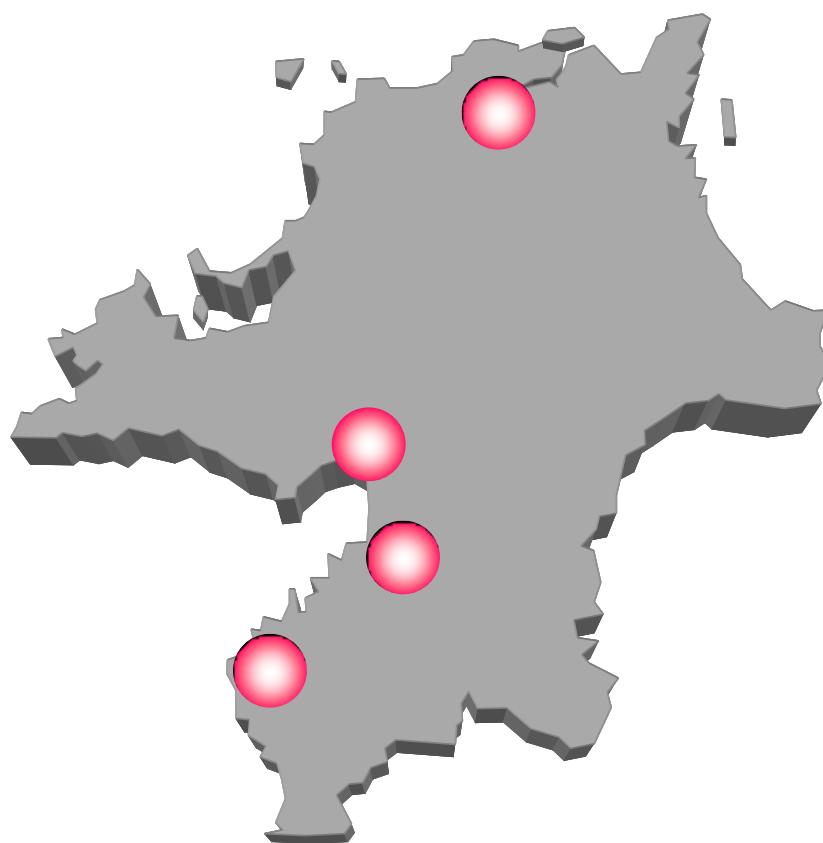


No.27 (2017)

研究報告



福岡県工業技術センター

◆◆研究報告◆◆

紫外線を用いた表面改質による異種樹脂材の接着	1
	堂ノ脇 靖巳, 野崎 裕司
衣服内気候を最適化する繊維素材の開発	5
	泊 有佐, 本田 一光
三池産石炭微細粉を顔料に用いたオリジナルクレヨンの開発	9
	藤吉 国孝, 國盛 麻衣佳, 西川 一仁
高圧水素用シール材開発のための標準ゴムライブラリーの構築と水素ガス透過率評価	13
	木村 太郎, 野見山 加寿子, 浦川 稔寛, 内山 直行, 齋田 真吾
家具製造に伴い発生する無垢端材の有効活用のための研究開発	17
	石川 弘之, 西村 博之, 楠本 幸裕
不燃薬剤の材内分布に関する研究(第3報)	21
-マイクロフォーカスX線CT装置を用いた非破壊的評価:追加検討-	
	岡村 博幸, 朝倉 良平, 竹内 和敏, 山田 圭一, 長谷川 益己
マグネシウム合金用電解研磨液のハルセル試験による評価	25
	南 守, 御船 隆
アルミニウムダイカストの陽極酸化条件に関する検討	28
	古賀 弘毅
TiC微粒子分散Ni-Pめっき膜の電析	32
	中野 賢三, 中野 寛文
計測用X線CTのデジタルエンジニアリングへの活用の研究	34
	山田 圭一, 奥村 克博
有限要素法を用いたろう付け箇所打音検査における振動解析	38
	山田 圭一, 内野 正和, 山本 圭一郎, 吉永 憲市, 江頭 隆喜, 脇部 康彦, 西村 裕二, 岩本 幹夫
プレス成形用金属板材の引張圧縮試験の材料データベースの構築	42
	山田 圭一, 中村 創一, 古賀 雄大, 中山 曜, 田中 郁己

◆◆学協会誌掲載論文の概要◆◆

水素ガスによるFe-Cr-Mo合金金属ガラス皮膜形成と高温保持における微細構造変化.....	47
古賀 義人, 坂田 一則, 岡 大翼, 鎌取 航平, 成田 一人, 宮原 広郁	
パラスポリン1と2, その構造と活性(総説)	49
秋葉 俊彦, 奥村 史朗	
水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物検出法による最小バイオフィルム撲滅濃度 の迅速測定とバイオフィルムに対する抗生剤の組み合わせ効果.....	51
塚谷 忠之, 川口 友彰, 末永 光, 志賀 匡宣, 池上 天	

研究報告

紫外線を用いた表面改質による異種樹脂材の接着

堂ノ脇 靖巳*1 野崎 裕司*2

Adhesion between Dissimilar Resin Materials by Ultraviolet Surface Treatments

Kiyoshi Donowaki and Yuji Nozaki

糊や接着剤を使わず、紫外線照射による表面改質で接着・接合させる技術が注目されており、同種樹脂材間の接着に用いられている。本研究では、この技術を応用するために物性が全く異なる異種樹脂材間の接着について検討を行った。本稿では、難接着材料と言われているポリスチレンとシリコーンの異種樹脂材を用いて、表面改質による接着を試み、照射時間等の表面改質条件によって接着強度を制御できることを明らかとした。

1 はじめに

樹脂材間の接着技術として、糊や接着剤を使わずに紫外線を用いた表面改質による方法が注目されており、例えばポリエチレンテレフタレートやポリメタクリル酸メチル等の同種樹脂材間で接着できる報告がある^{1),2),3)}。この接着に用いる紫外線は短波長（～172 nm）であり、照射時間に依存するが、高温にならないため樹脂材の変形や損傷がなく、接着面に不要な物を含まず、軽量化できる等の利点が考えられる。この表面改質によって異なる物性をもつ異種樹脂材間の接着に応用できるならば、適所に必要な物性を必要なサイズだけ配置できると考えられる。さらに、その接着強度を制御できれば、より広い応用が期待できる。

そこで、本研究では同種樹脂材間で接着できないポリスチレン樹脂（PS）¹⁾と一般的に難接着材料と言われているシリコーン樹脂（SI）の異種樹脂材間の接着を、糊や接着剤を使わず、紫外線照射による表面改質で接着させる試みを行った。この結果、分子構造や物性が全く異なる異種樹脂材間でも、照射波長（装置）の選定、照射時間、照射距離を検討することで接着制御できることを見出したので、表面改質による物性変化と併せて報告する。

2 実験

2-1 材料の選定

接着に用いたPSは滅菌シャーレを25×50 mmにカットして使用した。またSIについては野崎機器工業(株)から入手し、10×85 mmにカットして使用した。

2-2 照射装置

紫外線照射装置は、以下に示す発光波長が異なる2種類のランプを用いた。

- ・エキシマランプ：浜松ホトニクス(株)製小型エキシマランプ光源 EX-mini, 発光波長172 nm, 照射強度50 mW/cm²以上
- ・低圧水銀ランプ：主な発光波長186 nm, 254 nm, 照射強度22.5 mW/cm² (254 nm)

2-3 接着方法

PSとSIの接着は、それぞれ2-プロパノールにて数回表面を洗浄した後、70℃で表面を乾燥させ、室温に戻した。その後、空气中で所定の照射時間と照射距離で照射し、それぞれの照射面を合わせて、40℃で5時間養生した。

2-4 接着強度の評価

PSとSIを接着させたサンプルの接着強度は、(株)島津製作所製AGS-5kNGを用いて、装置テーブルに固定したPSからSIを垂直方向に引張速度10 mm/minで引き上げて剥離を行い（図1）、この時の最大剥離強度（N/cm）で評価した。

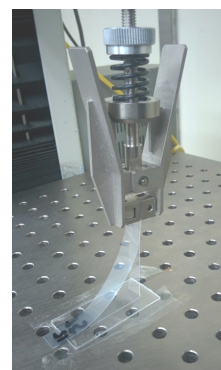


図1 剥離試験の様子

*1 化学繊維研究所

*2 野崎機器工業(株)

2-5 表面分析

表面分析は、接触角、赤外分光光度計 (IR)、X線光電子分析装置 (XPS) を用いて以下のように行った。

・接触角 協和界面科学 (株) 製CA-Aを用いて、液滴法にて行った。

・赤外分光光度計 (IR) サーモフィッシャーサイエンティフィック (株) 製Nicolet 6700を用いて、全反射測定法 (ATR) 法にて行った。

・X線光電子分析装置 (XPS) (株)島津製作所製ESCA-3400にて測定し、酸素 (O) /炭素 (C) 量比で評価した。

3 結果と考察

3-1 照射装置の選定

エキシマランプ、低圧水銀ランプを用いた照射装置の選定は、照射時間、照射距離を変化させてPSとSIの接着を検討し、両者とも接着ができた。そこで、実用化の観点から、安価な低圧水銀ランプを選定し、以下の実験は全て低圧水銀ランプを用いて行った。

3-2 接着強度

引張データの代表的な例を図2に示す。表面改質したPSとSI間の剥離強度は測定できたが、表面改質を行わずに表面を合わせた場合、剥離強度は発生しなかった。このことから、異種樹脂材であるPSとSIは紫外線照射による表面改質により接着できることが示された。

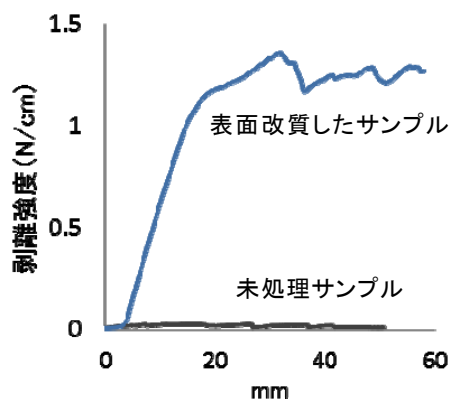


図2 引張データの例

(低圧水銀ランプ使用、照射距離48 mm)

3-2-1 照射時間の依存性

PSおよびSIの照射時間をそれぞれ変化させて接着を行った場合の剥離試験の結果を図3と図4に示す。PS、SIともに照射時間に対して剥離強度が増加し、PSでは

45秒、SIでは30秒間照射した時に最大となり、その後減少が見られた。このことから照射時間で接着強度が制御できることが明らかとなった。

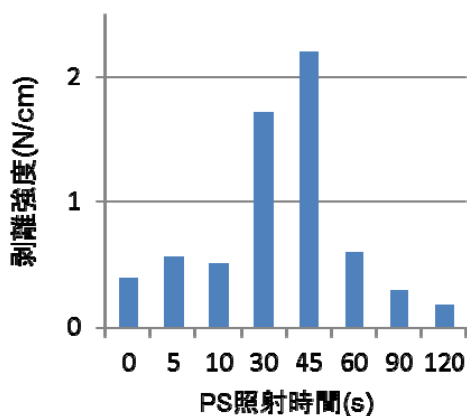


図3 剥離強度におけるPS照射時間依存性

(SIの照射時間30秒、照射距離48 mm)

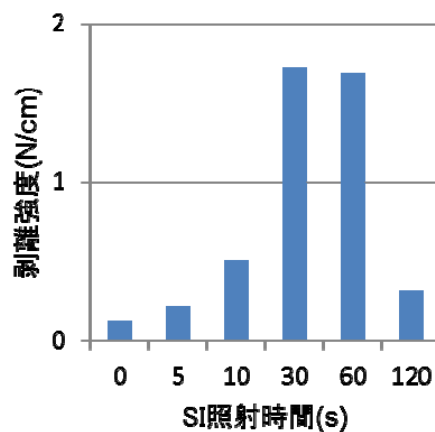


図4 剥離強度におけるSI照射時間依存性

(PSの照射時間30秒、照射距離48 mm)

3-2-2 照射距離の依存性

図5および図6には、PSとSI表面に30秒間紫外線照射した際の照射距離に対する剥離強度の関係を示す。PS、SIとも照射距離に比例して剥離強度は増加し、装置の構造上、最も長い照射距離となる48 mmで、最も剥離強度が大きいことが明らかとなった。しかし照射時間依存性 (図3, 4) に比べると変化量は小さかった。

3-3 紫外線照射効果の確認

剥離強度の発生が低圧水銀ランプの主な発光波長である186 nm, 254 nmによるものであるかを確認するために、これらの波長をカットできるガラスフィルタで遮断して、同様な接着と剥離試験を行った。この結果を図3の結果と合わせて図7に示すが、大きく剥離強度

が低減したことから186 nm, 254 nm波長の照射は接着には必要であり、186 nm, 254 nmで発生することが知られているオゾン等の活性種⁴⁾が表面改質に関与していることが示唆された。

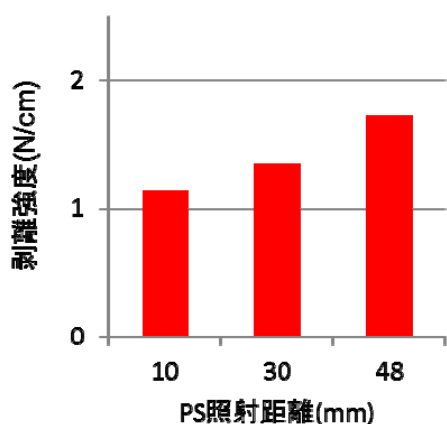


図5 剥離強度におけるPS照射距離依存性 (SIの照射距離48 mm, 照射時間30秒)

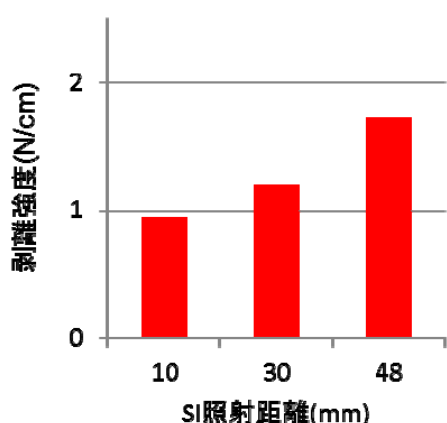


図6 剥離強度におけるSI照射距離依存性 (PSの照射距離48 mm, 照射時間30秒)

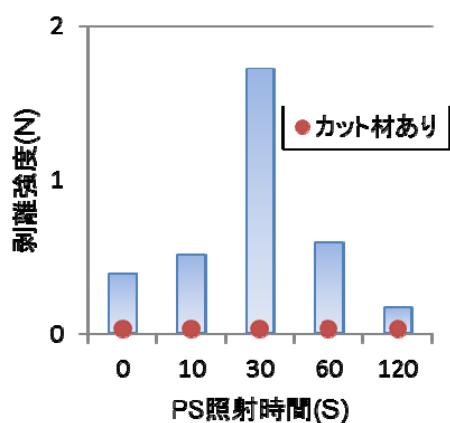


図7 カット材によるPS剥離強度の変化 (SIの照射時間30秒, 照射距離48 mm)

以上の結果から、図5、6の照射距離依存性は、

照射距離が離れるほど材料表面に多くの活性種が存在するため、同じ照射時間でも表面改質が進行し、接着強度が向上したと考察される。

3-4 表面分析

紫外線照射時間に対するPSおよびSI表面物性の変化を調べた。図8に接触角の結果を示す。照射時間により接触角が低下したことから表面の濡れ性の向上が見られた。特にPSでは0~5分にかけて大きく接触角が低下し、SIよりもPSの方が変化量が大きかった。図9にはXPSによる表面の酸素(O) /炭素(C)量の比を示すが、照射時間に比例してO/Cの増大が見られ、これらの傾きからもPSの方がSIよりも1.5倍多くO/Cが増加することが示された。以上のことから、SIよりもPSの方が、濡れ性、O/Cともに変化量が大きく、より表面改質し易いことが明らかとなった。

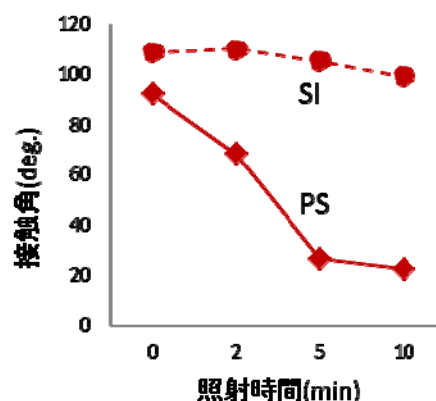


図8 照射時間によるPSとSI表面の接触角変化

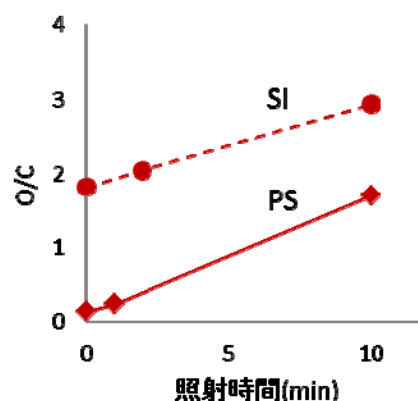


図9 照射時間によるPSとSI表面のO/C変化

さらに、導入された官能基を特定するためにIRスペクトルを測定し、同定を行った⁵⁾。図10にはPSの水酸基(-OH)およびカルボン酸(-COOH)の吸収を示すが、それぞれ照射時間とともに吸収が大きくなっており、官

能基の増加が示された。また、図11にはSIの-OH, Si-OHの吸収を示すが、これらも同様に増加した。以上の結果から、紫外線照射によってPS表面は-OHと-COOHが、SI表面には-OHの官能基が導入されたと考えられる。

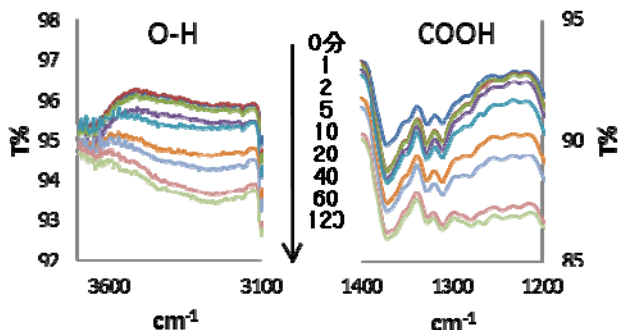


図10 照射時間によるPS表面のIRスペクトル変化

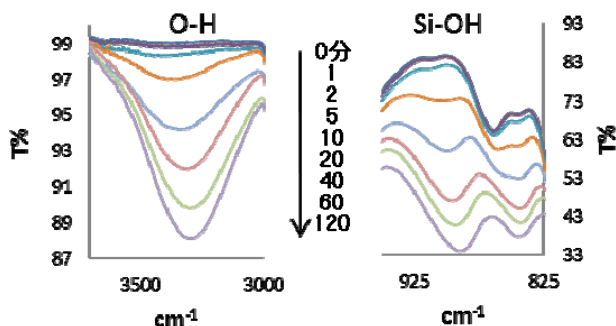


図11 照射時間によるSI表面のIRスペクトル変化

しかしながら、今回の実験で剥離強度が大きかった照射時間45～60秒では、濡れ性、O/C、IR吸収ともに最大値のわずかに数%程度の値であった。このことから、これら官能基が多く導入できれば接着性が向上するわけではなく、PSとSIの接着に有効な照射時間の範囲があることが示された。

4 おわりに

PSとSIの異種樹脂材間の接着について検討した結果、糊や接着剤を使うことなく、紫外線照射による表面改質で接着できることを明らかとした。この接着は、オゾン等の活性種が発生する186, 254 nmの発光波長が必要であり、特に照射時間によって剥離強度の制御ができ、表面物性の測定から水酸基(-OH)やカルボン酸(-COOH)が関与していることが示唆された。しかしながら、この接着には有効な照射時間の範囲があることが明らかとなり、今後、更に接着メカニズムの解明を

行っていく予定である。

最後に、本研究の一部はJSPS科研費 JP15K00775の助成を活用させて頂きました。

5 参考文献

- 1) 遠藤真一, 鈴木信二: 光技術情報誌「ライトエッジ」No. 40, pp. 53-62(2014)
- 2) 浜本ホトニクス(株): エキシマランプ光源 "FLAT EXCIMER" (2017) (オンライン) <http://www.hamamatsu.com/jp/ja/product/category/1001/3026/index.html>
- 3) (株)エム・ディ・コム: 172nmのエキシマ光を求めて (2017) (オンライン) <http://www.mdc.com.jp/lights.html>
- 4) 保坂正喜, 浅田匡彦, 石森元和: DIC Technical Review, No. 5, pp. 45-49(1999)
- 5) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill: SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS, pp. 153-161, (株)東京化学同人(1983)

衣服内気候を最適化する繊維素材の開発

泊 有佐*1 本田 一光*2

Development of Textiles Having Comfortable Microclimate within Clothing

Arisa Tomari and Kazuhiko Honda

「夏に涼しい」「冬に暖かい」などの衣服着用時の快適性は衣服に求められる機能の一つである。「快適性」は、衣服内気候、衣服圧、肌触りの3つの要因に関連付けられ、特に衣服内気候は、衣服着用時の快適性を大きく左右する。本研究では、「夏の暑さをしのぐ夏用手袋」の商品開発のため、衣服内気候の制御因子を特定し、目標とする商品に最適な繊維素材の検討を行った。その結果、発汗などを模擬した水分を考慮する熱板熱流束の測定から、夏に使用する手袋素材としてはポリエステルが最適であることが判明した。

1 はじめに

近年、国内で製造する繊維製品は、海外で製造された安価なものと比較して付加価値の高いものが求められている。そのため、衣服に付加価値向上のための多くの機能が提案され、「夏に涼しい」「冬に暖かい」など衣服着用時の快適性も求められる機能の一つとなっている。「快適性」の主要因は、衣服内気候、衣服圧、肌触りの3つに関連付けられている¹⁾。ここで衣服内気候とは、衣服内の温湿度のことで、外気の温湿度、衣服の構成、使用条件などで定まり、快適と感じるのは温度 32 ± 1 °C、湿度 50 ± 10 %RH とされる²⁾。共同研究機関である㈱ワールドグローブは、付加価値の高い商品として、保湿や触感などの機能性が高い手袋・靴下を製造販売しており、その一つとして「夏の暑さをしのぐための夏用手袋」について商品化を検討している。そこで、本研究では、市場に出ている夏用手袋に最適と考えられる糸（普通糸、および機能糸）について、衣服内気候に着目して、水分率、湿度および熱損失の測定により手袋の試作に用いる糸を選定し、その試作手袋の着用時の快適性について、サーマルマネキンによる熱抵抗測定やスキンモデルによる熱板熱流束の測定を行ったので、その結果を報告する。

2 実験方法

2-1 糸の水分率

2-1-1 試料

本研究では、涼しさに関する特性（吸湿、接触冷感、

吸水速乾、熱線遮蔽、温度調節など）をもつ、国内外メーカー8社21種類の機能糸を選出した(表1)。

2-1-2 測定方法

繊維製品の物理試験方法通則（JIS L 0105）に基づき標準状態（ 20 ± 2 °C、湿度 65 ± 4 %RH）の試験室内に一定時間保持した糸を、一般紡績糸試験方法（JIS L 1095）に従って水分率測定を行った。

2-2 試料布による衣服内の湿度・熱損失

2-2-1 試料

糸の太さをなるべく合致させるように入手したが、30綿番手（No.1~8, 12, 17, 18, 22, 23）、40綿番手（No.16, 20）、140デニール（No.9, 11）、150デニール（No.19, 21, 24~26）となった。また、試料布は手袋編機（島精機製作所製 SHIMATRONIC）によって、2-1-1に示した試料の糸を2本合わせて、編み密度13ゲージで編んだものを使用した。

2-2-2 測定方法

2-2-1に示した試料布について、熱損失測定装置（カトーテック㈱ KES-F7 精密迅速熱物性測定装置）

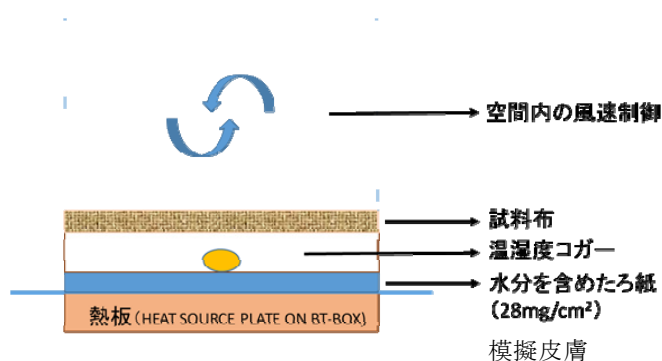


図1 熱損失測定装置

*1 化学繊維研究所

*2 ㈱ワールドグローブ

を用いて衣服内気候の湿度と熱損失を測定した（図1）。測定は、温度 30 °C、湿度 50 %RH、風速 0.3 m/sec の環境下で行った。試料布と 34 °Cの熱板（Bottom Temperature Box, 以下「BT」という）の間にスパーサーをおき空間を設け、BT 上に模擬皮膚として 28 mg/cm³の水分を含ませたる紙、温湿度ロガー、試料布の順に設置した。熱損失は、60 秒間の積算測定を5回繰り返した平均値とした。

2-3 試作手袋の熱抵抗と熱板熱流束

2-3-1 試料

試料の試作手袋は、測定の結果、衣服内の湿度が低く、また組成が異なる4種の糸（No. 8, 9, 16, 26）を裏糸として、編み密度13ゲージで添糸編み（表糸はNO.10（和紙/綿/ナイロン））により作製した。表糸は、共同研究企業の提案で決定した。各試作手袋の通気度は、約 400 (cm³/cm²・s) とした。

2-3-2 測定方法

着衣時の熱抵抗値は、図2のサーマルマネキン（京都電子製全身女性型 THM-21475）を用い、マネキンに試作手袋のみ着用させ測定した。測定は、30 °C 50 %RHの恒温恒湿室にて行った。マネキンは、夏季の表面皮膚温を鑑み各部位を 34 °Cの定温とした。測定時間は30分とし、30分後の熱抵抗値を計測した。同時に、温湿度ロガーを左右の外側前腕部に配し、衣服内気候（温度、湿度）を測定した。

熱板熱流束 (W/m²) は、スキンモデルシステム（インタークロス(株)製）により測定した（図3）。測定は、30 °C、50 %RHの恒温恒湿室にて行い、測定中の風速は0.15 m/sとした。模擬皮膚はセロファン製で、BT=35 °C、吐水量は最大 1,800 g/m²/hとした。

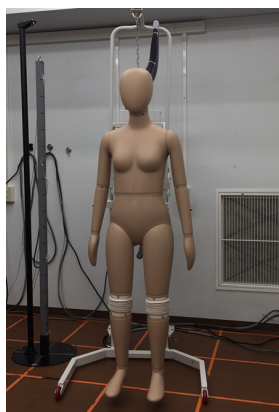


図2 サーマルマネキン

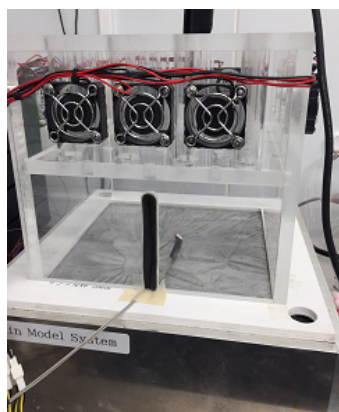


図3 スキンモデル

3 結果及び考察

3-1 糸の水分率

選定した糸の組成と水分率を表1に示す。測定の結果、NO.1~5, 12, 23の水分率は、約8%であった。これらの糸は、その形状や無機物の添加により吸湿や速乾等の異なる特性をもつが、その組成は全てレーヨン/綿であることから、水分率は、糸の特性より組成に影響されている可能性が考えられた。組成では、水分率は、綿やレーヨンが高く、ポリエステルが低い傾向にあった。

表1 選定した糸の組成と水分率

No.	商品名	組成	水分率 (%)
1	パラフィン 25 °C	レーヨン/綿	7.8
2	リフレール	レーヨン/綿	8.3
3	パ°ホ°リス	レーヨン/綿	8.4
4	サーモベール	レーヨン/綿	8.2
5	ソーラタッチ	レーヨン/綿	8.7
8	パラフィン 29 °C	リヨセル/綿	7.3
9	スキンテクト	ナイロン	3.6
10	紙糸	和紙/綿/ナイロン	8.3
11	キューブ°	ナイロン	4.8
12	パラフィン 32 °C	レーヨン/綿	7.9
16	ツイアカール	ポリエステル/綿	5.1
17	究心	レーヨン/PET	9.7
18	リアルホットシグ°マ	PP/PS	0.4
19	クールタッチサーモ	ポリエステル	0.2
20	トライファスト	ポリエステル	0.5
21	ソーラーフリー°ラス	ポリエステル	0.3
22	トライクール	ポリエステル	2.6
23	プラチナレーヨン	レーヨン/綿	8.2
24	エンジ°ェロシシルバ°ー	ポリエステル	0.4
25	通常(150d)	ポリエステル	0.5
26	極細(30d×5)	ポリエステル	0.5

3-2 試料布による衣服内の湿度・熱損失

図4に測定条件 30 °C 50 %RHにおける試料布の衣服内の湿度の測定結果を示す。快適域である湿度 60 %RH 以下となっているものは、低いものから NO.25, 26, 20, 16, 9であった。図5に同条件での

熱損失の結果を示す。熱損失が大きいほうが、熱を逃しやすいので夏の着用に対して快適性が高いと考えられる。図5より熱損失の大きいものは、NO.26, 25, 16, 22, 9であり、湿度が60%RH以下の快適域にあるものとほぼ一致した。これらの組成は、ポリエステルを用いたものが多いことから、ポリエステルが夏の着用時の快適性に優れていると思われる。

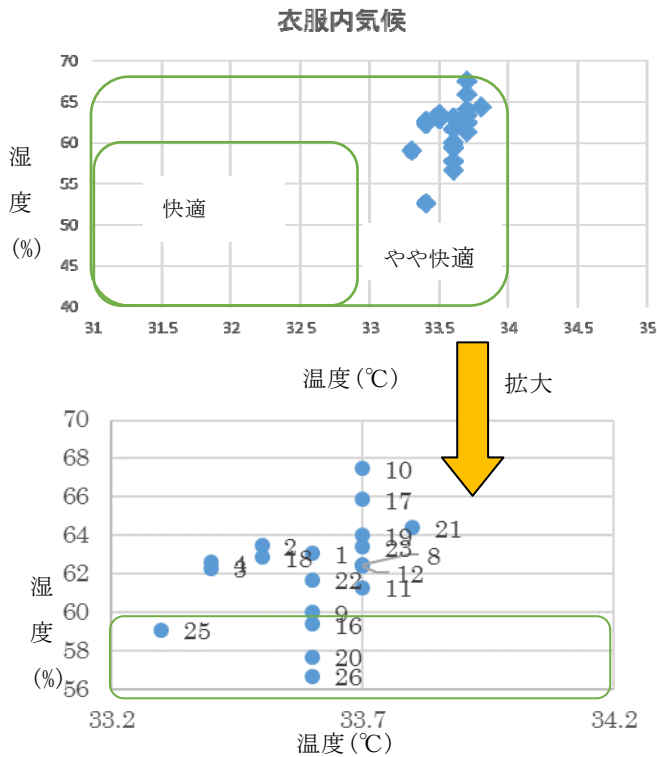


図4 衣服内気候 (湿度)

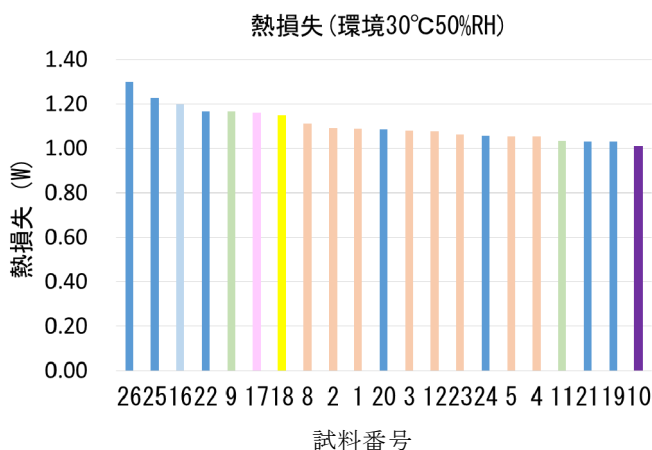


図5 熱損失

3-3 試作手袋の熱抵抗と熱板熱流束の測定

図6にサーマルマネキンによる手袋着用時の熱抵抗 (R_d) 及び図7にスキンモデルによる熱板熱流束 (W/m^2) の測定結果を示す。熱抵抗値は低いほど熱を放出しやすいといえる。しかし、測定の結果、大きな

差はみられなかった(図6)。また、衣服内気候(温度、湿度)は、全ての試作手袋(No.8, 9, 16, 26)が「やや快適域(33°C, 45%RH)」に属した。

試作手袋を測定条件20°C, 65%RHで10°C差の接触冷温感を測定した結果、全て q_{max} 値が約0.04となり、試料間で差が見られなかった。この結果からも、熱の移動に対しては、試作手袋の試料間に有意差がないと考えられる。

一方、スキンモデルによる熱板熱流束の測定では、ポリエステルを用いた No.16, NO.26 が他より大きい傾向がみられ(図7)、熱を放出しやすく、模擬皮膚に配した水分に対して、濡れからの回復が早いと考えられる。

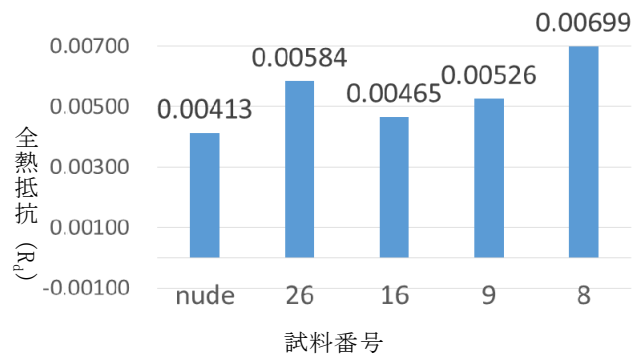


図6 着衣の全熱抵抗 (R_d)

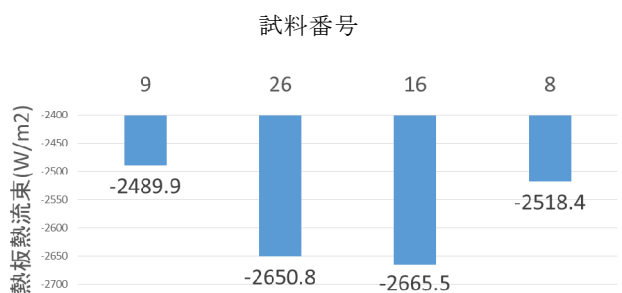


図7 スキンモデルシステムでの熱板熱流束 (W/m^2)

4 まとめ

本研究では、21種類の機能糸について衣服内気候の湿度と熱損失を測定し、4種類の糸を選別し夏用手袋の試作を行った。手袋着用時の快適性を調べるためにサーマルマネキン及びスキンモデルを用いて熱抵抗と熱板熱流束の測定を行った。熱の移動特性が関与する熱抵抗では、試料間に有意な差が見られなかったが、熱と水分の移動特性が関与する熱板熱流束では、ポリエステルを用いたものの値が高く、熱の移動が速

く行われていることから、発汗など水分が関与する環境下では、ポリエステルを用いることで快適性を高く保つことができる可能性が示唆された。

以上の結果から、目標とする「夏の暑さをしのぐ夏用手袋」は、繊維組成にポリエステルを配置することで、衣服内気候を快適に整え、発汗時にすばやく汗や熱を外に逃がす性質を備えることが期待できる。

5 文献

- 1) 原田隆司：繊維消費科学会誌，36 巻，1 号，pp. 24-30(1995)
- 2) 中橋，吉田：新しい衣服衛生著，pp. 79-81，南江堂(1990)

三池産石炭微細粉を顔料に用いたオリジナルクレヨンの開発

藤吉 国孝*1 國盛 麻衣佳*2,3 西川 一仁*4

Development of Original Crayon Used by Coal Fine Powder Mined at Miike

Kunitaka Fujiyoshi, Maika Kunimori and Kazuhito Nishikawa

三池炭鉱関連施設が世界遺産の構成資産となり、観光客が増加したことで土産物・PR製品のバリエーション拡大が求められていた。そこで、産（日本理化学工業）・学（東洋美術学校）・官（福岡県工業技術センター）・民（NPO 法人大牟田・荒尾炭鉱のまちファンクラブ）で連携し、三池産石炭を顔料に用いたオリジナルクレヨンを開発した。三池炭鉱で採掘された石炭を、ハンマー等で粗破碎後、自動乳鉢とボールミルを用いて微粉碎することで、平均粒子径10 μm以下に微細化することができた。この石炭微細粉を顔料として用い、パラフィンの主原料としたクレヨンを製作した。開発した石炭添加黒色クレヨンは、茶色、青色、赤色、黄色、白色と併せて、全6色のクレヨンセットとして商品化した。

1 はじめに

産業構造の転換やグローバリゼーションの影響により衰退した地方地域において、地域再生・活性化が急務とされている。福岡県南部に位置し旧産炭地である大牟田・三池地域においても、1960年代のエネルギー革命以降急激に衰退して1997年に閉山となり、地域再生は近年特に重要な課題である。

近代化を支えた旧産炭地には、濃密な歴史、文化、技術が蓄積されており、これらを活かして様々な活動を行った結果、平成27（2015）年7月8日、「明治日本の産業革命遺産」がユネスコ（国連教育科学文化機関）の世界文化遺産に登録された。これは、我が国が幕末から明治時代にかけて、西洋以外で初めて、かつ極めて短期間のうちに近代工業化を果たし、飛躍的な発展を遂げたことを示す施設群（8県11市23の構成資産）であり、燃料である石炭、それをもとに発展した製鉄と造船に焦点をあてていることが特徴である。その中で三池炭鉱関連施設（宮原坑、三池炭鉱専用鉄道敷跡、三池港）は、積極的な洋式採炭技術の導入により増産体制を確立し、製鉄、造船など日本の近代工業化をエネルギーの面で支えてきたものである。また、宮原坑や万田坑の坑口から炭鉱専用鉄道による石炭の輸送、三池港からの積み出しという一連の流れを把握することができ、更に、炭鉱産業景観が良好な状態で残って

いるという特徴を有している。

一方、三池炭鉱関連施設が世界遺産の構成資産となり、観光客が増加したことで土産物・PR製品のバリエーション拡大が求められていた。そこで、市民による自発的な炭鉱の歴史的文化的発信やまちづくり活動を行うことを活動理念としているNPO法人大牟田・荒尾炭鉱のまちファンクラブを中心に、石炭産業で栄えてきた街のイメージを色で表現した「大牟田のいろクレヨン」の開発に取り組んだ。

具体的には、NPO法人大牟田・荒尾炭鉱のまちファンクラブ内に三池炭鉱掘り出し隊を発足させて商品企画を行い、学校法人専門学校東洋美術学校デザイン研究会アクティが製品をデザインし、福岡県工業技術センターが石炭等の顔料の粉碎及び成分等各種分析を行い、日本理化学工業株式会社が「大牟田のいろクレヨン」の製品開発を行った。

日本理化学工業株式会社では、環境固形マーカー「キットパス」を製造販売している。「キットパス」は、口紅等に使用されるパラフィンを主原料としており、環境や体に優しいクレヨンである。また、紙類以外にも、黒板、ホワイトボードやガラスにもそのまま描くことができ、濡れた布で消すことができる。更に、水溶性であり水に溶かして絵具としても使用可能である、消しカスが出ない、ソフトな描き味で筆圧の弱い方でもすらすら描けるといった特徴があり、一般的なクレヨンとは差別化した商品である。そこで、顔料を石炭微細粉とし、そのほかの材料は「キットパス」と

*1 化学繊維研究所

*2 NPO法人大牟田・荒尾炭鉱のまちファンクラブ

*3 九州大学（現 小田原短期大学特任講師）

*4 日本理化学工業株式会社

同様にして、日本理化学工業株式会社にて黒色クレオンを製作した。

2 研究, 実験方法

2-1 大牟田・三池をイメージした「大牟田のいろクレヨン」の商品企画

三池炭鉱掘り出し隊は、三池港や宮原抗、宮浦石炭記念公園等の炭鉱関連遺産を巡り、見つけた色を画用紙に塗り、そのキャッチコピーを考えるという内容で、中学生及び一般市民対象のワークショップを実施した。その内容を集計し、(黒)石炭、(茶)宮浦抗の煙突、(青)世界とつながる三池港、(赤)今なお動く炭鉱電車、(黄)三池炭鉱のお月さん、(白)J化学工場、とキャッチフレーズを付けた、全6色のクレヨンセットの開発を企画した。日本理化学工業株式会社では、環境固形マーカー「キットパス」を製造販売しており、茶、青、赤、黄、白については、「キットパス」を転用するが、魅力のある商品として仕上げるため、黒色クレオンには実際に三池産の石炭微細粉を混ぜて製作することとした。そこで福岡県工業技術センターにて石炭の微粉碎方法を検討し、成分分析等を行うことによって安全性も確認することとした。

2-2 石炭の粉碎及び分析

2-2-1 試料

本研究で用いた石炭には、三池炭鉱で1970年頃採掘されたもの(図1(a))を、ハンマーで5 mm未満のサイズに粗破碎したもの(図1(b))を用いた。

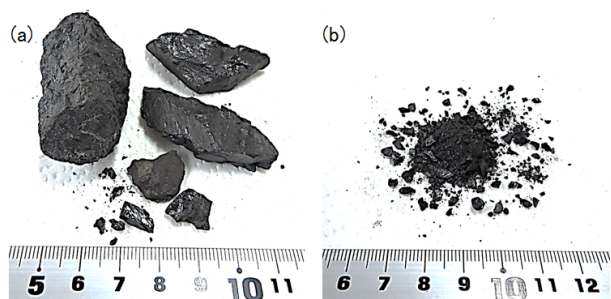


図1 石炭の外観写真 ((a)粗破碎前, (b)ハンマーによる粗破碎後)

2-2-2 自動乳鉢を用いた石炭の1次粉碎

粗破碎済みの石炭を石川工場製自動乳鉢第20号の磁器鉢に入れ、乳棒をモーターによって作動させてすり潰すことで、1次粉碎を行った。

2-2-3 ボールミルを用いた石炭の2次粉碎

1次粉碎済みの石炭は、ボールミルで処理することで2次粉碎を行った。具体的には、外径約165 mm、容量2 L (高さ約15 cm) のアルミ製円筒ポットミル中に、外径約1.5 cmの磁性ボールをポットミルの内容積の約半分まで入れ、自動乳鉢を用いて1次粉碎した石炭200 gと水400 g及び分散剤として市販の台所用中性洗剤0.5 gを投入した。その後、タナカテック製ボールミル架台RELD-1UTを用いて2次粉碎を行い(粉碎時間: 15 h, 30 h, 40 h)、石炭微細粉スラリーを作製した。なお、ボールミル処理時の回転数は、参考文献¹⁾から引用した式(1)を用いて算出した最適回転数である70 rpmとした。

$$\text{最適回転数} = \frac{37 - 3.3R}{\sqrt{R}} \quad (1)$$

2-2-4 示差熱・熱重量同時測定(TG/DTA)分析

自動乳鉢を用いて1次粉碎した石炭について、エスアイアイ・ナノテクノロジー製示差熱・熱重量同時測定装置TG/DTA EXSTAR6300を用いて、アルミナ粉末を参照物質とし、100 mL/minの酸素気流下、10 °C/minの昇温速度でTG/DTA測定分析を行った。

2-2-5 蛍光X線分析

自動乳鉢を用いて1次粉碎した石炭について、リガク製蛍光X線分析装置3270を用いて、ファンダメンタル・パラメータ法による半定量分析を行った。

2-2-6 粒度分布測定

ベックマン・コールター製レーザー回折式粒度分布測定装置LS230を用いて、石炭微細粉末スラリーの粒度分布及び平均粒子径の測定を行った。

2-2-7 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

アルミ箔上に石炭微細粉スラリーを滴下後乾燥させ、日立製作所製走査型電子顕微鏡(SEM) S-4800を用いて、石炭微細粉末の形状観察を行った。

2-3 石炭添加クレオンの作製及び評価

顔料を石炭微細粉末とし、その他の材料は「キットパス」と同様にパラフィンワックスを用い、日本理化学工業株式会社にて黒色クレオンを製作した。この際、石炭添加量を変えて石炭添加クレオンを製作し、成形性、書き味、消去性を評価した。

3 結果と考察

3-1 石炭粉砕方法の検討

日本理化学工業株式会社でキットパスを製作する場合、粒子径約10 μm の顔料を使用している。ハンマー等で3 mm未満まで粗破砕した石炭について、粒子径10 μm 以下に粉砕する方法について検討した。

まず、自動乳鉢を用いて石炭の粉砕を行い、粒度分布測定により、その平均粒子径を測定した。その結果、石炭は自動乳鉢による処理時間とともに微粒化し、3 hの粉砕で平均粒子径を23 μm まで粉砕できたものの、3 h以上処理しても平均粒子径に大きな変化は見られなかった。

そこで更に、ボールミルを用いた2次粉砕について検討した。その結果、15 h後には50 μm 以上の粗大粒子が粉砕されて平均粒子径は17 μm となり、30 h後には11 μm 、40 h後には6.7 μm まで微粒化することができた(図2)。なお、ボールミル40 h後の石炭粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)像を図3に示すが、直径数十 μm の粗大粒子もあるものの、数 μm の粒子も多く、概ね粒度分布計で測定した粒子径まで粉砕できているこ

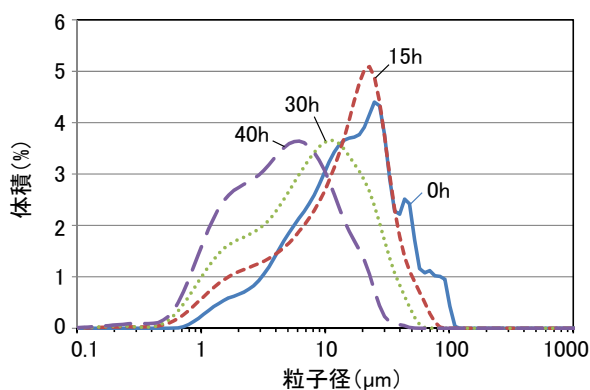


図2 ボールミル粉砕に伴う石炭粉末の粒度分布の変化

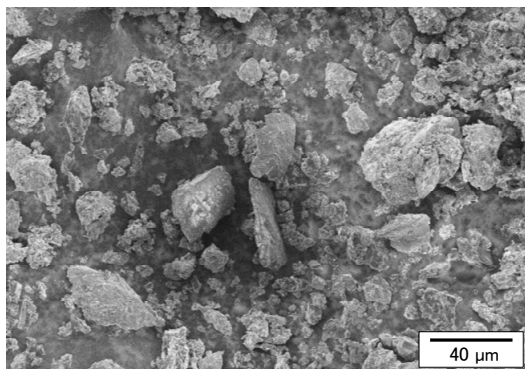


図3 ボールミル40 h粉砕後の石炭粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)像

とが確認できた。

3-2 石炭の成分分析

石炭を顔料としてクレヨンを開発するに際し、石炭中に有害元素が含まれていないかどうかについて検討した。石炭の主成分は無害の炭素であるが、まず試料中の炭素含有量について検討した。自動乳鉢を用いて1次粉砕した石炭について示差熱・熱重量同時測定(TG/DTA)分析を行った結果(図4)、100 $^{\circ}\text{C}$ までで吸着水の揮発に由来すると考えられる2.6%の重量減少が見られ、200~520 $^{\circ}\text{C}$ に炭素の燃焼に由来すると考えられる重量減少と発熱ピークが見られた。520 $^{\circ}\text{C}$ 以降はほぼ重量に変化は無く、1,000 $^{\circ}\text{C}$ における室温からの重量減少率は80.5%であった。

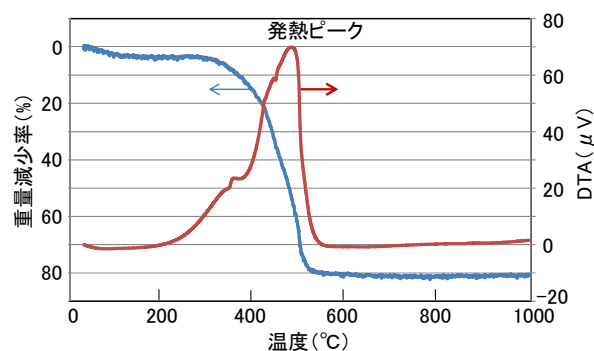


図4 石炭の示差熱・熱重量同時測定(TG/DTA)曲線

また、吸着水と炭素を除いた石炭中の約2割の成分分析を目的に、自動乳鉢を用いて1次粉砕した石炭の蛍光X線分析を行った。その結果、主成分として、ケイ素、アルミニウム、硫黄、カルシウムが検出され、そのほか微量成分として、チタン、鉄、マグネシウム、カリウム、リン、塩素が検出されたが、有害重金属等は検出されなかった。

3-3 クレヨンへの石炭添加量の検討

日本理化学工業株式会社にて、クレヨンへの石炭添加量について検討した。石炭の添加量を変えて黒色クレヨンを製作し、成形性、書き味、消去性について評価した。その結果、石炭10%、パラフィンワックス90%が最適であった。

3-4 石炭添加クレヨンの安全性評価

製作した石炭添加クレヨンについて、一般的な安全性試験として、ICP(誘導結合プラズマ)発光分光分析装置による分析を外部の第三者機関に委託した。その結果、溶解性重金属量は玩具の安全に関する欧州規格

(EN71 Part3:1995)の規格値以下であることが確認できた(表1)。

表1 石炭添加クレヨン of 欧州規格重金属試験結果

項目	規格値 (mg/kg)	試験結果 (mg/kg)
溶解性アンチモン	60以下	5未満
溶解性ヒ素	25以下	3未満
溶解性バリウム	1,000以下	50未満
溶解性カドミウム	75以下	5未満
溶解性クロム	60以下	5未満
溶解性鉛	90以下	5未満
溶解性水銀	60以下	5未満
溶解性セレン	500以下	50未満

4 まとめ

自動乳鉢とボールミルを用いて粉砕することで、石炭を平均粒子径10 μm以下に微粉砕することができた。この石炭微細粉を顔料として用い、パラフィンの主原料としたクレヨンを作成した。本クレヨンの安全性について評価したところ、溶解性重金属量は玩具の安全性に関する欧州規格(EN71 Part3:1995)の規格値以下であった。

開発した石炭添加黒色クレヨンは、茶色、青色、赤色、黄色、白色の市販「キットパス」と併せて、全6色の「大牟田のいろクレヨンセット」として商品化した(図5)。なお、商品化に際し、学校法人専門学校東洋美術学校デザイン研究会アクティがパッケージ等をデザインした。

このように、産(日本理化学工業株式会社)・学(学校法人専門学校東洋美術学校デザイン研究会アクティ)・官(福岡県工業技術センター)・民(NPO法人大牟田・荒尾炭鉱のまちファンクラブ)の連携により、デザイン性の高い地域固有の製品を開発することができた。



図5 商品化した「大牟田のいろクレヨンセット」の外観写真(左図:商品パッケージ,右図:クレヨン)

謝辞

本研究の実施に際し、有益なご助言、ご支援を賜りました、学校法人専門学校東洋美術学校デザイン研究会アクティの関係各位に深く感謝致します。

5 参考文献

- 1) T. C. Patton: 塗料の流動と顔料分散, pp. 202-222, 共立出版(1971)

高圧水素用シール材開発のための標準ゴムライブラリーの構築と水素ガス透過率評価

木村 太郎*¹ 野見山 加寿子*¹ 浦川 稔寛*¹ 内山 直行*¹ 齋田 真吾*¹

Building Standard Rubber Libraries Aiming for Development of O-ring for High-pressure Hydrogen and Evaluation of the Hydrogen Gas Transmission Rates

Taro Kimura, Kazuko Nomiyama, Toshihiro Urakawa, Naoyuki Uchiyama and Shingo Saita

燃料電池自動車の普及に伴い、水素ステーション等の高圧水素関連設備の整備が進められている。著者らは、高圧水素に対応した高耐久、高信頼性シール材（Oリング）の開発を行っている。この目的のために、水素がゴムに及ぼす影響を系統的に評価するための標準ゴムライブラリーを構築した。また、このゴムライブラリーを用いて、ゴム配合が水素透過率に与える影響について評価した。その結果、カーボンブラックやシリカといった補強材は、種類や粒径を問わず水素透過率を低下させ、可塑剤の添加は、水素透過率を大幅に増加させること等が明らかとなった。また、配合の変化に比べ、温度による変動幅が圧倒的に大きいことが示唆された。このように、標準ゴムライブラリーは各要素の水素に対する影響を把握するための効率的な手法となることが示された。

1 はじめに

2015年に燃料電池自動車が市場化されるに伴い、全国の水素ステーションの数は今後2020年に160箇所、2025年に320箇所まで増加される方針が示されている¹⁾。この水素ステーションの建設・稼働・維持においてシール材（Oリング）の役割が重要となっている。水素ステーションでは最大110 MPaの高圧がかかるうえに、設備により-40～180℃といった幅広い使用温度域が要求される。更には高圧水素特有のゴム材中への水素溶解による悪影響も相まって、Oリングの損耗が非常に速いという現実がある。Oリングの交換には配管の分解・メンテナンス作業が必要となるため、運用コストの増大を招くこととなる。

このような現状を鑑み、著者らは県内ゴム企業と連携して耐久性と耐水素性を備えた高圧水素用Oリングの開発を目指している。開発の過程において著者らは、標準ゴムライブラリーの構築を行った。通常の工業用ゴムはポリマー（生ゴム）、補強材（カーボンブラック、シリカ）、架橋剤・架橋助剤、その他老化防止剤、添加剤といった多数の成分が含まれた複雑な組成となっており、どの成分が水素の影響を受けているのか系統的な知見を得ることが困難である。そこで、比較的シンプルな組成で、特定成分を一定割合で変化させた

ゴムサンプルを多数試作し、ライブラリー化することを行った。この標準ゴムライブラリーを用いて、様々な力学的特性や水素に対する特性を評価することにより、耐水素用ゴムの開発を効率的に進めることが出来ると期待される。

本文では、作製した標準ゴムライブラリーについて水素透過率に係る測定を行い、各成分が及ぼす影響について検討を行ったので報告する。

2 研究、実験方法

2-1 標準ゴムライブラリーの作製

常温域でOリングに使用されることが多いNBR（ニトリルゴム）及び比較的低温域で使用されることが多いEPDM（エチレンプロピレンジエンゴム）について様々な配合のゴムサンプルを作製した。主な配合を表1、表2に示す。各成分をニーダー（森山製作所 DS1-5MHH-S）によって混練した後、ロールで更に混練、シート化した。これを熱プレス機と金型により、170℃で7～15分間加熱成形を行うことでサンプルを得た。

*1 化学繊維研究所

表1 NBR標準ゴムライブラリーの代表的な組成

組成	品名等	添加量 (phr)
ゴムコンパウンド	中高ニトリルゴム	100
補強材	カーボンブラック (シースト3、シースト9) 又は、シリカ (アエロジル 200、ニプシール VN3)	0~100
架橋剤	硫黄	0.3
架橋助剤等	CBS	1.5
	TMTD	1.5
	酸化亜鉛	5
	ステアリン酸	1
	老化防止剤	2
	その他	X

表2 EPDM標準ゴムライブラリーの代表的な組成

組成	品名等	添加量 (phr)
ゴムコンパウンド	エスブレン505	100
補強材	カーボンブラック (シースト3) 又は シリカ (アエロジル 200)	0~100
プロセスオイル	SUNPAR107	10
過酸化物架橋剤	パークミルD-40	10
架橋助剤等	TAIC	2
	酸化亜鉛	5
	ステアリン酸	1
	その他	X

2-2 水素ガス透過率測定

試験体は、先述のゴムサンプルをフィルム状 (厚み 200 μm~1.5 mm) に成形したものをを用いた。サンプル厚みは厚み計により各試験体につき6点測定し平均値とした。測定は、奈良県産業振興総合センターにおいてガス透過率測定装置 (GTRテック GTR-TUBE16-NIT) を用いて等圧法により行った²⁾。

3 結果及び考察

3-1 補強材の影響について

NBRに様々な補強材を添加したゴムサンプルを作製し、水素透過率に及ぼす補強材の添加効果について検討を行った (図1)。補強材としてはカーボンブラックとしてシースト3 (東海カーボン 平均粒径28 nm)、シースト9 (東海カーボン 平均粒径19 nm)、シリカとしてアエロジル200 (日本アエロジル 乾式シリカ)、ニプシールVN3 (東ソー・シリカ 湿式シリカ) を使用した。その結果、補強材の種類にかかわらず添加量

が増加するに従い水素透過率が一律に減少することが明らかとなった。また、測定温度を60℃とした場合は、23℃での測定結果に比べおよそ4~5倍の水素透過率を示すことが明らかとなった。

一般に透過係数 (透湿度係数) と拡散係数、溶解度係数は式1の関係にある。

$$\text{透過係数} = \text{溶解度係数} \times \text{拡散係数} \quad (1)$$

ゴムフィルムの表面に水素ガスを接触させると、水素は内部に溶解、拡散する。しかしながら、シリカのような無機粒子が表面に露出しているとその部分からは水素が侵入できないため、シリカ含有ゴムでは見かけ上の溶解度係数が減少し、ガス透過率が低下すると考えられる。

これに対し、カーボンブラックは水素を吸着することが知られており、カーボンブラックを補強材として用いると水素ガス透過率が増加すると予想された。しかしながら実際にはシリカ含有ゴムとほぼ同じ挙動を示した。この理由については不明であるが、カーボンブラックに一旦吸着した水素は、その親和性によりゴム中への再拡散が非常に遅いため、水素の透過にはほ

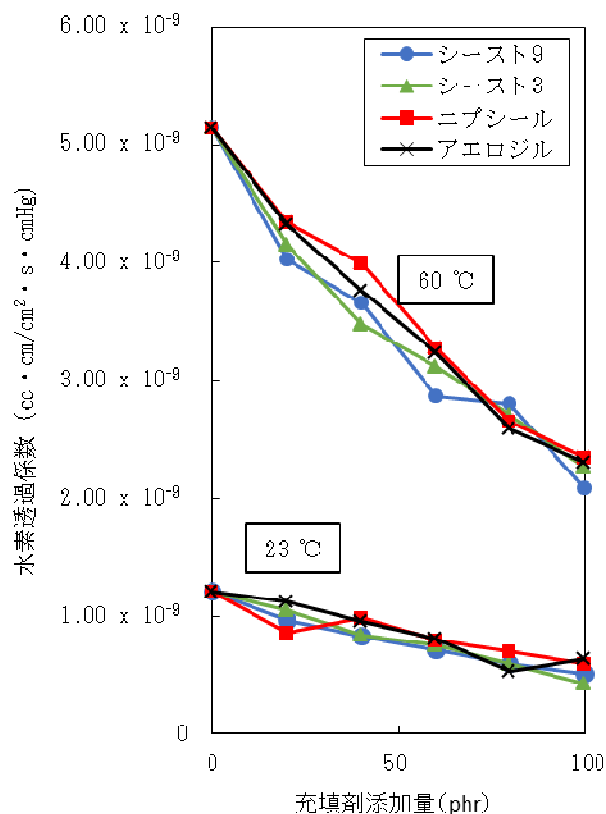


図1 NBRの水素透過率に及ぼす補強材の種類、量の影響. 測定温度: 23℃及び60℃.

とんど寄与しないためではないかと推測している。シリカとカーボンブラックという全く特性の異なる補強材が、水素ガス透過率においてはほとんど変わらない挙動を示すことは興味深い結果と言える。

3-2 カップリング剤等の影響について

一般にシリカは親水性であるため、ゴムポリマーとの架橋が十分形成されない場合がある。そこで、カップリング剤を添加し、ゴムポリマーとの架橋を促進することが行われる。また、活性化剤はシリカ表面の酸性度を低減することで架橋を促進する。このカップリング剤（カブラス2）と活性化剤（トリエタノールアミン）の添加による水素透過率の変化について検討を行った（表3）。これによるとカップリング剤と活性化剤を加えることにより水素透過率が20%程度低下することが明らかとなった。これは、架橋密度が高まることでポリマー鎖の振動が抑制され、ゴム中に溶解した水素の拡散速度が低下するためと推測される。

表3 NBRにおけるカップリング剤添加の効果

サンプル No	略称	水素透過係数 (cc・cm/cm ² ・s・cmHg)	
		23℃	60℃
N1	N-AER40	1.21 × 10 ⁻⁹	5.14 × 10 ⁻⁹
N2	N-AER40+KAP	9.67 × 10 ⁻¹⁰	4.02 × 10 ⁻⁹
N3	N-AER60	8.26 × 10 ⁻¹⁰	3.65 × 10 ⁻⁹
N4	N-AER60+KAP	7.11 × 10 ⁻¹⁰	2.87 × 10 ⁻⁹

N1：NBRにアエロジル40 phr添加した標準ゴム

N2：N1にカブラス2（カップリング剤）3.2 phr，トリエタノールアミン2.0 phrを添加

N3：NBRにアエロジル60 phr添加した標準ゴム

N4：N3にカブラス2，3.2 phr，トリエタノールアミン3.0phrを添加

3-3 可塑剤の影響について

ゴムの耐寒特性を改善するために可塑剤の添加が行われる。可塑剤の添加によりゴムのガラス転移点が低下し低温でもゴム弾性を保つことが可能となる。この可塑剤（DOA）の添加が水素透過率に及ぼす影響について検討した（表4，表5）。これによると可塑剤の添加により水素透過率が大幅に上昇することが明らかとなった。特にNBR系では最大10倍近く透過率が上昇した。可塑剤は液体であるため、ゴム中でも分子運動が早く、水素の拡散速度を速めるためと考えられる。

表4 NBRにおける可塑剤添加の効果

サンプル No	略称	水素透過係数 (cc・cm/cm ² ・s・cmHg)	
		23℃	60℃
N3	N-AER60	3.36 × 10 ⁻¹⁰	1.83 × 10 ⁻⁹
N5	N-AER60+DOA20	1.30 × 10 ⁻⁹	5.86 × 10 ⁻⁹
N6	N-AER60+DOA40	2.27 × 10 ⁻⁹	8.98 × 10 ⁻⁹
N7	N-AER60+DOA60	3.23 × 10 ⁻⁹	1.17 × 10 ⁻⁸

N3：NBRにアエロジル60 phr添加した標準ゴム

N5：N3に可塑剤（DOA）20 phrを添加

N6：N3に可塑剤（DOA）40 phrを添加

N7：N3に可塑剤（DOA）60 phrを添加

表5 EPDMにおける可塑剤添加の効果

サンプル No	略称	水素透過係数 (cc・cm/cm ² ・s・cmHg)	
		23℃	60℃
E1	E-AER100	2.25 × 10 ⁻⁹	8.15 × 10 ⁻⁹
E2	E-AER100+DOA20	3.34 × 10 ⁻⁹	1.27 × 10 ⁻⁸
E3	E-AER100+DOA40	4.36 × 10 ⁻⁹	1.60 × 10 ⁻⁸
E4	E-AER100+DOA60	5.27 × 10 ⁻⁹	1.78 × 10 ⁻⁸
E5	E-CB100	1.77 × 10 ⁻⁹	7.82 × 10 ⁻⁹
E6	E-CB100+DOA40	3.69 × 10 ⁻⁹	1.36 × 10 ⁻⁸

E1：EPDMにアエロジル100 phr添加した標準ゴム

E2：E1に可塑剤（DOA）20 phrを添加

E3：E1に可塑剤（DOA）40 phrを添加

E4：E1に可塑剤（DOA）60 phrを添加

E5：EPDMにカーボンブラック（シースト3）100 phr添加した標準ゴム

E6：E5に可塑剤（DOA）40 phrを添加

3-4 温度依存性について

水素透過率の温度依存性について検討を行った。図2aにNBR（アエロジル60 phr）に可塑剤を添加した系、図2bにEPDM（アエロジル100 phr）に可塑剤を添加した系、図2cにEPDM（カーボンブラック100 phr）に可塑剤を添加した系、についての結果をそれぞれ示す。これによると、いずれも温度上昇により水素透過率は急激に上昇し、100℃では-20℃の数10～100倍程度の透過率を示すことが明らかとなった。これは温度上昇により、ゴムの分子鎖運動が激しくなることで水素の拡散速度が速くなるためである。先述のように、可塑剤を添加することで透過率が上昇することが示された。低温領域でも高温領域でも可塑剤の有無での透過率の差は比率としては大差ない。しかしながら、高温側は全体的に透過率の値が大きくなるために、顕著な差となることが分かる。

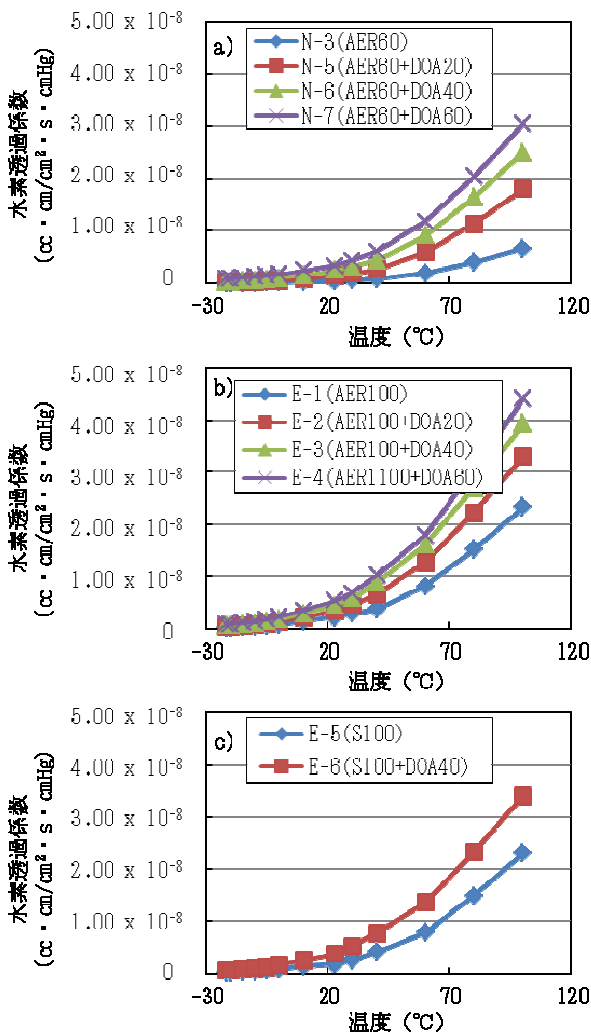


図2 水素透過率の温度依存性

- a) NBR/アエロジル
- b) EPDM/アエロジル, DOA: 0, 20, 40, 60 phr
- c) EPDM/カーボンブラック, DOA: 0, 40 phr

4 まとめ

本文では、高圧水素対応Oリングの開発を念頭に、標準ゴムライブラリーの構築、各種配合ゴムの水素透過率評価について報告した。標準ゴムライブラリーは今回試験に供したサンプルも含めNBR70種、EPDM60種以上に達しており今後も拡充予定である。また、今回報告した水素透過率以外にも、標準ゴムライブラリーを用いて、物性試験、低温・高温特性、高圧水素曝露試験等を行っており、ゴム配合/力学的物性/耐水素特性の関連を効率よく理解するために役立っている。

また、高圧水素用Oリングを開発するにあたり、ゴム中の水素透過はしばしば議論される課題である。一般に、Oリングの漏れはOリングとOリング溝間の隙間

から起こることを想定している。しかしながら、高圧水素の場合はゴム中への水素の溶解量が無視できない程度に大きいため、ゴム中を透過して水素が漏れる場合を想定しなくてはならないのではないかという懸念があった。また、水素透過率に大きな影響を与える成分があれば、耐水素ゴムの配合設計に配慮をする必要がある。

今回の標準ゴムライブラリーの水素透過率測定によると、①補強剤の添加により水素透過率は減少するが、その度合いは補強材の種類や粒径にはあまり影響を受けない。②カップリング剤などで架橋密度を向上させると若干透過率は減少するが、液体状の可塑剤の添加は大幅に透過率を増大させる。③温度変化は、ゴム配合の違いに比べて圧倒的に大きな影響を与える。ということが明らかとなった。一般的なゴムの水素透過率は古くから測られているが³⁾、標準ゴムライブラリーを用いることで各配合成分影響について効率的に知見を得ることが出来た。

5 謝辞

水素透過率測定に際してご指導いただきました奈良県産業振興総合センターの植村 哲統主任研究員、西村 晃司主任技師に感謝致します。

6 参考文献

- 1) 経済産業省：燃料電池・水素技術開発ロードマップ (2016)
<http://www.meti.go.jp/press/2015/03/2016032209/20160322009-c.pdf>
- 2) 安田武夫：プラスチック 51(6), pp. 119-127 (2000)
- 3) 山田準吉：日本化学会編産業化学シリーズ ゴム, pp. 141-143, 大日本図書 (1968)

家具製造に伴い発生する無垢端材の有効活用のための研究開発

石川 弘之*1 西村 博之*1 楠本 幸裕*1

Research and Development for Effective Use of Pure Listing Occurs with Production of Furniture

Hiroyuki Ishikawa, Hiroyuki Nishimura and Yukihiro Kusumoto

大川地域の無垢材を取り扱う家具メーカーでは、主に部材を加工する際に生じる端材の一部は形状等の特徴から加工できずやむを得なく廃棄されている。そこで本研究では、端材の有効活用を目的とし端材の加工法の開発および端材を用いた小物製品の検討を行った。端材の特徴を調査し、定形的な矩形の形状に加工できる固定治具を製作し、固定治具と木工工作機械を用いて、安定して端材を加工できる方法を開発した。続いて、乳幼児を対象とする人間工学技術を採用して付加価値を高めた、加工後の端材から製作する木製のカトラリー等の食具の開発に取り組んだ。乳幼児の食事の様子を観察し、食事を補助しマナーの習得を促すことができると考えられる食器やカトラリー等の食具の検討および提案を行った。

1 はじめに

家具製造時に発生する木材等の木質材料の端材は、その一部は家具の部材等に再利用されるが、残りの多くは産業廃棄物として処理されている。また、昨今はウォールナット材やオーク材といった高級な樹種の無垢材を用いた家具が人気を集めている。これらの材料は高価格かつ希少性も高いため、端材も家具の部材や雑貨などの小物製品に積極的に再利用されている。しかし、加工して再利用する上で必要となるサイズや形状の基準を満たさない端材は、やむを得なく廃棄されているのが現状である。

大川市役所はおおかわセールス課を新設し、全国各地で市の広報活動を積極的に行っているが、小物製品のバリエーションを増やして広報活動に利用したい意向がある。また、小物製品は店舗内の滞在時間を増やすだけでなく、手軽に企業イメージを広報する上でも重用される。よって、小物製品を取り扱う大川地域の家具メーカーにおいて、これまで主要な取引先であった全国チェーンの家具量販店だけではなく、小物製品を取り扱うインテリアショップ等の小規模店舗との取引も増加傾向である。このように、高級な樹種の木材を用いた小物製品に対するニーズは高まりつつあるが、大川地域で小物製品を製造している企業は少ない。

そこで、本研究は無垢材の端材（以下端材）を用い、人間工学技術を採用して付加価値を高めた木製の小

物製品の開発を行うことを目的とした。将来的には、本研究の成果が活かされ、端材が有効活用される流れ（図1）が構築されることを展望している。本報では、端材を、小物製品を製作する上で必要となる長さや幅等が整った定形的な矩形の形状に加工する技術の開発と、人間工学的な技術を採用して付加価値を高めた木製小物製品の開発に関する内容を報告する。



図1 端材の有効活用における本研究の位置付け

2 方法

2-1 端材の調査

端材の特徴を確認するため、2016年7月から10月にかけて大川地域において無垢材を取り扱う家具メーカー計9社を対象に、端材の調査を行った。端材となる社内基準等を聞き取り、端材の形状等の特徴を調べた。また、現在の端材の活用状況や、端材固定治具を用いた加工方法、木製小物製品に対しての意見を聴取した。

*1 インテリア研究所

2-2 端材の加工法の検討

端材は、反りや節があるなどの特徴があるが、具体的に各メーカーがどのような基準で端材として処理しているのか、加えて端材の再利用や雑貨の製作、将来的な再利用の可能性等といった点を調査した。また、調査結果を元に、複数の端材を固定する治具の製作および、木工工作機械を用いた加工技術の検討を行った。

2-3 人間工学技術を採り入れた木製小物製品の開発

端材を用いた木製の小物製品は市場に数多く存在している。これらの製品との差別化を図るため、人間工学技術を採り入れ付加価値を高めた小物製品を開発することとした。そこで、比較的高価格でも市場に受け入れられると思われる乳幼児・子供をターゲットとしたカトラリー等の木製小物製品の検討を行った。2017年3月に県内の認定こども園を訪問し、乳幼児の食事場面を調査することで、必要となるカトラリー等の食具の条件等を検討した。

3 結果と考察

3-1 無垢端材の調査結果

家具メーカーにおける調査において、計79個の矩形の端材を収集した。厚み32 mmと35~38 mmの端材について、木の繊維方向を長さとした幅を図2、図3に示す。

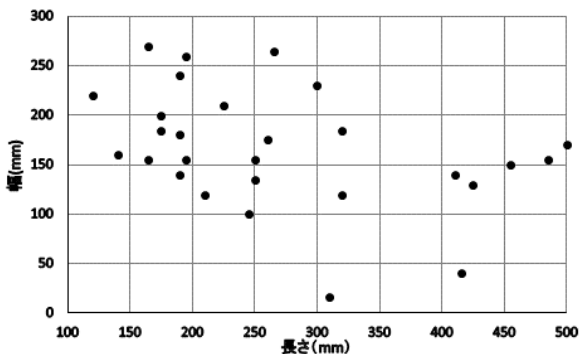


図2 厚み32 mmの端材の長さ と 幅

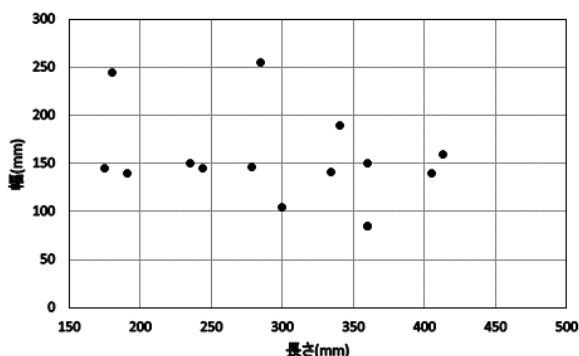


図3 厚み35~38 mmの端材の長さ と 幅

大川地域の家具メーカーでは、25 mm、32 mm、38 mm厚の無垢材の挽き板が主に使用されており、調査した端材においても32 mm、35 mm厚の割合が高かった。また、長さが概ね300 mm以下で自動鉋盤を用いた平面の切削加工が不可能なものや、節や割れ等の特徴を有するものが多かった。また、調査を行った各社に共通して端材の処理について問題意識を持っていた。そして、端材を固定する治具を用いた加工技術に興味を持つメーカーや、将来的に小物製品の開発を視野に入れているメーカーも存在した。家具メーカーの、端材と小物製品に対する考え方等について図4に示す。

	現状			端材活用の可能性	
	端材の再加工	雑貨製作	端材の主な用途	治具を用いた端材の再加工	端材を用いた雑貨の製作
A社	○	×	・いすの隅木 ・蔵舎の床	○	×
B社	○	×	・燃料(薪)	○	○
C社	○	×	・ソファの脚 ・いすの笠木	×	×
D社	○	×	・ソファの脚 ・いすの隅木	×	×
E社	○	△	・横接ぎ天板	○	○
F社	○	×	・いすの隅木 ・ベッドの棧木	○	×
G社	-	○	-	-	-
H社	○	○	・小物製品の一部	○	○
I社	-	○	-	-	-

図4 調査対象9社の端材に関する現状と将来の展望

3-2 無垢端材固定治具の製作

端材の調査結果を元に、真空発生器を介して圧縮空気から真空をつくる真空吸着ユニットを用い、最大3つまで同時に固定・加工可能な治具を製作した(図5)。固定治具は、可搬性を考慮し全長は800 mm以下、短辺側が200 mm以下の端材を3つ同時に固定可能、真空吸着技術を用いることで治具への端材の脱着が比較的容易に可能といった形状的・機能的特徴を持つ。また、固定治具と一般的な木工工作機械(パネルソーと手押し鉋盤)を用いて、端材を定形的な矩形の形状にする加工方法について検討した(図6)。

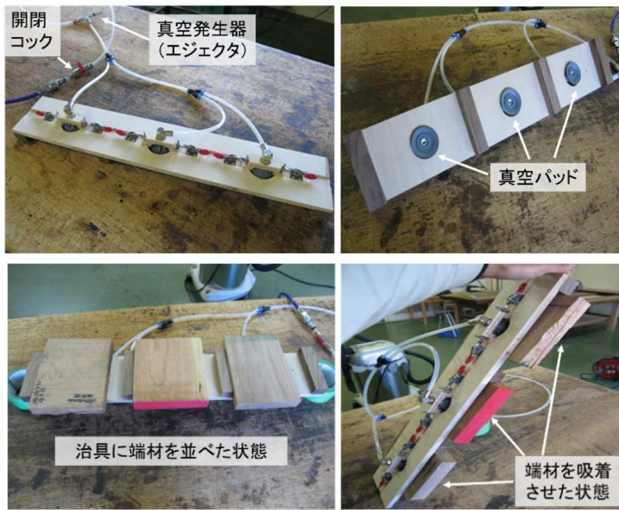


図5 端材を固定する治具

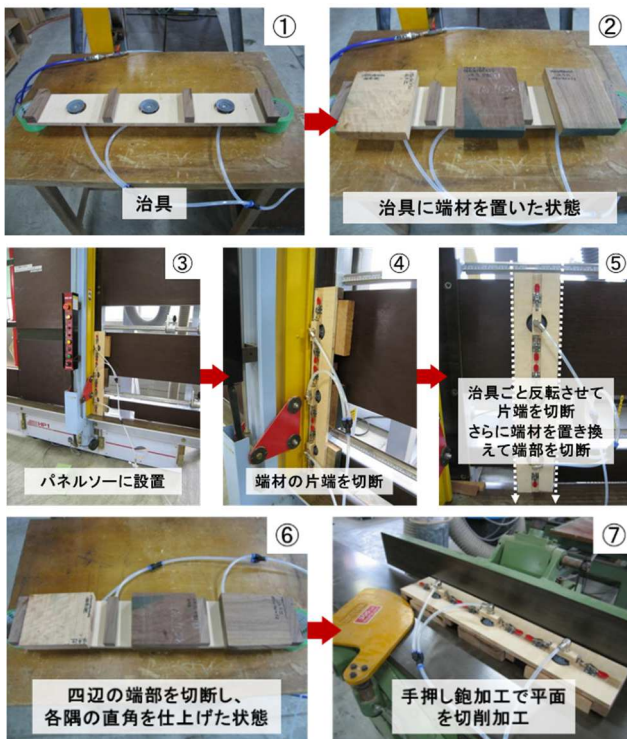


図6 木工機械と固定治具を用いた端材の加工方法

上記の加工手順により3つの端材を定形的な矩形の形状に加工した結果、厚みがほぼ同一の端材であれば、3点の端材を同時に加工できることを確認した(図7)。また、長さが300 mmに満たない端材も、当該方法で加工することで、隣接する各平面が直角に交わる矩形の形状に加工することができた。

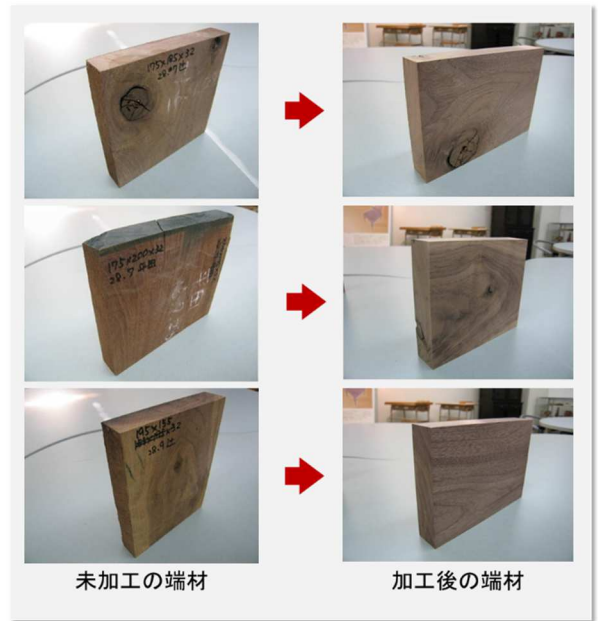


図7 加工前後の端材の比較

3-3 人工工学技術を取り入れた木製小物製品の開発

乳幼児・子供向けの食具に求められる要素を抽出することを目的として、県内の認定こども園を訪問し、園児の食事の場を観察した。また、食事を補助する保育士に対して、園児の食事に関する事項についての聞き取り調査も実施した。観察の結果、以下a~cの特徴が確認された。

- a 箸を把持したままでの食事や会話(図8)
- b 内側に親指を入れる茶碗の持ち方(図9)
- c 食器類が正しい配膳位置に置かれていない(図10)



図8 箸を把持したままでの食事や会話を行う様子



図9 茶碗の内側に親指を入れる持ち方の様子



図10 食器が正しい配膳位置に置かれていない様子

調査に協力を得た認定こども園は、3歳児クラス以上は基本的に箸を用いていた。食事中は常に利き手で箸を把持しており、箸を把持した状態で隣席の園児との会話や、食器の持ち替えを行う様子が頻繁に観察された。箸置きなど、箸を一旦休める食具を用いることで、食事のマナーの習得ができると考えられる。

調査対象となった4歳児の平均の手指長は43 mm¹⁾で、市販されている幼児向けの茶碗の口径は多くが110 mm程度である。一方、成人男性の茶碗の径に対して平均の手指長は約71 mmで、諸説あるが茶碗の平均的な口径は120 mmである。このことから、幼児向け茶碗の口径は手のサイズに対して大きいと考えられる。また、茶碗は、樹脂製で側面の形状や縁の形状は衛生面を考慮して洗浄し易いよう凹凸をできるだけ少なくした平滑な形状となっているため、幼児が把持する際に滑りやすい形状である。食具を持たないもう一方の手が食器を支えることが、食具に食物をのせる上で有効に作用している²⁾との報告もある。よって、茶碗の側面に対する手指との把持性を高める形状や、縁に把持を目的とした木製の取っ手等を付与することで茶碗を把持

し易くなると考えられる。

和食においては、食器の正しい配膳位置が決められており、主食や一汁は身体側に置き、主菜等は身体から遠い位置に置くとされている。正しい配膳位置への食器の配置を促す食具を用い、日常的に使用することで、食器を正しく置く習慣が身に付くと考えられる。

日本の食文化は、箸特有の「はさむ」機能に応じて箸が使い易いように調理や食器が選定され、配膳やマナーが形成・伝承されてきたと言われる³⁾。日本は乳児から幼児期にかけて、スプーンやフォークといったものから、箸へと使用する食具が移行する食文化圏である。当該こども園においても2歳児クラスまではスプーンを用いていた。使用する食具の移行に伴い、正しい箸の使い方や食器の配膳位置等、食事に関するマナーの習得は重要であると考えられ、それをサポートする食具の必要性は高いと考えられる。

4 まとめ

本研究では、端材を定形的な矩形の形状に加工する方法の開発及び、人間工学的側面から機能を検討し付加価値を高めた木製の小物製品の開発を行った。その結果、複数の端材を固定する治具と、固定治具と一般的な木工工作機械を用いた加工方法を検討・開発した。当該加工方法を用いて端材を加工した結果、隣接する各平面が直角に交わる矩形の形状に加工可能であることを確認した。また、乳幼児向けの食具の開発を目的とし、開発のヒントを得るべく幼児の食事場面を観察した。その結果、茶碗の把持をサポートする食具や、箸を置くことや、食器を正しく配膳するといった食事のマナー習得に関連する開発要素を得た。

今後は、家具メーカーの製造現場において固定治具の評価を行い、更なるハンドリング性の向上を図る。また、木製の食具については、幼児を対象として人間工学的手法を用いた実験を行い、使用性を検証する予定である。

5 参考文献

- 1) 村上徹：子どものからだ図鑑，pp. 56-57(2013)
- 2) 酒井治子：山梨県立女子短大紀要，第34号，pp. 143-152(2001)
- 3) 伊与田治子，足立己幸：小児保健研究，第57巻，pp. 529-539(1998)

不燃薬剤の材内分布に関する研究(第3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: 追加検討 -

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 (III)

- Nondestructive Evaluation by Microfocus X-ray CT : Further Studies -

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、本方法における密度または樹種の影響についてスギ、ヒノキ、ブナ及びハードメープルを対象に検討した。その結果、各樹種は薬剤量と輝度値が比例関係であるが、これらの近似直線の傾きは異なり、密度または樹種の影響を受ける可能性が示された。また、本方法の精度を確認するため、解析値と定量値の比較を行った。両値は試験体の各区画において同様の傾向を示した。そこで更に詳細に難燃剤の分布を観察したところ、本実験に用いた試験体の厚さ方向で木裏側に多くの難燃剤が存在するなどこれまでより詳細な品質の不均一性が観察できた。

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」という）の開発を目指している。しかしながら難燃処理木材は、製品内の箇所により難燃性能がばらつく可能性があるため、難燃剤の材内分布を評価できる管理方法の開発が必要である。そのため、これまで非破壊測定装置であるマイクロフォーカスX線CT装置を用いて難燃剤の材内分布を測定する方法を検討してきた^{1), 2)}。前報²⁾では、試験体に含有する薬剤量と本装置の測定によって得られる輝度値は比例関係であることを示し、試験体の区画内の具体的な薬剤量を幅方向及び長さ方向について表現した。しかしながら、本方法において密度及び樹種などの木材自体の条件が解析値に与える影響については確認していなかった。

そこで本研究では、密度の異なるスギ試験体及びスギ以外の樹種を用いて測定を行い、輝度値に対するこれらの影響について検討を行った（実験①）。更に、本方法の精度を確認するため、板状のスギ試験体を対象にして、本方法を用いて各区画内に含有する薬剤量を解析した後、試験体を当該の区画に切断し難燃剤を水に溶脱させることで各区画に含有する薬剤量を定量

し、この解析値と定量値を比較した（実験②）。区画の設定については、薬剤量の分布が厚さ方向にもばらつき、燃焼性に影響を与える可能性が考えられることから、これまでの幅方向及び長さ方向に加えて厚さ方向にも行った。

2 実験方法

2-1 含浸処理

実験①②ともに供試薬剤は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。試験片を難燃剤希釈液に浸漬し、減圧加圧法により含浸処理を行った。風乾後、60℃の乾燥器中で恒量まで乾燥した。

2-2 撮影条件及び輝度値の解析

実験①②ともに含浸処理前後において、試験体をマイクロフォーカスX線CT装置（ニコン製MCT225K）を用いて撮影した。撮影条件とその後の輝度値の解析は前報²⁾と同様とした。

2-3 木材自体の影響の検証(実験①)

本方法における木材自体の影響を検証するために、表1に示す密度の異なるスギ及びスギ以外の樹種の板材（幅100×長さ150×厚さ20 mm）から図1のように15個のブロックを切り出し、それぞれ異なる濃度の難燃剤希釈液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。難燃剤希釈液は、蒸留水で5段階の

*1 インテリア研究所
*2 機械電子研究所
*3 九州大学

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。各試験体の薬剤量に相当する輝度値はマイクロフォーカスX線CT装置の測定で得られたスライス画像を用いて算出した。この輝度値は前報²⁾と同様に、板の厚さ方向の連続したスライス画像を対象に、画像解析ソフトを用いて解析した平均輝度値と総画素数を乗じた値を積算し、含浸処理後の積算値から含浸処理前の積算値を差し引くことにより算出した。なお各試験体の薬剤量については含浸処理前後の重量の差より求めた。

表1 試験体で用いた木材の種類（実験①）

試験体	全乾密度 (g/cm ³)
スギ①	0.30
スギ②	0.35
スギ③	0.39
ヒノキ	0.39
ブナ	0.73
ハードメープル	0.75

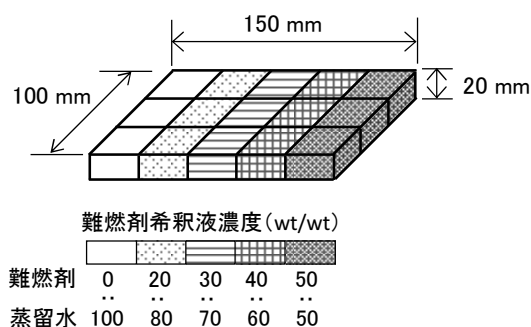


図1 試験体寸法と難燃剤処理濃度（実験①）

2-4 薬剤量の解析値と定量値の比較（実験②）

本方法の精度を確認するため、スギの板目材（幅100×長さ150×厚さ20 mm）に難燃剤希釈液（難燃剤：蒸留水の重量比，50：50）を浸し乾燥して作製した試験体を用いて、任意の区画内の薬剤量の解析値と難燃剤を溶脱させて求めた定量値の比較を行った。マイクロフォーカスX線CT装置の測定で得られたスライス画像を用いて、任意の区画を設定し、各区画の薬剤量に相当する輝度値を2-3と同様の方法で求め、これを解析値とした。区画設定は薬剤量の分布が厚さ方向にもばらつき、可燃性に影響を与える可能性が考えられることから、これまでの幅方向及び長さ方向に加

えて厚さ方向にも区画を行い、幅方向を3つ、長さ方向を5つ、厚さ方向を2つに等分割して30区画とした。解析後、各区画に含まれる薬剤量を定量するために、試験体を設定した各区画に倣って帯鋸で切断し小片を作製した。上川³⁾の方法を参考に、減圧加圧により小片に水を含浸し、水を交換しながら10日間をかけて難燃剤を溶脱させた。乾燥後、溶脱前後の重量差を薬剤量の定量値とした。

3 結果及び考察

3-1 木材自体の影響（実験①）

本方法における木材自体の影響を見るために、まず含浸処理前の試験体について検討した。図2に含浸処理前の密度と木材の輝度値の関係を示す。6試験体はほぼ同一の直線上にあることが確認できた。このことから、含浸処理前では輝度値は密度に比例し、樹種の違いによる顕著な影響は見られないことが確認できた。

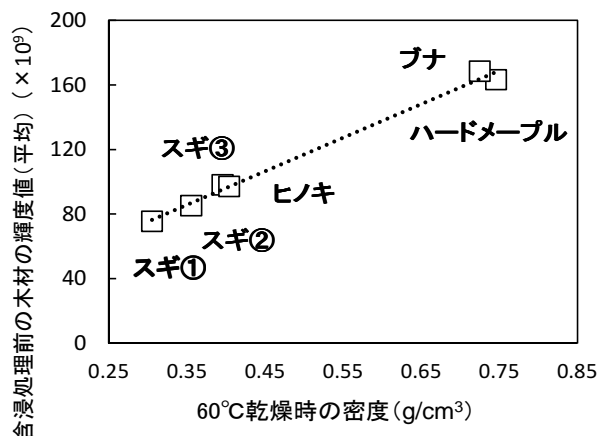


図2 含浸処理前の密度と木材の輝度値の関係

次に含浸処理後の試験体について検討した。薬剤量と輝度値の関係を図3及び図4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0.985～0.998であり、本実験に用いたすべての試験体において、薬剤量と輝度値の比例関係が示された。ところが各近似直線を比較すると、密度が近いスギ①～③及びヒノキ、これらより密度が高いブナ及びハードメープルの2つのグループに大別でき、それぞれ近似直線はほぼ重なった。本方法は計算過程で含浸処理後の積算値から含浸処理前の積算値を差し引くことにより算出しているので木材自体の輝度値は相殺される²⁾と考えていたが、本実験の結果では樹種または密度により輝度値が影響

を受ける可能性が示された。一方、前述のように、含浸処理前では樹種の違いによる顕著な影響は見られていない。これらの理由については今後検討する必要がある。一方、スギの全乾比重は0.27~0.41（平均値0.35）であるので⁴⁾、本実験で用いたスギ①~③は低密度~高密度となる。よって本方法においてスギを用いる場合、密度による影響は考慮する必要はあまりないと考えられる。

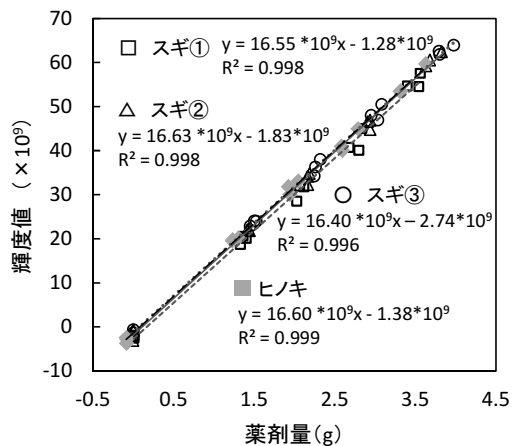


図3 薬剤量と輝度値の関係（スギ①~③，ヒノキ）

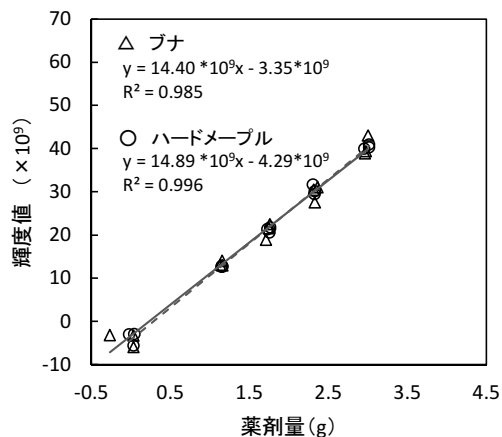


図4 薬剤量と輝度値の関係
(ブナ，ハードメープル)

3-2 薬剤量の解析値と定量値の関係

図5に本方法で解析した薬剤量と定量した薬剤量の比較を示す。木表側及び木裏側において解析値と定量値は同様の傾向を示し、両値の差は0.64-0.22 gの範囲であった。これらの結果より本方法の精度を示すことができたと考えられる。更に、試験体の切断加工による測定ロスを考慮する、切断加工の精度を上げるこ

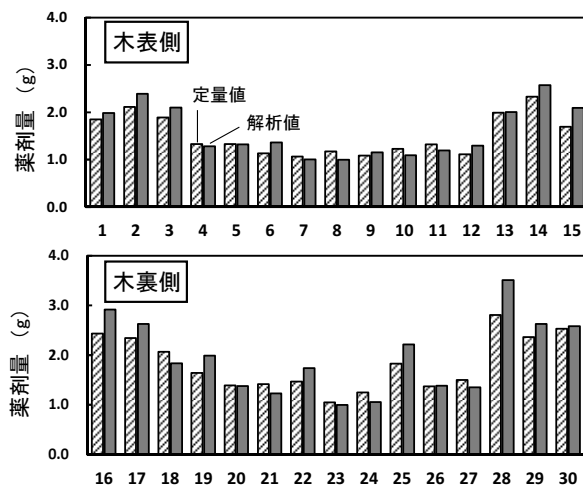
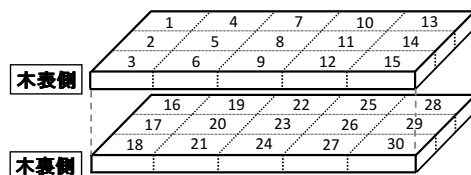


図5 解析した薬剤量と定量した薬剤量の比較
(小片及び区画の位置は上図の番号に対応)

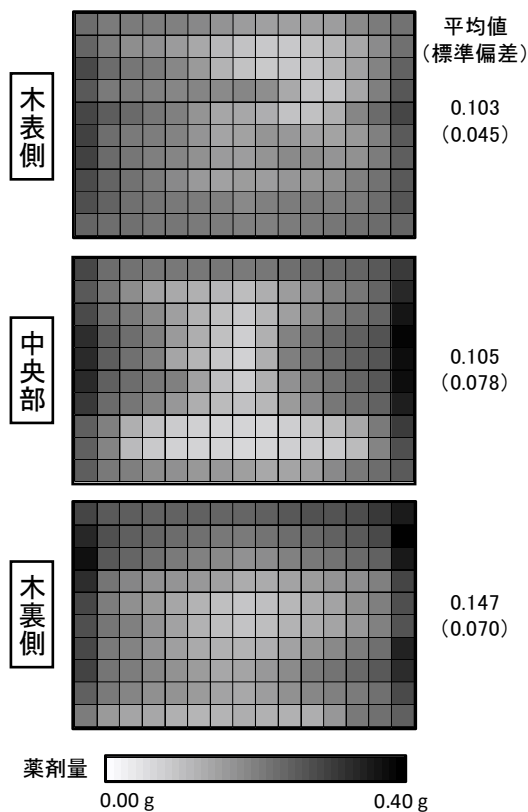


図6 解析した難燃剤の材内分布（900区画）

とができれば、両値はより近くなると考えられる。

ここで、同一試験体を対象にX線CT装置による測定結果を用いて更に詳しい難燃剤の分布を見ることを試みた。区画設定は幅方向を10つ、長さ方向を15つ、厚

さ方向を3つに等分割して450区画として解析した。その結果を用いて表現した難燃剤の材内分布を図6に示す。前報²⁾より区画を増やすとともに幅方向と長さ方向だけであった表現に厚さ方向を加えることにより、詳細な材内分布が表現できた。厚さ方向の薬剤量の平均値は木裏側>中央部>木表側となり、木裏側により多くの薬剤量が含有することが分かった。このことはコーンカロリメータによる燃焼性試験において、木表か木裏のどちら側で試験を行うかで燃焼性試験の評価に影響を与える可能性が考えられる。また中央部は最もバラツキが大きく、特に図の中心部及び少し下方側に薬剤量が低い区画が多くあることが分り、燃焼性試験において板の表裏だけでなく内部の薬剤量分布も影響する可能性が考えられる。

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ける密度または樹種の影響について検討した。本実験に用いたすべての試験体において、薬剤量と輝度値に比例関係があることが示されたが、これらの近似直線の傾きは「スギ、ヒノキ」と「ブナ、ハードメープル」で異なる傾向であった。このことは密度または樹種の影響を受ける可能性を示すと考えられる。また、本方法の精度を確認するため、解析値と定量値の比較を行ったところ、両値は試験体の各区画において同様の傾向を示した。そこで本方法を用いて更に詳細に難燃剤の分布を観察したところ、厚さ方向で比較すると、本実験に用いた試験体では木裏側に最も多くの難燃剤が存在し、中央部に薬剤量が低い区画があることなどこれまでより詳細な品質の不均一性が確認できた。これらの傾向が燃焼性能に与える影響については今後検討する必要があると考えられる。

生産現場で非破壊検査装置を用いて難燃剤の材内分布を全数検査することは製品の品質を保証することになり重要であると考えている。本方法は他の非破壊検査技術の相関補足も可能であるので、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) 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)

2) 岡村博幸, 朝倉良平, 竹内和敏, 山田圭一, 長谷川益己: 福岡県工業技術センター研究報告, No. 26, pp. 13-16 (2016)

3) 上川大輔: 木材保存, 39(2), pp. 78-85 (2013)

4) 寺沢眞: 木材乾燥のすべて 改訂増補版, p. 618, 海青社 (2004)

マグネシウム合金用電解研磨液のハルセル試験による評価

南 守*1 御船 隆*2

Evaluation of Electropolishing Solutions for Magnesium Alloy by Hull Cell Test

Mamoru Minami and Takashi Mifune

物体の中心部と端部の電流密度が異なる複雑形状を有するマグネシウム合金試験片に対して、全面にわたり光沢のある平滑な表面が得られる電解研磨液の開発を目的として、ハルセル水槽を用いてAZ91マグネシウム合金に対して電解研磨処理を行った。電解液には、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、メタンスルホン酸、ジエチルアミン混合溶液を用いた。イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコ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、広い電流密度領域において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、電解時間が必要であることが判明した。

1 はじめに

電解研磨は、アノード溶解現象を利用して金属表面を鏡面にする手法である¹⁾。一般的に、本手法は単一相よりなる材料の光沢仕上げ処理として工業的に広く利用されている。これは、二相以上の複数相から構成される材料では、電解研磨を施すと凸部優先溶解に先立って相の違いによる選択溶解を受け、平滑、光沢面が得られない傾向があるからである²⁾。AZ91マグネシウム合金は、マグネシウムを主体とする母相である α 相と $Mg_{17}Al_{12}$ 化合物からなる β 相が混在する複相組織であるため、従来の電解研磨では平滑、光沢面を得ることは困難であった。著者らは、AZ91マグネシウム合金に適用できる電解液の開発を試み、金属組織に起因する不均一溶解を抑制し、均一な研磨が可能となる電解研磨条件を明らかにした³⁾。しかし、ここで用いた試験片は平板形状のため、物体の中心部と端部の電流密度が異なってくるような複雑形状試験片への適用可能性については十分検討できていない。

本研究では、陰極との極間距離の遠近により電流密度分布にばらつきが生じるハルセル水槽を用いて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、光沢計にて評価し、幅広い電流密度領域、すなわち複雑形状試験片において光沢のある平滑な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

実験には、98 mm×67 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AZ91試験片を用いた。試験片は、耐水研磨紙にて#2,000まで研磨後、アセトンで超音波洗浄し試験に供した。電解研磨槽には(株)山本鍍金試験器製ハルセル水槽を用い、SUS304ステンレス板を陰極に配置した。電解液には、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、メタンスルホン酸、ジエチルアミン混合溶液を用いた。電解液中のイソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコ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。印加電圧は80 Vで、電解時間は5~20分で、攪拌はカソードロッカーによるパドル攪拌にて実験した。ハルセル水槽は、5℃に設定した低温恒温水槽内に設置した。なお、低温恒温水槽では電解研磨時の発熱による電解液温度の上昇を抑制できず電解研磨終了時の液温は増加した。研磨面は、目視による外観観察及び光沢計によるJIS-Z8741-1997に基づいた60度鏡面光沢(以下、「光沢度」とする)にて評価した。評価面は試験片下部より約25 mm上の高電流密度部(試験片左端から約10 mmの箇所、以下、「横位置10 mm」とする)と低電流密度部(試験片左端から約90 mmの箇所、以下、「横位置90 mm」とする)とした。電解研磨後の試料評価箇所を図1に示す。本研究では光沢度が600%以上を示す場合を明瞭な金属光沢を呈する研磨面とした。

*1 機械電子研究所

*2 (株)正信

表1 電解液組成

電解液	インプロパノール (mol/dm ³)	エチレングリコール (mol/dm ³)	ジエチレングリコール (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) (10℃)
1	4.79	6.59	0	1.68	1.48	31.5
2	0	13.18	0	1.68	1.48	55.0
3	0	6.59	3.88	1.68	1.48	80.9
4	0	4.39	5.17	1.68	1.48	88.4
5	0	3.30	5.81	1.68	1.48	105
6	0	0	7.75	1.68	1.48	148

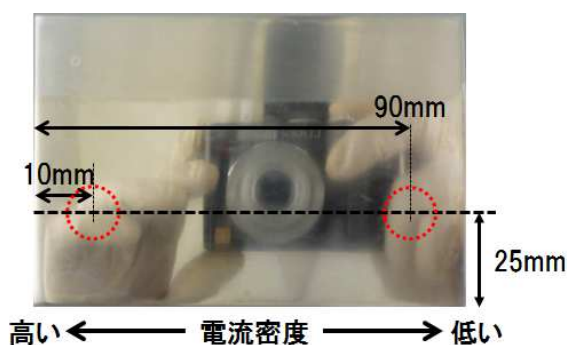


図1 電解研磨後の試料評価箇所

3 結果と考察

液粘度を調整した電解液を用いて電解時間5、15分の条件にて電解研磨処理を行った試験片の光沢度に及ぼす液粘度の影響を図2に示す。電解時間5分の場合、電解液1では、横位置に関わらず低い光沢度を示した。これは、液粘度が低いと電解液中の金属イオンあるいは反応生成物の拡散が容易で試験片に高電流が流れることが起因している。すなわち、高電流印加による発熱の影響から電解研磨終了時の液温は51℃まで上昇し、電解研磨時に被研磨面上に形成される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ング状態となるため低い光沢度を示したものと考えられる。一方、電解液2以降では、液粘度増加により電解研磨終了時の液温を40℃以下に抑えられ粘液層を安定して保持できたため、横位置10mm部、90mm部ともに電解液1より光沢度は増加した。また、横位置10mm部の光沢度は液粘度の増加とともに低下し、横位置90

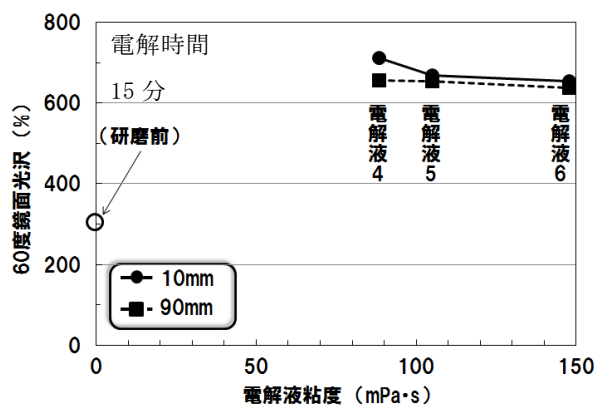
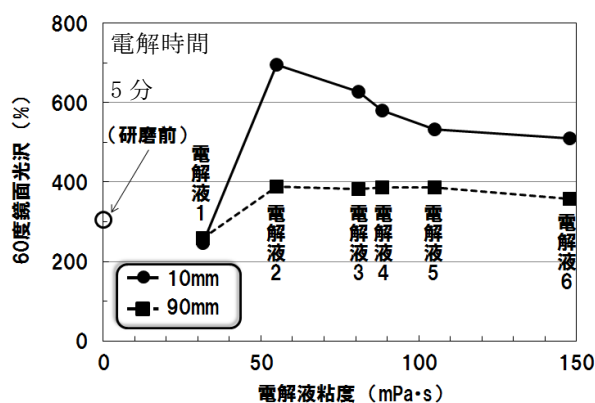


図2 光沢度に及ぼす電解液粘度の影響

mm部の光沢度は電解液5までほぼ同様な値を示し、電解液6で若干低下した。液粘度増加による光沢度低下量が横位置にて異なる理由については、液粘度増加により試験片に流れる総電流値が減少し、めっきにおけるハルセルの1次電流分布と同様⁴⁾、横位置10mm部の電流密度低下量が横位置90mm部より大きいことが起因しているものと推察される。なお、電解時間5分では、いずれの液粘度でも横位置10mm部と90mm部との光沢度に差が生じ、試験片は均一に研磨されなかった。電解時間15分の場合、電解液1, 2, 3では高電流印加による発熱の影響から電解液温度が40℃を超え研磨状態が得られずエッチング状態となるため実験を中断した。電解液4, 5, 6では、横位置10mm部、90mm部ともに光沢度は600%以上の値を示した。ただし、電解液4では、横位置10mm部と90mm部との光沢度には差が有り、試験片は均一に研磨されなかった。一方、電解液5, 6では、液粘度の増加により若干値は低下するものの、横位置間の光沢度差は縮まった。電解液5を用いて電解時間5~20分の条件にて電解研磨処理を行った試験片の光沢度に及ぼす電解時間の影響を図3に示す。横位置10mm部と90mm部との光沢度差は時間

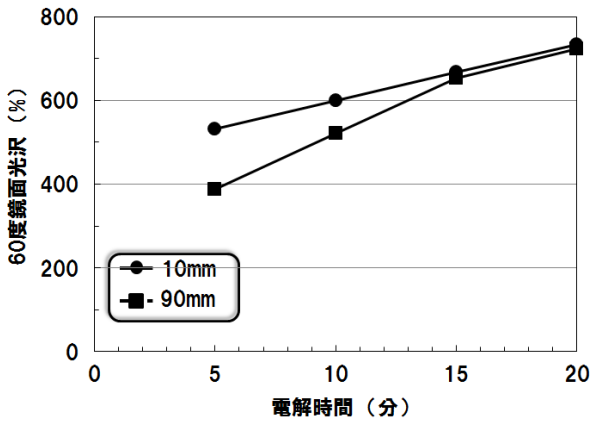


図3 光沢度に及ぼす電解時間の影響

とともに減少し、15分以上電解研磨を行うことで試験片を一様に研磨できることが分かった。これらの結果から、粘度が高い電解液では横位置間の電流密度差が小さいために、電解時間を長くすることで試験片をほぼ同様に研磨できると考えられる。

広い電流密度領域において同様な光沢度が得られる最も低粘度な電解液である電解液5にて15分電解研磨した試験片の外観写真を図4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、横位置10 mm部、90 mm部ともに組織が均一に溶解され光沢の高い電解研磨面が確認できた。



図4 電解研磨後試験片外観写真

4 まとめ

幅広い電流密度領域において光沢のある平滑な表面が得られるマグネシウム合金用電解研磨液の開発を目的として、ハルセル水槽を用いてAZ91マグネシウム合金に対して電解研磨処理を行った結果、以下の知見を得た。

(1) ジエチレングリコール、エチレングリコール、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することにより、試験片を一様に研磨することは可能である。ただし、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、電解時間が必要であることが判明した。

(2) 電解液粘度を105 mPa・sに調整し、電圧80 V、電解時間15分の条件にて電解研磨することにより、広い電流密度領域において金属光沢が得られ、かつ、場所による光沢度の差が少ない研磨が可能であることが明らかとなった。

謝辞

本研究の一部は国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) の研究成果展開事業「マッチングプランナープログラム」の支援によって行われた。ここに謝意を表す。

5 参考文献

- 1) 沖猛雄：金属電気化学，pp. 176-184，共立出版（1991）
- 2) 間宮不二雄，山口裕，渡辺與七：化学研磨と電解研磨，pp. 3-6，槇書店（1997）
- 3) 南守，御船隆：福岡県工業技術センター研究報告，No. 25（2015）
- 4) 小岩仁子，山本渡：表面技術，Vol. 63，No. 8，p. 489（2012）

アルミニウムダイカストの陽極酸化条件に関する検討

古賀 弘毅*1

Treatment Conditions of Anodization for Aluminum Alloy Die Casting

Hiroki Koga

自動車の車体軽量化のため、今後、アルミニウムダイカストの使用量が増加すると考えられる。従来、アルミニウムダイカストは不均一な金属組織が影響して表面処理困難な素材とされてきたが、需要の増加により耐食性付与などのため、表面処理の必要性が増すと考えられる。本研究では、代表的なアルミニウムダイカストであるADC12に対する前処理条件ならびに電解条件について検討した。その結果、アルカリ浸漬と硝酸-フッ化水素酸による酸洗を組み合わせることで陽極酸化に適した前処理が可能であることがわかった。また、上限電圧を10 Vに設定して陽極酸化を行ったところ、素地溶解を抑制しスマット生成を防止可能であることがわかった。

1 はじめに

近年、自動車産業では二酸化炭素削減を目的とした車体の軽量化が進められている¹⁾。アルミニウム合金は多くの自動車部材に活用されており、中でもダイカスト品はアルミニウム合金使用量の約55%を占めている。日本アルミニウム協会の試算によれば、2025年には自動車一台当たりのアルミニウム合金使用量が1998年の2.5倍となる250 kgに達するとされ、ダイカストの使用量も大幅に増えると考えられる²⁾。

一方、アルミニウムダイカストは、自動車のように過酷な腐食環境で使用するためには防錆処理が必要となる。防錆処理としては陽極酸化が有望であるが、アルミニウムダイカストはアルミリッチな α 相、銅や鉄を多く含んだ金属間化合物相、析出ケイ素などが混在する。このため陽極酸化では素地溶解が不均一となり均質な皮膜が形成されないため十分な耐食性が得られない。このため表面処理を簡便な塗装で済ませることが多い。しかし、塗装は耐傷性や耐熱性に劣ることから用途が限られていた。このことからアルミニウムダイカストへの陽極酸化について様々検討されているが^{3), 4)}、未だ充分な処理方法が確立されていないのが現状である。

本研究では、前処理方法および硫酸浴における陽極酸化条件の見直しにより、アルミニウムダイカストへの耐食性に優れた陽極酸化技術を開発することを試みた。

2 実験方法

2-1 試料, 処理液の調製

試料は JIS H 5302 に準拠した ADC12 板材 (スタンダードテストピース製, 板厚 2 mm) を 70 mm×30 mm に切断し, #400 で湿式研磨して使用した。活性化液は水酸化ナトリウム (和光純薬製, 特級) 100 g およびグルコン酸ナトリウム (ナカライテクス製, 特級) 5 g をイオン交換水に溶解し 1000 mL に調製した。処理温度は 50 °C とし 30 秒間処理した。スマット除去液は硝酸 (和光純薬製, 特級) とフッ化水素酸 (和光純薬製, 特級) を適宜混合して使用した。処理温度は常温とし 30 秒間処理した。陽極酸化用電解液は硫酸 (和光純薬製, 特級) 300 mL をイオン交換水で 1000 mL に希釈した液に硫酸アルミニウムを 3 g 溶解させた。

2-2 基本的な処理工程

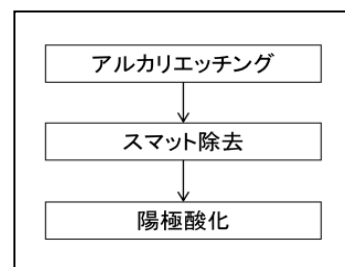


図1 陽極酸化処理フロー

基本的な処理工程を図1に示す。アルミニウム展伸材で一般的に使用される処理工程を参考にした⁵⁾。まず、試料をアルカリエッチング液に浸漬し試料素地をエッチングした。この時、アルカリでは溶解しない析出シリコンや銅及び鉄を含んだ介在物がスマットと

*1 機械電子研究所

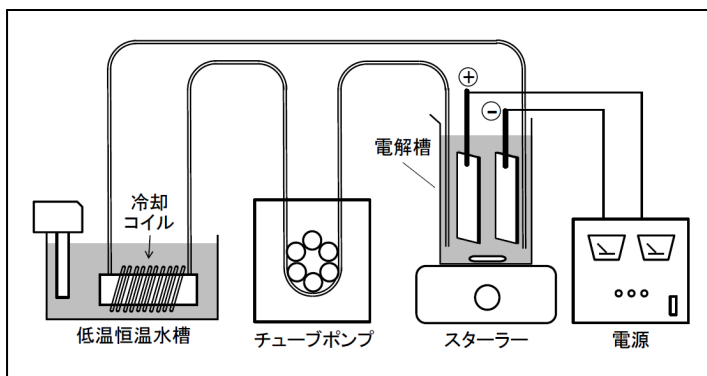


図2 電解装置概略図

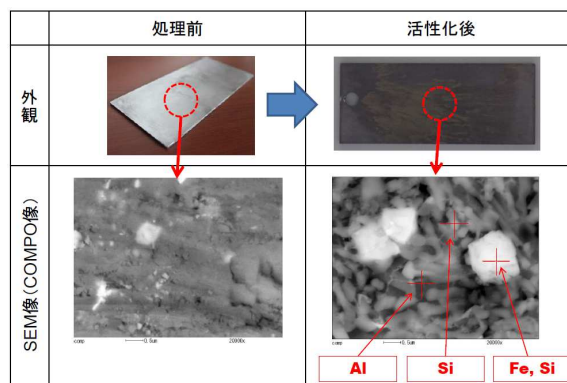


図3 処理前と活性化後の試料外観とSEM

なって表面に露出する。次に水洗した後、硝酸およびフッ化水素酸からなるスマット除去液で除去した。次に水洗後、硫酸電解液により陽極酸化を行った。

2-3 陽極酸化における電解条件

陽極酸化における電解装置を図2に示す。電源には直流安定化電源（テクシオ・テクノロジー製、PSW-1080Y1）を使用した。電解液は300 mLトルビーカー中でスターラー攪拌し電解を行った。電解液温度は20℃とし、電解による発熱の影響で液温が上昇しないよう、20℃に設定した低温恒温水槽中の冷却コイルにより冷却しながらチューブポンプで循環した。陰極には白金電極を使用し、陽極電流密度は2 A・dm⁻²とした。

3 結果及び考察

3-1 活性化後の表面観察

試料を活性化した表面の外観、SEM観察およびX線分析した結果を図3に示す。参考に処理前の試料についても併せて示す。処理前の試料外観は白銀色の金属色を呈しているが、活性化後では黒色に変化した。SEM像を比較すると、平滑な処理前に対して、活性化後では様々な析出物が観察された。これらをEDXで分析した結果、析出物はFe及びSi等ならなる合金相や析出Siであることがわかった。これはアルカリ溶液に溶解しやすいアルミニウムリッチな素地が優先溶解し、溶解しにくい合金相や析出Si相が残留したためと考えられる。これらが残留したままでは良好な表面処理が困難であることから、スマット除去（デスマット）の工程が必要不可欠であることがわかった。

3-2 デスマット方法の検討

ADC12材の活性化後のデスマット方法について検討した。スマット成分がFe, Cu, Siを含んでいることから、硝酸とフッ化水素酸の混合液による除去を検討し

た。濃硝酸はアルミニウムを溶解せずCuは溶解し、フッ化水素酸はSiを溶解することに着目した。硝酸とフッ化水素酸の割合を変えて混合した複数の条件を設定し、活性化後の試料を処理した。試験条件を表1に示す。また、試験結果を図4に示す。⑤の活性化のみと比較するといずれの条件においてもスマットは除去され、硝酸およびフッ化水素酸がデスマットに有効であることが確認できた。⑥、⑦の条件ではそれぞれ①、④の条件をアルカリエッチングから三回繰り返して試験した。その結果、①～④の条件では casting 組織による処理ムラが見られたが、⑥、⑦ではかなり改善されることが確認できた。⑥の条件を最適の条件として、「無処理」、「活性化後」、「デスマット後」の試料について、表面から深さ方向の元素分布を測定した結果を図5に示す。測定にはGD-OES（堀場製作所製、JY5000RF）を使用した。「無処理」では表面にSi, Fe, Cuの痕跡が見られるが深さ方向にほぼ一定の組成分布を示している。「活性化後」ではAlリッチなα相が溶解し、アルカリに溶解しにくい析出SiやFe, Cuを含んだ合金相がスマットとして表面に残留していることが確認された。あらかじめ作成した検量線からスマット相の厚みは1 μmと計算された。「デスマット後」では「活性化後」で見られたスマット相が消失しており、α相主体の素地表面となっていることが確認された。α相主体のスマット除去層は2~3 μmの厚みと計算され、活性化後におけるスマット相厚みよりも大きくなった。これはデスマット工程では、表面のスマット相除去後も深さ方向にエッチングが進み、その際、α相よりも合金相や析出Si相のエッチング速度が高いためと示唆された。

表 1 試験したデスマット条件

No	組成	処理条件
①	HNO ₃ : HF=3 : 1	常温 30秒浸漬
②	HNO ₃ : HF=2 : 2	
③	HNO ₃ : HF=1 : 3	
④	HNO ₃ : HF=3 : 1.5	
⑤	活性化のみ	
⑥	HNO ₃ : HF=3 : 1	常温、30秒浸漬 (活性化→デスマット) ×3回
⑦	HNO ₃ : HF=3 : 1.5	常温、30秒浸漬 (活性化→デスマット) ×3回

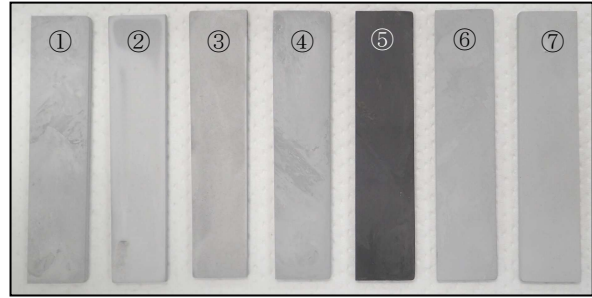


図 4 スマット除去試験後の試料外観

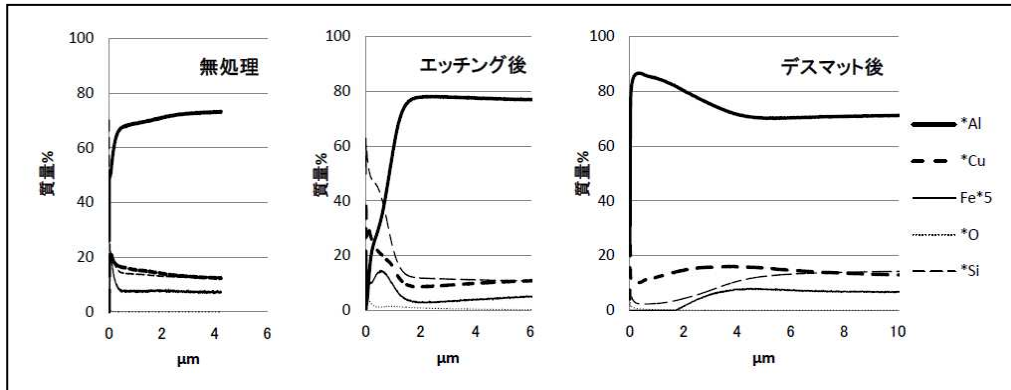


図 5 前処理各工程における深さ方向元素分布

3-3 開発前処理方法を適用した硫酸浴による陽極酸化

検討した前処理方法で調整した試料について、硫酸浴による陽極酸化を行った。硫酸浴は一般的に使用される条件^{3),4)}を参考にした。電解時間は 10 min と 60 min の二種類とし、陽極酸化後に熱水による封孔処理を行った。図 6 に陽極酸化後の試料外観と表面 SEM 像を示す。10 min では白銀色の外観であるが、60 min では黒色の外観となった。表面を SEM 観察すると、60 min では Si 析出相の露出が観察されたが、10 min では観察されなかった。このことから、陽極酸化時間を長くするとスマット除去層を越えて試料の溶解が進行し、析出 Si 相が露出するものと推察された。

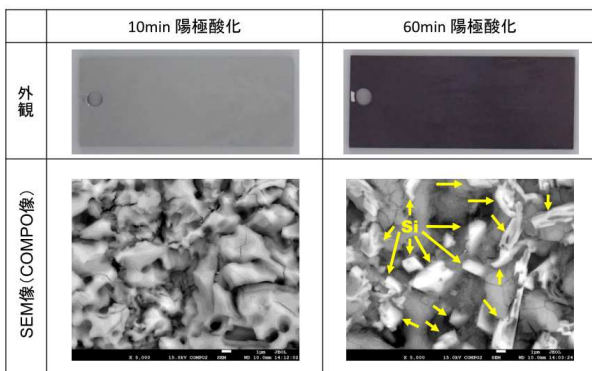


図 6 陽極酸化後の試料外観および表面 SEM 像

3-4 陽極酸化時の電圧変化と成膜状況に関する考察

電解時間と電圧変化の関係 (V-T 曲線) を図 7 に示す。電圧変化は大きく三つの領域に区別されると考えられる。まず、電解初期の 0~20 s 付近までの急激な電圧上昇を①第一領域、20~600 s までの指数関数的な電圧上昇を②第二領域、1200 s 付近で電圧の最大値 (約 20 V) に達した後、緩やかに電圧が低下する過程を③第三領域とする。それぞれの領域における成膜反応を考察すると、①第一領域では活性表面に薄い酸化皮膜が一齐に形成されることにより急激に電圧上昇が起こると考えられる。②第二領域では酸化皮膜の厚膜化による電気抵抗の増大により徐々に電圧が上昇すると考えられる。③第三領域では成膜に伴う素地溶解がスマット除去層を越え、析出 Si 相が露出して皮膜欠陥が生じることにより電圧低下が発生すると考えられる。このため電解時間が長いとスマット発生により黒色の外観を呈するものと考えられる。このことからアルミニウムダイカストの陽極酸化処理ではスマット除去層を越える電解による溶解反応の進行は、析出 Si 相の露出による外観不良に繋がると共に皮膜欠陥も多く発生することから好ましくないと考えられる。

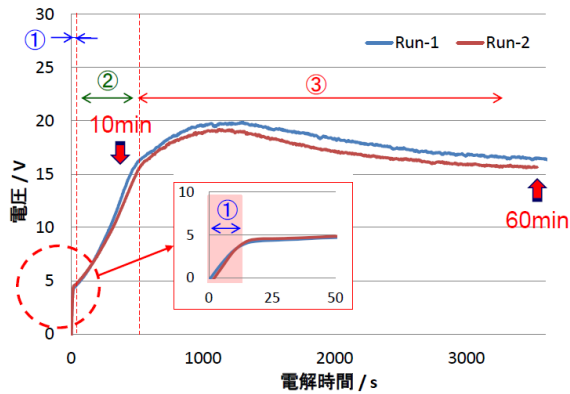


図7 陽極酸化時の電解時間と電圧変化の関係

3-5 電圧制御による皮膜性能向上について

陽極酸化時の電圧上昇を②第二領域内に封じ込めるため、印可電圧上限を 10 V に制限して $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ で陽極酸化処理を行った。電解時間は 60 min とした。この結果、試料外観はややグレー調になるものの、SEM 観察では析出 Si は観察されず、10min 電解品と同等の表面状態を示した。印可電圧上限を 10 V に制限して $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ で陽極酸化処理した試料の断面 SEM 像を図 8 に示す。デスマット時に生じたと見られる試料表面の凹凸が約 $4\sim 6 \mu\text{m}$ 程度あり、その凹凸に添って陽極酸化膜と見られるコントラストが確認された。これはグロー放電発光分析によるスマット除去層の厚みの計算結果とも一致しており、この条件では電解による素地溶解はスマット除去層厚みを越えないことがわかった。

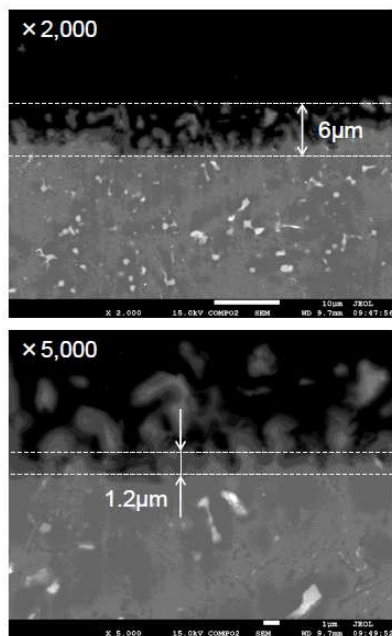


図8 印可電圧上限を 10V に制限した陽極酸化品の断面 SEM 像

4 まとめ

アルミダイカスト (ADC12) への陽極酸化における前処理方法について検討した結果、以下の知見を得た。

- ・活性化により生成したスマットは、Si, Cu, Fe を多く含んでおり、約 $1 \mu\text{m}$ の厚みであった。
- ・デスマットには、硝酸とフッ化水素酸を 3:1 で混合した溶液への浸漬が有効であった。
- ・デスマット後には、試料表面に $3\sim 4 \mu\text{m}$ の α 相単独のスマット除去層が形成された。
- ・硫酸アルマイトにおいて $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ の電解では、電圧変化から三つの皮膜形成領域があると推察された。
- ・電解による素地の溶解がスマット除去層の厚みを越えると、新たにスマットが出現することがわかった。
- ・印可電圧上限を 10 V に制限して $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ の陽極電流密度で電解したところ、素地溶解はスマット除去層を越えず、連続的な陽極酸化皮膜を形成することが可能であった。

5 参考論文

- 1) 藤川真一郎：工業材料，Vol. 62, No. 9, pp. 24-30 (2014)
- 2) 大楠恵美：三井物産戦略研究所レポート，pp. 5-6 (2014)
- 3) アルミニウムダイカスト表面処理研究会：アルミニウム合金ダイカスト (ADC12) 表面処理に関する研究成果報告書，アルミニウムダイカスト表面処理研究会 (1992)
- 4) 一般社団法人軽金属製品協会：アルミニウム陽極酸化処理の作業要領とポイント，一般社団法人軽金属製品協会 (2012)
- 5) 間宮富士雄：金属清浄技術，p. 74, 横書店 (1971)

TiC微粒子分散Ni-Pめっき膜の電析

中野 賢三*1 中野 寛文*2

Electrodeposition of Ni-P Composite Coatings with TiC Fine Particles

Kenzo Nakano and Hirofumi Nakano

セラミックス分散めっきは、硬質クロムめっきに匹敵する高硬度表面処理であり、TiC粒子分散めっきはその一つとして従来から知られるものの報告例は少ない。本研究では、TiC 微粒子を混合したNi-Pめっき浴から電析を行い、めっき皮膜へのTiC含有量とめっき皮膜硬さを評価した。Ni-Pめっき浴中へのTiC添加量および攪拌速度の増加、電流密度減少とともにめっき皮膜中のTiC共析量が増加した。さらに、TiC共析量増加および熱処理に伴いめっき皮膜の硬さが増加し、TiC共析量およそ17 vol%, 350 °Cの熱処理によりビッカース硬さHV9.3 GPaを示した。

1 はじめに

硬質クロムめっきは、ビッカース硬さHV7.8 GPa～HV9.8 GPaの高硬度かつ耐摩耗性に優れた表面処理であり、従来から様々な分野で利用されているものの、環境規制物質である六価クロムの使用、低電流効率による低い成膜速度、付きまわり性の悪さなど特有の課題がある。一方、セラミックス分散めっきは、共析するセラミックス粒子特有の硬さ、耐摩耗性をめっきに付与できる技術であり、上記の課題に対して有効と考えられる^{1), 2), 3), 4)}。特に、硬度が高く安価なSiC粒子はセラミックス分散めっきの分散粒子として使用される例が多く、電析によるSiC分散Ni-Pめっきはエンジンシリンダなどの耐摩耗性部材においてすでに実用化されている。一方、TiC粒子分散めっきは硬さや耐摩耗性、高温耐性が期待されるものの報告例は少ない^{4), 5)}。

本研究では、粒径1 μm以下のTiC微粒子を含むNi-Pめっき浴から電析を行い、電析条件がTiC共析量および硬さに与える影響について調査した。

2 実験方法

表1に本実験で用いたNi-Pめっき浴(P含有量2～3 wt%)の基本浴組成を示す。浴温は50 °C、pHは2.0に調整した。分散粒子としてTiC微粒子(アライドマテリアル製、平均粒径0.68 μm)を濃度80 g・dm⁻³あるいは200 g・dm⁻³となるように基本浴に添加した。陽極および陰極にはそれぞれ20 mm×50 mmのNi板とCu板を用い、陰極の前処理として、硫酸(10 vol%)に浸漬

後、蒸留水で水洗した。陰極は容量0.2 dm³のビーカー中に垂直に配置し、陽極との距離は20 mmとした。攪拌によるめっき液の飛び跳ね、ボルテックス渦発生を抑制するため、ビーカー壁面3カ所に幅10 mmのバツフルプレートを設置し、回転子により200 min⁻¹あるいは500 min⁻¹で攪拌した。めっきは陰極電流密度5 A・dm⁻²あるいは10 A・dm⁻²で総電荷量5400 Cとなるまで定電流で電析した。めっき膜の熱処理は、電気マッフル炉を用いて大気中、350 °Cで1時間行った。めっき膜の断面観察および元素分析にはFE-SEM(日本電子製、JSM-7001F) - EDS(Ametek製、Pegasus)を用い、得られたNi, Ti, Pの組成比を用いて粒子共析量を算出した。硬さ評価にはマイクロビッカース硬さ試験機(Matsuzawa製、MHT-1)を用い、めっき皮膜断面を荷重0.49 Nで15秒間加圧して5回測定し、その平均値を求めた。

表1 Ni-Pめっき浴の浴組成

硫酸ニッケル六水和物	2.4×10 ² g・dm ⁻³
塩化ニッケル六水和物	4.5×10g・dm ⁻³
ホウ酸	3.5×10g・dm ⁻³
亜リン酸	1.7×10g・dm ⁻³
クエン酸一水和物	1.1×10g・dm ⁻³
ドデシル硫酸ナトリウム	5.0×10 ⁻³ g・dm ⁻³
添加剤1	適量
添加剤2	適量

3 結果と考察

3-1 本文

Ni-Pめっき浴中へのTiC添加量を80 g・dm⁻³、攪拌

*1 機械電子研究所

*2 (株)九州電化

速度 200 min^{-1} ，電流密度 $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で電析して得られためっき皮膜（試料No. 1）の断面SEM像を図1に示す。図よりめっき皮膜中にTiC微粒子が一様に分散して共析したことがわかった。

Ni-Pめっき浴中へのTiC添加量，攪拌速度，電流密度を変えて得られためっき皮膜中のTiC共析量を表2に示す。Ni-Pめっき浴中へのTiC添加量および攪拌速度の増加に伴い，電流密度は減少し，めっき皮膜中のTiC共析量が増加した。TiC添加量および攪拌速度の増加は，陰極へのTiC粒子の総衝突回数を増加させるため，共析量増加に寄与するものと推察される。また，電流密度が減少した場合，電析時間が長くなるため，陰極へのTiC粒子の総衝突回数増加につながり，TiC共析量が増加したものと考えられる。

図2に，TiC微粒子分散Ni-Pめっき皮膜の共析量と硬さの関係を示す。TiC粒子を添加しない基本浴から得られたNi-Pめっきを比較用に用いた。基本浴から得られたNi-Pめっきは，電析時でおよそHV6.0 GPaを示し， $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の熱処理でおよそHV7.9 GPaまで上昇した。この結果はNi-Pめっきで一般に報告されている例と一致しており，電析時のアモルファスNi-P合金相から熱処理後の微結晶粒生成によるものと考えられる。また，電析時の分散めっきの皮膜硬さは，TiC共析量およそ

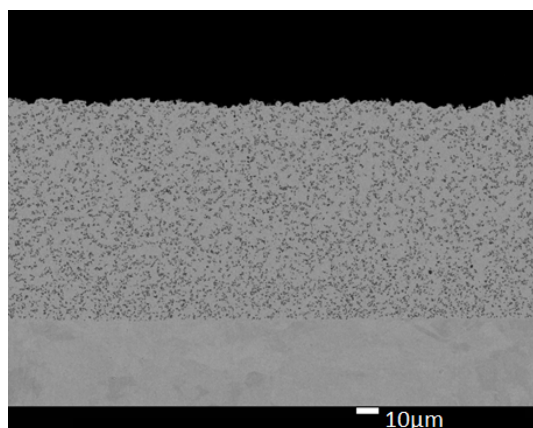


図1 TiC分散Ni-Pめっき（No. 1）の断面SEM像

表2 TiC分散Ni-Pめっき条件とTiC共析量の検討

試料No.	TiC添加量 ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$)	攪拌速度 (min^{-1})	電流密度 ($\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$)	TiC共析量 (vol%)
1	80	200	10	12
2	80	500	10	15
3	200	500	10	16
4	200	500	5	17

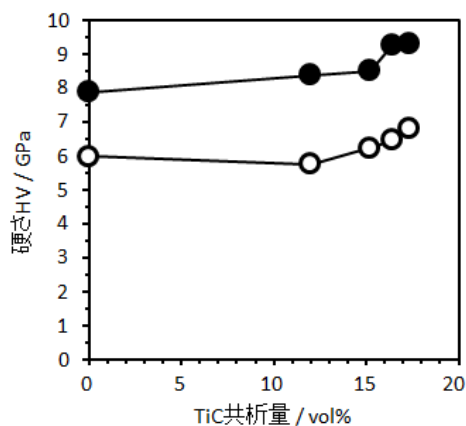


図2 TiC分散Ni-Pめっき共析量と硬さの関係

15 vol%以上で増加傾向を示した。 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の熱処理は，分散めっきの硬さに影響し，いずれのめっき皮膜も電析時より増加した。TiC共析量およそ17 vol%の場合，熱処理によりHV6.9 GPaからHV9.3 GPaまで増加した。熱処理によるNi-Pマトリックス相の硬さ増加は，分散めっきの硬さ増加に寄与することがわかった。

4 まとめ

本研究により，次の結論を得た。

- (1) Ni-Pめっき浴中へのTiC添加量，攪拌速度，電流密度は，めっき皮膜中のTiC共析量に影響した。
- (2) TiC共析量増加に伴いめっき硬さが増加した。
- (3) 熱処理によりNi-Pマトリックス相の硬さが増加することで，TiC分散めっきの硬さが増加した。TiC共析量およそ17 vol%， $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の熱処理によりピッカース硬さHV9.3 GPaを示し，硬質クロムめっきと同等の硬さが得られた。

5 参考文献

- 1) 竹内信彦，畠中信夫：表面技術，36巻，pp. 409-512(1985)
- 2) 石森茂，清水充，本田信一，大塚信治郎，豊田正義：金属表面技術，28巻，pp. 508-512，朝倉書院(1977)
- 3) 野田浩，金沢正博：表面技術，51巻，pp. 1081-1084(2000)
- 4) 北條純一，浅尾真史，高松敦，加藤昭夫：粉体および粉末冶金，36巻，pp. 81-84(1989)
- 5) L. Benea, J.-P. Celis：Materials，9巻，pp. 269-285(2016)

計測用X線CTのデジタルエンジニアリングへの活用の研究

山田 圭一*1 奥村 克博*1

Study for Application of the Digital Engineering by Measuring X-ray Computed Tomography

Keiichi Yamada and Katsuhiko Okumura

我が国のものづくり産業において、コンピュータの進歩に伴い、設計、試作、評価のものづくりの一連の工程を3次元のデジタルデータで行う要望が増えてきている。設計データがあれば3次元の形状データは簡単に作れるが、無い場合に実物から3次元の構造データを非破壊で生成するツールとしてX線CTが活用されはじめている。そこで当所に導入された計測用X線CT装置を用い、物体の形状計測の誤差の低減法について検討し、計測の誤差はX線の硬線質化、画像処理の補正で空間分解能以内に98 %おさまることを明らかにした。また得られた計測データをもとに有限要素法による強度解析を行い、X線CTの計測結果を使用した強度解析が可能であることを確認した。

1 はじめに

我が国のものづくり産業において、コンピュータの進歩に伴い、設計、試作、評価のものづくりの一連の工程を3次元のデジタルデータで行う要望が増えてきている。このデジタルエンジニアリングのツールの1つとして物体の内側と外側の構造を非破壊で3次元的に計測できるX線CTが活用されはじめている。

3次元形状計測システムには、接触式の座標測定機(CMM)と、非接触式のデジタイザ、レーザーによる測定機がよく知られている。これらの測定機で認識できない物体の複雑な形状の箇所、物体の内側を非破壊で計測するニーズが増えており、形状計測用のX線CT装置の市販も始まった。

X線CTは濃淡のある小さな立方体(ボクセル)を3次元的に積層させたボリュームデータを作成できる。このボリュームデータの濃淡は物体のX線の吸収率であり、濃淡により物体、空気、物体内の添加物等の形状、分布を3次元的に把握することができる。X線CTの形状計測はボリュームデータの濃淡を閾値で分けこれらの物体、空気、添加物等の境界面を定義して行う。近年、実物がどの程度の強度、機能を有するのかこの計測結果をもとに構造解析、熱流体解析等を行い構造設計、材料設計にフィードバックする手法の研究、提案がなされている。このほか本来的に図面がない自然物、人体の一部の形状を計測し3Dプリンタ等で試作することも試みられている¹⁾(図1)。

当所では、地域中小企業の技術力向上を図るため、物体の内外の形状を3次元的に計測できるマイクロフォーカスX線CTシステムを導入した。このシステムは、X線CT装置(型式:MCT225K, ニコン社製)、3次元計測用ソフトのVGStudio Max(ver. 2.2, ボリュームグラフィックス社製)で構成される(表1)。

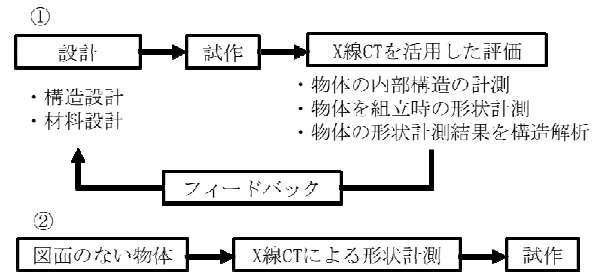


図1 X線CTのものづくりへの活用動向

表1 マイクロフォーカスX線CTシステムの仕様

計測用 X 線 CT 装置	
最大管電圧	225 kV
最小焦点サイズ	3 μm
検出器	フラットパネルディスプレイ 16 bit, 2000×2000 pixels
最大撮影サイズ	φ 250 mm×h250 mm
撮影方式	コーンビーム式
キャビネット内の 温度制御	20±1 °C
計測用ソフト	VGStudio MAX

*1 機械電子研究所

X線CTによる計測の測定誤差の要因は多い。物体のX線の吸収率の物性や物体を載せる台の運動等の誤差があり、また、CMMと比較して精度が低いことから、今も精度向上や標準供給に向けての研究が国プロジェクトで進められている段階である²⁾。当所の計測用X線CT装置では寸法精度の保証(VDI/VDE2630準拠)は同じ高さに並んでいる単一素材のルビー球の中心間距離を測定して行われている。

本研究では、X線CTのデジタルエンジニアリングのツールとしての活用技術を構築するため、はじめに3次元的な形状を有する自動車のドアミラーのカバーのX線CTの形状計測結果とX線CTより高精度なデジタルの計測結果を比較し誤差の検証、誤差の低減を試みた。次に内部構造がある樹脂製品を3Dプリンタで作成しX線CTでの形状計測と、その計測結果を用いた強度解析を行った。

2 実験方法

2-1 サンプルについて

図2にドアミラーのカバーと3Dプリンタによる樹脂製試験片の形状を示す。形状計測の誤差の検証は、形状が3次元的で内外形状をデジタルで測定可能であること及び、材質が計測用X線CTで比較的鮮明な撮影が可能であることから自動車のドアミラーのカバーを選んだ。

強度解析を行うため3Dプリンタ(型式:uPrit, Stratasys社製)でJIS K 7139-A2の形状の引張試験片を作製した。この3DプリンタはABS樹脂の線材を熱で溶かし254 μm ピッチで積層させながら行っている。積層ピッチごとに継ぎ目に凹みが生じるため積層方向の引張強度が比較的弱く角度によって強度の異方性が生じる。この異方性を低減させるためメチルエチルケトン(MEK)の有機溶剤を使用し3Dプリンタ品の表面を溶かして凹み箇所を滑らかにする方法等が知られている³⁾。積層方向の試験片を作製し溶剤の適用が無しと有りの場合について試験した。

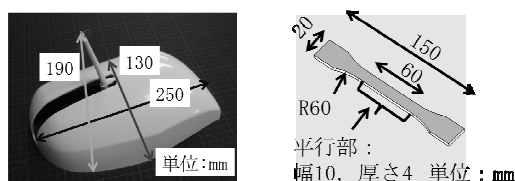


図2 ドアミラーカバーの外観と3Dプリンタ試験片

2-2 計測環境

マイクロフォーカスX線はフィラメントで発生させた熱電子を電磁レンズで小さな焦点になるように曲げターゲットに衝突させ発生させる。鮮明な画像を得るには、電子ビームがレンズ中心を通過することが重要である。この機械的な調整とソフトによる微調整は、著者が透過画像を確認しながら手動で実施した。

計測時のキャビネット内の温度は、サンプルの熱膨張・収縮の影響を低減するため撮影サンプルを載せるステージに設置された温度計が 20 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ になるように保った。

2-3 ドアミラーのカバーのX線CTの計測条件

X線CTにおいて連続エネルギーのX線は、物体の透過距離とともに減弱しにくい線質に変わっていく線質硬化が起こる。この硬化現象により単一素材でも内部の濃淡が変化し計測精度に影響を及ぼす。この線質硬化の影響の低減法は、線源箇所を設置した原子番号の大きいフィルタで減弱しやすい低エネルギーのX線を吸収させX線の線質を硬線質化する方法と画像処理で補正する方法がある。

表2に計測条件を示す。本研究では条件1-1, 1-2を硬線質な高エネルギー時、条件2-1, 2-2を低エネルギー時とし、管電圧、管電流、フィルタ、線質硬化の補正を行うソフトウェア付属のBH機能の値を変更し誤差の検証を行った。BH機能は、1が線質硬化の補正なし、2が比較的弱い線質硬化の補正機能の場合である。

2-4 X線CTの計測の誤差の低減の検討

コーンビーム式のX線CTは高さ方向に広がったX線を使用しサンプル全体を一度に撮影するが、広がりを持つX線が照射された箇所のボリュームデータは補正不足で不鮮明になりやすい。本研究では、比較的角度的についていないX線を使用した分割撮影と合成により、誤差の低減を試みた。

計測条件を表3に示す。通常の計測(条件3-1)と、三度の分割撮影と合成による計測(条件3-2)による比較検討を行った。分割撮影は検出器の中央から上下750ラインを使用しカバーを上部、中部、下部の3箇所に分けて行った。合成は撮影後コンピュータの高さ位置からこれらの3つのデータを位置合わせを行った。なお、撮影はサンプルを1回転させるが、その時の投影枚数は1,200個とした。管電圧、管電流、フィルター、線質硬化の補正機能の条件は、条件1-1

と同じとした。

2-5 カバーのデジタイザの計測結果との比較

比較用のデジタイザによる形状計測は、ドアミラーカバーの内側、外側を別々に2回計測した後、位置合わせ機能を使用して内側と外側の形状を有する1つの形状データへ変換した。

形状の比較は VGStudio MAX ソフトのベストフィット機能で X 線 CT の計測データとデジタイザの計測データの2つのデータを位置合わせし行った。なお、比較においては、デジタイザの計測結果を真値とした。比較結果を X 線 CT の空間分解能(0.126 mm)の近傍値 0.12 mm, 0.12 mm の 1/2 の 0.06 mm, 0.12 mm の 1/4 の 0.03 mm の3種類の誤差の割合で整理した。

表2 計測条件

(a) 高エネルギーと低エネルギーの計測条件

条件	管電圧 (kV)	管電流 (μA)	フィルター	線質硬化
1-1	210	190	Sn(t1 mm)	BH1
1-2	210	190	Sn(t1 mm)	BH2
2-1	150	170	なし	BH1
2-2	150	170	なし	BH2

(b) その他の共通の計測条件

	項目	設定
X 線 CT 装置	投影枚数	2,000 個
	露出時間	500 ms
	線源からサンプルまでの距離	72 mm
	線源から検出器までの距離	1,175 mm
計測ソフト	面の境界の閾値	自動
	位置合わせ条件	ベストフィット

表3 計測条件

条件	計測方法
3-1	一度の全体撮影による計測
3-2	分割撮影と合成による計測

2-6 3Dプリンタ試験片の計測条件と解析条件

X線CTの計測から解析までの流れを図4に示す。3Dプリンタ試験片の平行部の4層分をマイクロフォーカ

スX線CTシステムで寸法測定した後、この測定結果をもとにSolidWorks2017とLS-PrePostで解析モデルを作成した。4層のうち最上層の上半分の1/2層を上向きに引張、最下層の下半分の1/2層を完全固定した強度解析で応力を計算した。

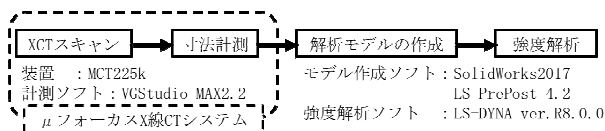


図4 X線CTの計測から強度解析までの流れ

3 結果

3-1 形状計測の比較結果

図5はドアミラーのカバーの形状比較を行った画像の一例である。X線CT、デジタイザの両者の計測結果の面間の距離の差を色づけした。色が比較的黒くなっている箇所は、比較的差が大きい箇所である。計測不良の箇所は不鮮明なボリュームデータとなっており誤差が大きかった。この箇所は撮影の回転中に常に不鮮明な投影画像となるため誤差を発生するが、物体の姿勢によって改善できる場合がある。

誤差の割合を表4に示す。条件1-1, 1-2, 2-1, 2-2の結果より、誤差0.12 mm以内の割合はソフトのBH機能を1から2に設定することで高エネルギー時に低く、低エネルギー時に高くなった。この結果は線質硬化を高エネルギー時に過剰に補正していること、低エネルギー時に適度に補正していることを示している。

条件2-2と条件1-1の結果は誤差0.12 mm以内の割合が0.1%しか変わらないが、誤差0.03 mm以内の割合で比較すると条件2-2の方が7.2%高かった。この要因は、硬線質なX線は線質硬化の影響を低減できるが物体のX線の吸収率が下がるのでボリュームデータの物体と空気の濃淡差が小さく、境界面を定義する時にノイズの影響を比較的大きく受けやすいためであった(図6)。

表4の条件3-1, 3-2の結果より、条件3-2の誤差0.12 mm以内の割合は条件3-1より1.8%高い結果であった。条件3-2のボリュームデータは、分割撮影、合成を行うことで全体的に鮮明なデータとなっていた(図7)。条件3-1の誤差0.12 mm以内の割合は、条件1-1, 1-2, 2-1, 2-2の時より低くなり、投影枚数を少なくことが影響していた。

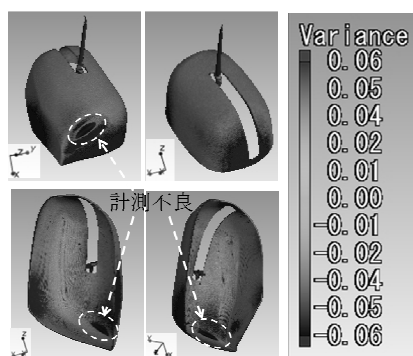


図5 デジタイザの計測結果との比較(条件2-2)

表4 誤差の割合

誤差 (mm)	割合(%)					
	条件 1-1	条件 1-2	条件 2-1	条件 2-2	条件 3-1	条件 3-2
0-0.03	56.8	50.3	54.5	64.0	38.5	42.4
0-0.06	86.1	79.2	82.9	87.9	67.9	70.2
0-0.12	98.8	95.9	96.6	98.7	93.6	95.4

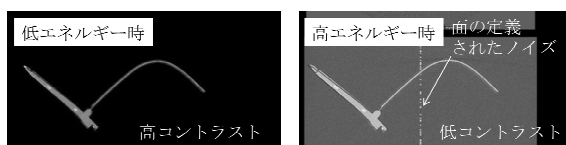


図6 ノイズの影響を受けた面の定義箇所の比較

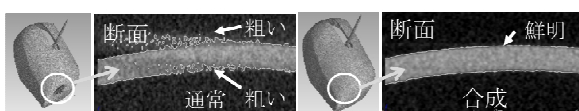
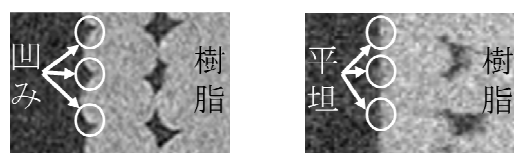


図7 通常計測結果と分割撮影・合成の計測結果

3-2 X線CTの計測結果を使用した強度解析

図8に3Dプリンタ試験片へMEK処理の適用の無しと有りの場合のX線CTによる外表面付近の断層画像を示す。外表面の継ぎ目の凹みは、MEK処理によって小さくなり比較的平坦な面となっていたが、内側の凹みは変わらず残存していた。

計測結果をもとに作成した解析モデルと解析モデルの中心の断面を図9に、強度解析結果を図10にそれぞれ示す。MEK処理によって外側の高い応力が低くなることの確認、および内部構造の応力が高くなる箇所を把握でき、X線CTによる3D形状データを用いた有限要素による強度解析の有効性を示せた。



(a)適用無し (b)適用有り
図8 3Dプリンタ試験片の断層画像

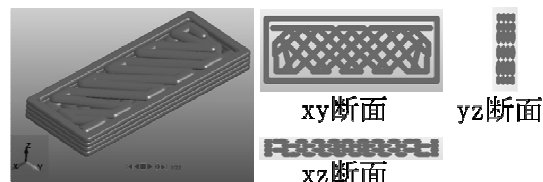


図9 溶剤適用無し時の解析モデルと断面

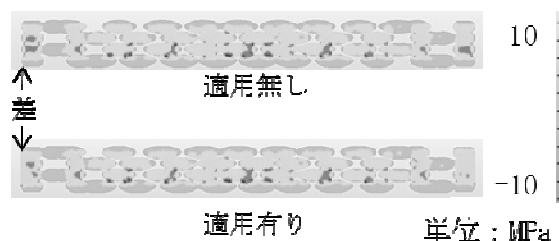


図10 xz断面のミーゼスの応力

4 まとめ

- 1) 計測の誤差は、X線の硬線質化、もしくは画像処理による線質硬化の補正で空間分解能以内に98%おさまった。
- 2) X線CTの計測結果を使用した強度解析が可能であることを確認した。

謝辞

本研究は、H25年度(公財)JKA補助物品マイクロフォーカスX線CTシステムを用いて行った。

5 参考文献

- 1) ae The Sounds Company: 耳栓ストア, <http://ae-sounds.com/> (参照2016-3-31)
- 2) 松崎和也: 産総研計量標準報告 Vol.9, No.3, pp. 311-321 (2016)
- 3) stratasy: 3Dプリンタメーカー, <http://www.stratasy.co.jp/solutions/finishing/smoothing-fdm-parts> (参照2016-3-31)

有限要素法を用いたろう付け箇所打音検査における振動解析

山田 圭一*1 内野 正和*1 山本 圭一郎*1 吉永 憲市*2 江頭 隆喜*2
脇部 康彦*3 西村 裕二*3 岩本 幹夫*3

Vibration Analysis on Hammering Inspection of the Soldering Part by Finite Element Method

Keiichi Yamada, Masakazu Uchino, Keiichiro Yamamoto, Kenichi Yoshinaga, Takaki Egashira,
Yasuhiko Wakibe, Yuji Nishimura and Mikio Iwamoto

構造物が老朽化、荷重等で致命的な欠陥に至る前に検査、修繕することは重要である。鉄道のインフラ部品はレールにろう付けしレール同士、レールと周辺設備を電氣的に接続する役割を持つボンド端子がある。しかし、ろう付け部は列車通過時の振動で剥離が発生、進行するため、予防保全が求められている。そのため打音検査機の開発を進めている。著者らはこの打音検査機に良品と剥離品のそれぞれの打音初期波形において6 kHz以上の周波数特性が異なることを利用した判定フローを組込んだが、この周波数特性の差異要因を把握できていなかった。そこで有限要素法による数値計算で打音検査の振動現象を解析した。その結果、剥離品打撃時にろう同士の衝突があると6 kHz以上の周波数の振動が発生することを解明した。

1 はじめに

我が国の高度成長期に建設された構造物は、老朽化が進み安全性の向上と効率的な維持管理の実現が重要となっている。鉄道の安全性を保つ信号保安システムを構成する重要部品は、レール同士、レールと周辺設備を電氣的に接続するボンド端子がある。この部品はレールにろう付けして取り付けるが、列車通過時の大きな振動でレールにろう付けした箇所には剥離が発生する。このため、耐久性を向上させた新型レールボンドの開発^{1)・2)}、改良と、現状の事後保全から予防保全へ転換すべく打音検査装置の開発³⁾を進めている(図1)。

著者らは打音検査機に打音の初期波形周波数特性が良品と剥離品で異なることを利用した判定フローを組込んだ。この判定フローは、打音波形の周波数解析結果から計算した値と設定した閾値の大小を比較して良否を判別するものである。しかし著者らは、ハンマーで打撃した際、良品と剥離品それぞれの打音周波数特性が異なる要因を把握できておらず、判定フローの妥当性を検証できていなかった。

そこで本研究では、良品と剥離品の打音周波数特性の違いを把握するため、有限要素法による打音検査の

振動解析を試みた。有限要素法とは、物体を有限の小さな要素で分割してモデル化し数値計算するものである。ボンド端子にかかる荷重、拘束される条件等を設定し振動の挙動を解析した。



図1 打音検査装置

2 解析方法

2-1 解法と解析環境について

打音検査振動解析は、ハンマーによる荷重、ハンマーによる打撃時のボンド端子の挙動が時間的に変化することを数値計算するため、動的陽解法で行った。

解析モデルの作成は、LS-PrePost(ver.4.3, Livermore Software Technology Corporation(LSTC)社製)のソフトで行った。解析の計算はLS-DYNA(Ver. R8.0.0, LSTC社製)のソフトで実行した。

2-2 解析モデルについて

作製した解析モデルは、比較する実験のレール形状を基にレールの断面形状はJIS 50 kgNの規格値、長さは600 mmとした。ボンド端子とろうの位置はレール

*1 機械電子研究所
*2 株式会社昭和テックス
*3 新日本非破壊検査株式会社

の端から100 mm, レールの上面から88 mmの位置とした(図2)。

鉄系金属のレール, Sn-Ag-Cuのろうと銅のボンド端子の物性値は表1のとおりとした。

レール, ろうとボンド端子はいずれもソリッド要素で解析を行った。主要な解析条件を表2に示す。レール, ろうの接着状態と, ろう, ボンド端子の接着状態は, 接着部に同じ要素サイズの要素を作成し同じ位置にある節点を結合することで表現した。解析では荷重の入力から1.0 ms間の挙動を0.01 msの時間間隔で出力した。

比較検証に用いた打音検査の実験³⁾ではレールを枕木の代わりに木材の上に置いて実施したため, 解析モデルでは木材と接触するレールの底面の箇所完全に拘束の固定条件を設定した。

2-3 ろう付け部の剥離のモデル化

列車通過時の強烈な振動によるろう付け部の剥離は, 主にボンド端子部品のカシメ側から発生し先端側へ進行する。解析モデルにおいてろう付け部の剥離は, ろうの内部に隙間0.04 mmを設けることで表現した(図3)。剥離は, ろう全体の面積に対して40 %の剥離がボンド端子のカシメ側から進行している状態とした。解析では, 打撃時のろう同士の接触を考慮するためろう部に自己接触のコンタクト定義を設定した。

2-4 ハンマーの打撃力の測定と入力について

解析モデルに付加した荷重は, 実験によりハンマーの打撃力及びその時間変化の実験値から生成した。打撃力による荷重変化は, ハンマーをロードセル(型式:SM-100N-168, PCE Instruments社製)から30 mm離れた状態から振り子の原理により打撃し測定した。測定のサンプリング速度は0.1 msとした。

解析ソフトへ入力する荷重データは, 実測した波形データをもとにsin波の式(1)で近似した荷重(F)を用いた。実測値にはロードセルを打撃時の衝撃波がロ

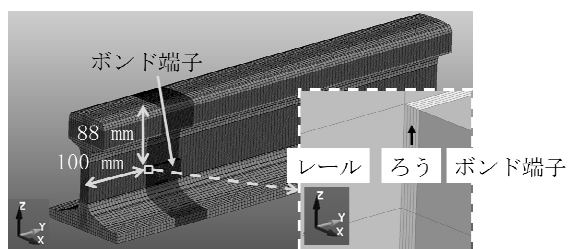


図2 解析モデル

ードセル内で往復し複数の波形が表れるが, 近似には1つ目の波形を用いた。

近似式のパラメータは, 荷重の測定値の最大値が46.6 Nであったため式(1)の最大値 c を46.6 N, 測定値が立ち上がりから最大値になるまで0.4 ms経過したため基本周波数 f を1.25 kHz, 解析開始時の荷重

表1 物性値

	質量密度 (kg/mm ³)	ヤング率 (GPa)	ポアソン比
レール	7.9×10^{-6}	210	0.30
ろう	7.5×10^{-6}	41.6	0.40
ボンド端子	8.96×10^{-6}	110	0.34

表2 主要な解析条件

対象	条件項目	設定値
レール	平均要素サイズ(mm)	1(ボンド端子の配置箇所) 5(上記以外)
	物性タイプ	弾性体
	減衰比	0.03
ろう	要素サイズ(mm)	$1 \times 1 \times 0.04$
	物性タイプ	弾性体
	減衰比	0.03
ボンド端子	平均要素サイズ(mm)	1
	物性タイプ	弾性体
	減衰比	0.03
その他	解析時間(ms)	1.0
	出力時間間隔(ms)	0.01

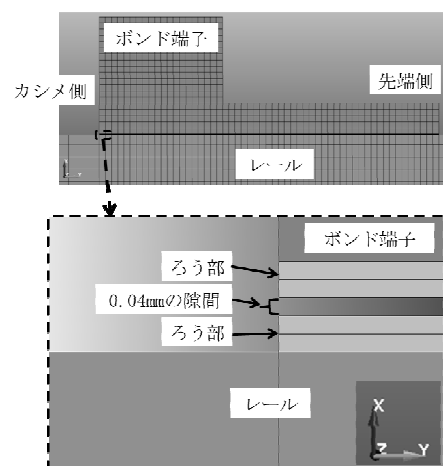


図3 ろうの剥離モデル

を0にするためオフセット時間 t_{offset} を0.6 ms, 乗数 m は1, 2, 3の3パターンで比較し測定値との差が小さかった2とした。なお, 1回の打撃では2周期目は発生しないため0.8 ms後は荷重の値を0とした(図4)。

打撃された面積はハンマーの形状を考慮して9 mm²とした。

$$F = c \left[\frac{\sin(2\pi f(t + t_{offset})) + 1}{2} \right]^m \quad (0 \leq t \leq 0.8)$$

$$F = 0 \quad (0.8 < t)$$

・・・(1)

- F : 打撃荷重(N)
- c : 荷重の最大値(N)
- f : 基本周波数(kHz)
- t : 時間(ms)
- t_{offset} : 時間のオフセット(ms)
- m : 乗数

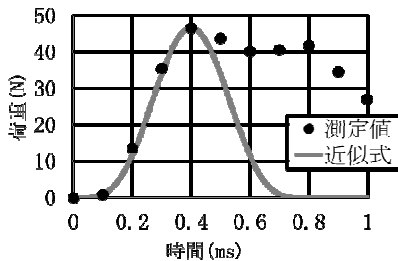


図4 荷重データ

2-5 周波数特性について

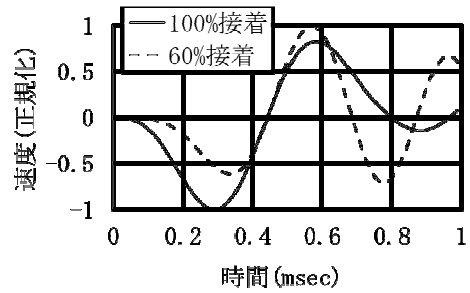
解析計算で得られたデータを高速フーリエ変換(FFT)することで周波数特性を求めた³⁾。ハンマーによる打撃箇所への振動が他の箇所と比較して最も大きいいため, FFT解析には打撃箇所における速度の時間変化データを用いた。振動の比較は速度の振幅, FFT解析結果の強度を正規化して整理した。良否を決めるための判定式の計算値を比較し, 開発中の打音検査装置の判定フローの妥当性を検証した。

3 結果

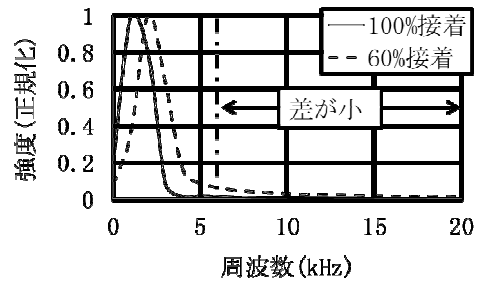
3-1 実験結果との比較

解析モデルによる振動の速度と速度のFFT解析の計算結果を図5(a), (b)にそれぞれ示す。実験によるFFT解析の結果(図5(e))と周波数特性が一致するように荷重を10倍した速度と速度のFFT解析の結果をあわせて図5(c), (d)に示す。この時の解析パラメータを一覧表に整理したものを表3に示す。

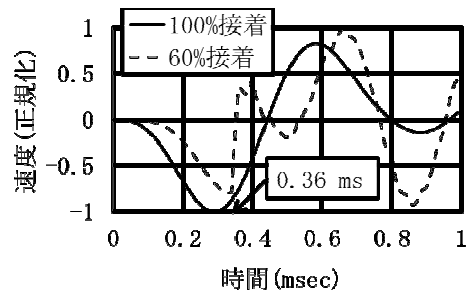
パターン1, 2のモデルでは, 6 kHz以上の周波数帯



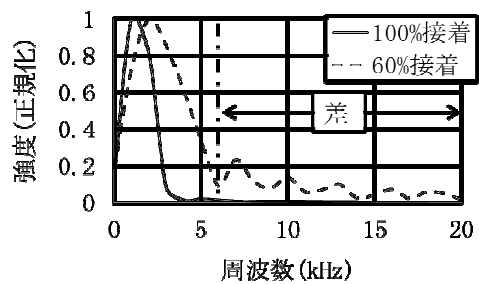
(a) パターン1, 2の速度波形



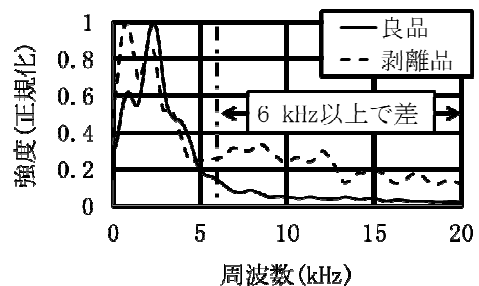
(b) パターン1, 2の速度波形のFFT解析結果



(c) パターン3, 4の速度波形



(d) パターン3, 4の速度波形のFFT解析結果



(e) 実験による打音のFFT解析結果

図5 解析結果と実験結果の比較

域の差は比較的小さく周波数特性が実験結果の傾向と異なった。

パターン3, 4のモデルでは、接着率60%のモデルの速度の波形は0.36 msのタイミングで速度の向きが急に変化し比較的高周波の波形となった。周波数解析結果はこの高周波の波形が影響し、接着率100%のモデルと接着率60%のモデルで実験結果と同様に6 kHz以上の周波数帯域で強度の差が生じた。

打音検査の解析結果のアニメーション挙動を図6に示す。荷重等倍の60%接着の解析パターン2のモデルはろう同士の衝突が発生していなかった。一方、荷重10倍の60%接着の解析パターン4のモデルは0.36 msのタイミングで高周波の波形が発生したが、このタイミングでろう同士の衝突が発生した。

以上の解析モデルの計算結果より、剥離品打撃時の6 kHz以上の周波数帯での振動は、ろう同士の衝突であることを解明した。

表3 解析パターン

パターン	荷重の最大値c(N)	ろうの接着率
パターン1	46.6	100%接着
パターン2	46.6	60%接着
パターン3	466	100%接着
パターン4	466	60%接着

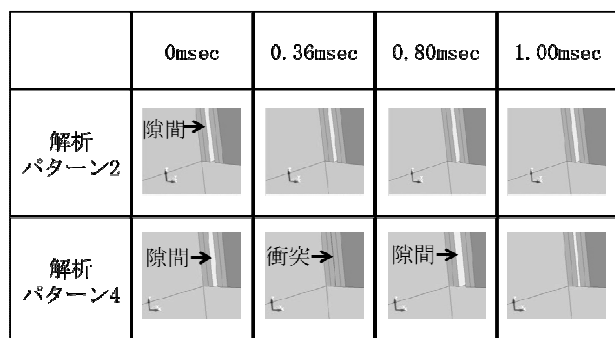


図6 解析結果のアニメーション

4 まとめ

- 1) 鉄道用部品のボンド端子の打音検査において、剥離品打撃時の6 kHz以上の周波数帯での振動は、ろう同士の衝突であることを解明した。
- 2) 有限要素法の数値計算による打音検査の振動解析が可能となった。

5 参考文献

- 1) 株式会社昭和テックス：HP式レールボンド
<http://www.showatecs.co.jp/>（参照2016-3-31）
- 2) 高宮義弘，吉村賢二，山本圭一朗，吉永憲市，江頭隆善：福岡県工業技術センター研究報告，No. 23，pp. 49-51(2013)
- 3) 糸平圭一，山本博美，山本圭一朗，脇部康彦，岩本幹夫，吉永憲市，江頭隆喜：福岡県工業技術センター研究報告，No. 24，pp. 20-21(2014)

プレス成形用金属板材の引張圧縮試験の材料データベースの構築

山田 圭一*1 中村 創一*2 古賀 雄大*3 中山 曜*4 田中 郁己*4

Building of Materials Database by a Cyclic Tension-compression Test for Forming Sheet Metal

Keiichi Yamada, Soichi Nakamura, Yudai Koga, You Nakayama and Ikumi Tanaka

国内の自動車産業の金属板材のプレス加工分野において、軽量化と衝突安全性の両立のため、プレス成形に使用する鋼板の高強度化が進み、アルミニウム板材の適用が増加傾向にある。製品の納期の短期間化と形状の複雑化が年々進行しており、金型試作時の試行錯誤回数を低減するため数値計算で事前に不良を予測し金型を設計する時代となっている。当所では高精度なプレス金型の設計を可能とする吉田-上森モデルによる解析環境を整備しているが、解析の実績が多い高張力鋼板に対して非鉄材料であるアルミニウムと銅の板材の解析事例は少なく、また材料のパラメータが不十分であるため精度が低いという課題がある。そこでアルミニウムと銅について引張圧縮試験の結果から吉田-上森モデルでのパラメータの同定を行い、材料データベースを新たに構築した。

1 はじめに

国内の自動車産業の金属板材のプレス加工分野において、軽量化と衝突安全性の両立のため、プレス成形に使用する鋼板の高強度化が進み、アルミニウム板材の適用が増加傾向にある。製品の納期の短期間化と形状の複雑化は、年々進行しているためプレス金型の設計技術の向上が重要となっている。

プレス金型の設計において有限要素法の数値計算を用いたプレス成形解析は、金型試作時の試行錯誤回数を低減するため、加工時のワレ不良、シワ不良、離型後の形状変化による寸法精度不良等の予測で活用されている。

プレス成形解析において板材の塑性加工の加工硬化を表現する材料モデルは、降伏すると降伏曲面が均等に拡大する等方硬化モデル、降伏曲面の中心が移動する移動硬化モデル、等方硬化モデルと移動硬化モデルを組み合わせた複合硬化モデルの3つのモデルがある。複合硬化モデルは、板材を任意の方向へ初期降伏後に逆方向へ応力反転、降伏させると、反転方向の降伏応力が初期降伏応力より小さいバウシinger効果の現象と繰返しに伴う加工硬化の現象を表現できる。これらの現象に加えて加工硬化の一時休止現象、繰返し加工

硬化の塑性ひずみ幅依存性の現象を考慮できる材料モデルとして比較的新しい吉田-上森モデル(以下「Y-Uモデル」という)がある¹⁾。

このY-Uモデルは、複合硬化の限界曲面のなかで降伏曲面が非線形に移動する複合硬化モデルである。特徴は引張圧縮の応力反転時の応力とひずみの関係を比較的高精度に表現できるため、プレス成形時に曲げ曲げ戻しが起こる箇所に応力とひずみを高精度に解析できることである。比較的高精度な解析が要求される寸法精度不良の予測でよく使用され、高張力鋼板の材料DBは比較的多い。

当所ではこのY-Uモデルの数値計算で金型の設計支援が可能な環境(図1)を構築したが、非鉄金属板材のY-Uモデルでの解析実績は少なく、材料DBも解析ソフトが保有するもののみである。

そこで本研究では、アルミニウムと銅板材に対する引張圧縮試験を行い、その結果をもとにY-Uモデルのパラメータのフィッティングを行うことで材料DBを作成した。

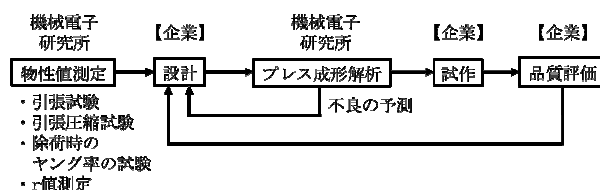


図1 プレス金型の設計支援環境

*1 機械電子研究所
*2 三重県工業研究所
*3 古賀金属工業株式会社
*4 吉川精密株式会社

2 実験方法

2-1 非鉄金属板材の引張試験と引張圧縮試験

試験片は、実際に自動車部品に用いられているアルミニウム(6000 系合金)と銅(C1020 1/2H)の 2 種類とした。引張試験片、引張圧縮試験片の形状は JIS13 号 B, JIS5 号とした。

引張試験と引張圧縮試験は、オートグラフ(型式: AG-100kNX, メーカー: 榊島津製作所)を使用した。引張圧縮試験はオートグラフにバウシinger効果測定治具(島津製作所社製)を取付けて行った。この治具の板抑えの圧力は、引張圧縮試験の圧縮時の座屈を防ぐため 3 MPa とした。

ひずみの測定は、引張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inger効果測定治具付属の伸び測定器(形式: ストレインゲージ式, 測定範囲: +50/-10 %)を使用した。試験速度は、1.0 mm/min とした。

引張圧縮の試験条件は表 2 の通りとした。

2-2 非鉄金属材料の Y-U モデルの材料データベース作成

引張圧縮試験結果から MATPARA を用い Y-U モデルの塑性パラメータの決定を行った。MATPARA はパラメータの導出を行う際に逐次二次計画法による繰返し収束計算を行っている。そのためパラメータの探索範囲と初期値を設定する必要がある。MATPARA には本研究で使用したアルミニウム板材と銅板材についての探索範囲と初期値が設定されていなかったため、文献 1 を参考に設定した。

MATPARA に設定する探索範囲と初期値が不適切であると導出されたパラメータから計算された応力とひずみの関係が実験値と適合しない。そのため試行錯誤により探索範囲と初期値の設定を繰り返し行った。

3 結果

3-1 非鉄金属板材の材料データベースの構築

図 2 に引張試験結果、引張圧縮試験結果と Y-U モデルの限界曲面の探索範囲を検討した一例を示す。グラフの縦軸と横軸は真応力と塑性ひずみである。

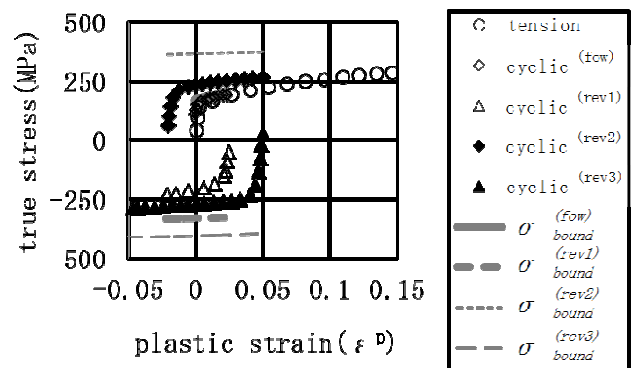
図中の tension のマークは引張試験時の測定値, cyclic^(fow), cyclic^(rev1), cyclic^(rev2), cyclic^(rev3) のそれぞれのマークは、引張圧縮試験の試験条件表 2 の①, ②, ③, ④の測定値である。

測定値において、初期降伏時の真ひずみと真応力の

値は、引張試験時の真ひずみの値が 0.002 に最も近くなった時の真ひずみと真応力の値とした。初期降伏後から応力反転までの塑性ひずみは、真ひずみから初期降伏時の真ひずみを減算した値とした。応力を反転後に再降伏した時の真応力の値は、応力反転直後の真応力の値と応力反転後の真応力の値の差が初期降伏時の

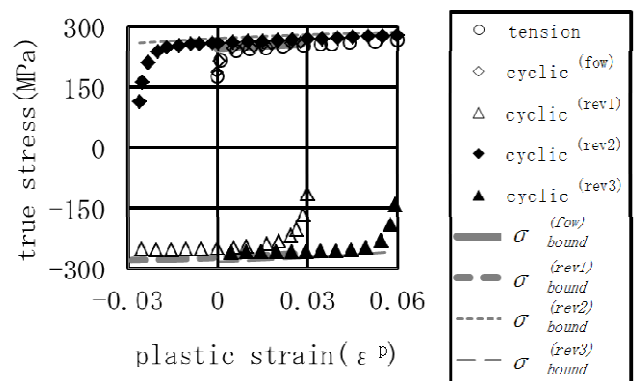
表 2 引張圧縮試験条件

	アルミニウム	銅
試験の動作	目標値	目標値
①引張	0.025 ϵ	0.030 ϵ
②圧縮-応力反転 1	-0.025 ϵ	-0.030 ϵ
③引張-応力反転 2	0.050 ϵ	0.060 ϵ
④圧縮-応力反転 3	-0.050 ϵ	0.000 ϵ
⑤引張-除荷	100 N	-



塑性パラメータ	Y	$a0$	R_{sat}	b	m
値	120	50	128	12	12

(a) アルミニウム 6000系合金



塑性パラメータ	Y	$a0$	R_{sat}	b	m
値	188	60	17	23	13

(b) 銅 C1020 1/2H

図 2 限界曲面の検討例

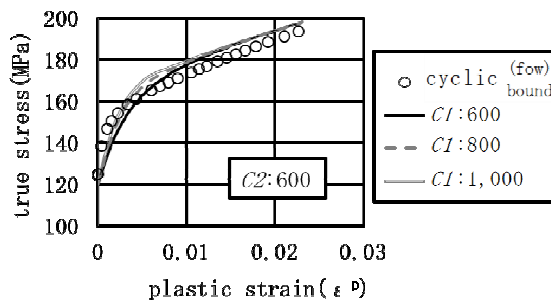
真応力の値の2倍になった時の真応力の値とした。応力を反転させた後の塑性ひずみは、応力の反転から再降伏するまでの真ひずみを弾性ひずみとし算出した。

$\sigma_{bound}^{(fow)}$ はcyclic^(fow)の真応力と塑性ひずみ時に対応したY-Uモデルの限界曲面である。 $\sigma_{bound}^{(rev1)}$, $\sigma_{bound}^{(rev2)}$, $\sigma_{bound}^{(rev3)}$ はcyclic^(rev1), cyclic^(rev2), cyclic^(rev3)に対するそれぞれの真応力と塑性ひずみの時のY-Uモデルの限界曲面である。この限界曲面の曲線はアルミニウムと銅、それぞれの塑性パラメータ Y , $a0$, R_{sat} , b , m の値を使用し計算した。塑性パラメータ Y は初期降伏の真応力の値である。 $a0$, R_{sat} , b , m は限界曲面を示すパラメータで、初期降伏後の真応力と塑性ひずみの関係を参考に設定した。

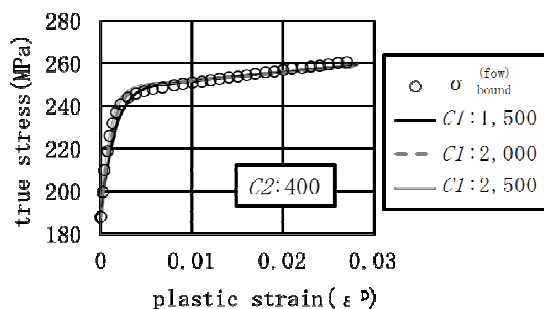
図3と図4は真応力と塑性ひずみの非線形挙動を表す塑性パラメータ $C2$ と CI を検討した例である。この例は図2の限界曲面のパラメータを使用した。パラメータ $C2$ と CI の検討は、パウシンガー効果を重視するため、塑性パラメータ $C2$ の範囲を先に検討した後に初期降伏後の非線形挙動を表現するパラメータの CI を検討した。

以上の検討から決定したY-Uモデルでの探索範囲を表3に、導出されたパラメータ及びフィッティング結果を図5に示す。アルミニウム、銅ともに実験値とよく一致するパラメータを決定できた。現在、作成した

材料DBを用いプレス金型の試作に対する設計精度を向上させることで県内企業の技術支援に役立てている。

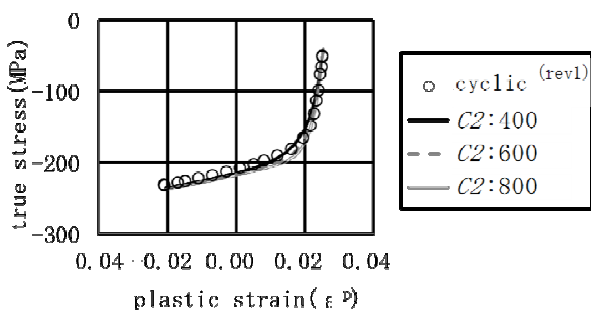


(a) アルミニウム 6000系合金

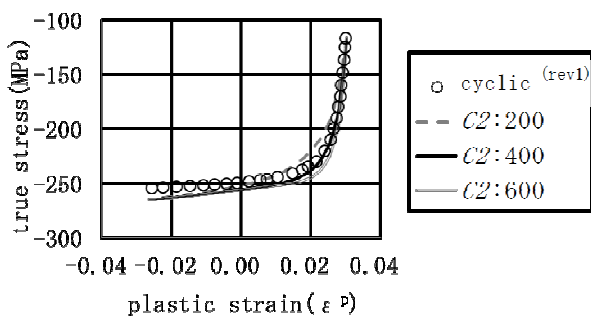


(b) 銅 C1020 1/2H

図4 塑性パラメータ CI の検討例



(a) アルミニウム 6000系合金

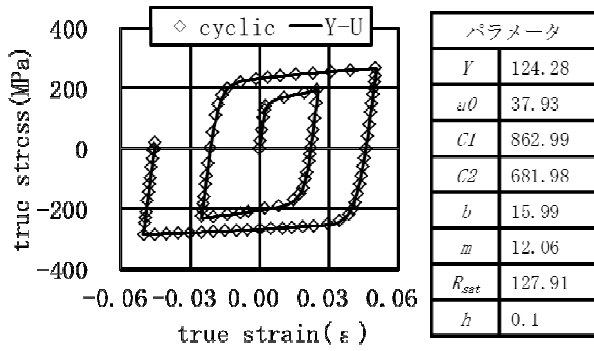


(b) 銅 C1020 1/2H

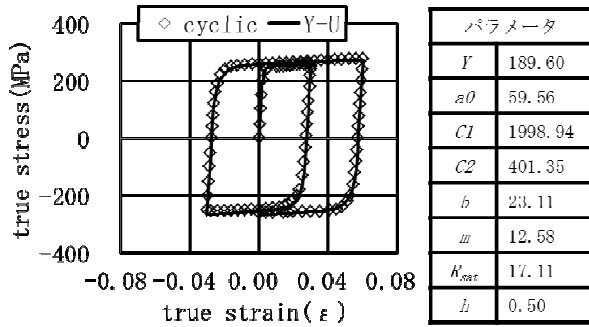
図3 塑性パラメータ $C2$ の検討例

表3 Y-Uモデルでの探索範囲

	材料	初期値	最小値	最大値
Y (MPa)	Al 6000 系合金	120	100	150
	C1020 1/2H	190	160	220
$a0$ (MPa)	Al 6000 系合金	50	20	80
	C1020 1/2H	60	10	130
CI	Al 6000 系合金	850	600	1,100
	C1020 1/2H	2,000	1,500	2,500
$C2$	Al 6000 系合金	680	600	800
	C1020 1/2H	400	200	600
b (MPa)	Al 6000 系合金	13	10	100
	C1020 1/2H	10	5	100
m	Al 6000 系合金	12	2	30
	C1020 1/2H	10	5	100
R_{sat} (MPa)	Al 6000 系合金	127	60	200
	C1020 1/2H	10	5	100
h	Al 6000 系合金	0.5	0.01	0.8
	C1020 1/2H	0.5	0.01	0.8



(a) アルミニウム 6000系合金



(b) 銅 C1020 1/2H

図5 パラメータの同定結果

4 まとめ

アルミニウムと銅の鉄金属板材に対する吉田-上森モデルの材料データベースを作成した。

5 参考文献

- 1) Yoshida, Fusahito and Takeshi Uemori :
International Journal of Plasticity, Vol. 18,
pp. 661-686(2002)

学協会誌
掲載論文の概要

水素ガスによるFe-Cr-Mo合金金属ガラス皮膜形成と 高温保持における微細構造変化

古賀 義人*1 坂田 一則*2 岡 大翼*2 欽取 航平*3 成田 一人*4 宮原 広郁*3

Formation of Fe-Cr-Mo Alloy Metallic Glass Coating by Hydrogen Gas and Microstructural Transition at Elevated Temperature

Yoshito Koga, Kazunori Sakata, Daisuke Oka,
Kouhei Kuwatori, Ichihito Narita and Hirofumi Miyahara

高速フレイム溶射において、CO₂排出量を削減するとともに皮膜特性の改善を目指して、Fe-Cr-Mo合金金属ガラス皮膜を水素溶射装置により成膜し、特性評価を行うとともに、高温での金属ガラスの結晶化について評価を行った。軟鋼材上に金属ガラス溶射を施工し、水素溶射により問題なく成膜できることを確認するとともに、複合サイクル試験により耐食性を評価し、再溶融処理を行わない場合でも封孔処理を行うことで1,578時間まで赤錆を防止することができることを示した。さらに金属ガラス皮膜を熱処理後にX線回折に供し、熱処理により金属ガラスからのブロードな回折線は減少し、鋭い回折線が現れることを確認した。溶射ままの金属ガラス溶射皮膜のビッカース硬さは752 HVで、結晶化後は1,029 HVであり、結晶化により金属ガラスの硬さが上昇することが明らかとなった。

1 はじめに

非晶質合金は強靱性、高耐食性、優れた軟磁性などを特徴とする金属材料であり、1990年代に金属ガラスを開発するための合金元素・組成の経験則が明らかとなって以降、合金開発とその実用化が活性化している。これらの研究の中でも、2000年以降は高い耐食性、耐摩耗性あるいは優れた磁気特性を目的とした研究が行われている。金属ガラスを溶射材料として用いる場合、溶射施工後も金属ガラスとしての性質を有することが重要とされており、すでにフレイム溶射や高速フレイム溶射による製膜について一定の成果が報告されるとともに、実用化も成されている。しかしより広く活用するためには、高速フレイム溶射による低気孔率・低酸化皮膜の達成とともに、使用環境下における皮膜特性の変化についての検討が必須と考えられる。

一方、溶射分野においてはエネルギーコストおよびCO₂発生の観点から溶射プロセスの最適化も求められている。例えば自溶合金はその耐食性、耐摩耗性の高さから広く活用されている溶射素材であるが、耐食性を必要とする場合には高速フレイム溶射後にフェージ

ング（再溶融処理）を行うことが一般的であり、いずれのプロセスでもCO₂が多く発生する。これまで著者らは、高速フレイム溶射にH₂を用い、またフェージングを省略してCO₂発生量を低減させた溶射プロセスを試み、その可能性を示したが、H₂による溶射技術を確立するためには系統的な調査が必要である。

そこで、本研究ではH₂を用いた高速フレイム溶射法により金属ガラス溶射皮膜を成形し、皮膜の組織および特性について調査した。さらに、得られた金属ガラス皮膜に熱処理を施し、皮膜の組織および結晶性を調査して高温使用環境下における皮膜特性の変化について評価した。

2 実験結果および考察

水素およびプロピレンを用いて溶射した溶射ままの試料の皮膜縦断面組織を図1(a)および(b)にそれぞれ示す。なお、図1(c)～(e)には後述する熱処理試料も併せて示す。図1(a)に示す水素溶射皮膜は内部に2.0 vol%の細かい気孔が残存しており、また基板との界面には黒色に観察されるプラスト処理で残存したアルミナ粒子があったが、基板には十分密着していた。またプロピレン溶射皮膜も同様に十分密着しており、気孔率は2.6 vol%と比較的低かった。なお、再溶融処理を施していないフレイム溶射による自溶合金皮膜の気孔

*1 機械電子研究所

*2 富士岐工業株式会社

*3 九州大学

*4 大阪教育大学

率は7~14.5 vol%などであることから、再溶融処理を行わない場合は金属ガラス溶射皮膜に優位性があるものと考えられる。また、JIS H 8402溶射皮膜の引張密着強さ試験方法で密着強度を評価したが、水素およびプロピレン試料のいずれも接着剤が剥離したことから密着強度は70 MPa以上と考えられた。

続いて、複合サイクル試験により被覆の状態を調査した結果を図 2 に示した。比較のために図 2(c)にはプロピレン溶射試料も示した。プロピレン試料では286 h 保持まで全く錆は観察されず、499 h 以降1,578 h 保持まで1 mm 程度の極めて小さい錆が観察され、金属ガラスによる溶射皮膜は貫通気孔の少ない皮膜の形成が可能であることが判る。一方、図 2(a)に示した水素溶射試料は143 h までは表面に大きな欠陥等は見られなかったが286 h において1 mm 程度の小さな錆が観察され、1,578 h では約1 cm²の面積が錆に覆われた。一般に溶射ままの皮膜には貫通気孔が存在することから、完全に貫通気孔のない皮膜が必要な場合は封孔処理もしくは再溶融処理を行い貫通気孔を封じる。しかし本試料では再溶融処理を行っていないので、わずかな隙間から塩水が侵入したものと考えられる。そこでアルコキシラン化合物系封孔剤による封孔処理を行ったところ、図 2(b)に示すように封孔処理により499 h 保持からわずかに茶色を呈した箇所が観察されるが1,578 h まで著しい錆は観察されず、高い防食性を示した。

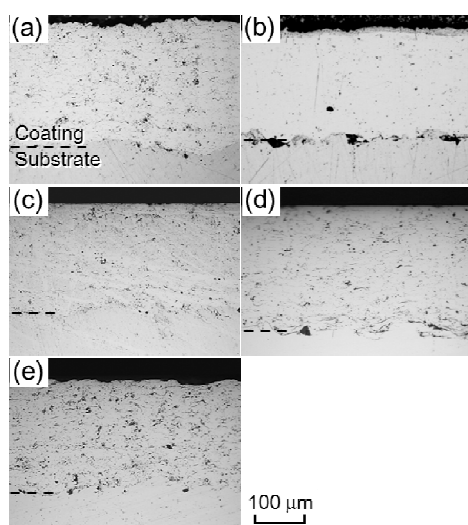


図 1 金属ガラス溶射皮膜の組織観察

- (a) 水素溶射皮膜 (b) プロピレン溶射皮膜
(c) 600°Cで熱処理 (d) 700°Cで熱処理
(e) 800°Cで熱処理

すなわち水素による溶射において防食を主たる目的とする製品には封孔処理を施すことによりプロピレン溶射と同等またはそれ以上の耐食性を発揮するものと考えられた。

さらに熱処理を行った溶射皮膜のX線回折解析と硬さの測定を行い、水素ガスによる溶射皮膜は、溶射ままの状態では硬さ752 HVであったが、熱処理により皮膜の結晶化が生じるとともに硬さが1,029 HVまで上昇した。

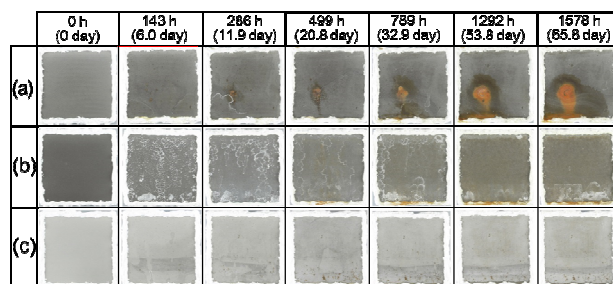


図 2 金属ガラス溶射皮膜の複合サイクル試験結果

- (a) 水素溶射皮膜 (b) 封孔した水素溶射皮膜
(c) プロピレン溶射皮膜

3 まとめ

Fe-Cr-Mo合金を主成分とする金属ガラス粒子を溶射し、組織および耐食性を調査するとともに、溶射皮膜に熱処理を施し、その際の組織および硬さの変化と結晶化度との関連性を評価、以下の結論を得た。

- ① 水素ガスを熱源とした場合でも金属ガラス溶射皮膜が作製でき、溶射ままの状態では皮膜のほとんどの部分は金属ガラス相を保持している。
- ② 熱処理により皮膜の気孔率は上昇するが、これは結晶化による体積収縮が原因と考えられる。
- ③ 水素ガスによる溶射皮膜の溶射まま状態での硬さは752 HVであり、これはプロピレンを熱源とした場合よりも硬い。複合サイクル試験では耐食性では劣るが、封孔処理を行うことにより耐食性は向上する。
- ④ 高温保持により結晶化度が上昇するとともに溶射皮膜の硬さは上昇する。

4 掲載文献

日本溶射学会誌 溶射, Vol. 53, No. 2, pp. 48-54

パラスポリン1と2, その構造と活性(総説)

秋葉 俊彦*1 奥村 史朗*2

Minireview: Parasporins 1 and 2: Their Structure and Activity

Toshihiko Akiba and Shiro Okumura

パラスポリンは *Bacillus thuringiensis* が産生するがん細胞を特異的に破壊するタンパク質であり, その立体構造から大きく2つのグループに分類することができる。一つは3ドメインタイプであり, もう一つは β シート膜孔形成毒素(β -PFT)タイプである。3ドメインタイプは *B. thuringiensis* が産生する殺虫タンパク質であるCry毒素の3ドメインタイプと同様の構造を持つがCryとは違ってアポトーシスを誘導してがん細胞を破壊する。 β -PFTタイプは他の微生物が産生する β -PFTタイプの毒素と同様に細胞膜に穴をあけてがん細胞を迅速な死に導く。本論文では, それぞれのタイプのパラスポリンの構造と活性の関係について考察をおこなった。

1 はじめに

グラム陽性孢子形成細菌である *B. thuringiensis* は, 生物農薬の供給源として知られている。*B. thuringiensis* は孢子形成時にタンパク質性の封入体を生成し, 特定の菌株から得られた封入体には殺虫タンパク質であるCry毒素が含まれている。1999年に水城らが, 殺虫活性が知られないことから無用であると考えられていた菌株の中に, ヒトがん細胞を殺すタンパク質を産生するものを見出し, そのタンパク質をパラスポリンと命名した。パラスポリンはCry毒素と同様に, アミノ酸相同性に基づく4段階命名法によって分類され, これまでに19種類のパラスポリンが同定され, 第1分類での6つのグループに分類されている。これらの6つのグループの代表的なパラスポリンの特徴を表1に示す。パラスポリンは, その立体構造に基づいて3ドメインタイプと β -PFTタイプに分類することができる。本論文ではそれぞれのタイプを代表するパラスポリン1と2の立体構造と活性について考察を行った。

2 パラスポリン1 (3ドメインタイプ)

3ドメインタイプのパラスポリンは, 構造的に3ドメインのCry毒素に類似しており, よく保存された5つのブロック配列と特徴的な3ドメインの立体構造を持っている。3ドメインタイプのパラスポリンの多く

は約80 kDaの前駆体として発現され, その後プロセッシングを受けて60~70 kDaの活性型となる。パラスポリン1, 3, 6をこのタイプとして挙げるができる。2005年にパラスポリン1の立体構造が1.76 Åの解像度で決定されており(図1), その構造と活性の相関について検討がされている。

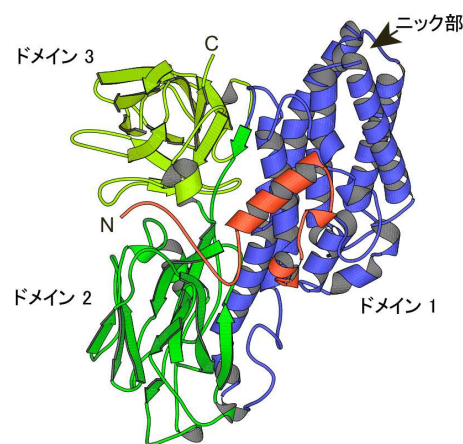


図1 パラスポリン1の立体構造

3 パラスポリン2 (β -PFTタイプ)

β -PFT型のパラスポリンは構造的にMTXタイプのCry毒素に類似しており, これらは *Aeromonas hydrophila* が産生するaerolysinに代表される β -PFT型毒素群に対して限定的ではあるがアミノ酸配列相同性を持っている。 β -PFT型のパラスポリンは31~37 kDaの不活性前駆体として生産され, 27~30 kDaの活性体にプロセッシングされる。パラスポリン2, 4, 5がこのタイプとして挙げられる。2009年

*1 東京大学分子細胞生物学研究所

*2 責任著者, 生物食品研究所

にパラスポリン2の立体構造が2.38 Åの解像度で決定されており、その構造と活性の相関について検討がされ、セリン・スレオニン残基の分布が重要であることが示されている(図2)。

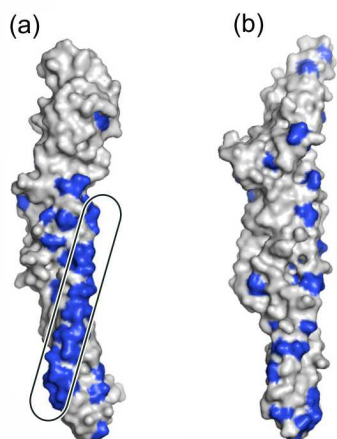


図2 パラスポリン2(a)およびNontoxic 26-kDaタンパク質(b)の立体構造とセリン・スレオニン残基分布(着色部)

4 まとめ

パラスポリンは厳密な細胞特異性をもっており、そのことはパラスポリンが細胞膜上の特異的受容体を介して感受性細胞に結合することを示唆している。Cry毒素について広く提案されているモデルから、3ドメイン型およびβ-PFT型のパラスポリンは、多量体化後にαヘリックスおよびβシートでそれぞれ裏打ちされた膜貫通細孔を形成し、細胞死を誘導すると考えられたが、パラスポリン1の立体構造解析からαヘリックスによる膜貫通細孔の形成が困難であり、アポトーシス誘導による細胞死を誘導していることが示唆された。

5 掲載文献

Journal of Invertebrate Pathology, Vol. 142, pp. 44-49 (2017)

表1 代表的なパラスポリンの特徴

Parasporin	<i>B. thuringiensis</i>		Molecular weight		PDB ID
	source strain (former name)	Susceptible cell lines	in kDa (nascent / activated)	Type	
PS1Aa1	A1190 (84-HS-1-11)	HeLa, HL-60, MOLT-4, HepG2	81 / 15+56	3-domain	—*
PS2Aa1	A1547 (90-F-45-14)	MOLT-4, Jurkat, HL-60, HepG2, CACO-2, Sawano	37 / 30	β-PFT	2ZTB
PS3Aa1	A1462 (89-T-26-17)	HL-60, HepG2	88 / 64	3-domain	—
PS4Aa1	A1470 (89-T-34-22)	MOLT-4, HL-60, HepG2, CACO- 2, Sawano, TCS	31 / 27	β-PFT	—
PS5Aa1	A1100	HeLa, MOLT-4, HepG2, CACO- 2, Sawano, TCS, Jurkat, HL-60	33 / 30	β-PFT	—
PS6Aa1	M019	HeLa, HepG2	84 / 14+59	3-domain	—
Nontoxic 26-kDa protein **	A1470 (89-T-34-22)	—	32 / 26	β-PFT	2D42

*原子座標がPDBに未寄託だが、特許明細書(Japan Patent 2005263728)から入手可能。

** PS4Aa1と同じ封入体から同定された毒性のないクリスタルタンパク質。

水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物検出法による最小バイオフィルム撲滅濃度の迅速測定とバイオフィルムに対する抗生剤の組み合わせ効果

塚谷 忠之*¹ 川口 友彰*¹ 末永 光*¹ 志賀 匡宣*² 池上 天*²

Rapid and Simple Determination of Minimum Biofilm Eradication Concentration by a Colorimetric Microbial Viability Assay Based on Reduction of a Water-tetrazolium Salt and Combined Effect of Antibiotics against Microbial Biofilm.

Tadayuki Tsukatani, Tomoaki Kawaguchi, Hikaru Suenaga, Masanobu Shiga and Takashi Ikegami

バイオフィルムは難治性・慢性感染症の大きな要因の1つであるため、形成されたバイオフィルムの薬剤感受性を迅速かつ正確に把握することは投薬・治療上非常に重要である。そこで、水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物検出法と96ピン付きマイクロプレート蓋へのバイオフィルム形成法を組み合わせることで最小バイオフィルム撲滅濃度の迅速かつ簡便な測定法の開発を行った。本法は、従来法と比較して迅速性及び簡便性の面で格段に優れた手法であった。さらに、本法を用いて、黄色ブドウ球菌のバイオフィルムに対する最小バイオフィルム撲滅濃度の測定を行ったところ、バンコマイシン、ダプトマイシン、テイコプラニンの組み合わせが有効であることが明らかとなった。

1 はじめに

バイオフィルムは難治性・慢性感染症の大きな要因の1つであるため、形成されたバイオフィルムの薬剤感受性を迅速かつ正確に把握することは投薬・治療上非常に重要である。従来のバイオフィルム薬剤感受性試験には、96ウェルマイクロプレートの底にバイオフィルムを形成させて評価する方法が採用されているが、近年、ペグ付きのマイクロプレート蓋にバイオフィルムを形成させて評価する手法が報告されている。この手法は従来法と比べて洗浄工程が簡便であり、操作ミスでバイオフィルムを崩してしまう恐れが格段に低いと有望な方法と考えられる。そこで、本研究では、水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物検出法とペグ付きマイクロプレート蓋へのバイオフィルム形成法を組み合わせることで、迅速かつ簡便な最小バイオフィルム撲滅濃度(MBEC)測定法の開発を行った。また、本法を用いてバイオフィルムに有効な抗生剤の探索を行った。

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WST-8(10 mM)及び電子メデイエータ2-methyl-1,4-naphthoquinone (0.1 mM)を

10%DMSO水溶液に溶解し、検出試薬とした。

2-2 最小バイオフィルム撲滅濃度測定法

96ウェルマイクロプレートへ最適な培地で調製したバイオフィルム産生菌懸濁液を分注し、これに96ペグ付きマイクロプレート蓋を被せて35~37℃で一定時間インキュベーションし、ペグ上にバイオフィルムを形成させた(図1①~②)。次に、別の96ウェルマイクロプレートに2倍希釈系列濃度の抗生剤溶液180 μLを分注し、これにバイオフィルムを形成させた96ペグ付きマイクロプレート蓋を被せ、20時間インキュベーションした(図1③~④)。抗生剤溶液に接触させた96ペグ付きマイクロプレート蓋を洗浄後、新鮮な培地へ移し、24時間インキュベーションした(図1⑤~⑥)。さらに、96ペグ付きマイクロプレート蓋を検出試薬含有培地へ移し、一定時間反応後、吸光度測定(460 nm)を行い、MBECを測定した(図1⑦~⑧)。

3 結果と考察

3-1 最小バイオフィルム撲滅濃度測定法の確立

まず、バイオフィルム産生菌として緑膿菌 *Pseudomonas aeruginosa* NBRC13276、黄色ブドウ球菌 *Staphylococcus aureus* NBRC13276 を対象として、ペグ付きマイクロプレート蓋へのバイオフィルム形成法の確立を試みた。形成条件として、ペグ素材、菌体密度、前培養法、培地組成、形成時間、振とう有無、培

*1 生物食品研究所、*2 株式会社同仁化学研究所

養温度を検討し、各種微生物に最適な条件を確立した。

次に、バイオフィーム形成法及び微生物検出法を組み合わせることで MBEC 測定法の確立を試みた。*P. aeruginosa* 及び *S. aureus* が形成したバイオフィームを対象として、MBEC の測定を行うことが可能となった(図 1)。本法は、従来法(マイクロウェルプレートの底に形成する方法)と比較して、洗浄などの操作性において格段に簡便な手法であった。また、MBEC の検出時間は 2~4 時間程度であり、従来法の 24 時間を大幅に短縮することが可能になった。

3-2 バイオフィームへ有効な抗生剤の探索

S. aureus NBRC13276 産生バイオフィームを対象として、各種抗生剤単独の MBEC の測定を行った。その結果、グリコペプチド系抗生剤であるバンコマイシン(VCM)や、グリコサイクリン系、テトラサイクリン系抗生剤が単独で有効であった。次に、抗生剤の組み合わせの効果を検証した。抗生剤単独では VCM が有効であったため、各濃度の VCM と他の抗生剤の組み合わせの効果を検討した。その結果、ダプトマイシン(DAP)との組み合わせが効果的であった。さらに、VCM と DAP に第 3 抗生剤の組み合わせを検討したところ、テイコプラニン(TCP)との組み合わせが最適であった(表 1)。VCM 単独では MBEC=512 $\mu\text{g}/\text{mL}$ であるのに対して、VCM=8, DAP=4, TCP=8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ と低い濃度で併用効果を示すことが明らかとなった。さらに、この組み合わせは MRSA を含む他の *S. aureus* へも有効であ

った。

表 1 黄色ブドウ球菌産生バイオフィームにする抗生剤の併用効果(最小バイオフィーム撲滅濃度)

Antibiotics	Vancomycin / Daptomycin			
	8/4	16/4	32/4	64/4
<i>S. aureus</i> NBRC13276				
Ciprofloxacin	32<	32<	32<	8
Gentamicin	32<	32<	32	2
Minocycline	32<	32<	32<	32<
Rifampicin	32<	32<	32<	32
Tigecycline	32<	32<	32<	32<
Teicoplanin	8	4	4	1
<i>S. aureus</i> ATCC29213				
Teicoplanin	32<	32<	32<	32
<i>S. aureus</i> NBRC14462				
Teicoplanin	32<	32<	32<	32
<i>S. aureus</i> ATCC43300 (MRSA)				
Teicoplanin	32<	32<	32	16

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

4 まとめ

水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物検出法とペグ付きマイクロプレート蓋へのバイオフィーム形成法を組み合わせることで、迅速かつ簡便な最小バイオフィーム撲滅濃度測定法を開発することができた。

5 掲載文献

- 1) Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences, Vol. 6, pp. 677-680 (2016)

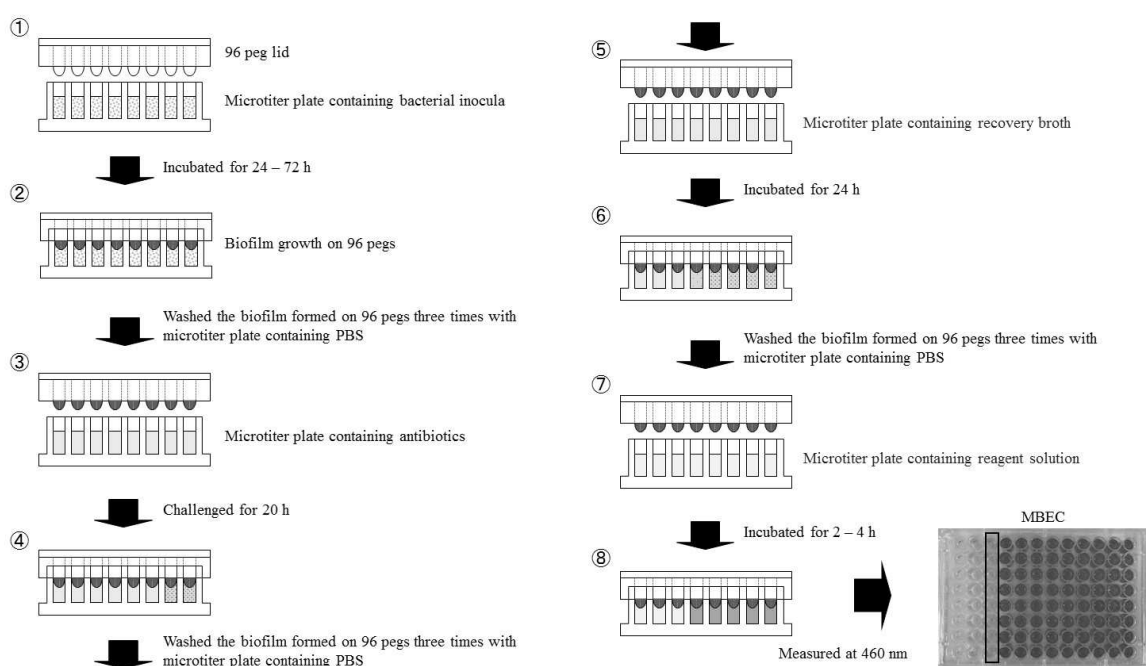


図 1 最小バイオフィーム撲滅濃度の測定手順

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 0916-8230

福岡県工業技術センター研究報告

No.27 (2017)

平成 29 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：よしみ工産株式会社



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)