

平成17年度

# 高知県工業技術センター研究報告

REPORTS OF  
KOCHI PREFECTURAL INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER

No.37 (2006)

平成19年3月

# 目 次

## 食品開発部

ユズ果汁製造における近代的な品質管理システムの開発 ..... 1 製品品質及び製造設備についての調査報告	1
魚肉水溶性画分のプロテアーゼ阻害活性並びに スケトウダラ冷凍すり身の戻り抑制効果 (学会抄録) ..... 5	5
海洋深層水が清酒酵母に与える影響 (学会抄録) ..... 7	7

## 生産技術部

環境にやさしい可搬型汚泥処理装置の開発 (第1報) ..... 9 汚泥のマイクロ波加熱装置の設計	9
土中埋設管の識別装置の開発 ..... 15	15
鑄造廃棄物の省エネ型溶融によるリサイクルシステムの実用化研究 (第3報) ..... 19	19

## 資源環境部

セラミックスモールド法による電磁波発熱体の開発 ..... 25 電子レンジ調理用発熱皿への応用	25
木質系部材の環境に配慮したコーティング技術の開発 (第1報) ..... 29 天然木突き板を3次元成型する技術の開発	29
木質系部材の環境に配慮したコーティング技術の開発 (第2報) ..... 35 突き板シートの難燃化	35
高分子微細表面構造制御による高耐久工業材料の開発 ..... 39	39
On-line preconcentration using dual mini-columns for the speciation of chromium ( ) and chromium ( ) and its application to water samples as studied by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (学会抄録) ..... 45	45
Speciation of Chromium in Seawater by ICP-AES with Dual Mini-columns Containing Chelating Resin (学会抄録) ..... 47	47

食 品 開 発 部

# ユズ果汁製造における近代的な品質管理システムの開発

## 製品品質及び製造設備についての調査報告

杉本篤史

*Development of the modernistic quality control system  
in manufacture of yuzu juice*

*The investigation report about product quality and production equipment*

*Atsushi SUGIMOTO*

加工食品原料として流通する冷凍ユズ果汁の製品品質及び製造設備について、調査を行ったので報告する。搾汁期間中の果汁成分は、シーズン内、年次別シーズン間で変動が認められた。そのため、各搾汁施設における日々の成分調査を推挙することを奨励する。製造工程での冷凍前の果汁中には、真菌の汚染が認められたが、これら真菌の凍結・解凍後の生存率は低かった。ただし温度管理によっては、生存した菌が不良品発生の原因になるため注意が必要である。原料果実の洗浄機・搾汁機による作業室内の空気の汚染が認められたので、それぞれ別に区画化し、換気を徹底する必要があると考えられた。また、作業を終了し製造機器を洗浄した後の清浄度検査は、ATP法が有効であった。

### 1. はじめに

近年、国内では食品の安全性が重要視され、加工食品原料においても製造・品質管理の徹底が求められている。

そこで、これらの消費者や業界の要望に対応するために、ユズ果汁の製造における近代的な品質管理システムの開発を目的とし、製品品質及び製造設備について基礎的な調査を行ったので報告する。

### 2. 搾汁期間中の果汁糖度・酸度の変動

本県内のユズ果汁製造施設では、成分調整（濃縮果汁や糖の添加）や加熱殺菌・濃縮は行われておらず、搾汁・ろ過した果汁をそのまま冷凍するのが一般的である。また、果汁を使用する食品加工業者からも、成分調整の要望はあまり聞かれない。これはユズの場合、その特有の香りを重要視するため、香気の変質をとまなう加工工程を避けることが、理由の一つとして考えられる。

ただし、それぞれの製造施設で、果汁成分の変動を把握しておくことは、品質管理の立場や、将来的に成分調整が必要となった場合の基礎データの集積

という意味で重要である。

県内A農業協同組合のユズ果汁製造設備での、シーズン中の糖度 (Brix)、酸度 (滴定酸度；クエン酸換算) の調査結果を図1、2に示した。これで見ると、2004、2005年の各年の値は、平均±標準偏差で、それぞれ糖度が $7.9 \pm 0.14\%$ 、 $9.0 \pm 0.18\%$ 、酸度が $5.4 \pm 0.14\%$ 、 $5.0 \pm 0.16\%$ であった。

糖度・酸度とも標準偏差の値から、各搾汁日のばらつきは比較的小さく、また搾汁日との間に明らかな相関はみられなかった。一方、両年の平均値の差は、糖度が1.1%、酸度が0.4%であった。

一般的に温州ミカンでは、果実生育期の土壌水分を低く制御することで果実糖度が高まることが知られており<sup>1) 2)</sup>、糖度の上昇に伴い酸度も上昇するといわれている。

そこで、この地域の気象データを調査すると、2005年は2004年に比べ、9月中旬～10月の降水量が少なく推移しており (図3)、これが糖度差の要因ではないかと考えられた。しかし、酸度は2004年が2005年より高く、反対の結果になったため、降水量と糖度・酸度の関係を明らかにするには、長期間の調査によ

る解析が必要と考えられた。

### 3. 果汁中の真菌汚染と対策

#### 3.1 製造工程での果汁中の真菌

搾汁工程における搾汁・振動ろ過後の果汁は、真菌に汚染されており、これは温州ミカンの果汁の製造においても同様である<sup>3) 4)</sup>。

県内3農業組合の搾汁施設における搾汁・振動ろ過後の果汁中の真菌数は、酵母が $5.3 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$  CFU/果汁ml (図4)、カビが $2.7 \times 10^2 \sim 8.3 \times 10^3$  CFU

/果汁mlであった (図5)。

製品の容器が、まれに膨れるといった不良品が見られるが、これは容器に充填した果汁が、中芯部まで凍結するのに時間がかかるため、その間にこれらの真菌が、呼吸又は発酵することによりCO<sub>2</sub>ガスが発生し、容器が膨らんだと考えられる。加熱殺菌を行わないユズ果汁の場合、温州ミカンと異なり、酵母の活動を抑制するためには、早く品温を下げる事が重要であり、果汁の充填前の冷却が有効と考えられる。

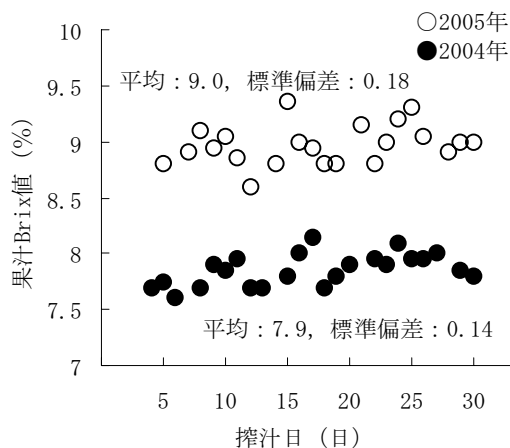


図1 搾汁期間中の果汁Brixの変動 (11月)

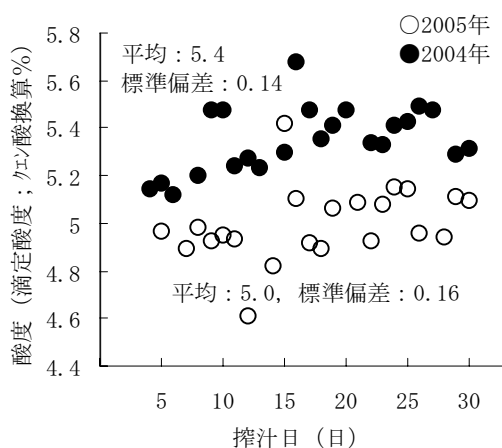


図2 搾汁期間中の果汁酸度の変動 (11月)

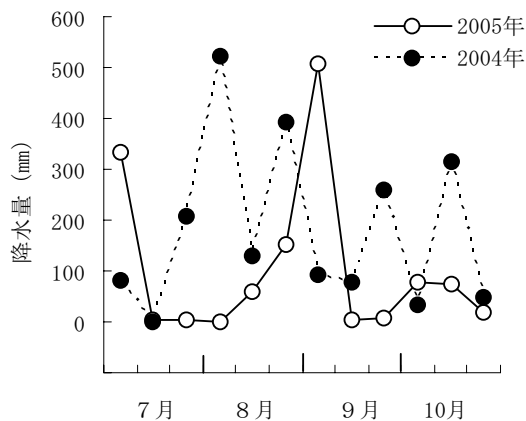


図3 降水量の比較

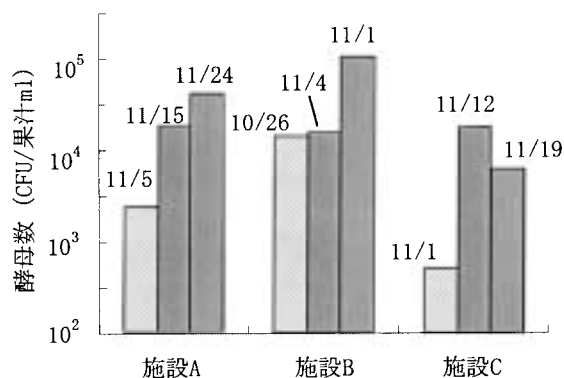


図4 製造工程でのユズ果汁中の酵母 (搾汁・振動ろ過直後、2004年)

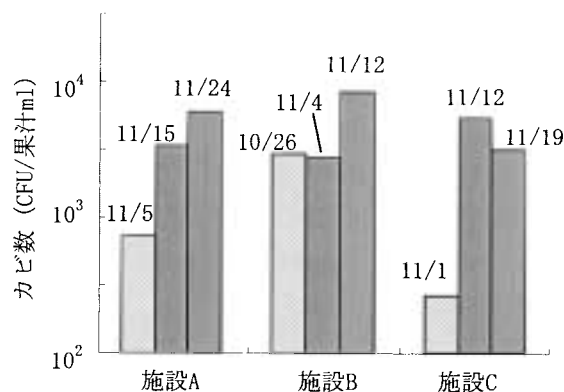


図5 製造工程でのユズ果汁中のカビ数 (搾汁・振動ろ過直後、2004年)

#### 3.2 真菌の耐凍結性

前述のとおり、冷凍前の果汁は真菌の汚染が認められるが、これらの真菌がこのまま出荷した製品中で生存し続けていたら、大きな問題となる。しかし、これら真菌の凍結・解凍時の生存性は低く、冷凍 = 殺菌と考えて良いといえる。

表1は、県内A農業協同組合のユズ果汁製造設備で、2004年に採取した果汁を用いて、冷凍前と冷凍・解凍後の真菌数を調査した結果である。酵母の生存率はほぼ0といっても良く、カビは0.3~0.4%程度であった。

ただし、この試験は少量（200ml）の冷凍試験であり、18L容器の場合では、酵母が生き残る事例がみられる。当センターで相談を受けた過去の事例においては、18L容器の冷凍果汁を解凍後、一升瓶に移して出荷するといった商品で、途中、品温が上昇した結果、酵母が瓶中で増殖し、販売先からクレームを受けたということがあった。18L容器の場合、果汁冷凍の際に容器の中心部の果汁濃度が高まり、これが保護材として働き酵母が生き残るのではないかと考えられた。

以上のことから、解凍時に真菌は少量ながら生き残っているため、果汁は解凍後、低温管理を徹底し真菌の増殖を抑え、また、果汁を用いた商品は、基本的に加熱殺菌が必要であるといえる。

表1 果汁中の真菌の耐凍結性  
(PET容器に200ml分注、-20℃、2ヶ月保存)

搾汁日		11/15	11/24
酵母	冷凍前	$1.8 \times 10^4$	$4.1 \times 10^4$
	冷凍後	0 <sup>注1)</sup>	0 <sup>注1)</sup>
真菌	冷凍前	$3.4 \times 10^3$	$5.9 \times 10^3$
	冷凍後	13 <sup>注2)</sup>	17 <sup>注2)</sup>
	生存率(%)	0.4	0.3

注 1) 平板上にコロニーの生育なし  
2) 平板上に1~2個のコロニーの生育  
上記1)、2)とも、シャーレ3枚にそれぞれ果汁0.1ml塗布

#### 4. 施設のゾーニング及び換気

搾汁施設における原料果実の洗浄機及び搾汁機から発生する粒子が、作業室内を汚染している。

表2は、県内B農業協同組合でのパーティクルカウンター（空中粒子測定器KR12A、リオン(株)製）による調査結果で、原料果実の洗浄機・搾汁機の周辺は、外気のほぼ4倍の100万個/ft<sup>3</sup>を上回る粒子が測定された。このことは、洗浄機の廃液や搾汁機からの果汁が空中に浮遊し、作業室内を汚染していることを示している。

このため、原料果実の洗浄・搾汁工程は、それぞれ別に区画化し、換気を行うのが望ましいと考えら

表2 製造施設内の空气中粒子数 (0.5µm以上)

	粒子数 (個/ft <sup>3</sup> )	
外気	338,300	(1)
洗浄機付近	1,319,000	(3.9)
搾汁機付近	1,298,800	(3.8)

注1) 調査日；2004年11/12、13:39  
2) 天候；晴れ

れた。換気の基準は、現在、特にないため、厚生労働省の「弁当及びそうざいの衛生規範」（第三次改正）に従い、20~30回/hrを目安にするとよいと思われる。また、給気装置は、中性能エアフィルター程度のフィルター設置が必要である。

#### 5. 製造機器洗浄後の清浄度テストの方法

作業を終了し、製造機器を洗浄した後の清浄度の検査に、アデノシン三リン酸 (ATP) を指標とした検査法がある。この方法は、迅速（数分以内）に清浄度が数値で表されるため、管理がしやすいという利点がある。そこでユズの果汁汚れに、この方法が有効か検討した。

希釈したユズ果汁の発光量を調査した結果、高い相関が見られた（図6）。このことより、ユズの果汁汚れに対して、ATP法は有効であるといえる。ただし、果汁原液は発光が見られないため（発光量：4RLU）、極めて低い値が出た場合は、製造機器の洗浄が全く行われておらず、果汁がそのまま残っていると考えられるため、注意が必要である。

実際の製造現場においては、検査機器・試薬メーカーの取扱説明書等に従うことになるが、概略として、発光量ごとに清浄度をランク付けした清浄度基準をもとに、各調査箇所の検査を行い、個々に清浄度基準を設定して運用する。

実際問題として表面に凹凸のある樹脂等は、汚れが落ちにくく、あまり高い基準を設けても洗浄しきれない場合があるので、運用には工夫が必要である。最初は基準を低めに設定し、徐々に基準を見直していくとよい。

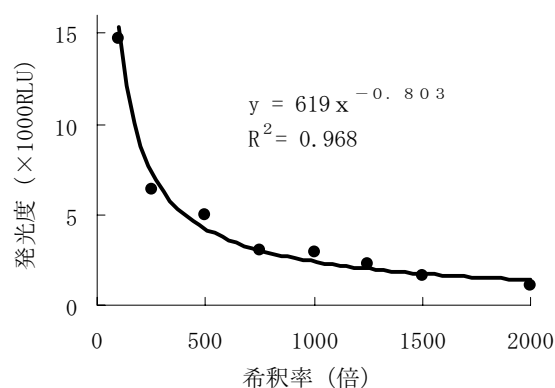


図6 ATP法による希釈ユズ果汁と発光量

注) 清浄度チェッカAF-20(東亜ディーケーケー(株))  
試薬: ルシバックワイド(キッコーマン(株))

## 6. まとめ

搾汁期間中の果汁成分は、シーズン内、年次別シーズン間で変動が認められた。このため、各搾汁施設において日々の調査を行い、変動を把握しておく必要性があると考えられた。

製造工程における冷凍前の果汁中には、真菌汚染が認められるが、凍結・解凍後は大部分が死滅していた。ただし、果汁を容器充填後、中心部分まで凍結するには時間を要するため、その間の酵母によるガスの発生や解凍後の品温上昇による酵母の増殖が認められる事例もあるので、注意が必要である。

また、原料果実の洗浄機及び搾汁機による作業室内の空気汚染が認められたので、それぞれ別区画し、換気を徹底する必要があると考えられた。

製造機器等の作業終了時における洗浄後の清浄度検査は、ATP法が有効であった。

## 参考文献

- 1) 菅井晴雄ら：園芸学会雑誌、44 (4)、(1976) 330-337
- 2) 高辻豊二：農業技術、46 (9)、(1991) 398-402
- 3) 柳井昭二ら：日本食品工業学会誌、33 (1)、(1986) 14-20
- 4) 社日本果汁協会監修：最新果汁・果実飲料事典、朝倉書店、(1997) 52-56

## 魚肉水溶性画分のプロテアーゼ阻害活性並びに スケトウダラ冷凍すり身の戻り抑制効果

下元 哲\*<sup>1</sup> 野村 明 北村有里 伊藤慶明\*<sup>2</sup>

*The inhibition to serine and cysteine type proteases and  
the suppression of modori in walleye pollack salt meat  
paste by sarcoplasmic protein from various fish meats*

*Tetsu SHIMOMOTO Akira NOMURA Yuri KITAMURA Yoshiaki ITOH<sup>1</sup>*

The fish (five species of surface fish and five species of bottom fish) caught off Kochi Prefecture were used for preparing the sarcoplasmic proteins. These were fractionated with ammonium sulfate. Inhibiting ability of each fraction to serine protease and that in six species to cysteine protease. In order to examine the inhibitory effect of Sp-60 on modori and protein molecular behavior around 40 °C, Sp-60 was added to walleye pollack frozen surimi gels. Sp-60 from every fish species except spotted-tail grinner inhibited modori and degradation of myosin heavy chain, though the inhibiting degree varied with species. Sp-60 of bottom fish, especially of redbanded searobin and longwing searobin, was more effective than that of surface fish.

日本水産学会誌 vol.72, No.1, January 58~64 (2006) 掲載

---

\* 1 現所属 牧野植物園

\* 2 高知大学農学部栽培漁業科



## 海洋深層水が清酒酵母に与える影響

上東治彦 加藤麗奈 杉山 洋\*<sup>1</sup> 上神久典\*<sup>1</sup> 中尾みか\*<sup>1</sup> 佐見 学\*<sup>1</sup>

### *Effect of Deep Seawater on Sake Yeast*

*Haruhiko UEHIGASHI Reina KATOH Hiroshi SUGIYAMA\*<sup>1</sup>*  
*Hisanori UWAGAMI\*<sup>1</sup> Mika NAKAO\*<sup>1</sup> Manabu SAMI\*<sup>1</sup>*

Deep Sea Water (DSW) can be pumped up from a depth of 200 meters at Muroto in Kochi. Since DSW is known to be unspoiled by pollution and contain various minerals, it is used for a variety of fermented foods. To investigate the effects of DSW on sake production, we carried out small-scale (1-2L) fermentation tests. As a consequence, the addition of DSW led to elevated levels of aroma components, including isoamyl acetate, ethyl caprylate and ethyl caprylate. To elucidate further the mechanism underlying this phenomenon, we used cDNA microarray for studying yeast gene expression during fermentation. As a result, the addition of DSW substantially increased the transcript levels of several genes known to be involved in higher alcohol and fatty acid biosyntheses. It is therefore suggested that the rise in transcription of these genes caused the increased aroma production. Sensory evaluation revealed that the addition of DSW to fermentation resulted in a significantly superior flavor profile of final products compared with the addition of NaCl, a major component in seawater. Interestingly, the microarray analysis demonstrated that the addition of NaCl by itself induced stress during fermentation as indicated by mRNA levels in sake yeast. The addition of DSW appeared to ameliorate the negative effect induced by NaCl. Taken together, these results indicate that of DSW to the fermentation processes provides unique advantages for sake production.

日本醸造協会誌 第101巻 第2号 117~124頁 (2006) 掲載

---

\* 1 アサヒビール(株)

生 產 技 術 部

# 環境にやさしい可搬型汚泥処理装置の開発（第1報）

## 汚泥のマイクロ波加熱装置の設計

村井正徳 山中義也\*

*Development of Eco-friendly Portable Sludge Dehydrators (Part 1)*

*Design of Microwave Heaters for Sludge Dehydrators*

*Masanori MURAI Yoshinari YAMANAKA\**

多量の水分を含む汚泥等を脱水、濃縮するために、水分をマイクロ波によって加熱蒸発させる装置の開発を行った。本研究では、第1報として従来技術で問題となっていた加熱蒸発に伴って液量に変化しても、安定したマイクロ波加熱を行う方法を提案する。さらに、試作機によってその有効性を実証する。

### 1. はじめに

#### 1. 1 背景、目的

土木、建設工事で発生する汚泥には90%以上の含水率となっているものがある。これを最終処分場へ持ち込むためには、脱水処理が必要である。これらには主に機械的な方法で脱水処理が行われているが、凝集剤が必要であるとともに、汚泥の種類によっては機械的脱水が不可能なものが存在する等の欠点を有する。一方、真空脱水は有機、無機汚泥の汚泥の種類にかかわらず使用可能で、凝集剤も不要である等利点はあるものの、既存の方法は、ボイラー加熱による設備の大型化や設置型である等便利なものではない。また、煤煙を発生させる欠点もあり、その改善が要求されている。

本研究では、この様な従来方法での欠点を解消するために、加熱源としてマイクロ波を使用し、水分のみを効率よく加熱しながら、蒸発速度を維持する技術を県内企業と共同開発する。また、商品化を目指して小型化した車載式システムの開発を行う。本報告では第1報として、マイクロ波による加熱装置部分の設計と試作品による基礎実験の結果を報告する。

#### 1. 2 既存のマイクロ波加熱技術とその問題点

汚泥等をマイクロ波によって加熱する方法として文献1のようにタンクの上部にマイクロ波発生装置を取り付けただけの単純な構造のものが提案されている。このような単純な構造では、内容物の容量が変化した場合に液面でマイクロ波が反射して、マイクロ波発生装置に戻り、マイクロ波装置が過熱、破損するおそれがあることが知られている。このため、状態変化の大きなアプリケーションとなるバッチ型のマイクロ波加熱炉では、文献2のようにマイクロ波発生装置としてマグネトロンを使用し、アプリケーションまでの導波管にEHチューナー等のインピーダンス整合装置やアイソレーターと呼ばれる反射波を吸収するためのダミー負荷を設けることが多い。この方法は、加熱効率をよくすることができるが、加熱中にアプリケーションの状態が変化する場合には、高価な出力モニターと自動インピーダンス整合装置が必須となる。このため、大変高価なシステムとなる欠点がある。また、大容量のタンクで脱水処理を行うときには多数のマグネトロンを取り付けることがある。このとき複数のマグネトロンが互いを加熱し合ってしまう過熱したり、破損したりしないようにする必要があるが、設計時にこれを考慮することは非常に困難である。

複数のマグネトロンを使用する方法として文献3

\* 兼松エンジニアリング(株)

のようにスターラファンを付ける方法がある。この方法の長所としては、複数のマグネトロン of 微妙な発信周波数の差によってうねりが生じ、スターラファンによってマイクロ波の定在波が常に振動している状態となるため、均一な加熱ができることである。このように定在波が常に振動している場合、マイクロ波の反射波はマグネトロンに戻ったり、戻らなかったりを繰り返すことになる。運転中にマグネトロンに戻る反射波で、マグネトロンが過熱しない条件であれば、この方法も有効であるが、反射波が大きい場合にはアイソレーターが必要になる場合がある。また、必ず反射波が生じることから、加熱効率があまり良くない場合もある。

## 2. マイクロ波導入法とその導波管の設計

1. 2節で述べた既存技術では、反射波が常に存在し、定在波としての取扱いが必須である。ところが、水や水分の非常に多い汚泥等のマイクロ波の吸収が大きな物質で終端した系では進行波として取扱うことができる。本研究では、マイクロ波を伝送する導波管の出口を直接汚泥等に浸け、処理中に液量が減少しても常に吸収の大きな物質で終端した系になるようにした。この場合、液面での反射を防止することができれば、進行波としての取扱いが可能である。

### 2. 1 水面での反射防止法

光を含む電磁波の反射防止技術として、光学レンズのコーティング技術が知られている。この技術によれば、最適な防止膜の厚さ  $d_c$  及び屈折率  $n_c$  に次のような関係式が成り立てば反射率が 0 になることが知られている<sup>2)</sup>。

$$d_c = \lambda / 4n_c \quad (1)$$

$$n_c = \sqrt{n_w / n_a} \quad (2)$$

ただし、 $n_a$  は入射側の媒介物質の屈折率、 $n_w$  はコーティングが施された基板の屈折率である。屈折率  $n$  は真空中で光速  $c_0$  と媒介物質中で電磁波の位相速度  $c$  の比である。電磁気学から、真空中で光速、物質中で電磁波の位相速度と誘電率、透磁率には以下の関係が知られている<sup>2)</sup>。

$$c_0 = 1 / \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} \quad (3)$$

$$c = 1 / \sqrt{\epsilon \mu} = 1 / \sqrt{k_c \epsilon_0 \cdot k_\mu \mu_0} \quad (4)$$

ただし、 $\epsilon_0$ 、 $\mu_0$ 、 $\epsilon$ 、 $\mu$ 、 $k_c$ 、 $k_\mu$  は、それぞれ真空の誘電率、真空の透磁率、媒介物質の誘電率、媒介物質の透磁率、媒介物質の比誘電率、媒介物質

の比透磁率である。式(3)、(4)の関係を用いて屈折率を比誘電率、比透磁率で表すと次のようになる。

$$n = c_0 / c = \sqrt{\frac{\epsilon \mu}{\epsilon_0 \mu_0}} = \sqrt{k_c k_\mu} \quad (5)$$

式(1)、(2)を水面に対する反射防止膜に適用する場合、 $n_a$  は空気の屈折率、 $n_w$  は水の屈折率となる。

### 2. 2 反射防止膜に最適な材料

式(5)を用いて、式(2)の関係式を表すと式(6)のようになる。ただし、反射防止膜の比透磁率は 1、空気の屈折率  $n_a$  は 1 とし、 $k_c$ 、 $k_\mu$  はそれぞれ反射防止膜の比透磁率、水の比透磁率である。

$$k_{\epsilon c} = \sqrt{k_{\epsilon w}} \quad (6)$$

水のような有極性分子では比誘電率  $k_\mu$  が周波数や温度等で大きく変化する。文献 4 に記載の近似式から 0 ~ 100 のとき、水の比誘電率  $k_\mu$  をもとめると 88.15 ~ 55.25 となる。この値を式(6)に代入して反射防止膜として最適な比誘電率を求めると 9.4 ~ 7.4 になる。また、反射防止膜として利用するためには、マイクロ波を吸収しにくく、マイクロ波を透過し続けても自身が過熱したり、変質したりしないことが必要である。このためには、誘電正接  $\tan \delta$  が小さいことが必要である。さらに、減圧容器の窓として使用するため密封性も必要である。

表 1 に今回検討した材料の比誘電率  $k$ 、誘電正接  $\tan \delta$  を示す。前段で述べた特徴を持つ材料としては、様々な仕様のものが出回っている高周波回路用の誘電体セラミックが理想的と考えられる。また、マイクロ波の反射を多少許容できるのであれば、比誘電率が 2.1 程度と小さいフッ素樹脂等、加工が容易で安価な樹脂も考慮の対象となる。

表 1 代表的な誘電材料の比誘電率と誘電正接<sup>4) 5)</sup>

材 料	比誘電率 $k$	$10^4 \times \tan \delta$
アルミナ	8.5	20 ~ 5
雲母	7.0	10 ~ 2
ソーダガラス	7.5	100 ~ 80
熔融石英	3.8	10 ~ 1
フッ素樹脂 (PTFE)	2.1	2以下

### 2. 3 理想的な導波管の設計

2.45GHz のマイクロ波は空気中で、波長が 122mm になる。反射防止膜の材料として、フッ素樹脂を使用した場合、式(1)から最適な防止膜の厚さ  $d_c$  は 21mm と

なるが、式(1)は平面波での理論式である。実際には、マイクロ波が矩形導波管を通り、出口にある反射防止膜を透過して、汚泥等に放射される。このため式(1)を使用する場合には、さらに考察が必要である。式(1)の物理的な意味は、媒質中の波長の1/4の厚さの膜であれば、反射防止膜として機能することを表している。そこで、矩形導波管の内部での波長を考える。

矩形導波管の長辺の長さを  $a$ 、媒質中での平面波の波長を  $\lambda_c$  とすると矩形導波管の内部でTE<sub>10</sub>モードの波長  $\lambda_g$  は次式のようになることが知られている<sup>2)</sup>。

$$\lambda_g = \lambda_c / \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_c}{2a}\right)^2} \quad (7)$$

導波管としてWRJ-2相当の物を使用した場合、内寸法は54.6mm × 109.2mmとなる。式(7)から導波管内部での波長を求めると、媒質が空気るときには、147.8mm、フッ素樹脂るときでは91.6mmとなる。図1のように導波管の出口に1/4波長分の22.9mmのフッ素樹脂を置くことができれば、反射防止膜として働くことがわかる。

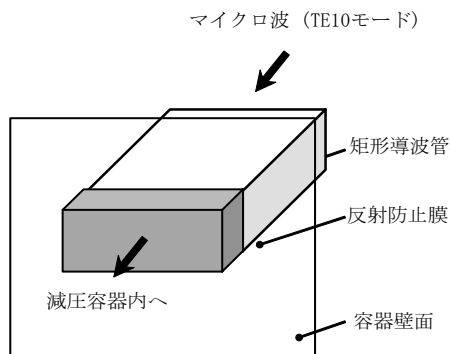


図1 理想的な反射防止膜がある時の導波管出口付近の構造

#### 2. 4 実際の構造を考慮した導波管の設計

実際には、図1のように反射防止膜を導波管の出口に置いて減圧容器の窓にすることは困難である。そこで、図2のように反射防止膜を止め金具とボルトで固定する方法を採用した。

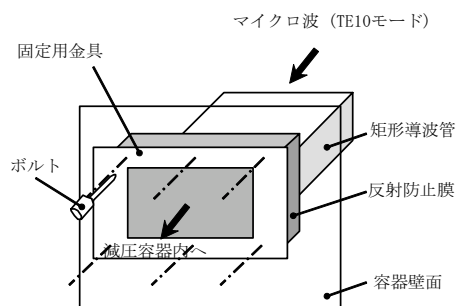


図2 実際の導波管出口付近の構造

図2のような構造にした場合、理論解析で最適な形状を求めることは困難である。そこで、3次元有限要素法で、どのような影響があるかを評価するため、導波管の出口付近の一部のみのモード解析を行った。解析は、汎用有限要素解析ソフトANSYS MultiphysicsをHP製zx6000で動作させて使用した。図3、4に理想的な形状の反射防止膜がある時の計算結果、実際の導波管出口付近の構造での電界強度分布の計算結果をそれぞれ示す。理想的な形状の反射防止膜がある場合には2.45GHzでの固有モード形状が図3のようにTE<sub>10</sub>モードの波形になる。実際の導波管出口付近の構造では、反射防止膜付近でのモード形状が図4のようにTE<sub>10</sub>モードから大きく変化してしまい、最適な形状を求めることは困難となる。

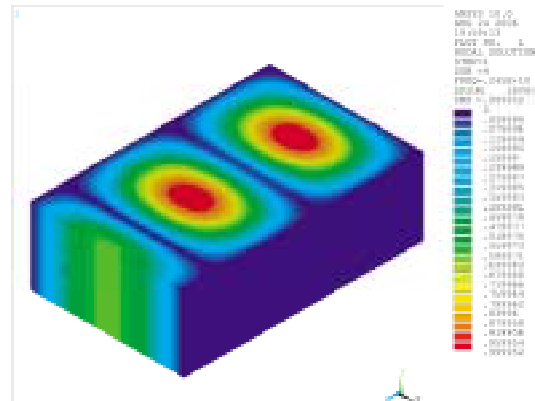


図3 理想的な形状の反射防止膜がある場合の計算結果

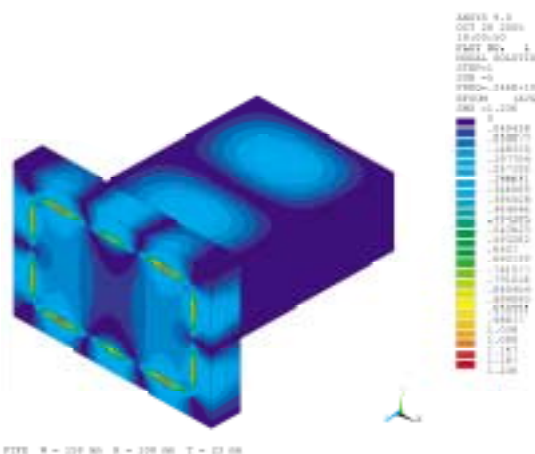


図4 実際の導波管出口付近の構造での計算結果

そこで、反射防止膜そのものの構造は適当なものとし、インピーダンス整合を行うために導波管の長さを変える方法を採用することにした。この方法では、組立時に導波管の長さを最適に設定することで反射を最小限に抑えることができる。さらに、マグネトロン交換時、定期メンテナンス時等に調整を

行うことで個体差や経時変化に対応することも可能である。励振原として適当なポートを設定し、周波数応答を求めた場合の電界強度分布の計算結果を図5に示す。

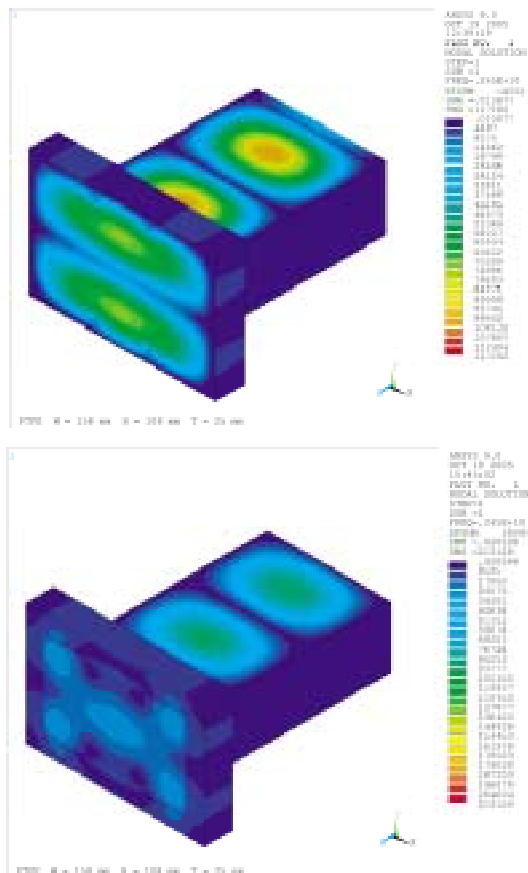


図5 導波管長さを変化させた場合の電界強度分布の変化

### 3. 試作機による水の蒸発実験

#### 3.1 試作機の構成

図6に試作機の全景とその構成を示す。タンクは最大12ℓの容量の減圧容器で、内部の圧力と温度をモニタリングするための圧力センサー、温度センサー、内部を観察するための窓等を備えている。導波管の出口はタンクの底に配置してあるため、任意の含水率や濃度に設定して脱水や濃縮が可能な構造になっている。マイクロ波の発振部、電源部はマイクロ電子㈱製で型番はUM-1500EC-B型である。発振用マグネトロンノの最大出力は1.5kW ± 10%、発信周波数は2455 ± 15MHzである。マグネトロンとタンクの間は54.6mm × 109.2mmの矩形導波管で接続されている。また、反射したマイクロ波を吸収させるためのアイソレーターは、マイクロ電子㈱製で最大許容電力が1.5kWのIM-1500型を使用している。運転中に100%のマイクロ波が反射してもすべて吸収して運転続行が可能な仕様となっている。導波管の出口には54.6mm × 109.2mm × 22mmの

テフロン板を図7のように金具とボルトで固定している。

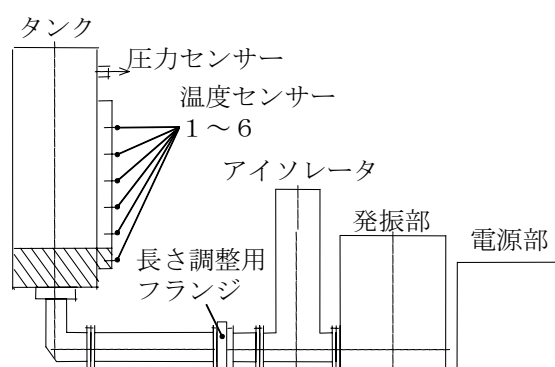


図6 試作機の全景とその構成図

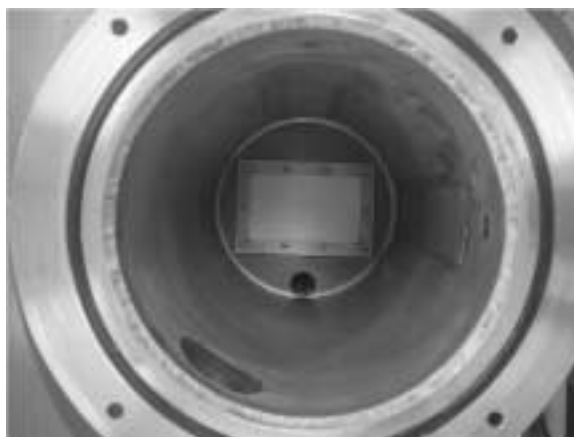


図7 導波管の出口

前節で述べたように、この構造では反射を100%防止することはできない。この反射波を前述のアイソレーターで吸収しながら運転を行う。また、最適な運転にはインピーダンス整合装置が必要であるが、導波管に適当な厚さのフランジを追加して長さを調整することで最適に近い運転を可能にしている。

#### 3.2 導波管の長さ調整

表2に導波管の長さ調整用フランジの厚さを示す。

これらを組み合わせて図8のように組み込んで導波管を延長してインピーダンス整合を行う。表3に示すようにフランジを組み合わせることで矩形導波管内のマイクロ波の約1波長分を5mm以下のピッチで調整することができる。

表2 導波管の長さ調整用フランジ

フランジ番号					
長さ(延長長さ、単位:mm)	5	10	18	37	74



図8 導波管と長さ調整用フランジ

表3 フランジの組み合わせと延長長さの関係

組み合わせ	長さ(mm)	組み合わせ	長さ(mm)
なし	0		74
	5	+	79
	10	+	84
+	15	+	89
	18	+	92
+	23	+	97
+	28	+	102
+	33	+	107
	37	+	111
+	42	+	116
+	47	+	121
+	52	+	126
+	55	+	129
+	60	+	134
+	65	+	139
+	70	+	144

水を次の方法で実際に加熱を行って、最も温度上昇の大きな組み合わせを、最適な延長長さとして決定した。タンクに3ℓの水を入れ、1.5kWのマイクロ

波を15分照射して、温度センサー6の開始温度と終了温度の差を取って温度上昇とした。導波管の延長長さで温度上昇の関係は図9のようになった。図9から、表3のフランジと組み合わせである79mmの延長が最適であることがわかる。以後、この組み合わせのフランジを入れたまま、今後の加熱実験等を行っていくものとする。

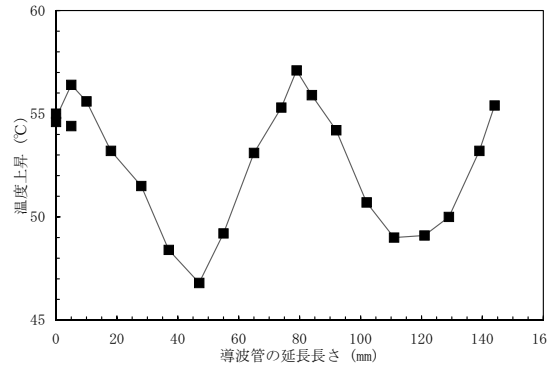


図9 導波管の延長長さで温度上昇の関係

### 3.3 水の蒸発実験

図6の装置に復水器と排気用の真空ポンプ等を取り付け、減圧下で水の蒸発実験を行うことができるようにした。また、アイソレーターのフィンの根元に温度センサーを取り付け、運転中に反射してきたマイクロ波を吸収して温度が上昇する様子を見ることができるようになった。タンクに12ℓの水を入れ、2.455GHz、出力1.5kWのマイクロ波を照射し、温度センサー1の読みが30 になったところで、真空ポンプのスイッチを入れ、ゲージ圧力で-93kPa程度に減圧した。この状態で100分程度、運転を続けた。このときの水面近くの水の中にある温度センサー1、底の近くの温度センサー6とアイソレーターの温度の時刻歴は次の図10のようになった。運転中に2.7ℓの水が蒸発して、温度センサー1が水中から出た。このため、温度センサー1の読みは水中から出る前後で、2 程度下がった。

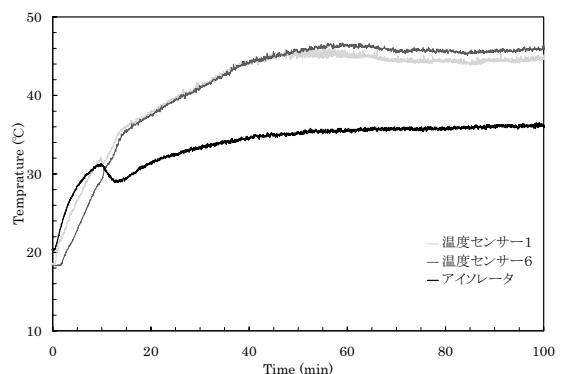


図10 運転中の装置各所の温度履歴

また、アイソレーターの温度は運転中に13 程度上昇していた。これは前節で述べたように若干、マイクロ波が反射しており、これをアイソレーターのダミー負荷が吸収していることを表している。運転中に水の量が変化しているが、アイソレーターの温度に大きな変化がないため、変動が見られないため、マイクロ波による加熱は安定して行われていると考えられる。

#### 4. まとめ

処理中に液量が増減した場合にも、常に液面で反射を起こさずに、マイクロ波を吸収させ続ける方法として、導波管の出口を直接液中に浸す方法を提案した。

導波管の構造として理想的なものを提案した。また、より実践的な構造として、組立時、メンテナンス時に導波管の長さを調整することで、最小限の反射のみで加熱を続けられる方法を提案した。

これらをふまえて製作した試作機で安定したマイクロ波加熱と水の蒸発を行うことができることが実証できた。

#### 参考文献

- 1) 皿井一(東芝エンジニアリング株)：実開平6-11900 (1994)
- 2) 小西良弘：マイクロ波回路の基礎とその応用、総合電子出版社、(1995) 86、213
- 3) 宮本健郎：光学入門、岩波書店、(1990) 86
- 4) 国立天文台：理科年表 平成13年、丸善株、(2000) 485-486
- 5) 産業調査会：実用プラスチック事典、産業調査会、(1993)



## 土中埋設管の識別装置の開発

毛利謙作 武市 統 宮尻恵一郎\*

*Development of equipment that identifies pipes under the ground*

*Kensaku MOHRI Osamu TAKECHI Keiichiro MIYAJIRI\**

道路工事の際に問題となる、ガス、水道等の土中埋設管を検知するため、RFID (Radio Frequency Identification) を利用する方法を提案し、地中においてRFIDを利用することの有効性を探った。周波数2.45GHzのRFIDでは、地中での電波の減衰が大きく実用的ではないが、周波数134kHzでは、地層モデルを用いた実験により、高い認識率が得られ、地下水の悪影響も全くないことがわかった。

### 1. はじめに

道路工事の際、土中埋設管の位置、種類、数等の埋設状況が現場で迅速に把握できれば、作業をスムーズにし、工期短縮が図れる。

現状の工事では、埋設管の位置を把握する目印として、埋設ピンや埋設シートが利用される。しかしこれらは、補修工事の際除去されてしまうことが多く、あらかじめ地下部を認識する有効な方法は、事実上ない。

RFIDは、次期バーコードとして注目されている無線認識技術であり、セキュリティカードや生産管理システム等、種々の製品への実用化が進んでいる。しかし、(1)検知距離が短い、(2)検知死角が広い、(3)読み残しがある等の問題点も指摘されている。

本研究では、これまで行った「無線配電システムの開発 (H13～15)」で得られた技術<sup>1) 2) 3)</sup>を生かし、RFIDによる土中埋設管の識別方法の開発を目的とし、地中での通信実験を行った。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 周波数2.45GHzのRFIDによる識別実験

工場の生産ライン等で既に実用化が進んでおり、装置が小型である特長を持つ、周波数2.45GHzのRFIDを用い、大気中及び地中での検知距離、アンテナの違いによる影響を計測した。

実験に用いた周波数2.45GHzのRFID装置 (シャープ (株)製ハンディターミナルRZ-A150) を写真1に示す。タグは電池を持たないパッシブ型である。実際に屋外において、タグを埋設して行った識別実験の様相を写真2に示す。



写真1 周波数2.45GHzのRFID装置



写真2 屋外での識別実験

\* 株式会社ダイドウ

## 2. 2 周波数134kHzのRFIDによる識別実験

埋設管の施工現場によっては、地下水が存在する場合もある。そのため、水の影響を受けにくい周波数134kHzのRFIDを用いた識別実験を行った。現場の状態に即した地層モデルを作製し、タグの埋設深度、地下水位が及ぼす認識率への影響を計測した。

認識率は、300回読み込み操作を行い、成功回数をカウントしパーセンテージを計算した。実験に用いた周波数134kHzのRFID装置 (Texas Instruments Inc. 製RI-K2A-001A) を写真3に示す。タグは電池を持たないパッシブ型である。



写真3 周波数134kHzのRFID装置

実験のため作製した地層モデル (写真4) は、内寸1m×1m×H1.2mで、t15mmの塩化ビニル製。地下水位が目視できるよう、前面のみt15mmの透明アクリル板とした。

実際の埋設管の敷設状況と同じく、管 (118mm) の上10cmまで、保護のための砂を敷き、その中にタグを配置。砂の上は砕石 (0~40mm、1.54kg/L) で、地表に5~8cmのアスファルト層を敷いた。

地下水は、水道水を上から直接ホースで供給し、ドレインのためのバルブを、砂のフィルタと共に下部に設けた。タグの埋設深度は、砕石を手作業で除去及び追加することにより調整した。

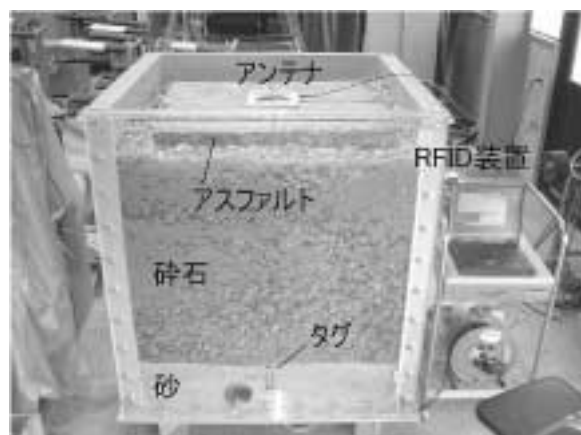


写真4 地層モデル

## 3. 結果と考察

### 3. 1 周波数2.45GHzのRFIDによる識別実験

大気中の最大検知距離は150cmであったが、地中では30cmまで落ちた (図1)。高利得のアンテナを使用することにより格段に検知距離は伸びたが、大気中に比べ地中の検知距離は1/3~1/5であった。高利得のアンテナでも地中での検知距離は抑えられており、深くなるにしたがい通信条件が悪化すると考えられる。

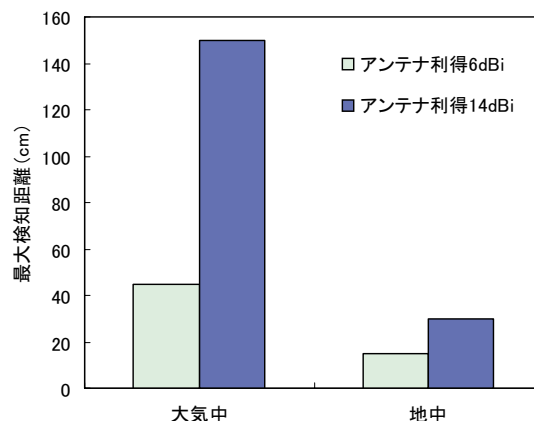


図1 大気中及び地中での最大検知距離 (2.45GHz)

また、アスファルトを敷き、地面を加圧する一般的な埋設方法で試したケースでは、地中20cm程度でも認識することができなかった。これは、その土中の水分量の違いが、検知距離に大きく影響を与えているためと考えられる。

周波数2.45GHzでは、水中での認識は全くできない。タグが水中に数mm漬かっただけでも全く認識できなかった。水による電波の吸収は、この周波数では非常に大きいことが確認された。

### 3. 2 周波数134kHzのRFIDによる識別実験

地層モデルを用いた識別実験では、80cmの埋設深度での認識率はほぼ100%、90cmの埋設深度でも90%強と、高い認識率が得られた (図2)。エラーが10%あっても、2回読み込み操作をすれば、10%×10%

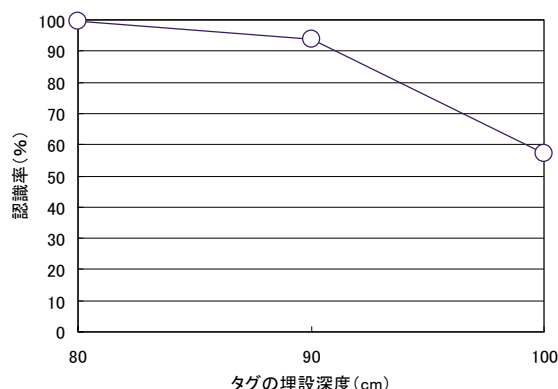


図2 タグの埋設深度と認識率の関係

でエラーは1%となるため、ほぼ100%認識可能であることとなる。1mの埋設深度では、認識率は60%弱に下がった。

また、この地層モデルを用い、地下水位が認識率に与える影響を調べた。水位を段階的に上げても認識率は90%程度以上と高いままで、水位が地表から10cmと、アスファルト層付近まで水浸し状態となっても、問題なく認識可能であった(図3)(埋設深度90cm)。

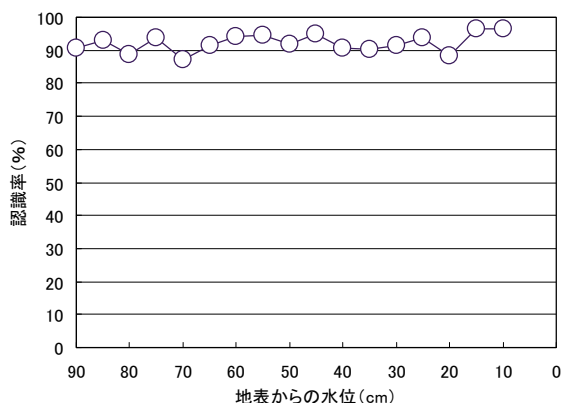


図3 地下水位と認識率の関係(埋設深度90cm)

また、アンテナの位置を横方向にずらして、認識率の低下具合をみたが、アンテナがタグの真上から30cmずれても、認識率は70%強あり、アンテナとタグの位置関係はシビアではなかった(埋設深度90cm)。

#### 4. まとめ

地中においてRFIDを利用することの有効性を、現場に即した地層モデルを用いた実験により明らかにした。

埋設管は通常地下1m付近にあるとされる。周波

数2.45GHzのRFIDでは、地中での電波の減衰が大きく、通信距離に問題があるため、現行装置(特定小電力無線局)では、土中埋設管の識別には実用的でない。

周波数134kHzのRFIDでは、比較的高い認識率が得られ、地下水の影響も全くなく、深度1m未満において技術的に有効と考えられる。

RFIDを用いる識別方式は、管の有無だけでなく、埋められた深度、管種等多くの情報を取り扱えるという面で有望な方法であり、関連する特許の先行出願、目的を同じくする開発事例も数件ある。

周波数134kHzのRFIDによる実験結果自体は良好であったが、実用化には課題が3つ残る。

(1)多様なノイズ環境下での試験:工業技術センター内での実験結果は良好であったが、埋設現場は多様なノイズ環境が想定されるため、多くの現場での試験を経ないと、高い認識率は保証できない。

(2)仕様の規格化:1社または数社だけでRFIDを使ってもメリットは少ない。業界全体として取り組むためには仕様の規格化が必要となる。

(3)装置のコンパクト化:実験で使った周波数134kHzのRFID装置は、パソコンから操作する必要があり、持ち運びが不便である。ハンディ化しての量産が望まれるが、関連技術、設備を持つメーカーでないと実現は難しい。

#### 参考文献

- 1) 武市統他:高知県工業技術センター研究報告、No.34、(2003) 13-17
- 2) 武市統他:高知県工業技術センター研究報告、No.35、(2004) 29-36
- 3) 武市統他(京都大学、高知県):特開2005-210397

## 鑄造廃棄物の省エネ型溶融による リサイクルシステムの実用化研究 (第3報)

眞鍋豊士 河野敏夫\* 伊吹 哲\* 坂輪光弘\*<sup>1</sup> 土居康純\*<sup>2</sup>

*Development of Saving Energy Melting Treatment System for Solving  
Environmental Problems of Casting Waste (Part 3)*

*Toyoshi MANABE Toshio KONO\* Satoshi IBUKI  
Mitsuhiro SAKAWA\*<sup>1</sup> Yasunori DOI\*<sup>2</sup>*

鑄造工場より排出される集塵ダストに対して、溶融処理により有用金属を抽出した残りの溶融残渣(スラグ)の有効利用について検討を行った。具体的には、スラグの主成分であるMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>の三成分に着目し、一般的に低熱膨張セラミックスとして工業的に価値のあるフォルステライト、コーディエライト、ムライトの3つを生成することを目指した。その結果、コーディエライト、ムライトについては一部生成を確認出来た程度であったが、フォルステライトについては試作品を作製し、良好な低熱膨張セラミックスを得ることが出来た。

### 1. はじめに

現在、日本の鑄造業界は、中国や韓国の成長により大きな影響を受けている。また、近年の環境問題への意識の高まりから、鑄造工場から排出される鑄造廃棄物の処理方法についても関心が寄せられている。今後、中国や韓国でも鑄造工場による公害や環境への影響が表面化することが考えられ、日本の鑄造業界ではいち早くこれらの影響について取り組む必要がある。

本研究では、この問題解決のために鑄造工場から排出される鑄造廃棄物を溶融することにより有価物へと転化し、鑄造工場内における製造工程から廃棄物を出さないクローズドなシステムを提案してきた。この方法では鑄造工場内にある現状の溶融炉を転用することが可能であり、新たに設備投資をする必要がなくイニシャルコストの削減にもつながっている。これまでの研究で、廃棄物を溶融して、塩基度の調整や融剤による溶融温度の低下技術を用いることにより、従来の溶融温度である1700℃を200℃低下させ、鑄造原料として有用な金属であるクロム(Cr)を抽

出することに成功した<sup>1)</sup>。

今回は、スラグの主成分であるMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>の三成分に着目し、工業的に価値のあるフォルステライト(2MgO・SiO<sub>2</sub>)、コーディエライト(2MgO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5SiO<sub>2</sub>)、ムライト(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>)の一般的に低熱膨張セラミックスと呼ばれるものを生成することを目指して研究を行った。

(フォルステライト：優れた耐火物で熱膨張性も少なく、炉底や再加熱炉に使用したり、粉碎焼結して成型品として利用される。

コーディエライト：低熱膨張材料で、自動車排ガス用触媒ハニカムや食卓・調理用耐熱磁器、パネルヒーター等として広く実用化されている。

ムライト：高耐火性、高機械的強度、低熱膨張率、高熱伝導性という優れた特性をもっている。)

### 2. 実験方法

#### 2.1 スラグを利用した低熱膨張セラミックスの成分検討

はじめに低熱膨張セラミックス材料の作製を目的とし、スラグの主成分を測定し、目的の材料作製のためにスラグ成分の調整条件及び溶融条件を設定し、得られた生成物の解析を行なった。詳しい内容は以下の通りである。

\* 資源環境部

\* 1 高知工科大学

\* 2 (株)特殊製鋼所

## スラグ

スラグは、高知県内の鑄造工場より有用金属のクロム (Cr) を抽出した後のスラグを用いた。このスラグの主要成分はMgO : 13.5wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 28.7wt%、SiO<sub>2</sub> : 38.0wt%、CaO : 13.0wt%である。その他の成分については表1に示す。

表1 蛍光X線装置で定量したスラグの主成分

含有量(wt%)		含有量(wt%)	
Na <sub>2</sub> O	0.1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6
K <sub>2</sub> O	0.3	SiO <sub>2</sub>	38.0
MgO	13.5	ZrO <sub>2</sub>	0.7
CaO	13.0	MnO	2.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.7	SO <sub>3</sub>	0.3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6		

## 成分調整

まずスラグの粒度調整として、ジョークラッシャーで粒度を直径2～3mmに粉碎し、脱鉄作業をした後にポットミルでエチルアルコールに浸し48時間回転させて更に細かく粉碎した。スラリー状になった状態でポットミルから取り出し、105℃に設定した乾燥機に入れて一昼夜乾燥処理を行った。

次に、乾燥した原料スラグの主成分を蛍光X線装置を用いて定量し、MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系状態図<sup>2)</sup>(図1)よりフォルステライト、コーディエライト、ムライトの生成領域からそれぞれ任意に選出した5点の成分となるようMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>を添加して調整を行った。

それぞれ狙いとした成分値を表2に示す。

更に、成分の偏りが起こらないよう調整した試料を遊星型ボールミルを用いて回転速度150r.p.m×10分間×(正転・逆転)×2回の条件で混合、攪拌した。

最後に蛍光X線装置によって定量を行い、目標の配合値になっているかを確認した。

表2 3つの生成領域の狙いとした成分値

### 「フォルステライト (Forsterite)」

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Forsterite1	46.7%	6.2%	47.1%
Forsterite2	58.1%	0.7%	41.2%
Forsterite3	55.9%	12.9%	31.1%
Forsterite4	35.0%	13.2%	51.9%
Forsterite5	41.3%	0.7%	58.0%

### 「コーディエライト (Cordierite)」

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Cordierite1	13.1%	24.5%	62.4%
Cordierite2	13.7%	18.8%	67.4%
Cordierite3	18.6%	25.2%	56.1%
Cordierite4	12.7%	29.7%	57.6%
Cordierite5	8.6%	23.9%	67.5%

### 「ムライト (Mullite)」

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Mullite1	8.9%	46.5%	44.6%
Mullite2	4.8%	61.7%	33.5%
Mullite3	4.9%	45.5%	49.6%
Mullite4	8.9%	35.7%	55.4%
Mullite5	13.1%	35.9%	51.1%

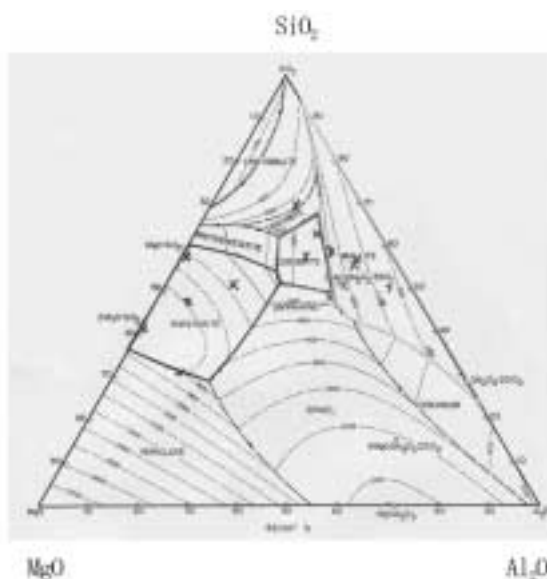


図1 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系状態図

## 電気炉による熔融試験

各々の成分調整を終えた試料を30g測り取り、カーボン製の坩堝（内容積70ml）に入れ昇降式電気炉内にて昇温した。昇温条件は昇温速度15 /minにおいて各目標温度1300、1400、1500、1600 まで昇温し、各目標温度到達後に1時間保持した後に炉内にて放冷した。

## X線回折装置による結晶相の同定

放冷後の試料を乳鉢で粉碎しX線回折装置を用いて結晶相の同定を行った。

### 2. 2 低熱膨張セラミックスの試作

次に、2. 1で得られた条件をもとに、試作品を作製しその収縮率、熱膨張率等の評価を行った。

#### スラグ

スラグは、2. 1同様に高知県内の铸造工場の铸造廃棄物より有用金属のクロム（Cr）を抽出した後のスラグを用いた。

#### 成分調整

成分の調整は、2. 1で試した配合値のうちでForsterite 1（以降F1とし、その他の配合値についてもCordierite1~5をC1~5、Mullite1~5をM1~5とする）の配合値で行なうことにした。ポットミルにて24時間混合、攪拌し100 に設定した乾燥機で24時間乾燥させた。乾燥した試料を、カーボン製の坩堝に入れ、雰囲気炉内にて1400 まで15 /minで昇温し、1400 に到達してから1時間保持後、放冷した。できた熔融物を粉碎し、再びポットミルに入れて48時間攪拌した後に、100 の乾燥機で24時間乾燥させた。

#### 試作品の成型

試作品の成型には、耐圧試験機を使用した。金型は、縦100mm×横100mmのものを使用し、成型圧力は20MPaとした。

#### 試作品の焼成

焼成は電気炉で行い、焼成温度を1050、1100、1150、1200 に設定し、昇温速度を5 /minとした。それぞれの目標温度に到達後30分保持し、その後炉内にて放冷した。

#### 試作品の評価

成型、焼成した試料の一部を切り出し、X線回折装

置を用いて結晶相の同定を行った。また、熱機械分析装置を使用して熱膨張率を、更にノギスを使用して試作品の縦横の長さを測定後その平均値を算出し、線収縮率を測定した。

## 3. 結果

### 3. 1 スラグを利用した低熱膨張セラミックスの成分検討

熔融物のX線回折パターンによる同定結果

まず、F1のX線回折パターンを図2に示す。

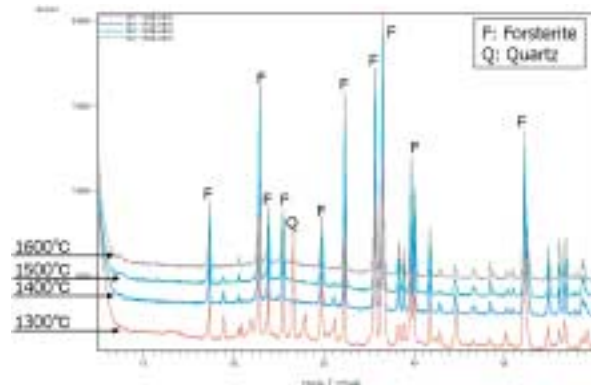


図2 F1 X線回折パターン

パターンはそれぞれ下から1300、1400、1500、1600 である。ピーク上にある文字はそのピークがどの生成物によるものかを示している。Fがフォルステライト、Qがクォーツ（SiO<sub>2</sub>）を示している。F1の配合値では、フォルステライトが生成されていることが確認できた。温度による違いはあまり見られないが、唯一1300 ではフォルステライトのほかにクォーツのピークが確認でき、原料中のクォーツが熔融せずに残存しているのではないかと考えられる。

次にC3のX線回折パターンを図3に示す。

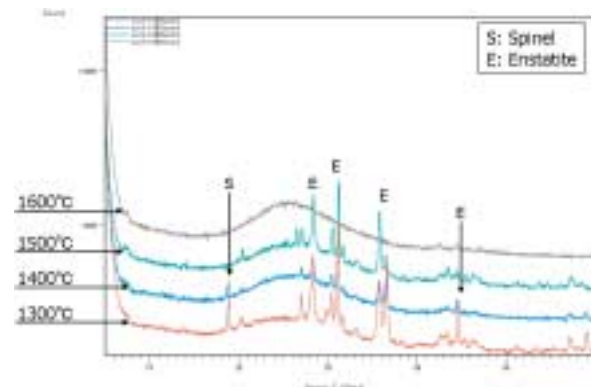


図3 C3 X線回折パターン

Sがスピネル ( $MgAl_2O_4$ )、Eがエンスタタイト ( $Mg_2[Si_2O_6]$ ) を示している。C3の配合値ではコーディエライトのピークは確認できず、1300~1400 ではエンスタタイトとスピネルのピークが確認できた。1600 においては、ピークが確認できず非晶質のパターンとなっている。このパターンの特徴的なことは、非晶質の幅広なパターンにピークが確認できることであり、これは非晶質と結晶質の両方から構成されている結晶化ガラスではないかと考えられる。

最後にM4のX線回折パターンを図4に示す。

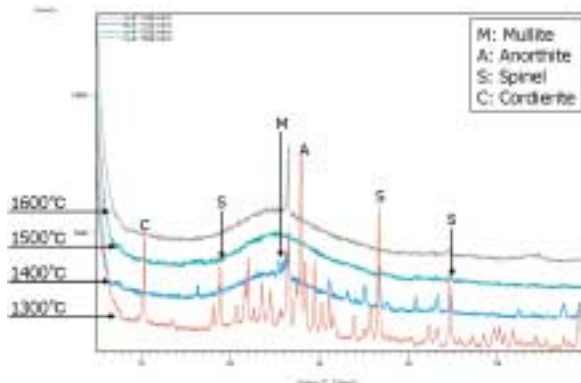


図4 M4 X線回折パターン

Mがムライト、Aがアノーサイト ( $Ca_2Si_2O_7$ )、Sがスピネル、Cがコーディエライトを示している。M4のパターンでは1300 でコーディエライト、アノーサイト、スピネルのピークが確認でき、1400 ではコーディエライト、アノーサイトのピークが消え、目的の生成物であるムライトのピークを確認できた。1500、1600 のパターンでは非晶質のパターンとなった。M4の1400 のパターンに着目すると、ここにもC3で確認できた、非晶質と結晶質の両方から構成される結晶化ガラスと思われるパターンが確認できた。

#### 生成物

フォルステライト、コーディエライト、ムライトの配合値で得られた生成物の一覧を以下の表2、3、4に示す。

まず、フォルステライトについては全ての配合値においてフォルステライトを生成することができた。また、温度域別に見てみると1300~1400 にかけてはフォルステライトのほかに別の生成物が生成されているが、1500~1600 の高温域においては他の生成物が少なく特にF1とF4に関してはフォルステライトの単一層となっていることが分かる。

表2 フォルステライト生成物一覧

	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C
Foresterite1	For	For	For	For
	Qua			
Foresterite2	Cri			
	For	For	For	For
	Qua	Qua	Spi	Spi
	Cri	Mon		
Foresterite3	Cli	Spi		
	For	For	For	For
	Mon	Mon	Spi	Spi
Foresterite4	For	For	For	For
	Ano	Spi		
Foresterite5	For	For	For	For
	Pro	Cli	Cli	Cli

For	: Forsterite
Qua	: Quartz
Cri	: Cristobalite
Cli	: Clinoenstatite
Mon	: Monticellite
Spi	: Spinel
Ano	: Anorthite
Pro	: Protoenstatite

次に、コーディエライトについては設定した配合値では生成することができなかった。また1500 以上の高温域では全てが非晶質となっていた。コーディエライトが生成できなかった理由としては、 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系状態図でコーディエライトの生成領域がフォルステライトやムライトに比べて狭いことが挙げられる。原料のスラグには、この三成分のほかに様々な物質が含まれており、それらの成分の影響で状態図より任意に選出した点からずれてしまったと考えられる。また、コーディエライトの生成温度は1350~1450 の間であり、今回の目標温度でこの範囲に入っているのは1400 のみである。電気炉で目標温度を1400 して昇温しているが、炉内の状態によっては目標温度に到達する前に放冷していることや、また逆に温度が目標温度よりも高くなってしまっても考えられるためコーディエライトの生成温度の範囲からずれてしまった可能性も考えられる。

表3 コーディエライト生成物一覧

	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C
Cordierite1	Spi	Spi	非晶質	非晶質
	Cri			
	Ano			
Cordierite2	Spi	Spi	非晶質	非晶質
	Qua			
Cordierite3	Ens	Spi	非晶質	非晶質
		Ens		
Cordierite4	Ano	Spi	非晶質	非晶質
	Spi			
Cordierite5	Ano	Spi	非晶質	非晶質
	Spi			

Spi : Spinel
Cri : Cristobalite
Ano : Anorthite
Qua : Quartz
Ens : Enstatite

最後にムライトについて、MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系状態図より選出した点のうち、生成領域で中心部に近い配合値で生成することができた。これも、コーディエライトの場合と同じく、生成領域の外側に近い部分ではスラグの他の成分による影響により生成領域からはずれてしまったためではないかと考えられる。また、ムライトの場合もフォルステライトと同様に、1500~1600 の高温域において他の生成物が少なく、ムライトの単一層に近づいていることが分かる。

表4 ムライト生成物一覧

	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C
Mullite1	Spi	Ano	Cr dum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Spi	Cri	Qua
	Ano	Cr dum	Ano	
	Cor			
Mullite2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mul	Mul	Mul
	Ano	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr dum	Cr dum
	Spi	Qua		
	Qua			
	Cor			
Mullite3	Qua	Mul	Mul	Mul
	Cr dum	Si O <sub>2</sub>	Cr dum	Cr dum
	Cor	Cr dum		
	Cri			
Mullite4	Ano	Mul	非晶質	非晶質
	Spi	Spi		
	Cor	Cr dum		
Mullite5	Ano	Ano	Spi	Qua
	Spi	Spi		Pyr

Spi : Spinel
Cri : Cristobalite
Cor : Cordierite
Mul : Mullite
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si O <sub>2</sub> : Si O <sub>2</sub>
Pyr : Pyrope
Ano : Anorthite
Qua : Quartz
Cr dum : Corundum

### 3. 2 低熱膨張セラミックスの試作

X線回折による同定結果

図5に、1050、1100、1150、1200 で焼成した試作品のX線回折パターンを示す。

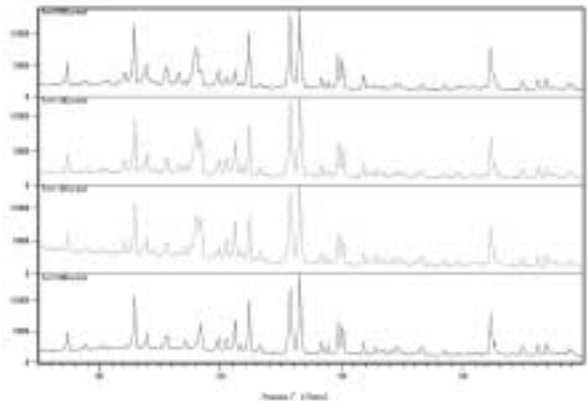


図5 試作品のX線回折パターン

フォルステライトのピークは5本あり、23°、32°、36°、37°、52°のピークがそれにあたる。1050、1100、1150 まではピークはまったく同じであるが、1200 においては、ほかとピークが少し異なっている。解析ソフトを用いて、生成物の同定検索を行なった結果、1050 から1150 の試作品については、フォルステライトのほかにアノーサイトやクリストバライト (SiO<sub>2</sub>) 等が生成していることが確認できた。1200 の試作品については、アノーサイトやクリストバライトは確認できず、フォルステライトのほかにエンスタタイトの生成が確認できた。

熱膨張率と焼成前後の線収縮率

図6に、試作品の焼成前後の線収縮率グラフを示す。



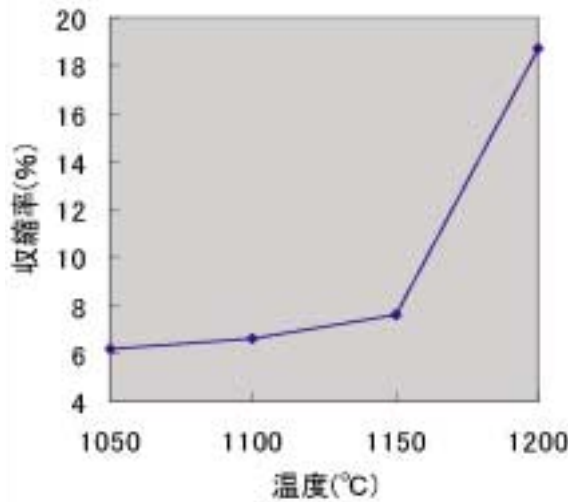


図6 フォルステライト試作品の線収縮率

線収縮率は、1050 ~ 1150 の間では、さほど変化は見られなかった。しかし、1150 を超えたところで、線収縮率が増加し1200 においては約18%という値を示した。これは、焼成温度が高すぎたため試作品に歪みが生じた結果ではないかと考えられる。このことから試作品を作製する上で最も良い焼成温度は1050 から1150 の間であると考えられる。

続いて、試作品のフォルステライトの熱膨張率を図7に、原料及びそれぞれの試作品の熱膨張係数を表5に示す。

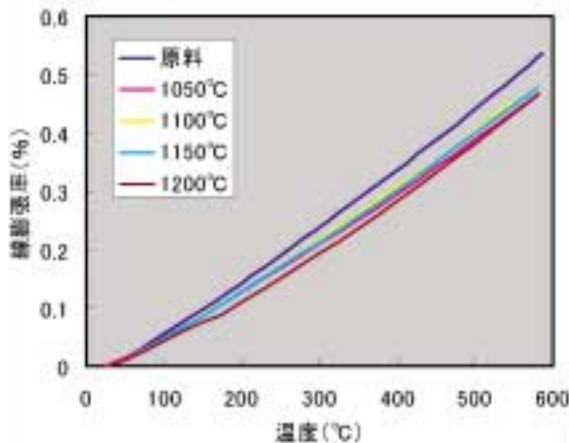


図7 フォルステライト試作品の熱膨張率

表5 原料及び試作品の熱膨張係数

熱膨張係数(K <sup>-1</sup> ) (100~500°C)	
原料	9.66E-06
1050°C	8.48E-06
1100°C	8.95E-06
1150°C	8.82E-06
1175°C	8.55E-06
1200°C	8.45E-06

原料の熱膨張率と比較すると、全ての試作品の熱膨張率が低いことがわかる。試作品の焼成温度による違いはほぼ認められないが、最も違いが現れているのが約150 から300 の付近である。一般的に、低熱膨張材料と呼ばれる物質は、熱膨張率が $e^{-5}$  (K<sup>-1</sup>) 以下のものを指す。今回、試作品として作製したフォルステライトは全ての温度域において $e^{-5}$  (K<sup>-1</sup>) 以下の熱膨張率を持ち、低熱膨張材料として十分に利用できるものであると考える。

#### 4. まとめ

本研究では、鑄造工場内の製造工程から廃棄物を出さないクローズドなシステムを構築するために、鑄造工場から排出された廃棄物から溶融により有用金属を抽出し、残された残渣から低熱膨張セラミックスであるフォルステライト、コーディエライト、ムライトの生成を試みた。

その結果、コーディエライトとムライトは特定の配合値や温度域でしか生成することができなかったが、フォルステライトについては全ての配合値と温度域で生成することができた。

また、得られた結果をもとにフォルステライトの試作品を作製した。試作品フォルステライトは熱膨張係数が低く低熱膨張材料としての利用が可能であり、試作品を作製した際の成型、焼成工程は容易に行なうことができた。

#### 参考文献

- 1) 財団法人高知県産業振興センター、“鑄造廃棄物の省エネ型溶融によるリサイクルシステムの実用化研究”、平成13年度補正予算 即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業
- 2) 「プログラム学習 相平衡状態図の見方・使い方」山口明良. 1997. [株式会社 講談社サイエンティフィック]

資 源 環 境 部

# セラミックスモールド法による電磁波発熱体の開発

## 電子レンジ調理用発熱皿への応用

伊吹 哲 河野敏夫 甲斐登起雄\*<sup>1</sup> 金川 靖\*<sup>2</sup>

*Development of Electromagnetic Wave Heater Absorber  
by Ceramics Mold Method*

*Application of Cooking Heater for Microwave Oven*

*Satoru IBUKI Toshio KONO Tokio KAI<sup>1</sup> Yasushi KANAGAWA<sup>2</sup>*

外側がセラミックス層、内側がセラミックス及び炭化物層によって構成されるセラミックスモールド法を利用し、電子レンジによる調理用発熱皿への応用を試みた結果、マイクロ波により短時間で発熱し、熱衝撃性に優れた調理用発熱皿の開発に成功した。従来のガスグリルによる調理法と比較すると、約半分の調理時間で同等の調理が可能で嗜好検査においても良好な結果が得られた。

### 1. はじめに

電子レンジは2.45GHzのマイクロ波を用いて、誘電損失の大きい水分子を振動させ、水分子の自己発熱によって、水分を媒体として食品全体を加熱することを目的とした調理器具である。しかし、水分を加熱するという性質上、100 以上に加熱することができない。そのため、食品に焦げ目を付けるといった高温調理が不可能であり、焼き物調理等にはオープン機能が必要であった。

そこで、従来オープンまたはガスグリル等で行われていた調理方法を電子レンジ単体で可能にすることを目標として、マイクロ波の照射によって100 以上に発熱する皿の開発を行った。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 発熱特性の把握

低温焼結材としての溶融スラグ、焼成収縮防止材としての蛇紋岩及び木炭を63.75 : 21.25 : 15 (wt%)の割合で配合した原料<sup>1)</sup>をポットミルを用いて粉碎・混合し、直径50mmの金型にて、20MPaでプレス成形し、円盤状試験片を作製した。

得られた試験片は電気炉を用いて所定の温度まで昇温し、所定の温度にて30分保持した後、炉外にて

急冷、炉内にて放冷する条件で焼成し、テストピースを作製した。

発熱特性の評価として、市販の電子レンジを用いてマイクロ波を500Wの出力で照射し、一定時間毎に放射温度計を用いて、テストピースの表面温度を測定した。

#### 2. 2 熱衝撃性の向上

溶融スラグ及び木炭の熱膨張率の測定を行った。熱膨張率の測定は、セイコー電子製、熱機械分析装置TMA-350SSを用い、荷重5.0gの条件で室温から600までの試料高さの変位を記録した。木炭の測定時は、装置内を窒素で置換して行った。また低熱膨張材料としてペタライト及びスポジュメンを選択し、木節粘土と任意の割合で配合した原料を用いて2. 1と同様の方法でテストピースを作製した。作製したテストピースは上記と同様に熱膨張率の測定を行った。

#### 2. 3 調理用発熱皿の試作

様々な形状の石膏型を作製し、ポットミルで調整したスラリーを用いて、排泥鑄込み及び圧力鑄込みの二通りで鑄込み成形を行った。脱型乾燥後、電気炉を用いて仮焼を行った。その後施釉を行い、本焼を行った。

#### 2. 4 調理用発熱皿による調理

一般に家庭では焼き魚はグリルで調理されている。

\* 1 東洋電化工業株式会社

\* 2 高知大学農学部

そこで、魚焼きグリル調理と同じ仕上がり（焼き色などの外観）となるように、発熱皿による電子レンジ調理法について検討を行った。また魚焼きグリルでの調理と比較検討した。なお本実験は高知女子大学の協力を得て行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 発熱特性の把握

焼成したテストピースの発熱特性試験結果を図1に、また炭の含有量とマイクロ波照射3分後のテストピース表面温度の関係を図2に示す。

図1から炉外にて急冷し、焼成温度が低いほどより発熱する傾向であった。炭の含有量を計算した結果、炉内に滞在する時間が短いほど多かった。

また図2から、炭の含有量と発熱特性には高い相関性があり、特に炭の含有量が5 wt%を超えると急激に発熱特性が向上することが分かった。

調理用発熱皿の基本特性である発熱特性は、炭の含有量を一つの指標として判断することが可能であると思われる。

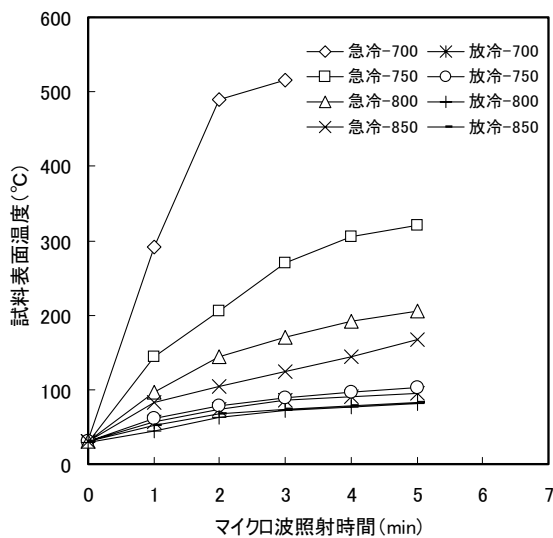


図1 発熱特性試験結果

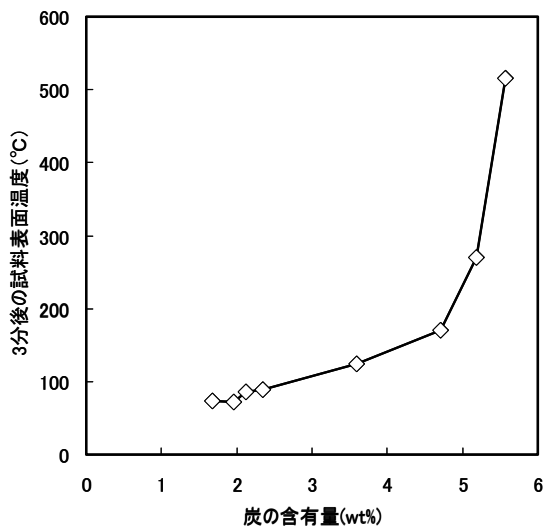


図2 炭の含有量と表面温度の関係

#### 3.2 熱衝撃性の向上

これまで、調理用発熱皿は急激な加熱によって割れが生じるという問題が発生していた。また、熱膨張係数は非常に重要な意味合いを持つファクターであることが分かっている。これまでの研究において主原料と位置づけた溶融スラグと、木炭の熱膨張率の測定結果から熱膨張係数を算出した結果を表1に示す。表1から、溶融スラグは木炭の約8倍の熱膨張係数があり、単純計算で溶融スラグは木炭の約500倍の体積膨張を引き起こす。マイクロ波による急激な加熱によって割れが生じた原因は、この熱膨張率の差によるものと考えられる。そこでセラミック成分も木炭と同程度に低い熱膨張係数が求められる。

表1 熱膨張係数 (RT~500 )

	熱膨張係数 (K <sup>-1</sup> )
溶融スラグ	9.38 × 10 <sup>-6</sup>
木炭	1.12 × 10 <sup>-6</sup>

熱膨張係数の小さい材料としてペタライト及びスポジュメンを選択して、木節粘土と混合して作製したテストピースの熱膨張係数を算出した結果を図3に示す。ペタライトの場合、熱膨張係数の配合比への依存が大きい（量をたくさん入れないと熱膨張係数が下がる）ため、調理用発熱皿の熱膨張係数を低下させるための原料として、スポジュメンを選択した。

木節粘土とスポジュメンを同一重量比で配合し、木炭を加え焼成したものはマイクロ波による急激な発熱及び水中投下による急冷においても熱衝撃による割れ、クラックも発生しなかった。

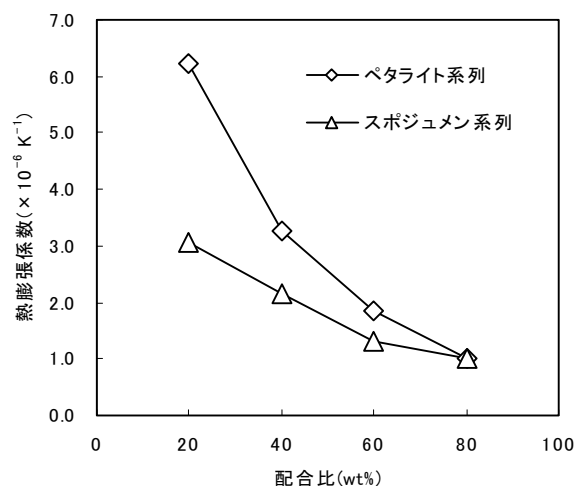


図3 配合比と熱膨張係数の関係

#### 3.3 調理用発熱皿の試作

図4に試作したグラタン皿を示す。排泥鑄込み及び圧力鑄込みのいずれでも良好な成形体が得られ、従来行っていたプレス成形では困難だった様々な形

状が作製可能となった。また試作皿は焼成時の割れやクラックもなく、電子レンジを用いた発熱試験においても良好な発熱結果が得られ、熱衝撃による割れ、クラックも発生しなかった。



図4 試作したグラタン皿

### 3. 4 調理用発熱皿による調理

表2に塩鮭の発熱皿と魚焼きグリルによる調理比較を示す。魚焼きグリルと同等の仕上がりを得るためには、発熱皿単体で3分30秒の予備加熱が必要となるが合計の加熱時間では従来のグリル調理時間を半分以下に短縮することができた。

表2 塩鮭の発熱皿と魚焼きグリルによる調理比較

	A. 発熱皿		B. 魚焼きグリル	
加熱方法	電子レンジ500W		魚焼きグリル (上火強)	
予備加熱	3分30秒		なし (0秒)	
焼き時間	表	約1分30秒	表	約9分
	裏	約1分	裏	約4分
合計加熱	6分		13分	



図5 発熱皿調理とガスグリル調理の比較

図5に発熱皿調理とガスグリル調理の比較を示す。発熱皿で調理した魚はガスグリルで調理したものと同様に焦げ目が付き、外観はほとんど同じであった。発熱皿を用いた電子レンジ調理と従来のグリル調理

による焼塩鮭を比較・検討するために、嗜好検査を行った。嗜好検査の結果を表3に示す。Aを好ましいと答えた人21人、Bを好ましいと答えた人8人。危険率5%未満でA、B間に有意差があった。

表3 塩鮭の嗜好検査結果

A. 発熱皿	B. グリル	検定
21	8	*

(n=30:うち無回答1, 単位は人)

\* p<0.05

### 4. まとめ

セラミックスモールド法による電子レンジ調理用発熱皿の開発について検討した結果を以下にまとめる。

- ・マイクロ波による発熱特性には炭含有量が影響する。
- ・急激な加熱及び冷却による割れやクラックの発生にはスポジューメン添加が有効である。
- ・石膏型による鑄込み成形により様々な形状が作製可能となった。
- ・開発した発熱皿では従来の調理法の半分以下の調理時間で同様の仕上がりとなり、嗜好検査においても過半数が好ましいと答えた。

### 謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜りました高知女子大学生活科学部健康栄養学科 片山講師に深く感謝いたします。

なお本研究は平成16~17年度経済産業省地域新生コンソーシアム研究開発事業「セラミックスモールド法による電磁波発熱材料・吸収材料」の研究成果の一部である。

### 参考文献

- 1) 河野敏夫、伊吹哲、山本順、甲斐登起雄、伊藤正幸、金川靖：高知県工業技術センター研究報告35、61-64、(2004)

# 木質系部材の環境に配慮したコーティング技術の開発 (第1報)

## 天然木突き板を3次元成型する技術の開発

篠原速都 鶴田 望

*Development of Environmental Coating Techniques for Wooden Materials  
(Part 1)*

*Development of 3-D Plastic Processing Techniques for Natural Veneer*

*Hayato SHINOHARA Nozomu TSURUTA*

天然木突き板を柔軟でかつ透明性のある素材として用いることができ、しかも木質材料やプラスチック、金属等の複雑な3次(自由)曲面にホットプレス等を用いて成型しても破損することがなく、家具部材や建築部材、家電製品等の立体表面に利用できる突き板素材を開発した。

### 1. まえがき

室内環境汚染や大気汚染、廃棄物処理等の問題から、トルエンやキシレン等の有機溶剤を含まない塗料や水溶性塗料、塗料廃棄物を生み出さないフィルム転写技術等の乾式ラミネートやコーティング技術の開発が求められている。従来、突き板を用いた曲面貼着方法として、突き板の裏面に和紙や不織布を裏打ちする方法や接着剤を介してプラスチックフィルムを表面に接着する方法、突き板の補強として樹脂を含浸し、和紙や不織布と一体化する方法等が提案されている<sup>1) 2)</sup>。しかしながら、これらの方法はすべて突き板の裏面に和紙や不織布を裏打ちする方法がベースである。また、突き板に樹脂を含浸した後、突き板の表裏面に多数の孔を有する透明な熱可塑性樹脂シートを配置し、熱可塑性樹脂シートと突き板をホットプレスすることにより、製造コストの削減と意匠性を向上させることができる木質化粧材の製造方法も提案している<sup>3)</sup>。しかし、この方法も湿式の樹脂含浸が前提であることとフィルムに多数の孔を有する必要があること、3次元成型することについてはふれていない。フィルムのような乾式でしかも裏打ちなしで、複雑な3次(自由)曲面を有する複雑な形状の金型で成型しても表面に皺ができたりし、破損しない製品を製造することは困難であった。

そこで、本研究では、複雑な形状の木質系素材にコーティングする環境負荷が少なくコストパフォーマンスに優れた技術を開発する。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 供試材料とフィルムラミネート方法

厚さ0.20mmの天然木突き板(バーズアイメープル)の両面に熱接着フィルム(100 $\mu$ m)を介し、軟質性伸延ポリウレタンフィルム(50 $\mu$ m)を加熱温度120、圧力1MPa、加熱時間3分の条件でホットプレスを用い加熱圧着した後、常温まで冷却し、軟質性伸延ポリウレタンフィルムと一体化した柔軟性の高い突き板シートを得た(以下突き板シートと呼ぶ)。比較として市販の突き板(不織布を裏打ち)と樹脂を含浸した突き板(不織布を裏打ち)も使用した。熱接着フィルムと軟質性伸延ポリウレタンフィルムの性状を表1に示す。

表1 熱接着フィルムとポリウレタンフィルムの性状

項目	熱接着フィルム	ポリウレタンフィルム
素材	ポリアミド系	ポリウレタンエラストマー(エステル系)
引っ張り強度(MPa)	60	12.5
伸度(%)	230	680
融点( )	90	170
軟化点( )	50	150
硬度	-	92

## 2. 2 突き板シートの物性評価及び性能評価

### 2. 2. 1 顕微鏡観察

木材組織への樹脂の浸透度合いを確認するため、走査型電子顕微鏡（JSM-5800LV；日本電子社製）を用い、加速電圧15kVで突き板シートの断面を観察した。

### 2. 2. 2 引っ張り試験

テンシロン（アドバンテック社製）を用い、下記の条件で供試材の引っ張り強度を測定した。

試験条件は、ロードセル規格；100kgf、試験速度；5 mm/min、チャック間距離；100mm、試験材寸法；幅15mm×長さ200mmで行った。

### 2. 2. 3 付着性試験

JIS K 5600-5-6に準じ、下記の(1)～(5)試験後の突き板とラミネートフィルムの付着性（マス目間隔は2mm）及び縮れ・剥離・亀裂等の表面観察を行った。

- (1) 常温
- (2) 50℃、95%Rh×240h加湿試験
- (3) 80℃、400h加熱試験
- (4) 80℃、2h -40℃、2h、5サイクル

### 2. 2. 4 耐摩耗性試験

JIS K 5600-5-9に準拠し、ロータリーアブレーションテスタ（東洋精機製作所製）を用い、回転速度；60±2rpm、試験荷重；1000g、試験回転数；500回で試験を行った後の摩耗減量から耐摩耗性を評価した。

### 2. 2. 5 光透過性試験

分光測色計（CM3500d；コニカミノルタ社製）を用い、透過分光分析を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 顕微鏡観察結果

図1にバースアイメープル突き板の木口断面（不織布裏打ち）と図2に樹脂含浸突き板を、図3に突き板シートの木口断面を示す。

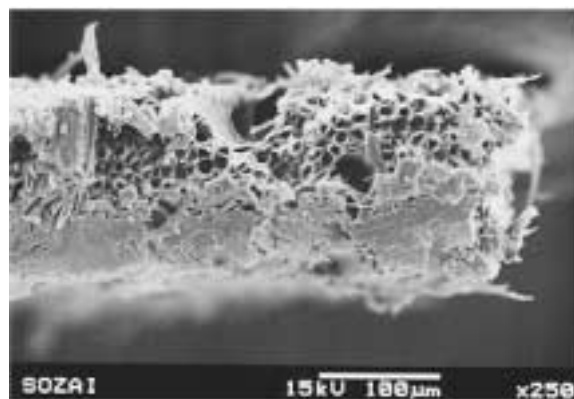


図1 バースアイメープル突き板の木口断面

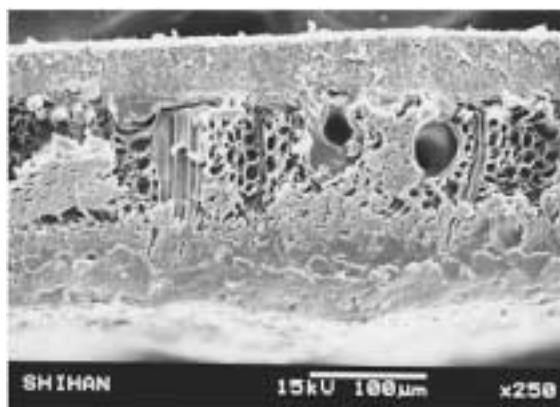


図2 樹脂含浸突き板の木口断面

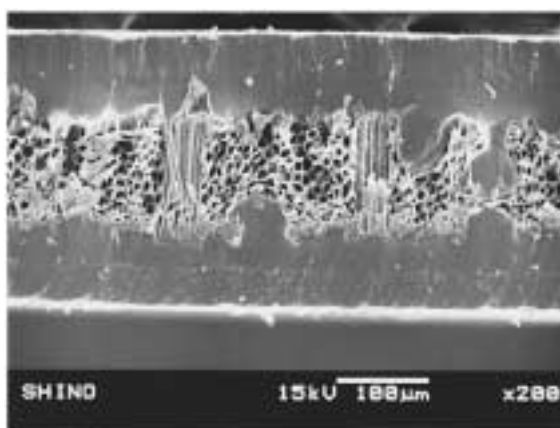


図3 突き板シートの木口断面

図3を見てもわかるようにホットプレスによって熱可塑性された接着フィルムが流動性を増すことにより、天然木突き板の導管及び木質部に樹脂が含浸されるとともに表裏面の熱可塑性フィルムが接着され、一体化していることがわかる。

### 3. 2 引っ張り試験結果

引っ張り試験結果を表2に示す。比較として市販の突き板（不織布を裏打ち）と樹脂含浸した突き板（不織布を裏打ち）も行った。

表2 各種突き板材の引っ張り試験結果

方向	突き板の種類	最大点荷重 kN	破断点荷重 kN	最大点伸び mm	破断点伸び mm	最大点伸び度 %GL
繊維	突き板	0.2257	0.22565	1.9954	1.9966	1.9944
	突き板シート	0.2128	0.19655	3.668	2.9536	3.6644
	含浸突き板	0.126	0.12583	1.2672	1.2546	1.26544
幅	突き板	0.0223	0.02216	1.5314	1.504	1.53064
	突き板シート	0.0208	0.01985	9.7426	4.4152	9.72923
	含浸突き板	0.0317	0.0289	8.823	7.4844	8.81588

最大点の伸びで比較すると、繊維方向で突き板に比べ約1.8倍、含浸突き板に比べ約2.9倍伸びること

がわかる。また、幅方向では突き板に比べ約6.4倍、含浸突き板に比べ約1.1倍伸びることから、新規開発した突き板シートは天然の突き板の欠点である繊維方向と幅方向の伸びを大幅に伸ばすことが可能であった。

### 3.3 付着性試験結果

(1)常温 (2)50、95%Rh×240h加湿試験後 (3)80、400h加熱試験後 (4)80、2h -40、2h、5サイクル後の突き板とラミネートフィルムの付着性及び縮れ・剥離・亀裂等の表面観察結果を表3にまとめる。

表3 付着性試験結果

試験条件	付着性	外観評価
(1)常温	0 / 100 カットの縁が滑らかで、どの格子の目にもはがれがない。	試験後の表面目視検査において縮れ・剥離・亀裂等の変化なし。
(2)加湿試験	0 / 100 カットの縁が滑らかで、どの格子の目にもはがれがない。	試験後の表面目視検査において縮れ・剥離・亀裂等の変化なし。
(3)加熱試験	0 / 100 カットの縁が滑らかで、どの格子の目にもはがれがない。	試験後の表面目視検査において縮れ・剥離・亀裂等の変化なし。
(4)冷熱サイクル試験	0 / 100 カットの縁が滑らかで、どの格子の目にもはがれがない。	試験後の表面目視検査において縮れ・剥離・亀裂等の変化なし。

どの条件においても突き板とラミネートフィルム界面でははがれは見られず、付着性は非常に良好であった。

### 3.4 耐摩耗性試験結果

耐摩耗性試験結果を表4に示す。通常のウレタン塗膜であれば、数百mg程度の減量があるが、表面が軟質性伸延ポリウレタンフィルムであるため、非常に耐摩耗性に優れていることがわかった。

表4 耐摩耗性試験結果

供試材	摩耗減量 (mg)
試料1	43
試料2	50
試料3	58
平均	50

### 3.5 光透過性試験

透過分光分析の結果を図4に示す。

突き板そのままのものに比べ、可視光域すべての波長において2倍程度の光透過性を持つことがわかる。つまり、透過性に優れるため、裏からの光や色を活かすランプシェード等の製品や建材としての利用が可能になる。

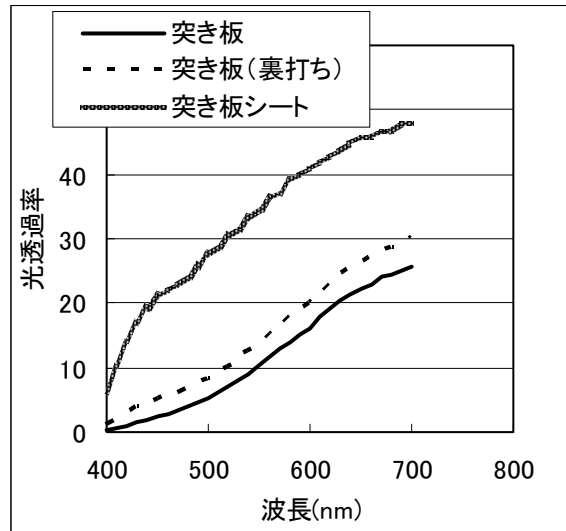


図4 供試材の光透過率測定結果

## 4. 試作

### 4.1 エンボス加工

作製した突き板シートにエンボス加工機を用いてエンボス加工を行った(ロール圧力0.5MPa、金型ロール温度100)。突き板シートは割れもなく、加工後の形状も安定し、非常に転写性が良好であった。図5にエンボス加工した突き板シートを示す。



図5 エンボス加工した突き板シート

### 4.2 折り曲げ加工

作製した突き板シートをアルミ板(0.3mm)にウレタン変性ビニル樹脂系水性接着剤を用い、加熱温度120、圧力1MPa、加熱時間10分の条件で、ホットプレスを用い加熱圧着した。



このアルミと一体化した突き板シートを耐屈曲試験（JIS K 5600 耐屈曲性試験）に準じて折り曲げ加工を行った。比較として市販の突き板と樹脂含浸突き板も同様に行った。

折り曲げに使用したマンドレルの直径で比較すると市販の突き板、樹脂浸突き板とも直径10mmでも割れが生じたが、突き板シートは2mmでも割れが生じなかった（繊維方向で折り曲げ）。なお、繊維方向に直角に折り曲げた場合は、突き板シートも10mmで割れが生じた。図6と図7に折り曲げ加工した突き板シート（下地アルミ）の写真を示す。



図6 折り曲げ加工した突き板シート  
(左からマンドレル直径2mm、5mm、10mm)



図7 折り曲げ加工

#### 4.3 プレス成型

作製した突き板シートを複雑な3次元形状の皿型に成型したアクリル板にウレタン系接着剤を用い、80℃、1MPaで金型を用いてホットプレスにより加熱圧着した。図8にプレス成型した皿を示す。

皿形に3次元成型しても木材部の割れやしわがなく成型可能であった。これは、突き板の導管及び木質部に熱可塑性樹脂が含浸されるとともに、表裏面の熱可塑性フィルムが一体化することによって、破

壊応力がかかりやすい木材空隙部が、柔軟性のある樹脂で充填され、表裏面の引っ張りも柔軟性のあるフィルムで保護されるため、従来の3次（自由）曲面を有する複雑な形状では不可能であったものでも、成型が可能であったと考えられる。



図8 プレス成型した皿

#### 4.4 縫製加工

作製した突き板シートとベルベット布をウレタン変性ビニル樹脂系水性接着剤を用い、加熱温度80℃、圧力1MPa、加熱時間10分の条件で、ホットプレスにて加熱圧着した。

このベルベットで裏打ちした突き板シートを意匠表面に使用し、革との縫製加工によって、カバンやポーチ等を試作した。試作した写真を図9～12に示す。

いずれも革等と同じように縫製加工可能で、突き板の新しい利用法として期待できると考えられる。



図9 ポーチ



図10 財布



図11 クッション



図12 バッグ

## 5. まとめ

天然木突き板の両面に熱接着フィルムを介し、軟質性伸延ポリウレタンフィルムを加熱圧着し、ポリウレタンフィルムと一体化した柔軟性の高い突き板シートを得た。このシートは、以下の特徴を持つことがわかった。

- (1) 通常の突き板より繊維方向で1.5倍、幅方向で6倍の伸度を持つため、従来の突き板ではできなかった曲げ加工、3次元成型が行える。
- (2) エンボス加工が行える。

(3) 通常の突き板に比べ、各波長域で2倍以上の光透過性を示す。

(4) 表面はポリウレタンフィルムで被覆しているため、耐摩耗性に優れている。

(5) アルミと複合化することで繊維方向に平行に折り曲げ加工が行える。

(6) 布や革との組み合わせによって縫製加工が行える。

以上のように突き板シートは非常に特徴があり、ユニークではあるが、インテリアや建材に使用する場合、商品の難燃化や高耐久化が技術的課題として残っている。製品化ターゲットがはっきりすれば、この課題をクリアすべくフィルムやコーティングによる難燃化、高耐久化を検討する。

また、現在でのコスト試算では、ウォールナットでも5,000円/㎡とまだまだ高く、今のホットコールドプレスによる生産から、突き板の連続シート作製とロールプレスによる突き板シート作製の連続化によるコスト削減が問題として残っている。

なお、この技術については、特許出願<sup>4)</sup>を行っている。

## 謝辞

最後に、本研究を行うにあたり、ホットコールドプレス機の使用にご協力いただきました株式会社山崎技研 山崎道生氏、オーパライト事業部 堅田元信氏、岩戸啓泰氏に謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 石川博之、前田直彦 (松下電工株式会社) : 特願2001-046190 (2001)
- 2) 小山浩士他2名 (住友化学工業株式会社、ヤマハ株式会社) : 特願2003-080081 (2003)
- 3) 湯沢智、山中紀宮守 (株式会社河合楽器製作所) : 特願平10-26713 (1998)
- 4) 篠原速都、鶴田望 (高知県) : 特願2004-131033 (2004)

# 木質系部材の環境に配慮したコーティング技術の開発 (第2報)

## 突き板シートの難燃化

篠原速都 鶴田 望

*Development of Environmental Coating Techniques for Wooden Materials  
(Part 2)*

*Fireproofing of Natural Veneer with Polyurethane Film*

*Hayato SHINOHARA Nozomu TSURUTA*

天然木突き板を柔軟でかつ透明性のある素材として用いることができ、しかも木質材料やプラスチック、金属などの複雑な3次(自由)曲面にホットプレスなどを用いて成型しても破損することがなく、家具部材や建築部材、家電製品等の立体表面に利用できる突き板素材を開発した。

### 1. まえがき

室内環境汚染や大気汚染、廃棄物処理等の問題から、トルエンやキシレン等の有機溶剤を含まない塗料や水溶性塗料、塗料廃棄物を生み出さないフィルム転写技術などの乾式ラミネートやコーティング技術の開発が求められている。第1報で天然木突き板の両面に熱接着フィルムを介し、軟質性伸延ポリウレタンフィルムを加熱圧着し、ポリウレタンフィルムと一体化した柔軟性の高い突き板シートを得ることができた。この突き板シートは従来の突き板ではできなかった曲げ加工、3次元成型が行えることを明らかにした。

しかしながら、インテリアや建材に使用する場合、商品の難燃化が技術的課題として残っていた。そこで本研究では、ポリウレタンフィルム自身の難燃化やコーティング法で難燃化を試みたので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材料とフィルムラミネート方法

厚さ0.20mmの天然木突き板(パズアイメープル)の両面に熱接着フィルムを介し、軟質性伸延ポリウレタンフィルム(50 $\mu$ m)を120、1MPaでホットプレスを用い加熱圧着した後、常温まで冷却し、軟質性伸延ポリウレタンフィルムと一体化した柔軟性の高い突き板シートを得た(以下突き板シートと呼ぶ)。

軟質性伸延ポリウレタンフィルムには、通常市販品のものと大日精化工業(株)に試作していただいたノンハロゲン難燃エーテル系熱可塑性ポリウレタンフィルムを使用した。突き板の難燃処理剤としてファイアアプリベンター(株日興製)を原液で150g/m<sup>2</sup>塗布した。難燃塗料にはモーエン2フラット(キャピタルペイント(株)製)をカタログの仕様に添って塗装を行った。また、下地材としてアルミニウム板(0.3mm)を使用した。下地材と突き板シート、難燃処理剤、難燃塗料との組み合わせによって供試材を作製した。表1に使用材料を表2にその組み合わせを示す。

表1 使用材料

部位	使用材料	厚さ
下地材	無し	-
	アルミニウム板	0.3mm
突き板シート	難燃ポリウレタンフィルム	50 $\mu$ m
	ポリウレタンフィルム(市販品)	50 $\mu$ m
	熱接着フィルム	50 $\mu$ m
	突き板	0.2mm
	突き板難燃処理	0.2mm
表面処理	無し	-
	難燃塗装(モーエン2フラット)2回塗り	25~30 $\mu$ m

表2 供試材の組み合わせ

NO.	下地	突き板シート	表面処理	重量 (g/m <sup>2</sup> )
1	アルミニウム板	ポリウレタンフィルム	無し	1130
2	アルミニウム板	ポリウレタンフィルム	難燃塗装	1170
3	アルミニウム板	難燃ポリウレタンフィルム	無し	1130
4	無し	難燃ポリウレタンフィルム	無し	370
5	無し	突き板難燃処理 + 難燃ポリウレタンフィルム	無し	400
6	無し	ポリウレタンフィルム	難燃塗装	400

2.2 難燃試験方法

2.2.1 建築用薄物材料の難燃性試験方法

試験方法は、JIS A 1322建築用薄物材料の難燃性試験方法に準拠し、防災試験装置 (SET-10型; ダイエイカガクセイキ) を用いた。試験体の前処理はA法により、試験体を50±2 で48時間乾燥、乾燥用シリカゲルを入れたデシケータ中で24時間放置して試験を行った。

加熱時間は30秒とし、表3による炭化長、残炎、残じん結果から難燃性能を評価した。

表3 難燃性の種類

種類	炭化長	残炎	残じん
防災1級	5cm以下	なし	1分後に存しないこと
防災2級	10cm以下	5秒以下	1分後に存しないこと
防災3級	15cm以下	5秒以下	1分後に存しないこと

2.2.2 消防法施工規則による防災性能試験方法

試験方法は、消防法施工規則第4条の3による方法に準拠し、2.2.1と同様に防災試験装置を用いた。

試験体の前処理は試験体を50±2 で24時間乾燥、乾燥用シリカゲルを入れたデシケータ中で2時間以上放置して試験を行った。

加熱時間は2分 (450g/m<sup>2</sup>を超えるもの) 又は着炎後3秒、5秒 (450g/m<sup>2</sup>を超えるもの) とし、表4による残炎、残じん、炭化面積から防災性能を評価した。

表4 評価基準

項目	評価基準
残炎時間	3秒 (5秒) 以下
残じん時間	5秒 (20秒) 以下
炭化面積	30cm <sup>2</sup> (40cm <sup>2</sup> ) 以下

( ) は450g/m<sup>2</sup>を超えるもの

3. 結果及び考察

3.1 建築用薄物材料の難燃性試験結果

図1に難燃試験の試験状況を示す。下地にアルミニウム板を用いた試験材は、難燃ポリウレタンフィルム (分類3) 又は難燃塗装 (分類2) を行うことで、防災1級に達し、難燃処理を施さなく (分類1) でも防災2級に達した。しかし、下地にアルミニウムを使用しない場合は、突き板難燃処理と難燃ポリウレタンフィルムの組み合わせ (分類5) による防災3級が限度であった。これは、アルミニウムの熱拡散率が、ポリウレタンの1000倍以上あるため、バーナーで加熱した熱量が、下地のアルミニウムで熱放散されることで燃焼を抑えることが可能になったためと考えられる。防災1級に達した分類2、3を図2と図3に、難燃フィルムで防災3級に達した分類5を図4に示す。



図1 難燃性試験状況

表4 難燃性試験結果 (加熱時間30秒)

分類	炭化長	残炎	残じん	評価
1	6.0	0	0	防災2級
2	4.0	0	0	防災1級
3	0.0	0	0	防災1級
4	燃焼			-
5	14.0	0	0	防災3級
6	燃焼			-

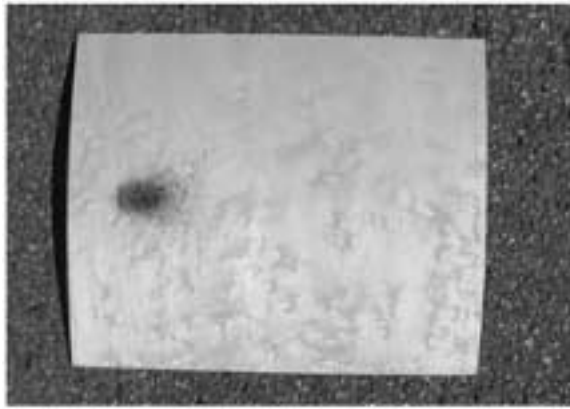


図2 難燃試験結果 (分類2)

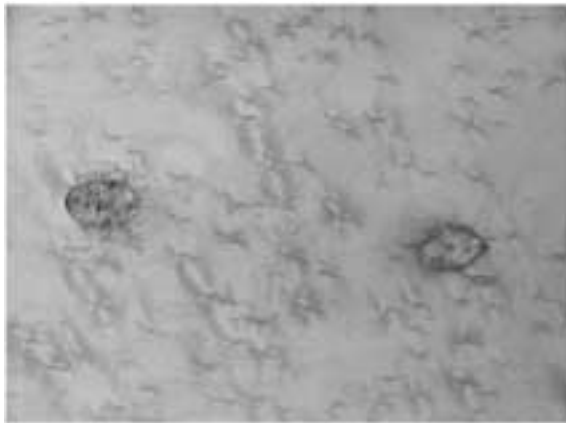


図3 難燃試験結果 (分類3)

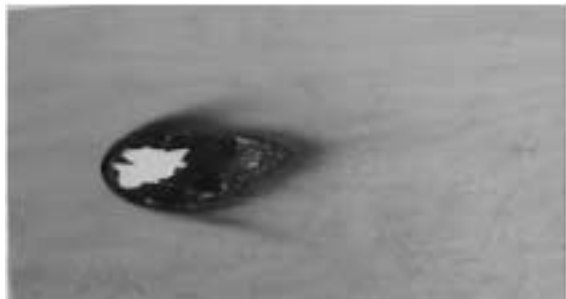


図4 難燃試験結果 (分類5)

### 3. 2 消防法施工規則による防炎性試験結果

消防法施工規則による防炎性試験結果を表5に示す。分類4、5及び6は、バーナーに着火後、3秒で試験体に着火。着火後、3秒間バーナーで加熱、直ちにバーナーを停止した。着火した炎は徐々に小さくなっていったが、完全には消失せず、時間経過と共に燃焼が継続した。

消防法施工規則によれば、下地にアルミニウムを使用しないフィルムのみでは、防炎性を持たせることができなかった。

しかしながら、下地にアルミニウム板を用いた分類1～3は、建築用薄物材料の難燃性試験結果と同様に難燃ポリウレタンフィルム又は難燃塗装を行わ

なくても、防炎性能評価基準を満たすことがわかった。

防炎性能評価基準を満たした分類3を図5に示す。

表5 防炎性試験結果

分類	炭化面積 (cm <sup>2</sup> )	残炎	残じん	評価
1	14	0	0	防炎性能評価基準を満たす
2	12	0	0	防炎性能評価基準を満たす
3	9	0	0	防炎性能評価基準を満たす
4		燃焼		-
5		燃焼		-
6		燃焼		-



図5 防炎性試験結果 (分類3)

### 4. まとめ

ポリウレタンフィルム自身の難燃化やコーティング法で難燃化を試みた結果、以下のことがわかった。

(1) JIS A 1322建築用薄物材料の難燃性試験方法では、下地にアルミニウム板を用いた試験材は、難燃ポリウレタンフィルム又は難燃塗装を行うことで、防炎1級に達し、難燃処理を施さなくても防炎2級に達した。しかし、下地にアルミニウムを使用しない場合は、突き板難燃処理と難燃ポリウレタンフィルムを組み合わせた試験体による防炎3級が限度であった。

(2) 消防法施工規則による防炎性試験方法では、下地にアルミニウム板を用いた試験体は、難燃ポリウレタンフィルム又は難燃塗装を行わなくても、防炎性能評価基準を満たすことがわかった。しかし、フィルムのみでは防炎性を持たせることができなかった。

### 謝辞

最後に、本研究を行うにあたり、難燃樹脂及び難燃シートを提供していただきました大日精化工業㈱に謝意を表します。

# 高分子微細表面構造制御による高耐久工業材料の開発

鶴田 望 山下 実 篠原速都 浜田和秀

## *Development of Industrial Materials Depended on Microstructure Management of Polymer's Surface.*

*Nozomu TSURUTA Minoru YAMASITA  
Hayato SHINOHARA Kazuhide HAMADA*

材料表面の美観や清浄性を維持継続させるために、抗血栓性材料の表面構造を考慮し、機能性発現のための分子構造や高次構造を検討し、材料開発を行った。今回、防汚損性が高かった試作物は、微細粒子表面にグラフト化した高分子鎖を導入した試料であった。

### 1. はじめに

バイオマテリアルとして利用される高分子材料は、生体との接触面をタンパク質や血液の吸着・凝集を起さないように、工夫が施されている。

一般に、バイオマテリアルのタンパク質吸着・凝集防止機構としては、

- (1) 表面の物理的・化学的制御
- (2) 生理活性物質の利用
- (3) 細胞膜構造の再構築

といった手法が上げられる<sup>1)</sup>。

これらの考えに基づく最先端なバイオマテリアルであるMPC (2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン) ポリマーは、1分子内 (1モノマーユニット) に生体膜構成成分であるリン脂質極性基 (ホスホリルコリン基) を有することで、細胞膜に類似した構造を再構築でき、優れた抗血栓性を示し、周りに悪影響を与えること無しにその機能を維持している。

しかしながら、我々が使用する工業材料は美観の維持や清浄な表面を維持するために、防汚損性薬剤の塗布などの定期的なメンテナンスを必要とする。そのため、材料自身の表面構造を制御することで防汚損性を付与できる技術や材料が望まれている。船底塗料に含まれる有機スズ化合物は、優れた生物付着防止機能やコストパフォーマンスの良さから長い間使用されてきた<sup>2)</sup>。しかしながら、有機スズ化合物は環境ホルモンとして生態系への悪影響を与えることが報告された。そのため、国際海事機構 (IMO)

において「船舶についての有害な防汚方法の管理に関する国際条約」において、2003年よりIM0加盟国は有機スズ化合物を含む塗料の船底への塗布の禁止、2008年には有機スズ化合物を含む塗料の塗布した船舶の航行禁止を定めている。

各メーカーは環境負荷の小さい環境対応型の船底塗料の開発を始めており、有機スズ化合物の効力や耐久性に及ぶ代替材は見つかっていない。

海洋生物の付着機構は、浸せきされた材料表面に海水中の有機物 (栄養源) が短時間に吸着され、下地皮膜 (コンディショニングフィルム) が形成される。次にグラム陰性菌等の微生物が付着し、粘着性の物質を多量に分泌しながら繁殖し、他の細菌や藻類が付着し、微生物皮膜 (バイオフィルム) が形成される。フジツボ等の付着生物の幼生は、バイオフィルムが形成された処に付着する。海洋生物を付着させないためには、前述のバイオマテリアルの付着防止機能に着目し、防付着性の獲得するための表面構造、分子構造を有する新規な高分子材料を得ることを目的とした。

### 2. 実験

#### 2.1 高分子の分子設計

高分子の表面構造を制御することは、高分子鎖のコンフォメーションならびにコンフィグレーションの制御といった一次構造に属するものから、ラメラ構造や微粒子の凝集程度といった高次構造に関するものまでの制御が必要となってくる。一次構造の制

御は重合反応を制御することによって、高次構造の制御はモルフォロジーや微粒子合成時の粒径制御により得ることが可能である。

検討した高分子の分子構造を図1に示す。スフェアは、粒径の整った粒子をマトリックス表面に配列させ、粒子の配列が作る凹凸構造が、その構造に対応した大きさの物質を、取り付けないようにする。

グラフトは、複数のモノマーを組み合わせることで反応させ、主鎖に高分子骨格を強化するモノマーを、側鎖に生物付着防止機能を発現するための官能基を組み込んで防着性の発現をさせる。

スフェア+グラフトの場合、スフェアの粒子表面に短鎖の高分子をグラフト化して機能性の強化や付与を行う。作製に関しては、スフェア粒子の合成時にグラフト分子を導入できる活性点を持つモノマーを使用したり、粒子自身を化学的に処理したりして、微粒子表面に高分子鎖の導入を行い、目的物質を得ることとし、水中に浸せきして防着性効果を検証した。

## 2. 2 高分子の合成

表1及び2に浸せき試験に使用した高分子塗膜の組み合わせを示す。グラフト化の高分子塗膜試作物は、両性電解質になる官能基導入や作業性を考慮して二液混合硬化型の反応型塗膜とした。

A液としてハロゲン化スチレン - 無水カルボン酸のブロック共重合体ならびにハロゲン化スチレン - エポキシ環モノマーの共重合体を合成した。B液に関してはピリジンモノマー (PM) - エポキシ環モノマー (EM) 共重合体は、等モル量ずつ秤量し、メチルエチルケトン (MEK) 中で加熱攪拌しながら重合した。PMホモポリマーは、クロロフォルムにPMを溶かした後、加え80 で攪拌しながら反応させた。

各試料の作製は、A、B液を所定量取り、混合攪拌したあと、混合液を試料板表面に流し込んで、塗膜とした。試料3に関しては、試作物を下地材と混ぜ合わせたときに高分子が析出してしまい均一な表面は得られていなかった。

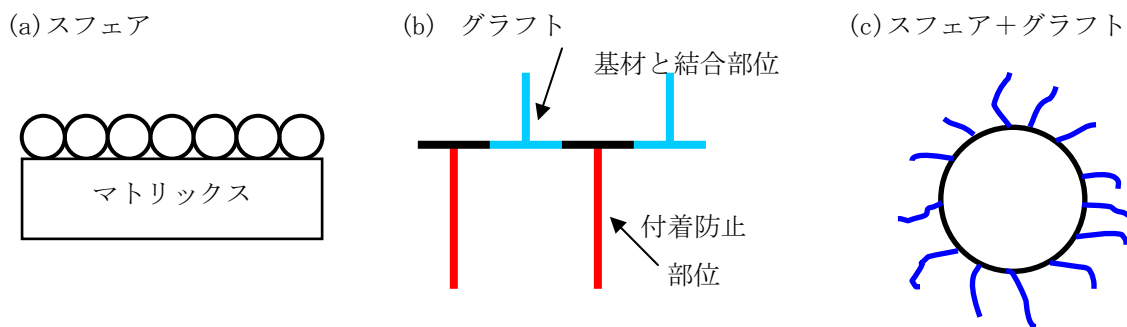


図1 機能性発現のための表面の微細構造制御方法

表1 グラフト化試料の組み合わせ

試料	A液	B液
1	ハロゲン化スチレン - 無水カルボン酸共重合体	ピリジン (PM) - エポキシ環 (EM) 共重合体
2		アクリル酸モノマー
3		PM+EM共重合体 + 下地材
4	ハロゲン化スチレン - エポキシ環モノマー共重合体	PMホモポリマー
5		アクリル酸モノマー
6		アミン系化合物

表2 スフェア+グラフト化試料の組み合わせ

試料	スフェア (g)	バインダー <sup>*)</sup> (g)	グラフト末端
7	2	4	アクリルアミド化合物
8	2	4	ジアミン化合物

\*) バインダーにはハロゲン化スチレン - 無水カルボン酸共重合体を使用

スフェア+グラフト化の試料は、あらかじめスフェア粒子を、ジビニルベンゼン1部、スチレンモノマー10部メタクリル酸メチル10部、HEMA0.2部の割合で秤量し、蒸留水20部に加え激しく攪拌しながら、70℃で2,2'-アゾビス(2-アミノ)ジプロパン2塩酸塩を適量加えてサーフェクタントフリー重合で作製した後、グラフト化の測鎖を、上記で作製した反応液を100ml分取し、蒸留水200ml加えた。この液体にメタクリル酸モノマー4部とエポキシ環モノマー4部を加え、常温で攪拌し、セリウム4価触媒の0.5%水溶液100mlを滴下しながら反応させた。反応終了後、塩素置換を行い、さらに3級アミンを持つモノマーを加え4級化させて表面にグラフト化したスフェア化合物を得た。



図2 浸せき試料取り付け治具

### 3. 結果と考察

図3にグラフト化の手法で作製した試料の内、付着防止効果あると思われる試料2とそれ以外の代表として試料5、比較検体としてエポキシ下地のみの試料を示す。

試料2、5、エポキシ下地のみの付着状況は、1週間経過では、ほぼ大差なく表面に細かな付着物が多数存在していた。また、試料2、5に関しては、キャスト法により作製したため、塗膜の縁の部分に多くの付着物が存在していた。2週間経過すると試料2、5、エポキシ下地とも塗布面にフジツボが付着していた。試料5ならびにエポキシ下地のみでは、塗布面全体にフジツボが付着しているのに対し、試料2では、フジツボの付着はあるものの塗布表面は観察されたため、付着防止効果があると思われる。

### 2. 3 浸せき試験

浸せき試験用試験鉄板は、日本テストパネル(株)製SPCC-SD板を使用した。下地材には中国塗料(株)エポキシ樹脂下地材を使用した。試料板には4隅に取り付けようの孔を開けたあと下地材を刷毛塗りで両面に塗布した。十分に乾燥させた後、高分子試料を塗布した。

高分子試料の塗布は、あらかじめマスキングテープで4辺を囲み、一定量の高分子試料液を流し込み、塗膜を作製した。試料板固定治具は、塩ビのパイプでフレームを組み固定用治具とした。試料板の取り付けは、図2に示すようにフレーム内部に貼り渡したロープにインシュロックで取り付けた。

浸せき試験は、高知県水産試験場の養殖イカダの空き部分にロープで水面下1m程度に浸せきし、定期的に経過を観察した。

次にスフェア+グラフト化により作製した試料の経時変化を図4に示す。試料7、8は、スフェアのグラフト化の末端に導入したモノマーの分子量が異なる。試料7は、グラフト化した末端にアクリルアミド化合物を、試料8は、ジアミン化合物を導入した。2週間目までは、試料7、8、エポキシ下地のみは、同程度の付着であり、比較的清潔な塗膜面を保っている。しかし4週間目になるとエポキシ下地のみは、全面に海藻が繁茂し、また試料8においてもエポキシ下地のより量は少ないものの塗膜面から海藻が生長している。しかしながら、試料7は、塗膜表面に汚れが付着しているものの塗膜表面からの海藻の生長は観察されなかった。このことから、試料7は海洋生物の防付着性があると示唆される。



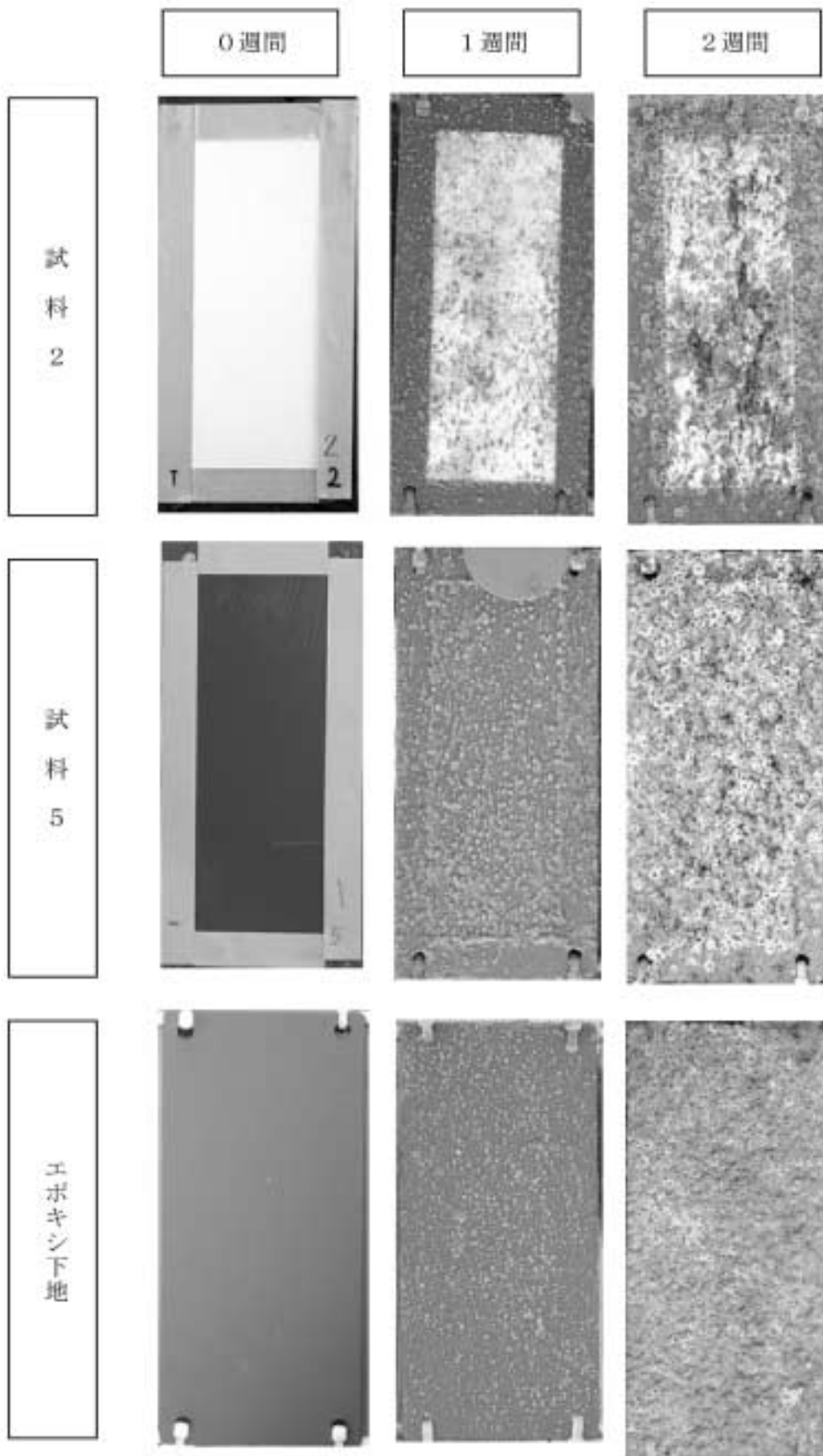


図3 グラフト試料の浸せき経過

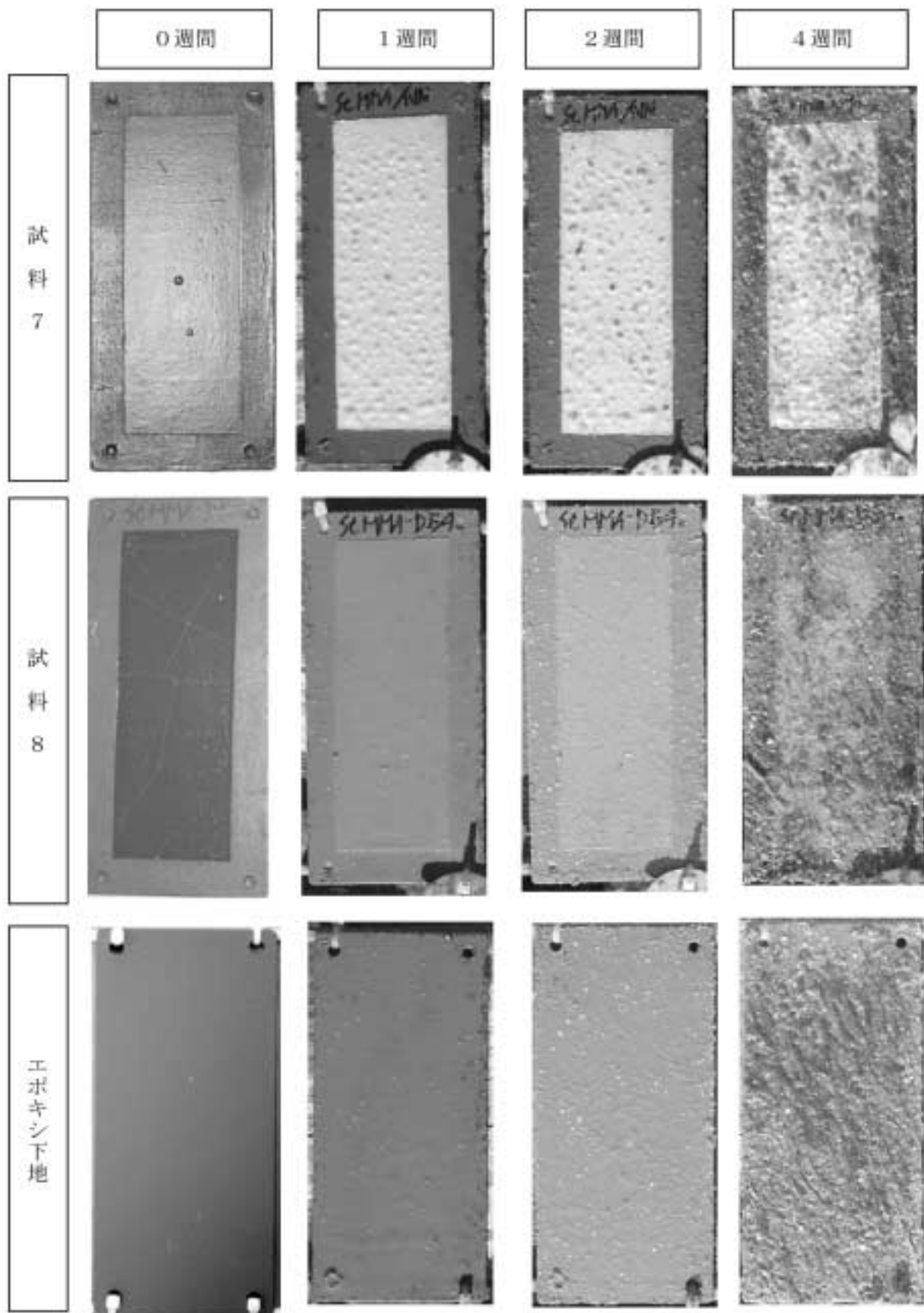


図4 スフェア+グラフト化試料の浸せき経過

### 付着物の大きさ

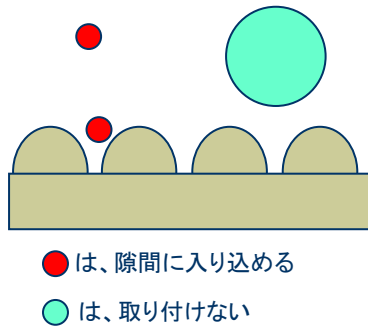


図5 表面の凹凸構造の影響

### ・グラフト化の作用

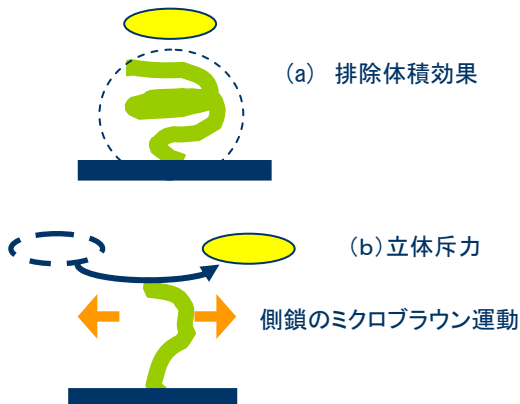


図6 グラフト化した側鎖の影響<sup>3)</sup>

試料7の防着性発揮の要因として考えられる。一つは図5に示すスフェア微粒子の組み込みによる表面の凹凸構造が考えられる。今回の作製した試料の微細な凹凸が付着物と同程度であったため、付着が少なかったと思われる。もう一つは、グラフト化で微粒子表面に導入した分子鎖の影響があると考えられる。図6(a)の排除体積効果は、分子鎖の立体配置により占有される体積(空間)には、他の分子が侵入できない。そのため、この側鎖周りの空間には付着物が近づけず、排除される。また、図6(b)に示す立体斥力の場合には、付着物は高分子表面まで近づくものの側鎖のミクロブラウン運動など、分子鎖の振動により付着物の分子はじき飛ばして物質表面の清浄性を保つと考えられている。

また、付着生物に関しては、夏場の水温の高い時期と冬場の水温の低い時期では付着生物が異なっていたため、通年で浸せき試験を行うこと、夏場においてフジツボが急激に付着成長した点から、夏場における観察間隔を短くする必要がある。

### 謝辞

本研究を行う上で、ご指導、ご協力いただいた高知工科大学連携センター教授 福富兀氏 高知工科大学助教授 古沢 浩氏、大日精化工業株式会社 瀧澤 稔氏 吉川幸男氏に心より感謝申し上げます。また、本研究を行うに当たってご尽力いただいたみなさまに心より御礼申し上げます。

### 参考文献

- 1) 石原一彦、畑中研一他：バイオマテリアルサイエンス、東京化学同人(2003) p127
- 2) ECO INDUSTRY 2月号(2002) p36
- 3) 石原一彦、畑中研一他：バイオマテリアルサイエンス、東京化学同人(2003) p128

*On-line preconcentration using dual mini-columns for the  
speciation of chromium( ) and chromium( ) and its  
application to water samples as studied by inductively coupled  
plasma-atomic emission spectrometry*

*Takashi SUMIDA Tamami IKENOUE Kazuhide HAMADA  
Akhmad SABARUDIN<sup>1</sup> Mistuko OSHIMA<sup>1</sup> Shoji MOTOMIZU<sup>1</sup>*

On-line preconcentration system for the selective, sensitive and simultaneous determination of chromium species was investigated. Dual mini-columns containing chelating resin were utilized for the speciation and preconcentration of Cr( ) and Cr( ) in water samples. In this system, Cr( ) was collected on first column packed with iminodiacetate resin. Cr( ) in the effluent from the first column was reduced to Cr( ), which was collected on the second column packed with iminodiacetate resin. Hydroxyammonium chloride was examined as a potential reducing agent for Cr( ) to Cr( ).

The effects of pH, sample flow rate, column length, and interfering ions on the recoveries of Cr( ) were carefully studied. Five milliliters of a sample solution was introduced into the system. The collected species were then sequentially washed by 1M ammonium acetate, eluted by 2M nitric acid and measured by ICP-AES. The detection limit for Cr( ) and Cr( ) was 0.08 and 0.15  $\mu\text{g l}^{-1}$ , respectively. The total analysis time was about 9.4 min.

The developed method was successfully applied to the speciation of chromium in river, tap water and wastewater samples with satisfied results.

Talanta 68 388 ~ 393 (2006) 掲載

---

\* 1 岡山大学理学部化学科

*Speciation of Chromium in Seawater by ICP-AES with Dual  
Mini-columns Containing Chelating Resin*

*Takashi SUMIDA Akhmad SABARUDIN<sup>\*1</sup>  
Mistuko OSHIMA<sup>\*1</sup> Shoji MOTOMIZU<sup>\*1</sup>*

A method for the preconcentration and speciation of chromium in seawater was developed. On-line preconcentration and determination were carried out by using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) with dual mini-columns containing a chelating resin. In this system, Cr( ) was collected on the first column. The effluent containing residual chromium from the first column was collected on the second column after passing through a reduction-switching unit, in which the reducing agent was introduced, or not, for the reduction of Cr( ) to Cr( ). Cr( ) was determined as the difference between the concentration of pre-reduced Cr( ) and Cr( ) in the effluent from the first column. The detection limits for Cr( ) and Cr( ) were 0.04 and 0.09  $\mu\text{g l}^{-1}$ , respectively.

Analytical Sciences JANUARY VOL.22 161 ~ 164 (2006) 掲載

---

\* 1 岡山大学理学部化学科

平成17年度高知県工業技術センター研究報告第37号

平成19年3月1日 印刷発行

〒781-5101 高知市布師田3992-3

編集兼  
発行所 高知県工業技術センター

Kochi Prefectural  
Industrial Technology Center

印刷所 西 富 騰 写 堂

この資料は再生紙を使用しています。