

ISSN 0386-149X

岡山県工業技術センター報告

(Report of Industrial Technology Center of Okayama Prefecture)

第 40 号

平成 26 年 7 月

岡山県工業技術センター

目次 / CONTENTS

【 報 文 / PAPER 】

- 1 岡山県産酒造用原料米の消化性予測 1
三宅剛史
秦 義明
尾崎陽子
長谷川淳一
伊藤一成
Enzyme Digestibility Prediction of Rice Grains for Sake Making
in Okayama Prefecture Tsuyoshi MIYAKE
Yoshiaki HATA
Yoko OZAKI
Junichi HASEGAWA
Kazunari ITO
- 2 外来電磁パルスに対するセキュリティ評価手法の確立 6
— パルス注入タイミングと発生するフォルトの関係 —
渡辺哲史
五百旗頭健吾
Development of Evaluation Method of Information Security
against External Electromagnetic Pulse Attacks Tetsushi WATANABE
Kengo IOKIBE
— Dependence of Fault Generation on Pulse Injection Timing —

【 技術資料 / TECHNICAL REPORT 】

- 3 ディスクミル粉砕により得られたリグノセルロースナノファイバーの 10
性質に及ぼす添加剤の影響
川端浩二
藤井英司
小野史彰
Effect of Additive on the Properties of Lignocellulose
Nanofiber Pulverized by Disk Mill Koji KAWABATA
Eiji FUJII
Fumiaki ONO
- 4 連続流通式マイクロリアクターによる酸化スズナノ粒子の水熱合成 12
Hydrothermal Synthesis of Tin Oxide Nano-Particle by Using the
Continuous Flow-Through typed Micro Reactor 藤井英司
川端浩二
Eiji FUJII
Koji KAWABATA
- 5 弱酸性次亜塩素酸水溶液による醗自動圧搾機のろ布の殺菌・脱臭 14
竹原淳彦
門脇洋平
常定 健
福崎智司
Disinfection and Deodorization of Straining Cloth of Moromi
Automatic Squeezer by Weak Acidic Hypochlorite Solution Atsuhiko TAKEHARA
Yohei KADOWAKI
Takeshi TSUNESADA
Satoshi FUKUZAKI
- 6 直接通電熱処理した鉄鋼材料における結晶粒径の評価 16
Evaluation of Grain Size in Heat Treatment Steel using Joule
Heat 村岡 賢
下津晃治
西田一茂
Ken MURAOKA
Koji SHIMOTSU
Kazushige NISHIDA
- 7 アルミニウム合金中のマグネシウム・銅・亜鉛が亜鉛置換・無電解 18
ニッケル-りんめっきに与える影響
Effect of Magnesium, Copper and Zinc in Aluminum Alloys on
Zincate Treatment and Electroless Nickel-Phosphorus Plating 村上浩二
Koji MURAKAMI
- 8 CA法で作製した水素フリーDLC膜の摩擦係数に及ぼす湿度の影響 21
Effect of Humidity on Friction of H-free DLC by CA-method 國次真輔
中西亮太
Shinsuke KUNITSUUGU
Ryota NAKANISHI

9	モーメント印加装置を用いた周波数応答関数測定の高精度化 Improvement of the precision of Measurement of Frequency Response Function Using Moment Excitation Device	辻 善夫 眞田 明 Yoshio TSUJI Akira SANADA	23
10	消音構造が自然空冷機構に及ぼす影響 Effects of Silencer on Natural Air-Cooled Device	下山力生 眞田 明 Rikio SHIMOYAMA Akira SANADA	25
11	原子間力顕微鏡用アクティブ制御型防音ボックス Active Sound Insulation Enclosure for Atomic Force Microscope	眞田 明 石田拓也 東山孝治 Akira SANADA Takuya ISHIDA Kouji HIGASHIYAMA	27
12	射出成形用途のウッドプラスチック材料・加工技術開発 Development of Wood-Plastic Composite for Injection Molding	日笠茂樹 Shigeki HIKASA	29
13	セルロース／ポリプロピレン複合材料の開発 Development of Cellulose / Polypropylene Composite	日笠茂樹 Shigeki HIKASA	32
14	各種草木染料のロープ染色特性 Dyeing Properties of Various Natural Dyes with Rope-Dyeing Machine	國藤勝士 松本侑子 Katsushi KUNITOU Yuuko MATSUMOTO	36
15	次亜塩素酸溶液に浸せきしたエチレンプロピレンゴム表面の化学結合状態の解析 Analysis of Chemical-Bonding States of the Surface of Ethylene Propylene Diene Terpolymer Immersed in Hypochlorous Acid Solution	石田拓也 岩薨 仁 福崎智司 Takuya ISHIDA Hitoshi IWABUKI Satoshi FUKUZAKI	38

【 外部発表 】

(誌上発表)

- | | | |
|---|--|----|
| 1 Extension of the frequency range of resonant sound absorbers using two-degree-of-freedom Helmholtz-based resonators with a flexible panel | 眞田 明・田中信雄 | 40 |
| 2 PP/セルローズ複合材料の力学特性に及ぼす相溶化剤の影響 | 日笠茂樹・藤原和子 | 40 |
| 3 四軸織物複合材料の力学特性 | 甲加晃一・岩路 仁
光石一太・小河原敏嗣 | 41 |
| 4 次亜塩素酸によるEPDMの劣化に関する研究(第1報)
次亜塩素酸の解離がEPDMの表面形態に及ぼす影響 | 岩路 仁・石田拓也
福崎智司 | 42 |
| 5 炭酸カルシウム充填ポリプロピレンの熱酸化劣化 | 児子英之・光石一太
後藤邦彰 | 42 |
| 6 室内空間における霧化次亜塩素酸ナトリウム水溶液の遊離有効塩素量の測定 | 浦野博水・福崎智司 | 43 |
| 7 エタノール水溶液中における硬質表面からのトリオレインの除去に及ぼす界面張力と溶解度の寄与 | 浦野博水・福崎智司 | 43 |
| 8 能動制御型防音ボックスに関する研究(ポイントアクチュエーターと圧電フィルムセンサによるアクティブ遮音制御の適用) | 眞田 明・東山孝治
田中信雄 | 44 |
| 9 ポリプロピレン/タルク/炭酸カルシウム複合材料の物性に及ぼすフィラーの混練順序の影響 | 児子英之・光石一太
後藤邦彰 | 44 |
| 10 円筒発熱体を設置した場合の水平発熱面のまわりの自然対流熱伝達(円筒発熱体まわりの流動特性が及ぼす影響) | 下山力生・堀部明彦
春木直人・佐野吉彦 | 45 |
| 11 Rapid enzyme production and mycelial growth in solid-state fermentation using the non-airflow box | 伊藤一成・五味勝也
狩山昌弘・三宅剛史 | 46 |
| 12 冷間金型用合金工具鋼へのPVDコーティングのための前処理 | 國次真輔・中西亮太
余田裕之・村岡 賢 | 46 |
| 13 ポリ乳酸-椰子殻ファイバー複合体の物理的性質と生分解性 | 藤原和子・B.P. Calabia
二宮扶実・船橋正弘
国岡正雄 | 47 |
| 14 アルミニウム合金への亜鉛置換・無電解ニッケル・りんめっきに対する合金元素と水素ガス発生の影響 | 村上浩二・日野 実
永田教人・金谷輝人 | 47 |
| 15 ポリエチレンテレフタレート板に収着したリモネンの除去における非解離型次亜塩素酸の効果 | 竹原淳彦・常定 健
石田拓也・岩路 仁
福崎智司 | 48 |
| 16 カビに浸食された油彩画の断面微細構造 | 村上浩二・岡野雅子
斎藤祐子・今村友紀
高橋和宏・岩路 仁 | 48 |
| 17 能動制御防音ボックスに関する研究(参照信号の取得について) | 眞田 明・東山孝治
田中信雄 | 49 |
| 18 ポリプロピレン/エラストマー/フィラー3元複合材料において、マトリックス相の衝撃破壊挙動ならびにフィラー粒子径に及ぼす影響 | 日笠茂樹・甲加晃一 | 49 |
| 19 スズめっき膜に関連するウイスカの発生・成長 | 村上浩二・日野 実 | 50 |
| 20 次亜塩素酸によるEPDMの劣化に関する研究(第2報)
非解離型次亜塩素酸によるカーボンブラック充填EPDM架橋物の劣化機 | 石田拓也・岩路 仁
福崎智司 | 50 |

(口頭発表)

51 ~ 59

報 文

岡山県産酒造用原料米の消化性予測

Enzyme Digestibility Prediction of Rice Grains for *Sake* Making in Okayama Prefecture

三宅剛史・秦 義明・尾崎陽子・長谷川淳一・伊藤一成

Tsuyoshi MIYAKE, Yoshiaki HATA, Yoko OZAKI, Junichi HASEGAWA and Kazunari ITO

要旨

平成 20-24 年に岡山県内で生産された酒造用原料米について、玄米の糊化温度を測定することで、迅速な消化性の予測を行った。その結果、品種や産地によらず平成 21 年は消化性が高く、平成 22 年は低いことなどに加えて、各年および各産地における各品種の消化性の傾向を把握することができた。これにより、気象データが不明でも、玄米の糊化温度を測定することで、消化性について一定の傾向が使用前に迅速に予測できることが分かり、実用上の有用な指標になると考えられた。

キーワード 酒造用原料米 / 糊化温度 / 消化性

KEY WORDS Race grains for *sake* making / Gelatinization temperature / Enzyme digestibility

1 緒言

酒造用原料米の品質は、清酒の製造工程から製成酒の品質までを大きく左右することから、各産地で毎年変わる原料米の品質を使用前に把握することが重要である。原料米の品質は、酒米研究会により、全国的に毎年調査されている。しかしながら、抽出されている各品種の試料が、各地方の代表産地からの試料のみであることに加え、試料の収集から、水分調整や精米などの前処理、そして各分析に時間を要することで、結果として使用前に品質情報を得ることができていないのがほとんどである。このうち、特に消化性は、もろみにおける成分の溶出、そして酵母の発酵に大きな影響を及ぼす極めて重要な品質である。従って、実際の作業である原料処理や発酵管理において、消化性の程度を使用前に把握できるようになることが強く望まれている。

デンプンは白米の約 75-80% を占め、その老化により蒸米の硬化や吸水性の低下が起こることから、消化性に関わる因子として重要である。奥田らは、デンプンを構成するアミロース(老化が早い)の含量とアミロペクチン(老化が遅い)側鎖の長さの違い(長い方がより早く老化する)が、デンプン全体の老化速度に影響を与え、蒸米の消化性に大きく関わってくることを示した¹⁾。そして、清酒製造は、低温で長期間発酵というデンプンが老化しやすい環境で行われることに加えて、通常の酒造用原料米の栽培品種に限ると、アミロース含量にはあまり差がないため、蒸米の消化性はアミロペクチンの側鎖構造に強く依存すること、登熟期の気温が高いとアミロペクチンの側鎖が長くなり、デンプンが老化し

やすく蒸米が消化されにくくなることを報告している²⁻⁴⁾。すなわち、天候の良い年の米は消化性が低く、逆に冷夏の年は消化性が高い性質となる。これらの関係を表 1 にまとめた。

ところで、これまで消化性は酒米統一分析条件により評価されてきたが、最近、低温で長期にわたるもろみのような環境下では、デンプンの老化がより進むことから、気中放置 24 時間の条件による評価の方がより適していることが報告された⁴⁾。そしてこれらの消化性は、登熟期 1 ヶ月の平均気温に相関し、酒米統一分析条件で関係式① $y = -0.4276x^2 + 20.385x - 182$ (x : 平均気温, y : 消化性, $R^2 = 0.2517$)、気中放置 24 時間の条件で関係式② $y = -1.4171x + 49.301$ (x : 平均気温, y : 消化性, $R^2 = 0.7481$) の関係が成り立ち、平均気温からの予測値は実測値と高い相関(それぞれ $R = 0.682$ と $R = 0.804$) を示すことが明らかになった³⁾。すなわち、これらの関係式を用いれば、実物の分析を待たなくても、刈取り前にも、かなりの精度で消化性を予測することが可能である。

これらを受けて、酒米研究会の全国調査においても、気中放置 24 時間の条件での関係式を用い、気象データからの平均気温をもとに、各地方における消化性の傾向について予報が出されるようになり、使用前の品質把握に寄与している。しかし、各品種が各産地で生産される多様性を考えると、品種の違いに加え同一品種でも出穂日や登熟期気温は産地間で大きなばらつきがあることや、産地別の詳細で正確な気象データは個別に収集が難しいことなどから、実際には気象データからの予測が困難であることが多い。

表 1 実用品種におけるアミロペクチン側鎖構造と老化、消化性、登熟期気温、糊化温度の関係

アミロペクチン側鎖	長い	短い
		
老化	早い	遅い
蒸米の消化性	低い	高い
登熟期気温	高い	低い
糊化温度	高い	低い

登熟期の平均気温は糊化温度に高く相関することが報告されている^{3, 5)}。従って、糊化温度を測ることで、実際の登熟期 1 ヶ月の平均気温のデータが不明でも消化性を予測することができると考えられる。ただし、使用前に提供できる情報にならなければ、いずれにしても予測の意味がない。これまでの消化性に関する検討評価と知見は全て白米(精米歩合 70%)を用いてのものであったので、どうしても水分調整や精米などの前処理に相当の時間を要していた。

そこで実用上、迅速な分析とこれにもとづく予測を実現するために、収集した玄米をそのまま用いて糊化温度の測定を実施した。ここでは、平成 20-24 年に岡山県で生産された酒造用原料米について、産地別の「雄町」と「山田錦」を中心に、玄米糊化温度にもとづく消化性の予測を行った結果を報告する。

2 実験方法

2.1 糊化温度の測定

平成 20-24 年に岡山県内で生産された「雄町」と「山田錦」および一般米について、JA 全農おかやまと岡山県酒造組合の協力を得て、毎年、産地別に玄米を収集した。これらの玄米を粉碎し、50ml 容器に密封し分析試料とした。5mg の分析試料をアルミ製簡易密封試料容器に入れ、12.5 μ l の蒸留水で湿潤し密封後、示差走査熱量計(DSC220C; セイコー)を用いて、20 $^{\circ}$ Cから120 $^{\circ}$ Cまで5 $^{\circ}$ C/分で昇温させ、糊化ピーク温度を測定した。

3 結果と考察

3.1 糊化温度から消化性を予測するための関係式

登熟期の平均気温は糊化温度に高く相関することが報告されているが、その関係式は提示されていない^{3, 5)}。糊化温度から消化性の予測を行うためには、この関係について基準となる指標が必要である。そこで、報告されているデータから、多様な品種を含み、最も相関係数の高い平均気温と糊化温度のデータ³⁾をトレースし、関係式③ $y=1.092x+39.215$ (x:平均気温, y:糊化温度, $R^2=0.8655$)を算出した。そして関係式②と③から、関係式④ $y=-1.4171(x-39.215)/1.092+49.301$ (x:

糊化温度, y: 空中放置 24 時間条件での予測消化性)を算出し用いた。

3.2 玄米糊化温度の測定

平成 20 年の「雄町」(御津産)を用いて、玄米と白米の糊化温度を測定した(図 1)。それぞれ複数回測定した結果、玄米の糊化温度(66.2 \pm 0.4 $^{\circ}$ C)は、白米(65.9 \pm 0.3 $^{\circ}$ C)と同様に安定して読み取ることができた。玄米では白米よりも糊化温度がやや高くでる傾向にあったが、目的とする消化性について一定の傾向を予測するには問題ないと判断した。これは玄米に多く含まれるデンプン以外の成分の影響であると思われる。そして、年により収集できなかった産地もあったが、産地別に玄米糊化温度の測定を行った(表 2)。その結果、各年で各品種と各産地により、それぞれ玄米糊化温度に違いがみられた。これは各品種および各産地における気温や出穂期の違いなどによるものと思われる。

3.3 玄米糊化温度からの予測消化性と検証

玄米糊化温度をもとに関係式④から空中放置 24 時間条件での予測消化性を算出した(表 3)。

一方、岡山県産の酒造用原料米は、品種や気候により前後に 1-2 週間程度の違いはあるものの、およそ 9 月の 1 ヶ月間が登熟期に相当する。そこで、産地近隣の代表する観測地点として、岡山(南部)、和気(中山間部)、津山(北部)を選び、気象庁アメダスデータから 9 月の平均気温を抽出し、これをもとに関係式②から空中放置 24 時間条件での予測消化性を算出した(表 4)。

まず平年値との比較から、平成 21 年は登熟期の気温が平年並みの低めで、平成 22 年は高め、平成 20、23、24 年はやや高めで推移したことが分かる。すなわち、そこから算出される予測消化性も、平成 21 年は高く、平成 22 年は低く、平成 20、23、24 年はやや低くなる。このことは、各年に岡山県産酒造用原料米を使用した製造現場に対して行った消化性の実態についての聞き取り調査でも確認できた。

そして、玄米糊化温度(全体の平均)から予測される

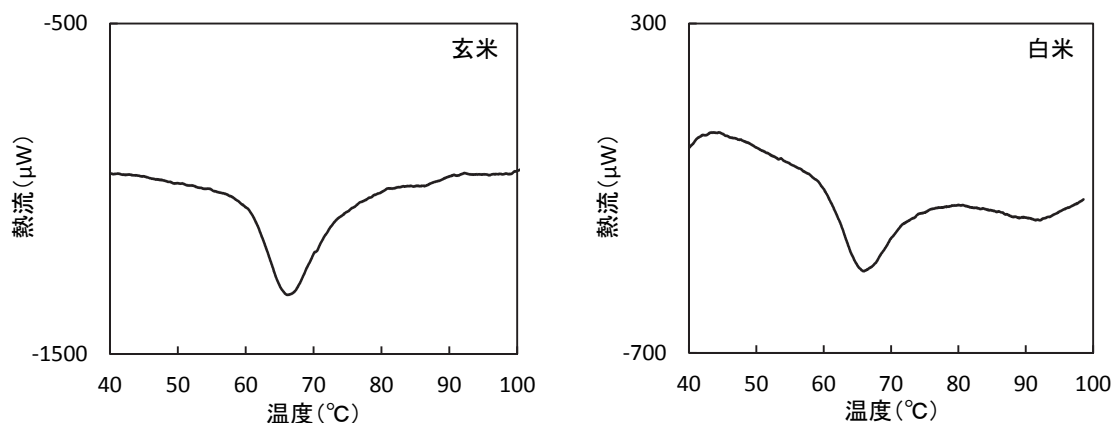


図 1 玄米と白米の DSC パターン

表 2 各品種と各産地における玄米糊化温度の年次変化

品種	産地	糊化温度(°C)				
		H20	H21	H22	H23	H24
雄町	興除	66.0	65.1	68.4	64.6	66.8
	藤田	66.5	65.4	68.3	65.9	67.3
	沖元		66.2	68.7	66.6	67.0
	西大寺	65.9	65.5	69.0	64.2	67.1
	邑久	66.7	65.0	67.8		68.4
	高島	67.1	66.4	68.4	65.9	67.5
	御津	66.2	65.7	69.0	67.5	67.5
	山陽				66.5	66.7
	瀬戸	66.8	65.4	69.4	67.7	67.4
	赤坂	66.9	64.9	69.1	68.0	67.5
	吉井	66.5				
	清音		65.5	69.2		67.2
	吉備路				66.8	
山田錦	興徐			67.9	67.3	67.9
	藤田	67.2	66.0		68.0	67.2
	藤田 3 等					67.3
	沖元		65.6	69.0	68.0	67.1
	上道	68.1	64.7	69.7	67.2	67.8
	津山	68.2	65.3			
	やなはら					66.7
	周佐					63.8
	英田	67.3	65.0	68.9	66.0	67.0
	作東			69.7		67.0
	勝北	65.3	64.1	69.1	67.0	66.3
	勝田		64.9	69.0	66.2	66.6
アケボノ	興除	65.7	65.0	67.8		65.3
	高島				64.5	
	瀬戸				64.7	
	赤坂					65.8
	吉備路				66.5	66.3
朝日	赤坂	65.0	64.3		66.4	65.7
	吉備路				67.5	65.6
アキヒカリ	真庭	67.8	66.6		68.2	
	八束					68.1
	湯原					67.9
ヒノヒカリ	興除	67.4				
中生新千本	津山					68.0
日本晴	津山					67.9

□ 南部, ■ 中山間部, ■ 北部

消化性は、平均気温をもとにした予測消化性と同様の傾向を示すことが確認できた。従って、玄米糊化温度は、これまでの白米での知見と同様に、消化性について一定の傾向を予測する指標にできるといえる。

ただし、玄米糊化温度にもとづく予測消化性の値は、選んだ 3 地点のうち岡山(南部)の平均気温にもとづく値に最も近く、それでもやや低い傾向にあった。比較的南部から中山間部に産地が多いこともあるが、他の 2 地点の平均気温にもとづく値は、近隣の産地の値とも大きく異なっていた。従って、平均気温をもとに消化性を予測するのであれば、やはり産地そのものの気象データにもとづく評価が重要であると思われる。

玄米糊化温度の測定によると、刈取りから分析まで、収集以外の時間を要しないことから、気象データが不

明でも、迅速に消化性の予測を行うことができる。これにより、使用前に消化性の程度を把握することができることから、玄米糊化温度は、実用上の有用な指標になると考えられた。

3.4 品種と産地にみる傾向

「雄町」は「山田錦」より晩生で、一般に登熟期の気温が低くなることから、消化性が高くなるといわれている。平成 20 年の「雄町」と「山田錦」(勝北を除く平均 12.3 ± 0.68) ではそのような傾向が見て取れた。平成 23 年も同じ南部でみると、「雄町」(南部平均 15.3 ± 1.30 , 中山間部平均 12.9 ± 0.82) と「山田錦」(北部平均 14.0 ± 0.69 , 南部平均 12.4 ± 0.56) でその傾向になっている。これらからすると、「雄町」と「山田錦」ともに

表3 各品種と各産地における玄米糊化温度にもとづく気中放置 24 時間条件での予測消化性の年次変化

品種	産地	予測消化性(%)					年次変動 (標準偏差)
		H20	H21	H22	H23	H24	
全体の平均		13.6	15.4	10.9	13.8	13.3	1.62
産地差(標準偏差)		1.18	0.84	0.76	1.56	1.25	
雄町	興除	14.5	15.7	11.4	16.4	13.5	1.95
	藤田	13.9	15.3	11.6	14.7	12.9	1.49
	沖元		14.3	11.0	13.8	13.2	1.43
	西大寺	14.7	15.2	10.7	16.9	13.1	2.35
	邑久	13.6	15.8	12.2		11.4	1.94
	高島	13.1	14.0	11.4	14.7	12.6	1.26
	御津	14.3	14.9	10.7	12.6	12.6	1.68
	山陽				13.9	13.6	0.18
	瀬戸	13.5	15.3	10.1	12.3	12.7	1.88
	赤坂	13.4	16.0	10.5	11.9	12.6	2.02
	吉井	13.9					
	清音		15.2	10.4		13.0	2.40
吉備路				13.5			
雄町の平均		13.9	15.2	11.0	14.1	12.8	1.57
産地間の差(標準偏差)		0.53	0.63	0.64	1.63	0.59	
山田錦	興徐			12.1	12.9	12.1	0.45
	藤田	13.0	14.5		11.9	13.0	1.07
	藤田3等					12.9	
	沖元		15.1	10.7	11.9	13.1	1.87
	上道	11.8	16.2	9.7	13.0	12.2	2.36
	津山	11.7	15.5				2.66
	やなはら					13.6	
	周佐					17.4	
	英田	12.9	15.8	10.8	14.5	13.2	1.90
	作東			9.7		13.2	2.48
	勝北	15.5	17.0	10.5	13.2	14.2	2.44
	勝田		16.0	10.7	14.3	13.8	2.22
山田錦の平均		13.0	15.7	10.6	13.1	13.5	1.83
産地間の差(標準偏差)		1.51	0.80	0.79	1.02	1.43	
アケボノ	興除	14.9	15.8	12.2		15.5	1.64
	高島				16.5		
	瀬戸				16.2		
	赤坂					14.8	
	吉備路				13.9	14.2	0.18
朝日	赤坂	15.8	16.8		14.0	14.9	1.17
	吉備路				12.6	15.1	1.74
アキヒカリ	真庭	12.2	13.8		11.7		1.08
	八束					11.8	
	湯原					12.1	
ヒノヒカリ	興除	12.7					
中生新千本	津山					11.9	
日本晴	津山					12.1	
一般米の平均		13.9	15.5	12.2	14.2	13.6	1.16
産地間の差(標準偏差)		1.74	1.53		1.92	1.57	

□ 南部, ■ 中山間部, ■ 北部

消化性が高くなった平成 21 年は、とりわけて「山田錦」が高く、ともに消化性が低くなった平成 22 年は、とりわけて「雄町」が低くなった年であったと理解できる。

一方で、北部と南部の平均気温の差が比較的小さかった平成 24 年は、「雄町」と「山田錦」(周佐を除く平均 13.1±0.65)はほぼ同程度の消化性を示すと評価さ

れた。また、北部で栽培される「山田錦」は、平成 20 年と 22 年を除き南部より消化性が高い評価となっている(平成 20 年の勝北を除く北部平均 12.3±0.83 と南部平均 12.4±0.83, 平成 21 年の北部平均 16.1±0.66 と南部平均 15.3±0.86, 平成 22 年の北部平均 10.4±0.47 と南部平均 10.8±1.18, 平成 23 年の北部平均

表 4 観測地点の気象データとこれにもとづく空中放置 24 時間条件での予測消化性の年次変化

9 月の平均気温(°C)		H20	H21	H22	H23	H24	平年値
南部	岡山	24.8	24.2	26.3	24.8	25.4	24.3
中山間部	和気	22.7	21.7	24.2	22.9	23.6	22.1
北部	津山	22.6	21.4	23.7	22.6	23.4	21.9
予測消化性(%)		H20	H21	H22	H23	H24	年次変動 (標準偏差)
南部	岡山	14.2	15.1	12.1	14.2	13.3	1.12
中山間部	和気	17.2	18.5	15.0	16.9	15.9	1.34
北部	津山	17.3	18.9	15.7	17.3	16.1	1.26

14.0±0.69と南部平均 12.4±0.56, 平成 24 年の周佐を除く北部平均 13.6±0.38と南部平均 12.6±0.47)ことなどを考慮すると、消化性の性質は、品種の遺伝的背景のみでなく、産地の特徴(気温と時期)の影響を強く受けて形成される性質であることが認識できる。

さらに、より北部での栽培が多い「山田錦」でみると南部より北部の方で、「雄町」でみると南部より中山間部で、一部例外はあるものの年次変化が大きい傾向にあることも分かる。このことは、近年の気象状況が、北部や中山間部の方により不安定で大きな影響を与えていることを意味していると考えている。従って今後は、各産地における栽培管理を適切に行うことはもちろんのこと、これら産地別の消化性を使用前に予測評価し、適切な使用を心がけることがより一層重要になってくると思われた。

一般米については、産地と試料が少ないものの、「アケボノ」や「朝日」は消化性が高く、「アキヒカリ」や「ヒノヒカリ」は低い傾向にあることが把握できた。また、一般米の年次変化は、「雄町」や「山田錦」などの酒造好適米に比べて小さい傾向にあることから、気候による影響を比較的受けにくいと思われる。

4 まとめ

玄米の糊化温度を測定することで、消化性について一定の傾向が予測できることが分かり、実用上の有用な指標になると考えられた。そして、平成 20-24 年に岡山県内で生産された酒造用原料米について玄米の糊化温度を測定することで、消化性の予測を行った結果、品種や産地によらず平成 21 年産は消化性が高く、平成 22 年産は低いことなどに加えて、各年および各産地における各品種の消化性の傾向を把握することが

できた。これにより、気象データが不明でも、迅速に消化性の予測を行うことができ、製造現場で使用前に消化性の程度を適切に把握することができるようになった。

これらの予測情報は、特に県産米の使用割合が高い岡山県内の各清酒製造会社に使用前に提供され、適切な原料処理と発酵管理に活かされている。近年の天候不順が各産地に与える影響は不測であることから、今後も品質が安定しないことが容易に想像される。従って、使用する原料米の品質を迅速に把握することが増々重要になるとと思われる。岡山県は全国を代表する「雄町」の産地で、全国生産量の約 9 割以上を生産していることから、今後も引き続き、品種および産地別に系統的な品質評価を行い、データを蓄積していくことが重要である。

参考文献

- 1) Okuda M, Aramaki I, Koseki T, Inouchi N, Hashizume K: Cereal Chem., 83, 143-151 (2006)
- 2) 橋爪克己, 奥田将生: 日本醸造協会誌, 103, 945-948 (2008)
- 3) 奥田将生, 橋爪克己, 沼田美子代, 上用みどり, 後藤奈美, 三上重明: 日本醸造協会誌, 104, 699-711 (2009)
- 4) Okuda M, Hashizume K, Aramaki I, Numata M, Joyo M, Goto-Yamamoto N, Mikami S: J. Appl. Glycosci., 56, 185-192 (2009)
- 5) 奥田将生, 橋爪克己, 上用みどり, 沼田美子代, 後藤奈美, 三上重明: 日本醸造協会誌, 105, 97-105 (2010)

外来電磁パルスに対するセキュリティ評価手法の確立

— パルス注入タイミングと発生するフォルトの関係 —

Development of Evaluation Method of Information Security against External Electromagnetic Pulse Attacks

Dependence of Fault Generation on Pulse Injection Timing

渡辺哲史・五百旗頭健吾*

Tetsushi WATANABE and Kengo IOKIBE

キーワード 情報セキュリティ／サイドチャネル攻撃／フォルトインジェクション攻撃／電磁パルス／イミュニティ
KEY WORDS Information security／Side channel attack／Fault injection attack／Electromagnetic pulse／Immunity

要 旨

情報のセキュリティは暗号技術によって支えられており、これを突破する技術として多種多様な手法が考えられている。この中で、近年注目されている手法が、フォルトインジェクション攻撃と呼ばれる暗号化処理の際に外乱を与えて計算を誤らせ、その誤った計算結果(フォルト)から鍵を推定する手法である。今回は、外乱としてパルス波を与えることを想定し、パルスが注入されるタイミングの影響を評価した。その結果、フォルトの種類とパルス注入タイミングの関係を明らかにした。

1 はじめに

近年、生活に関係する情報の多くがコンピューター上で管理され、これを適正に扱うためのセキュリティについて社会的な関心が高くなっている。このセキュリティを保つための核となる技術が暗号技術である。暗号はその生成方法と解読技術の進歩によって次々と高度なものが開発されている。

暗号は一般に、暗号化したい文章(平文)と暗号鍵を用いた計算によって意味不明な暗号文が生成される。この暗号文の復元には暗号鍵と対をなす復号鍵が必要であり、この復号鍵を知らないで元の平文を復元することは不可能である。

これまでの暗号理論では、多数の暗号文から暗号鍵・復号鍵(以下、併せて単に鍵と表記する)を推定する手法について多大な検討がなされてきた。その結果、現在、実用的に運用されている暗号化手法では、暗号文から鍵を導き出すことはほとんど不可能な状況である。一方、これまでの暗号文から鍵を推定する手法に対して、暗号化の処理そのものに着目し、暗号化が行われる電子回路から発生する副次的な情報から鍵を推定する手法が考え出されたり。これをサイドチャネル攻撃と呼ぶ。これにはいくつかの手法があるが、今回は、フォルトインジェクション攻撃に注目した。この手法

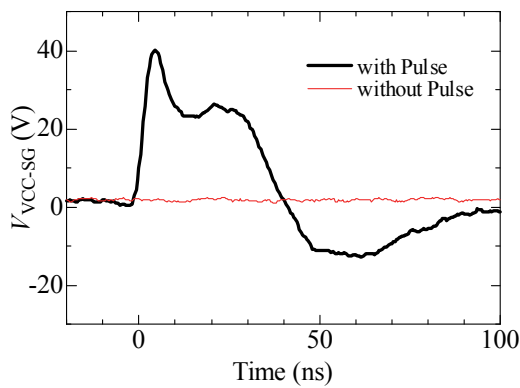
は、暗号処理を行う電子回路に対して、何らかの外乱を与え、暗号処理計算にミスが発生させる。その結果、誤った暗号文(フォルト)を出力させ、このフォルトから鍵を推定するという手法である²⁾。

我々は、このフォルトインジェクション攻撃に対して、実際の暗号化電子回路がどの程度の攻撃耐性を持っているか評価する手法について検討を行なっている。2012年度は、連続波を用いてフォルトを発生させる条件を検討した。2013年度は、より現実的と思われるパルス波を注入する場合について検討し、特にパルスを注入するタイミングによってどのような違いが現れるかを検討した。

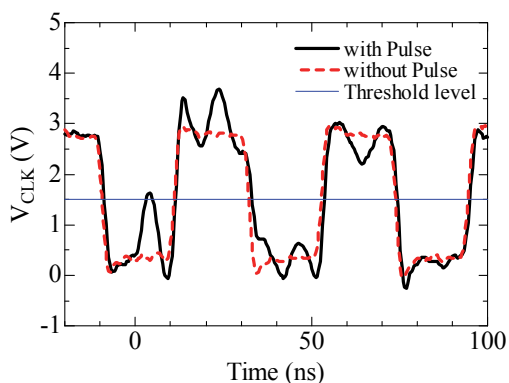
2 目的

我々は、暗号処理基板(SASEBO-G¹¹⁾)に対して図1(a)に示すようなパルス波を電源線から注入した場合、暗号処理LSIのクロック信号に図1(b)に示すパルスが生じることを確認した。しかし、このパルス注入した際の暗号文出力はパルス注入するタイミングによって異なる。そこで、このパルス注入タイミングを変えた場合のフォルトを調べ、これが発生するメカニズムを推定することを目指した。

* 岡山大学大学院 自然科学研究科



(a) 電源線注入パルス波形



(b) クロック信号波形

図1 バーストパルス注入時の各部の波形

3 実験方法

パルスを注入するタイミングの影響を確認するためには、暗号化の処理のタイミングに合わせてパルスを発生させる必要がある。しかし、図1(a)の波形を発生させるバースト試験機では、細かいタイミングコントロールが困難であるため、図1(b)を模擬した波形を信号処理LSIに直接注入し、その結果生じるフォルトを観測することとした。この実験系を図2に、使用した機器を表1に示す。

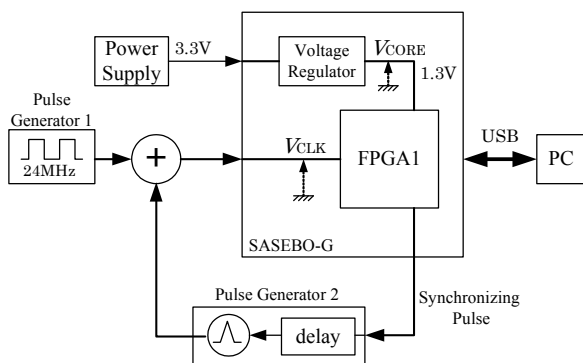


図2 パルスタイミング影響調査の実験系

表1 実験に使用した機器

機器名	メーカー	型番
被試験基板	凸版印刷	SASEBO-G
パルス発生器1	Agilent Technologies	8133A
パルス発生器2	Hewlett Packard	8130A
合成器	R&K	PD030
PC	DELL	Vostro 1710
電源	Kenwood	PW16-5DP

今回の実験では、元々SASEBO-G上に実装されていたクロックICを外し、代わりにこのクロックライン上に装備されている外部クロック入力用端子から外乱パルスを含んだクロック波を注入した。パルス発生器1では、本来の24 MHzクロックを発生させた。パルス発生器2では、外乱パルスを模擬したパルス波形を発生させた。合成器によってこの2つを重畳し、暗号処理LSIのクロック端子に接続した。外乱パルスは、図1(b)で時刻0付近の最初のパルスのみがしきい値を超えていることから、この部分を近似したパルス形状とした。また、このパルスは暗号化の処理に同期して発生させるため、暗号処理LSIより暗号処理開始の同期信号を取り出し、これに適切な遅延を与えて、所望のタイミングで外乱パルスを注入できるようにした。

4 実験結果

4.1 外乱パルス注入ラウンドの決定

今回対象とする暗号化方式はAES-128であり、この暗号化には10ラウンドの計算が必要である。今回使用する暗号処理LSIにおいては、1ラウンドの処理を1クロックで実行する。外乱パルスによって計算誤りが発生した場合、後続のラウンドの計算によって誤りが暗号文の全バイトに拡散する。言い換えると、最終ラウンドで誤りが生じるようにすると、拡散が発生せず外乱パルスによる誤った計算結果を直接観測することができる。このような結果が得られるようにするため、今回は第9ラウンドに外乱パルスを注入することとした。

今回の実験で注入したクロック波形とコア電圧波形を図3に示す。クロック波形の下に示す数字が処理ラウンドを表しており、第9ラウンドにパルスが注入されていることがわかる。

図3下段はコア電圧波形を示し、急激な電圧低下はラウンド毎の処理に伴うものである。第9ラウンドまでの処理はクロックタイミング毎の一定間隔で生じているが、赤丸で示す時刻400 ns付近では非常に短い間隔で処理が行われていることがわかる。

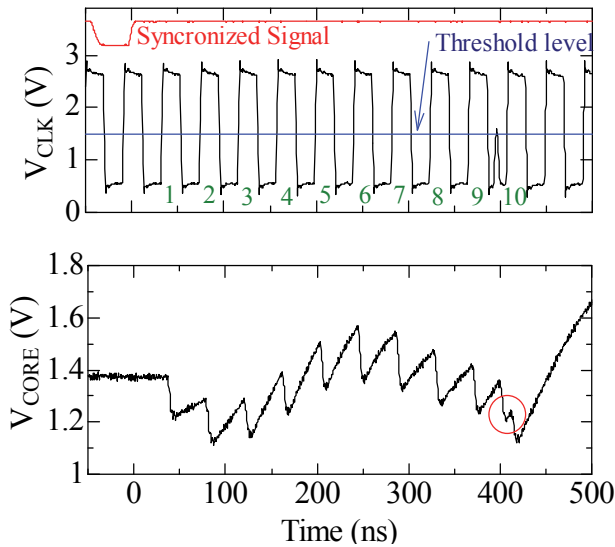


図3 クロックおよびコア電圧波形(全体)

図3の400 ns周辺を拡大したものが図4である。図4下段の緑破線はパルスを印加していない場合のコア電圧波形で、410 nsで第10ラウンド、450 nsで後処理を行っている。これに対して、パルスを印加した場合には、第10ラウンドが400 ns、後処理が410 nsに早められていることがわかる。その結果、通常、1ラウンドの処理時間が約40 nsあるのに対して、このパルスが注入された場合には、10 ns程度しか確保されていないことがわかる。このように、処理の時間が十分に確保されない場合、計算が完了しないうちに次の処理に移るため、計算中途の値が計算結果として扱われ、フォルトが発生する。

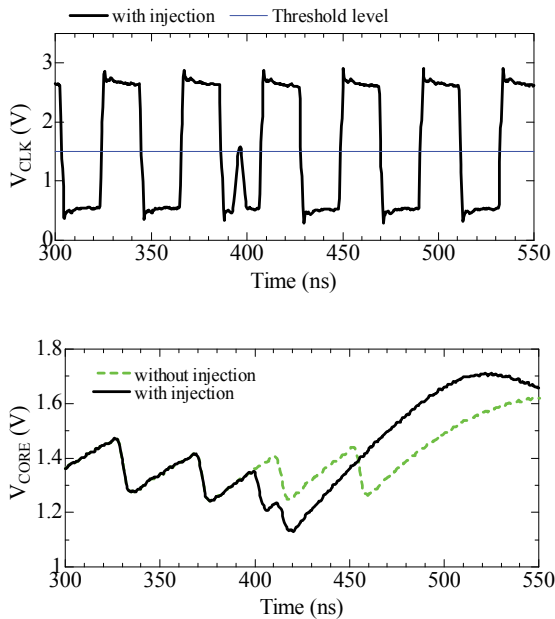


図4 クロックおよびコア電圧波形(拡大)

4.2 パルス注入タイミングとフォルト

次に、パルスを注入するタイミングを細かく変化させて、生じるフォルトの分類を行った。事前の粗い実験により、フォルトが発生するタイミングを確認し、図5に示す $t_i=0\sim 8$ ns の範囲でパルスを注入して実験を行うこととした。前節での検討より、 t_i の増加に伴い、第10ラウンドの処理時間が短く制限される。FPGA内部では、128 bitの入力データに対して128 bitの出力を同時に並行して演算する。この各bitの計算が完了する時間は一致しないため、演算時間が短いほど多くのbitがフォルトとなると推定される。実験では、同じ暗号鍵、入力データを用い、同じパルスの注入タイミングに対して500回以上の暗号化処理を行い、その出力暗号文を収集した。その出力を分類して、出力パターン毎の出現頻度を集計した。その結果の一部を表2に示す。表中でoutputは出力暗号文を表し、赤字はフォルト出力である。#はフォルト出力のバイト数、countはそのパターンの出現数/暗号化回数、%は出現確率を表す。

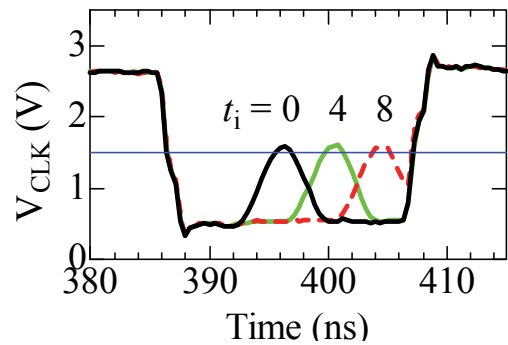


図5 パルス注入タイミング

表2より、 $t_i < 0.65$ nsではフォルトが発生していないが、 $t_i \geq 0.65$ nsで第6バイトにフォルトが出現し、 t_i の増加に伴って、その出現確率が増加する。また、 $t_i \geq 1.05$ nsで第3、第10バイトにもフォルトが出現する。 t_i が更に増加すると発生するパターン数が飛躍的に増大し、現象の理解が困難となる。そこで、この集計結果を異なる側面から分析する。

パルス注入時の出力について、各バイトのフォルト出現確率をパルス注入タイミングの関数として集計した。その結果を一つの図にまとめて表したものが図6である。図6は横軸にパルス注入タイミングをとり、縦軸にバイト毎のフォルト発生確率を表した。これを第1から第16バイトまで縦に並べて示している。各バイトの色のついた部分の高さが確率を表し、低い部分が0% 高い部分が100%である。これを見ると、バイト毎にフォルトが出現し始めるタイミングが異なっていることがわかる。

表2 発生したフォルトの分類(一部)

t_1	output	#	count	%
0.00	7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	0	776/776	100.0
0.50	7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	0	624/624	100.0
0.60	7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	0	676/676	100.0
0.65	7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	0	790/816	96.8
	7D F7 6B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	1	26/816	3.2
0.70	7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	0	538/628	85.7
	7D F7 6B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	1	90/628	14.3
0.80	7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	0	68/753	9.0
	7D F7 6B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	1	685/753	91.0
0.90	7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	0	4/987	0.4
	7D F7 6B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	1	983/987	99.6
1.00	7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	0	1/949	0.1
	7D F7 6B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	1	848/849	99.9
1.05	7D F7 6B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	1	856/860	99.5
	7D F7 6B 0C 1A A8 99 B3 3E 4A F0 47 B9 1B 54 6F	2	3/860	0.3
	7D F7 7B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	2	1/860	0.1
1.10	7D F7 6B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	1	607/830	73.1
	7D F7 6B 0C 1A A8 99 B3 3E 4A F0 47 B9 1B 54 6F	2	12/830	1.4
	7D F7 7B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	2	189/830	22.8
	7D F7 7B 0C 1A A8 99 B3 3E 4A F0 47 B9 1B 54 6F	3	22/830	2.7
1.15	7D F7 6B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	1	322/633	50.9
	7D F7 6B 0C 1A A8 99 B3 3E 4A F0 47 B9 1B 54 6F	2	39/633	6.2
	7D F7 7B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	2	204/633	32.2
	7D F7 7B 0C 1A A8 99 B3 3E 4A F0 47 B9 1B 54 6F	3	68/633	10.7
1.20	7D F7 6B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	1	5/977	0.5
	7D F7 6B 0C 1A A8 99 B3 3E 4A F0 47 B9 1B 54 6F	2	1/977	0.1
	7D F7 7B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	2	660/977	67.6
	7D F7 7B 0C 1A A8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 5C 6F	3	102/977	10.4
	7D F7 7B 0C 1A A8 99 B3 3E 4A F0 47 B9 1B 54 6F	3	166/977	17.0
	7D F7 7B 0C 1A A8 99 B7 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	3	5/977	0.5
	7D F7 7B 0C 1A A8 99 B3 3E 4A F0 47 B9 1B 5C 6F	4	37/977	3.8
	7D F7 7B 0C 1A A8 99 B7 3E 42 F0 47 B9 1B 5C 6F	4	1/977	0.1

これまでに報告されているフォルトインジェクション攻撃^[2-4]では、鍵を抽出しやすいのはフォルトのバイト数が1バイト又は2バイトの場合である。図6より、今回の場合には $0.7 \text{ ns} < t_1 < 1.3 \text{ ns}$ の範囲がこれに該当すると言える。

このような図を作成することにより、暗号が破られる可能性の高い外部パルス注入のタイミングを知る事ができ、これを比較することにより、パルス注入に対する攻撃耐性の指標とすることができるのではないかと考えられる。

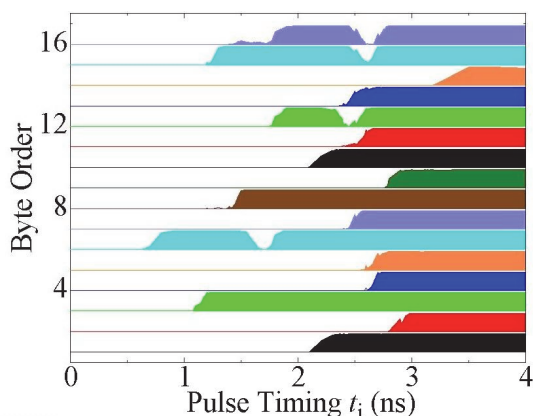


図6 バイト毎のフォルト発生確率

5 結論

外来電磁パルスに対するセキュリティ評価の1つの可能性として、今回はパルスが注入されるタイミングとフォルトの発生パターンの実験的に調査した。その結果、各バイトのフォルトが出現するパルス注入タイミングの違いを確認することができ、これは外来電磁パルスによる暗号鍵推定に対する耐性評価の指標となるのではないかと見出された。

参考文献

- 1) AIST, "Evaluation Environment for Side-channel Attacks," [Online] Available: <http://www.risec.aist.go.jp/project/sasebo/>.
- 2) E. Biham and A. Shamir, "Differential Fault Analysis of Secret Key Cryptosystems," in *Advances in Cryptology—CRYPTO'97*, LNCS, vol. 1294, pp. 513-525, Springer-Verlag, 1997.
- 3) Li, Y., Sakiyama, K., Gomisawa, S., Fukunaga, T., Takahashi, J., Ohta, K., "Fault sensitivity analysis", In Mangard, S., Standaert, F.X. (eds.) *CHES*, Lecture Notes in Computer Science, vol. 6225, pp. 320-334. Springer Berlin / Heidelberg (2010).
- 4) 林優一, 本間尚文, 水木敬明, 青木孝文, 曾根秀昭, "漏えい情報を用いて注入タイミングを制御可能な遠方からの故障注入手法", 2013年暗号と情報セキュリティシンポジウム (SCIS2013), 3E4-3, 京都市, 2013.

技 術 資 料

ディスクミル粉砕により得られたリグノセルロース ナノファイバーの性質に及ぼす添加剤の影響

Effect of Additive on the Properties of Lignocellulose Nanofiber Pulverized by Disk Mill

川端浩二・藤井英司・小野史彰*
Koji KAWABATA, Eiji FUJII and Fumiaki ONO*

キーワード バイオマス / 粉砕 / ナノファイバー / 添加剤
KEY WORDS Biomass / Pulverization / Nanofiber / Additive

1 はじめに

岡山県は、地域経済の活性化や循環型社会形成につながる新たなバイオマス産業の創出を目指し、「おかやまグリーンバイオ・プロジェクト」を推進している。このプロジェクトの中で、我々は、真庭バイオマス集積基地（岡山県真庭市）に集まった木質バイオマス資源の高付加価値化に取り組んでおり、木粉やリグノセルロースナノファイバーを製造する林工一体型モデル工場¹⁾の実現と樹脂複合材料の実用化を目指して、木質バイオマスの微粉砕によるバイオマスフィラーの開発を行っている。今までに、基礎的検討として、ひのきチップの遊星ボールミル粉砕²⁾及びディスクミル粉砕³⁾を行った結果、乾式法では団子状形態（数十 μm 程度）が得られるのに対して、湿式法では繊維状形態（幅 500nm 以下）が得られることが分かっている。リグノセルロースナノファイバーを樹脂用バイオマスフィラーとして利用できれば繊維補強性が期待できるが、湿式粉砕時の生産性や微細化に伴うナノファイバーの凝集に課題があり、高効率な手法で分散性のよい含水リグノセルロースナノファイバーを製造する技術が求められている。粉砕時に添加剤を加えることによる分散性の改善について調べた結果、市販の分散剤である太陽化学製チラバズールを用いることにより粉砕物の水分散性を改善できる効果が確認できた⁴⁾ものの、粉砕物の性質に及ぼす添加剤の影響については、十分に検討できていない。

本研究では、基礎的検討を踏まえて、湿式ディスクミル粉砕する際に添加剤を加えてリグノセルロースナノファイバーを調製し、得られた粉砕物の性質を調べた。

2 実験方法

ひのきチップ（真庭バイオマス集積基地製、数 cm 角）の水熱処理（150°C, 2h）を行った後、2軸スクリー式粉砕機（B22；モリマシナリー株式会社）を用いて湿式粗粉砕（約 60%水分に調製）を行った。次に、固形分濃度が 1mass%になるように粗粉砕物に加水した後、1軸型粉砕機（C22；モリマシナリー株式会社）を用いて粉砕を行った。粉砕物の乾燥質量に対して 0~20mass%添加剤（チラバズール W-01；太陽化学株式会社、ポリグリセリン脂肪酸エステル）を加えて、ディスクミル（MKCA6-2, #120 砥石；増幸産業株式会社）を用いて接触回転させながら微粉砕（1500rpm, 10回通過）を行って粉砕物含有懸濁液を得た。

粉砕物の評価として、粒度分布測定（LA-950V2；株式会社堀場製作所）、比表面積測定（BELSORP-max；日本ベル株式会社）、回転粘度測定（DV-III；ブルックフィールド株式会社）および FE-SEM（JSM-7500FA；日本電子株式会社）による形態観察を行った。比表面積測定および FE-SEM 観察の試料は、含水状態の粉砕物を tert-ブチルアルコールにより溶媒置換した後に凍結乾燥した試料を用いた。

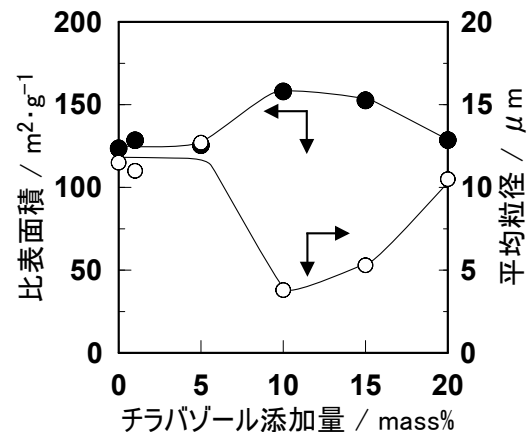


図1 添加剤の量と比表面積及び平均粒径の関係

*おかやまバイオマスイノベーション創造センター

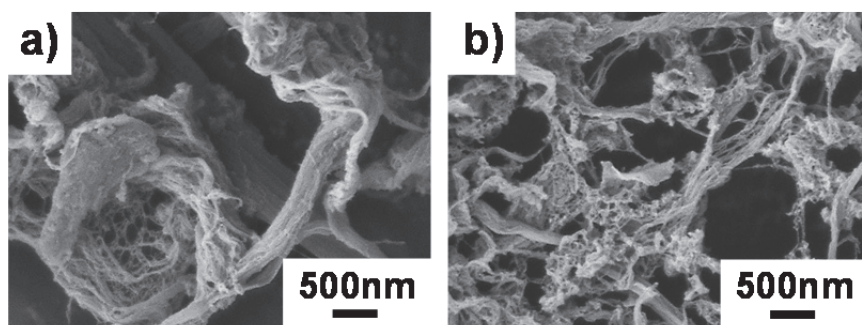


図2 ディスクミル粉碎試料のSEM写真
a) 未添加, b) チラバズール 10mass%添加

3 結果

チラバズール添加量に対するディスクミル粉碎試料の比表面積及び平均粒径を図1に示す。比表面積は、添加量0~5mass%では約 $125\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であるのに対して、添加量10mass%において $158\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ を示した。添加量10~20mass%では添加量の増加と共に比表面積は減少し、添加量20mass%では $129\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ を示した。平均粒径は、添加量0~5mass%では約 $12\mu\text{m}$ であるのに対して、添加量10mass%において $3.8\mu\text{m}$ を示した。添加量10~20mass%では添加量の増加と共に平均粒径は増加し、添加量20mass%では $10.5\mu\text{m}$ を示した。添加剤は、粉碎物の比表面積や平均粒径に影響を及ぼしており、添加量10mass%において、比表面積が最大値及び平均粒径が最小値を示し、添加剤の使用により効率的にナノ微細化することが分かった。

10mass%添加試料のSEM観察の結果を図2に示す。図2より未添加及び添加試料は共に繊維状形態を有しており、繊維幅は $50\sim 300\text{nm}$ 程度であった。

5mass%スラリーの回転粘度を 25°C で測定した結果を図3に示す。未添加及び添加試料共に、せん断速度の増加と共に粘度が低下する、非ニュートン流体性を示した。また、いずれのせん断速度においても、未添加と比較して添加試料の方が低い粘度を示しており、せん断速度 100s^{-1} での粘度を比較すると未添加試料が $3900\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるのに対して、10mass%添加試料は $2100\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。添加試料の方が低粘度であったことから、添加剤によりナノファイバーの水分散性が向上したと思われる。

4 まとめ

添加剤を加えてリグノセルロースナノファイバーを調製して、得られた粉碎物の性質を調べた。その結果、ディスクミル粉碎時に添加剤を加えることにより、効率的にナノ繊維化が進行した水分散性のよい含水リグノセルロースナノファイバーが得られる

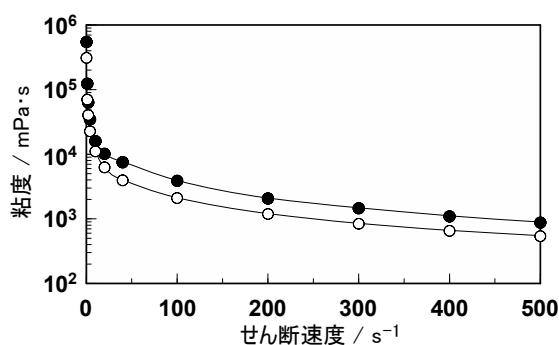


図3 25°C における5mass%スラリーの回転粘度
●：未添加, ○：チラバズール 10mass%添加

ことが分かった。今回、実験に使用した添加剤は10mass%程度の添加量を必要としていたが、コスト削減の観点からも、今後は、更に添加量が少なくても効果的に作用する添加剤の探索が求められる。

謝辞

本研究は、科学技術戦略推進費「気候変動に対応した新たな社会の創出に向けた社会システムの改革プログラム」(森と人が共生するSMART工場モデル実証)の助成により行われた。

参考文献

- 1) 三輪隆行, 川端浩二: Cellulose Commun., 18, 22 (2011)
- 2) 川端浩二, 岡野雅子, 常定健, 藤井英司, 福崎智司: 化学工学3支部合同徳島大会講演要旨集(D209) (2010)
- 3) 川端浩二, 小野史彰, 藤井英司, 福崎智司: セルロース学会第18回年次大会講演要旨集(P044) (2011)
- 4) 川端浩二, 藤井英司, 福崎智司, 小野史彰: 化学工学学会3支部合同福井大会講演要旨集(B216) (2011)

連続流通式マイクロリアクターによる酸化スズ ナノ粒子の水熱合成

Hydrothermal Synthesis of Tin Oxide Nano-Particle by Using the Continuous Flow-Through typed Micro Reactor

藤井英司・川端浩二
Eiji FUJII and Koji KAWABATA

キーワード マイクロリアクター / 酸化スズ / 導電性ナノ粒子
KEY WORDS Micro Reactor / Tin Oxide / Conductive nano-particle

1 はじめに

金属や無機材料等の粉末材料は、粒子サイズをナノレベルにまで微細化すると、サイズ効果や表面効果が発現し、触媒特性や吸着特性等の高機能化や新規機能付与などに繋がる場合があるため、近年、粒子のナノサイズ化技術に関して、研究が盛んに行われている。ナノ粒子製造方法には、大きな粒子や塊を粉砕する粉砕法と溶液反応を利用する合成法がある。本研究では、粉砕限界やコンタミネーションなどの問題が生じやすい粉砕法ではなく、合成法を採用した。合成法の中でも、バッチ式溶液反応では、厳密な反応条件の制御が困難で、かつ、生産性に乏しいため、マイクロ化学プロセスを適応させることが出来るマイクロリアクターに着目し、合成手法とした¹⁾。マイクロ反応場を利用するマイクロリアクターは、体積あたりの表面積が大きく、流路幅が狭く、かつ装置内容積が非常に小さいため、混合・熱交換・拡散等の効率が高く、反応を精密に制御することが可能である。反応を精密制御することにより、粒子サイズ、粒度均一性、粒子形状など目的とする粒子を設計できるようになる。更に、連続流通方式やナンバリングアップ手法等を組み合わせることにより、実験室レベルから工業的生産への移行が迅速・効率的に行えるメリットもある。

本研究では、酸化スズの合成に関して検討を行った。一般に酸化スズは半導体であり、単体で比較的高い導電性を示す金属酸化物である。また、バンドギャップが広く可視光を吸収しないため、無色透明であるという特徴も備えた物理的・化学的安定性に優れた材料であり、電気・電子用途向け材料に適している。特にインジウムと複合化された材料はITO(酸化インジウムスズ)と称され、透明導電性酸化被膜として幅広く用いられているが、酸化スズ単体でも、ゾル化することで導電性を向上させて帯電防止剤として利用されている。酸化スズを合成するには耐圧容器を用いたバッチ式水熱反応が必要であるため、生産性が低い。そのため、通常では粉砕法で作製されているが、粒度分布のばらつき、粉砕限界およびコンタミネーションの問題がある。これら問題を解決するため、

本研究では、連続流通式マイクロリアクターを用いた酸化スズナノ粒子の水熱合成条件の検討とその物性評価を行った。

2 実験方法

所定濃度の塩化スズ(IV)五水和物水溶液($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)にアンモニア水を添加し、pH10に調製した。超純水をプランジャーポンプによりSUS製チューブ配管に一定の流速で送液し、所定反応温度に設定した電気炉内を流通させ、高温に保持させた。その溶液に、塩化スズ五水和物水溶液を一定流速で送液し、マイクロミキサーにより瞬時に攪拌し、そのまま所定反応温度で一定時間、反応・熟成させ、反応溶液を回収した。得られた溶液から遠心分離により沈殿物のみを回収し、超純水により洗浄操作を行い、ペースト状の試料を得た。得られたペースト状の試料を凍結乾燥させ、評価試料とした。比較試料として、合成出発原料溶液は同じものを用い、90°Cで24時間、スターラーで攪拌・熟成させたバッチ式合成試料を用意した。

結晶構造は粉末X線回折測定により行った(XRD: RIGAKU製、RINT-2500)。管電圧40kV、管電流200mAに設定し、スキャン速度4°/min、ステップ幅0.02°の条件で測定した。試料の形態観察は、透過型電子顕微鏡(TEM: JEOL製、JEM-2100)により行った。

固形分濃度を5mass%に調製した塗布溶液をバーコーターによりPETフィルムに塗布した後、120°Cで1分間乾燥させて、膜厚約10μmの塗布膜を作製した。JIS-K6911に基づき、デジタル超高抵抗/微少電流計(アドバンテスト社製、R8340)を用いて、塗布膜の表面抵抗測定を行った。測定の際、試料は温度23°C、湿度50%の条件下で24時間調湿した後、同条件下で測定した(n=5)。

3 結果

得られた乾燥粉末のX線回折パターンを図1に示す。150~350°Cの温度条件下で合成した試料のXRDパターンはすべて酸化スズ(SnO_2 ; JCPDS 41-1445)に帰属され、単一相で構成されていた。合成温度により、反応生成物の結晶相と結晶性に

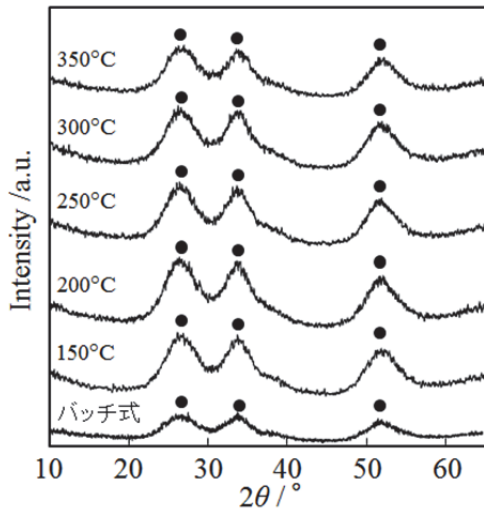


図1 各温度で合成した試料の X 線回折パターン (● : SnO₂)

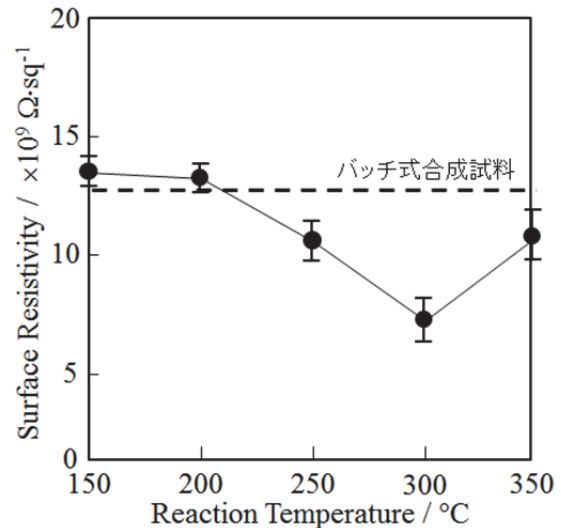


図3 各温度で合成した試料を塗布したフィルムの表面抵抗値

は大きな影響を及ぼさず、ほぼ同じ結晶構造を有していることを確認した。一方、比較品であるバッチ式合成試料は合成温度が低いため、結晶性は悪かったが、SnO₂の単一相であることを確認した。

各試料の形態および粒子サイズを確認するため、TEM 観察を行った。合成温度の違いにより、粒子形態および粒子サイズに差は生じていなかったため、300°C で合成した試料の TEM 写真のみを図2に示す。いずれの温度で合成した試料も、約 5nm サイズの粒子で、粒度の均一性が高いことを確認した。XRD パターンの結果を含めて判断すると、結晶相、結晶性、粒子サイズ、粒度均一性の物性において、合成温度に関わらず、ほぼ同様な粉体特性を有する粒子が合成できていることが明らかとなった。マイクロ反応場を用いる本手法では、2液が混合した際、瞬時に核形成が起こり、その後より粒成長に必要な飽和溶解度を下回ったため、粒成長を抑制することができ、粒度が均一になったと思われる。熟成温度により結晶性は変化する

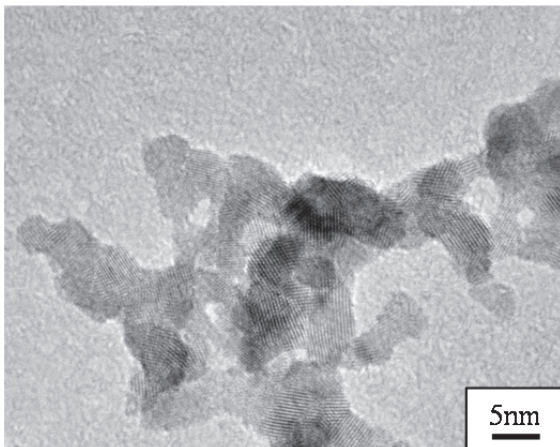


図2 300°C で合成した試料の TEM 写真

ことが推測されるが、粒子サイズがナノオーダーであることより、XRD パターンには反映されにくいと考えられる。

図3に、各温度で合成した試料を塗布したフィルムの表面抵抗値を示す。バッチ式合成試料は、150°C および 200°C で合成した試料の表面抵抗値とほぼ同じ値を示したが、合成温度の上昇とともに表面抵抗値が下がり、300°C で合成した試料が最も低い値を示した。XRD パターンによる結晶構造や TEM 観察による粒子サイズや形態には差は見られなかったが、電荷の移動に関わる伝導電子等に対して最適な構造を付与できる合成温度は 300°C であることが明らかとなった。バッチ式合成法では生産性が低い、本手法は、全行程が数分間程度で、連続的に合成できるため、生産性も高く、実用的な合成手法であると思われる。

4 まとめ

連続流通式マイクロリアクターを用いて、導電性材料である酸化スズ粒子の水熱合成条件に関する検討を行った。150~350°C の合成温度域では、結晶相、結晶性および粒子サイズ等、ほぼ同等な粉体特性を有しており、約 5nm サイズで粒度均一性が高い粒子を合成することができた。電気特性には合成温度の違いにより差が生じ、300°C で合成した試料が最も優れていた。

参考文献

- 1) E. Fujii, K. Kawabata, Y. Nakazaki, Y. Tanizawa, Y. Shirotsuki, S. Hayakawa and A. Osaka: J. Ceram. Soc. Japan, **119**, 116 (2011)

弱酸性次亜塩素酸水溶液による醪自動圧搾機のろ布の殺菌・脱臭

Disinfection and Deodorization of Straining Cloth of Moromi Automatic Squeezer by Weak Acidic Hypochlorite Solution

竹原淳彦・門脇洋平*・常定健・福崎智司**

Atsuhiko TAKEHARA, Yohei KADOWAKI*, Takeshi TSUNESADA and Satoshi FUKUZAKI**

キーワード 弱酸性次亜塩素酸水溶液 / ろ布 / 醪自動圧搾機 / 殺菌 / 脱臭

KEY WORDS Weak Acidic Hypochlorite Solution / Straining Cloth / Moromi Automatic Squeezer / Disinfection / Deodorization

1 はじめに

近年、食品産業では、食の安全・安心に対する関心の高まりを背景として、食品製造環境の清浄度を維持するための基盤技術である洗浄・殺菌操作の重要性があらためて見直されている。なかでも清酒の醪自動圧搾機（藪田式）は、洗浄操作にもっとも時間と労力を要する機器の一つである。通常は、ろ布を一枚ずつ分解した後に、手洗浄あるいは高圧水洗浄しているが、微生物（酵母）を含む酒粕成分や清酒由来の香気成分を十分に除去できていない。その結果、時間経過とともに付着成分が変化して特有の香りが発生し、清酒への移り香の原因となっている。本研究では、低コストで優れた殺菌作用を有する弱酸性次亜塩素酸水溶液（pH 6～6.5）を用いて、ろ布（ポリエステル）の表面に付着・残留している微生物（酵母）の殺菌および香気成分の脱臭効果について検討した。

2 実験方法

次亜塩素酸ナトリウム pH 制御装置（ディゾルバ 1801; ㈱シージーアイ）で調製した弱酸性次亜塩素酸水溶液（pH 6.5, 115ppm）を用いた。図 1 に殺菌対象である醪自動圧搾機と拭き取り箇所を示す。醪入口側からろ布の 1 段目、50 段目、100 段目とし、各ろ布の拭き取り箇所はフランジ上段（①）と下段（②）、ろ布上部（③）と下部（④）の 4 箇所とした。清酒の搾りを終えたろ布を高圧水洗浄機で洗浄し、水切り後に 1 回目の拭取り検査（10 cm×10 cm）を行った。次に、30℃に熱交換機で加温した弱酸性次亜塩素酸水溶液を槽内に充填して、30 分間保持した。30 分後、弱酸性次亜塩素酸水溶液を排出し、井戸水を槽内に入れて十分濯いだ。濯ぎ水の水切り後、2 回目の拭取り検査（10 cm×10 cm）を行った。生菌数は、微生物

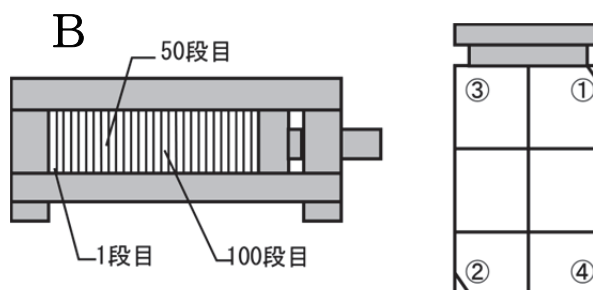
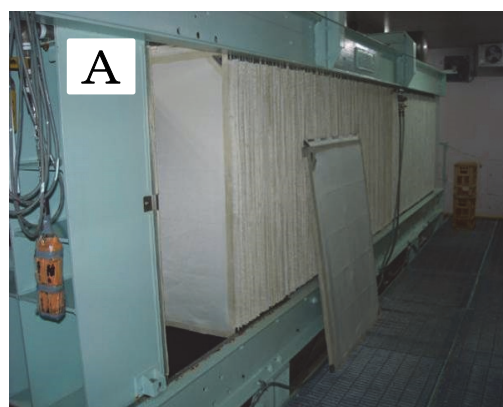


図 1 醪自動圧搾機の写真(A)と拭き取り箇所(B)

物を拭き取り棒から生理食塩水に溶出させ、標準寒天平板法によるコロニー形成数で測定した（CFU/100 cm²）。

香気成分の収着は、醪自動圧搾機のろ布試験片（5 mm×5 mm）2 g を市販の日本酒（20 ml）に浸漬（4℃, 30 日間）して行った。浸漬後、試験管ミキサーを用いてイオン交換水で濯ぎ（5 秒×5 回）、水切りを行ったものを試料とした。脱臭実験は、香気成分収着試験片 2 g を 10 ml のイオン交換水（pH 6）、100 ppm 次亜塩素酸水溶液（pH 6 と pH 12）、10～90%エタノール水溶液および市販の洗浄剤（ヤブタホワイトクリーン; 藪田産業㈱、ケイポール ZS; ケイセイ化学工業㈱）水溶液（1%）中で 2 時間振とう保温（140 rpm、

* 白菊酒造株式会社

**三重大学大学院 生物資源学研究所

40℃)して洗浄を行い、イオン交換水で濯ぎ(5秒×5回)、水切りを行った。分析用バイアル内には、洗浄後の試験片2g、1%エタノール水溶液10ml、カプロン酸メチル(内部標準物質)1μlを入れ、ヘッドスペースサンプラー(Turbo Matrix 40; Perkin Elmer)を装備したガスクロマトグラフ質量分析計(Claruss 500; Perkin Elmer)を用いて香气成分を測定した。分析用バイアルは、ヘッドスペースオープンで70℃、30分間保温した後、気相部2μlをオートサンプラーにて採取し、定量した。分析条件を以下に示す。キャリアガス:ヘリウム(1ml/min);カラム:スペルコ製 supelcowax-10(長さ60m、内径0.25mm、膜厚0.25μm);カラム温度:40℃(0min)→5℃/min→140℃(0min)→10℃/min→240℃(8min);イオン化:電子衝撃(EI)法(70eV);測定モード:SIMモード。

香气成分の除去率は、初期吸着量(C_i)と洗浄(脱臭)後の残存量(C_f)から次式を用いて算出した。

$$\text{除去率 (\%)} = (C_i - C_f) / C_i \times 100 \quad (1)$$

3 結果と考察

表1に高圧水洗浄後および弱酸性次亜塩素酸水溶液による殺菌後のろ布表面の生菌数を示す。ろ布の水洗浄後の拭き取りによる生菌数は5×10³~1.6×10⁵ CFU/100 cm²となった。高圧水洗浄では、ろ布表面の凹凸に圧着された微生物は十分に除去されておらず、極めて多い残存生菌数が検出された。一方、弱酸性次亜塩素酸水溶液を醗自動圧搾機に充填して30分間の殺菌処理を行った結果、水溶液と接触した1段目、50段目(②と④)、100段目(②と④)ではいずれも生菌数は検出されなかった。しかし、ろ布50段目、100段目の上段(①と③)は、生菌数が1~2桁の減少にとどまるか全く変化がなかった。この理由として、槽内の上部まで弱酸性次亜塩素酸水溶液が十分に満たされず接触しなかったことが考えられた。

ろ布に吸着した香气成分として、アセトアルデヒド、酢酸エチル、酢酸イソアミル、カプロン酸エチル、カプリル酸エチルが検出された。表2には各種洗浄剤によるろ布の洗浄(脱臭)結果を示す。弱酸性次亜塩素酸溶液(pH 6, 100 ppm)による香气成分の除去率は(括弧内は水処理)、アセトアルデヒド 68% (68%)、酢酸エチル 58% (21%)、カプロン酸エチル 61% (13%)、カプリル酸エチル 41% (17%)、酢酸イソアミル 55% (26%)であった。水処理よりも除去率は高いが、総合的(各成分の除去率の平均値)には57%にとどまった。またアルカリ性次亜塩素酸溶液(pH 12, 100 ppm)の総合的な除去率は64%、市販の洗浄剤は64~67%の除去率であり、十分な洗浄(脱臭)効果は得られなかった。エタノール水溶

液の総合的な除去率は、20%エタノールで77%、90%エタノールで90%と最も良好な結果が得られた。これは、疎水性の強い香气成分がエタノールに溶けやすいことを示唆した結果である。

4 まとめ

非解離型次亜塩素酸(HOCl)を多く含有している弱酸性次亜塩素酸水溶液は、ろ布表面に付着・残留した微生物に対して優れた殺菌作用を示したが、香气成分の除去効果は十分に得られなかった。エタノール水溶液による香气成分の除去効果が高いことが示されたことから、エタノールを併用した洗浄(脱臭)実験を実施し、酒造場で適用可能な新規殺菌・脱臭法を検討していく予定である。

表1 弱酸性次亜塩素酸水溶液によるろ布の殺菌結果

拭き取り箇所	生菌数 (CFU/100 cm ²)		
	水洗後	殺菌後	
1段目	①	5.1×10 ³	N.D.
	②	1.4×10 ⁵	N.D.
	③	1.4×10 ⁴	N.D.
	④	1.6×10 ⁵	N.D.
50段目	①	1.0×10 ⁴	4.7×10 ²
	②	7.1×10 ⁴	N.D.
	③	7.0×10 ⁴	2.0×10 ³
	④	9.5×10 ⁴	N.D.
100段目	①	2.3×10 ⁴	1.1×10 ³
	②	6.6×10 ⁴	N.D.
	③	3.3×10 ⁴	1.6×10 ⁴
	④	2.9×10 ⁴	N.D.

N.D.:検出せず(<10)

表2 各種洗浄剤によるろ布の洗浄(脱臭)結果

脱臭処理	吸着量(μg/2gろ布)				
	アセトアルデヒド	酢酸エチル	カプロン酸エチル	カプリル酸エチル	酢酸イソアミル
未処理	2.85	11.0	5.85	1.74	0.38
イオン交換水(pH 6)	0.91	8.70	5.08	1.45	0.28
弱酸性次亜水(pH 6)					
100 ppm	0.92	4.61	2.28	1.03	0.17
アルカリ性次亜水(pH 12)					
100 ppm	0.56	2.05	1.81	0.95	0.20
エタノール水溶液					
10%	0.48	1.66	1.41	0.83	0.14
20%	0.50	1.71	1.01	0.59	0.12
90%	0.49	1.09	0.26	0.10	0.05
ヤブチワイトクリーン1%(pH 11.8)	0.55	1.78	1.81	0.96	0.16
ケイポールZS1%(pH 10.6)	0.53	2.26	2.30	1.01	0.17

直接通電熱処理した鉄鋼材料における結晶粒径の評価

Evaluation of Grain Size in Heat Treatment Steel using Joule Heat

村岡 賢・下津晃治*・西田一茂*

Ken MURAOKA, Koji SHIMOTSU and Kazushige NISHIDA

キーワード
KEY WORDS

通電熱処理 / ホットプレス / 結晶粒径
Joule heat treatment / Hot Press / Grain Size

1 はじめに

近年、環境負荷低減車（エコカー）では、車体軽量化とコスト低減の両立の観点から、主要構造部材に高張力鋼が多用されており、特に、高強度が要求されるような衝突時の安全性を保証するフロント・リアバンパーやドアインパクトバーなどに多く用いられている。これまで、これらの鉄鋼部品には、引張強度が 980MPa 程度の高張力鋼が用いられてきたが、さらなる軽量化の要求から 1300~1500MPa 級の高張力鋼を採用する自動車メーカーが増えつつある。

このように採用部品が増加傾向にあるより高強度の高張力鋼の成形には、現在、電気炉による加熱と大型プレスによる成形（ホットプレス）が用いられているが、電気炉内で 5 分程度の保持が必要なためスループットが従来のプレス品と比較して低く、これがコスト増大の要因となっていた。これに対し、鋼板に直接通電することにより発生するジュール熱を利用した加熱では、数秒間で 900°C 近傍まで加熱でき、その後のプレス加工で急冷することにより焼入れ出来る利点がある¹⁾。

本研究では、直接通電加熱と電気炉加熱による熱処理の差異を結晶粒径から検討することで、直接通電熱処理品の特性評価を試みた。

2 実験方法

図 1 に従来法および直接通電熱処理によるプレス成形の模式図を示す。厚さ 2mm の市販ホットプレス用アルミめっき鋼板を用いて、従来法では、950°C 一定の電気炉内で 5min 加熱した後、プレス金型にて 200°C 以下まで保持し急冷した。一方、直接通電熱処理では、銅電極で鋼板の両端を保持・通電により、850~1000°C の所定温度に 5s で加熱し、10s 保持の後、従来法同様にプレス金型で急冷した。各試験片を 1cm

×1cm に切り出し、樹脂包埋した断面試料を SiC ペーパーおよびダイヤモンドスラリー、シリカゾルにより自動研磨機（丸本ストルアス製テグラミン 25）を用いて鏡面研磨を行った。こうして得られた試料の結晶粒径は、図 2 の模式図に示す走査型電子顕微鏡を用いた後方散乱電子回折像（EBSP）により以下の条件にて測定した結晶粒像より求めた。

使用機器：JEOL 製 EPMA JXA-8500FS
TSL 製 EBSP 検出器
加速電圧 20kV、プローブ電流 1×10^{-8} A

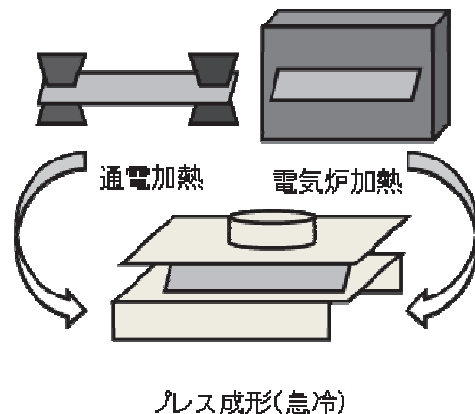


図 1 電気炉加熱（従来法）および直接通電加熱による熱処理でのプレス成形の模式図

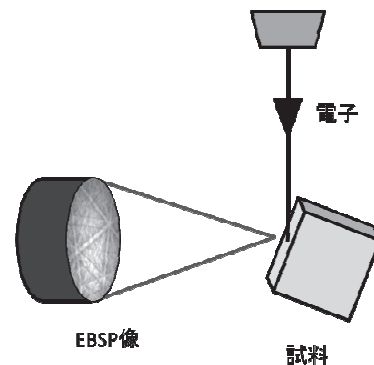


図 2 走査型電子顕微鏡を用いた後方散乱電子回折像（EBSP）の模式図

* (株) アステア

3 結果および考察

図3に、通電加熱、電気炉加熱、未処理材でのEBSPによる結晶粒像を示す。同じ明暗の範囲が一つの結晶粒を表している。a)の通電加熱後プレス急冷では、c)に示す未処理材と比較して結晶粒が小さいことが分かる。一方、5minの保持時間を要する電気炉加熱では、a)と同じくc)との比較では微細化していることが確認出来るが、a)と比較すると、同じ温度にもかかわらず、結晶粒が大きいことが確認出来る。結晶粒像より求めた平均結晶粒径は、通電加熱では $3.4\mu\text{m}$ であり、電気炉加熱の $7.1\mu\text{m}$ の半分以下であった。このことから、同一熱処理温度において、通電加熱は、より微細な結晶粒を示すことが分かった。

図4に通電加熱—プレス成形における $892\sim 993^\circ\text{C}$ での加熱温度と平均結晶粒径の関係を示す。 892°C にて $2.6\mu\text{m}$ を示し、加熱温度上昇に伴い粒径も増大し、 993°C において $4.6\mu\text{m}$ となった。一般的には加熱温度上昇に伴い、オーステナイト粒は成長することから²⁾、通電加熱による短時間加熱においても同様の傾向があることが分かった。一方、 1000°C 近傍での結晶粒径が 950°C の電気炉加熱において得られた粒径よりも十分小さかったことから、通電加熱では、より高い加熱温度でも結晶粒の増大を抑制でき、更なる微細化によって高強度化の可能性があると考えられる。

4 まとめ

直接通電加熱による熱処理の特性評価を目的に、結晶粒径について電気炉加熱による熱処理との比較を行った。その結果、通電加熱では結晶粒が微細化し、より高温の熱処理においても微細粒を維持することが分かった。

参考文献

- 1) 村岡賢, 日野実, 村上浩二: 岡山県工業技術センター報告,36(2010)
- 2) 飯島一昭: 日本金属学会誌,26,421,(1961)

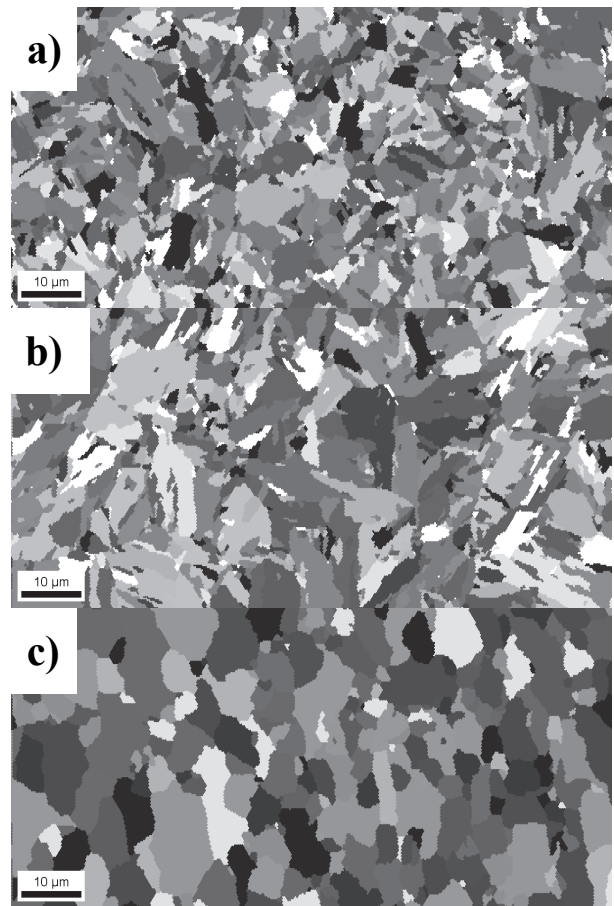


図3 EBSPによる結晶粒像
a) 通電加熱 956°C , 10s 保持
b) 電気炉加熱 950°C , 5min 保持
c) 未処理材

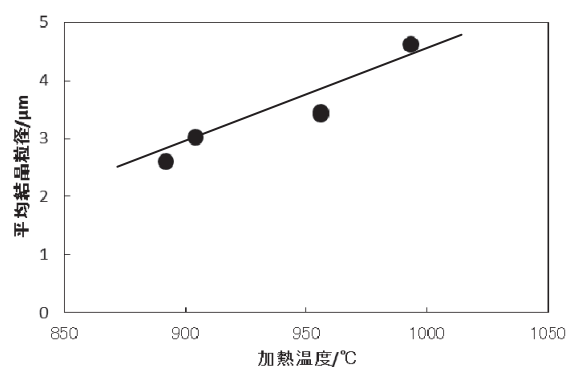


図4 通電加熱による加熱温度と平均結晶粒径の関係

アルミニウム合金中のマグネシウム・銅・亜鉛が 亜鉛置換・無電解ニッケル-りんめっきに与える影響

Effect of Magnesium, Copper and Zinc in Aluminum Alloys on
Zincate Treatment and Electroless Nickel-Phosphorus Plating

村上浩二

Koji MURAKAMI

キーワード アルミニウム / 合金元素 / 亜鉛置換 / 無電解ニッケル-りんめっき

KEY WORDS Aluminum / Alloying element / Zincate treatment / Electroless nickel-phosphorus plating

1 はじめに

アルミニウム合金は、輸送機器の軽量化に必須の材料であり、発表者らはこれまでに、鋳造ホイール向けアルミニウム-マグネシウム-亜鉛系合金(以下「Al-Mg-Zn系合金」と表記)について、めっき性¹⁾ならびに電解研磨による光輝性付与²⁾に関して報告した。このAl-Mg-Zn系合金は、鋳造用アルミニウム-マグネシウム系合金(AC7A)に、亜鉛を添加したもので、ホイール向けに一般的に利用されているアルミニウム-シリコン-マグネシウム系合金(AC4CH)と比較して、研磨による光輝性付与が容易である。また、化学的に不活性で、湿式表面処理において溶解除去が困難なシリコン相を含まないことから、めっきが容易である等の利点を有する。また、Al-Mg-Zn系合金は、亜鉛量と熱処理(時効)条件を調整することで、AC4CHと同等の機械的特性を示すことから、光輝性に優れた鋳造ホイール製造への適用が検討されている。

本研究では、Al-Mg-Zn系合金に、研磨よりも高い意匠性、ならびに防食性を付与するためのめっきに関して、合金添加元素であるマグネシウムならびに亜鉛が、めっき膜の密着強度に与える影響を調査した。また、Al-Mg-Zn系合金に銅を添加した際の密着強度改善効果について述べる。

2 実験方法

高純度原料を用いて、アルミニウム-マグネシウム、アルミニウム-銅、アルミニウム-亜鉛、アルミニウム-マグネシウム-亜鉛、アルミニウム-マグネシウム-亜鉛-銅合金を金型鋳造により作製した。原料のうち、マグネシウムの純度は99.9mass%であり、その他については99.999 mass%である。ここで作製した合金はAl-2Mg, Al-2Cu, Al-2Zn, Al-2Zn-0.2Mg, Al-2Zn-4.5Mg, Al-2Zn-4.5Mg-2Cuであり、各合

金中の添加元素量は、元素記号の前に原子%で表記した。これらの合金について、大気中均質化熱処理を573K-173ks(Al-2Mg), 823K-173ks(Al-2Cu), 723K-173ks(Al-2Zn), 703K-21.6ks(Al-2Zn-0.2/4.5Mg), Al-2Zn-4.5Mg-2Cu)の条件で行った後、直ちに水中へ冷却した。これらの鋳塊から基板を切り出して片面に鏡面研磨を行い、研磨面を評価に用いた。

これらの基板に対して、亜鉛置換ならびに無電解ニッケル-りんめっき(以下「めっき」と表記)を行い、表面ならびに断面の観察を行った。観察には、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)ならびに透過電子顕微鏡(TEM)を用いた。観察用の断面作製には、クロスセクションポリッシャ(CP)によるアルゴンイオン線加工、ならびに収束イオンビーム(FIB)によるガリウムイオン線加工を用いた。

3 結果と考察

図1は、各基板に1回亜鉛置換を行った後のFE-SEM表面反射電子像(組成モード、以後「BEI」と表記)である。Al-2Mg(図1(a))では、亜鉛置換中に亜鉛が過剰に析出し、脱落を繰り返す一方、Al-2Cu, Al-2Zn, Al-2Zn-0.2Mg, Al-2Zn-4.5Mg(図1(b)-(e))では、速やかに亜鉛置換反応が終了し、表面が均一に亜鉛で被覆された。Al-2Zn-4.5Mg-2Cu(図1(f))では、亜鉛粒子が明瞭には観察されないが、2回亜鉛置換を行うことで、亜鉛粒子が顕著に観察された。

図2は、めっき膜剥離後のFE-SEM BEIである。Al-2Mg, Al-2Zn-4.5Mg(図2(a),(e))では、めっき膜が容易に剥離する一方、Al-2Cu, Al-2Zn, Al-2Zn-0.2Mg, Al-2Zn-4.5Mg-2Cu(図2(b),(c),(d),(f))では、めっき膜の剥離が極めて困難であり、一部剥離した部分では、基板表面にディンプル模様が観察された。

図3は、めっきを5 s行った Al-2Zn ならびに Al-2Zn-4.5Mg の断面 TEM 明視野像である。Al-2Zn では、めっき膜が基板に密着しているのに対して、Al-2Zn-4.5Mg では、Al-2Zn に比べてめっき膜が薄く、また、めっき膜と基板との間に間隙が見られる。Al-2Zn-4.5Mg の場合、めっき膜の密着強度が極めて低いことは、めっき初期に形成された、この間隙によると考えられる。

既報より、亜鉛が過剰に析出した場合、めっき初期に亜鉛が溶解するとともに、水素ガスが発生する。このため、めっき膜-基板界面に多数の空隙が残留し、密着強度が低下することから、亜鉛置換膜は薄く均一であることが必要であるが、Al-2Zn-4.5Mg の場合、薄く均一な亜鉛置換膜が形成されるにもかかわらず、めっき膜の密着強度が低い。これについては、亜鉛置換膜の溶解時に、ニッケルイオンよりも水素イオンの還元が先行したことが、その理由の一つと考えられる。Al-2Zn-4.5Mg-2Cu では、めっき膜の密着強度が上昇することから、表面に存在する銅は、基板表面の状態を変化させ、めっき膜の密着性が向上すると考えられる。

4 まとめ

マグネシウム・銅・亜鉛を含むアルミニウム合金について、亜鉛置換ならびに無電解ニッケル-りんめっきを行い、めっき膜の密着性を評価した。アルミニウム-亜鉛合金にマグネシウムを添加することで、めっき膜の密着強度は低下するものの、合金中に銅が存在することで、密着強度が改善される。今後は、めっき初期に発生し、合金中に取り込まれた水素が、合金の機械的特性に与える影響について、調査する予定である。

参考文献

- 1) 村上 浩二, 日野 実, 大原 聡, 金谷 輝人 : 軽金属学会 第 120 回春期大会講演概要, pp. 29 (2011)
- 2) 村上 浩二, 日野 実, 永田教人, 金谷 輝人 : 軽金属学会 第 121 回秋期大会講演概要, pp. 163 (2011)

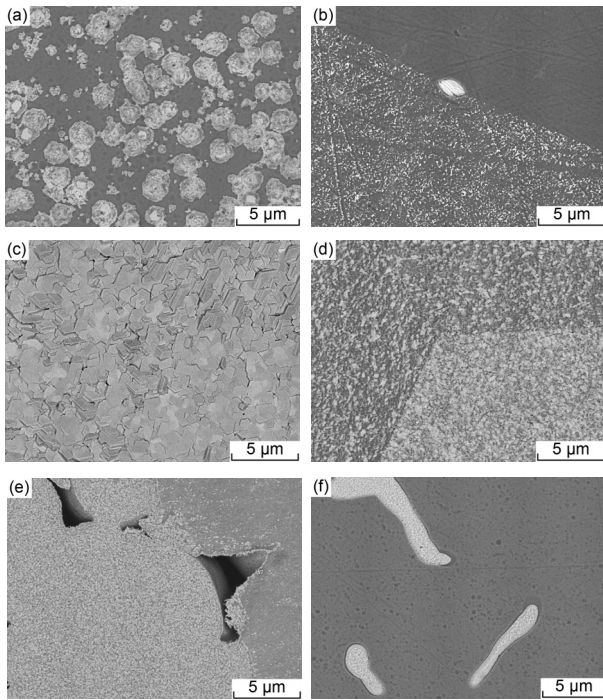


図 1. 1回亜鉛置換後の表面 BEI ((a) Al-2Mg, (b) Al-2Cu, (c) Al-2Zn, (d) Al-2Zn-0.2Mg, (e) Al-2Zn-4.5Mg, (f) Al-2Zn-4.5Mg-2Cu)

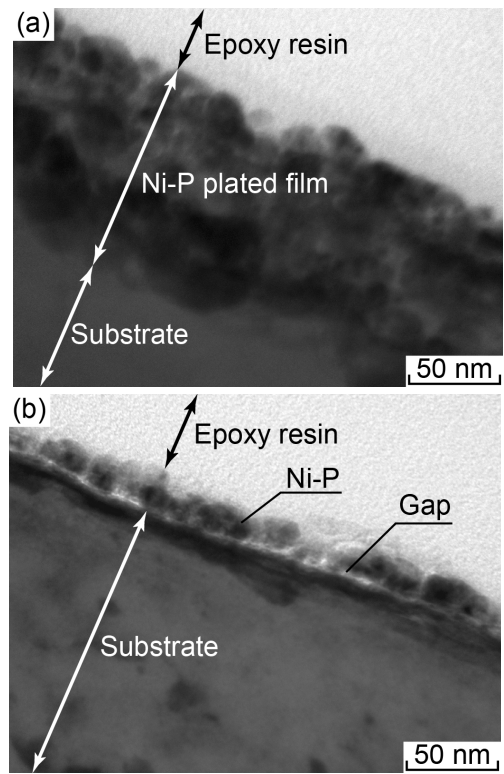


図 3. 2回亜鉛置換-めっき 5s 後のめっき膜-基板界面の断面 TEM 明視野像 ((a) Al-2Zn, (b) Al-2Zn-4.5Mg)

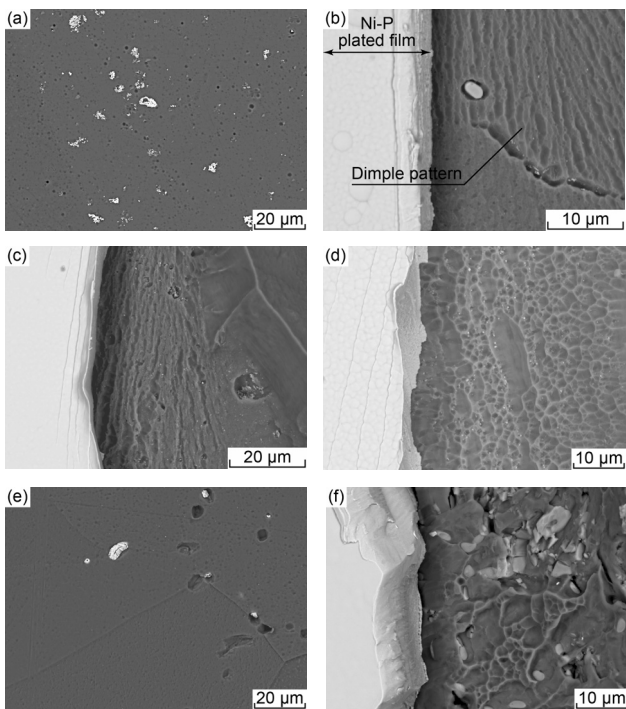


図 2. めっき膜剥離部の BEI ((a) Al-2Mg 基板側, (b) Al-2Cu, (c) Al-2Zn, (d) Al-2Zn-0.2Mg, (e) Al-2Zn-4.5Mg 基板側, (f) Al-2Zn-0.2 Mg-2Cu)

CA法で作製した水素フリーDLC膜の摩擦係数に 及ぼす湿度の影響

Effect of Humidity on Friction of H-free DLC by CA-method

國次真輔・中西亮太

Shinsuke KUNITSUGU and Ryota NAKANISHI

キーワード 水素フリーDLC/カソードイオンプレーティング法/摩擦係数/湿度/トライボフィルム

KEY WORDS H free DLC/Cathodic Arc Ionplating/friction/humidity/tribo film

1 はじめに

近年、CA(カソードイオンプレーティング)法により作製される水素フリーDLC膜(テトラヘドラルアモルファスカーボン:ta-C)は、自動車部品への適用を皮切りに各種機械摺動部品への適用が検討されつつある。しかしながら、CA法で作られるta-C膜は他のDLC膜(アモルファスカーボン:a-C、水素化アモルファスカーボン a-C:H)などと比べて高硬度であるが平滑性や付き周り性に劣り、また膜内の応力が大きいことから密着性の確保や厚膜化が容易ではないことが用途拡大の妨げとなっている。さらに、膜内に水素を含まないことから表面にはダングリングボンドを形成しやすく、a-C:H膜に比べて化学的安定性が低い。その反応性の高さゆえに特殊環境下において有効なトライボフィルムが形成されると、著しい低摩擦を発現することがある¹⁾。特に水酸基はトライボフィルムの形成に大きな役割を果たしていると考えられる。したがって大気中無潤滑での摺動を想定する場合、湿度による影響は小さくないと考えられる。そこで、まず湿度制御環境下におけるta-C同士のトライボロジー特性について知見を得ることを目的とした。一般的によく用いられるボールオンプレートでは、ボール表面への成膜が困難であることに加え、接触面圧が高い為に、ta-C膜が容易に磨耗または剥離し基材が露出してしまい安定した測定ができないことが多い。そこで、シリンダーと平板との線接触により面圧を低くすることでta-C膜同士のトライボロジー評価を検討し、耐はく離荷重および摩擦係数の湿度に対する応答について知見を得たので報告する。

2 実験方法

ta-Cの成膜にはマルチアークPVD装置(日新電機製 M500C)を用いた。基材は、SUJ2 ディスク(25mm径×8mm厚、硬度HRC62)およびSUJ2シリンダー(15mm径×22mm長、硬度HRC60)を用意し、成膜面をエアラップにより鏡面研磨($R_z=0.26\ \mu\text{m}$ 、 $R_a=0.02\ \mu\text{m}$)した。成膜原料には

高純度グラファイトを用いた。成膜前にチャンバー内の真空度を $2 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$ 以下(H_2O 分圧 $1 \times 10^{-5}\ \text{Pa}$ 以下)まで真空排気した後、基板温度が $160\ ^\circ\text{C}$ 以上にならないようArイオンボンバードを行った。成膜は、アーク電流30A、コイル電流10A、基板バイアス-50Vとし、基板温度が $150\ ^\circ\text{C}$ 以上にならないよう行った。得られたta-Cの膜厚は750nmであった。ta-C膜表面にはドロップレットが多く存在しており、成膜後の表面粗さは $PV=2.29\ \mu\text{m}$ 、 $R_z=1.54\ \mu\text{m}$ 、 $R_a=0.03\ \mu\text{m}$ であった。

トライボロジー評価は振動摩擦摩耗試験機(Optimol社製SRV-IV)を用いた線接触測定により行った。ta-C成膜したSUJ2シリンダーを幅7mmにダイヤモンドカッターで切断し、シリンダー側面の線接触部が5mmとなるようにエッジ部を1mmずつ面取りを行った。試料はアセトンで超音波洗浄後、十分乾燥させた。まず、耐はく離荷重を荷重ステップモードにより評価した。ストローク1mm、振動数2Hz、基板温度 $50\ ^\circ\text{C}$ 、雰囲気温度 $30\ ^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%とし、設定荷重を50Nで試験を開始して1分毎に50Nずつ増加させながら、摩擦係数と揺動振幅を計測した。摩擦係数の湿度変化の測定は、なじみ運転荷重を10Nとし、荷重50N、振幅1mm、振動数2Hzとし、チャンバー内の相対湿度を30~90%内で変化させて行った。なお荷重50N時の最大ヘルツ面圧は $P_{max}=0.22\ \text{GPa}$ である。

3 結果および考察

まず、SRV試験機による荷重ステップモードによる試験を行った結果を図1に示す。測定初期は装置の特性上、設定より大きな揺動振幅が与えられてしまうが、振幅が1mmに安定すると、摩擦係数も安定となり摩擦係数0.033を示した。200Nまでは摩擦係数は低い値を維持しているがその後徐々に増加し、荷重400Nで急激に増加するとともに揺動振幅は変動した。図2に示すように、試験後のシリンダーには皮膜のはく離が見られ、ディスク表面には部分的に磨耗粉の堆積が見られた。したがって、

摩擦係数の増加および揺動振幅の変動は、皮膜のはく離または磨耗に伴い基材同士の焼き付きが生じたことによると考えられる。この一つ前のステップにおける荷重を耐はく離荷重(L_c)とすると $L_c=350$ N となり、この時の最大ヘルツ面圧は $P_{max}=0.63$ GPa と見積もられた。荷重 50 N において摩擦係数 0.033 と大気中無潤滑環境下においては非常に低い摩擦係数で安定していたことから、この荷重における湿度変化を測定した。

図 3 に、荷重 50 N における摩擦係数の湿度変化を示す。湿度は約 600 s 毎に変動させた。まず、なじみ運転荷重 10 N においては摩擦係数が 0.147 と高い値を示したが、荷重が 50 N と増加することにより、急激に低下し、最少 0.040 まで低下したがその後徐々に増加した。相対湿度を 10% ずつ増加させると摩擦係数の増加量が減少し、相対湿度 90 % では 0.073 に安定した。そこから 70 % に低下させると応答良く増加し、さらに 50、30 % と低下させるとそれぞれ 0.085、0.105 に増加した。さらに 6600s で 50 % にすると 0.091 となり、5400s での値 0.085 まで下がる、不可逆的であることがわかった。このとき試験後のシリンダー表面は図 4 に示すように ta-C 膜は磨耗しているもののはく離は見られず、またディスク表面の磨耗痕は平滑化しているがはく離は全くみられなかった。湿度による不可逆的な摩擦係数の変化は、湿度に応じて形成されるトライボフィルムの状態が異なるためであると考えられる。

4 まとめ

ta-C 同士の大気中無潤滑下における線接触 SRV 試験において、相対湿度 50 % で摩擦係数 0.033 と非常に低い値を示し、耐はく離荷重は 350 N ($P_{max}=0.63$ GPa) であった。

荷重 50 N ($P_{max}=0.22$ GPa) における摩擦係数は湿度の減少と共に急激に増大したが、不可逆的であることから、湿度に応じてトライボフィルムの形成状態が異なっていると考えられる。

参考文献

- 1) M.Kano et al., Tribology Letters ,18 , 245 (2005)

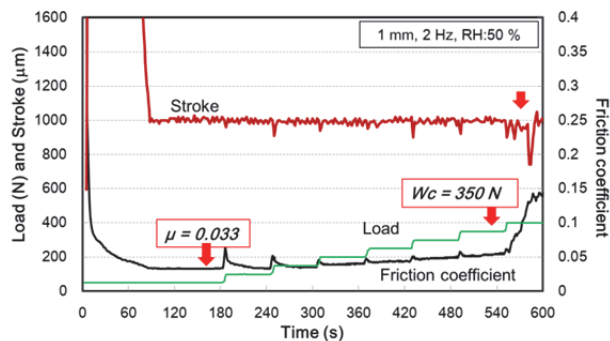


図 1 SRV 試験機による ta-C 膜同士の荷重ステップモード測定

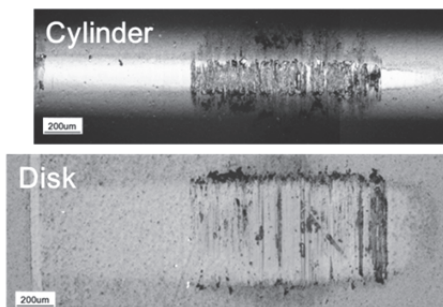


図 2 荷重ステップモード測定後のシリンダー（上）およびディスク（下）の顕微鏡写真

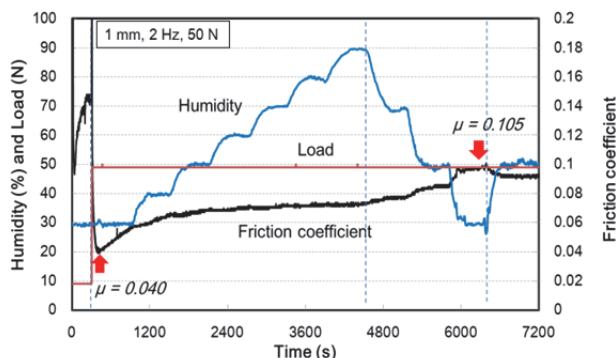


図 3 SRV 試験機による ta-C 膜同士の摩擦係数の湿度依存性

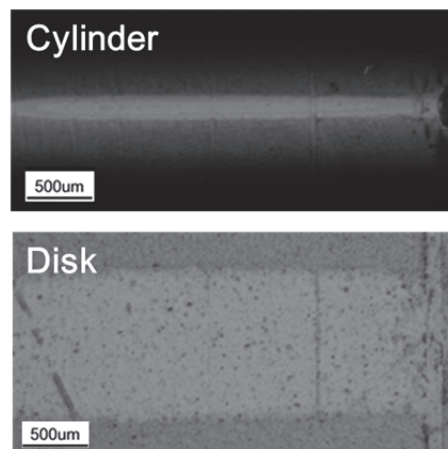


図 4 SRV 試験機による湿度変化試験後のシリンダー（上）およびディスク（下）の顕微鏡写真

モーメント印加装置を用いた 周波数応答関数測定の高精度化

Improvement of the precision of Measurement of Frequency Response Function Using Moment Excitation Device

辻 善夫・眞田 明

Yoshio TSUJI and Akira SANADA

キーワード 実験モード解析／モーメント加振／回転自由度

KEY WORDS Experimental Modal Analysis / Moment Excitation / Rotational Degree of Freedom

1 はじめに

近年、機器の小型、軽量化が急速に進み、機器は振動し易くなっている。これにともない設計試作段階での振動対策の重要性が高まっている。しかし、接続部を含む複雑な構造物では振動伝達特性を有限要素法によって精度良く予測することは困難である。そのため、振動予測精度の向上を目指して加振実験を行い、振動伝達モデルのモデル化精度の向上を目指す研究が行われている。

加振実験を行ってモデル精度を高めるためには構造物の振動特性を表す周波数応答関数 (FRF) を、構造物に並進力とモーメントをそれぞれ加えた場合について測定する必要がある。並進力のみでなくモーメントも印加可能な手法として、例えば構造物に T 型治具を接続し、治具をハンマで加振する方法が試みられている¹⁾。しかし、この方法は治具の質量が構造物に付加され構造物の振動特性が変化するため、測定結果の補正処理が必要となる。また、差分法の一つである中央差分法を用いることによって、速度と並進力の測定値のみからモーメントに対する FRF を測定することにより、モーメント加振を不要とする測定法も提案されている²⁾。しかしながら、低周波数帯域では精度が低下する等の課題が存在するため、実用は限定的である。

これまでに我々は、構造物に吸着させたモーメント印加装置の吸着力を急激に低減させて構造物を解放することにより、構造物に並進力のみでなくモーメントも同時に印加可能な手法を考案した³⁾。これらの手法では、加振後には構造物から装置が分離し、構造物に質量が付加されないため、構造物そのものの振動特性を簡便に計測可能である。

しかし、これらの方法において FRF 算出するにあたり、ノイズの影響を低減するには多数回の試行データを用いた平均化処理が必要であった。

そこで、本研究では FRF の算出手法に最小二乗法を適用し、FRF 推定に要する試行回数の低減について検討を行った結果を示す。

2 周波数伝達関数の推定

2.1 実験システム

図 1 に吸着型モーメント印加装置 (以下、装置) を用いた供試体の振動特性計測システムの構成を示す。この装置は、磁力等により構造物に吸着する吸着部と、センサ部の歪みから構造物に印加されたモーメントおよび並進力を計測するセンサ部からなり、吸着力の急激な低減により構造物にステップ状のモーメントを印加できる。

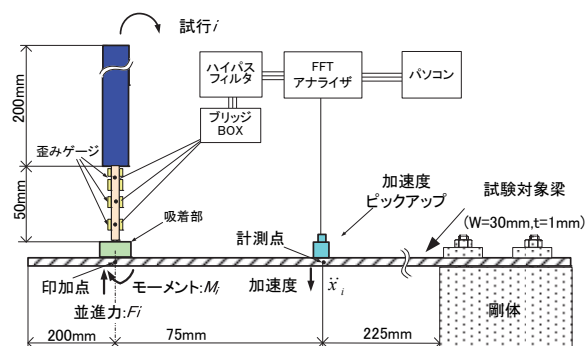


図 1 実験システム

i 回目の試行において梁に印加した並進力を F_i 、モーメントを M_i 、計測点における加速度を \ddot{x}_i とすると各測定値は式(1)の関係で表わされる。

$$\ddot{x}_i = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_i \\ M_i \end{bmatrix} \quad (1)$$

ここで、 H_{11}, H_{12} はFRFを表す。

2.2 平均化処理

FRFを算出するため、2回の試行データを式(2)に代入する。計測誤差の影響を除くため、通常 $2n$ 回の試行を繰り返し、式(3)による平均化処理によりFRF推定値 \bar{H} を求める。

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\ddot{x}_1 M_2 - \ddot{x}_2 M_1}{M_2 F_1 - M_1 F_2} & \frac{\ddot{x}_1 F_2 - \ddot{x}_2 F_1}{M_1 F_2 - M_2 F_1} \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$\begin{bmatrix} \bar{H}_{11} & \bar{H}_{12} \end{bmatrix} = \bar{H} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \begin{bmatrix} \frac{\ddot{x}_{2n+1} M_{2(n+1)} - \ddot{x}_{2(n+1)} M_{2n+1}}{M_{2(n+1)} F_{2n+1} - M_{2n+1} F_{2(n+1)}} & \frac{\ddot{x}_{2n+1} F_{2(n+1)} - \ddot{x}_{2(n+1)} F_{2n+1}}{M_{2n+1} F_{2(n+1)} - M_{2(n+1)} F_{2n+1}} \end{bmatrix} \quad (3)$$

しかし、この方法では式(2)における分母 $M_2 F_1 - M_1 F_2$ の値が0に近づく試行の組み合わせとなる可能性があり、その際には推定誤差が大きくなると考えられる。このため、試行の組み合わせを考慮することや試行数を増やす等して推定誤差を抑制する必要がある。

2.3 最小自乗法

最小自乗法では式(1)の誤差が最小となるようなFRF推定値 \hat{H} を求める。 $2n$ 回の試行データを式(4)でまとめ、

$$\begin{bmatrix} \ddot{x}_1 \\ \vdots \\ \ddot{x}_{2n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_1 & M_1 \\ \vdots & \vdots \\ F_{2n} & M_{2n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{11} \\ H_{12} \end{bmatrix} \quad (4)$$

この式を $X = FH$ と表すと、推定FRF \hat{H} は

$$\hat{H} = (F^T F)^{-1} F^T X \quad (5)$$

となる。ここで添え字Tは転置行列を示す。

3 実験結果および考察

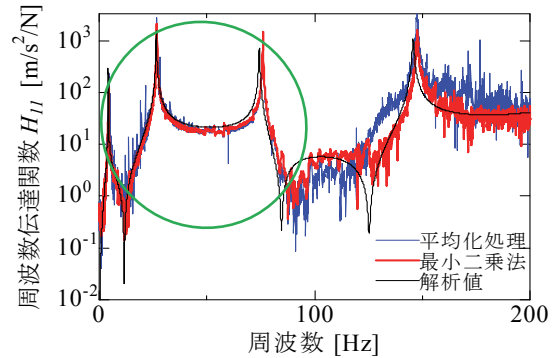
両手法のFRF推定精度について検討するため、8回の試行データを用いた。図2に平均化処理による推定FRFを青線、最小自乗法による推定FRFを赤線、有限要素法解析により求めたFRFを黒線で示す。解析モデルはモーメント荷重を直接設定可能なシェルメッシュモデル（メッシュ間隔2.5 mm）とした。

H_{11}, H_{12} のどちらにおいても、ほぼ全ての周波数帯域において最小自乗法を用いる事で計測ノイズの影響が低減された。特に H_{11} において、10~80Hzの周波数帯域では推定値は解析値にほぼ一致した。しかしながら、100Hz以上の周波数帯域において、最小自乗法を用いた場合でも H_{11}, H_{12} とも解析値との誤差が比較的大きい。これはモーメント印加装置のセンサ部自体が130Hz程度で弾性挙動を発現する事が原因と考えられる。また、 H_{12} において30~80Hzの領域において両手法とも解析値と推定値との誤差が増大している。この原因としては解析の境界条件の不一致等が考えられる。以上

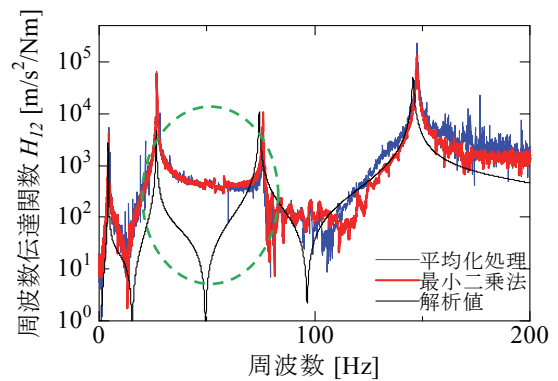
より、FRFの推定において、最小自乗法を適用すれば、平均化処理を用いた手法に比べノイズの影響を抑制できる事を確認した。

4 まとめ

モーメント印加装置を用いた振動伝達特性計測において、従来から用いている平均化処理と最小自乗法がFRF推定精度に与える影響について検討した。その結果、最小自乗法を適用することにより、少ない試行回数で推定精度を向上させることが可能となった。



(a) H_{11} (加速度/並進力)



(b) H_{12} (加速度/モーメント)

図2 周波数応答関数

参考文献

- 1) 細矢直基, 吉村卓也: "周波数応答関数測定における付加質量の影響補正", 機論, 72-713, C (2006), 37-44
- 2) A.S.Elliott, A.T.Moorhouse, G.pavic: "Moment excitation and the measurement of moment mobilities", Journal of Sound and Vibration 331,2499-2519(2012)
- 3) 辻善夫, 眞田明: "吸着型モーメント印加装置の性能向上に関する研究", Dynamics and Design Conference 2010

消音構造が自然空冷機構に及ぼす影響

Effects of Silencer on Natural Air-Cooled Device

下山力生・眞田 明

Rikio SHIMOYAMA and Akira SANADA

キーワード 自然空冷 / 煙突効果 / 消音器 / 騒音

KEY WORDS Natural air cooling / Chimney effect / Silencer / Noise

1 はじめに

近年、静かな環境や製品への要望が益々高まっている。例えば、工事現場、避難所および仮設商業施設などにおいて用いられるエンジン発電機の騒音対策が挙げられる。このような場合には、周囲に防音カバーを設置することで騒音は軽減できる。しかし、断熱性のある吸音材料で囲うことで放熱が阻害され、発電機は温度が上昇して運転に支障をきたすケースが見られる。

本研究では騒音対策および放熱対策を高次元で両立させることを目的とし、防音カバーに煙突状の消音器を設置する場合の放熱特性について検討する。この構造では防音性能の向上とともに煙突効果によって空気流れが促進され、放熱量の増大も期待できる。本報告では、高性能な放熱防音カバーを開発するための基礎資料として、消音器の構造条件が放熱性能に及ぼす影響を数値解析にて検討した結果を述べる。

2 解析モデルおよび方法

図1に放熱防音カバーまわりの解析モデルを示す。発熱騒音源は円板状の発熱面で模擬し、その他の構造もパラメータが簡素化されて現象が理解しやすい軸対称構造とした。消音器の検討パラメータは消音器高さ H が 150~600mm、膨張部内半径 R が 50~300mm、膨張部高さ h が 50~300mm の範囲で変化させた。ここで、膨張部の中心高さは消音器中心と同じ高さにした。その他の形状は、防音カバーの半内径および発熱面の半径が 150mm で同一とし、防音カバーの高さが 300mm、防音カバー下端と発熱面の隙間が 10mm でそれぞれ一定とした。周囲に設けた仮想空間は直径を 1m、高さ 2m の円筒形状で定義し、放熱防音カバーまわりの流れ場に影響を及ぼさない十分な大きさとした。

境界条件は発熱面が 60°C の等温条件、防音カバー、消音器および発熱面を設置する境界が断熱条件、仮想空間の周囲境界が 20°C の等温条件である。

3 解析結果および考察

3.1 速度ベクトル分布

消音器の設置が放熱防音カバーまわりの流れ場に及ぼす影響について検討する。図2に消音器を設置しない条件(a)と消音器を設置した場合(b)の速度ベクトル分布を示す。ここで、消音器高さ H は 150mm、膨張部内半径 R は 150mm、膨張部高さ h は 50mm である。なお、結果は流れ場が軸対称であることから中心から半分の領域を示した。

消音器を設置しない結果から観察すると、カバーの下端から流入した空気は発熱面に沿って流れ、中心付近で衝突・合流した後に上方の開口部から流出した。一方、消音器を設置した流れ場では開口部のみの条件と同様な傾向を示したが、発熱面まわりおよび系外へ流出する空気流速が増大した。これは、防音カバー上部に煙突状の消音構造を付加することによって煙突効果が促進されたことが原因と考える。なお、消音器の膨張部では循環流が生成されているが、空気流速は中心付近と比べて小さい値を示した。このことから、膨張部が中心付近を上昇する流れ場に及ぼす影響は比較的小さいことが考えられる。

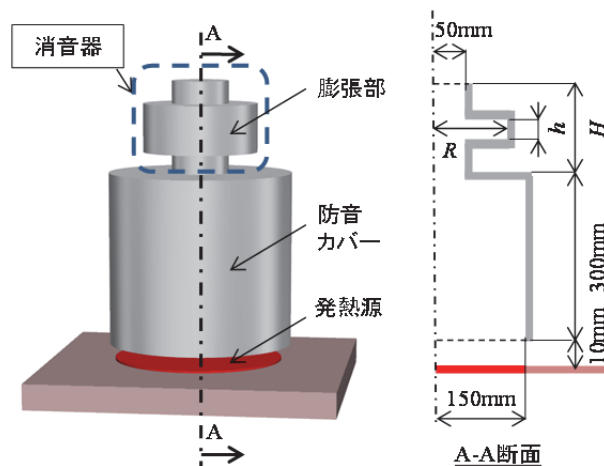


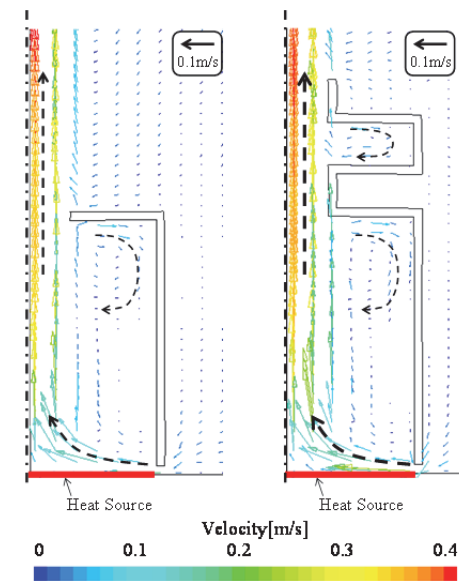
図1 放熱防音カバー

3.2 熱伝達特性

消音器の各構造パラメータが発熱面の熱伝達特性に及ぼす影響について考察する。図3に発熱面の平均熱伝達率 α_m と消音器高さ H の関係を示す。それぞれの膨張部高さ h について示す。ここで、膨張部半内径 R は150mm一定である。参考までに消音器を設置しない結果も併記したが、平均熱伝達率 α_m はいずれの条件においても、消音器の設置によって高い値を示した。これは煙突効果によって発熱面まわりの空気流速が増大したものと考える。平均熱伝達率 α_m はいずれの膨張部高さ h においても、消音器高さ H の増加に伴い増大した。消音器高さ H の増加によって煙突効果が促進され、誘引される空気流量が増大したものと理解できる。

図4に膨張部半内径 R が平均熱伝達率 α_m に及ぼす影響をそれぞれの膨張部高さ h について示す。消音器高さ H はいずれも600mmである。平均熱伝達率 α_m はいずれの膨張部高さ h においても、膨張部半内径 R の増加とともに減少した。膨張部半内径 R の増大に伴って消音器内の圧力損失が増加し、防音カバー内部に誘引される空気流量が低下したことが原因と考える。また、平均熱伝達率 α_m の減少割合は、膨張部高さ h の増加に伴い増大することが分かった。

図5は本研究範囲の膨張部半内径 R および膨張部高さ h において、発熱面の平均熱伝達率 α_m と消音器の膨張部体積 $V(=\pi(R^2-0.05^2)h)$ の関係を示す。平均熱伝達率 α_m はそれぞれの消音器高さ H において、膨張部体積 V の増加に伴って減少する傾向を示した。このことから、平均熱伝達率 α_m に及ぼす膨張部形状の影響は、概ね膨張部分の体積 V で整理できることが分かった。



(a)消音器なし (b)消音器あり
図2 速度ベクトル分布

4 まとめ

防音カバーに設置する消音器の構造条件が放熱性能に及ぼす影響について検討した。その結果、放熱性能は消音器高さ H の影響が支配的であり、消音器高さ H の増加に伴い増大することが明らかになった。また、膨張部体積 V が増加すると放熱性能は低下する結果が得られた。消音性能は膨張部体積 V が大きいほど向上することから、消音性能との最適化について検討する必要があることが分かった。

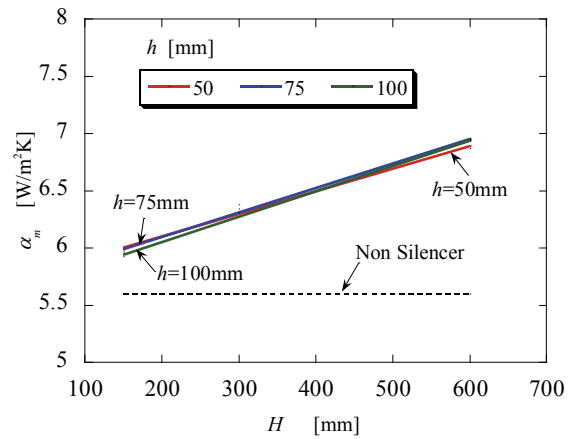


図3 消音器高さ H の影響 ($R=150\text{mm}$)

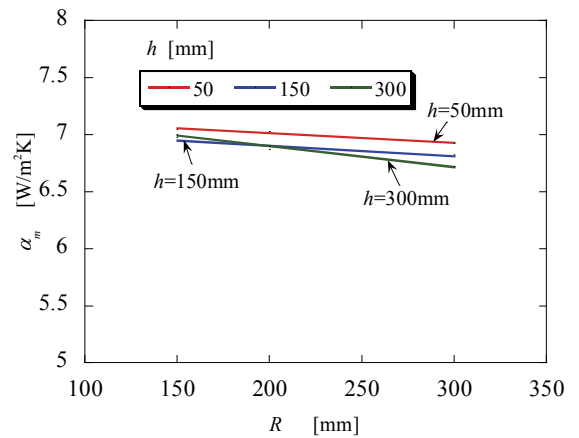


図4 膨張部半内径 R の影響 ($H=600\text{mm}$)

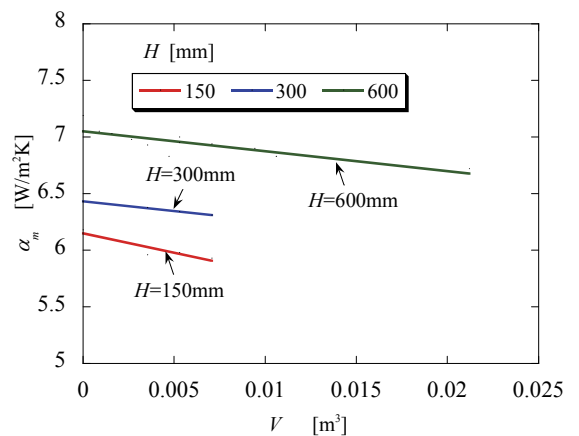


図5 膨張部体積 V の影響

原子間力顕微鏡用アクティブ制御型防音ボックス

Active Sound Insulation Enclosure for Atomic Force Microscope

眞田 明・石田拓也・東山孝治*

Akira SANADA, Takuya ISHIDA and Kouji HIGASHIYAMA

キーワード 防音ボックス/アクティブ制御/原子間力顕微鏡

KEY WORDS Acoustic enclosure /Active control /Atomic force microscope

1 はじめに

精密計測機器の測定精度は、ますます向上しており、このため周辺環境の振動の影響が問題となっている。例えば、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) は、原子像を得る分解能を有しているが、構造上、振動の影響を受け易く、周辺の騒音によっても微振動を起し、分解能の低下を引き起こす。このことから、通常、防音ボックス内部に顕微鏡を収納し用いられる。一方、一般に遮音パネルの性能は質量に依存し、低周波数から大きな遮音効果を得るためには重くする必要があり、従来からの防音ボックスは、必要な性能を確保するために、非常に重い構造になっており、取り扱いや設置の制限の問題があった。

著者らは、これまでに開発したアクティブ遮音制御技術¹⁾を防音ボックスの各パネルに適用することで、軽量かつ高い防音性能を持った精密計測機器用の防音ボックスの実現に取り組み²⁾、低周波数において制御効果が得られることを実験的に示した³⁾。しかし、実際の AFM を用いて実験を行った結果、AFM の音による振動を抑制するには、より高い周波数域の音を遮断する必要があることが判明した。開発したアクティブ遮音制御法では、パネルの固有振動数が高くなるほど、制御可能な周波数帯域も高くなるため、防音ボックスのパネルを固有振動数が高いものに変更すれば、制御帯域をより高い周波数へ拡張可能と考えられる。

本研究では、防音ボックスを構成するパネルを、従来の 5mm 厚アルミ板から、より比剛性が高く、固有振動数が高い 10mm 厚アルミハニカムパネルに変更し、制御帯域の高周波数への拡張について実験的に検討した。防音ボックスの性能評価を行うとともに、実際に AFM を防音ボックス内部に設置して、測定画像に与える影響を調べた。

2 試作した AFM 用防音ボックス

試作した防音ボックスの概要を図 1 に、写真を

*倉敷化工 (株)

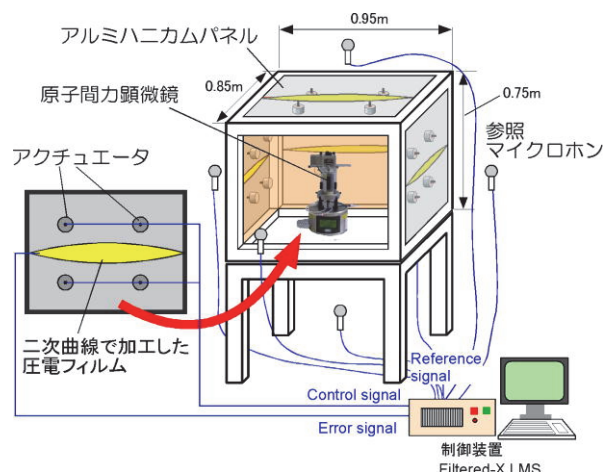


図 1 試作した防音ボックスの概要



図 2 試作した防音ボックス

図 2 に示す。ボックスのサイズは、AFM の測定ユニットを納めることを想定し、外形 0.95m × 0.85m × 高さ 0.75m (通常の AFM 用防音ボックスと同程度) とした。また、底面を除く 5 面を制御パネルとし、各面に 4 つの慣性型アクチュエータを配置した。アクチュエータ位置は、文献 1) の方法により境界要素法により決定した。低周波数において透過音と等価な信号をエラー信号として取得するため、二次曲線形状に加工した圧電フィルムを用いた。制御アルゴリズムは、Filtered-X LMS、サンプリング周波数は 3kHz とした。

防音ボックスの設置環境は様々であるが、複数の騒音源や移動する騒音源（話し声など）がある環境でも、十分な遮音効果が得られる必要がある。このため、各パネルの中央上にマイクを設置し、参照信号として対象パネルおよび隣接するパネル上のマイク信号を用いる制御方法を採用した。

3 実験と結果

防音ボックスの制御効果を評価するため、スピーカにより騒音を発生させて、防音ボックス内部の音圧を測定した。AFM の測定ユニットが設置される付近の高さ（ボックス内部底面から 0.3 m）にマイクロホンアレイ（6 × 6 本、0.5m × 0.5m）を設置し、平均音圧レベルを求めた。

実験を行った空間は、一般の実験室である。ただし、壁面からの反射音の影響を低減するため、図 2 に見られるような厚さ 500mm のウレタンフォーム製吸音くさびを壁面に設置した。3 つのスピーカをそれぞれ防音ボックスの角から 2.5m 離れた位置に設置して、無相関のノイズ源（800Hz 以下のピンクノイズ）によって駆動した。このとき、スピーカから 1m の位置での音圧が等しくなるように音量を調整した。また、参照マイクの位置はパネルから 0.5m とした。

平均音圧レベルの実験結果を図 3 に示す。250Hz 以下の帯域で制御効果が得られており、103Hz ~ 205Hz の帯域では 10dB を超える制御効果が得られている。防音ボックスのパネルとして 5mm 厚アルミ板を用いた従来の実験では、10dB 以上の制御効果が得られたのは 122Hz 以下の周波数帯域であったことから、10mm 厚アルミハニカムパネルを採用することで、制御周波数をより高くできることが確認できた。

次に、AFM (Bruker, Multimode8) を実際に防音ボックス内部に設置して、制御が測定像にどのように影響するか調べた。騒音源はスピーカとし、200Hz 以下のホワイトノイズを使用した。また、測定は ScanAsyst モードで行い、試料は、標準サンプル (PS-LDPE-12M) を用いた。得られた画像 (Peak force error) を図 4 に示す。Peak force error は、直接的に高さなどの物理量を表すデータではないが、高さ情報などの画像では分かりにくい凹凸や像の乱れを確認できるため、通常用いられる。画像は、以下の 3 つの場合の領域に分かれる。

- 領域 A: スピーカから騒音発生なし (制御なし)
- 領域 B: スピーカから騒音発生 (制御なし)
- 領域 C: スピーカから騒音発生 (制御あり)

制御をしない状態で騒音を発生した場合の画像領域 (領域 B) では、ノイズが大きくなっている様子が観察できる。サンプルにおいて、平らと見なせる部分の 1 ラインの高さ (Height) の標準偏差 (ただし、傾きを直線近似して補正) は、騒

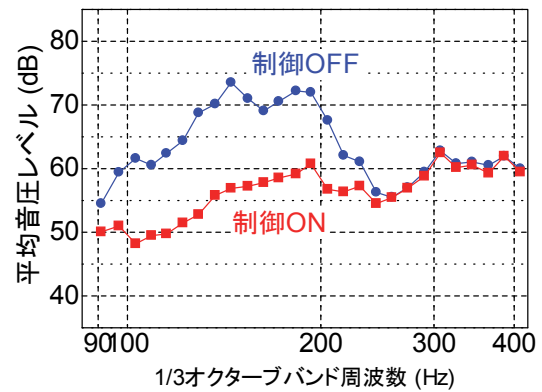


図 3 平均音圧レベル測定結果

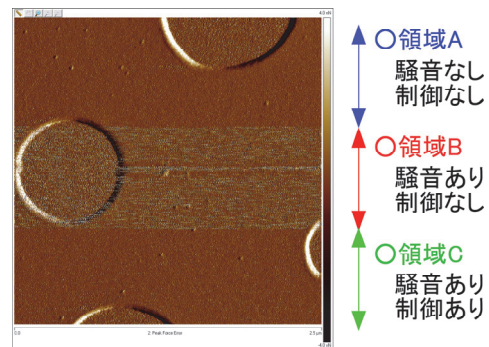


図 4 AFM 測定画像

音を発生してない状態で、0.174nm、騒音を発生させた状態で、制御なしの場合は、0.325nm、制御ありの場合は、0.210nm であった。この結果からも、制御を行うことで周辺騒音による像の乱れを抑制できていることが分かった。

4 まとめ

アクティブ制御型防音ボックスに、固有振動数が高いパネルを採用することで、制御可能周波数域が高くなり、より広い帯域で遮音効果が得られることが分かった。また、実際の AFM においても周辺音による画像の乱れを抑制できることを確認した。周辺騒音による振動の影響は、AFM の機種などによっても変化することが考えられるが、アクティブ制御技術が AFM の音による微振動対策に有効であることが実証できたと考える。

今後、さらに高い周波数でも制御効果が得られるように改善し、実用化を目指す予定である。

参考文献

- 1) 眞田 明, 東山孝治, 田中信雄: 日本機械学会論文集(C編),75, 758, 2686(2009)
- 2) 眞田 明, 東山孝治, 田中信雄: 日本機械学会論文集(C編),79, 805, 3049(2013)
- 3) 眞田 明, 東山孝治, 田中信雄: 日本機械学会論文集,80, 809(2014)

射出成形用途のウッドプラスチック材料・加工技術開発

Development of Wood-Plastic Composite for Injection Molding

日笠茂樹

Shigeki HIKASA

キーワード ウッドプラスチック / 複合材料 / 射出成形

KEY WORDS Wood-plastic / Composite / Injection molding

1 はじめに

木材とプラスチックの複合体（ウッドプラスチック）は、CO₂排出量の低減に寄与するなど、今日の社会的要求を満たすいくつかの好ましい特性を有する。このウッドプラスチックを用いた製品は、従来より、押出・プレス成形によって製造されており、屋外用デッキ材や住宅用内装材などの建材、さらには擬木や土留めなどの土木資材として普及している。

一方、プラスチック製品の成型方法としては、射出成形が広く普及している。この射出成形は、複雑な形状や精密な製品を安価に大量生産できる成型方法であるが、原料樹脂に高い流動性を要求する。そのため、流動性の低いウッドプラスチックは、射出成形用途への普及が十分でない。この射出成形に適したウッドプラスチック材料を開発できれば、ウッドプラスチックの市場展開が大きく広がる可能性を有する。そこで、流動性を向上させて射出成形に適し、また、低コストなウッドプラスチック材料の開発を行った。

本研究においては、成形品として用いられている汎用プラスチックの中でも最も広く用いられているポリプロピレン(PP)をマトリックス樹脂として選定した。また、将来の低環境負荷材料を目指し、ポリプロピレン不織布再生品をマトリックスとして用いることとした。

2 実験方法

2.1 材料

マトリックスとしては、前述のようにPP不織布再生品を用いた。ABSは市販品(700X-01:東レ(株))を用いた。木粉は、(株)ヒノキより供給された粒子径0.7 mm品および0.3 mm品を用いた。これらは、造粒作用を有し、また、流動性を向上させるような添加剤（エルクリスタ；出光石油化学）を添加して造粒した形態で供給されたものである。また、上記よりもセルロースの繊維

形態をより残存させている木粉として繊維状木粉AおよびBを用いた。また、添加剤として、マレイン酸変性PP(ユーマックス1010：三洋化成工業(株))、アクリル基含有加工助剤(メタブレンA3000、メタブレンP-1050：三菱レイヨン(株))を用いた。

2.2 試料調製

複合材料の調製は、押出機を用いた混練によって行った。マトリックス材ペレット、造粒木粉および添加剤を押出機に投入して170-190℃で混練し、複合材料を得た。得られた複合材料は水冷後ペレット化した。

力学特性測定用の試験片は、射出成形機(J50E II、(株)日本製鋼所)を用いて作製した。射出温度はホッパーからノズルに向けて、160、170、190、210℃とし、金型温度は45℃とした。

2.3 力学特性試験

力学特性試験は、温度23℃、湿度50 %の恒温恒湿室内で行った。引張試験はJIS K7113に準じ1号試験片(長さ175 mm、平行部長さ60 mm、平行部幅10 mm、厚さ3 mm)を用いて引張速度50 mm·min⁻¹、標線間隔40 mm、チャック間隔120 mmの測定条件で、万能材料試験機(インストロン5583型、インストロンジャパン(株))を用いて行った。また、曲げ試験は、JIS K7171に準じ、短冊型試験片(長さ80 mm、幅10 mm、厚さ3 mm)を用い、支点間距離50 mm、試験速度2 mm·min⁻¹の測定条件で、万能材料試験機を用いて行い、得られた応力-歪み曲線より弾性率を算出した。

シャルピー衝撃試験は、JIS K7110に準じて衝撃試験機(258D、安田精機製作所(株))を用いて行った。ハンマー秤量は2 Jを用いた。

3 結果と考察

3.1 添加剤の検討

プラスチックに木粉などのフィラーを添加す

る場合、フィラーとマトリックスとの接着性が不十分であると、引張強度などの力学特性の低下につながる事が指摘されている¹⁾。この点を改善するためには、相溶化剤を添加して界面を接着させることが有効である²⁾。そこで、各種の添加剤について、その効果を検討した。

用いた添加剤は、木粉の表面改質によく利用されるマレイン酸変性PP（三洋化成(株)：ユーメックス1010）およびアクリル基を有する加工助剤（三菱レイヨン(株)：メタブレンA3000 およびメタブレンP1050）である。これら添加剤をPP/木粉=49/51(wt%)の材料に添加した。木粉は粒子径0.7 mmのもの0.3 mmのものをを用いた。得られた複合材料に関して力学特性を評価した。

図1には、引張強度、弾性率、シャルピー衝撃強度とこれら添加剤添加量との関係を示した。

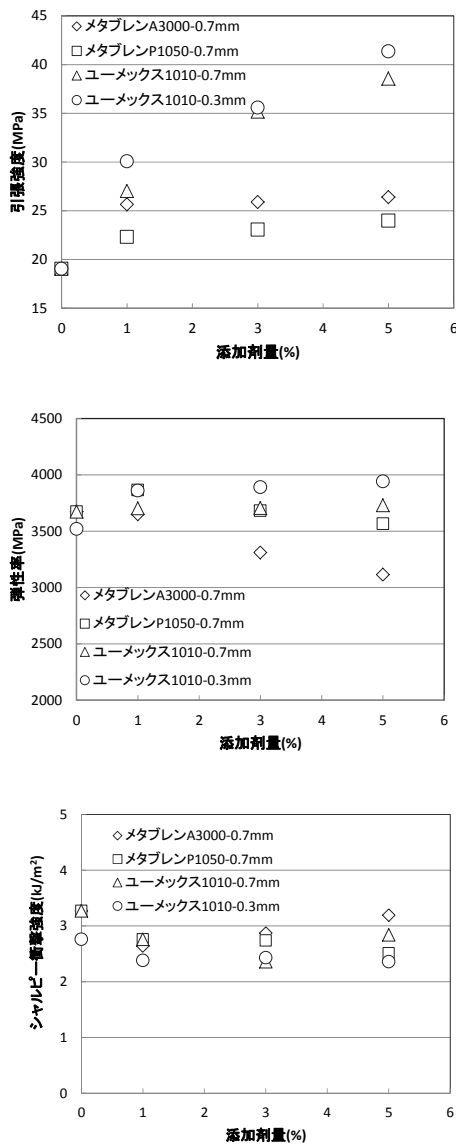


図1 引張強度、弾性率、シャルピー衝撃強度の添加剤添加量依存性

図1より、以下のことが明らかとなった。引張強度は、無水マレイン酸変性PP(ユーメックス1010)の添加で顕著に向上した。また、本来加工助剤であるメタブレンA3000およびメタブレンP1050の添加によってもやや向上した。これは、以下のように考えられる。フィラー複合材料の引張強度がマトリックス/フィラー界面接着によって向上することは従来より知られており²⁾、木粉もその例外ではない。本研究において用いた無水マレイン酸変性PPは、この無水マレイン酸という官能基の作用で木粉とPPとの界面を接着させることが知られており³⁾、本研究の結果もこれを支持している。また、加工助剤であるメタブレンA3000およびメタブレンP1050が界面接着に有効であった理由は、これら加工助剤がアクリル基という極性官能基を分子内に有しており、この官能基と木粉との相互作用と推定される。一方、木粉の粒子径は、引張強度には大きな影響を与えなかった。

弾性率に関しては以下のものであった。メタブレンA3000のみが、やや弾性率を低下させ、それ以外の添加剤はほとんど弾性率に影響を与えなかった。これは、以下のように考えられる。弾性率は、微小変形の領域における応力と歪みの関係から算出されるために、界面接着の影響を受けにくい。そのために、ほとんどの添加剤が弾性率に影響を与えなかったと考えられる。A3000のみは、やや弾性率を低下させたが、これは、柔らかいポリマーがマトリックス/フィラー界面に存在すると、フィラーによる弾性率向上効果を相殺してしまうからと考えられる⁴⁾。

衝撃強度に関しても、添加剤はほとんど影響を与えなかった。これは、この材料がかなり脆く、衝撃的な力が負荷されると、界面接着などが機能するまでもなくクラックが進展し、脆性破壊が起きたことを意味すると思われる。

ところで、木粉の粒子径も弾性率にはほとんど影響を与えていない。これは、フィラー添加高分子複合材料では一般に見られる現象である⁵⁾。

3.2 木粉の形状

フィラー複合材料では、フィラー形状が複合材料の力学特性に影響する⁶⁾。とくに、繊維状のフィラーは弾性率を大きく向上させる。そこで、形状の異なる数種の木粉を用いて複合材料を作成し、力学特性の検討を行った。

図2には、0.7mm木粉、繊維状木粉A、繊維状木粉Bの3種のフィラーを添加した複合材料に関して代表的な力学特性(引張強度、弾性率、シャ

ルピー衝撃強度)を測定した結果を示す。配合比はPP/木粉=49/51(wt%)である。

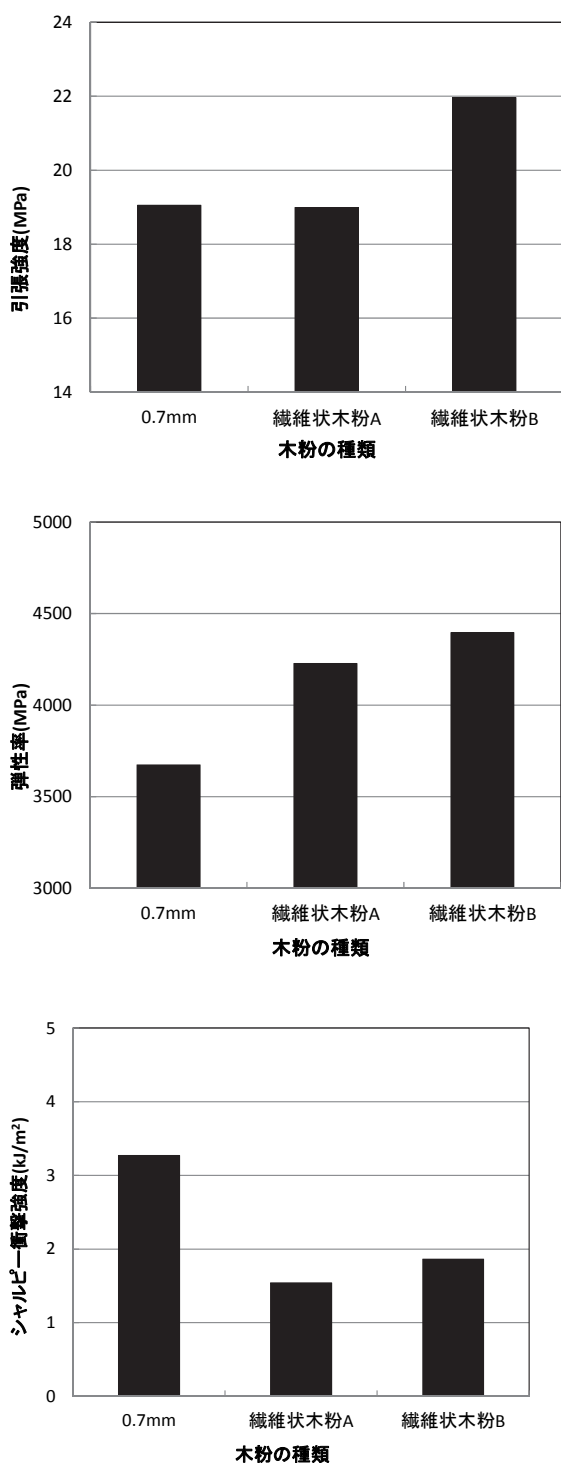


図2 引張強度、弾性率、シャルピー衝撃強度の木粉形状依存性

図2より、以下のことが明らかとなった。

引張強度では、0.7 mm品と繊維状木粉Aがほぼ同等の強度を与え、繊維状木粉Bが他の2種より

も高い強度を与えた。また、弾性率では、0.7 mm品が最も低い弾性率を与え、次に繊維状木粉A、さらに繊維状木粉Bの順で高い弾性率を与えた。一方、衝撃強度では傾向が大きく異なり、

0.7 mm品が最も高い衝撃強度を与え、繊維状木粉AおよびBは0.7 mm品よりも低い衝撃強度を与えた。また、繊維状木粉A、繊維状木粉Bでは大きな差がなかった。

これらは、以下のように考えられる。フィラー系複合材料の弾性率に関しては、フィラーのアスペクト比が大きく影響を与え、フィラーのアスペクト比が高いほど複合材料の弾性率が高いことが知られている⁷⁾。本研究において、繊維状木粉Bが最も高い弾性率を与えた理由としては、この木粉が高いアスペクト比を有していることが推定される。

引張強度に関しても、繊維状木粉Bが最も高い値を与えている。これは、長い繊維が引き抜かれる際の引抜き抵抗が、高い引張強度に寄与したと考えられる。

一方、衝撃強度に関しては、傾向が逆転しており、繊維状木粉が0.7mm品よりも低い値を与えている。これは、材料に負荷がかかった際、大きくて長い繊維が複合材料中に存在すると、この繊維近傍で応力が集中しやすいために、この点がクラック発生の起点となり、衝撃強度の低下につながったと考えられる。

4 結言

平均粒子径0.7 mmおよび0.3 mmの木粉とPPとの複合材料を作成するにあたり、各種添加剤の検討を行った。その結果、木粉/マトリックス界面を接着させる相溶化剤の添加が引張強度を向上させることが明らかとなった。

参考文献

- 1) L. Nicolais and M. Narkis : *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 194 (1971)
- 2) F. Stricker and R. Mulhaupt : *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1799 (1996)
- 3) 日笠茂樹, 藤原和子 : 日本接着学会誌, **49**, 120, (2013)
- 4) F. Stricker and R. Mulhaupt : *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1463 (1998)
- 5) 日笠茂樹, 永田員也, 中村吉伸 : 日本接着学会誌, **46**, 252 (2010)
- 6) 高分子学会高分子 ABC 研究会 編 : “ポリマーABCハンドブック”, P446, エヌ・ティー・エス, (2001)
- 7) A. Esandriani : *J. Appl. Sci.*, **7**, 3943 (2007)

セルロース／ポリプロピレン複合材料の開発

Development of Cellulose / Polypropylene Composite

日笠茂樹

Shigeki HIKASA

キーワード セルロース / ポリプロピレン / 複合材料 / 相溶化剤

KEY WORDS Cellulose / Polypropylene / Composite / Compatibilizer

1 はじめに

従来より、木粉をはじめとした再生可能資源のプラスチック材料への添加が建築、土木資材をはじめとした分野で行われてきた。しかしながら、これらは、増量を主な目的としたものであり、積極的な特性利用については十分になされてこなかった。一方、近年ではセルロースなどの再生可能資源のフィラーとしての特性を活かした積極的な利用も検討されはじめている。例えば、セルロースの添加によるプラスチックの弾性率向上に関して、いくつもの報告がなされている^{1,4)}。このように、セルロースは補強用フィラーとして期待される。著者ら⁵⁾も、汎用プラスチックであるポリプロピレン(PP)に粉砕したセルロース(セルロース針状粒子)を添加すると弾性率が向上することを確認した。

ところで、フィラー充填系複合材料に関して、マトリックス/フィラー界面に偏在する相溶化剤が界面を接着させ、引張降伏応力を向上させることが報告されている^{4,6)}。この相溶化剤として、無水マレイン酸変性PPが知られている。

このような相溶化剤の添加によって界面を接着させることが引張降伏応力の改善に有効であることは、フィラーとして木粉を用いた場合にも報告されている²⁾。

そこで本研究では、PP/セルロース複合材料に関して、無水マレイン酸変性PPなどの各種の相溶化剤を共存させることによって界面の接着性をコントロールし、界面接着が複合材料の各種の力学特性に与える影響を検討した。

2 実験方法

2.1 材料

マトリックスとなるPPとして、ブロックPP(PM671A、サンアロマー(株))を用いた。フィラーとしてセルロース粒子(KCブロックW50GK、日本製紙ケミカル(株))を用いた。このセルロース粒子は針状であった。用いた各種の相溶化剤を表1に示した。これら相溶化剤のうち、YP、

AP、OR、ADと表記したものはポリプロピレンをベースとしたものであり、YEと表記したものはポリエチレンをベースとしたものである。また、NAはポリスチレン-*block*-ポリエチレンブテン-*block*-ポリスチレン トリブロック共重合体(SEBS)をベースとしたものであり、他と比較して極めて柔軟である。これら相溶化剤は官能基としてカルボキシル基を含む。表1には、カルボキシル基含有量の指標として、後述する赤外分光分析(IR)より得た吸光度比を併せて示した。この比は相溶化剤中のC=O結合に由来する吸収ピークとC-H結合に由来する吸収ピークの強度比である。この比はカルボキシル基量とポリオレフィン量との比を示すものではないが、この数値が大きいほど相溶化剤中のカルボキシル基含有量が高いことを示している。

表1 使用した相溶化剤

品名	製造者名	グラフでの表記	吸光度比 C=O 伸縮 /C-H 変角
ユーメックス 1001	三洋化成	YP	0.3081
ユーメックス 2000	三洋化成	YE	0.4595
モディック P502	三菱化学	AP	0.009
オレヴァック 18760	アルケマ	OR	0.0121
アドマー QF570	三井化学	AD	0.0115
タフテック M1913	旭化成ケミカルズ	NA	0.1922

2.2 赤外分光分析

相溶化剤のカルボキシル基量の多寡を確認するために赤外分光分析(IR)測定を行った。使用する相溶化剤ペレットを切断し、新たに作成した断面をATR法にてフーリエ変換型赤外分光分析装置(FT-IR、Spectrum One、パーキンエルマー社)

で測定した。得られたチャートを吸光度表示し、カルボキシル基のC=O伸縮振動に由来する1710 cm^{-1} 付近のピーク高さとポリオレフィン部のC-H変角振動に由来する1450 cm^{-1} 付近のピーク高さとの比をカルボキシル基量の指標として採用した。

2.3 試料調製

配合組成はPP/セルロース/相溶化剤=78 / 20 / 2 (v/v)とした。

セルロース粒子は、混練中での二次凝集を防ぐために1 wt%のステアリン酸を用いて、120°C、15分間、1200 rpmでミキサー(ヘンシェルミキサーFM20C/I、日本コークス工業(株))により表面処理を行った。

複合材料の調製は、二軸押出機を用いた混練によって行った。PP、フィラーおよび相溶化剤を二軸押出機(TEX30 α 、L/D=42、(株)日本製鋼所)に投入して170°C、100 rpmで混練し、複合材料を得た。得られた複合材料は水冷後ペレット化し、80°Cの送風乾燥機で4時間乾燥した。

力学特性測定用の試験片は、射出成形機(J50E II、(株)日本製鋼所)を用いて作製した。射出温度はホッパーからノズルに向けて、160、170、190、210°Cとし、金型温度は45°Cとした。

この複合材料には吸湿性の高いセルロースが含まれている。そのため、この複合材料も大気中で吸湿し、それによって力学特性が変化する可能性が考えられる。そこで、乾燥状態の試験片を用いて力学特性試験を行った。真空乾燥機を用いて、50°C、48時間乾燥した試験片は、それ以降、重量減少が見られなかった。そこで、この条件を乾燥条件とした。乾燥後、真空デシケーターを用いて48時間以上、23°Cの恒温室内で状態調整し、以下の力学特性試験に供した。

2.4 力学特性試験

力学特性試験は、温度23°C、湿度50%の恒温恒湿室内で行った。

引張試験はJIS K7113に準じ1号試験片(長さ175 mm、平行部長さ60 mm、平行部幅10 mm、厚さ3 mm)を用いて引張速度50 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 、標線間隔40 mm、チャック間隔120 mmの測定条件で、万能材料試験機(インストロン5583型、インストロンジャパン(株))を用いて行った。

シャルピー衝撃試験は、JIS K7111-1に準じて衝撃試験機(258D、安田精機製作所(株))を用いて行った。ハンマー秤量は2 Jを用いた。

曲げ試験は、JIS K7171に準じ、短冊型試験片(長さ80 mm、幅10 mm、厚さ3 mm)を用い、支点間距離50 mm、試験速度2 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ の測定条件で、

万能材料試験機を用いて行い、得られた応力-歪み曲線より弾性率を算出した。

なお、可能な限り吸湿を避けるために、試験はデシケーターから取り出した後、1時間以内に行った。

3 結果と考察

3.1 IRによるカルボキシル基量の指標化

IRによるカルボキシル基量の指標は表1に併記した。これら相溶化剤のカルボキシル基変性は、無水マレイン酸を用いて行われたものである。しかしながら、IR結果からは、無水カルボン酸ではなく、通常のカルボン酸のピークが観察された。このことは、これら相溶化剤の無水カルボン酸が保存中に空気中の水分によって開環したことを示している。

相溶化剤の使用目的は極性官能基とセルロースの相互作用である。そのため、開環は利用の障害にならないと判断した。

3.2 引張挙動

図1には、引張降伏応力と各種の相溶化剤の種類との関係を示した。

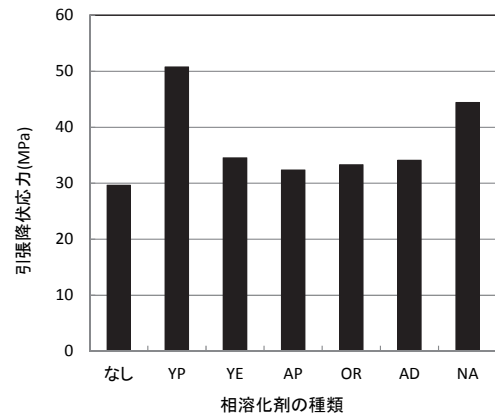


図1 相溶化剤による引張降伏応力の変化

図1より、以下のことが明らかとなった。引張降伏応力は、YPの添加で顕著に向上した。また、NAの添加によってもかなり向上した。それ以外の相溶化剤の添加では、引張降伏応力が向上するもののその程度はわずかであった。

図2には、IR分析より得た吸光度比(C=O伸縮/C-H変角)と引張降伏応力の関係を示した。図2より、吸光度比 = 0.4595の相溶化剤(YE)を除き、吸光度比と引張降伏応力との間には、正の強い相関関係が存在した。

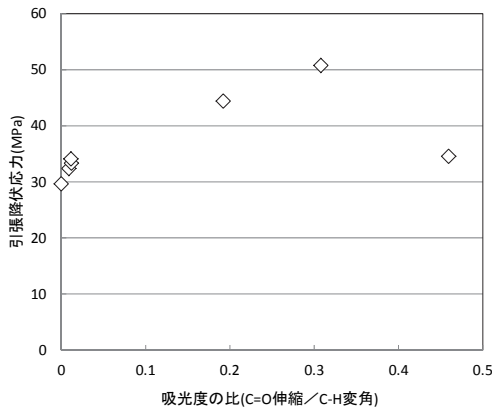


図2 相溶化剤のカルボキシル基量と引張降伏応力の関係

このことは、以下のように考えられる。カルボキシル基に由来するピークの吸光度比が大きいことは、この相溶化剤が分子内に多くのカルボキシル基を有していることを表している。カルボキシル基が多いと相溶化剤とセルロースとの相互作用が強くなり、PP/セルロース界面接着が強くなる。界面接着が強いと、引張変形時に十分にフィラーであるセルロースまで応力が伝達される。このような理由で、引張降伏応力は相溶化剤のカルボキシル基量に伴って向上したと考えられる。

ところで、吸光度比 = 0.4595の相溶化剤はマレイン酸変性したポリエチレンであり、そのためにPP系であるマトリックスとの相互作用が低かったと思われる。

図3には、引張降伏点歪と相溶化剤の種類との関係を示した。

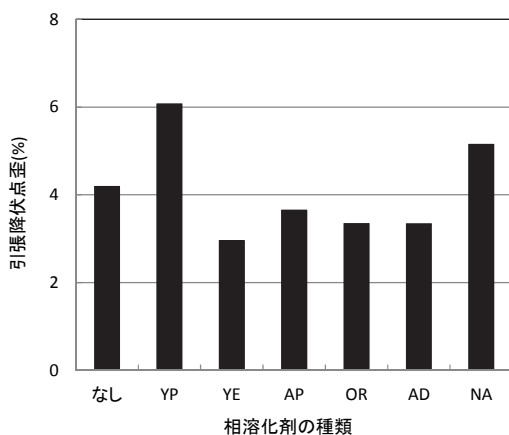


図3 相溶化剤による引張降伏点歪の変化

図3より、引張降伏応力の顕著に高い2種の相溶化剤YPとNAを用いた系では、引張降伏点歪も比較的大きいことが示された。

これは以下のように考えられる。界面が接着

している場合には、引張り時に界面が剥離しにくい。フィラー複合材料の場合、通常、マトリックス/フィラー界面の剥離が進行するが、界面接着は、この剥離を阻害する。そのために、界面が接着している場合、内部での破壊が阻害され、より大きな伸張まで界面が接着している。このような理由によって、界面接着の強い系では引張降伏点歪も大きくなったと考えられる。

3.3 シャルピー衝撃強度

図4には、シャルピー衝撃強度と相溶化剤の種類との関係を示した。

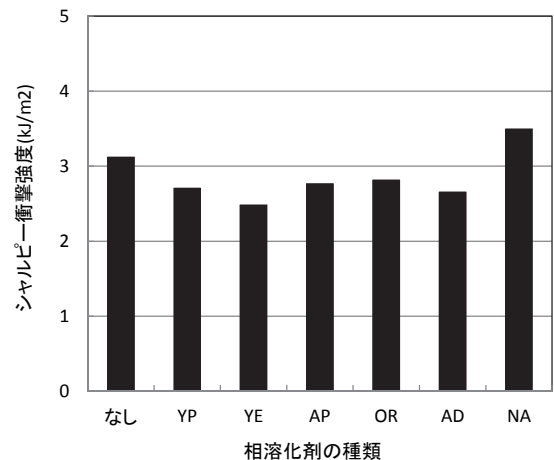


図4 相溶化剤によるシャルピー衝撃強度の変化

図4より、シャルピー衝撃強度は、引張降伏応力とは全く異なる傾向を示した。すなわち、最も引張降伏応力の高いYPを含め、ほとんどの相溶化剤が衝撃強度を低下させた。衝撃強度を向上させた相溶化剤はNAのみであった。

これは、以下のように考えられる。すなわち、衝撃的なエネルギーが加わった際、界面が接着していなければ、破壊時にセルロース繊維が引抜けるために衝撃時のエネルギーが吸収される。しかしながら、界面が接着していると、衝撃時に繊維の引抜きが起きず、エネルギーが吸収されない。これが、界面接着時に衝撃強度が低下する理由と考えられる。

ところで、NAは、3.2項に示したように引張降伏応力がかなり高く、界面を強固に接着していると考えられる。その一方で、衝撃強度も向上させている。この理由は、NAは非常に柔らかいため、界面を接着させていたとしても、界面での応力集中を緩和したからと考えられる。

3.4 弾性率

図5には、弾性率と相溶化剤の種類との関係を示した。

図5よりこれら相溶化剤の添加は弾性率を大きくは変化させていない。詳細に見ると、NAがやや大きく弾性率を低下させている。

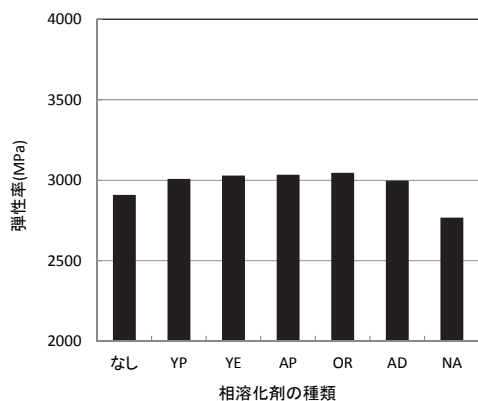


図5 相溶化剤による弾性率の変化

これは、以下のように考えられる。弾性率は微小変形領域での応力と歪の関係から算出されるために界面接着の影響をほとんど受けない。そのために、相溶化剤の添加が弾性率に大きな変化を与えなかったと考えられる。

ところで、フィラー添加系プラスチック複合材料はフィラー添加によって通常、弾性率が向上する。これは、マトリックスよりも硬いフィラーは、同一変形量ではマトリックスよりも大きな応力を負担することが可能なためである。ここで、NAのような柔軟なポリマーがマトリックス/フィラー界面を覆ってしまうと、本来、マトリックスからフィラーに伝達されるはずの応力が緩和されてしまい、十分な応力伝達が阻害されてしまう。そのため、NA添加系では弾性率が低下したと考えられる。

4 結言

PPとセルロースの複合材料を作製するにあたり、各種の相溶化剤の添加が力学特性に与える影響を検討した。その結果、ポリプロピレンをベースとした相溶化剤では、カルボキシル基含有量の多いものが界面接着に有効に機能し、引張降伏応力を向上させた。一方、ポリエチレンをベースとした相溶化剤はカルボキシル基含有量が多くても引張降伏応力を十分には向上させなかった。

ポリエチレンやポリプロピレンをベースとした相溶化剤では、界面の強固な接着は、衝撃強度の低下を招いた。しかし、柔軟な相溶化剤は

界面を強固に接着させても衝撃強度を低下させず、向上させた。

また、ポリエチレンやポリプロピレンをベースとした相溶化剤はあまり弾性率を変化させなかったが、柔軟な相溶化剤は弾性率を大きく低下させた。

参考文献

- 1) A. Mathew, K. Oksman, M. Sain: *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2014 (2005)
- 2) M. Takatani, A. Ishikawa, K. Sakamoto, K. Ikeda and T. Okamoto: *日本接着学会誌*, **44**, 214 (2008)
- 3) 宮崎健輔, 守屋杏輔, 岡崎文保, 寺野稔, 中谷久之: *マテリアルライフ学会誌*, **21**, 40 (2009).
- 4) S. Lai, F. Yeh, Y. Wang, H. Chan, H. Shen: *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 487 (2003)
- 5) 日笠茂樹, 藤原和子: *成形加工*, **25**, 103 (2013)
- 6) 永田員也, 岩露仁, 高瀬祐美子, 福田潔, 片山正治: *日本接着学会誌*, **33**, 39 (1997)

各種草木染料のロープ染色特性

Dyeing Properties of Various Natural Dyes with Rope-Dyeing Machine

國藤勝士・松本侑子

Katsushi KUNITOU and Yuuko MATSUMOTO

キーワード ロープ染色機／中白染色／草木染料／綿糸

KEY WORDS Rope-dyeing machine／Ring dyeing／Natural dye／Cotton fiber

1 はじめに

岡山県と広島県に位置する三備地域は、ジーンズに代表されるデニム関連の製造業が集積しており、ここで生産されるデニム製品の品質は、国内外で非常に高い評価を受けている。

一般的にジーンズに使用されるデニム生地は、ロープ染色やシート染色という方法により作製された中白糸が使用される¹⁾。中白糸は糸の中心部が染まっていない糸であり、摩擦によって表面の染まっている部分が擦れると中心の白い部分が見えるようになる。ジーンズでは、洗い加工によって色落ち感を出すことで付加価値を高めているが、この色落ち感を創出するために中白糸は必要不可欠なものとなっている。

一方、草木染めは自然由来の染料として近年、工業化に向けた取り組みが行われている²⁾。草木染めでは通常、数分の浸染・媒染の操作を繰り返すため、糸の中心部まで染まり、中白糸とはならない。草木染めにより中白糸が作製できれば、草木染めジーンズへの展開が期待される。

既報でカチオン化処理³⁾もしくは豆汁処理後にアルミニウム媒染処理(以降「豆汁 AI 処理」と表記)⁴⁾した綿糸をロープ染色することで濃色に染色されたラックダイ染料の中白糸が作製可能であることを報告した。ラックダイの主色素成分は、カルボキシル基を有するラッカイン酸であることから、カチオン性物質の固着が染着量の増加に寄与したと考察した。本研究では、カルボキシル基を有しない各種草木染料(ウコン、柿渋、茜、クルミ)を使用した時のカチオン化処理および豆汁 AI 処理した綿糸のロープ染色挙動について評価した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 試料

染色に使用したウコン、柿渋、茜、クルミの各草木染料は田中直染料店製の液体植物染料(ウコン液 50、染料化柿渋液 D-2、インド茜液 22、クルミ液 50)をそのまま使用した。被

染物としての綿糸は永井織布(株)製の7番糸を使用した。カチオン化処理および豆汁 AI 処理した綿糸は既報^{3, 4)}より得た。

2.2 ロープ染色

豆汁 AI 処理もしくはカチオン化処理した綿糸を図1のロープ染色試験機(辻井染機工業(株)製、IDT-300型)を使用して、60℃20秒湯洗し、その後、2%濃度の各種草木染料溶液30Lに70℃で20秒間浸漬した。所定回数染色した後、60℃20秒の湯洗、20℃20秒の水洗をそれぞれ1回ずつ行った。最後に巻取機で巻き取り、乾燥器(60℃)にて乾燥した。

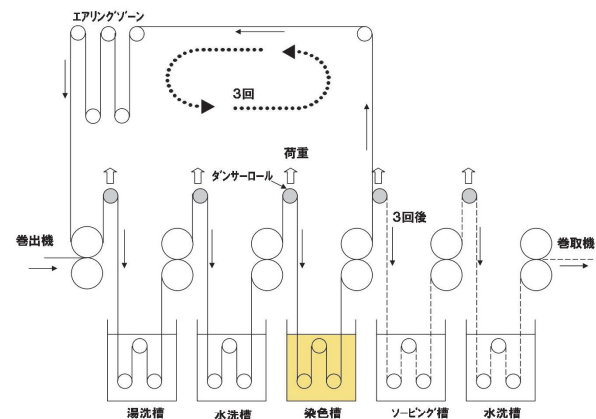


図1 本研究で使用したロープ染色試験機

2.3 染着状態の評価

コニカミノルタ(株)製の分光測色計CM-3600dにより400～800nmの反射率を測定し、Kubelka-Munk関数を用いてTotal K/S値を算出することにより染色糸の染着量を評価した。染色糸の断面はデジタルマイクロスコープ(キーエンス(株)製、VHX-500)を用いて観察し、中白状態を評価した。

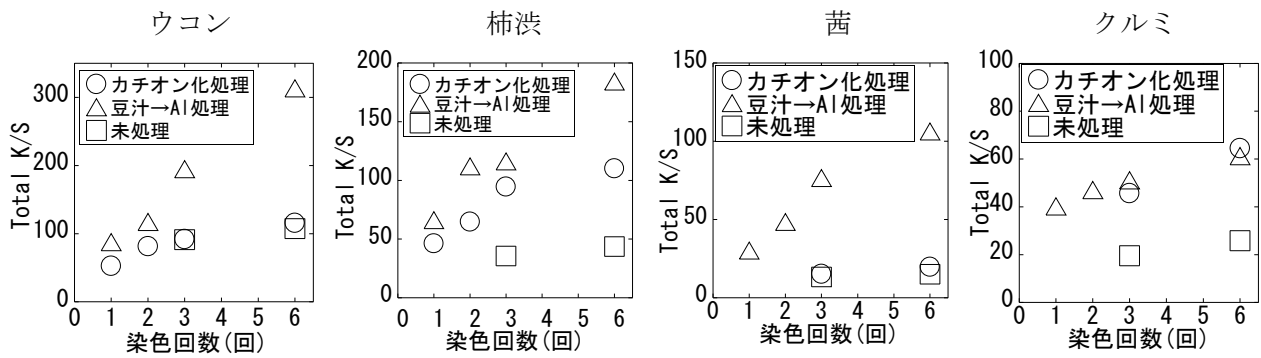


図2 各種草木染料のロープ染色特性

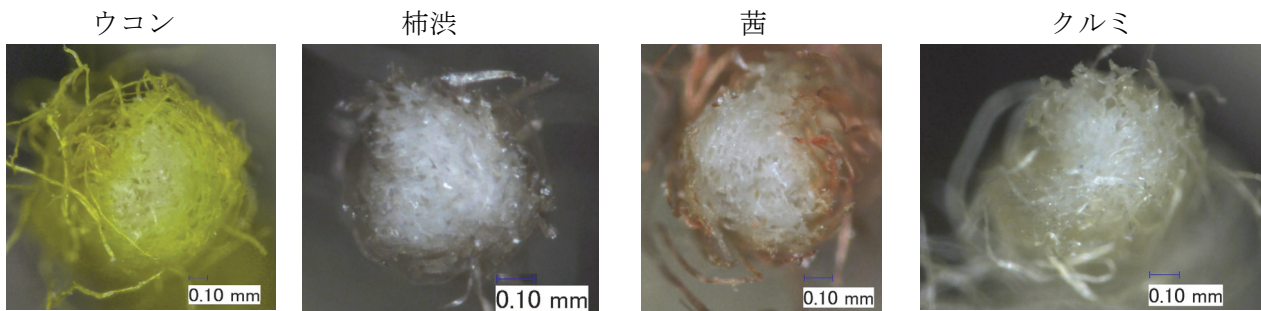


図3 各種草木染色糸の断面観察(豆汁 Al 処理 6 回染色)

3 結果と考察

図2にロープ染色における各種草木染料(ウコン、柿渋、茜、クルミ)の染着量に及ぼす綿糸前処理および染色回数の影響を示す。いずれの草木染料も未処理では染着量が低く、豆汁 Al 処理によって染着量の増加が確認された。またいずれの草木染料も染色回数の増加に伴って染着量も増加することがわかった。しかしながら、カチオン化処理では草木染料ごとに染色挙動が異なり、柿渋とクルミではカチオン化処理による染着量の増加が認められたが、ウコンと茜ではカチオン化処理による染着量の増加はほとんど生じなかった。

ウコンはクルクミン、茜はアリザリン、柿渋およびクルミはタンニンが主色素成分であることが知られている。いずれの色素もカルボキシル基を有していないが、タンニンはカチオン性物質と反応する性質があり⁵⁾、このために柿渋とクルミの染着量がカチオン化処理で増加したと推察される。

図3に各種草木染色糸の断面を示す。それぞれ最も染色された条件(豆汁 Al 処理 6 回染色)の綿糸を使用した。観察の結果、柿渋、茜、クルミは表面のみが染着された中白状態であることが確認された。またウコンは中白状態ではあったが、中心近くまで染料が浸透した状態であることがわかった。ウコンは他草木染料より染

着量が多いことから、同染色条件(豆汁 Al 処理 6 回染色)で比較した場合、他草木染料より浸透度も高くなったと考えられる。

4 まとめ

各種草木染料(ウコン、柿渋、茜、クルミ)のロープ染色を行ったところ、豆汁 Al 処理した綿糸の使用により中白糸が作製可能であることが確認された。ウコンと茜に対してはカチオン化処理した綿糸による染着量の増加はほとんど生じなかった。またウコンは 70 °C、6 回の染色条件で他染料と比較して糸中心近くまで染料が浸透した。今後は、様々な草木染料についての染色特性を明らかとし、摩擦、洗濯、耐光等の各種染色堅牢度特性およびその向上技術について検討する。

参考文献

- 1) 坂川哲雄, 渡辺弘, 広田昭治: 染色工業, **35**, 199(1987)
- 2) 今井健, 他: 京都市産業技術研究所繊維技術センター研究業務報告書, 111 (2004)
- 3) 國藤勝士, 前田進悟: 岡山県工業技術センター報告, **37**, 21(2011)
- 4) 國藤勝士: *ibid.*, **38**, 28(2012)
- 5) "織物及び編物の生地試験方法: JIS L 1096", 財団法人日本規格協会, 東京(2010)

次亜塩素酸溶液に浸せきしたエチレンプロピレンゴム表面の化学結合状態の解析

Analysis of Chemical-Bonding States of the Surface of Ethylene Propylene Diene Terpolymer Immersed in Hypochlorous Acid Solution

石田 拓也・岩露 仁・福崎 智司¹

Takuya ISHIDA, Hitoshi IWABUKI and Satoshi FUKUZAKI

キーワード 次亜塩素酸 / エチレンプロピレンゴム / X線光電子分光

KEY WORDS Hypochlorous acid / Ethylene propylene diene terpolymer / X-ray Photoelectron Spectroscopy

1 はじめに

エチレンプロピレンゴム (EPDM) は耐水性、耐薬品性に優れるため、食品製造機器、給水設備において、パッキンおよびガスケットとして幅広く用いられている。一方で、殺菌、洗浄操作に汎用されている次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) により EPDM は劣化することが知られている。そのため、ゴム片の脱落による異物の混入といった事故が生じることが問題となっている。

劣化の原因となる NaOCl 水溶液中の遊離有効塩素 (Free Available Chlorine: FAC) は、非解離型の次亜塩素酸 (HOCl) と解離型の次亜塩素酸イオン (OCl⁻) である。これまでに、次亜塩素酸の解離状態に注目した研究を行い、EPDM 内部に拡散しうる成分は HOCl であること¹⁾、EPDM の劣化によって生じる形態変化が解離状態により異なることを報告してきた²⁾。特に HOCl は、形態の変化を伴わずに内部に拡散し³⁾、劣化反応を進行させると考えられることから、形態変化と化学結合の変化の因果関係を明らかにすることは、反応機構を考察する上で重要である。

ここでは、HOCl により EPDM 表面で生じる化学結合の変化を明らかにすることを目的とし、HOCl をほぼ 100 % とした状態で、FAC 濃度、温度を変化させて浸せきした EPDM 試験片表面の X 線光電子分光測定を行った。

2 実験方法

エチレン含量 62 %、ジエン含量 4.5 % の EPDM に HAF 級 CB (N330) を 60 重量部、架橋剤 (DCP) 2 重量部を配合し、165 °C で 20 分間プレス架橋して約 1.2 mm 厚さの架橋ゴムシートを作製した。シートからカミソリで 20 mm 角の試験片を切り取った。浸せき試験用の溶液 (試験液) は、超純水と HCl 溶液を添加し、FAC 濃度 (C_{FAC}) を 125

~1000 ppm、pH 4.5 (HOCl がほぼ 100 %) に調整した NaOCl 水溶液を用いた。液量は 20 ml とした。試験片の浸せきは、 C_{FAC} を 500 ppm、所定の浸せき温度 (277~323 K) とした条件 (温度変化条件) と、所定の C_{FAC} (125~1000 ppm)、浸せき温度を 323 K とした条件 (C_{FAC} 変化条件) で行い、7 日間、暗所にて静置した。試験液から回収した試験片は超純水ですすいだ後、乾燥し、測定に供した。X 線光電子分光 (XPS) 測定は日本電子 (株) 製 JPS-9200S を用いて行った。X 線源は MgK α 線を用い、管電圧 10 kV、電流 10 mA とし、試験片最表面の 1 mm 径の領域を測定した。C1s スペクトルの炭素および炭化水素基 (C-C 基および C-H 基) のピークを 284.9 eV とすることにより帯電補正を行い、Shirley 法によりバックグラウンド補正を行った。Gaussian-Lorentzian 関数による C1s スペクトルのピーク分離により、炭素元素の化学結合状態を解析した。図 1 に C1s スペクトルのピーク分離例を示す。それぞれの結合エネルギーに対応する化学結合は、284.9 eV に C-C 基および C-H 基、286.5 eV にヒドロキシル基またはエーテル基 (C-O 基) およびクロロ基 (C-Cl 基)、287.5 eV にカルボニル基 (C=O 基)、288.9 eV にカルボキシル基 (COO 基) とした。元素組成比率を相対感度係数法により求めた。

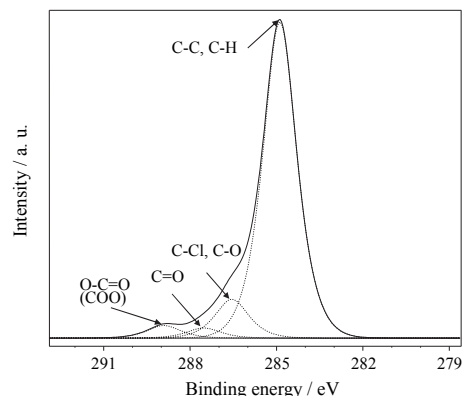


図 1 C1s スペクトルのピーク分離

¹三重大学大学院 生物資源学研究所

3 結果

温度変化条件(500 ppm)で浸せきした試験片表面は、277~303 Kでは形態の変化が見られず、313 K以上で荒れた状態となり、323 Kでは割れがみられた。図2は温度変化条件で浸せきした試験片表面における元素組成比および化学結合状態比率である。Cl元素の比率は、277~313 Kでは、温度の上昇に伴い緩やかに増加し、313 Kで3.7 at.%となった。323 Kでは大きく増加し、10.9 at.%となった。O元素の比率はすべての温度において、未浸せきの試験片 (Control)よりも高かった。Controlの化学結合状態比率は、C-Cl基とC-O基は0 %であり、C=O基は1.3 %、COO基は0.8 %だった。C-Cl基、C-O基、C=O基およびCOO基は、それぞれ温度の上昇に伴い増加する傾向がみられた。313 K以上では、C-Cl基、C-O基、C=O基およびCOO基の比率の合計が15 %以上となった。

C_{FAC} 変化条件(323 K)で浸せきした試験片は、すべて表面が荒れた状態となり、500 ppm以上で割れがみられた。図3は C_{FAC} 変化条件で浸せきした試験片表面における元素組成比および化学結合状態比率である。Cl元素は割れが生じた500 ppm以上で大きく増加し、1000 ppmでは12.0 at.%となった。Na元素の比率は250 ppm以上でわずかに増加し、500 ppm以上で大きく増加した。Na元素のピークは1072.2 eV~1072.7 eVで検出された。化学結合状態比率については、すべての C_{FAC} で、C-Cl基、C-O基、C=O基およびCOO基の比率の合計は15 %以上となった。

4 考察

303 K以下においてCl、Oの元素比率が増加し、新たな化学結合が形成されたことは(図2)、形態の変化を伴わずに、HOClがEPDMと反応することを示している。また、温度の上昇および C_{FAC} の増加に伴い、C-Cl基、C-O基、C=O基およびCOO基の比率が増加したことは、HOClとEPDMの反応に温度および C_{FAC} 依存性があることを示しており、塩素化反応、酸化反応などが起こったと考えられる。表面が荒れた状態となった313 K以上の試験片では、C-Cl基、C-O基、C=O基およびCOO基の比率の合計が15 %以上となったことから(図2, 3)、この比率を超えると劣化による表面形態の変化が顕在化すると考えられる。また、323 Kの250 ppm以上で検出されるようになったNaは、Naイオンとして、C-O基、COO基に配位していると考えられる。

5 まとめ

非解離型次亜塩素酸溶液に浸せきした試験片

表面の化学結合状態について調査した。その結果、EPDMとHOClの反応には温度、 C_{FAC} 依存性があり、形態変化の見られない段階においてもC-Cl、C=O結合などが形成されることが明らかになった。これらの知見をもとに、HOCl溶液による劣化機構の解明を目指していく予定である。

参考文献

- 1) 岩路仁, 福崎智司: 防菌防黴, **38**, 143 (2010)
- 2) 岩路仁, 石田拓也, 福崎智司: 日本ゴム協会誌, **5**, 86 (2013)
- 3) 岩路仁, 福崎智司: 岡山県工業技術センター報告, **36**, 39 (2010)

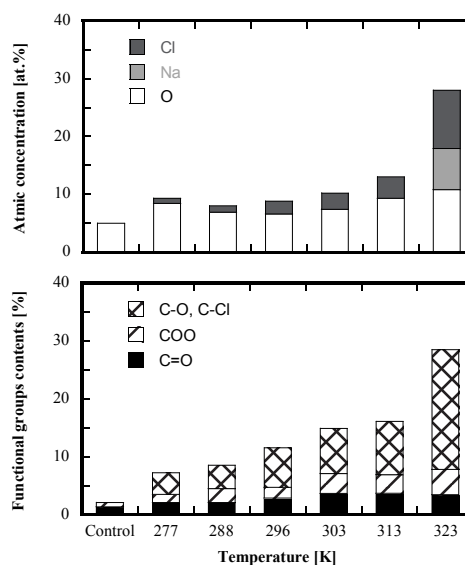


図2 温度変化条件(500 ppm)の元素組成比率(上)と化学結合状態比率(下)

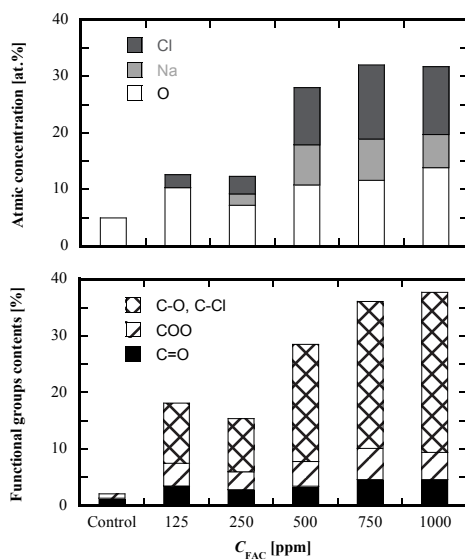


図3 C_{FAC} 変化条件(323 K)の元素組成比率(上)と化学結合状態比率(下)

外部発表

誌上発表

1. Extension of the frequency range of resonant sound absorbers using two-degree-of-freedom Helmholtz-based resonators with a flexible panel

(Applied Acoustics (エルゼビア) 74 巻 4 号 2013 年 4 月)

眞田 明、田中信雄*

(*首都大学東京)

—要旨—

ヘルムホルツ共鳴器形吸音パネルの空洞部に弾性板を挿入することにより、従来 1 自由度形の振動系であった共鳴器を 2 自由度形にし、これによって広帯域の騒音に対して効果がある吸音パネルを考案した。ただし、この共鳴器形吸音パネルの吸音特性は、孔径、孔深さ、空洞部深さ、開口率、孔部分の抵抗などの複数のパラメータに影響を受け、非常に複雑である。このため、無次元パラメータを用いて、この提案した共鳴器形吸音パネルの基本特性について検討を行った。この結果、付加振動系に制振性を付与するため、弾性板背後の空洞部に吸音材料を挿入する方法が有効であることが分かった。これにより、より広い周波数に対して吸音効果が得られる共鳴器形吸音パネルが可能であることを示した。また、計算と実験により、提案した 2 自由度共鳴器形吸音パネルの有効性を示した。

2. PP/セルロース複合材料の力学特性に及ぼす相溶化剤の影響

(日本接着学会誌 49 巻 4 号 2013 年 4 月)

日笠茂樹、藤原和子

—要旨—

PP/セルロース複合材料に関して無水マレイン酸変性 PP (PP-MAH) の共存による力学特性の変化を検討し、PP/タルクおよび PP/CaCO₃ 複合材料と比較した。これら PP/フィラー複合材料においては PP-MAH の共存によって PP/フィラー界面が接着している。また、PP/セルロース複合材料の引張降伏応力は、PP-MAH の共存によって向上する。この向上の程度は、代表的な鉱物系フィラーであるタルクや CaCO₃ よりも高かった。

弾性率は、フィラーの種類にかかわらず、PP-MAH の共存によってほとんど変化しな

った。また、PP/フィラー複合材料の衝撃強度は、セルロース系<タルク系<CaCO₃系の順であった。一方、PP/フィラー/PP-MAH 複合材料の衝撃強度はフィラー種によらず、ほぼ同一であった。これらのことから、セルロースは、相溶化剤を用いることで、PP 補強材としての特性を一層高く発揮できるが、強靱性の向上には更なる課題があることが明らかとなった。

3. 四軸織物複合材料の力学特性

(強化プラスチック 59 巻第 4 号 2013 年 4 月)

甲加晃一、岩路 仁、光石一太、小河原敏嗣*

(*明大(株))

—要旨—

二軸織物（平織物）はタテ糸とヨコ糸で構成されているが、四軸織物はタテ糸、ヨコ糸及び左右ナナメ糸より構成されている。四軸織物は二軸織物と比較して力学的な等方性に優れており、高い引き裂き強度を示すことから、樹脂複合材料の強化材として期待されている。本論文では、四軸織物単層と複合化したエポキシ樹脂の力学特性について検討した。

四軸織物複合材料の曲げ剛性は、二軸織物複合材料と比較して方向依存性が小さく、等方性が高かった。また、二軸織物複合材料ではタテ糸方向、ヨコ糸方向に比べてナナメ方向の引張疲労特性が顕著に低下したが、四軸織物複合材料ではナナメ方向の耐久性が大幅に改善された。四軸織物複合材料は、二軸織物複合材料と比較して、静的にも動的にも等方性が高い材料であることが明らかになった。

4. 次亜塩素酸による EPDM の劣化に関する研究(第 1 報)

次亜塩素酸の解離が EPDM の表面形態に及ぼす影響

(日本ゴム協会誌 86 巻 5 号 2013 年 5 月)

岩路 仁、石田拓也、福崎智司*

(*三重大学)

—要旨—

次亜塩素酸 (HOCl) の解離状態が EPDM の形態変化および脱離現象に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、pH 調整によって HOCl あるいは OCl^- がほぼ 100%となるように調整した NaOCl 水溶液に EPDM を浸漬し、温度と遊離有効塩素濃度を変化させて EPDM の形態変化を調査した。その結果、HOCl の解離状態によって EPDM の劣化の形態が大きく異なることを見だし、実際のゴムパッキンの劣化で特徴的な脱離現象を再現できた。

5. 炭酸カルシウム充填ポリプロピレンの熱酸化劣化

(プラスチック成形加工学会誌 25 巻 7 号 2013 年 7 月)

児子英之、光石一太、後藤邦彰*

(*岡山大学)

—要旨—

炭酸カルシウム (炭カル) に含まれる微量の金属酸化物がポリプロピレン (PP) 系複合材料の熱酸化劣化に及ぼす影響、および炭カルへの表面処理と炭カル充填 PP 材料の熱酸化劣化との関連性について検討した。PP に表面処理を施した炭カルを配合した複合材料を作製し、熱酸化劣化試験を実施した。表面処理剤には、アルキル鎖長の異なるモノアルキルリン酸エステル、アクリル酸系リン酸エステル、オレイン酸系リン酸エステル、フェニルホスホン酸、ステアリン酸を用いた。機械的性質は、引張衝撃強度と加熱時間について評価した。色差測定では、加熱時間依存性に及ぼすアルキル鎖長の影響について検討した。

その結果、ブロック共重合体系では、引張衝撃強度は表面処理することにより未処理と比較して 2~4 倍の向上が認められた。また、ホモポリマー系では、未処理炭カル充填 PP は加熱時間 100hr で脆化したが、表面処理を行うことにより、加熱時間 100hr においても PP 単独程度の衝撃強度を保った。ホモポリマー系では、アルキル鎖長の炭素数 4 の場合の色差が最小値を示した。さらに加熱時間を増加させるとアルキル鎖長の炭素数が大きいもの程、PP 系複合材料の色差は増加し黄変が進行した。

6. 室内空間における霧化次亜塩素酸ナトリウム水溶液の遊離有効塩素量の測定

(日本食品科学工学会誌 41 巻 8 号 2013 年 8 月)

浦野博水、福崎智司*

(*三重大学)

—要旨—

室内空間 (107 m³) において、次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) 水溶液 (50 mg/l) を 2 ml/min で超音波霧化し、0.05 m³/min の風速で 60 分間噴霧した。床面に降下した霧中の遊離有効塩素 (FAC) の累積量を、蛍光プローブ試薬である Amino fluorescein (APF) を用いて測定した。床面は、霧状粒子によって濡れることはなかったが、降下した FAC を APF 溶液中に上手く回収することができた。噴霧口から 5.5 m までの距離内において、FAC 量はおよそ距離に反比例して減少した。

Escherichia coli の生残率の対数減少値は、霧化器からの距離が離れるほど増加し、床に降下した FAC 量に依存していた。以上の結果から、APF は霧化 NaOCl 水溶液の FAC を測定および霧化殺菌の効果の予測にも有用であることが示された。

7. エタノール水溶液中における硬質表面からのトリオレインの除去に及ぼす界面張力と溶解度の寄与

(環境管理技術 31 巻 4 号 2013 年 8 月)

浦野博水、福崎智司*

(*三重大学)

—要旨—

穏やかな流動条件下において、硬質表面に付着した油脂 (トリオレイン) の洗浄除去におけるエタノール水溶液の洗浄媒体としての作用効果について検討した。親水性及び疎水性の硬質表面として、各々ステンレス鋼およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を用いた。硬質表面に付着したトリオレインに対するエタノール水溶液の洗浄媒体としての第一の効果は、エタノール濃度の増加に伴う、トリオレインならびに硬質材表面の界面張力を減少させる界面活性作用であった。その結果、特に親水性のステンレス鋼に対しては、トリオレインに対して溶解力を示さない低濃度のエタノール水溶液で良好な除去が行えた。そして、70%以上のエタノール水溶液では、硬質材の性質に関係なくトリオレインに対する溶解力が支配的に寄与することが示された。

8. 能動制御型防音ボックスに関する研究 (ポイントアクチュエーターと圧電フィルムセンサによるアクティブ遮音制御の適用)

(日本機械学会論文集 79 巻 805 号 2013 年 9 月)

眞田 明、東山孝治*、田中信雄**

(*倉敷化工(株)、**首都大学東京)

—要旨—

精密計測機器などが音によって微振動を起こすのを防止するために用いられる防音ボックスにおいて、軽量かつ高い遮音性能の実現を目標に、防音ボックスのパネルへのアクティブ遮音制御の適用について検討した。各パネルの制御には、著者らがこれまでに提案した特定周波数における振動の節に着目したアクチュエーション法と 1 本の二次曲線でシェイピングされた帯状圧電フィルムによる体積速度センシング法を用いた。本研究では、まず、パネルの音響透過損失のシミュレーション結果より、提案方法により実用上十分な制御効果が得られることを示す。次に、実際に防音ボックスを試作し、実験により制御効果について検証した結果を示す。

9. ポリプロピレン／タルク／炭酸カルシウム複合材料の物性に及ぼすフィラーの混練順序の影響

(プラスチック成形加工学会誌 25 巻 9 号 2013 年 9 月)

兒子英之、光石一太、後藤邦彰*

(*岡山大学)

—要旨—

PP／タルク／炭酸カルシウム複合材料において、タルクと炭酸カルシウムの混合順序を変えた材料を作製し、混練順序が複合材料の機械的性質、熱的性質に及ぼす影響を超音波探査法によるフィラーの分散状態計測結果及び走査型電子顕微鏡によるフィラーの配向状態観察結果などによって解析した。さらにフィラーの表面処理の有無が PP 複合材料の物性に及ぼす影響についても検討を行った。

その結果、(1)「同時混練」、「タルク先混練」の方が、「炭酸カルシウム先混練」に比較して、引張破断強さ、伸び率及び引張衝撃強度は大幅に向上し有効凝集塊率は大きく減少した。また炭酸カルシウムの表面処理は、この傾向をより顕著に発現させた、(2) 未処理系では、観察面内(引張方向に対して垂直方向)においてタルクの配向はランダムで規則性は確認できなかったが、表面処理系では、観察面内において各々のタルクが平行で同一

方向に配向する規則性を有していた、(3) 熱分析測定では、表面処理系における降温過程の結晶化エンタルピーは未処理系に比べて $3\sim 5\text{J/g}$ 増加したが、混練順序による差異は明確に見られなかった、以上の 3 点が明らかとなった。

10. 円筒発熱体を設置した場合の水平発熱面のまわりの自然対流熱伝達 (円筒発熱体まわりの流動特性が及ぼす影響)

(日本機械学会論文集B編 79 巻 806 号 2013 年 10 月)

下山力生、堀部明彦*、春木直人*、佐野吉彦*

(*岡山大学)

—要旨—

本研究は煙突効果を利用した機器冷却の基礎研究として、円筒発熱体が上方に配置された場合の水平発熱円板まわりの自然対流熱伝達において、円筒発熱体の諸条件が流動特性に及ぼす影響とともに、水平発熱面まわりの熱伝達との関連性について実験的に検討した。結果として、逆流の有無および逆流が水平発熱面まで侵入するか否が判別できる条件を導出した。また、ヌッセルト数は修正レイリー数の増加に伴って、逆流が生じない場合および逆流が水平発熱面まで侵入しない条件では増大し、逆流が水平発熱面に侵入する場合は逆に減少することを明らかにした。

11. Rapid enzyme production and mycelial growth in solid-state fermentation using the non-airflow box

(Journal of Bioscience and Bioengineering 116 巻 5 号 2013 年 11 月)

伊藤一成、五味勝也*、狩山昌弘**、三宅剛史

(*東北大学、** (株)フジワラテクノアート)

—要旨—

固体培養は酵素生産や有機酸、2 次代謝産物の生産において液体培養に比べその生産性の面で非常に魅力的な培養法であるが、様々な問題を抱えているのが実情である。我々は最近それらの問題を克服する無通風箱を用いた固体培養システムを構築した。この方法によれば、均一培養と基質当たりの酵素生産性が向上する。本研究では、無通風箱培養のさらなる特性を精査するために従来の固体培養法と比較した。無通風箱培養法においてどの酵素も生産性が高く、ある一定の環境条件で培養を行ったところ、従来の固体培養法に比べ無通風箱培養法ではどの酵素においても培養期間中のかなり早い段階で生産量が増加していた。このときの菌体成長も酵素生産と同じく早い傾向を示した。これにより迅速な酵素生産性は急速な菌体量の増加によるものであることが考えられた。この考えを裏付けるように、無通風箱培養法では丁度対数増殖期に増殖に最適な水分活性を迎えていることが分かった。加えて、無通風箱培養法における均一培養の達成に由来すると思われる酵素生産の高い再現性も示すことが出来た。これらの結果から本培養法は固体培養における他にはない優位性を有している事を示している。

12. 冷間金型用合金工具鋼への PVD コーティングのための前処理

(表面技術協会誌 64 巻 12 号 2013 年 12 月)

國次真輔、中西亮太、余田裕之、村岡 賢

—要旨—

汎用 SKD11 鋼基材への PVD コーティングの前処理としてイオンボンバードの影響および電子ビーム照射の効果について検討を行った。調質 SKD11 鋼基材への Cr および Ar イオンによるボンバードにおいて、エッチング時間の経過とともに表面粗さは増大し、エッチングレートの違いによって粗大炭化物と素地の間の段差が約 150 nm 以上になると密着性が著しく低下することがわかった。調質 SKD11 鋼基材へ電子ビーム照射することにより、炭化物が固溶した約 5 μm の熔融凝固層が形成され、その熔融凝固層上に形成された CrN 膜は密着性が向上するだけでなく、耐食性も著しく向上することがわかった。

13. ポリ乳酸-椰子殻ファイバー複合体の物理的性質と生分解性

(高分子論文集 70 巻 12 号 2013 年 12 月)

藤原和子、Buenaventurada P. Calabria*、二宮扶実*、船橋正弘*、国岡正雄*

(*産業技術総合研究所)

—要旨—

パームオイルの搾油廃棄物である空果房繊維 (Empty Fruits Bunch Fiber ; EFB) とポリ乳酸 (PLA) からバイオマス由来で生分解性の複合体を作製した。PLA/EFB 複合体の機械的強度、熱的性質と生分解速度を検討し、併せて PLA 使用量の削減による低コスト化を試みた。また、EFB のシランカップリング処理による機械的強度への影響についても検討した。

14. アルミニウム合金への亜鉛置換・無電解ニッケル・りんめっきに対する合金元素と水素ガス発生の影響

(日本金属学会誌 77 巻 12 号 2013 年 12 月)

村上浩二、日野 実*、永田教人**、金谷輝人***

(*広島工業大学、**(株)サーテック永田)、***岡山理科大学)

—要旨—

亜鉛置換と無電解ニッケル-りんめっきに対する合金元素と水素ガス発生の影響について、電子顕微鏡法を用いて評価した。Al-2at%Mg ならびに Al-2at%Si 二元合金の場合、亜鉛置換中に水素ガスが激しく発生し、基板の酸化と、水素イオン・亜鉛酸イオンの還元が継続することで、基板表面が粗大な亜鉛粒子によって不均一に被覆された。一方、Al-2at%Zn-0.2at%Mg ならびに Al-2at%Zn-4.5%Mg 三元合金の表面は、薄く均一な亜鉛膜で、速やかに被覆された。

アルミニウム合金中のマグネシウムならびに亜鉛の過剰な析出は、無電解ニッケル-りんめっき膜の密着性を低下させることが判明した。亜鉛置換を行った Al-2Mg ならびに Al-2Si 合金をめっき液に浸漬すると、過剰に析出した亜鉛の溶解によって水素ガスが発生し、めっき膜の密着強度は極めて低くなった。薄く均一な亜鉛置換膜が形成されたにもかかわらず、Al-2Zn-4.5Mg 上のめっき膜は、めっき膜と基板の界面に空隙が形成されたため、容易に剥離した。合金中のマグネシウムは、めっき初期にニッケルの析出を抑制するとともに、水素ガスの発生を促進する可能性がある。

15. ポリエチレンテレフタレート板に収着したリモネンの除去における非解離型次亜塩素酸の効果

(日本防菌防黴学会誌 42 巻 1 号 2014 年 1 月)

竹原淳彦、常定 健、石田拓也、岩路 仁、福崎智司*

(*三重大学)

—要旨—

ポリエチレンテレフタレート (PET) 板に収着したオレンジジュース由来のリモネンの除去における次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) 水溶液の pH の影響を検討した。リモネンの除去および分解における NaOCl の効果は、非解離型次亜塩素酸 (HOCl) の濃度に依存することが示唆された。また、PET への Cl の浸透も HOCl 濃度に依存しており、収着した HOCl は酸化力を保持していることがわかった。1.5 l の実用 PET ボトルと試薬 *d*-リモネンを用いたキャリーオーバー試験においても、pH 5 に調整した NaOCl 水溶液を用いることによってリモネンはほぼ完全に除去された。以上の結果から、HOCl は PET の表面近傍に浸透してリモネンを酸化分解することにより、収着リモネンの除去に寄与することが示された。

16. カビに浸食された油彩画の断面微細構造

(日本防菌防黴学会誌 42 巻 1 号 2014 年 1 月)

村上浩二、岡野雅子、斎藤祐子*、今村友紀*、高橋和宏、岩路 仁

(*絵画修復工房 YeY)

—要旨—

カビに侵食された油彩画片について、走査電子顕微鏡法を用いて評価した。観察・分析用の断面については、アルゴンイオン線を用いて行った。

本来の油彩画は、酸化重合した乾性油の母相と、酸化亜鉛・アイボリーブラックなどの顔料粒子で構成される。一方、カビに侵食された領域では、他の領域に比べて多くの亜鉛が存在し、顔料粒子間にはカビによる侵食で形成された空隙が確認された。侵食領域の深さは、表面から約 50 μm であり、そこでは炭素の量が大きく減少していた。

カビの内部で亜鉛が検出されたことから、この炭素は、カビによる侵食を受ける前に金属石鹸として存在していたと考えられる。また、母相はカビによる侵食を受けたものの、アイボリーブラック顔料粒子については、ほぼ本来の形態が保たれていた。

17. 能動制御型防音ボックスに関する研究(参照信号の取得方法について)

(日本機械学会論文集 80 巻 809 号 2014 年 1 月)

眞田 明、東山孝治*、田中信雄**

(*倉敷化工(株)、**首都大学東京)

—要旨—

原子間力顕微鏡 (AFM) などの精密計測機器用の能動制御型防音 BOX を試作し、制御効果について実験的に検討した。複数の騒音源や反射音が存在する実環境でも制御効果を得るために、複数の参照マイクロホンを防音 BOX 周辺に設置して、Multi Input Single Output のフィードフォワード制御を行う方法を考案した。この制御方法を用いて制御実験を行い、Single Input Single Output 制御を行った場合と比較することで、その有効性を示すとともに、制御効果に与えるマイクロホンの設置位置や音場特性の影響を明らかにした。

18. ポリプロピレン/エラストマー/フィラー3 元複合材料において、マトリックス相の衝撃破壊挙動ならびにフィラー粒子径に及ぼす影響

(日本接着学会誌 50 巻 2 号 2014 年 2 月)

日笠茂樹、甲加晃一

—要旨—

PP/エラストマー/フィラー3 元複合材料に関して、エラストマー変量によって衝撃破壊挙動を脆性から延性へとコントロールし、その各々の破壊挙動においてフィラー粒子径が衝撃強度に及ぼす影響を詳細に検討した。

ポリマー相が明らかに脆性破壊を起こすエラストマー未添加の場合、ほとんどのフィラーが衝撃強度を向上させた。特に、粒子径 $0.12 \mu\text{m}$ のフィラーを用いると、この衝撃強度の向上が顕著であった。一方、ポリマー相が延性破壊を起こす場合、粒子径 $2.5 \mu\text{m}$ 以下のフィラーは衝撃強度を顕著に向上させ、粒子径 $3.0 \mu\text{m}$ 以上のフィラーは衝撃強度を低下させた。このように、フィラーによる衝撃強度の変化は、フィラー粒子径とポリマー相の衝撃破壊挙動の双方に依存した。

19. スズめっき膜に関連するウィスカの発生・成長

(表面技術 65 巻 3 号 2014 年 3 月)

村上浩二、日野 実*

(*広島工業大学)

—要旨—

めっき膜の特性変化に関連する例として、銅基板上スズめっき膜・銅基板上スズ-鉛めっき膜・銅基板上スズ蒸着膜・アルミニウム-スズ合金・アルミニウム-スズ-鉛合金を対象とした。それらの表面に発生する小塊・ウィスカについて、主に経時変化を示し、発生・成長機構について調査した。

スズ内部の不均一なひずみ分布は、スズ原子を拡散させる駆動力となり、特定領域への流入が継続することで、小塊が発生し、ウィスカに成長する。また、表面エネルギー(酸化状態)の不均一性によっても、小塊・ウィスカの挙動が大きく変化し、表面エネルギーが低く、かつ分布が均一な場合、小塊発生の頻度が向上するため、小塊はウィスカに発展しないと考えられる。

20. 次亜塩素酸による EPDM の劣化に関する研究(第 2 報)

非解離型次亜塩素酸によるカーボンブラック充填 EPDM 架橋物の劣化機構

(日本ゴム協会誌 87 巻 3 号 2014 年 3 月)

石田拓也、岩路 仁、福崎智司*

(*三重大学)

—要旨—

カーボンブラック充てん EPDM 架橋物の非解離型次亜塩素酸 (HOCl) による劣化反応機構の解明を、pH を 4.5 とした試験液に EPDM を浸せきし、浸せき温度、遊離有効塩素 (FAC) 濃度を変化させることにより試みた。pH4.5 では FAC のほぼ 100 % は HOCl として存在する。低い温度では形態の変化がないにもかかわらず、HOCl は EPDM 内部に拡散し、反応した。浸せき温度の上昇、FAC 濃度の増加に伴い、形態変化、HOCl の拡散および反応は促進された。X 線光電子分光分析 (XPS) の結果、試験片表面には C-Cl、C-O、C=O および COO 基が形成されることが明らかになった。浸せき後の試験液の pH が 2.5 以下となった条件では、C-Cl 基の比率が増大したことから、HOCl による C-Cl 基の形成に加えて、塩素ラジカルによる C-Cl 基の形成が考えられた。本研究の結果から、EPDM と HOCl の間には、塩素化、置換、酸化、酸化開裂および架橋反応が起こると考えられた。第 1 報の結果と本報で得られた知見から、HOCl による EPDM の劣化機構を提案した。

口 頭 発 表

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
1	コモンモードおよびノーマルモードのアンテナモデルを用いた全EMI放射の定量予測	○ 渡邊 哲史 若槻 友里 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 五百旗頭 健吾 ¹	電子情報通信学会 環境電磁工学研究会	H25.4.12
2	Electromagnetic Simulation of Printed Circuit Board Adjacent to Conductor Using Equivalent Model Focusing on Common-mode	○ 若槻 友里 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 五百旗頭 健吾 ¹ 古賀 隆治 ¹ 渡邊 哲史	13th International Symposium on Electronics Packaging (ICEP2013)	H25.4.12
3	ガードトレースへの周期構造導入によるコモンモード放射抑制と信号品質維持の両立	○ 寺井 優帆 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 五百旗頭 健吾 ¹ 渡邊 哲史	電子情報通信学会環境電磁工学研究会	H25.4.12
4	暗号ICで発生するサイドチャネル解析におけるノイズの等価電流源モデルに基づく一検討 ～SASEBO-Gを用いた検討～	○ 五百旗頭 健吾 ¹ 天野 哲夫 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 渡邊 哲史	電子情報通信学会環境電磁工学研究会	H25.4.12
5	アルミニウム合金表面への短パルスレーザー照射の効果	○ 水戸岡 豊 金谷 輝人 ²	第79回レーザー加工学会	H25.5.7
6	Anodization of magnesium alloys using phosphate solution and its applications	○ 日野 実 ⁴ 水戸岡 豊 村上 浩二 橋本 嘉昭 ³ 金谷 輝人 ²	70Th Annual world magnesium conference	H25.5.20
7	Laser application for recycling of magnesium scraps	○ 日野 実 ⁴ 村上 浩二 水戸岡 豊 橋本 嘉昭 ³ 金谷 輝人 ²	70th Annual world magnesium conference	H25.5.21
8	Evaluation of Pigtail Termination of STP cable Using Modal Equivalent Circuit of Four-conductor Transmission Systems	○ 延永 達哉 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 五百旗頭 健吾 ¹ 古賀 隆治 ¹ 渡邊 哲史	International Symposium on Electromagnetic Theory(EMTS 2013)	H25.5.21
9	試験温度がPP/エラストマー/フィラー複合材料の衝撃特性におよぼす効果	○ 日笠 茂樹	プラスチック成形加工学会第24回年次大会	H25.5.22
10	PDCP (Prosthetic Device Communication Protocol)とOpenRTMの連携	○ 梶谷 勇 ⁵ 三輪 昭生 神徳 徹雄 ⁵	日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会2013 in Tsukuba	H25.5.23
11	パルス法NMRによるイソプレングムの不均一性Ⅲ	○ 岩薨 仁 中嶋 健 ⁶ 石田 拓也 伊藤 万喜子 ⁶ 藤波 想 ⁶ 西 敏夫 ⁷	日本ゴム協会2013年年次大会	H25.5.24

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
12	ナノ触診AFMによるエラストマー不均一構造の解析IV	○ 中嶋 健 ⁶ 岩 露 仁 伊藤 万貴子 ⁶ 藤波 想 ⁶	日本ゴム協会2013年年次大会	H25.5.24
13	ポリ乳酸-椰子殻ファイバー複合体	○ 藤原 和子 Buenaventurada Calabia ⁵ 二宮 扶美 ⁵ 船橋 正弘 ⁵ 国岡 正雄 ⁵	第62回高分子学会年次大会	H25.5.29
14	フィラーによる衝撃強度向上効果への温度の影響	○ 日笠 茂樹	第62回高分子学会年次大会	H25.5.30
15	Research on moment excitation device without additional weight	○ 辻 善夫 眞田 明 吉村 卓也 ⁸	The 15th Asia Pacific Vibration Conference(APVC2013)	H25.6.3
16	塑性加工用金型におけるPVD膜の密着性と金型鋼種の影響	○ 中西 亮太 國次 真輔	第75回(平成25年春季) 日本熱処理技術協会講演大会	H25.6.6
17	PPコンポジットにおいてフィラーによる衝撃強度向上効果に対する温度の影響	○ 日笠 茂樹	第51回日本接着学会年次大会	H25.6.20
18	マグロ血合い肉の商品化への取り組み -産学官連携における公設試の役割-	○ 河野 勇人 矢吹 一郎 ⁹ 小倉 正之 ⁹ 林 宏樹 ¹⁰ 佐藤 芳範 ¹⁰ 谷口 哲夫 ¹⁰	産学連携学会第11回大会	H25.6.20
19	レーザー光を利用した市中スクラップのリサイクル	○ 水戸岡 豊 橋本 嘉昭 ³	日本マグネシウム協会主催研究会「実用化に向けたマグネシウム技術開発と進歩」	H25.6.21
20	変成セルロースナノファイバーを用いた繊維表面改質材の開発	○ 小野 史彰 ¹¹ 網屋 繁俊 ¹² 岡田 賢治 ¹³ 藤井 英司	日本繊維製品消費科学会2013年次大会	H25.6.22
21	アルミニウム合金中のマグネシウム・銅・亜鉛置換・無電解ニッケル-りんめっきに与える影響	○ 村上 浩二 日野 実 ⁴ 永田 教人 ¹⁴ 金谷 輝人 ²	軽金属学会 中国四国支部 第5回 講演大会	H25.7.6
22	粉碎分級プロセスによるリグノセルロースナノファイバーの調整	○ 川端 浩二 藤井 英司 山本 顕弘 ¹⁵ 東山 慎吾 ¹⁵ 八代田 素己 ¹⁵	セルロース学会第20回年次大会	H25.7.19

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
23	強酸性陽イオン交換樹脂を用いる ナノ結晶セルロースの調製	○ 小野 史彰 ¹¹ 岡田 賢治 ¹³ 川端 浩二 藤井 英司	セルロース学会第20回年次大会	H25.7.19
24	水系プロセスによるセルロースナ ノファイバー・ナノクリスタルの表 面エステル化	○ 寺本 好邦 ¹⁶ 川端 浩二 小野 史彰 ¹¹ 林 蓮貞 ¹⁷ 山口 日出樹 ¹⁷ 西尾 嘉之 ¹⁸	セルロース学会第20回年次大会	H25.7.19
25	Improvement of Linear Equivalent Circuit Model to Identify Simultane ous Switching Noise Current in Cry ptographic Integrated Circuits	○ 五百旗頭 健吾 ¹ 天野 哲夫 ¹ 岡本 薫 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 渡邊 哲史	IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility	H25.8.6
26	代替入力装置・エミュレティング・ インタフェースを用いた節電訓練 ・操作支援システムの開発	○ 田上 達也 ¹⁹ 大西 謙吾 ¹⁹ 三輪 昭生	第28回リハ工学カンファレンス in いわて	H25.8.22
27	閉空間からの透過音のアクティブ 制御	○ 眞田 明 東山 孝治 ²⁰	Dynamics and Design Conferenc e 2013 (日本機械学会機械力学 ・計測制御部門)	H25.8.29
28	Mechanism of Formation Whisker in Deformed Pure-Sn Thin Film	○ 仲井 清眞 ²¹ 阪本 辰頭 ²¹ 野津田 孝之 ²¹ 高見沢 政男 ²² 小林 千悟 ²¹ 村上 浩二 日野 実 ⁴	The 8th. Pacific Rim Internation al Congress on Advanced Materi als and Processing	H25.9.4
29	流水下におけるTiO ₂ 光触媒薄膜の セルフクリーニング効果	○ 友石 早菜 ¹ 西本 俊介 ¹ 亀島 欣一 ¹ 三宅 通博 ¹ 藤井 英司	日本セラミックス協会第26回秋 季シンポジウム	H25.9.5
30	固体培養中に培養基質を乾燥させ たときの酵素生産	○ 伊藤 一成 五味 勝也 ⁶ 狩山 昌弘 ²³ 三宅 剛史	日本農芸化学会関西・中四国・ 西日本支部および日本ビタミン 学会近畿・中国四国・九州沖縄地 区合同大会	H25.9.6
31	マイクロ化学プロセスによる酸化 インジウムスズナノ粒子の連続合 成	○ 藤井 英司 川端 浩二	日本セラミックス協会第26回秋 季シンポジウム	H25.9.6
32	アブラヤシ空果房繊維を用いたポ リ乳酸複合体の作製と特性評価	○ 藤原 和子 Buenaventurada P. Calabria ⁵ 二宮 扶実 ⁵ 船橋 正弘 ⁵ 国岡 正雄 ⁵	日本接着学会第9回若手の会	H25.9.6

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
33	酸化チタン光触媒の水中における超撥油性と油水分離フィルターへの応用	○ 澤井 雄介 ¹ 西本 俊介 ¹ 亀島 欣一 ¹ 三宅 通博 ¹ 藤井 英司	日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム	H25.9.6
34	非解離型次亜塩素酸によるゴムの劣化生成物	○ 岩 露 仁 石田 拓也 福崎 智司 ²⁴	日本防菌防黴学会第40回年次大会	H25.9.10
35	解離型次亜塩素酸によるゴムの劣化生成物	○ 石田 拓也 岩 露 仁 福崎 智司 ²⁴	日本防菌防黴学会第40回年次大会	H25.9.10
36	オーディオ入力を筋電信号の取り込みに使用したリハ支援システムの開発	○ 三輪 昭生 大西 謙吾 ¹⁹	日本機械学会 2013年度年次大会 mecj2013	H25.9.10
37	拭き取り法を用いた洗浄性評価のためのモデル汚れの設計	○ 浦野 博水 大村 宏之 ²⁵ 福崎 智司 ²⁴	日本防菌防黴学会第40回年次大会	H25.9.11
38	次亜塩素酸ナトリウムによるアセトアルデヒドの酸化分解に及ぼすpHの影響	○ 竹原 淳彦 常定 健 福崎 智司 ²⁴	日本防菌防黴学会第40回年次大会	H25.9.11
39	オゾンフォームによる固体表面付着菌の殺菌挙動の解析	○ 高橋 和広 浦野 博水 竹原 淳彦 福崎 智司 ²⁴ 平垣 圭介 ²⁶ 石丸 富也 ²⁶	日本防菌防黴学会第40回年次大会	H25.9.11
40	清酒醪自動圧搾機のろ布の殺菌・脱臭操作における弱酸性次亜塩素酸水溶液の有効性と課題	○ 門脇 洋平 ²⁷ 竹原 淳彦 常定 健 福崎 智司 ²⁴	日本防菌防黴学会第40回年次大会	H25.9.11
41	PP/セルロース複合材料に関して、相溶化材の添加が力学特性に与える影響	○ 日笠 茂樹	第62回高分子討論会	H25.9.12
42	ディスクミル粉碎により得られたセルロースナノファイバーの性質に及ぼす添加剤の影響	○ 川端 浩治 藤井 英司 小野 史彰 ¹¹	化学工学会第45回秋季大会	H25.9.16
43	酸化チタン粉体を複合したZn-Ni合金めっき皮膜の耐食性に及ぼす粉体粒径の影響	○ 村岡 賢	第60回材料と環境討論会	H25.9.24
44	CA法で作成した水素フリーDLC膜の摩擦係数に及ぼす湿度の影響	○ 國次 真輔 中西 亮太	表面技術協会128回講演大会	H25.9.25
45	特殊加工法を用いた微細医療部品の製造技術	○ 窪田 真一郎	難削材加工専門委員会	H25.9.25

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
46	打錠用杵の表面処理によるスティッキング現象の改善	○ 上原 直人 ²⁸ 林 祥弘 ²⁸ 湯汲 省吾 ¹⁵ 島田 泰拓 ²⁹ 國次 真輔 大貫 義則 ²⁸ 小幡 誉子 ²⁸ 高山 幸三 ²⁸	製剤機械技術学会第23回大会	H25.10.10
47	円筒発熱体が水平上向き加熱面の自然対流熱伝達に及ぼす影響	○ 下山 力生 堀部 明彦 ¹ 春木 直人 ¹	日本機械学会 熱工学カンファレンス2013	H25.10.20
48	FPGAのオンボード電源電圧予測へのLECCSモデルの適用	○ 清水 加奈 ¹ 五百旗頭 健吾 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 渡邊 哲史	電子情報通信学会環境電磁工学研究会	H25.10.25
49	アクティブ遮音制御技術に関する研究	○ 眞田 明	日本機械学会関西支部 第14回 秋季技術交流フォーラム	H25.10.26
50	非解離型次亜塩素酸によるEPDM架橋物の劣化反応機構	○ 石田 拓也 岩 露 仁 福崎 智司 ²⁴	成形加工シンポジウム'13	H25.11.7
51	相溶化剤の添加はPP/セルロース複合材料の力学特性をいかに変化させるか？ 鈹物系フィラーと比較して	○ 日笠 茂樹	プラスチック成形加工学会第21回秋季大会	H25.11.7
52	Al-4%Ge 合金の機械的性質に及ぼす無電解ニッケル-りんめっきの影響	○ 金谷 輝人 ² 永田 教人 ¹⁴ 福原 実 ² 中川 恵友 ² 村上 浩二 日野 実 ⁴	日本機械学会 第21回機械材料・材料加工講演会	H25.11.8
53	伸長変型下におけるオイルブレンドSEBSの高次構造	○ 立石 純一郎 ³⁰ 岩 露 仁	プラスチック成形加工学会 第21回秋季大会	H25.11.8
54	Investigation of Grinding Temperature of Carbon Fiber Reinforced Plastics	○ 藤原 良平 ¹ 大橋 一仁 ¹ 吉川 満雄 窪田 真一郎 大西 孝 ¹ 塚本 真也 ¹	The 7th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century	H25.11.8
55	工業用純アルミニウム上すずめっき膜の密着性とウイスカ発生	○ 村上 浩二 永田 教人 ¹⁴ 日野 実 ⁴ 金谷 輝人 ²	軽金属学会第125回秋季大会	H25.11.9
56	PPコンポジットにおいて、試験温度がフィラーによる衝撃強度向上効果に及ぼす影響	○ 日笠 茂樹	第21回フィラーシンポジウム	H25.11.14

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
57	酸化チタン光触媒薄膜の水中における超撥油性の評価と応用	○ 西本 俊介 ¹ 澤井 雄介 ¹ 亀島 欣一 ¹ 三宅 通博 ¹ 藤井 英司	無機マテリアル学会第127回講演会	H25.11.15
58	AESへの相関電力解析に対するSub Bytes 高速化効果の評価	○ 田井 伸拓 ¹ 前島 一仁 ¹ 清水 加奈 ¹ 五百旗頭 健吾 ¹ 野上 保之 ¹ 籠谷 裕人 ¹ 渡邊 哲史	IEEE広島支部学生シンポジウム	H25.11.16
59	溶射プロセスに適応した改良型ステンレス鋼皮膜の耐食性	○ 曾 珍素 ³¹ 嶋田 宣明 ³¹ 田尻 さや香 ³¹ 恵良 秀則 ³² 大坪 文隆 ³² 嶋田 良樹 ³² 高山 健太 ³² 村岡 賢 ³² 日野 実 ⁴ 黒田 聖治 ³³ 荒木 弘 ³³ 大橋 修 ³³ 林 泰弘 ³⁴	日本溶射学会第98回全国講演大会	H25.11.19
60	溶射プロセスに適応した改良型ステンレス鋼皮膜の耐食性と耐摩耗性に及ぼす熱処理の影響	○ 嶋田 宣明 ³¹ 曾 珍素 ³¹ 楨野 行修 ³¹ 田尻 さや香 ³¹ 恵良 秀則 ³² 大坪 文隆 ³² 嶋田 良樹 ³² 高山 健太 ³² 村岡 賢 ³² 日野 実 ⁴ 黒田 聖治 ³³ 荒木 弘 ³³ 大橋 修 ³³ 林 泰弘 ³⁴	日本溶射学会第98回全国講演大会	H25.11.19
61	差動線路の屈曲部のモード等価回路表現	○ 豊田 啓孝 ¹ 菅 翔平 ¹ 五百旗頭 健吾 ¹ 渡邊 哲史	電子情報通信学会環境電磁工学研究会	H25.11.22
62	めっきに適したAl-Mg-Zn鑄造合金の開発	○ 大久保 圭 ² 黒崎 千達 ² 金谷 輝人 ² 村上 浩二 ² 日野 実 ⁴ 金築 秀樹 ³⁵ 河合 定夫 ³⁵ 永田 教人 ¹⁴	第15回関西表面技術フォーラム	H25.11.28

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
63	オイルブレンドSEBSの高次構造と力学特性	○ 立石 純一郎 ³⁰ 岩 露 仁	第22回 ポリマー材料フォーラム	H25.11.28
64	アルミニウム合金への表面処理が光輝性に与える影響	○ 永田 教人 ¹⁴ 井端 千恵 ¹⁴ 村上 浩二 日野 実 ⁴ 金築 秀樹 ³⁵ 河合 定夫 ³⁵ 金谷 輝人 ²	第15回 関西表面技術フォーラム	H25.11.29
65	Effect of heat treatment conditions and small addition of Cu on occurrence of serration in Al-Si alloys.	○ 金谷 輝人 ² 永田 教人 ¹⁴ 中川 恵友 ² 村上 浩二 日野 実 ⁴	Thermec 2013	H25.12.2
66	Influence of SiO ₂ nanoparticle code position on homogeneity of zinc-nickel alloy plating from an acid sulphate bath.	○ 日野 実 ⁴ 村上 浩二 村岡 賢 永田 教人 ¹⁴ 金谷 輝人 ²	Thermec 2013	H25.12.2
67	Plating on developed Al-Mg-Zn alloy casting and its glossiness	○ 永田 教人 ¹⁴ 日野 実 ⁴ 村上 浩二 金築 秀樹 ³⁵ 河合 定夫 ³⁵ 金谷 輝人 ²	Thermec 2013	H25.12.2
68	ナノ触診AFMによるエラストマーの劣化現象の解析	○ 中嶋 健 ⁶ 岩 露 仁 伊藤 万貴子 ⁶ 藤波 想 ⁶	第25回エラストマー討論会	H25.12.11
69	ローブ染色法による綿糸への草木染色	○ 國藤 勝士 松本 侑子	日本繊維機会学会 中国支部研究及び事例発表会	H25.12.20
70	ポリアミドモノフィラメントに及ぼす延伸条件の影響	○ 川野 道則	日本繊維機械学会 中国支部研究及び事例発表会	H25.12.20
71	故障利用攻撃を目的とした電源線からAES回路へのパルス注入実験	○ 渡邊 哲史 前島 一仁 ¹ 五百旗頭 健吾 ¹ 籠谷 裕人 ¹ 豊田 啓孝 ¹	2014年暗号と情報セキュリティシンポジウム (SCIS2014)	H26.1.21
72	AES回路の等価電流源に基づくハミング距離漏えいモデルの検討	○ 前島 一仁 ¹ 五百旗頭 健吾 ¹ 籠谷 裕人 ¹ 野上 保之 ¹ 渡邊 哲史 豊田 啓孝 ¹	2014年暗号と情報セキュリティシンポジウム(SCIS2014)	H26.1.23
73	差動線路の屈曲部におけるモード変換抑制のための非対称テーパ付密結合屈曲構造の提案	○ 菅 翔平 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 五百旗頭 健吾 ¹ 渡邊 哲史	電子情報通信学会環境電磁工学研究会	H26.1.30

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
74	インサート材を用いた異種材料のレーザー接合技術	○ 水戸岡 豊	日本接着学会・接着講座マスターコース	H26.1.31
75	アルミニウム合金への表面処理が光輝性に及ぼす影響	○ 永田 教人 ² 金谷 輝人 ² 村上 浩二 日野 実 ⁴ 金築 秀樹 ³⁵ 河合 定夫 ³⁵	日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 第28回 若手フォーラム	H26.2.21
76	めっき処理したAl-2%Zn合金の疲労強度	○ 中村 真也 ² 伊澤 勇仁 ² 上山 世那 ² 鈴木 英鷹 ² 原田 直人 ² 永田 教人 ² 金谷 輝人 ² 井端千恵 ¹⁴ 村上 浩二 日野 実 ⁴	日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 第28回 若手フォーラム	H26.2.21
77	Al-Si系合金の機械的特性に及ぼすめっき処理の影響	○ 永田 教人 ² 金谷 輝人 ² 福原 実 ² 中川 恵友 ² 村上 浩二 日野 実 ⁴	日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 第28回 若手フォーラム	H26.2.21
78	めっきに適した鋳造用アルミニウム合金の開発	○ 大久保 圭 ² 黒崎 千達 ² 永田 教人 ² 金谷 輝人 ² 村上 浩二 日野 実 ⁴ 金築 秀樹 ³⁵ 河合 定夫 ³⁵	日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 第28回 若手フォーラム	H26.2.21
79	SC材の亜鉛めっき処理	○ 黒崎 千達 ² 大久保 圭 ² 永田 教人 ² 金谷 輝人 ² 村上 浩二 岡野 雅子 日野 実 ⁴	日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 第28回 若手フォーラム	H26.2.21
80	Al-Si系合金の析出硬化に及ぼす二段時効の影響	○ 金谷 輝人 ² 中川 恵友 ² 福原 実 ² 日野 実 ² 村上 浩二	日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 第29回 若手フォーラム	H26.2.28
81	電源線から侵入した外乱に起因するクロックグリッチによるFPGA誤動作事例	○ 五百旗頭 健吾 ¹ 前島 一仁 ¹ 渡邊 哲史 籠谷 裕人 ¹ 野上 保之 ¹ 林 優一 ⁶ 豊田 啓孝 ¹ 曾根 秀昭 ⁶	エレクトロニクス実装学会春季講演大会	H26.3.5

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
82	煙突効果による水平平板の熱伝達の促進	○ 白澤 昇太 ¹ 下山 力生 佐野 吉彦 ¹ 堀部 明彦 ¹ 春木 直人 ¹	日本機械学会 中国四国学生会 第44回学生員卒業研究発表講演会	H26.3.6
83	各種成膜法により形成したDLC膜の特性 (2) ～公設試連携DLCランドロビンテスト：GD-OES・ERDA・XRR～	○ 國次 真輔 川口 雅弘 ³⁶ 重本 明彦 ³⁷ 福田 匠 ³⁸	表面技術協会129回講演大会	H26.3.14
84	工業用純アルミニウムへの亜鉛置換がすずめっきに与える影響	○ 村上 浩二 岡野 雅子 永田 教人 ¹⁴ 日野 実 ⁴ 金谷 輝人 ²	日本金属学会 2014春期講演大会	H26.3.21
85	Al-Ge系合金の表面析出と機械的性質に及ぼす微量Sn添加の影響	○ 金谷 輝人 ² 永田 教人 ² 福原 実 ² 中川 恵友 ² 村上 浩二 岡野 雅子 日野 実 ⁴	日本金属学会 2014春期講演大会	H26.3.22
86	アルミニウム合金鋳物上への装飾めっき	○ 日野 実 ⁴ 村上 浩二 永田 教人 ¹⁴ 金谷 輝人 ²	日本金属学会 2014春期講演大会	H26.3.22
87	固体培養中に培養基質水分を低下させた時の酵素生産への影響	○ 伊藤 一成 五味 勝也 ⁶ 狩山 昌弘 ²³ 三宅 剛史	日本農芸化学会2014年度大会	H26.3.29

- | | | |
|-----------------|---------------------------|-----------------------|
| 1 岡山大学 | 2 岡山理科大学 | 3 (株)STU |
| 4 広島工業大学 | 5 (独)産業技術総合研究所 | 6 東北大学 |
| 7 東京工業大学 | 8 首都大学東京 | 9 新連携岡山中央卸売市場ネット合同会社 |
| 10 岡山県中小企業団体中央会 | 11 おかやまバイオマスイノベーション創造センター | 12 信州大学 |
| 13 倉敷芸術科学大学 | 14 (株)サーテック永田 | 15 モリマシナリー(株) |
| 16 岐阜大学 | 17 (株)KR I | 18 京都大学 |
| 19 東京電機大学 | 20 倉敷化工 (株) | 21 愛媛大学 |
| 22 オーエム産業(株) | 23 (株)フジワラテクノアート | 24 三重大学 |
| 25 (一社)日本食品工業会 | 26 オーニット(株) | 27 白菊酒造(株) |
| 28 星薬科大学 | 29 (株)ナノシーズ | 30 (株)アシックス |
| 31 倉敷ポーリング機工(株) | 32 九州工業大学 | 33 (独)物質・材料研究機構 |
| 34 林電化工業(株) | 35 光軽金属工業(株) | 36 (地独)東京都立産業技術研究センター |
| 37 和歌山県工業技術センター | 38 (地独)山口県産業技術センター | |

岡山県工業技術センター報告第40号

平成25年度版（2013年度版）

平成26年7月発行

岡山県工業技術センター

〒701-1296

岡山県岡山市北区芳賀 5301

TEL 086-286-9600

FAX 086-286-9630

URL <http://www.pref.okayama.jp/sangyo/kougi/>

技術内容についてのお問い合わせは kougi-info@pref.okayama.jp まで

無断転載を禁ずる