

平成30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.16

2019年8月発行

宮城県

MIYAGI Prefectural Government

目次

【研究論文】

1 鉄道レールの溶接余盛除去装置の開発 ー第一報 レールの削正用工具と削正条件の実験的検討ー	1
家口 心, 今野 啓輝, 小松 良知, 吉川 穰, 渡邊 洋一, 久田 哲弥	
2 微小形状の全周囲3次元画像計測及びデータ活用に関する研究	5
荒木 武, 太田 晋一, 小泉 協, 今井 和彦, 小野 仁	
3 医療販社との連携による提案型コ・メディカルニーズ製品開発	9
篠塚 慶介, 畠 純子, 伊藤 利憲	
4 金属酸化物多孔質体を応用したガスセンサの開発	13
阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 庭野 道夫	
5 未利用熱活用製品およびシステム開発	17
浦 啓祐, 阿部 一彦, 今野 政憲	
6 水産加工品における機能性油脂の安定化技術実証研究	21
佐藤 信行, 藤原 健, 千葉 友結菜, 伊藤 淑恵, 羽生 幸弘, 櫻井 晃治, 畑中 咲子, 橋本 建哉	
7 仙台味噌における麴等の品質管理技術の確立	27
羽生 幸弘, 小山 誠司, 櫻井 晃治, 畑中 咲子	
8 地域素材の良さを活かした新たな六次加工技術の検討	32
日向 真理子, 畑中 咲子	
9 乳酸菌機能性応用の検討	36
石川 潤一, 有住 和彦	
10 高機能 PDMS のマイクロ成形・離型の検証	41
天本 義己, 阿部 宏之, 小松 迅人	
11 次世代強化繊維の高度利用技術の開発	45
遠藤 崇正, 今野 奈穂, 四戸 大希, 推野 敦子, 佐藤 勲征	
12 セラミックスシンチレータに関する研究開発	49
曾根 宏, 氏家 博輝	

【短報】

1 耐熱合金の精密加工技術開発	53
渡邊 洋一, 家口 心, 吉川 穰, 久田 哲弥	
2 IoTを用いたモノづくり工程管理高度化のための要素技術開発	56
中居 倫夫, 小野 仁, 今井 和彦, 太田 晋一, 小泉 協, 林 正博, 高田 健一, 沼山 崇, 坂下 雅幸, 佐藤 裕高	
3 コアシェル構造を有した機能性ナノ粒子の開発	59
石井 克治	
4 めっきプライマーインクに関する印刷プロセス研究	62
小松 迅人, 高田 健一, 今野 奈穂, 佐藤 勲征	
5 酸化チタンナノチューブ構造による集積化ガスセンサシステムの開発	65
阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 庭野 道夫	
6 断面微細組織の観察・分析技術高度化のための試料作製技術の確立	68
大山 礼, 氏家 博輝	
7 機能性コーティング材料の開発	71
今野 奈穂, 佐藤 勲征	
8 材料表面分析技術の高度化	73
鈴木 鋭二, 宮本 達也, 阿部 一彦	

【ノート】

1 3D3プロジェクトへの取り組み	76
荒木 武, 太田 晋一, 篠塚 慶介, 家口 心, 小野 仁, 和嶋 直, 久田 哲弥, 伊藤 克利	

【研究論文】

【研究論文】

【平成29～令和元年度 受託研究】

鉄道レールの余盛(よもり)除去装置の開発 — 第一報 レールの削正用工具と削正条件の実験的検討 —

家口 心, 今野 啓輝^{*1}, 小松 良知^{*1}, 吉川 穰, 渡邊 洋一, 久田 哲弥
自動車産業支援部
^{*1}大研工業株式会社

新幹線や都市部の在来線では、騒音・振動の低減および列車の乗り心地向上の観点から、レールの継ぎ目を溶接により排除したロングレール軌道が採用されている。レールの溶接工程には、溶接部の余盛を除去し段差を平滑化する削正作業が付随する。この削正作業は一般砥石を搭載したハンドグラインダを用いて人力で行われており、本作業の効率化が課題となっている。そこで本作業の効率化を実現するため、一般砥石に代わる候補工具としてカップ型CBN電着砥石、縦型フライスカッターを設定し、レール削正中の加工力や、削正面における焼けの発生状況、粗さ、残留応力等を指標として各工具の比較検討を行った。検討の結果、フライスカッターがレール削正用工具として高い適正を有することが明らかとなった。

キーワード: 鉄道レール, 削正, 研削, 切削, 加工力, 表面粗さ, 残留応力

1 緒言

新幹線や都市部の在来線では、騒音・振動の低減および列車の乗り心地向上の観点から、レールの継ぎ目を溶接により排除したロングレール軌道が一般的となっている¹⁾²⁾。レールの溶接工程には、溶接部の余盛を除去し段差を平滑化する削正作業が付随する。この削正作業は一般砥石を搭載したハンドグラインダを用いて人力で行われており、本作業の効率化が課題となっている³⁾。そこで本作業の効率化を図るべく、一般砥石に代わる削正用工具の検討を行った。レール削正作業は高温に加熱されたレールの溶接余盛を、クーラントを用いることなく除去加工する必要があり、使用される工具にとって極めて過酷な環境となる。そこで、候補工具としてカップ型のCBN電着砥石、縦型フライスカッターを設定し、レールから切り出した試験片の削正実験を行った。削正中の加工力や、加工面における焼けの発生状況、粗さ、残留応力等を指標として各工具の比較検討を行った。

2 実験方法

2.1 削正工具

表1に実験に使用した工具を示す。実験には#60カップ型一般砥石(以下、WA60と表記)、#30カップ型CBN

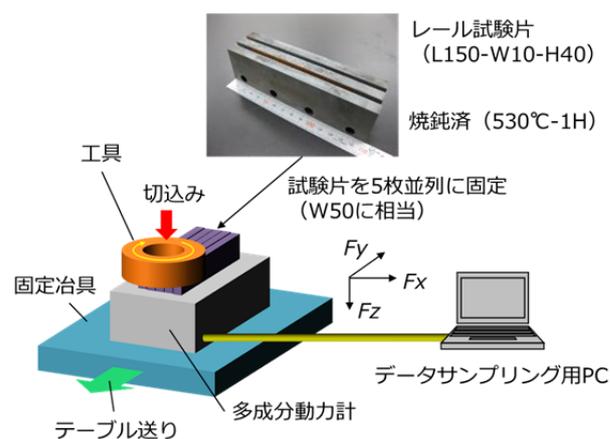


図1 実験装置の模式図

電着砥石(以下、CBN30Pと表記)、縦型フライスカッター(以下、Milling cutterと表記)を使用した。

2.2 実験装置

図1に実験装置の模式図を示す。マシニングセンタ(MB-56VB, オークマ)のテーブル上に多成分動力計(9257B, 日本キスラー)を配置し、その動力計上に60kg普通レール⁴⁾からワイヤ放電加工により切り出した試験片を配置した。試験片の寸法は長さ150mm, 幅10mm, 高さ40mmとし、5枚を並列に並べて固定した。なお、本試験片は応力除去を目的として実験前に焼鈍(530°C, 1時間)を行った⁵⁾。

表1 削正工具

工具種類	略称	仕様, メーカー
#60カップ型一般砥石	WA60	外径100 mm, 内径80 mm, ノリタケカンパニーリミテド
#30カップ型CBN電着砥石	CBN30P	外径108 mm, 内径80 mm, ノリタケカンパニーリミテド
縦型フライスカッター	Milling cutter	外径75 mm, φ12 mm円形チップ, 5枚刃, アレーサー

表2 主な削正条件

項目	条件
試験片材料	60 kg普通レールからの切出し材
試験片寸法	150 mm, 幅10 mm, 高さ40 mm (5枚を並列に配列して使用)
工具回転数	4000 rpm (WA60, CBN30P) 1000 rpm (Milling cutter)
クーラント	なし(乾式)

表3 切込深さと送り速度

条件名称	切込深さ	送り速度	除去速度
単位	(μ m)	(mm/min)	(cm^3/min)
$\Delta 10-F 4000$	10	4000	2
$\Delta 20-F 2000$	20	2000	2
$\Delta 50-F 800$	50	800	2
$\Delta 100-F 400$	100	400	2
$\Delta 200-F 200$	200	200	2
$\Delta 500-F 80$	500	80	2
$\Delta 1000-F 40$	1000	40	2

2.3 実験条件

表2に主な削正条件を示す。各工具の回転数はメーカー推奨値を元に選定した。実際の削正工程と同様にクーラントは使用しなかった。表3に実験した切込深さと送り速度の関係を示す。レール全周における余盛の体積は約60 cm^3 あり、削正工具にはその余盛を30分以内で除去する能力が要求される⁶⁾。このため、2 cm^3/min の除去速度となる複数の切込深さと送り速度の組合せで1方向送りの削正実験を行った。

2.4 削正中のデータ収録

削正中は多成分動力計を用いて三方向の加工力(図1中の F_x , F_y , F_z)を測定した。

削正後の加工面の3箇所において、表面粗さ・形状測定機(フォームタリサーフPGI 1250A, アメテックテラレーホブソン)を用いて平均粗さ(R_a)と最大高さ粗さ(R_z)を測定した。また、ポータブル型X線残留応力測定装置(μ -X360, パルステック工業)を用い、テーブル送り方



CBN30P

Milling cutter

図3 各工具を用いて試験片を削正中の様子

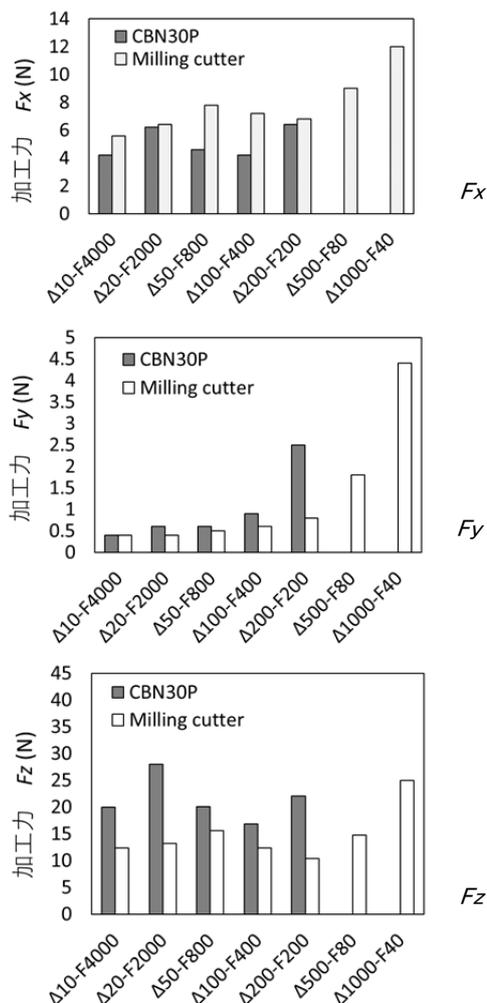


図4 削正中の各方向における加工力

向に対して平行方向と直交方向における残留応力を測定した。

3 実験結果及び考察

3.1 各工具の限界切込深さ

WA60を使用した場合、加工位置設定のための当込みを行った瞬間に、接触界面から白煙が発生した。この時、試験片表面において研削焼けは確認されなかったが、これ以上の切込の付与は危険と判断したため、

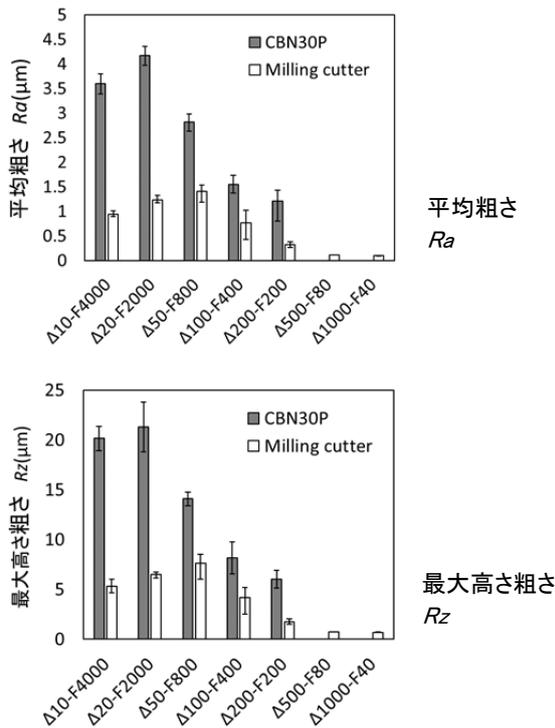


図5 各条件で削正した面の粗さ

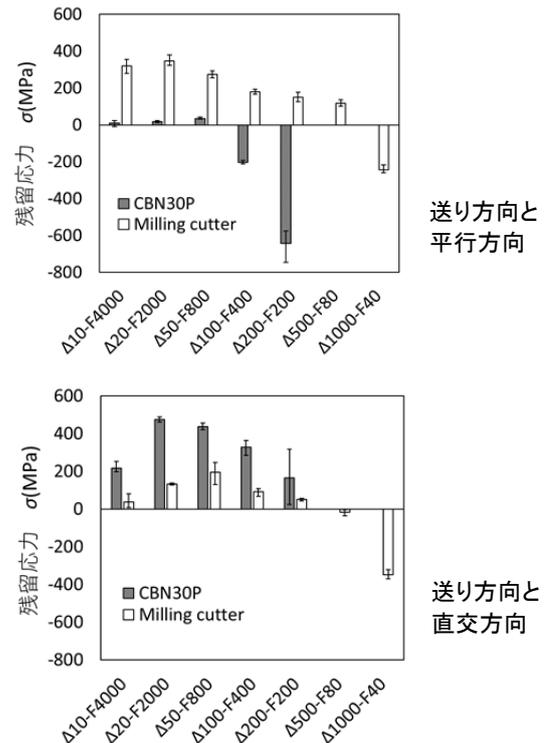


図6 各条件で削正した面の残留応力

WA60を用いた削正実験は中止することとした。

図3にCBN30PとMilling cutterを用いて試験片を削正中の様子を示す。クーラントを使用しなかったため、いずれの工具を使用した場合でも火花が発生した。CBN30Pを用いた場合の方が発生する火花がより顕著であった。

CBN30Pを用いて切込深さ500 μm で試験片を削正した場合、加工面に研削焼けが発生した。本工具については、約200 μm が限界の切込深さであると判断し、500 μm 以上の切込深さでの実験は差し控えた。一方、Milling cutterを用いて削正した場合には、1 mmの切込深さまで焼けの発生は確認されなかった。

3.2 加工力の測定結果

図4に削正中の各方向における加工力 (F_x , F_y , F_z の最大値)を示す。Milling cutterの加工力はCBN30Pと比較して、 F_x に関しては同等かやや大きい傾向があるが、 F_y と F_z に関しては小さい傾向があることが分かる。総合的に判断すると、CBN30Pと比較してMilling cutterの方が小さい加工力でレール削正が可能である。

3.3 削正面粗さの測定結果

図5に各条件で削正した面の粗さを示す。平均粗さ、

最大高さ粗さ共に同様の傾向を示しており、送り速度が小さい程、粗さが小さくなることが分かる。また、CBN30Pと比較して、Milling cutterの方が小さい値を示している。これらの原因は、送り速度が遅い程、また、使用する工具先端半径が大きい程、カスプ(削り残し山部)の高さが小さくなることから説明できる。

3.4 削正面の残留応力

金属材料表面に残留する過度な引張応力は、表層の亀裂を誘発する危険性があるため、列車の通過に伴う繰返し荷重が付与される鉄道レールにとっても極力抑制するべきである⁷⁾⁸⁾。

図6に、テーブル送り方向に対して平行方向と直交方向における削正面の残留応力を示す。両図において、プラスの残留応力は引張、マイナスの残留応力は圧縮となる。両図から、工具痕に対して平行方向と直交方向共に、切込深さが大きい(送り速度が小さい)程、残留応力が小さくなる傾向があることが分かる。また、残留応力の値は、送り方向に対して平行方向ではCBN30Pによる加工面の方が大きく、直交方向ではMilling cutterによる加工面の方が大きい。特に、CBN30Pを用いて高い送り速度で削正した場合には、平行方向で400 MPaを超過する過大な引張残留応力が検出されるため、この条件での削正は避けた方が良い。

表4 各条件での削正試験結果

工具種類	切込 深さ	順位	送り 速度	順位	X方向 加工力	順位	Y方向 加工力	順位	Z方向 加工力	順位	平行方向 残留応力	順位	直行方向 残留応力	順位	平均 粗さ	順位	最大高 さ粗さ	順位	順位 合計	総合 順位
		重み		重み		重み		重み		重み		重み		重み		重み		重み		
		0		2		2		0.5		2		1		1		1		1		
	Δ		F		F_x		F_y		F_z		σ_{θ}		σ_v		R_a		R_z			
	単位	μm	番	mm/min	番	N	番	N	番	N	番	MPa	番	MPa	番	μm	番	μm	番	番
CBN30P	10	1	4000	11	4.2	1	0.4	1	20.0	8	197	9	-8	4	3.6	11	20.2	11	76	9
CBN30P	20	3	2000	9	6.2	5	0.6	5	28.0	12	461	12	13	5	4.2	12	21.3	12	96	12
CBN30P	50	5	800	7	4.6	3	0.6	5	20.1	9	421	11	32	6	2.8	10	14.1	10	78	10
CBN30P	100	7	400	5	4.2	1	0.9	9	16.8	7	284	10	-212	3	1.5	9	8.2	9	62	7
CBN30P	200	9	200	3	6.4	6	2.5	11	22.0	10	23	4	-746	1	1.2	6	6.0	6	61	6
Milling cutter	10	1	4000	11	5.6	4	0.4	1	12.4	2	7	3	280	11	0.9	5	5.3	5	59	4
Milling cutter	20	3	2000	9	6.4	6	0.4	3	13.2	4	127	7	323	12	1.2	7	6.5	7	73	8
Milling cutter	50	5	800	7	7.8	10	0.5	4	15.6	6	130	8	254	10	1.4	8	7.6	8	82	11
Milling cutter	100	7	400	5	7.2	9	0.6	5	12.4	2	66	6	166	9	0.8	4	4.2	4	58	3
Milling cutter	200	9	200	3	6.8	8	0.8	8	10.4	1	43	5	125	8	0.3	3	1.7	3	47	1
Milling cutter	500	11	80	2	9.0	11	1.8	10	14.8	5	-36	2	100	7	0.1	2	0.7	2	54	2
Milling cutter	1000	12	40	1	12.0	12	4.4	12	25.0	11	-371	1	-260	2	0.1	1	0.7	1	59	5

4 実験結果の総合評価

各条件における実験の集計結果を表4に示す。評価項目毎に順位付けを行い、その順位に対して評価項目の重要度を考慮した重み付け係数を乗算した。各評価項目の重み付け係数は、送り速度については工具送り方向反転時における反力の増大に大きく影響するため「2」、X方向とZ方向の加工力についても、絶対値が大きく装置剛性に影響するため「2」、Y方向の加工力は絶対値が相対的に小さいため「0.5」とした。残留応力と粗さについては全て「1」とした。実験条件毎に各評価項目の順位に重み付け係数を乗算した値を合計し、合計値の小さい条件から順に順位付けを行った。その結果、順位の上位5位までを工具としてMilling cutterを使用した条件が占有した。このことからCBN30Pと比較してMilling cutterの方が比較的小さい加工力での加工が可能であると共に、加工面の粗さや残留応力も小さく抑えられることから、レール削正工具として優位性があることが分かった。

5 結言

レール削正時に使用する工具と加工条件の最適化を目的とし、カップ型の#60一般砥石(WA60)、#30CBN電着砥石(CBN30P)、及び縦型フライスカッター(Milling cutter)を用いてレールから切り出した試験片の削正試験を試みた。その結果、以下に示す知見が得られた。

- (1) CBN30Pでは200 μm の切込深さまでのレール削正が可能である。500 μm の切込深さでは研削焼けが発生する。
- (2) Milling cutterでは1 mmの切込深さでのレール削

正が可能である。

- (3) CBN30Pと比較してMilling cutterの方が、小さい加工力によって、加工面粗さが小さく、残留応力も小さいレール削正が可能である。

謝辞

本研究は平成30年度中小企業経営支援等対策費補助金(戦略的基盤技術高度化支援事業)「鉄道レールの溶接余盛除去装置の開発」の一環で実施されたものである。

参考文献

- 1) 山本隆一:レールの溶接, 日本溶接学会誌, **81**, **8**, (2012), p.641-649.
- 2) 才田健二ほか:レールの溶接技術の動向と今後の展開, 新日鉄住金技報, **395**, (2013), p.85-94.
- 3) 齋藤優輝ほか:レール溶接仕上用機械の開発, JR EAST Technical Review, **39**, (2012), p.67-70.
- 4) JIS E1101, (2001).
- 5) 浦島親行ほか:残留応力制御熱処理レールの開発, までりあ, **33**, **4**, (1994), p.432-434.
- 6) 佐竹宣章ほか:CBN砥石による鉄道レールの乾式研削特性—第1報:乾式研削の可能性試験—, 2015年度砥粒加工学会学術講演会講演論文集, (2015), p.93-98.
- 7) 名村 明ほか:レールの亀裂進展を予測する, Railway Research Review **72**, (2015), p.20-23.
- 8) S. TAKAHASHI, et al.: RESIDUAL STRESS EVALUATION OF RAILWAY RAILS, JCPDS-ICDD, (2009), p.240-247.

【研究論文】

【平成29～30年度 県単研究】

微小形状の全周囲3次元画像計測及びデータ活用に関する研究

荒木 武, 太田 晋一, 小泉 協, 今井 和彦, 小野 仁
機械電子情報技術部

現在, ものづくりの開発現場・生産現場では, 3次元画像計測が普及してきている。しかしながら, 微小形状の3次元画像計測は, 現状, 1方向から計測した3次元画像計測, いわゆる2.5次元が主流であり, 全周囲の3次元画像計測には, 対応できていない。そこで, 本研究では, 全周囲の3次元画像計測データを生成する方法, 及び, それらのデータの活用方法についての検討を行った。

前者については, 微小形状を複数方向から計測し, 位置合わせすることにより, 全周囲の3次元形状データを生成する方法の検討を行い, 16方向計測時に $\pm 20 \mu\text{m}$ 程度の測定精度が得られることを確認した。後者については, 微小金属部品を題材として形状検査や曲面データ生成への活用例を示した。

キーワード: 3次元画像処理, 3次元画像計測, 3次元点群処理

1 緒言

近年, 3次元デジタイザ等の高精度化・低価格化が進み, ものづくりの開発現場・生産現場では, 3次元画像計測が普及してきている。当センターでは, 平成21年に3次元デジタイザを導入し, 県内モノづくり企業への技術支援に活用している¹⁾。

しかしながら, 微小形状の3次元画像計測は, 現状, 1方向から計測した3次元画像計測, いわゆる2.5次元が主流であり, 全周囲の3次元画像計測には対応できていない。そこで本研究では, 微小形状を複数方向から計測し, 位置合わせすることにより, 全周囲の3次元形状データを生成する方法の検討及び精度の検証を行った。更に, 同方法で測定した微小金属部品を題材に, 形状検査や曲面データ生成への活用例を示した。

2 微小形状の全周囲3次元画像計測手法の検討

2.1 3次元画像計測方法

微小形状の3次元計測には, ワンショット測定顕微鏡 VR-3200(キーエンス社製)を用いた。図1に, 測定機の外観を示す。ワンショット測定顕微鏡は, パターン投影方式²⁾により3次元形状を測定することができる装置である。1回の最大測定範囲は, 横24mm×縦18mm×高さ10mmである。測定精度は, 幅 $\pm 5 \mu\text{m}$, 高さ $\pm 3 \mu\text{m}$ である。

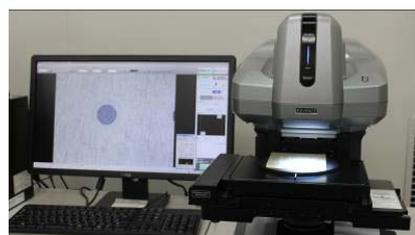


図1 測定機の外観

2.2 全周囲3次元形状データの生成方法

複数方向から計測した3次元画像データを合成して3次元形状データを生成するための基礎検討として, 12方向から3次元画像計測を行い, それらのデータに対して, フィルタ処理, 位置合わせ, 合成処理などを行うことで, 全周囲の3次元形状データを生成する方法について実験を行った。

図2に, ワンショット測定顕微鏡を用いて, 12方向から撮影した3次元画像データを示す。測定物は, 寸法が約 $15 \times 7 \times 8\text{mm}$ の小型の樹脂成形品である。



図2 12方向からの3次元画像計測データ

12方向からの3次元画像計測データに対して、3次元点群データから法線方向を考慮したメッシュ計算、床面除去、孤立点、不連続点のノイズ除去のフィルタ処理を行った。図3にフィルタ処理のプロセスを、図4にフィルタ処理の適用結果を示す。

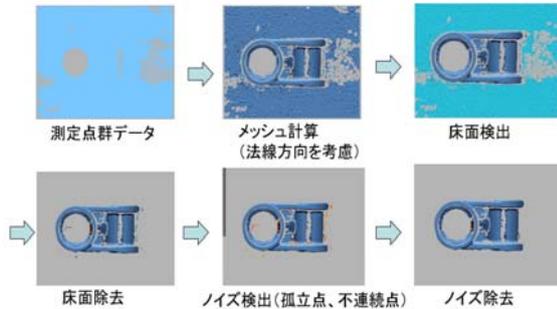


図3 フィルタ処理のプロセス

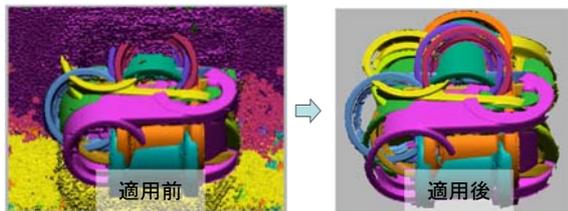


図4 フィルタ処理の適用結果

次に、最小二乗法で全体の誤差が最小になるベストフィット手法により位置合わせを行った。図5に示すように、位置合わせの際には、位置合わせのための基準データの選択により、成功するケースと失敗するケースがあった。位置合わせのための基準データには、多くの向きの面が含まれている測定データを選択することが重要であることが分かった。図6に、位置合わせ後のデータに対して、合成処理を適用した結果を示す。



図5 位置合わせで成功するケースと失敗するケース

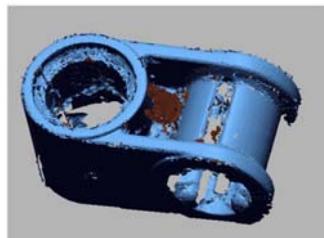


図6 合成処理後の結果

2.3 測定精度の検証

最初に、1方向から撮影した3次元画像計測データの測定精度について検証を行った。セラミックス製ブロックゲージBM3-32-3 (ミツトヨ社製) から標準寸法が3,6,10mmの3種類を選び、図7に示すように平面上に密着させた状態で真上から3次元画像計測を行い、各ブロックゲージ表面と密着面との間の投影距離(5点平均値)を求めた。図8がその結果であり、測定機の仕様である高さ精度 $\pm 3 \mu\text{m}$ を満たすことを確認した。

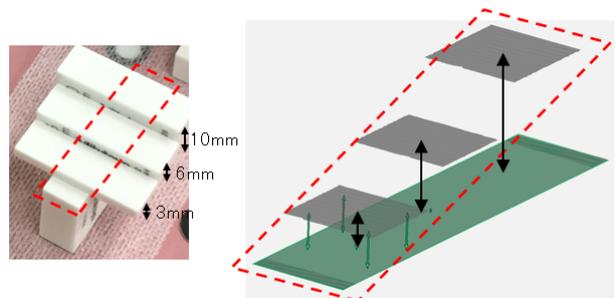


図7 1方向からの測定精度評価方法

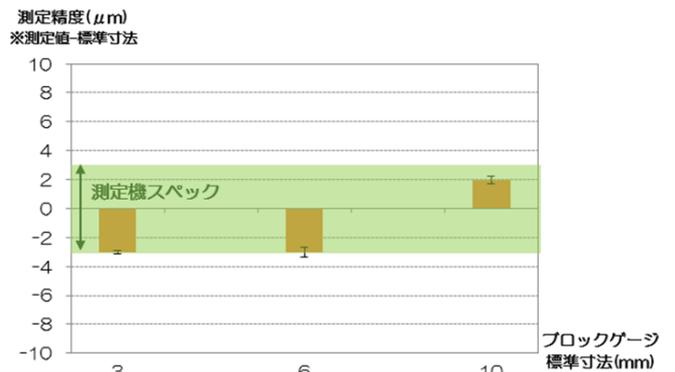


図8 1方向からの測定精度評価結果

次に、図9に示すように、これらのブロックゲージを片半球側の複数方向から撮影して、前節で述べた処理を適用して全周囲の3次元形状データを生成し、その精度を評価した。

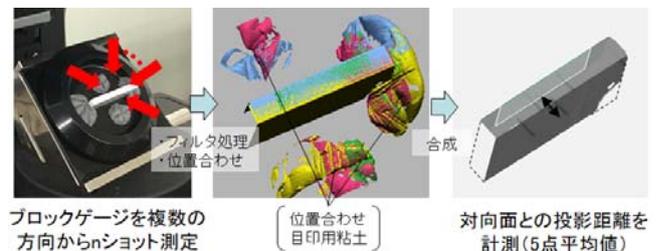


図9 複数方向からの測定精度評価方法

結果、図10のとおり、撮影する方向の数(横軸)が増えるほど測定精度も向上する傾向があるが、これは隣り合う測定領域間で重複する形状データの割合が増える

ために位置合わせの信頼性が増し、更に平均化により誤差の影響も低減するためと思われる。16方向測定時(=全球で32方向に相当)には $\pm 20 \mu\text{m}$ 以内の精度が得られることを確認した。ただし、これはあくまで目安であり、実際は測定物の形状に依存する点には注意が必要である。

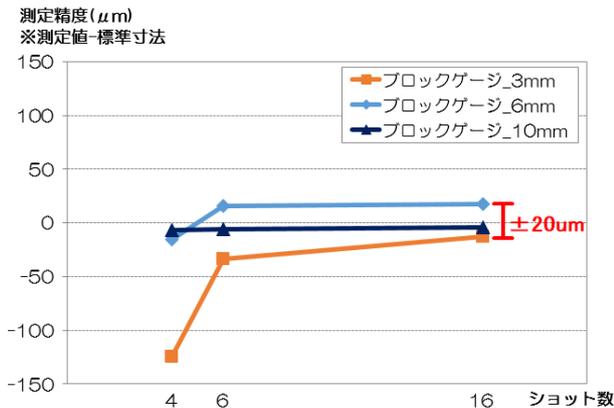


図 10 撮影方向数と測定精度の関係

3 微小全周囲3次元画像データの活用技術の検討

3.1 形状検査への活用

10mm以下の微小かつ精密な工業用部品として、スマートフォン用コネクタ部品を測定し形状検査へ活用した事例を紹介する。同部品は部分的に光沢面があるため、白色スプレーを事前に塗布した上で、前章の方法で、半球側の16方向から測定しフィルタ処理および位置合わせを適用し、合成した結果を図11に示す。

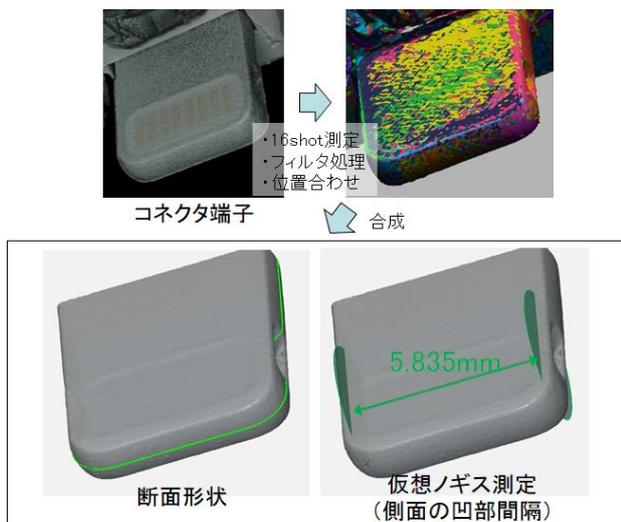


図 11 コネクタ部品の形状検査

外観写真通りの綺麗な全周囲3次元形状データが生成できており、そのメリットとして、左図のようにコネクタ上

側と下側それぞれの平面で挟まれた中間面での断面形状が取得できるほか、右図のように仮想ノギスを用いて側面の凹部間隔を実体の内側から計測することもできる(検査ソフトウェアとしてGOM社のGOM Inspectを使用)。生産ラインでの合否判定や品質管理、不具合解析などへの応用が期待される。

3.2 曲面データ生成への活用

測定された3次元形状データは点(正確にはポリゴン)の集合体としてのSTLデータであり、これをCAD図面のように曲面データとして生成(リバースエンジニアリング)することができれば、そのデータを基に新規デザインを作成したり、CAEに活用したり、幅広い用途が見込める。

ここで、自由曲面を含まない単純で幾何学的な形状の場合は、ノギスで測定して新規に図面を作成した方が効率的な場合もあるが、自由曲面が多い形状の場合は、測定した3次元形状データを基に曲面データを生成する方法が有効となる。この作業は、専用ソフトウェアである程度自動的に実施することができるが、汎用的な機能のため、設計者の意図する図面生成を望む場合は、手動での作業も必要となる³⁾。

10mm以下の微小かつ精密で自由曲面が多い金属部品として、バッジを測定し曲面データ生成に活用した事例を紹介する。今回、曲面生成精度として、測定精度と同じレベルの $\pm 20 \mu\text{m}$ を目標とした。前節同様、サンプルに白色スプレーを塗布した上で、32方向(=半球側の16方向×表裏2面)から測定しフィルタ処理および位置合わせを適用し、合成・座標変換した結果を図12に示す。

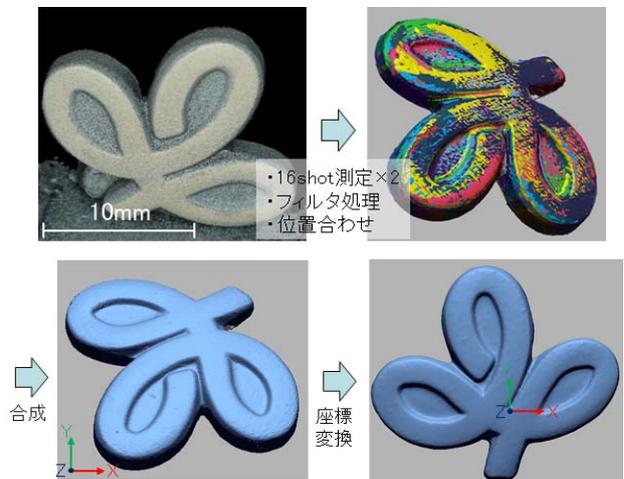
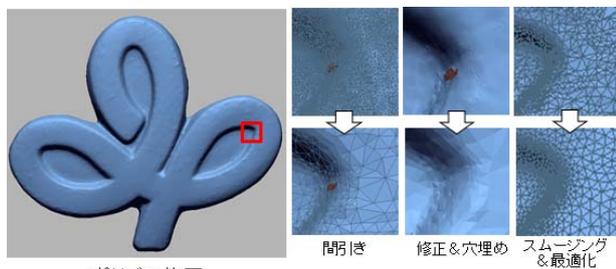


図 12 バッジの曲面データ生成(その1)

この段階では、測定データはポリゴンの集合体であり、これを整えて綺麗にしておく、後の曲面データ生成作業が捗る。図13の通り、間引きによって曲率の低い部分はデータ密度を粗くして軽量化し、微小な穴などは修正し、スムージングを適用し更にポリゴンの三角形が均一になるように最適化する。



ポリゴン修正
図 13 バッジの曲面データ生成(その2)

ここまでの下処理を実施した後、いよいよ曲面データ生成作業に入る。図14の通り、最初に3次元形状の曲率に応じて領域分割を行い、最外周の輪郭を抽出し幾何形状でフィッティングしてから押し出して立体化する。その立体形状を、表面(“み”の文字部分)にフィッティングした曲面でカットし、以降同様に細かい部分についても輪郭抽出&カット・面取り・フィレットを駆使して形状を削り出していく。生成した形状は、元の測定STLデータと比較してカラーマップ検査を実施し、精度の足りない部分を微調整していく。

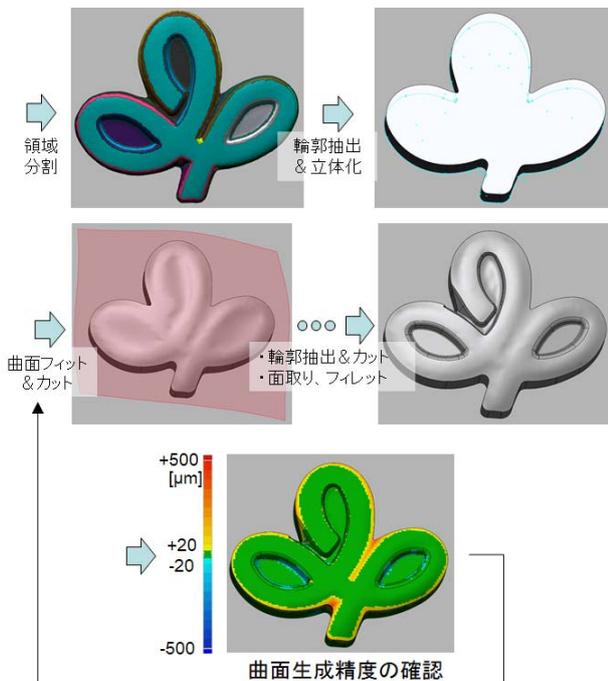


図 14 バッジの曲面データ生成(その3)

最終的に完成した曲面データおよび曲面生成精度評価結果を図15に示す。裏面はバッジのピン止め部分であり、元々の形状が幾何形状から少し歪んでしまっているため生成した曲面との差異が一部発生しているが、それ以外の部分ではほとんどの領域で目標とした $\pm 20 \mu\text{m}$ の精度を達成することが出来た。

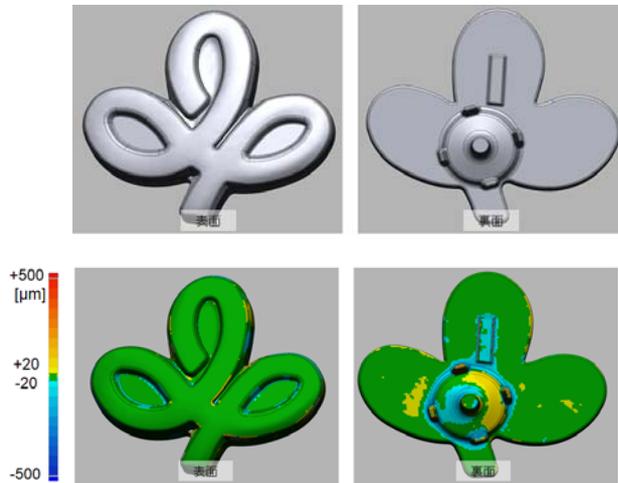


図 15 バッジの曲面データ生成(その4)

4 結言

微小形状を複数方向から計測し、位置合わせすることにより、全周囲の3次元形状データを生成する方法の検討及び精度の検証を行った。更に、同方法で測定した微小金属部品を題材に、形状検査や曲面データ生成への活用例を示した。

3次元画像計測とデータ活用に関する宮城県内のものづくり企業からのニーズは年々増加している。本研究により得た知見やノウハウを、迅速に実際の県内企業に対する技術支援に活用することで、ものづくりの開発現場・生産現場での生産性向上や不具合低減に寄与したい。

参考文献

- 1) 太田 晋一：“3Dデジタイザの概要(解説記事)”，(公社) 鑄造工学会東北支部 会報2017.3 第52号，2017.
- 2) 吉澤 徹：「最新 光三次元計測」，2007.
- 3) 太田 晋一ほか：“ものづくり現場での生産性向上ニーズに対応した3次元画像処理技術の開発”，平成28年度 宮城県産業技術総合センター研究報告 No.14，2016.
https://www.mit.pref.miyagi.jp/kenkyu/Report_No_14.pdf

【研究論文】

【平成29～30年度 県単研究】

医療販社との連携による提案型コ・メディカル製品開発

篠塚 慶介, 畠 純子*, 伊藤 利憲

企画・事業推進部

(*現 自動車産業振興室)

少子高齢化に伴う医療・福祉問題は世界中の先進国で抱える大きな問題の一つである。日本においても、国民が負担する医療費は増加傾向にあり、それに合わせて医療産業市場が拡大している。経済産業省は、このような社会的背景を元に、医療や介護、福祉を取り巻く産業を「ヘルスケア産業」とし¹⁾、各自治体に対して医療産業への支援活動を促す施策を出している²⁾。

宮城県においても、医療産業を重点市場のひとつとして位置づけ、県内企業の市場参入を支援している。その一つとして、平成25年より薬事法に抵触しない範囲での医療現場ニーズ(コ・メディカルニーズ)を収集し、県内企業への情報提供と製品開発支援を行ってきたが、医療機関へのコンタクトや、医療現場における確度の高いニーズ選別をはじめ、開発後の販路開拓に問題を抱えていた。

そこで本研究では、医療現場・市場を熟知している県内の医療販社と連携することにより、医療機関とのタイムリーな情報交換、的確なニーズの分析、出口を明確にした製品開発に取り組むものである。

キーワード: コ・メディカル, 医療現場ニーズ, 医療販社

1 緒言

宮城県やみやぎ高度電子機械産業振興協議会(高度電子機械市場における取引の創出・拡大を目指す県内企業を会員とした団体³⁾)。以下、「高電協」と略記)でも、県内中小企業の医療関連産業参入を支援するために様々な取り組みを続けている。

これらの支援は、医療現場のリアルニーズ収集と情報提供、調査・開発に関わる助成をはじめとして、医療セミナーの開催など多岐にわたり、いくつかの県内会員企業では医療関連市場に新たな製品を投入するなど、一定の成果を挙げてきた。

その一方で、医療機関や医療従事者(医師、看護師、臨床工学技士等)と接触し、情報交換する機会の著しい不足や、ニーズ分析の難しさ、販路開拓の面などで大きな障壁があり、県内企業の多くが容易に医療関連産業に参入できていないという現状がある。

本研究では、医療現場や医療関連市場を熟知している県内医療販社と連携した製品開発を実践し、県内中小企業の医療関連産業参入を強く後押しするものである。医療販社と連携することで、企業単独では接触しにくい医療機関と密な情報交換

を行い、的確にニーズを分析すると共に、出口が明確な製品開発に取り組んだ。

2 研究の実施体制

図1に本研究の実施体制を示す。医療販社、県内企業、高電協と宮城県産業技術総合センター(以下、「当センター」と略記)にて構成され、県内の医療機関から提供されたニーズを基に新たな製品開発を目指す。

医療販社はニーズの分析や市場性の確認、医療機関との窓口としての役割を担う。高電協と当センターから情報収集や、技術向上の面で支援を受けながら、県内企業が製品化に取り組んだ。

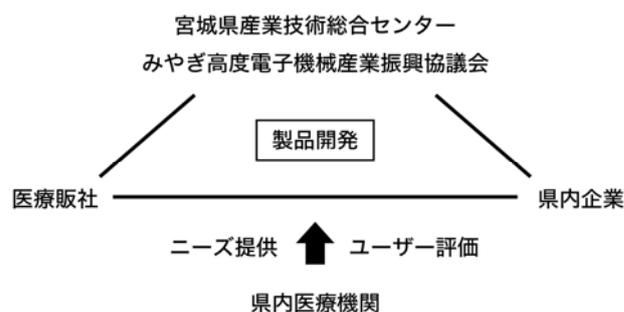


図1 研究の実施体制

3 ニーズ収集とニーズのマッチングについて

医療販社と共に県内医療機関を訪問し、医療従事者からのニーズ収集を実施した。より精度が高い情報を収集するため、実際の医療現場における確認・調査も同時に行った。ニーズの収集には専用のニーズ調査シートを活用することで効率的に実施することができた。

また、収集したニーズのマッチングには医療市場への参入を目指す企業への聞き取り調査から制作した、医療製品開発に関する企業技術シート(図2)を活用した。本シートには、企業の基礎的な情報だけではなく、開発体制(開発の担当者や人数、コ・メディカル製品の開発経験の有無など)や医療市場における販路の有無など、医療製品開発に特化した企業情報が詳細に記録されている。本シートにより、ニーズのマッチングが適切に行え、且つ、マッチング企業への支援すべきポイントが明確になった。

企業情報	企業名			
	所在地			
	業種	<input type="checkbox"/> 機械加工 <input type="checkbox"/> 電子部品・実装 <input type="checkbox"/> 樹脂加工・樹脂成形 <input type="checkbox"/> 表面処理・加工 <input type="checkbox"/> ソフトウェアシステム <input type="checkbox"/> 装置・自動機 <input type="checkbox"/> 材料 <input type="checkbox"/> 铸造・ダイカスト・プレス <input type="checkbox"/> 金型・治工具 <input type="checkbox"/> その他()		
	取引情報	※納品先や主要取引製品等		
取り組むニーズ	1	提供機関名:		
ニーズ提供機関 (優先度順に記載)	2	提供機関名:		
	3	提供機関名:		
■アンケート				
最終目標	<input type="checkbox"/> 社会貢献として取り組む(単発案件として取り組み、利益を期待しない)。 <input type="checkbox"/> 新商品の開発(単発案件として取り組み、利益を期待する)。 <input type="checkbox"/> 新規事業の立ち上げ(継続案件として取り組み、利益を期待する)。 <input type="checkbox"/> 本業での顧客拡大を期待(営業活動の一環として取り組み、本業で利益を回収する)。 <input type="checkbox"/> その他()			
取り組み時期	開始時期	年 月 頃	完了時期	年 月 頃
開発体制	主担当者			
	開発担当	約 人 ※本事業に取り組める人数。		
	設計	<input type="checkbox"/> 自社(担当者名:) <input type="checkbox"/> 委託(委託先:)		
	試作	<input type="checkbox"/> 自社(担当者名:) <input type="checkbox"/> 委託(委託先:)		
	生産	<input type="checkbox"/> 自社(担当者名:) <input type="checkbox"/> 委託(委託先:)		
	販売	<input type="checkbox"/> 自社(担当者名:) <input type="checkbox"/> 委託(委託先:)		
	その他	<input type="checkbox"/> 執行役員() <input type="checkbox"/> デザイナー()		
	販売形態	<input type="checkbox"/> 自社販売の場合 → <input type="checkbox"/> 店頭販売 <input type="checkbox"/> WEB販売 <input type="checkbox"/> その他() <input type="checkbox"/> 委託販売の場合 → <input type="checkbox"/> 商社とのつながりがある <input type="checkbox"/> 商社とのつながりがない		
	製造販売業の許可	<input type="checkbox"/> 取得済み <input type="checkbox"/> 取得予定(時期:)頃 <input type="checkbox"/> 予定なし <input type="checkbox"/> 製造業の許可 <input type="checkbox"/> 取得済み <input type="checkbox"/> 取得予定(時期:)頃 <input type="checkbox"/> 予定なし		
	アイデア力(新しい企画を生み出す体制がある)	[自信がない] 1 - 2 - 3 - 4 - 5 [自信がある]		
設計力(企画を表現する体制がある)	[自信がない] 1 - 2 - 3 - 4 - 5 [自信がある]			
技術力(企画を形にする体制がある)	[自信がない] 1 - 2 - 3 - 4 - 5 [自信がある]			
生産力(生産するための体制がある)	[自信がない] 1 - 2 - 3 - 4 - 5 [自信がある]			
ブランド力(ブランド力がある。または、ブランドを生み出す体制がある)	[自信がない] 1 - 2 - 3 - 4 - 5 [自信がある]			
開発資金力(開発のための資金が確保できる)	[自信がない] 1 - 2 - 3 - 4 - 5 [自信がある]			
販売展開力(販路をもっている)	[自信がない] 1 - 2 - 3 - 4 - 5 [自信がある]			
支援を依頼する内容 (複数回答可)	<input type="checkbox"/> アイデア・企画展開 <input type="checkbox"/> 設計支援 <input type="checkbox"/> 試作支援 <input type="checkbox"/> パンフレット等(販促ツール) <input type="checkbox"/> ブランド化支援 <input type="checkbox"/> 販路開拓 <input type="checkbox"/> 助成金関係 <input type="checkbox"/> その他()			

図2 企業技術シート

4 製品化への取組み

本研究にて製品開発に取り組み、販路開拓を行った

製品のうち、「松葉杖スタンド」と「小児用クーリングベスト」の二つについて、(1)ニーズ提供元となった医療機関(2)医療機関からのニーズ内容(3)共同開発を行った連携企業(4)製品仕様(5)医療販社との連携(6)製品化について、それぞれの視点から報告する。

4.1 松葉杖スタンド

(1)ニーズ提供元

石巻赤十字病院

(2)ニーズ内容

石巻赤十字病院リハビリテーション科の職員にヒアリングを行い、以下のニーズを収集した。

- ・リハビリテーションに使う松葉杖の収納に関する課題がある。
- ・様々なサイズや形態の松葉杖が一ヶ所に集められており、煩雑で整理整頓ができていない(図3)。
- ・収納場所の掃除がしにくく、衛生的に問題がある。
- ・杖などを取り出す際に、他の杖や松葉杖などに引っかかり、取り出しにくい。



図3 松葉杖収納の現状

(3)連携企業

家具・装備品製造業を営む県内製造業A社では、オーダーメイドの造作家具製作に関する高い技術を有し、少量多品種生産にも対応している。また、医療機関向けの什器制作・施工の実績も有している。

本ニーズのポイントである「様々なサイズや形態の松葉杖を衛生的に収納する用具」を制作する技術シーズを保有する企業として選定した。

(4)製品仕様

石巻赤十字病院からのニーズをもとに、連携企業と製品仕様を以下のとおり決定した。

- ・ 吊り下げタイプのスタンド型にする。
- ・ 松葉杖が最大26本タイプと16本タイプの2種類を製品展開する。
- ・ 移動と設置がしやすいキャスター仕様にする。
- ・ 松葉杖が省スペースに収納できるデザインとする。
- ・ 抗菌機能や消臭機能を有した素材を使用する。

(5)医療販社との連携

医療販社が同製品の市場性の調査を行った。各医療機関や個人クリニックからのニーズ調査を実施した結果、開発当初想定していたリハビリテーション現場以外でのニーズが確認できた。新たなニーズ元は整形外科関連病棟などであり、より省スペースで使える製品が望まれることがわかった。

(6)製品化

図4、図5に最終製品を示す。医療機関からのニーズを基に、リハビリテーション中に使用する小物類も収納ができる大容量タイプA(図4)と、狭い空間でも効率よく松葉杖を出し入れできる回転スタンドタイプB(図5)を製作した。

また、製品の特徴や性能を紹介する商品パンフレットも製作し、展示会出展や医療販社の販路を活用した販売計画を検討した。



図4 大容量タイプA



図5 回転スタンドタイプB

4.2 小児用クーリングベスト

(1)ニーズ提供元

宮城県立こども病院

(2)ニーズ内容

宮城県立こども病院小児科の職員にヒアリングを行い、以下のニーズを収集した。

- ・ 小児患者が発熱した際、解熱を促進するために、医師の判断の下で使用されるクーリングベストが改良の必要あり。
- ・ ベッドに寝ている状態で使用されることが多く、寝返りなどで小児患者が動くと、保冷剤が適切な位置からずれてしまう。
- ・ 脱ぎ着しにくい。
- ・ クーリングベストを着たままで寝心地が悪く、ストレスがたまる。
- ・ 通気性が悪く、体が蒸れてしまう。
- ・ 洗濯を繰り返すと、すぐにぼろぼろになってしまう。

(3)製品仕様

衣服・その他の繊維製品製造業を営む県内製造業B社では、複雑なパターン(型紙)の縫製や、難しいとされている、柔らかく皺が寄りやすい生地縫製技術を有し、少量多品種生産にも対応できる製造ラインを保有している。また、機能性を有した布地の選定に関する知見もある。

本ニーズのポイントである「適切に解熱を促し、着心地がよく、蒸れにくい衣類」を制作する技術シーズを保有する企業として選定した。

(4)製品仕様

宮城県立こども病院からのニーズをもとに、連携企業と製品仕様を以下のとおり決定した。

- ・ 解熱に効果的な位置に保冷剤が配置され、且つ患者が動いてもずれにくい形状。
- ・ 寝たままで着脱しやすい設計。
- ・ 寝心地の向上。
- ・ 通気性と速乾性を有した生地。
- ・ 洗濯を繰り返しても劣化しにくい生地。

(5)医療販社との連携

医療販社と連携し、各医療機関や個人クリニック(計6ヶ所)に試作品を配布し、ユーザー評価を実施した。医療機関によってはクーリングベストではなく、座薬の処方により解熱するなど、治療方針の違いがあることを確認できた。この情報から、より正確な市場規模を推測することができた。また、本ユーザー評価により、保冷剤を、

解熱に効果的な位置に最適化することができた。最終製品は医療販社を通して販路開拓し、ニーズ提供元の病院に納品した。

販路開拓には、医療従事者向けの専門情報誌³⁾を活用し(図6)、ターゲットユーザーに対して的確に情報提供できるよう努めた。誌面は、製品性能を謳うだけでなく、こども病院の医療従事者ニーズから生まれた製品であることを紹介し、同じ課題を抱えているユーザーに対して適切に情報提供ができる内容とした。



図6 医療従事者向けの専門情報誌の活用

(6)製品化

図7に最終製品を示す。保冷剤は、太い動脈がある首の後ろと脇の下に配置されている。面ファスナー付きのポケット内に封入されているため、患者が動いてもずれにくい(図8)。保冷剤は零度以下でも凍結せず、柔らかい状態を保持するものを選定し、寝心地を向上した。

ベストの着脱も面ファスナーで行う。肩部からベストが開き、寝たままでもベストの着脱が可能である。生地は速乾性・通気性が良く、強度の高い生地を選定した。



図7 最終製品



図8 着用イメージ

5 結言

本研究では、医療販社と連携し製品開発を行うことで、以下のことが明らかになった。

- (1) 医療機関から、より具体的なニーズ収集が可能となり、明確な製品仕様に反映することが出来るようになった。これにより、付加価値の高い製品を開発できるようになった。
- (2) 医療販社が有する販路を活用した販売計画と量産計画の策定が可能となった。
- (3) 医療関連製品の開発経験が乏しい企業にとって、医療市場への参入は非常に難しいが、医療販社と連携し、適切な情報をもとにした開発を進めるプロセスが極めて有効であることが確認できた。

参考文献

- 1) 経済産業省ホームページ「ヘルスケア産業」より
http://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/healthcare/
- 2) みやぎ高度電子機械産業振興協議会
<https://www.pref.miyagi.jp/soshiki/shinsan/shinsa-n-d-index.ht>
- 3) ナースマガジン 2018.秋 25

【研究論文】

【平成30～令和2年度 県単研究】

金属酸化物多孔質体を応用したガスセンサの開発

阿部 宏之, 馬 騰^{*1}, 但木 大介^{*2}, 平野 愛弓^{*1,*2}, 庭野 道夫^{*3}機械電子情報技術部, ^{*1}東北大学材料科学高等研究所,^{*2}東北大学電気通信研究所, ^{*3}東北福祉大学感性福祉研究所

ガスセンサの感度向上と応答時間, 回復時間短縮を実現するため, 原子層堆積法によって, センシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜の表面及びナノチューブ内壁の上面から底面までの全体に触媒となる白金微粒子を一様に担持したガスセンサを作製した。そのガスセンサで, 窒素で希釈された一酸化炭素では10ppmまで, 窒素で希釈された水素では1ppmまで測定可能であることを示した。

キーワード: 呼気検査装置, ガスセンサ, 陽極酸化, フォトリソグラフィ, 酸化チタンナノチューブ, 多孔質, 原子層堆積法, 触媒, 微粒子

1 緒言

ガスセンサは, 窒息や爆発の危険性を有する作業現場でのガス検出用途だけでなく, 疾病の早期診断のための呼気検査用途として医療健康分野での可能性が示唆され, 呼気診断方法とともに数多くの研究が進められている¹⁾。特に呼気検査装置に搭載されるガスセンサには, 複数種類の異なるガスが含まれる混合ガスから, 特定のガスを高感度に, 短時間で検出できることが求められている。様々な疾病と呼気に含まれるガスとの関連を表1に示した¹⁾²⁾³⁾。呼気の成分が健康状態や疾病についての有益な情報を提供するものであることが分かる。

表 1 呼気成分と臨床的意義

分類	呼気成分	臨床的意義
還元性	水素	消化吸収機能, 腸内細菌の異常
	メタン	腸内嫌気性菌の異常
	一酸化炭素	慢性気管支炎, 酸化ストレス(糖尿病)
	エタノール	飲酒, アルコール依存症, 落訂度測定
	アセトアルデヒド	肺がん, 飲酒代謝物, アルコール中毒, 代謝指標
	アセトン	インスリン欠乏症(糖尿), 肥満, ダイエット
弱還元性	イソブレン	コレステロール合成中間体
	一酸化窒素	ぜんそく, 喫煙, 気道感染
アミン系	アンモニア	肝炎, ビロリ菌検査, 肝性脳症の簡易スクリーニング

東北大学電気通信研究所 庭野研究室では, ボトムアッププロセスである局所陽極酸化技術と, トップダウンプロセスであるフォトリソグラフィ技術とを組み合わせたハイブリッドプロセスを開発し⁴⁾, ナノスケールのチューブが互いに密着した状態で配列制御した酸化チタンナノチューブ薄膜をガラスやシリコンなどの固体基板上に形成することに成功した⁵⁾。さらに, この技術をガスセンサへ適用することにより, 酸化チタンナノチューブ薄膜を

検出対象ガスのセンシング部とする超小型(ミクロンサイズ)・広測定範囲(1ppm～10%)・高感度(最高感度1ppm)の水素ガスセンサを実現した⁶⁾。

しかしながら, 呼気検査装置だけではなく, 医療健康分野の製品に適用するには, 混合ガス中の特定ガスを検出できない(ガス選択性がない), ガス検出までの時間(応答時間), 及びガス検出後にセンサ出力が検出前まで戻る時間(回復時間)が長いという課題があった。

本研究では, (1)検出対象ガスがセンシング部を透過するセンサ構造にする(感度向上, 応答時間短縮)⁷⁾, (2)触媒金属微粒子をナノチューブの内壁全面に均一に担持する(感度向上, 応答時間短縮, ガス選択性付与)⁷⁾, (3)触媒微粒子の金属種を変えた複数のガスセンサを集積化する(ガス選択性付与), (4)紫外線を照射し, 酸化チタンの光触媒機能を利用する(回復時間短縮)ことで前述の課題を解決する。本稿では, (2)の成果の一部について報告する。

2 実験

2.1 ガスセンサの作製方法

本研究で作製したガスセンサの作製プロセスとセンサ特性の測定方法の模式図を図1に示す。

(a) 硫酸過水と希フッ酸で洗浄した厚さ200 μm のシリコン(100)面基板の片面に300nmの窒化シリコンを化学気相成長法で, 反対の面に650nmの酸化シリコンを熱酸化で成膜する。

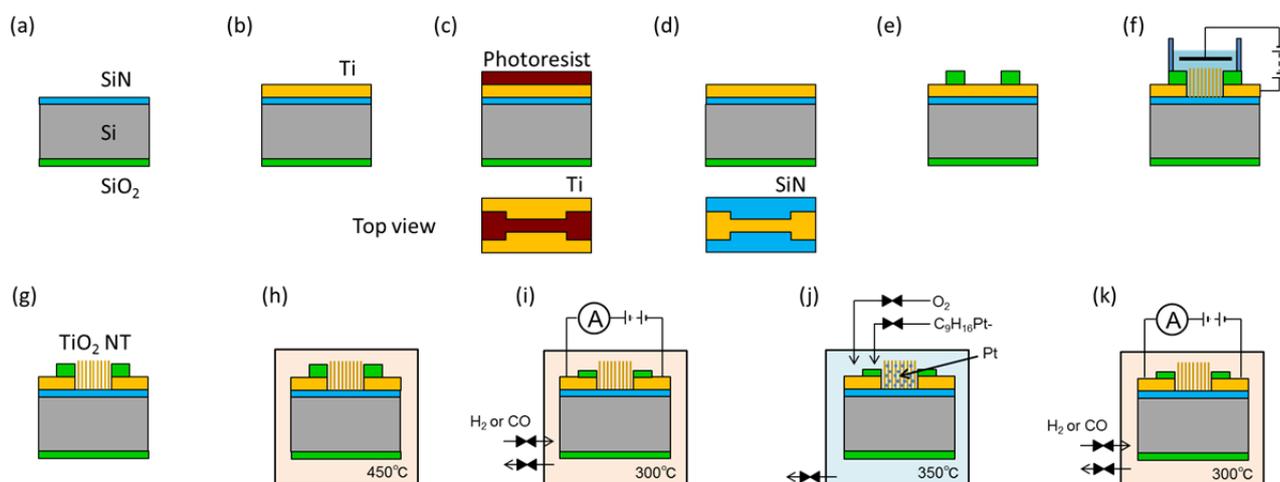


図 1 陽極酸化技術とフォトリソグラフィ技術とを組み合わせたガスセンサ作製プロセス

(b) 窒化シリコン膜側に膜厚500nmのチタンをスパッタで成膜する。

(c), (d) フォトリソグラフィと市販のウェットエッチング液(和光純薬工業 TCL-2)でチタンをセンサ形状にエッチングする。

(e) センサ形状にパターンニングしたチタン薄膜のセンシング部及び電極部以外を酸化シリコン蒸着膜で保護する。

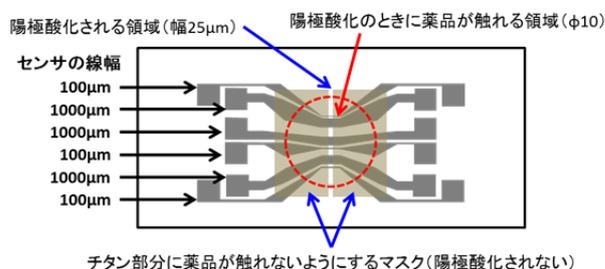
(f), (g) フッ化アンモニウム, エチレングリコール, 水を混合した溶液でセンシング部分のチタン薄膜だけを陽極酸化して, 酸化チタンナノチューブを作製する。

(h) 陽極酸化で形成した酸化チタンナノチューブがアモルファス相なので, 大気中で熱処理(450°C, 30分間)して, 触媒活性の高いアナターゼ相に転移させる。

(i), (k) ガスセンサを設置した密閉容器内に水素または一酸化炭素を流し, ヒーターで300°Cに加熱した状態で1Vの電圧を印加しながら, ガスセンサの電流値の変化を測定する。

(j) ヒーターで350°Cに加熱し, 真空に引いたチャンバー内に原料ガス(トリメチルメチルシクロペンタジエニル白金)を導入する。次に, 余分な原料ガスを排気してから反応ガスである酸素を導入する。基板表面に吸着したトリメチルメチルシクロペンタジエニル白金と酸素が反応して白金の微粒子が担持される⁸⁾⁹⁾。

図2に作製したガスセンサ基板の模式図を示す。20mm×40mmのシリコン基板上に線幅100μmと1000μmのセンサが3組, 配置されている。図1(e)に示した酸化シリコン蒸着膜によって, チタン膜が露出している幅25μmの領域のみが陽極酸化され, センシング部である酸化チタンナノチューブとなる。その幅はセンサの線幅と同じで, 長さは25μmである。



チタン部分に薬品が触れないようにするマスク(陽極酸化されない)

図 2 作製したガスセンサ基板の模式図

2.2 センサ特性の測定方法

本研究のガスセンサでは, 検出対象ガスに対するセンサの出力電流の変化でセンサ特性を評価する。測定に使用した装置については, 先の報告⁷⁾に記載した。

3 実験結果及び考察

3.1 作製したガスセンサの構造

図3に作製したガスセンサの外観写真(a)と線幅100μmと1000μmのガスセンサのセンシング部付近を拡大した光学顕微鏡像(b)を示した。

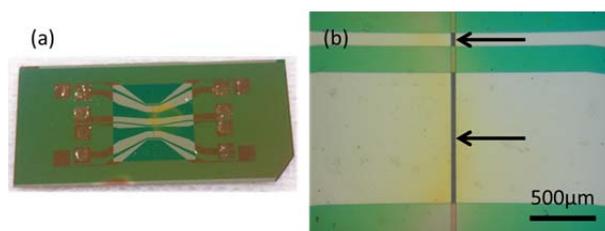


図 3 作製したガスセンサの外観写真(a)と感ガス部付近を拡大した光学顕微鏡像(b)

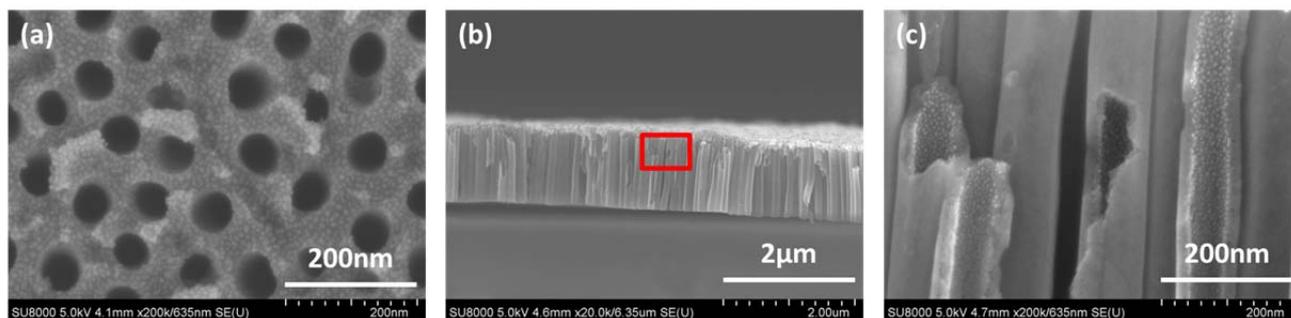


図4 感ガス部の酸化チタンナノチューブ薄膜の上面(a)と断面(b)(c)の走査型電子顕微鏡像

図4にセンシング部の酸化チタンナノチューブ薄膜の上面(a)と断面(b)(c)の走査型電子顕微鏡像を示した。図4(c)は、図4(b)に赤枠で囲った領域を、より高倍率で観察した写真である。図4(a)に観察される円形の黒いコントラストが酸化チタンナノチューブの穴で、その直径は60nm程度であった。図4(a)と(c)に観察される白い粒子状のコントラストが原子層堆積(Atomic Layer Deposition; ALD)法で担持させた白金微粒子である。本稿には示していないが、50万倍で観察したSEM像から、白金微粒子の粒径が約10nmであることがわかった。図4から、白金微粒子が薄膜の上面及びナノチューブの内壁に均一に担持されていることがわかる。

3.2 白金微粒子を担持したガスセンサの一酸化炭素及び水素に対する応答特性

我々は、先の報告⁷⁾で、ALD法を用いて白金微粒子を担持すると感度が向上し、応答時間が短縮することを示した(1%の一酸化炭素では、感度が約10倍向上し、応答時間が1/10に短縮)。本研究では、新たにガスセンサを作製し、複数の濃度の検出対象ガス(一酸化炭素及び水素)に対する応答特性を測定した。濃度調整は、検出対象ガスを窒素で希釈することで行った。

10ppmから1%の一酸化炭素に対する出力電流値(測定間隔0.1秒)を経過時間100秒での出力電流値(ガスセンサに空気を流している時の出力電流値)で規格化した結果を図5に示した。ガスの濃度が低くなると出力電流値が減少するが、濃度10ppmでも電流値の変化が10倍あることから、10ppm以下の一酸化炭素も検出可能であると考えられる。

一酸化炭素の濃度依存性を測定したガスセンサと同じガスセンサで1ppmから1%の水素に対する出力電流値(測定間隔0.1秒)を測定した。それらの出力電流値を経過時間100秒での出力電流値(ガスセンサに空気を流している時の出力電流値)で規格化した結果を図6に示し

た。一酸化炭素の場合と同様に、ガスの濃度が低くなると出力電流値が減少するが、濃度1ppmでも電流値の変化が10倍あることから、1ppm以下の水素も検出可能であると考えられる。

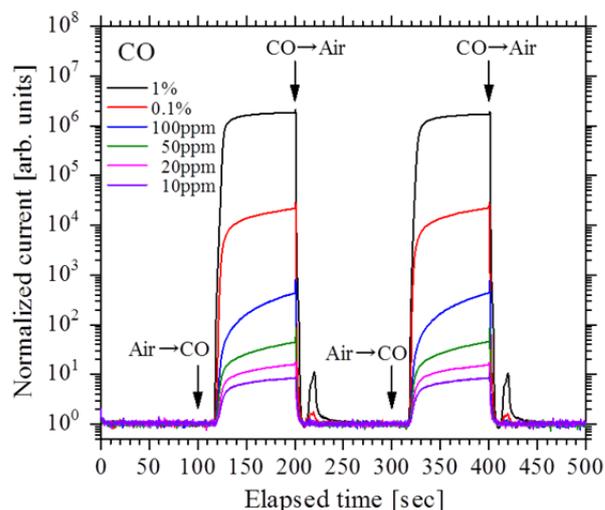


図5 窒素で希釈された一酸化炭素(10ppm~1%)に対する出力電流値を経過時間10秒での出力電流値で規格化した結果

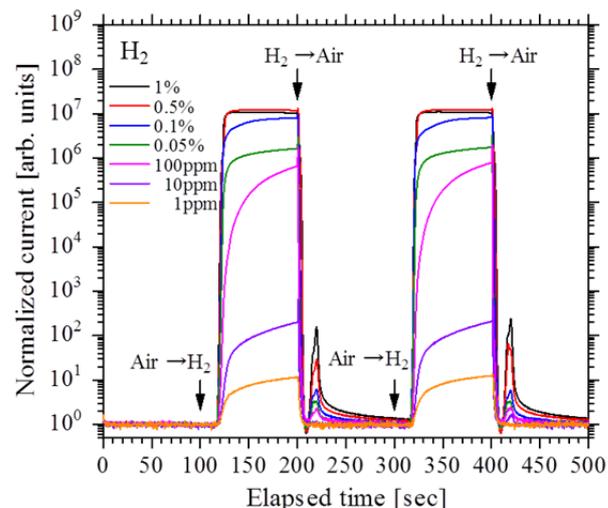


図6 窒素で希釈された水素(1ppm~1%)に対する出力電流値を経過時間10秒での出力電流値で規格化した結果

4 結言

本研究では、ガスセンサの感度向上と応答時間、回復時間短縮を実現するため、ALD法によって、酸化チタンナノチューブ薄膜の表面及びナノチューブ内壁の上面から底面までの全体に触媒となる白金微粒子を一様に担持したガスセンサを作製した。検出対象ガスの濃度を変えてガスセンサに流れる電流値の測定を行い、窒素で希釈された一酸化炭素では10ppmまで、水素では1ppmまで測定可能であることを示した。また、これらの濃度での出力電流値が空気に対する出力電流値に比較して約10倍変化していることから、さらに低い濃度まで測定できる可能性がある。

今後、ガスセンサとしてのさらなる性能向上を図るとともに、高度で迅速な診断に不可欠な呼吸診断等の医療健康機器への応用をめざす予定である。

謝辞

窒化シリコンの化学気相成長法での成膜に関しては、東北大学マイクロシステム融合研究開発センター 菊田利行 氏に、ALD法での白金微粒子担持に関しては、東北大学マイクロシステム融合研究開発センター 森山雅昭 助手、株式会社テクノファイン 引地 広介 博士に技術的な支援をいただきました。また、酸化チタンナノチューブに担持した白金微粒子のSEM観察に関しては、東北大学電気通信研究所研究基盤技術センター 阿部 真帆 氏に技術的な支援をいただきました。皆様方に深く感謝いたします。

本研究は、東北大学電気通信研究所附属ナノ・スピロン実験施設及び東北大学マイクロシステム融合研究開発センターで行われました。

参考文献

- 野津 哲生. 電子の鼻が社会を変える 五感センサーの最後のフロンティア. 日経エレクトロニクス. 2015, 6, p. 60-69.
- 植田 秀雄, 小橋 恭一. においと疾病—生体ガス測定から何が拓けるか. におい・かおり環境学会誌 2005, 36 (5), p. 270-274.
- 阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 木村 康男, 庭野 道夫. 酸化チタンナノチューブ型高感度ガスセンサの開発. 東北福祉大学 感性福祉研究所年報. 2018, 19, p. 67-77.
- Kimura, Y. ; Itoh, K. ; Yamaguchi, R. ; Ishibashi, K. ; Itaya, K. ; Niwano, M. Room temperature observation of a Coulomb blockade phenomenon in aluminum nanodots fabricated by an electrochemical process. *App. Phys. Lett.* 2007, 90(9), p. 093119-1-093119-3.
- Ishibashi, K. ; Yamaguchi, R. ; Kimura, Y. ; Niwano, M. Fabrication of titanium oxide nanotubes by rapid and homogeneous anodization in perchloric acid/ethanol mixture. *J. Electrochem. Soc.* 2008, 155(1), p. K10-K14.
- Kimura, Y. ; Kimura, S. ; Kojima, R. ; Bitoh, M. ; Abe, M. ; Niwano M. Micro-scaled hydrogen gas sensors with patterned anodic titanium oxide nanotube film. *Sensors and Actuators B* 2013, 177, p. 1156-1160.
- 阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 庭野 道夫. 微細成形技術を用いた機能性素子の開発—酸化チタンナノチューブ型ガスセンサの開発—. 宮城県産業技術総合センター研究報告. 2017, 15, p. 7-12
- Garcia-Alonso, D. ; Zardetto, V. ; Mackus, A. J. M. ; De Rossi, F. ; Verheijen, M. A. ; Brown, T. M. ; Kessels, W. M. M. ; Creatore, M. , Atomic layer deposition of highly transparent platinum counter electrodes for metal /polymer flexible dye-sensitized solar cells. *Adv. Energy Mater.* , 2014, 4, p. 1300831.
- Yoo, J. E. ; Zazpe, R. ; Cha, G. ; Prikryl, J. ; Hwang, I. ; Macak, J. M. ; Schmuki, P. Uniform ALD deposition of Pt nanoparticles within 1D anodic TiO₂ nanotubes for photocatalytic H₂ generation. *Electrochem. Commun.*, 2018, 86, p. 6-11

【研究論文】

【平成29～30年度 県単研究】

未利用熱活用製品およびシステム開発

浦 啓祐, 阿部 一彦, 今野 政憲

材料開発・分析技術部

事業所等から発生する熱は未利用のまま排出されているものも多く、未利用熱活用に関心を持っている事業所はあるものの、すべての熱を有効利用できているとは言えない。そこで県内事業所が進める熱利用機器の開発について支援した。

一つは、エネルギー関連施設で使用されるガス冷却用熱交換器の開発で、熱交換器開発に必要な計測・測定・計算を事業所と共同で実施し、仕様決定・製作に寄与した。また製作した熱交換器は木質バイオマスガス発電施設の実際のプラントに導入し、実操業での性能評価を行った。またプラントの定期点検・補修の時期に合わせて、熱交換器内部の腐食等損傷状況を確認し、異常がないことを確認した。この定期点検時に熱交換器の洗浄試験を行い、内部の付着物を容易に除去できることを確認した。

もう一つは、未利用熱を利用してランキンサイクルを稼働させ、このランキンサイクルから得られた動力を有効活用する熱機関の開発を支援した。事業所と共同で熱機関作製・動作確認を行い、連続運転における性能評価試験実施した。

キーワード：未利用熱，省エネ，再生可能エネルギー，熱交換器，ランキンサイクル

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。国内の業種別廃熱量をみると(図1)、年間多くの廃熱が排出されていることが分かる¹⁾。同様に宮城県においても、工場・事業所から排出される熱はあるものの、これらの熱エネルギーは必ずしも有効利用されているとは言えない。

これら利用されていないエネルギー(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・用途等)に制約があり、利用が進んでいない。

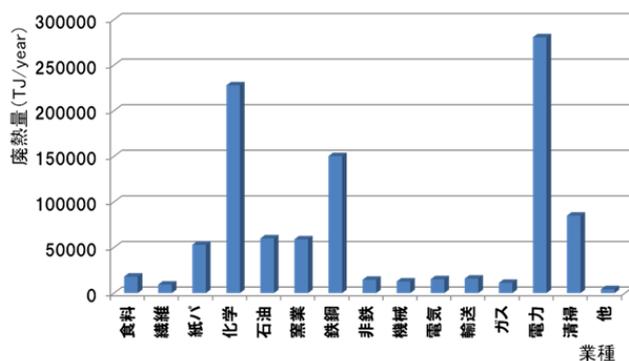


図1 国内の業種別廃熱量¹⁾

そこで県内事業所と共同で、熱を有効利用できる機器の開発に取り組んだ。

一つは宮城県内のエネルギー関連施設におけるガス冷却用熱交換器の開発について、設計・制作に必要な測定・計算・試験等を実施した。

もう一つは未利用熱を利用してランキンサイクルを稼働させて動力を得る熱機関の開発に関して、事業所と共同で、性能評価試験を行い、実用化の可能性を見いだした。

2 実施内容

2.1 ガス冷却用熱交換器

宮城県内のエネルギー関連施設では、木質チップからガス化炉にてバイオマスガス(可燃性ガス)を生成し、このガスを除塵・冷却・洗浄した後、空気と混合・圧縮させてエンジン(レシプロ式)に送り込み、燃焼させている。このエンジンで得られた動力を発電機に伝達して発電し系統連携後、顧客へ送電・売電している。操業の過程でガス化炉やエンジン等で発生する熱は、熱交換器にて熱回収され、温水として近隣ホテルへ提供されている。

しかしながら、このバイオマスガス中に含まれる灰やタール、その他成分の影響で熱交換器等が腐食したり閉塞するため(図2, 図3), 操業度を下げたりプラントを停止させてメンテナンス(熱交換器の交換等)を行っている。そのため稼働率が低下し、熱回収や発電が十分行われていない。



図2 高温側熱交換器内部(腐食)



図3 低温側熱交換器内部(腐食・閉塞)

そこで、当センターでは、ガス冷却用熱交換器開発について次のような支援を行った。

熱交換器設計に必要なガス量及び必要空気量等について測定及び計算を行い、仕様条件を見いだした。(各種計測・計算データについては、事業所の操業データであるため、非公開とする。)

また、腐食対策として従来のCu製から耐食性のある



図4 テストピース(アルミニウム合金 高温側)



図5 テストピース(アルミニウム合金 低温側)



図6 テストピース(SUS304・SUS316 高温側)

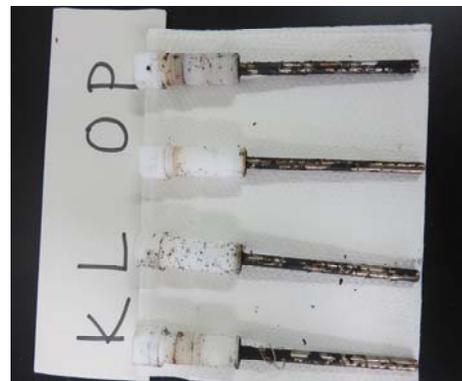


図7 テストピース(SUS304・SUS316 低温側)

材質へ変更するため、テストピース(SUS304, SUS316, アルミニウム合金2種)を既存の熱交換器へ直接装入し、耐食試験(高温側・低温側の2箇所)を行った(図4～図7)。8ヶ月間テストピースを装入した後、既存の熱交換器から取り出し、テストピースの腐食・変色の有無、テストピース付着物の剥離のしやすさ(洗浄のしやすさ)、テストピースの変形の有無を確認した。尚、洗浄は取り出したテストピースを最初にIPAに浸漬し、その後純水に浸漬させて、常温において超音波洗浄を5分間実施した。

その結果を表1(高温側)、表2(低温側)に示す。

表1 テストピース評価結果(高温側)

材質	腐食・変色	洗浄のしやすさ	変形
アルミニウム合金1	△	○	無
アルミニウム合金2	△	○	無
SUS304	○	○	無
SUS316L	○	○	無

表2 テストピース評価結果(低温側)

材質	腐食・変色	洗浄のしやすさ	変形
アルミニウム合金1	×	×	有
アルミニウム合金2	×	×	有
SUS304	○	○	無
SUS316L	○	○	無

この結果、耐食性が良好で洗浄がしやすく価格の安いSUS304を選定し、前述の測定・計算結果を踏まえて、ガス冷却用熱交換器を設計・製作し、実プラントへ導入した。



図8 既存のガス冷却用熱交換器



図9 新しく開発したガス冷却用熱交換器

導入後、開発した熱交換器について、冷却能力や耐食性・圧力損失等について評価(導入直後、8ヶ月後、

12ヶ月後)を行った。冷却能力・圧力損失とも当初の目標通りであり、操業度を下げることなく運転可能であることを確認した。

またプラントの定期点検・補修に合わせて、熱交換器内部の確認と洗浄試験を行った。IPAまたは水を溶媒として、超音波洗浄を実施した結果、付着物を除去することができた。洗浄後、外観検査をすると、特に腐食・摩耗等の損傷は認められないことが分かった。



図10 開発した熱交換器内部(洗浄前)



図11 開発した熱交換器内部(洗浄後)

外観検査が良好であることから、開発した熱交換器をプラントに再使用し、現在稼働中である。今後も引き続き、経過観察を行っていく。

2.2 未利用熱を活用したランキンサイクルの応用

未利用熱を有効活用する方法として、バイナリー発電システム²⁾がある。バイナリー発電システムは地熱発電にも用いられる発電方式の1つで、従来方式では蒸気・熱水サイクルのみで構成され、地下から取り出した蒸気で直接タービンを回すのに対し、バイナリー発電では、温泉熱や事業所廃熱で、水より沸点の低い液体(代替フロン、アンモニア・水混合液など)を加熱・蒸発させ、その蒸気でタービン(スクロール)を回す方式である。バ

バイナリー発電システムでは、低沸点媒体を利用することにより、媒体の加熱源に従来方式では利用できない低温の蒸気・熱水（未利用熱）を利用することができるものであり、費用対効果の大きい大型バイナリー発電システムは普及している（但し、大規模な熱源が必要となる）。

しかし未利用熱発生事業所の大部分が小規模熱量のものであり、小型バイナリー発電システムも開発されているものの、費用対効果の面でメリットが小さく普及が進みにくい状況にある。そこで、小規模未利用熱を有効活用できるバイナリー発電の原理を応用し、発電しないでランキンサイクルからの動力を有効活用する熱利用機関の開発について、県内事業所と共に検討を行った。

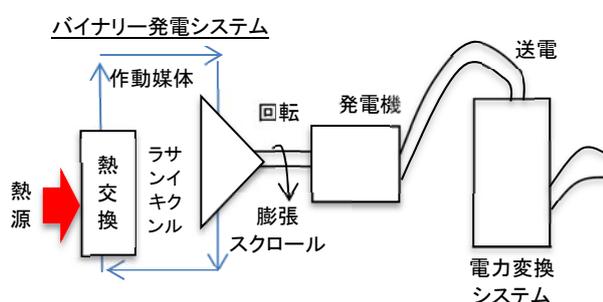


図12 バイナリー発電システム概略図



図13 ランキンサイクルを応用した未利用熱利用機器

今回の開発では、図12で示すバイナリー発電システムのランキンサイクルの部分（発電機・電力変換システムを除いて）に着目し、発電を介さずに直接動力を有効活用する機器を共同で開発した。この機器は、ランキンサイクルで得られた回転動力を直接冷凍サイクルに連結するもので、実際に発電を介さずに冷却できることを確認した。

3 結言

本取組では、県内事業所のエネルギー関連施設におけるガス冷却用熱交換器について、ガス処理量及び耐食性向上に必要な測定・計算を実施し、新しい熱交換器の開発に寄与した。また、未利用熱を活用したランキンサイクルを応用した新しい熱機関の開発に必要な計測・計算を行った。

(1) ガス冷却用熱交換器設計に必要なガス量等を測定し、仕様条件を決定した。

(2) ガス冷却用熱交換器の耐食性を向上させるため、テストピースを挿入し、材質選定を行った。

結果、高温側・低温側共に耐食性が良好な材料としてSUS304を選定することができた。

(3) 開発したガス冷却用熱交換器を実プラントへ導入し、性能評価試験（導入～1年経過後まで）を行った。その結果、冷却能力・圧力損失とも当初の目標を達成した。

(4) 開発したガス冷却用熱交換器について、付着物の洗浄試験を行い、付着物の除去しやすい条件を見いだした。長期運転後も腐食等損傷が認められないことを確認した。

(5) 未利用熱を活用した新たな熱機関を開発するため、ランキンサイクルにおける膨張スクロールの軸出力を計測した結果、冷凍サイクルに利用できる軸出力であることが判明し、冷却能力も十分確保できることを確認した。

今後も企業ニーズに合わせて、様々な機関と連携しながら、技術開発・製品開発支援を実施する。

参考文献

- 1) 「工場群の排熱実態調査要約集」, 財団法人省エネルギーセンター, (平成12年度)
- 2) 化学工学会SCE・Net編: 図解 新エネルギーのすべて-, 丸善出版, (2011), pp.110-111

【研究論文】

【平成29～30年度 地域企業競争力強化支援事業】

水産加工品における機能性油脂の安定化技術実証研究

佐藤 信行, 藤原 健^{*1}, 千葉 友結菜^{*1}, 伊藤 淑恵^{*2}, 羽生 幸弘, 櫻井 晃治^{*3}, 畑中 咲子, 橋本 建哉
 食品バイオ技術部, ^{*1}水産技術総合センター
 (^{*2}現 企画・事業推進部, ^{*3}現 農業・園芸総合研究所)

水産加工品の高付加価値化を目指し、東北大学が開発した粉末魚油(DHAを含む油脂を安定化させた粉末)のカマボコへの添加について検討を行った。まず、粉末魚油添加量の異なるカマボコの破断応力、色などについて評価し粉末魚油添加の影響を確認した。また、カマボコの加熱前後のDHA含有量を測定した。魚油無添加の揚げカマボコを対照に行った官能評価では、粉末魚油添加カマボコは対照と同等の評価だった。県内企業の実製造ラインにおいて粉末魚油を添加した焼きカマボコと揚げカマボコの試作を行ったが、製造上大きな問題は生じなかった。

キーワード:DHA, 粉末魚油, カマボコ

1 緒言

宮城県の水産加工の中核である練り製品は、東日本大震災により大きな被害を受け、回復基調にはあるものの、出荷量は未だ震災前の7割程度¹⁾にとどまっており、販売先開拓のための商品開発が急務である。そこで、東北大学が開発した粉末魚油(DHA(docosa-hexaenoic acid)を含む油脂を安定化させた粉末)²⁾のカマボコへの添加について、食味を保ちながら製造する技術を実証し、商品化を目指すこととした。

まず、粉末魚油添加による影響を確認するため、添加量の異なるカマボコを試作し破断応力、色について評価した。次に、加工後のDHA残存を確認するため、粉末魚油添加カマボコと、対照として液状魚油を添加した焼きカマボコのDHAを測定した。さらに、粉末魚油の食味への影響を確認するため、DHAを添加しない揚げカマボコを対照に粉末魚油添加カマボコの官能評価を行った。また、実製造での課題を明らかにするため県内企業での試作も行った。

なお、産業技術総合センターが小規模試作と物性評価・成分評価を行い、水産技術総合センターが製造規模での試作を担当した。

2 カプセル添加によるカマボコ物性等への影響の検討

粉末魚油を含むカマボコを製造する際の基本データとして、添加量により物性や色調がどのように変化するか確認した。

2.1 カマボコの調製

図1に示す製造工程により、すり身、塩、水と粉末魚油のみからなるカマボコを調製した。粉末魚油は水で膨潤させてからすり身に加えるため、粉末魚油の添加量が多くなると添加する水も増える。そこで、粉末魚油は添加しないが、粉末魚油を添加したカマボコと同量の水

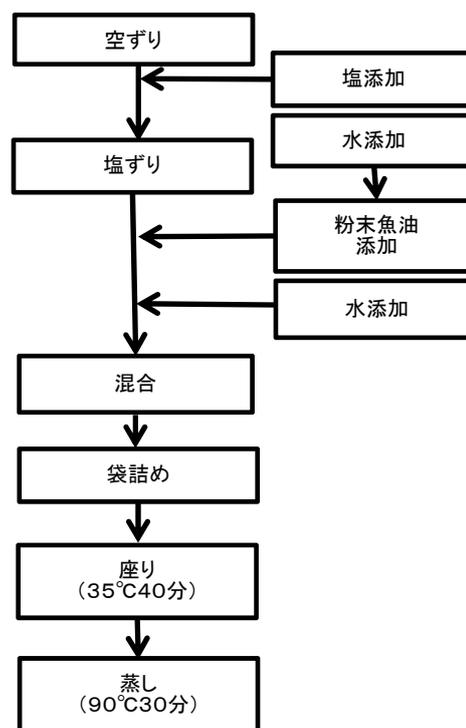


図1 製造工程概要

を加えた区も設定した(表1)。すり身は、スケトウダラ冷凍すり身(オーシャンフェニックス社, SA級)を用い、粉末魚油は、青葉化成株式会社の「JENO-3」(DHA含有率11%)を用いた。塩化ナトリウム添加量はすり身に対して3%とした。水はすり身の30%量とし、粉末魚油を添加する場合は粉末魚油の4倍量の水を膨潤のために加えた。粉末魚油添加量は、生地に対してDHA含有率が0.1%, 0.6%, 1.0%となるように配合し、その際の添加水分率(すり身に対する水の割合)は35%, 59%, 77%となった。

空ざり、塩ざり、混合は、小型攪拌機(株エフ・エム・アイ ロボクーブRM3200VD スチール刃)で実施した。粉末魚油は水を添加して膨潤後、塩ざりしたすり身に添加して混合した。空ざり、塩ざり、混合時の品温は、10℃以下となるよう管理した。混合後、3Lの手回し充填機を用いて折径48mmのケーシングに詰めた後、35℃の恒温水槽中で温水に浸漬し、40分間保持した(坐り)。その後、コンビオープン(フジマック株 FSCCWE61, 10.1kW)を用い、スチームモード90℃で30分間蒸しを行った。

2.2 カマボコの評価方法

蒸したカマボコを5℃にて一晩保管した後、25℃恒温水槽に浸漬して室温に戻してから評価を行った。物性測定は、カマボコを厚み25mmに切断したものを試料として、25℃の室内で、押し込み法により行った³⁾。クリープメーター(株式会社山電 RE2-33005)に2kgf(フルスケール)のロードセルを装着し、5mm球のプランジャーを用いて速度1mm/secで測定し、応力と歪率のグラフから破断点を得た。破断点での応力を破断応力、破断点での歪率を破断歪率とし、破断歪率の0%~10%における

応力の差と5mm球の投影面積から初期弾性率を求めた。カマボコの水分率は、常圧加熱・乾燥助剤法(105℃, 5時間)により行った⁴⁾。色測定は、25mm厚みに切断したサンプルを用いて色差計(日本電色工業株 Σ-80)で行い、L*,a*,b*を得た。

水分率は2反復、その他の測定はそれぞれ10回以上測定し、その平均値を得た。

2.3 カマボコの評価結果

カマボコの水分率の測定結果を図2に示す。粉末魚油添加カマボコの水分は、添加水分率が増えてもほぼ一定だったが、粉末魚油を添加せずに水のみ加えたカマボコの水分は、添加水分率が増えると上昇した。

カマボコの破断応力の測定結果を図3に示す。添加水分率35%, 59%では、粉末魚油の添加の有無に関わらず破断応力は低下したが、添加水分率77%では粉末魚油添加が無添加に比べ高くなった。

カマボコの破断歪率の測定結果を図4に示す。粉末魚油を添加したカマボコは、同じ添加水分率のカマボコに比べ破断歪率が小さく、より小変形で破断することがわかった。

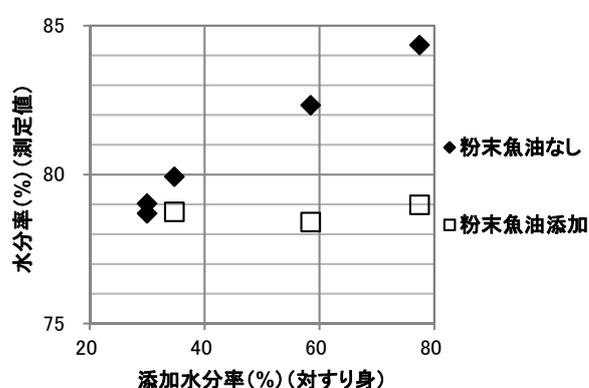


図2 カマボコの水分率の測定結果

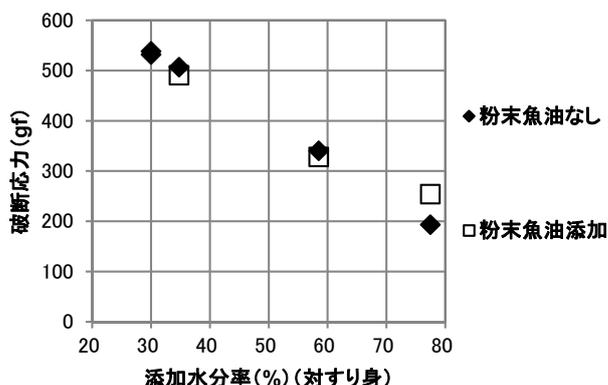


図3 カマボコの破断応力

表1 生地の配合

	DHA 含有率 (%)	すり身に対する添加水分率 (%)	冷凍すり身 (g)	粉末魚油 (g)	水 (g)
コントロール	0	30	400	0	120.0
粉末魚油 (DHA0.1%)	0.1	35	400	4.8	139.3
粉末魚油 (DHA0.6%)	0.6	59	350	25.4	206.6
粉末魚油 (DHA1.0%)	1.0	77	300	36.3	235.1
粉末魚油なし (DHA0.1% 相当水分)	0	35	400	0	139.3
粉末魚油なし (DHA0.6% 相当水分)	0	59	350	0	206.6
粉末魚油なし (DHA1.0% 相当水分)	0	77	300	0	235.1

カマボコの初期弾性率の測定結果を図5に示す。粉末魚油を添加したカマボコは、同じ添加水分率のカマボコに比べ、初期弾性率が大きかった。

カマボコの明度(L*)の測定結果を図6に示す。粉末魚油添加カマボコは同じ添加水分率のカマボコに比べ添加水分率58%、77%で明度が高くなった。

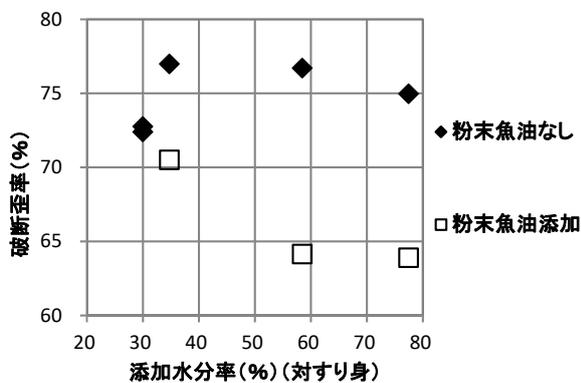


図4 カマボコの破断歪率

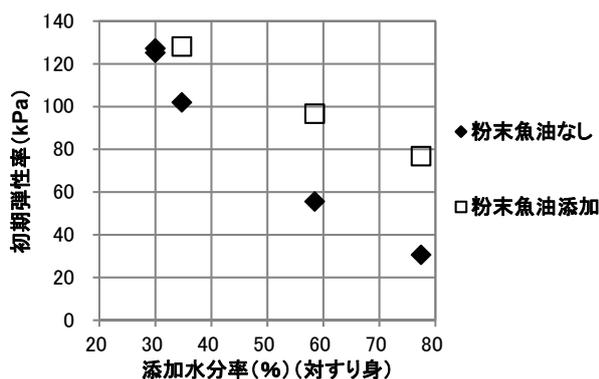


図5 カマボコの初期弾性率

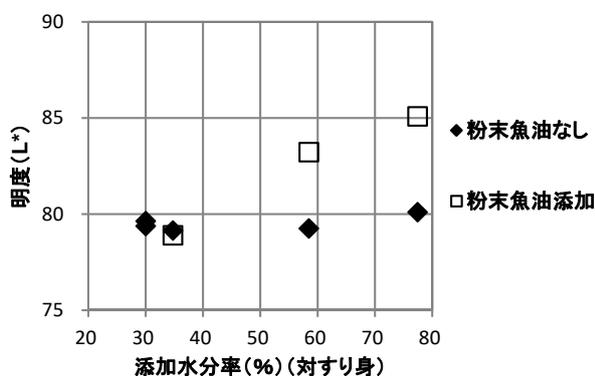


図6 カマボコの明度(L*)

3 DHA残存率の測定と食味評価

DHAの加工後の残存率を確認するため、粉末魚油添加

カマボコと対照として液状魚油を加えた焼きカマボコを調製し、加熱前後のDHA含有量の測定を行った。また、粉末魚油の食味への影響を確認するため、揚げカマボコを調製し官能評価を行った。

3.1 カマボコの調製

表2の配合比でカマボコ生地を調製し、焼き加工と揚げ加工を水産技術総合センター設備で行った。液状魚油には市販の精製魚油(DHA22%含有)を用いた。生地調製にはサイレントカッター(株なんつねMAINICA CM-21)を用いた。成形機(株日本キャリア工業 フードフォーマーCF-15)を用いて、厚み15mmの小判型(1枚約60g)に成形した。

焼き加工では、成形後、5℃で一晩坐りをかけた後、スチームコンベクションオーブン(ニチワ電気株SCOS-1010 RH)により、210℃湿度30%設定で、芯温80℃目標に8～9分の加熱を行った。

揚げ加工は、成形後、坐りはかけず二槽式フライヤー(北沢産業株KFE-82-S)により、110℃と180℃のサラダ油(大豆油及びなたね油)で2度揚げした。

3.2 カマボコ中のDHA含有量測定

液状魚油添加、粉末魚油添加それぞれについて生地と焼きカマボコの水分率とDHA含有量を測定した。

焼きカマボコは、10枚をミキサーでホモジナイズして測定試料とした。水分率は、2.3記載の方法で行った。配合から計算した生地のDHA含有率を表3に示す。DHA含有量の測定は、ホモジナイズしたサンプルからサンプリングし、酸分解法⁵⁾により粗脂肪を抽出した。その粗脂肪を乾燥・秤量し、三フッ化ホウ素・メタノール溶液によ

表2 生地の配合比

	配合比(重量比)		
	コントロール (魚油添加なし)	液状魚油 添加	粉末魚油 添加
冷凍すり身	100	100	100
塩	2.5	2.5	2.5
水	70	70	70
みりん	2	2	2
砂糖	2	2	2
デンプン	5	5	5
粉末魚油 (DHA11%)	0	0	10
液状魚油 (DHA22%)	0	5	0

ンプリング及び酸分解法による粗脂肪抽出は3回繰り返して実施した。GCのキャリアはヘリウムガスを用い、カラムはDB-WAX(30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25 μm)を用いた。エステル交換前にヘプタデカン酸を内標をとって添加した試料と、内標を添加しなかった試料について測定を行い、その差分からDHA含有率を算出した。

DHAの含有率(固形分あたり)の測定結果を図7に示す。生地の固形分あたりのDHA含有率は、表3の計算値とほぼ同程度の値となり、計算値と同じく粉末魚油添加より液状魚油添加が高かった。生地と焼き加工後で比較した結果、粉末魚油添加は前後で有意差がなかったのに対し、液状魚油添加では有意に減少したが、当初予想していた大きな差はみられなかった。液状魚油では、加熱によりDHAが減少すると想定していたが、今回の試作では大きな減少はみられなかった。これは、今回の加熱温度がさほど高くなかったこと(中心温度80℃)や、カマボコ中で油脂(DHAを含む)がタンパク質のゲルに分散されていること、市販魚油中に酸化防止剤が添加されているため魚油中のDHAが酸化されにくかったためと推察された。

表3 生地のDHA含有率の計算値と水分測定値

	コントロール (DHAなし)	液状魚油 添加	粉末魚油 添加
DHA含有率(%)(湿重量あたり)(計算値)	0	0.590	0.574
DHA含有率(%)(固形分あたり)(計算値)	0	2.83	2.52
水分(%)(測定値)	81.07	79.17	77.18

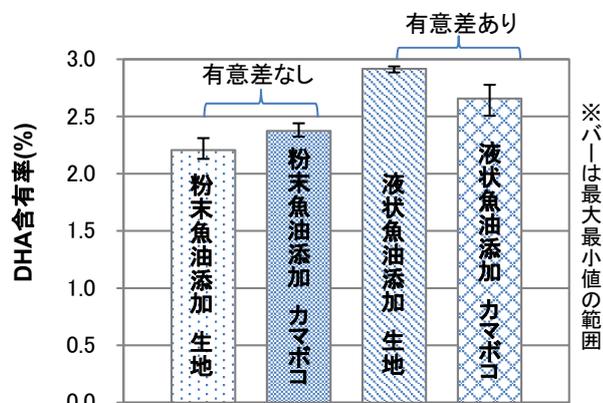


図7 DHA含有率の測定結果(固形分あたり)

3.3 カマボコの食味の評価

3.1で調製した揚げカマボコ(図8)について、魚油添加なしのコントロールを対照に、液状魚油添加カマボコと粉末魚油添加カマボコの官能評価を行った。官能評価の評価者は、水産練り製品製造業の従業員30名に依頼した。評価項目は、魚臭さ、味、外観及び総合評価とし、コントロール(魚油添加なし)を対照に評価を行った。

カマボコの魚臭さの結果を図9に示す。魚臭さについて、「同じ」、「少し感じる」、「感じる」、「強く感じる」を0, -1, -2, -3として回答の平均を算出した。粉末魚油添加カマボコの魚臭さの平均は、-0.80、液状魚油添加カマボコの魚臭さの平均は-0.50と、大きな差は認められなかった。

カマボコの固さの結果を図10に示す。「柔らかい」、「やや柔らかい」、「同じ」、「少し固い」、「固い」を-2, -1, 0, 1, 2として回答の平均を算出した。粉末魚油添加カマボコの平均は0.80、液状魚油添加カマボコの平均は-0.20と、粉末魚油添加がやや固いという評価になった。

味の好ましさの結果を図11に示す。「好ましくない」、「やや好ましくない」、「同じ」、「やや好ましい」、「好ましい」を-2, -1, 0, 1, 2として回答の平均を算出した。粉末



図8 調製した揚げカマボコ

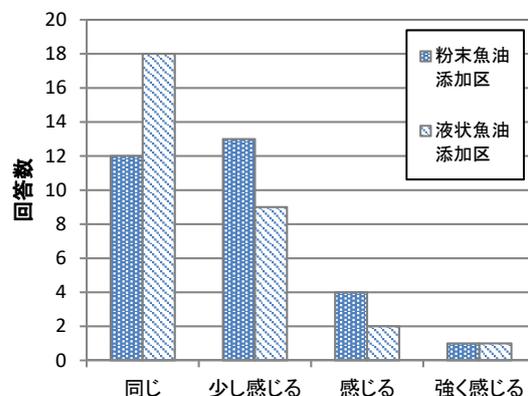


図9 コントロールと比較した魚臭さ

魚油添加カマボコの平均は0.10, 液状魚油添加カマボコの平均は0.57と, 大きな差は認められなかった。

外觀の好ましさの結果を図12に示す。「好ましくない」、「やや好ましくない」、「同じ」、「やや好ましい」、「好ましい」を-2, -1, 0, 1, 2として回答の平均を算出した。粉末魚油添加カマボコの平均は0.40, 液状魚油添加カマボコの平均は-0.80と, 液状魚油添加の外觀はやや好ましくないという評価になった。

総合評価の結果を図13に示す。「好ましくない」、「やや好ましくない」、「同じ」、「やや好ましい」、「好ましい」を-2, -1, 0, 1, 2として回答の平均を算出した。粉末魚油添加カマボコの平均は0.00, 液状魚油添加カマボコの平均は0.07と, どちらもコントロールとほぼ同等の評価となった。

以上の結果から, 揚げカマボコへの粉末魚油の添加は, 総合的にみると食味に大きな影響を与えないと考えられた。

4 実製造ラインでの試作

実製造ラインでの課題の洗い出しを目的に, 焼きカマボコと揚げカマボコの試作を県内企業で行った。生地の主な配合比(すり身, 水, 粉末魚油)を表4に示す。試作の結果, 焼きカマボコの搬送に問題があったが, クリアランスの調整により解決できた。また, 揚げカマボコでは問題は生じなかった。

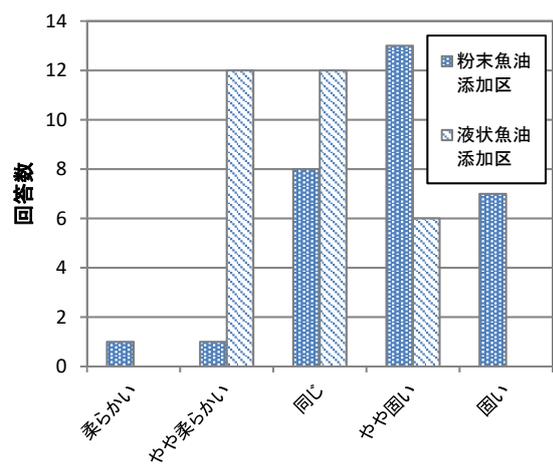


図10 コントロールと比較した固さ

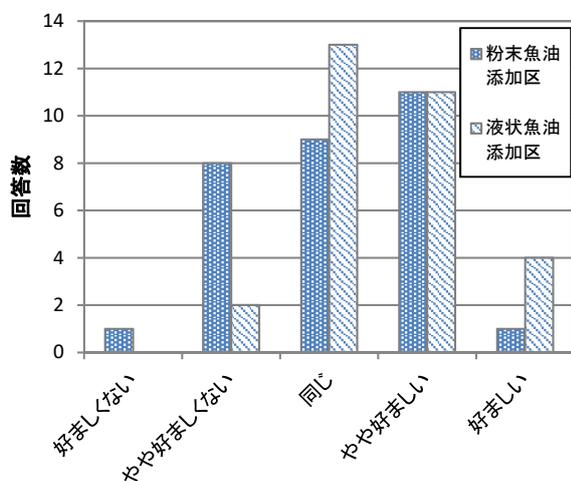


図11 コントロールと比較した味の好ましさ

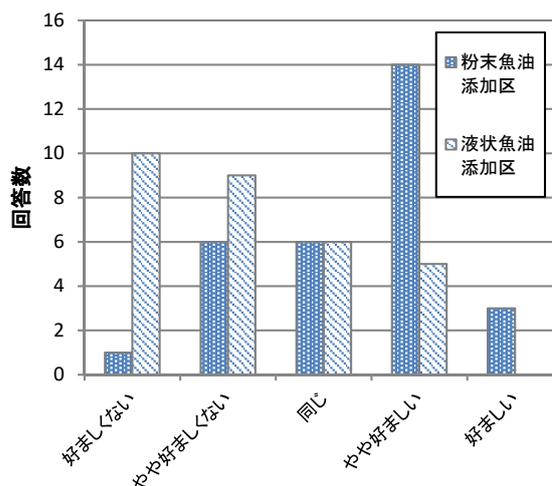


図12 コントロールと比較した外觀の好ましさ

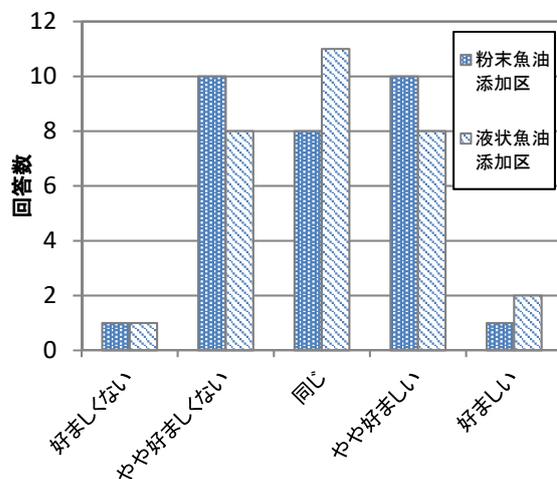


図13 コントロールと比較した総合評価

表4 生地の配合比

	焼きカマボコ	揚げカマボコ
冷凍すり身	100	100
水	51	61
粉末魚油	10.4	10.5

5 結言

粉末魚油(DHAを含む油脂を安定化させた粉末)のカマボコへの添加について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 粉末魚油の添加による物性や色調への影響を確認した。粉末魚油添加カマボコは、粉末魚油を添加しないカマボコに比べ、より小変形で破断することがわかった。また、明度L*は粉末魚油添加により高くなる傾向がみられた。
- (2) 粉末魚油添加カマボコと液状魚油添加カマボコの焼き加工前後のDHA含有量を測定した。粉末魚油添加では加工前後に有意差がなかったのに対し、液状魚油添加では有意に減少したが、当初予想していたような大きな差はみられなかった。
- (3) 粉末魚油添加カマボコと液状魚油添加カマボコの官能評価を、魚油無添加の揚げカマボコを対照として行った。粉末魚油添加カマボコは総合評価では対照と同等の評価であり、食味に大きな影響を与えないと考えられた。
- (4) 県内企業の実製造ラインで粉末魚油を添加したカマボコを試作したが、焼きカマボコ、揚げカマボコとも大きな問題は生じなかった。

謝辞

本研究を進めるにあたり東北大学大学院農学研究科仲川清隆教授をはじめとした研究室の皆様、及び青葉化成株式会社阿久津光紹様には貴重なアドバイスを頂きました。また、宮城県水産練り研究会会員の皆様には官能評価や製品化へのアドバイスなどご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 農林水産省. 水産物流通調査水産加工統計調査(平成29年). 2018.
http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/suisan_ryutu/suisan_kakou/index.html, (参照 2019-06-19)
- 2) 半澤康彦, 仲川清隆, 青木茂太, 伊藤隼哉, 松本俊介, 阿久津光紹, 金内誠, 宮澤陽夫. ゼラチンの酵素架橋が粉末魚油の特性に与える影響. 日本食品科学工学会誌. 2016, 63(5), p.209-216.
- 3) 山澤正勝, 関信夫, 福田裕編. かまぼこ その科学と技術. 恒星社厚生閣, 2003, p.331.

- 4) 財団法人日本食品分析センター編. 分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説. 中央法規出版, 2001, p.10-28.
- 5) 公益社団法人日本食品衛生協会. 食品衛生検査指針理化学編2015. 2015, p.62-64.
- 6) 公益社団法人日本食品衛生協会. 食品衛生検査指針理化学編2015. 2015, p.73-77.

【研究論文】

【平成29～30年度 県単研究】

仙台味噌における麴等の品質管理技術の確立

羽生 幸弘, 小山 誠司^{*1}, 櫻井 晃治^{*2}, 畑中 咲子

食品バイオ技術部

(*¹現 企画・事業推進部, *²現 宮城県農業・園芸総合研究所)

長期熟成型の赤色系辛口米味噌である仙台味噌は、他の米味噌に比べ麴歩合が低く、米麴の産生する各種酵素がより呈味に影響を及ぼすものと推察される。今後、減塩や加工用味噌など多様な市場ニーズに対応するためには、品質コントロール力の向上が必要であるため、旨味成分であるアミノ酸・ペプチド生成に関わる麴の新たな評価指標を探索した。本研究では、プロテアーゼの中でも醤油のアミノ酸生成に深く関与していると報告のあった³⁾ジペプチジルペプチダーゼ(DPP)とトリペプチジルペプチダーゼ(TPP)に着目し、県内12社の味噌用麴に両活性があることを確認した。さらに、麴の酵素活性と味噌のアミノ酸の関係を確認するために、3社の麴を用いた小仕込みを実施した。麴のDPP, TPP活性と味噌のアミノ酸との相関は見出せなかったが、DPP, TPP活性は熟成中にそれぞれ異なる挙動を示すことがわかった。

キーワード: 味噌, 米麴, プロテアーゼ, ペプチダーゼ

1 緒言

米味噌は大豆、米麴、塩を原材料に製造される伝統的発酵食品である。宮城県内で生産される仙台味噌は赤色系辛口米味噌として全国的に知られるブランドであり、大豆由来の旨味と味噌らしい深い香りが特徴である。宮城県味噌醤油工業協同組合の「本場仙台味噌統一仕込要領」¹⁾によれば、原料大豆に対する米の割合は重量換算で60～80%であり、他の米味噌と比較して麴割合が低く、米麴から供給される各種酵素の活性が味噌の品質に大きく影響すると推察される。その中でタンパク質分解酵素(プロテアーゼ)は旨味に関わるペプチドやアミノ酸生成に関わる重要な酵素である。プロテアーゼ活性にはタンパク質やペプチドの内部を切断し低分子化するエンド型と呼ばれるプロティナーゼ活性と、末端に作用してアミノ酸や短鎖ペプチドを遊離するペプチダーゼ活性の二種があり、それぞれ関与する酵素が厳密に区別される。一方、味噌業界で用いる「基準みそ分析法」²⁾ではプロテアーゼに関しては酸性(pH3.0)、中性(pH6.0)、アルカリ性(pH7.5)の三点におけるカゼイン分解を測定するが、この方法ではプロティナーゼ活性とペプチダーゼ活性を分別して評価することはできない。減塩味噌や加工用味噌など多様な要求品質に対応するためには、品質コントロール力を高める必要があり、アミノ酸・ペプチド生成と直結する麴の評価指標を探索することにした。

本研究では、まず、品温経過の異なる2社の製麴工程における各プロテアーゼ活性の推移を比較した。さらに、味噌用米麴の評価指標としてペプチダーゼ、特にジペプチドやトリペプチドとして末端から切り出すDPPとTPPに着目した。醤油醸造においてプロリン特異的なDPPであるX-プロリルジペプチジルペプチダーゼ(DppB)が醤油諸味中で作用し、アミノペプチダーゼが作用しにくいX-Pro配列(Xは任意のアミノ酸)をペプチドの末端から切り出すことでアミノ酸の生産に関与していることが示されている³⁾ことから、味噌でも同様の作用が期待された。そこで味噌用の米麴におけるDPPやTPPの活性測定を試み、小仕込により熟成過程での活性変化とアミノ酸生成の関係を調査した。

2 実験方法

2.1 試薬, 器具, 試料

特にことわりがない限り、試薬は特級またはそれに準ずるものを使用した。アミノペプチダーゼ基質(表1)は株式会社ペプチド研究所またはBachem社のものを使用した。無菌操作を要する器具についてはオートクレーブ等による滅菌をあらかじめ行うか、無菌処理済みの使い捨て製品を使用した。米麴試料は県内の味噌製造場が製造したものを扱い、出麴以降-20℃で使用まで保存した。

2.2 酵素活性測定

米麴及び味噌からの酵素抽出法及びプロテアーゼ活性測定法については既報^{4),5)}に準じた。アミノペプチダーゼ活性はp-ニトロアニリン(pNA)が酵素作用で遊離し発色する合成基質(アミノペプチダーゼ基質)を用いて測定した。各基質を10mMとなるようにジメチルスルホキシドに溶解し、これを基質溶液とした。マイクロプレートリーダー(Tecan社製, Spark)を使った測定は2 μ Lの基質溶液を178 μ Lの測定用緩衝液に混和し、20 μ Lの酵素抽出液を加えて30 $^{\circ}$ Cにおける10分間あたりの400nmでの吸光度の増加を結果として示した。また、紫外可視分光光度計(島津製作所製, UV-2700)での測定では基質溶液30 μ Lを2670 μ Lの測定用緩衝溶液に混和し、300 μ Lの酵素抽出液を加え、同様に30 $^{\circ}$ Cにおける10分間あたりの400nmでの吸光度の増加として測定した。

表1 アミノペプチダーゼ基質

基質	測定対象となる酵素
Leu-pNA	ロイシンアミノペプチダーゼ
Arg-Pro-pNA	DppB
Gly-Phe-pNA	DppE, DppF
Phe-Pro-Ala-pNA	TPP

2.3 味噌小仕込試験

一般的な仙台味噌の製造工程(洗浄, 浸漬, 蒸煮, 仕込み, 発酵・熟成)により仕込み重量20 kg, 麴歩合8分, 塩分12.5%, 水分47%で仕込みを行った。大豆は洗浄後, 一晚浸漬を行い, 大豆蒸煮缶(宮城県味噌醤油工業協同組合所有, 株式会社フジワラテクノアート製, ZJ-450)で加圧蒸し(117 $^{\circ}$ C, 30分, 75 kPa)を行った。県内味噌メーカーで製造した麴, 並塩, 蒸し大豆を混合した後, 挽肉機にかけ5Lビーカーに約3 kgずつ分け, 重石を置いてインキュベーター(タイテック株式会社製, BR-300LF)で30 $^{\circ}$ C, 2ヶ月熟成した。熟成期間中, 定期的にサンプリングを行い, 酵素活性とホルモール窒素, 一般成分の測定を行った。サンプリングはビーカーの中心部から行い, 1つのビーカーからのサンプリングは1回とした。サンプリングした味噌は分析まで-60 $^{\circ}$ Cで保存した。

2.4 菌数測定

米麴中の細菌数の測定は3M社のペトリフィルム培地

を使用した。一般生菌数は生菌数測定用ACプレートを用いた。乳酸菌数については乳酸菌数測定用LABプレートを用いた。米麴の懸濁液として0.1%ペプトン含有生理食塩水を, 懸濁液の希釈用として生理食塩水を121 $^{\circ}$ C, 20分間オートクレーブ滅菌し使用した。麴菌等の真菌類の増殖を防ぐため, 使用直前に1/1000量の0.25%アンホテリシンB及び1/1000量の0.1%シクロヘキシミドを添加した。米麴を10倍量となるよう懸濁し, 適宜希釈した。各希釈液1mLをペトリフィルム培地に供して25 $^{\circ}$ C, 2日間培養し生じた赤色のコロニーを目視により計数し, 米麴に対する希釈倍率を乗じて菌数とした。耐塩性乳酸菌は0.1%ペプトン含有10%食塩水で懸濁し, 希釈に10%食塩水を使用し, 同様の操作を行った。

3 結果と考察

3.1 製麴工程におけるプロテアーゼと生菌数調査

プロテアーゼ活性の推移を比較するため, 製麴方法の異なる県内2社の味噌製造場から製麴中(19時間, 27時間, 出麴)に試料採取し, 基準みそ分析法による酸性・中性・アルカリ性プロテアーゼを測定した。品温変化は図1のとおり。

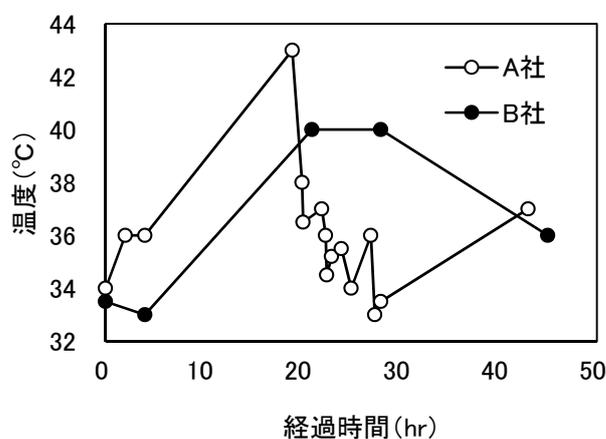


図1 製麴工程中の品温変化

A社は送風機や温調設備などを併用し人手による作業を行う全床製麴, B社は専用の品温管理システムにより工程が自動化されている機械製麴であった。

A社では麴室入れ前(~19hr)までに速やかに40 $^{\circ}$ Cを超える品温に達し, 後半は35 $^{\circ}$ C前後で推移させていたのに対し, B社では20~28hrまで40 $^{\circ}$ Cを維持し, その後38 $^{\circ}$ C前後で推移していた。酸性及び中性プロテアーゼ活性は, A社の経過では前半での活性が低く抑えられ,

後半の品温を35℃付近に保持することで経時的な増加が認められた。B社では前半での品温経過がA社よりも抑えられ、活性が早い段階で高めたかったが、品温が維持された中盤では活性の推移が鈍く、品温低下後活性が上昇したものの、出麴時の活性はA社よりも低いという結果であった。アルカリプロテアーゼ活性は、A社では前半に高くなることが認められたが、後半の増加は緩慢であった。B社では全体的に活性が低調だった(表2)。

生菌数は、麴の品質上重要な因子であることから併せて調査を行った。工程を通じ人の手が触れることがないB社の方がやや高めであったが、酸の生成によるpH低下など酵素作用への影響が懸念される程度ではなかった。また両社とも耐塩性乳酸菌は検出されなかった。

表2 麴1gあたりのプロテアーゼ活性と生菌数の推移

A社	19hr	27hr	出麴
酸性プロテアーゼ	4.0	44.0	95.6
中性プロテアーゼ	9.4	38.7	64.7
アルカリプロテアーゼ	4.9	5.3	5.5
一般生菌数	ND	1.1×10 ⁴	1.5×10 ⁴
乳酸菌数	ND	1.1×10 ³	< 10 ²
耐塩性乳酸菌	ND	ND	ND
B社	20hr	28hr	出麴
酸性プロテアーゼ	14.9	18.9	65.6
中性プロテアーゼ	18.0	19.8	46.3
アルカリプロテアーゼ	2.5	2.6	2.7
一般生菌数	< 10 ³	1.3×10 ⁴	7.9×10 ⁵
乳酸菌数	ND	ND	ND
耐塩性乳酸菌	ND	ND	ND

3.2 アミノペプチダーゼ測定

麴のロイシンアミノペプチダーゼ(LAP), DPP, TPP活性の測定を行うために、まず、各酵素の至適pHを確認することにした。DPPはDppBとDppE,Fの2種類の基質を用いた。このうち、DppBが醤油のアミノ酸生成との関連が報告された基質だが、今回はDppE,F, さらにTPPについても調査を行うことにした。A社の米麴を使用してpH3.0~8.0間でマイクロプレートリーダーを用いて各活性を測定した。その結果、LAPは中性からアルカリ領域、DPPは中性領域、TPPは中性から酸性領域で活性が高かった(図2)。味噌の熟成に伴いpHが5以下に低下してもTPPは作用する可能性が考えられた。

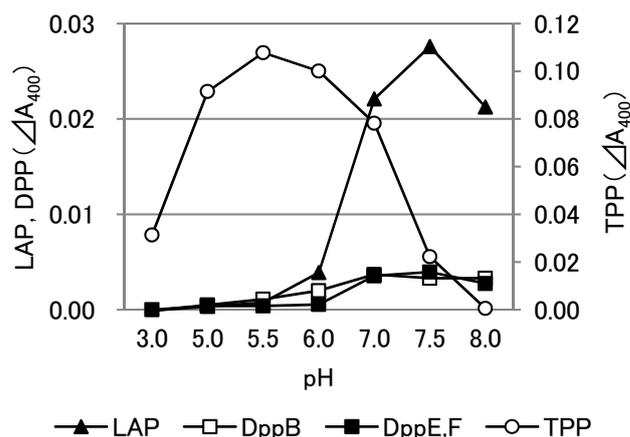


図2 各pHでのペプチダーゼ活性

至適pHの測定結果から、県内12社の米麴の活性測定をLAPはpH8.0, DPPはpH7.0, TPPはpH5.5で行った。その結果、全ての米麴で活性が確認された(図3)。酵素活性間に明確な関係性はみられなかったが、LAP活性が高い試料は他のペプチダーゼも高い傾向もみられ、総合的な酵素生産量の違いによるものと推察された。これらについては、製麴中の温度経過、種麴の違いなどの影響が考えられ、さらに検討が必要である。DppBとDppE,Fで明確な差や傾向がみられなかったため、今後の実験はDppBのみ行うことにした。

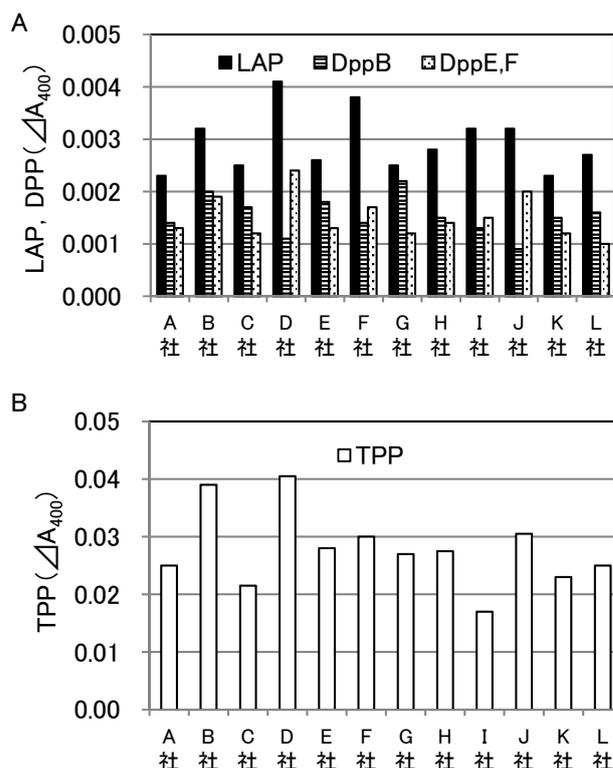


図3 各社の米麴アミノペプチダーゼ活性の比較

3.3 試験仕込

醤油熟成過程において、DppB活性が消失し、ホルモール窒素が増加する逆相関がみられることから、DppB活性の消失が原料タンパク質分解の大まかな指標となりうることが報告されている⁶⁾。味噌と醤油は大豆を主原料に高塩分存在下の発酵熟成という共通点もあることから、味噌熟成過程においてもDppB活性がタンパク質分解の指標となることが期待できる。熟成過程におけるDppB活性およびTPP活性とホルモール窒素の経時変化について小仕込による調査を行った(図4)。なお、3-3以降の酵素活性測定は紫外可視分光光度計で行った。

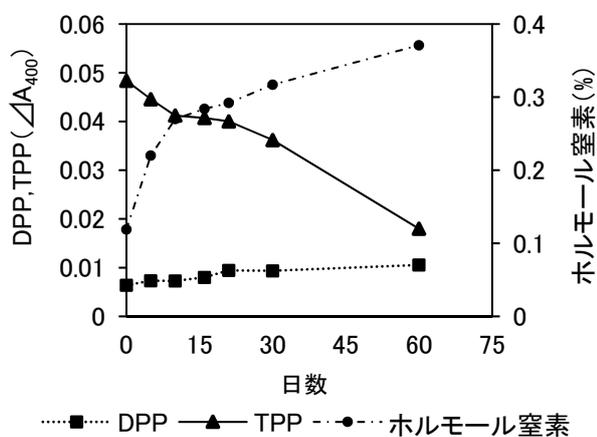


図4 味噌熟成におけるDPP及びTPP活性とホルモール窒素の経時変化

味噌では、醤油でみられたDPP活性の急激な変化はなく、一方で、TPP活性は熟成に伴い活性が低下する異なる挙動が見られた。今回の味噌仕込時のpHは5.74で、熟成に伴い低下し、仕込後60日には5.30となった。熟成期間中のpHの変動は小さく、各酵素活性に急激な変化はないものと考えられた。しかし、TPP活性が低下し、DPP活性は増加したことから、酵素自体の安定性等の検討が必要と考えられた。

3.4 米麴のDPP活性・TPP活性とアミノ酸生成

次に、米麴のDPP活性・TPP活性と味噌のアミノ酸生成との関係を調査するため、DPP活性・TPP活性が異なる米麴を用いて小仕込試験を行った。米麴は、県内の味噌メーカー3社が製造したものを用い、米麴以外の条件は同一とした。麴の酵素活性と熟成60日目のホルモール窒素量との関係を調査した結果、DPP、TPP活性と

も熟成後のホルモール窒素量との関係は見出せなかった(図5)。

醤油では製品から大豆タンパク質が検出されない⁷⁾ほど分解が進んでいるのに対し、味噌は米麴のためタンパク分解酵素が醤油麴ほど生産されず、水分も低いことから原料タンパク質の分解は醤油ほど進まない。また、本研究の小仕込みは加温熟成を行ったためにスペースが限られ、1樽が約3kgと少量だった。通常の味噌に比べ空気に触れる面積が多く、発酵・熟成が早まった影響も無視できない。醤油と味噌の違い、小仕込みにおける条件設定など、さらに考察・検討が必要である。

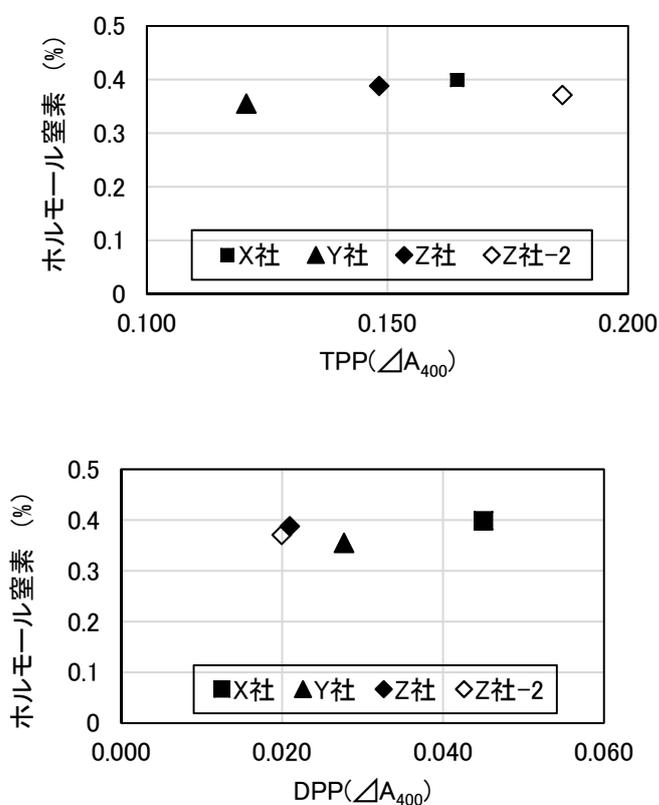


図5 各味噌のDPPおよびTPP活性とホルモール窒素との関係 (上：TPP活性，下：DPP活性)

4 結言

本研究では味噌用米麴の新たな評価指標を探索するために、醤油でアミノ酸生成に関わることが報告されたDPPとTPPに着目し調査を行った。

- (1) 製麴条件とプロテアーゼ活性の推移を確認するため、県内2社の麴の酸性・中性・アルカリ性プロテアーゼを調査した。
- (2) 麴のロイシンアミノペプチダーゼ(LAP), DPP, TPPの至適pHを確認し、LAPはpH8.0, DPPはpH7.0, TPP

はpH5.5で測定することにした。県内12社の米麴の各酵素活性を測定した結果、全てで活性が確認された。

- (3)味噌熟成過程におけるDPP活性およびTPP活性とホルモール窒素の経時変化について小仕込による調査を行った。醤油と異なり、味噌ではDPP活性の急激な変化は見られず、一方で、TPP活性は熟成に伴い活性が低下する異なる挙動が見られた。
- (4)麴の酵素活性と味噌のアミノ酸の関係を確認したが、今回は麴のDPP, TPP活性と味噌のアミノ酸との相関は見出せなかった。

謝辞

本研究を進めるにあたり東京農工大学山形洋平教授、前田浩助教にはペプチダーゼ基質の検討について、酒類総合研究所織田主任研究員には関連遺伝子の固相条件での発現状況について、多大なる御助言を頂きました。また、宮城県味噌醤油工業協同組合技術部高橋清部長を始めとする技術部の皆様には試験仕込やホルモール窒素等の分析にご協力をいただきました。宮城県味噌醤油工業協同組合の組合員の皆様には、味噌等をご提供頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 宮城県味噌醤油工業協同組合. 本場仙台味噌統一仕込要領. 2008. p.4.
- 2) 全国味噌技術会. 新・みそ技術ハンドブック 付基準みそ分析法. 2006. p.42-44.
- 3) 館博. 醤油モデル系熟成過程のタンパク質分解におけるX-プロリルジペプチジル-アミノペプチダーゼの役割. 日本醸造協会誌. 1998, 93 (4), p. 307-311.
- 4) 小山誠司, 櫻井晃治, 畑中咲子. 仙台味噌における麴等の品質管理技術の確立. 宮城県産業技術総合センター研究報告No.15. 2017, p.37-40.
- 5) 和久豊. 味噌熟成中の酵素活性について. 日本醸造協会誌. 1993, 88 (6), p. 433-438.
- 6) 館博. X-プロリルペプチジル-アミノペプチダーゼと醤油熟成過程. 日本醸造協会誌. 1996, 91 (2), p.138-140.
- 7) 古林万木夫. 醤油の機能性に関する研究. 生物工学会誌. 2008, 86 (2), p.65-72.

【研究論文】

【平成30年度 県単研究】

地域素材の良さを活かした新たな六次加工技術の検討

日向 真理子, 畑中 咲子
食品バイオ技術部

近年, 6次産業化の取り組みが活発に進む中で, 様々な調理機器が使用されている。しかし, それら調理機器を横並びで比較した検討は少なく, 新しい使用方法や効果的な機器がどれか整理されていない。そのため, 同じ材料を用いてスチームコンベクションオープン(以下スチコン), 飽和蒸気調理機, 減圧加熱調理機等を用いて試作加工を行い調査を行った。その結果, 飽和蒸気調理機の骨軟化モードで加工したサンマの骨の破断強度は, 他の調理機で加工した物より有意に低く, 官能評価でもそれが裏付けられた。エンジンの加熱ではスチコン, 飽和蒸気調理機, 鍋等ほぼ同じ硬さであったが, 1回当たりの処理量が大きく異なった。減圧加熱調理機では, イチゴにワインの含浸を試みたところ, イチゴの状態により含浸程度に違いが出るのが分かった。

キーワード: 飽和蒸気調理機, スチームコンベクションオープン, 減圧加熱調理機, 骨軟化, 含浸

1 緒言

近年, 各県で農林漁業と製造業, 小売業との総合的な取り組みである 6 次産業化の動きが活発である¹⁾。また, 今まで小規模な生産であった企業でも大規模な生産を目指し, 新たな調理機器を購入する法人も出てきた²⁾。例えば, 給食業界やホテル業界等で普及が進んでいたスチームコンベクションオープン(以下スチコンと略称する)は加熱調理の約 8 割をこなせる多機能性を有しており, 6 次産業業界でも普及が進んでいる³⁾。

また, 飽和蒸気調理機は, 当センターでも以前カツオの魚肉を用いてテクスチャーの試験を行ったが⁴⁾, 魚の骨は高压高温下で調理することによりコラーゲンがゼラチン化・溶出し軟化するとしている⁵⁾。さらに, 減圧加熱調理機は, 容器内を減圧しながらの加熱およびその後の復圧により食材の周りの調味液を食材に含浸させることが出来, 従来にない料理が作れるとされている。

このように様々な調理機器があるが, 横並びの検討は少ない。そこで, これらの性能について試作加工を行い調査した。

2 実験方法と結果

2.1 使用機器

本研究ではスチコン(株式会社フジマック社製コンビオープンFSCCWE61), 飽和蒸気調理機(三浦工業株

式会社製スチームマイスターCK-20EL), 減圧加熱調理機(株式会社エフ・エム・アイ社製ガストロバック(Gastrovac)), 対照としてアルミ製の鍋(直径34cm)を用いた(図1)。



図1 スチコン(左上)と飽和蒸気調理機(右)および減圧加熱調理機(左下)

2.2 サンマを用いた調理加工実験

2.2.1 試料, 調理加工条件

試料は県内スーパーで購入したサンマ(岩手県産)から頭と内臓をとったものおよびそれを三枚に下ろしたものをブラストチラーで冷凍し, -30℃フリーザーで保存し

たものを用いた。調味液は、水1Lに醤油150ml、味醂100ml、酒100ml、砂糖60gを混ぜて作成した。

試験区はスチコン区、飽和蒸気調理機区、対照区としてなべで加工する区を設けた。各区の調理加工条件は以下の通りとした。

(1)スチコン区:1/3ホテルパンに試料を入れ、調味液を試料がつかない程度加え蓋をし、あらかじめ余熱しておいたスチコンに入れ、「ELC煮るモード」で魚(中程度:25分)で処理した。

(2)飽和蒸気調理機区:1/3ホテルパンに試料を入れ、調味液を試料がつかない程度加え蓋をした後、あらかじめ余熱しておいた飽和蒸気調理機に入れ「さんま煮骨軟化モード」槽内120℃45分(間歇排気あり)200kPaで加圧した。

(3)対照区:鍋に調味液を入れた後火にかけ、沸騰してから試料を入れ、弱火にして煮立ちすぎないようにしながら25分加熱した。

2.2.2 物性測定, 官能評価

各区調理加工したものを、一晩冷蔵庫に置いた後、テクスチャー測定と官能評価に供した。テクスチャー測定は(株)山電社製のクリープメーターRE2-33005を用いた(表1)。

表1 テクスチャー測定条件

	身	骨
ロードセル	2kgf	2kgf
アンプ倍率	1倍	1倍
格納ピッチ	0.1~0.2sec	0.1~0.5sec
測定歪率	80%	80%
測定強度	0.5mm/sec	0.5mm/sec
プランジャーNo.	No.49	No.49
接触面積	試料幅×1mm	試料幅×1mm
サンプル厚さ	(実測値)	(実測値)

骨は調理加工したサンマから脊椎骨を取り出し、節の部分を避け関節と関節のくぼんだ部分にプランジャーの刃を当て1尾につき10カ所の測定を行った(n=3)。身については、三枚下ろしで調理加工したサンマを用い、各切り身1個につき5カ所の測定を行った(n=4)(表2)。

表2 処理方法の異なるサンマのテクスチャー測定結果

処理区	身の厚さ(mm)		破断応力		処理時間	処理可能量
	生	調理後	身(kN/m ²)	骨(kN/m ²)		
スチコン	7.9 ^{ns}	9.1 ^a	159.8 ^{ns}	1751.6 ^b	25分	1/1ホテルパン 6枚処理可能
飽和蒸気調理機	8.4	10.1 ^b	197.8	94.5 ^a	71分	1/1ホテルパン 2枚処理可能
なべ	8.4	9.3 ^a	185.7	2232.2 ^b	25分	直径34cm

※同一列の異なるアルファベット間にはTukeyの多重検定により5%水準で有意差有り(身:n=20, 骨:n=30)

※※テクスチャー評価装置のプランジャーはNo.49を使用

官能試験のパネラーはセンター職員12名とし、丸ごと調理加工したサンマを骨ごとぶつ切りにしたものを供試し、食感について3段階で評価を行った(図2)。

テクスチャー測定を行ったところ、身の破断応力は3区に違いは見られなかったが、骨の破断応力は飽和蒸気調理機区で有意に低かった。官能評価でも、同様に飽和蒸気調理機で処理したサンマは骨は気にならず食べられるという結果が得られた。

- ①骨は気にならず、普通に食べられる
- ▨ ②骨は気になるが、食べられる
- ③骨は食べられない

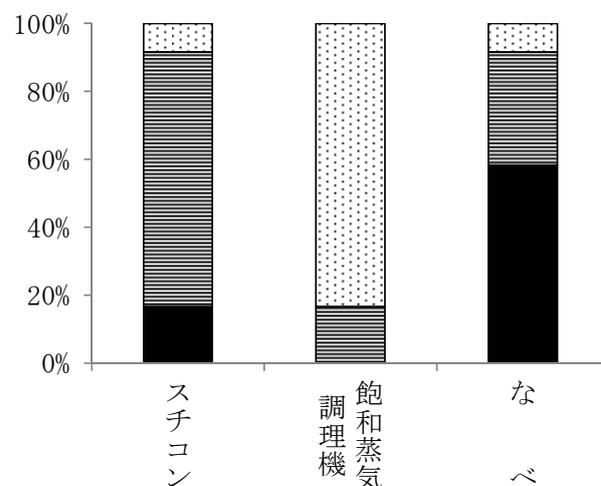


図2 各種さんま加工品の官能評価結果

2.3 ニンジンを用いた調理加工実験

2.3.1 試料および調理加工条件

県内スーパーで購入したニンジン(北海道産)は使用まで4℃で冷蔵保存し、皮を剥いたものを用いた。スチコン区、飽和蒸気調理機区、対照区としてなべで加工する区を設け、各区の調理加工条件は以下の通りとした。(1)スチコン区:あらかじめスチコンをスチームモード100℃で余熱しておき、クッキングシートを引いた1/1穴あきホテルパンに試料を置き、スチームモード100℃で

30分加熱した。

(2) 飽和蒸気調理機区: クッキングシートを敷いた1/1穴あきホテルパンに試料を置き、あらかじめ余熱しておいた飽和蒸気調理機に入れ「にんじん蒸しモード」槽内120℃45分(間歇排気あり)200kPaで加圧した。

(3) 対照区: 鍋に十分量の水を入れ沸騰してから試料を入れ、箸が簡単に通るまで加熱した(35分)。

2.3.2 物性測定

各区調理加工したものを、一晩冷蔵庫に置いた後、テクスチャー測定に供した。テクスチャー測定は(株)山電社製のクリープメーターRE2-33005を用い、サンプル1本につき10カ所の測定を行った(n=3)(表3)。その結果、各区の破断応力に有意差はなかった。本試験で用いた機種種の処理可能量で比較すると、スチコンが他の区よりも大量に処理できると推測された。

表3 処理方法の異なるニンジンのテクスチャー測定

処理区	厚さ (mm)	破断応力 (kN/m ²)	処理 時間	処理可能量
スチコン	29.5 ^{ns}	102.9 ^{ns}	30分	1/1ホテルパン 6枚処理可能
飽和蒸気調理機	28.6	96.4	39分	1/1ホテルパン 2枚処理可能
なべ	29.7	83.4	35分	直径34cm

2.4 漬物のための乾燥の検討

大根の味噌漬けなどは最初に適当な大きさに切った後干してから、塩漬けをしその後味噌漬けを行う。今回はその乾燥についてスチコンを用いた検討を行った。スーパーで購入した大根(宮城県産)を洗い長さを2等分し、その後6等分に縦割りしたものを、(1)スチコンでスチームにかけた後スチコン60℃で3hr乾燥したもの、(2)スチコンで60℃で3hr乾燥したもの、対照区として(3)風乾したものを計3区で処理時間を計測し、乾燥率を算出した(表4)。(1)のスチーム有りの区は(2)のスチーム無し区よ

表4 大根の乾燥方法および乾燥率

乾燥方法	処理時間 間合計	乾燥率 [※] (%)
(1)スチコン① スチーム有 スチームモード100℃5分の後、ホットエアモードで60℃3hr	3.1hr	62.7%
(2)スチコン② スチーム無 ホットエアモードで60℃3hr	3.0hr	67.7%
(3)風乾 干しカゴに入れ、雨に当たらない所で3日間外に干す	72hr	78.4%

※乾燥率:(乾燥後/乾燥前)×100

り乾燥率がやや低い傾向が見られた。(3)の風乾したものは、72時間乾燥させたが(1)区および(2)区より高く、水分を多く含んでいた。

2.5 ガストロバックを用いたイチゴ含浸の検討

減圧加熱調理機は、スペインで開発された調理器で、容器内を減圧しながらの加熱およびその後の復圧により食材の周りの調味液を食材に含浸させることが出来るとされている。今回はイチゴ「とちおとめ」「もういっこ」を用い、含浸にかかる温度や時間の条件および含浸させる液体を変え試作を行った。

栃木県産「とちおとめ」のヘタを切り洗浄した後容器にいれ、赤ワイン(セブンプレミアム ヨセミテロード「カベルネ ソーヴィニオン」)を果実が隠れる位注ぎ、上からクッキングペーパーをかぶせたものをガストロバックに投入した(図3)。-0.8bar, 30℃条件下で10分処理を行ったが、果実内への含浸は観察できなかった(図4の右上)。



図3 減圧加熱調理機処理の様子



図4 減圧加熱調理機処理したイチゴ

次に宮城県産「もういっこ」も同様に、今度は白ワイン(セブンプレミアム ヨセミテロード「シャルドネ」)を用いて、-0.8bar, 25℃条件下で15分処理したものと15分処理を2回行ったもので比較を行った(図4左上)。イチゴの芯の部分の色が異なり、官能では15分処理を2回行

った方が食感が柔らかくなり、調味液である白ワインの味が1回処理より強く感じられた。

宮城県産「とちおとめ」を同様に赤ワイン(セブンプレミアム ヨセミテロード「カベルネ ソーヴィニオン」)を用いて、-0.8bar、25℃条件下で5分、10分、15分と時間を変え処理したものとワインに10分間漬けるだけと比較したところ、図4下のようになった。10分漬けるだけでは内部まで全く染みこまないが、減圧加熱調理機では5分処理でも中まで染みこんでいた。減圧加熱調理機5分処理のものと15分処理のものを比較すると、5分処理はずいからの維管束が白いままであるが、15分処理はずいからの維管束部分も赤くなり、赤ワインが中まで染みこんでいた。同一条件でもイチゴの品種や加工時期、栽培方法により含浸の程度が異なることが推測され、減圧加熱調理機を実際の加工に用いる際の課題が明らかになった。

3 結言

本研究より以下のことが明らかになった。

- (1) サンマをスチームコンベクションオーブン、飽和蒸気調理機、鍋で調理したところ、身の硬さに有意差はなかったが、骨の破断応力では飽和蒸気調理機で加工したものが有意に低く、官能評価でも骨が気にならないと評価された。
- (2) 同様に行ったニンジンの加熱では、破断応力に有意差はなかったが、使用した機器のうちではスチコンが1回に処理できる量が最も多かった。
- (3) 漬物加工のため大根の乾燥をスチコンで行ったところ、従来行われている風乾より処理時間が短くなる可能性が示唆された。
- (4) 減圧加熱調理機でイチゴ「とちおとめ」「もういっこ」をワイン含浸処理したところ、5～30分で含浸の効果が見られた。しかしイチゴの品種や加工時期、栽培方法により含浸の程度が異なることが推測された。

参考文献

- 1) 農林水産省. 農林水産統計 6次産業化総合調査(平成29年度). 2019. p.1-3.
- 2) 東北農政局. 東北管内6次産業化～地域・企業連携等取組事例集～. 2016. p.1-44 .
- 3) 三好かやの. 農産加工に役立つ業務用厨房機器の活用術. 農耕と園芸. 2017年8月号. 2017, p.40-43.

- 4) 千葉亮司, 今井よしこ, 有住和彦, 原田牧人. 食品テクスチャーにおける評価指標の開発. 平成21年度宮城県産業技術総合センター研究報告No.7. 2009. p.16-23.
- 5) 武山進一. 魚加工品の魚骨軟化技術の検討. 岩手県工業技術センター研究報告第11号. 2004. p.37-41.

【研究論文】

【平成30年度 県単研究】

乳酸菌機能性応用の検討

石川 潤一, 有住 和彦
食品バイオ技術部

本研究では、県内企業における乳酸菌を活用した機能性表示食品開発ニーズを把握し、県内企業の機能性表示食品開発の体制作りを目的に、県内の乳酸菌利用企業について訪問調査を行った。その結果、県内乳酸菌利用企業においては、機能性表示食品についてある程度認知されているものの、製品開発の検討段階にない企業がほとんどであった。また、乳酸菌の利用については、機能性よりも美味しさに結びつけたいという声が複数あった。次に乳酸菌機能性を利用した機能性表示食品について消費者庁Webサイトで調査したところ、いずれの乳酸菌利用機能性表示食品も自社乳酸菌を活用しており、乳酸菌を利用した機能性表示食品を目指すためには各社オリジナルの乳酸菌が必要であると推察された。さらに乳酸菌学会誌を中心に大学保有乳酸菌の実用化状況の調査を行ったところ、基礎研究や機能性研究を大学と大手乳業メーカーが共同実施している形態が多く、大学単独での機能性乳酸菌実用化事例は少ないと考えられた。これらの調査結果から、県内企業における乳酸菌を活用した機能性表示食品開発及びその体制構築には、機能性表示食品開発及び商品化へ取り組む利点の明確化が必要と推察した。

キーワード：乳酸菌，機能性表示食品

1 緒言

当センターでは、平成16年から乳酸菌研究を開始し、企業と共同で発酵乳酸菌ドレッシングや発酵サラミ、ヨーグルトなどを開発してきた。研究の過程では、県内企業から乳酸菌機能性に主眼を置いた商品開発について多数の要望が寄せられていた。しかし、従来の食品表示に関する法律では、乳酸菌機能性に関する文言は表示できず、また、文言限定で表示可能な特定保健用食品にあつては、その開発に膨大な開発費用と時間を要し、こうした法規制や開発の困難さから中小企業の多くは、開発検討段階で乳酸菌機能性を活用した商品開発を断念してきた。ところが、平成27年4月1日に施行された食品表示法(平成25年法律第70号)第4条第1項に基づく食品表示基準においては、「機能性表示食品」が創設され、機能性に関与する物質の科学的根拠を事業者が示すことで表示が認められる制度が開始されたため、この制度を活用することで、これまで乳酸菌の機能性表示を要望していた企業に製品開発への活路が見出されると考えられた。

そこで、本調査では、県内の乳酸菌利用企業の乳酸菌を活用した機能性表示食品開発の要望の調査を通じ、乳酸菌に求める機能性をもとに科学的根拠、製品開発の可能性などを検討し、企業の乳酸菌機能性表示

食品開発の体制作りにつなげることを目的とした。

2 調査方法

2.1 アンケートおよびヒアリング調査

県内の食品関連企業のうち、乳酸菌利用の可能性の高

表1 アンケートの設問

1. 機能性表示食品について	(ア) 知っているか (イ) 開発への興味があるか
2. 乳酸菌利用について	(ア) 乳酸菌を使用した製品があるか (イ) 乳酸菌使用製品の製造体制があるか (ウ) 乳酸菌を使用した新商品開発を考えているか (エ) 乳酸菌に期待する機能は何か (オ) 機能性乳酸菌を利用したいか
3. 製品開発について	(ア) 社内に製品開発体制はあるか (イ) 製品開発にかけられる時間はどの程度か (ウ) 社外に製品開発の協力者はいるか

い企業を中心に乳製品製造業3社、水産加工業2社、漬物製造業およびソース類製造業4社、その他の製造業1社の計10社に対してアンケートを実施した。アンケートの内容は表1のとおりである。

アンケート実施後、各企業を訪問し、企業の経営者または開発などの責任者にアンケートの各設問への回答を中心にヒアリングを実施した。

2.2 データベース調査

消費者庁のWebサイトでは、機能性表示食品に関する情報のページから消費者庁へ届出されている機能性表示食品の検索が可能である。これを利用して、現在(令和元年5月21日)までにデータベースに登録されている機能性表示食品を検索した。得られた結果は、表計算ソフトEXCEL(バージョン14.0, マイクロソフト, 米国)にて処理した。

3 調査結果

3.1 アンケートおよびヒアリング調査

企業の機能性表示食品についての認知度及び興味の度合いについてのアンケート結果を図1に示した。調

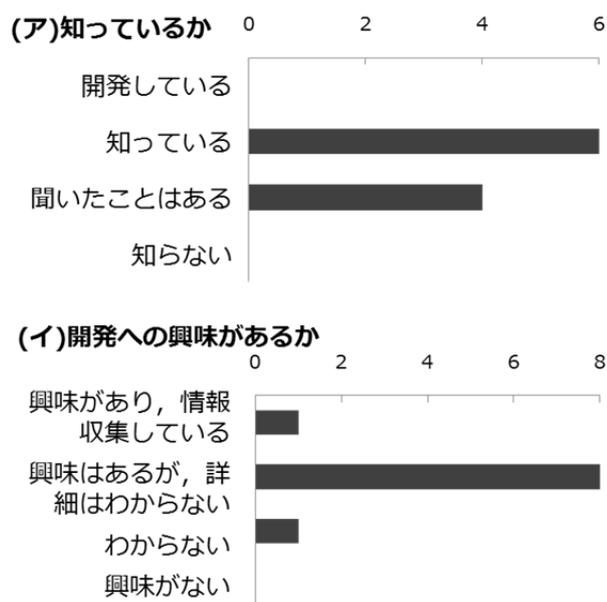


図1 機能性表示食品についてのアンケート結果

査したすべての企業が機能性食品を認知しており、詳細は知らないまでも開発への興味がある企業がほとんどであった。また、ヒアリングの結果、「製品に機能性を謳っても投資対効果があるかは疑問と感じている。」「開発したいが、ハードルは高いと感じている。」などの意見があった。

次に、企業の乳酸菌利用について、現在の乳酸菌利用製品の製造状況、機能性乳酸菌についてのニーズについてのアンケート結果を図2および図3に示した。また、乳酸菌を利用した機能性表示食品を開発する場合、乳酸菌に期待する機能性についてのアンケート結果を図3に示した。その結果、調査対象企業全体の半数が、乳酸菌を使用した製品を製造していた。一方、現在乳酸菌利用の製品を製造していない企業であっても、過去に乳酸菌を利用した製品の製造を検討したことがあるとの回答を得た。ヒアリングの結果、個別には、「乳酸菌を使用せずに製品を製造している。商品は殺菌するため、使用しない。」「製造する場合には、工場内の乳酸菌使用区画設置などの設備投資が必要。」といった意見があった。

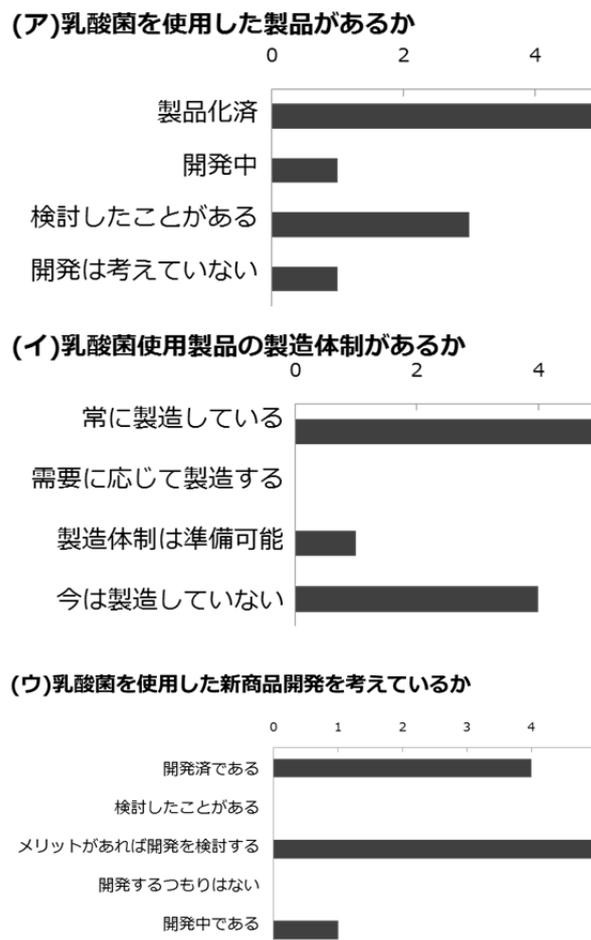
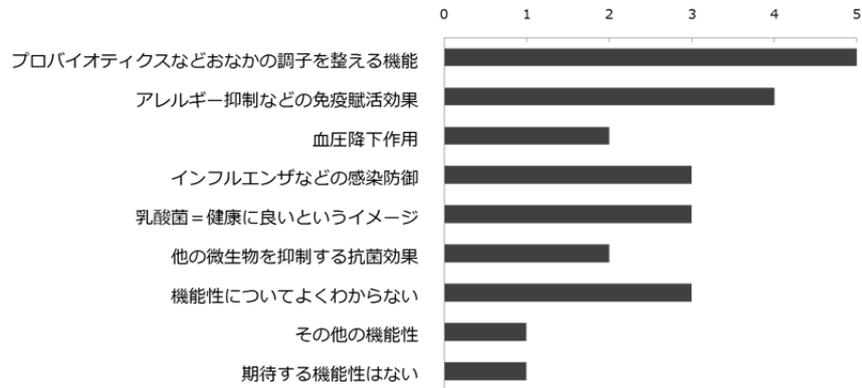


図2 乳酸菌利用についてのアンケート結果 (1)

(工)乳酸菌に期待する機能は何か ※複数回答あり



(オ)機能性乳酸菌を利用したいか

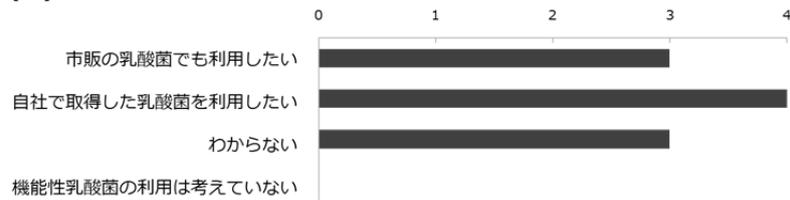
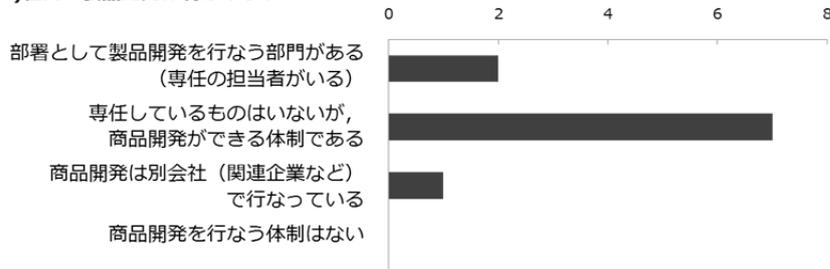
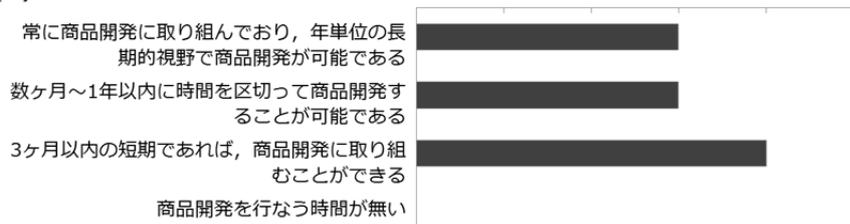


図 3 乳酸菌利用についてのアンケート結果 (2)

(ア)社内に製品開発体制はあるか



(イ)製品開発にかけられる時間はどの程度か



(ウ)社外に製品開発の協力者はいるか ※複数回答あり

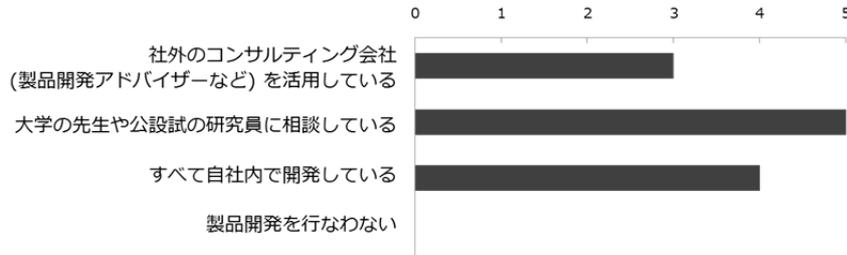


図 4 製品開発についてのアンケート結果

次に、企業の商品開発体制についての有無、開発時間、開発の協力者についてのアンケート結果を図4に示した。その結果、調査したすべての企業で、自社内に開発担当を設け、開発を行っていたが、専任の開発担当を置ける企業は少数で、開発に費やせる時間も限られているという結果であった。個別には、「乳酸菌を使用した次の商品開発を検討している。」「商品を買ってくれる顧客は、『美味しさ』をメリットとして選んでくれていると考えている。」「乳酸菌を使用するメリットがわからない。」「機能性よりは、まず、おいしいこと。機能性は後からついてくれば良い。」といった意見があった。

3.2 消費者庁データベース調査

消費者庁Webサイト(最終閲覧日令和1年6月18日、<https://www.caa.go.jp/>)の機能性表示食品の届出情報検索から機能性関与成分名を「菌」、「株」でAND検索し、得られた検索結果を表計算ソフトで処理した。令和元年6月18日現在、登録されている機能性表示食品は2,150件であり、そのうち販売中では841件であった。乳酸菌、ビフィズス菌に関する機能性表示食品は152件の登録であった。うち、販売中では54件であり、機能性成分が乳酸菌に関連するものが22件であった。そのうち、中小企業が届出者であるものは4件であった。

4 考察

平成27年4月1日に施行された食品表示法に基づく食品表示基準における機能性表示食品とは、科学的根拠に基づき、特定の保健の目的が期待できるという機能性(以下、「健康機能性」という。)を事業者の責任において表示した食品である。それまでは、健康機能性を表示可能な食品は国の審査が必要な「特定保健用食品(以下、「トクホ」という。))と国の規格基準に適合した「栄養機能食品」だけであった。一方、事業者が機能性表示食品を開発する際には、表示するための健康機能性の有無と食品としての安全性を証明しなければならない。ただ、機能性表示食品の届出を行う際には、実際に安全性試験や、健康機能性に関する試験を行う必要はなく、科学的根拠に基づく安全性や健康機能性に関する報文があれば、それを根拠として総合的に評価を行う「システムティックレビュー(以下、「SR」という。))という手法を用いることで安全性と健康機能性を担保することができる。SRは、健康機能性や安全性の根拠となる文献があれば、自ら実験的に証明する必要がないため、

比較的時間と費用をかけずに科学的根拠を立証できる手法ではあるが、SRが実施可能な人材を探すことが困難であることなどの課題が存在すると考えられた。

一方、乳酸菌は、腸の機能を改善する「善玉菌」などとして健康機能があるとされ、微生物研究の始まりとともに研究されてきた歴史があり、プロバイオティクスや免疫賦活作用などの様々な機能性が実証されてきた。乳酸菌は、トクホにおいては、プロバイオティクスとして「おなかの調子を整える」機能のみの表示に限られ、その他のトクホ要件にはなりにくかったことから、機能性表示食品制度の開始は、これまで表示ができなかった乳酸菌機能性を顕示できる好機であると考えられた。

本調査では、県内の乳酸菌利用企業及び利用の可能性のある企業を調査対象としたため、乳酸菌についてはある程度の関心があるものと想定していた。しかしながら調査結果からは、調査対象の乳酸菌利用企業は、現在使用中の乳酸菌以外に使用する予定はないという回答がほとんどであった。図3の(エ)の設問への回答から機能性乳酸菌の存在は十分に認知されていると推察できたが、ヒアリングの際に複数の企業から、機能性よりはおいしさを大事にしたいとの意見を得たため、機能性乳酸菌活用への期待はさほど高くないと考えられた。現状では、県内中小食品製造企業に対する消費者ニーズとして機能性表示食品が主流ではないものの、今後の消費者ニーズの変化によっては、県内中小食品製造企業が機能性表示食品に取り組む必要に迫られる可能性は残されている。

一方、乳酸菌の健康機能性は、菌株固有の機能性として広く認識されており、商品名に乳酸菌の菌株名を使用する大手企業の商品が広く流通している。乳酸菌の健康機能性については、機能性表示食品に先立ちトクホの制度が開始された当時から着目され、各社がトクホ商品を開発する傍ら、トクホの表示要件外の機能性を持つ食品も開発されてきた。一部の大手乳業メーカーでは、具体的な機能性を表示せずに商品名に菌株名を入れ、その根拠となる研究論文を別途広く公開する手法で、商品に機能性イメージを付与することに成功している。このような商品開発の経緯から、機能性表示食品において、乳酸菌の健康機能性についてはさほど積極的に表示されていない傾向が見受けられる。言い換えれば、大手企業は、論文発表などで十分に乳酸菌の健康機能性を周知できるため、あえて機能性表示食品としなくとも、間接的に乳酸菌の健康機能性を提示できていると推察した。事実、消費者庁Webサイトのデータベースを検索すると機能性乳酸菌を機能性関与成分とし

で使用している商品は多いとは言えない。また、乳酸菌の健康機能性として、免疫賦活を謳う発酵乳や特定の細菌感染症の予防を謳う発酵乳なども機能性表示食品としての届出或いはトクホの認証もされていない。さらに、中小食品製造企業が販売する乳酸菌機能性を利用した機能性表示食品は、届出件数が僅少であったことから、その研究・開発が難しいためであると推察した。乳酸菌の健康機能性に関する研究は、大手乳業メーカーと大学の共同研究体が先導していることは、乳酸菌学会において公知である。機能性乳酸菌は、その多くが先導的な研究者によって研究・知財化され、大手メーカーから商品化されて発売される場合が多いと思われる。ゆえに、中小食品製造企業が乳酸菌機能性を利用して機能性表示食品を開発する場合には、他社からの乳酸菌株供給に頼ることは困難と推測され、各社独自の乳酸菌株の取得から始める必要があり、相当な労力を必要とすると推察した。

本研究の目的は、県内の食品製造企業において乳酸菌を利用した機能性表示食品開発の体制作りを目指すことであるが、機能性乳酸菌を活用した食品に対する県内中小食品製造企業の開発ニーズは、現在のところ決して高いとは言えず、乳酸菌応用のポテンシャルはあるものの、現時点では速やかな技術導入が求められる程ではないと推察された。また、開発には、シーズとして各社独自のオリジナル機能性乳酸菌を取得する必要があると推察した。

5 結言

本研究では、乳酸菌利用の可能性のある県内中小食品製造企業に対するアンケート調査および消費者庁の機能性表示食品データベース調査を行い、以下の結論に至った。

- (1) 現時点では、県内中小食品製造企業における機能性表示食品の認知度は高いものの、機能性表示食品開発意向は高くない。
- (2) 県内中小食品製造企業における乳酸菌を利用した機能性表示食品の体制づくりは、今後の市場動向等の変化を勘案しつつ検討する必要がある。
- (3) 乳酸菌の機能性を応用した機能性表示食品を開発するためには、シーズとなる各社独自の機能性乳酸菌株の入手が重要である。

謝辞

本調査にご協力いただいた、県内の中小食品企業経営者の皆様、商品開発担当者の皆様に深く感謝いたします。

【研究論文】

【平成30年度 経常研究】

高機能PDMSのマイクロ成形・離型の検証

天本 義己, 阿部 宏之, 小松 迅人
機械電子情報技術部

粘度200Pa・sのPDMSに関し、自転・公転を活用したミキシングにより、気泡が少ない状態に攪拌・脱泡でき、かつ、公転遠心力を活用した泡取りを実施することにより、さらに脱泡を高精度化出来ることを示した。また、3kPaの真空中での自転・公転ミキシングでは、大気中でのミキシングに比べ、一層高精度に高粘度PDMSを攪拌・脱泡できるとともに、高粘度PDMSの蒸気圧値に注意を払いながら、攪拌・脱泡を行うことで、材料の揮発による損傷を防ぎ、かつ、材料自身の揮発による気泡発生を抑制できることを示した。そして、真空中の自転・公転ミキシングを施した高粘度PDMSを用い、薄さ50 μmの薄物シートを成形・離型できることを示した。

キーワード：自転・公転ミキサー、蒸気圧、精密攪拌、精密脱泡、高粘度、高引裂伸長度

1 緒言

多くの工業製品・工業分野において、高機能、高微細・精細化に対するニーズが高まり続ける中、それらへの対応・準備あるいは先取りのために、高粘度樹脂の取扱を必要とするケースが増えてきている。しかし、材料の調合・攪拌・脱泡等の作業を伴う製品や産業である、例えば、接着剤、インク調合、導電ペースト、断熱材、樹脂モールド、LED素子、および転写用印象材¹⁾、などの分野においては、手攪拌やプロペラ式ミキサーあるいは攪拌羽根式のプラネタリーミキサー等の使用が一般的で、処理時間の長さ、場合によっては、剪断力等による材料性質の劣化に悩まされ続けている。また、混ぜムラやダメージが出来るために少量ずつ数回に分けた非効率な処理を要す、作業員毎のばらつきを有すために経験豊富な熟練技術者の勘に頼らざるを得ない、等の問題を内在してきた。そして、脱泡においても、減圧脱泡機の使用による、気泡の吹き上がりトラブル、脱泡品質の低迷、長時間所要、等の問題に悩まされ続けてきた。一方、我々のグループでも、過去に、高粘度材料の成形・離型に取り組んだことがあるが、減圧下で発生するガスに起因すると思われる気泡の残留や、材料調整の不十分性に関係があると推察される離型困難性、等に直面し、それらを容易に解決することはできなかった経緯がある。

このように、従来の材料でも、高精度な攪拌・脱泡が容易でなかった状況の中、さらに、高粘度な材料に対応していくことの困難性は、言わぬがなである。従って、高粘度材料の調合・攪拌・脱泡を高精度かつ効率良く

出来るようになることは、これらの分野における朗報と行うことができ、当面、各分野において、それぞれの抱える問題の解決に繋がっていくものと推察することができる。

そこで、本テーマでは、自転・公転ミキシングによる攪拌・脱泡が、高粘度材料の高精度攪拌・脱泡に有用であること、ならびに、その真空中での処理が、より高精度な攪拌・脱泡を可能にすること、しかし、真空の条件設定に一定の注意と対処が必要であること、などを示すとともに、それらの注意と対処のもとで、高粘度PDMSを用い、数十μmオーダーの厚さの短冊状シートの成形・離型が可能であることを示すことを目的とした。

2 実験

2.1 調合・攪拌・脱泡

二液混合型の液体シリコンゴム(MOMENTIVE LSR2020²⁾、粘度200Pa・s)のA剤とB剤を同量秤量し容器に入れたものを複数用意した。手攪拌または自転・公転ミキサーを用いて、A剤とB剤の攪拌を行った。手攪拌はスパチュラで行い、自転・公転ミキサーによる攪拌は、株式会社シンキー製のARE-310とARV-310を用いた。前者は大気圧タイプで後者は真空中処理が可能なタイプである。

2.2 自転・公転ミキサーによる攪拌・脱泡リアルタイム観察

自転・公転中の攪拌・脱泡の様子を、回転数に同期

させた光を当てることで、見かけ上の静止像として、観察した。

2.3 脱泡精度の確認

攪拌を終えた後、材料中の気泡を、LEDライト、および放射温度計(株式会社カスタム IR-308)のレーザー光を活用して観察した。また、大気圧タイプの自転・公転ミキサーで処理をしたサンプルについて、目に見えにくい気泡の存在の有無を確認するために、外から中を見ることのできる真空チャンバー中にサンプルを設置し、真空引きをしながらチャンバー外からの観察を行った。

2.4 短冊状シートの成形

図1に示すような、アルミニウム製のプレート上にカプトンテープを用いて作製した枠を用い、攪拌と脱泡を済ませた高粘度PDMSを用い、枠の中に刷毛で塗り、そのPDMSの上面を、枠の幅より広い幅を持つスキージでなぞり、枠の上面とカプトンテープの上面を合うようにした。

このプレートを、20分ほど大気中に放置したのち、150℃に加熱したホットプレートの上に設置、15分後にホットプレートから室内の耐火物上に移し、室温近くまで空冷した後、硬化したPDMSの離型を試みた。カプトンテープ枠の内側に、カッターナイフでPDMSに切り目を入れ、PDMSの端を先の鋭利なチタン製ピンセットで摘み、短冊状シートをアルミニウムプレートから引き剥がすようにして離型した。

2.5 シートの厚み測定

離型した短冊状シートの厚みをマイクロメーター(株式会社ミツトヨ製)を用いて計測した。

3 結果

3.1 A剤とB剤の混合

手攪拌を10分行った試料を図2に示す。多くの気泡が混在した。

自転・公転ミキサーによる攪拌・脱泡では、図3Aに示すように混合具合の目視を容易にするため、A剤に青色トナーを重量比100:1の割合で足し合わせ、それを大気中で公転2000rpm自転1000rpmで2分間攪拌し

(図3B)、着色A剤を用意した。着色A剤と無着色B剤を自転・公転ミキサーで3kPaの真空中で公転2000rpm自転1000rpmで3分間攪拌・脱泡した後の様子を図4に示した。目視で見る限り、A剤とB剤は均一混合された。

3.2 大気圧での自転・公転ミキシング

図3Bで示したように、自転・公転ミキサーで大気中で公転2000rpm自転1000rpmで2分間攪拌した試料には、目視で気泡を見つけにくかった。この試料を、真空チャンバーに入れ、自転も公転もせずに、静止した状態で、3kPaの真空中で1分静置したところ、図5Aに示すように、かなりの気泡が発生した。その後、1分30秒間、真空引きした後、取り出したところ、図5Bに示すように、吹きこぼれに近い状態にまで、気泡が成長していた。この試料を3kPaの真空中、公転2000rpm、自転1000rpmで、2分間、自転・公転させた後の様子が図5Cで、脱泡が進み、表面がなだらかになっている様子を確認した。

一方、大気圧での自転・公転ミキシングでは、公転と自転を併用した同時攪拌・脱泡の後に、公転による遠心力を主として利用して、泡取りの促進をすることが出来、その様子を図6に示す。図6Aが大気圧で公転2000rpm、自転800rpmで攪拌・脱泡した後の様子で、細かい泡の残存が確認できる。図6Bは、図6Aの試料を公転2200rpm、自転80rpmで3分間回し、泡取りを促進した後の様子で、かなり、泡の除去が進んだ。この試料を5kPaの真空チャンバーに2分静置した。図7の右のサンプルがそれで、内在していた目に見えないほど小さな気泡が凝集し、大きな泡となって発生した。

3.3 真空中での自転・公転ミキシング

次に、3kPaの真空中、公転2000rpm、自転1000rpmで攪拌・脱泡した試料を図8Aに示す。目視する限り、気泡の存在を確認できなかった。図8Bは、放射温度計の赤色レーザーを試料に当てた様子で、微細な気泡が残っていることによるレーザー光の産卵が確認できなかった。

この真空中で攪拌・脱泡した試料を、図6Bで示した大気圧中で脱泡を促した試料と共に、5kPaの真空チャンバーに3分間静置した。真空中で攪拌・脱泡した試料は図7の左の試料である。図7の左の試料には、真空中に3分間静置後、新たな気泡は、目視の限り、発生していなかった。

この、3kPaの真空中、公転2000rpm、自転1000rpmで攪拌・脱泡した試料を用い、アルミ板の上で薄物シートの作成を試みた。成形したシートは、図9に示すように、先の鋭利なピンセットで強くつまみ上げながら引き剥がす様にして離型出来た。引き剥がしたシートに破れは生じなかった。

このシートの厚みは5カ所測定の平均値で50 μ mであった。

4 結論

- (1)自転・公転を活用したミキシングにより、高粘度PDMSを、かなり気泡が少ない状態にまで、攪拌・脱泡でき、さらに、公転遠心力を主に活用した泡取り促進を図ると、一層、脱泡を進められることを示した。
- (2)3kPaの真空中での自転・公転を活用したミキシングでは、大気中より高精度に、高粘度PDMSを攪拌・脱泡できることが分かるとともに、同PDMSの蒸気圧値に注意を払いながら、攪拌・脱泡を行うことで、材料の揮発を防ぎ、材料を損なうことを低減できると共に、材料自身の揮発による気泡の発生を抑制できることを示した。
- (3)真空中での自転・公転ミキシングを施した高粘度PDMSを用い、薄さ50 μ mの薄物シートを成形・離型できることを示した。

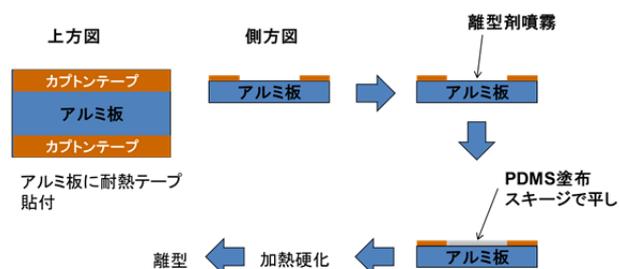


図1 短冊状シート成形の模式図

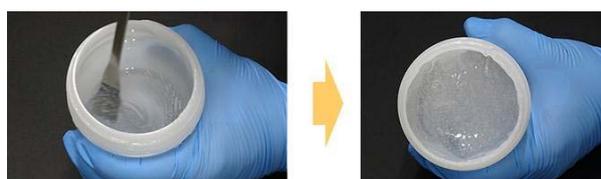


図2 高粘度PDMSを手攪拌している様子(左)と攪拌後の高粘度PDMS

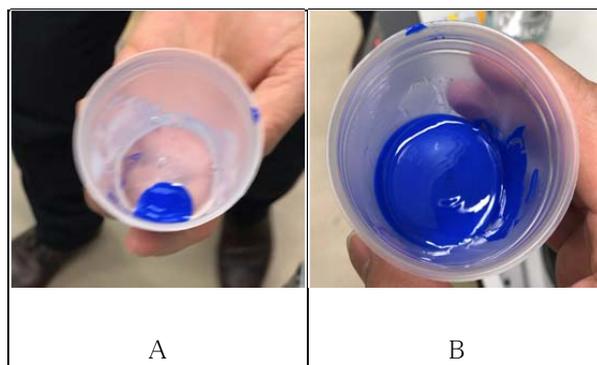


図3 着色トナーと高粘度PDMAのA剤(A), およびそれらを大気中で公転2000rpm自転1000rpmで2分間攪拌した後の様子(B)



図4 着色A剤と無着色B剤を自転・公転ミキサーで3kPaの真空中で公転2000rpm自転1000rpmで3分間攪拌・脱泡した後の様子

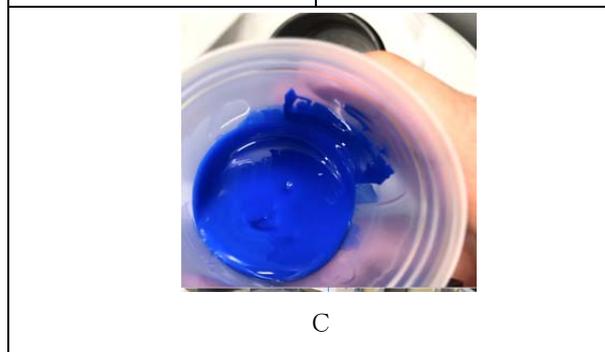
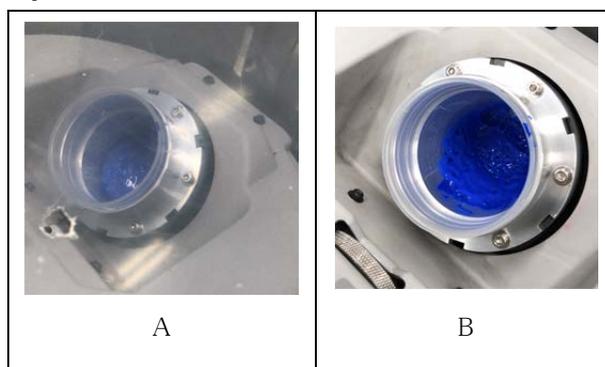


図5 自転・公転ミキサーで大気中で公転2000rpm自転1000rpmで2分間攪拌した試料を、真空チャンバに入れ、静止状態、3

kPaの真空中で、1分静置した様子 (A)、その後1分30秒間、真空引きした後、取り出した様子 (B)、および、その試料を3kPaの真空中、公転2000rpm、自転1000rpmで、2分間、自転・公転させた後の様子 (C)

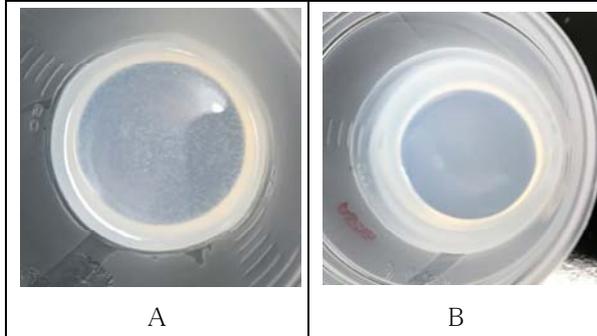


図6 大気中で公転2000rpm、自転800rpmで攪拌・脱泡した後の様子 (A)、およびAの試料を大気中で公転2200rpm、自転80rpmで3分間攪拌・脱泡した後の様子 (B)

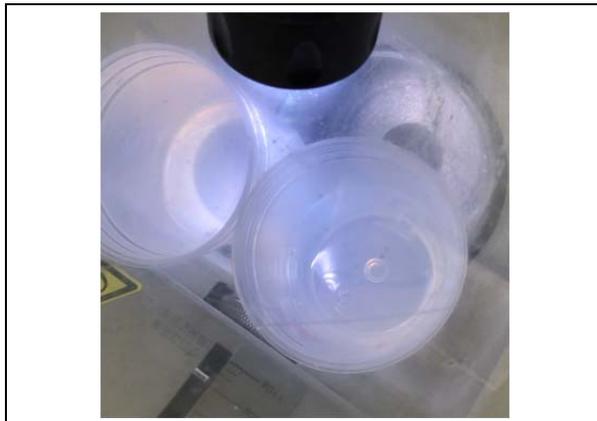


図7 5kPaの真空チャンバに2分静置した様子。右は大気圧で公転2000rpm、自転800rpmで攪拌・脱泡した後、続けて、公転2200rpm、自転80rpmの条件で3分間回した試料で、左は3kPaの真空中、公転2000rpm、自転1000rpmで攪拌・脱泡した試料(図8(A)と同じサンプル)

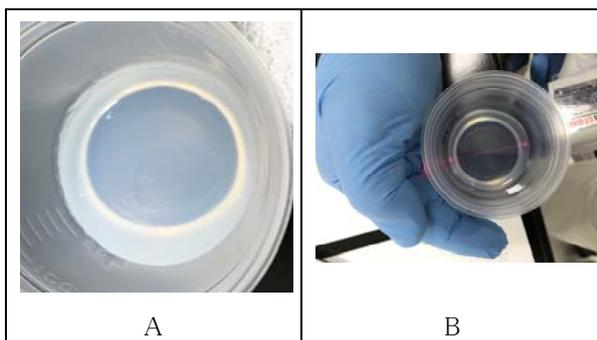


図8 3kPaの真空中、公転2000rpm、自転1000rpmで攪拌・脱泡した試料(A)、および、その試料に放射温度計のレーザーを当てて、微細な気泡の有無を確認している様子

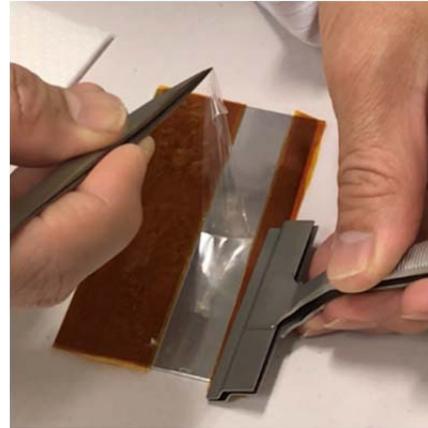


図9 高粘度PDMSで成形した短冊状の薄物シートを鋭利なピンセットの先で摘み、引っ張り、離型している様子

謝辞

本研究を進めるにあたり、株式会社シンキーの市ノ川氏、岡本氏に助言を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 産総研 TODAY 2013-01 p15
- 2) Silopren* LSR 2020 Technical Data Sheet, MOMENTIVE

【研究論文】

【平成29～令和元年度 次世代素材活用推進事業】

次世代強化繊維の高度利用技術の開発

遠藤 崇正, 今野 奈穂, 四戸 大希, 推野 敦子, 佐藤 勲征
材料開発・分析技術部

市販のTEMPO酸化CNFを用いてレオメーターによる粘度及び粘弾性評価を行った。TEMPO酸化CNFは1.0, 0.5, 0.25wt%希釈の濃度範囲において強いせん断速度依存性を示した。

動的粘弾性のひずみ依存性計測の結果, TEMPO酸化CNFは2.0, 1.5, 1.0, 0.25wt%希釈の濃度範囲において, ひずみの値が1になる付近で損失弾性率が貯蔵弾性率を上回る結果となった。ある一定以上のひずみに達すると, 弾性を示す構造が壊れるものと推測される。0.5, 1.0wt%希釈品には傾きが大きく変化する点, すなわち降伏点が観測された。

応力増加試験の結果, 0から100Paの応力範囲においては0.5wt%と1.0wt%で降伏点が観測されたが, 1.5, 2.0wt%希釈品では, 降伏点は見えなかった。

キーワード: CNF, 粘度, 粘弾性

1 緒言

木質材料の構成成分であるセルロースの主要骨格であるセルロースナノファイバー(CNF)を含むナノセルロース(NC)は, 非常に細く結晶化度も高いことから, 鋼鉄の1/5の軽さで, その5倍以上の強度を有している。この特徴を利用し, 樹脂やゴム, 塗料などの次世代強化繊維としての活用が注目され, 国内外で活発に研究されている¹⁾。

そのような背景の中, 我々は地域企業によるCNF活用推進のため, 特徴を活かした用途開発, CNF疎水化処理技術開発, CNFならびにCNF複合材料の特性評価技術開発, CNF複合材料のための分散(要素)技術開発を行っている。

ところで, CNFは国内で10社以上のメーカーから市販またはサンプル提供されているが, これらのCNFは製法の違いに由来し, 特性が異なることが予想される。そのため, 各用途に適したCNFを選択する指標の一つとして, CNFの種類の違いによる材料形態および溶媒分散状態での粘度特性等の基礎物性を把握することが重要と考えられる。そこで, 今回は市販のTEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジンオキシラジカル)酸化CNFを用いてレオメーターによる粘度及び粘弾性評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 評価材料

TEMPO 酸化 CNF である第一工業製薬製レオクリスタ I-2SX 標準グレード(Na 型)を用いた。原液は固形分濃度 2.2wt%でメーカーより提供され, それを水で希釈し, 2.0, 1.5, 1.0, 0.5, 0.25wt%希釈品を得た。

2.2 評価用試料の調整

遠沈管に, 原液(又は希釈品)を分取し, イオン交換水を添加し, 蓋を閉め, 上下に振り混和した後, ヒスコロン(マイクロテック・ニチオン製 NS-57S)で 8,000rpm, 10min の条件で攪拌した。その後, 自転公転ミキサー(シンキー製泡とり練太郎 AR-100 大気圧タイプ)を用いて, 2,200rpm, 5min の条件で脱泡し, 評価用試料とした。

2.3 粘度及び粘弾性評価

粘度及び粘弾性評価には Anton Paar 社 MCR302 を用いた。

粘度評価は, 50mm ϕ 1° のコーンプレートを用い, 温度 20°Cで, 速度 0.1 から 1000s⁻¹, 1000 から 0.1s⁻¹ の順に 2 往復せん断をかけ実施した。評価には 1.0, 0.5, 0.5wt%希釈品を使用した。

粘弾性評価として、一定の周波数のもとでひずみ振幅を段階的に増大させていき、そのときの応答波形を観測するひずみ依存性の計測と、せん断応力をゼロから任意の値まで一定の割合で徐々に増加させる応力増加試験を行った。評価には2.0, 1.5, 1.0, 0.5wt%希釈品を使用した。

ひずみ依存性の計測は、50mm φ の平行プレートを用い、ギャップを0.5mm, 1.0mmとして、温度20°Cで、振動モードを用い、角周波数10rad/s、ひずみ量0.001から10、10から0.001の順に実施した。

応力増加試験は、50mm φ の平行プレートを用い、ギャップを0.5mmとして、温度20°Cで、0から100Paの範囲で応力を増加させ、ひずみの応答を計測した。計測は5分間の静置を挟み、繰り返し3回測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 粘度評価

レオクリスタ I-2SX 配合の1.0, 0.5, 0.25wt%希釈品の粘度評価結果を図1~3に示した。

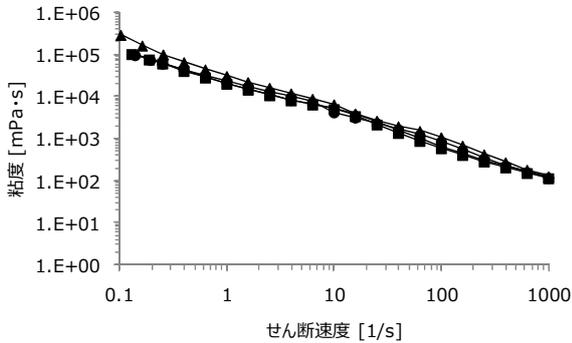


図1 1.0wt%希釈品の粘度評価結果

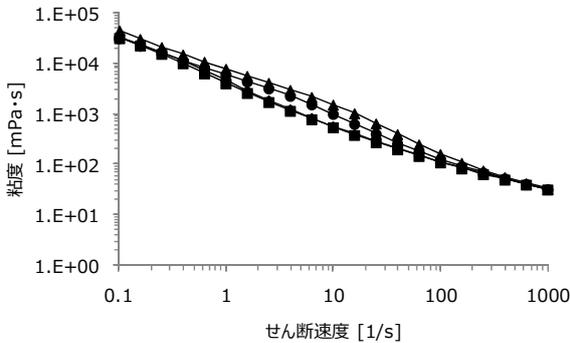


図2 0.5wt%希釈品の粘度評価結果

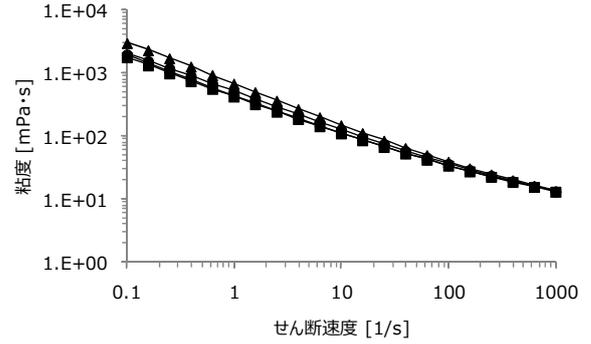


図3 0.25wt%希釈品の粘度評価結果

図1~3より、いずれの濃度においても強いせん断速度依存性を示した。

3.2 粘弾性評価

レオクリスタ I-2SX 配合の2.0, 1.5, 1.0, 0.5wt%希釈品のひずみ依存性計測結果を図4~7に示した。

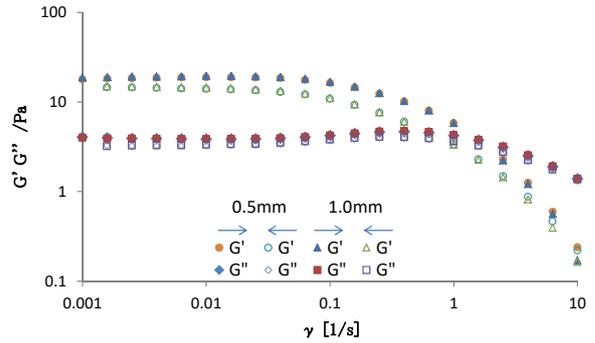


図4 0.5wt%希釈品のひずみ依存性計測結果

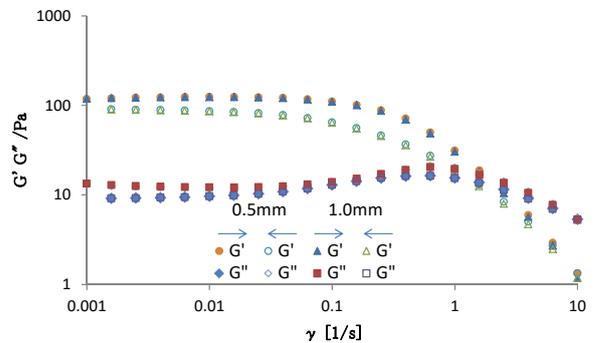


図5 1.0wt%希釈品のひずみ依存性計測結果

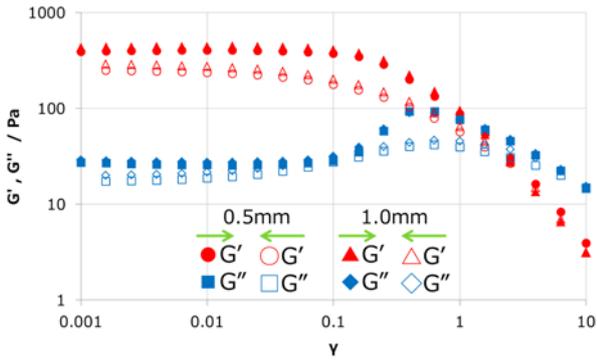


図6 1.5wt%希釈品のひずみ依存性計測結果

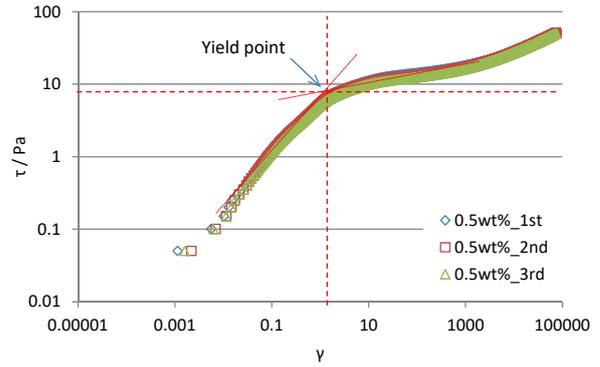


図8 0.5wt%希釈品の応力増加試験結果

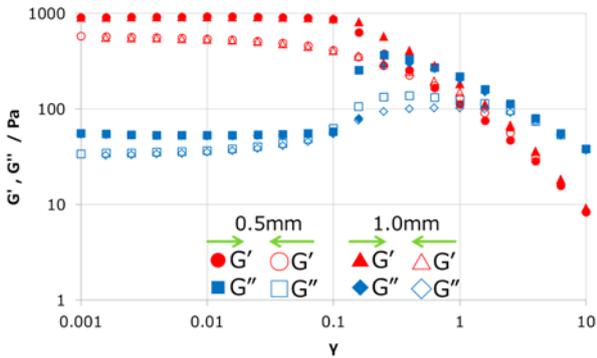


図7 2.0wt%希釈品のひずみ依存性計測結果

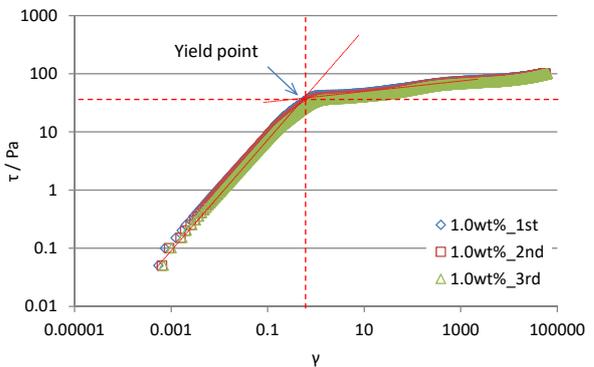


図9 1.0wt%希釈品の応力増加試験結果

今回の評価用試料の TEMPO 酸化 CNF は、濃度 0.1wt% 以上ではそれぞれが水素結合を介してゆるやかなネットワーク構造を形成しており、このネットワーク構造は、せん断を加えることで破壊されるが、静置することで回復する可逆的な構造であるとされている²⁾。

図4~7より、いずれの濃度においても、低ひずみ領域では貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' は線形応答を示すが、ひずみ振幅が1を超えると貯蔵弾性率 G' が低下し始め、弾性を示す構造が壊れたものと推測される。ひずみ振幅 $\gamma = 0.001$ から $\gamma = 10$ の範囲で、低ひずみ側から測定した場合と、高ひずみ側から測定した場合に、線形領域の弾性率が同程度となることから、弾性を示すネットワーク構造は、ひずみの除去により短時間で回復するものと考えられる。また、ギャップが0.5mmの場合と1.0mmの場合では、結果に差は見られなかった。このことから、いずれの濃度も大きなサイズの凝集体はないと推測される。

次に、レオクリスタ I-2SX 配合の 2.0, 1.5, 1.0, 0.5wt%希釈品の応力増加試験結果を図8~11に示した。

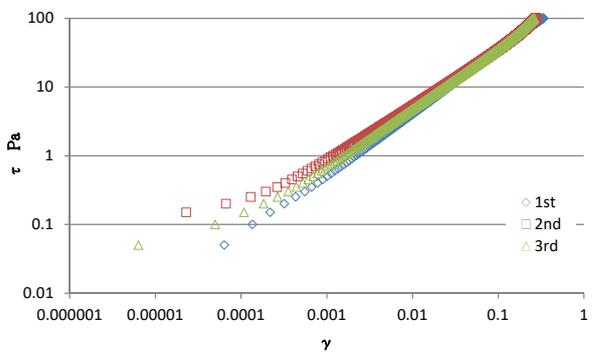


図10 1.5wt%希釈品の応力増加試験結果

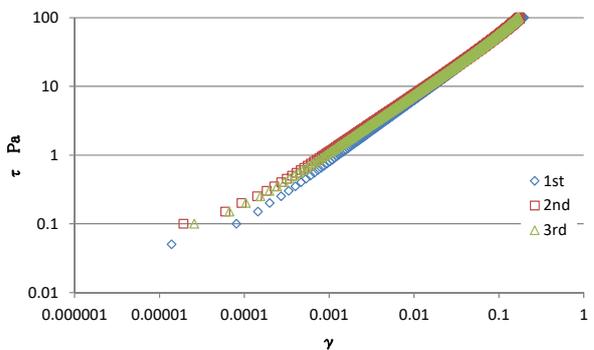


図11 2.0wt%希釈品の応力増加試験結果

図8, 9より, 0.5, 1.0wt%希釈品には傾きが大きく変化する点, すなわち降伏点が観測された。0.5wt%と1.0wt%を比較すると, 降伏応力・降伏ひずみどちらも大きく異なっている。試料間の比較をする際, 構造の強度についての議論する際に有効な計測法と言える。図10, 11より, 1.5, 2.0wt%希釈品には, 応力100Paまでの範囲では, 降伏点は見えなかった。今後, 応力を増やして計測を計画している。

4. 結言

市販のTEMPO酸化CNFを用いてレオメーターによる粘度及び粘弾性評価を行った。TEMPO酸化CNFは1.0, 0.5, 0.25wt%希釈の濃度範囲において強いせん断速度依存性を示した。

動的粘弾性のひずみ依存性計測の結果, TEMPO酸化CNFは2.0, 1.5, 1.0, 0.25wt%希釈の濃度範囲において, ひずみの値が1になる付近で損失弾性率が貯蔵弾性率を上回る結果となった。ある一定以上のひずみに達すると, 弾性を示す構造が壊れるものと推測される。0.5, 1.0wt%希釈品には傾きが大きく変化する点, すなわち降伏点が観測された。

応力増加試験の結果, 0から100Paの応力範囲においては0.5wt%と1.0wt%で降伏点が観測されたが, 1.5, 2.0wt%希釈品では, 降伏点は見えなかった。

謝辞

本研究は, 仙台高等専門学校 名取キャンパス 総合工学科 本間一平助教との共同研究の成果である。

本間一平助教, 研究室学生には多大なるご協力をいただいた。ここに, 謝意を表する。

参考文献

- 1) 矢野浩之:セルロースナノファイバーとその利用, 日本ゴム協会誌, Vol. 85, No. 12(2012)
- 2) 後居洋介:TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの増粘剤としての利用, 森林科学, No.81(2017)

【研究論文】

【平成29～30年度 県単研究】

セラミックスシンチレータに関する研究開発

曾根 宏, 氏家 博輝
材料開発・分析技術部

近年、シンチレータに用いることができる材料が数十年ぶりに開発され、医療用検査装置のポジトロン放射断層撮影装置に利用されることが期待されているが、材料を単結晶で作らざるを得ず、生産効率と生産コストが問題となっている。平成27年から、生産効率を大幅に向上させつつ生産コストを下げ、且つその材料をポジトロン放射断層撮影装置に用いることができる品質の透光性セラミックスを作製することを目的として焼結に関する研究を行っている。平成28年までの研究で、パルス通電焼結法を用い、焼結温度等の検討を行ったところ、特定の温度域、加圧域、加熱時間域である程度の透光性が得られることが分かった。一方で焼結型から移行したと考えられる不純物の存在が明らかになり、実用化に関しては新たな課題が出た。本研究では新たな上記課題に加え、発光中心濃度の調整、焼結体中の微小欠陥の解消を課題とし、ポジトロン放射断層撮影装置に用いることができる品質の透光性セラミックスを作製することを目的として検討した結果、焼結時、バリアの配置を最適化することで、不純物の進入を防止する方法を確立し、結晶中のイオン半径をコントロールすることで、発光しつつ直線透光性のある試料が試作できた。近い将来、新規シンチレータ材料の透光性セラミックスが実用化されることが期待される。

キーワード: 焼結, シンチレータ

1 緒言

放射線検出器はポジトロン放射断層撮影装置、X線コンピュータ断層撮影等の核医学装置に多く使われており、次いで、放射線モニタリング等の自然放射線計測分野に使われている。近年では航空機搭乗時の手荷物検査機器等のセキュリティ機器への応用が成長分野になっている他、炭化水素系燃料、鉱物資源探査装置、工業製品、歴史的埋蔵物の非破壊検査装置等広範な分野で応用されている。放射線検出器は、放射線を可視光等の放射線よりも低エネルギーの光に変換するシンチレータとその光を電気信号に変換する受光素子とからなっており、放射線検出器の応用製品の性能は放射線検出器部分の性能に依存する。

シンチレータは広範な応用を持ち、材料分野で一定程度の安定した市場規模を有する。最初に工業化された Ti:Nal は1948年にHofstadter¹⁾によって発明された。1937年のBGO(ゲルマニウム酸ビスマス)の発明以降、X線コンピュータ断層撮影装置やポジトロン放射断層撮影装置等の医療画像装置の開発や欧州原子核研究所のLarge Hadron ColliderのCompact Muon Solenoidにおける高精度カロリメータ用のシンチレータの仕様からPWO(タングステン酸鉛)、GSO(ケイ酸ガドリニウム)、

LSO(ケイ酸ルテチウム)等の新しいシンチレータ材料が開発されてきた。その後、20年程度の停滞期を経て、2011年画期的なシンチレータ材料が鎌田らによって発明された²⁾。

その材料は $\text{Ce:Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ (以後 Ce:GAGG と略す)単結晶で、高い化学的安定性を有し、発光量 $56,000\text{photon/MeV}$ 、エネルギー分解能4.6から6.2%という優れたシンチレーション特性を示す上、発光波長が520nmという長波長発光のため、半導体受光素子との組み合わせに優れており、コンプトンカメラや食品放射線モニタ等に用いられ始めている。発明当初は蛍光寿命が90から170nsと他のCe系シンチレータに比して長いため、時間分解能が悪く放射線検出器はポジトロン放射断層撮影装置が応用の候補になることはなかったが、その後添加剤の工夫により、発光量を損ねることなく蛍光寿命を40ns未満にすることができ、同装置への応用が期待される材料となった。

Ce:GAGG はチョクラルスキー法を用いて単結晶として製造され、放射線量測定装置のガンマ線検出器に用いられている。しかし同法による製造は、Cz装置1台あたり年間で10Lしか製造できない上、貴金属製のルツボを熱負荷の大きい状態で使うことから数回の使用で改鑄することや、材料の融点で長時間保持するためのエ

エネルギー等で高コストである。ポジトロン放射断層撮影装置1台あたり、Ce:GAGGが25L必要とされており、Ce:GAGGのシンチレータとしての性能がポジトロン放射断層撮影装置に利用できるものであっても、工業製品として利用するには要求量を安定的に供給する必要がある。

そこで、Ce:GAGGをセラミックスにすることができれば、結晶成長速度に影響されることなく、焼結型や焼結炉の大きさに応じ、単結晶に比較して大量に、安価に供給することができると目論み、平成27年からCe:GAGGの焼結条件を調べることにした。平成27年から平成28年まで行った研究³⁾で透光性があるCe:GAGGが得られたものの焼結型から移行したと考えられる不純物が透光性を阻害していること、焼結体に割れが生じることが明らかになった。また、同研究で発光中心の濃度が製法の違いから単結晶と異なることが分かった。本研究では新たな課題を解決し、Ce:GAGGの発光波長である520nmに透光性があり、高エネルギーの光を520nmの光に変換する特性を維持しているセラミックス、つまりポジトロン放射断層撮影装置に用いることができる品質のシンチレーターセラミックスの焼結条件を探索することを目的とした

2 実験方法

本実験はCe:GAGGの焼結方法を探索することが目的であるので、Ce:GAGGの合成、焼結、Ce:GAGGの透光率測定を行い、透光率を焼結品質の指標とした。

図1にパルス通電焼結装置の概略図を示す。パルス通電焼結法は機械的な加圧とパルス通電加熱とによって、被加工物の焼結・接合・合成を行う加工法で、一般的な焼結に用いられる熱的および機械的エネルギーに加えて、パルス通電による電磁的エネルギーや被加工物の自己発熱および粒子間に発生する放電プラズマエネルギーなどを複合的に焼結の駆動力としている点に大きな特徴があると言われている⁴⁾。

本研究では加圧と加熱が同時に行えること、焼結型が加熱するため、ヒーターの損耗がなく、炉体の痛みが少ない特徴を享受するために焼結にはパルス通電焼結法を用いた。Ce:GAGGは絶縁体で、直流パルスもミリ秒単位でのON,OFFなのでCe:GAGGが通電加熱することではなく、パルス通電焼結法で特徴と解説されている例がある自己発熱や粒子間に発生する放電プラズマエネルギー等理解が困難な現象の考慮が不要と考えられ、単純に温度、圧力のみをパラメーターとすることができるこ

ともパルス通電焼結法を用いた理由である。

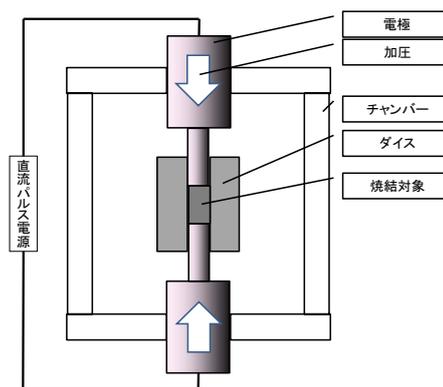


図1 パルス通電焼結装置概略図

2.1 Ce:GAGGの合成

酸化ガリウム、酸化ガドリニウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、条件によってはそれ以外の希土類をCe:GAGG化学量論比から外れない割合で均一に混合し、その混合体を電気炉内で加熱し、高温合成を行った。これら前駆体固相間の反応は固相内の原子またはイオンの拡散によって成されるため、一般に数百度から千数百度の高温を要する⁵⁾。本実験でも同様の温度帯で加熱した。電気炉はネムス製SS1700B4Sを用い、外部からのガス導入や置換をせず大気雰囲気中で高温合成した。

2.2 焼結温度プロファイル

2.1で合成したCe:GAGGを東洋炭素製のISO-68素材、内径20mmのダイス、同素材の直径20mmのパンチを組み合わせて焼結型としたものにパッキングし、パルス通電焼結装置(住友石炭鉱業製Dr.SinterSPS7.40:図2)に装填した。焼結温度はパルス通電焼結装置の電流量で制御した。焼結温度、加圧力、焼結時間をそれぞれ独立に制御した。各条件で焼結後、焼結サンプルを板状に切断し両面を研磨し、焼結体の亀裂の有無を確認した。



図2 住友石炭鉱業製Dr.SinterSPS7.40

2.3 不純物バリア

Ce:GAGGを焼結型にパッキングする際、パンチと焼結対象の間に焼結型の主成分である炭素をブロックできるバリアを入れ、そのバリアの結晶構造を焼結前後で分析した



図4 左:温度コントロールなし
右:温度コントロールあり

3 実験結果及び考察

3.1 Ce:GAGGの合成

図3に高温合成前後の試料のX線回折パターンを示す。合成後はガーネット構造単相になっており、Ceを単結晶と同等程度に置換できる量でCe:GAGGを合成することができたと考えられる。

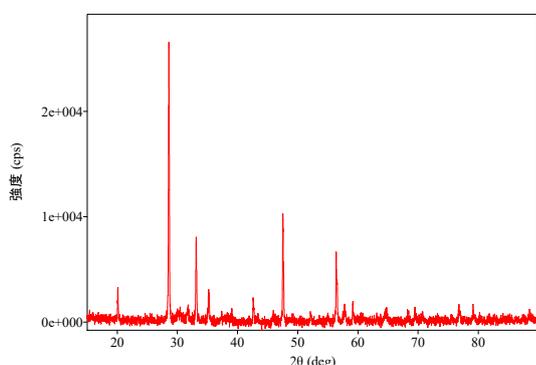


図3a 高温合成前 XRD パターン

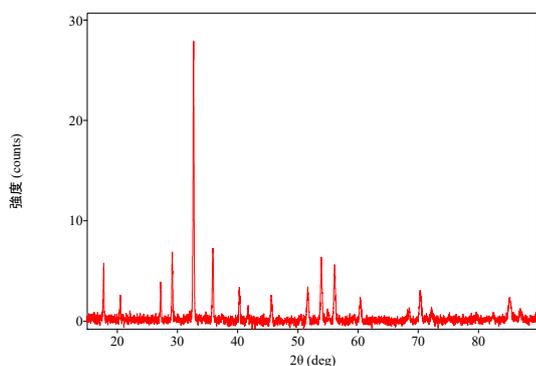


図3b 高温合成後 XRD パターン

3.2 焼結温度プロファイル

図4に焼結後の温度コントロールをしたものとしなかった焼結体の写真を示す。

割れないCe:GAGセラミックスを焼結するための温度プロファイルを得ることができた。

3.3 不純物バリア

図5にバリア材料の焼結対象側とパンチ側のXRDパターンを示す。焼結対象側はバリア材料のみが検出されたのに対し、パンチ側はグラファイトとバリア材料の炭化物が検出された。焼結対象側まで炭素が到達していないことから、バリア材料が焼結対象への炭素の侵入を防いでいることが分かった。

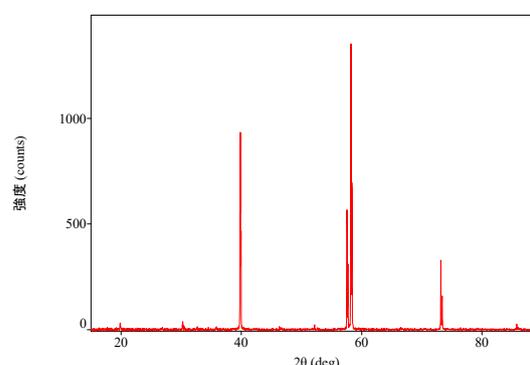


図5a 焼結対象側 XRD パターン

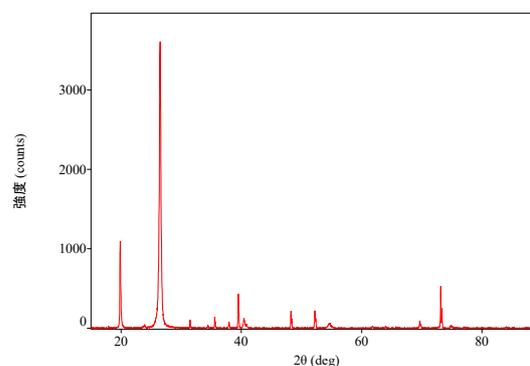


図5b 赤:パンチ側 XRD パターン

3.4 結晶中のイオン半径制御

図6に結晶中のセリウム量を単結晶と同等で、セリウム置換サイトのイオン半径のコントロールをしたものとしなかった焼結体の写真を示す。

図7にイオン半径のコントロールをした試料の直線透光率を示す。520nmの直線透光率が30%を超えており、単結晶の特性に接近していることが分かった。

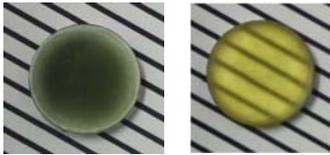


図6 左:イオン半径コントロールなし
右:イオン半径コントロールあり

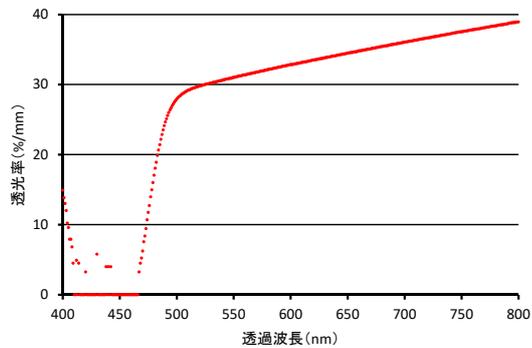


図7 イオン半径コントロール試料の直線透光率

4 結言

本研究により, 以下のことが明らかになった。

- (1) Ceを単結晶と同程度置換できる量でCe:GAGGを合成できることが分かった。
- (2) 焼結後の温度をコントロールすることで亀裂のないCe:GAGGセラミックスが得られることが分かった。
- (3) 焼結時バリア材料を用いることで焼結型由来の炭素のGAGGへの侵入を防止できることが分かった。
- (4) セリウム置換サイトのイオン半径をコントロールすることで, セリウムの置換量を単結晶と同等としつつ直線透光性を得られることが分かった。

参考文献

- 1) R.Hofstadter, Phys. Rev. 74(1948) p.100
- 2) K. Kamada.et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 505104 (2011)
- 3) 曾根ら 平成28年度宮城県産業技術総合センター研究報告 No14(2006) p.45
- 4) 鴫田正雄 第20回通電焼結研究会 講演要旨集 1.
- 5) (公社)日本セラミックス協会編 セラミック工学ハンドブック第2版 116. 技報堂出版

【短報】

【短報】

【平成30～令和2年度 地域企業競争力強化支援事業】

耐熱合金の精密加工技術開発 — 工具刃先温度計測方法の検討と切削油剤の選定(第1報) —

渡邊 洋一, 家口 心, 吉川 穰, 久田 哲弥
自動車産業支援部

高度電子産業, 自動車産業, 航空機産業などの最先端の技術が求められる産業分野では優れた機械的特性や耐熱性, 耐食性を持つ高機能な材料が用いられているが, これらの材料は切削加工が困難な難加工性材である。例えばインコネル718をはじめとした耐熱合金は, 高温下における優れた機械的特性から, 航空機用ジェットエンジン部品などの材料に用いられている。しかしこれらの金属材料は, 加工硬化を生じやすいなど極端な難加工材料である。本研究では, 耐熱合金を加工する際の工具刃先温度低減による工具寿命延命効果に着目し, 工具刃先近傍における温度計測方法の検討, 最適な切削油剤の選定を行った。その結果, 水溶性切削油剤が刃先近傍における温度が低く, 工具摩耗が抑制されることを確認した。

キーワード: 耐熱合金, インコネル718, 切削加工, 切削温度, 切削油剤

1 緒言

航空機産業は今後の発展が期待されている産業分野であり¹⁾, 耐熱合金の使用量増加が見込まれ高精度・高能率な切削加工技術が求められている。インコネル718をはじめとした耐熱合金は高温下において耐食性に優れていることや高強度であることから航空機用ジェットエンジンや産業用ガスタービンのブレードなどに使用されている。これらの金属は優れた機械的特性をもっているが, 一方で切削加工を行うと加工硬化が生じやすく熱伝導性が低いため加工熱が分散せず刃先温度が上昇することで摩耗が促進され, 工具損傷や加工精度の低下が課題となっている²⁾。

本研究では耐熱合金の高効率, 高精度な切削加工技術を確立するため, 切削加工時における工具刃先温度の計測方法を検討し, 装置の試作を行った。次に刃先近傍の温度と切削抵抗を評価することで最適な切削油剤の選定を行った。

2 工具刃先温度計測方法の検討

エンドミルによる切削加工は断続切削であり, 非常に短い時間間隔で切削と非切削を繰り返している。これまで切削工具刃先部分の温度計測に関する知見は数多く得られており, 熱電対や放射温度計などを用いた方法などが用いられている³⁾⁴⁾⁵⁾。放射温度計を用いた方法は切削油剤を刃先に供給すると測定点が直接観察でき

ないため乾式の加工に限定されることから, 本研究では熱電対による温度計測を行った。一般的に熱電対による刃先温度計測は固定した工具先端に熱電対を埋め込む方法や被削材に埋め込む方法で行われているが, 本研究では回転工具の内部に熱電対を挿入し切削加工時における刃先近傍の工具内部の温度をリアルタイムで計測する方法を検証した。この方法は, 細穴放電加工による直径10mmのスクエアエンドミル内部への穿孔加工により熱電対を複数挿入しツールホルダに内蔵された無線通信システムにより工具内部温度を計測する方法が報告されている⁶⁾。しかしながら, 市販の装置は重く, 小型加工機に載せられないなどの課題がある。そこで軽量の温度計測用ツールホルダを検討・試作し, 刃先近傍の工具内部温度の計測可否について実験し確認した。

2.1 無線式ツールホルダの製作

本研究では回転工具内部に挿入された熱電対からの温度情報を無線通信によりデータ収集用PCに転送する方法としたが, 一般に熱電対の微弱な熱起電力を増幅する機構の消費電力及び無線デバイスの消費電力が大きく, 重量が大きくなる問題がある。そこで, 機械電子情報技術部と共同で小型・消費電力が少ない市販の電圧コンバータ, 無線デバイス, マイコンを組み合わせ無線通信ユニットの製作を行った⁷⁾。本ユニットでは電源の小型化を実現し, ボタン電池(SR44)で駆動する

ことが可能である。

実験装置に装着可能なツールホルダ(大昭和精機製メガニューベビーチャック HSK-E40-MEGA6N-75)に穿孔加工を行い、K型熱電対(線径1.0mm)を挿入し前述の無線通信ユニットを組みこんだツールホルダを製作した。図1に製作した温度計測用ツールホルダの外観を示す。ユニットの直径は60.0mm、長さ69.0mm、質量442.0gであり、最大回転速度は8,000rpmである。次に、切削工具の中心に細穴放電加工機にて穿孔加工を行い、熱電対挿入用の貫通穴を加工した。工具を温度計測用ツールホルダに装着し、熱電対先端を刃先近傍まで挿入し、先端を熱伝導性樹脂で封止した。

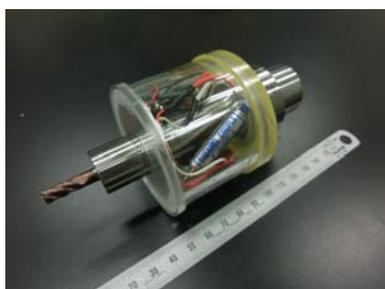


図1 製作した温度計測用ツールホルダ

2.2 温度計測実験

製作した温度計測用ツールホルダにて切削加工実験を行い、切削加工時における温度データの取得可否について検証した。被削材はチタン合金(6Al-4V-Ti)を使用し表1の加工条件で切削した場合の刃先近傍の工具内部温度を計測した。切削工具は直径6.0mmの4枚刃スクエアエンドミルを使用し、実験には当センター設置の五軸マシニングセンタ(アジエ・シャルミー社製HSM-400ULP)を使用した。切削方法は側面切削(ダウンカット)で温度計測間隔は1秒に設定した。

表1 加工条件

項目	設定値
工具回転数[min^{-1}]	6000
切り込み量[mm]	ap1.0(軸方向) ae0.25(径方向)
送り速度[mm/min]	200
冷却方法	オイルミスト

実験の結果、切削加工中の温度計測用ツールホルダからの温度データをデータ処理用PCに1.0秒間隔で転送できることが確認できた。また加工時における異音・振動の発生が無いことも確認した。被削材端面を4回切

削したときの温度計測結果を図2に示す。刃先近傍の工具内部温度がおよそ 32°C まで上昇し、切削完了後に室温の 22°C まで低下することが確認できた。

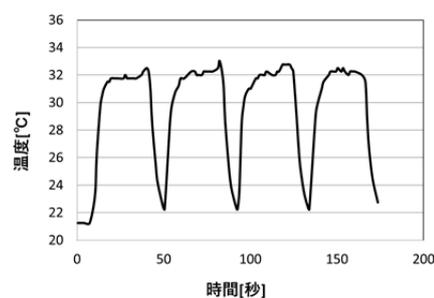


図2 温度計測結果

3 切削油剤の選定

金属を切削する際に使用される切削油剤の機能は「潤滑」と「冷却」である。切削油剤の潤滑機能は被削材と工具の摩擦を抑制し熱の発生を抑え、冷却性能は発生した熱を除去する能力である⁸⁾。切削油剤の種類はJIS(K 2241)で区分が決められており、不水溶性と水溶性に分かれ、不水溶性はN1～N4種、水溶性はA1～A3種に分類される。不水溶性の油剤のN1種は鉱油および脂肪油からなり極圧添加剤を含まないもの、N2～N3種は鉱油に極圧添加剤が含まれるものとなる。水溶性のA1種は鉱油と界面活性剤からなり、水で希釈すると乳白色になる。(エマルジョンタイプ)A2種は界面活性材または水に可溶性成分と不水溶性成分からなり、水で希釈すると半透明または透明になる。(ソリュブルタイプ)本研究では切削油剤から耐熱合金などの難加工性材に適したものを複数選定し、切削加工時における刃先近傍温度と切削抵抗を比較することで最適な切削油剤を選定した。

3.1 切削油剤の選定と実験方法

切削油剤は汎用品から難加工性材に適したもので、水溶性のA1種から2種類(以下切削油剤A、Bとする)、A2種(以下切削油剤Cとする)、不水溶性のN1種(以下切削油剤Dとする)の4種類を選定した。切削油剤Aは硫黄系の極圧添加剤を含有しており、耐熱合金の切削加工に適した特長を有している。切削油剤A、B、Cは水道水でおおよそ10倍に希釈したものを供給し、切削油剤Dは圧縮空気とともにミスト状に供給した。

切削加工実験は前項で試作した温度計測用ツールホルダを使用し、耐熱合金のインコネル718材を表2の切

削加工条件にて加工する際の工具刃先近傍における工具内部温度を計測した。併せて切削動力計(KISTLER社製9256C2)を使用し切削抵抗を計測した。切削油剤ごとの工具内部温度、切削抵抗と加工後の工具摩耗の状態を比較し、最適な切削油剤を選定した。なお、被削材の大きさは60mm×60mm×25mmで加工方法と実験に使用した加工機は前項と同様である。

表2 加工条件

項目	設定値
工具回転数[min^{-1}]	6500
切り込み量[mm]	ap1.0/ae0.2
送り速度[mm/min]	200

3.2 実験結果

切削加工時の工具内部の温度を計測した結果を図3に示す。不水溶性の切削油剤Dの温度が高くなり、水溶性の切削油剤A, B, Cが低くなる結果が得られた。水溶性の切削油剤の冷却性能が不水溶性よりも高いことが確認できた。また、水溶性切削油剤の計測温度は油剤に依らずほぼ一定であった。これは切削油剤の冷却性能が高いため、加工熱が刃先近傍の工具内部に到達しないためと考えられる。そこで、Y軸方向の切削抵抗について計測した結果を図4に示す。切削抵抗は切削時間が増大するにつれて大きくなり、最終的に切削油剤Aが最小となることが判明した。切削油剤Aは硫黄系の極圧添加材が含有されているため潤滑性能が他の切削油剤よりも高いため、切削抵抗が最小になったものと思われる。また、工具側刃逃げ面の摩耗状態を観察した結果、切削油剤Aで加工した工具の摩耗量が最小であることが判明した。

以上のことから耐熱合金の加工に適している切削油剤はJIS区分でA1種の極圧添加材を含有しているものが適切であることが判明した。

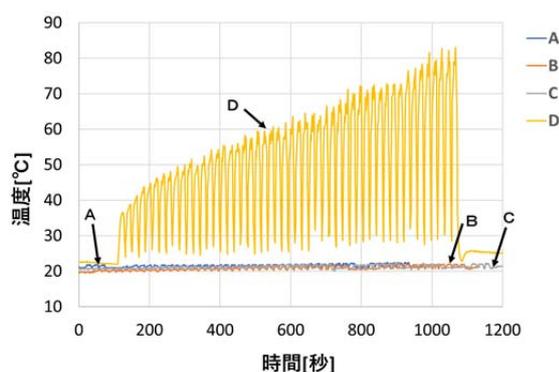


図3 刃先近傍の工具内部温度測定結果

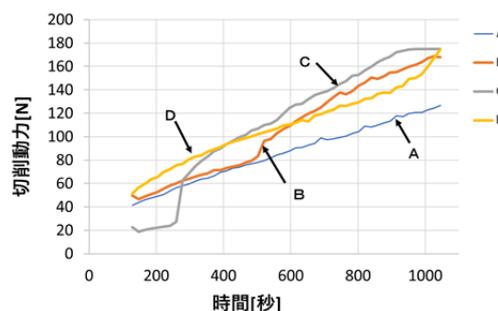


図4 Y軸方向の切削抵抗測定結果

4 結言

汎用のツールホルダに熱電対と無線通信ユニットを組み込んだ温度計測用ツールホルダを試作した。チタン合金にて温度計測実験を実施した結果、切削加工中の刃先近傍における工具内部温度を計測可能であることが確認できた。次に、耐熱合金(インコネル718)を切削する際の切削油剤による切削温度、切削抵抗の違いについて検証した結果、JIS区分でA1種の水溶性切削油剤の冷却性能が高く、極圧添加剤を含むものが最適であることが判明した。

参考文献

- 1) 山本匡毅: 日本における航空機産業の動向と新規参入に向けた展開, (一財)機会振興協会 経済研究所報「機械経済研究」, No.42, (2011), p45-46
- 2) 狩野勝吉: 難削材・新素材の切削加工ハンドブック, 工業調査会, (2002), p256
- 3) 岡田将人ほか: 低熱伝導率難削材のエンドミル加工におけるMQLの工具温度への影響, 日本機械学会論文集C編, (2012), Vol.78, No792, p3093-3103
- 4) 佐藤昌彦ほか: エンドミル加工における工具内温度分布の測定, 2008年度精密工学会秋季大会学術講演会論文集, (2008), p297-298
- 5) 細川晃ほか: 断続切削における工具逃げ面温度, 精密工学会誌, (2000), Vol.66, No.11, p1786-1791
- 6) 新堂正俊ほか: 無線多機能ホルダーシステムを用いたエンドミル工具の多点加工温度モニタ, 砥粒加工学会誌, (2016), Vol60, No3, p146-152
- 7) 中居倫夫ほか: IoTを用いたモノづくり工程管理高度化のための要素技術開発, 宮城県産業技術総合センター研究報告, No16, (2019), p.57
- 8) 野上裕司: 切削油剤における国内外の動向, 砥粒加工学会誌, (2014), Vol.58, No.7, p424-427

【短報】

【平成30～令和2年度 地域企業競争力強化支援事業】

IoTを用いたモノづくり工程管理高度化のための要素技術開発

中居 倫夫, 小野 仁, 今井 和彦, 太田 晋一, 小泉 協, 林 正博, 高田 健一, 沼山 崇, 坂下 雅幸, 佐藤 裕高
機械電子情報技術部

近年のIoT技術の進展に伴い、モノづくり企業の製造工程にIoT技術やロボット技術を導入して工程を高度化することで、製造歩留まりと製品品質を大きく改善するシステムが注目されている。当該技術は、県内モノづくり企業の工程管理に導入することで、競争力強化に大きく寄与できる技術であるが、その一方、中小企業では、開発期間の短縮・開発リスクの低減が求められていることから、企業での導入がこれから本格化すると予想されるIoT技術について、産技センターが先導的な技術開発を行い、基盤技術を確立することで、中小企業に対する効率的なIoT導入の支援につなげることを目的とする。本研究は、地域企業と連携して、産学官連携のもと、モノづくり企業のIoT化推進を目指す研究開発としての取り組みである。

キーワード：製造工程スマート化, IoT化, 工程監視, 設備保全, 無線ネットワーク, 振動発電, 電磁ノイズ, EMC

1 緒言

近年のIoT技術の進展に伴い、モノづくり企業の製造工程にIoT技術やロボット技術を導入して工程を高度化することで、製造歩留まりと製品品質を大きく改善するシステムが注目されている。このような中、当センターでは地域企業と連携して、産学官連携のもと、モノづくり企業のIoT化を推進する目的で研究開発に取り組んでいる。

本研究では、モノづくり企業の製造工程に適用するIoT技術として、以下の3課題に取り組んでいる。

〔1〕工程における加工直後の仕掛品の全数検査を可能にするセンシング技術。

〔2〕工場内に多数可動しているモータ等の動力装置の設備保全の無線センサ化。

〔3〕これら無線センサ等を正常に動作させるための、工場内の電磁ノイズ(EMC)対策。

これらの技術は、県内モノづくり企業の工程管理に導入することで、IoT化と高度化に大きく寄与できる技術である。特に中小企業では、開発期間の短縮・開発リスクの低減が求められており、企業での導入がこれから本格化すると予想されるIoT技術について、産技センターが先導的な技術開発を行うことで、基盤技術を確立し、効果的な中小企業のIoT化支援につなげることを目的とする。

2 取り組みの概要

2.1 工程における加工直後の仕掛品の全数検査を可能にするセンシング技術

本課題では、これまで目視で行われていた製品検査を自動化/IoT化することを目的に、磁気センサによる工具割れ等の製品内混入を検出する異物検査システムと画像処理による製品検査技術を開発する。

本短報では、平成30年度に取り組んだ前者の異物検査システム開発¹⁾の概要を紹介する。

図1は、本開発システムのイメージ図である。製品内部に混入した工具や加工機の破片は後工程でのトラブルや装置破損に気づかずに製造継続すると大量の不良品発生などの問題を生じる。これを自動で全数検査することにより、異常をいち早く検出でき、目視に頼っていた作業の人手不足解消にも役立つ。

図2は、試作開発したプロトタイプ装置で検出した工具破片の検出事例である。直径4.5 mm×長さ5 mmのダイス鋼破片を送り速度100 mm/sで測定装置のセンサの直上を通過させた際の出力電圧レベルとオシロスコープ波形を示したものである。出力電圧レベルは工具鋼片の通過高さを横軸としている。横軸は、下側磁場制御構造の表面からの距離である。センサ設置高さは13 mmで、検出回路出力の電圧レベルが処理回路の出力範囲内にある条件(14V以下)で検出距離45 mm～100 mmが実現している。図のインセットに高さ80 mmを試験片が通過した場合のオシロスコープ波形を

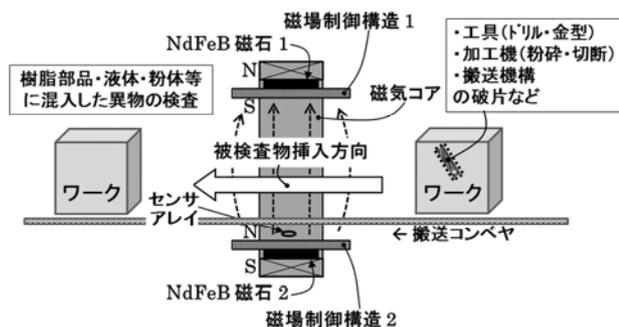


図1 本開発システムのイメージ図

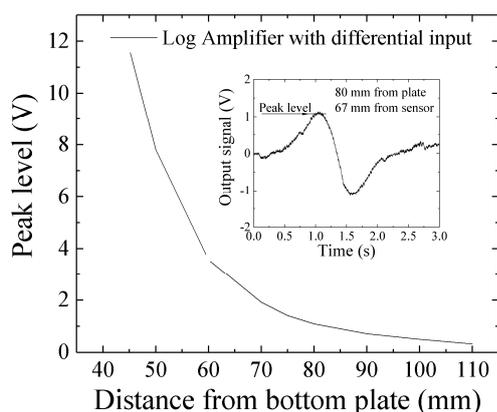


図2 プロトタイプ装置で検出した工具破片の検出例

示す。磁性体の通過に伴い、センサ出力の極性が反転する現象は、理論計算からも予測されており、本測定の有効性が示された。

2.2 工場内に多数可動しているモータ等の動力装置の設備保全の無線センサ化

設備保全のIoT化に有効な無線センサを、IoT 体験キット²⁾を改良して試作した。さらに、低コストでデータを可視化する手法を開発し、これらを組み合わせ、回転式加工工具の温度を測定し、無線送信することを試みた。他に、IoT 体験キットを BluetoothL 対応に改良する他、エネルギーハーベスティングの検討³⁾も行った。

2.2.1 IoT 体験キット用専用基板設計と機能拡張

IoT 体験キットにおいて、マイコン、センサ、電源それぞれについて周辺回路を含む専用基板を設計し、積層した。この結果、形状が1辺約 33mm の立方体形状、重量 26g と、当初と比較して小型軽量化した。次に、24 台の IoT 体験キットを、10 秒に 1 回電波送信する設定で

動作させ、1 台の受信機で受信したところ、安定して受信出来ることが確認できた。

また、当初の IoT 体験キットが対応する無線規格は IEEE802.15.4 のみだったが、今回、Bluetooth LE に対応するように拡張した。これにより、これによりスマートフォンなどのモバイル端末と直接接続出来るようになり、IoT 体験キットの応用範囲が拡大することが期待される。

これに加えて、低コストで実用的なデータ可視化手法の検討も行った。大規模な時系列データを取り扱う商用のソフトは一般に高額であったが、IoT の普及に伴い、安価またはオープンソースの時系列データ表示手段が複数登場している。そこで、これらの手段を用い、受信データの可視化を試みた。結果として、スクリプト言語 (Python, JavaScript)、商用のグラフ化ライブラリ (Highcharts)、Web ブラウザ (Microsoft Edge) の組み合わせにより、低コストでリアルタイム表示と全測定点表示の両方が可能なシステムを構成出来た。

2.2.2 回転式加工工具の温度測定と無線送信

IoT 体験キットを用いた無線センサは電源を含め小型なため、様々な装置に組み込むことが出来る。手始めに、回転式加工工具のツールホルダ内に設置し、加工中の温度を測定し、無線送信することを、自動車産業支援部と共同で試みた⁴⁾結果、回転数 6,500rpm の回転軸近傍に設置した無線センサが安定して動作することを実験確認した。この回転数における加速度はユニット設置領域の最外周部で最大 1,180G (11,800N/m²) となる。

2.3 無線センサ等を正常に動作させるための工場内の電磁ノイズ (EMC) 対策

工場内部で発生し得る、製造装置由来のノイズや機械装置等による乱反射など、工場特有の電波状態がセンサネットワークの無線通信に与える影響を検討し、このための評価方法や対策方法を提案することを目的として取り組んでいる。

図3は、機械金属製造業の工場で実測した電磁ノイズの実測風景で、図4はここで測定されたスイッチングノイズと思われるパルス状ノイズの波形例である。

本研究では、このように高調波が内包された短時間で減衰するパルス状ノイズがセンサネットワークの通信に与える影響を、模擬ノイズ発生源を用いて評価した。

図5に実施した検討のイメージを示す。実験は、1GHz 超まで帯域が伸びたパルス状ノイズを1kHzまでの任意

周期で発生させてその周期と通信エラーの関係の評価した。この検討では、パルス周期は通信システムに入り込むパルスノイズの頻度と換言出来る。

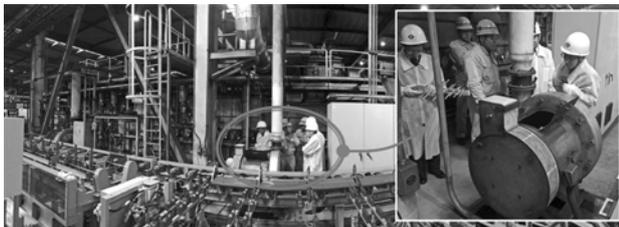


図3 工場で実測した電磁ノイズの実測風景

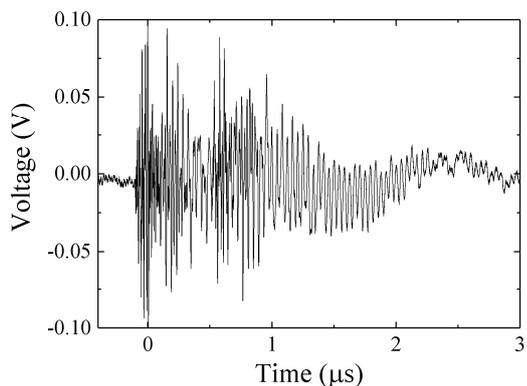


図4 観測されたパルス状ノイズ(単パルス)の波形例

図6は、測定結果の一例である。本図は、模擬パルス波形を900Hzの周期で発生させ、このノイズが920MHzGFSK通信に及ぼす影響について評価したものである。縦軸右側は、通信の packets エラー率 (PER) を示している。横軸の減衰率と縦軸左側の受信信号強度 (RSSI) は破線の単調減少の関係にあるのは容易に推測できる。本図から、RSSIが-80dBm近辺からノイズの影響が現れ、RSSIが減少するに従ってPERが増加することがわかった。本実験は宮城県産業技術総合センターの3m電波暗室で行われた。

実験結果から、数百Hzのパルス状ノイズであっても通信に影響を及ぼし得ることがわかった。なお本検討の詳細は、参考文献5)に示す。

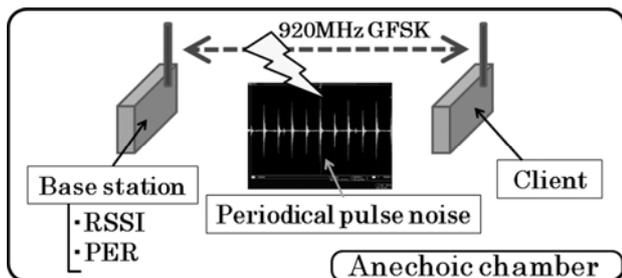


図5 実施した検討のイメージ

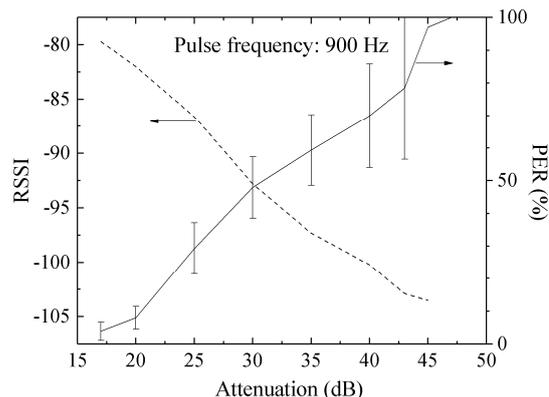


図6 測定結果の一例

3 結言

今後、得られた成果をさらに発展させ、モノづくり現場における実用化事例を増やしていく予定である。

参考文献

- 1) 中居倫夫: 薄膜磁気センサと強磁場を用いたインライン製品検査に関する研究, 日本機械学会第9回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, 01pm1-PN-155 (2018).
- 2) 小野仁 他: 県内シーズを活用したエネルギーハーベスティングおよびセンシングシステムの研究開発, 宮城県産業技術総合センター研究報告書 15, (2017), p.17
- 3) 中居倫夫: FeCo合金を用いたエネルギーハーベスタの提案, 平成31年電気学会全国大会講演論文集, 2-121 (2019).
- 4) 渡邊洋一 他: 耐熱合金の精密加工技術開発, 宮城県産業技術総合センター研究報告 No.16, (2019), p.53-54
- 5) 中居倫夫: 周期的パルスノイズの920MHz帯GFSKセンサネットワーク通信への影響, (一社)電気学会電磁環境研究会報告, EMC-18-089 (2018).

【短報】

【平成30～令和元年度 県単研究】

コアシェル構造を有した機能性ナノ粒子の開発

石井 克治

機械電子情報技術部

磁性ナノ粒子の高性能化や、中空構造ナノ粒子の作製を目的として、今年度は、それらのもととなるコアシェル構造ナノ粒子の作製を試みた。(1)コアとなるマグネタイトナノ粒子の調製、(2)コアとなるナノ粒子表面へのシリカコーティングの工程により、マグネタイトコア(平均粒子径8.0nm)シリカシェル(平均厚さ10.1nm)構造ナノ粒子が得られた。

キーワード: ナノ粒子, コアシェル構造

1 緒言

粒子径がナノメートル(nm)サイズであるナノ粒子は、従来のバルク材料とは異なる物性を示すため、新たな機能性材料として期待が高まっている。また、コア粒子の周りに異種材料をコーティングしたコアシェル構造ナノ粒子は、磁性材料の高性能化などに向け研究が盛んに行われている。例えばコアが磁性ナノ粒子であるコアシェル構造ナノ粒子では、磁性ナノ粒子の相変態による高性能化を目的とした熱処理において、コアとなる磁性ナノ粒子の凝集や粒子間融合がシェル層の存在により抑制できるため、コア粒子径を維持したまま、相変態が可能であることが報告されている¹⁾²⁾。一方で、コアシェル構造ナノ粒子をもとにして、コア粒子を除去することによって、中空構造ナノ粒子が得られることも報告されている³⁾。内部に空間を有する中空構造ナノ粒子は、塗料や樹脂の断熱性向上、絶縁性向上といった産業応用において着目されている⁴⁾。

本短報では、磁性ナノ粒子の高性能化や、中空構造ナノ粒子の作製を目的として、それらのもととなるコアシェル構造ナノ粒子の作製を行った結果について報告する。

2 実験方法

2.1 コアシェル構造ナノ粒子の作製プロセス

2.1.1 概要

コアシェル構造ナノ粒子の作製プロセスの概要を図1に示す。初めにコアとなるナノ粒子を調製し、次にコア

粒子の表面にシェルをコーティングし、コアシェル構造ナノ粒子を作製する。

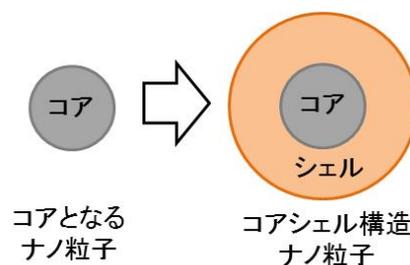


図1 コアシェル構造ナノ粒子の作製プロセスの概要

2.1.2 コアとなるナノ粒子の調製

コアとなるナノ粒子は、中谷らより報告されている⁵⁾液相合成法により調製した。図2に(a)プロセスフローと(b)実験装置を示す。100mL三口丸底フラスコに、鉄アセチルアセトナートを1.177g、オレイン酸を6.7mL、オレイルアミンを10.0mL入れ、攪拌を行いながら、約10 Paまで減圧した後、窒素置換を3回行った。その後窒素雰囲気下で、300℃まで昇温し、6時間保持した。

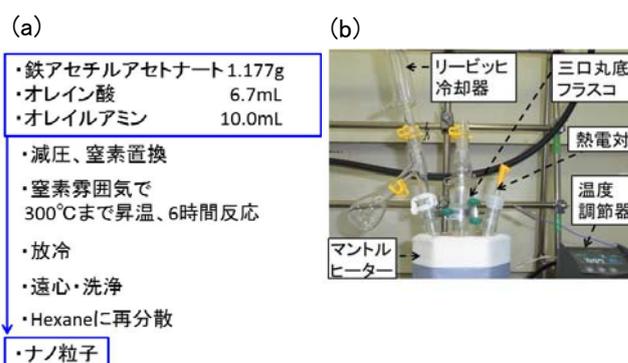


図2 ナノ粒子の調製(a)プロセスフローと(b)実験装置

2.1.3 コア粒子へのシェルのコーティング

コア粒子へのシェルのコーティングは、先行技術として報告されているシリカコーティング技術⁶⁾により行った。図3に、(a)プロセスフローと(b)実験装置を示す。初めに、100mLナス型フラスコに、コアとなるナノ粒子を18mg、IGEPAL CO-520を6.00mL、アンモニア水(質量%濃度28%)0.91ml、シクロヘキサンを約42mL入れて超音波を3分間印加し、攪拌を15分間行った。その後、オルトケイ酸テトラエチルを0.70mL加え、室温で16時間攪拌を行った。反応生成物は、メタノール、および少量のヘキサンによる遠心洗浄を2回、またエタノール、および少量のヘキサンによる遠心洗浄を1回、エタノールのみによる遠心洗浄を1回行った後、乾燥させて、粉末試料を得た。図4に得られた粉末試料の写真を示す。

- (a)
- | | |
|-------------------|--------|
| ・コアとなるナノ粒子 | 18mg |
| ・IGEPAL CO-520 | 6.00ml |
| ・アンモニア水(質量%濃度28%) | 0.91ml |
| ・シクロヘキサン | 約42ml |
- ・超音波 3分
 - ・攪拌 15分
- | | |
|---------------|--------|
| ・オルトケイ酸テトラエチル | 0.70ml |
|---------------|--------|
- ・攪拌 16時間反応
 - ・遠心・洗浄
 - ・乾燥
- ↓
- | |
|-------------------------------|
| ・シリカコーティング後のナノ粒子(コアシェル構造ナノ粒子) |
|-------------------------------|

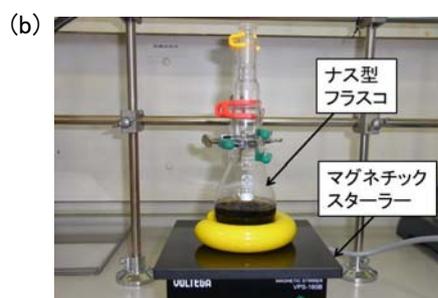


図3 シリカコーティングの(a)プロセスフローと(b)実験装置



図4 得られたコアシェル構造ナノ粒子の粉末

2.2 結晶構造解析, 形態観察

ナノ粒子の結晶構造は、X線回折(X-Ray Diffraction; XRD, (株)リガク製SmartLab)を用いて、表1に示す測定条件で解析を行った。なお、銅(Cu)ターゲットを用い、Cu K α 線を回折に用いた場合、鉄系試料では蛍光X線に伴うバックグラウンドノイズが大きくなってしまったため、蛍光X線によるバックグラウンドノイズを低減するために、検出器設定ではエネルギーモードを蛍光X線低減モードとし、受光側には散乱防止筒を取り付けて測定を行った。

ナノ粒子の粒子径、形態は透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM, 日本電子(株)製 JEM-2010)により、加速電圧200kVで観察した。観察試料は、得られた粒子をヘキサンまたは、エタノール中に分散させた溶液を用いて、TEM観察用支持膜付グリッド(日本電子(株)製、グリッドメッシュは銅製、150メッシュ)に、希釈した分散液を滴下、乾燥させて観察試料を作製した。

表1 X線回折の測定条件

ターゲット	銅(Cu)
管電圧	45 kV
管電流	200 mA
測定方法	連続
スキャンスピード	5 deg/min
サンプリング幅	0.02 deg
測定角度範囲	20 ~ 80 deg

3 実験結果及び考察

図5に、調製したコアとなるナノ粒子のX線回折のプロファイルを示す。観測された回折ピークは、マグネタイト(ICDD PDF-2 Release2015RDB データのNo.00-019-0629)に帰属された。

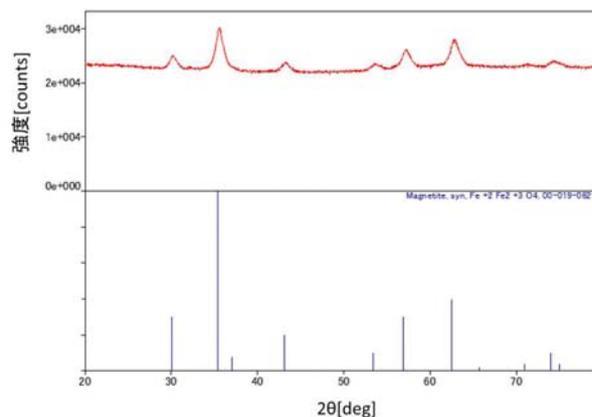


図5 コアとなるナノ粒子のX線回折

図6に、(a)コアとなるナノ粒子、(b)シリカコーティング後のナノ粒子のTEM観察像を示す。

(a)より、コアとなるナノ粒子は球状であり、粒子径は平均8.0 nmであった。(b)より、大部分のコア粒子は、ほぼ均一な厚さ(平均厚さ10.1nm)のシリカによりコーティングされており、コアシェル構造となっていることが観察された。

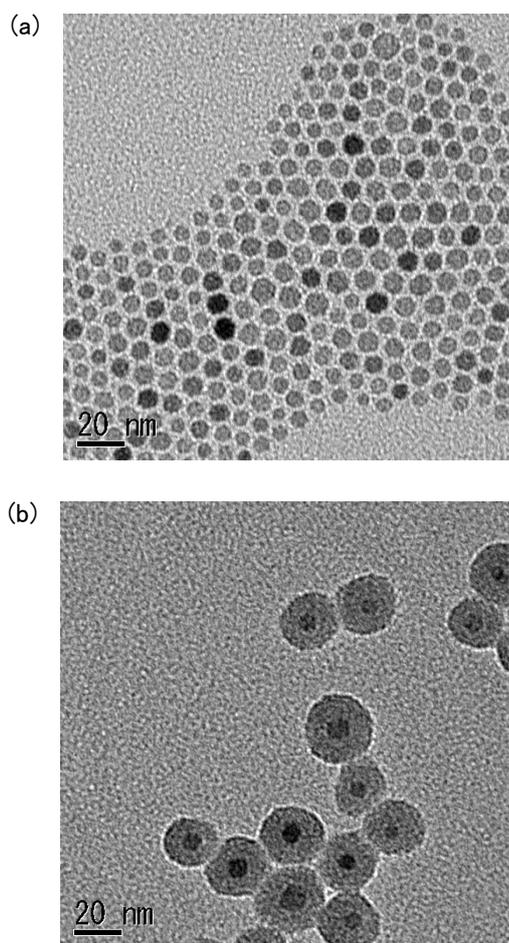


図6 TEM観察像(a)コア粒子、(b)シリカコーティング後のナノ粒子

4 結言

コアシェル構造ナノ粒子が、(1)コアとなるマグネタイトナノ粒子の調製、(2)コア粒子表面へのシリカコーティングの工程により得られた。今後は、得られたコアシェル構造ナノ粒子をもとにして、磁性ナノ粒子の高性能化や、中空構造ナノ粒子の作製に向けた研究を行う予定である。

参考文献

- 1) 細田夏光, 村松淳司, 中谷昌史, シリカ被覆された酸化鉄ナノ粒子の結晶構造変態とその磁気特性, 日本化学会第97春季年会(2017)講演予稿集, 1PA-076
- 2) 赤田耀, 佐藤良太, 寺西利治, 鉄-ニッケルナノ粒子の合成と磁気特性, 日本化学会第98春季年会(2018)講演予稿集, 1E4-12
- 3) 大島拓也, 杉岡大輔, 亀山達矢, 鳥本司, 立方体Agナノ粒子をテンプレートに用いる中空AuAg構造体の作製と電極触媒活性, 日本化学会第96春季年会(2016)講演予稿集, 2B7-40
- 4) “日鉄鉱業株式会社 研究開発部 技術情報 中空ナノシリカ【シリナックス】の応用技術“日鉄鉱業株式会社 研究開発部HP,
http://www.nittetsukou.co.jp/rdd/tech/tech_silinax.html
- 5) Nakaya, M.; Nishida, R; Muramatsu, A. Preparation of Wustite Nanoparticles by a Solventless Synthetic Procedure. Chem. Lett. 2013, 42, p. 863-865
- 6) Nakaya, M.; Nishida, R; Muramatsu, A. Preparation of Air -Stable Iron-Oxide-Coated Metallic Iron Nanoparticles. J.Chem.Chem.Eng.7(2013), p.1050-1053

【短報】

【平成30～令和元年度 県単研究】

めっきプライマーインクに関する印刷プロセス研究

小松 迅人, 高田 健一, 今野 奈穂*, 佐藤 勲征*

機械電子情報技術部, *材料開発・分析技術部

近年、印刷技術を応用した電子デバイス作製手法は、抵抗値が低いインクやプリントドエレクトロニクス用の装置開発などにより大幅な進展が見られてきている。印刷技術を用いたデバイスは、スマートフォンへの応用や塗布型半導体などの開発が本格化し大幅な世界市場になると予想されている。

印刷技術による配線形成手法は、従来プロセスと比較すると工程数低減および必要な部分への材料付与が可能と考えられるためコスト低減化、省資源化として期待されているプロセスである³⁾。

そこで、本研究では、当センターと地域企業が自動車部品への加飾用に開発した「めっきプライマーインク」を用いて、印刷による基板上への配線描画への展開をはかりながら、印刷プロセスへ展開した場合の課題等を検証する。

今年度は、当センター保有の印刷試験機の使用インクに合致した印刷手法の準備および事前実験を行ったので報告する。

キーワード: めっき, 配線プロセス, プリントドエレクトロニクス, 電子回路, フレキシ印刷, グラビア印刷, 塗布

1 緒言

近年、プリントドエレクトロニクス関連のアプリケーション提案が、装置開発⁵⁾および材料開発の進展を背景に、大学・研究機関・企業ともに増加してきている²⁾。プリントドエレクトロニクスは、印刷技術で電子回路を形成する手法であり、インクの種類により成膜とパターンニングが同時または連続工程内で行えることから「高スループット化」や従来の形成手法で用いている除去加工とは違い必要な箇所へのインク付与のため「原材料の省資源化(環境保護)」が可能であることなどが見込まれている⁴⁾。

また、この手法を用いるメリットとしては、真空成膜、フォトリソやエッチングを活用した既存の製造プロセス手法と比較すると、「大幅な工程低減(製品の製造コスト低減)」、「設備投資費の抑制」、「薄型や大面積化(需要量への対応)」などが考えられること、「フレキシブル性への対応(薄型化)」や「有機エレクトロニクスへの親和性」などがあり、材料開発に伴いながら新たなアプリケーションがこの手法で生み出されることが期待されている。

ところで、地域中小企業等は、従来からメンブレンス イッチ等の一部に印刷プロセスを用いた回路形成が採用されていることや最近のプリントドエレクトロニクス技術の進展から活用を検討し始めているが、インクが比較

的コスト高で扱い難い部分があること、高性能の印刷装置を導入しても製造条件等ノウハウ構築に時間がかかることなどが予想されるため、消極的になっていると考えられる。

本研究では、当センターと地域企業が共同開発した「めっきプライマーインク」を応用した微細回路形成をモチーフに、プリントドエレクトロニクス技術を地域企業が活用する上での課題等を抽出することで、印刷手法で回路形成等を検討している地域企業の試行および製品開発に情報提供等で寄与することを目的とする。

2 実験方法

使用するめっきプライマーインク(図1)は、触媒粒子・バインダー・ナノ粒子・溶剤からなるインク¹⁾である。

このインクは、触媒粒子および溶剤が調整されているため、従来のめっき工程に見られる触媒を付与・活性させる工程が省けること(図2)や、付与されたところのみめっきが析出するため印刷手法への展開が考えられるが、インクの飛び散りなどでも反応してしまうほど活性度が高く、配線形成には印刷手法を選ぶ必要がある。

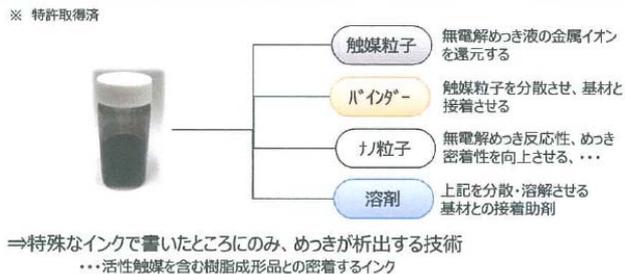


図1 めっきプライマーインクの概要

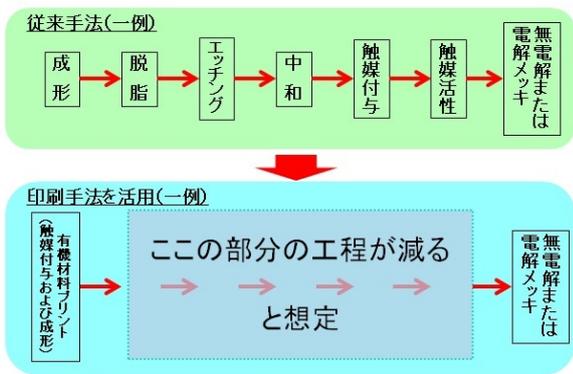


図2 従来めっき手法と印刷手法との比較

そこで、このインクに適した配線形成に関する印刷手法については、国立研究開発法人 産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センターにて指導いただきながら実験を行い、インク量がアニロックスによりコントロールできるフレキシ印刷手法が合致することが事前の検証で分かっている。このことから、当センター保有の印刷適正試験機(図3)はグラビア印刷(図4)仕様であったため、適正なアニロックスの選択を行いフレキシ印刷(図5)仕様にして実験準備を行った。



図3 F1印刷適正試験機(IGT社製)

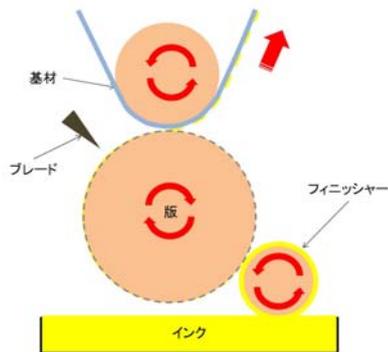


図4 グラビア印刷の概要

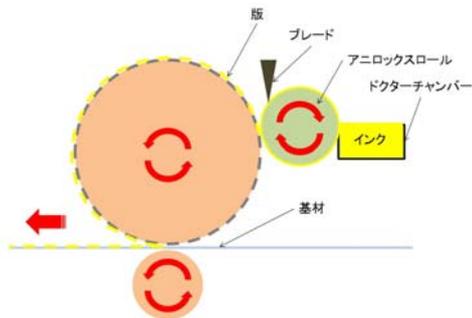


図5 フレキシ印刷の概要

フレキシ版については、旭化成株式会社製板状感光性樹脂AFP™を用いて株式会社精好堂にて作製した。

転写条件のひとつである、基材転写前の安定時間を割り出すため、フレキシ版(板状感光性樹脂AFP™)から試験片(サイズ:10×10mm t=0.7mm)を作成して、フレキシ樹脂版上のインクの重量変化実験を以下の順序で行った。

- ①フレキシ版の初期重量測定
 - ②フレキシ版をめっきプライマーインクに30秒間浸漬
 - ③フレキシ版を取りだし余分なインクを除去
 - ④フレキシ版の重量測定
- ② ~ ④ を9回繰り返した。

重量測定には、電子天秤(Sartorius社製 MAS524S-000-DI)を用いた。

3 実験結果及び考察

3.1 インク浸漬によるフレキシ樹脂版の重量変化の傾向について

サンプルとして3つの試験片を測定した結果を図6に示す。60秒以下のインク浸漬時間では、目視で版の表面にあるインクが弾いているように見られた。210秒以降からは、余分なインクの拭き取りの際にベタつきが徐々に強くなっていくことが感じられた。

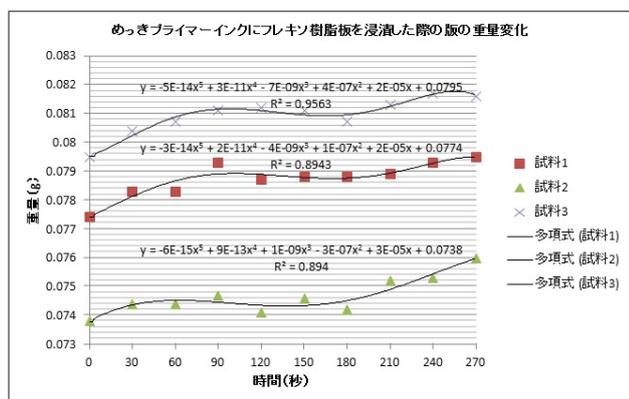


図6 めっきプライマーインクとフレキシ版の浸漬時間と重量変化の傾向

このグラフからは、インクに浸漬してから60から180秒の時間にインク重量が安定する傾向が見られた。このことは、このインクを配線形成するのに適した手法を検討する際に、国立研究開発法人 産業技術総合研究所フレキシブルエレクトロニクス研究センターにて実験した際の転写条件に近い値であった。

また、ベタつきについては、このインクの組成に含まれる基材との密着性向上に使われている溶剤が時間に伴い揮発することで、徐々に強くなっていくことが推測される。

4 結言

本年度は、下記のとおり、当センター保有の印刷試験機の使用インクに適した印刷手法の準備および事前実験を行い、来年度に計画している印刷による配線形成プロセス確認に繋がられる結果となった。

- (1) めっきプライマーインクを用いた配線形成に適した印刷手法

- (2) 保有機器のフレキシ印刷仕様への改良
- (3) インク浸漬によるフレキシ樹脂版の時間と重量変化の傾向

謝辞

本研究を進めるにあたり国立研究開発法人 産業技術総合研究所 フレキシブルエレクトロニクス研究センター 牛島洋史副研究センター長をはじめとした研究室の皆様には多大なるご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 特許第6072330号 パターンめっき用無電解めっき前処理インキ組成物及び無電解めっき皮膜の形成方法
- 2) 次世代プリントエレクトロニクスコンソーシアム(JAPEC): <https://unit.aist.go.jp/flec/consortium/>
- 3) 牛島洋史: プリントエレクトロニクス実現を目指したプロセス技術開発. 日本印刷学会誌50(6), 458-462 (2013)
- 4) 沼倉研史: 「よくわかる プリントブル・エレクトロニクスのできるまで(厚膜印刷回路による部品実装技術)」, 日本工業新聞社 (2009)
- 5) 日本印刷学会 P&I 研究会: 「次世代プリントエレクトロニクスへ(印刷による付加型生産技術への転換)」, 印刷学会出版部(2013)

【短報】

【平成30～令和元年度 受託研究】

酸化チタンナノチューブ構造による集積化ガスセンサシステムの開発

阿部 宏之, 馬 騰^{*1}, 但木 大介^{*2}, 平野 愛弓^{*1, *2}, 庭野 道夫^{*3}機械電子情報技術部, ^{*1}東北大学材料科学高等研究所,^{*2}東北大学電気通信研究所, ^{*3}東北福祉大学感性福祉研究所

混合ガス中の個々のガス濃度を検出するため、複数個のガスセンサを微小基板上に集積させた集積化センサの作製を行った。センサ素子7個を集積化したガスセンサを直径100mmのシリコン基板上に60個、1回のプロセスで作製することが可能となった。

キーワード: 呼気検査装置, ガスセンサ, 陽極酸化, フォトリソグラフィ, 酸化チタンナノチューブ, 多孔質, 集積化, 多変量解析

1 緒言

ガスセンサは、窒息や爆発の危険性を有する作業現場でのガス検出用途だけでなく、疾病の早期診断のための呼気検査用途として医療健康分野での可能性が示唆され、呼気診断方法とともに数多くの研究が進められている¹⁾。特に呼気検査装置に搭載されるガスセンサには、複数種類の異なるガスが含まれる混合ガスから、特定のガスを高感度に、短時間で検出できることが求められている。様々な疾病と呼気に含まれるガスとの関連を表1に示した¹⁾²⁾³⁾。呼気の成分が健康状態や疾病についての有益な情報を提供するものであることが分かる。

表 1 呼気成分と臨床的意義

分類	呼気成分	臨床的意義
還元性	水素	消化吸収機能、腸内細菌の異常
	メタン	腸内嫌気性菌の異常
	一酸化炭素	慢性気管支炎、酸化ストレス(糖尿病)
	エタノール	飲酒、アルコール依存症、落度測定
	アセトアルデヒド	肺がん、飲酒代謝物、アルコール中毒、代謝指標
	アセトン	インスリン欠乏症(糖尿)、肥満、ダイエット
	イソブレン	コレステロール合成中間体
弱還元性	一酸化窒素	ぜんそく、喫煙、気道感染
アミン系	アンモニア	肝炎、ピロリ菌検査、肝性脳症の簡易スクリーニング

東北大学電気通信研究所 庭野研究室では、ボトムアッププロセスである局所陽極酸化技術と、トップダウンプロセスであるフォトリソグラフィ技術とを組み合わせたハイブリッドプロセスを開発し⁴⁾、ナノスケールのチューブが互いに密着した状態で配列制御した酸化チタンナノチューブ薄膜をガラスやシリコンなどの固体基板上に形成することに成功した⁵⁾。さらに、この技術をガスセンサへ適用することにより、酸化チタンナノチューブ薄膜を検出対象ガスのセンシング部とする超小型(ミクロンサイ

ズ)・広測定範囲(1ppm～10%)・高感度(最高感度1ppm)の水素ガスセンサを実現した⁶⁾。

しかしながら、呼気検査装置だけではなく、医療健康分野の製品に適用するには、混合ガス中の特定ガスを検出できない(ガス選択性がない)、ガス検出までの時間(応答時間)、及びガス検出後にセンサ出力が検出前まで戻る時間(回復時間)が長いという課題があった。

本研究では、(1)検出対象ガスがセンシング部を透過するセンサ構造にする(感度向上、応答時間短縮)⁷⁾、(2)触媒金属微粒子をナノチューブの内壁全面に均一に担持する(感度向上、応答時間短縮、ガス選択性付与)⁷⁾、(3)触媒微粒子の金属種を変えた複数のガスセンサを集積化する(ガス選択性付与)、(4)紫外線を照射し、酸化チタンの光触媒機能を利用する(回復時間短縮)ことで前述の課題を解決する。本稿では、(3)について途中経過を報告する。

本研究で開発しているガスセンサは、金属酸化物を感ガス部とした半導体式のガスセンサであり、感ガス部のサイズやそこに担持する貴金属触媒微粒子の種類や量によって特性を制御することができる。一方、半導体式ガスセンサの検出原理が、表面に吸着した酸素による還元性ガス(水素や一酸化炭素など)の酸化に伴う電気抵抗の変化であるため、応答の大小の差はあるが、ほとんど全ての還元性ガスに対して応答を示す⁸⁾⁹⁾。すなわち、1個のガスセンサでは、複数種の還元性ガスが混ざったガス(以下、混合ガス)における個々の還元性ガスの濃度を検出することができない。

しかしながら、近年、特性の異なる複数個のセンサで同時に測定した混合ガスに対する応答から得たデータ行列に機械学習を用いたパターン認識を適用し、反応

に関する分類または、回帰を行うことで混合ガス中の個々のガスの種類や濃度を高感度・高精度に計測する研究成果が報告されている¹⁰⁾¹¹⁾。

本研究においても、特性の異なる複数個のガスセンサを同一のガスセンサ基板上に配置し、それらのガスセンサからの混合ガスに対する電流出力を解析することで、混合ガス中の個々のガス種、濃度を導出できると考えられる。

2 実験

2.1 ガスセンサの作製方法

本研究で作製したガスセンサの作製プロセスとセンサ特性の測定方法の模式図を図1に示す。

(a) 硫酸過水と希フッ酸で洗浄した厚さ200 μm のシリコン(100)面基板の片面に300nmの窒化シリコンを化学気相成長法で、反対の面に650nmの酸化シリコンを熱酸化で成膜する。

(b) 窒化シリコン膜側に膜厚500nmのチタンをスパッタで成膜する。

(c), (d) フォトリソグラフィと市販のウエットエッチング液(和光純薬工業 TCL-2)でチタンをセンサ形状にエッチングする。

(e) センサ形状にパターニングしたチタン薄膜のセンシング部及び電極部以外を酸化シリコン蒸着膜で保護する。

(f), (g) フッ化アンモニウム, エチレングリコール, 水を混合した溶液でセンシング部分のチタン薄膜だけを陽極酸化して、酸化チタンナノチューブを作製する。

(h) 陽極酸化で形成した酸化チタンナノチューブがアモルファス相なので、大気中で熱処理(450 $^{\circ}\text{C}$, 30分間)して、触媒活性の高いアナターゼ相に転移させる。

図1には示していないが、アニーリング後、レーザーダイシングで8mm角のガスセンサ基板に切り出す。

図2に作製したガスセンサ基板の模式図を示す。8mm角のガスセンサ基板に7本のガスセンサが配置されている。7本のセンサにおいて、センシング部のサイズやそこに担持する触媒微粒子の種類や量を変えることで、特性を制御する。また、図中の正方形と長方形の部分が電極である。市販のTO-8カンパッケージ(電極12本)に実装できるように、中央にある3本のガスセンサのグランド線を共通にした。直径100mmのシリコン基板に8mm角のガスセンサ基板が60個作製される。

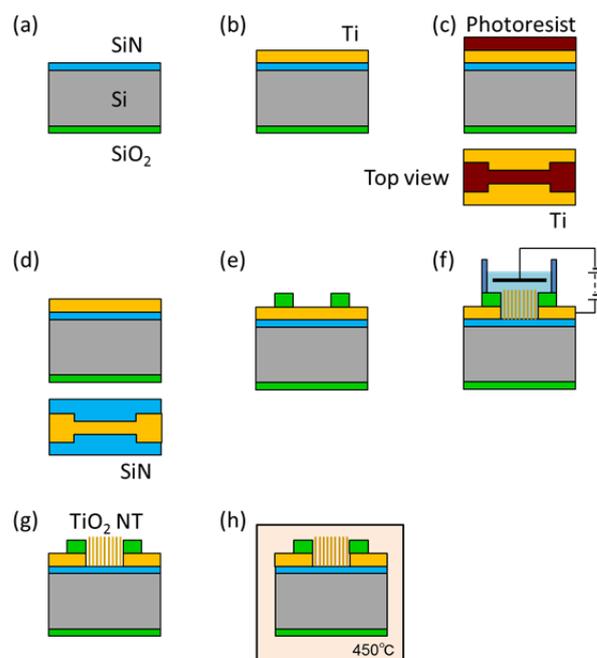


図 1 陽極酸化技術とフォトリソグラフィ技術とを組み合わせたガスセンサ作製プロセス

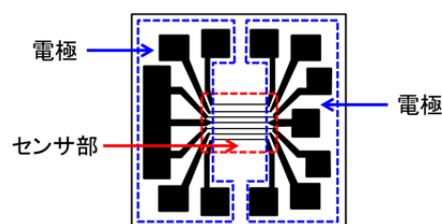


図 2 作製したガスセンサ基板の模式図

3 実験結果

3.1 作製したガスセンサの構造

図3に、8mm角のガスセンサ基板が作製されている100mmのシリコン基板(a)とレーザーダイシングで切り出した8mm角のガスセンサ基板(b)の外観写真、センサ部の拡大写真(c)を示した。我々のこれまでの報告⁶⁾⁷⁾では、20mm \times 40mmのガラス基板またはシリコン基板上でガスセンサを作製していたが、図3(a)に示したように、本研究で、直径100mmのシリコン基板上に60個のガスセンサを1回のプロセスで作製することが可能となった。図3(b)に示した集積化センサは、図3(c)に示したように感ガス部の線幅が異なる3種類のセンサ(①②⑥⑦, ③⑤, ④)を集積させている。先に記述したように、図3(a)のシリコン基板上にある60個の集積化センサには、図3(b)のタイプのほかに、ガスセンシング部のサイズが7本とも全て異なるものや全て同じものが配置されている。

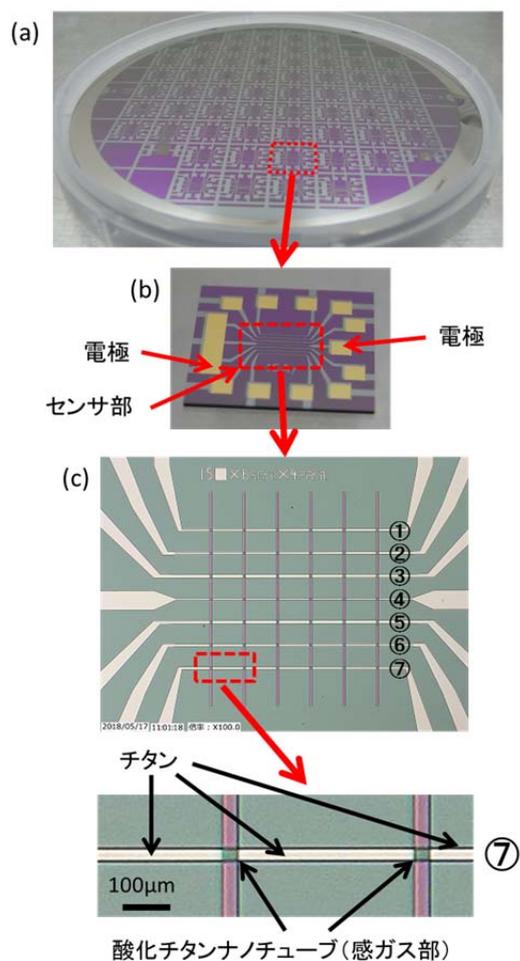


図 3 100mm のシリコン基板(a)とレーザーダイシングで切り出した 8mm 角のガスセンサ基板(b)の外観写真, センサ部の拡大写真(c)

4 結言

本研究では, 7本のガスセンサを8mm角の微小基板上に集積化し, ガスセンサを直径100mmのシリコン基板に60個作製した。今後, 集積化した7本のガスセンサからの混合ガスに対する電流出力を測定し, それらのデータ行列に多変量解析を適用することで混合ガス中の個々のガスの種類や濃度を計測できることを確認する予定である。さらに, ガスセンサとしてのさらなる性能向上を図るとともに, 高度で迅速な診断に不可欠な呼吸診断等の医療健康機器への応用をめざす予定である。

謝辞

本研究は, 国立研究開発法人科学技術振興機構(JST) 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP) 機能検証フェーズの助成を受けて行われました。

参考文献

- 1) 野津 哲生. 電子の鼻が社会を変える 五感センサーの最後のフロンティア. 日経エレクトロニクス. 2015, 6, p. 60-69.
- 2) 植田 秀雄, 小橋 恭一. においと疾病—生体ガス測定から何が拓けるか. におい・かおり環境学会誌 2005, 36 (5), p. 270-274.
- 3) 阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 木村 康男, 庭野 道夫. 酸化チタンナノチューブ型高感度ガスセンサの開発. 東北福祉大学 感性福祉研究所年報. 2018, 19, p. 67-77.
- 4) Kimura, Y. ; Itoh, K. ; Yamaguchi, R. ; Ishibashi, K. ; Itaya, K. ; Niwano, M. Room temperature observation of a Coulomb blockade phenomenon in aluminum nanodots fabricated by an electrochemical process. App. Phys. Lett. 2007, 90(9), p. 093119-1-093119-3.
- 5) Ishibashi, K. ; Yamaguchi, R. ; Kimura, Y. ; Niwano, M. Fabrication of titanium oxide nanotubes by rapid and homogeneous anodization in perchloric acid/ethanol mixture. J. Electrochem. Soc. 2008, 155(1), p. K10-14.
- 6) Kimura, Y. ; Kimura, S. ; Kojima, R. ; Bitoh, M. ; Abe, M. ; Niwano, M. Micro-scaled hydrogen gas sensors with patterned anodic titanium oxide nanotube film. Sensors and Actuators B 2013, 177, p. 1156-1160.
- 7) 阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 庭野 道夫. 微細成形技術を用いた機能性素子の開発—酸化チタンナノチューブ型ガスセンサの開発—. 宮城県産業技術総合センター研究報告. 2017, 15, p. 7-12
- 8) 原 和裕. 半導体式ガスセンサおよび接触燃焼式ガスセンサ. 電気学会論文誌E(センサ・マイクロマシン部門誌). 2015, 135(8), p. 270-275.
- 9) 北村 雅季. 酸化物半導体ガスセンサのための材料作製技術:最近の研究動向. J. Vac. Soc. Jap. 2017, 60(11), p. 415-420.
- 10) 鷲尾 隆. 機械学習による先端センシングデバイスの実現. 日本計算機統計学会 第30回大会要旨集. 2016, p. 105-108.
- 11) Imamura, G. ; Shiba, K. ; Yoshikawa, G. Smell identification of spices using nanomechanical membrane-type surface stress sensors. Jpn. J. Appl. Phys. 2016, 55, p. 1102B3-1-5.

【短報】

【平成30年度～令和元年度 県単研究】

断面微細組織の観察・分析技術高度化のための試料作製技術の確立

大山 礼, 氏家 博輝
材料開発・分析技術部

断面観察は材料開発から実製品のトラブル解析まで広く用いられ、技術の高度化に伴いより高度な観察技術が求められている。高度な分析に対応するために宮城県ではEBSD解析が可能な走査型電子顕微鏡を導入している。EBSD解析を行うための試料作製方法を検討し、分析のための前処理技術を得た。

キーワード：EBSD, 組織観察, 研磨ダメージ

1 緒言

実製品のトラブル解析は使用状況の調査と破壊した部品の観察及び分析で実施される。トラブル原因を正確に調査するためには観察及び分析するための試料調整で組織変化があってはならない。また材料開発、とりわけ無機材料において組織観察は基本中の基本といえる分析である。正確な組織観察試料を得るためには試料の切り出し、埋め込み、研磨、組織現出のためのエッチングの工程に十分留意して進める必要がある。また、走査型電子顕微鏡にて結晶方位解析ができるEBSD法では情報深さが数十 nm と極表面のみの情報を元にするため、試料作製時のダメージ層を如何に除去するかが重要である。本研究ではEBSD法を用いて金属組織観察をするための前処理法を手の内化し、地域企業の技術開発やトラブル解析に貢献することを目的として実施する。今回は(1)亜共析鋼、(2)金型用コーティング膜の観察、(3)電子デバイス用のチタン薄膜表面を異なる手法でEBSD法にて評価した。

※EBSD法の解説

EBSD法(Electron Back Scattered Diffraction Pattern)は走査型電子顕微鏡にて試料表面の結晶方位マッピングや結晶構造に起因する相変化をマッピングする手法であり、無機材料開発の分野において活用されている技術である。EBSDパターンは結晶構造と結晶方位から一義的に決定されるため、EBSDパターンから結晶方位や結晶構造を特定することができる。試料の表面から入射した電子線は原子に衝突して散乱し、散乱電子が試料内部で電子線回折を繰り返してEBSDパターンは形成される。このため、試料表面に凹凸がある場合や酸化被膜等の別構造が存在すると明瞭なパターンは得られ難くなる。

2 実験方法

試料の前処理方法は(1)機械研磨、(2)イオンミリング、(3)鏡面基板の蒸着膜(処理なし)の3通りの方法を実施した。EBSDの測定には日立ハイテクノロジーズのSU-5000の走査型電子顕微鏡に取り付けられたTSLソリューションズ社のOIMカメラを用いた。測定時の加速電圧は15kV、試料傾斜角度は70°である。

(1)機械研磨

亜共析鋼のEBSD試料作製に機械研磨を用いた。SiC耐水ペーパーの#320で面だし後、表1の3種類の工程で実施した。条件1はバフ研磨まで通常金属顕微鏡で観察する場合に近い条件、ダイヤモンドスラリーの工程を1工程追加した条件2、条件2の琢磨をコロイダルシリカに変更した条件3の3種類で実施した。

表 1. 研磨条件

	条件 1	条件 2	条件 3
SiC 耐水 ペーパー 研磨	#500 2min #800 2min #1000 2min	#500 2min #800 2min #1000 2min	#500 2min #800 2min #1000 2mi
バフ研磨 (研磨時 間 2.5min)	9μm ダイヤ 3μm ダイヤ	9μm ダイヤ 3μm ダイヤ 1μm ダイヤ	9μm ダイヤ 3μm ダイヤ 1μm ダイヤ
琢磨	アルミナ懸濁 液 20min コロイダル シリカ 20min	アルミナ懸濁 液 25min	コロイダルシ リカ 25min

(2)イオンミリング加工

イオンミリングによる試料作製は2通りの方法で実施した。まず機械研磨した鋼材の最終仕上げとして試料に一定角度でArイオンビームを照射するフラットミリングを用いた。フラットミリングの条件はイオンビームの入射方向と試料の法線のなす角度を 86° に設定した。硬質コーティングの観察には試料の削りたくない部分をMoマスクで覆い、端部を精密に加工する断面ミリングを用いた。表面のエッチング深さ(試料突き出し量)は $25\mu\text{m}$ とした。用いたイオンミリング装置は日立ハイテクノロジーズのIM4000PLUSである。

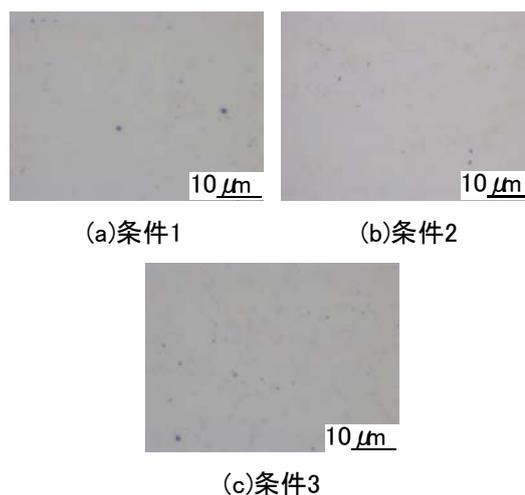


図1.研磨後の光学顕微鏡観察比較

(3)鏡面基板上の蒸着膜

鏡面加工されたSi基板上にスパッタリングにより成膜されたTi膜については成膜したままの状態、(3)処理なしでEBSDにて観察を実施した。

3 実験結果及び考察

(1)亜共析鋼のEBSD解析

表1の条件で研磨した試料を光学顕微鏡観察した結果が図1である。光学顕微鏡観察では研磨条件による差は見られない。一方、EBSD測定を行いIPF(逆極点図マップ)という結晶方位に基づき色分けした結果が図2である。条件1の研磨方法で実施したものは粒内に塑性流動によるものと思われるわずかな方位差が発生している。条件2のダイヤモンド $1\mu\text{m}$ 粒子の工程を追加してもアルミナ懸濁液での琢磨では塑性流動部分は除去できていない。条件3のコロイダルシリカで研磨したものは塑性流動はなくなり、きれいな観察面が得られている。コロイダルシリカではエッチング効果と併せた表面除去能力によって、前工程のダメージ層が効率よく除去できたと考えられる。また条件2のサンプルを最終仕上げとしてイオンミリング装置で表面のクリーニングを行ったが、5min以上処理すると表面にダメージを受けて $\alpha\text{-Fe}$ をセメンタイトと誤認するようになったため、この場合はイオンミリングを行わない方が良いと判断した。

(2)硬質コーティング膜のEBSD解析

コーティング膜を断面ミリングしてEBSD測定したところ、問題なく観察可能であった。但し、観察するために加

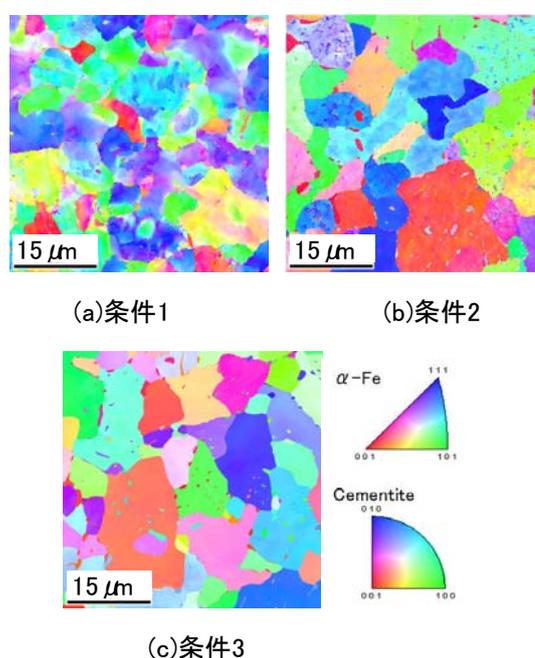


図2.EBSD解析によるIPFマップ

工台座から試料を取り外す際に試料表面に固定用の樹脂が付着しないように気をつけることや、観察中にドリフトしやすい点など注意が必要であった。

(3)鏡面基板上の蒸着膜

薄膜材料は基材や他の膜との結晶方位の関係性が重要なことが多い。今回はSi基板上のチタン膜(厚さ 100nm)をスパッタリングしたままで評価できないかを実施した。結果は図3の通りで、明瞭な結果は得られなかった。原因はスパッタ膜の表面が予想以上に凹凸があった点とチタンスパッタ膜の結晶粒径が $\sim 100\text{nm}$ と非常に小さいためと考えられる²⁾。EBSD測定では電子顕微鏡のスポットサイズを出来るだけ大きくし、たくさんの情報

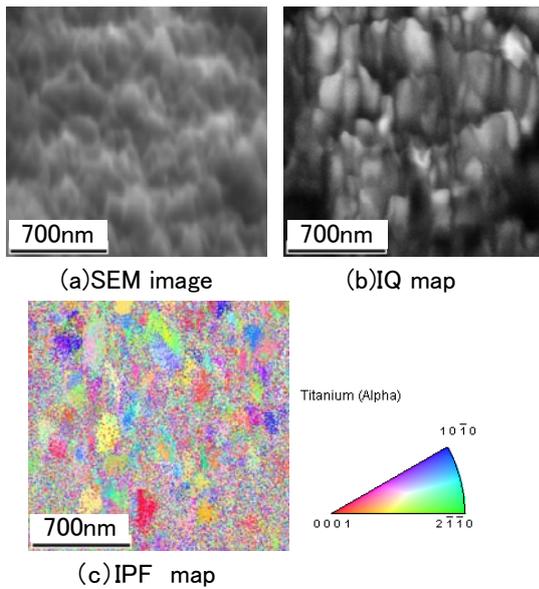


図3.スパッタリングTi膜の観察結果

を得るように設定している。このため測定点1点でも複数の結晶からEBSDパターンを検出し、チタンのEBSDパターンとフィッティングできなかつたためと考えられる。

4 結言

鉄鋼材のEBSD測定の研磨条件を最適化し、短時間でEBSD解析する試料を作製できるようになった。また、イオンミリング装置による断面ミリングを実施し、薄膜等のサンプルにも対応可能な技術を得た。今後は研磨の難しいアルミニウム材の研磨条件を確立するとともに、切断ダメージの侵入深さについて評価する予定である。

参考文献

- 1) 鈴木清一:EBSD読本,TSLソリューションズ(2009)
- 2) 佐々木元, 小野稜一, 松木一弘, 柳澤 平, 姚力郡:日本金属学会誌 第 67 卷 第 12 号 (2003)pp.703~707

【短報】

【平成29～令和元年度 県単研究】

機能性コーティング材料の開発

今野 奈穂, 佐藤 勲征
材料開発・分析技術部

ワックス添加滑雪塗料の応用範囲拡大のため、強じん耐候性、耐久性がある塗料を開発することを目的に、強じんな塗膜を形成することが可能な二液硬化型の樹脂を用いて、ワックス添加効果と塗膜の硬化状況を調査した。その結果、シリコン架橋タイプの樹脂を使用し、ワックス添加量を最適化することで撥水性、硬化性を両立することができた。

また、国立研究開発法人防災科学技術研究所雪氷防災研究センターとの共同研究により、山形県新庄市と新潟県長岡市での暴露試験を行った。その結果、雪質の異なる新庄市、長岡市ともに、設置後4年経過しても、滑雪塗料を塗装した4寸勾配パネルが先行して滑雪していることが観測された。

キーワード: ワックス, 滑雪塗料, 暴露試験

1 緒言

輸送機器、半導体、土木・建築など各産業界において、様々な表面機能性を持つコーティング材料の開発が求められている。その中で我々は、地域企業とともにワックス成分を酸化重合型樹脂に添加した常温硬化型一液滑雪塗料を開発している。この塗料は、塗膜形成時にワックス成分が表面に浮き出し、撥水と水滑り性、低摩擦化を発現する。その表面機能により、雪の付着し難さや付着しても非常に小さい力で滑り落ちる効果が得られており、除雪車の除雪機構部のメンテナンス塗料として利用されている。この塗料の塗装により、除雪機構部に雪が付着しにくくなり、また付着しても振動や軽い力で雪が滑り落ちる効果を示す。その結果、除雪作業者の苦渋軽減や除雪作業の効率化に貢献している。

この機能を屋根用塗料に応用することで、雪下ろし作業を軽減することが期待されるが、そのためにはメンテナンス塗料にはない塗膜の強じん化や耐候性、耐久性の付与が必要となる。今回は、強じんな塗膜を形成することが可能な二液硬化型の樹脂を用いて、ワックス添加効果と塗膜の硬化状況を調査したので報告する。また、国立研究開発法人防災科学技術研究所雪氷防災研究センターとの共同研究により、山形県新庄市と新潟県長岡市での暴露試験が設置から4年が経過したので、その一部を紹介する。

2 二液硬化型樹脂におけるワックス添加効果と塗膜の硬化状況調査

2.1 使用原料

高耐候性、多様な硬化機構を持つことから、二液硬化型樹脂としてアクリルシリコン型樹脂を用いた。

アクリルシリコン型樹脂として、分子量、シリコン含有率、硬化機構の異なる3種類の主剤とそれに合わせた硬化剤を選定した。

2.2 実験方法

選定した主剤10g中の固形分量に対してワックスの添加を3水準(0,0.2,2wt%)とし実験を行った。ワックスは主剤にディスパーで攪拌しながら添加した。その後、硬化剤を配合し、実験塗料を調整した。実験塗料はステンレス基材にアプリケーションを用いてwet膜厚120 μ mで塗布し、室温にて5分間セッティングを行った後、乾燥機で50 $^{\circ}$ C30分間硬化させた。また、室温で2時間硬化させた塗板も作製し、硬化時間、外観、接触角、光沢、膜厚の評価を行った。

3 暴露試験

山形県新庄市と新潟県長岡市にある雪氷防災研究センター構内に塗料種類、傾斜勾配を変えた模擬屋根

パネルをのせたスタンドを設置し、定点観測を行った。詳細は既報を参考とされたい¹⁾。

4 実験結果及び考察

4.1 二液硬化型樹脂におけるワックス添加効果と塗膜の硬化状況調査

実験結果を表1にまとめた。

表1 アクリルシリコン型樹脂を用いたワックス添加実験結果

主剤 (対主剤NV)	Wax 条件	硬化 (指触)硬化時間	外観	接触角			光沢度			Dry膜厚
				Aver.	Aver.	Aver.	Aver.	Aver.	Aver.	
A ・シリコン架橋タイプ ・分子量：大 ・Si content：中	0 強制 ○	○	シワあり(硬化収縮)、やや白っぽい	74	182	35				
	常乾 ○	○	シワあり(硬化収縮)、やや白っぽい	72	184.5	32				
	0.2 強制 ○	○	少ないシワあり、まあまあツヤ	78	155	26				
	常乾 ○	○	シワ無し、ツヤあり	75	151	30				
	2 強制 △ (ややベタつく)	○	微細なシワあり、ツヤあり、白っぽい	112	178	30				
	常乾 ○	○	シワ無し、細かいヒズミ、ツヤはある	110	159	26				
B ・シリコン/ウレタン併 用架橋タイプ ・分子量：中 ・Si content：中	0 強制 ○	○	ブツブツあり、ツヤあり	87	183.5	28				
	常乾 ○	○	ブツブツあり、ツヤあり	88	169.5	26				
	0.2 強制 ○	○	ブツブツあり、ツヤあり	87	185.5	24				
	常乾 ○	○	ブツブツあり、ツヤあり	88	156	23				
	2 強制 ○	○	ブツブツあり、ツヤあり	101	141.5	25				
	常乾 × (よれる)	○	ブツブツ多数、ツヤあり	111	185.5	18				
C ・シリコン/ウレタン併 用架橋タイプ ・分子量：少 ・Si content：少	0 強制 ○	○	ブツブツあり、ツヤあり	56	153.5	27				
	常乾 △ (ややベタつく)	○	ブツブツ少し、ツヤあり	56	143	35				
	0.2 強制 ○	○	ブツブツ無し、ツヤあり	68	142	51				
	常乾 ○	○	ブツブツ無し、ツヤあり	73	154.5	17				
	2 強制 ○	○	ブツブツ無し、ツヤあり	113	160.5	21				
	常乾 × (メトメト)	○	ブツブツ無し、ツヤあり、メトメト	112	159	17				

※表中単位 Wax：wt%、Dry膜厚：μm

表1より、接触角を上げ撥水性を良くするには、今回の実験範囲ではワックスを主剤固形分の2wt%必要であることがわかった。また、ワックスの塗膜表面への露出がしやすいのはCであったが、常温2時間では硬化しきれないことから、屋根用に応用するのは困難であると推定される。接触角、硬化性の観点から、主剤としてはAで、ワックス添加量が主剤固形分に対して2wt%が好ましいとの結果が得られた。しかしながら、硬化剤を添加してからポットライフが短いことに注意が必要である。

4.2 暴露試験

雪氷防災研究センター構内にて暴露試験を実施することで、気象・積雪条件による滑雪塗料の機能発現機構の解明に資するデータの蓄積を2015年12月より開始している。現在、定点観測データと気象条件との関係を整理中であるため、ここでは、暴露試験4年目のデータの一部を紹介する(図1, 2)。図1, 2より、雪質の異なる新庄市、長岡市ともに、設置後4年経過しても、滑雪塗料を塗装した4寸勾配パネルが先行して滑雪している。一昨年より長岡市に設置した施工性向上グレード新滑雪塗料も順調な滑り出しである。今後も継続して定点観察する計画である。



図1 暴露試験(新庄市：2019.1.1)
左-フッ素塗料, 中-シリコン塗料, 右-滑雪塗料

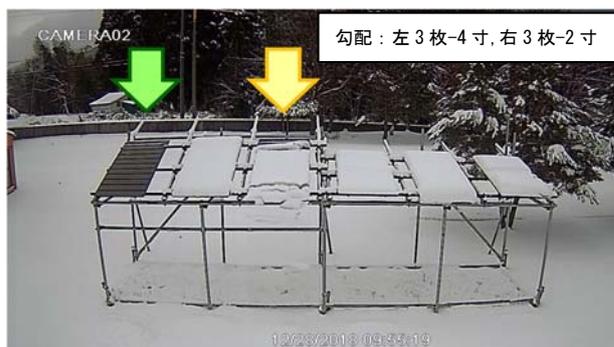


図2 暴露試験(長岡市：2018.12.28)
左-新滑雪塗料, 中-シリコン塗料, 右-滑雪塗料

5 結言

強じん耐候性、耐久性がある滑雪塗料を開発することを目的に、強じんな塗膜を形成することが可能な二液硬化型の樹脂を用いて、ワックス添加効果と塗膜の硬化状況を調査した。その結果、シリコン架橋タイプの樹脂を使用し、ワックス添加量が主剤固形分に対して2wt%とすることで接触角、硬化性を両立することがわかった。今後、詳細を詰める必要がある。

また、国立研究開発法人防災科学技術研究所雪氷防災研究センターとの共同研究により、山形県新庄市と新潟県長岡市での暴露試験を行った。その結果、雪質の異なる新庄市、長岡市ともに、設置後4年経過しても、滑雪塗料を塗装した4寸勾配パネルが先行して滑雪している。一昨年より長岡市に設置した施工性向上グレード新滑雪塗料も順調な滑り出しである。今後も継続して定点観察する計画である。

参考文献

- 1) 佐藤勲征, 平成28年度宮城県産業技術総合センター研究報告 No.14(2016) pp.7~10

【短報】

【平成30～令和元年度 県単研究】

材料表面分析技術の高度化

鈴木 鋭二, 宮本 達也, 阿部 一彦
材料開発・分析技術部

表面の構造・組成は表面の物性・性質と関連が深く、表面構造や組成の制御が重要である。そのため、材料開発の促進や表面で発生する不具合対策を講じるためには、表面状態を正しく分析・評価することが必要である。そこで、材料開発及び不具合解析に必要な表面分析の技術を向上することを目的として、ラマン分光による各種材料の測定条件確認等の基本的ノウハウの習得からマッピング分析(深さ方向, 成分分析)についての分析事例蓄積を行った。

キーワード: 表面, ラマン分光, 構造解析

1 緒言

これまで、自動車・半導体等、各分野における先端デバイスや機能材料の開発において、様々な表面処理によって材料に新たな機能性を付与させる取り組みが行われている。一方で、材料の不具合事例を見ると、表面の変色・着色、メッキや塗装の剥離、表面に付着した異物の同定等、材料の別なく表面の不具合に関するものが多い。このことから、材料開発及び不具合解析を促進させるためには、表面分析技術を高度化させることが重要である。そこで、これまで表面分析に用いてきた SEM や XPS, FT-IR に加えて、ラマン分光光度計を用いた材料表面分析の高度化を目指した。

2 ラマン分光による各種材料の表面分析

2.1 ラマン分光とFT-IRの比較

ラマン分光はレーザーを試料に照射するため、試料がレーザーで損傷しないように測定条件(レーザー波長、減光フィルター、露光時間等)を調整する必要がある。

そこで、まずは各種有機化合物(セロハン、PE、PP、PS、PETなど)、炭素材料(シャープの芯、ダイヤモンドなど)、ケイ素化合物(シリコーンゴム、二酸化ケイ素など)及び金属酸化物(Cr_2O_3 、 ZrO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ など)について適切な測定条件の調整を行った。また、比較のためにFT-IRの測定も併せて行った。

ラマン分光とFT-IRのスペクトルに明確な差が見られた試料のうち $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及びダイヤモンドについてラマン及びFT-IRスペクトルをそれぞれ図1～2に示す。FT-IR

に比べ、ラマンでは明確なピークを観測することができた。これらの結果から金属酸化物や炭素材料の測定において、FT-IRに対してラマンの優位性を確認できた。

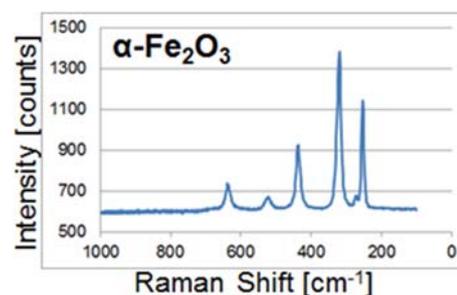


図1-1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のラマンスペクトル

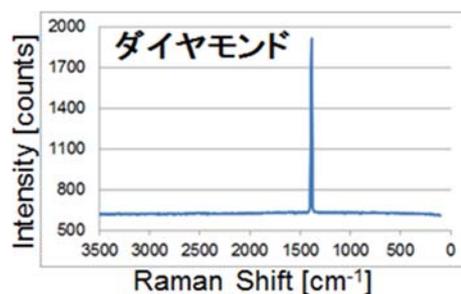


図1-2 ダイヤモンドのラマンスペクトル

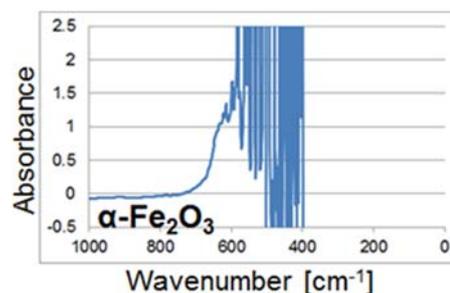


図2-1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のIRスペクトル

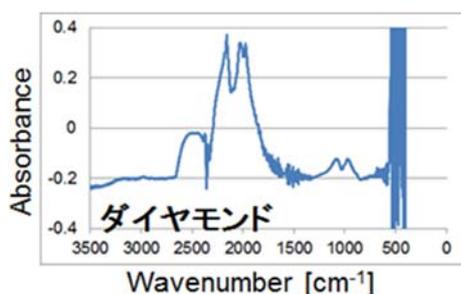


図2-2 ダイヤモンドのIRスペクトル

2.2 ラマン分光の性能確認

2.2.1 微粒子の測定

測定可能な最小サイズを確認するため、体積基準平均粒径510nmのポリスチレンラテックスの測定を行った。100倍での観察像及びラマンスペクトルを図3に示す。1 μ m以下の試料でも測定が可能であることを確認することができた。

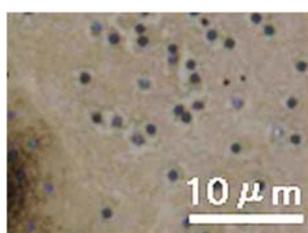


図3-1 ポリスチレンの観察像(100倍)

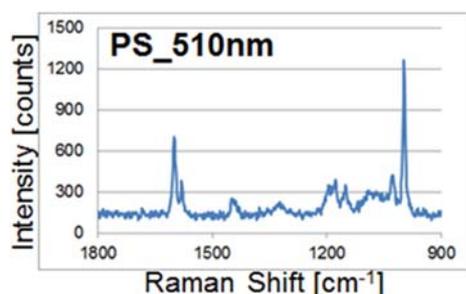


図3-2 ポリスチレンのラマンスペクトル

2.2.2 瓶中の試料の測定、定量精度及び検出限界の確認

濃度が1, 10, 50, 100(v/v%)の酢酸水溶液をバイアル瓶越しに測定したラマンスペクトルを図4に示す。酢酸濃度が低下すると共に、酢酸に帰属されるピーク強度(2940.87 cm^{-1})も低下し、1v/v%ではピークを観測することができなかった。このことから、酢酸の検出にはある程度の濃度(少なくとも1v/v%以上)が必要だと考えられる。

一方、酢酸に帰属される2940.87 cm^{-1} のピーク強度(縦軸)と酢酸の濃度(横軸)とをプロットするとよい直線関係が得られた(図5)ことから、ラマン分光でも定量分析が可能であると考えられる。バイアル瓶中の試料を測定出来たことから、大気中で不安定な材料や高揮発性材料などもガラス瓶越しに観察・分析が可能である。

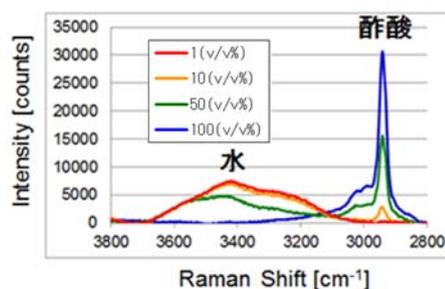


図4 酢酸濃度依存のラマンスペクトル

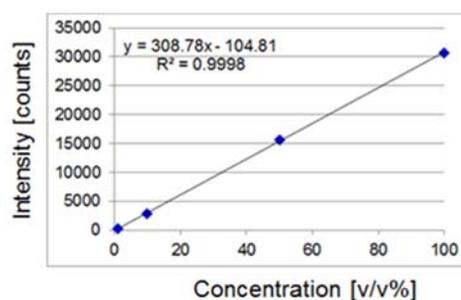


図5 酢酸濃度とピーク強度の検量線

2.3 マッピング分析

2.3.1 Zマッピング(深さ方向分析)

ラマン分光はレーザーが透過する無色透明な物質であれば特別な前処理がなくても、非破壊で深さ方向の分析が可能である。本研究では、ポリエチレン製ユニパックにセロハンテープを貼り付けた試料について深さ方向の測定を検討した。その結果、ユニパック、粘着層、セロハンのスペクトルをそれぞれ別々に観測することができた。このことからラマンは膜厚測定や界面の分析に利用できると考えられる。

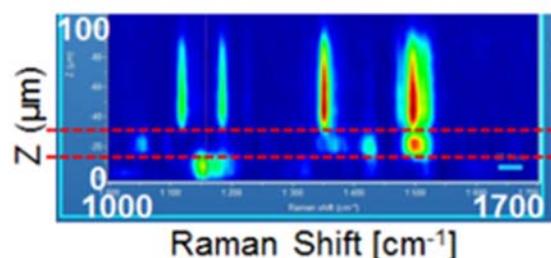


図 6-1 セロハンテープの深さ方向分析結果



図6-2 分析試料の深さ方向の構成

2.3.2 XYマッピング(成分分布)

重金属分析用ABS樹脂ペレットNMIJ CRM 8102-a (低濃度)及びNMIJ CRM 8103-a(高濃度)内に含まれる PbCrO_4 の分布比較を行った。ABS樹脂及びABS樹脂+ PbCrO_4 のラマンスペクトルを図7に示す。更に、 PbCrO_4 に帰属されるピークの積分強度($800\text{cm}^{-1}\sim 870\text{cm}^{-1}$)によるマッピング結果を図8, CLS (Classical Least Square)解析による結果を図9に示す。ピークの積分強度によるプロットではマッピング結果は判るが、ある空間における占有率を数値化することができない。そこで、CLS解析をすることで占有率を計算することが可能になり(表1, 2), 高濃度の方が PbCrO_4 の量が多いことが明瞭に解析できるようになった。

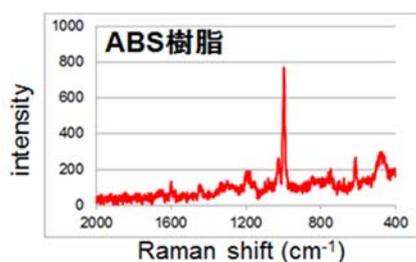
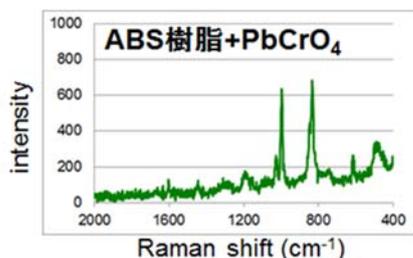
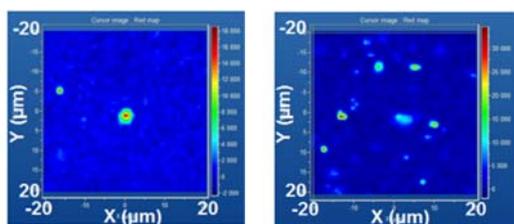
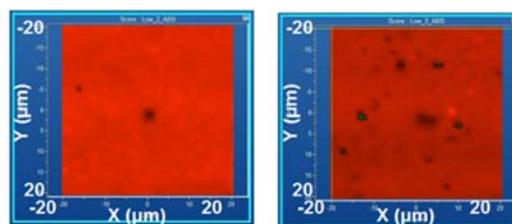


図7-1 ABS樹脂のラマンスペクトル

図7-2 ABS樹脂+ PbCrO_4 のラマンスペクトル図8 積分強度 $800\sim 870\text{cm}^{-1}$ の PbCrO_4 マッピング結果
(左)重金属低濃度ABS (右)重金属高濃度ABS図9 PbCrO_4 のCLS解析結果

(左)重金属低濃度ABS (右)重金属高濃度ABS

表1 重金属低濃度ABSの領域面積

成分	占有率 (%)	領域面積 (μm^2)
ABS樹脂	100	1680.94
ABS樹脂+ PbCrO_4	0	0.0648534

表2 重金属高濃度ABSの領域面積

成分	占有率 (%)	領域面積 (μm^2)
ABS樹脂	99.8	1678.38
ABS樹脂+ PbCrO_4	0.2	2.62008

3 結言

ラマン分光光度計を用いて各試料の測定や解析を行った結果、以下の点を確認出来た。

- (1) 100倍までの光学顕微鏡の観察像撮影が可能であり、空間分解能も高いので、 $1\mu\text{m}$ 以下の微小試料でも分析が可能である。
- (2) 試料を瓶の中に入れていたままでも測定可能である。また、ピーク強度と濃度の関連性もあり、定量評価も可能である。
- (3) XY方向における積分強度マッピングに加え、CLS解析による領域面積も可能である。更に透明な試料であれば深さ方向分析も可能である。

また、フローチャートを元に不具合解析を行った結果、問題解決事例に結びついたが、類似事例との比較が出来なかった。今後、取り組み事例を蓄積させることが重要と思われる。

【ノート】

【ノート】

3D3プロジェクトへの取り組み(平成30年度 全体課題)

荒木 武, 太田 晋一, 篠塚 慶介*¹, 家口 心*², 小野 仁, 和嶋 直*¹, 久田 哲弥*², 伊藤 克利*¹
 機械電子情報技術部, *¹企画・事業推進部, *²自動車産業支援部

ものづくりの生産性を向上するために、3次元デジタイザやX線CT等の測定データを活用した、クローズドループエンジニアリングに対する期待が高まっている。そのような中、産総研地域連携戦略予算プロジェクト「3D3計測エボリューション(3D3プロジェクト)」に参画し、産総研及び全国公設試と連携し、3Dスキャナーと3Dプリンターとの連携による形状誤差削減に必要な課題解決の取組みとして、クローズドループの実証評価を行った。

キーワード: クローズドループエンジニアリング, 3Dプリンタ, 3Dデジタイザ

1 緒言

ものづくりの生産性を向上するために、3次元デジタイザやX線CT等の測定データを活用した、クローズドループエンジニアリング¹⁾に対する期待が高まっている。そのような中、産総研地域連携戦略予算プロジェクト「3D3計測エボリューション(3D3プロジェクト)」²⁾に参画し、産総研及び全国公設試と連携し、クローズドループの実証評価を行った。

当センターでは、3Dスキャナーと3Dプリンターとの連携による形状誤差削減に必要な課題解決に取り組んだ。これは、全参加機関共通の造形精度評価用器物について、各機関が造形と形状精度評価および補正の検討を実施するものである。詳細については、別途、3D3PJ報告書³⁾を参照頂きたい。

なお、本プロジェクトは、造形、計測、データ解析など幅広い知識が必要となるため、当センターの部門間(企画・事業推進部, 自動車産業支援部及び機械電子情報技術部のメンバー)の連携により実施している。

2 造形方法

造形には2種類の光造形方式3Dプリンター(3DSystems社製)を使用した。表1に詳細および造形結果を示す。

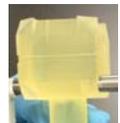
3 測定方法

3.1 測定箇所

図1のとおり、軸方向面間距離として向かい合うA部

(X軸方向は①面, Y軸方向は②面, Z軸方向は③面)を用いて各軸4箇所×3(X,Y,Z軸)の計12箇所, また, 対辺面間距離として向かい合うP部を用いて4箇所, 対角面間距離としてA部(④面)を用いて4箇所を測定した。

表1 造形装置の詳細

名称	iPro8000	Projet6000
外観		
造形材 (紫外線硬化樹脂)	RenShape SL7870 (透明)	VisiJET SL HiTemp (透明琥珀)
造形ピッチ	100 μm	100 μm
造形結果	 造形物①	 造形物②

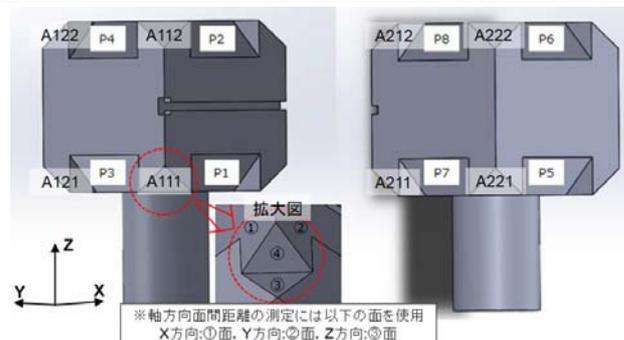


図1 測定箇所

3.2 測定機

汎用測定機として、(株)ミツトヨ製のマイクロメータ OMV-50MX (使用測定範囲25～50mm, 最小表示量0.001mm)を使用した。事前に2種類のブロックゲージ(寸法30mm, 40mm)にて校正済みであり, 測定時の温度は $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 測定は1箇所につき3回測定の平均値を採用した。

非接触測定機として、東京貿易テクノシステム(株)製の3DデジタイザComet5(測定範囲 $80 \times 80 \times 60\text{mm}$, 点間距離0.04mm, 測定精度0.008mm)を使用した。造形物はパウダー状の白色スプレーを事前に塗布している。寸法測定およびカラーマップ評価はGOM Inspect(GOM社)を用い, 1箇所につき3点の平均値を採用している。

図2に各測定機での測定の様子を示す。

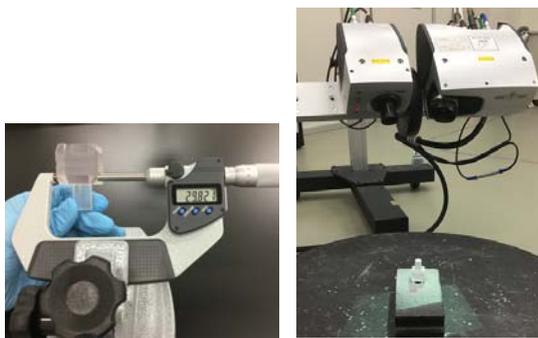


図2 マイクロメータおよび3Dデジタイザでの測定

4 測定結果と考察

4.1 軸方向面間距離について

図3に、軸方向面間距離を測定した結果を示す。造形物①はXY方向が0.2mm収縮でZ方向が0.2mm膨張, 造形物②はXY方向が0.1mm収縮でZ方向が0.2mm収縮する結果となり, かつ両測定機の測定値は同じ傾向である。XY方向について, 造形機は定期的小さめの倍率補正をかけていることから, 妥当な結果と言える。

誤差カラーマップで表示すると, 各造形物の収縮/膨張が全体的な傾向である(=局所的なものではない)ことが分かる。

4.2 対辺面間距離について

図4の通り, 両造形物はともに0.2mm程度収縮している。ここでも, 測定箇所によるマイクロメータと3Dデジタイザ

の測定値は大小関係が一致しており, 相関が得られていることは興味深い。

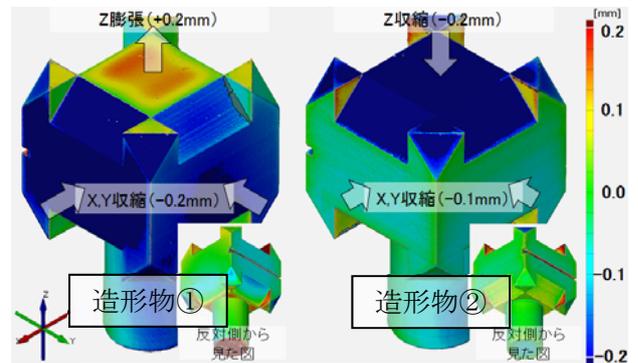
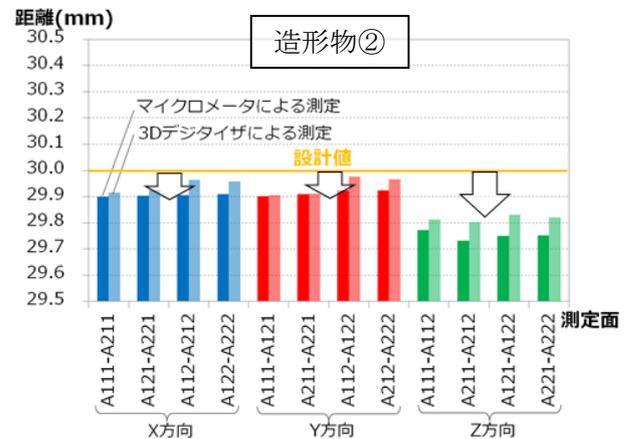
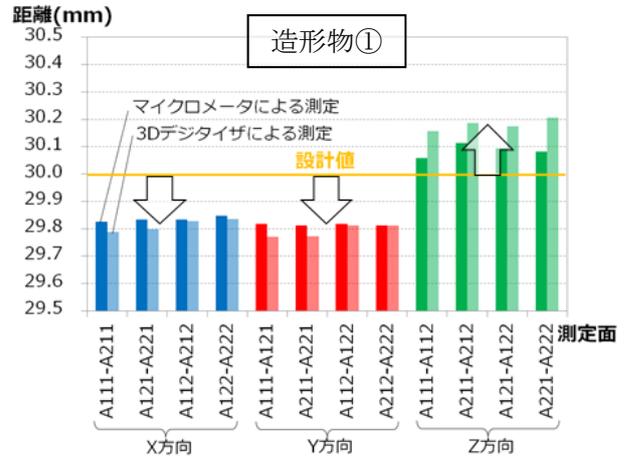


図3 軸方向面間距離の測定結果と誤差カラーマップ

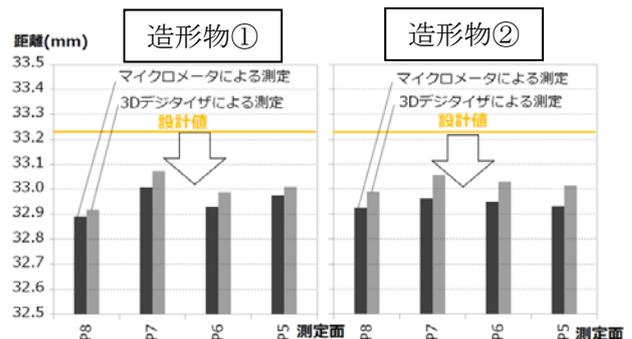


図4 対辺面間距離の測定結果

4.3 対角面間距離について

参考文献

図5の通り両造形物は0.2mm程度収縮しているが、②は特に値のばらつきが小さい。これは平面度が影響していると思われ、次項で検証結果を述べる。

- 1) 鈴木 宏正:“3次元計測とデジタルエンジニアリングの融合”, 精密工学会誌, Vol.70, No.10, pp.1205-1208, 2005.
- 2) 産総研:産総研地域戦略予算プロジェクト「3D計測エボリューション」2018年度 全体課題実施ガイドライン
- 3) 荒木 武 他:「3D3PJへの取り組み(全体課題)」, 産総研「3D3計測エボリューション」2018年度 最終報告書

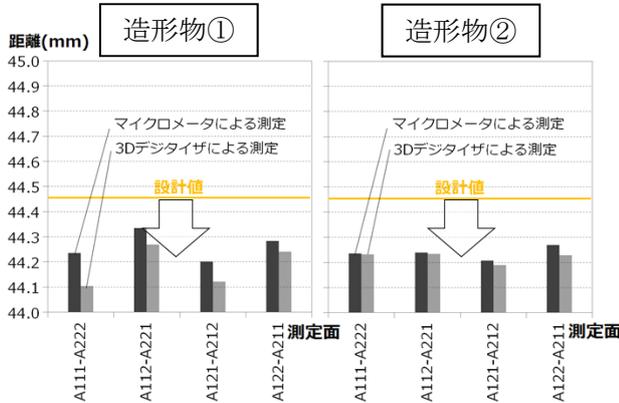


図5 対角面間距離の測定結果

4.4 面間の平行度について

3Dデジタイザで測定した平面間の距離(1箇所につき3点)を用いて簡易的に平行度を評価した結果を図6に示す。造形物②の面精度の高さが顕著に現れた。

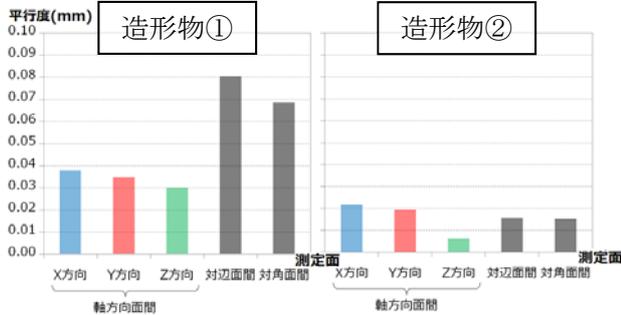


図6 平行度の測定結果

5 結言

産総研, 全国公設試及び所内部門間の連携により, 3D3プロジェクトに参画し, クローズドループエンジニアリングの実証評価を実施した。

異なる造形装置で2種類の造形物を作製し, マイクロメータおよび3Dデジタイザで測定し比較/評価を行った。3Dデジタイザによる測定では, 全体的な収縮/膨張傾向の違いや造形の面精度の違いが容易に把握でき補正の方針が立てやすくなる一方で, マイクロメータも簡便に高い精度で測定可能な方法として改めてその価値を感じる事が出来た。

宮城県産業技術総合センター研究報告

ISSN 1349-1741

平成30年度 No.16

2019年8月発行(年1回発行)

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

URL <https://www.mit.pref.miyagi.jp/>
