

ISSN 1884-1813

令和元年度

研究報告書



**Mother
Lake**

滋賀県東北部工業技術センター

目 次

有機環境係

- 1. 脂肪酸分析前処理法の効率化に関する研究（第1報）…………… 1
- 2. 加熱加湿法によるサンプリングバッグの高効率洗浄法の開発（第4報）… 5

繊維・デザイン係

- 3. 単一素材で作製可能な導電助剤フリーEDLC電極の開発…………… 1 1
- 4. ブランドの創生を目指した繊維地場産品の開発と発信(第3報)…………… 1 4
- 5. 新「滋賀小紋」柄の作成と効果的なプレゼンテーションの検証
（「滋賀小紋」柄と「滋賀の色」を活用した売れる製品開発）（第1報） 1 7
- 6. 高島綿シャツの開発…………… 2 0

機械システム係

- 7. 小型バルブ性能試験機の開発と技術ハンドブック作成に係る研究…………… 2 7
- 8. 水素用バルブの長寿命化に向けた機能性膜の評価に関する研究（第2報） 3 1
- 9. ICT技術を用いた鋳造技術の高度化・高効率化技術の開発
—鋳造品質に関わるパラメータ計測に関する研究—…………… 3 5
- 10. 流体解析を用いたバルブ性能評価手法の高精度化に関する研究（第2報） 4 0

金属材料係

- 11. マイクロ波加熱による銀ナノ粒子の合成および高分散担持法に関する研究 4 8
- 12. ICT技術を用いた鋳造技術の高度化・高効率化技術の開発…………… 5 4

脂肪酸分析前処理法の効率化に関する研究（第1報）

有機環境係 上田中 隆志

Development of pretreatment for GC analysis of organic acids (1)

Kamitanaka Takashi

脂肪酸および脂肪酸誘導体は、食品分野では生体に与える機能性が注目されている。また、工業材料にも多く利用されており、脂肪酸および脂肪酸誘導体の分析は必須となっている。しかし、脂肪酸は極性が高く、構造によっては難揮発であるために分析前処理が必要である。一般に、酸触媒を用いるメチルエステル化が用いられることが多いが、操作が煩雑で長時間かかる。本研究では、触媒を用いることなく脂肪酸および脂肪酸誘導体の前処理を行う方法を確認することを目指して検討を行った。

1. はじめに

脂肪酸は食品、工業材料など幅広い材料に含まれている。食品は原料とする動植物に豊富に含まれており、その有用性が一般に知られている。脂肪酸は構造によって生体に与える機能性が異なるため、構造の特定および含有量の測定は必須となっている。また、工業材料における脂肪酸の利用としては、石油化学製品の機能性を付与する添加剤として利用されている。樹脂の滑剤や安定剤、ゴムの離型剤、グリースの増ちょう剤などが主な例である。これらの働きは含有濃度に依存するため品質管理の観点から、含有量の測定はなくてはならない技術である。

これらの測定には、一般にガスクロマトグラフ（GC）を用いる。しかし、脂肪酸および脂肪酸誘導体は極性が高かったり、難揮発性であったりするため、通常は前処理として揮発性の化合物に変換してから GC 分析される[1,2]。

代表的な前処理法としてメチルエステル化がある。一般的なメチルエステル化は、脂肪酸を含む脂質をケン化してケン化されない物質を取り除き、遊離脂肪酸としたのち酸触媒存在下エステ

ル化する。この手法は、各工程において抽出作業が必要でこのときロスが生じる。また、酸触媒を用いるため反応後の中和作業が必要となり、GC 分析を行うまでに相当な時間を要する。このため、試薬量を減らし、短時間での前処理ができると分析現場において、分析の迅速化を図ることができる。

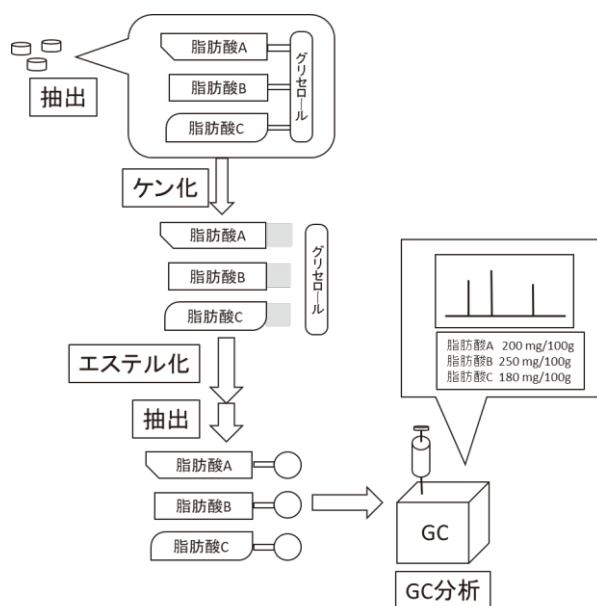


図1 一般的な脂肪酸前処理手順（模式図）

脂肪酸のエステル化において酸触媒を用いない方法として、超臨界アルコールを用いる方法が知られている。たとえば、脂質（脂肪酸グリセリド）を超臨界メタノール中で処理すると、無触媒でメチルエステル化できる[3]。この方法では、脂肪酸グリセリドなどカルボン酸誘導体をアルコールに混合または溶解し、耐熱耐圧密閉容器内で昇温するだけで処理が終了する。また、酸触媒などを用いないため、その後の中和処理が不要で処理が簡便である。

本研究では、この超臨界アルコールによる無触媒エステル化法をカルボン酸誘導体分析の前処理に利用することを目指し検討を行った。今回は、基礎的知見を得るために、カルボン酸およびカルボン酸塩の反応について、最適な条件の検討を行ったので報告する。

2. 実験

2. 1 材料および装置

メタノールおよびエタノールは富士フィルム和光純薬（株）製、ステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、ヘプタデカン酸メチルおよびヘプタデカン酸エチルは東京化成（株）製の試薬を精製することなく用いた。

反応容器には、オーエムラボテック（株）製高圧マイクロリアクター（MMS-50）を用いた。ガスクロマトグラフ分析およびガスクロマトグラフ質量分析には、（株）島津製作所 GC-2010 および（株）島津製作所 GCMS-2010Ultra をそれぞれ用いた。

2. 2 高温高圧メタノールによるカルボン酸のエステル化

カルボン酸およびアルコール（メタノールまたはエタノール）所定量をそれぞれ反応容器に入れ封をした後、容器内の空気を窒素で置換した。装置付属のヒーターにて所定温度まで昇温し、所定温度に達した時点を実験開始時間として、所定時間反応を行った。反応時間到達後、ファンを用い

て空冷し、容器内温度が室温付近まで低下した後、内容物を取り出した。

2. 3 分析

定性および定量分析にはガスクロマトグラフおよびガスクロマトグラフ質量分析法を用いた。カラムはキャピラリーカラム J&W DB-17ms（内径 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m, 長さ 30m）を用いた。なお、定量分析時の内部標準物質にはヘプタデカン酸メチルを用いた。

3. 結果および考察

3. 1 高温高圧メタノール中におけるステアリン酸の反応

種々のカルボン酸誘導体（塩、エステル等）について、それらの反応性を検討するにあたって、まず基本的な構造であるカルボン酸の反応性について検討を行った。今回は、動植物に多く含まれ、工業製品としてもよく利用されているステアリン酸（C18:0）を選択し、そのメチルエステル化の最適な反応温度および時間を見積もるための検討を行った。手順は以下のとおりである。

所定量のステアリン酸およびメタノールを耐圧容器に入れ容器を閉じた。その後、容器内の空気を窒素ガスで置換し昇温した。所定時間経過後、ファンを用いて空冷することで反応を停止させた。室温まで冷却した後、容器内のアルコール溶液を回収した。このアルコール溶液を特に前処理することなく GC および GC-MS 分析したところ、未反応のステアリン酸およびステアリン酸メチルを確認した。このことから、高温高圧メタノール中におけるメチルエステル化の進行が確認できた。



図2 高温メタノールによるステアリン酸のエステル化反応

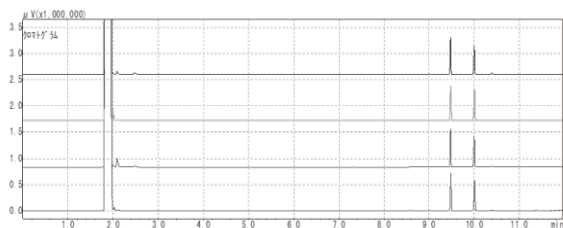


図3 高温高压メタノールによる無触媒エステル化反応

次に、温度による反応性の差異を検討するために、200℃、240℃、260℃および280℃における反応を行った。図4に各温度での反応の経時変化をそれぞれ示す。

240℃以上の温度で反応を行うと、2時間以内に90%以上の収率に到達し、それより長時間の反応を行っても収率の向上が見られなかった。すなわち、240℃以上であれば、2時間で十分に平衡に到達するとわかった。昇降温に要する時間および処理に要するエネルギーを極力低減されることが求められることから、できる限り低い温度での反応が望ましい。240℃で実施すれば2時間で十分にエステル化できると判断できる。以降、240℃での処理を標準として検討を行うこととする。

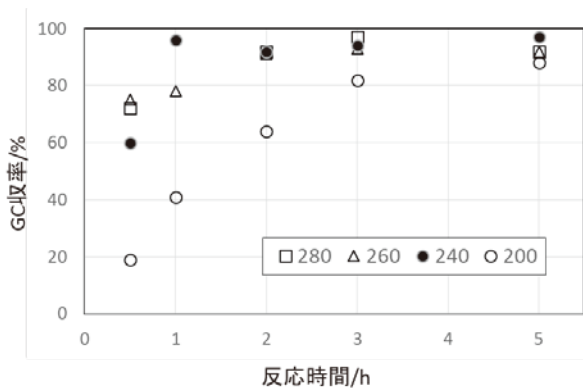


図4 ステアリン酸のエステル化反応（温度による反応性）

3. 2 高温高压メタノール中におけるカルボン酸塩のエステル化

次に、カルボン酸誘導体のエステル化の進行の可否について検討するために、高温高压メタノールによるステアリン酸カルシウムのエステル化を検討した。

3.1 ステアリン酸のエステル化と同じ操作によりエステル化を行った。反応後のメタノール溶液をGCおよびGC-MS分析したところ、エステル化の進行が確認できた。

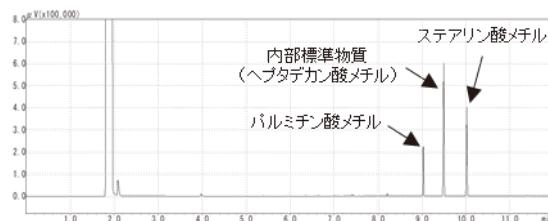


図5 高温メタノールによるステアリン酸カルシウムの無触媒エステル化（GCクロマトグラム）

一般的に工業用途で用いるステアリン酸カルシウムはパーム油などの植物を原料として製造されるため、原料の油脂含有率に依存してパルミチン酸(C16:0)が一定の割合含まれることが知られている。このため、今回試薬として利用したステアリン酸カルシウムにも同様にパルミチン酸カルシウムが含まれていた。本研究では両脂肪酸の定量を行った。

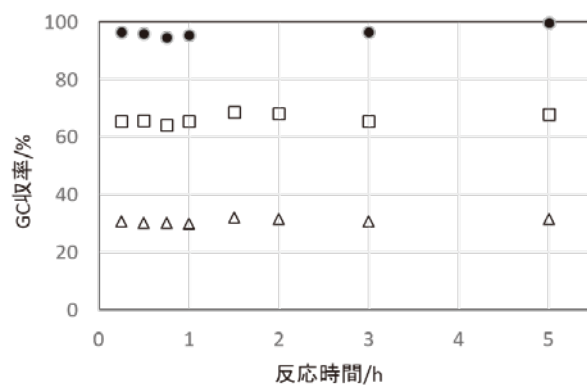


図6 高温メタノールによるステアリン酸カルシウムの無触媒エステル化の経時変化（反応温度 240℃）

[△パルミチン酸メチル, □ステアリン酸メチル

●全脂肪酸メチル（パルミチン酸メチル+ステアリン酸メチル）]

図6に240℃のメタノール中によるステアリン酸カルシウムのエステル化の経時変化を示す。反応時間30分未満で、平衡に達し両エステルの総量は95%を超える収率であった。このことから、カルシウム塩であっても超臨界メタノールによ

る前処理が十分に利用できることが分かった。

先に、同条件でステアリン酸のエステル化を行った場合に 90%を超える収率を得るには 1 時間を要した。一方、ここで示したカルシウム塩の反応の場合、わずか 15 分で 95%の収率が得られた。これは、基質以外の試薬は加えていないものの、反応の進行に伴い脱離したカルシウムが触媒として働いたため、ステアリン酸にくらべてステアリン酸カルシウムのエステル化反応が速やかに進行したと考えられる。

3. 3 高温エタノールによる反応

メタノールは毒物および劇物取締法に基づく劇物に指定されており、実際の品質管理の現場では取扱いが制限されている場合もある。このため、本法が利用できないケースも想定されることから、他のアルコールでの代用について検討を行った。今回は高温高圧エタノールによるエステル化について検討を行った。

メタノールの場合と同様の操作を行い、反応後のメタノール溶液を GC および GC-MS 分析したところ、メタノールを利用した場合と同様にエステル化が進行することが確認できた。

しかし、90%以上の収率を得るためには、1.5 時間を要した。高温メタノールで反応を行った場合 1 時間で 90%を超える収率が得られたことと比較すると、高温エタノールで反応を行った場合に、

より長い時間を要した。これは、アルコールの容量を一定にしたため、容器内のアルコール物質量の差異が原因と考えられる。また、メタノールのメチル基に比べて、エタノールのエチル基はかさ高いため、ステアリン酸の反応部位であるカルボキシル基 ($-COOH$) に接近しづらく、高温高圧メタノールでの反応に比べて、高温高圧エタノールでの反応の場合に、反応が遅かったと考えてられる。

4. まとめ

高温高圧メタノールおよびエタノールにより脂肪酸および脂肪酸塩の無触媒エステル化が、比較的短時間で進行することが分かった。また、反応後の溶液は分離など特に処理することなく GC 分析を行うことができた。このことから、脂肪酸誘導体の分析において高温高圧アルコールによる前処理が利用できることが分かった。今後は、対象物質の範囲を広げるとともに、さらに現場で効率的に行う手法について検討を行っていく。

文献

- 1) 日本分析化学会 ガスクロマトグラフィー研究懇談会編, 役に立つガスクロ分析, p72 (2010) .
- 2) 和田, 白井, 日本油化学会誌, 47, 937-946 (1998) .
- 3) 坂, 日本燃焼学会誌, 49, 85-91 (2007) .

加熱加湿法によるサンプリングバッグの高効率洗浄法の開発 (第4報)

東北部工業技術センター 有機環境係 土田 裕也

株式会社テクロム 代表取締役 服部 良平

Development of the New Cleaning Method of Sampling Bags by Humidification Heating (4)

Tsuchida Yuya, Hattori Ryohei

自動車室内の揮発性有機化合物（VOC）の放散試験に用いる 100L の大型のサンプリングバッグについて加熱加湿洗浄法TMによる検討を行った。その結果、2 時間の洗浄で十分な洗浄ができることを確認した。また、特定の化合物を含む加湿ガスを用いた検討を行い、洗浄効果を約 40%向上させることを見出した。この結果を基に、サンプリングバッグ全自動洗浄装置の高機能化に繋げる予定である。

1. はじめに

化学物質による室内空気の汚染の顕在化・深刻化が指摘される中、厚生労働省は「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」において、ホルムアルデヒドをはじめとする揮発性有機化合物（以下「VOC」と称する）13 物質の室内濃度指針値を策定している¹⁾。一方、自動車室内も家屋等居住室内と同様、一定の閉鎖空間と見なすことができ、室内 VOC による健康被害リスクがあるといえる。そのため、自動車分野においても VOC の問題は積極的に取り組まれており、2007 年以降、「車室内 VOC 低減に対する自主取り組み」が行われている²⁾。

また、車室内 VOC を管理するためには、材料や部品に含まれる VOC の低減が重要であり、日本自動車技術会規格（以下「JASO」と称する）では、自動車部品・内装材からの VOC 放散試験を JASO M902:2011³⁾、JASO M903:2015⁴⁾として制定しており、対応規格として ISO12219-2:2017⁵⁾や ISO12219-9:2019⁶⁾において定められている。本法では樹脂フィルム製 10L サンプリングバッグ（以

下「バッグ」と称する）を用いて自動車室内部材から気相へ放散する VOC 等を測定する方法について規定されており、ガスクロマトグラフにより定量測定を行う。この際、バッグ内部には、樹脂フィルム原料由来の VOC が存在しており分析に影響を与えるため、使用前に洗浄する必要があるが、現行法（窒素ガスもしくは空気を充填後、加熱し、窒素ガスを除去）では長時間を要するために改善が求められている。ましてや、JASO M903:2015 や ISO12219-9:2019 で制定されているように、バッグの大型化が進む中、この課題解決は急務である⁷⁾。

我々は加湿窒素をパージしながら洗浄する加熱加湿洗浄法TMにより、高い洗浄力を持ち、洗浄時間を短縮できる「バッグ洗浄法」の開発を行い、10L のサンプリングバッグを従来の 1/3 の時間で要求される状態にまで洗浄できる手法を開発し、全自動装置を開発・製品化してきた。また、バブラーの純水に特定の有機化合物を一定量添加することで、洗浄効果を向上させることができることも併せて見出している^{8,9,10)}。

今年度は、大型バッグとして 100L バッグについて、本法による洗浄効果を検討するとともに、バブラーに加える有機化合物が洗浄効果に与える影響を詳細に検討した。

2. 試験方法

2. 1 機器・器具

洗浄試験はサンプリングバッグ全自動加湿洗浄装置 (SHC-3、株式会社テクロム製) を用いた。本装置は独自のガス導入アタッチメント (特許第 6443629 号) を備えており、洗浄ガスによりバッグ内部のガスをパージすることができる特徴を有している。バッグは 10L および 100L のテドラー® バッグ (近江オドエアサービス株式会社製) をそのまま用いた。バッグ内に導入するガスは活性炭フィルターに通気した圧縮空気を用いた。

洗浄はバッグを精密恒温器 (DH1032、ヤマト科学株式会社製) 庫内に水平方向に広げる形で静置して行った。バッグ内の湿度は、温湿度ロガー (おんどとり TR-72wf、株式会社ティアンドデイ) を用いて測定した。また、バッグ内の VOC ガスの定量はパイロライザー (PY-3030D : マイクロ熱脱着サンプラー使用、フロンティア・ラボ株式会社) を備えたガスクロマトグラフ質量分析装置 (GCMS-QP2010 Ultra、株式会社島津製作所) を用いた。捕集管は Tenax を充填し、十分に洗浄して用いた。

2. 2 バッグ洗浄試験

図 1 に示す装置のモデルにおいて、バッグを 80℃ の恒温槽内に入れて行った。バッグ容量が 100L の場合は、バッグ内に導入する乾燥・加湿両ガスの流量は 1.0-5.0L/min の範囲で実施し、加湿機構であるバブラーは 100mL 容器に純水を 40mL 入れたものと 500mL 容器に純水を 300mL 入れたものを直列で接続し、バブラーをヒーターで温調することで加湿ガスを発生させた。一方、バッグ容量が 10L の場合は、乾燥・加湿両ガスの流量は 0.5L/min とし、バブラーは純水を 40mL 入れたも

のを 1 本用いて、同様にヒーターで温調することで加湿ガスを発生させた。また、洗浄時間は加湿ガスを任意の時間導入したあと、残りの 30 分間は乾燥空気を導入して行った。

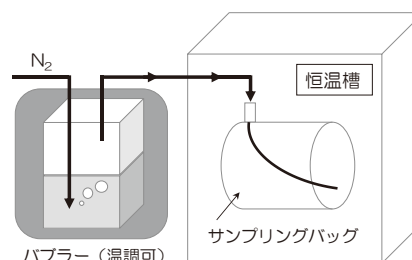


図 1 加湿法によるバッグの洗浄モデル

2. 3 放散試験

2. 2 により洗浄し、100L バッグには 40L の乾燥空気を、10L バッグには 4L の乾燥空気をそれぞれ充填し、65℃ で 2 時間加熱後、バッグ内ガス 100 mL を捕集管にサンプリングし、内部標準 (トルエン-d8, 100ppm) を 1μl スパイクして、ガスクロマトグラフ質量分析装置にて測定を行った。分析条件は以下のとおりである。

<パイロライザー>

Furnace 温度 : 280℃

Interface 温度 : 280℃

<GC>

カラム : フロンティア・ラボ製 UA-5 (MS/HT, 30m, 0.25mm, 0.25μm)

カラム流量 : 1.0ml/min (He ガス ; 線速度制御)

スプリット比 : 30

昇温条件 : 40℃ (1 分間保持) - 20℃/min - 300℃ (6 分間保持)

<MS>

イオン源温度 : 200℃

測定モード : Scan/SIM 同時分析

質量範囲 : m/z = 33-500

SIM 条件 : m/z = 87, 94, 98

なお、テドラー®フィルムのバッグからは、製造工程における溶媒、原料等に由来すると推定される *N,N*-ジメチルアセトアミド（以下「DMAc」と称する）と Phenol が高濃度に検出されることを確認しており、この 2 化合物の定量値を洗浄効果の評価に用いた。

2. 4 有機化合物を含む加湿ガスによる洗浄

バブラーについて、各種有機化合物を含む純水を用いて、10L バッグの洗浄を行った。バブラーは 1 本とし、恒温槽の外に設置して 30℃ に温調した。洗浄時間は 2 時間とし、添加する各種有機化合物濃度は特に指定がない限り 10vol% とした。

3 結果と考察

3. 1 大型サンプリングバッグの洗浄について

バッグを加熱することによって発生するブランク濃度は、放散試験に影響を及ぼさない程度の低さにすることが JASO M903 や ISO 12219-9 などによって決められており、その各 VOC について 20ng/L 以下（以下「基準値」と称する）と示されている^{4,6)}。これまでの検討により、10L バッグについては加熱加湿洗浄法TMにより、一般的な洗浄法と比較して短時間で基準値をクリアできることを確認しており、本年度は 100L の大型バッグに対する効果の検討を行った。

3. 1. 1 洗浄時間の影響

大型バッグに対する本洗浄手法の効果を確認するためにも、洗浄時間による影響を検討した。なお、洗浄ガスの流量は 5.0L/min とした。これは一般的なバッグのスリーブ（ガスを出し入れしたり、チューブ等を入れたりする口）に通せるチューブに流すことのできる限界の流量である。なお、バブラーの温度は 90℃ とした。このときに得られる加湿ガスの湿度は約 23%RH である。その結果、バッグ内に残存する VOC は洗浄時間の増加に伴い、指数関数的に減少していることが確認できた（図 1）。

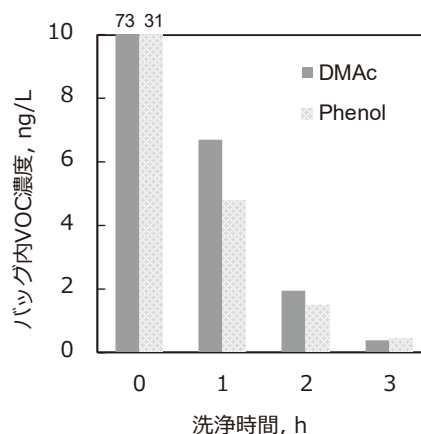


図 1 洗浄ガス流量とバッグ内 VOC 濃度の推移

3. 1. 2 洗浄ガスの湿度時間の影響

これまでの研究において、10L バッグでは洗浄ガスの湿度の増加に伴い洗浄効果が大きくなることを見出しており、70%RH の洗浄ガスを用いることで、最大の洗浄効果を示すことがわかっている⁹⁾。一方、洗浄ガスの流量が小さいほど、また、バブラー温度が高いほど、洗浄ガスの湿度が高くなり、本研究においては図 2 の関係になることを確認している。

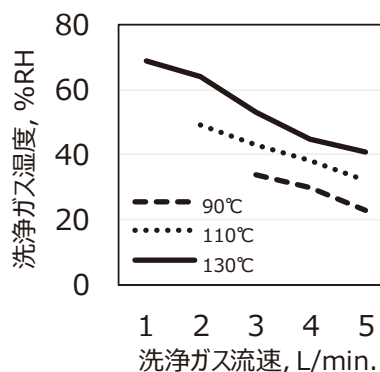


図 2 バブラー温度と洗浄ガス湿度の関係

後述するが、洗浄効果に与える影響は洗浄時間、洗浄ガス流量、洗浄ガス湿度が主要な要素である。ガス流量と湿度はトレードオフの関係にあると言える。本試験では 100L バッグにおいて、流量を 3L/min、洗浄時間を 2 時間とし、バブラーの温度の違い、つまり洗浄ガスの湿度の違いが洗浄効果に与える影響を調べた。その結果、バブラーの温度が高くなる（湿度が高くなる）につれて、バッグ内に残存する VOC 濃度が小さくなり、洗浄効

果が高くなることが確認できた。しかし、110℃（32%RH）と130℃（41%RH）においては大きな差異は確認できなかった（図3）。この傾向は異なる流量、洗浄時間においても同様であった。

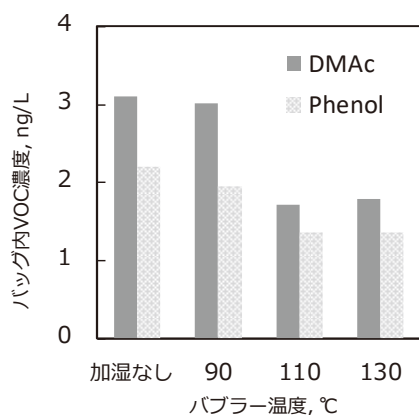


図3 バブラー温度とバッグ内 VOC 濃度の関係

3. 1. 3 洗浄ガスの流量の影響

次に洗浄ガスの流量による影響を検討した。バブラーの温度は90℃とし、洗浄時間は2時間で実施した。その結果、ガス流量が増加するに従い、バッグ内の VOC 濃度は顕著に低下した（図4）。ところで、本洗浄法の加湿機構は流量に応じて得られる加湿ガスの湿度が決まる。つまり、流量が3.0L/min の場合よりも5.0L/min の方が洗浄ガスの湿度は低くなることが予想され、実際にそのような結果が得られているにも拘らず、流量5.0L/min の場合の方が高い洗浄効果が得られている。先述のとおり、ガス流量と湿度はトレードオフの関係にあるが、流量と湿度においては、流量の方がより洗浄効果に与える影響が大きいと言える。

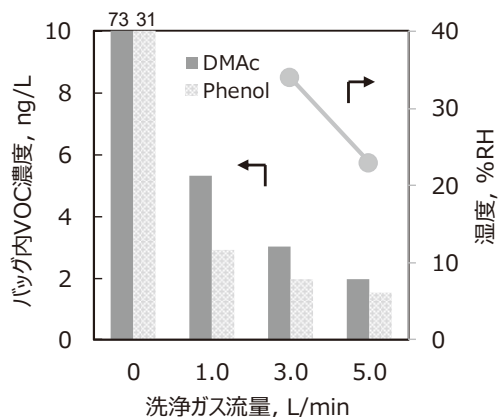


図4 洗浄ガス流量とバッグ内 VOC 濃度の関係

3. 1. 4 大型バッグ洗浄時の特徴

これまで検討してきた10Lバッグと比較し、洗浄前の100Lバッグ内部に存在する VOC 量は多いと想像されるが、その濃度は比較的小さく、10Lバッグの237ng/Lに対し、100Lバッグは72ng/Lであった。バッグの容量は10倍になっても、用いられているテドラー®フィルムは1/4程度であり、溶着部分も1/2程度であることが原因として考えられるが詳細については不明である。いずれにしても、大型バッグは案外、洗浄しやすいと言える。

3. 2 洗浄効果の向上させる手法開発

バブラーの純水に特定の有機化合物を一定量添加するという非常に簡単な方法で、洗浄効果を向上させられることを見出しているが、より詳細にその検討を行った。

添加する化合物は水に対し任意に混和し、ある程度の揮発性を有する必要がある。本研究においては表1に示す化合物について検討を行った。

表1 バブラーに添加した化合物

添加化合物名称	略称	沸点	プロトン性/非プロトン性
エチレングリコール	EG	197	プロトン性
テトラヒドロフラン	THF	66	非プロトン性
ジメチルホルムアミド	DMF	153	非プロトン性
ジメチルスルホキシド	DMSO	189	非プロトン性
N-メチルピロリドン	NMP	202	非プロトン性
ジオキサン	1,4-dioxane	101	非プロトン性
アセトニトリル	acetonitrile	82	非プロトン性
アセトン	acetone	56	非プロトン性
tert-ブチルアルコール	t-BuOH	82	プロトン性
エタノール	EtOH	79	プロトン性
メタノール	MeOH	65	プロトン性
2-プロパノール	2-PrOH	82	プロトン性

その結果、acetone、t-BuOH、EtOH、MeOH、2-PrOH、を添加した場合に洗浄効果の向上が確認できた。なお、これらの混合物（acetone と EtOH）を添加した場合には相乗効果は得られないものの、同等の洗浄効果が得られた（図5）。EtOHについて、その添加量と洗浄効果の関係を検討したところ、3-30vol%の範囲ではその添加量に応じて、洗浄効果の向上が確認出来た（図6）。一方、EG、THF、DMF、DMSO、NMP、dioxane、acetonitrile を

添加した場合は、洗浄効果の向上が見られない、もしくは、洗浄効果を抑制する結果となった（図7）。

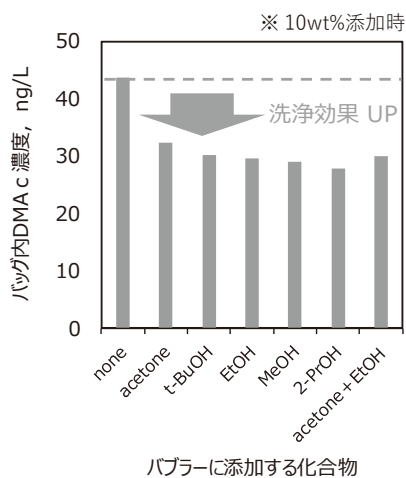


図 5 バブラーに添加した化合物と洗浄後のバッグ内に残存する DMAc 濃度の関係 1

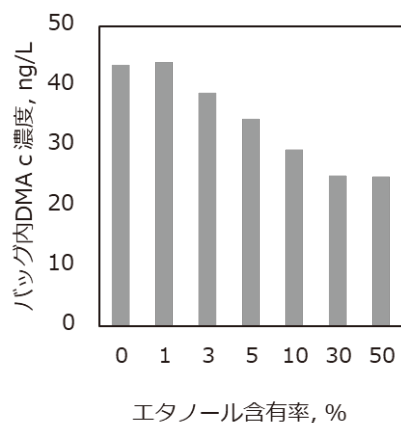


図 6 バブラー中のエタノール濃度と洗浄後のバッグ内に残存する DMAc 濃度の関係

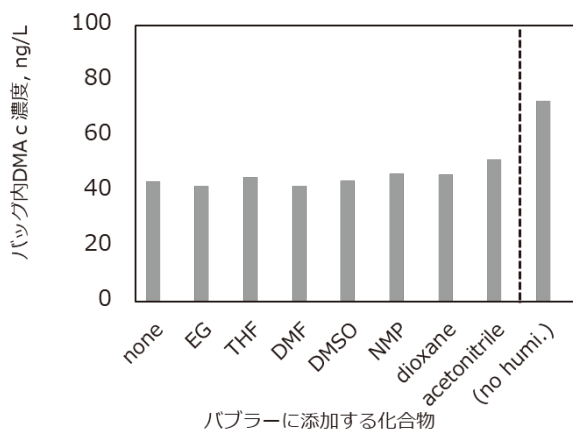


図 7 バブラーに添加した化合物と洗浄後のバッグ内に残存する DMAc 濃度の関係 2

以上の結果から、洗浄効果の向上をもたらす化合物の特徴として、「低沸点」「プロトン性溶媒」があげられる。なお、最も良い効果があったのは 2-PrOH であり、洗浄力を約 40%向上させることが出来た。本手法は「さらに早く」「さらにキレイに」というニーズに対して非常に有効なものであると言える。また、難洗浄物質に対する洗浄効果も期待でき、更にはバッグの再利用にも資する可能性を有していると考えている。

4. まとめ

加熱加湿洗浄法TMにより、100L の大型バッグの洗浄を行ったところ、2時間で残留 VOC を 2ng/L 以下にまで軽減させることが出来た。その際の洗浄効果に与える影響は、洗浄ガス湿度、洗浄時間、洗浄ガス流量の順で大きく、効率的な洗浄にはそれぞれのバランスが重要であることがわかった。また、特定の有機化合物をバブラーに添加することにより、最大で 40% (2-PrOH 添加時) の洗浄力向上が確認できた。

次年度は、バブラーに化合物を添加する手法について、100L バッグでの効果検討を行うと同時に、バッグ内に残存するフタル酸エステルやホルムアルデヒドに対する洗浄効果を検討し、バッグ再利用に資する手法の開発を行う予定である。

文献

1) 厚生労働省：シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会

https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/other-iyaku_128714.html

2) 一般社団法人自動車工業会：車室内 VOC（揮発性有機化合物）低減に対する自主取り組み

<http://www.jama.or.jp/eco/voc/>

3) JSAE オンデマンドライブラリー

https://www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/particulars.asp?content_id=JSAE-m902-11-PDF

4) JSAE オンデマンドライブラリー

https://www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/particulars.asp?content_id=JSAE-m903-15-E01

- 5) <https://www.iso.org/standard/54865.html>
- 6) <https://www.iso.org/standard/68920.html>
- 7) 車室内空気環境に関する標準メソッドの開発および標準の方法
https://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/low_5994-0198JJP.pdf
- 8) 土田裕也．滋賀県東北部工業技術センター研究報告書，2016, p.1-6.
- 9) 土田裕也．滋賀県東北部工業技術センター研究報告書，2017, p.4-9.
- 10) 土田裕也．滋賀県東北部工業技術センター研究報告書，2018, p.5-8.

単一素材で作製可能な導電助剤フリーEDLC 電極の開発

繊維・デザイン係 脇坂 博之

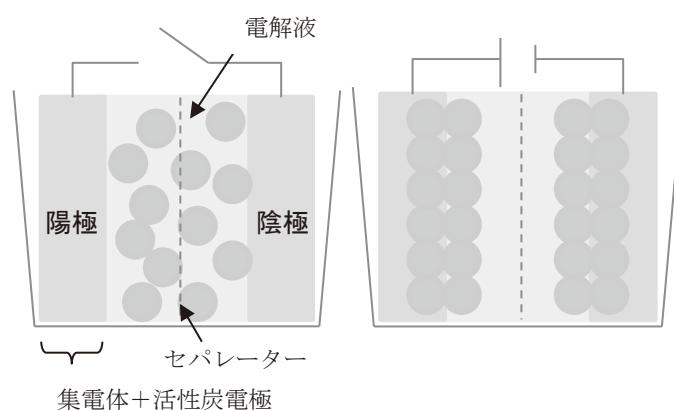
Development of EDLC Consisting of Cellulose Nanofiber

Wakizaka Hiroyuki

本研究では、蓄電池として注目されている電気二重層キャパシタ (EDLC) の電極について、従来の石油系に代わるバイオマスからの開発を目的にシーズ技術の確立を行った。つまり、電極材料について、次世代材料として注目を集めるセルロースナノファイバー (CNF) を用い、活性炭化することによる電極材料としての利用可能性を追究した。CNF から調製した活性炭の比表面積は $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ を示し、この CNF 活性炭を電極として調製した EDLC の静電容量は 13F/g を示した。CNF 活性炭を用いて EDLC 電極の作製を可能とする知見を得られた。

1. はじめに

電気二重層キャパシタ (Electric Double-Layer Capacitor: EDLC) は、蓄電池の一つである。化学反応で蓄電するリチウムイオン電池に対し、静電気で蓄電する EDLC は、瞬間的な充放電を特徴としており、電圧の平準化やパワーアシスト、エネルギーの回生システムなどの分野で利用が進んでいる。EDLC の基本構成を図 1 に示す。キャパシタは、2 枚の電極板の間にイオン性の電解液を入れ電気をイオン化して蓄えるための蓄電池である。セパレーターを介した 2 枚の電極と電解液に電圧を印加し、正・負に分極させると電解液中のイオンが電荷補償のため電極表面へ引き寄せられ、電気二重層が形成され充電される。放電はこの逆のプロセスが起こり、エネルギーの貯蔵、放出が行われる。この機構は基本的に物理的な吸脱着であることから、EDLC に蓄積される容量を上げるには一般的に電子伝導性の向上があり、表面積が大きい活性炭が用いられ、電極重量あたり $100 \sim 140\text{F/g}$ 程度の容量密度が達成されている^{1~3)}。



(a)基本構造 (b)電圧印可時

図1 EDLCの基本構造と蓄電原理

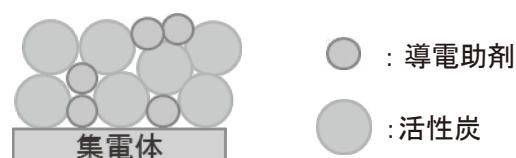


図2 EDLC電極の構造

図2に一般的なEDLC電極の構造を示す。アルミ箔、または銅箔といった集電体の上にスラリー塗工、またはシート貼り付けにより電極を形成する。電極は、主剤である活物質のほか、粒子間の隙間を埋め、導電性を担保するための導電助剤が

用いられている。活物質には主に活性炭が用いられており、その原料はバイオマス、樹脂由来である。また、導電助剤には、石油系原料を出発物質としたアセチレンブラックやケッチェンブラックが一般的には用いられている。その一方、持続的な循環型社会の形成に向けては、バイオマスの利活用が求められており、活物質や導電助剤についてもバイオマスからの製造技術シーズを確立することは、社会的背景上必要不可欠な事項であるといえる。そこで、本研究ではセルロースナノファイバー（CNF）から活性炭を作製し、電極材料としての利用可能性を追究するための技術シーズの確立に取り組んだ。CNFは木質組織を化学的、機械的に処理し、ナノサイズまで細かく解きほぐした極細繊維状物質である。昨年度までの研究において、CNFを炭化・活性炭化することにより、導電助剤としての利用可能性を検討したところ、従来の導電助剤に対し、EDLCの高容量化、低抵抗をもたらす高性能導電助剤の可能性知見を得た（図3）。そのため、本系をさらに追究することで、活物質としての利用可能性を見出すことができるのではないかと考えた。つまり、CNF活性炭が活物質、導電助剤両方の機能を具備することにより、従来、単一素材から電極を形成できるのではないかと考えた（図4）。

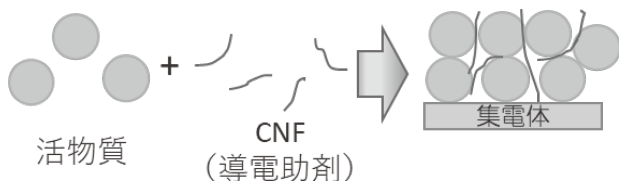


図3 CNF 導電助剤の開発イメージ

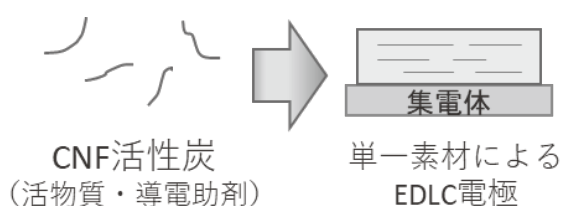


図4 CNF 活性炭単体による電極材料開発

先にも触れたように、一般的な電極の構成は活物質と導電助剤からなる。そのため、CNF活性炭を活物質、および導電助剤の両方に用い、電極構成を単一化できれば、CNF活性炭による電極の性能向上のみならず、電極作製工程の簡略化による低コスト化も期待できる。そこで、本研究ではCNFを炭化、活性炭化することにより、EDLCの電極材料としての利用可能性を追究する。本年は特に、EDLCの静電容量に大きな影響を与えるCNF活性炭の高比表面積化について検討した。

2. 実験

2. 1 炭素化処理

CNFは凍結乾燥により乾燥後、電気管状炉（(株)アサヒ理化製作所製）、またはロータリーキルン（アドバンテック東洋(株)製）にて炭素化を行った。炭素化条件の一例は次のとおりである。

窒素流量：0.5 L/min

炭素化温度：R.T.- (10℃/min) -800℃ (20min)

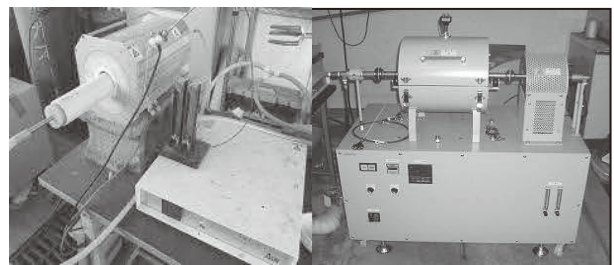


図5 管状炉、およびロータリーキルン

2. 2 賦活処理

CNFの活性炭化は、薬品賦活法にて実施した。炭素化処理によって得られたCNF炭化物約0.1g、および水酸化カリウム0.5gを磁製皿に入れ窒素雰囲気下にて賦活温度に到達後、賦活処理を行った。賦活の条件の一例を下記に示す。

窒素流量：0.5L/min

賦活温度：800℃

2. 3 活性炭の物性評価

液体窒素温度における窒素ガスの吸着等温線は、自動比表面積測定装置（(株)島津製作所製、Tristar3000）を用いて測定した。比表面積は、直線性が成立する 0.01～0.1 の相対圧範囲における BET プロットから求めた。全細孔容積は相対圧 0.98 における窒素吸着量から算出した。平均細孔直径 $D(\text{nm})$ は細孔構造が円筒型であると仮定して、比表面積 $S(\text{m}^2/\text{g})$ と全細孔容積 $V(\text{mL}/\text{g})$ から次式により算出した。

$$D = 4000V/S$$

3. 結果および考察

3. 1 CNF 活性炭物性について

調製した CNF 活性炭の物性を表 1 に示す。薬品賦活法により調製した CNF 活性炭の比表面積は $2173 \text{ m}^2/\text{g}$ を示し、ガス賦活法により調製した CNF 活性炭の比表面積は $1258 \text{ m}^2/\text{g}$ に対し、約 2 倍の比表面積を示した。今後、高比表面積化を達成した CNF 活性炭について電極を作製し、EDLC 容量を評価する予定である。

表 1 CNF 活性炭の物性

	BET比表面積 (m^2/g)	全細孔容積 (mL/g)	平均細孔直径 (nm)
ガス賦活法	1258	0.78	2.49
薬品賦活法	2173	1.11	2.04

4. まとめ

本研究では、電気二重層キャパシタの電極材料

として、持続的な循環型社会の実現に際し、石油系に代わるバイオマス由来の電極材料の開発可能性について、そのシーズ技術の確立を目的に取り組んだ。電極の材料として、次世代バイオマスとして注目を集めている CNF を炭化、活性炭化することにより用いることを試みた。従来電極材料は、活物質と導電助剤の 2 つの材料から構成されているが、今回 CNF 活性炭を用いることにより、その両方を当該 CNF 活性炭での実現可能性を検討した。つまり、CNF 活性炭の単一素材による EDLC 電極の作製可能性知見を得ることを目的に取り組んだ。その結果、CNF 活性炭の比表面積は、最大で $2200 \text{ m}^2/\text{g}$ を示した。

今後、高比表面積化を達成した CNF 活性炭を用いて電極作製を行い、静電容量測定のほか、内部抵抗等 EDLC 物性評価を進めていく。

謝辞

本研究の実施に際し、コインセルの作製、および充放電測定評価に際し、滋賀県工業技術総合センター田中喜樹氏にご助力を賜りました。この場を借りまして御礼申し上げます。

文献

- 1) K. Naoi et al., *Interface*, 2008, 18(1).
- 2) 直井, 西野, 森本監訳. 電気化学キャパシタ基礎・材料・応用. エヌ・ティー・エス, 2001.
- 3) 田村監修. 大容量電気二重層キャパシタの最前線. エヌ・ティー・エス, 2002.
- 4) キャパシタ便覧編集委員会編. キャパシタ便覧. 丸善, 2009.

ブランドの創生を目指した繊維地場産品の開発と発信 (第3報)

繊維・デザイン係 谷村 泰宏、脇坂 博之、小谷 麻理、
山田 恵、岡田 倫子、田辺 桂子

Development and Information of Local industrial Products Aiming at Creation of the brand (3)

Tanimura Yasuhiro, Wkizaka Hiroyuki, Kotani Mari,
Yamada Megumi, Okada Michiko, Tanabe Keiko

県内繊維地場産品の魅力発信と普及を目的に、綿（高島ちぢみ・高島帆布）、絹（浜ちりめん）、麻（近江ちぢみ・近江の麻）について、平成29年度から開発した浴衣用生地を製織し、また浴衣柄のコンペを実施し浴衣生地の準備を行った。本年度はそれらを用いた浴衣を作成し役所や銀行窓口で浴衣を着用し業務を行っていただくことで、その魅力を県民および県外の人に対する魅力の発信を行った。

1. はじめに

滋賀県の繊維地場産品（綿＝高島ちぢみ、絹＝浜ちりめん、麻＝近江の麻・近江ちぢみ、彦根縫製）は、海外廉価品の台頭や知名度不足などにより需要は大きく低迷しており、需要拡大に向けた取り組みが急務となっている。

我々は平成29年度より県内外の消費者に対して繊維地場産品の魅力や価値をPRするため本事業を実施しており、平成29年度は平成28年度に導入された繊維試織システムを利用し、綿25種類、絹16種類、麻10種類を試織する「浴衣生地の開発」、産地でかつて織られていた生地を復元する「古来技法の復活」、および琵琶湖八珍柄を開発する「感性デザインの創作」の3つに取り組んだ。平成30年度は連携機関との共同による製品試作を行い、滋賀県立大学との協働による柄作成、県庁、滋賀銀行、産地市役所等でのミニチュア浴衣の展示、および浴衣生地より派生したここ滋賀ユニフォームの作成を行った。

最終年度である本年度は、平成29年度に開発した浴衣生地の中から綿、絹、麻それぞれ1種類

ずつを産地企業にて製織した生地と、平成30年度に実施した浴衣柄コンペで選ばれた柄を用いて浴衣を製作し、7-8月に滋賀銀行、産地市役所および町役場職員が浴衣姿で窓口業務を行うことで繊維地場産業、および産品の知名度向上を目指した。

2. 内容

2. 1 繊維地場産品の周知活動

2. 1. 1 浴衣の作成

平成30年度に産地企業にて製織した綿、絹、麻の浴衣用生地に滋賀県立大学との協業により創作されたものの中から1柄、浴衣柄コンペで選ばれた4柄、および平成29年度に開発された琵琶湖八珍柄から選ばれた1柄を反応染料型のインクジェットプリンターでプリントし、産地企業で浴衣の縫製を行うとともに高島帆布を用いた帯の縫製も行った（図1）。

この浴衣、および帯に関して事前に銀行員、および市役所職員から着用についての意見を調査し、女性用の浴衣は二部式、帯に関しては男女と

もにマジックテープ式のものとし着脱の簡便さを図った。



梅花藻（綿）



かいつぶりドット（綿）



華鳥（絹）



近江モダン（絹）



しゃくなげレトロ（麻）



はすいさざ（麻）

図1 作成した浴衣

2. 1. 2. 1 浴衣姿での窓口業務

県内外の消費者に繊維地場産品の魅力や価値をPRするために、職員、および行員合計104名による「浴衣姿での窓口業務」の実施を高島市役所、長浜市役所、東近江市役所、愛荘町役場、および滋賀銀行（新旭支店、長浜支店、能登川支店、

愛知川支店、大津駅前支店、京都支店）において表1.のスケジュールで行なった。

この時、滋賀県内の繊維産地について、浴衣生地、および柄についてのパネル、またはリーフレットを作成し設置することで、繊維地場産地、および産品の周知を図った（図2）。

この取り組みは新聞7誌に掲載、ローカルテレビ2件での放送があり、実際に窓口業務を行なった職員、行員からの評判もよく、また来庁者や来客からも好評であった。

表1 浴衣の着用スケジュール

場所		期間	浴衣の種類
高島市役所 市民生活部 市民課		7月29日～ 8月2日	高島ちぢみ
長浜市役所 市民課		7月29、31 日、8月 2、7、9日	浜ちりめん
東近江市役所 商工観光部 商工労政課		8月5日～ 8月9日	近江ちぢみ
愛荘町役場 住民課		7月29日～ 8月2日	近江ちぢみ
滋 賀 銀 行	新旭支店	7月29日～ 8月2日	高島ちぢみ
	長浜支店	8月5日～ 8月9日	浜ちりめん
	能登川 支店	8月5日～ 8月9日	近江ちぢみ
	愛知川 支店	8月5日～ 8月9日	近江ちぢみ
	大津駅前 支店	7月29日、 8月5日～ 8月9日	高島ちぢみ 浜ちりめん 近江ちぢみ
	京都支店	8月5日～ 8月9日	高島ちぢみ 浜ちりめん 近江ちぢみ



図 2 浴衣姿での窓口業務の様子

3. まとめ

今年度は「浴衣姿での窓口業務」を実施し、県民および県外の人々に、滋賀の地場産地の紹介ができた。

昨年までの「ミニチュアマネキン」の作成・展示、「浴衣柄コンペ」の開催、「ここ滋賀」スタ

ッフユニフォームの作成により、波及効果として、高島市内の宿泊施設や娯楽施設からのユニフォーム作成依頼があり、新製品開発へとつながっている。

謝辞

本取り組みにあたり、各産地企業・組合、市役所や滋賀銀行などの多くの皆様に御協力いただき、大変感謝をしております。この場を借りお礼申し上げます。

文献

- 1) 滋賀県東北部工業技術センター 平成 29 年度研究報告書. 2018, p21
- 2) 滋賀県東北部工業技術センター 平成 30 年度研究報告書. 2019, p20

新「滋賀小紋」柄の作成と効果的なプレゼンテーションの検証 （「滋賀小紋」柄と「滋賀の色」を活用した売れる製品開発） （第1報）

繊維・デザイン係 小谷 麻理

Creation of new "Shiga Komon" pattern and verification of effective presentation (Develop products that sell using Shiga Komon pattern and Shiga color) (1)

Kotani Mari

県内の地域産業では、差別化を目的とした様々なモノづくりへの挑戦が行われている。製造を主としてきた地域産業では、技術先行型の提案だけでなく、マーケットやユーザーが思わず欲しくなるようなニーズを発掘し、売れる製品開発と価値向上につながるプレゼンテーションが必要になった。滋賀ならではの特色を活かした製品開発とプレゼンテーションの可能性について湖東繊維工業（協）との共同研究にて検証を行った。

1. はじめに

マーケットにはモノが溢れ、ユーザーのモノに対する要望や価値観はさらに多様化している。

店頭に出向く事なく、ネットショッピングで自分の感性に合ったモノを好きな時間に自由に検索し、手軽に購入することが可能になった。

このような状況の中で地域産業は、マーケットやユーザーから選ばれる製品開発を行わなければならない。それには技術先行型のプロダクトアウトだけではなく、ユーザーニーズを意識した開発を行い、製品や技術、地域産業のモノづくりへの理解を深めるためのプレゼンテーションが必要である。

今研究では麻織物の生産の他、素材や技術のPRのための製品開発と販売を行っている湖東繊維工業協同組合との共同研究により、地域ならではの特徴を活用した製品開発、そして価値向上につながるプレゼンテーションについて検証した。

2. 内容

2. 1 滋賀ならではのテキスタイルデザイン 「滋賀の色」ひいろ製品の開発

2018年12月に信楽を舞台にしたドラマ「スカーレット」の撮影開始が発表された。これも滋賀ならではの価値であり、ユーザーの興味となる素材であると考え、下記のソースとして活用する事を検討した。

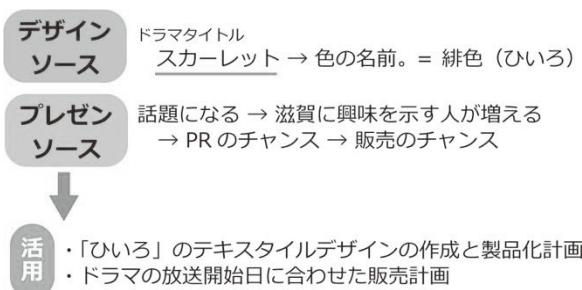


図1 ソースの活用

「ひいろ」や信楽焼ならではの情報を参考にしたテキスタイルデザインを作成すると共に、今回のようなイベント性、話題性の高い製品に

対し、マーケットやユーザーの興味を促し、購買意欲につながるプレゼンテーションについて検証した。

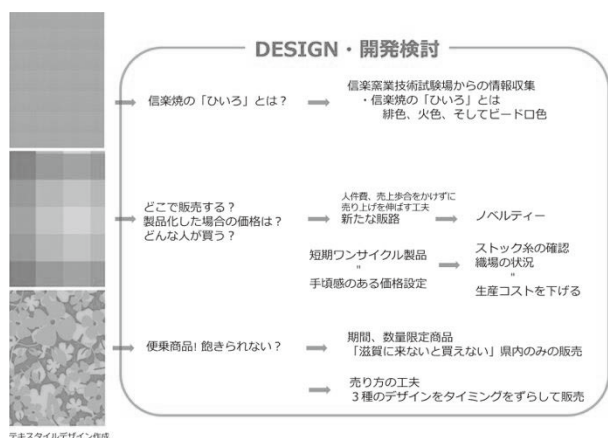


図2 開発計画

産地が得意としている先染め織物の特徴を活かしたオリジナルデザインの素材を作成し、気軽に購入できるアイテムとしてハンカチを製品化した。さらに、下記の方法でマーケットやユーザーに向けてのプレゼンテーションを行った。デザインの工夫

- ・滋賀ならではの「ひいろ」コンセプト
- ・マークの作成

図3は製品（ハンカチ）に同梱したコンセプト販売、プレゼンテーションの工夫を示しています。

「信楽焼」は滋賀県甲賀市信楽町で焼かれている陶器で、中世から続く日本六古窯のひとつです。その「信楽焼」の色をヒントに麻100%素材の製品を作りました。薪窯の中で、炎の流れに合わせて陶土の表面に灰が降りかかり、高温で焼くことで、「ひいろ」やガラス質の「ビードロ」の景色が表れます。

滋賀県の湖東地域は、室町時代より麻織物を産する地域として知られています。伝統技法の良さを守りながらも、新しい晒（漂白）、染色、仕上げ技術を取り入れ、さらに質の高いデザイン性や感性を備え、その時代を代表する上質な麻織物を発信し続けています。

麻 製品のお買い求めは 近江の麻 / 近江ちぢみ 公式 SHOP「麻香」（近江八幡市） 電話：0748-36-5801

Manufacture and sales ● 湖東繊維工業協同組合
Design ● 滋賀県東北部工業技術センター
Cooperate ● 信楽窯業技術試験場

図3 製品（ハンカチ）に同梱したコンセプト販売、プレゼンテーションの工夫

- ・滋賀県内でしか購入出来ない製品
- ・数量限定販売
- ・ドラマの放送開始日に合わせた販売開始日

- ・色違い、ワンポイント刺繍など販売時期をずらした販売

生産には産地内にあるストック糸を使用する事によりコストダウンを図るなどの工夫を加えた。ドラマの放送開始時期には即納できる状態で製品を準備し、コストダウンと販売タイミングを併せる事により、ノベルティーとしての販売にも成功した。

図4 「ひいろ」のハンカチ3種



2. 2 「滋賀の色」タテ糸 36 色のテキスタイルの作成

湖東繊維工業協同組合のある麻織物産地では糸の染色から準備、製織、仕上げ加工を産地内で行う事ができる。滋賀の風景を参考にして染色、組合が保管していた「滋賀の色」の麻糸を使用したテキスタイルを作成した。

センターのテキスタイルデザインシステムにて測色した糸色情報を配色、縞割検討に使用できるシミュレーション用データに変更し産地へ移転した。産地内の企業ではそれぞれが得意とする知識、技術を活用し、テキスタイルデザインの作製、織物設計、タテ糸に使用するための一本糊付け、タテ 36 色整経、製織、加工仕上げに取り組んだ。

作成したテキスタイルは展示会等で発表した後に製品化し、販売する予定である。

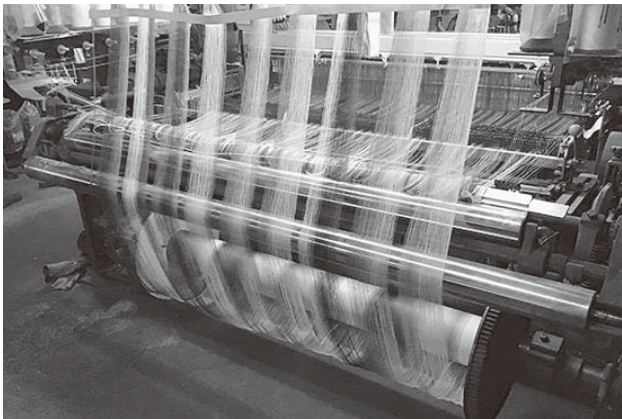


図5 「滋賀の色」36色タテ糸の製織準備

2. 3 「滋賀小紋」柄 2020 の作成

今まで作成した「滋賀小紋」柄は、滋賀に関連したモチーフをテキスタイルデザインに使用してきた。今年度は日本や世界の情勢、大型イベントと滋賀のモチーフをコラボさせ、その時代、その時の思い出をユーザーと共有できる事をコンセプトにした。

オリンピック・パラリンピック、ワールドマスターズゲーム 2020、滋賀国体をデザインソースにしたプリント柄を作成し、当センターが保有する、万能インクジェットプリンターでサンプル作成し、プレ発表を行った。

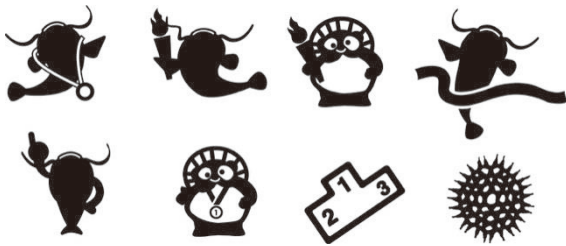


図6 「滋賀小紋」2020 モチーフ一部

4月下旬からの販売を計画していたが、オリンピック等の開催延期に伴い、販売時期を変更した。

2. 4 新たな価値探し

共同研究で試作、作成した製品には共通したサブテーマがある。産地技術や県内、国内の優れた技術の再検証と材料、素材の見直しである。「滋賀の色」タテ糸 36 色のテキスタイルだけではなく、今まで残糸、残布となり処理されて

いた素材を使用した製品を作成、直営ショップでの販売を開始した。

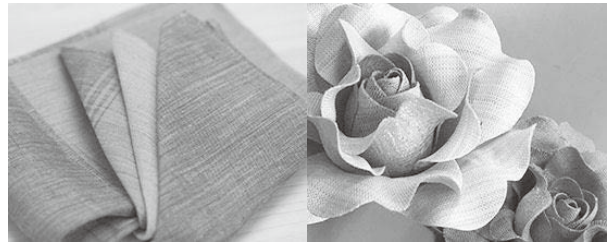


図7 ポケットチーフとコサージュ

3. 今後の予定とまとめ

今年度は製品とその製品をどのようにマーケットやユーザーに伝えるかを検証しながら研究開発を進めた。結果として「ひいろ」ハンカチはノベルティー販売も含め、好調な売り上げとなった。好調な売り上げから、地域産業が製品化し、販売ターゲットとしているマーケットやユーザーは製品の魅力を素材や価格だけではなく、特別感や製品の背景にあるストーリーなど自分の体験と共鳴させ、巨大マーケットでは見つけにくい価値を求めている事が推測された。

「滋賀小紋」柄や「滋賀の色」など、地域ならではのデザインは表層的な装飾や意匠だけではなく、マーケットやユーザーの共感、購買意欲を促すプレゼンテーション効果も高める事が検証できた。

また、共同研究を行った湖東繊維工業協同組合に属する企業との連携や素材、技術の再検証は、今後活用すべき新たな価値を探るきっかけともなった。今後、地域産業においてもサステナブルを意識したモノづくりは課題である。流行りとして取り入れるのではなく、何が出来なのか、何をしなければならないのか、次年度は新たな価値を加え製品開発、プレゼンテーションを行う。

今回、実証したデザインソース、プレゼンテーションソースの活用やアイデアを製品開発や販売に活用するノウハウは産地や企業支援に活用し、モノづくりに関わる人材にも移転していく。

高島綿シャツの開発

東北部工業技術センター 繊維・デザイン係 山田 恵
高島晒協業組合 営業部部長 平山 裕章

Development of the Takashima cotton shirt

Yamada Megumi, Hirayama Hiroaki

高島ちぢみを用いたエコスタイルで働く人のシャツ作りの取り組みとしてシャツ向きの素材に関する知見を得るために、シャツのプロトタイプを展示することによる人気投票と洗濯による寸法変化や曲げ特性等の物性評価を行い、シャツとして好まれる素材の特徴と形態安定性を高める方法等について検討した。

1. はじめに

「高島ちぢみ」は、滋賀県高島市で生産される綿織物である。よこ糸に通常よりも撚りを多くかけた糸を用いて、型押しなどのしぼ出し加工を加え、生地表面に凹凸を発生させていることが特徴で、ステテコに代表される夏用の肌着やパジャマ素材として知られている。近年、高島ちぢみは肌着用途の需要が減少しており、アウターなどの新たな用途展開が求められている。

そのような中、東北部工業技術センターでは、平成 29 年から平成 30 年にかけ、「ブランドの創生を目指した繊維地場産品の開発と発信」の事業の一環で、アウター向き高島ちぢみ素材を開発し、東京・日本橋にある滋賀県の情報発信拠点「ここ滋賀」用スタッフユニフォームづくりの取り組みを行った¹⁾。高島ちぢみの技術を活かしたユニフォームは、着用者から好評であり、新たなブランド化を目指す取り組みを継続・発展させていくことが高島産地に必要である。そこで、高島晒協業組合では、夏場の働く人のウェアとして官公庁等でエコスタイルで働く人のシャツを作る取り組みを行うことになり、センターと連携して平成 30 年夏には、県庁（商工観光労働部関係所属）や高島産地（高島市役所商工観光部、高島晒協業組

合、高島織物工業協同組合等）でシャツに関するアンケート調査を行い、本研究における設計にフィードバックするための準備作業を行った。今年度は、シャツ用途向けの素材開発に関する情報を得るため、県庁にて人気投票を行い、人気投票で用いた生地と高島産地で定番の生地について物性評価を行ったのでそれを報告する。ここで、本研究におけるシャツとは、高島ちぢみの古くからの用途として用いられている肌着ではなく、ワイシャツやカッターシャツと呼ばれるアウター向きのシャツ用素材の開発を想定している。

2. 内容

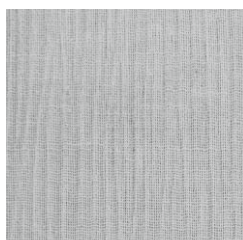
2. 1 試料

本研究で用いた試料の概要を表 1 に、試料の写真を図 1 に示す。産地内で製織された生地の中から、シャツに適していると思われる生地 6 点を用いて、メンズシャツのプロトタイプを作成した。プロトタイプの形は、平成 30 年度に行ったアンケート結果を参考に、ボタンダウンのスタンダードタイプ、ポケット 1 つのシャツとした。また、縫製の違いによる洗濯時の寸法変化・外観変化の影響を検討するため、丁寧な縫製 A：巻き縫いタイプ・前立てステッチあり、簡易的な縫製 B：ロ

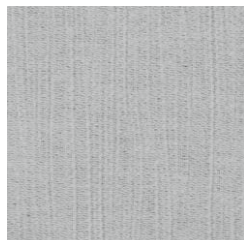
表 1 試料の概要

	原料		密度(本/inch)		目付 (g/m ²)	厚さ (mm)	特徴	縫製	展示	洗濯試験
	たて糸	よこ糸	たて	よこ						
No.1	綿20s/1	綿麻混紡 強撚糸 20s/1	57.5	46	132	0.44	楊柳 綿86%,麻14%	A	○	○
								B		○
No.2	綿40s/1	綿強撚糸 20s/1	85.5	59	148	0.46	綾織	A	○	○
								B		○
No.3	綿40s/1 先染糸	綿強撚糸 40s/1	91	49	97	0.35	ジョーゼット加工	A	○	○
								B		○
No.4	綿40s/1 先染糸	綿強撚糸 30s/1 先染糸	78.5	49.5	139	0.29	ボーダー柄	A	○	○
No.5	綿40s/1	綿強撚糸 40s/1 20s/1	69	49	173	0.57	空羽	A	○	○
No.6	綿40s/1	綿強撚糸 20s/1	84.5	42.8	121	0.42	定番 (※比較的厚め)	A		○
No.7					117	0.32	プリント赤	B		○
No.8					115	0.32	プリント紺	D		○
No.9					111	0.28	プリント ストライプ	C		○

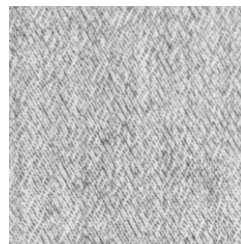
※高島ちぢみで最も定番品はたて・よこともに40s/1



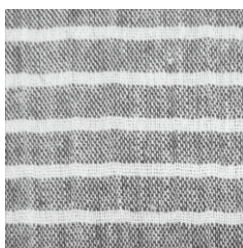
No.1



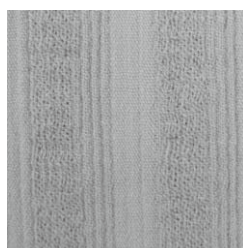
No.2



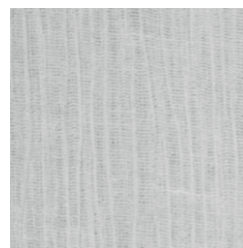
No.3



No.4



No.5



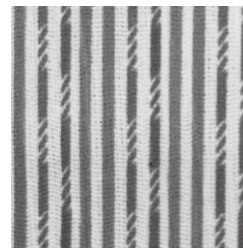
No.6



No.7



No.8



No.9

図 1 試料写真

ック縫いタイプ・前立てステッチなしの2種類の縫製を行った。No.6は、高島産地で定番として織られている生地の中で厚めのものであり、No.7～9は、No.6の生地を用いて、高島晒協業組合にてプリント加工を行い、No.1～5とは別のパターン（型紙）、別の縫製業者でシャツの形にしたものであり、これらも比較対象として加えた。

2. 2 方法

2. 2. 1 主観評価（人気投票）

人気投票は、No.1からNo.5の5点について、プロトタイプシャツをメンズボディに着せ、令和元年（2019年）7月3日（水）～4日（木）、滋賀県庁本館1階県民サロンで展示を行い、仕事に就きたいと思うシャツに1人1票シールを貼ってもらう方法で行った。投票者は県職員や県庁を利用される一般客であり、男性36名、女性28名、計64名の協力を得た。

2. 2. 2 物性評価

平成30年度に行ったアンケートの結果、特に男性では、洗濯による襟のよれや全体的な型崩れを懸念する声が多かったため、形態安定性を評価する方法として、洗濯試験を行い、寸法変化と外観変化を調べることにした【JISL1930:2014 C4G法、JISL1909:2010】。また、その他の物性評価として、よれ感に関係すると思われる曲げ特性【KES-FB2（カトーテック（株）製）】と剛軟性【JISL1096:2010 8.21.1 A法（45°カンチレバー



図2 展示の様子

法）】、透けにくさに関する防透け性【JISL1923:2017 B法計器法】、夏向き素材として必要な性能である通気性【JISL1096:2010 8.26.1 A法（フラジール形法）】について測定することとした。

洗濯試験は、10回洗濯を繰り返した。水温は通常の夏場の洗濯を想定し、23±2℃とした。寸法は、着丈、胸幅、胸囲、肩幅、ウエスト幅、ウエスト、袖丈、襟ぐりの8カ所について、洗濯1, 2, 3, 5, 10回時に測定した。

曲げ特性は、洗濯前と10回洗濯後の測定を行った。

防透け性は、白バックキングの明度95.5、黒バックキングの明度22.0であり、黒バックキングはJIS規定の明度10以下ではなかったため、防透け指数は若干高めに出ることが推測されたが、サンプル間の比較を目的として用いることにした。

3. 結果および考察

3. 1. 主観評価（人気投票）

展示の様子を図2、人気投票の結果を図3に示す。5点の中で最も好まれたのはNo.3、グレーの先染め、ジョーゼット加工のものだった。高島ちぢみではジョーゼット加工よりも楊柳加工のようなたてしぼがはっきりしたものが主流であるが、しぼが控えめのものが好まれる結果であった。

また、白いシャツがよいという人も一定程度おり、その人からはNo.1と2の違いを質問される

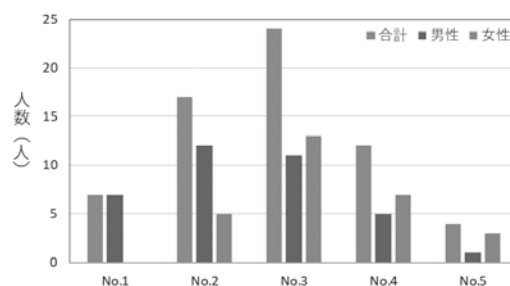


図3 人気投票結果

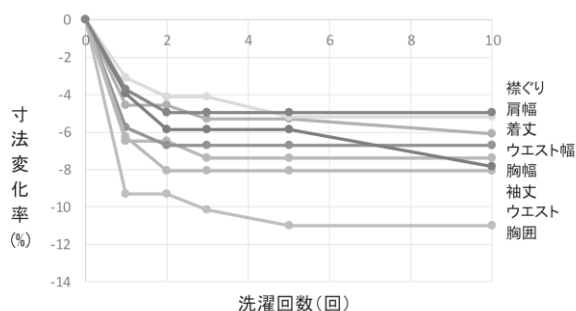


図4 寸法変化（測定部位比較）（No. 6）

ことが多かった。No. 1 は麻を使って張り感やシャリ感を出していること、No. 2 は綾織りにして透け感を少なくしたと説明すると、No. 2 を選ばれた人が多く、透け感が選択のポイントの一つになっていることが感じられた。

3. 2. 物性評価

3. 2. 1 洗濯による寸法変化

洗濯試験の結果を図4～8に示す。図4は、高島ちぢみの定番の一つであるNo. 6について、測定部位による寸法変化の違いを示したものであ

る。洗濯1回目で3.7%～9.3%縮んでおり、その後、洗濯10回目にかけてゆるやかに縮んでいる。洗濯1回目からJIS一般衣料品の寸法変化の基準である±3%を越えて縮んでおり、やはり「ちぢみ」素材ならではの寸法の不安定さが浮き彫りとなった。最も寸法変化が大きかったのは、胸囲であり、10回洗濯で1割以上縮んでいた。試料により、部位による寸法変化の大小関係は異なっていたが、胸囲が最も縮みが大きい試料が13種中10種であった（No. 4, 7, 9 以外）。

図5-1, 2に、No. 1～6について、たて方向の一例として着丈、よこ方向の一例として胸幅（No. 6ではよこ方向の部位の中で、中間の縮み）の寸法変化を示す。洗濯1回目で着丈は2.2～6.0%、胸幅は4.5～10.9%縮んでいる。洗濯1回目での縮みが大きいことから、洗濯1回目を基準に寸法変化率を求めると、寸法変化率はほぼ-3%以内になり、寸法変化が安定することが分かった（図6-1, 2）。幅出しの仕上げ工程で幅を出しすぎないように

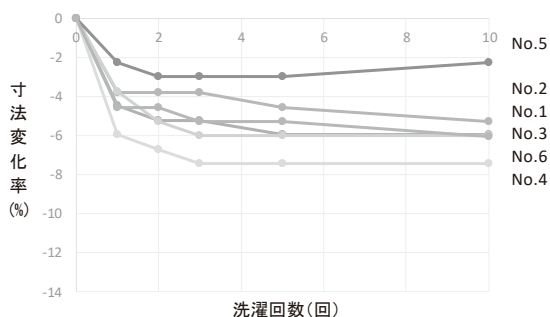


図5-1 洗濯による寸法変化（着丈）

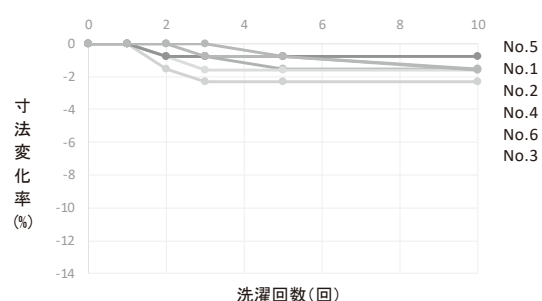


図6-1 洗濯による寸法変化：洗濯1回目基準（着丈）

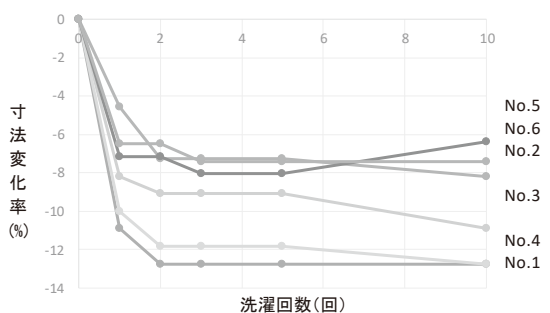


図5-2 洗濯による寸法変化（胸幅）

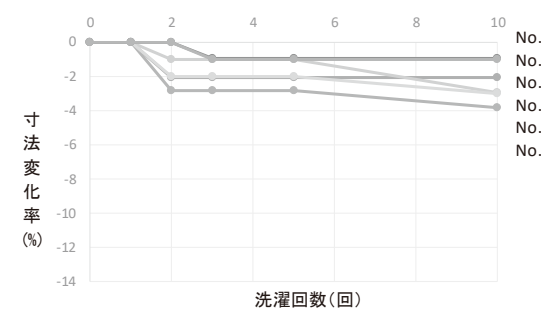


図6-2 洗濯による寸法変化：洗濯1回目基準（胸幅）

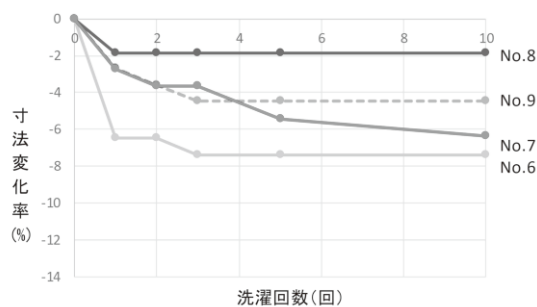


図7 寸法変化（プリント比較）（胸幅）

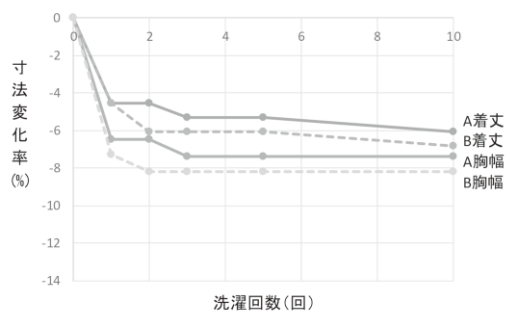


図8 寸法変化（縫製方法比較）（No. 6）

する、縫製前に浸漬の工程を入れるなど、洗濯1回目の状態で生地を縫製することが重要であることが分かった。

図7にNo. 6とそのプリント生地であるNo. 7～9の胸幅の寸法変化率を示す。紺系のプリントNo. 8は、洗濯を10回繰り返しても-1.8%で安定していた。No. 6～9は、同じ縫製条件ではないことと、プリントの種類（色・柄）により寸法変化の程度にばらつきがあるため一概には言えないが、全面プリントによる寸法安定性への効果が期待される。

また、図8に、No. 6の着丈と胸幅について、縫製方法による寸法変化率の違いを比較したものを示す。縫製方法による違いは、-1.0%以内であり、同じ型紙の場合の縫製による違いはほぼみられなかった。（No. 2については、縫製Bのタイプの方が若干寸法安定性がよい結果であった。）丁寧な縫製方法は、長さ方向や幅方向への寸法の安定性の効果よりも着心地や審美性への効果が大きいと思われる結果となった。

3. 2. 2 洗濯による外観変化



図9 10回洗濯後の外観（No.6）



図10 10回洗濯後のえり部分（No.9）



縫製 A



縫製 B

図11 10回洗濯後の前たて部分（No.2）

外観変化は、No. 1～6に関しては、10回洗濯を行っても、全体的に目立った型崩れはなかった（図9）。今回は、えりや前立てなど、生地に適した芯地使用されていたと思われる。No. 9は、ややえりのよれがみられ、同じ生地であるNo. 6とは異なる芯地を用いていることが影響したと思

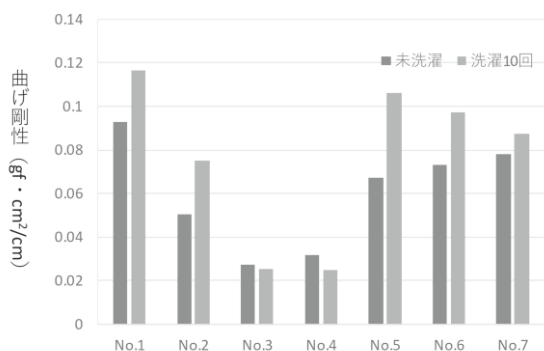


図 12 曲げ特性

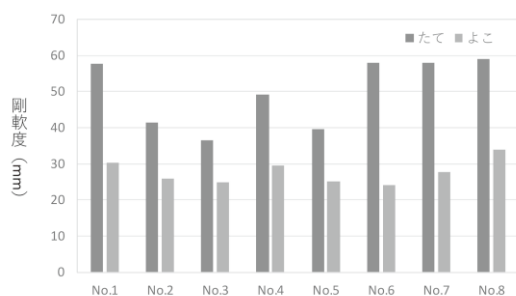


図 14 剛軟性

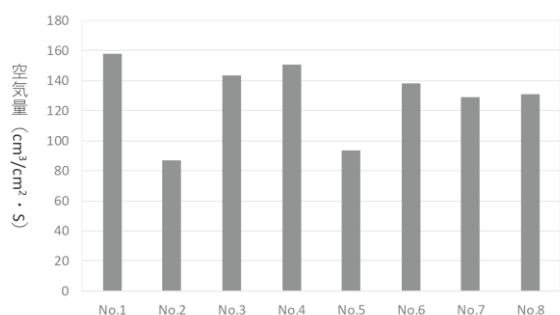


図 13 通気性

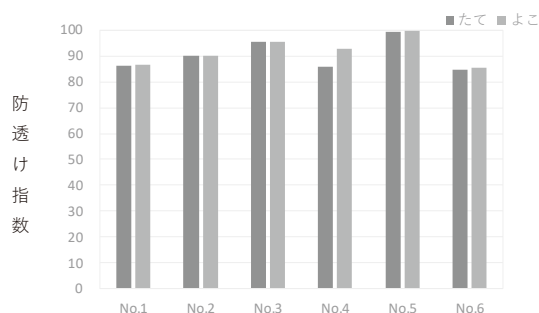


図 15 防透け性

われる（図 10）。

ただし、縫製 B タイプは、前たてのよれが目立つものがあつた（図 11）。前立てステッチがない場合は、ボタンに沿って、前たてが波打つ状態が観察されており、やはり、1 ステッチのありなしが、審美性の持続に影響することが分かった。

3. 2. 3 洗濯による物性の変化

図 12 に、曲げ剛性 B の値について、洗濯前後で比較したものを示す。洗濯をすると曲げ剛性 B の値が全体的に大きくなる傾向がみられた。洗濯によるよれ感（やわらかさ）が心配されたが、多くの高島ちぢみでは曲げかたくなる方向であり、これは、縮んだ分、曲げかたさが増したものと思われる。ただし、No. 3, 4 のように、もともと薄い生地の場合は、洗濯をすることで曲げ剛性が小さくなっていた。どの程度のやわらかさなら問題がないかについては、さらに検討が必要である。

3. 2. 4 プリントによる物性の変化

形態安定性を高める方法の一つとして、全面プリントが考えられたため、プリントをすることに

よって、通気性と剛軟性について、物性がどのように変化するかを検討した。高島産地で定番である No. 6 とプリント加工をした No. 7, 8 を比較した場合、プリントによる通気性の低下は 5～7%程度で低下の度合いは少なかった（図 13）。また、No. 6 と No. 7, 8 を比較した場合、プリントによる剛軟度の増加はよこ 15～40%であつた（図 14）。夏用途としては、かたさも好まれる要素の一つになると思われる。

3. 2. 5 防透け性

防透け指数を図 15 に示す。No. 6 の防透け指数はたてよこ平均で 85 であり、90 程度の他の試料に比べて防透け指数が低い。これは、同じ糸構成の No. 2（防透け指数 90）に比べ、よこ密度が少ないことによる影響が大きいと思われる。一方で No. 3 のように薄くても色糸を使用することで防透け感は高くなる。産地で定番である No. 6 は、よこ密度を増やすことや色糸の使用により、比較的成本をかけずにシャツ向きに改良できると思われる。

4. まとめ

人気投票を行うことで、好まれる素材の傾向が分かり、物性評価から形態安定性を高める方法や設計上の改良案を示すことができた。高島晒協業組合では、この結果を今後の産地内での物作りに活用していく予定である。

文献

1) 滋賀県東北部工業技術センター 平成 30 年度
研究報告書. 2019, p20～24

小型バルブ性能試験機の開発と技術ハンドブック作成に係る研究

機械システム係 井上 栄一

金属材料係 酒井 一昭

Development of small valve performance tester and research on preparation of technical handbook

Inoue Eiichi, Sakai Kazuaki

本研究の目的は、現在のバルブ性能試験機を設備更新する際に必要な技術要素の整理を行い、その基本設計を行うこと。また、当センターが長年蓄積したバルブ性能試験関連の技術体系をまとめ、当所での技術承継を円滑に図ることである。

本報では、まずハンドブック作成の一環として、仕様図書や過去における研究報告および技術指導資料等を整理するとともに、当該試験機の 1 ライン試験配管 1/10 モデルを試作し配管等の基本的な技術要素を確認したので報告する。

1. はじめに

昭和 62 年（1987 年）12 月に導入されたバルブ性能試験機は、当時の JIS 規格¹⁾等を参考に設置され、今日まで数度のソフトウェア更新と流量計や差圧計の更新整備が実施されてきた。しかし、その一方で、基本となるハードウェアの更新は導入以降ほとんど実施されていない。現機の制御盤は既に 30 年以上稼働しており、ポンプや配管接続等の主要構造部分にも老朽化が見られる。また同型ポンプが廃止となり、代替機導入でさえ寸法等が変更されていることから、単純な置き換え工事ができない。そのため更新にあたっては、多くの検討事項が必要となっている。また、現機を使用した設備利用、試験研究や技術相談については、組織としては長年の実績があるものの、ベテラン技術者の相次ぐ定年退職や、組織内外の人事交流等により、系統立てた整理が十分なされないままになっており、本機に係る技術継承が危惧されていたところであった。

そこで、今年度は、過去から蓄積されてきたバ

ルブ性能試験技術体系をハンドブックにまとめ、円滑な技術継承を図るため、まずは現有機器の仕様図書、関連技術資料の系統的な整理と文書のデジタル化に取組み、また現機仕様を基に 1 ライン試験配管の 1/10 モデルの試作を試みたので報告する。

2. バルブ性能試験機

バルブ性能試験機は、図 1 に示す管路システムを有しており、現行 JIS²⁾に記載された容量試験に準じて設置されている。本機は公設試では唯一の整備機器であり、近年は国内外からも問い合わせがある。その内容は先述した容量試験の他、等価管長測定、消防設備関連試験や船舶用流体機器開発など多岐にわたる。

平成 11 年（1999 年）4 月～令和 2 年（2020 年）1 月 20 日までの設備利用件数は 1,170 件、使用料総額は 26 百万円である。利用内訳としては、県外が 57%（内関西広域連合内：27%）県内企業は 43%となっている。

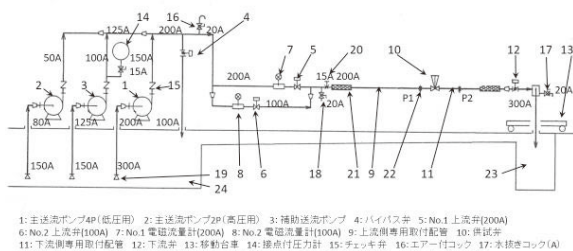


図 1 バルブ性能試験機概要

3. バルブ性能試験技術体系

3. 1 仕様図書

当所で整備された主な文書は、バルブ性能試験装置本体承認仕様書その他、全体配管組立図、系統図及び測定用配管詳細図などの図面類やポンプ、流量計などの各取扱説明書がある。

3. 2 業務報告書・研究報告書

バルブ性能試験機設置以降、多くの技術課題についての報告書類が当所の HP から閲覧できる。表 1 にその内容の一部を紹介する。

表 1 技術課題（業務報告書等）

No	技術課題	出典	年度
1	バルブ性能試験装置	業務報告書	1987
2	バルブ性能試験	業務報告書	1988
3	逆止弁開度測定	業務報告書	1988
4	キャビテーション	業務報告書	1988
5	地下式単口消火栓	業務報告書	1989
6	騒音・振動	業務報告書	1990
7	流体可視化法	業務報告書	1994

3. 3 技術相談・共同研究

技術相談で対応した件数は非常に多く、滋賀県産業支援システムの導入以降、その内容のいくつかは非公開情報として保存されている。また、設備使用が制度として実施されるまでの期間には、共同研究や技術相談対応案件として技術課題を解決してきた経緯もある。表 2 や表 3 にその内容の一部を紹介する。

表 2 技術課題（技術相談等）

No	技術課題	分類	年度
1	損失係数	アドバイザー	1987
2	弁箱設計	アドバイザー	1987
3	トルク計算	一般巡回	1992
4	歪・割れ	一般巡回	1992
5	弁体設計	一般巡回	1993
6	差圧測定	地域活性化	1999

表 3 技術課題（共同研究等）

No	技術課題	分類	年度
1	キャビテーション低減	産官共同研究	1988
2	キャビテーション予測と低減	産官共同研究	1990 ～ 1994
3	キャビテーション簡易測定法	産官共同研究	2008 ～ 2009
4	高効率エダクター	産官共同研究	2012 ～ 2014
5	キャビテーション低開度制御性	産学官共同研究	2016 ～ 2018

3.4 バルブ性能試験装置関連資料の電子化

これまで仕様等の多くは紙面によるものが多く技術相談の際には検索にかかる時間が多かった。そこで今年度は、バルブ性能試験装置での標準的な技術相談の流れを基に、各資料が確認しやすいように資料の電子ハンドブック化に取り組んだ。

そのトップメニューを図 2 に示す。ハンドブックでは、相談時に重要な 5 項目（①設備の配置寸法、②装置要素の構成、③機器の機能仕様、④供試弁試験範囲および⑤操作・作業手順）について資料がワンタッチでリンク表示されて検索しやすくしている。そのリンク内容を図 3 および図 4 に示す。

バルブ性能試験装置関係資料の電子化(トップメニュー)

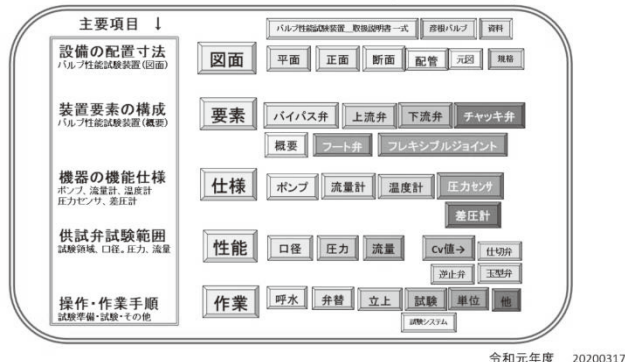


図 2 電子ハンドブックトップメニュー

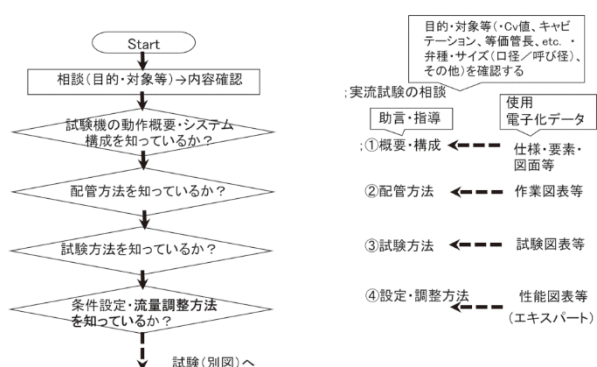


図 3 相談から試験までのフロー・リンク内容

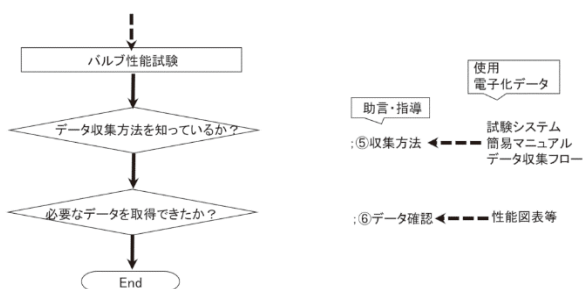


図 4 試験技術のフロー・リンク内容

4. 小型バルブ性能試験機の試作

バルブ性能試験機などのポンプ配管系については、帰還水路や水槽容量、ポンプ性能などを考慮した設計が必要となる。そこで、1ライン配管で1/10モデルに設定した試作をし、設計値との比較をすることにした。

4. 1 1ライン配管 1/10 モデル

本試験機の概要を図5に示す。

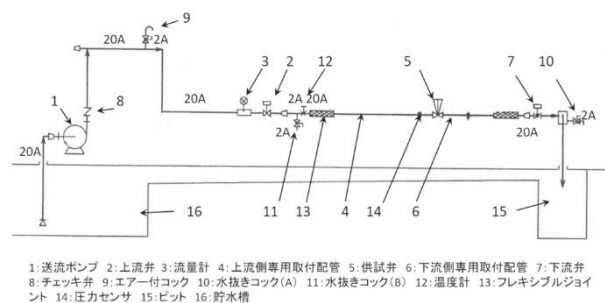


図 5 小型バルブ性能試験機概要

4. 2 装置

本機で使用した主な装置類の仕様を表4に示す。

表 4 装置の仕様

No	装置名	メーカー	型番
1	送流ポンプ	KOTOBUKI	ZWAY-PUMP220
3	流量計	Sunwoald	ZJ-LCD-M
12	温度計		
14	圧力センサ	長野計器	GC31

4. 3 小型バルブ性能試験機

作成した試作機を写真1に示す。

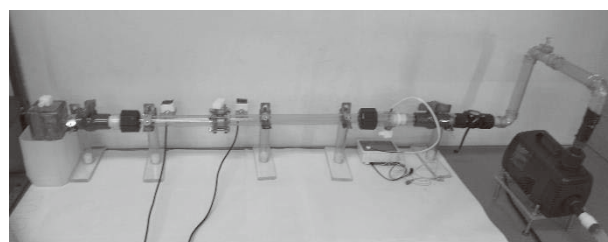


写真 1 小型バルブ性能試験機(試作機)

本機は、現行機器では試験不能な20A以下の試験を可視化しつつ簡易実験ができるよう配慮したため、透明なプラスチックを多用し、細かな部品類は、当所の「小型切削RPマシン」(ローランドディー・ジー株式会社製 MODEL A MDX-50)により自作した。その後、通水試験を実施したところ、要素部品の一部を改良すべきことや透明配管部品相互の継手部をより精度良く仕上げる必要性が把握できたので、現在、これらの加工修正に順次取組んでいる。

5. まとめ

先ず、バルブ性能試験機の関連技術に関するハンドブック化のため、当センターに過去蓄積された技術情報のデジタル化を図った。全体の30%程度のデジタル化が終了し、技術相談での資料検索が容易となった。

次に、試験機の基本設計に必要となる配管設計の技術要素を確認するため、1ライン配管での1/10モデルを設定した小型バルブ性能試験機を試作した。また、この試作機を使って通水試験をした結果、試作機の改良点が判明したため現在この修正加工を実施中である。

次年度は、試作機での動作状況から、基本設計に必要な配管設計の指針を決定するとともに、バルブ性能試験機更新に向け、各方面の要望調査等を踏まえ詳細な仕様を検討したいと考えている。

文献

- 1) 日本規格協会, 「バルブの容量係数の試験方法」, JIS B2005:1987. (最新改正 1995、廃止 2004 年)
- 2) 日本規格協会, 「工業プロセス用調節弁-第2部:流れの容量-第3節:試験手順」, JIS B2005-2-3:.

水素用バルブの長寿命化に向けた機能性膜の評価に関する研究 (第2報)

機械システム係 藤井 利徳

An Evaluation of a Functional Coating Aiming for Life Lengthening of High-Pressure Valves for Hydrogen Gas (2)

Fujii Toshinori

昨年度から実施している新規炭素系薄膜開発において、バルブへの適用のための予備実験としてアルミニウム合金およびステンレス合金基板上への成膜を行い、摩擦摩耗試験により特性評価を実施した。その結果、ステンレス基板に炭素系薄膜の成膜したサンプルで摩擦力および摩耗量の低減が確認された。

1. はじめに

水素用バルブの性能向上が見込まれるアモルファス炭素 (α -C) 膜の機械的な性質の評価を実施してきた。

昨年度は、シリコンウエハ上に成膜したサンプルについて評価したが、本報告では実際のバルブでも利用されているアルミニウム合金およびステンレス合金の表面に成膜したサンプルの摩擦摩耗特性について評価した結果について報告する。

2. 実験方法

2. 1 アルミニウム基板およびリングの作製

成膜およびその後の摩擦摩耗試験に利用するためには基板表面の粗さをできるだけ小さくしておく必要がある。基板に用いるアルミニウム合金は、表面粗さの改善のため、焼結ダイヤモンドチップを使った切削により作製した。加工にはNC旋盤を用い、アルミニウム合金 A2017 をタンガロイ製焼結ダイヤモンドチップ DX140 で切削した。図1に、作製したアルミニウム製基板を示す。基板表面は文字が映る程度の良好な表面と

なった。表面粗さは、平均粗さ (R_a) が $0.098 \mu\text{m}$ 、最大粗さ (R_z) が $0.731 \mu\text{m}$ となった。一方の摩擦摩耗試験用リング (以降、リングと呼ぶ) は、同じアルミ合金の切削加工により、JIS K7218「プラスチックの滑り摩耗試験方法」で規定されている寸法 (外径 25.6mm、内径 20mm) で作製した。



図1 アルミニウム基板

2. 2 ステンレス基板およびリングの作製

ステンレス基板は SUS304、SUS316、SUS630 で作製した。 $\phi 25\text{mm}$ の丸棒からワイヤ放電加工機で

3mm 厚の円盤を切り出し、自動研磨機で鏡面仕上げした。リングは NC 旋盤により作製し、研磨面を鏡面仕上げした。図 2 に、作製したリングを示す。基板およびリングの表面粗さは、平均粗さ (Ra) が $0.005\mu\text{m}$ 、最大粗さ (Rz) が $0.023\mu\text{m}$ となった。いっぽうのリングは、基板の試験片寸法の制限により、外径 21.8mm、内径 18mm で作製した。

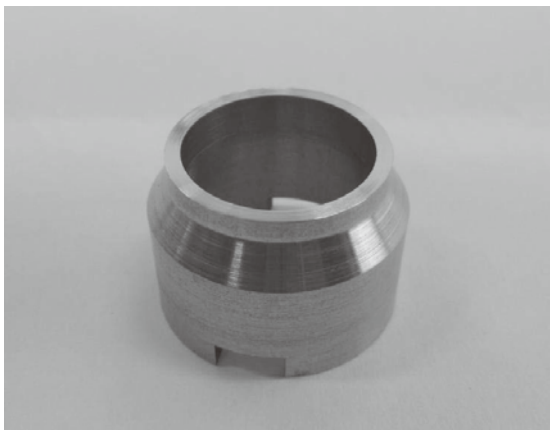


図 2 ステンレス製摩擦摩耗試験用リング

2. 3 成膜方法

本研究では、パルスレーザー堆積法を用いてアモルファス-炭素 ($\alpha\text{-C}$) 薄膜の成膜を行った。真空チャンバー中に炭素のターゲットを設置し、それに向けてレーザー光を照射する。蒸散した成分がターゲット上方に設置した基板に堆積していくことで成膜する。アルミニウム基板およびリングへの成膜条件は、エネルギー密度 $5.11\text{J}/\text{cm}^2$ 、成膜時間 20 分、ターゲット基板間距離 3.5cm とした。いっぽう、ステンレス基板については、エネルギー密度 $3.54\text{J}/\text{cm}^2$ 、成膜時間 90 分とした。なお、基板と $\alpha\text{-C}$ 膜の間に、中間膜としてクロム膜を成膜した。図 3 に、アルミニウム基板およびアルミリングに成膜したサンプルの写真を示す。また、図 4 に、ステンレス基板に成膜したサンプルの写真を示す。成膜後のステンレス基板の表面粗さは、平均粗さ (Ra) が $0.003\mu\text{m}$ 、最大粗さ (Rz) が $0.017\mu\text{m}$ となった。

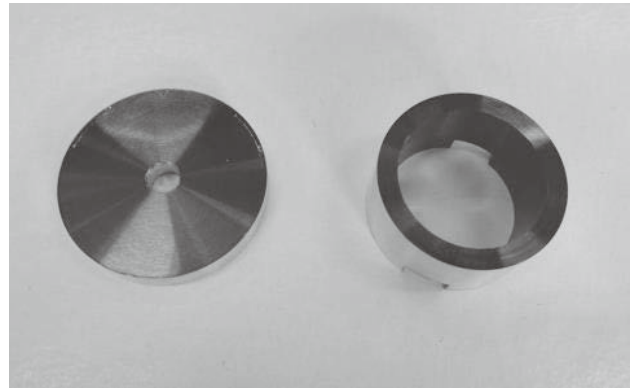


図 3 $\alpha\text{-C}$ を成膜したアルミニウム基板およびリング

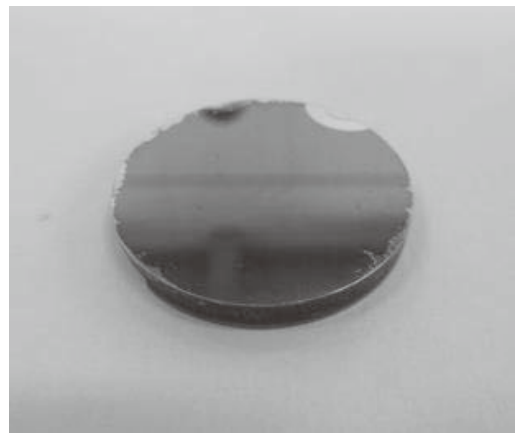


図 4 $\alpha\text{-C}$ を成膜したステンレス基板

2. 4 摩擦摩耗試験方法および評価

薄膜の機械特性評価のために摩擦摩耗試験を行った。試験に用いた装置は、エー・アンド・デイ製 EFM-3 シリーズであり、リングオンディスク方式で行った。成膜基板とリングは同じ材料のものを用いた。摩擦摩耗試験条件は、試験荷重 1.45N、ディスク回転数 60rpm、試験時間 10 分および 20 分とした。

3. 結果および考察

図 5 に、アルミ基板上に $\alpha\text{-C}$ を成膜したサンプルの摩擦摩耗試験結果を示す。摩擦力の発生は、0.2N 以下に抑えられていた。

図 6 に、摩擦摩耗試験後のサンプルの写真を示す。リングおよびディスクの両方に摩耗痕があり、基板のアルミ表面が露出していた。 $\alpha\text{-C}$ のアルミニウム合金表面への成膜については、さらなる密着強度および耐摩耗性の向上が必要である

と考えられる。

図 7 に、ステンレス基板およびステンレス基板上に α -C を成膜したサンプルの摩擦摩耗試験結果を示す。ステンレス基板が 0.5N 程度の摩擦力だったのに対し、 α -C を成膜した基板はほぼ 0.2N 以下となり、摩擦力が低減した。

図 8(a)、(b)に、(a)ステンレス基板および(b)ステンレス基板上に α -C を成膜した基板の摩擦摩耗試験後のサンプルの写真を示す。(a)の基板において、大きな摩耗痕が観察されるが、一方の成膜基板にはわずかな摩耗痕しか観察されなかった。

図 9(a)、(b)に、非接触粗さ測定機で測定した摩擦摩耗試験後のサンプル、(a)ステンレス基板、(b) α -C を成膜したステンレス基板の表面性状測定結果を示す。ステンレス基板の摩擦後の表面状態に比べてかなり摩耗量が減少していた。

ステンレス基板上への α -C 膜の成膜については、アルミニウム基板上に比べると、密着強度、耐摩耗性とも良好であると考えられる。

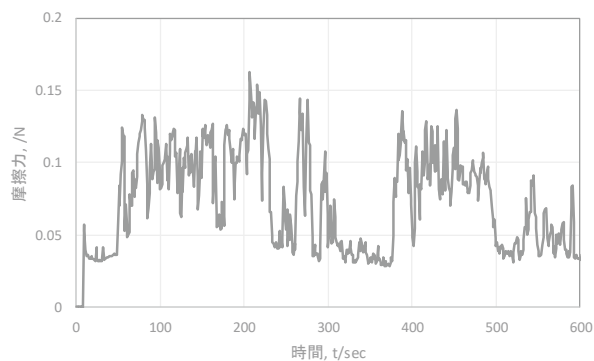


図 5 α -C を成膜したアルミ基板の摩擦摩耗試験結果

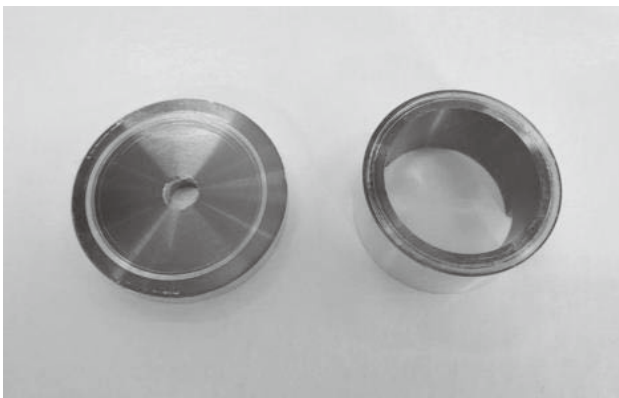


図 6 摩擦摩耗試験後のアルミニウム基板およびリング

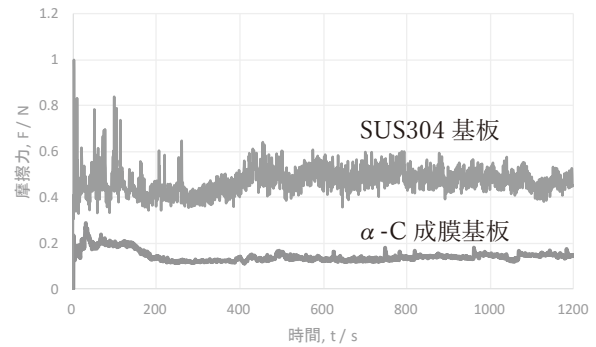


図 7 ステンレス基板と α -C を成膜したステンレス基板の摩擦摩耗試験結果

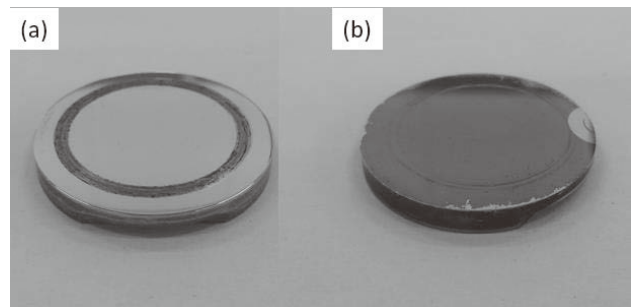


図 8 摩擦摩耗試験後の(a)ステンレス基板と(b) α -C を成膜したステンレス基板

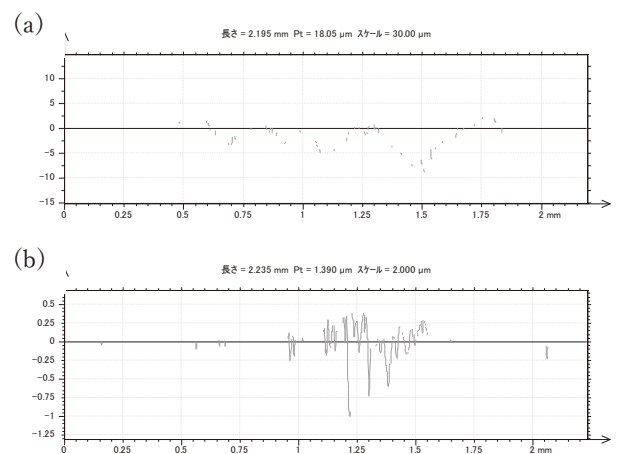


図 9 摩擦摩耗試験後サンプルの断面プロファイル (a)ステンレス基板と(b) α -C を成膜したステンレス基板

4. まとめ

アルミニウム基板およびステンレス基板上に成膜した α -C 薄膜の摩擦摩耗特性評価を行い、以下の結果を得た。

- 1) ステンレス基板上への α -C 薄膜の形成によって摩擦摩耗試験中の摩擦力が低減した。
- 2) α -C 薄膜の成膜により、摩耗量も低減した。

謝辞

本研究におけるアモルファス-炭素の基板への成膜は、龍谷大学理工学部物質化学科青井芳史研究室で実施した。

付記

本研究の摩擦摩耗試験には、公益財団法人 JKA 補助で導入した摩擦摩耗試験機（競輪 28-46）を利用した。

ICT 技術を用いた鑄造技術の高度化・高効率化技術の開発 —鑄造品質に関わるパラメータ計測に関する研究—

機械システム係 間瀬 慧 藤井 利徳

Development of advanced and efficient technologies for casting using information and communication technology -Study on measurement of parameters affecting casting quality-

Mase Satoshi Fujii Toshinori

人手不足を背景に製造業におけるプロセスの効率化の重要性は増している。本研究では鑄造プロセスの溶湯温度管理に着目、安価な色彩センサを用いた非接触式温度計測デバイスの開発を行っている。本報告では基礎検討として色彩センサで測定した溶湯発光色強度と溶湯温度の同時測定実験を行い溶湯発光色強度とそれらの比を用いての溶湯温度の相関関係について回帰分析を行った。その結果、単回帰分析によりデータによく合う一次線形モデルが得られることが分かった。

1. はじめに

近年、製造業における人手不足が深刻化しており、人材確保に何らかの課題のある企業は 94.8% となっている¹⁾。特に大企業に比べ中小企業における人材確保の課題は深刻となっている。国内製造業のうち、人材確保の課題がビジネスにも影響が出ている中小企業は 36.2%にも上っている²⁾。このような現状に対し有効な方法の一つは ICT 技術を活用することで製造プロセスを高効率化することである。

製造プロセスには鍛造、機械加工等多種多様なものが存在し、それぞれに管理項目がある。今回、その中でも鑄造プロセスにおける溶湯温度管理に着目し、ICT 技術を用いた計測デバイスの開発を行う。

鑄造とは砂、耐火物或いは金属などにより人為的に形成された所定の空間またはそれと同等の空隙に、溶融した金属を流し込み、凝固させることで形をえる加工法を言う³⁾。複雑な形状の品物を一体で成形できる、大型の製品を造形可能といった特徴から鑄造はものづくりに欠かせない技

術となっている。滋賀県の地場産業であるバルブの製造においても弁箱や弁体といった主要部品は素材を鑄造によって作られているものが多い。

鑄造プロセスにおける溶湯温度は品質に大きく影響する。溶湯温度が高すぎるとガス吸収によるピンホールの発生や割れ、型の損傷に繋がる。逆に低すぎると引け巣や湯回り不良に繋がる⁴⁾。

溶湯温度の管理は一般的に接触式では熱電対、非接触式では放射温度計が利用されることが多い。放射温度計には測定物への影響が無い、消耗品が無い、高速で計測可能といったメリットがあるが、計測器自体が高価、蒸気などの環境の影響を受けやすいといった課題も存在する。

これらの課題に対し導入コストの低減、複数台設置やデバイスの溶湯の近傍への設置による高精度化を目指し、使い捨ても視野に入れた安価な色彩センサを用いた計測デバイスの開発を行っている。本研究では基礎的な検討として溶湯発光色強度と溶湯温度の同時測定実験を行い、その結果から溶湯発光色強度と溶湯温度の相関関係について検討した結果について報告する。

2. 溶湯発光色と溶湯温度の同時測定実験

2. 1 実験方法

実験装置の外観写真を図 1 に示す。測定位置に置いた黒鉛るつぼの直上 200mm の位置に集光用レンズ (φ50 の球面両凸形状、焦点距離 62.7mm) を、その焦点距離の位置に受光部が来るよう色彩センサ(PM-KJ001-IR、(株)チェッカーズ)を設置している。この色彩センサは RGB と近赤外範囲に感度を持ち、それらの強度の検出結果を 0 から 100 の数値で出力するものとなっている。

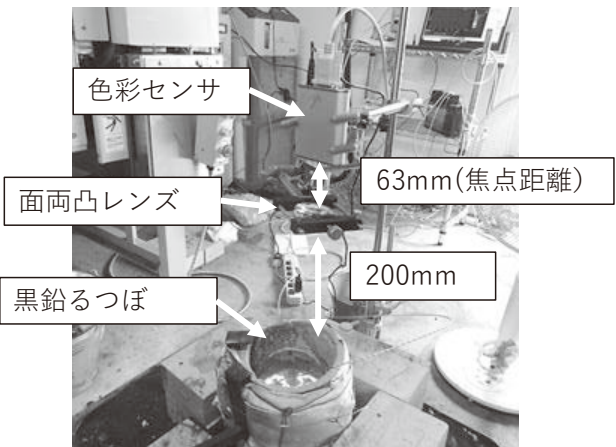


図 1 実験装置

これを用いて以下の手順で測定を行った。

1. CAC411 を高周波炉で 1250℃まで加熱
 2. 色彩センサと K 型熱電対の収録開始
 3. 溶湯をるつぼに出し測定位置に設置
 4. K 型熱電対をるつぼに挿入
 5. 色彩センサ測定値が全色 0 となるまで測定
- 色彩センサと K 型熱電対のサンプリングは 500ms 毎に行っている。K 型熱電対の起電力計測には GL840-SDWV (GRAPHTEC(株)) を使用した。

2. 2 実験結果

測定データに対して縦軸に温度[℃]、横軸に各色の発光強度をとってグラフ化したものを図 2 に示す。このグラフより温度の変化に対して各色の発光強度も変化することがわかる。このことから溶湯の各色発光強度と温度との間には相関関係があることが確認できた。

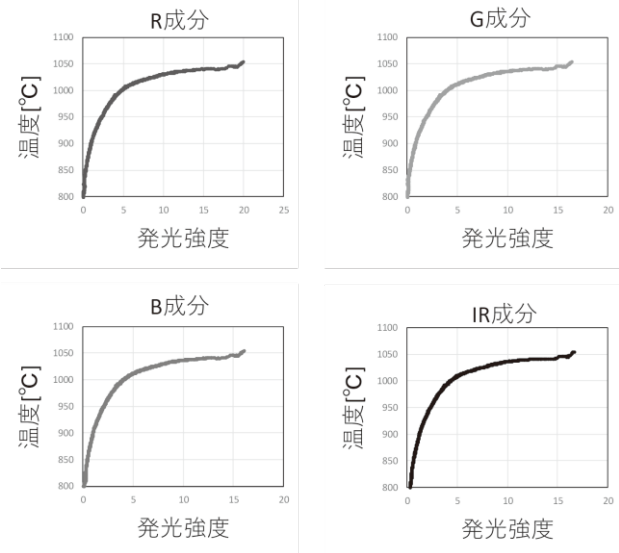


図 2 各色発光強度と温度の関係

3. 相関関係分析

3. 1 分析環境

実験で得られたデータに対し各色発光強度と温度の相関関係について分析を行う。データ分析環境を表 1 に示す。

表 1 分析環境

言語	Python3.7.4(Anaconda Distribution)
パッケージ	numpy1.16.5
	pandas0.25.1
	scipy1.3.1
	matplotlib3.1.1
	seaborn0.9.0
	statsmodels0.10.1

3. 2 発光強度と温度の相関関係推定

3. 2. 1 重回帰分析

今回、温度と相関のあるパラメータが RGB、IR と 4 つある。そのため初めに重回帰分析により相関関係の分析を行う。重回帰分析とは式(1)のように一つの応答変数 y と複数の説明変数 $x_n(n=1,2,\dots)$ を持つモデルに対し、回帰係数 $\beta_n(n=0,1,2,\dots)$ をデータに当てはまるよう推定する手法である。

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \dots \quad (1)$$

まず各説明変数間に相関が無いかを調べる。説明変数間(発光強度 RGB,IR)に相関がある場合、多重共線性により回帰係数を正しく推定出来なくなるためである。それぞれの説明変数間の相関

係数をまとめたものを表 2 に示す。相関係数とは 2 つの変数間の相関の強さと符号を表す値で-1～1 の値を取り-1 に近いほど強い負の相関（両変数に強い相関関係があり、一方の変数の値が増えるともう一方の変数の値が減る）を表し、1 に近いほど強い正の相関（両変数に強い相関関係があり、一方の変数の値が増えるともう一方の変数の値が増える）を表す。

表 2 説明変数間の相関係数

	温度[°C]	発光強度(R)	発光強度(G)	発光強度(B)	発光強度(IR)
温度[°C]	1.000	0.853	0.854	0.856	0.858
発光強度(R)	0.853	1.000	1.000	1.000	1.000
発光強度(G)	0.854	1.000	1.000	1.000	1.000
発光強度(B)	0.856	1.000	1.000	1.000	1.000
発光強度(IR)	0.858	1.000	1.000	1.000	1.000

説明変数間の相関係数を見ると全て 1 となっている。そのため重回帰分析による相関関係の推定は難しいことが分かった。

3. 2. 2 単回帰分析

説明変数間に強い相関があることが分かったため各説明変数それぞれに対して単回帰分析を行う。単回帰分析とは式(2)のように一つの応答変数 y と一つの説明変数 x_1 を持つモデルに対し、回帰係数 $\beta_n(n=0,1)$ をデータに当てはまるよう推定する手法である。

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 \tag{2}$$

図 3 を見ると発光強度と温度の関係は明らかに線形ではない。そのため発光強度に対して自然対数を取ったところ図 3 のようなグラフになった。0 以下の値は対数を取ることが出来ないのでグラフ化の前に発光強度がほぼ 0 になる 850°C以下のデータは事前に除外した。グラフより各色において直線近似可能な領域が多い。これらに対して単回帰分析を行った。推定した回帰係数と決定係数を表にまとめたものを表 3 に示す。決定係数 R^2 とは相関係数を 2 乗したもので推定した回帰モデルがデータにどの程度当てはまっているかを表す値である。0～1 の値を取り、1 に近いほどデータにモデルが当てはまっていることを表す。

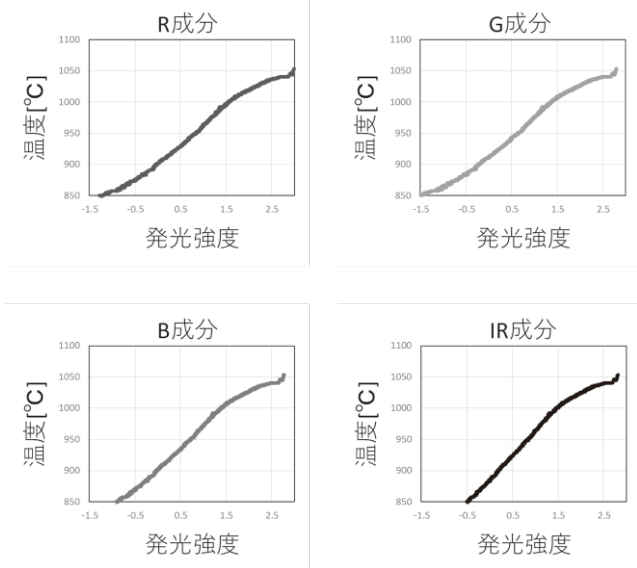


図 3 各色発光強度と温度の関係

表 3 単回帰分析結果

	β_0	β_1	R^2
R	907.014	54.3628	0.988
G	918.3859	53.9405	0.988
B	905.5676	60.9632	0.984
IR	891.5211	66.3171	0.978

表 3 の結果より推定した回帰モデルは決定係数 R^2 が最大で 0.988 となっておりデータによく当てはまることが分かった。つまりこれらの回帰係数 $\beta_n(n=0,1)$ を用いた一次線形モデルは発光強度と温度の相関関係をよく表すことが分かった。

3. 3 発光強度比と温度の相関関係推定

センサで計測できる光の強度は発光源からの距離の影響を受ける。そのため発光強度と温度のデータから推定した相関関係は発光源（溶湯）とセンサ間の距離が変わると使用できなくなる。一方溶湯の発光は熱輻射であり、そのスペクトルは温度によって変化する⁵⁾。つまり温度によって各色の比は変化する。そして各色の比は光源とセンサ間の距離の影響を受けないと予想される。そのため各色発光強度比と温度の相関関係について分析を行った。

3. 3. 1 説明変数の検討

色彩センサでの測定値は RGB、IR の 4 つであり、この中から順番を考えず 2 つを選ぶ組み合わせ

せは6パターン。各パターンと温度のグラフを書き温度との相関が正になるよう各パターンの分母と分子に来る色を決めた。結果、パターンはG/R、R/B、R/IR、G/B、G/IR、B/IRとなる。その際、今回の測定範囲でG/Rの変化量は0.075程度しかなく（他は0.3以上変化している）、ノイズにデータが紛れてしまっていたので除外した。そのため分析にはR/B、R/IR、G/B、G/IR、B/IRを説明変数として使用する。

3. 3. 2 重回帰分析

こちらでも重回帰分析による相関関係の分析を行う。初めに各説明変数間に相関が無いかを調べる。それぞれの説明変数間の相関係数の計算結果をまとめたものを表4に示す。

表4 説明変数間の相関係数

	温度[°C]	R/B	R/IR	G/B	G/IR	B/IR
温度[°C]	1.000	0.964	0.977	0.946	0.968	0.965
R/B	0.964	1.000	0.998	0.998	0.999	0.999
R/IR	0.977	0.998	1.000	0.993	0.999	0.999
G/B	0.946	0.998	0.99	1.000	0.997	0.997
G/IR	0.968	0.999	0.999	0.997	1.000	1.000
B/IR	0.965	0.999	0.999	0.997	1.000	1.000

各説明変数間の相関係数を見ると全て0.99以上となっており非常に強い相関があることが分かる。そのため重回帰分析による相関関係の推定は難しいことが分かった。

3. 3. 3 単回帰分析

説明変数間に強い相関があることが分かったため各説明変数それぞれに対して単回帰分析を行う。図4にR/IRと温度のグラフを代表として示す。直線近似可能な領域が多く、その他の説明変数を用いた場合でも同様であった。

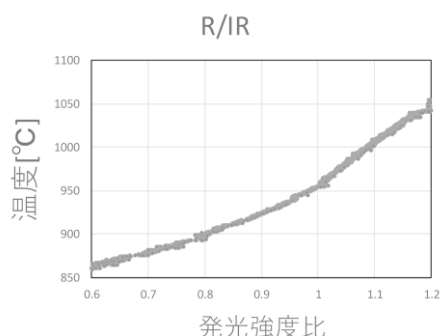


図4 発光強度比(R/IR)と温度の関係

これらに対して単回帰分析を行った。推定した回帰係数と決定係数を表にまとめたものを表5に示す。

表5 単回帰分析結果

	β_0	β_1	R^2
R/B	751.7905	440.5932	0.929
R/IR	929.8147	314.8265	0.954
G/B	792.4559	493.822	0.895
G/IR	942.4826	368.9068	0.938
B/IR	544.2284	790.4417	0.93

表5の結果より推定した回帰モデルは決定係数 R^2 が最大で0.954となっておりデータによく当てはまることが分かった。つまりこれらの回帰係数 $\beta_n(n=0,1)$ を用いた一次線形モデルは発光強度比と温度の相関関係をよく表すことが分かった。

4. まとめ

安価な色彩センサを用いた計測デバイスの開発を目的とし、溶湯発光色強度と溶湯温度の同時測定実験を行い、その結果から溶湯発光色強度と溶湯温度の相関関係について回帰分析を用いて検討した。結果、以下のことが分かった。

- ① 溶湯温度と各色発光強度には相関があり発光色強度の自然対数を取ったものを説明変数に用いて単回帰分析を行うとデータによく当てはまる相関関係のモデルが得られる
- ② 溶湯温度と各色発光強度比（R/B、R/IR、G/B、G/IR、B/IR）には相関があり単回帰分析を行うとデータによく当てはまる相関関係のモデルが得られる

今後、より高温域での溶湯発光色強度と溶湯温度の同時測定実験や得られたモデルの実験での検証、改善を行っていく。

謝辞

本研究は滋賀県立大学のICT実践学座e-PICTの実習を活用し実施しました。担当教官である工学部酒井道教授に謝意を申し上げます。

また本研究は総務省H31戦略的情報通信研究開発推進事業(SCOPE)の委託研究として実施いたしました。

文献

- 1) “第1部 第2章 第1節 我が国製造業の足元の状況”. ものづくり白書, 2019年版. 経済産業省. 2019, p. 38-39.
- 2) “第1部 第2章 第3節 世界で勝ち切るための戦略-Connected Industriesの実現に向けて-”. ものづくり白書, 2019年版. 経済産業省. 2019, p. 186-187.
- 3) 中江英雄. 新版 鑄造工学. 産業図書. 1995, p. 1-2.
- 4) 財団法人素形材センター. 銅合金鑄物の生産技術. 財団法人素形材センター. 1997, p. 218-219.
- 5) R.W.G.Hunt, M.R.Pointer. MEASURING COLOUR Fourth Edition. John Wiley & Sons. 2011, p. 83.

流体解析を用いたバルブ性能評価手法の高精度化に関する研究 (第2報)

機械システム係 水谷 直弘

Investigation of Improving the Accuracy of the Valve Performance Evaluation Method (2)

Mizutani Naohiro

第一報で検討した評価パラメータと振動測定位置について、高精度化が可能か実際に実験を行い検証した。その結果、周波数解析を行い 3000Hz から 5000Hz までの周波数積分平均値を評価パラメータとすることにより、騒音と振動の初生キャビテーション開始点の差を低減できることがわかった。また、振動測定位置が評価結果に与える影響は小さく、最適な振動測定位置を見つけることはできなかった。

1. はじめに

当センターは、全国の公設試で唯一バルブ性能評価設備を有しており、設備使用や共同研究などを通じて地場産業であるバルブ産業を支援してきた。最近では、低キャビテーションバルブなどの高性能流体機器の開発において高精度な性能評価が不可欠であり、性能評価面でセンターが果たすべき役割はこれまで以上に重要になっている。

バルブ性能の中でも重要なキャビテーション性能の評価手法については様々なものが提案されている¹⁾²⁾³⁾。当センターでは配管の振動を測定する手法⁴⁾⁵⁾により評価してきたが、従来の振動測定方法では測定精度が不足している場合があるなど課題も多い。

そこで本研究では、これまでの実験の簡便さを損なうことなく、より高精度にキャビテーション性能が評価できる手法を検討する。前回は流体解析結果を用いて評価パラメータと加速度ピックアップの取付位置について検討した。今回はそれらの検討結果を実験により検証する。

2. バルブ性能試験

2. 1 バルブ性能試験(キャビテーション測定)

当センターでバルブの流量特性等を測定する場合、通常 JIS B 2005-2-3(2004)に定められた方法に従って行う。しかし、キャビテーション測定を行う場合には、それに加えて上流圧(バルブ上流 2D(D:配管内径)の位置で測定)が一定となるように下流弁を調整する必要がある。表 1 に今回のキャビテーション測定の実験条件を示す。実験では、キャビテーション評価のために騒音および振動も測定した。

表 1 実験条件

バルブ開度 (deg)		30	45
上流圧 (kPa)		120	60
差圧	開始 (kPa)	30	10
	終了 (kPa)	120	60
	刻み (kPa)	10	5
	点数	10	11

また、実験には流体解析等で検討に用いた KITS 製バタフライバルブ XJ-10BJUE-50A を供試した (図 1)。

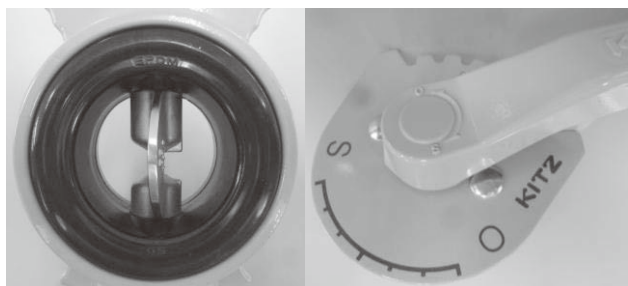


図 1 供試バルブ

2. 2 騒音測定

騒音計は、バルブ下流 2D の位置に配管中心と騒音計中心の高さを一致させて設置した。騒音計先端(防風スクリーンは除く)と配管中心との距離は 100mm とした(図 2)。また、騒音は表 2 の条件で測定した。

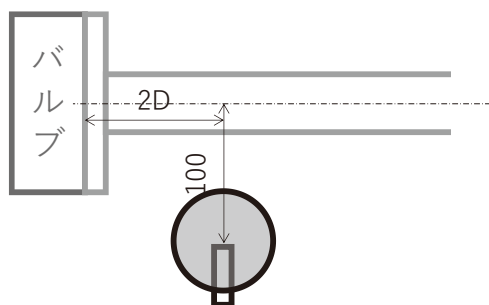


図 2 騒音測定位置

表 2 騒音測定条件

騒音計	RION NL-52	
サンプリングレート(Hz)	12000	
サンプリング期間	表示値(sec)	20 (1Hz×20点)
	波形(sec)	10
周波数重み付け	Z特性 (補正無し)	
データ形式	wav	

2. 3 振動測定

振動測定はこれまで、バルブ下流 2D の配管上部に取り付けた加速度ピックアップ(RION PV-90B)とアンプ(RION VM-83)を用いて、アンプに表示される加速度(表示値)を記録してきた。しかし今回は、振動測定位置が初生キャビテーション開

始点の検出精度におよぼす影響を検証するため、複数位置同時に測定した。

振動測定位置の例を図 3 に、振動測定条件を表 3 にそれぞれ示す。なお、振動は 4ch 全て時間的に同期させて測定したが、騒音と振動はそれぞれ異なる記録計で測定しており同期させていない。

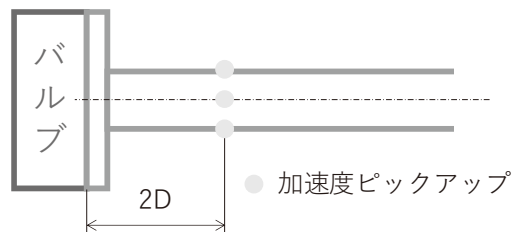


図 3 振動測定位置(例)

表 3 振動測定条件

加速度ピックアップ	RION PV-90B
アンプ	RION UV-16
チャンネル数	4
サンプリングレート(Hz)	10000
サンプリング期間(sec)	10

また、従来測定していた RION VM-83 の表示値は RION UV-16 では表示されないため、加速度波形から RION VM-83 と同じ方法で算出した(表 4)。

表 4 振動加速度の表示値算出条件

サンプリングレート(Hz)	10
サンプリング期間(sec)	2
表示値演算方法	20点平均

3. 実験結果

まず、実験により得られた騒音・振動のデータをもとに、初生キャビテーション開始点の評価パラメータ等の検討を行う。従来のパラメータと比較するために、検討には従来と同じくバルブ下流 2D の配管上面で測定した振動測定結果を用いる。

次に、評価パラメータの検討結果を用いて、振動測定位置による初生キャビテーション開始点への影響を検証する。

3. 1 評価パラメータ

従来、バルブを使用している現場では聴感によりキャビテーションの発生を検出してきたため、

騒音による評価を基準とし、振動による評価との差を低減できるパラメータを探った。なお、キャビテーション評価に用いるキャビテーション係数 σ は、大気圧 p_{atm} (Pa)、上流圧 p_{up} (Pa)、下流圧 p_{down} (Pa)、飽和蒸気圧 p_{sat} (Pa)、水の密度 ρ (kg/m³)、平均流速 U (m/sec)を用いて式 (1) により算出した。

$$\sigma = \frac{(p_{atm} + p_{down}) - p_{sat}}{(p_{up} - p_{down}) + \frac{\rho U^2}{2}} \quad (1)$$

図4にキャビテーション係数と差圧の関係を示す。キャビテーション係数と差圧は反比例の関係にあることがわかる。

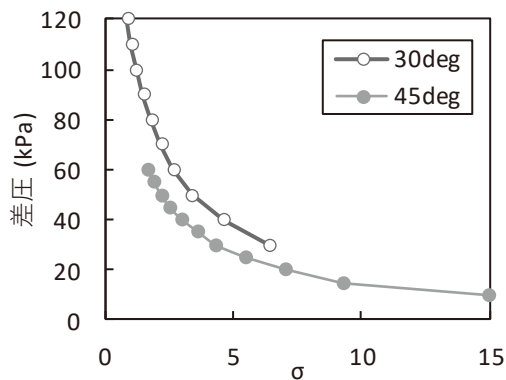


図4 キャビテーション係数 σ と差圧の関係

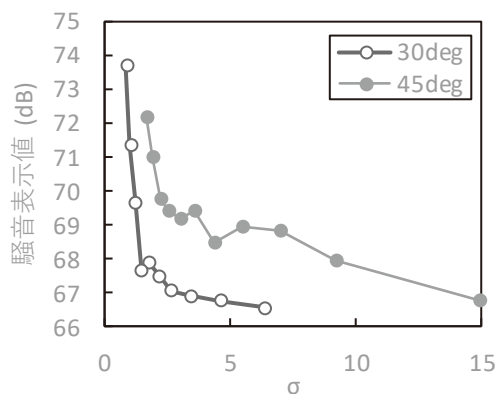


図5 騒音表示値

図5にバルブ開度 30deg、45deg それぞれのときの騒音表示値を示す。騒音表示値は、キャビテーションが発生していない領域($\sigma > 5$)でも σ が小さくなるにつれて値が増加していることや、滑らかな曲線が得られないことから、キャビテーション現象とは関係のないノイズを含んでいる可能

性が高い。そこで、キャビテーション評価では騒音や振動の高周波成分を用いる手法⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾が多く報告されていることから、特定の周波数範囲の騒音を抽出することでノイズが低減できないか検討する。

各バルブ開度における騒音の周波数解析結果を図6に示す。騒音のサンプリングレートが12000Hzであるため、周波数範囲は6000Hz以下である。バルブ開度や差圧によってピーク的位置・高さがともに変化するため、特定の周波数位置におけるピーク高さではなく、スペクトル波形の周波数積分平均値を用いてキャビテーション評価できないか試みた。

図7に、0Hzから6000Hzまで1000Hz刻みの周波数積分平均値を示す。バルブ開度45degでは、2000-3000Hzの積分平均値も $\sigma = 3$ 付近にピークがあるため、3000Hz以上の周波数積分平均値を用いることによりノイズの影響を低減した評価が可能になると考えられる。振動(サンプリングレート10000Hz)による評価にも周波数積分平均値を用いることを考慮し、3000Hzから5000Hzの周波数積分平均値を用いて評価することとした。

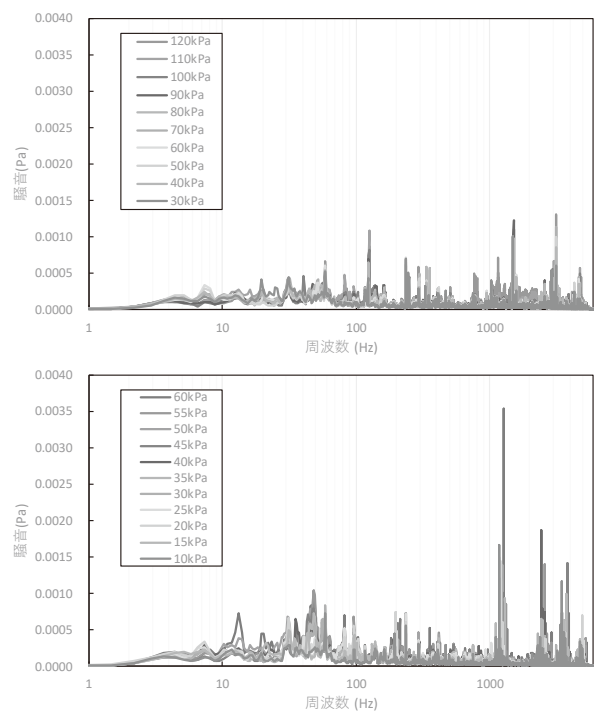


図6 騒音の周波数解析
(上: 30deg 下: 45deg)

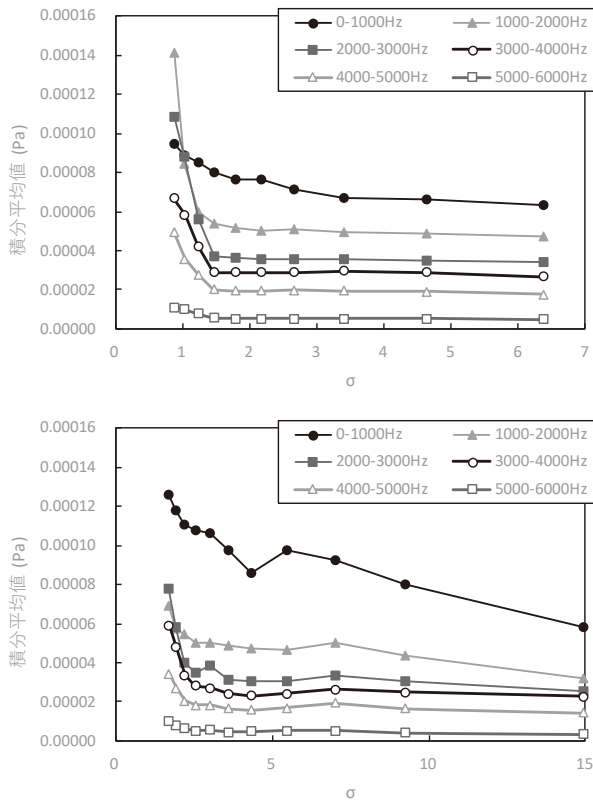


図 7 各積分平均区間における積分平均値
(上:30deg 下:45deg)

なお、特定の周波数領域のデータのみを評価に用いることが、時系列波形をどのように変更することに相当するのかを確認するため、振動・騒音・騒音(3000-5000Hz バンドパスフィルタ)のそれぞれの 10sec 間の波形を図 8 に示す。

振動は、差圧が小さいときに振幅が非常に小さく、差圧が大きくなると振幅も大きくなっていることがわかる。つまり、周囲騒音など環境に大きく左右される騒音に比べて、配管振動はノイズが小さく流れの特徴量を抽出しやすいパラメータである可能性が高い。

騒音は、例えば 45deg 50kPa においてグラフ中央付近に大きなピークがあるが、3000-5000Hz バンドパスフィルタ処理を行うとピークがなくなっている。これより、3000-5000Hz バンドパスフィルタを適用することにより、評価精度を低下させる原因であるノイズを除去できることがわかる。

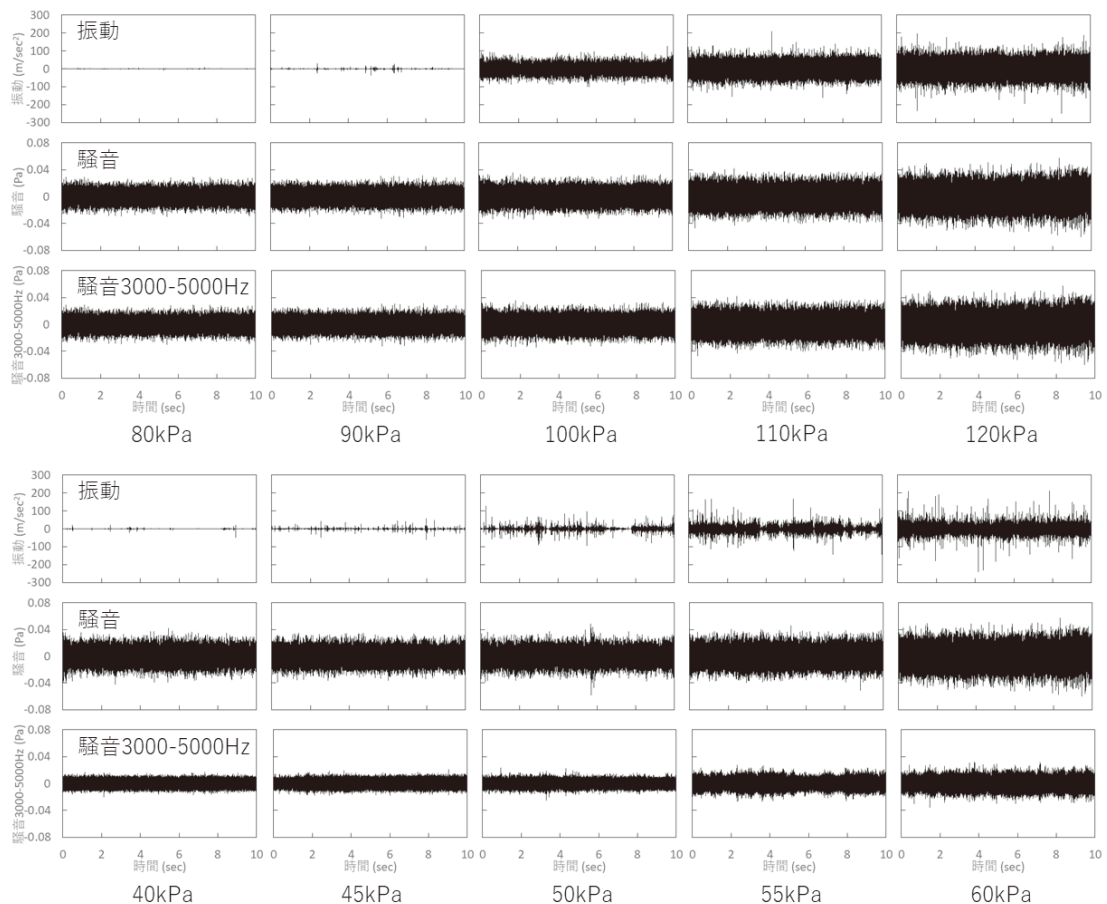


図 8 各差圧における振動加速度・騒音・騒音 3000-5000Hz バンドパスフィルタの時系列波形
(上:30deg 下:45deg)

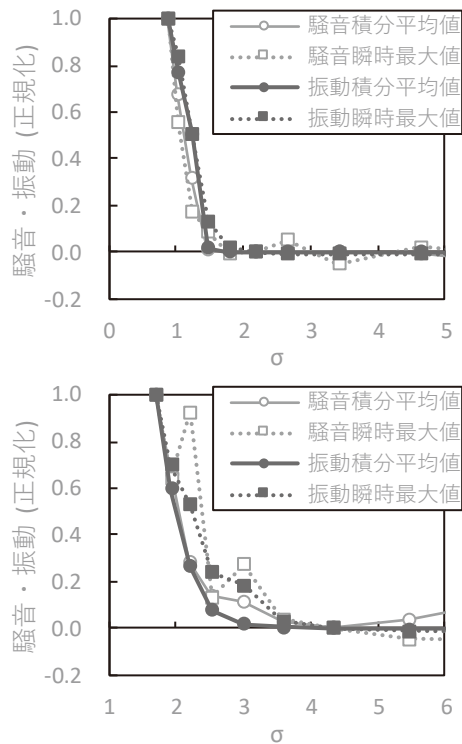


図9 積分平均値と瞬時最大値
(上:30deg 下:45deg)

また、前回の報告では、初生キャビテーション開始点の検出感度を改善するためには騒音や振動の瞬時最大値を用いると良いという結論が得られた。そこで、3000-5000Hz 周波数積分平均値と瞬時最大値の実験結果を比較した(図9)。30degの $\sigma = 1.5$ 付近、および45degの $\sigma = 3.0$ 付近では瞬時最大値の方が大きくなっており、グラフが立ち上がる σ の位置が右にシフトしていることから検出感度が良いことわかる。しかし、特に45degの騒音瞬時最大値が大きく変動していることから、評価に用いるパラメータとしては、バラツキ対策を行わない限り3000-5000Hz 周波数積分平均値の方が適していると考えられる。

3. 2 初生キャビテーション開始点決定方法

当センターではこれまで、初生キャビテーション開始点を接線の交点から求める手法を用いてきた(図10 上図)。この方法は、縦軸のスケールやパラメータの種類によらずグラフの形のみから決定できるというメリットがある。しかし、バラツキが大きなデータでは接線が引けなかったり、

2つの接点の位置をどこにするかに主観が入る余地があるなどデメリットもある。

そこで、縦軸のスケールを0から1に合わせて(正規化)、閾値により初生キャビテーション開始点を決定する方法を用いることとした(図10 下図)。この方法だと、バラツキ等により接線が引けない形状をしたグラフであっても適用できるうえ、パラメータの種類によらず初生キャビテーション開始点を決定できる。

閾値を用いる方法では、縦軸の0点位置と、初生キャビテーション開始点を判定する閾値の2つを決めなければならないが、これらは主観によらず機械的に適用することができるため、人的な評価バラツキも低減できるというメリットがある。なお今回は、初生キャビテーション開始点の判定閾値に0.3を用いた。

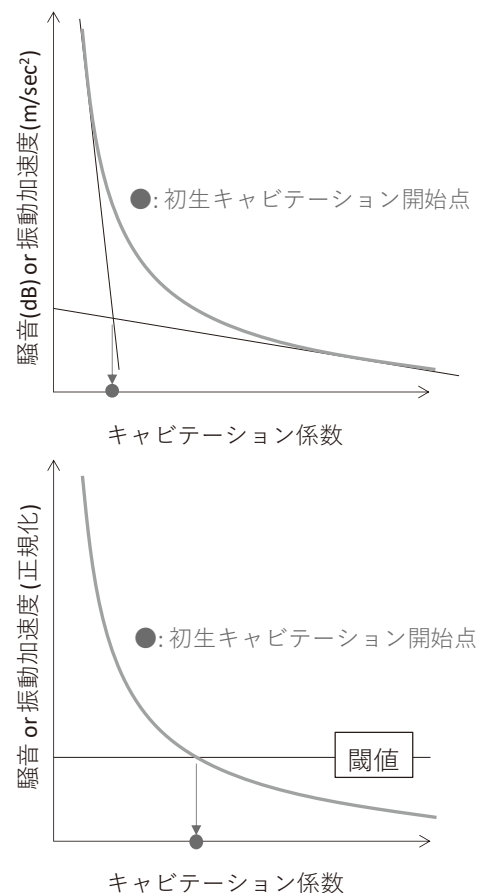


図10 初生キャビテーション開始点決定方法
(上: 接線による方法 下: 閾値による方法)

3. 3 初生キャビテーション開始点評価

キャビテーション係数に対する表示値(図 11)および周波数積分平均値(図 12)をそれぞれ示す。

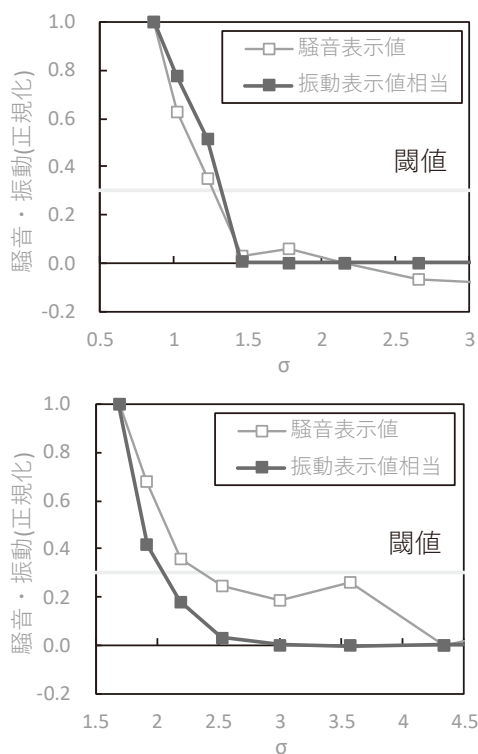


図 11 騒音・振動の表示値
(上:30deg 下:45deg)

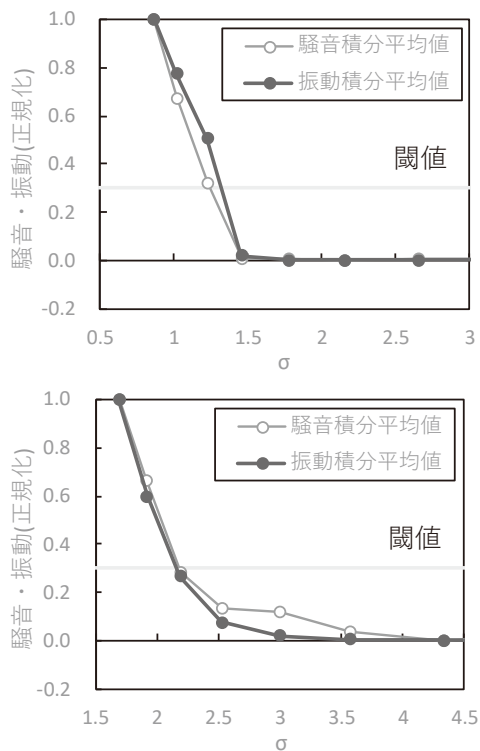


図 12 騒音・振動の周波数積分平均値
(上:30deg 下:45deg)

正規化は、ノイズが少なく安定している振動積分平均値が立ち上がった点から 3 点右側の点を 0 点に設定し、表示値も同じ点を 0 点とした。

図 11 および図 12 のグラフと閾値の交点から初生キャビテーション開始点を求めた結果を図 13 に示す。従来法では騒音・振動の表示値を用いていたのに対し、周波数積分平均値を用いる今回の方法では騒音と振動の評価結果の差がどの程度低減するかを確認するため、誤差(振動 / 騒音)を比較した(図 14)。

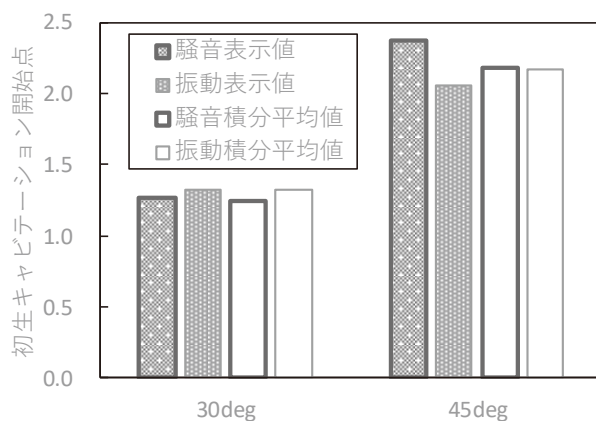


図 13 各パラメータによる初生キャビテーション開始点の比較

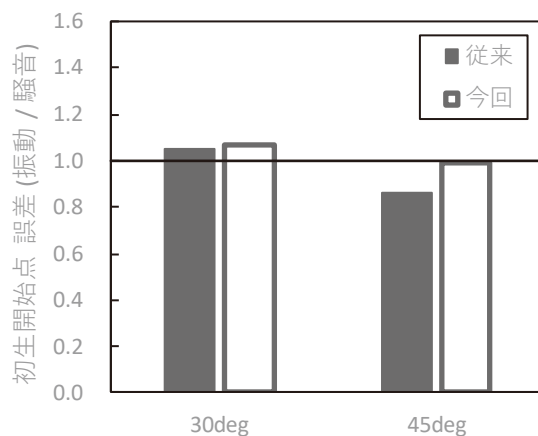


図 14 初生キャビテーション開始点
検出誤差の比較

図 14 より、従来法と今回を比較すると、30deg のときの誤差が+5.0%から+6.8%、45deg のときの誤差が-13.4%から-0.6%へ変化しており、3000-5000Hz 積分平均値を用いて評価すると、特に 45deg で大幅に誤差が低減することがわかった。

3. 4 振動測定位置による影響

ここまでは、バルブ下流 2D 配管上部に取り付けた加速度ピックアップの波形を振動波形として用いてきた。前回の検討では、配管内部の圧力変動の大きさ等が位置によって異なることから最適な振動測定位置があるのではないかと考えた。そこで、実際に配管の振動が位置によってどの程度変化するのか 4ch 同時振動測定により調べた。なお、その際の加速度ピックアップ取付位置は、図 15 のように表すこととした。また、流れ方向の測定位置は、バルブと接するフランジの端面からの距離を配管内径 D を用いて表した。

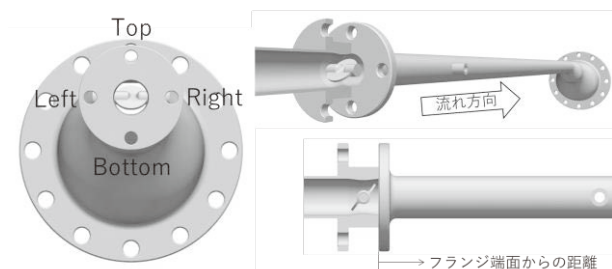


図 15 振動測定位置

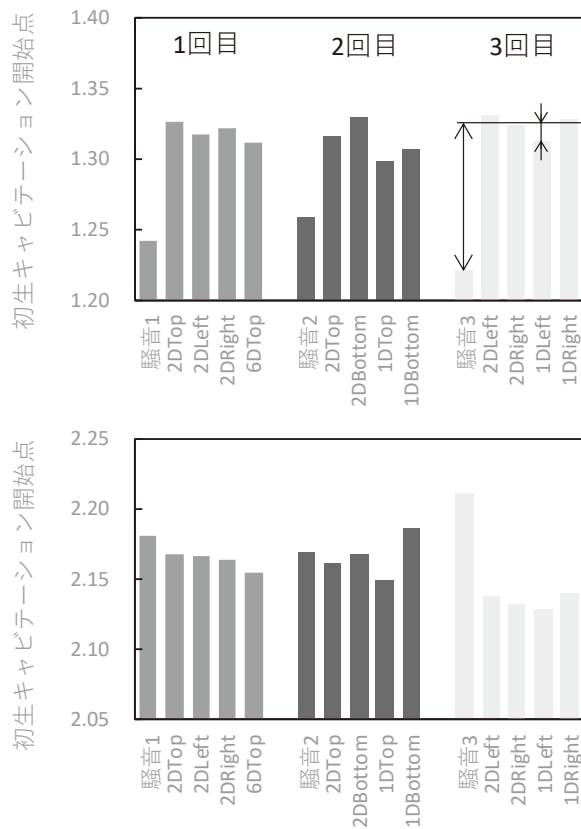


図 16 各振動測定位置における

初生キャビテーション開始点の比較

(上:30deg 下: 45deg)

各振動測定位置において得られた振動波形から周波数積分平均値を算出し、初生キャビテーション開始点を求めた(図 16)。実験は 3 回行い、それぞれ各 4 か所ずつ振動を測定した。測定位置は、比較のために一部重複させた。

振動測定位置による初生キャビテーション開始点の差は、各実験において最大でも 30deg で 0.031、45deg で 0.036 となっている。この差は騒音と振動の差に比べて小さいため、どこで測定しても評価結果にはあまり影響がなく、振動測定位置による差を考慮する必要はないといえる。

4. まとめ

評価パラメータと最適な振動測定位置について実験により検証した結果、以下のことがわかった。

- (1) 従来の騒音・振動の表示値を用いた評価はバラツキが大きい
- (2) 従来の接線を用いる方法よりも、縦軸を正規化し閾値を用いる方法の方が評価しやすい
- (3) 騒音・振動の周波数積分平均値を用いて評価すると、初生キャビテーション開始点の検出誤差が従来法に比べて同等以下に低減する
- (4) 振動測定位置による初生キャビテーション開始点の検出精度への影響は小さい
- (5) 騒音・振動の瞬時最大値は、感度は良いがバラツキが大きく評価に用いるのは難しい

これらの結果をもとに、配管径等を変更しても同様の評価が可能かどうか、実験回数を増やして検証していく必要がある。また、実験と解析を組み合わせるどのように評価するのがよいか、評価手順を検討していく予定である。

文献

- 1) 水山成郎, 村瀬道雄. “配管外部に取り付けた加速度センサーによるキャビテーション評価法の検討”. INSS JOURNAL Vol.10. 2003, p. 116-124.
- 2) 水山成郎, 村瀬道雄, 八木良憲. “配管外部に取り付けた加速度センサーおよび AE センサーによるキャビテーション検知手法の検討”. INSS JOURNAL Vol.11. 2004, p. 129-136.
- 3) 水山成郎, 村瀬道雄, 藤井有蔵, 八木良憲. “配管外部に取り付けた加速度センサーによるキャビテーション検知”. 日本機械学会論文集(C 編)74 巻 743 号(2008-7). 2008, p. 1681-1687.
- 4) 酒井一昭. “キャビテーション現象の簡易的測定法の研究開発”. 平成 21 年度 滋賀県東北部工業技術センター 研究報告書. 滋賀県東北部工業技術センター, 2010, p. 42-43.
- 5) 酒井一昭. “キャビテーション現象の簡易的測定法の研究開発(第 2 報)”. 平成 22 年度 滋賀県東北部工業技術センター 研究報告書. 滋賀県東北部工業技術センター, 2011, p. 44-45.
- 6) 木村雄吉, 田中隆治, 小川和彦, 藤本香代. “バタフライ弁の流体力学的特性 -キャビテーション特性とその予測-”. 日本船舶機関学会誌 第 30 巻 第 6 号. 1995, p. 448-452.
- 7) 谷清人, 平田泰茂, 大場利三郎. “バタフライ弁まわりの壊食性渦キャビテーションによる振動およびノイズの挙動”. ターボ機械 第 22 巻 第 8 号. 1994, p. 479-484.
- 8) 大場利三郎, 祖山均, 谷清人, 武田渉, 樋口二郎, 平田泰茂. “偏心形バタフライ弁まわりのキャビテーション振動の挙動”. ターボ機械 第 24 巻 第 4 号. 1996, p. 193-199.
- 9) 水山成郎, 村瀬道雄. “加速度センサーとマイクロフォンによるオリフィスの配管外部からのキャビテーション検知”. INSS JOURNAL Vol.13. 2006, p. 115-127.

マイクロ波加熱による銀ナノ粒子の合成および 高分散担持法に関する研究

金属材料係 三浦 拓巳

Investigation of Synthesis of Silver Nanoparticles by Microwave Heating and Nanoparticle - Supporting Method.

Miura Takumi

水素化ホウ素ナトリウムを還元剤とした液相還元法による銀イオンの還元による銀ナノ粒子の合成に関して、銀濃度、還元剤添加量の影響および銀ナノ粒子の保護剤について検討した。その結果、保護剤を添加しない場合、銀濃度および還元剤の過剰な添加によって銀ナノ粒子の凝集が促進されることがわかった。また、保護剤として PVA 添加することによって、銀ナノ粒子の安定性が向上することがわかった。

1. はじめに

金や銀などは 100nm 以下にナノ粒子化することによってバルクとは異なる特性を示し、低温での焼結性向上による導電性ペースト¹⁾、可視光吸収による耐候性に優れた色材²⁾などの工業材料への応用が進められている。金は従来触媒活性に乏しいと考えられてきたが、直径 10nm 以下のナノ粒子として金属氧化物等の担体上に担持することによって、低温での CO 酸化反応等に対して高い触媒活性を示すことがわかってきた³⁾。

一方、銀はエチレンからエチレンオキシドの気相合成用の触媒として従来用いられてきたが⁴⁾、近年、トルエン、2-プロパノール混合溶媒中でのアルケンへのエポキシド脱酸素反応⁵⁾、水溶媒系でのニトリルからアミドへの選択水和反応⁶⁾、水溶媒系でのフェニルシランからシラノールへの水性酸化反応⁷⁾など種々の液相有機合成反応に対して触媒活性を示すことがわかってきた。

近年、貴金属系ナノ粒子の合成方法として、液相でのマイクロ波加熱を利用した研究が進ん

でいる^{8) 9)}。図 1 に加熱方式の違いによるナノ粒子合成の比較を示す。従来のヒーター等による外部加熱による加熱方法では、加熱時に温度ムラが生じやすく、不均一な核生成・成長が進行するため、粒子径分布がブロードとなりやすい。しかし、マイクロ波加熱は溶液を選択的かつ迅速的に加熱できるため、粒子径の制御をしやすい。しかし、先に示した銀を用いた触媒反応は粒子径だけでなく、担持する担体の種類も重要となってくる。

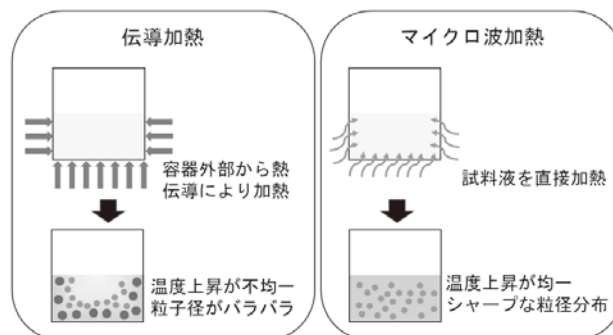


図1 加熱方式によるナノ粒子合成の比較
そこで本研究では、銀触媒の調製法として液相中で均一な微細な銀ナノ粒子を合成し、種々の金属氧化物上に銀ナノ粒子を高分散に担持する方法について検討する。

今年度は、硝酸銀水溶液に水素化ホウ素ナトリウム水溶液を加え、銀イオンを還元することによって銀ナノ粒子を合成し、合成時における銀濃度、還元剤添加量の影響が銀ナノ粒子に及ぼす影響について検討した。また、液相では銀ナノ粒子が液中で凝集しやすいため、銀ナノ粒子の凝集を防ぐ保護剤についても検討した。

2. 実験

2. 1 銀ナノ粒子の合成

硝酸銀水溶液は硝酸銀を蒸留水に溶解し、作製された。保護剤を加える場合は、硝酸銀水溶液中にあらかじめ保護剤を溶解した。保護剤は有機高分子であるポリビニルピロリドン(PVP)、部分けん化ポリビニルアルコール(PVA)、界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(NaDS)を用いた。水素化ホウ素ナトリウム水溶液は水素化ホウ素ナトリウムを蒸留水に溶解し、作製された。硝酸銀水溶液を 500ppm の回転速度で攪拌しながら水素化ホウ素ナトリウム水溶液を加え、室温で 5 分間攪拌しながら混合した。攪拌終了後、試料溶液をガラス製のサンプル管で密閉後、冷蔵中(約 8℃)で保管し、静置による銀ナノ粒子の変化を確認した。

2. 2 評価

銀はナノ粒子化すると、紫外可視光領域の光の吸収によるプラズモン共鳴を示す。したがって、銀ナノ粒子の存在は紫外可視光領域における吸収スペクトルによって確認することができる。また、粒子径によって吸収極大波長が変化することが知られている¹⁰⁾。

試料溶液の吸収スペクトルは分光光度計(株島津製作所、UV-1850)を用いて波長 300nm から 800nm の範囲で測定を行った。吸収スペクトルの吸収ピークにおける吸光度およびその波長を、最大吸光度および吸収極大波長とした。なお、吸収スペクトルの測定の際、銀濃度が 0.1mM となるように蒸留水を用いて試料溶液を希釈した。

試料溶液中に存在する沈殿物等の形態観察および成分分析は分析走査型電子顕微鏡(日本電子株、IT-500LA)を用いて行った。

3. 結果および考察

3. 1 銀濃度および還元剤添加量の影響

還元剤水溶液添加後の銀濃度が 0.1mM から 5.0mM となるように硝酸銀水溶液を調製し、銀に対して 2 倍モル量から 50 倍モル量の水素化ホウ素ナトリウム水溶液を加えて銀イオンに還元し、分光光度計による紫外可視吸収スペクトルを測定した。

図 2 に銀濃度および還元剤添加量の異なる試料溶液の吸収スペクトルについて、銀濃度に対する(a)最大吸光度および(b)吸収極大波長の関係を示す。

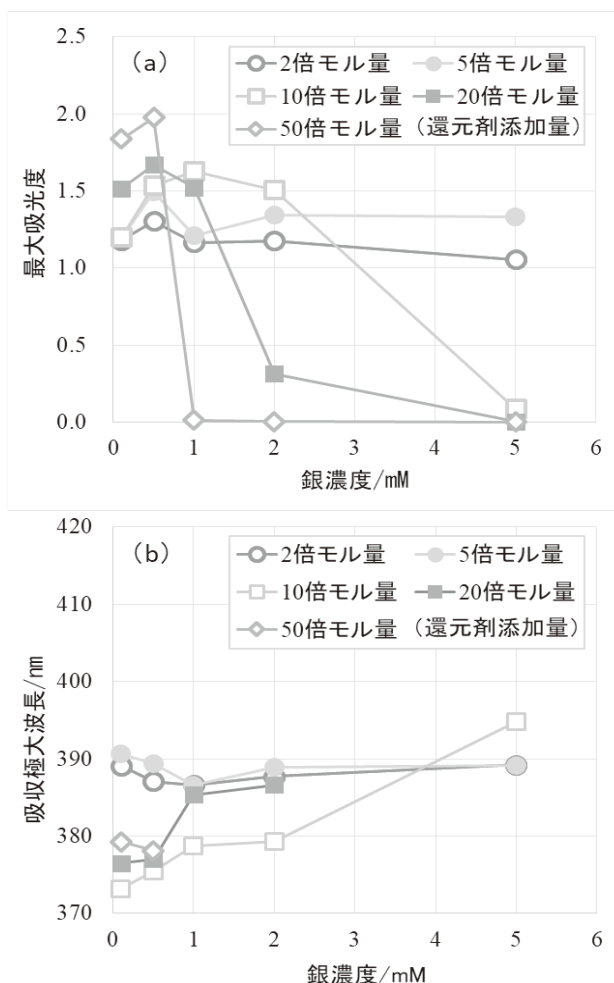


図 2 銀濃度および還元剤添加量の異なる試料の吸収スペクトルの銀濃度に対する(a)最大吸光度および(b)吸収極大波長の変化

還元剤添加量が 2 倍モル量および 5 倍モル量では、0.1mM から 5.0mM の銀濃度範囲において最大吸光度および吸収極大波長はほぼ一定であった。また、溶液は銀ナノ粒子に由来する黄色の発色を示した。しかし、還元剤添加量が 10 倍モル量以上になると、銀濃度が高くなると最大吸光度の低下が確認された。また、吸収極大波長は銀濃度に比例して長波長側にシフトしていることから、銀ナノ粒子の粒子径も変化していると考えられる。また、吸光度の低い試料溶液は銀ナノ粒子に由来する黄色の発色は目視から確認できず、黒色の凝集物が確認された。

図 3 に調製時に生じた凝集物の二次電子像および EDS スペクトル結果を示す。二次電子像から、凝集物は微細な粒子からなっており、その組成は EDS スペクトルから銀に由来するピークが確認された。したがって、凝集物は銀ナノ粒子の凝集によるものと考えられる。

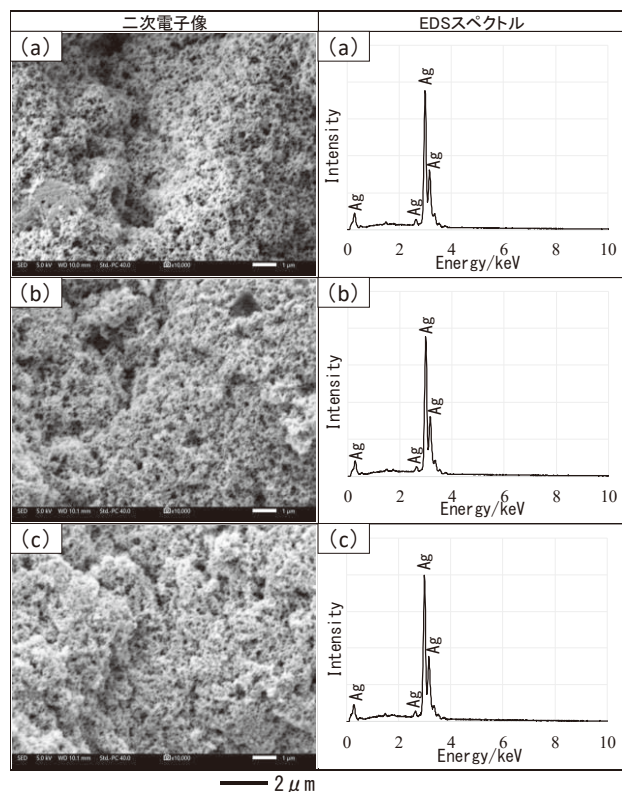


図 3 凝集物の二次電子像(1 万倍)および EDS スペクトル

- (a) 銀濃度 1mM 還元剤添加量 50 倍
- (b) 銀濃度 2mM 還元剤添加量 50 倍
- (c) 銀濃度 5mM 還元剤添加量 20 倍

3. 2 静置による変化

還元剤添加量が 5 倍モル量の試料溶液を冷蔵中で保存し、静置による紫外可視吸収スペクトルの変化を確認した。

図 4 に還元剤添加量が 5 倍モル量に対して銀濃度の異なる試料溶液の紫外可視吸収スペクトルについて、静置時間に対する (a) 最大吸光度および (b) 吸収極大波長の変化を示す。銀濃度が 0.1mM の時、72 時間静置しても最大吸光度および吸収極大波長は変化しなかった。溶液は 72 時間後も黄色に発色していたことから、銀ナノ粒子は溶液中に粒子径も変化せず、安定して存在していると考えられる。一方、銀濃度が 0.5mM 以上では、最大吸光度は速やかに低下し、黄色の発色も薄くなった。また、静置 24

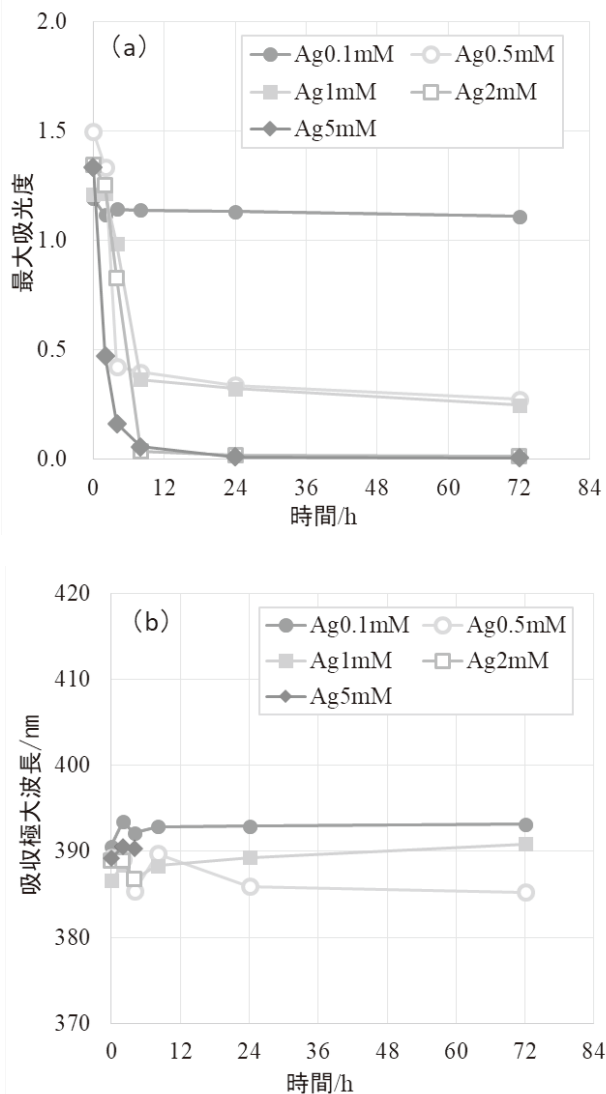


図 4 銀濃度の異なる試料の吸収スペクトルの (a) 最大吸光度および (b) 吸収極大波長の静置による経時変化

図5に試料溶液の静置により生じた沈殿物の二次電子像およびEDSスペクトル結果を示す。二次電子像から、沈殿物は微細な粒子からなっており、その組成はEDSスペクトルから銀に由来するピークが確認されたことから、静置により銀ナノ粒子が凝集し、沈殿したと考えられる。

銀のゼータ電位は弱酸性領域からアルカリ領域において負の電位を示し、生成した銀ナノ粒子は静電的な反発によって安定化することができる¹¹⁾。しかし、銀濃度もしくは還元剤添加量が多くなると、溶液中にイオンとなるナトリウムイオン等の量が多くなり静電的な反発が弱まり、凝集しやすくなったと考えられる。

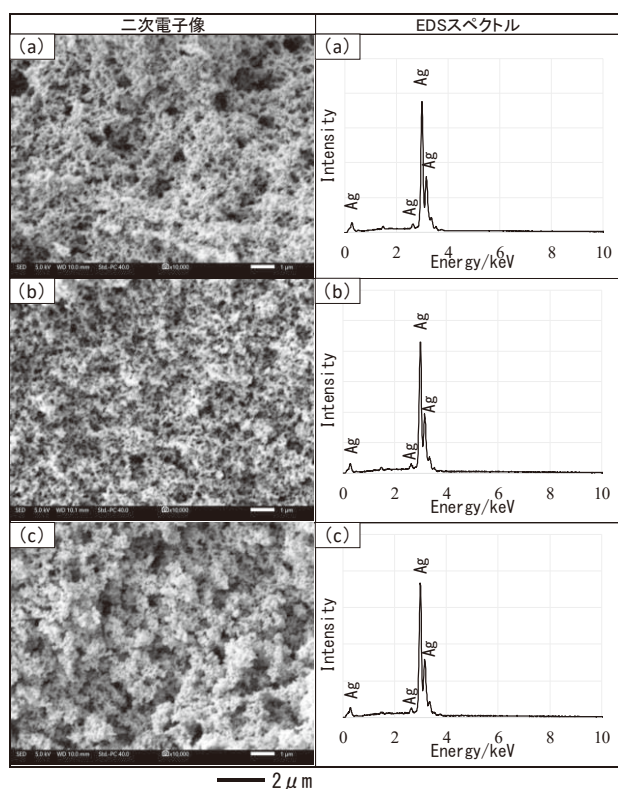


図5 24時間の静置により生じた沈殿物の二次電子像(1万倍)およびEDSスペクトル
(a) 銀濃度 1mM 還元剤添加量 5 倍
(b) 銀濃度 2mM 還元剤添加量 5 倍
(c) 銀濃度 5mM 還元剤添加量 5 倍

3. 3 保護剤による安定化

硝酸銀水溶液中にあらかじめ有機系保護剤を加え、水素化ホウ素ナトリウム水溶液によって銀イオンを還元後、冷蔵中での静置による溶液

の紫外可視吸収スペクトルの変化を確認した。なお、保護剤は銀に対して重量比で加えた。

図6に銀濃度 1mM、還元剤添加量 5 倍モル量の条件下でPVP 添加量の異なる試料溶液の吸収スペクトルについて、静置時間に対する(a)最大吸光度および(b)吸収極大波長の変化を示す。攪拌終了直後(0 時間)から静置 2 時間の間での最大吸光度の増加は、静置中に銀イオンの還元が進んでいると考えられる。静置 2 時間の間で溶液の発色が濃くなることが目視からも確認された。しかし、静置 2 時間から 24 時間までの間に最大吸光度の低下が確認された。また、吸収スペクトルは静置時間とともにブロードに変化し、吸収極大波長も短波長側へシフトしていることから、静置中に粒子径が変化していると考えられる。

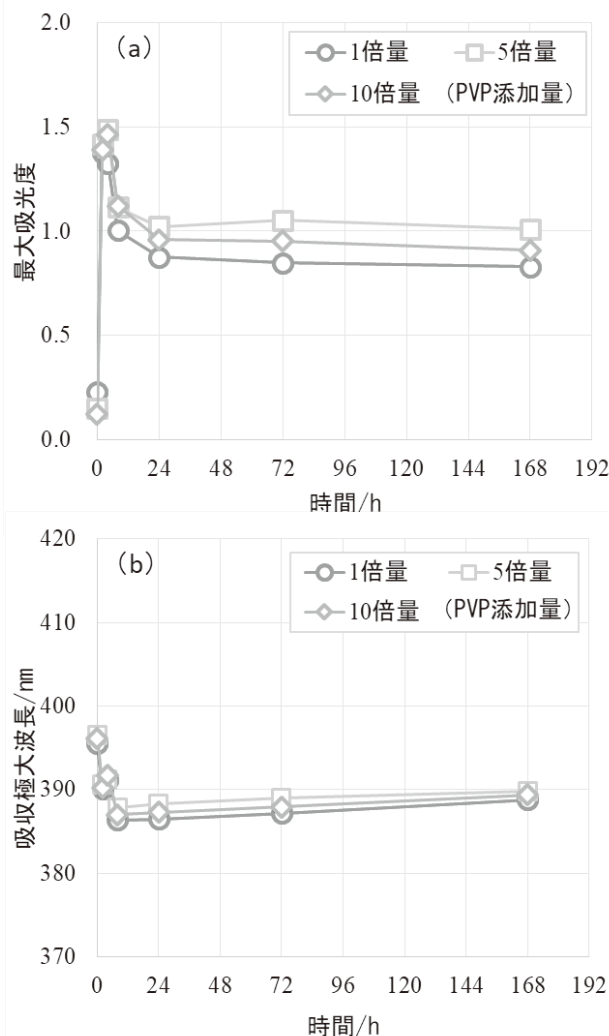


図6 PVP 添加量の異なる試料の吸収スペクトルの(a)最大吸光度および(b)吸収極大波長の静置による経時変化

図7に銀濃度 1mM、還元剤添加量 5 倍モル量の条件下で PVA 添加量の異なる試料溶液の吸収スペクトルについて、静置時間に対する (a) 最大吸光度および (b) 吸収極大波長の変化を示す。攪拌終了直後から静置 2 時間の間で最大吸光度の増加が PVA の場合でも同様に確認された。静置 2 時間以降の最大吸光度および吸収極大波長は PVA の添加量によらず、168 時間の静置でもほぼ一定であることから、銀ナノ粒子が安定して存在していると考えられる。

図8に銀濃度 1mM、還元剤添加量 5 倍モル量の

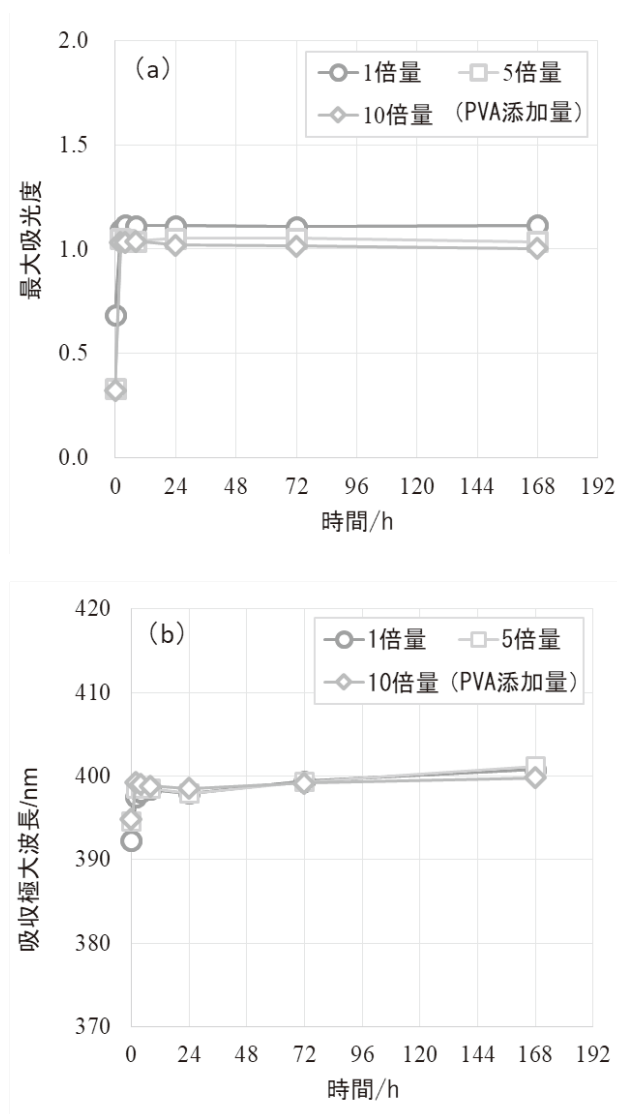


図7 PVA 添加量の異なる試料の吸収スペクトルの (a) 最大吸光度および (b) 吸収極大波長の静置による経時変化

条件下で NaDS 添加量の異なる試料溶液の吸収スペクトルについて、静置時間に対する (a) 最大吸光度および (b) 吸収極大波長の変化を示す。NaDS の場合、攪拌終了直後の溶液は濃く発色した。しかし、NaDS の添加量が 1 倍量の時、最大吸光度は 8 時間以内に低下し、目視からも発色が薄くなることが確認された。NaDS を 10 倍量添加量しても、最大吸光度は時間とともに低下が確認された。また、溶液の発色の変化が目視でも確認されたことから、銀ナノ粒子の粒子形状等が変化していると考えられる。

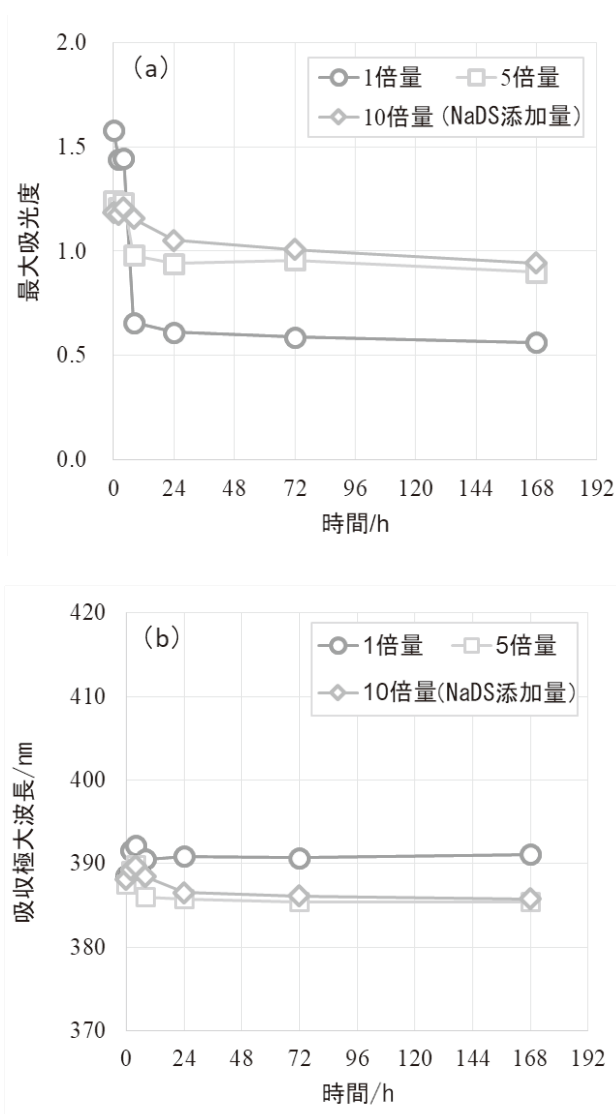


図8 NaDS 添加量の異なる試料の吸収スペクトルの (a) 最大吸光度および (b) 吸収極大波長の静置による経時変化

4. まとめ

水素化ホウ素ナトリウムを還元剤とした硝酸銀水溶液の還元による銀ナノ粒子の合成に関して、銀濃度、還元剤添加量の影響および銀ナノ粒子の保護剤について検討した。その結果、以下のことがわかった。

①銀濃度および還元剤添加量の影響

- ・還元剤を銀に対して、10 倍モル量以上加えると短時間で凝集した。
- ・還元剤添加量を 5 倍モル量とした時、銀濃度が 0.1mM では、3 日の静置でも安定していた。
- ・銀濃度が 0.5mM 以上では、8 時間以内に凝集した。

②保護剤の影響

- ・保護剤として有機高分子（PVP、PVA）および界面活性剤（NaDS）を検討した。
- ・PVP、NaDS を添加しても静置とともに最大吸光度が低下し、目視による発色の変化が確認された。
- ・PVA を添加すると 1 週間静置しても最大吸光度および吸収極大波長はほぼ一定で、目視からも発色の変化が確認されなかった。

この結果をもとに、マイクロ波加熱を用いた銀ナノ粒子の合成条件について次年度検証していく予定である。

付記

本研究での用いた電子顕微鏡観察には公益財団法人 JKA2019 年度補助物件である分析走査型電子顕微鏡（競輪 2019M-074）を利用した。

文献

- 1) 中川昌美. 日本接着学会誌, Vol.44, No.11, 2008, p. 432-437
- 2) 小林敏勝. 表面化学, Vol.26, No.2, 2005, p. 107-111
- 3) 竹歳絢子, 春田正毅. 分析化学, Vol.63, No.12, 2014, p. 959-964
- 4) 菊地英一, 射水雄三, 瀬川幸一, 多田旭男, 服部英. 新しい触媒化学. 第2版, 三共出版, 2008, 80p.
- 5) T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem.*, 2010, Vol.122, p. 5677-5680
- 6) T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Mori, S. Arita, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem Commun.*, 2009, p. 3258-3260
- 7) T. Mitsudome, S. Arita, H. Mori, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, Vol.47, p. 7938-7940
- 8) K. Kunii, Y. Wada, *The Chemical Times*, 2013, Vol.230, No.4, p. 7-11
- 9) K. J. Sreeram, M. Nidhin, B. U. Nair, *Angew. Bull. Mater. Sci.*, 2008, Vol.31, No.7, p. 937-942
- 10) D. Paramelle, A. Sadvoy, S. Gorelik, P. Free, J. Hobley, D. G. Fernig, *Analyst*, 2014, Vol.139, p. 4855-4861
- 11) 友成雅則, 井田清信. 表面技術, Vol.59, No.11, 2008, p. 724-728

ICT 技術を用いた鋳造技術の高度化・高効率化技術の開発

金属材料係 安田 吉伸 三浦 拓巳 酒井 一昭 深尾 典久
機械システム係 間瀬 慧 水谷 直弘 藤井 利徳 井上 栄一

Advancement and high efficiency technology for casting by ICT technology.

Yasuda Yoshinobu, Mase Satoshi, Miura Takumi, Mizutani Naohiro, Sakai Kazuaki, Fujii Toshinori,
Inoue Eiichi, Fukao Norihisa

鋳造技術は古くから活用されているものづくりの基礎的な加工法である。しかしながら、鋳造の多くの工程において未だに職人の経験と勘、いわゆる「暗黙知」の部分が多い。この「暗黙知」をデータ化し「形式知」とすることができれば鋳造技術の高度化・高効率化につなげることができる。そこで、本研究ではセンシング技術やデータベースなどの ICT 技術や、コンピュータシミュレーション技術を用いて職人の技能の見える化を行い、鋳造技術の高度化・高効率化技術を確立することを目的とした。

1. はじめに

鋳造技術はものづくりの基本的な工程であり、また、滋賀県の地場産業であるバルブのような中空形状等の複雑形状な形状を作製することができる優れた加工方法である。一方で鋳造技術は、多くの工程において職人の経験と勘、いわゆる「暗黙知」の部分が多い技術である。本研究ではセンシング技術やデータベース等の ICT 技術を用いて「暗黙知」をデータ化・解析することで「形式知」とし、職人の技能の見える化を図ることを目的とした。本年度は、鋳造品の品質に大きく影響する溶湯の温度を測定する注湯温度測定用センサおよび注湯量を重量変化から測定する重量センサの試作を行った。

また、鋳造シミュレーションを用いた「鋳造工程の見える化」についても検討を行った。滋賀県東北部工業技術センターでは、滋賀バルブ協同組合、関西大学との産学官共同研究により硫化物を添加した銅合金「ビワライト」を開発し、JIS に CAC411 として登録された^{1~4)}。従来

の銅合金鋳物である CAC406 と比較して CAC411 の凝固特性が異なることが考えられる。また、CAC411 は新しい銅合金であるため、CAC411 に適したシミュレーション技術が無い。そこで本研究では、CAC411 のシミュレーション技術を確立することも目的とした。本年度は CAC411 のシミュレーションに必要な凝固温度の模擬方法および凝固解析による欠陥位置予測に必要なパラメータの選定について検討した。

2. 実験方法

2. 1 鋳造実験

2. 1. 1 CAC403 を用いた強度に寄与する因子の検討

銅合金鋳物 CAC403 を用いて、注湯温度や脱酸材の量、脱酸までの時間を変えながら鋳造を行い、引張強度および伸びに及ぼす影響について調査を行った。評価には、JIS 4 号引張試験片が 2 本採取できる型を用いた。砂型はフラン系自硬性樹脂を混練した鋳物砂で作製した。

図1に鑄造した試料を示す。溶解用の材料にはCAC403のインゴットを用いた。インゴットの主な成分は表1のとおりである。

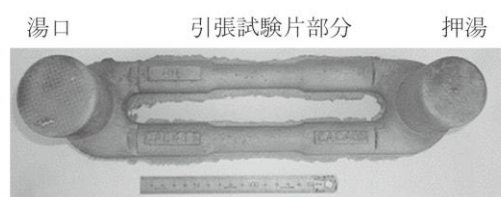


図1 JIS 4号引張試験片鑄造品

表1 CAC403の化学成分

(wt%)						
Cu	Sn	Zn	Pb	Ni	Fe	P
88.5	8.9	2.5	0.02	0.01	0.02	0.005

インゴットの溶解には高周波溶解炉（IMC-ASH203、アイメックス）を使用した。るつぼには黒鉛るつぼを用いた。成分調整には亜鉛板を脱酸には15%P-Cuを用いた。溶湯の被覆には木炭を使用した。鑄造した試料の押湯と湯口を切断した後に、旋盤で引張試験片に加工した。引張試験には、万能試験機(AG-250kNX、島津製作所)を使用した。分析用試料には金型に鑄込み急冷して作製した鑄塊を用いた。成分分析には電解分析法（ANA2-4、東京光電）、ICP 発光分析装置（ICPS-8100、島津製作所）および固体発光分析装置（PDA-7000、島津製作所）を用いた。金属組織試験用の試料は引張試験片のつかみ部を切断して採取した。表面を鏡面に研磨し、過硫酸アンモニウム水溶液を用いてエッチングを行い、金属顕微鏡（MODEL EPIPHOT200、ニコン）を用いて観察を行った。

2. 1. 2 注湯温度測定用センサおよび注湯重量測定用センサの製作

注湯温度は製品の品質に大きく影響する。そのため型ごとに注湯温度を測定することができれば、製品の品質向上や不良率の改善に寄与できると考えられる。しかしなが注湯作業は機械化されていない場合が多く、型ごとに測定す

ることが困難である。その原因として、温度センサが取鍋についておらず連続的に測定できないため、測定ごとに測定作業が発生することが考えられる。そこで本研究では、取鍋に設置でき、連続的に溶湯温度を測定できる注湯温度測定用センサの試作を行った。測温にはB型熱電対を用いた。取鍋は高温の溶湯を受けるため、大きな熱衝撃がかかることが予想される。従来から用いられているセラミックス系の保護管では熱衝撃に弱いため、使用することができない。そこで本研究ではMo-ZrO₂系サーメットであるサーモアロイを保護管（日本サーモテック社）に使用した⁵⁾。一方でサーモアロイは酸化環境で劣化する。そのため、取鍋の予熱後に注湯温度測定用センサを取り付けられるように取付治具を作製した。図2に試作した注湯温度測定用センサの外観を示す。

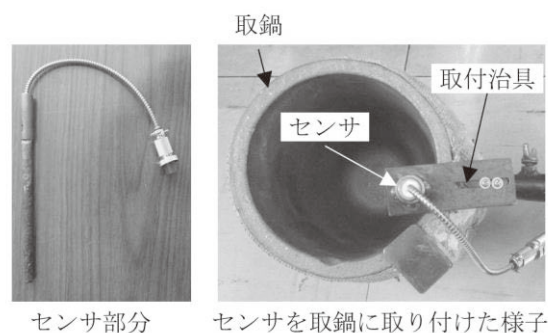


図2 注湯温度測定用センサ

注湯量をデータ化するため、型の下に設置した重量センサで注湯作業中の型の重量変化を計測した。重量センサは図3に示すように市販の重量計(KIYOYO Digital Scale SF-890)の重量測定部と表示部の間に端子台を接続し、重量情報を電圧信号として外部に出力できるように改造して作製された。作製した重量センサを万能試験機で圧縮試験を行い、荷重と電圧信号の関係を調査した。重量計を試験機のテーブル上に置き、上部から圧縮用治具を速度1 mm/minで降下させて重量計に負荷をかけ、変位と荷重を測定すると同時に、データロガー(GL200、グラフテック)を用いて重量計からの出力信号をサンプリング周波数:5Hzで計測した。

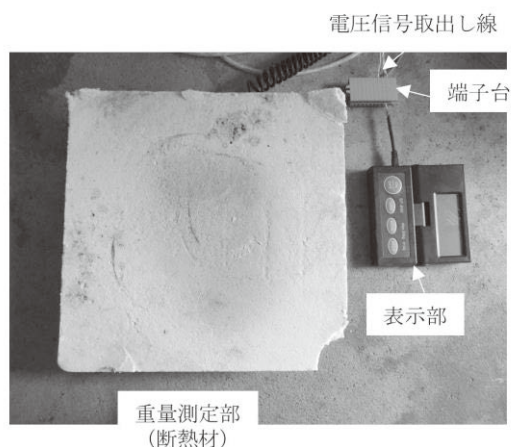


図3 重量センサの外観

注湯温度測定用センサおよび重量センサの動作確認を行うためCAC411を用いて鑄造実験を行った。鑄型には黒鉛るつぽを用いた。高周波溶解炉でCAC411のインゴットを3.5 kg溶解し、1250℃まで加熱した後に取鍋に出湯した。取鍋は出湯前にプロパンガスバーナを用いて赤熱するまで予熱した。出湯直前に注湯温度測定用センサを取鍋に取り付けた。出湯直後の取鍋内の溶湯温度は、浸漬型熱電対（TM-ZERO，ナカヤマ）でも測定した。鑄型に用いた黒鉛るつぽ内の温度測定にはK型熱電対の素線を用いた。測定した温度および重量変化の記録にはデータロガー（GL-840，グラフテック）を使用した。

2.2 CAC411 に対するシミュレーション技術の開発

2.2.1 凝固温度の決定

材料物性値計算ソフトウェア・データベースJMatPro(Sente Software)⁶⁾を用いてCAC411の熱物性値を算出した。鑄造実験およびシミュレーションに用いたCAC411の化学成分を表2に示す。JMatProではCu合金中のSを考慮した計算はできないため、シミュレーションではSを0 wt%とした。

表2 CAC411の化学成分

	(wt%)					
	Cu	Sn	Zn	Pb	P	S
鑄造実験	93.5	3.2	2.5	0	0.06	0.5
シミュレーション	93.5	4.0	2.5	0	0.05	0

昨年度測定したCAC411の冷却曲線から求めた凝固開始および終了温度はそれぞれ1043℃、974℃であったのに対し、JMatProを用いて算出した凝固開始および凝固終了温度はそれぞれ1045℃、907℃と、凝固終了温度に約70℃の大きな差があった⁷⁾。Sは凝固初期では液相中に溶解しているが、凝固が進み溶湯中のS濃度が上昇すると硫化物として晶出する。そのため、凝固終了温度近傍でSの影響が大きくなると考えられる。しかしながらJMatProではCu合金中のSを考慮した計算はできない。本年度はSによる凝固温度の上昇を模擬するためCut off値を変化させて熱物性値を計算した。Cut off値は、この数値より少ない割合の液体であれば凝固が終了したと見なす、パラメータである。

2.2.2 凝固シミュレーションによる欠陥予測位置に及ぼすシミュレーションパラメータの関係

本年度は、昨年度鑄造した図4に示すカイツブリの文鎮用鑄型の押湯部分(図中一点鎖線部分)に発生した引け巣形状を模擬できるシミュレーション条件を検討した。

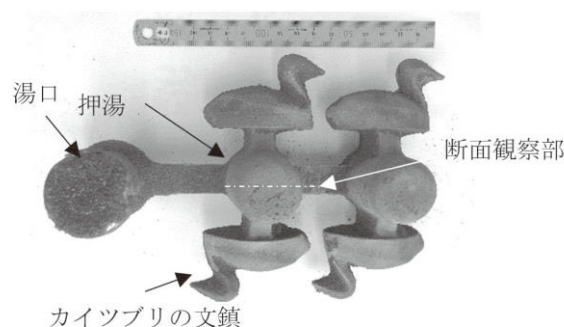


図4 カイツブリ文鎮の鑄物の外観

鑄造シミュレーションソフトにはJSCAST（クオリカ）を用いた。凝固温度等の熱物性値については、前項で計算したCut off値0.3の場合の値を用いた。欠陥発生位置予測シミュレーションでは凝固指数および欠陥予想固相率を変化させて解析を行い、引け巣形状を模擬できる条件を検討した。(1)式に温度と固相率の関

係を示す。凝固指数は(1)式において n で表される指数であり、 $n < 1$ の場合では液相線側で結晶化が進み、 $n > 1$ では固相線側で結晶化が進む。

$$T_i = T_s + (T_L - T_s) \cdot (1 - F_s)^n \quad (1)$$

T_i : 温度 (°C)

T_s : 固相線温度

T_L : 液相線温度

F_s : 固相率

n : 凝固指数

欠陥予想固相率は、この固相率に達したときに欠陥が発生すると予測する値である。

3. 結果および考察

3. 1. 1 CAC403 を用いた強度に寄与する因子の検討

図5に注湯温度と引張強度および伸びの関係を示す。図6に铸造品に残留したP濃度と引張強度および伸びの関係を示す。注湯温度と引張強度および伸びの間には弱い負の相関関係が見られた。また残留P濃度と引張強度および伸びの間にも弱い負の相関関係が見られた。したがって、本研究の場合では、注湯温度を下げることで、脱酸材として添加する15%P-Cu量を減少させることが、機械的性質の改善に効果があると考えられた。

図7に引張強度と伸びが規格値以上であった試料および規格値以下であった試料のマクロ組織

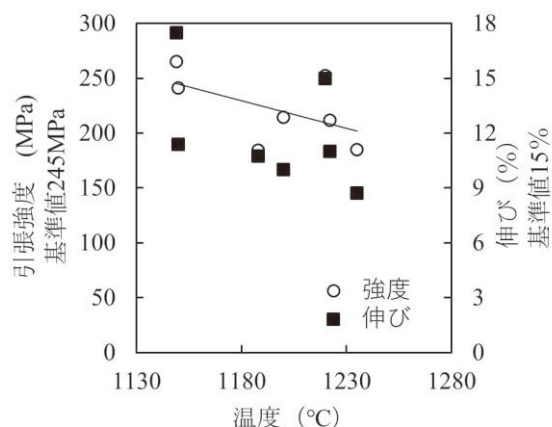


図5 注湯温度と引張強度および伸びとの関係

組織写真およびマイクロ組織写真を示す。規格値以上の強度と伸びが得られた試料のマクロ組織に対し、規格値以下の試料のマクロ組織は結晶粒が粗大であった。マイクロ組織では铸造欠陥が多く、溶湯のガス吸収量が多かったと考えられる⁸⁾。一般的にガス吸収は脱酸後に大気から溶湯にHが拡散して発生する。そのため、脱酸後は速やかに铸造することで改善すると考えられる。規格値以上の強度と伸びが得られた試料は、脱酸後速やかに注湯したいものであり、铸造欠陥の発生は大幅に抑制された。

以上の結果を基に、注湯作業の改善として、注湯温度を1200°Cから1150°Cに低下し、脱酸工程では铸物中に残留するP量が0.01%となるように15%P-Cuの添加量を削減し、また脱酸処理

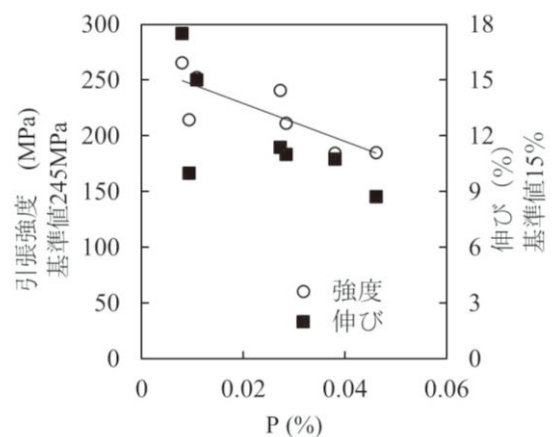


図6 铸物に残留したPと引張強度および伸びとの関係

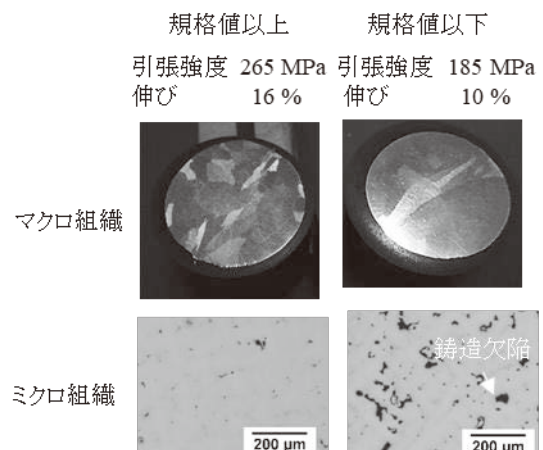


図7 铸造実験を行ったCAC403の金属組織写真

から注湯までの時間を短縮するように改善した。表3にその結果を示す。5回注湯した結果、4回基準を超えることができ、品質の改善に効果が見られた。

表3 CAC403の鑄造工程改善後の引張強度および伸び

	引張強度 (MPa)	伸び %
規格値	245	15
1回目	266	20
2回目	227	13
3回目	302	32
4回目	274	21
5回目	264	22

3. 1. 2 注湯温度測定用センサおよび注湯重量測定用センサの製作

図8に作製した重量センサの圧縮試験における測定時間と荷重および重量計出力電圧の関係を示す。それぞれのグラフに対し一次関数で近似すると、荷重および出力電圧ではそれぞれ(2)式および(3)式となった。

$$F = 0.3087t - 0.3513 \quad (2)$$

$$E = 0.0264t + 0.2018 \quad (3)$$

F; 荷重 (kg)

t: 時間 (s)

E: 出力電圧 (mV)

(2)式の傾きを(3)式の傾きで除算し、出力電圧の変化量に対する荷重の変化量を求めると式(4)で表せられる。

$$d_F = 11.69d_E \quad (4)$$

d_F : 荷重の変化量 (kg)

d_E : 重量計出力電圧の変化量 (mV)

図9に注湯温度測定用センサを用いて測定したCAC411の取鍋内温度および鑄型の重量変化を示す。鑄型を重量センサ上に設置した時の出力電圧を0 mVとして校正し、(4)式を用いて鑄

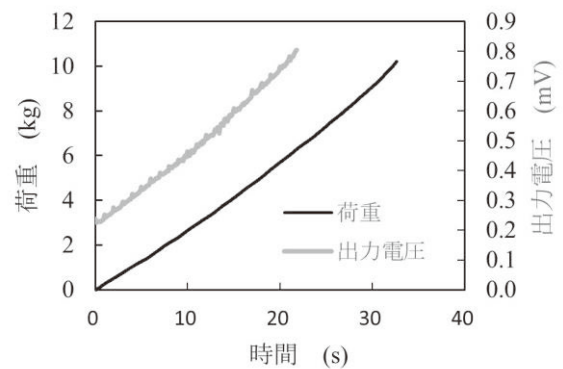


図8 重量センサの圧縮試験における測定時間に伴う荷重と出力電圧の変化

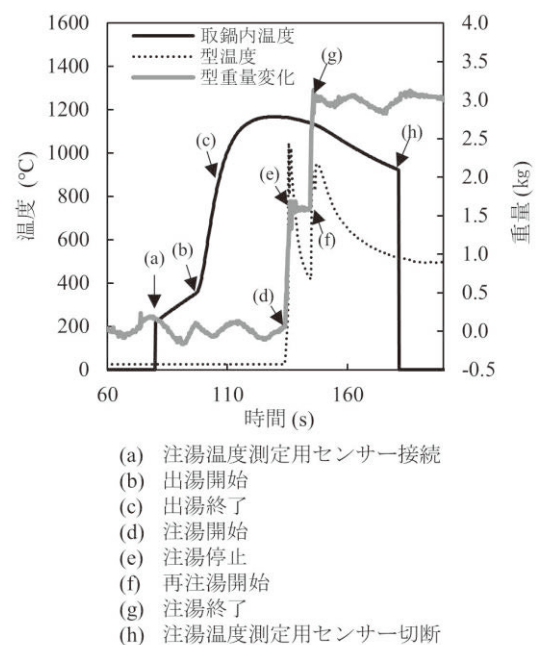


図9 注湯実験時の注湯温度測定用センサと重量センサの出力値の変化

込み重量を算出した。また本測定では半分程度黒鉛るつばに注湯した段階で一度中断し、再度注湯を行った。まず、注湯温度測定用センサでの測定結果に着目する。注湯温度測定用センサによる測定温度は1166℃であり、浸漬型熱電対での測定温度1165℃とほぼ同じ値であった。出湯作業時間は約8 sであったのに対し、注湯温度測定用センサの測定時間は30 sであった。一方、浸漬型熱電対での測定時間は4 sであった。注湯温度測定用センサで測温に時間がかかったのは、測温開始時の注湯温度測定用センサの

温度が 300℃程度と低かったこと、浸漬型熱電対の保護管に比べ注湯温度測定用センサの保護管であるサーモアロイの熱容量が大きいことが原因であると考えられる。

次に重量センサに着目する。重量変化のグラフより注湯動作の開始や中断、終了時点がグラフの変化点として表れた。この変化点はるつぼ内温度の変化点と相関があった。したがって重量センサで重量変化を感度良く測定できることが確認できた。一方で重量計の注湯前後の値に振幅 0.1kg、周期 2Hz で上下している。計測値に対して 3%程度の変動だが、より高精度の計測が必要な場合対策が必要になると考えられる。

3. 2 鋳造シミュレーション

3. 2. 1 凝固温度の測定

図 10 に Cut off 値を変更して算出した凝固終了温度を示す。Cut off 値が 0.3 の場合で凝固終

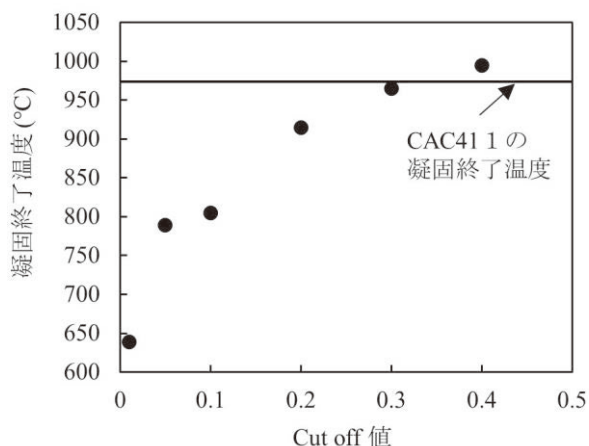


図10 CAC411を模擬した銅合金の熱物性シミュレーションにおけるCut off 値と凝固終了温度の関係

了温度が 965℃となり実験値に近い値となった。したがって、以降のシミュレーションは凝固終了温度 0.3 の値を採用することとした。

3. 2. 2 凝固シミュレーションによる欠陥予測位置に及ぼすシミュレーションパラメータの関係

図 11 に(1)式を用いて算出した凝固指数の異

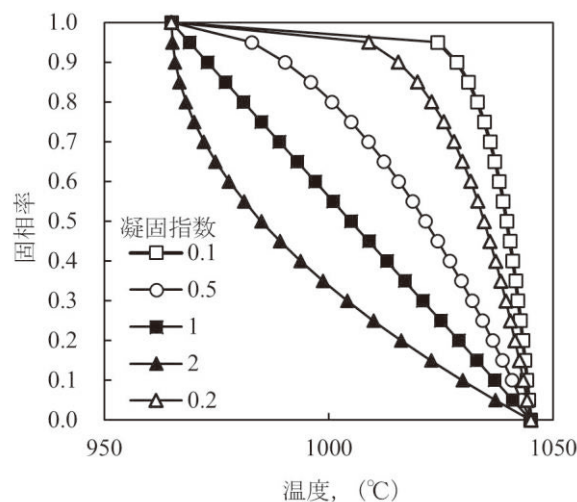


図11 凝固指数の違いによる温度-固相率曲線の変化

なる CAC411 の固相率曲線を示す。Ts は 1045℃、TL は 965℃とした。液相線温度凝固指数が 1 未満の場合では、高温領域で凝固が進み、凝固指数が 0.5 の場合では、1000℃で 8 割以上が固相となった。小林等の研究では、CAC411 と似た組成の銅合金において、1000℃でほとんどの溶湯の凝固が終了したとしている。そのため、CAC411 のシミュレーションには凝固指数を 1 未満とすることが適していると考えられた。図 12 にカイツブリの文鎮の鋳物の押湯部分での引け巣の形状を示す。中心から湯口側にかけてハの字型の引け巣が発生していた。

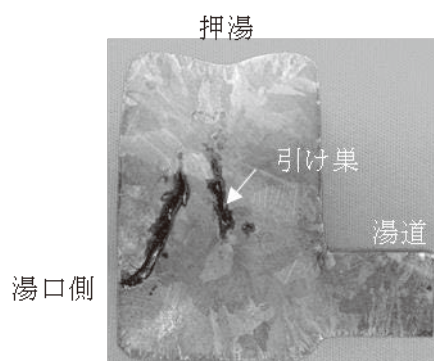


図12 カイツブリ鋳造品の押湯中央部の断面組織

図 13 に凝固指数を変えて凝固解析を行った引け巣発生位置予測解析の結果を示す。この図では欠陥予想固相率を 0.9 とし、 $G/\sqrt{R}$ を指標として表示した。G は温度勾配、R は冷却曲線を示しており、 $G/\sqrt{R}$ が小さく、鋳物内部で閉

ループを形成している箇所に铸造欠陥が発生しやすいと言われている⁹⁾。凝固指数が 0.1 および 0.2 の場合では、押湯部の中心に閉ループが発生しており、実際の引け巣と形状が異なった。凝固指数 0.5 の場合ではハの字型に閉ループが確認された。したがって凝固指数 0.5 の場合が図 12 の欠陥の形状を最も模擬できたと考えられる。

次に欠陥予想固相率を変えて表示させた引け巣発生予想値を図 14 に示す。本図から欠陥予想固相率が 0.9 の場合で図 11 の欠陥形状を最も模擬できたと考えられた。CAC411 は表皮形成型に近い凝固形態であるため、最終凝固部に引け巣が発生しやすい。そのため、欠陥予想固相率が 0.9 と高い値で模擬できたと考えられる。

4. まとめ

本年度は、CAC403 を用いて铸造条件と铸物の強度関係を調査するとともに、铸物の品質に影響する注湯温度および注湯量を計測するセンサの試作を行った。また CAC411 の铸造シミュレーションに必要なパラメータの決定を行った。

その結果、以下の知見が得られた。

- ①CAC403 の引張強度には铸込み温度及び残留 P 濃度が影響した。
- ②試作した注湯温度測定用センサを用いて铸込み直前の注湯温度を測定することができた。
- ③重量センサを用いて感度良く注湯量を測定することができた。
- ④CAC411 の引け巣発生位置予測には凝固指数が 0.5、欠陥予想固相率が 0.9 とすることが適していると考えられた。

付記

本研究に用いた、铸造シミュレーションシステム、簡易铸造システム、固体発光分析装置は経済産業省平成 29 年度地域新成長産業創出促

進事業費補助金により導入した装置です。

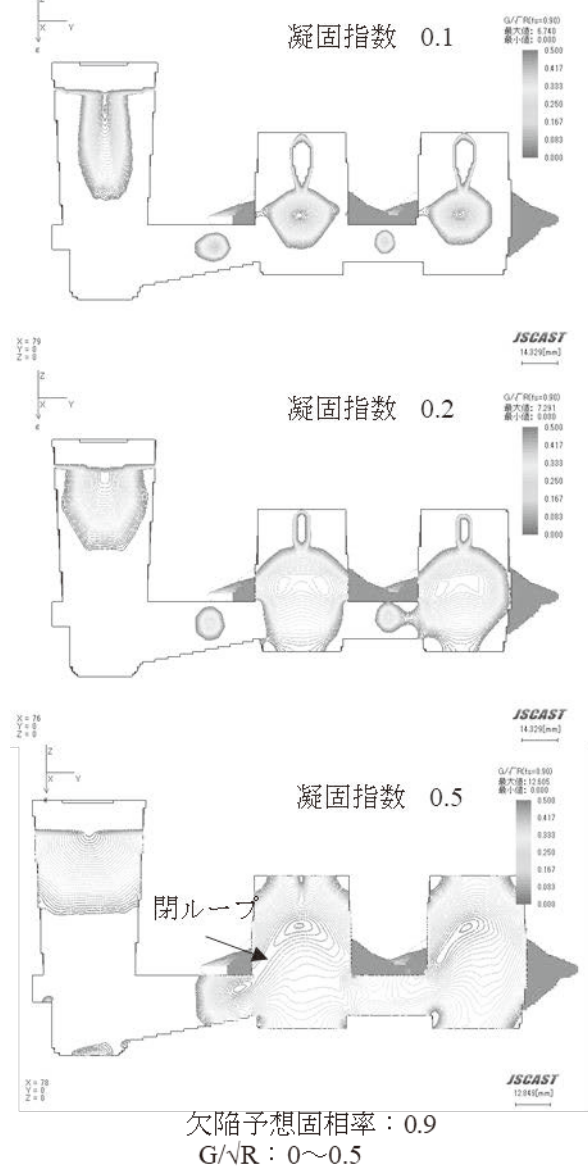


図13 凝固指数を変化させて解析した引け巣発生予測位置

文献

- 1) 小林武, 明石巖, 丸山徹, 阿部弘幸, 杉山崇, 若井寛明: 铸造工学 81, 2009, p650-660.
- 2) 阿部弘幸, 丸山徹, 野洲拓也, 松林良蔵, 小林武: 铸造工学 81, 2009, p661-666.
- 3) 丸山徹, 阿部弘幸, 松林正樹, 丸直樹, 明石隆史, 橘徹行, 小林武: 铸造工学 81, 2009, p667-673.
- 4) 日本工業規格 JIS H5120.
- 5) 倉田雄介, 里周平, 藤井達也, 廣瀬政憲, 小川俊文, 恵良秀則: 日本铸造工学会第 169 回全国講演大会講演概要集, 2017, p99
- 6) 木村秀弥: 铸造工学 86, 2014, p951-956.

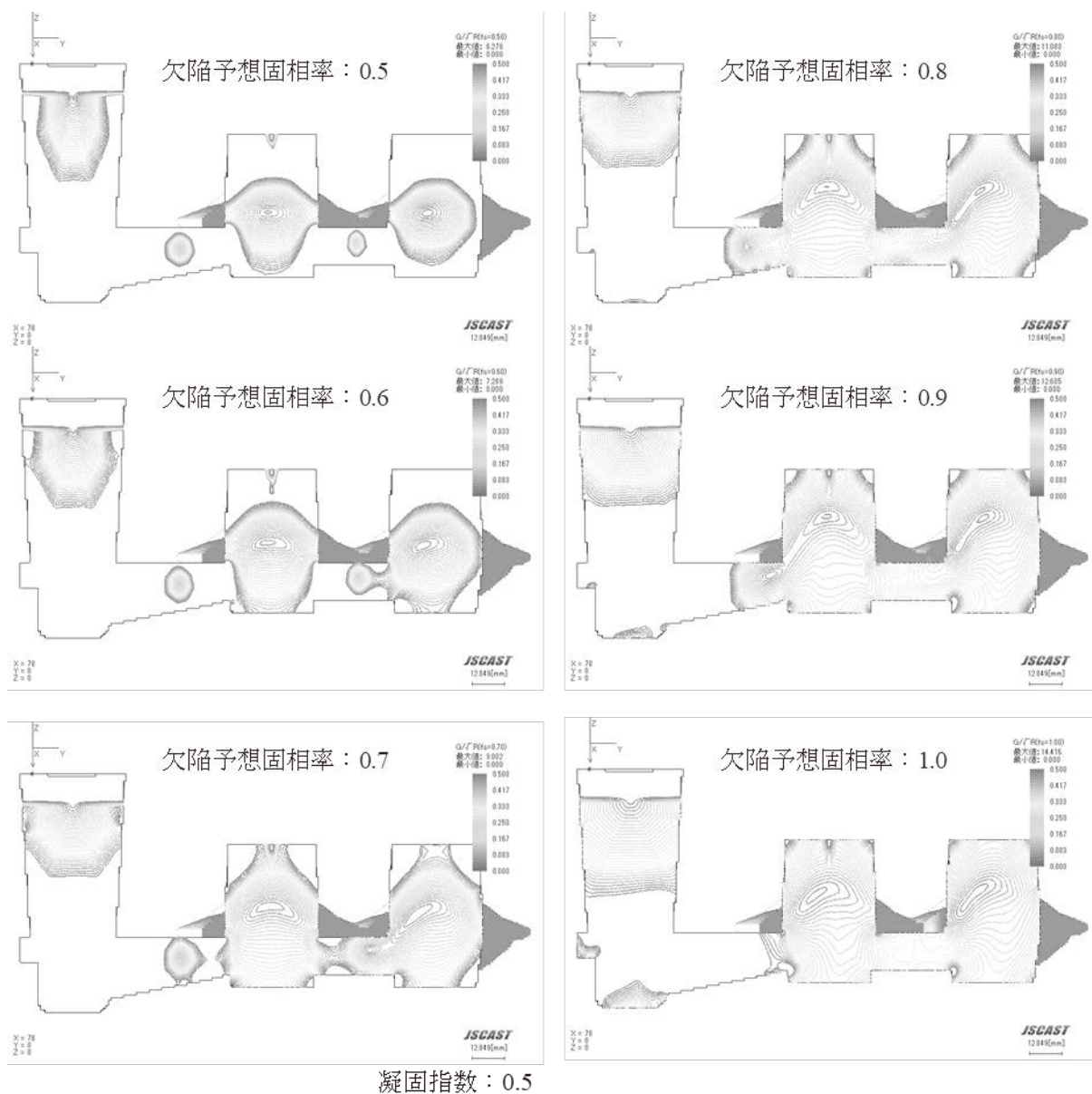


図14 欠陥予想固相率を変化させて表示させた引け巣発生予想位置

- 7) 安田吉伸, 三浦拓巳, 酒井一昭, 松本正, 間瀬慧, 水谷直弘, 藤井利徳, 井上栄一: 平成 30 年度 滋賀県東北部工業技術センター 研究報告書. 滋賀県東北部工業技術センター, 2020, p44-51.
- 8) 上野晴信: 鑄造工学 73, 2001, p469-474.
- 9) 安斎浩一, 新山英輔, 内田敏夫, 細金晶子: 鉄と鋼, Vol. 71, 1985, p1319-1326

令和元年度 研究報告書

発行日：令和2年(2020年)12月
編集兼発行：滋賀県東北部工業技術センター
印刷：株式会社ヒコハン

■有機環境係

■繊維・デザイン係

〒526-0024 長浜市三ツ矢元町27-39
TEL 0749-62-1492, FAX 0749-62-1450

■機械システム係

■金属材料係

〒522-0037 彦根市岡町52
TEL 0749-22-2325, FAX 0749-26-1779