

群馬県立産業技術センター 研究報告

平成28年度

Reports of

Gunma Industrial Technology Center

2016

群馬県立産業技術センター

目 次

次世代産業創出研究

次世代無線通信センサネットワークを活用した IoT 支援に関する研究	1
石黒 聡、藤井茂樹、細谷 肇	
多孔質シリカ担時 Ni 試料の水素吸着能に関する検討	6
恩田鉦樹、熊澤直人、塚本さゆり、 徳田敬二、鈴木 崇	
輸出用に適した群馬清酒酵母の育種に関する研究	11
渡部貴志、高橋仁恵、増淵 隆	

試験分析高度化研究

ISO/IEC 17025 及び JCSS の登録更新に係る不確かさ評価	15
川原潤也、増田直也	
3D プリンタ出力用 CAD データの設計寸法の最適化検討	18
狩野幹大、須田高史、黒岩広樹 新井宏章	
深さ方向の残留応力分布の測定	22
荻野直彦、矢澤 歩	
引張試験における画像処理を用いたひずみ測定手法の開発	27
新井宏章、荻野直彦、岩沢知幸、 鏑木哲志	
検査システムの開発に関する研究	31
新井宏章、小宅 勝、鏑木哲志	
毛髪混入異物の加熱履歴に関する研究	36
梅澤悠介、五十嵐昭	
金属-ガス-ポリマー接触界面での 新しいタイプの成形不具合に関する解析技術の開発	40
熊澤直人、恩田鉦樹、和田智史、 鈴木 崇	
定量性を備えた昇温脱離装置を用いた計測技術の開発	44
牛木龍二、恩田鉦樹	

次世代産業創出研究

次世代無線通信センサネットワークを活用した IoT 支援に関する研究

石黒 聡・藤井茂樹・細谷 肇*

Study on IoT support that utilized a next-generation wireless communication sensor network
Satoshi ISHIGURO, Shigeki FUJII, Hajime HOSOYA

中小企業への IoT 支援をするために、次世代無線通信センサネットワークを活用したシステム構築の基礎的な研究を行った。センサノードの温湿度センサ、測距センサで取得したデータを IoT ゲートウェイを介してインターネット上のサービスである M2X を利用したグラフによる可視化や Twitter を利用したメッセージの表示ができることを確認した。

キーワード : IoT、次世代無線通信、センサネットワーク

A basic study of the systems construction that utilized a next-generation wireless communication sensor network was done to support IoT in the medium and small-sized business. The data acquired by the temperature-humidity sensor and the distance sensor on the sensor node could be visualized using M2X or Twitter which is a service on the Internet through the IoT gateway.

Keywords : Internet of Things, Next-generation wireless communication system, Sensor network

1 はじめに

最近、生産現場での IoT 活用の必要性が叫ばれているが、実際に活用しているのは大企業が多く、中小企業ではほとんど普及が進んでいないのが現状である。理由は、IoT の意味合いや導入効果が不明確であるため投資ができないことである。また、IoT はインターネットにつながっていることが重要であるが、生産現場では IT 化も十分ではなく、LAN などのネットワーク自体が整備されていない状況である。

今後センターに対して中小企業からの IoT 支援の要望が高くなることが予想されるため、IoT に関する技術的なノウハウを蓄積し、情報提供できるようになることが必要である。

そこで本研究は、ネットワークが簡易に構築できる無線を利用し、IoT のベース技術となる様々なセンサからのデータを取得・保存する方法について基礎的な研究を行った。

2 研究方法

2.1 システムの概要

本システムは、センサで現場環境の状態をモニタリングし、そのデータをクラウド上に保存して、遠隔地でも現場の状態をユーザーが確認できることを想定したものである。また、中小企業では、LAN などネットワーク自体が整備されていないことも考えられるため、無線を使用したネットワーク構成にした。

2.2 システムの構成

システム構成を図 1 に示す。

機器は、センサを取り付け、情報を収集するデバイスである「センサノード」とインターネットに直接接続できないデバイスの中継する機器である「IoT ゲートウェイ」で構成される。センサノードの構成を表 1 に、IoT ゲートウェイの構成を表 2 に示す。センサノードは、温湿度センサ、測距センサおよび無線モジュールを実装したマイコンボード Lazurite Sub-GHz を使用した。また、IoT ゲートウェイは、無線

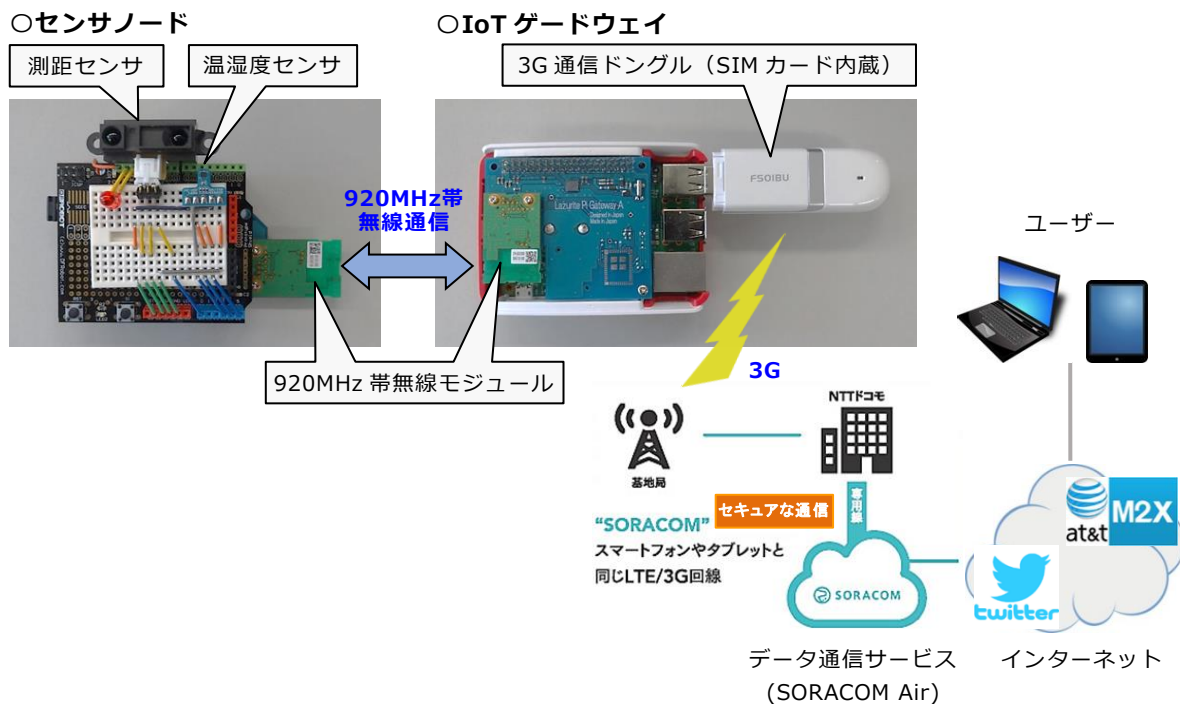


図1 システム構成

モジュールと 3G 通信 Dongle を実装したシングルボードコンピュータ Raspberry Pi3 を使用した。

センサノードと IoT ゲートウェイ間の通信には、次世代無線通信と呼ばれている 920MHz 帯の無線通信を使用した。920MHz 帯無線通信は、Wi-Fi と比較して、干渉に強い、通信距離が長い、消費電力が低いなどの特徴があり、今後 IoT 向け通信での利用が期待されている。

表1 センサノードの構成

マイコンボード	Lazurite Sub-GHz (ラピスセミコンダクタ株)
プロトタイピングボード	Prototyping Shield (秋月電子通商株)
温湿度センサ	HDC1000 (秋月電子通商株)
測距センサ	GP2Y0A21YK (シャープ株)
920MHz 帯無線モジュール	BP3596A (ローム株)

表2 IoT ゲートウェイの構成

シングルボードコンピュータ	Raspberry Pi3 (ラズベリー財団)
920MHz 帯無線ボード	Lazurite Pi Gateway+BP3596A (ラピスセミコンダクタ株)
3G 無線 Dongle	FS01BU (富士通ソフト株)
SIM カード	SORACOM Air (ソラコム株)

また、IoT ゲートウェイとインターネット間の通信には、ソラコムが提供している IoT サービス「SORACOM Air」を使用した。SORACOM Air は、専用の SIM カードを購入し、ソラコムの専用サイトでアカウントと SIM カードを登録することで、すぐに利用することができる。月額の利用料金は、SIM カード 1 枚の管理費用と従量課金の通信費を合わせて 400 円程度である。SORACOM Air を使用したインターネットへの接続は、携帯電話と同じ 3G 回線の専用線を使用しているため、セキュアな通信ができるようになっている。

そして今回は、遠隔地で現場の状態を確認するために、2 つのインターネットサービスを利用した。1 つ目は、温湿度センサから取得したデータをクラウド上に保存し、グラフ化するために、AT&T 社の IoT 向けクラウドサービス「M2X」を使用した。M2X は、10 デバイスまでの接続と、1 デバイスあたり月に最大 100,000 データまで無料で保存することができる。また、指定されたフォーマットでデータを送信するだけで、自動でグラフによる可視化ができるようになっている。2 つ目は、測距センサで 10cm 以下の距離を測定したときにユーザーにメッセージを発信するために、ツイッター社のメッセージングサービス「Twitter」

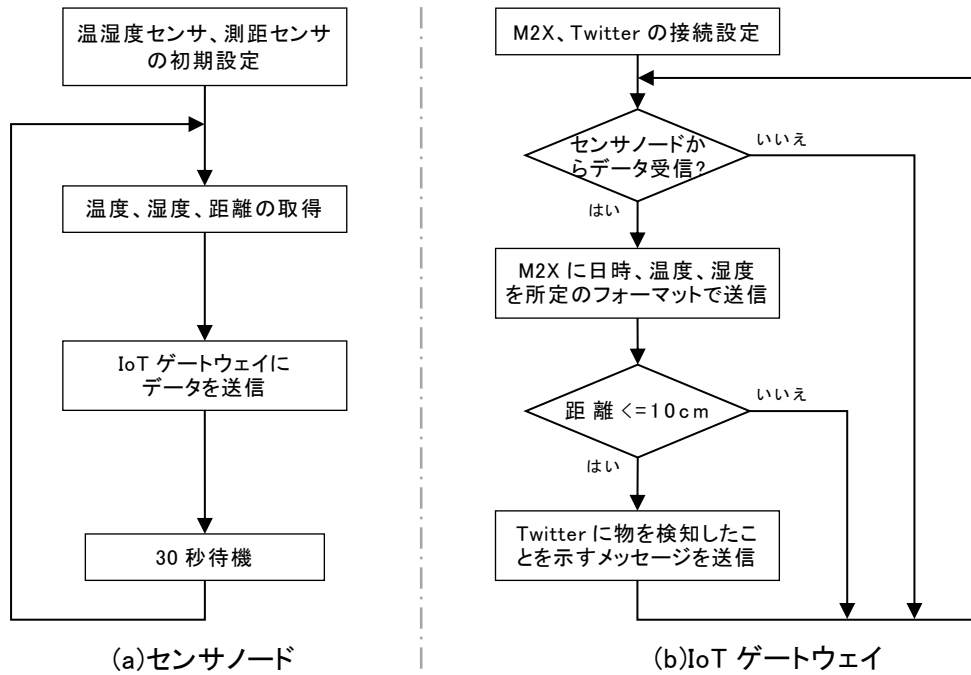


図2 制御プログラムの動作フロー

を使用した。

2.3 制御プログラムの開発

センサノードおよび IoT ゲートウェイの制御プログラムの動作フローを図2に示す。

2.3.1 クラウドサービス (M2X) の初期設定 M2X をプログラムから利用するには、M2X の Web サイトで事前にアカウントを作成し、デバイスを登録する。デバイスを登録するとデバイスごとに「DEVICE ID」と「PRIMARY API KEY」が設定されるので、それぞれの値をプログラムに記述し、決められた処理を実行することで、プログラムから M2X へデータを送信することができる。M2X の Web サイトでのデバイスの設定画面を図3に示す。

2.3.2 メッセージングサービス (Twitter) の初期設定 Twitter をプログラムから利用するには、Twitter の開発者向け Web サイトで事前にアカウントを作成し、利用するアプリケーションの情報を登録する。アプリケーションを登録すると「Consumer Key」、「Consumer Secret」、「Access Token」、「Access Token Secret」が設定されるので、それぞれの値をプログラムに記述し、決められた処理を実行することで、プログラムから Twitter にメッセージを送信することができ

る。Twitter の開発者向け Web サイトでの設定画面を図4に示す。

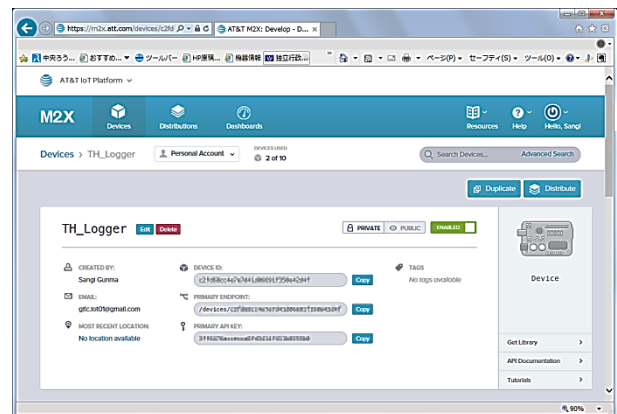


図3 M2X の設定画面

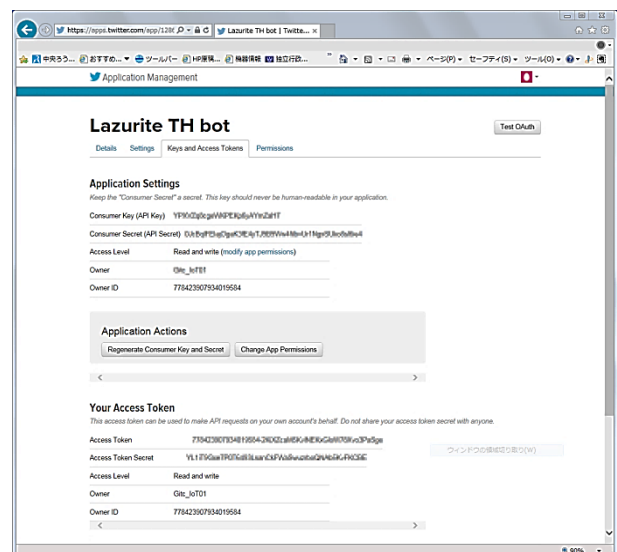


図4 Twitter の設定画面

2.3.3 センサノードの開発 センサノードの制御プログラムは、図 2 (a)の制御フローをもとに、開発ツール Lazurite IDE を使用して C 言語で開発した。開発ツールの画面を図 5 に示す。

制御プログラムは、30 秒間隔で温湿度センサから温度、湿度を取得し、測距センサから距離を取得する。その後、カンマ区切りの文字列にして、IoT ゲートウェイに送信するようにした。Lazurite Sub-GHz の実行中の画面を図 6 に示す。

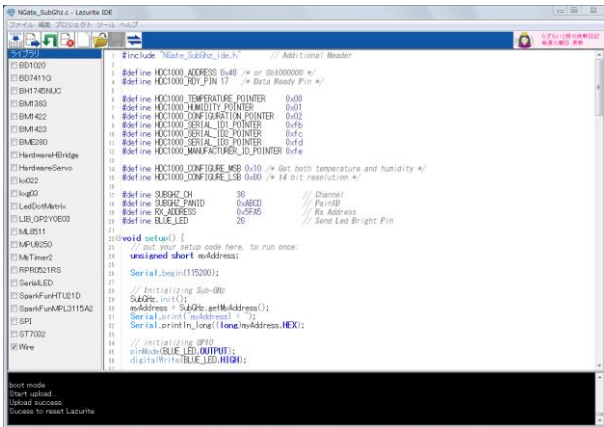


図 5 開発ツール

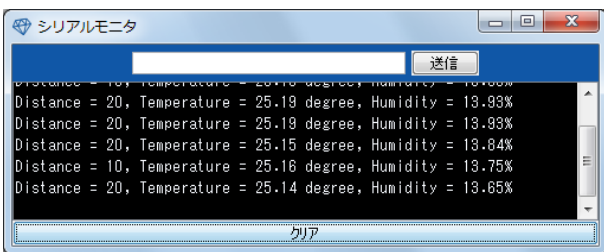


図 6 Lazurite Sub-GHz の実行画面

2.3.4 IoT ゲートウェイの開発 IoT ゲートウェイの制御プログラムは、図 2 (b)の制御フローをもとに、テキストエディタを使用して ruby で開発した。テキストエディタの画面を図 7 に示す。

制御プログラムは、センサノードからデータを受信すると、日時、温度および湿度を決められたフォーマットで M2X に送信するようにした。また、測距センサから取得した距離が 10cm 以下だった場合は、近くに物体を検知したとして、Twitter に物体を検知した時刻、温度、湿度を付加したメッセージを送信するようにした。Raspberry Pi 3 の実行中の画面を図 8

に示す。

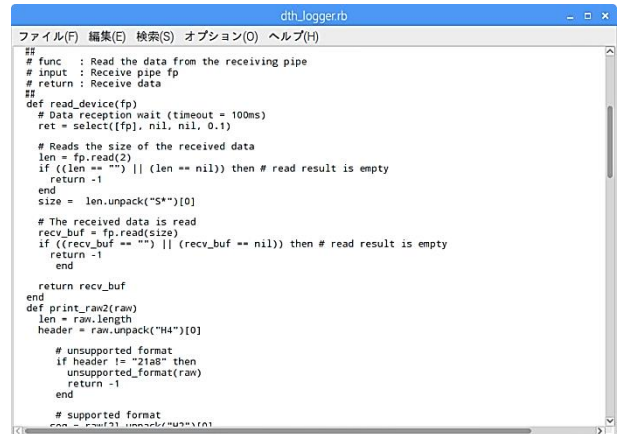


図 7 テキストエディタ

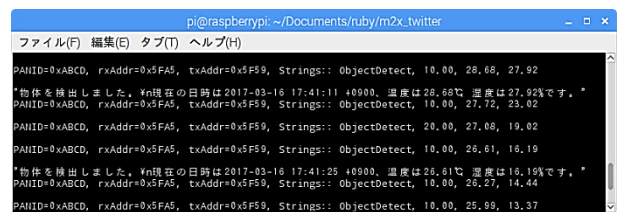


図 8 Raspberry Pi3 の実行画面

3 研究結果

3.1 M2X によるグラフ化

センサノードから 30 秒間隔で取得した温度、湿度を IoT ゲートウェイを介して M2X に送信し、ブラウザ上で温度、湿度の測定グラフを表示した結果を図 9、図 10 に示す。図 9、図 10 のように、IoT ゲートウェイから M2X に決められたフォーマットでデータを送信するだけで、自動でデータを保存し、グラフ化することが確認できた。

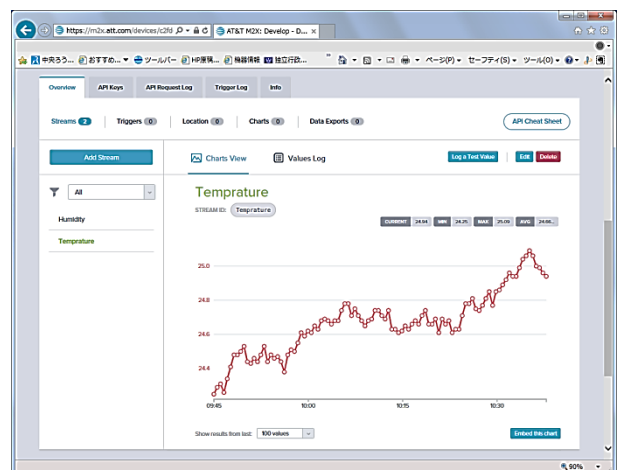


図 9 M2X による温度のグラフ化

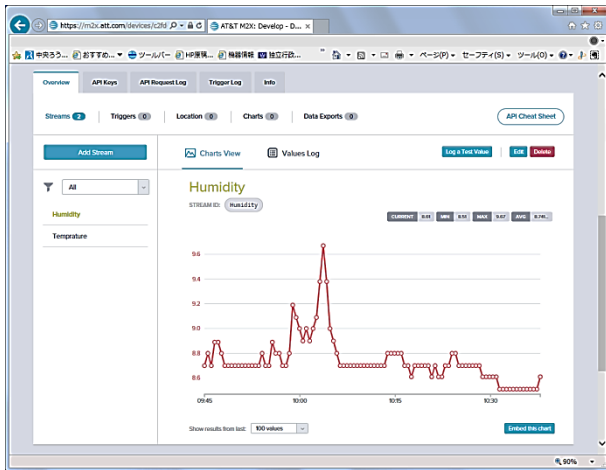


図 10 M2X による湿度のグラフ化

3. 2 Twitter によるメッセージ発信

センサノードの測距センサから取得した距離が 10cm 以下のとき、IoT ゲートウェイを介して Twitter にメッセージを送信し、ブラウザ上で表示した結果を図 11 に示す。図 11 のように、メッセージの内容から物体を検出したときの日時、温度および湿度を確認することができた。



図 11 Twitter によるメッセージ発信

4 まとめ

次世代無線通信センサネットワークを利用して、遠隔地でもユーザーが現場環境を確認できるような、簡単かつ安価に構築できるシステムの基礎的な研究を行った。本研究では、センサノードで温度、湿度、距離を取得し、920MHz 帯の無線通信を使用して IoT ゲートウェイをデータの送受信を行い、SORACOM Air を利用した 3G 通信でインターネット上のサービスである M2X による温湿度データのグラフによる可視化および Twitter によるメッセージ

の発信をすることができた。今回使用した M2X や Twitter のサービスは、ブラウザ上で表示できるため、ユーザーがインターネットに接続することができる携帯端末等を持っている、どこにいても確認することができる。

今後は、中小企業への実用化に向けた IoT 支援ができるように、信頼性やセキュリティを考慮した研究を行う予定である。

参考文献

- 1) 「M2X で気温・湿度・気圧データをグラフで楽々モニタリング」, <<http://www.lapis-semi.com/lazurite-jp/lazurite/1028.html>> (2017年2月8日アクセス)
- 2) 「Twitter で気温・湿度・気圧をつぶやく」, <<http://www.lapis-semi.com/lazurite-jp/lazurite/890.html>> (2017年2月8日アクセス)
- 3) 「簡単に Raspberry Pi で SORACOM Air を使う (FS01BU USB モデムを用いて自動接続)」, <<http://qiita.com/dietposter/items/068019ee53252206a6bf>> (2017年2月8日アクセス)

多孔質シリカ担持 Ni 試料の水素吸着能に関する検討

恩田紘樹・熊澤直人*・塚本さゆり・徳田敬二*・鈴木 崇**

Investigation of hydrogen adsorption capacity regarding
nickel metals supported on porous silica
Koki ONDA, Naoto KUMAZAWA, Sayuri TSUKAMOTO,
Keiji TOKUDA and Takashi SUZUKI

多孔質化 SiO₂ に Ni を担持した試料（以下、Ni/pSiO₂）の低温(-196 °C)および高温(50 °C)における水素吸着量を評価した。その結果、低温における Ni/pSiO₂ への水素吸着量は、SiO₂ 担持 Ni 試料（以下、Ni/SiO₂）への水素吸着量と比較して大きな違いが見られなかったのに対し、高温では 1.2 倍に増大した。また、Ni/pSiO₂ に Cu を添加したところ、化学吸着した水素の吸着量はほとんど変化させずに脱離温度が 115.2 °C から 99.6 °C に低下した。以上のことから、水素貯蔵の観点から吸着だけでなく脱着しやすさも重要であり、Cu の添加によって水素吸着量の減少を抑制しながら脱着温度を低下できたことの技術的な意義は大きいと考えられた。

キーワード：水素、物理吸着、化学吸着、ニッケル、銅、シリカ

Adsorption amount of hydrogen on Ni supported on porous silica (Ni/pSiO₂) was evaluated at low temperature around -196 °C and at high temperature around 50 °C. The adsorption amount of hydrogen on the Ni/pSiO₂ specimen at low temperature was almost the analogous with that of Ni/SiO₂ specimen. In contrast to these, the adsorption amount observed at high temperature was increased 1.2 fold as much as that on non porous Ni/SiO₂ specimen. In addition, when temperature programmed desorption(TPD) of hydrogen was performed on Ni/pSiO₂ containing 1wt.% of Cu specimen, desorption peak temperature of chemisorbed hydrogen was shifted from 115.2 °C to 99.6 °C. From these results, it was worthy to mention that the absorbent should have large capacity of desorption as well as that of adsorption for hydrogen storage and carriage system. Finally, it might be important from engineering viewpoint that declining desorption temperature of hydrogen was achieved with small decrease of hydrogen adsorption by adding copper to Ni/SiO₂ specimen.

Keywords: hydrogen, physisorption, chemisorption, nickel, copper, porous silica

1 はじめに

水素は燃焼時に水のみを生成し、化石燃料のように二酸化炭素を排出しないことからクリーン燃料ガスとして着目¹⁾され、エネファーム²⁾や燃料電池車³⁾のように水素を燃料として利用する燃料電池の実用化が進んでいる。また、水素ステーションなど

の社会インフラの整備も進んでおり、今後ますます水素の需要は高まると予想されている。水素の製造技術や輸送技術は大手石油会社やガス会社を中心に既にほぼ確立されている⁴⁾。しかし、水素は現行燃料（天然ガス、ガソリン、軽油等）と比較して体積エネルギー密度が低く、貯蔵効率が低いという課題がある。このため、水素吸着材

を用いて水素を貯蔵できれば、より安全かつ低コストに水素貯蔵量を増加できる可能性がある。水素吸着材には、水素を多く吸着でき、かつ容易に水素を脱離できることが求められる。

これまでに我々は、水素の化学吸着能に優れた Ni を高比表面積 SiO_2 （以下、 SiO_2 ）に担持することにより、物理吸着だけでなく、Ni への化学吸着により水素を貯蔵する水素貯蔵材の開発に取り組んできた⁶⁾。本報告では、さらに、Ni の分散性向上による化学吸着水素量の増大を目的に、図 1 に示す様に SiO_2 に易燃性有機化合物を混練して打錠成形した後、焼成することで多孔質化した SiO_2 （以下、 pSiO_2 ）に Ni を担持し、その水素吸着能を評価した。さらに Ni/ pSiO_2 に対する化学吸着水素の吸着力を適度に低減して脱離温度を下げ、水素の脱離を容易にすることを目的に、第 3 成分として Cu を添加し、脱離ピーク温度変化について検討したので報告する。

2. 実験

2. 1 SiO_2 担持 Ni 試料の調製

SiO_2 (Silica Gel60、比表面積 $410\text{m}^2/\text{g}$ 、Merck 製)を電気炉(FO-300、ヤマト科学製)で 500°C で 2 時間焼成した。仕上がりの試料重量基準で Ni が 10wt% 含有されるよう、硝酸ニッケル六水和物($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、試薬特級、和光純薬製)にイオン交換水を溶解させた。これにイオン交換水を加え、飽和吸水量の約 1.2 倍容の硝酸ニッケル水溶液を調製した。この水溶液を予め焼成した所定量の SiO_2 に含浸させ、1 時間静置した。得られたスラリーをロータリーエバポレーターに移し、 50°C に加温しながらアスピレーターで減圧乾燥後、石英製炉心管に移し、横型管状電気炉(KTF-30N、光洋製)で空気を約 $200\text{ml}/\text{min}$ で通気しながら 500°C で 2 時間焼成し、 SiO_2 担持 Ni 試料(Ni/ SiO_2)の前駆体を得た。

2. 2 pSiO_2 担持高分散型金属試料の調製

SiO_2 に対し、易燃性有機化合物である酒石酸を 2wt% となるように混合し、自動

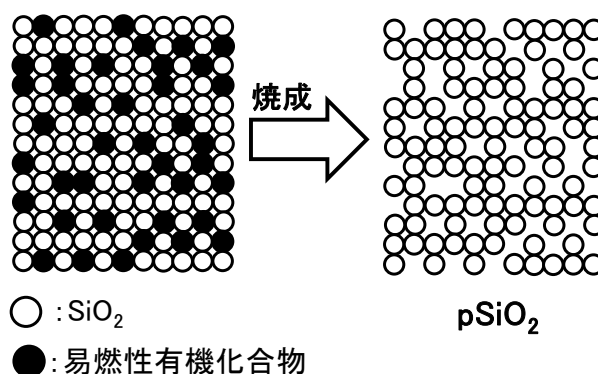


図 1 pSiO_2 調製の模式図

乳鉢(ANM1000、日陶科学製)を用いて乳棒を 100rpm 、乳鉢を 6rpm で回転しながら 1 時間混合した。その後、手動油圧ポンプ(P-16B、理研精機製)を用い、打錠圧力 40MPa で直径 15mm の打錠成形体 SiO_2 を得た。さらに 500°C で 1 時間焼成して酒石酸を熱分解除去した後、乳鉢で破碎して 250 メッシュのふるいにかけて、これを pSiO_2 担体とした。その後、§ 2.1 に記載した方法と同様の方法により、試料重量基準で Ni が 10wt% 含有されるように担持した。銅添加試料については、所定量の硝酸銅三水和物($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、試薬特級、和光純薬製)を試料重量基準で Cu が 1wt% 含有されるように添加した。このようにして pSiO_2 担持 Ni 試料(以下、Ni/ pSiO_2)および pSiO_2 担持 Cu-Ni 試料(以下、Cu-Ni/ pSiO_2)の前駆体を得た。

2. 3 比表面積測定

高分散型金属含有試料の比表面積測定には高速比表面積測定装置(AUTOSORB-1、ユアサイオニクス製)を用い、吸着ガスを窒素として BET3 点法⁵⁾により測定した。

2. 4 水素昇温脱離(H_2 -TPD)

触媒物性試験装置(BEL-CAT、日本ベル製)を用い、水素を流量 $50\text{ml}/\text{min}$ で流通しながら 500°C で 1 時間、試料を水素還元した後、 50°C でアルゴンと水素の混合ガス(アルゴン/水素=7/3)を流量 $50\text{ml}/\text{min}$ で流通しながら水素を飽和吸着させた。その後、アルゴンを流量 $50\text{ml}/\text{min}$ で流通しながら $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 500°C まで昇温し、試料からの水素脱離温度を測定した。

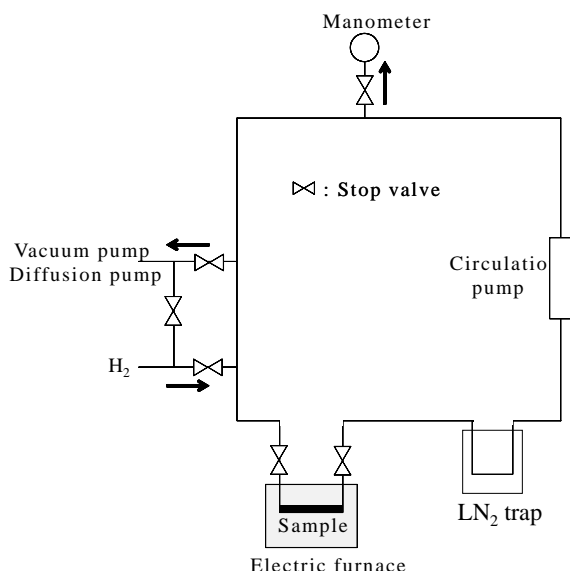


図2 閉鎖循環系反応装置の模式図

2. 5 試料の活性化処理

高分散型金属含有試料前駆体あるいはpSiO₂担持Ni試料の前駆体を、図2に示す体積既知の閉鎖循環系装置の固定床に0.5g設置し、500℃で1時間真空加熱排気した。閉鎖循環系装置内の圧力が250Torr(33.3kPa)に到るまで水素を導入し、また、トラップを液体窒素で冷却して還元時に生成する水を除去し、500℃で1時間還元した後、固定床の温度を500℃に保持しながら真空排気した。

2. 6 水素吸着量測定

高分散型金属含有試料の活性化処理後、固定床温度を500℃に保持しながら閉鎖循環系装置内の圧力が380Torr(50.5kPa)に到るまで水素を導入した。その後、固定床温度を50℃まで降温し、その際の系内圧力の低下量に基づいて50℃時点における系内の水素減少量を算出した。この水素減少量から、固定床に試料を設置せずに同様の操作を行った場合の系内における水素減少量を差し引き、これを高温(50℃)時の試料への水素吸着量(高温吸着量)とした。さらに固定床を液体窒素に1時間浸して50℃から-196℃にまで降温した際の系内圧力の低下量に基づき、-196℃時点における系内の水素減少量を算出した。この水素減少量から、固定床に試料を設置せずに同様の操作を行った場合における系内の水素

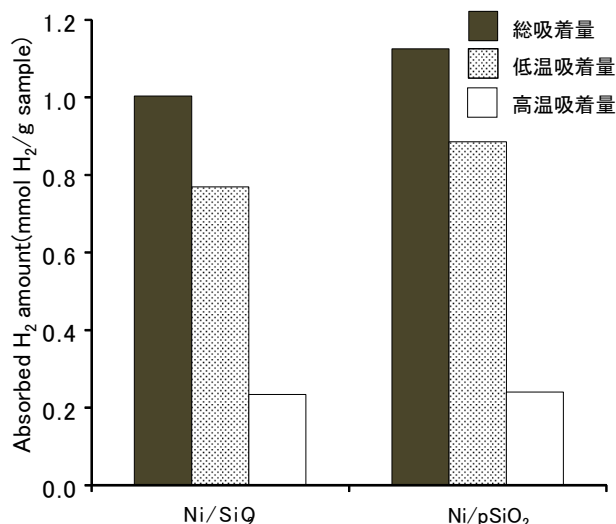


図3 Ni/SiO₂およびNi/多孔質SiO₂1g当りの水素吸着量

減少量を差し引き、これを低温(-196℃)時の試料への水素吸着量(低温吸着量)とした。さらに高温吸着量および低温吸着量の和を総吸着量とした。

3. 結果および考察

3. 1 Ni/pSiO₂の水素吸着能

前報にて、VIII族金属であるNi、CoおよびFeのうち、Niが最も水素吸着能が高いことを示した⁶⁾。そこで、Niの分散性向上による化学吸着水素量増大を目的に、§2.2に記載の方法でNi/pSiO₂を調製した。

図3に、Ni/SiO₂およびNi/pSiO₂1g当たりの総吸着量、低温吸着量および高温吸着量を示す。Ni/SiO₂の総吸着量、低温吸着量および高温吸着量はそれぞれ1.003mmol/g、0.769mmol/gおよび0.234mmol/mlだったのに対し、Ni/pSiO₂ではそれぞれ1.062mmol/g、0.782mmol/gおよび0.280mmol/gだった。また、Ni/SiO₂およびNi/pSiO₂についてH₂-TPD測定を行ったところ、高温吸着水素の脱離ピーク温度はそれぞれ128.0℃および115.2℃だった。なお、Ni/SiO₂およびNi/pSiO₂の比表面積はそれぞれ196m²/gおよび198m²/gだった。

低温吸着量はNi/pSiO₂とNi/SiO₂とでほとんど差が見られなかった。これは低温吸着水素が主に吸着量が試料の比表面積に依存する物理吸着水素である⁶⁾ためと考えられ

表 1 Cu-Ni/pSiO₂ への水素吸着量および高温吸着水素の脱離ピーク温度

	水素吸着量(mmol/g)			高温吸着水素の 脱離ピーク温度(°C)
	低温吸着量	高温吸着量	総吸着量	
Ni/pSiO ₂	0.782	0.280	1.062	115.2
Cu-Ni/pSiO ₂	0.783	0.253	1.036	99.6

た。これに対し、高温吸着量はNi/pSiO₂の方がNi/SiO₂と比較して多かった。これは、Ni/pSiO₂ではNi/SiO₂よりもNiが高分散に担持され、水素の化学吸着サイトが増加したためと考えられた。

一方、Ni/pSiO₂における高温吸着水素の脱離ピーク温度はNi/SiO₂と比較して12.8°C低くなった。これは、Niの分散性向上に伴い、酸化状態が高くなり、化学吸着水素の吸着力が弱くなったためと考えられた。

3. 2 Cu-Ni/pSiO₂の水素吸着能

水素貯蔵の観点から、水素吸着能が高いだけでなく、容易に脱着できることも重要である。そこで、Niの酸化状態を高めることで化学吸着水素の吸着力を低減し、脱離温度を下げることを目的に、Niよりも電気陰性度の大きいCuを添加したCu-Ni/pSiO₂を§2.2に記載の方法で調製した。

表1に、Ni/pSiO₂およびCu-Ni/pSiO₂1g当たりの総吸着量、低温吸着量、高温吸着量および高温吸着水素の脱離ピーク温度を示す。

Ni/pSiO₂の総吸着量、低温吸着量および高温吸着量はそれぞれ前述の通り1.062mmol/g、0.782mmol/gおよび0.280mmol/gだったのに対し、Cu-Ni/pSiO₂では、それぞれ1.036mmol/g、0.783mmol/gおよび0.253mmol/gだった。また、Cu-Ni/pSiO₂の比表面積は197m²/gだった。さらにH₂-TPDによる高温吸着水素の脱離ピーク温度はNi/pSiO₂で115.2°Cだったのに対し、Cu-Ni/pSiO₂では99.6°Cだった。

Ni/pSiO₂とCu-Ni/pSiO₂とで低温吸着量に違いはほとんど見られなかったのは、両試料の比表面積が同程度であり、物理吸着水素量はほとんど変わらなかったためと考えられた。これに対し、Cu-Ni/pSiO₂の高

温吸着量はNi/pSiO₂のその0.90倍だった。これは、Cu-Ni/pSiO₂では一部Niが水素の化学吸着能の低い⁸Cuに被覆されたためと考えられた。

Cu-Ni/pSiO₂における高温吸着水素の脱離ピーク温度はNi/pSiO₂のそれと比較して15.6°C低下した。これは、Cu添加によりNiの酸化状態が高くなり、水素の化学吸着力が弱くなったためと考えられた。このように、Cu添加により脱離ピーク温度を低下できたことから、TSA(Temperature swing adsorption)での温度変動幅を小さくすることが可能となり、プロセス設計上のメリットとなると考えられた。

4. まとめ

- ①SiO₂の多孔質化により高温吸着量が増加と高温吸着水素の脱離ピーク温度低下が見られた。これは、Niの分散性向上により水素の化学吸着サイトが増加し、さらにNiの酸化状態が高くなり、化学吸着水素の吸着力が弱くなったためと考えられた。
- ②Ni/pSiO₂にCuを添加することで高温吸着量は減少した。これは、CuによりNiの一部が被覆されたためと考えられた。
- ③Ni/pSiO₂にCuを添加することで高温吸着水素の脱離ピーク温度が低下した。これはNiの酸化状態が高くなり、化学吸着水素の吸着力が弱くなったためと考えられた。

文献

- 1)NEDO,水素エネルギー白書2014, pp4
- 2)堀田, 表面科学,**34**, 154(2013).
- 3)大仲, 水素エネルギーシステム, **34**, 10(2009).
- 4)岡田, 安井, 化学工学, **77**, 46(2013).

5)H. C. Suciu, L. Gagea and M. Mocean,
Chem. Eng. Sci., **61**, 7831(2006).

6)恩田, 熊澤, 塚本, 徳田, 鈴木, 群馬産
業技術センター研究報告 (平成 27 年度),
1(2015).

7) 化学便覧基礎編改訂 4 版, 日本化学会
編, 丸善(1993)

8)P. Siegbahn, M. Blomberg, I. Panas and U.
Wahgren, *Theo. Chim. Acta*, **75**, 143 (1989).

輸出用に適した群馬清酒酵母の育種に関する研究

渡部貴志・高橋仁恵・増渕 隆

Breeding of non-urea producing Gunma sake yeasts which are suitable for export
Takashi WATANABE, Hitoe TAKAHASHI, Takashi MASUBUCHI

清酒の海外輸出量は年々増加傾向にあるが、清酒中に含まれるカルバミン酸エチルの規制値を設ける国が増えてくると懸念されている。カルバミン酸エチルは、国際がん研究機関（IARC）によって「ヒトに対する発ガン性がおそらくある」とされるグループ2Aに属する化合物である。そこで本研究では、清酒中のカルバミン酸エチル含有量を減らす目的で、その前駆物質である尿素を生産しない群馬県独自の清酒酵母を育種することにした。本年度は、群馬KAZE酵母の尿素非生産化に成功したので報告する。

キーワード：清酒、群馬清酒酵母、尿素非生産性、カルバミン酸エチル

Although, export volume of Japanese sake has been gradually increased, it is considered that the countries regulating volume of ethyl carbamate in Japanese sake, would be also increased. Ethyl carbamate is classified the group 2A “probably the cause of cancer” by International Agency for Research on Cancer (IARC). Therefore, the purpose of this study was to reduce the volume of ethyl carbamate in Japanese sake, we attempted to breed Gunma sake yeasts which do not produce urea as a precursor of ethyl carbamate. In this year, we succeed to obtain the candidates from Gunma sake yeast KAZE2.

Keywords: Japanese sake, Gunma sake yeast, non-urea productivity, ethyl carbamate

1 はじめに

清酒は、我が国の主食である米を醸して造る伝統的な酒類であり、國酒として親しまれてきた¹⁾。また、清酒の風味は地域性に富み、国内各地の郷土料理とともに独自の飲食文化を形成してきた。さらに、米の精白技術の向上により、吟醸酒は近代になってから開発された清酒であり、常に時代とともに清酒は進化している。当係では、酒造組合と共同で県独自の吟醸用酵母の開発に取り組んできており、群馬KAZE酵母として県内酒蔵に広く普及している²⁾。さらに、県農業技術センターと共同で県独自の酒造好適米「舞風」も開発している³⁾。

一方、欧米諸国からは吟醸酒がライスインとして認知され、親しまれてきており、近年の日本食ブームで海外輸出量は年々増

え、Ginjo-shuという名前も浸透しつつある。特に地元産の米や水、酵母で造られる地酒は、ワインでいうテロワールという観点から、欧米諸国から好まれている。

ところが、海外輸出量増加に伴い、清酒中に含まれるカルバミン酸エチルに規制値を設ける国が増えてくることが懸念されている。カルバミン酸エチルは、国際がん研究機関（IARC）によって「ヒトに対する発ガン性がおそらくある」とされるグループ2Aに属する化合物である。カルバミン酸エチルは、清酒中の尿素とエタノールが火入れ貯蔵中に縮合して生成する。したがって、清酒酵母が尿素を生産しなくなれば、清酒のカルバミン酸エチルの生成量は低減出来ると考えられ、既に実用例が報告されている⁴⁾。しかしながら、県独自で開発した酵母は、様々な遺伝子に変異が入ってお

り、尿素非生産性にすることによって、その酵母がもつ優れた発酵特性・香気成分生成能を損なう場合も想定される。

海外輸出においてテロワールという観点からも、群馬KAZE酵母の果たす役割は大きい。その優れた醸造特性を維持しつつ、尿素のみを生成しない新たな酵母を育種する意義は大きい。昨年度の予備的検討において、群馬KAZE酵母は既存の方法による尿素非生産化には至らなかった（非公開）。本年度は、この原因を調べる為、群馬KAZE酵母の親株である清酒酵母きょうかい901号（K901）などと比較しつつ、群馬KAZE酵母に適した尿素非生産化の方法を検討したので報告する。

2 実験材料と方法

2.1 供試酵母と使用培地

前年度と同様、群馬KAZE酵母の中で最も使用頻度が高い、KAZE2号（KAZE2）を育種対象にした。清酒酵母きょうかい701号（K701）、K901は日本醸造協会より購入したものをを用いた。

前培養は、YM培地（酵母エキス3 g/L、麦芽エキス3 g/L、ペプトン5g/L、グルコース10 g/L）を用いた。窒素飢餓処理は、無窒素YNBD培地（YNB w/o amino acids and ammonium sulfate 1.7 g/L、グルコース20 g/L）を用いた。尿素非生産性酵母の選抜培地の組成の検討は、北本ら⁴⁾のCAO培地（YNB w/o amino acids and ammonium sulfate 1.7 g/L、カナバニン10 mg/L、アルギニン塩酸塩0.21 g/L、オルニチン塩酸塩0.84 g/L、グルコース20 g/L、寒天20 g/L）、Arg培地（CAO培地の窒素源をアルギニンのみにしたもの）、Orn培地（CAO培地の窒素源をオルニチンのみにしたもの）を基準にした。発酵試験は、簡易発酵試験培地（酵母エキス10 g/L、麦芽エキス30 g/L、ペプトン10 g/L、リン酸一カリウム0.5 g/L、硫酸マグネシウム・七水和物0.1 g/L、グルコース100 g/L）を用いた。

2.2 選抜培地の検討

YM 5mL含む試験管に酵母を一白金耳接種し、30℃にて24時間、150 rpmの往復振とう培養、あるいは静置培養により酵母の前培養を行った。得られた前培養液をそのまま、あるいは滅菌蒸留水に置換したものを、無窒素YNBD培地で窒素飢餓処理をしたものを、それぞれ選抜培地に塗布し、30℃で静置培養を行い、カナバニンによる酵母の増殖抑制の有無を評価した。

2.3 尿素非生産性酵母の選抜

北本らの方法⁴⁾に準拠し、カナバニン耐性となった候補株について、Arg培地で生育できず、Orn培地で生育できるものを尿素非生産性酵母として選抜した。

2.4 簡易発酵試験による尿素の定量

YM 5mLを含む試験管に酵母を一白金耳接種し、30℃にて24時間、150 rpmの往復振とう培養を行った。簡易発酵試験培地20 mLを100 mL容三角フラスコに加え、前培養液200 μLを接種し、15℃で7日間、75 rpmの回転振とう培養を行った。培養前後の重量減少量を計測した。

培養液10 mLを15 mL試験管に採取し、遠心分離（3,000 rpm × 5分間）を行って、上清全量を新たな試験管に採取した。遠心上清1 mLを1.5 mLチューブに分取し、80℃で15分間加温を行うことで、残存する酵素活性を失活させた。得られた試料の尿素をF-kit 尿素／アンモニア（Roche Diagnostics GmbH, Germany）を用い、アンモニアの値を差し引いて測定した。

3 結果と考察

3.1 KAZE2の尿素非生産化方法

酵母の尿素生産は、アミノ酸の一種であるアルギニンを酵母細胞内に取り込み、酵素アルギナーゼの働きでアルギニンをアミノ酸のオルニチンと尿素に加水分解して行われる。北本らは、アルギニンのアナログ物質であるカナバニン耐性株の選抜により、アルギナーゼの機能を欠損させることによって、アルギニンから尿素への変換経路が無くなり、酵母の尿素非生産化に成功した

表1 選択培地条件が酵母の生育抑制に与える影響

	窒素飢餓	pH 調整	K701	K901	KAZE2
カナバニン硫酸塩	無し	無し	+	+	++
	有り	無し	-	-	+
	有り	有り	-	-	+
カナバニン	無し	無し	-	-	+
	有り	無し	-	-	±
カナバニン+硫酸	有り	有り	-	-	+

++:生育が良い、+:生育する、±:わずかに生育する、-:生育が抑制

4). このCAO培地を用いた方法が優れている最大の特徴は、変異処理を施さなくてもアルギナーゼ遺伝子 (*CARI*) の自然変異株が得られることである。つまり、他の遺伝子が変異を起こすことは、ほとんど無いと言っていいほど少なく、醸造特性に影響を及ぼさないと考えられている。

一方、前年度の予備的検討では、確実に尿素非生産性変異株を得ることを主眼としてしまい、イオンビーム照射による変異処理を施した検討に終始してしまった。このため、KAZE2から尿素非生産性変異株が得られない原因を明らかにすることが出来ず、その対処方法が見出せなかった（非公開）。そこで原点に立ち戻り、北本らが用いたK701、K901も合わせて選択培地の検討をすることで、KAZE2のCAO培地の生育抑制条件を見つけることにした。

前年度の予備的検討では、イオンビーム照射処理後の酵母細胞をYM培地などで回復培養した後、無窒素YNBD培地で窒素飢餓処理を行い、カナバニンの濃度を従来の10 mg/Lから30 mg/Lに増やしたCAO培地に塗布することで、ようやくカナバニンの生育抑制がかかるようになった（非公開）。また、イオンビーム照射処理に供する酵母細胞は、通常の変異処理で用いられる好気培養ではなく、嫌気培養により培養したものを用いていた。一方、新潟県醸造試験場によると、窒素飢餓処理は、カナバニンを用いたCAO培地ではなく、カナバニンの価格の5分の1で購入可能なカナバニン硫酸塩を用いたCAO培地での、新潟酵母の尿素非生産化検討の時に見出したものであることが判明した。これらの情報から、以下の5つの問題点を検討する必要性が考えられた。

- ① CAO培地に塗布する酵母細胞の前培養条件は、好気培養と嫌気培養のどちらで行うべきか。
- ② CAO培地に塗布する酵母細胞は、窒素飢餓処理が必要であるのか。
- ③ カナバニンとカナバニン硫酸塩のどちらを、KAZE2用の選択培地に用いることが適当であるのか。
- ④ カナバニンの添加量はどの程度が妥当であるのか。
- ⑤ カナバニン耐性酵母を取得する為には、どの程度の培養日数が必要か。

選択培地条件の結果の概要を表1にまとめる。詳細について、上記の①については好気培養の方が良く、②については前培養液を滅菌水で置換するだけで良く、③については、硫黄成分の蓄積がKAZE2のカナバニン耐性に大きく影響を与えているようであった。また、④について様々な組成で検討したところ、アルギニンとオルニチンの濃度を既存のCAOの半量にするだけで（カナバニン濃度は10 mg/Lのまま）、KAZE2の完全な生育抑制が確認出来た。さらに、⑤についてこれらの条件を整えた後、KAZE2の自然変異によるカナバニン耐性株の取得を試みたところ、4週間の培養で、400枚のCAO培地から4株の候補株が得られた。なお、北本らの報告では、KAZE2の親株のK901からは、10枚の培地から43株の候補株が得られており⁴⁾、単純計算でKAZE2の取得率は、K901の430分の1であることが分かった。

次に、得られた4株のカナバニン耐性株に対し、尿素非生産性の指標となるアルギナーゼ欠損株の選抜を試みたところ、いず

表2 簡易発酵試験の結果のまとめ

	尿素 (mg/L)		アンモニア (mg/L)		重量減少量 (g)	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
KAZE2	ND	-	15.66	8.35	1.00	0.02
K901	ND	-	18.97	5.61	1.00	0.04
自然-1	ND	-	8.06	0.87	0.95	0.02
自然-3	ND	-	8.47	0.64	0.99	0.04
自然-4	ND	-	22.19	0.68	1.03	0.01

ND : 検出限界以下

れもOrn培地で生育し、そのうち3株がArg培地で生育することが出来ない、アルギナーゼ欠損株であることが確認出来た。

3. 2 発酵能と尿素生産性の評価

先の検討によって得られた酵母が、実用規模の清酒造りに使用可能であるか評価するためには、高い発酵能力が保持されていること、清酒の味や香りのバランスが優れていること、などを確認する必要がある。このような評価を行う為には、実際の酒造りを模した小仕込み試験を行う必要がある。しかしながら、一回の小仕込み試験は、一ヶ月以上の日数がかかってしまう為、大多数の酵母の評価を1度に行うことは難しい。したがって、今回は調製が容易な液体培地である簡易発酵試験培地を用い、発酵試験による酵母の発酵能力と尿素生産量を調べた。

簡易発酵試験培地を用いた場合、酵母の発酵能力を示す重量減少量については、差が認められなかった(表2)。しかしながら、尿素を計算する際に差分の値となるアンモニアの値のばらつきが、親株で特に大きくなり、見かけの計算上は全ての酵母の尿素生産量は検出限界以下であった。アンモニアは、尿素やアミノ酸の分解で生じてくる為、簡易発酵試験培地に用いていたペプトンなどの窒素源から遊離してきたものであると考えられる。これらのことから、簡易発酵試験培地で尿素生産量を正確に評価することは難しいと考えられた。一方で、自然-1、自然-3のアンモニアの値は、親株より低い値となっていたため、尿素非生産性であると示唆されている。さらに、清酒酵母の拡大培養に用いられる麴エキス培地で培養してみたが、同様に尿素生産量の正

確な検出は出来なかった(データ略)。しかし、麴エキス培地では、自然変異株の重量減少量が低くなっており、大まかに酵母を選抜するためには有用であった。今後は、変異処理によりKAZE2の醸造特性を維持した尿素非生産株の取得を試みる。

4 まとめ

本研究では、清酒中のカルバミン酸エチル含有量を減らす目的で、その前駆物質である尿素を生産しないKAZE2の変異株の取得に成功した。なお、尿素生産量の定量には、液体培地は不適切であったが、麴エキス培地では重量減少量の評価は適切に行っていた。したがって、まずはその値を指標に選抜し、酵母の数を絞った後で小仕込み試験を行って、全体的な醸造特性と、尿素生産性を評価することが、効率よく酵母の尿素非生産化に繋がると考えられた。

謝 辞

新潟県醸造試験場の佐藤圭吾主任研究員に、選択培地の検討でご助言を頂いた。

文 献

- 1) 和田美代子：日本酒の科学 (2015)
- 2) 増渕 隆ら：平成17年度群馬産業技術センター研究報告、35-38
- 3) 増渕 隆ら：平成18年度群馬産業技術センター研究報告、40-43
- 4) 北本勝ひこら：日本醸造協会誌、598-601 (1992)

試験分析高度化研究

ISO/IEC 17025及びJCSSの登録更新に係る不確かさ評価

川原潤也・増田直也

Evaluation of uncertainty with registration renewal of ISO/IEC 17025 and JCSS
Junya KAWAHARA, Naoya MASUDA

JCSS校正では、校正担当者を変更した際に、人的誤差による不確かさを再評価する必要がある。このため、長さ校正に係る人的誤差の再調査を実施し、不確かさの値を算出した。調査の結果、JCSS登録値を修正する必要がないことを確認した。

キーワード：JCSS、不確かさ、最高測定能力、密着誤差、繰り返し誤差

In the framework of JCSS, when we change the person in charge of calibration, we need to reevaluate uncertainty caused by human errors. For this reason, we reexamined the human errors of measurement in calibration, and calculated the uncertainty values. In this study, we confirmed that it is not necessary to modify the JCSS registration values.

Keywords: JCSS (Japan Calibration service system), Uncertainty, Best measuring ability, Error of ringing, Repeatability error

1 はじめに

当センターは、公設試としては数少ないJCSS認定の長さ校正機関である。JCSS校正に際しては、人的誤差や計器誤差等による測定値の不確かさを適切に評価しなければならない。特に人的誤差は、校正担当者に依存してその値が変化するため、担当者を変更する際には、測定値に付する不確かさの値を再評価する必要がある。

当センターでは、平成28年度の組織変更に伴い、校正担当者を変更された。このため、校正担当者を変更した際の人的誤差に関する基礎データの取得を目的として、ブロックゲージの光波干渉測定及びノギス・マイクロメータを用いた測定が行われた。これらの測定結果に基づいて人的誤差による不確かさの値を解析し、各測定機器の最高測定能力を算出した。これらの値と当センターの最高測定能力を比較して、JCSS登録値の修正の要否について確認した。本報では、この調査結果について報告する。

2 研究方法

人的誤差に関する基礎データの取得を目的として、ブロックゲージの光波干渉測定及びノギス・マイクロメータを用いた測定を行った。本測定では、次に示す人的誤差①から③について調査した。

- ① ブロックゲージとベースプレートのリングングにおける密着誤差
- ② ブロックゲージ同士のリングングにおける密着誤差
- ③ ノギス・マイクロメータを用いた測定における繰り返し誤差

人的誤差①は光波干渉測定、②③はノギス・マイクロメータを用いた測定の最高測定能力に影響を与える。人的誤差①による不確かさは、15 mmのブロックゲージの光波干渉測定の結果から解析した。人的誤差②による不確かさは、組み合わせ寸法が10 mmとなるようにリングングしたブロックゲージ(表1)を電子測微器で測定し

た結果から解析した。人的誤差③による不確かさは、ノギス及びマイクロメータを用いて所定のブロックゲージ（表2、3）を測定した結果から解析した。これらの不確かさの値を用いて各測定機器の最高測定能力を算出し、校正担当者変更前の最高測定能力（JCSS登録値）と比較する。各測定は校正担当者の川原と増田が行い、その方法は参考文献¹⁾に記載のものと同様である。

表1 リンギングしたブロックゲージ組み合わせ

No.	組み合わせ寸法 (mm)
1	4.5 + 5.5
2	4.0 + 6.0
3	3.5 + 6.5
4	3.0 + 7.0
5	2.5 + 7.5
6	2.0 + 8.0
7	1.5 + 8.5
8	1.0 + 9.0
9	0.5 + 9.5

表2 繰り返し誤差取得のために使用したノギス及びブロックゲージ

測定範囲 (mm)	最小目盛 (mm)	用いたブロックゲージ寸法 (mm)	備考
0-150	0.01	20,50,75,150	デジタル
0-200	0.05	20,50,100,150	アナログ
0-500	0.01	20,200,300,500	デジタル
0-500	0.05	20,200,300,500	アナログ

表3 繰り返し誤差取得のために使用したマイクロメータ及びブロックゲージ

測定範囲 (mm)	最小目盛 (mm)	用いたブロックゲージ寸法 (mm)	備考
0-25	0.001	5,15,25	デジタル
0-25	0.01	5,15,25	アナログ
25-50	0.001	25,32.7,50	デジタル
25-50	0.01	25,32.7,50	アナログ
50-75	0.01	50,62.9,75	アナログ
75-100	0.01	75,85.3,100	アナログ

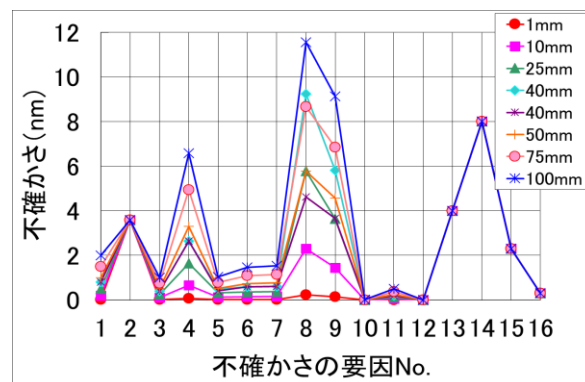
3 測定・解析結果

3.1 光波干渉測定の不確かさ

光波干渉測定における不確かさの解析結果を図1に示す。以後の図1から3の横軸は各測定における不確かさの要因（下表を参照）、縦軸は要因毎の不確かさの大きさをそれぞれ表している。解析結果（図1のNo.14）から、校正担当者を変更した際の密着の不確かさは8 nmであることがわかった。この結果を用いて最高測定能力を算出すると、その値は0.038 μmとなり、当センターのJCSS登録値：0.040 μm以下となることが確認された。

3.2 ノギスを用いた測定の不確かさ

ノギスを用いた測定における不確かさの解析結果を図2に示す。解析結果（図2のNo.2、5）から、校正担当者を変更した際の最大の繰り返し性の不確かさは5.50 μm、密着の不確かさは0.03 μmであることがわかった。これらの結果を用いて最高測定能



No.	不確かさの要因
1	レーザー光源の真空波長
2	干渉縞端数の読み取り
3	Edlénの式の不確かさ
4	気圧の測定
5	気温の測定
6	水蒸気圧の測定
7	炭酸ガス濃度
8	ブロックゲージの熱膨張係数
9	ブロックゲージの温度測定
10	ピンホールの補正
11	光学系のアライメント
12	コリメタリス [®] の焦点距離
13	光学的な位相差の補正值
14	密着
15	器差補正
16	デジタルエラー

図1 光波干渉測定における不確かさ

力を算出すると、最小目盛が0.01 mmのときは0.01 mm（0.05 mmのときは0.03 mm）となり、最小目盛が0.01 mmのときのJCSS登録値：0.02 mm（0.05 mmのときのJCSS登録値：0.05 mm）以下となることが確認された。

3.3 マイクロメータを用いた測定の不確かさ

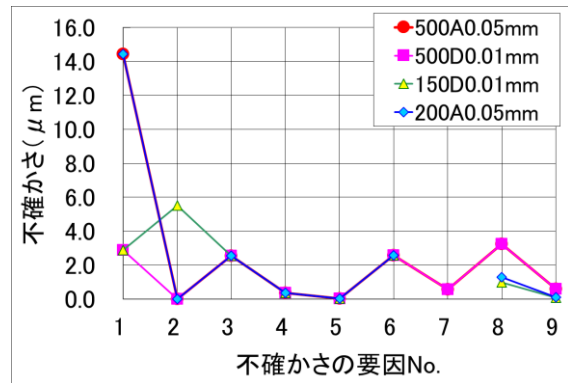
マイクロメータを用いた測定における不確かさの解析結果を図3に示す。解析結果（図3のNo.2、7）から、校正担当者を変更した際の最大の繰り返し性の不確かさは0.71 μm 、密着の不確かさは0.02 μm であることがわかった。これらの結果を用いて最高測定能力を算出すると、その値は3.0 μm となり、当センターのJCSS登録値：3.1 μm 以下であることが確認された。

4 まとめ

人的誤差に関する基礎データの取得を目的として、ブロックゲージの光波干渉測定及びノギス・マイクロメータを用いた測定を行い、校正担当者の変更が当センターの最高測定能力へ与える影響について調査した。調査の結果（表4）、全ての測定機器の最高測定能力が当センターのJCSS登録値以下となったため、登録値の修正は必要ないことが確認された。このことから、校正担当者を変更したとしても、当センターの長さ校正の品質は維持されることが確認された。

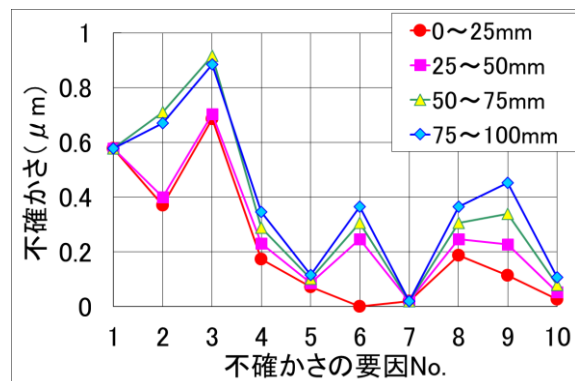
参考文献

- 1) 増田、群馬産業技術センター研究報告書、32-35（2014）



No.	不確かさの要因
1	読み取りの分解能
2	繰り返し性/ランダム効果
3	校正値の無補正
4	ブロックゲージの寸法の経年変化
5	リングング（密着）の不確かさ
6	ブロックゲージ2枚使用
7	ねじの締め付け
8	ノギスとブロックゲージの温度差
9	ノギスの温度と20℃からの偏差値

図2 ノギスを用いた測定における不確かさ



No.	不確かさの要因
1	読み取りの分解能
2	繰り返し性/ランダム効果
3	基点設定の指示値
4	校正値の無補正
5	ブロックゲージの寸法の経年変化
6	基点設定のブロックゲージ長さ
7	リングング（密着）の不確かさ
8	ブロックゲージ2枚使用
9	ノギスとブロックゲージの温度差
10	ノギスの温度と20℃からの偏差値

図3 マイクロメータを用いた測定における不確かさ

表4 最高測定能力のJCSS登録値と評価値

測定機器	最高測定能力 (拡張不確かさ)		単位	備考
	評価値	JCSS登録値		
ブロックゲージ	0.038	0.040	μm	100 mm以下が対象
ノギス	0.01	0.02	mm	最小目盛0.01 mmのとき
	0.03	0.05	mm	最小目盛0.05 mmのとき
マイクロメータ	3.0	3.1	μm	100 mm以下が対象

3D プリンタ出力用 CAD データの設計寸法の最適化検討

狩野幹大・須田高史・黒岩広樹*・新井宏章**

Optimization of design dimensions of CAD data for 3D printer

Motohiro KANO, Takashi SUDA, Hiroki KUROIWA and Hiroaki ARAI

3D プリンタの高精度化に伴い、製品の試作工程においてモデルを造形して形状や組み付けの確認に活用する事例も増えているが、造形されたモデルの寸法の微小な誤差やばらつきにより、想定外の干渉やクリアランスが発生することがある。本研究では、3D プリンタの造形物のさらなる高精度化を目的とし、造形条件が造形物の寸法に及ぼす影響について明らかにし、CAD データの設計値の補正から造形物の寸法精度を向上させる方法について検討を行った。

キーワード：3D プリンタ、3D-CAD

Since the performance of the 3D printer has improved, they became commonly used to check the shape of the model and assembly. However, small errors and dimensional variations cause interference and clearance. Therefore, in order to improve the accuracy of modeled objects of 3D printers, we clarified the relationship between molding conditions and dimensions. Furthermore, we verified the method of improving molding accuracy by modifying CAD data.

Keywords : 3D printer, 3D-CAD

1 はじめに

3D プリンタは 3D-CAD ソフト等で作成した 3D モデルデータを入力することで、立体形状を直接造形することが可能な装置である。工業製品の試作において機械加工や金型を用いる従来の手法と比較すると短時間かつ低コストでの試作が可能であり、複雑な形状でも簡単にモデルを得ることが出来る優位性から近年では様々な企業や業界で利用が進んでいる。

3D プリンタにもいくつかの方式が存在し、熱可塑性樹脂のフィラメントを熱で熔融して積層する熱溶解方式や、粉末材料をレーザーで焼結させる粉末焼結方式などが挙げられるが、方式によって造形可能な材料や大きさ、造形精度、強度、コスト、造形速度などに特徴があることから、造形物の用途に応じて適切な方式の機種を選択することが望まれる。

当センターではインクジェット方式の 3D プリンタを保有している。この方式はヘッドから

噴射した樹脂材料を紫外線で硬化させて積層を行うものであり、他の方式と比較して積層ピッチが細かく、高精度な造形が可能であることが特徴となっている。

しかしながら、造形されたモデルの寸法には誤差やばらつきが発生し、3D プリンタでは寸法公差も考慮されないことから、複数の部品を造形して組み付けを確認する場合には、造形するモデルや条件によって設計値よりもクリアランスが大きくなる、あるいは部品同士が干渉してしまう、といった問題が発生することもある。

そこで、本研究では 3D プリンタの造形物の寸法精度の向上を目的とし、モデルに発生する寸法誤差の傾向を明らかにし、造形条件やモデルの造形方向が造形物の寸法に及ぼす影響について検証を行った。

さらに、測定値から予想される誤差を考慮して補正值として反映した 3D データを作成・造形することで、3D-CAD データの微小な修正

が 3D プリンタで出力されたモデルの寸法に及ぼす影響を明らかにし、より高精度な造形物を得るための手法について検討を行った。

2 方法

2.1 積層造形

本研究で測定するモデルは当センターが保有する 3D プリンタ AGILISTA-3100 (株式会社キーエンス製) で造形を行う。本装置はインクジェット方式の 3D プリンタであり、透明色のアクリル系光硬化性樹脂材料による造形が可能である。

モデルの造形条件は、高さ方向の積層ピッチを標準条件である $20\mu\text{m}$ 、表面仕上げはマット (非光沢)、グロッキー (光沢) の 2 種類とした。この表面仕上げの設定によってサポート材の付着部が変化する。マットではモデルの全面にサポート材が付着するのに対して、グロッキーでは必要な部分にのみサポート材が使用される。サポート材の付着によって、図 1 のように表面状態が変化することから、この変化が造形物の寸法に及ぼす影響について検証を行う。

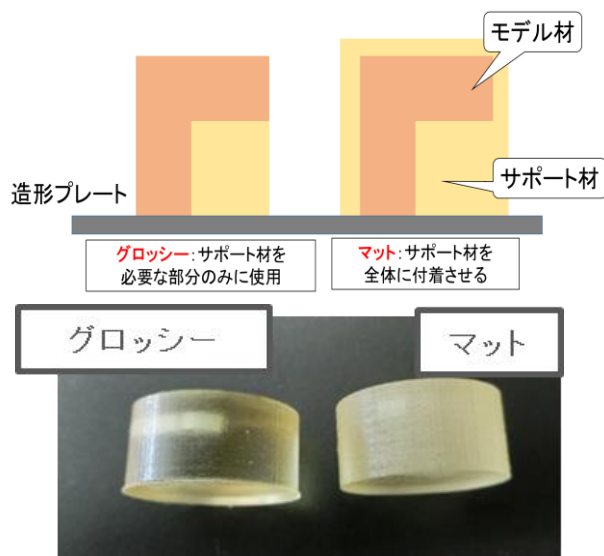


図 1 表面仕上げ

2.2 モデル形状

測定用のモデルは円形、角形、リング状 (円形および角形)、薄板の 5 種類を選定し、それぞれの形状ごとに寸法の異なるモデルを複数作成した。モデルの形状と設計寸法は図 2 に示す通りである。




モデル形状	寸法[mm]
円形、角形 	外径: 5, 10, 20, 30, 40, 50 厚さ: 5(共通)
リング状(円形、角形) 	(外径,内径): (10,5), (20,10), (30,20), (40,30), (50,40) 厚さ: 5(共通)
薄板 	厚さ: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 (高さ,幅): (15,10)(共通)

図 2 モデル形状

2.3 試験方法

各モデルをマットとグロッキーの 2 条件で造形し、得られた造形物の造形プレート上における X 方向、Y 方向の寸法について計測を行った。なお、1 条件あたりの造形サンプル数は $N=3$ とした。

CAD データ上の設計値と造形物の寸法の誤差の平均を算出し、設計値の補正を行った CAD データを作成して STL データを出力した。その後、補正後のモデルで再度造形を行い、モデルの寸法を計測することで、CAD データの補正が 3D プリンタでの造形物の寸法に与える影響について調べた。

3 結果

3.1 測定結果

造形したモデルの寸法の測定結果をまとめたものを示す。円形、角形の基本形については図 3、リング状モデルの外径と内径がそれぞれ図 4 と図 5、薄板モデルの結果が図 6 のようになった。なお、モデルが膨張する方向の誤差を正としている。

これらの結果から、表面仕上げの設定により誤差の傾向が表れており、グロッキーではモデルが膨張、マットでは収縮する場合が多く、誤差の大きさはマットがおおよそ 0.2mm 以内、グロッキーがおおよそ 0.1mm 以内となっており、全体的な誤差はグロッキーの方が小さくなっていることが確認できる。

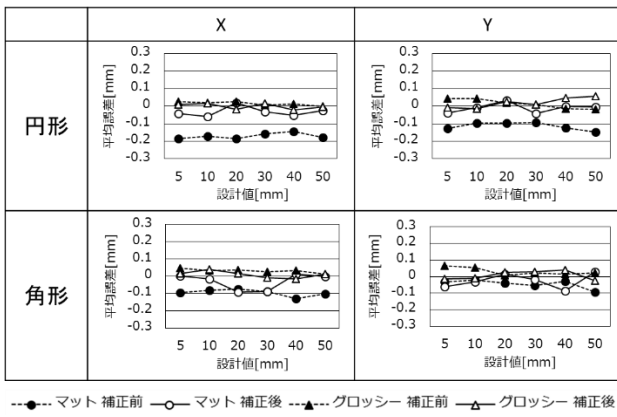


図3 造形誤差（円形、角形）

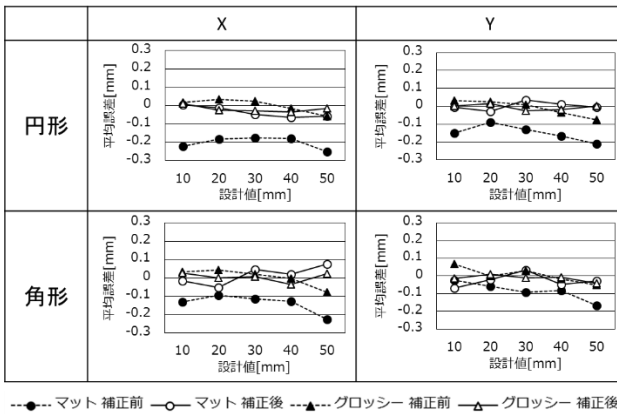


図4 造形誤差（リング外径）

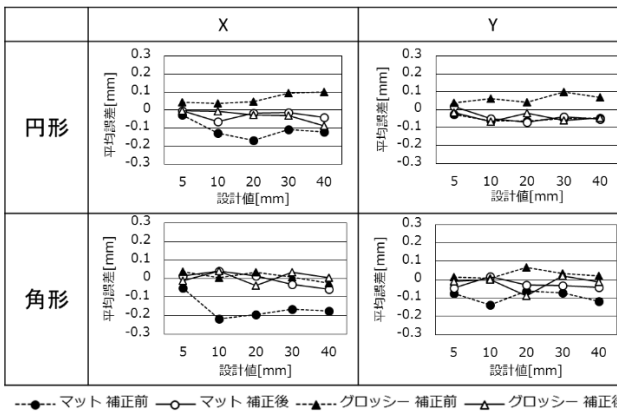


図5 造形誤差（リング内径）

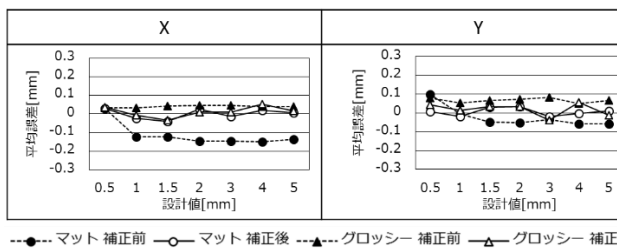


図6 造形誤差（薄板）

さらに、造形の方向に関してはX方向よりもY方向の精度が良好であるという結果が得られた。これは造形する時に3DプリンタのヘッドがX方向に動作することに関係するものと考えられる。また、薄板形状では厚さ0.5mmのマットのモデルについては他のモデルと比較して誤差の傾向が変化し、寸法が大きくなる傾向が確認された。

3.2 誤差の分布および補正の効果

補正前の誤差と、補正後の改善の効果をプロットしたものを図7と図8に示す。補正值と補正効果には相関関係が確認でき、補正值と補正効果が一致する線に沿った形で点が密集している。それぞれの条件の相関係数を算出したところ表1のようになった。いずれの条件でも0.8を超える値となり強い相関があることが確認できる。このことから、CADデータの補正が造形精度の向上にある程度の効果があることがわかる。しかしながら、同じ造形条件のモデルでも寸法や補正効果にばらつきが発生し、補正值以上の変化があったモデルや、補正前よりも誤差が大きくなったモデルも確認された。

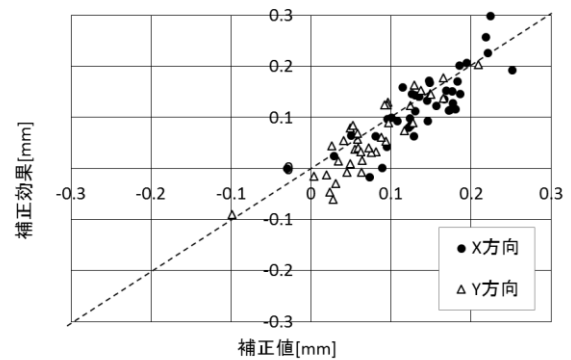


図7 寸法補正の効果（マット）

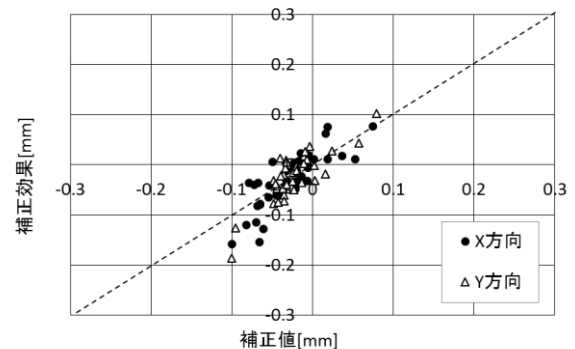


図8 寸法補正の効果（グロッシー）

4 まとめ

さらに、造形条件ごとの誤差の平均値を図9、全ての造形物の計測値の誤差分布を条件別にまとめたものを図10に示す。全ての条件で補正による造形寸法誤差の改善がみられ、このことから CAD の設計値の補正が造形精度の向上に対して効果があることが確認できる。

しかしながら、誤差の傾向がモデルの大きさや形状によって変化することに加え、同一のモデルを複数造形した場合の測定値の最大と最小の差が 0.1mm 以上になるモデルもあり、寸法の補正を機械的に行う上ではこれらのばらつきの発生が問題になると考えられる。

表 1 補正值と効果の相関係数

	X方向	Y方向	全体
マット	0.832	0.885	0.885
グロッキー	0.829	0.819	0.824

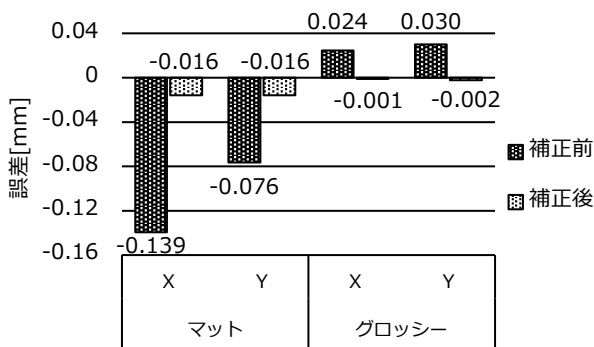


図 9 誤差の平均値

本研究では 3D プリンタの造形物の造形精度と造形条件の関係性について調査を行い、CAD の設計値の補正が造形物の寸法に与える影響について検証を行った。その結果、以下のことが確認された。

- 表面仕上げの設定によって寸法の傾向に差がみられた。設計値と比較した場合、マットでは収縮する方向におよそ 0.2mm 以内、グロッキーでは膨張する方向におよそ 0.1mm 以内の誤差が生じる場合が多い。
- X 方向と比較して Y 方向の誤差が小さくなる傾向にある。これは、ヘッドやローラーが X 方向に動作することによる影響と考えられる。
- モデルの形状や造形方向により誤差の傾向が変化することや、同じモデルを造形しても寸法にばらつきが発生することから、誤差の発生を完全にコントロールすることは困難である。
- 3D-CAD データ補正後の造形物は補正前のもものと比較して全体的に寸法精度が向上しており、3D データの補正が造形精度の向上に対して有効であることが示唆された。

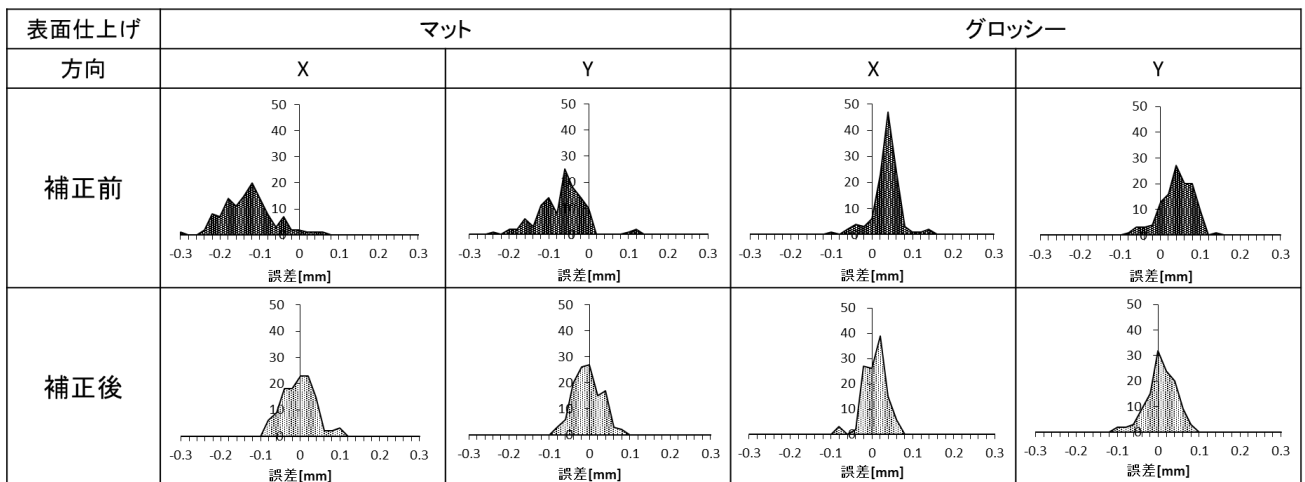


図 10 誤差の分布

深さ方向の残留応力分布の測定

荻野直彦・矢澤歩*

The measurement of residual stress distribution in depth direction

Naohiko OGINO, Ayumu YAZAWA

構造材料の内部には、外見できない形で残留応力が存在しており、機器の損傷では、しばしばこの残留応力が損傷要因になっている。そのため、いくつかの方法で残留応力の測定が試みられている。

本研究では、より汎用的な深さ方向の残留応力の測定手法の確立を目的として、鋼材の深さ方向の残留応力の測定を行い、測定精度についても評価を行った。

キーワード：残留応力測定、穿孔法、ロゼットひずみゲージ、穿孔装置

Residual stress exists inside a structural material as an invisible form, and in the case of equipment damage, this residual stress often becomes a damage factor. Therefore, the measurement of the residual stress has been attempted in several ways.

In this study, we measured the residual stress in the depth direction of steel material for the purpose of establishing more general residual stress measurement method in the depth direction, and also evaluated the measurement accuracy.

Keywords: residual stress measurement, CHD, rosette strain gauge, perforator

1 まえがき

残留応力は、外観からは見えず、認識されることも少ないが、機器の損傷では、度々この残留応力が損傷要因になっていることがある。一般的に、引張の残留応力は悪影響を与え、圧縮の残留応力は疲労強度の向上に良い影響を与えることが多い。そのため、残留応力の正確な測定は、部材の損傷防止の上で重要な課題であり、また、表面のみならず、部材内部に閉じ込められた残留応力を計測することが部材の評価のために求められている。産業技術センターでも、この残留応力の測定に深くかかわっており、非破壊で残留応力を測定することができる X 線応力測定装置を使用し、実績を上げている。

ただし、産業技術センターの保有する X 線残留応力測定装置では、最大で十数 μm の厚さ方向の平均値しか測定できず、

内部の深さ方向の測定をすることができていない。そこで、部材内部の深さ方向の残留応力測定について、より汎用的な手法により実用に耐えうる測定精度を持った測定手法の確立を目指した。

構造材料内の残留応力を測定する方法にはいくつかの種類があり、測定サンプルの破壊の程度によって、非破壊法 (non-invasive)、部分破壊法 (semi-invasive)、完全破壊法 (totally destructive) に分類されている。

非破壊法は、X 線回折法 (X-ray)、中性子回折法 (Neutrons)、超音波法 (Ultrasonic) などがあるが、いずれも表面近傍の測定のみに適応され、深さ方向を測定するためには、電解研磨などにより部分的な破壊を用いなければならない。また、通常の X 線では、測定深さは鋼材の数十 μm 程度である。

部分破壊法と完全破壊法は、部材の切断破壊により解放されるひずみを測定することで応力に換算するものである。部分破壊法の中に、部材をドリルで穿孔する穿孔法がある。穿孔法は 2 ～ 4mm の深さまで測定可能とされている。

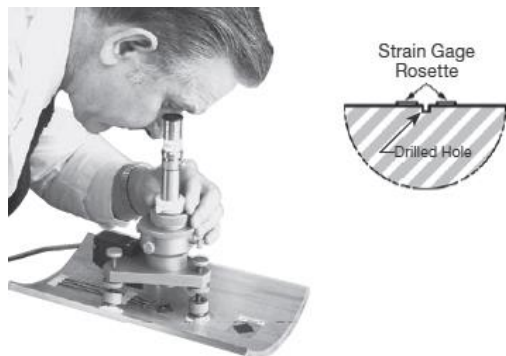


図 1 穿孔法¹⁾

穿孔法の測定手順は、ASTM 規格 E837-08²⁾ に規定されている。

ASTM 規格によると穿孔装置は、測定対象に応力影響を与えない手法によることとされている。関連文献に多く用いられている手法は、エアタービンドリルを用いて穿孔しているものが多い。^{3) 4)} そもそもこのような装置自体の入手が難しく本測定手法が敬遠されている原因となっている。

本研究では、より汎用的な測定を目指して、ASTM 規格とその他の穿孔法関連文献を参照して、部分破壊法に属する穿孔法について汎用フライスを用いて応力測定を行い、精度についての検証を行う。さらに電解研磨法により表面を研磨し、X 線残留応力測定装置で残留応力を測定し、穿孔法による測定値との比較評価を行うこととする。

2 実験方法

2.1 使用機器

今回の測定では、ASTM 規格などによるエアタービンドリルなどの穿孔装置ではなく、より一般的な装置である必要がる。そのため、より一般的な汎用フライス(図 2)を用いての測定を行うこととした。Z 軸方向の分解能は、3 μ m である。



図 2 穿孔装置(汎用フライス)

実際の測定は、図 3 に示すように穴の周囲に配置された特殊なロゼットひずみゲージにより、穿孔にともなう半径方向の部分解放ひずみを 3 箇所で測定した。

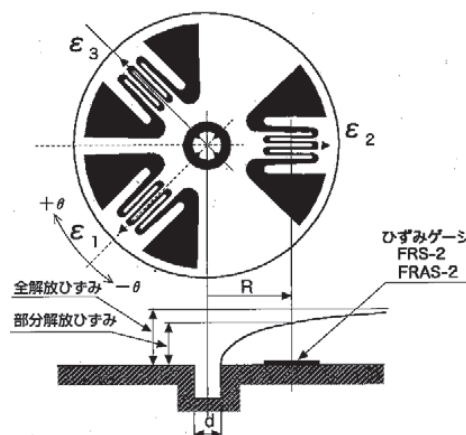


図 3 ロゼットひずみゲージ⁵⁾

X 線残留応力測定は、リガク MSF-2M を使用した。

2.2 残留応力の負荷

今回の測定の目的は、測定した残留応力値の正しさを検証することにある。そのため、部材の深さ方向に対して既知の応力を負荷する必要がある。部材内部に均一勾配の応力値を負荷するため、今回の測定では、4 点曲げ冶具(図 4)を用いて、仮定の残留応力を負荷した。負荷された深さ方向の応力分布を穿孔法及び電解研磨+X 線応力測定により測定した。4 点曲げでの応力分布は、図 5 のように上下一関数のような分布となる。そのため、負荷した曲

げ応力を裏面にある歪みゲージにより測定することで表面からの深さ方向の残留応力を予測できる。予測した応力値を正として、実際にそれぞれの手法により測定した残留応力値と予測値を比較して測定精度の検証を行った。



図4 4点曲げ装置

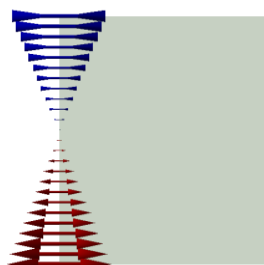


図5 断面応力分布

2.3 測定サンプル

今回測定したサンプル(図6)は、材質SS400として、サンプル形状は、サンプル：幅32.1mm、厚さ4.3mmとした。

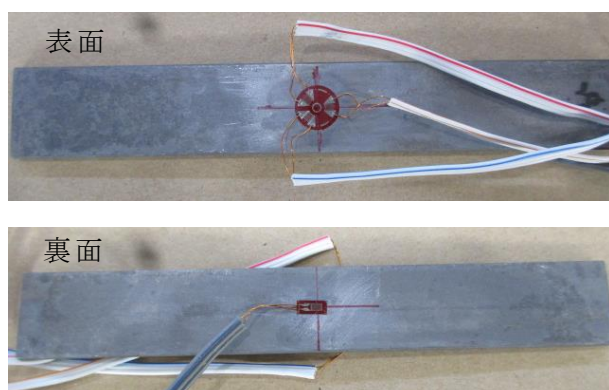


図6 サンプル

2.4 穿孔法による残留応力の解析

今回の測定では、破壊する穿孔の大きさは $\phi 2\text{mm}$ 、穿孔深さはサンプル板厚の1/2までとした(圧縮残留応力と引張残留応力が逆転する点まで穿孔した)。残留応力測定専用の歪みゲージを測定部位に接着し、その中心に穿孔し、それにより発生する部分開放ひずみ、穿孔直径寸法、試験体の弾性係数、ポアソン比などを用いて残留応力を解析した。

穿孔法の基礎となる原理は、Matharが最初に提案したものである。⁶⁾ 残留応力を有する物体に穴をあけると、その位置で応力が解放されて穴近傍の応力分布が変化する。G.Kirschは、均一残留応力を受けている薄板に、小さな貫通穴をあけた状態のケースにおける解を得ている。⁷⁾

穿孔法は、均一な平面応力を受ける薄肉の幅広平板を貫通して穿孔された小孔を前提として開発されたが、通常の機械部品や構造部材は、大きさ、形状とも様々であり、実際の使用条件からは、かけ離れたものであった。多くのケースでは、測定対象物は厚肉であり、穿孔穴は、浅い“ブラインド”穴を用いることが必要となる。

平面応力場にブラインド穴を穿孔すると、非常に複雑な局所応力状態を生じ、正確な解を弾性理論から求めることは大変困難になってしまう。しかし、RendlerとVigness⁸⁾によって、ブラインド穴の応力分布の性質が貫通穴の場合と非常に類似することが実証されている。ブラインド穴を穿孔することによって解放されるひずみを測定することで、開放された応力を解析することができる。ブラインド穴を穿孔することによる解放ひずみ ϵ_r は、穴と同心の円弧に沿って \sin 関数的に変化し、穿孔深さに対応する開放された応力の和となる。

実験的な検証から得られた適切なブラインド穴係数を用いれば、より高い精度でブラインド穴にも適用できるが、今回の研究では、穴係数は、G.Kirschによって与えられた式から得られた式(1)を用いて、解析された応力値の検証を行った。⁵⁾

$$\sigma_{\max} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{4A} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{4B \cos 2\theta} \quad \dots(1)$$

$$4A = \frac{(1+\nu)d^2}{2ER^2}, 4B = \frac{2d^2}{ER^2} + \frac{3(1+\nu)d^4}{8ER^4}$$

ν:ポアソン比 R:ゲージ中心半径
d:穿孔径 E:ヤング率

3. 結果および考察

3. 1 穿孔法による測定

サンプル裏面に貼付けした歪みゲージの値から計算した最表面の応力値を負荷応力値とし、そこから厚さ中心点がゼロとなる勾配で予測値とした。

①負荷応力 120MPa

表面負荷応力 120MPa 時の応力分布測定結果を図 7 に示す。測定値の線形性は 0.7564 となり、ばらつきが多い。1mm 過ぎから、予測値と乖離が大きくなっていることが原因と考えられる。

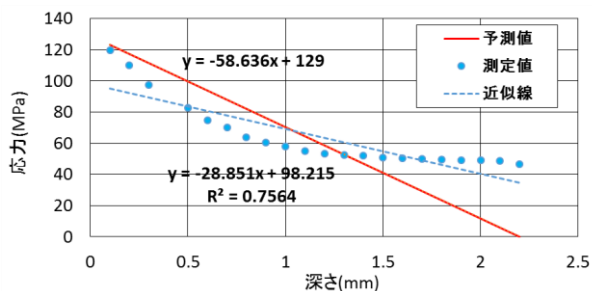


図 7 応力-深さ (120MPa, 穿孔法)

そこで、図 7 を 1mm までの測定にして再度解析したものを図 8 に示す。線形性は、0.9651 となり、バラツキも抑えられ、予測値との傾きも近いと考えられる。

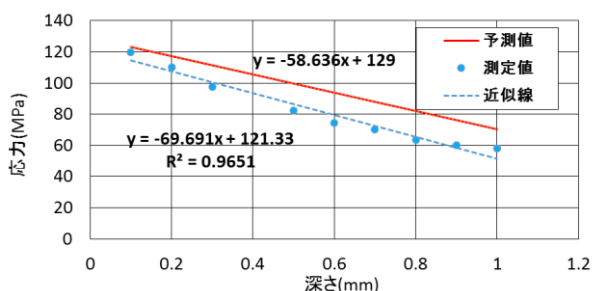


図 8 応力-深さ~1mm (120MPa, 穿孔法)

②負荷応力 300MPa

表面負荷応力 300MPa 時の応力分布測定結果を図 9 に示す。①の結果と同様な傾向がある。1mm を超えると応力が平準化してしまっている。つまり、解放されるひずみの測定ができていないか、穿孔により応力分布が変化し、解放される歪みが極端に減少している恐れがある。

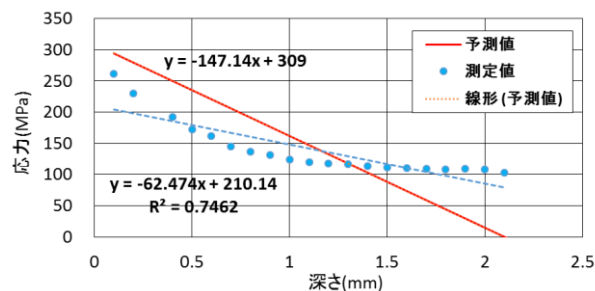


図 9 応力-深さ (300MPa, 穿孔法)

そこで、図 9 を 1mm までの測定にして再度解析したものを図 10 に示す。1mm までの測定に限定すると、線形性は 0.9496 となり、バラツキも抑えられ、予測値との傾きも近いと考えられる。

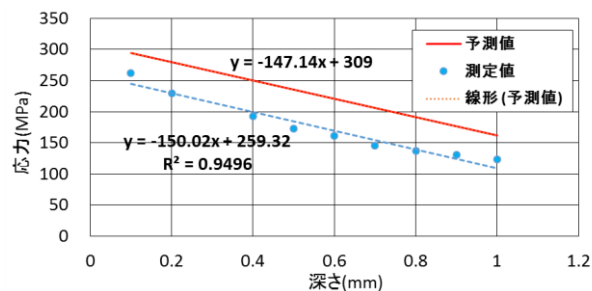


図 10 応力-深さ~1mm (300MPa, 穿孔法)

3. 2 電解研磨法+X線測定

①負荷応力 124MPa

表面負荷応力 124MPa 時の応力分布測定結果を図 11 に示す。電解研磨面積は、15mm×15mm とした。穿孔法の穿孔径に比べ、研磨面積が大きいいため、表面応力への影響を考慮してごく表層のみの測定とした。予測値に対して近い測定ができています。

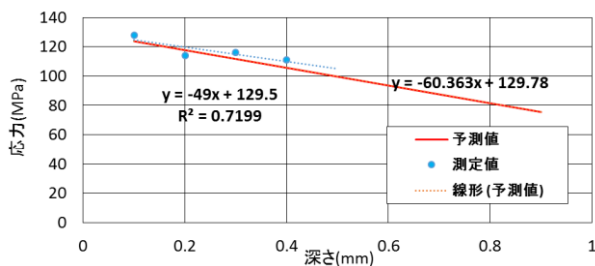


図 11 応力-深さ
(124MPa, 電解研磨法)

3. 3 測定値と予測値の差異について

穿孔法における測定値と予測値との差異は、ASTM 規格 E837-08 では、最大深さを $Z/D = 0.4$ (Z ; 深さ、 D ; 穿孔径) と規定しており、今回の穿孔径 2mm では、深さが 1mm 以上となると、感度が低下したと考えられる。

1mm までの測定精度に関しても、今回解析に用いた係数は、薄板と同じものであったが、より測定精度を上げるためには見直す必要がある。物性データについても、一般的な数値を用いたが、実験により物性値を取得していく必要がある。そのため、今後データ数を増やし再現性をあげて行くことで実用レベルに近づける必要がある。

電解研磨法+X線測定における測定値と予測値との差異は、測定精度を上げるため、研磨面積を確保する必要があり、応力分布に与える影響が大きく、測定値精度が低下する要因になると考えられる。電解研磨法は、表面影響を除去する目的での利用に適しているといえる。

4. まとめ

- ①汎用フライスを使用した穿孔法では、1mm 程度の深さまでは、予測値に対してフィッティングのよい測定を行えた。ただし、より測定精度を上げるためには、係数等の見直しが必要といえる。
- ②穿孔法は、部分破壊を伴うため、穿孔による応力の変動があり、穿孔後の相対的な断面積の減少影響が大きい薄物や、応力が過剰に大きいもの場合には注意が必要となる。
- ③今回使用した X 線残留応力測定装置では、電解研磨すると応力分布に与える影響が大

きく、深さ方向の分布を測定するには適していない。

文献

- 1) Technical Note TN-503-6, "Measurement of Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gauge Method", Vishay Measurement Group, 2010
- 2) ASTM E 837-08, "Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gauge Method", 2008
- 3) 三上隆男: "穿孔法による残留応力測定について (その 1)" IIC REVIEW No.48
- 4) Kabiri, M., "Measurement of Residual Stresses by the Hole-Drilling Method: Influences of Transverse Sensitivity of the Gage and Relieved Strain Coefficients", Experimental Mechanics 25, 1984
- 5) 株式会社東京測器研究所 2015-2016 「製品総合カタログ」 P87
- 6) Mathar, J., "Determination of Initial Stresses by Measuring the Deformation Around Drilled Holes", Trans., ASME 56, No.4, 1934
- 7) Timoshenko, S. and J. M. Goodier, "Theory of Elasticity", New York: McGraw-Hill, 1951
- 8) Rendler, N. J. and I. Vigness, "Hole-drilling Strain-gage Method of Measuring Residual Stresses", Proc., SESA, XXIII, No.2, 1966

引張試験における画像処理を用いたひずみ測定手法の開発

新井宏章・荻野直彦*・岩沢知幸*・鏑木哲志**

Development of Strain Measurement Method using Image Processing in a Tensile Test

Hiroaki ARAI, Naohiko OGINO, Tomoyuki IWASAWA and Tetsushi KABURAGI

本研究では、引張試験における伸びを測定する手法として、安価な高速度カメラと汎用的な画像処理を用いて低価格帯のビデオ伸び計を提案する。PLC（プログラマブルロジックコントローラ）を用いて記録計と高速度カメラに同期信号を出力し、記録計は万能試験機の荷重を記録し、高速度カメラは画像を記録する。画像処理プログラムを用いて、記録した画像から伸びを測定する知見を得た。

キーワード：引張試験、ビデオ伸び計、高速度カメラ、画像処理

In this research, we propose low cost price video extensometer using inexpensive high-speed camera and general purpose image processing as a method of measuring elongation in tensile test. A synchronous signal is output to the recorder and the high-speed camera using a PLC (Programmable Logic Controller), the recorder records the load of the tension testing machines, and the high-speed camera records the image. We obtained findings to measure the elongation from the images recorded using image processing program.

Keywords : Tensile Test, Video Strain, High-Speed Camera, Image Processing

1 まえがき

万能試験機は引張試験や圧縮試験などを行うことができ、試験機が負荷した力と加えられた力による試験体の変形量の関係により、変形のしにくさや壊れにくさの指標になる弾性係数や強さなどの物性値を算出する際に用いられる。試験を行う際には、試験体を試験機で固定する必要があり、試験体の変形量を試験機の変位量とみなして、変形量の測定を省略するときがある。しかし、固定する力が弱い場合、試験体と固定した面がすべることで、試験機の変位量を用いて物性値を算出すると物性値は真の値と大きく異なってしまふ。従って、より正確な物性値が求める為には、試験前にポンチやけがき線などのマーキングした 2 点間の距離（標点間距離）を計測することが必要不可欠である。実際に、センターを利用する企業から、伸びを計測する装置を用いて試験を行いたいという要望がある。

伸びを計測する方法の一つにビデオ伸び計を用いた手法がある。ビデオ伸び計とは、ビデオカメラを用いて試験片を撮影し、映像から標点を検出することで標点間の伸びを測定する手法である。この測定手法の長所は設置が容易であること、非接触であるため試験片に影響を与えないこと及び機構が単純であることが挙げられる。

本研究では、安価な高速度カメラと画像処理技術を用いて、センターが所有している従来のビデオ伸び計と同水準以上のビデオ伸び計のシステムが開発できる可能性を検討することを目的とする。

2 実験方法

2.1 万能試験機

引張試験で使用する機器は当センターが保有する図 1 に示すインストロン社製、万能試験機「材料試験システム」である。荷重容量は 100kN である。



図 1 材料試験システムの外観

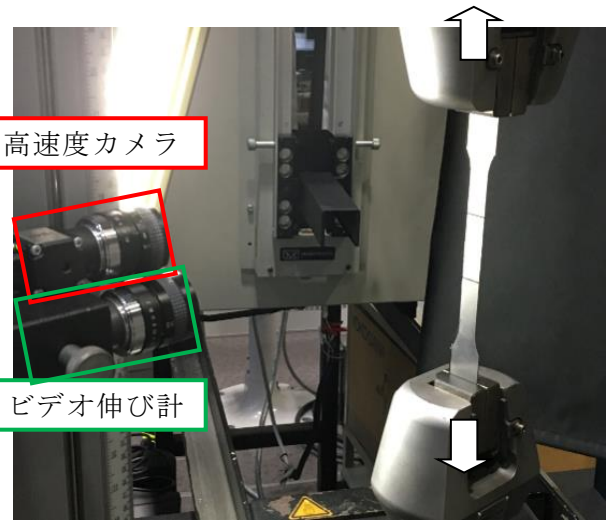


図 2 静的な伸びの測定

2. 2 試験片

本研究では JIS Z2241 に規定される 13A 号を使用した。

2. 3 試験方法

2. 3. 1 静的な伸びの測定

試験機(クロスヘッド)の変位が 1mm になるまで、0.1mm ずつ負荷した後、万能試験機を停止し、静的な伸びを測定した。

伸びの測定には、開発した高速度カメラを用いたビデオ伸び計とインストロン社製ビデオ伸び計を用いる。ビデオ伸び計を用いた測定と同時に、高速度カメラ (UI-3180CP-C-HQ Rev.2、IDS 社製) で画像を取得し、その画像から標点間距離の測定を行った。試験を行っているときの様子を図 2 に示す。ビデオ伸び計の横にカメラを設置した。

画像処理ソフトウェア (Future Processing 社製 Adaptive Vision Studio) により作成したプログラムを用いて、取得した画像から標点間距離の測定を行う。標点間距離を測定するために作成したフローチャートを図 3 に示す。

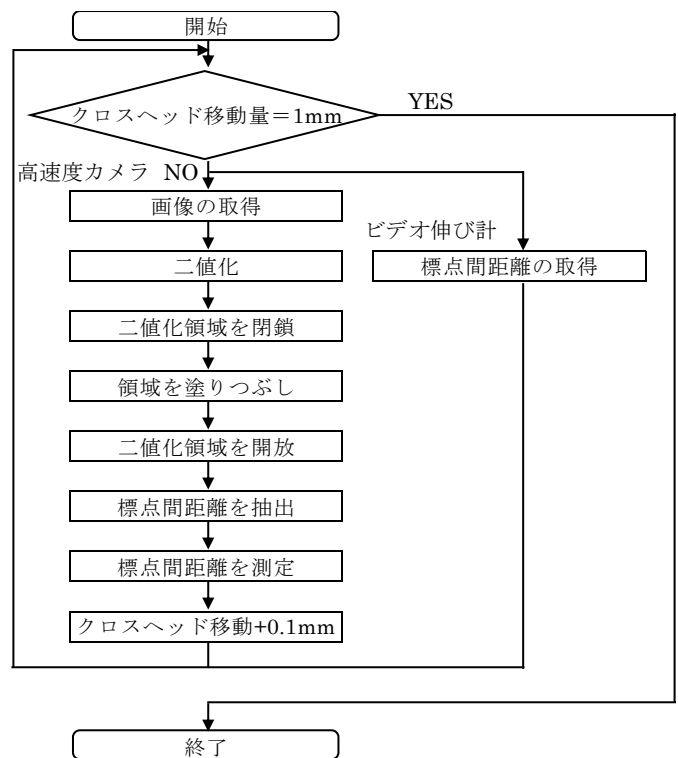


図 3 静的な伸び測定フローチャート

2. 3. 2 動的なひずみの測定

2.3.1 で使用した装置を用いて連続的に画像を取得し、ひずみを測定した。

取得したひずみを比較するために、ひずみゲージ (FLA-3-11、記録計にキーエンス社製 NR600、NR-ST04 を使用) 及びビデオ伸び計 (インストロン社製) を用いてひずみを測定する。

ひずみ測定フローチャートを図 4 に示す。試験開始とともに、プログラマブルコントローラ (FX5UC-32MT/D、株三菱電機製) から記録計とカメラに同期信号を出力する。同期信号が入力

された記録計は万能試験機からアナログ電圧として出力されている荷重及びひずみゲージからひずみを取得し、カメラは画像を取得する。画像処理により、取得した画像から標点間距離を測定する。

ビデオ伸び計は 1 秒ごとに独立で、ひずみを測定する。

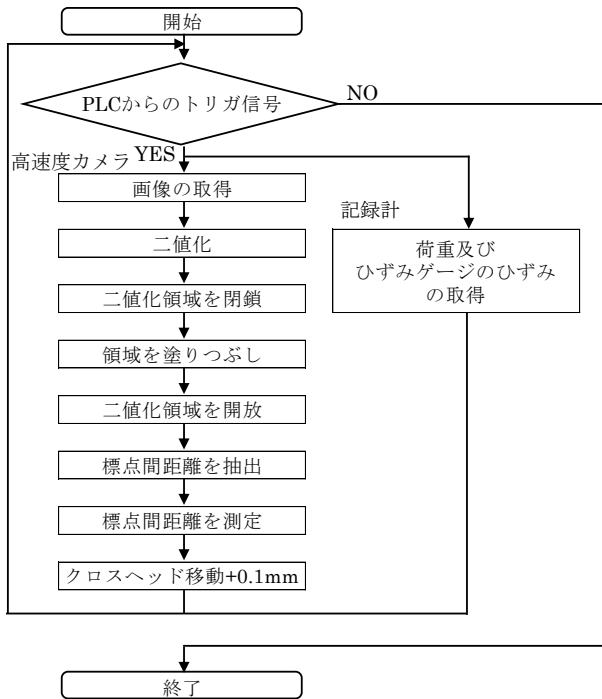


図 4 動的なひずみ測定フローチャート

3 実験結果

3.1 静的な伸びの測定結果

ビデオ伸び計を用いて測定した伸びと高速度カメラを用いて測定した伸びを図 5 に示す。相関係数が 0.995 であることから、強い相関がある。

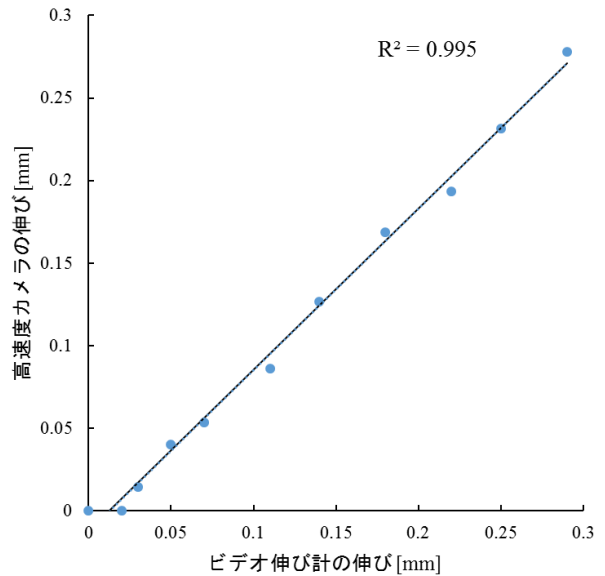


図 5 ビデオ伸び計及び高速度カメラによる伸びの測定

3.2 動的な伸びの測定結果

ビデオ伸び計、高速度カメラ及びひずみゲージを用いて測定したひずみの時間変化を図 6 に示す。ひずみゲージの測定結果は、測定範囲が小さいため、波形が途切れている。

応力-ひずみ曲線を図 7 に示す。ひずみが大きくなると、ひずみゲージとビデオ伸び計による測定結果と高速度カメラによる測定結果の値が異なった。

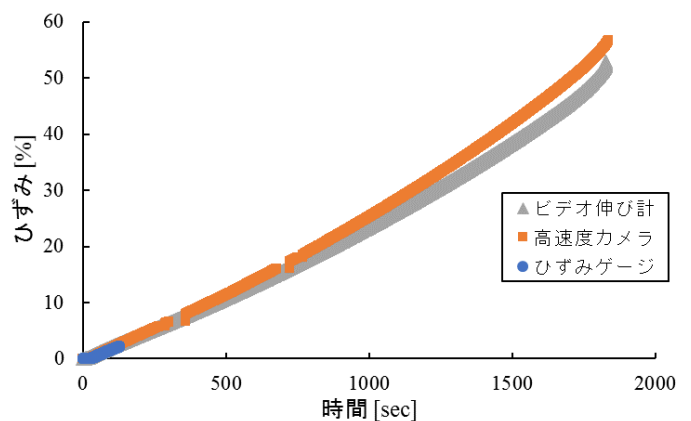
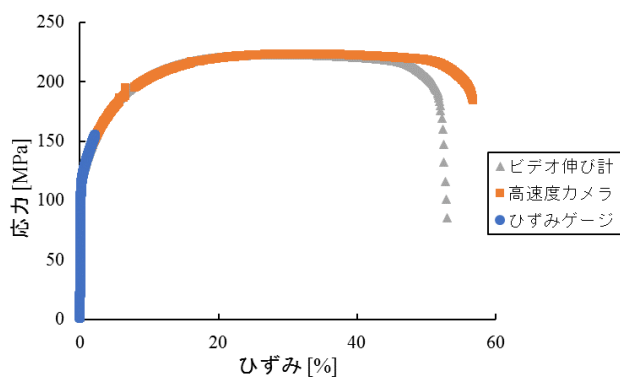
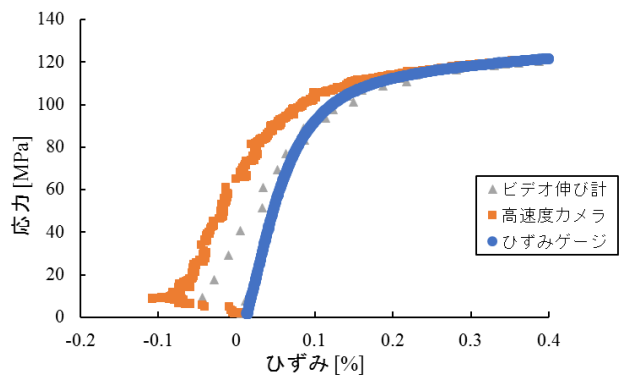


図 6 ひずみの時間変化



(a) 応力—ひずみ曲線



(b) 弾性域

図 7 応力—ひずみ曲線

4 まとめ

当センターにおいて、高速度カメラと画像処理技術を用いた伸び計の開発を行った結果、次の知見を得た。

- (1) 高速度カメラと画像処理技術を用いて標点間距離の測定ができることが分かった。
- (2) レンズの校正を行っていないため、測定精度に影響を与えたことが考えられる。

引き続き、レンズの校正などの調査を行い、測定精度向上、検証及びシステムの構築を行う。

検査システムの開発に関する研究

新井宏章・小宅勝*・鏑木哲志**

Research on Development of Inspection System
Hiroaki ARAI, Masaru OYAKE* and Tetsushi KABURAGI**

本研究では、画像処理を用いて、不具合を発生させる原因の一つである工具の損傷の評価を行うシステムの構築を行った。また、暗室内で測定することで、実際の加工機内での測定条件に近づけて測定を行った。その結果、暗室内でも同様の測定結果が得られたことから、加工機内でも測定できるであろうという知見を得た。

キーワード：切削工具、画像処理、暗室

In this research, we have constructed an image processing system that evaluates tool damage, which is one of the reasons for producing inferior goods. In addition, by measuring in the darkroom, measurements were made close to the measurement conditions in the actual processing machine. As a result, similar measurement results were obtained even in the darkroom, so we obtained the finding that it could be measured even in the processing machine.

Keywords : Tools, Image Processing, Darkroom

1 まえがき

不具合品を市場に流出しないためには、不具合を発生させないこと及び検査を行い、不具合品を取り除くことが必要不可欠である。現在、中小企業においても加工のばらつきを削減するために、材料の製造装置への供給や加工は自動化が進んでおり、不具合の発生を少なくする取り組みを行っている。一方で、検査は人手に頼っていることが多く、人的誤差により、不具合品を完全に取り除くことはできない。加えて、人手に頼ることで、製造期間の短縮や人件費の削減は難しい。さらに、製品不良が発生してしまった場合は迅速な対応が求められ、多くの人を雇わなければならない。その状況を打開するために、初期投資で済む市販されている自動検査システムの購入を検討している中小企業が多いが、価格が高いため導入を断念している企業もある。

従って、企業に広く利用される技術を群馬県立産業技術センターで確立するために、例として画

像処理を用いて、不具合を発生させる原因の一つである工具の摩耗の評価を行うシステムの構築を行う。

本研究では、画像処理による切削工具の損傷の測定において、外乱光が測定に及ぼす影響を調査することを目的とし、加工機内での刃先の損傷の測定に応用する。

2 実験方法

2.1 切削工具

本研究では図1に示す刃先角度80度の切削工具を用いる。切削工具の損傷形態は図2のように7つに分類されるが、切削加工を行った後の64個の工具を観察したところ、逃げ面摩耗が発生していた。従って、本研究では切削工具の損傷を目視で評価し、水準を図3に示すように4つに分類し、刃先の損傷を計測する。

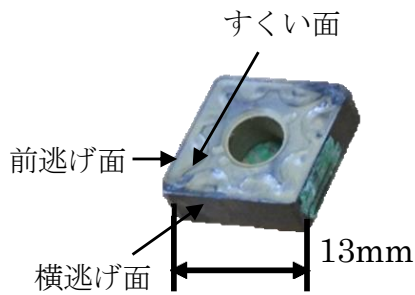


図1 切削工具の外観



図2 切削工具の損傷形態

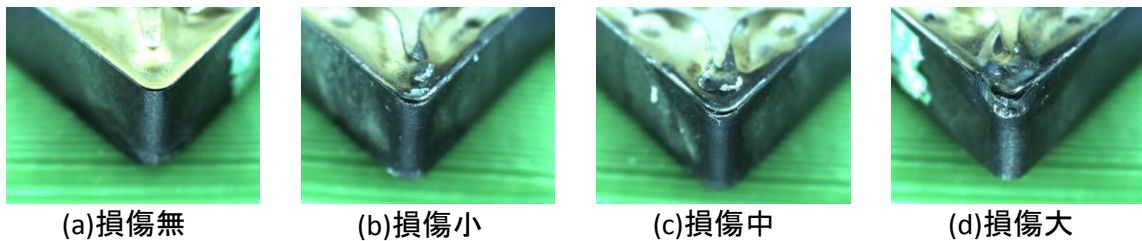


図3 測定対象の切削工具

2. 2 損傷度合の測定

2. 2. 1 画像測定機を用いた摩耗量の定量的評価

摩耗量を測定するために、図4に示す画像測定機(ミットヨ製 QVM3-H606)で各工具の形状を測定する。測定結果より検査ソフトウェア(GOM社製 GOM Inspect)を用いて、損傷の無い切削工具と各損傷した工具の差分を取り、摩耗量をカラーマップで表現する。

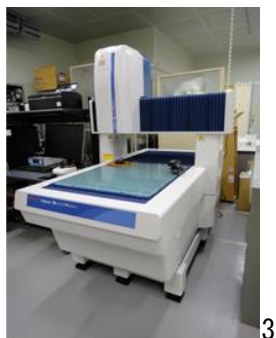


図4 画像測定機の外観

2. 2. 2 外乱光の影響の調査

加工機内の明度は、暗室内より明るく、蛍光灯が点灯した室内より暗いことが想定される。蛍光灯などの外乱光が測定に及ぼす影響を調査するために、リング照明と蛍光灯が点灯して

いる室内及びリング照明のみが点灯している暗室内で撮影を行う。撮影した画像を画像処理により、摩耗量の評価を行い、比較する。暗室内で撮影している様子を図5に示す。カメラは UI-3180CP-C-HQ Rev.2(IDS社製)を使用した。

刃先の損傷を測定するフローチャートを図6に示す。画像処理ソフトウェア(Future Processing社製 Adaptive Vision Studio)を用いて評価プログラムを作成した。刃先の損傷が大きくなるほど、検出領域が大きくなるように二値化の閾値を設定した。

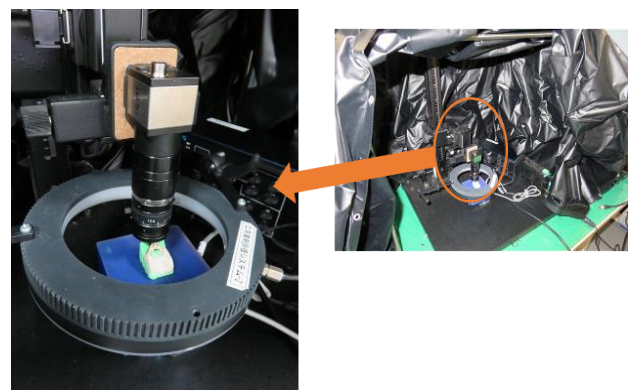


図5 暗室での撮影

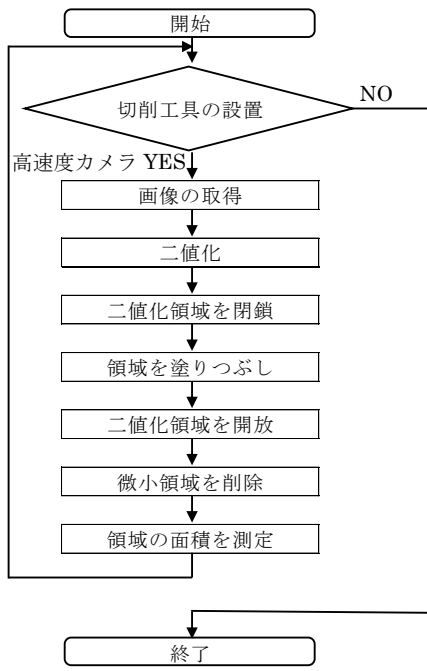
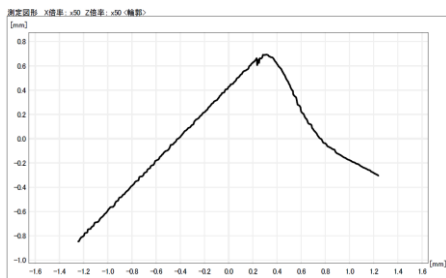
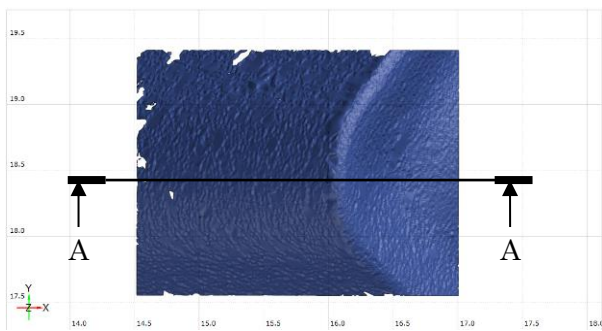


図 6 測定フローチャート

3 実験結果

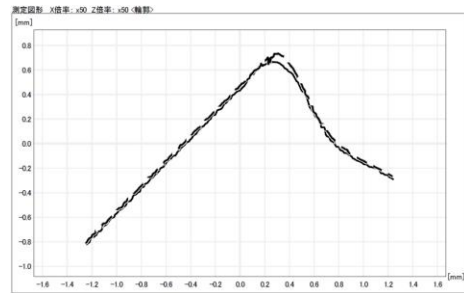
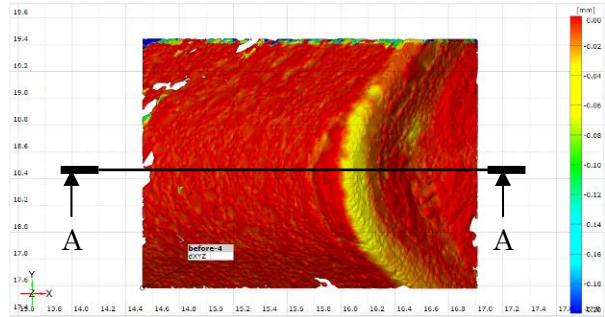
3. 1 画像測定機を用いた測定結果

画像測定機を用いた摩耗量の測定結果を示す。画像測定機を用いた損傷の無い切削工具の測定結果を図 7 に示す。損傷の無い切削工具と各損傷した工具の差分した結果を図 8、図 9、図 10 に示す。図 8、図 9、図 10 の画像より、減った面積を測定した結果を図 11 に示す。目視での評価と同じ等級付けになった。



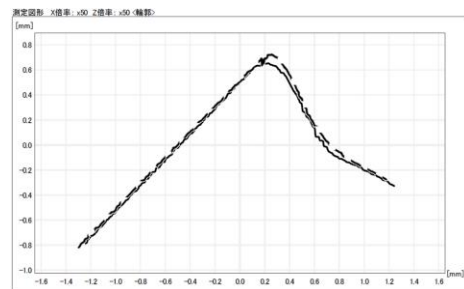
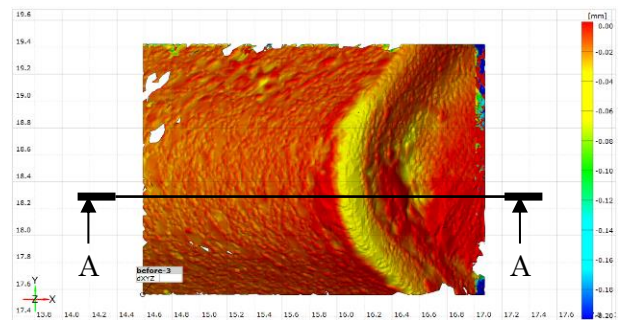
A-A

図 7 損傷無の測定結果



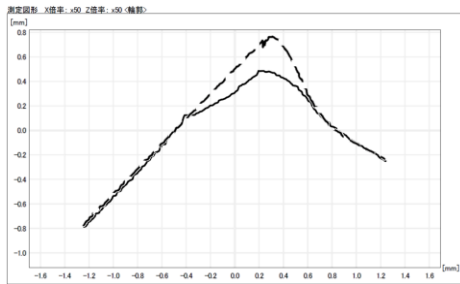
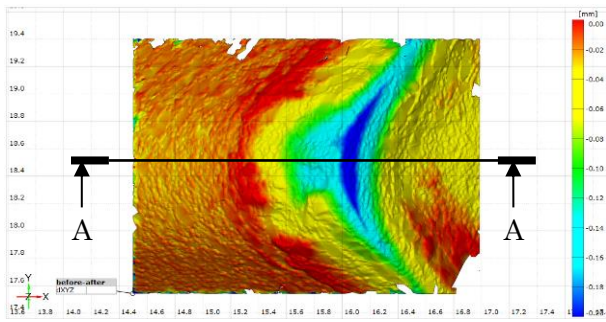
A-A

図 8 損傷無と損傷小の差分



A-A

図 9 損傷無と損傷中の差分



A-A
図 10 損傷無と損傷大の差分

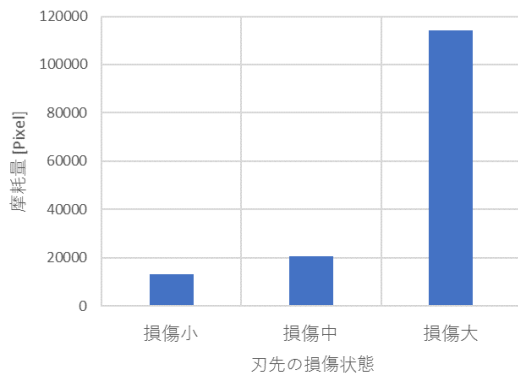
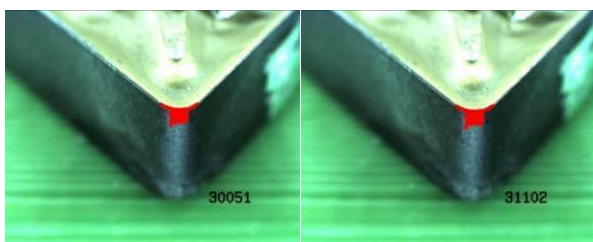


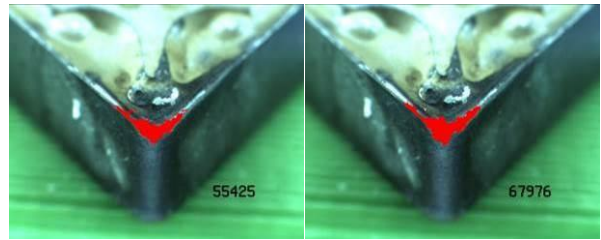
図 11 摩耗量

3. 2 暗室を用いた測定

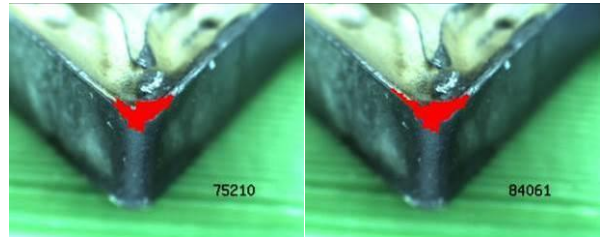
測定を行った画像を図 12、図 13、図 14、図 15 に示し、検出面積を図 16 に示す。図 16 中の破線は損傷無しの検出領域である。暗室内で測定すると、刃先の損傷が小程度及び中程度の切削工具は検出領域が大きくなり、刃先の損傷が大きい切削工具は検出領域が小さくなった。



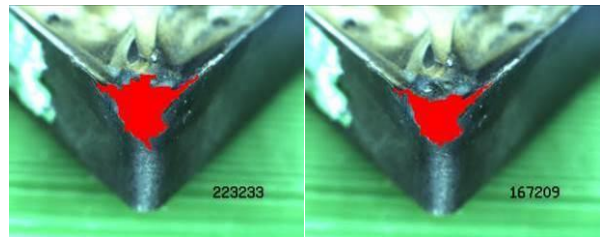
(a) 室内 (b) 暗室内
図 12 損傷無の検出結果



(a) 室内 (b) 暗室内
図 13 損傷小の検出結果



(a) 室内 (b) 暗室内
図 14 損傷中の検出結果



(a) 室内 (b) 暗室内
図 15 損傷大の検出結果

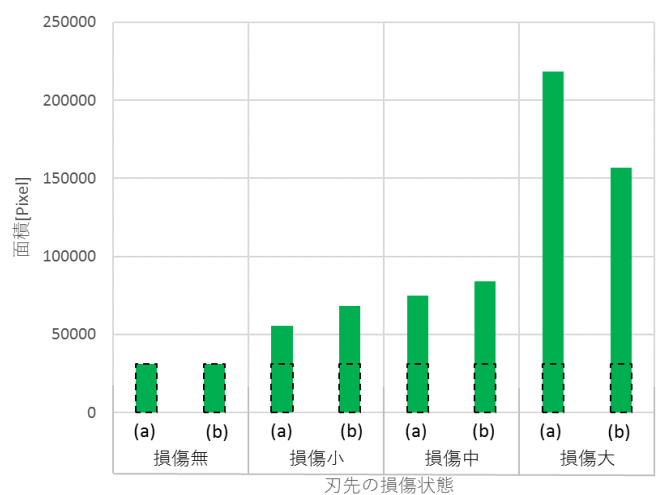


図 16 刃先の損傷検出結果

4 まとめ

本研究では、画像処理による切削工具の刃先の損傷の測定において、外乱光が測定に及ぼす影響を調査することを目的とし、暗室内で4つの切削工具の損傷度合の測定を行った結果、次の知見を得た。

(1)作成したプログラムで、リング照明と蛍光灯が点灯している室内及びリング照明のみが点灯している暗室内で切削工具の刃先の損傷度合を測定した結果について、画像測定機と同じ等級付けになった。

(2)加工機内の明るさは、暗室より明るく、蛍光灯が点灯した室内より暗いため、同じ条件であれば、加工機内でも切削工具の損傷の度合を測定できる。

引き続き、平成 29 年度研究開発推進費で、センターで企業に広く利用される技術を確立することを目指す。

毛髪混入異物の加熱履歴に関する研究

梅澤悠介・五十嵐昭*

Study on heat history of hair in foods

Yusuke UMEZAWA・Akira IGARASHI*

食品中に混入した毛髪の加熱履歴を特定する手法について、走査型電子顕微鏡、赤外分光分析装置、示差走査熱量分析装置を用いて検討した。市販の毛髪を炊飯器で白米と一緒に炊飯した検体、コロッケと一緒に油で揚げた検体およびボイルした検体を準備し、熱を加えていない検体と比較した。その結果、電子顕微鏡による表面観察では、油で揚げた検体で部分的に膨らみが観察された。示差走査熱量分析装置による測定では、熱を加えていない検体では170℃付近に明確な吸熱ピークが観察できたが、炊飯した検体、油で揚げた検体では吸熱ピークの大きさ、有無に違いが確認できた。これらの結果から、毛髪異物の加熱履歴を特定できる可能性が示唆された。

キーワード：毛髪、加熱履歴、示差走査熱量分析

The analysis method for heat history of hair in foods was examined by using Scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy and Differential scanning calorimetry. Hair specimens having heat history were prepared by boiled with rice, fried with potato croquettes, and cooked in boiling water. A bulge was observed by means of SEM, when the hair specimen fried using edible oil and potato. Upon using hair specimen without heating, the peak around 170℃ assigned to endothermic was clearly recognized by means of DSC. In contrast to these, upon measuring hair specimens having various heat histories, DSC peaks shape and these appeared temperatures were changed and shifted from those of non-treated hair.

Keywords : hair, heat history, differential scanning calorimetry

1. はじめに

近年、食品の原材料偽装や、農薬混入などの問題により、食品に対する消費者の安全意識が高まっている。とりわけ食品の異物混入に対する関心は高く、当センターへの問い合わせや分析依頼も増加している。食品混入異物は、植物片、カビなどの微生物、毛髪、虫、動物組織、プラスチック、金属片など様々であるが、中でも毛髪異物の分析に関して、当センターへの分析依頼は増加しており、H26年度からH27年度にかけて約4倍に増加した。

毛髪混入の要因としては、製造現場の作業

者由来のもの、原料動物由来のもの、作業用品由来のものなど様々な可能性がある。また、開封後の商品であれば、ペット由来など消費者サイドで混入した可能性もある。そのため毛髪が混入した原因を特定するためには、混入した毛髪の種類や加熱履歴の特定が必要になる。多くの食品は加熱処理して製造されるため、加熱履歴が明らかになれば混入経路の特定に繋がる可能性がある。

現在、当センターでは、毛髪異物の分析依頼があった場合、スンプ法(表面観察法)により、毛髪異物の表面の型を取ることでキューティクルの形状から毛髪の種類の特定を行っ

ている。加熱履歴を特定する分析は行っていないが、明らかにすることが出来れば、毛髪が製造者サイドで混入したのか、消費者サイドで混入したのか判断する材料のひとつになり、大変有益である。

そこで本研究では、毛髪の加熱履歴を特定する手法の確立を目的として分析を行った。

2. 試験方法

2.1 試料及び熱処理条件

毛髪サンプルとして、人毛毛束【黒毛】(毛束屋)を使用した。購入した毛髪は、40℃に設定した恒温器内で一晩乾燥または水中で一晩浸水させた。乾燥または浸水させた毛髪は、白米と一緒に炊飯または冷凍コロッケの表面に入れて油中で約 20 分間加熱を行った。また、購入した毛髪を約 10 分間水中で加熱したものと、熱を加えていない毛髪(購入品そのまま)を合わせて 8 種類の検体を準備した。

2.2 分析条件

分析には、日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡 (JSM-5600LV) (以下、SEM)、Thermo Fisher Scientific 社製赤外分光分析装置 (フーリエ変換赤外分光分析装置 iS50 + 赤外顕微鏡 Continuum) (以下、FT-IR)、PerkinElmer 社製熱分析システム (DSC8000) (以下、DSC) を使用した。

SEM は、加速電圧 10kV で測定を行い、毛髪の表面形状を観察した。

FT-IR は、顕微 ATR 法により行い、毛髪の表面及び内部を分析した。ATR 媒質にはゲルマニウムを用い、波数分解能 8cm^{-1} で測定を行った。得られた ATR スペクトルを吸光度で表示し、赤外光潜り込み深さを考慮した ATR 補正を施した。

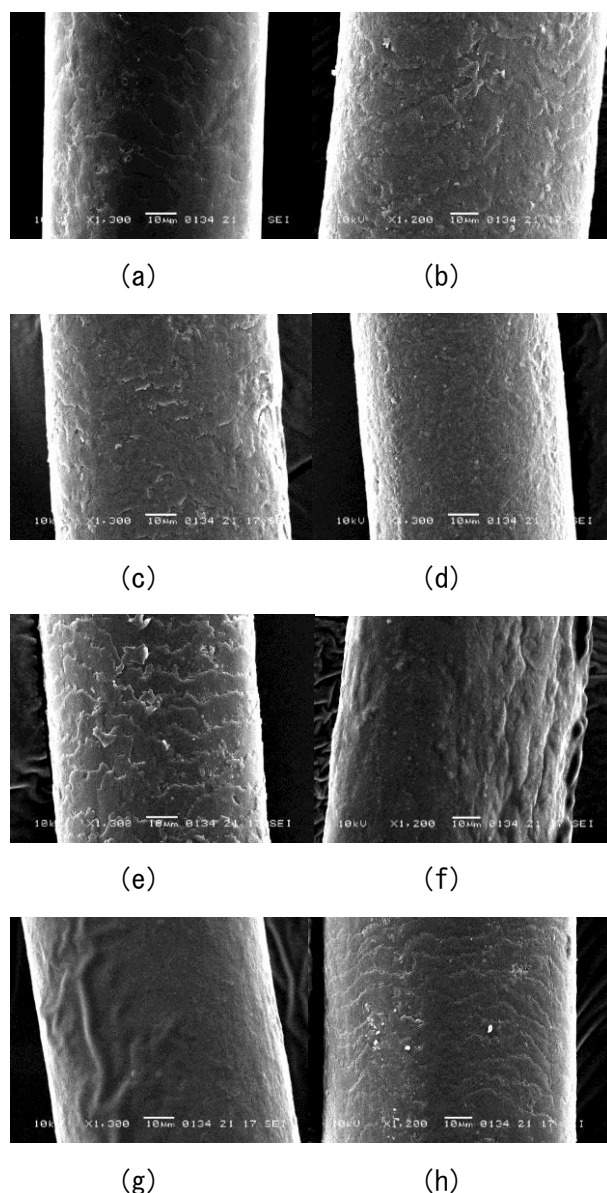
DSC は、パージガスとして窒素を使用し、昇温速度は 1.00℃/分 で、 -30℃ から 180℃ までの温度範囲を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 SEM による表面観察結果

図 1 に SEM により毛髪の表面を観察した結

果を示す。熱を加えていない検体(購入品、乾燥、浸水)、炊飯及び水中で加熱した検体では、人毛に特徴的に見られる横行波状の小皮紋理(キューティクル)が観察され、熱を加えていない検体との差は確認できなかった。しかし油中で加熱した検体では、部分的ではあるが横行波状のキューティクルが観察されず、表面に膨らみが観察された。これは、毛髪を油で加熱したことによって、毛髪表面にダメー



(a) 購入品 (b) 乾燥
(c) 浸水 (d) 乾燥後炊飯
(e) 浸水後炊飯 (f) 乾燥後油中で加熱
(g) 浸水後油中で加熱 (h) 水中加熱

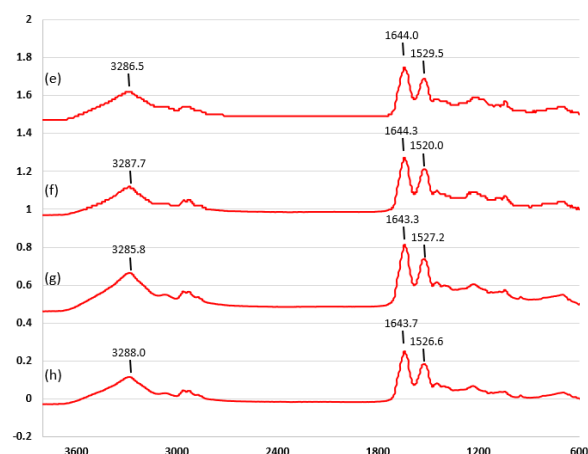
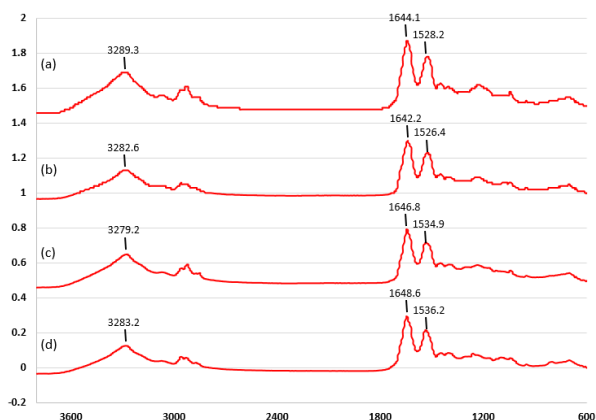
図 1 SEM による表面観察結果

ジが加わり、キューティクルの構造が変化したためと推察される。また観察された膨らみは、熱が加わったことにより、毛髪の内部の空気が膨張したためと推察される。

3. 2 FT-IRによる構造分析

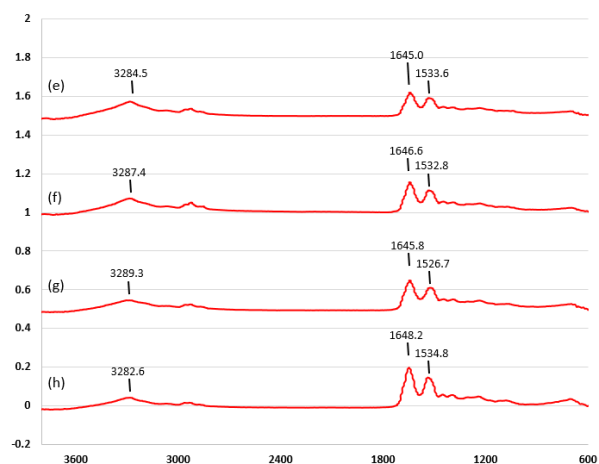
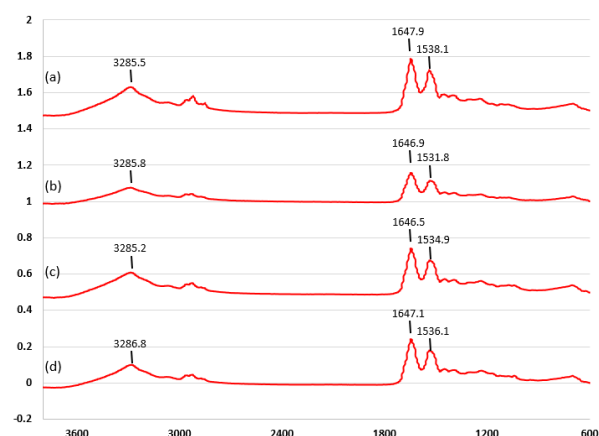
図 2 及び図 3 に毛髪の表面及び内部を FT-IR を用いて測定した結果を示す。毛髪の表面からは、タンパク質などのペプチド結合を有する化合物に特徴的な赤外線スペクトル (3285cm^{-1} 付近、 1645cm^{-1} 付近、 1530cm^{-1} 付近)、水酸基に特徴的な赤外線スペクトル (3285cm^{-1} 付近) が検出された。 1645cm^{-1} 付近のピークはペプチド結合における $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動でアミド 1 バンドと呼ばれている。このアミド 1 バンドは、タンパク質の二次構造によりピークの位置や形状が異なることが知られている。今回の測定では、熱を加えていない検体(購入品、乾燥、浸水)と熱を加えた検体(炊飯、油中で加熱、水中で加熱)で明確な差は見られなかった。

また、毛髪の内部においても、タンパク質などのペプチド結合を有する化合物に特徴的な赤外線スペクトル (3285cm^{-1} 付近、 1645cm^{-1} 付近、 1530cm^{-1} 付近)、水酸基に特徴的な赤外線スペクトル (3285cm^{-1} 付近) が検出されたが、熱を加えていない検体(購入品、乾燥、浸水)と熱を加えた検体(炊飯、油中で加熱、水中で加熱)で明確な差は見られなかった。



(a) 購入品 (b) 乾燥
(c) 浸水 (d) 乾燥後炊飯
(e) 浸水後炊飯 (f) 乾燥後油中で加熱
(g) 浸水後油中で加熱 (h) 水中加熱

図 2 FT-IRによる表面分析結果

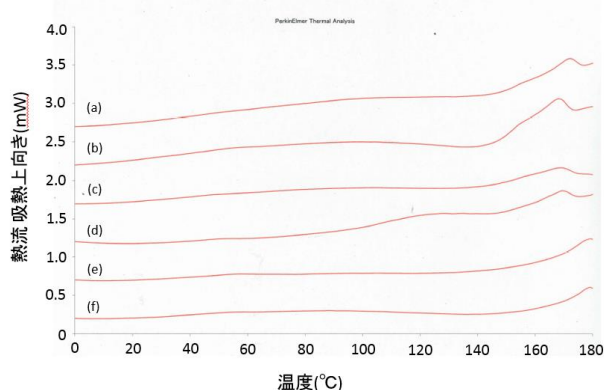


(a) 購入品 (b) 乾燥
(c) 浸水 (d) 乾燥後炊飯
(e) 浸水後炊飯 (f) 乾燥後油中で加熱
(g) 浸水後油中で加熱 (h) 水中加熱

図 3 FT-IRによる毛髪の内部分析結果

3. 3 DSC による相転移現象の測定

図 4 に各検体の DSC 曲線を示す。熱を加えていない検体(乾燥及び浸水)では、170℃付近に明瞭な吸熱ピークが確認できた。炊飯した検体(乾燥及び浸水)では、170℃付近に吸熱ピークが確認できたが、熱を加えていない検体に比べ、小さなピークであった。油中で加熱した検体(乾燥及び浸水)では、170℃付近にピークは確認できなかった。これは、毛髪に熱が加わったことにより、タンパク質の熱変性が起こり、構造が変化したためと推察される。



- (a) 乾燥 (b) 浸水
(c) 乾燥後炊飯 (d) 浸水後炊飯
(e) 乾燥後油中で加熱 (f) 浸水後油中で加熱

図 4 DSC 曲線

以上の結果から、毛髪の加熱履歴が DSC を用いて確認できる可能性が示唆された。

4. まとめ

1. 当センターにおける毛髪混入異物の加熱履歴を特定する手法の確立ために、SEM、FT-IR、DSC を用いて検討した。本研究における分析対象としては、市販の人毛とした。
2. SEM での表面観察では、炊飯した検体、水中で加熱した検体と熱を加えていない検体との間に明確な差は確認できなかった。しかし、油中で加熱した検体では、部分的にキューティクルが観察されず、表面の膨らみが確認された。油中で加熱したものであれば、表面を観察すること

により、加熱履歴を特定できる可能性が示唆された。

3. FT-IR での分析では、表面及び内部の構造を測定したところ、熱を加えていない検体と熱を加えた検体(炊飯、油中で加熱、水中で加熱)との間に明確な差は確認できなかった。
4. DSC での分析で、170℃付近に観測される吸熱ピークに差が見られ、炊飯した検体では吸熱ピークが小さくなり、油中で加熱した検体では吸熱ピークが確認できなかった。170℃付近に見られる吸熱ピークの大きさ、有無から加熱履歴を特定できる可能性が示唆された。

文 献

- 1) 佐藤元、混入毛髪鑑別法

金属-ガス-ポリマー接触界面での新しいタイプの 成形不具合に関する解析技術の開発

熊澤直人・恩田紘樹*・和田智史*・鈴木 崇**

The development in analysis method of molding defect enhanced on metal-gas-polymer surface
Naoto KUMAZAWA, Kouki ONDA, Satoshi WADA, and Takashi SUZUKI

シリカ担持 Fe 試料 (Fe/SiO₂) 及び Ni 試料 (Ni/SiO₂) とポリブチレンテレフタレート (PBT) を 260°C、280°C 及び 300°C で接触させた結果、PBT 単独の場合と比較して PBT からの水素引抜き及び主鎖切断による C₁~C₄ 炭化水素の生成が促進され、また、実成形温度域である 260°C から 280°C にかけては水素引抜きが優先的に起きた。さらに、PBT の主鎖切断により生成すると考えられる dibut-3-enyl terephthalate 量も、280°C で Fe/SiO₂、Ni/SiO₂ と接触させたとき 1.9 倍および 1.8 倍に増加した。このように PBT 残さ表面物質で主鎖骨格を含む低分子量物質が確認されたことから、Fe や Ni との接触界面で PBT の主鎖切断が促進されたことが示唆された。

キーワード：PBT、金属による分解促進、ニッケル、鉄、触媒

When poly(butylene terephthalate)(PBT) was contacted with Fe/SiO₂ and Ni/SiO₂ specimens at 260 °C, 280 °C and 300 °C, generation of hydrogen and light hydrocarbons like C₁-C₄ was promoted relative to the case in the absence of these silica supported metal specimens. Particularly, generation of hydrogen was preferentially recognized on these specimens around 260 °C ~ 280 °C. Upon contacting PBT with Fe/SiO₂ and Ni/SiO₂ specimens, dibut-3-enyl terephthalate caused by scission of PBT chain was increased 1.8 ~ 1.9 fold as much as that in the case using PBT alone. It was inferred from these results that scission of PBT chain was activated on the surface of Fe and Ni.

Keywords : PBT, metal assisted decomposition, nickel, iron, catalyst

1 緒 言

国内のプラスチック成形加工現場では、様々な製品の微細化や複雑形状化により、ガス焼けが起りやすくなっている¹⁾。一般的にガス焼けは、断熱圧縮やせん断発熱に伴う樹脂の燃焼により引き起こされると考えられてきた²⁻⁴⁾。一方、これまでに我々は Fe や Ni といった金属種とポリブチレンテレフタレート (PBT) の接触界面において PBT の分解が促進され、燃焼によらない新しいタイプの変色が起こることを報告してきた^{5, 6)}。本報では金属と接触させた PBT 表面より生成したガスや残さ表面物質を分析し、金属-ガス-樹

脂の接触界面で起こる PBT の分解挙動について樹脂の化学的変化の観点から検証した。

2 実 験

2.1 高分散型金属試料の調製

シリカ (SiO₂, Silica Gel60、比表面積 410m²/g、Merck 製) を電気炉 (FO-300、ヤマト科学製) で 500°C で 2 時間焼成した。仕上がりの試料重量基準で Fe が 10wt% 含有されるよう、硝酸鉄 (Ⅲ) 九水和物 (Fe (NO₃)₃・9H₂O、試薬特級、和光純薬製) をイオン交換水に溶解させた。これにイオン交換水を加え、飽和吸水量の約 1.2 倍容の硝酸鉄水溶液を調製した。この水溶液を

予め焼成した所定量の SiO₂ に含浸して 1 時間静置し、得られたスラリーをロータリーエバポレーターに移して 50°C に加温しながらアスピレーターで減圧乾燥した。その後、石英製炉心管に移して横型管状電気炉 (KTF-30N、光洋製) で空気を約 200ml/min で通気しながら 500°C で 2 時間焼成し、SiO₂ 担持 Fe 試料 (Fe/SiO₂) の前駆体を得た。SiO₂ 担持 Ni 試料 (Ni/SiO₂) の前駆体の調製には、出発物質に硝酸ニッケル六水和物 (Ni (NO₃)₂ · 6H₂O、試薬特級、和光純薬製) を用い、Fe/SiO₂ と同様の手順で調製した。

2.2 PBT の接触分解実験

図 1 に、接触分解実験に用いた閉鎖循環系反応装置を示す。ポリブチレンテレフタレート (PBT) (#2000-ジュネラルミックスナチュラル、日本ポリプロ製) 0.5g を精秤し、ガラス製ベッセルの枝管部分に充填した。次に反応装置の反応床に高分散型金属試料前駆体

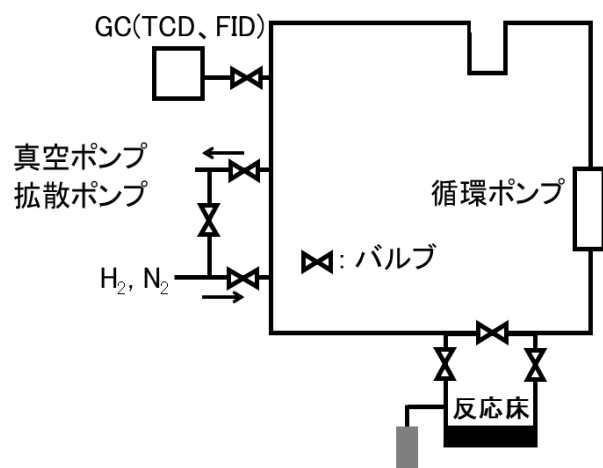


図 1 閉鎖循環系反応装置の模式図

を 0.05g 充填して 500°C に昇温後、水素を系内に 33.3kPa となるように導入し、1 時間還元した。真空下で室温まで冷却し、PBT を反応床に移した後、窒素を系内に 13.3kPa となるように導入し、所定の温度まで昇温して 30 分保持し、接触分解を行った。この間、サンプリングポートから系内ガスをサンプリングし、分析した。

2.3 分解生成ガス分析

水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンの分析には 3mmφ (i.d.) × 3m の SUS 管に Unibeads-C (80/100mesh、GL Science 製) を充填した分離カラムを取付けた TCD-GC (島津 GC-8APT、島津製作所製) を用い、オープン温度は 50°C から 80°C まで 5°C/min で昇温した。C₁ ~ C₄ 炭化水素の分析には 3mmφ (i.d.) × 4m の SUS 管に Unipack-S (100/150mesh、GL Science 製) を充填した分離カラムを取付けた FID-GC (GC9A、島津製作所製) を用い、50°C から 150°C まで 5°C/min でオープン温度を昇温した。なお、キャリアガスにはいずれもアルゴンを用い、通気量は 50ml/min で通気した。

2.4 PBT 残さ表面物質の分析

PBT 接触分解実験後の残さ表面物質を熱分解装置 (フロンティア・ラボ製、EGA/PY-3030D) を用いて 300°C で 0.2 分加熱処理した際の分解生成ガスをガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS) (Agilent technology 製、7890B) を用いて定性分析した。GC カラムには Ultra ALLOY 5 (30m × 250μm × 0.25μm、フロンティア・ラボ製) を用い、昇温条件は 40°C (2min) → 20°C/min → 300°C (13min) とした。また、注入口温度は 300°C、スプリット比は 50 : 1 とした。

PBT の主鎖切断では、図 2 に示す様にエステ

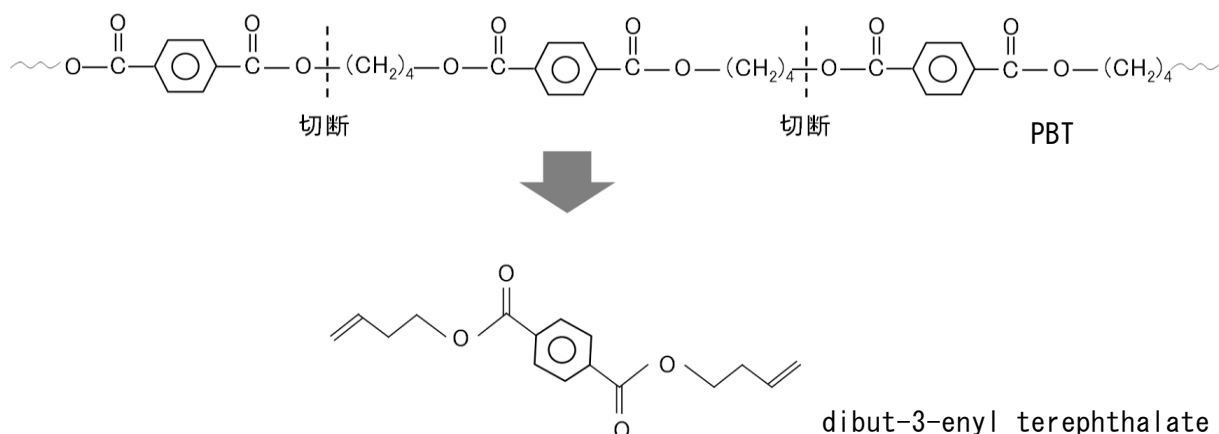


図 2 PBT の主鎖切断による dibut-3-enyl terephthalate の生成

ル結合が切断されて dibut-3-enyl terephthalate が生成する⁷⁾。そのため、本研究ではこれを指標物質として、主鎖切断の程度を比較した。

3 結果及び考察

3.1 分解生成ガス分析

金属接触下における樹脂からの分解生成ガス量について検証するため、PBT 単独及び Fe/SiO₂、Ni/SiO₂ と接触させた PBT (以下、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂) を窒素雰囲気下、260℃、280℃及び 300℃で 30 分保持した結果、発生した分解生成ガス量を図 3 に示す。PBT 単独の場合、260℃、280℃及び 300℃における分解生成ガス量はそれぞれ 0.6μmol、3.3μmol 及び 5.4μmol だったのに対し、PBT+Fe/SiO₂ ではそれぞれ 7.2μmol、9.9μmol 及び 17.7μmol、PBT+Ni/SiO₂ ではそれぞれ 10.5μmol、13.2μmol 及び 33.3μmol だった。

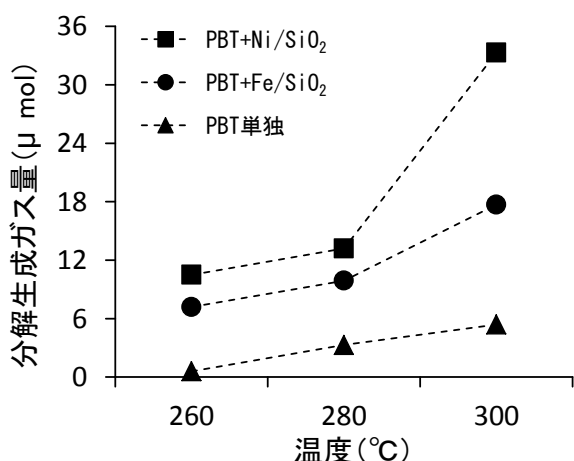


図 3 種々の温度における PBT 単独、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂ の分解生成ガス量

このように、分解生成ガス量は PBT 単独く PBT+Fe/SiO₂<PBT+Ni/SiO₂ の順で多く、260℃から 300℃の温度範囲では金属接触下で PBT の分解が促進され、また、Fe と比較して Ni の分解能は高いことが示唆された。

3.2 分解生成ガスの成分分析

PBT からの水素引抜きにより分解生成ガスに占める水素量が、また、主鎖切断により C₁~C₄ 炭化水素量が増加すると考えられる。図 4 には各温度における分解生成ガス中の水素及び C₁~C₄ 炭化水素量を示す。PBT 単独ではいずれの温度でも水素は検出されず、C₁~C₄ 炭化水素生成量は 260℃、280℃及び 300℃でそれぞれ 0.6μmol、0.9μmol 及び 1.8μmol だった。これに対し、PBT+Fe/SiO₂ では、水素量は 260℃、280℃及び 300℃でそれぞれ 6.9μmol、8.1μmol 及び 9.0μmol であり、C₁~C₄ 炭化水素量はそれぞれ 0.3μmol、1.8μmol 及び 7.2μmol だった。さらに PBT+Ni/SiO₂ では水素量が 260℃、280℃及び 300℃でそれぞれ 7.5μmol、7.8μmol 及び 18.3μmol であり、C₁~C₄ 炭化水素量はそれぞれ 0.9μmol、2.1μmol 及び 7.8μmol だった。

このように、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂ において種々の温度で水素の生成が見られたことから、PBT からの水素引抜きは金属との接触により引き起こされたことが示唆された。さらに、260℃から 280℃にかけて、C₁~C₄ 炭化水素量は金属接触下で多少増加したものの、金属の有無により大きな差異が見られなかったのに対し、水素量は金属接触下で大幅に増加したことから、金属との接触により PBT からの水素引抜きが優先的に起きたことが示唆された。

また、280℃から 300℃にかけて、PBT+

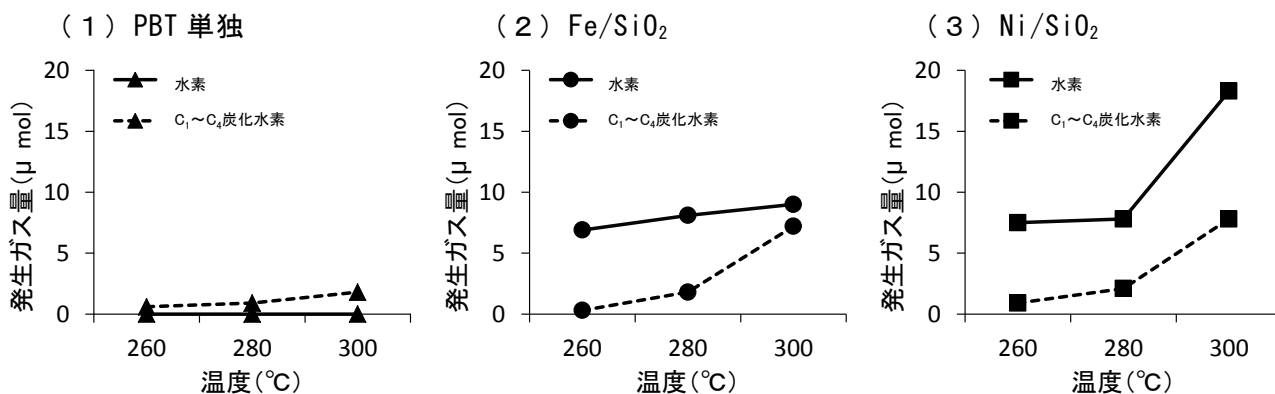


図 4 種々の温度で生成した分解生成ガス中の水素量 (実線) 及び C₁~C₄ 炭化水素量 (点線) (1 : PBT 単独、2 : Fe/SiO₂、3 : Ni/SiO₂)

Ni/SiO₂ の水素量は PBT+Fe/SiO₂ と比較して著しく増加した。これに関しては、Ni の PBT 主鎖からの水素引抜きに対する活性が高くなったことに加え、分解生成した C₁~C₄ 炭化水素からも水素が引抜かれた可能性が推定された。

一方で、280℃から 300℃にかけて、PBT 単独、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂ の C₁~C₄ 炭化水素量はそれぞれ 2.0、4.0 及び 3.7 倍に増加した。このように金属との接触による主鎖切断が水素引抜きと比較して高い温度域で促進されたことは両反応の反応機構が異なることを反映していると考えられた。

3.3 PBT 残さ表面物質の分析

前節までは主に分解生成ガスの分析により金属による PBT の分解促進効果について検証した。そこで、分解実験に供した PBT 残さに関し、金属による主鎖切断に伴う低分子量物質に注目して分析し、主鎖切断促進機構について知見を得ることとした。なお、PBT 残さには、PBT の実成形温度域であり、かつ金属接触下で主鎖切断の促進が見られた 280℃で分解実験に供した試料を用いた。

表 1 に示す様に、PBT 単独における dibut-3-enyl terephthalate 生成量を 1 とした場合、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂ の指標物質比は 1.8 及び 1.9 だった。

このことから、PBT 残さ表面の指標物質量は金属接触下で増加し、前述の 280℃における分解生成ガス中の C₁~C₄ 炭化水素量と同様の傾向を示した。このように、ガス量、ガス組成に関するガス分析と PBT 残さ表面物質中に含まれる低分子量物質の分析の両面から金属接触下における PBT の主鎖切断の促進が確かめられた。

4 結論

- ①金属接触下で PBT の分解が促進され、Fe と比較して Ni の分解能は高いことが示唆された。
- ②金属接触下では PBT からの水素引抜きが起り、また、PBT の実成形温度域では PBT 主鎖からの水素引抜きが主鎖切断よりも優先されることが示唆された。

③金属接触下で見られた PBT からの水素引抜き及び主鎖切断は別々に進行したことが推測された。

④PBT 残さ表面物質における指標物質質量から金属接触下で PBT の主鎖切断が促進されることが示唆された。

以上のことから、PBT 単独、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂ では、図 5 に示す様な機構で PBT の分解が起きると推測された。

表 1 種々の PBT 残さにおける指標物質質量比 (PBT 単独の指標物質の量を 1 とした)

指標物質質量比	
PBT単独	1
PBT+Fe/SiO ₂	1.8
PBT+Ni/SiO ₂	1.9

分解実験温度: 280℃

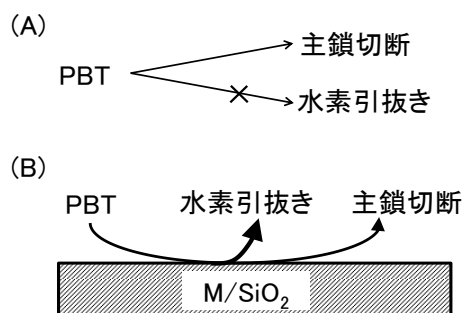


図 5 PBT 単独 (A)、PBT+Fe/SiO₂ 及び PBT+Ni/SiO₂ (B) における PBT の推定分解挙動 M:Fe、Ni

参考文献

- 1) 芥川：機械設計, **52**, 99(2008)
- 2) H. Nishimura, T. Motoda and Y. Itoh : *Soc. Plast. Eng. Annual Tech. Conf.*, **2**, 2572(1992)
- 3) 青葉：型技術, **22**, 5(2007)
- 4) 伊藤：日本ゴム協会誌, **73**, 562(2000)
- 5) 恩田、鈴木ら、群馬産業技術センター研究報告, **16**, 2012.
- 6) 鈴木、黒岩ら、成形加工, **24**, 590(2012)
- 7) S. Tsuge, H. Ohtani and C. Watanabe(2011). *Pyrolysis - GC/MS Data Book of Synthetic Polymers*, Elsevier.

定量性を備えた昇温脱離装置を用いた計測技術の開発

牛木龍二・恩田紘樹

Development of measurement technology by quantitative
temperature programmed desorption apparatus
Ryuji USHIKI, Koki ONDA

活性化された金属（活性金属）にプローブガスを吸着させ、その脱離温度から活性金属の表面状態を評価することを目的として昇温脱離（TPD）装置を設計、試作した。また、TPD装置の性能を評価するために、表面特性が良く知られているシリカ担持ニッケル触媒（Ni/SiO₂）のCO-TPD測定を行った結果、物理吸着および化学吸着したCOに由来すると考えられる脱離ピークが確認された。このことから、本研究で試作したTPD装置を用いることで、活性金属の表面状態を評価できることが確認できた。

キーワード：CO-TPD、シリカ担持ニッケル触媒、物理吸着、化学吸着

Temperature programmed desorption (TPD) apparatus was designed and set up to measure desorption behavior of probe gas like carbon monoxide. It has been, for instance, considered that desorption temperature may reveal chemical state of active site. Therefore, measurement of CO-TPD was made on well-defined silica supported nickel catalyst (Ni/SiO₂) to confirm performance of the designed TPD apparatus and as a result, physisorbed and chemisorbed CO were recognized on Ni/SiO₂. These results suggested that surface information on active site of heterogeneous catalysts could be evaluated by using the designed TPD apparatus in this work.

Keywords : CO-TPD, Ni/SiO₂, physisorption, chemisorption, active sites

1 はじめに

金属試料の表面分析にはX線光電子分光（XPS）や電子線マイクロアナライザー（EPMA）が汎用的に用いられる。しかし、センターが保有するこれらの装置では、測定前に試料を外気に露出する必要があり、触媒や摺動部材といった活性の高い金属表面を *in situ* で評価することは困難な状況である。

一方、試料にプローブガスを飽和吸着させた後、試料温度を連続的に上昇させた場合の脱離温度および脱離量を測定する昇温脱離法（Temperature Programmed Desorption:TPD）では、表1に示す様にプローブガス種により固体金属表面に関する様々な知見が得られる。

表1 TPD測定で代表的なプローブガス種と得られる固体表面の情報

プローブガス種	得られる固体表面の情報
CO	活性金属表面積、金属分散度
CO ₂	塩基点の数、強度
NH ₃	酸点の数、強度

これらを踏まえ、本研究では活性化された金属(活性金属)にプローブガスを吸着させ、その脱離温度から活性金属の表面状態を評価することを目的として、TPD装置を設計、試作した。また、試作したTPD装置を用い、表面特性がよく知られているシリカ担持ニッケル触媒（Ni/SiO₂）の

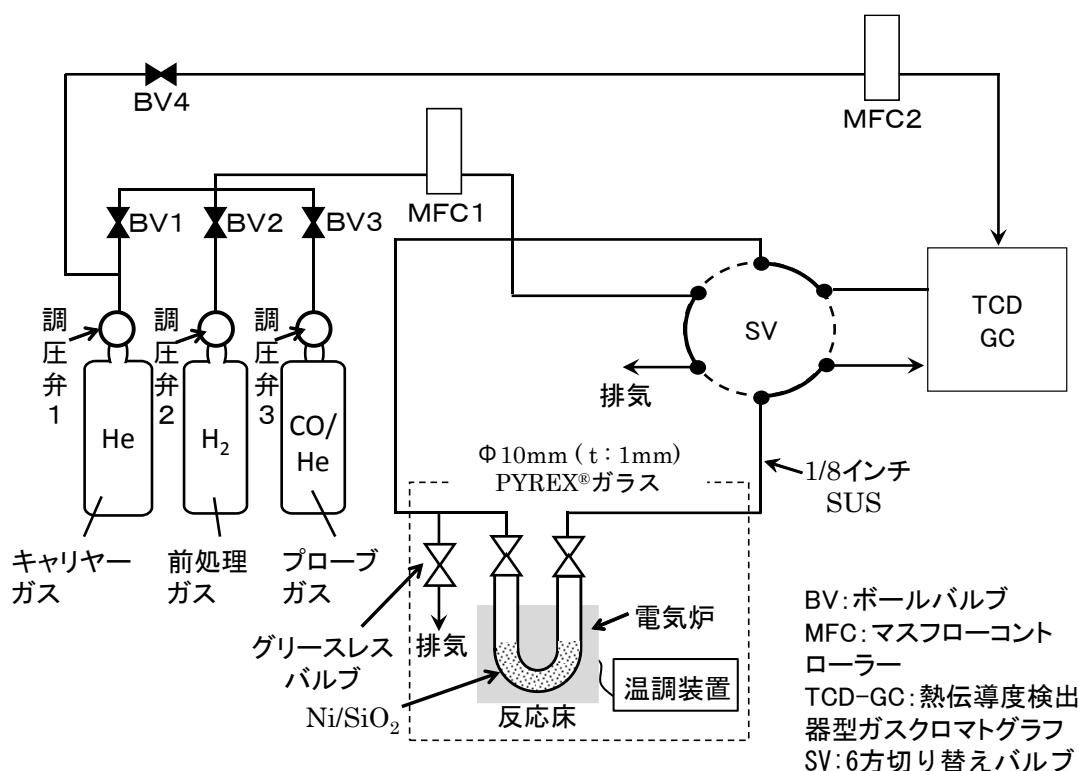


図1 本研究で作製した TPD 装置の PFD

CO-TPD を測定し、活性金属の表面状態の評価につながる可能性について検証した。

2 TPD 装置の設計および作製

本研究で作製した TPD 装置の PFD を図1に示す。配管には外径 3.17mm(内径 2.17mm)のジーエルサイエンス製 SUS316 配管を用い、調圧弁にはユタカ製 GF2-2506-LN-V、ボールバルブ (BV) には Swagelok 製 SS-41GS2、六方切り替えバルブ (SV) にはジーエルサイエンス製 GS-231、マスフローコントローラー (MFC) にはコフロック製 MODEL8500 を用いた。また、反応床には外径 10mm(肉厚 1mm)の PYREX®製ガラスを用い、グリースレスバルブには草野科学製 SA-3 を用いた。なお、反応床の材質にガラスを用いたのは、プローブガスと反応する可能性が低いこと、反応床内部を目視により観察できること、および試料の設置や交換が容易なためである。

反応床の加熱には 0.6kW の電気炉を用いた。また、反応床温度はシマデン製温調装置を用い制御し、温度の計測には熱電対を用いた。さらに反応床からの出口ガスを直接分析するため、TPD 装置に熱伝導度検出器型ガスクロマトグラフ (TCD-

GC)(GC-8A、島津製作所製)をオンラインで接続した。

3 試作 TPD 装置による Ni/SiO₂ の CO 昇温脱離測定

3.1 Ni/SiO₂ 触媒の調製

SiO₂(Silica Gel60、比表面積 410m²/g、Merck 製)を電気炉(FO-300、ヤマト科学製)で 500 °C で 2 時間焼成した。仕上がり試料重量基準で Ni が 10wt.% 含有されるよう、硝酸ニッケル六水和物(Ni(NO₃)₂・6H₂O、試薬特級、和光純薬製)にイオン交換水を溶解させた。これにイオン交換水を加え、飽和吸水量の約 1.2 倍容の硝酸ニッケル水溶液を調製した。この水溶液を予め焼成した所定量の SiO₂ に含浸させ、1 時間静置した。得られたスラリーをロータリーエバポレーターに移し、50 °C に加温しながらアスピレーターで減圧乾燥後、石英製炉心管に移し、横型管状電気炉(KTF-30 N、光洋製)で空気を約 200ml/min で通気しながら 500 °C で 2 時間焼成し、SiO₂ 担持 Ni 触媒(Ni/SiO₂)の前駆体を得た。

3.2 試料の前処理

§3.1 で調製した Ni/SiO₂ 触媒 0.5g を TPD 装置の反応床に設置後、図2に示す

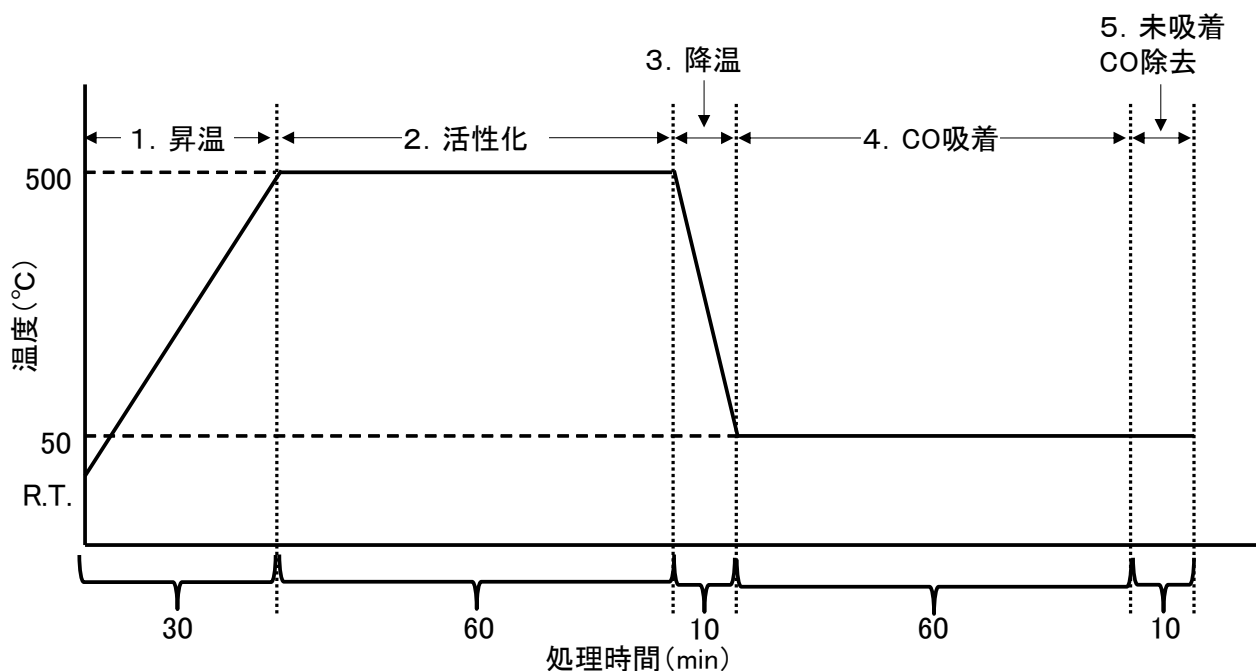


図2 測定試料前処理の温度プロフィール

試料の前処理工程を行った。試料の前処理時には図1中のSVを切り替え、ガスが破線部に流れるようにした。以下、具体的な手順を記載する。

(工程1：昇温) 調圧弁1およびBV1を開け、HeガスをMFC1により流量を50ml/minに制御し、反応床へ導入しながら、反応床を電気炉を用いて室温から500°Cに昇温した。このとき500°Cに昇温するまでに30分を要した。

(工程2：活性化) 反応床の温度を500°Cに保持しながら調圧弁1およびBV1を閉じ、調圧弁2およびBV2を開け、H₂をMFC1により流量50ml/minに制御しながら反応床に導入し、1時間保持した。

(工程3：降温) 調圧弁2およびBV2を閉じ、調圧弁1およびBV1を開けてHeガスをMFC1により流量50ml/minに制御し、反応床に導入しながら、反応床温度を50°Cまで降温した。このとき50°Cに降温するまでに10分を要した。

(工程4：CO吸着) 調圧弁1およびBV1を閉じ、調圧弁3およびBV3を開け10%CO(バランス：He)をMFC1により流量50ml/minに制御しながら反応床に導入して1時間保持し、試料にCOを飽和吸着させた。

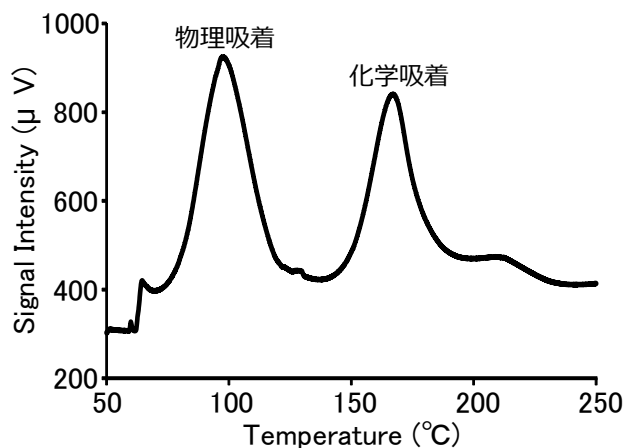


図3 TPD装置で得られたNi/SiO₂のCO脱離スペクトル

(工程5：未吸着CO除去) 調圧弁3およびBV3を閉じ、調圧弁1およびBV1を開けHeガスをMFC1により流量50ml/minで反応床に導入して10分間保持し、未吸着のCOを系内より排除した。その後、調圧弁1およびBV1を閉じた。

3.3 Ni/SiO₂のCO-TPD測定

CO-TPD測定時には調圧弁1およびBV4を開け、かつSVを切り替えてHeが実線部に流れるようにした。また、Heの流量制御にはMFC2を用い、流量は50ml/min(stp)で保持した。反応床を電気炉で昇温速度10°C/minで50から500°Cまで昇温した。昇温過程で触媒から脱離してくるCOは分離カラムを用いず、TCD-

GC の検出器に導入した。この際に TCD-GC 用の MFC に差圧を持たせるため、ガラスビーズ (60~80 メッシュ) を充填した 3mm ϕ ×2m の SUS 管をカラムの代わりに取り付けた。なお、オープン温度は 50 °C に保った。

4 結果および考察

4. 1 TPD 装置の性能評価

本実験で設計、試作した TPD 装置の性能を評価するため、Ni/SiO₂ 触媒の CO-TPD 測定を行った。図 3 に示す様に、脱離スペクトルには 2 本のピークが見られ、低温側及び高温側の CO 脱離ピーク温度はそれぞれ 98°C および 167°C だった。

Ni 担持量が 20wt.% の Ni/SiO₂ 触媒を用いた CO-TPD では、90 °C と 180 °C にそれぞれ物理吸着 CO および化学吸着 CO の脱離に起因すると思われるピークを示す脱離スペクトルが報告されている¹⁾。本研究で試作した TPD 装置を用いた Ni/SiO₂ 触媒の CO-TPD 測定では 98 °C と 167 °C にそれぞれピークが観測されたことから、担持 Ni 上の物理吸着 CO および化学吸着 CO を検出できていると考えられた。脱離温度に差異が見られたことに関しては、実際に本研究で用いた Ni 担持量 10wt.% の Ni/SiO₂ 触媒での脱離ピーク同士は重なっていなかったのに対し、担持量 20wt.% の Ni/SiO₂ 触媒では、低温と高温の脱離ピークが重なることが報告されており、後者では、脱離量が多いためにピーク同士が重なり、見かけの脱離温度がシフトした可能性が考えられた。一般的に、金属担持触媒では担持量が高い場合には、担持金属が還元されやすく²⁾、低酸化数を示す傾向がある。このことから、Ni 担持量が 20wt.% の Ni/SiO₂ 触媒では、Ni 担持量 10wt.% の Ni/SiO₂ 触媒に比べ Ni⁰ のような還元サイトが多いために、化学吸着を反映する高温での脱離量が多く、脱離温度がシフトしたことも影響していると推定された。

今回試作した TPD 装置は、CO の吸着エネルギー、吸着量を測定することが可能であることが確認された。今後は、実用部材の表面状態の考察に活用したい。

5. まとめ

- ① TPD 装置を設計、作製した。
- ② 本研究で設計、作製した TPD 装置を用い Ni/SiO₂ の CO-TPD を行ったところ、2 つの CO 脱離ピークが確認され、担持 Ni 上の物理吸着 CO および化学吸着 CO を検出できていると考えられた。

今後、さらに TPD 装置を改良し、プローブガスの金属表面反応による生成物も定量分析測定できるようにすることで、*in situ* な金属表面状態の評価が可能になるものと思われる。

文献

- 1) 森聰明, 増田浩之, 今井寿穂, 村上雄一, *日本化学会誌*, **11**, 1443-1448 (1979)
- 2) 野沢勲, 白崎高保, *日本化学会誌*, **8**, 1062-1065 (1978)

群馬県立産業技術センター研究報告
平成28年度(2016)
平成29年11月印刷

発行 群馬県立群馬産業技術センター
〒379-2147 前橋市亀里町884番地1
電話 (027) 290-3030(代)
FAX (027) 290-3040
