

令和2年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「自己洗浄能力を有する高機能次世代グローブボックスの開発」

研究開発成果等報告書

令和3年3月

担当局 経済産業省関東経済産業局

補助事業者 株式会社ヨシダ

株式会社つくば研究支援センター

目次(例)

第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	2
1-2 研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	6
1-3 成果概要	8
1-4 当該研究開発の連絡窓口	9
第2章 本論	
2-1 グローブボックス内壁への粉末の付着抑制に効果的な処理法および処理条件選定の課題	10
2-2 グローブボックス内壁に付着した粉末のはく離および安全に粉末を回収する技術	17
2-3 グローブボックス内環境の最適化とそれを可能とするリアルタイムの計測システム	24
2-4 品質を保證する粉末の評価検証	31
最終章 全体総括	34
その他、補助事業の成果に係る発表など	36

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

従来の金属積層技術では、粉末材料の酸化や粉塵爆発の危険性があるため、マグネシウムやチタニウムなどの粉体の取り扱いが困難で、利用範囲が限られている。(株)ヨシダが培った放射性物質用グローブボックスの閉じ込め・隔離・回収技術と、産総研の3Dプリンタ及び粉体製造技術を活用し、現在50 μm 程度に限られている粉体を20 μm 程度にする高機能な「自己洗浄能力を有する超精密雰囲気制御型グローブボックスの開発」を目指す。

○従来技術の課題と新技術

〈研究開発概要〉

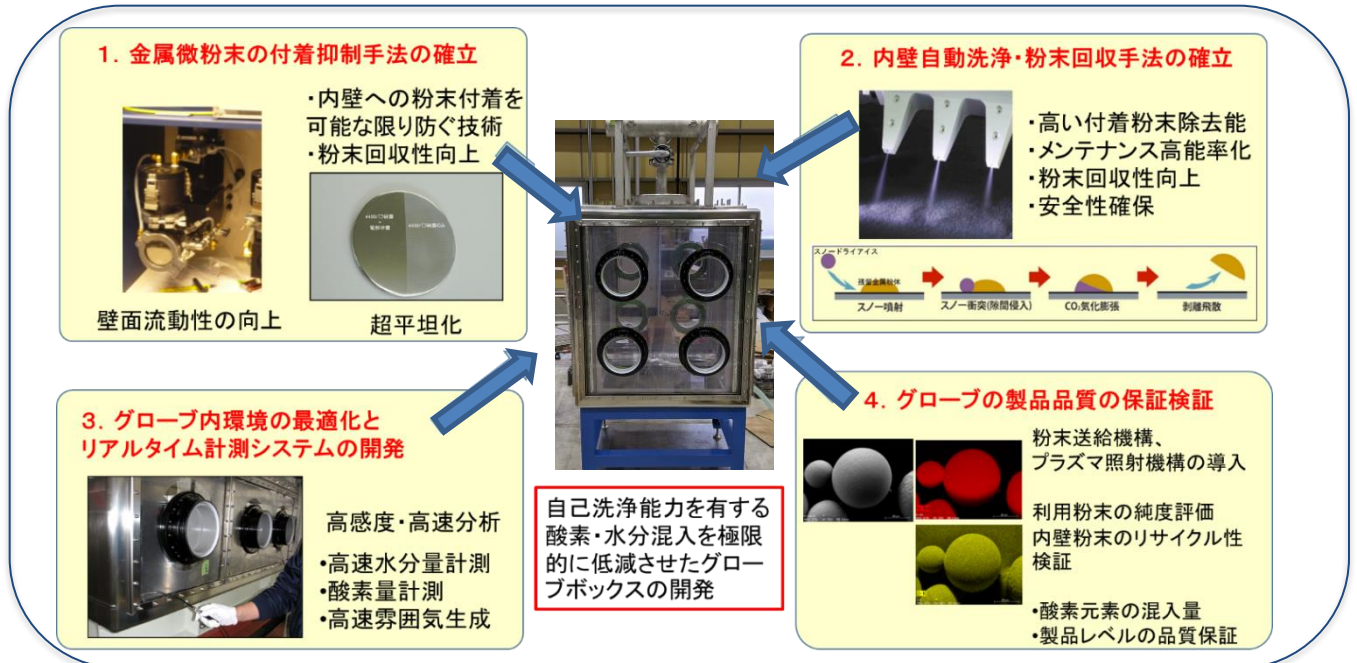
川下ニーズ

- ・ 金属積層造形技術(3Dプリンタ)では、気密性の高いグローブボックスのニーズがある。
- ・ 医療や航空宇宙分野では、生体適合や軽量化への対応として20 μm 以下の金属粉体や酸化しやすいマグネシウム、チタニウム粉体の微小化が求められている。
- ・ 製造コスト削減のためには、金属粉体の再利用や付着粉体除去の効率化が必要である。

従来技術の課題

- ① 材料供給時に酸素・水分による金属粉の品質が低下する。
- ② 急激な酸化により粉塵爆発の危険性が懸念される。
- ③ 高価な未使用金属粉の洗浄回収ができず、再利用されていない。
- ④ 複雑形状かつ高品質な部品製造に必要な20 μm 以下の微細金属粉が使えない。

本開発: 自己洗浄能力を有し酸素・水分混入を極限まで低減させたグローブボックス



波及効果

高度化項目	従来技術	本開発
水分&酸素濃度	50ppm 程度	1 ppm 以下
気密度	0.1Vol%/hr	0.00001Vol%/hr
金属粉体のサイズ	50~150 μm	20 μm 以下
付着粉体除去時間	数日	1 時間
未使用粉体回収	回収不可	50%再利用可
水分濃度測定時間	数分以上	1 秒以下

- ・国内 3D プリント 業界の国際競争力強化
- ・放射性物質用グローブボックスの画期的な性能向上
- ・リチウムイオン電池や燃料電池の性能向上
- ・茨城県北地域ものづくり企業へのインパクト

〈研究開発の背景〉

近年、グローブボックス(専門用語の解説: ※1)内の雰囲気制御と自己洗浄機能の必要性が高まってきている。例えば、金属積層造形技術(3D プリント) (※2)は、サイズ・形状が様々に異なる少数多品種の部材製造を可能とする革新的技術として市場が急激に成長しているが、原料となる金属粉末のサイズは、50 μm~150 μm の範囲で粒形の整った金属粉が使用される。

米国、ドイツ、フランスなどの海外造形装置メーカーにおいては、酸素や水分による金属粉体材料の劣化を抑える為、雰囲気を制御したグローブボックス内に積層造形機を設置した装置の開発が相次いでおり、海外の技術レベルを超えた品質のものを得るには、低酸素で、且つ水分を含まない厳密に管理された、次世代のグローブボックスの登場が強く望まれている。

(図 1) に金属積層技術の使用金属粉体サイズと製品の複雑性の相関図を示す。金属積層造形技術で

は金属粉体の粒子サイズの縮小化により、造形精度の向上を図ることが可能となる。特に医療分野や航空宇宙分野では、生体適合や軽量化への対応として、現在、50 μm 程度に限られている粉体を 20 μm 以下のサイズに縮小する事や酸化しやすく粉塵爆発(※3)を引き起こしやすい、マグネシウム、チタニウム、アルミニウムの微小化が求められている。つまり金属積層による製造物の高付加価値化のためには(図 2)、雰囲気制御がされたグローブボックス内で安全に操作できる、製造工程の構築が必要となる。

グローブボックス内の洗浄方法も一つの課題である。現在、グローブボックス内の洗浄は、手作業による掃除が主流であるが、微粉末を用いる場合には、グローブボックスを開放してしまうことで、粉塵爆発の懸念がある。また、一旦大気に暴露されてしまった未使用金属粉体は、その酸化劣化により再利用が難しいため、大気に触れない状態で未使用金属が回収できる安全な自動洗浄の仕組みが必要となる。

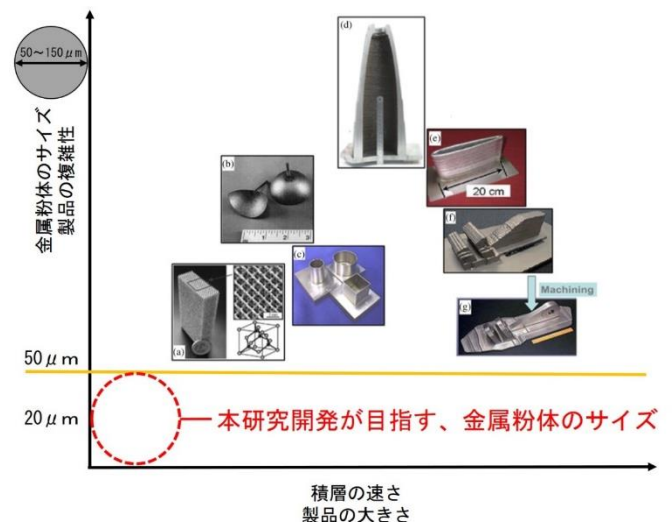


図 1 金属粉体のサイズと製品の複雑性の相関図

(D. Ding, Z. Pan, D. Cuiuri, H. Li (2014):
Int J Adv Manuf Technol) 一部改変)

本開発では、特に金属積層造形技術に特化した自己洗浄能力と雰囲気制御を有する高機能次世代グローブボックスの開発を行う。さらに、この技術は、金属積層技術だけではなく、放射性物質の洗浄、水分を嫌うリチウムイオン電池製造や常に衛生的な雰囲気制御が望まれるバイオ分野などへの利用へ広がると考えており、数十億から数百億円の新たな雰囲気制御グローブボックス市場が拓けると考えている。

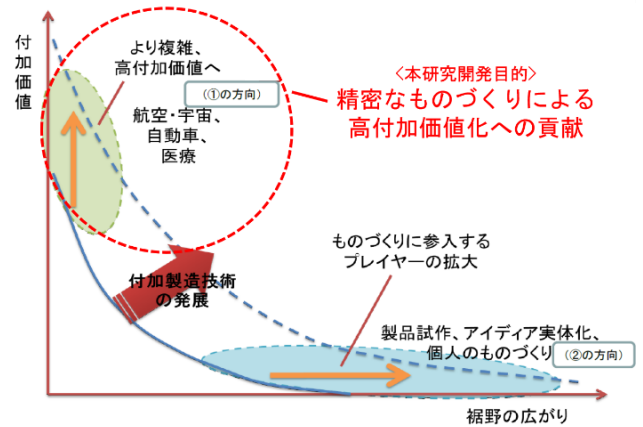


図2 本開発の最終ゴール

株式会社ヨシダは、昭和36年より(図3)に示す放射性物質用グローブボックスや原子力発電所用部品の製造を主力として成長し、約50年で培った放射性物質の物質の閉じ込め・隔離・回収技術を用いて、気密性の良い放射性物質用グローブボックスの開発と納品実績(約500基)を上げてきた。

一方、国立研究開発法人 産業技術総合研究所(以下「産総研」)は、金属積層造形技術とそれに使用する粉末作製および微粒子供給について研究を行っており、極微粒子作成の可能性についても、実験的には実証されつつある。本テーマである新グローブボックスの開発において、これまでの知見や実績を活かすことで3Dプリンタ用金属粉体製造における技術的なハードルは克服できると確信している。



図3 放射性物質用グローブボックス


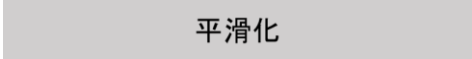
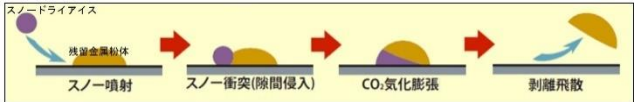
専門用語の解説

- ※1: グローブボックス: 物質をステンレス製のボックスに圧力管理して閉じ込め、作業者が容器の外からグローブ(ゴム手袋)を使用して物質を安全に取り扱える装置。
- ※2: 属積層造形技術(金属3Dプリンタ): 大きく分けて、粉末積層溶融(Powder Bed Fusion:PBF)法と粉末溶融堆積(Directed Energy Deposition:DED)法がある。PBFはあらかじめ金属粉末をテーブル上に敷き詰め、その上からレーザーや電子ビームを照射し、照射された部分のみが数10ミクロンという厚みで溶融凝固していく。一方DEDはレーザー・デポジッション・ウエルディングとも呼ばれ、対象スポットにレーザーを照射しながら金属粉体も同時に吹き付け、積層スポットを移動しながら造形してゆく技術。
- ※3: 粉塵爆発: 微細な粉塵は体積に対する表面積の占める割合(比表面積)が大きい。そのため火気があれば爆発的に燃焼する。炭鉱の炭塵爆発がその代表例。アルミニウム等の金属粉などでも爆発を引き起こす。このため金属積層造形に用いる粉体の粒径が一般環境では50μm以上に限られている。

<解決すべき先進性グローブボックスの課題(川下ニーズ)>

- ・金属積層造形技術(3Dプリンタ)では、気密性の高いグローブボックスのニーズがある。
- ・医療や航空宇宙分野では、生体適合や軽量化への対応として20μm以下の金属粉体や酸化しやすいマグネシウム、チタニウム粉体の微小化が求められている。
- ・製造コスト削減のためには、金属粉体の再利用するため、付着粉体の洗浄回収の効率化が必要である。

従来技術の課題と本開発で実現可能な項目

従来技術	本開発
【グローブボックスの内壁への金属粉体の付着性】	
<p>内壁がバフ研磨加工のみであるため、凹凸があるため金属粉が付着しやすい。</p> 	<p>内壁の凹凸が少なくなり金属粉が付着しにくくなる。</p> <div style="text-align: center;">  <p>平滑化</p> </div>
<ul style="list-style-type: none"> 研磨方法と金属粉体の付着率を検討し、グローブボックスへの応用した事例が無い。 	<ul style="list-style-type: none"> 電解砥粒研磨による最高レベルの鏡面化により、金属の付着を抑制する。
【グローブボックス内壁の洗浄と粉体回収法】	
<p>グローブボックスを開放し、手作業で、防爆用掃除機を用いて付着物を回収する。</p>	<p>スノードライアイスプラスト法を応用した自動洗浄方法と粉末自動回収機構を開発する。</p> 
<ul style="list-style-type: none"> 時間効率が悪く粉塵爆発の危険性を伴っている。 一旦大気に暴露された未使用金属粉は再利用することが出来ないため、コストも膨らむ。 	<ul style="list-style-type: none"> スノードライアイスプラストを自動化することで付着した金属粉末を容易にはく離可し、グローブボックスを開放せずに効率良く洗浄する。 ドライアイスは気化するため、未使用金属粉の再利用が可能となり、コストを低減できる。
【グローブボックス内の雰囲気制御と品質保証のための計測手法】	
<p>気密性と脱水性の対策が不十分であるため、酸素や水分の濃度が高い。</p> <p>分単位で水分変化量を計測している。</p>	<p>気密性と脱水性を十分行うため、酸素や水分の濃度が低い。</p> <p>秒単位で水分量の変化を計測可能とする。</p>
<ul style="list-style-type: none"> 酸素や水分による材料劣化のリスクを避けられない。 粉塵爆発の可能性が高まる。 水分の計測が分単位であるため、水分に反応している可能性を否定できない。 	<ul style="list-style-type: none"> 気密性を増した構造の研究(二重構造)や、部分加熱排気によるアニール効果を併用することで水分や酸素による材料劣化のリスクを減らす。 秒単位で水分量の変化を計測可能とする新規センサを開発することで、水分に触れていない保証を満足させる。
【金属粉末の供給方法】	
<p>粉体を購入して、大気中にて供給する。</p>	<p>プラズマ放電金属粉末供給機をグローブボックス内部に設置し、その場で粉体を作成する。</p>
<ul style="list-style-type: none"> 金属粉末が大気にさらされるため、50μm程度のサイズの粉体利用が限界。 チタンやマグネシウムの微小化が難しい。 酸素や水分による材料劣化や粉塵爆発のリスクを避けられない。 	<ul style="list-style-type: none"> 金属粉末が製造から使用まで大気にさらされることが無いため、品質が安定し、20μm以下の粉体やチタンやマグネシウムの微小化も可能となる。

専門用語の解説

- ※4：スノードライアイスブラスト法：液化炭酸ガスからドライアイス微粒子を生成し、これを高速で洗浄対象物に衝突させることで、精密部品や基板表面の有機物やパーティクルを除去する手法。ミクロンオーダーの異物に対して効果的な洗浄をドライプロセスで可能としている。
- ※5：ハロゲンリークテスト：ハロゲンガスをサーチガスとし、ハロゲンディテクタを用いて漏れを検出する方法。真空機器などには、より高感度のヘリウムリークテスト法が用いられるが、グローブボックスの様に内外が大気圧、もしくは極めて圧力差が少ない条件で使用される機器には最適なテスト法である。
- ※6：電解砥粒研磨：電解複合研磨【Electrolytic Chemical Polishing】とも言われ、通電性のある金属(ステンレス・アルミ・チタンなど)を電解による金属の溶解作用と研磨材による機械的擦過作用を複合せたナノオーダーの研磨加工方法。
- ※7：粒子法シミュレーション：主に流体解析、構造解析に用いられる手法で、連続体に関する方程式を数値的に解くための離散化手法の一つで、計算対象物を粒子の集まりとしてモデル化し、その動きを計算機によりシミュレートする。

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

(1) 研究組織

統括研究代表者（PL）

株式会社ヨシダ 業務副本部長 米川 周佑

副統括研究代表者（SL）

国立研究開発法人産業技術総合研究所 製造技術研究部門 積層加工システム研究グループ
主任研究員 小木曾 久人

事業管理機関、研究者氏名

株式会社ヨシダ

業務副本部長 米川 周佑
設計課長 檜山 充
設計部長（担当） 宇留野 司
設計課 秋庭 司
設計課 軽米 健次郎
設計課 沢畑 勇介
設計課 宮本 利幸
設計課 柳岡 利光
設計課 藤田 雪乃
設計課 関根 恒幸
設計課 山田 亮太

間接補助先、研究者氏名

ポールウェーブ株式会社

代表取締役社長 赤尾 慎吾
取締役事業開発部長 塚原 祐輔
取締役研究開発部長 山中 一司
取締役製造技術部長 竹田 宣生

国立研究開発法人産業技術総合研究所

製造技術研究部門 積層加工システム研究グループ 主任研究員 小木曾 久人
製造技術研究部門 積層加工システム研究グループ 研究員 板垣 宏知
製造技術研究部門 積層加工システム研究グループ 契約職員 黄 蘭

国立大学法人茨城大学

工学部物質科学工学科 講師 永野 隆敏

茨城県産業技術イノベーションセンター

技術支援部 フードケミカル・グループ 技師 安達 卓也
技術支援部 フードケミカル・グループ 主任 安藤 亮
技術支援部 部長 平野 聡

2) 管理体制

事業管理者

株式会社ヨシダ

(経理担当者) 業務本部 高信 扶美子
(業務管理者) 業務副本部長 米川 周佑
管理員 守谷 哲郎

株式会社つくば研究支援センター

(経理担当者) 常務取締役 及川 直文
(業務管理者) 常務取締役 高井 一也
地域支援部 高田 青史
管理員 守谷 哲郎

間接補助先

ボールウェーブ株式会社

(経理担当者) 管理部 村上 安春
(業務管理者) 取締役研究開発部長 山中 一司

国立研究開発法人産業技術総合研究所

(経理担当者) イノベーション推進本部 産学官契約部 受託研究契約室 西原 大翔
(業務管理者) 製造技術研究部門積層加工システム研究グループ 主任研究員 小木曾久人

国立大学法人茨城大学

(経理担当者) 会計課 遠藤 寛和
(業務管理者) 工学部 物質科学工学科 講師 永野 隆敏

茨城県産業技術イノベーションセンター

(経理担当者) 総務部 出久根 隆雄
(業務管理者) 技術支援部 部長 平野 聡

3) アドバイザー

芝浦機械株式会社

技術開発部 部長 本間 周平

京セラ株式会社

メディカル事業部 研究部 研究課 課長 池田 潤二

新菱冷熱工業株式会社

技術統括本部 中央研究所 次長 三上 秀人

1-3 成果概要

(1) グローブボックス内壁への粉末の付着抑制に効果的な処理条件選定の課題

<【1-1】容器内壁の金属微粉末の付着抑制手法の開発>

グローブボックス内壁への金属粉末の付着抑制を図るため、粉末付着層のはく離性および付着抑制に効果的な表面処理法とその加工条件を明らかにした。現状、付着した金属粉末のはく離性を良くするためには、表面を超平坦にするのが有効であることが、実験により確認できている。粉末付着を抑制する手法を確立し、可能な限り内壁への付着を防ぐ。

達成した目標：

内壁の表面粗さ (Ra) を $0.03\mu\text{m}$ 以下とする。(従来技術では $0.2\mu\text{m}$ 以下)

内壁への粉体付着率を40%以下とする。(従来技術では80%)

(2) グローブボックス内壁に付着した粉末のはく離および安全に粉末を回収する技術

<【2-1】スノードライアイスブラスト法による粉末のはく離回収機構の開発>

グローブボックス内壁に金属微粉末が付着したまま、メンテナンス時などで大気に曝されると、微粉末であれば粉塵爆発が懸念される。近年開発されたスノードライアイスブラスト法は、高い付着粉末除去能力を有していると期待している。この技術は、メンテナンスの効率化や未使用金属粉末の回収・再利用にもつながるものと考えている。どのような流速で、どのような方向から、どういったサイズのドライアイスを噴射させるかなど、付着粉末除去に最も効果的な洗浄処理条件を明らかにした。

達成した目標：

付着粉体の99%除去に要する所要時間を1hとする。(従来技術では数日)

未使用粉体の回収率を再利用可能で50%以上とする。(従来技術では再利用不可(0%))

(3) グローブボックス内環境の最適化とそれを可能とするリアルタイムの計測システム

<【3-1】容器内への酸素・水分の混入場所の同定と対策化>

酸素・水分濃度の低減化を図るには、酸素や水分の混入をどう防ぐかがポイントである。そのためは、混入カ所を特定し最大限に対策することであるが、本開発では、リークレート 0.00001Vol\%/hr を達成するため、ハロゲンリークテストを用いて、混入カ所の特定・対策化を繰り返し行った。

達成した目標：

容器内の水分濃度を1ppm以下とする。(従来技術では50ppm程度)

容器内の酸素濃度を1ppm以下とする。(従来技術では40ppm程度)

グローブボックスの気密度としてハロゲンリーク試験で 0.00001vol\%/hr とする。(従来技術では 0.1vol\%/hr)

<【3-2】容器内の水分濃度のリアルタイムでの可視化>

東北大学ベンチャー企業であるボールウェーブ株式会社は、Ball-SAW センサと呼ばれる水晶の球をセンサに用いた、全く新しいリアルタイムでの水分濃度測定技術を開発した。これは、世界唯一の独自技術であり、水分を高感度かつ高速に検出するものである。本開発では、より高速応答性のある水分検知装置を実現した。

達成した目標：

水分濃度1ppmでの測定時間を1秒以下とする。(従来技術では数分以上)

アルゴンガス濃度同時測定機能を確立する。(従来技術では無し)

(4) 製品品質を保証する評価検証法の選定課題

＜【4-1】製品品質を保証する粉末の評価技術＞

グローブボックスの性能を評価検証するため、産総研で開発した金属粉末供給機をグローブボックス内部に設置し、金属粉末の送給や壁に付着した金属粉末のリサイクル性について、金属粉末の酸化度合いを中心として明らかにした。そうした実験検証を通して、グローブボックスの性能を保証するとともに、金属粉末の再利用が可能であることを実証した。

達成した目標：

使用可能な金属粉体のサイズを $20\mu\text{m}$ 以下とする。(従来技術では $20\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$)

金属粉体の酸化率を1%以下とする。(従来技術では数%程度)

粉体供給時において容器内の水分濃度を10ppm以下とする。(従来技術では管理していない)

粉体供給時において容器内の酸素濃度を10ppm以下とする。(従来技術では管理していない)

1-4 当該研究開発の連絡窓口

株式会社ヨシダ

業務副本部長 米川 周佑

電話 029-297-1005 (代表) FAX 029-297-1008

E-mail : shusuke.yonekawa@ysd-k.co.jp

第2章 本論

2-1 グローブボックス内壁への粉末の付着抑制に効果的な処理条件選定の課題

<【1-1】容器内壁の金属微粉末の付着抑制手法の開発> (分担：産業技術総合研究所、茨城県産業技術イノベーションセンター)

グローブボックスは厳格な雰囲気制御が可能な環境を作る出すことができるので、雰囲気中のわずかな酸素や水分が製品劣化の誘因となる金属積層造形などにも多く用いられるようになってきている。このような金属の溶融を伴うようなプロセスでは、原料粉末の飛散だけでなく、プロセス中の金属蒸気が凝結することで発生する、サブミクロンオーダーの微粒子などが、グローブボックス内壁に付着してしまう。特に、内壁面に微小な凹凸がある場合、その凹部に微粒子が入り込んで付着すると、拭き取りなどを行ったとしても容易に取り除くことはできない。このような付着を抑制するためには、グローブボックスの内壁を微粒子の直径以下の凹凸しかもたない、超平坦面にする必要がある。しかしながら、従来、具体的な洗浄の容易さを踏まえた平坦下の程度やその平坦化の手法まで考慮しグローブボックスの内壁が製作されることはなく、実行上可能な範囲での鏡面研磨がおこなわれてきた。一般に、内面に平坦面をつくるためには、バフ研磨が用いられてきている。しかし、一般的なバフ研磨では、鏡面であっても、微小な凹凸が残るため、想定される微粒子の付着抑制には不十分であることが予想される。そこで、本研究では、このバフ研磨に加えて、さらに平坦面が得られるとされている、電解砥粒研磨をなどを用いた、表面付着の抑制と洗浄を容易にするグローブボックス内壁面処理方法の開発が本研究の課題となる。

<<平成30年度>> (産業技術総合研究所)

グローブボックス容器内への金属粉体の残留を軽減する機構として、容器内壁への金属粉の接着率を低減させることが重要である。壁面に微細な凹凸があると、その凹部に付着した微粒は取り除くことが極めて困難になる。そのため、内壁面は鏡面のように平滑であることが望ましい。そこで、内壁へ可能な限り研磨を施し凹凸を減らす方法として電解砥粒研磨を掲げ、検討を行った。産総研シーズ技術である「電解砥粒研磨」は、電解溶出を抑える不動態皮膜の形成と、表面形状の凸部のみ選択的に不動態皮膜を砥粒擦過する加工条件を組み合わせることにより、表面形状のマイクロ凸部をのみを効率的に研磨し、逆にマイクロ凹部はほとんど研磨されない状態を実現したものである。

本年度は、電解砥粒研磨による超平坦面作製の基礎実験を行った。図Aは、試作した研磨装置とその研磨の様子である。電圧印加条件や研磨材種などの組み合わせにより、遊離砥粒での電解砥粒研磨によって超平坦なステンレス鋼面の形成を確認できた。図Bは、その鏡面状態を示した写真である。表面粗さを評価した。図Cはその時の研磨時間と荒さ(Ra, Rz)の状態を示したものである。その結果、Ra=0.007 μm 、Rz=0.063 μm までの表面が実現できたことがわかった。今後さらにこの条件の最適化を検討していく。

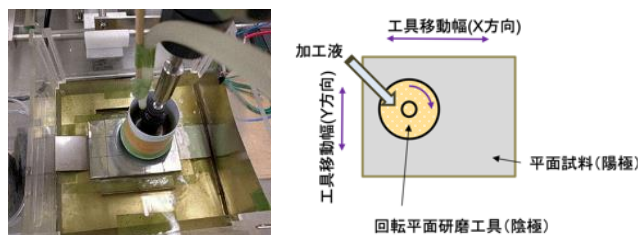


図 A 試作した電解研磨器具とその研磨の様子

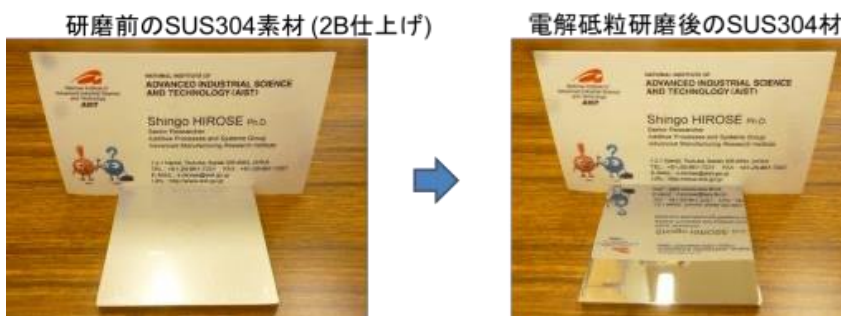


図 B 研磨前と電解研磨後の SUS304 表面

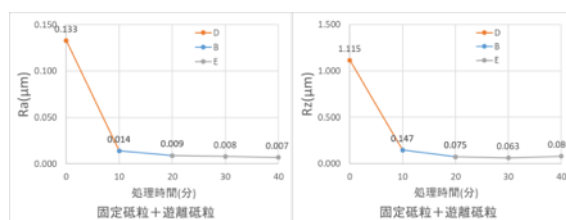


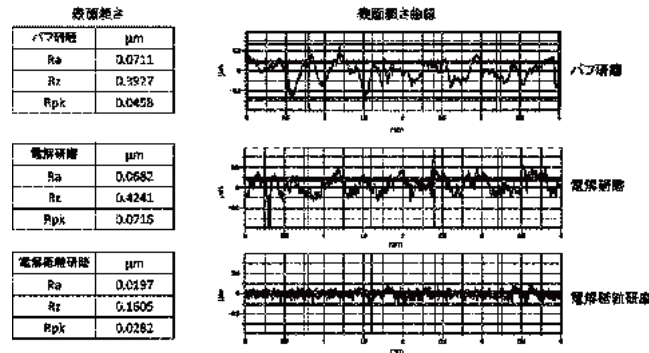
図 C 電解研磨と表面粗さとの関係 (左図 Ra, 右図 Rz)

<<平成31年度>> (産業技術総合研究所)

昨年度、電解砥粒研磨で非常に Ra, Rz の小さな平坦面が形成できることを確認した。さらに当該年度では、積層造形に適したグローブボックス表面処理技術確立するため、まず、各種研磨法の表面粗さとピットの発生状況を比較検討し、積層造形に適した表面の研磨グレードに対する知見を得ることとした。研磨プロセスと荒さの評価、産総研で実施し、さらにミクロな表面観察と付着度の評価は、茨城県イノベーションセンターで実施した。

一般にグローブボックスに用いられている「電解研磨」法では、特殊な添加物を含む強酸（強アルカリの場合もある）を使用するため、作業環境が悪く、また、廃液による環境汚染などの問題があり、それに加えて、光沢鏡面は出せるが、高い形状精度が出しにくい研磨法である。一方、「バフ研磨」は、平坦度を上げたり精度を出すためには、研磨工程数を多くして砥粒のサイズを段々小さくする必要があり、加工作業に長時間を要する。また、研磨によって生成した研磨クズや砥粒自体が素材に食い込む現象が発生し、かえって表面を荒らしてしまうケースもある。一方、「電解砥粒研磨」は、電解液を加工液とする電解溶出過程と砥粒研磨を複合した研磨方法で、形状精度を保ちつつ鏡面化が実現可能な手法である。

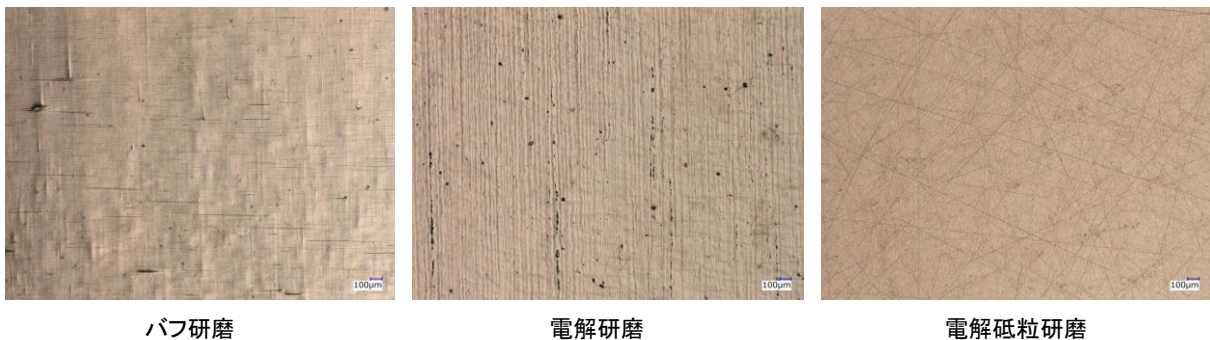
図Dは触針式表面粗さ計による各種研磨法の比較した結果を示す。「バフ研磨」と「電解研磨」とともに、算術平均粗さ(Ra)が0.07 μm 程度の鏡面の形成は実現できているが、「電解研磨」の場合には、突出山部高さ(Rpk)が「バフ研磨」よりも大きく、電解によって凹部金属の溶出が進んでしまっていることが確認できた。



図D バフ研磨、電解研磨、電解砥粒研磨での表面プロフィールとその粗さ指標(Ra, Rz, Rpk)

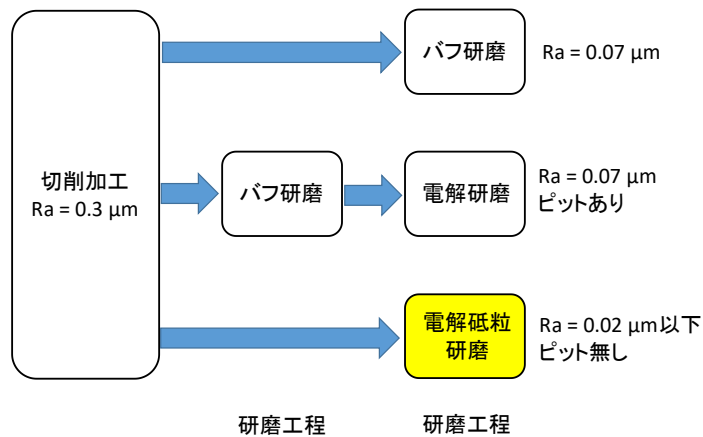
一方の「電解砥粒研磨」においては、算術平均粗さ(Ra)が0.02 μm 以下となり、他の研磨法に比べて、最大高さ粗さ(Rz)、突出山部高さ(Rpk)ともに低い値を示しており、最も平坦な面(超平坦面)が得られていることがわかった。

図Eは顕微鏡による研磨後の表面状態を観察した結果である。「バフ研磨」では、光沢はでていないものの、砥粒の埋め込みがところどころに発生しており、また、表面のうねりが大きいことがわかった。また、「電解研磨」では、光沢面を実現できているものの、前工程のバフ研磨で埋め込まれた砥粒の跡が存在し、また電解の効果による金属の溶出の影響により細かな筋が発生していることが確認できた。



図E 各種研磨後の表面画像

一方、「電解砥粒研磨」においては、光沢が得られていることに加えて、他の研磨面よりも凹凸に差はなく、細かな砥粒線がみられるが他の研磨法で見られたピットの生成を抑えていることが確認できた。図Fに、本研究で得られた研磨法を比較した結果をまとめる。「電解砥粒研磨」では、加工条件の最適化によって、ステンレス表面でピット無しの状態を得ることができ、算術平均粗さ(Ra)で0.02 μm 以下の超平坦面を実現することが確認できた。



図F 研磨工程とその表面粗さのまとめ

これらの研磨ステンレス基板を実際の金属造形プロセス装置の環境下におき金属微粒子で表面を汚染させたものを、茨城県産業技術イノベーションセンターで評価した。

<<平成31年度>>（茨城県産業技術イノベーションセンター）

電解砥粒研磨による表面処理が、容器内壁への金属微粉末の付着を大幅に低減することを確認した。

表面の凹部に捕捉されるような、表面粗さのスケールに相当する金属微粉末の付着量の低減だけでなく、表面凹部より格段に大きなサイズの金属微粉末の付着量低減も確認された。

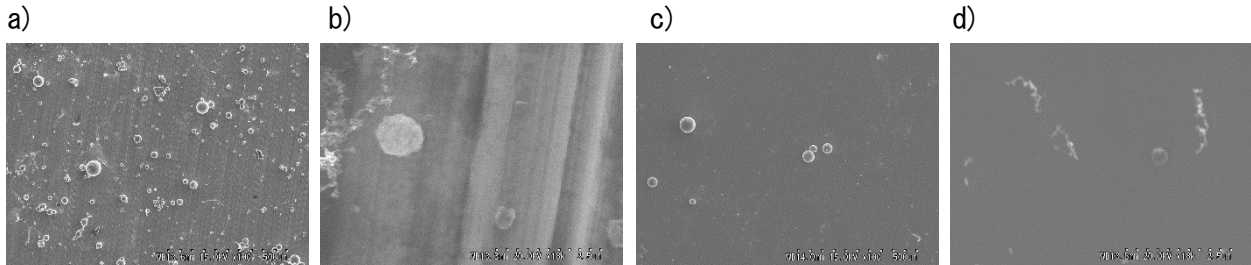


図 電子顕微鏡による観察結果

- a) 従来研磨, 100倍, b) 従来研磨, 18000倍,
c) 電解砥粒研磨, 100倍, d) 電解砥粒研磨, 18000倍

<<令和2年度、及びまとめ>>（産業技術総合研究所）

当該年度以前は、金属積層造形を行うためのグローブボックスを想定し、金属粉末の汚染を想定して洗浄効果を評価してきたが、当該研究を実施中の調査で、放射性物質を取り扱うためのグローブボックスにおいても、当該研究の目標である自己洗浄効果のあるグローブボックスのニーズが高く、事業展開できても市場投入までの時間が短そうであることがわかってきた。そこで、放射性物質が混入した溶液などが付着した場合の洗浄効果についても検証を行った。実際の放射性物質を用いた検証は安全管理上困難であるため、これを模した安全なコールド試験として、塩化ナトリウム水溶液のエアロゾルを発生させる装置を用い、エアロゾルをステンレス表面に噴霧することで、それぞれの表面に、塩化ナトリウム微粒子を付着（蛍光X線分析で表面の原子%で6.7%の付着を確認）させた。図Gはその噴霧の様子である。このような方

法で付着させると、サブミクロンオーダーの極めて微小な結晶を表面に付着させることができる。粒子が微小のため、目視では付着が確認できないが、蛍光X線分析で、原子%で6.7%の実際に付着していることを確認した。



図 G 食塩水エアロゾル噴霧の様子、このような状態で1分噴霧した

グローブボックス内壁への粉末の付着抑制を実証するため、これまで同様、「バフ研磨」、「電解研磨」、「電解砥粒研磨」の試料を作成した。図Hがその表面である。拭き取り洗浄を行ったのち、電子顕微鏡で観察したところ、見かけ上はどちらも鏡面を有しているが、電解砥粒研磨した表面はバフ研磨したものより、付着が少ないことを確認した（詳細は茨城県産業技術イノベーションセンターの報告でのべる）。特に、 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子の付着が少なくなった。これは、昨年度の結果でもみられたように、バフ研磨などでは、光学的には影響のないような、微小な表面のうねりがまだ残っていて、そこに微粒子が引っかかる形で洗浄後も残るのに対して、電解砥粒研磨では、粒子が引っかかることなく拭き取りによって効率的に除去できたと考えられる。



図 H 食塩エアロゾルを噴霧した各研磨表面。特に濁りのようなものは見受けられない程度の付着

これまでの結果から、電解砥粒研磨表面が洗浄効果が高いことが分かったので、本研究で開発しているグローブボックスでの洗浄効果を確認するために、電解砥粒研磨を施した $150 \times 150 \text{ mm}$ の大面積基板を作成し（図I）、株式会社ヨシダ開発中のグローブボックス実機内で洗浄効果を確認した。この結果については、次節で報告する。



図 I 電解砥粒研磨した大型(150 x 150 mm) ステンレス基板

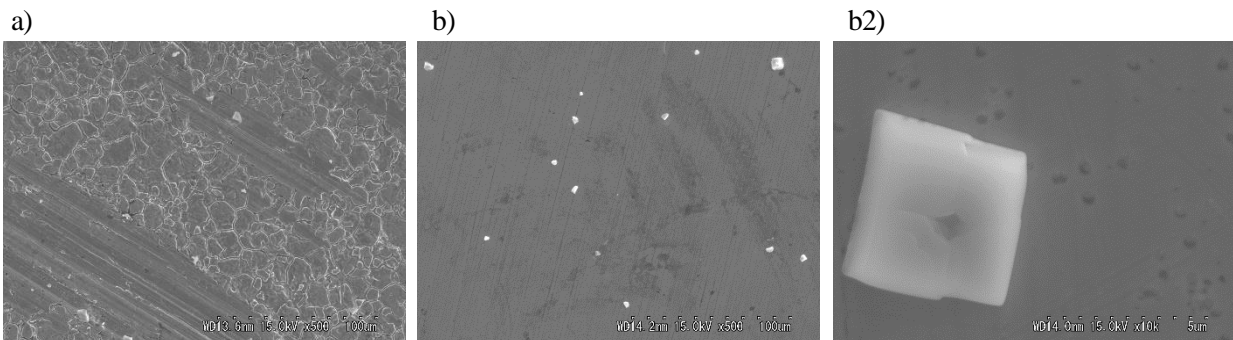
<<令和2年度、及びまとめ>> (茨城県産業技術イノベーションセンター)

図 1 に電子顕微鏡による二次電子像観察結果を示す。図 1-a の研磨を施していない試料は明らかな表面の凹凸が確認でき、図 1-b、図 1-c、図 1-d はわずかな傷が残る程度である。これに対して図 1-e は明らかに表面の傷などが少ない。このことは、試料を作成した産業技術総合研究所より報告された段階的な表面平坦度の傾向と一致している。さらに、図 1-b2 からわかるように付着した NaCl の結晶は立方体であり、一辺あたり約 4~5 μm であることを確認した。

Na と Cl の元素マッピング結果 (図 2) を基に粒子解析を行った。その結果を表 1、2 に示す。Na と Cl で平均粒子サイズ、付着粒子数、付着粒子数軽減率はほぼ一致しており、さらに、粒子サイズについては、二次電子像観察結果から得られた一辺あたり約 4~5 μm との結果と一致している。

従来の研磨手法では、表面凹凸はある程度減少するものの、粒子付着量は研磨を行わないものと明確な差が表れないことが確認された。さらに、電解砥粒研磨においても研磨が不十分な場合は付着量低減効果がほとんどないことがわかった。

電解砥粒研磨 2 については、従来の研磨手法や研磨なしの試料と比較して、粒子付着量を 15% 程度に低減する効果が認められた。



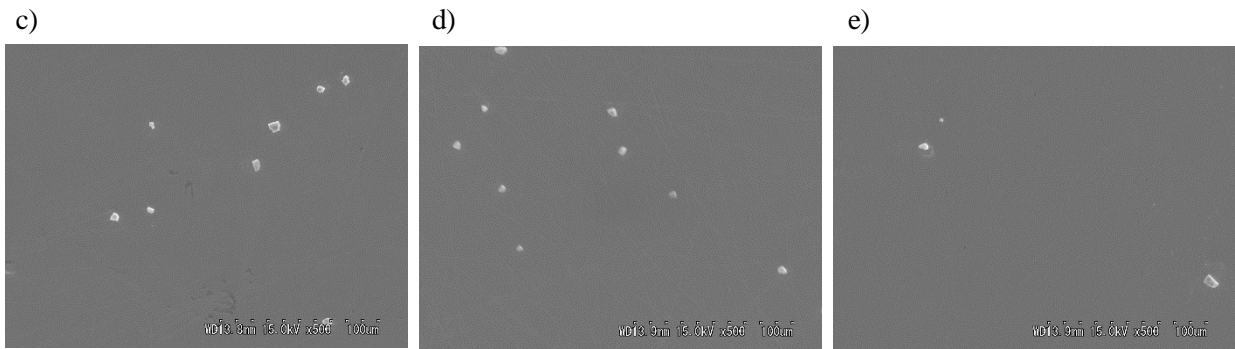


図1 二次電子観察像 (500倍)

- a) 研磨なし、b) バフ研磨、b-2) バフ研磨 (10000倍)
 c) バフ+電解研磨、d) 電解砥粒研磨 1、e) 電解砥粒研磨 2

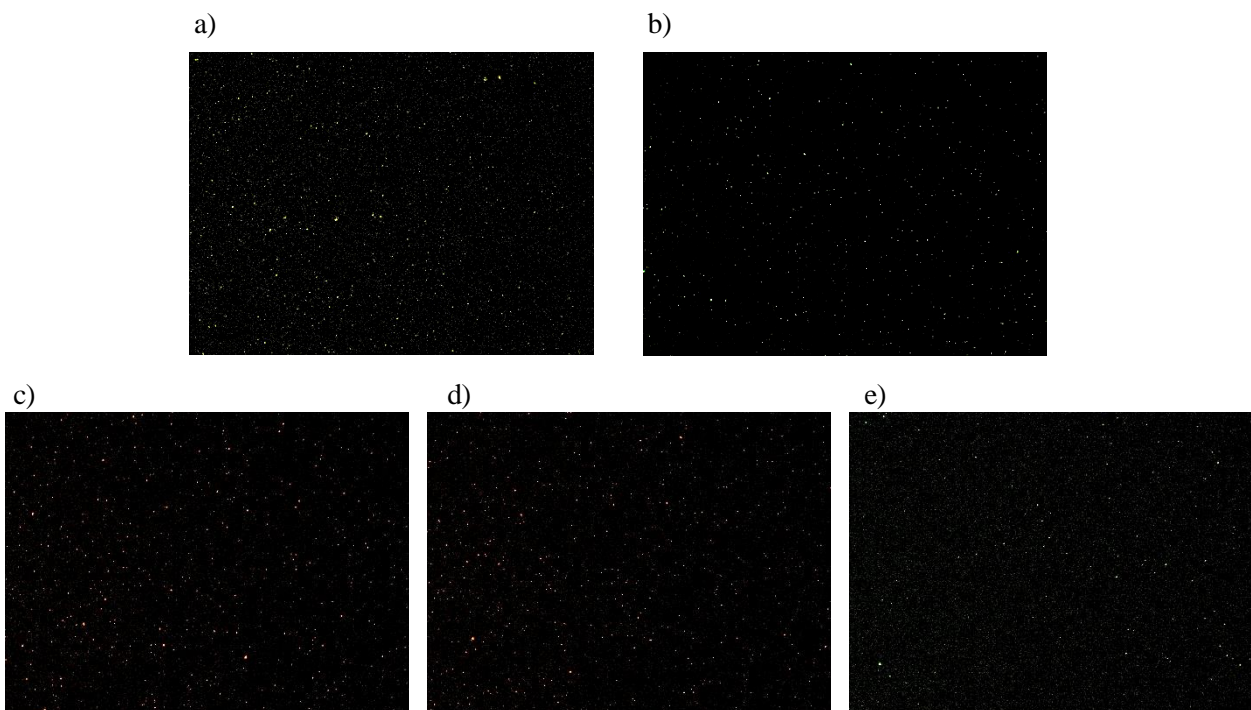


図2 Na 元素マッピング結果 (50倍)

- a) 研磨なし、b) バフ研磨、
 c) バフ+電解研磨、d) 電解砥粒研磨 1、e) 電解砥粒研磨 2

表1 粒子解析結果 (Na マッピング)

	平均粒子サイズ μm^2	付着粒子数 個/ mm^2	基準との 付着粒子数比 %
研磨なし	20.4	71.4	基準
バフ研磨	19.3	64.1	90.0
バフ+電解研磨	21.3	74.0	103.6
電解砥粒研磨 1	18.5	73.2	102.5
電解砥粒研磨 2	21.4	8.1	11.3

表2 粒子解析結果 (CI マッピング)

	平均粒子サイズ μm ²	付着粒子数 個/mm ²	基準との 付着粒子数比 %
研磨なし	22.3	75.3	基準
バフ研磨	21.2	71.6	95.0
バフ+電解研磨	21.2	73.6	97.6
電解砥粒研磨 1	19.0	75.3	100.0
電解砥粒研磨 2	21.6	12.0	16.0

2-2 グローブボックス内壁に付着した粉末のはく離および安全に粉末を回収する技術

<【2-1】スノードライアイスブラスト法による粉末のはく離回収機構の開発> (分担：茨城大学、(株)ヨシダ)

サイクロン流を用いて、洗浄する機構を提案し、そのモデルを使用したシミュレーションから気流の停滞位置が予測可能となった。それをもとにモデル案を装置製作企業と検討し、実際にグローブボックス模型の製作指針を事前に特定し、製作回数削減（コストダウン）を可能とした。

<<平成30年度>> (茨城大学、(株)ヨシダ)

グローブボックス内壁に付着した粉末のはく離性および安全に粉末を回収する技術として、使用金属粉を回収する機構として、制御容器内へスノー状ドライアイス的高速噴射し洗浄対象物に衝突させ、異物微粒子を物理的に弾き飛ばす「スノードライアイスブラスト法」を適用する。しかし、洗浄対象物は密閉されたボックス内であることから、コーナー部や複雑形状部に対して、スノー状ドライアイス微粒子の到達が困難である場合が多い。よって、ドライアイス微粒子が細部にまで到達可能となるようにブラストに対する最適なボックス細部の形状を粒子法シミュレーションにより考案する。

本年度はまず、剥離した金属粉を回収する機構として、容器内全体を移動する層流の気流シミュレーションを用いてボックス形状の考案を実施するため、計算機と使用するソフトウェアの導入を行った。それを用いて、洗浄用気流の入口と出口の位置、考慮すべき条件（流量の関係、洗浄に有効な気流条件など）の候補を検討した。

サイクロン流を用いて、洗浄する機構を提案し、そのモデルを使用したシミュレーションから気流の停滞位置が予測可能となった。それをもとにモデル案を(株)ヨシダと検討することが可能となった。そのモデルを下図左に示す。実際にグローブボックス模型の製作指針を以下の3つに絞り、

- ①排気口の個数は 2 個が最適
- ②流入口の数を 4 個
- ③中心部へドーナツ状の流入が必要 (下右図)

具体的に製作可能な構造を企業側と次年度に向けて考案した。

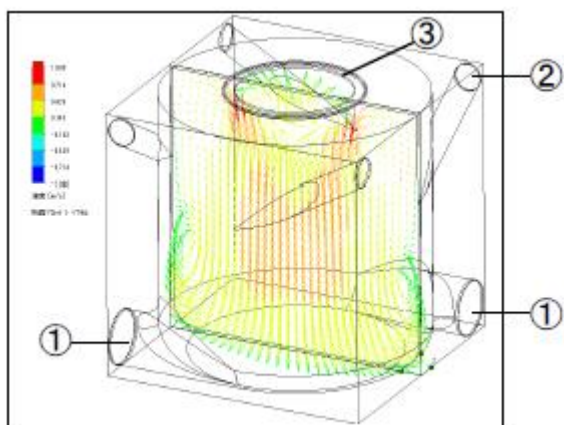


図 2-1-1 グローボックス内サイクロン流発生機構



図 2-1-2 ドーナッツ状流入パターン

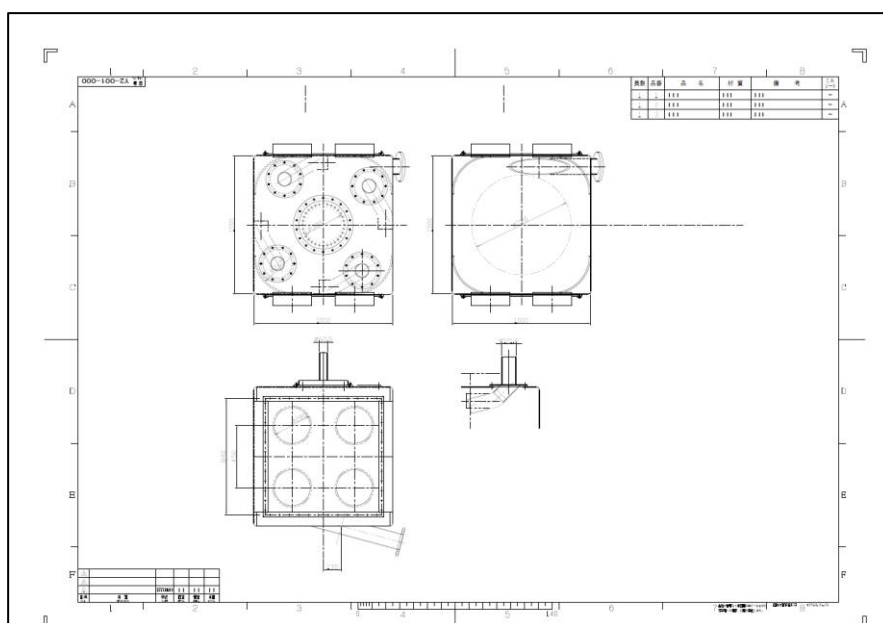


図 2-1-3 グローボックス設計例

茨城大学のシミュレーション結果をもとに製作可能なグローボックスを設計している。今後、シミュレーションの精度を上げるために、必要な情報を茨城大学と検討していく。

<<平成31年度>> (茨城大学、(株)ヨシダ)

昨年度に導入を行ったソフトウェアを利用し、剥離した金属粉を回収する機構として、容器内全体を移動する層流の気流シミュレーションを行ってボックス形状を考案し、具体的なモデル作製と実験から問題点を検討した。

容器内全体を移動する層流の気流シミュレーションを進めて、洗浄用気流の入口と出口の位置、考慮すべき条件（流量の関係、洗浄に有効な気流条件など）の候補を検討した。それを踏まえた上で、グローボックスのモックアップ機を製作し、煙幕を流入し排気を計測した。



図 2-1-4 モックアップ機

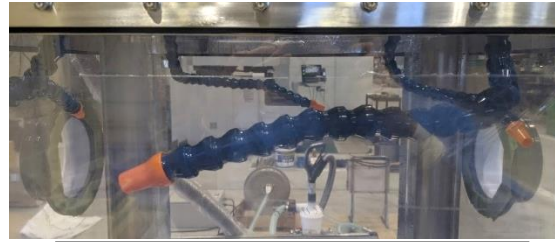


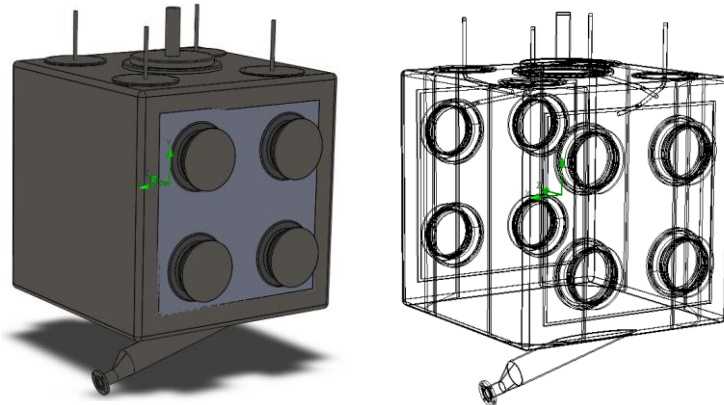
図 2-1-5 流入ノズル (可変ノズル)



図 2-1-6 ダウンフローノズル

昨年考案したモデルから、コストなどを考慮し改良したモデルとその気流シミュレーション結果を下図に示す。このモデルは、流入口ノズル4カ所、下降流入口1カ所、排出口を1カ所に変更したモデルとなっており、それぞれの気流を色違いで示したものとなっている。排出口を一つにしたことで、気流のバランスが崩れ、コーナー部で渦が発生し、粉末が停滞してしまい、回収困難になってしまうが、シミュレーションによりノズル位置を最適化し、コーナーでの渦の発生を抑え、効率的に粉末を一か所に収集し、後処理への手間を削減することを可能とした。排気用のポンプ出力をコストから逆算し、シミュレーションすることが可能となり、高機能グローブボックスの完成に向けて分析を進めている。その結果、排出用ポンプの出力を高めることが必要となり、より風量を得られる方法の検討を進めた。

ボックス内 上部からの下降流+旋回流による粒子の回収機構の実現



(a)

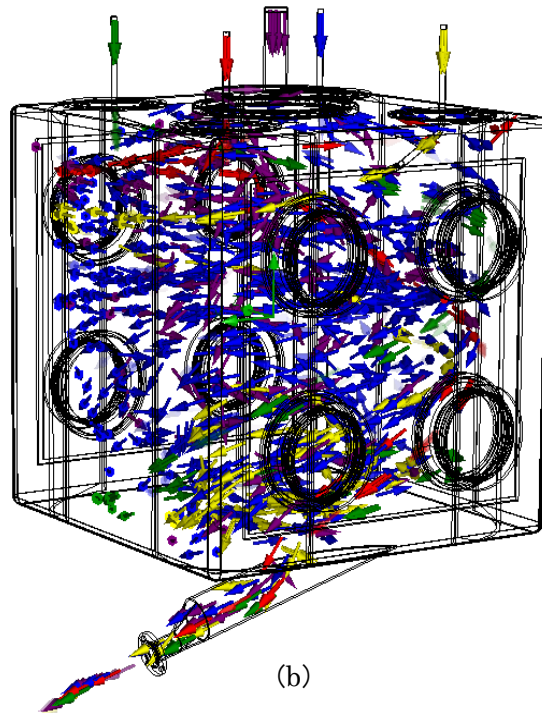


図 2-1-7 (a)改良モデルと (b) 内部気流シミュレーション結果

粉末剥離回収機構についてもモックアップ作製を終了しており、今後適切な風速・風量の実験を行う。

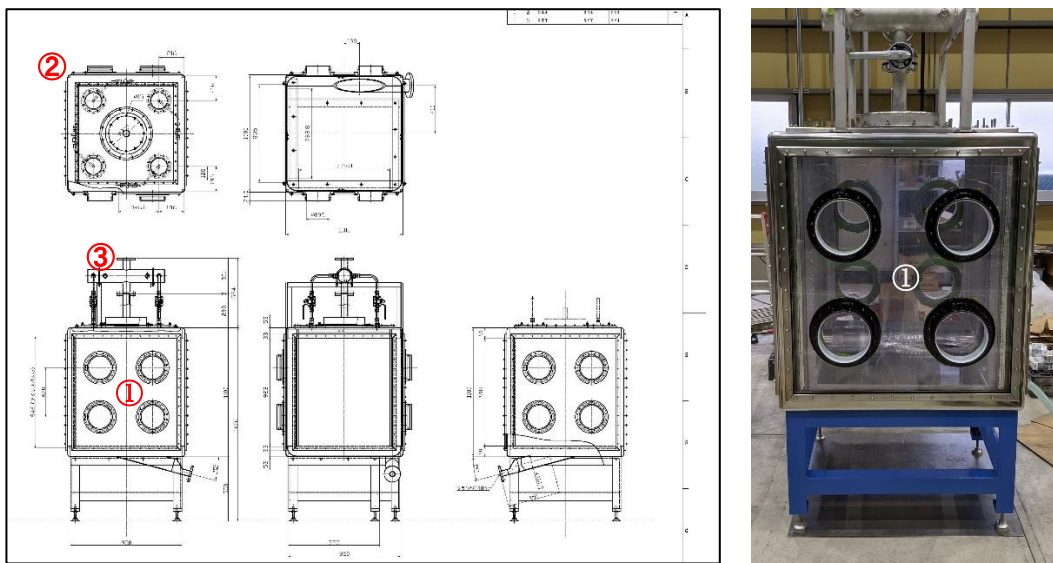
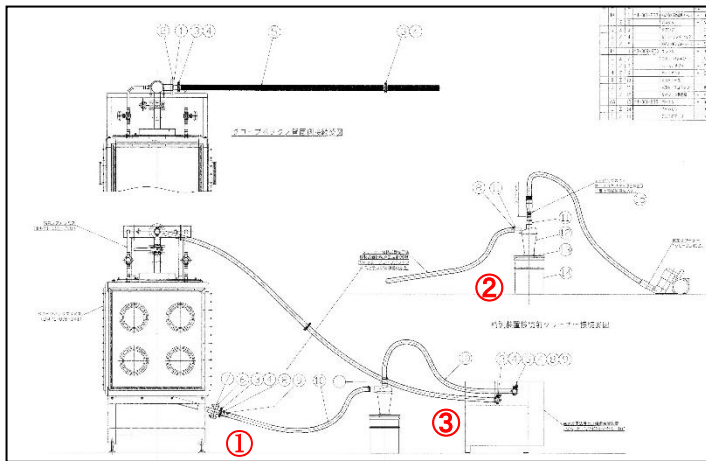


図 2-1-8 モックアップ機的设计図（左図）と外観写真（右図）

- ①モックアップ機は、内部を可視化するため、フレームをステンレスで作成し、パネルはアクリル製とした。
- ②コーナー部の R 角度を調整可能な構造とした。
- ③ノズルを 4 か所、ダウンフローノズルを 1 か所の構造とした。

採用した気流排気・循環用のサイクロンシステム構成を下図に示す。



- ①GBの下部より排気
- ②サイクロン+ペール
缶
- ③精製装置+ブローア

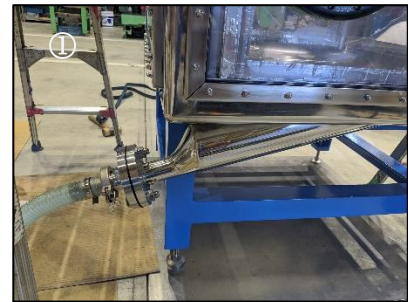
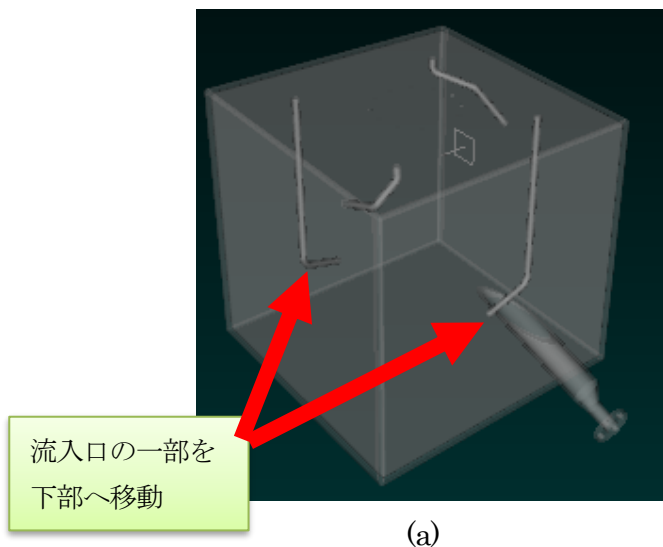
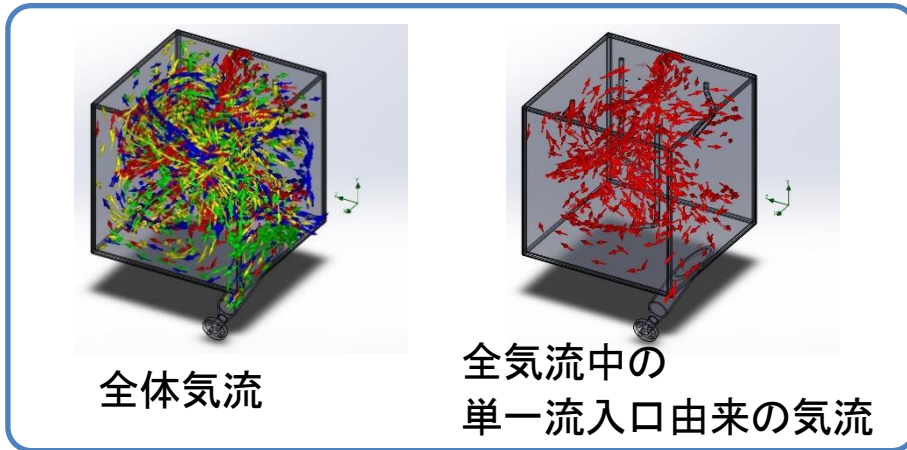


図 2-1-9 サイクロンシステムの構成

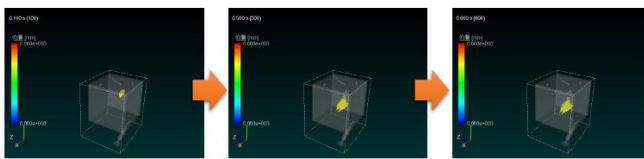
<<令和2年度、及びまとめ>> (茨城大学、(株)ヨシダ)

平成30, 31年度で考案したモデルからコストなどを考慮し、改良したモデルで内部気流を考慮した粒子法による粉末排出シミュレーションの結果を図に示す((a)改良モデル、(c)(d)粒子法による粉末排出シミュレーション)。このモデルは、流入ノズル4カ所、下降流入口1カ所、排出口を1カ所にしたモデルとなっている。排出口を一つにしたことで、気流のバランスが崩れ、コーナー部で渦が発生し、粉末が停滞してしまい、改修困難になってしまいが、シミュレーションによりノズル位置を最適化し、コーナーでの渦の発生を抑え、効率的に粉末を一か所に収集し、後処理への手間を削減することが可能となった。実験と並行することで、初期流入気流の風量が足りないため、気流流入ノズルを一部下方に移動させるなど実験とシミュレーションを並行し、最適位置を定めた。

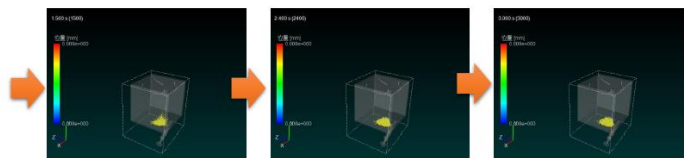




(b)

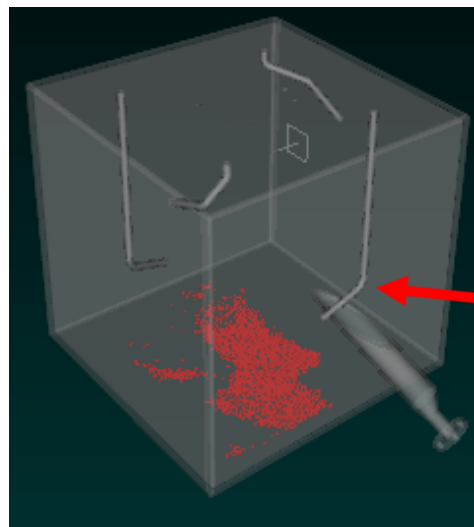


下部の粉体は、気流が減少しているため旋回効果が得られにくい



ボックス内下部で気流減速
= 気体の粘性からくる減速

(c)



(d)

図 2-1-10 (a)改良モデルと(b)内部気流、及び内部気流を考慮した粒子法による粉末排出シミュレーション(c)粒子 (黄色) の時間移動、(d)底面での分布 (赤色)

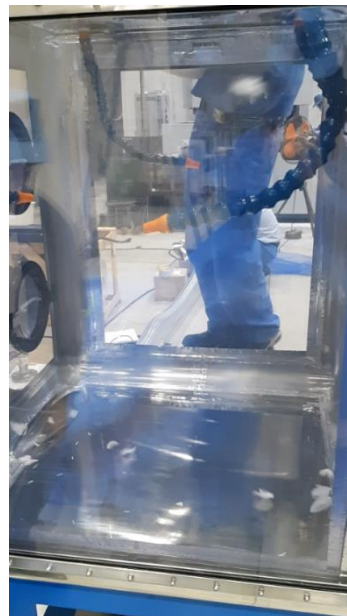
すなわち、ボックス内の流入口位置の最適化を行うことで排気に必要なポンプ出力を求めることを可能とした。また、スノードライアイスの粉末の挙動も、同様に気流によってボックス内部を移動すると考えられるため、ボックス内壁における粉末+残留ドライアイス粉末も同様の挙動と考えられる。

上記、シミュレーションのもと、下図のように実際にグローブボックスを製作し(a)、ブロワーによる内部気流を発生させ、サンプルの回収を行った(b)。回収サンプルとして、煙幕、羽毛、金属粉体で実施し効率的な回収が確認できた。また、グローブボックス底面部を、従来研磨と電解砥粒研磨のプレートを設置し、金属粉体の回収率を比較(c)したところ、電解砥粒研磨の回収率は25%以上向上する結果が得られた。

各気流が1回転して排出するように設定すると気流が停滞してしまうので、端の排出口には集まらないが、G.B底面で回転しているので旋回流は底面まで届いていることを確認できた。また、排出口からの風量は、前回に比較しても数段強いことが覗われた。



(a)



(b)



(c)

図 2-1-11 (a)試作グローブボックス、(b)サンプル回収実験、(c)金属粉体の回収状況比較

【最終年度の目標】

- ①ノズルの口径を大きくし、風量を更に増やす。
G. B 底部に滞留旋回物をノズルで排出口に出やすくするための気流用に宛がう。
- ②ノズルが他の気流の干渉、邪魔をしないための細部のノズルの調整が必要。
- ③排気能力が給気能力を大幅に上回っているので給気系との風量バランスを考慮した構成。
実使用上の適正使用圧力：±200～400Pa(正圧、負圧)G. B の強度、グローブの操作性を検討
- ④精製装置を接続し、酸素・水分の濃度を計測
- ⑤ドライアイスブラストの導入と圧力制御
- ⑥ステンレス表面処理の結果を踏まえて、GB の下面部を研磨したステンレスへ変更する。
⇒底面、滞留部に設置

2-3 グローブボックス内環境の最適化とそれを可能とするリアルタイムの計測システム

<【3-1】容器内への酸素・水分の混入場所の同定と対策化> ((株)ヨシダ)

雰囲気制御容器において、酸素・水分濃度の低減化を図るには、酸素や水分の混入を防ぐことが重要である。方法は混入力所を特定し最大限に対策化することであるが、設計段階で混入力所の特定は難しい。そこで本開発では、一度製作したグローブボックスへすべての付属品を装着したうえで、ハロゲンリークテストを行う。

<<平成31年度>> ((株)ヨシダ)

通常、放射性物質用のグローブボックスで求められるリークレート基準値 0.1vol%/hr であるが、本開発では約 1/10000 であるリークレート 0.00001Vol%/hr を目指すため、グローブボックスの製作⇒ハロゲンリークテスト⇒リーク箇所の探索と分析⇒リークの対策化を繰り返し行うことで目的値を達成する。

ハロゲンリークディテクタ法は、通常、原子力設備等での漏れ検査で行われる手法であり、漏れ検査の中でも感度的に優れ、かつ微小な漏れに対しても短時間で精度よく検査ができる手法である。上記のように、漏れにくい構造のグローブボックスを製作することで、本年度は静止状態におけるハロゲンリークテストにて、リークレート 0.00001Vol%/hr を達成した。

<<令和2年度>> ((株)ヨシダ)

稼働状態でのリークテストを行い目標のリークレートを確認した。このため、当初の計画で予定していたリーク箇所の探索は不要となり、本開発項目の目的を達成した。

<【3-2】容器内の水分濃度のリアルタイムでの可視化> (ボールウェーブ(株))

<<平成30年度>>

- (1) 2周波数利用計測ソフトウェアの整備

吸収された水分による表面波の粘弾性減衰と、周囲ガスへの漏洩による減衰の周波数依存性が異なることを利用して、2つの周波数の振幅を用いて水分濃度と同時にバックグラウンドガスの組成も計測する小型微量水分計用のソフトウェアを整備し、検証した。

(2) アルゴンガス導入装置の製作

混合ガスにおける水分計測のため、アルゴンガス導入装置（下図破線ボックス内）を製作し、最高圧力0.3MPaを確認した。既設のマスフローコントローラを用いてこのアルゴンガスの流量を制御し、窒素ガスに一定濃度のアルゴンガスが混入したバックグラウンドガスを供給する実験系を確立した。

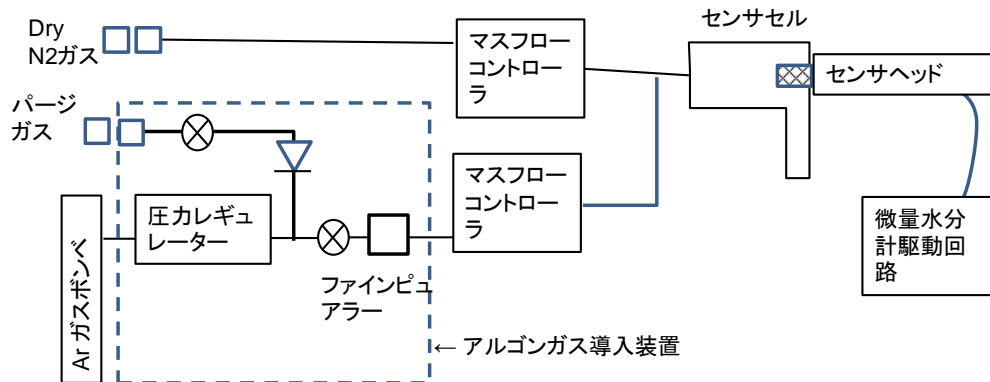


図 3-2-1 混合ガスにおける水分計測実験装置の概要

(3) 微量水分計駆動回路の開発

これまで開発してきた単一周波数で動作していた小型微量水分計に混合ガス組成計測機能を増設するため、下図のように、ボール SAW センサに2つの周波数の RF 信号を送信し、受信波の振幅を測定する USB パルサー型の微量水分計駆動回路を開発した。

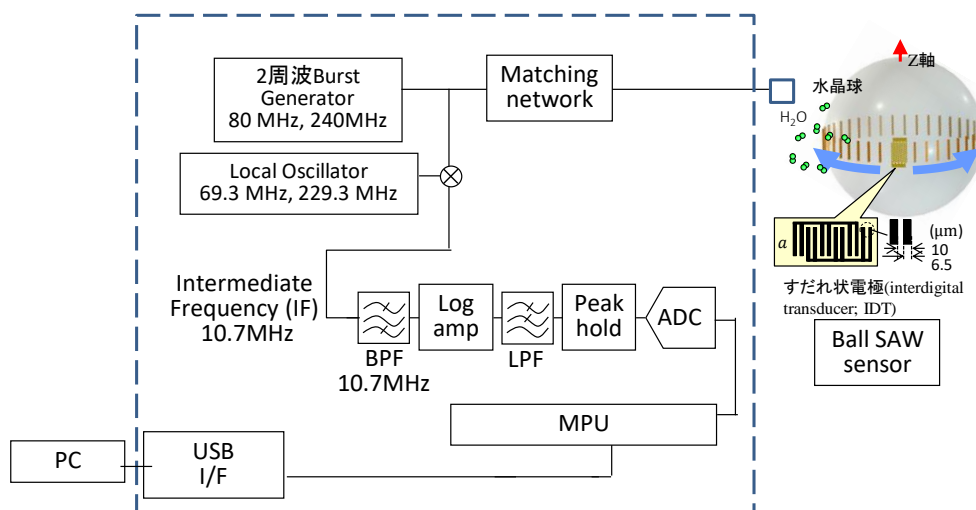


図 3-2-2 微量水分計駆動回路の概念設計図

開発した微量水分計駆動回路の実装済み基板の写真を以下に示す。

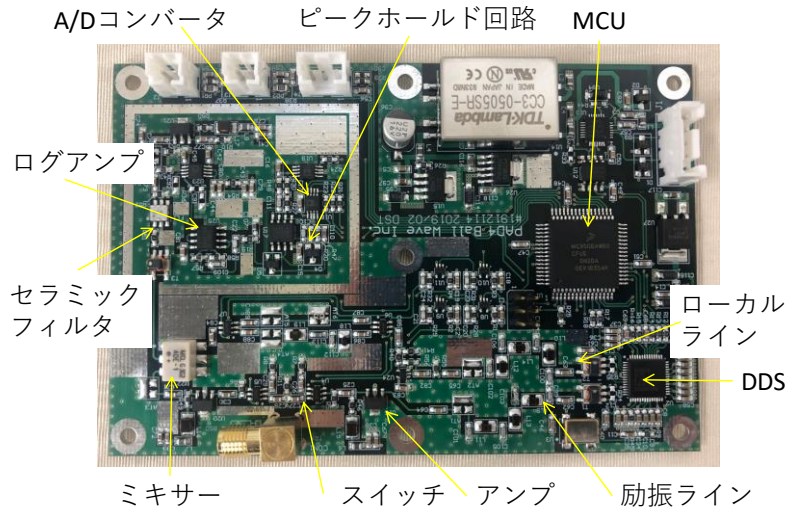


図 3-2-3 微量水分計駆動回路の実装済み基板

電圧 5V、電力 7.5W 以下で動作する微量水分計駆動回路を開発できた。この効果により、これまで開発してきた単一周波数で動作していた小型微量水分計に、混合ガス組成計測機能を増設することが可能になる。

<<平成 31 年度>>

(1) 水分混入技術の開発

グローブボックスにおける水分濃度の上昇を模擬するため、H30 年度に開発したアルゴンガス導入装置を用いてセンサセルに供給するドライアルゴン、ドライ窒素およびその混合ガスに湿潤窒素ガスを混入する図 1 のような水分混入装置 (バルブ式) を製作した。

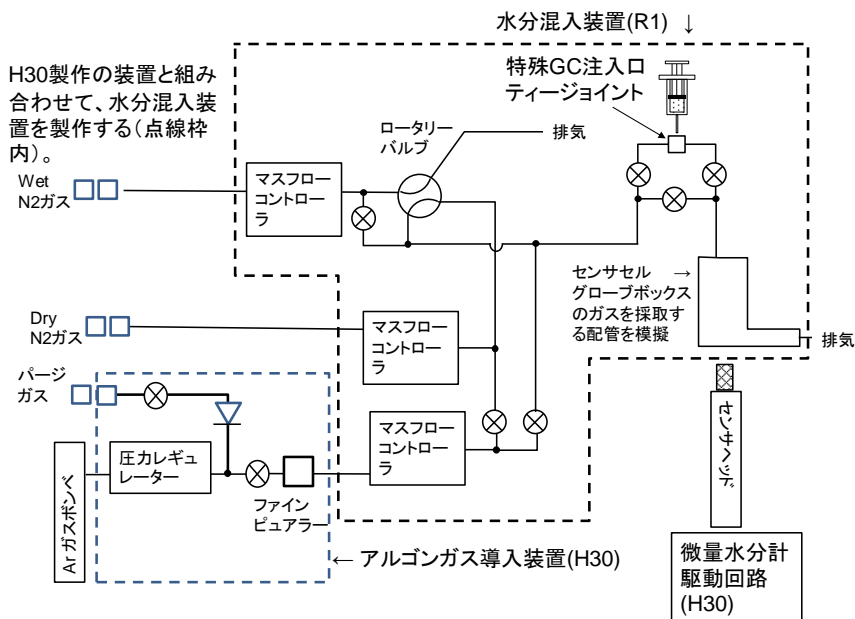


図 1 水分混入装置

(2) 信号処理技術の開発

平成30年度に開発した2周波利用計測ソフトウェアを用いて、粘弾性因子から水分濃度を求め、漏洩因子からアルゴンガス濃度を求める信号処理法を開発した。

【原理】^{1,2)}

周波数 f_1, f_2 における SAW の減衰係数を α_1, α_2 とすると、図2に示す水分濃度に依存する粘弾性減衰が周波数の2乗に比例することを利用して計算した漏洩因子

$$\Delta\alpha_L \equiv [(f_2 / f_1)^2 \alpha_1 - \alpha_2] / l \tag{1}$$

では粘弾性減衰が消去されるので、これは水分濃度に依存せず、バックグラウンドガスの種類や濃度を反映させることができる。ここで l は SAW の伝搬距離である。

同様に、バックグラウンドガスへの漏洩減衰は周波数の1乗に比例することを利用して計算する粘弾性因子

$$\Delta\alpha_V = [\alpha_2 - (f_2 / f_1) \alpha_1] / l \tag{2}$$

は、バックグラウンドガスに依存せず、水分濃度の測定に利用することができる。

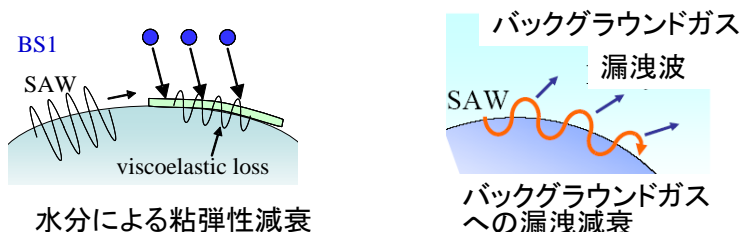


図2 測定の原理図

【校正曲線の作成】

バックグラウンドガスを窒素として露点を変化させ、設定露点と粘弾性因子の関係を図3のようにプロットした。これを粘弾性因子から露点を求める校正曲線とする。

【原理の検証】

水分混入装置完成前の予備実験として、露点を -60°C に設定して、グローブボックス内のガス組成変化を模擬するため、バックグラウンドガスを逐次、Air, N_2 , CH_4 , $80\%\text{CH}_4/20\%\text{C}_2\text{H}_6$, $50\%\text{CH}_4/50\%\text{C}_2\text{H}_6$, CH_4 , N_2 , Air と変化させ、漏洩因子を測定し、校正曲線を用いて露点を測定した。図4のプロットから、漏洩因子がバックグラウンドガスに対応して変化し、測定露点は常に設定値と一致することが確認できた。

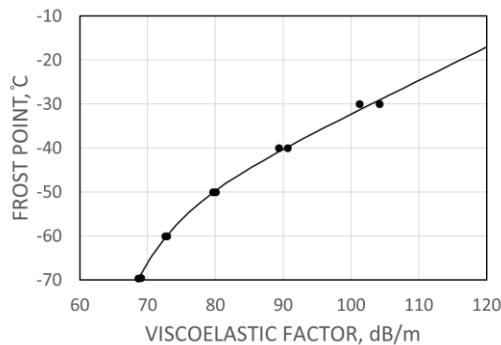


図3 粘弾性因子から露点を求める校正曲線

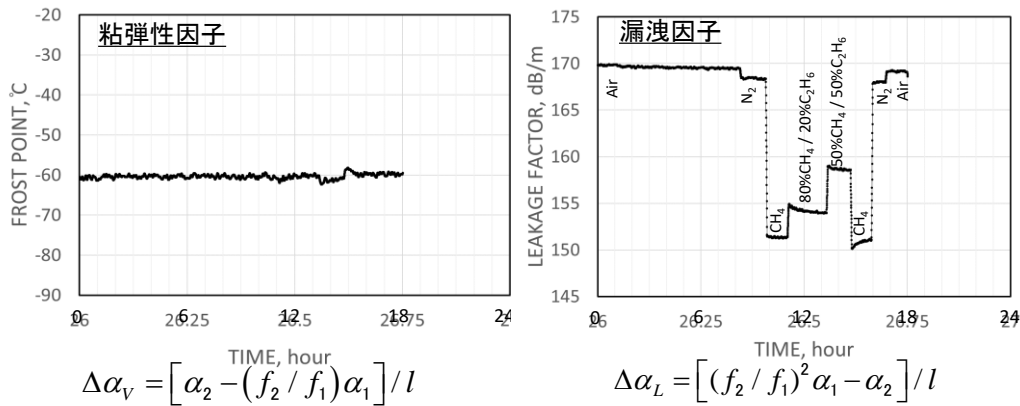
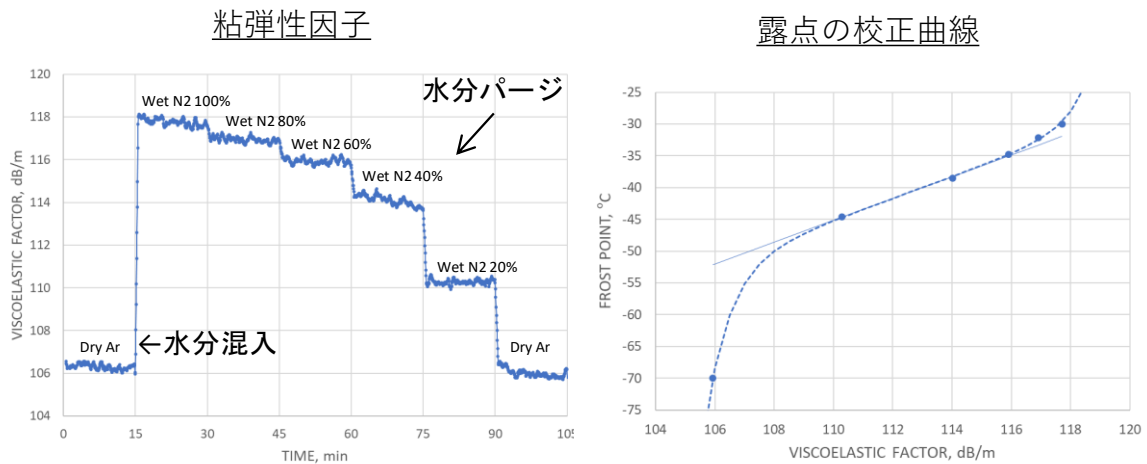


図4 測定原理の検証結果

(3) 水分とアルゴンガスの分析

図1に示す水分混入装置がドライアルゴンガスで満たされ、センサセルの露点が-70°Cになった状態において、露点-35°C (≒375 ppmv) の湿潤窒素を導入し、水分混入のリアルタイム分析を行った。また、ドライアルゴンガスによるセンサセルの水分パージ過程で、水分(露点)とアルゴンガス比率の同時測定を行った。

図5(a)に水分混入および水分パージ過程における粘弾性因子 (VISCOELASTIC FACTOR) の時間変化を示す。水分パージの各段階における露点と粘弾性因子の関係から、図5(b)に示すよに、水分パージ過程で測定した粘弾性因子から露点を求める校正曲線を得た。



(a) 水分混入および水分パージ過程における粘弾性因子の時間変化 (b) 校正曲線

図5 粘弾性因子の測定による露点の校正

図5の水分混入および水分パージ過程におけるアルゴン比率の変化に由来する漏洩因子の時間変化を図6(a)に示す。これを用いて、漏洩因子の測定値からアルゴン比率を求める校正曲線を得た。結果を図6(b)に示す。

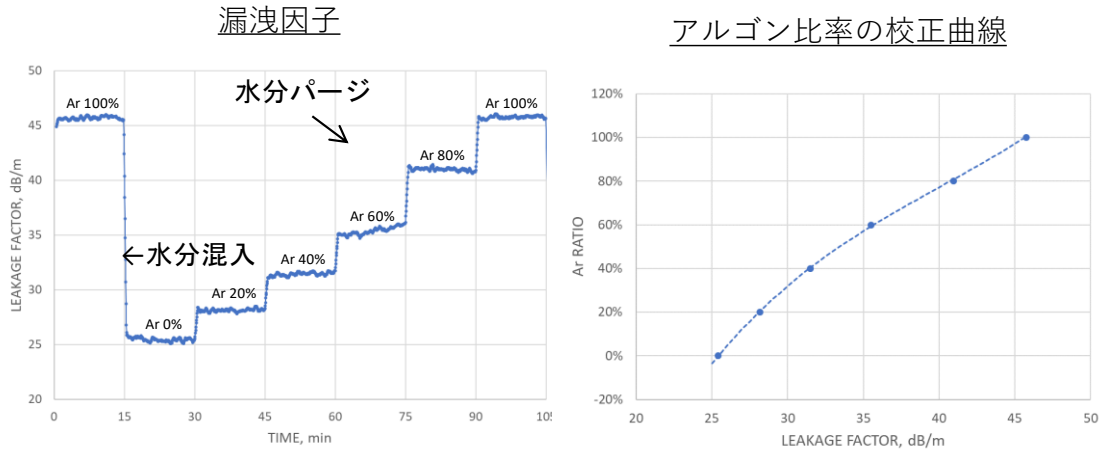


図6 漏洩因子の測定による校正

次に、新たな水分混入および水分パージ実験を行い、測定した粘弾性因子と漏洩因子に図4(b)および図5(b)の校正曲線を適用して、露点およびアルゴン比率の測定を行った。その結果、図7に示すように測定値は設定値（GENERATED FROST POINT および SET Ar RATIO）とほぼ等しく、図8に示すように測定誤差は小さく、実用上支障の無い程度であることが分かった。

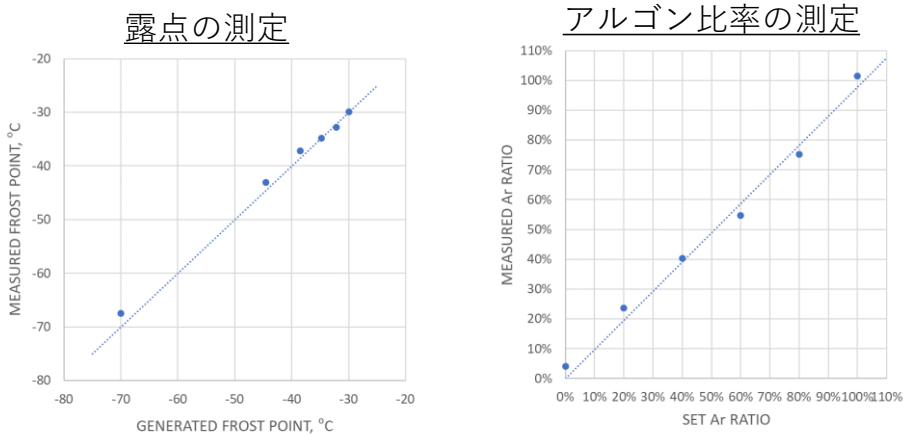


図7 露点とアルゴン比率の測定結果

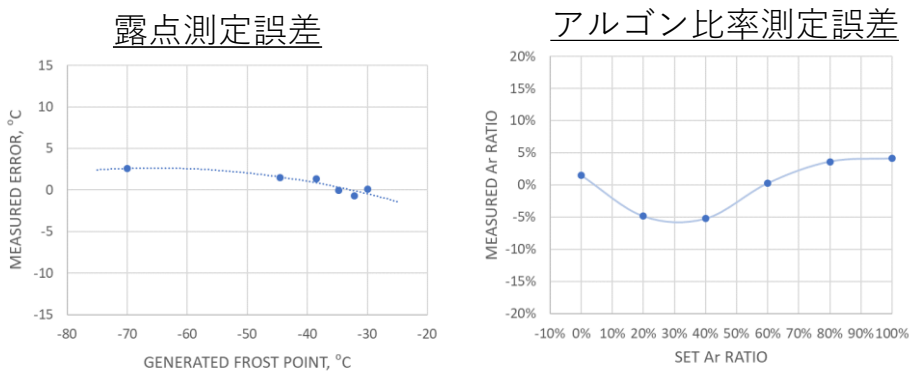


図8 露点とアルゴン比率の測定誤差

図1の水分混入装置の特殊GC注入口を用いた実験により応答時間を評価した結果、図9に示すように露点 -70°C から 10°C の応答の10%から90%までの応答時間は 0.64s だった。これは全微量水分計中の最短応答時間である。³⁾

バックグラウンドガス：N₂
 室温： 21.6°C
 インジェクション体積：1 mL
 流量：100 mL/min

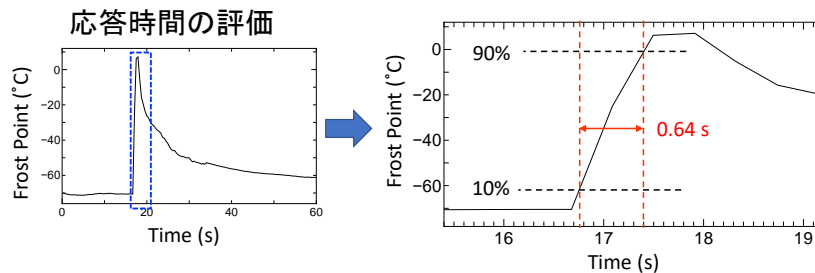


図9 応答時間の評価³⁾

この特性を活用すれば、グローブボックスの運用時において、不慮の、あるいは予期せぬ水分濃度の突発的上昇を常にリアルタイムで監視でき、劣化した材料の交換やベーキングなど必要な対策をとることを可能にすると期待される。

また、別の対策として、露点の上昇したグローブボックス内の湿潤空気を乾燥アルゴンガスで置換して水分をパージする場合、パージ効率の最適化のために、水分濃度のリアルタイム計測に加えて、水分測定と同一地点でのアルゴンガス濃度もモニターする必要があるが、これを可能にするアルゴンガス濃度計は存在しなかった。しかし(2)節に原理を記載したように、グローブボックスで用いる実用的な微量水分計(商品名:Falcon Trace mini)に2つの周波数での測定機能を増設した結果、水分とアルゴンガス濃度の同時測定・可視化を実現する成果が得られた。これにより、グローブボックスにおける水分パージの最適化を可能にする効果が期待される。

<<令和2年度、及びまとめ>>

(1) 水分濃度測定の応答時間の評価

図10に示したように、センサヘッド(R2)を乾燥Ar(orN₂)への湿潤N₂の混入部直下に設置し、配管への吸着を低減して応答時間を短縮した。

さらに図11のように、水分濃度が0.08ppmv(露点 -91°C)から1.0ppmv(露点 -76°C)に変化する過程に重なって、0.2ppmvから増加して0.7ppmvにピークを持つ水分濃度の突発的変化が観測された。この変化の10%から90%までの応答時間は0.85秒で、低露点における1秒以下の高速応答が確認できた。

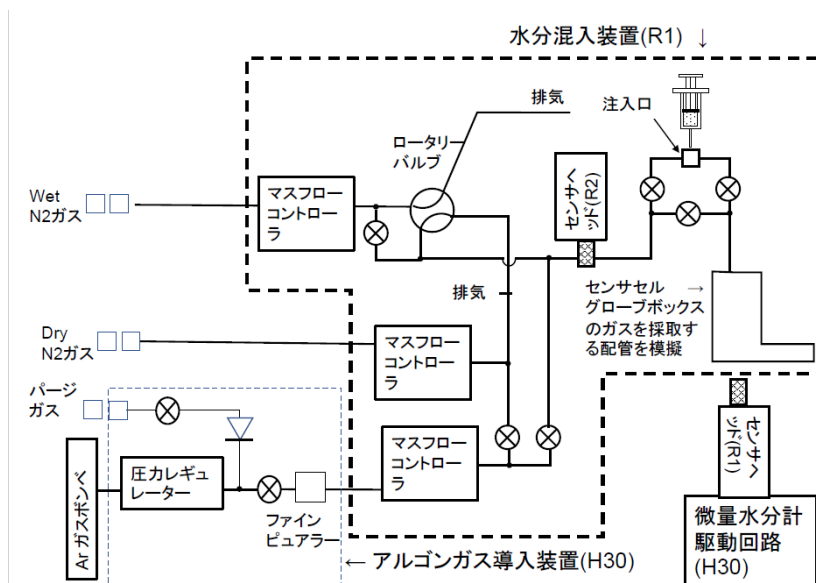


図 10 水分混入装置へのセンサヘッドの追加

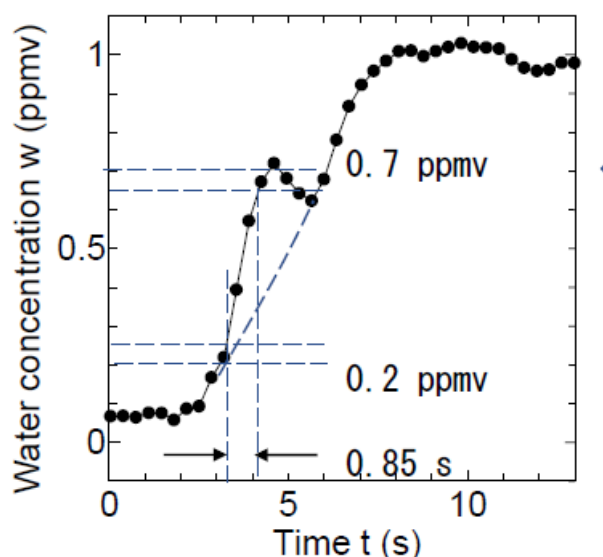


図 11 水分濃度の突発的変化に対する応答

今後の展望：バックグラウンドガスや圧力の変動を計測して補償する新機能を微量水分計の製品に実装して、信頼性向上による製品の普及を図る。^{1,2)}

2-4 製品品質を保証する評価検証法の選定課題

<【4-1】製品品質を保証する粉末の評価技術> (分担：産業技術総合研究所)

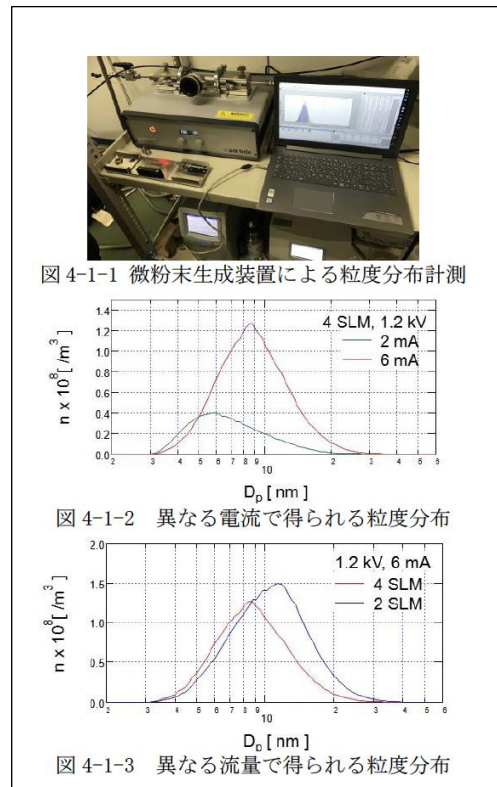
開発したグローブボックスは、原料粉末だけでなく、内部プロセスで生成されるような微粒子の付着、またそれらの付着汚れが、以後のプロセスに影響を及ぼすことが状況での使用が想定されている。従ってそれらのその洗浄効果を評価検証する必要がある。しかしながら、これら汚染原因となる微粒子は、

そもそも、一般の外部環境では、安全のため使用や運搬・保管が制限されていることが多く、それゆえその取扱はグローブボックスが必要となっているわけである。従って、グローブボックスの設計・製作段階で洗浄効果を安全に検証するためには、想定されるプロセスを模した微粒子形成および発生、およびその模擬付着と洗浄実験を安全に実施する必要がある。そのために、本研究では、微量な超微粒子をその場で発生およびその付着を行える模擬汚染装置を試作し、内壁材料の微粒子付着の抑制とその洗浄性を評価検証する。また、このような厳密なグローブボックスの有効性も、雰囲気制御した金属造形を実施しあわせて検証する必要がある。

<<平成31年度～令和2年度、及びまとめ>>

グローブボックス性能の評価・検証のため、グローブボックスの実際を模倣した試験環境下での実験実証が不可欠である。その一例として、プラズマ等で微粉末を発生させ、直接、生成した微粉末を密閉容器内部に供給する機構の開発を実施した。

平成31年度は20μm以下の微粒子導入を目標に、スパーク放電を用いた微粒子生成機構を導入し、種々のプロセス条件下で密閉容器に導入される粒径評価を実施した。微粉末は生成部において対向して設置された2つの電極により生成され、ガス流によって外部に搬送される。そのため、スパークの放電電流およびガス流に粒径が依存するため、放電電流およびガス流量が粉体粒径に与える影響を明らかにした。図4-1-1は微粉末生成装置により生成した微粒子の粒度分布を計測した際のセットアップを示している。本検証において、粉末搬送ガスには窒素を使用し微粒子の生成を行なった。その結果、図4-1-2および図4-1-3に示すように、0.1μm以下の粒径をもつ微粒子が得られており、微粒子の大きな凝集なく、20μm以下の微粒子搬送・供給が可能な微粒子導入機構の開発に成功した。加えて、放電電流の増大によるジュール熱増加が大径粒子の溶解を促進すること、また搬送ガス流量を増加させることで搬送路内部での粉体粒子間の衝突が低減されることで微粉末同士の凝集を抑制し、供給される微粉末の粒径が減少可能であることを明らかにした。



平成31年度および令和2年度は、プラズマ等で微粉末を処理させる機構をグローブボックス内部に設置しプラズマ微粉体処理機構を備えたグローブボックスを開発（図4-1-4、図4-1-5）すると共に、グローブボックスを模擬した雰囲気制御容器中で実際にプラズマ粉体加工処理を実施し、環境制御されたグローブボックスを用いることの有効性を検証した。これにより、グローブボックス中で雰囲気制御しながらプラズマ粉体処理を可能とし、また微粒子のハンドリング実施（不活性ガス循環精製装置使用時、ボックス内酸素濃度および水分濃度 10ppm 以下）が可能なグローブボックスの開発に成功した。

また、実際に積層造形で繰り返し利用され製品品質が劣化した金属粉末に対して、雰囲気制御しながらプラズマ加熱および表面処理を行うことで、流動性は悪化させずに粉体表面酸素濃度の低減（還元効果）に成功しており、微粉体の質の向上に成功した。さらに、環境制御下プラズマ処理粉末を利用して粉末床熔融方式のレーザー積層造形試験を実施した。その結果、造形装置の到達真空度改善（1.90→0.56 mPa）に加えて、

内部の水分子分圧の低減 ($2.2 \times 10^{-7} \rightarrow 0.087 \times 10^{-7} \text{ Pa}$)、造形プロセスにおける粉体面酸化による変色の低減に成功した (図4-1-6)。これらの結果から、雰囲気制御が可能なプラズマ処理機構を備えたグローブボックスの開発に成功し、その有効性の検証ができた。



図4-1-4 真空封じ型グローブボックス外観
(左) 正面写真、(右) 粉末導入部

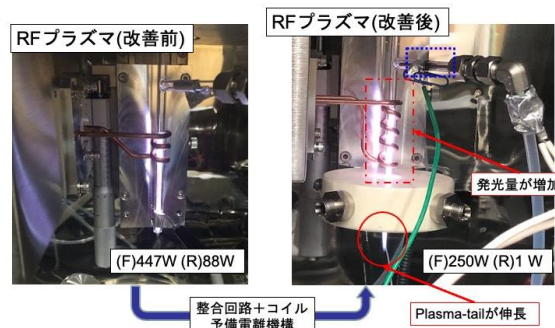


図4-1-5 グローブボックス内 RF プラズマ粉体処理機構

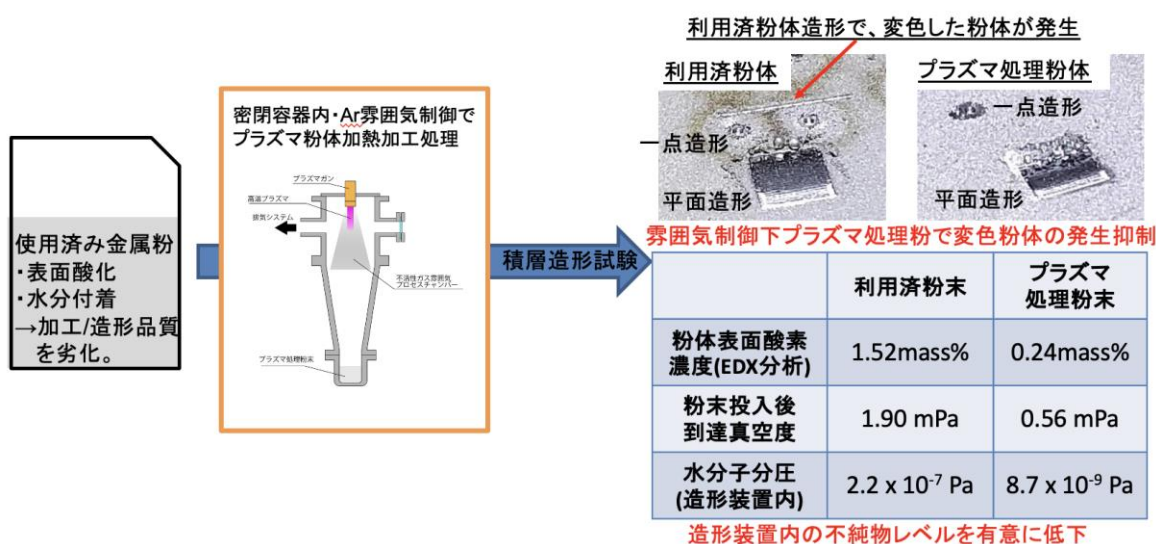


図4-1-6 環境制御下でプロセスハンドリングされた微粉末を用いた積層造形試験概要と結果。プロセス環境制御下プラズマ処理金属粉末の積層造形試験を実施し、EDX で表面酸素濃度分析を行うと共に、造形装置内部の水分圧と真空度計測、造形面の表面観察を行った。

【研究成果に係る製品等】

①超精密雰囲気制御型グローブボックスの3Dプリンタ業界及び粉末産業への拡販

近年の「省エネ製造」に対する意識の高まりに伴い、粉末を用いた製造プロセスが革新技術として広がっている。医療や航空宇宙分野は勿論であるが、例えば、電池機能を持った情報家電製品、ハイブリッド自動車、蓄電池関連においては2020年には6兆円以上の規模の市場拡大が予測されている。

特に電池の場合は更なる性能向上のためには、電極材料製造工程の高度化が強く求められている。具体的には材料の酸素や水分の含有を完全に防ぐために、大気に曝さない非暴露環境での製造や評価法の確立、更には粉塵爆発を防ぐための微粒子粉末の取り扱い手法の確立である。

本開発の超精密雰囲気制御型グローブボックスは、それらの製造ラインへの転用が可能となっており、成長性が高く且グローバル市場へ展開できる事業と確信している。

【新たな事業展開の可能性と波及効果】

①放射性物質用グローブボックスの安全性の向上への適用

福島第一原子力発電所や世界各国の原子力発電所の安全な廃炉措置が必須となり、例えば福島第一原発では、燃料デブリ取り出し手法の開発やそのデブリの解析方法が課題となっている。特に解析は、サンプルの質量や放射線量に応じて、セル(隔離部屋)やグローブボックスを使用せざるを得ない。

本開発のスノードライアイスブラスト法による自動粉末のはく離回収機構は、放射性物質の自動洗浄回収に十分な効果がある。また放射性物質の取り扱いをロボットアームやVR機能利用により遠隔化することで、更に安全性を高めた遠隔操作型放射性物質用グローブボックスが実現可能である。(株)ヨシダは放射性物質用グローブボックス製造では突出した技術とノウハウを持ち、本事業化の可能性は極めて高い。

②バイオ・再生医療用グローブボックス

iPS細胞の発見以来、再生医療用機器の製造が増加している。

特に再生医療用機器は、無菌状態(外気からの隔離)での自動化が急がれており、無菌状態を保つには本開発である超精密雰囲気制御(密閉空間提供)が必要である。そこで、本事業終了後3年後を目処に、再生医療用細胞培養装置を組み込んだグローブボックスを開発し、成長ものづくり分野である再生医療・医療機器への展開を視野に入れている。

以上3分野への事業展開を考えており、図1にアンゾフの成長戦略(横軸に製品、縦軸に市場をとり4象限で自社の進むべき方向を明示する手法)をアレンジした(株)ヨシダの事業展開(地域経済牽引事業計画に提出した資料)を示す。

I象限の自社にできることを認識した上で、まずII象限の3Dプリンタ分野に進出。同時に当社の得意とする放射線分野、3年後にはIV象限のバイオ・再生医療分野を視野に入れる。

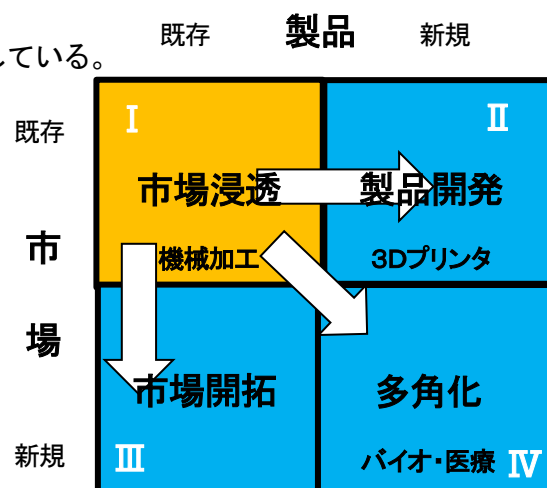


図1 (株)ヨシダの事業展開

【地域産業への波及効果】

茨城県北地域のものづくり産業は、事業所数の減少と産業の空洞化が進展している。地元中小企業は、下請け型部品製造から脱出し自社の強みを生かした高付加価値製品製造に取り組むことが喫緊の課題となっている。

(株)ヨシダは地域未来牽引企業の認定を受けている。本開発では、自社の得意とする放射性物質の隔離技術を酸素・水分からの隔離へと高度化した点、また外注先である地元企業や地域内外の研究所・大学・企業との共同体による開発といった点で、地域未来牽引企業として、その旗印としての責務を果たすことができる。将来は、海外メーカーからの受注も視野に入れ活動することで、茨城県北地域の活性化へ貢献したと考えている。

本研究開発を終了するにあたり、提案につき英断をもって参加いただいた機関・担当者の方々に感謝するとともに、3年間にわたる戦略的基盤技術高度化支援事業を継続させていただいた関東経済産業局の篤いご支援に心より感謝いたします。企業にとって、新機能を搭載した新たな製品を開発するためには、自社の費用、人材のみでは解決できない課題が多々あり、どうしても一歩踏み出せず残念に思う場面があります。今回は、企業のみならず公的研究機関、大学の協力も得ることができ、互いに相補的な開発プロセスを進めることが可能となりました。得られた成果をより有効に製品化に活かすためには、今後も補完研究が不可欠ですが、その基盤となる技術については効果的に手に入れることができたと思えます。ユーザーの開拓も含めこれからも多様な展開を模索してゆく所存です。

本事業の参加者は、それぞれの立場でさらなる進歩目指して努力してまいりますので、長期的視野で今後ご支援・ご助力いただければ幸いです。

以上

その他、補助事業の成果に係る発表など

講演会、学会発表、展示会

(1) Kazushi Yamanaka, Shingo Akao, Nobuo Takeda, Toshihiro Tsuji, Toru Oizumi, Hideyuki Fukushi, Tatsuhiro Okano and Yusuke Tsukahara: Jpn. J. Appl. Phys. 58 (2019) SGGB04.

(2) N Takeda, P Carroll, Y Tsukahara, S Beardmore, S Bell, K Yamanaka and S Akao: Meas. Sci. Technol. 31 (2020) 104007.

(3) Iwaya, Akao, Takeda, Oizumi, Tsukahara, Yamanaka et al. Meas. Sci. Technol. 31 (2020) 094003.

特許出願等

○出願準備中、「高機能グローブボックス」、(株)ヨシダ