

試験研究報告

平成18年度



平成18年度 福島県ハイテクプラザ試験研究報告 目 次

○研究開発事業

公募型新事業創出プロジェクト研究事業

- | | |
|--|----------------|
| 1 食品残滓等の高度利用システムの確立と事業展開..... | 1 |
| 研究開発部プロセス技術グループ | 池田信也 渡邊 真 大野正博 |
| 株式会社J・Kリアルエステート | |
| 常磐開発株式会社、 | |
| 有限会社バイオインテック | |
| いわき明星大学科学技術学部 | |
| 2 ナタデココ類生産菌を用いた新規機能性食品の開発..... | 3 |
| 会津若松技術支援センター食品技術グループ | |
| 郡山女子大学 | 鈴木英二 谷口 彩 河野圭助 |
| 株式会社太田酢店 | |
| 株式会社かねほん | |
| 旭乳業株式会社 | |
| 株式会社宝来屋本店 | |
| 株式会社白亜館 | |
| 3 窒素固溶によるステンレス鋼の高機能化に関する研究開発..... | 7 |
| 研究開発部材料技術グループ | 栗花信介 光井 啓 |
| 宮城工業高等専門学校 | 松浦 真 |
| 駿河精機株式会社 | 鈴木裕宣 桑岡正雄 佐藤靖史 |
| トミ一株式会社 | 西喜久雄 |
| 林精器製造株式会社 | 深山 茂 |
| 4 カーボンナノチューブ (CNT) 含有樹脂による高機能複合体の開発..... | 11 |
| 研究開発部材料技術グループ | 菊地時雄 長谷川隆 |
| 山形大学工学部 | 高橋辰宏 |
| ムネカタ株式会社 | 土屋淳志 |
| 東洋プラスチック精工株式会社 | 安部喜助 |
| 株式会社朝日ラバー | 渡辺陽一郎 |

地域活性化共同研究開発事業

- | | |
|--------------------------------------|----------------|
| 1 マイクロ構造を持つ微細プラスチック部品成形技術の開発..... | 15 |
| 研究開発部プロセス技術グループ | 本田和夫 三瓶義之 |
| フジモールド工業株式会社 | 安斎弘樹 伊藤嘉亮 |
| モルデック株式会社 | 菅野裕治 鵜沼修一 西田成之 |
| 2 常圧過熱水蒸気を利用した食品の微生物制御及び加工技術の開発..... | 17 |
| 会津若松技術支援センター食品技術グループ | 竹内 忍 小野寺央 加川秀見 |
| 株式会社シスコムエンジニアリング | 小野和広 遠藤浩志 |
| 阿部製粉株式会社 | 永澤正輝 |
| 郡山女子大学 | 山田純市 庄司一郎 |

3 新エネルギー発電システムの開発	21
有限会社エイチ・エス・エレクトリック	関本英雄
北芝電機株式会社	佐々木英
JUKI電産株式会社	山口誠一郎
福島コンピューターシステム株式会社	佐藤義博 渡辺 隆
研究開発部システム技術グループ	高橋 淳 尾形直秀 大内繁男
	高橋 昌 平山和弘 濱尾和秀
	吉田英一
4 炭素繊維縫合糸の開発と炭素繊維三次元織物の試作提案（第2報）	25
福島技術支援センター繊維・材料グループ	三浦文明 伊藤哲司 東瀬 慎 佐々木ふさ子
株式会社シラカワ二本松工場	
岩瀬プリンス株式会社	
株式会社ニーズプロダクト	

福島、山形、新潟三県公設試験研究機関共同研究事業

1 地域特産資源を活用したふるさとブランド機能性食品の開発（第1報）	29
会津若松技術支援センター食品技術グループ	関澤春仁 後藤裕子 谷口 彩 高橋真紀子 室井梨沙子 河野圭助

受託研究事業

1 血糖値改善効果を有する桑葉の製品開発（第3報）	33
会津若松技術支援センター食品技術グループ	関澤春仁 後藤裕子 高久明美 室井梨沙子 河野圭助 東北大学大学院農学研究科 東北農業研究センター 農業総合センター ミナト製薬株式会社
	宮澤陽夫 仲川清隆 木村俊之 土井則夫 野木照修 小島芳弘

試験研究機関ネットワーク共同研究事業

1 ソバの機能性成分含量に及ぼす品種および栽培条件の影響	36
会津若松技術支援センター食品技術グループ 農業総合センター 会津地域研究所	遠藤浩志 小野和広 渡部 隆
2 福島県オリジナル大吟醸酒向け酒米品種の育成（第2報）	39
会津若松技術支援センター食品技術グループ 農業総合センター	高橋 亮 鈴木賢二 櫛田長子 佐藤弘一 吉田直史 佐久間秀明

ニーズ対応型研究開発事業

1	歯科用材料および虫歯予防技術の開発	42
	いわき技術支援センター材料グループ 奥羽大学歯学部	加藤和裕 長岡正博 広瀬公治
		大橋明石 宮澤忠蔵
2	食卓回りを中心とした食器・家具の開発（第3報）	45
	会津若松技術支援センター産業工芸グループ	出羽重遠 橋本春夫 山崎智史
		小熊聰 須藤靖典 水野善幸
3	亜鉛めっきのノンクロム化成処理の利用拡大化	48
	研究開発部材料技術グループ	植松 崇 渡部 修
4	新機能付与高付加価値糸及び繊維の開発	51
	福島技術支援センター繊維・材料グループ	吉田正尚
5	新多様性清酒酵母の開発	54
	会津若松技術支援センター食品技術グループ	鈴木賢二 櫛田長子
6	大型液晶用ガラス基板へのディンプルパターン転写技術の開発	57
	研究開発部プロセス技術グループ 株式会社アンデスインテック	吉田 智 馬上幸一
		小野裕道 木村龍彦
7	耐久性の高い高反射率金属薄膜の開発	61
	研究開発部プロセス技術グループ 株式会社吉城光科学	三瓶義之 田中浩巳
		伊藤嘉亮 有馬正寿
8	樹脂コーティング処理木材の用途開発	64
	会津若松技術支援センター産業工芸グループ	橋本春夫
9	環境対応型加工技術と応用製品の開発（第2報）	66
	研究開発部プロセス技術グループ いわき技術支援センター材料グループ 株式会社光陽社	佐藤善久 大野正博 藤井正沸 安藤久人 安部賢一 松本 泉
		渡邊 真 緑川祐二 網島和郎

○技術相談・移転事業

戦略的ものづくり技術移転推進事業

公募型ものづくり短期研究開発事業

1	溶融亜鉛めっきへの茶色系防食皮膜の形成	69
	研究開発部材料技術グループ 日本電炉㈱ 東北工場	宇津木隆宏 足立賀英
		渡部修 藤村和男
2	ゴムかしめ加工部の応力解析・破壊解析	71
	企画支援部連携支援グループ 研究開発部材料技術グループ 株式会社朝日ラバー	工藤弘行 菊地時雄 根本雅司
		生方優也

3	豆乳を利用した高齢者にやさしい食品の開発	73
	会津若松技術支援センター食品技術グループ	遠藤浩志 小野和広
4	大久保陶石系素地へのイングレーズ技術の開発	75
	会津若松技術支援センター産業工芸グループ	山崎智史 水野善幸
5	アルミナ部品の純度、不純物の定量方法	77
	いわき技術支援センター材料グループ	中山誠一
6	姫飯造りにおける製造管理技術の確立	79
	会津若松技術支援センター食品技術グループ	高橋 亮 鈴木賢二
	花春酒造株式会社	櫛田長子
		泉 健 柏木純子
7	エディブルフラワーの保存期間延長	81
	会津若松技術支援センター食品技術グループ	谷口 彩 室井梨沙子
	株式会社ベルテックス	河野圭助
	古川農園	
8	江持石粉碎物を再利用した陶磁器類の開発	83
	会津若松技術支援センター産業工芸グループ	山崎智史 水野善幸
9	喜多方産身不知柿を原料とした加工食品及び食品素材の開発	85
	会津若松技術支援センター食品技術グループ	谷口 彩 室井梨沙子
	(株)河京	河野圭助
	(資)香久山	
	(株)伊藤金四郎商店	
	ほまれ酒造(株)	

科学研究費補助金事業

1	ニッケルフリー高窒素耐食ステンレス鋼の開発	87
	研究開発部 材料技術グループ	光井 啓
2	天然多価フェノール化合物を利用した金属表面の化成処理	89
	研究開発部 材料技術グループ	渡部 修

うつくしま次世代医療産業集積プロジェクト

1	筋電位入力パワーアシストハンドの開発	91
	いわき技術支援センター材料グループ	安藤久人 富田大輔
	いわき明星大学	清水信行 村田種雄
	(有)品川通信計装サービス	松崎辰夫 中村孝一
		浅野陽司

調査研究開発事業

1	高性能発電素子による排熱回収システムの開発	94
	研究開発部プロセス技術グループ	佐藤善久
	企画支援部連携支援グループ	橋本政靖

戦略的ものづくり技術移転推進事業

公募型ものづくり短期研究開発事業

溶融亜鉛めっきへの茶色系防食皮膜の形成

Formation of Anti-corrosive Brownish Coating on Hot-dip Galvanized Steel

材料技術グループ 宇津木隆宏 渡部修

日本電炉㈱ 東北工場 足立賀英 藤村和男

溶融亜鉛めっき上に簡便な化成処理により茶色の防食皮膜を形成させる手法について検討した。その結果、ポリフェノール類を利用した化成処理液に浸漬させることにより、濃い茶色の皮膜が形成されることがわかった。また、茶色皮膜をチタン酸系処理液で後処理することにより紫外線による色の劣化が抑制されることがわかった。

Key words: 溶融亜鉛めっき、茶色、防食、着色、ポリフェノール、化成処理、紫外線劣化、褪色

1. 緒言

溶融亜鉛めっきは約 430 ~ 500 °C で溶融させた金属亜鉛に鋼材を浸漬して形成される亜鉛めっきである。10 ~ 150 μm の亜鉛層を有し、その高い耐食性を生かして屋外の厳しい腐食環境下での建材・外壁・ボルトなどに利用されている。外部環境で利用されるということは、すなわち人目に付きやすいということであり、外観に意匠性が求められる場合もある。この場合は塗装により着色するのが一般的であるが、高コストであるため、簡便で低コストな化成処理による着色方法が望まれている。溶融亜鉛めっきにおける化成処理としては、一時的な防食効果や塗装密着性向上のために利用されるクロメート処理¹⁾ やリン酸塩処理²⁾ が知られているが、色調はつや消しの白みがかった色や薄い黒色であり、意匠性のある着色法は確立されていない。

そのため、本研究では簡便な化成処理により、溶融亜鉛めっきを着色させることを目的とし、一つとして茶色の着色を試みた。また、その茶色について紫外線による褪色を防止する方法について検討を行った。

2. 実験

2. 1. 化成処理による着色

着色皮膜の作製方法を図 1 に示す。溶融亜鉛めっき板をエタノールで脱脂した後、ポリフェノール類、ジカルボン酸類、クロム(III)イオン、チタン(IV)イオン、硝酸イオン、フッ化物イオンを含む化成処理液に 50 °C で 120 秒浸漬し着色させた。更にチタン酸系水溶液に室温で 60 秒浸漬させた後、室温で乾燥させた。なお、各処理の間には水洗を行った。

溶融亜鉛めっき板

↓

エタノール脱脂

↓ 水洗

化成処理による着色 (50 °C、120 秒)

↓ 水洗

チタン酸系水溶液による処理(室温、60 秒)

↓ 水洗

乾燥 (室温)

図 1 試料作製手順

2. 2. GD-OES による皮膜分析

グロー放電発光表面分析 (GD-OES) による皮膜の深さ方向の元素分布 (デプスプロファイル) の測定を行った。装置は㈱堀場製作所製マーカス型高周波グロー放電発光表面分析装置 JY-5000RF を使用した。なお、装置のスペック上フッ素は検出できない。

2. 3. ウェザーメーターによる紫外線劣化試験

紫外線による色の褪色を評価するために、スガ試験機㈱製スーパーキセノンウェザーメーター SX75 を使用し、180 W/m²、水スプレー時間 18 分 (試験 120 分あたり)、ブラックパネル温度 63 °C の条件下で 48 時間試験を行った。

3. 結果と考察

3. 1. 着色皮膜の外観

得られた皮膜の外観は図 2 に示されるように茶色となることがわかった。



図 2 皮膜外観

3. 2. GD-OES による皮膜分析

GD-OES により測定した皮膜のデプスプロファイルを図3に示す。皮膜は C、O、Ti、Cr を主成分とし、C と O は皮膜に平均して存在している一方、Cr は亜鉛素地に近い部分に多い。また、最表面に近づくにつれて Ti が増加するが、これはチタン酸系水溶液による処理によるものと考えられる。

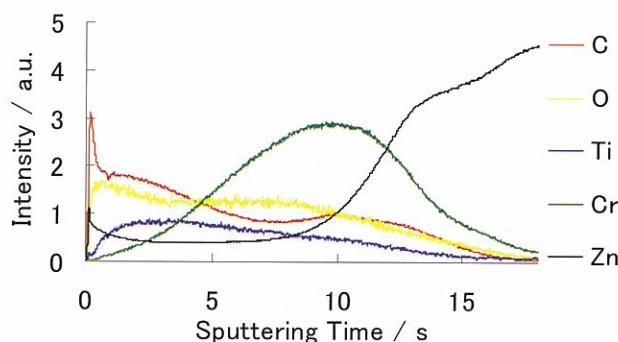


図3 GD-OES による皮膜のデプスプロファイル

3. 3. ウエザーメーターによる紫外線劣化試験

ウェザーメーターによる紫外線劣化試験開始から48時間後の外観を図4に示す。チタン酸系水溶液による後処理を行わなかった試料は、行った試料と比べて茶色の褪色が顕著である。このことから、今回利用したチタン酸系水溶液による紫外線の散乱・吸収の効果があらわれたものと考えられる。



図4. ウエザーメーター試験 48 時間後の外観
(左:チタン酸系後処理なし／右:チタン酸系後処理あり)

4. 結言

今回、溶融亜鉛めっきの着色法として茶色について検討を行った。結果を以下にまとめると。

- ポリフェノール類を使用した化成処理により、茶色皮膜が形成した。
- 紫外線による茶色の褪色はチタン酸系の後処理により抑制された。

今後はより色の褪色を抑制させる方法に取り組み、実用化に耐えうる性能を目指したい。

参考文献

- Z.Mekhalifa, L.Forgeta and J.Delhalle "Investigation of the protective action of chromate coatings on hot-dip galvanized steel : role of wetting agents" *Corrosion Science* Volume 47, Issue 3, March 2005, Pages 547-566
- A.C.Bastos, M.G.S.Ferreira and A.M.Simões "Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc" *Progress in Organic Coatings* Volume 52, Issue 4, 1 April 2005, Pages 339-350

ゴムかしめ加工部の応力解析・破壊解析

Stress Analysis and fracture analysis of rubber

企画支援部連携支援グループ 工藤弘行

研究開発部材料技術グループ 菊地時雄

株式会社朝日ラバー 根本雅司、生方優也

従来、試行錯誤的に行なわれていた材料評価・製品設計を、より定量的に行なうために、CAEによるシミュレーション的な手法と、実験的手法を組み合わせる手法、さらに、確率設計的な手法の検討を行いました。

その結果、製品としての破壊特性をより定量的に把握することができました。

Key words:応力解析、破壊解析、CAE

1. 緒言

産業用ゴム製品において、かしめ加工をする部材があるが、かしめ加工は、大きな変形を伴うため、破壊(割れ)の危険性が高く、材料設計・加工設計が困難となる。このような状況に対して、一般的に行なわれている開発手法は経験的・試行錯誤的なものであり、定量的な評価とは言えないものである。このため、製品の信頼性評価、寿命評価は困難となるであり、製品試験で問題が無くとも、どの程度、余裕があるのか分からぬなど、問題点が多いとも言われる。

製品設計において、力学的観点から要求されるのは、製品が要求された使用環境、使用期間において、性能を損なうような損傷、破壊を発生しないことである。そのため、材料・製品の力学的特性は、強度(破壊や降伏)を基準とするのが一般的である。破壊や降伏は物体内部に加わる力、応力がその材料の限界値に達したときに起こる現象である。従って、実際に作用する応力状態と、その材料において破壊が発生する破壊強度の大小を判断することが必要とされる。

本研究では、材料・製品の破壊特性について定量的に取り扱うことを目的に、従来より、一般的に行なわれていた実験的手法と、CAEによるシミュレーション的な手法を組み合わせる手法について、さらに、確率論的设计手法への応用について検討を行った。

2. 評価手法(実験・解析)

2. 1. 実験的手法(材料試験・製品試験)

材料・製品の強度特性を知るために、一般に良く行なわれる手法は材料試験である。材料試験は、材料自体の特性を調べるもので、材料が本来の強度を持つかどうか確認する目的で行なわれることが多く、単純形状の試験片に対して、単純な荷重形態(引張、圧縮、曲げ等)を負荷するものである。

しかし、実際の工業製品の製品試験、実環境での使

用では、材料試験との関連性が薄かつたり、明確ではないことがあり、単純に結び付ける事が難しい場合が多い。これは、材料の強度が様々な要因に影響を受けるためである。強度に影響を与える因子としては、応力状態(多軸応力)、荷重負荷形態(静荷重、繰返し、衝撃など)、応力集中、温度、腐食環境、製品寸法形状、経年劣化などが挙げられる。これらの現象を厳密に取り扱うには、材料力学、破壊力学、実験手法、使用材料の破壊特性に関する知識が要求される。特に、複数の要因が関わる場合、それぞれの要因を個別に取り扱うのは、非常に困難である。

本研究では、相談企業が行なった材料試験、製品試験を実験的なデータとして扱うが、製品試験は温度試験(一定温度で一定時間)とかしめによる応力負荷が組み合わせたものであり、両者を単純に結び付けることが困難なものである。

2. 2. CAE解析によるシミュレーション的な手法(応力解析)

工業製品は、材料試験の試験片などに比べ、より複雑な形状であるため、その応力分布も複雑になり、直感的に把握したり、材料力学的に扱うことは困難になる。このような場合、応力分布に関する情報を知るために、CAE解析が行なわれる。材料の強度が既知であります場合、CAE解析の結果から、製品試験や実環境について、設計の妥当性を検討することが一般的である。本研究では、有限要素解析ソフトANSYSを用いて、応力解析を行なう。

2. 3. 実験的手法とCAE解析を組み合わせた評価手法(破壊解析)

前述したように、製品試験や実環境によっては、材料試験での強度をそのまま扱えない場合もある。本研究では、このような場合でも強度解析を行なう手法として、実験的手法とCAE解析を組み合わせた評価手法を提案する。手法としては、破壊を生じた製品の位置

と、CAE解析における最大応力部位の応力状態を比較し、解析結果と一致する破壊現象が生じているか確認する。その上で、CAE解析上での破壊位置の応力を、破壊の目安、強度基準として扱う。

この手法により従来、応力、強度を基準として扱うことが出来なかった場合でも、強度解析が可能となる。この結果、従来通りの機械設計や、疲労破壊、衝撃破壊などへの応用など、定量的評価が可能となる。

2. 4. 確率論的設計手法の応用

通常、CAE解析では、様々な設計パラメータを定常値として扱うが、実際の製品は様々な原因で、物性値、寸法などのバラツキを持っている。CAE解析においても、確定値ではなく、確率分布的な扱いをする手法が用いることができる。これにより、各設計パラメータのバラツキが、作用する応力に対し、どのような影響があるかを知ることが出来る。

一方、材料強度も、通常、バラツキがあることが知られている。材料中には、無数の欠陥があるため、その中で最も弱い欠陥の強度が、材料としての強度として表れる。多くの場合、対数正規分布、ワイプル分布という統計学上の分布に良く当てはまることが知られている。

以上のように、作用応力(負荷荷重)と材料強度を確率分布的に扱うことにより、破壊発生確率を定量的に扱うことが可能となる。この考え方は、信頼性工学的な観点とも言えるもので、設計、品質管理に利用することが可能となる。

3. 解析結果・検討

3. 1 CAE解析によるシミュレーション的な手法（応力解析）

図1は単純円筒形状のゴム部品をかしめた場合のモデルである。対称性を考慮し、8分の1モデルとする。外表面中央部にて全周に渡り、円筒中心方向の強制変位を与えた場合である。

図2は主応力分布、図3は変位ベクトル、図4は主応力ベクトルの結果である。

これにより、かしめ位置では、中心に向かい変形し、その上下では軸方向へ逃げるような変形となることが分かる。また、主応力はかしめ部のやや中央よりで最大となり、軸方向引張が主の応力状態である。

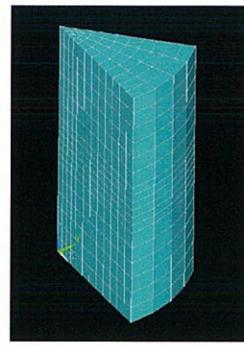


図1 解析モデル

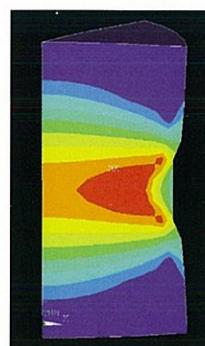


図2 主応力分布

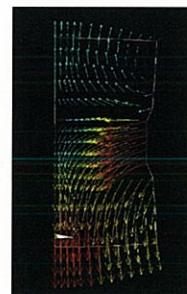


図3 変位ベクトル

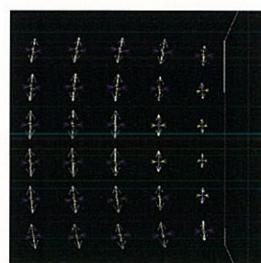


図4 主応力ベクトル
(拡大図)

3. 2 実験的手法とCAE解析を組み合わせた評価手法（破壊解析）

製品試験では、かしめ部のやや内側周辺で、軸方向に裂けるような破壊が観察された。これは、CAE解析の応力状態と一致する結果である。

この手法で求められた強度は、複雑な現象をブラックボックス的に扱い、絶対的な評価とは言えないものであるが、応力解析・破壊解析の検討においては、相対的評価を行なうことを可能とするもので、強度面で様々な知見を与えるものである。

4. 結言

製品試験・実環境などの実験的手法とCAE解析を組み合わせた方法を用いることで、より定量的な評価が可能となる。この手法を用いることで、製品試験・実環境により近い現実的な強度基準を持つことができ、応力解析・破壊解析において様々な知見を得ることが可能となる。

豆乳を利用した高齢者にやさしい食品の開発

Study on Development of the Food for Aged Persons by Soy Milk

会津若松技術支援センター 食品技術グループ 遠藤浩志 小野和広

豆乳を利用し、高齢者や咀嚼・嚥下困難者が安心して摂食できる豆乳ゼリーの開発を目的に、かたさ及び動的粘弾性から適合するゲル化剤とその使用量を検討した。その結果、低温から中温域において、嚥下食としての物性を保持できる数種のゲル化剤を選定することができた。これらのゲル化剤を用いて風味の異なる豆乳ゼリーを試作し、老人施設において利用者を対象に嗜好調査を行った。その結果、老人が飲み込みやすく美味しく摂食できる豆乳ゼリーの物性や味付けについて、傾向を把握することができた。

Key words:豆乳、ゼリー、ゲル化剤、嚥下食、かたさ、動的粘弾性

1. 緒言

わが国における高齢社会は急速に進展し、2025年には65歳以上の高齢者が3,200万人、その内、要介護高齢者は530万人に達する¹⁾と見られている。短期間に高齢化が進むと後期高齢者が急増し、その結果、咀嚼・嚥下困難者の増加が予想されている。嚥下機能の低下は食事摂取量の低下、低栄養、脱水をともない誤嚥性の肺炎を招きやすい³⁾ため、誤嚥を未然に防ぐための嚥下食の役割は重要である。

一方、世界一長寿国日本の食生活の重要な地位を担ってきたダイズは、栄養と生体調節機能を併せ持つ⁴⁾ことから、ダイズを高齢者食に活用することは意義深い。ダイズ加工食品は高齢者が好む代表的な食品⁵⁾でもあり、咀嚼・嚥下困難者がおいしさを感じながら安心して経口補給できれば食事からのリハビリテーションとして体力や生理機能の回復を図るうえで有効と考えられる。

以上のような背景から本研究ではダイズ成分の抽出液である豆乳を利用して、高齢者や咀嚼・嚥下困難者が安心して摂食でき、美味しい飲み込みやすい豆乳ゼリーを開発するため、適合するゲル化剤とその使用量を検討した。

2. 実験方法

2. 1. 供試材料及び物性測定用豆乳ゼリーの調製
物性測定用豆乳ゼリーは(株)こまはし製の豆乳(大豆固形分12%)を原料とし、大豆固形分9.6%の豆乳ゼリーを調製した。ゲル化剤はゼライス(株)製のゼラチンF-3776(以下、ゼラチン)および三栄源エフ・エフ・アイ(株)製のゲルアップSH-3(以下、SH-3)、ゲルアップWG-100(以下、WG-100)、ゲルアップWA-100(以下、WA-100)を供試した。ゼリーの調製方法はゼラチンの場合、30分水で膨潤させてから豆乳に加えた後、その他は豆乳に直接分散させた後に湯浴中で加熱し80～85℃で10分間保持し溶解した。これを室温まで放冷後、更に5℃の冷蔵庫で1晩冷却してゲル化させ物性測定用豆乳ゼリーとした。

2. 2. かたさの測定

高齢者用食品の「かたさ」の測定法⁶⁾に従い、径40mm、高さ15mmの豆乳ゼリーを山電製クリープメータRE2-3305Sを用い測定した。測定温度は20±2℃、プランジャーは径20mmの円筒形を使用し、クリアランスを試料高さの30%として、毎秒10mmの一定速度で圧縮時の最大応力(N/m²)で表した。

2. 3. 動的粘弾性の測定

HAKKE社製レオストレスRS150と、センサーに径20mmのパラレルプレートを使用し、試料温度20℃における周波数依存性と5～60℃における温度依存性を測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1. 豆乳ゼリーのかたさ

図1にゲル化剤の異なる豆乳ゼリーのかたさの測定結果を示した。

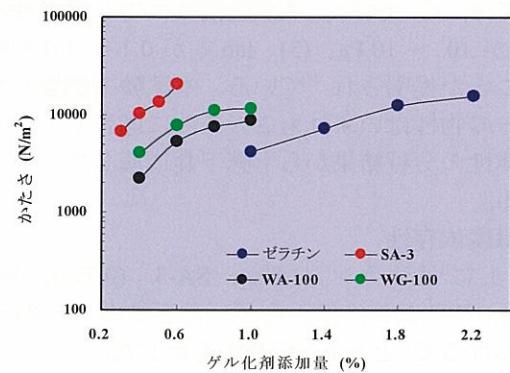


図1 豆乳ゼリーのかたさ(20℃)

豆乳ゼリーは、ゲル化剤添加量の増加に伴いかたくなつた。しかし、ゼラチンに比べそれ以外のゲル化剤によるゼリーは少量の添加でもかたいゲルを形成する傾向があつた。ゼラチンは4000～15000N/m²、WA-100は2000～9000N/m²、WG-100は4000～12000N/m²で、SA-3は7000～20000N/m²と最もかたかつた。いずれのゲル化剤でも数千～一万N/m²の豆乳ゼリーを調製でき、「高齢者食品の基準」⁷⁾における「咀しゃく・えん下困難者用食品」用として使用可能なことがわかつた。

3. 2. 豆乳ゼリーの動的粘弾性

(1) 周波数依存性

図2にゼラチン(1%), SA-3(0.3%), WA-100(0.4%), WG-100(0.4%)を用いた豆乳ゼリーの20℃における貯蔵弾性率(以下G')と損失正接(以下tan δ)を示した。

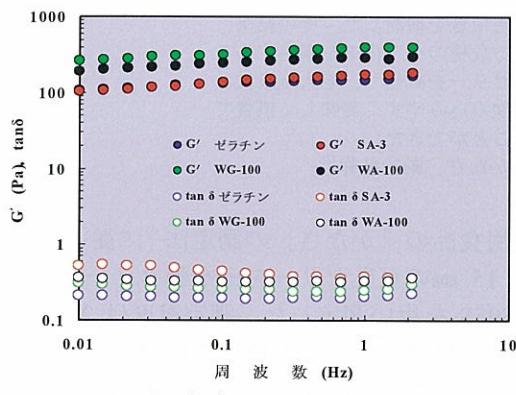


図2 豆乳ゼリーのG' およびtan δ(20°C)

弾性的要素(かたい部分)であるG'はゲル化剤により差はあるが、本試験における調製濃度では約100～400Paの範囲にあり、また、いずれのゲルも周波数に対し線形性を示した。

G' と粘性的要素G''の比(G''/G')であるtan δは1よりも僅かに大きいと流動性を示し、一定の形を保持できないが、1よりも小さいと形を保つことを示す⁸⁾。本試験に用いたゼリーのtan δは0.2～0.5の範囲にあると共に周波数に対し線形性を示した。

嚥下食としてのゼリー状食品の好ましい動的粘弹性として(1) G'及びtan δが周波数に対し線形性を示し、(2) G'が10¹～10³Pa、(3) tan δが0.1～1.0の範囲にあることが提唱され⁹⁾ている。本試験で調製した豆乳ゼリーの物性はいずれもこの条件に適合しており、動的粘弹性の分析結果からも嚥下食に適していると考えられる。

(2) 温度依存性

図3にゼラチン(1.8%), SA-3(0.7%), WA-100(0.8%), WG-100(0.8%)を用いた豆乳ゼリーの5～60℃におけるG' と tan δの挙動を示した。

ゼラチンとそれ以外ではG' およびtan δの温度依存性には大きな相違が見られた。ゼラチンの場合、20℃までは大きな変化がなかったが20℃以上では急激にG' が低下すると共にtan δは上昇した。30℃以上のtan δは1.0を超えることなく維持された。

一方、ゼラチン以外のゲル化剤を用いたゼリーは温度が上昇するのに伴い、約50℃まではゆるやかに、それ以後はやや速い速度でG' が低下し tan δが上昇する傾向が見られた。しかし、60℃におけるG' は30～300Pa、tan δは0.3～0.8で嚥下食として必要な動的粘弹性⁹⁾は維持された。

以上の結果から、今回用いたゼラチン以外のゲル化

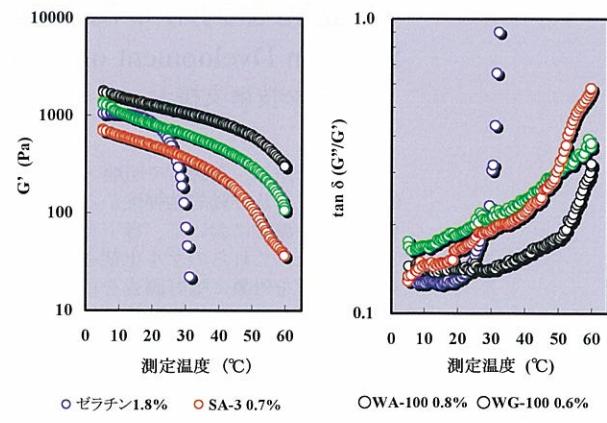


図3 豆乳ゼリーのG' およびtan δの温度依存性(1Hz)

剤は40～50℃の中温域でも豆乳ゲルの形態を保持できることから、広範囲の摂食温度に対応できる嚥下食のゲル化剤として使用可能と考えられた。

4. 結言

高齢者が誤嚥の心配がなく、安心して摂食できる豆乳ゼリーの開発を目的に、適合するゲル化剤について検討した。その結果、5℃の低温から40～50℃の中温域でも形態を保持できる数種のゲル化剤を選択できた。これらを用いて各種豆乳デザートを試作し、老人施設利用者を対象に嗜好調査を行ない、好ましい物性、食味の傾向を把握した。

謝辞

本試験を遂行するにあたり、ゲル化剤を提供していただいたゼライス(株)並びに三栄源エフ・エフ・アイ(株)に深謝申し上げます。

参考文献

- 1) 厚生省監修：平成12年版厚生白書(2000)
- 2) 三浦文夫編：図解厚生白書2000，全国社会福祉協議会(2000)
- 3) 金谷節子・渡瀬峰男・柴本勇：ネスレ研究助成年報，p30(1999)ネスレ科学振興会
- 4) 川村幸雄・大久保一良：ダイズのヘルシーテクノロジー(光琳，東京)，(1998)
- 5) 川端晶子：食品と開発，29, 28～30,(1994)
- 6) 農林水産省農林水産技術会議事務局編：食品の機能性評価マニュアル集，p140,(1999)
- 7) 厚生省生活衛生局新開発食品保健対策室：高齢者用食品の表示許可の取扱いについて，(1994)
- 8) 渡瀬峰男：3次元的な考察から開発・生産した介護訓練食，46, 63～80,(2003)
- 9) 渡瀬峰男：嚥下障害者および高齢者に向く嚥下食の開発と研究 基礎と応用-2-, NEW FOOD INDUSTRY 41,(1999)別刷

大久保陶石系素地へのイングレーズ技術の開発

Development of in-glaze decorating method with Ookubotouseki pottery stone foundation

会津若松技術支援センター産業工芸グループ 山崎 智史 水野善幸

イングレーズを本郷焼に施すことによって、本郷焼本来の個性をより強調しつつ、特有の柔らかい発色や美しさと、優れた耐久性を両立した商品を開発しようと考えた。そこで、本郷焼特有の大久保陶石系素地に対し、イングレーズに適した釉薬の開発を行った。

今回の試みでは、和食器類にこのイングレーズ加飾を施し、高付加価値な陶磁器を開発することを目的とした。このため、釉薬の色等にはバリエーションを持たせ、作者によるデザインイメージの再現を念頭においた。

Key words: イングレーズ、本郷焼

1. 緒言

イングレーズは、特有の柔らかい発色と美しさを持つ陶磁器に彩色する技法である。

この技法は、本郷焼の産地でもよく用いられる下絵技法に比べ、様々な色を再現することが可能である。また、釉薬(ガラス)中に顔料を分散させているため、上絵技法よりも耐久性にも優れている。このため、一部の高級洋食器には旧来より多用されてきた技法である。

しかし、技術的に高度であり、コスト高であるために本郷焼の産地では殆ど用いられていなかった。

今回の試みでは、白磁だけではなく、和食器類にこのイングレーズによる加飾を施し、高付加価値な陶磁器を開発しようとするものである。このため、新たな釉薬の開発が必要となった。

本案件は、平成18年度公募型ものづくり短期研究開発事業において、(有)西田製陶所(以下提案者という)より応募のあった課題である。本郷焼で用いられている大久保陶石系素地に、イングレーズを施すために必要な釉薬を開発したので報告する。

2. 実験

2. 1. 実験方法

イングレーズを施すための釉薬層には、貫入(ひび割れ)があつてはならない。貫入そのものが外観を悪くするばかりでなく、図1に示す様に貫入に沿ってイングレーズ層が"みみず腫れ状"にはじかれてしまうことがあるからである。貫入の下にも泡があり、イングレーズ絵具に含まれる低融点ガラス成分が釉薬と溶け合う際にこれを押し上げてしまうのもと考えられる。



図1 イングレーズ上の"ミミズ腫れ"とその断面

従つて、釉薬の貫入を防ぐため、釉薬の熱膨張率は素地よりも小さくなるよう調整することとした。

また、今回は白磁だけではなく色の付いた和食器類への応用を前提としており、数種類の色釉薬の開発を行うこととした。このため、最初に基礎釉(透明)の開発を行い、次にこの基礎釉に酸化金属等を添加することで色や表情にバリエーションを出すことにした。

基礎釉の調合には、表1に示す原料を用い、石灰釉をベースとして図1のゼーゲル式で示される石灰ドロマイト釉、石灰マグネサイト釉、石灰亜鉛釉について検討を行った。

表1 釉薬調合に用いた原料

原料名	成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	Ig Loss	その他
福島長石		73.7	14.4	0.08	0.02	0	0.69	8.08	3.14	0.33		
福島珪石		99.4	0.24	0.02	0	0	0.03	0.01	0.01	0.32		
白石灰		0.33	0.05	0.04	0	0.28	55.7	0.01	0	43.6		
AAカオリン 仮焼亜鉛華		47.3	38.8	0.53	0.23	0.35	0.28	0.48	0.12	13.8		
									99.8		0.2	

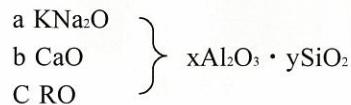


図2 検討を行った基礎釉のゼーゲル式

調合した釉薬は、溶け具合や色味などの外観と熱膨張率で評価した。外観がよく、熱膨張率が素地以下であるものに絞り込んで選定した。

なお、釉薬を施す素地には、従来から用いられている大久保陶石系素地(提案者から提供を受けたもの)を用い、焼成条件についても素地の焼成に適した条件(1250℃の還元焼成)とした。

表2 大久保陶石系素地の物性(1250℃還元焼成)

乾燥収縮	焼成収縮	全収縮	吸水率		嵩比重	見掛け比重		
			6.08%	9.48%	15.00%	0.07%	2.37	2.37

イングレーズの焼き付けには、(株)青木転写によるテストパターンの転写紙を用いて試験を行った。パターンの焼き付け温度は、1100℃～1200℃とした。

2. 2. 実験結果

熱膨張率、外観等より基礎釉(透明釉)は、図2で表される石灰亜鉛釉を基礎釉として選定した。

基礎釉から色釉を調合するため、酸化金属等を添加して二次調合を行った。同様に熱膨張や外観から4種類の釉薬を選定した。

0.2KNa ₂ O	} 0.5Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂
0.6CaO	
0.2ZnO	
福島長石	32%
白石灰石	13%
仮焼亜鉛華	4%
AA カオリン	17%
福島珪石	34%

図3 基礎釉のゼーゲル式及び調合歩合

表2 色釉の調合歩合(基礎釉への外割添加)

ジルコニット白釉	ジルコニット10%
チタン骨灰釉	酸化チタン5%, 骨灰5%
チタン釉	酸化チタン10%
あめ釉	ベンガラ10%



図4 開発した釉薬とテストパターン

開発した釉薬には、いずれにも貫入は見られず、イングレーズのパターンにもみみず腫れ等の不良は見られなかった。図5示すように、素地よりも熱膨張率の小さな釉薬とすることで貫入等の発生を抑えたものと考えられる。

また、イングレーズの焼付条件(焼成温度)は、高温にするほど発色や解像度は劣る傾向にあるが、イングレーズ特有の柔らかい発色となった。実験結果より、1150℃を推奨条件とした。

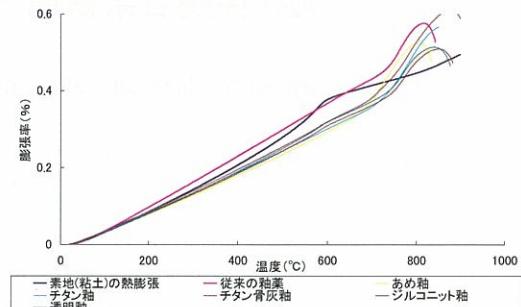


図5 開発した釉薬の熱膨張

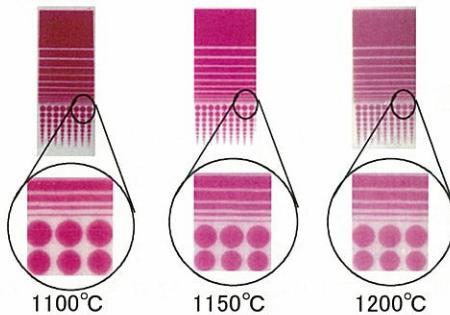


図6 イングレーズの焼付温度

3. 提案者における実施状況

提案者においては、既にいくつかの商品開発を行っている。皿の中央にも鮮やかな発色の加飾を施し実用的な耐久性を保っている。また、イングレーズ特有の柔らかい発色を活かして日本画等の転写も行われており、今後、幅広い展開が期待される。



赤ベコをあしらった食器 日本画を転写した陶板

図7 提案者における商品開発状況

4. 結言

イングレーズは、美しさと耐久性を併せ持った魅力的な加飾方法であるが、上絵や下絵と比べて釉薬の選定等条件の設定が難しい一面もある。そこで今回は、大久保陶石系素地にイングレーズを施すために適した釉薬の開発を行った。

微妙に色の付いた和食器類にイングレーズを施した商品はオリジナリティが高く、今後の商品開発が期待される。

アルミナ部品の純度、不純物定量方法

Determination Method of Purity and Impurities of Alumina Parts

いわき技術支援センター 材料グループ 中山誠一

アルミナ焼結部品の純度、不純物を定量する方法の検討を行った。その結果、安価で強度のあるアルミナ乳鉢を用いた試料の粉碎により、分解・分析時間を短縮して定量分析することができた。

Key words: アルミナ、焼結部品、乳鉢、粉碎

1. 緒言

アルミナは耐熱性、耐薬品性等に優れ幅広い分野に利用されている。その一方、純度や不純物含有量がその特性に大きく影響するため、これらを把握することは重要である。アルミナ分析の現状は、純度についてはアルカリ溶融して滴定、不純物量についてはアルカリ溶融または酸分解後 ICP 測定などが一般的であるが、今回対象にした試料が焼結品であるため、粉体を対象にした従来法では分解しない、粉碎をした場合のコンタミ状況が把握できないなど、焼結品の分析をするための新たな手法の確立が必要である。このため、粉碎～分解～分析の一連の流れの中で、従来法を応用して新たな分析技術を確立することを目指して検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2. 1. 試料

試料はアルミナ焼結部品で高純度と言われているものである。その純度と不純物として二酸化けい素 (SiO_2)、酸化カルシウム (CaO)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化ナトリウム (Na_2O)、酸化カリウム (K_2O) を定量分析することとした。

2. 2. 試薬及び器具

試薬は、和光純薬工業製、特級を用い、ICP-AES による定量分析のための検量線用標準液は、和光純薬工業製、原子吸光分析用標準液 (1,000mg/l) を用い、検量線を作成した。また、器具 (ビーカー、メスフラスコ、ホールピペット) はガラスまたはプラスチック製のものを用いた。

2. 3. 装置及び定量条件

ICP-AES は、セイコー電子工業製、SPS4000 を用いた。分析線波長は Si 251.611nm, Ca 393.366nm, Mg 279.553nm, Na 589.592nm, K 766.490nm で、両側のバックグラウンド補正を行った。

2. 4. 分析方法

2. 4. 1. 粉碎によるコンタミの影響

焼結体試料の緻密さ故、そのままでは分解しづらく、分解には相当の時間を要するため、試料を粉碎して表面積を大きくすることにより分解を促進させる。ここで、試料を粉碎する際に粉碎容器からのコンタミが懸念されるため、この確認が必要である。粉碎容器は、めのう、窒化ほう素、アルミナ製の乳鉢を用い、各乳

鉢からのコンタミの影響を確認した。

2. 4. 2. アルカリ溶融による分解

アルカリ溶融は、JIS R2014¹⁾ に従い、試料 0.5g に炭酸ナトリウム 3g、及びほう酸 2g を加えて電気炉による溶融を行った。このフローシートを図 1 に示す。分解液を滴定による純度及び ICP による不純物定量に用いた。

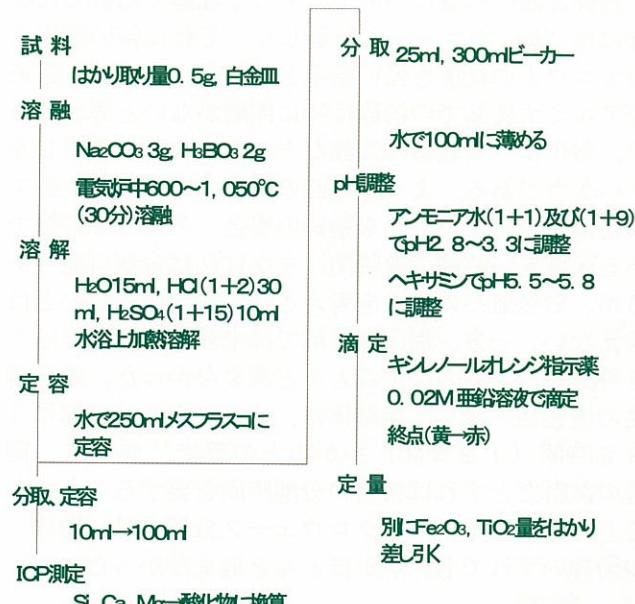


図 1 アルミナの純度、不純物分析フローシート

1. 4. 3. 加圧分解容器による分解

加圧酸分解は、JIS R9301-3-4²⁾ に準拠し、加圧分解容器 (三愛科学製、HU-25) に試料 0.25g と硫酸 (1+2) 15ml を入れ、230 °C で 72 時間加圧分解を行った。

2. 4. 4. マイクロウェーブによる分解

マイクロウェーブ分解装置 (マイルストーンゼネラル、ETHOS900) による分解を試みた。試料 0.1g に硫酸 4ml とりん酸 4ml を加え、マイクロウェーブ分解を行った。

3. 結果及び考察

3. 1. 各分解法による定量分析結果

各分解法による定量分析結果を表 1 に示す。なお、定量結果は 2 つ並行して分析した値の相加平均から算出した。また、不純物については各元素の定量結果を

酸化物に換算した。

表1 各分解法による分析値

分解方法 粉碎方法	アルカリ溶融			加圧酸分解		
	成分(%) Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
めのう乳鉢粉碎	96.2	3.50	0.01以下	0.04	0.03	0.01以下
窒化ほう素乳鉢粉碎	99.8	0.01以下	0.01以下	0.04	0.02	0.01以下
アルミナ乳鉢粉碎	99.8	0.01以下	0.01以下	0.05	0.01	0.01以下
未粉碎	99.7	0.01以下	0.01以下	0.05	—	—

2. 2. 各分解法の比較

粉碎方法の影響について、めのう乳鉢で粉碎した場合には SiO₂ のコンタミが著しく、それに伴い酸化アルミニウムの純度も低い結果となった。窒化ほう素及びアルミナ乳鉢での粉碎は特に問題がないと思われるが、窒化ほう素乳鉢は高額な上、衝撃に弱く破損しやすい欠点がある。よって今回の場合はアルミナ乳鉢での粉碎が適している。未粉碎の場合、アルカリ溶融である程度長い時間（数時間）をかければ分解可能であるが、白金皿への負担を考えるとあまり好ましいとは言えない。一方、加圧酸分解では未粉碎の試料では72時間かけても分解がほとんど進まなかった。難分解性の透光性アルミナ焼結体は、230°Cでは分解に288時間（12日間）かかるとの報告³⁾があり、同等の試料だとすれば相当の分解時間を要することになると考えられる。マイクロウェーブ分解では、粉碎、未粉碎いずれでも分解がほとんど進まなかった。

4. 結言

今回の試みにより次の知見が得られた。

- (1) 今回のアルミナ焼結体においては、アルミナ乳鉢で試料を粉碎することが適していることが分かった。
- (2) 純度及び不純物のうち SiO₂, CaO, MgO はアルカリ溶融で、Na₂O, K₂O は加圧酸分解で分解、定量することができることが分かった。
- (3) 粉碎により分解・分析時間の短縮が可能になった。

今回の結果を元に、難分解性の他のアルミナ焼結体試料にも応用が可能であると考えられる。

参考文献

- 1) JIS R2014:1998 アルミナマグネシア質耐火物の化学分析方法
- 2) JIS R9301-3-4:1999 アルミナ粉末－第3部：化学分析方法－4：加圧酸分解
- 3) 上巣 義則, 森川 久, 栎植 明, 中根 清, 石塚 紀夫 : 分析化学 Vol.50, No.12, pp.861-866 (2001) 高温加圧酸分解法によるアルミナ焼結体の分解時間の短縮

姫飯造りにおける製造管理技術の確立

Establishment of a technology for the production at a Himei plant.

会津若松技術支援センター 食品技術グループ 高橋 亮 鈴木賢二 櫛田長子
花春酒造株式会社 泉 健 柏木純子

従来の清酒発酵形式とは異なる「姫飯造り」において、より高品質な清酒製造技術の確立を目的とし、アルコールとボーメの関係を考察することで理想的な醪経過の目標となる新たなA-B直線の式「ボーメ+アルコール=一定(最終アルコール量)」を設定した。さらに醪中の酵母密度と香気成分を含む成分分析データの推移について通常醪との差異について把握した。

Key words : 姫飯造り、大吟醸、醪管理、A-B直線

1. 緒言

姫飯造りは原料米を蒸きようではなく、粥状に煮て酵素により分解し、液化して仕込むため、糖化と発酵を別々に行う単行複発酵形式をとる。糖化と発酵が並行して進行する従来の清酒発酵形式である並行複発酵とは異なる。そのため熱量効率の向上により「省エネ」、浸漬が不要であり蒸米の移動がポンプで可能となり「省力化」、原料選択が容易で、原料利用効率も向上し、酒粕も減少することから「省コスト」等のメリットがある。一方、酵母の活動や生成物組成が従来発酵形式と異なる現象が見られ、「姫飯造り」醪の特徴として「酸が高くなりやすい」「醪初期に香りが高く後半穏やかとなる」「後半に発酵が緩慢になる場合がある」「醪日数が10日程度短い」等が挙げられる。また姫飯造りはそのほとんどがプラント会社主導の製造管理技術となっているため、特に大吟醸クラスの高級酒における最適な仕込み配合や醪管理に関する研究は少ないのが現状である。

そこで本研究では今までの醪経過から姫飯造りにおけるアルコールとボーメの関係を把握することで、理想的な醪経過の目標となる新たな「A-B直線の式」を設定し、醪における清酒酵母の活動に関与する要因のうち、酵母密度と香気成分を含む一般成分のデータの動向を把握してより高品質な清酒製造技術の確立を目的とした。



図1 姫飯造りプラント

2. 実験方法

2. 1. 姫飯造りによる大吟醸仕込

姫飯造りのプラントにて原料米に夢の香(精白49%)を用い総米1tの大吟醸醪を2本仕込み、経時分析を行った。なお、1号酒(12月醸造)、2号酒(3月醸造)ともに留から21日後に上槽した。また、従来醪として会津若松技術支援センターにて試験醸造した大吟醸酒夢の香(精白50%)を対照とした。姫飯造りプラントを図1に示した。

2. 2. 酪の成分分析・酵母数測定

一般成分分析は国税庁所定分析法¹⁾に従い行った。香気成分分析はヘッドスペースオートサンプラー7050(Tekmar社製)、及びガスクロマトグラフ(GLサイエンス社製)を用い、ヘッドスペース法にて常法²⁾に従い行った。酵母数については醪を適宜希釀し、平板培養法により測定した。

3. 試験結果及び考察

3. 1. 姫飯造りと従来醪のアルコール生成経過

姫飯造りと通常醪のアルコール生成経過を図2に示した。従来醪がほぼ直線的に推移するのに対し、姫飯造りは醪前半のアルコール発酵が旺盛で後半緩やかになる特徴があり、醪期間は10日程度短縮される。これは姫飯造りの仕込時の品温が醪経過中に最も高く、また醪初期からすでに液化され流動性が高いために酵母の増殖、発酵が速やかに進んだことに起因すると考えられる。

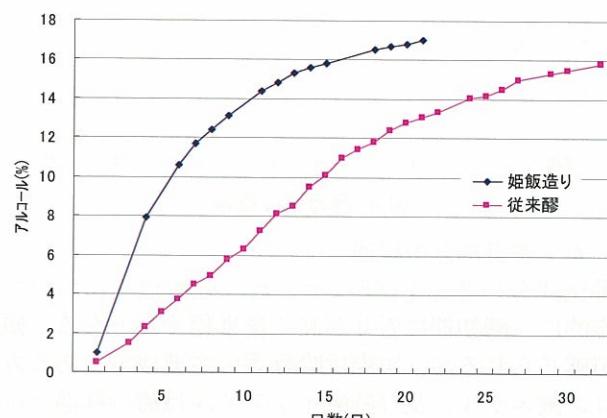


図2 姫飯造りと従来醪のアルコール生成経過

3. 2. 姫飯造りのアルコール・ボーメの関係

姫飯造りのアルコール・ボーメの関係を図3に示した。姫飯造りにおいてはアルコール値とボーメ値の和がほぼ一定となり、さらに最終的なアルコール量となることが明らかとなった。アルコール値とボーメ値の和に若干の減少がみられるが追水の影響であると考えられる。また、従来の一般的な造りではボーメ1に対して生成されるアルコールは1.8~2.0%であるのに対し、姫飯造りでは約1%であった。以上のことから姫飯造りにおける吟醸醪「A-B直線の式」を下記に設定した。

「ボーメ+アルコール=一定(最終アルコール量)」

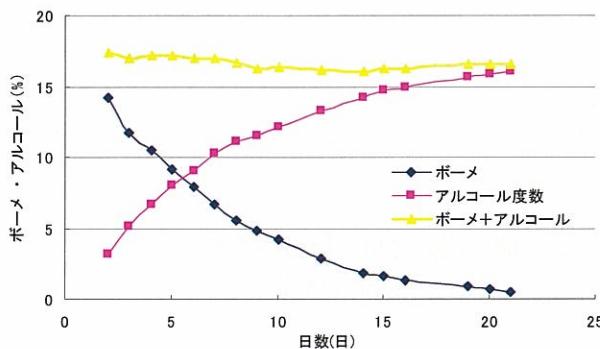
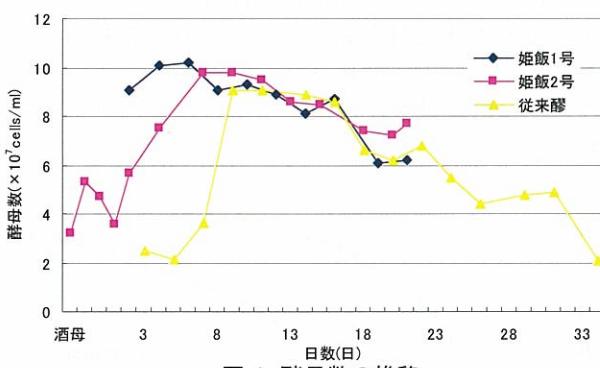


図3 姫飯造りのアルコール・ボーメの関係

3. 3. 酵母数の経過

酵母数の経過を図4に示した。姫飯造りは従来醪と比較し、醪初期から酵母数が 1×10^8 cells/ml moromi程度と多いことから、醪初期の品温が高い場合、姫飯造りの特徴である「酸が高くなりやすい」ことの原因となることが推察される。



3. 4. 香気成分の経過

香気成分の経過を図5に示した。姫飯造りにおいて官能的に「醪初期に香りが高く後半穏やかとなる」傾向が感じられるが、実際は吟醸香の主要成分であるカプロン酸エチル、及び酢酸イソアミルは醪の経過とほぼ比例して増加していることが確認された。また、醪

初期に香りが最も高く感じられるのは、仕込後に酵母が急激に増殖し、旺盛なアルコール発酵による炭酸ガスとともに香気成分が揮散することが考えられ、醪経過とともに香気成分濃度が減少しているわけではないことが確認された。

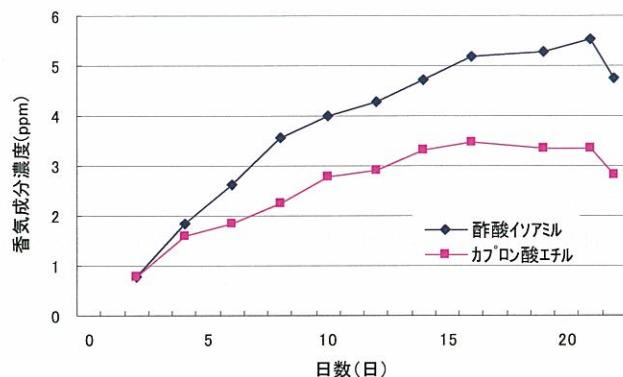


図5 香気成分の経過

4. 結言

姫飯造りにおいてはアルコール値とボーメ値の和がほぼ一定で、最終的なアルコール量となること、ボーメ1に対して生成されるアルコールは約1%となることが明らかとなり、理想的な醪経過の目標となる新たなA-B直線の式「ボーメ+アルコール=一定(最終アルコール量)」を設定した。また酵母数の推移は姫飯造りの方が醪初期で多く、このことが酸の生成量を若干高める原因であると考えられた。香気成分の推移では醪の経過とほぼ比例して増加することが確認できた。

参考文献

- 1) 西谷尚道監修：第4回改正国税庁所定分析法注解，日本醸造協会，(1993)
- 2) 吉澤 淑：醸協，68，59 (1973)

エディブルフラワーの保存期間延長

Extension of preservation period of edible flower

会津若松技術支援センター食品技術グループ 谷口 彩 室井梨沙子 河野圭助
株式会社ベルテックス 古川農園

エディブルフラワーの一つであるキンギョソウの花弁及び切り花の状態で日持ちを延長させることを目的として、保存条件の検討を行った。その結果、保存温度を10℃以下に保つことにより日持ちを延長させることができた。また、花弁の乾燥を防ぐためにパック内に水分を含ませた脱脂綿を入れることにより花びらが良好な状態で保存することができた。さらに切り花状態の保存には2%トレハロース水溶液に漬けて10℃以下で保存することにより、花びらに栄養が行き届いた状態で保存期間を延長出来ることが分かった。

Key words: エディブルフラワー、キンギョソウ

1. 緒言

食べられる花、つまり食用花を総称してエディブルフラワーと呼んでいる。エディブルフラワーは現在100種類以上あり、見た目がきれいでカラーセラピー効果があるということで近年注目を集めている。

しかし、このエディブルフラワーの一種であるキンギョソウ¹⁾はエチレン感受性が高いため、収穫してから3~4日ほどしか保存できないという問題がある。その上、エディブルフラワーは食品であるため、安全性の面から植物に通常用いられる鮮度保持剤等の保存料を用いることはできない。

そこで、本研究ではキンギョソウの花弁、切り花を安全な方法で長く保存させることを目的に試験を行った。

2. 実験方法

2. 1. 供試原料

郡山市逢瀬町の古川農園(図1)で生産するキンギョソウを花弁のみ(現在の出荷形態)、および切り花の状態で1月に採取したものを試験に用いた。



図1 キンギョソウの栽培風景

2. 2. 温度別保存試験

キンギョソウの花弁をパックに詰め、日立インキュベータ(CR-41C)内で0℃、5℃、10℃、20℃、30℃の温度帯に分けて保存した。

2. 3. エチレンガスの測定

キンギョソウのエチレンガス($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)生成量をGASTEC GV-100S((株)ガステック製)を用いてスタンダードパック内に花びらを10個入れて測定した。ま

た、エチレン吸着シート(合成ゼオライト配合)をパック内に敷いて保存試験を行った。

2. 4. 湿度の影響

日立インキュベータ(CR-41C)を10℃に設定し、温湿度計(DATA STOCKER TRH-DM3 神栄(株)製)を用いて温度と湿度の変化を記録した。このときインキュベータを2台使用し、1台を加湿(加湿器SANYO CKF-VW70G)して湿度がどのように花の保存に影響するかを調べた。

2. 5. 切り花の日持ちと保存液の関係

切り花の鮮度保持剤の主な成分がエチレン阻害剤、糖²⁾、抗菌剤であるため、切り花の保存液を鮮度保持剤(ハイポネックス)、3%トレハロース³⁾水溶液、6%バイゲンラックス液(塩素濃度0.01%に調製)、比較対照に水道水、蒸留水を用いて10℃で経過を観察した。また、保存液の最適濃度についても調べた。

3. 実験結果及び考察

3. 1. 温度の差による保存期間への影響

0~30℃の範囲で保存試験を行った結果を図2に示す。温度が高くなるにつれて、乾燥が進むことが確認された。温度が低いほど保存状態は良くなるが、流通やコストの面を考慮して、10℃以下の保存を今後の試験の条件とした。

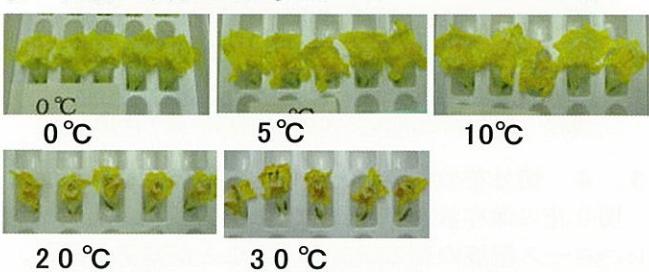


図2 温度別花弁の状態(8日目)

3. 2. キンギョソウの花弁が生産するエチレンガスの測定

キンギョソウの花弁のエチレンガスの量は花弁 10 個あたり 0.2ppm 以下であった(4回重複測定)。エチレン吸着シートを用いた保存試験では、エチレン吸着シートがある方が花弁の変色が少なかった。(図 3)



図3 エチレンガスの影響(27日目)

3. 3. 温度・湿度が保存期間に及ぼす影響

10 °C 設定の恒温庫内での温湿度の変化を図 4 に示す。温度は 9 °C ~ 11 °C の間で推移しており、湿度は 60 ~ 90% の範囲で推移していることが確認された。温度の上昇に伴って湿度も高くなり、温度が低くなると湿度も低くなる傾向があった。

加湿することにより、5% 程度湿度が高くなり、水分を含ませた脱脂綿を入れたパックは湿度が保たれるため、みずみずしい状態で花弁を保存できることが分かった。(図 5) 湿度を高くすることにより、切り花状態のものも同様に乾燥を防ぐことができた。

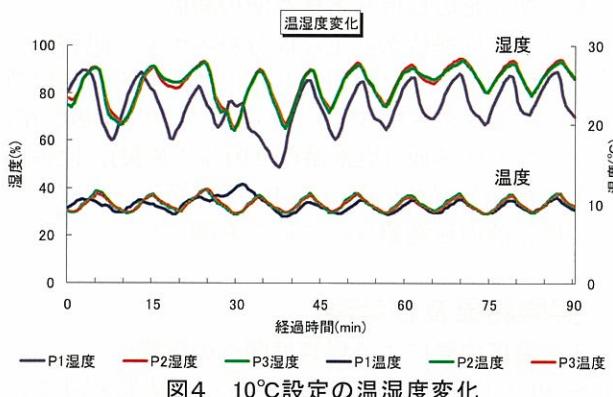


図4 10°C 設定の温湿度変化



図5 脱脂綿を入れた状態での保存(27日目)

3. 4. 切り花の保存液と日持ちの関係

切り花の保存液を 5 種類で比較したところ、3% トレハロース溶液の花の状態が良いことが確認された。(図 6) 鮮度保持剤は葉のみが比較的良好な状態であったが、花が萎れてしまい、塩素液は液に漬いた茎の部分が赤く変色しているのが確認された。



図6 保存液別日持ち試験(10日目)

3. 5. トレハロース濃度と切り花の関係

トレハロースの濃度を変えて切り花の日持ちを観察したところ、トレハロース 2% の花の日持ちが一番良かった。(図 7) 切り花は光合成による炭素固定が不十分となるため、糖の補充が必要であると言われているが、糖濃度が高くなると保存液が微生物に汚染されて腐敗するため、トレハロース 2% が最適であった。

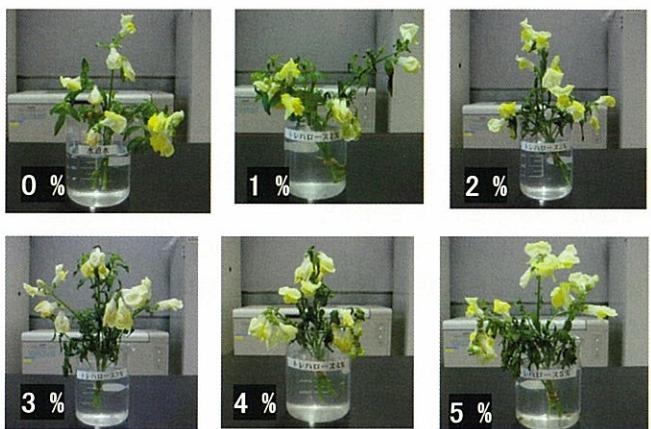


図6 トレハロース濃度別保存試験(16日目)

4. 結言

キンギョソウの花弁および切り花の状態で保存期間を延長するために試験をした結果、保存温度を 10 °C 以下に保つことにより 5 日 ~ 3 週間程度に保存期間を延長することができた。さらに花弁状態のものは、湿度を保つためにパック内に含水脱脂綿を入れることにより、花の乾燥を防いだ状態で保存できた。切り花は 2% トレハロース溶液に保存することで花が萎れるのを防ぐことができた。

最後に、花弁も切り花も八部咲きで収穫することで、より長く保存できることが分かった。従って収穫時期が保存期間の延長に大きく影響することが分かった。

参考文献

- 1)相賀昌宏：自然博物館（小学館）p109, (1992)
- 2)平成 18 年度農林水産省補助事業「農水産物機能性活用推進事業」報告書② p22 ~ 23,(2007)
- 3)食品と技術 ((財)食品産業センター) No.372 1 ~ 9,(2002)

江持石粉碎物を再利用した陶磁器類の開発

Development of the original China which was made from a crushed "Emochiishi".

会津若松技術支援センター産業工芸グループ 山崎智史 水野善幸

江持石は、須賀川市特産の石材（安山岩）で墓石等の材料として広く用いられてきた。近年は、輸入石材にシェアを奪われがちではあるが、商工会議所を中心とした開発グループは江持石の新たな用途開発を行ってきた。今年は、全国展開プロジェクトに取り組んでおり、名物料理と江持石の器を抱き合わせで開発しようという取り組みも行っている。

今回は、江持石の切削屑を活用して陶芸用の粘土と釉薬を開発し、江持石特有の風合いを活かした陶磁器を開発したので報告する。

Key words: 江持石、陶磁器、安山岩

1. 緒言

江持石は、須賀川市特産の石材（安山岩）で墓石等の材料として広く用いられてきた。しかし、近年は、コストが安く風化しにくい輸入石材にシェアを奪われてしまつており、須賀川商工会議所を中心としたグループは新たな用途開発を行ってきた。一昨年は、この石を活用して焼肉用石板を開発し、須賀川の名物料理“すかがわ石板焼”に使っている。

また、同商工会議所では、“江持石の全国展開プロジェクト”に取り組むため、プロジェクトチームを組織している。この中で、江持石の器とこれに盛りつけられる名物料理の開発に取り組んでいる。

しかし、石材の切削加工で器類を作るとコスト高になるばかりでなく、捨てるだけの石屑が多量に排出されることとなる。さらに切削加工のみでは器のデザインにも大きな制約を与えざるを得ない。

そこで、石材加工時に排出される切削屑や裁端等を有効利用し、器やその他の製品を製造する技術が必要となった。

本案件は、平成18年度公募型ものづくり短期研究開発事業において、須賀川商工会議所を中心とする江持焼（仮称）開発グループ（以下提案者という）より応募のあった課題である。ハイテクプラザでは、これら切削屑や裁端等を有効利用し、陶芸材料（粘土、釉薬）として器の製作に利用する方法を開発したので報告する。

なお、手作りによる少量多品種の製作を前提とするため、新たな設備等の投資は極力避けた工程を検討することとした。

2. 実験

2. 1. 素地の開発

本実験は、江持石を活かし、江持石の個性を陶磁器に表現することが前提である。単にきれいな陶磁器であるよりも江持石の個性が優先されることを、本研究の提案者も望んでいた。従って、素地の調合においてはできる限り江持石の調合歩合を100%に近づける

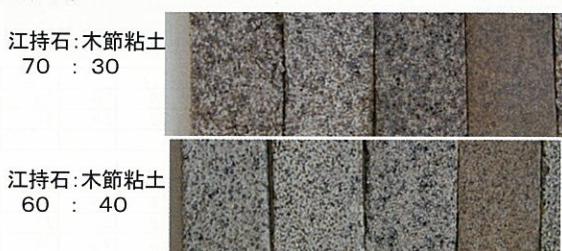
のが望ましい。

また、江持石は長石類を多く含むため、陶芸用粘土とするには耐火度を高く調整する必要がある。

今回は、少量の添加で成形に必要な粘りけや乾燥強度が得られ、耐火度の高い木節粘土との調合を行うこととした。

用いる江持石粉碎物（以下石粉という）の粒度は不揃いであるが、粉碎器等の導入は前提としないため、石粉の前処理は、単に篩い分け選別で行うこととした。

図1は、篩い分けによる石粉の粒度による外観の違いを表す。



江持石粒の大きさ 12~16 16~28 28~60 60~
(メッシュ)

図1 江持石粉の粒度と焼き上がりの風合い

素地の“ゴツゴツ”とした表面性状は、粗い粒が良いが、鉄分による独特の発色が得られるのは細かい粒度の石粉で調合した素地である。

このため、“粗い石粉”と“細かい石粉”を混合することによって、“ゴツゴツ感”と“独特の発色”的両立を

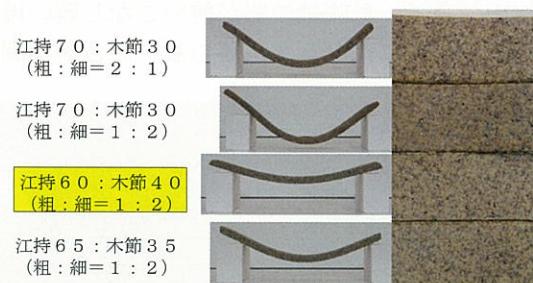


図2 複数粒度の混合による二次調合

狙った二次調合を試みた。粒径の調整には、48メッシュを用いて粗い石粉(篩上)と細かい石粉(篩下)に分けた。

二次調合においては、"粗い石粉：細かい石粉"を"1:2"で調合した場合に、焼成後の風合いや変形具合などが他の条件より優れており、満足出来る領域であったのでこれを推奨条件とした。

2. 2. 粉末の開発

主原料となる江持石は、長石類が多く含まれており、耐火度が低い。従ってその石粉単味でも釉薬として用いることは可能で、この場合、江持石の独特的な色合いをそのまま活かすことができる。しかし、あまりに個性の強い色調が料理の盛りつけを困難にすることも否定できないと考えた。

このため、合成土灰及び木節粘土を添加し、落ち着いた風合いの釉薬に調整(調合)も試みた。なお、木節粘土は、通常は釉薬原料として用いないが、素地材料としても用いるのでそのまま流用することにした。



図3 釉薬の調合例

図3に釉薬の調合例を示す。釉薬の溶け具合や施釉時の扱いやすさから6番((江持石：合成土灰)+木節粘土=(75:25)+5)の調合を推奨条件とした。

2. 3. 器の試作例

図4に器の試作例を示す。

江持石を単味で釉薬とした場合、独特の風合いや個性が演出できる。単味釉の器が使いこなし難い場合、個性は多少犠牲にはなるが、落ち着いた色調に調合することができる。



図4 器の試作例

3. 提案者の試作状況

図5は、提案者が試作した器類と、開発した名物料理である。

料理の映える盛りつけを目指した場合、個性の強すぎない器が好まれる傾向にある。"江持石の個性をいかしたコーディネート"と"料理の映え"とはある意味でトレードオフの関係にならざるを得ない。これは、今後の展開を図る上での課題である。



図5 提案者における試作開発事例と名物料理

なお提案者は、名物料理"須賀川カッパ麺"を開発、普及を図っている。これも、須賀川の特産品と歴史を掛け合わせた提案者の成果品であり、江持石の器と組み合わせた今後の展開が期待される。

4. 結言

江持石粉碎物を主原料とする陶芸用粘土及び釉薬の開発を行い試作を行った。

1 素地(江持石系粘土)の開発

江持石を主原料として陶芸用粘土とするため、木節粘土との調合試験を試みた。その結果、江持石65%に対して35%の木節粘土を混合することで良好な結果が得られた。

また、江持石の粉末粒度(粒の大きさ)が焼成体の外観及び物性に与える影響を実験し、粒度調整の方法を考案した。

2 釉薬の調合試験

江持石単味でも、釉薬として利用できることを確認した。木節粘土、合成土灰を調合し、落ち着いた色調の釉薬調合を試みた。

今後商品の個性と実用性の両立が課題である。

参考文献

- 1) 加藤和裕ら：平成16年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告、pp.104-105、2005

喜多方産身不知柿を原料とした加工食品及び食品素材の開発

Development of processing food and food material that use the persimmon, Mishirazu of Kitakata production

会津若松技術支援センター食品技術グループ 谷口 彩 室井梨沙子 河野圭助
(株)河京 (資)香久山 (株)伊藤金四郎商店 ほまれ酒造(株)

喜多方産の身不知柿を用いて渋戻りの少ない柿の加工品及び食品素材の開発を行った。その結果、柿ペーストに対して重量比で0.01%の酵素(スクラーゼN)を作用させることにより透明度が高く、搾汁時間・搾汁効率ともに優れた柿の果汁を得ることができた。またその果汁を70℃で加熱しても渋戻りが少ないと確認された。さらに食品素材として濃縮エキス、柿パワーを開発した。

Key words:身不知柿、タンニン、脱渋、渋戻り、素材化

1. 緒言

県産果実の代表的な特産物である会津身不知柿は脱渋して生食用または干し柿として出荷されている。しかし、近年、柿の消費量は減少しており、長期保存ができないことから加工食品としての開発が望まれている。ところが柿にはタンニンが含まれており、加工の際に加熱すると「渋戻り」の問題が発生する。

そこで、本研究では喜多方産身不知柿を原料とし、渋味(タンニン)を軽減したジュース、濃縮エキス、粉末等の加工品及び素材化について検討した。

2. 実験方法

2. 1. 供試試料

平成18年産の喜多方産会津身不知柿を未脱渋のものとアルコール脱渋したもの、炭酸ガス脱渋¹⁾を行ったものを用いて試験した。

2. 2. 原料の処理

追熟して軟らかくした柿のヘタを取り AICOH MIXER((株)愛工舎製)で摩碎したものにL-アスコルビン酸(VC)を0.3%添加²⁾し、色調を保持した状態で柿ペーストを得た。

2. 3. タンニンの定量

試料5gを80%メタノール、0.01%HCl-80%メタノール、0.1%HCl-80%メタノール、1%HCl-80%メタノール(室温)で順次15分間抽出し、さらに1%HCl-80%メタノール(70~80℃)で30分間抽出し³⁾、それぞれの上澄みに含まれるタンニンをFolin-Denis法⁴⁾で測定した。タンニンはタンニン酸換算とした。

2. 4. 酵素処理

柿ペーストに酵素(スクラーゼN 三共ライフテック(株)製)を0.01%添加し、45℃で加温して、加温時間と搾汁率、吸光度(660nm)について調べた。

2. 5. 官能試験

柿果汁を60~100℃で10分間加熱し、加熱後の味の変化(渋戻り)を官能試験(パネラー18名)、味覚センサー(inset製味認識装置SA402B)で確認した。

2. 6. 濃縮及び粉体化

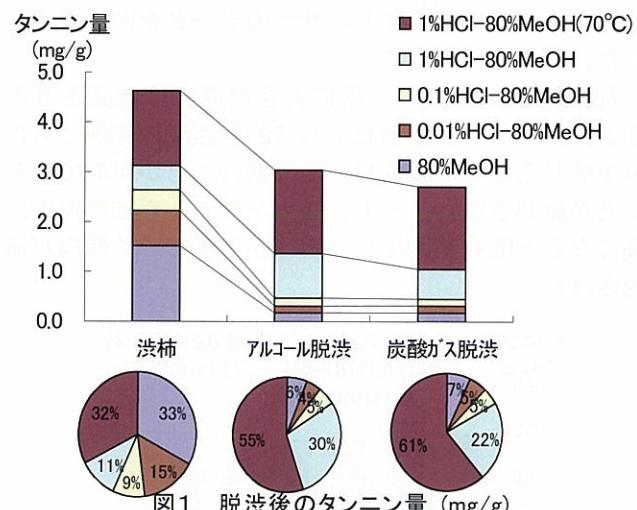
柿の果汁をRotary Evaporator(ヤマト科学製RE540)で減圧濃縮した。また柿の果汁を搾った残渣に20%サイクロデキストリンを添加し、真空凍結乾燥機(宝製作所製TFD-550)で乾燥し、柿の粉体を作成した。

3. 実験結果及び考察

3. 1. 柿のタンニン量

渋柿、アルコール脱渋、炭酸ガス脱渋の柿のタンニン量を図1に示す。渋柿は可溶性タンニンとされる80%メタノール画分が多く、総タンニン量も多いことが分かった。脱渋することにより、可溶性画分が減り、不溶性画分の割合が多くなることが分かった。

3. 2. 柿の酵素処理



柿に酵素(スクラーゼN)を作用させた際の、作用時間と搾汁率及び透明度について図2に示す。

図2より酵素を添加し、2時間以上加温することで搾汁率及び透明度が良くなることが確認された。大量

に処理した場合、達温までに時間がかかることを考慮して酵素作用時間を3時間とした。

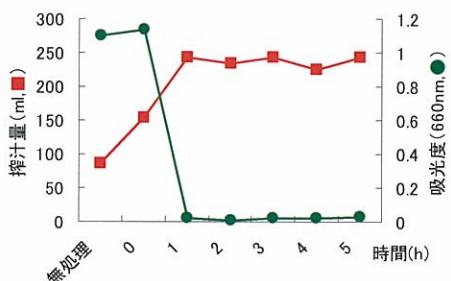


図2 酵素処理時間と搾汁量及び吸光度の関係

3.3. 酵素添加・搾汁後のタンニン量

酵素を添加して搾汁した果汁及び搾り残渣のタンニン量を図3に示す。搾り液(果汁)は水溶性タンニンがほとんどで、多くの不溶性タンニンは残渣の方に含まれていることが確認された。

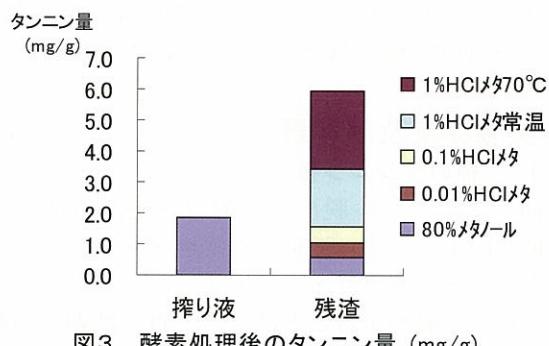


図3 酵素処理後のタンニン量 (mg/g)

3.4. 加熱による渋戻り試験

柿果汁を60～100℃で加熱した後のタンニン量を図4に、官能検査、味センサーのデータを図5に示した。

加熱によりタンニン量に大きな違いは確認されなかった。また、官能検査から70℃程度の加熱でも渋みを感じることなく飲料として飲むことが可能であることが確認された。一方、味センサーから加熱温度が高くなると酸味が減少し、旨味が増えしていく傾向が確認された。

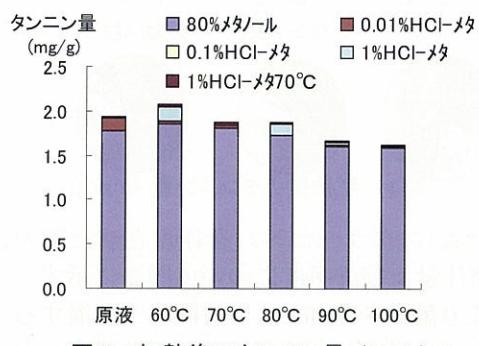


図4 加熱後のタンニン量 (mg/g)

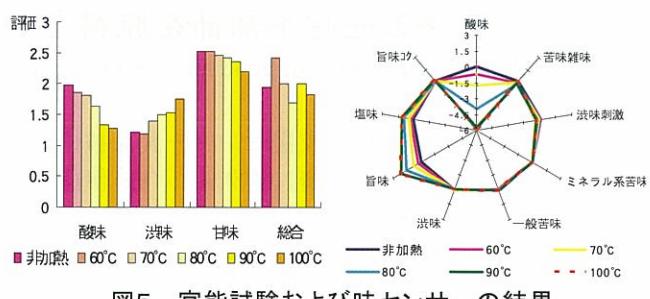


図5 官能試験および味センサーの結果

3.5. 柿の素材化

柿の粉末は湿重量2,130gの搾り残渣を真空凍結乾燥し、830.0gの柿パウダーを得た。濃縮液は200ml柿果汁を36.3mlまで濃縮した。濃縮液の糖度は濃縮前が16.3%で濃縮後64.7%だった。パウダーおよび濃縮液のタンニン量を図6に示す。パウダーのタンニン量は約2倍で濃縮液のタンニン量は約1.5倍だった。

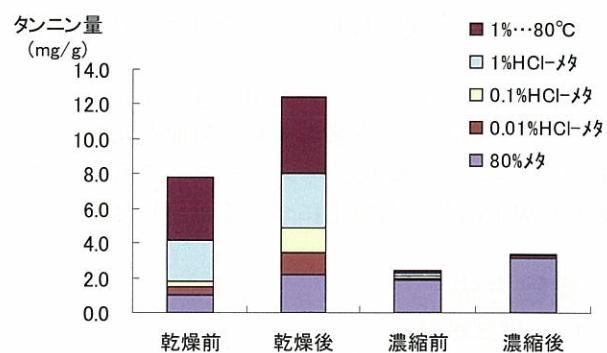


図6 乾燥および濃縮前後のタンニン量 (mg/g)

4. 結言

渋戻りの少ない喜多方産身不知柿の加工品および食品素材の開発を行った結果、酵素(スクレーゼN)を重量比0.01%の濃度で2時間以上作用させることによって果汁の透明度を高く収量も多くすることが出来た。また、その果汁を70℃、10分間加熱しても渋戻りが少ないことが確認された。さらに、得られた果汁を用いて濃縮エキス、搾り残渣を用いて粉末パウダーを作ることが出来た。

柿果汁はそのまま飲料として飲むことができ、濃縮果汁、粉末パウダーは食品素材として今後、様々な活用法が期待される。

参考文献

- 1)齋藤裕子ら：平成13年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告, p69(2001)
- 2)河野圭助ら：平成16年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告,p6(2004)
- 3)平智：樹上脱渋の処理時期と脱渋果の冷蔵期間がカキ‘平核無’果実の渋戻りに及ぼす影響、日食工誌53, 580～582(2006)
- 4)津志田藤二郎：食品機能研究法(光琳)p318～321

科学硏究費補助金事業

ニッケルフリー高窒素高耐食ステンレス鋼の開発

—熱力学計算を用いた窒素固溶量の予測—

Development of High Corrosion Resistant Nickel-free High Nitrogen Stainless Steel

- Prediction of Solute Nitrogen Content by Thermodynamics -

研究開発部 材料技術グループ 光井 啓

本研究では真空熱処理炉を用いた加圧窒素吸収処理法を利用して、フェライト系ステンレス鋼に窒素を高濃度に固溶させることにより高耐食オーステナイト系ステンレス鋼の開発を試みた。窒素圧力と固溶窒素量の間には一般に直線則が成り立つとされている。しかし、窒素量の非常に高い高窒素鋼ではこの法則から大きく外れることが判った。温度・窒素圧力を変化させたときオーステナイト相にどのくらい固溶するか正確に予測することができれば材料開発をスムーズに行うことができるため、本研究では熱力学的解析法を用いた窒素固溶量の予測を試みた。

Key words: ニッケルフリー、ステンレス鋼、高窒素、窒素吸収処理、真空熱処理炉

1. 緒言

高耐食性材料として一般に用いられるオーステナイト系ステンレス鋼はニッケルを8%以上含んでおり、その溶出により金属アレルギーを起こしやすいとされている。また、近年のNi地金の高騰に伴いオーステナイト系ステンレス鋼の価格もフェライト系ステンレス鋼の2~3倍まで上昇してきている。そのため医療分野および製造コスト面からNiを使用しないオーステナイト系ステンレス鋼の開発が求められている。しかし、単純にNiをなくしたフェライト系ステンレス鋼では十分な耐食性や強度が得られず、また生体材料として用いる場合にはMRI(磁気共鳴画像)検査の際に磁性を帯び支障をきたしてしまう。

鋼に窒素を添加し特性向上を図る研究は古くから行われてきており、ステンレス鋼においても高強度化を目的にNが添加されているが、過剰添加による鋭敏化の悪影響も考慮し、高々0.数%程度にとどまっている。しかし最近では、NはNi同様オーステナイト(γ)安定化元素であることから積極的に有効利用する研究が行われており、Niの代わりにNを1%以上固溶させた高窒素ステンレス鋼(HNSS)は従来のオーステナイト系ステンレス鋼に比べて高強度・高耐食性を有することが明らかになってきた^{1,2)}。

そこで本研究では、真空熱処理炉を用いた加圧窒素吸収処理法を利用してフェライト系ステンレス鋼にNを高濃度に固溶させることにより高耐食オーステナイト系ステンレス鋼の開発を行った。

2. Sievertsの法則

金属を高温窒素ガス雰囲気に長時間放置(平衡化熱処理)すると温度および雰囲気N₂ガスの圧力に依存した量のN原子が金属中に吸収される。この現象をNが固溶したと表現し、そのときのN量を平衡窒素濃度と言う。Fe-Cr合金における雰囲気N₂ガスと固溶窒素の平衡は、

$$N(in\gamma Fe) = 1/2 N_2 : K' = [\%N] / \sqrt{P_{N_2}}$$

$$K = a_N / \sqrt{P_{N_2}} \quad \dots(1)$$

となり、平衡窒素濃度は圧力の平方根に比例する(Sieverts則)。ここで、K'は測定される見かけの平衡定数で、Kが本来用いるべき平衡定数である。また、a_NはNの活量で活量係数f_Nおよび測定されるN固溶量により次式のように表される。

$$a_N = f_N [\%N] \quad \dots(2)$$

$$f_N = \sum_X e_N^X [\%X] \quad (X=Cr,N) \quad \dots(3)$$

ここで、e_N^Xはオーステナイト鉄中のNに対する合金元素Xの相互作用助係数である。金属中の原子の間には相互作用と呼ばれる力が働き、互いに影響を及ぼしあっている。e_N^{Cr}は過去に多くの研究がなされているが、e_N^NすなわちN原子同士の相互作用に関する研究報告は非常に数が少ない。そこで本研究ではe_N^Nを導出することを第一の目的としている。

また、以上の数式を展開すると固溶窒素量と圧力の関係は次式のように表される。

$$\log[\%N] = \log \sqrt{P_{N_2}} + \log K - e_N^{Cr} [\%Cr] - e_N^N [\%N] \quad \dots(4)$$

これにより温度・窒素圧力を変化させたとき γ 相にどのくらい固溶するか正確に予測することができ、材料開発をスムーズに行うことができるようになる。

3. 試料および実験方法

供試材は、市販のSUS430(Fe-16%Cr)および本研究で溶製したFe-(7, 20, 24)%Cr合金である。Fe-(7, 20, 24)%Cr合金は電解鉄(純度99.9%)、金属クロム(純度99.3%)を用いてアーク溶解により作製した。

得られたインゴットは 1273K で熱間圧延した後、1mm 厚まで冷間圧延し試料とした。

加圧窒素吸収処理は 0.7MPa まで加圧可能な真空熱処理炉を用いて行った。真空排気しながら 10K/min で 1473K まで昇温する。所定温度に達したら N₂ ガスを導入し、所定の加圧窒素雰囲気で 8 時間等温保持する。その後 0.7MPa まで窒素を導入し直ちにガス冷却した。

作製したサンプルが γ 単相となっていることを光学顕微鏡観察で確認した後、固溶窒素の定量分析を行った。N の定量分析は外部委託により行っている。

4. 実験結果および考察

図 1 に 1473K における平衡窒素固溶量と雰囲気 N₂ 圧力の関係を示す。固溶窒素量は Cr 濃度が高い合金および圧力が高いほど多くなる。Sieverts 則に従うならば原点を通る直線となるはずだが、グラフの傾きは徐々に小さくなり圧力に対する固溶量增加率が鈍る傾向にあることが判った。これ傾向は窒素濃度が高くなるほど顕著になっている。その理由として、N 原子同士の反発が考えられる。圧力の増大に伴い吸収される N 量も増えていくが、ある量を超えたところで過密状態になった N 原子同士が反発しあい、それ以

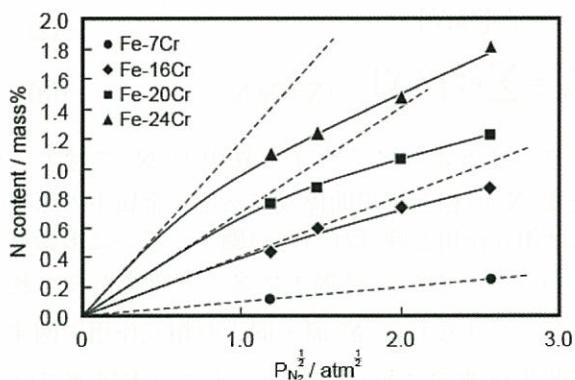


図 1. 1473K において Fe-Cr 合金中に固溶した窒素量と雰囲気窒素ガス圧力の関係。

上固溶するのを妨げるためであると考えられる。そこで本研究では実験結果をもとに γ Fe 中の N 原子間の相互作用助係数 e_N^N を導出した。図 2 に式(4)において e_N^N を考慮しない場合(Sieverts 則)と考慮した場合(発展型 Sieverts 則)の理論値と実験値の比較を示す。 e_N^N を考慮しない場合、固溶窒素量が約 3at.%以上になると理論値から著しいずれが生じるが、 e_N^N を考慮することで良く一致することが判った。

5. 結言

本研究では真空熱処理炉を用いて加圧窒素吸収処理を行い、雰囲気 N₂ ガス圧力と Fe-Cr 合金中の固溶窒素量の関係について調査を行った。

その結果、熱力学的手法を用いて N の活量によばず相互作用について考察し、固溶窒素量が約 3at.% 以上になると N 原子間にはたらく相互作用が大きくなり Sieverts 則から著しいずれが生じることを確認した。また、 γ 鉄中における N 原子同士の相互作用助係数 e_N^N は 1473K において 0.120 と導出した。また、その温度依存性について考察し次式を得た。

$$e_N^N = \frac{217}{T} - 0.0273$$

参考文献

- 坂本政祀 他: "ミニ特集・高濃度窒素鋼の有効性とその応用", ふえらむ, Vol.9 (2004), pp.65-92.
- 栗花信介, 光井 啓: "ニッケルフリー高耐食ステンレス材の開発", 平成 17 年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告, (2006), pp.48-50.

発表論文

Hajime Mitsui and Shinsuke Kurihana: "Solution Nitriding Treatment of Fe-Cr Alloys under Pressurized Nitrogen Gas", ISIJ International, Vol.47(2007), pp. 479-485.

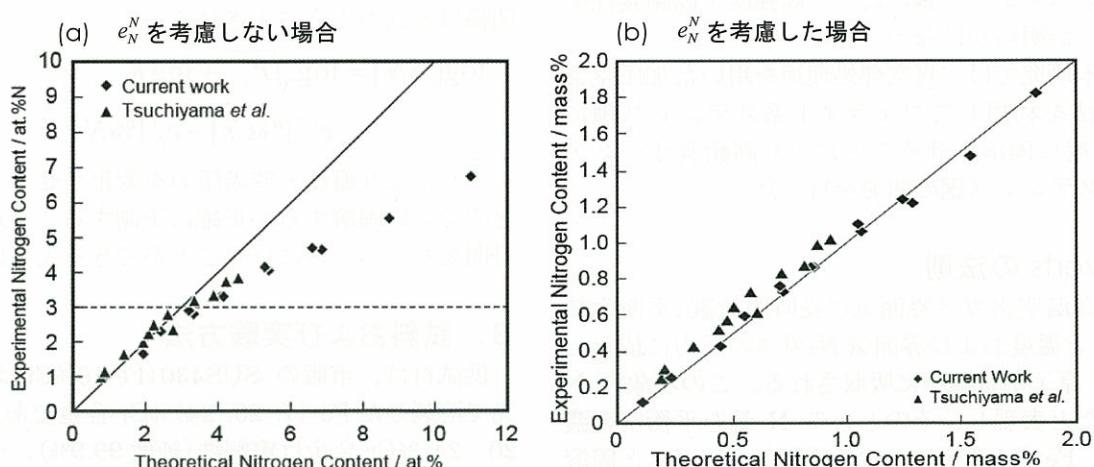


図 2. 式(4)において e_N^N を(a)考慮しない場合と(b)考慮した場合の理論値と実験値の比較。

天然多価フェノール化合物を利用した金属表面の化成処理

－亜鉛表面の改質と界面構造－

Chemical Conversion Treatment of Metal Surface Utilizing Natural Polyhydric Phenols

-Zinc Surface Reforming and its Interface Structure-

研究開発部 材料技術グループ 渡部 修

植物に含まれる天然の多価フェノール（ウルシオール、タンニン酸）を使い、亜鉛表面への被覆形成を行った。被膜形成方法は、両方ともに多価フェノールを主成分とした化成処理水溶液に、表面が活性の亜鉛基体（めっき品を含む）を浸漬、洗浄、乾燥させるだけである。形成されたウルシオール被膜は高い撥水性を示し、タンニン酸被膜はさらにジアミンにより架橋反応を施すことにより高い耐食性を示した。これらの結果は、環境に優しい天然多価フェノールの金属表面に対する多彩な化学修飾の可能性を証明した。

Key words: ウルシオール、タンニン酸、多価フェノール、ジアミン、架橋反応

1. 緒 言

多価フェノール類は植物に含まれる成分の一つで、自然界には豊富にある化合物である。タンニンやポリフェノールと呼ばれるものや漆液などかぶれを起こす化合物などもこれに属するものが多い。

これらは、金属やタンパクと容易に反応することが知られており、また廃棄処分にされても負荷なく自然に帰ることから、これから環境に優しい材料の一つとして活用が検討されている¹⁻⁴⁾。

本研究では、昨今の環境汚染、有害性に対する法的規制の動き（ELV、RoHS 指令など）に呼応し、ノンクロメート処理技術の一つとして、この多価フェノールの利用を検討した。多価フェノールとしてウルシオールとタンニン酸、金属として亜鉛を取り上げ、実用化につながりやすい形で検討を行った。そしてこの界面構造の解明と評価、形成した被膜の改質処理として架橋反応を行い防食性能の向上を試みた。

2. 実 験

2. 1. 試料および調製方法

ウルシオールは、生漆（主に日本国内で植栽されたウルシノキより採取）から抽出したものを使用し 0.5wt%-O/W エマルションを調製した。

タンニン酸は、市販の試薬をそのまま蒸留水に溶かし、0.5wt%水溶液を調製した。

被膜の改質剤（架橋剤）はジアミンを使用した。

亜鉛は、耐食性試験には冷間圧延鋼板（SPCC）にシアン浴で亜鉛めっきを施した板片（50 × 100 × 1mm）を使用し、それ以外の機器分析用には市販の高純度亜鉛板（めっき電極用）を使用し、鏡面研磨を施した面を測定面とした。

2. 2. 表面処理方法

1層処理は、亜鉛板または亜鉛めっき板を希酸に数秒間浸漬して表面活性化の後に、蒸留水に 30 秒間浸

漬・洗浄した。続いて多価フェノール処理液に 30 秒間浸漬処理し、再び蒸留水に 30 秒間浸漬・洗浄した。よく水を切り室温で風乾したものを 1 層処理の試料とした。

2 層処理は、上記操作で最後の蒸留水に浸漬後に続けて、改質処理液に 30 秒間浸漬処理し、蒸留水に 30 秒間浸漬・洗浄した。よく水を切り室温で風乾したものを 2 層処理の試料とした。

3 層処理は、上記操作で最後の蒸留水に浸漬後に続けて、再び多価フェノール処理液に 30 秒間浸漬処理し、蒸留水に 30 秒間浸漬・洗浄した。よく水を切り室温で風乾したものを 3 層処理の試料とした。

2. 3. 分析機器と測定条件

フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）は、サーモエレクトロン株製の Nexus670+Continuum を用い、通常の透過測定および高感度反射法による測定（RAS 測定）を行った。

接触角計は、協和界面科学株製の FACE SLIDING ANGLE METER CA-X を用い、0.9ml の水球で測定した。

塩水噴霧試験機は、スガ試験機株製の塩乾湿複合サイクル試験機を用い、JIS Z 2371²⁰⁰⁰ に準拠した中性塩水噴霧試験を行った。試験は濃度 50 ± 5g/L に調製した塩化ナトリウム水溶液を連続的に噴霧し、温度を 35 ± 2 °C に保持した噴霧室内に、試験板を鉛直線に対して 20 ± 5° になるように保持し、一定時間暴露した前後の試験片表面の変化を白錆（亜鉛の錆）発生面積などで外観評価した。

3. 結果と考察

3. 1. ウルシオール化成処理

FT-IR による表面解析および接触角の上昇（図 1 参照）の結果から、ウルシオール化成処理被膜の界面は親水性のフェノール環が亜鉛表面に選択的に結合する

ことにより、表面に疎水性の長鎖を揃えた構造を取っているものと考えられる(図2参照)。

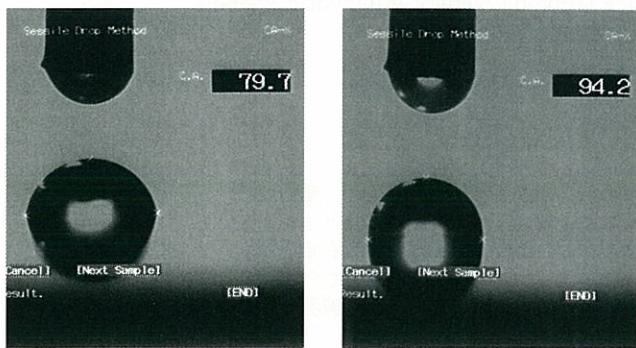


図1 水球の接触角
左:酸活性のみ/右:ウルシオール処理

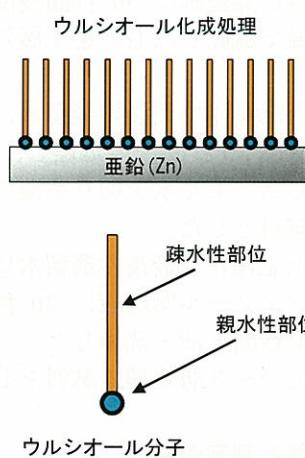


図2 ウルシオール化成処理の界面構造モデル

3. 2. タンニン酸化成処理

塩水噴霧試験による耐食性的評価の結果、タンニン酸に対するジアミンの架橋反応は良好に進行し、タンニン酸とジアミンの表面処理の繰り返しで耐食性は向上することが確かめられた。これはジアミンが先に処理したタンニン酸層に浸透し、次に処理したタンニン酸層をうまく結びつけ、積層を可能にするものと考えられた(図3参照)。

ウルシオール化成処理とジアミンの架橋については、被膜が薄すぎたため、過酷な塩水噴霧試験には馴染まず、差異が現れなかつたものと考えられる。

4. 結 言

これらの結果は以下のようにまとめることができた。
・ウルシオールによる化成処理は、ラングミュアーブロジェット法によるような単分子膜(LB膜)を亜鉛表面に調製する効果があり、高撥水性を付与する特異的なものである。ただし被膜が非常に薄いため、過酷

な用途には向かない。

・タンニン酸による化成処理は、被膜がジアミンによる容易かつ良好な架橋を利用することにより、実用に耐えうる耐食性を得ることができた。

・今回の結果をさらに多くの種類の多価フェノール、金属に応用することにより、金属に対して環境に優しい、多彩な化学修飾を可能にする技術になるものと考えられる。

表1 塩水噴霧試験での白錆面積

サンプル	塩霧暴露時間に対する白錆面積						
	0 h	15 h	26 h	48 h	72 h	96 h	168 h
亜鉛板 (control)	0	100	—	—	—	—	—
ウルシオール1層処理	0	100	—	—	—	—	—
ウルシオール2層処理	0	100	—	—	—	—	—
ウルシオール3層処理	0	100	—	—	—	—	—
タンニン酸1層処理	0	5	7	10	20	30	55
タンニン酸2層処理	0	2	4	7	13	20	35
タンニン酸3層処理	0	0	0	0	2	5	10

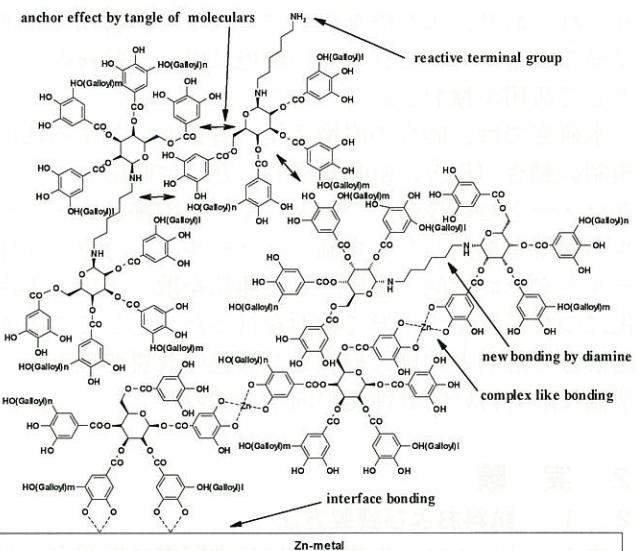


図3 亜鉛と架橋タンニン酸の内部構造モデル
タンニン酸のジアミンによる積層構造

参考文献

- 1) 渡部 修、植松 崇、鈴木雅千、宇津木隆宏、高橋 泉：“天然多価フェノール化合物による亜鉛表面の改質と界面構造”，高分子論文集、63-9、pp.633-640 (2006).
- 2) 渡部 修：“タンニンを利用した防食皮膜金属および防食皮膜形成方法”，特願 2005-305232.
- 3) 渡部 修：基礎出願・特願 2005-305232、ドイツ出願.
- 4) 宇津木隆宏、渡部 修：“亜鉛めっきのクロムフリー化成処理技術の実証化研究”，福島県ハイテクプラザ試験研究報告、pp.51-53 (2006).

うつくしま次世代医療産業集積プロジェクト

筋電位入力パワーアシストハンドの開発

Development of Power Assist Hand Controled by Myo-Electric Potential

いわき技術支援センター 材料グループ 安藤久人, 富田大輔
いわき明星大学 清水信行, 村田種雄
(有)品川通信計装サービス 松崎辰夫, 中村孝一, 浅野陽司

高齢化社会に対応した、新しい医療用、介護用の福祉機器が盛んに開発されている。今回、我々は、いわき明星大学で研究されてきた電動義手の技術を応用し、その発展型として手腕の筋力が衰えた高齢者や、軽度の疾患患者の日常作業を補助することを目的に、装着型のパワーアシストハンドというコンセプトを立ち上げた。このとき、筋電位を入力信号として応用し、コップ等の把持動作の補助を目的に試作機の設計と製作、筋電位の測定を行った。

Key words: 筋電位, パワーアシストハンド

1. 緒言

高齢化社会を迎え、そのニーズの増加にともない医療福祉機器や介護機器の開発が盛んに行われている。現在、医療や介護負担の軽減のために、その現場では、自立支援を促すサービスが行われている。これらにより、寝たきり等の廃用症候群などを回避し、高齢者や要介護者自身だけでなく、その介護者の負担を軽減するような新たな医療福祉機器の開発が必要である。

今回、高齢化にともなう筋力の低下、脳梗塞などによる作業力の低下などを補助するパワーアシストハンドという機器を開発した。本機器は、電動義手を装着型に発展させたもので、生体信号である筋電位を利用して駆動させるものである。

2. 研究開発

2. 1. 機構部の設計と開発

筋電位入力パワーアシストハンド（以下 PA-Hand と言う）の試作機を設計、開発した。いわき明星大学で培ってきた電動義手¹⁾の発展的展開として、PA-Hand の構造図²⁾を元に試作機を設計した。今回、初期設計（試作 1 号機）では期待する成果が十分得られなかつた。そこで、図 1 に示すように、試作 1 号機を大幅に改良した試作 2 号機を製作した。

本設計の基本的な考え方は、日常生活の中で握る、掴む、摘む等の動作に対し、自由にものを把持することができても把持力が弱く重い物が持てない、強く摘めないという人を対象に、PA-Hand の助けにより外から力を補助するものである^{3),4)}。仕様構成は、全長 300mm、重さ 500g、把持力 400g（牛乳びん 1 本）、動力 DC24V サーボモータ、軽量化のためアクチュエータは 1 個とした。また、前腕の装着部には革製の素材を利用することで装着感を重視した。動力の伝達は、ユニバーサルジョイントとウォームギアによりリンクを回転運動せるものである。また、指先の屈曲は、

ワイヤとブーリ、歯車を連結させて行った。目標動作は、コップの把持動作とした。

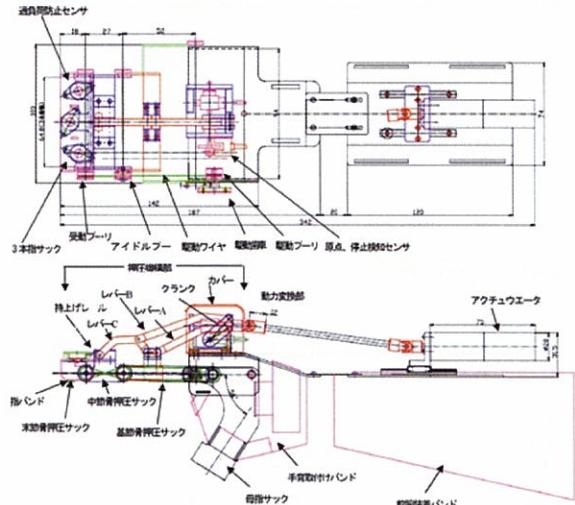


図1 PA-Hand設計図(試作2号機)

2. 2. 生体信号の計測

生体が発する信号のうち筋肉の活動に応じて発せられる筋電位信号を計測し、機器の入力信号とするため波形の分析を行った。今回、コップの把持動作を目標動作とし、検証を行つた。このとき、「握り」と「開き」の動作を筋電位で制御することを目標とした。

そこで、手腕の筋のうち指伸筋と浅指屈筋に注目した。指伸筋は手の甲側にあり、手掌・指を反らせる際に活躍する。これは肘関節付近にて、筋腹が比較的容易に確認できる。また、浅指屈筋は掌側にあり、手掌・指を握るときに活躍する。しかし、浅指屈筋は、他の筋群の下にあり、表面筋電にて直接信号を取得することは難しく、浅指屈筋を含む筋群からの筋電位を測定することになる⁵⁾。

今回、表面筋電位計測装置（Personal-EMG, 追坂電子製）、湿式電極（バイオロード, GE 横河メディカル製）を使用しこれら 2 つの筋群から信号を計測した。このとき、電極間距離は 30mm とした。ただし、筋電位計測に用いた電極は、表面電極であるため、厳密には、指伸筋、浅指屈筋を含む周囲の筋群からの筋電位を計測していることになる。

図 2 のように、指先を抑えることで負荷を与えて、手首を伸展させた時と、屈曲させた時の筋電波形を示す。この時、図 3 に示すように、伸筋群と屈筋群からの筋電位信号を分岐させて得ることができた。しかし、指先に負荷が加わらない場合には、筋電波形の振幅が非常に小さく、ノイズ等との分岐が困難であった。

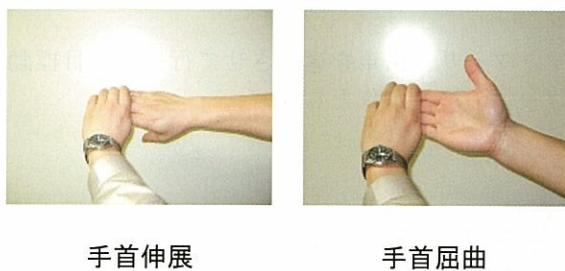
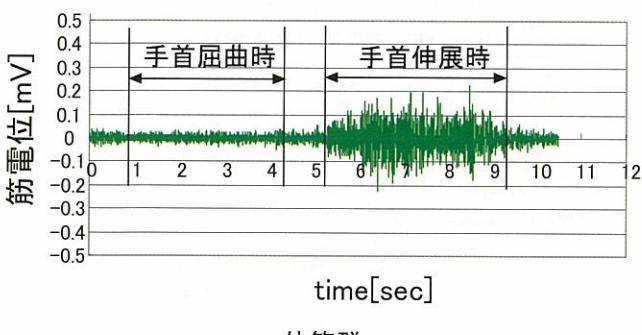
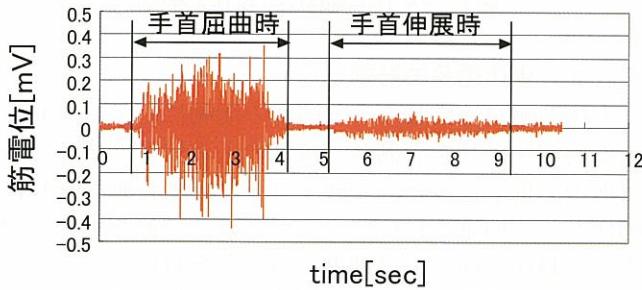


図2 動作状況



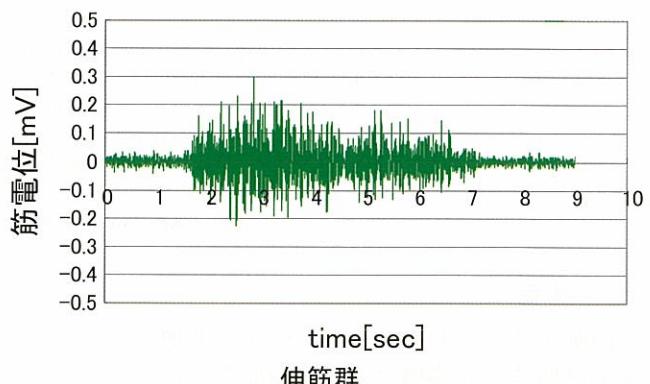
伸筋群



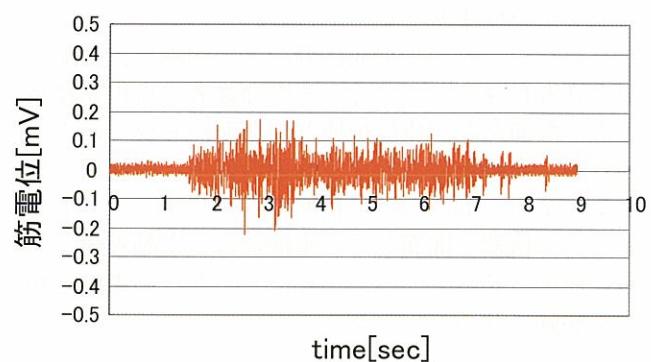
屈筋群

図3 手首の屈曲・伸展時の筋電波形

そこで、実際に把持動作時の筋電波形を測定した結果を図 4 に示す。把持動作時には、伸筋群と屈筋群が同時に作用し、お互いが拮抗して作用していた。一方、把持動作から一転して手を開く動作を行うと負荷がないため、筋電位の振幅は非常に小さく、ノイズと区別ができないほどであった。



伸筋群



屈筋群

図4 把持動作時の筋電波形

2. 3. 制御部の設計と製作

筋電によるアクチュエータ（DC サーボモータ）の制御に際して、当初は伸筋群と屈筋群の 2 チャンネルをそれぞれ制御し、「握り」と「開き」動作を行おうと考えた。しかし、上に示した筋電位計測の結果からもわかるように、屈筋群と伸筋群が分岐して作用するのは、手首が屈曲と伸展動作を行う時であり、把持動作の際には両方の筋肉が同時に活躍する。

そこで、今回は把持動作時に波形振幅の大きかった伸筋群 1 チャンネルのみを利用し、かつその筋電波形の発生時間の長さで動作制御を行った。

制御方法は、ある一定時間以上、筋電位が発生した場合にモータを正転させる。また、ある一定時間以内の筋電位入力時には、モータを逆転させるものである。また、信号の処理方法は、筋電位の生波形を反転増幅させ、あるしきい値以上で入力信号を ON に、またあるしきい値以下で入力を OFF にするようにした。

3. 結言

以上より、PA-Hannd を試作したので図5に示す。試作1号機では、人差し指・中指・薬指・小指の四指それぞれを分けていたため、装着者の手の寸法に合わせた設計にしなければならなかった。しかし、2号機では、人差し指・中指・薬指の三本指を一体型とし小指を自由にした。また、把持動作を三指同時に行わせる設計にしたため、比較的、個人差にかかわらず装着できる汎用設計となった。

また、指先に荷重センサ、原点センサなどを付与し過負荷や過動作を防ぐための安全対策を行った。併せて、指先が屈曲するよう工夫した。これにより、目的の把持動作を達成したが、今後は動力の再検討や機構部・制御部の小型化、実際に装着してもらっての意見聴取などを、進めていく。

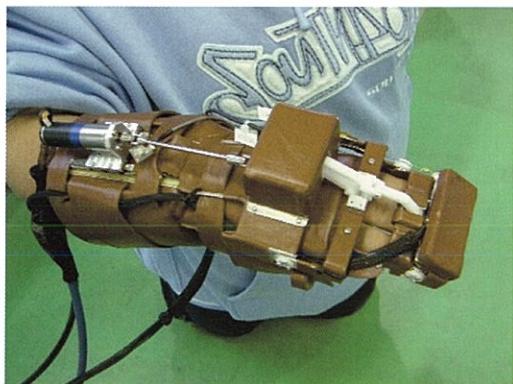


図5 PA-Hand(試作2号機)装着時

参考文献

- 1) 村田種雄, 清水信行: “器用な電動前腕義手の開発研究報告書”、平成18年、いわき明星大学
- 2) 渡邊智之, 清水信行: “手の不自由な人のためのPower Assist Hand の開発”、平成17年、いわき明星大学
- 3) 加倉井周一: “装具学”、pp135-181、1987、医歯薬出版(株)
- 4) 渡辺英夫: “運動器疾患のための装具と補助具”、pp6-16、1998、医歯薬出版(株)
- 5) 中村隆一, 斎藤宏: “基礎運動学”、pp187-209、1976、医歯薬出版(株)

調査研究開発事業

高性能発電素子による排熱回収システムの開発

Development of the system which efficiently generates electricity from exhaust heat.

研究開発部プロセス技術グループ 佐藤善久

企画支援部連携支援グループ 橋本政靖

工場の排熱を電力として回収するシステムの開発を検討するため、熱電モジュール(縦46mm×横45mm)とヒートシンク(□150mm)を利用した発電ユニットを製作して発電実験を行った。5~10°Cの雰囲気で、自然空冷によって180°Cの熱源から1.25Wの出力が得られた。同様に風速2.1m/secの強制空冷によって、2.1Wの出力が得られた。稼働中の工場設備に発電ユニットを装着して自然空冷で実地試験も行った。周囲の気温が上昇していた影響を受け、125°Cの熱源に対して出力は0.22Wであった。

Key words: 排熱、熱電発電、熱電モジュール、空冷

1. 緒言

工場では可燃性エネルギーから得られる大量の熱を使用しているが、その一部はガスや固体の形態をとる排熱として工場外に排出される。例えば高温の燃焼ガスは製品の乾燥に使用されて温度が低下した後に排出される。排熱の量は工場が購入した全ての可燃性エネルギーの約10%もあるが、200°C以下の場合が多く、利用価値も低いといわれている。¹⁾

熱電材料は熱を電気に変換する材料であり、温度差を与えると発電する(以下、「熱電発電」)。特にBi-Te系の熱電材料は200°C以下の温度で優れた性能を発揮し、約□50mmのモジュール(以下、「熱電モジュール」)は、高温端を150°C、低温端を10°Cにすることで4W出力する。²⁾

熱電発電によって、工場の排熱を電力として回収するシステムの開発が望まれているので、次の試作と実験を行って検討した。

- 1) 热電モジュールを搭載し、自然空冷も可能なヒートシンクを利用した発電ユニットを製作した。
- 2) 発電量を検証するため、自然および強制的にヒートシンクを冷却しながら発電実験を行った。
- 3) 工場で稼働している設備に設置して実地試験を行った。

2. 実験

2. 1. 発電ユニット

図1に熱電モジュールと発電ユニットの外観を示す。

熱電モジュールには(株)東北岡野エレクトロニクス製のスケルトンタイプを使用した。寸法は縦46mm×横45mm×厚さ2.6mmで、Bi-Te系の熱電材料127対を直列に接続し、樹脂の基板

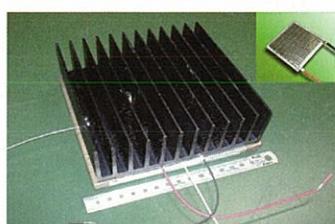


図1 热電モジュール(右上)と
热電ユニットの外観

で保持したものである。発電ユニットは排熱で温度が上昇した設備の一部に装着することを想定して製作され、熱電モジュールを1台搭載しており、寸法は縦150mm×横150mm×高さ65mmである。低温端の冷却にはアルミニウム合金製の大型ヒートシンク(熱抵抗0.5°C/W)を用いた。排熱で加熱される高温端側には板厚10mmで熱抵抗が小さいタフピッチ銅を用いた。熱電モジュールの高温端と低温端には熱電対を設置し、実験中の温度のモニターを可能とした。発電による出力は、外部に接続した負荷にかかる電圧から式(1)を用いて算出した。

$$\text{出力(W)} = (\text{起電力(V)})^2 / \text{負荷}(\Omega) \quad (1)$$

熱電発電では、内部抵抗と同じ負荷を接続したときに出力が最大になるため、今回は内部抵抗と同じ2Ωの負荷を接続した。

2. 2. 発電実験

発電実験は図2の発電実験の様子に示すように、温度を一定に保ったホットプレートを熱源とし、それに発電ユニットを設置して行った。雰囲気の温度は5~10°Cであった。また、煙突効果や送風で低温端の冷却が促進され、高温端と低温端の温度差である△Tの増加に伴って出力も増加すると考えられるので、実

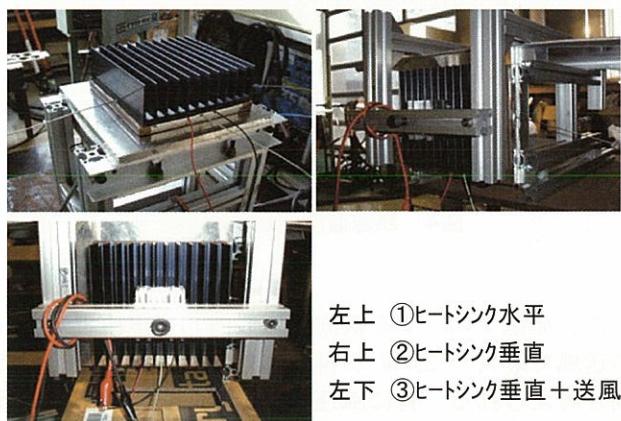


図2 発電実験の様子

験はヒートシンクの向きと送風を次の①～③ように組み合わせて行った。

- ①ホットプレートの上にヒートシンクのフィンが水平になるように発電ユニットを横向きに設置した。
- ②同じくフィンが垂直になるように発電ユニットを縦向きに設置した。
- ③縦向きに設置して下方から送風した。

2. 3. 実地試験

実地試験は図3の様子に示すように、実際に稼働中である工場設備の排気ダクトに発電ユニットを縦向きに設置して行った。



図3 実地試験の様子

設置した場所は、燃焼ガスによって

加熱されて 125 °C になっていた。冷却は周囲の状況により、自然空冷のみとした。

3. 結果

3. 1. 発電実験

発電ユニットを横向きに設置した実験では、図4に示す熱源温度と出力の関係に示すように、最大で 1W が得られた。縦向きでは 1.25W が得られた。ヒートシンクを縦向きにすることで得られる煙突効果が、出力の増加に有効であることがわかった。

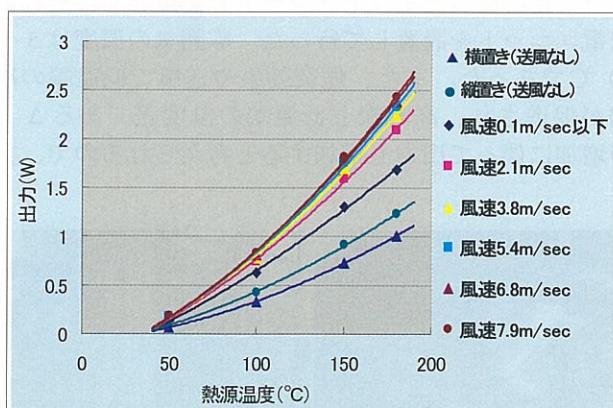


図4 热源温度と出力の関係

また、発電ユニットを縦向きに設置して風速 7.9m/sec の送風で最大の 2.4W が得られたので、強制空冷も有効と考えられる。特に風速 2.1mm/sec までは出力が風速に伴って大きく増加し、最大で 2.1W が得られた。風速 2.1mm/sec を越える風速では発電量の増加は小さ

かった。これはヒートシンクの冷却能力がほとんど飽和したためと考えられる。また、 ΔT と出力の関係は、図5に示すように設置方向や冷却方法にかかわらず、一義的な関係にあることが確認できた。

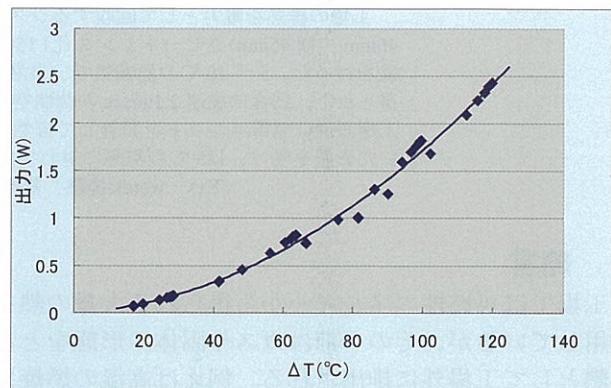


図5 ΔT と出力の関係

3. 2. 実地試験

図4の縦置き（送風なし）の場合と同程度の、約 0.6W の出力が期待されたが、実際の出力は 0.22W で、 ΔT は 35 °C であった。図5から ΔT に対する出力は妥当な値であることがわかる。実地試験を行った工場内はほとんど無風の状態だったので、排気ダクトの放熱で発電ユニットの周辺は気温が上昇していた。気温の上昇によるヒートシンクの冷却能力の低下に伴って、 ΔT も小さくなつたと考えられる。

4. 結言

ヒートシンクを用いた空冷式の発電ユニットを製作して発電実験を行い、次のことがわかった。

- 1) 発電ユニットを縦向きに設置することで、気温 5 ~ 10 °C の雰囲気で 180 °C の熱源から、1.25W の電力が得られた。
- 2) 同様に、風速 7.9m/sec で最大 2.4W の出力が得られた。特に風速 2.1mm/sec までは出力が風速に伴って比較的に大きく増加して、最大で 2.1W 得られた。
- 3) 工場内の設備周辺の気温上昇によるヒートシンクの冷却能力低下に伴って、発電ユニットの出力も低下した。

参考文献

- 1) (財)省エネルギーセンター：“業種別温度別全国排熱量”、工場群の排熱実態調査研究要約集、1996
- 2) 橋本、佐藤：“熱電冷却素子の熱電発電への応用”、平成 16 年度福島県ハイテククラスター試験研究概要、p13,2004

福島県ハイテクプラザ試験研究報告

平成18年度（2006年度）

平成19年9月発行

発行

福島県ハイテクプラザ

〒963-0215 郡山市待池台1丁目12番地

代	表	024-959-1741
企画管理グループ		024-959-1736
連携支援グループ		024-959-1741
材料技術グループ		024-959-1737
プロセス技術グループ		024-959-1738
システム技術グループ		024-959-1739
Facsimile		024-959-1761

福島県ハイテクプラザ福島技術支援センター

〒960-2154 福島市佐倉下字附ノ川1-3

代	表	024-593-1121
繊維・材料グループ		024-593-1122
Facsimile		024-593-1125

福島県ハイテクプラザ会津若松技術支援センター

〒965-0006 会津若松市一箕町大字鶴賀字下柳原88-1

代	表	0242-39-2100
食品技術グループ		0242-39-2976・2977
産業工芸グループ		0242-39-2978
Facsimile		0242-39-0335

福島県ハイテクプラザいわき技術支援センター

〒972-8312 いわき市常磐下船尾町字杭出作23-32

材料グループ	0246-44-1475(代表)
Facsimile	0246-43-6958

編集

福島県ハイテクプラザ 企画管理グループ

URL <http://www.fukushima-iri.go.jp>

E-mail info@fukushima-iri.go.jp