

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 39 号

平成 25年 7 月

岡山県工業技術センター

## 目次 / CONTENTS

### 【 報 文 / PAPER 】

- 1 清水白桃ポリフェノールオキシダーゼ活性の性質 三宅剛史 1  
伊藤一成  
坂本和士  
福崎智司  
Characterization of polyphenol oxidase activity from Shimizu Tsuyoshi Miyake  
Hakuto peach (*Prunus persica* Batsch) Kazunari Ito  
Kazushi Sakamoto  
Satoshi Fukuzaki
- 2 PVD下地処理のための冷間金型鋼基材への電子ビーム照射 國次真輔 6  
中西亮太  
余田裕之  
村岡 賢  
村上浩二  
Electron beam irradiation to Die steel substrate for PVD under Shinsuke KUNITSUGU  
treatment Ryouta NAKANISHI  
Hiroyuki YODEN  
Ken MURAOKA  
Kouji MURAKAMI
- 3 外来電磁波に対するセキュリティ評価手法の確立 渡辺哲史 11  
-- フォルト発生条件の検討 -- 五百旗頭健吾  
Development of Evaluation Method of Information Security Tetsushi WATANABE  
against External Electromagnetic Wave Attacks Kengo IOKIBE  
-- Investigation of Fault Generating Conditions --

### 【 技術資料 / TECHNICAL REPORT 】

- 4 次亜塩素酸ナトリウムによる水溶液中でのアゾ染料オレンジIIの脱色 浦野博水 15  
福崎智司  
Decolorization of Azo Dye Orange II in Aqueous Solution by Hiromi URANO,  
Sodium Hypochlorite Satoshi Fukuzaki
- 5 フィラー用木質バイオマス粉碎物の作製とその性質 川端浩二 17  
藤井英司  
小野史彰  
山本顕弘  
Preparation and properties of lignocellulose powder for filler Koji KAWABATA  
applications Eiji FUJII  
Fumiaki ONO  
Akihiro Yamamoto
- 6 Fe-Cr系合金溶射皮膜の電気化学測定法による評価 村岡 賢 20  
Evaluation of Corrosion Resistances of Zn-Ni Alloy Thermal Ken MURAOKA  
Spraying Films using Electrochemistry Method
- 7 二元系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 村上浩二 22  
日野 実  
Zincate treatment and electroless nickel-phosphorus plating on Koji MURAKAMI  
binary aluminum alloys Makoto HINO

8 CrN膜の密着性におよぼす冷間金型鋼の炭化物の形状と分布の影響	中西亮太 國次真輔 野村博郎	24
Effects of Carbides Morphology and Distribution in the Cold Die Steel on Adhesive of CrN Coating	Ryota NAKANISHI Shinsuke KUNITSUGU Hirorou NOMURA	
9 ダイ直径とパンチ先端形状のパンチ加工現象への影響	余田裕之 実成光彦 窪田真一郎	26
Comparison of punch-processing with clearance and punch-shapes	Hiroyuki YODEN Teruhiko JITSUNARI Shinichirou KUBOTA	
10 ディップ工程の湿度がカバードステントの仕上がり品質におよぼす影響	窪田真一郎 高木 文 和田 晃	28
The influence of humidity in dip-coating process on finished quality of covered stent	Shinichirou Kubota Aya Takagi Akira Wada	
11 自然空冷機構内に生じる逆流現象	下山力生 眞田 明	30
Reverse Flow in Natural Air-Cooled Device	Rikio SHIMOYAMA Akira SANADA	
12 分離型モーメント印加装置を用いた周波数応答関数測定の高性能化	辻 善夫 眞田 明	32
Upgrading of Measurement of Frequency Response Function Using Detach Type Moment Excitation Device	Yoshio TSUJI Akira SANADA	
13 非通気膜の接着が多孔質吸音材の特性に与える影響	眞田 明 川野道則	35
Effect of adhesive bonding between an impervious film and felt-like material on Sound Absorption	Akira SANADA Michinori KAWANO	
14 $^{14}\text{C}$ 測定法による藍染色の鑑別	國藤勝士 岡本恭平 前田進悟	37
Discrimination between Natural and Synthetic Indigo-Dyed Fabrics by $^{14}\text{C}$ Analysis	Katsushi KUNITOU Kyouhei OKAMOTO Shingo MAEDA	
15 射出成形用途のウッドプラスチック材料の開発	日笠茂樹	39
Development of Wood-Plastic Composite for Injection Molding	Shigeki HIKASA	
16 ポリプロピレン/セルロース複合材料の力学特性	日笠茂樹	42
Mechanical Properties of Polypropylene/Cellulose Composite	Shigeki HIKASA	
17 四軸織物複合材料の単層板における疲労特性	甲加晃一 岩 露 仁	45
The Fatigue Property of Tetra-Axial Woven Fabric Composites on Lamina	Kouichi KOUKA Hitoshi IWABUKI	
18 CFRPの高品質加工技術の開発	吉川満雄 甲加晃一	47
Development of High Quality Machining for CFRP	Mitsuo YOSHIKAWA Kouichi KOUKA	

## 【 外部発表 】

(誌上発表)

- |  |  |    |
|--|--|----|
| 1 マグネシウムスクラップのリサイクル性に及ぼすレーザクリーニングの影響   | 日野 実・水戸岡豊<br>村上浩二・橋本嘉昭<br>金谷輝人                   | 49 |
| 2 次亜塩素酸水溶液によるA型インフルエンザウイルスの感染性および赤血球凝集活性の不活化   | 福崎智司・中山幹男<br>浦野博水                                | 49 |
| 3 スピン-スピン緩和スペクトルによる架橋天然ゴムの解析   | 岩路 仁・日笠茂樹  | 50 |
| 4 輸送機器ホイール向け鋳造用Al-Mg-Zn系合金上の亜鉛置換皮膜形成と無電解Ni-Pめっき皮膜の密着性  | 村上浩二・日野 実<br>永田教人・金築秀樹<br>河合定夫・金谷輝人              | 50 |
| 5 二元アルミニウム合金上の亜鉛置換皮膜形成と無電解Ni-Pめっき皮膜の密着性  | 村上浩二・日野 実<br>牛尾将志・横溝大地<br>金谷輝人                   | 51 |
| 6 食塩水を用いた洗米による脂肪酸および古米臭の低減   | 三宅剛史・尾崎陽子<br>伊藤一成・高橋和宏<br>常定 健・竹原淳彦<br>浦野博水・福崎智司 | 51 |
| 7 Laser Irradiation on Tin Electroplating and Whisker Suppressibility  | 日野 実・水戸岡豊<br>村上浩二・金谷輝人                           | 52 |
| 8 ポリエチレンテレフタレート表面の塩素併用アルカリ洗浄における付着細菌の除去および死滅挙動   | 高橋和宏・福崎智司  | 52 |
| 9 Al-Mg-Zn合金鋳物の光沢度に及ぼす表面処理の影響  | 日野 実・村上浩二<br>永田教人・井端千恵<br>金築秀樹・河合定夫              | 53 |
| 10 Super-Hydrophilicity of Stainless Steel Surface Induced by Heat Treatment with Gaseous Ozone  | 高橋和宏・福崎智司  | 53 |
| 11 Theoretical and experimental study on active sound transmission control based on single structural mode actuation using point force actuators | 眞田 明・田中信雄  | 54 |
| 12 微粉木材を用いた圧縮成形技術の開発   | 光石一太・藤原和子  | 54 |
| 13 エラストマーの複合化がPP/エラストマー/CaCO <sub>3</sub> 複合材料の力学特性に及ぼす影響  | 日笠茂樹・永田員也<br>中村吉伸                                | 55 |
| 14 モルフォロジーの制御によるポリプロピレン複合材料の耐衝撃性の向   | 日笠茂樹   | 55 |
| 15 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温度の影響   | 日笠茂樹   | 56 |
| 16 天然バインダーを用いた炭粉末の圧縮成形技術   | 光石一太・藤原和子  | 56 |
| 17 Experimental study of flow and heat transfer characteristics of natural convection in an enclosure with horizontal parallel heated plates     | 堀部明彦・下山力生<br>春木直人・眞田 明                           | 57 |
| 18 アルミニウム合金の添加元素がめっき膜の密着性に与える影響  | 村上浩二・日野 実<br>金谷輝人                                | 57 |
| 19 pH調整次亜塩素酸ナトリウム水溶液の超音波霧化による固体表面上のA型インフルエンザウイルスの不活化   | 福崎智司・中山幹男<br>浦野博水                                | 58 |

20 弱アルカリ性次亜塩素酸ナトリウム水溶液の泡沫による固体付着細菌の除去および不活化	高橋和宏・浦野博水 福崎智司	58
21 アラミド系平面四軸織物で強化した炭成形体の作製	光石一太	59
22 PP/セルロース複合材料の力学特性に及ぼすセルロースの形状およびサイズの影響	日笠茂樹・藤原和子	59
23 ポリアミド6の分子運動性と機械的特性	岩路 仁・日笠茂樹	60
24 Formation of zincate films on binary aluminum alloys and adhesion of electroless nickel-phosphorus plated films	村上浩二・日野 実 牛尾将志・横溝大地 金谷輝人	60
25 流れ収束型ステンレス鋼製マイクロリアクターによる水中油型エマルションの調製のためのマイクロ流路の濡れ性の制御	高橋和宏・福崎智司	61

(口頭発表)

62 ~ 72

報 文



# 清水白桃ポリフェノールオキシダーゼ活性の性質

Characterization of polyphenol oxidase activity from Shimizu Hakuto peach (*Prunus persica* Batsch)

三宅剛史・伊藤一成・坂本和士\*・福崎智司

Tsuyoshi Miyake, Kazunari Ito, Kazushi Sakamoto\* and Satoshi Fukuzaki

## 要旨

清水白桃ポリフェノールオキシダーゼ活性の性質について粗酵素液を用いて調べたところ、至適 pH は pH6、至適温度は 50℃で、80℃で 20 分以上の熱処理を行うことで完全に失活した。そして、エピカテキンに高い親和性を示したことから、清水白桃に含まれるカテキン類が褐変に大きく寄与していると考えられた。活性は、pH4 以下にすることで pH6 のときの約 10%にまで抑制することができ、pH4-5 のときでも 10%以上のエタノール添加により pH4 以下のときと同等の抑制を達成できることが明らかになった。しかし、それでも活性は一部残存し、褐変が進行することが判った。また、ピロ亜硫酸カリウムやアスコルビン酸などの還元力が活性の抑制に特に有効であったが、これら単独の効果では長期間の抑制を維持することができなかった。これらのことから、長期間の褐変抑制を維持するためには、pH(緩衝力含む)やアルコール濃度の調整に加えて、還元剤を添加するだけでなく、やはり一部熱処理などの併用を考える必要があると思われた。さらに活性染色の結果から、清水白桃には pH によって寄与が異なる複数のアイソザイムが存在することが示唆された。

キーワード 清水白桃 / ポリフェノールオキシダーゼ活性 / 褐変 / 還元剤 / アイソザイム

KEY WORDS Shimizu Hakuto peach / Polyphenol oxidase activity / Browning / Reducing agent / Isozyme

## 1 緒言

7-8月にかけて結実する桃は青果物として需要が高く、広く流通するが、非常に傷みやすく保存が短く限られているだけでなく、栽培過程における摘果や落果、選別落の割合も多い。従って品質保持や用途拡大の側面からも常に新たな桃の加工技術が求められている。既存の缶詰やジャムなども含め、桃の加工利用においてはポリフェノールオキシダーゼ(PPO)による褐変が大きな問題となる。桃(主に海外品種)の PPO については、複数のアイソザイムが存在し PPO 活性を担っていることが知られており、基本性質などの報告もある<sup>1-6)</sup>。しかし桃には多くの栽培品種(黄桃や白桃ほか)があり、加工特性や目的がそれぞれに異なる。特に国内で一般的な白桃品種では、その色調から褐変の抑制が重要であるものの、熱処理を行うということ以外、その条件や他の方法に関する知見は少なく限られている。

そこで我々は岡山県を代表する白桃品種である清水白桃の加工特性を明らかにする目的で、清水白桃 PPO の性質を調べ、リキュールへの適応を考え褐変を抑制するための阻害剤とエタノールの影響について検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 原材料

清水白桃は H22 岡山県産の加工用を用いた。清酒は H21BY 純米酒(アルコール17%、酸度 2.3、アミノ酸度 0.9)の市販酒を用いた。焼酎はアルコール 25%のきび焼酎を用いた。

### 2.2 粗酵素液の調製

皮を剥き裁断した清水白桃果肉 400g に 0.1M リン酸緩衝液(pH7)を 50ml 加え、ホモジナイズした。これを 1mm のメッシュで濾した後(約 200ml、粕 216g)、10000xg で 10 分遠心し、上清を緩衝液抽出画分とした(約 140ml)。一方、沈殿にトリトン X100 を 1.5%含む 0.1M リン酸緩衝液(pH7)を 50ml 加え、1 時間攪拌した後、遠心し上清をトリトン抽出画分とした(約 45ml、沈殿 16.7g)。なお熱処理は 4-100℃の間でそれぞれ 10 分間行った。また粗酵素液の分子量分画は、Amicon Ultra(30K, 50K, 100K)を用いて 14000xg で必要時間遠心し行った。

### 2.3 PPO 活性の測定

酵素反応は 20mM リン酸緩衝液(pH6)中で 40mM カテコールを基質として粗酵素液を 0.2ml 加え全量 3ml とし 30℃で行い、410nm の吸光度変化を 5 分間計測した。活性は 1 分間に吸光度を 1 増加させる量を 1U とした。なお必要に応じて pH、基質濃度、反応温度を変えた。pH3-5 は酢酸緩衝液、pH6-7.6 はリン酸緩衝液を用いた。

### 2.4 未変性タンパク質ポリアクリルアミドゲル電気泳動(Native-PAGE)と活性染色

Native-PAGE は、10 倍濃縮した分子量分画後の試料に 2 容量の Native サンプルバッファー(62.5mM Tris-HCl pH6.8, 40% glycerol, 0.01% Bromophenol Blue; バイオラッド)を加えて、7.5%ポリアクリルアミドゲル(e-PAGEL E-T7.5; アトー)を用いて、トリスグリシン緩衝液(25mM Tris, 192mM glycine, pH8.3; バイオラッド)中で 20mA の定電流で行った。電気泳動後のゲルをイオン交換水で洗浄後、40mM カテコールを含む各 pH の緩衝液に 20 分間浸漬して活性染色を行った。

\*JA 全農おかやま



タンパク質はクマシーブリリアントブルー (CBB) 染色により検出した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 清水白桃 PPO 活性の基本性質

粗酵素液の緩衝液抽出画分を用いて、pH3-7.6 での活性を測定したところ、至適 pH は pH6 であった (図 1)。そして pH の低下とともに活性は低下し pH3-4 のとき pH6 のときの約 10% となった。反応温度は比較的高い温度である 50°C で最大となり、80°C でも活性を示した。一方低温では活性は低下したが 4°C でも 30°C のときの約 20% の活性を示した (図 2)。また、60°C 以上の熱処理 (10 分) で活性の低下がみられた (図 3) が、完全な失活には 80°C では 20 分、90°C では 5 分の熱処理が必要であった。ところで、緩衝液抽出画分とトリトン抽出画分で、総活性および pH 依存性と温度依存性に違いは見られなかった (データは示さない)。一般に果肉の PPO はプラスチドに局在する膜酵素 (トリトン抽出画分) であることが知られている<sup>7)</sup>が、膜に強固に結

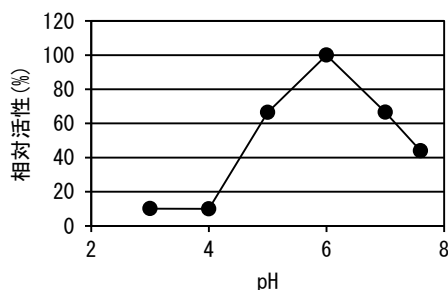


図 1 清水白桃 PPO 活性の pH 依存性 (30°C)

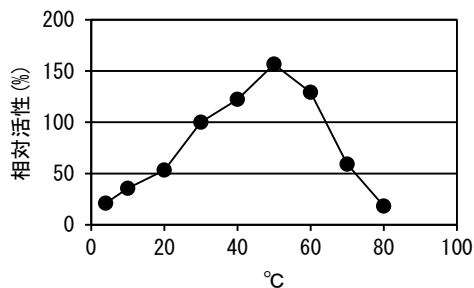


図 2 清水白桃 PPO 活性の反応温度依存性 (pH6)

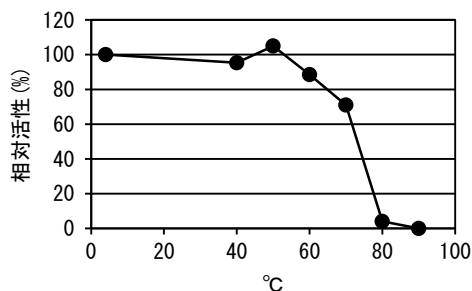


図 3 清水白桃 PPO 活性の温度安定性 (pH6、30°C)

合しているのではなく易可溶性であると考えられる。

粗酵素液を用いて基質特異性を確認したところ、他の植物<sup>7)</sup>と同様に、基質としてフェルラ酸に対する活性は有していないことから、モノフェノール活性は有していないと考えられた (表 1)。一方、ジフェノール以上のポリフェノール (カテコール、クロロゲン酸、エピカテキン) に対して活性を示したが、カフェ酸に対しては活性を示さなかった。クロロゲン酸は、カフェ酸とキナ酸のエステルで熱により容易に分解される。白桃に含まれるポリフェノールはカテキン類とクロロゲン酸が主要であることが知られている<sup>8)</sup>。従って熱処理によるクロロゲン酸の脱キナ酸化は白桃の褐変進行の抑制に寄与していると思われる。しかし、エピカテキンに対する親和性を表す指標 Km 値 (小さい方が親和性が高い) はカテコールの 10 倍以上小さく、高濃度での活性 (基質) 阻害もあまり見られないのに対し、クロロゲン酸に対する親和性はカテコールより低く、10mM 以上で大きな活性 (基質) 阻害が見られた。一般に白桃の全ポリフェノール含量が数 mM である<sup>9-10)</sup>ことを考えると、PPO による白桃の酵素的褐変にはクロロゲン酸以上にカテキン類が大きく寄与していると思われる。これらの基質特異性はこれまでの主に海外品種を中心とした報告<sup>1,6)</sup>と大きく変わるものではなかった。

表 1 清水白桃 PPO 活性の酵素反応速度定数

基質	Km(mM)	Vmax(U/ml)
カテコール	3.68	0.20
クロロゲン酸	20.85*	1.14*
カフェ酸	-	-
フェルラ酸	-	-
エピカテキン	0.35	0.81

Km, ミカエリス定数 (1/2 最大速度を与える基質濃度)

Vmax, 最大反応速度

\*見かけの算出値

#### 3.2 清水白桃 PPO 活性に対する阻害剤の効果

一般に植物 PPO 活性を阻害することが知られているいくつかの阻害剤<sup>7)</sup>について効果を調べた (図 4)。NaCl (キレート効果) は 0.5% の添加で 60%、2% 以上の添加で 87% 程度阻害した。EDTNa (キレート効果) は 2% の添加で 60% 程度阻害した。これらのことから、清水白桃 PPO は他の植物 PPO 同様に金属 (おそらく銅) 酵素であると考えられる<sup>7)</sup>。また、フィチン酸 Na は 2% の添加で活性を示さなくなったが、これはアルカリ性 (>pH9 にシフト) になったためであると考えられた。クエン酸は 0.1% 以上の添加で約 10-15% の残存となったが、これも pH の影響 (<pH4 にシフト) であると思われる。一方、ピロ亜硫酸カリウムは 0.001% で、アスコルビン酸は 0.01% で完全に活性を阻害した。これらの阻害効果は pH の影響ではなくその還元力によると思われる。さらに反応系を窒素ガスで置換すると最大褐変度が少し抑えられたが初期の褐変進行は抑えられなかった (データは示さない)。そして糖類の添加 (25%) は種類によらず大

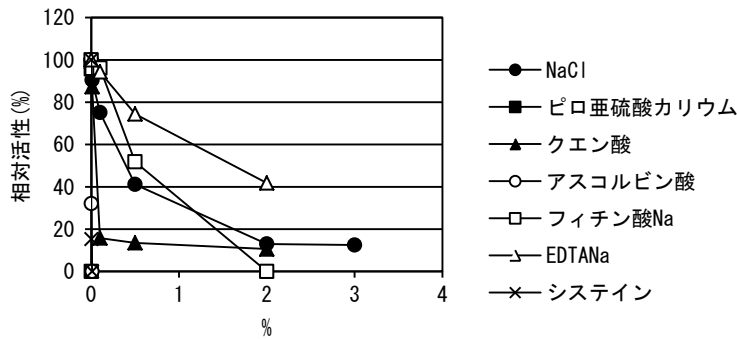


図4 清水白桃 PPO 活性に対する阻害剤の効果

きな影響を示さなかった(データは示さない)。これらのことから清水白桃の褐変制御のための阻害剤としては一定量以上の還元剤が有効であることが確認できた。

### 3.3 清水白桃 PPO 活性に対するエタノールの影響

10-40%のエタノールを添加しその影響を見た。エタノールの添加により活性は阻害されたが、20mM のリン酸ないしは酢酸の緩衝下では、エタノール添加が 10% 増えるごとに pH がおよそ 0.2 ずつ上昇した(図 5)。エタノール添加による阻害効果が最も大きかったのは、pH4-5 となるときで、その効果(残存活性 10%以下)はエタノール濃度 10%以上ではほぼ変わらなかった。また、pH5 以上となるときはエタノール濃度に応じて活性が徐々に低下したものの、pH4 以下のときの抑制には及ばなかった。次に、純米酒(pH4.2)および焼酎(pH4.3)中での活性を確認したところ、pHとエタノールによる影響の関係とおよそ一致した。すなわち、純米酒(17%)中では活性は大きく抑制されていたが、焼酎(25%)には緩衝力がほとんどなく酵素液(pH6-7)を添加すると約 pH5 にまで上昇し反応が進んだ(表 2、図 5)。桃果肉の pH が 4-5 程度であることもあわせると、褐変抑制のためにはアルコール濃度と pH の関係に加えて緩衝

表 2 アルコール飲料中における PPO 活性

酒類(アルコール度数)	pH シフト	相対活性(%)
純米酒(17%)	-	6.1
焼酎(25%)	→ 4.9	22.6
ホワイトリカー(35%)	→ 5.8	19.8

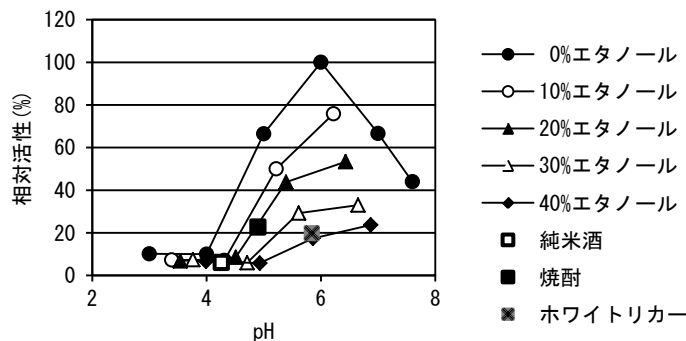


図5 清水白桃 PPO 活性に対するエタノールの影響と pH との関係

力の調整が重要であるといえる。

### 3.4 長期の褐変抑制に必要な還元剤の濃度

長期(数ヶ月)における色調への影響を考慮すると pH やエタノールの調整だけでは褐変反応を抑制しきれない。また、pH6(緩衝液中)においてピロ亜硫酸カリウムとアスコルビン酸はそれぞれ 0.001%と 0.01%で完全に阻害したものの、還元剤の効果が消失すると褐変進行は再び復活することを確認した(約 20-30 分後)。従って還元剤を添加する場合でも長期間効果を維持できる添加濃度が必要となる。そこで、pH4 で基質カテコールを加え、アスコルビン酸とピロ亜硫酸カリウムを添加し、25°Cにおき 1 ヶ月間色調(410nm)を観察した(図 6)。pH4 でアスコルビン酸を 0.1%、ピロ亜硫酸カリウムは 0.01%添加すると少なくとも 1 週間は褐変の進行を抑えられたが完全ではなく、それ以降は褐変が進行した。さらにこれ以上に添加量を増やすと応じて褐変進行を抑制する期間は長くなったが、還元剤自体の発色(ピロ亜硫酸カリウムではピンク、アスコルビン酸では黄色)が問題となり、色調として適切ではなかった。これらの結果は純米酒中でも同様だった。従って、長期間の褐変抑制を達成するためには、pH やアルコール調整に加えて、還元剤を添加するだけでなく、熱処理などとの併用を考える必要があると思われる。

### 3.5 PPO 活性を担うタンパク質の分子像

粗酵素液について、30kDa、50kDa、100kDa の分子量分画を行ったところ、活性は 50-100kDa の画分で確

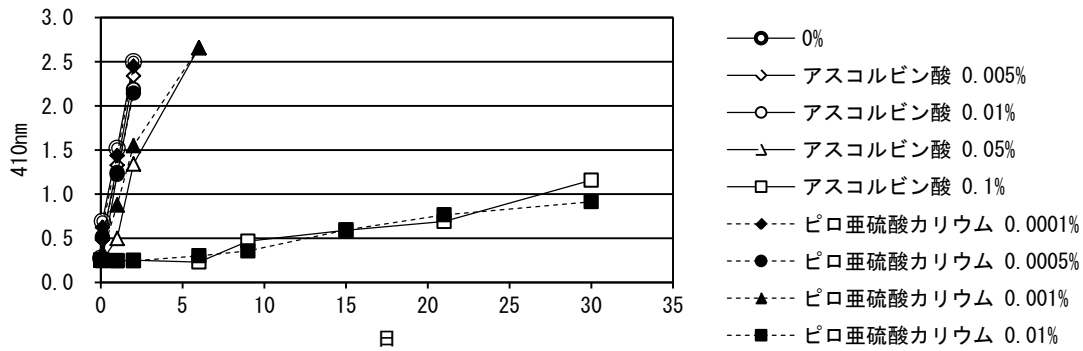


図 6 長期間における還元剤の褐変抑制効果

認められた(図 7)。また、この画分を用いて、Native-PAGE を行い、pH6 にて活性染色を行ったところ、1 つの主要なバンド(ShPPO1)の他にバンド(ShPPO2)がうすく観察された(図 8)。従って活性を担うアイソザイムが少なくとも 2 つ以上存在することが示唆される。そこで、活性染色を他の pH でも行って見たところ、この 2 つのバンドは pH によって出現パターン(強度)が異なることが判った(図 8)。pH6 と pH7 においては ShPPO1 が強く、pH5 では逆に ShPPO2 が強く、pH4 ではどちらも弱く、活性があることを示している。つまり、pH によって PPO 活性に主要に寄与するアイソザイムが異なることが考えられる。

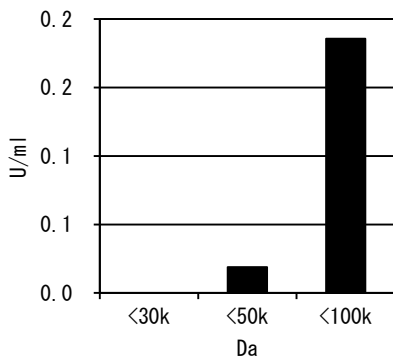


図 7 粗酵素液の分子量分画と PPO 活性

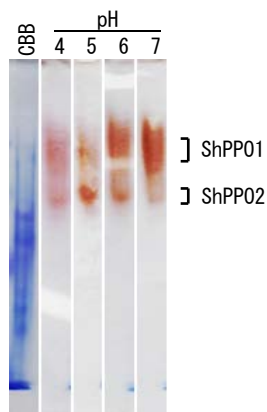


図 8 各 pH における PPO の活性染色

これまで、桃(主に海外品種)の PPO については、活性を担う複数のアイソザイムの存在が報告されている<sup>1-6)</sup>。近年明らかにされた桃のゲノム情報(<http://www.rosaceae.org/peach/genome>)によると、過去に報告されている PPO 活性部位<sup>11)</sup>と完全に一致する配列を含む 1 つの ORF(遺伝子の読み取り枠)の他に、この配列と約 60%の相同性を示す領域と活性残基をそれぞれ有している ORF が 4 つあることから、少なくとも 5 つの PPO 遺伝子の存在が示唆される。これら 5 つの PPO 遺伝子は、全て同一ゲノム上の近傍に同じ向きにタンデムに並んで存在することから、クラスターを形成し、翻訳により分子量 62-70kDa、等電点 5.6-7.6 のそれぞれ単一のタンパク質になると考えられる。従って、これら複数のアイソザイムが PPO 活性体として多様に存在し機能していることが伺える。

清水白桃でも、少なくとも 2 つ以上のアイソザイムが PPO 活性体として存在していることが示唆された。このうち活性染色の強度からも、主要な活性を担っているのは ShPPO1 であると考えている。そして、今回の活性評価を、pH6 を基準にして行ったことから、示された各性質は主に ShPPO1 の性質が反映された結果であると判断している。しかしながら逆に、pH やエタノール、還元剤の調整だけでは抑制することができなかったような残存活性には、ShPPO2 の活性が寄与していることも考えられる。今後、完全な PPO 活性の抑制を達成するためには ShPPO2 もあわせた PPO 活性体の分子像と性質をより詳細に明らかにする必要があるのではないかと考えている。

#### 4 まとめ

岡山県を代表する白桃品種である清水白桃のポリフェノールオキシダーゼ活性の性質について調べ、pH やアルコール濃度の調整により、活性を大きく抑制できることが判った。しかし、長期間の褐変抑制を維持するためには、還元剤や熱処理などの併用を考える必要がある。今後は、そのための具体的条件などを検討することが課題である。

#### 参考文献

- 1) Wong TC, Luh BS, Whitaker JR: Plant Physiology, 48, 19-23 (1971)

- 2) Alba CM, Forchetti SM, Tigier HA: *Physiologia Plantarum*, 109(4), 382-387 (2000)
- 3) Flurkey WH, Jen JJ: *J. Food Science* 43(6), 1826-1828 (2006)
- 4) Flurkey WH, Jen JJ: *J. Food Biochemistry*, 4(1), 29-41 (2007)
- 5) Cabanes J, Escribano J, Gandía-Herrero F, García-Carmona F, Jiménez-Atiénzar M: *J. Agric. Food Chem.*, 55(25), 10446-5 (2007)
- 6) Garro A, Gasull E: *Food Science and Biotechnology*, 19(3), 627-63 (2010)
- 7) 村田容常、本間清一: *日本食品科学工学会誌*, 45(3), 177-185 (1998)
- 8) 高野和夫, 妹尾知憲, 海野孝章, 笹邊幸男, 多田幹郎: *園芸学研究*, 6(1), 137-143 (2007)
- 9) 岡山県農林水産総合センター農業研究所試験研究主要成果, 3 (2004)
- 10) 木村英生, 長沼孝多, 小嶋匡人, 小松正和, 恩田匠, 辻政雄: *山梨県工業技術センター研究報告*, 22, 59-63 (2008)
- 11) Haruta M, Murata M, Kadokura H, Homma S: *Phytochemistry*, 50(6), 1021-1025 (1999)

# PVD 下地処理として冷間金型鋼への電子ビーム照射

Pretreatment prior to PVD of the Surface of Cold Work Tool Steel by Electron Beam Irradiation

國次真輔・中西亮太・余田裕之・村岡賢・村上浩二

Shinsuke KUNITSUGU, Ryouta NAKANISHI, Hiroyuki YODEN, Ken MURAOKA  
and Koji MURAKAMI

キーワード 硬質皮膜 / PVD / 電子ビーム照射 //耐食性 / 密着性 / 残留応力  
KEYWORDS Hard coating / PVD / Electron beam irradiation / Corrosion / Adhesion / Residual stress

## 要旨

PVD コーティングの下地処理として電子ビーム照射の検討を行った結果、調質した汎用 SKD11 基材へ電子ビーム照射することで、CrN 膜の密着性および耐食性が向上した。また、調質した SKD11 改良鋼基材への電子ビーム照射で得られた熔融層は  $5\mu\text{m}$  程度であり、443HV0.01 の硬度で 892MPa の引張残留応力を有したが、メタルボンバードにより引張応力は低減され、756HV0.01 まで高硬度化した。

## 1 はじめに

ゴム・プラスチック成形や石灰やセラミックス、医薬品や食品など粉体の金型成形におけるトラブルは、リードタイム延長や作業効率の低下によるコストアップだけでなく、不良による成形品の品質低下などの問題を生じさせる。我々は、金型成型トラブルの主要因である離型性不全に着目し、離型性に優れた新規なセラミック系コーティング材料の開発を行ってきた。まず計算機シミュレーションによる高離型性表面を予測<sup>1)</sup>し、その予測に基づいた皮膜を PVD 成膜装置により作製し、金型コーティングとして必要な機械的特性および離型性評価を行った<sup>2)</sup>。その結果、高い機械的特性を有する新規の W 系<sup>3)</sup>、Mo 系膜<sup>4)</sup>の創製に成功、さらに配向性を制御した CrN 膜や CrNO 膜が優れた離型特性を有することを示した<sup>5)</sup>。また、冷間加工工具鋼 (SKD11 系) 基材への適用を考慮し、PVD 膜の密着性向上のための前処理条件の検討 (ボンバード条件の最適化) や皮膜配向性が密着性に与える影響を明らかにした<sup>6)</sup>。

一方、電子ビームによる表面改質は、古くから提唱されていたが近年になり最大有効ビーム径が 60mm と大面積での照射が可能な装置が開発され<sup>7, 8)</sup>、鋼の鏡面加工や耐食性の向上<sup>9, 10)</sup>、表面形態付与による摺動性の向上<sup>10)</sup>など、これまでになく表面特性の向上が報告された。我々は、金型の

表面特性向上を目的として PVD コーティングと電子ビーム表面改質との複合化を検討し、PVD 膜の下地処理として SKD11 基材への電子ビーム照射を行うことにより、PVD 膜の密着性および耐食性が飛躍的に向上することが判明したので報告する。

また、電子ビーム照射は急加熱急冷プロセスであり、電子ビーム照射面には引張の残留応力が発生してしまう。金型として利用する際には、この残留応力がかじりや欠け、チッピングなどの不具合を誘発することが懸念される。そこで我々は、通常 PVD 成膜の前処理として酸化皮膜の除去および表面活性化を目的に行うボンバード処理を制御することにより、電子ビーム照射により生じた表面の引張応力の低減を試みた。

## 2 実験方法

### 2.1 耐食性および密着性評価

基材は鏡面研磨した汎用冷間加工用工具鋼 SKD11 (調質: HRC60) を用いた。電子ビーム

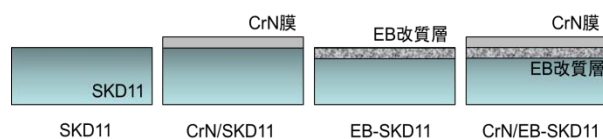


図1 作製試料

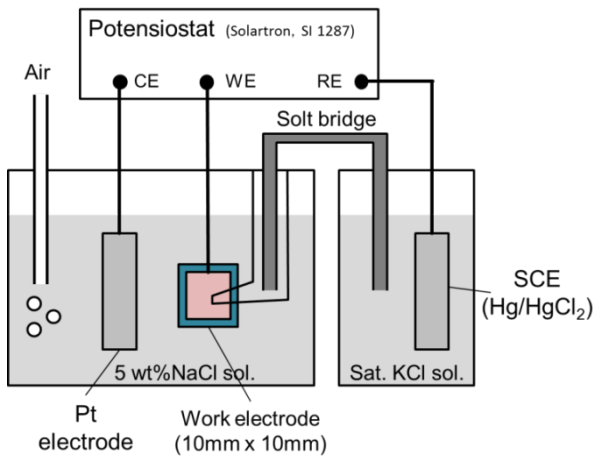


図2 分極測定図

照射は永田精機製 CRS-SOLO を使い、基材の垂直方向から、真空度 0.05 Pa の Ar 雰囲気中、照射エネルギー 5.7 J/cm<sup>2</sup>、照射回数 10 回の条件で行った。CrN 成膜は特殊カソードを有したカソードイックアークイオンプレーティング装置（日新電機製 M-500）を用いた。ターゲットは高純度 Cr を使い、2.5 Pa の N<sub>2</sub> 雰囲気中、基板温度 400 °C、基材にかかる DC バイアス -50 V の条件下で、自公転治具に試料を設置して成膜した。前処理として Ar ガスボンバードを行った。試料は図 1 に示すように、SKD11 基材上に成膜した CrN 膜（CrN/SKD11）、電子照射した SKD11（EB-SKD11）、電子照射した SKD11 上に CrN 膜を成膜（CrN/EB-SKD11）したものを用意し、密着性および耐食性の評価を行った。CrN 膜の密着性は、ロックウェル圧痕試験（HRC スケール）およびスクラッチ試験により評価した。耐食性は、図 2 に示すように 5 wt%NaCl 水溶液中における分極測定により評価した。腐食試験後の試料について、フォーカスドイオンビーム加工装置（FIB：Hitachi 製 FB-2100）を用い、腐食部の断面加工した後、斜め 45° の角度から走査イオン像（SIM 像）観察を行った。

## 2.2 電子ビーム照射による残留応力変化

電子ビーム照射による改質層の残留応力変化の測定には、鏡面研磨した市販の SKD11 改良鋼（8%Cr 系、高温焼き戻し：HRC58、以下 Mod-SKD11）を用いた。電子ビーム照射は、基材の垂直方向から真空度 0.05 Pa の Ar 雰囲気中、照射エネルギー 5.7 J/cm<sup>2</sup>、照射回数 20 回の条件で行った。電子ビーム照射した試料（EB-Mod-SKD11）および基材（Mod-SKD11）について基材への熱影響の大きい Cr イオンによるメタルボンバードを行った。装置はカソードイックアークイオンプレーティング装置（日新電機製 M-500）により、高純度 Cr カソードをアーク放電させな

がら、試料に DC バイアス -500 V を印加することにより行った。このとき基板センサー温度が 550 °C となるようにアーク電流および圧力を調節し、ボンバード時間を 600、1200、1800 s とした試料を作製した。

残留応力の測定は、2次元検出器（Hi-STAR）を有した X 線回折装置（Bruker 製 D8 DISCOVER）を用い、2D 法により測定した。断面の光学顕微鏡観察、表面の 2θ/θ 法による XRD 測定およびマイクロビッカース硬度測定（10 gf）を行った。

## 3 結果および考察

### 3.1 汎用 SKD11 への電子ビーム照射による CrN 膜の密着性および耐食性の向上

図 3 に CrN 膜にロックウェル圧痕試験後の圧痕の様子を示す。SKD11 上に成膜した CrN 膜（CrN/SKD11）の圧痕周辺は完全にはく離し、皮膜の密着性が乏しいことがわかる。これに対し、電子ビーム照射した基材上に成膜した試料（CrN/EB-SKD11）では皮膜の大規模な皮膜はく離は観察されておらず、密着性が向上していることが示された。スクラッチ試験の結果を図 4 に示す。CrN/SKD11 試料においては 10.0 N 付近で鱗片状のはく離が観察された。皮膜がはく離や破壊する際に生じる音響（AE）信号は 13.0 N で急激に上昇した。この部分では、炭化物が存在している部分で微小なはく離が観察されたことから、炭

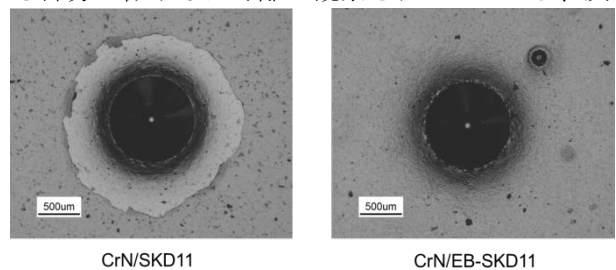


図3 ロックウェル圧痕試験後の光学顕微鏡写真

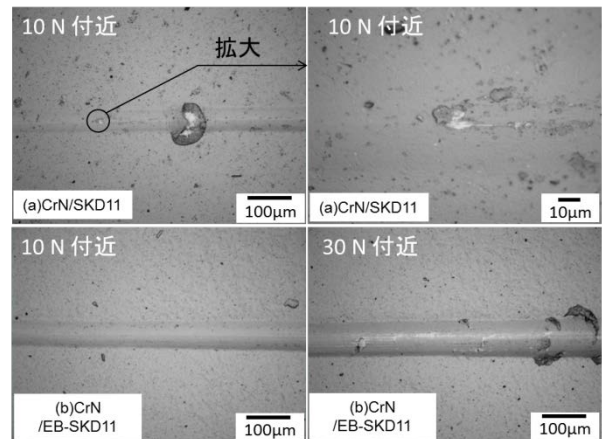


図4 スクラッチ試験後の光学顕微鏡写真



化物がはく離の起点となっていることが示唆された。これに対し、CrN/EB-SKD11 試料では 10.0 N 付近に全くはく離が見られず、臨界はく離荷重は 31.6 N に向上した。電子ビームによる SKD11 基材の表面改質が CrN 皮膜の密着性向上に寄与していることが示された。

以上のことから、電子ビームによる SKD11 基材の表面改質が CrN 皮膜の密着性向上に寄与していることが示された。

次に、空気吹き込みによる曝気した 5 wt%NaCl 水溶液中で分極測定を行った結果を図 5 に示す。まず浸漬電位についてみると SKD11 の -0.35 V に対して、電子ビーム改質した SKD11 (EB-SKD11) は 0.02 V プラスにシフトしており、電気化学的に貴となった。一方、CrN 膜を被覆した試料 (CrN/SKD11) は -0.44 V と基材よりも卑であるものの、基材を電子ビーム照射 (CrN/EB-CrN) することにより、CrN/SKD11 よりは貴となった。カソード分極での -0.6 V における電流密度が CrN 被覆試料は被覆していない試料に比べて一桁低くなった。これはカソード反応が抑制されていることを示しており、腐食の原因となる局部電池を構成しにくい表面であることを示唆している。浸漬電位に対しアノード側での挙動において、SKD11 は -0.25 V 付近で急激に電流密度が増大し、全面腐食を生じた。電子ビーム改質 (EB-SKD11) によって急激な電流密度の増加は抑制されたが、電圧の増加とともに徐々に増大した。このときの腐食部を観察し腐食部の断面 SIM 観察を行った結果を図 6(右)に示す。孔食は、電子ビーム改質により生じたクレータ内部で発生していることがわかる。このクレータは、岡田ら<sup>14)</sup>が SKD11 中に存在する硫化物や不純物がクレータ発生の起点とな

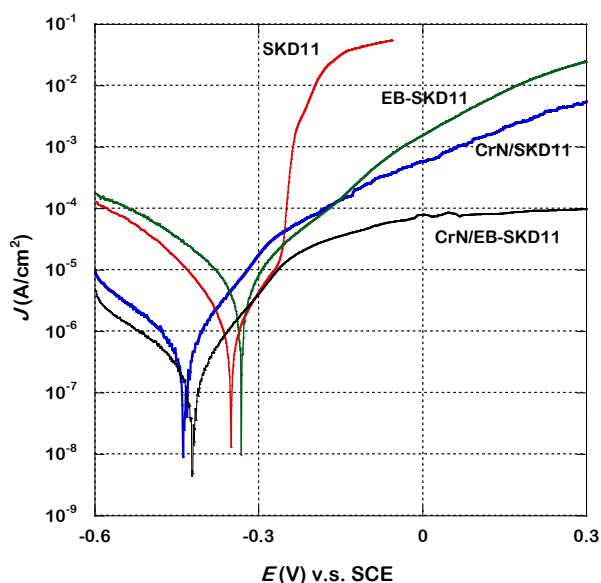


図 5 5 wt%NaCl 水溶液中における分極測定結果

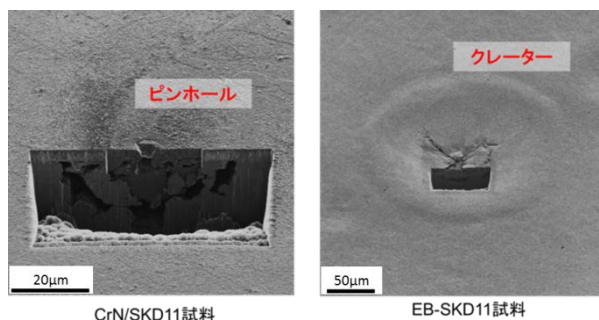


図 6 腐食試験後の SIM 像

ることを示しており、汎用 SKD11 鋼を基材として用いる場合には、その発生を抑制することは困難であることから、汎用 SKD11 鋼を用いる限り、クレータにおける孔食を抑制することは出来ないと考えられる。

一方 CrN/SKD11 の場合も、掃引電圧の増加とともに電流密度は増大した。図 6(左)の孔食部の断面 SIM 観察によると、CrN 膜に存在していたピンホールが起点となる基材の腐食であることが確認された。これに対し、CrN/EB-SKD11 試料は、0.3 V においては他の試料と比べて 2 桁程度低い電流密度しか示しておらず、クレータやピンホールを起点とするような腐食形態を示さなかった。

以上のことから、SKD11 基材への電子ビーム照射が CrN コーティングの下地処理として密着性及び耐食性を向上させることに有効であることが示された。

### 3.2 メタルボンバードによる電子ビーム照射改質層の残留応力緩和

まず電子ビーム照射した SKD11 改良鋼 (EB-Mod-SKD11) 断面の光学顕微鏡観察写真を図 7 に示す。表面から 5µm 程度の領域においてナイトールではほとんどエッチングされない均一な溶融層が観察された。表面に対して垂直方向に観察される炭化物は、表面に露出していないことがわかる。溶融層直下の 5µm 程度の領域には、

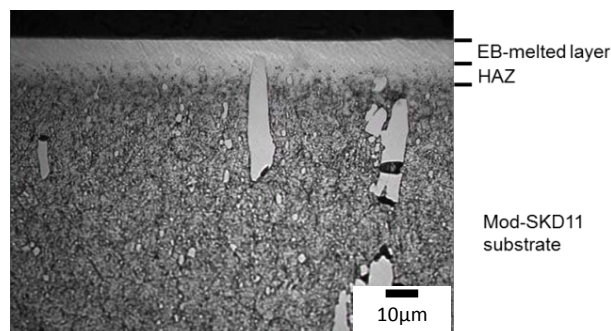


図 7 電子ビーム照射した SKD11 改質鋼断面の光学顕微鏡写真

母材の焼き入れ組織とは明らかに異なるコントラストを呈した層が観察された。これは電子ビーム照射による熱影響層 (HAZ) であると考えられる。図 7 に EB-Mod-SKD11 試料のメタルボンバードによる残留応力の変化を示す。電子ビーム照射のみ (0 s) の試料は、892 MPa もの引張応力を有していた。金型としての利用においては欠け、チッピングなどの不具合を誘発することが懸念される程の大きな値を示した。550 °Cでのメタルボンバードによって引張応力は低下し、1800 秒間行うことにより圧縮応力に変化した。一般にショットピーニングなどにより金型表面層に圧縮応力を付与できれば金型寿命を延長させることが知られており、圧縮応力への変化は金型利用において非

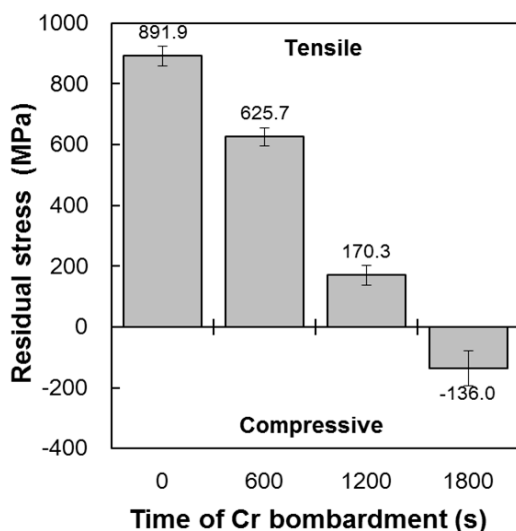


図 8 電子ビーム照射面のメタルボンバードによる残留応力変化

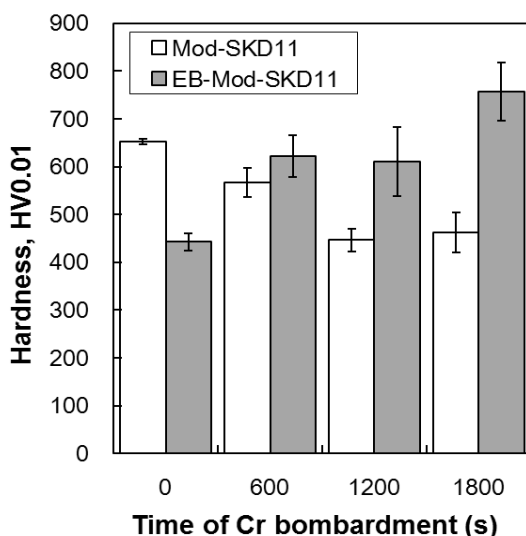


図 9 電子ビーム照射面および SKD11 改良鋼基材表面のメタルボンバードによる硬度変化

常に有効であると考えられる。

メタルボンバードによる基材および電子ビーム照射面の硬度変化を図 9 に示す。電子ビームを照射していない Mod-SKD11 基材の場合、ボンバード前の表面硬度は 652HV0.01 とほぼ調質硬さを示したが、メタルボンバードを施すことで 446HV0.01 まで軟化した。これは表面部で焼きなましが起こっているためであると考えられる。これに対し、電子ビーム照射試料 (EB-Mod-SKD11) の表面硬度は 443HV0.01 と電子ビーム照射前より軟質となった。しかしながら、硬度はメタルボンバードにより急激に増加し 1800 s 後には 756HV0.01 まで硬化し、調質硬さよりも硬い値を示した。

メタルボンバードによる電子ビーム改質層の結晶構造変化を図 10 に示す。調質した基材は焼き入れ組織をしているのに対し、電子ビーム熔融層はほぼ  $\gamma$  相 (fcc) のみで構成されていた。これは電子ビーム照射により内在するクロム炭化物などが熔融し、急冷によって  $\gamma$  相が安定化したためと考えられるが詳細は不明である。メタルボンバードの時間の増加とともに  $\gamma$  相 (fcc) が減少し  $\alpha$  相 (bcc) が増加していることがわかる。  $\gamma$  相に比べて  $\alpha$  相は体積が大きいために引張応力が低減したと考えられる。メタルボンバードによる熔融層の高硬度化については、メタルボンバードが高温焼き戻し温度付近であるため熔融層内での炭化物の析出も考えられるが詳細については不明なため、今後さらに詳細な解析が必要である。

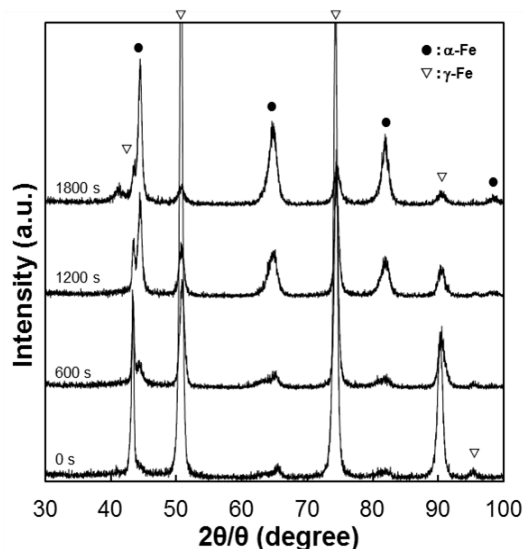


図 10 電子ビーム照射面のメタルボンバードによる結晶構造変化

#### 4. まとめ

PVD コーティングの下地処理として電子ビーム照射の検討を行った結果、次の結果を得た。



- 1) 調質した汎用 SKD11 基材へ電子ビーム照射することで、CrN 膜の密着性および耐食性が向上した。
- 2) 調質した SKD11 改良鋼基材への電子ビーム照射で得られた熔融層は  $5\mu\text{m}$  程度であり、443HV0.01 の硬度で 892MPa の引張残留応力を有していたが、メタルボンバードにより引張応力は激減し 756HV0.01 まで高硬度化した。

#### 参考文献

- 1) 中西亮太, 國次真輔, 末岡浩治, 表面技術, 61, 7 (2010) 535-540.
- 2) 國次真輔, 岡山県工業技術センター報告, 35 (2009) 27.
- 3) 公開特許公報 2012-12676
- 4) 國次真輔, 岡山県工業技術センター報告, 37 (2011) .
- 5) 國次真輔, 岡山県工業技術センター報告, 36 (2010) .
- 6) 中西亮太, 國次真輔, 岡山県工業技術センター報告, 38 (2012) 27.
- 7) D.I.Boskurovsky, V.P.Eotshtein and G.E.Ozur, Surface and Coating Technology, 96, 1 (1997) 117.
- 8) D.I.Proskurovsky, V.P.Rotshtein, G.E.Ozur, YuF Jvanov and A.B.Markov, Surface and Coating Technology, 125, 1-3 (2000) 49.
- 9) 岡田晃, 宇野義幸, 藪下法康, 植村賢介, Purwadi RAHAKJO, 精密工学会誌, 69, 10 (2003) 1464.
- 10) Yoden, et al, Proceedings of the 7th euspen (2007) p.308-311.
- 11) 岡田晃, 宇野義幸, 藪下法康, 植村賢介, Purwadi RAHARJO, 精密工学会誌, 71, 11 (2005) 1399.
- 12) 岡田晃, 大地慶明, 近藤温, 宇野義幸, 佐野定男, 植村賢介, 精密工学会誌, 74, 4 (2008) 385.

# 外来電磁波に対するセキュリティ評価手法の確立

## － フォルト発生条件の検討 －

### Development of Evaluation Method of Information Security against External Electromagnetic Wave Attacks

#### Investigation of Fault Generating Conditions

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／  
外来電磁波／イミュニティ  
KEY WORDS Information security／Side channel attack／Fault injection attack／  
External electromagnetic wave／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、サイドチャネル攻撃と呼ばれる暗号化処理の際に発生する電磁波等の副次的なものをを用いる手法である。本研究では、これらの暗号に対する攻撃の耐性を評価法の確立を目指している。今回は、サイドチャネル攻撃の中でもフォルトインジェクション攻撃と呼ばれる手法について、その基礎的な検討のため、再現性良くフォルトを発生させる条件について検討を行った。

#### 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の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だされた<sup>1)</sup>。この手法をサイドチャネル攻撃と呼ぶ。代表的な手法としては、その電子回路の消費

電流を観測し、暗号化処理時の電流パターンから鍵を推定する手法である。

これと異なるサイドチャネル攻撃の手法としては、フォルトインジェクション攻撃と呼ばれる手法もある。これは、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、この誤った暗号文から鍵を推定するという手法である<sup>2)</sup>。

我々は、このサイドチャネル攻撃に対して、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。これまでの検討では、暗号化回路から漏れ出す副次情報を抽出し、鍵を推定する方法を文献<sup>3)</sup>を参考にして実現した。また、電源部のモデル化を行うことにより、電源部に対策部品を置いた場合の攻撃耐性の強化について推定を行う手法を開発している<sup>4,5)</sup>。一方、フォルトインジェクション攻撃に関しても、我々の開発した評価手法の核になる電源部のモデル化手法は適用可能であると考えている。そこで、この手法の適用性評価のために、フォルトインジェクション攻撃についても検討を開始することとした。本報告は、この適用性

\* 岡山大学大学院 自然科学研究科

評価のための基礎的な検討である。

## 2 目的

先に述べたように、フォルトインジェクション攻撃のためには、外部から外乱を与え、フォルトを得ることが必要である。この外乱として、今回は、外部より電源線に電磁波を注入してフォルトを発生させることとした。そして、このフォルトより計算過程の内部変数を推定する手順となる。

この検討を行う最初の段階として、本報告では、電磁波を注入した際に、再現性良く、高確率でフォルトが発生する条件を確立することを目指した。

## 3 実験方法

今回の試験には、図1に示す標準暗号化試験基板(SASEBO-G)を用いた。この試験基板は、サイドチャンネル攻撃の実験用の標準基板として製作されたものであり、他の研究機関において再現実験ができる客観的な評価に最適な基板である。また、暗号化方式としては現在広く用いられている128bit AES方式(AES-128)を使用した。



図1 被攻撃基板(SASEBO-G)

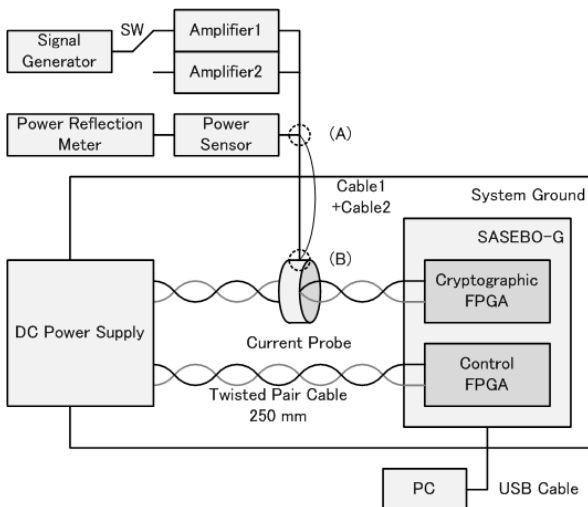


図2 試験システム構成

我々は、この基板に電磁波を注入するシステムを、文献<sup>6)</sup>を参考にして、図2のように構築した。

今回は文献<sup>6)</sup>と同じく磁界結合によるコモンモード注入として、カレントプローブを介して電磁波を注入した。このプローブは文献<sup>6)</sup>で用いているBCIプローブよりも電流の注入効率が低いため、より大きな電力をプローブに供給する必要がある。このため、放射イミュニティ試験システムを用いて、大電力の注入が可能となるようにした。使用した機器を表1に示す。プリント基板に対して、基準グランド面となるアルミ板の配置やクランプする対象線路を検討した結果、安定したフォルトが確認されたのは、図3に示すように全面にアルミ板を配置し、暗号化処理FPGA側の電源線のみをクランプして注入した場合である。

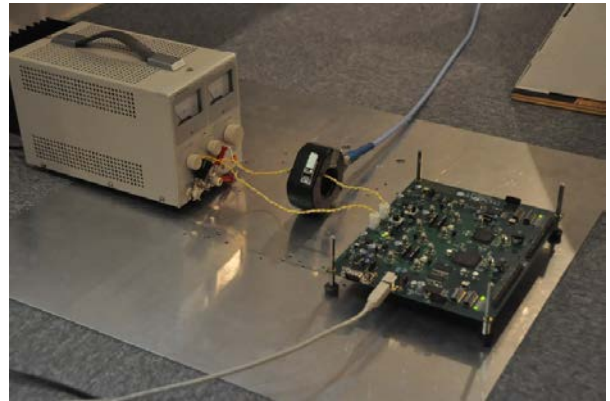


図3 試験配置

電磁波の注入には、電力値、周波数帯、周波数の刻み、注入時間を設定できるソフトウェアを使用した。シグナルジェネレータから設定した周波数の正弦波を出力し、パワーセンサによりモニタリングする電力値が設定値の±2%以内になるようにシグナルジェネレータの出力電力値を調節し、設定した注入時間だけ出力しながら周波数を挿引した。

フォルトの発生を確認する方法としては以下のとおりである。試験基板とPCをUSBケーブルで

表1 試験に使用した機器

Equipment	Model	Specification
Signal Generator	R/S SMY-02	9k~2GHz
Amplifier1	ifi SCCX500	10k~200MHz 500W
Amplifier2	ifi SMCC100	200M~1GHz 100W
Power Meter	R/S NAP/NAP-Z6	25M~1GHz 1000W
Current Probe	Tegam 94111-1	1M~1GHz
DC Power Supply	Kenwood PR36-3A	0~36V 3A

接続し、平文をPCより送出し、暗号文をPCで受け取るようにした。PCでは、試験基板内で実行されている暗号化(AES-128)と同じ処理をソフトウェアで実行し、試験基板より受け取った暗号文と比較することにより正常な暗号文か、誤った暗号文(フォルト)かの判定を行なっている。そして、後でフォルトの分析できるように、フォルトをPC内に記録、収集した。

## 4 試験結果

### 4.1 測定結果

文献<sup>6)</sup>によると、SASEBO-Gの電源線への共通モード電流注入では、170, 250 MHzが暗号FPGAに効率よく伝達し、フォルトを発生させやすい周波数であると記載されていた。電力値については、ある値を超えるとフォルトが発生し始めるが、電力値を上げすぎると動作を停止(エラー)しやすくなる。この場合には暗号モジュールが機能停止し、何も得られない。

したがって、フォルトインジェクション攻撃にエラーは好ましくなく、エラーが起きにくかつフォルトが発生しやすいような電力値、周波数を選ぶ必要がある。

まず、最初の段階の実験では、100-300 MHzについて5 MHz刻みで、1周波数ステップの注入時間を3秒とした。電力値については10 Wより大きくするとSASEBO-Gを破損する可能性があるため、1-10 Wについて1 W刻みで1回ずつ調べた。図4にその試験結果を示す。130MHz, 8W付近にのみフォルトが見られることがわかる。図4では、フォルトのみを示しているが、エラーが発生した場合は出力が得られないため、フォルトとして記録されていない。また、縦軸においてはケーブルロス を考慮し、プローブに注入された電力値として表している。

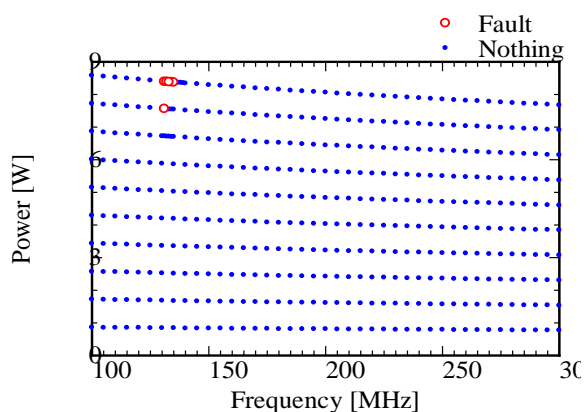


図4 フォルト発生状況(全体)

次に、図4においてフォルトが見られた130MHz付近を、1 MHzごと詳細に調べた。このとき、エラーが発生してSASEBO-Gが機能停止

することがあり、そのたびに電源を入れなおす必要があったので、ソフトウェアでの周波数掃引は行わず、1 MHzごと別々に測定した。各周波数において注入時間を3秒とし、5回行った。その結果を図5に示す。図中の数字はフォルト発生割合(フォルト発生回数/暗号化回数)を示す。

この結果より、131MHz~135MHzで8.4W程度の電力注入が再現性良くフォルトが得られる条件であることを確認した。

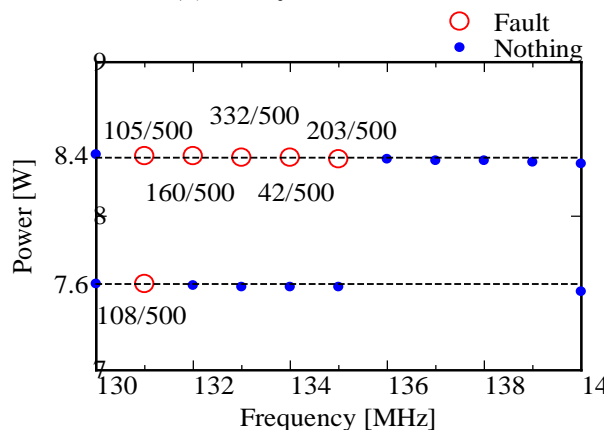


図5 フォルト発生状況(詳細分析)

### 4.2 フォルトの分析

フォルトインジェクション攻撃により鍵の解読を行う際には、様々な平文に対して、多種のフォルトを収集することが必要である。しかし、初期の実験段階として、フォルトの発生状況を分析する際には、同じ平文に対するフォルトの分類が必要である。そこで、当初は同じ平文を用いて暗号化を行ない、フォルトを収集していたが、同じフォルト出力が連続するという現象が確認された。この場合、同じフォルトが発生している場合と、内部的に前回の出力を繰り返している場合が疑われたため、全バイトが0x00である平文P0と全バイトが0x01である平文P1の2種類を交互に入力することにより、このどちらの要因であるか分析を行うこととした。その結果、内部的に前回の出力を繰り返している状況ではないということが確認された。また、発生したフォルトは大きく下の5種類に分類されることがわかった。

- (a) 正常な暗号文、およびそのずれた出力
- (a') (a)に類似し、主としていくつか分割してずれて出力される場合。
- (b) P0 又は P1 にのみ現れた誤り暗号文
- (c) P0,P1の両方で見られた誤り暗号文
- (d) 0のみの並び
- (e) その他

この分類した結果の一部を表2に示す。この結果のうち、(a)(a')(d)は通信用FPGAのエラーが疑われるため、(b)(c)(e)が鍵を推定候補と考えられる。鍵の推定は今後の課題である。

### 5 結論および今後の方針

今回の検討において、SASEBO-Gに対するフォルトの発生条件を確立することができた。これにより、今後、EMCマクロモデルを適用し、耐性強化の予測が可能であるか検討を行う予定である。

#### 謝辞

本研究は、総務省戦略的情報通信開発推進制度（SCOPE）地域 ICT 振興型研究開発プログラムにより実施したものである。

#### 参考文献

- 1) S. Mangard, E. Oswald, and T. Popp, Power Analysis Attacks. New York: Springer, 2007.
- 2) D. Boneh, R. Demillio, and R. Liotin, “On the importance of checking cryptographic

protocols for fault,” in Proc. EUROCRYPT, May 1997, vol. 1233, pp. 37–51.

- 3) E. Brier, C. Clavier, and F. Olivier, “Correlation power analysis with a leakage model,” CHES 2004, pp. 16–29, 2004.

4) 五百旗頭健吾, 天野哲夫, 岡本薫, 豊田啓孝, 渡辺哲史, “EMCマクロモデルを用いた暗号機器へのサイドチャンネル攻撃に対する安全性の予測,” 信学技法, EMCJ2012-99, pp.87-94, 2012.

5) 五百旗頭健吾, 天野哲夫, 岡本薫, 豊田啓孝, 渡辺哲史, “サイドチャンネル攻撃予測のための暗号FPGAの等価電流源同定,” 電子情報通信学会総合大会, B-4-58, p.403, 岐阜市, 2013.

6) 林優一, 菅原健, 水木敬明, 本間尚文, “意図的な電磁妨害による暗号モジュールへの故障注入に関する検討,” 信学技法, EMCJ 2011, EMC-11-17, pp.53-57, Jun.2011

表2 フォルトの分類(一部)

電力値[W]	周波数[MHz]	暗号文(16進表記)	出力回数	分類	
7.6		7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	-	(a)	
		00 00 00 66 E9 4B D4 EF 8A 2C 3B 88 4C FA 59 CA	55	(c)	
8.4	131	7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	-	(a)	
		00 00 7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B	6		
		00 00 00 00 7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47	7		
		00 00 00 00 00 00 7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E	31		
		00 00 00 00 00 00 00 7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3	4		
		7D 7D F7 00 00 00 00 99 B3 3E 42 F0 F0 47 00	1		
		00 00 00 00 00 00 00 36 8B 1B 6F 6E 66 88 D2	1		
		B6 00 B6 00 22 00 00 00 22 00 F7 00 00 00 00 00	1		
		00 F7 00 00 00 00 01 46 00 00 00 00 00 00 00 F7	1		
	132	7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	-	(a)	
		00 7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54	24		
		00 00 00 7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9	4		
		00 00 00 00 00 00 00 7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3	8		
		00 00 00 00 00 00 00 7D F7 6B 0C 1A B8 99	6		
		00 00 00 00 00 00 00 7D F7 6B 0C 1A B8	11		
		00 00 00 00 00 00 00 7D F7 6B 0C 1A	26		
		7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 B9 1B 00	1		
		00 7D 7D F7 00 00 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 B9	1		
8.4	133	7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	-	(a)	
		00 00 7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B	17		
		00 00 00 7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9	7		
		00 00 00 00 00 00 7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42	7		
		7D 7D F7 00 00 00 00 99 B3 B3 3E 3E 42 F7 F7	1		
		00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 E0 85 62 82 18 FC	1		
		00 00 66 E9 4B D4 EF 8A 2C 3B 88 4C FA 59 CA 34	18		
		00 00 00 00 00 66 E9 4B D4 EF 8A 2C 3B 88 4C FA	1		
		00 00 00 00 00 00 66 E9 4B D4 EF 8A 2C 3B 88	26		
	134	E1 4D 5D 0E E2 77 15 DF 08 B4 15 2B A2 3D A8 E0	31	(c)	
		00 00 00 00 00 E1 4D 5D 0E E2 77 15 DF 08 B4 15	1		
		00 00 00 00 00 E1 4D 5D 0E E2 77 15 DF 08	1		
		00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00	57		
		00 00 00 00 00 00 F7 F7 F7 F7 F7 FF 00 00 00 00	1		
		7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	-		(a)
		00 7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54	5		
		00 00 00 00 00 66 E9 4B D4 EF 8A 2C 3B 88 4C	8		
		00 00 00 00 00 66 E9 4B D4 EF 8A 2C 3B 88	5		
00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00	1				
135	F7 F7 F7 F7 F7 FF 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00	1	(e)		
	7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B 54 6F	-	(a)		
	00 00 7D F7 6B 0C 1A B8 99 B3 3E 42 F0 47 B9 1B	46			
00 00 00 00 00 66 E9 4B D4 EF 8A 2C 3B 88 4C	59	(c)			
				482	

# 技 術 資 料





# 次亜塩素酸ナトリウムによる水溶液中でのアゾ染料オレンジⅡの脱色

## Decolorization of Azo Dye Orange II in Aqueous Solution by Sodium Hypochlorite

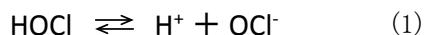
浦野博水・福崎智司\*

Hiromi URANO and Satoshi Fukuzaki\*

キーワード 次亜塩素酸ナトリウム / オレンジⅡ / 脱色 / 次亜塩素酸イオン  
KEY WORDS Sodium hypochlorite / Orange II / Decolorization / hypochlorite ion

### 1 はじめに

次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) は、様々な産業において、殺菌、洗浄、脱色 (漂白)、脱臭操作などに広く利用されている。次亜塩素酸ナトリウムの反応化学種である次亜塩素酸 (HOCl,  $pK_a=7.5$ ) は、その解離平衡 (式(1)) に基づき溶液の pH に依存して非解離型 (HOCl) と解離型 (OCl<sup>-</sup>) の形態をとる。



すなわち、pH4~6 の pH 領域では HOCl が、pH9 以上では OCl<sup>-</sup> が高比率で存在する。

一般的には、HOCl は優れた殺菌因子として<sup>1)</sup>、一方の OCl<sup>-</sup> は有機物汚れに対する洗浄効果の決定因子であること<sup>2),3)</sup>が知られている。これらのことは、次亜塩素酸を利用する反応系において、次亜塩素酸の作用機作に応じて HOCl/OCl<sup>-</sup> の形態を使い分けることの重要性を示している。

さて、染料により着色した装置やタオル、衣類や廃水の脱色や漂白工程では、経験的に次亜塩素酸ナトリウムが使用されている場合が多いが、脱色効果について pH 依存性や HOCl/OCl<sup>-</sup> の作用形態に留意して検討した報告はほとんどない。そこで本研究では、色素の脱色反応における pH 依存性と次亜塩素酸の作用形態の影響を明らかにすることを目的とした。代表的な繊維染色染料であるアゾ染料の中からオレンジⅡを選定し、オレンジⅡの次亜塩素酸による脱色反応の脱色速度について、初期遊離有効塩素濃度、pH を変数として検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 試薬の調製および分析方法

アゾ染料のモデル物質に、オレンジⅡ (4-(2-ヒドロキシ-1-ナフトアルゾ)ベンゼンスルホン酸ナトリウム：特級；和光純薬工業(株)) を用いた。脱色剤として次亜塩素酸

ナトリウム (NaOCl) (鹿一級；関東化学(株)) を、pH 調整用試薬として、リン酸水素二カリウム (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)、リン酸二水素カリウム (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)、塩酸 (HCl)、水酸化ナトリウム (NaOH) (特級；市販品) を用いた。

オレンジⅡ濃度は、オレンジⅡ水溶液の可視領域での吸収極大波長 (484 nm) における吸光度 (Abs. 484 nm) からオレンジⅡのモル吸光係数 ( $1.896 \times 10^4 \text{ M} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) を利用して算出した。遊離有効塩素 (FAC) 濃度はジエチル-p-フェニレンジアミン (DPD) 法で測定した。OCl<sup>-</sup>濃度は、25°Cにおける酸解離定数 ( $pK_a = 7.53$ )<sup>4)</sup>を用いて算出した。

#### 2.2 脱色試験

脱色反応および吸光度測定は、恒温セルホルダ (恒温水循環式 島津製作所)、マルチスター (SCINICS CO., LTD. CC-301) を装着した分光光度計 (島津製作所 UV-3100PC) を用いて 25°C の恒温状態で行なった。脱色試験の手順を以下に示す。最初に、HOCl 溶液 (NaOCl 溶液をイオン交換水で希釈し、FAC 濃度  $1.13 \times 10^{-3}$ 、 $2.26 \times 10^{-3}$ 、 $4.51 \times 10^{-3} \text{ M}$  に調整したもの) 0.75 ml、0.4 M リン酸緩衝液 (またはイオン交換水) 0.75 ml および攪拌子を入れた石英ガラス製セル (光路長 1 cm) を恒温セルホルダに挿入後、攪拌を開始し 10 分間の予備保温を行なった。次に、あらかじめ 25°C で保温しておいたオレンジⅡ溶液 ( $1.74 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) 1.5 ml をセル内に添加し、添加と同時に Abs. 484 nm の測定を開始し、15 秒間隔で 900 秒まで自動測定した。

#### 2.3 見かけの脱色速度係数の算出

オレンジⅡの脱色過程が一次反応的に進行すると仮定して解析をおこなった。すなわち、反応時間に対してオレンジⅡ濃度を対数軸にプロットし (脱色曲線)、反応初期の直線的 (最小二乗法による直線近似で相関係数  $\geq 0.99$ ) に減少する領域の傾きから

\* 三重大学大学院 生物資源学研究科



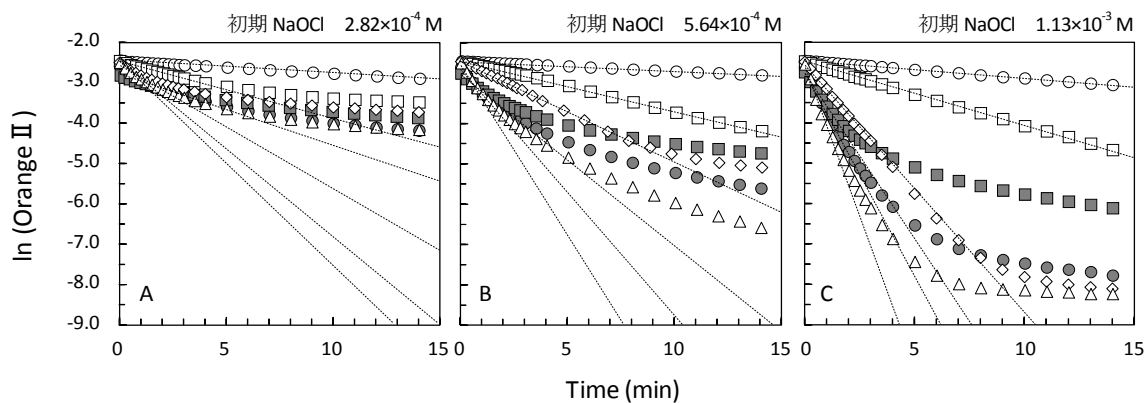


図1 次亜塩素酸ナトリウム溶液によるオレンジIIの脱色曲線(初期オレンジII濃度: $8.70 \times 10^{-5}$  M) (直線は一次近似式を示す) シンボル(pH): (A)  $\circ$  6.0,  $\square$  7.0,  $\diamond$  8.1,  $\triangle$  9.3,  $\bullet$  10.4,  $\blacksquare$  10.9; (B)  $\circ$  5.4,  $\square$  6.3,  $\diamond$  6.8,  $\triangle$  9.3,  $\bullet$  10.4,  $\blacksquare$  10.9; (C)  $\circ$  5.4,  $\square$  6.2,  $\diamond$  7.1,  $\triangle$  9.3,  $\bullet$  10.4,  $\blacksquare$  10.9.

見かけの脱色速度係数 ( $k$ ) を算出した (式(2))。

$$\ln [\text{Orange II}] = \ln [\text{Orange II}_0] - kt \quad (2)$$

ここで、 $[\text{Orange II}_0]$ 、 $[\text{Orange II}]$ は初期および任意の経過時間  $t$  におけるオレンジII濃度を示す。

### 3 結果と考察

図1に脱色曲線と反応初期の直線的に減少する領域に(1)式を適合させた結果を示す。脱色効果は pH ならびに NaOCl 濃度に強く影響を受けることがわかる。NaOCl が  $2.82 \times 10^{-4}$  M の場合、脱色速度は弱酸性～中性 (pH 7.0) の pH 領域では非常に遅かったが、pH 7.0 以上では急激に増加し pH 9.3 で最大となった。pH 10 以上の pH 領域では pH の増加に伴い減少した。(図 1A)。この傾向は、NaOCl 濃度の増加に伴いより顕著となった (図 1B, C)。

図 2A に、図 1 で得られた  $k$  値について pH を変数として示した。pH 5.4～9.3 の範囲で、 $k$  値は pH の増加に伴い著しく増加し、pH 9.3 で最大値となった。HOCl の占める割合が大きい pH 5.5～6.5 の pH 領域では、NaOCl が高濃度に存在するにも関わらずほとんど脱色されなかった。一方で、pH 5.4～9.3 の範囲では、 $k$  値は  $\text{OCl}^-$  濃度の増加に伴い増加している

ことから、これらの相関性を明らかにすべく、図 2B に pH 5.4～9.3 の範囲で、 $\text{OCl}^-$  濃度に対して  $k$  値を再プロットした。その結果、同 pH 範囲における  $k$  値は、 $\text{OCl}^-$  濃度を変数とする一本の曲線に集約される結果となり、 $k$  値の  $\text{OCl}^-$  濃度依存性が明らかとなった。pH 10 以上の pH 領域で pH の増加に伴い  $k$  値が低下したのは、 $\text{OCl}^-$  と同じ一価の陰イオンであり溶液中で類似した静電的挙動を示すと考えられる水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ : pH 10 以上で  $\text{OCl}^-$  濃度と同等以上の濃度となる) が、脱色反応系において  $\text{OCl}^-$  と拮抗し脱色反応を阻害したことが考えられた。

### 4 まとめ

次亜塩素酸ナトリウムによるオレンジIIの脱色反応の支配因子は、HOCl ではなく  $\text{OCl}^-$  濃度であることが明らかとなった。最大の脱色速度はアルカリ性側の pH 9.3 のときに得られたが、余剰の  $\text{OH}^-$  は脱色速度を低下させた。以上の結果から、次亜塩素酸ナトリウムによる水溶液中でのアゾ染料の脱色反応を最適化するためには、水溶液中の  $\text{OCl}^-$  濃度と  $\text{OH}^-$  濃度に留意することが肝要であり、すなわち FAC 濃度のみならず pH の制御が重要であることがわかった。

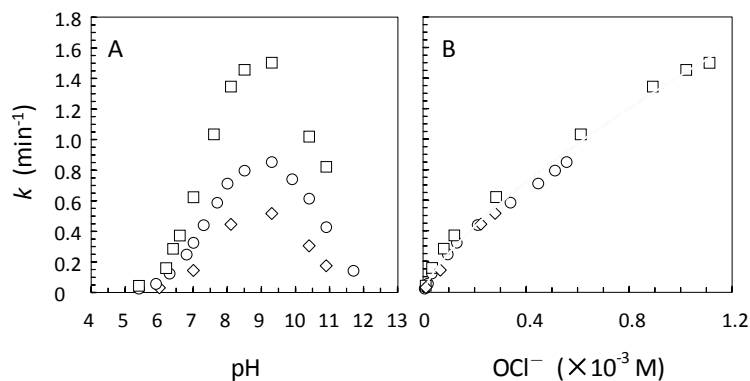


図2 次亜塩素酸ナトリウム溶液によるオレンジIIの脱色速度係数( $k$ )におよぼす pH (A) および  $\text{OCl}^-$  濃度 (B) の影響 (B: 図 2A より pH 5.4～9.3 のデータを抽出。曲線は累乗近似式を示す) シンボル(初期 NaOCl 濃度):  $\diamond$   $2.82 \times 10^{-4}$ ,  $\circ$   $5.64 \times 10^{-4}$ ,  $\square$   $1.13 \times 10^{-3}$  M.

### 参考文献

- 1) Fair, G. M., Morris, J. C., Chan, S. L., Weil, I., and Burden, R. P.; *J. Am. Water Assoc.*, 40, 1051-1061. (1948)
- 2) Urano, H., and Fukuzaki, S.; *Biocontrol Sci.*, 10, 21-29. (2005).
- 3) Fukuzaki, S.; *Biocontrol Sci.*, 11, 147-157. (2006)
- 4) Morris, J. C.; *J. Phys. Chem.*, 70, 3798-3805. (1966).

# ファイラー用木質バイオマス粉砕物の作製とその性質

## Preparation and properties of lignocellulose powder for filler applications

川端浩二・藤井英司・小野史彰\*・山本顕弘\*\*

Koji KAWABATA, Eiji FUJII, Fumiaki ONO\* and Akihiro Yamamoto\*\*

キーワード      バイオマス / 粉砕 / ナノファイバー / フィラー  
KEY WORDS      Biomass / Pulverization / Nanofiber / Filler

### 1 はじめに

近年、循環型社会の構築を目指して間伐材、製材端材や林地残材などの未利用木質バイオマスの有効利用技術が注目されている。木質バイオマスは賦存量も比較的多く、再生型資源であることから、石油依存型社会からの代替資源の一つとして期待されており、おが屑や木粉を活用した燃料用ペレットやウッドプラスチック製品の利用が広がりを見せる中、バイオエタノール原料<sup>1)</sup>やセルロース系繊維原料<sup>2)~5)</sup>等に関する技術開発が行われている。未利用木質バイオマスは広範囲に存在することから、その運搬・収集に課題があるが、それらの高効率化を図り、原料としての効果的な利活用ができれば木質バイオマス資源の高付加価値化に繋がり、さらに、林業の活性化や山林の環境保全機能の強化も期待できる。

岡山県内には、5つのバイオマスタウンがあり、中でも真庭市は、市内に約30製材所が集積し、木質バイオマスの利活用を積極的に進める全国的にも先進的な地域である。平成20年度に整備された真庭バイオマス集積基地には、年間約1万トンの製材端材や間伐材等が集められ、製紙・燃料用チップや家畜舎敷材が生産されている。我々は、真庭バイオマス集積基地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、自然エネルギー発電による電力を利用して、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ファイラー用粉砕物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<sup>6)</sup>及びディスクミル粉砕<sup>7)</sup>を行った結果、乾式法では団子状形態(数十 $\mu\text{m}$ 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。木粉やリグ

ノセルロースナノファイバーを、ファイラー用をはじめとした工業材料として利用するためには、安価で効率的に微粉砕する技術が求められている。

本研究では、基礎的検討を踏まえて、量産化が可能である湿式法で木質バイオマス粉砕物を試作して、得られた粉砕物の性質を調べた。

### 2 実験方法

湿式法での粉砕物試作は、ひのきチップ(真庭バイオマス集積基地製、数cm角)を原料とした。ひのきチップの水熱処理(KA1・60E;楠ボイラ(株))を行った後、2軸スクリー式粉砕機(B22;モリマシナリー(株))を用いて湿式粗粉砕(約60%水分に調整)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、木質バイオマス用湿式微粉砕機として新たに設計・開発した1軸型微粉砕機(C22;モリマシナリー(株))を用いて微粉砕を行った。

各粉砕物の評価として、粒度分布測定(LA-950V2; 株堀場製作所)、比表面積測定(BELSORP-max; 日本ベル(株))およびFE-SEM(JSM-7500FA; 日本電子(株))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。

### 3 結果

湿式法による粉砕物試作において、まず、ひのきチップの水熱処理の影響について調べた。その結果、水熱処理(150 $^{\circ}\text{C}$ , 2h)した方が、未処理と比較して、未粉砕物が少なく微細な繊維状ナノファイバーが得られていた。このことより、水熱処理した方が、効果的に微細化が進行していることが分かった。

モリマシナリーが設計・開発したC22微粉砕機は、22kWモーターを駆動源として、1時間あたり約100~300リットル処理する能力を有している。C22微粉砕機に投入される粉砕物と粉砕後の試料の粒度分

\*おかやまバイオマスイノベーション創造センター

\*\*モリマシナリー(株)

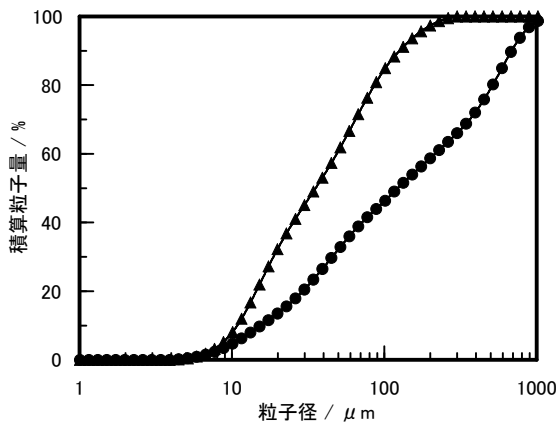


図1 B22 粉砕機および C22 粉砕機により得られた粉砕物の粒度分布

- : B22 粉砕機により得られた粉砕物 (C22 粉砕機に投入される粉砕物)
- ▲ : C22 粉砕機により得られた粉砕物

布を図1に示す。図1より、C22 微粉砕機に投入される粉砕物の平均粒径は  $110\mu\text{m}$  であるのに対して、C22 微粉砕機により得られた粉砕物の平均粒径は  $35\mu\text{m}$  となっていた。水熱処理の後に、B22 粉砕機と C22 微粉砕機による2段階の湿式法による連続粉砕処理によって、数 cm 角のチップを出発原料として、平均粒径  $35\mu\text{m}$  の粉砕物が得られた。図2に C22 微粉砕機に投入される粉砕物と C22 微粉砕機により得られた粉砕物の SEM 写真を示す。図2より、C22 微粉砕機に投入される粉砕物及び粉砕後の試料は、共に繊維状の形態を有していた。C22 微粉砕機に投入される粉砕物は、繊維幅が数十  $\mu\text{m}$  程度の帯状繊維が束になっている状態が観察された。C22 微粉砕機により得られた粉砕物は、繊維形態を有しており、一部に団子状のファイバー凝集塊や帯状の未粉砕物

(数  $\mu\text{m}$  程度)が見られるものの、繊維幅  $50\sim 300\text{nm}$  程度の微細なリグノセルロースナノファイバーが観察された。C22 微粉砕機の内部での粉砕の進行について調べるために、微粉砕機内より段階的に試料を採取して、比表面積および粒度分布を測定した。その結果を図3に示す。C22 微粉砕機内の粉砕物は、粉砕が進むと共に、平均粒径が小さくなり、比表面積が増加していた。C22 微粉砕機に投入される粉砕物の平均粒径が  $110\mu\text{m}$  であるのに対して、粉砕が進行すると共に平均粒径は  $97\mu\text{m}$ 、 $68\mu\text{m}$ 、 $44\mu\text{m}$  と小さくなっていき、C22 微粉砕機により得られた粉砕物の平均粒径は  $35\mu\text{m}$  となっていた。比表面積の変化をみると、C22 微粉砕機に投入される粉砕物の比表面積は  $3\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  であるのに対して、粉砕が進行すると共に比表面積は  $47\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $64\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $80\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  と増加していき、C22 微粉砕機により得られた粉砕物の比表面積は  $85\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  を示した。このことより、C22 微粉砕機内では、圧縮力やせん断力からなる複合的な摩砕力により段階的に粉砕が進行して、ナノ繊維化されているものと推察される。

#### 4 まとめ

湿式法で木質バイオマス粉砕物を試作して、得られた粉砕物の性質を調べた。その結果、水熱処理及び粗粉砕した後に、木質バイオマス用湿式微粉砕機を用いて微粉砕することで、ひのきチップを原料として繊維幅  $50\sim 300\text{nm}$  程度のリグノセルロースナノファイバーが得られることが分かった。

#### 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

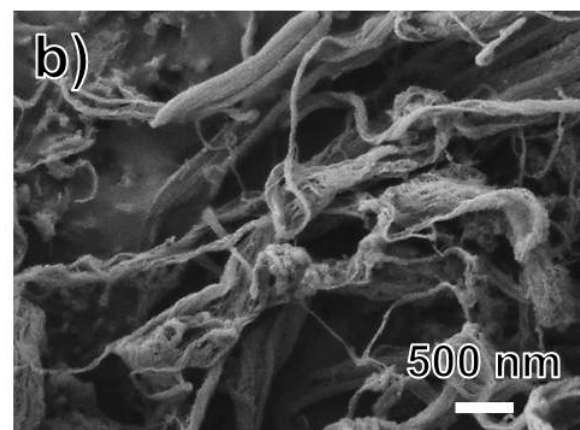
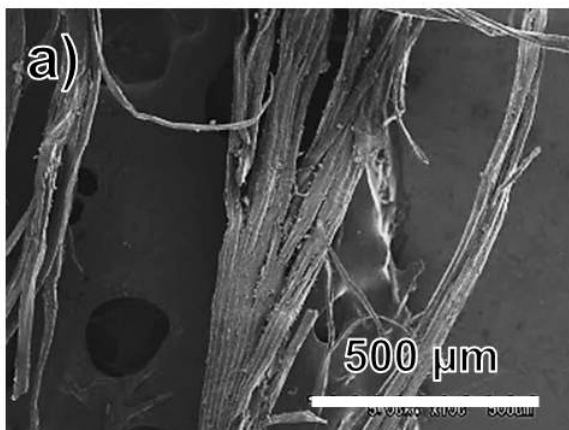


図2 B22 粉砕機および C22 粉砕機により得られた粉砕物の SEM 写真

- a) B22 粉砕機により得られた粉砕物 (C22 粉砕機に投入される粉砕物)
- b) C22 粉砕機により得られた粉砕物

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) 村上克治, 井上宏之, 矢野伸一, 滝村 修, 澤山茂樹: 廃棄物資源循環学会論文誌, 20, 74 (2009)
- 2) H.Yano, S.Nakahara: J.Mater.Sci., 39, 1635 (2004)
- 3) S.Iwamoto, A.N.Nakagaito, H.Yano, M.Nogi: Appl.Phys., A81, 1109 (2005)
- 4) H.Yano, J.Sugiyama, A.N.Nakagaito, M.Nogi, T.Matsuura, M.Hikita, K.Handa: Adv.Mater., 17, 153 (2005)
- 5) A.N.Nakagaito, H.Yano: Appl.Phys., A80, 155 (2005)
- 6) 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)
- 7) 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)

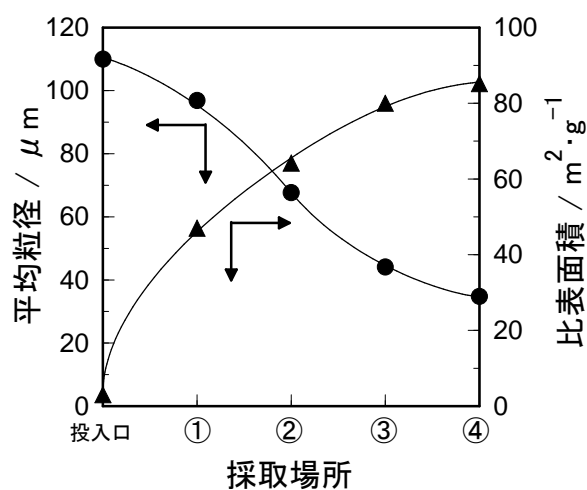


図3 C22 微粉碎機内の粉碎物の比表面積と平均粒径

# Fe-Cr 系合金溶射皮膜の電気化学測定法による評価

Evaluation of Corrosion Resistances of Fe-Cr Alloy Thermal Spraying Films using Electrochemistry Method

村岡 賢

Ken MURAOKA

キーワード 電気化学測定法 / 溶射 / Fe-Cr 系合金  
KEY WORDS Electrochemical method / Thermal spraying / Fe-Cr alloy

## 1 はじめに

輸送・産業用大型機械製品の耐食・耐摩耗性が要求される部材において、その表面を高機能材料で覆う手法は、経済的側面から非常に有効な手段である。従来は硬質クロムめっき処理が主流であったが、クロムは環境負荷が高い物質として継続的な使用が困難になりつつある。大型製品向けの代替手法として溶射皮膜が考えられており、経済的利点が非常に大きい手法である。この手法は、熱と高速射出を利用して様々な微粉体を金属表面に付加させることが出来る。この皮膜特性は粉体の物性に依存するため、原料粉体が高物理的・化学的特性を皮膜に付与することが出来るが、ポーラスであるため封孔処理が必須となり、長期暴露による耐食性試験において、個体差によって基材の腐食を招く問題がある。一方、金属めっきの迅速な耐食性評価として広く用いられている電気化学測定は、溶射皮膜の様な欠陥部を有する皮膜では水溶液の侵入によって、容易に基材の溶解が生じるため<sup>1)</sup>、溶射での報告例が少ない。本研究では、溶射技術を用いた耐食性・耐摩耗性に優れた安価な鉄基合金の皮膜開発に関して、その耐食性評価手法として、試験期間が長期にわたる塩水噴霧などの耐候性試験ではなく、より短期間で行うことが出来る電気化学測定による評価を試みた。

## 2 実験方法

図 1 に電気化学測定セルの模式図を示す。セルは 2 槽からなり、塩橋によって電氣的に接続されている。サンプル側のセルは、試験電極、対極が配置され、空気の吹き込みと攪拌によって溶存酸素を飽和させている。塩橋で接続された参照電極側の槽は、参照電極の内部溶液と同様に飽和 KCl 溶液で満たされている。試験片は

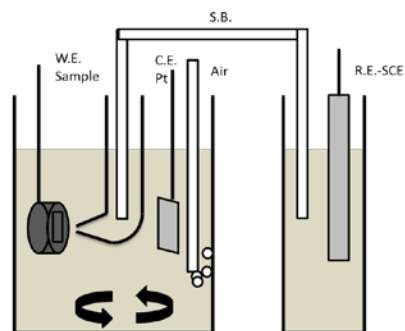


図 1 電気化学測定セル



図 2 試験電極

S45C 鋼板 (厚さ 3mm) へ Fe-Cr 系合金である SUS316L 粉末を厚さ  $400\mu\text{m}$  で溶射したものである。この試験片を  $10\text{mm}\times 10\text{mm}$  に切断したものに、線径 1.2mm の SUS304 ステンレス鋼線を背面へスポット溶接し、防水のため、電極となる鋼線を PVC チューブで被覆した上で、皮膜中の空隙に含浸させるため、試験片をエポキシ樹脂で減圧包埋した。樹脂硬化後、試験面を荒研磨した後、界面でのすきま腐食を防ぐため、試験片界面および試験片表面にシアノアクリレート系接着剤を塗布し、SiC ペーパーにて仕上げ研磨を行った。得られた試験電極を図 2 に示す<sup>2)</sup>。図 1、2 に示すセルおよび試験電極を用いて、カソードおよびアノード分極測定を次に示す条件で行った。

ポテンシostat: ソーラートロン製 SII287  
試験溶液: 5%NaCl 水溶液 (液温 20°C)  
空気曝気あり、攪拌あり  
対極: Pt 板  
参照電極: 飽和カロメル電極 (SCE)  
塩橋使用  
掃引速度: 1mV/s

### 3 結果および考察

図3に、電極作製方法の異なる SUS316L 溶射皮膜におけるアノード・カソード分極曲線を示す。従来型は、試験片端面を一液型シリコンゴムで被覆のみを行ったものであり、埋込型は上述の手法で作製したものである。従来型ではカソード分極曲線においてノイズが発生しており、表面反応が安定していないことが分かる。また、-0.4V 近傍での自然電位より急激な電流増加を示しており、鉄の酸化反応が生じていると考えられる。一方、埋込型では、カソード分極において従来型と比較してノイズが小さく、従来型より貴な-0.3V 近傍の自然電位を示した。さらにその後、緩やかな電流増加を示し、 $10^{-2} \text{A/cm}^2$  の電流密度に至る電位は、従来型と比較して 0.3V 増加した。これらの変化について、従来型は、電極表面にて試験液がその空隙に浸透し、基材と液絡したため、電極反応として不安定になったと考えられる。また、より卑な基材との短絡であったため自然電位も卑な方向へシフトし、さらにアノード分極においては、選択溶解によって電流値を増加させたと考えられる。一方、埋込型では、封孔および界面の被覆が適切であったことから、安定した分極曲線が得られたと思われる。

### 4 まとめ

Fe-Cr 系合金溶射皮膜の耐食性評価を目的に電気化学測定法による評価を試みた。その結果、適切な試料調製を行うことによって、自然電位および電流密度の安定した測定を行うことが出来た。今後、一般的な耐食性評価法と比較することで、本手法の有効性を明らかにしていきたい。

### 参考文献

- 1) 高谷泰之; 表面技術, 59, 520, (2008).
- 2) 第9回腐食防食セミナー, 腐食防食協会, (2012).

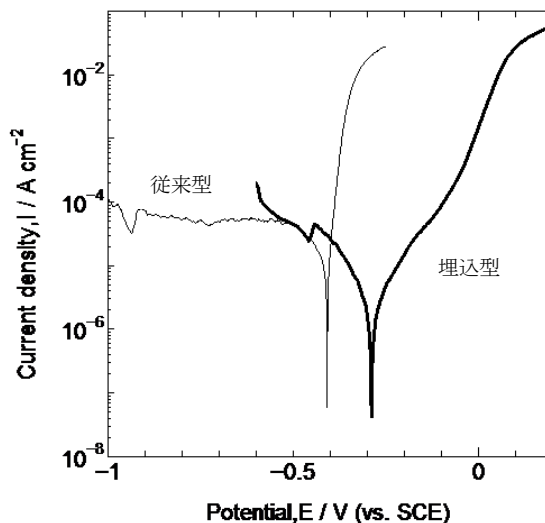


図3 SUS316L溶射皮膜におけるアノード・カソード分極曲線

# 二元系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

Zincate treatment and electroless nickel-phosphorus plating on binary aluminum alloys

村上 浩二・日野 実

Koji MURAKAMI and Makoto HINO

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

アルミニウム合金への無電解ニッケル-りんめっき(以後「めっき」と表記)は、耐摩耗性・耐食性・磁気特性等を付与する表面改質法として広く適用されている。しかしアルミニウム合金表面には、大気ならびに水中の酸素によって緻密で強固な酸化膜が形成されるため、めっき膜-基板間の密着性低下がしばしば問題となる。めっき膜と基板の密着性を向上させるためには、適切な前処理が必要であり、一般には活性化(酸洗)の後、亜鉛置換処理が施される。

これについて著者らは、工業用アルミニウム合金を基板として、めっき膜の密着強度が、合金系ならびに亜鉛置換処理回数によって変化することを報告した<sup>1)</sup>。過多の亜鉛は、めっき時に水素ガスの発生を伴って溶解し、めっき膜と基板との間に多数の空隙が形成され、めっき膜の密着強度が低下する。密着強度を高めるために有効な手法は、亜鉛置換液への鉄イオン添加と2回亜鉛置換処理であり、亜鉛置換膜の厚さを10 nm以下に抑えることが必要である。

ここでは、実用合金の添加元素の中でマンガ・鉄・銅・亜鉛の4元素に注目し、これらが亜鉛置換膜の形成ならびにめっき皮膜の密着性に与える影響を調査した。

## 2 実験方法

基板には、マンガ・鉄・銅・亜鉛を2 at.%含む4種類の二元系合金を用いた。合金の作製には金型铸造(铸塊寸法 直径16 mm, 長さ90 mm)を用い、純度99.999 mass%の高純度アルミニウムに、同純度の上記元素を添加した。以下では、上記4種類の合金をそれぞれAl-Mn, Al-Fe, Al-Cu, Al-Znと表記する。铸造後、铸塊を直ちに水中へ投入した後、均質化处理を行った。Al-Mn, Al-Fe, Al-Cu, Al-Znについて、それぞれ873, 873, 823, 723 Kで173 ks保持(全て大気中)した後、铸塊を直ちに水中へ投入した。

基板の片面に鏡面研磨(ダイヤモンド砥粒1

μm)を施し、これを評価面として、既報<sup>1)</sup>の前処理ならびにめっきを行った。アセトン中超音波洗浄、アルカリ脱脂、硝ふっ酸による活性化の後、亜鉛置換を行ったものを「1回亜鉛置換材」と表記する。1回亜鉛置換の後5 vol.%硝酸水溶液による酸洗で亜鉛置換膜を溶解除去し、再び亜鉛置換を行ったものを「2回亜鉛置換材」とする。亜鉛置換膜の形態観察用には、水酸化ナトリウム水溶液に酸化亜鉛を溶解させた亜鉛置換液を用いた。一方、めっきを行う場合には、めっき膜の密着性を向上させるため、上記の亜鉛置換液に鉄イオンを添加したのものを用いた<sup>1)</sup>。以後、それぞれの亜鉛置換液を「基本液」ならびに「鉄添加液」と表記する。

亜鉛置換膜の形成過程について、走査電子顕微鏡を用いて表面形態の経時変化を観察した。めっき膜の密着性評価として、電子プローブマイクロアナライザによる剥離面の形態観察ならびに元素分析を行った。

## 3 結果と考察

図1は、1回亜鉛置換後の表面形態(反射電子像 組成モード、以下‘BEI’と表記)である。Al-Mn, Al-Feでは、金属間化合物( $Al_6Mn$ ,  $Al_3Fe$ )が硝ふっ酸による活性化の際に溶解して生じた腐食孔周辺に、粗大な亜鉛が析出している。Al-Cuでは、結晶粒による差があるものの、わずかに亜鉛が析出するのみであり、Al-Znでは、粗大な亜鉛粒子によって基板表面が均一に被覆されている。

図2は、2回亜鉛置換処理後のBEIである。Al-Mn, Al-Feでは、依然として粗大な亜鉛の析出が見られる。一方、Al-Cuでは、1回処理の場合(図1(c))とほぼ同様であり、Al-Znでは、1回処理の場合(図1(d))よりも更に微細な亜鉛粒子によって基板表面が被覆された。

亜鉛置換では、液中で不働態膜が溶解・消失した部分からアルミニウムの溶解(酸化反応)が始まる。これによって生じた電子は、亜鉛の析出(還元反応)に消費されるため、不働態膜の不



均一性は、不均一な亜鉛の析出を招く。不動態膜が均一な場合には、酸化・還元反応が直ちに終了するため、均一に亜鉛が析出すると考えられる。

図 3 は、剥離面の形態(BEI)である。Al-Mn(図 3(a),(b))の場合、活性化ならびに亜鉛置換によって基板表面に凹凸が形成されるものの、基板表面に残留するニッケルは極僅かであった。めっき膜側では、僅かにアルミニウムが検出される一方、基板表面の凹部に入り込んだめっき膜の形態は、剥離面のめっき膜側でほぼ原形をとどめていることから、凹凸によるアンカー効果は微小である。この現象は Al-Fe についても同様であったが、6 回亜鉛置換を行うことで、亜鉛析出が抑制され、密着強度が大幅に改善された結果、剥離によって皮膜が破断するとともに、基板の延性破壊を示すディンプル模様が観察された(図 3(c))。Al-Cu, Al-Zn の場合、1 回亜鉛置換では容易にめっき膜が剥離する一方、2 回亜鉛置換を行ったものではめっき膜が破断し、基板表面にディンプルが形成された(図 3(d),(e))。

#### 4 まとめ

アルミニウム合金中の主要添加元素であるマンガン・鉄・銅・亜鉛が、亜鉛置換・めっきに与える影響について調査した。銅・亜鉛は、亜鉛の過剰析出を抑制し、めっき膜の密着強度を大きく向上させる一方、マンガン・鉄には、その効果が無いことが判明した。銅・亜鉛は、合金表面に形成される不動態膜の均一性を促進すると考えられ、今後はこれらの元素が複合的に示す効果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, 古川 亮介, 金谷 輝人 : 軽金属, 60, 81 (2010)

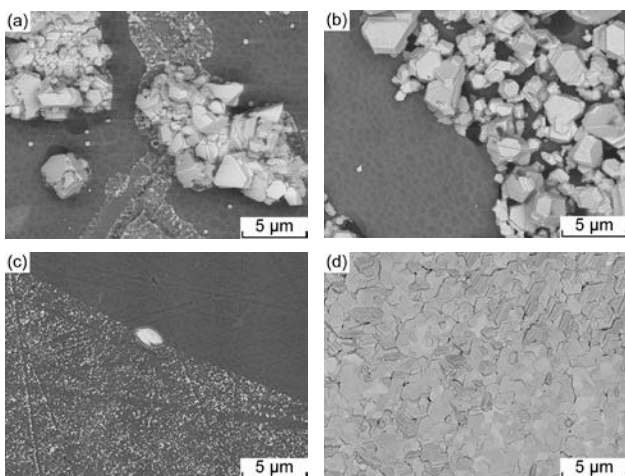


図 1 基本液による 1 回亜鉛置換後の表面形態 (BEI, (a) Al-Mn, (b) Al-Fe, (c) Al-Cu, (d) Al-Zn)

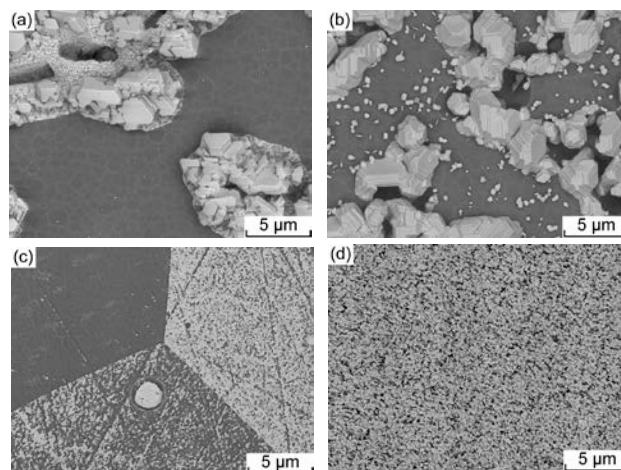


図 2 基本液による 2 回亜鉛置換後の表面形態 (BEI, (a) Al-Mn, (b) Al-Fe, (c) Al-Cu, (d) Al-Zn)

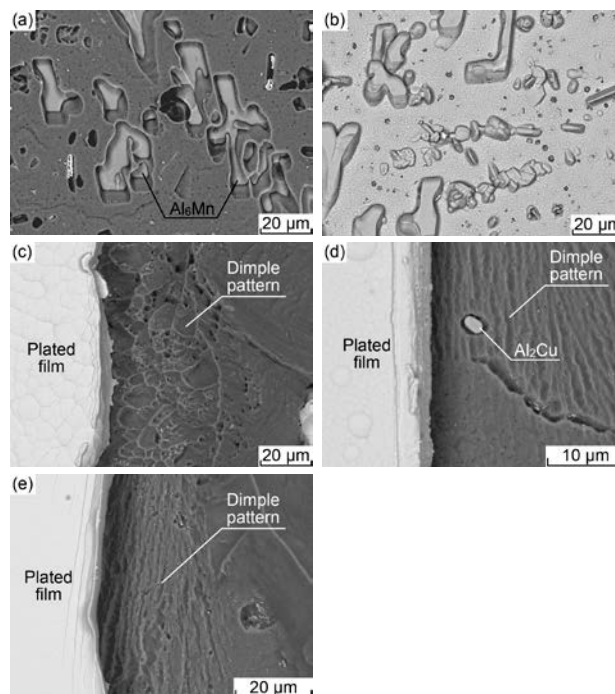


図 3 鉄添加液による亜鉛置換後に得られた無電解めっき膜剥離領域の BEI ((a) Al-Mn 2 回亜鉛置換 基板側, (b) Al-Mn 2 回 めっき膜側, (c) Al-Fe 6 回 基板側, (d) Al-Cu 2 回 基板側, (e) Al-Zn 2 回 基板側)



# CrN 膜の密着性におよぼす冷間金型鋼の炭化物の形状と分布の影響

Effects of Carbides Morphology and Distribution in the Cold Die Steel on Adhesive of CrN Coating

中西亮太・國次真輔・野村博郎\*

Ryota NAKANISHI, Shinsuke KUNITSUGU and Hirorou NOMURA\*

キーワード 金型鋼 / 密着性 / 炭化物  
KEY WORDS Die Steel / Adhesive / Carbide

## 1 はじめに

輸送機器の軽量化に伴い高張力鋼板の使用が増えつつあり、プレス加工では焼付きの発生や摩耗により金型寿命の低下が問題となっている。金型寿命の向上には、硬質な PVD 膜の使用が効果的であるが、膜の密着性向上が課題とされている。我々はこれまでに、汎用の冷間金型鋼である SKD11 を用いて、Ar ボンバード処理時間と密着性の関係について報告した<sup>1)</sup>。一方で、現在市販されている SKD11 は、メーカーによって材料中の炭化物の形状や分布に差異をもっている。しかしながら、炭化物の形状や分布の差異と密着性との関係については詳細に調べられていない。そのため市販されている SKD11 を用いて、同一条件で成膜を行った場合、材料中の炭化物の形状や分布の差異が密着性へ影響すると考えられる。そこで、金型鋼中の炭化物の形状や分布が密着性に与える影響に着目して調査した。本実験では、二種類の基材を用いて、Ar ボンバード処理後に成膜した CrN 膜の密着性をロックウェル試験とスクラッチ試験により評価した。

## 2 実験方法

本実験では、市販の組成の異なる二種類の SKD11 基材を用意した。基材は Cr および C の含有量の多い順に SKD11 汎用鋼(以下 汎用鋼)、SKD11 改良鋼(以下 改良鋼)とする。基材の熱処理は真空炉にて、焼入れは 1030°C、N<sub>2</sub>/GFC で、焼戻しは 180°C とし、2 回焼戻しを行った。熱処理後の硬さは HRC 62 である。基材表面はダイヤモンド

表 1 成膜条件

成膜時間 (min)	60
バイアス電圧 (V)	50
アーク電流 (A)	80
プロセス圧力 (Pa)	2.5
ヒーター温度 (°C)	700

ドラップにより鏡面仕上げを行った。

CrN 膜の作製には、カソードイックアークイオンプレーティング装置(日新電機製 M500)を用いた。成膜前処理として、真空チャンバー内を  $5.0 \times 10^{-3}$  Pa 以下に排気した後、350°C で基材を 40 分間加熱した。さらに、Ar ボンバード処理を 30 分間行った。成膜は表 1 に示す条件により行った。ターゲットには高純度 Cr を使用し、自公転により処理した。

基材表面の炭化物の形状や分布を観察するために X 線マイクロアナライザーを用いた。CrN 膜の密着性評価はロックウェル試験機とスクラッチ試験機を用いて評価した。ロックウェル試験の測定条件は、負荷荷重を HRC に設定した。押し込み後の圧痕については、光学顕微鏡を用いて観察した。スクラッチ試験の測定条件は、ダイヤモンド圧子を用いて、連続荷重 0~100N とした。AE 信号が立ち上がった点の荷重を臨界はく離荷重とし、Lc(AE)と表記する。なお、光学顕微鏡を用いてスクラッチ痕も観察した。

## 3 結果および考察

図 1 にボンバード後の基材表面の組成像を示

\*松山技研株式会社

す。なお、黒く粗大に観察された炭化物を一次炭化物とした。CrおよびCを多く含有する汎用鋼は改良鋼と比較して、表面に10 μm程度の一次炭化物が多く分布していた。また微細な二次炭化物も汎用鋼の方が改良鋼よりも多く分布していた。さらに図1の白丸は炭化物の欠けを示している。ボンバードを行うことで炭化物の一部が欠けており、炭化物の数が多い汎用鋼は、炭化物の欠けも多く観察された。

図2にロックウェル試験(HRC)により評価したCrN膜の密着性評価の結果を示す。汎用鋼上のCrN膜は、外周すべてにおいてははく離したが、改良鋼上のそれはわずかにはく離した。図3にスクラッチ試験により得られた臨界はく離荷重を示す。また、図4にLc(AE)付近の圧痕の観察結果を示す。なお、矢印方向がスクラッチ方向である。実験の結果、汎用鋼上の膜は改良鋼上のそれよりも臨界はく離荷重は40%程度低い結果となった。スクラッチ痕の光学顕微鏡写真から汎用鋼上の膜は改良鋼上のそれよりも大きくはく離した。スクラッチ試験の結果はロックウェル試験の結果と対応した。炭化物が多く分布する汎用鋼上の膜は、炭化物が少ない改良鋼よりも密着性は低い結果となった。この結果から、材料中の炭化物の形状や分布が膜の密着性に影響をおよぼしていると考えられる。

以上の結果から、材料中の炭化物の形状や分布が異なる二種類の基材を用いて、同一条件で成膜を行い密着性について調査した。その結果、密着性に差があることがわかった。

#### 4 まとめ

材料中の炭化物の形状や分布が異なる二種類の基材を用いて、同条件でボンバード処理と成膜を行い密着性について調査した。その結果、基材の炭化物の形状や分布の違いによって密着性に差があることが分かり、過酷なプレス成形では基材の選択が重要になると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 中西亮太, 國次真輔 : 岡山県工業技術センター報告, 38 (2012)

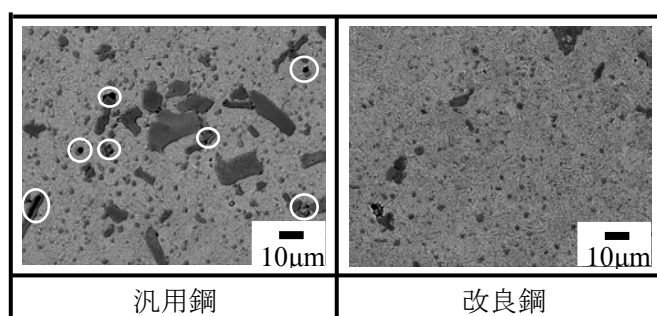


図1 ボンバード後の基材の組成像

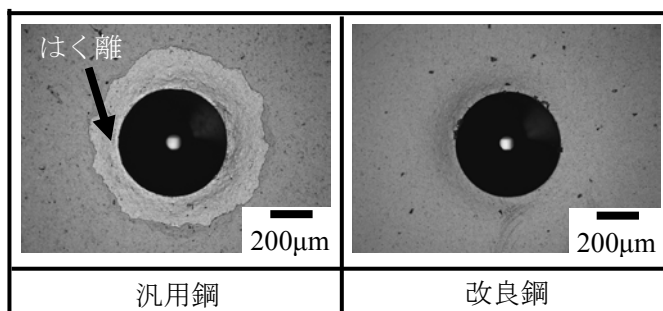


図2 ロックウェル試験による密着性評価

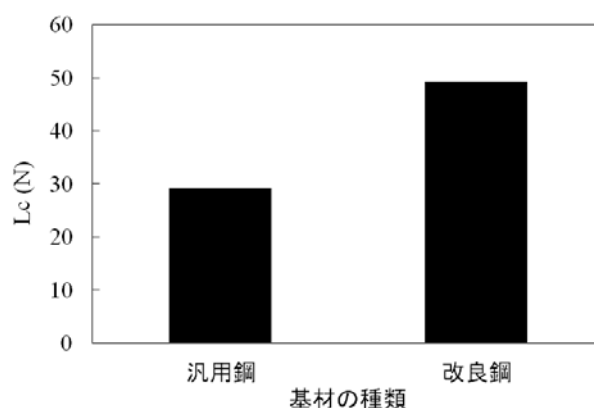


図3 スクラッチ試験により得られた臨界はく離荷重

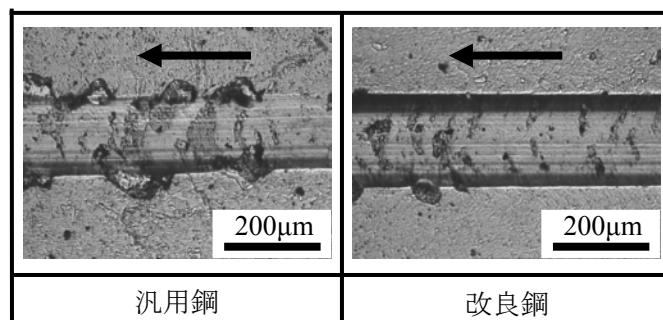


図4 スクラッチ試験後の圧痕

# ダイ直径とパンチ先端形状のパンチ加工現象への影響

## Comparison of punch-processing with clearance and punch-shapes

余田裕之・実成光彦・窪田真一郎

Hiroyuki YODEN, Teruhiko JITSUNARI and Shinichirou KUBOTA

キーワード 高速度カメラ, 可視化, 動力計

KEY WORDS High-Speed Camera, Computer-Visualization, Dynamometer

### 1 はじめに<sup>1)4)</sup>

蓄電デバイスのうち、高エネルギー密度の需要に対し、リチウムイオンキャパシタが提案されている。このキャパシタの電極は炭素材料と、集電体という金属箔で構成されている。集電体は正極ではアルミ箔、負極には銅箔が用いられ、その全面に多数の貫通穴が加工されている。このような構造により電極の密着性が向上し、リチウムイオンの移動が容易となる結果、エネルギー密度が従来の蓄電デバイスと比較して向上するとされている。リチウムイオンキャパシタの小型化・高出力化のためには集電体の更なる薄膜化、貫通穴の品質向上が必要とされている。

このような課題を解決するため、我々はパンチ加工条件を変化させてその現象を把握することにより条件の最適化を試みた。そのために我々はパンチを用いて金属箔に貫通穴を作製する加工システムを作製した。この加工システムに高速度カメラや動力計を取り付け、パンチ現象を把握・解析するシステムを構築した。

### 2 実験手法

図1にパンチ加工システムの概要を示す。実際の加工機はパンチやダイなどが複数設置され、複雑な構造をしている。加工現象を単純化するため、SKH51製円筒型パンチを1本のみ備えた金型を作製し、パンチ直径も1mmとした。この金型を双安定型ラッチングソレノイド(信明電機, SS-1019K-710)にて押し込み、金属箔を加工した。このとき金型下部に設置した動力計(Kistler, 9257B・5019A)によって、加工力を取得した。加工現象は顕微鏡ユニット(ユニオン光学, DZ2)を付与した高速度カメラ(Photoron, FASTCAM SA3)にて撮影を行った。これらの加工および測定はPCにて同期制御し、現象の取得を簡素化した。なお高速度カメラの撮影速度は1500FPSとした。

一般的なパンチ加工では、被加工物に発生するしわを抑制するためストリッパと呼ばれる固定用治具を用いる。これはパンチ径程度の貫通穴が金属板に施されているものである。本シ

テムでは試料となるアルミ箔および銅箔が厚さ $10\mu\text{m}$ であることと、パンチ径が1mm程度であること、加えて撮影領域と光源確保のため、板状の亚克力に溝加工を施したものをを用いた。

本システムを用いて、加工条件をパンチ形状、ダイ直径、金属箔の種類で変化させた場合について検討を行った。はじめに、パンチ形状を円筒型とし、ダイ直径を1.02、1.04、1.10mmとしてアルミ箔のパンチ加工を行った。次にダイ直径を1.04mmとして、パンチ形状を円筒型、円筒型の刃先をR0.3mm丸めたものでアルミ箔と銅箔を加工し比較を行った。これはパンチが摩耗したときの現象を擬似的に再現しようとしたものである。これら実験の評価として、バリ高さの測定には走査型白色干渉計(zygo, newview 5000)を用いて穴の出口側を4カ所測定し、その最大値をバリ高さとした。

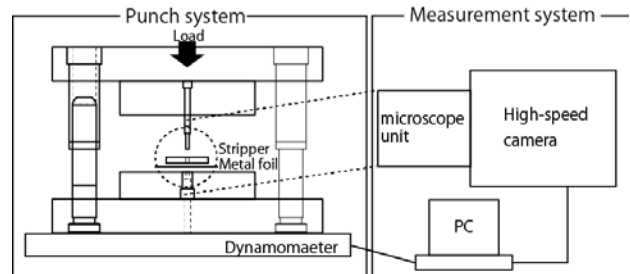


図1 実験装置

### 3 実験結果と考察

図2に測定した加工力の例を示す。黒線は金属箔のない加工いわゆる空打ちの場合であり、赤線は金属箔を加工した場合である。加工前とパンチを保持している間とパンチを抜いている間には両者に大きな違いはない。しかし、加工中には、金属箔加工に由来するピークを確認できる。加工システムの構造上、空打ちの場合でも加工力が線形に増加することから、図2の加工中のみを拡大した図(右上)を用いて、加工に伴う力を以下のように定義した。まず金属箔加工に伴うピークの前後の測定点から直線を引き、これをベースラインとする。次に加工に伴うピークの最大値とベースラインの差を計算

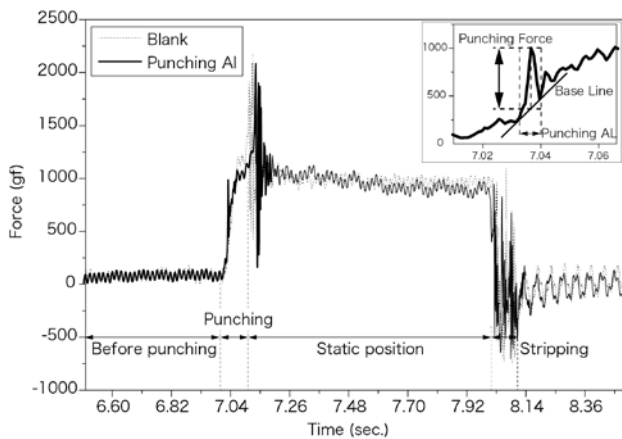


図2 加工力測定例と解析方法

し、これを加工力とした。このような計算を 5 回行い、その平均値を実験結果とした。

図 3 にダイ直径を 1.02 と 1.10mm で変化させた場合の加工の様子を切り出した画像を示す。各画像の中心あたりに金属箔があり、その上からパンチが押し込まれている。ダイ直径が 1.10mm の場合、金属箔が矢印で示したようにパンチに引っ張られ、これがバリやしわの原因となることが分かった。しかしダイ直径が 1.02mm の場合、このような現象は見られなかった。図 4 に加工した穴の出口側の光学顕微鏡像とバリ高さの最大値および加工力の測定結果を示す。ダイ直径が 1.10mm では裏側に切り残しやかすが見られた。ダイ直径が 1.04mm でもわずかに切り残しが見られた。ここで、図 4 では切りのこしがあった時の画像を示した。一方、ダイ直径 1.02mm の場合は、切り残しは見られなかった。これは金属箔の厚みが  $10\mu\text{m}$  であるため、ダイ直径 1.04mm 以上では金属箔の一部がパンチと共にダイに押し込まれ、切断に至らず残るためと考えられる。特にダイ直径 1.10mm では、この押し込み力が加工力を増大させたと考えられる。また、ダイ直径 1.04mm の多くと 1.02mm では穴全周にわたって切断されるため切り残しはなく、切断によって特にダイ直径 1.02mm の場合での加工力が大きくなったと思われる。

図 5 にダイ直径を 1.04mm で固定し、パンチ形状を変えた場合の加工の様子とバリ高さや加工力の測定結果を示す。R 形状を付与した場合、矢印で示したようにパンチが金属箔を巻き込むと共に、特に銅箔ではしわが発生するため、穴だけでなく試料そのものの品質が悪化する。またアルミ箔での結果を比較すると、パンチに R 形状を付与した場合、切り残しが大きくバリの評価ができないほどであった。以上の結果より、摩耗によるパンチ径の減少がないため擬似的な結果ではあるが、摩耗によって穴および試料そのものの品質が悪化することが分かった。さらに加工力を比較しても、R 形状を付与した方が円筒形状のパンチの場合よりも 2 倍程度大きく

なった。このことから、加工力をモニタリングすることでパンチの摩耗やバリ高さを予測できる可能性があることが分かった。また、アルミ箔と銅箔で比較を行うと、加工力は銅箔がアルミ箔の場合の 1.6 倍程度となった。一般的にパンチ直径や金属箔の厚みが同じ場合、加工力はせん断抵抗値のみが影響する。せん断抵抗値は銅箔が  $18\sim 22\text{ kgf/mm}^2$  程度、アルミ箔が  $7\sim 11\text{ kgf/mm}^2$  程度とされている<sup>5-6)</sup>ことから、同程度の比率であることが分かる。この点からもシステムの有用性を確認することができた。

#### 4 まとめ

微細パンチ加工現象をとらえるための加工システムを作製した。本システムを用いた結果、パンチとダイの直径が近いほど金属箔がパンチに引っ張られにくくなるため、バリや切り残しおよびしわを抑制でき、加工品質が向上することが確認できた。

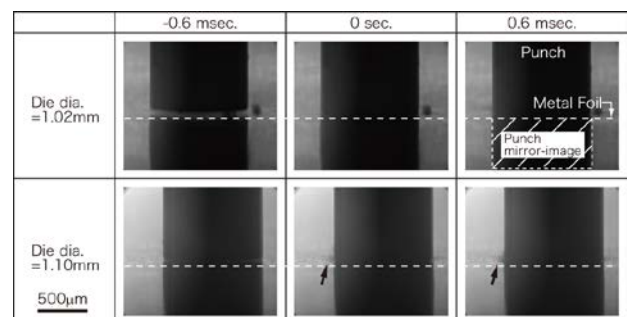


図3 パンチ加工現象に与えるダイ直径の影響

Die dia. (mm)	1.02	1.04	1.10
Optical image			
Burr Height ( $\mu\text{m}$ )	154.7	83.9	chip remain
Force [gf]	$133.4\pm 26.4$	$101.9\pm 51.6$	$149.8\pm 28.6$

図4 アルミ箔の貫通穴出口側の光学顕微鏡像、バリ高さ、加工力の比較

Metal foil Punch	AL		Cu	
	Normal	R0.3mm	Normal	R0.3mm
High-speed cam. image				
Burr Height ( $\mu\text{m}$ )	83.9	chip remain	52.9	chip remain
Force [gf]	$101.9\pm 51.6$	$203.5\pm 27.2$	$169.8\pm 29.2$	$330.5\pm 78.3$

図5 加工現象に与えるパンチ先端形状の影響

#### 参考文献

- 1) JM エナジー株式会社 第一開発部, リチウムイオンキャパシタ, TECHNICAL REVIEW No.116, 2009, pp.39-43.
- 2) 島宗孝之, 特開 2001-220697, 穴開き金属箔の製造方法および装置.
- 3) 小又一義, 特開 2008-130734, 電気二重層キャパシタ.
- 4) 佐藤慎一郎, 特開平 10-12222, 電池電極用帯状金属箔およびその連続供給方法.
- 5) 大屋根守哉 監修, 新編塑性加工学, 養賢堂, 1999.
- 6) ミスミ技術資料.



# ディップ工程の湿度がカバードステントの 仕上がり品質におよぼす影響

The influence of humidity in dip-coating process on finished quality of covered stent

キーワード: 湿度 / ステント / ディップ処理  
KEYWORDS: Humidity/ Stent / Dip-coating process

窪田 真一郎、高木 文\*、和田 晃\*  
Shinichirou KUBOTA, Aya TAKAGI, Akira WADA

## 1. はじめに

現在、冠動脈ステントの製造技術を応用した「カバードステント」について、実用化に向けた取り組みを進めている。カバードステントは、国立循環器病院で開発された世界的にユニークな次世代デバイスである。金属製ステントを高分子フィルムで被覆した後、レーザー加工によりφ100μm程度の微細穴加工を行う。カバードステントは開口部の広い動脈瘤も簡単に確実に閉塞処置する事ができるため、頭頸部動脈瘤に対する新しい治療デバイスとして極めて有効とされている<sup>1)</sup>。カバードステントの製造においては、主にCo-Cr合金製ステント(プラットフォーム)製造とフィルム(カバー)製造の工程に分けられる。フィルム製造は、有機溶剤をベースとした溶液にステントを浸漬した後、乾燥させるいわゆるディッピング法が用いられる。しかしながら、5月-8月の時期にフィルムが白濁する問題が顕在化し、解決に至っていない。湿度が高い時期にあたることから、エアコンによる温湿度の管理や除湿剤の設置など製造環境の改善を試みたが、原因は特定されていない。そこで本研究では、相対湿度を任意に変化させたときにフィルムが白濁する現象の再現を試みた。

## 2. 実験方法

図1に実験装置の模式図を示す。溶液瓶上部に箱状の空間を設け、ディッピング溶液から離れた位置から乾燥もしくは加湿した空気を流入させることで、瓶内ならびにその近傍の湿度制御を行う。図に示すように、実験では中央部ならびに端部にセンサをそれぞれ設置し、制御部ならびに瓶内の湿度を測定した。なお、センサ2は測定時にのみ挿入することとした。

図2は、実験装置の概要図である。本実験において、制御部内の湿度を低下させる場合は、乾燥空気を導入する。逆に湿度を高める場合は、図に示すように、水

を入れたガス洗浄瓶に乾燥空気を通したものを導入する。制御部に導入する空気は、フローメータにより流量を調整した。制御部の湿度ならびに瓶内の湿度、温度をそれぞれ測定し、データロガーにて記録した。右図はこのときのセンサの配置を示している。なお本実験において、湿度とは相対湿度を意味する。

## 3. 実験結果

図3は、制御部内を加湿したときの湿度の推移を示したものである。なお外気温度は19°C、湿度28%である。加湿した空気を0.6l/min.で導入した場合、時間の経過とともに制御部内の湿度は高くなり、60-70%で一

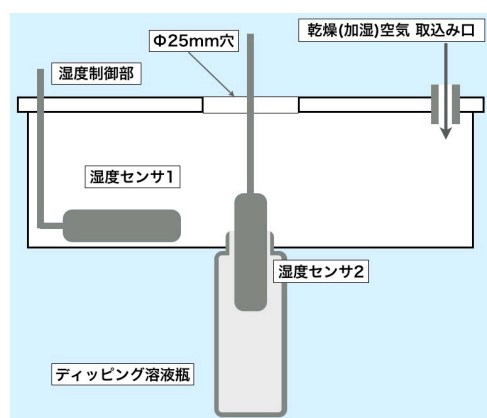


図1 実験装置の模式図

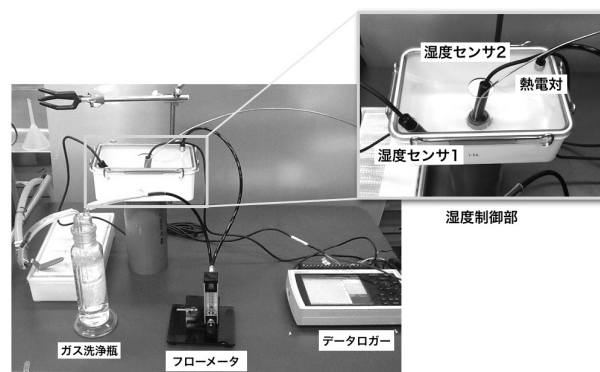


図2 実験装置の概要

\* 株式会社日本ステントテクノロジー

定になる。一方、瓶内も加湿時間とともに湿度は上昇するが、制御部内よりは低い値で推移する。また、実験開始後、2000sec. で加湿を停止した場合、制御部内と瓶内の湿度は急激に低下する。制御部と瓶内の湿度は、差はあるものの同様の傾向で推移する。本実験のように、外気の湿度が30%程度の場合、制御部内を十分に加湿した後、加湿を停止することで、短時間ではあるが、容易に任意の湿度環境を実現することができる。

図4に、実工程を模して有機溶剤であるTHF(テトラヒドロフラン)をベースとしたディッピング溶液を入れた瓶に対して、測定位置を変化させた場合の模式図を、図5にその結果を示す。測定は、瓶内に入れたディッピング溶液の液面近傍(1)/瓶中央部(2)/瓶入口(3)/瓶口外(4)で実施した。また各位置においてセンサを1分間保持して湿度を測定した。なお、制御部内には加湿した空気を導入し、約70%の湿度とした。図5より、制御部内の70%の湿度に対して、液面近傍(1)では約22%、瓶中央部(2)では約30%と低い値で維持されている。これは、瓶内が気化したTHFにより満たされているためと考えられる。一方、瓶入口(3)、瓶口外(4)に移るにしたがって湿度は上昇し、制御部内と等しくなる。

これらの知見を元に、湿度を変化させたときのフィルムの白濁現象についての再現実験を試みた。概要を図6に示す。フィルム作製のマンドレルをディッピング溶液に浸した後に引き上げ、瓶中央部で30sec.保持する。その後、任意の湿度に設定した制御部で60sec.保持した後のフィルムを観察した。なお、制御部外の温度は19°C、湿度28%である。図7にフィルムの状態を示す。湿度が約60%の場合は、制御部内に移動した直後にフィルムが白濁した。湿度が下がるとともに濁りが減少し、制御部内が約30%以下において透明フィルムが生成された。以上の結果から、ディッピング溶液が揮発し乾燥する過程で、周囲の湿度が40%以上の場合、フィルムが白濁することが確認できた。また、乾燥する環境の湿度を30%以下にすることで白濁せず透明なフィルムを作製できることが分かった。

参考文献

1) 国立循環器病センター HP より  
[http://www.ncvc.go.jp/res/divisions/biomedical\\_engineering/bme\\_002.html](http://www.ncvc.go.jp/res/divisions/biomedical_engineering/bme_002.html)

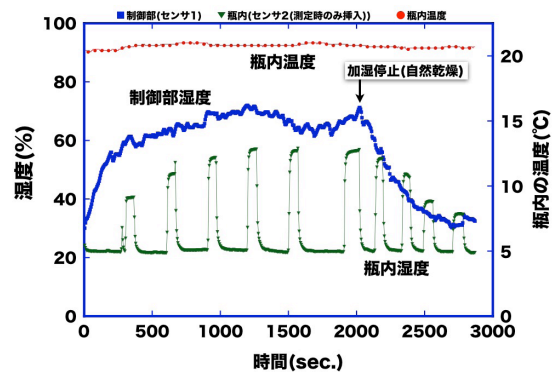


図3 制御部を加湿した場合の湿度の変化

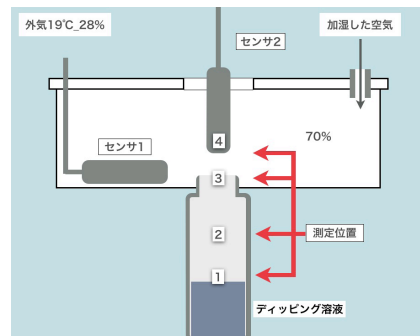


図4 ディッピング溶液を入れた場合の測定位置

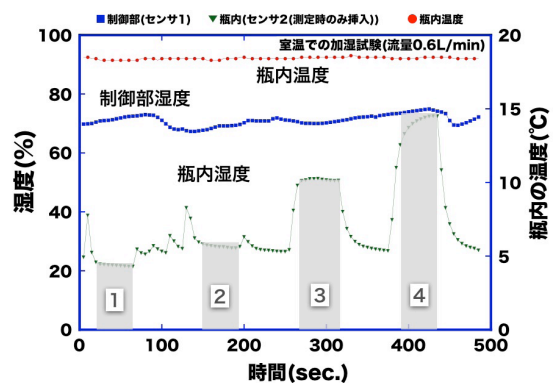


図5 測定位置が湿度におよぼす影響

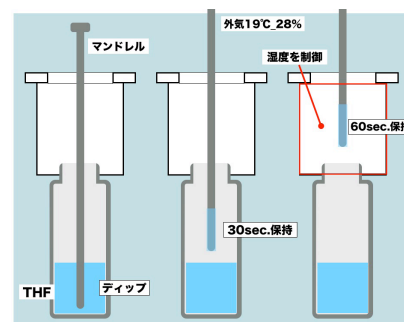


図6 ディップ処理の模擬実験の概要

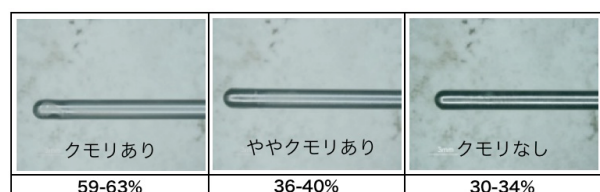


図7 ディップ処理を行ったマンドレル先端

# 自然空冷機構内に生じる逆流現象

## Reverse Flow in 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 / 逆流 / 電子機器

KEY WORDS Natural air cooling / Chimney effect / Reverse flow / Electronic instrument

### 1 はじめに

近年、電子機器では、小型化および高性能化に伴い発熱密度が急速に増大している。このため放熱対策として、無騒音で信頼性の高い自然空冷技術が注目されている。その中でも、煙突効果による冷却効率の向上が期待されている。しかし、煙突構造体の出口空気が逆流する場合には、煙突効果によって誘引される空気流れが抑制され、熱伝達促進効果は低下する。

本研究では、水平発熱面の上方に煙突構造の発熱体が配置される体系において、煙突構造体内に生じる逆流現象について検討を行う。まず、各設計パラメータの中で代表的な水平発熱面と煙突構造体の間隔および煙突構造体高さが流動特性に及ぼす影響について述べる。次に、全ての設計パラメータを対象とした逆流生成に関する条件について検討する。

### 2 可視化装置および方法

図1に空気流れの可視化装置の概略を示す。試験部は冷却対象である水平発熱面(直径80mmの銅箔ヒータ)の上方に発熱する円筒状の煙突構造体を設置したものである。煙突構造体は、内部流れを可視化するためアルミパイプおよび断熱材の一部を切り欠き、アルミパイプに沿って透明フィルムヒータを全周に巻き付けて加熱する構造とした。また、煙突構造体下部の断熱材は斜めに加工し、断熱材が煙突構造体下部まわりの流れ場に及ぼす影響を極力軽減した。なお、煙突構造体内の測定画像は透明フィルムヒータの厚みが約0.2mmと薄いことから、側壁部においても歪みの影響が無視できることを確認している。

流れの可視化計測はシート状のレーザ光を照射してシーディング粒子の時間的挙動を画像解析して速度ベクトル分布を求める2次元PIVシステムを用いた。測定方法は、遮光カーテンにて仕切られた空間内に試験部を設置し、シーディング粒子を充満させる。その後、熱的平衡状

態に達した時点で測定を開始する。測定位置は円筒中心軸上の断面とし、測定範囲は流れ場に対称性が見られることから、中心軸から煙突内面までの領域とした。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 可視化結果

図2(a)は煙突高さ $H$ が50mmの場合において、発熱面の熱流束 $q_b$ が $720\text{W/m}^2$ 、煙突発熱体の熱流束 $q_c$ が $320\text{W/m}^2$ 、煙突内径 $D$ が94mm、間隔 $h$ が5mmの場合の平均速度ベクトル分布である。

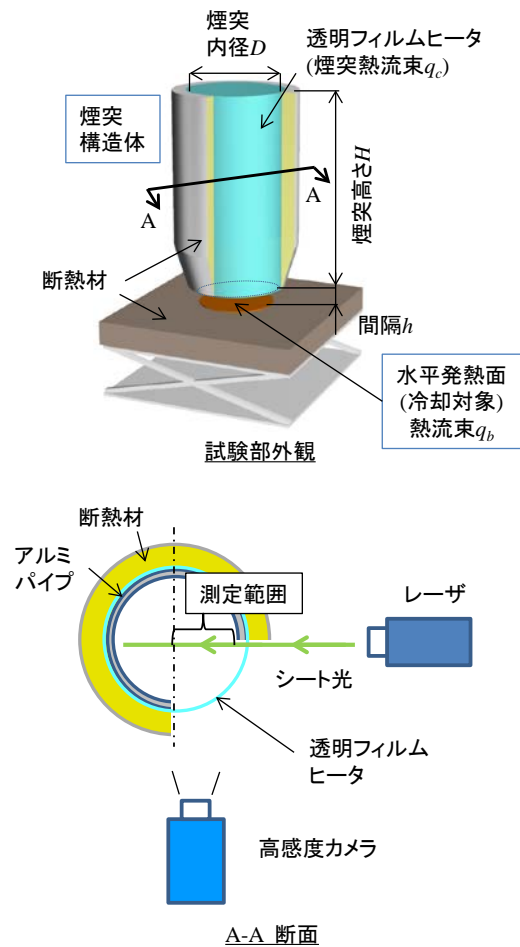


図1 空気流れの可視化装置

図 2(a)において、煙突効果によって水平発熱面と煙突構造体の隙間から流入する流れ場とともに、煙突構造体出口付近において逆流が観察された。しかし、同一条件で煙突高さ  $H$  が 210mm と高い場合では逆流することなく、概ね一様な速度分布で流出する結果が得られている。煙突高さ  $H$  が低い条件で逆流が生成される原因としては、煙突発熱体の加熱範囲が減少するために誘引される周囲空気量が減少することと、煙突構造体内を上昇する流路が短縮されるため、出口付近までに速度分布が均一になりにくいことが考えられる。

図 2(a)の条件から間隔  $h$  のみを 20mm まで広くした場合の平均速度ベクトル分布を図 2(b)に示す。流れ場は水平発熱面と煙突構造体の隙間から流入し、逆流が発生することなく概ね一様な速度分布で煙突構造体から排出されるものとなった。この原因としては、間隔  $h$  の増加とともに流入量は大きくなり、出口付近で速度分布が概ね均一になったことが考えられる。よって、逆流の生成に対して間隔  $h$  の影響が支配的であり、煙突高さ  $H$  が小さい場合でも間隔  $h$  が大きいと逆流は生じないことが分かった。

### 3.2 逆流が生成されない条件

逆流の生成に対して、全ての設計パラメータについて検討した結果を整理する。いずれの条件においても間隔  $h$  が 5mm より小さい場合は逆流が生じ、5mm より大きいと逆流は観察されない。しかし、間隔  $h$  が 5mm の場合では他の設計パラメータに影響を受ける。煙突構造体の熱流束  $q_c$  は小さいと煙突効果によって誘引される空気流量が小さくなるため、煙突出口付近の流れ場は不安定となり逆流が生成された。逆に大きすぎると、煙突構造体内部を上昇する流れは側面に引き寄せられて偏った流れとなり逆流が観察された。また、煙突構造体の内径  $D$  は大きいほど出口付近で速度分布が不均一となりやすく、小さいと煙突構造体内を通過する上昇流の流動抵抗が増大するため空気流量が減少して逆流が生成される傾向を示した。なお、煙突高さ  $H$  は、上述したように低いほど逆流が生成されやすい。また、水平発熱面の熱流束  $q_b$  は逆流の生成に及ぼす影響が小さい結果が得られた。

以上のことから、逆流の生成に関する条件を整理するための無次元数として、最も影響を及ぼす間隔  $h$  を代表長さとし、熱流束を煙突構造体の熱流束  $q_c$  とした修正レイリー数  $Ra^*_h$  (式 (1))および煙突構造体のアスペクト比  $H/D$  を定義した。

$$Ra^*_h = \frac{g\beta q_c h^4}{\lambda \nu} \quad (1)$$

結果として、煙突効果が有効に活用できる逆流が生成されない条件は次の範囲で示されることが明らかになった。

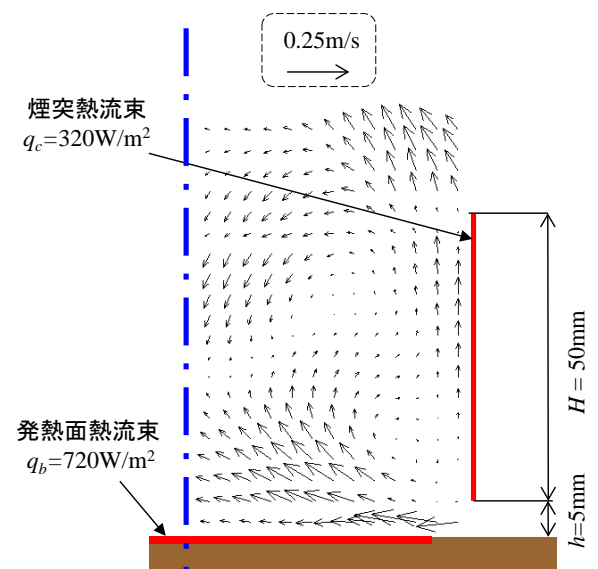
$$Ra^*_h > 1000 \quad (2)$$

または

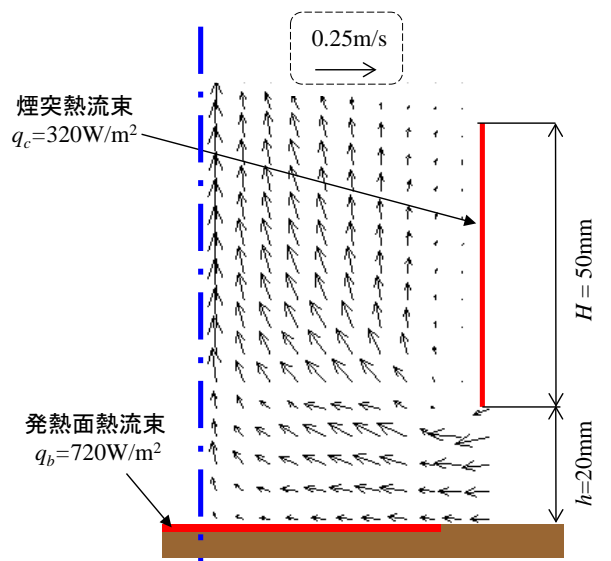
$$160 < Ra^*_h < 300 \text{ and } 1.9 < H/D < 2.6 \quad (3)$$

## 4 まとめ

煙突効果による熱伝達促進の妨げとなる煙突構造体出口付近における逆流の生成について検討を行った。結果として、代表的な設計パラメータにおいて、逆流が生成されない条件を明らかにすることができた。



(a) 間隔  $h$  が 5mm の場合



(b) 間隔  $h$  が 20mm の場合

図 2 速度ベクトル分布



# 分離型モーメント印加装置を用いた 周波数応答関数測定の高性能化

## Upgrading of Measurement of Frequency Response Function Using Detach Type 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<sup>1)</sup>。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。

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をハンマで打撃することにより構造物から装置を分離させる手法など考案した<sup>2)3)</sup>。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、これらの方法では高周波数帯域までの振動特性を安定して計測することが困難であった。

そこで、本研究では装置を打撃する箇所を改良し、加振条件を安定化するとともに印加モーメントおよび並進力を増大させる手法を考案した。本稿では考案した装置の有効性について検討を行った結果について示す。

### 2 治具付加によるモーメント印加方法の改良

図 1(a)に、従来の分離型モーメント印加装置(以下、装置)の概念図を示す。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る。構造物に装置を吸着させた状態で装置上端部をハンマで側方から打撃することにより、構造物にインパルス状のモーメントを印加する。この際、装置の被測定物上面での滑りを防ぎ、装置を構造物から分離させるために、測定者は加振前から紐による装置の上方向への引き上げを行う。

しかし、引き上げ力の大きさや方向は試行毎に異なるため、装置を確実に分離させることは困難である。また、引き上げによって打撃前に吸着力がある程度相殺されるため、比較的小さな打撃力で装置が分離することになり、構造物に印加可能な並進力およびモーメントが低減する。このため、

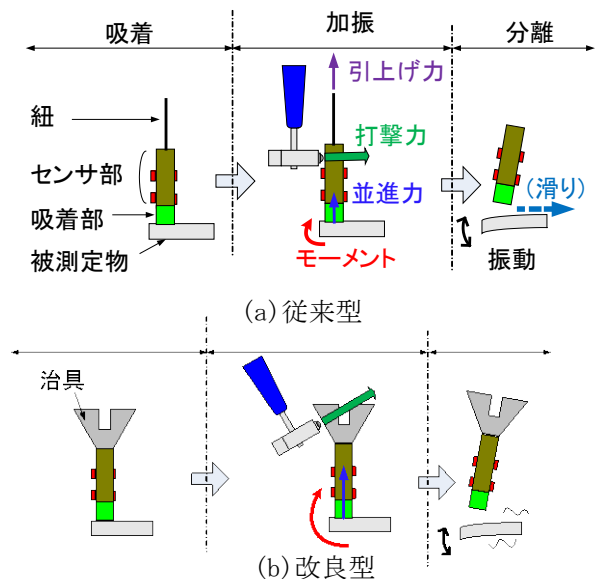
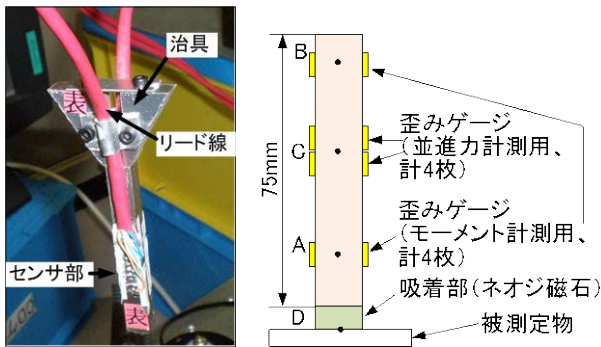


図 1 モーメント印加方法

FRF 測定精度が悪化する課題があった。

そこで、これらの課題を解決するため、図 1(b) のような、ハンマで打撃する面を吸着面の法線に対してある角度をもたせるための治具を装置上部へ付加する分離型モーメント印加装置（以下、改良型装置）を考案した。この方法を用いれば、ハンマ打撃前までの条件は一定となる。また、吸着力が相殺されないため、装置分離に必要な力を全てハンマ打撃で加えることとなり、被測定物に印加する並進力とモーメントが増大する。

図 2(a)に試作した改良型装置を示す。センサ部は SS20 製（10mm×10mm×75mm）、治具はアルミ製である。図 2(b)にセンサ部の拡大図を示す。センサ部に生じる歪みを計測することによって点 A,B に作用するモーメントを計測し、外挿により点 D において被測定物に印加するモーメントを測定する。また点 C における歪みより印加した並進力を測定する。



(a)装置全景 (b)センサ部拡大図  
図 2 改良した分離型モーメント印加装置

### 3 実験結果

装置への治具装着による加振条件の変化を確認するため、図 3 に示すように、被測定物とした片持ち梁の固定端から 100 mm の箇所を吸着位置とし、従来型（治具無し）および改良型装置（治具有り）それぞれによって加振した。

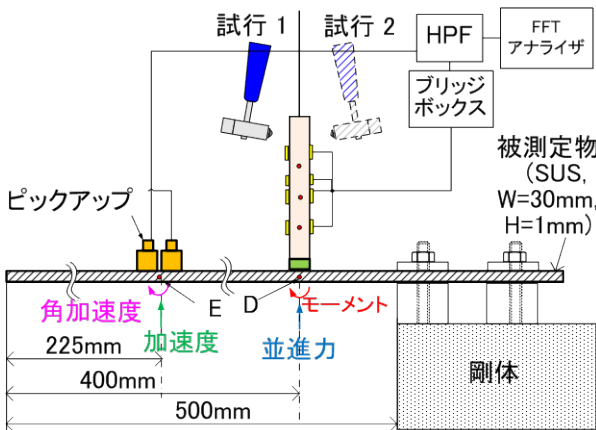


図 3 実験システム

図 4,5 に計測したモーメントおよび並進力の時系列応答とオートスペクトルを示す。図 4 より、改善型装置では 2 倍程度大きな並進力、モーメントを非測定物に印加できることがわかる。

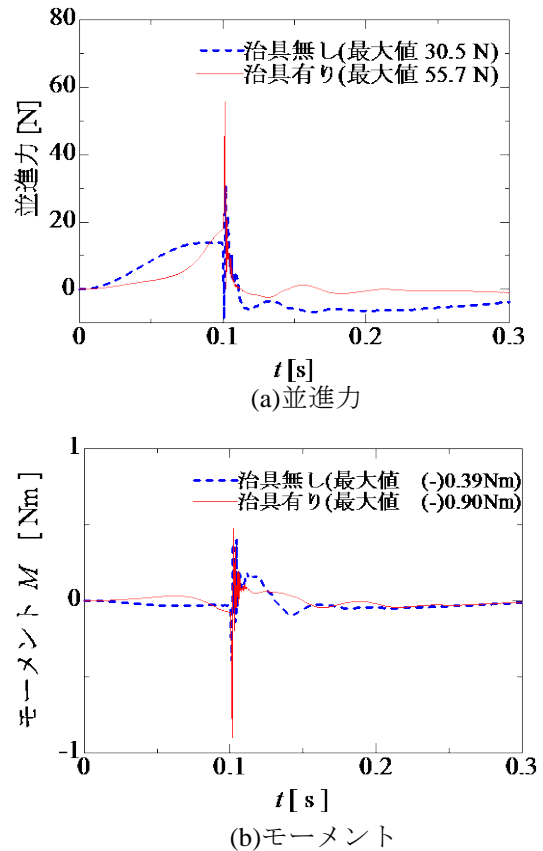


図 4 加振力の時系列応答

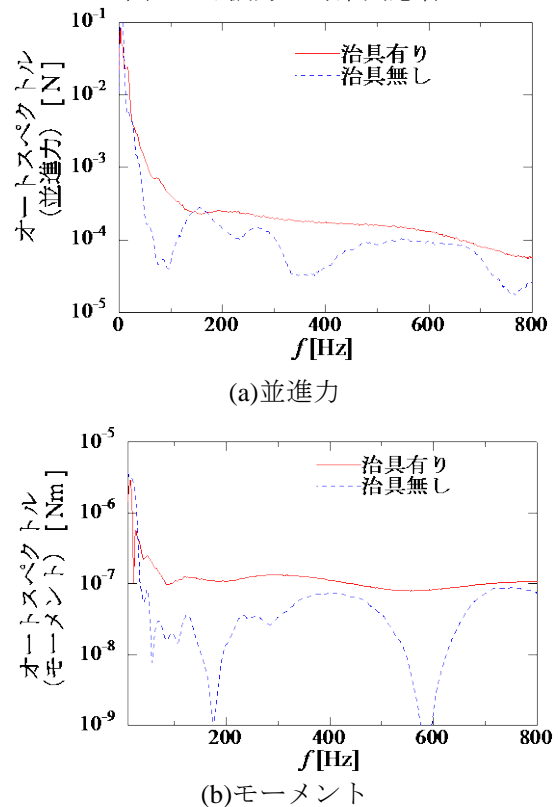


図 5 加振力のフーリエスペクトル

図5より、治具装着により100Hz以上の周波数域におけるスペクトルが概ね一定となった。これは治具装着により、吸着面上の滑りが抑制される事などが影響していると考えられる。

本手法の有効性を検証するため、有限要素法解析において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）との比較を行った。ただし、解析モデルに用いた減衰比には、事前にインパクトハンマによる打撃実験によって得た値を採用した。

図6の実線は改良型装置、破線は従来型装置によって加振した場合、点線はFEM解析値のFRF( $H_{11} \sim H_{22}$ )を示す。改良型装置によって計測したFRFの形状は解析値に概ね一致した。また、改良型装置では、図中に円で示す解析値における $H_{11}$ （加速度/並進力）、 $H_{12}$ （加速度/モーメント）の40Hz近傍、 $H_{21}$ （角加速度/並進力）、 $H_{22}$ （角加速度/モーメント）の150Hz近傍、 $H_{21}$ （角加速度/並進力）の700Hz近傍の反共振が一致した。これは印加したモーメントおよび並進力が増大したこと、および高周波域までスペクトルが概ね一定となったことによりS/N比が増大したためと考えられる。

しかし、解析値における $H_{12}$ （加速度/モーメント）における630Hz近傍および $H_{22}$ （角加速度/モーメント）における600Hz、770Hz近傍の反共振はいずれの計測値とも一致しなかった。この原因としては、非測定物の捻じれ等の影響が考えられる。

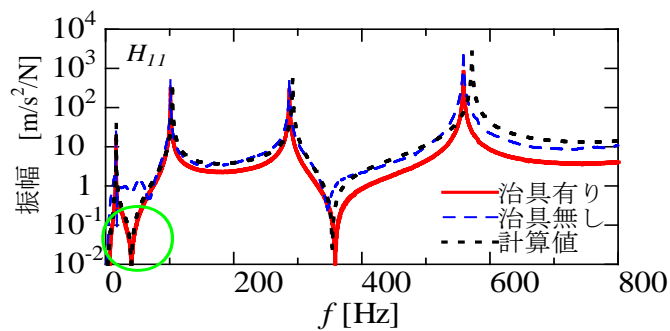
#### 4 まとめ

分離型モーメント印加装置による周波数応答関数の測定精度を向上させるため、装置の打撃面が吸着面の法線とある角度をなすように治具を装着する改良を行った。改良した装置は、これまでに開発したモーメント印加装置に比べ、安定して大きなモーメントと並進力を非測定物に印加可能となった。結果として、本装置によって得たFRFの形状は数値解析による計算値に概ね一致した。

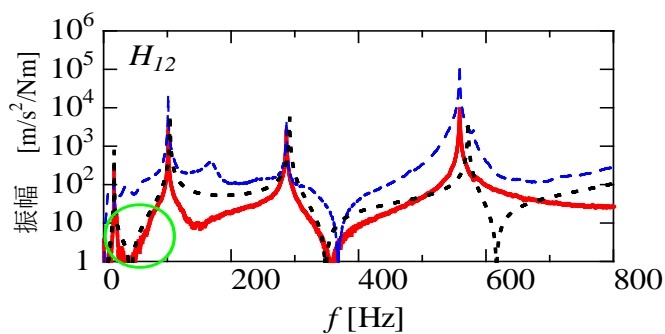
今後、FRFの平均化による計測精度の向上と、コヒーレンス等を用いて本計測法の信頼性の検証を行う予定である。

#### 参考文献

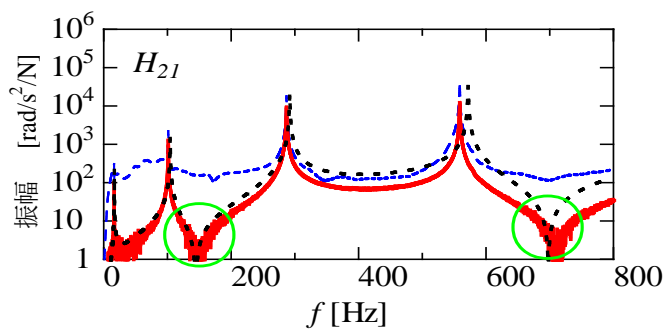
- 1)細矢直基, 吉村卓也:”周波数応答関数測定における付加質量の影響補正”,機論, 72-713, C (2006), 37-44
- 2)辻善夫,真田明:“吸着型モーメント印加装置の性能向上に関する研究“, Dynamics and Design Conference 2010
- 3)辻善夫,真田明, 吉村卓也:“分離型モーメント印加装置に関する研究“, Dynamics and Design Conference 2011



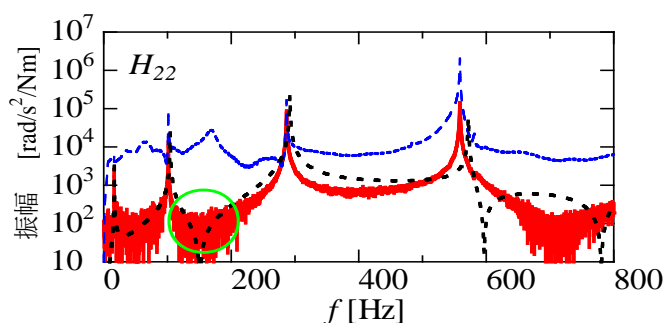
(a) 加速度-並進力



(b) 加速度-モーメント



(c) 角加速度-並進力



(d) 角加速度-モーメント

図6 周波数応答関数

# 非通気膜の接着が多孔質吸音材の特性に与える影響

## Effect of adhesive bonding between an impervious film and felt-like material on Sound Absorption

眞田 明・川野 道則

Akira SANADA and Michinori KAWANO

キーワード 多孔質吸音材料／積層材／ビオパラメータ／伝達マトリクス法

KEY WORDS Porous sound absorbing material /Multi-layered material /Biot's parameter /Transfer matrix method

### 1 はじめに

自動車用内装材などにおいては、吸音特性や断熱性、耐久性、意匠性を考慮し、不織布、ウレタン、膜材料などを積層した材料が用いられる場合が多い。その吸音特性は、積層する材料の材質や積層方法に大きく影響を受ける。特に、非通気性の膜が積層される場合は、膜がない場合と比較し、大きく特性が変化する。通常多孔質吸音材料は、空隙中の材料表面との摩擦により音のエネルギーが吸収される原理であり、一般に高い周波数ほど高い吸音率を示す<sup>1)</sup>。これに対して、非通気膜を表面に設置した場合は、特定周波数で吸音率がピークを持つ特性となることが知られている<sup>2)</sup>。さらに、この場合、膜の接着の有無によっても、大きく吸音特性は影響を受ける。しかしながら、非通気膜やその接着の影響については、十分な検討がなされていない。

そこで、本研究では、それらを解明するはじめの段階として、不織布表面に非通気膜を配した材料を対象に、非通気膜とその接着の影響について、実験と計算から検討を行った。

### 2 実験方法および吸音特性計算方法

本研究では、非通気膜の設置条件を変えて、吸音率を実測し、特定の計算モデルによって算出した吸音率と比較することで、吸音メカニズムについて考察した。

まず、吸音率の計測概要を図1に示す。これは、JIS A1405-2に適合した垂直入射吸音率測定装置である。音響管の片側の端に設置したスピーカから広帯域ノイズを発生させ、その反対側の端に設置した吸音材料に、音を入射させる。その時の2本のマイク間の伝達関数から、吸音率を算出する。

吸音率の計算には、伝達マトリクス法を用いた。これは、各材料の表面( $z=0$ )と裏面( $z=d$ )の間の音圧、粒子速度、応力、変位などの関係をマトリクスの形で表し、材料を積層した際の全体の特性を

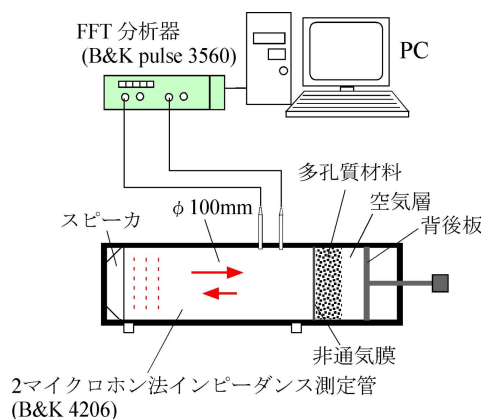


図1 垂直入射吸音率測定の概要

行列の計算で表す方法である<sup>3)</sup>。多孔質弾性材料の場合は、表面( $z=0$ )と裏面( $z=d$ )の関係は、次式で表される。

$$\begin{pmatrix} u_x^s \\ u_z^s \\ u_z^f \\ \sigma_{zz}^s \\ \sigma_{xz}^s \\ \sigma_{zz}^f \end{pmatrix}_{z=d} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & \cdots & T_{16} \\ T_{21} & T_{22} & & \\ \vdots & & \ddots & \\ T_{61} & & & T_{66} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} u_x^s \\ u_z^s \\ u_z^f \\ \sigma_{zz}^s \\ \sigma_{xz}^s \\ \sigma_{zz}^f \end{pmatrix}_{z=0} \quad (1)$$

ただし、 $u_x^s, u_z^s, u_z^f, \sigma_{zz}^s, \sigma_{xz}^s, \sigma_{zz}^f$ は、それぞれ、せん断方向変位、圧縮方向変位、粒子速度、圧縮方向応力、せん断方向応力、音圧を表す。また、要素が  $T_{ij}$  で表される  $6 \times 6$  の行列が伝達マトリクスである。積層体の場合は、各層の伝達マトリクスの積を計算し、全体マトリクスを求める。これにより、最終的に吸音率を求めることができる。各層のマトリクスの要素は、多孔質弾性材料の場合は、Biot-Allard モデル<sup>3)</sup>により計算される。これは、材料中の空隙を伝搬する音波と骨格を伝搬する振動波、また、それらの相互作用を考慮したモデルである。この計算には、材料の空隙率、かさ密度、流れ抵抗、屈曲度、粘性特性長、熱的特性



長、ヤング率、ポアソン比、損失係数（ビオパラメータ）が必要になる。本研究では4つの計測器で構成されるビオパラメータ測定装置(Mecanum社)を用いて、計測を行った。非通気膜については、材料の密度（重量）のみが影響するため、これを実測し、この伝達マトリクスを求めた。

### 3 実験および計算結果

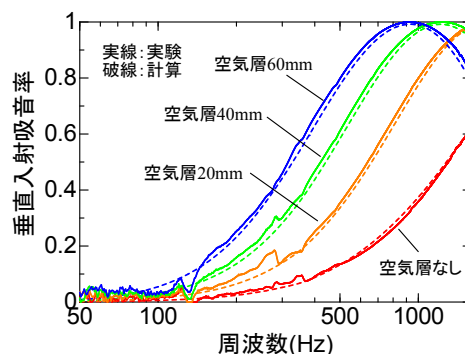
吸音材として用いられる不織布として、厚み20mmの反毛フェルト、非通気の膜として、厚み0.15mmのポリエチレンフィルムを用いた場合について、垂直入射吸音率の測定結果および計算結果を図2に示す。それぞれの結果は、背後空気層を0mm、20mm、40mm、60mmと変えた場合の結果である。図2(a)は、フェルト単体の場合、図2(b)は、フィルムをフェルト表面に接着せず設置した場合、図2(c)は、フィルムを両面テープにより、フェルト表面全面に接着した場合の結果である（フィルム接着の場合、計算値は、両面テープ重量を考慮）。まず、フィルムをフェルト表面に配することで、吸音特性が大きく変化することが分かる。フィルムを積層すると吸音率のピークが低周波数に現れ、フェルト単体の場合よりも低周波数で吸音効果が得られる。しかしながら、高い周波数では吸音率が低下する。これは、フィルムを積層した場合、吸音のメカニズムが膜やフェルト、空気層で構成される振動系の共振によるものに変化したためと考えられる。

さらに、図2(b)と(c)を比較すると、接着の有無により、吸音特性が大きく変化することがわかる。接着した場合、吸音ピークが若干低い周波数にシフトし、吸音特性に細かいピークが多数現れている。

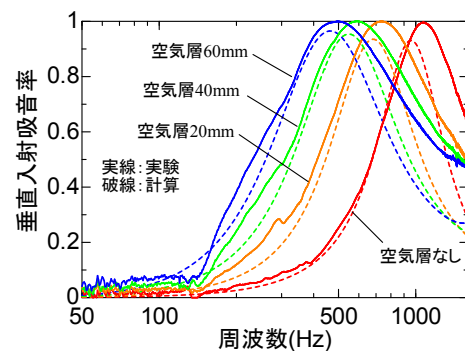
ここで、実験結果（実線）と計算結果（破線）を比較すると、いずれの場合も、よく一致していることが分かる。計算において、材料を接着していない場合（図2(b)）は、フェルト骨格の振動の影響を考慮していない。これに対し、接着した場合（図2(c)）は、骨格の振動を考慮している。図2(b)と(c)の計算結果の違いは、基本的に振動考慮の有無によって生じている。つまり、それぞれの場合で、実験と計算結果が一致しているということは、逆に、フィルムを接着した場合は、フェルト骨格の振動が膜の振動に影響を与え、接着しない場合は、影響しないことを示唆している。接着した場合、フィルムの振動に対して、材料骨格からの反力が大きく影響したと考えられる。

### 4 まとめ

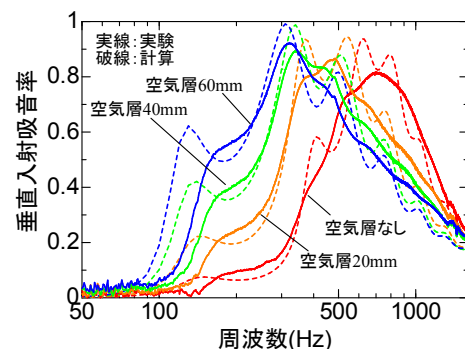
今回、対象とした材料では、非通気膜を積層することで、低い周波数にピークをもつ吸音特性になり、さらに、非通気膜を接着すると、材料の骨格振動の



(a) 非通気膜なし



(b) 非通気膜あり（接着なし）



(c) 非通気膜あり（接着あり）

図2 垂直入射吸音率の実験および計算結果

影響が現れることが分かった。これまで一般に、不織布のような柔軟な材料については、骨格振動の影響はあまり考慮されていなかったが、非通気膜を接着した場合は、骨格振動を考慮する必要があると考えられる。今後、影響の大きさや現れる条件などについて検討する予定である。

### 参考文献

- 1) 前川純一ら：“建築・環境音響学”，共立出版(2000)p.72
- 2) 阪上公博ら：神戸大学都市安全研究センター研究報告，13,211(2009)
- 3) J. F. Allard and N. Atalla, "Propagation of Sound in Porous Media", Wiley (2009) p.247

# $^{14}\text{C}$ 測定法による藍染色布の鑑別

Discrimination between Natural and Synthetic Indigo-Dyed Fabrics by  $^{14}\text{C}$  Analysis

國藤勝士・岡本恭平\*・前田進悟\*

Katsushi KUNITOU, Kyouhei OKAMOTO \* and Shingo MAEDA \*

キーワード 合成インジゴ／天然藍／鑑別／放射性同位体／ $^{14}\text{C}$  測定法

KEY WORDS Synthetic indigo / Natural indigo / Discrimination / Radioisotope /  $^{14}\text{C}$  Analysis

## 1 はじめに

現在、繊維製品の染色には一般的に石油を原料とする合成染料が使用されている。これは合成染料が繊維への染着や色相の調整が容易となるように設計されており、大量かつ安価で安定した製品の製造が可能である。一方、生物由来の色素(天然染料)による染色品は、近年の消費者の天然物志向や草木染め製品の有する独特な色調や風合いを求める傾向の高まりから一般的な染色品とは異なる付加価値が生じている<sup>1)</sup>。特に藍染めは、染料であるインジゴの大量合成法が確立された現在でも天然由来品を求める志向が顕著となっている。

しかしながら、天然由来の天然藍も石油由来の合成インジゴも染料は同じ構造であるため、現状では天然染料染色であることを証明する手法が確立されておらず、合成インジゴ染色品を天然藍染め品と偽って販売している例も少なくないと言われている。したがって、天然藍染めの信頼性と付加価値の確保のため、製品の天然染料染色鑑別法の確立が急務となっている。

物質の天然由来度(生物由来度)を調べるためには、通常の炭素( $^{12}\text{C}$ )に対する放射性炭素( $^{14}\text{C}$ )の同位体比( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ )を分析する手法(ASTM 規格)<sup>2)</sup>がある。 $^{14}\text{C}$ は放射性崩壊により約5730年の半減期で減少する一方、宇宙線の影響によって主に大気中で生成して地表に供給され続けているため、自然環境中の炭素には $^{14}\text{C}$ が一定割合で存在している。生物中の $^{14}\text{C}$ 同位体比は光合成や食物連鎖などに伴い、現代の環境中の標準的炭素(現代炭素)に近い値となる。ところが、石油は大気と隔離された地中に非常に長期間存在していたため、放射性崩壊により石油中炭素の $^{14}\text{C}$ 同位体比はほぼ0となっている。このため、現代炭素の $^{14}\text{C}$ 同位体比に対する試料の $^{14}\text{C}$ 同位体比(percent Modern Carbon:pMC)を測定した場合、現代の生物由来物のpMCは100

に近い値を示し、石油由来物のpMCは0に近い値を示す。したがって、製品から染料を分離・抽出し、染料中の $^{14}\text{C}$ 濃度を測定すれば、天然染料による染色品か否かの鑑別が可能となると期待される。

本研究では $^{14}\text{C}$ 測定法を用いて天然藍染布と合成インジゴ染色布の鑑別可能性について検討を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 染料および染色布

合成インジゴはダイスター(株)製の合成インジゴを使用し、天然藍は徳島で製造されたすくもを使用した。またこれらのインジゴ染料を豊和(株)において綿添付白布に染色し、染色布として使用した。

### 2.2 実験方法

天然藍すくもおよび染色布について、図1に従って抽出し、得られた抽出物を測定用試料とした。測定用試料は赤外分光分析により、主成分がインジゴであることを確認し、(株)加速器分析研究所において $^{14}\text{C}$ 濃度測定を行った。

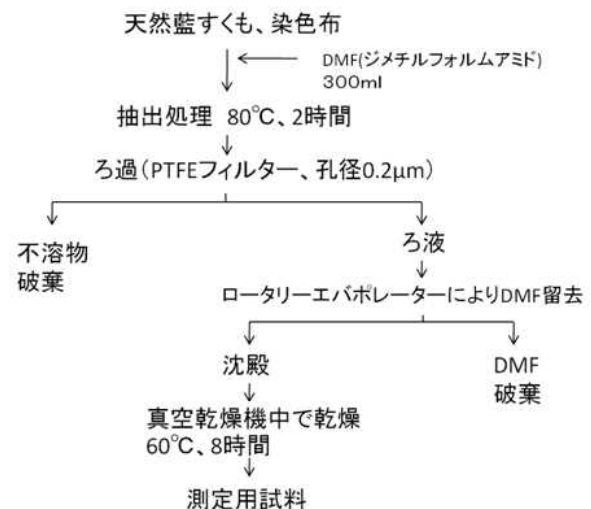


図1 染料成分の抽出方法

\*豊和株式会社

### 3 結果と考察

表1に合成インジゴおよび天然藍すくも抽出成分の分析結果を示す。 $\Delta^{14}\text{C}$ は国立標準技術研究所(NIST)から提供されたシュウ酸を現代炭素の標準試料として使用し、この標準試料と試料との同位体比( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ )のずれを千分偏差(‰)として表したものである。 $\Delta^{14}\text{C}$ はマイナスの数値が大きいほど $^{14}\text{C}$ 濃度が少ないことを示す。検討の結果、染料を直接抽出した場合、合成インジゴ中の $^{14}\text{C}$ 濃度が非常に少ないのに対し、天然藍すくも抽出物では $^{14}\text{C}$ 濃度が現代炭素と同程度存在することが確認された。pMCは天然藍すくも抽出物で約99%、合成インジゴで3%以下となることがわかった。合成インジゴにおいて若干の現代炭素が認められたが、これは空気中のホコリ等が混入したためと推察される。天然藍すくも抽出物は天然由来であり、合成インジゴは天然由来でないことが明確に表れており、 $^{14}\text{C}$ 測定法により染料単体では合成インジゴと天然藍染料の天然由来鑑別が可能と考えられる。

表1 合成インジゴおよび天然藍すくも抽出成分の分析結果

試料	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	pMC(%)
合成インジゴ	$-973.27 \pm 2.67$	$2.67 \pm 0.04$
天然藍すくも	$0.43$	$99.03 \pm 0.30$
	$-9.72 \pm 3.02$	

染色布については天然藍染色布抽出物のpMCは97%以上となり、抽出成分は天然由来であることが示された。一方、合成インジゴ染色布抽出物のpMCは約38%となり、抽出成分に多量の天然由来物質が存在することが確認された(表2)。この天然由来物質を特定するため、綿添付白布のみで図1と同様な抽出操作を行ったところ、綿添付白布から一定量の抽出成分が存在することがわかった。綿布から抽出された成分の赤外分光スペクトルを図2に示す。赤外分光スペクトルの解析から抽出成分は高級アルコールに近い構造が推測された。綿添付白布から抽出された成分がすべて高級アルコールと仮定し、合成インジゴ染色布および綿添付白布の抽出量からインジゴ、高級アルコール量の炭素量を算出したところ、高級アルコールの炭素割合は約33%と、合成インジゴ染色布抽出

物のpMCと近い数値を得た。合成インジゴ染色布抽出物におけるpMCの高値は布帛由来の物質によるものと推察される。

$^{14}\text{C}$ 測定法による天然藍染め製品の鑑別手法の確立には、鑑別精度を高めるため、抽出物の精製により染料成分のみを測定する必要があると考えられる。

表2 合成インジゴ染色布および天然藍すくも染色布抽出成分の分析結果

染色布	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	pMC(%)
合成インジゴ	$-620.23 \pm 37.98$	$2.67 \pm 0.16$
天然藍すくも	$1.60$	$97.57 \pm 0.30$
	$-24.28 \pm 3.02$	

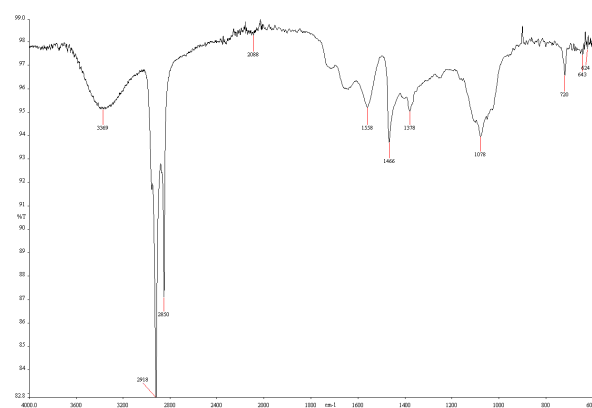


図2 綿添付白布から抽出された成分の赤外分光スペクトル

### 4 まとめ

$^{14}\text{C}$ 濃度測定により天然藍染めの鑑別可能性について検討した。その結果、pMCは天然藍染料および天然藍染色布ではほぼ100%となり、また合成インジゴ染料および合成インジゴ染色布は低値を示すことが確認された。したがって、本実験条件では天然藍染め、合成インジゴ染めの鑑別は可能であることが示された。しかしながら、実際の鑑別では染料以外の不純物を考慮する必要がある。今後はジーンズ等の製品鑑別に向け、染料成分の精製について検討する。

#### 参考文献

- 1) 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)
- 2) ASTM D6866

# 射出成形用途のウッドプラスチック材料の開発

## 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／射出成形／ポリオレフィン  
KEY WORDS Wood-plastic composite / Injection molding / Polyolefine

### 1 はじめに

ウッドプラスチックは、建材向けに屋外用デッキ材や住宅用内装材、工業製品向けに擬木や土留めなどとして普及しており、その大半が押出・プレス成形によって製造されてきた。しかしながら射出成型用途では、高い流動性が要求されることから、ウッドプラスチックは普及が進んでいない。そこで射出成形に適したウッドプラスチック材料の開発を目的とし、優れた力学特性を有する複合材料を作製するためのマトリックス樹脂の選定を行った。本研究では、マトリックス樹脂としてブロックポリプロピレン(以下PPと略す)、直鎖状低密度ポリエチレン(以下LLDPEと略す)、高密度ポリエチレン(以下HDPEと略す)の3材料を用いてウッドプラスチックを試作・評価した。

### 2 実験方法

#### 2.1 材料

マトリックスとして、PP(プライムポリプロ J708UG、(株)プライムポリマー)、LLDPE(ノバテック LL-UJ790、日本ポリエチレン(株))、HDPE(ノバテック HD-HJ560、日本ポリエチレン(株))の3種を用いた。木粉は、(株)ヒノキより供給された平均粒子径 700  $\mu\text{m}$  のもの( $\phi$  700)および平均粒子径 100  $\mu\text{m}$  のもの( $\phi$  100)であり、形状は針状であった。これらは、造粒作用を有し、また、流動性を向上させる添加剤(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。

#### 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および造粒木粉を押出機(TEX30  $\alpha$ 、日本製鋼所)に投入して170-190  $^{\circ}\text{C}$ 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、日本製鋼所)を用いて作製した。

#### 2.3 力学特性試験

力学特性試験は、温度 23  $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 50 %の恒温

恒湿室内で行った。引張試験はJIS K7113に準じ引張速度 50  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ で、曲げ試験は、JIS K7171に準じ、支点間距離 50 mm、試験速度 2  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で、万能材料試験機を用いて行った。シャルピー衝撃試験は、JIS K7110に準じて衝撃試験機を用いて行った。ハンマー秤量は 1 Jを用いた。

### 3 結果と考察

#### 3.1 シャルピー衝撃強度

プラスチックにフィラーを添加する場合、プラスチックが脆くなってしまい、強靱性の低下が懸念される<sup>1)</sup>。特に、木粉などの大きな粒子を用いる場合、その低下が顕著になるおそれが高い。そこで、強靱性の指標である衝撃強度を測定した。図1には、PP、LLDPE、HDPEの各マトリックスと木粉との複合材料に関して、木粉量とシャルピー衝撃強度との関係を示した。

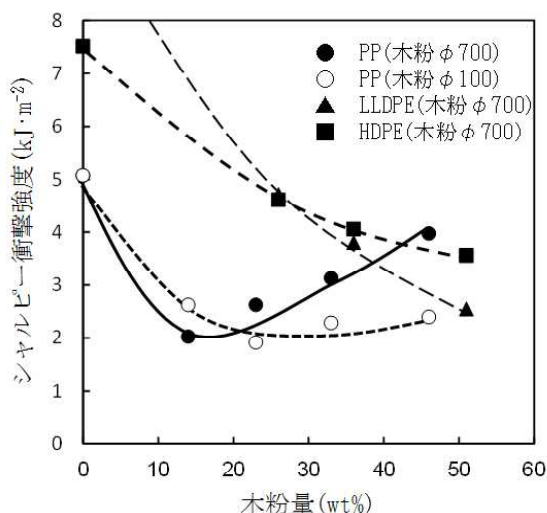


図1 木粉量とシャルピー衝撃強度の関係

これら複合材料の衝撃強度は、フィラー添加によって大きく低下した。また、PPに関しては、木粉の大きさについても検討し、 $\phi$  700の方が、 $\phi$  100よりもおおむね高い値を与えた。

通常、フィラーサイズと衝撃強度の関係では、フィラーサイズの小さい方が高い衝撃強度を与える例が多い<sup>2)</sup>が、今回の結果はそれとは逆の傾向を示した。この理由は明確ではないが、このよう



な現象は針状フィラーや短繊維状フィラーによって強化されたプラスチック材料を破壊する場合に指摘されており<sup>3)</sup>、今回用いた木粉が針状であることがその要因と推定される。また、マトリックスとして延性の顕著に大きい LLDPE や比較的延性である HDPE を用いた場合にも木粉の添加で衝撃強度は大きく低下した。一方、比較的脆性である PP を用いた場合には衝撃強度は低下したものの、その程度は LLDPE や HDPE ほどではなかった。その結果として、30 wt%以上の添加では衝撃強度はマトリックスの種類にかかわらず 2 ~ 5 kJ・m<sup>-2</sup> 程度であった。

### 3.2 曲げ弾性率

構造材料にとっては、強靱性ととも剛性・硬さも重要である。この剛性の指標としては、通常、弾性率が用いられる。

図 2 には、PP、LLDPE、HDPE の各マトリックスと木粉との複合材料に関して、木粉量と弾性率との関係を示した。

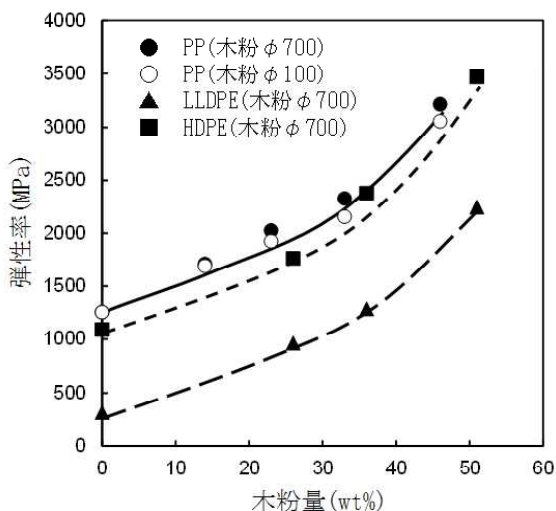


図2 木粉量と弾性率の関係

これら複合材料の弾性率は、木粉量に伴って大きく向上した。また、PP に関しては、木粉の大きさについても検討したが、φ 700 と φ 100 とでは明確な差異が見られなかった。

通常、マトリックス中にフィラーを複合化した場合、フィラー量とともに弾性率は向上し、また、フィラーサイズはあまり影響しないことが知られている<sup>4)</sup>。今回の結果は、それを裏付けるものであった。また、マトリックスとして LLDPE や HDPE を用いた場合にも木粉の添加で弾性率は大きく向上した。また、その値は、LLDPE のみが PP と比較して顕著に小さく、HDPE は PP と比較してわずかに小さいのみであった。これは、マトリックスの弾性率の大きさが反映されたものである<sup>5)</sup>。

### 3.3 引張強度

図 3 には、PP、LLDPE、HDPE の各マトリックスと木粉との複合材料に関して、木粉量と引張強度との関係を示した。

PP、HDPE をマトリックスとした場合、引張強度は木粉量に伴って徐々に低下した。また、PP に関しては、木粉の大きさについても検討したが、φ 700 と φ 100 とでは明確な差異が見られなかった。通常、マトリックス中にフィラーを複合化した場合、マトリックス/フィラー間界面が接着していない場合、フィラー量とともに引張強度が低下することが知られており<sup>6)</sup>、今回の結果は、それを裏付けるものであった。

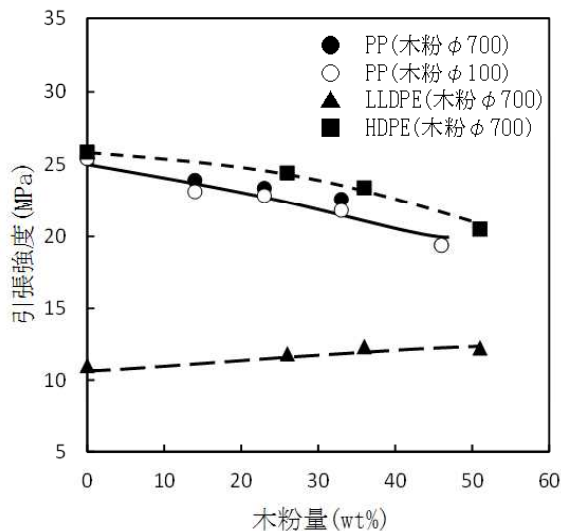


図3 木粉量と引張強度の関係

また、マトリックスとして LLDPE を用いた場合、木粉の添加で引張強度はやや向上した。これは、LLDPE に関しては、マトリックス単独での引張強度や初期変形時の応力挙動である弾性率が他の 2 種のマトリックス (PP 及び HDPE) と大きく異なっている。このことが、何らかの要因と思われる。

### 3.4 力学特性間のバランス

プラスチック複合材料においては、硬さの指標である弾性率のみを向上させる、あるいは強靱性の指標である衝撃強度や引張破断伸度のみを向上させることは可能な例も多い。しかしながら、構造材料においては、この双方が要求される。そこで、硬さと強靱性のバランスが重要になる。

図 4 には、PP、LLDPE、HDPE の各マトリックスと木粉との複合材料に関して、得られた弾性率と衝撃強度の相関関係を示している。このグラフにおいて、一般的に右上であるほど硬さと強靱性を両立させた優れた特性を示す系といえる。図 4 で

は HDPE をマトリックスとした系が、最も右上方にある。すなわち、今回の実験系においては、HDPE/木粉系が最も優れた力学特性を示したと結論できる。

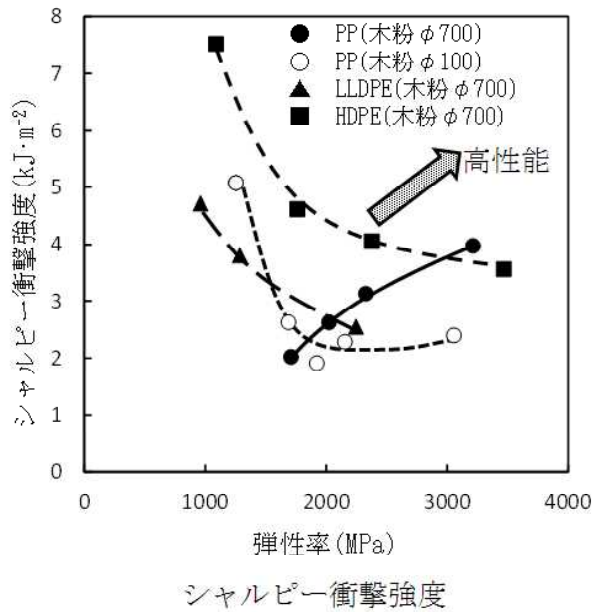


図4 弾性率と衝撃強度の相関

#### 4 結言

平均粒子径 700  $\mu\text{m}$  および 100  $\mu\text{m}$  の木粉と各種ポリオレフィン (PP、LLDPE、HDPE) との複合材料を作製し、力学特性を評価した。その結果、HDPE をマトリックスとして用いた系が最も優れた力学特性バランスを示した。本実験と併行し、複合材料ペレットを試験出荷し、うちわ骨、楯などへの採用がなされた。また、植木鉢、カラーコーン、プランターなどの試作も進行しており、より優れた配合処方の開発を行ってゆきたい。

#### 参考文献

- 1) 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)
- 2) Q. Fu and, G. Wand : *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 94 (1992)
- 3) 武田正, 阿部一登：プラスチックスエージ, **43** (5), 117, (1997)
- 4) F. Stricker and R. Mulhaupt : *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1799 (1996)
- 5) S. Hikasa, K. Nagata and Y. Nakamura : *Composite Interfaces*, **18**, 1, (2011)
- 6) L. Nicolais and M. Narkis : *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 194 (1971)

# ポリプロピレン/セルロース複合材料の力学特性

## Mechanical Properties of Polypropylene/Cellulose 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/力学特性  
KEY WORDS Cellulose / Polypropylene / Composite / Mechanical properties

### 1 はじめに

セルロースはプラスチックの弾性率を向上させ<sup>1)</sup>、補強用フィラーとして期待される。ところで、フィラー充填系複合材料に関して、無水マレイン酸変性ポリプロピレン(PP-MAH)などの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<sup>2)</sup>。しかしながら、これら相溶化剤を用いて界面を強固に接着させることが衝撃強度を低下させる例も報告されている<sup>3)</sup>。そこで本研究では、PP/セルロース複合材料に関して、PP-MAH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。さらに、鉱物系フィラーとして代表的なタルクおよび炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)と比較した。

### 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 (PM671 A、サンアロマー(株))を用いた。フィラーとしてセルロース針状粒子(KCブロックW400G; 日本製紙ケミカル(株))を用いた。また、比較のために炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>, SCP-E#2300、平均粒子径1.4 μm; 三共精粉(株))およびタルク(SK-C2、平均粒子径3.2 μm; (株)勝光山鉱業所)を用いた(各フィラーの平均粒子径は、メーカー測定値)。相溶化剤としては無水マレイン酸変性PP(PP-MAH、ユーメックス1001、酸価26 mg KOH/g; 三洋化成工業(株))を用いた。

#### 2.2 試料調製

セルロース針状粒子は、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F M20C/I、日本コークス工業(株))により表面処理を行った。CaCO<sub>3</sub>は予め表面処理された市販品である。タルクについては表面処理を行わなくても二次凝集を起こしにくいため、処理を行わなかった。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。力学特性測定用の試験片は、射出成形機を用いて作製した。

#### 2.3 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、曲げ試験はJIS K7171に準じ、万能材料試験機を用いて行った。シャルピー衝撃試験は、JIS K7111-1に準じて行った。ハンマー秤量は2 Jを用いた。

#### 2.4 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定装置(DMS6100、エスアイアイ・ナノテクノロジー(株))を用い、曲げモード、温度範囲-60~80°C、昇温速度2°C・min<sup>-1</sup>、測定周波数1 Hzで行った。

### 3 結果と考察

#### 3.1 粘弾性による相互作用の評価

図1には、相溶化剤であるPP-MAHにフィラーとしてセルロース、CaCO<sub>3</sub>およびタルクを添加したブレンド物に関して、フィラー体積分率( $\phi_f$ )と損失弾性率( $E''$ )のピーク温度との関係を示した。

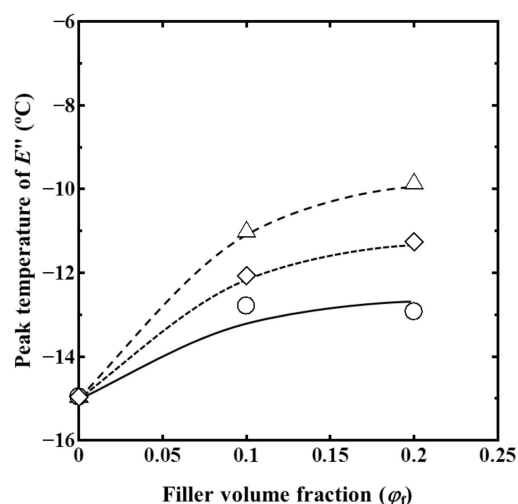


図1 PP-MAH/フィラーブレンドの $E''$ ピーク温度  
セルロース粉末(O), タルク(◇), CaCO<sub>3</sub>(△).

図1において、PP-MAHの $E''$ ピーク温度は、これらフィラーの添加に伴って高温側にシフトした。またシフト量はCaCO<sub>3</sub>>タルク>セルロースの順であっ

た。この $E''$ のピーク温度の高温側へのシフトは、ガラス転移温度( $T_g$ )がPP-MAHとフィラーとの相互作用によって高温側にシフトしたことを意味する<sup>4)</sup>。すなわち、この結果から、PP-MAHとフィラーの間には相互作用があり、この相互作用の強さは $\text{CaCO}_3 > \text{タルク} > \text{セルロース}$ の順であることが示された。この相互作用は、PP-MAHとフィラー表面の水酸基とのイオン結合あるいは極性基同士の静電的な相互作用と推測される。

### 3.2 引張降伏応力

フィラーとしてセルロース、タルクおよび $\text{CaCO}_3$ を用いた全ての系に関して、PP-MAHの共存は引張降伏応力( $\sigma_c$ )を向上させた。ところで、PP-MAHによる界面接着の有効性がフィラーの種類によって異なる可能性も考えられる。図2には、 $\phi_f=0.2$ におけるPP-MAHによる引張降伏応力の向上度を示した。PP-MAH量は0.04(v/v)であり、これは、フィラーに対し、0.2(v/v)に相当する。図2より、フィラーの種類によってPP-MAHの効果は異なり、セルロース $>$ タルク $>$  $\text{CaCO}_3$ の順であった。一方、図1の粘弾性測定より、PP-MAHとフィラーの相互作用の強さは $\text{CaCO}_3 > \text{タルク} > \text{セルロース}$ の順であった。これらのことは、界面における化学的な相互作用の強さと引張試験における界面接着の有効性とでは傾向が異なることを示している。

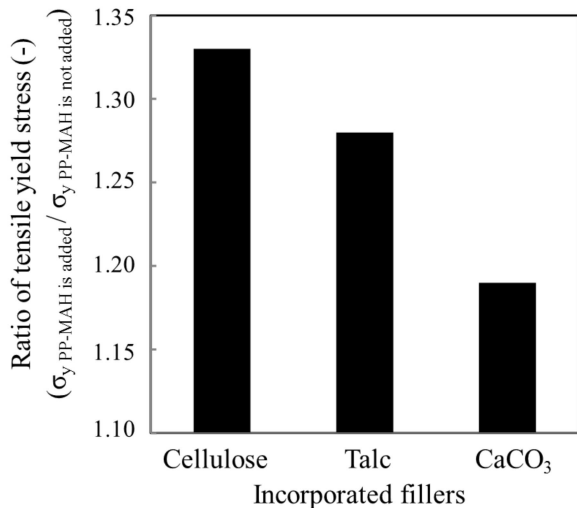


図2 PP/フィラー複合材料の引張強度に関するPP-MAH添加効果

フィラー量=0.2(v/v), PP-MAH量0.04(v/v).

この要因として、フィラー形状の影響が考えられる。セルロースは針状、タルクは板状、 $\text{CaCO}_3$ は不定形と、これらフィラーは、各々異なる形状を有している。このような場合、引張降伏応力に与える界面接着の影響が、フィラー形状に依存する可能性がある。針状であるセルロースをフィラーとして用

いた場合、フィラーが射出方向(引張方向と同一)に配向することもあり、引張変形時の最初の界面剥離はフィラー先端部で発生すると考えられる。しかしながら、フィラー表面のほとんどを占める側面が未だ接着しているためにフィラーがマトリックスから容易には引抜けないと考えられる。一方、球に類似した不定形の $\text{CaCO}_3$ をフィラーとして用いた場合も、最初の界面剥離はフィラー天頂部で発生すると考えられる<sup>5, 6)</sup>。この場合、針状フィラーと異なり、側面部分がフィラー表面のほとんどを占めるわけではないために、フィラー全体がマトリックスから剥離、離脱し易いと考えられる。すなわち、このような界面接着による引張降伏応力の向上効果は、フィラーのアスペクト比が高く、また形状としては針状の場合に特に有効と考えられる。

### 3.3 シャルピー衝撃強度

図3(a)(b)(c)には、それぞれPP/セルロース/PP-MAH(a)、PP/タルク/PP-MAH(b)、PP/ $\text{CaCO}_3$ /PP-MAH(c)複合材料に関して、 $\phi_f$ とシャルピー衝撃強度の関係を示した。 $\phi_f$ は0から0.2である。PP-MAH量はフィラーに対して0および0.2(v/v)である。

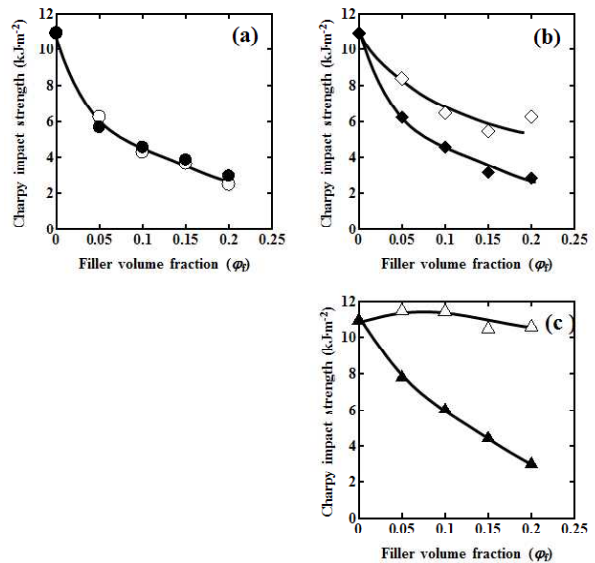


図3 PP/フィラー/PP-MAH 3元複合材料の  $\phi_f$  とシャルピー衝撃強度の関係

セルロース粉末(○, ●)、タルク(◇, ◆),  $\text{CaCO}_3$ (△, ▲).  
PP-MAH量=0(○, ◇, △), 0.2/フィラー(v/v)(●, ◆, ▲).

これら複合材料の衝撃強度は、フィラー量に伴って変化した。まず、PP-MAH非共存下では、衝撃強度は以下のものであった。フィラー未添加では11  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ であったものが、セルロースを添加し $\phi_f=0.1$ としたものでは4.3  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ となり、タルクを添加し $\phi_f=0.1$ としたものでは6.5  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ となった。このように、フィラー量とともに衝撃強度が顕著に低下した。一

方、フィラーとしてCaCO<sub>3</sub>を用いた場合、フィラー添加によって衝撃強度はほとんど変化しなかった。

しかしながら、PP-MAH共存系では、フィラーとしてセルロース、タルクおよびCaCO<sub>3</sub>を用いた全ての系で、フィラー添加による衝撃強度の変化は以下のようにであった。すなわち、フィラー未添加では11 kJ・m<sup>-2</sup>であったものが、セルロースを添加し $\phi_f=0.1$ としたものでは4.5 kJ・m<sup>-2</sup>、タルクを添加し $\phi_f=0.1$ としたものでは4.5 kJ・m<sup>-2</sup>、CaCO<sub>3</sub>を添加し $\phi_f=0.1$ としたものでは6.0 kJ・m<sup>-2</sup>となった。このように、フィラー量とともに衝撃強度が顕著に低下した。

また、PP/セルロース系ではPP-MAHの有無によって衝撃強度はほとんど変化しなかったが、PP/タルク系およびPP/CaCO<sub>3</sub>系ではPP-MAHの共存が衝撃強度を低下させていた。特に、PP/CaCO<sub>3</sub>系では、PP-MAH非共存下ではCaCO<sub>3</sub>を添加しても衝撃強度がほとんど変化しなかったにもかかわらず、PP-MAH共存下では、CaCO<sub>3</sub>添加量とともに衝撃強度が大きく低下した。その結果、PP-MAH共存系ではフィラーとしてセルロース、タルクおよびCaCO<sub>3</sub>を用いた全ての系で、衝撃強度の挙動がほとんど同様となった。このように、PP-MAH共存下において衝撃強度が大きく低下した理由としては、マトリックス/フィラー界面が接着しているために、衝撃破壊時に、応力が局部に集中したためと推定される。

#### 4 結言

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/CaCO<sub>3</sub>複合材料と比較した。以下の結果が得られた。

- 1) 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CaCO<sub>3</sub>よりも高かった。
- 2) PP/セルロース複合材料の衝撃強度は、PP-MAHの共存によってほとんど変化しなかった。一方、PP/タルク、PP/CaCO<sub>3</sub>複合材料の衝撃強度は、PP-MAHの共存によって低下した。

#### 参考文献

- 1) A. Mathew, K. Oksman, M. Sain : *J. App. Polym. Sci*, **97**, 2014 (2005)
- 2) S. Lai, F. Yeh, Y. Wang, H. Chan, H. Shen : *J. App. Polym. Sci*, **87**, 487 (2003)
- 3) 日笠茂樹, 藤原和子 : *成形加工*, **25**, 103 (2013)
- 4) 永田員也, 岩路仁, 高瀬祐美子, 福田潔, 片山正治 : *日本接着学会誌*, **33**, 39 (1997)
- 5) J. Wang, J. F. Tung, M. Y. Ahmad Fuad and P. R. Hornsby : *J. App. Polym. Sci*, **60**, 1425 (1996)
- 6) Shigeki Hikasa, Kazuya Nagata and Yoshinobu Nakamura : *Composite Interfaces* **18**, 1 (2011)



# 四軸織物複合材料の単層板における疲労特性

## The Fatigue Property of Tetra-Axial Woven Fabric Composites on Lamina

甲加晃一・岩薨仁

Kouichi KOUKA and Hitoshi IWABUKI

キーワード 四軸織物/ 炭素繊維 / 複合材料/ 単層板/ 疲労特性

KEY WORDS Tetra-axial woven fabrics/ Carbon fiber / Composites/ Lamina / Fatigue property

### 1 はじめに

四軸織物は、タテ糸、ヨコ糸、及びタテ糸とヨコ糸に対して $\pm 45^\circ$ 方向にナナメ糸を有する織物であり、従来の二軸織物と比較して、引張強さや弾性率の力学的等方性、および耐引裂性に優れた特徴を有しており、ゴルフクラブのシャフトなどのスポーツ分野、スピーカーの振動板などの音響分野、耐震補強材やテント膜材としての建築構造物分野などに用途展開されている<sup>1)</sup>。更に、四軸織物と樹脂を複合化した四軸織物複合材料は、軽量・高強度な材料として輸送機器分野への展開も期待される。我々はこれまでに、四軸織物複合材料の単層板についての静的力学特性について検討し、四軸織物複合材料の単層板は、力学的な等方性に優れることを報告した<sup>2)</sup>。しかしながら、輸送機器部材への適用には、繰り返し荷重および振動なども考慮する必要があり、静的特性以外に、引張疲労特性をも検討する必要がある。

そこで本研究では、四軸織物複合材料および二軸織物複合材料の単層板をそれぞれ作製し、これらの引張疲労特性を比較することにより、四軸織物複合材料の単層板での引張疲労特性を明らかにすることを目的とする。

### 2 実験方法

#### 2.1 試料

織物複合材料の強化材として、明大(株)製の炭素繊維四軸織物、及び東邦テナックス(株)製の炭素繊維二軸織物を用いた。炭素繊維四軸織物の単位面積当たりの質量(目付)は $227 \text{ g/m}^2$ であり、織物密度はタテ糸 $314 \times$ ヨコ糸 $314 \times$ 左ナナメ糸 $220 \times$ 右ナナメ糸 $220$ 本/mであった。炭素繊維二軸織物の目付は $200 \text{ g/m}^2$ であり、織物密度はタテ糸 $484 \times$ ヨコ糸 $484$ 本/mであった。織物に使用された炭素繊維は、東邦テナックス(株)製 HTS40-3k であった。マトリックスとなるエポキシ樹脂としては、ナガセケムテックス(株)製の主剤 XNR6815、硬化剤 XNH6815 を用

いた。

#### 2.2 成形加工

複合材料は Vacuum Assisted Resin Transfer Molding 法により成形した。織物単層を設置し、その周囲を減圧下にした後にエポキシ樹脂を注入し、織物単層に含浸させた。次に、室温で 24 h、 $80^\circ\text{C}$  で 2 h、 $100^\circ\text{C}$  で 2 h、硬化させて四軸織物複合材料の単層板( $T_1$ )、二軸織物複合材料の単層板( $B_1$ )を成形した。その後、(株)スギノマシン C03025NN-AB(V)型アプレシブジェットカッタ NC により成形体を試験片形状に加工した。また、試験片の厚さは、各糸が交わる交錯点上で評価した。 $T_1$ の厚さは $0.6 \text{ mm}$  および繊維充填率( $V_f$ )は $32 \text{ vol}\%$ であり、 $B_1$ の厚さは $0.3 \text{ mm}$  および $V_f$ は $45 \text{ vol}\%$ であった。

#### 2.3 静的引張試験の試験条件

島津製作所製 AG-50kNX 型材料試験機を用いて、静的引張試験を行った。試験速度は $1 \text{ mm/min}$ とし、変位は、ダンベル型の中央部にゲージ長 $5 \text{ mm}$ のひずみゲージ(SKF-2615、共和電業(株))を貼付して計測した。試験片の形状は、長さ $100 \text{ mm}$ 、平行部分の幅 $12.5 \text{ mm}$ のダンベル型として、引張方向とタテ糸が一致した角度を $0^\circ$ とした。 $T_1$ の右回り $0^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $90^\circ$ にて採取した試験片を $T_1 0^\circ$ 、 $T_1 45^\circ$ 、 $T_1 90^\circ$ とした。また $B_1$ の右回り $0^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $90^\circ$ にて採取した試験片を $B_1 0^\circ$ 、 $B_1 45^\circ$ 、 $B_1 90^\circ$ とした。両端に厚さ $2 \text{ mm}$ のアルミニウムのタブを貼付して、つかみ部分を保護した。

#### 2.4 引張疲労試験の試験条件

島津製作所製サーボパルサ EHF-ED 型複合材料試験機を用いて、引張疲労試験を行った。繰り返し周波数は $10 \text{ Hz}$ 、応力比は $0.1$ とした。また初期のつかみ間距離は $70 \text{ mm}$ とし、変位はクロスヘッドの移動量とした。引張疲労試験片の形状は、静的引張試験片と同様にした。

### 3 結果

#### 3.1 静的引張試験結果

表 1 に、 $T_1$  および  $B_1$  の弾性率、引張強度を示す。 $B_1 0^\circ$ 、 $B_1 90^\circ$  の弾性率は同程度であったが、 $B_1 45^\circ$  の弾性率は、 $B_1 0^\circ$  と比較して、大きく低下した。しかし  $T_1 0^\circ$ 、 $T_1 45^\circ$ 、 $T_1 90^\circ$  の弾性率は同程度であった。また引張強度についても、弾性率と同様な傾向を示し、 $T_1$  は力学的に等方性であった。

#### 3.2 引張疲労試験結果

図 1 に、 $T_1$  および  $B_1$  の変位と繰返し数の関係を示す。繰返し最大応力( $\sigma_f$ )は、静的引張試験における引張強度に対して 0.7 倍とした。 $T_1 0^\circ$  および  $B_1 0^\circ$  の変位と繰返し数( $N$ )の関係では、変位は  $N$  の増加と共に緩やかに大きくなり、 $N$  が  $10^6$  回においても、試験片の破断には至らなかった。しかし、 $T_1 45^\circ$  および  $B_1 45^\circ$  については、変位は試験開始直後より大きくなり、いずれの試験片も破断した。 $T_1 45^\circ$  では  $N$  が  $3.5 \times 10^4$  回で破断し、 $B_1 45^\circ$  では  $N$  が  $6.6 \times 10^3$  回で破断した。

そこで、斜め  $45^\circ$  方向での引張疲労特性について詳細に検討するため、図 2 に、 $T_1 45^\circ$  および  $B_1 45^\circ$  の  $\sigma_f$  と破断時の繰返し数( $N_b$ )の関係を示す。 $N_b$  が  $10^0$  回での  $\sigma_f$  は、静的な引張強度とした。また、図中の矢印は、所定の繰返し数においても、試験片が破断しなかった状態を示す。いずれの  $N_b$  において  $T_1 45^\circ$  の  $\sigma_f$  は、 $B_1 45^\circ$  よりも高くなった。

### 4 考察

本研究で用いたダンベル型試験片において、 $T_1 0^\circ$  でのつかみ具間に到達する糸の本数は 4 本であり、 $T_1 45^\circ$  では 3 本である。そのため、表 1 より静的試験での  $T_1 0^\circ$  の弾性率および引張強度は、 $T_1 45^\circ$  よりも高い。また、図 2 より、 $T_1 45^\circ$  では、引張方向と四軸織物の右ナナメ糸の繊維軸方向が一致しており、主軸方向の引張試験に相当する。そのため、右ナナメ糸の応力負荷が高くなり、 $T_1 45^\circ$  は耐久性を有する。一方、 $B_1 45^\circ$  の引張疲労試験では、非主軸方向の引張試験に対応するため、樹脂の応力負担が大きくなっている。本研究で使用した樹脂の引張強度は 72 MPa であり、糸の引張強度は 4200 MPa である。樹脂の引張強度は、糸よりも 0.017 倍低い。そのため、 $B_1 45^\circ$  は、 $T_1 45^\circ$  よりも低い  $\sigma_f$  において破断に至ると思われる。

また、四軸織物には、各糸間に隙間が存在し、 $T_1$  の  $V_f$  は、 $B_1$  と比較して 13 vol% 低い。したがって、織度、織物密度および糸の断面形状を調整して隙間を繊維で充填することで、 $T_1$  の  $V_f$  を高めて、静的力学特性と共に引張疲労特性も更に向上できると推測

している。

表 1  $T_1$  および  $B_1$  の弾性率、引張強

	弾性率 (GPa)	引張強度 (MPa)
$T_1 0^\circ$	15.7	198
$T_1 45^\circ$	13.2	166
$T_1 90^\circ$	13.5	177
$B_1 0^\circ$	36.0	499
$B_1 45^\circ$	10.0	108
$B_1 90^\circ$	36.6	512

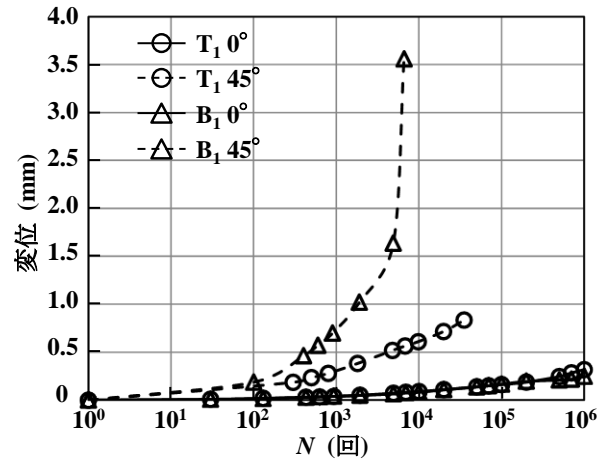


図 1  $T_1$  および  $B_1$  での変位と  $N$  の関係

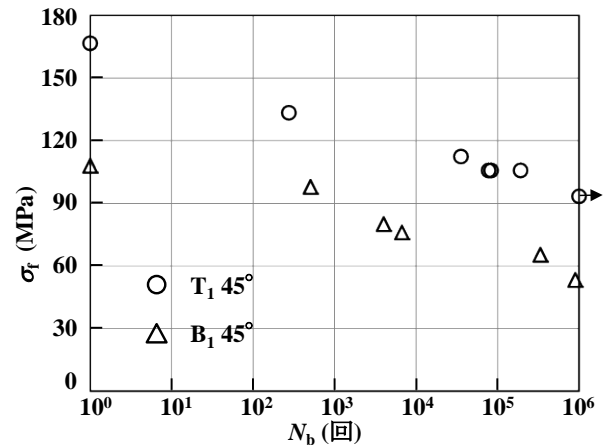


図 2  $T_1 45^\circ$  および  $B_1 45^\circ$  での  $\sigma_f$  と  $N_b$  の関係

### 5 まとめ

本研究では、四軸織物複合材料の単層板での引張疲労特性を評価した。その結果、二軸織物複合材料の単層板と比較して、四軸織物複合材料の単層板では、引張方向依存性は小さく、タテ糸と引張方向が一致した角度に対して、斜め  $45^\circ$  での引張疲労特性が優れていることが明らかとなった。

### 参考文献

- 1) 小河原敏嗣：日本繊維学会誌, **65**, 146-149 (2009)
- 2) 甲加晃一, 岩路仁：岡山県工業技術センター報告, **37** (2011)

# CFRP の高品質加工技術の開発

## Development of High Quality Machining for CFRP

吉川満雄・甲加晃一

Mitsuo YOSHIKAWA and Kouichi KOUKA

キーワード CFRP / ウォータジェット加工 / 切断面品位 / レーザ加工

Key Words CFRP / Water-Jet Machining / Quality of a Cutting Section / Laser Machining

### 1 はじめに

繊維強化型複合材料である CFRP (Carbon-Fiber-reinforced Plastic) は、比重が鉄の 1/4 であるにも関わらず強度が鉄の 10 倍であるという特徴を持つ<sup>1, 2)</sup>。この特徴を生かして自動車や飛行機などの軽量化が期待されている<sup>3)</sup>。

一方、本材料は難削材であることがよく知られている。適用される加工法としてはウォータジェット加工が有名であるが、その切断面の切り残し (ダレ) が問題になることが多い<sup>4)</sup>。

そこで、本研究ではその切り残しについて定量的な評価を行い、切り残しを極力抑えるための加工技術を構築すると同時に、レーザ加工を組み合わせることにより高品質な切断面が得られる高能率加工の可能性を検討した。

### 2 CFRP の切断加工

CFRP の切断加工には、図 1 に示すウォータジェット加工機 ((株) スギノマシン製 C03025NN-AB) を使用した。噴射水圧は 300MPa。研磨剤はガーネット、粒度 80、供給量 350g/min。ノズル径  $\phi 1.02\text{mm}$ 。

使用する CFRP は、カーボン繊維の配向により材料の強度特性が変化するのを避けるために、直行する 2 軸方向に配向し、切断方向も繊維の配向方向と同一にして、長方形のテストピースを加工することにより、各辺で発生する切断現象を理解しやすいものとした。カーボン充填率は 60%、厚み  $t = 1, 3\text{mm}$ 、マトリクスはエポキシ樹脂 (130°C 硬化タイプ) のものを



図 1 ウォータジェット加工機

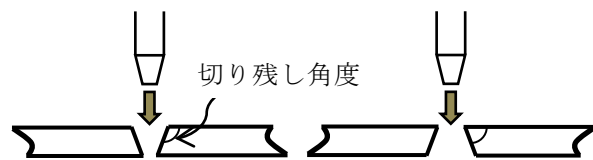


図 2 (a) 加工が不十分 図 2 (b) 加工が過剰

使用した。

ウォータジェット加工では、ノズル先端から高圧水を噴射してこれを対象物に当てることにより除去・切断を行う。加工が不十分だと、図 2 (a) に示すように加工断面が先細りになってしまう。逆に、加工が過剰になると図 2 (b) に示すように加工断面が広がってしまう。

以上のような加工断面の精度劣化に及ぼすノズルの送り速度の影響を検討した。このとき切断面の評価には、接触式の表面粗さ計を用いてテストピースの表面と切断面の角度を計測した。

図 3 に板厚が 1 mm のテストピースに対する切り残し角度の測定結果を示す。角度  $\alpha$  : 加工



距離 195mm の 10mm の位置の角度、角度  $\beta$  : 97.5mm の位置の角度、角度  $\gamma$  : 185mm の位置の角度 を示す。送り速度は 1700 と 3000mm/min で加工した。

どちらの送り速度でも切り残し角度は鋭角であることから、過剰な加工、つまりもっと送り速度を上げることができることがわかる。図より最適なのは 4000mm/min 程度と思われる。加工距離の場所による変化はあまり見られないが、送り速度 1700mm/min のデータの方が、3000mm/min と比較してバラツキが大きい。これは、最適な送り速度と予測される 4000mm/min と、1700mm/min の方がより離れているために加工が不安定になっているためと思われる。

図 4 に板厚が 3 mm のテストピースに対する切り残し角度の測定結果を示す。送り速度は、3000 と 5000mm/min である。図より、どちらの送り速度でも切り残し角度が鈍角であることから、不十分な加工、つまり送り速度を上げすぎたことがわかる。最適なのは 2000mm/min 程度と思われる。本実験でも加工距離の場所による変化はあまり見られない。更に、3000mm/min のときよりも 5000mm/min の方がデータはばらついている。

### 3 まとめ

ウォータージェット加工機を用いて、CFRP の切断面精度について検討した。切断面の切り残しは、加工送り速度に影響を受けて、材料の厚みにより送り速度の最適値が存在することがわかった。しかし、加工能率の更なる向上には送り速度の高速化は不可欠であり、発生する切り残しを高精度に除去・切断可能な技術の一つとしてレーザ加工は適している<sup>4)</sup>と考えられる。

#### 参考文献

- (1) 東レ(株)HP : TORAYCA (炭素繊維とは)  
[http://www.torayca.com/aboutus/abo\\_001.html](http://www.torayca.com/aboutus/abo_001.html)
- (2) 炭素繊維協会 HP :  
<http://www.carbonfiber.gr.jp>
- (3) 日本複合材料学会 監修 : ”入門複合材料の力学”, 培風館(2009)p.8
- (4) 深川 仁 : OPTRONICS, No.1, 91 (2013)

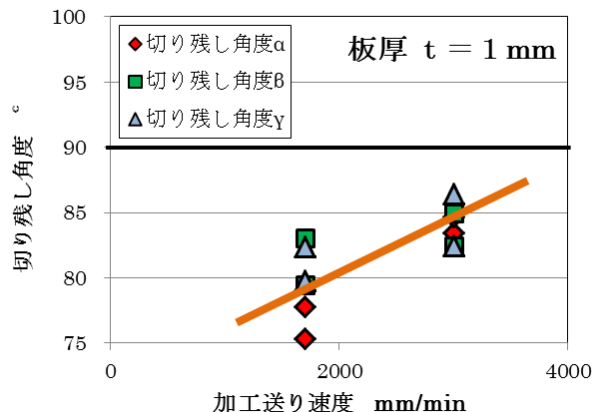


図 3 送り速度と切り残し角度関係(厚み 1 mm)

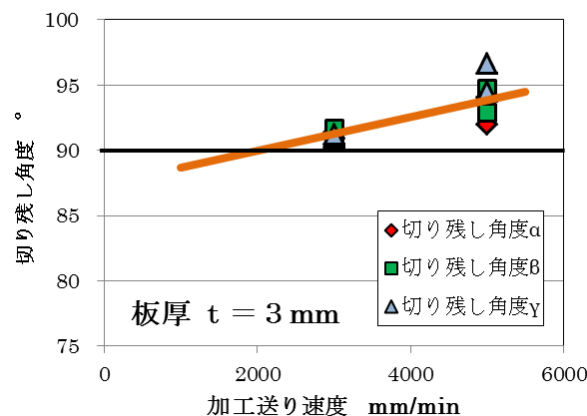


図 4 送り速度と切り残し角度関係(厚み 3 mm)

# 外 部 発 表



## 誌上発表

### 1. マグネシウムスクラップのリサイクル性に及ぼすレーザクリーニングの影響

(軽金属学会誌 62 巻 4 号 2012 年 4 月)

日野 実、水戸岡豊、村上浩二、橋本嘉昭\*、金谷輝人\*\*

(\* (株)STU、\*\* 岡山理科大学)

#### —要旨—

自動車などを中心とした輸送機器産業では、CO<sub>2</sub>削減のために部材の軽量化が強く望まれており、マグネシウム合金の適用が有効である。更なるマグネシウム合金の適用拡大には、素材コスト低減および安定供給のために、市中スクラップをリサイクルする必要がある。鉄やアルミニウムの市中屑からのリサイクルが確立されているのに対し、マグネシウム市中スクラップの大部分は廃棄されている。この原因としては、マグネシウム市中スクラップ表面の付着物の影響とされている。しかしながら、付着物は非常に安定であり、溶剤および燃焼では除去できない。本論文では、代表的なマグネシウム市中スクラップであるエンジンカバーを対象として、レーザ光による付着物の清浄化効果およびリサイクル鋳造品の特性評価を行った結果、レーザ照射による付着物の除去は非常に効果的であることが確認された。

### 2. 次亜塩素酸水溶液による A 型インフルエンザウイルスの感染性および赤血球凝集活性の不活化

(Journal of Environmental Control Technique 30 巻 2 号 2012 年 4 月)

福崎智司、中山幹男\*、浦野博水

(\* バイオメディカルサイエンス研究会)

#### —要旨—

A 型インフルエンザウイルスを pH6 および pH10 に調整した次亜塩素酸水溶液（遊離有効塩素 50 mg/l）中に浮遊接触させたとき、30 秒以内にウイルス感染価は消失したが、水溶液中にペプトンを共存させた場合には 5 分以上の接触でも感染価の消失は確認されなかった。また、赤血球凝集活性は、次亜塩素酸水溶液（遊離有効塩素 50 mg/l）中で 60 秒間浮遊接触させたとき pH6~10 の範囲において消失することを確認した。

### 3. スピン-スピン緩和スペクトルによる架橋天然ゴムの解析

(日本接着学会誌 48 巻 4 号 2012 年 4 月)

岩路 仁、日笠茂樹

#### —要旨—

イオウあるいはパーオキサイドによって架橋した天然ゴム (NR) の高次構造、およびカーボンブラック (CB) の充てんによる構造変化をパルス法 NMR によって評価した。プロトンのスピン-スピン緩和の減衰曲線  $M(t)$  を、ガウス型の減衰の重ね合わせとみなし、計算プログラムによって緩和スペクトルを求め、構造を解析した。重水素化トルエンによって膨潤させた試料のパルス法 NMR 測定を行うことで、構造の差を明瞭にとらえることができた。パーオキサイド架橋した NR は、イオウによって架橋した NR に比べて分子運動が活発な欠陥成分が多いため、引張強度が低くなると推測された。CB 充てんによる力学物性の向上は、パーオキサイド架橋系で顕著に見られた。CB 充てんによるパーオキサイド架橋 NR の緩和スペクトルの変化は、欠陥成分の減少として現れた。CB 充てんによってスペクトルの形状はイオウ架橋 NR に近づくことが明らかとなった。

### 4. 輸送機器ホイール向け鋳造用 Al-Mg-Zn 系合金上の亜鉛置換皮膜形成と無電解 Ni-P めっき皮膜の密着性

(軽金属 62 巻 5 号 2012 年 5 月)

村上浩二、日野 実、永田教人\*、金築秀樹\*\*、河合定夫\*\*、金谷輝人\*\*\*

(\*)(株)サーテック永田、\*\*光軽金属工業(株)、\*\*\*岡山理科大学)

#### —要旨—

輸送機器ホイール向け鋳造用アルミニウム-マグネシウム-亜鉛系合金について、微細構造変化が無電解ニッケル-りんめっき皮膜の密着性に与える影響を調査した。この合金に、溶体化-水冷の後に時効を行うことで、大きさ数十から数百nmの強化粒子が析出し、めっき前処理の活性化によって、この粒子は優先溶解するため、基板表面には多数の腐食孔が形成される。亜鉛置換後無電解ニッケル-りんめっきを行う際、母相表面とめっき皮膜の密着強度は低いが、腐食孔内面とめっき皮膜の密着性は高く、時効析出が密着強度に与える影響は極めて大きい。

## 5. 二元アルミニウム合金上の亜鉛置換皮膜形成と無電解 Ni-P めっき皮膜の密着性

(軽金属 62 巻 5 号 2012 年 5 月)

村上浩二、日野 実、牛尾将志\*、横溝大地\*、金谷輝人\*

(\*岡山理科大学)

### —要旨—

アルミニウム合金にめっきを行う場合には、不働態化を避けるための前処理として、活性化ならびに亜鉛置換が施される。合金中の添加元素(マンガン・鉄・銅・亜鉛等)は、これらの処理に対して大きく影響し、腐食孔の形成ならびに亜鉛粒子の形態を変化させる。また、無電解ニッケルりんめっき皮膜の密着強度は、合金元素の種類によって大きく変化し、本報告では、亜鉛置換皮膜の形成過程と無電解めっき皮膜剥離面の状態を調査した結果ならびに、密着性低下の機構について述べる。マンガンならびに鉄が存在すると、合金中に粗大な金属間化合物が発生し、活性化(酸洗)によって形成された腐食孔周辺に、粗大な亜鉛が析出する。過多の亜鉛は、その後の無電解ニッケルりんめっきにおいて水素ガス発生を招き、めっき皮膜の密着強度が低下した。一方、銅ならびに亜鉛を含む合金の場合、薄く均一な亜鉛置換皮膜が形成され、めっき初期の水素ガス発生が抑制されることで、めっき皮膜の密着強度が大きく向上した。

## 6. 食塩水を用いた洗米による脂肪酸および古米臭の低減

(日本食品科学工学会誌 2012 年 6 月)

三宅剛史、尾崎陽子、伊藤一成、高橋和宏、常定 健、竹原淳彦、浦野博水、福崎智司

### —要旨—

洗米は米表面に残存する糠成分を除去するために必要な工程である。食塩水による米表面に付着した糠成分に対する洗米効果について、精米歩合 70%の加工米の古米を用いて評価を行った。その結果、浸漬式洗米において食塩を添加することにより、脂肪酸および古米臭を効率的に低減できることがわかった。この効果は、手作業での洗米においても同様に観察された。そして、食塩水によるこの低減効果には、糠成分/水の界面張力の低下と吸水の抑制とが寄与していると考えられる。



## 7. Laser Irradiation on Tin Electroplating and Whisker Suppressibility

(Journal of Laser Micro/Nanoengineering 7巻2号 2012年6月)

日野 実、水戸岡豊、村上浩二、金谷輝人\*

(\*岡山理科大学)

### —要旨—

Snめっきは、優れたはんだづけ性と低コストによって、鉛を用いないめっき技術として注目を集めている。しかし、Snめっきでは、ウィスカが発生する問題が古くから知られており、電子デバイスへの適用に大きな障害となっている。本研究では、ウィスカの発生を抑えるため、Snめっきに対してレーザー照射を行った結果を、電子顕微鏡とイオンビーム顕微鏡によって調べた。電気めっきの後、短時間に生成されるウィスカとノジュールは、レーザー照射の後には観察されなかった。これは、レーザー照射により薄い金属間化合物層が形成されたためと考えられる。さらに、はんだづけ性に関しても、レーザー照射を行ったものは、リフロー処理を行ったものより優れていた。これらの結果はレーザー照射の有効性を示している。

## 8. ポリエチレンテレフタレート表面の塩素併用アルカリ洗浄における付着細菌の除去および死滅挙動

(防菌防黴学会誌 40巻7号 2012年7月)

高橋和宏、福崎智司

### —要旨—

ポリエチレンテレフタレート(PET)表面に不可逆付着した *Pseudomonas fluorescens* の塩素併用アルカリ洗浄における除去および死滅挙動を検討した。NaOH 溶液(pH 12)による洗浄(60 s)では、PET 表面上の菌体数は一次反応に従って減少した。NaOH 溶液に 0.02% 乳化剤(GE)および 100 mg/l の次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)を添加すると、付着菌体数の減少速度は 2~3 倍促進され、対数減少値は約 3 となった。一方、PET 表面に残存する生菌数として評価すると、対数減少値は NaOH/GE 溶液を用いた洗浄では 4.2 となり、さらに NaOCl を含有する NaOH/GE 溶液を用いた洗浄では、洗浄・殺菌作用により完全な不活化が達成された。

## 9. Al-Mg-Zn 合金鋳物の光沢度に及ぼす表面処理の影響

( 鋳造工学 64 巻 7 号 2012 年 7 月 )

日野 実、村上浩二、永田教人\*、井端千恵\*、金築秀樹\*\*、河合定夫\*\*

(\*(株)サーテック永田、\*\*光軽金属工業(株) )

### —要旨—

アルミニウム-シリコン系鋳造合金ならびにアルミニウム-マグネシウム-亜鉛系鋳造合金について、機械研磨・化学研磨・電解研磨が光輝性に及ぼす影響について調査した。アルミニウム-シリコン系合金では、シリコン粒子が存在するため、機械研磨における凹凸が生じ、光輝性が低下する一方、アルミニウム-マグネシウム-亜鉛系合金では、硬さの不均一性が無く、優れた光沢面が得られた。アルミニウム-マグネシウム-亜鉛系合金に対して化学研磨を行うと、激しい溶解が起こり、多数の孔の発生によって、光輝性が大きく低下したが、適切な条件での電解研磨を行うことで、優れた光輝性が得られた。陽極酸化を行う際、硫酸水溶液を用いると、材料中の不純物に由来する金属間化合物が溶解し、陽極酸化膜中に多数の空隙が発生することで、外観が劣化する一方、新規に開発した水溶液による陽極酸化を行うことで、金属間化合物の溶解を抑制し、優れた外観が得られた。

## 10. Super-Hydrophilicity of Stainless Steel Surface Induced by Heat Treatment with Gaseous Ozone

(Ozone Science & Engineering 2012 年 7 月 8 日)

高橋和宏、福崎智司

### —要旨—

オゾンガスと加熱処理の単独あるいは併用処理を施したステンレス鋼のぬれ性に関する表面性状について、水の接触角測定、表面炭素の測定、水蒸気吸着等温線の測定により評価した。オゾンガスと加熱処理の併用処理によりステンレス鋼表面は超親水性状態になった。2vol%オゾンガス存在下で 120 ~180℃の加熱処理を行うことで、水の接触角は 81° から 5° 以下に低下した。超親水性化は二つの異なるメカニズムによって進行すると考えられた。一つは表面汚染物質の除去プロセスであり、もう一つは表面水酸基の脱水酸化と脱水酸化された部位の再水酸化のプロセスである。表面炭素の除去と再水酸化の結果、処理後のステンレス鋼表面は処理前の表面と比べて表面水酸基密度の高い表面になった。

11. Theoretical and experimental study on active sound transmission control based on single structural mode actuation using point force actuators

(Journal of the Acoustical Society of America (米国音響学会論文誌) 2012年8月)

眞田 明、田中信雄\*

(\*首都大学東京)

—要旨—

壁面を透過する音をアクティブに制御する方法について、パネルの(1,3)モードを励振することで、パネルの放射効率を抑制する方法を提案した。制御メカニズムを理論的に示し、シミュレーションにより、本手法の有効性を示した。また、実験により、垂直入射の場合、残響室によるランダム入射の場合について制御効果が得られることを実証した。

12. 微粉木材を用いた圧縮成形技術の開発

(環境技術 41巻8号 2012年8月)

光石一太、藤原和子

—要旨—

木材資源の有効利用の観点から、間伐材や残材から得られた微粉木材と天然バインダー(ロジン、セラック)を用いて圧縮成形することにより、圧縮成形体を作製した。様々な加熱温度、天然バインダー/微粉木材の混合比を設定し成形体作成条件の検討を行うとともに、曲げ特性(曲げ強さ、曲げ弾性率)、熱伝導率、比重、硬度、切削性についてデータを蓄積した。

### 13. エラストマーの複合化が PP/エラストマー/CaCO<sub>3</sub> 複合材料の力学特性に及ぼす影響

(成形加工 24 巻 9 号 2012 年 9 月)

日笠茂樹、永田員也\*、中村吉伸\*\*

(\*旭化成ケミカルズ(株)、\*\*大阪工業大学)

#### —要旨—

PP/エラストマー/フィラー複合材料において、エラストマーとしてタイプの異なる 2 種類の熱可塑性エラストマーを併用した際に、力学特性の挙動はモルフォロジーを反映しており、複合エラストマー粒子については、PP と直接接触するエラストマーがエラストマー粒子全体の挙動を支配していた。

### 14. モルフォロジーの制御によるポリプロピレン複合材料の耐衝撃性の向上

(日本接着学会誌 48 巻 10 号 2012 年 10 月)

日笠茂樹

#### —要旨—

プラスチック構造材料では、弾性率・引張降伏応力・衝撃強度などに代表される力学特性は重要な特性である。複合材料においては、この力学特性を制御するためには、モルフォロジーを設計・制御することが必要となる。PP/エラストマー/フィラー3元複合材料において、サブミクロンサイズの微粒子フィラーを添加し、エラストマーとフィラーとが各々独立して分散するモルフォロジーを形成することによって、通常では困難な、「フィラー添加による衝撃強度の向上」を実現した。

## 15. 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温度の影響

(日本接着学会誌 48 巻 10 号 2012 年 10 月)

日笠茂樹

—要旨—

ポリプロピレン(PP)/エラストマー/フィラー3 元複合材料では、サブミクロンサイズのフィラー添加が衝撃強度を向上させる。この衝撃強度向上効果が、試験温度によってどのように影響されるかを検討した。低温の脆性破壊時には、フィラー添加は衝撃強度をわずかに向上させた。一方、高温の延性破壊時には、フィラー添加は衝撃強度を大きく向上させた。これは、高温で延性破壊する場合には、材料破壊時の延伸が、フィラーの添加によって、より大きくなるからであった。

## 16. 天然バインダーを用いた炭粉末の圧縮成形技術

(環境技術 41 巻 11 号 2012 年 11 月)

光石一太、藤原和子

—要旨—

炭粉末の利用拡大の観点から、炭粉末と天然バインダー（ロジン）を用いて圧縮成形することにより、炭成形体の作製を実施した。様々な温度、天然バインダー／炭粉末の混合比を設定し成形体作製条件の検討を行うと共に、曲げ特性、ホルムアルデヒド吸着性、水蒸気吸着性についてデータの蓄積を行なった。

17. Experimental study of flow and heat transfer characteristics of natural convection in an enclosure with horizontal parallel heated plates

(International Journal of Heat and Mass Transfer 2012年11月)

堀部明彦\*、下山力生、春木直人\*、眞田 明

(\*岡山大学)

—要旨—

本研究は、天井面を等温冷却、他の面を断熱とした密閉円筒筐体内に所定の間隔で2段配列された水平発熱体まわりの自然対流において、発熱体の配置の違いが流動特性に及ぼす影響を実験的に検討するとともに、各発熱面における熱伝達との関連性を明らかにした。天井冷却面と発熱体1段目上面間の領域では、特定の発熱体の配列によって下方からの上昇流に随伴する流れにより渦運動が生じることを見出した。渦運動が発生すると発熱体1段目上面の熱伝達は促進されることを明らかにした。また、他の発熱面は、全て発熱面に沿った流れとなることが分かった。いずれの流動パターンにおいても、平均Nu数は修正Ra数のべき乗に、それぞれ比例することを明らかにした。さらに、筐体内の流動特性を決定できる判別式を導出した。

18. アルミニウム合金の添加元素がめっき膜の密着性に与える影響

(表面技術 63巻12号 2012年12月)

村上浩二、日野 実、金谷輝人\*

(\*岡山理科大学)

—要旨—

アルミニウム合金中の添加元素として、マグネシウムと亜鉛をとりあげ、それぞれがめっき膜の密着性に与える影響について調査した。合金中の亜鉛は、合金表面に形成される不働態膜の保護性を低下させ、亜鉛置換反応が瞬時に終了し、薄く均一な亜鉛置換膜が得られ、無電解ニッケル-りんめっき膜の密着強度は極めて高い。一方、合金中のマグネシウムは、上記の様な特性を示さず、亜鉛置換膜は不均一であるとともに、亜鉛が過多に析出する。アルミニウム-亜鉛-マグネシウム系合金では、マグネシウムの添加量増加に伴って、めっき膜の密着性が低下する。これは、めっき膜の形成初期段階で、薄い亜鉛置換膜が消失し、水素ガス発生ならびに合金表面の再不働態化が起こったためと考えられる。

## 19. pH 調整次亜塩素酸ナトリウム水溶液の超音波霧化による固体表面上の A 型インフルエンザウイルスの不活化

(防菌防黴 2013 年 1 月)

福崎智司、中山幹男、浦野博水

(\*バイオメディカルサイエンス研究会)

### —要旨—

湿潤または疑似乾燥状態の A 型インフルエンザ (H1N1) ウイルス (Flu V) を対象に、pH6 および 10 に調整した次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (遊離有効塩素 : 50~1,000mg/l) の超音波霧化の不活化効果を検討した。シャーレ上の液滴中の Flu V に対しては、ウイルス感染価の対数減少値は霧化微細粒子 (メディアン径  $4.7\mu\text{m}$ ) の到達 FAC 濃度と処理時間の積に依存して減少し、3桁以上の対数値減少を得るためには、pH6 では  $64\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3$ 、pH 10 では  $122\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3$  の霧化噴霧が必要であった。不織布上の疑似乾燥 Flu V に対しては、pH6 および 10 の次亜塩素酸水溶液の霧化により、10分以内 ( $1.2\sim 2.4\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{m}^3$ ) で5桁以上のウイルス感染価の減少をもたらした。次亜塩素酸ナトリウム水溶液の霧化噴霧は、特に乾燥状態の固体表面に付着した Flu V の不活化に効果的であることが示された。

## 20. 弱アルカリ性次亜塩素酸ナトリウム水溶液の泡沫による固体付着細菌の除去および不活化

(環境管理技術 2013 年 1 月)

高橋和宏、浦野博水、福崎智司

### —要旨—

固体表面に付着したシュードモナスフルオレッセンスの除去および不活化効果に及ぼす弱アルカリ性の次亜塩素酸ナトリウム泡沫 (2%非イオン界面活性剤) の洗浄・殺菌効果について電子顕微鏡観察および微生物熱量計を用いた増殖挙動の解析から調べた。次亜塩素酸ナトリウム水溶液は pH9、有効塩素濃度 200ppm に調整した。界面活性剤溶液のみの場合、シュードモナスフルオレッセンスはほとんど除去されなかった。次亜塩素酸ナトリウムを添加することで、シュードモナスフルオレッセンスの除去が促進されるとともに、2分間の洗浄により表面の付着菌は完全に不活化された。これらのデータは泡沫中の  $\text{OCI}^-$  イオンの洗浄力と殺菌力により、機械力無しで固体表面の付着菌を完全に不活化できることを示す。



## 21. アラミド系平面四軸織物で強化した炭成形体の作製

(日本繊維製品消費科学会誌 54 巻 1 号 2013 年 1 月)

光石一太

—要旨—

炭粉末と天然バインダー（ロジン）をボールミル（炭粉末／ロジン混合比=80／20）で混合した後、混合物を用いて圧縮成形を施し、炭粉末成形体を作製した。その後、エポキシ樹脂を含浸したアラミド系平面四軸織物を炭成形体へ被覆させて四軸織物強化炭成形体を作製した。エポキシ樹脂 1.8 重量%を含浸した四軸織物で強化した炭成形体の曲げ強さは、炭成形体の 8 倍程度の値となった。また、曲げ強さの向上と共に水蒸気吸着性、ホルムアルデヒド吸着性の性能低下を抑制することができた。さらに、穴開けが不可能であった素材に対して、四軸織物を被覆するとドリルによる穴開け加工が可能となり大幅な強度向上が得られた。

## 22. PP/セルロース複合材料の力学特性に及ぼすセルロースの形状およびサイズの影響

(成形加工 25 巻 2 号 2013 年 2 月)

日笠茂樹、藤原和子

—要旨—

PP にセルロース針状粒子を充填した複合材料に関して、セルロース針状粒子の形状が複合材料の力学特性に与える影響を検討し、鉱物系フィラーであるタルクおよび  $\text{CaCO}_3$  と比較し、以下の結果を得た。高アスペクト比のセルロースは、低アスペクト比のセルロースよりも高い弾性率を与えた。また、比弾性率を鉱物系フィラーと比較すると、PP/セルロース系は、PP/タルク系よりもやや低いが、PP/ $\text{CaCO}_3$  系よりも高い値を与えた。以上より、セルロース針状粒子は、補強性フィラーとして、実用上重要な比弾性率はわずかにタルクには及ばないが、比強度は同等であった。

## 23. ポリアミド6の分子運動性と機械的特性

(日本接着学会誌 49巻3号 2013年2月)

岩路仁、日笠茂樹

### —要旨—

ポリアミド6 (PA6) について、プロトンのスピン-スピン緩和時間 ( $T_2$ ) をパルス法 NMR によって測定し、水分吸着および温度による構造変化を解析した。乾燥した PA6 は 50°C 以下では結晶およびガラス状態の非晶で構成され、単一の  $T_2$  成分のみを示すが、温度の上昇、あるいは水分の吸着によって非晶の分子運動が活発になると複数の  $T_2$  成分に分離された。PA6 の貯蔵弾性率 ( $G'$ ) は分子運動がきわめて低い成分 (結晶とガラス状態の非晶) の量と分子運動性に依存した。一方、PA6 の衝撃強度はゴム状態の非晶の量と分子運動性の増大に伴って高くなった。力学特性の変化は、水分吸着によるか温度によるかに関わらず、分子運動によって整理できることが明らかになった。

## 24. Formation of zincate films on binary aluminum alloys and adhesion of electroless nickel-phosphorus plated films

(Materials Transactions 54巻2号 2013年2月)

村上浩二、日野 実、牛尾将志\*、横溝大地\*、金谷輝人\*

(\*岡山理科大学)

### —要旨—

アルミニウム合金にめっきを行う場合には、不働態化を避けるための前処理として、活性化ならびに亜鉛置換が施される。合金中の添加元素 (マンガン・鉄・銅・亜鉛等) は、これらの処理に対して大きく影響し、腐食孔の形成ならびに亜鉛粒子の形態を変化させる。また、無電解ニッケル-りんめっき皮膜の密着強度は、合金元素の種類によって大きく変化し、本報告では、亜鉛置換皮膜の形成過程と無電解めっき皮膜剥離面の状態を調査した結果ならびに、密着性低下の機構について述べた。マンガンならびに鉄が存在すると、合金中に粗大な金属間化合物が発生し、活性化 (酸洗) によって形成された腐食孔周辺に、粗大な亜鉛が析出する。過多の亜鉛は、その後の無電解ニッケル-りんめっきにおいて水素ガス発生を招き、めっき皮膜の密着強度が低下した。一方、銅ならびに亜鉛を含む合金の場合、薄く均一な亜鉛置換皮膜が形成され、めっき初期の水素ガス発生が抑制されることで、めっき皮膜の密着強度が大きく向上した。

## 25. 流れ収束型ステンレス鋼製マイクロリアクターによる水中油型エマルジョンの調製のためのマイクロ流路の濡れ性の制御

(表面技術 64 巻 2 号 2013 年 2 月)

高橋和宏、福崎智司

### —要旨—

マイクロリアクター利用した水中油型(O/W)エマルジョン調製における連続相によるマイクロ流路表面のぬれ性の制御の重要性について、流れ収束型ステンレス鋼製マイクロリアクターを利用して調べた。ドデカン溶液を分散相として、1%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液(SDS)を連続層として用いた。マイクロ流路には、鏡面研磨あるいは梨地加工を施し、また、それらの表面にシリコンイオンプレーティングによるコーティングを施し、これらの表面処理がO/Wエマルジョンの安定調製に及ぼす影響を調べた。調べたステンレス鋼表面の中では、シリコンイオンプレーティングと梨地加工を施したステンレス鋼表面が大気中で最も水の接触角が低く、また、水中でのドデカンの接触角が大きかった。鏡面研磨を施したマイクロ流路を用いた場合、O/Wエマルジョン調製初期ではエマルジョンが調製されたが、30分以内に調製は不調になった。これは流路表面がドデカンでぬれたためと考えられた。最も安定してO/Wエマルジョン調製を行うことが出来たのは、シリコンイオンプレーティングと梨地加工を施した場合で、5時間以上の安定的なO/Wエマルジョン調製が可能であった。以上のことより、O/Wエマルジョンの安定調製にはマイクロ流路表面が連続相により完全にぬれること、および、水中での分散相溶液とマイクロ流路表面との親和性の低下させることが重要であることが分かった。

## 口 頭 発 表

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
1	電子ビーム照射による人工関節表面へのマイクロクレーター付与と潤滑性能の評価	○ 余田裕之 吉川満雄 藤原邦彦 <sup>1</sup>	トライボロジー 会議2012春東京	平成24年 5月16日
2	変成ポリマーを用いたフィラー分散技術	○ 日笠茂樹	フィラー分散材料 設計セミナー Part 2	平成24年 5月18日
3	Anodization of magnesium alloys using phosphate solution and its applications	○ 日野 実 村上浩二 西條充司 <sup>2</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	69th Annual World Magnesium Conference	平成24年 5月21日
4	EPDMと次亜塩素酸の反応により形成される劣化生成物の解析	○ 石田拓也 岩 露 仁 福崎智司	日本ゴム協会 2012年年次大会	平成24年 5月24日
5	T <sub>2</sub> 緩和を用いた高分子の解析事例	○ 岩 露 仁	12-1 NMR研究会	平成24年 5月24日
6	レーザ照射によるマグネシウム合金市中スクラップの清浄化	○ 水戸岡豊 甲加晃一 日野 実 橋本嘉昭 <sup>4</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	第77回レーザ加工 学会	平成24年 5月24日
7	加水分解した熱可塑性ポリウレタンエラストマーの高次構造	○ 立石純一郎 <sup>5</sup> 岩 露 仁 石田拓也	日本ゴム協会 2012年年次大会	平成24年 5月25日
8	ナノ触診AFM によるエラストマー不均一構造の解析II	○ 中嶋 健 <sup>22</sup> 伊藤万喜子 <sup>22</sup> 藤波 想 <sup>22</sup> 西 敏夫 <sup>22</sup> 岩 露 仁 浦部匡史	日本ゴム協会 2012年年次大会	平成24年 5月25日
9	スラグ流化学プロセス用耐酸・耐アルカリスライディングバルブ	○ 門脇信傑 <sup>6</sup> 鈴森康一 <sup>7</sup> 川上佳朗 <sup>7</sup> 藤井英司	ロボティクス・ メカトロニクス 講演会2012	平成24年 5月27日

No	題 目	発 表 者	発表会名	年 月 日
10	水平上向き加熱面の自然対流熱伝達促進 ー円筒発熱体を上方に設置した場合の効果ー	○ 下山力生 服部明彦 <sup>7</sup> 春木直人 <sup>7</sup> 境 健司 <sup>7</sup>	第49回日本伝熱シンポジウム	平成24年 5月30日
11	Effect of quenching condition on aging of dilute Al-Ag alloy	○ 金谷輝人 <sup>3</sup> 中川恵友 <sup>3</sup> 榊原 精 <sup>7</sup> 村上浩二 日野 実	13th International Conference of Aluminium Alloys	平成24年 6月4日
12	高分子-シリカナノコンポジット粒子の創出および粘着特性評価	○ 山本祐輔 <sup>8</sup> 藤井秀司 <sup>8</sup> 中村吉伸 <sup>8</sup> 日笠茂樹 藤原和子	平成24年度 繊維学会年次大会	平成24年 6月6日
13	筋電計を代替入力装置として利用したりハビリ支援システムの開発	○ 三輪昭生 梶谷 勇 <sup>9</sup> 大西謙吾 <sup>10</sup> 尾崎千万生 <sup>11</sup>	日本人間工学会 第53回大会	平成24年 6月9日
14	溶融成形可能なセルロース系バイオマスプラスチックの開発	○ 上本真也 <sup>12</sup> 小野史彰 <sup>12</sup> 岡田賢治 <sup>12</sup> 岩 露 仁 浦部匡史	第23回 プラスチック成形加工学会年次大会	平成24年 6月12日
15	レーザー光を利用したマグネシウム市中スクラップのリサイクル	○ 水戸岡豊 甲加晃一 日野 実 橋本嘉昭 <sup>4</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	第1回JACI/GSC シンポジウム	平成24年 6月12日
16	熱可塑性エラストマーからなるインサート材を用いた異材のレーザー接合	○ 水戸岡豊	第181回ゴム技術 シンポジウム	平成24年 6月22日
17	特殊加工法を用いた微細医療部品の試作技術	○ 窪田真一郎	精密工学会主催 医工連携シリーズ 第354回講習会 「技術で攻める医工連携ー加工技術で攻める！」	平成24年 6月29日

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
18	SIS/ SI/ タッキファイヤ系のパルスNMR緩和スペクトルによる構造解析と粘着特性	○ 山村和宏 <sup>8</sup> 竹内彩奈 <sup>8</sup> 加藤陽介 <sup>8</sup> 藤井秀司 <sup>8</sup> 中村吉伸 <sup>8</sup> 濱田佑基 <sup>13</sup> 萩原誠太郎 <sup>13</sup> 岸 肇 <sup>13</sup> 浦濱圭彬 <sup>14</sup> 日笠茂樹 藤原和子	第50回日本接着学会 年次大会	平成24年 6月29日
19	アクリル系ブロックコポリマー/タッキファイヤ系のタック特性	○ 山村和宏 <sup>8</sup> 藤井秀司 <sup>8</sup> 中村吉伸 <sup>8</sup> 浦濱圭彬 <sup>14</sup> 日笠茂樹 藤原和子	第50回日本接着学会 年次大会	平成24年 6月29日
20	ソープフリー乳化重合による高分子-シリカナノコンポジット粒子の創出および粘着特性評価	○ 山村和宏 <sup>8</sup> 藤井秀司 <sup>8</sup> 中村吉伸 <sup>8</sup> 浦濱圭彬 <sup>14</sup> 日笠茂樹 藤原和子	第50回日本接着学会 年次大会	平成24年 6月29日
21	相構造の制御による高分子複合材料の耐衝撃性向上に関する研究	○ 日笠茂樹	第50回日本接着学会 年次大会	平成24年 6月30日
22	高純度二元系アルミニウム合金への亜鉛置換・無電解ニッケル・リンめっき	○ 村上浩二 日野 実 永田教人 <sup>15</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	軽金属学会 中国四国支部 第4回講演大会	平成24年 7月7日
23	FeとAlのレーザ異材接合とその耐食性	○ 日野 実 水戸岡豊 村上浩二 金谷輝人 <sup>3</sup>	軽金属学会 中国四国支部 第4回講演大会	平成24年 7月7日
24	次亜塩素酸ナトリウムの洗浄・殺菌効果のpH依存性	○ 福崎智司	日本生物工学会 西日本支部講演会	平成24年 7月7日
25	木質バイオマス用微粉碎機を用いたリグノセルロースファイバーの調製	○ 川端浩二 藤井英司 福崎智司 山本顕弘 <sup>16</sup> 東山慎吾 <sup>16</sup> 八代田素己 <sup>16</sup>	セルロース学会 第19回年次大会	平成24年 7月12日

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
26	ケイ酸修飾キトサンヒドロゲルを用いた骨充填材料の創成	○城崎由紀 <sup>7</sup> 中村有里 <sup>7</sup> 早川 聡 <sup>7</sup> 藤井英司 川端浩二 尾坂昭義 <sup>7</sup>	第26回 キチン・キトサン シンポジウム	平成24年 7月13日
27	微生物熱量計を利用した抗菌活性の評価と材料表面に付着した菌体の生存率の測定	○高橋和宏 福崎智司	日本鉄鋼協会 第164回秋期講演 大会	平成24年 7月17日
28	アルミニウム合金の表面状態・水素ガス発生がめっき皮膜の密着性に与える影響	○村上浩二 日野 実 金谷輝人 <sup>3</sup>	鉄鋼協会・金属学会 中国四国支部 第112 回金属物性研究会	平成24年 7月24日
29	すずウイスカの発生および成長に及ぼすアルミニウム含有の影響	○日野 実 村上浩二 高見沢政男 <sup>17</sup>	2012年度関西表面 技術シンポジウム	平成24年 7月25日
30	輸送機器向け鋳造用アルミニウム合金の電解研磨における光輝性と表面微細構造	○村上浩二 日野 実 永田教人 <sup>15</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	鉄鋼協会・金属学会 中国四国支部講演大 会	平成24年 8月9日
31	マグネシウム合金のトライボロジー特性に及ぼすリン酸塩陽極酸化処理とPTFE複合化の影響	○日野 実 村上浩二 西條充司 <sup>2</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	第52回日本金属学会 中国四国支部講演大 会	平成24年 8月9日
32	Cu(InGa)Se <sub>2</sub> Thin Film Solar Cells Prepared by Selenization with van Doorn Apparatus	○中村重之 <sup>18</sup> 石原貴俊 <sup>18</sup> 高倉慎仁 <sup>18</sup> 岡 祐介 <sup>19</sup> 川本浩平 <sup>19</sup> 田中伸明 <sup>19</sup> 山口利幸 <sup>19</sup> 國次真輔	18th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC)	平成24年 8月27日
33	GIDEIを応用した筋電によるリハビリ支援システムの開発	○三輪昭生 梶谷 勇 <sup>9</sup> 大西謙吾 <sup>10</sup> 尾崎千万生 <sup>11</sup>	第17回 知能メカトロニクス ワークショップ IMEC2012	平成24年 8月30日



No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
34	PETボトルに収着したリモネンの洗淨除去に及ぼす次亜塩素酸ナトリウム水溶液のpHの影響	○竹原淳彦 常定 健 福崎智司 小沢一郎 <sup>20</sup> 山森澄恵 <sup>20</sup> 小柳信夫 <sup>20</sup>	日本防菌防黴学会 第39回年次大会	平成24年 9月11日
35	実空間における霧化次亜塩素酸水溶液の有効塩素量の測定と付着大腸菌に対する不活化効果	○浦野博水 福崎智司	日本防菌防黴学会 第39回年次大会	平成24年 9月11日
36	pH制御した次亜塩素酸によるゴムの促進劣化と脱離現象	○岩 蔭 仁 石田拓也 福崎智司	日本防菌防黴学会 第39回年次大会	平成24年 9月11日
37	PET表面に付着したPseudomonas fluorescensの除去過程における生菌数の減少挙動の微生物熱量計による計測	○高橋和宏 福崎智司	日本防菌防黴学会 第39回年次大会	平成24年 9月11日
38	四軸織物複合材料の疲労特性	○甲加晃一 岩 蔭 仁 小河原敏嗣 <sup>21</sup>	57th FRP CON_EX 2012	平成24年 9月14日
39	Inactivation of Esherichia coli and Influenza virus on Solid Surfaces by Ultrasonic Fogging with pH-controlled Sodium Hypochlorite Solutions.	○福崎智司 浦野博水	1st AFSA Conferences on Food Safety and Food Security	平成24年 9月16日
40	リン酸塩陽極酸化処理されたマグネシウム合金の耐食性に及ぼすCa添加の影響	○日野 実 村上浩二 西條充司 <sup>2</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	日本金属学会 2012年度秋期大会	平成24年 9月18日
41	Al-Ge系合金の表面析出に及ぼす微量Sn添加の影響	○金谷輝人 <sup>3</sup> 中川恵友 <sup>3</sup> 福原 実 <sup>3</sup> 村上浩二 日野 実 水戸岡豊	金属学会 2012年秋期大会	平成24年 9月18日

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
42	アルミニウム-すず合金からの ウィスカ発生と鉛の影響	○村上浩二 日野 実 金谷輝人 <sup>3</sup>	日本金属学会 2012年秋期大会	平成24年 9月19日
43	能動制御型防音BOXに関する研 究（参照信号の取得方法につい て）	○眞田 明 東山孝治 <sup>22</sup>	日本機械学会機械 力学・計測制御部門 Dynamics & Design Conference 2012	平成24年 9月19日
44	連続流通式マイクロリアクター による水酸アパタイトナノ粒子 の合成	○藤井英司 川端浩二	日本セラミックス協 会第25回秋季シンポ ジウム	平成24年 9月19日
45	Sn薄膜における圧縮応力負荷に よるウィスカ生成	○野津田隆之 <sup>23</sup> 仲井清眞 <sup>23</sup> 阪本辰顕 <sup>23</sup> 小林千悟 <sup>23</sup> 高見沢政男 <sup>17</sup> 日野 実 村上浩二	金属学会 2012年秋期大会	平成24年 9月19日
46	分離型モーメント印加装置の 性能向上に関する研究	○辻 善夫 眞田 明	日本機械学会 機械力学・計測制御 部門 Dynamics & Design C onference 2012	平成24年 9月21日
47	固体培養における均一培養と その酵素生産	○伊藤一成 五味勝也 <sup>24</sup> 狩山昌弘 <sup>25</sup> 三宅剛史	日本農芸化学会 中四国支部第34回 講演会	平成24年 9月22日
48	直接通電による熱処理をした ホットプレス用A1めっき鋼板の 耐食性に及ぼす鋼中合金元素の 影響	○村岡 賢 日野 実 下津晃治 <sup>26</sup> 次田幸弘 <sup>26</sup> 小野裕行 <sup>26</sup>	第59回 材料と環境討論会	平成24年 9月24日
49	CrN膜の密着性および耐食性に 及ぼすSKD11基材への電子ビー ム照射効果	○國次真輔 余田裕之 村岡 賢 中西亮太	表面技術協会 第126回講演大会	平成24年 9月27日
50	SKD11材に対するボンバード 条件が密着性に与える影響	○中西亮太 國次真輔 野村博郎 <sup>27</sup>	表面技術協会 第126回講演大会	平成24年 9月27日

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
51	Tiに対するエッチング処理が表面粗さにおよぼす影響	○ 窪田真一郎 中谷達行 <sup>28</sup>	2012年度精密工学会 中国四国支部 島根地方学術講演会	平成24年 10月6日
52	冠動脈用ステントの試作技術への取組み	○ 窪田真一郎	平成24年度第2回 表面物性研究会	平成24年 10月23日
53	鉱工業系公設試験研究機関の現状と産業振興を図るための効率的活動	○ 河野勇人 永田晃也 <sup>29</sup>	研究・技術計画学会 第27回年次学術大会	平成24年 10月28日
54	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	○ 村上浩二 日野 実 永田教人 <sup>15</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	軽金属学会 第123回秋期大会	平成24年 11月11日
55	マグネシウム合金のトライボロジー特性に及ぼすリン酸塩陽極酸化処理の影響	○ 日野 実 村上浩二 西條充司 <sup>2</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	軽金属学会 第123回秋期大会	平成24年 11月11日
56	セルロースの形状がPP/セルロース複合材料の力学特性に及ぼす影響	○ 日笠茂樹 藤原和子	第20回 ファイラー シンポジウム	平成24年 11月15日
57	カーボンナノチューブを用いた医療用コンジット材料の開発	○ 西村直之 <sup>1</sup> 綱島義貴 <sup>1</sup> 浦部匡史 日笠茂樹 齋藤直人 <sup>30</sup>	第20回 ファイラー シンポジウム	平成24年 11月16日
58	円筒発熱体を上方に設置した場合の水平上向き加熱面の自然対流熱伝達	○ 境 健司 <sup>7</sup> 堀部明彦 <sup>7</sup> 下山力生 春木直人 <sup>7</sup>	熱工学 コンファレンス2012	平成24年 11月18日
59	プリント基板上の配線における平衡度不整合によるコモンモード電流の発生	○ 渡辺哲史	第2回システムJisso- CAD/CAE研究会	平成24年 11月27日
60	三元系酸化黒鉛層間化合物を用いた金属粒子担持グラフェン集合体の作製	○ 稲永大洋 <sup>7</sup> 後藤和馬 <sup>7</sup> 石田祐之 <sup>7</sup> 藤井英司	第39回 炭素材料学会年会	平成24年 11月28日

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
61	レーザ接合した鋼板とアルミニウム合金版のガルバニック腐食	○日野 実 水戸岡豊 村上浩二 金谷輝人 <sup>3</sup>	第14回関西表面技術フォーラム	平成24年 11月29日
62	加水分解した熱可塑性ポリウレタンエラストマーの力学特性	○立石純一郎 <sup>5</sup> 岩 蒨 仁	第24回 エラストマー 討論会	平成24年 11月29日
63	鋳造用アルミニウム-マグネシウム-亜鉛系合金の微細構造とめっき膜の密着性	○村上浩二 日野 実 永田教人 <sup>15</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	第14回関西表面技術フォーラム	平成24年 11月30日
64	オイルブレンドSEBSの構造と力学特性	○立石純一郎 <sup>5</sup> 岩 蒨 仁	プラスチック 成形加工学会 第20回秋季大会	平成24年 11月30日
65	ナノ触診AFMによるエラストマー不均一構造の解析Ⅲ	○中嶋 健 <sup>24</sup> 岩 蒨 仁 伊藤万喜子 <sup>24</sup> 藤波 想 <sup>24</sup>	第24回 エラストマー 討論会	平成24年 11月30日
66	パルス法NMRによるイソプレングムの不均一性Ⅱ	○岩 蒨 仁 中嶋 健 <sup>24</sup> 石田拓也 伊藤万喜子 <sup>24</sup> 藤波 想 <sup>24</sup> 西 敏夫 <sup>31</sup>	第24回 エラストマー 討論会	平成24年 11月30日
67	アルミニウム合金表面への短パルスレーザ照射の効果	○秋山佳裕 <sup>3</sup> 水戸岡豊 村上浩二 日野 実 金谷輝人 <sup>3</sup>	第14回関西表面技術フォーラム	平成24年 11月30日
68	各種表面処理した新規カーボン添加マグネシウム合金の耐食性評価	○岡田直也 <sup>3</sup> 橋本嘉昭 <sup>4</sup> 水戸岡豊 村上浩二 日野 実 金谷輝人 <sup>3</sup>	第14回関西表面技術フォーラム	平成24年 11月30日

No	題 目	発 表 者	発表会名	年 月 日
69	工業用純アルミニウム上すずめっき皮膜の密着性	○ 森本 衛 <sup>3</sup> 村上浩二 岡野雅子 日野 実 永田教人 <sup>15</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	第14回関西表面技術 フォーラム	平成24年 11月30日
70	めっきに適した新規鋳造用 アルミニウム合金の開発	○ 永田教人 <sup>15</sup> 井端千恵 <sup>3</sup> 金築秀樹 <sup>32</sup> 河合定夫 <sup>32</sup> 村上浩二 日野 実 金谷輝人 <sup>3</sup>	第14回関西表面技術 フォーラム	平成24年 11月30日
71	めっきグレード鋳造用 アルミニウム合金の開発	○ 日野 実 村上浩二 永田教人 <sup>15</sup> 井端千恵 <sup>15</sup> 金築秀樹 <sup>32</sup> 河合定夫 <sup>32</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	日本鋳造工学会 中国四国支部 平成24年度 支部研究発表会	平成24年 12月4日
72	バイオフィルムと洗浄・殺菌	○ 福崎智司	日本防菌防黴学会 平成24年度製造環境 における微生物汚染 と対策に関する基礎 講座	平成24年 12月6日
73	地域の持続的発展に向けた 価値づくりのあり方・方向性 について	○ 上野 覚	産学連携学会 関西・中四国支部 第4回研究・事例 発表会	平成24年 12月7日
74	公設試験研究機関における活動 様式	○ 河野勇人 永田晃也 <sup>29</sup>	産学連携学会 関西・中四国支部 第4回研究・事例 発表会	平成24年 12月7日
75	炭素繊維マルチフィラメント 糸の撚りに関する引張特性	○ 甲加晃一	平成24年度 日本繊維機械学会 中国支部研究及び 事例発表会	平成24年 12月11日

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
76	レーザ光を利用したマグネシウム市中スクラップのリサイクル	○ 水戸岡豊 甲加晃一 日野 実 橋本嘉昭 <sup>4</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	第26回 若手フォーラム	平成25年 2月23日
77	配管内部の陰影情報を利用した配管とカメラの幾何学的関係の推定	○ 藤原久永	動画画像処理実利用 ワークショップ	平成25年 3月7日
78	四軸織物複合材料の力学特性	○ 甲加晃一 岩 露 仁 小河原敏嗣 <sup>21</sup>	第4回日本複合材料合 同会議	平成25年 3月7日
79	マグネシウム合金へのリン酸塩陽極酸化処理とその防食特性 (特別講演)	○ 日野 実 村上浩二 西條充司 <sup>2</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	2013年 腐食防食協会 中国・四国支部 研究発表会	平成25年 3月8日
80	微細パンチ加工に対する動的な現象の解析	○ 余田裕之 窪田真一郎 実成光彦	2013年度精密工学会 春季大会学術 講演会	平成25年 3月14日
81	ファイバーレーザによるFe-Al異材接合部の腐食挙動	○ 日野 実 水戸岡豊 村上浩二 金谷輝人 <sup>3</sup>	表面技術協会 第127回講演大会	平成25年 3月17日
82	鑄造用Al-Mg-Zn合金へのめっきとその光輝性	○ 日野 実 村上浩二 永田教人 <sup>15</sup> 井端千恵 <sup>15</sup> 金築秀樹 <sup>32</sup> 河合定夫 <sup>32</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	表面技術協会 第127回講演大会	平成25年 3月17日
83	PVD下地処理のためのSKD11鋼基材への電子ビーム照射	○ 國次真輔 余田裕之 中西亮太 村上浩二 村岡 賢	表面技術協会 第127回講演大会	平成25年 3月19日
84	固体酸触媒を用いるナノ結晶セルロースの創製	○ 小野史彰 <sup>33</sup> 岡田賢治 <sup>12</sup> 川端浩二 藤井英司	日本化学会 第93春季年会	平成25年 3月23日

No	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
85	電気化学手法を用いたフィラー表面処理の評価と材料特性の最適化	○ 児子英之 光石一太 藤原 圭 <sup>34</sup> 後藤邦彰 <sup>7</sup>	日本化学会 第93春季年会	平成25年 3月24日
86	無通風箱培養における酵素生産と菌体量の相関	○ 伊藤一成 五味勝也 <sup>24</sup> 狩山昌弘 <sup>25</sup> 三宅剛史	日本農芸化学会 2013年度大会	平成25年 3月26日
87	硫酸浴からのZn-Ni合金めっきの均一析出性に及ぼすシリカ共析の効果	○ 日野 実 村上浩二 村岡 賢 金谷輝人 <sup>3</sup>	日本金属学会 2013年春期大会	平成25年 3月27日
88	アルミニウム合金中のマグネシウム・銅・亜鉛と無電解ニッケル-りんめっき膜の密着性の関係	○ 村上浩二 日野 実 永田教人 <sup>15</sup> 金谷輝人 <sup>3</sup>	日本金属学会 2013年春期大会	平成25年 3月27日

- |                  |                       |                               |
|------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 1 ナカシマメディカル(株)   | 2 堀金属表面処理工業(株)        | 3 岡山理科大学                      |
| 4 (株)STU         | 5 (株)アシックス            | 6 協和ファインテック(株)                |
| 7 岡山大学           | 8 大阪工業大学              | 9 (独)産業技術総合研究所                |
| 10 東京電気大学        | 11 メディエリアサポート<br>企業組合 | 12 倉敷芸術科学大学                   |
| 13 兵庫県立大学        | 14 日本粘着テープ工業会         | 15 サーテック永田                    |
| 16 モリマシナリー(株)    | 17 オーエム産業(株)          | 18 津山工業高等専門学校                 |
| 19 和歌山工業高等専門学校   | 20 (株)エコサポート          | 21 明大(株)                      |
| 22 倉敷化工(株)       | 23 愛媛大学               | 24 東北大学                       |
| 25 フジワラテクノアート(株) | 26 (株)アステア            | 27 松山技研(株)                    |
| 28 (株)トーヨーエイテック  | 29 九州大学               | 30 信州大学                       |
| 31 東京工業大学        | 32 光軽金属工業(株)          | 33 おかやまバイオマスイノベーション<br>創造センター |
| 34 三共精粉(株)       |                       |                               |