

目 次

複数の将棋 AI からみた藤井聡太の将棋の特徴	高津和紀 高田宗樹 平田隆幸	1
ゼロから始める Android プログラミング ー1 週間で携帯アプリを作れるか？ー	万里川則亮 高津和紀 平田隆幸	13
原子炉ニュートリノモニター開発 ーPSD 能力を有する Gd 入り液体シンチレータの発光量と透過率測定ー	池山佑太 中島恭平 玉川洋一	21
Annealing Effects on Thermal Diffusivity and Electrical Resistivity of a Surrogate for Metallic Fuel	Naoya ODAIRA and Yuji ARITA	29
酸化タービン油をろ過したメンブランパッチの色に及ぼす過油温の影響	本田 知己	35

**Memoir of Graduate School of Engineering, University of Fukui
Vol. 68, October 2019**

CONTENTS

Characterization of Sota Fujii' s Shogi using Various Shogi AI Kazuki TAKATSU, Hiroki TAKADA and Takayuki HIRATA	1
Beginners Try to Learn Android Programming — Can They Master Android Programming in a Week?—Noriaki MARIKAWA, Kazuki TAKATSU and Takayuki HIRATA	13
The Development of Reactor Neutrino Monitor —Development of Liquid Scintillator Containing Gd with PSD Capability— Yuta IKEYAMA, Kyohei NAKAJIMA and Yoichi TAMAGAWA	21
Annealing Effects on Thermal Diffusivity and Electrical Resistivity of a Surrogate for Metallic Fuel Naoya ODAIRA and Yuji ARITA	29
Influence of Filtration Oil Temperature on the Membrane Patch Color of Oxidized Turbine Oil Tomomi HONDA	35

複数の将棋 AI からみた藤井聡太の将棋の特徴

高津和紀* 高田宗樹* 平田隆幸*

Characterization of Sota Fujii's Shogi using Various Shogi AI

Kazuki TAKATSU*, Hiroki TAKADA* and Takayuki HIRATA*

(Received September 27, 2019)

Sota Fujii is a professional shogi player who has achieved renewal of historical records. As Fujii is a young man, his brain is in the growing stage. Therefore his ability of shogi is improving with his brain growth. Analysis using shogi AI characterizes the future of the player's shogi quantitatively. There is a possibility that we can detect the rapid growth of the young player by analyzing only a few games. In this study, Fujii's ability was evaluated by analysis of records of shogi using multiple shogi AI.

Key Words : Shogi, Sota Fujii, Artificial Intelligence, Moving

1. 緒言

最年少プロ棋士の藤井聡太の活躍は、大きな注目を集めている。藤井は2016年10月1日に5人目の中学生プロ棋士としてデビューした。藤井の14歳2か月でのプロデビューは史上最年少記録である。藤井は、プロ棋士としての初の対局で加藤一二三に勝利したことを皮切りに29連勝した。藤井の登場は、将棋ブームを巻き起こすきっかけとなった。その後も、藤井は活躍を続け、全棋士参加の朝日杯将棋オープン戦を2017年、2018年度と制覇した。この朝日杯将棋オープン戦の2連覇は、藤井の活躍を再度世間に知らしめた。

世間一般には、藤井が注目を集めるようになったのは将棋の対局を通してであるが、最初に頭角を現したのは、詰将棋においてである。藤井は、詰将棋を解く速さを競う詰将棋解答選手権の最高難易度であるチャンピオン戦に8歳で参加し、13位となった。その後、2015年の詰将棋解答選手権において、12歳で初優勝し、現在まで5連覇を達成している。これらのことは、藤井の将棋に関する能力が幼いころから卓越していたことを示唆している。

プロデビューから現在までに様々な記録を残している若い藤井の成長は、現在も続いていると考えられる。藤井の棋力の向上は、将棋に真摯に向かいあう本人の努力のみならず、脳の成長に起因していると考えられる。

さて、人間の知能の発達という観点から藤井の将棋を考察してみよう。イギリスの心理学者であるRaymond Cattellは、知能を流動性知能と結晶性知能の2つに分類した^[1]。流動性知能とは、未知の状況に対応するために必要な知能であり、記憶力や計算力などが該当する。また、結晶性知能とは、過去の経験から培われる知能であり、言語力や速読力などが該当する。将棋に必要なとされる能力は、主に記憶力、集中力、思考力である。藤井の棋力の向上をレーティングという観点から明らかにしてきた^[2]。現在でも、藤井の棋力が向上し続けているのは、流動性知能が著しく発展しているためなのではないだろうか。

一般的に、流動性知能は、25歳でピークを迎えた後はゆっくりと低下していき、65歳以降は大きく低下する。14歳でプロ棋士となった藤井は、現在17歳である。藤井の流動性知能は発達途上であると考えられる。タイトルの獲得は、プロ棋士にとって強さの物差しである。プロ棋士は、棋士番号1番の金易二郎(なお、実力制初代名人の木村義雄は棋士番号2番である)から棋士番号318番の黒田堯之まで数えて318人いる。その中でタイトルを獲得したことがある棋

* 大学院工学研究科知能システム工学専攻

* Human and Artificial Intelligent Systems Course,
Graduate School of Engineering

士は、43 人にすぎない。藤井と同じく中学生でプロ棋士となった加藤一二三、谷川浩司、羽生善治、渡辺明はタイトルを獲得している。脳の発達に伴い藤井の将棋は、今後さらに進化していくと考えられる。さて、少なくとも今後数年間は年齢とともに進化を続ける藤井の強さをどのように測ればよいのだろうか。

本研究では、複数の将棋 AI を使用して棋譜解析を行うことで藤井の将棋の変化を詳細に調べた。

2. さまざまな棋力の評価法

将棋の棋力を測る方法は複数存在し、それぞれに利点と欠点がある。以下でそれぞれの特徴をみていこう。

2.1 段位による評価

段位による評価は、囲碁・将棋や書道のみならず柔道や剣道などの武道においても用いられており、一般人に馴染み深いものである。しかし、注意しなければならないことがある。柔道・剣道の段位とは異なり、囲碁・将棋の場合、プロとアマチュアの段位は異なる評価基準によって与えられている。将棋の場合は、アマチュアの四段がプロの養成機関である奨励会の 6 級に相当する^[3]。そして、三段までは奨励会員として、四段からはプロ棋士として扱われる。なお、囲碁の場合は初段からプロ棋士として扱われる。囲碁・将棋の最高段位は九段であり、将棋のプロ棋士は、四段から九段までの 6 段階に分けられる。審判を行った場合の報酬の基本的な基準は、段位によって決められるなど、プロ棋士にとって昇段することは、大きな目標になっている。

現役のプロ棋士の段位別分布を図 1 に示す^[3]。図 1 から、プロ棋士は七段が最も人数が多いことが分かる。九段の人数が段位の中で 3 番目に多いのは、段位が一度上がったら下がることがないという特性を持っているためである。また、一定の成績を上げられない場合は、トーナメントに参加する資格を失いプロ

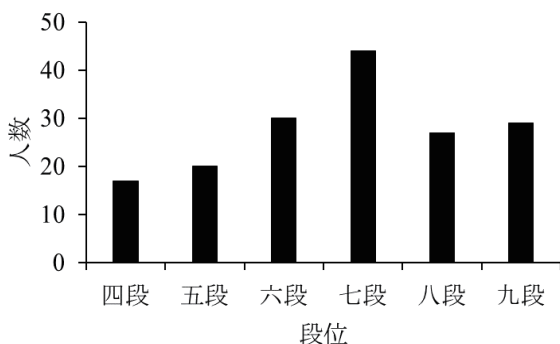


図 1 プロ棋士の段位別分布(2019年6月11日時点).

棋士としては引退になる。ただし、引退してもプロ棋士の資格を失うわけではなく、プロの公式戦の対局の場を失うことを意味し、以降はアマチュアの指導などが主な仕事になる。

2.2 レーティングによる評価

イロレーティングは、chess を含む多くのボードゲームで使用されている^[4]。例えば、GM(グランドマスター)、IM(インターナショナルマスター)の称号は、イロレーティングをもとに与えられる^[5]。Chess においては、イロレーティングは公的な団体も用いている強さを表す指標である。

将棋にもおいてもイロレーティングを使用しようとする試みがなされている。公的団体によるものは存在しないが、プロ棋士の棋力評価に利用しているウェブサイトが数多く存在する。ここで、将棋連盟棋士別成績一覧(レーティング)の藤井のイロレーティングの月毎の変化を図 2 に示す(以降、プロ棋士のイロレーティングは、Web 上で公開されている将棋連盟棋士別成績一覧(レーティング)を使用する)^[6]。

2019年6月29日時点のデータを用いた。図 2 から、2016年12月から2017年6月までのイロレーティングが大きく増加していることが分かる。なお、実力が変化しないとすると、100局以上の対局があるとイロレーティングは収束していると考えられている。

プロ棋士のイロレーティングの分布をみてみよう。2019年6月17日時点でのプロ棋士(167名)のレーティングのヒストグラムを図 3-a に示す。中央値は 1544、平均値は 1559、標準偏差は 151 である。図 3-a から、1500 から 1550 の人数が最も多いことが分かる。これは、プロ棋士のイロレーティングの初期値を 1500 としたためであると考えられる。また、プロ棋士のレーティングの累積度数分布を図 3-b に示す。

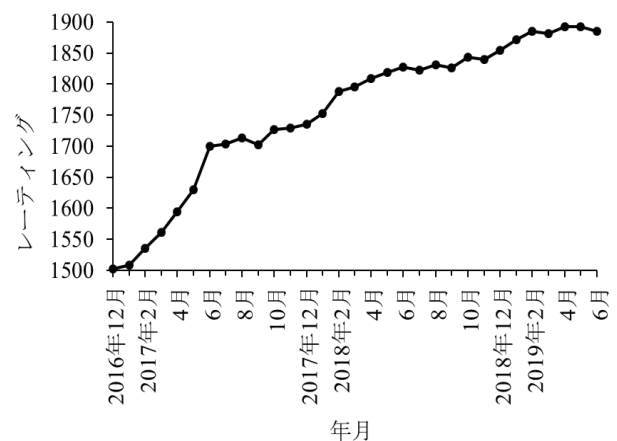


図 2 藤井のレーティングの推移(月別).

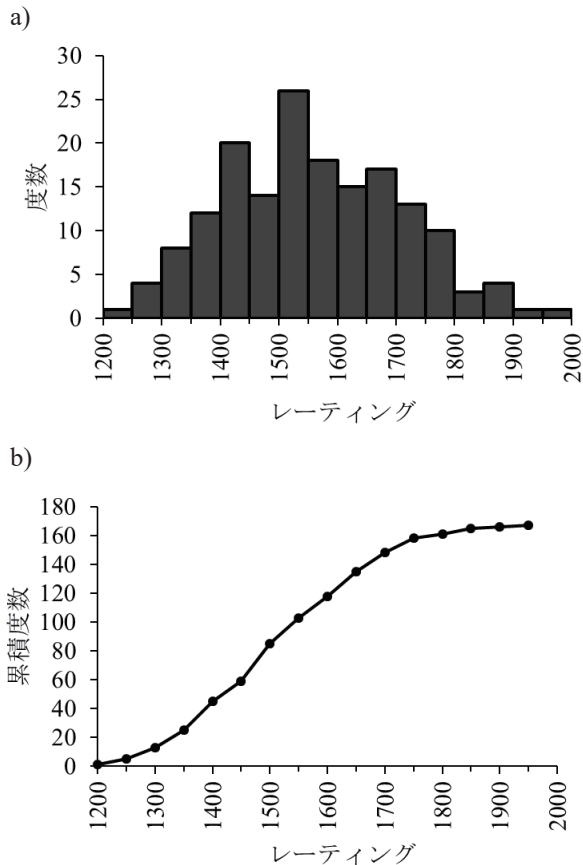


図 3 a) プロ棋士のレーティングのヒストグラム, b) プロ棋士のレーティングの累積度数分布.

3. AI を使った新たな評価法

3.1 段位とレーティングのメリット・デメリット

ここまで、段位とレーティングによる棋力評価をみてきた。段位とイロレーティングによる評価法のメリットとデメリットを表 1 にまとめる。表 1 から分かるように、段位とイロレーティングには成長過程の棋士の評価が困難であるという欠点がある。それゆえ、若く成長過程にある藤井の棋力を測ること

表 1 段位・レーティングのメリット・デメリット.

	段位	イロレーティング
メリット	<ul style="list-style-type: none"> ・世間一般に認知されているため、分かりやすい 	<ul style="list-style-type: none"> ・現在の実力を反映しやすい
デメリット	<ul style="list-style-type: none"> ・現在の実力を反映していない 	<ul style="list-style-type: none"> ・成長が早すぎるプレイヤーの棋力に数値が追いつかない ・調子の揺らぎを大きく反映してしまう

は難しい。さらに、これらの棋力評価法はプレイヤーの将棋の特徴をみることができない。そこで、将棋 AI を使用してプレイヤーの将棋をみる新しい方法である棋譜解析を提案する。

将棋 AI を使用した棋譜解析とは、棋譜を将棋 AI によって 1 手毎の評価値を調べ、解析することである。現在の将棋 AI は人間よりはるかに強い。将棋 AI の示す指し手は近似的に最善手と仮定できる。そのため、将棋 AI を利用した悪手や一致率が定義され、使用されるようになっていった。インターネット上では、藤井を始めとしたプロ棋士の対局を、棋譜解析結果をもとに解説しているウェブサイトが複数存在する^{[7],[8]}。しかし、それらのウェブサイトの解析の多くは 1 つの将棋 AI のみで行われている。また、将棋 AI の示す悪手や一致率はプレイヤーの棋力を測る指標であると言われているが、実際の間人同士の対局においてどれほどの信頼性があるのかは深く研究されていない。

3.2 将棋 AI の歴史

AI とは Artificial Intelligence(人工知能)のことである。そして、将棋における AI は、局面を評価する評価関数に従って指し手を選択する。2019 年 7 月時点で、将棋 AI はプロ棋士をはるかに超える棋力を持っている。しかし、将棋 AI がプロ棋士の棋力に迫るまでには 35 年の月日を必要としていた。

ここで、将棋 AI 発展の歴史をみていこう。1960 年代からコンピュータに将棋を指させる試みがなされた。初めて作られた将棋 AI は、通常の将棋(指し将棋)ではなく、詰将棋を解くものであった^[9]。1970 年代になると、本格的な将棋 AI の制作が始まった。1975 年の大型コンピュータを使った将棋 AI の棋力はアマチュア級位者にも及ばなかった。1980 年代になるとパーソナルコンピュータ(PC)の普及に伴い、多くの将棋ソフトが市販されるようになった。例をあげると、森田和郎の将棋や本将棋内藤九段将棋秘伝などである^[10]。1990 年代になると、YSS や金沢将棋などの将棋 AI の棋力がアマチュア初段に達した。

2005 年に登場した保木邦仁の Bonanza は、将棋 AI 開発におけるエポックメイキングな出来事であった。Bonanza では、評価関数のパラメータを機械学習により自動調整させていた。Bonanza 以前は、開発者が評価関数のパラメータを手動で調整していた。しかし、パラメータが多すぎるため手動では最適なパラメータの調整は困難であり、アマチュアトップレベルの棋力に達することはできなかった。Bonanza は機械学習により、それまでの将棋 AI を超える棋力となったのである。Bonanza は、2007 年に大和証券杯

ネット将棋・最強戦の特別対局で当時竜王のタイトルを保持していた渡辺明と対局した^[11]。結果は渡辺の勝利となったが、タイトル保持者を相手に終盤まで互角以上の将棋を指したことで機械学習の優秀さを示した。Bonanzaの登場以降、他の将棋AIも機械学習を取り入れるようになった。

2010年、情報処理学会が日本将棋連盟にプロ棋士と将棋AIとの対局を望む書状を送り^[12]、女流棋士の清水市代とあから2010との対局が実現した。あから2010は、コンピュータ選手権上位ソフトYSS、激指し、Bonanza、GPS将棋の4つの将棋AIが多数決(合議制)で指し手を決定するものであった。なお、女流棋士は、女性のプロ棋士ではないことに注意しよう。現在、女流棋士の平均レーティングは、プロ棋士の平均レーティングと比べて約200点低い。清水は当時の女流棋士の中ではトップクラスの棋力であったがプロ棋士には及ばなかった。対局の結果はあから2010の勝利であり、将棋AIが女流棋士のトップレベル以上の棋力であることを示した。

2010年以降、将棋AIは様々な技術革新により成長を続けた。例えば、KPPからKPPTへの改良があげられる。3駒関係の評価項目にしたKPPは、Bonanzaで採用され主流となっていた^[13]。KPPTとは、玉とそれ以外の2つの駒の位置関係の評価項目にして評価関数を作成する3駒関係に、手番を加えたものである。KPPの欠点であった、角換わりなどで頻繁に起こる同型を評価できないという問題を改善したのである。同型の例を図4に示す。以降も、将棋AIの棋力の進化は続き、2017年には、Ponanzaがプロの名人である佐藤天彦に勝利した。

様々な手法を使用してプロ棋士を超えた将棋AIであるが、評価関数の学習法は、Bonanzaが登場した2005年以降、長く機械学習から変化することはなか

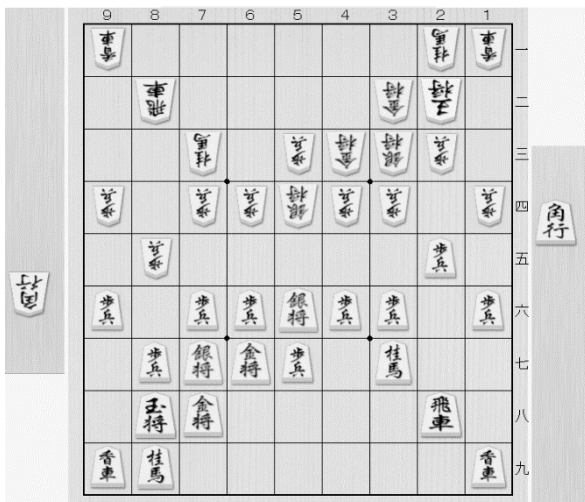


図4 角換わりの先後同型の例。

った。しかし、2015年にDeepMindがAlpha Goを発表したことで、将棋AIに新たな学習法がもたらされた^[14]。Alpha GoはNeural Network(以降はNNと略す)を用いて作成された囲碁AIである。囲碁AIが囲碁のプロ棋士に勝利するには、少なくとも10年はかかると言われていた。Alpha Goは2016年に囲碁のプロ棋士に勝利し、NNとボードゲームの組み合わせの優秀性を証明した。この影響は将棋にも及んだ。2017年に、Alpha Goの影響を受けて作成されたPonanza Chainerが第27回世界コンピュータ将棋選手権に参加し、準優勝した^[15]。2018年の第28回世界コンピュータ将棋選手権では、NNを利用したNNUE評価関数を使用したthe end of genesis T. N. K. evolution turbo type Dが参加し、優勝した。2019年7月現在、将棋AIの作成はNNUE評価関数をベースにして改善を加えていく方法が主流となっている。

3.3 将棋AIの評価値の意味

評価値とは、将棋AIが局面を判断し、優劣を数値化したものである。評価値は将棋AIの評価関数によって決まる。評価関数は、駒ごとの価値(例えば歩が10点、飛車が500点など)や複数の駒同士の位置関係(玉とそれ以外の2つの駒の位置など)を数値化している。また、NNによる将棋AIでは、評価関数はAI自身によって生み出される。それゆえ、歩が10点などという対応関係があるわけではない。このように、人間は将棋AIがどのように評価値を算出しているのかを理解することができなくなった。

一般には、将棋AIが500点差を付けた局面は優勢(相手にとっては劣勢)、1000点差を付けた局面は大優勢(相手にとっては大劣勢)と言われている。優勢は形勢が良いことを、大優勢は形勢がかなり良いというときに使用される用語である。実際は、評価値は評価関数によって異なるため、将棋AIごとに人間の評価基準も変更していかなければならない。

4. 棋譜解析について

棋譜解析で使用したハードウェア、GUIを示す。本研究では、Core i7-7700CPU、クロック周波数3.60GHz、4コア、8スレッドマシンを、GUIはShogiGUI^[16]を使用した。

4.1 使用した将棋AI

将棋AIを使用してプレイヤーの指し手を評価するには、複数の将棋AIで解析を行い、検討する必要がある。本研究では、フリーで入手できるdolphin1/Kristallweizen(以降はKristallweizenと略す)^{[17],[18]}、Giko

u2ver2. 0. 2(以降は技巧と略す)^[19], Bonanza6. 0(以降は Bonanza と略す)を使用した. これらの将棋 AI はそれぞれ棋力が異なる^[20]. 3 つの将棋 AI のレーティングを表 2 に示す(2019 年 6 月 24 日時点).

将棋 AI とプロ棋士のレーティングを比較する場合には, 注意が必要である. プロ棋士の最高レーティングは, 渡辺明の 1981(2019 年 7 月 16 日時点)である. プロ棋士と将棋 AI のレーティングは母集団が異なるため, 数値のみでは差を測れない. そのため, 2 つのレーティングをインターネット将棋対局場の将棋倶楽部 24 のレーティングに換算することが行われている^[21]. 将棋倶楽部 24 の対応表によると, プロ棋士の平均的な棋力は約 3000, Kristallweizen の棋力は約 4603 となる. イロレーティングでは, レーティング差が 727 以上ある場合はレーティング上位者の期待勝率が 99%となる. Kristallweizen はプロ棋士よりはるかに強いことが分かる.

4.2 将棋 AI のパラメータ

将棋 AI の強さは, ハードウェアや設定したパラメータに依存する^[22]. そのため, 本研究で使用した将棋 AI のレーティングは, 表 2 に示した数値とは必ずしも一致しない. それゆえ, 本研究で使用する AI の棋力を調べておく必要がある.

パラメータの違いによる将棋 AI の棋力の変化をみていこう. 3 つの将棋 AI の思考時間による棋力の違いを調べた. 具体的には, 思考時間 1 秒の同一将棋 AI を対戦相手として, 考慮時間を変え, 先後を入れ替えて 100(先手 50, 後手 50) 回自己対戦させた. なお, 考慮時間以外のパラメータは統一(深さは将棋 AI で設定できる最大値, Hash は 1024MB)した. 思考時間 1 秒の将棋 AI を基準として自己対戦させたときの勝率を表 3 に示す. 考慮時間 1 秒の勝率は, 最初に先手を指させた側の勝率を採用した. 同じ思考時間の将棋 AI の対戦(1 秒対 1 秒)においては, 理論的には勝率が 50%になるはずである. 表 3 でそのようなになっていないのは, 自己対戦数が 100 局であるために, 勝率にゆらぎが生じたためである. ここで, 将棋 AI の指し手について考える. かつての将棋 AI(本将棋内藤九段将棋秘伝など)は, プレーヤーの指し手に対する応手が決まっていた(7 六歩には必ず 3 四歩と指すなど). そのため, 同一将棋 AI で自己対戦を行う

表 2 将棋 AI のレーティング^[20].

AI	レーティング
Kristallweizen	4403
技巧	3796
Bonanza	2767

表 3 思考時間と対戦の勝率*.

思考時間 \ AI	Kristallweizen	技巧	Bonanza
1 秒	47 %	57%	43%
2 秒	83%	79%	66%
3 秒	92%	90%	74%
4 秒	94%	96%	80%
5 秒	98%	97%	78%

*思考時間 1 秒の同一将棋 AI を対戦相手として 100 回自己対戦させたときの勝率(%).

と全ての対局の指し手と同じになっていた(つまり, 自己対戦の勝率が 50%になる). 一方, 現在の将棋 AI は, 評価値がほとんど同一の候補手が複数ある場合は, 指し手を候補手からランダムで選択する. そのため, 同一将棋 AI 同士の自己対戦でも, 対局によって指し手が変化し, 同じ内容にはならない. これは, 自己対戦の勝率にゆらぎが生じる原因の一つである. 表 3 から, Kristallweizen, 技巧は, 思考時間が 3 秒の時点で勝率が 90%以上になるのに対して, Bonanza は思考時間が 3 秒の時点では 80%以下であることが分かる. これは, Bonanza は Kristallweizen, 技巧と違い, 短時間で有力な指し手を発見できないことを示している. ここから, Bonanza の棋力を上げるためには, 思考時間を長く設定しなければならないと考えられる.

3 つの将棋 AI の深さによる棋力の違いを調べた. 深さ 1 の同一将棋 AI を対戦相手として, 深さを変え, 先後を入れ替えて 100(先手 50, 後手 50) 回自己対戦させた. なお, 深さ以外のパラメータは統一(思考時間は設定しない, Hash は 1024MB)した. 深さ 1 の将棋 AI を基準として自己対戦させたときの勝率を表 4 に示す. 深さ 1 の勝率は, 最初に先手を指させた側の勝率を採用した. 表 4 から, 技巧, Bonanza は深さが 3 の時点で勝率が 90%以上になるのに対して, Kristallweizen は深さが 3 の時点では 70%以下であることが分かる. ボードゲームにおける AI の強さは評価関数と探索で決まる. 評価関数は局面の形勢を数値で

表 4 深さと対戦の勝率*.

深さ \ AI	Kristallweizen	技巧	Bonanza
1	47%	53%	52%
2	68%	89%	93%
3	69%	97%	96%
4	83%	100%	100%
5	99%	100%	100%

*深さ 1 の同一将棋 AI を対戦相手として 100 回自己対戦させたときの勝率(%).

表す役割を、探索は効率良く先の局面をみていく役割を担っている。探索が必要なのは、深く読まなければ精度の高い評価を下せないためである。仮に、将棋の完全解析ができたとすれば、将棋 AI は深い探索を必要としなくなる。なぜなら、評価関数が正確であるため、現局面より 1 手先の局面についての合法手(約 80 手)の評価値を算出するだけでよいからである。しかし、評価関数が弱い場合は 1 手先の探索だけでは精度の高い評価ができない。そのため、より深く探索することで評価の精度を上げようとするのである。これは、将棋 AI は強くなるほど探索を必要としなくなるということを示している。よって、Kristallweizen の評価関数は他の 2 つよりも優れていると考えられる。また、Bonanza は深さ 1 から深さ 2 で勝率が大きく上昇したことから、評価関数が特に弱いと考えられる。深さによる将棋 AI の棋力からは、現在のトップレベルの将棋 AI でさえ、深さに棋力が左右されていることが分かった。

3 つの将棋 AI の NPS(Node per second)を調べた。NPS は将棋 AI が 1 秒間に読む局面数である。NPS は同じ将棋 AI でも使用するハードウェアによって変化する。3 つの将棋 AI のスレッドごとの NPS を表 5 に示す。表 5 から、スレッドを 8 にした場合の NPS はスレッドが 4 の場合よりも約 1000k($k = 10^3$)多いことが分かる。これは、論理コアによる並列計算が棋力を上げる方法となることを示している。また、強い将棋 AI ほど NPS が大きくなっていることが分かる。ここから、NPS を制限することで、将棋 AI の棋力を大きく変化させられることが分かる。ここで、NPS と思考時間、深さとの関係を、Kristallweizen (スレッド 8) を例に考える。Kristallweizen の思考時間 1 秒での NPS は 4500k である。思考時間 1 秒で深さ 2 まで読めた場合、2 手先までの局面のうち、4500k の局面を読めることになる。しかし、探索が浅い場合は、総局面数が少ないため、NPS が大きくても棋力は変化しない。思考時間が 2 秒になると、より深く探索できるようになり、総局面数が増える。そのため、NPS が大きくなると棋力が指数関数的に高くなる。これが、思

表 5 将棋 AI のスレッドごとの NPS*。

AI	スレッド	NPS(k)
Kristallweizen	4	3200
	8	4500
技巧	4	2200
	8	3300
Bonanza	4	1300
	8	1800

*NPS の単位は $k(10^3)$ である。

考時間が 1 秒と 2 秒で勝率が大きく変化した原因であると考えられる。ただし、思考時間、深さの違いによる棋力の変化でみたように、評価関数が弱い場合は、思考時間を長くしても棋力の上昇は小さくなる。

4.3 解析に使用した 3 つの将棋 AI の評価値

評価値の値は、規格化されたものではなく、将棋 AI ごとに独自に定義されたものである。そのため、全ての将棋 AI が 1000 点を大優勢とみなしているわけではない。プレイヤーの将棋を詳細にみるために、将棋 AI ごとの評価値の数値の意味を調べる。

評価値の数値が示す意味を調べるために、一般的に互角、優勢(有利な局面)、大優勢(負けることがほとんどない局面)と言われる 300 点台、500 点台、1000 点台の局面から将棋 AI に自己対戦させたときの勝率をみた。また、パラメータは統一した。評価値が 300 点台、500 点台、1000 点台の局面から将棋 AI に 100 回自己対戦させたときの勝率を表 6 に示す。勝率は形勢がよい方のものである。表 6 から、Kristallweizen の勝率のみが、評価値が 500 点の時点で 90%以上となっていることが分かる。これは、Kristallweizen が大優勢を 500 点前後の小さな数値で表していることを示している。ここから、Kristallweizen の評価値で人間の指し手を評価する場合は、500 点前後に注目しなければならないと考えられる。また、Bonanza の勝率のみが評価値が 300 点台の時点で 70%台であることが分かる。ここから、Bonanza は形勢を大きな数値で表していると考えられる。これらのことから、Kristallweizen、技巧、Bonanza の評価値では、300 点台、500 点台の定義が異なることが分かった。

4.4 将棋 AI との一致率

ここで、棋譜解析における一致率を定義する。一致率 S_m とは、人間の指し手と将棋 AI の候補手が同じ

表 6 評価値の差と対戦の勝率*。

AI	評価値	勝率
Kristallweizen	300	81%
	500	95%
	1000	99%
技巧	300	80%
	500	85%
	1000	100%
Bonanza	300	71%
	500	83%
	1000	100%

*同一将棋 AI を評価値ごとに 100 回自己対戦させたときの勝率(%)。

であったときに一致とみなし、1 局の総一致数を手数で割ったものである。これは、1 局の手数を N 、一致した指手の合計を S_{total} とすると、 S_{total} / N で定義される。一致率が高いほどプレイヤーの棋力は高いとされている。これは、人間よりはるかに強い将棋 AI の指し手は将棋における正解手(真の最善手)とみなすことができるためである。また、将棋 AI の複数の候補手の中で、いくつめの候補手までを一致とみなすかを定義しなければならない。例えば、将棋 AI の示す第 5 候補手までの一致とみた場合、悪手も候補手に含まれてしまうので一致率が常に 90%以上になり、棋力差による違いが判断できない可能性がある。本研究では、最善手のみと、第 3 候補手までを一致と定義した。

5. 藤井聡太の棋譜解析

藤井聡太の棋譜を解析し、一致率から藤井の特徴をみた。なお、一致率を求めるために使用した将棋 AI のパラメータを表 7 に示す。探索の深さの制限はせず、思考時間を一定にした。ただし、定跡に該当する場合は思考時間に達する前に指し手を決めた。スレッドは各将棋 AI の棋力が最も高くなる数を選択した。Hash は一度探索した局面を保存し、後の探索に使用するために用いられる。Hash の大きさは 1024MB とした。

5.1 最善手を含む複数候補手との一致率と成長過程

藤井の Kristallweizen, 技巧, Bonanza での最善手の場合の一致率を図 5, 図 6, 図 7 に示す。エラーバーは標準偏差を表している。図 5, 図 6, 図 7 から、藤井の Kristallweizen, 技巧での一致率は 55%から 65% (Kristallweizen は 20/31, 技巧は 25/31) に収まる月が多いことが分かる。また、藤井の Bonanza での一致率は、Kristallweizen, 技巧と比べて、45%から 55%(14/31) に収まる月が多かった。いずれの将棋 AI でも、一致率が 70%以上となった月は 2017 年 1 月のみであった。2017 年 1 月の対局数は 1 局である。ここから、藤井の最善手のみとの一致率は 70%以下であることが分かる。月別一致率から藤井の月ごとの棋力の変化をみると、いずれの将棋 AI でも、2017 年の 8 月から 10 月にかけて、一致率が大きく上昇していることが分か

表 7 将棋 AI のパラメータ。

将棋 AI	思考時間	スレッド	Hash
Kristallweizen	60 秒	8	1024MB
技巧	60 秒	8	1024MB
Bonanza	60 秒	4	1024MB

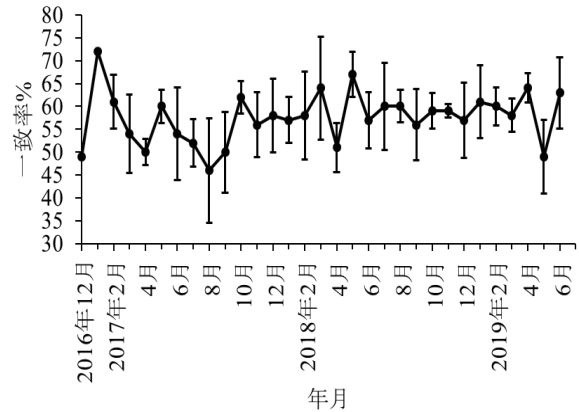


図 5 最善手のみ的一致率(Kristallweizen).

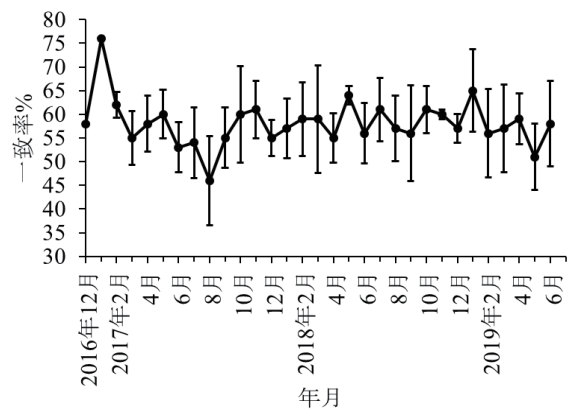


図 6 最善手のみ的一致率(技巧).

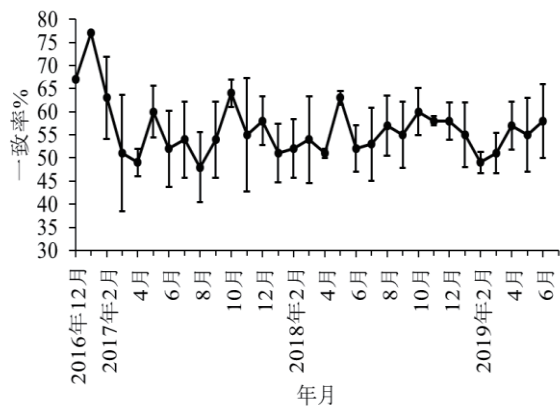


図 7 最善手のみ的一致率(Bonanza).

る。藤井は 2017 年の 8 月は 6 局中 2 局, 9 月は 8 局中 3 局負けている。しかし、藤井が負けた対局の一致率をみると、9 月の 3 局は、8 月の 2 局よりも一致率が高くなっていった。ここから、藤井が短期間で形勢が悪い局面で最善手を指す力を身に着けたと考えられ、成長の早さがうかがえる。

藤井の Kristallweizen, 技巧での第 3 候補手までを含めた場合の一致率を図 8, 図 9 に示す。エラーバーは標準偏差を表している。なお、Bonanza は ShogiGUI に標準対応しておらず、第 3 候補手までを含めた一致率を計算できなかった。図 8, 図 9 から、藤井の Kr

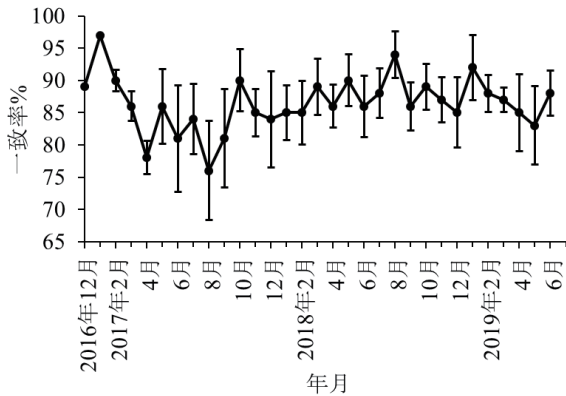


図 8 第 3 候補手まで含めた一致率(Kristallweizen).

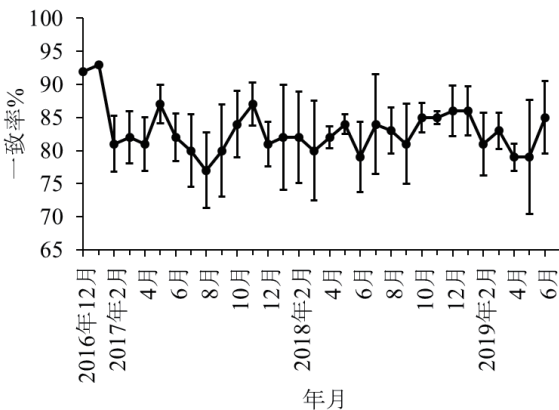


図 9 第 3 候補手まで含めた一致率(技巧).

Kristallweizen での一致率は 85%以上(24/31)に、技巧での一致率は 75%から 85%(22/31)に多く収まることが分かる. ここから、第 3 候補手までの一致率をみた場合、藤井の指し手は Kristallweizen に近いと考えられる. 将棋の終盤は 1 手の価値が高いため、最善手以外の指し手では形勢を損ねることも多い. 藤井は候補手の評価値が大きく変わらず、選択の幅が広い中盤における指し手の精度が高いプレイヤーであると考えられる.

藤井が年齢を経るとともに棋力が向上しているのかをみるために、年齢ごとの最善手のみの一致率を調べた. 図 10, 図 11, 図 12 に Kristallweizen, 技巧, Bonanza での藤井の年齢ごとの一致率を示す. 一致率は藤井の年齢ごとの全対局, 勝った対局, 負けた対局の 3 つに分類した. エラーバーは標準偏差を表している. なお、藤井の年齢ごとの対局数は、14 歳のときに 32 局(31 勝 1 敗), 15 歳のときに 65 局(51 勝 14 敗), 16 歳のときに 53 局(46 勝 7 敗)であった. 藤井が 14 歳のときの負けた対局の棋譜は 1 局のみであることに注意しよう. 図 10, 図 11, 図 12 から、いずれの将棋 AI でも藤井の全対局の年齢ごとの一致率は大きく変化しないことが分かる. しかし、年齢間の対局について、スチューデントの t 検定を行ったところ、藤井

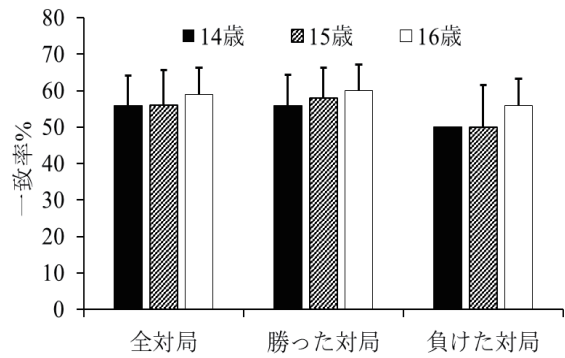


図 10 年齢ごとの条件別一致率(Kristallweizen).

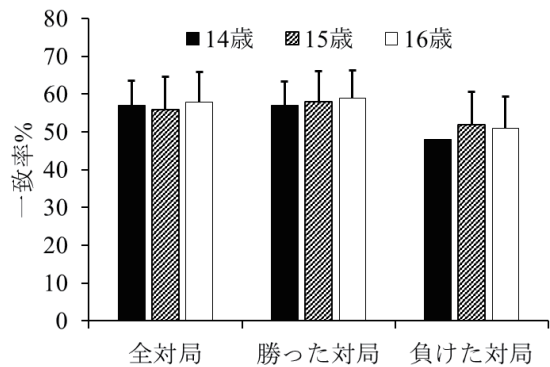


図 11 年齢ごとの条件別一致率(技巧).

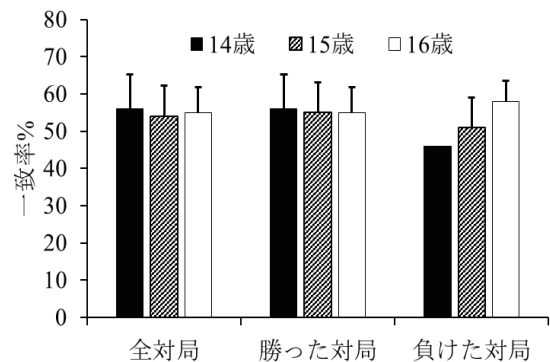


図 12 年齢ごとの条件別一致率(Bonanza).

の Kristallweizen での全対局の一致率において、15 歳、16 歳間で $p < 0.05$ で有意差がみられた. ここから、藤井が 1 年間で 1 局全体の指し手の精度を上げていることが分かる. また、藤井の Bonanza での負けた対局の一致率において、15 歳、16 歳間で $p < 0.05$ で有意差がみられた. 藤井の Bonanza での負けた対局の一致率が年齢を重ねるごとに高くなっていることと、勝った対局では全ての将棋 AI で有意差がみられなかったことから、藤井が形勢の悪い局面において最善手を指す力をつけたと考えられる. これは、藤井の特徴と言える.

5.2 戦型別の一致率

藤井の将棋の特徴をみるために、戦型ごとの一致

率をみる。戦型は、お互いの囲いや戦法によって形成される陣形である。戦型に対する知識や経験はプレイヤーによって異なるため、プレイヤーの特徴を捉えやすい。

藤井の *Kristallweizen*, 技巧, *Bonanza* での戦型別の一致率を表 8 に示す。ここでは、対局数が 10 以上の戦法について議論した。一致率は最善手のみの場合である。表 8 から、全ての将棋 AI において、戦型別一致率は 60% 付近であることが分かる。ここで、表 8 の相居飛車での戦法に注目する。藤井の相居飛車の 2 大戦法は、相掛かりと角換わりである。

相掛かりは、定跡が整備されておらず、プレイヤーによって中盤の指し手が大きく変わる戦型である。また、序盤から定跡を外れやすい。相掛かりは将棋 AI の候補手と特に一致しにくい戦型である。そのような中で、藤井の相掛かりの一致率は他の戦法と同等である。これは、藤井は相掛かりのような常に指し手が広い局面において、短時間で候補を絞り込む能力に長けていることを表している。これは、藤井の特徴と言える。

角換わりは、中盤から終盤の入り口にかけて、ここ数年で定跡が整備されてきた。プロ棋士の対局では 50 手を超えても定跡通りに進むことも多い。特に中盤は有力な指し手が限られているため、将棋 AI の最善手とも一致しやすい。しかし、表 8 から、藤井の角換わりの一致率は、いずれの将棋 AI でも 50% 台となっており、低い。これは、角換わりでは、藤井は少ない選択肢の中でも第 2 候補手以降を指すことが多いことを示している。藤井は、角換わりでは中終盤に、将棋 AI が評価しない指し手(浅い探索では第 1 候補手とならないような分岐が多い手)を選ぶ傾向がある。これは、藤井の特徴と言える。ここで、将棋 AI の示す指し手と異なり、かつ評価値が大きく下がる指し手を悪手として、角換わりを見てみよう。藤井の角換わりの戦績は 33 勝 5 敗である。藤井の中盤の指し手は第 2 候補手以降が多いにも関わらず勝率が高いのは、藤井が最善手との評価値の差が小さい指し手を指し続けられるためである(悪手が小さい)。角換

わりの中盤は有力な指し手が少ないため、将棋 AI の候補手に入る指し手ならば、最善手との評価値の差が小さくなる。角換わりは、有力な指し手を続ければ悪手は小さく、それ以外の指し手が多いと途端に大きくなる戦型と言える。

6. 議論

藤井聡太の棋譜を *Kristallweizen*, 技巧, *Bonanza* の 3 つの将棋 AI で調べた。藤井の指し手は、最善手のみの一致率からみると *Kristallweizen*, 技巧に近かった。さらに、第 3 候補手までの一致率からみると、*Kristallweizen* に近くなった。将棋 AI によって異なる藤井の評価について議論する。

一致率は将棋 AI の示す候補手との一致をみるものであった。藤井は第 3 候補手までを含めた一致率をみると、*Kristallweizen* に最も近くなった。これは、一致率がプレイヤーの序盤、中盤の指し手の正確さを特にみているためである。一致率はプレイヤーの序盤、中盤力をみていると言える。将棋 AI が人間より強くなってからは、将棋 AI の序盤、中盤が新たな定跡として広まり、使用されていった。現在、プロ棋士が最も指す角換わりも、序盤から将棋 AI の定跡が使用されている。現在の将棋プレイヤーの棋力を測る上では、将棋 AI が生み出した定跡をどこまで利用し、発展させているのかをみる必要がある。*Kristallweizen* の一致率が最も高くなったのは、最新の将棋 AI であり、プロ棋士の指し手を評価できるためである。一方、技巧と *Bonanza* は現在の将棋 AI 定跡が生み出される前の将棋 AI であり、最新の指し手を評価できない。これらのことから、藤井は、一致率では、現代の将棋プレイヤーとしての棋力を測ると *Kristallweizen* に近いと考える。

さて、藤井の将棋を、現在の将棋界でトップレベルの棋力を持つ豊島将之と羽生善治の将棋と比較しよう。なお、豊島と羽生は棋士歴が長いので 10 年以上の棋譜がある。そのため、全ての棋譜を使用すると、長期間の棋力の変動や時代による進化(主力戦法の変化)の影響が大きくなる。これらの影響を除外するため、使用する 3 人の棋譜は 2019 年度のものに絞った。

豊島と羽生の棋譜を 3 つの将棋 AI で解析し、最善手のみの一致率を調べた。藤井、豊島、羽生の一致率を表 9 に示す。表 9 から、藤井の一致率が全ての将棋 AI において豊島、羽生と変わらないことが分かる。ここから、藤井の 1 局を通しての指し手の精度はトップレベルであると考えられる。また、レーティングランキングのトップ 5 に入る 3 人でさえも、最善手

表 8 藤井の戦型別の一致率(最善手のみ)。

条件	対局数	Kristallweizen	技巧	Bonanza
相居飛車	103	58%	58%	55%
対振り飛車	47	54%	55%	55%
角換わり	38	57%	57%	54%
相掛かり	18	58%	63%	57%
対中飛車	19	56%	55%	58%
対四間飛車	10	51%	53%	56%

表 9 藤井, 豊島, 羽生の一致率*

棋士 \ AI	Kristall Weizen	技巧	Bonanza
藤井	60%	57%	58%
豊島	58%	57%	52%
羽生	52%	56%	54%

*一致率は ShogiGUI 上の棋譜解析で得られたもの。

のみの一致率が 60%以下であることから、一致率で将棋の棋力をみることは難しいかもしれない。藤井, 豊島, 羽生の一致率からは藤井の指し手がトップレベルのプロ棋士と同等であることが推測できた。

将棋 AI の棋力の向上は、将棋界に 2 つの大きな変化をもたらした。それは、1) 将棋の勉強法、2) 将棋の楽しみ方の変化である。まず、将棋の勉強法の変化を見ていこう。将棋 AI が発展する以前の主な勉強法は、プロ棋士の棋譜を並べる、棋書を読む、実際に指す、詰将棋を解くの 4 つであった。プロ棋士の棋譜を並べる、棋書を読むといった勉強法は、記してある形勢評価に疑問があった場合に、自身で解消することが難しく、効率の良い上達法とは言えなかった。また、将棋人口が少ない県では、強いプレイヤーと対局する機会が乏しい。そのため、県によってプレイヤーに棋力差が生じていた(東京都、大阪府のプレイヤーの平均棋力は福井県のプレイヤーよりもはるかに高い)。さらに、地方ではプロ棋士の指導を受ける機会も限定されるため、棋力差の拡大に拍車をかけていた。将棋 AI はこれらの状況を一変させた。将棋 AI がフリーで入手できるようになり、プレイヤーはプロ棋士より強い対戦相手を得た。また、将棋 AI は強さを調整することができるため、プレイヤーの棋力を問わず活用できた。さらに、棋譜解析を行うことで、疑問を抱いた局面を客観的に検討できるようになった。このように、将棋 AI の普及は、地域格差の解消、検討の効率化という、勉強方法に 2 つの画期的な変化を起こした。関東、近畿地方に比べてプレイヤーの棋力が低い中部地方出身である藤井(愛知県出身)の急速な棋力の向上も、将棋 AI のおかげかもしれない。

次に、将棋の楽しみ方の変化をみていこう。2010 年以前のプロ棋士の対局の楽しみ方は、新聞や雑誌で棋譜および観戦記を見るのが主であった。しかし、2010 年代に入るとダウンゴが運営する配信サービスである niconico で将棋が生放送されるようになり、状況が大きく変わった^[23]。プロ棋士の対局をリアルタイムかつ、解説つきでみるできるようになった。また、対局の放送中に将棋 AI の評価値が表示されるようになった。視聴者は、プロ棋士の形勢評価と将棋 AI の評価値が異なることが多いことに驚い

た。そして、対局をみながら、プロ棋士と将棋 AI のどちらの評価が正しいのかを楽しむ人が増加していった。一方、弊害も指摘されている。将棋 AI の棋力がプロ棋士を大きく超えると、将棋ファンは将棋内容を見ずに、将棋 AI の評価値のみを重視するようになりになった。プロ棋士が将棋界の頂点であった時代では考えられない変化であった。将棋の楽しみ方が大きく変わったのである。さらに発展を続けている将棋 AI は、これからも将棋界に変化をもたらすだろうことが期待できる。

藤井はプロデビューして 3 年未満であるにもかかわらず、朝日杯将棋オープン戦の優勝などの様々な記録を残した。デビューして間もなく行われた非公式戦の炎の七番勝負では 6 勝し、棋力の高さを示した。この後も、藤井は急速に棋力を伸ばしていった。デビュー時は 1500 であったレーティングは、2019 年 7 月 16 日には 1909 となり約 400 の上昇をみせた。レーティングランキングでは 3 位である。豊島と羽生の将棋との比較からも、藤井の現在の棋力はプロ棋士のトップクラスであると考えられる。17 歳の藤井は脳の成長過程であり、流動性知能がピークを迎える 25 歳までは棋力が向上していくと考えられる。藤井の将棋の変化をみることは、脳の成長をみていく上で非常に有効な方法である。

藤井の将棋をみるためには、他のプロ棋士と比較することが非常に重要である。豊島や羽生などのトップレベルのプロ棋士だけでなく、レーティング下位のプロ棋士の棋譜を解析することも今後の課題である。また、本研究では、将棋 AI が示す最善手を含む候補手との一致率という観点から議論してきたが、逆に、悪手という観点から人間の指し手の特徴を解析することは興味深いテーマであり、将来的な研究課題と考えている。

謝辞

本研究を行う上で、福井大学大学院工学研究科知能システム工学専攻非線形科学研究室のメンバーに議論していただき感謝致します。

参考文献

- [1] Raymond B. Cattell, 斎藤耕二訳, 安塚俊行訳, 米田弘枝訳: パーソナリティの心理学, 金子書房, pp.318-327 (1975).
- [2] 高津和紀, 高田宗樹, 平田隆幸: 福井大工報, 67, pp.1-9 (2019).
- [3] 公益社団法人日本将棋連盟,
<<https://www.shogi.or.jp/>>(2019 年 6 月 24 日)
- [4] Arpad E.Elo: The Rating of Chessplayers Past &

- Present, Artwork by Zastrow Studios, Thiensville, Wisconsin (1978).
- [5] World Chess Federation,
<<http://www.fide.com/>>(2019年6月24日)
- [6] 将棋連盟棋士別成績一覧(レーティング),
<<http://kishibetsu.com/rating.html>>(2019年7月16日)
- [7] 右玉 NOW,
<<https://migigyoku.com/>>(2019年6月24日)
- [8] じゅげむの将棋ブログ,
<<http://shogijugem.com/category/professional>>(2019年6月24日)
- [9] 松本博文:棋士と AI はどう戦ってきたか, 洋泉社, pp.14-239 (2017).
- [10] 小谷善行, 吉川竹四郎, 柿木義一, 森田和郎:コンピュータ将棋—あなたも挑戦してみませんか—, サイエンス社, pp.101-116 (1990).
- [11] 大和証券杯ネット将棋,
<<http://www.daiwashogi.net/>> (2019年6月24日)
- [12] 一般社団法人情報処理学会,
<<https://www.ipsj.or.jp/>> (2019年6月24日)
- [13] 松原仁編:コンピュータ将棋の進歩 6—プロ棋士に並ぶ—, 共立出版, pp.1-45 (2012).
- [14] David Silver, Aja Huang, Chris J. Maddison, Arthur Guez, Laurent Sifre, George van den Driessche, Julian Schrittwieser, Ioannis Antonoglou, Veda Panneershelvam, Marc Lanctot, Sander Dieleman, Dominik Grewe, John Nham, Nal Kalchbrenner, Ilya Sutskever, Timothy Lillicrap, Madeleine Leach, Koray Kavukcuoglu, Thore Graepel & Demis Hassabis : Mastering the game of Go with deep neural networks and tree search, Nature volume 529, pp.484-489 (2016).
- [15] CSA Computer Shogi Association コンピュータ将棋協会, <<http://www2.computer-shogi.org/>>(2019年6月24日)
- [16] ShogiGUI,
<<http://shogigui.siganus.com/>>(2019年6月24日)
- [17] dolphin+illqhal. 1. 7z,
<https://drive.google.com/file/d/1ST_XNioYuVqt9wOh7SCVIELY3OKRikGf/view>(2019年6月24日)
- [18] Kristallweizen,
<<https://github.com/Tama4649/Kristallweizen/tree/master/releases>>(2019年6月24日)
- [19] gikou-official,
<<https://github.com/gikou-official>>(2019年6月24日)
- [20] コンピュータ将棋 まとめサイト,
<<https://www.qhapaq.org/shogi/>>(2019年6月24日)
- [21] 将棋フリーソフト レーティング,
<www.uuunuuun.com>(2019年6月24日)
- [22] やねうら王,
<<http://yaneuraou.yaneu.com/>>(2019年6月24日)
- [23] niconico,
<<https://www.nicovideo.jp/>>(2019年6月24日)

ゼロから始める Android プログラミング -1 週間で携帯アプリを作れるか?-

万里川則亮* 高津和紀** 平田隆幸**

Beginners Try to Learn Android Programming -Can They Master Android Programming in a Week? -

Noriaki MARIKAWA*, Kazuki TAKATSU** and Takayuki HIRATA**

(Received September 27, 2019)

Can programming beginners create an application of mobile devices after 7 days lesson? To answer this question, we have done an experiment. One lesson was limited to an hour. Java on Android was used as a programming language. Five students who major in engineering took part in this attempt. They were beginners in Java programming and unfamiliar with making an application on mobile devices. Before and after 7 days lesson, the questionnaire surveys were carried out. The participants of the lesson succeeded in making a Java application on Android devices.

Key Words : Mobile Device, Android, Java, Programming beginners, Education

1. 緒言

携帯端末は、広く普及するとともに、その処理能力も飛躍的に向上してきている。これに伴い、携帯端末は通信手段としての利用のみならず、様々な利用がなされるようになってきた^[1]。携帯端末は、通信機能をはじめ、PCやゲーム機としても使用されている。また、携帯端末はPCと比較して、老若男女問わずより身近なものとなっている。現在、携帯端末上で動くアプリケーションには、多種多様なものが存在し、生活の一部になりつつある。また、携帯端末上で動くアプリケーションは、新しい可能性を秘めているとともに、技術やサービスを低コストで広く供給することが可能である。

携帯端末を使った多種多様なアプリケーションが存在するが、これらのアプリケーションには、一般

の人々が開発したものも多く含まれている。それ故、アプリケーションを製作してみたいと考えている人は多い^[2]。そこで、プログラミングの初心者が携帯端末のアプリケーションを開発できるかという点に注目する。また、それらの人々が短期間でアプリケーションをプログラミングできるかの可能性について議論する。

スマートフォンと呼ばれる携帯端末には、iOS(iPhone, iPad)で動作するものと、Android OSで動作するものがあり、この2つのプラットフォームが主流である。代表的な開発環境として、iOSではXcodeが挙げられ、Android OSではAndroid Studioを挙げることができる^[3]。ここでは開発環境にAndroid Studioを用いる。その理由として、世界的なシェアではAndroid端末が多くを占めているところにある。また、Androidアプリを配信するgoogle playでは、開発者にかかるアプリ配信時のコストがApp storeに比べて低い。その為、だれでも簡単かつ気軽にアプリケーションを広く配布することが可能である^[4]。

ここではプログラミング初心者の学生に、7日間の講習をおこない、Android OS上のアプリケーションの製作が可能になるかを調べた。

* 機械・システム工学科

** 大学院工学研究科知能システム工学専攻

* Dept. of Mechanical and System Engineering

** Human and Artificial Intelligent Systems Course,
Graduate School of Engineering

2. Andorid Programming 環境インストール

Android のアプリケーション開発は、Android アプリを用いて Android 端末上で行うことが可能である^[5]。しかし、Android の携帯端末上で、プログラム開発をおこなうより、PC をプログラム開発のプラットフォームにした方が便利である。ここでは、PC 上でのアプリケーション開発をおこなう。

2.1 PC プラットフォーム

開発環境について述べる。プラットフォームは、最低限のハードウェア(Windows10 が起動するもの : CPU Core-i5, RAM 2GB 以上, HDD 最低 4GB 以上)、モニター(24 インチ, 1280×800 以上)をもちいた。また、代表的な開発環境を表 1 にまとめた。対象の携帯端末のバージョンとして、Android4.4(KitKat)を想定した。アプリの実行は、Android Studio に搭載されている仮想デバイス上で行った。

次に、開発言語について述べる。Android アプリケーションの開発言語には、C, Kotlin, Ruby, Java などがある。図 1 に、上位 3 つのプログラミング言語の移り変わりを示す。データは、オランダの TIOBE Software 社が公開した「TIOBE Index」の、2018 年 12 月版を使った^[6]。なお、このランキングは複数の検索エンジンの検索結果から、各言語がどれだけ話題になっているのかを評価したものである。

次に、開発言語の特徴をみる。C 言語は Unix とともに発展してきた。開発言語としては最も歴史があり、制御など様々な分野で使用されている。また、プログラミング言語の教育の現場で最もよく使われている言語である。Kotlin は、Java 言語をより簡潔に書くことを目指して作られた言語である。Java 言語とは直接的な互換性がある。2017 年には Google が Kotlin を Android アプリケーション開発の推奨言語とした^[7]。Ruby は、日本人の松本行弘によって開発された言語である^[8]。きれいな構造的なプログラミングができ、人気がある。Java は、最も人気のあるプログラミング言語である。人気の要因として、Java は OS に依存することなく開発することができることにある。ここでは、Java を使用して携帯アプリケ

表 1 代表的な開発環境。

ハードウェア	Dell Inspiron 3470
CPU	i5-8400CPU
RAM	8GB
ソフトウェア	Android Studio
モニター	24 インチ, 1280×800

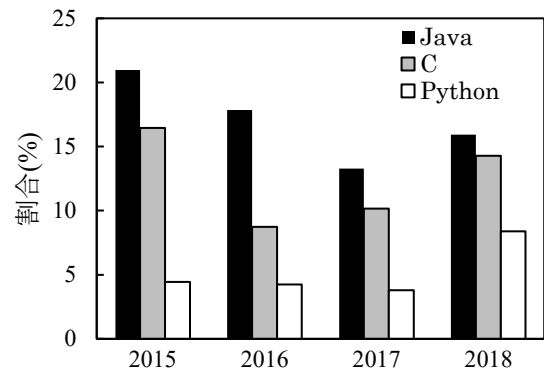


図 1 プログラミング言語の人気の変遷。

ーションを作成する。

2.2 Java Android 環境

Android Studio はエディタやコンパイラ、リンカ、デバッガまたはその他の支援ツールなどを統合した開発環境である^[9]。また、動作の確認には、実際の Android 端末ではなく、Android Studio に搭載された仮想デバイスを用いる。

3. 1 週間で Android アプリを作る

プログラミング初心者の大学生を対象に、短期間で Android アプリの製作が可能かを調べた。1 日 1 コマ(60 分)、7 日でアプリ製作を目指す。なお、開発言語として Java を使用した。

3.1 被験者

Java 言語のプログラミング初心者、5 名を被験者とした。年齢は、21~23 歳の男子 4 名、女子 1 名である。福井大学工学部の知能システム工学科の 4 年生である。なお、Android Studio はプログラミング言語 Java のほかに Kotlin を用いることができる。講習を始める前に Android Studio に触れたことがあるか、特に Java を使ったことがあるかなどについてアンケートをおこなった。プログラミング経験についてのアンケートの結果を表 2、表 3 に示す (アンケートの内容は付録を参照)。

被験者の携帯端末上のアプリケーションプログラ

表 2 被験者の開発環境に対する理解度*。

理解度レベル	1	2	3	4
Java	0 人	3 人	2 人	0 人
Android Studio	0 人	2 人	3 人	0 人

*1 は理解している, 2 は少し理解している, 3 は理解していない, 4 は分からない。

表3 被験者の経験.

	有	無	わからない
自作アプリ製作	0人	5人	0人
開発環境の導入	0人	4人	1人

ミンクの経験についてまとめたものが表3である。経験の有無は、講習前のアンケートをおこなうことで調査した。表3から分かるように、被験者は開発環境を導入した経験がなかった。また、被験者5人は、アプリの製作経験もなかった。

3.2 講習内容と達成目標

教材の内容を要約する。講習は、7日間でおこなわれ、1日が1回分の講習に対応する。7回分の講習の内容を以下に箇条書きで示す。

- 1回目：準備
- 2回目：出力編 ～文字列～
- 3回目：出力編 ～図～
- 4回目：入力編 ～ボタン～
- 5回目：入力編 ～複数のボタン～
- 6回目：入力編 ～文字列～
- 7回目：センサの利用

なお、理解度調査のため、全7回のうち、偶数回目(2, 4, 6回目)の講習に課題1～3をおこなった。課題の出力例を図2に示す。

受講者の達成目標について述べる。大きな目標は、Android アプリケーションを1週間で製作することである。目標達成のため、3つの課題を設けた。課題1, 仮想デバイスに、複数の文字列を表示する。課題2, 仮想デバイスに、ボタン(インターフェース部)を配置する。課題3, 仮想デバイス上で計算機を作成する。

4. 実験と分析

プログラミング初心者5人に7日間の講習でJavaアプリ製作できるようになるかの実験をおこなった。そして、設定した課題を達成できたかを調べた。設定した課題は、3つである。以下に、課題の内容を述べる。

課題1は、複数の文字をAndroid端末の画面に出力する課題である(図2-a参照)。課題1には、任意の文字サイズと文字の色に変えるという課題が含まれており、文字の設定をできるかで理解度を測る。

課題2は、ボタンを押すと乱数が決まり、Android端末の画面にその結果を出力させる課題である(図2-b参照)。出力の結果には図や数式を用いる。インターフェース部が反応するか、乱数とその他のコンポーネントを組み合わせてあるかで理解度を測る。

課題3は、計算機をつくる課題である(図2-c)参

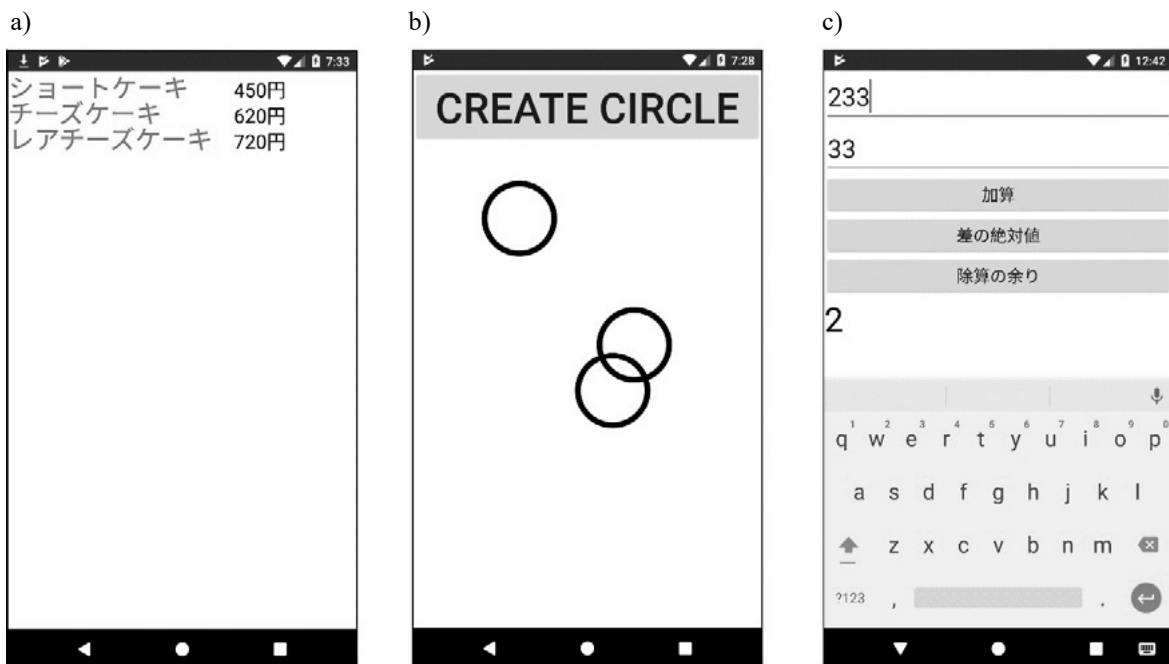


図2 課題の出力例。a)課題1(文字の大きさと色が異なる文字列の出力。), b)課題2(CREATE CIRCLE をクリックすると、ランダムな位置に円が描画されるボタン。), c)課題3(計算機: 上部には値の入力部分が2つ。中部には加算, 差の絶対値, 除算の余りの計算ボタン。下部には計算結果を出力させる。).

照). 計算機をつくるために, 入力部としてボタンとエディットテキストボックスをそれぞれ複数用いる. ボタンからは, 加算や減算などの演算の内容を受け取り, エディットテキストボックスからは数値を受け取る. これらの2種類の入力部から Android 端末の画面に結果を出力できるかで理解度を測る.

被験者の自己評価および教師による評価をみていく. 被験者5名の各課題に対して達成に要した時間を表4に示す. 各課題には制限時間の設定をしている. 課題1には15分, 課題2には20分, 課題3には40分である. いずれも1コマ(60分)の時間の中に含まれている.

表4から被験者の特徴について考察する. まず, 3つの課題を達成するのに要した合計時間という観点から被験者をみてみよう. 最も多くの時間を要した被験者Bと最も少ない時間で達成できた被験者Aを比べる. 達成時間に約30分の差が生じている. これは, 達成できなかった課題の達成時間を制限時間と換算してさえ, 1.6倍以上の時間を必要としたことが分かる. また, 被験者Cは, 課題2では時間内に達成できなかったにも関わらず, 課題3では特に優秀な時間で課題を達成している. このように, 課題によるばらつきも存在していることが分かる.

次に, 課題の達成割合という視点から考察する(表5を参照). 制限時間内に課題を達成できなかった課題を未達成とし, 課題別の達成割合を達成項目数から決めている. 表5から, 課題1は全ての被験者が

表4 課題の達成時間*

	課題1	課題2	課題3	合計
被験者A	3	5	36	44
被験者B	13	×(20)	×(40)	73
被験者C	6	×(20)	21	47
被験者D	5	7	×(40)	52
被験者E	5	9	35	49

*時間の単位は分である. ×は()内の制限時間内に達成できなかった場合である.

表5 課題別の達成割合(%)*.

	課題1	課題2	課題3	全体
被験者A	100	100	100	100
被験者B	100	50	33	61
被験者C	100	50	100	83.3
被験者D	100	100	66	88.7
被験者E	100	100	100	100

*各課題の達成項目は課題1が2つ, 課題2が2つ, 課題3が3つとなっている.

達成することができた. つまり, 課題2, 3に必要な基礎的な部分は理解できていると考えられる. 課題が達成できなかった者を注目すると, 被験者Bは課題2, 3で, 被験者Dは課題3で達成することが出来なかった. 被験者B, Dは難易度に連れて達成割合が下がったとみることができる. これに対して被験者Cは課題2を達成できなかったにも関わらず課題3を達成していることに注目する. このことからプログラミングの学習でも, 一部の内容に理解がなくなるとも, 回を重ねるごとに理解が深まる可能性があるといえる.

被験者の講習に対する理解度の自己評価という観点からみていく. 自己評価は, 講習終了後にアンケートによって調べた(表6を参照). ここでは, 課題を達成した場合は○, 達成できなかった場合は×と, 二者択一で回答してもらった. なお, 被験者の自己申告によるものであり, 客観的に課題を達成できたかを意味しないことに注意が必要である.

表6 被験者の自己評価.

	課題1	課題2	課題3
被験者A	○	○	○
被験者B	○	○	×
被験者C	○	○	○
被験者D	○	○	×
被験者E	○	○	○

表7 被験者の講義に対する評価.

	項目2	項目3	項目4	項目5
被験者A	3	3	3	3
被験者B	2	3	2	2
被験者C	3	2	2	3
被験者D	2	2	2	3
被験者E	2	2	3	3

表8 アンケートの内容.

項目1	被験者の自己評価(表6を参照)
項目2	講習の配布テキストは適切であったか
項目3	講習の難易度は適切であったか
項目4	講習の分量は適切であったか
項目5	講習に対して満足できたか

同時に、講義についても被験者に評価してもらった。調査は、講義後のアンケートを通しておこなった。評価は、0から3の4段階である。評価基準として、評価0は低評価、評価1はやや低評価、2はやや高評価、評価3は高評価としている。表7に評価被験者ごとの各項目に対する評価を示す。アンケートの内容をまとめたものを表8に示す。次に、各因子間の相関関係を調べた(相関関係を図3から図7に示す)。各因子は、達成時間、達成割合、満足度、自己評価の4つの因子である。

図3は、達成時間を横軸にとり、縦軸に達成割合をプロットしたものである。達成時間と達成割合には強い負の相関(相関係数 $r = -0.90$)があった。このことから達成度の高い被験者はより短い時間でプログラムを組むことが出来ていることがわかる。合計7時間という短い講習でも、相関関係にあらわれるような理解度の差がうまれている。

さて、特徴的な被験者をみることで、よりよい講習に改善できる可能性があるかもしれない。ここでは、被験者Cに注目する(表5を参照)。課題2が設定時間内に達成出来ていないことに対し、課題3では他の被験者と達成時間に差があることがわかる。

各課題では講座時間にして2時間の講習がなされている。このことに起因して、理解度に十分な変化をもたらしていることが考えられる。また、図3からわかるように時間を最大限使って課題をすべて達成した被験者は現れなかった。図4は、達成時間を横軸にとり、縦軸に満足度をプロットしたものである。達成時間と満足度には強い負の相関(相関係数 $r = -0.95$)があった。短い実習時間で課題を達成できた被

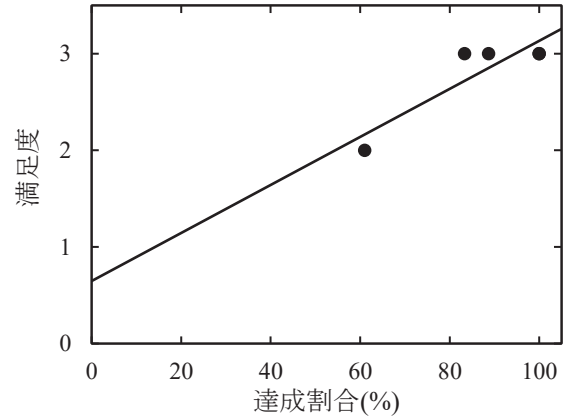


図5 達成割合と満足度.

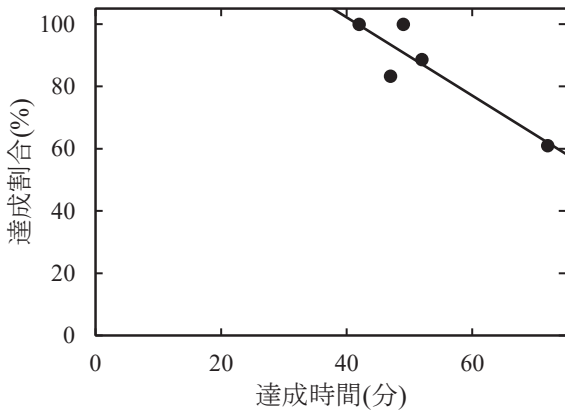


図3 達成時間と達成割合.

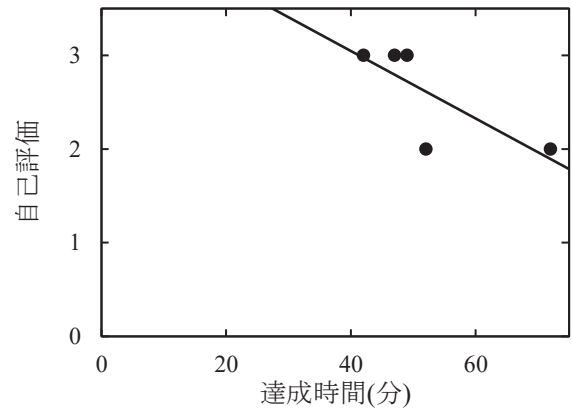


図6 達成時間と自己評価.

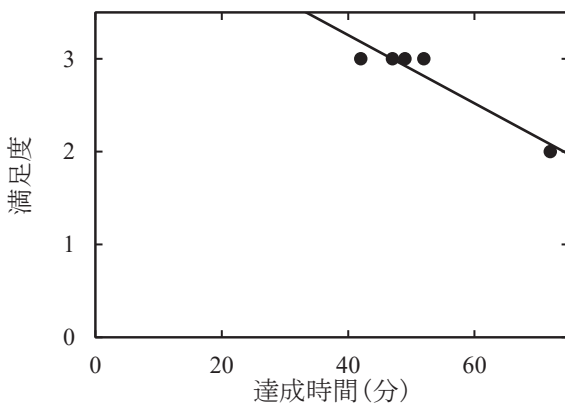


図4 達成時間と満足度.

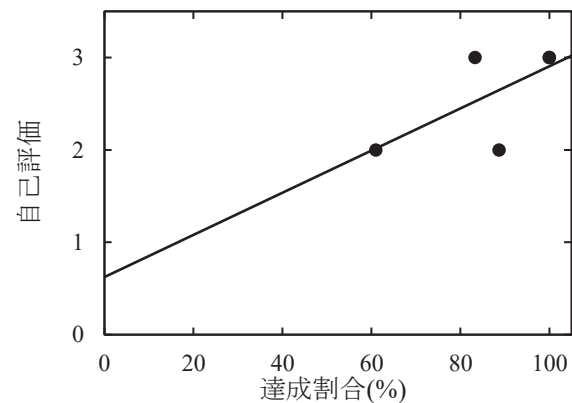


図7 達成割合と自己評価.

験者が満足度の高い傾向にある。図 4 から、満足度の低い被験者は他の被験者に比べて達成時間に大きな差がうまれている。

図 5 は、達成割合を横軸にとり、縦軸に満足度をプロットしたものである。達成割合と満足度には強い相関(相関係数 $r=0.89$)があった。ここで図 3, 4 の結果を考える。達成割合と満足度の両方に対し、達成時間は強い負の相関をもっていた。

次に、達成時間と達成割合に対して、被験者の自己評価はどのような関係があるかをみていく。図 6 は、達成時間を横軸にとり、縦軸に自己評価度をプロットしたものである。達成時間と自己評価には負の相関(相関係数 $r = -0.76$)があった。しかしデータ数が 5 と少ないため、相関係数 -0.76 は相関関係として十分ではないと考えられる。

図 7 は、達成割合を横軸にとり、縦軸に自己評価をプロットしたものである。達成割合と自己評価には強い相関関係(相関係数 $r=0.67$)がみられなかった。プログラミングにおける自己評価は曖昧なものであると考えられる。

達成時間と達成割合は客観的な理解度を示す重要な項目である。一方、自己評価もしくは満足度は主観的な項目である。それゆえ将来的には、自己評価もしくは満足度から講習の効果を定量的に調べる方法の確立が必要と考えられる。

図 3~7 までの結果から、理解度を測るには、達成時間と達成割合がともに高い相関関係を示したことから、達成時間と達成割合によって推定できることがわかった。なお、図 3~7 の回帰直線を表 9 に、相関係数を表 10 にまとめておく。

表 9 回帰直線.

x	y	回帰直線
達成時間	達成割合	$y = -1.3x + 150$
達成時間	満足度	$y = -0.037x + 4.7$
達成割合	満足度	$y = 0.025x + 0.65$
達成時間	自己評価	$y = -0.036x + 4.5$
達成割合	自己評価	$y = 0.023x + 0.62$

表 10 各種因子間の相関係数.

	相関係数	図
達成時間と達成割合	-0.90	図 3
達成時間と満足度	-0.95	図 4
達成割合と満足度	0.89	図 5
達成時間と自己評価	-0.76	図 6
達成割合と自己評価	0.67	図 7

5. まとめ

プログラミングの初心者を対象に、1日1コマ(60分)、7日間で Android アプリの作成ができるかという実験をおこなった。1週間で Android アプリを製作するという目標は、概ね達成できた。その結果、被験者 5 名のうち 1 名は、少し満足であるとの回答があった。そして、講習前と講習後にアンケート調査をおこなった。さらに、相関関係を調べた。

被験者は、福井大学工学部の 4 年生であった。工学部の 4 年生がプログラミングの初心者であるかどうかは、議論の余地があるかもしれない。一般的に、プログラムの経験が工学部の学生より少ない文科系の学生を対象に、同様の調査をおこなうと異なった結果になる可能性はある。また、被験者数が 5 人というのは実験規模としては少ないかもしれない。今後、より大人数を対象とした実験をしたいと考えている。

アプリケーションの作成において、客観的評価と講習終了後のアンケートによる自己評価を比較した。自己評価と客観評価には、十分な相関が認められなかった。被験者は、自己の課題達成に関して、正しく認識できていなかったことが分かる。このことから、アンケートの質問が不適切であったかもしれない。

客観的評価と満足度には強い相関があった。また、達成割合と達成時間にも強い相関が得られたことから、達成割合、達成時間、満足度には相関関係があることが確認できる。ここで被験者の満足度を作為的に上げる方法について考えてみる。達成時間と満足度には負の相関があるので、プログラムの穴埋めのような時間のかからない課題に変更する方法が考えられる。達成割合と満足度には正の相関があるので、課題の難易度を下げることで、被験者の達成割合を意図的に伸ばす方法が考えられる。しかし、これらの方法はプログラミングの習得という点では好ましくないと考えられる。その理由として、実際にプログラミングをおこなう場合、前述した方法の課題よりも長いソースコードを書くことが必要となり、それに伴った複雑な構造を考えなければならないからである。

今後、Java だけでなく Android Studio に搭載されているもう 1 つのプログラミング言語である Kotlin を用いた講習をおこなうことで、言語の習得のしやすさが分かる可能性がある。さらに、Android OS と iOS の違いによる影響は、どれ程かを調べることも重要かもしれない。iOS のアプリケーションについても、本講習と同様の内容でアプリケーション製作

をおこなうことで開発のしやすさ、使い勝手の良さについて判断をおこなうことができると考えられる。

今回の実験は、受講者 5 人という小規模の被験者を対象におこなった。その結果、人数が少ない小規模授業ゆえに、きめこまやかな確認をすることが可能であった。これに対し、例えば、30 人ほどを対象とした場合を考えると、7 日間で受講者が Android アプリの作成ができるようになるのかは今後の問題である。

最後に、不特定多数の人間に講座の内容を紹介したいと考えている。INTERNET 上にテキストやサンプルプログラムを閲覧可能にした場合、閲覧者が教師なしで Android アプリの作成ができるようになるのかを調べることも今後の課題である。

謝 辞

研究をおこなうにあたり、被験者として協力してくださった研究室のメンバーに感謝いたします。また、論文を執筆するにあたり、議論および有益なコメントをしてくださった高田宗樹教授に感謝いたします。

参考文献

- [1] 濱谷英次：携帯電話を巡る技術社会史：技術的慣性から社会的慣性へ大阪大学大学院人間科学研究科博士論文(2012).
- [2] プログラミング初心者が始めるアプリ開発
<<https://www.creativevillage.ne.jp/20846>>
(2019 年 9 月 13 日)
- [3] iPhone(iOS)と Android のアプリ開発はどう違う？
開発言語や開発環境の違いまとめ
<<https://agency-star.com/freelance/articles/314/>>
(2019 年 9 月 13 日)
- [4] Android と iOS アプリ制作. どちらから勉強すべきか?
<<https://www.selva-i.co.jp/blog/archives/2531>>
(2019 年 9 月 13 日)
- [5] AIDE- IDE for Android Java C++
<<https://play.google.com/store/apps/details?id=com.aide.ui&hl=ja>>(2019 年 9 月 10 日)
- [6] TIOBE Software TIOBE Index(2018 年 12 月版)
< <https://www.tiobe.com/tiobe-index/>>(2019 年 9 月 13 日)
- [7] Google I/O 基調講演 (Google I/O '17)
<<https://events.google.com/io2017/>>(2019 年 8 月 20 日)
- [8] 高橋征義, 後藤裕蔵, まつもとゆきひろ監修: た

のしい Ruby, ソフトバンクパブリッシング株式会社, pp.467(2002).

- [9] Android Developer
<<https://developer.android.com/studio?hl=JA>>(2019 年 9 月 13 日)
- [10] 布留川英一：Android プログラミングバイブル SDK 7/6/5/4 対応, ソシム, pp.18-164 (2017).
- [11] 高橋麻奈：やさしい Java, 風工舎 (2013).

0 から始める Android プログラミング 事前アンケート

年 月 日

年齢

- あなたはプログラミング言語である Java のオブジェクト指向を理解していますか？
 - ・理解している
 - ・少し理解している
 - ・理解していない
 - ・わからない
- あなたは Android アプリの構成(基本的な Activity クラス)を理解していますか？
 - ・理解している
 - ・少し理解している
 - ・理解していない
 - ・わからない
- Java のプログラミング経験がありますか？
 - ・ある
 - ・ない
 - ・わからない
- 自身でプログラムしたアプリを Android 端末で実行したことがありますか？
 - ・ある
 - ・ない
 - ・わからない
- あなたは一人で開発環境を整えることができますか？
 - ・できる
 - ・できない
 - ・一部行ったことがある
- あなたは開発環境を整えてある PC を持っていますか？
 - ・ある
 - ・ない
 - ・わからない

情報の取り扱いについて

本アンケートで得られた個人情報に関しては、研究活動の目的のみで使用し、ご本人の同意なく第三者に開示・提供することはいたしません。

原子炉ニュートリノモニター開発 —PSD能力を有するGd入り液体シンチレータの発光量と透過率測定—

池山 佑太* 中島 恭平* 玉川 洋一*

The Development of Reactor Neutrino Monitor —Development of Liquid Scintillator Containing Gd with PSD Capability—

Yuta IKEYAMA*, Kyohei NAKAJIMA* and Yoichi TAMAGAWA*

(Received September 24, 2019)

Reactor neutrino monitor is a technology that utilizes an anti-electron neutrino generated from a nuclear reactor to monitor the operational status inside the reactor. Currently, we are developing a liquid scintillator (LS) for a prototype detector. The performance required for LS is not inferior to that of commercial products, and the transmittance is 90% or more with an optical path difference of 9 cm. In this paper, we report the result of light yield and transmittance measurement with respect to the various amount of LS constituents.

Key Words : Reactor Neutrino Monitor, Liquid Scintillator, Background

1. 緒言

原子炉ニュートリノモニターは反電子ニュートリノが原子炉から発生する事象を用いて、原子炉内部の稼働状況等の監視を試みる技術である。反電子ニュートリノは相互作用がほとんど起きず、発現事象の頻度が低いため関心領域内のバックグラウンド (BG) 事象の削減が重要になる。

反電子ニュートリノを検出するためにシンチレータに Gd を含有させ、BG を削減するための波形弁別能力を有する必要がある。現在、原子炉ニュートリノモニターの試作機を作成しているが、この検出器に必要な性能として、発光量は既存の物と比較して大きく劣らず、透過率は 90%以上の物を目指している。

本論では、LS の構成物質である PPO、Bis-MSB、Gd、UltimaGold-F の量によるシンチレータの特性について発光量を後方散乱、透過率を分光光度計を用いて測定を行った。その結果について検討をする。

*大学院工学研究科原子力・エネルギー安全工学専攻

* Nuclear power and Energy Safety Engineering Course Graduate School of Engineering

2.1 研究背景

原子炉ニュートリノモニターはニュートリノの特性を生かした技術の一つであり、反電子ニュートリノを用いた原子炉燃料内部の組成をモニタリングする技術である。従来の方法では原子炉を停止した後燃料を取り出して、燃料を解体して調べることで内部がどのような組成になっているかを知ることができる。これは組成が判明するまでの時間がかかり放射能の観点からも危険を伴う。しかし、現在開発中の原子炉ニュートリノモニターで検出する反電子ニュートリノは、透過率が高いため原子炉建屋外から遠隔での監視が可能である。また、検出された反電子ニュートリノのイベント数とエネルギー分布から燃料内部の組成を割り出すことが出来る。これにより、リアルタイムで燃料内部の組成を知ることが出来る。

原子炉ニュートリノモニターという技術は、従来の時間と手間のかかる工程を省略するだけでなく、本来の運転計画に対して運転状況が正しいかを判断することができ、これにより原子炉の兵器転用防止や、原子力発電所の事故防止に役立つことが期待されている。

2.1.1 反電子ニュートリノ

ニュートリノは、素粒子の軽粒子（レプトン）の一種である。ニュートリノはフレーバーと質量で分類される。フレーバーでは電子ニュートリノ、ミューニュートリノ、タウニュートリノに分けられ、質量ではニュートリノ1、ニュートリノ2、ニュートリノ3に分類される。

ニュートリノは波の性質をもつためニュートリノの合成によって種類が変わる。これをニュートリノ振動という。

反電子ニュートリノは電子ニュートリノの反粒子である。反粒子とは、質量とスピンの等しく、電荷などが逆の性質の粒子のことをいう。反電子ニュートリノの発生は原子炉燃料の²³⁵Uの核分裂後のβ崩壊で発生する。核燃料の1核分裂当たり約6個発生し、熱出力3GWの場合毎秒約 6×10^{20} 個発生している。しかし、ニュートリノは電氣的に中性で弱い相互作用でしか反応しないので物質との相互作用をほとんど起こさない。したがって、検出器に検出されるイベント数が少ないため、関心領域のバックグラウンド削減が重要である。

2.1.2 シンチレーション検出器

シンチレータとは、荷電粒子が通過するとき発生する物質の総称で、そこから出てくる光をシンチレーション光と言う。シンチレーション検出器には主に有機シンチレータと無機シンチレータがある。

無機シンチレータは炭素の含まない検出器であり、代表的にはNaI(Tl)シンチレータ等がある。無機シンチレータの特徴としては、γ線の全吸収ピークが検出されやすく、高い発光量を得られる。

有機シンチレータは、炭素を含む検出器で有機物で構成される。アントラセンやスチルベンなどの結晶やプラスチック、液体など多くの種類が存在する。主な構成元素が、炭素、水素等原子番号が小さいため、γ線に対してほとんどコンプトン散乱を起こすので、全吸収ピークを形成しない。無機シンチレータと異なり減衰時間が数nsであるため高い計数率で使用できるのが特徴である。

本研究では、反電子ニュートリノを検出するために逆β崩壊反応を用いるため、陽子（水素）が多く含まれる有機シンチレータを使用する。有機シンチレータには主に液体シンチレータ（LS）とプラスチックシンチレータ（PS）があるが、本研究ではLSを使用する。メリットとしては、液体なので添加物が付与しやすく必要な性能のものが作りやすいのと、PSに比べて安価である点である、しかし、使用する溶媒は油なので扱いに注意が必要なのがデメリット

である。

2.1.3 液体シンチレータの構成物質

液体シンチレータは、主に溶媒、溶質、添加物で構成されている。

溶媒はπ電子を有しており、エネルギーの移行が溶媒間で起いやすく、溶質の溶解度大で、引火点が高い必要がある。代表的なものに、リニアアルキルベンゼン（LAB）、プソイドクメン（PC）、フェニルキシリルエタン（PXE）がある。本研究ではこの中でも引火点が150℃と高い値を持つLABを使用する。

溶質は、蛍光体とも呼ばれている。溶媒からエネルギーが移行し、励起され蛍光を放出する。蛍光効率や溶解度が重要で代表的なものにPPOやbutyl-PBD、Bis-MSBなどが存在する。本研究ではPPOとBis-MSBを使用する。

添加物は、反電子ニュートリノを検出可能で波形弁別が出来る必要がある。反電子ニュートリノの検出に重要なのは、中性子捕獲断面積である。代表的なものにGdやLiがある。本研究では物質内で一番中性子捕獲断面積(48890barn)が高いGdを使用する。また、波形弁別を行うための代表的な添加物として、ナフタレンやUltima Gold-F(UG-F)がある。本研究ではUG-Fを使用する。

2.1.4 物質との相互作用

光子とシンチレータの相互作用には、光電効果とコンプトン散乱と電子対生成の3種類が存在する。

¹⁾ 図1にシンチレータで観測されるスペクトルの模式図を示す。

光電効果とは、光子が軌道電子のエネルギーを与え、軌道電子化が原子から飛び出す現象である。この時の運動エネルギーはシンチレータ内ですぐ止まるため、図1のようなピークが見られる。

コンプトン散乱とは、光子と電子の衝突で電子と散乱光子が生じる現象いう。衝突前後の光子のエネルギーを E_r 、 E_r' とし、電子の質量を m 、光速を c とすると、散乱された電子のエネルギー E_e は、

$$E_e = E_r - E_r' = \frac{E_r}{1 + \frac{mc^2}{E_r(1 - \cos\phi)}} \quad (1)$$

となる。シンチレータ内では散乱する ϕ に依存するため図1のようにコンプトンエッジを形成する。

電子対生成とは、光子が原子核の強い電場に吸収され、電子と陽電子を生み出す反応である。

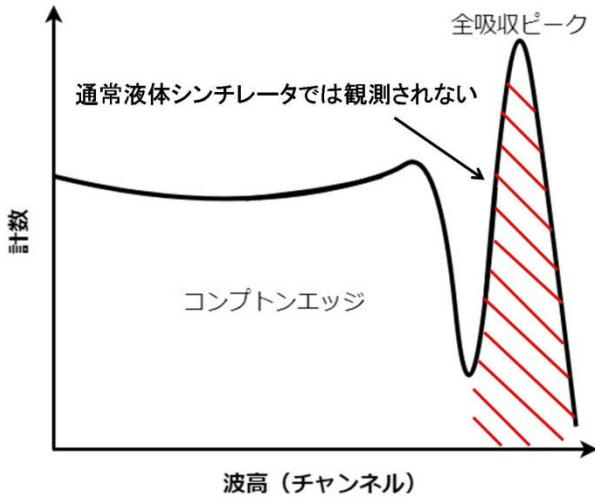


図1. シンチレータ内で観測される波高分布

2.1.5 反電子ニュートリノの検出方法

反電子ニュートリノは逆β崩壊を用いて検出する。逆β崩壊は反電子ニュートリノと陽子が反応し、陽電子と中性子を発生させる反応である。検出器には陽子を多く含む物質が必要で、主に有機シンチレータが用いられる。

この反応で陽電子は電子と対消滅し、511keVのエネルギーのγ線を2本放出する(先発信号)。中性子は、電氣的に中性であるため検出器で検出されにくい。したがって、シンチレータにGdを含ませることにより検出器内で熱化された熱中性子を捕獲して合計エネルギーが8MeVとなる複数のγ線を放出させる(後発事象)。(図2)

先発事象と後発事象との時間差は約数十μsありこの時間相関を利用してニュートリノ事象を同定する。この時間差を用いて本事象に対してBGを削減する方法を遅延同時計数という。この先発事象と後発事象の時間差は中に含まれるGdの含有量によって変化する。

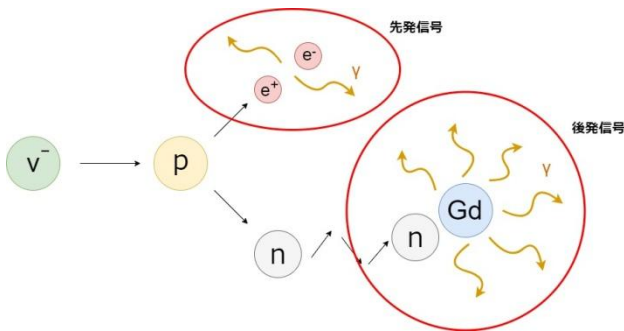


図2. 逆β崩壊を用いた反電子ニュートリノの検出原理

2.1.6 原子炉ニュートリノモニターの主なBG

原子炉ニュートリノモニターは、遅延同時計数を

用いることによりBGを2桁程度落とすことが出来る。しかし、時間相関があり落とすことのできないBGが存在する。それは、時間相関のある高速中性子によるイベントである。高速中性子が検出器内で陽子を反跳させて偽の先発信号を発生させて、先発信号のあと数十μs後に検出器内で熱化した中性子がGdに捕獲されγ線を出す場合である。これは、反電子ニュートリノによる逆β崩壊イベントの先発信号がγ線であるのに対して、この高速中性子によるイベントは先発信号が中性子によるものなので、波形弁別によるn/γ弁別を用いることで落とすことができる。これについてはまた後述する。

2.1.7 n/γ弁別

2.1.6で示したように、原子炉ニュートリノモニターのBGを削減するためには、入射粒子がγ線と中性子かを識別する必要がある。波形弁別は出力波形の後半部分がγ線と中性子で異なるのでn/γ弁別を行うことが出来る。これをPulse Shape Discrimination (PSD)と言う。

波形弁別は、粒子に対する光電子増倍管の出力の波形の形が異なることを利用して、波形の全積分Qと波形の後半部分の積分Qtailの比Qtail/Qを用いて弁別する。図3にγ線と中性子の波形の模式図と部分積分の波形の積分区間を示す。

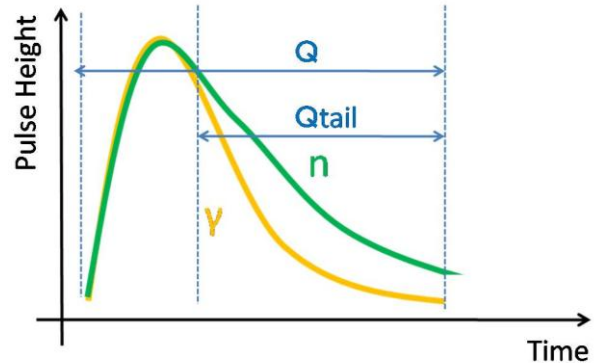


図3. γ線と中性子の波形の模式図と部分積分の波形の積分区間

2.2 先行研究

原子炉ニュートリノモニターの代表的な先行研究として、アメリカのSan Onofre Nuclear Generating Station(以後SONGS)実験²⁾、日本のPlastic Scintillator Anti-Neutrino Detector Array(以後PANDA)実験³⁾の例を示す。

2.2.1 SONGS実験

アメリカで2005年6月~2006年11月に行われていたSONGS実験は、Gdを含む0.64tの液

体シンチレータと、宇宙線遮蔽のプラスチックシンチレータ、中性子線を熱化させるためのポリエチレンと水の遮蔽が使用されている。Gd を含ませることにより、中性子捕獲の時間を $28 \mu\text{s}$ に短縮することができる。

この検出器は地下 10m、原子炉から 25m の位置に設置された。この研究により、ニュートリノの検出率は原子炉の稼働時で 564 ± 13 [count/day]、停止時は 105 ± 9 [count/day] となり、原子炉の on/off が確認された。また、原子炉の燃料の交換前後で反電子ニュートリノの観測量が 10% 変化することがわかった。これは、原子炉の燃料の核分裂による反電子ニュートリノの放出量の時間推移のシミュレーション結果と傾向が一致しているため、燃料内部の組成変化によるものだと考えられる。

2.2.2 PANDA 実験

日本では、主に北里大学が行っているプラスチックシンチレータを用いた PANDA (Plastic Anti - Neutrino Detection Array) 実験がある。一本プラスチックシンチレータは $10\text{cm} \times 10\text{cm} \times 100\text{cm}$ であり、周りには Gd のフィルムが巻かれている。

両端は 2 インチの光電子増倍管があり、プラスチックシンチレータと光電子増倍管の間はアクリルのライトガイドがある。これらが 1 つのモジュールであり、全体として 10×10 の 100 個のモジュールから検出器が構築されている。プラスチックシンチレータを用いる利点として、難燃性であるため安全であること、加工がしやすく持ち運びに便利であることがあげられる。²⁾

現在、大飯原子力 4 号機傍約 45m 位置において PANDA100 の反電子ニュートリノイベントと BG イベントの比(S/N)は 1/100 となっている。

3. 本研究の目的

先行研究では、地下で実験が行われていた。地下で行うことにより、岩盤が宇宙線を遮蔽することが出来る。これにより、宇宙線起因の放射線と宇宙線イベントを軽減することができる。しかし、実際の原子炉ニュートリノモニターは地上での測定を想定しているため、地下に比べて地上では環境放射線である γ 線、中性子、宇宙線が増える。反電子ニュートリノは逆 β 崩壊を用いて検出する。原子炉ニュートリノモニターは先発信号と

後発信号の時間差を利用することで、時間相関のないイベントを排除することが出来る。しかし、時間相関のある高速中性子イベントは排除することが出来ない。2.1.6 で述べたように逆 β 崩壊と高速中性子イベントの違いは先発信号が γ 線か中性子かである。したがって、先発信号の入射粒子を γ 線か中性子か識別することにより更に BG 低減が可能である。しかし、既存の既製品の LS は PSD 能を持つものは存在するが Gd が含有しているものは存在しない。したがって、PSD 能を有する Gd 入り LS を自作する必要がある。本研究の当面の目的は原子炉ニュートリノモニター開発のための PSD 能を有する Gd 含有液体シンチレータを開発することである。本論文では、Gd 入り LS の作成方法と LS を構成する各物質に対しての量に依存する発光量と透過率に関する実験結果について述べる。

4. Gd 含有液体シンチレータ作成方法と濃度測定

4.1 作成方法

Gd は金属であり、 Gd^{3+} の状態で安定となる。したがって、LAB のような無極性である液体シンチレータに溶かしこむことは困難であるので錯体を形成して LAB に溶かしこむ。また、市販で売られているものは水和物である。なので、水と油のように分離する性質を持つ物に対して行う液液抽出法を用いて作成する。^{4) 5)}

4.2 Gd 濃度測定

作成した Gd 含有シンチレータ中の濃度測定には方法が 2 つある。キレート滴定と Gd の中性子捕獲時間測定である。中性子捕獲時間は 10L 程度のシンチレータを作成する必要があるが、キレート滴定は数 mL あれば十分である。なので、今回はキレート滴定を用いての Gd 濃度測定を行った。

キレート滴定は金属イオンの定量に用いる滴定法である。エネレンジアミン四酢酸二水素ナトリウム (EDTA) 標準液を用いることで金属と 1:1 で結合するという特徴がある。さらに、指示薬もある程度金属と結合するものを用いる。指示薬が発する色は金属と結合している時と遊離している時で色が異なる。この色の違いにより滴定の終点を判断する。図 4 に EDTA を入れて攪拌時の色の变化の様子を示す。



図 4. EDTA を入れて攪拌してる時の色の変化の様子

5. 発光量測定

5.1 測定方法

ここでは、PSD 能力を持つ Gd 含有液体シンチレータ作成に必要な構成物質決定のための、 γ 線源を用いた後方散乱ピークを使った発光量測定方法とその実験結果について示す。発光量はコンプトン散乱で得られるコンプトンエッジを用いることでも測定することは可能であるが、コンプトンエッジは明確な定義がないため測定精度が悪い。なので、後方散乱法を用いて測定を行う。LS は 2.1.4 に示したコンプトン散乱が起き、全エネルギーピークが見えないので逆方向に NaI シンチレータを置くことにより、ある一方向のみに散乱したイベントを取得することが出来る。これにより、単一ピークを形成する。また、NaI シンチレータに落ちるエネルギーも分かるため、そのエネルギー値の $\pm 1\sigma$ の範囲のイベントを選定することにより、偶発的に二つのシンチレータが同時に反応したイベントを排除することが出来る。

コンプトン散乱時の散乱された電子のエネルギーは式(1)である。 $\phi=180^\circ$ の時最大で、単一のエネルギーとなる。 ^{137}Cs 線源を用いた時の NaI に落ちるエネルギーは 185keV である。この時の LS の積分値で比較を行う。測定結果については後述する透過率測定と一緒に後述する。図 5 に γ 線源を用いた後方散乱ピークを用いた発光量測定の配置図を示す。

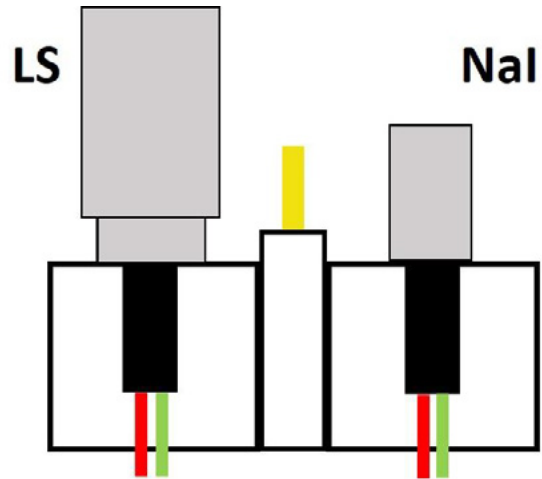


図 5. γ 線源を用いた後方散乱ピークを使った発光量測定配置図

5.2 使用サンプル

発光量測定に使用した LS の構成物質は、溶媒の LAB、溶質に PPO と Bis-MSB、添加物に Gd と UltimaGold-F (UG-F) を含有させた。

PPO が変化させた場合は、LAB と PPO と Bis-MSB で構成している。Bis-MSB を変化させた場合は、LAB と PPO と Bis-MSB で構成している。Gd が変化させた場合は、LAB と PPO と Bis-MSB と Gd で構成している。UG-F が変化させた場合は、LAB と PPO と Bis-MSB と UG-F で構成している。

6. 透過率測定

6.1 測定の原理と方法

透過率を測定する意義として、1t 級の LS を作成した時はシンチレータ全体の大きさが 1m 程度になることを想定している。そのためシンチレーション光の減衰長は 1m 以上必要である。減衰長 λ と透過率 T と光路差 x との関係式は以下ようになる。

$$\lambda = -\frac{x}{\ln T} \quad (2)$$

減衰長 1m は透過率 90%程度に値する。

一般的に LS に物質を混合すると透過率は減少する。したがって、LS の組成を決定する上で各物質の量の依存性を確認することは重要である。

今回の測定では本来はベースラインにはシクロヘキササンや光学用の純水を使用するが、本研究ではベースラインに LAB を使用する。また、測定ではリファレンス置き場に 1cm セルとサンプル置き場に 10cm セルを置いて測定をしている。これにより光路差 9cm の時の透過率を測定することが出来る。

6.2 使用機材と使用サンプル

図6に今回透過率測定で使用した機材（HITACHIのU-3900）を示す。透過率の簡単な原理として、まず任意の波長領域において基準となるベースラインの光の透過度を測定する。次に、測定したいサンプルを測定しベースラインとの割合で透過率を測定することが出来る。使用サンプルは発光量を同じ物を使用している。

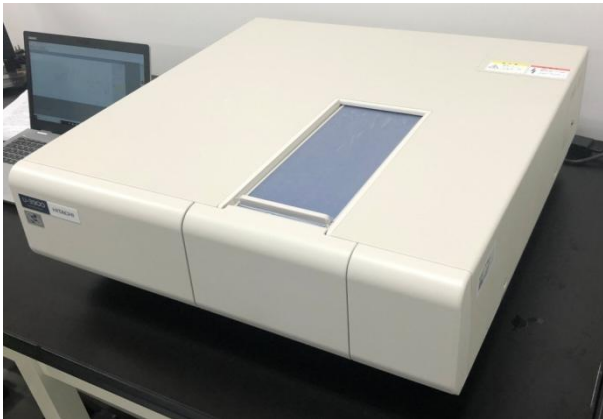


図6. 透過率測定で使用した分光光度計 (HITACHI U-3900)

7. 発光量と透過率測定の実験結果と考察

以下に発光量と透過率のLSの構成物資の量に依存する測定結果を示す。図の左縦軸は最大発光量に対する相対発光量で、右縦軸は透過率、横軸はLSの構成物質の各量である。

図7にPPOの量を変化させた時の発光量と透過率の測定結果を示す。発光量に関して3g/Lで平衡状態に達し、透過率はすべての量で90%以上を満たす。したがって、LSに含有させるPPOの量は3g/Lに決定した。

図8にBis-MSBの量を変化させた時の発光量と透過率の測定結果を示す。発光量に関して10mg/Lで平衡状態に達し、透過率はすべての量で90%以上を満たす。したがって、LSに含有させるBis-MSBの量は20mg/Lに決定した。

図9にGdの量を変化させた時の発光量と透過率の測定結果を示す。発光量に関しては量を増やしていくと30%程度減少していく。透過率に関しては量を増やしていくと25%程度悪くなる。他にも中性子捕獲時間の観点からも制限をかけていく必要がある。

図10にUG-Fの量を変化させた時の発光量と透過率の測定結果を示す。発光量に関しては量を増やしていくと10%程度増加していく。透過率はすべての量で90%以上を満たす。他にもn/γ弁別の観点からも制限をかけていく必要がある。

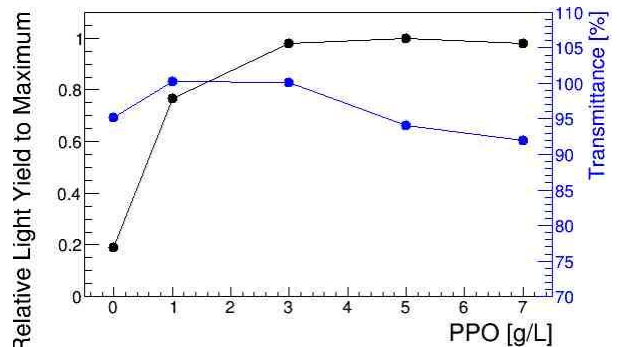


図7. PPOの量を変化させた時の発光量（左軸）と透過率（右軸）の実験結果

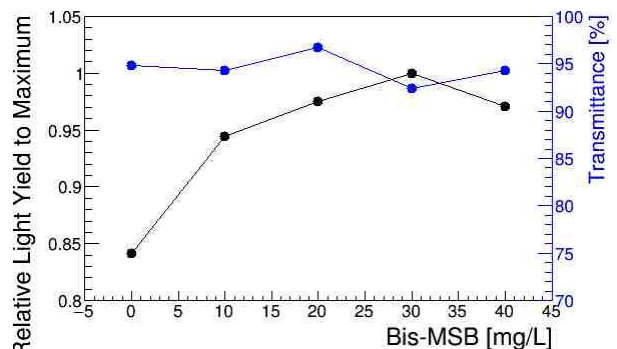


図8. Bis-MSBの量を変化させた時の発光量（左軸）と透過率（右軸）の実験結果

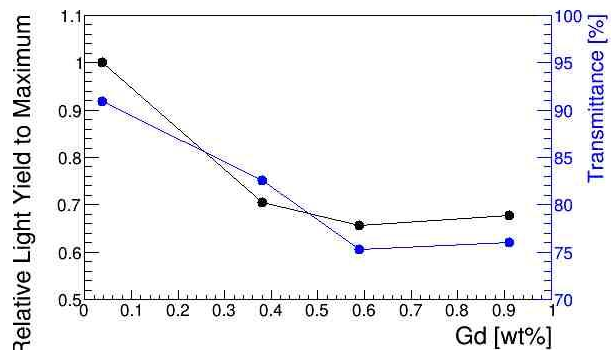


図9. Gdの量を変化させた時の発光量（左軸）と透過率（右軸）の実験結果

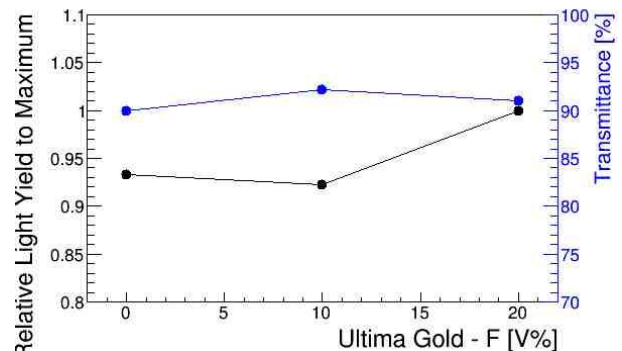


図10. UltimaGold-Fの量を変化させた時の発光量（左軸）と透過率（右軸）の実験結果

8. 結論

福井大学では、原子炉ニュートリノモニターの開発を進めている。反電子ニュートリノは、原子炉で燃料が核分裂し娘核が β 崩壊する時に発生する。この反電子ニュートリノを検出することにより、燃料内部の組成を監視するという技術である。

反電子ニュートリノモニターは逆 β 崩壊で検出される。この時、先発信号として検出器内では陽電子の運動量と対消滅時に発生する511keV2本分のエネルギーが検出される。数10 μ s後に後発事象として検出器内で熱化した中性子がGdに捕獲され、合計エネルギーが8MeVとなる複数の γ 線が検出される。この時間差を利用して、時間相関のないBGイベントを削減する。この方法を遅延同時計数という。

原子炉ニュートリノモニターのBGは遅延同時計数で落としきれないイベントがある。主に時間相関のある中性子イベントである。逆 β 崩壊と中性子イベントの違いは先発信号である。逆 β 崩壊は γ 線で中性子イベントは中性子なので、入射粒子を識別することで更なるBGを削減することが出来る。

現在、波形弁別能を持つGd含有LSベースの試作機を作成している。この試作機の目的は遅延同時計数と波形弁別を用いることでBG低減効果を確認することである。

一般的に、LSに混合物を混ぜると発光量と透過率が減少する。発光量を後方散乱、透過率を分光光度計を用いて測定を行った。

LSを構成する物質であるPPOは発光量が3g/Lで平衡に達し、透過率が90%達しているため3g/Lで決定した。Bis-MSBは発光量が10mg/Lで平衡に達し、透過率が90%達しているため20mg/Lで決定した。Gdは量を増やしていくと発光量が30%程度減少していき、透過率は25%程度悪くなる。他にも中性子捕獲時間の観点からも制限をかけていく必要がある。UG-Fは量を増やしていくと発光量が10%程度増加し、透過率はすべての量で90%以上を満たした。他にもn/ γ 弁別の観点からも制限をかけていく必要がある。

今回の測定でLSの構成物質であるPPOは3g/L、Bis-MSBは20mg/Lに決定した。今後はGdとUG-Fの量を決定するために、中性子捕獲時間とn/ γ 弁別測定を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 飯田博美「放射線概論」
- 2) N. S. Bowden et al., "Observation of the isotopic evolution of pressurized water reactor fuel using an

antineutrino detector", Journal of Applied Physics 105, 064902 (2009)

- 3) S. Oguri, Reactor antineutrino monitoring with a plastic scintillator array as a new safeguards method : Nucl. Phys. A757, (2014) 33-39
- 4) 赤間健 「原子炉由来の反電子ニュートリノ観測のためのGd含有液体シンチレータの開発」
福井大学工学部 2018年卒業論文
- 5) 檜崎哲也 「反電子ニュートリノ検出に用いる波形弁別能力が高いガドリニウム入り液体シンチレータの開発」
東北大学大学院 理学研究科 物理学専攻
平成27年 修士論文

Annealing Effects on Thermal Diffusivity and Electrical Resistivity of a Surrogate for Metallic Fuel

Naoya ODAIRA* and Yuji ARITA**

(Received September 20, 2019)

U-TRU-Zr metallic fuel is a candidate innovative fuel for the TRU burner. Americium (Am), one of the main targets of burning, will diffuse and form precipitates. The matrix and thermal properties of metallic fuels will change during high-temperature irradiation and annealing. In this study, the property changes of metallic fuels (including Am) were investigated by using surrogate elements. Niobium and rare earth (RE) elements were used as surrogates of U and Am. The thermal diffusivity and the electrical resistivity were measured for Nb-Zr+RE (5 wt.% of Ce or Nd) alloy specimens prepared by means of arc melting and then annealed at 400 °C.

Despite the similarity between the thermal diffusivity values, the electrical resistivity of the Nb-Zr+Ce alloy was significantly higher than that of the RE-free Nb-Zr alloy. Annealing had only a slight effect on the diffusivity, but yielded considerable improvement in the resistivity of the Ce-added specimens. The thermal diffusivity and electrical resistivity of the Nb-Zr+Nd alloy were quite similar to those of the Nb-Zr alloy, indicating that Nd had no effect on the conductivity and resistivity of Nb-Zr. Although Ce led to a decrease in the resistivity, the resistivity was rapidly improved via annealing.

Key Words : Nb-Zr Alloy, Electrical Resistivity, Thermal Diffusivity, Annealing Effects

1. Introduction

U-TRU-Zr metallic fuel is a candidate innovative fuel for the TRU burner [1, 2]. Americium (Am), one of the main targets of burning, will diffuse and form precipitates during operation. The matrix and thermal properties of metallic fuels will change, owing to neutron irradiation and annealing at high temperatures.

Thermal properties of this metallic fuel have been extensively studied, as simulations of the fuel temperature distribution require the precise thermal conductivity[2]. Post-irradiation examinations of various metallic fuel types, such as U-Zr or U-Pu-Zr alloys, have revealed that components of the fuel (especially Minor Actinides (MA) and Rare Earth (RE) elements) diffuse, thereby resulting in redistribution of the fuel matrix [3, 4].

Kim et al. have revealed the mechanism of this phenomenon[5]. The property changes caused by redistribution should be considered for precise performance simulation, but studies considering these changes are lacking.

Redistribution was mainly caused by neutron irradiation and chemical interaction between different elements. In metallic fuel, the main components, U and Zr, form a single phase at high temperatures (>700 °C), indicating that the van der Waals attraction between different elements is rather small. However, owing to a small attraction, sub-components of Am and RE will separate from U and Zr, and subsequently form an intermediate phase with plutonium, some other actinides, or another RE from fission products. Prior to loading U and Zr into a fast reactor, a U-TRU-Zr alloy forms a relatively homogeneous fuel matrix since the possible production procedure leads to quenching of the alloy [6]. The components of the metallic fuel will then diffuse slowly during the reactor operation.

Hence, chemical interactions play a key role in redistribution. In this study, Nb and RE (Ce and Nd)

* Advanced Interdisciplinary Science and Technology,
Graduate School of Engineering

** Research Institute of Nuclear Engineering

were chosen as surrogates of U and Am, owing to the similarity between U/Zr and Am/Zr interactions. The chemical interaction and thermal effect were investigated by annealing each specimen as a simulation of reactor operation.

2. Surrogate material

As in the case of the U-Zr system, a body - centered - cubic (BCC) mixture phase forms in Nb-Zr binary systems heated at high temperatures. Metallic fuel production can be performed by quenching and loading the fuel into a fast reactor. Although the U-Zr system undergoes many phase transitions, the mixture phase should be present in the U-Zr metallic fuel prior to loading.

3. Experiment

Nb-22.2Zr alloys (same atomic ratio as the U-10Zr alloy) were prepared (by means of arc melting or quenching) with 5 wt.% addition of Ce or Nd.

Two samples with the same composition were produced from each Ce- and Nd-added alloy. Each sample was polished with SiC paper into a disc ($\varnothing = 10$ mm, $h \leq 3$ mm) for measurements of the thermal diffusivity, electrical resistivity, and composition. After the first measurement of these properties, the discs were annealed at 400 °C for 36, 120, and 240 h and the measurements of thermal diffusivity and electrical resistivity were then repeated.

The thermal diffusivity was measured via the laser flash method and was calculated as follows:

$$\alpha = 0.1388 * \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (1)$$

Where, α is the thermal diffusivity, d is the thickness of each specimen, and $t_{1/2}$ is the time corresponding to half of the maximum temperature. The thermal diffusivity under vacuum conditions at 300, 400, and 500 °C was evaluated via laser flash measurements, which lasted for nearly 4 h, i.e., for relatively shorter than the annealing time. Black bodies were obtained by spraying each specimen with graphite [7, 8].

A four-terminal method was used to assess the extremely low electrical resistivity of the alloy. The measured electric potential difference was converted into electrical resistivity and conductivity as follows:

$$\rho = F_0 \times F_1 \times F_2 \times \frac{V}{I}$$

$$= 2\pi S * \frac{t/s}{2 \ln \left(\frac{\sinh(t/S)}{\sinh(t/2S)} \right)} * \left[1 + \frac{1}{\ln 2} * \ln \left(\frac{(d/s)^2 + 2}{(d/s)^2 - 2} \right) \right] * \frac{V}{I} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

Where, σ is the electrical conductivity, ρ is the electrical resistivity, S is the distance (0.26 cm) between terminals corresponding to the measured potential difference, t and d are the thickness and diameter of the sample, respectively, V is the potential difference, and I is the current (0.3 A) [9]. The potential difference was measured at both surfaces of each disc. The electrometer and current were corrected before starting the measurement of each disc.

4. Results

4.1 Thermal Diffusivity

Figs. 1 to 3 show the thermal diffusivity of Nb-22.2Zr+RE (5 wt.% of Ce or Nd) for each disc at 300, 400, and 500 °C. Uncertainties of 5% were employed. At 300 °C, similar diffusivities were obtained for all specimens, except for the relatively high diffusivity of the Ce-added Nb-Zr alloy. The diffusivity of another Ce-added specimen was almost the same as that of the RE-free and Nd-added alloys and the diffusivity of Ce was lower than that of the Nb-Zr alloy. These results indicated that the high diffusivity of the Ce-added alloys lies within the measurement uncertainty. At 400 °C, consistent diffusivity was obtained for all the discs, but the results at 500 °C indicate an effect of RE addition, as

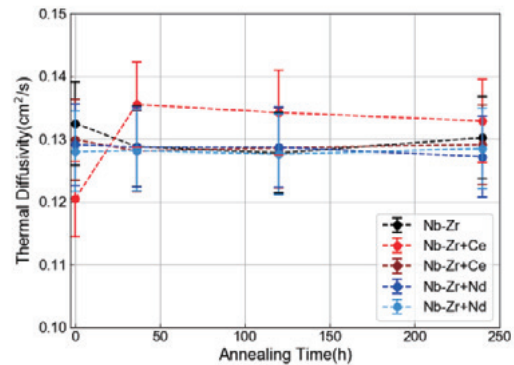


Fig. 1 Dependence of the thermal diffusivity at 300 °C on the annealing time. Error bar corresponds to $\pm 5\%$

evidenced by the relatively large discrepancy obtained. However, the diffusivity of each sample varied inconsistently with the annealing time, i.e., the diffusivity measurement revealed no dependence of diffusivity on annealing time and RE addition.

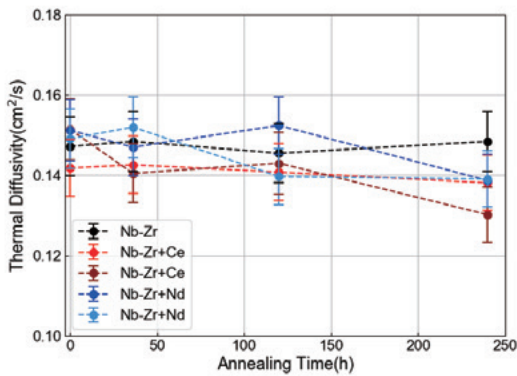


Fig.2 Dependence of the thermal diffusivity at 400 °C on the annealing time. Error bar corresponds to $\pm 5\%$ of the value

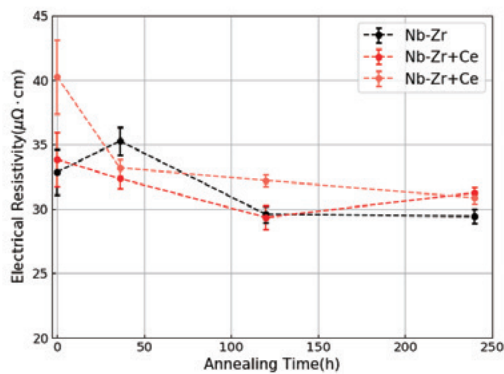


Fig.3 Dependence of the thermal diffusivity at 500 °C on the annealing time. Error bar corresponds to $\pm 5\%$ of the value.

4.2 Electrical Resistivity

Figs. 4 to 6 show the dependence of the electrical resistivity and conductivity at room temperature on the annealing time of each sample. The corresponding uncertainties were associated with the measurement points of each disc and contact situation. The resistivity of the RE-free and Nd-added alloys exhibited almost the same dependence on the annealing time, but the resistivity of the Ce-added alloy exhibited a different dependence. In one case, the conductivity was relatively lower than that of the RE-free alloy and was rapidly improved after 36 h of annealing. However, in the other case, the conductivity of the sample in the quenched

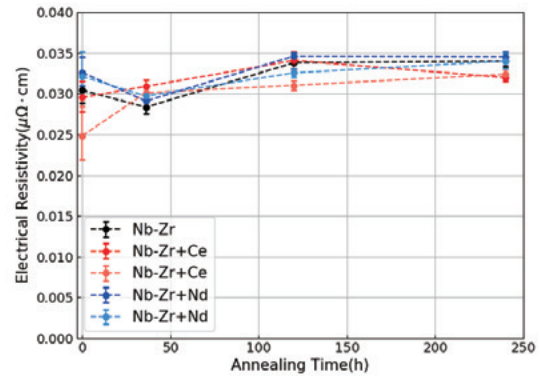


Fig.4 Dependence of the electrical resistivity on the annealing time of the Ce-added alloys. The error bars indicate the population variation statistically estimated from the measured value

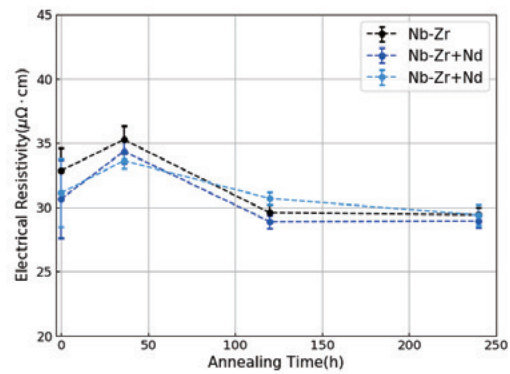


Fig.5 Dependence of the electrical resistivity on the annealing time of the Nd-added alloys. The error bars indicate the population variation statistically estimated from the measured value

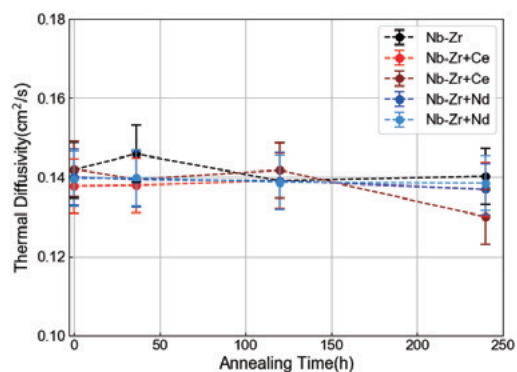


Fig.6 Dependence of the electrical resistivity on the annealing time of the Nb-Zr+RE alloys. The error bars indicate the population variation statistically estimated from the measured value

condition was almost the same as that of the other specimens.

4.3 Compositional Chages

Fig. 7 shows the content map obtained from SEM-EDS analyses of the Nb-Zr+Ce alloy (uncertainties were estimated from the measurement points and the SEM-EDS system). This map revealed a heterogeneous distribution of Ce (ranging from 1.5 wt.% to 4 wt.%) through the surface, indicating quite low solubility of Ce in the Nb-Zr alloy. Fig. 8 shows the compositional changes in each RE at the surface of each disc. As shown in the figure, the Ce content of the Ce-added alloys changed only slightly, whereas the Nd content of the Nb-Zr+Nd alloy increased significantly (from 2.5 wt.% to 4.2 wt.%). The difference between Ce addition and Nd addition may have resulted from the solubility difference of these metals. Massalski reported that, at 2640 K, the maximum solubility of Ce in Nb is 2.0 wt.%, whereas the solubility of Nd remains unknown [10]. However, similar trends observed for the RE solubility in other d-transition metals indicate that the maximum Nd solubility in Nb would be <1.5 wt.% at high temperatures. Mattern reported solubility values of ~12 wt.% at 1000 K and 7.7 wt.% at 1700 K for Ce and Nd, respectively, in solid Zr [10, 11]. From those published data and our SEM-EDS analyses, Ce and Nd solubility in Nb-Zr alloy was estimated as 2 wt.% to 3 wt.% and ≤ 2 wt.%, respectively. This suggested that, for RE amounts exceeding the solubility limit, the Nb-Zr alloy was unstable and excess RE diffused toward the grain boundary, thereby leading to equilibrium of the alloy.

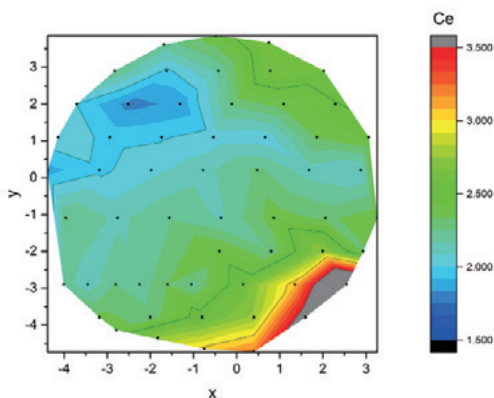


Fig.7 Ce content map of the disc surface

5. Discussions

The electrical conductivity and compositional changes exhibited strong dependences on the annealing time, whereas the thermal diffusivity exhibited no dependence.

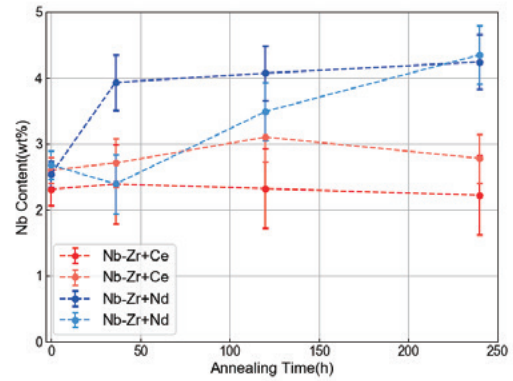


Fig.8 Dependence of RE on the annealing time at the surface. Error bar includes uncertainties associated with SEM-EDS and different areas of the sample.

The decrease in the electrical conductivity may have resulted from: (1) the shape of the sample, (2) the precipitation of oxide products, and (3) an increase in the amount of electron scattering induced by RE precipitation. The specimens were prepared via arc melting, where each specimen was polished from a button into a disc shape and, thus, different disc shapes were obtained. However, a correction was performed in order to obtain a finite disc shape of the specimens, based on the measured size. The conductivity varied with the shape of the samples. Furthermore, oxide products could be precipitated from RE, owing to the high reactivity of these elements. To verify this hypothesis, one of the Ce-added alloys was re-measured after polishing one side of the specimen with #2000 SiC paper. The re-measurement results were almost identical to the previous set of results. Therefore, the decrease in conductivity was attributed to an increase in the amount of electron scattering induced by RE precipitation (see point (3) from above).

We tried to determine the correlation between the compositional change and the electrical conductivity. Nb has the highest thermal conductivity of the elements considered in this experiment and, hence, we assumed that the Nb content at the surface is correlated with the conductivity. However, the results obtained for the compositional changes at the surface revealed that Nb is more distributed on the Ce-added alloy than on the Nd-added alloy. In addition, the maximum Nb concentration was realized after 120 h of annealing, although the electrical conductivity remained unchanged from the quenched state. This indicated that the Nb at the

surface had no correlation with the electrical conductivity. Similarly, the concentrations of Zr and RE were uncorrelated with the conductivity. That is, the Zr concentration differed significantly among the specimens, but the conductivity of the Nd-added alloy improved only modestly, whereas the Ce concentration changed only slightly, but the conductivity improved rapidly and significantly. We also considered the solubility difference. As previously mentioned in section 3.3., compared with Ce, Nd would have a relatively lower solubility in Nb and, hence, the main Nb-Zr phase contained a low amount of Nd.

6. Conclusion

The effect of annealing on the thermal diffusivity and electrical conductivity was determined for a Nb-Zr alloy with RE addition as a surrogate metallic fuel. The diffusivity of each RE-added specimen decreased at 500 °C. However, at 400 °C, similar diffusivity values were obtained, regardless of RE addition or annealing time.

The electrical conductivity of the quenched Ce-added alloy decreased at room temperature, but improved rapidly after a short annealing. However, as in the case of the RE-free Nb-Zr alloy, annealing-induced changes in the conductivities of the Nd-added alloys fell within the uncertainty limits.

For each disc, the dependence of the compositional changes on the annealing time was investigated via SEM-EDS. Compositional changes of Nd were detected, although the changes of Ce fell within the uncertainty limit. The difference between the behaviors of the Ce- and Nd-added alloys may have resulted from the difference between the solubility of these elements in the Nb-Zr alloy.

7. Acknowledgement

This research was conducted within the nuclear system research and development program under the auspices of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) in Japan during fiscal years 2014 to 2017. The project title was “Innovative metallic fuel design and development of the production technology for TRU burning”.

References

- [1] K. Arie, Y. Tsubota, T. Oomori *et al.*, in *Proceedings of GLOBAL*. (2015).
- [2] T. Nishi, K. Nakajima, M. Takano *et al.*, "Thermal conductivity of U-20 wt.%Pu-2 wt.%Am-10 wt.%Zr alloy". *Journal of Nuclear Materials* **464** (2015). 270-274,10.1016/j.jnucmat.2015.04.043.
- [3] M. K. Meyer, S. L. Hayes, W. J. Carmack *et al.*, "The EBR-II X501 minor actinide burning experiment". *Journal of Nuclear Materials* **392** (2009). 176-183,10.1016/j.jnucmat.2009.03.041.
- [4] C. Sari, C. T. Walker, M. Kurata *et al.*, "Interaction of U-Pu-Zr alloys containing minor actinides and rare earth with stainless steel". *Journal of Nuclear Materials* **208** (1994) 201-210.
- [5] Y. S. Kim, S. L. Hayes, G. L. Hofman *et al.*, "Modeling of constituent redistribution in U-Pu-Zr metallic fuel". *Journal of Nuclear Materials* **359** (2006) 17-28,10.1016/j.jnucmat.2006.07.013.
- [6] T. Ogata, "Metal Fuel" in "Comprehensive Nuclear Materials", chap. 3. 01, Elsevier (2012).
- [7] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler *et al.*, "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity". *Journal of Applied Physics* **32** (1961). 1679-1684,10.1063/1.1728417.
- [8] L. Vozár, W. Hohenauer, "Uncertainty of Thermal Diffusivity Measurements Using the Laser Flash Method". *International Journal of Thermophysics* **26** (2005) 1899-1915,10.1007/s10765-005-8604-5.
- [9] S. Yilmaz, "The geometric resistivity correction factor for several geometrical samples". - *Journal of Semiconductors* **36** (2015) 082001, 10.1088/1674-4926/36/8/082001.
- [10] N. Mattern, Y. Yokoyama, A. Mizuno *et al.*, "Experimental and thermodynamic assessment of the Ce-Zr system". *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **46** (2014) 213-219,10.1016/j.calphad.2014.05.002.
- [11] N. Mattern, Y. Yokoyama, A. Mizuno *et al.*, "Experimental and thermodynamic assessment of the Nd-Zr system". *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **46** (2014) 103-107,10.1016/j.calphad.2014.02.008.

酸化タービン油をろ過したメンブランパッチの色に及ぼすろ過油温の影響

本田 知己*

Influence of Filtration Oil Temperature on the Membrane Patch Color of Oxidized Turbine Oil

Tomomi HONDA*

(Received September 1, 2019)

Oxidation of turbine oil used in combined cycle power plant has become a serious problem. Oxidation of turbine oil causes varnish generation finally and affects the operation of machine. To prevent this problem, the method that can diagnose the oxidation of turbine oil at early period of oxidation is required. Authors have been clarifying the relations between color of membrane patch and degradation of lubricating oil. In this study, we investigated the effect of filtration oil temperature on the membrane patch color of the oxidized turbine oil by using a colorimetric patch analyzer (CPA) and FT-IR (Fourier transform infrared spectrometer) with cooling and heating stage. As a result, we found that high oil temperature cause oxidation products by cutting hydrogen bond. So, it became difficult to trap with membrane filter and the membrane patch color became light. Moreover, we found not only oil temperature but incubation time affects the property of oxidation products and the color of membrane patch.

Key Words : Oxidative degradation, Colorimetric analysis, FT-IR, Membrane patch, Deterioration diagnosis, Hydrogen bond

1. 緒言

機械設備は運転時間の経過とともに劣化が進行するため、劣化の度合いに応じたメンテナンスが必要である。古くは、設備は故障してから修理するという考えが一般的であったが、設備の大型化や複雑化により故障による生産停止、動作精度低下などが大きな損失を伴うようになった。そこで、機械が壊れる前に機械部品の定期取替やオーバーホールを行い、故障を防ぐ予防保全が提案された^[1]。この場合、保全のタイミングは故障物理に基づく計算寿命や過去の事例からの経験則で決められているため、現実の寿命との間に大きなばらつきがあり、経済的・環境的観点から望ましいとは言えない。また、オーバーメンテナンスによるコストの増大や、作業者のミスや修理・復元時の忘れ事故などにより逆に故障を招く

恐れがあるといった問題も内在している。そこで、機械設備を安全に運転し続けるためには機械設備そのものを劣化させないことが重要であるとの考え方から、プロアクティブ保全 (PRM: Proactive Reliability Maintenance) が提唱されている。PRMは劣化の原因パラメータを監視・診断し、故障原因を事前に除去することを目指す保全方式であり、特に潤滑油劣化の監視が重要とされている^[2]。

タービン油などの潤滑油の劣化には、基油や添加剤の酸化と水や摩耗粉・塵埃等による汚損の2つの要因によるものが多い。2つの劣化要因のうち、近年では特に火力発電におけるガスタービンと蒸気タービンを組み合わせたコンバインドサイクル発電において内的要因である酸化が問題視されている。潤滑油の主成分である炭化水素は熱や放電などのエネルギーによりアルキルラジカルを生成し、これが酸素と反応して化学的に不安定なパーオキシラジカルや過酸化物となる。続いてアルデヒド、ケトン等を生成し、重縮合を繰り返してカルボン酸やエステルを主体とする高分子量の物質に変化していき^[3]、最終

* 大学院工学研究科機械工学専攻

* Mechanical Engineering Course, Graduate School of Engineering

的にはバーニッシュ (varnish) を生成すると言われていいる。コンバインドサイクル発電では発電効率向上のため、タービン入口のガス温度が年々上昇し、タービン油の使用温度も上昇している。それによりタービン油が酸化しやすい状態になり、バーニッシュを生成する問題がクローズアップされるようになった^[4]。そのためバーニッシュによるトラブルを未然に防ぐためにはバーニッシュを前駆体 (プレカーサ) の段階で検知する必要がある、そのため、潤滑油の劣化初期段階から酸化の兆候を検知し適切に対処できる状態監視法が必要不可欠となってきた。

そこで著者らは、酸化初期段階から迅速かつ簡便に潤滑油の状態監視ができる手法の開発を目指し、油をろ過した後のメンブランフィルタの色を反射光と透過光の両方を用いて測定することで、油の酸化度を診断する方法について研究を行ってきた。第一に、従来の反射光のみを用いた方法では検出不可能であったフィルタ内に捕捉した酸化生成物も検出できることを明らかにした^[5]、^[6]。また、無添加タービン油の基油の酸化過程がメンブランパッチの色に及ぼす影響を明らかにした^[6]。これまでの研究ではろ過はすべて常温で行っていたが、本診断方法は現場での診断を目指していることから、稼働している機械設備からサンプリングしたばかりの高温の試料油と、常温まで油温が低下した試料油との色の違いを定量的に調べる必要があると考えた。実機のガスタービンで使われている油の温度は 65 - 70℃ と言われている。このような高温で使われている油の中の酸化生成物は、使用中の油温でも溶けない高分子化したものと、使用中の油温では油に溶けているが試料油を取り出して室温で冷却すると油に溶けなくなるものがある。後者の酸化生成物がバーニッシュ前駆体とよばれ、その分子量は 550 - 1900 程度であることが知られている^[7]。

そこで本研究では、メンブランパッチの色に及ぼす過油温の影響を明らかにするために、酸化したタービン油をろ過する際の油温とメンブランパッチの色との関係について詳細に調べた。また、各油温におけるメンブランパッチの色の違いを酸化生成物そのものの構造の違いから明らかにするために、顕微 FT-IR (FT-IR : Fourier transform infrared spectrometer) にオプションパーツとして加熱冷却プレートを用いることで油温に伴う IR スペクトルの変化をその場分析した。それら結果から、ろ過油温が酸化したタービン油のメンブランパッチ色に及ぼす影響について明らかにし、そのメカニズムについて考察した。さらに、ASTM D7843^[8]で規定されているろ過方法の妥当性についても併せて検証した。

2. 試験装置

2.1 ろ過装置

ろ過装置を Fig. 1 に、ろ過に用いたメンブランフィルタを Table 1 および Fig. 2 に示す。メンブランフィルタは直径 25 mm、厚さ 0.125 mm、孔径 0.8 μm のセルロースアセテート製であり、ろ過方向に複雑な網目構造を有している。ここで、ろ過後のメンブランフィルタをメンブランパッチと呼称する。メンブランパッチの作製手順を示す。まず、メンブランフィルタをファンネルと吸引容器の間に固定する。その後ファンネルに試料油 25 ml を注入し、真空ポンプにより減圧ろ過を行う。ろ過後のメンブランパッチから油分を取り除くため、石油エーテルでファンネルとパッチをリンスし、さらにファンネルを外しフィルタの縁から石油エーテルを滴下する。最後に、メンブランパッチを取り外して 50 $^{\circ}\text{C}$ に設定したホットプレートに乗せ、石油エーテルを再度滴下後 10 分間乾燥させる。

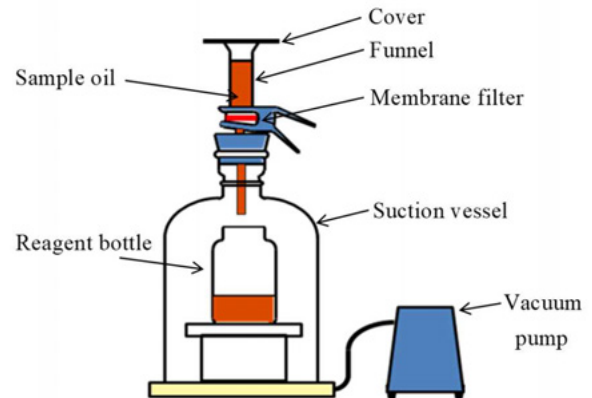


Fig.1 Filtering equipment.

Table 1 Details of membrane filter.

Material	Cellulose acetate
Pore size, μm	0.8
Diameter, mm	25
Thickness, mm	0.125

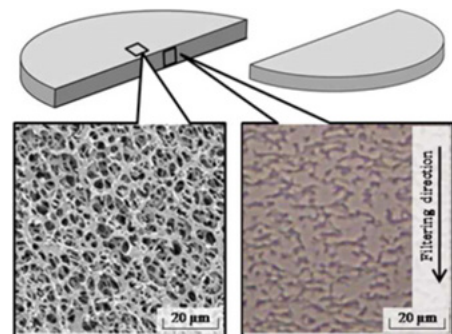


Fig.2 Magnified image of membrane filter.

2.2 色相判別装置 (CPA)

メンブランパッチの色を測定するために著者らが開発した色相判別装置 (CPA: Colorimetric Patch Analyzer) を用いた。CPA の測定原理を Fig. 3 に示す^[9]。CPA はメンブランパッチに白色光を投射し、その反射光からメンブランパッチ表面で捕捉された汚染物の RGB 値を、透過光からメンブランパッチ表面および内部で捕捉された汚染物の RGB 値をそれぞれ測定し、独自の色パラメータである最大色差 (MCD: Maximum color difference) と ΔE_{RGB} を算出する。RGB 値は 0-255 の 256 段階で表され、黒は (0, 0, 0) で白は (255, 255, 255) である。最大色差は RGB 値における 2 色間の最大差であり、試料油の劣化要因を大まかに分類できる^[10]。最大色差が大きい場合、劣化の主要因は酸化であり、メンブランパッチの色は茶系色となる。最大色差が小さい場合、メンブランパッチの色は黒系色、灰色系、白系色である。黒系色、灰色系の場合、劣化の主要因は固形粒子による汚損であり、白系色の場合は劣化の進んでいない正常な潤滑油である。 ΔE_{RGB} は白 (255, 255, 255) と測定されたメンブランパッチの色との距離であり、式 (1) で表される。メンブランパッチの色は試料油が汚染されているほど濃色化するため黒 (0, 0, 0) に近づき、 ΔE_{RGB} の値は大きくなる。よって ΔE_{RGB} の大小から試料油の汚染度を推定できる。

$$\Delta E_{RGB} = \{(255-R)^2 + (255-G)^2 + (255-B)^2\}^{0.5} \quad (1)$$

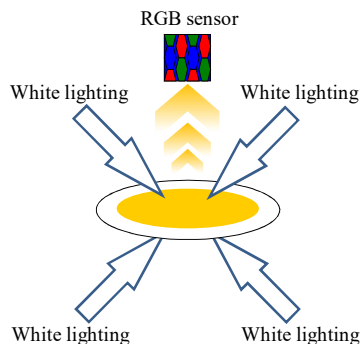


Fig.3 Measurement principle.

3. ろ過試験

3.1 試料油

試料油はグループ II の鉱油を基油とする添加剤入りタービン油の新油を実験室にて強制的に酸化させた酸化油である。タービン油の酸化には潤滑油酸化安定度試験法の一つである回転圧力容器酸化安定度試験法 (RPVOT: Rotating pressure vessel oxidation test)^[11]を用いた。本来 RPVOT は試料油の酸化の進行に

よって圧力容器内の圧力が最大値から 25.4 PSI (175.1 kPa) 低下するまでにかかる時間から酸化安定度を評価するものであるが、本研究では RPVOT 終了の基準となる圧力低下量を変更することで酸化の程度が異なる試料油を作製した。ASTM で規定されている試験条件では銅触媒を用いるが、それにより析出する酸化銅がメンブランパッチの色に影響を及ぼすため、本研究では銅触媒を除いた Table 2 の条件で試験を行った。Figure 4 に銅触媒を使用しない RPVOT の試験結果の一例を示す。試験時間 1200 min 付近 (圧力低下量 103 kPa 付近) から急激に圧力が低下しているが、これは試料油の酸化防止機能が失われたことによるものである。酸化による劣化の診断は劣化の初期段階での検知が望まれるため、急激に圧力が低下する以前の期間における 3 点 (圧力低下量 34.5, 68.9, 103 kPa) で RPVOT を終了した。それぞれの試料油を Sample oil I, Sample oil II, Sample oil III とする。

Table 2 Physical properties of non-additive oil.

Sample oil, g		50±0.5
Distilled water, ml	Sample beaker	5
	Pressure chamber	5
Temperature, °C		150
Rotational speed, rpm		100±5

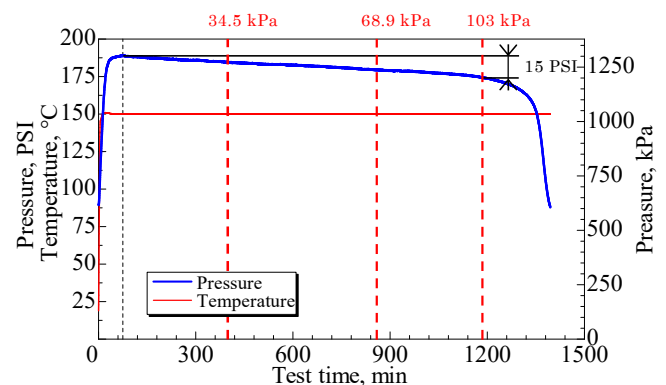


Fig.4 RPVOT test result without copper catalyst.

3.2 試験方法

本試験では RPVOT で一度に作製可能な酸化油の量とろ過に必要な試料油の総量の関係から、1 試料油につき 5 回の RPVOT が必要となる。そこで 5 回の RPVOT で作製した酸化油を混ぜ合わせ、試料油の性状を均一にするためにホットプレートスターラで大気中にて 100 °C まで加熱・攪拌し、そのまま 1 時間保持した。その後加熱をやめ、油温の低下とともに 80 °C から 20 °C まで 10 °C ごとにろ過を行い、メンブランパッチを作製した。本試験ではろ過時の油温低下を少なくするため、ファンネルに試料

油を 15 ml 入れ, 10 ml ろ過し終えたところで一度真空ポンプを止め, そこに残りの 10 ml を加えてろ過した.

3.3 試験結果

それぞれの油温における試料油とメンブランパッチの画像を Table 3, 4 に示す. いずれも一定の撮影条件で撮影された. ただし, CPA の透過光を用いてメンブランパッチの色を測定する場合, 直接的にその外観色を表示することはできないため, Table 4 に示した外観は我々が目視で物体色を判断する場合と同様に, 反射光で撮影された色であることに注意する必要がある. 油温による試料油自体の色変化を目視により確認することは難しい. また, 酸化の度合いが低い Sample oil I のメンブランパッチの画像からはろ過油温による色の変化を視認することは難しいが, 酸化の度合いが高い試料油で作製したメンブランパッチの画像からは油温により色が徐々に変化していることが見て取れる. 特に Sample oil III は, ろ過油温による影響が大きく現れている. CPA での測定結果を Fig. 5, 6 に示す. 目視では変化が確認し難い Sample oil I も含め, どの試料油においでもろ過油温が低いほど RGB 値は小さくなる傾向を示し, 最大色差, ΔE_{RGB} ともに大きくなった. つまり,

Table 3 Images of sample oil.

Temp. [°C]	Sample oil		
	I	II	III
20			
30			
40			
50			
60			
70			
80			

Table 4 Images of membrane patch.

Temp. [°C]	Sample oil		
	I	II	III
20			
30			
40			
50			
60			
70			
80			

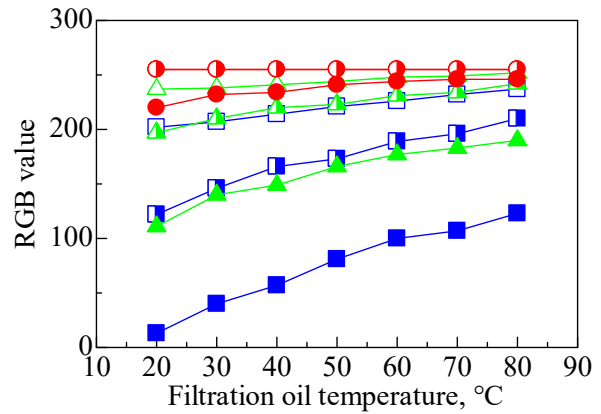


Fig.5 Relations between oil temperature and RGB values with transmitting light.

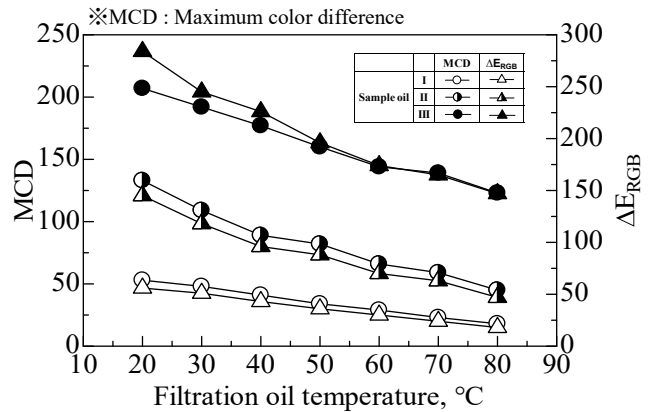


Fig.6 Relations between oil temperature and MCD, ΔE_{RGB} with transmitting light.

Sample oil Iについても油温によりメンブランパッチの色が変化していることがわかる。この結果は試料油の酸化によって生じる酸化生成物の油温による変化が影響していると考えられる。Sasaki^[7]らにより、比較的分子量の小さな酸化生成物は、油温が高い場合は油に溶けるが室温では溶けなくなることが報告されている。今回用いた試料油は酸化防止機能が失われる前の酸化初期段階のものであり、分子量が比較的小さい酸化生成物が含まれることが予想される。この現象がメンブランパッチの色に影響を及ぼしている可能性が考えられる。

3.4 メンブランパッチの表面観察

ろ過油温に伴う酸化生成物の変化を調べるために、電子顕微鏡を用いて Sample oil IIIのメンブランパッチの表面観察を行った。低温、高温で作製したメンブランパッチ表面の二次電子像を Fig. 7 に示す。すべてに共通して球状の物質がフィルタ上に捕捉されている様子が見られ、そのサイズは低温でろ過したものの方が大きい。20 °C でろ過したフィルタには球状の物質以外にフィルタ表面を覆うような物質も見られる。これは前節における室温の性状に近いものとなったためと考えられる。また、微細な物質がろ孔端部に付着しながら、徐々にその量が増加している様子が見て取れる。

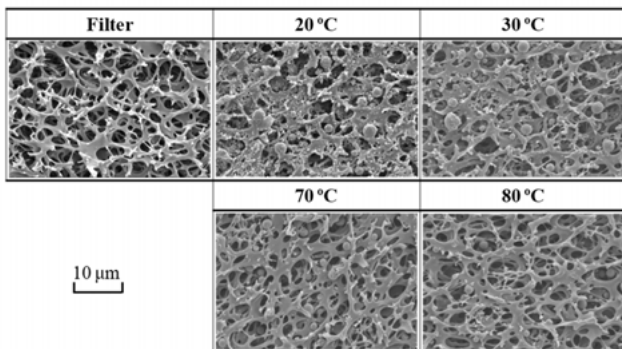


Fig.7 SE images of membrane patches (Sample oil III)

4. 試料油の性状分析

ろ過油温によるメンブランパッチの色変化の原因を調べるために、試料油の酸化によって生成された物質をガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC-MS : Gas Chromatography Mass Spectrometry) を用いて調べた。分析に用いた試料油は Sample oil I と同様の手法で作製したものである。トータルイオンクロマトグラムを Fig. 8 に示す。比較のため、新油のクロマトグラムも併せて示す。また、同定された成分を Table 4 に示す。酸化油中から酸化防止剤である

③の成分に加え、複数の成分が検出された。ここで、④の未同定物質とは検出はされたものの装置内のデータベースに一致する成分がなく同定できなかった成分である。ここから酸化物の中でも①と⑤の生成が支配的であることがわかる。①、⑤の成分についてオンラインデータベースの Chemical Book で調べたところ、①は orange to brown, ⑤は light yellow to yellow-beige と記載されており、共に有色の酸化物であることがわかった。また、図 8 中に⑥の成分は見られないが、これは⑥の生成が極微量で鉱油由来のピークに隠れているためである。

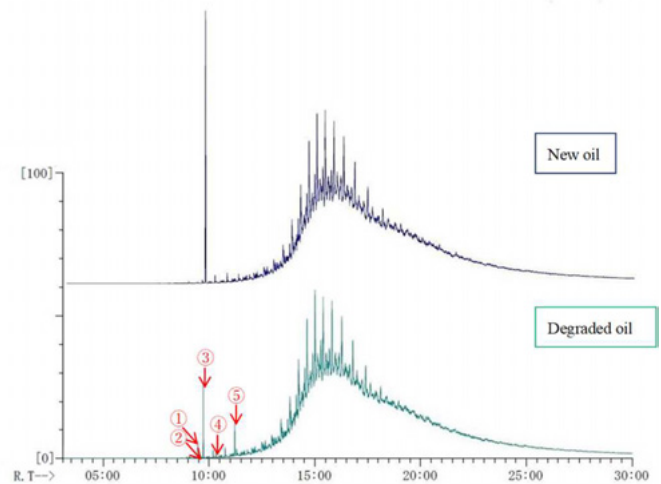


Fig.8 Total ion chromatogram.

Table 5 Detected ingredients by GC-MS.

Peak NO.	Estimated ingredient
①	2,6-Di-tert-butyl-1,4-benzoquinone
②	2,6-Di-tert-butyl-4-methylene-2,5-cyclohexadienone
③	2,6-Di-tert-butyl-p-cresol
④	Unidentified ingredient
⑤	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde
⑥	4,4'-ethylenbis (2,6-Di-tert-butylphenol)

5. 油温による酸化生成物の構造変化

油温の変化が酸化生成物にどのような構造変化をもたらすのかを明らかにするために、顕微 FT-IR に加熱冷却プレートを組み合わせて、油温による酸化物の構造変化をリアルタイムに分析した。赤外分光分析は分子振動をプローブとして用いるため、時間分解能が非常に高く、分子を構成している個々の官能基の配列や相互作用に高い感受性を併せ持つ。加熱冷却ステージ部の概略を Fig. 9 に示す。試料台はアルミニウム板に高さ 20 μm, 外径 9 mm, 内径 6 mm のリング状スペーサを取り付けたもので、スペーサの内径円内に試料油を 5 μL 滴下し、CaF₂ 製の蓋

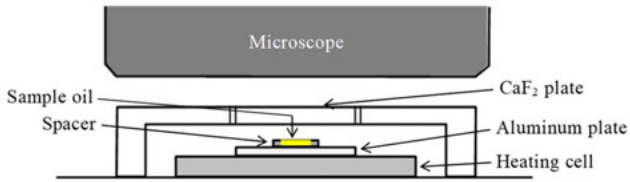


Fig.9 Schema of cooling and heating stage.

をかぶせて観察部が 80 °C になるまで加熱する。80 °C で 5 分間保持後、バックグラウンドを測定し、続いて試料の測定を行う。その後冷却加熱プレートを 70 °C に設定し、同様の手順で測定を行う。以後 20 °C まで 10 °C 毎に測定を行う。試料油は予備試験の段階では Sample oil I と同様の方法で作製した試料油を用いていたが、酸化の進行が初期段階ということもあり、明確な変化が見られなかった。そこで、油温によるメンブランパッチの色変化が大きかった Sample oil III と同様の方法で作製した試料油を調べた。分析結果を Fig. 10 に示す。酸化生成物である C=O の吸収帯 1800 - 1650 cm^{-1} において新油に存在しないピーク A, B が検出された。過去に行った基油を RPVOT で酸化させた試験や前述の GC-MS の結果から、ピーク A は基油の酸化生成物、ピーク B は Fig. 8 の⑤の成分であると考えられる。また、これらのピークの各油温における波数を表 6 に示す。ピーク A, B は共に 30 °C 以下から低波数側にシフ

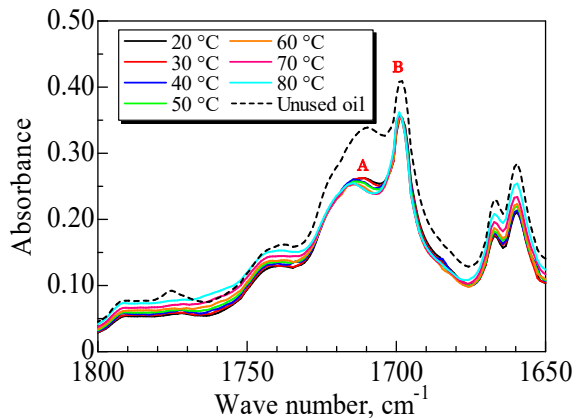


Fig.10 IR spectra of sample oils from 1800 to 1650 cm^{-1} .

Table 6 Wave number of peak A to D.

Peak	Wave number at each Oil temperature, cm^{-1}			
	20	30	40	50
A	1710.6	1711.5	1714.4	1714.4
B	1698.0	1698.0	1699.0	1699.0
Peak	Wave number at each Oil temperature, cm^{-1}			
	60	70	80	-
A	1714.4	1714.4	1714.4	-
B	1699.0	1699.0	1699.0	-

トした。低波数側へシフトした原因として水素結合の影響が考えられる。水素結合が形成されると程度は少ないが C=O の伸縮振動数は減少する^[12]。つまり、振動数と波数の関係から水素結合により低波数側へシフトすることになる。また、水素結合は温度に依存し、高温時に比べ低温時の結合強度が強くなる。今回の場合、加熱によって断たれていた水素結合が 30 - 40 °C の間で再形成されたため、30 °C 以下から低波数側にシフトしたと考えられる。水素結合の形成を確認するために 3600 - 3200 cm^{-1} におけるスペクトルを詳細に調べた。結果を Fig. 11 に示す。分子間水素結合により多量体が形成されると 3400 - 3200 cm^{-1} に幅広いピークが見られることが知られている^[13]。Figure 11 から 3400 cm^{-1} 前後に幅広いピークが存在し、温度が低くなるにつれてピーク強度が強くなっていることがわかる。特に 20-30 °C, 30-40 °C における上昇幅が大きい。このことから温度の低下による分子間水素結合の形成が示唆される。また、Fig. 10 中の破線のスペクトルは試料加熱前に室温 (20.1 °C) で測定したものであるが、一度 80 °C まで加熱し、その後油温が低下して 20 °C になった時の結果に比べてピーク A が極めて高いことがわかる。この結果から、酸化生成物の構造は室温での保持時間にも影響されることがわかる。試料油を 80 °C まで加熱することで水素結合が断たれ、油温が低下する過程で再び水素結合が形成されるが、この場合の 20 °C での測定は加熱からの経過時間が短く、加熱前の結合状態に戻るには至らなかったと考えられる。つまり、実際に機器の潤滑油の劣化診断を考えた場合、油温だけではなくサンプリングしてから分析するまでの時間も重要な因子となることが改めて明らかにされた。よってメンブランパッチの色による診断を行う際は、ろ過油温とサンプリングしてからの経過時間を一定にするか、分析前に一度加熱した後速やかに指定の温度まで冷却してからろ過することが必要であり、このような測定手順の

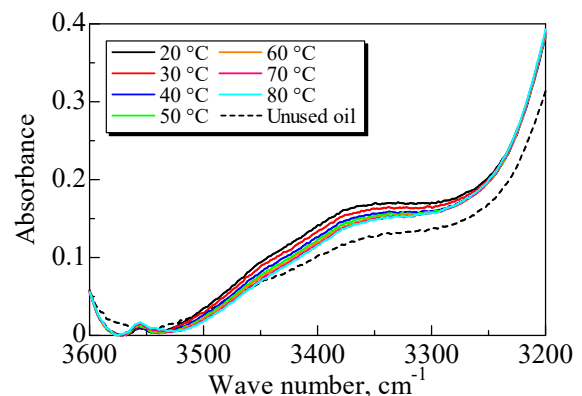


Fig.11 IR spectra of sample oils from 3600 to 3200 cm^{-1} .

統一によって信頼性の高い診断が行えると言える。
したがって、診断のための測定手順書にはこれらの情報を記録する項目が必須である。

6. 結 言

油をろ過することで得られるメンブランパッチの色に及ぼすろ過油温の影響について調べた結果、以下の結論を得た。

タービン油の酸化によって有色の酸化物が生成されるが、油温が高い場合は酸化生成物の分子間の水素結合が断たれ、メンブランフィルタで捕捉されにくくなるため色が薄くなる。一方、温度が低い場合は、断たれていた酸化生成物の分子間水素結合が形成されることによりメンブランフィルタで捕捉されやすくなるため色が濃くなることを明らかにした。同時に、油温だけでなく室温になってからの保持時間も酸化物の性状に影響を及ぼすことを見出した。したがって、メンブランパッチの色による診断を行う際は、ろ過油温とサンプリングしてからの経過時間を一定にするか、分析前に一度加熱した後速やかに指定の温度まで冷却してからろ過することが、潤滑油の劣化診断結果の定量性を保証するため必要不可欠である。

謝 辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究(C) (19560139) の助成を受けて行ったものである。本研究における測定の多くは福井大学大学院生の鴻埜和樹氏(現 株式会社小松製作所)により実施された。ここに謝意を表す。また、本研究の遂行にあたり、佐々木徹氏(メインテック・コンサルタント)に多大なるご協力を頂いた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- [1] 日本機械工業連合会・日鉄技術情報センター編：設備管理技術の新展開に関する調査報告書，平成 20 年度報告書，1 (2009).
- [2] 豊田利夫：進化する設備診断技術の世界的潮流，*Plant Engineer* Mar 2003, 15 (2003).
- [3] 日本トライボロジー学会編：メンテナンストライボロジー，養賢堂，117 (2006).
- [4] A. Sasaki, S. Uchiyama, M. Kawasaki : J. ASTM International, 5, 2, Paper ID JAI101419 (2008).
- [5] T. Honda, K. Tanaka, K. Kono, Y. Iwai, A. Sasaki : Development of Deterioration Diagnosis Method for the Turbine Oil by the Colorimetric Analysis of

Membrane Patches, Presented at STLE Annual Meeting, May (2013).

- [6] 今智彦, 本田知己, 佐々木徹, 松本謙司: タービン用無添加鉱油の酸化過程とメンブランパッチの色との関係, *トライボロジスト*, 61-10, 709 (2016).
- [7] A. Sasaki, H. Aoyama, T. Honda, Y. Iwai and C. K. Yong : A study of the colors of Contamination in used oils, *Tribology Transactions*, 57-1, 1 (2014).
- [8] ASTM D7843-16 : Standard Test Method for Measurement of Lubricant Generated Insoluble Color Bodies in In-Service Turbine Oils using Membrane Patch Colorimetry, (2016).
- [9] 本田知己, 岩井善郎, 佐々木徹 : 特許 第 5190660 号, (2013).
- [10] T. Yamaguchi, S. Kawaura, T. Honda, M. Ueda, Y. Iwai : Investigation of Oil Contamination by Colorimetric Analysis, *Lubrication Engineering*, 58-1, 12 (2002).
- [11] ASTM D 2272 : Standard Test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel, (2002).
- [12] Silverstein, Webster, Kiemle 著, 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修, 鎌田利紘訳 : 有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMR の併用—, 化学同人社, 80 (2006).
- [13] 中西香爾, P. H. Solomon, 古館信生 : 赤外線吸収スペクトル—定性と演習—, 南江堂, 29 (1987).

