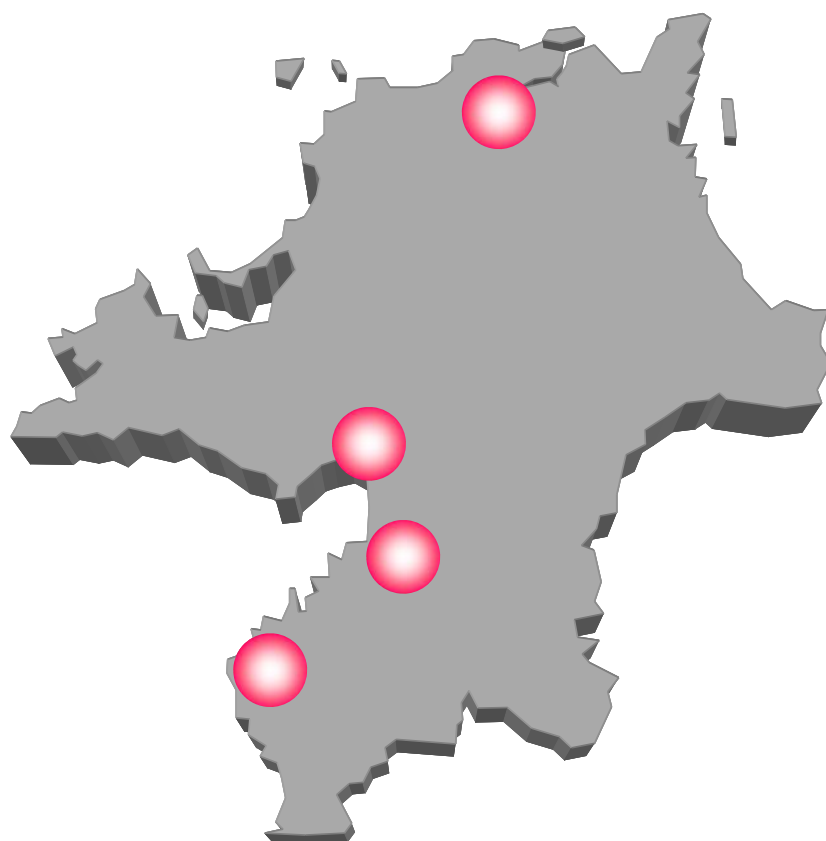


No.26 (2016)

研究報告



福岡県工業技術センター

◆◆研究報告◆◆

PTCサーミスタを用いた水素検知デバイスの開発.....	1
末松 昂一, 有村 雅司, 浦川 稔寛, 井手 誠二	
BaTiO ₃ ナノ粒子と強誘電性高分子の複合化による高容量薄膜コンデンサの開発.....	5
末松 昂一, 有村 雅司, 内山 直行	
表面プラズモン共鳴センサによる一塩基多型の判定.....	9
奥村 史朗, 岩倉 宗弘, 東 信哉	
不燃薬剤の材内分布に関する研究(第2報)	
-マイクロフォーカスX線CT装置を用いた非破壊的評価-	13
岡村 博幸, 朝倉 良平, 竹内 和敏, 山田 圭一, 長谷川 益己	
人間工学に配慮した食器棚の開発.....	17
石川 弘之, 友延 憲幸	
クロムめっき液の長寿命化に関する研究	
-イオン交換膜を使用した電解法によるクロム酸再生と不純物除去-	21
古賀 弘毅, 吉玉 和生	
マグネシウム合金用電解研磨液の低粘度化に関する研究.....	25
南 守, 御船 隆	
遊離砥粒および電解現象を利用した複合研磨法による難削材円筒部品内面研磨技術の検討.....	29
在川 功一, 谷川 義博, 安部 年史	
射出成形金型における樹脂分解ガスの除去機構の開発.....	33
池田 健一, 山本 圭一朗, 竹下 朋春	
CFRTP(熱可塑性炭素繊維複合材)プレス製品のせん断加工技術の開発.....	37
小田 太, 竹下 朋春, 谷川 義博	
光学シミュレーションによるLED照明設計手法の開発	
-LED照明器具の詳細モデル作成手法の開発-	41
田中 雅敏, 古賀 文隆, 西村 圭一	

◆◆学協会誌掲載論文の概要◆◆

福岡県の産業振興と熱処理業界への支援.....	45
神谷 昌秀	
水溶性テトラゾリウム塩WST-1還元反応をベースとした微生物代謝活性測定法を用いた 遅発育性非結核菌の迅速薬剤感受性試験.....	47
塚谷 忠之, 末永 光, 志賀 匡宣, 池上 天, 石山 宗孝, 江副 公俊, 松本 清	
柿果実由来乳酸菌を用いた柿シロップ乳酸発酵飲料の開発.....	49
上田 京子, 樋口 智子, 平野 吉男, 塚谷 忠之, 末永 光, 齋藤 浩之, 横溝 雅和	
超音波処理を用いたニッケルヒドラジン錯体溶液からのニッケルナノ粒子の合成.....	51
中野 賢三	

研究報告

PTCサーミスタを用いた水素検知デバイスの開発

末松 昂一*¹ 有村 雅司*¹ 浦川 稔寛*¹ 井手 誠二*¹

Development of Hydrogen Detection Device Based on the PTC Thermistor

Koichi Suematsu, Masashi Arimura, Toshihiro Urakawa and Seiji Ide

高濃度水素(3-4%)を検出すると同時に電源のON/OFF機能を発現できる水素検知デバイスの開発を目的として、PTCサーミスタとPt/Al₂O₃からなるデバイスを作製した。これは、Pt表面における水素燃焼熱を、PTCサーミスタの電気抵抗値が増大する事を利用して検出することができる。本デバイス設定温度を制御することで、1%以下の低濃度水素からのデバイスへの影響を軽減し、1%以上の水素が共存した際にのみ電気抵抗値変化を発現することに成功した。得られた結果を基に、高濃度水素共存時の電気抵抗値変化をシミュレーションした結果、本デバイスは高濃度水素共存時に2桁以上の大きな電気抵抗値増大を導くことが示唆された。この結果は高濃度水素の存在をスイッチとした水素検知デバイスの開発が期待できるものである。

1 はじめに

水素を燃料とした燃料電池自動車の量産化や水素ステーションの普及等、近い将来に予測される水素エネルギー社会到来に向けて、産学連携で関連技術に関する研究・開発が進められている。経済産業省により発表された「水素・燃料電池戦略ロードマップ」によると、2030年以降、家庭用及び産業用燃料電池の普及拡大が目標とされており¹⁾、水素燃料はより身近な存在となると考えられる。一般的に水素は、容易に燃焼、爆発するガスとして知られており、水素が多量に漏洩・滞留することで、重大事故の危険性が急上昇する。例えば、大気中で4%以上の水素が存在すると、静電気程度で着火することが知られている。そのため水素エネルギーの普及に当たっては、安全性の確保が重要な課題の一つである。

現在、水素漏洩対策として水素検知警報機(水素センサー)が取り付けられている。これは、約0.01%程度の水素を検知、電気信号により水素の漏洩を鳴動などに変換、通達することができる。また、漏洩水素を検出する際には、水素拡散シミュレーションを基にして水素センサーの取り付け位置を決定する。しかしながら、将来的に水素エネルギー利用が各家庭レベルにまで普及した際には、低濃度用水素センサーとは別に、高濃度水素を対象とし、水素放出停止を目的として、スイッチング機能(デバイス自身で自動的にON/OFF制御可)を有した水素検知デバイスが必要となる。この

ようなデバイスの候補として、PTCサーミスタの水素検知への応用が挙げられる²⁾。

PTCサーミスタは、ある温度以上で素子の電気抵抗値が急激に高くなる、正の温度係数を持つデバイスであり、過電流保護や過熱保護に利用されている^{3,4)}。そこで、Pt等の貴金属触媒⁵⁾とPTCサーミスタを組み合わせ、貴金属触媒表面における水素燃焼熱を利用してPTCサーミスタの電気抵抗値変化を発現させる。これにより、水素検知時にPTCサーミスタによるスイッチOFF機能の発現が期待できる。また、PTCサーミスタの設定温度制御により、任意の水素濃度に対してスイッチOFF機能の発現が可能となる。そこで本研究では、このようなデバイスコンセプトの可能性について検証するため、PTCサーミスタ上にPt触媒を塗布し、水素共存/非共存時のPTCサーミスタの抵抗値変化を検証する。

2 実験方法

水素検知デバイスは市販のPTCサーミスタ及び貴金属触媒を用いて作成した。Pt担持Al₂O₃(Pt:5%, 和光純薬工業株式会社)とエチレングリコール(和光純薬工業株式会社)を重量比2.5:1で混合して、触媒ペーストを得た。このペーストをPTCサーミスタ素子(PTFM04BD471Q2N34B0, 株式会社村田製作所)表面に塗布後、図1に示すようなガス流通装置に取り付け、250°C、2時間、大気流通下で処理し、水素検知デバイスを得た。本デバイスの電気抵抗値をモニタリングすると共に、電気炉設定温度を変化させることでPTC特

*1 化学繊維研究所

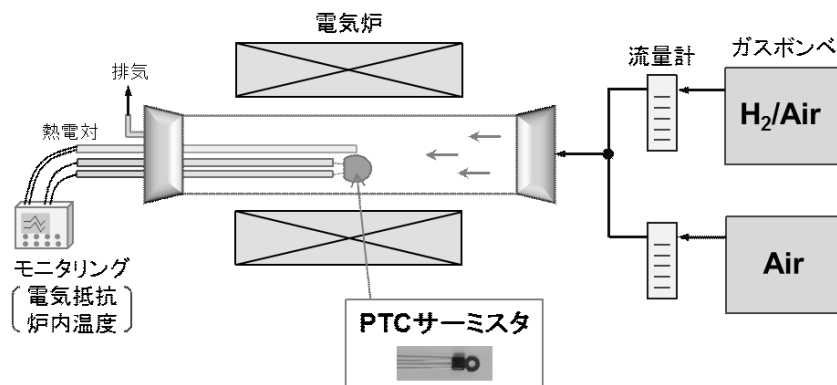


図1 PTCサーミスタの電気抵抗値測定装置

性を評価した。また、温度を一定に保った状態で雰囲気中の水素濃度を変化させた際の電気抵抗値変化をモニタリングすることで水素共存時の電気特性を評価した。なお本測定では、合成Airガス（以下、Air、21%O₂/N₂とする、大陽日酸株式会社製）とH₂/Airガス（約1.8% H₂/Air、岩谷産業株式会社）の組み合わせにより水素濃度を制御しており、流通ガスの流量は100 mL/minとなるように設定した。

3 実験結果、考察

3-1 PTCサーミスタを用いた水素検知

Pt/Al₂O₃を塗布したPTCサーミスタの電気抵抗値-温度特性を評価した。水素検知デバイス周辺温度を30°Cから150°Cまで、Air流通下で昇温(1°C/min)しながら電気抵抗値変化をモニタリングした結果を図2に示す。これより、電気抵抗値は30°Cから80°Cにかけて大きな変化が見られない一方、90°Cを超えると劇的に上昇することがわかる。これより、90°C以上でPTC特性を発現することが確認された。また、80°C以下では素子の電気抵抗値が約25 Ωと非常に低い一方、130°C以上で

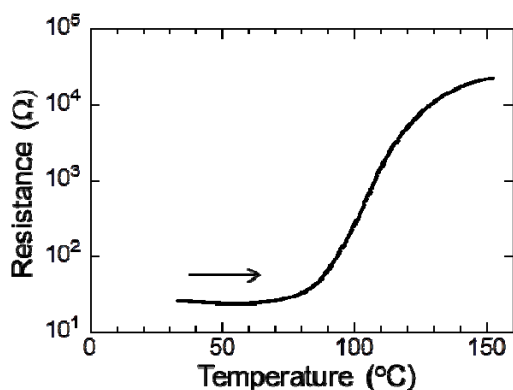


図2 水素検知デバイスの PTC 特性評価結果
(合成 Air 流通下)

は10 kΩを超える非常に高い電気抵抗値を示した。これらの結果から、水素検知デバイスの設定温度は、90°C以下が好ましいことが示唆された。

次に、測定雰囲気中への水素導入による電気抵抗値変化を図3(a)に示す。水素導入前はAir流通下であり、作動温度によらず、水素導入により迅速に抵抗値が増大することがわかる。さらに、水素を除去するとすぐに元の抵抗値へと戻る。なお、本測定に用いている抵抗測定装置の死活容積は約269 cm³であり、装置内部

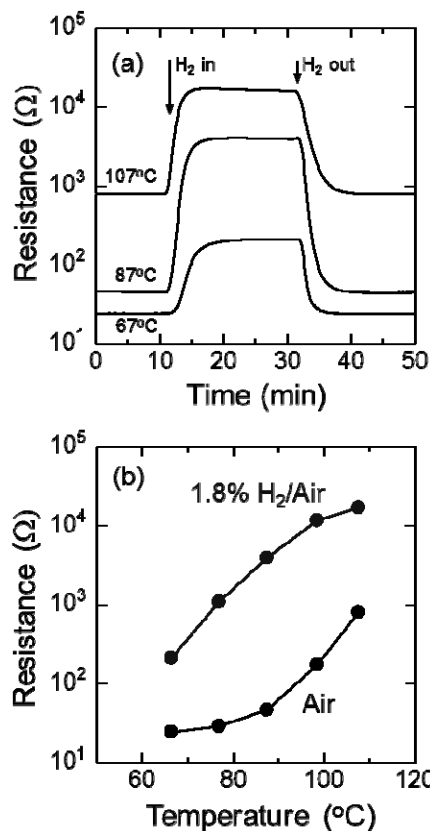


図3 (a)各設定温度(67, 87, 107°C)における1.8% H₂導入前後の素子の電気抵抗値変化と(b)各電気抵抗値の設定温度依存性

のガス置換には約2分41秒必要となる。このため、本装置を用いた抵抗値変化速度の評価は困難であり、応答速度に関しては別途検討する必要がある。なお図3(a)より、 H_2 に対する応答、回復がいずれも数分以内に起こることが確認された。本デバイスを用いて得られたAir流通下および1.8% H_2 /Air流通下の電気抵抗値の設定温度依存性を図3(b)に示す。これより、Air中の電気抵抗値は設定温度87°C以上で顕著に増大する一方、水素導入時の電気抵抗値は設定温度67°Cから97°Cで大きな増大を示した。これは、水素導入により、Pt/ Al_2O_3 粒子表面で発生した燃焼熱がPTCサーミスタの電気抵抗値に影響していることを示唆する結果である。また、最も大きな電気抵抗値変化を示す設定温度は87°Cであった。得られた電気抵抗値及び、図2の結果を基に水素導入時のPTCサーミスタの温度を算出した結果、デバイス設定温度に関わらず、PTCサーミスタは1.8% H_2 導入により約30°C上昇していた。これらの結果から、本デバイスはPt/ Al_2O_3 表面における水素燃焼熱をPTCサーミスタへと伝え、水素燃焼によりPTC特性を発現することが確認された。

3-2 高濃度水素検知の可能性

本研究では、水素検出によりスイッチング機能を発現するデバイスの開発を目的としている。従って、対象濃度の水素導入時にPTCサーミスタが最大電気抵抗値(図2より、約20 k Ω)を示しかつ、それ以下の水素濃度では低い電気抵抗値であることが望ましい。

0.18-1.8%の水素濃度変化による電気抵抗値変化を検証した。なお、図2, 3の結果を基に、デバイス設定温度は67°Cもしくは87°Cとした。水素濃度変化に対する電気抵抗値応答曲線を図4(a)に示す。これより、87°C設定では図3(a)と同様に、水素導入及び水素濃度増大により、電気抵抗値が上昇していることがわかる。一方、67°C設定では、電気抵抗値上昇に1.08%以上の水素が必要であり、それ以上の水素濃度で、電気抵抗値上昇を示す結果となった。87°C設定では、PTCサーミスタが温度の影響を受けやすい範囲にあり、微量の水素燃焼による発熱が電気抵抗値上昇を導く。一方で、67°C設定では微量の水素燃焼により生じた熱では、電気抵抗値変化を起こす程の温度域に達しないことが示された。また、いずれの設定温度においても、水素導

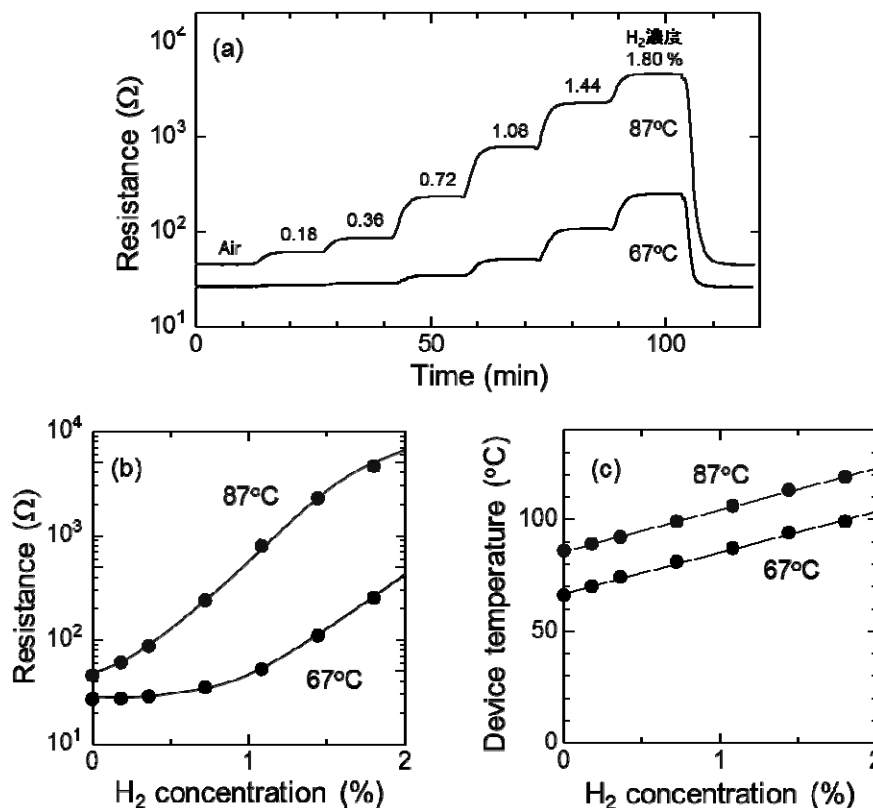


図4 (a)水素濃度変化に対する電気抵抗値応答曲線及び(b)電気抵抗値の水素濃度依存性
(c)電気抵抗値から算出した素子温度の水素濃度依存性

入を止めると、迅速に電気抵抗値は水素導入前の状態に回復することが確認された。得られた電気抵抗値を水素濃度に対してプロットした結果を図4(b)に示す。この結果から、87°C設定の際には約1%水素導入により10倍の電気抵抗値上昇を示す一方、67°C設定では1%水素以上の濃度で水素導入により、電気抵抗値上昇が開始することがわかる。次に、得られた電気抵抗値を図2の結果と対比させ、PTCサーミスタの温度を算出、導入水素濃度に対してプロットした結果を図4(c)に示す。これより、電気抵抗値の挙動とは異なり、素子温度は水素濃度に対して優れた直線性を有する結果となった。また、作動温度によらず近似直線の傾きは同程度である。この結果は、67°C、87°C共に十分に水素が燃焼していることを示唆している。

図4(c)から得られた近似直線を基に、より高い濃度の水素が共存した際のPTCサーミスタの温度を算出し、その際に推測される本デバイスの電気抵抗値を水素濃度に対してプロットした結果を図5に示す。これより、水素濃度が2、3%を超えると劇的な電気抵抗値の増大が起こることが示唆される。また、設定温度67°C、87°Cにおいてそれぞれ3.3%、4.2% H₂導入により素子の電気抵抗値が20 kΩを超える結果となった。この結果から、本研究で目的とする、高濃度水素の共存でのみ高い電気抵抗値を示すことから、スイッチング機能を有するデバイスの可能性が示唆された。さらに、対象水素濃度は、そのデバイス設定温度により容易に制御可能であることが示唆された。

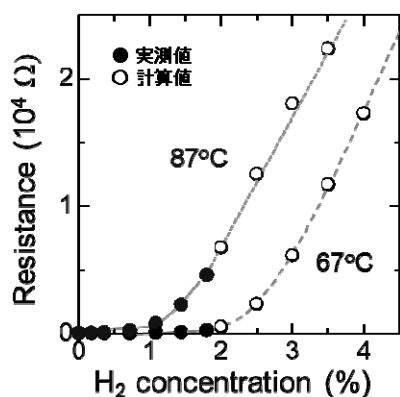


図 5 予測される高濃度 H₂ 導入時の電気抵抗値の水素濃度依存性

4 まとめ

本研究では、3-4%を対象とした高濃度水素の検出と共に、電源のON/OFFの切り替えを可能とするスイッチングデバイスの開発を目的としている。そこで、Pt/Al₂O₃を用いて水素燃焼による熱を発生させ、PTCサーミスタを用いて熱から電気抵抗値へと信号を変換するデバイスを開発した。デバイス設定温度を87°Cとすることで、0.18-1.8%の水素共存による電気抵抗値の増大を確認できた。一方、設定温度を67°Cとした際には1%以下の水素に対する電気抵抗値への影響を軽減しかつ、1.8%水素共存時には約1桁の電気抵抗値増大が得られた。さらに、0.18-1.8%水素共存時の電気抵抗値を基に、3-4%水素共存時の電気抵抗値をシミュレーションした結果、設定温度87°C及び67°Cでそれぞれ3.3%、4.2%水素共存時に100 Ω以下から20 kΩを超える電気抵抗値へと増大することが示唆された。これは水素非共存時の電気抵抗値に対して2桁以上の増大であり、スイッチング機能の発現が可能である。これらの結果は、高濃度水素共存時にのみ機能するスイッチングデバイス開発の可能性を期待できるものである。さらに、本結果から、Pt/Al₂O₃からの熱信号をより効果的にPTCサーミスタへと伝播することが可能となれば、より選択的にかつ低温作動において、対象水素濃度の漏洩と共にスイッチング機能の発現が可能となる。このようなデバイスは、水素エネルギー社会が到来した際に、水素検知式の電源ブレーカーとして利用することが期待でき、重大事故発生前に水素供給を停止する目的で必要不可欠となると考えられる。

5 参考文献

- 1) 経済産業省HP: <http://www.meti.go.jp/>
- 2) J. Riegel *et al.*: *Sens. Actuator B*, Vol.1, pp.54-57 (1990).
- 3) 新見 秀明ら: セラミックス, Vol.49, NO.6, pp.490-491 (2014).
- 4) 三原 賢二良: セラミックス, Vol.42, NO.4, pp.290-292 (2007).
- 5) T. Huizinga, *et al.*: *Appl. Catal.*, Vol.10, pp.199-213 (1984).

BaTiO₃ナノ粒子と強誘電性高分子の複合化による 高容量薄膜コンデンサの開発

末松 昂一*¹ 有村 雅司*¹ 内山 直行*¹

Development of High-Capacitance Thin Films by Combining of the BaTiO₃ Nanoparticles and Polar Polymer

Koichi Suematsu, Masashi Arimura and Naoyuki Uchiyama

BaTiO₃ナノ粒子に強誘電性高分子であるシアノエチルプルラン(CEP)を複合化することで、薄膜コンデンサの誘電特性の向上を試みた。粒子径30 nmのBaTiO₃ナノ粒子分散ゾルを高濃度ゾル-ゲル法により調製、適量のCEP樹脂を添加することで複合インクを得た。その後スピコート法により、薄膜コンデンサを形成、BaTiO₃薄膜、CEP薄膜、BaTiO₃/CEP薄膜の誘電特性を評価した結果、BaTiO₃薄膜に比べ、BaTiO₃/CEP薄膜とすることで誘電特性が向上すると共に、リーク電流を抑制することに成功した。

1 はじめに

近年の電子機器の小型化・高機能化やウェアラブル化の進展に伴い、回路基板中に搭載する部品の占有面積の低減や高性能化が求められている。特に回路中に多数搭載されるコンデンサを小型・高性能化することは、電子機器の発展に必要不可欠な課題である。例えば、近年の小型電子デバイスの代表格であるスマートフォン中には、約1,000個のコンデンサが搭載されている。電子機器内に搭載されるコンデンサの多くは、回路中の高周波ノイズ成分キャンセルを目的としており、コンデンサ全体の約8割を占めるとされている。このような、ノイズ成分キャンセルを目的としたコンデンサとしては、誘電率の高いBaTiO₃を主成分とした積層セラミックコンデンサが、一般的に利用されている。

近年、積層セラミックコンデンサの著しい小型化が進んでいる。例えば、10年前の主流コンデンサは1005サイズ(1 mm x 0.5 mm)であったが、現在では0201サイズ(0.2 mm x 0.1 mm)や01005サイズ(0.1 mm x 0.05 mm)の超小型積層セラミックコンデンサが開発、販売に至っている¹⁾。しかしながら、このような超小型積層セラミックコンデンサでは、基板上への実装手法が新たな課題となる。従来のセラミックコンデンサは半田付けにより実装される。しかし、0201もしくは01005サイズとなると、その接着範囲の微小さから、半田付け作業も容易ではない。そこで、電子機器中の

部品内蔵技術を基に、セラミックコンデンサをICパッケージ内や基板内に直接実装する技術の研究・開発が進んでいる^{2,3)}。近年ではインクジェット技術を用いて、コンデンサを回路基板上に直接実装する手法に注目が集まっており、世界中の研究者による実施例が報告されつつある^{4,5)}。このような直接印刷によりコンデンサ膜を形成する際には、コンデンサの焼結が困難であることから高分子によるBaTiO₃粒子間の封孔が試みられた。ハンドリングの良さ等の観点からエポキシやPMMAによる封孔が多く報告されている^{3,6,7)}。しかし、高分子によるコンデンサの特性への影響は極めて大きくなるのが理論的に報告されており、高分子の選択はBaTiO₃/高分子複合コンデンサの開発において重要である⁸⁾。

そこで本研究では、BaTiO₃ナノ粒子と強誘電性高分子であるシアノエチルプルラン(CEP)を複合化することにより、BaTiO₃粒子間を封孔した非焼結薄膜コンデンサを作製した。また、得られた薄膜コンデンサの誘電特性及び電気特性への影響を検証した。

2 実験

BaTiO₃ナノ粒子分散液はBa(OC₂H₅)₂とTi(0-isoPro)₄を出発原料として、過去の報告例を参考に高濃度ゾル-ゲル法により調製した³⁾。BaTiO₃ナノ粒子分散液の調製フローチャートを図1に示す。メタノールと2-メトキシエタノールの混合溶液(体積比3:2)に0.5 mol/LのBa(OC₂H₅)₂とTi(0-isoPro)₄を溶解、約1晩攪拌することでBa, Tiダブルアルコキシドを得た⁹⁾。なお、こ

*1 化学繊維研究所

これらの操作はグローブボックス内(乾燥窒素中; $H_2O < 1 \text{ ppm}$, $O_2 < 0.2 \text{ ppm}$)にて行った。得られた前駆体溶液を大気に触れないようにグローブボックスから取り出し、窒素流通下で -30°C まで冷却後、 H_2O とTiのモル比が40となるように H_2O とメタノールの混合溶液(体積比1:1)を滴下した。これを十分に攪拌した後に、前駆体溶液を 30°C まで $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温、加水分解反応を促し、その後、 30°C で約5日間エージングすることで $BaTiO_3$ ゲルを得た。得られたゲルを回収し、メチルカルビトール中に超音波分散後、エバポレーターにより、 H_2O 、メタノール、2-メトキシエタノール等の不純物を除去、 $BaTiO_3$ ナノ粒子のメチルカルビトール分散ゾルを調製した。得られた $BaTiO_3$ ナノ粒子の結晶構造をX線回折(XRD; Empyrean, PANalytical)にて分析し、その結晶子径をSherrerの式を用いて算出した。また、ゾル中 $BaTiO_3$ の平均コロイド粒径分布を動的光散乱法(DLS; Zetasizer Nano-ZS, Malvern)にて評価した。

得られた分散ゾル中に適量のシアノエチルプルラン樹脂(CEP; CR-S, 信越化学工業株式会社)を混合、 90°C で1時間攪拌することで $BaTiO_3$ /CEP複合インクと

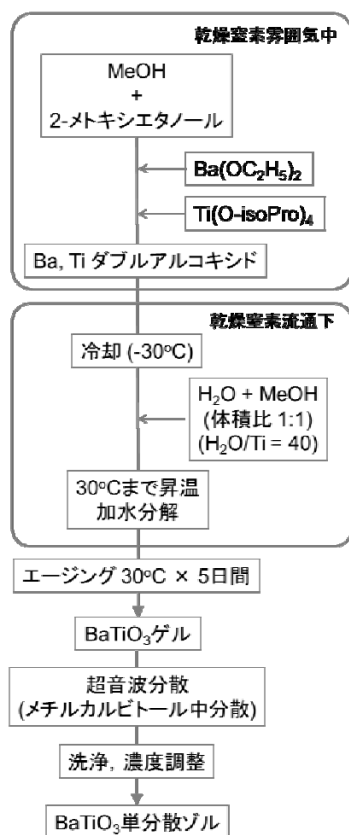


図 1 $BaTiO_3$ ナノ粒子分散液の調製フローチャート

した。 $BaTiO_3$ のCEPに対する比率は25及び、46 vol%(60, 80 wt.%)としなるように調整した。得られた複合インク中のCEPの存在をフーリエ変換型赤外吸収スペクトル測定(FT-IR; NICOLET6700, Thermoscientific)により確認した。 $BaTiO_3$ /CEP複合インク、 $BaTiO_3$ 分散ゾル、CEP溶液(溶媒;メチルカルビトール)をそれぞれスピンコーティング法によりPt/Ti/ SiO_2 /Si上に製膜後、 220°C で1時間乾燥することで $BaTiO_3$ /CEP薄膜、 $BaTiO_3$ 薄膜、CEP薄膜をそれぞれ得た。薄膜表面の粒子を走査型電子顕微鏡(FE-SEM; S-4800, Hitachi)により観察した。また、薄膜の容量密度、誘電率、誘電損失をインピーダンスアナライザ(4192A, Agilent Technologies)を用いて評価、リーク電流をpAメーター(HP4140B, Agilent Technologies)を用いて評価し、 $BaTiO_3$ ナノ粒子と強誘電性高分子(CEP)の複合化効果について検証した。

3 結果と考察

得られた $BaTiO_3$ ナノ粒子のXRDパターン及び分散ゾルの粒径分布を図2(a), (b)にそれぞれ示す。XRDパターンより、得られた粒子は立方晶系 $BaTiO_3$ (ICSD code: 28851)であり、その平均結晶子径は約33 nmであった。また、粒径分布測定結果より、ゾル中の $BaTiO_3$ 粒子は優れた分散性を有しており、その平均粒子径は32 nmであった。これらの結果から、得られたゾル中には、約30 nmの $BaTiO_3$ ナノ粒子が単分散状態

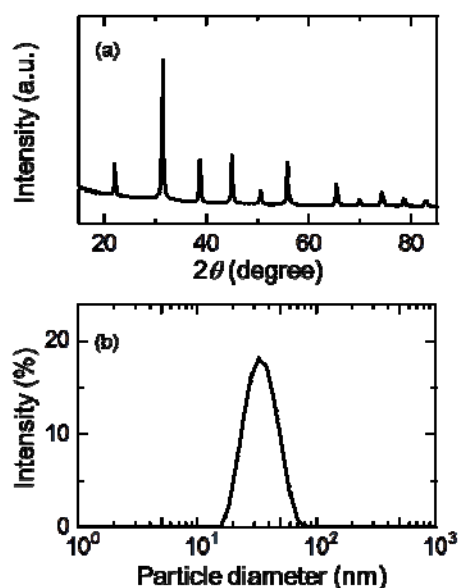


図 2 (a) $BaTiO_3$ ナノ粒子乾燥粉末のXRDパターンと(b)得られたゾルの粒径分布

にあることがわかる。

次に、BaTiO₃/CEP複合インク、BaTiO₃分散ゾルの乾燥粉末、CEP樹脂をFT-IRにより分析した結果を図3に示す。これより、2,250 cm⁻¹付近にC≡N伸縮振動に帰属するCEP由来のピークが見られる。同様に2,930, 2,890 cm⁻¹にCH₂伸縮振動が見られ、これらもCEP由来のピークである。これらのピークは25, 46%とBaTiO₃量が増大するに従い減少し、BaTiO₃単独の場合には確認されなかった。これらの結果から、CEPがインク中に複合化されていることが確認された。次に、スピコートにより得られたBaTiO₃, BaTiO₃/CEP薄膜の表面SEM像を図4に示す。これより、BaTiO₃ナノ粒子の粒子径はXRD及びDLSで得られた結果と同等の約30 nmであることが確認された。さらに、BaTiO₃とCEPの複合化により、BaTiO₃単独の薄膜表面に比べて粒子間空隙が増大していることが確認された。また、各薄膜の膜厚

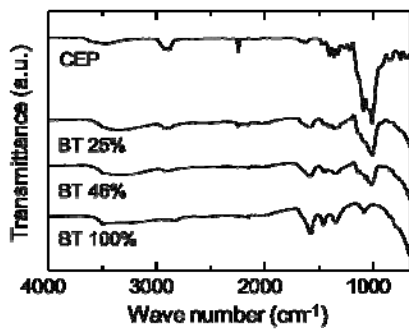


図3 BaTiO₃, 46% BaTiO₃/CEP, 25% BaTiO₃/CEP 乾燥粉末, 及び CEP 樹脂の FT-IR スペクトル

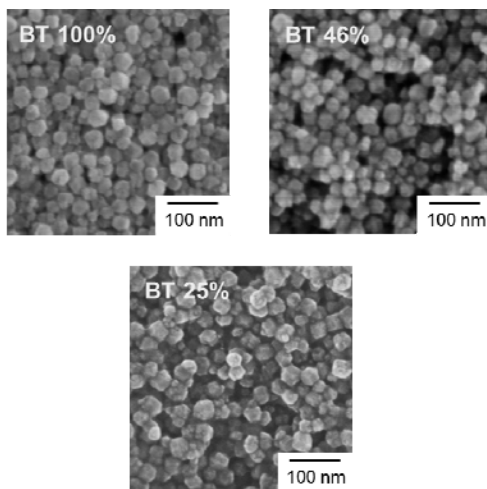


図4 BaTiO₃, 46% BaTiO₃/CEP, 25% BaTiO₃/CEP 薄膜の SEM 観察像

を評価した結果、BaTiO₃, 46% BaTiO₃/CEP, 25% BaTiO₃/CEP薄膜の膜厚はそれぞれ460, 360, 350 nm程度であり、CEP膜の膜厚は約180 nmであった。これらの薄膜素子を用いて容量密度、比誘電率、誘電損失を評価した結果を図5(a)-(c)にそれぞれ示す。容量密度、比誘電率共に、BaTiO₃とCEPを複合化することで高い値を示した。次に、膜厚の影響を排除するため、比誘電率の値を比較したところ、CEPの1 kHzにおける比誘電率は約18, BaTiO₃薄膜では約26であった。BaTiO₃薄膜がこのような低い比誘電率を示した原因として、薄膜乾燥過程における、粒子間空隙中への大気への侵入が挙げられる。一般的なセラミックスコンデンサにおいても、大気への侵入を防ぐための緻密構造形成は高誘電率化への重要因子の一つである。一方で、46, 25% BaTiO₃/CEP薄膜では1 kHzにおける比誘電率がそれぞれ67, 50とBaTiO₃薄膜に比べて高い値を示した。この

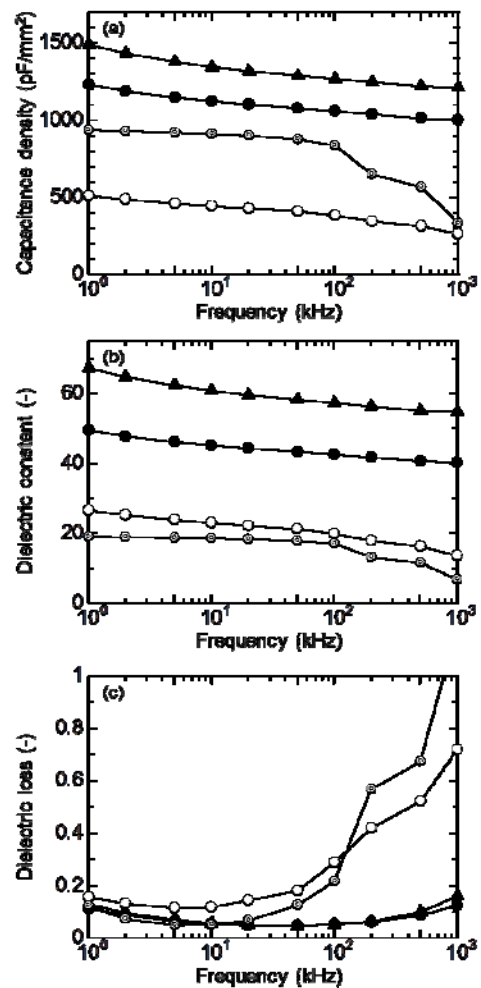


図5 (a)容量密度, (b)比誘電率, (c)誘電損失の測定周波数依存性。(○; BaTiO₃, ▲; 46% BaTiO₃/CEP, ●; 25%

ことから、これらの素子の粒子間空隙中にはCEPが入りこみ、大気侵入による比誘電率の大きな減衰を抑制したと考えられる。なお、46%と25% BaTiO₃/CEPでは、薄膜中に占めるBaTiO₃ナノ粒子の割合は46%の方が高い。このため、46% BaTiO₃/CEPの比誘電率が25%のそれに比べて高い値を示した。一方、誘電損失に関してもBaTiO₃/CEP複合薄膜がBaTiO₃、CEP単独の薄膜に比べて良好な特性を有する結果となった。なお、誘電損失に対してはBaTiO₃比率が46%、もしくは25%であることによる測定値への顕著な影響は確認されなかった。これは、CEP、BaTiO₃が共に低い誘電損失を示すためと考えられる。一方でCEP薄膜もしくはBaTiO₃薄膜では、20 kHz以上の周波数で誘電損失が増大する傾向にあることが確認された。一般的に高分子は、高周波数域において誘電損失が増大することが報告されている^{6,7)}。これは高分子樹脂の誘電特性発現機構に由来するものである。一方で、BaTiO₃薄膜が高周波数域で誘電損失増大を示すことは、粒子内部へ大気が侵入する際に同時に侵入した水蒸気によると考えられる。このため、BaTiO₃薄膜は他の薄膜に比べて低周波域の誘電損失も若干高い傾向にある。

最後に25%、46% BaTiO₃/CEP薄膜のリーク電流値を図6に示す。なお、BaTiO₃薄膜測定時にはリーク電流が大きすぎて測定困難であった。このことから、BaTiO₃中にCEPを複合化することで、膜の絶縁性が向上することが確認された。BaTiO₃薄膜では粒子間空隙に水蒸気が侵入、水蒸気を介して電流のリークが促進されたためと考えられる。また、BaTiO₃量が25%から46%へと増大することで絶縁性の高いBaTiO₃粒子の膜中占有率が増大、リーク電流の減少がもたらされたと考えられる。したがって、25もしくは46%BaTiO₃/CEP薄膜共に、十分に粒子間空隙が埋められていることが

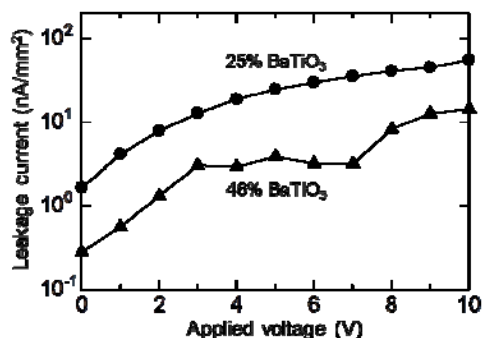


図6 25、46% BaTiO₃/CEP 薄膜素子のリーク電流

示唆された。しかしながら、コンデンサとしての利用に当たって、リーク電流はより低く抑えられることが望ましい。そのためには、高分子の種類、量とBaTiO₃表面状態の最適化が必要であると考えられる。

4 まとめ

本研究ではBaTiO₃ナノ粒子分散インク中に、強誘電性高分子であるシアノエチルプルラン(CEP)を複合化することで、優れた電気的特性を示すBaTiO₃/CEP複合薄膜の形成を試みた。BaTiO₃単独薄膜の場合、1 kHzにおける比誘電率は約26であった一方、46% BaTiO₃/CEP複合薄膜では約67と2.5倍以上の高い値を示した。また、誘電損失やリーク電流に関しても、BaTiO₃とCEPの複合化により良好な特性を示した。このような特性の向上は、BaTiO₃ナノ粒子間空隙をCEP樹脂により封孔した為に得られたと考えられる。本研究では、BaTiO₃/CEPを複合インクから非焼結で形成している。これは高誘電率薄膜形成における汎用性の高さを示唆するものであり、今後の基板内蔵型や直接印刷型コンデンサとしての応用が期待できる。

謝辞

本研究の一部は吉田学術教育振興会の助成を受けて実施した。

5 参考文献

- 1) 村田製作所HP: <http://www.murata.com/ja-jp>
- 2) 2015年度版実装技術ロードマップ.
- 3) 有村 雅司ら: 福岡県工業技術センター研究報告, NO. 20, pp. 14-17 (2010).
- 4) F. Zhang, *et al.*: J. Appl. Polym. Sci., pp. 43361 (2016).
- 5) M. Mikalajek, *et al.*: Adv. Funct. Mater., Vol. 17, pp. 1294-1300 (2015).
- 6) Y. Sung, *et al.*: J. Mater. Chem., Vol. 22, pp. 16491-16498 (2012).
- 7) K. Brandt, *et al.*: J. Mater. Chem. C, Vol. 1, pp. 3129-3137 (2013).
- 8) R.K. Goyal, *et al.*: Composites part B, Vol. 44, pp. 128-132 (2013).
- 9) 下岡 弘和ら: J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 109, pp. 60-65 (2001).

表面プラズモン共鳴センサによる一塩基多型の判定

奥村 史朗*¹ 岩倉 宗弘*² 東 信哉*²

Discrimination of Single Nucleotide Polymorphisms by a Compact Surface Plasmon Based Biosensor

Shiro Okumura, Munehiro Iwakura and Shinya Azuma

特定の生物種集団のゲノム遺伝子には一塩基のみが変異した多様性が見られ、その変異が集団内で1%以上存在するものを一塩基多型 (SNP: Single Nucleotide Polymorphism) と呼んでいる。一部のSNPは薬の副作用や病気になりやすさなどの個体間の差異に影響する遺伝的因子として知られており、SNP判定には大きな需要がある。そこで、小型の表面プラズモン共鳴 (SPR) センサを用いて迅速かつ低コストなSNP判定方法の開発を行った。SPRセンサは光反射における物理現象を利用し分子間の相互作用をリアルタイムで観測可能な機器で、従来から多くの分野で利用されている。本研究では九州計測器の小型SPRセンサ (図1) を用いてSNP部の遺伝子と相補的な一本鎖DNAをプローブとしてSNPを判定した。

1 はじめに

一塩基多型 (SNP) は生物の個体差に関与しており、その判定への需要も多い。ここではがんペプチドドワクチンの適格性に関連があると報告されている¹⁾ ハプトグロビンのプロモータ領域の SNP (rs5471) について、表面プラズモン共鳴 (SPR) センサを用いて判定した。この SNP を判定するために2種類の多型 (A型及びG型) およびコントロールとして実際には存在しないT型の3種類の多型遺伝子鎖に対する相補鎖をプローブとして同じチップの異なるチャンネル (ch) にそれぞれ固定化した。投入するサンプルは被験者のゲノムをテンプレートとして非対称 PCR 法²⁾ により当該 SNP 部を含む 90 mer の1本鎖 DNA 増幅物を調製して、これを用いた。なお判定の際にはプローブと1本鎖 DNA 増幅物との特異的な結合を増強するために Hybridization Enhancement Blocker (HEB)³⁾ を添加した。

2 実験方法

2-1 機器・試薬

判定にはパーソナル SPR センサ RANA (九州計測器株式会社) を用いた。また、判定のために以下の試薬を用いた。NHS : 115 mg の N-hydroxysuccinimide を要時調製で 10 mL の蒸留水で溶解したもの。ECD :



図1 表面プラズモン共鳴センサ

750 mg の N-ethyl-N'- (3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride を要時調製で 10 mL の蒸留水で溶解したもの。Ethanolamine : ethanolamine hydrochloride を NaOH で pH 8.5 に調整し、蒸留水でフィルアップし濃度を 1 M としたもの。Buffer A : 10 mM Hepes, 150 mM NaCl, pH 7.4, 1 mM EDTA, 0.005% Tween20。プローブ固定時の running buffer として用いた。Buffer B : 10 mM 酢酸 buffer, pH 5.0。センサチップへのアビジンの共有結合操作時にアビジンの溶解液として用いた。Buffer C : 10 mM Hepes, 1000 mM NaCl, pH 7.4, 1 mM EDTA, 0.005% Tween20。SNP 判定時に running buffer として用いた。判定用プローブ : 3 '側にビオチンを修飾した下記の3種類を用いた。SNP への相補部分を赤太字で、スパーサー部分を青字下線で示した。

*1 生物食品研究所

*2 九州計測器株式会社

A probe 5'-CCCCTGTCCA-AAA-Biotin
G probe 5'-CCCCTCGTCCA-AAA-Biotin
Control probe 5'-CCCCTAGTCCA-AAA-Biotin

PCR用プライマー(5'→3'):

1st Forward AGATGGCCACACACAAGGTG
1st Reverse CCACGGGAGCTGATGACATA
2nd Forward CCAGGGCCAAAGTTGTAGA
2nd Reverse GGGCATCTGCTGGTCTTTT

HEB(5'→3'):

Left CGTAATTCCTGTGTCTACAA
Right TTATGCTGCCACTAGCTCAC

オリゴヌクレオチド類はユーロフィンジェノミクスより購入した。

2-2 センサ表面の作製

2-2-1 センサチップ洗浄と自己組織化単分子膜の形成

センサチップをイソプロピルアルコール (5 min), メタノール (5 min) の順に超音波洗浄し, 蒸留水でリンスし, 自然乾燥した。流路を形成するPDMS類についてはあらかじめ1.35 M HClで5 min超音波洗浄し, 蒸留水でリンスし, 自然乾燥した。自己組織化単分子膜形成用PDMSをセンサチップに装着しエタノールに溶解した1 mM 7-carboxy-1-heptanethiol (同仁化学研究所)を投入し, カバーガラスで蓋をして, 遮光下室温で一晩放置し, センサチップ表面に自己組織化単分子膜を形成した。その後センサチップを蒸留水でリンスして, エタノールで30秒間超音波洗浄し, 再度蒸留水でリンスし, 自然乾燥した。

2-2-2 センサチップ表面へのプローブの固定化

センサチップに5chフローセル用PDMSを装着しその上に5chインジェクションプレートをセットし, 各chにBuffer Aを20 μ Lインジェクトして, センサグラムが安定するまで待った。以後必要に応じてインジェクションプレートの液溜の溶液を取り除き手順を進行した。まずNHSとECDを等量混合したものをすべてのchにそれぞれ20 μ Lインジェクトして10 min保持した。溶液を取り除き20 μ LのBuffer Aをインジェクトし, 続いてBuffer Bに溶解した50 μ g/mLのアビジンを20 μ Lインジェクトして, 30 min保持した。その後溶液を取り除き20 μ LのBuffer Aをインジェクトした。次に20 μ LのEthanolamineをインジェクトして10 min保持し, 溶

液を取り除き20 μ LのBuffer Aをインジェクトし, 10 min保持した。こうしてセンサチップ表面にアビジンを共有結合により固定化した。次にBuffer Aで希釈した1 μ MのA, G, Control probeをそれぞれch2, 3, 4に各20 μ Lインジェクトして30 min保持し, アビジン-ビオチン結合によりプローブをセンサチップ上に固定化した。これに10 mM NaOH 20 μ LとBuffer A 20 μ Lを交互にインジェクトしてセンサ表面を洗浄した。洗浄操作は3回繰り返した。プローブを固定化したセンサチップは取り外して蒸留水で洗浄し, 乾燥し, 脱酸素条件下, 4°Cで保存した。

2-3 当該SNP部を含む1本鎖DNAサンプルの調製

最初に, Genra Puregene Buccal Cell Kit (キアゲン)を用いてヒト口腔粘膜細胞からゲノムを抽出した。これをテンプレートとし通常のPCR法で当該SNP部を含む763 bpの増幅物を作成した。具体的には反応チューブにPremix Ex Taq (タカラバイオ) 10 μ L, 1st Forwardと1st Reverseの各プライマーをそれぞれ終濃度1 μ M, テンプレート4 μ Lを加え, 滅菌水で20 μ Lにフィルアップして, 95°C5min→(94°C30s→57°C30s→72°C60s)×35 cycle→72°C3minの反応条件で遺伝子を増幅した。続いて増幅物を滅菌蒸留水で10⁵倍に希釈し, これをテンプレートとして非対称PCR法で当該SNP部を含む90 merの1本鎖DNA増幅物60 μ Lを作成した。具体的には反応チューブにPremix Ex Taq 30 μ L, 2nd Forwardプライマーを終濃度1 μ M, 2nd Reverseプライマーを終濃度25 nM, テンプレート2 μ Lを加え滅菌水で60 μ Lにフィルアップし, 95°C5min→(94°C30s→55°C30s→72°C20s)×40 cycle→72°C3minの反応条件で遺伝子を増幅した。こうして得た増幅物の全量60 μ Lに10倍濃縮HBS (pH 7.4) 18 μ L, 4 M NaCl 45 μ L, Left HEBおよびRight HEBをそれぞれ終濃度で1 μ M加えて, 蒸留水で180 μ Lにフィルアップして判定に用いた。

2-4 小型SPRセンサによる測定

先に作成したプローブを固定化したセンサチップをSPRセンサに設置し, Cross1フローセル用PDMSとCross1インジェクションプレートを取り付けた。Cross1フローセルは5つのchに対し横断的にサンプルが流れるため1回のインジェクトですべてのchに

対する応答の測定が可能である。SPR センサを起動し温度が安定するまで静置しておいた。また調製した試薬類も室温にしておいた。最初に Buffer C を 60 μ L インジェクトして測定を開始した。Buffer C インジェクト後 3 min 保持して ch2, 3, 4 の 0 点調整を行った。次に 2-3 で調製した遺伝子増幅サンプル 60 μ L をインジェクトして 3 min 保持し、増幅した SNP 部の遺伝子サンプルとセンサチップ上のプローブとの結合を観測した。次いで 60 μ L の Buffer C をインジェクトして 3 min 保持し、ch2, 3, 4 の 0 点調整後の応答の増加量を記録した。プローブに結合した増幅遺伝子を解離するために 60 μ L の 10 mM NaOH をインジェクトし、これを取り除いた後 60 μ L の Buffer C をインジェクトし、3 min の間、応答が安定するのを待ち、0 点調整を行い、次の増幅遺伝子サンプルの測定を行った。サンプルの数だけ同様に繰り返し測定を行った。

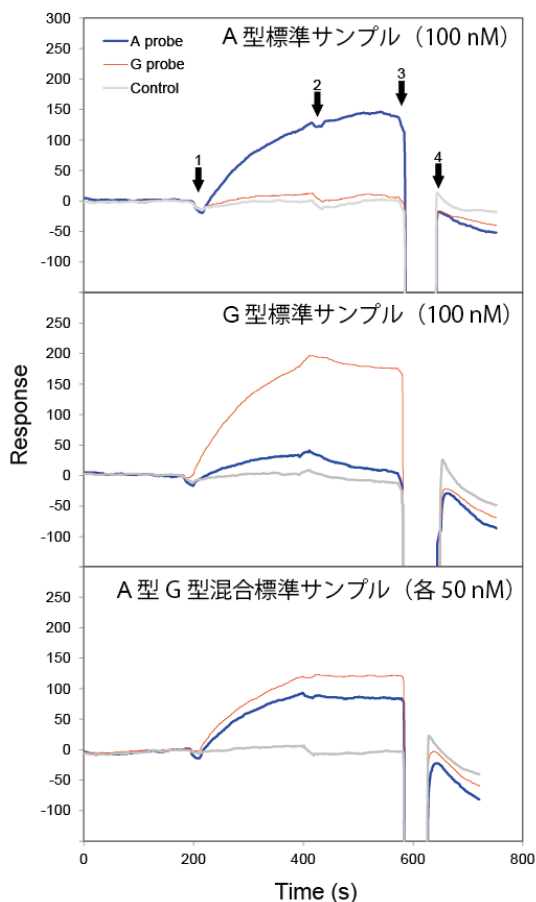


図2 SNP 標準サンプルの応答

各矢印は次の溶液のインジェクトを示している。1 : 一塩基多型標準サンプル, 2 : Buffer C, 3 : 10 mM

NaOH, 4 : Buffer C。応答を RU 値で表示した。

3 結果と考察

3-1 標準サンプルの測定

ヒトゲノムから調製した SNP 部を含む増幅遺伝子サンプルの測定に先立って、90 mer の増幅産物を模した標準サンプル (A 型および G 型) を委託合成 (ユーロフィンジェノミクス) し、これを Buffer C で希釈して測定を行った。ある塩基について A 型および G 型の 2 種類の多型がある場合、ヒトには同じ遺伝子が 2 組あることから、各個体については A/A 型、G/G 型、A/G 型の 3 パターンが存在する。そこで、A 型と G 型の標準サンプルをそれぞれ 100 nM に希釈したサンプルと、それらを等量で混合し A 型と G 型がそれぞれ 50 nM 含まれたサンプルを用意し、各個体における 3 パターンを模した標準サンプルとした。これらの 3 種類の標準サンプルと SPR センサのプローブとの応答を図 2 に示した。矢印 1 でサンプルをインジェクトすると、相補的なりガンドの ch のみ応答が上がっていき、Buffer C をインジェクトしてもそれが保持されていた。次に 10 mM NaOH をインジェクトすると増幅遺伝子サンプルとプローブの結合が解離し、応答がベースラインに戻った。この結果から SPR センサにより一塩基多型が判定可能であると予想された。

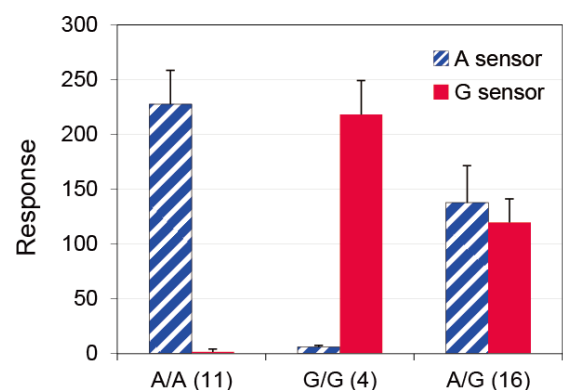


図3 ヒトから調製したサンプルの応答量

括弧内の数字は測定したサンプル数を示す。応答量は Control probe との差を表示した。エラーバーは標準偏差を示している。

3-2 ヒトゲノムからの増幅サンプルの測定

次にヒトゲノムから当該する SNP 部の遺伝子増幅サンプルを調製し、SPR センサでの応答を測定した。あらかじめ各サンプルについてダイレクトシーケンシング法により SNP 判定を行い、A/A、G/G、A/G の各 SNP タイプごとの SPR センサの応答の平均値と標準偏差を図 3 に示した。A/A 型の被験者からの増幅物は A probe に G/G 型は G probe に A/G 型は両方の probe に応答を示した。この結果より、一定値以上の応答をポジティブとすることで、小型 SPR センサにより一塩基多型判定が行えることが示された。

4 まとめ

SNP の判定方法には、シーケンス法や TaqMan 法をはじめとしていくつもの既存法があるが、本法は少数の検体の特定の SNP 判定において既存法より簡易・確実に判定可能である。

SPR センサは従来きわめて高価な機器であったが、デジタルデバイスのコモディティ化の進行に伴い、高感度で低価格な製品が開発できるようになってきている。本研究で使用した小型 SPR センサは、高価格機の機能から温度制御機構とオートサンプラーを省略したもので、従来品に比較して 1/10 程度の価格となっているが、感度については同等の性能を有している。今後も同 SPR センサを用いたアプリケーション開発に引き続き取り組んでいく予定である。

5 参考文献

- 1) 伊東恭悟他：がん患者に対する免疫療法の治療効果の予測方法，ならびに該方法に用いる遺伝子セットおよびキット，特願2012-522484 (2012)
- 2) 奥村史朗他：福岡県工業技術センター研究報告，19, pp. 37-40 (2009)
- 3) S. Okumura S et.al. : Appl. Biochem. Biotechnol., 174, pp. 494-505 (2014)

不燃薬剤の材内分布に関する研究(第2報)

- マイクロフォーカスX線CT装置を用いた非破壊的評価 -

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

Study on the Solid Content of Fire-Retardant in Treated Wood (II)

- Nondestructive Evaluation by Microfocus X-ray CT -

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

本県では地域材であるスギ材を対象に難燃処理木材の研究開発を行っている。難燃剤の材内分布を把握することを目的に、これまで非破壊的方法であるマイクロフォーカス X 線 CT 装置を用いた方法を検討してきた。本報では、薬剤量の異なる試験体を用いて薬剤量と輝度値の関係について検討を行った。その結果、本実験の条件において、薬剤量と輝度値の比例関係が示された。また、本方法を用いることで非破壊的に薬剤量の材内分布の観察を行い、具体的な薬剤量を把握することができた。観察の結果、薬剤量に不均一性が見られた。これは一般的な製品全体の重量で管理する方法では検知できない現象であり、製造管理における非破壊検査技術の重要性を示す結果となった。

1 はじめに

本県では、地域材であるスギ材からの防火材料（以下、難燃処理木材とする）の開発を目指している。そうした中、製品の品質管理方法が難燃処理木材開発の課題の1つとなっている。一般的な品質管理方法としては重量測定による方法があるが、この方法は材内の難燃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¹⁾。よって、品質向上のためには、難燃剤の材内分布を評価できる管理方法の開発が必要だと考えられる。

難燃剤の材内分布についてはこれまで、試験体を一定間隔で切断し材内分布を見積もる方法等が報告されているが^{2), 3)}、試験体を破壊してしまうため製品の現品検査には採用できない。非破壊の方法として、近赤外線を用いた方法⁴⁾および超音波を用いた方法⁵⁾も報告されているが、実用化には至っていない。

前報⁶⁾では、非破壊の方法としてマイクロフォーカスX線CT装置を用いた測定を行い、測定によって得られる輝度値の分布により難燃剤の材内分布を把握できることが示唆された。本方法は他の非破壊検査技術の開発にも寄与できると考えられる。しかしながら前報では、薬剤量と輝度値の関係については検討していない。そこで本研究では、量的な分布解析を目的に薬剤量の異なる試験体を用いて薬剤量と輝度値の関係につ

いて検討を行った。また、難燃剤を含浸処理した試験片について、本方法を用いることで非破壊的に難燃剤の材内分布の評価を行った。

2 実験方法

2-1 供試材料

供試材料は、福岡県産スギの板目材を用いた。気乾密度は0.40 g/cm³、含水率は10.8%である。

2-2 含浸処理

難燃剤の含浸処理は減圧加圧法により行った。試験片を難燃剤希釈液に浸漬し、-90 kPaで1時間減圧後、0.7 MPaで1時間加圧した。約3週間風乾後、60℃の乾燥器中で恒量まで乾燥した。供試薬剤は前報⁶⁾と同じ市販の木材用難燃剤（液体、主剤：グアニジンりん酸塩）を用いた。

2-3 撮影条件および輝度値の分析

難燃剤の含浸処理前後の試験体について、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。撮影条件は前報⁶⁾と同様とした。取得した3次元形状データは前報と同様に、3次元データ解析ソフトVGStudioMax2.2を用いて0.102 mm間隔の16bitのスライス画像を書き出し、解析には、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を用いた。

2-4 薬剤量が異なる試験体の作製

薬剤量と輝度値の関係を検討するため、同一の板材からブロックを切り出し、濃度が異なる難燃剤希釈液

*1 インテリア研究所

*2 機械電子研究所

*3 九州大学

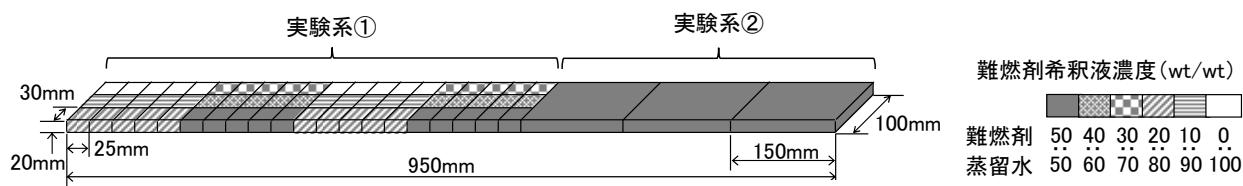


図1 試験体の寸法と難燃剤希釈液の処理濃度

を含浸し乾燥することで、薬剤量が異なる試験体を作製した。難燃剤希釈液については、蒸留水で6段階の濃度に調製した希釈液（難燃剤：蒸留水＝「0：100」～「50：50」（wt/wt））を用いた。試験片の寸法及び難燃剤希釈液の処理濃度は図1の実験系①に示す。

2-5 薬剤量に相当する輝度値の算出

含浸された薬剤量は含浸処理前後の重量の差より求めた。マイクロフォーカスX線CT装置を用いての測定は、15個の試験体を1組として行った。各試験体の輝度値は、板の厚さ方向のスライス画像を対象に分析した（図2）。画像解析ソフトを用いて、図に示すように各試験体の断面の範囲を指定し、空気の輝度値をブランクとして分析し、得られた各試験体断面の平均輝度値と各試験体断面の総画素数を乗じた値を算出した。この操作を厚さ方向に連続したスライス画像（約0.102 mm間隔）で行い、試験体ごとに積算した値を求めた。この積算値を含浸処理の前後の試験体について算出し、含浸処理後の値から含浸処理前の値を差し引

くことにより、木材実質部分の輝度値は相殺されると考え、両者の差を薬剤量に相当する輝度値とした。

2-6 材内分布の非破壊的評価方法

マイクロフォーカスX線CT装置の測定で得られた輝度値を用いて薬剤量の材内分布を非破壊的に評価することを目的に次のように検討した。まずX線スライス画像上において、試験体を任意に指定した区画に分割し、各区画内の薬剤量に相当する輝度値を比較した。次に試験体全体の薬剤量を各区画の輝度値に相対的に振り分けることで、各区画の薬剤量を算出した。

試験体は、2-4および2-5と同一の板材から採取し（図1の実験系②）、所定濃度の難燃剤希釈液（難燃剤：蒸留水＝50：50（wt/wt））を用いて、含浸処理を行った。各試験体の全体の薬剤量は2-5と同様に含浸処理前後の重量の差より求めた。本実験で用いた画像解析ソフトは、画像内において任意に設定した区画の輝度値を求めることができるので、試験体の区画設定については、図3に示すように幅方向を3つ、長さ方向を5つに等分割して15区画として解析を行った。また各区画の薬剤量に相当する輝度値については2-5と同様の方法で求めた。

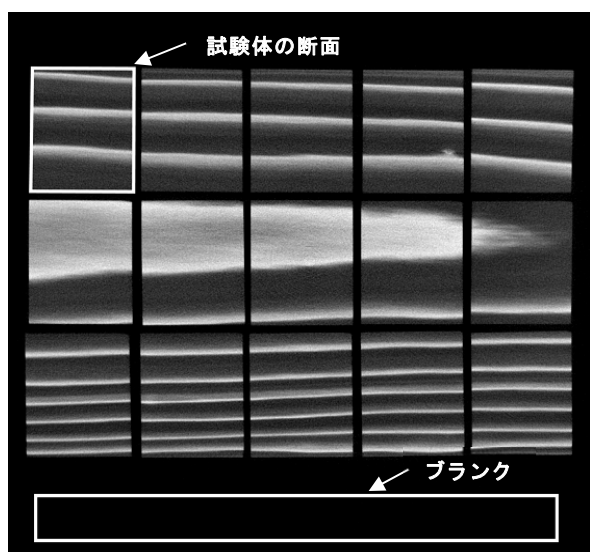


図2 画像処理方法

（板の厚さ方向のX線スライス画像：含浸処理前，厚さ方向の表面より約2.0 mm内側）

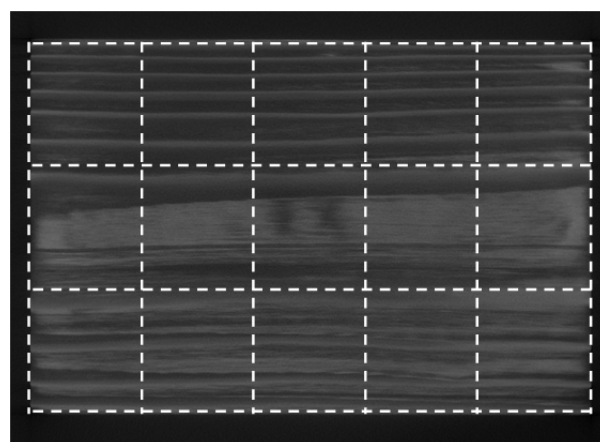


図3 区画の設定方法

（板の厚さ方向のX線スライス画像：含浸処理後，厚さ方向の表面より約10.0 mm内側）

3 結果及び考察

3-1 難燃剤希釈液濃度と薬剤量の関係

図4に作製した試験体の難燃剤希釈液濃度と薬剤量の関係を示す。異なる薬剤量の試験体を得るために、難燃剤と蒸留水の重量比を変えて含浸を行った結果、薬剤量が-0.04~2.98gまでの試験体を作製することができた。蒸留水のみで処理した試験体（難燃剤：蒸留水=0：100（wt/wt））がマイナス値となったが、その理由は水溶性成分が溶出したためだと考えられる。

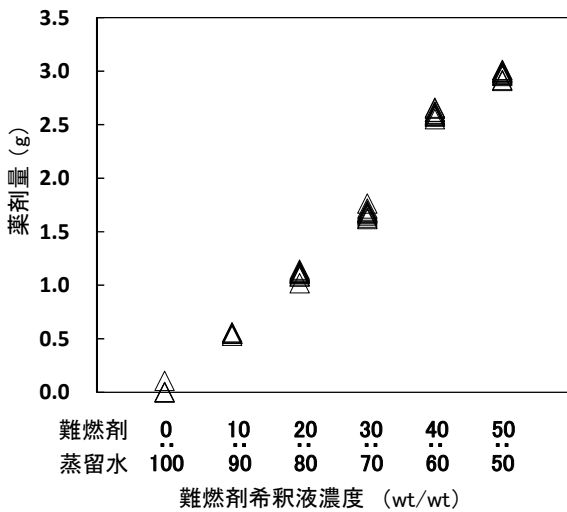


図4 試験体の難燃剤希釈液濃度と薬剤量の関係

3-2 薬剤量と輝度値の関係

薬剤量と輝度値の関係を図5に示す。回帰分析により近似した一次式の相関係数Rの2乗は0.99であった。このことから本実験の条件において、薬剤量と輝度値

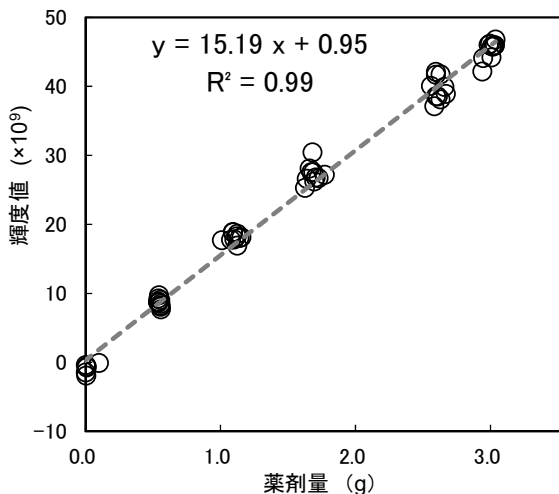


図5 薬剤量と輝度値の関係

の比例関係が示された。よって、この結果は含浸処理後に増加した輝度値から薬剤量を見積もることが可能であることを示すと考えられる。前述のように画像解析ソフトにより試験体内の任意の箇所の輝度値を求めることができるので、本方法を用いることで、非破壊的に薬剤の材内分布を把握できると考えられる。しかしながら、試験体実質による影響、例えば密度の違いによる影響については今後確認する必要がある。

3-3 材内分布の非破壊的評価

3-2の結果より、薬剤量と輝度値の比例関係が示されたので、本方法を用いて非破壊的に難燃剤の材内分布を把握することを試みた。前述のように試験体実質による影響については検討を行っていないので、この影響を低くするため実験系①と同一の板材を用いることとした。図6に難燃剤の材内分布を表現した結果を示す。数値は区画内に含有すると見積もった薬剤量で

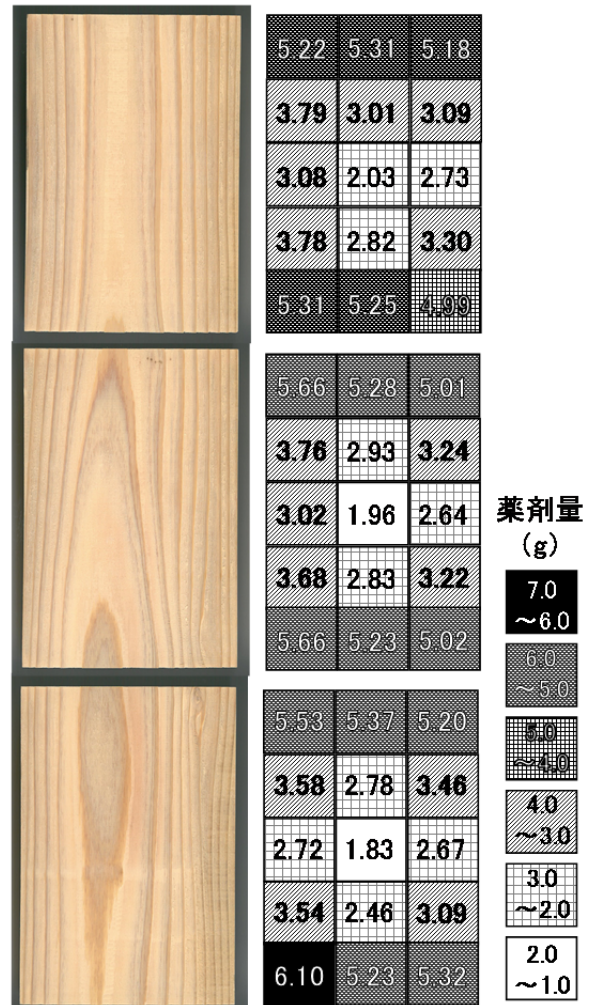


図6 難燃剤の材内分布

(左：試験体の外観，右：各区画の薬剤量)

ある。非破壊的方法を用いて、難燃剤の材内分布と薬剤量を具体的に把握できたと考えられる。木口付近において薬剤量は大きく、中央付近においては小さくなる傾向があり、同一材内では最大3.3倍の差が見られ、材内の薬剤量の不均一性を非破壊的に確認することができた。難燃処理木材の品質管理において、従来の製品全体の重量を測定する方法ではこのような材内の薬剤量の不均一性の確認は不可能であり、過剰な難燃剤含浸の回避と共に品質が安定した製品を供給する上で、非破壊検査技術の重要性を示す結果と言える。

しかし、本研究での区画方法については区画の大きさを最適化する必要があると考えられる。なぜならば、区画の大きさと難燃性の関係は不明であるので、今後、難燃性能試験と対比しながら検討していく必要がある。

4 まとめ

マイクロフォーカスX線CT装置を用いた本方法において、薬剤量と輝度値に比例関係があることが示された。これは難燃剤の含浸処理後に増加した輝度値から薬剤量を把握できることを示すと考えられる。これをもとに行った実験では、試験体の区画内の具体的な薬剤量を示すことができた。さらに材内分布を観察した結果では品質の不均一性が見られ、製造管理においては非破壊検査技術の重要性が示された。

生産現場における当該装置の利用については、測定に長時間を要し手順が煩雑であることや装置が高価であることから、困難であると思われる。しかしながら、本方法は他の非破壊検査技術の相関補足も可能で、新たな解析へのアプローチになり得ると考えられる。

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) 熊本傑, 長谷川益己, 岡村博幸, 朝倉良平, 竹内和敏, 松村順司：日本木材保存協会第31回年次大会要旨集, pp. 54-55 (2015)

- 6) 岡村博幸, 朝倉良平, 竹内和敏, 糸平圭一, 長谷川益己：福岡県工業技術センター研究報告, NO. 25, pp. 34-37 (2015)

人間工学に配慮した食器棚の開発

石川 弘之*1 友延 憲幸*1

Development of Cupboard in Consideration of the Ergonomic Technique

Hiroyuki Ishikawa and Noriyuki Tomonobu

市販の食器棚は、人間工学的側面からの客観的評価に基づいた設計になっていない。そこで本研究は、食器棚設計時の指針となるガイドラインの作成および、使用性を向上させる機能の提案を行うことを目的とした。食器棚の使用性に関する問題点を探るため、一般世帯を対象に食器棚の利用実態調査と、収納の高さや扉等が可変する実験用食器棚を用いた収納動作評価実験を実施した。その結果、マンション等の集合住宅において、食器棚のサイズに対して想像以上にキッチン空間が狭い設計が多い事、また食器等が置かれている収納箇所の高さや、開口部の高さ、キッチン空間の大きさが、収納動作や主観評価値に大きく影響を及ぼす事が分かった。さらに、狭いキッチン空間で食器棚を使用する際に配慮すべき点の抽出と、使用性向上のための機能提案を行った。

1 はじめに

県内家具製造業は、安価な輸入家具の増加やライフスタイルの変化等が影響から売上の低迷が続き、出荷額がピーク時の約1/4となっている。特に箆笥や食器棚等の箱物家具の低迷が顕著であるため、食器棚メーカーは新しい視点・発想による新商品開発の必要性を感じている。一方、使い易さに関して人間工学的側面から客観的に評価された食器棚がないのが現状である。そこで、本研究は食器棚設計時の指針となるガイドラインの作成および、収納の使用性を向上させる機能を提案することを目的とした。

収納動作に着目した過去の研究では、腰痛持ちの若年者は低いところへの収納動作時の腰の痛みが上位となる¹⁾、床面から100 mmの高さの収納位置に置かれた調理器具を取り出す作業に大変負担を感じる²⁾等と報告している。よって、収納物が置かれた「高さ」が食器棚の使い易さに影響を及ぼす一つの要素であると考えられる。そこで、18世帯の一般家庭を対象に食器棚の利用実態を調査したアンケートの結果、食器棚の設置場所はキッチンのレイアウトに依存すること、キッチンの広さは世帯間で差があり、狭い世帯では食器棚とシステムキッチンとの距離（以下、空間距離という）が750 mm程度であること等が分かった。そこで、収納箇所の棚の高さや扉の開閉様式が可変する実験用食器棚を用い、主に収納の高さと空間距離に着目し、被験者の収納動作観察並びに、食器棚使用時の主観評価値測定を行った。

2 方法

2-1 実験条件について

実験条件について、実験用食器棚（図1）で設定可能な食器を収納する箇所の床からの高さ（以下、収納高という）5条件（110 mm、410 mm、710 mm、1010 mm、1310 mm）、収納箇所の開口部の高さ（以下、開口部高という）4条件（110 mm、210 mm、310 mm、410 mm）、開閉様式3条件（スライド戸、開き戸、引き違い戸）に加え、収納箇所から出し入れする食器の位置4条件（収納棚前方の前上、前下および、収納棚後方の奥上、奥下）と、空間距離2条件（750 mm、900 mm）を設定し（図2）、これら全ての組み合わせ、全480条件を実験条件とした。

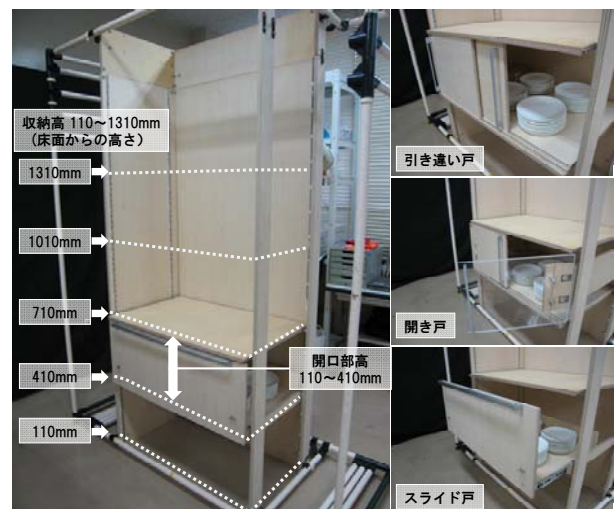


図1 実験用食器棚の外観図

*1 インテリア研究所

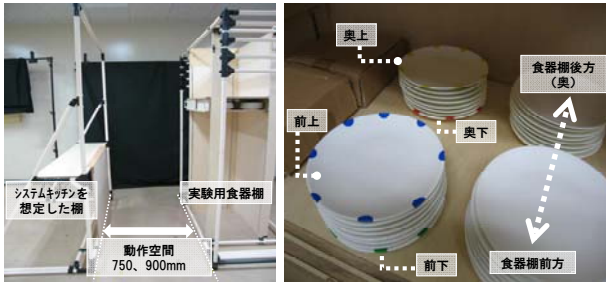


図2 動作空間と食器の位置

2-2 実験内容について

被験者は日常生活で食器棚を使用している成人女性6名（平均年齢 49.5歳 ± 2.7, 平均身長 159.3 cm ± 6.4）である。被験者は、設定した各条件について収納箇所から指定された食器1枚を取り出す動作を行う。この動作について、食器棚と正対した時の身体の側面方向から市販のカメラで撮影した。また、各条件の収納動作終了後、主観評価表の収納動作に関する4項目について、1～5点で点数付けを行うと共に、食器棚の使いやすさに関するコメントを聴取した。

3 結果と考察

3-1 主観評価値とガイドラインについて

主観評価項目の一つである「食器の取り出し易さ」の評価値について、被験者6名の平均値を算出した。平均値2.0点未満：××, 3.0点未満：×, 4.0点以上：○とし、縦軸を収納高条件、横軸を開口部高とした計20条件の表にまとめた。表は、実験で取り出した食器位置及び開閉様式毎に作成した（図3, 4）。

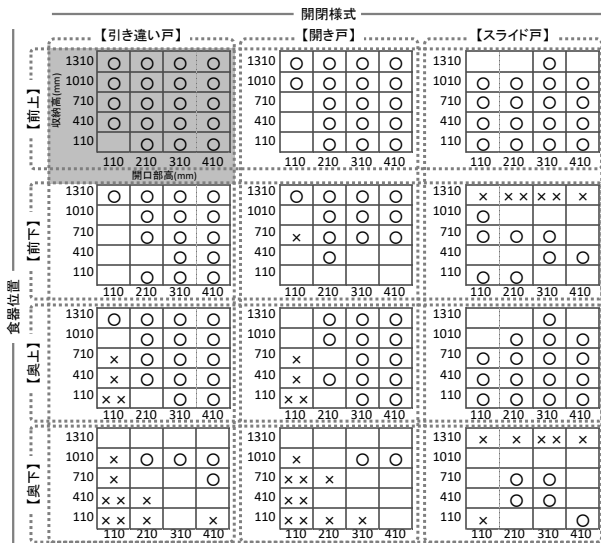


図3 動作空間750 mmにおける各条件の評価値

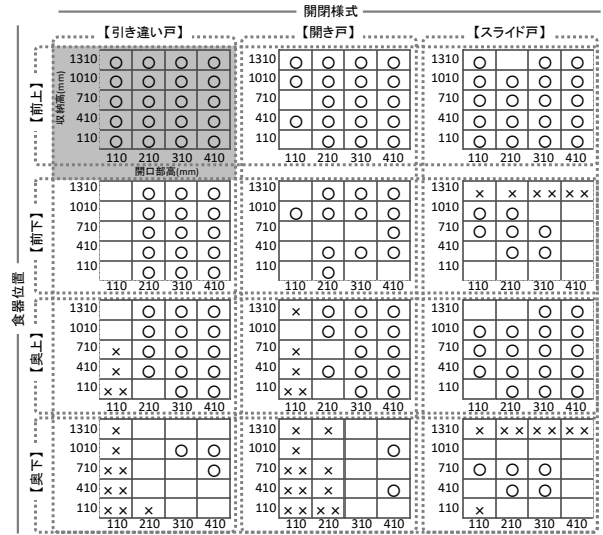


図4 動作空間900 mmにおける各条件の評価値

図3と4より、主に以下の4つの傾向が分かった。また、食器棚の使用性に配慮すべき際の仕様をとりまとめたガイドラインを図5に示す。

- ・ 収納高410 mm以下：スライド戸の採用
：開口部高410 mm以上
- ・ 収納高710 mm：開口部高310 mm以上
- ・ 収納高1,010 mm以上：開口部高210 mm以上

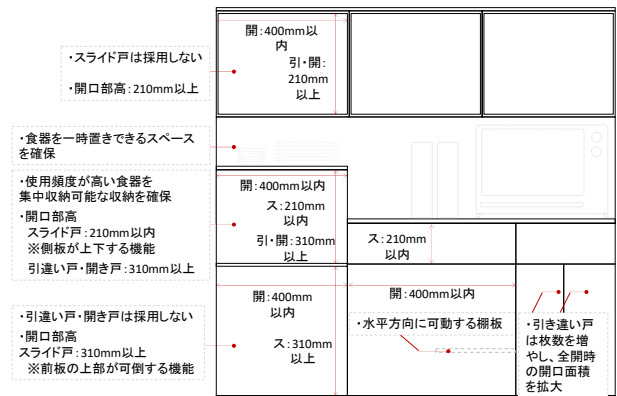


図5 食器棚の使用性に関するガイドライン

3-2 狭いキッチン空間での使い易い仕様について

収納動作評価実験において、空間距離750 mm条件に着目したところ、各開閉様式で特徴的な収納動作がみられた。動作の特徴と、使用性を向上させるうえで望ましい仕様について以下3-2-1, 3-2-2, 3-2-3に示す。

3-2-1 スライド戸の使用性が向上する仕様について

図6に動作空間750 mm-収納高410 mm-開口部高210 mm条件における各開閉様式の食器を取り出す被験者の姿勢を示す。開き戸と引き違い戸は、被験者が食器棚

に対して正対した蹲居姿勢であるが、スライド戸は食器棚の側方から前傾姿勢で食器を取り出していることが分かる。また、実験時の被験者のコメントは「正面からよりも食器棚の側方から食器を出し入れする方が楽だと思った」等であった。これらより、スライド戸は狭い動作空間においても、側方にまわりこんで前傾姿勢で食器を出し入れすることが可能であるといえる。よって、狭いキッチン空間向けの食器棚において、低い収納高にスライド戸を採用する際は、側方からの食器の出し入れを考慮することが望ましい。



図6 動作空間750 mm-収納高410 mm条件での開口部高210 mm条件における各開閉様式の収納動作

3-2-2 開き戸の使用性が向上する仕様について

動作空間750 mm-収納高410 mm条件での開き戸において、開口部高210 mmと開口部高410 mmでの食器を取り出す姿勢を比較した画像を図7に示す。210 mmでは両側の扉を開けて上体を屈ませた蹲居姿勢であるが、410 mmでは片側の扉のみを開けて、上体が垂直に近い蹲居姿勢であることが分かる。また、被験者の実験時のコメントは「開き戸は開口部が大きい場合、片側の扉の開閉だけで食器の出し入れができ、扉が邪魔にならない」等であった。これらより、狭いキッチン空間向けの食器棚の低い収納高における開き戸は、開口部高を410 mm程度確保することが望ましい。



図7 動作空間750 mm-収納高410 mm条件での開口部高210 mmと410 mm条件の開き戸における収納動作

3-2-3 引き違い戸の使用性が向上する仕様について

動作空間750 mm-収納高410 mm条件での引き違い戸において、開口部高210 mm条件と開口部高410 mm条件での食器を取り出す姿勢を比較した画像を図8に示す。210 mmでは上体を若干捻った姿勢で腕を伸ばしているのが分かる。また、被験者の実験時のコメントは「引き違い戸は扉を全開しても幅方向片側に扉が残るため、開口部高が大きい方が、腕を収納内部に入り込ませて食器を出し入れし易くなる」等であった。これらの結果より、狭いキッチン空間向けの食器棚の低い収納高における引き違い戸は、開口部高を410 mm程度確保することが望ましい。



図8 動作空間750 mm-収納高410 mm条件での開口部高210 mmと410 mm条件の引き違い戸における収納動作

3-3 狭いキッチン空間において使用性を高める機能提案

狭いキッチン空間においては、3-2-1～3-2-3に示したような仕様が使い易さを向上させると考えられた。一方、扉の開閉様式を問わず、使用性を向上させる機能として、スライド戸と開き戸を組み合わせた仕様を提案した(図9)。本案は、収納箇所が奥行き方向にスライドする動作に加え、左右に並んだスライド戸の内側の側板が存在しない点と、前板が開き戸である点が特徴である。これらより、両可動部を開いた際、通常のスライド戸に比して開口部が大きくなるため、特に狭いキッチン空間では収納物を出し入れがし易くなると考えられる。

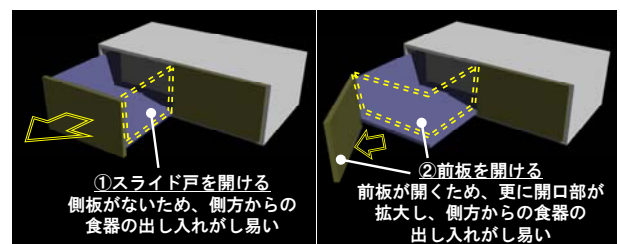


図9 側方からの食器の出し入れをし易くする機能の提案

4 まとめ

本研究では、食器棚設計時の指針となるガイドラインの作成および、食器棚の使用性を向上させる機能の提案を目的とした。一般世帯を対象とした食器棚の利用実態調査を行い、さらに収納箇所の高さや扉の開閉様式が可変する実験用食器棚を用いて収納動作評価実験を実施した。実験にて測定した主観評価値より、食器棚の使用性に配慮する際、指針となるガイドラインを整理し図式化した。また、収納動作を解析した結果、狭いキッチン空間における収納動作の特徴を見出し、使用性を向上させる仕様及び、機能を提案した。当該ガイドラインはメーカーにおける食器棚設計時及び、製品の使用性を評価する上で活用が期待される。

今後は、ガイドラインの更なる精度向上のため、客観的データとして測定した収納動作評価実験の動作解析結果をガイドラインに反映させる。また、ガイドラインと考案した機能を主に県内の食器棚メーカーを中心とする収納家具メーカーに周知展開し、人間工学的側面から使用性を配慮した、付加価値の高い製品開発を支援していく予定である。

5 参考文献

- 1) 長澤夏子：日本建築学会計画系論文集，605巻，
pp. 71-77 (2006)
- 2) 馬場昌子：関西大学学術フロンティア・センター研
究成果報告書 平成19年度， pp. 12-16 (2008)

クロムめっき液の長寿命化に関する研究 —イオン交換膜を使用した電解法によるクロム酸再生と不純物除去—

古賀 弘毅*1 吉玉 和生*2

Study on Lengthening the Life of Chromium Plating Bath

- Regenerating of Chromic Acid and Removing Impurities by Electrolytic Method using Ion-Exchange membrane-

Hiroki Koga and Kazuo Yoshitama

クロムめっき液は主成分のクロム酸が被めっき物表面における電極反応により還元されて、三価のクロムイオンに変化することにより劣化する。本研究ではクロム酸を主成分としたクロムめっき液の長寿命化を目的に、陽イオン交換膜を使用した電解法によるクロム酸再生方法について検討した。併せて本法による被めっき物から溶出して濃縮する鉄イオンおよび銅イオンの除去効果についても検討した。電解槽を陽イオン交換膜を介して陽極槽と陰極槽に分け、陽極槽に老廃クロムめっき液、陰極槽に硫酸溶液を入れ、鉛板を極板として電解した。この結果、電流密度 $20 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上において、ほぼ全ての三価のクロムをクロム酸に変換することができた。また、同条件において鉄イオンが 8.9 mg/min 、銅イオンが 19.8 mg/min の速度で陽極槽から陰極槽へ移動できることがわかった。

1 はじめに

クロムめっきは金型やシャフトへの硬質膜の付与やメタリックな外観を付与する目的で行われる。クロムめっき液は無水クロム酸と少量の硫酸から構成される。一般的なクロムめっき液（サージエント浴）の組成例を表1に示す。クロムめっき液は使用を重ねるごとにクロム酸イオンが還元され、三価のクロムイオン（以下、三価クロムという）が蓄積するとともに、被めっき物から溶出する鉄イオンや銅イオンが濃縮し、めっき不良に至る¹⁾。クロムめっきは大量の六価クロムを使用することから、その排水処理には、六価クロムを無害な三価クロムに還元して中和処理を行う²⁾。しかし、めっき浴の更新時など大量にめっき廃液が生じる場合は自社内の排水処理施設では対応出来ないため、産廃業者へ処理委託するのが一般的である³⁾。なお、産廃業者に持ち込まれたクロムめっき廃液は、クロム酸原料メーカーの受入が限定的なため、多くは廃棄されている。

一方、プラスチックへのめっきにおける被めっき物の下地粗化のために使用されるクロム酸液（以下、エッチング液という）も、クロムめっき液と同様にクロム酸が三価クロムに変化して酸化力を失い劣化する。

代表的なエッチング液の組成を表2に示す。エッチング液再生では隔膜電解法により三価クロムをクロム酸に酸化して再利用する方法が考案されている⁴⁾。原理的にはクロムめっき液にも適用可能と思われるが、これをクロムめっき液に適用した報告は見当たらない。

本研究では、老化したクロムめっき液の分析を行い三価クロムおよび不純物イオンの生成状態を調査した。この隔膜電解法を参考に、陽イオン交換膜を使用した隔膜電解法により、クロムめっき液中の三価クロムをクロム酸に変換し、さらに電気透析によりめっき液中の鉄イオン及び銅イオンを除去して、クロムめっきを長寿命化する方法を検討した。

表1 クロムめっき液（サージエント浴）の組成例

成分	添加量
CrO_3	$400 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$
H_2SO_4	$0.2 \text{ dm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$
H_2O	残り

表2 クロム酸エッチング液の組成例

成分	添加量
CrO_3	$250 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$
H_2SO_4	$2.5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$
H_2O	残り

*1 機械電子研究所

*2 吉玉精鍍(株)

2 実験方法

2-1 隔膜電解装置の試作

図1に今回使用した隔膜電解槽を示す。電解槽は塩化ビニル製で、陽極槽（槽内寸法：60 mm×70 mm×70 mm）と陰極槽（60 mm×70 mm×35 mm）を陽イオン交換膜による隔膜を介して隣接し、液漏れがないようにゴムパッキンでシールした。陽極および陰極には鉛板を使用し、陰極に対して陽極が電解面積として1.2倍となるようにした。陽極槽に模擬老化クロムめっき液を 0.25 dm^{-3} 、陰極槽には $100 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸溶液を 0.125 dm^{-3} 入れ、所定の陽極電流密度で電解した。電源には直流安定化電源（SP083R5、岩崎通信機製）を使用した。

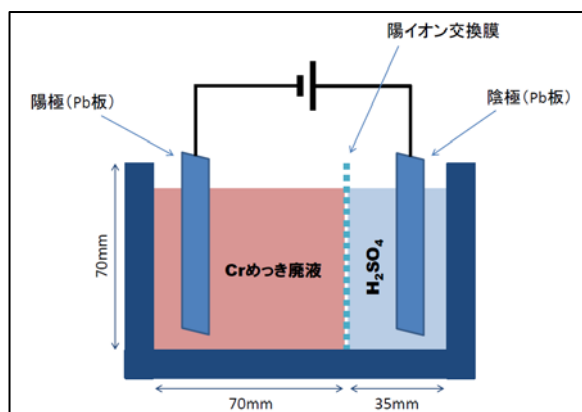


図1 隔膜電解槽の概略図

表3 模擬老化クロムめっき液の組成

	成分	添加量	
クロム酸として	CrO_3	$200 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$	
硫酸	H_2SO_4	$2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$	
不純物	Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$96 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$
	Fe^{2+}	$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$99.6 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$
	Cu^{2+}	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$78.6 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$
水	H_2O	残り	

2-2 模擬老化クロムめっき液の調製

実験のために調製した模擬老化クロムめっき液の組成を表3に示す。一般的なサージェント浴の組成に $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 相当の三価クロムイオン、それぞれ $20 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 相当の鉄イオンおよび銅イオンを添加した。

2-3 クロムめっき液の分析

老化クロムめっき液の組成の分析にはICP発光分光分析装置（ULTIMA2C、堀場製作所製）を使用した。クロム酸イオンと三価クロムイオンの形態別分析については、まず全クロム量を測定した。クロム酸イオンについては、水酸化ナトリウム溶液でpH 9に調製して三価クロムイオンを水酸化物として沈殿除去した後、 $1 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過した上澄みを希釈して測定した。三価クロムイオン量は全クロム量からクロム酸イオンに相当するクロム量を差し引いた値とした。硫酸量の換算はICP発光分析装置により定量したSが全て硫酸と仮定して計算した。全炭素量（T-C）の分析には炭素硫黄同時分析装置（CS-444LS、レコ製）を使用した。硝酸洗浄したニッケルカプセル（レコ製）に $100 \mu\text{l}$ のめっき廃液を分取して 110°C で乾燥したものを分析試料とした。

3 結果

3-1 老化クロムめっき液の分析結果

めっき事業者から提供された老化クロムめっき液の分析結果を表4に示す。めっき液はA社、B社、およびC社のものを分析した。分析結果からA社のめっき浴はクロム酸と硫酸からなる単純組成とみられることからサージェント浴、一方、B社のめっき浴はフッ素が多く検出されたことからフッ化物浴であることがわかった。また、C社のめっき浴はクロム酸濃度が低いことから低濃度浴と判断された。

表4 老化クロムめっき液の分析結果

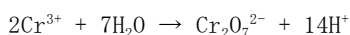
	$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$				$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$							
	Cr	Cu	Fe	S	Ni	Na	K	Ca	Mg	Si	F	T-C
A社 サージェント浴①	92.5	2.2	12.9	1.6	156	337	163	737	160	14.2	5.1	196
A社 サージェント浴②	67.7	1.0	6.0	1.1	69.8	156	69.4	340	72.8	8.4	3.2	128
B社 硬質Crめっき槽No.5	62.4	3.3	8.6	0.5	22.2	277	29.4	300	79.6	8.0	290	32.0
B社 六価Cr廃液ピット	32.4	0.2	0.1	5.2	73.4	43.4	10.7	69.0	26.6	4.3	41	35.3
C社 低濃度浴①	13.7	0.1	0.4	0.2	44.4	88.0	11.7	76.2	12.4	4.5	0.3	27.9
C社 低濃度浴②	13.3	0.1	0.4	0.1	44.8	88.9	11.9	76.1	12.5	4.5	0.3	14.6

めっき液は使用を繰り返す度に被めっき物や水などから不純物が混入する。A社のめっき液では特に鉄が多く検出された。主な被めっき物が鉄製の金型であることから、被めっき物からの溶出による鉄の濃縮が想定された。また、銅も多く検出されたが、これは一部銅製の被めっき物があったか治具に由来すると考えられる。一方、B社のめっき液ではA社と同様に多くの鉄を検出したが、A社のめっき液に比べて銅の量が多かった。これは、銅を含む製品へのめっきの割合が高いためと推察される。その他の不純物ではカルシウム、ナトリウム、マグネシウムなどが検出されたが、いずれも水洗水などに由来するものと考えられる。また、A社のめっき液からは100~200 mg・dm⁻³の炭素成分(T-C)が検出されたが、聞き取りによれば有機物系の添加剤を意図的に加えおらず、B社、C社のめっき液と比べて何らかの混入が起りやすい工程になっていると考えられる。

3-2 隔膜電解による模擬老化クロムめっき液の再生

3-2-1 電解時間とめっき液再生の関係

模擬老化クロムめっき液を陽極電流密度 20 A/dm²で電解した場合の電解時間と液中の三価クロムイオン、鉄イオン、銅イオンの変化を調べた。電解条件を表5に示す。電解時間と模擬老化クロムめっき液中のクロム酸イオンおよび三価クロムイオン量の推移を図2に示す。クロム酸イオンは六価クロムイオン量に換算して示す。結果から、電解開始から3時間で浴中の三価クロムイオンは六価クロムイオンに酸化され、ほぼ全量が六価クロムイオンとなった。一方、電解時間と模擬老化クロムめっき液中の鉄イオン濃度および銅イオン濃度の推移を図3に示す。鉄イオン、銅イオンともに直線的に濃度が低下した。鉄イオンに比べて銅イオンの除去効果が高かった。めっき液中の三価クロムイオンは陽極表面において酸化され、以下の反応式で重クロム酸イオンとなると思われる⁵⁾。



一方、めっき液中の鉄イオン、銅イオンは電気泳動により陽イオン交換膜を介して陰極槽に移動したと思われる。

各イオンの濃度変化を直線で結んだ傾きから除去速度を算出すると、鉄イオンが8.9 mg/min、銅イオンが19.8 mg/minであった。各イオンの除去速度がその後も変わらないと仮定すれば、0.25 dm⁻³の模擬め

き廃液中のこれらのイオンを完全に除去するには、鉄イオンが約37時間、銅イオンが約17時間必要であることがわかった。

表5 隔膜電解における電解条件

項目	内容
陽極	Pb板 (有効電極面積: 60mm × 24mm)
陰極	Pb板 (有効電極面積: 60mm × 20mm)
浴温	室温
電解電流密度	20 A/dm ²
陽極室液量	0.25dm ³ (模擬老化クロムめっき液)
陰極室液量	0.125dm ³ (硫酸溶液)
サンプリング	電解前、電解開始後30min、60min、120min、180min、240min

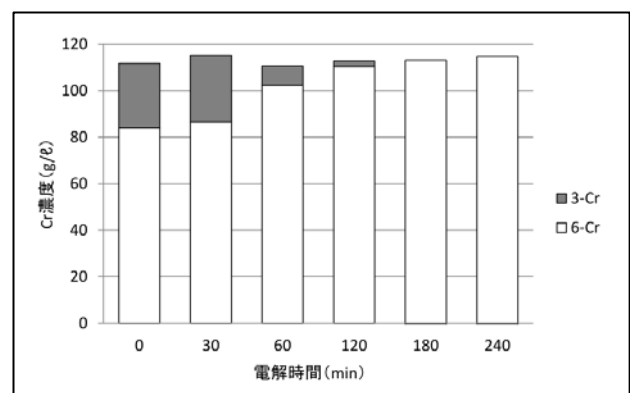


図2 電解時間と六価クロム(6-Cr)および三価クロム(3-Cr)の濃度変化の関係

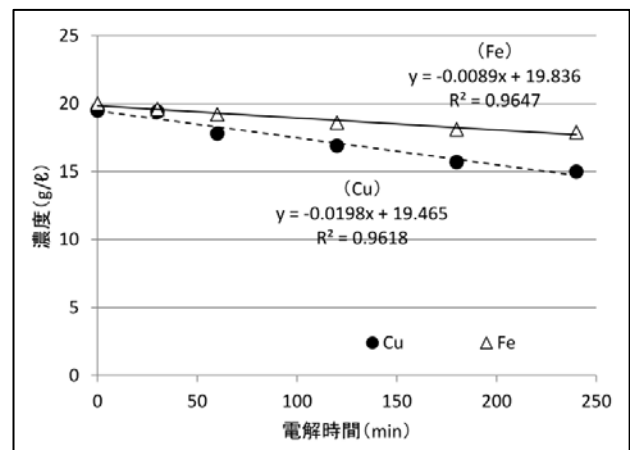


図3 電解時間と鉄イオンおよび銅イオンの濃度変化の関係

3-2-2 電解電圧と廃液再生の関係

電解時間を3時間に固定し、陽極電流密度を変化させて、模擬老化クロムめっき液中の三価クロムイオンの酸化挙動ならびに鉄イオン、銅イオンの除去効果を評価した。模擬老化クロムめっき液中の三価クロムイ

オンとクロム酸イオン（六価クロムイオンに換算して表示）の濃度変化を図4、鉄イオンと銅イオンの濃度変化を図5に示す。結果から陽極電流密度 10 A/dm² までは三価クロムの酸化の効果が少なかったが、15 A/dm² 以上で処理効果が見られ、20 A/dm² 以上で三価クロムがほぼ完全になくなりクロム酸への酸化が促進されることがわかった。一方、鉄イオン濃度は電流密度の上昇とともに徐々に減少する。銅イオンは15 A/dm² 以下では大きな減少が見られないが、20 A/dm² 以上で大きく減少することがわかった。

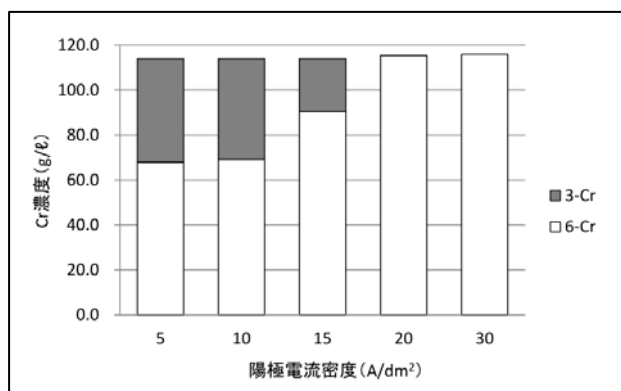


図4 3時間電解における電流密度と六価クロム (6-Cr) および三価クロム (3-Cr) の濃度の関係

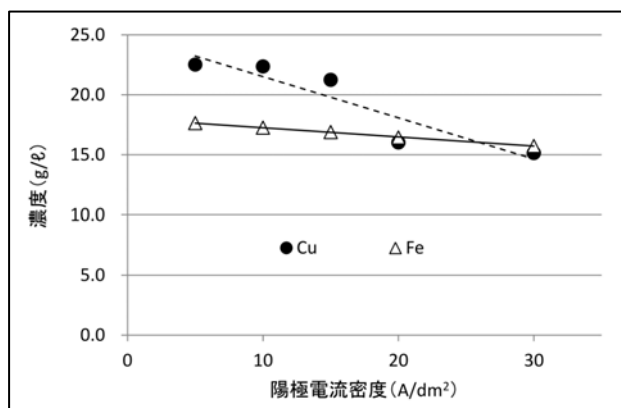


図5 3時間電解における電流密度と鉄イオンおよび銅イオンの濃度変化の関係

4 まとめ

老化クロムめっき液の隔膜電解処理法による長寿命化について評価した結果、以下の知見を得た。

- ・複数の老化クロムめっき液について元素分析を行ったところ、不純物として鉄及び銅が多く含まれることがわかった。被めっき物からの溶出イオンが蓄積したものと考えられる。

- ・陽イオン交換膜を隔膜に用いて陽極室に模擬老化クロムめっき液、陰極室に硫酸を入れて電解したところ、陽極室中の三価クロムは3時間ではほぼ全量がクロム酸に酸化された。また、模擬老化クロムめっき液中の鉄イオン、銅イオンも減少した。

- ・陽極電流密度を変化させて3時間電解処理したところ、三価クロムイオンは20 A/dm² 以上ではほぼ全量がクロム酸イオンに酸化された。また、鉄イオン濃度は電流密度の上昇とともに減少した。銅イオンは20 A/dm² 以上で大きく減少した。

以上の結果から、老化クロムめっき液を陽極電解することで、容易に三価クロムイオンをクロム酸イオンに酸化することができることがわかった。また、陽イオン交換膜を使用した隔膜電解法とすることで、めっきを阻害する不純物成分を除去することが可能であり、めっき液を長寿命化させることができる可能性があることがわかった。

今後、めっき工場の現場で活用可能な試作機を制作し、実証試験に展開する予定である。

5 参考文献

- 1) 日本めっき技術研究会：実用めっき，1巻，pp. 210-212，槇書店(1978)
- 2) 小坂幸夫：めっき工場の排水処理技術，pp. 54-57 (1988)
- 3) 社団法人日本表面処理機材工業会：めっき排水処理施設の標準仕様書，pp. 19-25，社団法人日本表面処理機材工業会(2012)
- 4) 野坂秀夫：表面技術協会誌，第60巻(5号)，pp. 309-313 (2009)
- 5) 高木誠司：定性分析化学中巻，pp. 130 (1994)

マグネシウム合金用電解研磨液の低粘度化に関する研究

南 守*1 御船 隆*2

Research on Viscosity Reduction of Electropolishing Solutions for Magnesium Alloy

Mamoru Minami and Takashi Mifune

マグネシウム合金用電解研磨液の低粘度化による液消費量、研磨面に生じる光沢ムラの低減を目的として、電解液の粘度を変化させAZ91マグネシウム合金の電解研磨処理を行った。電解液には、エチレングリコール、イソプロパノール、メタンスルホン酸、ジエチルアミン混合溶液を用いた。エチレングリコールとイソプロパノールの配合割合を変えて電解液粘度を調整し電解研磨の効果を比較検討した結果、明瞭な金属光沢を呈する研磨面を得るには一定値以上の電解液粘度が必要であることが判明した。また、電解液をオーバーフロー循環し試験片を揺動させることによって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

マグネシウム合金は、軽量で比強度が高いため、携帯電話やデジタルカメラなどの携帯家電の分野で筐体として広く利用されている。現在、携帯家電の開発競争は激化しており、マグネシウム合金製筐体についても、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。

マグネシウム合金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）が知られている。なかでも、電解研磨は、比較的複雑な形状部材、変形しやすい薄板や線材等も容易に研磨できるという利点がある。

これまでに著者らは、金属組織に起因する不均一溶解を抑制し光沢の高い表面が得られる、AZ91マグネシウム合金に適用可能な電解研磨法を開発した¹⁾。しかし、開発した電解液は、エチレングリコールを主成分とするため液粘度が高く、電解研磨後の試料引き上げ時に電解液が試料とともに大量に持ち出され、液の消費量が多く生産コストが高額となる。さらに、電解研磨時に発生する電解生成物や気泡が試料表面から離脱せず、ピットや流痕等が形成され光沢ムラが発生するといった実用上解決しなければならない課題が確認された。

本研究では、電解液の低粘度化による液消費量、研磨面に生じる光沢ムラの低減を目的として、エチレングリコールに、より低粘度な有機溶媒であるイソプロ

パノールを配合し粘度を調整した電解液を用いて、電解研磨材の光沢度に及ぼす電解液粘度、電解研磨条件の影響について検討した。

2 研究, 実験方法

2-1 研磨試験片

電解液粘度の検討には、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（以下、試験片 A とする）を用いた。なお、本試験片は、フッ素樹脂製テープでマスキングにより研磨面積を 30 mm×20 mm の大きさに調整した。

電解研磨条件の検討には、90 mm×55 mm に切断した板厚 2 mm の（株）スタンダードテストピース製 AZ91D マグネシウム合金試験片（以下、試験片 B とする）を用いた。

両試験片は、耐水研磨紙にて#2000 まで研磨後、アセトンで超音波洗浄し、裏面をマスキングした上で、試験に供した。

2-2 実験装置

電解液粘度の検討には、電解研磨槽として 0.1 dm³ のピーカーを用いた。研磨試料を陽極に、SUS304ステンレス板を陰極に配置し、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。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。

電解研磨条件の検討には、電解液をオーバーフロー循環することができる（株）山本鍍金試験器製スマート

*1 機械電子研究所

*2 (株)正信

セル(容量3 dm³) を電解研磨槽として用いた。陰極にはSUS304ステンレス板を用い、電極間距離は100 mmとした。また、スマートセル内の電解液と低温恒温水槽に設置した2 dm³ビーカー内の電解液とをポンプで循環させることにより、電解液の温度管理を行った。試験片の揺動には(株)山本鍍金試験器製カソードロッカーを利用した。なお、試験片の揺動は幅40 mmで、揺動速度は36往復/分にて実験した。

2-3 電解研磨条件

電解液には、エチレングリコール、イソプロパノール、メタンスルホン酸、ジエチルアミン混合溶液を用いた。電解液中のエチレングリコールとイソプロパノールの配合割合を変え電解液粘度を調整し、電解研磨の効果を比較検討した。電解液組成を表1に示す。

表1 電解液組成

電解液	エチレングリコール (mol/dm ³)	イソプロパノール (mol/dm ³)	メタンスルホン酸 (mol/dm ³)	ジエチルアミン (mol/dm ³)	粘度 (mPa・s) (20℃)
1	0	9.59	1.68	1.40	4.9
2	3.30	7.19	1.68	1.40	8.7
3	4.94	5.99	1.68	1.40	14.8
4	6.59	4.79	1.68	1.40	22.4
5	9.89	2.40	1.68	1.40	27.3
6	13.18	0	1.68	1.40	38.5

電圧値は 40 V、電解液設定温度は 10℃、電解時間は 5、30 分で実験した。

試験片の洗浄は、電解研磨直後、試験片を有機溶媒の入ったビーカーに浸漬し、超音波洗浄機を用いて 1 分間行った。続いて、再度別の有機溶媒で同様の処理を行った。なお、洗浄液温度は 10℃に設定した。洗浄後、試験片にアルゴンガスを吹き付け乾燥させた。

2-4 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」とする) 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 JIS-Z8741-1997 に基づく 60 度鏡面光沢にて評価した。試料表面の粗さは、表面粗さ測定機 ((株) ミットヨ製, SURFTTEST SJ-500) を用い、算術平均粗さ (Ra) にて評価した。60 度鏡面光沢度及び表面粗さは、試料の中心部を耐水研

磨紙による研磨傷に対して垂直方向に測定した。

電解液の粘度は、音叉型振動式粘度計 ((株) エー・アンド・デイ製, SV-10) にて評価した。

電解研磨機構の検討には、アノード分極測定を用いた。試験片を作用電極とし、対極には白金を、参照電極には Ag/AgCl (飽和 KCl) 電極を使用した。なお、測定においては、試験片の測定面 10 mm×10 mm 以外をシリコン樹脂で被覆した。アノード分極測定は、作用電極を 10℃に保持した電解液に浸漬後、自然電極電位から貴方向へ 20 mV/s の電位速度で 10 V まで掃引し行った。

3 結果と考察

3-1 電解液粘度

0.1 dm³ビーカーにて5分間電解研磨した試験片Aの60度鏡面光沢と電解液粘度の関係を図1に示す。60度鏡面光沢は、液粘度の増加とともに上昇し、液粘度22.4 mPa・s以上で600%台の値を示した。なお、本研究では60度鏡面光沢が600%以上を示す場合を明瞭な金属光沢を呈する研磨面とする。

研磨効果が低い電解液の代表例として粘度4.9 mPa・sの電解液を、金属光沢が得られた電解液の代表例として粘度22.4 mPa・sの電解液を用いて、それぞれ電解研磨した試験片の処理前後のSEM観察結果を図2に示す。両試験片ともに、処理前は耐水研磨紙による研磨傷が見られた。粘度4.9 mPa・sの電解液を用いて電解研磨した試験片からは、研磨傷は減少したもののマグネシウム固溶体の母相 (以下、 α 相とする) と Mg₁₇Al₁₂化合物相 (以下、 β 相とする) の物理的特性による違いから、 α 、 β 相界面あるいは α 相の優先的

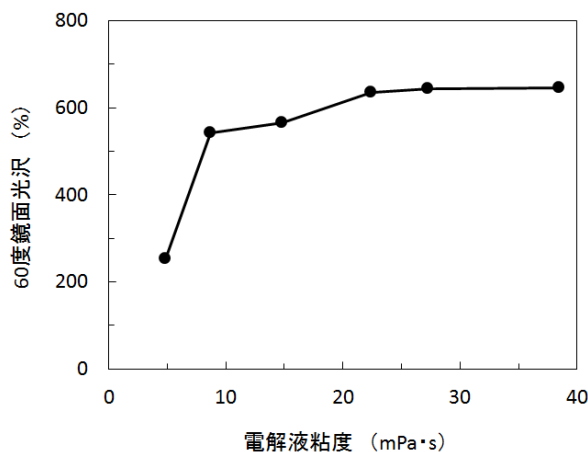


図1 60度鏡面光沢に及ぼす電解液粘度の影響

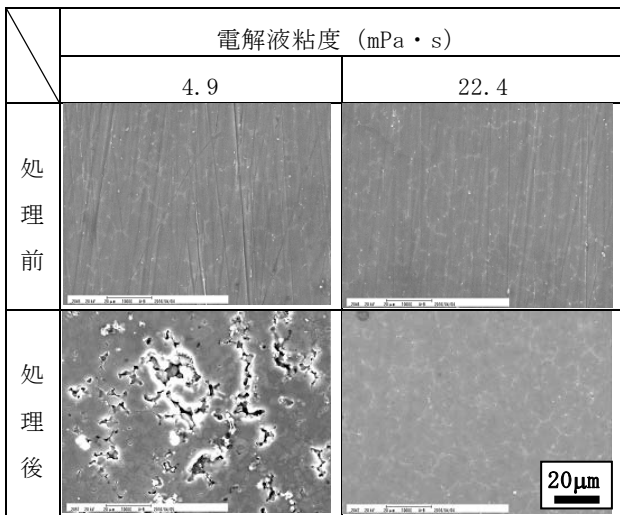


図2 処理前後のSEM観察結果

な溶解により形成された凹凸のある表面が観察された。これは、液粘度が低いため粘液層が被研磨面上を十分な厚みで覆うことができず、試料表面の溶けやすい部分から自由に溶出することが起因しているものと推察される。一方、粘度22.4 mPa・sの電解液を用いて電解研磨した試験片からは、 α 相、 β 相ともに溶解が進行した平滑な表面が観察された。図3は、粘度22.4 mPa・sの電解液を用いてアノード分極測定した結果である。分極曲線には、アノード電位の増大とともに電流密度が上昇し極大値を示した後、アノード電位が増加しても電流密度が上昇しない限界電流現象が認められた。この限界電流現象は、比較的良好な研磨面が得られるときに認められる現象で、十分な厚みで被研磨面上に形成された粘液層により金属イオンの拡散が抑制されていることを示唆している^{2), 3)}。したがって、粘度22.4 mPa・sの電解液は、粘液層が十分な厚みで被研磨面上に形成され、凸部は凹部より粘液層が薄く金属イオンが散逸し易いため、被研磨面の凸部が選択的に溶解し、平滑で光沢のある研磨面が得られたものと考えられる。

3-2 電解研磨条件

試験片の光沢度に及ぼす電解液粘度の影響について検討した結果、エチレングリコールとイソプロパノールを混合した粘度22.4 mPa・sの電解液が、液の消費量を抑えた金属光沢が得られる最も低粘度な電解液であることが分かった。しかし、マグネチックスターラーを用いてビーカー内の電解液を攪拌する手法では、

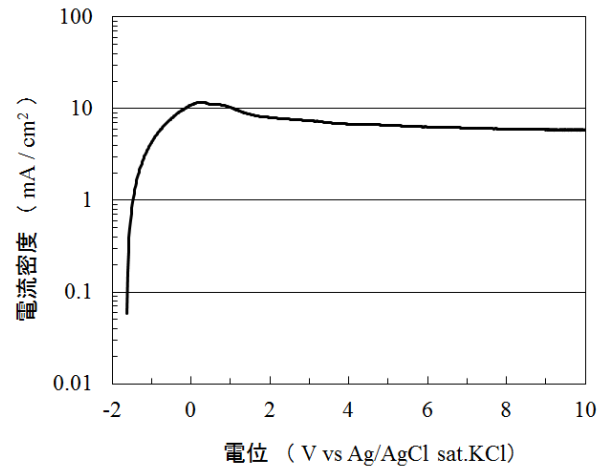


図3 アノード分極測定結果 (液粘度22.4 mPa・s)

試験片の研磨面積が30 mm×20 mm程度の場合には問題ないが、研磨面積が大きくなるとピットや流痕等による研磨不良箇所が目立ち、試料全面に対して十分な金属光沢が得られない。そのため、スマートフォン程度の大きさの試験片にも対応できるように電解液をオーバーフロー循環し電解液を対流させた。さらに、カソードロッカーにより試験片の揺動を行い、電解生成物や気泡の付着を防止し研磨不良箇所の低減を試みた。

粘度22.4 mPa・sの電解液を用いスマートセルにて30分間電解研磨した試験片Bの電解研磨後の外観写真を図4に、研磨前後の60度鏡面光沢を図5に、表面粗さ測定結果を図6に示す。図4から、試験片には背景の格子が鮮明に映し出されており、組織が均一に溶解した光沢の高い電解研磨面が観察された。図5より、60度鏡面光沢は、いずれの箇所も700%後半の値を示し、研磨面積が90 mm×55 mmの試験片においても場所によらず光沢の高い電解研磨面を実現できることが分かった。したがって、電解液をオーバーフロー循環し試験片を揺動させることによって、電解生成物や気泡を試料表面から離脱させ研磨不良箇所を低減することが可能であることが判明した。なお、60度鏡面光沢700%後

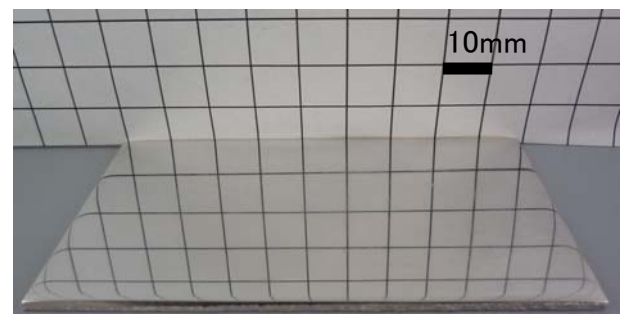


図4 電解研磨後の外観写真

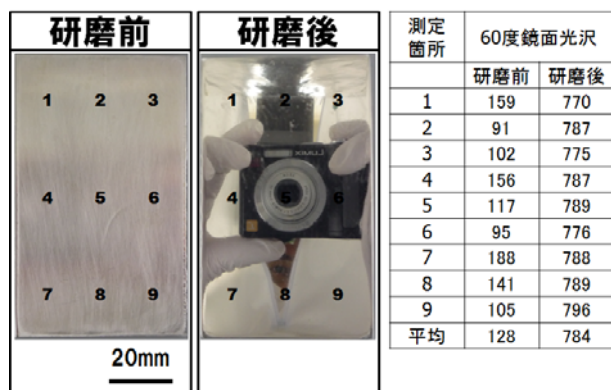


図5 60度鏡面光沢測定結果

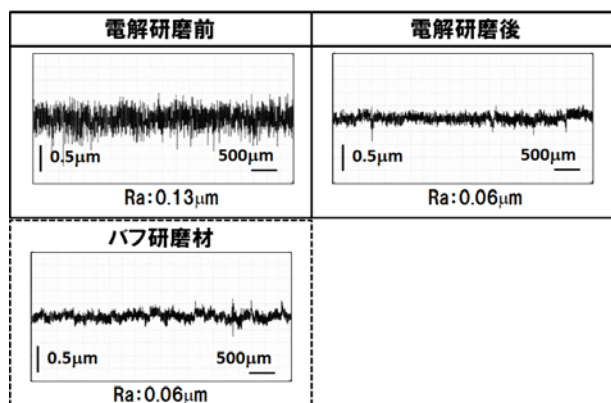


図6 表面粗さ測定結果 (比較材：バフ研磨品)

半の値は、1 μmのアルミナ懸濁液でバフ研磨した試料と同程度の値である。これは、図6に示すように、電解研磨面の表面粗さが、バフ研磨品と同等レベルまで低下したためと考えられる。

4 まとめ

AZ91マグネシウム合金の電解研磨に適用可能な電解液の低粘度化を試み、電解研磨材の光沢度に及ぼす電解液粘度、電解研磨条件の影響について検討した結果、以下の知見を得た。

(1) エチレングリコールにイソプロパノールを適量添加することにより電解液の低粘度化は可能である。ただし、電解液の低粘度化には限界があり、明瞭な金属光沢を呈する研磨面を得るには一定値以上の電解液粘度が必要であることが判明した。

(2) 電解液をオーバーフロー循環し試験片を揺動させることによって電解生成物や気泡は試料表面から離脱し、研磨面積が90 mm×55 mmの試験片においても光沢の高い表面が得られることが明らかとなった。

謝辞

本研究は、一般財団法人内藤泰春科学技術振興財団の平成27年度調査・研究開発助成事業により実施したものである。ここに謝意を表す。

5 参考文献

- 1) 南守，御船隆：福岡県工業技術センター研究報告，No. 25 (2015)
- 2) 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)
- 3) 沖猛雄：金属電気化学，pp.176-184，共立出版(1991)

遊離砥粒および電解現象を利用した複合研磨法による 難削材円筒部品内面研磨技術の検討

在川 功一*1 谷川 義博*1 安部 年史*1

Development of Inner Surface Polishing Technology for Difficult-to-cut Materials Cylindrical Parts by Composite Polishing Method Using Free Abrasive Grains and the Electrochemical Machining

Kouichi Zaikawa, Yoshihiro Tanigawa and Toshifumi Abe

金型材や精密部品の材料として用いられるステンレス鋼や医療部品や食品関連など、耐蝕性が必要な部材に用いられるチタンは切削加工が困難な“難削材”である。これらの難削材円筒部品の内面仕上げ加工方法は円筒研削盤での研削加工やエッチング、化学研磨などが挙げられる。しかし、前者は砥石径やワークサイズに制限があることから、1 mm 以下となる微細な内径部の加工には適用が困難であり、後者は取り扱う薬液の有害性や加工精度の低下が問題となっている。そこで本研究では遊離砥粒による「物理的研磨」と電解作用による「化学的研磨」を同時に行い、難削材である円筒内面を平滑化する技術の開発を試み、円筒部品の内面を鏡面に仕上げる研磨技術の検討を行った。

1 はじめに

スマートフォンやタブレット等のスマートデバイスの急速な普及に伴い、機器内の基板上に実装される受動部品の小型化が進んでいる。従来、そのサイズは0603 (0.6×0.3×0.6 mm) が一般的であったが、近年ではそれを下回る0402 (0.4×0.2×0.4 mm) へ移行が進んでおり、このようなチップを実装するためのステンレス製ノズルも併せて小径化が進んでいる¹⁾。実装工程では部品の吸着と実装の繰り返しによって、ノズル内部にゴミや不純物が付着することが問題となっており、特に小型部品の実装用ノズルは内径が0.1~0.5 mmと非常に小さいため、内面を平滑化することは困難である。

一方、医療や食品、航空機関連の部品として耐蝕性が高い純チタンが注目されている。しかし、純チタンは熱伝導率が低く切削温度の上昇が大きいため、化学的に活性であり、工具材との親和性が高く、鋸刃状の切り屑生成しやすくなり、切削抵抗の変動による切り刃のチッピングや欠損の発生など難削性を有する材料である。したがって、こちらも内面の平滑化は困難である。

これらの課題から、本研究では難削材円筒部品の内

面を効率的かつ高精度に研磨可能な技術開発を目標とし、遊離砥粒と電解現象を複合した新しい内面研磨法の開発に取り組んだ。

2 研究, 実験方法

2-1 複合研磨の原理

本研究では遊離砥粒による「物理的研磨」と、電解現象による「化学的研磨」が同時に進行する複合研磨技術を開発した。図1に開発した複合研磨の流れを模式図で示す。

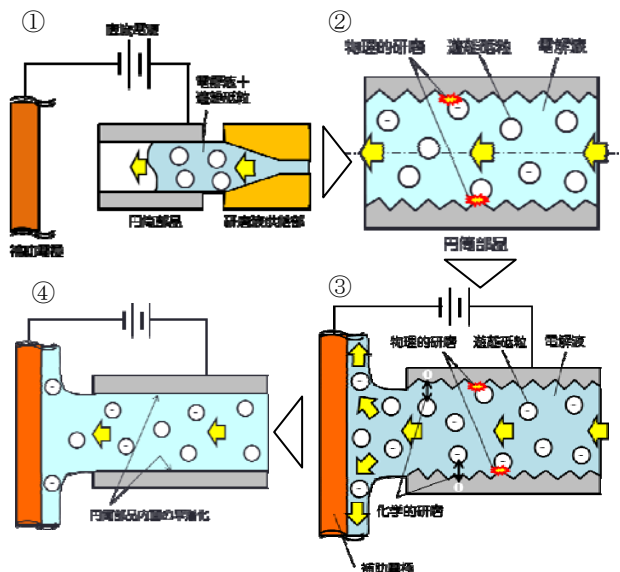


図1 複合研磨の流れ

*1 機械電子研究所

流れは以下の通りである。①“負”に帯電させた遊離砥粒を含む電解液を円筒部品の内部に供給する。②遊離砥粒が内面に衝突して物理的研磨が進行する。③物理的研磨と同時に“負”に帯電させた遊離砥粒と“正”に帯電させた円筒部品との間で電解現象が発生する。④物理的研磨と化学的研磨が同時に進行し、円筒部品内面を平滑化する。遊離砥粒の“負”への帯電にはカルボキシメチルセルロース(CMC)を用いた。この複合研磨技術をステンレス製小径ノズル、および純チタン円筒部品内面に適用し、その効果を検証した。

2-2 ステンレス製小径部品の内面研磨

被削材として、ステンレス鋼SUS303およびSUS440Cの2種類を準備し、前加工として直径0.3×1.5 mmの貫通穴を微細放電加工機にて3か所加工した。また、遊離砥粒には白色アルミナ(WA)砥粒の粒径1 μmおよび16 μm、電解液にはエチレングリコール(Et-G)と塩化ナトリウム(NaCl)の混合液、電解作用を促進させる補助電極として銅(Cu)を用い、電解液をスラリーポンプで循環させながら被削材内面に供給し、加工を行った。表1に実験条件を示す。

表1 実験条件(ステンレス製小径部品)

被削材	SUS303, SUS440C (φ0.3×1.5 mm貫通穴)
砥粒粒径[μm]	1.0, 16.0(WA)
電解液	Et-G+NaCl(5 wt%)および イオン交換水+CMC(5 g) 1:1混合液
電解液流量[L/min]	2.0
補助電極	Cu
電圧[V]	10, 30, 50
極間距離[mm]	3.0

2-3 純チタン製円筒部品の内面研磨

被削材として、内径が10 mmおよび20 mmの純チタン(Ti)を準備した。遊離砥粒にはステンレス鋼の場合と同様WAに加え、より硬度の高いTiCを、電極として被削材と同じTiをそれぞれ用いた。表2に実験条件を示す。

表2 実験条件(純チタン円筒部品)

被削材	純Ti (内径10×15 mm, 20×15 mm 21.8×15 mm)
砥粒粒径[μm]	1.8(TiC), 16.0(WA)
電解液	Et-G+NaCl(5wt%)
電極	Ti
電圧[V]	7, 12
極間距離[mm]	1.0,

3 結果と考察

3-1 ステンレス製小径部品の内面研磨結果

図2に材料別の研磨結果を示す。電解電圧は10 Vである。研磨前の表面粗さRaは6.880 μmと比較的大きい値であったが、研磨開始10分でRaの値が急激に低下した。最終的には研磨60分後、SUS303がRa:0.319 μm、SUS440CがRa:0.283 μmとなり、材料による影響は小さいことが確認された。

一方で表面粗さの間隔を示すRSmであるが、このパラメータは表面の滑らかさを示しており、この値が大きいくほどより滑らかな表面となる。研磨前はRSm:21.844 μmであったが、研磨時間60 minではSUS303がRSm:27.830 μmと増加し、SUS440CがRSm:10.775 μmと減少する結果となった。これはオーステナイト系ステンレスであるSUS303は電解溶出が容易であり、電解研磨特有の凹凸が小さく滑らかな表面が形成されたためと考えられる。

図3は研磨前後のSUS440C断面を比較したSEM画像である。加工前は比較的大きな放電痕が観察されたが、加工後は一部を除いてそれが除去されている。除去されず残存しているものは遊離砥粒と電解液が流入する入口付近の放電痕であり、この部分は流速が遅く、遊離砥粒による衝突の効果が小さいために残存したものと考えられる。

さらに、大きな放電痕が除去された部分を拡大して観察した結果を図4に示す。この図より微小な放電痕は除去されずに残存していることが確認できた。したがって、ステンレス鋼においては遊離砥粒による物理的研磨が主であり、電解作用による化学的研磨の効果は非常に小さいことが確認できた。

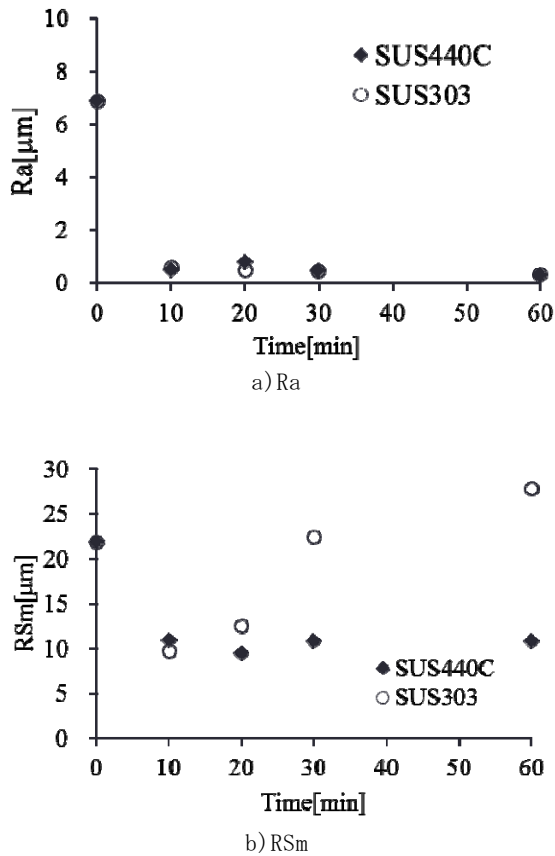


図2 研磨時間と表面粗さの関係

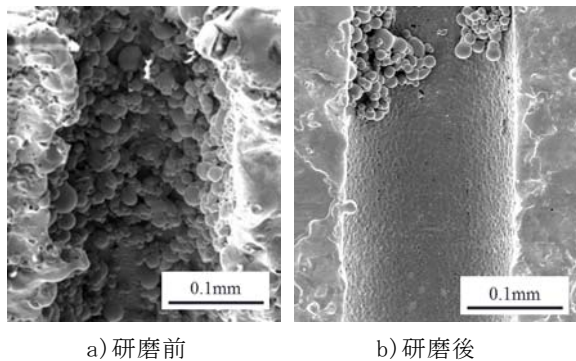


図3 研磨前後の表面

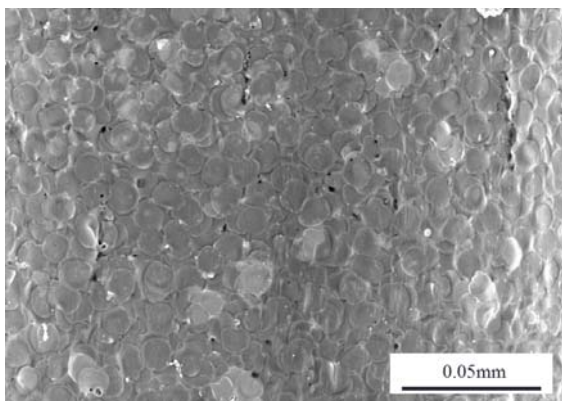


図4 小さな放電痕の残存

3-2 純チタン製円筒部品の内面研磨結果

3-2-1 複合研磨の効果

図5に30分間のTiCおよびWA砥粒を混合した複合研磨を行った場合、ならびに砥粒を混合せず、電解研磨のみを行った場合の表面粗さ測定結果を示す。TiCおよびWA砥粒は0.5gないし1.0gを混合した。両者ともに表面粗さRaの値が減少し、粗さ曲線間隔RSmの値は増加していたが、複合研磨より電解研磨のみを行った場合の方が良好な結果が得られた。これは、チタンの電解研磨において被削材表面に過度の酸化防止する役割を担う、淡黄色の粘液膜が電解液中に混合した遊離砥粒の衝突によって崩され、加工表面の電流密度が均一ではなくなり、電解研磨のみと比較して表面粗さの低減が小さかったと考えられる。この結果から、電解研磨のみでの表面粗さ低減を試みた。

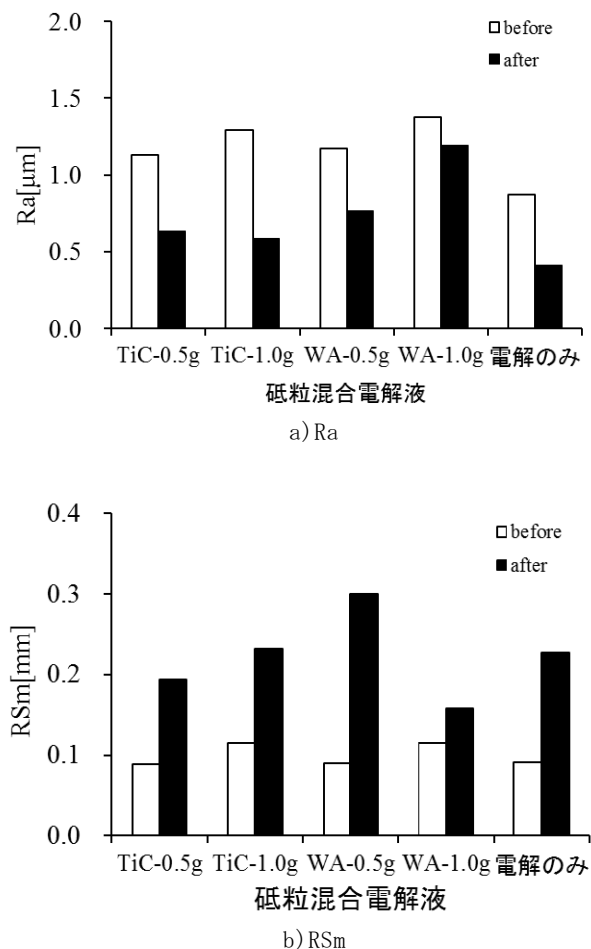


図5 複合研磨前後の表面粗さ

3-2-2 電解研磨における前加工面の影響

図6は引き抜き加工された素材の内径21.8 mmの純チタン材に対して、電解研磨を行った結果である。電極

には直径20 mmの純チタンを用いた。研磨前の表面粗さRa:0.331 μm に対し、研磨後は表面粗さが0.3 μm まで低下したが、全体的に曇った表面となった。さらなる表面粗さの低減と光沢面を得るため、前加工面の影響を調査した。表3に前加工の条件を示す。

図7は表3の条件で各々の前加工を行った純チタン材に対して、電解研磨を行った結果である。エンドミル加工を行った被削材は表面粗さが低下し、図8に示すように文字が反射して映り込むほどの鏡面が得られたのに対し、遊離砥粒およびエメリーペーパーによる研磨は一部の研磨面に曇りが発生した。この曇り発生については、前加工時の砥粒の食い込みが発生していることに起因するものと考えられ、曇りの発生を回避するには酸洗浄などの砥粒除去工程が必要と考えられる。

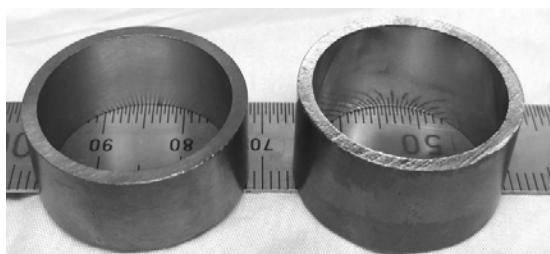
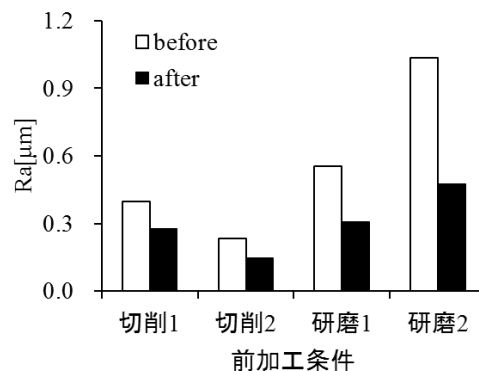


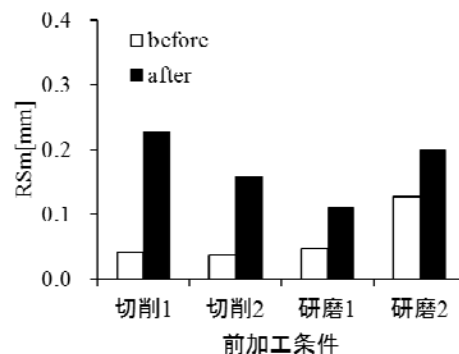
図6 引き抜き加工された純チタン素材の電解研磨
(左：研磨前，右：研磨後)

表3 前加工条件

切削1	φ8 mmフラットエンドミル加工 Z方向5 mmP, 半径方向切込み0.25 mm×3回 (最終被削材直径23.3 mm)
切削2	φ8 mmフラットエンドミル加工 Z方向0.5 mmP, 半径方向切込み0.25 mm×3回 (最終被削材直径23.3 mm)
研磨1	切削1の条件で加工後, TiC遊離砥粒(粒径1.8 μm)を 流量1.0 L/min流して30分間研磨 (最終被削材直径23.3 mm)
研磨2	切削1の条件で加工後, #400, 800, 1000のエメリーペーパーで研磨 (最終被削材直径23.3 mm)



a) Ra



b) RSm

図7 研磨前後の表面粗さ

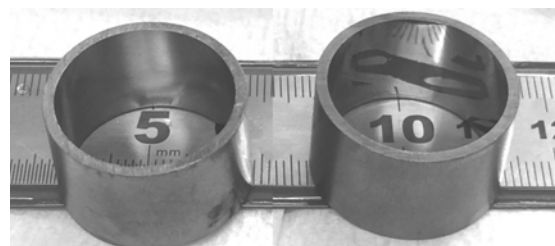


図8 切削2の条件で前加工した被削材の電解研磨
(左：前加工のみ，右：電解研磨後)

4 まとめ

- 1) ステンレス小径部品の複合研磨では、大きい放電痕のみが取り除かれ表面粗さが低減したものの、小さい放電痕が残存し、光沢面は得られなかった。光沢面を得るには電解効果の増大が必要と考えられる。
- 2) 純チタン円筒部品の複合研磨では、純チタンの電解研磨時に発生する粘液膜に砥粒が衝突し、膜を崩すことから、表面粗さの低減が困難であった。電解加工のみで光沢面は得られるが、研磨前の表面状態で研磨結果が大きく変化することが確認された。

5 参考文献

- 1) 北田智史, 関 善仁: フジクラ技報, 118号, pp. 25-30(2010)

射出成形金型における樹脂分解ガスの除去機構の開発

池田 健一*1 山本 圭一朗*1 竹下 朋春*1

Development of the Removal Mechanism of Resin Decomposition Gas in the Injection Mold

Kenichi Ikeda, Keiichiro Yamamoto and Tomoharu Takeshita

プラスチックは熔融させるときに、多量の分解ガスが発生し、成形品の外観や精度に影響を及ぼす。これに対処するため、一般的には金型の製品部にガス抜きを設置するが、凝固した分解ガスが蓄積するため、高頻度の分解・清掃が必要となる。そこで、製品部に入るガス量減少を目的として、ホットランナー部に通気性のあるSUS焼結材を設置してガス抜きを試みた。また、製品部のガス圧力などで、ガス抜き性能を評価した。

1 はじめに

プラスチックの射出成形において、分解ガスが原因となる不良は「焼け」、「白化」、「ウェルドライン」などがある。これらの不良が生じないように、生産用の金型では、製品形状部に微細なすき間を作製したり、通気性の材料を設置したりしてガス抜きを行っている。

効率的なガス抜き方法の既存研究としては、製品部に多孔質材などを設置し型内ガス圧センサーで評価する方法^{1,2)}や射出成形機の電力量により評価する方法³⁾などがある。しかし、既存技術である製品部からのガス抜きでは、比較的低温な製品部では分解ガスが凝固し蓄積するため、ガス抜き性能が低下する。このため、高頻度の分解・清掃が必要となり、生産性低下の原因となっている。

そこで、本研究では、製品部に入るガス量減少を目的として、ホットランナー部でのガス抜きを試みた。

2 実験方法

2-1 実験装置

実験に用いた主な装置は以下の通りである。

- ・射出成形機：J100SS II-A (株) 日本製鋼所
- ・型内圧温度センサー：6190CA(日本キスラー (株))
- ・低粘度樹脂用型内圧センサー：6161AA (同上)

2-2 製品形状および金型

製品形状およびセンサー配置図を図1に示す。製品体積は約22.0 cm³である。最終充填位置に低粘度樹脂用型内圧センサー(6161A)を配置することにより、樹脂による圧縮されたガスを逃がしにくい構造とした。

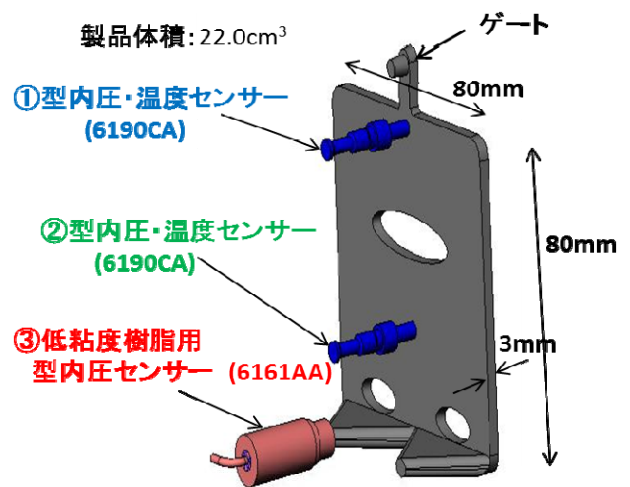


図1 製品形状およびセンサー配置図

さらに、金型開閉面(パーティング面)に真空グリースを塗布し、ガスを逃がしにくい条件で射出成形を行った。

金型の全体図を図2に示す。この金型は、射出成形機からスプルー、ランナー、ゲートまでが高温で樹脂が溶けた状態であるホットランナー型である。ランナー部には、図3のように、通気性のあるSUS焼結材(新東工業(株)製、ポーセラックスII、平均孔径:7 μm、空孔率:約25%)を設置することで、そこからガス抜きを行った。

2-3 使用樹脂および成形条件

実験に使用した樹脂は、自動車のインテークマニホールドなどに用いられており、分解ガスの発生量が比較的多いポリアミド(デュボン(株)製、Zytel 70G33HS1L)である。主な成形条件は、表1の通りである。

*1 機械電子研究所

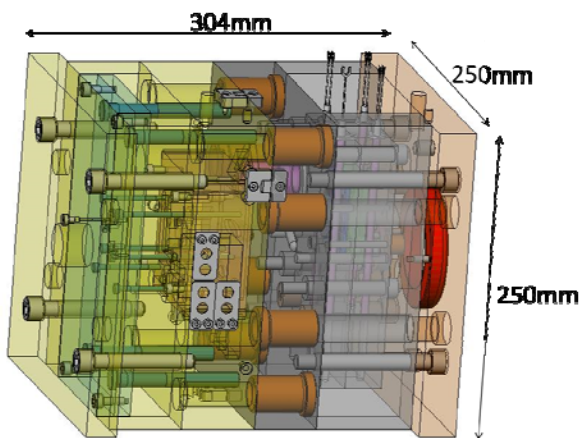


図2 金型全体図

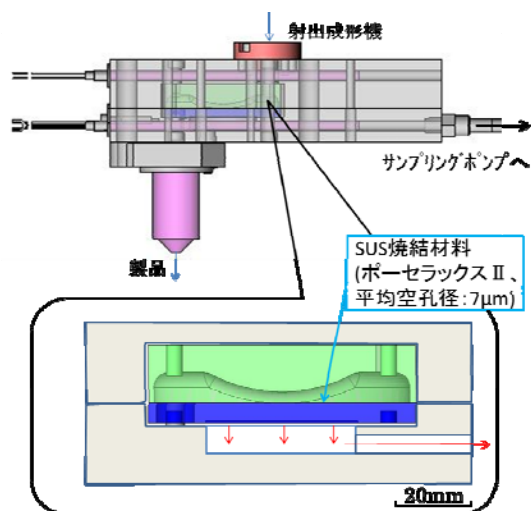


図3 ランナー部の略図

表1 射出成形条件

	条件1	条件2	条件3
射出成形機樹脂温度(°C)	280	290	300
金型ランナー部温度(°C)	280	290	300
金型ゲート部温度(°C)	295	300	310
射出率(cm ³ /s)	168		112
金型製品部温度(°C)	約90		

3 結果と考察

3-1 ホットランナーからのガス抜き

ホットランナー部にガスサンプリングポンプを繋ぎ、途中に設置したフィルタの重量変化を測定した。約200ショットで、32.7 mgから35.7 mgに増加した。この重量増加は、樹脂分解ガスが凝固したためであり、SUS焼結材を通過して、ガスが抜けることは確認できた。

3-2 成形品の比較

射出成形機の設定をショートショットとし(射出量: 6.9 cm³)、ガス抜きの有無の比較写真を図4に示す。「ガス抜き有り」の方が、奥まで充填されていることから、流動性が向上していると推察される。



図4 成形品の比較写真

(射出成形条件は表1の条件3。射出量: 6.9 cm³)

3-3 ガス圧力測定

ショートショットの条件で、温度・圧力を測定した一例とその時の成形品写真を図5に示す。樹脂がセンサー部に到達していない場合でも③圧力が上昇していることが分かる。これは、金型内部のガスが圧縮されたことによる圧力上昇である。

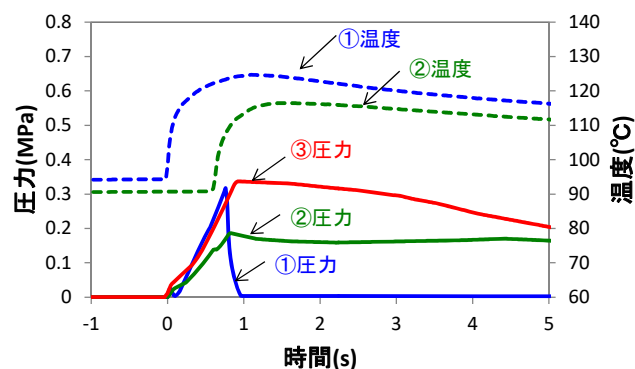


図5 温度・圧力測定結果(上)と成形品写真(下)

(射出成形条件は表1の条件3。射出量: 14.9 cm³。)

①温度の立ち上がりを0sとする。

①～③は図1の配置図の番号を表す(以下同様。)

3-4 断熱圧縮による評価

測定した③圧力の最大値と非充填部分の体積の関係を考察する。断熱圧縮のポアソンの式

$$PV^\gamma = C \quad (1)$$

P : 圧力, V : 気体の体積, C : 定数

の対数をとって移項すれば,

$$\ln P = -\gamma \cdot \ln V + \ln C \quad (2)$$

となる。「ガス抜き無し」で、③のガス圧力の最大値 : P (MPa) と非充填部分の体積 : V (cm³) の対数との関係を図6に示す。このときのVは、各条件で完全充填される最小射出時を0とし、射出成形機の計量位置で算出した値である。各条件とも、直線近似できることから、製品部からのガスの漏れは少なく、断熱圧縮状態であると考えられる。また、樹脂温度が高いほど、高い圧力が測定されていることから、樹脂温度が高い場合、分解ガス発生が多いと考えられる。

3-5 ガス抜きの有無によるガス圧力の比較

ガス抜きの有無で、③のガス圧力の最大値 : P (MPa) と非充填部分の体積 : V (cm³) の対数との関係を図7に示す。このときのVは、図6同様、完全充填される最小射出時を0とし、射出成形機の計量位置で算出した値である。この完全充填される最小射出時の成形機の射出量の計算値は、22.8 cm³(ガス抜き無し)と22.0 cm³(ガス抜き有り)であった。この結果は、図3の比較写真のように、「ガス抜き有り」の方が奥まで充填される結果とも一致している。また、図7はガス抜きの有無に関わらず、同様の結果となっていることから、非充填部分の体積は、圧縮されたガス圧力と樹脂を押す圧力のバランスで決まることが推察される。

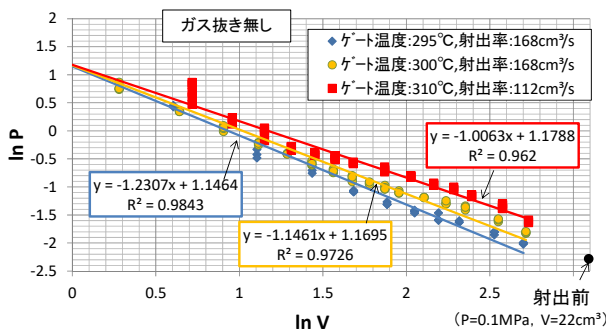


図6 ガス圧力と非充填部体積の関係

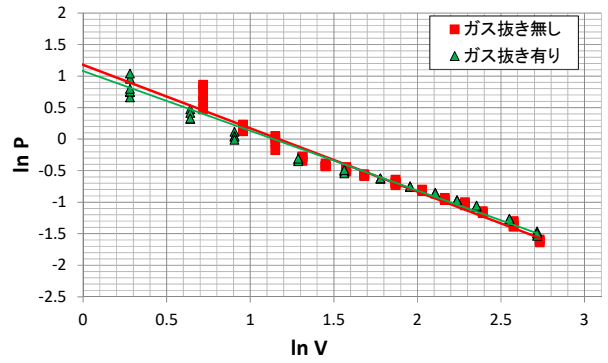


図7 ガス抜きの有無によるガス圧力の比較
(射出成形条件は表1の条件3)

3-6 樹脂圧力の比較

成形機の射出量と①圧力の最大値との関係を図8に示す。「ガス抜き有り」の方が、無しの場合に比べ、射出量が小さい時は低い圧力であるが、充填量が増加すると差が減少し、完全充填に近くなると逆転する。

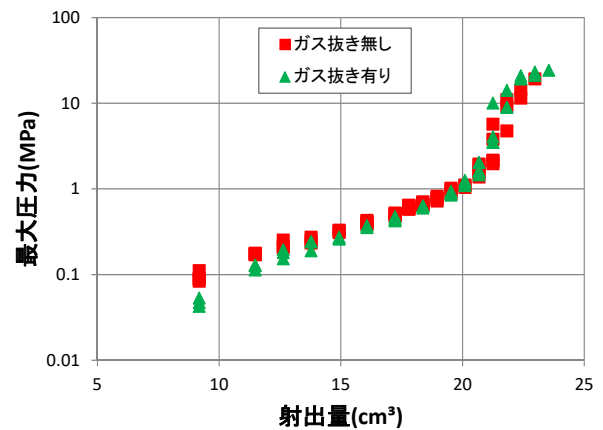


図8 射出量とゲート近傍の樹脂圧力の関係
(射出成形条件は表1の条件3。

射出量は成形機からの算出値 (以下同様)。)

前項の結果から、非充填部のガス圧力と樹脂圧力のバランスで充填量が左右されることが推察された。このため、ガス抜きの有無で単にゲート近傍の樹脂圧力を比較することは妥当ではないと考え、樹脂圧力(①圧力)の最大値とガス圧力(③圧力)の最大値の差で検討することとした。成形機の射出量に対して①圧力の最大値と③圧力の最大値との関係は図9であり、①圧力から③圧力を引いた値を射出量に対してプロットした結果を図10に示す。図10では、最大圧力の差は、射出量が約18 cm³までは正方向に単調に推移しているが、それよりも射出量が大きくなると、負方向に変わ

る。これは、射出量が約18 cm³でパーティング面が完全に充填され、ガスの漏れがより少なくなり、ガス圧力(③圧力)が高くなったためと考えられる。

また、このときの成形条件は、ショートショットであり、保圧工程が無いことから、樹脂の流動停止時に樹脂圧力が最大となる。この樹脂圧力の最大値は、成形機の射出圧力、金型との摩擦および流動先端のガス圧力の3要素で主に決まる。成形条件は同一であるた

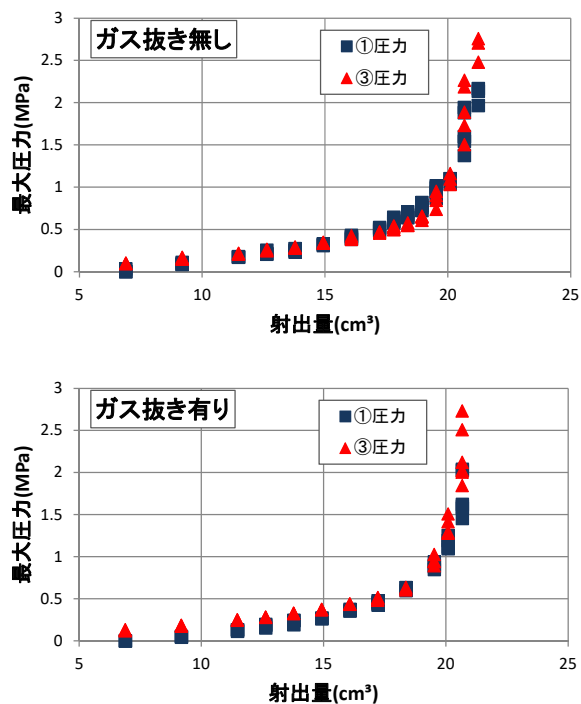


図9 射出量とゲート近傍の樹脂圧力および非充填部のガス圧力の関係
[上：ガス抜き無し，下：ガス抜き有り]
(射出成形条件は表1の条件3)

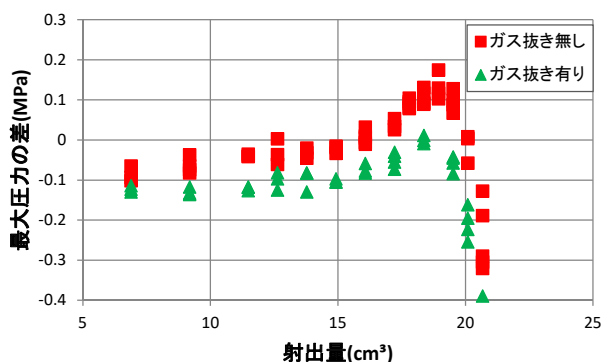


図10 ガス抜きの有無によるゲート近傍の樹脂圧力と非充填部のガス圧力の差の比較
(図9の①圧力から③圧力を引いた値)

め、射出圧力と金型との摩擦は同一である。図10では、「ガス抜き有り」の方が、ガス抜き無しの場合に比べ、常に低い値である。この図10での値は、樹脂圧力とガス圧力の最大値の差であることから、流動先端のガス圧力の影響は除去している。したがって、図10におけるガス抜きの有無による差が生じた要因は、樹脂の内部圧力の差と推察される。この結果は、ガス抜きにより樹脂内部のガスが減少し、樹脂圧力が減少した可能性を示唆している。

4 まとめ

製品部に入るガス量減少を目的として、ホットランナー部に通気性のあるSUS焼結材を設置してガス抜きを試み、実験結果から次のような知見を得た。

- (1) 成形品の比較および完全充填時の射出量から、ガス抜きを行うと、樹脂流動性が向上する。
- (2) 製品部のガス圧力と非充填部の体積の関係が断熱圧縮のポアソンの式で整理されることから、製品部からのガスの漏れは少なく、金型製品部のガスは断熱圧縮状態である。
- (3) 樹脂圧力の最大値から非充填部のガス圧力の最大値を引いた値は、「ガス抜き有り」の方が小さくなることから、ガス抜きにより樹脂内部のガスが減少し、樹脂圧力が減少した可能性が高い。

5 参考文献

- 1) 横井秀俊，武末晋二： 成形加工'01， pp. 263-264(2001)
- 2) 武末晋二，横井秀俊： 成形加工シンポジウム'01， pp. 247-250(2001)
- 3) 田中耕平，檜原弘之，是澤宏之： 型技術， 30(12)， pp. 44-45(2015)

CFRTP(熱可塑性炭素繊維複合材)プレス製品のせん断加工技術の開発

小田 太*1 竹下 朋春*1 谷川 義博*1

Development of the Shear Processing Technology for the CFRTP(Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics) Press Product

Futoshi Oda, Tomoharu Takeshita and Yoshihiro Tanigawa

環境問題の観点から、エネルギー消費を抑える商品開発を行う上で、高い強度と非常に軽い特性を有する炭素繊維を熱可塑性樹脂で固めた熱可塑性炭素繊維複合材（以下、CFRTP とする）の活用が検討されている。特に輸送機器において、CO₂削減、燃費向上を目的に軽量化が求められており、使用部材の鉄、アルミから、CFRTP への置き換えが期待される。しかし、金属に比べ炭素繊維は高価なため、コストの低減が課題となっている。そこで、本研究では、加工コスト低減のために、CFRTP シートの冷間プレスせん断加工に関して研究を行った。平織 CFRTP シートに対して、最適なせん断加工条件を検討し、せん断時に 5° 下曲げ又は 5° 上曲げし、応力を付与した状態でのせん断が、切口面に影響を与えることがわかった。

1 はじめに

CFRTPは、高い強度と非常に軽い特性を有しており、金属部品の代替材料として期待されている。しかし、金属に比べ炭素繊維は高価なため、コストの低減が課題となっており、図1のように生産性の高いプレス加工における量産加工によるコスト低減が求められている。現在、CFRTPの成形後の2次加工（トリミング）は、ウォータージェット加工や切削加工が行われているが、加工時間が長く生産性が低いため、大量生産には不向きである。そこで、本研究では、プレス加工による量産加工に必要な不可欠なせん断加工に関して研究を行った。CFRTPは、炭素繊維に熱可塑性樹脂を含浸させた薄いシートを積層して作製しており、金属と材料の構造が異なるため、金属プレス加工と同様のせん断加工条件でせん断加工を行うと、図2の層間剥離やケバ立ち

ちが発生する問題がある。また、CFRTPをプレス加工で成形するためには、材料を加熱して成形する必要がある。加熱成形前は樹脂が半含浸の状態だが、加熱成形後に樹脂は完全に含浸されるため、材料の物性も変化する。そのため、加熱成形前後のCFRTPに対してせん断加工条件の検討を行った。

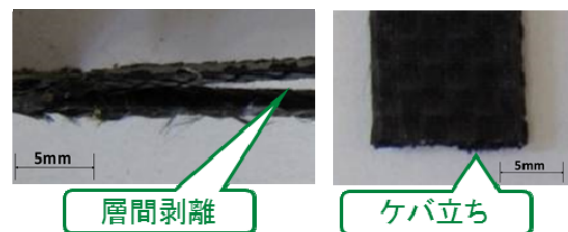


図2 プレスせん断加工における課題

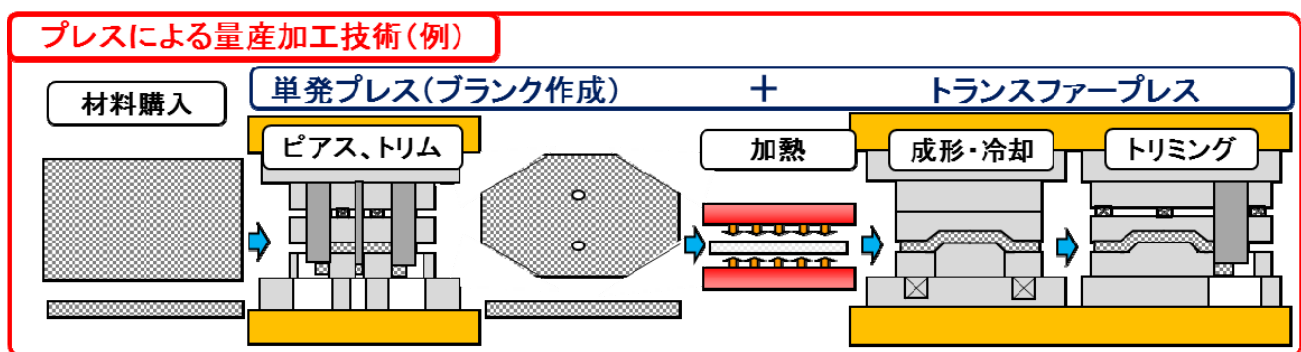


図1 プレス加工における量産加工例

*1 機械電子研究所

2 研究, 実験方法

2-1 研究項目

本研究では、

- ①CFRTPシート（樹脂半含浸）
- ②CFRTPプレス製品（樹脂完全含浸）

に対して、金型構造とせん断加工条件の検討を行った。

2-2 目標

次の3点を目標とした。

- ①せん断加工後の層間剥離なし
- ②ケバ立ち量0.2 mm以下
- ③加工後の寸法精度±0.5 mm以内

2-3 実験材料

本研究で用いるCFRTPシートは、将来的に図3のような順送プレス加工の開発を目指していることから、CFRTPシートを連続的に作製する技術を確認している一村産業（株）製のものと¹⁾、熱可塑性樹脂にPA6（ポリアミド6）を使用した、3K（3000本）平織、炭素繊維含有率53%、板厚1.0 mmのシートを試料とした。また、CFRTPをプレスした製品を対象とするため、加熱成形後の樹脂が完全含浸されたシートも使用した。

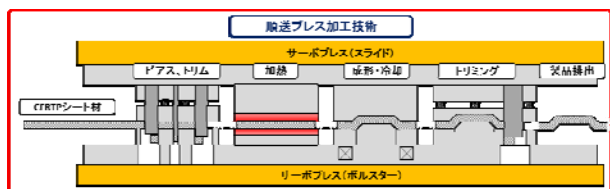


図3 順送プレス加工例

2-4 せん断加工形状

本研究では、平織CFRTPシートの繊維方向 0° 、 90° に対して、図4に示すように、Rを含む形状、 0° 、 45° 、 30° の4種類の開形状を用いて実施した。

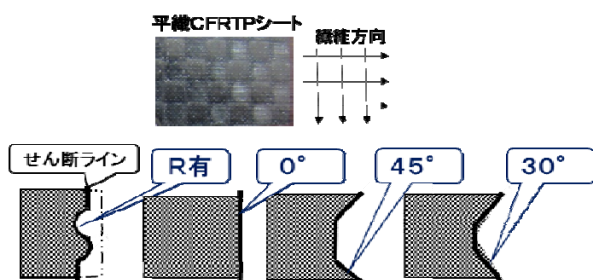


図4 本研究で実施したせん断形状

2-5 せん断加工条件

本研究で検討したせん断加工条件を図5に示す。せん断加工条件の検討項目を、金型構造と逆押え圧力とした。金型構造は、逆押え（パッド）の有無と下曲げた状態でのせん断、上曲げた状態でのせん断とした。逆押え圧力は、（株）ミスミ製のバネを圧力源とし、バネ定数の低いものからSWR, SWS, SWL, SWMを使用（以下、バネR, S, L, Mという）とした。その他の条件は、前年度に行った閉形状φ6のせん断実験の結果を基に、パンチ・ダイの材質をSKD11, 刃先形状をシャープ角無し、クリアランスを板厚の1%である0.01 mmとした。

パッド		バネ				下曲げ		上曲げ	
バネ型	バネR	バネS	バネL	バネM	パッド有	パッド無	パッド有	パッド無	
バネ定数 (N/mm)	8.89	15.25	34.3	89.8	1.0	1.7	2.5	4.0	
バネ初圧	32.32	61	137.2	239.2	32.32	239.2	32.32	239.2	
	→	→	→	→	→	→	→	→	
バネ終圧	88.3	152.5	343	598	88.3	598	88.3	598	
	N	N	N	N	N	N	N	N	

図5 本研究で検討したせん断加工条件

2-6 せん断加工実験

本研究で使用した金型を図6に示す。せん断加工実験は、オートグラフ（（株）島津製作所製AG-100kN）を使用し、加工速度240 mm/minで行った。

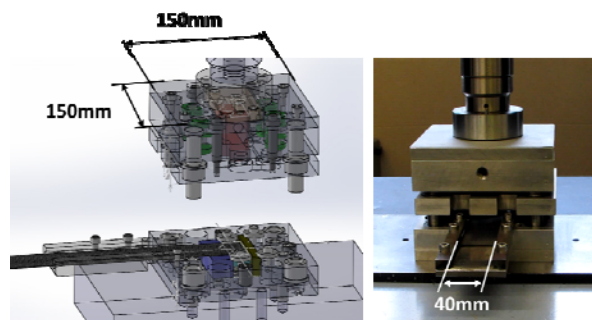


図6 本研究で使用したせん断金型

3 結果と考察

3-1 切口面の測定

せん断された切口面からはみ出したケバ立ち量の測定に、アメテック（株）テーラーホブソン事業部製 PGI-1240を使用した。切口面を上向きにセットし、測定方向（X軸）に打ち抜き方向を合わせ、Y方向に0.1 mmピッチで送ることで、3次元測定を行った。測定結果例と評価方法を図7に示す。評価方法としては、せん断面が現れている面をせん断ラインとし、同ライン上の最大値をケバ立ち量とした。

各せん断加工条件による切口面の測定結果から、目標達成状況をまとめたものを図8に示す。上段に①CFRTPシート（樹脂半含浸）、下段に②CFRTPプレス製品（樹脂完全含浸）とし、目標のケバ立ち量0.2 mm以下を○、0.24 mm以下を△とした。

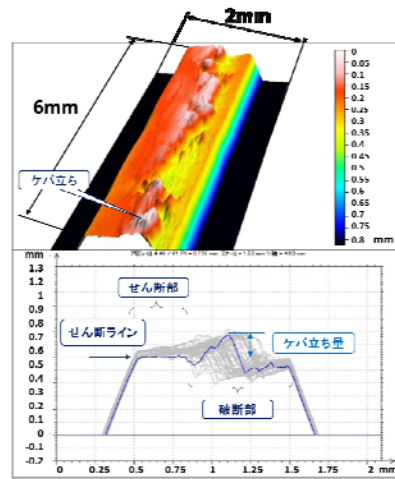


図7 切口面の測定結果例と評価方法

目標達成状況 ケバ立ち量 0.2 mm以下⇒○ 0.24mm以下⇒△	せん断加工条件									
	パネ圧					パネ圧				
	パッド無 パネ定数 (N/mm)	パッド パネR 8.83 1.7巻	パッド パネS 15.25 1.7巻	パッド パネL 34.3 3.2巻	パッド パネM 59.8 6.0巻	下曲げ5° パネ無	下曲げ5° パネR 8.83 1.7巻	下曲げ5° パネM 59.8 6.0巻	上曲げ5° パネR 8.83 1.7巻	上曲げ5° パネM 59.8 6.0巻
内R	○		△		○	△	○	△		
外R	○	△	△		○	△	○	△		△
0°	△	△	△		△	○	○	△	○	△
45°	○			△	△	○	○	○	△	△
30°	△	△			△					

上段:①CFRTPシート(樹脂半含浸)
下段:②CFRTPプレス製品(樹脂完全含浸)

図8 各条件による目標達成状況

3-2 せん断加工後のせん断形状の変化確認

せん断加工後のせん断形状の変化を確認するため、図9に示すように、せん断加工後の試料をせん断パンチに合わせ、線径φ0.3 mmの丸棒を用いて隙間を確認した。せん断後の形状変化はほとんどなく、丸棒が通過しなかったため、寸法精度は±0.5 mm以内であった。

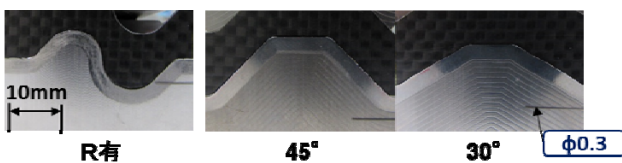


図9 せん断形状の変化確認

3-3 考察

本研究のCFRTPのせん断は、図10に示すように、金属では二次せん断の原因とされる極小クリアランスに設定し、さらに応力を付与した状態でせん断することにより、ダイ側からのクラックの発生を速め、せん断完了を速くすることでケバ立ち量が抑えられたと考えられる。オートグラフで取得したデータを図11に示す。縦軸がストローク、横軸が試験力となっている。このグラフからも、応力を付与した状態でせん断した条件が、通常（パッド無）のせん断よりも試験力の減少が速いことから、せん断が速く完了していることがわかる。

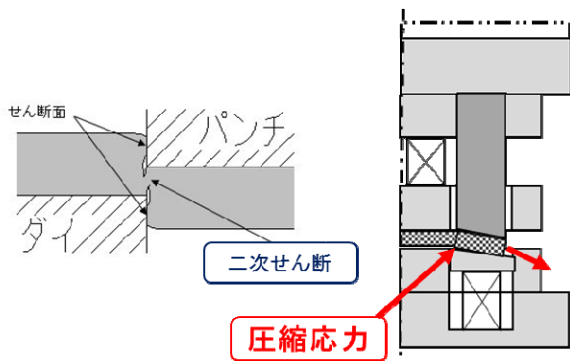


図10 下曲げせん断

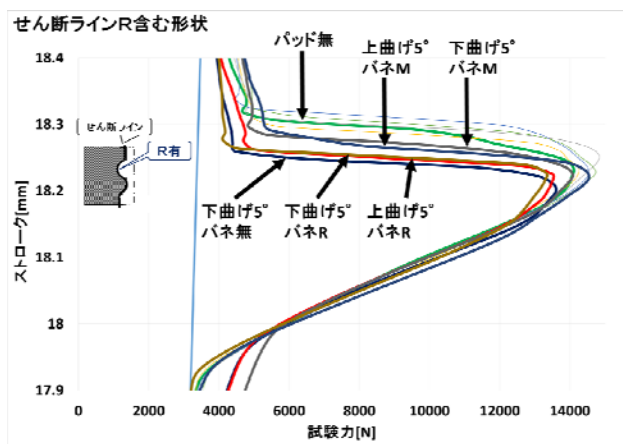


図11 樹脂完全含浸材のせん断形状R有の
ストロークと試験力の関係

また、ケバ立ち量に関しては、下曲げ5° バネRの条件が一番良好であったが、切口面のせん断面に関しては、上曲げ5° バネMの条件が一番せん断面が現れる結果となった。例として、図12に樹脂完全含浸材のせん断形状R有の内Rの測定結果を示す。

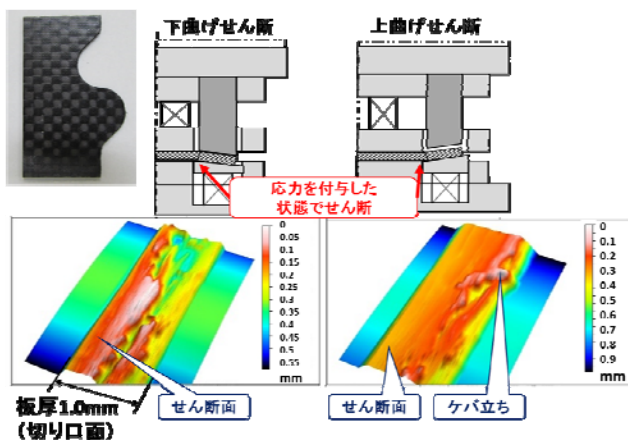


図12 せん断面比較

これは、逆押え圧力を強くすることで、せん断時に

材料の逃げが抑制され、せん断面が増えたが、その分ダイ側からのクラックの発生が遅くなり、ケバ立ち量を抑えることができなかったと考えられる。図8の各条件による目標達成状況をも、下曲げ5° バネR、上曲げ5° バネRの条件での目標達成が多い結果となった。また、せん断形状30° に関しては、図4に示す平織シートの繊維方向(0°, 90°)に対して、繊維を裁断しにくい角度のため、ケバが発生しやすかったと考えられる。

4 まとめ

樹脂が半含浸状態と完全含浸されたCFRTPシートの開形状の冷間プレスせん断加工において、金型構造と逆押え圧力による切り口面の違いの観察を通して、以下の結果が得られた。

- (1) 適正なストリップ力を設定することで、せん断時に層間剥離は発生しない。
- (2) 閉形状よりも、開形状の方が破断時に材料が逃げていくため、ケバが発生しやすい。
- (3) 逆押え圧力を弱い圧力で設定し、下曲げ5° 曲げた状態でせん断することで、せん断形状R有、0°, 45° に対して、切口面からのケバ立ち量を0.2 mm以下に抑えることが可能であった。但し、せん断形状30° はケバ立ち量0.2 mm以下の抑制は困難であった。
- (4) せん断加工後の寸法精度は±0.5 mm以内であった。CFRTPはせん断加工後のせん断形状の変化はほとんどないことがわかった。

今後、冷間プレスせん断加工での切口面の面性状をさらに向上させる方法として、せん断パンチの曲げ角度やパンチ側面の面性状等が考えられるため、研究を継続していく。

謝辞

本研究は公益財団法人金型技術振興財団の研究開発助成により実施したものであり、ここに謝意を表す。

5 参考文献

- 1) 戦略的基盤技術高化支援事業「車両用部材の多品種中小ロット生産に対応した連続炭素繊維強化熱可塑性樹脂シートの開発」報告書 (2013)

光学シミュレーションによるLED照明設計手法の開発 —LED照明器具の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 a Detail Model Design Method for LED Lighting Equipments-

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の活用が有効である。しかし、精度の低い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。本研究では、光学シミュレーションソフトを用いて、LEDパッケージの詳細モデル及びLED照明器具の詳細モデルを作成する手法を開発し、LED照明器具や2次光学系などの設計・解析を可能にした。

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による設計・解析が注目されている。しかし、精度の低い光源モデルや部品モデルを使用して解析を行った場合、LED 照明器具の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。

前報¹⁾では、LED 照明器具部品の寸法や形状、光学特性などを実測したデータを基に、LED 照明器具の詳細モデル作成手法を報告した。本報では、(株)環境フォトンクス製の植物育成用直管型 LED 照明器具（以下、LED 照明器具という）について解析値と実測値を比較検証したので、報告する。

2 実験方法

2-1 光散乱特性

LED照明器具部品の光学特性測定には、630 nmの赤色LED光を測定物（サイズΦ20 mm以上）に照射し、透過散乱特性（入射角0 deg）及び反射散乱特性（入射角0, 20, 40, 60 deg）を測定することができる小型簡易散乱測定器Mini-Diff（Light Tec社）を用いた。

LED照明器具の筐体に使われているアルミ板の反射散乱特性を図1に、拡散板の透過・反射散乱特性を図2に示す。アルミ板はアルマイト加工されており、入射光方向とこれに直交する方向で反射散乱特性が異なる異方性双方向反射率分布関数（異方性BRDF）となるこ

とが分かる。拡散板は梨地加工が施されているため、入射した光線が広がるデータが得られた。実測したデータは照明設計解析ソフトウェアLightTools（8.1.0, Synopsys社）のデータ形式に変換し、解析に用いた。

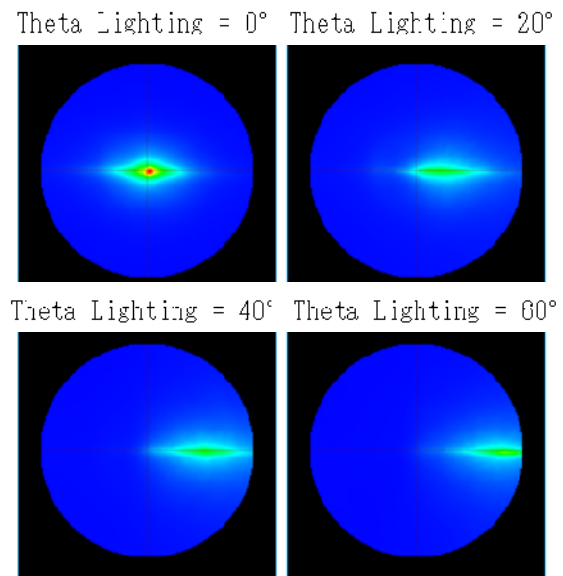


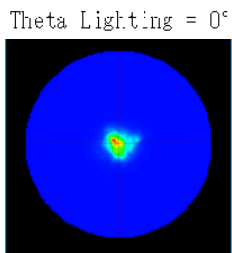
図1 アルミ板の反射散乱特性

2-2 配光測定

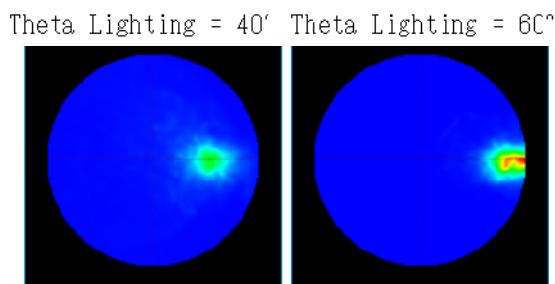
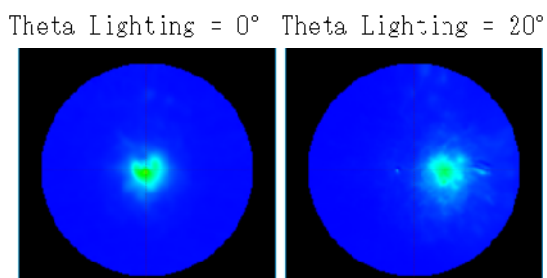
LED照明器具の配光特性は、配光測定システム（GP-2000, 大塚電子(株)）を用いて、測定距離12 m, 鉛直方向0~90 degを5 deg間隔, 水平方向0~359 degを45 deg間隔で測定した。水平方向0, 90 degの配光特性を図3に示す。水平方向0 degはLED照明器具の長手方向であり、各水平方向での強度ピーク値を100%としてい

*1 機械電子研究所

る。また、LED照明器具は左右対称であるため、鉛直角-90~0 degにおいても同様の配光特性となる。



(a) 透過散乱特性



(b) 反射散乱特性

図2 拡散板の透過・反射散乱特性

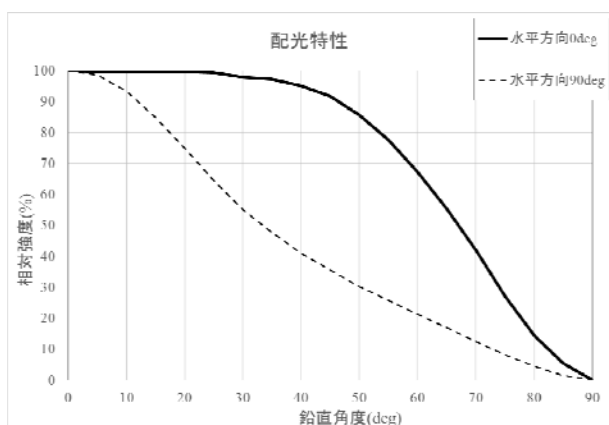


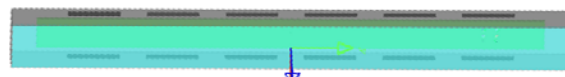
図3 LED照明器具の配光特性

2-3 モデル作成

照明設計解析ソフトウェアLightToolsを用いてLED照明器具モデルを作成した。図4(a)にLED照明器具の実物を示し、図4(b)に作成したモデルを示す。



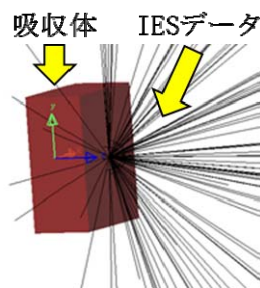
(a) 実物



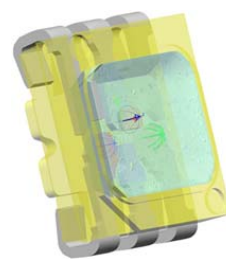
(b) モデル

図4 LED照明器具

解析に用いるLEDパッケージモデルには、図5(a)に示すようなLEDパッケージと同じ寸法の吸収体モデルに実測IESデータ（点光源）を配置した簡易モデルおよび図5(b)に示すような詳細モデルの2種類を準備した。LEDパッケージ詳細モデルを多数配置すると、PCのメモリ不足で一度に解析できなかつたため、数個単位で配置して位置を変更しながら解析を行い、重ね合わせによって配光特性を求めた。



(a) 簡易モデル



(b) 詳細モデル

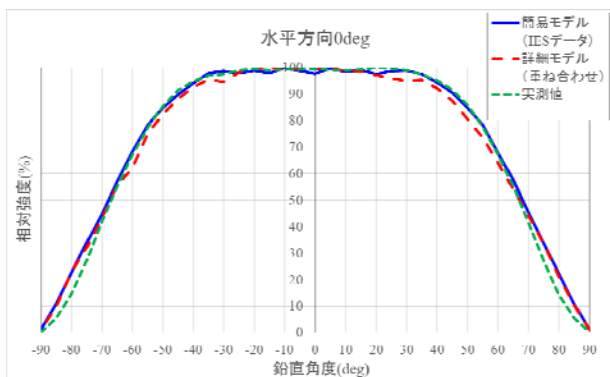
図5 LEDパッケージモデル

3 結果と考察

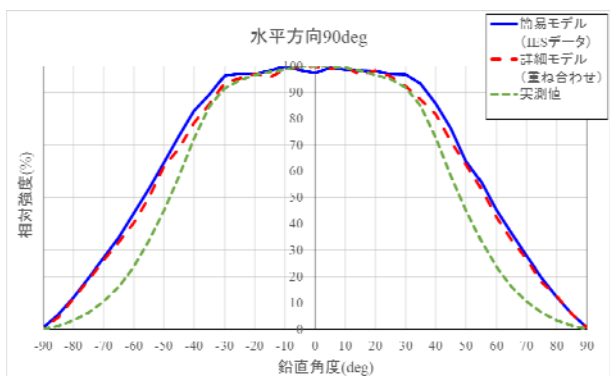
3-1 配光特性の解析値と実測値の比較

LED照明器具の配光特性の実測値とLEDパッケージ簡易モデル及び詳細モデルにおける解析値を図6に示す。図6(a)の水平方向0 degでは、相対強度誤差が最大で5%程度となり、実測値と両モデルの解析値は良く一致している。しかし、図6(b)の水平方向90 degでは、ピーク値付近は一致しているが、角度が大きくなるにつれて相対強度誤差が大きくなり、最大で12%程度の差が生じている。この原因として、モデルに設定した反射・透過散乱特性が赤630 nm単波長におけるデータであるため、青や緑などの波長域での反射・透過散乱特性に対して誤差が生じたということが推察される。今後、可視光（380~780 nm）に対する分光散乱特性データを得る必要がある。

LEDパッケージの簡易モデル及び詳細モデルを使用した時の解析値がほぼ一致していることについては、拡散板の透過率が高く、拡散板で生じる反射光の影響が少なかったためと考えられる。LEDパッケージの簡易モデルと詳細モデルについては、LED照明器具や2次光学系などの設計・解析対象、解析時間（今回のモデルにおいて、簡易モデル：1時間、詳細モデル：1週間）や必要とする精度など用途に応じて使い分けることが望ましいと考えられる。



(a) 水平方向0degの配光特性



(b) 水平方向90degの配光特性

図6 配光特性の解析値と実測値の比較

3-2 実測値と解析値の誤差要因

光学シミュレーションにおける実測値と解析値の誤差要因を以下にまとめた。

① LEDパッケージのバラツキ

メーカーによっては、同じロットでもLEDチップの位置や大きさ、傾き、結晶の状態、パッケージ形状などが影響し、指向特性や放射量にバラツキが生じる。

② 照明器具部品のバラツキ

筐体や透明板などの部品形状や寸法、特に梨地加

工や研磨方向などによる表面状態は散乱特性に大きな影響を及ぼす。

③ 実装時のバラツキ

基板実装した際のLEDパッケージ及びレンズなどの2次光学系の傾きや位置ずれが影響する。

④ 解析パラメータの精度

LEDパッケージや照明器具部品の光学特性パラメータ、特に照明器具部品では、分光散乱特性の実測データが必要である。

3-3 ニアフィールド光線経路の特定方法

前報において、ニアフィールド光線経路を含んだ高精度のLEDパッケージモデルを作成する手法として、レンズをLEDパッケージ近傍に配置してファーフールド指向特性を測定する方法を提案した。測定系土台部分の光学特性を実測したので、解析値と実測値について報告する。

図7に測定系モデルを示す。Mini-Diffで測定した土台部分の実測散乱特性データを設定し、解析を行った。

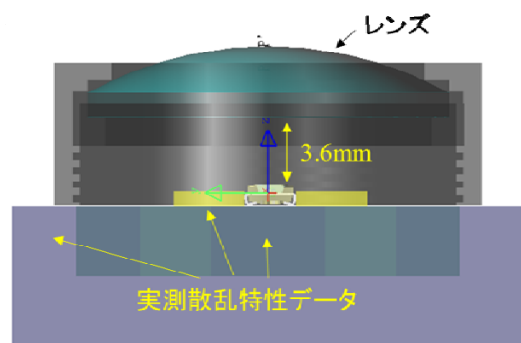
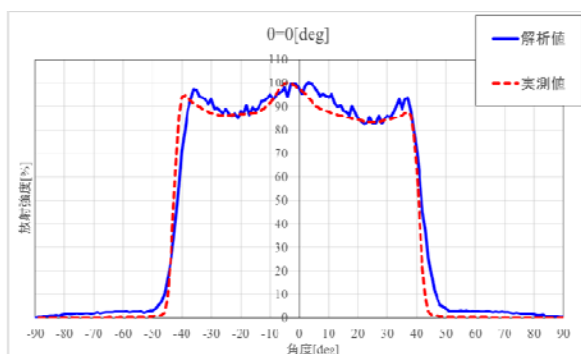


図7 測定系モデル

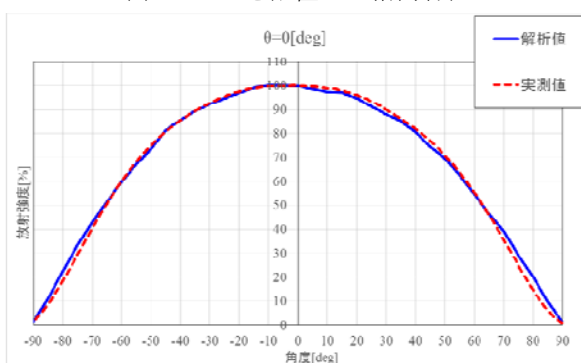
図8(a)に、図7のようにLEDパッケージ近傍にレンズを配置した場合の指向特性の実測値と解析値、図8(b)にLEDパッケージ単体での指向特性の実測値と解析値を示す。両状態の実測値と解析値がほぼ一致した。土台部分の光学特性に実測散乱特性データを用いたため、レンズで反射された光が土台部分でさらに反射された際の光線経路が実物に近いモデルで再現できていると言える。

本手法を用いて、実測したファーフールド指向特性と光学シミュレーションソフトウェアで解析した指向特性を比較することで、微小な部品で構成されているLEDパッケージのリードフレームやカップの傾斜部

分などの光学特性パラメータを実測することなく、特定することができると考えられる。



(a) レンズを配置した指向特性



(b) LEDパッケージ単体の指向特性

図8 高精度LEDパッケージモデルの指向特性

4 まとめ

LED照明器具部品の寸法や形状、光学特性などを実測したデータを基に、光学シミュレーションソフトを用いて、LED照明器具の詳細モデルを作成する手法を開発した。これにより、平成26年度に実施したLEDパッケージ詳細モデル作成手法の開発と併せて、以下の設計・解析が可能となり、照明器具の新製品開発に貢献することができる。

- ① 照明器具の設計・解析
- ② 照明用レンズの設計・解析
- ③ 透明封止樹脂のLEDパッケージの設計・解析
- ④ 照度分布や配光特性の設計・解析
- ⑤ 材料及び表面状態の影響の解析

今後、測定や設計・解析事例を蓄積し、光学シミュレーション技術を向上させていく。また、弊所の測定設備では対応できていない分光散乱特性測定については、現時点では他機関の測定設備を活用することで対応する。

謝辞

本研究にご協力頂いた株式会社環境フォトニクスの木原敏彦社長、中原徳人様に深く感謝致します。

5 参考文献

- 1) 田中雅敏，古賀文隆，西村圭一：福岡県工業技術センター研究報告，NO. 25 (2015)，pp. 77-80

学協会誌
掲載論文の概要

福岡県の産業振興と熱処理業界への支援

神谷 昌秀*1

Industrial Development of Fukuoka Prefecture and Support to the Heat-Treatment Industry Masahide Kouya

福岡県の産業振興策と熱処理業界支援の取り組みを紹介することで、熱処理業界や学協会の活性化、特に産業人材の育成に今後の大きな役割があることを記念講演として発表した。

1 はじめに

国内製造業は、緩やかな景気回復基調にあるが、ものづくり産業の基盤分野は国内景気、特に地方経済を支える上で重要な役割をもつ。景気低迷が続く中、福岡県経済は成長を続けており、その産業振興とものづくり業界への支援、学協会活動への期待を考察する。

2 福岡県の産業振興

2-1 福岡県の総生産と製造業

福岡県の総生産および工業出荷額は、近年全国10位前後である。表1に示す総生産では、10年前と比較すると全国が-4.5%と縮小する中、福岡県は+1.2%拡大しており、大変希な地域となっている。図1に示す製造品出荷額はこの10年間で+13% (7.36兆円→8.33兆円) 拡大しており、特に輸送用機械と食料品・飲料等の伸びが顕著で、この2つで県内製造業の約半分を担っている。その源泉は、地域に既にある産業の振興だけでなく、将来を担う新たな産業の育成・集積に向けた産業振興政策の大きな成果となっている。

表1 全国の県内総生産推移

全国順位	都道府県	平成13年度		平成23年度	
		県内総生産	県内総生産	増減額	増減率
1位	東京都	9,524	9,239	-285	-3.0%
2位	大阪府	3,991	3,660	-331	-8.3%
3位	愛知県	3,323	3,188	-135	-4.1%
4位	神奈川県	3,065	3,042	-23	-0.8%
5位	埼玉県	2,034	2,037	3	0.1%
6位	北海道	2,027	1,826	-201	-9.9%
7位	兵庫県	1,968	1,831	-137	-7.0%
8位	千葉県	1,927	1,880	-47	-2.4%
9位	福岡県	1,773	1,795	22	1.2%
10位	静岡県	1,617	1,556	-61	-3.8%
—	全都道府県計	52,079	49,741	-2,338	-4.5%

(単位：百億円、出典：内閣府「県民経済計算」)

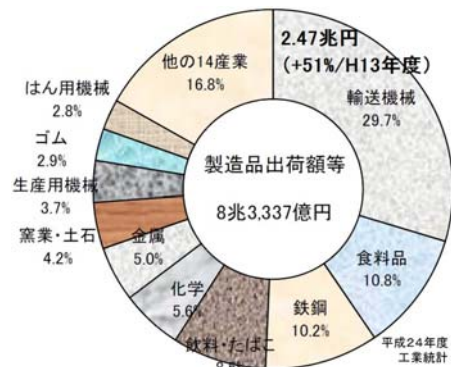


図1 福岡県の製造品出荷額

2-2 新たな産業の育成・集積

地域経済発展のため、多くの自治体が積極的な行政支援を行っている。しかし、グローバル化や経済環境が激化する現状では、真に将来の地域経済を担える新たな産業育成と集積が極めて重要である。地域ポテンシャルがある新たな産業分野に着目し、その産業の育成・拠点化を目標に、地域の産学官連携を基盤として、研究開発と人材育成を柱に産業集積を促進する。そして、所得の高い雇用を生み出せるよう、北部九州自動車産業アジア先進拠点推進構想やシリコンシーベルト福岡プロジェクト、福岡バイオバレープロジェクトなどを県が強力な牽引役となって推進して来た。

2-3 新たな産業を担う人材の育成

新たな産業育成において、これを担う人材を教育して行くことは最も重要である。製造業の中で中小企業の事業所割合は98%、雇用者4人の内3人を占めており、地域経済が発展してゆくための原動力であり、その人材育成は極めて重要である。

これまで取り組んできた新たな産業育成では、産業分野毎に人材育成システムを地域産学官の総力をあげて構築してきた。講師陣は産学官で構成し、県が運営を行い、受講生は地域企業だけでなく、地域外からも受け入れている。最近では、特定企業での社内講座化や企業誘致・集積にも繋がっている。

*1 工業技術センター

3 福岡県工業技術センターの取り組み

一方、地域にある中小企業を技術的に支援することが公設試の主な役割であり、4つの研究所がそれぞれの担当業界支援を行っている。ものづくり企業が多い北九州市に立地する機械電子研究所は、その基盤技術である機械・金属・電子分野を担当しており、その中で熱処理業界への支援を行っている。

金属材料分野の技術力向上のため、技術相談や依頼試験・分析等を行う他、産学官による学協会活動の牽引役として活動して来た。

3-1 九州熱処理技術研究会と日本熱処理技術協会九州支部の設立

高度成長期、九州地区では素材型から加工組立型への転換が叫ばれ、特に波及効果の大きい自動車産業の進出計画があり、昭和43年に熱処理業界発展のための研究会を組織する提案がなされた。九州大学・松田公扶教授のもと具体的検討がなされ、同年7月に「九州熱処理技術研究会」を設立し、当所が事務局を担って来た。

一方、日本熱処理技術協会において、平成14年に九州大学高木節雄教授を中心として「九州支部」が設立された。以来、関連企業や産業界を学術面や技術面から支援し、地域のレベル向上に大きく貢献してきた。

3-2 金属熱処理技能検定「準備講習会」

福岡県では昭和42年から金属熱処理技能検定が実施され、九州熱処理技術研究会では翌年からその「準備講習会」を開催してきた。講習会開始時期の合格者は約4割であったが、現状では図2のように80%と高い合格率となっている。また、昨年度から実技要素試験が“机上試験”へと様変わりしたが、技能習得をより重視し、図3のように変形測定(a)、火花試験(b)、硬さ試験などの“実技演習”を継続実施している。

3-3 熱処理の基礎教育

技術が成熟した国内製造業、特にものづくり製造現場で不可欠な技術者や技能者が減少し、中小企業への新規採用者がその知識をもつ割合は少なく、中小企業自らが教育することは難しい。日本熱処理技術協会九州支部では、平成15年から若手技術者や研究者を対象に「基礎教育セミナー」を毎年開催し、材料の製造法や熱処理法、組織、機械的特性の評価法等、広範囲な基礎技術を習得できることから、これまでの受講生は579名、九州で有数の熱処理技術教育講座となった。

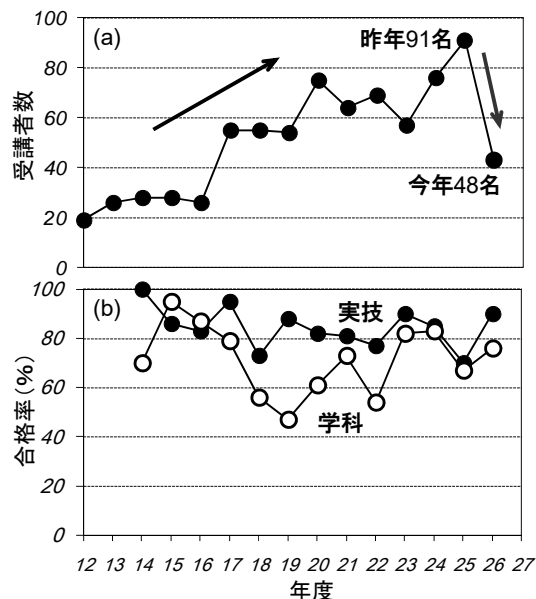


図2 最近の受講者数および合格率

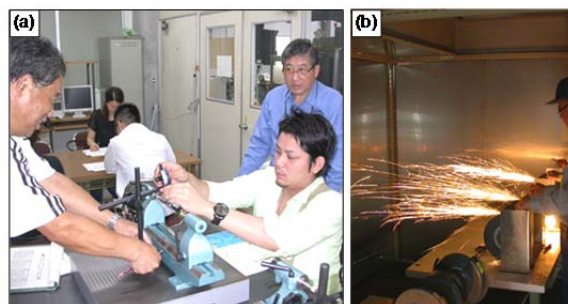


図3 実技演習

4 まとめ

地域経済が高い競争力をもつには、その基盤は製造業であり、中核は中小企業である。しかし、これを担う人材を自ら育成することは難しい。特に地方ではその機会が少なく、地域の関係機関が連携することで、これを効率的に実施することができるようになる。

一方、各学協会の役割も大きく変化しており、特に人材育成に求められる期待は大変大きく、今後、様々なかたちでより実務的な人材育成がなされることが、地域にとっても学協会にとっても大変重要である。

5 論文投稿

熱処理, 55巻, 3号, p.150 (2015), 九州支部編集号
記念講演

水溶性テトラゾリウム塩WST-1還元反応をベースとした微生物代謝活性測定法を用いた遅発育性非結核菌の迅速薬剤感受性試験

塚谷 忠之*¹ 末永 光*¹ 志賀 匡宣*² 池上 天*² 石山 宗孝*² 江副 公俊*² 松本 清*³

Rapid Susceptibility Testing for Slowly Growing Nontuberculous Mycobacteria Using a Colorimetric Microbial Viability Assay Based on the Reduction of Water-soluble Tetrazolium WST-1

Tadayuki Tsukatani, Hikaru Suenaga, Masanobu Shiga, Takashi Ikegami, Munetaka Ishiyama, Takatoshi Ezo and Kiyoshi Matsumoto

薬剤感受性試験は感染症治療において抗生物質の用法・用量を決定するために行われる試験であり、早急かつ適切な投薬を実施するためには迅速な試験結果の取得が望まれる。しかし、結核菌に代表される遅発育性病原菌を対象とした薬剤感受性試験では検査に1~2週間の日数を要する。そこで、水溶性テトラゾリウム塩WST-1を用いた微生物代謝活性測定法と吸光マイクロプレートリーダーを利用することで遅発育性非結核菌の迅速検出法を開発し、さらに数日で測定可能な薬剤感受性試験法を確立した。代表的な遅発育性非結核菌である *Mycobacterium kansasii* および *M. avium* の臨床分離株に対する薬剤感受性試験を本法(3~4日)と標準法(CLSI法, 目視判定, 10~14日)で実施したところ、両法による最小発育阻止濃度(MIC)の結果は良好に一致した。

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やその用法・用量を決めるための指標となる。現在、CLSI(米国臨床検査標準委員会)で規定されている遅発育性非結核菌の薬剤感受性試験では1~2週間の培養で発育の有無が目視判定される。このため、早急かつ適切な投薬を実施するためには、迅速な試験結果の取得が望まれている。そこで、本研究では、水溶性テトラゾリウム塩WST-1を用いた微生物検出法(本法)と吸光マイクロプレートリーダーを併用することで遅発育性非結核菌を対象とした迅速な薬剤感受性試験法の確立を試みた。

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(10 mM)および電子メディアエータ(0.8 mM)を10%DMSO水溶液に溶解し、検出試薬とした。下記に試薬構成を示す。

(1)WST-1法(本法)

・WST-1/2, 3, 5, 6-tetramethyl-1, 4-benzoquinone(BQ)

(2)XTT法(既存検出法)

① XTT / 2-methyl-1, 4-naphthoquinone(NQ)

② XTT / phenazine methosulfate(PMS)

③ XTT / 1-methoxy-PMS

2-2 本法と既存検出法の比較

96ウェルマイクロプレートにMiddlebrook7H9 broth(pH 6.8, 10% ADC enrichment and 0.2% glycerol)により調製した *Mycobacterium kansasii* ATCC12478 190 μ Lを分注し、これに検出試薬10 μ Lを添加して37°Cで440あるいは470 nmにおける吸光度を経時的に測定した。

2-3 本法による薬剤感受性試験(MIC測定)

96ウェルマイクロプレートにMiddlebrook7H9 broth(pH 6.8, 10% ADC enrichment and 0.2% glycerol)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、これに被検菌調製液95 μ Lを加え、さらに検出試薬10 μ Lを添加して37°Cで一定時間インキュベーションした。コントロール(抗生物質無添加時)の吸光度が0.5以上になった際、コントロールの1/10以下の吸光度を示したウェルを発育阻止と判定し、その最小濃度をMIC値とした。

2-4 CLSI標準法による薬剤感受性試験(MIC測定)

検出試薬の添加を除いて、2-3と同様にして96ウェルマイクロプレートで抗生物質と被検菌を37°Cで

*1 生物食品研究所、*2 榊同仁化学研究所
*3 崇城大学

一定時間培養した。培養後、発育が認められないウェルを目視判定し、その最小濃度を MIC 値とした。

3 結果と考察

3-1 既存検出法との比較

マイコバクテリウム属の検出法としては、水溶性テトラゾリウム塩 XTT と各種電子メディエータを組み合わせた手法が既に報告されている。そこで、本法（水溶性テトラゾリウム塩 WST-1 と電子メディエータ 2, 3, 5, 6-tetramethyl-1, 4-BQ を用いた検出法）と既存検出法との比較を行い、本法の有用性を検証した。図 1(A)は *M. kansasii* に対する反応性の結果である。XTT を用いた既存検出法と比較して、本法は高い反応性を示し、3 日目で目視でも十分判別可能な吸光度（0.5 以上）を示した。一方、図 1(B)は被検菌が存在しない条件下でのバックグラウンドの経時変化である。本法ではバックグラウンドの上昇はほとんど見られなかったが、XTT を用いた既存検出法では急激な上昇が見られた。これは培地成分によって XTT が非特異的な還元を受けたためと考えられた。以上の結果から、遅発育性非結核菌との反応性および培地中における安定性の両面から、本法が優れていることが示された。

3-2 薬剤感受性試験の迅速化

各種抗生物質の *M. kansasii* ATCC12478 に対する MIC 値を、本法および標準法である CLSI 法で測定した。本法は 3 日、CLSI 標準法は 7, 10, 14 日の MIC 値を表 1 に示した。両法で得られた MIC 値を比較したところ、1 段階希釈以内で 100%の一致を示した。また、*M. avium* GTC603 に関しても同様の試験を実施したところ、両者には良好な一致が見られた。さらに、*M. kansasii* および *M. avium* の臨床分離株に対する薬剤感受性試験を本法（3~4 日）と CLSI 法（10~14 日）で実施したところ、両法による MIC 値の結果は良好に一致した。以上の結果から、本法を用いることで、従来は 1 週間以上の時間を要していた試験を 3~4 日へ短縮することが可能となった。

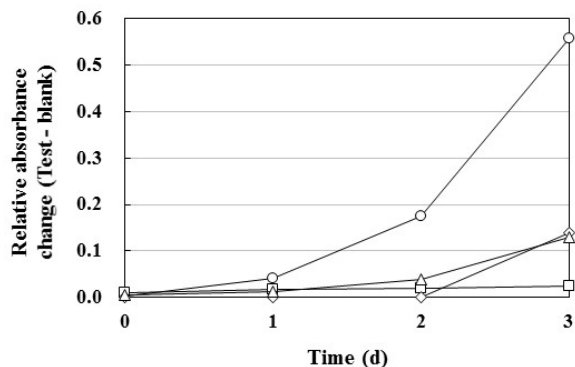
4 まとめ

本法を用いることで遅発育性非結核菌を対象とした薬剤感受性試験の迅速化が可能となった。

5 論文投稿

European Journal of Clinical Microbiology & Infectious Diseases, Vol. 34, pp. 1965-1973 (2015).

(A) *M. kansasii* ATCC12478



(B) Blank

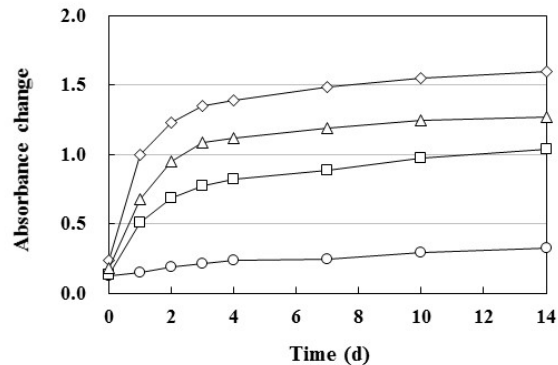


図 1 *M. kansasii* との反応性(A)と培地の影響(B) WST-1/2, 3, 5, 6-tetramethyl-1, 4-BQ, ○; XTT/2-methyl-1, 4-NQ, □; XTT/PMS, ◇; XTT/1-methoxy-PMS, △.

表 1 本法と CLSI 基準法により測定した *M. kansasii* の MIC 値

Antibiotics	Present method (3d)	CLSI method		
		7d	10d	14d
Primary agents				
CAM	0.5	0.25	0.5	0.5
RFP	0.5	0.25	0.25	0.5
Secondary agents				
AMK	8	4	4	4
CPFX	1	1	2	2
LVFX	2	2	4	4-8
EB	8	4	4	4-8
LZD	2	2	2	2-4
MXLF	0.125	0.0625	0.125	0.25
RBT	0.0078	0.0078	0.0078	0.0165
Others				
INH	4	4	4	8
SM	>256	>256	>256	>256
AZM	8	4	8	16

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

柿果実由来乳酸菌を用いた柿シロップ乳酸発酵飲料の開発

上田 京子*¹ 樋口 智子*¹ 平野 吉男*¹ 塚谷 忠之*¹ 末永 光*¹ 齋藤 浩之*¹ 横溝 雅和*²

Development of a Fermented Persimmon Syrup Beverage Using Lactic Acid Bacteria Isolated from Persimmon Fruit

Kyoko Ueda, Tomoko Higuchi, Yoshio Hirano, Tadayuki Tsukatani, Hikaru Suenaga, Hiroyuki Saitoh and Masakazu Yokomizo

規格外の富有柿 (*Diospyros kaki* 'Fuyu') を原料とした柿シロップの乳酸発酵飲料開発について報告する。柿シロップにおける乳酸菌の生育試験を指標に柿果実分離乳酸菌 BFRI 380-7 を選定した。BFRI 380-7 は *Lactobacillus plantarum* と同定した。BFRI 380-7 を用い、発酵温度 30°C で、発酵条件を検討した結果、発酵時間 4~6 日であり、最も高い乳酸生産量を示したのは、柿シロップ濃度 Brix 30 であった。30°C、5 日間発酵で、乳酸菌濃度は 1.1%、乳酸菌数は 4.8×10^8 個/ml に達した。さらに、BFRI 380-7 を用いることで、乳成分を含まない柿シロップのみを原料とした乳酸発酵飲料を試作した。

1 はじめに

福岡県は全国第2位のカキ生産県であり、出荷量は 13,900 t である。生産地域では、形が規格から外れている柿や賞味期限が短い過熟柿であるために、流通出荷されない規格外の柿が約 6,000 t/年排出されている。これら規格外柿の有効利用方法として、著者らは、規格外富有柿を粉碎後、減圧濃縮し、柿シロップや柿ピューレに加工することで、長期保存可能な食品加工用原料の製造技術を開発している。そこで、本研究では、柿シロップのみを原料とし、柿シロップの原料である富有柿果実から新たに分離した乳酸菌を用いて、柿シロップ乳酸菌飲料の開発について報告する。

2 実験方法

2-1 柿シロップ

平成24年度に福岡県久留米市田主丸地域で収穫された規格外柿(富有柿)を原料に、製造された柿シロップ(Brix 60)を(株)元山から入手し、使用時まで -20°C で保存した。シロップは適宜試験時の濃度に滅菌水で無菌的に希釈して使用した。

2-2 柿シロップ発酵用乳酸菌株の単離及び生育試験

2-2-1 柿由来乳酸菌株の単離

平成22年11月中旬に福岡県久留米市田主丸町で収穫した過熟果3個をMRS培地(シクロヘキシミド50 ppm、

アジ化ナトリウム10 ppm含有)に個別に浸漬し、30°C、1週間、集積培養を行った。それぞれの集積培養液(A、B、C)をMRS白亜寒天培地で30°C、48時間、嫌気培養(アネロパック、三菱ガス化学(株))し、クリアゾーン形成コロニー(酸生産菌)を10株ずつ単離した。

2-2-2 柿シロップ(Brix 30)生育試験

柿果実より単離した菌株の前培養液(30°C、16時間、MRS培地)を生理食塩水(0.85%)で10倍に希釈後、分光光度計を用いて濁度(OD₆₀₀)を測定した。その後、各前培養液をOD₆₀₀=0.4になるよう滅菌生理食塩水で希釈した。

平底マイクロプレート(96穴)にフィルター除菌した柿シロップ(Brix 30)を100 μlずつ分注し、事前調整した菌液を5 μlずつ各ウェルに植菌した。対照区には生理食塩水を用いた。30°C、5日間嫌気培養し、マイクロプレートリーダーを用いて経時的に濁度を測定した。

2-3 柿果実由来乳酸菌の同定

2-3-1 糖資化性試験

糖資化性をAPI50CHL(シスメックス・ビオメリュー(株))で判定した。

2-3-2 遺伝子配列の決定及び解析

微生物の分類・同定実験法に準じて実験を行った。

*1 生物食品研究所

*2 プレットサンフーズ株式会社

2-4 乳酸発酵条件の検討

2-4-1 発酵時間の検討

柿シロップをBrix 30に調製し、BFRI380-7を用いて、発酵試験(200 ml)を行った。

2-4-2 Brix濃度の検討

Brix 25~35まで、2.5刻みに濃度を調製し、発酵試験を行った。なお、発酵時間は乳酸最大生産能力を検討するため、1週間とした。柿シロップ5mlに対して、BFRI 380-7菌液を5 μ l加え、30 $^{\circ}$ C、1週間発酵後、乳酸生産量を測定した。

3 結果と考察

3-1 柿由来乳酸菌株の単離及び選定

柿果実3個を集積培養した培養液(A, B, C)からMRS白亜寒天培地上でクリアゾーンを形成したコロニーをそれぞれ10株、合計30株を単離した。分離した30株について、柿シロップ(Brix 30)で生育試験を実施した。その結果、集積培養液Cから分離した10株は生育しなかった。生育した20株(A, B)のうち、特に生育が良かったのは集積培養液Aから分離した10株であった(図1)。顕微鏡観察の結果、集積培養液Aから分離した10株は、すべて桿菌であり、グラム陽性であった。また、カタラーゼは陰性であり、糖資化性より*L. plantarum*と判定された。そこで、これら10株のうち、乳酸発酵特有の爽やかな香りを一番強く感じた1株を以降の柿シロップ発酵試験に用いた。

3-2 乳酸発酵条件の決定

発酵時間を検討するために、有機酸と乳酸菌数を経時的に測定した結果、図2に示すように、乳酸濃度は経時的に増加し、5日目に1.1%になった。乳酸菌数は5日目で 4.8×10^8 個/mlに到達した。乳酸菌飲料の成分規格では乳酸菌数は 1×10^7 個/ml以上であることから、発酵液が配合によって希釈されることを考慮に入れて、乳酸菌数は 1×10^8 個/ml以上を確保する必要がある。このため、最適発酵時間は4~6日とした。

図3に示す通り、乳酸生産量が最も高かったのはBrix 30であった。また、Brix濃度あたりの生産量をみるとBrix 25~30まではほぼ同程度であるが、Brix 32.5より高くなるほど生産量が低くなる傾向が見られた。そこで、以降の検討はBrix 30で行った。

3-3 柿シロップ乳酸発酵飲料の試作

乳酸発酵させた柿シロップを原料として、滅菌水で

希釈して柿シロップ乳酸発酵飲料を試作した。味を見ながら濃度調整したところ、Brix 17に希釈した飲料で、酸味と甘味のバランスが良好であった。試作品の乳酸菌数は 5.6×10^8 個/ml、乳酸は0.8%であった。これらの結果から、原料に柿シロップのみを使用し、BFRI 380-7で発酵を行い、乳成分不使用の製品を試作した。

4 まとめ

柿シロップを原料に柿から単離した乳酸菌を用いて、乳酸発酵させることにより、乳成分を含まない乳酸菌飲料を試作した。試作品は、柔らかい酸味と、柿シロップの甘味がある素朴な味であり、乳酸発酵由来の爽やかな香りであった。

5 論文投稿

日本食品科学工学会誌, Vol.63, NO.2, pp.78-85(2016)

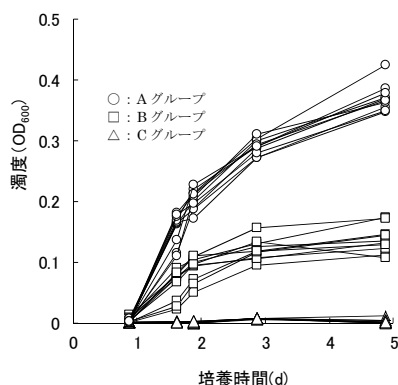


図1 分離菌株の生育検討

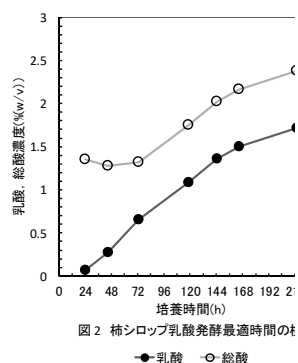


図2 柿シロップ乳酸発酵最適時間の検討

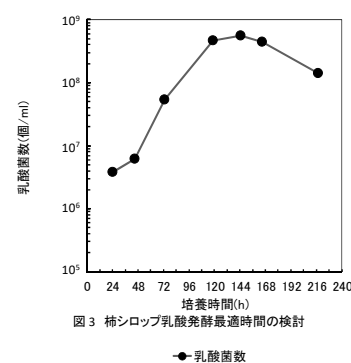


図3 柿シロップ乳酸発酵最適時間の検討

超音波処理を用いたニッケルヒドラジン錯体溶液からの ニッケルナノ粒子の合成

中野 賢三*1

Synthesis of Nickel Nanoparticles from Nickel Hydrazine Complex Solution Using Ultrasonication

Kenzo Nakano

貴金属触媒を使用しないニッケルヒドラジン錯体溶液からのニッケル粒子合成において、溶液への超音波処理がニッケル粒子の粒径に与える影響を調査した。その結果、あらかじめ超音波処理を施した前駆体溶液を加熱すると100 nm以下のニッケルナノ粒子が得られること、ニッケル粒子の粒径は超音波処理時間の増加に伴い減少することがわかった。

1 はじめに

ニッケル粒子は、触媒材料、導電性ペースト、積層セラミックコンデンサの内部電極材料など様々な分野で利用されており、近年では、ニッケルナノ粒子の低温焼結挙動の点からエレクトロニクス実装における接合材料への用途も検討されている。

ニッケル粒子の製造技術としては、CVD法や水系化学還元法、エチレングリコールを用いたポリオール法などがある。このうち、水系化学還元法は、安価な原料、生産性、簡易な設備での製造が可能などの利点がある。この方法では、卑な酸化還元電位をもつ N_2H_4 を還元剤として使用することでNiの還元が可能であり、 $NaBH_4$ を用いた場合と比べて高純度な粒子が得られる。

N_2H_4 を用いた合成法としては、 $[Ni(N_2H_4)_n]Cl_2$ や $[Ni(N_2H_4)_n]SO_4$ ($n=2$ および 3)などのニッケルヒドラジン錯塩を含む溶液からの合成例があり、粒度分布の狭いニッケル粒子が得られている。しかし、触媒核となる貴金属を用いずに水溶液中で100 nm以下のナノ粒子を合成することは容易ではない。一方、超音波処理は一般に溶液成分の分散や均質化に有効な技術であるが、サブミクロンサイズのニッケル粒子合成においても微粒化に効果があることが報告されている。

本研究では、貴金属触媒を含まないニッケルヒドラジン錯体溶液からのニッケル粒子合成において、超音波処理がニッケルナノ粒子に与える効果について検討した。

2 実験方法

合成実験は、プロペラによる機械攪拌下、あるいは超音波を併用した機械攪拌下で行った。プロペラによる機械攪拌の回転数は200 rpmとし、超音波の出力は55 W、発振周波数は38 kHzを用いた。

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 、 $NaOH$ をそれぞれ蒸留水に溶解した。 $NiCl_2$ 溶液を N_2H_4 溶液に滴下した後、323Kで10分間攪拌した。さらに、 $NaOH$ 溶液を滴下し、323Kで30分間攪拌して生成物を得た。

ニッケルヒドラジン錯塩の $NaOH$ 添加による挙動は、 $NiCl_2$ と N_2H_4 の混合液に303Kで $NaOH$ を滴下しながらpHを測定し調査した。

また、ニッケルヒドラジン錯体溶液の加熱によるニッケル粒子合成についても検討した。 $NiCl_2$ 溶液、 N_2H_4 溶液、 $NaOH$ 溶液を混合して303Kでニッケルヒドラジン錯体溶液を調製し、ポリエチレングリコールを適量添加してニッケル前駆体溶液とした。攪拌処理の影響を調査するため、ニッケル前駆体溶液を機械攪拌のみで10分あるいは60分間、超音波を併用して5分あるいは60分間攪拌を行った。この溶液を昇温速度16K/minで加熱し、353Kで30分間保持して生成物を得た。

3 結果と考察

323Kに保持した N_2H_4 溶液への $NiCl_2$ 溶液の混合により、 $[Ni(N_2H_4)_n]Cl_2$ からなるニッケルヒドラジン錯塩のスラリーが生成した。この溶液に温度を保持したまま $NaOH$ を滴下すると、ニッケルヒドラジン錯塩の溶解による青色透明の錯体溶液を経由して、ニッケル粒子が

*1 機械電子研究所

生成した。得られたニッケル粒子のSEM画像を図1に示す。機械攪拌のみの場合と比較して、機械攪拌と併用して超音波照射を行うと、より微小な粒子が得られた。

次に、303Kに保持した NiCl_2 と N_2H_4 の混合液のpH滴定を行った。滴定前の混合液はニッケルヒドラジン錯塩のスラリーであり、pHはおおよそ11.0であった。 NiCl_2 と N_2H_4 の混合液は、 NaOH 滴下によりpHが12.0程度まで急激に上昇した後、緩衝作用によりpH上昇が緩慢になった。目視観察においては、 NiCl_2 と N_2H_4 の混合液はpH 13.0以降徐々に液粘度が低下し、機械攪拌のみの場合は40.0 mL滴下、超音波併用の場合は25.0 mL滴下により青色透明溶液となった。ニッケルヒドラジン錯塩はpH 12.0で $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_n(\text{OH})_2]$ の形成を経由した後、pH 13.0から $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_n(\text{OH})_3]^-$ のようなアニオン性錯体を形成して溶解すると想定される。また、超音波を併用した場合は錯塩溶解による溶液成分の均質化が促進されると考えられる。

各攪拌条件下、303Kで調製したニッケル前駆体溶液を353Kで加熱することで、いずれもニッケル単相の粒子が得られた(図2)。得られたニッケル粒子のSEM画像を図3に示す。ニッケル前駆体溶液への機械攪拌時間は、加熱で得られるニッケル粒径に影響を与えなかったのに対し、超音波併用により粒度分布の狭い均一なナノ粒子が得られ、超音波処理時間の増加に伴い粒径は減少する傾向を示した。超音波処理は溶液成分に影響を与え、前駆体溶液の加熱時の不均一な核発生とその成長を抑制したことで、均一なナノ粒子が生成したものと考えられる。

4 まとめ

貴金属触媒を使用しないニッケルヒドラジン錯体溶液からのニッケル粒子合成において、溶液への超音波処理はニッケル粒子の100 nm以下の微粒化に効果があり、均一なニッケルナノ粒子が得られた。

5 論文投稿

Chemistry Letters, Vol. 45, NO. 2, pp. 131-133 (2016)

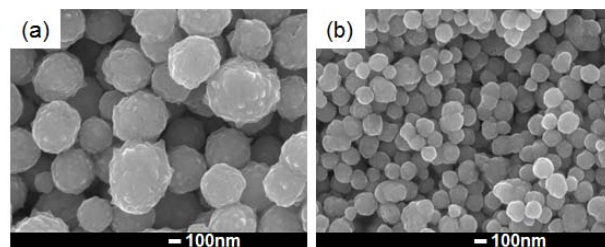


図1 323Kのニッケルヒドラジン錯塩スラリーに NaOH を添加して得られたニッケル粒子のSEM画像 (a)機械攪拌のみ、(b)機械攪拌と超音波処理の併用。

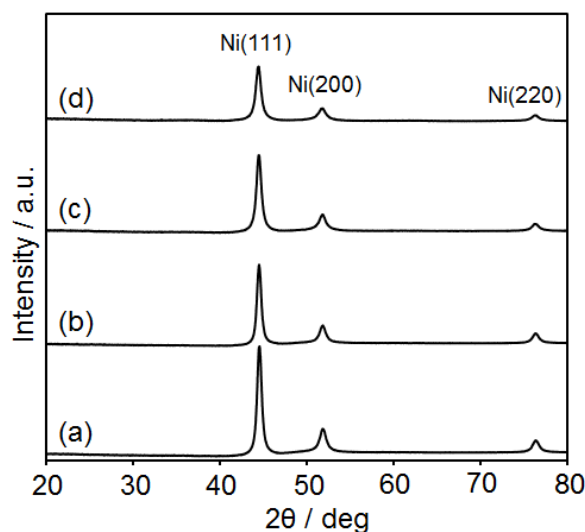


図2 ニッケル前駆体溶液を加熱して得られた生成物のXRDパターン (a)機械攪拌のみ、10分間、(b)機械攪拌のみ、60分間、(c)機械攪拌と超音波処理の併用、5分間、(d)機械攪拌と超音波処理の併用、60分間。

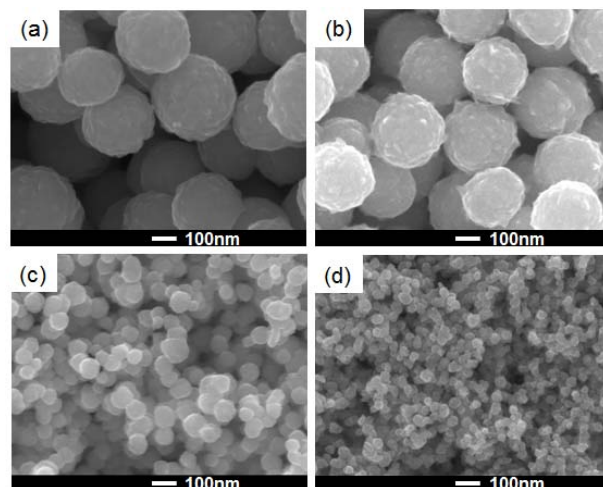


図3 ニッケル前駆体溶液を加熱して得られたニッケル粒子のSEM画像 (a)機械攪拌のみ、10分間、(b)機械攪拌のみ、60分間、(c)機械攪拌と超音波処理の併用、5分間、(d)機械攪拌と超音波処理の併用、60分間。

連絡先

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

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

Fukuoka
Industrial
Technology
Center

<http://www.fitc.pref.fukuoka.jp/>

ISSN 00-00

福岡県工業技術センター研究報告

No.26 (2016)

平成 28 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：株式会社 ○○印刷



無断複写・転載を禁じます。

このリーフレットは再生紙を使用しています。(印刷用の紙へリサイクルできます)