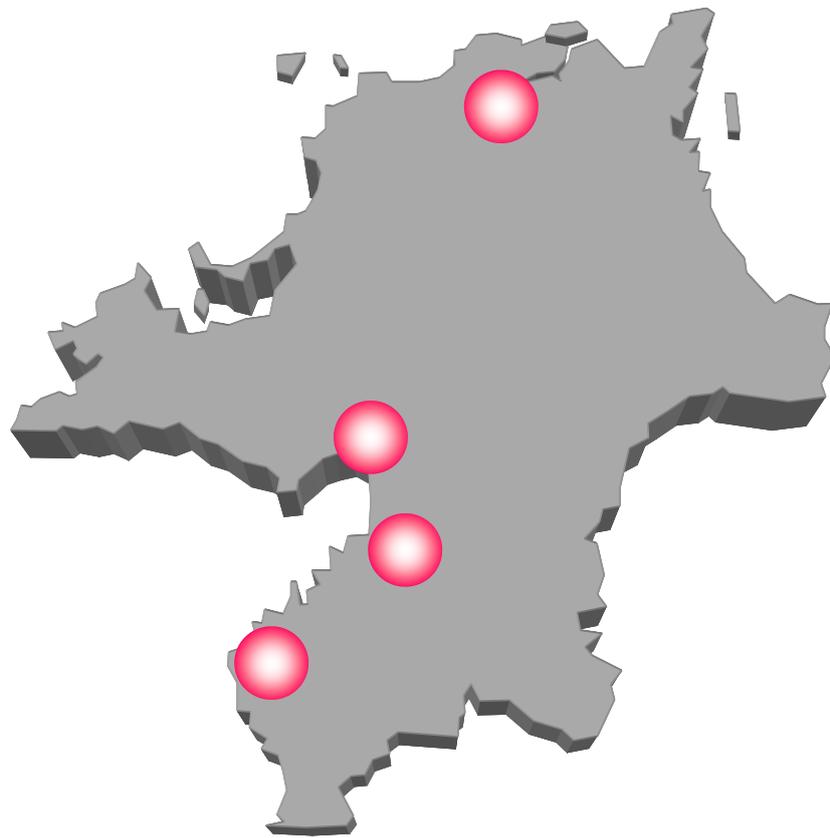


No.25 (2015)

研究報告



福岡県工業技術センター

◆◆研究報告◆◆

有機無機ハイブリッド誘電体ナノ粒子の合成と評価 －BaTiO ₃ ナノ粒子/PMMA透明ハイブリッドプレートの開発－	1
有村 雅司, 内山 直行, 末松 昂一, 齋田 真吾, 牧野 晃久	
ナノチタン酸バリウムの結晶子径制御	5
内山 直行, 有村 雅司, 牧野 晃久	
透過光を利用したナノファイバー不織布厚みムラ測定装置の開発	9
木村 太郎, 浦川 稔寛, 野上 裕司	
凍結乾燥法を用いる新規ナノ構造体製造技術(第2報) －無機粒子との複合化－	13
木村 太郎, 内山 直行, 齋田 真吾	
ポリヒドロキシウレタンを用いた機能性フィルムの開発	17
泊 有佐, 内山 直行, 田村 貞明, 藤田 祐史, 古川 睦久	
福岡県産スギ材の難燃剤含浸による防火材料の開発 －コーンカロリメータによる発熱性能評価－	21
朝倉 良平, 岡村 博幸, 竹内 和敏	
熱処理による木質ボードの寸法安定化	24
竹内 和敏, 朝倉 良平, 岡村 博幸	
机上作業用グリップの開発(その1) －筆記姿勢に関するグリップの効果検証－	27
友延 憲幸, 河原 雅典, 楠本 幸裕, 刈谷 臣吾, 隈本 知伸	
机上作業用グリップの開発(その2) －研磨仕上げの異なる木製グリップを握った際の好みに関する評価－	30
友延 憲幸, 河原 雅典, 楠本 幸裕, 刈谷 臣吾, 隈本 知伸	
不燃薬剤の材内分布に関する研究 －マイクロフォーカスX線CT装置を用いた観察－	34
岡村 博幸, 朝倉 良平, 竹内 和敏, 糸平 圭一, 長谷川 益己	
マグネシウム合金の電解研磨処理に関する研究	38
南 守, 御船 隆	
高張力鋼板用プレス金型の表面処理と摺動特性に関する研究	42
阿部 幸佑	
めっき排水からの有価金属回収と再資源化に関する研究	46
古賀 弘毅, 山田 登三雄, 御船 隆裕, 吉玉 和生, 森 浩一, 砂場 徹	

時効処理による高窒素SUS304鋼線の力学特性改善	50
	小野本 達郎, 山口 淳二, 高原 勉
板鍛造におけるアルミニウム成形技術の開発	54
	小田 太, 谷川 義博, 竹下 朋春, 堀之内 大樹
ステンレス鋼に対する高温真空成形を利用した金型製造技術の開発	58
	谷川 義博, 在川 功一, 小田 太, 安部 年史, 山本 圭一朗
プレス製品の非接触形状計測システムの開発	62
	高宮 義弘, 内野 正和, 今川 幸久, 小林 正己
鋼板のプレス金型設計支援システムの構築	66
	糸平 圭一, 阿部 幸佑, 小林 正己, 大原 太平, 阪井 雅人
射出成形金型における冷却促進構造の開発	70
	山本 圭一朗, 池田 健一, 谷川 義博, 安部 年史, 小川 健男, 角田 圭一郎, 小川 正治
デジタル画像相関法による高輝度LEDの変形計測装置の開発 —200W級LED用光束維持試験装置の開発—	73
	内野 正和, 周善寺 清隆, 高宮 義弘, 李 乙松
光学シミュレーションによるLED照明設計手法の開発 —LEDパッケージ詳細モデル作成手法の開発—	77
	田中 雅敏, 古賀 文隆, 西村 圭一
 ◆◆学協会誌掲載論文の概要◆◆	
ブロッコリーのビタミンC, S-メチルメチオニン, ポリフェノール含有量の部位別解析と細胞機能への影響	81
	上田 京子, 塚谷 忠之, 村山 加奈子, 倉田 有希江, 竹田 絵理, 大塚 崇文 高井 美佳, 宮崎 義之, 立花 宏文, 山田 耕路
微生物代謝活性発色法を利用した真菌の増殖アッセイ及び薬剤感受性試験の迅速マイクロプレート法	83
	塚谷 忠之, 末永 光, 志賀 匡宣, 松本 清
ハイブリダイズ増強ブロッカーを用いた表面プラズモン共鳴センサーによる一塩基多型の判定方法	85
	奥村 史朗, 黒田 理恵子, 井上 國世
金型表面形状制御による摺動性改善メカニズムのFEM解析	87
	阿部 幸佑, 深浦 裕之, 荒牧 正俊, 古君 修

研究報告

有機無機ハイブリッド誘電体ナノ粒子の合成と評価 - BaTiO₃ナノ粒子/PMMA透明ハイブリッドプレートの開発 -

有村 雅司*1 内山 直行*1 末松 昂一*1 齋田 真吾*1 牧野 晃久*2

Synthesis and Evaluation of Organic-Inorganic Hybrid Dielectric Nano Particles

- Development of Barium Titanate Nano Particles/Polymer Hybrid plate with Transparent -

Masashi Arimura, Naoyuki Uchiyama, Koichi Suematsu, Shingo Saita and Teruhisa Makino

樹脂材料の各種機能の向上を目的として、機能性セラミックスのナノ粒子と樹脂とをナノレベルで複合化した有機無機ハイブリッド材料の検討が進められている。チタン酸バリウム (BaTiO₃) は、高い誘電率及び屈折率を有する材料であり、我々はこれまで、優れた分散性を有する BaTiO₃ ナノ粒子を高濃度ゾルゲル法により合成してきた。高濃度ゾルゲル法により調製した BaTiO₃ ナノ粒子に対して適切なシランカップリング処理を施すことにより、アクリル樹脂中での BaTiO₃ ナノ粒子の分散性が向上し、高い透光性を有したハイブリッドプレートが得られた。ハイブリッドプレートの誘電率は BaTiO₃ の添加により増加し、65wt%まで高めることでアクリル単体と比較して4~5倍の特性となった。得られたプレートは高屈折率、高誘電率の光学部材としての応用が期待される。

1 はじめに

チタン酸バリウム (BaTiO₃) は、極めて高い誘電率を持つことから積層セラミックコンデンサ (MLCC) などの誘電体材料として広く使用されている。高い屈折率や電気光学効果を有することも BaTiO₃ の特徴であり、光学材料としての利用価値も高い。MLCC の小型高容量化に伴う原料粉末の微粒化の必要性と昨今のナノテクブームも相まって、BaTiO₃ のナノ粒子化の検討が多方面から進み、現在では種々の合成法による BaTiO₃ ナノ粒子の合成が可能となっている。可視光の波長より遥かに小さな BaTiO₃ ナノ粒子が実現したことで、透明樹脂との有機無機ハイブリッド化による光学材料への展開も検討されている¹⁾。BaTiO₃ ナノ粒子と樹脂とのハイブリッド化に関して、これまでは薄膜形態での検討が行われているが¹⁾、例えばレンズ等の光学素子として利用するにはバルク体での透明化が必須であり、そのためには樹脂中において白濁の原因となるナノ粒子の凝集を抑制しナノレベルでの均一分散が必要となる²⁾。

我々はこれまで、一般的なゾルゲル法と比較して高濃度の金属アルコキシド前駆体溶液を利用した高濃度ゾルゲル法³⁾による BaTiO₃ ナノ粒子の合成について検討を行ってきた^{4),5)}。高濃度ゾルゲル法では室温で結晶化した BaTiO₃ が得られ、加えて得られた

BaTiO₃ ナノ粒子は特定のアルコール溶媒中で優れた分散性を示す⁶⁾。この分散性を透明樹脂中でも維持できれば、高い透明性を有するハイブリッドバルク体の実現が可能となり、高屈折率、高誘電率、更には電気光学効果を有する光学素子の実現が期待できる。

本研究では高濃度ゾルゲル法により調製した BaTiO₃ ナノ粒子に対してシランカップリング処理を施すことでモノマー液中でのナノ分散を実現し、この分散液を硬化することで、高い透明性を有する有機無機ハイブリッドプレートの作製を試みた。

2 実験

2-1 BaTiO₃ナノ粒子/MMA分散液の調製

ジエトキシバリウムとテトラ-*i*-プロポキシチタンを2-メトキシエタノールとメタノールの混合溶媒に溶解させて全金属モル濃度が1.0 mol/Lの前駆体溶液を調製した。-30℃で前駆体溶液中に水を添加し、次いで室温でのエージング処理を行うことで重縮合反応を進行させ、結晶化した約10 nmの BaTiO₃ ナノ粒子 (BT10) を得た。BT10 を2-メトキシエタノールに超音波分散させた後、デシルトリメトキシシランとメタクリロプロピルトリメトキシシランによる表面処理を施すための操作を行い、処理した BT10 を回収しメチルメタクリレート (MMA) へ分散させて BT10/MMA 分散液を得た。

*1 化学繊維研究所

*2 福岡県庁

2-2 BaTiO₃ナノ粒子/PMMAハイブリッドプレートの作製

BT10/MMA 分散液へ硬化剤を添加し、この液を鋳込み重合することで MMA をポリメチルメタクリレート (PMMA) とし、厚みが 0.1~0.5 mm の BT10/PMMA ハイブリッドプレートを得た。ハイブリッドプレート中の BT10 量は、鋳込み前の MMA 分散液の固形分濃度によって制御した。

比較のため、未処理 BT10 の 2-メトキシエタノール分散液と PMMA を溶融混練し、混合物を熱プレスすることで未処理 BT10 のハイブリッドプレートの作製も行った。

2-3 評価

調製した分散液中の BT10 の分散状態評価のため、動的光散乱法 (DLS, Zetasizer Nano-ZS, Malvern) による粒度分布の測定を行った。

作製したハイブリッドプレートの透過スペクトル及び可視光透過率の測定は、紫外可視分光光度計 (U-3500, 日立) を用い、リファレンスはサンプルと同じ板厚の PMMA プレートとした。誘電率及び屈折率の評価はインピーダンスアナライザー (HP4291A, Agilent Technologies) 及びアッペ屈折計 (DR-M2, アタゴ) で行った。ハイブリッドプレート中の BT10 の分散状態の評価のため、マイクロトームを用いて切り出した厚さ約 100 nm のハイブリッドプレートの切片に対して透過型電子顕微鏡 (TEM, TECNAI-20, FEI) による観察を行った。また、ハイブリッドプレートの広範囲に渡る BT10 の分布を評価するため、微小部蛍光 X 線分析装置 (Orbis PC, EDAX) で Ba のマッピング分析を行った。

3 結果と考察

3-1 BT10へのシランカップリング処理の効果

3-1-1 分散液中でのBT10の分散状態

BT10 の各種分散液の外観写真及び粒度分布測定結果を図 1 及び図 2 に示す。高濃度ゾルゲル法により調製した BT10 は、2-メトキシエタノール中において未処理の状態でも高い分散性を示し⁶⁾、分散液の透明性は非常に高い (図 1 a)。一方、MMA 中では未処理 BT10 は、分散が困難であり凝集・白濁したが (図 1 c)、BT10 へシランカップリング処理を施すことで MMA 中での分散性が向上し、透明性の高い分散液が得られた (図 1 b)。図 2 の粒度分布からも表面処理 BT10/MMA 分散液は、処理前の BT10/2-メトキシエタノ

ール分散液と分散状態が概ね同じであることが確認された。

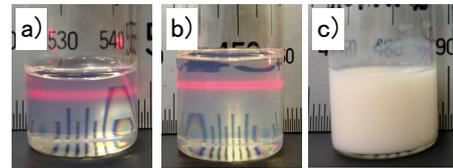


図 1 BT10 の各種分散液の外観写真
(いずれも 5wt%)

- a) 未処理 BT10/2-メトキシエタノール分散液
- b) 表面処理 BT10/MMA 分散液
- c) 未処理 BT10/MMA 分散液

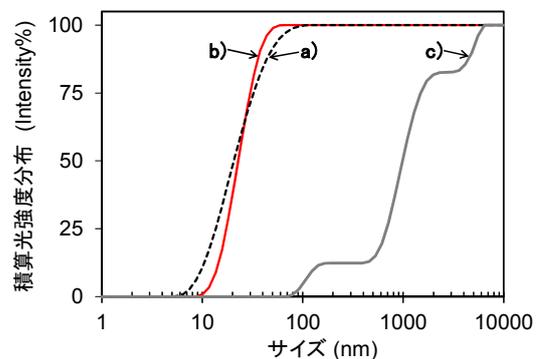


図 2 BT10 の各種分散液の粒度分布
(図中の a), b), c) は図 1 と同じサンプルを意味する)

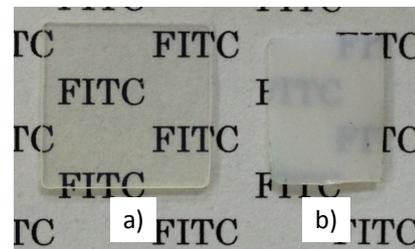


図 3 BT10/PMMA ハイブリッドプレートの外観写真
a) 表面処理 BT10/MMA 分散液を硬化
b) 未処理 BT10 を PMMA と溶融混練して作製
(BT10 含有量: 約 10wt%, 板厚: 約 0.5 mm)

3-1-2 BT10/PMMAハイブリッドプレートの状態

表面処理 BT10/MMA 分散液から作製したハイブリッドプレートの外観写真を図 3 に示す。比較のため同図中に未処理 BT10 と PMMA を溶融混練することで作製したプレートの写真も示す。なお、未処理 BT10/MMA 分散液は凝集粒子の沈降が著しく硬化物を得ることができなかった。この写真から分かる様に、表面処理 BT10/MMA 分散液を用いた場合、透明性の高い BT10/PMMA のハイブリッドプレートが得られた。一方、

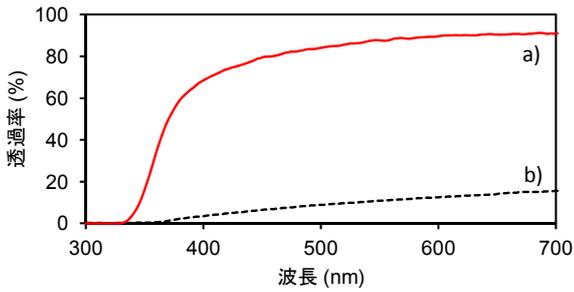


図4 BT10/PMMA ハイブリッドプレートの透過スペクトル
(図中の a), b)は図3と同じサンプルを意味する)

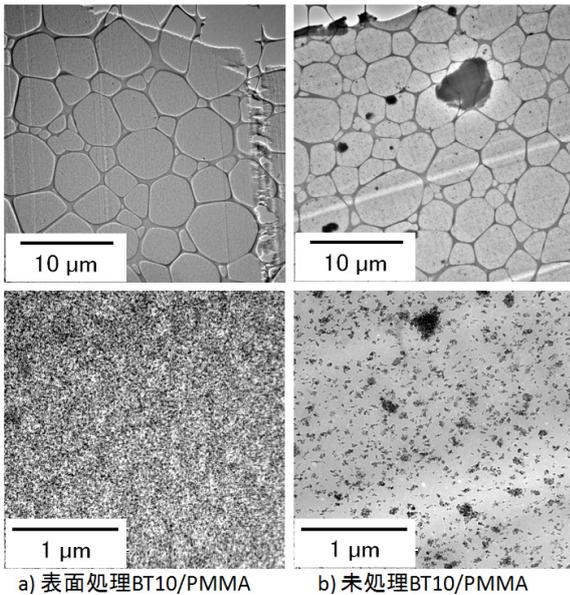


図5 BT10/PMMA ハイブリッドプレートのTEM像
上段：低倍率観察，下段：高倍率観察
(図中の a), b)は図3と同じサンプルを意味する)

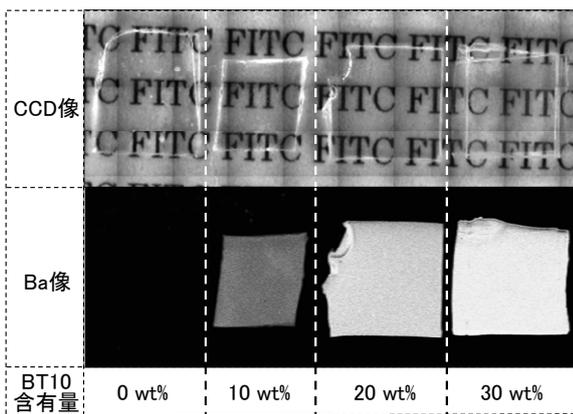


図6 BT10含有量によるBT10/PMMA ハイブリッドプレートの外観(上段)及びBaマッピング像(下段)の変化(板厚:約0.5mm)

未処理 BT10/PMMA は白濁したプレートとなった。図4に図3に示したサンプルの透過スペクトルを示す。表面処理 BT10/PMMA は 400 nm 以上の波長において 80～

90%の透過率を有しており、可視光に対する透明性が高いことが分かる。350 nm 以下の波長では BaTiO₃ のバンド間吸収により透過率が著しく減少した。一方、未処理 BT10/PMMA は、長波長側でも 10～20%程度の透過率であり、可視光に対する透明性が著しく低い。

図5にハイブリッドプレートのTEM像を示す。透明性に優れた表面処理 BT10/PMMA は、BT10 が均一分散している様子が確認された。表面処理により樹脂との相溶性が高まることで PMMA 中でのナノ分散が実現し、BT10 による光の散乱が抑制されたと考えられる。一方、未処理 BT10/PMMA では、低倍率観察でも数マイクロオーダーの凝集体が認められ、高倍率観察から数十～数百 nm 程度の凝集体が分散している様子が認められた。つまり、未処理 BT10 表面は樹脂との相溶性が低く容易にナノ粒子が凝集し、その凝集体による光散乱によってプレートが白濁し透光性が著しく低下したと考えられる。

図3に示すハイブリッドプレートの誘電率は、表面処理 BT10/PMMA が 5.6 であったのに対して、未処理 BT10/PMMA は 4.3 であった。この誘電率の差異は BT10 の分散状態に起因していると考えられ、分散性に優れた表面処理 BT10/PMMA が高い誘電率になったと推測している。

3-2 BT10含有量によるハイブリッドプレート特性の変化

図6に表面処理 BT10/MMA 分散液の BT10 濃度を変化させて作製した BT10/PMMA ハイブリッドプレートの外観写真(CCD 像)、及び写真と同じ視野の Ba マッピング画像を示す。30wt%まで BT10 含有量を増加しても比較的透明性の高いハイブリッドプレートが得られた。Ba のマッピング画像から、BT10 含有量の増加に伴い

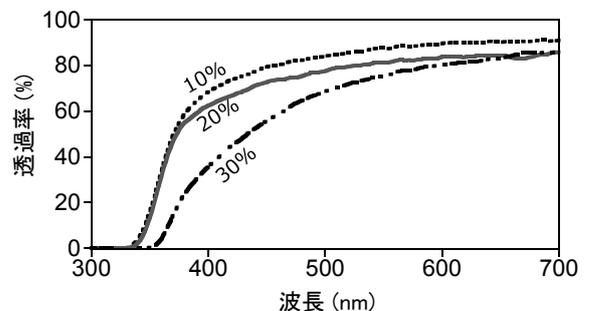


図7 BT10含有量によるBT10/PMMA ハイブリッドプレートの透過スペクトルの変化(板厚:約0.5 mm)

表 1 BT10/PMMA ハイブリッドの特性 (板厚:0.5 mm)

BT10 含有量 (wt%)	可視光 透過率 (%)	誘電率	屈折率
10	89.4	5.6	1.45
20	88.4	6.1	1.49
30	71.1	6.5	1.51

Ba の検出強度の増加 (コントラストが強くなる) 傾向、及びプレート全体に渡って BT10 が均一に存在していることが確認された。図 7 に示した透過スペクトルから、これらのサンプルは比較的高い可視光透過率を有していると言えるが、BT10 含有量の増加と共に透過率が減少する傾向が認められた。表 1 に図 6 の BT10/PMMA ハイブリッドプレートの可視光透過率、誘電率、屈折率の値をまとめた。BT10 含有量の増加により、誘電率及び屈折率の増加が確認された。更なる特性向上のためには、BT10 含有量の増加が必要となる。同じ板厚で高い透明性を維持しつつ BT10 含有量を更に増加するには、BaTiO₃ ナノ粒子のシングルナノ化により光の散乱を更に抑制する必要がある⁷⁾。BaTiO₃ のシングルナノ化は今後の検討課題である。

BT10 の高濃度化によるハイブリッドプレートの誘電率向上の確認のため、約 65wt%まで濃縮したゲル状の BT10/MMA 組成物を硬化して BT10/PMMA ハイブリッドプレートを作製した。透明性を維持するためにプレートの厚さは 0.1 mm とした。作製したプレートの外観を図 8 に示す。得られたプレートの可視光透過率は約 90%、誘電率は 16.2 であり、BT10 の高濃度化により PMMA 単体と比較して 4~5 倍の特性が得られた。



図 8 高濃度 BT10 含有量 BT10/PMMA ハイブリッドプレートの外観
(BT10 含有量: 65wt%, 板厚: 約 0.1mm)

4 まとめ

本研究では高い透明性を有し、且つ誘電率及び屈折率等の特性を高めた有機無機ハイブリッドプレートを実現することを目的として、高濃度ゾルゲル法で合成した BaTiO₃ ナノ粒子とアクリル樹脂とのハイブリッド化について検討を行った。

BaTiO₃ ナノ粒子に対して適切な表面処理を行うことで、アクリルモノマー液への分散が可能となり、この分散液を硬化することで BaTiO₃ ナノ粒子がナノ分散したハイブリッドプレートが得られた。得られたハイブリッドプレートは高い可視光透過率を有し、BaTiO₃ 含有の効果により誘電率及び屈折率が増加し、含有量を 65wt%まで高めることで、アクリル樹脂単体と比較して誘電率を 4~5 倍高めることが可能となった。得られたハイブリッドプレートは、高誘電率及び高屈折率の光学部材としての応用が期待できる。

謝辞

本研究の一部は NEDO 技術開発機構産業技術研究助成事業の助成を受けて実施した成果です。TEM 観察は文部科学省ナノテクノロジープラットフォームの支援により九州大学で行いました。屈折率の評価は (株) アタゴの協力を得て行いました。

5 参考文献

- 1) D. Nagao, *et al.*: Polym. Int., Vol.60, pp. 1180-1184 (2011)
- 2) 一条裕輔ら: ネットワークポリマー, Vol. 34, NO. 4, pp. 185-194 (2013)
- 3) H. Shimooka *et al.*: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, pp. 2849-2852 (1995)
- 4) 桑原誠ら: セラミックス, Vol. 36, No. 6, pp. 412-415 (2001)
- 5) 牧野晃久ら: 福岡県工業技術センター研究報告, NO. 20, pp. 10-13 (2010)
- 6) Y. Yamashita *et al.*: Solid State Phenomena, Vol. 78-79, pp. 387-389 (2001)
- 7) 福井俊巳ら: 超ハイブリッド材料, pp131-155, エヌ・ティー・エス (2012)

ナノチタン酸バリウムの結晶子径制御

内山 直行*1 有村 雅司*1 牧野 晃久*2

Crystallite Diameter Control of Nano Barium Titanate

Naoyuki Uchiyama, Masashi Arimura and Teruhisa Makino

ゾルゲル反応によるナノチタン酸バリウムの結晶子径制御合成を目的として、反応溶媒、水量、濃度、チタン原料が結晶子径に与える影響を検討した。反応溶媒種により結晶子径8~30 nmのチタン酸バリウムが生成することを確認するとともに、高濃度化および添加水量増加に伴い結晶子径が増大することが明らかとなった。さらにチタン原料にナノ粒子チタニアを用いることで、生成するチタン酸バリウムは、原料チタニアの影響を受けることが判明し、チタン酸バリウム合成メカニズムを推定した。

1 はじめに

近年の電子機器ニーズに応えるため、チタン酸バリウム（以下「BTO」と略す。）のナノサイズ化検討が盛んである。しかし、BTOは「サイズ効果」があることが知られており、それはBTO結晶が中心部に高誘電率を示す正方晶、表面近傍層には比較的誘電率を示す立方晶、その中間層に歪格子傾斜を有し、サイズ低減に伴い、立方晶比率が上がるのが原因である¹⁾。

このようなサイズ効果により、ナノBTOは用途によりその粒子サイズを任意にコントロール可能とすることが望まれている。また、本センターで以前より高濃度ゾルゲル法によるナノBTO合成研究を行っており、合成時の水添加量によりBTO結晶子径を制御可能であることを既に報告している²⁾。しかし、当該手法は、高価な金属アルコキシドのみを原料として用い、グローブボックス中の作業や長時間に及ぶエージングが必要であるなど制約も多分にある合成手法である。

そこで今回我々は、バリウム原料として安価な水酸化バリウム・8水和物を用い、合成条件要因によるBTO結晶子径制御を試みたのでここに報告する。

2 実験

2-1 BTO合成時溶媒種の影響

合成原料は、Ba源として $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 、Ti源として、 $Ti(O-iPr)_4$ を用い、合成時溶媒はアルコール（2-Methoxyethanol (MeOEtOH), Isopropanol (IPA), 2-

Butanol), Acetonitrile, Methyl ethyl ketone (MEK) を用い検討を行った。合成手法は図1に示すように行い、原料組成比：Ba / Ti=1(mol/mol)、濃度：1 M、窒素雰囲気下、3h/80°C攪拌条件にて合成検討を行った。

BTO合成スラリーを得た後、一部を分取し、大過剰 Et_2O 中へ添加し、BTOを凝集させ、5 μm メンブレンにて吸引ろ過・通風・常温乾燥させることでX線回折分析用のサンプルを得た。X線回折測定 (XRD, Empyrean, PANalytical)により、結晶相の同定を行った。また、(110)ピークの半値幅からシェラーの式を用いて結晶子径を算出した。

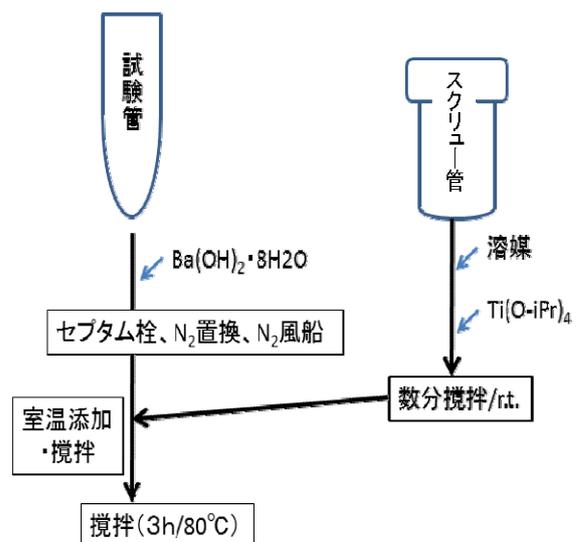


図1 BTO合成フロー

*1 化学繊維研究所

*2 福岡県庁

2-2 水添加量と合成濃度

原料組成比：Ba / Ti=1(mol/mol), 溶媒として MeOEtOHを用い, Ti(0-iPr)₄を使用溶媒量の半量に溶かし原料液①とした。別途, 水9.5~60当量(水酸化バリウムの結晶水込みで算出)を使用溶媒の半量に添加し原料液②として2つの原料液を調製した。次にそれぞれの原料液を窒素置換されたBa(OH)₂・8H₂O存在下の試験管に加え, 窒素雰囲気下, 3h/80℃攪拌条件にて合成検討を行った。また, BTO合成濃度はMeOEtOHに対し, 0.56 M, 3.2 Mの2水準にて濃度検討を行った。XRD分析は2-1に記載の手法と同様に行った。

2-3 チタン原料の影響

原料組成比：Ba / Ti=1(mol/mol), Ti源として, TiO₂(ST01 (アナターゼ, 結晶子径：8 nm：石原産業), P25 (アナターゼ, ルチル混晶：アナターゼ, 結晶子径：30 nm, ルチル, 結晶子径：44 nm：日本アエロジル))を用い, 溶媒はMeOEtOHを用いた。水は外部添加無しで行い, 水酸化バリウムの結晶水のみで行った。TiO₂を用いた合成手順は, 試験管内にBa(OH)₂・8H₂O, TiO₂を加え, 窒素置換後, 溶媒を添加し, 濃度：2.5 M, 窒素雰囲気下, 80℃にて加熱攪拌を行い3h~24hまでサンプリングを行った。原料としてTi(0-iPr)₄を併用する場合は, 使用溶媒中へTi(0-iPr)₄を添加し, 上述同様の操作にて合成検討を行った。XRD分析は2-1に記載の手法と同様に行った。

3 結果

3-1 BTO合成時溶媒種の影響検討結果

溶媒種が異なることにより, 合成BTOの結晶子径も異なる結果となった(表1)。アルコール種(MeOEtOH, IPA, 2-Butanol)別で比較すると結晶子径は8~30 nmであり, MeOEtOH < 2-Butanol < IPAの順となった。溶媒量のアルコール中ではTi(0-iPr)₄の配位子の一部又は全てが配位子交換されたチタンアルコキシド種が生成していると考えられる。また, 他の官能基(ニトリル, ケトン)を有するAcetonitrileやMEKでは15 nmとなった。これらの溶媒は直接Ti(0-iPr)₄の配位子交換を起こすことは考えにくい, Ti(0-iPr)₄はLewis酸触媒として機能もするので, 例えばMEKであればアルドール反応によりβヒドロキシケトンが速やかに生じる。よってそれらの化学種がTi(0-iPr)₄の配位子交換により生じたチタン錯体が生成しているものと推測

される。以上から, 溶媒種はBTO結晶子径に影響を与えることは確認できたが, 結晶子径制御因子を導くことは困難であった。

また, 合成後のスラリーにおいて分散剤なしで自己分散可能なBTOはMeOEtOH中で合成したもののみであった。

表1 溶媒種と合成BTO結晶子径

溶媒	結晶子径 (nm)
MeOEtOH	8
IPA	30
2-Butanol	17
Acetonitrile	15
MEK	15

3-2 水添加量と合成濃度検討結果

バリウムアルコキシド原料を用いた場合でのBTO合成では添加水量により結晶子径制御が可能であることが既に報告されている²⁾。そこで今回安価な水酸化バリウム・8水和物を用いた場合でも同様の結果を示すかどうか検討を行った。

結果は図2に示すように低濃度では水添加量を増やしても, 初期の結晶子径(約7 nm程度)の倍程度までに増大させるのが限界の様であった。一方で, 高濃度化及び水添加を行うことで4倍程度に結晶子径を大きくできることが明らかとなった。したがって水酸化バリウム・8水和物を用いた場合でも, バリウムアルコキシド原料合成法と同様に添加水量によるBTO結晶子径制御が可能であることが明らかとなった。

高濃度化及び水添加で結晶子径増大効果が顕著に出た理由は, 高濃度化によりチタンへの配位・保護能力が高いMeOEtOHが少ない状況となり, 添加された水によるチタンアルコキシドの加水分解・重縮合が促進され, 大きく成長したアモルファスチタニアが速やかに生成したためと考えられる。逆に低濃度条件の場合は, 多量の水が共存した場合でもチタンへの配位・保護能力が高いMeOEtOHも大量に存在するためにチタンアルコキシドの加水分解・重縮合は抑制されたと考えられる。

以上の結果から, BTO結晶子径制御はチタンアルコキシドが加水分解されることにより生じるアモルファ

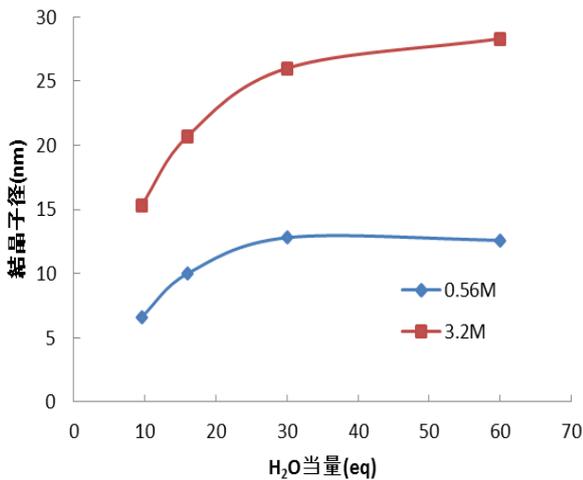


図2 BTO結晶子径と水当量及び濃度の関係

表2 チタン原料種とBTO結晶子径

Ti Source	Time (h)	Phase	Crystallite Diameter (nm)
ST01	3	BTO + trace BaCO ₃	11
	6	BTO + trace BaCO ₃	12
	12	BTO	13
	24	BTO	15
P25	3	BaCO ₃ > TiO ₂ > BTO	-
	6	BTO > BaCO ₃ > TiO ₂	24
	12	BTO > BaCO ₃ > TiO ₂	24
	24	BTO + trace BaCO ₃ , TiO ₂	29
Ti(O-Pr) ₄ , 0.05eq ST01 0.95eq	24	BTO + trace BaCO ₃	10
Ti(O-Pr) ₄ , 0.05eq P25 0.95eq	24	BTO + trace BaCO ₃ , TiO ₂	12

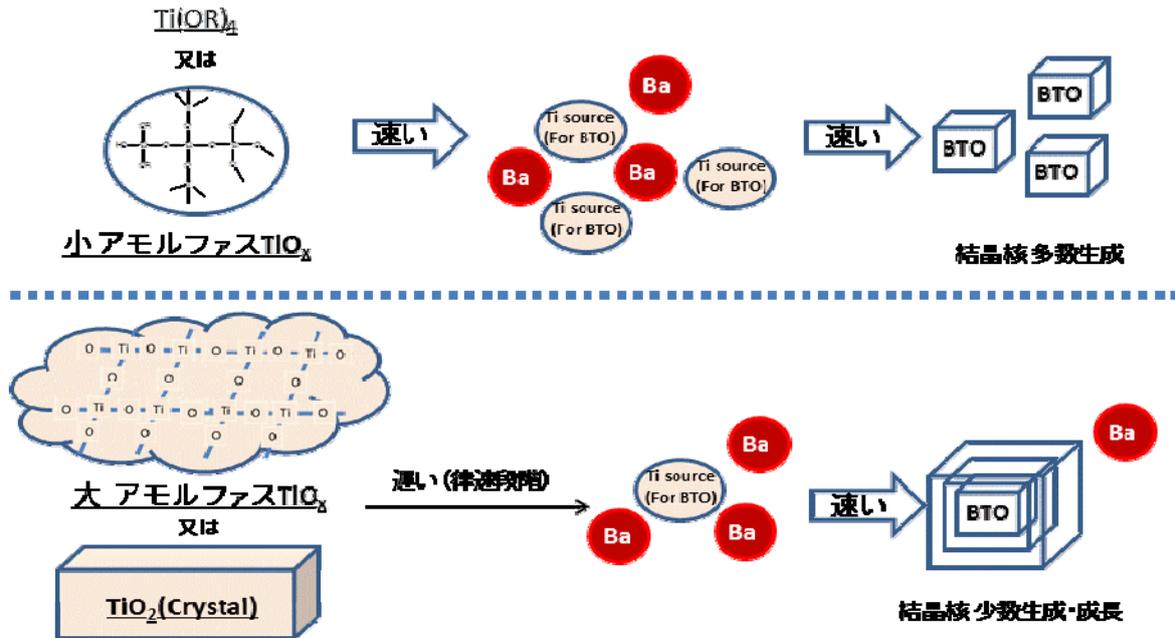


図3 BTO推定合成メカニズム

スタニアの生成及びそのアモルファスタニアからBTO結晶形成の基礎となるTiO_xユニットの溶出・供給制御で可能ではないかと推論した (図3)。

3-3 チタン原料の影響結果

3-2で推論したBTO合成メカニズムを検証するため、BTO結晶形成の基礎となるTiO_xユニット供給をコントロールすることを目的として、Ti源として、結晶子径の異なるチタニア結晶を用いてBTO合成を行った。

ST01を原料として用いた場合は経時サンプリングの3, 6hではBTO及び微量のBaCO₃が検出されたが、

12, 24hではBTOのみであったことから、XRD用サンプル調製時に未反応Baが大気中のCO₂と反応しBaCO₃が生成したものと推定された。また、P25を原料として用いた場合も経時サンプリングにおいて、3h後では未反応Ba由来と思われるBaCO₃が主結晶相となり、原料TiO₂及び微量のBTOという結果であった。6, 12hではBTOが主結晶相となるものの、BaCO₃とTiO₂相も確認できた。24h後でさえも極微量BaCO₃, TiO₂の検出及び主結晶相であるBTOという結果であった。共に24h後でのBTO結晶子径を比較すると約15 nmと29 nmであり倍程

度の違いが見られた (表2)。

さらに同条件下, TiO_2 中の0.05当量分を $\text{Ti}(0\text{-iPr})_4$ に替えて併用したところ, 24h後でのBTO結晶子径はそれぞれ約10 nmと12 nmとなり, 特にP25を用いた場合では結晶子径が半分以下となった。

このことから, 合成条件下において, $\text{Ti}(0\text{-iPr})_4$ 又は $\text{Ti}(0\text{-iPr})_m(\text{OEtOMe})_n$ は, 速やかなBTO結晶核生成能を有することが明らかとなった。以上のことからBTO合成メカニズムは図3に示すように推定され, チタン供給をコントロールすることで, BTO核生成を制御し, 結晶子径を制御することが可能と考えられる。

4 まとめ

BTO合成条件において, ① $\text{Ti}(0\text{-iPr})_4$ を用いる, ②高濃度化・水添加量増でチタンアルコキシドが加水分解されることにより生じるアモルファスチタニアを生成させる, ③チタニア結晶を用いる, 以上を使い分けることで, BTOの結晶子径は制御可能であった。これはBTO結晶形成の基礎となる TiO_x ユニットの溶出・供給とそれに伴うBTO結晶核生成を制御することで可能となることから, 結晶子径制御BTO合成メカニズムを推定できた。

5 参考文献

- 1) 和田智志ら: ナノテク報告書 Spring-8, 2007A1966, BL02B2, pp. 50-51
- 2) 有村雅司ら: 福岡県工業技術センター研究報告, NO. 19, pp. 29-32 (2009)

透過光を利用したナノファイバー不織布厚みムラ測定装置の開発

木村 太郎*1 浦川 稔寛*1 野上 裕司*2

Development of Thickness Measuring Equipment for Nanofiber Fabric by Utilizing Transmission of Light

Taro Kimura, Toshihiro Urakawa and Yuji Nogami

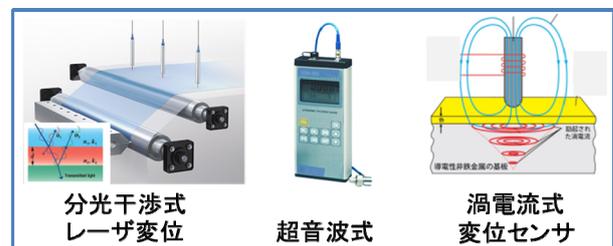
ナノファイバー不織布は、製造技術の進歩や装置の大規模化に伴うコスト低減により、近い将来の商業生産が期待されている。これに伴い、ナノファイバー不織布の迅速で簡便な品質管理技術の確立が望まれている。著者らは、透過光を利用してナノファイバー不織布の厚みムラを検出するための技術開発を行ったので報告する。まず、基盤技術の確立を目的として光源／センサ間の距離、不織布の配置位置等が透過光減衰挙動に及ぼす影響について評価し、厚みムラ検出における最適条件の検討を行った。次に、透過光による走査型膜厚測定装置の試作を行った。この装置は、光源／センサヘッドを二次元的に走査することで、不織布の面全体の厚みムラを可視化するものであり、実証実験の結果、様々なタイプの厚みムラを検出することに成功した。

1 はじめに

ナノファイバーは繊維径が小さく比表面積が大きいといった特徴を持ち、各種フィルターや再生医療等、幅広い分野への応用が期待されている。近年では、製造装置の技術革新に伴いコスト低減も進み、産業への利用も本格化することが期待されている。一方で、ナノファイバー不織布の品質評価に関する技術は充分確立されているとは言えない。ナノファイバー不織布は100 μm 以下の厚みで製造されることが多く、シートとして比較的薄い部類に入る。また、表面は平滑ではなく、かつ空隙率が50%以上という性状により、フィルムや半導体、塗装等で用いられている従来の評価方法を適用することは困難であった(図1)。したがって、ナノファイバー不織布の評価としては、厚み計による厚み測定、重量測定による目付量、電子顕微鏡観察による視覚的評価等に限定されていた。そのため、時間と手間がかかる上に、局所的な評価しかできない点が課題となっていた。

このような現状を鑑み、本研究では透過光を利用したナノファイバー不織布厚みムラ評価システムの確立に取り組んだ。ナノファイバーは繊維径が小さく比表面積が大きいことから、光の散乱効率が低いと考えられる。したがって、ナノファイバー不織布に光を照射し、透過した光の強度を測定することで高感度に厚みムラを検出できると考えた。著者らは、ナノファイバー

不織布による透過光の減衰挙動について検討し、基盤技術の確立を行った。更に、光源とセンサを対にした状態で二次元的に走査することで、不織布の面全体の厚みムラを可視化する走査型膜厚測定装置を試作したので報告する。



膜厚の測定には様々な技術があるが...

ナノファイバー不織布の特徴

- ・厚み100 μm 以下
- ・空隙率が50%以上
- ・表面は平滑ではない
- ・厚みムラが比較的緩やか
- ・比表面積は非常に大きい

従来技術でナノファイバー不織布の厚みムラを簡便に測定することは困難

図1 従来の膜厚測定技術とナノファイバー不織布の特徴

2 実験方法

2-1 ナノファイバー不織布による透過光減衰挙動の評価

図2に示すとおり、光源とセンサを所定の間隔で配置し、その間をナノファイバー不織布で遮り、透過率

*1 化学繊維研究所 *2 (株)メック

を測定した。用いるナノファイバーの厚みを変えて透過率を測定し、減衰挙動をプロットした。

2-2 ナノファイバー不織布サンプル等の作製

実験で用いたナノファイバー不織布はポリフッ化ビニリデン (PVDF) をジメチルホルムアミド/アセトン混合溶媒に溶解させ、エレクトロスピンニング紡糸装置 (NANON, (株)メック) を用いて電解紡糸法により作製した。PVDF濃度及び溶媒混合比を変えることで繊維径の異なるナノファイバー不織布を得た。また、紡糸時間を変えることで不織布の厚みを制御した。

2-3 走査型膜厚測定装置の試作

不織布の透過光測定を二次元的に行うための、不織布等の面全体の厚みムラを可視化する走査型膜厚測定装置を試作した (図6)。装置の試作は九州計測器 (株) が行った。本試作機は、対となる光源とセンサで不織布を挟み込む形でスキャンし、透過光の強弱により厚みムラを二次元的に検出するものである。検出された厚みムラデータは、PCに伝達され画像として表示されるものである。また、事前に、透過光と膜厚の相関を入力しておくことで、厚みムラを膜厚として表示することが可能である。

3 結果と考察

3-1 ナノファイバー不織布による透過光減衰挙動の評価

3-1-1 光源/センサ間距離の検討

図3に、光源とセンサ間の距離の影響を示す。例えば光源/センサ間距離を30mmとした場合、ナノファイバー不織布の厚みが $2\mu\text{m}$ 以下では透過光の減衰は検出限界以下で観察されない。また、厚みが $2\sim 10\mu\text{m}$ の領域では厚みの増加に対し透過率が急激に減少し、 $10\mu\text{m}$ 以上では透過率は緩やかに減少した。これに対し、光源/センサ間距離を50mmとした場合は、 $1\mu\text{m}$ 厚以上で透過光の減衰が確認されるが、 $10\mu\text{m}$ 厚以上では透過率はほとんど変化しなくなる。更に光源/センサ間距離を100mmとすると、より厚みの薄い領域で透過率が減少することが示された。したがって、測定対象となる不織布の厚みによって、最適な距離を設定する必要があるといえる。以後の実験では、比較的減衰がなだらかで幅広い厚み領域に対応できる30mmの距離での結果を示す。

3-1-2 不織布配置位置の影響

図4では、ナノファイバー不織布をセンサ側直前に

配置した場合と光源側直前に配置した場合について比較を行った。その結果、センサ側に配置した時よりも光源側に配置した方が、光の透過率が低くなる傾向が示された。これは光源側に不織布を配置した方が、光が僅かな角度で散乱しただけでセンサの受光部に到達

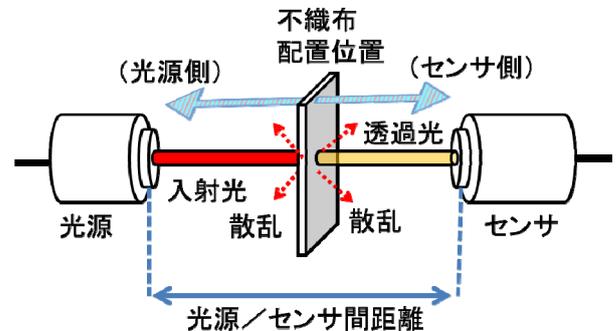


図2 ナノファイバー不織布による透過光減衰評価実験系の模式図

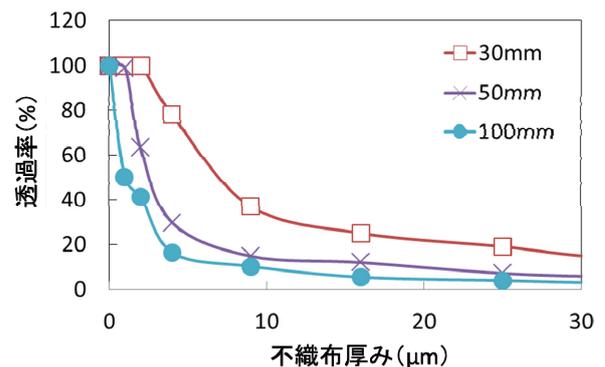


図3 ナノファイバー不織布による透過光減衰挙動に光源/センサ間距離が及ぼす影響: ナノファイバー不織布: PVDF 平均繊維径 222 nm, 不織布配置位置: 光源側直前

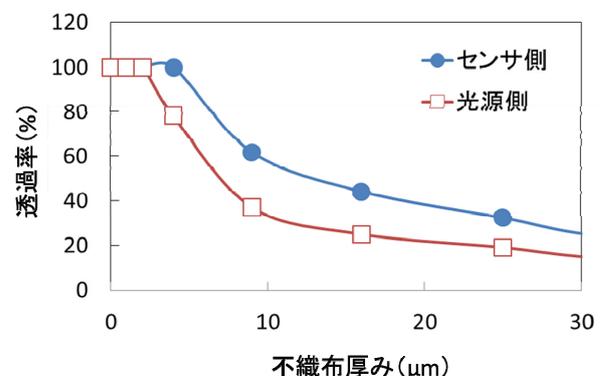


図4 透過光減衰挙動に及ぼす不織布配置位置の影響: 光源/センサ間距離: 30mm, ナノファイバー不織布: PVDF 平均繊維径 222 nm

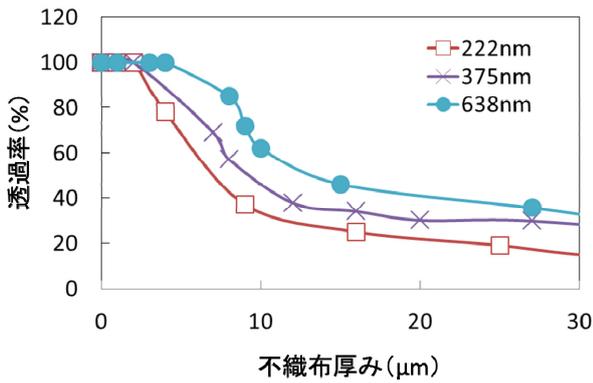


図 5 繊維径の異なるナノファイバー不織布の透過光減衰挙動：光源／センサ間距離：30mm，ナノファイバー不織布：PVDF

できなくなるためと考えられる。配置位置については分解能にも関わるため一概には言えないが、少なくとも一定に保つ必要がある。

3-1-3 ナノファイバー不織布の繊維径の影響

図 5 では、繊維径の異なるナノファイバーからなる不織布について比較を行った。その結果、繊維径の違いにより透過光の減衰挙動が変わることが明らかとなった。全体的な傾向としては繊維径が小さいほど透過率は小さくなった。これは繊維径の小さい繊維の方が比表面積が大きく、効率的に光を散乱させるためであると考えられる。したがって、光の透過率から不織布の厚みを算出するためには、繊維径の異なる不織布それぞれについて個別の検量線を得ておく必要がある。

3-2 走査型膜厚測定装置の試作

3-2-1 走査型膜厚測定装置によるモデルシートの測定

透過光によりナノファイバー不織布の厚みムラを検出するための走査型膜厚測定装置を試作した(図 6)。ナノファイバー不織布の測定を行う前に、本装置の厚みムラ検出能力を実証するために市販のコピー用紙(厚み約 100 μm)に所定の形状の紙をもう一枚貼り付け、人為的に凹凸を付けたモデルシート(図 7

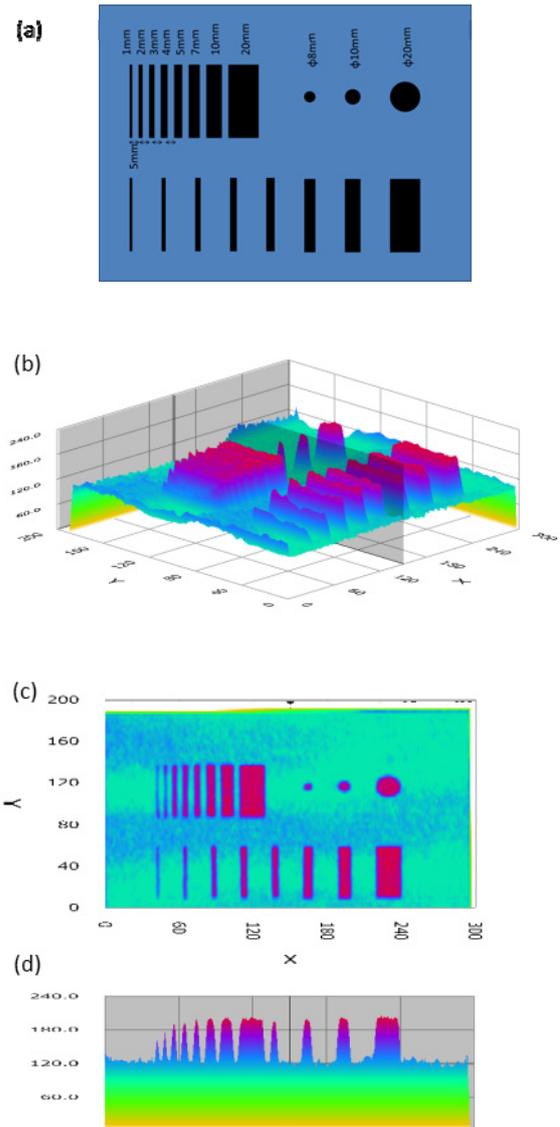


図 7 モデルシートを用いた走査型膜厚測定装置による厚みムラ検出，(a) モデルシート(コピー用紙を素材とし、黒い部分が二倍の厚さとなっている。) (b) 計測結果の三次元立体表示，(c) 上面表示，(d) 断面表示



図 6 試作した走査型膜厚測定装置

(a)を作成し、スキャンを行った。その結果を図7 (b) 三次元立体図, (c) 上面図, (d) 断面図に示す。三次元立体図では厚みムラの全体像がわかりやすく表示され、上面図はムラの形状を、断面図からはムラの高低差を容易に把握することができた。また、事前に検量線を入力しておいたため、表示される厚みも実測に近い数値が得られた。しかしながら、1 mm及び2 mm幅の細いスリットは実際の厚みよりも低く表示された。これは、光源及びセンサの分解能を下回ったためと思われる。3 mm以上の幅のスリットは実測に近い厚みとして表示されることが確認された。

3-2-2 走査型膜厚測定装置によるナノファイバー不織布の測定

次に、実際のナノファイバー不織布を対象として測定を試みた。(株)メック製セミ量産機で作製したナノファイバー不織布(幅約1400 mm×長さ約300 mm)を測定サンプルとした(図8 (a))。この不織布を市販の厚み計(SDA-25, 高分子計器(株))を用いて幅方向に10 mm間隔で厚みを実測した結果を図8 (b)に示す。これによると、不織布の中央部付近は30 μ m前後の比較的均一な厚みを有するものの、両端は次第に薄くなっていることが分かる。ナノファイバー不織布の製造においては厚みが一定の基準に満たない部分は切り落として廃棄する必要があるため、両端の薄い領域を把握することは重要である。しかしながら、先述の厚み計での測定は手間と時間がかかる上に、一次元方向のデータしか得ることができず、全体像を把握することは困難であった。

これに対し、試作した走査型膜厚測定装置により測定した結果を図8 (c)に示す。これによると、不織布の両端の薄い領域を色の変化として検出・表示できていることが実証された。また、不織布に3か所ほど亀裂上の薄い部分が確認された。これは、不織布のサンプリングの際に発生したムラであると思われる。このような亀裂上のムラは、従来の厚み計による測定で検出することは困難であり、二次元平面で厚みムラを可視化することにより初めて全体像が明らかとなるものといえる。また、図8 (d)は不織布の水平方向からの表示であるが、図8 (b)厚み計による実測値に類似したパターンと数値が得られており、実態を反映した結果であることが示唆された。

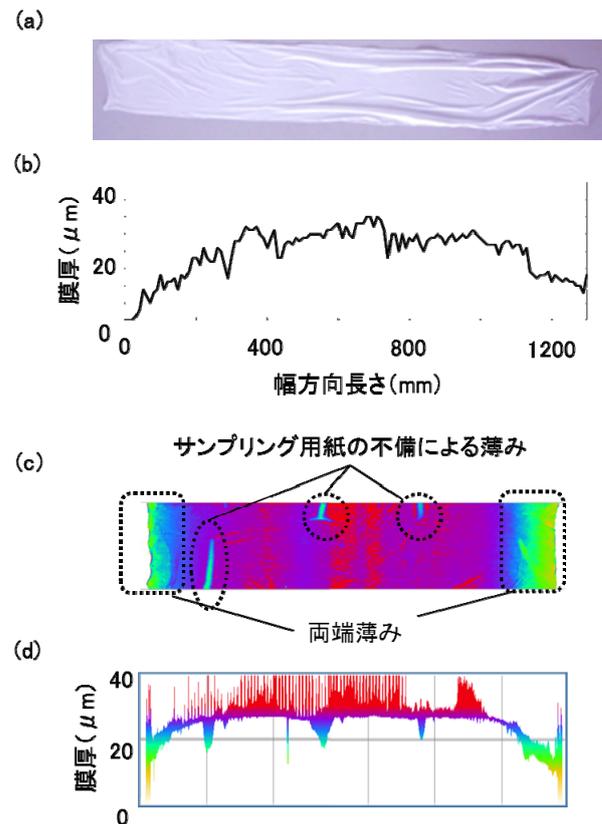


図8 走査型膜厚測定装置によるナノファイバー不織布の厚みムラ検出, (a) 測定サンプル, (b) 厚み計による実測値, (c) 走査型膜厚測定装置による測定結果の上面表示, (d) 断面表示

4 まとめ

本研究開発ではナノファイバー不織布の厚みムラを検出するために透過光を利用したシステムを考案し、装置の試作を行った。その結果、透過光の検出により、実測値とよく対応した厚みムラ検出を行うことに成功した。また、従来困難であった二次元平面による厚みムラの可視化にも成功した。これらの結果は、今後加速するナノファイバーの産業利用に向けた量産現場において重要なツールになることが期待される。

また、今回試作した装置は、ナノファイバー不織布以外のシートにも応用可能であると考えられるため、様々な用途への水平展開も検討する予定である。

謝辞

本研究の一部は、経済産業省戦略的基盤技術高度化支援事業「高集積マルチスピナレットによる高生産性ナノファイバー不織布製造装置の開発」の助成を受け実施しました。

凍結乾燥法を用いる新規ナノ構造体製造技術(第2報)

—無機粒子との複合化—

木村 太郎*1 内山 直行*1 齊田 真吾*1

A Simple Manufacturing Process of Nanostructures Using Freeze Drying Method (II)

- Complexation with Inorganic Particles -

Taro Kimura, Naoyuki Uchiyama and Shingo Saita

著者らは、ナノファイバーをはじめとするナノ/マイクロ構造体を簡便かつ低コストで作り分ける技術として「凍結乾燥法」を提案し、その基盤技術の確立を目指している。今回は、無機粒子との複合化を試みた。まず、触媒粒子である酸化チタン粒子との複合化を試みたところ、粒子を予め溶液に混合しておくだけで簡便にナノファイバーに担持させることができた。また、触媒担持量はポリマーに対する重量比で6倍以上担持可能であることが判明し、従来技術では困難な触媒高担持ファイバーの製造が可能であることも明らかとなった。次に、耐水、耐熱に優れた無機ナノファイバーの製造を目的として、ベーマイトナノ粒子を添加したナノファイバーを作製しこれを熱処理したところ、アルミナから成る無機ナノファイバーを作製することに成功した。

1 はじめに

著者らは簡便かつ低コストなナノ/マイクロ構造体の製造技術として「凍結乾燥法」を提案し、基盤技術の確立を目指している。「凍結乾燥法」は、高分子希薄水溶液を凍結乾燥するというシンプルな方法にも係わらず、ナノファイバー、ナノ粒子、マイクロファイバーといったナノ/マイクロ構造体を自在に作り分けることが可能である¹⁻³⁾(図1(a))。前報ではメカニズムの解明を試み、高分子の種類、濃度、また凍結速度、乾燥速度が及ぼす影響について検討を行った¹⁾。

今回は「凍結乾燥法」のより幅広い応用を視野に入れて無機粒子との複合化についての検討を行った。一般に、エレクトロスピンニング法といった従来のナノファイバー製造技術では、無機粒子を原料に添加すると、導電率のバランスが変わったり、ノズルに詰まったりして安定したナノファイバーを製造することが困難になる。これに対して、「凍結乾燥法」では、予め原料水溶液に無機粒子を分散させておくだけで、大量に無機粒子を担持させたナノファイバーを製造できることが期待される。そこで第1の試みとして、触媒粒子を添加し、触媒担持ナノファイバーの製造について検討を行った(図1(b))。次に第2の試みとして、アルミナの前駆体であるベーマイトナノ粒子を添加することで無機ナノファイバーを製造することを検討した

(図1(c))。具体的には、凍結乾燥法によりベーマイト含有ナノファイバーを作製し、更に熱処理により有機分のみを燃焼除去することでアルミナナノファイバーを製造するものである。

2 実験方法

2-1 触媒担持ナノファイバーの作製

水溶性高分子として、ポリエチレンオキシド(PEO, Mw 9.0×10^5)又はポリビニルアルコール(PVA, Mw 1.2×10^5)を0.5wt%の濃度になるように水に溶解させ、更に酸化チタン粒子(和光純薬工業(株),アナターゼ型,1次粒子径 $\sim 5 \mu\text{m}$)を0.5wt%もしくは3.0wt%となるように懸濁させた。この混合溶液500 μL をサンプル管に入れ、これを液体窒素で急速凍結した後、緩やかに真空乾燥(真空度約10 Pa)することで試料を得た。

2-2 アルミナナノファイバーの作製

水溶性高分子として、シゾフィラン(SPG, Mw 1.5×10^4)を0.5~1.0wt%の濃度になるように水に溶解させ、更にベーマイトナノ粒子(sasol, DISPERAL P2, 一次粒子径 25 nm)を0.5~1.0wt%となるように分散させた。この混合溶液500 μL をサンプル管に入れ、これを液体窒素で急速凍結した後、緩やかに真空乾燥(真空度約10 Pa)した。得られた乾燥物を電気炉で1000℃で6時間加熱処理し、アルミナナノファイバー

*1 化学繊維研究所

を得た。

2-3 ナノ構造体の観察

得られた試料の微細構造は走査型電子顕微鏡 (SEM, 日立ハイテクフィールドイニング (株), S-4800) により観察した。また, 元素マッピングはエネルギー分散型X線分析装置 (EDX, アメテック (株), EDAX) により行った。

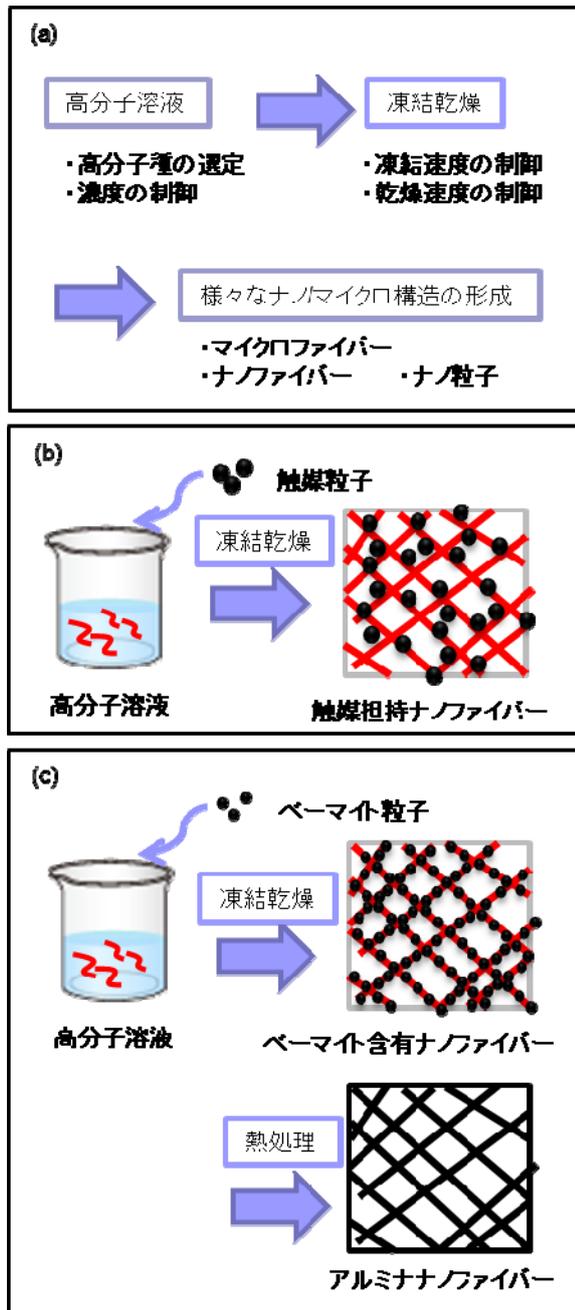


図 1 凍結乾燥法の概要 (a), 凍結乾燥法を利用した職場異端児ナノファイバーの作製法 (b), 無機ナノファイバーの作製法 (c)

3 結果と考察

3-1 触媒担持ナノファイバーの作製

光触媒として知られている酸化チタン粒子 (アナターゼ型) を重量比1:1でPEO水溶液に混合し, 2-1の手順で凍結乾燥した試料のSEM画像を図2 (a) に示す。これによると, 繊維の表面に粒子が担持された構造が確認された。更に, 同試料についてチタン元素マッピングを行ったところ, 粒子部分からチタンが多く検出された (図2 (b))。したがって, 観察された構造は, PEOから成るファイバーの表面に酸化チタン粒子が担持されたものと推定される。酸化チタン粒子を添加することで, PEOのファイバー形成を阻害する可能性も危惧されたが, 実際には特に影響は見られなかった。また, 図2 (c) は酸化チタン粒子 (アナターゼ型) をPEOに対し重量比6倍添加して凍結乾燥を行った試料のSEM画像を示す。これによると, ファイバーの表面を触媒粒子が密に被覆した形状を取っていることが明ら

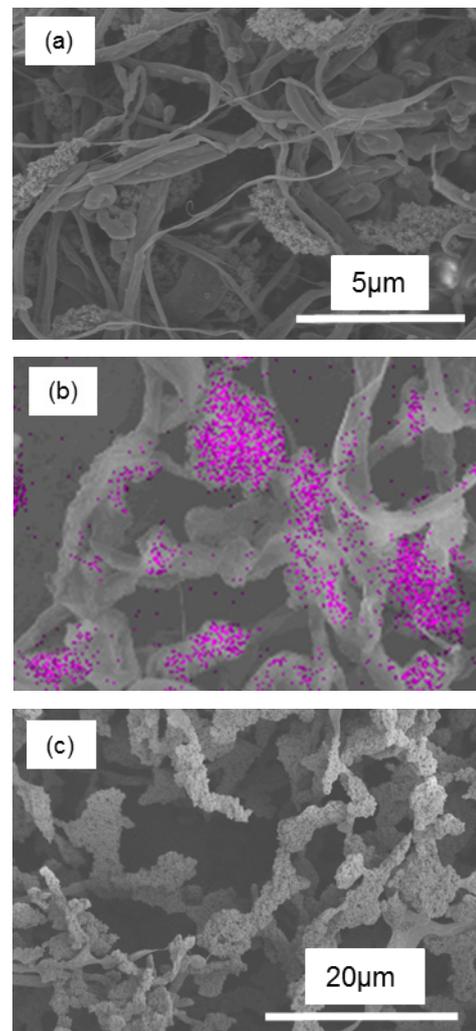


図 2 凍結乾燥法により作製した酸化チタン担持 PEO ナノファイバー, [PEO] (wt%) /TiO₂ (wt%) = 0.5/0.5 (a), 上記試料のチタン元素マッピング (b), [PEO] (wt%) /TiO₂ (wt%) = 0.5/3.0 (c)

かとなった。触媒粒子層も含めた繊維径は数 μm であり、ナノファイバーとは言えないものの、依然として高い表面積を維持したファイバー構造を維持していることが分かる。

図3は、高分子材料としてPVAを用いて作製したPVA/酸化チタン複合体のSEM画像 (a) 及びチタンによる元素マッピング (b) を示す。これによると図2とは異なり、触媒粒子が繊維内部に含有されているように見える。したがって、高分子の分子構造の違いにより、触媒粒子の担持様式が変わることが示唆される。

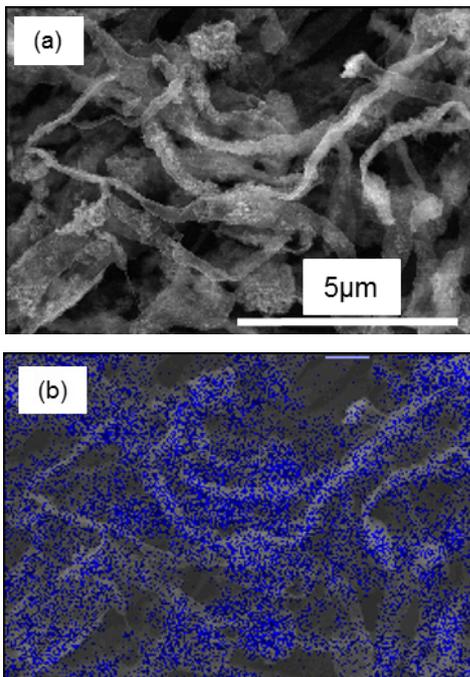


図 3 凍結乾燥法により作製した酸化チタン担持 PVA ナノファイバー, [PVA] (wt%) /TiO₂ (wt%) = 0.5/0.5 (a), 上記試料のチタン元素マッピング (b)

3-2 アルミナナノファイバーの作製

小形ら⁴⁾はベーマイトナノ粒子をPVAに混合させてエレクトロスピンニングを行うことで、ベーマイト含有ナノファイバーを作製し、これを加熱処理することにより、アルミナナノファイバーを製造することに成功している。著者らはこれに倣い、「凍結乾燥法」によりアルミナナノファイバーを製造することを試みた。

高分子としてSPGを用い、単独でナノファイバーを形成することが明らかとなっている0.5%水溶液に同重量のベーマイトナノ粒子を分散させて凍結乾燥を行った。得られた試料をSEM観察したところSPG単独の時と同様に繊維径約150 nm程度のナノファイバーが形成

されていることが明らかとなった (図4 (a))。次にこの試料を1000℃で6時間加熱処理した後のSEM像を図4 (b) に示す。これによると元の繊維構造が維持されたままアルミナナノファイバーに変換されていることが分かる。焼成前後の比較としては、焼成後は若干の体積収縮が確認され、もろい構造となった。また、水に浸しても溶解しなくなることも確認された。

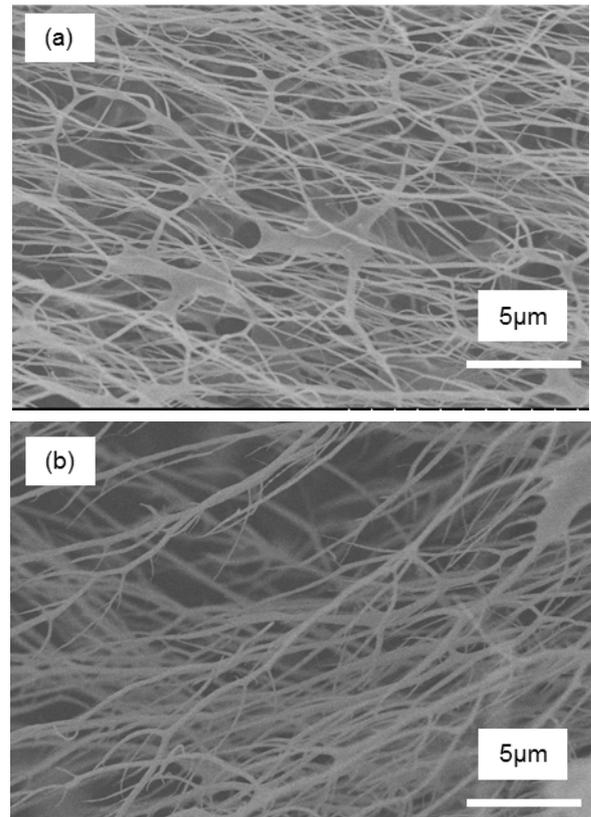


図 4 凍結乾燥法により作製したシゾフィラン (SPG) /ベーマイト複合ナノファイバー, [SPG] (wt%) /[ベーマイト] (wt%) = 0.5/0.5, 焼成前 (a), 焼成後 (b)

図5にSPG, ベーマイトの添加量を変えて作製したアルミナナノ構造体のSEM画像を示す。SPGの濃度を0.5%とし、ベーマイト濃度を0.5%としたものはナノファイバー構造が確認されたが (a), ベーマイト濃度を1.0%とすると板状の構造が確認された (b)。これは余剰のベーマイトがナノファイバー外にはみ出たためと思われる。また、SPG濃度を1.0%とするとファイバー以外の不均一な構造が増加し、ポリマーとベーマイトの添加量のバランスが重要であることが明らかとなった。

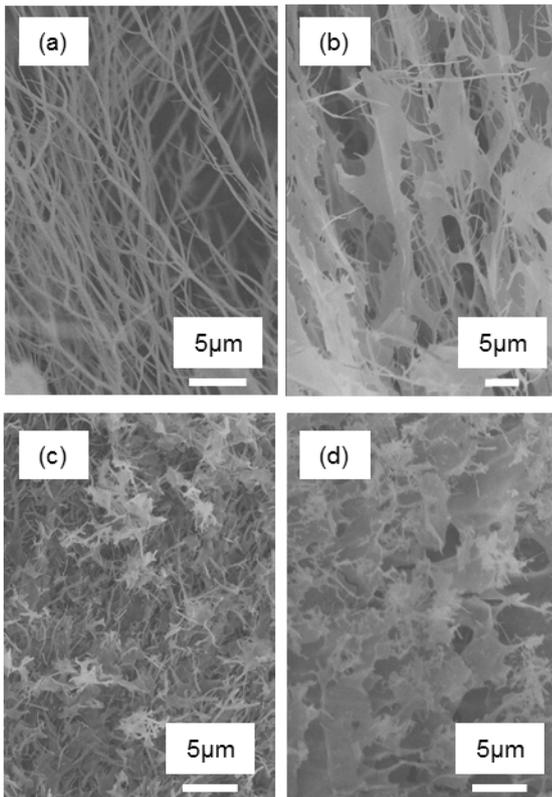


図 5 凍結乾燥法により作製したシゾフィラン (SPG) /パーマイト複合体焼成物の SEM 画像, [SPG] (wt%) / [パーマイト] (wt%) = 0.5/0.5 (a), 0.5/1.0 (b), 1.0/0.5 (c), 1.0/1.0 (d)

4 まとめ

今回の報告では「凍結乾燥法」を用いた無機粒子複合ナノファイバーの作製について検討を行った。その結果、凍結乾燥前的高分子水溶液に無機粒子を添加することで、簡便に複合化できることが明らかとなった。酸化チタンの場合ポリマー重量の6倍以上の添加を行っても、ファイバー構造が維持できることが明らかとなった。ナノファイバーの用途としては、ファイバー単体ではなく、触媒等の機能性物質を担持させた状態での使用が多いため、無機粒子を簡便かつ大量に担持できることは大きな利点といえる。また、この応用として、アルミナナノファイバーの作製も可能であることが明らかとなった。これまで「凍結乾燥法」で作製した構造体は、水に溶解してしまうために用途に制約があったが、これにより水中や高温下での使用も可能となり応用展開の幅が広がることが期待される。

謝辞

本研究はJSPS科研費 24651149の助成を受け実施されました。

5 参考文献

- 1) 福岡県：特開2014-152424 (2014)
- 2) 木村太郎, 内山直行, 齊田真吾, 岡美早紀：第63回高分子学会年次大会予稿集, 63巻 (1), pp. 3803-3804 (2014)
- 3) 木村太郎, 内山直行, 齊田真吾, 岡美早紀：福岡県工業技術センター研究報告, NO. 24, pp. 1-4 (2014)
- 4) 瀬戸幹太, 中根幸治, 萩原隆, 小形信男：福井県繊維工業研究センター年報, pp. 21-25 (2011)

ポリヒドロキシウレタンを用いた機能性フィルムの開発

泊 有佐*1 内山 直行*1 田村 貞明*1 藤田 祐史*2 古川 睦久*3

Development of Functional Films of Polyhydroxyurethane

Arisa Tomari, Naoyuki Uchiyama, Sadaaki Tamura, Yuji Fujita and Mutsuhisa Furukawa

二官能五員環カーボネートとジアミンの反応から合成されるポリヒドロキシウレタン (HPU) は、通常のウレタンにはない水酸基をもつことにより、さまざまな機能が期待されている。本研究では、HPUの透湿性と分子構造の関係について着目し、①質量当たりの極性基濃度、②ガラス転移温度の2点について検討した。その結果、HPUで高い透湿性をもつものは、ガラス転移温度が低く、質量当たりの極性基濃度が高いものであることが分かった。

1 はじめに

ポリヒドロキシウレタン (HPU) は、二官能五員環カーボネートとジアミンとの反応から得られるポリマーである。HPUの原料である二官能五員環カーボネートは、地球温暖化の原因物質の1つとされている二酸化炭素とエポキシドから合成され、HPUは、通常のポリウレタンモノマーのイソシアネート合成で必要とされる有毒なホスゲンを使用しないという利点がある。そこで、我々は、環境配慮型ポリマーとしてHPUに着目し、カーボネートモノマー構造とジアミンモノマー構造の組み合わせの多様さから機能や物性の制御が可能と考え、相溶化剤としての特性について研究を進めてきた。これまでの研究で、1,4-ブタンジオールジシクロカーボネートエーテルとヘキサメチレンジアミンから合成されるHPUを熱可塑性ポリウレタン (TPU) の添加剤として用いた際に透湿性向上効果を見出した。本報では、透湿性と分子構造の関係を明らかにすることを目的として①質量当たりの極性基濃度、②ガラス転移温度の2点から検討したので報告する。

2 実験

2-1 原料

二官能エポキシドにはビスフェノール A ジグリシジルエーテル (jER828 ; 三菱化学 (株) 製)、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル (三菱化学 (株) 製)、ポリプロピレンオキシドジグリシジルーテル (アルドリッチ社製) を用いた。ジアミンには、ヘキサメチレ

ンジアミン (関東化学 (株) 製)、イソホロンジアミン (東京化成工業 (株) 製)、ジエチレントリアミン (和光純薬工業 (株) 製) を用いた。これらの試料は精製することなく用いた。

エーテル系 TPU には、商品名 : エラストラン (1190A10TR: 硬度 91±2 A, 熔融粘度 7,085 Pa·S (180°C, 294N) BASF 製) を用いた。透湿性改良剤の比較対照試料として高透湿ウレタン (日本ルーブリゾール社製) を用いた。

2-2 HPU の合成

HPU の合成は、ジカーボネートを既知の方法¹⁾で合成し、得られたジカーボネートとジアミンを反応させる2段階法で行った。ジカーボネートとジアミンの各1当量を DMSO に加え、24 時間、70°Cにて濃度 2 M で重合を行った。TLC 及び IR で原料の消失を確認した後、反応溶液を大過剰の貧溶媒へ滴下し攪拌することで反応物を析出させた。得られた反応物をろ別またはデカンテーションにより単離し、70°Cにて真空乾燥し HPU を得た。

また、二官能エポキシドからジカーボネート化し、分離精製せずにウレタン合成まで1段階で行った。この方法を 1^s と表記する。得られた HPU はフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) スペクトルにより合成を確認した。

2-3 フィルムの成形

得られた HPU と TPU の各 2.5wt% の DMF 溶液を 50/50 (w/w) で 30 分以上攪拌混合後、シャーレにキャストした。これを 60°C で 24 時間加熱することにより溶媒を除去し、フィルムを得た。

*1 化学繊維研究所 *2 企画管理部

*3 ながさきポリウレタン技術研究所

2-4 分子量の測定

合成したポリマーの分子量は、GPC (Tskgel MultiporeHXL-M を 2 本直列, 展開溶媒: DMF (LiBr:10 mmol/L), 流量: 1.0 mL/min, カラム温度: 40℃) にてポリスチレン換算により求めた。

2-5 ガラス転移温度の測定

ガラス転移温度の測定は、示差走査熱量計 (DSC6220; エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) 製) を用い、窒素雰囲気中で昇温速度 20℃/min で 80℃から200℃までの昇温と強制冷却を繰り返して行った。ガラス転移温度は、2回目の昇温の際に得られたサーモグラフを解析して決定した。

2-6 水蒸気透過量の測定

透湿度試験は、JIS L1099に従いA-1法で24時間測定した。

得られたデータから水蒸気透過量 (Water Vapor Transmission: 以下, WVT: $\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{H}$) を式(1)により求めた。

$$\text{WVT} = (w \times x) / A \dots (1)$$

ここで, w は試験体の質量の変化量 (g), x はフィルムの厚さ (mm), A は透湿面積 (m^2) を表す。

3 結果と考察

3-1 HPUの合成と物性

表1に合成したHPUの略号と構造, ガラス転移温度, 分子量を示す。

BA-I^S, BA-Iは白色固体, BA-C6, BA-DT, P-I, B-C6は黄色の粘ちよう液体であった。

HPUの数平均分子量 (M_n) は9,000~34,000, 重量平均分子量 (M_w) は12,000~48,000, $M_w/M_n = 1.31 \sim 2.06$ であった。

すべてのHPUの赤外吸収スペクトルに, モノマーである環状カーボネートのC=O伸縮振動 (1790 cm^{-1}) の消失を確認し, それに代わりウレタン結合由来のC=O伸縮振動 (1690 cm^{-1}) の生成およびNH伸縮振動 (3340 cm^{-1}) の生成を確認した。図1にその一例を示す。

表1 合成したHPUのガラス転移温度と分子量

HPU (略号)	ジカーボネート (DC)	ジアミン (DA)	ガラス転移温度(℃)	分子量
BA-C6	BA	C6	24.5	$M_w: 48,000$ $M_w/M_n=1.42$
BA-I		I	85.0	$M_w: 19,000$ $M_w/M_n=1.31$
BA-I ^S		I	73.5	$M_w: 12,000$ $M_w/M_n=1.35$
BA-DT		DT	34.6	$M_w: 25,000$ $M_w/M_n=1.54$
P-I	P	I	31.8	$M_w: 31,000$ $M_w/M_n=2.06$
B-C6	B	C6	1.8	$M_w: 29,000$ $M_w/M_n=1.38$

BA: ビスフェノールAジシクロカーボネートエーテル

P: ポリプロピレンオキシドジシクロカーボネートエーテル

B: 1,4-ブタンジオールジシクロカーボネートエーテル

C6: ヘキサメチレンジアミン I: イソホロンジアミン DT: ジエチレントリアミン

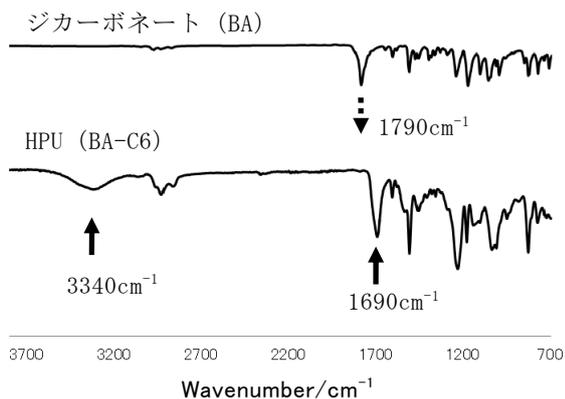


図1 原料ジカーボネートとHPUのFT-IRスペクトル

3-2 モノマー分子構造とガラス転移温度

また、表2に、ジカーボネートモノマー (DC) 構造とジアミンモノマー (DA) 構造の組み合わせとHPUのガラス転移温度 (Tg) との関係を表す。

ジアミンモノマーがIの場合、カーボネートモノマーがBAで73.5℃、Pで31.8℃であった。カーボネートモノマーがBAの場合、ジアミンモノマーが、Iで73.5℃、DTで34.6℃、C6で24.5℃であった。このことより、カーボネートモノマー構造もジアミンモノマー構造も分子構造が剛直なモノマーから直鎖構造になるほどガラス転移温度が下降することが分かった。

表2 モノマー分子構造とHPUのガラス転移温度 (Tg) の関係

DA 構造	Hard (Tg高)	→	Soft (Tg低)
	 I	 DT	 C6
Hard (Tg高)	 73.5	73.5	34.6
Soft (Tg低)	 31.8	31.8	24.5
	 1.8		

3-3 極性基濃度と水蒸気透過量の関係

表3に作製したフィルムの極性基濃度、水蒸気透過量 (WVT) を、図2にHPUの極性基濃度 (mmol/g) とWVT の関係を示す。図2より極性基濃度が高いほどWVTが高いことが分かった。基材のTPU単独のフィルムを作製し、WVTを測定したところ、21 (g・mm/m²・24H) となる。一方、透湿PU (基材TPU/高透湿PU=50/50(w/w)) を測定したところWVTが63であった。よって、WVTが63以上の透湿性能を求めるには、HPUの極性基濃度が約5 mmol/g以上なければならないと推察される。

表3 極性基濃度と水蒸気透過量 (WVT) の関係

試料名	極性基濃度 (mmol/g) ^a	WVT (g・mm/m²・24h)
BA-C6/TPU ^b	3.67	25
BA-I ^S /TPU ^b	3.35	10
BA-I/TPU ^b	3.36	14
BA-DT/TPU ^b	3.74	25
P-I/TPU ^b	3.16	25
B-C6/TPU ^b	4.92	67

a: 試料1gに含まれる極性基量

b: HPUとTPU (エラストラン) のブレンド膜 HPU/基材TPU=50/50 (w/w), 1^S:1段階合成

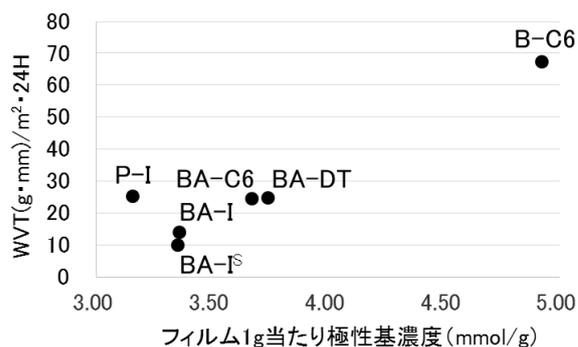


図2 フィルム1g当たりの極性基濃度と水蒸気透過量の関係

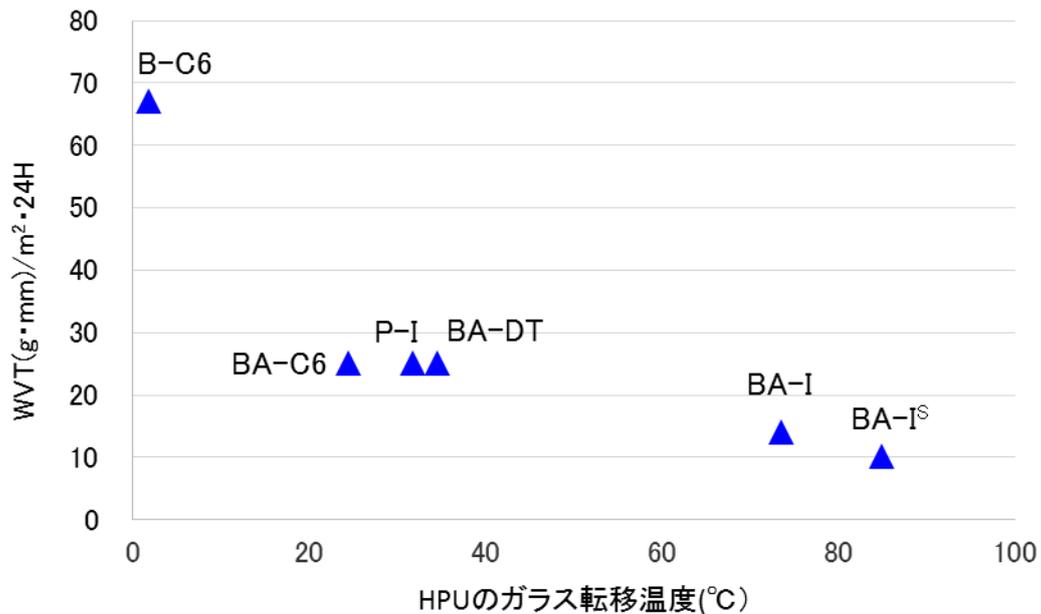


図3 HPUのガラス転移温度と水蒸気透過量の関係

3-4 ガラス転移温度と水蒸気透過量の関係

図3にHPUのガラス転移温度とWVTの関係を示す。HPUのガラス転移温度が低いほど水蒸気透過量 (WVT) は高くなる傾向が示された。

既報²⁾ にもあるように、ガラス転移温度以下では、分子鎖のミクロブラウン運動が活発でないため、水分子の透過機構が、浸透のみとなり、水分子が透過し難いものと考えられる。これに対し、ガラス転移温度以上では、ソフトセグメントのミクロブラウン運動が活発となるため、水分子の拡散も容易となり、浸透と拡散の相乗的効果により、ガラス転移温度以上での透湿性が大きくなると考えられる (図4)。

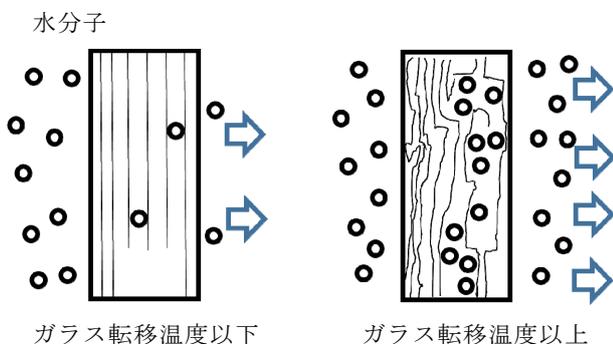


図4 ガラス転移温度前後の透湿メカニズム

透湿度試験の温度条件が40°Cであることより、ガラス転移温度が40°C以上のBA-I、BA-I^Sは、透湿性が低

い結果となっている。一方、図2では、フィルム1g当たりの極性基濃度と透湿性の関係においてP-Iが、極性基濃度が低いにもかかわらず、透湿性が高いこと、B-C6が他と比べて著しく透湿性が高いことが確認された。

4 結論

ポリヒドロキシウレタンの分子構造において高い透湿性を示すものは、①質量当たりの極性基濃度が高いもの、②ガラス転移温度が低いものであることが分かった。

5 参考文献

- 1) Kihara N *et al.*: J. Org. Chem., Vol. 58, pp. 6198-6202 (1993)
- 2) 林俊一ら: 三菱重工技報, Vol. 31, No. 1, pp. 69-72 (1994)

福岡県産スギ材の難燃剤含浸による防火材料の開発 ーコーンカロリメータによる発熱性能評価ー

朝倉 良平*1 岡村 博幸*1 竹内 和敏*1

Development of Fireproof Material from Fukuoka Prefectural Cedar Lumber by Impregnation of Fire Retardant Chemicals

- Fire Testing by Cone Calorimeter -

Ryohei Asakura, Hiroyuki Okamura and Kazutoshi Takeuchi

福岡県産木材を活用した防火材料の開発を目指して、福岡県産スギ材にリン-窒素系の難燃剤水溶液を減圧、加圧含浸後に、乾燥した板材の発熱性能をコーンカロリメータで測定した。難燃剤を含浸した板材（幅105 mm×厚さ20 mm×長さ1000 mm）の両端部、中央部から切り出した試験片（100 mm角）の発熱性能は、3試験片とも燃焼時間が20分経過したときの総発熱量は、8 MJ/m²以下であった。また、塗装処理による発熱性能への影響について知見を得るため、同じ板材から切り出した試験片にウレタン塗料、難燃剤含有ウレタン塗料を刷毛塗りし、コーンカロリメータによる発熱性能を測定した結果、同20分経過のときも総発熱量は、8 MJ/m²以下であった。

1 はじめに

平成22年10月に施行された「公共建築物等における木材の利用促進に関する法律」¹⁾と同時期に公表された「公共建築物における木材利用の促進に関する基本方針」²⁾に基づき、低層の公共建築物は原則木造化とすることと、高層の建築物であっても、可能な限り内装を木質化することが明記されており、各都道府県でも基本方針を策定し、利用量の数値目標を掲げている。このような背景から、今後木材の利用が増加すると考えられる。一方で、建築基準法では、高層の建築物や不特定多数の人が来場する建築物の内装材料に、防火処理をしていない木材を用いることを制限しており、制限をクリアするためには建築基準法の認定基準で難燃材料以上の防火材料認定が必要となっている。このため、木材の用途拡大を目指して、木材を使った防火材料の開発が盛んに行われている。防火材料の木材とは、無機系難燃剤を含浸した木材のことであり、建築基準法の防火材料基準において、発熱性能等により難燃材料、準不燃材料、不燃材料に分類されている。そこで本テーマでは、福岡県産地域材であるスギ材を利用した防火材料の開発を目指し、難燃剤を含浸したスギ材の発熱性能をコーンカロリメータで評価した。

2 実験方法

2-1-1 供試木材

供試木材は福岡県産スギ材（幅105×厚さ20×長さ1000 mm）で、無節の板材を用いた。板材の含水率は、木表側の両端と中央の3か所を高周波型含水率計で測定し、平均値とした。

2-1-2 木材への難燃剤の含浸

含浸する難燃剤は、リン-窒素系の水溶液で固形分濃度を35wt%に調整し用いた。難燃剤の木材への含浸は、次の手順で行った。4枚の板材を空の含浸槽（幅110 mm×深さ146 mm×長さ1142 mm）に入れ、難燃剤水溶液を注入した際に浮き上がらないように固定する。これを含浸装置内（直径190 mm×長さ1287 mm）に設置した後密閉し、2時間減圧した。減圧下で含浸装置内の含浸槽に難燃剤を含む水溶液を導入し、常圧に戻した。ただちにコンプレッサーで3時間加圧した後も含浸装置を密閉状態に保持し、加圧状態で1夜放置した。翌日、含浸槽から板材を取り出して質量を測定した後、室温、40℃、50℃で乾燥した。板材に含浸した難燃剤の含浸量は式(1)から算出した。

$$\text{含浸量} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\left(\frac{\text{含浸後板材質量}(\text{kg})}{\text{質量}(\text{kg})} - \frac{\text{含浸前板材質量}(\text{kg})}{\text{質量}(\text{kg})} \right) \times \left(\frac{\text{難燃剤固形分濃度}(\%)}{100} \right)}{\text{板材の体積}(\text{m}^3)} \quad \text{式(1)}$$

*1 インテリア研究所

2-2 コーンカロリーメータによる発熱性試験

発熱性試験は、板材から10 cm×10 cmの試験片を切り出し、東洋精機製作所製コーンカロリーメータCONE IIIで、ISO 5660-1に準じて行い、燃焼時間20分間のときの総発熱量を測定した。

2-3 塗装処理

最終的な施工状態を模するため難燃剤を含浸した板材から100 mm×100 mmの板材を切り出し、一般的なウレタン塗装（下塗り+上塗り）と不燃剤含有ウレタン塗装（不燃剤含有下塗り+不燃剤含有上塗り）を試験片の全面に行った。なお、塗装は刷毛塗りで行った。

3 結果と考察

3-1 難燃剤の含浸量

各板材の含浸前の含水率と難燃剤含浸前後の密度及び式(1)から算出した難燃剤の含浸量を表1に示す。含浸前の板材の密度は、292～396 kg/m³であるのに対し、含浸後の密度は569～598 kg/m³となり、板材間のバラツキが小さくなった。また、難燃剤の含浸量は、224～326 kg/m³となり、含浸前の密度が低い板材No. 4が一番高い含浸量を示した。

表1 難燃剤含浸前後の密度と難燃剤含浸量

板材No.	含浸前 含水率 (%)	含浸前密度 (kg/m ³)	含浸後密度 (kg/m ³)	含浸量 (kg/m ³)
1	13.9	334	597	278
2	16.2	396	589	225
3	15.8	376	569	224
4	11.4	292	598	326

難燃剤を含浸した4片の板材のうち、含浸量が高い板材No. 4について、コーンカロリーメータによる発熱性試験及び塗装処理を行った。

3-2 1枚の板材から切り出した小片のコーンカロリーメータによる総発熱量の測定

木材への水の浸透性は、木口面が板目面、柾目面よりも良いことは知られている^{3),4)}。また、長尺材への難燃剤の含浸量の分析において、木口面を含む端部の含浸量が中央部よりも含浸量が多いことが、統計的解析によって有意差があることが分かっている⁵⁾。そこで、難燃剤の含浸量が高かった板材No. 4を対象に両端と中央から100×100 mmの小片を3片（以下それぞれの

小片を「端部1」「端部2」「中央部」と呼ぶ。)切り出し、発熱性試験を行った。試験片の大きさと質量から測定試料の密度を求めた。密度は、端部1は564 kg/m³、端部2は649 kg/m³、中央部578 kg/m³だった。

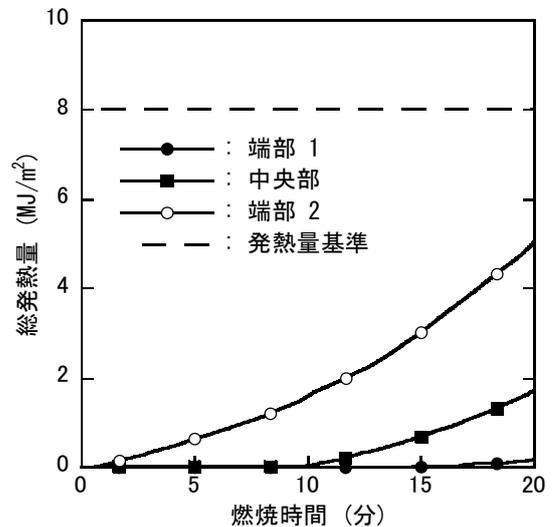


図1 板材No. 4の端部と中央部のコーンカロリーメータを用いた燃焼時間と総発熱量の関係

図1に板材No. 4の端部1, 2と中央部から切り出した部分の燃焼時間と総発熱量の関係を示す。端部1では、燃焼時間20分のとき、総発熱量は0.2 MJ/m²であった。中央部では、20分のとき総発熱量は1.7 MJ/m²であり、もう一方の端部2では5.0 MJ/m²となっていた。これらの結果から、3試験片とも建築基準法における防火材料の発熱基準に照らし、不燃材料の発熱基準を満たすことが分かった。一方で、1枚の板材から切り出した3片の試験片で、総発熱量は大きく異なっており、特に難燃剤の含浸量が高いと推定できる両端部であっても、0.2 MJ/m²と5.0 MJ/m²となり大きく異なっていた。板材中の難燃剤の分布は、発熱量に大きく影響するため、板材中の難燃剤分布を把握する技術の確立は重要である。

3-3 塗装処理による発熱性能への影響の検証

通常、難燃剤を含浸した板材は、湿気による難燃剤の潮解、溶出を防ぐ目的で、塗装を施して使用することが想定される。そこで、板材No. 4から切り出した小片のうち、一方に通常のウレタン塗装、他方に不燃剤を含むウレタン塗装を施し、コーンカロリーメータを用いて、燃焼時間と総発熱量の関係を測定した。図2

に燃焼時間と総発熱量の関係を示す。

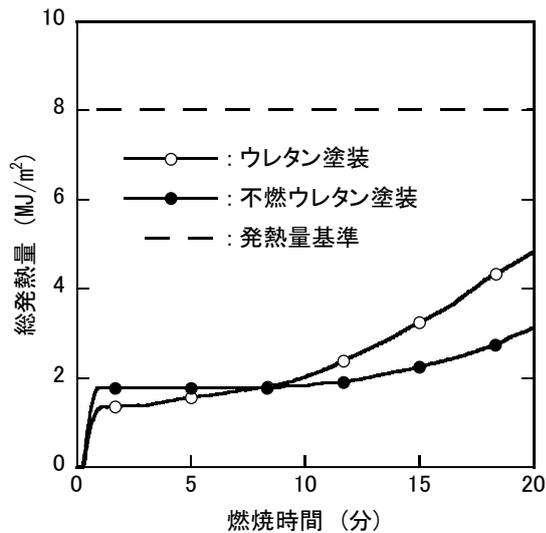


図2 ウレタン塗装と不燃ウレタン塗装処理をした小片のコーンカロリメータを用いた燃焼時間と総発熱量の関係

ウレタン塗装を施した小片では、燃焼時間20分のとき総発熱量は、4.8 MJ/m²であった。一方、不燃ウレタン塗装を施した小片では、3.1 MJ/m²であった。二つの試験片とも不燃材料の基準を満たしていることが示された。しかしながら、この結果には、基材である板材の発熱量の違いが含まれているため、塗装だけの比較をすることは難しいと考えられる。

4 まとめ

福岡県産スギ材を活用した防火材料の開発を目指して、長さ1000 mmの板材に難燃剤水溶液を含浸及び乾燥して、試験板材を作製し、コーンカロリメータによる発熱性能を評価した。その結果、最も難燃剤含浸量が多かった板材の発熱性能は、国の不燃材料の基準を満たした。また、同じ板材の塗装処理による発熱性能への影響を検討したところ、不燃材料の基準を満たしていた。一方で、一枚の板材の両端部と中央部から切り出した小片の総発熱量は0.2~5.0 MJ/m²と大きく異なっており、板材中の難燃剤の分布の違いが影響していると考えられる。このことから、難燃剤を含浸した木材中の難燃剤の分布を把握する技術は非常に重要と考えられる。また、今後は板材への難燃剤の含浸量と発熱性能の関係を明らかにすることや一般的に難燃剤を含浸した木材の欠点とされる難燃剤の吸湿性に起因

する難燃剤の白華やベトツキについても検証する必要がある。

5 参考文献

- 1) 林野庁：公共建築物等における木材の利用の促進に関する法律(2010)
<http://www.rinya.maff.go.jp/j/riyou/koukyou/pdf/houritu-honbun.pdf>
- 2) 農林水産省，国土交通省告示第3号：公共建築物における木材の利用の促進に関する基本方針(2010)
<http://www.rinya.maff.go.jp/j/riyou/koukyou/pdf/kihonhousin.pdf>
- 3) 伏谷ほか：木材の物理，pp.49-50，文英堂出版(1985)
- 4) 森林総合研究所監修：木材工業ハンドブック 改訂4版，pp.109-111，丸善(2004)
- 5) 河原崎政行：北海道林産試験場報，第541号，pp.17-24(2012)

熱処理による木質ボードの寸法安定化

竹内 和敏*¹ 朝倉 良平*¹ 岡村 博幸*¹

Dimensional Stabilization for Wood-Based Boards by Heat Treatment

Kazutoshi Takeuchi, Ryohei Asakura and Hiroyuki Okamura

大川地域では、家具や住宅用内装材の下地材として、従来用いられてきた合板の代替にMDFやパーティクルボードなどの木質ボード類が多く用いられている。しかしながら、木質ボード類は合板に比べて面内の寸法変化が大きいという欠点があり、寸法安定性に優れた木製内装材製品の開発が求められている。そこで本研究では、低コストの寸法安定化処理方法として熱処理に着目し、熱処理による木質ボード類の寸法安定化、及び同処理に樹脂含浸処理を組み合わせた処理方法について検討を行った。その結果、MDFの寸法安定性は、処理温度が高くなるほど、また、処理時間が長くなるほど高くなることが示された。一方、熱処理と樹脂含浸処理の組み合わせの場合、2時間の熱処理条件で、寸法安定性の向上が認められた。

1 はじめに

大川地域では、家具や住宅用内装材の下地材として、従来用いられてきた合板の代替にMDFやパーティクルボードなどの木質ボード類が多く用いられている。これらの木質ボード類は、価格の安さや供給面の安定性などの優位性から今後も使用量が増加していくものと考えられている。しかしながら、木質ボード類は合板に比べて面内の寸法変化が大きい¹⁾という欠点がある。この欠点は、家具などに比較的小さな部材として用いる場合には影響は少ないが、住宅の壁用化粧パネルやドア・扉などの大きな面材の下地材として用いる場合には無視できない問題となる。工場出荷時には問題のなかった製品が、施工後の吸放湿に伴う寸法変化によって反りやねじれを生じ、大きなクレームとなることもある。このような問題を解決するために、企業では木質ボード表面へのシーラー塗布や防湿シート貼りなどの加工を施し、木質ボード類への水分の移動を遮断することで製品の寸法安定性の向上を図っているが、反りやねじれなどの問題を完全に解決するには至っていない。インテリア研究所においても、多くの企業から木質ボード類の寸法安定性に関する技術相談が寄せられており、寸法安定性に優れた木製内装材製品の開発が求められている。

木質材料の寸法安定化の手法としては、熱処理、樹脂含浸処理、化学修飾処理など数多くの手法が提案され²⁾⁻⁵⁾、実用化されている。木質ボード類を用いた家

具や建築内装材は、無垢材を用いた商品等と比較して低価格帯の商品が多く、価格競争力を維持するためには処理コストの低い寸法安定化処理が求められる。そこで本研究では、低コストの寸法安定化処理方法として熱処理に着目し、熱処理による木質ボード類の寸法安定化について検討を行った。熱処理は処理材の材色変化が問題となることもあるが、木質ボード類は多くの場合、表面に化粧シートやツキ板などを貼り付けて使用されるため、処理による色の変化は問題にならないと考えられる。さらに、熱処理のみでは寸法安定性の向上に限界があると考えられるため、熱処理に樹脂含浸処理を組み合わせた処理方法についても検討を行った。含浸する樹脂は、比較的安価な熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂とメラミン樹脂とし、処理方法についても特殊な装置を必要としない浸せきで含浸処理を行った。含浸した樹脂を熱硬化した後に熱処理を施し、浸せきによる樹脂含浸処理が寸法安定化に及ぼす影響について検討を行った。

2 実験方法

2-1 供試材料

試験体には厚さ2.5 mmの市販のMDF（密度0.82 g/cm³、含水率9.2%）を用いた。試験体の寸法は幅150 mm×長さ150 mmとした。試験体は1条件につき3個ずつ作製し、膨潤率、含水率の評価は3試験体の平均値とした。

2-2 寸法安定化処理

*1 インテリア研究所

寸法安定化処理として、熱処理と樹脂含浸処理について検討を行った。熱処理条件として温度は、160℃、180℃、200℃、220℃の4条件、処理時間は、2時間、4時間、8時間の3条件で処理を行った。さらに、樹脂含浸処理として水溶性フェノール樹脂又は水溶性メラミン樹脂処理を行った。含浸方法は、常温での2時間の浸せき後、予備乾燥（フェノール樹脂：80℃、60分、メラミン樹脂：60℃、30分）し、熱硬化（フェノール樹脂、メラミン樹脂共に150℃、5分）させた。熱硬化後さらに180℃で2時間、4時間、8時間熱処理を行い、試験体を作製した。

2-3 寸法変化測定

作製した試験体を 105℃で恒量になるまで乾燥し、このときの試験体の長さ方向の寸法と重量を基準として寸法変化率及び含水率算出の基準とした。その後、40℃、相対湿度 90%の恒温恒湿器中で調湿を行い、試験体の寸法変化と含水率変化を測定した。試験体の長さ及び寸法変化については、初期の長さ方向の寸法を予めノギスを用いて測定し、その後の寸法変化については金属製の定盤を用いて試験体の位置決めを行い、ダイヤルゲージを用いて変化量を測定した。なお、吸湿、乾燥に伴う試験体の反りの影響が認められたため、寸法変化は試験体を定盤に押し当てて、反りを矯正した状態で測定した。

3 結果及び考察

3-1 含水率および膨潤率の経時変化

4時間熱処理した試験体を40℃、相対湿度90%で調湿したときの寸法変化率の経時変化を図1に示す。図1に示されるように、寸法変化率は経過時間と共に増加し、4日程度でほぼ平衡に達した。4日後の寸法変化率は無処理の試験体で0.80%であり160℃、180℃、200℃、220℃で熱処理した試験体では、それぞれ0.69%、0.60%、0.55%、0.51%であった。熱処理温度が高くなるほど寸法変化率は小さくなり、寸法安定性が高くなることが確認された。図2に、同じく4時間熱処理した試験体の含水率の経時変化を示す。含水率の経時変化も熱処理温度が高くなるほど小さくなり、4日後における含水率は160℃、180℃、200℃、220℃で熱処理した試験体では、それぞれ20.0%、16.9%、15.2%、13.8%であった。これは従来の研究⁶⁾で述べられているように熱処理によってMDFの疎水化が起り、熱処

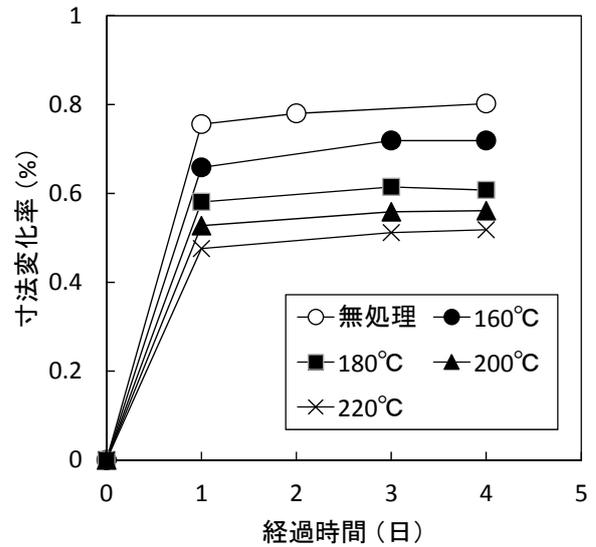


図1 寸法変化率の経時変化(熱処理4時間)

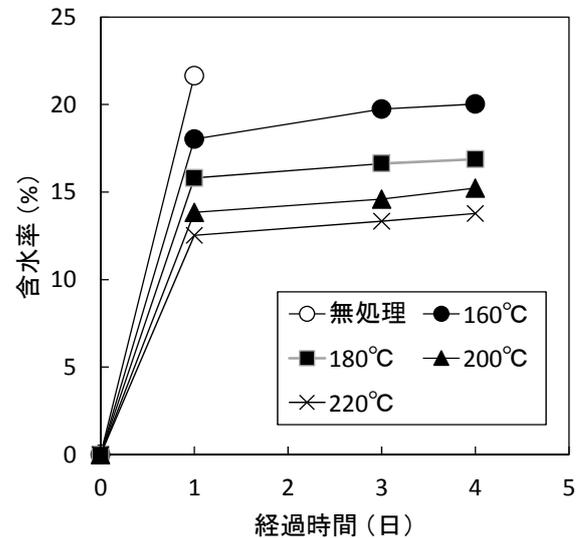


図2 含水率の経時変化(熱処理4時間)

理温度が高いほど疎水化の程度が高いためであると考えられる。これらのことから、MDFを熱処理すると、処理温度が高いほど吸湿性が低下し、それに伴い寸法変化率も小さくなるといえる。2時間及び8時間の熱処理した試験体についても同様の傾向が認められた。

3-2 熱処理時間および処理温度の影響

図3にそれぞれの条件で熱処理した試験体を40℃、相対湿度90%で調湿し、平衡に達したときの寸法変化率について示す。2時間、4時間、8時間いずれの処理時間においても、熱処理温度が高くなるほど、寸法変化率は小さくなった。また、同じ処理温度で比較すると、概ね処理時間が長くなるほど寸法変化率が小

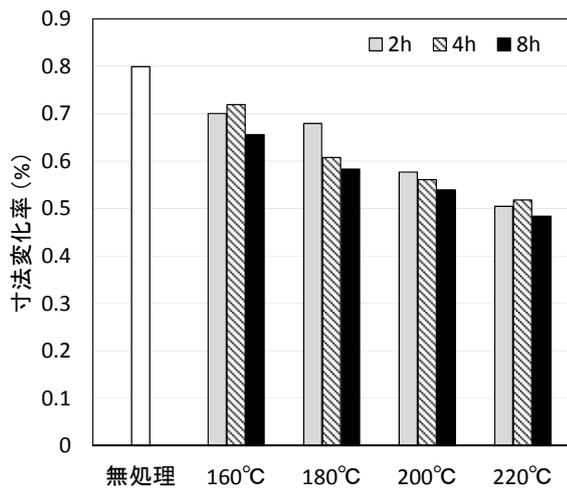


図3 熱処理条件が寸法変化率に及ぼす影響

さくなる傾向が見られた。最も寸法変化率が小さかった220°C, 8時間の処理条件では寸法変化率は0.48%であり, ASE (抗膨潤能)は39.7%であった。今回の処理条件において, 処理時間が寸法変化率の低下に及ぼす影響は最大で0.1%程度であった。一方, 処理温度160°Cと220°Cの寸法変化率を同じ処理時間で比較すると, 0.2%程度寸法変化率が低下した。熱処理の温度が高くなるほど, また熱処理の時間が長くなるほど処理に掛かるエネルギー及びコストが増大するが, 熱処理による寸法安定化を効率よく行うには, 高温で短時間の処理をすることが望ましいと考えられる。

3-3 樹脂含浸処理の影響

図4にフェノール樹脂又はメラミン樹脂を含浸した後, 180°Cで熱処理した試験体を40°C, 相対湿度90%で調湿し, 平衡に達したときの寸法変化率を示す。熱処理のみの試験体と比較すると, 2時間の処理時間では樹脂含浸した試験体では寸法変化率が低下し, 寸法安定性の向上が認められた。しかしながら, 熱処理のみの試験体では処理時間が長くなるほど寸法変化率は低下する一方, 樹脂含浸した試験体では処理時間が寸法変化率に及ぼす影響は小さいため, 4時間及び8時間の処理時間では, 樹脂含浸による寸法変化率向上の効果は小さかった。処理時間が寸法安定性に及ぼす影響については今後検討する予定である。

4 まとめ

本研究では, 木質ボード類の寸法安定性向上を目的

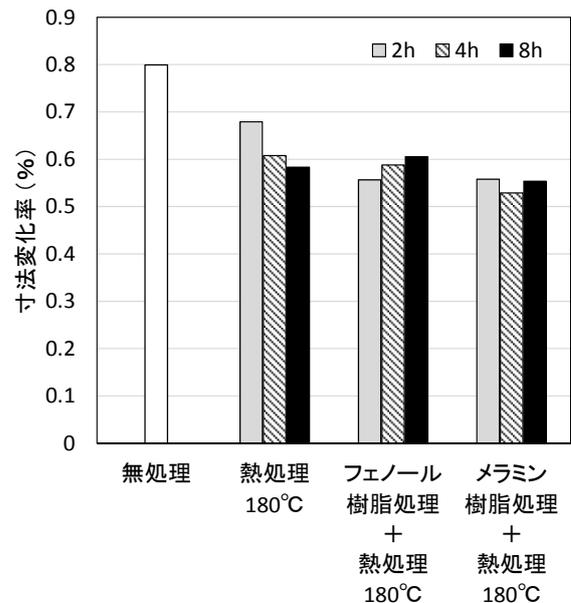


図4 樹脂含浸処理が寸法変化率に及ぼす影響

として, 低コストの寸法安定化処理方法として熱処理に着目し, 熱処理による木質ボード類の寸法安定化及び熱処理に樹脂含浸処理を組み合わせた処理方法について検討を行った。その結果, MDFの寸法安定性は, 処理温度が高くなるほど, 処理時間が長くなるほど高くなることが示された。熱処理と樹脂含浸処理の組み合わせでは, 水溶性フェノール樹脂及び水溶性メラミン樹脂について検討を行い, 2時間の処理条件で, 熱処理のみの試験体と比較して寸法安定性の向上が認められた。今後はこれらの処理を施した木質ボード類を用いて, 反りの評価を行い, 寸法安定性に優れた製品開発につなげていく予定である。

5 参考文献

- 1) 関野登, 末松充彦, 安井悦也: 木材工業, 53(9), pp. 408-412 (1998)
- 2) 古山安之, 山本健, 松浦力, 築山健一: 広島県立総合技術研究所東部工業技術センター研究報告, NO. 21, pp. 27-30 (2008)
- 3) 吉田孝久: 長野県林業総合センター業務報告, 平成20年度, pp. 118-119 (2009)
- 4) 湊和也, 久保伸明, 則元京ほか: 木材学会誌, 38(1), pp. 67-72 (1992)
- 5) 森林総合研究所監修: 木材工業ハンドブック 改訂4版, pp. 866-874 (2004)
- 6) 則元京: 木材工業, 49(12), pp. 588-592 (1994)

机上作業用グリップの開発(その1)

ー筆記姿勢に関するグリップの効果検証ー

友延 憲幸*1 河原 雅典*2 楠本 幸裕*1 刈谷 臣吾*1 隈本 知伸*3

Development of a Grip for Desk Work (1)

- Effect of a Grip on Writing Posture -

Noriyuki Tomonobu, Masanori Kawahara, Yukihiro Kusumoto, Shingo Kariya and Tomonobu Kumamoto

筆記時の児童は、上半身を机に預ける前屈した姿勢をとりやすい。前屈姿勢は筆記用具を持たない側の手と腕が机にべったりと置かれた状態で上半身を支えており、適切な姿勢に導くためにはその手と腕の置き方の改善が求められる。そこで我々は、上半身を適切に支え姿勢を保持するための、筆記用具を持たない側の手で握る机上作業用グリップを開発した。本研究では、開発したグリップを使用した際の筆記姿勢について評価を行った結果、5名の児童のうち3名の児童がグリップの使用により適切な姿勢に導かれた。他2名のうち1名は使用の有無に関わらず適切な姿勢であったが、1名は前屈姿勢が改善されなかった。これはグリップを握る手の力の入れ方に原因があったため、使用の継続により握り方を習得することや使用方法の説明を変えたりすることで改善されると思われる。

1 はじめに

児童が集中して机に向かって学習できる時間は20分間と言われている¹⁾。学習への集中力は姿勢が影響しており、極端な前屈みや踏ん返り返る姿勢は集中力不足の原因となる²⁾。特に現代の児童は昔の児童よりも体力が低下しており、上述したような姿勢を取りがちなため姿勢が悪いとされている³⁾。中でも筆記時の姿勢に着目すると、視線をノートに近づけるように上半身を机に預ける前屈した姿勢をとりやすい(図1)。

この姿勢の誘因の1つとして図1のように手と腕を“べったりと机に置く”，その置き方に問題があると考え、我々は手と腕の置き方を矯正する机上作業用グリップ(以下、グリップとする)を開発した(図2左)。使い方は、筆記用具を持たない側の手で握り、スタンプを押すように机の上に置くのみである(図2右)。グリップは木製で底の部分にはゴム素材の滑り止めが付いており、机の上に置いたときにグリップを握った手と腕が上半身を支える「つかい棒」となるように設計している。この「つかい棒」により上半身は前屈しづらい状態となる。

本研究では開発したグリップを使用した際の、姿勢を支持する効果・有用性について客観的に検証する

ため、筆記作業中の姿勢について評価を行った。



図1 前屈した姿勢

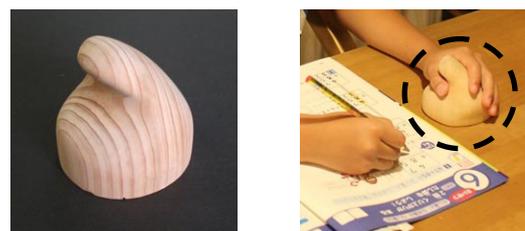


図2(左) 机上作業用グリップ(右) 使用例

2 方法

2-1 実験条件

被験者は小学生の男性2名[8歳と11歳]、女性3名[9歳2名と12歳]の計5名である。実験ではJIS S1021:2004の規格に準じた学校用机と学校用椅子を使用して筆記作業を行い、このときグリップの使用の有無における姿勢を評価した。筆記作業は百ます計算(乗法)を各条件で2枚ずつ行った。(女性12歳のみ

*1 インテリア研究所
*2 富山大学
*3 独楽工房 隈本木工所

4枚)。グリップの使用方法については、実験前に「鉛筆を持たない側の手でグリップを握り、スタンプを押すように机の上に置くこと」を被験者に説明した。また、学校用机と椅子は各被験者の身長に適合した規定の号数のものを使用した。

2-2 姿勢の測定について

姿勢の測定は身体の矢状面方向から市販のビデオカメラにより撮影した後、Frame - DIAS4 system (株)ディケイエイチ製)に6 Hzのサンプリングデータとして取り込み、頭頂点、肩峰点、転子点の動きを解析した。さらに、それぞれの測定点を結び、体幹角度[肩峰点-転子点-水平軸(X)]、及び頭部角度[頭頂点-転子点-水平軸(X)]のなす角度を求めた(図3)。

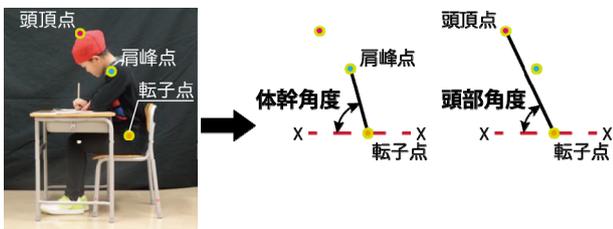


図3 姿勢の測定条件

3 結果と考察

各被験者の結果を図4～8に示す。

5名の被験者のうち男性8歳、男性11歳、女性12歳はグリップの使用により体幹角度、頭部角度ともに大きくなった。これらの角度が大きくなるということは適切な姿勢となるように導いたことを示す。ここでいう適切な姿勢とは、身体の一部に局所的な負担を与えず、見た目では直立した上半身であり、頸椎、胸椎、腰椎、仙椎が適切に彎曲し頭部をしっかり支えている無理のない姿勢であると捉える。一方、女性9歳の2名に関しては各々異なる結果となった。この2名のうち図6の女性はグリップ未使用時の際、他の被験者と比較すると体幹角度、頭部角度は大きく、グリップ使用による角度の改善は難しいと考えられる。しかし、図7の女性は図6以外の被験者と同じように未使用時の体幹角度、頭部角度は大きくないが、グリップを使用してもこれらの角度は大きくならなかった。被験者の使い方を確認したところ、グリップを握った手の力の入れ方が影響していると考えられた。角度の改善がなかった被験者はグリップに手を添えているだけであったため、グ

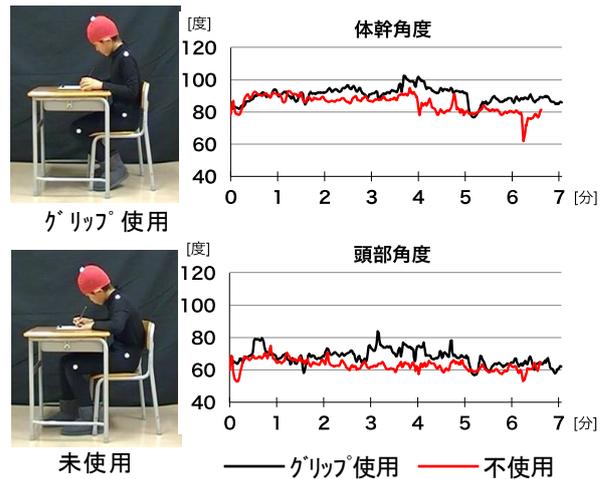


図4 姿勢角度結果 (男性8歳)

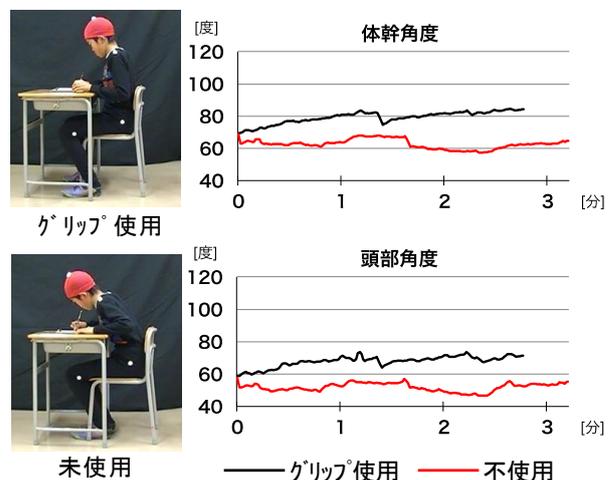


図5 姿勢角度結果 (男性11歳)

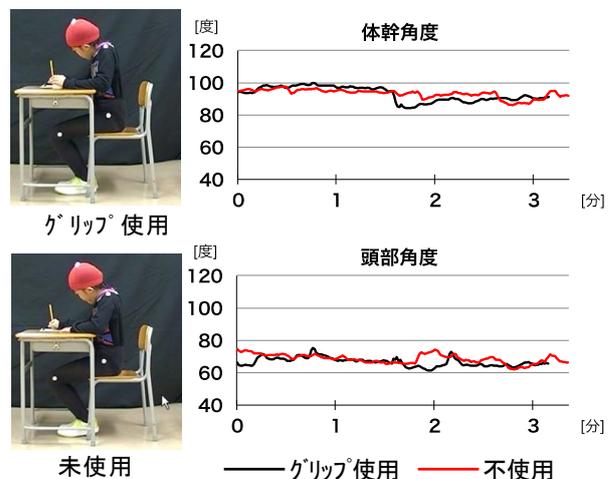


図6 姿勢角度結果 (女性9歳[1])

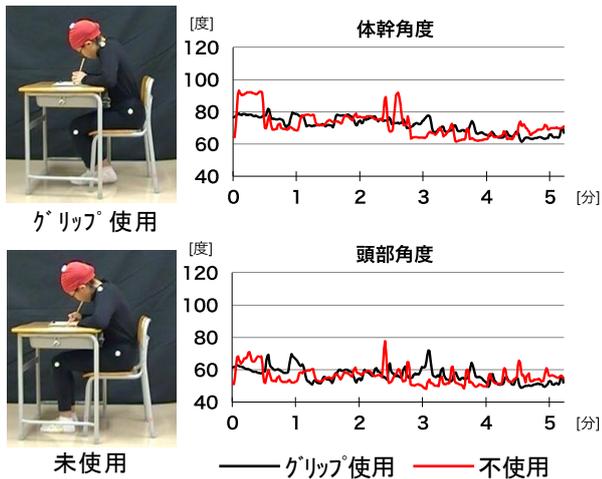


図7 姿勢角度結果（女性9歳[2]）

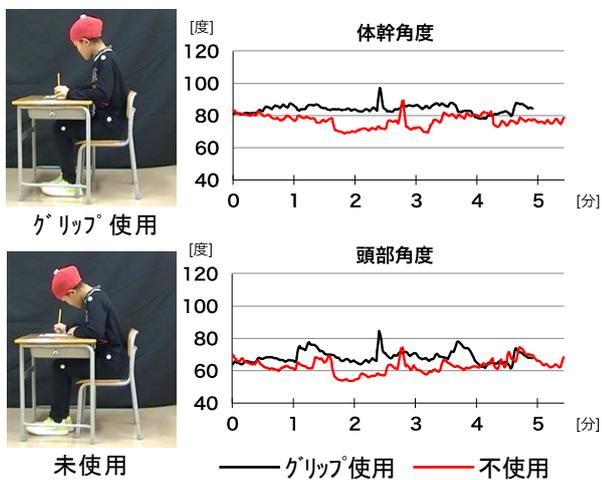


図8 姿勢角度結果（女性12歳）

リップの滑り止め機能は働かず、上半身を支える「つかい棒」の働きは果たせなかったのである。手の力の入れ方に関しては使用の継続により習得することで改善する可能性も考えられる。また、使用方法の説明を改善することが1つある。冒頭に述べた使い方の説明、「スタンプを押すように置く」に、「スタンプを押すように力を入れて置く」であったり、「軽くワキをしめて」など誰にでも伝わる適切な説明により改善する可能性もあると考える。

4 まとめ

本研究に参加した児童のうち1名にグリップの効果が認められなかった。これは姿勢を良くするための即効性のあるグリップと考えていた我々にとっては意外な結果であった。今回、手の力の入れ方が分からな

った児童も使い慣れていくうちに習得すると考えているが、習得できるか否かについては、本研究に参加した被験者に日常的に継続して使用してもらい把握したいと考える。

5 参考文献

- 1) Benesse教育情報サイト「学習机と学習習慣・集中力との相関とは」
<http://benesse.jp/blog/20091208/p313.html>
- 2) 日本経済新聞2010年5月31日夕刊：「あしたスコープ（『姿勢悪い子増加』小学校75%）」
- 3) 大賀英史，小山修：POSTURE，Vol. 28，pp. 32-36（2006）

机上作業用グリップの開発(その2)

— 研磨仕上げの異なる木製グリップを握った際の好みに関する評価 —

友延 憲幸*1 河原 雅典*2 楠本 幸裕*1 刈谷 臣吾*1 隈本 知伸*3

- Development of a Grip for Desk Work (2) -

Tactile Sensory Evaluation on Preference of Wooden Grip in Which Polish Finish Differs

Noriyuki Tomonobu, Masanori Kawahara, Yukihiro Kusumoto, Shingo Kariya and Tomonobu Kumamoto

「机上作業用グリップの開発(その1)」において開発したグリップは木製である。木材は触れるとあたたかみのあるやわらかな心地良い感覚を与えることが経験的に知られているが、質感の違いによりその感覚は異なる。そこで本研究では、表面の処理(研磨仕上げ)の異なるグリップを対象に握った際の好みについて主観評価を行った。結果、成人男性には好みの傾向はないが、成人女性はより粒度の細かい研磨紙で仕上げたグリップの触感を好む傾向があった。粒度の細かい研磨紙で磨いたグリップほど成人女性は「すべすべした」、「しっとりした」と感じており、この2つの触感から連想される因子が成人女性の好みに大きく関与していることが分かった。

1 はじめに

我々は、机上において作業する際に上半身の姿勢を適切な姿勢に支持するための机上作業用グリップ(以下「グリップ」とする。)を開発した。このグリップは、例えば筆記作業をする際に、筆記用具を持たない側の手で握るものである。グリップとその使用例を図1に示す。グリップを上記のように握った状態で机の上に置くことでその手と腕は上半身を支持する「つかい棒」となり、疲労や過度の集中により前屈しやすい上半身を適切な姿勢に支持する役割を果たす。ここでいう適切な姿勢とは、身体の一部に局所的な負担を与えず、見た目では直立した上半身であり、頸椎、胸椎、腰椎、仙椎が適切に彎曲し頭部をしっかりと支えることができる無理のない姿勢であることを示す。

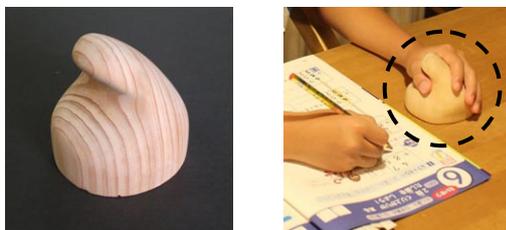


図1 木製のグリップ(左)とその使用例(右)

開発したグリップは木製である。木製とした理由

は経験的に知られているように触れたときの心地よさ、やさしさやあたたかさなどの良い感覚を考慮したことによる。

しかし、木製であっても表面の処理(研磨仕上げ)により触感は異なり、好みも異なると考えられる。そこで本研究では、研磨仕上げの異なる木製グリップを握った際の触感の好みについて主観的な評価から検討を行った。

2 評価方法

評価試料は国産杉で製作した研磨状態の異なるグリップで、5種類準備した。これらのグリップは以下の条件によるものである。①研磨仕上げなしグリップ:グリップの上下方向に0.5mmピッチでナイフマークが残ったもの(なし)、②(粒度)80番で研磨仕上げしたグリップ(#80)、③150番で研磨仕上げしたグリップ(#150)、④240番で研磨仕上げしたグリップ(#240)、⑤320番で研磨仕上げしたグリップ(#320)。②~⑤についてはそれぞれの番手の研磨紙で筆者の手によって研磨したものである。研磨紙の番手は粒度を表すもので数字が大きいほど細かいものとなる。これらのグリップは椅座位した被験者の正面の机上において横一列に無作為に並べ呈示した。尚、触感のみによる評価とするため被験者と並べたグリップの間にカーテンをかけてグリップが見えないようにした。被験者は30代~50代までの男性8名、女性8名の計16名

*1 インテリア研究所

*2 富山大学

*3 独楽工房 隈本木工所

で、並べた5種類のグリップに対して指先や手のひらで触れ、10種類の評価項目(好嫌感を表す「好き」と「嫌い」、粗滑感を表す「ざらざらした」と「すべすべした」、冷温感を表す「冷たい」と「温かい」、乾湿感を表す「乾いた」と「しっとりした」、硬軟感を表す「硬い」と「やわらかい」)にしたがって1位から5位まで順位付けした。評価は室温18~20℃、相対湿度36~52%に調節した室内において行い、5種類のグリップは実験前に室内に放置し、室温と同程度の表面温度となるようにした。

3 結果と考察

3-1 各評価項目に対する各グリップの順位結果

各評価項目の結果について、男性、女性に分けて表に示す。表の見方は、表1の男性が「好き」に関して順位付けした結果を例に説明すると、5種類あるグリップの中で#80のグリップは1位を2票、2位と3位を1票ずつ、4位を4票、5位を0票得たことを示している。この結果から「好き」に関する#80の平均順位は2.9位であり、標準偏差は1.4となる。

3-1-1 好嫌感(「好き」と「嫌い」)

表1, 2に結果を示す。「好き」の評価では男性、女性に関わらず研磨仕上げなしのグリップは低い順位で多くの票数を得た。しかし研磨したグリップを比較した場合、男性は評価のばらつきがあるが、女性は研磨仕上げが大きな番手によるグリップほど高い順位で多

表1 「好き」に関する得票結果

男性	なし	#80	#150	#240	#320
1位		2	1	2	3
2位		1	4	3	
3位	1	1	3	2	1
4位	1	4			3
5位	6			1	1
平均順位	4.6	2.9	2.3	2.4	2.9
標準偏差	0.7	1.4	0.7	1.3	1.6

女性	なし	#80	#150	#240	#320
1位			2		6
2位				7	1
3位			6	1	1
4位		8			
5位	8				
平均順位	5.0	4.0	2.5	2.1	1.4
標準偏差	0.0	0.0	0.9	0.4	0.7

表2 「嫌い」に関する得票結果

男性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	5	1	2		
2位		4		2	2
3位	2	1	3	2	
4位	1		3	2	2
5位		2		2	4
平均順位	1.9	2.8	2.9	3.5	4.0
標準偏差	1.2	1.5	1.2	1.2	1.3

女性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	8				
2位		8			
3位			7		1
4位			1	5	2
5位				3	5
平均順位	1.0	2.0	3.1	4.4	4.5
標準偏差	0.0	0.0	0.4	0.5	0.8

くの票数を得た。「嫌い」の評価においても男性はばらつきがあり、女性は仕上げが小さな番手によるグリップほど高い順位で多くの票数を得た。

3-1-2 粗滑感(「ざらざらした」と「すべすべした」)

表3, 4に結果を示す。「ざらざらした」は男性、女性に関わらず研磨仕上げなしや研磨仕上げが小さな番手によるグリップほど高い順位で多くの票数を得た。

「すべすべした」はこちらも男性、女性に関わらず研磨仕上げが大きな番手によるグリップほど高い順位で多くの票数を得た。

表3 「ざらざらした」に関する得票結果

男性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	8				
2位		8			
3位			7		1
4位			1	4	3
5位				4	4
平均順位	1.0	2.0	3.1	4.5	4.4
標準偏差	0.0	0.0	0.4	0.5	0.7

女性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	8				
2位		8			
3位			8		
4位				7	1
5位				1	7
平均順位	1	2	3	4.13	4.88
標準偏差	0	0	0	0.35	0.35

表4 「すべすべした」に関する得票結果

男性	なし	#80	#150	#240	#320
1位				4	4
2位			1	4	3
3位			7		1
4位	1	7			
5位	7	1			
平均順位	4.9	4.1	2.9	1.5	1.6
標準偏差	0.4	0.4	0.4	0.5	0.7

女性	なし	#80	#150	#240	#320
1位				1	7
2位				7	1
3位			8		
4位		8			
5位	8				
平均順位	5.0	4.0	3.0	1.9	1.1
標準偏差	0.0	0.0	0.0	0.4	0.4

3-1-3 冷温感(「冷たい」と「温かい」)

表5, 6に結果を示す。「冷たい」と「温かい」の両者は男性、女性ともに順位付けのばらつきが大きかった。一方に固まったばらつきではなく、同じグリップでも1位に票を入れる被験者、5位に票を入れる被験者もいた。

表5 「冷たい」に関する得票結果

男性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	1	2	2		3
2位		1		4	3
3位			5	2	1
4位		5	1	1	1
5位	7			1	
平均順位	4.5	3.0	2.6	2.9	2.0
標準偏差	1.4	1.4	1.1	1.1	1.1

女性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	2	1	2		3
2位		3	2	1	2
3位			2	5	1
4位	3	2	2		1
5位	3	2		2	1
平均順位	3.6	3.1	2.5	3.4	2.4
標準偏差	1.7	1.6	1.2	1.1	1.5

表6 「温かい」に関する得票結果

男性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	6	1			1
2位	1	5	1	1	
3位		1	3	3	1
4位		1	2	4	1
5位	1		2		5
平均順位	1.6	2.3	3.6	3.4	4.1
標準偏差	1.4	0.9	1.1	0.7	1.5

女性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	3	1	1	1	2
2位	1	4		3	
3位	2	1	4	1	
4位		2	3	3	
5位	2				6
平均順位	2.6	2.5	3.1	2.8	4.0
標準偏差	1.7	1.1	1.0	1.2	1.9

表9 「硬い」に関する得票結果

男性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	4	1	1		2
2位		4	1	2	1
3位		1	5	2	
4位	1	2	1	2	2
5位	3			2	3
平均順位	2.9	2.5	2.8	3.5	3.4
標準偏差	2.0	1.1	0.9	1.2	1.8

女性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	4				4
2位		4		4	
3位			8		
4位	1	3		4	1
5位	3	1		1	3
平均順位	2.9	3.1	3.0	3.1	2.9
標準偏差	2.0	1.2	0.0	1.2	2.0

3-1-4 乾湿感(「乾いた」と「しっとりした」)

表7, 8に結果を示す。「乾いた」では男性, 女性に関わらず研磨仕上げなしや研磨仕上げが小さな番手によるグリップほど高い順位で多くの票数を得たが, 逆の評価をする被験者もいた。「しっとりした」は研磨仕上げが大きな番手によるグリップほど高い順位で多くの票数を得たが, 「乾いた」のように逆の評価をする被験者はいなかった。

表7 「乾いた」に関する得票結果

男性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	7				1
2位		6		1	1
3位			7	1	
4位		1		5	2
5位	1	1	1	1	4
平均順位	1.5	2.6	3.3	3.8	3.9
標準偏差	1.4	1.2	0.7	0.9	1.6

女性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	7			1	
2位		7			1
3位		1	6	1	
4位			2	4	2
5位	1			2	5
平均順位	1.5	2.1	3.3	3.8	4.4
標準偏差	1.4	0.4	0.5	1.3	1.1

表8 「しっとりした」に関する得票結果

男性	なし	#80	#150	#240	#320
1位		1		2	5
2位			1	5	2
3位			6	1	1
4位		7	1		
5位	8				
平均順位	5.0	3.6	3.0	1.9	1.5
標準偏差	0.0	1.1	0.5	0.6	0.8

女性	なし	#80	#150	#240	#320
1位				1	7
2位			1	7	
3位			7		1
4位	1	7			
5位	7	1			
平均順位	4.9	4.1	2.9	1.9	1.3
標準偏差	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7

3-1-5 硬軟感(「硬い」と「やわらかい」)

表9, 10に結果を示す。「硬い」と「やわらかい」の両者は男性, 女性ともに順位付けのばらつきが大きかった。一方に偏ったばらつきではなく, 同じグリップでも1位に票を入れる被験者, 5位に票を入れる被験者もいた。

表10 「やわらかい」に関する得票結果

男性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	2		2		4
2位	1	1		4	2
3位		1	5	2	
4位		5	1	1	1
5位	5	1		1	1
平均順位	3.6	3.8	2.6	2.9	2.1
標準偏差	1.9	0.9	1.1	1.1	1.6

女性	なし	#80	#150	#240	#320
1位	1	3			4
2位	1	1	2	4	
3位			6	1	1
4位		4		3	1
5位	6				2
平均順位	4.1	2.6	2.8	2.9	2.6
標準偏差	1.6	1.5	0.5	1.0	1.8

3-2 好きの順位とその他の評価項目の順位との関係

「好き」の順位とその他の9項目の順位との相関関係を男性と女性に分けて確認した。一例として, 図2に「好き」の順位をx軸に, 対応する「嫌い」の順位をy軸に描画した散布図を, またこれらの関係の回帰直線式とその決定係数 (r^2) を示す。同様にx軸を「好き」の順位とし, y軸を他の評価項目の順位とした相関関係も確認し, これらは表11に回帰直線式と決定係数をまとめた。

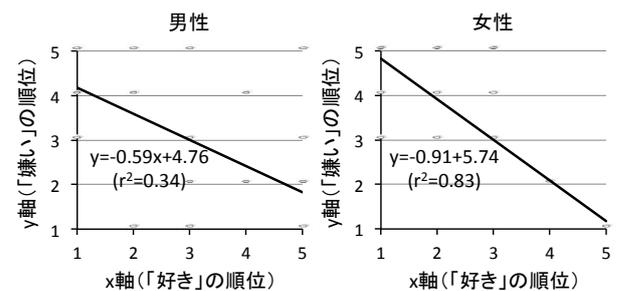


図2 「好き」の順位と「嫌い」の順位散布図

「好き」と「嫌い」の順位との相関関係では, 回帰直線式と決定係数より男性は「好き」の順位と「嫌い」の順位との関係性は弱いと判断され, 女性は「好き」の順位が高いと「嫌い」の順位は低いといった強い関係性が認められた。男性は「好き」の順位とその他の評価項目の順位の間にも, 表11の結果から分かるように強い関係性のある評価項目は認められなかった。一方, 女性は「ざらざらした」の順位が高い

と「好き」の順位は低く、「すべすべした」の順位が高いと「好き」の順位は高いといった強い関係性が認められた。さらに「しっとりした」の順位が高いと「好き」の順位は高かった。

表11 「好き」の順位とその他の評価項目の順位の相対関係を示す回帰直線式と決定係数

	男性		女性	
	回帰直線式	決定係数	回帰直線式	決定係数
嫌い	$y=-0.59x+4.76$	0.35	$y=-0.91x+5.74$	0.83
ざらざらした	$y=-0.38x+4.13$	0.14	$y=-0.90x+5.70$	0.81
すべすべした	$y=0.36x+1.91$	0.13	$y=0.90x+0.30$	0.81
冷たい	$y=0.16x+2.51$	0.03	$y=0.23x+2.30$	0.05
温かい	$y=-0.23x+3.68$	0.05	$y=-0.38x+4.13$	0.14
乾いた	$y=-0.51x+4.54$	0.26	$y=0.68x+5.03$	0.46
しっとりした	$y=0.39x+1.84$	0.15	$y=0.90x+0.30$	0.81
硬い	$y=-0.18x+3.53$	0.03	$y=0.01x+2.96$	0.01
やわらかい	$y=0.375x+1.86$	0.14	$y=0.26x+2.21$	0.07

3-3 考察

本研究は研磨仕上げの異なる木製グリップを把持した際の好みを検討するため、好嫌感について各グリップに対して順位付けを行った。またその他の評価として触感から連想される粗滑感、冷温感、乾湿感、硬軟感に関しても同様に順位付けを行った。好嫌感のほか、粗滑感、冷温感、乾湿感、硬軟感に関して評価を行った理由は、触感から連想される代表的な因子として考えられており^{1), 2)}、主に好嫌感とこれらの因子との関係性を確認するためであった。

「好き」の評価では、男性と女性の間で評価が異なった。男性の結果では研磨仕上げが小さな番手によるグリップが高い順位の票を得る場合もあれば研磨仕上げが大きな番手によるグリップが高い順位の票を得る場合もあり、研磨仕上げの違いによる好みの傾向は認められなかった。一方、女性の結果では研磨仕上げが大きな番手によるグリップほど高い順位で多くの票を得た。「嫌い」の評価においても男性の結果には傾向がなく、女性の結果では研磨仕上げが小さな番手によるグリップほど高い順位で多くの票を得た。男性と女性の間でこのように結果に差が生じた要因を検討したところ、次のように考えられた。

まず、粗滑感、冷温感、乾湿感、硬軟感の結果に関して着目する。この中で男性、女性ともに共通した傾

向がみられたのは粗滑感と乾湿感である。粗滑感において「ざらざらした」の評価では研磨仕上げなし、また研磨仕上げが小さな番手によるグリップほど高い順位で多くの票を得ており、逆に「すべすべした」の評価では研磨仕上げが大きな番手によるグリップほど高い順位で多くの票を得るという傾向があった。また、乾湿感においては特に「しっとりした」の評価において研磨仕上げが大きな番手によるグリップほど高い順位で多くの票を得る傾向がみられた。これらの結果から触感において連想される代表的な因子である粗滑感、冷温感、乾湿感、硬軟感の中でも、特に粗滑感、乾湿感（特に湿感）は国産杉を材料とした研磨仕上げの異なる木製品を把持した際、男性、女性ともに同じような感覚、認識をもつと考えることができる。また、粗滑感と乾湿感（特に湿感）に関しては女性の結果において「好き」の順位との相関関係を解析した際、その回帰直線式と決定係数から「ざらざらした」と「すべすべした」、「しっとりした」は強い関係性が確認できた。これらのことから、研磨仕上げの異なる木製グリップの触感の好みは粗滑感と乾湿感に女性は左右されると考えて良いかもしれない。

4 まとめ

本研究は国産杉を材料とした木製グリップを対象とし研磨仕上げの異なる木製品に関して好みの評価を行ったところ、成人男性には好みの傾向はなく、成人女性には傾向がみられた。しかしながら、対象が国産杉ではなく他の樹種、または金属やプラスチックなど他の材料となった場合には結果はまた異なったものになる可能性も考えられる。これら異素材による評価に関しては今後の研究対象として考えていきたい。

5 参考文献

- 1) 白土寛和, 前野隆司: 日本バーチャルリアリティ学会論文誌, Vol.9 NO.3, pp.235-240 (2004)
- 2) 後藤(北村)薫子: 建築仕上げ材の質感評価に関する研究, 奈良女子大学博士論文 (1990)

不燃薬剤の材内分布に関する研究 - マイクロフォーカスX線CT装置を用いた観察 -

岡村 博幸*1 朝倉 良平*1 竹内 和敏*1 糸平 圭一*2 長谷川 益己*3

Study on the solid content of fire-retardant in treated wood - Observation by microfocus X-ray CT -

Hiroyuki Okamura, Ryohei Asakura, Kazutoshi Takeuchi, Keiichi Itohira and Masumi Hasegawa

本県では地域材である県産スギ材を対象に難燃処理木材の研究開発を行っている。難燃処理木材の課題の1つである製品の品質管理方法に関する研究として、薬剤の材内分布把握を目的に、マイクロフォーカスX線CT装置を用いて検討した。その結果、撮影によって得られる輝度値によって薬剤の材内分布の把握の可能性が示された。また、輝度値を解析することにより乾湿繰り返し条件下において、難燃処理木材で問題となっている薬剤の溶出を観察することができた。これらの手法は、赤外線、高周波および超音波等の非破壊測定を用いた新たな品質管理方法の開発のための検証手法として有用であると思われる。

1 はじめに

本県では、地域材である県産スギ材からの防火材料（以下「不燃木材」とする。）の開発を目指している。不燃木材の課題の1つとして、製品の品質管理方法がある。従来の品質管理方法として重量測定による方法等が採用されているが、薬剤量の変動範囲を安全側に見積もった方法であるため、薬剤量を増加させる傾向となってしまう¹⁾、それによってさまざまな不具合が懸念される。その1つとしてこの方法では材内の薬剤の不均一性について考慮されていないので、製品内の箇所により難燃性能がばらつく可能性がある。しかし、材内の薬剤分布を確認することは非破壊の方法では困難である。よって、非破壊的に薬剤の材内分布を把握する品質管理方法が開発されれば、品質向上に繋がると考えられる。

材内の薬剤分布についてはこれまで、処理前後の重量および体積から薬剤量を推定する方法²⁾、含浸木材から薬剤を水で溶脱させ重量変化から薬剤量を推定する溶脱法³⁾および近赤外線を用いた方法⁴⁾が報告されているが、詳細な薬剤分布についての知見は少ない。

一方、X線CT装置は、非破壊的に内部構造を含めた撮影対象の3次元形状データを得ることができる装置である。本装置を用いた木材関連の研究として、木材

内部の害虫や欠陥⁵⁾の検出ばかりでなく、材内の密度分布観察を利用した含水率の推定⁶⁾、自由水の視覚化⁷⁾および腐朽の推定⁸⁾等の“間接的な観察”が報告されている。

そこで、本研究ではマイクロフォーカスX線CT装置を用いて、密度の違いを測定することで、不燃木材の薬剤分布が測定できると推定し、材内の薬剤分布を詳細に観察することを試みた。また一般的に不燃薬剤は吸湿性が高いため、乾湿繰り返し条件下では薬剤の溶出や白華現象が起こることが知られている⁹⁾。そこでこの現象について本方法を用いて観察することを検討した。

2 実験方法

2-1 供試材料

供試材料は、福岡県産スギ20(R)×100(T)×150(L) mmを用いた。気乾密度は0.40 g/cm³、含水率は13.5%であった。

2-2 不燃薬剤含浸処理

薬剤含浸処理は減圧加圧法により行った。試験片を薬剤に浸漬し、-0.9 kPaで1時間減圧後、0.7 MPaで1時間加圧した。約2週間風乾後、60℃の乾燥器中で恒量まで乾燥した。供試薬剤は市販の木材用不燃薬剤（主剤：グアニジンリン酸塩）を用いた。

2-3 耐候操作

不燃木材で起こる薬剤の溶出の様子を観察するため、

*1 インテリア研究所

*2 機械電子研究所

*3 九州大学

2-2で作製した試験片に対して湿潤・乾燥条件を繰り返した。図1のように、試験片を水平面に対して60°の角度で設置した。これを恒温恒湿器内に40℃、90% RHで24時間静置後、送風乾燥器内で60℃で24時間乾燥するサイクルを繰り返した。X線CT撮影をするため、任意のサイクル数において試験片を60℃の乾燥器中で恒量まで乾燥した。また溶出による薬剤量の減少を見るため試験体の重量を測定した。

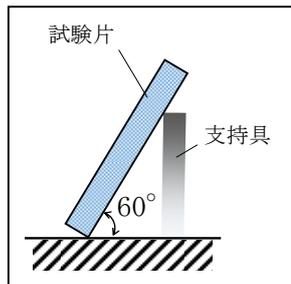


図1 試験片の設置方法

2-4 撮影条件および輝度値の分析

任意のサイクル数の試験片について、マイクロフォーカス X 線 CT 装置 (ニコン製, MCT225K) を用いて撮影を行った。CT 撮影は X 線源と検出器の間に試験片をセットし、試験片を 1 回転させて行う。回転時に多数の透視画像を取得し、その透視画像を画像データ処理することで試験片の内部構造を含めた 3 次元形状データを再構成する。X 線 CT 装置の X 線源は最小焦点寸法が 3 μm 、検出器は 16 bit 4 Mpixels F.P.D. である。撮影条件は、管電圧・管電流を 130 kV・160 μA 、S. I. D. (X 線源と X 線検出器間の距離) を 1150 mm、S. O. D. (X 線源と試験片の距離) を 584 mm、回転時に取得する透視画像の枚数を 1200 枚とした。取得した 2000×2000×2000 個の立方体形状のボクセル (ボクセルサイズ 0.102 mm, 32 bit) で構成される 3 次元形状データを 3 次元データ解析ソフトである VGStudioMax2.2 で読み込み、その 3 次元形状データから 0.102 mm 間隔で書き出した 16 bit のスライス画像で解析を行った。解析では、NIH (アメリカ国立衛生研究所) で開発されたオープンソースの画像処理ソフトである ImageJ1.47 を使用し、輝度値の分布を整理した。

3 結果及び考察

3-1 薬剤量の変化

含浸処理により試験片の重量は約 186 kg/m^3 増加し、これが薬剤量と考えられた。耐候操作により、試験片と実験容器の接地面において固形物が観察され、これは溶出した薬剤が固化したものと考えられた。図2に耐候操作による薬剤量の変化を示す。薬剤量は、サイクル数が増えるに伴って減少した。顕著な薬剤量の減少は初期に観察され、その後の減少は軽微であった。本実験では薬剤量が約 140 kg/m^3 まで減少し、その減少量は小さくないことから、溶出による薬剤量の減少は難燃性能に影響を与える可能性が推察された。

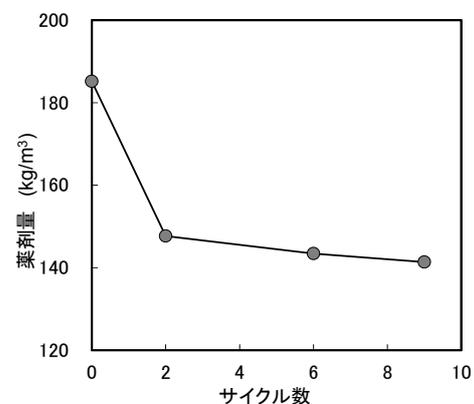


図2 耐候操作による薬剤量の変化

3-2 X 線スライス画像の観察

X線は照射された物体の密度に応じて遮蔽されるため、X線CT画像は物体内部の密度分布を表していることになる⁵⁾。本実験のスライス画像はグレースケールで表示しており、密度が高い程相対的に白く表示される。スギ材では、細胞壁が密である晩材は細胞壁が疎である早材よりも相対的に密度が高い。本実験のスライス画像の表示は処理前の画像において密度が大きい晩材のみが白く写る、早材と晩材の差が明瞭な条件を選択した。図3に木口面の試験片内部のX線スライス画像を示す。(a) - (c)は木口面の端面より約2.1 mm内側部分のスライス画像で、(a)は含浸処理前、(b)は含浸処理後 (耐候操作なし)、(c)は耐候操作11サイクル後の試験片である。(b)では、全体的に白色化し、早材と晩材の差が不明瞭であることが観察された。これは材内で薬剤が固化し密度が増加したためである。耐候操作11サイクル後の(c)では(b)よりも部分的に白色化が弱くなっている。耐候操作により薬剤が溶出

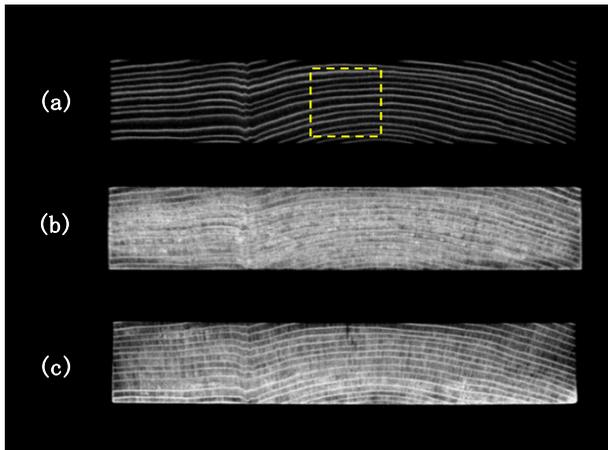


図3 木口面の試験片内部のX線スライス画像
(端面より約2.1mm 内側)

- (a) : 含浸処理前の木口面
- (b) : 含浸処理後（耐候操作なし）の木口面
- (c) : 耐候操作11サイクル後の木口面

し、密度が低下したことが原因と考えられる。

図4に板目面の試験片内部のX線スライス画像を示す。

(d)–(f)は処理後の板目面の木表側より約0.5 mm内側部分のスライス画像である。(e)で見られるように、前述の木口面と同様に、含浸処理が原因で全体の白色化が確認できた。また、木口付近（図の左右両端）と中心部（図の中央部）が特に白色が多く、材内で薬剤が均一でないことが確認できた。耐候操作11サイクル後の(f)では中心部の白色が薄くなっていることが観察された。これらの観察により、グレー値の分布または輝度値の分布によって薬剤の材内分布を把握できることが示唆された。

3-3 材内分布の把握

本実験では木口面および板目面において 0.102 mm 間隔の連続したスライス画像を取得したので、これらのスライス画像を用いて輝度値の分布を整理した。図5に木材の繊維方向（L方向）の平均輝度値の変化を示す。この平均輝度値は、木口面のスライス画像の中央部（図3(a)の枠内）の輝度値を平均した値を示している。処理後、平均輝度値はL方向において全体的に増加していること、及び輝度値が中心付近で高く、端面に向かって減少し、端面付近で高くなり最大値を示すことが確認された。薬剤量と輝度値に相関があるならば、端面付近での最大値は乾燥過程において木口

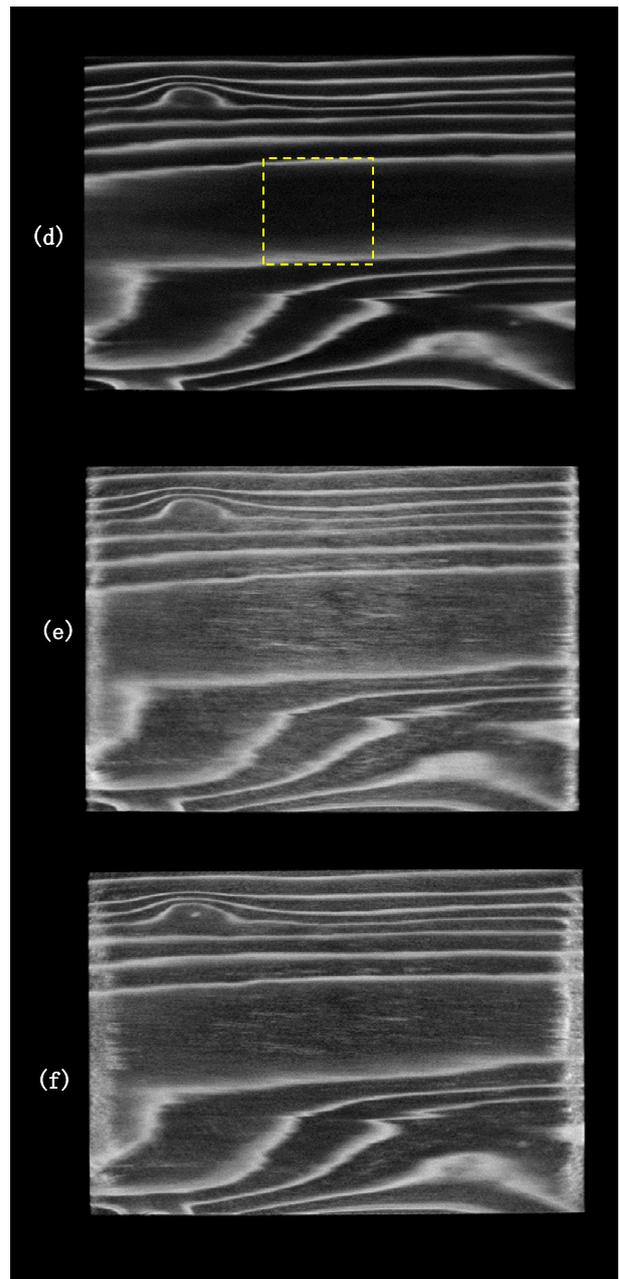


図4 板目面の試験片内部のX線スライス画像
(端面より約0.5 mm内側)

- (d) : 含浸処理前の板目面
- (e) : 含浸処理後（耐候操作なし）の板目面
- (f) : 耐候操作 11 サイクル後の板目面

面から水が蒸発した際、薬剤成分も移動し濃縮された現象を示していると考えられる。耐候操作2サイクル後において、木口部分を除く全体で輝度値の低下が観察されたが、その後の耐候操作では顕著な変化は観察されなかった。3-1で観察されたような、初期の薬剤量の顕著な減少とその後の軽微な減少が反映されていると考えられる。

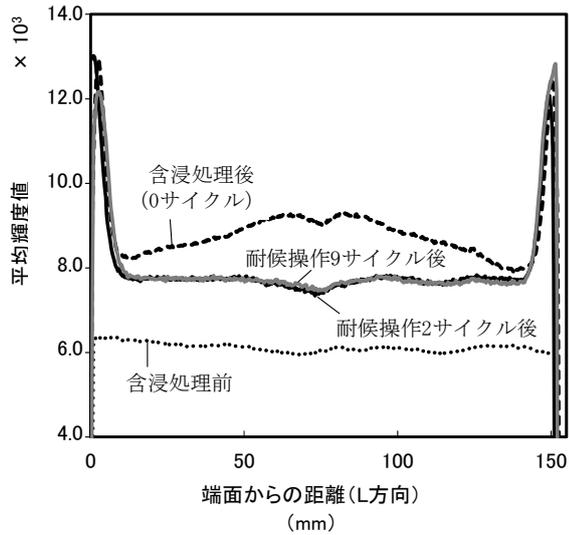


図5 L方向の平均輝度値の変化
(図3 (a)の枠内部分)

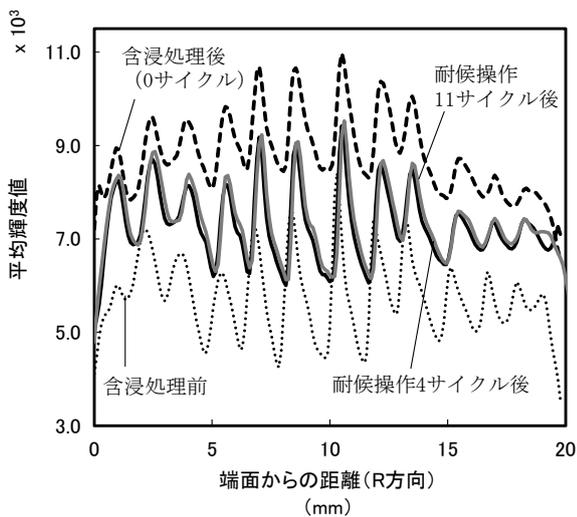


図6 R方向の平均輝度値の変化
(図4 (d)の枠内部分)

図6に半径方向(R方向)の平均輝度値の変化を示す。この平均輝度値は、板目面のスライス画像の中央部(図4(d)の枠内)の輝度値を平均した値を示している。平均輝度値の上昇と下降の繰り返しが見られるがこれは早材と晩材が繰り返されるためである。処理後、輝度値は処理前と比較して全体的に上昇しており、試験片の中心部分の早晚材の両方に薬剤が存在していることが推察された。耐候操作後、上述のL方向と同様に輝度値の低下が見られ、薬剤量も減少していると推察された。

4 まとめ

本方法により、輝度値によって薬剤の材内分布把握の可能性が示された。また、輝度値を解析することにより不燃木材で問題となっている薬剤の溶出を観察することができた。しかし、本報告が実験的な試みであるため、解析方法についてはさらなる検討が必要である。

マイクロフォーカスX線CT装置は価格が高く測定に時間を要することから、不燃木材の生産現場における利用は困難であり、装置が比較的安価で測定時間も短い、赤外線、高周波および超音波等を用いた非破壊装置の方が工業的利用に適すると考えられる。よって本方法はこれらの装置を用いた管理方法の開発のための検証用として有用であると思われる。

5 参考文献

- 1) 菊地伸一：木材保存, 38(1), pp. 2-6 (2012)
- 2) 河原崎政行, 菊池伸一, 田坂茂樹, 土橋常登, 鈴木秀和：北海道立総合研究機構林産試験場報, 541, pp. 17-24 (2012)
- 3) 上川大輔：木材保存, 39(2), pp. 78-85 (2013)
- 4) 中村昇, 谷川信江：建築学会大会学術講演概要集, pp. 131-132 (2012)
- 5) 近藤佳秀：木材工業, 67(3), pp. 102-107 (2012)
- 6) 前田啓, 太田正光, 桃原郁夫：木材工業, 70(4), pp. 153-157 (2015)
- 7) 洪晶美, 奥村正悟：日本木材学会大会研究発表要旨集(完全版)(CD-ROM), 63, ROMBUNNO. A28-P-AM07 (2013)
- 8) 前田啓, 太田正光：日本木材加工技術協会年次大会講演・研究発表要旨集, 31, pp. 20-21 (2013)
- 9) 河原崎政行, 平林靖：木材保存, 40(1), pp. 17-24 (2014)

マグネシウム合金の電解研磨処理に関する研究

南 守*1 御船 隆*2

Research on Electropolishing Treatment of Magnesium Alloy

Mamoru Minami and Takashi Mifune

電解液にエチレングリコール、メタンスルホン酸、n-ブチルアミン混合溶液を用い、電解液の組成、電解研磨条件（電圧、温度、時間）を変化させ、AZ91マグネシウム合金の電解研磨を行った。その結果、電解液の組成、電解研磨条件を適切に制御することで、AZ91マグネシウム合金に対し光沢に優れた電解研磨が可能であることが明らかとなった。

1 はじめに

マグネシウムは実用金属の中で最も軽量であり、さらにその合金は、比強度が高く、鑄造性、寸法安定性、振動吸収性、電磁波シールド性、リサイクル性に優れた特性を有している^{1),2)}。そのため、携帯電話やデジタルカメラなどの携帯家電の分野では、製品の軽量化に寄与する材料としてマグネシウム合金の適用が拡大している。現在、携帯家電の開発競争は激化しており、マグネシウム合金についても、金属光沢などの金属質感を活かした製品開発への要望が強くなっている。

金属材料に光沢を付与する手法は、機械的研磨法（バフ研磨、バレル研磨等）と電気化学的研磨法（化学研磨、電解研磨等）に分類できる。マグネシウム合金の場合、機械的研磨法では、研磨で発生する微粉に発火の危険性があるため、安全性を考慮すると電気化学的研磨法が適していると考えられる。電気化学的研磨法の中でも電解研磨法は、電気化学的に金属を溶解させるため、汚れ、異物、加工変質層及び残留応力の発生もなく、また、不動態皮膜ができるため耐食性は研磨前に比べて上昇するという利点がある。

マグネシウム又はマグネシウム合金への電解研磨事例として、過塩素酸、エタノール溶液を利用した電解研磨法³⁾、エチレングリコール、塩化ナトリウム溶液を利用した電解研磨法⁴⁾、メタンスルホン酸、1, 2-プロパンジオール、シクロヘキサノール溶液を利用した電解研磨法⁵⁾等が報告されている。しかし、いずれの電解研磨法も携帯家電等で広く使われているAZ91マグネシウム合金に対する適合性について、十分な評価

は行われていない。

本研究では、マグネシウム固溶体の母相（以下「 α 相」と記す。）中に第2相として $Mg_{17}Al_{12}$ 化合物相（以下「 β 相」と記す。）を介在した組織であるAZ91マグネシウム合金に電解研磨処理を行い、研磨後の金属表面を目視、走査型電子顕微鏡、光沢計にて評価し、金属光沢の高い表面が得られる最適な電解液、電解研磨条件の検討を行った。

2 研究、実験方法

2-1 研磨試料

実験には、70 mm×30 mmに切断した板厚3 mmの日本マグネシウム協会製AZ91標準試験片を用いた。試験片は、耐水研磨紙にて#2000まで研磨後、アセトンで超音波洗浄し、フッ素樹脂製テープでマスキングすることにより研磨面積を30 mm×20 mmの大きさに調整し試験に供した。

2-2 実験装置

電解研磨槽として100 mLのビーカーを用い、研磨試料を陽極に、SUS304ステンレス板を陰極に配置した。電極間距離は30 mmとした。また、電解液は冷却加熱装置により温度管理を行い、電解液の攪拌にはマグネチックスターラーを利用した。

2-3 試料評価

試料表面の観察には走査型電子顕微鏡（（株）エリオニクス製、ERA8800、以下「SEM」と記す。）を用いた。試料表面の元素分析には電子線マイクロアナライザー（日本電子（株）製、JXA-8200、以下「EPMA」と記す。）を用いた。研磨面は、目視による外観観察及び光沢計（日本電色工業（株）製、PG-II M）による

*1 機械電子研究所

*2 (株)正信

JIS-Z8741-1997 に基づいた 60 度鏡面光沢にて評価した。

2-4 電解液

電解液には、エチレングリコール、メタンスルホン酸、*n*-ブチルアミン混合溶液を用いた。電解液中のメタンスルホン酸と *n*-ブチルアミンのモル濃度（以下「濃度」と記す。）を変化させ電解研磨の効果を比較検討した。

2-5 電解研磨条件

電圧値は 25～80 V で、電解液設定温度は 10～40℃、電解時間は 5～15 分で実験した。なお、攪拌は電解浴の中央に渦が生じない程度の速度にて行った。

3 結果と考察

3-1 電解液

電解液中のメタンスルホン酸と *n*-ブチルアミンの濃度比を 1 : 1 とし、濃度を変化させた各種電解液を用いて、電圧 40 V、電解液設定温度 15℃、電解時間 5 分の条件にて電解研磨処理を行った。処理前後の 60 度鏡面光沢に及ぼす電解液濃度の影響を図 1 に示す。処理後の 60 度鏡面光沢は、濃度 0.6 mol/L までは処理前より低い値を示すものの、濃度増加とともに増加傾向を示し、濃度 1.1 mol/L 以上では、60% 台の値を示した。目視による研磨面の観察から、濃度 0.6 mol/L 以下では、一部もしくは全面が変色し、研磨とは言い難い仕上がりの表面が観察され、濃度 0.7 mol/L 以上では、いずれも金属光沢を呈する研磨面が観察された。

研磨効果が認められなかった電解液の代表例として濃度 0.1 mol/L の電解液を、金属光沢が得られた電解液の代表例として濃度 1.5 mol/L の電解液を用いて、それぞれ電解研磨した試料の処理前後の SEM 観察結果を図 2 に示す。両試料ともに、処理前は耐水研磨紙による研磨傷が見られた。濃度 0.1 mol/L の電解液を用いて電解研磨した試料からは、 α 相の優先的な溶解によって β 相が網目状に残存した凹凸のある表面が観察された。なお、濃度 0.2～0.6 mol/L の試料においても同様な表面が観察された。このことから濃度 0.6 mol/L 以下では α 相、 β 相の物理的特性による違いから α 相のみが選択的に溶解されるため表面粗さが増加し金属光沢が得られないことが分かった。一方、濃度 1.5 mol/L の電解液を用いて電解研磨した試料からは、 α 相、 β 相ともに溶解が進行した平滑な表面が観察さ

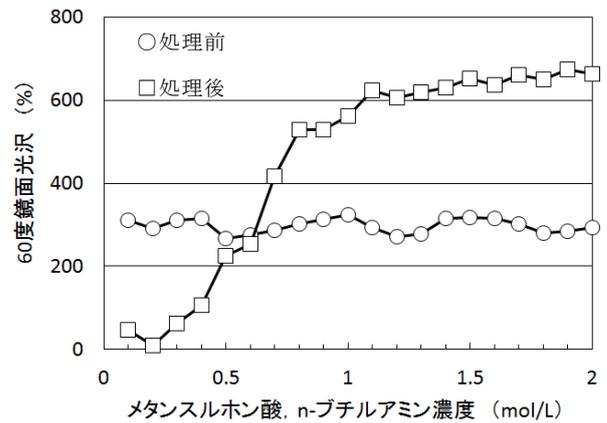


図 1 60 度鏡面光沢に及ぼす電解液濃度の影響

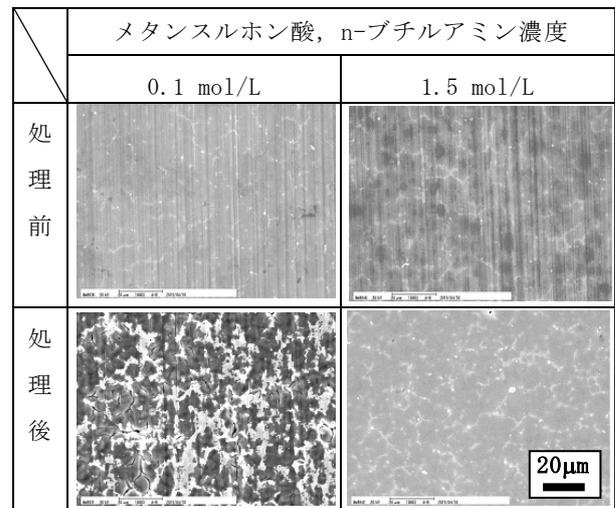


図 2 処理前後の SEM 観察結果

れた。これは、濃度 0.7 mol/L 以上の試料においても同様な結果であった。このことから、濃度 0.7 mol/L 以上では、金属組織に起因する不均一溶解が抑制され、表面粗さが低下するため金属光沢が得られることが明らかとなった。

次に、電解液中のメタンスルホン酸濃度を 1.5 mol/L とし、*n*-ブチルアミン濃度を変化させた各種電解液を用いて電圧 40 V、電解液設定温度 15℃、電解時間 5 分の条件にて電解研磨処理を行った。処理前後の 60 度鏡面光沢に及ぼす *n*-ブチルアミン濃度の影響を図 3 に示す。処理後の 60 度鏡面光沢は、*n*-ブチルアミン濃度の増加とともに増加し、濃度 1.5～1.8 mol/L で概ね一定値を示した後、濃度 1.9 mol/L 以上では著しく減少した。目視による研磨面の観察から、濃度 0.5～1.8 mol/L では、いずれも金属光沢を呈する研磨面が観察され、1.9 mol/L 以上では一部もしくは全面が荒れた表面が観察された。なお、濃度 0.5～1.5 mol/L に

において60度鏡面光沢が濃度の増加とともに増加するのは、強酸性のメタンスルホン酸による試料溶解反応が抑制され素地の荒れが減少したことによるものと考えられる。

研磨効果が認められなかった濃度2.4 mol/Lで電解研磨した試料の処理後のEPMA面分析結果を図4に示す。2次電子像、元素分析結果から、試料表面は下地の金属組織とは無関係にアノード溶解し凹凸が形成され、試料凸部は凹部と比べ酸素濃度が高いことが分かった。この分析結果から、表面に凹凸が形成されたのは、試料が電解液中で酸化、すなわち不動態化し、形成された皮膜の組成、構造等の違いが試料溶解速度に差を生じさせたためと推察される。なお、濃度1.9～2.1 mol/Lの試料においても同様な分析結果であった。

以上に示したように、電解液中のメタンスルホン酸とn-ブチルアミンの濃度を変化させ研磨効果を比較検討した結果、メタンスルホン酸、n-ブチルアミンの濃度を制御することで、金属組織に起因する不均一溶解が抑制され、複雑な組織を有するAZ91マグネシウム合金でも電解研磨可能であることが明らかとなった。

これまでの結果から、高光沢な仕上がりという点ではメタンスルホン酸濃度1.5 mol/L、n-ブチルアミン濃度1.7 mol/Lの電解液が最も良い結果を示したため、上記電解液を用いて、更に詳細な電解研磨条件の検討を行った。

3-2 電解研磨条件

3-2-1 電圧

電解液設定温度10℃、電解時間5分、電圧25～80 Vの条件にて電解研磨した試験片の60度鏡面光沢測定結果を図5に示す。60度鏡面光沢は、電圧が増加するに従って徐々に増加した。電圧が高くなるとマグネシウム合金の溶解が促進され、耐水研磨紙による研磨傷が減少し表面の平滑化が進んだためと考えられる。ただし、高電圧で電解研磨した試料は発熱による温度上昇から研磨面に形成される粘液層⁶⁾が安定して保持できなくなるため、良好な研磨結果を得るには電解液温度の管理に注意が必要である。

3-2-2 電解液温度

電圧40V、電解時間5分、電解液設定温度10～40℃の条件にて電解研磨した試験片の60度鏡面光沢測定結果を図6に示す。60度鏡面光沢は、10～30℃までは温度上昇に伴い増加し、40℃で低下した。一般的に、電解

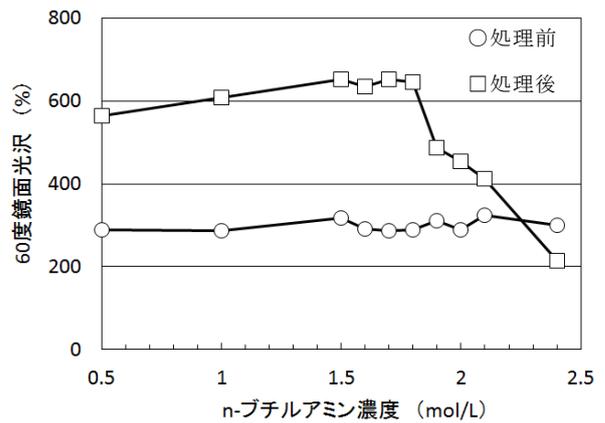


図3 60度鏡面光沢に及ぼすn-ブチルアミン濃度の影響

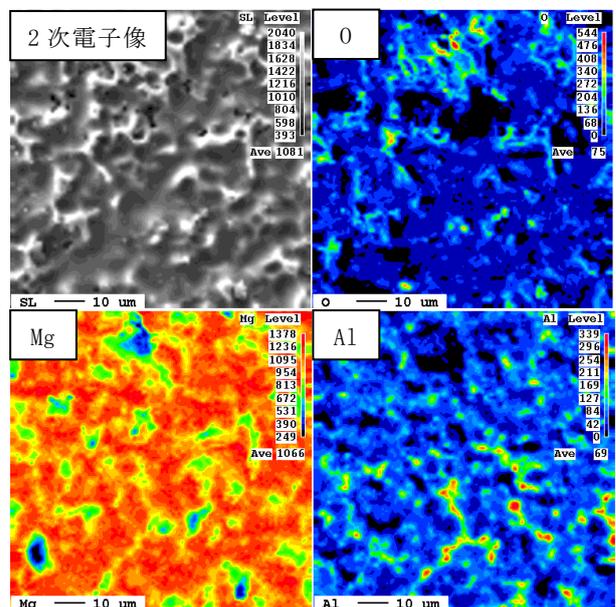


図4 EPMAによる元素分析結果

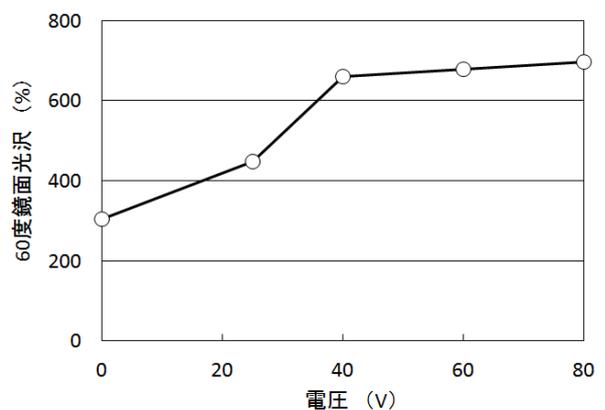


図5 60度鏡面光沢に及ぼす電圧の影響

液温度が上昇すると電解液の粘性が低下し、アノードに密着している粘液層中の金属イオンが拡散し易くな

る⁷⁾。このことから、30℃までは粘液層が安定して保持されるため、温度上昇とともに金属イオン拡散速度すなわち研磨速度が上昇し、60度鏡面光沢は増加した。しかし、40℃になると粘液層が安定して保持し難くなり、研磨状態が得られずエッチ状態となるため60度鏡面光沢は低下したと考えられる。したがって、良好な研磨結果を得るためには、電解液温度を30℃以下に保持する必要がある。

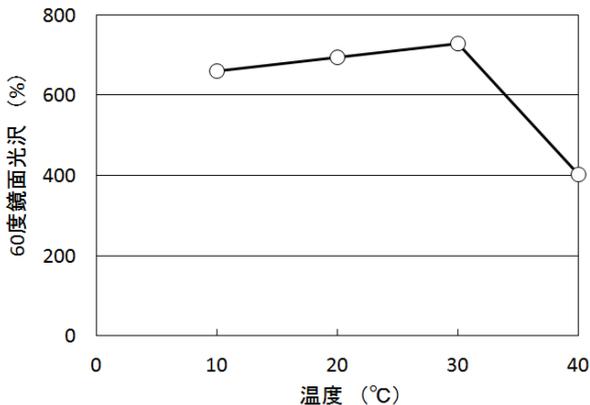


図6 60度鏡面光沢に及ぼす温度の影響

3-2-3 時間

電圧40 V、電解液設定温度10℃、電解時間5～15分の条件にて電解研磨した試験片の60度鏡面光沢測定結果を図7に示す。60度鏡面光沢は通電開始直後に急激に増加し、その後ゆるやかに増加した。電解時間とともに耐水研磨紙による研磨傷が減少し光の乱反射が抑えられるため、鏡面光沢は増加したものと考えられる。

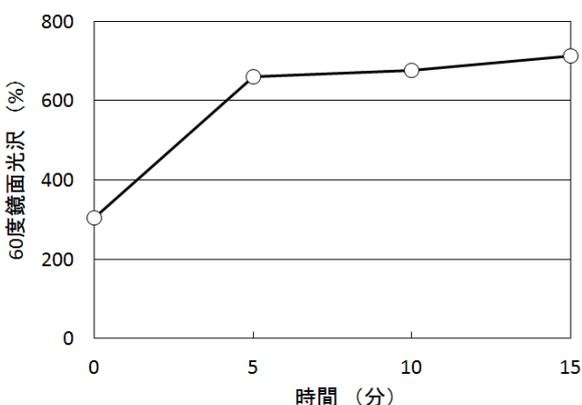


図7 60度鏡面光沢に及ぼす時間の影響

3-3 研磨性能

電解液、電解研磨条件を最適化し電解研磨した試験片の外観を図8に示す。試験片には背景の定規が鮮明に映し出されており、組織が均一に溶解することで光沢の高い電解研磨面を実現できることが確認できた。



図8 電解研磨後試験片外観写真

4 まとめ

AZ91マグネシウム合金の電解研磨に適用できる電解液の開発を試み、電解液の組成と電解研磨条件の検討を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) エチレングリコールにメタンスルホン酸とn-ブチルアミンを適量添加することにより、金属組織に起因する不均一溶解を抑制することができ、AZ91マグネシウム合金の電解研磨が可能であることが明らかとなった。
- (2) AZ91マグネシウム合金に対して開発した電解液を用い電解研磨条件を最適化することにより、光沢の高い表面が得られることが明らかとなった。

5 参考文献

- 1) マグネシウム加工技術, pp.12-33, コロナ社 (2004)
- 2) マグネシウム技術便覧, pp.55-65, カロス出版 (2007)
- 3) マグネシウム技術便覧, p.341, カロス出版 (2007)
- 4) 出口貴久, 坂口雅章, 高谷松文: 埼玉県産業技術総合センター研究報告, N0.6, pp.110-114 (2008)
- 5) ポリグラット ゲーエムバーハー: 特開2008-121118 (2008)
- 6) 間宮不二雄, 山口裕, 渡辺與七: 化学研磨と電解研磨, pp.10-17, 槇書店 (1997)
- 7) 沖猛雄: 金属電気化学, pp.176-184, 共立出版 (1991)

高張力鋼板用プレス金型の表面処理と摺動特性に関する研究

阿部 幸佑*1

Research on Surface Treatment and Friction Property of Pressing Die for High Tensile Strength Steel Sheet

Kosuke Abe

高張力鋼板の適用に伴う成形性や型寿命の低下を改善する目的で、プレス金型には種々の表面処理が施される。その効果は、一般に摩擦試験によって評価可能であるが、表面性状、被加工材や金型の鋼種、潤滑剤の種類、面圧及び摺動速度などの諸因子の影響を系統立てて評価する試みはあまりなされていない。本研究では、実機でのプレス成形に即した評価が可能な板引抜き式摩擦試験を用いて、主に表面処理を中心とした諸因子の摺動特性への影響を調査した。その結果、硬質CrめっきやCVDによるTiC被膜処理などが低面圧領域での潤滑に優れること、ショットブラストによる表面形状制御及び低温窒化の複合処理が他の処理法に比べ優れた耐荷重性能を発揮することなど有用な知見を得た。

1 はじめに

自動車部品などに使用される高張力鋼板の割合は、近年、増加傾向にある。これに伴い生じる成形性や金型寿命低下の課題を改善する目的で、金型表面には、硬質皮膜の形成、窒素の浸透拡散、潤滑油保持のための表面形状制御など、種々の表面処理が適用されている。これらの表面処理の効果は、摩擦試験によって評価できるが、表面性状、被加工材や金型の鋼種、潤滑剤の種類、面圧、摺動速度などの諸因子の影響を系統立てて評価する試みはあまりなされていない。特に表面処理に関しては、多くの摩擦試験において、焼入焼戻しのみ施した工具が使用されている実態があり、その影響は、他の因子以上に十分な把握がなされていない。そこで本研究では、実機でのプレス成形に即した評価を行うことが可能な板引抜き式摩擦試験によって、主に表面処理を中心とした諸因子の摺動特性への影響を調査することを目的とした。

2 実験方法

2-1 供試材

金型試料として、汎用的な冷間金型用工具鋼 (JIS-SKD11) 及び高性能冷間ダイス鋼 (日立金属 (株) 製, SLD-MAGIC) を用いた。市販材を長さ15 mm, 幅30 mm, 厚さ5 mmの板状に切り出し、相手材と接触する面を算術平均粗さ0.8 μm に仕上げた。続いて、金型試料表

面に対して種々の表面処理を施した。表面処理条件は、CVDによるTiC被膜処理 (以下「CVD処理」という。), PVDによるCr窒化物系被膜処理 (以下「PVD処理」という。), ショットブラストによる表面形状制御及び低温窒化の複合処理¹⁾ (以下「ショット+窒化処理」という。) 及び硬質Crめっき処理 (以下「Crめっき」という。) の4水準とした。

2-2 摩擦試験

表面処理をはじめとする諸因子が摺動特性に及ぼす影響を評価するため、(株) 島津製作所製万能試験機 AG-100kNXならびに摩擦摩耗試験用治具を用いて、板引抜き式摩擦試験を行った。摩擦試験の概略を図1に示す。相手材となる引抜鋼板には自動車骨格部品に適用される引張強さ590 MPa級, 780 MPa級及び980 MPa級高張力鋼板を用いた。短冊状に加工した幅20 mm, 長さ320 mm, 厚さ1.0 mmの引抜鋼板に潤滑油を塗布した後、金型試料によって所定の押付荷重を負荷した状態で、鉛直上向きに試験片を引抜いた。このときの押付荷重及び引抜荷重から摩擦係数を求めた。また、摺動距離は150 mmとし、押付荷重は面圧が10~100 MPaになるよう2.83~29.7 kNの範囲、摺動速度を18~600 mm/minの範囲で変化させた。潤滑油にはプレス加工油 (日本工作油 (株) 製, G-3171) を用いた。

*1 機械電子研究所

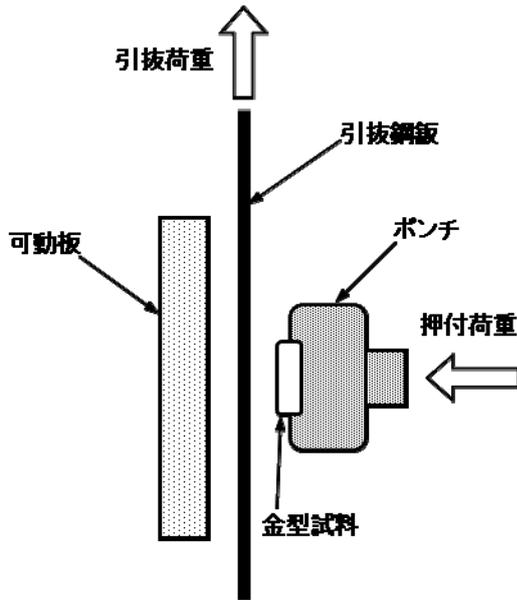


図1 板引抜き式摩擦試験の概略

3 結果と考察

3-1 摺動特性に及ぼす被加工材及び金型材質の影響

各表面処理条件における引抜鋼板の鋼種と摩擦係数の関係を図2に示す。ほぼ全ての表面処理条件において、引抜鋼板の強度が高くなるにつれて摩擦係数が減少した。表面硬度の低い材料ほど、摺動時に微細な凹凸の塑性変形が生じ易く、真実接触面積が増加、あるいは相手材の表面凹凸による掘起こしのため、摩擦抵抗が増大することが経験的に知られている²⁾。一般に、引張強さが高い材料は硬さも高いため、図2に示した引抜鋼板の鋼種変更に伴う摩擦係数の変化は妥当な傾向であると考えられる。

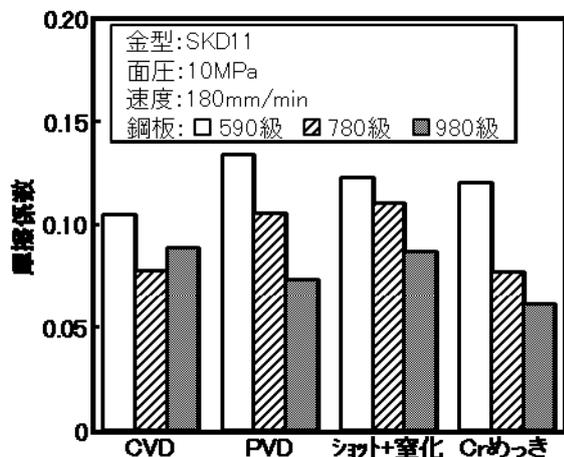


図2 引抜鋼板の鋼種と摩擦係数の関係

CVD及びショット+窒化処理における金型試料の鋼種と摩擦係数の関係を図3に示す。CVD処理、780 MPa級鋼板の場合を除けば、金型鋼種をSKD11からSLD-MAGICに変更することで摩擦係数が減少した。また、各表面処理における摩擦係数減少率はショット+窒化処理の方が大きかった。摩擦係数減少率に比較的大きな差が生じた原因としては、CVD処理が被膜処理、ショット+窒化処理が浸透拡散処理（非被膜処理）であることが一因と考えられる。すなわち、CVD処理後の摺動特性は、表面に形成されたTiC皮膜の特性に強く依存し、金型鋼種の影響は比較的小さい。この傾向は、同じく被膜処理であるPVD及びCrめっき処理の試験結果にも見られた。一方、ショット+窒化処理は、母材の特性をベースとして特性を向上させる手法であるため、金型鋼種の変更が摺動特性に比較的大きな影響を及ぼしたものと推察する。

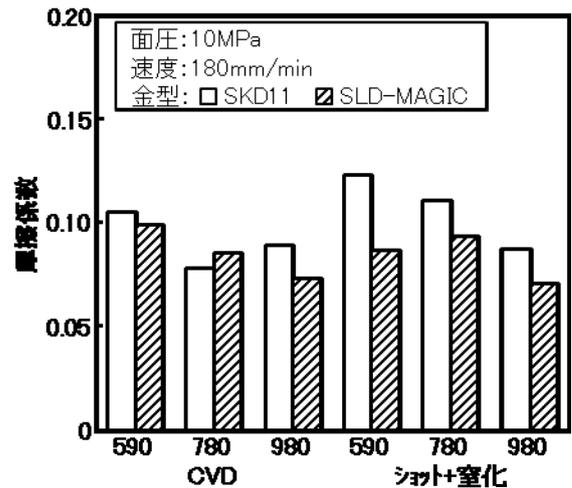


図3 金型試料の鋼種と摩擦係数の関係

3-2 摩擦係数の面圧依存性

引抜鋼板に780 MPa級鋼板、金型試料にSKD11を用い、摺動速度を180 mm/minとした場合の各表面処理条件における面圧と摩擦係数の関係を図4に示す。9.4 MPaの低面圧における摩擦係数は、Crめっき及びCVD処理が0.08以下と小さく、PVD及びショット+窒化処理は0.10以上の比較的大きい値を示した。また、ショット+窒化処理を除く条件において、面圧増加に伴い、徐々に摩擦係数が増加した。特にCrめっき処理ではこの傾向が顕著に表れた。一方、ショット+窒化処理においては、面圧増加に伴い、徐々に摩擦係数が減少し、

99.0 MPaの高面圧においてはCVD処理条件をわずかに下回る小さな値をとった。小豆島ら^{3,4)}は、ダル仕上げした鋼板の摺動試験において、高面圧負荷時に摩擦係数が低下すると報告している。これは、表面に形成された凹凸が油だまりとして潤滑油を保持し、高面圧負荷時にそれを供給するマイクロ塑性流体潤滑⁵⁻⁷⁾の効果による現象と見られている。また、筆者ら⁸⁾は、表面凹凸形状の変化が摺動特性に及ぼす影響について調査し、高面圧負荷時に「油だまり効果」を発揮するためには、表面粗さの小さなものよりも、意図的に緻密な凹凸を付与した工具の方が適することを見出している。本研究におけるショット+窒化処理の摩擦試験結果はこの知見とよく一致している。一方でCVD処理条件では、ラップ仕上げにて表面形状を平滑化しているため、潤滑油トラップが少なく、油だまり効果は得られていないが、PVD及びCrめっき処理条件と比較すると、面圧増加に伴う摩擦係数の大幅な上昇も見られず、低面圧から高面圧領域にわたって優れた摺動特性を発揮した。

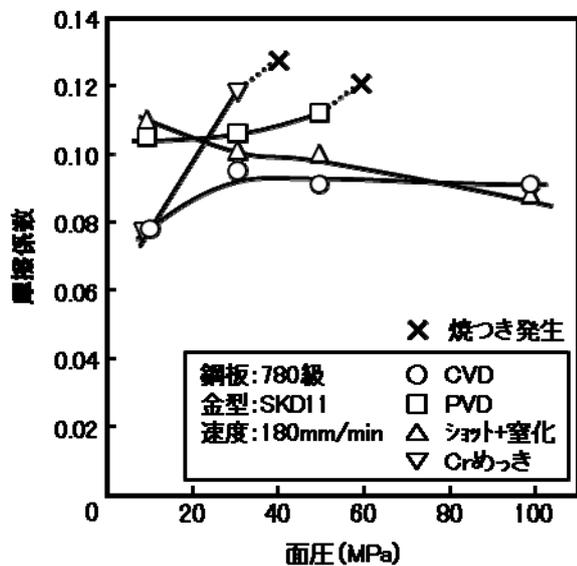


図4 面圧と摩擦係数の関係

3-3 耐荷重性能

各表面処理条件での摩擦試験における焼つき（またはかじり）発生の有無を図5にまとめて示す。本研究における表面処理条件の中では、全条件においてかじりが発生しなかったショット+窒化処理が最も耐荷重性能に優れ、CVD及びPVDがそれに続き、Crめっきが最も劣っていることが分かる。図4及び図5から、ショット

ト+窒化処理は、高面圧下での摺動に特化して性能を発揮する処理であると考えられる。

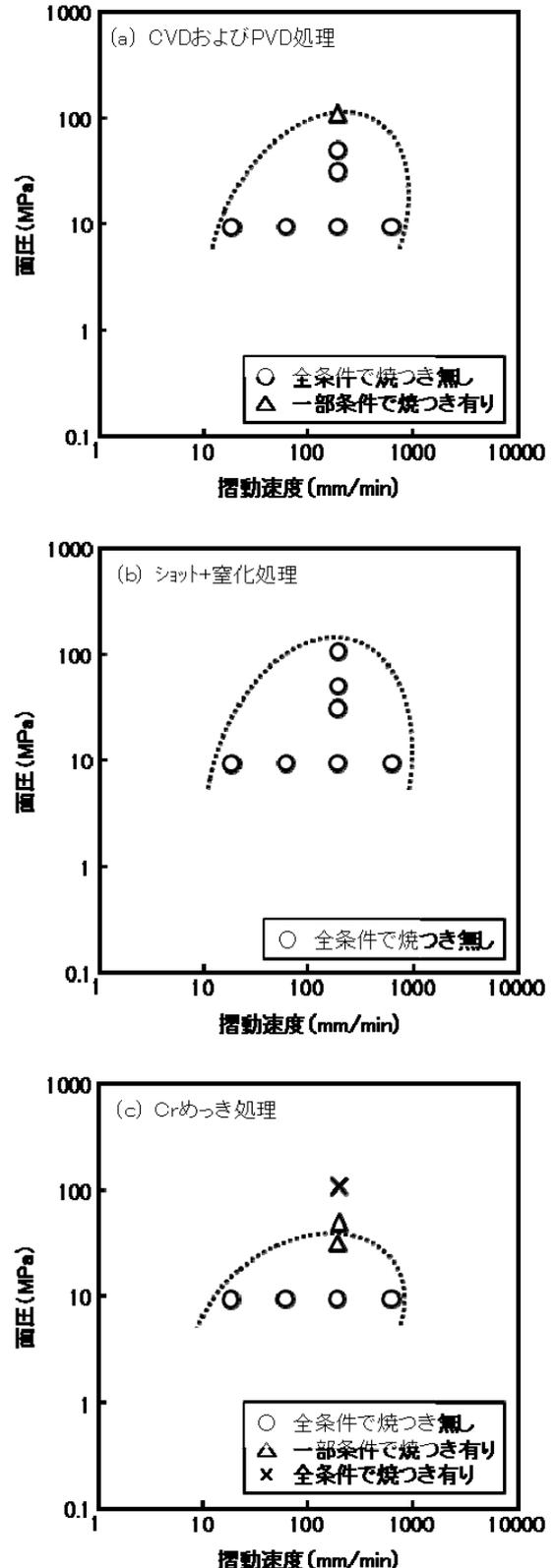


図5 各条件での摩擦試験における焼つき発生の有無

4 まとめ

本研究では、板引拔式摩擦試験によって、主に表面処理を中心とした諸因子の摺動特性への影響を調査した結果、以下の知見を得た。

(1) 引抜鋼板の強度が高くなるにつれて摩擦係数は減少した。

(2) 金型試料を SKD11 から SLD-MAGIC に変更することで摩擦係数は減少した。また、その際の減少率は、被膜処理に比べて非被膜処理の方が大きくなる傾向が見られた。

(3) 低面圧領域での摩擦係数は、硬質 Cr めっき及び CVD による TiC 被膜処理が小さい値を示し、高面圧領域では CVD による TiC 被膜処理及びショットブラストによる表面形状制御と低温窒化の複合処理が小さい値を示した。また、ショットブラストによる表面形状制御と低温窒化の複合処理では面圧増加に伴い摩擦係数が減少し、それ以外の条件では面圧増加に伴い増加した。

(4) ショットブラストによる表面形状制御及び低温窒化の複合処理が最も優れた耐荷重性能を発揮することが明らかとなった。

以上の知見から、プレス金型の表面処理に当たっては、種々の処理方法の特徴を理解した上で、適切な処理を選択することが重要であることが改めて確認されたといえる。

謝辞

本研究にご協力頂いた高熱炉工業（株）の廣瀬友行社長、エジソン熱処理（株）の山下芳隆社長及び九州大学の古君修教授に深く感謝いたします。

5 参考文献

- 1) M. Aramaki, N. Yamada, O. Furukimi : ISIJ International, 51, pp.1137-1141(2011)
- 2) 横山良彦, 渡辺孝一 : NACHI-BUSINESS news, 9(D2), pp. 1-7(2005)
- 3) 小豆島明, 内田泰亮, 今井清志, 山岸一二三 : 塑性と加工, 37巻(430号), pp. 1149-1154(1996)
- 4) 小豆島明, 佐藤正俊 : 塑性と加工, 38巻(437号), pp. 561-565(1997)
- 5) T. Mizuno, M. Okamoto : Journal of Lubrication Technology, 104, pp. 53-59(1982)

- 6) 阮鋒, 工藤英明, 坪内昌生, 堀隆弘 : 塑性と加工, 28巻(312号), pp. 41-48(1987)
- 7) 小豆島明, 坪内昌生, 工藤英明, 古田憲明, 峯村憲 : 塑性と加工, 30巻(347号), pp. 1631-1638(1989)
- 8) K. Abe, H. Fukaura, M. Aramaki, O. Furukimi : HTM Journal of Heat Treatment and Materials, 70(1), pp. 26-32(2015)

めっき排水からの有価金属回収と再資源化に関する研究

古賀 弘毅^{*1} 山田 登三雄^{*2} 御船 隆裕^{*2} 吉玉 和生^{*3} 森 浩一^{*4} 砂場 徹^{*5}

Development of Recovery and Recycle Technology of Valuable Metals in Plating Waste Water

Hiroki Koga^{*1}, Tomio Yamada^{*2}, Takahiro Mifune^{*2}, Kazuo Yoshitama^{*3}, Koichi Mori^{*4} and Toru Sunaba^{*5}

めっき排水からの有価金属回収技術について検討し、製錬原料へのリサイクル可能性を評価した。本研究では亜鉛、錫、ニッケルの三種類の金属について検討した。金属の回収は、めっき排水を系統分離し、他の金属の混入をできる限り排除した排水について、水酸化ナトリウム溶液で中和沈殿することにより行った。それぞれの金属は水酸化物として回収され、いずれの回収物もドライベースで目的金属を50%以上含有しており、製錬原料として求められる品位を満足した。また、ニッケルについては回収物を硫酸溶解することで再びめっき液原料として工場内リサイクルできることがわかった。

1 はじめに

めっき工程で生じる金属成分を含んだ排水はそのまま敷地外へ放出できないため、多くのめっき事業者は排水から重金属を除去して敷地外へ放出するための排水施設を設置するか、排水の貯蔵設備を設置して対応している。いずれの場合も最終的には産廃業者へ廃棄物の処理を委託することとなる。海洋汚染防止に関するロンドン条約の1996年議定書の批准により、我が国においても2007年より産業廃棄物の海洋投棄が全面禁止され、めっき廃棄物の処理は産廃処分場への埋め立てが中心となっている。めっき排水の処理には多くのコストが掛かるうえ、ここから生じる廃棄物には多くの有用な金属を含んでいることから、これらの金属リサイクルに関して、これまで多くの取組が行われてきた¹⁻¹⁴⁾。本研究では、電気めっき排水の分別と中和沈殿処理を活用しためっき排水からの有価金属の回収について検討したので報告する。

2 実験方法

2-1 回収金属の選定

亜鉛めっきジンケート浴ライン、ニッケルめっきワット浴ライン、錫めっき硫酸錫浴ラインから、それぞれ亜鉛、ニッケル、錫を回収することとした。

2-2 分別する排水の選定

試験に用いためっき排水及び廃液を表1に示す。めっきラインから排出される排水及び廃液を全て分析し、回収金属を多く含有し、その他の金属成分の混入が少ないものを選定した。分析にはICP発光分析装置((株)堀場製作所製、ULTIMA2C型)を用いた。

表1 選定しためっき排水・廃液

金属	排水	目的金属濃度
Zn	めっき後第一水洗水	1.04 g/l
	硝酸活性廃液	4.39 g/l
	硝酸活性水洗水	0.36 g/l
Sn	めっき後第一水洗水	0.78 g/l
	剥離槽廃液	2.76 g/l
Ni	めっき後第一水洗水	0.10 g/l

2-3 金属の回収方法

分別した排水に含まれる金属を中和沈殿法により水酸化物として回収した。中和剤には沈殿物に混入しにくい硫酸及び水酸化ナトリウムを使用した。中和条件を表2に示す。ニッケルについては、回収した水酸化

表2 試験した中和条件

金属	目標pH	中和剤	高分子凝集剤
Zn	10.5	H ₂ SO ₄ , NaOH	アニオン系
Sn	6.0	NaOH, H ₂ SO ₄	アニオン系
Ni	9.0	NaOH, H ₂ SO ₄	—

*1 機械電子研究所
*2 九州めっき工業組合
*3 吉玉精鍍(株)
*4 アスカコーポレーション(株)
*5 九州エンジニアリング(株)

ニッケルを工場内でめっき原料にリサイクルすることを検討するため、高分子凝集剤は使用しなかった。

また、めっきラインから連続的に金属を回収するため、図1に示す連続中和処理装置を製作した。水洗排水及び廃液は受槽に貯めて金属濃度を平準化し、ポンプにより毎分5 L程度の流速で装置へ導入した。沈降槽に沈殿した水酸化物はフィルタープレスにより脱水し回収スラッジとした。

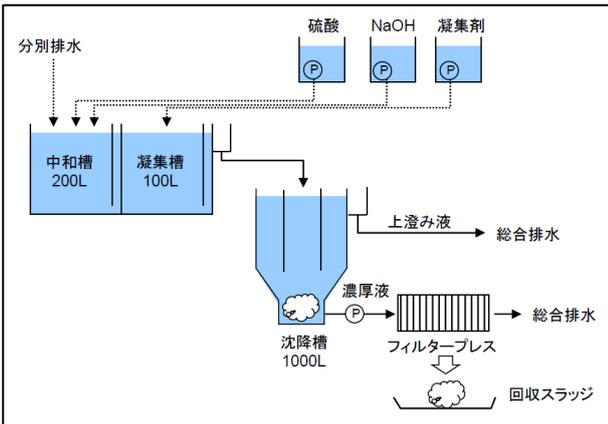


図1 試験用に製作した連続中和処理装置の概略図

2-4 回収スラッジの分析評価

回収スラッジの分析は、強熱減量試験（850℃、1時間）及び蛍光X線分析装置（株）リガク製、RIX3001型）を用いて行った。一般に金属スラッジは目的金属が50%以上含有され、禁忌成分が少なければ有価資源として取り扱われることが多い。そこで回収スラッジがこの基準を満足するか否かを評価した。

県内亜鉛めっき専門者のジンケート浴バレルラインをモデルとした。めっきラインのフロー図を図2 (a) に示す。このうち亜鉛濃度が高く、その他の成分の混入が少ない「③めっき後水洗排水」、「④硝酸活性老廃液」及び「⑤硝酸活性後水洗排水」を分別し、これらから亜鉛を回収することとした（図2 (b) 参照）。亜鉛は中和沈殿処理により水酸化物とし、フィルタープレスにより固液分離して回収した。

3-1-2 回収した亜鉛スラッジの組成

回収した亜鉛スラッジの組成分析結果を表3に示す。ドライベースで亜鉛含有量が50%を超え、かつクロムが微量であった。この亜鉛スラッジについて製錬業者へ評価を依頼したところ、有価買取基準を満足した。

表3 亜鉛スラッジの組成分析結果(単位:質量%)

成分	Ca	Cr	Fe	Mg	Si	Zn	others
含有量	1.95	0.03	0.18	0.80	4.37	57.8	34.9

3-1-3 亜鉛回収による産廃スラッジ削減効果

排水から亜鉛が回収できれば総合排水に流れる金属の総量を減らすことができ、廃棄するめっきスラッジを減量することができる。本手法を導入した亜鉛めっき専門者の亜鉛回収前後での廃棄スラッジ量の変化を図3に示す。装置導入前は年間約180トンであったが、導入後は約110トンに減少した。廃棄コストをトン当たり3万円と想定すると、年間約200万円のコストダウンにつながると考えられる。

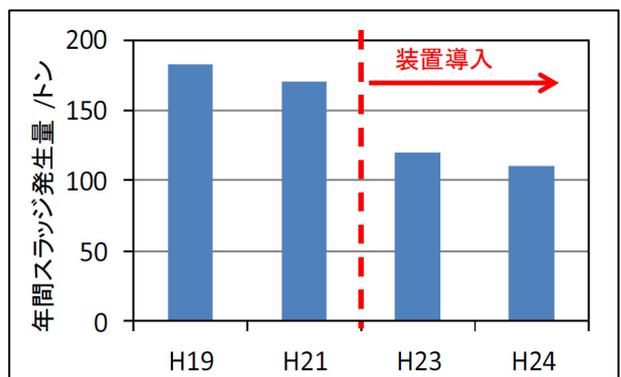


図3 亜鉛回収前後の廃棄スラッジ量変化

3 結果

3-1 亜鉛回収

3-1-1 亜鉛排水の分別方法

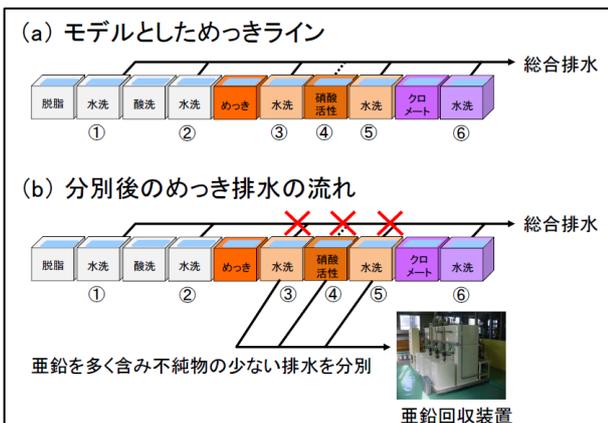


図2 モデルライン(a)と分別後(b)のめっき排水の流れ

3-1-4 亜鉛回収による総合排水処理負荷の低減効果

本手法導入により、総合排水原水槽に流入する排水の亜鉛濃度が減少することから、総合排水処理の負荷

が低減し、最終放流水に含まれる亜鉛濃度も大きく低下した。本手法導入前後の最終放流水中の亜鉛分析結果を図4に示す。本手法導入前は亜鉛濃度が排水基準である2 ppmを超えることもあったが、本手法導入後は平均亜鉛濃度が0.10 ppmとなり、概ね1 ppmを下回った。このことから亜鉛排水規制対策としても本手法が有効であることが示唆された。

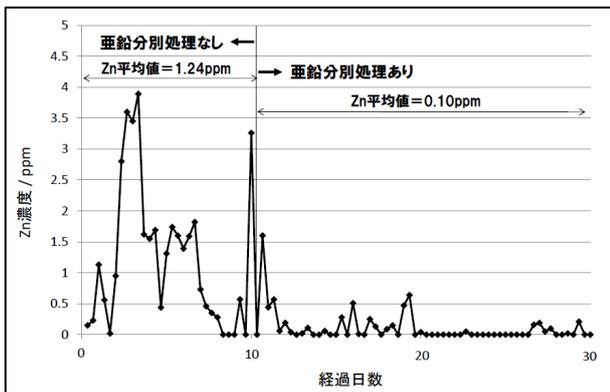


図4 亜鉛回収前後の最終放流水中亜鉛濃度の推移

3-2 錫回収

3-2-1 錫排水の分別方法

モデルとした錫めっきラインのフローを図5に示す。このめっきラインではバレル内の導電性及び攪拌力を高めるためにダミーボール（メディア）が使用されており、めっき時にメディアに付着した錫を除去する剥離槽がある。本めっき工程から排出される排水及び廃液のうち高濃度に錫を含有する「めっき後水洗排水」及び「剥離槽廃液」を分別処理することとした。

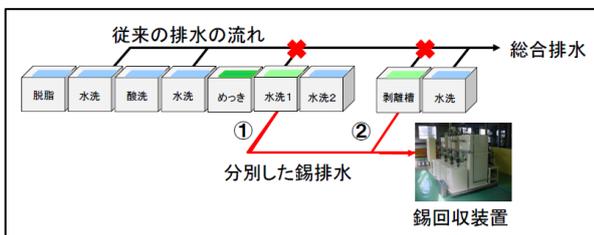


図5 モデル錫めっきラインフローと錫回収排水

3-2-2 回収した錫スラッジの組成

分別後の排水から中和沈殿法により回収した錫スラッジの分析結果を表4に示す。排水中に含まれる錫は大半が二価であり、中和により容易に水酸化物となって沈降した。錫濃度は67%に達し、錫製錬原料として

の買取基準を満足した。錫は比較的高価な金属であることから製錬原料として売却できればめっき事業者のメリットとなる。

表4 錫スラッジの組成分析結果(単位:質量%)

成分	Sn	Cu	Fe	Ni	S	Others
含有量	67.0	0.40	0.70	1.41	0.60	29.6

3-3 ニッケル回収

3-3-1 ニッケル排水の分別方法

モデルめっきラインはワット浴のバレルラインとし、めっき後の水洗排水のみを分別し、中和沈殿法によりニッケルを水酸化物として回収した。回収スラッジを再びめっき原料とするには不純物の混入を低減する必要があるため、高分子凝集剤等は使用しなかった。

3-3-2 回収したニッケルスラッジの組成

回収したニッケルスラッジの組成分析結果を表5に示す。中和時のpHを適切に制御することにより、水由来のミネラル分の混入を大きく低減することができた。Ni含有量は55%以上であり、非鉄製錬原料としての買取基準を満足した。

表5 ニッケルスラッジの組成分析結果(単位:質量%)

成分	Ni	Si	Ca	Cu	Fe	Others
含有量	55.6	3.27	0.21	0.40	0.28	38.9

3-3-3 ニッケルスラッジのめっき液への再生

ニッケルスラッジに硫酸を添加して溶解し、硫酸ニッケル溶液を調製した。溶解時のpHを制御し最終的にpH4.5とした。硫酸ニッケル六水和物換算で280 g・dm⁻³に調製した場合の調製液の組成分析結果を表6に示す。現行めっき液と比較して不純物濃度は低かった。これにホウ酸及び光沢剤等を添加してめっき浴を建浴し、

表6 再生めっき液と現行めっき液の組成比較

成分	g・dm ⁻³		mg・dm ⁻³				
	Ni	SO ₄	Si	Ca	Mg	Fe	Cu
再生液	62.7	70.3	37.0	77.0	16.0	1.0	0.4
現行液	62.7	78.8	86.7	177.9	27.8	8.0	< 0.1

ハルセル試験等を行い、めっき性能を評価した。結果を表7に示す。めっき性能は現行品と遜色なく同等の評価を得たことから、回収したニッケルスラッジをめっき原料として再利用することが可能と判断された。

4 まとめ

めっき排水に含まれる有価金属を、排水の分別と簡便な中和沈殿法を用いて回収する技術について検討した。

亜鉛めっき排水中の亜鉛は、pH10.5で良好に回収され、亜鉛含有量57.8%の回収物が得られた。回収物の品位は精錬業者の有価買取基準を満足した。また、亜鉛めっき専業者では、亜鉛回収により総合排水処理の負荷が軽減され、廃棄スラッジが大きく減少するとともに最終放流水中の亜鉛濃度も低減することがわかった。

錫めっき排水中の錫は、pH6.0で良好に回収され、錫含有量67.0%の回収物が得られた。回収物の品位は精錬業者の有価買取基準を満足した。

ニッケルめっき排水中のニッケルは、pH9.0で良好に回収され、ニッケル含有量55.6%の回収物が得られた。回収したニッケルスラッジを硫酸溶解して硫酸ニッケル溶液とし、不純物除去などを行うことで再生めっき原料として使用してめっきを行ったところ、現行めっき液と遜色ないめっきが可能であった。このことからニッケルめっき排水から回収したニッケルスラッジを工場内リサイクルできる可能性が示唆された。

5 参考文献

1) 九州経済産業局：めっきスラッジのリサイクルに伴うモデル循環システムの調査研究，(2005)

2) 古賀弘毅：福岡県工業技術センター研究報告，NO.17，pp.58-61 (2007)

3) 経済産業省：めっきスラッジのリサイクルに関する実態調査 (2004)

4) 野村記生，阿部裕士，福田正，柳下幸一；表面技術，Vol.62，NO.11，pp.541-545 (2011)

5) 古賀弘毅，御船隆裕，吉玉和生：表面技術協会講演要旨集 (第128回)，p.47 (2013)

6) 古賀弘毅，御船隆裕，吉玉和生：福岡県工業技術センター研究報告，NO.23，pp.35-38 (2013)

7) 大西彬聰：表面技術，Vol.62，NO.11，pp.546-548 (2011)

8) 馬飼野信一：表面技術，51，増刊号，pp.77-83 (2000)

9) 斎藤 圃：表面技術，Vol.53，NO.10，p.652-658 (2002)

10) 森浩一，砂場徹，古賀弘毅：財団法人福岡県産業・科学技術振興財団産学官共同研究開発事業報告書 (2011)

11) 堀川健，平沢泉：表面技術，Vol.52，NO.1，pp.62-63 (2001)

12) 堀川健，三田宗雄，笹岡正伸，中尾英弘：表面技術，Vol.53，NO.2，pp.149-153 (2002)

13) 田中幹也，長縄弘親，渡辺純貴，熊野英明：表面技術，Vol.62，NO.11，pp.554-558 (2011)

14) 高上豪倫，大藪剛，川上浩，福室直樹，八重真治，松田均：表面技術，Vol.62，NO.12，pp.712-716 (2011)

※本報文の一部は一般社団法人表面技術協会誌「表面技術」2015年3月号第66巻3号に掲載されている。

表7 再生めっき液より作製しためっき皮膜の性能評価結果

評価項目	試験名	基準	評価
耐食性	塩水噴霧試験	現行品と同等	良
	恒温恒湿試験	48時間腐食なし	良
密着性	曲げ試験	剥離なし	良
濡れ性試験	マーキングテスト	ハジキなし	良
めっき液中の不純物	成分分析	現行めっき液と同等	良
	ハルセルテスト	現行品と同等	良
外観	目視	変色なし	良

時効処理による高窒素SUS304鋼線の力学特性改善

小野本 達郎*1 山口 淳二*2 高原 勉*3

Improvement of the Mechanical Properties of High Nitrogen SUS304 Steel Wire by Aging Heat Treatment

Tatsuro Onomoto, Junji Yamaguchi and Tsutomu Takahara

SUS304 線材の力学特性改善を目的として、固相窒素吸収法にて窒素を添加した高窒素 SUS304 線材に対して、冷間伸線加工と熱処理（時効処理）を種々の条件にて施した結果、fcc 構造にも拘わらず引張強度が 2.5 GPa 級（従来材と同等レベル）の超高強度線材の作製条件を把握した。また、窒素濃度 0.15~0.3%の範囲においては、窒素濃度の増加に伴い、強度延性バランスが向上し、1.5 GPa 級の引張強度で十数%の伸びを有する超極細線材の作製が可能であることを明らかとした。

1 はじめに

SUS304 (18Cr-8Ni鋼) に代表されるオーステナイト γ 系ステンレス鋼（以下、 γ 系ステンレス鋼）は、優れた加工性や力学特性、耐食性を有するため、構造用材料や精密機械、生活用品、医療器具に至るまで様々な分野で使用されている。一般に線材は、伸線加工により細線化され、例えば、縫合針のように強度が最重要である場合は、冷間にて強伸線加工を施して、加工誘起マルテンサイト（以下、 α' ）変態を伴う加工硬化を利用して高強度化するが、製品の微小化の要求に対して、これまで以上に高強度な線材が求められている。また、別の用途として、例えば、成長著しいプリンテッドエレクトロニクス分野においては、印刷の微細化・高精度化に向けて、孔版印刷用スクリーンメッシュに用いる線材の超極細線化と共に、超極細線の力学特性として耐久性（強度）と編網加工性（延性）の兼備が求められている。線材への要求は、「高強度化」あるいは「強度延性バランスの向上」が主流であるが、既存のSUS304線材を素材とした従来の組織制御では、もはや限界に達しつつある。一方で、 γ 系ステンレス鋼の力学特性を改善する手段として、侵入型固溶元素である窒素添加が有効であり、延性をあまり損なわずに強度を高め¹⁾、更に強力な γ 安定化作用により耐食性を高める²⁾ことが報告されている。また、最近の研究³⁾で約0.1%の窒素を添加した γ 系ステンレス鋼に、冷間にて強伸線加工した後、熱処理を施した

ところ、813Kで約10%の硬度上昇が認められ、更に温度が上昇すると急激に軟化することが報告されている。このような時効硬化あるいは時効軟化挙動が、窒素含有量の高い γ 系ステンレス鋼でも発現し、それを最大限活用することができれば、SUS304線材の力学特性の改善が大いに期待できる。

そこで本研究では、種々の窒素濃度あるいは窒素濃度分布を有する高窒素SUS304線材について、伸線加工後に時効処理を施し、以下の2点に着目して力学特性の変化を調査・検討したので報告する。

- (1) 低温時効処理による超高強度SUS304線材の作製
- (2) 高温時効処理による優れた強度と延性を兼備した超極細SUS304線材の作製

2 実験方法

2-1 低温時効処理 (523~823K)

供試材には、線径 ϕ 1.5 mm の SUS304 線材（従来材 0.04%N）、この線材に安田工業（株）の連続窒素吸収装置⁴⁾にて窒素添加した窒素濃度及び分布の異なる2種類の高窒素SUS304線材（N傾斜材（平均0.3%N）、N均一材（0.5%N））を準備した。図1は、EPMAによる供試材の線径方向における窒素濃度分布を示す。従来材およびN均一材の窒素濃度は、線材全域でほぼ均一であるのに対して、N傾斜材の窒素濃度は、線材表面から中心部に向かって傾斜的に減少する特徴を有している。これらの線材は、ダイヤモンド穴ダイスを用いて、冷間にて減面率 Δ 27~97%の4水準に伸線加工した後、523~823Kの種々の温度域にて20秒~90時間の時効処

*1 機械電子研究所

*2 安田工業(株)

*3 (株)ディーエムシー

理を施した。得られた線材は、硬さ試験、引張試験及びX線回折に供した。

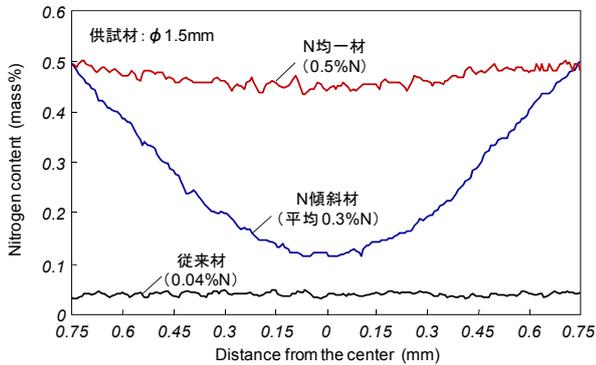


図1 低温時効処理に用いた供試材の窒素濃度分布

2-2 高温時効処理 (1073~1273K)

供試材は、図2に示す窒素ガスとArガスを導入可能なガス雰囲気炉を用いて、炉内の窒素分圧を制御して線径φ1.2mmで3種類の高窒素SUS304線材(0.15%N材, 0.2%N材, 0.3%N材)を固相窒素吸収法にて準備した。

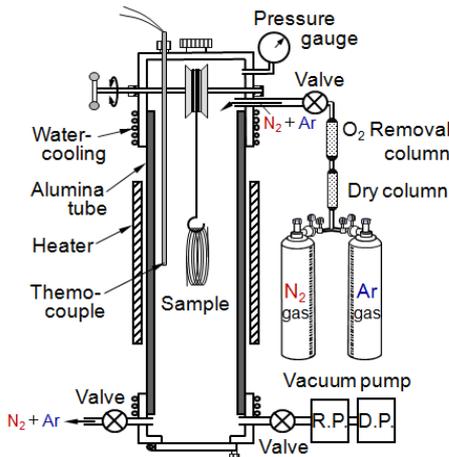


図2 ガス雰囲気炉の概略図

図3は、EPMAによる供試材の線径方向における窒素濃度分布を示す。窒素は、線材全域でほぼ均一に固溶している。これらの線材は、ダイヤモンド穴ダイスを用いて、冷間にて減面率 $\Delta 99.96\%$ (線径 $\phi 1.2 \Rightarrow 0.024$ mm)まで伸線加工した後、1073~1273Kの温度域で数秒間の時効処理を施した。得られた線材は、引張試験に供した。

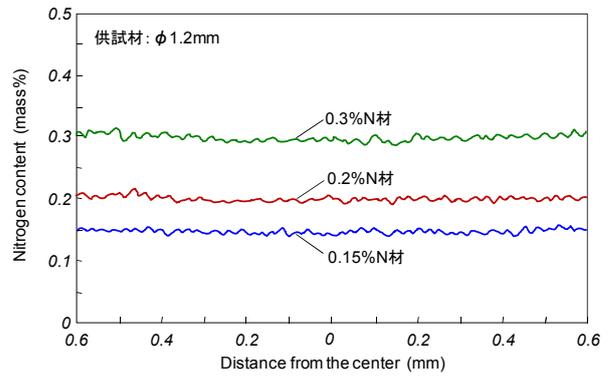


図3 高温時効処理に用いた供試材の窒素濃度分布

3 結果および考察

3-1 低温時効処理による超高強度化

図4は、種々伸線加工したN均一材を(a)523K及び(b)723Kで時効処理した後の硬度と時効時間の関係を示す。いずれの温度においても、減面率が増加に伴い時効硬化挙動が顕著になっている。これは強ひずみ加工した線材ほど転位密度が高く、転位と析出物あるいは固溶窒素との相互作用(ひずみ時効)が大きいことに起因していると考えられる。ただし、2つの温度域における挙動は大きく異なり、523Kでは時効硬化が緩やかに進行し、本研究での処理時間においてピーク硬度は認められない。一方で、723Kでは初期段階において急激に硬度上昇し、ピーク硬度に到達した後、軟化に転じている。これは組織の熱的安定性に起因した挙動であり、組織変化は低温にて緩やかに進行するが、高温では急激に進行し、更に723Kでは長時間(300秒以降)になると組織の回復により、軟化に転じたと考えられる。

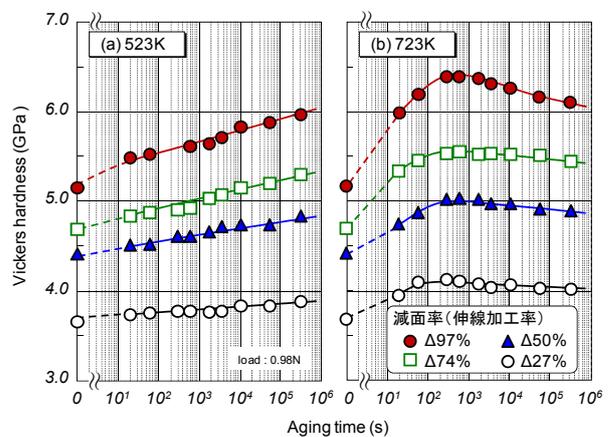


図4 種々伸線加工したN均一材の時効処理に伴う硬度変化 (a)523K, (b)723K

図5は減面率 $\Delta 97\%$ に冷間伸線加工したN均一材を、種々の温度にて時効処理した後の硬度と時効時間の関係を示す。623K以上になるとピーク硬度が認められ、温度に関わらずピーク硬度は6.3 GPa程度で同等である。なお、温度上昇に伴いひずみ時効が活発に起こるため、ピーク硬度は短時間側に移行し、さらに組織の回復も活発になるため、ピーク硬度を示した後の軟化挙動は顕著になっている。このことから、例えば723K-300秒、773K-60秒、823K-20秒の条件にて時効処理を施せば、ピーク硬度（6.3 GPa程度）に高強度化された線材を得ることが可能である。

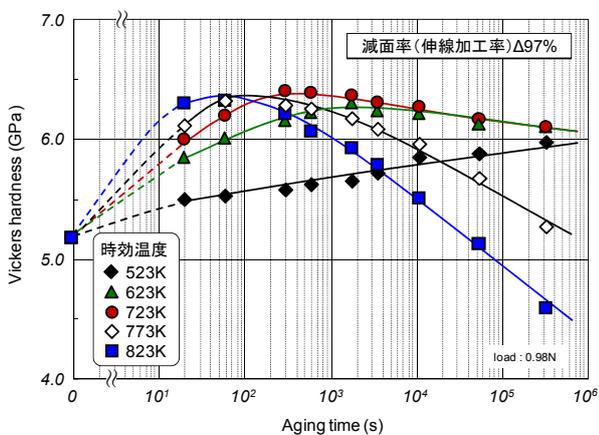


図5 $\Delta 97\%$ -N均一材の時効処理に伴う硬度変化

図6は、各試料における引張強度に及ぼす伸線加工と時効処理の効果の一例を示す。各試料における棒グラフは、左から処理前、伸線加工まま材（ $\Delta 97\%$ ）、それに時効処理を施した時効処理材（723K \times 300 s）の引張強度である。処理前に着目すると、窒素量の増加に伴い強度が上昇しているが、これは単純に窒素の固溶強化によるものである。伸線加工まま材では、窒素量の最も少ない従来材の強度が2.4 GPa程度で最大である。各伸線加工まま材に時効処理を施すと、N傾斜材の強度が2.7 GPa程度で最大となる。ここで、時効処理による強度の増加率に着目すると、窒素量の増加に伴い大きくなる傾向が認められ、N均一材の強度は時効処理により約16%も上昇して、約2.5 GPaにまで高強度化されることが明らかとなった。

図7は、前掲図6で示した時効処理材（従来材、N均一材）におけるX線回折パターンを示す。(a)従来材はbcc構造であることから、加工硬化とひずみ時効に加えて加工誘起 α' が時効処理後の強度に関与している

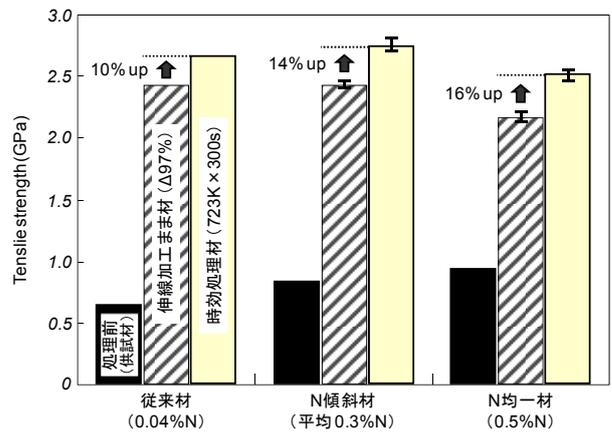


図6 引張強度に及ぼす伸線加工と時効処理の効果

と考えられる。一方で、(b)N均一材の結晶構造はfcc構造であることから、窒素の γ 安定化作用により加工誘起 α' が生成されず、加工硬化と高窒素化に伴う大きなひずみ時効の効果によって高強度化されたものと考えられる。また、著者らが以前に実施した研究⁵⁾において、同様の窒素濃度分布を有する板材（N傾斜材）を冷間圧延すると、窒素濃度の高い表層域では γ を有し、中心部に向かって加工誘起 α' 量が増加した傾斜的な組織となることを報告している。これらのことから、本研究における時効処理後のN傾斜材は、表層域にてN均一材の強化機構、中心域では従来材の強化機構の相乗効果により、最も高強度化されたものと考えられる。なお、X線回折では時効処理後の強度増加に影響すると考えられるCr窒化物等の析出物の同定に至っていない。その理由として、析出物が極めて微細なため検出されなかった可能性、あるいは析出物は生成しておらず、窒素は固溶状態のままであるため母

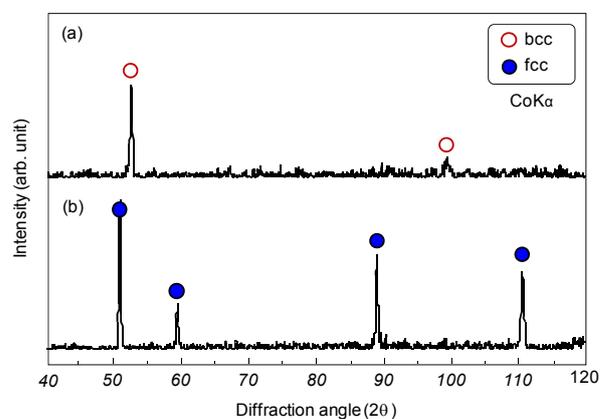


図7 伸線加工+時効処理後のX線回折パターン
(a)従来材, (b)N均一材

相の結晶構造が変化しない可能性などが考えられるが、詳細な組織観察や強化機構の解明については、今後の課題とする。

3-2 高温時効処理による強度延性バランスの向上

図8は高窒素SUS304線材（0.15%N材，0.2%N材，0.3%N材）を冷間にて極細線加工後（線径 ϕ 1.2 \Rightarrow 0.024 mm），1073 \sim 1273Kの温度域で数秒間の時効処理した線材における引張強度と全伸びの関係を示す。いずれの窒素濃度の線材においても，強度の増加に伴い延性が減少する直線的なトレードオフの関係を示しているが，窒素濃度の増加に伴い，強度と延性の関係（直線）はグラフ右上に移行する傾向が認められる。このことから，窒素濃度0.15 \sim 0.3%の範囲においては，窒素濃度の増加に伴い，強度延性バランスが向上し，1.5 GPa級の引張強度で十数%の伸びを有する超極細SUS304線材を作製することが可能である。なお，強度延性バランス向上の要因は，加工組織と固溶窒素あるいはナノ微細窒化物の相互作用（ひずみ時効）によるものと推察されるが，詳細な組織観察や強化機構の解明については，今後の課題とする。

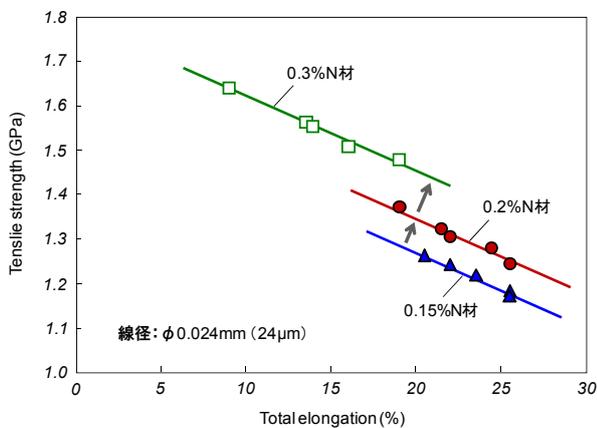


図8 高窒素SUS304線材の強度延性バランス

4 まとめ

(1) 約0.5%の窒素を均一固溶させたSUS304線材について冷間伸線加工と時効処理を施した結果，fcc構造にも拘わらず引張強度が約2.5 GPa（従来材と同等レベル）にまで超高強度化された線材を作製することが可能である。

(2) 0.15 \sim 0.3%の範囲で窒素を均一固溶させたSUS304線材を冷間伸線加工により超極細線化して時効処理を施した結果，窒素濃度の増加に伴い強度延性バ

ランスが向上し，1.5 GPa級の引張強度で十数%の伸びを有する超極細線材を作製することが可能である。

謝辞

本研究は，（公財）谷川熱技術振興基金の「平成23年度研究助成」及び平成24年度ものづくり中小企業・小規模事業者試作開発等支援補助金事業（中小企業庁）により実施したものである。ここに謝意を表す。なお，窒素分析は，（公財）JKAの補助を受けて当センターが導入したEPMAを用いて実施した。

5 参考文献

- 1) M. Ojima, K. Ikeda, Y. Tomota, T. Kamiyama, Y. Adachi and Y. Katada: Proc. of ICASS, Gyeonju, Korea, p. 614 (2006)
- 2) T. Nakanishi, T. Tsuchiyama, H. Mitsuyasua, Y. Iwamoto and S. Takaki: Mater. Sci. Eng. A, 460-461, p. 192 (2007)
- 3) 香月裕太郎, 土山聡宏, 中田伸生, 高木節雄: 第74回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, pp. 5-6 (2012)
- 4) 山口淳二, 荒木信仁, 小野本達郎, 土山聡宏, 高木節雄: CAMP-ISIJ., 22, pp. 1127-1129 (2009)
- 5) 岳辺秀徳, 土山聡宏, 高木節雄, 小野本達郎: CAMP-ISIJ., 21, pp. 1318-1319 (2008)

板鍛造におけるアルミニウム成形技術の開発

小田 太*¹ 谷川 義博*¹ 竹下 朋春*¹ 堀之内 大樹*²

Development of aluminum forming technology in plate forging

Futoshi Oda, Yoshihiro Tanigawa, Tomoharu Takeshita and Hiroki Horinouchi

板鍛造とは、プレス加工において板成形技術と冷間鍛造技術を組合せた複合成形技術であり、板材から高さ方向の形状を立体的に創出するための技術である。従来、切削加工やダイキャスト又は複数部品の接合によって製作していた製品を、板材からプレス加工にて製作することで大幅なコストダウンが期待される。県内プレス企業は、グローバル化、コスト競争によって厳しい状況にあり、コストダウンや新規受注のため、板鍛造技術が望まれている。そこで、本研究では、鍛造の経験が浅い板成形を主とするプレス企業が、突起や立体的な形状の成形に対し、最適な工程を設計できるように、鍛造解析を用いてデータベースを作成した。

1 はじめに

近年、県内プレス企業はグローバル化、コスト競争によって厳しい状況におかれている。県内で拡大する自動車や電子機器用の部品生産は、部品の軽量化、一体化による高付加価値化や更なるコストダウンが要求されている。現在、県内プレス企業は、これらの要求に応えるため、新しい取組を始めている。その一つとして板鍛造技術が挙げられる。しかし、従来板成形を主としていた企業にとって鍛造技術は未知のものであり、試作開発に時間とコストがかかっていた。そこで、試作開発の短納期化、コストダウンにCAEを活用することが期待されている。(株)高山プレス製作所では、図1の美顔器部品の成形にあたり、アルミニウムの板鍛造に取り組み始めたことから、図2に示すとおり途中工程に対し鍛造解析を行い、CAEの有効性を確認した。

今後も鍛造部品に取り組む上で、試作開発の短納期化、コストダウンのために、板鍛造部品の工程設計にCAEを活用することが有効であると考え、美顔器部品を参考にモデルを作成し、鍛造解析を用いてデータベースを作成した。

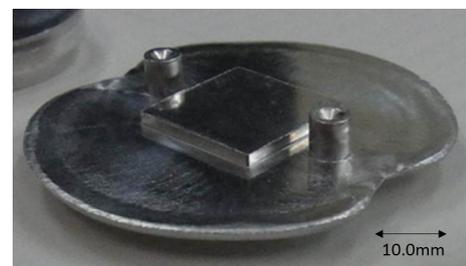
2 研究, 実験方法

2-1 ウケ有無による円筒突起成形の鍛造解析

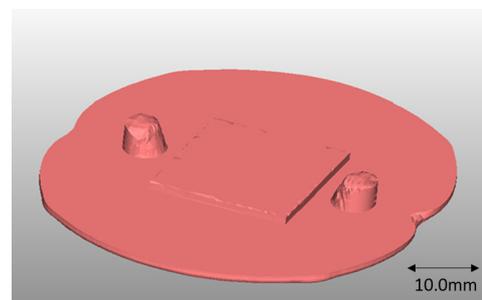
鍛造加工で基礎的な形状の一つである円筒突起の成形に対し、鍛造解析SuperForgeを用いて解析を行った。



図1 美顔器部品



a) 美顔器部品の途中工程の実製品



b) 美顔器部品の途中工程の鍛造解析結果

図2 美顔器部品の途中工程の実製品と鍛造解析結果

*1 機械電子研究所

*2 (株)高山プレス製作所

鍛造経験がなくても円筒突起高さに対する金型の押込み量の設定ができるように、2つのモデルに対して突起部面積、突起高さ、押込み量の関係を示し、データベースを作成した。図3にモデル①を、図4にモデル②を示す。モデル①は、突起先端が元の板厚よりも高い場合を想定し、板を潰した時に材料が外に逃げていくのを防ぎ、高さ方向に材料が移動するように、ウケを設けている。一方、モデル②は、突起先端が元の板厚よりも低い場合を想定し、ウケを無くした。

表2 解析条件

材質	A1100P (アルミニウム)
板厚t	8.0mm
ヤング率	69GPa
ポアソン比	0.33
降伏応力	30MPa
質量密度	2710kg/m ³
摩擦係数	0.1
プレス(加工速度)	100mm/sec
要素サイズ (メッシュ)	0.3mm
押込み量	1, 3, 5mm

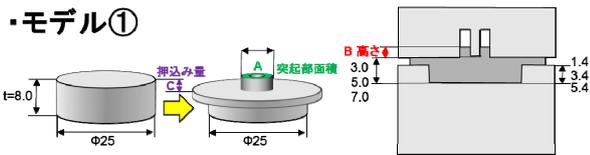


図3 円筒突起を有するモデル①

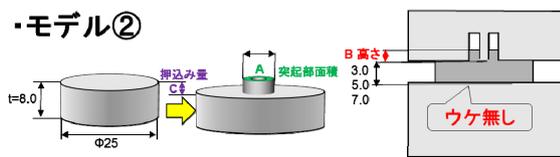


図4 円筒突起を有するモデル②

円筒突起の外径と内径、面積を表1に示す。円筒突起はネジ締結に用いられることが多いため、内径はネジの下穴の径とした。表2は、今回の解析で使用した解析条件である。

表1 解析モデルの円筒突起の外径と内径、突起面積

外径 (mm)	内径 (mm)	ネジ (M)	面積 (mm ²)
4.7	1.6	2	15.33
6.0	1.6	2	26.25
8.0	2.6	3	44.93
10.0	3.4	4	69.43
12.0	4.3	5	98.53
14.0	5.1	6	133.44
16.0	6.8	8	164.66
18.0	8.6	10	196.28
20.0	10.5	12	227.45
22.0	12.0	14	266.90
24.0	14.0	16	298.30

3 結果と考察

3-1 ウケ有無による突起の成形高さのデータベース作成

押込み量1, 3, 5 mmに対して解析を行った。それぞれの解析結果を表3~5に示す。この結果から、グラフを作成した。図5、図6はモデル①の突起部面積、突起高さ、押込み量の関係である。図5は、縦軸が突起高さ、横軸は突起部面積となっている。図6は、縦軸が押込み量、横軸は突起高さである。図5、図6の使用例として、外径φ12.0 mm内径φ4.3 mm(突起部面積98.53 mm²)高さ5.0 mmの円筒突起を成形する場合、図5から、突起部面積98.53 mm²の時の押込み量と高さのグラフを作成する(図6)。このグラフを用いることで、高さ5.0 mmに成形する場合、必要な押込み量は3.0 mmと判断できる。モデル②においても、解析結果からグラフを作成した。図7、図8はモデル①と同様、突起部面積、突起高さ、押込み量の関係である。モデル②もモデル①と同様に、上記の方法で押込み量を算出できる。

鍛造の経験がないプレス企業がこのような突起を有する製品を成形する金型を試作する際に、図9の様に、通常は、解析を行って、解析結果を元に設計に取り掛かる。しかし、鍛造の経験がないために、解析を行う際、押込み量の設定に見当がつかず、解析のトライ&エラーを繰り返す。また、解析結果が出ないと設計に取り掛かりにくいといった問題があった。しかし、これらのグラフから、解析の押込み量の設定が容易になり、解析結果を待たずに設計に取り掛かれるようになった。

表3 押込み量1 mmの鍛造解析結果

外径 (mm)	内径 (mm)	ネジ (M)	面積 (mm ²)	モデル① 突起高さ	モデル② 突起高さ
4.7	1.6	2	15.33	2.27	0.51
6.0	1.6	2	26.25	2.55	0.64
8.0	2.6	3	44.93	2.49	0.68
10.0	3.4	4	69.43	2.35	0.74
12.0	4.3	5	98.53	2.18	0.78
14.0	5.1	6	133.44	1.97	0.80
16.0	6.8	8	164.66	1.79	0.79
18.0	8.6	10	196.28	1.65	0.78
20.0	10.5	12	227.45	1.54	0.76
22.0	12.0	14	266.90	1.47	0.76
24.0	14.0	16	298.30	1.46	0.76

表4 押込み量3 mmの鍛造解析結果

外径 (mm)	内径 (mm)	ネジ (M)	面積 (mm ²)	モデル① 突起高さ	モデル② 突起高さ
4.7	1.6	2	15.33	5.33	1.34
6.0	1.6	2	26.25	5.81	1.70
8.0	2.6	3	44.93	5.66	1.87
10.0	3.4	4	69.43	5.40	2.04
12.0	4.3	5	98.53	5.06	2.17
14.0	5.1	6	133.44	4.68	2.28
16.0	6.8	8	164.66	4.36	2.26
18.0	8.6	10	196.28	4.14	2.24
20.0	10.5	12	227.45	3.99	2.23
22.0	12.0	14	266.90	3.89	2.27
24.0	14.0	16	298.30	3.91	2.23

表5 押込み量5 mmの鍛造解析結果

外径 (mm)	内径 (mm)	ネジ (M)	面積 (mm ²)	モデル① 突起高さ	モデル② 突起高さ
4.7	1.6	2	15.33	7.86	3.38
6.0	1.6	2	26.25	8.33	3.90
8.0	2.6	3	44.93	8.02	4.08
10.0	3.4	4	69.43	7.66	4.24
12.0	4.3	5	98.53	7.28	4.35
14.0	5.1	6	133.44	6.83	4.42
16.0	6.8	8	164.66	6.46	4.37
18.0	8.6	10	196.28	6.20	4.37
20.0	10.5	12	227.45	6.01	4.37
22.0	12.0	14	266.90	5.93	4.42
24.0	14.0	16	298.30	5.92	4.41

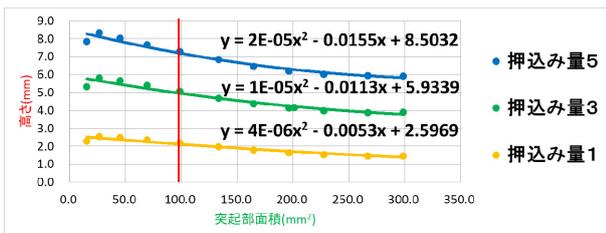


図5 押込み量に対する突起部面積と突起高さの関係 (モデル①)

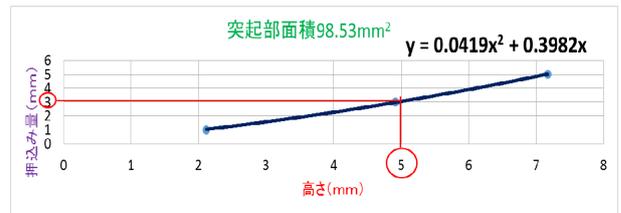


図6 突起部面積98.53 mm²に対する突起高さとの関係 (モデル①)

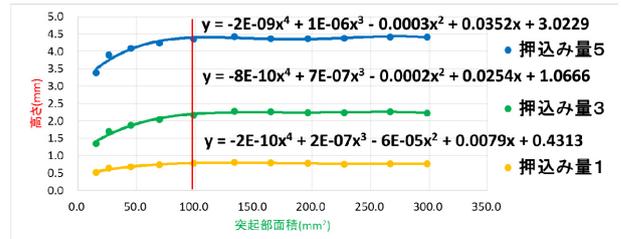


図7 押込み量に対する突起部面積と突起高さの関係 (モデル②)

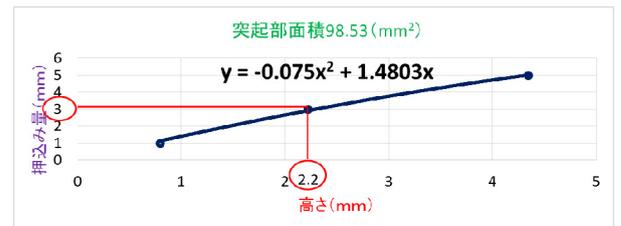


図8 突起部面積98.53 mm²に対する突起高さとの関係 (モデル②)

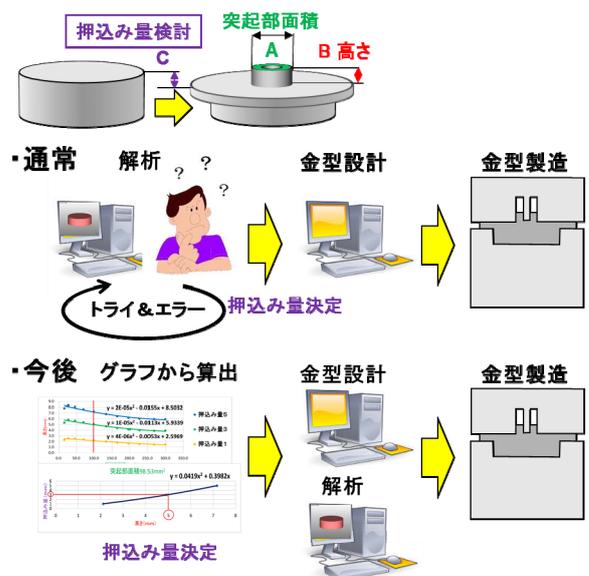


図9 鍛造品試作の際の製造工程

4 まとめ

今回の研究をまとめると以下のとおりである。

押込み量に対する突起部面積と突起高さの関係を求めることで、所定の円筒突起に対して、押込み量を算出することができた。

これにより、鍛造の経験がほとんどない、板成形を主とするプレス企業が、円筒突起を有する製品を成形する金型を試作する際に、試作期間の短縮とコストダウンが期待できる。しかし、実際の製品は今回行った円筒突起だけではなく、様々な形状がある。今後もニーズを調査し、他の基礎的な形状のデータベース作成や、新たな製品形状に対して、実製品と解析結果の比較と検証を行う等、継続して取り組んでいく。

ステンレス鋼に対する高温真空成形を利用した金型製造技術の開発

谷川 義博*¹ 在川 功一*¹ 小田 太*¹ 安部 年史*¹ 山本 圭一朗 *¹

Development of Mold Production Technology Using High Temperature and Vacuum Forming for Stainless Steel

Yoshihiro Tanigawa, Kouichi Zaikawa, Futoshi Oda, Toshifumi Abe and Keiichiro Yamamoto

国内メーカー工場のアジア諸国への移転により県内のモノづくり産業は大変厳しい状況にある。県内モノづくり企業が精度を必要としない製品において、コスト競争のみで、競争力を維持することは困難である。本研究では、樹脂シートの成形に利用される真空・圧空成形技術をステンレス系金属材料の加工に応用することで、半導体関連や医療関連製品等の製作に対応可能な、小型高精度金型を短時間で複数個成形できる新規な転写金型製造技術の開発を目指し実験を行った。その結果、50 μm ~100 μm のステンレス箔を短時間で高温加熱・成形可能な装置を開発し、ステンレス箔の成形精度に対する成形条件の影響について知見を得たので報告する。

1 はじめに

プラスチック製品の量産には金型が用いられる。金型はモノづくり産業において必要不可欠な製品であり県内でも多くの中小企業が金型の生産に取り組んでいるが、国内メーカー工場のアジア諸国への移転等により県内及び国内の金型産業は大変厳しい状況にある。精度をあまり必要としない金型において、コストのみで、競争力を維持することは困難である。このため、国内に残る金型は、大型金型か小型電子部品や医療機器等を対象とした微細精密金型だとされてきた。しかし、このような微細精密金型も工作機械の精度のみに頼った技術だけでは、厳しい状況となってきた。

そのため、これらの微細精密金型の製造に取り組む県内金型企業では、従来金型製造技術とは異なり、アジア諸国に対し優位性を確保できる新規な金型製造技術の開発が望まれている。

今回、半導体関連や医療関連製品等の製作に対応するため、樹脂シートの成形に利用される真空成形技術をステンレス系金属材料の加工に応用した新規な転写金型製造技術の開発を目的に研究を行った。

金型製品モデルはスマートフォン等に使用される小型電子スイッチとし、 20 mm 内に4つの製品形状を有する金型入れ子を開発目標として研究を実施したのでその内容について報告する。

2 金属箔成形装置の開発

本研究で開発を目指す金型製造技術は、図1に示すように、厚さ数十 μm の金属箔を二層に分かれたチャンパー内に設置した状態で、通電加熱法を利用し軟化温度まで加熱した状態でA側チャンパーを真空、B側チャンパーを加圧して、マスター型に押し付けることで金型製品部を作製する技術である。図1に示す工程で金属箔に製品形状であるマスター形状を転写し、冷却後金属箔の余分な部分を切断し裏側から補強材を取り付け金型入れ子を作製する。

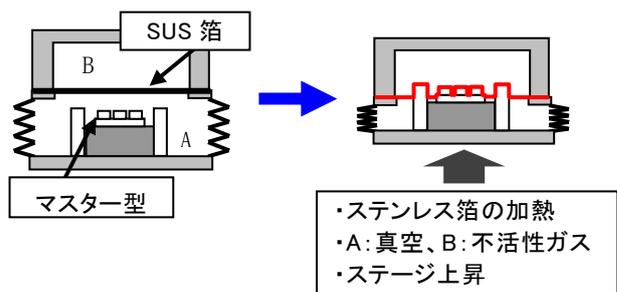


図1 開発技術説明図

図2に今回開発した金属箔成形装置の構成図を示す。図2に示すようにチャンパーA、チャンパーBにそれぞれ真空引き用バルブと加圧用バルブを設けている。金属箔の通電加熱に使用する電源には、パナソニック溶接システム（株）製直流TIG溶接機YC-300BZ2を用いた。マスター型を設置した下部ステージの移動には、オリエンタルモーター（株）製電動シリンダーユニットDRS60SG-05MKAを使用した。

*1 機械電子研究所

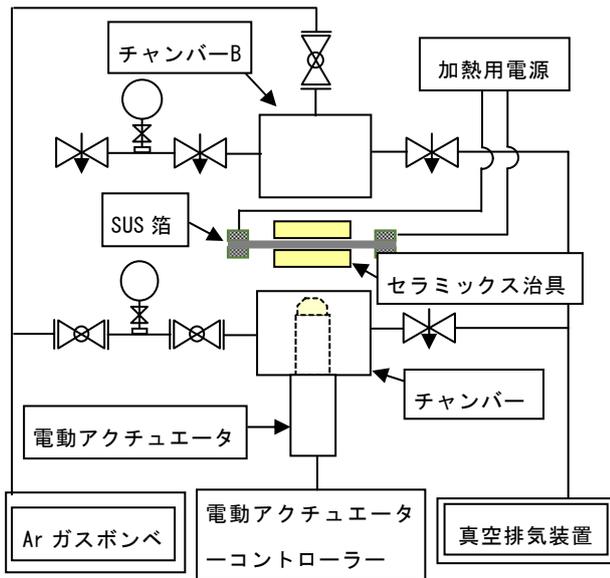


図2 SUS箱成形装置構成

本装置を使い金属箱を通電加熱法により軟化温度まで加熱するが、今回金属材料にはSUS304を用いているため金属箱の目標昇温温度は1000℃としている。このため、SUS箱と接触する箇所には耐熱温度1000℃以上で、絶縁性材料である高純度アルミナセラミックスを使用している。

3 実験方法・結果

3-1 SUS箱加熱実験

開発した装置を使ったSUS箱昇温実験結果を図3に示す。箱厚50 μm, 80 μm, 100 μmの異なる厚さのSUS箱を電極間距離75 mmで装置にセットし、チャンバーBを取り外した状態で、電流値を200 A~260 Aまで変化させた。SUS箱温度の測定には上面から(株)チノー製サーモビジョンCPA-8200を使用した。SUS箱の厚さ、電流値により最高温度までの到達時間は異なるが加熱開始後5秒以内に最高温度まで到達した。

今回製作した装置を使い、昇温実験を実施した結果、50 μm, 80 μm, 100 μm全ての箱厚において1000℃以上に昇温可能なことが確認できた。

3-2 SUS箱変形実験

開発した装置を使いSUS箱を1000℃以上に加熱可能なことが確認できたため、次にSUS箱の変形実験を行った。SUS箱を固定するセラミックス治具の中央には□20 mmのポケットが空いている。SUS箱を装置に固定した状態で、チャンバーB側をアルゴンガスで加圧し

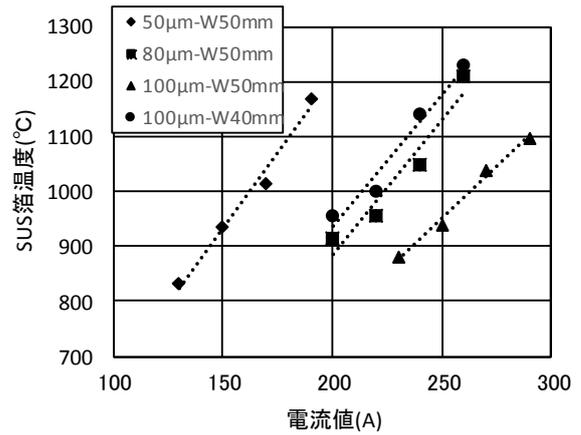


図3 電流値とSUS箱表面温度の関係

SUS箱を加熱すると、SUS箱はチャンバーA側に変形する。SUS箱変形に対するガス圧及び電流値の影響を調べた。変形量の評価は三鷹光器(株)製NH-3SPを使い変形状の頂点を通る断面形状を測定しその高さで評価することとした。箱厚80 μmのSUS箱を使い、チャンバーBを0.2 MPa~0.5 MPaに加圧した状態で電流値を220 A~250 Aの範囲で変化させた時の変形高さ測定結果を図4に示す。

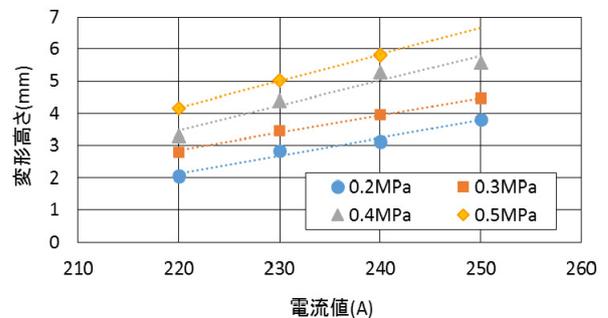


図4 SUS箱変形量に対する電流値とガス圧力の影響

図4に示すように電流値とガス圧力が高くなれば変形量も大きくなり、変形高さが5 mmを超えると箱が破れることが多くなったため、□20 mmポケットの治具を使用して変形させた場合の変形限界高さを5 mmと設定した。図5に0.2 MPaと0.4 MPaに加圧した状態で955℃(220 A)に加熱したときの変形断面形状を示す。

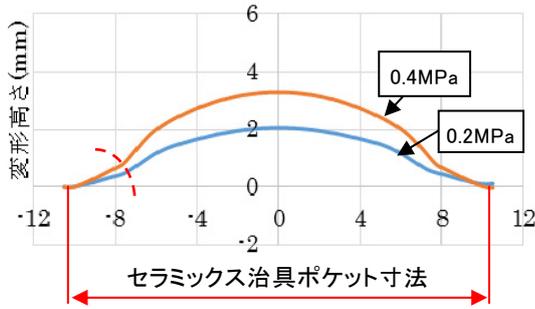


図5 SUS箱変形実験断面形状
(□20 mm ポケット治具)

0.2 MPaと0.4 MPaでは変形形状は大きく異なることが確認できるが、どちらのガス圧でも、治具□20 mmのポケットエッジ部から3 mm程度の箇所とその内側では変形状態に違いが生じている。この様なSUS箱の不均一な変形が生じたのでは高精度な成形は不可能である。この不均一な変形は、SUS箱の熱が接触しているセラミックス治具へ放熱され、SUS箱のセラミックス治具近傍の温度が中央部よりも低下したためと考えられる。このため□20 mmにおけるSUS箱で温度分布を低減し、安定した変形が得られるように上下のセラミックス治具のSUS箱と接触していた領域のポケット寸法を図6に示すように広げ変形実験を行った。

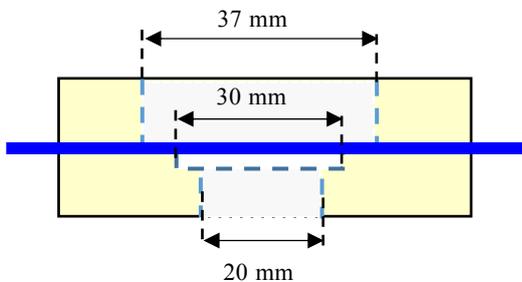


図6 ポケット寸法を広げたセラミックス治具

図7に0.2 MPaと0.4 MPaに加圧した状態で220 Aの電流値で加熱したときの断面形状を示す。

図5と図7の断面形状を比較すると、エッジ部から3 mm程度で生じる形状の変化は図7の方が滑らかになっている。また変形量も大きくなっていることが確認できる。これは、セラミックス治具のポケット寸法を大きくすることで、□20 mm内でのSUS箱の温度分布が低下するとともに、同領域内での放熱量が減少したことで到達温度が高くなったためだと思われる。

以上のことから高精度な成形を行うには、変形させ

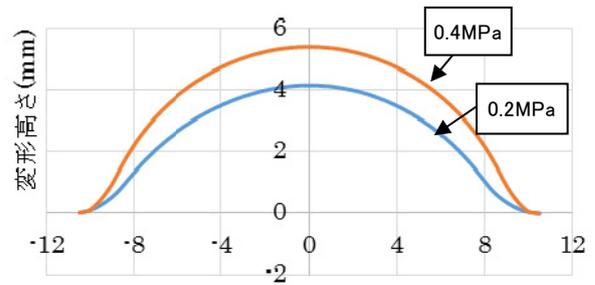


図7 SUS箱変形実験断面形状
(□30mm ポケット治具)

たい領域のSUS箱の放熱量を低減し均一な温度分布に近づけることが重要であることが分かる。

治具ポケット形状を大きくすることで変形形状を滑らかにできたが、まだ□20 mmのエッジ部均一に変形できていない。これは予めチャンバーBを加圧した状態からSUS箱を加熱するため、SUS箱全体が目標温度に到達する前に変形し始め、SUS箱がセラミックス治具に接触した時点でSUS箱より熱が放熱しSUS箱に温度が分布が生じたためだと思われる。

□20 mm領域を均一に変形させるため、チャンバーBが真空状態でSUS箱の加熱を開始し、SUS箱変形領域(□20 mm)が目標温度に到達した後(加熱開始5秒後)、加圧する実験を行った。図8に電流値210 A、ガス圧0.3 MPa、0.4 MPaでの前加圧、後加圧の断面形状を示す。

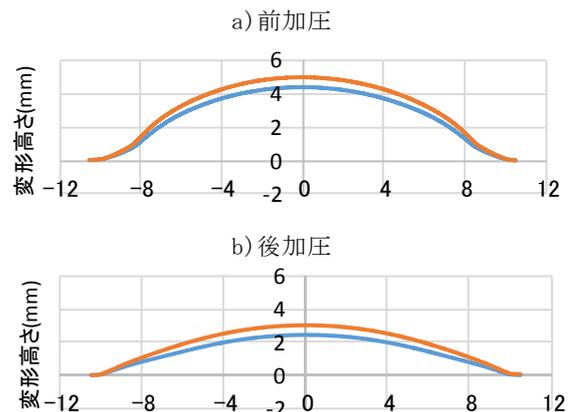


図8 加圧-加熱順序の違いによる
変形形状への影響

加熱時間は、それぞれ前加圧は10秒間、後加圧は加熱開始後5秒後に加圧し、設定圧力に到達後10秒間加熱した。図8から後加圧は治具ポケットエッジ部から連続的に均一に変形していることが確認できる。

前加圧に対し後加圧の変形高さが小さくなるのは、加熱後のガス充填による冷却効果によるためだと思われる。

3-3 小型電子スイッチマスター箔成形実験

図9に示すような小型電子スイッチをモデルとした成形実験を実施した。モデル形状を図9に示す。

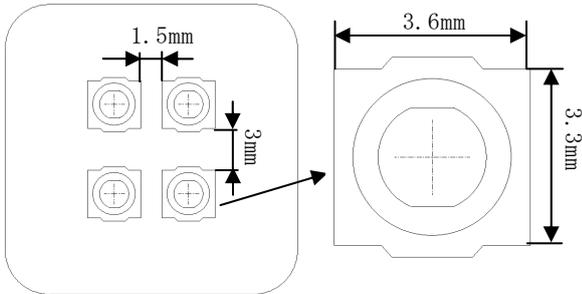


図9 小型電子スイッチ金型モデル形状

本研究では金型入れ子の製品部の作製を目的としているため、図9の形状を□20 mmの凹形状の先端部外側に成形する必要がある。凹形状の側面高さを1.5 mmに設定して平面マスターを使い□20 mm凹形状の成形実験を行った結果、第一工程として前加圧で□20 mm、高さ1.5 mmの凹形状に対応する表面積（変形高さ4.5 mm）を確保した後ステージを上昇させる。一旦加熱停止後第二工程として後加圧で□20 mmエッジ部と外周部を成形する工程が必要であることが分かった。

高純度アルミナセラミックスを用いて小型電子スイッチマスター作製し、平面マスターでの成形実験結果を基に、電流値、ガス圧力、成形工程等を変え小型電子スイッチ成形実験を実施した結果、表1に示す工程での成形が最も良い結果を得ることができた。

また、SUS箔がマスター型に接触した時点で熱の流

表1 小型電子スイッチ成形条件・工程

工程	SUS温度	圧力	L
0	20℃	1.1MPa	4.5mm
1	938℃	1.1MPa	2.5mm
2	300℃	0MPa	3.5mm
3	1284℃	1.35MPa	2mm
4	300℃	0MPa	2.5mm
5	1334℃	0MPa	1.5mm
6	1334℃	1.4MPa	1.5mm

出による箔温度の低下が生じるが、箔厚80 μmのSUS箔を1300℃まで加熱した状態でセラミックスに接触させ温度が低下した後、1分以上の加熱継続で、1000℃程度まで再度上昇することが平面マスターを使った予備実験で確認できているため、表1の最終加熱継続時間は1分40秒とした。成形実験結果を図10に示す。

図10に示すように入れ子外周形状出る凹形状は転写できたが、製品形状部となる凸形状部は周辺にダレが生じ高精度に転写することができなかった。

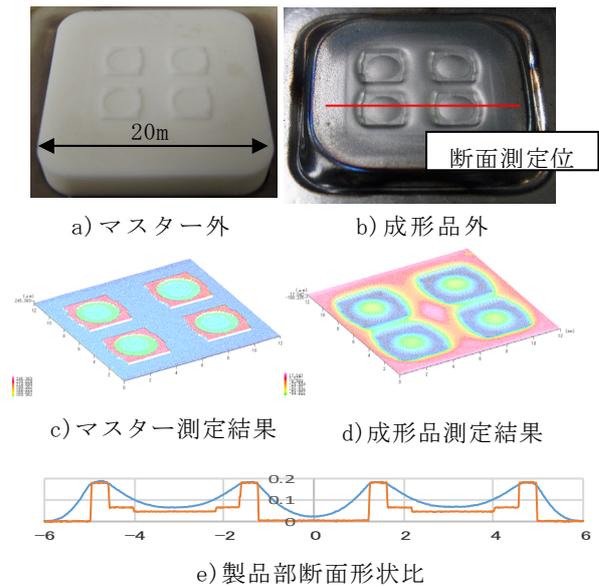


図10 小型電子スイッチ成形実験

4 まとめ

今回の研究で以下の結論を得た。

- ① 通電加熱を利用した金属箔の真空・圧空成形装置を開発した。
- ② 金属箔の成形には、予め成形に必要な表面積を確保する工程と確保された金属材料をマスター型表面意押し付ける工程が必要であることが分かった。
- ③ 開発装置を使った成形では凹形状はマスター型を精度よく転写できるが凸形状に関してはダレが生じることが分かった。
- ④ 高精度の成形にはSUS箔のセラミック治具及びマスター型接触時のSUS箔温度低下対策が重要であることが分かった。

謝辞

本研究は公益財団法人天田財団平成24年度助成事業により実施したものであり、ここに謝意を表す。

プレス製品の非接触形状計測システムの開発

高宮 義弘*¹ 内野 正和*¹ 今川 幸久*² 小林 正己*³

Development of a Non-Contact Shape Measurement System of a Pressed Product

Yoshihiro Takamiya, Masakazu Uchino, Yukihisa Imagawa, and Masami Kobayashi

自動車用ボディー部品など複雑形状のプレス製品の品質検査には、検具と呼ばれる治具が使用される。検具による検査は、手作業による長時間の検査を要求される、検具自体が高価、製品毎の専用治具のため製造部品数が増えるほど検具も増え保管が困難となるなどの課題があった。本研究では、検具に代わる検査システムとして、非接触レーザー変位計（以下、レーザー変位計）と2軸自動ステージ装置を組み合わせ、繰り返し使用可能で三次元測定機などと比較して安価な非接触形状計測システムを試作した。試作したシステムは、検具相当の計測精度0.1 mmを有し、検具に比べ短時間で繰り返し計測可能で、三次元測定機よりも安価に製造可能であることが分かった。

1 はじめに

自動車部品の品質向上の取り組みによって、各部品の品質に対する要望は益々厳しくなっている¹⁾。自動車用ボディー部品など複雑形状のプレス製品では、品質検査に検具と呼ばれる治具が使用されており、その検査は0.1 mm単位の計測精度、1部品で100項目以上を求められる場合もある。検査時間は、大型部品で4時間に及ぶこともある。また、検具自体の価格が最大300万円程度と高価であり、かつ検具は製品毎に作製される専用の治具のため、製造部品数が増えるほど検具も増える。また、部品の保証期間は検具を保管する必要があるため、工場内に必要なスペースを確保しなければならない。検具の代替装置として、高効率で汎用性のある三次元測定機が考えられるが、三次元測定機は非常に高価なため、全てのサプライヤが導入することは困難である^{2),3)}。

そこで筆者らは、プレス製品までの距離を計測するレーザー変位計と任意の位置にレーザーを照射するための2軸自動ステージ装置を組み合わせることで、繰り返し使用可能で三次元測定機などと比較して安価な非接触形状計測システムの開発を検討した。

本研究では、実際にレーザー変位計と2軸自動ステージ装置を組み合わせた試作機を作製し、プレス製品の形状計測を行い、三次元測定機による計測との比較検討を行った。検具による検査の際に必要な形状計測

精度±0.05 mm、計測時間の従来比ベース-40%で1600 mm×1200 mm程度の大型のプレス製品を計測可能な装置の試作を技術目標とした。

2 実験方法

2-1 試作機の概要

市販のレーザー変位計、XY軸方向（平面方向）用の各自動ステージを購入し、X軸自動ステージ上にサンプル、門型に設置したY軸上にレーザー変位計を固定し、XY軸方向の各ステージを任意に動かしてサンプルの計測を行うシステムを試作した。XY軸方向の位置情報は2軸自動ステージの移動量から求め、レーザー変位計の計測値からサンプルのZ軸方向（高さ方向）形状を導出することでサンプルの三次元形状を非接触で計測する。

XY軸方向の位置情報及びレーザー計測値のデータをエクセルに取り込み、サンプルの特定位置（検査部）のCADデータと比較することで形状検査を実施する。検査部の計測時間、複数の検査部間の移動経路及び速度は、CADデータから読み取ったXY座標のデータを元に設定できる制御ソフトを作製した。また、計測時間の短縮を図るため計測データを処理するマクロプログラムをエクセルで作成した。

2-2 試作機の計測精度検証

実際に自動車部品として製造されたプレス製品（サイズ1000×175×40 mm）をサンプルとして用い、試作機による形状計測を行った。三次元測定機（(株)ミツトヨ製、LEGEX707）で同一の箇所を計測し、試作機の

*1 機械電子研究所
*2 新日本非破壊検査(株)
*3 イシバシテクノ(株)

計測精度の確認を行った。

(Y軸方向) 1200 mm

移動速度 : 1~100 mm/sec (1mm/sec毎設定)

耐荷重 : 30 kg

3 結果と考察

3-1 試作機

図1に試作した非接触形状計測システムを示す。Y軸方向の自動ステージ装置を定盤上に2台並列に設置した。2台の内1台はガイドステージであり、駆動用モーターは非搭載である。X方向の自動ステージ装置のスライダ (実際に稼働するステージ) 上にX方向1600 mm×Y方向1200 mmのアルミフレームユニット及びプレス製品の位置決め用の治具を設置し、プレス製品を固定している。このアルミフレームユニットはY軸方向に、X軸方向の任意の位置に固定可能な梁を設置している。この梁に位置決め用の治具を取り付け、1600 mm×1200 mmの範囲内であれば任意の位置にプレス製品を固定することができる。

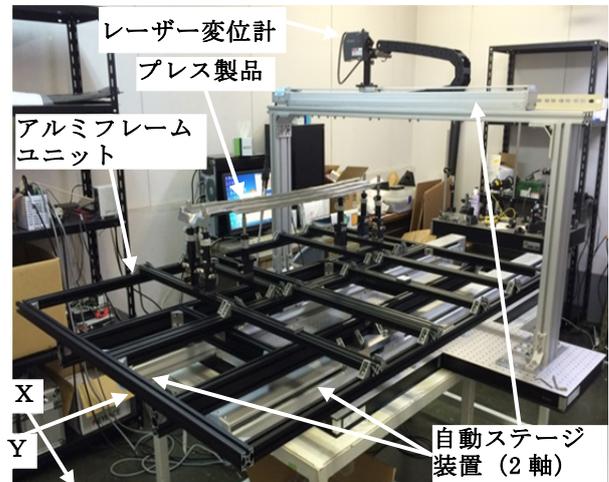


図1 非接触形状計測システム

図2に位置決め用の治具を示す。プレス製品には基準孔とよばれる穴が設定されている。本研究では、XY軸方向、上下方向に微動させることができるこの位置決め用の治具を使用して基準孔を固定した。プレス製品は検具と同じおねじテーパピンで固定する。

Y軸方向の自動ステージ装置を門型の上に設置し、スライダにレーザー変位計を固定する。XY軸方向の自動ステージ上のスライダは、制御ソフトのプログラムによって、任意の位置、速度で移動することができる。これによりプレス製品の品質検査に必要な箇所のレーザー計測値を得ることができる。

レーザー変位計及び自動ステージ装置の主な仕様は、以下のとおりである。

- ・レーザー変位計

品名 : LK-G400 ((株)キーエンス)

測定範囲 : ±100 mm

繰り返し精度 : 2 μm

サンプリング周期 : 20 μm (最小)

- ・自動ステージ装置

(XY軸方向の記載がない項目は共通)

品名 : (X軸方向)

ISB-MXMX-I-200-20-1800-T2-M-A1E-AQ-WSP

(Y軸方向)

RCS3-SA8C-I-100-5-1200-T2-M-A1E

(XY軸方向いずれも(株)アイエイアイ製)

ストローク : (X軸方向) 1600 mm

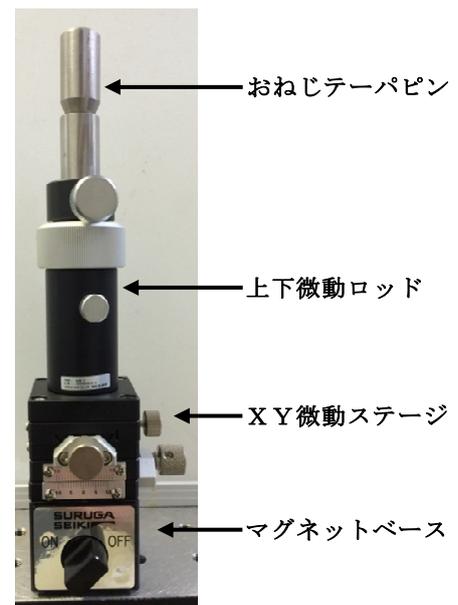


図2 位置決め用の治具

3-2 三次元測定機との比較

図3に非接触形状計測システムとの比較を行った三次元測定機 ((株)ミットヨ製, LEGEX707) を示す。三次元測定機では磁石によってプレス製品の中心部を固定して計測した。固定方法を統一するため、非接触形状計測システムにおいても同じ磁石を使用してプレス製品の中央部を固定して計測を行った。計測箇所はプレス品中央部の短辺方向である。

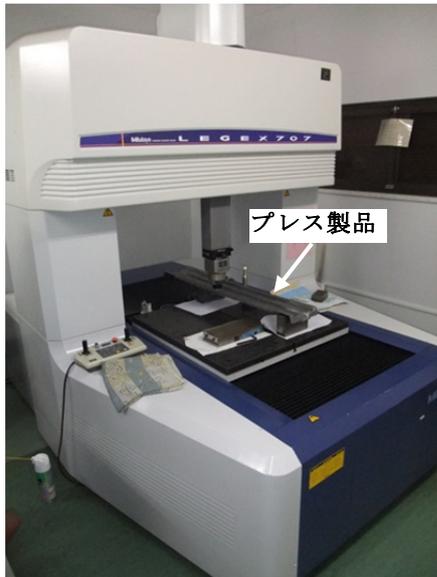


図3 三次元測定機

図4に計測結果の一例を示す。上のグラフは計測の全体を示し、下のグラフは上のグラフを一部拡大したものである。グラフの縦軸はレーザー及び三次元測定機の計測値で、横軸は移動量である。また実線が三次元測定機、点線がレーザー計測値を示す。レーザー変位計から補正なしで出力されるデータは表面の粗さなどの影響で数値の振れ（ばらつき）が大きいため、ここでのレーザー計測値は移動平均値（実測値を含む前後10個、計21個の計測値の平均値）として補正を行っている。上のグラフのレーザー計測値には一部計測できない箇所が含まれている。これは被計測物の斜面に当たったレーザーが受光部に戻らないためである。現状の検具による品質検査では、このような谷部の検査は含まれないため問題無いと考える。一方、下のグラフのような平面部が今回の検査項目になる。レーザー計測値は三次元測定機の結果と比べるとスムーズではなく揺らぎのある結果であるが、0.05 mm以内の差となっており、技術目標である形状計測の精度±0.05 mmを満足している。

3-3 計測結果処理のマクロ化

図5に計測結果処理のマクロ化範囲の概略図を示す。本技術を品質検査に使用するためには測定部の計測結果が基準値を満たしているかを瞬時に判断する必要がある。そこで測定経路を基にした検査部の計測データの抽出、及び移動平均の計算結果より評価結果を出力するエクセル用マクロプログラムを作製した。このプログラムは対象製品が変更になっても抽出位置を簡単

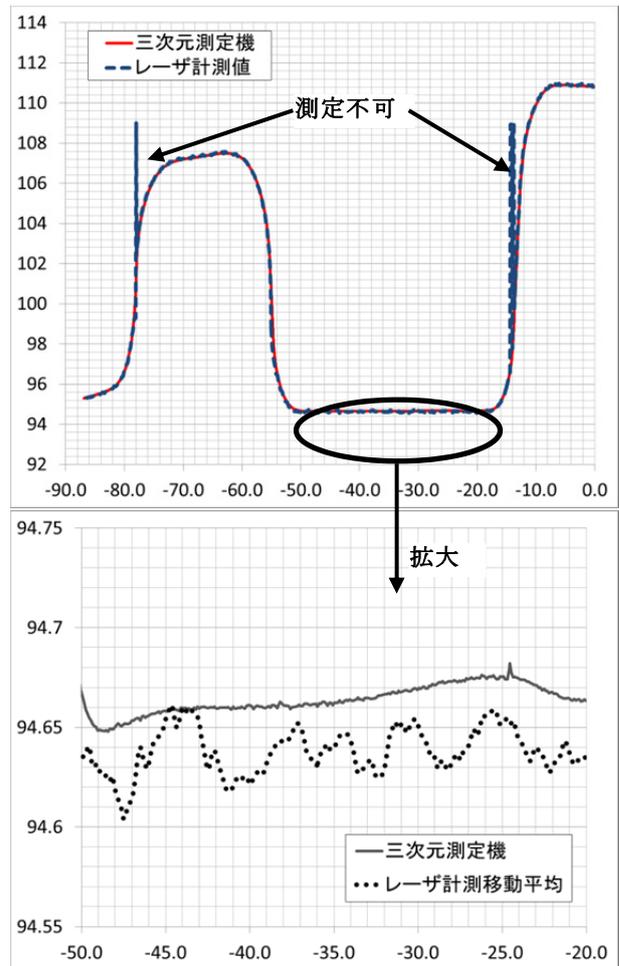


図4 計測結果

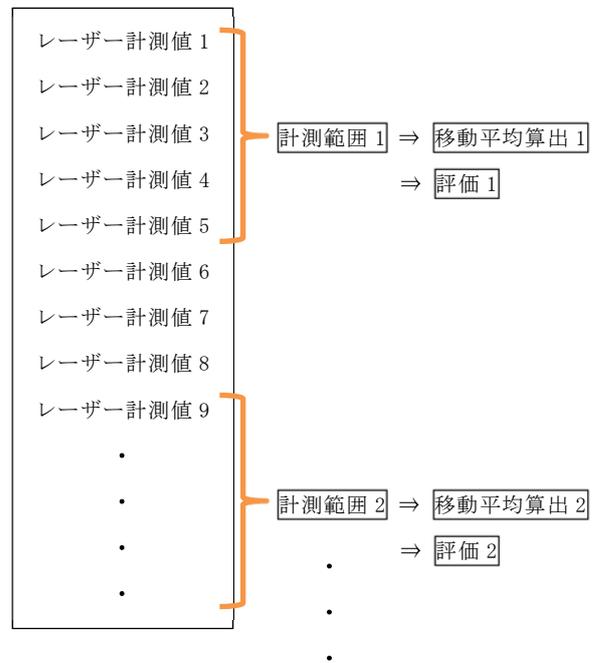


図5 計測結果処理のマクロ化範囲の概略図

に変更できるように工夫されている。この計測結果処理のマクロ化によって、目標である計測時間の従来比-40%を満足することを確認した。

3-4 穴径計測

図6に穴径計測の概要を示す。本システムの構造上、レーザー計測は高さのみの計測となるため、水平方向の穴部はレーザーが受光部に戻らず計測不可となる。この計測不可となる現象を活用して穴径の計測を実施した。まず自動ステージによるレーザー変位計の移動量の分解能を長さ計測の目標精度である0.05 mm以下に設定する。レーザー変位計が穴の中心を通るように設定する。計測不可が生じた位置が穴の始まりで、計測不可が終了した位置が穴の終了と見なすと、計測不可の距離=穴径となる。

表1に穴径計測の結果を示す。現場で使用するノギスによる計測と比較した結果、0.1 mm以上の誤差は生じない結果となり、穴径の計測が可能であることを確認した。

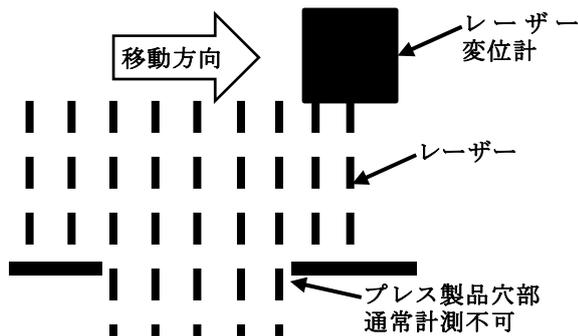


図6 穴径計測の概要

表1 穴径計測の結果

	穴1 (mm)	誤差 (mm)	穴2 (mm)	誤差 (mm)	穴3 (mm)	誤差 (mm)
ノギス	10.12	—	10.15	—	8.16	—
レーザー	10.1	0.02	10.2	-0.05	8.2	-0.04

4 まとめ

- 1) 1600 mm×1200 mm以内の薄板ベースのプレス品であれば、繰り返し使用でき、比較的安価な非接触形状計測システムを開発した。
- 2) 開発した非接触形状計測システムは三次元測定機との比較により、目標精度±0.05 mmを満足することを確認した。計測結果処理のマクロ化により、目

標である計測時間の従来比-40%を満足することを確認した。

- 3) 計測パラメータの最適設定により、穴径の計測手法を確立した。

5 参考文献

- 1) 経済産業省：自動車産業戦略2014
<http://www.meti.go.jp/press/2014/11/20141117003/20141117003-A.pdf>
- 2) 竹保義博ほか：広島県立東部工業技術センター研究報告，第17号，pp.13-16(2004)
- 3) 山本昌治：愛産研ニュース，NO.68，p.2(2007)

鋼板のプレス金型設計支援システムの構築

糸平 圭一*1 阿部 幸佑*1 小林 正己*2 大原 太平*3 阪井 雅人*4

Development of Press Die Design Supporting System of a Sheet Metal

Keiichi Itohira, Kosuke Abe, Masami Kobayashi, Taihei Ohara and Masato Sakai

近年、日本の自動車産業では軽量化と衝突安全性の両立のため、プレス成形品に強度の高い高張力鋼板の使用量が増加している。高張力鋼板のプレス成形は、離型時に角度変化、そり、ねじれ等の形状変化による図面との誤差である寸法精度不良が発生しやすい。高張力鋼板の寸法精度不良の量を経験と勘で予測してプレス金型を設計することは難しく、数値シミュレーションによる高精度な金型の設計技術が求められている。高精度なシミュレーションには鋼板の強度特性やプレス時の潤滑状態をパラメータとして入力することが重要である。そこでプレス成形シミュレーションを使用した金型の設計環境、鋼板の強度物性値と摩擦係数の測定環境を整備した。その結果、長さ1 m超の980 MPa級の鋼板の解析領域96%において誤差が0.5 mm以内のプレス成形シミュレーション技術を構築した。

1 はじめに

近年、日本の自動車産業では軽量化と衝突安全性の両立のため、プレス成形品に強度の高い高張力鋼板の使用量が増加している。

鋼板のプレス加工は、強度が増すほど難しくなる。特に一般構造用圧延鋼板よりも強度が高い高張力鋼板は、プレス金型から離型後に角度変化、そりとねじれ等の形状変化による寸法精度不良が発生しやすい。これらの形状変化は離型前後で鋼板内部の応力状態が変化することで発生する^{1),2)}。寸法精度不良を解消するには離型後の形状変化を見込んで金型を設計する必要があるが、経験と勘で鋼板の応力状態を把握し離型後の形状変化量を正確に予測することは難しく、試行錯誤回数が多くなり開発期間とコストの面で負担が大きい。このため、自動車メーカーや大手サプライヤーでは、試行錯誤回数を低減するために数値シミュレーションで不良を予測し金型を設計するようになってきており³⁾、中小企業でもその設計手法が拡がりつつある。

数値シミュレーションで離型後の形状を高精度に予測するには、プレス成形時の曲げ戻し箇所で起こるバウシinger効果を含む応力-ひずみ曲線を測定すること、その応力-ひずみ曲線を正確に表現できる計算モデルを使用することが重要である。バウシinger効果

が含まれた応力-ひずみ曲線は鋼板の引張と圧縮を連続して行う引張圧縮試験で測定でき、計算モデルは既存の計算モデルのなかで吉田-上森計算モデル⁴⁾が引張圧縮時の応力ひずみ曲線を精度よく表現することができる。

そのほか除荷時のヤング率の塑性ひずみ依存性、鋼板の異方性を示す r 値、面圧依存性とすべり速度依存性を考慮した摩擦係数を測定してパラメータとして入力しシミュレーションすることで、高精度なシミュレーションが可能となっている。

機械電子研究所では、地域中小企業の技術力向上を図り、高付加価値な自動車部品の受注拡大を支援するため、シミュレーションで製品の設計や試作の事前検討を行うツールであるCAE(computer aided engineering)を駆使した高張力鋼板のプレス成形金型設計の支援環境を整備した。この支援環境はCAEにより成形時の不良をデジタルデータ上で予測して設計修正していくことで試作時の試行錯誤回数を低減し、試作開発における開発期間の短縮とコストの低減や課題解決を行うためのものである。

本報告では、整備した環境、その環境でCAEによる高張力鋼板製部品の試作開発の支援を行った事例の一部を報告する。

*1 機械電子研究所
*2 イシバシテクノ(株)
*3 (株)ウチダ
*4 フタバ産業(株)

2 実験方法

2-1 支援環境について

物性値の測定については、鋼板の単軸引張試験時

の応力-ひずみ曲線、鋼板の引張圧縮試験時の応力-ひずみ曲線、除荷時のヤング率の塑性ひずみ依存性、 r 値、面圧依存性とすべり速度を考慮した摩擦係数を測定できる環境を整備した。これら全ての測定結果はプレス成形シミュレーションのパラメータを決定する際に使用する。

プレス成形シミュレーションシステムは、吉田-上森計算モデルでプレス成形シミュレーションが可能なJSTAMP(Ver. 2.9.1, (株) JSOL製)と、引張試験結果と引張圧縮試験結果から吉田-上森計算モデル用パラメータを同定できるMatPara(Ver. 2.0.0, (株) CEM研究所製)で構成される。

2-2 試験片の鋼種と形状

鋼種は780 MPa級(板厚0.8 mm)と980 MPa級(板厚2.0 mm)の強度クラスの高張力鋼板を用いた。780 MPa級の試験片は強度物性値の測定環境を整備する目的で使用した。980 MPa級の試験片は強度物性値と摩擦係数を測定し、プレス金型設計の試作支援に活用した。

引張試験と r 値の測定は異方性を把握するため圧延方向に対して 0° 方向、 45° 方向、 90° 方向の3パターンのJIS13号Bの試験片形状で試験した。引張圧縮試験は圧延方向に対して 0° 方向とし、JIS5号の試験片で実施した。除荷時のヤング率の塑性ひずみ依存性試験は、圧延方向に対して 0° 方向のみのJIS13号Bの試験片で実施した。

2-3 引張圧縮試験環境の整備

引張圧縮試験において、薄板の鋼板は圧縮時に座屈が起こりやすく特殊な試験用治具が必要であるため、バウシンガー効果測定治具((株)島津製作所製)を導入して試験を実施した。この測定治具は、手動油圧ポンプで試験片の板厚方向に圧力を加え圧縮時の座屈を防ぐことができる特徴を有する。

引張圧縮試験環境を整備するに当たって、引張圧縮時の応力-ひずみ曲線と引張試験時の応力-ひずみ曲線を比較して適した圧力を決めるために、780 MPa級鋼板を使用して板厚方向の圧力を2 MPaから4 MPaまで変化させて試験した。

2-4 試験条件

試験は全て精密万能試験機((株)島津製作所製, AG-100kNX)を使用して実施した。

ひずみの測定は、引張試験と除荷時のヤング率の試験において単軸のひずみゲージ(型式:KFEM-5-

120-C1L1M2R), 引張圧縮試験においてバウシンガー効果測定治具付属の伸び測定器(型式:ストレーンゲージ式, 測定範囲: +50%/-10%), r 値の測定において2軸のひずみゲージ(型式:KFEL-2-120-D34 L1M2S)を使用した。試験速度は、0.5 mm/minもしくは1.0 mm/minとした。

摩擦係数の測定は、摩擦摩耗試験用治具((株)島津製作所製)を用い、摺動摩擦試験にて行った。摺動摩擦試験の概略を図1に示す。短冊状に加工した幅20 mmの試験片に潤滑油を塗布した後、摺動方向長さ48 mmの工具によって所定の押付荷重を負荷した状態で、鉛直上向きに試験片を引抜いた。このときの押付荷重および引抜荷重から摩擦係数を求めた。また、摺動距離は150 mmとし、押付荷重を2.12~28.0 kN, 引抜速度を6~1000 mm/minの範囲で変化させ、摩擦係数に及ぼす面圧及びすべり速度の影響を評価した。工具の材質はSKD11で、試験片と接触する面を#1500までのエメリー紙によって研磨した。潤滑油にはプレス加工油(日本工作油(株)製, G-3171)を用いた。

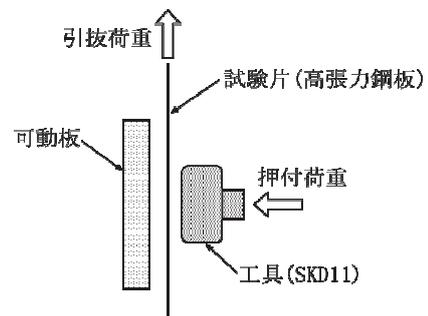


図1 摺動摩擦試験の概略

2-5 パラメータの同定法

吉田-上森計算モデル用のパラメータは、MatParaで引張試験結果と引張圧縮試験結果を読み込み、逐次2次計画法にて同定した。

$$E = E_0 - (E_0 - Esat)(1 - \exp(-\xi * p))$$

E : 除荷時のヤング率

E_0 : 初期ヤング率

$Esat$: 除荷時のヤング率の最小値

ξ : 除荷時のヤング率の低減係数

p : 塑性ひずみ

除荷時のヤング率の塑性ひずみ依存性のパラメータは、上記の近似式で決定した。 r 値、面圧とすべり速度を考慮した摩擦係数は測定結果をパラメータとした。

2-6 プレス品とシミュレーション結果の形状の比較法

プレス品とシミュレーション結果の形状比較は、980 MPa級の高張力鋼板をプレス成形した長さ1 m超の実際の自動車部品とその部品のシミュレーション結果で行った。プレス成形は協力企業の実際のプレス金型を用い、実製品と同じ成形条件で行った。

シミュレーションを行った際の主要な解析条件を表1に示す。鋼板の板厚と金型の最小Rを考慮し鋼板のメッシュサイズは1.8 mm、要素タイプはシェル要素とした。金型の最大要素辺長は鋼板のメッシュサイズの2倍以下の3.0 mmとし、R部は12° 毎に分割した。離型後の形状は、下死点時の形状の中心付近の3点を拘束してシミュレーションした。

シミュレーションで使用する物性値は、強度物性値と摩擦係数を測定することの有用性を確認するため、物性値を測定して決定したパラメータとソフトウェアに登録されている980 MPa級の材料データベース(DB)を使用した。

プレス品の形状計測は、非接触3次元デジタイザ(FARO社製)を使用してプレス品の上型面で実施した。その3次元形状計測結果を基準形状としシミュレーション結果を4隅のうちの3点で3軸あわせした後にベストフィット(標準)で位置合わせした。面積の比率による基準形状との距離分布で形状評価解析し、形状の誤差を整理した。

表1 主要なシミュレーション条件

項目		設定
金 型	最大要素辺長(mm)	3.0
	最小要素辺長(mm)	0.3
	隣接要素間角度(°)	12
鋼 板	平均メッシュサイズ(mm)	1.8
	要素タイプ	低減積分-ねじり剛性(ELFORM=10)
	断面方向積分点数(層)	7
	アワグラストタイプ	剛性型(IHQ=4)
	マススケール	オート(3倍)選択型
計算モデル		吉田-上森モデル

3 結果

3-1 引張圧縮試験時の板押さえ圧力の決定

780 MPa級高張力鋼板の引張試験と引張圧縮試験において、板押さえ圧を4 MPaとした曲線の真ひずみ

0.02時の真応力値は、板厚方向に無負荷の引張時、板押さえ圧を2 MPaや3 MPaと設定時と比較して約40 MPaの差があった。圧縮時においても同様の差が生じた(表2)。この差は、板押さえ圧が4 MPaになると摩擦による抵抗が鋼板を引張時や圧縮時の試験力に影響を与えていることを示している。

引張圧縮試験時の適した板押さえ圧は、板押さえ圧を2 MPaに設定時は座屈の頻度が高かったことも考慮し、可能な限り座屈を防ぎ真応力値への影響が比較的少なかった3 MPaとした。

表2 応力の比較

試験法	真ひずみ0.02時の真応力(MPa)	真ひずみ-0.02時の真応力(MPa)
引張	763	-
引張圧縮(2 MPa)	758	-819
引張圧縮(3 MPa)	764	-825
引張圧縮(4 MPa)	804	-870

3-2 プレス品のシミュレーション結果の形状の比較結果

980 MPa級高張力鋼板のプレス成形シミュレーションでは図2-図3に示す測定結果より導出したパラメータ及びDBのパラメータを使用した。使用したパラメータを表3に示す。摩擦係数は図4に示す面圧とすべり速度を変えて測定した値を使用した。DBでシミュレーション時の摩擦係数は0.120とした。

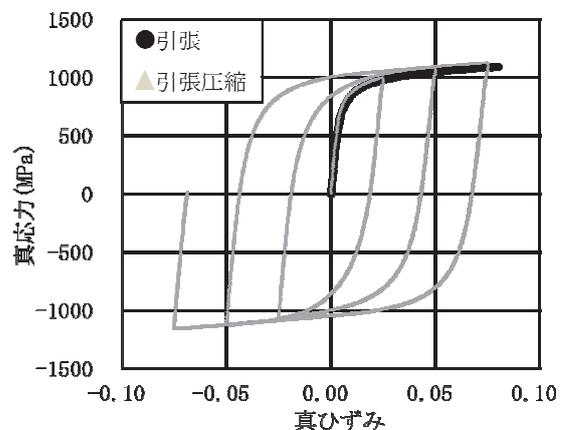


図2 引張試験結果と引張圧縮試験結果

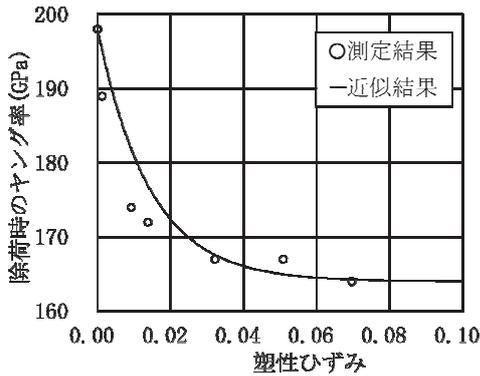


図3 除荷時のヤング率の試験結果と近似曲線

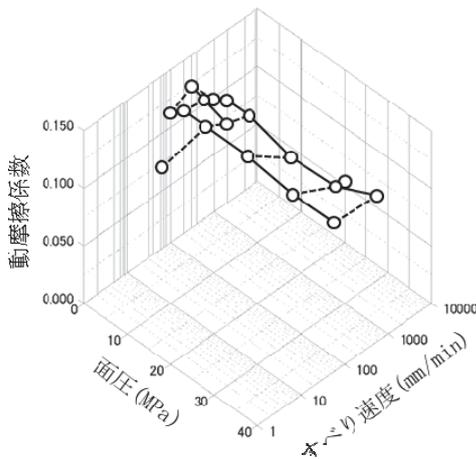


図4 摺動摩擦試験結果(面圧および速度依存性)

表3 シミュレーション用のパラメータ

(a) 計算モデルのパラメータ

パラメータ	測定値	DB
初期降伏応力 (MPa)	510	465
移動硬化の速度パラメータ	150	237
降伏初期の移動硬化の速度パラメータ	400	475
境界曲面の初期値 (MPa)	1010	1048
境界曲面の限界値 (MPa)	155	177
境界曲面の背応力パラメータ (MPa)	100	80
境界曲面の硬化パラメータ	10	12.4
境界曲面の非硬化領域パラメータ	0.35	0.36

(b) 除荷時のヤング率のパラメータ

パラメータ	測定値	DB
初期ヤング率 E_0 (MPa)	198000	198000
除荷ヤング率の最小値 E_{sat} (MPa)	164000	122000
除荷ヤング率の低減係数 ξ	70	120

(c) r値

圧延方向に対する角度	0°	45°	90°
測定値	1.026	0.875	1.073
DB	0.742	0.706	0.889

表4 シミュレーションとプレス品の形状の誤差

誤差 (mm)	割合 (%)	
	物性値測定	材料DB
0.00-0.50	96.03	79.56
0.50-1.00	2.72	18.99
1.00-3.00	0.35	1.45
3.00-	0.00	0.00

プレス品とシミュレーション結果の形状の誤差を表4に示す。物性値を測定してシミュレーション時はシミュレーション領域の96%で誤差0.5 mm以内に一致し、材料DB使用時はシミュレーション領域の79%で誤差0.5 mm以内に一致した。誤差0.5 mm以内のシミュレーション精度は、物性値を測定することで材料DB使用時と比較して18%向上する結果になった。

今回対象とした1 m超の980 MPa級鋼板のプレス品の合格品質は図面との寸法誤差1.0 mm以内であることを考慮すると、プレス金型製造時の試行錯誤回数の低減に役立てられる試作支援環境を整備することができたと考えられる。

4 まとめ

- 1) 鋼板のプレス成形シミュレーションに入力するパラメータを同定する際に使用する強度物性値と摩擦係数の測定環境を整備した。
- 2) 長さ1 m超の980 MPa級超高張力鋼板のプレス成形において、整備した物性値測定環境とプレス成形シミュレーション環境を使用してシミュレーション領域96%において誤差0.5 mmとなった。

5 参考文献

- 1) 林央：難成形材のプレス加工 高張力鋼板，pp. 140-191 (2010)
- 2) 薄鋼板成形技術研究会[編]：プレス成形難易ハンドブック-第3版-，pp. 333-426 (2007)
- 3) 日本塑性加工学会 編：わかりやすいプレス加工，pp. 159-173 (2004)
- 4) Fusahito Yoshida, Takeshi Uemori：International Journal of Plasticity, 18, pp. 661-686 (2002)

射出成形金型における冷却促進構造の開発

山本 圭一朗*¹ 池田 健一*¹ 谷川 義博*¹ 安部 年史*¹
小川 健男*² 角田 圭一郎*² 小川 正治*²

Development of the Cooling Promotion Structure in the Injection Mold

Keiichiro Yamamoto, Kenichi Ikeda, Yoshihiro Tanigawa, Toshifumi Abe,
Takeo Ogawa, Keiichiro Sumida and Masaharu Ogawa

射出成形金型の成形サイクルにおいて、冷却工程は大きな割合を占める重要な工程であり、生産性の向上の観点から、冷却時間の短縮が求められている。成形品の冷却のために、金型内に冷却孔が設けられており、内部に水などの液体を流して冷却している。本研究では冷却孔のサイズや金型温度調節機を変更することなく、冷却時間の短縮に取り組んだ。金型用冷却部品としてアルミニウム合金製でスリットを形成したパイプ状の構造を考案し、冷却孔内に設置することで、非設置の場合と比較して、冷却時間を15%短縮する効果が得られた。

1 はじめに

樹脂材料の射出成形は、金型に熔融樹脂を充填し、樹脂が冷えて固まってから金型を開け、成形品を取り出す方法である。熔融樹脂の冷却に要する時間は、一連の成形サイクルの約50%¹⁾を占めていると言われ、生産性向上の観点から、冷却時間の短縮が求められている。

成形品の単位時間当たりの生産性を向上させるために、成形品周囲に冷却回路が設けられており、内部を水や油等の流体を流して冷却している。更に冷却を促進するためには冷却孔のサイズを拡大する方法と冷却孔に流れる液体の流量を増加させる方法が考えられる。しかし、冷却回路の配置の制約上、また、冷却回路に水や油等を供給する金型温度調節機の仕様上、容易に変更することは困難である。

そこで、金型内の冷却回路や金型温度調節機を変更することなく、冷却時間を短縮する方法の開発を行った。具体的には冷却孔内に構造物（以下「冷却促進構造」と呼ぶ。）を設置することとし、かつ、メンテナンスのために取り外し可能な構造の開発を行った。

2 実験方法

射出成形の成形品形状は、図1に示すように角型容器とした。図2に金型の概略構造を示す。入れ子材質は大同特殊鋼（株）製PXA30、ダイセットにはS50Cを

用いた。図3に冷却孔とタンクの配置状況を示す。直線貫通穴である冷却孔はφ16 mmとし、タンクはφ25 mmとした。図4に示す冷却促進構造を図3の斜線部分に設置した。冷却促進構造は、両端より反対側へ向かう方向に片側より4本（両端の合計8本）のスリットを形成したものである。スリットを形成することで、径方向に伸縮性を付与し、メンテナンスのための冷却孔への取り外しを考慮したものである。冷却促進構造の材質はアルミニウム合金A5052を用い、冷却孔とタンクに設置した冷却促進構造の外径×肉厚は16 mm×3 mmと25 mm×3 mm、長さは共に1本あたり100 mmである。本研究で用いた金型に冷却促進構造をタンクに4本（中央にバッフル板を挿入）、冷却孔に22本を挿入して設置した。

なお、冷却促進構造の設置に当たっては、冷却孔やタンクへ単に挿入したのみであり、冷却促進構造もしくは冷却孔壁面へのグリスの塗布や挿入後に冷却促進構造に内圧をかけ変形させることは行っていない。

射出成形の供試材料はAES樹脂（UMG ABS（株）製、AES DIALAC EX95B BLACK）を用いた。成形機は型締め力1764 kNの射出成形機（東洋機械金属（株）製、Si-180III）を用いた。成形条件である射出時間は4.4秒、冷却時間は27秒、サイクルタイムは47秒とし、射出成形機のシリンダ温度は220℃とした。成形時の冷却水温度は、金型温度調節機（（株）松井製作所製、GMCL-25）で40℃に設定し、冷却水を循環させた。

冷却促進構造を設置した場合と非設置の場合とで、

*1 機械電子研究所

*2 シバタ精機（株）

30ショットずつ成形を行い，成形時の温度測定を行った。測定には温度センサ（KISTLER社製，6192B）を用い，測定位置は図1の①～④の位置の4点とし，金型コア側表面にセンサー先端を設置し，樹脂と金型の接触面の温度を測定した。

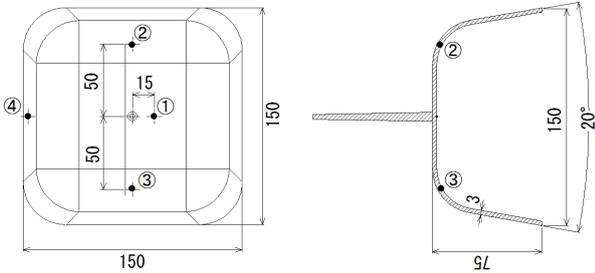


図1 成形品の形状及び温度測定位置（①～④）

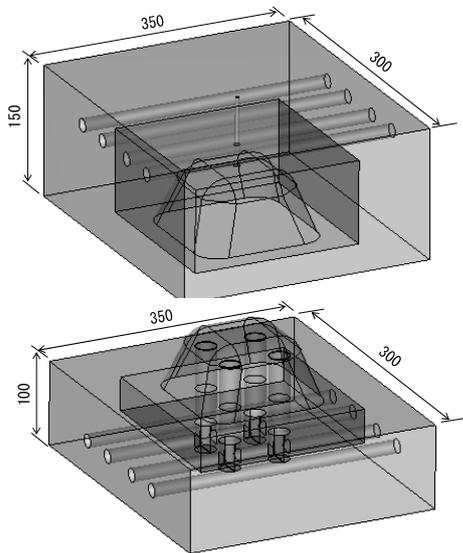


図2 金型内の概略構造

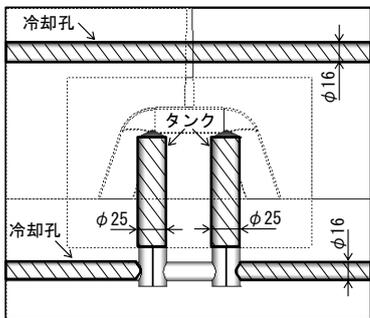


図3 冷却促進構造の配置状況（斜線部に配置）



図4 冷却促進構造の概観

3 実験結果と考察

冷却促進構造を設置した場合と非設置の場合での30ショット時の温度測定結果を図5 (a) ~ (d) に示す。図1の測定位置①での測定結果は図5 (a)，測定位置②での測定結果は図5 (b)，測定位置③での測定結果は図5 (c)，測定位置④での測定結果は図5 (d)である。冷却促進構造を設置することで，非設置に比べ成形時の温度が低下した。冷却促進構造の設置による冷却時間の短縮効果を算出する上では，測定点中で最も温度の高い箇所にて成形品の冷却時間が決定されると仮定し，評価には測定位置②及び③のデータを用いた。

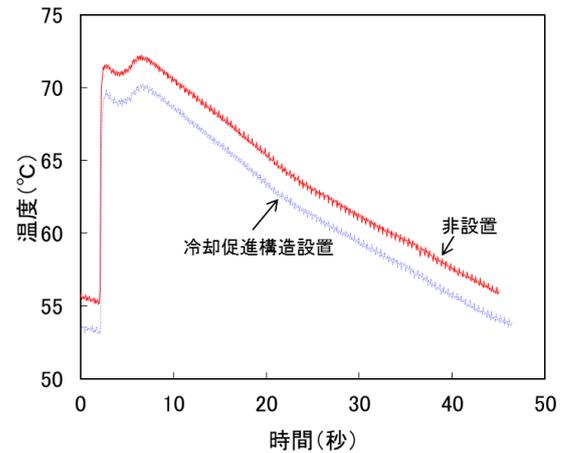


図5 (a) 成形時の温度測定結果（位置①）

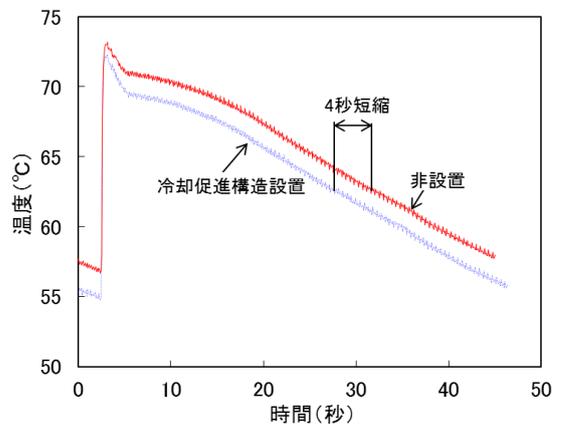


図5 (b) 成形時の温度測定結果（位置②）

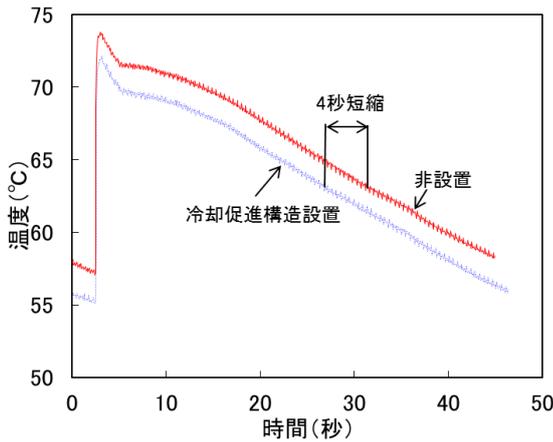


図5(c) 成形時の温度測定結果 (位置③)

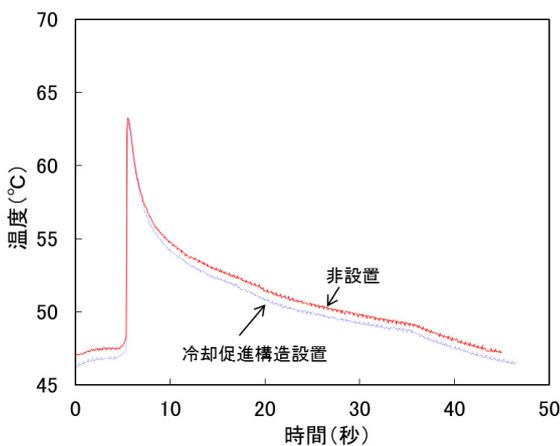


図5(d) 成形時の温度測定結果 (位置④)

冷却終了時点 (31.4秒) での温度を基準として、冷却促進構造を設置した場合の冷却時間短縮効果を算出すると、測定位置②、③とも4秒となった。冷却時間が27秒であることから、15%の冷却時間の短縮効果が得られた。

冷却時間を短縮する方法として、冷却孔を流れる冷却水の熱伝達を上昇させることが考えられる²⁾。金型温度調節機の仕様を変更することなく、冷却水の熱伝達を上昇させる方法として、図6に示すように、冷却孔を小径化する方法と開発した冷却促進構造を設置する方法が考えられる。冷却孔を小径化する場合は、冷却水の流速が上昇し、冷却孔の伝熱量に寄与する単位面積あたりの熱伝達は増加する一方で、表面積は減少することとなる。

もうひとつの方法である冷却孔内に冷却促進構造を設置する方法でも、冷却水の流速が上昇し、冷却水の熱伝達係数が上昇する一方で、冷却促進構造の設置により、冷却水との接触表面積は減少する。しかし、冷

却促進構造の材質をアルミニウム合金とすることで、金型よりも熱抵抗が小さいために、単に冷却孔を小径化する場合よりも伝熱量は増加する。つまり、今回開発した冷却促進構造は、冷却孔の小径化のように熱伝達を上昇させる効果と、金型よりも熱抵抗が小さい材料を用いたことで、小径化した場合の表面積よりも見かけ上、表面積を拡大させる効果がある。また、伸縮性を付与するためにスリットを形成したが、これにより表面積を拡大する効果がある。これらの効果により、冷却孔壁面での伝熱量が増加し、冷却促進構造の非設置の場合よりも冷却時間の短縮が図られたと考える。

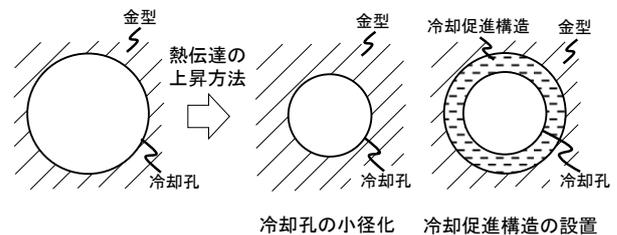


図6 冷却水の熱伝達を上昇させる方法

4 まとめ

射出成形金型用冷却部品としてアルミニウム合金製でスリットを形成したパイプ状の構造を考案し、冷却孔内に設置することで、非設置の場合と比較して、冷却時間を15%短縮する効果が得られた。

5 参考文献

- 1) 青葉堯：射出成形金型設計・製造ツボとコツ，p. 189，日刊工業新聞社 (2008)
- 2) 日本機会学会編著：伝熱工学資料改訂第 5 版，p. 166，日本機会学会 (2009)

デジタル画像相関法による高輝度LEDの変形計測装置の開発 — 200W級LED用光束維持試験装置の開発 —

内野 正和*¹ 周善寺 清隆*¹ 高宮 義弘*¹ 李 乙松*²

Development of Displacements Distribution Measurement System of a High-Intensity LED by a Digital Image Correlation Method

- Development of a Luminous Flux Maintenance Test Equipment for 200W Order LEDs -

Masakazu Uchino, Kiyotaka Shuzenji, Yoshihiro Takamiya, and Li Yisong

現在、省エネや環境対策のため照明のLED化が加速し、特に社会インフラや車載用のLEDはより高容量化が進んでいる。しかしながら高容量化はLED自体の温度上昇をもたらし、放熱対策が非常に大きな課題となっている。この課題解決を目的として非接触の3次元変形計測法であるデジタル画像相関法による発光時のLEDの変位分布計測装置を開発した。評価試験として200W級のLEDの発光時の変形挙動を計測、併せて赤外線サーモセンサーによる熱分布計測も行い、変形と温度分布の相関挙動を評価した。

1 はじめに

現在、省エネルギーや環境対策のため照明のLED化が加速している。特に社会インフラや車載などを目的としてLEDはより高容量化が進められている。しかしながら高容量化はLED自体の温度上昇をもたらし、放熱対策が非常に大きな課題となっている。放熱対策として熱解析等によるシミュレーションや温度計測などの検討は行われているが、発光時の変形計測は十分対応できていないのが現実である。放熱対策において変形は重要で、変形により放熱板との接触状態が変化し、放熱効率を低下させる場合がある。そこで変形を的確に捉え、結果を設計にフィードバックさせることが重要である。

近年、デジタル画像相関法 (DICM) は幅広い分野で変形・ひずみ計測法として使用されている。本手法はデジタルカメラ等で撮影した変形前後の測定対象物の表面画像のみを用いて変形の大きさと方向を求めることができる¹⁻³⁾。また、カメラ2台を用いることで3次元変形も計測が可能な方法である^{4,5)}。今回は、DICMのひとつである3軸ステージを利用した3次元変形挙動計測法⁵⁾により、200W級LEDの変形挙動を計測・評価する。

2 実験方法

図1に計測装置の写真を示す。本装置は、3軸(x, y, z)ステージとLumenera社製の2台のカメラ(Lt425: 400万画素, 90 fps, USB3.0)で構成されている。3軸ステージの軸を基準とする3次元の空間位置座標と2台のカメラ毎にDICMにより得られた移動画素量との関係式(校正曲線)を作成し、これらの校正曲線を利用して3次元(x, y, z座標)の移動量(位置)を求めることができる⁵⁾。

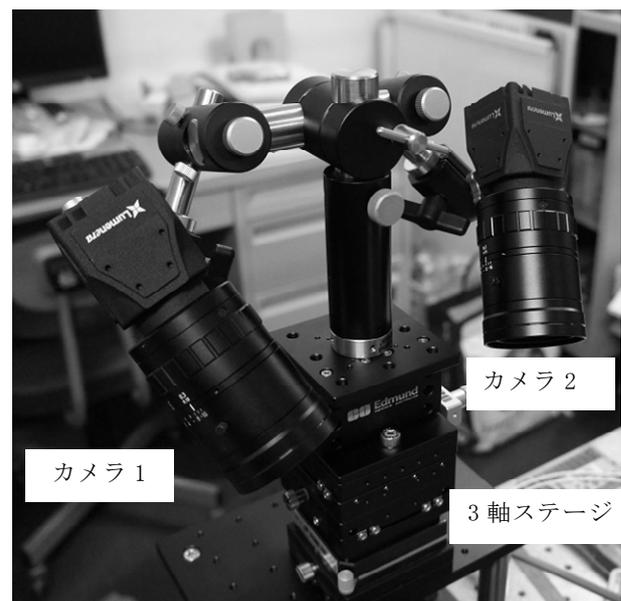


図1 計測装置の写真

*1 機械電子研究所

*2 (株)九州日昌

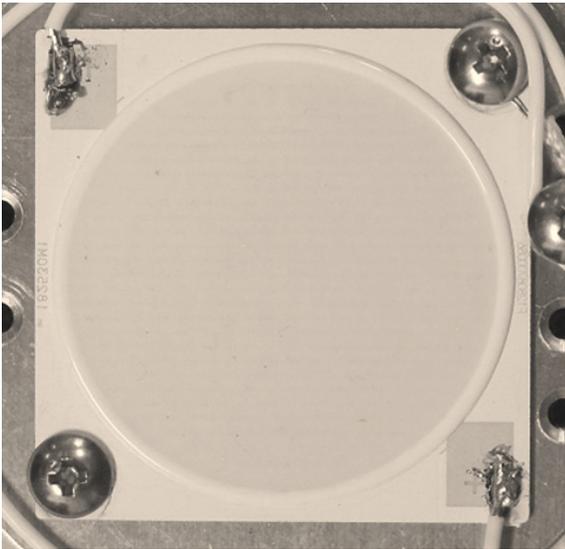


図2 LEDモジュールの写真

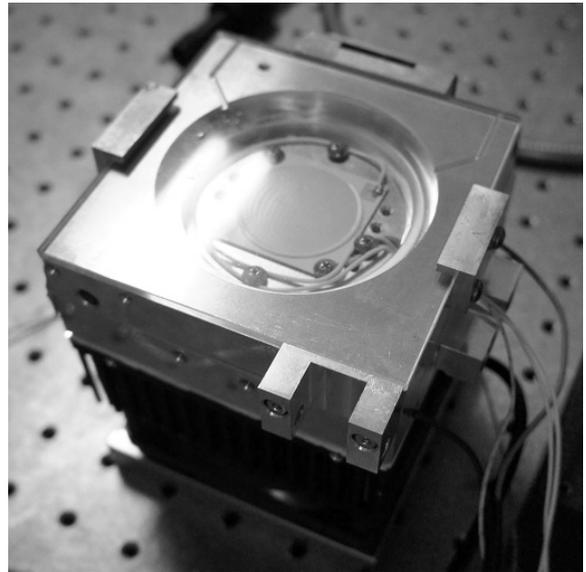


図5 LEDモジュール制御ユニットの写真

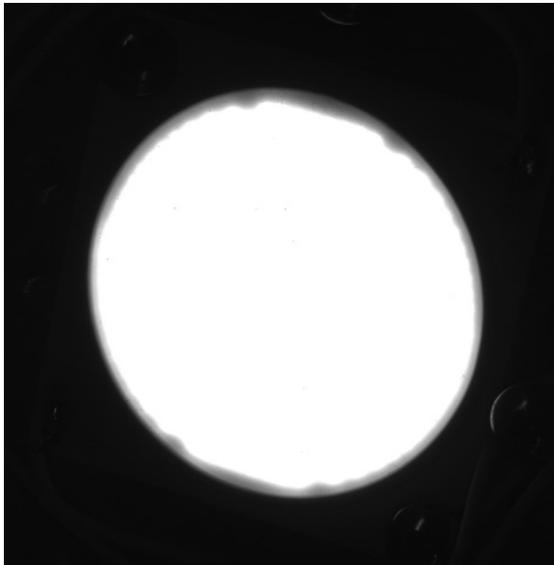


図3 通常発光したLEDの写真

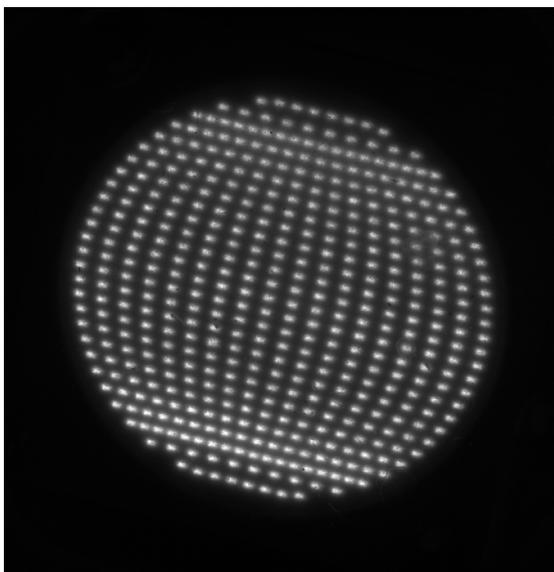


図4 フィルタ使用時の発光したLEDの写真

今回計測したLEDモジュールの写真を図2に示す。このモジュールは450個のLED素子で構成されている。発光すると図3に示すようにLEDモジュールが一つの光源のように見える。DICMでは模様を利用して変形を計測するため、この状態ではLEDモジュールを計測することができない。そこで2枚の直線偏光フィルタを使用してLEDの光量を調整して計測を実施した。図4に2枚の直線偏光フィルタを使用し減光させたLEDモジュールの発光時の画像を示す。図3では一つの光源に見えていたが、450個の素子が個別にひとつの光源として発光し、素子の配列状態が観察できている。DICMは画像のランダム模様を利用した計測法であるため、これら素子ごとの発光模様を利用して計測を実施した。

3 結果と考察

図5にLEDモジュールと(株)九州日昌製のLEDモジュール制御ユニットの写真を示す。ユニットには電源と温度制御用のヒートシンクとファンが下面に設置しており、LEDモジュールの温度を制御する機構を持っている。今回は、LEDモジュールの温度を上昇させる必要があったため温度制御を行わずに実験を行った。LEDモジュールの温度を熱電対により実測し、DICMによる計測時の条件とした。計測は室温から熱電対の温度が75℃まで上昇した過程を連続して計測した。解析条件はサブセットサイズが61x61画素、解析位置はLEDの素子の配置位置とし、3軸ステージを基準とする空間座標系の変形分布を計測した。

図 6 に測定点の温度が 25℃から 75℃まで上昇したときに生じた変形分布の計測結果を示す。図中の x, y 軸は LED 素子の配置位置で、LED モジュールの中心近傍を原点とし、単位は mm である。また、グレースケールの変形量の単位は μm である。図 6(a)と(b)は 3 軸ステージを基準とする空間座標系の x, y 軸方向の LED の変形分布を示しており、それぞれの方向の広がり の最大値は約 42, 47 μm である。図 6(c)に示す 3 軸ステージを基準とする空間座標系の z 軸方向の変

形分布は、均一ではなく、右側の方が左側より凸状になる偏りが見られる。同じ試料を複数回計測した結果、同様の偏りが観察されており、計測装置に起因するものではないことを確かめている。x, y 軸方向の結果では、この特異的な変形が見られないため LED モジュールの設置、固定している条件に起因するものではないかと考えられる。また、LED 外周部は 3 次元的にみると最大約 60 μm 程度広がっていると見積もられた。

次に、熱画像計測装置（(株)チノー製、CPA-8200）を用い、LED モジュールの上面から温度計測も実施した。LED モジュールには図 5 に見られるように LED モジュールからの発熱による対流を防ぎ、揺らぎのない画像を撮影することを目的としてガラスカバーを設置している。ガラスカバーは赤外線を通さないためそのままの温度計測は不可能である。そこで LED モジュールの計測点を 75℃までに上昇させ、ガラスカバーを取り外し、その直後の温度分布を計測した。図 7 に熱画像計測装置による温度分布計測結果を示す。熱電対で計測している部分の温度はほぼ 75℃で、LED モジュール本体の最大温度は約 137℃まで上昇している。また、LED 素子の配置が密な部分がある他の部分よりも若干高くなっていることも分かる。LED モジュールの温度上昇の平均は約 100℃、測定範囲は約 30 mm で、外周部の変形量は最大約 60 μm とすると熱膨張率は約 20×10^{-6} (1/K) となる。LED モジュールは、金属やセラミックスの積層基板とモールド樹脂などの複合材料であり、また、ユニットに拘束されていることを考慮した場合、数値的には妥当な結果ではないと考えられ、実用的な計測が可能であることが確かめられた。

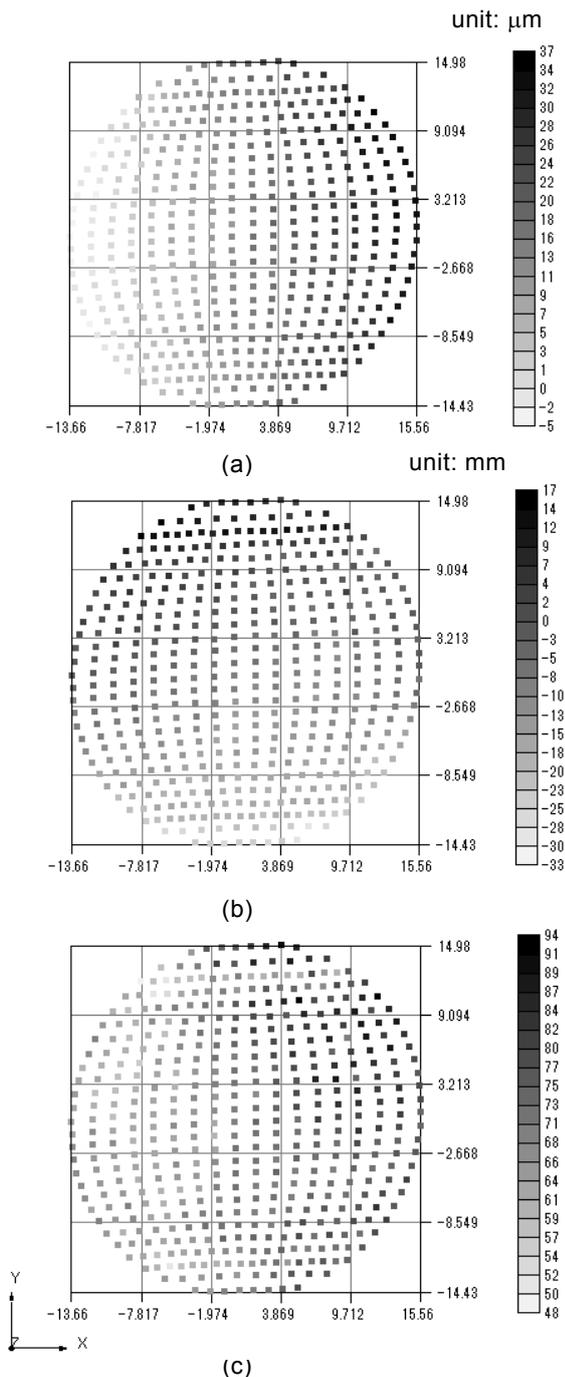


図 6 DICM による 25℃から 75℃に温度上昇したときの x, y, z 軸方向の変形分布計測結果

4 まとめ

3軸ステージと2台のカメラで構成した計測装置により、LEDモジュールの3次元変形分布挙動計測、及び温度分布計測も併せて行った。LED素子の集合体であるLEDモジュールを計測するために、直線偏光フィルタを2枚使用し、素子単独で発光している状態まで減光することでDICMによる3次元変形分布計測を可能とした。今後は、固定条件を変更した計測や他の種類のLEDの計測を実施し、計測法の有用性を検証する。

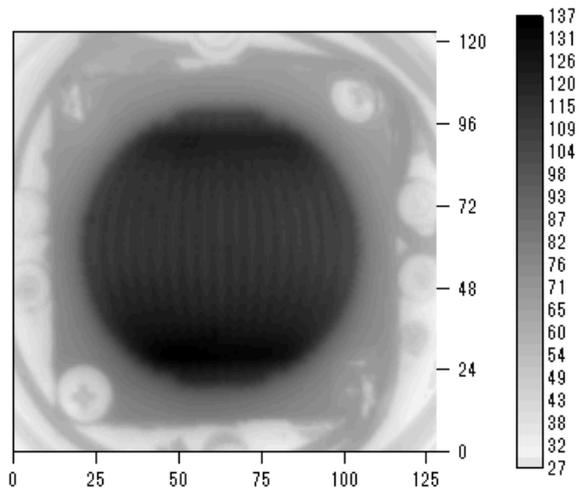


図7 測定点の温度が75°Cになったときの温度分布画像

5 参考文献

- 1) Z. H. He, M. A. Sutton, W. F. Ranson, and W. H. Peters : Exp. Mech., 24, pp.117-121 (1984)
- 2) 廬石鎬, 山口一郎 : 非破壊検査. 47(8), pp. 473-478 (1992)
- 3) A. Kato and H. Wate : Proc. APCFS & ATEM'01, pp. 840-845 (2001)
- 4) M. A. Sutton, S. R. McNeill, J. D Helm, and Y. J. Chao : Photomechanics, pp. 323-372, Springer-Verlag (2000)
- 5) 内野正和, 小金丸正明, 山口哲也, 米山聡 : 日本機械学会2004 年度年次大会講演論文集, pp. 293-294 (2004)

光学シミュレーションによるLED照明設計手法の開発 —LEDパッケージ詳細モデル作成手法の開発—

田中 雅敏*1 古賀 文隆*1 西村 圭一*1

Development of LED Lighting Equipment Design Method Using an Optical Engineering Software

- Development of LED Package's Detail Models Design Method -

Masatoshi Tanaka, Fumitaka Koga and Keiichi Nishimura

LED照明器具の設計には光学シミュレーションソフトの活用が有効である。しかし、低い精度のLEDパッケージなどの光源モデルを使用して解析を行い、LED照明器具を設計・製作すると、配光特性などの誤差が設計時と比べて大きくなるという問題がある。そこで、LED照明器具に使用されるLEDパッケージの高精度モデルを作成するために、外観や内部断面の寸法測定を行い、指向特性を測定した。本研究では、これらの実測した寸法や形状、波長分布、指向特性、入手可能な材料光学特性の情報を用いることにより、実測値と解析値の最大誤差が約12%以内に収まるLEDパッケージモデルを作成した。

1 はじめに

近年、LED照明器具開発の効率化や高付加価値化のために光学シミュレーションソフトを用いた設計が注目されている。しかし、データシートに記載されている指向特性を用いて、光学シミュレーションソフトでLEDパッケージモデルを作成し、LED照明器具の設計を行った場合、配光特性などの解析値と実測値の誤差が大きくなるという問題がある。これはLEDパッケージが点光源と見なせる遠い距離（ファーフールド）で測定した指向特性を用いて光学設計を行ったことに原因がある。LED照明器具の設計には、LEDパッケージが面光源と見なせる近い距離（ニアフィールド）で測定した指向特性を用いる必要がある。今回は、ニアフィールドでの指向特性を測定せず、LEDパッケージ近傍にレンズを配置し、ニアフィールドの影響を含んだファーフールドでの指向特性を測定することで、ニアフィールドでの指向特性と同等の光線情報を得ることを試みた。

本研究では、実測した寸法や形状、波長分布、指向特性、入手可能な材料光学特性パラメータを基にニアフィールドに対応したLEDパッケージモデルを作成する手法を開発した。本稿では、市販されている表面実装型LEDパッケージ（LEDチップ+透明樹脂、以下「LEDパッケージ」という。）のうち1例を挙げて報告する。

2 実験方法

LEDパッケージの外観寸法を測定するためにマイクロスコープ（株）キーエンス、VH-8000）を用い、内部断面寸法を測定するためにX線CTシステム（株）ニコンインステック、MCT225K）を用いた。また、LEDパッケージの封止樹脂形状を測定には、微細形状測定装置（三鷹光器（株）、NH-3SP）を用いた。

LEDパッケージの指向特性と発光波長分布を測定するために山口県産業技術センター所有の配光（指向特性）測定装置（株）スペクトラ・コープ）を使用した。JIS C8152-1のCIE平均化LED光度測定条件であるコンディションBで、LEDパッケージ単体の場合及びLEDパッケージ近傍にレンズを配置した場合の指向特性を測定した。レンズはエドモンドのTS平凸レンズ25.4×50.8（コーティングなし）をTSケージ用レンズマウント25/25.4MM 5MMDに固定したものを使用した。

照明設計解析ソフトウェア LightTools 8.1.0（Synopsys社）を用いてLEDパッケージモデル及び指向特性測定系モデルを作成し、解析を行った。LEDパッケージを構成する部品は微小（0.1～5mm）であり、反射率や透過率等の材料光学特性の実測が困難であったため、LEDパッケージモデルの材料光学特性パラメータの一部は指向特性の解析値と実測値を比較検証することにより探索した。

*1 機械電子研究所

3 結果と考察

3-1 LEDパッケージ詳細モデリング手法

3-1-1 LEDパッケージの形状・寸法測定

市販されているLEDパッケージAの外観を図1に示す。図内に表示したスケールを基に寸法を測定した。内部断面を図2に示す。X線CTシステム測定時に出力されるボクセルサイズ値を基に画像処理ソフトウェアImageJ（オープンソース）を用いて測定した。LEDパッケージの封止樹脂形状は一般に全反射損失を軽減するために凹形状である¹⁾。図3に封止樹脂形状を示す。封止樹脂の凹形状は滑らかな曲線であり、中心は約50 μ m凹んでいた。測定時に三次元データを得た。

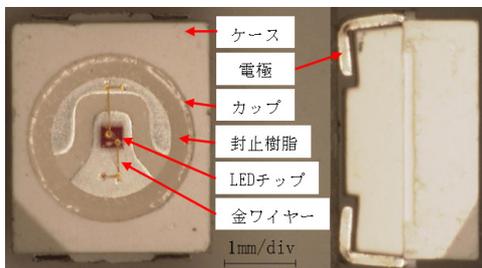


図1 マイクロスコープによる外観撮影

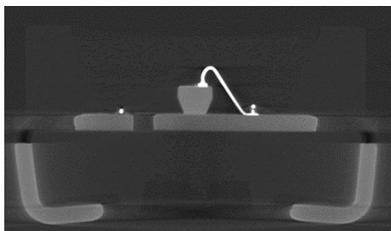


図2 X線CTシステムによる内部断面撮影

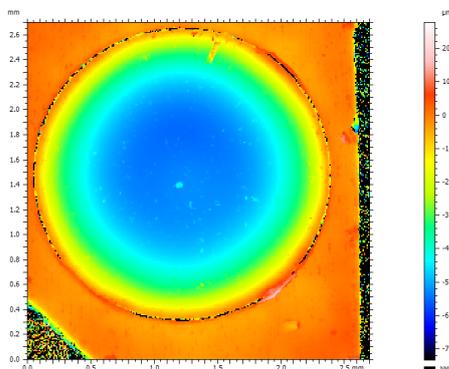


図3 封止樹脂形状

3-1-2 LEDパッケージの光学特性測定

LEDパッケージ単体の場合及び図4に示すようにLEDパッケージ近傍にレンズを配置した場合のファ-

フィールドでの指向特性を測定した。図5に指向特性の測定結果を示す。LEDパッケージ近傍にレンズを配置した場合、LEDパッケージから放射された光がレンズで屈折された直接的な光とレンズで反射された光がLEDパッケージや台座で反射して再びレンズへ向かう間接的な光が生じる。したがって、LEDパッケージ近傍にレンズを配置した場合は、ニアフィールドの影響を含んだファーフィールドでの指向特性測定である。指向特性の測定と同時に測定した発光波長分布は波長660nm付近をピークに半値幅約10nmとなる赤色の光であった。

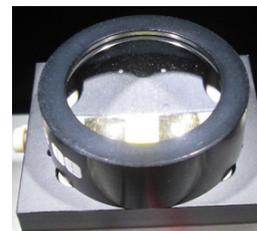


図4 レンズ配置

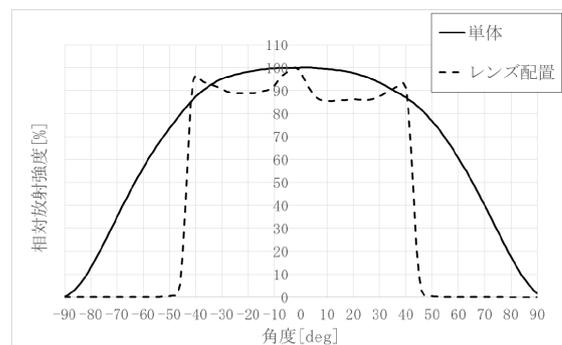


図5 指向特性 (実測値)

3-1-3 LEDパッケージモデルの作成

LEDパッケージの形状・寸法測定及び光学特性測定結果を基にLightTools 8.1.0を用いて、LEDパッケージモデル及び指向特性測定系モデルを作成した。まず、LEDパッケージのケースやLEDチップ、金ワイヤー、電極等のモデルを作成し、配置することで、図6に示すLEDパッケージモデルを作成した。LEDチップの放射パターンをランバート分布とし²⁾⁻⁷⁾、発光波長分布には実測値を設定した。LEDパッケージのケースや電極等の材料光学特性パラメータの設定は表1に示す代表値⁸⁾⁻¹¹⁾や事前にパラメータ探索した結果を使用した。また、カップの側面やリードフレームの表面は図7のように梨地加工が施されており、光は散乱す

ると推測できる。次に、配光測定装置の台座及び電極、測定時に使用したレンズのモデルを作成し、図8に示す指向特性測定系モデルを作成した。

指向特性の解析値を図2の実測値に一致させれば、ニアフィールドに対応したLEDパッケージモデルが作成できたと考えられる。

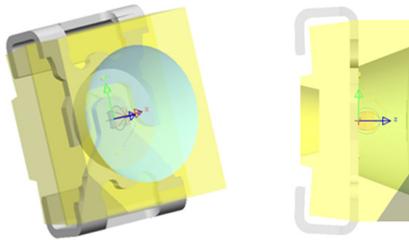


図6 LEDパッケージモデル

表1 材料光学特性 (代表値: 斜体表示)

部品	ケース	リード フレーム 、電極	ワイヤー 、電極	封止樹脂
材質	PPA	Ag メッキ	Au	シリコー ン樹脂
屈折率	<i>1.53</i>	-	-	<i>1.50</i>
透過/ 長さ[mm]	0.8/ 0.5	-	-	1.0/ 1.0
反射率[%]	60	80	<i>95</i>	4
透過率[%]	30	0	<i>0</i>	<i>95</i>
吸収率[%]	10	20	<i>5</i>	1
面特性[%]	散乱	散乱	-	-



図7 カップの側面及びリードフレーム拡大

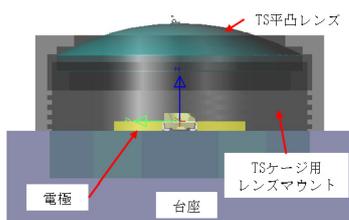


図8 指向特性測定系モデル

3-2 LEDパッケージ詳細モデリング手法の検証

3-2-1 LEDパッケージ単体の場合の解析結果

本手法の有効性を検証するためにLEDパッケージの指向特性の実測値と解析値を比較し、LEDパッケージモデルの精度及びパラメータを検証した。図9にLEDパッケージ単体の場合の指向特性の比較を示す。角度-60deg~60degでは最大誤差が約4%以内にとまっているが、角度80degでは最大誤差が約11.5%となった。角度80deg付近では放射強度が低いため、LED照明器具設計に適用可能であると考えられる。しかし、このLEDパッケージモデルを複数個使用する場合には誤差が累積することが考えられる。したがって、より精度の高い解析を行うためには更なるパラメータの検証を行い、LEDパッケージモデルを高精度化する必要がある。

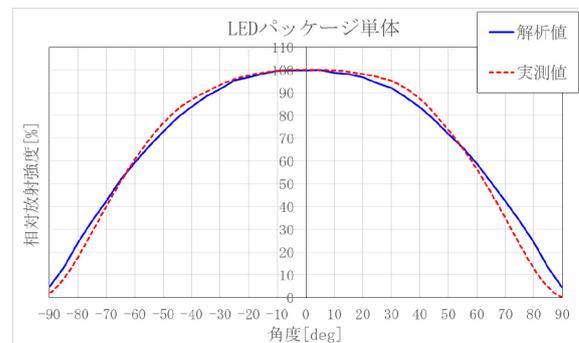


図9 LEDパッケージ単体の場合の指向特性の比較

3-2-2 LEDパッケージ近傍にレンズを配置した場合の解析結果

図10にLEDパッケージ近傍にレンズを配置した場合の指向特性の比較を示す。角度-40~40degで誤差が3~18%と非常に大きくなった。この原因として、配光測定装置の台座と電極の反射の影響が考えられることから、これらの材料光学特性パラメータの反射率及び面特性を変化させて指向特性を解析した。表2及び図11にその一例を示す。配光測定装置の台座と電極の反射率及び面特性を変化させると、指向特性が変化した。したがって、図10の誤差が大きい原因は配光測定装置の台座と電極の反射率及び面特性の精度が低いことが考えられる。

以上から、測定系モデルの精度が低いと、レンズを用いた解析が行えないということが判明した。今後、測定系モデルの材料光学特性パラメータの検証を行う。

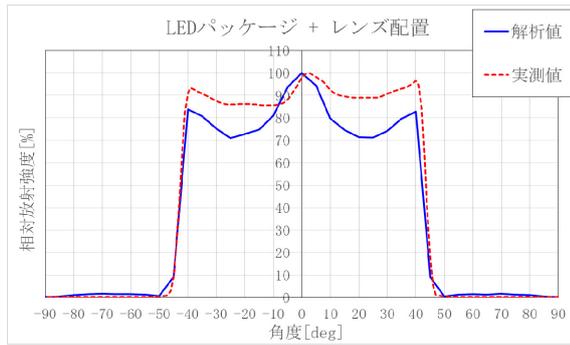


図10 レンズを配置した場合の指向特性の比較

表2 台座と電極の材料光学特性

パターン	台座		電極	
	反射率[%]	面特性	反射率[%]	面特性
①	60	鏡面	97	鏡面
②	80	鏡面	97	鏡面
③	60	散乱	97	鏡面
④	80	散乱	97	鏡面
⑤	80	散乱	97	散乱

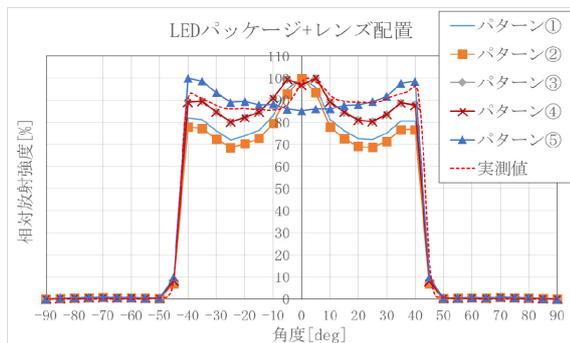


図11 測定系モデルの精度が指向特性に与える影響

4 まとめ

本研究所で測定したLEDパッケージ内外の形状・寸法及び山口県産業技術センターで測定した指向特性、入手可能な材料光学特性の情報を基にLEDパッケージ詳細モデル作成手法の開発を行った。本稿では、開発手法の検証として、市販されているLEDパッケージを1例にして、モデル作成手順や実測値と解析値の比較、材料光学特性について述べた。本稿の検証において、実測値と解析値の最大誤差が約12%以内に収まるLEDパッケージ詳細モデルを作成した。

本手法では、LEDパッケージ部品が微小であり、材料光学特性の測定が非常に困難であることから、LED

パッケージ単体の場合の指向特性（ファーフールドでの指向特性）及びLEDパッケージ近傍にレンズを配置した指向特性（ニアフィールドの影響を含んだファーフールドでの指向特性）を基に材料光学特性パラメータの特定を行った。現時点では、LEDパッケージモデルの材料光学特性パラメータの精度及び測定系モデルの精度は不十分である。

今後、LEDパッケージモデルの高精度化のため、LEDパッケージモデル及び測定系モデルの材料光学特性パラメータの検証を引き続き行う。

5 参考文献

- 1) 出向井幸弘, 田島博幸: 豊田合成技報, Vol. 53, pp. 22-29 (2011)
- 2) E・フレッド・シューバルト: 発光ダイオード pp. 118-157, 朝倉書店 (2012)
- 3) 秋元克弥, 飯塚和幸, 渡邊優洋, 横山康祐, 藤生真二郎: 工業技術研究誌 日立電線, No. 29, pp. 1-4 (2010)
- 4) 飯塚和幸, 新井優洋, 北野延明, 秋元克弥, 藤生真二郎: 工業技術研究誌 日立電線, No. 28, pp. 9-12 (2009)
- 5) 横山康祐, 新井優洋, 飯塚和幸, 秋元克弥, 国武栄一: 工業技術研究誌 日立電線, No. 27, pp. 23-26 (2008)
- 6) 一ノ瀬昇, 中西洋一郎: 次世代のための白色LED材料, pp. 22-27, 日刊工業新聞社 (2010)
- 7) 一ノ瀬昇, 田中裕, 島村清史: 高輝度LED材料のとはなし, pp. 39-43, 日刊工業新聞社 (2005)
- 8) LED照明推進協議会: LED照明ハンドブック, pp. 52-56, 62-66, オーム社 (2011)
- 9) LED照明推進協議会: LED照明信頼性ハンドブック, pp. 75-108, 日刊工業新聞社 (2010)
- 10) 浦崎直人, 小谷勇人, 水谷真人, 湯浅加奈子: 日立化成テクニカルレポート, No. 50, pp. 7-10 (2008)
- 11) 横田省二: シヤープ技報, 第99号, pp. 17-19 (2009)

学協会誌
掲載論文の概要

ブロッコリーのビタミンC, S-メチルメチオニン,ポリフェノール含有量の 部位別解析と細胞機能への影響

上田 京子*¹ 塚谷 忠之*¹ 村山 加奈子*² 倉田 有希江*² 竹田 絵理*² 大塚 崇文*² 高井 美佳*²
宮崎 義之*² 立花 宏文*² 山田 耕路*²

Determination of Vitamin C, S-methylmethionine and Polyphenol Contents, and Functional Activities of Different Parts of Broccoli (*Brassica oleracea var. Italica*)

Kyoko Ueda, Tadayuki Tsukatani, Kanako Murayama, Yukie Kurata, Eri Takeda, Takafumi Otsuka, Mika Takai,
Yoshiyuki Miyazaki, Hirofumi Tachibana and Koji Yamada

ブロッコリーは緑黄色野菜の植物であり、食用として利用されている部分は、草体の一部である花蕾のみである。本研究では、花蕾以外の部位の利用拡大を目的として、全草を花蕾、莖、主軸下部、葉軸、葉、根の6つの部位に分割して、ビタミンC、S-メチルメチオニン及びポリフェノールの定量、並びに乳がん細胞増殖抑制及び免疫調節機能の応答について検討した。その結果、ブロッコリーの部位別に異なる特徴を持つことを明らかにした。これらの部位別の特徴を活かし、利用可能な加工方法を検討することによって、植物体の20%程度を可食部としているブロッコリーの利用性を拡大することが期待できる。

1 はじめに

S-メチルメチオニンは、消化器官での抗潰瘍作用を有していることが知られている。種々の野菜の中で、ブロッコリーやアスパラガス、ケール、ホウレンソウなどに豊富に含まれており、S-メチルメチオニンは可食部の部位別で含有量が異なることが報告されている。このため、ブロッコリー草体の部位により S-メチルメチオニンなどの栄養成分の分布が異なっていることが推察できる。しかし、ブロッコリーは可食部として草体の一部である花蕾を利用しているのみであり、草体全体に含まれる生理活性物質が有効に利用されていない野菜である。

そこで、本研究ではブロッコリー全草を6つの部位に分け、ビタミンC、S-メチルメチオニン、総ポリフェノール、乳がん細胞増殖抑制及び免疫調節機能について、ブロッコリーの各部位の比較検討を行った。

2 実験方法

2-1 還元型ビタミンC, 酸化型ビタミンCの定量

食品衛生検査指針理化学編に準じて分析を行った。

2-2 S-メチルメチオニンの定量

アミノ酸分析装置を用い分析した。

2-3 総ポリフェノール量の定量

フォーリン・チオカルト法に従い行った。

2-4 乳がん細胞株MCF-7増殖抑制試験

MCF-7細胞をブロッコリー各部位の水抽出液（PBS溶液に溶解）を加えたRPM1640（5%FBS含有）培地に置換し、72時間培養した。その後、細胞数を測定した。

2-5 ヒスタミン放出抑制試験

ラット好塩基球細胞株RBL-2H3を生理食塩水に 1×10^5 cells/mLになるように懸濁し、ブロッコリー水抽出液（水に溶解）を加えて20分間放置した後、カルシウムイオノフォアA23187を終濃度5 μ Mとなるように添加し、37°Cに30分間放置してヒスタミンを放出させた。培養液上清中に含まれるヒスタミン量を測定した。

2-6 ロイコトリエン(LT)放出抑制試験

RBL-2H3細胞をブロッコリー抽出物溶液（PBS）を加えたPBS（1 mM CaCl_2 含有）に 1×10^6 cells/mLになるように懸濁して、37°Cに30分間放置した。つぎに、カルシウムイオノフォアA23187（終濃度5 μ M）を添加後、37°Cで5分間放置し、LTの産生放出を誘導した。培養液上清をLTC4 EIA kitで測定した。

2-7 抗体産生調節機能の検定

雌12週齢のBalb/cマウスから脾臓を摘出して脾臓細胞

*1 生物食品研究所

*2 九州大学

懸濁液を調製し、Lympholyte-Mを用いてリンパ球を分離した。RPMI1640 (10%FBS含有) に 1.5×10^6 cells/mLの細胞濃度で懸濁した。この懸濁液に各部位のプロッコリー水抽出液 (PBS) を加え、37°Cで72時間培養した。培養液上清中の抗体はELISA Quantitation Kitを用いて定量した。

3 結果と考察

本研究の結果、各部位別の特徴を次のように明らかにした。

花蕾：ビタミンC並びにS-メチルメチオニンを多く含有し、ヒスタミン放出抑制能が高かった。

茎、主軸下部：可食部以外である茎、主軸下部は、ビタミンC、S-メチルメチオニン、ポリフェノールはほぼ同等量含まれていた。また、花蕾と比較すると抗体産生増強能を有していた。

葉軸：茎、主軸下部と同等のビタミンC、S-メチルメチオニン、ポリフェノールを含んでいた。ヒスタミン

放出抑制、IgA産生の増強、IgE産生低下傾向を示した。
葉：ビタミンCは花蕾の18%、S-メチルメチオニンは花蕾の29%であったが、ポリフェノール量は花蕾の3.1倍含んでおり、ヒスタミン放出抑制、ロイコトリエン放出抑制、IgE産生抑制の傾向が見られ、花蕾と比較すると抗アレルギー素材として有望であった。
根：ビタミンCは花蕾の12%、S-メチルメチオニンは花蕾の25%、ポリフェノールは花蕾の83%含まれており、特にMCF-7のがん細胞増殖抑制能を有していた。

4 まとめ

これらの部位別の特徴を活かし、利用可能な加工方法を検討し、植物体の20%程度しか可食部としていないプロッコリーの利用率を拡大することが期待できる。

5 掲載文献

日本食品科学工学会誌, Vol.62, NO.5, pp.242-249(2015)

表1 ビタミンC, S-メチルメチオニン, 総ポリフェノール, 乳がん細胞増殖抑制, 免疫調節機能の部位別比較

		花蕾	茎	主軸下部	葉軸	葉	根
成分 (mg/100g)	ビタミンC総量	188.2	21.1	20.9	20.2	34.2	22.7
	ビタミンC (還元型)	52.6	17.9	20.9	11.8	34.2	19.3
	ビタミンC (酸化型)	135.6	3.2	n. d.	8.4	n. d.	3.5
	ビタミンU	16.7	1.3	1.2	1.1	4.8	4.2
	総ポリフェノール	64.9	22.6	30.7	35.6	202.3	53.6
MCF-7 細胞増殖抑制	濃度 25 ($\mu\text{g/mL}$)	105	98	94	84*	104	59***
	100 ($\mu\text{g/mL}$)	80	84*	78**	73**	77*	26***
ヒスタミン放出抑制	100 ($\mu\text{g/mL}$)	69***	81**	84	89	77**	97
	1000 ($\mu\text{g/mL}$)	59**	68**	73*	67*	83*	82*
LT 放出抑制	100 ($\mu\text{g/mL}$)	127	178	16*	98	51	93
	1000 ($\mu\text{g/mL}$)	84	369*	67	118	18*	196
抗体産生	IgA 100 (mg/mL)	138*	117	104	104	100	104
	IgA 1000 (mg/mL)	75	229***	163**	138*	117	100
	IgE 100 (mg/mL)	228	72	84	112	44	64
	IgE 1000 (mg/mL)	56	160	100	32	36	64
	IgG 100 (mg/mL)	124	107	92	72	73	100

(有意差)*** : 0.1%以下, ** : 1%以下, * : 5%以下 成分以外の項目はブランク比 (%) で表示した。

微生物代謝活性発色法を利用した真菌の増殖アッセイ及び 薬剤感受性試験の迅速マイクロプレート法

塚谷 忠之*1 末永 光*1 志賀 匡宣*2 松本 清*3

A rapid microplate method for the proliferation assay of fungi and the antifungal susceptibility testing using the colorimetric microbial viability assay

Tadayuki Tsukatani, Hikaru Suenaga, Masanobu Shiga and Kiyoshi Matsumoto

アスペルギルス症やカンジダ症など真菌による感染症は高い頻度で発生しており、その薬剤耐性化を防ぐ上で薬剤感受性試験は重要である。そこで、真菌の増殖を経時的に測定することを目的として、水溶性テトラゾリウム塩 WST-8 を用いた微生物検出法（本法）の適用を試みた。また、本法を薬剤感受性試験へ適用し、水溶性テトラゾリウム塩 XTT を用いた既存の検出法（XTT 法）との比較を行うことで本法の有用性を検証した。本法を用いた増殖アッセイ試験では初期細胞密度、培養時間、吸光度変化に良好な比例関係が認められ、定量的な測定が可能であった。一方、XTT 法では定量的な測定ができなかった。さらに、本法を薬剤感受性試験へ適用したところ、本法により得られた最小発育阻止濃度 MIC 値は CLSI 基準法（目視判定法、48～96 時間）により得られた MIC 値と良好に一致した。

1 はじめに

薬剤感受性試験は抗生物質に対する微生物の感受性を調べる試験であり、その結果は感染症治療で有効な抗生物質を選択するための指標となる。現在、CLSI（米国臨床検査標準委員会）で規定されている真菌の薬剤感受性試験では24～72時間以内の培養で真菌の発育の有無が目視判定される。しかし、菌種によっては培養時間が不十分なためにその耐性度が過小評価される場合がある。そこで、本研究では、水溶性テトラゾリウム塩 WST-8 を用いた微生物検出法（本法）を微量液体希釈法へ適用することで正確かつ迅速な最小発育阻止濃度（MIC）測定法の確立を試みた。

2 実験方法

2-1 微生物検出試薬

水溶性テトラゾリウム塩と電子メディエータ 2-methyl-1,4-naphthoquinone (NQ) を 10% DMSO 水溶液に溶解し、検出試薬とした。

(1) WST-8 法（本法）：

WST-8 (10 mM) 及び 2-methyl-1,4-NQ (0.1 mM)

(2) XTT 法（既存検出法）：

XTT (10 mM) 及び 2-methyl-1,4-NQ (0.5 mM)

2-2 増殖アッセイ

96 ウェルマイクロプレートに MOPS 緩衝性 RPMI-1640 培地により調製した 10 倍希釈系列密度の胞子あるいは酵母細胞懸濁液 190 μ L を分注し、これに検出試薬 10 μ L を添加して 30°C で 460 あるいは 470 nm における吸光度を経時的に測定した。

2-3 薬剤感受性試験 (MIC 測定)

96 ウェルマイクロプレートに MOPS 緩衝性 RPMI-1640 培地により調製した 2 倍希釈系列濃度の抗生物質溶液 95 μ L を分注し、これに胞子あるいは酵母細胞懸濁液 95 μ L を加え、さらに検出試薬 10 μ L を添加して 30°C で 24～48 時間インキュベーションした。インキュベーション後、吸光度測定に供し、ブランクと比較した吸光度変化が 0.1 以上のウェルを生育、以下を阻止と判定し、MIC 値を測定した。

2-4 従来法による薬剤感受性試験 (MIC 測定)

2-3 と同様に 96 ウェルマイクロプレートで抗生物質と真菌を 30°C で一定時間培養し、培養後、発育が認められないウェルを目視判定し、MIC 値を測定した。

3 結果と考察

3-1 増殖アッセイへの適用と既存検出法との比較

図 1 は代表的な糸状菌である *Aspergillus fumigatus* の増殖アッセイの結果である。本法を用いた増殖アッセイ試験では初期胞子密度、培養時間、吸

*1 生物食品研究所、*2 ㈱同仁化学研究所

*3 崇城大学

光度変化に良好な比例関係が認められ、定量的な測定が可能であった(図 1(A))。一方、既存検出法である XTT 法では菌糸の伸長が抑制され、定量的な測定ができなかった。特に低密度の孢子においては吸光度の増加が著しく阻害された(図 1(B))。その他の糸状菌や酵母様真菌においても同様な傾向がみられた。

3-2 薬剤感受性試験への適用

本法と XTT 法を糸状菌の薬剤感受性試験(MIC 測定)へ適用したところ、本法ではほとんどの真菌において 24 時間で MIC 値が測定可能であったが、XTT 法では増殖阻害により培養時間を 24 時間以上に延長しても測定が不可能であった。

さらに、本法(24 時間, *S. schenckii* のみ 48 時間)により得られた糸状菌の MIC 値は CLSI 基準法(目視判定法, 48~96 時間)により得られた MIC 値と良好に一致した(表 1)。また、酵母様真菌の MIC 測定に関しても、本法と CLSI 基準法の間には良好な一致がみられた。

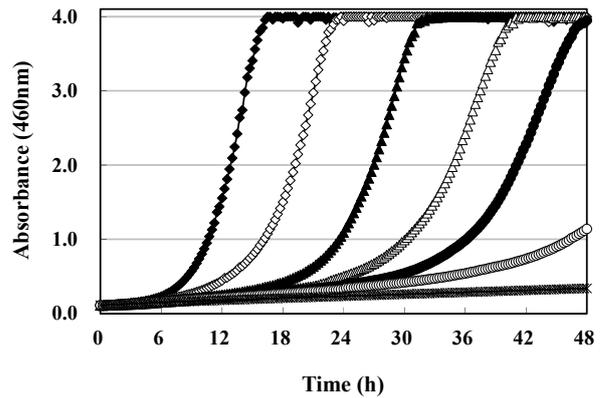
4 まとめ

本法を用いることで真菌の増殖アッセイ試験や薬剤感受性試験の迅速化が可能になった。

5 掲載文献

Letters in Applied Microbiology, Vol. 59, pp. 184-192 (2014).

(A) *Aspergillus fumigatus* / WST-8



(B) *Aspergillus fumigatus* / XTT

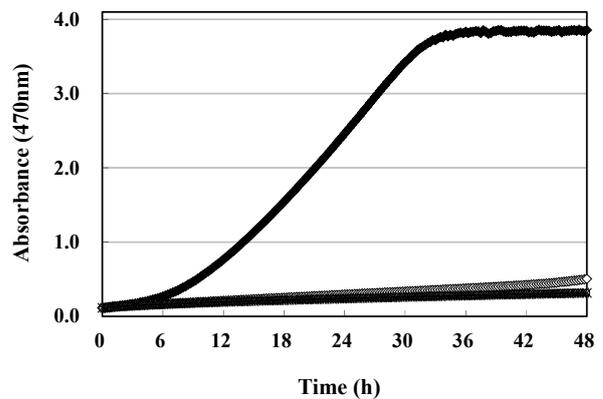


図 1 *Aspergillus fumigatus* の増殖アッセイ
初期孢子密度 (CFU/mL): 2.20×10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 , 10^2 , 10^1 , 10^0 , blank, ×.

表1 本法とCLSI基準法により測定した糸状菌MIC値の比較

Mold	Antibiotics	Present method		CLSI method (Broth microdilution method)			
		24h	48h	24h	48h	72h	96h
<i>Aspergillus flavus</i>	AMPH	4	4	2	4	4	4
	ITZ	2	2	0.125	0.5	0.5	1
<i>Aspergillus fumigatus</i>	AMPH	1	2	nd*	0.5-1	1-2	1-2
	ITZ	4	4	nd	2	2	4
<i>Aspergillus niger</i>	AMPH	2	2	0.5	1	2	2
	ITZ	2	4	0.125	1	2	2
<i>Aspergillus terreus</i>	AMPH	8	8	nd	4	8	8
	ITZ	2	2	nd	0.5	1	2
<i>Pseudallescheria boydii</i>	AMPH	>32	>32	nd	nd	16	>32
	ITZ	4	4	nd	0.5	2	4
<i>Rhizopus oryzae</i>	AMPH	1	1	0.5	1	1	1
	ITZ	4	4	2	2-4	4	4
<i>Sporothrix schenckii</i>	AMPH	nd	2	nd	nd	1	2
	ITZ	nd	1	nd	nd	0.031	1

*nd, not detectable; AMPH, amphotericin B; ITZ, itraconazole

($\mu\text{g/ml}$)

ハイブリダイズ増強ブロッカーを用いた表面プラズモン共鳴センサーによる一塩基多型の判定方法

奥村 史朗*¹ 黒田 理恵子*¹ 井上 國世*²

Single Nucleotide Polymorphism Typing with a Surface Plasmon Resonance-Based Sensor Using Hybridization Enhancement Blockers

Shiro Okumura, Rieko Kuroda and Kuniyo Inouye

薬剤の効果や副作用, 病気になりやすさや体質などのヒトの個体間の差異に影響を及ぼす遺伝的因子として一塩基多型 (SNP) が知られている。SNP は, 各個人の体質や健康に大きく影響することから, その判定には大きな需要があると予想されている。我々は, 表面プラズモン共鳴センサーを用いて特定の SNP をより簡易に短時間に判定する方法を開発した。判定に当たっては, ハイブリダイズ増強ブロッカーと名付けた添加物を用いることでセンサーへの応答を 10 倍以上増幅することが可能となった。この判定法を用いてトイブードルの遺伝病である進行性網膜萎縮症の原因遺伝子の SNP 判定を行ったところ, 判定結果は従来法であるダイレクトシーケンシング法と完全に一致した。

1 はじめに

ある生物集団で 1%以上の遺伝子の変異が観察されるものを多型といい, その中で一塩基だけが変異したものを一塩基多型 (SNP) という。例えばヒトゲノムの場合 300 万種の SNP が存在すると言われている。SNP は薬剤の効果, 病気になりやすさ, 体質などの差異に影響を及ぼすもので, その判定には大きな需要がある。現在, より多くの SNP を同時に判定する方法が各方面で研究されているが, そのためには高度な機器と高いコストが必要となる。そこで我々は, 医療の現場で簡単に SNP 判定が可能な特定の SNP をより簡易に短時間に判定できるシステムの開発を目的に研究を行った。

2 実験方法

2-1 プローブとサンプルの応答におけるHEBの効果

長さ13 merと11 merの判定用プローブを表面プラズモン共鳴センサー上に固定化し, そこにトイブードルの遺伝病である進行性網膜萎縮症の原因遺伝子のSNPを模した長さ87 mer, 濃度100 nMのサンプルを投入して応答量を測定し, ハイブリダイズ増強ブロッカー (HEB)添加の有無による違いを比較した。HEBはサンプルに対して相補的な長さ20 merの1本鎖DNAであり, サ

ンプルとプローブの結合部分の外側に相補的で, 右側用と左側用の2種類がある。そこで, HEBを加えない, 右側用のみ添加, 左側用のみ添加, 両方添加の4通りについて検討した。

2-2 HEB濃度およびサンプル濃度と応答量の関係

まず, 25~400 nM の SNP を模したサンプルを用意し, サンプルの 3 倍濃度の HEB を左右両側とも添加し, プローブとの応答量を測定して, サンプル濃度と応答量の関係を検討した。次にサンプル濃度を 100 nM に固定し, 0~500 nM の左右 HEB を添加してプローブとの応答量を測定し, HEB 濃度と応答量の関係を検討した。

2-3 本法によるトイブードルのSNP判定

進行性網膜萎縮症の原因となる遺伝子の SNP について差異のある 12 個体のトイブードルからゲノムを抽出し, 非対称 PCR 法により当該 SNP 部の 1 本鎖 DNA を増幅し, HEB を添加した後に本法によりプローブとの応答量を測定し, 測定結果から SNP 判定を行った。測定に当たっては増幅物の塩濃度を調整するのみで, 精製操作は行わずに測定を行った。また, これとは別に抽出したゲノムをダイレクトシーケンシング法により SNP 判定を行い, 結果を比較した。

3 結果と考察

長さ 13 mer と 11 mer の判定用プローブを用いて

*1 生物食品研究所

*2 京都大学大学院農学研究科

SNP を模したサンプルとの応答を HEB の有無で比較したところ、長さ 13 mer のプローブでは応答量自体は大きかったが、SNP の違いが認識できるような応答量の差は見られなかった。HEB を添加することで応答量はさらに増加したが、全体的に増加しており、SNP の違いが認識できるような応答量の差は見られなかった。

一方、11 mer のプローブでは、応答量自体は小さかったものの、HEB の有無にかかわらず SNP による違いを認識できたが、その差は極めて小さかった。HEB を添加することで、特異的な応答のみが増幅され、SNP の判定が容易となった。

HEB 存在下で 25~400 nM の SNP を模したサンプルのプローブへの応答を測定したところ、特異的な SNP 検出プローブに対する応答のみが濃度に応じて増加していくことが確認できた (図 1)。

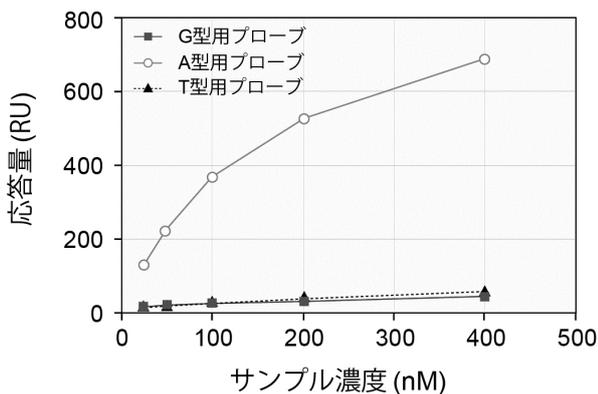


図 1 サンプル濃度と応答量

A 型の SNP サンプルを濃度を変えて投入し、G 型、A 型、T 型用プローブとの応答量を測定した。HEB はサンプル濃度の 3 倍量で左側用及び右側用の両方を添加した。

また 100 nM の SNP を模したサンプルに 0~500 nM の左右 HEB を添加してプローブとの応答量を測定したところ、特異的な SNP 検出プローブに対する応答のみが HEB 濃度に応じて増加していくことが確認できた (図 2)。

また、12 個体のトイブドール進行性網膜萎縮症の原因となる遺伝子の SNP について本法により判定したところ、従来法であるダイレクトシーケンシング法による判定と完全に一致した。

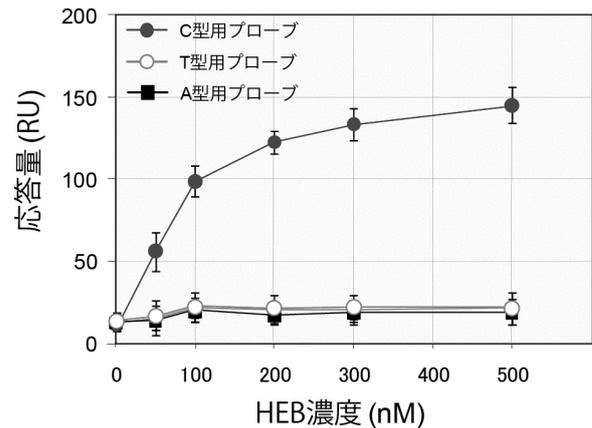


図 2 HEB 濃度と応答量

100 nM の C 型の SNP サンプルに異なる濃度の HEB を添加して投入し、C 型、T 型、A 型用プローブとの応答量を測定した。HEB は左側用及び右側用の両方を添加した。

4 まとめ

本法による SNP 判定は、それぞれの SNP に特異的なプローブとサンプルの応答を表面プラズモン共鳴センサーで測定するという簡明なものである。また、プローブ応答の半減期は 200~300 回測定と高い耐久性を示し、本法による SNP 判定が十分実用的であることが示された。

5 掲載文献

Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 174, pp. 494-505 (2014)

金型表面形状制御による摺動性改善メカニズムのFEM解析

阿部 幸佑*1 深浦 裕之*2 荒牧 正俊*3 古君 修*3

FEM Analysis of Friction for Pressing Dies Controlled by Shot Treatment

Kosuke Abe, Hiroyuki Fukaura, Masatoshi Aramaki and Osamu Furukimi

自動車部品等への高張力鋼板使用増加に対応するために、摩擦特性の制御を目的としたショットピーニング処理による金型表面形状制御技術が提案されている。金型-鋼板摺動面では、表面制御した凹凸が潤滑油を保持・供給する働き(油だまり効果)、凹凸により局所的に生じる弾塑性変形(掘起し効果)など、複雑な現象が生じる。本報告では、これら摩擦に寄与する現象を解明し、摺動性に及ぼす金型表面形状の影響を評価するために、金型-鋼板摺動面の局所的な弾塑性変形のFEM解析を行った。その結果、表面形状に応じて潤滑油の有無を考慮したモデルに基づくFEM解析によって、摺動試験での摩擦係数の挙動を再現することに成功し、金型表面形状制御による摺動性改善メカニズムを明らかにできた。

1 はじめに

近年、自動車の軽量化等を目的に高張力鋼板の使用量が急増し、それに伴う金型寿命の低下が大きな問題となっている。著者らはこの課題に対して、ショットピーニング処理によって金型表面に凹凸を形成し、これを油だまりとして利用する摺動性改善手法を提案した。一般に、このような表面処理の効果は、摺動試験における押付及び引抜荷重より算出される摩擦係数を指標に評価されている。その際、実際の摺動面では局所的な弾塑性変形が生じ、純粋な摩擦以外に、弾塑性変形の寄与(掘起し効果)が加算されることを前提としている。しかし、金型-鋼板摺動面のその場観察が不可能なため、そのメカニズムの実証は困難である。

本報告では、極めて複雑な金型-鋼板間の摩擦現象を解明し、摺動性に及ぼす金型表面形状の影響を評価する目的で、金型-鋼板摺動面の局所的な弾塑性変形のFEM解析を行った。

2 実験方法

2-1 供試材

供試材には、SKD11を用いた。表面処理として、1段階ショット処理(投射材:Al₂O₃-0.3 mm)及び2段階ショット処理(投射材:Al₂O₃-0.3 mm, Fe-0.86, C-0.05 mm)後、低温窒化処理(733K, 8h)を施し、比較材にはシ

ット処理無しでCVD-TiC被膜処理した試料を用いた。

2-2 FEM解析

後述するドロー摺動試験条件を模擬し、押付荷重 F_p を2~30 kNの範囲で変化させた際の工具表面凸部の押付ならびに引抜時の弾塑性変形をFEM解析した。解析ソフトにはダッソー・システムズ社製ABAQUSを用いた。解析モデルを図1に示す。工具の表面形状を、2山のサイン波形とし、凹部から凸部までの高さ h は、レーザー顕微鏡により測定した表面粗さに基づいて決定した。

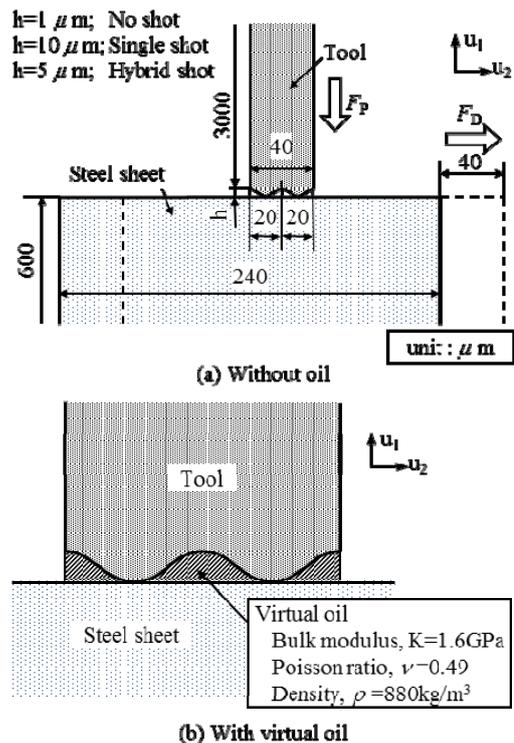


図1 FEM解析モデルの概略

*1 機械電子研究所
*2 九州大学(現 日本パーカラライジング(株))
*3 九州大学

また、油だまり効果を簡潔に表現する試みとして、図1(b)に示すように、工具凹部に溜まった潤滑油を弾性体として記述する擬似潤滑油モデルを用いた。

2-3 ドロー摺動試験

表面処理が摺動性に及ぼす影響を評価するため、ドロー摺動試験を行った。相手材となる引抜鋼板にはSPFC440を用いた。上治具と金型試料の間に防錆油を塗布した引抜鋼板を挟み込み、所定の押付荷重を負荷した状態で引抜いた。この際、引抜速度を1 m/min、摺動距離を250 mmとした。押付荷重は、1回目を1.96 kNとし、その後、かじりが発生するまで1.96 kNずつ段階的に増加させ、各押付荷重における引抜荷重から摩擦係数を求めた。

3 結果と考察

3-1 FEM解析結果

2段ショット条件の高押付荷重(30 kN以上)におけるFEM解析では、工具表面凸部による押込変位が引抜時に増大し、異常変形を生じて計算が強制終了した。2段ショット、押付荷重 F_p :30 kNにおける引抜後の相当応力分布を図2に示す。この条件での相当応力の最大値は1449.6 MPaであり、見かけの平均接触面圧の約15倍を示すことから、局所的に極めて大きな荷重が生じたことが明らかとなった。

また、擬似潤滑油モデルを用いた場合を除く全ての条件において、押付荷重増加に伴い、掘起し効果による見かけ摩擦係数の増加が認められた。それに対し、擬似潤滑油モデルを適用した場合には、押付荷重増加に伴って摩擦係数が減少した。この現象は油だまり効果に対応するものであり、擬似潤滑油モデルの妥当性を示している。

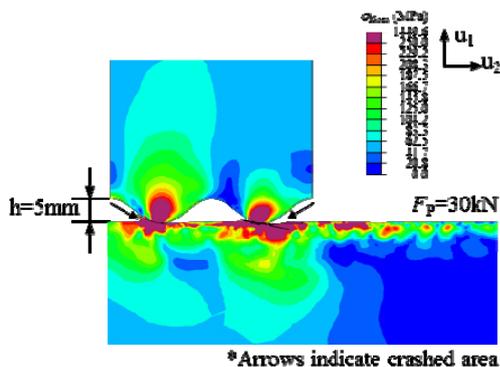


図2 高押付荷重時の相当応力分布(2段階ショット)

3-2 ドロー摺動試験結果

図3にショット無し及び2段ショット条件における各押付荷重での摩擦係数を示す。なお、図中には各条件に対応するFEM解析結果を併せて示した。ドロー摺動試験結果及びFEM解析結果を同一のショット処理条件同士で比較すると、ショット無しの場合は擬似潤滑油無しモデル、2段ショットの場合は擬似潤滑油モデルに基づく解析によって、実験結果の傾向をそれぞれよく再現している。この結果は、金型表面形状制御は、押付荷重増加に伴い摩擦係数を増加させる掘起し効果と、高押付荷重下で摩擦係数を減少させる油だまり効果の両方に影響を及ぼすことを示唆する。

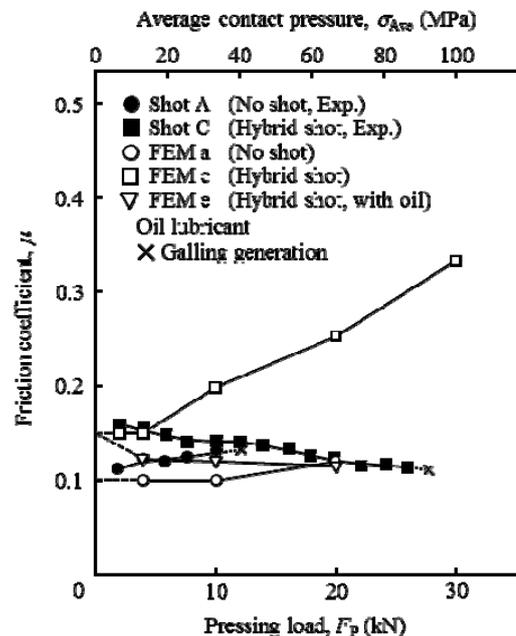


図3 各表面処理における摩擦係数と押付荷重の関係

4 まとめ

金型-鋼板摺動面の局所的な弾塑性変形のFEM解析を行い、表面形状に応じて潤滑油の有無を考慮したモデルに基づくFEM解析によって、摺動試験結果を再現することに成功した。金型表面形状制御は、掘起し効果だけでなく、高押付荷重下で発揮される油だまり効果にも寄与するとの結論が得られた。

5 掲載文献

HTM Journal of Heat Treatment and Materials, Vol. 70, pp. 26-32(2015)

連絡先

研究報告の内容の他、技術的な課題は各研究所【技術総合支援室】までお問い合わせください

福岡県工業技術センター	
企画管理部 (情報交流課)	〒818-8540 筑紫野市上古賀 3-2-1 代表 TEL:092-925-7721 (問合せ TEL:092-925-5977) FAX:092-925-7724
化学繊維研究所	〒818-8540 筑紫野市上古賀 3-2-1 代表 TEL:092-925-7721 【問合せ TEL:092-925-7402】 FAX:092-925-7724
生物食品研究所	〒839-0861 久留米市合川町 1465-5 代表 TEL:0942-30-6644 【問合せ TEL:0942-30-6213】 FAX:0942-30-7244
インテリア研究所	〒831-0031 大川市上巻 405-3 代表 TEL:0944-86-3259 【問合せ TEL:0944-86-3259】 FAX:0944-86-4744
機械電子研究所	〒807-0831 北九州市八幡西区則松 3-6-1 代表 TEL:093-691-0260 【問合せ TEL:093-691-0231】 FAX:093-691-0252

Fukuoka
Industrial
Technology
Center
<http://www.fitc.pref.fukuoka.jp/>
ISSN 0916-8230

福岡県工業技術センター研究報告

No.25 (2015)

平成 27 年 10 月発行

発行：福岡県工業技術センター
〒818-8540 福岡県筑紫野市上古賀 3-2-1
TEL 092-925-5977 FAX 092-925-7724

印刷：みよし工産株式会社



無断複写・転載を禁じます。

R100
古紙パルプ配合率100%再生紙を使用