酸性やアルカリ性の電解水などの様々な水溶液を容易に製造することが可能となった。特に酸性電解水では主成分が次亜塩素酸であり、殺菌作用及び安全性から食品添加物としての用途が認可されており⁵⁾、使用量やその適用範囲が拡大してきている。しかしながら、酸性の水溶液であるため、容器や配管等に用いられる金属への腐食の影響が懸念される。

本研究では大気圧低温プラズマ処理による乾式の除菌効果と、酸性電解水処理による湿式の除菌効果を調査した。また、電解水が金属に及ぼす腐食の影響を調べるために、水素イオン濃度、酸化還元電位及びSUS304鋼に対する腐食電流密度の測定を行った。

2. 酵母菌を対象とした除菌効果の検証

除菌効果を調べる評価対象の菌としてドライイースト由来の酵母菌を用いた。図1にレーザー顕微鏡(HD100D, レーザーテック製)による酵母菌と青カビの観察写真を示す。図1から酵母菌は全長数 μm の粒子状の形をしている。一方、青カビは筆状の形をした構造が観察され、先端部に数 μm の粒子状の胞子が付いている。形状は全く異なるが酵母菌と青カビなどカビ類は真核生物 菌界 子嚢(しのう)菌門に属した同じ分類の微生物である⁶⁾。このため、酵母菌に対して効果のある除菌方法はカビ類に対しても、その効果が期待で

事業名：経常研究

課題名：抗菌性皮膚の形成と除菌・洗浄に関する研究

き、毒性などが無く取り扱いが容易であるため、除菌の実験の対象として酵母菌を選択した。

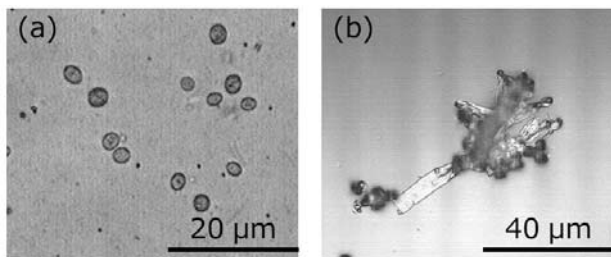


図1 レーザー顕微鏡による微生物の観察写真(a)ドライイースト由来の酵母菌, (b)ブルーチーズ由来の青カビ

2.1 大気圧低温プラズマを用いた乾式の除菌

プラズマを用いた乾式の除菌の試験には、図2(a)に示す、大気圧下で低温プラズマを生成できる、常圧プラズマ表面処理装置 (AP-TO 2-L120, 積水化学工業製) を用いた。プラズマ発生条件は、周波数: 30kHz, パルス幅: 5 μs, ピーク電圧: 11.5kVで一定とした。プラズマに使用したガスは窒素ガス (純度: 99.99vol%以上, エア・ウォーター製) と酸素ガス (純度: 99.5vol%以上, エア・ウォーター製) である。実験にはダイレクトプラズマ方式を使用した。プラズマを発生させる電極ヘッドを図2(b)に示す。これは図2(c)の模式図に示すように、電極ヘッドが試験片基材上下に配置し、プラズマを発生させる方式である。試験片は、0.8wt%の塩化ナトリウム水溶液にドライイーストを1wt%添加した水溶液を混合し、70×50×1mmのアルミ板上に1.0mlほど塗布し、乾燥させたものを用いた。この試験片に対して各ガス種のプラズマ処理を10min行った後、基板上の残存した生菌の評価は、スタンプ法でべたんチェック®25 (標準寒天培地, 栄研化学製) を用い目視にて行った。

図3上段にプラズマ処理を行った基材と未処理の基材を示す。写真中の白色部が塗布し、乾燥させたドライイーストである。いずれの基材においてもプラズマ処理による変色などの外観の変化は認められなかった。この白色部分からスタン

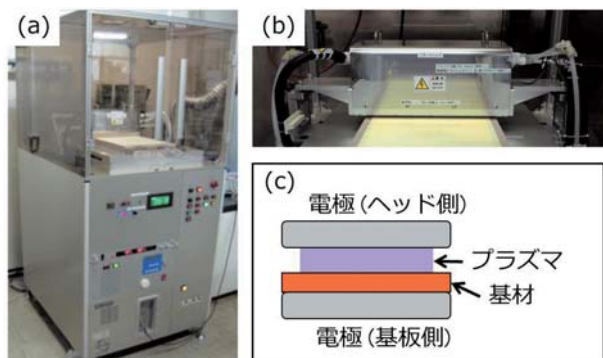


図2 常圧プラズマ表面処理装置の外観写真(a)本体, (b)電極ヘッド, (c)ダイレクト方式の模式図

プ法で酵母菌を寒天培地に転写し、35°C, 24h生育して得られた寒天培地を図3下段に示す。寒天培地上の白色部が酵母菌のコロニーである。未処理の基材から採取、生育した培地とプラズマ処理した培地を比較すると、プラズマ処理した培地の方が培地上のコロニーの面積が小さくなっている。このことから酵母菌に対してプラズマ処理による除菌の効果が認められた。また窒素ガスと酸素ガスを用いたプラズマ処理を比較した場合、酸素ガスによるプラズマ処理の方が除菌の効果が高いことが示された。これは酸素をプラズマ化した場合極めて不安定で酸化力の強い各種活性酸素種やオゾンが発生し除菌の効果に影響していると考えられる。

	未処理	N ₂ プラズマ 10min照射	O ₂ プラズマ 10min照射
基材 (酵母菌)			
寒天培地 (スタンプ法)			

図3 大気圧プラズマ処理と未処理のアルミ板基材とスタンプ法による生菌の目視評価

2.2 酸性電解水を用いた湿式の除菌

酸性電解水処理による湿式の除菌の試験においてはレドックス製の3室型電解システムを用いて製造した酸性電解水を用いた⁷⁾。除菌効果の評価には、レーザー顕微鏡を用い、水溶液中で観察しながら電解水処理を行うその場観察法で行った。レーザー顕微鏡を用いて酵母菌を添加した水溶液中での観察写真を図4(a)に示す。図中に点在しているのが酵母菌である。この観察している酵母菌水溶液に対して、酸性電解水を1vol%程度添加した後に得られた観察写真が図4(b)である。写真観察から酵母菌の生菌数の減少が確認できた。観察写真の生菌数を計測した結果から、電解水処理により90%以上酵母菌が減少し、除菌の効果を確認できた。本研究で用い

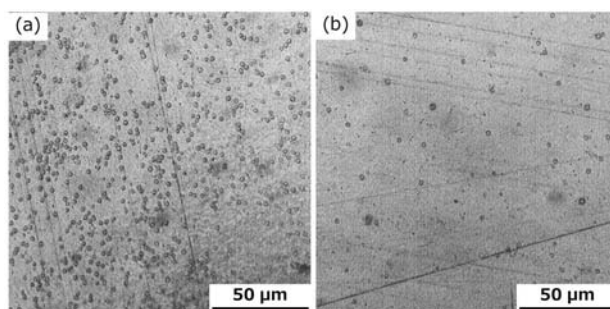


図4 レーザー顕微鏡を用いた液中の観察写真 (a)酵母菌水溶液, (b)酸性電解水添加後の水溶液

た酸性電解水はpH2.9、有効塩素濃度は22ppmである。酸性電解水はpH 4～5の範囲で除菌の効果が高くなることが知られている⁸⁾。そのため、酵母菌の水溶液に酸性電解水を添加し、100倍に希釈されたことで、90%以上の除菌の効果をj得ていると考えられる。

3. 電解水が金属へ及ぼす腐食への影響

電解水による金属への腐食の影響を評価する方法として、分極曲線から基材減肉の大きさを推定できる腐食電流密度測定を行った⁹⁾。SUS304鋼を対象し、測定面積を1 cm²になるようにマスキングを行った後、ポテンシオスタット・ガルバノスタット (HZ-5000, 北斗電工製) を用いて、対極：白金板, 参照電極：銀-塩化銀電極, 掃引速：100mV/secで測定した。その他に、水溶液が金属への腐食を与える要因として考えられる、pHと酸化還元電位 (以下、ORPと略す) を、水質分析計 (LAQUA F-71, ホリバ製) を用いて測定した。

表1に酸性とアルカリ性の電解水のpH, ORPを示す。比較のため海水の値も併せて示す。酸性電解水はpH3以下と強酸性を示し、ORP値も高く、海水よりも腐食性が高いことがわかる。

表1 各水溶液のpHとORPの値

	pH	ORP (mV)
酸性電解水	2.9	1085
アルカリ性電解水	11.7	251
海水	8.1	578

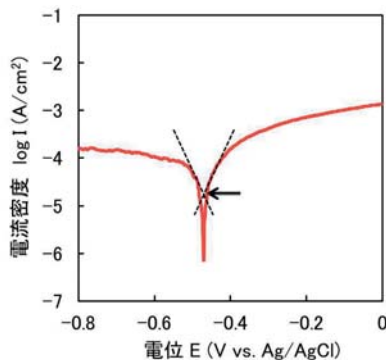


図5 腐食電流密度測定における電位-電流密度対数線図、図中矢印で示す交点が腐食電流密度

図5に腐食電流密度測定の一例である、電位-電流密度対数線図を示す。図中の交点が腐食電流密度の値を表している。線図より酸性電解水中でのSUS304鋼の腐食電流密度は $2.09 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ となった。この値を用いて鋼材が均一に腐食すると仮定して、腐食速度を算出した場合、0.21mm/年とな

る。同一条件下で海水を用いて評価した場合、 $3.65 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 0.038mm/年と推定された。

4. まとめ

大気圧プラズマ処理および酸性電解水による除菌の効果と酸性電解水が金属に及ぼす腐食の影響を調査した結果、以下の知見が得られた。

1. 大気圧プラズマ処理による、除菌の効果を確認した。さらに、窒素プラズマより酸素プラズマの方が除菌の効果が高く、ガス種による効果の差を確認した。
2. 酸性電解水処理による、除菌の効果を確認した。除菌の効果は有効塩素以外に、酸の効果が影響していると考えられる。
3. pH2.9の酸性電解水が金属へ及ぼす腐食の影響を調査した結果、SUS304に対しては0.21mm/年の腐食速度であり、海水のおよそ5倍の腐食速度であった。

謝辞

レドックステクノロジーには、電解水の提供において、ご協力をいただきました。ここに記して感謝いたします。

引用文献

- 1) 永津雅章, プラズマ滅菌, J. Plasma Fusion Res. Vol.83, No.7, 2007, pp.601-606
- 2) 佐藤岳彦, 大気圧非平衡プラズマ流による滅菌システムの開発, 日本機械学会誌, 2007, Vol.110, No.1063, pp. 472
- 3) 宮原 秀一ら, ダメージフリーマルチガスプラズマジェットによるポリイミドフィルムの親水化処理, 化学工学論文集, 第39巻, 第4号, pp. 372-377, 2013
- 4) 片山直樹ら, 大気圧プラズマを用いた表面処理と応用, 工業試験場報告, No.311, (2012), pp.67-71
- 5) 官報第3378号厚生労働省令第75号
- 6) 文部科学省, カビ対策マニュアル
- 7) 株式会社レドックス, 電解装置, 特開2014-101557, 2014.6.5
- 8) 福崎智司, 次亜塩素酸の科学 —基礎と応用—, 米田出版, p.70より
- 9) 大塚利昭, 腐食防食の基礎と測定法(2) 水溶液腐食の電気化学測定, Electrochemistry 83(3), pp. 193-200, 2015

鋳鉄の溶接における予熱効果に関する研究

宮腰 康樹, 中嶋 快雄, 高橋 英徳, 板橋 孝至, 戸羽 篤也, 安田 星季

A study on the effect of pre-heating in the welding of cast iron

Yasuki MIYAKOSHI, Yoshio NAKAJIMA, Hidenori TAKAHASHI,
Koji ITABASHI, Atsuya TOBA, Seiki YASUDA

抄 録

鋳鉄の溶接において割れの原因となる硬質層を生じさせない溶接技術の確立を目的に、適正な予熱温度の検討とビードオンプレート実験による予熱の効果の検証を行った。その結果、母材の組織変化を生じさせない予熱は、500℃より低い加熱温度に留めておくのが望ましいことがわかった。ビードオンプレート実験では、予熱により硬質層形成要因の一つであるチル組織の形成は抑制できたが、もう一つの要因であるマルテンサイトあるいはベイナイトの形成はニッケル系溶接棒を用いる限り、完全に抑制するのが困難であった。

キーワード：片状黒鉛鋳鉄，溶接，ニッケル系溶接棒，セメントタイト，マルテンサイト

1. はじめに

鋳鉄の溶接に関する研究は多くの研究者により古くから行われており、一般的には溶接が困難であるとされてきた¹⁻⁴⁾。その理由として、鋳鉄は鋼に比べ炭素量が多く、溶接後の急冷により硬質層を形成しやすいためである。硬質層は2つの形態にわけることができ、炭化鉄(Fe₃C, セメントタイト)を主体としたチル組織(急冷凝固組織)及びマルテンサイトを主体とした焼入組織で構成される。これら組織は硬くて脆いため、溶接後の割れ発生や機械加工を困難にする要因となっている。

一方、エンジンや電動機など大型の産業機械には鋳鉄が多く利用されている。また大型の金型も鋳鉄で作られている場合が多い。これらの補修において溶接は欠くことのできない要素技術であり、現在もお信頼性の高い溶接技術の確立が要望されている。

前述の2つの形態を有する硬質層は、ともに溶接後の急冷によって生じるため、硬質層の抑制には予熱が有効とされてきた^{5,6)}。しかし実際の現場では、過度の予熱による寸法や材質の変化を恐れて積極的な予熱が行われていないため、多くの鋳鉄製品に対し十分な溶接が行われていないのが現状である。

本研究では、割れの原因となる硬質層を生じさせない溶接技術の確立を目指すもので、ここでは適正な予熱温度に関する

検討とビードオンプレート実験による予熱の効果について報告する。

2. 実験方法

2.1 鋳鉄母材の加熱実験

鋳鉄の溶接における母材の変形や変質をできる限り抑制できる予熱温度の限界を検討するため、鋳鉄単体に対する加熱実験を行った。

供試材料には、縦50×横150×高さ14mmの片状黒鉛鋳鉄(FC250相当品)を用い、精密な寸法測定を行うために全面平面研削仕上げしたものを用意した。これをシリコニット電気炉内で、150~500℃の所定温度に加熱保持して試料を作製した。この際、昇温速度5℃/min、保持時間60min、加熱保持後は炉冷と設定し、加熱冷却条件を統一した。加熱試験前後の試料は2次元画像測定機による寸法測定及び金属顕微鏡による断面組織観察を行った。2次元画像測定機の測定精度は、 $\pm\{5+0.08\times\text{試料寸法(mm)}\}\mu\text{m}$ である。組織観察用試料は、3μmまでのバフ研磨で鏡面仕上げしたのち、3vol%ナイタルでエッチングした。

2.2 ビードオンプレート実験

片状黒鉛鋳鉄(FC250相当品)の板材(70×50×15mm)を用意しビードオンプレート実験を行った。溶接材には鋳鉄用被覆アーク溶接棒として市販されているニッケル(Ni)系溶接棒(JIS Z3252 DFCNi相当品、(株)神戸製鋼所製CIA-1)を用いた。一般に鋳鉄の溶接へNi系溶接棒が用いられる理由は、

事業名：経常研究

課題名：鉄系鋳物製品の溶接に関する研究

①Niは炭素(C)をほとんど固溶せず黒鉛化を促進し、炭化物をつくらないため硬くならないこと、②Niの硬さが比較的低いと溶接で生じる熱応力の緩和効果が期待できること、の主に2つである。表1に溶接材料の化学成分を示す。溶接条件は、棒径φ4.0mm、溶接電流135Aと統一し、予熱温度を100~400℃と変化させて実験を行った。溶接ビードは単層盛りを基本としたが、3層盛りも実験に加えた。3層盛りは、1層目のビードを形成した後、速やかにスラグを除去し、試料が冷える前に2層目を形成し、同様に3層目も形成した。本実験においては、全ての条件で試料に割れが認められなかったため、割れ防止効果があるとされているピーニング処理は行わなかった。

溶接後の試料は溶接ビードと垂直な断面組織について、マイクロビッカース硬さ計による硬さ分布測定、金属顕微鏡による組織観察、電子線微小分析装置(EDS)による成分分析を行った。組織観察用試料は、3μmまでのバフ研磨で鏡面仕上げしたのち、3vol%ナイトルでエッチングした。

表1 溶接材料の化学成分

鋳鉄用溶接棒	化学成分(mass%)						
	Ni	C	Si	Mn	P	S	Fe
JIS Z3252 DFCNi相当	Bal.	0.99	0.11	0.57	0.002	0.001	1.71

3. 結果及び考察

3.1 適正予熱温度の検討

3.1.1 寸法変化

図1に加熱温度と加熱試験前後の寸法差との関係を、図2に加熱温度と寸法変化率との関係を示す。図中のプロットは、縦、横、高さの3方向について測定した値である。もとの寸法が最も大きい横方向のデータに着目すると、加熱試験前後の寸法差は、150~400℃の加熱ではプラス側の値を示し、500℃ではマイナス側の値を示している。すなわち400℃以下の加熱では膨張し、500℃では収縮する傾向となっている。ただし横方向の寸法(150mm)に対する測定装置の保証精度は±17μmであり、膨張側の多くの測定値はこの値より小さいことから400℃以下のデータはほとんど変化していないと解釈することもできる。また仮にわずかな膨張が生じていたとしても、加熱前後の変化率は極めて小さいため、溶接部の性状に悪影響を及ぼすとは考えがたい。500℃で収縮側に転じた理由については、後述の3.1.3項で述べる。縦及び高さ方向の測定値も横方向の測定値とはほぼ同様の傾向となっている。

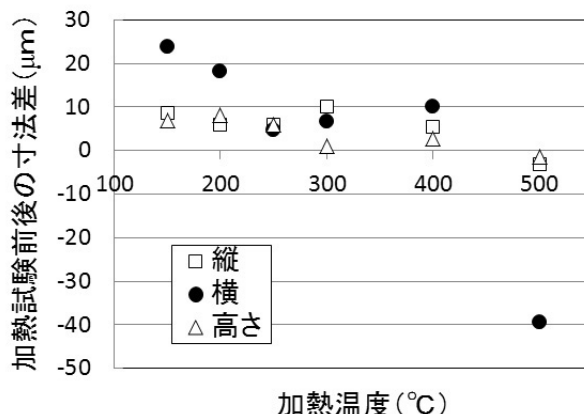


図1 加熱温度と加熱試験前後の寸法差との関係

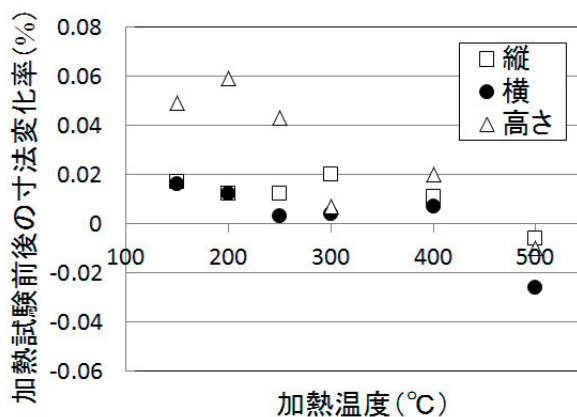


図2 加熱温度と寸法変化率との関係

3.1.2 組織変化

図3に加熱温度の違いによる各試料の断面組織を示す。加熱前の組織は、100~200μmオーダーの黒色に観察される片状黒鉛が均一に分散しており、マトリックスの大部分は灰色に観察されるパーライトが大部分を占めている。黒鉛の周りには白色のフェライトも存在している。加熱温度400℃までは、加熱前とほぼ同様の組織を呈している。加熱温度500℃では、黒鉛が300μm以上に粗大化し黒鉛の周りのフェライトが占める割合も大きくなっている。

図4に加熱温度とフェライト占有率との関係を示す。フェライト占有率は、100倍の視野で同じ試料について3視野撮影し、画像処理によりフェライトの占める面積率を各々求めた値の平均値である。図4より、フェライト占有率は加熱温度400℃まで16%前後のほぼ一定の値を示しているが、加熱温度500℃で約30%に増加している。この理由は、500℃の加熱及びその後の炉冷によりパーライト中のCが黒鉛の形成に費やされ、結果として黒鉛の粗大化とフェライト量の増加につながったものと考えられる。ここで3.1.1項で述べた500℃の試料が収縮側に転じた理由を、パーライトとフェライトの密度と関連させて考察する。組成が純鉄に近いフェライトは7.86g/cm³、炭化物であるセメンタイトは7.68g/cm³であ

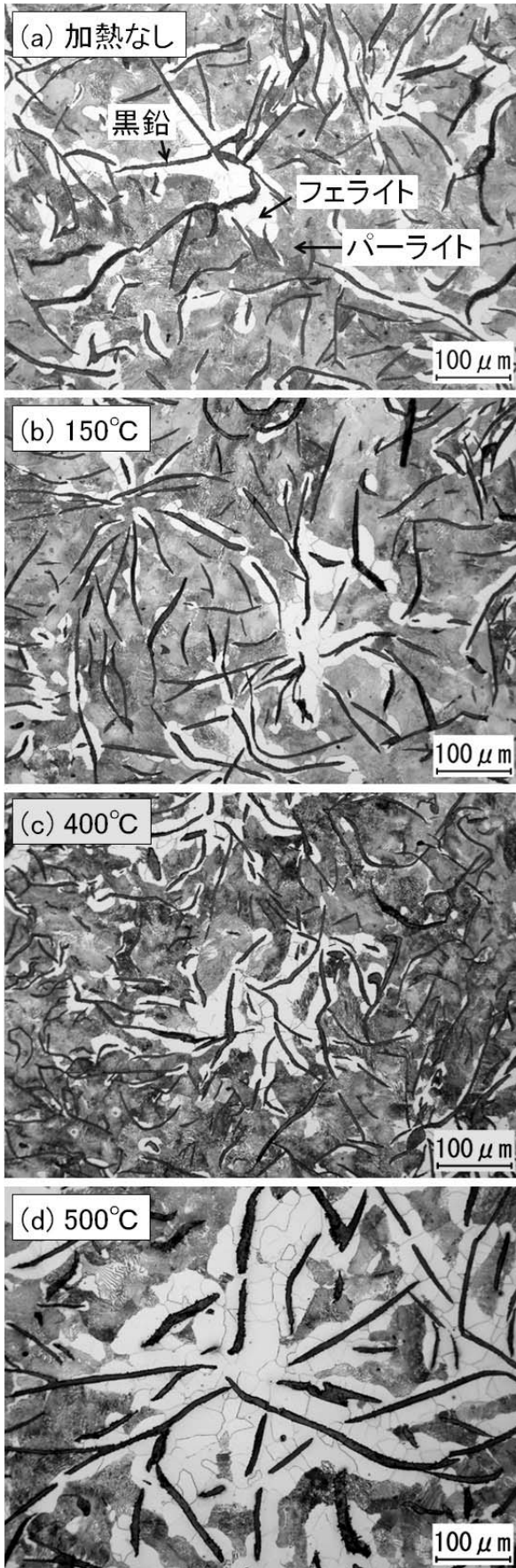


図3 加熱温度の違いによる各試料の断面組織

る。パーライトは、フェライトとセメントライトとの混合組織であるためフェライト単体より密度が小さいと考える。鑄鉄のマトリックスのみに着目して考えると、500°Cの試料は、パーライトの一部がフェライトに変化したため全体的な密度が大きくなる方向に変化し、体積は減少側に変化したと推定される。一方、黒鉛の粗大化は、黒鉛の密度が約2.26g/cm³前後であるため鑄鉄全体の密度を小さくする側に変化させ、膨張側に作用すると考える。本実験では、黒鉛の粗大化による膨張側の挙動よりフェライト占有率増加による収縮側の挙動の方が影響が大きかったため、試料全体としては収縮の挙動を示したと推察する。一般に鑄鉄は、800°C前後の変態点付近まで加熱されると鑄鉄の成長現象が生じ体積が膨張することが知られている⁷⁻⁹⁾。鑄鉄の成長は447°Cより高い温度で生じるとの報告もある⁷⁾。本実験では500°Cで収縮し、一般的に言われている‘鑄鉄の成長’とは逆の結果となっている。この理由として、鑄鉄は同じ組成であっても黒鉛形状、黒鉛粒数、冷却速度などの違いでマトリックスがフェライト化したりパーライト化したりと複雑な変化を示す特異な材料であることに起因すると考える。加熱保持時間や加熱保持後の冷却速度など実験条件が変われば、今回の試料も一般的な鑄鉄の成長挙動を示す可能性があったと思われる。

いずれにしても鑄鉄の溶接における予熱を考える際、何らかの組織変化を生じる可能性が高い高温度側の加熱を避け、500°Cより低い加熱温度に留めておくのが望ましいと考える。

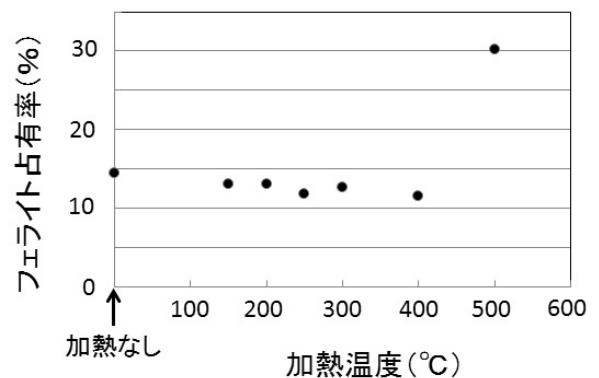


図4 加熱温度とフェライト占有率との関係

3.2 ビードオンプレート実験結果

3.2.1 マクロ断面組織

図5に、ビードオンプレート試料の代表的なマクロ断面組織を示す。

予熱なしの試料はビード幅約8.7mmなのに対し、予熱を行うことでビード幅が大きくなり予熱温度400°Cでは約18mmのビード幅であった。これらの試料は、予熱なしにおいても割れが観察されなかった。今回実験で用いた試料形状は比較的小さく、溶接による熱応力の発生が小さかったため割れを生じるまでには至らなかったと推測される。

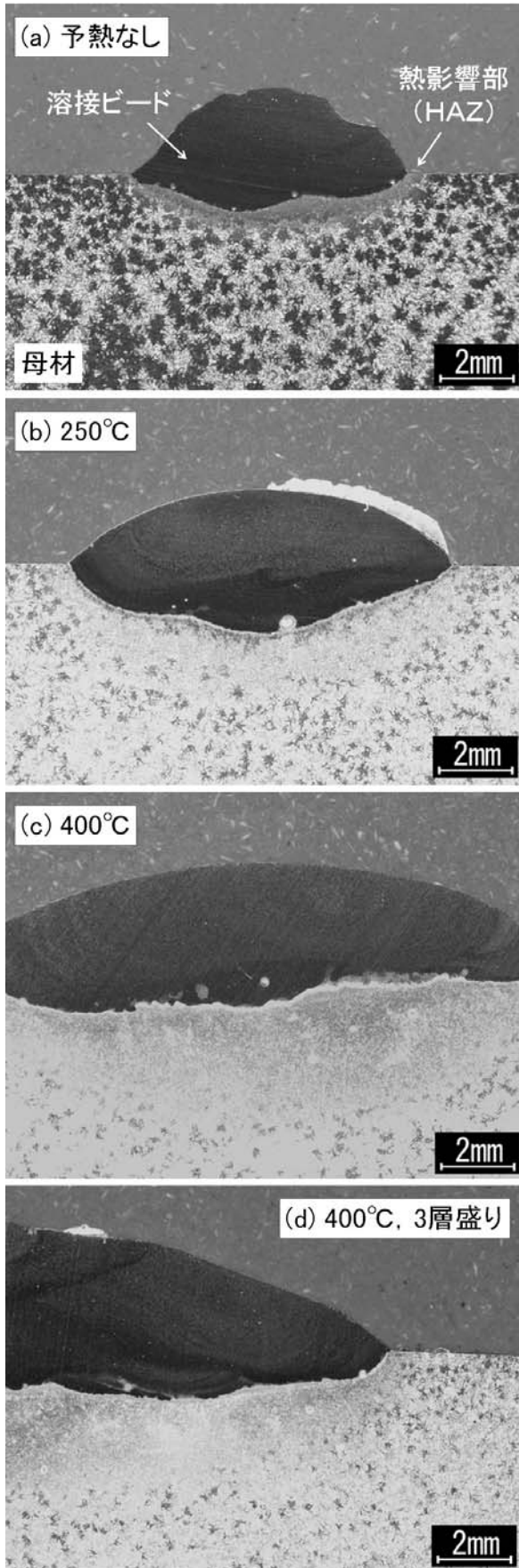


図5 ビードオンプレート試料の代表的なマクロ断面組織

3.2.2 硬さ分布

図6に溶接部近傍の硬さ分布を示す。硬さ分布は、マクロ断面で示したビード頂点の法線方向にビード頂点から母材内部に向けてマトリックスについて測定した。試験荷重はマトリックスの組織変化に合わせ0.49~1.96Nの範囲で適宜変化させ、保持時間は15sと統一した。

予熱なし試料の熱影響部(以下、HAZと称す)は約700~800HVと極めて高い値を示しているが、予熱温度の上昇とともに硬さは低下する傾向を示し、予熱温度400°Cでは約400~500HVとなっている。しかし400~500HVの硬さは、溶接後の機械加工が困難で良好な溶接部とは言いがたい。さらに熱的に有利な予熱温度を400°Cとし3層盛りした試料のHAZは、ほとんどの領域が400HV以下となっている。しかしこの試料においても、ビードとHAZとの界面近傍には500HV前後の硬さの高い領域が形成されている。HAZの幅は予熱温度が高いほど大きくなっている。

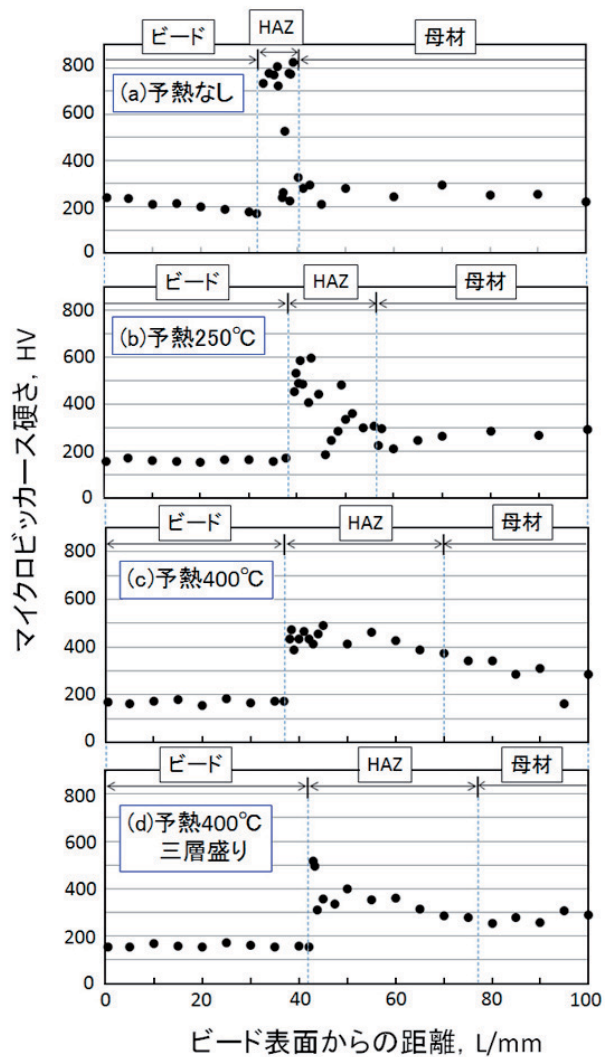


図6 溶接部近傍の硬さ分布

3.2.3 溶接部近傍のミクロ断面組織

図7に、溶接部近傍のミクロ断面組織を示す。予熱なし試料のビードとHAZとの界面近傍には、鑄鉄の急凝固組織（チル組織）にみられる樹枝状のセメントタイトと鋼の焼入れによって得られる笹の葉状のマルテンサイトが観察される。後者のマルテンサイトはHAZの広い範囲に観察された。予熱温度250℃の試料には樹枝状のセメントタイトが観察されず、微細な黒鉛が晶出している。予熱温度100～200℃の試料でも同様の状態であった。したがって100℃以上の予熱を行うと溶接時の急冷がかなり抑制され、チル組織の形成が抑制されることがわかった。一方で、笹の葉状及び針状のマルテンサイトは予熱温度400℃の試料でも観察され、この部分を定性分析したところNiがわずかに検出された。3層盛り試料の断面にマルテンサイトは観察されないが、緻密でエッチングされやすいマルテンサイトと類似形状の組織がビードと隣接するHAZに観察される。硬さ試験の結果と併せて推測すると、マルテンサイトと類似の組織はベイナイトあるいはトルースタイトと考えられる。この部分における定性分析結果でも、少量のNiが存在していた。

表2に、溶接終了時の代表的な母材表面温度を示す。母材表面温度は、溶接終了後、速やかにビードの側面から約15 mmの位置を表面温度計で測定した値である。表に示した試料はすべて予熱温度250℃以上の試料であり、溶接終了時の母材温度はすべて400℃以上となっている。一般的な鋼のマルテンサイト変態開始温度(Ms点)は250℃前後であり、表に示した試料は理論上マルテンサイト変態が起こらないと推測される。しかし、実際にはすべての試料において溶接部近傍に500HV以上の硬い組織が形成されていた。その原因として、溶接棒のNi成分が起因していると考えられる。鑄鉄は、Niを4～8 mass%含有すると鑄放しでマトリックスがマルテンサイトあるいはベイナイトになることが報告されている¹⁰⁾。溶接部近傍においてもミクロ的にNi濃度が4～8 mass%となる部分が生じ、この領域にマルテンサイトやベイナイトが形成されたと考える。したがってNi系溶接棒を使用する限り、冷却速度の制御では硬質層の形成を完全に抑制するのは困難であることがわかった。

表2 溶接終了時の代表的な母材表面温度

試料		溶接終了時の母材表面温度(℃)		
予熱温度	ビード	1層目	2層目	3層目
250℃	単	425	—	—
300℃	単	590	—	—
400℃	単	560	—	—
250℃	3層	400	530	589
300℃	3層	410	573	607
400℃	3層	518	628	646

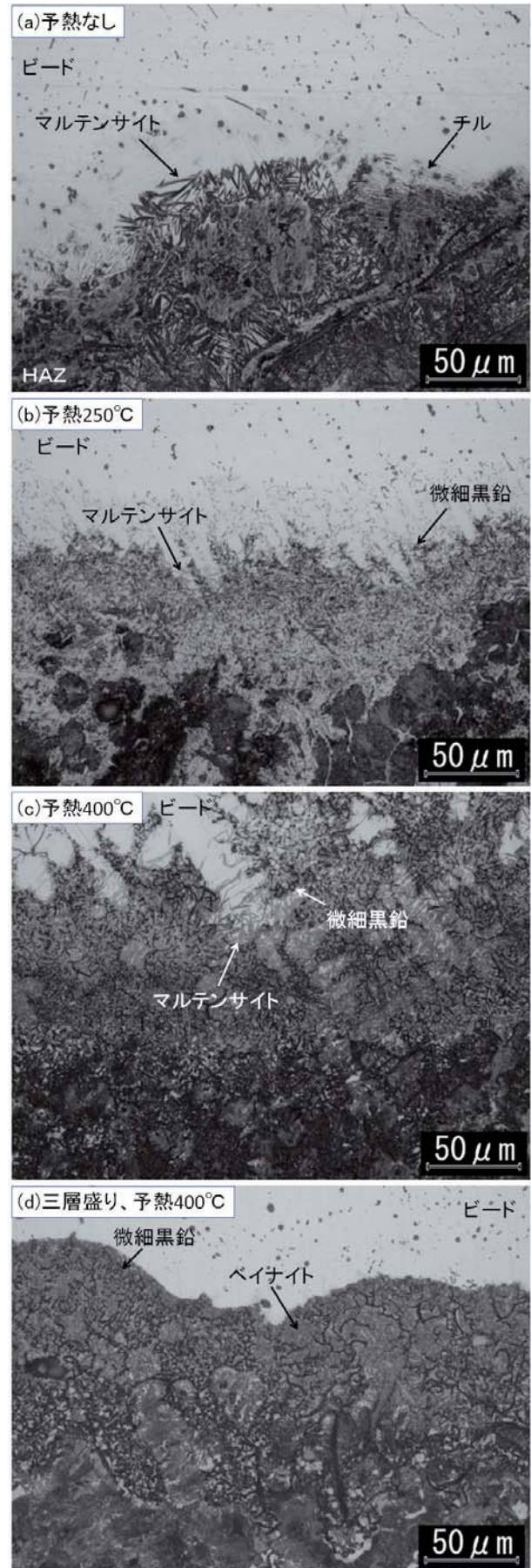


図7 溶接部近傍の断面組織

4. まとめ

鑄鉄母材単体の加熱実験及びビードオンプレート実験により以下の知見を得た。

- 1) 母材の組織変化を生じさせない予熱は、500℃より低い加熱温度に留めておくのが望ましい。
- 2) 予熱によりチル組織の形成は抑制できる。
- 3) Ni系溶接棒を使用する限り、冷却速度の制御(予熱)でマルテンサイトあるいはベイナイトの形成を完全に抑制するのは困難である。

今後、Ni以外の材料を用いた新しい溶接棒の開発により、硬質層の形成を完全に抑制できる溶接技術の確立を目指す予定である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、各種実験に多大な御協力を頂いた有限会社北海道ハードフェーシングに感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 田村 博・加藤 昇：鑄鉄の溶接法最近の進歩，鉄と鋼，Vol.73 No.6, pp.12-24, (1987)
- 2) 糸村昌祐・平敷兼貴ら：球状黒鉛鑄鉄の再現溶接熱影響部組織と溶接部強度，溶接学会論文集，Vol.6 No.3, pp.94-99, (1988)
- 3) 鶴田 明監修：溶接の現場技術，東京電機大学，pp.276-279, (1967)
- 4) 日本鑄物協会：鑄物便覧，丸善，pp.529-533, (1986)
- 5) 川島真一・半田正敏ほか：鑄鉄の被覆アーク溶接における溶接条件と溶接部の諸性質，鑄物，Vol.66 No.6, pp.443-448, (1994)
- 6) 水木 徹・菅野利猛ほか：鑄鉄溶接部のチルに及ぼす溶接条件の影響，鑄造工学，Vol.78 No.3, pp.119-125, (2006)
- 7) 日本鑄造協会編：鑄鉄鑄物製造現場のQ&A，日本鑄造協会，pp.22, (2013)
- 8) 萩原 巖・高橋忠義：鑄鉄の寸法変化に対する直接変態と間接変態の相違について，北海道大学工学部研究報告書，pp71-76, (1961)
- 9) 高橋忠義：鋼心鑄鉄の成長試験：鑄鉄の成長に関する研究，北海道大学工学部研究報告書，pp77-83, (1961)
- 10) 日本鑄物協会：鑄物便覧，丸善，pp.698-699, (1986)

熱溶解積層型3Dプリンタ造形物の特性評価

吉田 昌充, 板橋 孝至, 印南 小冬, 本間 稔規

Properties of Materials Processed by a Fused Deposition Modeling Printer

Masamitsu YOSHIDA, Koji ITABASHI, Kofuyu INNAMI, Toshinori HONMA

キーワード：熱溶解積層, 3Dプリンタ, 機械特性, プラスチック, 圧縮成形

1. はじめに

近年, 各種の3Dプリンタが市販されており, 中でも熱溶解積層型 (Fused Deposition Modeling, 以下FDM式とする) 3Dプリンタは, 安価な個人用途向けから業務用まで様々な機種が販売されており, 2015年では23万2,336台が出荷され, 2019年には3Dプリンタ全体の97.5%を占める552万7,493台の出荷予測とする調査報告もある¹⁾。このFDM式3Dプリンタは, 溶融した熱可塑性プラスチックをソフトクリームのように, ノズルからフィラメントを吐出・積層することで, 金型を使うことなく迅速に成形体を造形することが可能な装置であり, 近年では製品や部品のデザイン開発, 治具等の製作などに活用されはじめている。

3Dプリンタは上記用途での利用にとどまらず, 生産量の少ないプラスチック成形体の製造等での活用も期待されるが, この造形物についての機械特性等のデータはほとんどない。このことから本報では, いくつかのFDM式3Dプリンタを使って樹脂系や積層厚みなどの造形条件を変えて製作した造形物の機械特性等について評価を行った結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 3Dプリンタ及び材料

表1に示す【A】～【D】の4種類のFDM式3Dプリンタを使用した。また材料は, FDM式3Dプリンタで最も使用されているABS樹脂系とポリ乳酸(PLA)樹脂を選定し, 上記4機種の3Dプリンタで使用される純正フィラメント材料を使用した。

2.2 3Dプリンタによる特性評価用試験片の製作

特性評価に使用する試験片は, 厚さ2mmの曲げ特性及び引張特性用試験片を3Dプリンタで造形した(図1～3)。積

層ピッチやフィラメントの積層方向, 成形テーブル温度制御等の設定条件を変えて造形し, 種々の試験片を得た。なおいずれの造形物も樹脂が可能な限り充填され, 内部空隙が少なくなるような造形設定とした。

曲げ特性評価用の試験片形状は, JIS K 7171を参考に長さ50mm×幅25mm×厚さ2mmとした。また引張特性評価用は, JIS K 7161-2の1B試験片形状で厚さ2mmとした。

表1 試験に使用したFDM式3Dプリンタの主な仕様

3Dプリンタの機種	【A】	【B】	【C】	【D】
型式	Cube X 3D Trio Printer	Value3D MagiX MF-2000	Replicator 2X	Dimension BST768
メーカー	3D Systems	ムトーエンジニアリング	MakerBot	Stratasys
仕様				
最大造形サイズ X*Y*Z (mm)	265×185×240	300×300×300	246×152×155	203×203×305
Z軸解像度 積層ピッチ	0.1, 0.25mm 0.5mm	最小 0.1mm, 最大 0.5mm	最小0.1mm, 最大0.34mm	0.254mm, 0.333mm
使用可能材料	ABS/PLA	ABS/PLA ほか	ABS	ABS
成形テーブル 温度制御	制御機能なし	制御可能 ヒーター付き	制御可能 ヒーター付き	制御機能なし
槽内 温度制御	制御機能なし	制御機能なし	制御機能なし	75℃固定

2.3 圧縮成形による特性評価用試験片の製作

3Dプリンタに使用されている純正フィラメントの材料特性を把握し, FDM式3Dプリンタで製作した造形物の機械特性との比較を行うため, 一般的なプラスチックの成形加工方法である圧縮成形法でも試験片を製作した。

3Dプリンタの純正材料フィラメントを市販のプラスチック成形材料と同様の長さのペレット形状にカットし, ABS樹脂は90℃で4時間以上, PLA樹脂は80℃で4時間以上, 熱風循環式オーブンで予備乾燥後, JIS K 7151に準拠し圧縮成形を行った。この時, 金型には長さ180mm×幅150mm×厚さ2mmの平板が得られる平押し金型を使用し, 金型温度はABS樹脂は220℃, PLA樹脂は200℃とした。上記で得られた平板から2.2節に示した3Dプリンタで製作した曲げ・引張特性用試験片と同形状のものを試験片製作機(株東洋精機製作所製サンプルマシンMD)などを使用し切削加工した。

事業名：職員研究奨励事業 (提案部門：技術支援型)

課題名：熱溶解積層型3Dプリンタの成形技術の検討 (平成27年度)



図1 3Dプリンタでの造形①

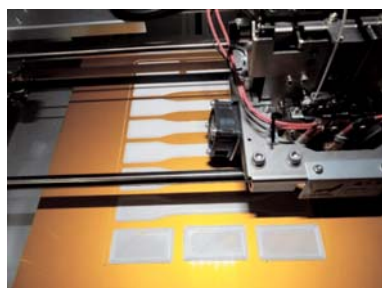


図2 3Dプリンタでの造形②

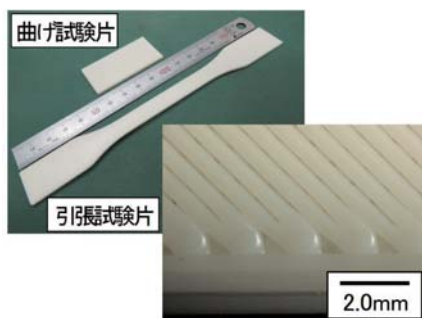


図3 3Dプリンタ造形物と表面状態

2.4 引張特性試験

引張強さ及び引張弾性率の評価は、JIS K 7161に準拠して行った。試験温度は23℃とし、万能材料試験機(株島津製作所製オートグラフ AG-100kNXplus)を用い、試験片数は3片とした(図4)。試験速度は引張強さの測定がABS樹脂系では50mm/min、PLA樹脂系では5 mm/min、引張弾性率の測定はともに1 mm/minとした。

2.5 曲げ特性試験

曲げ強さ及び曲げ弾性率の評価は、JIS K 7171に準拠して行った。試験温度は23℃とし、万能材料試験機を用いて支点間距離は32mm、試験速度は1 mm/min、試験片数は3片とした(図5)。

2.6 3Dプリンタ造形物の内部観察

3Dプリンタ造形物の内部観察はX線CT装置(株島津製作所製 inspeXio SMX-225CT)を用いて空隙の分布把握を行った。



図4 引張特性試験(引張強さ測定)

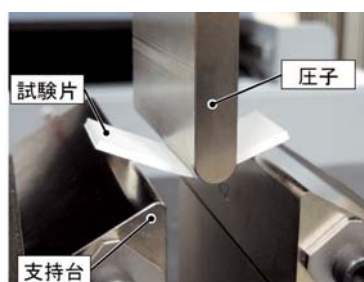


図5 曲げ特性試験

2.7 樹脂充填率

3Dプリンタ造形物の樹脂充填率は、曲げ特性用試験片を使って、JIS K 7222に準拠し測定した見掛け密度の値を、同一材料からなる圧縮成形体の見掛け密度で除して算出した。

3. 試験結果

3.1 PLA樹脂・ABS樹脂製3Dプリンタ造形物の機械特性比較

樹脂系の違いによる3Dプリンタ造形物の機械特性を比較するため、表1に示した機種【A】の3Dプリンタで、材料には色調が白色と黒色のABS樹脂並びにPLA樹脂を使用し、ノズル温度等の造形条件を標準条件で0.5mm積層ピッチで4層を積層して厚さ2mmの3Dプリンタ造形物を製作した。この造形物の曲げ特性並びに引張特性を図6～7に示した。造形物の曲げ強さ、曲げ弾性率、引張強さ並びに引張弾性率は、PLA樹脂の方がABSよりも高くなる傾向を示した。

比較のため、3Dプリンタ造形物に使用した樹脂材料を圧縮成形加工し同様に測定した曲げ・引張特性を表2に示した。この結果、圧縮成形体の曲げ・引張の強さ及び弾性率はPLA樹脂の方がABS樹脂に比べ高いことから、この傾向が3Dプリンタ造形物の機械特性の傾向に現れているものと考えられる。

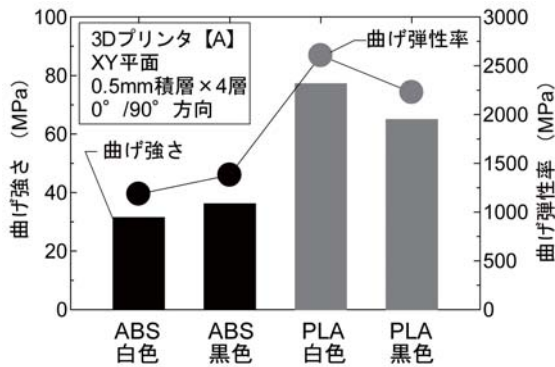


図6 3Dプリンタ造形物(ABS/PLA)の曲げ特性

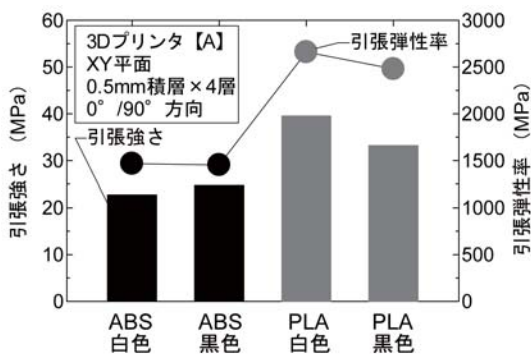


図7 3Dプリンタ造形物(ABS/PLA)の引張特性

表2 圧縮成形体の機械特性

材料	ABS 白色	ABS 黒色	PLA 白色	PLA 黒色
曲げ強さ (MPa)	51	51	84	77
曲げ弾性率 (MPa)	1,950	1,920	3,380	3,190
引張強さ (MPa)	32	33	49	46
引張弾性率 (MPa)	1,710	1,770	3,250	3,110

表3 3Dプリンタ造形物(ABS/PLA)の内部構造・樹脂充填率

試料	造形物の内部構造(X線CT画像)	樹脂充填率
曲げ特性試験片 ABS樹脂 白色 0.5mm積層×4層		0.80~0.82
曲げ特性試験片 PLA樹脂 白色 0.5mm積層×4層		0.91~0.93

3Dプリンタ造形物のX線CT装置で観察した内部構造や樹脂充填率を表3に示した。X線CT画像からは、明色部の樹脂中に暗色部の空隙があることが確認され、PLA樹脂の方がABS樹脂に比べ空隙が少なかった。また見掛け密度から算出した樹脂充填率もPLA樹脂の方がABS樹脂に比べ高く空隙が少ない。このことも上記3Dプリンタ造形物の機械特性の傾向に与える一要因であると考えられる。

3.2 ABS樹脂系3Dプリンタ造形物の機械特性

3Dプリンタの各機種による造形物の機械特性の差異を評価するため、次の試験を行った。

表1に示した4機種の3Dプリンタ【A】、【B】、【C】、【D】で、各プリンタに純正の色調が白色のABS樹脂を使用して、ノズル温度等の造形条件は標準条件とし各種積層ピッチで厚さ2mmの3Dプリンタ造形物を製作した。また各純正フィラメントの材料特性を把握し比較するため、圧縮成形体も製作し共に各特性を測定した。図8に曲げ強さ、図9に曲げ弾性率、図10に引張強さ、図11に引張弾性率を示した。

各種プリンタの造形物は、曲げ強さが30~43MPa、曲げ弾性率が1,190~1,930MPa、引張強さが21~37MPa、引張弾性率が1,470~2,270MPaであり、大きな差があることがわかった。同様に測定した圧縮成形体の各特性値から、3Dプリンタ用純正材料の機械特性に差異があり、このことが3D造形物の機械特性に大きく関係していると推察する。

今回測定して得られた造形物の各特性値を通常のプラスチック成形品で得られる他樹脂材料と比較してみた場合、特性値の低強度・低弾性率側ではフィラーを含有しない一般的なグレードのポリプロピレン樹脂に近い値であった。

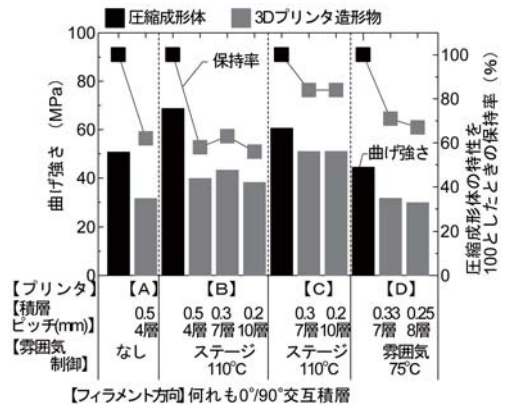


図8 3Dプリンタ造形物と圧縮成形体の曲げ強さ

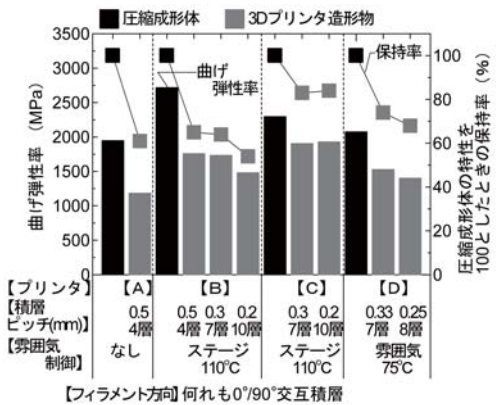


図9 3Dプリンタ造形物と圧縮成形体の曲げ弾性率

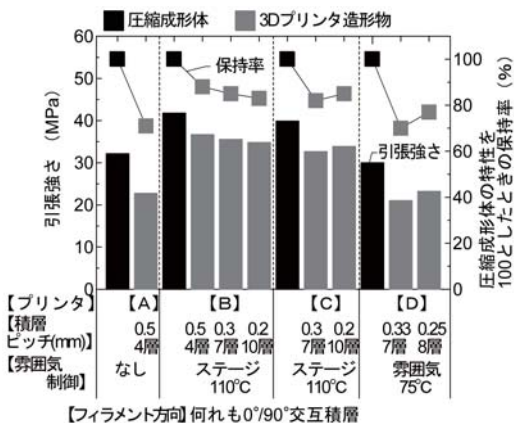


図10 3Dプリンタ造形物と圧縮成形体の引張強さ

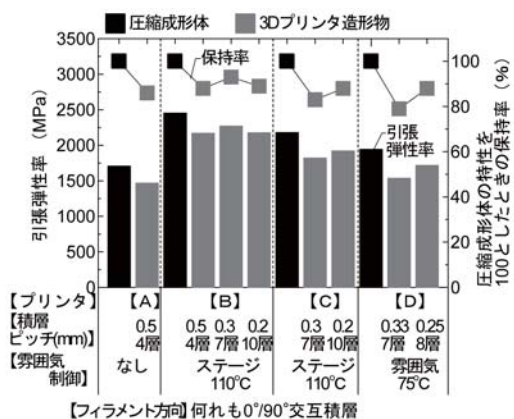


図11 3Dプリンタ造形物と圧縮成形体の引張弾性率

プリンタ造形物の各特性値について、それぞれ圧縮成形体の特性値を100としたときの保持率として換算比較した場合、その保持率は曲げ強さが58~84%、曲げ弾性率が54~84%、引張強さが70~88%、引張弾性率が79~93%であることがわかった。

3.3 ABS系3Dプリンタ造形物のフィラメント角度と機械特性

ABS樹脂系材料を使用し、3Dプリンタ造形物を構成する微細なフィラメントの配置角度を変えて造形した時、機械特性がどのように変化するかについての評価を行った。

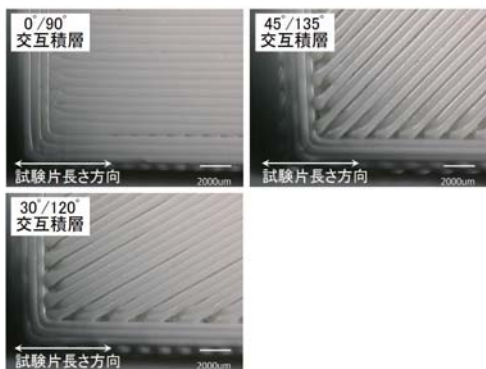


図12 3Dプリンタ造形物のフィラメント配置角度

4種類の3Dプリンタ【A】、【B】、【C】、【D】を使って、図12のように試験片造形物の長さ方向に対してフィラメントの配置角度を0°/90°交互積層、30°/120°交互積層、45°/135°交互積層の条件で造形物を製作し、各特性を測定した。

図13に曲げ特性、図14に引張特性を示した。

3Dプリンタの機種で傾向は異なるが、フィラメント配置角度の違いで造形物の機械特性が異なり、曲げ弾性率・引張弾性率については、おおむね0°/90°交互積層した方が45°/135°交互積層したものよりも高くなる傾向にあった。特にプリンタ【A】、【B】の造形物では、これに加えて曲げ強さ・曲げ弾性率でもこの傾向が顕著に見られ、特性値が高い順にフィラメント角度0°/90°、30°/120°、45°/135°となった。曲げ試験・引張試験時に試験片に力のかかる方向と同じ方向に造形物中の微細フィラメントが配置されているためフィラメント角度0°/90°で最も高い値が得られたものとする。微細フィラメント同士や積層ピッチ間の密着度合いもこれらの特性値に大きな影響を与えるものとする。

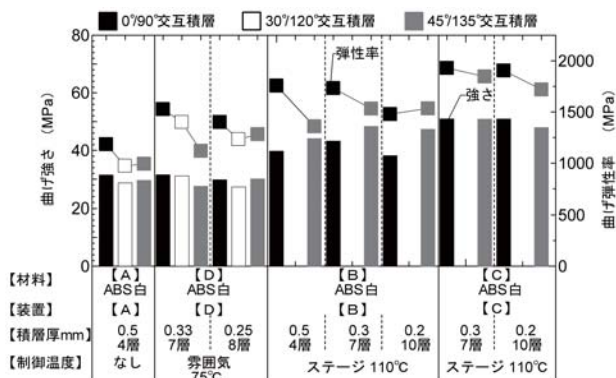


図13 3Dプリンタ造形物のフィラメント角度と曲げ特性

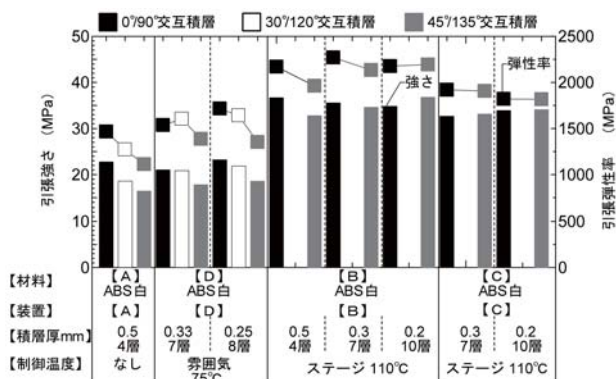


図14 3Dプリンタ造形物のフィラメント角度と引張特性

3.4 ABS系3Dプリンタ造形物のステージ温度と機械特性

ABS樹脂系材料を使用し3Dプリンタ【B】を使って、造形条件のひとつであるステージ温度を50°C、70°C、90°C、100°C、110°Cと変えた時に得られるプリンタ造形物の機械特性についての評価を行った。図15に曲げ強さ、図16に曲げ弾性率、図17に引張強さ、図18に引張弾性率を示した。曲げ強さ・弾

性率及び引張強さは、おおむねステージ温度が高くなるほど特性値が高くなる傾向を示した。また引張弾性率は、ステージ温度の影響がほとんどみられなかった。ステージ温度が高いほど3Dプリンタのノズルから吐出・積層された微細フィラメント同士の密着度が高くなり、これらの特性値が高くなる一要因であると考えられる。

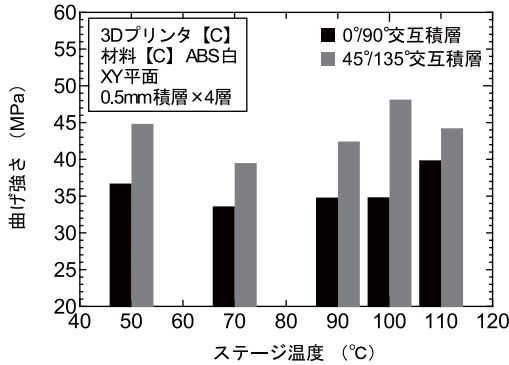


図15 3Dプリンタ造形物のステージ温度と曲げ強さ

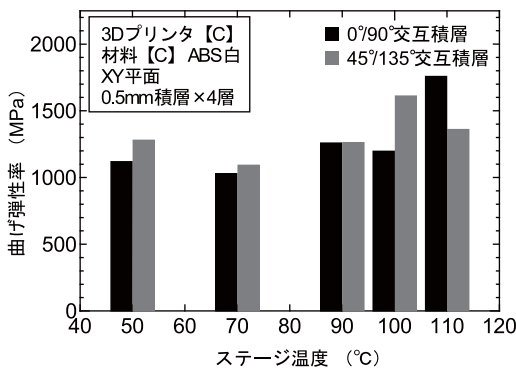


図16 3Dプリンタ造形物のステージ温度と曲げ弾性率

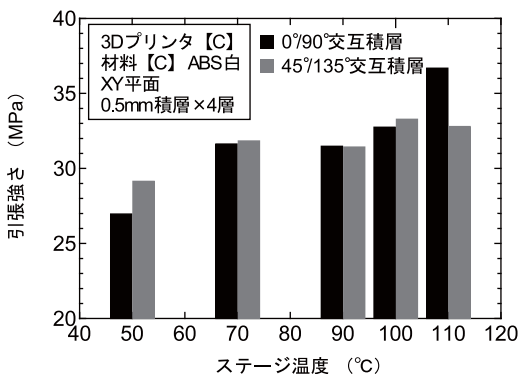


図17 3Dプリンタ造形物のステージ温度と引張強さ

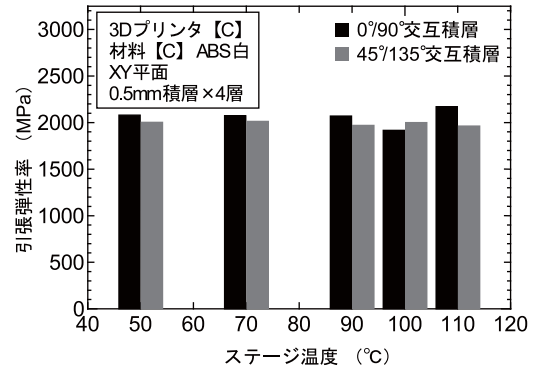


図18 3Dプリンタ造形物のステージ温度と引張弾性率

4. まとめ

4機種FDM式3Dプリンタを使って樹脂系や積層厚みなどの造形条件を変えて製作した造形物の機械特性について評価を行い、次の結論が得られた。

- (1) 3Dプリンタ造形物の曲げや引張の強さ・弾性率は、ABS樹脂系よりもPLA樹脂系の方が高い。
- (2) 各種の3Dプリンタで製作したABS樹脂系造形物の強度は、機種の違いや材料グレード、積層厚などの製作条件により、機械特性が大きく異なる。
- (3) ABS樹脂系3Dプリンタ造形物は、圧縮成形加工した成形体に比べ、曲げ・引張強さで5～8割程度、曲げ・引張弾性率で5～7割程度であった。これは樹脂の充填率や層間の密着性が大きく影響するものと考えられる。

今後さらに3Dプリンタでの造形方向を変えた場合や材料に繊維強化樹脂等を使用した造形物の諸特性評価を行ってみたい。

謝辞

(株)Will-E並びに(株)東穂には、3Dプリンタを使って曲げ特性評価用及び引張特性評価用の試験片の製作において、ご協力をいただきました。

また本研究で使用した万能材料試験機、試験片製作機及び3Dプリンタ【A】は、公益財団法人JKAの機械工業振興補助事業により整備されました。

以上、記して感謝いたします。

引用文献

- 1) Gartner: Forecast, 3D Printers, Worldwide, 2015

北海道立総合研究機構工業試験場報告
No.315 (2016)

発行 平成28年 8月31日

発行所 地方独立行政法人 北海道立総合研究機構
産業技術研究本部
工業試験場
〒060-0819 札幌市北区北19条西11丁目
電話 (011)747-2321 (代表)

印刷所 小南印刷株式会社