

平成27年度

# 宮城県産業技術総合センター研究報告

The Annual Research Report of Industrial Technology Institute, MIYAGI Prefectural Government

No.13 (2015)

---

---

## 目次

1	スイッチング回路を応用した省エネルギー・エネルギーハーベスティング技術の開発	1
2	小型アンテナの設計・作製・評価に関する研究	8
3	高効率潜熱利用蓄熱モジュール開発事業	14
4	抽出・濃縮手法を用いた検出困難物質の分析	18
5	アルミニウム合金の流動性評価に関する研究	24
6	Al-Mg系鋳造合金の鋳造性に及ぼす微量元素の影響に関する調査	27

## スイッチング回路を応用した省エネルギー・エネルギーハーベスティング技術の開発

小野 仁, 今井 和彦, 太田 晋一, 荒木 武  
機械電子情報技術部

本研究は、スイッチング回路技術を応用し、電源マネジメント機能を有したエネルギーハーベスティング機器を試作することにより、組込み機器開発に関する技術支援力を強化するものである。

本開発では、先ず3種類のエネルギー源(光, 振動, 熱)について、それぞれに適した電源マネジメントを考慮したエネルギーハーベスティング機器を試作し、これらに共通して求められる機能や性能を洗い出した。次に機能の一つを実現する手段としてコールドスタート機構を考案し、その有効性を確認した。最後に実用性を考慮した無線振動センサを考案し、それがエネルギーハーベスティングにより動作可能であることを示した。

キーワード: エネルギーハーベスティング, 組込み, マイコン, 省エネルギー, 無線, センサ, M2M, IoT

### 1. 緒言

エネルギーハーベスティングは、周りの環境から微小なエネルギーを収穫(ハーベスト)して、電力に変換する技術である<sup>1)</sup>。エネルギーの種類は光・熱(温度差)・振動・電波など様々あり、組込み機器の電源として応用する場合、電池が不要となるメリットが発生する。近年は数多くの無線ノードが必要なM2M/IoTへの応用も検討されているため、エネルギーハーベスティングを利用した組込み機器(以下「エネルギーハーベスティング機器」)の開発手法を確立できれば、県内企業の技術競争力を向上できると考えた。

しかしながら、開発当初はエネルギーハーベスティングにより得られる電力が実際にどの程度であり、どのような組込み機器であれば動作が可能なのか全く不明だった。

そこで、本研究では、先ず複数の発電デバイスを用いて試作を繰り返すことにより、発電量を明らかにし、さらにエネルギーハーベスティング機器に求められる機能、動作方法、必要なデバイス等(以下「要件」)を明らかにすることを試みた。

次に、要件を満たしつつ実用性を考慮したエネルギーハーベスティング機器を試作し、動作を評価した。

なお、スイッチング回路技術は、トランジスタ等により回路を流れる電流の遮断と接続を繰り返すことにより電圧や電流をきめ細かく制御する技術で、これを応用したエネルギーハーベスティング用の電圧コンバータが市販されている。本研究ではこれを用いた。

### 2. エネルギーハーベスティング機器の試作

エネルギー源ごとに、試作1～試作3までの計3つのシステムを試作し、評価した(図1)。

エネルギー源は、代表的であり、かつ発電デバイスの入手が容易な、光, 振動, 熱の3種類とした。また、エネルギーの量は人が日常生活を行う環境から得られる程度を目安とした。

デバイスは全て、小ロットでも購入可能な市販品とした。

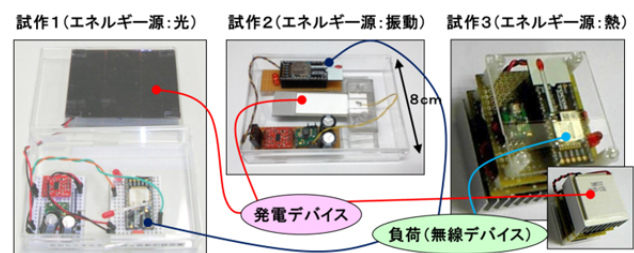


図 1 試作1～試作3の全体写真

#### 2.1. 負荷の選定(試作1～試作3共通)

負荷は、エネルギーハーベスティングとの組み合わせにおいて多用されるIEEE802.14.5準拠の無線デバイスのみとした。

無線デバイスは、市販の技術適合性証明済みのデバイスの中で、消費電力が比較的小さいもの(TWE-Lite-DIP:無線規格IEEE802.15.4,無線周波数2.4GHz,動作時最大消費電力51mW,待機時消費電力0.3μW,送信出力1mW)を使用した。

無線デバイスの動作は、起動直後に待機状態に遷移し、10秒後に動作状態に遷移し、1パケットの情報を

発信した後待機状態に入るものとした。

無線デバイスに2.5Vの電圧を与え、動作状態の時間、消費電力、消費エネルギーを実測したところ、それぞれ12.4ms, 20mW, 270  $\mu$ Jであった(図2)。

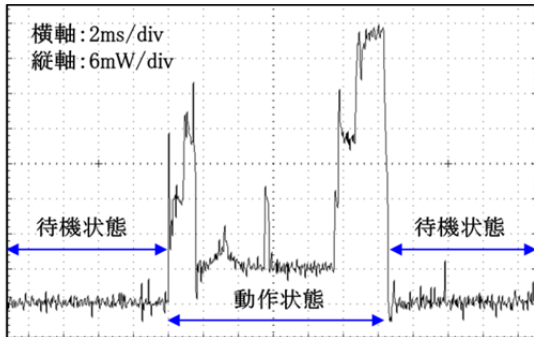


図 2 無線デバイスの消費電力

## 2.2. 蓄電デバイスの選定(試作1~試作3共通)

蓄電デバイスは電解コンデンサとし、容量は1回の無線送信(270  $\mu$ J)に十分な電力を供給できる静電容量(470 $\mu$ F, 2V印可時の静電エネルギー940  $\mu$ J)とした。

## 2.3. 試作1(エネルギー源:光)

エネルギー源は、日常生活で使用する部屋の天井にある蛍光灯を用い、外光が入らない状態の机上(照度270lx)で実験を行った。

発電デバイスは、多結晶シリコン及び単結晶シリコン太陽電池を使用すると、室内光のように弱い光では大きな電圧降下が起こることが予備実験により判明したため、アモルファスシリコン太陽電池(SS6728: 8セル直列、面積18cm<sup>2</sup>, V<sub>pm</sub>=5V, I<sub>pm</sub>=15 $\mu$ A at 200lx, 3枚並列)を使用した。

電圧コンバータは、発電デバイスの発生電圧(5V)より負荷の動作電圧(2.5V)が低いため、負荷の動作時消費電力を供給可能な降圧タイプのデバイス(LTC3588-1)を使用した。

発電デバイス、蓄電デバイス、電圧コンバータ、負荷の配線は、それぞれ図3のように接続した。

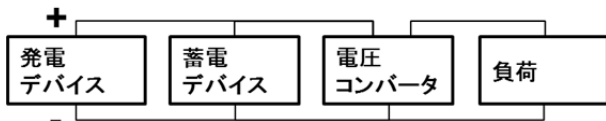


図 3 試作1の配線

## 2.4. 試作2(エネルギー源:振動)

エネルギー源は、振動源(Bruel&Kjaer4809)を用い、周波数50Hz,加速度振幅6m/s<sup>2</sup>のサイン波を発生した。

周波数50Hzは東日本で供給される交流の周波数で、家庭用電源を用いる多くのモーターはこの周波数近辺で振動する。加速度振幅は、所内にあるスポットクーラーが動作時に発生する振動の加速度振幅が6m/s<sup>2</sup>程度なので、これを用いた。

発電デバイスは、ステンレス板の上下面にセラミック系圧電素子が形成された振動発電体(K7520BS3: 最大発生電圧80Vpp, 最大発生電流100 $\mu$ A)を、片持ち梁状となるように固定し、固有振動数が振動源の周波数と一致するように把持位置を調整した。

発電体が交流を発生するため、整流器が必要となる。また、整流後の電圧も最大8V程度と、負荷の動作電圧(2.5V)より高いため、降圧タイプの電圧コンバータが必要となる。試作1で使用したのと同じデバイス(LTC3588-1)が両方の機能を搭載するため、今回はこれを使用した。

発電デバイス、整流器、蓄電デバイス、電圧コンバータ、負荷の配線は、それぞれ図4のようにした。



図 4 試作2の配線

## 2.5. 試作3(エネルギー源:熱)

エネルギー源は、人の体温(36 $^{\circ}$ C)と、日常生活で使用する部屋の温度(24 $^{\circ}$ C)の温度差とした。

発電デバイスは、熱電素子として一般的に使用されるペルチェ素子(TEC1-12708: 127素子直列)を用いた。

電圧コンバータは、昇圧タイプで、発電デバイスが発生する僅かな電圧(300mV未満/10 $^{\circ}$ Cの温度差<sup>2)</sup>を、負荷の動作電圧(2.5V)まで昇圧できるデバイス(LTC3108)を使用した。

発電デバイス、蓄電デバイス、電圧コンバータ、負荷の配線は、それぞれ図5のように接続した。試作2までと異なり、電圧コンバータを蓄電デバイスの前に設置した理由は、僅かな電圧を昇圧できるタイプの電圧コンバータ(LTC3108)が供給可能な最大電力が、負荷が必要とする最大電力(51mW)に達しないことが仕様上明らかだったからである。

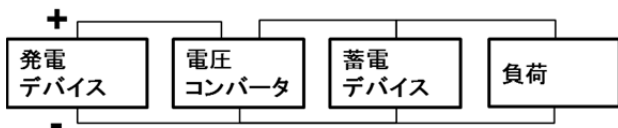


図 5 試作 3 の配線

## 2.6. 試作1～試作3の結果

試作1及び試作2において、無線デバイスは想定通り動作したが、試作3においては、電圧コンバータの出力電圧が無線デバイスの必要とする最低電圧(2.0V)に達せず、無線デバイスは動作しなかった。

そこで、後述するコールドスタート機構を蓄電デバイスと負荷との間に設置し、さらに、電圧を一定にするため、昇圧タイプの電圧コンバータ(MCP1640)をコールドスタート機構と負荷との間に設置した(図6)ところ、無線デバイスの動作電圧(2.5V)が安定的に供給され、システムが正常に動作した(図7)。

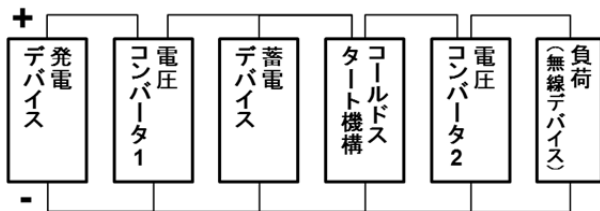


図 6 試作 3(変更後)の配線

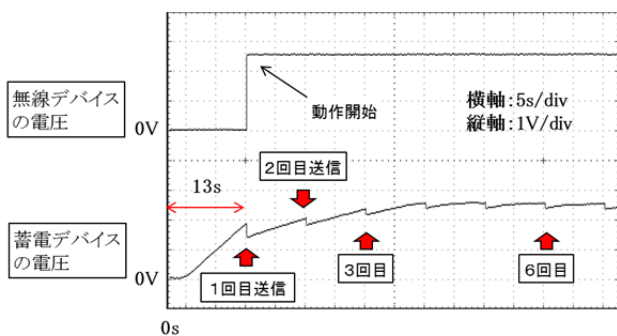


図 7 試作 3 の動作状況

結果として、試作1～試作3の全てが動作した。また、発電量は何れの試作においても数100  $\mu$ W未満だった(表1)。

つまり、人が日常生活を送る環境から得られる電力は、3種類のエネルギー源で共通して、発電デバイスの面積数十 $\text{cm}^2$ あたり数百 $\mu$ W未満であることが判明した。

表 1 試作 1～試作 3 のまとめ

	エネルギー源		発電デバイス		コンデンサの電圧(V)	発電量( $\mu$ W) <sup>※</sup>	放電開始までの時間(s)
	種別	種類、量	種類	面積( $\text{cm}^2$ )			
試作1	光	蛍光灯、270Lux	アモルファスSi(8セル)	56	4～5	340	18
試作2	振動	50Hzのサイン波、6m/s <sup>2</sup>	圧電セラミック	15	4～8	165	30
試作3	熱	体温と室温(24℃)の差	ペルティエ素子	16	2～2.5	120	13

※発電量はコンデンサの電圧の時間微分により算出

## 3. エネルギーハーベスティング機器に必要な要件

数百 $\mu$ W未満という僅かな電力供給で動作するために、エネルギーハーベスティング機器には様々な要件が必要となる。試作1～試作3の実施及び考察を通して明らかになった要件について記述する。

### 3.1. 負荷の選定

数百 $\mu$ W未満という僅かな電力では、モーターや照明、スピーカー等の動作は難しい。一方で、無線デバイス、マイコン、センサの動作は可能であり、これらを組み合わせた無線センサシステムは、好適な用途の一つである。

### 3.2. 待機状態の積極的な活用

多くのデバイスには動作状態と待機状態があり、消費電力は1000倍程度異なる(表2)。

待機状態から動作状態への遷移は瞬時(1ms以内)であるのに対し、電源OFFの状態から動作状態への移行には、安定化時間(～数100ms)が必要になる。

そこで、エネルギーハーベスティング機器の負荷は、動作状態と待機状態を繰り返すものとし(間欠動作)、可能な限り動作状態の時間を最小に、待機状態の時間を最大にする必要がある。

表 2 試作で使したデバイスの消費電力

デバイス名称	品名	動作周波数	消費電力(3V動作)	
			動作状態	待機状態
無線デバイス	TWE-Lite-DIP	16MHz	51.0mW	4.5 $\mu$ W
マイコン	MSP430FR5969	8MHz	7.8mW	1.5 $\mu$ W
加速度計	ADXL345	-	0.42mW	0.3 $\mu$ W

### 3.3. 蓄電デバイスの選定

発電デバイスの発電電力が負荷の動作状態の消費電力より小さい場合、電力を蓄電デバイスに蓄えることにより、負荷が必要とする電力を供給できるようにする。

蓄電デバイスは、電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、リチウムイオン二次電池等から、必要な電力量に

応じて選定する。

二次電池を使用する場合は、安全に充電するための充電制御回路と、過放電を防ぐための放電制御回路を接続する必要がある。

蓄電デバイスの容量が発電デバイスの供給する電力に比して大きい場合、蓄電デバイスが空に近い状態から電力供給を開始すると、動作可能となるまでに長い時間がかかるので注意が必要である。

### 3.4. 長時間の無発電への対応

エネルギーハーベスティングにおける電力供給は環境まかせのため、発電デバイスが長時間(数ヶ月～数年間)発電しない場合を想定する必要がある。

そのような場合、蓄電デバイスとして二次電池を用いると、自己放電により過放電状態となり、故障する可能性がある。

一方で蓄電デバイスとしてコンデンサを用いた場合、完全に放電しても故障することは無い。しかし、完全に放電した状態から充電を開始した場合、発電デバイスの発電電力が負荷の動作状態の消費電力より小さいと、電力は全て負荷により消費されてしまい、コンデンサに蓄積されない。しかも、負荷は必要な電力を供給されないで正常に動作しない。

そこで、コンデンサに蓄積されたエネルギーが負荷の動作状態の消費電力を供給できるようになるまで、負荷を蓄電デバイスから切り離す機能が必要になる。この機能を本稿ではコールドスタート機能と称する。

コールドスタート機能は、電圧コンバータに付加されている場合もあるが、そうでない場合は、ヒステリシスコンパレータ等を用いて自ら設計・実装する必要がある(図8)。

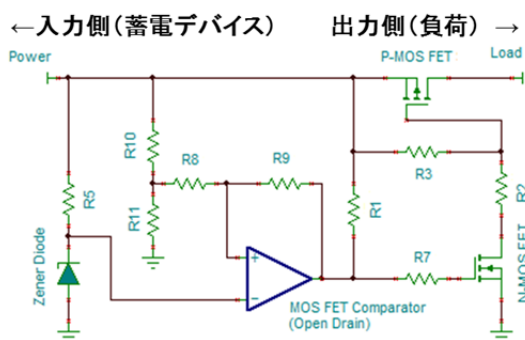


図 8 コールドスタート機能

### 3.5. 過発電への対応

エネルギーハーベスティングにおける電力供給は、前節とは逆に、発電デバイスが負荷の必要とする電力を

大きく上回る発電を行う場合がある。

このような場合、余剰の電力により電圧が上昇し、蓄電デバイスや負荷の定格電圧を上回る恐れがある。そこで、過発電への対応が必要となる。

過発電に対しては、ツェナーダイオード等により、一定の電圧を超えた場合に電流をバイパスさせることにより対応できる。

### 3.6. 電圧コンバータの選定

効率の良い電圧変換には、スイッチング回路を用いた電圧コンバータが必須である。

電圧コンバータの機能は大きく分けて二つある。一つは入力側の電圧を昇圧若しくは降圧して出力することで、もう一つは、入力側の電圧が変動したり、出力側で消費する電流が変動しても、常に一定の電圧を出力側に供給することである。

エネルギーハーベスティングにおいて、発電電圧は常に変動することが予想される。そのような場合でも一定の電圧を発生できるように、電圧コンバータが必要である。

電圧コンバータの種類は昇圧用、降圧用、昇降圧用があり、目的に応じて使い分ける。

電圧コンバータ自体も電力を消費するので、負荷の動作状態の消費電力を供給可能で、かつ消費電力の少ない電圧コンバータを選択する必要がある。

配置場所は以下の2箇所の何れか、若しくは両方となる。

#### 3.6.1. 発電デバイス-蓄電デバイス間

ペルチェ素子や単セルの光電池のように、発電デバイスの発電電圧が負荷の必要とする電圧より低い場合、昇圧コンバータが必要である。

蓄電デバイスが電気二重層コンデンサや二次電池等で、蓄電デバイスの電圧が発電デバイスの発電電圧より低い場合、降圧コンバータが必要である。

圧電素子のように発電デバイスが交流を発生する場合、電圧コンバータの前に整流素子を入れる必要がある。

#### 3.6.2. 蓄電デバイス-負荷間

蓄電デバイスとしてコンデンサを使用する場合、蓄えられた電荷に比例して電圧が変化するので、負荷に一定の電圧を与えるため電圧コンバータが必要である。

蓄電デバイスと負荷の間にコールドスタート機構がある場合は、コールドスタート機構と負荷の間に電圧コンバータを入れる必要がある。

負荷は動作状態と待機状態を繰り返すため、待機状態から動作状態に遷移した瞬間に、消費電力が急に増加する。このような変化に追従して安定して電力を供給できる、応答性の良い電圧コンバータが必要になる。

### 3.7. 無線デバイスの選定

無線デバイス、マイコン、センサ等、負荷の構成要素の中で、最も電力を消費するのは、多くの場合無線デバイスである。

通信距離が数m程度の場合は、無線局の免許が不要な微弱無線デバイスが消費電力の面で有利である。

通信距離が数m程度を超える場合は、2.4GHz帯、920MHz帯の近距離通信規格に準拠した技術適合性証明済みの各種無線デバイスが製品化されているので、これを活用することが開発コストの面で有利である。

無線規格は、送るデータの量や同時接続数、データ中継の必要性等から、適切な規格を選択する(表3)。

表 3 無線デバイスの無線規格

名称	無線LAN	(ZigBee)	Bluetooth LE
標準規格	IEEE802.11	IEEE802.15.4	Bluetooth4.0
周波数帯(Hz)	2.4G, 5.2 G	2.4G, 920M	2.4G
最大パケット長	2,342Bytes	127Bytes	47Bytes
通信速度	450Mbit/s	250Kbit/s	1Mbit/s
通信距離	~100m	~100m	~10m
消費電力	数100mW	数10mW	数10mW
同時接続数	~10数台	65,536	実装依存
データ中継	○	○	×

### 3.8. マイコンの選定

センサノードに搭載されるマイコンに要求される機能は多くの場合、センサや無線デバイスとの通信や、単純な加減乗除、Max値やMin値の算出等である。このような場合、MMU、FPU等の機能は不要であり、クロック周波数も数MHz~数10MHz程度で十分である。

一方で、内部クロック及び周辺機能を動作させたまま、割り込み入力を受け付け可能な状態で待機状態に入る機能は、消費電力を抑えるために必須である。

多くの無線デバイスはこのようなマイコンを内蔵しており、そのうちの一部は内蔵するマイコンの機能の一部をユーザーがプログラミングできる。

このような無線デバイスを使用すると、外部にセンサ制御用のマイコンが不要となる場合があるが、汎用性や開発容易性とのバランスを考慮する必要がある。

### 3.9. センサの選定

温度、湿度、気圧、加速度等のセンサは、アナログ出力をそのまま取り出すタイプより、内部でデジタルデータに変換してから外部に取り出すタイプの方が待機状態の消費電力が低く、かつ測定値の信頼性を保ちやすい。

センサからデジタルデータを取り出す際、多くの場合I2CバスかSPIバスを用いるが、SPIバスはデバイスの数に比例して配線が増えるため、デバイスの数を増やしても配線が増えないI2Cバスを用いた方が、開発が容易である。

### 3.10. その他の留意点

マイコンや無線デバイスには多数の端子があり、実際に使用されるのはその一部で、残りの端子は空き端子と呼ばれる。

一般的に、空き端子は入力用として設定し、かつプルアップ若しくはプルダウンする。これは誤動作を防ぐと同時に消費電力を低減する効果がある。(例：MSP430FR5969(48端子)で1端子のみ未処理の場合、消費電力が約0.6mW増加)。

但し、I2CバスやSPIバスとして使用している端子に対してこれらの処理を行った場合、動作に深刻な悪影響を与える場合があるので注意が必要である。

## 4. 無線振動センサの開発

これまでの成果を活用して、エネルギーハーベスティング機器に必要な要件を満たし、かつ実用性を考慮した無線振動センサを開発した。

### 4.1. 回路の構成とデバイスの選定

回路の構成は、蓄電デバイス、コールドスタート機構、電圧コンバータ、負荷を図9のように接続した。

蓄電デバイスは電解コンデンサとした。容量は動作可能な最小の容量(2000 $\mu$ F)を実験的に見出し設定した。

コールドスタート機構は、発電デバイスが3V以上の電圧を発生すると仮定し、蓄電デバイスが3Vになるまで電流をせき止め、一旦流れ出したら電圧コンバータが昇圧できる最小の電圧(0.6V)になるまで流れ続けるように調整した。

電圧コンバータは、3V未満の電圧を3Vで一定の電圧に変換する昇圧タイプで、負荷の動作時の最大消費電力(59.2mW)を供給可能なデバイス(MCP1640)を使用した。

負荷は、加速度センサ、マイコン、無線デバイスとし、

これらをI2Cバスにより接続した。加速度センサは省電力なMEMS式で、I2Cバスにより制御するもの(ADXL345)を使用し、マイコンは省電力かつ高機能なもの(MSP430FR5969)を使用した。無線デバイスは試作1～試作3と同じものを使用した。(図10)

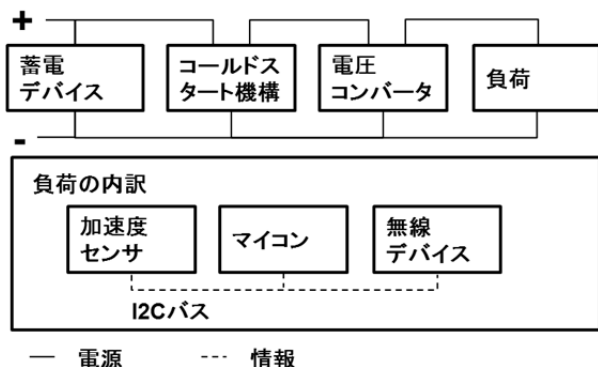


図 9 無線振動センサの配線

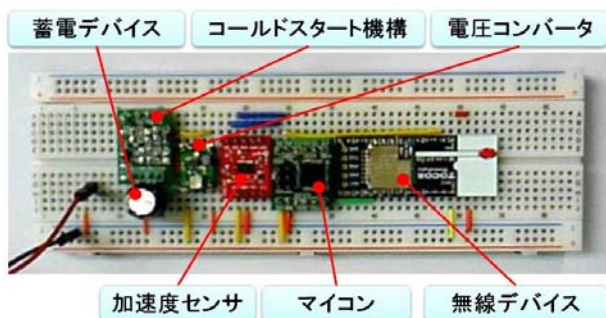


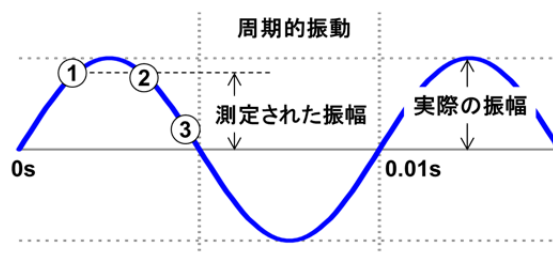
図 10 無線振動センサの全体写真

#### 4.2. センシング方式

振動の振幅のみを取り出す方式とした。具体的には約10秒おきにサンプリング周波数約11Hzで32回加速度をサンプリングし、最大値と最小値を算出し、それらの差の2分の1を振幅とした(簡易的手法)。

この方法は、デジタルオシロスコープの等価時間サンプリング<sup>3)</sup>の考え方を応用したもの(そのものではない)で、サンプリング周波数の2分の1以上の周波数の振動については、周期的な振動しか捉えられず、また振動の周波数がサンプリング周波数の整数倍で同期すると測定不能となる、さらに、サンプリング数が少ないため測定された振幅が実際の振幅より小さくなる、等の欠点があるが、サンプリング定理に基づいた通常的手法と比較して、少ない測定点数で幅広い周波数をカバーできるため、消費電力を大きく低減できるという利点がある。(図11)

サンプリング周期11Hzで100Hzの振動を記録する場合  
振動の周期 = 0.01s  
サンプリング周期 = 0.090909s (近似値)



- ① 最初のサンプリング
- ② 2回目のサンプリング(最初のサンプリングの9周期後)
- ③ 3回目のサンプリング(最初のサンプリングの18周期後)

図 11 センシング方法(簡易的手法)

#### 4.3. 各デバイスの動作

無線デバイスは起動後直ぐに待機状態に入るが、約10秒に1回起床(待機状態から動作状態へ遷移)してマイコン内部のメモリに保存された加速度の振幅を取り出し、無線送信した後待機状態に入る。

マイコンは起動後直ぐに待機状態に入り、無線デバイスからの読み取り要求により起床する。起床したら簡易的手法により振幅を測定し、測定結果をメモリに保存した後、待機状態に入る。

マイコンが加速度センサを制御している間、無線デバイスが動作状態のまま待たされることを防ぐため、無線デバイスが取り出すデータは、マイコンが前回起床した際に取得したデータとする。

#### 4.4. 評価結果

消費エネルギーは、データ送信を含む1回の動作サイクルにおいて $1,800 \mu J$ だった。これは消費電力に直すと $180 \mu W$ であり、エネルギーハーベスティングによる動作が可能レベルだった。

簡易的手法による振幅測定の精度は、100Hz、 $0 \sim 24 m/s^2$ の正弦波振動の振幅について、圧電式加速度ピックアップを用いてサンプリング周波数32.7KHzで4,096個の加速度を測定した結果から振幅を求めた場合(通常的手法)と比較した。

その結果、先ず、全く加速度を与えていない場合でも、常に $5 m/s^2$ 程度の加速度が検出された。これは簡易的手法特有の現象で、測定機のノイズについても最大値-最小値から振幅を求めていることによると思われる。

次に、測定点間を最小二乗法により直線近似したところ、ある程度の精度で振幅が測定できることが示された(図12)。

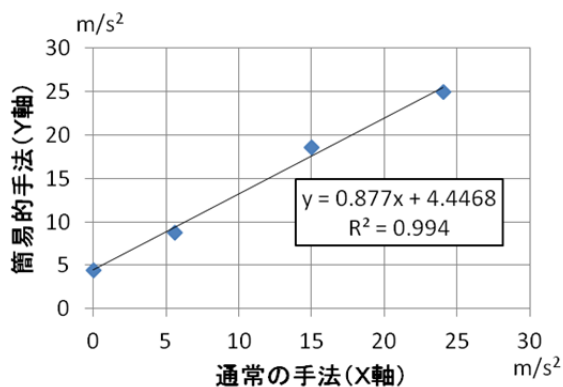


図 12 加速度振幅測定方法の比較結果

## 5. 応用展開

県内企業である東北特殊鋼(株)は、自社製の新磁歪材料を応用して開発した振動発電素子と、当センターの開発結果を応用したIoTシステムとを組み合わせることにより、振動発電素子で作動するIoTセンサシステムを開発した(図13)。

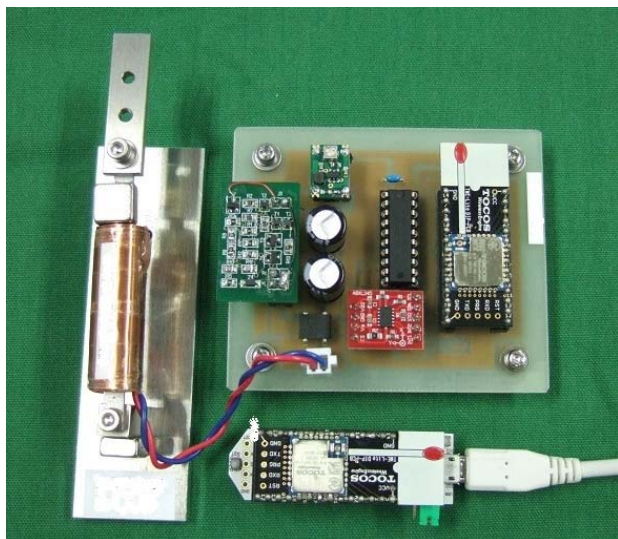


図 13 東北特殊鋼(株)のIoT センサシステム

東北特殊鋼(株)は、本システムを、生産設備のモーターなどの振動や温度を測定してデータを無線送信する、電池の要らない異常監視システムとして運用することを検討している<sup>4)</sup>。

## 6. まとめ

3種類のエネルギー源(光、振動、熱)について、それぞれに適した電源マネジメントを考慮したエネルギーハーベスティング機器を試作した。

その結果、人が日常生活を送る環境では、数十cm<sup>2</sup>程度の面積の発電デバイスから得られる電力は、数百μW未満であることが判明した。

次に、数百μW未満の電力供給で動作するためのデバイスの選定方法や、省電力で動作させる方法、エネルギーハーベスティング機器ならではの必要な機能(待機状態の積極的な活用、電圧コンバータの活用、長時間の無発電や過発電への対応等)について考察し、解決手段を見いだした。

さらに実用性を考慮した無線振動センサを考案し、それがエネルギーハーベスティングにより動作可能であることを示した。

最後に、開発結果を県内企業の技術開発に役立てることができた。

エネルギーハーベスティング機器に必要な要件のうち消費電力低減に関する部分は、僅かな電力を活用する組み機器一般の要件でもある。今回の結果を応用して、幅広く今後の企業支援に役立ててゆきたい。

## 参考文献

- 1) “エネルギーハーベスティングとは” エネルギーハーベスティングコンソーシアム HP, <http://www.keieiken.co.jp/ehc/about/index.html>
- 2) “Typical Performance of a Peltier Cell Acting as a Thermoelectric Generator” HP, <http://cds.linear.com/docs/en/datasheet/3108fc.pdf>, p.12
- 3) 岩通計測(株) “デジタル・オシロスコープの原理” HP, [http://www.iti.iwatsu.co.jp/ja/support/05\\_14.html](http://www.iti.iwatsu.co.jp/ja/support/05_14.html)
- 4) 東北特殊鋼(株) HP, [http://www.tohokusteel.com/pdf\\_2016/press\\_release\\_160224.pdf](http://www.tohokusteel.com/pdf_2016/press_release_160224.pdf)



## 小型アンテナの設計・作製・評価に関する研究

坂下 雅幸, 小松 迅人, 沼山 崇, 高田 健一, 中居 倫夫  
機械電子情報技術部

近年, 車載機器, 情報通信, 機器コントロール等において, 小型アンテナを用いた無線通信の利用が拡大している。このことに対応するため, 小型アンテナとその周辺回路について電磁界シミュレーションによる設計, プリント基板加工装置による試作, ネットワークアナライザおよび電波暗室での放射パターン計測による評価技術を獲得し, 企業の開発に貢献するための研究開発を行ったので報告する。

キーワード: 315MHz帯ループアンテナ, 920MHz帯逆F型アンテナ, 電磁界シミュレーション, スミスチャート, 放射パターン

### 1. 緒言

本研究は小型アンテナとその周辺回路(共振回路, マッチング回路)を設計・試作・評価するための技術支援を行う技術の獲得を目標として実施した。具体的には, 315MHz帯ループアンテナ及び920MHz帯逆F型アンテナを対象として, 高周波電磁界シミュレータによって形状設計を行い, プリント基板を加工しプリント基板上にアンテナ形状を作製し, ネットワークアナライザを使って作製したアンテナの特性を評価しつつマッチング回路を最適化することにより有効に電磁波の放射が可能なアンテナを試作, 電波暗室でアンテナの放射パターンの計測を実施した。この研究を通じて, 以下の技術とノウハウを蓄積することができたので報告する。

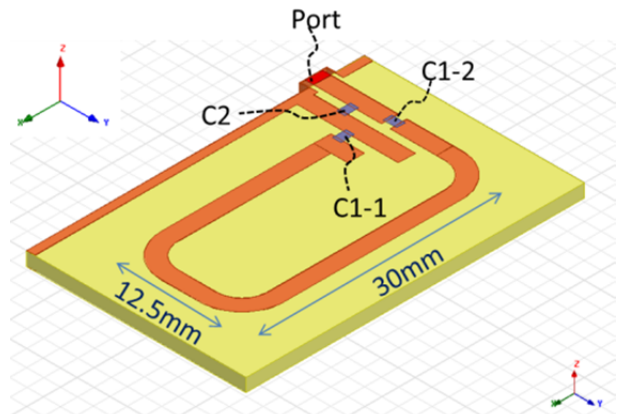


図1 315MHz ループアンテナのシミュレーションモデル

### 2. 315MHz帯 ループアンテナ

#### 2.1. 背景

315MHz帯の特定小電力無線局の用途としては, タイヤ内の空気圧情報を運転者へ通報するタイヤ空気圧モニターシステム, 自動車のエンジンスイッチ操作やドアロックの開閉等の操作のためのキーレスエントリーシステムなどが挙げられる<sup>1), 2)</sup>。この章では315MHz帯ループアンテナを対象とした検討について記す。

#### 2.2. 形状設計

図1に示す形状モデルを対象として, 高周波電磁界シミュレータ(ANSYS-HFSS)を用いて設計を行った。ループの線幅は2mm, 基板の比誘電率 $\epsilon' = 4.4$ , 厚み1.6mmとしてシミュレーション解析を実施した。

この形状のループのみのインピーダンスは $0.7 + j114 \Omega$ 程度であり, 放射抵抗が小さくリアクタンスが大きいためアンテナとしての機能は不十分である。このため, 図1に示す位置にキャパシタを付加することに

よってマッチング回路とするために, キャパシタの定数C1 (C1-1およびC1-2), C2とインピーダンスとの関係をシミュレーションによって求めた。C1を20~100[pF], C2を6.8~7.4[pF]のキャパシタンスで振った際のC1, C2とインピーダンスとの関係をスミスチャート上にまとめた結果を図2に示す。

ループに直列接続されるC1によってループのリアクタンス成分を低減し(スミスチャート上で左周りの動き), 並列接続されるC2によってアドミタンスチャート上を右回りに動かして50[ $\Omega$ ]にマッチング可能である事を読み取ることができる。また, 素子定数と反射係数との関係(図3)からも放射効率の良い素子定数を決定する事ができる。これらのことから, 図1に示す構成のループアンテナの場合, C1を7.2[pF], C2を48[pF]程度とすることによって, インピーダンスマッチングをとることが可能であることが分かる。これらの素子定数のキャパシタを配置したアンテナの反射係数の周波数特性をシミュレーション解析した。結果を図4及び図5に示すが, ほぼ目標とする

315MHzでのインピーダンス整合が確認され、

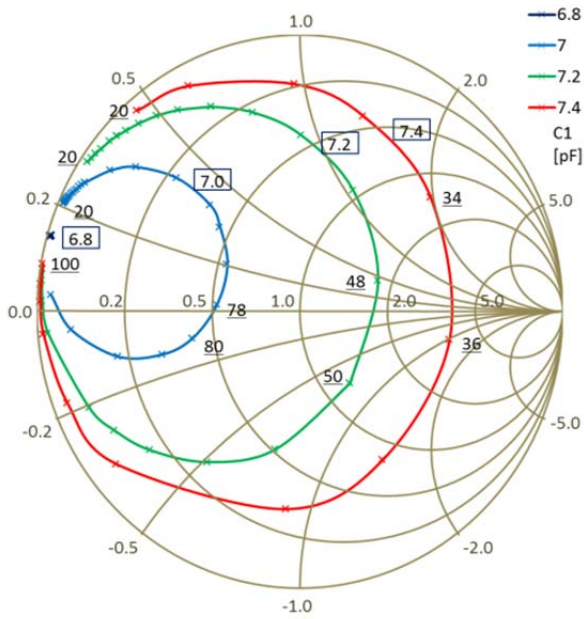


図2 素子定数とインピーダンスの関係

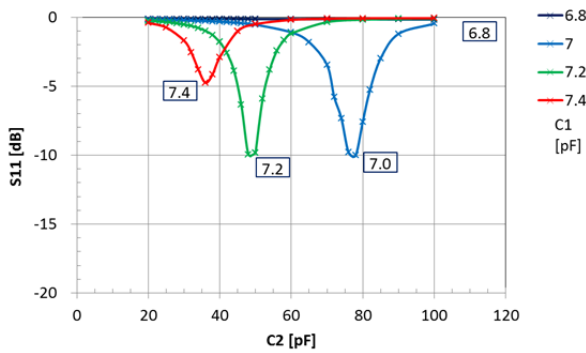


図3 素子定数と反射係数 S11 の関係

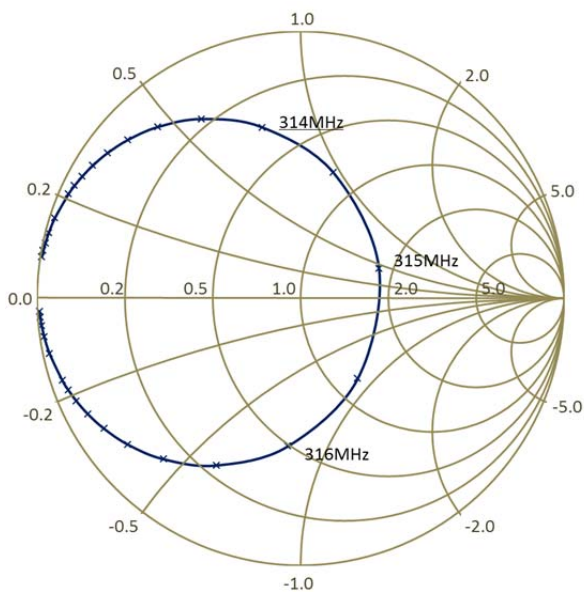


図4 インピーダンスの周波数特性

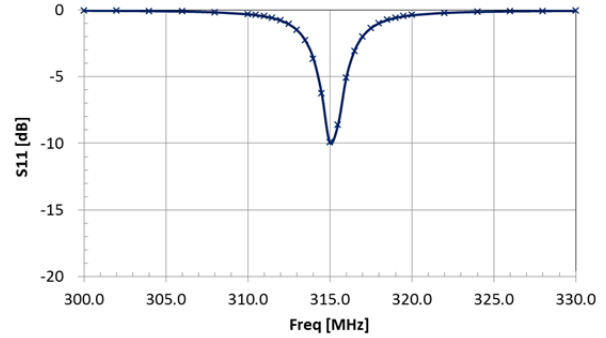


図5 反射係数の周波数特性

315MHz帯ループアンテナの設計を行う事ができた。

### 2.3. プリント基板加工装置による試作

プリント基板加工機 Eleven Lab(ミツ株式会社製)によってガラスエポキシ両面基板を加工し、図1に示す形状のループアンテナを作製した。その後、2-2の結果を参照しつつ、インピーダンスを計測しながらキャパシタを配置し、インピーダンスマッチング条件を見いだした。図6にキャパシタを実装した状態の写真を示す。結果的にキャパシタ定数はC1-1 = 12 [pF], C1-2 = 10 [pF], C2 = 68 [pF]となり、シミュレーションでの予測とは若干の乖離があるが、図2の結果を参照することによって効率的に定数を決定する事ができた。

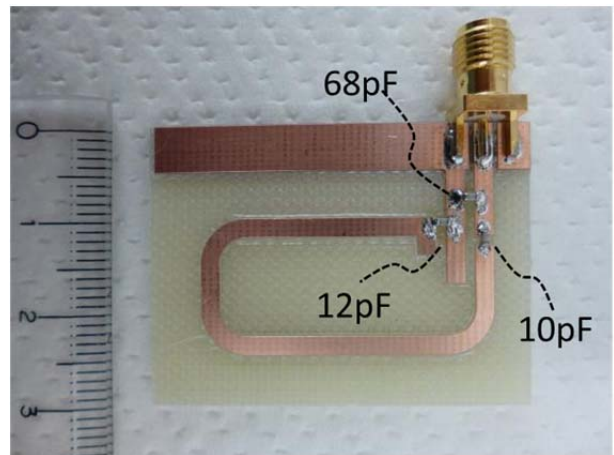


図6 試作アンテナ

### 2.4. 試作ループアンテナの評価

試作したループアンテナのインピーダンスをネットワークアナライザ(keysight E5071C)によって計測した。結果を図7および8に示す。概ね目標とする315 MHzでの共振を確認した。

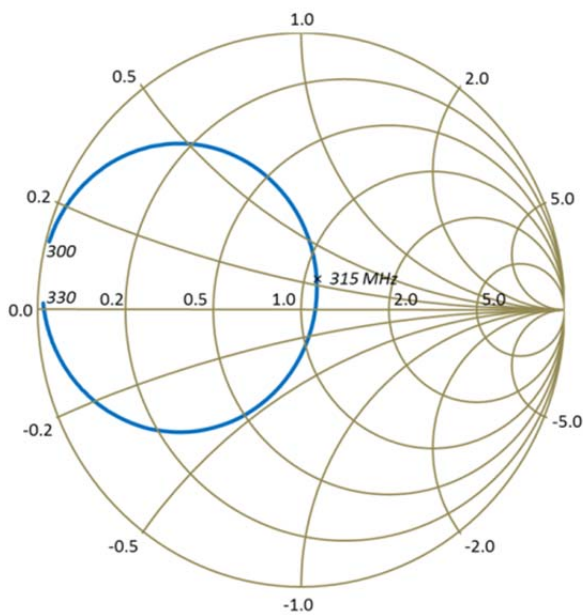


図7 試作アンテナのインピーダンス周波数特性

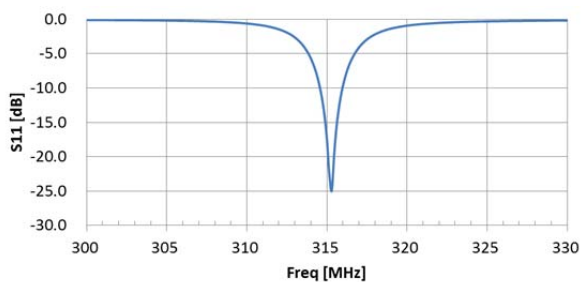


図8 試作アンテナの反射係数の周波数特性

また、試作したループアンテナの面内の放射パターン計測を電波暗室(当所内に設置)で行った。入力信号は315MHz, 0dBm, 計測アンテナはログペリオディックアンテナで試作アンテナとの距離は1.5mとして計測を行った。電磁界シミュレーションによる結果(細線)と併せて電波暗室での計測結果(太線)を図9に示す。電磁界シミュレーションによる結果との差異は若干あるものの、試作アンテナの面内放射はほぼ一様分布で、理論どおり水平偏波が支配的であり、目標どおりの315MHz帯ループアンテナを試作する事ができた。

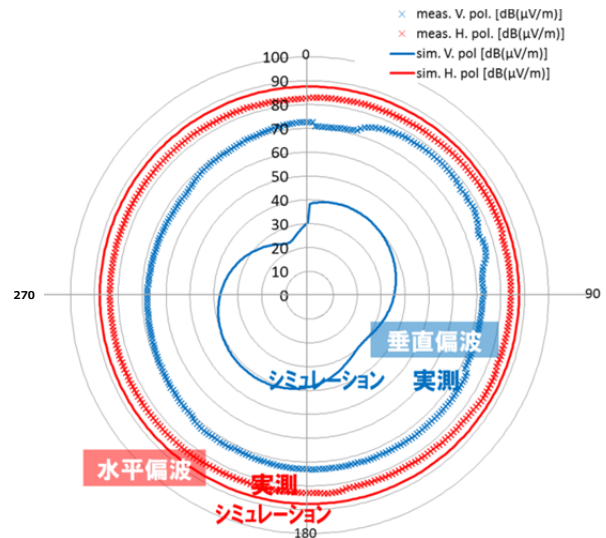


図9 試作アンテナの放射パターン

### 3. 920MHz帯 逆F型アンテナ

#### 3.1. 背景

機器同士を無線ネットワークで接続することによってデータをリアルタイムで活用するセンサネットワークシステム(M2M)は、工場内のエネルギー管理、インフラ監視システムセンサーなどへ応用の期待が高まっており、様々な研究開発が行われている<sup>3)</sup>。この章では920MHz帯の逆F型アンテナ<sup>4)</sup>を対象とした検討について記す。

#### 3.2. 形状設計

小型化の為にアーム部をメアンダ形状とした920MHz帯逆F型アンテナ(図10)を対象として、前記の315MHz帯ループアンテナの設計と同様に高周波電磁界シミュレータを用いて設計を行った。

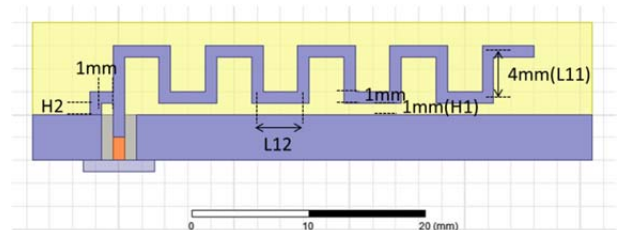


図10 920MHz 逆 F 型アンテナのシミュレーションモデル

インピーダンス整合のために、水平方向に伸びる長さ(図10でL12として表示)と短絡部高さ(H2)をパラメータとして電磁界シミュレーションを実施した。L12を3.5~5.0mm, H2を0~1mmと振った際のインピーダンスをスミスチャート上にまとめた結果を図11に、形状パラメータと反射係数S11の関係を図12に示す。

図11から、短絡部高さ(H2)が大きくなるにしたがって、

並列インダクティブ成分が増えることからアドミタンスチャート上を右回りに動き、L12の長さを調整することによって水平方向に伸びる部分のアンテナ長さを $\lambda/4$ 程度としてインピーダンスマッチングが可能である事を読み取ることができる。また、図12からL12が4.2~4.3mmでアンテナからの電磁波放射を期待できることが分かる。

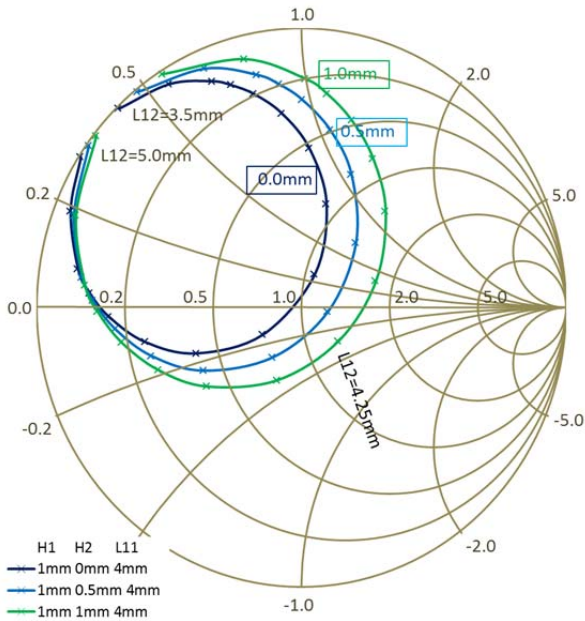


図11 形状パラメータとインピーダンスの関係

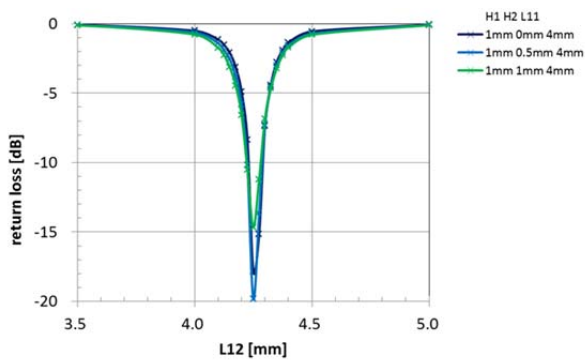


図12 形状パラメータと反射係数 S11 の関係

これらの結果を踏まえ、L12=4.25mm、H2=0.5mmとした場合のアンテナの周波数特性をシミュレーション解析によって計算した。結果を図13および図14に示すが、ほぼ目標とする920MHzでのインピーダンス整合が確認され、920MHz帯ループアンテナの設計を行う事ができた。

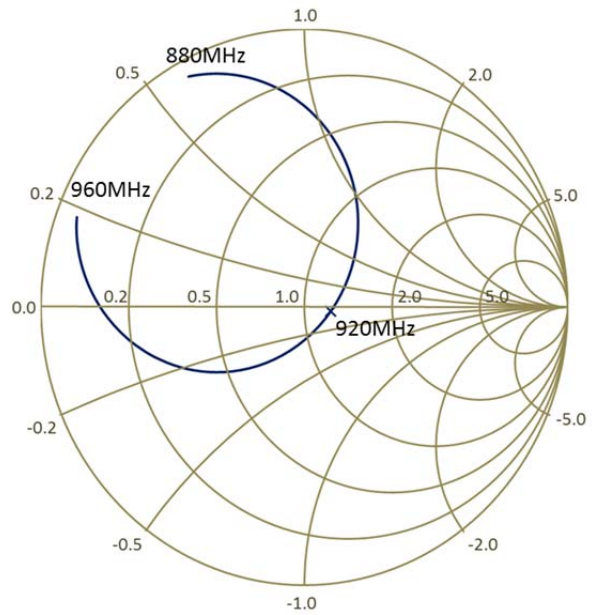


図13 インピーダンスの周波数特性

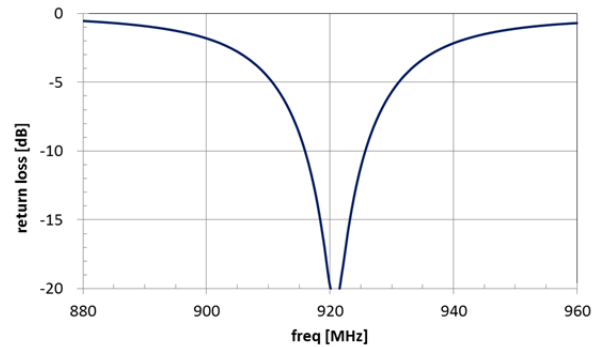


図14 反射係数の周波数特性

### 3.3. プリント基板加工装置による試作

前記と同様にプリント基板加工機を使ってガラスエポキシプリント基板を加工しアンテナを作製した。この際、シミュレーションによって決定した形状パラメータでアンテナの形状を加工したがインピーダンス整合が取れなかったため、このアンテナのインピーダンス実測値と図11に示した結果を参照しつつ複数の形状パラメータで複数の形状を加工した。これらの中で良好な性能を示したもの(L12 = 4.35, 4.45mm , H2 = 2mm)の写真を図15に示す。

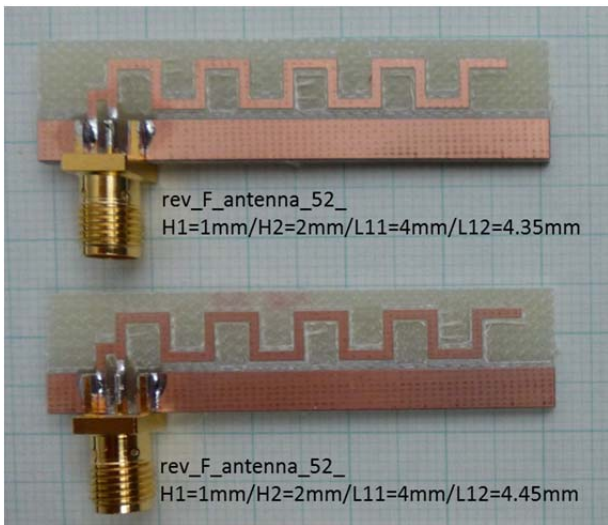


図15 試作アンテナ

### 3.4. 試作ループアンテナの評価

試作したループアンテナのインピーダンスをネットワークアナライザによって計測した。結果を図16および17に示す。概ね目標とする920 MHzでの共振を確認した。

また、試作したループアンテナの面内の放射パターン計測を電波暗室で行った。入力信号は920MHz, 0dBm, 計測アンテナはログペリオディックアンテナで試作アンテナとの距離3.0mで計測を行った。電磁界シミュレーションによる結果(細線)と併せて電波暗室での計測結果(太線)を図18に示す。電磁界シミュレーションによる結果との差異や放射方向による電界強度のばらつきがあるものの、概ね予測どおりの電界強度のアンテナを試作する事ができた。

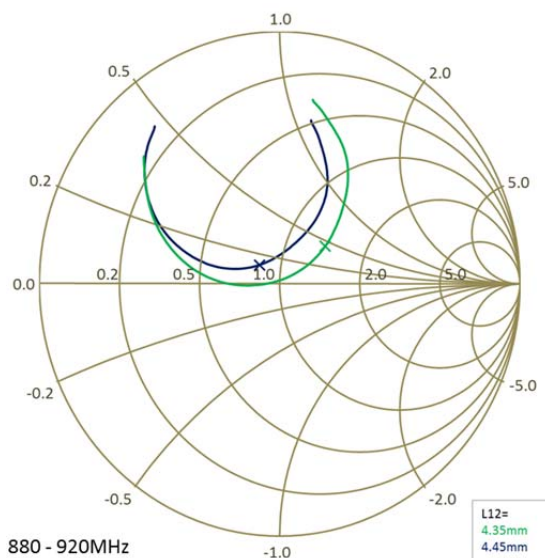


図16 試作アンテナのインピーダンス  
周波数特性

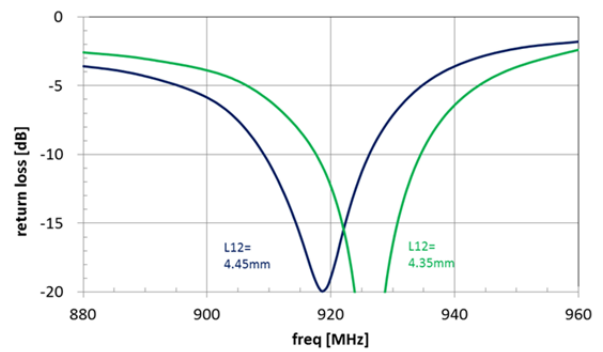


図17 試作アンテナのインピーダンス  
周波数特性

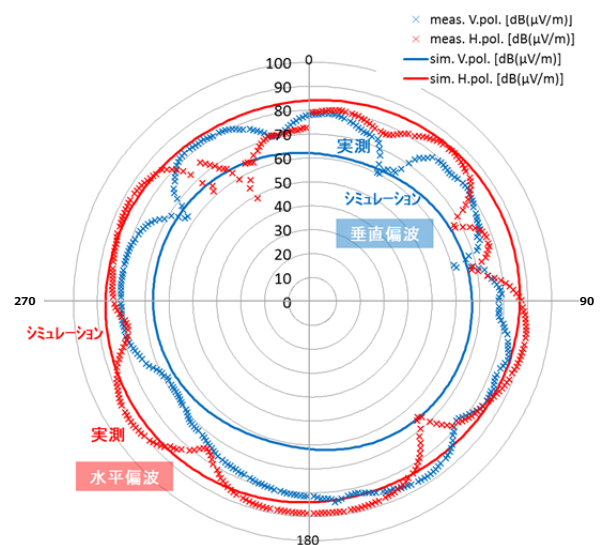


図18 試作アンテナの放射パターン

## 4. まとめ

小型アンテナを対象として電磁界シミュレーションによる設計、プリント基板加工装置による試作、ネットワークアナライザによる電気的特性評価および電波暗室での放射パターン計測を通じて、小型アンテナの設計・作製・評価技術を獲得した。

電磁界シミュレーションによる予測と試作アンテナ特性との間に若干の差異があったため、配置する受動部品やアンテナ形状を試作結果を基にして最適化する必要が生じたが、この原因として基板の誘電率設定や基板加工深さについて、実際とシミュレーションとの間に若干の差があったためと推測している。また、アンテナの放射パターンについて、電波暗室での計測とシミュレーションとの間に差異が認められたが、この原因としては床面からの反射の影響によるものと推察される。これらについては引き続き検討を行っていく予定であるが、この研究で得た知見を基に、良好な性能を発揮するアンテナ構造や形状を決定し、性能を改善する際の指針を

得るための方法を獲得する事ができた。

#### 参考文献

- 1) 特定小電力無線局315 MHz帯テレメータ用, テレコントロール用及びデータ伝送用無線設備標準規格 ARIB STD-T93
- 2) 大江準三, 西川訓利 「自動車におけるアンテナ技術」 電子情報通信学会論文誌 B Vol. J89-B No.9 pp1569-1579 (2006)
- 3) 東北総合通信局 音声データ伝送に適応した無線センサーネットワークシステムの技術的条件に関する調査検討会(第1回会合H26.7.3)配付資料1-4 「920MHz帯を利用したセンサーネットワークシステム」
- 4) 森下久 「小型アンテナの基礎」(株)コロナ社 p54

## 高効率潜熱蓄熱モジュール開発事業

浦 啓祐, 佐藤 勲征, 今野 奈穂

材料開発・分析技術部

工場等から排出される排ガスなど未利用の熱を回収して有効利用するため、蓄熱材の選定やその充填方法及び形状を検討し、潜熱を利用した蓄熱モジュールを製作し、性能評価を行った。その結果、モジュール内の温度ムラ等の課題は残るものの、顕熱型よりも約5.7倍の蓄熱量があることを確認し、排ガスからの熱回収の可能性を見いだした。

キーワード：潜熱、蓄熱、排熱回収、熱交換器

### 1. 緒言

東日本大震災以降特に再生可能エネルギー・省エネルギーへの意識が高まっている。宮城県には約760か所の温泉源泉があるほか、工場・事業所から排出される排熱などもあるものの、これらの熱エネルギーは必ずしも有効利用されていない。

これら利用されていない熱エネルギー（未利用熱）は排出量が多いものの、使用できる条件（温度・時間・場所・用途）に制約があり、利用が進んでいない。そこで時間的・場所的制約を緩和するため潜熱利用蓄熱に着目することとした。潜熱とは、物質が温度一定のまま相変化（固体・液体・気体へ状態変化すること）するときの吸収または放出する熱のことで、融解熱・凝固熱・蒸発熱などを示し、顕熱（物質が状態変化することなく、温度変化するのに必要な熱）に比べて単位体積当たりの蓄熱量は大きくなる。したがって潜熱蓄熱モジュールは、通常の顕熱利用した蓄熱に比べて、多くの熱を蓄えることができ（長時間）、かつモジュール化することで熱を移動可能になり、時間的・場所的制約を緩和することができるものとなる。

図1は、国内の業種別排熱量<sup>1)</sup>であり、年間80万TJ（テラジュール）以上もの熱が利用されないまま排出されている。

また昨年度、宮城県内企業（製造業を中心に）の工場排熱を調査した結果、80～200℃の比較的低温度域で化学・鉄鋼などの事業所における排熱量が多いことが分かった（例えば宮城県内にある企業の中には、200℃以下、9000m<sup>3</sup>/hもの燃焼排ガスが日中を通じて未利用のところもある）。この比較的低温度の排熱を回収し、有効活用が可能となれば大きな省エネルギー及び低炭素社会の構築に貢献できる可能性がある。

そこで本研究では、比較的低温度域である200℃以下の事業所の排熱を対象にした潜熱蓄熱モジュールの検討を行った。

### 2. 潜熱蓄熱材の選定

前述の工場排熱調査結果から 80～200℃で潜熱が利用できる潜熱蓄熱材を選定することとした。液体⇄気体の状態変化に伴う潜熱（蒸発熱・凝縮熱）を利用すると、蒸気が発生しモジュールは高压容器となり様々な制約があるため、固体⇄液体の状態変化を伴う潜熱（融解熱・凝固熱）を利用できる物質にした。

80～200℃で融点を持つ物質は多くあるが、人体への影響が少ない糖アルコール（エリスリトール（融点 121℃）、マンニトール（融点 168℃）、キシリトール（融点 97℃））の熱物性測定を行った。幅広い温度域で対応できるように 97℃に融点を有するキシリトール（融解熱：238[kJ/kg]）を選定した。

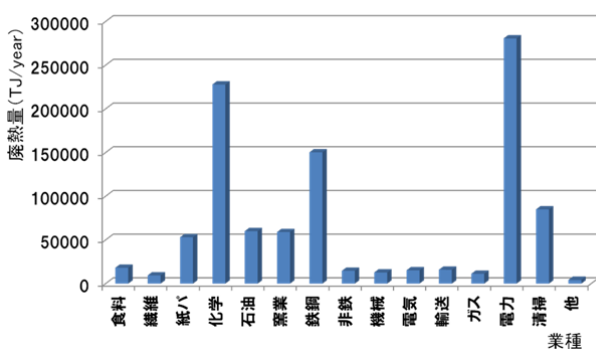


図1 国内の業種別排熱量

### 3. キシリトールの熱挙動

一般的に凝固過程において、凝固点以下の温度に冷却しても凝固しない過冷却現象を有することが知られている。本実験では、東北学院大学星研究室と共同でキシリトールの過冷却現象の確認と防止策についてビーカー試験にて検討を行い、今回設計・製作した蓄熱モジュールにキシリトールを充填した場合の挙動について調査した。

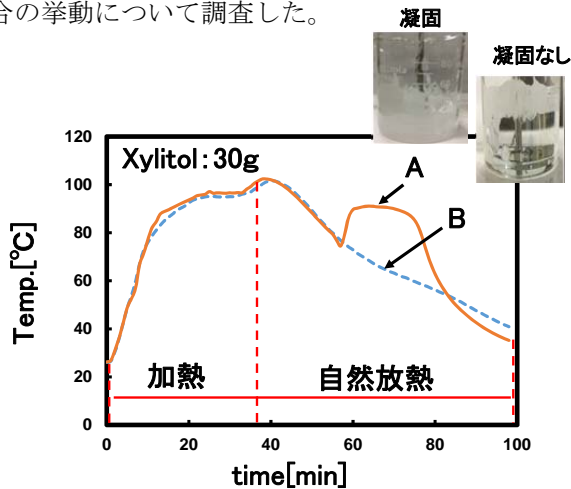


図2 キシリトールの過冷却状態

ビーカー試験による加熱・冷却の結果、キシリトールには過冷却の特性があることが確認された(図2)。

そこで、防止策として衝撃を与えた場合(図3)と添加剤を加えた場合(図3)の温度変化及び凝固の有無について調査した。90°C(A)、60°C(B)、30°C(C)それぞれの温度で衝撃を与えると、潜熱を放出し凝固することを確認した(図3)。

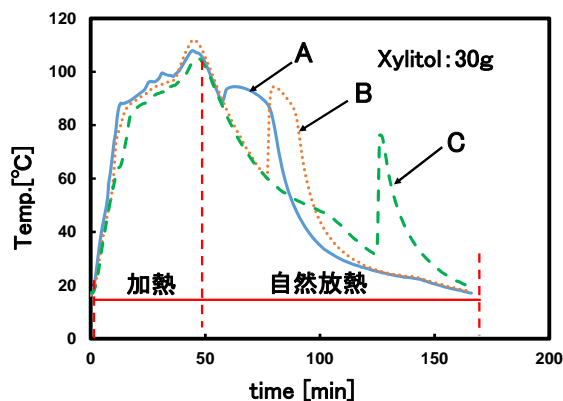


図3 温度ごとの衝撃結果

また、過冷却防止剤として硫酸カルシウム( $\text{CaSO}_4$ )などを潜熱蓄熱材に添加する方法が有効との文献報告があり、本研究ではキシリトール30gに5wt%相当する硫酸カルシウム( $\text{CaSO}_4$ )1.5gを添加し、前述

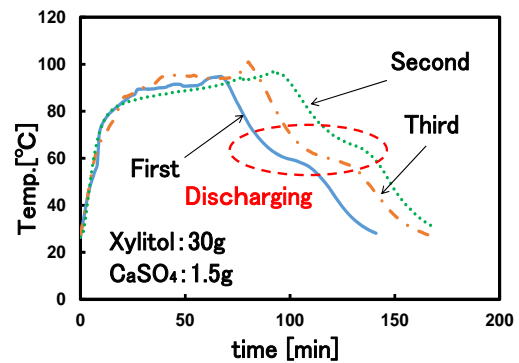


図4 添加剤を入れた場合

と同様の融解・凝固実験を行い、潜熱放出と凝固現象を確認した(図4)。

以上の結果、キシリトールへの硫酸カルシウム添加は有効性が認められたため、潜熱蓄熱材にはキシリトールを選定し、過冷却防止剤として硫酸カルシウムを添加することとした。

### 4. 蓄熱モジュールの設計・製作

図5のようなシェル&チューブ型の潜熱蓄熱モジュールを作製した。

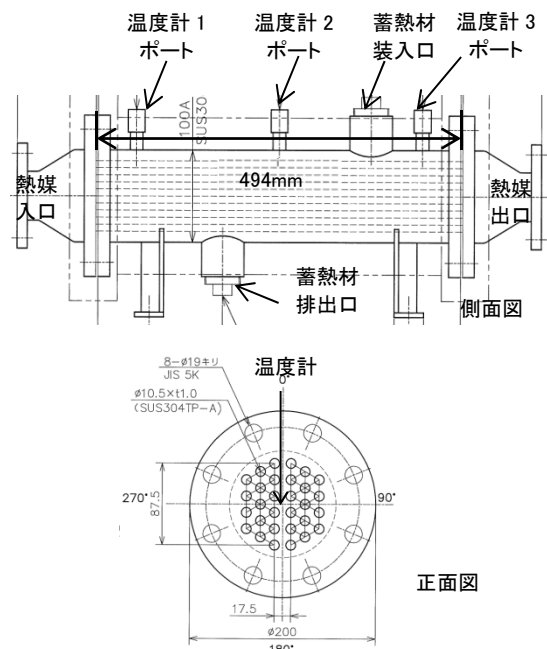


図5 蓄熱モジュール概略図

チューブ側は外径10.5mm(板厚1mm)×長さ494mmのチューブを30本(伝熱面積は $0.37\text{m}^2$ )、シェル側は100A(板厚3mm) SUS304管(容積:2.96L)から構成される。内部温度を測定できるように温度計ポートを3か所設け、潜熱蓄熱材(今回はキシリトール)を



装入・排出でき出入口を設けた。チューブは正面からみて、温度計を中心として左右対称に15本ずつ千鳥配列とした。なお、熱交換器の外周は断熱材（グラスウール）で十分な断熱を施してある。

### 5. 蓄熱モジュールの蓄熱・放熱実験

硫酸カルシウムを5wt%添加したキシリトール 3,500g（+硫酸カルシウム 175g）を蓄熱モジュール（シェル側へ）へ充填して、融解・凝固挙動を調査した。

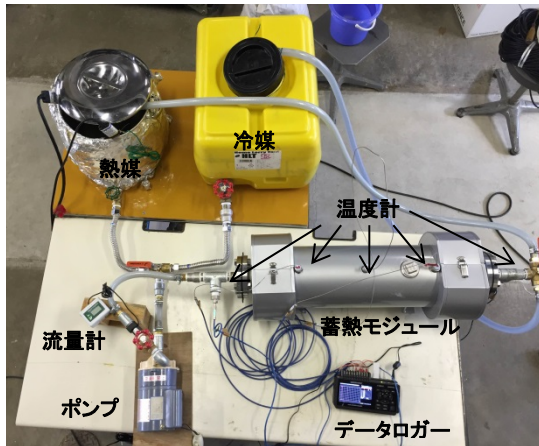


図6 蓄熱・放熱実験図(媒体:水)

蓄熱モジュールに熱媒（蓄熱時、媒体：温水もしくは熱した空気）あるいは冷媒（放熱時、媒体：水もしくは空気）を通過させるように構成し、各点の温度をデータロガーで記録した(図6は媒体を水とした場合)。

媒体を水とした場合の蓄熱・放熱過程を以下の図7、図8に示す。

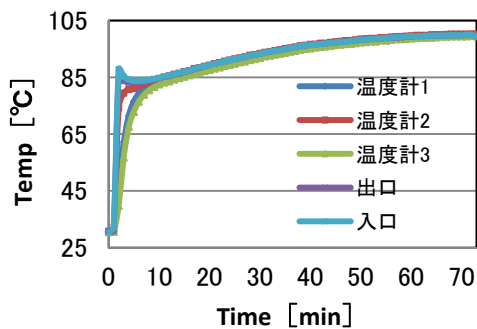


図7 蓄熱過程(温水 15L/min)

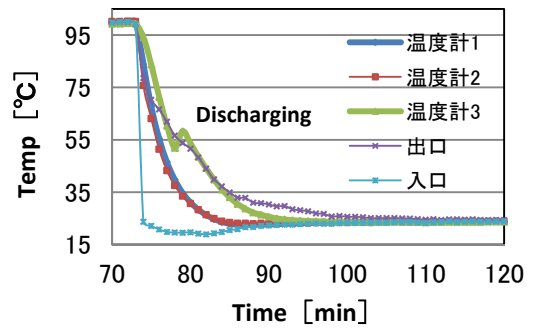


図8 放熱過程(温水 1L/min)

次に媒体を空気とした場合の蓄熱・放熱過程を図9及び図10に示す。

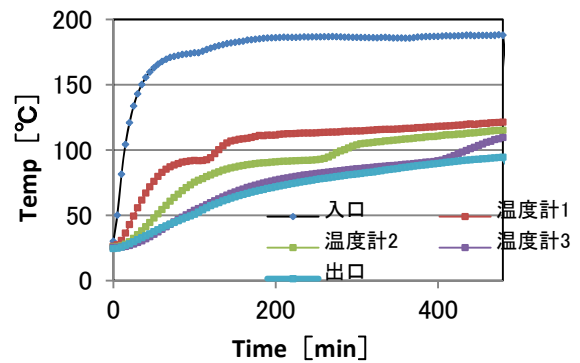


図9 蓄熱過程(熱風 75L/min)

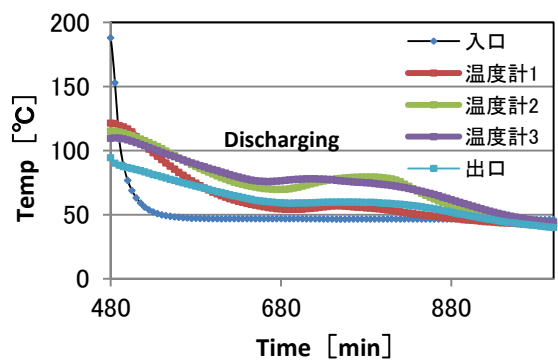


図10 放熱過程(空気 75L/min)

空気の場合、水と比べて総括伝熱係数が低くなるため、蓄熱・放熱時間も長くなった。いずれの場合も凝固し潜熱を放出している（過冷却状態を緩和できる）。

顕熱型蓄熱器(温水タンク  $\Delta T=53.1^{\circ}\text{C}$ とした場合)と比べて、単位体積当たりの蓄熱量は約5.7倍になることが分かった。

## 6. 結言

- (1) 顕熱型蓄熱器(温水タンク)と比較して, 単位体積当たりの蓄熱量は約 5.7 倍となった。
- (2) キシリトールは過冷却の特性を持っており, 衝撃を加えることで任意の温度領域で凝固の反応を開始することが出来る。
- (3) 硫酸カルシウム (CaSO<sub>4</sub>) を添加することにより, 過冷却防止の効果がみられる。

実用化に際し蓄熱・放熱時間等課題は残るものの, 過冷却を緩和し工場排ガスを対象とした蓄熱モジュールの可能性を見いだすことができた。

最後に東北学院大学の星教授及び星研究室の方々のご協力に感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) (財)省エネルギーセンター「工場群の排熱実態調査要約集」

## 抽出・濃縮手法を用いた検出困難物質の分析

阿部 一彦, 赤間 鉄宏, 鈴木 鋭二, 千葉 亮司\*

材料開発・分析技術部, \*企画・事業推進部

ファインセラミックス中の微量元素濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)で測定する際、母材(マトリックス)の妨害により分析精度に影響を及ぼすことがある。そこで、ICP-OESの定量値の精度を高める手法として、測定前に固相抽出法を用いて微量元素の抽出を行った。また微量の揮発性有機化合物(VOC)をガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)で測定する際、従来の前処理法(ヘッドスペース法ーガスタイトシリンジ採取)では検出できない場合も多い。そこで、微量のVOC試料に対応するため、固相マイクロ抽出(SPME)を用いてVOCの抽出を行い、GC/MS測定を試みた。

キーワード: 固相抽出, 固相マイクロ抽出, ICP-OES, GC/MS, VOC

### 1. 緒言

近年、経済・技術のグローバル化の進展、環境保全、健康などの安全・安心への高まりから信頼性の高い計測が不可欠となっている。それに伴い、分析装置の発達も進み、少量の試料で分析ができるようになるにつれて、試料採取操作に起因する誤差が大きくなっている。そのため、高精度の分析を行うにあたり、装置導入前の試料採取及び前処理技術がますます重要になってきている。

当センターにおいては、H24～H25の研究課題「微量分析及び前処理技術の高度化」において、新たに加圧酸分解法を導入することにより、分解に数日を要した試料でも8時間以内で分解することが可能となった。

しかし、県内企業の要望より、新たな課題が浮かび上がっている。例えば、ファインセラミックス中の微量成分を分析する際、母材等の妨害によって目的微量成分の定量精度が下がり、実質的なサービス提供に支障をきたす場合があった。またガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)を用いた有機化合物の分析においても、ヘッドスペース法など従来の前処理では検出できないほど低濃度の分析事例も多い。そこで、定量値の精度を高め、新たな試料に対応するための新たな前処理技術の導入が必要である。

そこで、原料中の微量成分や微量の有機物等、これまでは測定困難であった物質に対し、固相抽出法及び固相マイクロ抽出法(SPME)を導入することで、既設の分析装置の活用を幅を広げ、県内企業から寄せられる微量成分の分析の要望に応え、広くサービス提供する体制を構築することを目的とする。以下、個別に報告する。

### 2. 固相抽出法を用いたICP前処理技術

#### 2.1. 背景

現在、製品中のRoHS対象物質の定量分析や、使用材料の種別特定を目的とした材料中の無機元素定量分析の相談が数多く寄せられている。

無機元素定量分析の方法として、加圧酸分解等で試料を溶液化した後、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)で測定する方法がある。ICP-OESは試料の不均一性によるバラツキが少なく、また溶液中のppbレベルでの測定が可能であるため材料中の微量元素の定量分析に有効である。しかし、マトリックスや添加元素の影響によりバックグラウンドの発光強度が上昇して、測定対象元素本来の発光強度が分からなくなることがある。

こうした問題の対処法の一つとして、測定前に固相抽出処理を実施する方法がある。固相抽出法は、化学結合型シリカ、ポリマーゲルあるいはグラファイトカーボンなどの担体を充填したカラムを用いて、試料中の目的物質の抽出・精製を行う手法であり、医学・薬学・化学工業等の分野に広く応用されている。この固相抽出法を用いて、金属やファインセラミックスに含まれる微量金属元素の定量分析を試みた。

#### 2.2. 純水中23種標準混合溶液の固相抽出

固相抽出技術の習得を目的として、濃度既知の標準溶液について固相抽出処理を行い、抽出前後における濃度を比較し、各元素の抽出率を確認した。

##### 2.2.1. 実験方法

濃度既知の溶液として、23種標準溶液(ICPマルチエレメントスタンダード, メルク社)1000ppmを用いた。23種

の元素はAg, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Znである。この標準溶液を用いて各元素の濃度が0.1ppmである試料溶液を作製した。また、各元素の抽出率とpHの関係を調べるため、pHが1.5, 2.4, 3.4, 4.6の4つの溶液を測定した。

固相抽出剤として、ジーエルサイエンス(株)製の陽イオン交換樹脂であるInertSep MC-1を用いた。その構造を図1に示す。抽出剤は6mlカートリッジに250mg封入されている。この抽出剤を3mol/l 硝酸と純水でコンディショニングを行った後、標準溶液をカートリッジに導入した。純水で洗浄した後、3mol/l 硝酸で溶出作業を行った。固相抽出のフローチャートを図2に示す。

微量元素の定量分析はICP-OES (iCAP-6300, Thermo Scientific)を使用した。検量線溶液は0.5ppm, 1.0ppm, 2.0ppmを使用した。

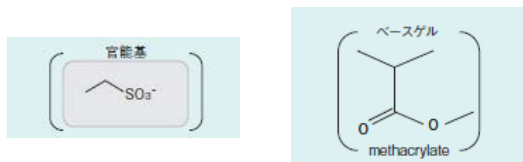


図1 InertSep MC-1の構造<sup>1)</sup>

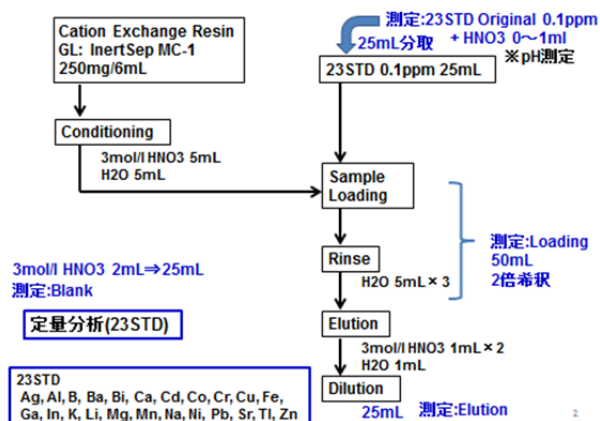


図2 固相抽出処理のフローチャート

## 2.2.2. 実験結果及び考察

固相抽出処理による各元素の抽出率を図3に示す。pHが上がるにつれて抽出率が上昇し、pH3ではほぼ飽和状態になっている。またアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素については、周期表の下にある元素の方が高い回収率を示す。またホウ素(B)の結果から、陰イオンであるホウ酸イオンは陽イオン交換樹脂に吸着しない状態であることが窺える。このように、純水中の主な陽イオン元素について、pHを調整することで高い抽出率が可

能となった。

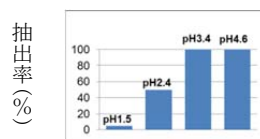


図3 23元素抽出率のpH依存性

## 2.3. 鉄, ニッケル, 銅中に含まれる元素の固相抽出

固相抽出による金属材料中の微量元素定量については山口の例がある<sup>2)</sup>。山口らは、鉄鋼中の不純物元素濃度を定量する際、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)を用いて鉄をマスクングすることで、陽イオン交換樹脂への鉄の吸着を防止することが可能であることを示している。そこで、試料溶液にEDTAを混ぜて固相抽出を実施し、抽出率測定を行った。

### 2.3.1. 実験方法

マトリックス試料として濃度1000ppmのFe, Ni, Cu標準溶液を用いた。いずれもマトリックス濃度100ppm, 23種元素濃度0.1ppmに調整した。その後25ml分取し, EDTAを1.1等量加え, 固相抽出後, ICP-OESで定量した。抽出剤としてInertSep MC-1を用いた。

### 2.3.2. 実験結果及び考察

Fe, Ni, Cuマトリックス溶液の各pHは1.6, 1.9, 1.9と, ほぼ同じ値であった。またFe, Ni及びCuマトリックスの除去率は99.4%, 92.5%, 95.6%であった。

Fe, Ni及びCu中の23元素抽出率を図4に示す。Fe, Ni, Cu中の23元素の抽出率はCoを除き, ほぼ同じ傾向を示している。そのためEDTAとの親和性が同定であると思われる。

2価金属イオンの錯体の生成定数の順序に関するIrving-Williams系列によると, 生成定数の値が最も高くなるのはCu<sup>2+</sup>である。EDTAとの錯形成により, Cuマトリックスの除去率が最も高くなると思われたが, 実際はFeマトリックスの方が高かった。このことから, 溶液中のFe-EDTA錯体の構造がNi, Cuとは異なっている可能性がある。

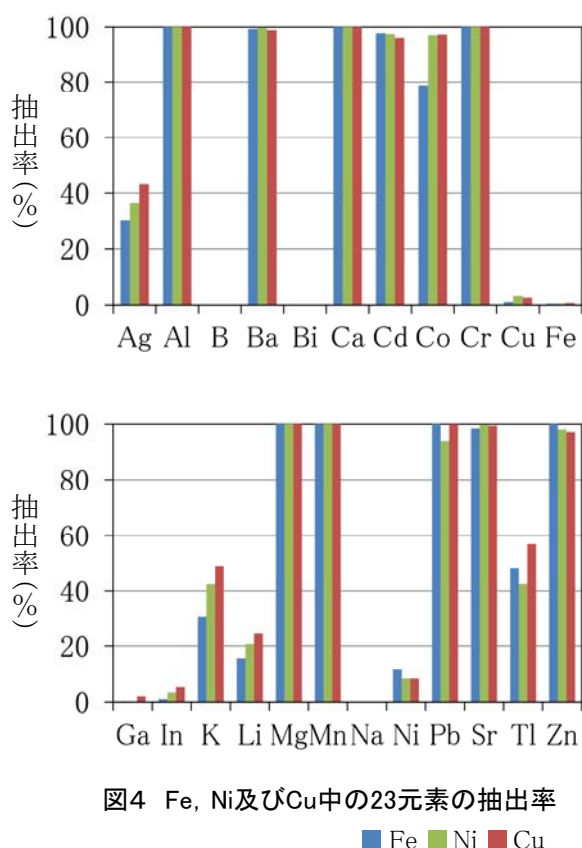


図4 Fe, Ni及びCu中の23元素の抽出率

■ Fe ■ Ni ■ Cu

## 2.4. アルミニウムマトリックス中元素の固相抽出

フッ化水素酸(HF)中のAlは, 低モル濃度の時に陰イ

オン交換樹脂に吸着することが知られている<sup>3)</sup>。この原理を用いて, アルミニウム及びアルミナの固相抽出の際, フッ化水素酸の有無による固相抽出の結果について比較した。

### 2.4.1. アルミニウムに含まれる元素の固相抽出

#### 2.4.1.1. 実験方法

試料として三菱アルミニウム(株)製のAl箔を使用した。Al箔を400mg採取後, (1+1)塩酸5mlを加えて反応させ, 加熱濃縮した後, 純水を加えて加熱し, 5Cのろ紙でろ過した後250mlに定容した。この溶液から10ml分取し, 23元素標準溶液10ppmを5ml採取して加え, 100mlに定容した。

この試料溶液を固相抽出したもの, またフッ化水素酸を加えてアルミニウムマトリックスを陰イオン化させた後に固相抽出したものについて, ICP-OESで定量分析した。抽出剤としてInertSep MC-1を用いた。

#### 2.4.1.2. 実験結果及び考察

測定結果を図5に示す。フッ化水素酸を加えた溶液と加えていない溶液のpHは1及び4であった。フッ化水素酸を加えていない溶液ではAlの除去率が56.8%であるのに対し, フッ化水素酸を加えた溶液ではAlの除去率が99.2%まで向上している。また, 各元素の抽出率も向上している。

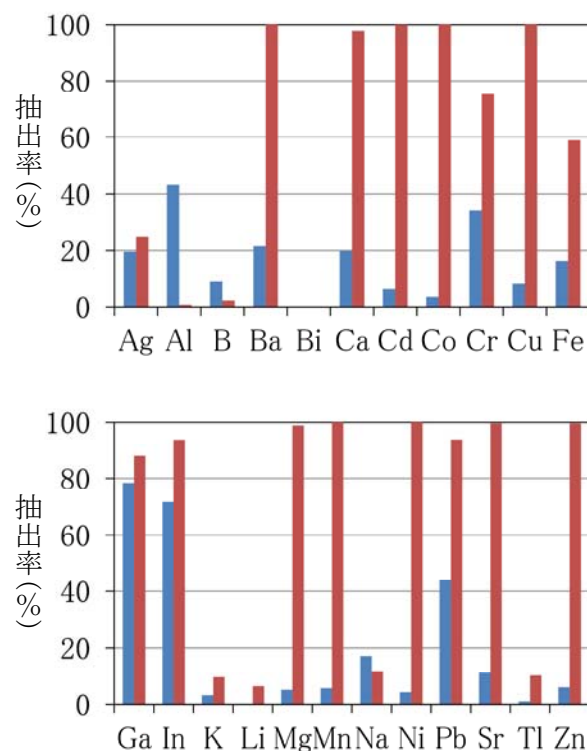


図5 Al箔中の23元素の抽出率

■ HFなし ■ HFあり

## 2.4.2. アルミナ中微量元素の定量分析

### 2.4.2.1. 実験方法

試料として、認証標準物質ファインセラミックス用アルミナ微粉末(低濃度)NMIJ CRM 8006-aを使用した。分解条件はJISに準拠し<sup>4)</sup>、アルミナ590.6mgと硫酸2ml、純水6mlをテフロン容器に入れて密封し、電気炉にて220℃で18hr加熱した。加熱後、純水を加えて100mlに定容した。この試料溶液の原液と、10倍希釈した溶液をICP-OESで定量分析した。さらに、10倍希釈液にフッ化水素酸を添加し、固相抽出してからICP-OESで定量分析した。抽出剤としてInertSep MC-1を用いた。

### 2.4.2.2. 実験結果及び考察

微量元素の定量分析結果を表1に示す。原液及び10倍希釈液のpHは0.4, 1.4であった。原液における濃度は認証値より低い傾向がある。希釈液ではB, Cu, Na以外の11元素について、認証値とのずれは15%以内であった。

10倍希釈液を固相抽出した結果、Alは99.6%除去できたが、認証値とのずれが15%以内である微量元素はCaのみで、固相抽出前よりずれが大きく、フッ化水素酸を用いても抽出率が低い。

今回の結果より、アルミナ中の微量元素については固相抽出を用いなくても濃度を調整することで定量分析が可能である。

表1 アルミナ中の元素の定量分析結果(mg/kg)

元素	抽出前原液	抽出前希釈液	抽出後	認証値
B	0.989	4.701	4.574	0.75
Ba	0.48	0.6	2.878	0.644
Ca	120.1	155.4	177.8	165.5
Cr	2.389	2.658	0.062	3
Cu	0.942	1.198	0.119	0.83
Fe	91.51	111.2	39.24	106
Ga	51.82	54.17	16.73	51.5
Mg	257.6	319.3	232.6	322
Mn	3.547	4.3	3.644	4.32
Na	338.9	317.8	29.42	176
Sr	6.047	8.461	3.386	7.88
Zn	5.778	6.886	4.48	6.96
Ti	15.2	17.4	1.351	19.1

## 2.5. ジルコニア中微量元素の定量分析

最近のファインセラミックスは高純度化が進み、含有不純物元素は微量化している。その一方で、高純度化により、これまで影響のなかった不純物がセラミックスの特性に影響を及ぼすことがある。そのため、不純物元素の濃度を精確に定量する必要がある。そこで、ファイン

セラミックスの一つであるジルコニアについて固相抽出を行い、マトリックス除去によって微量元素を正確に定量できるかどうかの検討を行った。

### 2.5.1. 実験方法

試料として(株)和光製のジルコニア粉末( $ZrO_2+HfO_2$ : 純度99.0%以上)を使用した。分解条件として石塚<sup>5)</sup>の方法に準拠し、500~600mgのジルコニアに(1+1)塩酸2.5ml, (1+1)フッ化水素酸2.5mlをテフロン容器に入れて密封し、電気炉にて160℃で5hr加熱した。分解後、フッ化水素酸を留去させ、純水を加えて100mlに定容した。

(1)試料溶液を分取し、各元素濃度が0.1ppmになるように23種標準溶液を加え、固相抽出後、ICP-OESで定量分析した。

(2)原液の状態で行った時にピークが確認できる元素を調べるため、ICP-OESで測定可能な全元素(65元素, 210波長)について定性分析を行った。その結果から、測定元素としてBa, Ca, Mg, Pb, Znを選び、固相抽出前後の溶液について定量分析を行った。

いずれも抽出剤としてInertSep MC-1を用いた。

### 2.5.2. 実験結果及び考察

(1)固相抽出後に定量分析した結果を図6に示す。23元素中、14元素において抽出率95%以上となった。またジルコニウム及びハフニウムの除去率は99.9%及び99.8%だった。

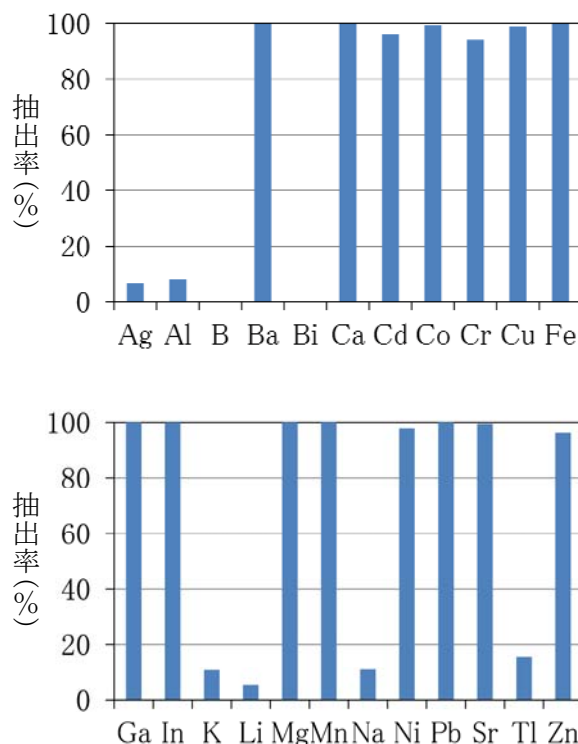


図6 ジルコニア中の23元素の抽出率

(2)測定結果を表2に示す。原液ではBa, Ca, Mgを定量することができなかったが、固相抽出によって定量分析が可能となった。また、Pbについては固相抽出前と固相抽出後の濃度が著しく異なっていた。以上の結果から、今回のジルコニア粉末において、Ba, Ca, Mg, Pbが固相抽出として有効であると思われる。

表2 ジルコニア中の元素の定量分析結果(mg/kg)

元素	抽出前	抽出後
Ba	定量不可	0.80
Ca	定量不可	6.72
Mg	定量不可	1.51
Pb	21.95	4.58
Zn	0.39	0.29

### 2.5.3. ICP-MS定量値との比較

固相抽出法を用いたジルコニア溶液をICP-OESで定量分析し、Ba, Ca, Mg, Pb, Znの定量を行ったが、その結果について検証するため、同じ溶液をICP-OESとICP-MSを用いて定量分析を行った。

試料として(株)和光製のジルコニア粉末( $ZrO_2+HfO_2$ : 純度99.0%以上)を使用した。分解条件として243.3mgのジルコニアに(1+1)塩酸2ml, (1+1)フッ化水素酸2mlをテフロン容器に入れて密封し、電気炉にて160°Cで5hr加熱した。分解後、フッ化水素酸を留去させ、純水を加えて250mlに定容し、固相抽出用とした。また溶液の一部を分取し、内標準元素としてInとScを10ppbになるように添加し、定容してICP-OES及びICP-MS測定用試料とした。ICP-MS測定の際、検量線溶液として4ppb, 10ppb, 20ppb, 40ppbを使用した。抽出剤としてInertSep MC-1を用いた。その結果を表3に示す。

固相抽出処理をすることで、ICP-OESではMg, Zn, Baを、ICP-MSではCa, Znを新たに定量することができた。固相抽出後に行われた定量分析の結果、Zrは99.9%以上除去することができた。微量元素については、ICP-OESとICP-MSでほぼ同じ定量値を示した。またICP-OESで固相抽出前後を比較すると、Pbは固相抽出後、値が大きく低下し、より精度の高い値が得られた。このように、固相抽出を行うことにより、ジルコニア中の微量元素をより正確に定量分析することができた。

表3 ICP-OESとICP-MSの比較(mg/kg)

元素	ICP-OES		ICP-MS	
	抽出前	抽出後	抽出前	抽出後
Mg	---	1.98	---	---
Ca	3.70	5.50	---	1.33
Zn	---	3.04	---	2.87
Ba	---	0.57	0.53	0.67
Pb	37.24	5.70	0.51	1.42

## 3. 固相マイクロ抽出法を用いたGC前処理技術

### 3.1. VOC水溶液

#### 3.1.1. 実験方法

揮発性有機化合物混合標準原液を希釈し、0.1ppmの水溶液を調製し、この溶液1mlをSPME用バイアル瓶(SUPELCO製27136)に入れ、ヘッドスペース固相マイクロ抽出(HS-SPME)法により、溶液中の揮発性有機化合物(VOC)を室温で10分間抽出した。SPMEファイバーとしては、100 $\mu$ mポリジメチルシロキサン(PDMS)を用いた。このSPME抽出物を、ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)を用いて分析した。分析条件を表4に示す。

表4 VOC水溶液のGC/MS分析条件

項目	値
注入口温度	220°C
オープン温度	40°C(5分)-8°C/分-200°C(5分)
カラム	DB-1MS 30m

#### 3.1.2. 実験結果及び考察

0.1ppmVOC水溶液のヘッドスペース-固相マイクロ抽出-ガスクロマトグラフ質量分析(HS-SPME-GC/MS)によるトータルイオンクロマトグラム(TIC)を図7に示す。含有VOCのピークが検出され、0.1ppmという微量のVOCをSPME法により検出できることが確認された。

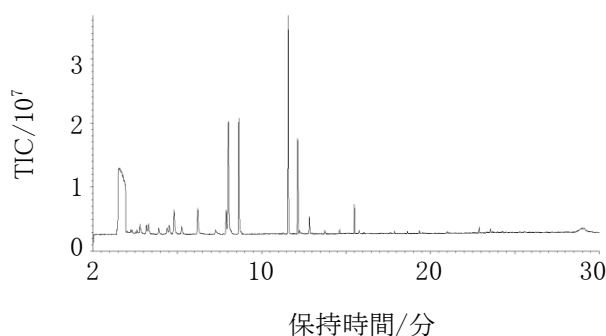


図7 VOC水溶液のHS-SPME-GC/MSにおけるTIC

## 3.2. 樹脂中SVOC

### 3.2.1. 実験方法

SPME用バイアル瓶にポリプロピレン (PP) ペレット 10mgを入れ、200℃に加熱したホットプレート上で、HS-SPME法により、樹脂中のSVOCを10分間抽出した。SPMEファイバーとしては、7  $\mu$  mPDMSを用いた。このSPME抽出物をGC/MSを用いて分析した。分析条件を表5に示す。

表5 ポリプロピレンのGC/MS分析条件

項目	値
注入口温度	250℃
オープン温度	40℃ (5分)-10℃/分-250℃ (5分)
カラム	DB-1MS 30m

また、比較のため、SPME用バイアル瓶にPPペレット 10mgを入れ、200℃のホットプレート上で10分間加熱後、ガスタイトシリンジを用いてヘッドスペースからガスを0.1ml採取し、GC/MSを用いて分析した。分析条件はSPME法の場合(表5)と同じにした。

### 3.2.2. 実験結果及び考察

PPのHS-SPME-GC/MSによるTICを図8に示す。多数のピークが検出され、データベース検索の結果、炭化水素化合物と推定された。ポリプロピレン中の滑剤が検出されたものと考えられる。

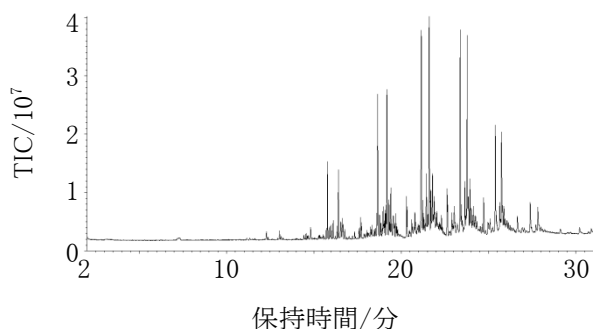


図8 PPのHS-SPME-GC/MSにおけるTIC

PPのHS-SPME-GC/MSのTICとガスタイトシリンジによるHS-GC/MSのTICを同一レベルで比較し、図9に示す。HS-SPME法の方が、ピーク強度が強く検出された。また、保持時間の長い物質まで検出できた。ガスタイトシリンジによる方法では装置に導入できない高沸点成分までも、SPME法によって試料導入できたことによるものと考えられる。

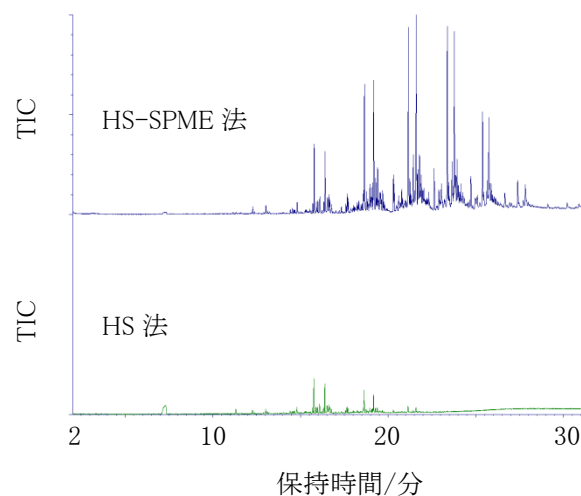


図9 PPのHS-SPME-GC/MSとHS-GC/MSのTIC

## 4. まとめ

製造現場にて問題になっている微量元素及び微量揮発性有機化合物の測定を目的に、固相抽出法によるICP前処理と固相マイクロ抽出法によるGC前処理について検討を行ない、次のような結果を得た。

- (1) 金属、セラミックス中に含まれる微量元素について、陽イオン交換樹脂による固相抽出処理によってマトリックス除去の最適条件を見出した。
- (2) ポリプロピレン中のSVOCについて、PDMSファイバーによる固相マイクロ抽出処理によって、多くのピークを検出することができた。

## 5. 謝辞

本研究を進めるにあたり、宮城大学食産業学部の木村和彦教授よりICP-MS測定について御指導・御協力いただきましたこと、心より感謝を申し上げます。

## 参考文献

- 1) GLサイエンス: 試料前処理・固相抽出用カラム 総合カタログ, p.19
- 2) 山口, 伊藤, 長谷川, 井出, 小林: 鉄と鋼, **90**[1] (2004), p.48-50
- 3) GLサイエンス: 無機分析総合カタログ, p.22
- 4) JIS R9301-3-4(1999), p.3-4
- 5) 石塚, 上叢, 柘植: 分析化学, **34** (1985), p.487-491



## アルミニウム合金の流動性評価に関する研究

内海 宏和, 千代窪 毅, 氏家 博輝  
材料開発・分析技術部

鋳造が難しいとされるAl-Mg系鋳造合金について、品質の安定化や生産性向上の指針を得ることを目的に、流動性に影響を及ぼす因子を検討した。流動性の評価は、垂直吸引式流動性試験機を用い、結晶粒微細化剤の添加量、塗型の膜厚、戻り材の添加量の影響を検討した。その結果、結晶粒微細化剤の添加は、流動性を低下させると考えられるが、その程度は軽微であり、酸化物等の巻き込みの影響の方が大きいことがわかった。塗型の膜厚は、検討した範囲に限られるものの、膜厚が増加するに従い流動性は向上することが示唆された。戻り材の添加は、流動性を低下させると考えられるが、一方で引け量を少なくする効果が認められたことから、製品によって最適な戻り材添加量を設定すべきであることがわかった。これらの検討により、鋳造条件や添加剤が流動性に及ぼす影響が明らかになり、県内鋳造企業のプロセス改善に活用されることが期待される。

キーワード：鋳造、アルミニウム合金、流動性評価、微細化、塗型、戻り材

### 1. 緒言

アルミニウム鋳造合金の一種であるAl-Mg系鋳造合金は優れた耐食性を示し、強度と靱性に優れ、一般的には非熱処理型合金として扱われることから、用途拡大が望まれている。一方で、Al-Mg系鋳造合金は流動性が悪く、鋳造が難しいとされている。そこで、Al-Mg系鋳造合金の流動性に影響を及ぼす因子を定量的に整理することで、品質の安定化や生産性向上の指針を得ることが期待される。本研究では、東北大学で考案され、当センターに導入した垂直吸引式流動性試験機を用いて、鋳造条件や添加材が流動性に及ぼす影響を調べた。具体的には、次の3因子について流動性に及ぼす影響を調べた。

- ①強度特性や鋳造性を改善するとされる結晶粒微細化剤の添加量
  - ②離型、断熱のため金型に塗布される塗型の膜厚
  - ③溶解時に新材と混ぜて使用される戻り材の添加量
- また、鋳造性を示す性質のひとつである引け性に及ぼす戻り材の影響を調べた。

### 2. 実験方法

図1に垂直吸引式流動性評価装置の概要を示す。合金を溶解する電気炉、吸引型を上下動させる電動スライダ、吸引圧を得るための真空ポンプと減圧タンク、吸引型と減圧タンク間の電磁バルブから構成される。溶湯は所定の温度に保持され、減圧タンクの減圧度は-5kPa～-50kPaの間で任意に設定可能である。試験を

スタートすると、吸引型は溶湯に向かって垂直に降下する。吸引型を設定した深さまで溶湯内に浸漬させたら、電磁バルブが開いて溶湯が吸い上げられ、設定時間経過後に吸引型は引き上げられる。これら一連の動作は自動で行われる。

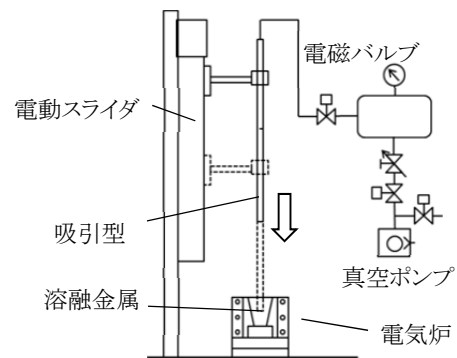


図1 垂直吸引式流動性評価装置の概要

### 2.1 結晶粒微細化剤の添加量の影響

AC7A材に、結晶粒微細化剤としてAl-5%Ti-1%Bを、Ti量が0.2%、0.24%を目標として添加した溶湯と、結晶粒微細化剤を添加しない溶湯を作製した。それぞれの溶湯について、流動長を測定した。溶湯温度は740℃とした。吸引型は外径6mm、内径4mmのステンレス光輝管（SUS304BA）を用いた。吸引圧力は-20kPaとした。流動長は吸引型内に流入し凝固した長さとした。吸い上げたサンプルの下流側先端部について、流動方向に平行な断面の組織を観察した。

## 2.2 塗型の膜厚の影響

吸引型は半割矩形型とした。図2に、半割矩形型の外観及び断面形状を示す。材質はSUS304である。塗型は市販の無機系剤を用いた。矩形型を約200℃に加熱した後、キャビティ部にスプレー塗布した。膜厚は半割型の両方について、ハイトゲージで塗布前後の差を2か所測定し、合計4か所の平均値とした。溶湯材料はAl-Mg-Si系合金であるAC4Aとし、溶湯温度は733℃、吸い上げ圧力は5kPaとした。流動性試験を実施した後、同じ型に再度スプレー塗布して膜厚を変え流動性試験に供した。

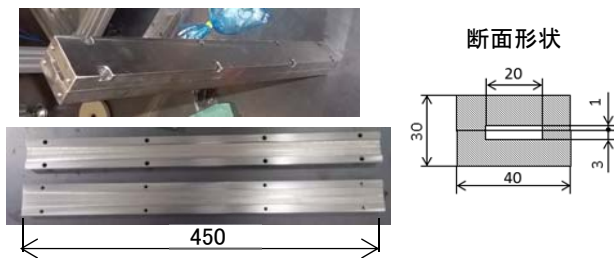


図2 半割矩形型

## 2.3 戻り材の添加量の影響

AC7A新材に対して、鑄造現場において得られた戻り材の比率を0%, 50%, 70%, 100%と変化させた溶湯を作製した。#20黒鉛るつぼに約6.5kgの材料を装填し高周波誘導炉を用いて溶解した。750℃に達した後、フラックス剤で脱滓、アルゴンガスで脱ガス後、10分沈静した。その後、750℃に予熱した小型の#2黒鉛るつぼに溶湯を取り分けて流動長を測定した。吸引型は外径6mm、内径4mmのステンレス光輝管を用い、吸引圧力は20kPa、溶湯温度は720℃とした。得られた流動サンプルについて、示差走査熱量計でDSC曲線を取得した。流動試験後に、図3に示す金型で凝固させた。金型温度は室温で、注湯温度は720℃とした。断面形状変化部の外周における金型との寸法差を、外引け量として比較した。測定はX線CTで得たボクセルデータから形状を抽出した。さらに、各サンプルについて組成分析を実施し、軸方向断面の組織を観察した。

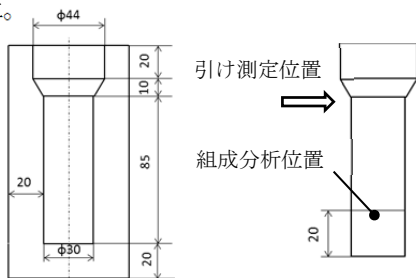


図3 引け性評価用簡易型

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 結晶粒微細化剤の添加量の影響

図4に、Ti含有量と流動長の関係を示す。Tiが増加するに従い、流動性は低下する傾向にあった。Tiの添加は液相線を上昇させることから、過熱度が小さくなったためと考えられる。なお、流動性の低下程度が大きいサンプルは、酸化物の巻き込みが確認された。図5に、微細化剤の添加有無で、流動サンプルのマイクロ組織を比較した結果を示す。微細化剤が添加されない場合は、デンドライド成長に方向性があるのに対し、微細化剤が添加された場合は、核生成によるランダムな結晶成長の様子が認められた。

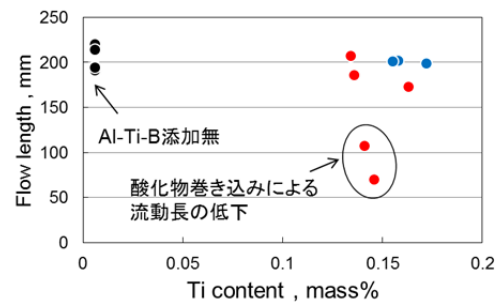


図4 Ti添加量と流動長の関係

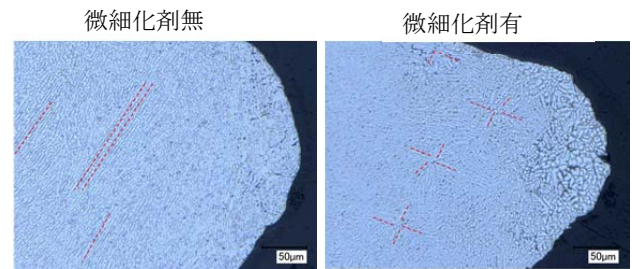


図5 流動サンプルのマイクロ組織 50 μm

### 3.2 塗型の膜厚の影響

図6に、塗型の膜厚と流動長の関係を示す。膜厚の平均値は100 μmから200 μmとなり、その範囲においては、流動長に大きな差は認められなかった。膜厚が増加すると、流路断面の面積が小さくなることから、溶湯の熱容量が減り、凝固しやすくなるものの、断熱性の向上で冷却速度が低下するため、流動長に大きな差が認められなかったものと考えられる。

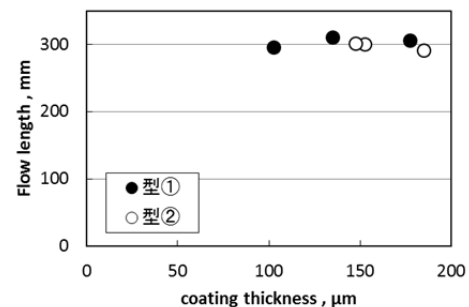


図6 塗型の膜厚と流動長の関係

### 3.3 戻り材の添加量の影響

表1に、作製した各溶湯の溶湯処理後の組成を示す。戻り材が増加すると、Mgが減少し、Siが増加する傾向にあった。図7に、各溶湯の流動長を比較した結果を示す。戻り材が増加すると流動長は減少する傾向にあった。図8に、戻り材の添加有無でDSC曲線を比較した結果を示す。戻り材の比率が増加すると、凝固終了点のピークが明確になり、高温側にシフトする傾向であった。図9に、戻り材の添加有無でマイクロ組織を比較した結果を示す。戻り材の添加量が増えると、 $\alpha$ -Al相の間隙に晶出相が認められた。これは、凝固末期に晶出した共晶相( $Mg_2Si$ またはSi)と推測される。これらのことから、戻り材の比率が増加すると、凝固末期に共晶相が晶出する温度が上昇することで、凝固して流動停止に至るまでの時間が短くなり、流動長が小さくなったと考えられる。

表 1 戻り材の比率と組成 (mass%)

戻り材比率	Si	Mg	Fe	Ti
0%	0.076	4.41	0.118	0.013
50%	0.219	4.23	0.116	0.013
70%	0.276	4.11	0.113	0.014
100%	0.378	4.11	0.123	0.015

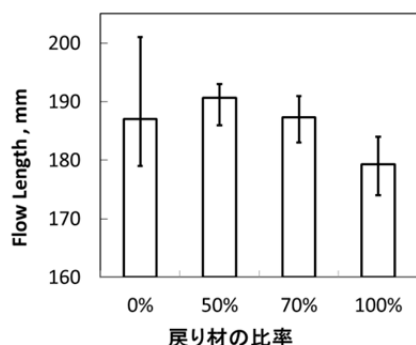


図 7 戻り材の比率と流動長の関係

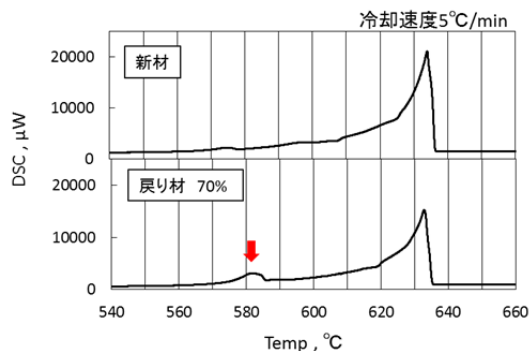


図 8 戻り材の有無による DSC 曲線の変化

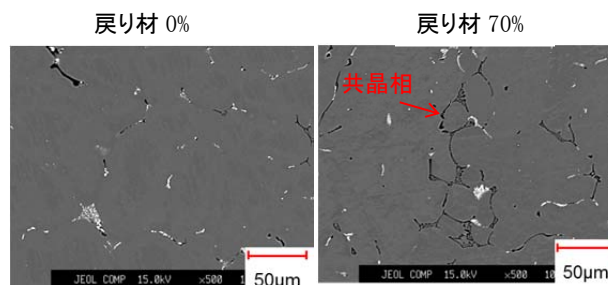


図 9 戻り材の有無によるマイクロ組織 (反射電子像) の変化

図10に、戻り材の比率と外引け量の関係を示す。戻り材を加えることで、外引け量が減少した。図11に、戻り材有無で、X線CTによる断層像を比較した結果を示す。外引け量の大きい戻り材が添加されないサンプルは、内部に引け巣が認められた。これらのことから、戻り材の添加による共晶相の晶出が引け性にも影響を及ぼすことがわかった。

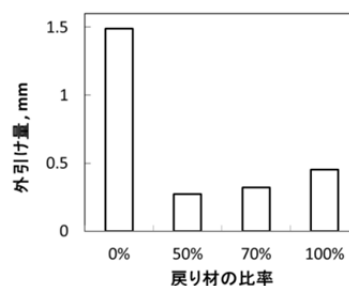


図 10 戻り材の比率と外引け量の関係

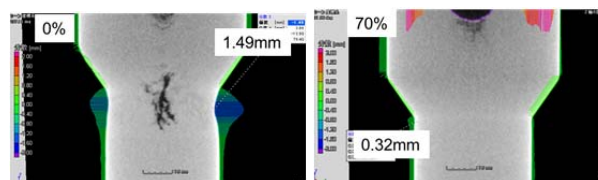


図 11 戻り材有無による CT 断層像の比較

### 4. 結言

本研究により、以下のことが明らかになった。

- (1) 結晶粒微細化剤の添加は流動性を低下させると考えられるが、その程度は軽微であり、酸化物等の巻き込みの影響の方が大きいことがわかった。
- (2) 塗型の膜厚が100  $\mu$ mから200  $\mu$ mの範囲においては、流動長に大きな差は認められなかった。ただし、流路断面積の減少を考慮すると、塗型膜厚の増加は流動性向上に寄与すると考えられる。
- (3) 戻り材の添加量が増加すると、溶湯中に含まれるSi量が増加し、流動性は下がる傾向であった。流動性を考慮すると、戻り材の添加量は少ないことが望ましいが、一方で引けが少なくなる効果があることから、製品によって最適な戻り材添加量を設定すべきである。

## Al-Mg系鋳造合金の鋳造性に及ぼす微量元素の影響に関する調査

内海 宏和, 千代窪 毅, 氏家 博輝  
材料開発・分析技術部

AC7A合金において、戻り材添加量の影響を検討したところ、Si含有量の変動することがわかった。そこで、Si含有量が鋳造性に及ぼす影響を調べるため、Al-4.5mass%Mg合金におけるSi含有量を0.02～1mass%程度に変化させた場合の流動性および簡易金型で凝固させた場合の引け形状を比較した。その結果、微量Siが流動性に与える影響は、不純物として流動性を阻害する影響と、凝固開始点の低下および凝固終了時に生ずる発熱ピークによる流動性を向上させる影響とのバランスにより変化することが示唆された。引け性については、Si含有量が増えると、外引けは小さくなる傾向にあった。これらのことから、Si量の変化は微量であっても流動性や引け性といった鋳造性に影響を与えることがわかった。

キーワード：鋳造, アルミニウム合金, 微量Si, 流動性評価, 戻り材

### 1. 緒言

製造現場では溶湯の原材料として、購入した地金（多くは再生材）に、戻り材と呼ばれる製品と異なる部分を混ぜることが一般的である。戻り材が入ることで、組成の変動や不純物の混入により、流動性や引け性といった鋳造性に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、実際に企業で使用されているAC7Aの戻り材を入手し、新材との比率を変えた場合の流動性と引け性に与える影響を調べたところ、戻り材の比率が高くなるに従い、Siの含有量が増加して流動性が低下し、引け性にも影響を及ぼすことが示唆された<sup>1)</sup>。しかしながら、戻り材の比率を変えた場合のSi量の変化は0.1～0.4mass%程度であること、また他の元素の影響等も考えられることから、本調査では、Al-4.5mass%Mg合金におけるSi含有量を0.02～1mass%程度に変化させ、さらに他の元素の影響を小さくした場合に鋳造性に与える影響を調べることとした。本調査においては、垂直吸引式の流動性評価および簡易金型で凝固させた場合の引け形状の比較により鋳造性を評価した。

### 2. 実験方法

純Al(99.99%), Al-20mass%Mg合金, Al-20mass%Si合金を用いて、Mg量の目標組成を4.5mass%で一定とし、Si量を約1mass%まで変化させた溶湯を5種類作製した。溶解量はそれぞれ1430gとした。溶解は電気加熱炉を用い、5番黒鉛るつぼを使用した。溶湯温度が750℃に達した後、非Na系のフラックスを溶湯重量の0.2wt%添加し、十分攪拌した。その後Arガスで約5分バブリング後、約20分鎮静、除滓して試験に供した。流動性試験は垂直吸引式流動性試験機を用いた。本装置は、溶湯に吸

引型を垂直に浸漬し、所定の圧力で吸い上げ凝固した長さを流動長として評価するものである。吸引型は外径6mm、内径4mm、長さ500mmのステンレス光輝管(SUS304BA)及びキャビティサイズが4mm×20mm、長さ450mmの半割矩形型(SUS304)を用いた。矩形型の合わせ面はアルミテープによりシールし、キャビティ面への塗型は実施しなかった。試験時の吸引型温度は室温とした。ステンレス光輝管(以下、パイプ)を用いた場合の吸引圧力は20kPaとし、吸引型が溶湯に20mm浸漬した後、吸い上げた。矩形型を用いた場合の吸引圧力は7kPaとし、吸引型が溶湯に20mm浸漬した後、吸い上げた。試験時の溶湯温度は680℃、720℃、760℃の3水準とした。流動性試験が終了した後、残った溶湯を簡易金型に注湯した。金型は約360℃に加熱し、注湯直後に余分に入った溶湯を除去した。図1に、垂直吸引式流動性試験機の概要と簡易金型の形状を示す。

各溶湯の凝固開始点と凝固終了温度を調べるため、示差走査熱量計で流動サンプルのDSC曲線を取得した。さらに、溶湯温度720℃における矩形型を用いた流動サンプルの下流側と上流側の板厚方向に垂直な面の断面凝固組織を観察した。

簡易金型に鋳造したサンプルの引け状況をX線CTにて観察した。また、下側から約30mmの位置における中央部の凝固組織を観察した。凝固組織の観察方法は、流動サンプルと同様とした。

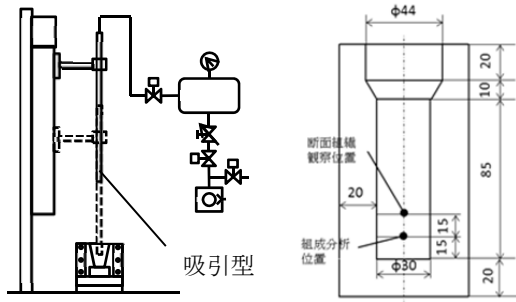


図1 垂直吸引式流動性評価装置と組成、マイクロ組織評価用金型

### 3. 実験結果及び考察

表1に、作成した溶湯の組成を示す。Mg量は4.4～4.7mass%でほぼ一定であり、Si量は0.02～1.13mass%であった。また、Fe量は0.03～0.05mass%で他の元素は微量であった。図2に、吸引型をパイプとした場合のSi量と流動長の関係を示す。Si量が0.5mass%程度まで流動長は小さくなる傾向にあり、それよりSi量を増すと流動長は増加に転じた。図3に、吸引型を矩形とした場合のSi量と流動長の関係を示す。Si量が0.8mass%程度まで流動長は減少する傾向にあり、それよりSi量を増すと流動長は増加に転じた。

図4に、各溶湯における流動サンプルのDSC曲線を比較した結果を示す。Si量が0.02mass%では、凝固終了点は明確でないのに対し、Si量が0.22mass%では約580℃で発熱ピークが認められ、さらにSi量が増加すると、発熱ピークは大きくなり、その発生温度は上昇する傾向にあった。凝固開始点は、Si量が増加するにつれ、下がる傾向にあった。Si量0.02mass%から1.13mass%の変化で、凝固開始点は約3℃低下した。

表1 化学成分 mass%

	Si	Mg	Fe	Ti
A	0.02	4.4	0.03	<0.002
B	0.22	4.5	0.03	<0.002
C	0.54	4.6	0.04	<0.002
D	0.82	4.6	0.04	<0.002
E	1.13	4.7	0.05	<0.002

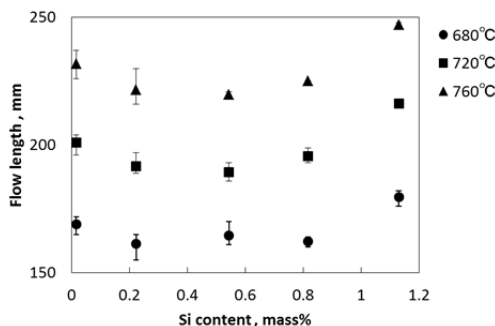


図2 Si含有量と流動長の関係(パイプ)

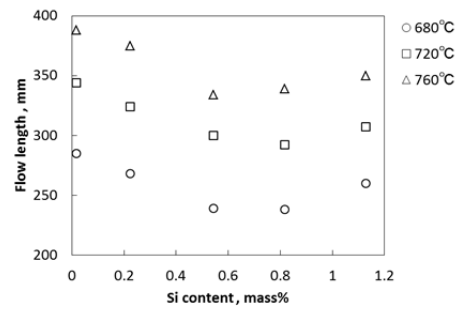


図3 Si含有量と流動長の関係(矩形)

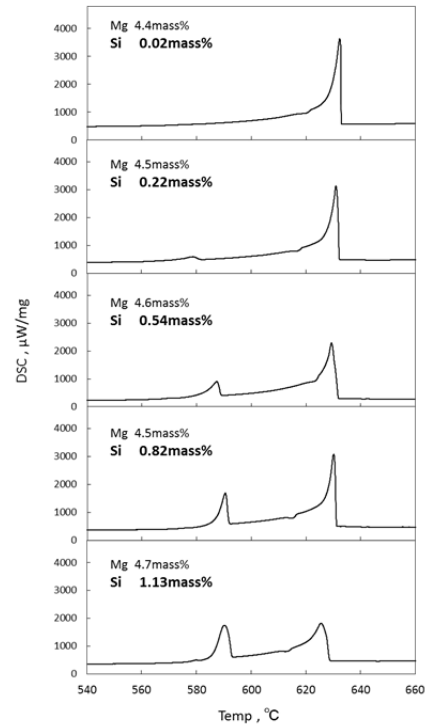


図4 流動サンプルのDSC曲線

表2に、図1に示す金型で铸造したサンプルのX線CTによる断層像を示す。合わせて、金型の開口部に生じた引けの形状を3次的に示した。全ての溶湯において、凝固サンプルの内部に粗大な欠陥は存在しておらず、引けは金型開口部にほぼ集中していた。金型開口部に生じる引けの深さは、Si量が増えるに従い浅くなる傾向にあった。

表2 Si含有量の変化による引け形状の変化

溶湯	A	B	C	D	E
Si	0.02	0.22	0.54	0.82	1.13
X線CT断層像					
開口部引け形状					

図5に、金型で鋳造したサンプルのマイクロ組織とMg, Siの元素マップ結果を示す。Si含有量の影響は、0.5mass%より少ない場合では、MgとSiが主に結晶粒界に晶出することで局部的に濃化しているのに対し、Si含有量がさらに増加すると、Al初晶の周囲に晶出することでMgとSiの分布は全体的に分散される傾向にあった。

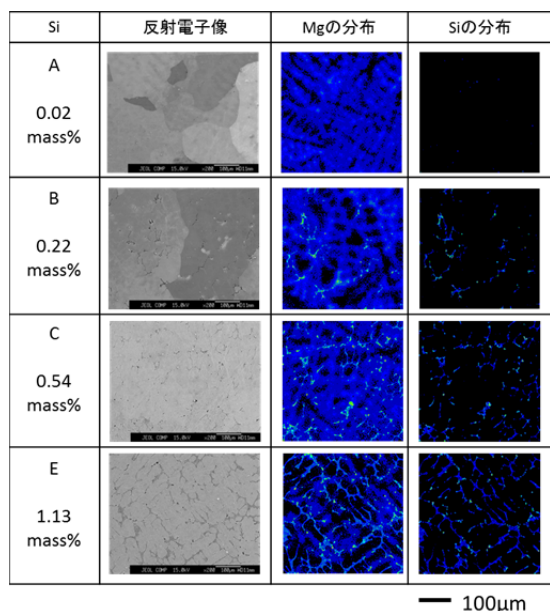


図5 Si含有量とマイクロ組織

#### 4. 考察

Al-4.5mass%Mg合金において、Siが微量添加されると、DSC曲線の凝固終了点付近に発熱ピークが生じた。さらにSi量を増加させると発熱ピークは大きくなる傾向にあった。これは、Si量が増加するに従い凝固が遅れることを示唆することから、流動長が増加すると推測される。これに対して、パイプおよび矩形吸引型による流動性試験の両方で、Si含有量が0.5~0.8mass%付近までは、流動長が減少した。この組成の凝固組織は、MgとSiが局部的に濃化する傾向であった。MgとSiが重なる領域はMg<sub>2</sub>Siや、これらの酸化物が晶出していると考えられる。これらの晶出物は、Si量が0.8mass%程度までは、不純物として流動性を低下させる方向に作用していることが考えられる。これよりもSi量が増えると、凝固終了点付近に生ずる発熱が流動長の増加に寄与していると推測される。なお、Si量の増加による凝固開始点の低下は約3℃と小さいことから、凝固開始温度低下のみで流動長の増加を説明することは難しく、Siの微量な変化が、凝固形態に影響を与えることで流動長が変化していると考えられる。なお、AC7A合金においてSi量が0.35mass%に増加した場合も流動長は低下する傾向であった。

簡易金型による引け性の評価では、Si含有量が増える

に従い、金型開口部に生ずる引けが小さくなる傾向が認められた。内部欠陥がほとんど認められないことから、収縮率が変化していることが示唆されるが、注湯温度の影響も考えられるため、さらなる検討が必要である。

#### 5. 結言

本研究により、以下のことが明らかになった。

- (1) Al-4.5mass%Mg合金において、Si含有量が0.5~0.8mass%までは流動長は減少する傾向であったが、それよりSi含有量が増えると、流動長は増加した。
- (2) Al-4.5mass%Mg合金において、Siが添加されると、凝固終了点付近に発熱ピークが認められた。Si含有量が増加すると、発熱ピークは大きくなり、凝固終了点は高温側にシフトした。
- (3) Al-4.5mass%Mg合金における微量Siが流動性に与える影響は、不純物として流動性を阻害する影響と、凝固開始点の低下および凝固終了時に生ずる発熱ピークによる流動性を向上させる影響とのバランスにより変化することが示唆された。
- (4) Al-4.5mass%Mg合金において、Si含有量が増えると、外引けは小さくなる傾向にあった。
- (5) Al-Mg系鋳造合金において、Si含有量の変化は微量であっても流動性や引け性といった鋳造性に影響を与える。

なお、本研究は平成27年度東北経済産業局自動車軽量化に資するものづくり基盤技術データベース構築事業の補助を受けて実施した。

#### 参考文献

- 1) 内海宏和, 千代窪毅, 大山礼, 岩清水康二, 齋藤壱美: 日本鋳造工学会第167回講演集, (2015), P42

---

平成27年度

宮城県産業技術総合センター研究報告 No.13(2015)

平成28年9月発行

発行

宮城県

(産業技術総合センター)

〒981-3206

宮城県仙台市泉区明通二丁目2番地

TEL 022 - 377 - 8700

FAX 022 - 377 - 8712

---