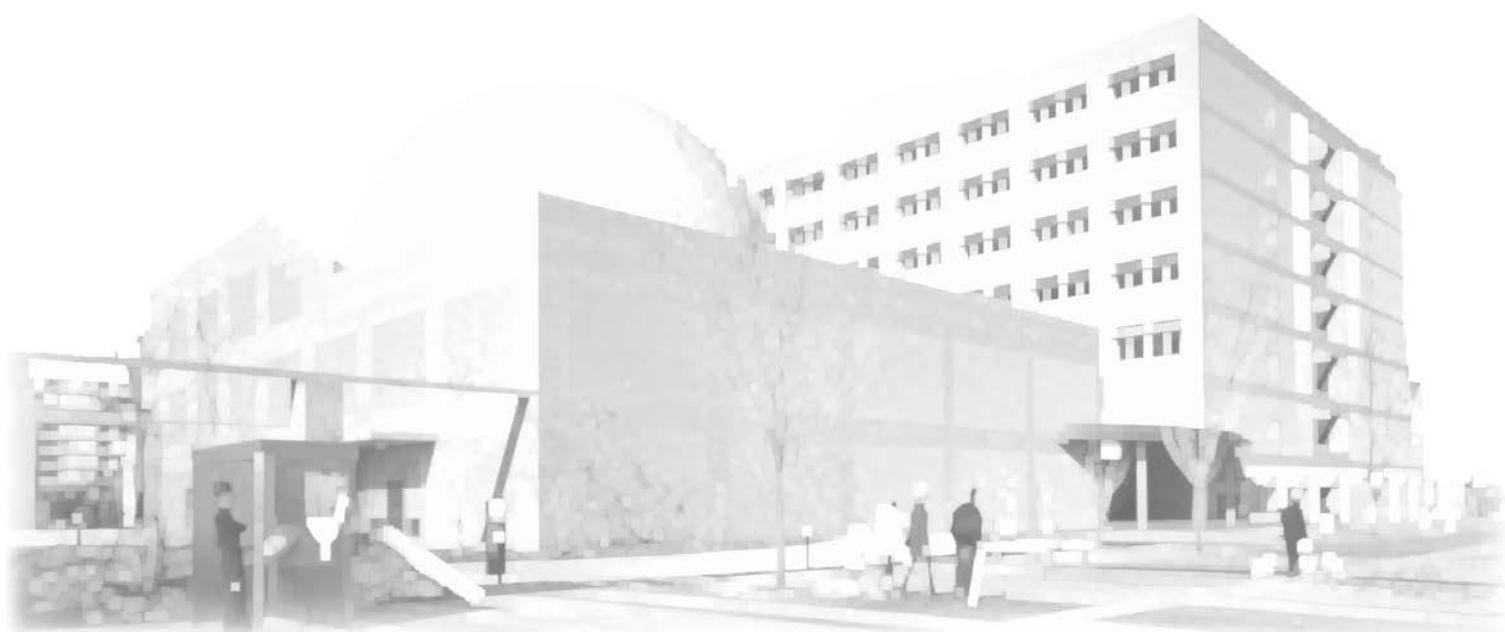


埼玉県産業技術総合センター

# 研究報告

第13巻 平成26年度

REPORTS  
OF  
SAITAMA  
INDUSTRIAL  
TECHNOLOGY  
CENTER  
Vol. 13 / 2014



平成27年(2015)発行

# 平成26年度埼玉県産業技術総合センター研究報告

## 第13巻

### 目 次

### CONTENTS

ページ

#### ○産業支援研究

電気化学プロファイルによる水質評価解析システムの開発 .....	1
オンサイト型ナノインデント用XYステージの開発 .....	6
高周波誘電加熱を利用した計量・高強度部材の接合技術の実用化 .....	10
炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)の構造部材への適用 .....	15
最適車いす設計支援のための、ステレオカメラを用いた、 座面3次元計測システムの開発 .....	20
燃料電池用白金触媒の代替材料の開発 .....	24
フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と 品質管理への応用(小麦) .....	28
フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と 品質管理への応用(清酒) .....	33

#### ○新技術創出調査研究

##### 1. 独創的技術形成研究

リチウム硫黄電池の開発 .....	37
高度FRPリサイクルシステムの開発 .....	40
3Dエアロクロマトの開発 .....	44
高香気生成酵母の利用性向上に関する研究 .....	47

##### 2. 技術支援高度化研究

各種ステンレス鋼の耐食性データベースの作成 .....	50
積層造形物の表面処理による高付加価値化 .....	55

## 電気化学プロファイルによる水質評価解析システムの開発

熊谷知哉\*<sup>1</sup>、関根正裕\*<sup>2</sup>

### Development of the Water quality evaluation system by Electrochemical signal pattern recognition.

KUMAGAI Tomoya\*<sup>1</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>2</sup>

抄録

昨年度に続き、微分パルスボルタンメトリにより得られる電気化学プロファイルを指標とする新規な水質評価解析システムを検討した。適用分野の例として、成分組成の異なるワット浴ニッケルめっき液の電気化学プロファイルを集積し、共存成分濃度によらず目的成分の濃度を選択的に評価できる印加電圧値を相関性の高さに基づき複数選択した。選択した印加電圧値における出力電流値と目的成分濃度の値の重回帰分析で得た予測式を用い、試料中の複数成分の濃度を1回の電気化学測定で同時に評価できる可能性を見いだせた。

キーワード：電気化学プロファイル，パターン識別，多項式回帰分析

### 1 はじめに

めっき、染色、食品等の諸々の製造工程で用いられる水性原料や産業排水、海水、河川水などの環境水には多数の水溶性成分が含まれ、品質管理、環境保護などそれぞれの必要により成分組成の把握が求められる。これらの水溶液の組成を調べるには、想定される成分個々に応じた測定が必要であり、いずれも煩雑な前処理操作や長時間に及ぶ分離抽出操作を伴う。

そこで、測定対象となる水溶液に浸した電極への印加電圧と出力電流の関係を測定し、組成の明らかな水溶液について予め測定した電気化学プロファイルと照合することにより、当該水溶液の組成が標準組成と比べてどのように変化しているかを評価する低コストで短時間に行える水質評価解析システムを検討した。

昨年度に続き、主剤に硫酸ニッケル、塩化ニッ

ケル、緩衝剤にホウ酸、光沢剤にサッカリン酸を含むワット浴ニッケルめっき液（以下、めっき液）の水質評価に対する新規水質評価システムの適応性を検討し、各成分組成の違いを定量的に評価することを目標に、電気化学プロファイルの集積と多項式回帰分析を行った<sup>1)</sup>。

### 2 実験方法

#### 2.1 実験装置

電極には、ガラスエポキシ積層基板に金の電極を印刷したチップ型電気化学センサー（（有）エスカル製 ESQ03 型）を用い、めっき液 20mL 中に浸漬した。図 1 にチップ型電気化学センサーの概観を示す。

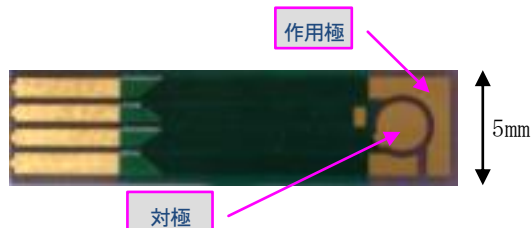


図 1 チップ型電気化学センサー ESQ03

\*<sup>1</sup> 技術支援室 化学技術担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室 (現 事業化支援室)

作用極と対極の間に電圧を印加する二極間測定とした。同電極を、接続用エクステンションを介して小型ポテンシostat (BDTminiSTAT100) に接続し、パソコンからの操作で電気化学測定を行った。

## 2.2 電極表面処理

測定開始時の電極の表面状態を一定にするため、水洗→酸処理→水洗→アルカリ処理→水洗の順で表面処理を行った。酸処理は、センサー電極と Pt/Ti 電極を処理液 (HNO<sub>3</sub>:0.2mol/L、HCl:0.1mol/L 水溶液) に浸し、30 秒間電圧を加えた。アルカリ処理も同様に、センサー電極と Pt/Ti 電極を処理液 (NaOCl:6.6mol/L、NaOH:0.25mol/L 水溶液) に浸し、60 秒間電圧を加えた。酸処理時の電流値を約 90~110 μA、アルカリ処理の電流値を約 70~80 μA となるよう電圧を再設定した。

## 2.3 微分パルスボルタンメトリ

電気化学測定は、昨年度と同条件での微分パルスボルタンメトリ (以下:DPV) を行った<sup>1)</sup>。

## 2.4 EC プロファイルの集積

硫酸ニッケル濃度 240g/L、塩化ニッケル濃度 45g/L、ホウ酸濃度 35g/L、サッカリン酸濃度 1g/L、を標準組成とし、表 1 に示した成分組成のめっき液を調製し、DPV 測定に供した。すべてのめっき液は、DPV 測定時に純水で 10 倍に希釈した。DPV 測定により得られた印加電圧値と出力電流値の関係を電気化学プロファイル (あるいは EC プロファイル) と定義した。

表 1 試験に供しためっき液組成<sup>2)</sup>

成分	濃度 (g/L)
硫酸ニッケル 6 水和物	240、 120、 (0)
塩化ニッケル 6 水和物	45、 22.5、 (0)
ホウ酸	35、 17.5、 (0)
サッカリン酸	1、 0.5、 (0)

## 3 結果および考察

### 3.1 EC プロファイルの例

塩化ニッケル濃度を操作し、他を標準組成としためっき液についての EC プロファイルを例として図 2 に示した。

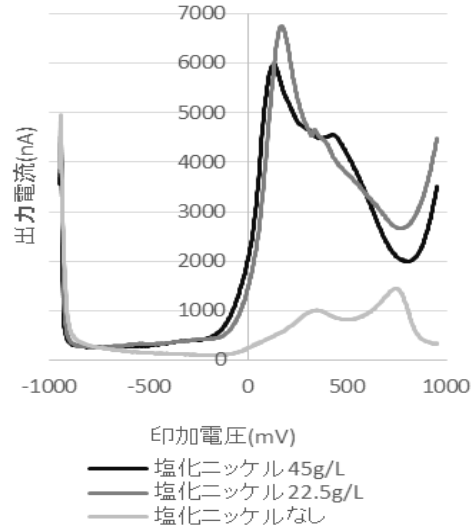


図 2 EC プロファイル

塩化ニッケル 45g/L と 22.5g/L では印加電圧 200mV、500mV、800mV 付近での出力電流値の変化が塩化ニッケル濃度変化に由来すると予測できた。一方、塩化ニッケル 0 の場合では形状が大きく変化し、特定の印加電圧に対する出力電流値では塩化ニッケルの濃度を評価することはできなかった。

成分組成を様々に操作した他の EC プロファイルでも同様の傾向が認められた。即ち EC プロファイルは、個々の成分だけではなく、複数成分間の相互作用によっても影響される。従って、めっき液中の特定の成分の濃度を出力電流値により評価するには、共存成分の濃度による出力電流値変化のなるべく少ない印加電圧値をパラメータとして複数選択する必要がある。

### 3.2 印加電圧値の選択

EC プロファイルの各印加電圧値に対して、様々な組成比のめっき液に含まれる目的成分の濃度と出力電流値との相関係数を求めた。81 通りの組成に対する EC プロファイルのうち、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ホウ酸、サッカリン酸のいずれかの濃度が

ゼロのめっき液については、EC プロファイル形状が

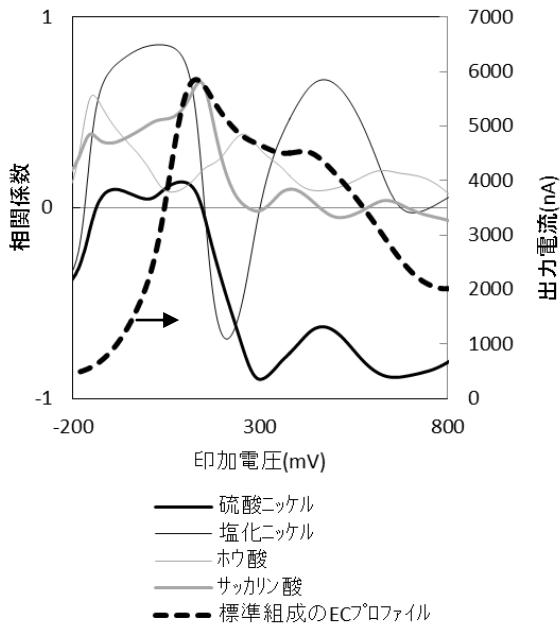


図3 印加電圧と相関係数の関係

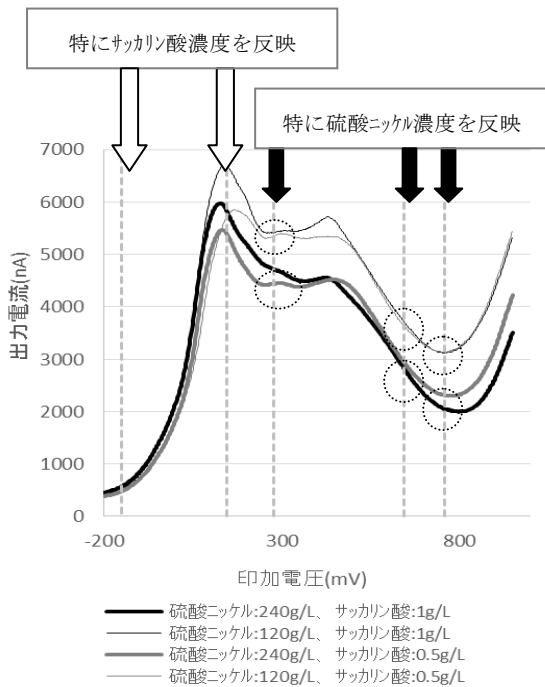


図4 EC プロファイル

特異的であったため、これらを除く 16 通りの EC プロファイルを対象に相関係数を求めたところ、めっき液の各成分における印加電圧値と相関係数の関係は図3のように得られた。

硫酸ニッケル濃度についての相関係数（絶対値）は、印加電圧 278mV、644mV、760mV において

他成分と比べ大きく、同電圧に対する出力電流値を用いれば、共存成分による影響を受けずに硫酸ニッケル濃度のみを評価できると考えられた。図4は、硫酸ニッケル濃度、サッカリン酸濃度の一方または両方を操作し、他を標準組成とした EC プロファイルである。印加電圧 278mV に対する出力電流値が硫酸ニッケル濃度の違いにより 5500nA 付近か 4500~4800nA 付近に分かれている。同様に、644mV に対しては 3700nA 付近か 2800nA 付近に、760mV に対しては 3100nA か 2000~2400nA 付近に分かれている。

サッカリン酸についても、図3から-150mV および 146mV において相関係数が大きく、図4で目視により直接判断することは難しいが、同電圧においてサッカリン酸濃度の違いによる出力電流値の違いが認められている。

塩化ニッケル濃度、ホウ酸濃度についても同様に、それぞれの目的成分を出力電流値により評価するための印加電圧値を選択した結果を表2に示した。

表2 選択した印加電圧値

成分	印加電圧値 (mV)
硫酸ニッケル	278、644、760
塩化ニッケル	42、210、474、
ホウ酸	-150、248、
サッカリン酸	-150、146

### 3.3 重回帰分析

表2に示した9通りの印加電圧値における目的成分濃度と出力電流の値を用いて重回帰分析を行い、一つの EC プロファイルにおける9か所の出力電流の実測値から目的成分濃度を予測する1次10項の重回帰式(1)を得た。

$$\begin{aligned}
 Conc = & i_{-150} \times P_{-150} + i_{42} \times P_{42} + i_{146} \times P_{146} + i_{210} \times P_{210} \\
 & + i_{248} \times P_{248} + i_{278} \times P_{278} + i_{474} \times P_{474} + i_{644} \times P_{644} \\
 & + i_{760} \times P_{760} + Pcons \quad \dots \quad (1)
 \end{aligned}$$

但し  $Conc$  : 目的成分濃度予測値 (g/L)

$i_{-150} \sim i_{760}$  : 各印加電圧値に対する出力電流値 (nA)

$P_{-150} \sim P_{760}, Pcons$  : 係数

係数  $P_{-150} \sim P_{760}, Pcons$  の値は回帰分析の結

果から目的成分によって表3のように定めた。

表3 回帰分析結果による係数

係数	目的成分			
	硫酸 ニッケル	塩化 ニッケル	ホウ酸	サッカリン酸
$P_{150}$	0.5941	0.0599	0.1330	-0.0024
$P_{42}$	-0.1231	0.0032	-0.0245	0.0012
$P_{146}$	0.1216	0.0007	0.0282	-0.0005
$P_{210}$	-0.1869	-0.0203	-0.0738	0.0015
$P_{248}$	0.1730	0.0329	0.1187	-0.0020
$P_{278}$	-0.0582	-0.0331	-0.0515	0.0010
$P_{474}$	0.0370	0.0152	0.0101	-0.0009
$P_{644}$	-0.3513	0.0007	-0.0174	0.0010
$P_{760}$	0.1303	0.0051	-0.0030	-0.0002
$P_{cons}$	579.3841	17.1989	-60.8207	-0.6106
寄与率	0.9545	0.9838	0.6097	0.8929
標準 偏差	20.8960	2.3355	8.9268	0.1336

注) 紙面の都合により小数点以下4桁まで表示した。

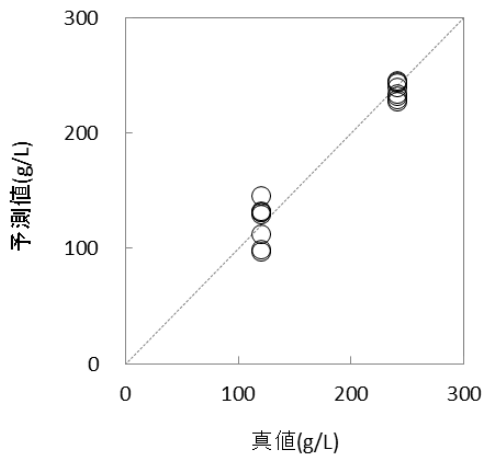


図5 硫酸ニッケル濃度の真値と予測値

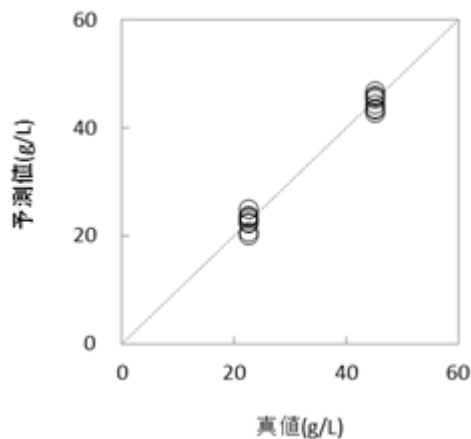


図6 塩化ニッケル濃度の真値と予測値

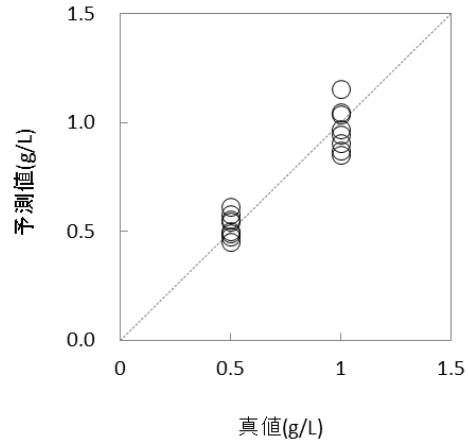


図7 サッカリン酸濃度の真値と予測値

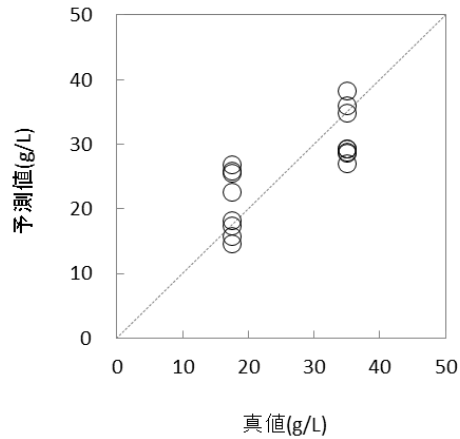


図8 ホウ酸濃度の真値と予測値

係数値の大小が、選択された印加電圧での出力電流値の予測値に与える影響を反映することになる。

試料調整による目的成分濃度（真値）と式(1)を用いて予測した目的成分濃度（予測値）の関係を図5～図8に示した。

図5の硫酸ニッケル、図6の塩化ニッケル、図7のサッカリン酸をそれぞれ目的成分とする回帰結果について、予測値にばらつきはあるものの概ね対角線上の分布となった。寄与率  $r^2$  について、硫酸ニッケルでは  $r^2=0.9545$ 、塩化ニッケルでは  $r^2=0.9838$ 、サッカリン酸では  $r^2=0.8292$  であった。

図8のホウ酸を目的成分とする回帰結果については、予測値のばらつきが更に大きく  $r^2=0.6074$  であった。

以上の結果、各成分の濃度と出力電流値に線型的な関係がある範囲において本式は有効とみなされた。

#### 4 まとめ

成分組成比の異なる 16 通りのめっき液の EC プロファイルを対象に、各印加電圧値に対する目的成分濃度と出力電流値の相関係数を比較したところ、共存成分によらず目的成分濃度を選択的に評価できる印加電圧値を複数選択できた。

選択した印加電圧に対する出力電流値と目的成分濃度の値を重回帰分析したところ、出力電流値から目的成分濃度を予測する重回帰式を得た。

更なる EC プロファイルの集積と回帰分析の繰り返しにより寄与率の向上を図ることにより、試料中の複数成分の濃度を 1 回の電気化学測定で同時に評価することが可能と考えられた。

#### 謝 辞

本研究を進めるに当たり、電気化学計測に関して御指導いただいた(有)エスカル吉田忠様、飲料水への適応性に関してご指導をいただいた(株)真韻の亀山文一郎様に厚くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 熊谷知哉, 関根正裕: 電気化学プロファイルによる水質評価解析システムの開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **11**, (2013)
- 2) 電気鍍金研究会: めっき教本, 日刊工業新聞社, (1986)275

## オンサイト型ナノインデントー用XYステージの開発

荻野重人\*<sup>1</sup> 田中智大\*<sup>1</sup>

### Development of XY stage for on-site type NanoIndenter

OGINO Shigeto\*<sup>1</sup>, TANAKA Tomohiro\*<sup>1</sup>

抄録

従来からの手動式位置決めステージの10倍以上の分解能を持つステージの開発を試みた。弾性体（ばね）を用いた簡単な仕組みのステージを試作し、静電容量型変位計を用いて分解能試験・負荷状態（200g）ストローク試験をおこなった。結果は分解能0.05 $\mu\text{m}$ 、ストローク45 $\mu\text{m}$ 、負荷状態でも無負荷と同一の動作をおこなうことができた。また、この試作ステージをナノインデントー（フィッシャー・インストルメンツ製HM2000）に搭載し、圧子の押込位置の精密位置決めをおこなった。結果は、ねらいどおり2 $\mu\text{m}$ 間隔で圧痕を残すことができた。

キーワード：精密位置決め，ステージ，弾性体，ナノインデントー

### 1 はじめに

精密位置決め技術は、工作機械・測定機・半導体製造装置等になくなくてはならないものであり、我が国のものづくりを根底から支えている技術である。その中でも、我が国の超精密位置決め技術は世界をリードしており、「技術立国日本」の牽引役となっている<sup>1)</sup>。

精密位置決め方式は、電磁モータと送りねじ、電磁式のリニアモータ、 piezo素子を用いたインチワーム機構<sup>2),3)</sup>、超磁歪素子<sup>4)</sup>や変位拡大機構<sup>5)</sup>を用いたものなど、様々存在するが、もっともオーソドックスで使用頻度の高いものとして、手動式ステージが上げられる。手動式ステージは通常、マイクロメータヘッドとスライドステージにより構成されていて、マイクロメータヘッドの1目盛りで10 $\mu\text{m}$ の送りが可能である。また、工業製品の微細化・微小化の流れを受け手動式ステージにおいても高分解能が望まれていて、手動式ステー

ジメーカーも分解能 1 $\mu\text{m}$  程の微小送りバージョンをラインナップしている。

しかし、近年の更なる微細化・微小化の流れにより、この微小送りバージョンのステージ以上の分解能が望まれている。本研究の表題にもあるナノインデントー用途もその一つである。ナノインデントーとは、超微小硬さ測定のこと、圧子の押込を極小にすることにより下地の影響を受けずに薄膜等のみの硬さを測定することができる装置である。その測定対象の一つが半導体である。半導体プロセスはますます微細化の方向にあり、その半導体の「あるポイントの硬さ測定をおこないたい」というニーズがある。この位置決めは顕微鏡下で行うため、電動式のステージよりも手動式ステージの方がハンドリングがよい。

そこで、従来の手動式ステージよりも高分解能な新方式のステージを開発し、ナノインデントーに適用する。目標は、従来機に比べ10倍以上分解能の高い0.05 $\mu\text{m}$ に設定した。

\*<sup>1</sup> 技術支援室 電気・電子担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室 (現 産業支援課)



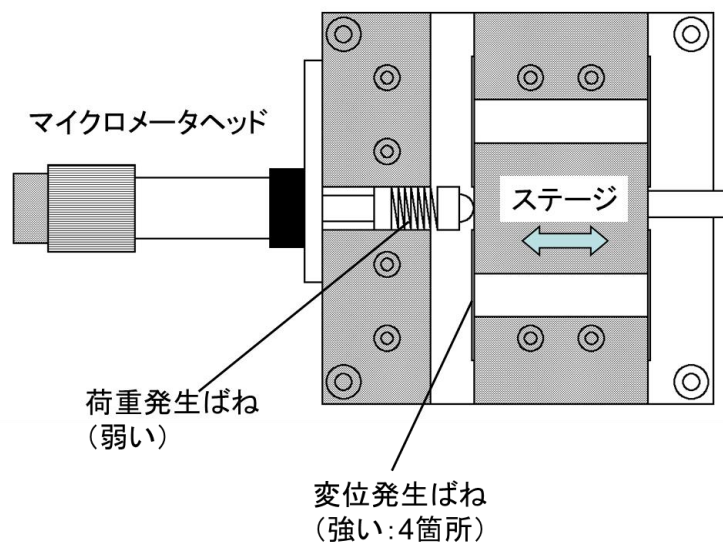


図1 弾性体 (ばね) ステージ

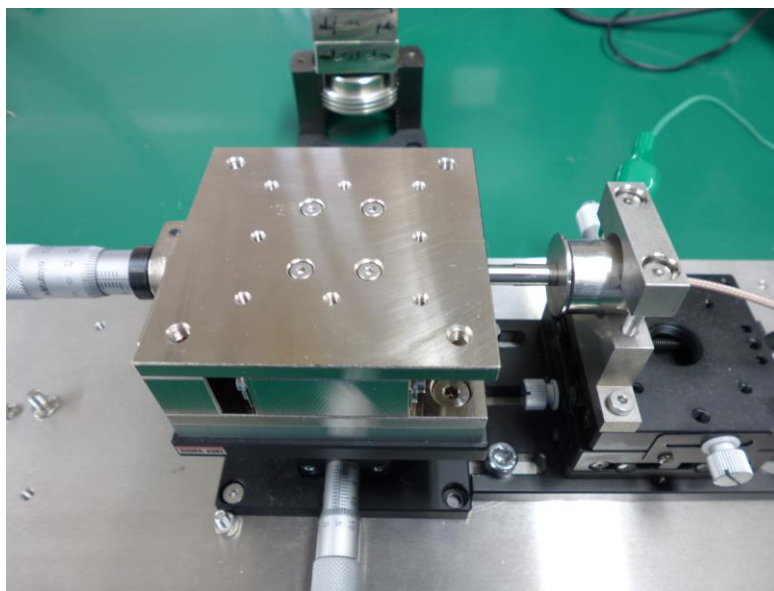


図2 変位量計測方法

## 2 実験方法

### 2.1 分解能試験

図1にステージの概要を示す。

4つの板ばねによりベース部に固定されていて、そのステージとマイクロメータヘッドの間に圧縮ばねが設置されている。この時の圧縮ばね（第一弾性体）と板ばね（第二弾性体）のばね定数の大きさは「第一弾性体<第二弾性体」であり、その比は200倍である。このような構成にす

ることにより、第一弾性体をマイクロメータヘッドで圧縮して弾性力を発生させても、第二弾性体はわずかな変位量となる。ばねの発生する弾性力は、ばね定数と圧縮変位量の積で求められるので、第二圧縮ばねと第一圧縮ばねの弾性力が釣り合っている状態では、第一圧縮ばねがマイクロメータヘッドにより押し込まれた変位量に対し、第二板ばねは約1/200の変位量だけ第一圧縮ばねにより押し込まれる。この仕組みにより、微小な変

位制御が可能になる<sup>9)</sup>。

図2は、試作したステージとその変位を計測する構成である。変位出力部に静電容量型変位センサ用ターゲットを取り付け、変位を静電容量型変位センサ（株式会社メステック社製 TRA2025-2K-V1 分解能：20nm）により読み取った。

図2のステージのマイクロメータヘッドを1目盛り（10 $\mu$ m）送る。そのとき静電容量型変位センサにより得られた変位データ取りを行い、データのステップが読み取れるかを確認した。

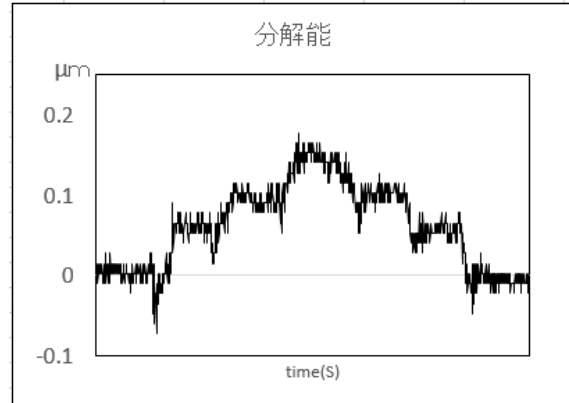


図3 分解能

## 2.2 無負荷および負荷状態の動作

図2のステージを無負荷およびステージ上に負荷（200g）を載せた状態、それぞれについてフルストローク動作させ両者の変位データの比較を行った。

## 2.3 ナノインデンター搭載による実証試験

フィッシャー・インストルメンツ HM2000 に図2のステージを搭載し、圧子押込位置の精密位置決めをおこないナノインデンテーション試験をおこなった。

押込位置は、2 $\mu$ m ずつずらしながら3回おこなった。

測定試料は SUS303、圧子押込荷重は 90mN で試験をおこなった。

## 3 結果及び考察

### 3.1 分解能試験

結果を図3に示す。0.05 $\mu$ m のステップを読み取ることが可能であった。ただし主だったところで、①マイクロメータ送り誤差、②静電容量型変位センサの温度ドリフト③本ステージの動作誤差④マイクロメータのバックラッシュの四点の影響を受けた波形となっていると考えられる。そのため、厳密に正確なステップとはなっていない。

ばねは所定の変形範囲内で線形性が保障されているので、原因として、③は考えにくく、①②④が要因としてかなりの割合を占めると考えられる。

## 3.2 無負荷および負荷状態の動作

結果は、図4のとおり。無負荷および負荷状態のいずれの状態でも、変位特性に違いはなかった。また、本ステージのフルストロークは図4のとおり 45 $\mu$ m であった。マイクロメータの送りが 9mm、ステージの動作ストロークが 45 $\mu$ m となり両者の比は、200:1 となっている。よって、マイクロメータの1目盛りの送りは 10 $\mu$ m なので、10/200=0.05 $\mu$ m となる。マイクロメータの1目盛り送りによるステージの動作は、0.05 $\mu$ m と設計どおりとなった。

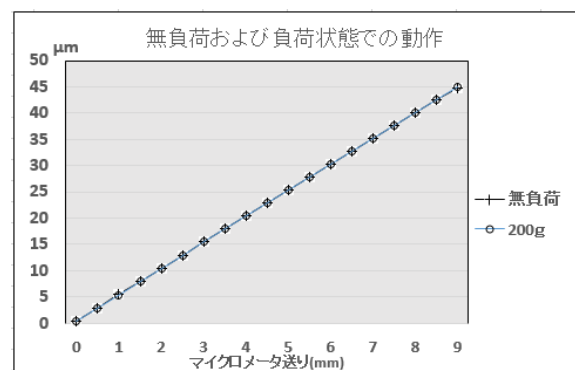


図4 無負荷および負荷状態での動作

## 3.3 ナノインデンター搭載による実証試験

圧痕位置の結果を図5に示す。ねらいどおり 2 $\mu$ m 間隔で圧痕が観られる。また、そのときのナノインデンテーション試験結果を図6に示す。本ステージの影響もなく、再現性よく試験できている。

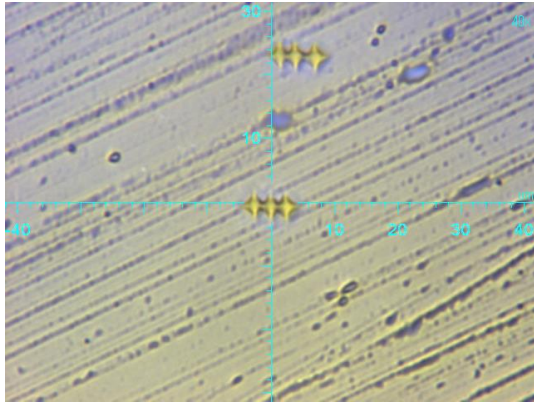


図5 圧子押込試験

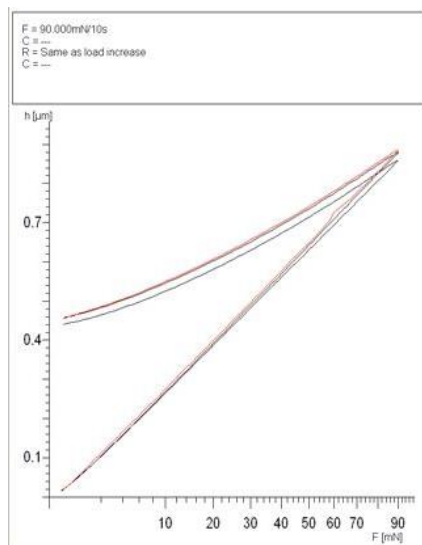


図6 押込試験結果

- 4) 荻野重人, 宇野彰一: 超磁歪素子の伸縮制御装置, 特許 4102655
- 5) 荻野重人: 変位拡大装置, 特許 5256414
- 6) 荻野重人: オンサイト型ナノインデンター用 XY ステージの開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **12**, (2014)

#### 4 まとめ

- (1) 分解能 : 0.05 $\mu\text{m}$
- (2) ストローク : 45 $\mu\text{m}$
- (3) 負荷 200g でも問題がなかった。
- (4) ナノインデンテーション試験において、精密位置決めが可能であった。

#### 参考文献

- 1) 荻野重人, 浅海暁: ピエゾ素子を用いた高推力リニアモータの開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **10**, (2012)
- 2) (社)精密工学会 超精密位置決め専門委員会: 次世代精密位置決め技術, 株式会社フジテクノシステム, (2000)368
- 3) 荻野重人: アクチュエータ, 特開 2014-193015

## 高周波誘電加熱を利用した軽量・高強度部材の接合技術の実用化

佐野 勝\*<sup>1</sup> 関根 正裕\*<sup>2</sup>

### Study for practical use of high-frequency welding technique for lightweight and high-strength materials

SANO Masaru\*<sup>1</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>2</sup>

#### 抄録

熱可塑性接着剤を用いた高周波誘電加熱接合の実用化と適用範囲の拡大を図ることを目的として、高周波誘電加熱により接合した試験片の耐久性評価並びにポリプロピレン以外の樹脂への高周波誘電加熱接合の適用について検討した。SiCを含有した熱可塑性接着剤を用いて高周波誘電加熱接合したガラス繊維強化ポリプロピレン試験片を50℃、80%RHの環境下で1000h暴露して接合強度への影響を検討したところ、引張せん断強度の低下はほとんど見られず、実用に耐え得る接合方法であることが示された。またポリプロピレンと同様接着剤による接合が困難なポリアセタール樹脂に対しても高周波誘電加熱による短時間・高強度接合が可能であることが明らかとなり、高周波誘電加熱を用いた樹脂接合のさらなる適用範囲の拡大が示唆された。

キーワード：誘電加熱，接合，ガラス繊維強化ポリプロピレン，ポリアセタール

#### 1 はじめに

近年、自動車分野をはじめとする様々な分野において軽量化が求められている<sup>1)~4)</sup>。その軽量化手法の1つとして金属から樹脂への材料置換が挙げられる。その中でも繊維強化熱可塑性樹脂(FRTP)の産業利用へ向けた期待が大きくなってきている<sup>5)</sup>。その理由としてFRTPは軽量・高強度であることや、射出成形やプレス成形等成形サイクルの短い生産技術による量産化と低コスト化並びにリサイクル性が向上する等の利点が挙げられる。一方、FRTPに用いられているマトリックス樹脂としてはポリプロピレン(PP)が多く使われている<sup>6)</sup>。しかしながら、PPは耐溶剤性が高く化学的にも不活

性で、接着剤による部材間の接合が困難である。そのため、立体構造体の組み立て部材としての使用が難しく、FRTPの用途が限られてしまっている。

この問題に対しこれまで我々は、熱可塑性接着剤を用いた高周波誘電加熱によりPP板同士を短時間(1分以内)・高強度(母材破壊)で接合する技術を開発した<sup>7),8)</sup>。さらに昨年度は、SiC複合接着剤を用いたガラス繊維強化ポリプロピレン(GF/PP)の高周波誘電加熱接合において、接着剤に含まれるSiCの粒径及び接合時間を制御することにより、構造部材として使用可能なGF/PPを短時間(約30s)・高強度(約10MPa)で接合することが可能になった<sup>9),10)</sup>。

これらを踏まえて、本研究では熱可塑性接着剤を用いた高周波誘電加熱接合の実用化と

\*<sup>1</sup>技術支援室 化学技術担当

\*<sup>2</sup>技術支援室 (現 事業化支援室)

適用範囲の拡大を図ることを目的として、以下の内容について検討した。

- ① 高周波誘電加熱により接合した試験片の耐久性の評価
- ② 高周波誘電加熱接合のPP以外の樹脂への適用
  - ①については高周波誘電加熱により接合した試験片を50℃、80%RHの環境下で1000hまで暴露した場合の接合強度への影響を検討した。②においては、機械的強度や耐摩耗性に優れ機械部品に多く用いられているが、PP同様、接着剤による接合が非常に困難なポリアセタール樹脂(POM)に対し、高周波誘電加熱接合が適用可能かどうかを検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 供試材料

被着材のGF/PPには市販のガラス連続繊維強化ポリプロピレン(TEPEX dynalite104、Bond-Laminates GmbH)、GF/PP接合用接着剤の基材はポリプロピレンペレット(ノバテック MH4、日本ポリプロ)を用い、添加するセラミックスとしては、既報<sup>9)</sup>にてGF/PPの短時間・高強度接合が可能であった小粒径のSiC(GMF15H、大平洋ランダム、メジアン径：0.54 $\mu\text{m}$ 、密度：3.2g/cm<sup>3</sup>)を用いた。添加したセラミックスの粒度はレーザー回折式粒度分布測定装置(SALD-3100、島津製作所)を用いて測定した。

また、被着材のPOMには市販のPOM板(ジュラコン M25相当、ポリプラスチック)、POM接合用接着剤の基材は市販のPOMペレット(ジュラコン M90-44、ポリプラスチック)を用いた。

### 2.2 熱可塑性接着層の作製

GF/PP接合用接着剤は以下の手順で作製した。ポリプロピレンペレットに対し、SiC粒子を所定量配合し、ラボプラストミル(10C100 R60、東洋精機製作所)を用いて200℃で6分間混練した。その後、この混練物を200℃にて熱プレスし、厚さ1mm及び2mmのシート状熱可塑性接着剤を作製した。

POM接合用接着剤は、基材のPOMペレットに対する含有率が20vol%になるようにセラミックスを配合し、以下GF/PP接合用接着剤と同じ手順で作製した。

### 2.3 高周波誘電加熱による接合試験

耐久性評価用のGF/PP接合試験片の作製は既報<sup>9)</sup>と同様に行った。高周波印加条件はAnode電圧3.5kV、電流値130mA及び高周波印加時間24sで行った。試料保持圧力は放電防止のために、高周波印加中は低圧の0.03MPaで保持し、接着剤を加熱溶融させて高周波を停止した後には0.19MPaまで圧力を上昇させた。その後10s放冷し、溶融した接着剤を固化させた後に圧力を解除してシングルラップ接合試験片を作製した。

POM板の接合試験は23×11×1mmの熱可塑性接着剤を2枚のPOM板(25×100×1.5mm)の間に挟み、ハイブリッドウェルダ(YRP-400T-A、山本ビニター、発振周波数：40.68MHz)の電極間に0.4MPaの圧力で固定した。この状態で出力200Wの高周波を所定の時間印加して熱可塑性接着剤を加熱溶融させた後に高周波印加を停止した。その後10s放冷し、圧力を解除して接合試験片を作製した。

### 2.4 耐久性評価のための環境暴露試験

恒温恒湿器(SSE-24TR-A、カトー)内に2.3で作製したGF/PP接合試験片を配置し、50℃、80%RHで500h及び1000h暴露し、各時間経過後の引張せん断試験に供した。

### 2.5 接合試験片の接合強度の評価

高周波誘電加熱により接合した試験片の接合強度は、万能材料試験器(AG-100KNI、島津製作所)を用いて引張せん断試験により評価した。試験条件は、つかみ具間距離90mm、試験速度はGF/PP接合試験片で2mm/min、POM接合試験片では10mm/minで行った。また、試験の際に接合面に荷重が正しくかかる

ように、つかみ部には被着材と同じ厚さの当て板を使用した。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 GF/PP 接合試験片の耐久性評価

SiCを20、30及び40vol%含有した熱可塑性接着剤を用いて高周波誘電加熱接合した試験片について、50℃、80%RHの環境下で1000h暴露した時の引張せん断強度への影響を図1に示した。

暴露前の引張せん断強度は SiC 含有率 20、30 及び 40vol% に対してそれぞれ 9.6、10.4 及び 9.4MPa であり、既報<sup>9)</sup>における値(それぞれ 9.5、10.0 及び 9.8 MPa)とほぼ同じであった。500h の暴露によっていずれの含有率の場合も引張せん断強度が若干低下したが、1000h 暴露してもその後の強度低下はほとんど見られず、暴露前の約 90%の強度を保持していた。

接着剤で接合した PP の環境暴露による引張せん断強度への影響は Pinto らによって報告されている<sup>11)</sup>。彼らは構造用接着剤(3M : DP-8005 及び Loctite : 3030)用いて PP を接合し、本研究と同じ 50℃、80%RH で 1000 h 暴露後の引張せん断強度について調べており、暴露による影響がほとんど見られていない。これは被着材の母材樹脂や熱可塑性接着剤の基材として用いられている PP は吸水性が非常に小さく、水に接触して膨潤したり、化学変化を起こしたりする現象はほとんど見

られないためであると考えられている<sup>12)</sup>。ここで、本研究で用いた PP 複合材に含まれる SiC も吸湿性が低く、吸湿による接着層の劣化が起こりにくいと考えられる。これらの理由から、今回行った暴露条件では引張せん断強度に対する影響がほとんどなかったと考えられる。このことから、本接合法は実用に耐え得る接合方法であることが示された。

#### 3.2 高周波誘電加熱によるPOMの接合試験及び引張せん断試験

POM 樹脂は機械的強度や耐摩耗性に優れ機械部品に多く用いられているが、有機溶剤に対して強い抵抗性を持つ反面、適当な接着剤が少ない<sup>13)</sup>。このため、POM を短時間高強度で接合する手法が望まれており、例えば POM に表面処理を施して結晶性を低下させることによって、エポキシ系接着剤を用いて 1h 程度で高強度接着する方法が公表されている<sup>14),15)</sup>。一方、これまで我々は PP をマトリックスとした樹脂に対して、高周波誘電加熱により短時間(1 分以内)・高強度で接合する手法を開発してきた。これらを踏まえ、PP 同様、接着剤による接合が非常に困難な POM に対しても高周波誘電加熱による短時間接合が可能か検討した。結果を図2に示した。

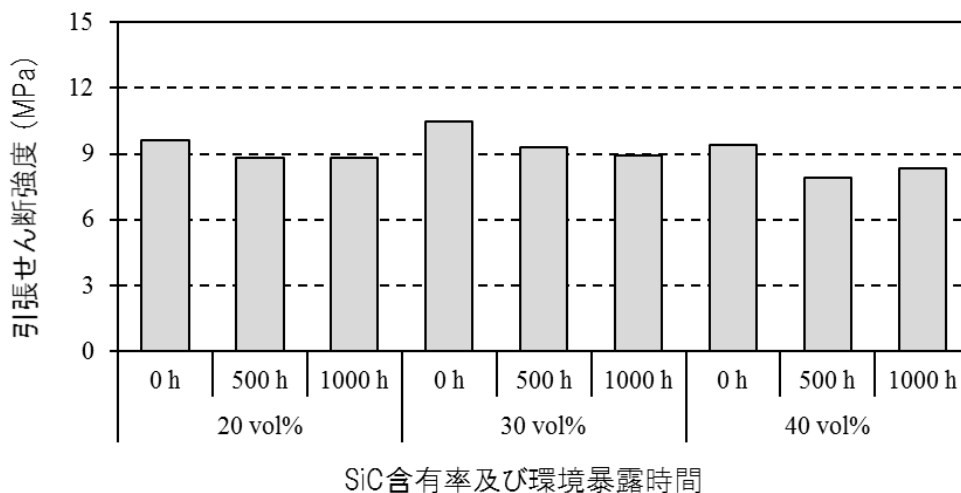


図1 接合試験片を50℃、80%RH環境下で1000hまで暴露した時の引張せん断強度への影響

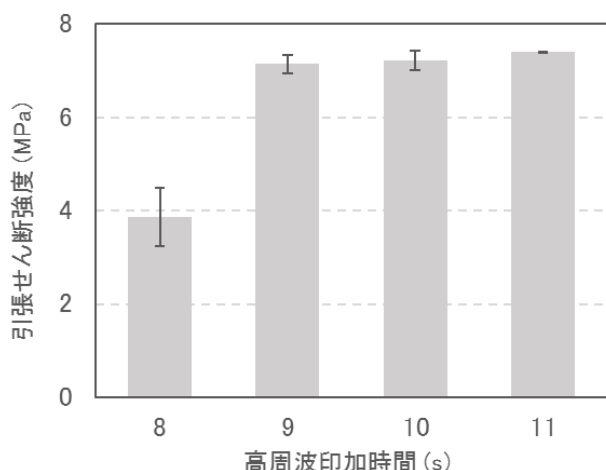


図2 POMの高周波誘電加熱接合における高周波印加時間と引張せん断強度との関係 (強度の値は3試料測定の平均、誤差範囲は標準偏差を示している)

高周波印加時間が 8s では接合が不十分で引張せん断強度のばらつきがあった。引張せん断試験後の試料を観察すると、図3の様に接着剤と被着材が十分に接合している部分と接合が不十分な部分があり、この程度の差によって強度のばらつきが生じたと考えられた。

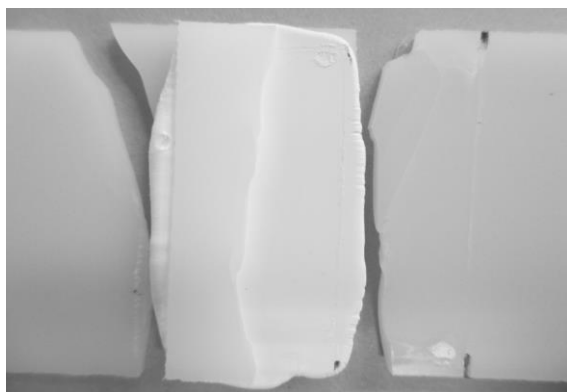


図3 引張せん断試験後の POM 接合試験片 (高周波 8s 印加)

一方、高周波印加時間が 9s 以上では約 7MPa の強度が得られ、11s では強度のばらつきがほとんど無く、全て図4に示したような接合部以外での材料破壊が起こった。

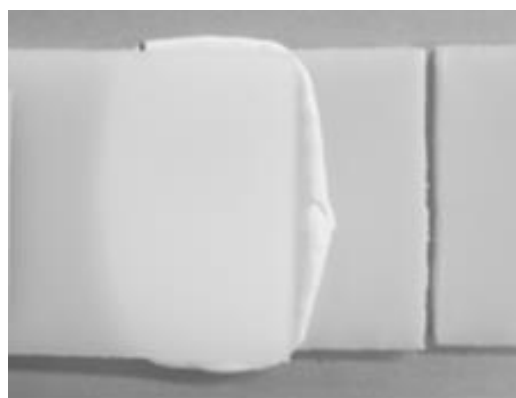


図4 引張せん断試験後の POM 接合試験片 (高周波 11s 印加)

このように、PPだけでなく接着剤による接合が困難な POM に対しても高周波誘電加熱による方法では短時間(約 10s)・高強度(材料破壊)の接合が可能であることが明らかとなった。これにより、高周波誘電加熱による方法を用いた他の樹脂接合へのさらなる適用範囲の拡大が示唆された。

#### 4 まとめ

熱可塑性接着剤を用いた高周波誘電加熱接合の実用化と適用範囲の拡大を図ることを目的として、高周波誘電加熱接合により作製した接合試験片の耐久性評価並びにPP以外の樹脂への高周波誘電加熱接合の適用について検討した。

まず、SiC を含有した熱可塑性接着剤を用いて高周波誘電加熱により接合した GF/PP 試験片を 50℃、80%RH の環境下で 1000h 暴露した場合の接合強度への影響を検討した。その結果 1000h まで暴露しても強度低下はほとんど見られず、実用に耐え得る接合方法であることが示された。

次に、機械的強度や耐摩耗性に優れ機械部品に多く用いられているが、PPと同様接着剤による接合が困難な POM に対し、高周波誘電加熱による接合が適用可能か検討した。その結果、POM に対しても高周波誘電加熱による方法により短時間(約 10s)・高強度(材料破壊)で接合可能であることが明らかとなった。これにより、高周波誘電加熱を用いた他の樹脂接合へのさらなる適用範囲の

拡大が示唆された。

#### 謝 辞

本研究を進めるに当たりご指導いただきました東京工業大学精密工学研究所の佐藤千明准教授に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 中島正憲：航空機機体の製造技術，精密工学会誌，**75**，8，(2009) 941-944.
- 2) 水田明能，木村敏宣：鉄道車両が求める軽量金属の材料特性，Material Japan，**43**，5，(2004) 392-395.
- 3) 才川清二：自動車軽量化に向けたマグネシウム合金鋳物の開発動向，軽金属，**60**，11，(2010) 571-577.
- 4) 北野彰彦：自動車軽量化に向けた炭素繊維複合材料(CFRP)－CFRP の特徴、現状、今後の課題，工業材料，**59**，11，(2011) 37-40.
- 5) F. Henning, H. Ernst, R. Brussel: LFTs for automotive applications, Reinforced plastics, **49**, 2, (2005)24 - 33.
- 6) 社団法人日本機械工業連合会，財団法人次世代金属・複合材料研究開発協会，平成 19 年度 熱可塑性樹脂複合材料の機械工業分野への適用に関する調査報告書，(2008) 49.
- 7) 佐野勝，小熊広之，関根正裕：熱可塑性 FRP の高性能化と高度利用に関する研究－高周波誘電加熱によるポリプロピレンの接合－，平成 24 年度埼玉県産業技術総合センター研究報告，**11**，(2013).
- 8) M. Sano, H. Oguma, M. Sekine, C. Sato: High-frequency welding of polypropylene using dielectric ceramic compounds in composite adhesive layers, Int. J. Adhes. Adhes. **47** (2013) 57-62.
- 9) 佐野勝，小熊広之，関根正裕：熱可塑性 FRP の高性能化と高度利用に関する研究－高周波誘電加熱によるガラス繊維強化ポリプロピレンの接合－，平成 25 年度埼玉県産業技術総合センター研究報告，**12**，(2014).

- 10) M. Sano, H. Oguma, M. Sekine and C. Sato, High-frequency welding of glass-fibre-reinforced polypropylene with a thermoplastic adhesive layer including SiC, Int. J. Adhes. Adhes. **54**(2014)124 - 130.
- 11) A.M.G. Pinto, A.G Magalhaes, F.G. da Silva, A.P.M. Baptista, Shear strength of adhesively bonded polyolefins with minimal surface preparation, Int. J. Adhes. Adhes. **28**(2008)452 - 456.
- 12) 高木謙行，佐々木平三：プラスチック材料講座 [7] ポリプロピレン樹脂，日刊工業新聞社，(1969) 110.
- 13) 松島哲也：プラスチック材料講座 [13] ポリアセタール樹脂，日刊工業新聞社，(1970) 144.
- 14) 岡本泰志，青木孝司，加藤和生：ポリアセタール樹脂成型体の接着方法、ポリアセタール樹脂成型体及び複合成型体，特開 2011-162675.
- 15) 岡本泰志，東 博純，武市晃洋：ポリアセタール樹脂成型体の接着方法，特開 2013-10858.



## 炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)の構造部材への適用

小熊広之\*<sup>1</sup> 熊谷知哉\*<sup>2</sup> 坂本大輔\*<sup>2</sup> 井上裕之\*<sup>3</sup> 関根正裕\*<sup>4</sup>

### Study on the application of the structural members of carbon fiber reinforced thermoplastics(CFRTP)

OGUMA Hiroyuki\*<sup>1</sup>, KUMAGAI Tomoya\*<sup>2</sup>, SAKAMOTO Daisuke\*<sup>2</sup>, INOUE Hiroyuki\*<sup>3</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>4</sup>

抄録

ポリカーボネート(PC)をマトリックス樹脂とする炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)の強度を向上させるため、プリプレグ作製に用いるPCシートに対してオゾン酸化処理を行った。測定の結果、曲げ強さが18%向上し、空洞率は5.8%から3.7%に低減した。これは酸化処理による炭素繊維(CF)とPC界面での接着性の向上、PCの流動性の向上が影響していると考えられた。また、成形圧力を2MPaから10MPaに上げると、曲げ強さが33%向上し、空洞率が5.8%から3.3%に低減することが分かった。

キーワード：CFRTP、熱可塑性樹脂、曲げ強度、空洞率、オゾン酸化処理、界面

## 1 はじめに

使用樹脂に熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化熱可塑性プラスチック(CFRTP)は、リサイクル性、補修性、成形時間の短縮化の可能性、耐衝撃性等に優れるという特徴があることから、次世代の新材料としてその利用の拡大が予想されている。しかし、熔融粘度の高い熱可塑性樹脂を連続炭素繊維織物の繊維束内に含浸させることは難しく、未含浸部分が強度低下の原因になる。また、炭素繊維(CF)と熱可塑性樹脂は界面での接着性が低いという問題もある。本研究では、連続強化繊維として一般的な平織のCF織物、熱可塑性樹脂は耐衝撃性が高く、透明性、耐候性、寸法安定

性、自己消火性に優れる<sup>1)</sup>ポリカーボネート(PC)を用いてCFRTPを作製した。また、CFとPCとの界面接着性を向上させるため、CF織物とPCシート表面にオゾン酸化処理を行い、強度向上に対する効果を検証した。

## 2 実験方法

### 2.1 CFRTP 曲げ試験片の作製

CF織物にシート状に成形したPCを重ね、熱プレス機で300℃、3MPaで加温加圧することにより作製したプリプレグを8層積層し、300℃、無圧で10分間保持して樹脂を熔融させた後、成形圧力2MPaで5分間加圧して板状のCFRTPを作製し、ダイヤモンドカッターで曲げ試験片形状(100mm×15mm×2mm)に切り出した。

### 2.2 曲げ試験と空洞率の測定

曲げ試験はJIS-K7074に準じて行い、曲げ強さ、

\*<sup>1</sup> 技術支援室 機械技術担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室 化学技術担当

\*<sup>3</sup> 技術支援室 材料技術担当 (現 北部研究所)

\*<sup>4</sup> 技術支援室 (現 事業化支援室)

曲げ弾性率を測定した。試料の繊維体積含有率 (Vf) 及び空洞率はJIS-K7075に規定されている燃焼法により測定した。次にPCシートとCF織物に後述するオゾン酸化処理を行い、その影響について検討した。試験後の破壊面を光学顕微鏡により観察し、PCとCFとの界面付近の破壊様相について検討した。また、成形圧力を2MPaから10MPaまで変化させた際の曲げ強さと空洞率の変化を測定した。

### 2.3 PCシートのおゾン酸化処理

容積5Lのデシケータ中にPCシートを設置し、デシケータ内を攪拌しながら、オゾン-酸素混合ガスを通気した。オゾンは酸素ガスを原料として無声放電式オゾン発生器により発生させ、安定的に得られる高濃度の条件として、流量20L/h、濃度60mg/Lで供給した。6時間通気後、供給を止め、密封した状態のまま18時間放置して残存オゾンを分解させた後、デシケータから処理物を取り出した。オゾン酸化処理の効果を検証するため、接触角計による親水性の評価、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による表面の酸素含有官能基の分析、JIS K-7127に準じた引張強度試験及びメルトフローレート (MFR) の測定を行った。

### 2.4 CF織物のおゾン酸化処理

2.3と同様の方法でCF織物のおゾン酸化処理を行った後、X線光電子分光分析装置 (XPS) でCF表面の化学結合の状態変化を調べた。またCF東の引張強度試験を行いおゾン酸化処理による強度変化を調べた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 曲げ試験結果と空洞率

Vf を変えて曲げ試験片を作製し、JIS-K7074 に規定されている3点曲げ試験 (支点間距離:80mm、試験速度:5mm/min) を行った (図1)。Vf と曲げ強さ、曲げ弾性率、空洞率との関係を図2に示した。Vf が45%付近で曲げ強さ、曲げ弾性率ともに最大値を示すことが分かった。また、空洞率はすべての Vf において5%を超えていた。これはPCが高粘

度のため、CF 東内への含浸が不十分となり、空洞率が高くなったものと考察した。

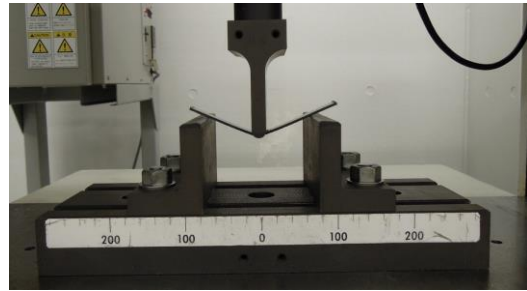


図1 曲げ試験 (JIS-K7074)

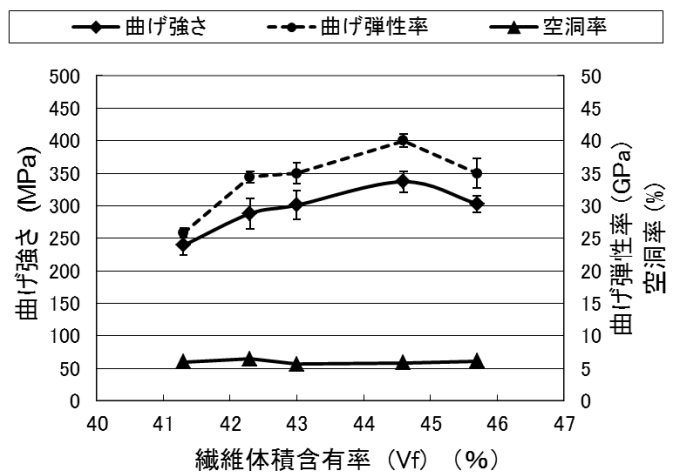


図2 繊維体積含有率と曲げ強さ、曲げ弾性率、空洞率との関係

### 3.2 オゾン酸化処理と曲げ強さとの関係

未処理及びおゾン酸化処理した CF 織物と PC シートからプリプレグシートを作製し、これを8層積層して曲げ試験片を成形した。曲げ強さの測定結果を図3に示した。PCシートにおゾン酸化処理を行うと未処理と比較し18%曲げ強さが向上した。しかし、CF織物にもおゾン酸化処理を行うと、未処理CF-おゾン酸化処理PCよりも曲げ強さが低下した。また、おゾン酸化処理したPCシートを用いると、空洞率が5.8%から3.7%に低下することが分かった。

### 3.3 破壊面観察

曲げ試験後の破壊面を観察すると、どの試験片に於いても図4に示すとおり、試験片下部に生じる引張応力により、最外層のCFが引張破壊<sup>2)</sup>していることが分かった。

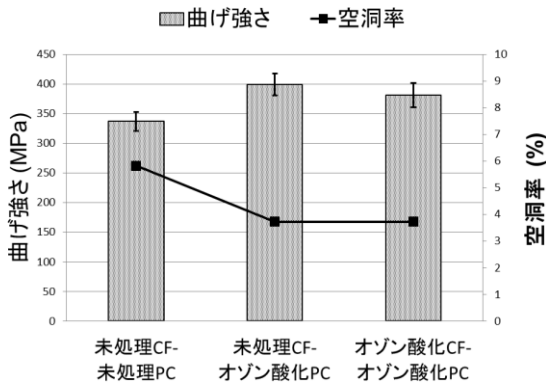


図3 表面処理の違いによる曲げ強さと空洞率との関係



図4 曲げ試験後の破壊面写真

### 3.4 成形圧力が強度に与える影響の検証

未処理 CF と未処理 PC を用いて曲げ試験片を作製し、曲げ試験を行った。成形圧力と曲げ強さ、空洞率との関係を図5に示した。成形圧力が高くなるにつれて空洞率は低下し (5.8%→3.3%)、Vfの値は増加した。曲げ強さは33%向上した。これは、空

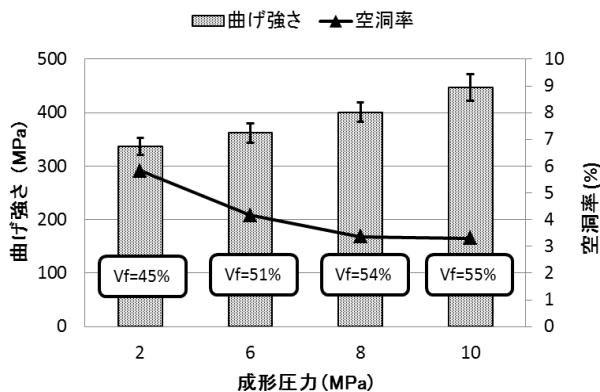


図5 成形圧力と曲げ強さ、空洞率の関係

洞率の低下と Vfが増加したためであると考察した。更に、成形圧力を 10MPa とした際の未処理 CF-未処理 PC、未処理 CF-オゾン酸化処理 PC の曲げ強さを図6に示した。空洞率はほぼ同じであるが、曲げ強さは14%向上した。これは、オゾン酸化処理の効果により、CFとPC界面での界面接着性が向上したためと考察した。

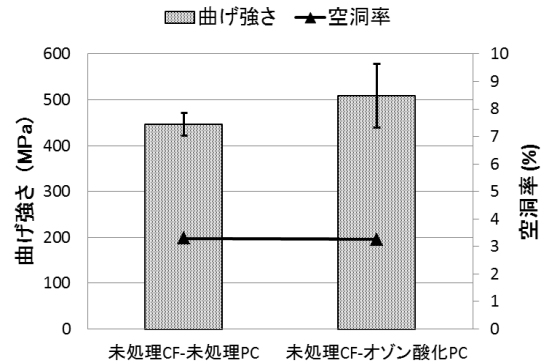


図6 オゾン酸化処理 PC が曲げ強さに与える影響

### 3.5 PC シートの親水性の評価

図7にオゾン酸化処理前後の蒸留水に対する接触角の測定結果を示した。処理前は 92.4° だった接触角が 5.6° となり、親水性が大幅に向上した。FT-IR の結果 (図8) から、オゾン酸化処理した PC シートには、3300cm<sup>-1</sup> 付近に親水性を示すヒドロキシ基(-OH)による赤外線の吸収が認められ、この官能基により親水性が向上したものと考察した。

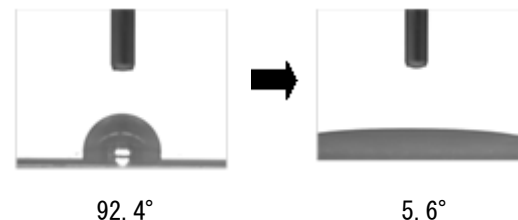


図7 オゾン酸化処理前後の接触角

### 3.6 PC シート引張強度試験及び MFR の測定

PC シートの引張試験結果を図9に示した。オゾン酸化処理を行うと、引張強さが6%低下した。また、オゾン酸化処理前後の MFR の値 (試験温度 280

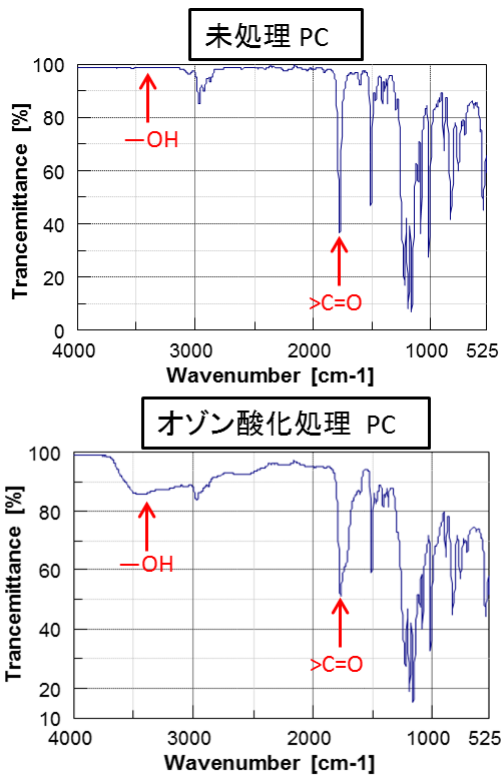


図8 オゾン酸化処理前後の FT-IR 測定結果

℃、試験荷重 21.2N) を図10に示した。オゾン酸化処理により、MFR の値が 19%向上した。これはオゾンの酸化処理の作用により PC の分子鎖の一部が切断され、分子量が低下したため、引張強さが低下し MFR が向上したものと推測した。従って図3でオゾン酸化処理した PC シートを用いると空洞率が低下したのは、MFR が向上し流動性が改善されたためではないかと考察した。

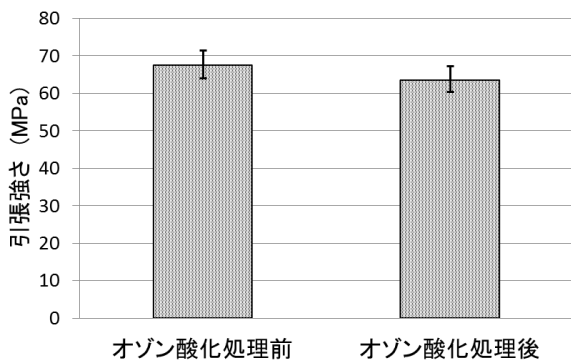


図9 オゾン酸化処理前後の PC シートの引張強さ

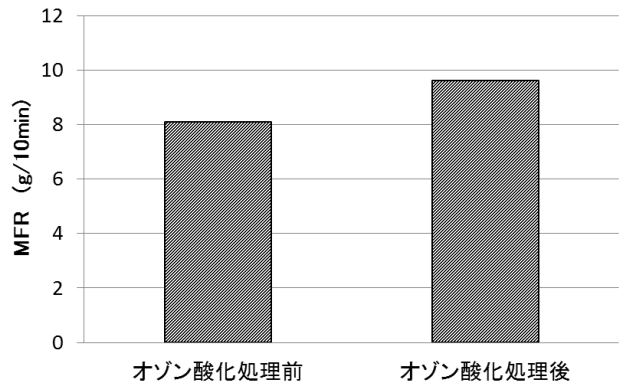
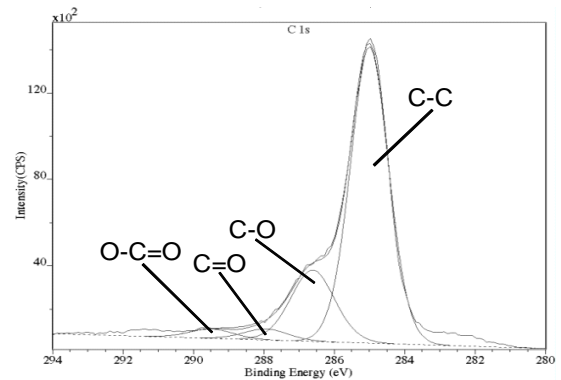


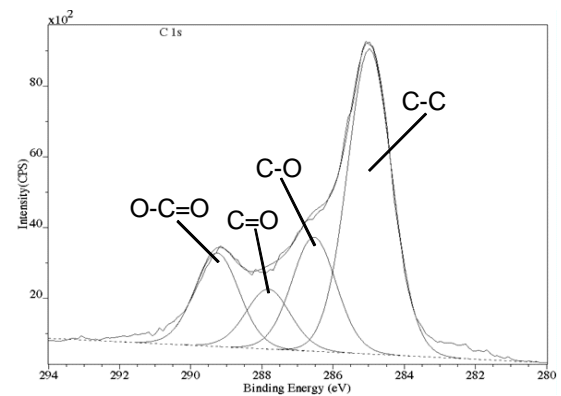
図10 オゾン酸化処理前後の MFR

### 3.7 CF 表面の表面官能基分析結果及び引張強度試験結果

オゾン酸化処理前後の CF について、XPS による表面官能基分析を行った。図11に示したとおり、オゾン酸化処理を行うと C-C 結合の割合が減り、代わりに親水性を示す C-O 結合、C=O 結合、O-C=O 結合が新たに生成されることが分かった。



(a)オゾン酸化処理前



(b)オゾン酸化処理後

図11 オゾン酸化処理前後の表面官能基分析結果

次に CF 束（繊維数 3000 本）の引張試験を行った結果を図 1 2 に示した。この結果より、オゾン酸化処理を行うと CF 束の最大引張荷重が 16%低下することが分かった。これは、オゾン酸化処理の影響で CF 束表面の C-C 結合が切断されたため<sup>3)</sup>強度が低下したものと推察した。図 3 でオゾン酸化処理した PC を使用した際、オゾン酸化処理した CF 織物を用いると未処理 CF 織物を用いた場合よりも曲げ強さが低下したのは、CF 束の最大引張荷重が低下したことが原因ではないかと考察した。

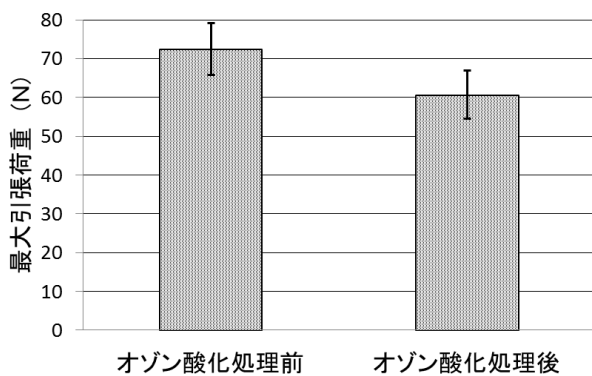


図 1 2 オゾン酸化処理前後の CF 束の最大引張荷重

#### 4 まとめ

- (1) 未処理 CF-未処理 PC を用いた試験片で曲げ試験を行った結果、Vf が 45%付近で曲げ強さ、曲げ弾性率ともに最大値を示した。また、空洞率はすべての Vf において 5%を超えていた。これは PC が高粘度であるため、CF 束内への含浸が不十分となり、空洞率が高くなったと考察した。
- (2) PC シートにオゾン酸化処理を行うと未処理と比較し 18%曲げ強さが向上した。しかし、CF 織物にもオゾン酸化処理を行うと、未処理 CF-オゾン酸化処理 PC よりも弱くなった。また、オゾン酸化処理した PC シートを用いると、空洞率が 5.8%から 3.7%に低下した。
- (3) 曲げ試験後の破壊面写真から、試験片下部に生じる引張応力により、最外層の CF が引張破壊していることが確認された。
- (4) 成形圧力が高くなるにつれて空洞率が低下し、Vf の値が増加した。成形圧力を 10MPa にすると曲

げ強さは 33%向上した。オゾン酸化処理した PC を用いると更に 14%向上した。

- (5) PC シートをオゾン酸化処理すると親水性が大幅に向上した。これは、PC シート表面に親水性を示すヒドロキシ基(-OH)が生成されたためと考えられた。
- (6) PC シートをオゾン酸化処理すると引張強さが 6%低下し、MFR の値が 19%向上した。
- (7) CF をオゾン酸化処理すると、CF 表面に C-O 結合、C=O 結合、O=C=O 結合が新たに生成され、最大引張荷重は 16%低下した。

今後は、CFRTP の 1 次構造部材への適用を目的として、PC の CF 織物に対する含浸方法等を検討することにより空洞率下げる（2%以下）ことで、更なる強度の向上を目指す予定である。

#### 参考文献

- 1) (社)プラスチック成形加工学会編：図解プラスチック成形材料，工業調査会，(2006) 92
- 2) 常石健吾，武田真一，新井和吉：炭素繊維強化ポリカーボネートの耐衝撃性評価，材料の衝撃問題シンポジウム講演論文集，(2011)86
- 3) 浅井肇，杉浦直樹：炭素繊維の表面処理効果，炭素，51, 11(1995)463

## 最適車椅子設計支援のための、ステレオカメラを用いた、 座面簡易3次元計測システムの開発

半田隆志\*<sup>1</sup> 本多春樹\*<sup>2</sup>

### Development of the Wheelchair Support Surface Measurement System for Suitable Wheelchair Designing by using the Stereo Camera

HANDA Takashi\*<sup>1</sup>, HONDA Haruki\*<sup>2</sup>

抄録

国際規格「ISO16840-1」は、「車椅子座面」及び「車椅子使用者の身体」の「計測ルール」を規定している。距離センサ内蔵RGBカメラであるMicrosoft社製Kinectを用いて、この計測ルールに従って、臨床で安価かつ容易に車椅子座面を計測できるシステムを開発した。特に、画像処理機能の実装により、座面に貼付したマーカの3次元座標を追跡可能としたことで、リアルタイム計測が可能となった。本システムの、マーカ追跡機能の計測誤差は16mm以下であり、本用途において実用上許容範囲内の精度であった。

キーワード：最適車椅子，設計支援，座面計測，3次元，ステレオカメラ

## 1 はじめに

1日の大半を車椅子上で過ごす障害者や高齢者にとって、車椅子と身体の適合（車いすが、身体形状に合っているか否か等）に注意を払うことは重要である。なぜならば、これの不適合は、褥瘡、身体変形、上肢機能や内蔵機能および呼吸機能の低下、生活意欲の低下等<sup>1)</sup>の、重篤な2次障害をもたらす可能性があるからである。また、2次障害発症による医療費の増大も問題となっている。そのため、「身体に適合した車いすを処方すること」が推奨されている。

これまで、車椅子と身体の適合の評価は、定性的なものが多かった<sup>2)</sup>。しかし、ISO（国際標準化機構）によって、「車椅子座面（もしくは座位保持装置の身体接触面）」及び「車椅子使用者の身体」の「計測ルール」が、ISO16840-1<sup>3)</sup>として

規格化されるなど、定量的な評価の必要性への認識が高まってきている。

当センターでは、これまでに、車椅子使用者の身体を、臨床で簡便に計測する機器を開発してきた<sup>4), 5)</sup>。そして、これらを使用した、臨床や研究での身体計測例は増えてきている<sup>6), 7), 8)</sup>。そこで、本研究では、車椅子座面を臨床で安価かつ容易に計測できるシステムを新規に開発することを目的とした。

## 2 開発方法及び実験方法

### 2.1 ISO16840-1 について

国際規格である ISO16840-1 では、「車椅子座面の計測ルール」について、主に以下のことが決められている。

- ・車椅子を、正面、横、上の、3つの2次元平面に投影して考えること
- ・車椅子を、座面やバックサポートなど、部分に分けて考えること

\*<sup>1</sup> 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

\*<sup>2</sup> 事業化支援室 製品開発支援担当

- ・車椅子各部分について、それぞれの寸法、相対的位置関係（距離）、傾斜角度を計測すること

本研究では、この ISO16840-1 に従って、車椅子各部分の寸法等を定量化できるシステムを開発することとした。

## 2.2 座面簡易3次元計測システムの開発

当センターでは、これまでに、2枚の静止画像を元に、DLT法<sup>9)</sup>によって対象物の3次元座標を算出するシステムを開発してきた<sup>10)</sup>。しかし、このシステムには、「2枚の画像に共通して写る、座標が既知の点（コントロールポイント）をユーザーが事前に指定する必要がある」、「動的に計測ができない」等の問題があった。一方、近年、上述の問題が無く、3次元計測が可能で、かつ安価な、距離センサ内蔵RGBカメラが市販されてきた。そこで、本研究では、このカメラのうちMicrosoft社製「Kinect」及びその後継機種である「Kinect v2」を用いることとした。そして、Visual C# .NET言語にて、Kinect for windows SDK（Microsoft社が公式に配布している Software Development Kit）を使用してアプリケーションソフトウェアを開発した。この概要（動作手順）を以下に示した。

1. KinectのRGBカメラを起動し、インタフェース画面上に、画像を表示させる
2. Kinectの距離センサを起動し、RGBカメラで得た情報に奥行き情報を追加する
3. RGBカメラ座標系と距離センサ座標系をプログラム上で重ね合わせる
4. ユーザーが、規定の順番で、インタフェース画面上の規定箇所を、マウスでポインティングする
5. ユーザーがポインティングした箇所の3次元座標値をプログラム内に保持し、それを元に、ISO16840-1に従った2次元平面上での寸法や傾斜角度を算出する

## 2.3 マーカ追跡機能の開発と実装

「2.2 座面簡易3次元計測システムの開発」で開発したシステムでは、ユーザーが、インタフェ

ース画面上の規定箇所を、マウスでポインティングする必要があった。そのため、リアルタイムでの計測は不可能であり、例えば本システムを用いて、車椅子バックサポート傾斜角度の微調整をする際などに、煩わしさがあった。そこで、画像処理により、指定した「マーカ」の中心座標をリアルタイムに追跡できる機能を開発した。これにより、マーカを車椅子の規定箇所に貼付することで、ISO16840-1の規定する計測を、リアルタイムに実施できるようになった。開発は、Open CV Sharp（コンピュータビジョン向けライブラリであるOpen CVを、NET Frameworkから利用するためのクロスプラットフォームで動作するラッパー）の画像処理機能を利用して、図1に示す手順で実施した（囲み枠内が、画像処理部分）。



図1 開発したマーカ追跡機能<sup>11)</sup>

## 2.4 マーカ追跡機能の精度評価

「2.3 マーカ追跡機能の開発と実装」で開発した機能について、その計測精度を評価した。計測対象（ターゲット）は、150mm間隔で格子状にマーカを取り付けた平板とした。このターゲットを図2に示した。そして、ターゲットから1400mm、1550mm、1750mmの距離にKinect V2を設置し、ターゲット上の各マーカ中心の3次元座

標値を計測した。その計測結果を、市販の光学式モーションキャプチャシステムである Motion Analysis社製「MAC3D System」で計測した結果と比較した。

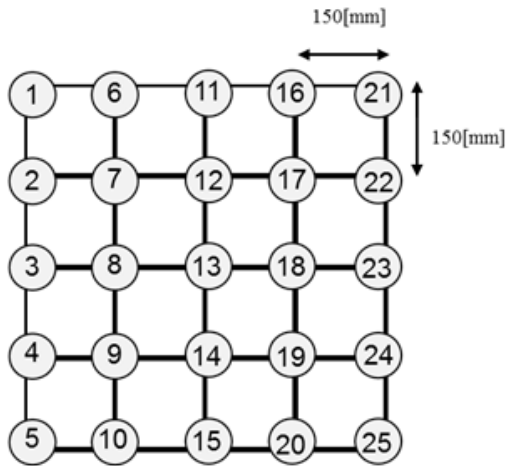


図2 精度評価の計測対象

### 3 結果及び考察

#### 3.1 座面簡易3次元計測システムについて

開発した座面簡易3次元計測システムの全体像を図3に、開発したアプリケーションソフトウェアのインターフェース画面を図4に示した。

本システムでは、ユーザーが、規定の順番で、インターフェース画面上の規定箇所をマウスでポインティングすることで、車椅子座面の傾斜角度等が自動的に算出され、インターフェース画面上右側に一覧表示されるようになった。

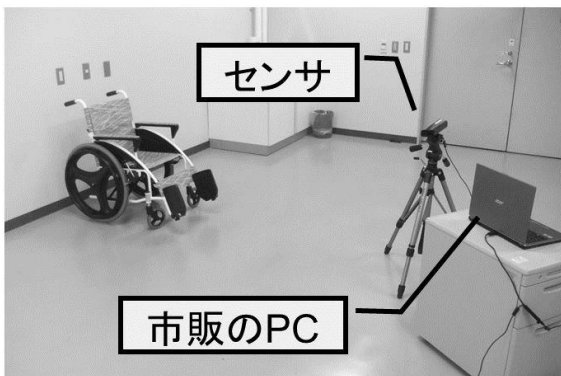


図3 開発したシステムの全体像



図4 開発したアプリケーションソフトウェアのインターフェース画面

#### 3.2 マーカ追跡機能について

図1に示した手順により、計算機上にて、指定したHSV（色相、彩度および明度）の物体を動的に追跡し、その中心の3座標値をリアルタイムに算出する機能が開発できた。この機能により、ボールを追跡して3次元座標値を計測している様子を、図5に示した。

この機能を、「2.2 座面簡易3次元計測システムの開発」で開発したアプリケーションソフトウェアに組み込むことで、「座面に貼付したマーカの3次元座標値を元に、ISO16840-1に従って車椅子各部の寸法や傾斜角度をリアルタイムに計測できるシステム」の概要が完成した。

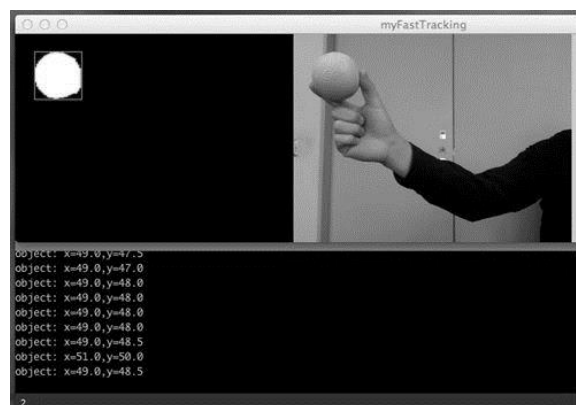


図5 マーカ追跡機能の様子

#### 3.3 マーカ追跡機能の精度評価の結果

本システムで計測した25個のマーカの3次元座標値を、光学式モーションキャプチャシステムで計測した3次元座標値と、それぞれ比較した。その差の最大値を、表1に示した。



表 1 計測の差の、最大値 (単位 : mm)

	X 座標	Y 座標	Z 座標
1400mm 地点	9	8	16
1550mm 地点	15	10	17
1750mm 地点	6	18	19

車椅子座面計測において要求される精度については、知る限り存在しない。専門家とのディスカッションから、「10mm以下もしくは20mm以下の誤差」が、望ましい精度の目安と考えられた。本システムでは、特に距離が1400mmにおける計測にて、X座標及びY座標について、「10mm以下の誤差」を達成した。しかし、Z方向（奥行き方向）には、相対的に大きな誤差が生じていた。この原因の1つは、Kinect v2の計測方式（Time Of Flight方式）に由来する可能性があり、その場合は、根本的な解決は困難であるが、計測方法の工夫（複数のKinectを用いた、複数方向からの計測等）により、解決できる可能性が考えられた。

#### 4 まとめ

本研究では、市販の安価な距離センサ内蔵RGBカメラ「Kinect」及び「Kinect v2」を用いて、ISO16840-1に従って、車椅子座面の計測を可能にするシステムを開発した。本システムのマーカ追跡機能の精度評価を実施したところ、計測誤差は16mm以下であり、本用途において実用上許容範囲内の精度であった。本システムにより、臨床の現場では、車椅子座面と車椅子使用者の適合の定量的評価が、比較的簡便に実施できるようになると考えられた。また、車椅子製作の現場では、開発の効率化につながるものが想定された。ただし、特に奥行き方向に相対的に大きな誤差があり、これの低減が、今後の課題であった。

#### 謝辞

本研究を進めるに当たり、貴重な御助言をいただきました芝浦工業大学米田隆志副学長に感謝致します。また、本システムの開発に多大な協力をいただきました、上記米田研究室の猪山花穂氏に深謝致します。

#### 参考文献

- 1) Zacharkow D. : Wheelchair posture and pressure sores, C.C. Thomas Publisher, (1984) 14
- 2) 廣瀬秀行, 木之瀬隆 : 高齢者のシーティング, 三輪書店, (2006) 30
- 3) ISO: 16840-1: Vocabulary, reference axis convention and measures for body segments, posture and postural support surfaces, (2006)
- 4) 半田隆志, 廣瀬秀行 : ISO16840-1 の臨床応用を可能にする座位姿勢計測ソフトウェアの開発, 日本生活支援工学会, **10**, 2(2010) 27
- 5) 半田隆志, 見木太郎他 : デジタル式座位姿勢計測器の開発と評価, 日本生活支援工学会, **11**, 1(2011) 34
- 6) Waugh K. and Crane B.: Measuring Wheelchair Seated Posture and Seating Supports: A Practicum, 29<sup>th</sup> International Seating Symposium Pre-Conference, (2013)
- 7) Yokoyama E. Tsuji Y. et. Al.: Pelvic Inclination Angle and Autonomic Nervous Activity While Seated in a Wheelchair: Using the Seated Posture Measurement Method, International Nursing Research Congress (2014) 34
- 8) 植田拓也, 柴喜崇他 : 新しい脊柱後彎の定量的測定方法の提案 - 小型ジャイロセンサを用いた測定の再現性および妥当性の検討, 一理学療法学, **41**, 6(2014) 331
- 9) Abdel-Aziz Y I. and Karara H M. Al.: Direct linear transformation from comparator coordinates into object space coordinates in close-range photogrammetry, Proceedings of the Symposium on Close-Range Photogrammetry (1971) 1
- 10) 半田隆志, 廣瀬秀行 : シーティング機器の開発 (2), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **7**, (2009) 14
- 11) 猪山花穂 : 人工膝関節置換術用骨指標推計システムの開発, 芝浦工業大学卒業論文, (2014) 2

## 燃料電池用白金代替触媒の開発

稲本将史\* 栗原英紀\*

### Development of Platinum Alternative Catalyst as Fuel Cell Cathode

INAMOTO Masashi\*, KURIHARA Hideki\*

抄録

燃料電池は水素を燃料とし、排出が水のみである非常にクリーンな電源装置として期待されるが、酸素還元触媒に白金を用いるなど、高コストが課題の1つに挙げられる。本研究では白金を用いない酸素還元触媒である酸素欠損型酸化ジルコニウムに着目した。当センターで開発した「カーボンフェルトマイクロ波プラズマ処理(CF-P)」により酸化ジルコニウムに酸素欠損を生じさせ、硫黄をコーティングした触媒を開発した(S-ZrO<sub>2-x</sub>)。この触媒の電気化学特性評価を行った結果、酸素還元開始電位0.73 V、電流密度0.0476mA cm<sup>-2</sup> (0.6V時) を得た。

キーワード：酸素還元触媒，酸化ジルコニウム，プラズマ，硫黄

#### 1 はじめに

燃料電池は燃料の水素が空気中の酸素と反応して水を生成する際に放出する化学エネルギーを電気エネルギーに変換する非常にクリーンな電源装置である。燃料電池にはいくつかの種類があるが、中でも固体高分子形燃料電池(PEFC)は、高いエネルギー変換効率、他の燃料電池と比較して低温作動などの特徴から、家庭用発電、自動車用動力源、小型電源(携帯電話、パソコン用)として期待される<sup>1)</sup>。

PEFCの課題の1つに触媒コストが挙げられる。現在では酸素還元触媒に白金または白金/炭素混合材料が用いられている。白金はおよそ5000円/gと非常に高価であり、燃料電池車には一台当たり80g程度使用される。地球が埋蔵している白金をすべてPEFC燃料電池車に使用してもおよそ4億台分である<sup>1)</sup>。世界の自動車台数が10億台を超えた

現在、既存の白金触媒だけでは燃料電池車への切換えは困難である。

従来、酸化ジルコニウム、酸化タンタルなどの遷移金属酸化物の酸素欠損部分が触媒能を持つことが報告されており<sup>2,3)</sup>、白金触媒の代替候補として有望である。以前、我々は「カーボンフェルト電極を用いたマイクロ波放電プラズマ(CF-P)<sup>4,6)</sup>」を用いて、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)に酸素欠損を生じさせ、硫黄の添加による撥水性を付与した硫黄ドーブ酸素欠損型酸化ジルコニウム触媒(S-ZrO<sub>2-x</sub>触媒)について報告した<sup>7)</sup>。この触媒は、粒子が大きいために電極から触媒が脱落するなど、触媒性能に限界があった。そこで、塗工電極の耐久性および比表面積の増大による触媒性能向上のために、微粒子化したZrO<sub>2</sub>を用いて合成したS-ZrO<sub>2-x</sub>触媒について電気化学的評価を行った。

\* 戦略プロジェクト推進担当

## 2 実験方法

### 2.1 触媒の合成

塩化酸化ジルコニウムの加水分解を利用した水和ジルコニア微粒子合成法により微粒子の  $ZrO_2$  を得た。<sup>8)</sup> すなわち、塩化酸化ジルコニウム (和光純薬工業株式会社製) 1.62 g を水 200 ml に溶解させ、85°C に保持してスターラーで攪拌し、33%アンモニア水 350 $\mu$ l を 10 分おきに 3 回添加し、 $ZrO_2$  を析出させた。この  $ZrO_2$  を回収して乾燥した。

上記で得た  $ZrO_2$  と硫黄 (和光純薬工業社製) を遊星ボールミル (500rpm, 1 時間) によって粉碎混合した。その後、CF-P 合成を行った (図 1)。混合した原料をカーボンフェルトに挟み、ガラス容器に入れ、減圧しながら 2.45GHz のマイクロ波を照射して S- $ZrO_{2-x}$  を得た。S- $ZrO_{2-x}$  とケッチェンブラック (ライオン社製) を 1 : 1 (質量比) で遊星ボールミルを用いて混合した粉末 20 mg と、Nafion 溶液 (シグマアルドリッチ社製) をエタノールで 1/10 希釈した分散液 2.0 ml を結着剤として加え、20 分超音波分散し、スラリーを作製した。それをグラッシーカーボン電極に塗布し、常温、窒素雰囲気中で 30 分乾燥したものを電極とした。

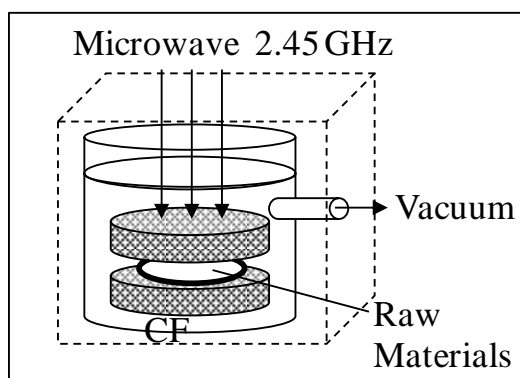


図 1 CF-P 概略図

### 2.2 触媒の電気化学特性評価

S- $ZrO_{2-x}$  触媒の電気化学特性は、0.5M 硫酸中に窒素及び酸素通気下で、サイクリックボルタメトリー (CV) を行い、評価した。参照極には可逆水素電極 (RHE), 対極には白金ワイヤーを

用いた。触媒の電気化学安定性は、走引速度 50  $mV s^{-1}$ , 電位範囲 0.05–1.2V, 10 サイクルの条件で評価した。酸素還元能は、窒素及び酸素通気下、走引速度 10  $mV s^{-1}$ , 電位範囲 0.05–1.2V の条件で評価した。

$ZrO_2$  の粒子径は粒度分布測定, 走査型電子顕微鏡 (SEM), 結晶構造は X 線回折装置 (XRD), X 線光電子分光分析 (XPS) を用いて測定した。

## 3 結果と考察

合成した酸化ジルコニウムの粒度分布の測定結果を図 2 に示した。150nm ~ 350nm に 1 つ目の分布がみられ、10 $\mu$ m 付近に 2 つ目の分布がみられた。1 次粒子は 200nm 程度であった。また、10 $\mu$ m 程度の粒子は凝集した 2 次粒子であると推察できる。SEM 観察 (15.0 kV,  $\times 2$  万倍) でも同様の結果と推察された (図 3)。Fryer らは塩化酸化ジルコニウムの加水分解を用いて、50nm 程度の  $ZrO_2$  粒子の生成を報告<sup>9)</sup> していることから、塩化酸化ジルコニウム濃度, 攪拌速度, 時間, 温度などを最適化する必要がある。

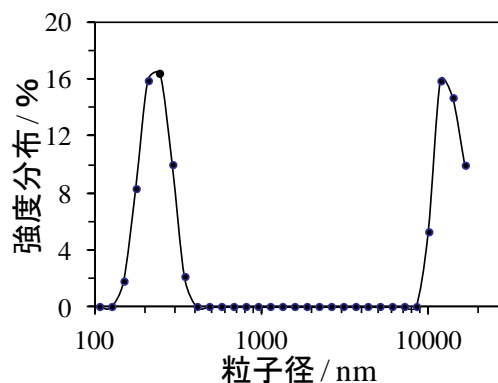


図 2 粒度分布

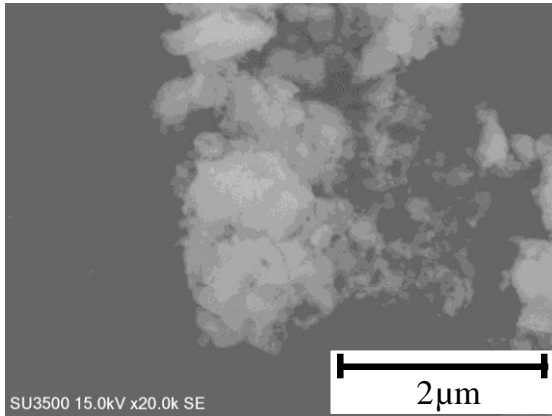


図3 SEM像

S-ZrO<sub>2-x</sub> 触媒および ZrO<sub>2-x</sub> 触媒（硫黄を無添加）の CV を図4に示した。ZrO<sub>2-x</sub> 触媒は還元開始電位が 0.68 V，電流密度 0.0051 mA cm<sup>-2</sup>（0.6 V 時；電流密度 = （酸素ガス通気下の電流密度） - （窒素ガス通気下の電流密度））であり，S-ZrO<sub>2-x</sub> 触媒の還元開始電位は 0.73 V，電流密度 0.0476 mA cm<sup>-2</sup>（0.6 V 時）であった。これらの結果から，硫黄コーティングによる表面の撥水性によって酸素欠損部分へ生成した H<sub>2</sub>O が吸着せず，触媒性能が向上したと推察できた。また，面積当たりの塗布量を変化させても酸素還元開始電位および電流密度はほとんど変化しないことから，導電性が不十分であることが考えられた。Reeve らは導電材として混合している炭素材料（XC-72）を還元雰囲気で焼成する等の処理によって酸素還元開始電位が変化したと報告していた<sup>10)</sup>。ZrO<sub>2</sub> と硫黄は導電性の低い材料であることから，導電パスを確保することによって電流密度の向上が見込めた。現状では電圧，電流密度とも実用化するほどの性能は得られていないが，活性点があることを確認できた。

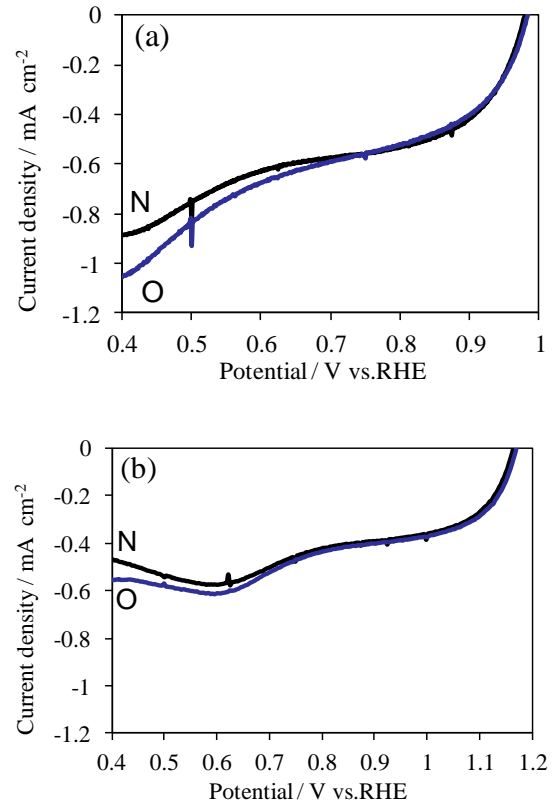


図4 CV結果：(a) S-ZrO<sub>2-x</sub> 触媒，(b) ZrO<sub>2-x</sub> 触媒

微粒子化した ZrO<sub>2</sub> と，それを 250°C 焼成したもの，CF-P 処理したものの XRD 測定の結果を図5に示した。微粒子化した ZrO<sub>2</sub> は塩化アンモニウムに類似する XRD パターンと 30° 付近に幅広のピークがみられた。塩化アンモニウムは原料の塩化酸化ジルコニウムの塩素と，析出のために添加したアンモニア水が反応して生成したと考えられた。この結果から析出させて回収したばかりの ZrO<sub>2</sub> は非晶質であることが推測できた。また，250°C で焼成したものは単斜晶の ZrO<sub>2</sub> の XRD パターンに一致した。CF-P 処理したものは ZrO<sub>2</sub> とほとんど同様の XRD パターンであるが，全体的にやや低角度側にシフトしており，ZrO<sub>1.95</sub> の XRD パターンに一致した。従って，微粒子化した ZrO<sub>2</sub> に CF-P 処理した材料は酸素欠損が生成したと推察された。また，S-ZrO<sub>2-x</sub> 触媒の Zr 3d の XPS スペクトルでも同様の結果が得られた（図6）。すなわち，CF-P 処理後は処理前よりも高エネルギー側にピークがシフトしていることから，酸素欠損が生成したと推察された。

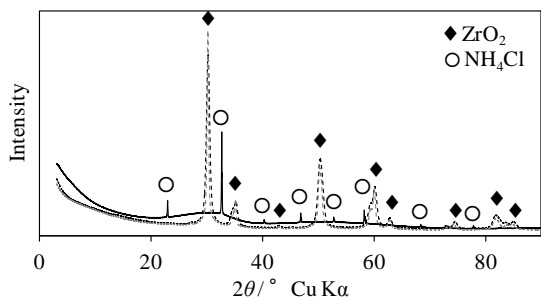


図5 XRD 結果 (— 微粒子酸化ジルコニウム, ---250°C焼成, — CF-P 処理)

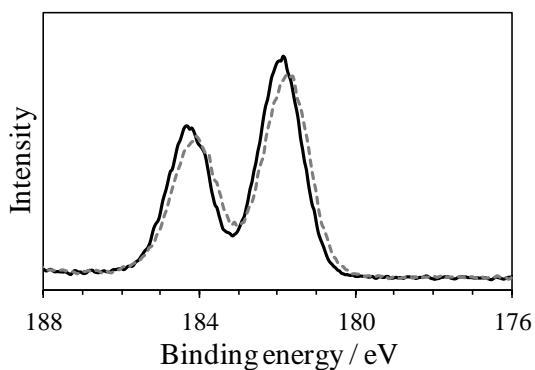


図6 S-ZrO<sub>2-x</sub> 触媒の Zr 3d XPS スペクトル (---CF-P 処理前, —CF-P 処理後)

#### 4 まとめ

ZrO<sub>2</sub> を微粒子にしたことで触媒性能が向上した。しかしながら実用化に至る性能は得られなかった。ZrO<sub>2</sub> と硫黄は導電性が非常に低いので、導電パスの確保にひと工夫することで電流密度が向上できると推察した。

本研究では、CF-P 処理を用いて S-ZrO<sub>2-x</sub> の開発を検討し、以下の結論を得た。

- ・塩化酸化ジルコニウムの加水分解による水和ジルコニア微粒子合成法を用いることで、1 次粒子が 150nm ~ 350nm の ZrO<sub>2</sub> を得た。
- ・S-ZrO<sub>2-x</sub> 触媒は酸素還元開始電位が 0.73V、電流密度 0.0476 mA cm<sup>-2</sup> (0.6 V 時) となった。
- ・S-ZrO<sub>2-x</sub> 触媒の構造分析の結果、ZrO<sub>1.95</sub> に一致する XRD パターンとなり、XPS では CF-P 処理前後で Zr 3d スペクトルが高エネルギー側にシフトした。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、客員研究員としてご

指導、ご協力いただいた埼玉工業大学 矢嶋龍彦教授に感謝の意を表します。

また、TKF ミニインターンシップ制度の指導官としてご指導、ご協力いただいた神奈川県産業技術センター 化学技術部 国松昌幸 博士に感謝致します。

#### 参考文献

- 1) K. Ota, and A. Ishihara, *Hunsai*, **55**, 48 (2012)
- 2) Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *ECS Trans.*, **25**, 129-139 (2009)
- 3) A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, and K. Ota, *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, B400-B406 (2008)
- 4) H. Kurihara, and T. Yajima, *Chemistry Letters*, **36**, 526-527 (2007)
- 5) M. Inamoto, H. Kurihara, and T. Yajima, *Hyomen Gijutsu*, **62**, 516-520 (2011)
- 6) M. Inamoto, H. Kurihara, and T. Yajima, *Materials*, **6**, 4514-4522 (2013)
- 7) 稲本将史, 栗原英紀, 埼玉県産業技術総合センター研究報告 第12巻 (2014)
- 8) A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, **3**, 146(1964)
- 9) J. R. Fryer, J. L. Hutchison, and R. Paterson, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 238(1970)
- 10) R. W. Reeve, P. A. Christensen, A. Hamnett, S.A. Haydock, and S. C. roy, *J. Electrochem. Soc.*, **10**, 3463(1998)

## フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と品質管理への応用 —埼玉県産小麦粉について—

成澤朋之\* 小島登貴子\* 横堀正敏\* 樋口誠一\*  
鈴木康修\* 仲島日出男\* 山田昌治\*\*\*

### Establishment of flavor evaluation technology for high value-added products and its application to quality control

— For wheat flour cultivated in Saitama prefecture —

NARISAWA Tomoyuki\*, KOJIMA Tokiko\*, YOKOBORI Masatoshi\*, HIGUCHI Seiichi\*  
SUZUKI Yasunori\*, NAKAJIMA Hideo\*, YAMADA Masaharu\*\*\*

抄録

埼玉県産小麦を使用した高付加価値化麺製品を開発するため、そのフレーバー評価技術について検討するとともにうどんの試食アンケートを実施し、うどんの味・香りに関する消費者の嗜好性を確認した。GC/MSにより、等級の異なる小麦粉の香気成分の違いや麺生地調製時の香気成分の変化を確認することができた。試食アンケートでは、消費者がASWや農林61号を使用したうどんの香りを識別しているとともに、家計消費支出の中心である50歳代の消費者に、農林61号の味や香りが好まれていることが確認された

キーワード：埼玉県産小麦粉，官能試験，試食アンケート，フレーバー，GC/MS

### 1 はじめに

国内産小麦粉を使用したうどんは、オーストラリア産小麦「ASW」と比較して独特な甘みや香りを有する<sup>1),2)</sup>ことから、麺用小麦粉として一定の需要がある。埼玉県では、麺用の小麦品種として、その地粉としての風味が好まれている「農林61号」が長年栽培されてきた。しかし、近年、その収量や品質が低下してきたことに加えて、難防除病害の一つであるコムギ縞萎縮病に罹病性であることから、その後継品種である「さとのそら」への作付の全面転換が行われた<sup>3)</sup>。さとのそらについては、製粉業者や製麺業者などの実需者から、

農林61号にあったような地粉の風味が感じられないとの意見が出ており、さとのそらを使用した麺の風味の向上に関する相談が当所に寄せられている。

このような背景から、当所では農林61号を含む埼玉県産小麦3品種及びASWの揮発性化合物についてガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いて分析し、農林61号において特異的な揮発性化合物が存在することを確認するとともに、外皮に近い部分の小麦を含む2等粉においてその量が多くなることを報告した<sup>4)</sup>。本研究では、農林61号の風味形成に寄与しうる成分を確認することに加えて、小麦粉製品のフレーバー評価技術を確立するため、ふすまに近い部分の割合が異なる商用1等粉及び2等粉の間の揮発性化合物種の違いを確認するとともに、麺生地形成時のこれらの成分の変化を測定し

\* 北部研究所 食品・バイオ技術担当

\*\*\*工学院大学先進工学部

た。

また、今後の埼玉県産小麦を使用した高付加価値化麺製品の開発方向を見極めるため、農林 61 号と ASW について、ゆで麺の試食アンケートを実施し、麺の味や香りに関する消費者の嗜好性について確認した。

## 2 実験方法

### 2.1 フレーバー評価技術の開発

#### 2.1.1 小麦粉試料

小麦粉試料は、日東富士製粉(株)から市販されている 2011 年産「農林 61 号」の 1 等粉および 2 等粉を用いた。試料の水分は 135℃乾燥法、タンパク質はセミマイクロケルダール法、灰分は直接灰化法により測定した。

GC/MS 測定に使用する麺生地は、ビーカー中で、小麦粉 10g に対して水 5.0g と塩化ナトリウム 0.4g を混合することにより調製した。

#### 2.2.2 GC/MS 測定

揮発性化合物分析には GC/MS(GC : Agilent Technologies 7890A, MS : JEOL Jms-Q1000GC Mk II)を用いた。カラムは GL サイエンス社製の InertCap pure wax (長さ 60m、内径 0.25mm、膜厚 0.25 $\mu$ m)を、キャリアガスは純度 99.9995%のヘリウムを用い、カラム流量は 1ml/min とした。小麦粉試料、麺生地試料各 5.0g をサンプルバイアルにとり、100℃、30 分で熱平衡化した。そのヘッドスペースのガスを導入圧 150kPa で加圧することにより GC/MS に導入した。試料導入後、オーブン温度を 50℃で 3 分保持し、その後、4℃/min の昇温速度 で 240℃まで昇温し、5 分間保持した。MS の装置条件はイオン源温度を 200℃、イオン化エネルギーを 70eV、サイクルタイムを 500ms(29-300 m/z)とした。得られた MS フラグメントパターンをアメリカ国立標準技術研究所(NIST)の化合物ライブラリと比較することにより、化合物の推定を行った。

#### 2.2 試食アンケート

試食用のうどんサンプルについては前田食品(株)より提供いただいた。ASW 及び農林 61 号を

使用した生麺を 4 分 30 秒間ゆでて、試食アンケートに供した。

アンケートは、ASW 及び農林 61 号について、味と香りのそれぞれが好ましいか、あるいは両者の味・香りに差がないのかを問う設問形式で、味・香りのそれぞれについて好ましいとの回答を各 1 ポイントとして、その合計点で評価を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 フレーバー評価技術の開発

試験に供した小麦粉試料の成分を表 1 に示す。この水分値を使用して、GC/MS で得られたピーク面積の乾燥重量換算を行った。

表 1 供試小麦粉の成分

	水分(%)	タンパク質(%)	灰分(%)
農林61号 1等粉	14.0	7.3	0.34
農林61号 2等粉	13.5	9.3	0.61

埼玉県産小麦農林 61 号の小麦粉及び生地について、GC/MS により揮発性化合物の分析を行ったところ、図 1 および図 2 の全イオン電流 (TIC) クロマトグラムが得られた。17:30(図中の①)および 22:30(図中の②)の 2 ピークが主要なピークとして認められた。NIST ライブラリ検索結果から、①および②の 2 ピークはそれぞれ 1-hexanol および benzaldehyde と推定された。1-hexanol は草様の香り<sup>5)</sup>、benzaldehyde はピーナッツ様、ビターな香り<sup>6)</sup>とされている。

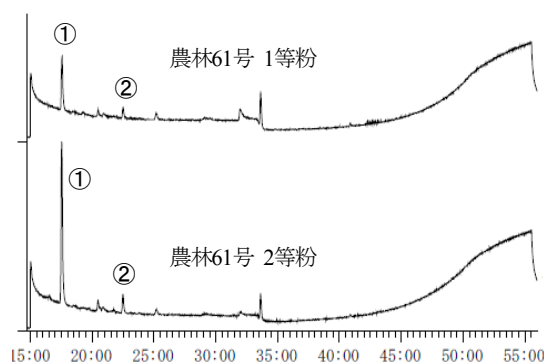


図 1 等級の異なる小麦粉の TIC クロマトグラム

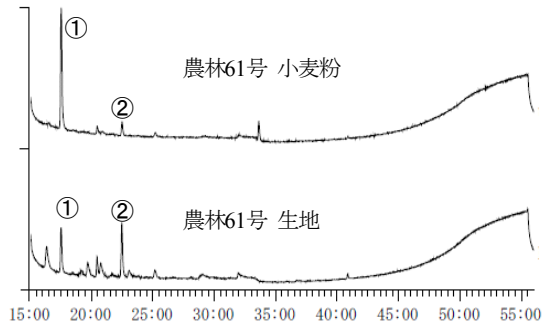


図2 小麦粉と生地のTIC  
クロマトグラム

ピーク①および②の乾燥重量あたりの面積値を図3および図4にそれぞれ示す。1等粉と2等粉を比較すると、①の 1-hexanol と推定されるピーク面積が増加しており、2等粉でその検出量が多いことが確認された。この 1-hexanol は植物体が傷ついた時に防御反応として生成する脂肪酸分解物群の一つであるため<sup>7)</sup>、小麦の外皮であるふすま由来の成分が多いとされている2等粉で含有量が多くなったものと推察された。ピーク②の benzaldehyde については、1等粉と2等粉の間で大きな違いはなかった。

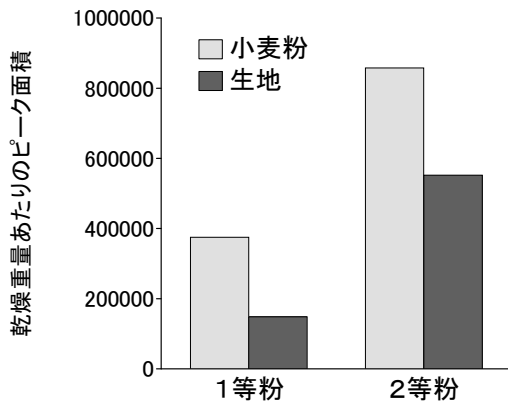


図3 ピーク①の面積値

小麦粉と生地を比較すると、①の 1-hexanol と推定されるピーク面積は減少し、②の benzaldehyde と推定されるピーク面積が増加していた。また、小麦粉にはなかった新たなピークが複数確認できた。これは水分を加えることにより、何かしらの化学反応が進行し、化合物を消費

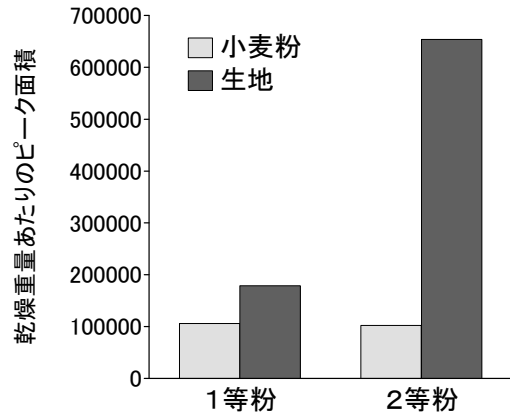


図4 ピーク②の面積値

または生成したためであると考えられた。実際に生地を調製した際も、水分を加えた段階から香りが変わっており、その揮発性化合物の変化を GC/MS のクロマトグラムとして確認することができた。

これらのことから、今回用いたヘッドスペース法による GC/MS を用いた揮発性成分の分析手法により、小麦粉の等級の違いや、粉と生地などの状態の違いを推測できることが分かった。

### 3.2 試食アンケート

78 名からアンケートへの回答を得た。回答者の年代構成を表2に示す。また、ASW 及び農林61号について、それぞれの味・香りがよいと回答した人数及び両者に違いがないと回答した人数を図5に示す。

表2 アンケート回答者の年代構成

年代	20歳代	30歳代	40歳代	50歳代	60歳代	70歳代	全体
人数(人)	6	17	20	16	14	5	78

全体として ASW よりも農林 61 号を好む回答が多く、特に 50 歳代の年齢層での回答数が顕著であった。一方、両者に差がないという回答が最も少なく、消費者がうどんの味や香りについて嗜好性を持つと考えられた。

この結果の妥当性を検討するために、有意水準 5%として二項検定を行った。「ASW」と「農林61号」のどちらが好まれるかについて比較した



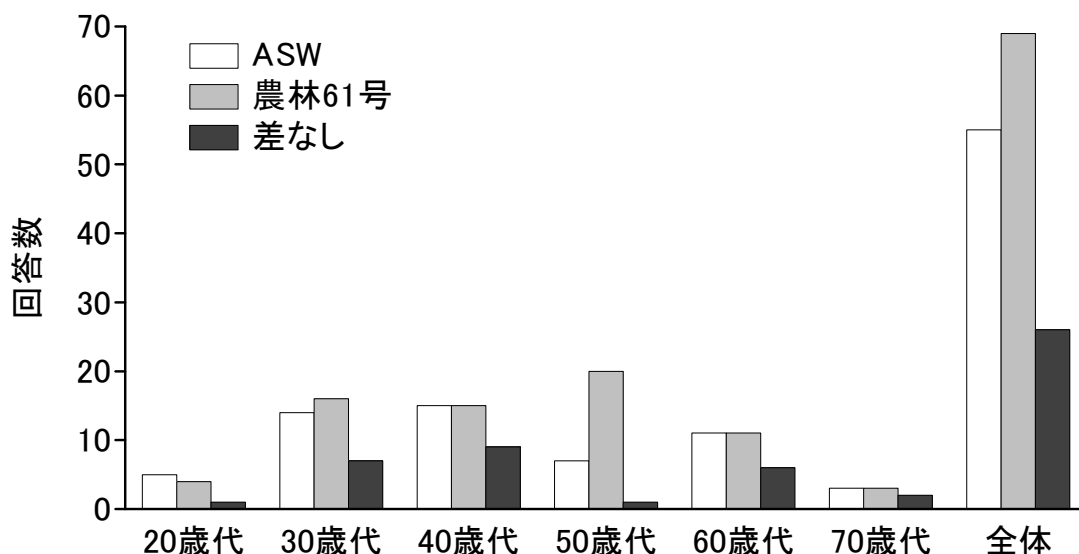


図5 ASWと農林61号の嗜好性の比較

場合、50歳代以外の年代や回答者全体では有意な差がなかったが、50歳代において有意な差があった。また、味と香りを合算せずに、それぞれ独立に計算しても同様の結果となった。さらに、「ASW」と「農林61号」を合算して「差がある」として、「差がない」と比較した場合には、全ての年代において有意に差が見られた。

この結果から、一般の消費者にはASWと農林61号の味・香りについて嗜好性があることが分かった。2014年の総務省の「家計調査」<sup>8)</sup>によれば、世帯主が50歳代の世帯は消費支出が最も多く、とりわけ食料品に関する支出の多い世代でもある。今回のアンケート調査では、農林61号がこの年代に好まれていることが確認された。この消費支出の多い世代をターゲットとして、県産小麦の風味を生かした高付加価値化麺製品の開発を行っていくことが妥当なものであると考えられた。

#### 4 まとめ

埼玉県産小麦を使用した高付加価値化麺製品の開発を目指して、GC/MSを使用したフレーバー評価技術について検討するとともに、製品開発の方向性を確認するため、うどんの試食アンケート

調査を実施した。

農林61号について、小麦粉試料及び麺生地について揮発性化合物の測定を行ったところ、特に顕著な成分として1-hexanolとbenzaldehydeが確認された。また、ふすま由来の成分であると考えられる1-hexanolについては、外皮に近い部位を含む2等粉のほうが1等粉よりも高い含有量であることが確認された。さらに、製麺時に生じる生地の香りに対応すると考えられるクロマトグラムの変化が確認された。これらのことから、今回用いた手法が麺製品のフレーバー評価法として有効であると考えられた。

また、ゆで麺のアンケート調査では、消費者がうどんの味・香りについて嗜好性を持つこと、また、家計消費支出の中心層である50歳代にこの味・香りが好まれていることが確認された。今後、県産小麦の味・香りを生かして差別化した、高付加価値化製品の開発が有望であると考えられた。

#### 謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました埼玉大学理学部の長谷川登志夫准教授に感謝の意を表します。

また、試食アンケートに際し、試食サンプルを提供していただきました前田食品(株)に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 奥村彪生：増補版 日本麺食文化の 1300 年，  
（一社）農山漁村文化協会，(2014) 308
- 2) 木下敬三：さぬきうどんの小麦粉の話，旭屋  
出版，(2005) 142
- 3) 平成 26 年度埼玉県種苗審議会，  
<https://www.pref.saitama.lg.jp/a0904/komemugidai-zu/shubyoushingikai.html>，2015.3.16
- 4) 小島登貴子，鶴菌大，鈴木康修，成澤朋之，仲  
島日出男：県内産小麦を用いた特色のあるパ  
ン・麺用小麦粉の開発 — 麺用粉 —，埼玉県  
産業技術総合センター研究報告，**12**，(2014) 4
- 5) Chang, C., Seitz, L. M. and Chambers, E. : Volatile  
Flavor Components of Breads Made from Hard Red  
Winter Wheat, *Cereal Chem.*, **72**, 3(1995), 237-242
- 6) Ruth, J. H. : Odor thresholds and irritation levels of  
several chemical substances : a review, *Am. Ind.  
Hyg Assoc. J.*, **47**, (1986), A-142
- 7) Schwab, W., Davidovich-Rikanati, R. and  
Lewinsohn, E. : Biosynthesis of plant-derived  
flavor compounds, *The Plant Journal*, **54**, (2008),  
712-732
- 8) 総務省，家計調査 2015 年 2 月 17 日公表，  
<http://www.stat.go.jp/data/kakei/index.htm>，  
2015.3.16

## フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と品質管理への応用 — 清酒について —

横堀正敏\* 成澤朋之\* 小島登貴子\* 鈴木康修\*  
樋口誠一\* 仲島日出男\* 山田昌治\*\*\*

### Establishment of flavor evaluation technology for high value-added products and its application to quality control

— For Sake —

YOKOBORI Masatoshi\*, NARISAWA Tomoyuki\*, KOJIMA Tokiko\*, SUZUKI Yasunori\*  
HIGUCHI Seiichi\*, NAKAJIMA Hideo\*, YAMADA Masaharu\*\*\*

#### 抄録

清酒の評価の指標となる成分の抽出を目的として、以前当所で実施した市販清酒研究会で得られた市販吟醸酒のデータを基に、重回帰分析を行った。清酒の各種成分に加えて香气成分を説明変数に加えることで各成分値からの官能評点の予測精度の向上が図られ、各種成分の官能評点に与える影響の大きさの違いが示された。さらに、清酒の甘辛度、濃淡度に加えて吟醸酒の主要な香气成分の一つであるカプロン酸エチルを加味したマッピングを行うことで、清酒の風味の特徴を示すことができると考えられた。

キーワード：清酒，香气成分，ガスクロマトグラフ，官能試験

#### 1 はじめに

埼玉県は清酒生産量が全国4位である。しかし、知名度が高いとは言えず、ブランド化が課題となっている。ブランド化には差別化された商品の開発に加え、その商品の特徴を消費者にわかりやすくアピールする必要がある。

近年、差別化の要素の一つである“香り”への関心が高まっている。また、分析技術の高度化により、従来は困難であった食品の香りの客観的評価技術の検討が進められ、高性能の匂い嗅ぎ装置付きガスクロマトグラフ質量分析装置を用いた手法を開発し、食品香气成分などについてマニュアル化し公開された例もある<sup>1)</sup>。加えて、清酒の成分

については揮発性成分や不揮発性成分も含めて詳細な研究が行われている<sup>2)</sup>。また、清酒の官能評価については、専門的な用語の解説も進められている<sup>3)</sup>。

清酒の評価については、このように専門的な解析が進む一方で、ビールやワイン等の他のアルコール飲料に比べて消費者には分かりにくい用語が多く、それぞれの清酒の特徴が伝わりにくいことが課題として挙げられる。

本研究では、誰にでも分かりやすい清酒の客観的評価方法や、それを一般消費者に伝える手段の確立を目指して、以前当所で実施した市販酒研究会で得られた市販吟醸酒のデータを基に、各主成分と官能評価の関係や香气成分に注目した解析を行った。

\* 北部研究所 食品・バイオ技術担当

\*\*\* 工学院大学工学部

## 2 実験方法

### 2.1 試料

埼玉県内市販吟醸酒 36種、県外市販吟醸酒 5種、H26年北部研試験製造清酒 4種

### 2.2 成分分析

アルコール分は常法<sup>4)</sup>または簡易アルコール分析器(理研計器製アルコメイト AL-2 型)により測定した。日本酒度、pH、酸度、アミノ酸度は常法<sup>4)</sup>により測定した。グルコースはグルコースアナライザー(YSI 製バイオケミストリーアナライザーMODEL 2700 SELECT)により測定した。紫外外部吸収は25倍に希釈後吸光度(280nm)を測定した。着色度は光路長30mmでの430nmの吸光度を1000倍して示した。EDTA脱色度は1/10量の1%EDTA水溶液を添加し60℃で30分経過した後の減少吸光度(430nm)を1100倍して示した。濁度は濁度計により測定した。3-D-Gはジニトロフェニルヒドラジンを反応後塩基性下で発色させた後の吸光度(530nm)を測定した。緩衝能はpH7からpH10にするまでに要したN/10 NaOHの滴定量で示した。

### 2.3 官能審査

蛇の目猪口を使用し、プロファイル法で行った。総合品質(1:優、2:良、3:可、4:不可の4点法)の平均値を官能評点とした。

### 2.4 香気成分

Agilent6890ガスクロマトグラフ及び同7694ヘッドスペースサンプラーを用いた。カラムはDB-WAX Φ0.53mm×30m 膜厚1μm、カラム温度:85℃、注入口温度:250℃、キャリアーガス:He 4.4ml/分、スプリット比:5:1、検出器:FID 250℃で香気成分の定量を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 各成分値と官能評点の重回帰分析

各成分の官能評点に対する影響を比較するため、次式により標準化して以下の解析に供した。

$$\text{成分値} = (\text{分析値} - \text{平均値}) / \text{標準偏差}$$

全成分値を説明変数とした重回帰分析の結果を図1に示した。

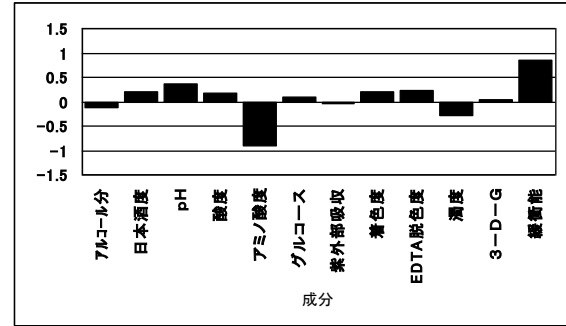


図1 各成分の回帰係数

係数の絶対値が大きい成分ほど官能評価との相関が大きく、0に近い成分ほど相関が小さくなる。図1より、緩衝能が増すと官能評価が悪くなり、アミノ酸度が増すと官能評価が良くなる傾向となった。また、各成分値と係数から官能評点を算出した結果を図2に示した。

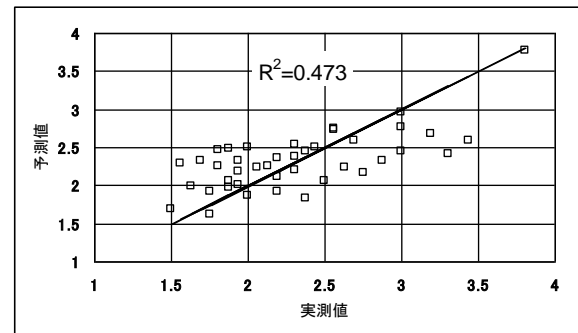


図2 各成分値からの官能評点の予測結果

これらの結果より、清酒の各種成分の値から官能評点の予測がある程度可能であることがわかった。

### 3.2 各成分値と香気成分による官能評点の重回帰分析

官能評点に対する香りの影響を比較するため、説明変数に香気成分である4成分を加えて重回帰分析を行った。各成分の回帰係数を図3に、各成分値からの官能評点の予測結果を図4に示した。

これらの結果から、香気成分のうち、酢酸イソアミル、カプロン酸エチルが増すと官能評価が悪くなり、イソブタノール、イソアミルアルコールが多くなると官能評価が悪くなる傾向となった。

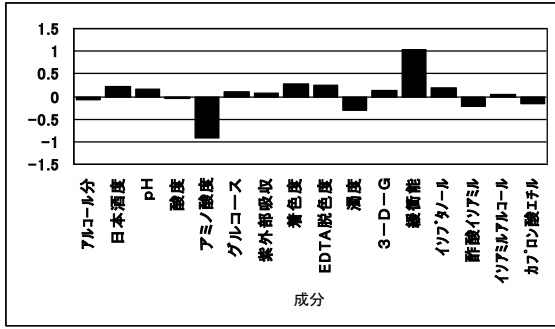


図3 各成分の回帰係数

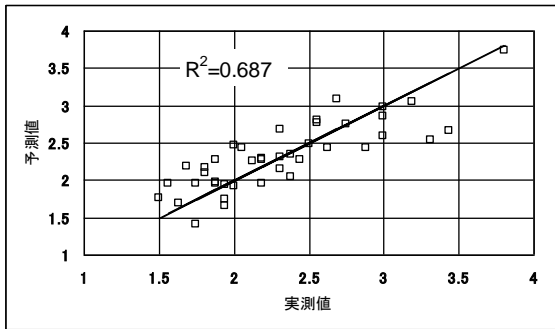


図4 各成分値からの官能評点の予測結果

図2と図4の比較から、香気成分を説明変数に加えることで各成分値からの官能評点の予測精度の向上が図られた。

### 3.3 清酒の風味のマッピング

佐藤<sup>5)</sup>らの清酒の味覚に関する研究に基づき、日本酒度 (N)、酸度 (A)より甘辛度 (Y)、濃淡度 (Z)を算出した。

$$Y=193593/(1443+N)-1.16A-132.57$$

$$Z=94545/(1443+N)+1.88A-68.54$$

各清酒の特徴を調べるため、甘辛度を横軸に、濃淡度を縦軸にとり各吟醸酒の値をプロットした。吟醸香の主成分の一つであるカプロン酸エチルの濃度を○の大きさで示し、さらに北部研究所で試作した酵母の種類異なる4点の清酒の値を加えたものを図5に示した。

従来の味の特徴に加えて、カプロン酸エチルのような香気成分を加えることで、風味の特徴をとらえやすくなると考えられる。特に当所と理化学研究所の共同研究により開発した埼玉G酵母はカ

プロン酸エチル高生産株であり<sup>6),7)</sup>、この酵母を用いた清酒の特徴がマッピングにより顕著に示された。

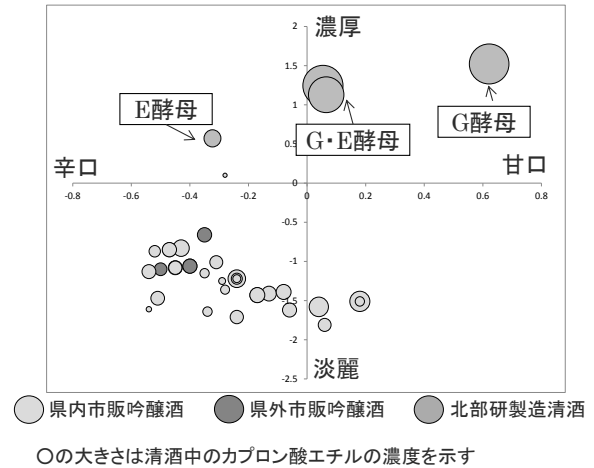


図5 清酒の風味の成分によるマッピング

## 4 まとめ

従来の成分に加えて香気成分を加味した評価を基に官能評価の結果と比較したところ、成分値からの官能評価予測精度の向上の可能性が示された。今後さらに指標となる成分を抽出しラベル化やマッピング等を行い、その特徴をわかりやすく示すとともに新製品開発への一助とする。一方、当所で開発した清酒用酵母の特徴を清酒製造企業や消費者に分かりやすく伝えることで、新規酵母のより一層の利用拡大が見込まれる。

### (1) 各成分値と官能評点の重回帰分析

清酒の各種成分の値から官能評点の予測がある程度可能であることがわかった。

### (2) 各成分値と香気成分による官能評点の重回帰分析

香気成分を説明変数に加えることで各成分値からの官能評点の予測精度の向上が図られた。香気成分のうち、酢酸イソアミール、カプロン酸エチルが増すと官能評価が良くなった。

### (3) 清酒の風味のマッピング

従来の味の特徴に加えて、カプロン酸エチルのような香気成分を加えることで、風味の特徴をとらえやすくなると考えられた。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました埼玉大学理学部の長谷川登志夫准教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) (独)産業技術総合研究所関西産学官連携センター，和歌山県工業技術センター：平成21年度研究開発環境支援事業「香気成分分析 中小企業のための分析機器利用マニュアル」，<https://unit.aist.go.jp/kansai/innovation/21D.pdf>，2015.5.14
- 2) Natsuki Mimura, Atsuko Isogai, Kazuhiro Iwashita, Takeshi Bamba, and Eiichiro Gukusaki : Gas chromatography/mass spectrometry based component profiling and quality prediction for Japanese sake, *J.Biosci.and Bioeng.*, **118**, (2014)406
- 3) 宇都宮仁，磯谷敦子，岩田博，中野成美：清酒の官能評価分析における香味に関する品質評価用語及び標準見本，酒類総合研究所報告，**178**，(2006)45
- 4) 国税庁所定分析法（訓令），<http://www.nta.go.jp/shiraberu/zeiho-kaishaku/tsutatsu/kobetsu/sonota/070622/01.htm>，2014.3.6
- 5) 佐藤信，川島宏，丸山良光：清酒の味覚に関する研究（第3報）甘辛と濃さに関する重回帰式，醸協，**64**，11(1974)774
- 6) 横堀正敏，高橋友哉，増田こずえ，阿部知子：清酒酵母の開発，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**8**，(2010)45
- 7) 横堀正敏，高橋友哉，増田こずえ，阿部知子：清酒酵母の開発（第2報），埼玉県産業技術総合センター研究報告，**9**，(2011)21

## リチウム硫黄電池に関する研究

栗原英紀\* 稲本将史\*

### Study on Lithium-sulfur battery

KURIHARA Hideki\*, INAMOTO Masashi\*

抄録

本研究は、リチウムイオン電池を凌駕する蓄電池の実現を目指し、硫黄系正極材料を開発することを目的とする。水を添加したゲル状酸化バナジウムと硫黄との粉碎混合および減圧乾燥を繰り返すことにより、硫黄粒子が酸化バナジウムにより被覆された構造体が得られた。係る構造体を用いた正極は、充放電サイクル特性が向上した。硫黄を酸化バナジウムで被覆することにより硫黄系正極の課題であるシャトル効果を抑制できる可能性が見出された。

キーワード：リチウム硫黄電池，シャトル効果，酸化バナジウム

## 1 はじめに

リチウム硫黄電池 (LiS) は、高性能な次世代蓄電池の候補の一つである。この電池の課題は、正極の硫黄が電解液に溶解し、負極と反応し、サイクル劣化すること (シャトル効果) である。

この課題解決方法として、種々のアプローチが検討されている。そのなかで、多孔質カーボンに硫黄を封入する方法や硫黄を導電性高分子で被覆する方法が報告されている<sup>1)-9)</sup>。これらは、硫黄が溶解しないように安定物質で被覆する構造であり、係る構造は、これまでにNEDO委託研究LiEADプロジェクトにおいて開発した硫黄ドーブ五酸化バナジウムと類似している<sup>10)-11)</sup>。

そこで、本研究は、前記プロジェクトで得られた知見を基にして、リチウム硫黄電池用の正極材料を開発することを目的とし、現行リチウムイオン電池を凌駕する次世代電池性能 (2 V, 300 mAh/g, 80%-50 cycle) を達成することを目的とする。

## 2 実験方法

### 2.1 硫黄-酸化バナジウム複合体 (SV0) の合成

五酸化バナジウムと硫黄をボールミル (ANZ-61S) で 100 rpm で 20 時間回転し、混合物を得た。この混合物に水を添加し、マグネチックスターラーでゲル状になるまで攪拌した。ガラスチューブオープンを用いて 50 °C で減圧乾燥を行った (ゲル乾燥処理)。

### 2.2 SV0 の構造分析

合成した SV0 は走査型電子顕微鏡 (SEM、日立ハイテクノロジー製 SU3500) とエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX、堀場製作所製 EMAX) により分析を行った。

### 2.3 電池セルの作製・性能評価

SV0 と導電材をアセチレンブラック遊星型ボールミル (フレッチュ社製) を用いて、400 rpm で 30 分混合した。次に、PVDF を加え、遊星ボールミルで 300 rpm、30 分混合した。混合溶液をアルミニウム箔に塗布し、乾燥した。ロールプレス後、直径 1.6cm の円に切り抜き正極とした。

負極にリチウム金属、電解液に 1M LiPF<sub>6</sub>

\* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

FC/DEC、セパレーターに PE を用い、作製した正極とからコインセルを作製した。充放電は、カットオフ電圧 1.8-4.0 V、60  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で行った。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 SVO の構造分析

図 1 に SVO 混合物の SEM 像および EDX マッピングを示した。この結果は、中央の硫黄の周りに酸化バナジウムが分布していることを示している。すなわち、酸化バナジウムによる硫黄の被覆は不十分であることが示唆された。図 2 にゲル乾燥処理を 5 回行った SVO の SEM 像および EDX マッピングを示した。この結果は、硫黄の周りに五酸化バナジウムが分布していることを示していた。すなわち、硫黄は酸化バナジウムに被覆され、溶出が抑制されることが推測された。

#### 3.2 電池セルの性能評価

図 3 に各種 SVO の充放電曲線を示した。混合物は、初期容量が小さく、サイクルを重ねると大きな不可逆容量を示した。これはリチウムイオンの挿入脱離ではない副反応が進行したことを示しており、正極から溶出した硫黄と負極が反応したためと考えられた（シャトル効果）。ゲル乾燥の回数を増やすとサイクル維持率が向上した（1回：35%、3回：55%、5回：65% / 15 サイクル）。これは、ゲル乾燥を繰り返すことにより、酸化バナジウムによる硫黄の被覆が促進され、硫黄の溶出（シャトル効果）が抑制されたためと考えられた。

### 4 まとめ

#### (1) SVO 複合体の合成

ゲル乾燥を繰り返すことにより、酸化バナジウムで硫黄が被覆された複合体が得られた。

#### (2) 電池セル性能

ゲル乾燥を繰り返すことにより、容量およびサイクル特性の向上を図ることができた。

#### (3) 今後の課題

本研究結果では、硫黄本来の容量は得られていない。また、サイクル維持率も十分ではない。この原因としては、硫黄粒子の大きさ（5 $\mu\text{m}$ ）にあ

ると推察される。導電性の低い硫黄は粒子内部までは利用することができず、表面に負荷がかかる。これにより、容量が上がらず、劣化したと考えられる。これに対して、硫黄粒子の代わりに硫黄を封入したカーボン粒子を用いる等により粒子の微細化と導電性の向上を図ることができ、更なる容量とサイクル特性の向上が期待される。

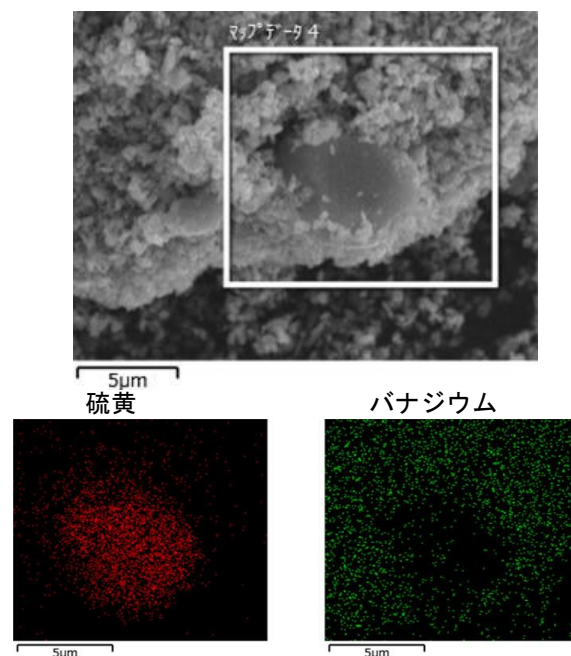


図 1 SVO 混合物の SEM 像および EDX マッピング

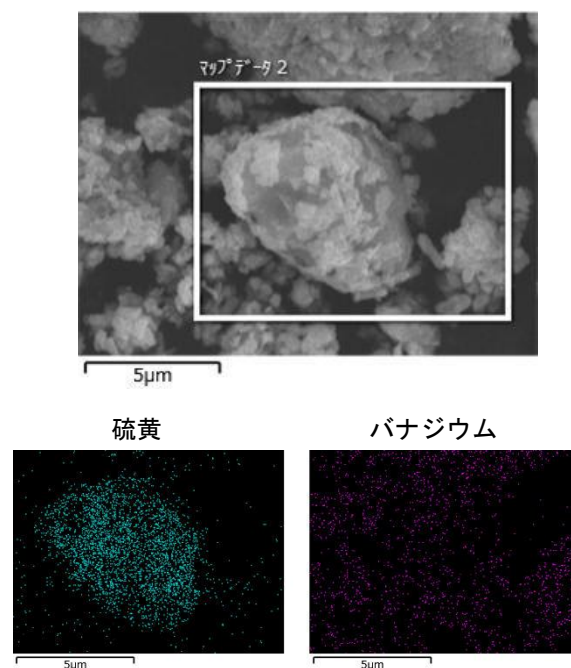


図 2 SVO ゲル乾燥 5 回後の SEM 像および EDX マッピング



た埼玉工業大学の矢嶋教授、並びに一連の実験を行った埼玉工業大学の竹本様、藤野様に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 第54回電池討論会 A2-A9 (2014).
- 2) Kim, J. *et al. Adv. Func. Mater.* **23**, (2013) 1076
- 3) Guo, J., Yang, Z., Yu, Y., Abruña, H. D., Archer, L. *Journal of the American Chemical Society* **135**, (2013). 763
- 4) Evers, S. & Nazar, L. F. *Acc. Chem. Res.* **46**, (2013) 1135.
- 5) Wang, H. *et al. Nano letters* **11**, (2011) 2644.
- 6) Chang, D. R., Lee, S. H., Kim, S. W., Kim, H. T. *J. Power Sources* **112**, (2002) 452.
- 7) Wang, C., Chen, J. J., Shi, Y. N., Zheng, M. S en Dong, Q. F., *Electrochimica Acta* **55**, (2010) 7010.
- 8) Chen, S. R. *et al. Electrochimica Acta* **56**, (2011) 9549.
- 9) Choi, Y. S. *et al. Electrochimica Acta* **50**, (2005) 833.
- 10) M. Inamoto, H. Kurihara, T. Yajima, *denki kagaku* **80**, 6, (2012) 421.
- 11) M. Inamoto, H. Kurihara, T. Yajima, *Materials*, **6**, 10, (2013) 4514.

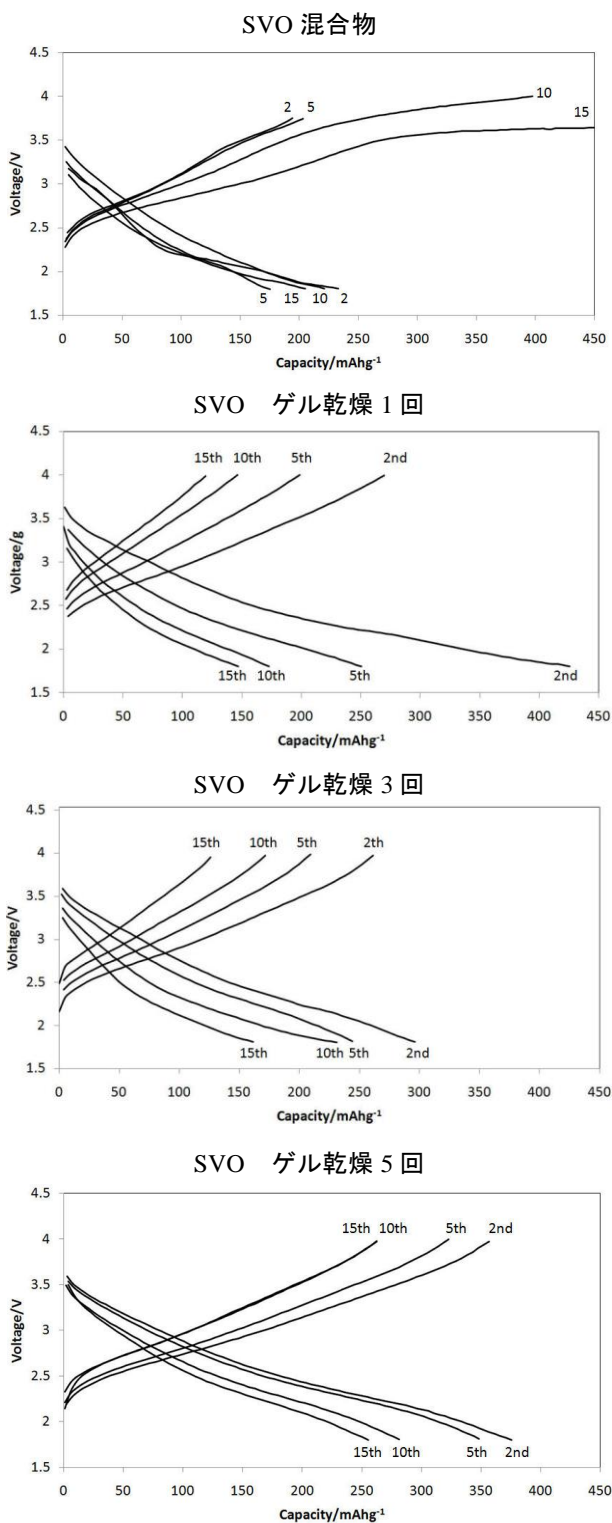


図3 各種 SVO の充放電曲線

謝辞

本研究を進めるに当たり、御指導いただきました

## 高度FRPリサイクルシステムの開発 ～混合溶剤によるCFRPの化学処理リサイクル(第2報)～

坂本大輔\*<sup>1</sup> 熊谷知哉\*<sup>1</sup> 関根正裕\*<sup>2</sup>

### Development of advanced FRP recycling system

—Chemical processing of CFRP recycling in a mixed solvent (Part 2)—

SAKAMOTO Daisuke\*<sup>1</sup>, KUMAGAI Tomoya\*<sup>1</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>2</sup>

抄録

本研究では、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)廃材から、常温常圧下で炭素繊維(CF)、樹脂および溶剤を回収することを目的として、混合溶剤による熱可塑性CFRP(CFRTP)の化学処理リサイクルについて検討した。CFRTPのマトリックス樹脂として、ポリカーボネート(Polycarbonate(PC))を使用した。ハンセン溶解度パラメーター(HSP)を利用して混合溶剤を探索し、THF-シクロヘキサノン系2種混合溶剤を選定した。混合溶剤により、常温常圧下でCFRTPシート中のPCを溶解させ、CFを分離した。分離後の溶解液から、THFおよびPCを回収することができた。

キーワード：炭素繊維強化プラスチック，ポリカーボネート，リサイクル，混合溶剤，ハンセン溶解度パラメーター(HSP)

## 1 はじめに

熱可塑性樹脂を使用した炭素繊維強化プラスチック(CFRTP)は、成形時間の短縮が可能であることから、今後、自動車産業への普及が見込まれている<sup>1)</sup>。一方、使用量の増加は、処分や再利用の難しい成形廃材、不良品、廃棄廃材の大量発生につながり、環境負荷の増大が懸念されている。

CFRTPのリサイクルについては、樹脂を高温高压で分解する熱分解法や、CFRTPを粉砕して再成形するマテリアルリサイクル等が検討されている<sup>2,3)</sup>ものの、いまだ実際に事業化に至ったものはなく、現実的な廃材処理手段となるリサイクル技術の開発が求められている。

そこで、本研究では、CFRTP廃材から常温常圧

下でCF、樹脂および溶剤を回収することを目的として、混合溶剤によるCFRTPの化学処理リサイクルについて検討を行っている。昨年度は、ハンセン溶解度パラメーター(HSP)を利用して混合溶剤を探索し、NMP-THF-アセトン系3種混合溶剤によりCFRTPプリプレグの溶解・回収実験を行った結果を報告した<sup>4)</sup>。本年度は、さらに実用品に近い形態のCFRTPシートを用い、CF、溶剤、樹脂まで含めたリサイクルシステムについての検討を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 試料

CFRTPのマトリックス樹脂として、昨年度と同様、ポリカーボネート(Polycarbonate(PC))を使用した。溶解・回収実験、CFRTPシートには、

\*<sup>1</sup> 技術支援室 化学技術担当

\*<sup>2</sup> 技術支援室(現 事業化支援室)

PC ペレット (パンライト L-1250Y、帝人) を使用した。溶解・回収実験に用いた試薬は、市販品をそのまま使用した。

## 2.2 CFRTP シートの作製

シート状に成形した PC を CF 織物(平織、3 K) に重ねて、熱プレス機で無圧、300℃で 2 分間保持して樹脂を溶融させた後、0.8MPa で 2 分間加圧して CFRTP プリプレグシートを作製した。

プリプレグシートを 8 層積層し、熱プレス機で無圧、300℃で 10 分間保持して樹脂を溶融させた後、2MPa で 5 分間加圧して、厚さ 2mm の積層 CFRTP シートを成形した。

## 2.3 溶解・回収実験

### 2.3.1 PC ペレットの溶解実験

溶解性評価実験では、PC ペレット 0.2g に混合溶剤 2 ml を加え、室温で 3 時間静置した。その後、室温で低沸点溶剤を揮発させ、残留物を目視により評価した。

THF-シクロヘキサノン混合溶剤の比率を変えた溶解実験では、PC ペレット 1.0g に混合溶剤 10 ml を加え、25℃の恒温振盪器で、100 rpm にて 30 分間振盪した。残留物を 105℃で乾燥し、処理前後の質量から溶解率を算出した。

### 2.3.2 CFRTP シートの溶解・回収実験

700mm×200mm に切断した厚さ 2mm の CFRTP シートに混合溶剤を 50ml 添加し、25℃の恒温振盪器で、100 rpm にて 6 時間振盪した。シートを取り出し、混合溶剤で洗浄したのち、CFRTP シートを 105℃の乾燥器で乾燥し、処理前後の質量から溶解率を算出した。処理後のシートに再度、混合溶剤を 50ml 添加し同様の処理を計 3 回行った。

処理後の混合溶剤からの PC の回収では、混合溶剤に対して、沈殿が発生しなくなるまでエタノールを添加し、生成した固形物をろ過、水洗、乾燥後、質量を測定した。

### 2.3.3 溶解液からの溶剤の回収実験

CFRTP シート中の樹脂を混合溶剤で溶解させ、CF を分離した後の溶液について、図 1 に示

す蒸留装置を用い溶剤の回収を行った。

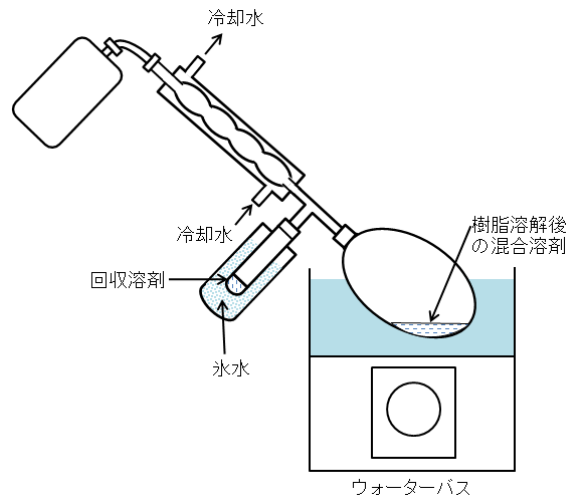


図 1 蒸留装置

## 2.4 CFRTP シートの炭素繊維質量含有率の測定

2cm×2cm に切断した CFRTP シート 0.6g に塩化メチレン 10ml を加え、25℃の恒温振盪器で、100 rpm にて 3 時間振盪した。この操作を 3 回繰り返し、処理前後の炭素繊維質量から CFRTP プリプレグの炭素繊維質量含有率を測定した。

## 2.5 HSP を用いた混合溶剤の探索

HSP-D の計算をソフトウェア Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP ver. 4.1)を用い、昨年度の報告<sup>4)</sup>と同様に行った。

また、2 成分混合溶媒 (体積比 a:b) の HSP [dDm(分散項)、dPm(極性項)、dHm (水素結合項)] は下記式から計算した<sup>5)</sup>。

$$[dDm, dPm, dHm] = [(a \cdot dD1 + b \cdot dD2), (a \cdot dP1 + b \cdot dP2), (a \cdot dH1 + b \cdot dH2)] / (a + b)$$

## 3 結果及び考察

### 3.1 HSP を用いた混合溶剤の探索

低沸点溶剤としては、PC の良溶媒である THF を第 1 成分とし、第 2 成分の探索を HSP により行った。なお、PC のハンセン溶解度パラメーターは、前報<sup>4)</sup>と同じく (17.3、9.1、7.6) と設定した。さらに、最適化した組成比により PC を溶解させた時の溶解性を目視で評価した。その後、THF を揮発させた後の状態を表 1 に示した。こ

ここで、HSP-D は、PC と溶剤のベクトル間距離を表しており、HSP-D が短いほど溶解性が高いと判断する。

HSP-D が 3 以下の溶剤系において、いずれも良好な溶解性を示した。溶解後、溶液中の THF 溶剤を揮発させると、ほとんどの溶剤系で残留 PC が粘調化し、溶剤との分離が困難となった。しかし、THF-シクロヘキサノン系では溶解性も良く、THF を揮発させた後、分離しやすい状態であったため、THF-シクロヘキサノン系を選定した。

表 1 2種混合溶剤の探索結果

溶剤1	溶剤2	溶剤1 (Vol.%)	溶剤2 (Vol.%)	HSP-D	溶解性	低沸点溶剤揮発
THF HSP-D 3.6	Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	63	37	1.3	◎	白色粘調化
	Propylene Carbonate	69	31	1.3	△~○	白色粘調化
	1,3-dimethyl-2-imidazolidinone	13	87	1.5	○	白色粘調化
	N,N-Dimethyl Formamide (DMF)	57	43	1.9	○~◎	白色粘調化
	Cyclohexanone	50	50	2.3	○	透明沈殿+透明液
	Isophorone	15	85	2.7	△~○	白色沈殿+透明液
Tetrahydrofurfuryl Alcohol	71	29	3.3	△	白色粘調化	

溶解性 ◎:溶解、○:ほぼ溶解、△:膨潤+白濁

### 3.2 THF-シクロヘキサノン系 2種混合溶剤による溶解

#### 3.2.1 2種混合溶剤による PC ペレットの溶解実験

PC ペレットの混合溶剤として、THF とシクロヘキサノンを各種比率で混合し、溶解実験を行った結果とその組成での HSP-D を計算した結果を図 2 に示した。

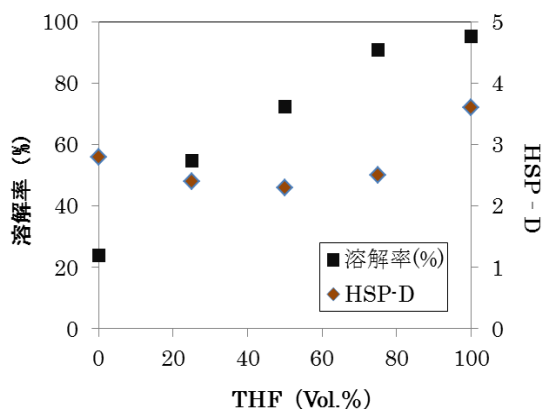


図 2 THF-シクロヘキサノン混合溶剤による PC の溶解率と HSP-D (処理時間 30 分)

THF の割合が 75Vol.%以上では、PC を 90%以上溶解することが分かった。実験での溶解率は THF 割合の増加とともに増加するが、HSP-D は、THF が 50Vol.%で最小値を取っており、実験結果を反映していない。この原因は、現在検討中であるが、THF や PC の HSP 値の見直しなどさらなる検討が必要と考えられる。

#### 3.2.2 2種混合溶剤による溶剤回収

図 2 の溶解実験結果より、シクロヘキサノン 100%では PC の溶解率が低下することを利用して、PC を混合用剤で溶解させた後、低沸点溶剤である THF を蒸留により回収除去することで、PC を析出させることが可能になると思われた。そこで、混合溶剤の比率を THF/シクロヘキサノン=75/25(v/v)として、PC ペレットを溶解させた溶剤から、THF の回収を行った。

その結果、THF を 89%回収することができた。しかし、蒸留後の残留溶剤中に、PC は析出せず粘調化した。これは、蒸留時に溶剤を加温したために PC が粘調化したものと思われた。

#### 3.2.3 2種混合溶剤による CFRTP シートの溶解

CFRTP シートの溶解には、THF/シクロヘキサノン=75/25(v/v)の比率で混合した溶剤を使用し、溶解・回収実験を行った。処理回数と溶解率の関係を表 2 に、溶解処理前後の写真を図 3、図 4 に示した。

処理回数を 3 回にすると溶解率が 90%まで上がるものの、樹脂すべてを溶解できなかった。積層した CFRTP シートでは、樹脂と溶媒の接触に時間がかかったため、溶解率が低下したと考えられた。

図 4 に示した溶解後 CF に残存していた白色の PC について、示差走査熱量 (DSC) 測定 (リガク製 DSC8230) を行ったところ、236°C付近に融点のみが現れ、PC の結晶化が示唆された。PC は、溶剤により結晶化することが知られていることから<sup>6)</sup>、本来、非晶質であった PC が溶剤と長時間接触したことにより結晶化が起り、溶解率が低下したことが推察された。

表 2 処理回数と溶解率

処理回数	1回目	2回目	3回目
溶解率(%)	77.7	88.2	90.7

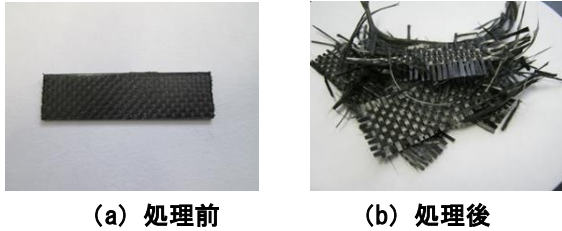


図 3 溶解処理前後のCFRTPシート

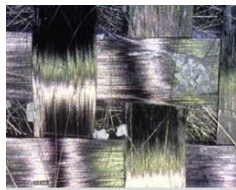


図 4 処理後のCFRTP

### 3.2.4 CFRTP シートの溶解液からの溶剤、樹脂の回収

CFRTP シート中の樹脂を溶解させた後、CF を分離した溶解液から THF の回収を行った結果、回収率は 70% となった。この溶剤中に含まれるシクロヘキサノン比率をガスクロマトグラフ (GC) (GC-14B, 島津製作所社製) により分析を行った。その結果、回収溶剤には、シクロヘキサノンが 4.3% 含まれることが分かった。

次に、蒸留により残留した溶剤に、エタノールを添加して PC を回収した結果、白色の樹脂を回収することができ、回収率は 69% であった。

回収物を FT-IR を用いて 1 回反射 ATR 法により測定した結果、回収物は PC の波形であり、PC ペレットと比較して、スペクトルに大きな差異はないことが確認できた。

## 4 まとめ

### (1) 2 種混合溶剤による PC ペレットの溶解

HSP を用いて PC の混合溶剤を探索し、THF-シクロヘキサノン系 2 種混合溶剤を選定した。2 種混合溶剤により PC ペレットの溶解実験を行った結果、THF の割合が 75Vol.% 以上では、樹脂を

90% 以上溶解することができた。また、蒸留により、THF を 89% 回収することができた。

### (2) THF-シクロヘキサノン系 2 種混合溶剤による CFRTP シートの溶解・回収

2 種混合溶剤により CFRTP シートの溶解・回収実験を行った結果、3 回の処理により PC の溶解率は 91% となった。蒸留による THF の回収率は 70% であった。

以上の結果より、THF-シクロヘキサノン系 2 種混合溶剤により、CFRTP シート中の PC を溶解することはできたものの、樹脂単独を溶解するよりも時間がかかる結果となった。

今回は、溶剤の回収率を高めるために溶解性にやや劣る THF-シクロヘキサノン系を選定したが、この系では樹脂の結晶化も伴い、繰り返し溶解を行っても樹脂付着の無い CF を回収することができなかった。

したがって、CFRTP シートを効率よくリサイクルするために、樹脂の溶解性と溶剤の回収性を両方満たした溶剤系を改めて選定予定である。

## 参考文献

- 1) 影山裕史, 廃棄物資源循環学会誌 24(5), 351, (2013)
- 2) (株)三菱総合研究所, 平成 21 年度経済産業省委託調査 炭素繊維・複合材料のリサイクル技術等に関する調査成果報告書
- 3) NEDO 平成 20 年度～24 年度成果報告書, サステナブルハイパーコンポジット技術の開発
- 4) 坂本大輔, 関根正裕: 高度 FRP リサイクルシステムの開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 12, (2014)
- 5) ハンセン溶解度パラメータ・ユーザーフォーラム, <http://www.pirika.com/NewHP-/JP/polymer-solvent.html>
- 6) 松金幹夫, 田原省吾, 加藤修士, ポリカーボネート樹脂, 日刊工業新聞社, (1969)89

## 3Dエアロクロマトの開発

富永達矢\*<sup>1</sup> 常見崇史\*<sup>1</sup> 関根正裕\*<sup>2</sup>

## Development of 3D aerochromatography

TOMINAGA Tatsuya\*<sup>1</sup>, TSUNEMI Takashi\*<sup>1</sup>, SEKINE Masahiro\*<sup>2</sup>

抄録

抗原を簡便に検出するイムノクロマトグラフィー法において、着色線の視認を容易にするためにクロマト試験紙の透明化を検討した。試験紙としてセルロースエアロゲルフィルムを試作し、評価した。走査電子顕微鏡により繊維径100 nm以下、孔径約100 nm～300 nmの空孔を有するエアロゲルが確認された。その可視光透過率は、湿潤時に90%を超えたが、溶液浸透性は、市販の試験紙の10%～20%程度であった。フィルム生成時に塩類微粒子を混入することにより浸透性が改善した。

キーワード：セルロースナノファイバー，イムノクロマト法，エアロゲル

## 1 はじめに

イムノクロマトグラフィー法は、抗原抗体反応を紙片上に可視化した手法であり、試験紙の一端に被検液を滴下し、10分～20分後に紙上にラインが現れるか否かにより、陽性/陰性を判断する検査方法である<sup>1)</sup>。特殊な装置を必要としない手軽さから、妊娠診断やインフルエンザ診断など、多様な用途が知られる<sup>2)</sup>。手軽な反面、検出感度の低さが課題とされ、本来陽性の検体を陰性と判断してしまう「偽陰性」の問題がしばしば生じる。

エアロゲルはゲル中の溶媒を除いて気体に置換した多孔性材料であり、単位重量あたりの熱伝導性の低さや表面積の大きさから断熱材や触媒担体としての利用が検討されている。これまで、二酸化ケイ素を原料とするエアロゲルが注目されてきたが<sup>3)</sup>、これらのゲルでは機械的強度の弱さが指摘されていた。近年開発されたセルロースナノファイバーを材料とするエアロゲルは、機械的強度

が非常に高いうえ、1 gあたり 200 m<sup>2</sup>以上の表面積を有する「超」多孔性材料である<sup>4)</sup>。このような材料をクロマトグラフィーの担体として用いれば、単位面積あたりの検出シグナル強度の増強が図れるため、大幅な感度向上を望める。

本研究では、エアロゲルを用いた高感度イムノクロマトグラフィーの開発を目指し、セルロースエアロゲルの試作、改良、評価を行った。

## 2 実験方法

## 2.1 試験紙の試作

セルロース素材をアルカリ溶液に溶解した。スラリーの粘稠性変化からセルロースの溶解を確認した後、ガラス板もしくはシャーレ上にスラリーを塗布した。シート状に広げたスラリーを凝固液中でゲル化させた。凝固液には、100%エタノールまたは50%エタノールを用いた。必要に応じて、スラリーにドデシル硫酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウムを加えた。完全にゲル化してから、純水置換洗浄した後、凍結乾燥し、エアロゲルを得た。

\*<sup>1</sup> 北部研究所 食品・バイオ技術担当\*<sup>2</sup> 技術支援室 (現 事業化支援室)

## 2.2 表面観察および性能評価

走査電子顕微鏡を用いてエアロゲルの孔径観察を行った。また、分光光度計(UV-3600、株式会社島津製作所)を用いて 400 nm～800 nm の波長域で可視光透過率を評価した。溶液浸透性は、一端を 40  $\mu$ L の純水で濡らし、3 分間で展開した距離(mm)により評価した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 電子顕微鏡による観察

100%エタノールで凝固したエアロゲルの走査電子顕微鏡写真を図1に示した。繊維径100 nm以下のセルロースが確認できた。これらの繊維により形成された空孔部分の孔径は約100 nm～300 nmであった。

### 3.2 可視光透過率

エアロゲルそのものは白色不透明であるが、水などの溶媒に濡れた際には、可視光透過率が上昇する。そこで、凝固液として、100%エタノールおよび50%エタノールを用いて表面の親水性を変化させたエアロゲルの可視光透過率を乾燥時と湿潤時と比較した(図2)。50%エタノールで凝固したエアロゲルは、乾燥時の透過率が8%～25%であったのに対し、湿潤時には57%～79%と50%程度上昇した。100%エタノールで凝固したエアロゲルも同様に乾燥時45%～73%であった透過率が湿潤時90%～92%にまで上昇した。

いずれのゲルも湿潤時には、乾燥時よりも40%以上の可視光透過率の向上がみられたが、100%エタノールで凝固した場合には、400 nm～800 nmの全ての波長域にわたり90%以上の透過率を示したため、以降の研究では凝固液は100%エタノールをベースとして用いた。

### 3.3 溶液浸透性

セルロースを溶解させたスラリーにドデシル硫酸ナトリウム、あるいは炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウムを添加し、100%エタノールで凝固

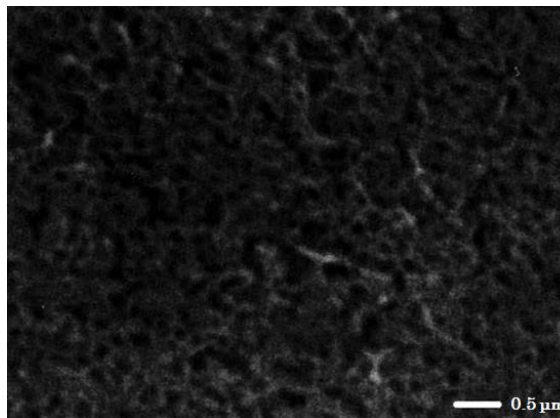


図1 走査電子顕微鏡写真

セルロースエアロゲルの構造

させ、作成したエアロゲルの溶液浸透性を図3に示した。

無添加のエアロゲルでは、3分間で純水は7.0 mm程度しか展開しなかった。しかし、スラリーに塩類の微粒子を加えることにより浸透性は改善され、特に炭酸水素ナトリウムを添加したときには展開距離が13 mmとなった。エアロゲル作製時にこのような粒子が添加されることで、空孔が形成され、水の移動抵抗が低減したと推測された。

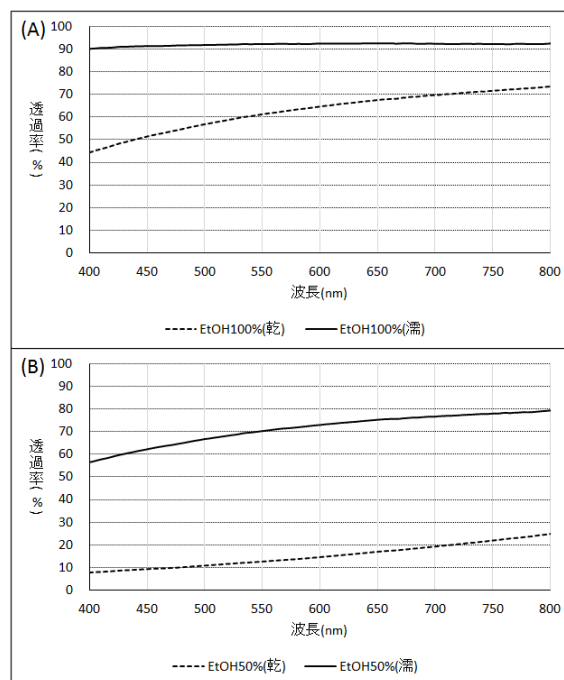


図2 可視光透過率

(A) 100%エタノールによる凝固, (B) 50%エタノールによる凝固, EtOH: エタノール

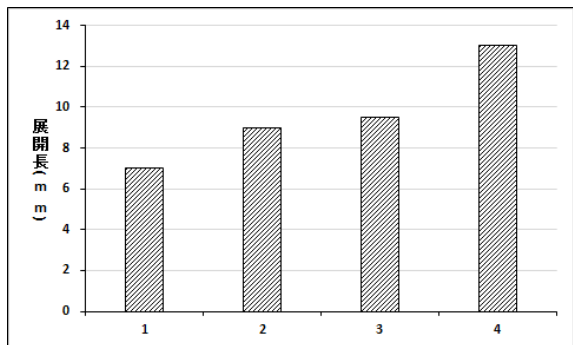


図3 溶液浸透性

1: 無添加, 2: 炭酸カルシウム添加, 3: ドデシル硫酸ナトリウム添加, 4: 炭酸水素ナトリウム添加

一方、市販のニトロセルロース製試験紙では、70 mmの展開距離がみられた。添加する物質の種類、粒子径などを検討し、エアロゲルを改良してさらに展開距離を伸ばす必要がある。

今回、溶液浸透性については課題が残るものの、非常に大きな比表面積を有するとされるセルロースエアロゲルの試作に成功した。高感度免疫クロマトグラフィーの実現に向け、今後、本ゲルの改良とそれを組み込んだデバイスの試作に取り組む。

#### 4 まとめ

- (1) セルロースナノファイバーを素材として、エアロゲルを試作した。
- (2) 試作品は、繊維径数十 nm、孔径約 100 nm~300 nm のゲルであることが走査電子顕微鏡観察から推定された。
- (3) 試作品の可視光透過率は、乾燥時には 50%程度であったが、湿潤時に 90%を超えた。
- (4) 試作品の溶液浸透性は、市販の試験紙の 10%~20%程度であったが、塩類微粒子添加による改善の見込みが示された。

#### 謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました東京大学の空閑重則名誉教授に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) Fratamico, P. M. and Bagi, L. K. : Comparison of an immunochromatographic method and the TaqMan<sup>®</sup> *E. coli* O157:H7 assay for detection of *Escherichia coli* O157:H7 in alfalfa sprout spent irrigation water and in sprouts after blanching, *J. Indust. Microbiol. Biotechnol.*, **27**, (2001) 129
- 2) Ito, M., Watanabe, M., Nakagawa, N., Ihara, T., and Okuno, Y.: Rapid detection and typing of influenza A and B by loop-mediated isothermal amplification: comparison with immunochromatography and virus isolation, *J. Virol. Methods*, **135**, (2006) 272
- 3) Hüsing, N., and Schubert, U.: Aerogels - airy materials: chemistry, structure and properties, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, (1998) 22
- 4) Carlsson, D. O., Nyström, G., Zhou, Q., Berglund, L. A., Nyholm, L., and Strømme, M.: Electroactive nanofibrillated cellulose aerogel composites with tunable structural and electrochemical properties, *J. Mater. Chem.*, **22**, (2012) 19014



# 高香気生成酵母の利用性向上に関する研究

— 埼玉 G 酵母と埼玉 E 酵母の混合仕込 —

横堀正敏\* 増田こずえ\*

## Study on availability improvement of the high fragrance generation yeast

— Sake Brewing Using Saitama Sake Yeast G and Saitama sake yeast E —

YOKOBORI Masatoshi\*, MASUDA Kozue\*

抄録

カプロン酸エチル高生産性だが発酵性の弱い埼玉 G 酵母と、発酵性の良好な埼玉 E 酵母を使用し、アンプル仕込で総米 60kg の混合仕込を行った。アンプル仕込は初期に高温の経過を取るためか、25℃以上の高温に耐性があると考えられる埼玉 G 酵母の方が仕込みの段階で酵母数において優勢となったと思われ、混合仕込においては埼玉 E 酵母より埼玉 G 酵母の特長が強く現れ、埼玉 E 酵母による発酵性の改善は見られなかった。

キーワード：清酒酵母，カプロン酸エチル，発酵性，混合仕込

### 1 はじめに

カプロン酸エチル高生産性の埼玉 G 酵母<sup>1)</sup>は、香りの華やかな吟醸タイプの清酒が製造でき、酒造会社での使用も広まってきている。しかし低温での発酵性が弱く、もろみ期間が延びる傾向があり、現場からはその対応を求められている。

日本醸造協会のきょうかい酵母では、1801号などのカプロン酸エチル高生産性の酵母と701号などの発酵性の強い酵母を使用した混合仕込について、発酵性を補ったり製成酒の特徴を変化させる報告がある<sup>2),3),4)</sup>。

本研究では、埼玉 G 酵母と発酵性の良好な埼玉 E 酵母<sup>5)</sup>を使用した混合仕込を行うことによって、発酵性や製成酒の酒質にどのような影響が現れるかを検討した。

### 2 実験方法

表 1 の酵母培養液使用量で、表 2 の仕込配合の

総米 60kg の清酒製造試験を行った。その他は既報<sup>1)</sup>のとおり。

表 1 酵母培養液使用量

順号	1	2	3	4
埼玉 G 酵母	15mL	10mL	5mL	0mL
埼玉 E 酵母	0mL	5mL	10mL	15mL

使用時の酵母密度は、G が約  $0.5 \times 10^8$  / mL、E は約  $0.3 \times 10^8$  / mL であった。

表 2 仕込配合

	酒母	初添	仲添	留添	計
総米 (kg)	1.5	9.0	18.0	31.5	60
蒸米 (kg)	—	6.5	14.0	25.5	46
麴米 (kg)	1.5	2.5	4.0	6.0	14
汲水 (L)	6.0	11.0	18.0	46.0	81
乳酸 (mL)	36	24	—	—	60

アルコール分は簡易アルコール分析器（理研計器製アルコメイト AL-2 型）により、あるいは常法<sup>6)</sup>に準じ測定した。日本酒度、酸度、アミノ酸度、酵母密度、死滅率（メチレンブルー染色率）は常法<sup>6),7)</sup>に準じ測定した。グルコースはグルコ

\*北部研究所 食品・バイオ技術担当

ースアナライザー (YSI 製バイオケミストリーアナライザーMODEL 2700 SELECT) により測定した。香气成分は、ヘッドスペースサンプラー用10mL 容バイアルに試料 0.9mL と内部標準液 0.1mL を封入し、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー<sup>8)</sup>により測定した。

### 3 結果及び考察

もろみ経過を図1に示した。アルコール分と日本酒度では1号と2号は概ね同様の経過となり、4号は発酵性良好で、3号は発酵性が鈍かった。その他の経過からは、1～3号はほぼ同等で、4号のみ異なる性質を示した。

製成酒成分等を表3に示した。1～3号は、カプロン酸エチルとアミノ酸度が大きくなるという、埼玉G酵母の特徴が見られた。

表3 製成酒成分等

順号	1	2	3	4	
アルコール分	17.25	17.1	16.4	17.9	
日本酒度	-9	-8.5	-15.5	-2	
酸度	2.1	1.95	2.05	1.9	
アミノ酸度	2.7	2.6	2.65	2.0	
粕歩合 (%)	31.1	32.6	33.1	28.7	
純アル取得(L/白米 t)	334	323	312	347	
もろみ日数 (日)	33	32	34	29	
香气成分 (ppm)	カプロン酸エチル	11.3	10.4	13.9	2.0
	酢酸イソamil	0.6	0.7	0.6	3.9
	酢酸エチル	31	32	24	90
	イソamilアルコール	116	117	108	149
	イソブタノール	38	39	37	66

埼玉G酵母と埼玉E酵母の混合仕込を行った今回の試験では、Gの特徴が強く現れ、Eの影響はほとんど見られなかった。これまでカプロン酸エチル高生産性株を使用した混合仕込では、その増殖が通常の清酒酵母より遅いため、混合比率以下の影響となると報告されている<sup>1),2),3)</sup>。今回はそれとは反対の結果となった。この原因は仕込方法にあるのではないかと推測できる。

すなわち、今回の試験では通常の酒母でなく、アンプル仕込<sup>9)</sup>を行った。これは約 30℃で短時

間に酵母の増殖を図る方法で、高温耐性の強いGにより有利な環境のため、仕込時にはEよりGが優勢となったと考えられる。

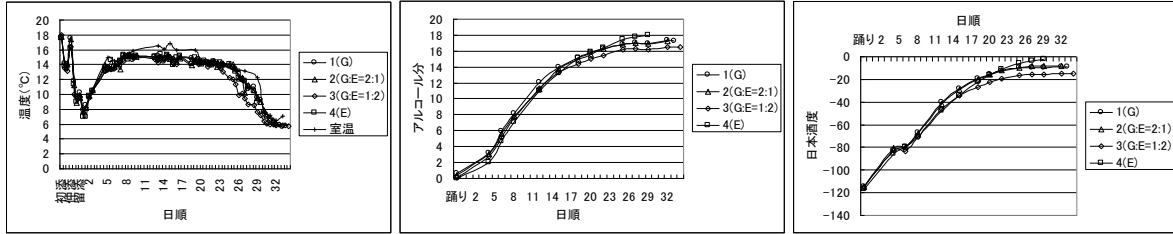
今後は通常の仕込での混合仕込を検討する必要があると思われる。

### 4 まとめ

カプロン酸エチル高生産性の埼玉G酵母と発酵性の良好な埼玉E酵母の混合仕込を、アンプル仕込で実施したところ、Gの特徴が強く現れ、Eの影響は見られなかった。

#### 参考文献

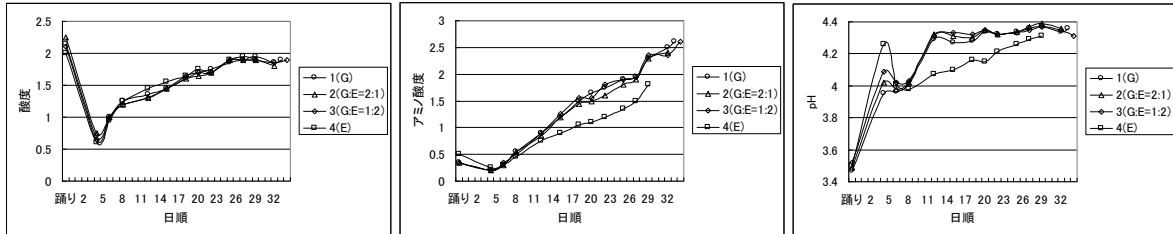
- 1) 横堀正敏, 南澤賢, 増田こずえ, 阿部知子: 清酒酵母の開発 (第2報), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **9**, (2011)21
- 2) 宮尾俊輔: カプロン酸エチル高生産酵母を用いた混合仕込, 醸協, **99**, 10(2004)694
- 3) 宮尾俊輔: きょうかい 1801号を用いた混合仕込, 醸協, **103**, 10(2008)742
- 4) 宮尾俊輔: きょうかい清酒酵母使用蔵からの質問とその対策—1801号酵母を中心に—, 醸協, **103**, 11(2008)824
- 5) 横堀正敏, 鶴菌大, 高橋友哉, 増田こずえ: 微生物利用技術に関する研究—新規酵母の分離と食品への応用(3)—, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **6**, (2008)55
- 6) 国税庁所定分析法(訓令), <http://www.nta.go.jp/shiraberu/zeiho-kaishaku/tsutatsu/kobetsu/sonota/070622/01.htm>, 2014.3.6
- 7) 増補改訂 清酒製造技術, 日本醸造協会, (2009)308
- 8) 横堀正敏, 高橋友哉, 増田こずえ, 阿部知子: 清酒酵母の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **8**, (2010)45
- 9) 増補改訂 最新酒造講本, 日本醸造協会, (2007)173



(1) 温度

(2) アルコール分

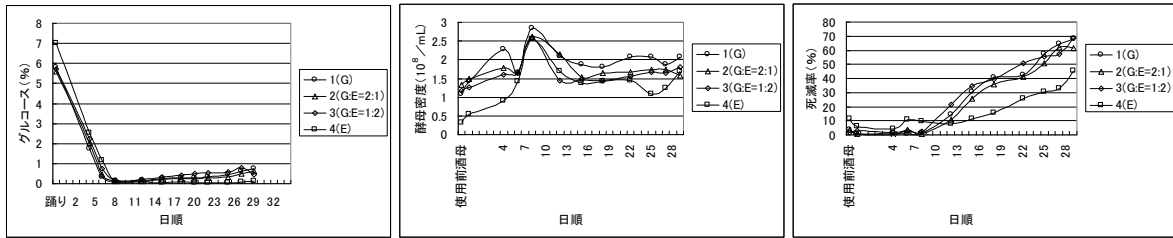
(3) 日本酒度



(4) 酸度

(5) アミノ酸度

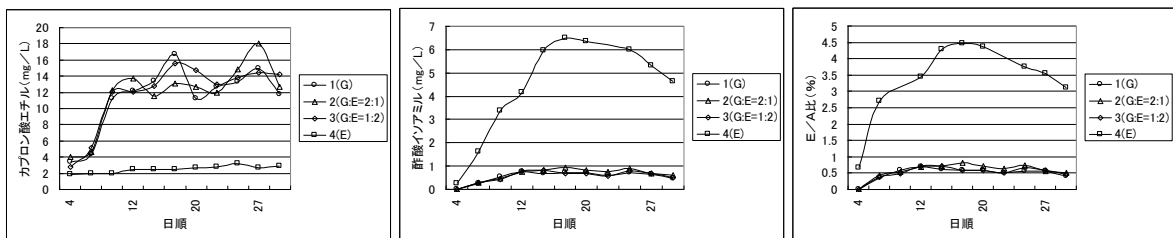
(6) pH



(7) グルコース

(8) 酵母密度

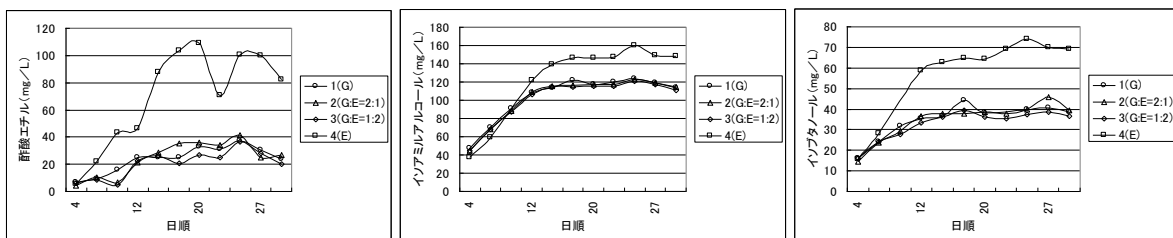
(9) 死滅率



(10) カプロン酸エチル

(11) 酢酸イソアミル

(12) E/A比



(13) 酢酸エチル

(14) イソアミルアルコール

(15) イソブタノール

図1 もろみ経過

## 各種ステンレス鋼の耐食性データベースの作成

清水宏一\* 麻生信之\* 和田健太郎\*

### Development of corrosion Database of Stainless Steel

SHIMIZU Hirokazu\*, ASOU Nobuyuki\*, WADA Kentaro\*,

抄録

4種類のスチンレス鋼の平板と、それぞれに曲げ穴加工をしたものとで耐食性試験を行い、耐食性に関するデータベースを作成した。また、SUS304とその代替材料であるSUS443J1の耐食性を比較し、同等の耐食性であることを確認した。

腐食評価については、耐食性試験には、曲げ加工をした場合の標準的な評価方法が存在しないため、簡易的な腐食の面積評価を考案した。標準法がある平板の評価方法と比較してもよい相関があり、妥当な評価ができた。

キーワード：ステンレス，耐食性試験，腐食評価

## 1 はじめに

ステンレス鋼は幅広い分野で使われており、腐食しにくいことから、長期間使用が可能であり、資源の利用、環境保護的観点でも有用な材料である。

実際の使用条件では腐食が問題になる事もあり、腐食の試験方法も数多く制定されている。

当センターにも中性塩水噴霧試験等の耐食性試験の問い合わせがくる事も多い。しかし、現状ではステンレス鋼を塩水噴霧試験等で、試験した例は限定的であり、長時間試験した例も少ない<sup>1)</sup>。

また近年の技術革新により、新しいステンレス鋼も開発されており、例えばSUS304の低コストの代替品として、Niを含有しないSUS443J1が注目されており<sup>2)</sup>、客観的な耐食性の評価が望まれている。

そこで、ステンレス鋼の中でも代表的なSUS304、SUS316、SUS430及び新しい素材のSUS443J1に関して耐食性試験を行い、適切な種

類の試験、試験時間のデータベースの作成を試みた。

また、SUS443J1が耐食性に関して、SUS304の代替品として適当であるか比較評価を試みた。

## 2 実験方法

### 2.1 腐食試験

4種類のスチンレス鋼 SUS304、SUS316、SUS430、SUS443J1に関して、図1のように厚さ1mmの平板と、それに曲げ穴加工をした板を、試料として作成した。

曲げ穴加工は、ドリルで固定用の穴4個と、腐食評価用の穴1個を空けた後、材料試験機（株）島津製作所 UH-F300KNI）でU字型に曲げた。そしてナイロン製のボルトとナットで、一定の大きさに曲げを固定した。

これらの試料に表1の腐食試験を行った。

それぞれの試験には、塩水噴霧試験機（スガ試験機（株）STP120）、キャス試験機（スガ試験機（株）STP90）、複合サイクル試験機（スガ試験機（株）CYP-90）を使用した。

\* 技術支援室 材料技術担当

また SUS430 の複合サイクル試験に関しては、腐食が速かったため、結果で示すように、表 1 より試験時間を短くした。

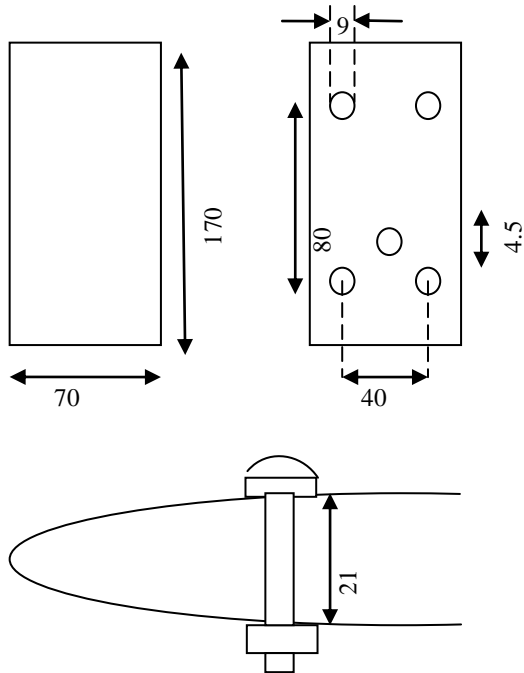


図 1 試料の作成方法

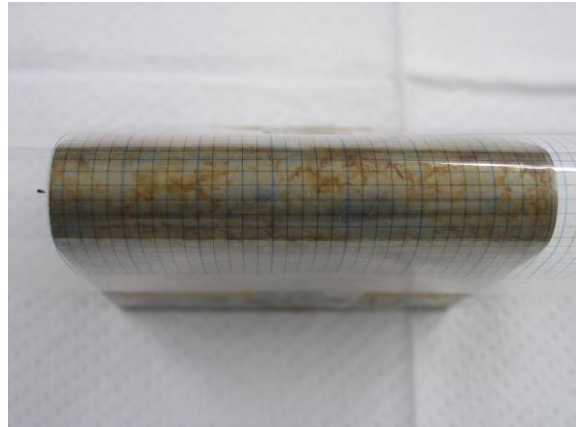
表 1 試験方法

試験方法	試験条件(平板)	試験条件(曲げ穴)
中性塩水噴霧試験	連続2088時間	連続2000時間
キヤス試験 (JIS Z2371)	連続2592時間	連続1416時間
複合サイクル試験 (JIS H8502-8.1)	1.塩水噴霧 2時間 2.乾燥 4時間 3.湿潤 2時間 1~3のサイクルで263サイクル	同じ条件のサイクルで 132サイクル (1056時間)

## 2.2 評価

平板の評価は JIS Z2371 のレーティングナンバーで行った。曲げ穴試料の評価は、標準の方法が存在しないため、外観での腐食の状況で判断した。

また試みに、以下の方法でも評価を行った。図 2 のように試料の曲げ部分の 50 x 70mm を、2 mm 方眼を使用して 25 x 34 の 850 ポイントに分割。分割部分毎に腐食の程度を目視で観察して点数づけし、合計することで数値化した。



### 簡易腐食面積評価

2mm方眼紙で、腐食状況を評価する。

評価範囲は、曲げ部の頂点の両側25mm

(25 x 34=850マス)

各マスを赤錆 3点、黒腐食 2点、白腐食 1点で評価

換算表 (板のレーティングナンバーと本評価の関係)

	RN	簡易評価
SUS304	7	1566
SUS443	7	1548
SUS316	9.3	435

図 2 簡易腐食面積評価

## 3 結果及び考察

### 3.1 平板の試験結果

各鋼種の腐食試験後の外観を図 3 に示した。塩水噴霧試験については、図 4 のとおり、各鋼種とも腐食は見られなかった。

キヤス試験は、図 5 のとおり SUS430 については腐食が見られたが、他の鋼種については、ほとんど腐食は見られなかった。

複合サイクル試験は、図 6 のとおり、SUS430 は短時間で腐食が見られた。SUS304 と SUS443J1 は同じような腐食が見られた。SUS316 はほとんど腐食が見られなかった。

以上の結果より、平板に関しては、塩水噴霧試験では、腐食が発生しないため、耐食性の評価を行うには不適切であると考えられた。

キヤス試験については、SUS430 に関しては有効であるが、他の鋼種に関しては耐食性の評価には不適切であると考えられた。


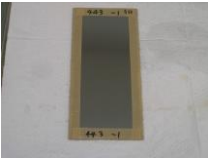










	304	443	316	430
塩水噴霧試験 (2088時間)				
キヤス試験 (2592時間)				
複合サイクル試験 (2104時間)				 (168時間)

図3 平板の外観

複合サイクル試験については、SUS304、443J1、430 に関しては有効であるが、SUS316 に関しては、不適切であると考えられた。

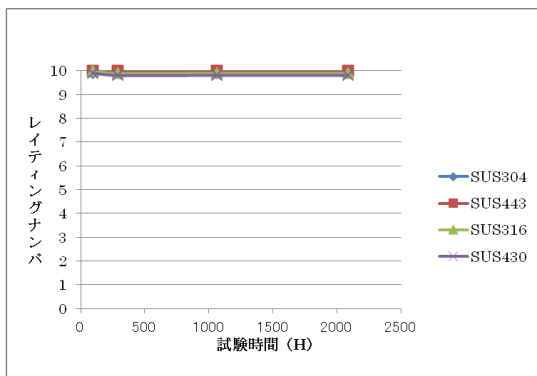


図4 平板の塩水噴霧試験による腐食

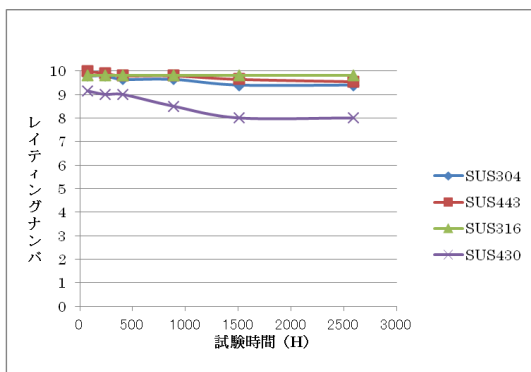


図5 平板のキヤス試験による腐食

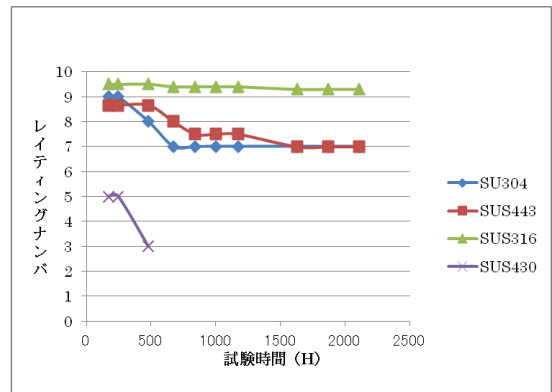


図6 平板の複合サイクル試験による腐食

### 3.2 曲げ穴試料の試験結果

各鋼種の腐食試験後の外観を図7に示した。塩水噴霧試験については、各鋼種とも腐食は見られなかった。

キヤス試験は、全ての鋼種について腐食が見られたが、SUS316 は他の鋼種に比べると腐食が少なかった。

複合サイクル試験は、全ての鋼種で腐食が見られ、進行具合で比較すると、SUS430 > 443J1 > 304 > 316 であった。

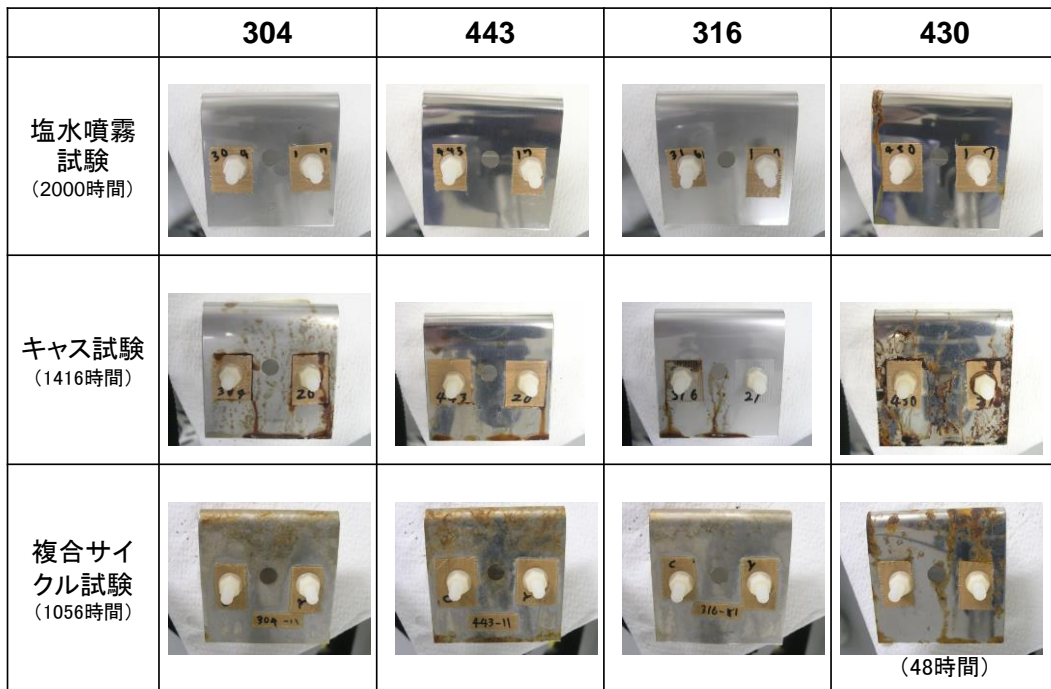


図7 曲げ穴試料の外観

以上の結果より、曲げ穴試料に関しては、塩水噴霧試験では、腐食が発生しないため、耐食性の評価を行うには不適切であると考えられた。

キヤス試験については、全ての鋼種に関して有効と考えられるが、SUS316 に関してはあまり腐食しない場合もあると思われるので、耐食性試験として採用するかは、慎重に検討すべきと思われる。

複合サイクル試験については、全ての鋼種で有効であると考えられた。

### 3.3 簡易面積評価

複合サイクル試験では、2mm 方眼を利用した腐食の評価も試みた。

表2 簡易法の腐食評価

	板	曲げ試料
SUS304	1566	1620
SUS443	1548	1824
SUS316	435	1077

平板と曲げ試料に関する結果は表2のようになった。曲げ穴試料の外観での腐食の印象と、数値化の結果が一致し、

腐食の多さは SUS443J1>304>316 となった。また、平板と曲げ穴試料を比較すると、いずれの鋼種でも曲げ穴試料の腐食が多かった。

なお、SUS430 については、他の鋼種より腐食が著しかったため、この方法での評価は行わなかった。

### 3.4 SUS443J1 の耐食性

平板に関しては、SUS304 と同等の耐食性と考えられた。

曲げ穴試料に関しては、SUS304 より若干腐食が多い結果であったが、今回使用した評価方法は標準のものでなく試用段階のものであるので、さらなる調査が必要と思われた。

## 4 まとめ

本研究では、4 種類のステンレス鋼に関して耐食性試験を行った。そして、以下の結論を得た。

#### (1) 耐食性データベース

各鋼種に関して適切な試験は、以下の表3のようになった。

表3 ステンレス鋼に対する腐食試験の適合性

	塩水噴霧試験		キヤス試験		複合サイクル試験	
	平板	曲げ穴	平板	曲げ穴	平板	曲げ穴
SUS304	不可	不可	不可	可	可	可
443	不可	不可	不可	可	可	可
316	不可	不可	不可	可	不可	可
430	不可	不可	可	可	可	可

塩水噴霧試験は有効ではなく、キヤス試験は平板は SUS430、曲げ穴加工をした時は全ての鋼種で有効であった。

複合サイクル試験はほとんどの試料で有効であるが、SUS316の平板には有効ではなかった。

(2) SUS443J1 の耐食性

耐食性試験の結果より、SUS443J1 は SUS304 と同等の耐食性を示した。しかし若干違いも見られるため、さらなる調査は必要と思われる。

(3) 曲げ穴加工の評価法

今回の研究で、腐食に関する数値化の試みで、良い結果が出た。

今後はこの方向を発展させて、以下のことに留意し、曲面のある試料での「腐食の評価技術」を確立させたい。

- ・写真撮影や、コンピューターでの画像処理<sup>3)</sup>
- ・腐食の種類分析による、数値化の精度向上
- ・腐食の原因の解明 応力、不動態膜の状態等

参考文献

- 1) 小松秀和：アルミニウム、銅及び SUS304 板材の塩水噴霧・キヤス試験結果に基づく腐食データベースの作成，群馬県立産業技術センター研究報告(2011)
- 2) 石井和秀，石井知洋，太田裕樹： Ni、Mo フリー高耐食フェライト系ステンレス鋼 JFE443CT，JFE 技報，**20** (2008)10
- 3) 小松秀和，田島創，岩沢友幸：金属材料における画像解析による白錆及び赤錆面積率算出手法の開発，群馬県立産業技術センター研究報告 (2012)



## 積層造形物の表面処理による高付加価値化

佐藤宏惟\*<sup>1</sup> 出口貴久\*<sup>1</sup> 南部洋平\*<sup>1</sup> 落合一裕\*<sup>1</sup> 町田芳明\*<sup>1</sup> 常木裕己\*<sup>2</sup>

### Study on high quality additive manufacturing model by surface treatment processing

SATO Hirotada\*<sup>1</sup>, DEGUCHI Takahisa\*<sup>1</sup>, NANBU Youhei\*<sup>1</sup>,  
OCHIAI Kazuhiro\*<sup>1</sup>, MACHIDA Yoshiaki\*<sup>1</sup>, TSUNEGI Hiromi\*<sup>2</sup>

抄録

インクジェット式積層造形装置で出力された造形物は、造形方向により表面性状が大きく異なる。また、積層造形物の表面にはサポート樹脂が残存するため、内部を可視化したり、着色処理やめっきを施すことは容易ではない。本研究では、残存するサポート樹脂の除去方法を検討し、内部可視化、着色およびめっきについての技術支援体制を確立した。

キーワード：3Dプリンタ，サポート樹脂，水酸化ナトリウム，塗装，研磨，無電解めっき

## 1 はじめに

当センターで保有するインクジェット式積層造形装置 (Objet製 EDEN250) は、モデル樹脂とサポート樹脂の2種類のアクリル系紫外線硬化樹脂を使用して高精細な立体モデルを造形する装置である<sup>1)</sup>。造形直後の立体モデルはサポート樹脂に支えられており、それをウォータージェット等で除去する。

積層造形装置は主に製品開発等の試作に活用され、認知度の向上に伴い利用者が年々増加している。利用企業からは、当センターで出力された積層造形物 (以下、「造形物」と呼ぶ。) に対して「内部を可視化したい」、「着色がしたい」、「金属光沢を持たせたい」等の要望が多い。しかし、積層造形物の表面にはサポート樹脂が残存するため、内部を可視化したり、表面に対して着色処理やめっきを施すことは容易ではない。

本研究では造形物の表面状態を観察・分析し、残存サポート樹脂の除去方法を検討した。また、その結果を元に内部可視化、着色の最適な方法、

めっき処理方法について検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 造形物表面の観察・分析

積層造形装置で造形した 20mm 角の立方体の表面状態を観察および分析した。図1に示したように造形物の上下面と側面をそれぞれ XY 面、XZ 面、YZ 面と定義した。紫外線硬化樹脂を噴射するノズルは、造形トレイの X 方向に平行移動する。ウォータージェット (BALCO 製、POWER BLAST) により立方体表面のサポート樹脂を除去した後、XZ 面と平行に切断し、その断面を光学顕微鏡 (オリンパス光学工業株式会社製 GX71) を用いて観察した。観察方向を図2に示した。

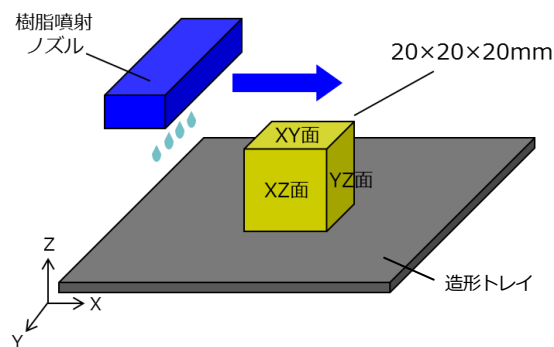


図1 20mm角立方体の造形方向

\*<sup>1</sup> 技術支援室 機械技術担当

\*<sup>2</sup> 事業化支援室 (現 技術支援室)

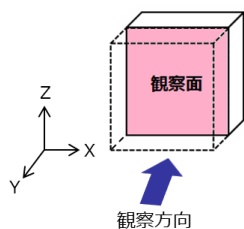


図2 断面の観察方向

また、ウォータージェットによるサポート樹脂の除去後、金属製ピンセットでYZ面の表面を引っ掻き、採取した粉を赤外分光光度計（日本分光株式会社製 FT/IR-670PLUS）により分析した。

## 2.2 残存サポート樹脂除去方法の検討

ウォータージェットによりサポート樹脂を除去した後の造形物表面は、非常に細かい粉が付着していて手触りもざらざらしている。この主な要因として、ウォータージェットでは造形物表面の微細な凹凸部に残存するサポート樹脂を完全に除去できないためであると推測された。そこで、薬品によるサポート樹脂の除去方法を検討した。実験に用いた各処理液を表1に示した。

ウォータージェットによりサポート樹脂を除去した立方体を、表1に示した処理液にそれぞれ24時間浸漬した。浸漬後に取り出した造形物の表面状態を光学顕微鏡で観察し、赤外分光光度計で分析することにより、サポート樹脂の除去能力を確認した。観察面は、最も凹凸がありサポート樹脂が多いと考えられるYZ面とした。

次に、サポート樹脂の除去効果があった溶液について濃度と浸漬時間について検討した。

表1 サポート樹脂除去に使用した処理液の種類と濃度

処理液	濃度(wt%)
酢酸	10
塩酸	5
アセトン	99.5
水酸化ナトリウム水溶液	5

## 2.3 透明化の検討

### 2.3.1 浸漬による透明化

ウォータージェットにより立方体表面のサポート樹脂を除去後、5%水酸化ナトリウム水溶液に9時間浸漬した後、造形物の上面であるXY面

とYZ面の透明度を観察した。

### 2.3.2 研磨による透明化

浸漬とは別に、表面を研磨により平滑化することによる透明化を試みた。本研究では、平面のみの機械的研磨とし、砥粒径や研磨手順を検討した。

研磨は、耐水研磨紙 SiCのほか、アルミナ粉末を用いたバフ研磨で行った。耐水研磨紙（ビューラー製）は、#600、#800、#1200を使用した。また、今後の曲面や穴部への応用を考えて遊離砥粒をできる限り用いることとし、アルミナ粉末 12.5 $\mu$ m、5 $\mu$ m、1 $\mu$ m、0.3 $\mu$ mを使用した。研磨面は目視と表面粗さによって評価した。表面粗さは表面粗さ測定器（東京精密製サーフコム 1400D-3DF）を用いて測定した。

## 2.4 塗装手順の検討

一般的な樹脂の塗装に用いられるアクリル系、ラッカー系の塗料を使用した。塗装条件を表2に示した。

塗装用のプレートは縦20mm、横60mm、高さ3mmとし、図3に示した方向に造形した。造形したプレートのサポート樹脂の除去は、ウォータージェット、ナイロンブラシ、残存サポート樹脂の除去に効果のあった処理液への浸漬を検討した。

下塗り塗料にはサーフェイサー（タミヤ製）を用いた。また、ラッカー系塗料はスプレータイプを使用した。アクリル系塗料はシンナーで適宜希釈し、エアブラシを用いて塗装した。

各プレートを80mm角の台紙に固定し、セロハンテープでマスキングした後、25cmの距離から台紙全面に塗料を噴射して塗装を行った。1時間乾燥後、塗装面の一部にマスキングした後、これらの操作を繰り返し、図4に示したように、1枚のプレート上に、塗装していない面と1~3回塗装した面を作製した。

塗料の付着性は、1回および2回塗装面の上に貼ったセロハンテープを剥がし、塗装の剥がれによって評価を行った。セロハンテープはJIS K5600-5-6を参考に、60°に近い角度で約1秒で引き離した。また、塗装の透過性、各面の色の均一性は目

視により評価した。さらに、マイクロメーターにより塗装厚さを測定した。

表2 塗装条件

造形方向	XY面・XZ面・YZ面
サポート除去方法	ウォータージェット(従来) ナイロンブラシ 溶液への浸漬
下塗り塗装 (サーフェイサー)	有・無
塗料種類	ラッカー系塗料(スプレー) アクリル系塗料(エアブラシ)
塗料濃度	ラッカー系・調整済み アクリル系・60,80,90,95,100vol%
吹付距離	25cm
乾燥時間	1時間
塗装回数	1回・2回・3回

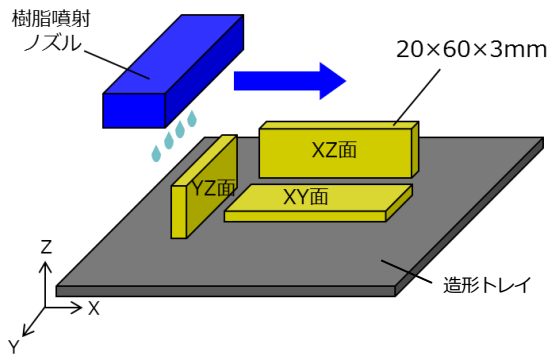


図3 塗装用プレートの造形方向

台紙				
XY面	塗装なし	1回塗装	2回塗装	3回塗装
	塗装なし	1回塗装	2回塗装	3回塗装
XZ面	塗装なし	1回塗装	2回塗装	3回塗装
	塗装なし	1回塗装	2回塗装	3回塗装
YZ面	塗装なし	1回塗装	2回塗装	3回塗装
	塗装なし	1回塗装	2回塗装	3回塗装

図4 塗装回数

## 2.5 めっき処理の検討

造形物へのめっき手順を表3に示した。この手順は、ABS樹脂への無電解ニッケルめっきの標準的な工程、条件を参考に設定したもので、(造形物でない)アクリル板へのめっきができることを

確認した手順である。

めっき用のプレートは図3に示した塗装用プレートと同様のものに、ウォータージェットと処理液への浸漬によりサポート除去したもの(以下、「造形プレート」と呼ぶ。)を用いた。また、サポート樹脂の接触がないプレートとして、モデル樹脂だけを塗装用プレートと同形状の型に流し込み、紫外線を照射して成型したもの(以下、「成型プレート」と呼ぶ。)も比較のために用いた。

そして、造形プレートと成型プレートへのめっき析出性を目視で確認し、造形物へめっきするための要件を検討した。

表3 めっき処理手順

手順	処理液・条件
①洗浄	コンテライザ <sup>®</sup> -FR コック (奥野製薬) 50mL/L 40℃ 10分
②水洗	純水 (常温) 2回
③触媒付与	組成 { 塩酸 150mL/L A-30 キャタリスト 80mL/L (奥野製薬) 25℃ 10分
④水洗	純水 (常温) 3回
⑤活性化	OPC-500 アクセラレータ MX-1 100mL/L (奥野製薬) 35℃ 10分
⑥水洗	純水 (常温) 2回
⑦無電解 Ni めっき	組成 { 硫酸ニッケル六水和物 25g/L クエン酸ナトリウム 50g/L 次亜リン酸ナトリウム 25g/L 45℃ 10分

## 3 結果及び考察

### 3.1 造形物の表面状態

造形物の表面状態を図5に示した。XY面において、上面は約20μm、下面は約10μmの樹脂層が観察された。また、YZ面においては、左側で約300~400μm、右側で約150~200μmの樹脂層が観察された。

また、ウォータージェットによる水洗い後の表面から採取した粉は、赤外分光法による分析によりモデル樹脂とサポート樹脂の複合物であることが分かった。

したがって、現状のウォータージェットによる水洗いではサポート樹脂を完全に除去できていないことが分かった。

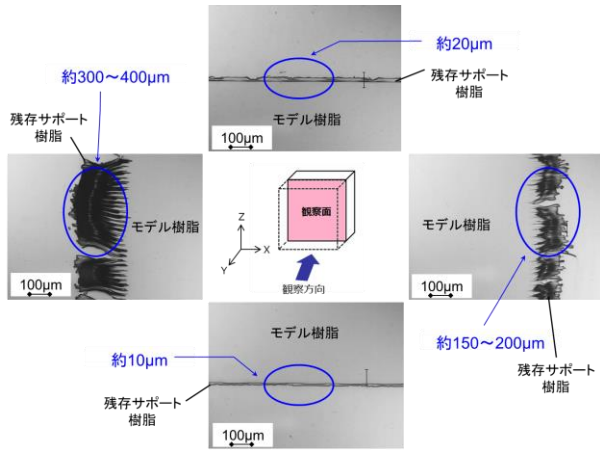


図5 積層造形物の表面状態

### 3.2 残存サポート樹脂の除去

4種類の処理液に浸漬した造形物の断面を観察した結果、水酸化ナトリウム水溶液だけにサポート樹脂の除去効果が確認できた。

次に、1%と5%の水酸化ナトリウム水溶液に造形物を24時間浸漬した。なお、濃度は安全性の観点から5%以下とした。その結果、5%ではサポート樹脂の除去効果が確認できたが、1%では確認できなかった。そのため、残存サポート樹脂の除去には高濃度の水酸化ナトリウム水溶液が有効であると考えられた。

続いて、5%水酸化ナトリウム水溶液に造形物を3時間、6時間、9時間、12時間浸漬した後、断面を光学顕微鏡で観察した。各浸漬時間による断面の表面状態を図6に示した。9時間以上浸漬した表面では残存サポート樹脂はほとんど除去できた。

また、9時間浸漬した表面を赤外分光法により分析した結果、表面にはモデル樹脂の層だけが残っていることが分かった。

以上の結果より、5%水酸化ナトリウム水溶液に9時間以上浸漬すると、残存サポート樹脂をほとんど除去できることが分かった。

### 3.3 透明化の検討結果

#### 3.3.1 浸漬による透明化

5%水酸化ナトリウム水溶液に9時間浸漬した造形物の写真を造形方向ごとに図7～図9に示した。造形物上下面のXY面については図7に示したように高さ20mmの造形物の下の文字がはっ

きり読めた。しかし、造形物側面のXZ面およびYZ面は、図8、図9に示したように透明にならなかった。

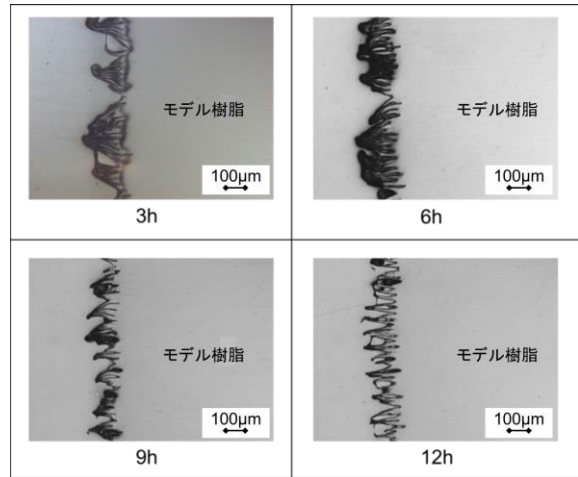


図6 浸漬時間と表面状態の関係



図7 浸漬結果 (XY面)



図8 浸漬結果 (XZ面)



図9 浸漬結果 (YZ面)

図5に示したようにXY面のモデル樹脂表面はほぼ平滑であるため、浸漬により残存サポート樹脂を除去することで透明化したと考えられた。しかし、XZ面、YZ面のモデル樹脂表面には微細な凹凸があるため、残存サポート樹脂を除去しただけでは透明化は難しいと考えられた。

### 3.3.2 研磨による透明化

モデル樹脂表面を機械的研磨によって平滑にすることを試みた。表面粗さ 0.1 $\mu$ mRa の平滑な面が得られた研磨手順を図10に示した。この手順により、造形物側面にあたるYZ面を研磨した結果の一例を図11に示した。モデル樹脂表面の微細な凹凸を機械的研磨によって平滑にすることで高さ50mmの造形物の下の文字が読めるまで透明化した。

また、造形物の下の文字はXY面では鮮明にすることができたが、XZ面とYZ面では観察する角度によっては文字が不鮮明になることが分かった。



図10 機械的研磨手順

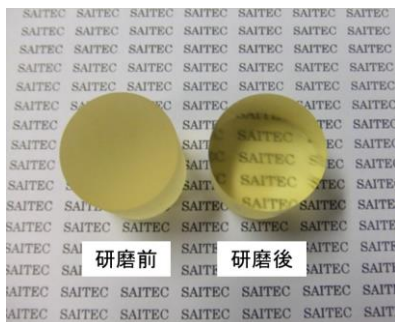


図11 研磨結果 (YZ面)

### 3.4 塗装手順の検討結果

シンナーで希釈した80%アクリル系塗料の塗装結果を図12に示した。

付着性の評価では、ウォータージェットのみで

サポート除去を行った面で塗料がほとんど剥がれた。また、ナイロンブラシを用いた面ではわずかに塗料の剥がれが見られた。5%水酸化ナトリウム水溶液に9時間浸漬した面では塗料の剥がれはなかった。これらの結果より、残存サポート樹脂を除去することで付着性が向上することが分かった。

目視による透過性の評価では、3回以上塗装すると下面の色を透過させずに塗装できた。また、各造形方向による塗装の均一性の評価では、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した面の均一性が高くなった。

以上の結果をまとめ、造形物に適した塗装手順と塗装膜厚さを図13に示した。

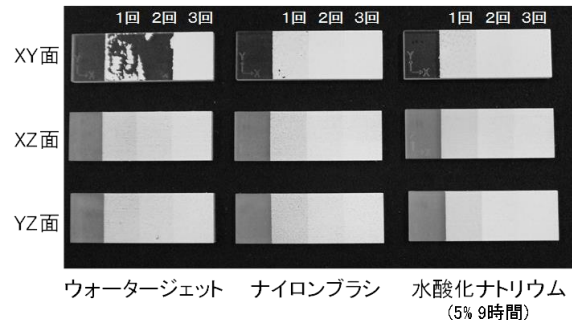


図12 塗装結果例 (80%アクリル系塗料)

- ①水酸化ナトリウムを用いる場合
  - ・ラッカー系塗料スプレー (下塗り有) <平均塗装厚約50 $\mu$ m>  
通常サポート除去→水酸化ナトリウム浸漬9時間  
→サーフェイサー 6秒×3回 →ラッカー系スプレー 6秒×2回
  - ・アクリル系塗料エアブラシ (直塗り) <平均塗装厚約25 $\mu$ m>  
通常サポート除去 → 水酸化ナトリウム浸漬9時間  
→アクリル系塗料(20%シンナー希釈)6秒×3回
- ②水酸化ナトリウムを用いない場合
  - ・ラッカー系塗料スプレー (下塗り有) <平均塗装厚約70 $\mu$ m>  
通常サポート除去→ナイロンブラシによるサポート除去  
→サーフェイサー 6秒×3回 →ラッカー系スプレー 6秒×3回

図13 塗装手順

### 3.5 めっき処理の検討結果

造形プレートについては、ニッケルの析出はほとんど見られず、めっき液も分解して濁ってしまった。その原因として表面へのサポート樹脂の残存が懸念された。そこで、より完全な除去を目的に、5%水酸化ナトリウム水溶液への浸漬時間を9時間から120時間まで長時間の処理を行ったが、析出無し、液分解は同様であった。

一方、成型プレートはニッケルの析出が見られ、

めっき液も分解しなかった。その結果から、モデル樹脂そのものが析出阻害、液分解の原因となっているのではないことが分かった。

以上から、造形プレートを水酸化ナトリウム水溶液に浸漬してサポート樹脂を除去、モデル樹脂だけと考えられる状態にしても、表面にはめっきを阻害する要因が残ると推測された。

そこで、造形プレートの表層（造形物表面の微細な凹凸部）を研磨により機械的に完全に除去することで、サポート樹脂で覆われていた影響を無くし、めっきを試みた。造形プレートのXY面へのめっきの結果を図14に示した。めっきは可能であったが、造形方向（XZ面、YZ面）によっては剥がれが発生した。今後は密着力の評価と向上が必要である。

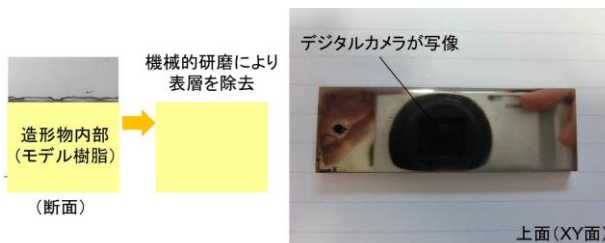


図 1 4 造形物へのめっき例

#### 4 まとめ

- (1) 造形物表面にはモデル樹脂とサポート樹脂の混在する層があり、この層は YZ 面で約 150～400 $\mu\text{m}$  の厚みがあることが分かった。
- (2) 残存サポート樹脂の除去には、5%水酸化ナトリウム水溶液に 9 時間浸漬することが有効であった。
- (3) 5%水酸化ナトリウム水溶液に 9 時間浸漬することで XY 平面は透明化されたが、他の面は機械的研磨が必要であった。表面粗さ 0.1 $\mu\text{mRa}$  以下となる研磨手順を検討することで、板厚 50 mm の造形物の透明化に成功した。
- (4) アクリル系、ラッカー系等の塗料の濃度、塗装回数、下塗りの有無等を比較検討した結果、造形物の塗装に適用できる塗装手順を得られた。また、塗装手順ごとの平均塗装厚を

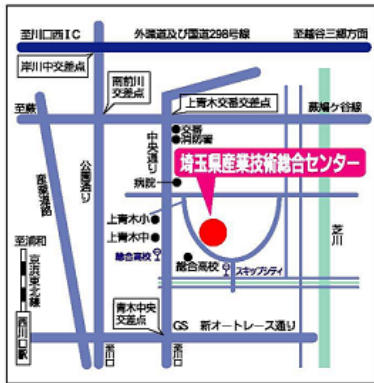
測定したことで、塗装後の寸法変化を予想し易くなった。

- (5) めっきに関しては水酸化ナトリウム水溶液への浸漬は効果を示さなかった。造形物表層（凹凸層）を機械的に完全に除去することでめっきが可能となった。

#### 参考文献

- 1) 東京都立産業技術研究センター：3Dプリンタによるプロトタイピング，オーム社，(2014)70-75

【問い合わせ先】



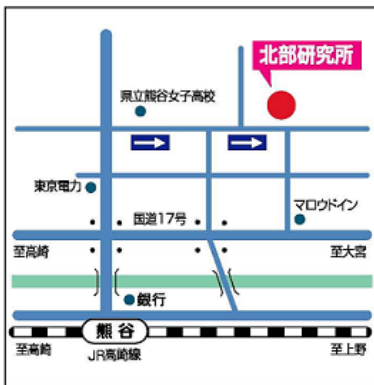
**埼玉県産業技術総合センター**

〒333-0844

埼玉県川口市上青木 3-12-18

TEL 048-265-1311

FAX 048-265-1334



**埼玉県産業技術総合センター**

**北部研究所**

〒360-0031

埼玉県熊谷市末広 2-133

TEL 048-521-0614

FAX 048-525-6052

---

**平成26年度  
埼玉県産業技術総合センター研究報告  
Vol. 13**

---

**平成27年10月発行**

発行：埼玉県産業技術総合センター

〒333-0844 埼玉県川口市上青木 3-12-18

TEL 048-265-1311 (金・繰越 金曜日) FAX 048-265-1334

URL <http://www.saitec.pref.saitama.lg.jp/>

---

**無断複写・転載を禁じます**