

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 36 号

平成 22 年 7 月

岡山県工業技術センター

目次 / CONTENTS

| | | |
|---|--|----|
| 【 報 文 / PAPER 】 | | 1 |
| 1 次亜塩素酸水溶液の超音波霧化における固体表面上の大腸菌の殺菌効果 | 浦野博水・福崎智司 | 3 |
| Inactivation Efficacy of Ultrasonic Fogging with Hypochlorite Solutions against Escherichia coli on Solid Surface | Hiromi URANO, Satoshi FUKUZAKI | |
| 2 四軸織物強化コンポジット材料の力学特性 | 甲加晃一・川野道則・ 藤井修三・永山則之・ 光石一太 | 8 |
| Mechanical Properties of Tetra-Axial Woven Fabric Composites | Kouichi KOUKA, Michinori KAWANO, Shuzo FUJII, Noriyuki NAGAYAMA, Kazuta MITSUISHI | |
| 3 電子機器の外来電磁波に対する耐性強化手法の確立 - ノイズ検出用プローブ部の改良 - | 渡辺哲史 | 12 |
| Development of Improving Immunity for Electromagnetic Wave - Improvement of Probe for Detecting Induced External Electromagnetic Wave - | Tetsushi WATANABE | |
| 【 技術資料 / TECHNICAL REPORT 】 | | 17 |
| 4 遊星ボールミルにより得られた微粉碎木粉の性状評価 | 川端浩二・岡野雅子・ 常定 健・藤井英司・ 福崎智司 | 19 |
| Evaluation of Wood Powder Property Pulverized by Planetary Ball Mill | Koji KAWABATA, Masako OKANO, Takeshi TSUNESADA, Eiji FUJII, Satoshi FUKUZAKI | |
| 5 セルロース系バイオマスの粉碎処理と酵素糖化 | 川端浩二・岡野雅子・ 常定 健・山本顕弘・ 東山慎吾・藤井英司・ 福崎智司 | 22 |
| Grinding Treatment of Cellulosic Biomass for Enzymatic Saccharification | Koji KAWABATA, Masako OKANO, Takeshi TSUNESADA, Akihiro YAMAMOTO, Shingo HIGASHIYAMA, Eiji FUJII, Satoshi FUKUZAKI | |
| 6 ディスクミル及び高圧ホモジナイザーを用いた粉碎により得られたセルロースファイバーの性質 | 川端浩二・岡野雅子・ 常定健・藤井英司・ 福崎智司 | 25 |
| Properties of Cellulose Fiber Prepared Using Disc Mill and High-pressure Homogenizer | Koji KAWABATA, Masako OKANO, Takeshi TSUNESADA, Eiji FUJII, Satoshi FUKUZAKI | |
| 7 バイオマス有効利用としてのヒノキオイル分析 | 常定 健・川端浩二・ 福崎智司・光石一太 | 28 |
| An Analysis of the Oil Extracted from Japanese Cypress for the Effective Utilization of Biomass | Takeshi TSUNESADA, Koji KAWABATA, Satoshi FUKUZAKI, Kazuta MITSUISHI | |

| | | | |
|----|--|---|----|
| 8 | ポリエチレンテレフタレート表面のアルカリ洗浄における過酸化物の効果 Effect of Peroxygens on Alkali Cleaning of Polyethylene Terephthalate Surfaces | 竹原淳彦・福崎智司 Atsuhiko TAKEHARA, Satoshi FUKUZAKI | 31 |
| 9 | 生もと酒母より分離した乳酸菌の生育特性 Growth Characteristics of Lactic Acid Bacteria Isolated from Kimoto Sake Base | 伊藤一成・田村豊和・ 利守忠義・三宅剛史 Kazunari ITO, Toyokazu TAMURA, Tadayoshi TOSHIMORI, Tsuyoshi MIYAKE | 33 |
| 10 | インジゴ系染料によるアセテートの染色に関する検討 Study on Dyeing Acetate with Indigo Dye | 前田進悟・國藤勝士 Shingo MAEDA, Katsushi KUNITOU | 35 |
| 11 | 各種藍染料の合成繊維への染色性 Dyeing Properties of Various Indigo Dyes to Synthetic Fabric | 國藤勝士・前田進悟 Katsushi KUNITOU, Shingo MAEDA | 37 |
| 12 | エチレンプロピレンゴムへの次亜塩素酸の浸透 Permeation of Hypochlorous Acid into Ethylene Propylene Diene Rubber | 岩蔭 仁・福崎智司 Hitoshi IWABUKI, Satoshi FUKUZAKI | 39 |
| 13 | 顕微鏡法によるMWCNTの配向評価 Orientation Analysis of Multi-walled Carbon Nanotube by Microscopy | 岩蔭 仁・村上浩二 Hitoshi IWABUKI, Koji MURAKAMI | 41 |
| 14 | PP/CaCO ₃ 複合材料の衝撃強度向上 Toughening of PP/CaCO ₃ composite | 日笠茂樹 Shigeki HIKASA | 44 |
| 15 | レーザー照射によるマグネシウム合金表面の清浄化 Surface Cleaning of Magnesium Alloy by Laser Irradiation | 村上 浩二・水戸岡 豊・ 日野 実・橋本嘉昭 Koji MURAKAMI, Yutaka MITOOKA, Makoto HINO, Yoshiaki HASHIMOTO | 46 |
| 16 | 直接通電熱処理による高張力鋼の組織制御 The Control of Structure on High Tensile Steel Using Direct Joule's Heat Treatment | 村岡 賢・日野 実・ 村上浩二 Ken MURAOKA, Makoto HINO, Koji MURAKAMI | 48 |
| 17 | マグネシウム合金の摩耗特性に及ぼす表面処理の影響 Effect of Surface Treatment on Wear Property of Magnesium Alloy | 日野 実・村上 浩二・ 水戸岡 豊・村岡 賢 Makoto HINO, Koji MURAKAMI, Yutaka MITOOKA, Ken MURAOKA | 50 |
| 18 | Cr系皮膜に対するポリアミドの離型性評価 Mold Releasing Property of Polyamide for Cr-Compound Coatings | 國次真輔・中西亮太 Shinsuke KUNITSUGU, Ryouta NAKANISHI | 53 |
| 19 | サンドブラストを用いたNi-Ti合金の表面処理 Surface cleaning for Ni-Ti alloy by using sand blasting | 窪田真一郎・浅原美則 Shinichirou Kubota, Minoru Asahara | 55 |
| 20 | 配管内走行ロボットの視覚機能に関する研究(第一報) Study of Visual Function of the Pipe-Inspection Snake-Robot (1st report) | 藤原久永 Hisanaga FUJIWARA | 57 |
| 21 | 吸着型モーメント印加装置を用いた周波数応答関数測定 Measurement of Frequency Response Function using Sticking Type Moment Excitation Device | 辻 善夫・眞田 明 Yoshio TSUJI, Akira SANADA | 59 |

| | | |
|---|---|----|
| 22 密閉筐体内の自然空冷に対する発熱物の熱伝導性の影響 Effects of Heat Conductivity of Heated Body on Natural Air Cooling in an Enclosure | 下山力生・眞田 明 Rikio SHIMOYAMA, Akira SANADA | 61 |
| 23 能動遮音制御におけるアクチュエータ最適位置 Investigation of Optimal Excitation Points in Active Sound Transmission Control | 眞田 明・辻 善夫・ 東山孝治・田中信雄 Akira SANADA, Yoshio TSUJI, Kouji HIGASHIYAMA, Nobuo TANAKA | 63 |
| 24 3次元動態解析と手術ガイドを応用した新規人工関節手術システム Development of Cutting-edge Operative Guiding System for Artificial Joint Replacement Powered by 3-Dimensional Motion Analysis and Surgical Template | 永山則之 Noriyuki NAGAYAMA | 65 |
| 25 車いす座位保持装置の開発 Development of seating support for wheelchair | 椋代 弘・永山則之 Hiroshi MUKUDAI, Noriyuki NAGAYAMA | 67 |
| 26 実信号マザーウェーブレットを用いた筋電義手制御信号の抽出とその高速化 High speed processing for extracting myoelectric signal with real signal mother | 三輪 昭生 Akio MIWA | 69 |
| 【 外部発表 】 | | 73 |
| (誌上発表) | | 75 |
| 1 次亜塩素酸ナトリウムの洗浄および殺菌作用に及ぼす温度の影響の速度論的研究 | 福崎智司・浦野博水・ 高橋和宏・高木明彦 | 75 |
| 2 インサート材を用いた半導体レーザによる1050アルミニウム板材/ポリプロピレン樹脂異材接合 | 日野 実・水戸岡豊・ 村上浩二・浦上和人・ 高田 潤・金谷輝人 | 75 |
| 3 りん酸塩電解液による陽極酸化処理を施した各種マグネシウム合金の防食機構 | 村上浩二・日野 実・ 仲井清眞・小林千悟・ 西條充司・金谷輝人 | 75 |
| 4 炭素複合型カルシウム系化合物粉末の作製と吸着特性 | 藤井英司・村岡 賢・ 川端浩二 | 76 |
| 5 電子ビーム照射による純チタンの表面性状の変化に関する研究 | 勝田智宣・宇野義幸・ 村上浩二 | 76 |
| 6 EPDMへのマルチウォールカーボンナノチューブの分散改良 | 岩舘 仁・野口 徹・ 竹内健司・遠藤守信 | 77 |
| 7 PP/エラストマー/微粒子炭酸カルシウム複合材料の衝撃強度におよぼすエラストマー変性の効果 | 日笠茂樹・永田員也・ 中村吉伸 | 77 |
| 8 電解次亜水と強アルカリ性電解次亜水を利用した悪臭および有毒ガスの洗浄除去 | 竹原淳彦・浦野博水・ 福崎智司 | 77 |
| 9 Effect of Zincate Treatment on Adhesion of Electroless Ni-P Coating onto Various Aluminum Alloys | 日野 実・村上浩二・ 水戸岡豊・村岡 賢・ 古川亮介・金谷輝人 | 78 |
| 10 First principles calculation of stable structure and adhesive strength of plated Ni/Fe(100) or Cu/Fe(100) interfaces | 中西亮太・末岡浩二・ 芝 成司・日野 実・ 村上浩二・村岡 賢 | 78 |
| 11 ステンレス鋼基板上に成膜したDLC/CrN多層膜の密着性評価 | 國次真輔・野村博朗 | 79 |

| | | |
|--|---------------------------------------|---------|
| 12 Effect of Zincate Treatment on Adhesion of Electroless Ni-P Coating onto Various Aluminum Alloys | 日野 実・村上浩二・ 水戸岡豊・村岡 賢・ 古川亮介・金谷輝人 | 79 |
| 13 Influence of the Incorporation of Fine Calcium Carbonate Particles on the Impact Strength of Polypropylene/Polystyrene-block-poly(ethylene butene)-block-Polystyrene Blends | 日笠茂樹・永田員也・ 中村吉伸 | 79 |
| 14 アクティブ遮音制御におけるアクチュエータ配置法 | 眞田 明・東山孝治・ 田中信雄 | 80 |
| 15 Influence of Elastomer Modification on Impact Strength of PP/Elastomer/CaCO ₃ Composite | 日笠茂樹・永田員也・ 中村吉伸 | 80 |
| 16 Mechanism of Generation and Suppression of Tin Whiskers on Tin and Tin-Lead Plated Films | 村上浩二・岡野雅子・ 日野 実・高見沢政男・ 仲井清真 | 81 |
| 17 Effects of Alloying Elements in Aluminum Alloys and Activations on Zincate Treatment and Electroless Nickel-Phosphorus Plating | 村上浩二・日野 実・ 古川亮介・金谷輝人 | 81 |
| 18 Mechanism of Whisker Growth Suppression by Lead Co-deposition on Electroplated Tin Film | 日野 実・村上浩二・ 水戸岡豊・高見沢政 男・ | 81 |
| 19 アルミニウム合金中の添加元素と活性化処理が亜鉛置換処理と無電解ニッケル-りんめっきに与える影響 | 村上浩二・日野 実・ 古川亮介・金谷輝人 | 82 |
| 20 ポリプロピレン複合材料における分散相とそのモルフォロジーが力学特性に及ぼす影響 | 日笠茂樹・永田員也・ 中村吉伸 | 82 |
| 21 Corrosion Protection and Microstructure of Magnesium Alloys Anodized by Phosphate Solution | 村上浩二・日野 実・ 西條充司・金谷輝人 | 83 |
| 22 エチレンプロピレンゴムへの非解離型次亜塩素酸の浸透と拡散に及ぼす影響 (口頭発表) | 岩路 仁・福崎智司 | 83 |
| | | 84 ~ 91 |

報 文

次亜塩素酸水溶液の超音波霧化における 固体表面上の大腸菌の殺菌効果

Inactivation Efficacy of Ultrasonic Fogging with Hypochlorite Solutions
against *Escherichia coli* on Solid Surface

浦野博水・福崎智司

Hiromi URANO and Satoshi FUKUZAKI

キーワード 霧化殺菌 / 次亜塩素酸水溶液 / 超音波霧化器 / 大腸菌
KEY WORDS Fogging disinfection / Hypochlorite solution / Ultrasonic fogger /
Escherichia coli

要 旨

メンブレンフィルター上の *Escherichia coli* の殺菌における pH 調整次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) 水溶液の超音波霧化の効果を検討した。遊離有効塩素 (FAC) 4 mg/l、pH 6 に調製した NaOCl 水溶液を 3 ml/min で霧化し、除菌フィルターを通した無菌空気 0.01 m³/min で噴霧した。NaOCl 水溶液の霧化微細粒子と直接接触することにより、フィルター上での *E. coli* の生残率は FAC 濃度と曝露時間の積に依存して減少した。噴霧原液とフィルター表面での微細粒子中の FAC と pH には顕著な変化が見られた。死滅速度は、最終 pH における非解離型である HOCl の濃度に依存することがわかった。3 桁以上の対数値減少は、10 分間以内の曝露で達成することができた。以上の結果から、HOCl 含有水溶液の超音波霧化は、固体表面の無菌化に効果的であることが示された。

1 はじめに

食品産業や医療、保健介護施設などの高い衛生的環境が要求される施設環境の微生物制御法として、外部より施設環境内に侵入した微生物に対する直接的な殺菌技術と、施設空間の配置区分や清浄空気を用いた空気の流れによる区分等の汚染拡散を防止する遮断技術が併せて用いられる。微生物の汚染は、人の活動にともない固体の表面だけでなく空気中にまで拡散するため、環境中に付着・浮遊している微生物に対する殺菌技術が重要となる。

環境中の付着・浮遊菌の殺菌には、殺菌剤の空中噴霧が有効である。従来、ホルマリンやオゾンガスを用いた薫蒸処理や、陽イオン界面活性剤や過酸化水素、過酢酸などの液体製剤のスプレー噴霧が実施されてきた¹⁻⁵⁾が、生体への毒性や残留性、臭気、床・壁の濡れによる汚れの発生、部材の腐食性、低い抗ウイルス活性等に問題があった。

次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) は、広い殺菌スペクトルと速効性をもつ殺菌剤であり、食品産業をはじめ医療、保健介護施設において長年汎用されてきた^{6, 7)}。近年、環境中に付着・浮遊している微生物

やウイルスの殺菌を目的として、次亜塩素酸 (HOCl) を基盤とする水溶液を環境中に噴霧する手法が提案され導入が進められている^{8, 9)}。しかし、微細粒子状に霧化した NaOCl 水溶液の性質変化や殺菌効果に及ぼす pH の影響については、十分な理解を得るに至っていない現状がある。本研究では、弱酸性および弱アルカリ性に調整した NaOCl 水溶液を超音波霧化したときの、pH と遊離有効塩素濃度の変化ならびに、固体表面上の *Escherichia coli* に超音波霧化微細粒子を直接接触したときの殺菌効果を検討した。

2 実験方法

2.1 材料と試薬

次亜塩素酸ナトリウム水溶液は、6%の遊離有効塩素 (FAC) 濃度を含有する試薬 (Lot DWF2416 ; 和光純薬工業(株)) を、イオン交換水を用いて FAC 濃度 4 mg/l となるように希釈した。希釈した NaOCl 水溶液の pH は、HCl および NaCl を用いて pH 6.0 および 10.2 に調製した。FAC 濃度は DPD 試薬を用いて測定した。非解離型の HOCl 濃度は、pH、FAC 濃度、解離定数 ($pK_a=7.53$)¹⁰⁾ から算出した。

2.2 供試菌と培養

供試菌として *Escherichia coli* NBRC3972 を用いた。*E. coli* を Luria-Bertani (LB; Difco Laboratories, Detroit) 培地に接種し、温度 37°C で 16 時間培養して試験用菌原液とした。生菌数は寒天平板培養法に供し、37°C で 48 時間培養し、形成したコロニー数 (Colony Forming Unit: CFU) から算出した¹¹⁾。試験用菌原液中の生菌数は、 1.0×10^9 CFU/ml であった。

2.3 表面付着 *E. coli* の作製

E. coli の付着担体として、滅菌処理済みセルロース混合エステルメンブレンフィルター (細孔径: 0.45 μm ; 直径 47 mm ϕ ; アドバンテック東洋株) を用いた。試験用菌原液を生理食塩水にて適宜希釈し、吸引ろ過することにより、*E. coli* をフィルター上に均一に捕集、付着した (フィルター1枚あたり 10^1 、 10^2 、 10^3 、 10^4 CFU オーダー)。培地成分を除去するため、引き続き生理食塩水を吸引ろ過してすすぎを行った。このフィルターをステンレス鋼製平金網 (17 mm mesh) に載せて殺菌実験に供した。

2.4 霧化による殺菌実験

NaOCl 水溶液の霧化は、超音波振動子 (共振周波数 2.4 MHz) を用いた霧化部 (CM-20; シージーアイ株) を装備した霧化器で行った。霧化微細粒子の粒径は約 4~10 μm と推測される¹²⁾。霧化微細粒子の噴霧のための送風空気は、除菌フィルター (細孔径: 0.2 μm ; アドバンテック東洋株) を通過して無菌化した。霧化による殺菌は、アクリル製容器 (420 \times 420 \times 530 mm) 内 (25°C) に霧化器を設置し、以下の手順で行った。まず、*E. coli* を付着したフィルター (平金網上) 3 枚を、霧化微細粒子の気流と直接接触する床面 (霧化器から約 30 cm) に置いた。次に、霧化速度 3 ml/min、送風量 0.01 m³/min で NaOCl 水溶液の霧化噴霧を開始した。余剰の霧化微細粒子を含む気流は、容器底部に設けた排気口から外部に排出される。霧化微細粒子へのフィルターの曝露時間は、0.5~10 分とした。所定の曝露時間後、フィルターをシャーレ内に入れた LB 培地 2 ml を含浸した滅菌済みセルロースマット (直径 47 mm ϕ ; アドバンテック東洋株) の上に載せ換え蓋を閉め、37°C で 48 時間培養し、形成したコロニー数から生残菌数を計測した。結果は、各々 3 枚の平均値とした。

E. coli の死滅挙動は、疑似一次反応式を用いて解析した¹³⁻¹⁵⁾：

$$\log (N/N_0) = -k C_{\text{FAC}} T \quad (1)$$

ここで、 N_0 は霧化処理前の生菌数 (初発菌数)、 N は曝露時間 T における生菌数、 k は一次不活化速度定

数、 C_{FAC} は噴霧気流の単位体積あたりに換算した FAC 濃度である。

霧化微細粒子の pH および FAC 濃度の変化を調べるために、結露の促進を目的として底部を氷冷した状態のガラスシャーレを霧化器から約 30 cm の底面 (フィルターと同位置) に置き、シャーレ表面に結露した水滴を採取して測定した。

3 結果と考察

3.1 超音波霧化による pH と FAC 濃度の変化

表 1 に、霧化噴霧に伴う微細粒子の pH と FAC 濃度の変化を示す。初期 pH 6.0 の NaOCl 水溶液の場合、pH は 5.2 に減少し、FAC 消失率は約 77% と非常に大きかった。一方、pH 10.2 の NaOCl 水溶液の場合、pH は 7.3 に減少し、FAC 消失率は約 60% となった。pH 10.2 の水溶液における pH と FAC 濃度の変動は、pH 6.0 の NaOCl 水溶液の霧化噴霧と比較すると、比較的小さかった。このように、霧化微細粒子の実際の pH および FAC 濃度は、NaOCl 水溶液の初期設定値に依存して大きく変化することがわかった。

水溶液中での超音波処理は、液中で局所的な圧力の増減を繰り返す機械的作用であり、液体の表面張力を低下させ、また液面において噴水を発生することによって液体を微細粒子化させる。微細粒子化による液体の表面積の増加は、気相からの二酸化炭素の溶け込みや次亜塩素酸分子の気相への揮発など、物質移動を促進させ、pH の変化および FAC 濃度の減少をもたらす。FAC 濃度の減少に関しては、NaOCl 水溶液における FAC 成分の安定性の序列 ($\text{OCl}^- > \text{HOCl} > \text{Cl}_2$) と一致した^{16, 17)}。

表 1. 超音波霧化による次亜塩素酸溶液の pH と遊離有効塩素濃度の関係

| 初期 | | 最終(霧化後) | | FAC消失率 (%) |
|------|------------|---------|------------|------------|
| pH | FAC (mg/l) | pH | FAC (mg/l) | |
| 6.0 | 4.0 | 5.2 | 0.91 | 77.3 |
| 10.2 | 4.0 | 7.3 | 1.60 | 60.0 |

3.2 表面付着大腸菌に対する霧化殺菌

メンブレンフィルター上の *E. coli* ($10 \sim 10^4$ CFU) に対して、pH 6.0 および 10.2 に調整した NaOCl 水溶液の霧化微細粒子を曝露した。図 1 に、pH 6.0 の場合の、曝露時間に対する生残菌数の変化を示す。いずれの初発菌数でも、生残菌数は曝露時間に依存して対数的に減少した。このように、NaOCl 水溶液の霧化微細粒子が、固体表面上の *E. coli* に対して殺菌活性を発現することが分かった。

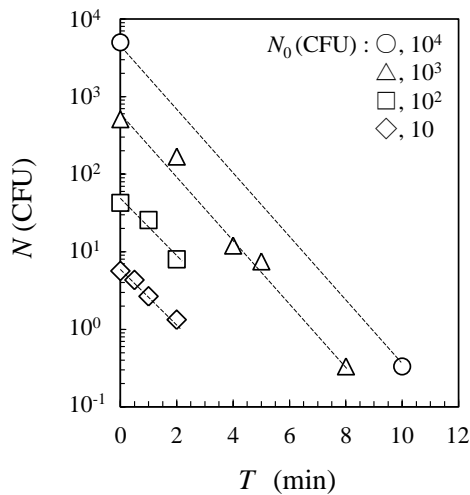


図1 次亜塩素酸水溶液 (pH 6.0) の霧化における生残菌数の経時変化

図1の生残菌数を生残率として規格化し、NaOCl水溶液の初期FAC濃度から算出した噴霧空気中の見掛けのFAC濃度と曝露時間の濃度時間積 ($C'_{FAC} \cdot T$) を関数として図2Aにプロットした。図中の実線は、全データに対して線形最小二乗法を用いて(1)式を適合させて得られた結果である。死滅挙動は(1)式に従う1本の直線的な生残曲線として表すことができた。このグラフの傾きから、 k 値は $0.34 \text{ (mg} \cdot \text{min/m}^3)^{-1}$ と算出された(表2)。一方、pH 10.2の場合も同様に、擬似一次反応に従い、一定かつ同等の速度で減少する傾向を示した(図2B)。全データに対して線形最小二乗法を用いて(1)式を適合させた結果、 k 値は $0.33 \text{ (mg} \cdot \text{min/m}^3)^{-1}$ と算出された。図2

の結果から、pH 6.0および10.2において、 $C'_{FAC} T$ を関数とすると約 $9 \text{ mg} \cdot \text{min/m}^3$ の霧化噴霧により、99.9%以上の生菌数の減少 (> 3 log reduction) が達成できることが示された。

NaOCl水溶液における主たる殺菌因子はHOClであるという認識は、一般に広く定着している。しかし、図2において、pH 6.0と10.2では主たる殺菌因子であるHOClの存在比率が異なるにもかかわらず、 k 値はほぼ一致しており、同等の速度で生残率が減少する結果となった。これは、超音波霧化および送風空気による噴霧工程において、霧化微細粒子のpHとFAC濃度が大きく変化したこと(表1)に起因すると考えられた。そこで、次に、フィルター表面に到達した時点での霧化微細粒子のFAC濃度(最終FAC濃度)から噴霧空気中のFAC濃度(C_{FAC})を算出し、図2のデータを $C_{FAC} T$ に対してプロットした(図3)。

その結果、初期pH 6.0および10.2における k 値は、各々 $1.50, 0.89 \text{ (mg} \cdot \text{min/m}^3)^{-1}$ と算出された(表2)、すなわち、実際の作用濃度あたりの殺菌速度は、pH 6.0の方が約1.7倍大きいことがわかった。

さらに、フィルター表面に到達した時点での霧化微細粒子の最終のpHとFAC濃度から噴霧空気中の非解離型のHOCl濃度(C_{HOCl})を算出し、図2のデータを $C_{HOCl} \cdot T$ に対してプロットした(図4)。その結果、初期pH 6.0および10.2における k 値は、各々 $1.51, 1.48 \text{ ([mg HOCl/m}^3] \cdot \text{min})^{-1}$ と同等となり(表2)、HOCl濃度に依存した殺菌機構が作用していることが確認できた。 C_{HOCl} を基準とすると、99.9%以上の生菌数の減少は、濃度時間積で約 $2 \text{ mg HOCl} \cdot \text{min/m}^3$ の霧化噴霧により達成できたことになる。

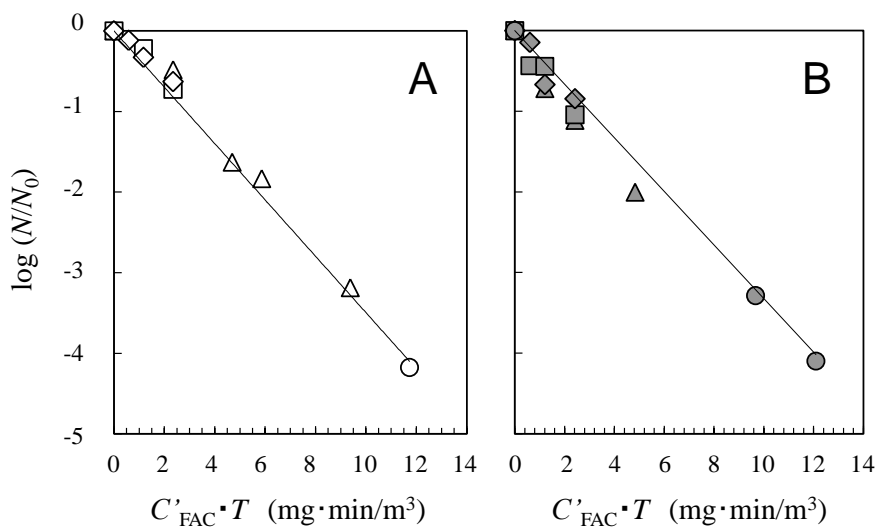


図2 生残率と噴霧空気中の見掛けのFAC濃度と曝露時間の濃度時間積 ($C'_{FAC} \cdot T$) の関係。(A) pH 6.0、(B) pH 10.2、(初発菌数 (CFU) : ○, ●, 10^4 ; △, ▲, 10^3 ; □, ■, 10^2 ; ◇, ◆, 10^1)

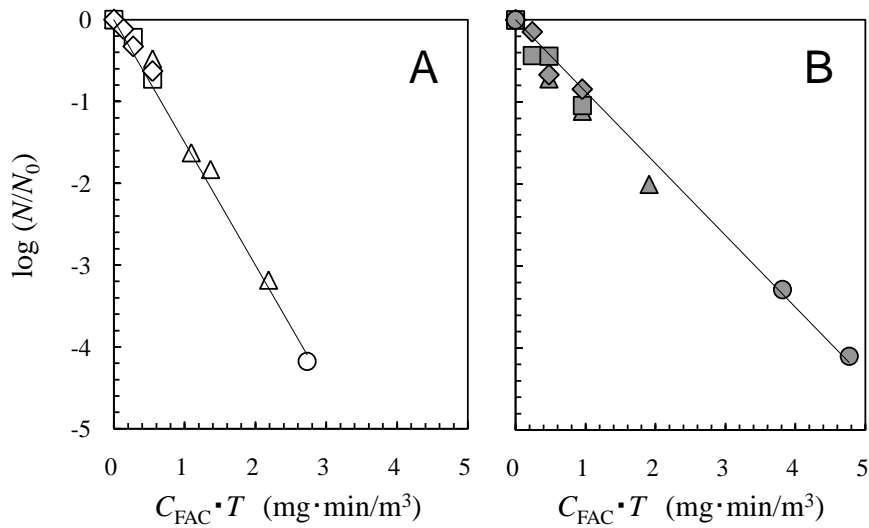


図3 生残率と噴霧空気中の最終 FAC 濃度と曝露時間の濃度時間積 ($C_{FAC} \cdot T$) の関係。(A) pH 6.0、(B) pH 10.2
(初発菌数 (CFU) : ○, ●, 10^4 ; △, ▲, 10^3 ; □, ■, 10^2 ; ◇, ◆, 10^1)

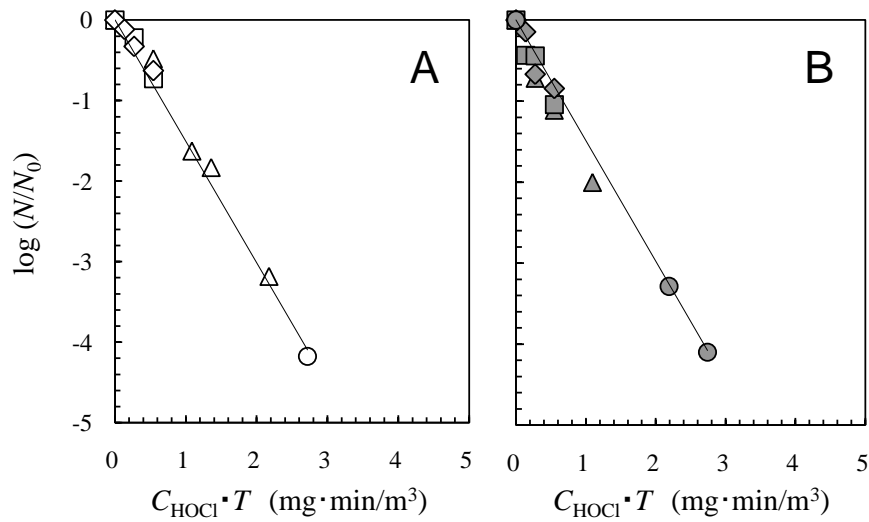


図4 生残率と噴霧空気中の最終 HOCl 濃度と曝露時間の濃度時間積 ($C_{HOCl} \cdot T$) の関係。(A) pH 6.0、(B) pH 10.2
(初発菌数 (CFU) : ○, ●, 10^4 ; △, ▲, 10^3 ; □, ■, 10^2 ; ◇, ◆, 10^1)

表2. 種々の塩素濃度を基に得られた k 値

| 初期 pH | k ($[\text{mg} \cdot \text{min}/\text{m}^3]^{-1}$) | | |
|-------|--|-------------|--------------|
| | $C_{FAC} T$ | $C_{FAC} T$ | $C_{HOCl} T$ |
| 6.0 | 0.34 | 1.50 | 1.51 |
| 10.2 | 0.33 | 0.89 | 1.48 |

以上の結果から、*E. coli* に対する NaOCl 水溶液の霧化微細粒子の殺菌力は、最終 FAC 濃度ではなく

HOCl 濃度に依存することが明らかとなり、NaOCl 水溶液で既知の殺菌機序¹⁸⁾に従うことが確認できた。効率的かつ有効な霧化殺菌のためには、超音波霧化による C_{HOCl} の変化 (すなわち微細粒子の pH と FAC 濃度の変化) を予測あるいは制御した霧化操作を行うことが必要である。

4 まとめ

本研究の結果から、NaOCl 水溶液の霧化微細粒子の噴霧気流が直接接触する固体表面であれば、希薄

な NaOCl 水溶液の霧化噴霧でも効果的な殺菌が行えることが示された。運転条件として初期 pH、FAC 濃度、微細粒子の平均粒径、噴霧速度を適切に制御することにより、NaOCl 水溶液の霧化殺菌は新たな空間殺菌手法の一つとして種々の施設環境で適用可能であると期待される。一方、本研究では霧化微細粒子が接触していない箇所での殺菌効果については未検討である。霧化殺菌法を広い環境空間の微生物制御に適用するためには、霧化微細粒子が接触していない箇所での殺菌効果についても明らかにする必要があり、現在研究を進めている。

参考文献

- 1) G. P. Bodey and B. Gewertz: *Arch. Environ. Health.*, **19**, 798 (1969)
- 2) T. Masaoka, Y. Kubota, S. Namiuchi, T. Takubo, T. Ueda, H. Shibata, H. Nakamura, J. Yoshitake, T. Yamayoshi, H. Doi and T. Kamiki: *Appl. Environ. Microbiol.*, **43**, 509 (1982)
- 3) G. McDonnell and A. D. Russell: *Clin. Microbiol. Rev.*, **12**, 147 (1999)
- 4) S. A. Swartz and S. Perry: *J. Am. Med. Assoc.*, **197**, 623 (1966)
- 5) J. C. Doultree, J. D. Druce, C. J. Birch, D. S. Bowden and J. A. Marshall: *J. Hosp. Infec.*, **41**, 51 (1999)
- 6) M. E. Parish, L. R. Beuchat, T. V. Suslow, L. J. Harris, E. H. Garrett, J. N. Farber and F. F. Busta: *Comp. Rev. Food Sci. Food Safety*, **2**, 161 (2003)
- 7) W. A. Rutala and D. J. Weber: *Clin. Microbiol. Rev.*, **10**, 597 (1997).
- 8) 小野朋子, 三宅真名, 山下光治: *防菌防黴*, **34**, 465 (2006)
- 9) G. W. Park, D. M. Boston, J. A. Kase, M. N. Sampson and M. D. Sobsey: *Appl. Environ. Microbiol.*, **73**, 4463 (2007).
- 10) J. C. Morris: *J. Phys. Chem.*, **70**, 3798 (1966)
- 11) H. Urano, H. Ishikawa and S. Fukuzaki: *J. Biosci. Bioeng.*, **102**, 457 (2006)
- 12) 千葉 近: *超音波噴霧*, 山海堂 (1990) p.207
- 13) H. Chick: *J. Hyg.*, **8**, 92 (1908).
- 14) H. E. Watson: *J. Hyg.*, **8**, 536 (1908).
- 15) S. Fukuzaki, H. Urano and S. Yamada: *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 465 (2007)
- 16) E. L. Siqueira: *ECLER Endod.*, **2**, 1. Sao Paulo (2000)
- 17) 西本右子, 井上 啓: *機能水研究*, **2**, 71 (2004)
- 18) S. Fukuzaki: *Biocontrol Sci.*, **11**, 147 (2006)

四軸織物強化コンポジット材料の力学特性

Mechanical Properties of Tetra-Axial Woven Fabric Composites

甲加晃一、川野道則、藤井修三、永山則之、光石一太

Kouichi KOUKA, Michinori KAWANO, Shuzo FUJII, Noriyuki NAGAYAMA, Kazuta MITSUIISHI

キーワード 四軸織物/ 炭素繊維 / コンポジット材料/ VARTM

Keywords Tetra-axial woven fabrics/ Carbon fiber / Composites/ Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM)

要旨

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る。従来のタテ糸およびヨコ糸から構成される平織物（二軸織物）と比較して、四軸織物では、力学的等方性、耐引裂性等に優れている。本研究では、四軸織物で強化した繊維強化コンポジット材料（四軸織物強化コンポジット材料）の力学特性について検討した。四軸織物強化コンポジット材料では、二軸織物強化コンポジット材料と比較して、強度および弾性率の方向依存性が小さいことが示された。ねじり特性について、四軸織物強化コンポジット材料では、二軸織物強化コンポジット材料と比較して、せん断弾性率が高かった。四軸織物のナナメ糸の効果によるねじり特性の向上が示された。

1. はじめに

地球温暖化対策のひとつとして、自動車、航空機等の輸送機器部材の軽量化によるエネルギー消費量の削減が求められている。そのため、軽量・高強度を有する炭素繊維強化コンポジット材料の輸送機器部材への適用が注目されている。炭素繊維強化コンポジット材料の多くは、一方繊維強化材によるものであり力学的異方性¹⁾、層間剥離²⁾等の課題がある。これらの課題を解決するためには、強化繊維として織物の利用が有効と考えられる。

明大（株）では、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四軸織物（図 1）を生産している。四軸織物は、従来の二軸織物と比較して、引張強度、弾性率の力学的等方性、および耐引裂性等に優位性を有する。³⁾ 現在、それらの優れた力学特性を活かして四軸織物は、ゴルフクラブのシャフト等のスポーツ用品分野、耐震補強材としての建築分野に用途展開されている。さらに今後、繊維強化コンポジット材料としての応用が期待される。しかしながら、構造材料としての使用にあたり四軸織物強化コンポジット材料の特性は、未だ十分に明らかにされていない。

本報告では、四軸織物強化コンポジット材料の力学特性について報告する。

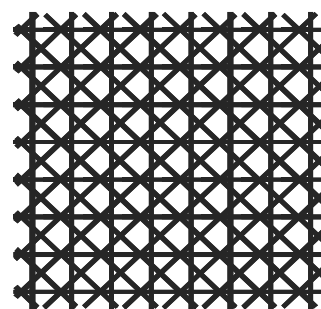


図 1 四軸織物の外観

2. 実験方法

2.1 試料

織物として、明大（株）製の炭素繊維四軸織物、及び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繊維重量は 227 g/m^2 、織密度はタテ糸 $8 \times$ ヨコ糸 $8 \times$ 左ナナメ糸 $5.6 \times$ 右ナナメ糸 5.6 本/inch であった。炭素繊維二軸織物については 200 g/m^2 、タテ糸 $12.3 \times$ ヨコ糸 12.3 本/inch 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 LY560、硬化剤 HY560、及び同社製の主剤 XNR6815、硬化剤 XNH6815 を用いた。

2.2 成形

成形方法ではハンドレイアップ法、および Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM)法を用いた。

ハンドレイアップ法では、主剤 LY560、硬化剤 HY560 からなるエポキシ樹脂を織物にローラーを用いて手作業により含浸させた。硬化条件は、室温 168 h とした。一方、VARTM 法では、真空圧-100 kPa 下にて主剤 XNR6815、硬化剤 XNH6815 からなるエポキシ樹脂を注入し、織物に含浸させた。硬化条件は、室温 24 h、353 K 2 h、373 K 2 h とした。厚さ 2 mm の四軸織物強化コンポジット材料（四軸織物 CFRP）、及び二軸織物強化コンポジット材料（二軸織物 CFRP）を作製した。

次に、炭素繊維四軸織物を積層して作製された四軸織物 CFRP の断面を光学顕微鏡により観察して、炭素繊維へのエポキシ樹脂の含浸状態を検討した。図 2 は、ハンドレイアップ法により作製された四軸織物 CFRP（繊維充填率(V_f) 26 vol%）の断面である。図 2 より、層間において、エポキシ樹脂の未含浸部分が観察された。そのためハンドレイアップ法は、四軸織物 CFRP の成形には適さないことがわかった。

一方、図 3 は、VARTM 法により作製された四軸織物 CFRP (V_f 23 vol%) の断面である。図 3 より、層間、及びタテ糸、ヨコ糸及び左右ナナメ糸のフィラメントにもエポキシ樹脂が十分に含浸していることが観察された。したがって VARTM 法は、四軸織物 CFRP の成形に適した方法と考えられる。

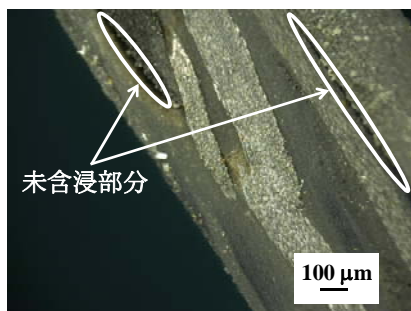


図 2 ハンドレイアップ法により成形された四軸織物 CFRP の断面

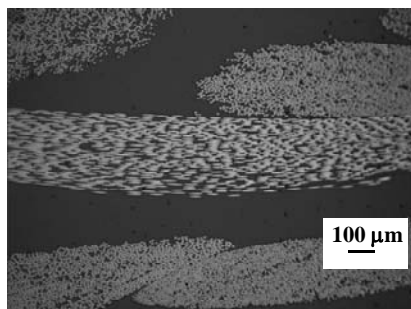


図 3 VARTM 法により成形された四軸織物 CFRP の断面

2.3 引張試験

図 4 に試験片の採取方向を示す。試験片の採取方向は、タテ糸に平行な方向を 0°、ヨコ糸に平行な方向を 90°として、0°、45°、90° の試験片を採取した。図 5 に引張試験片の形状を示す。試験片の寸法は、長さ 120 mm、幅 50 mm、厚さ 2 mm、標点間距離 40 mm、スリット間距離 10 mm とした。チャック部分に到達する糸の本数を一定にするために、スリットを入れた。

Instron 製 3382 型材料試験機を使用して、引張試験を行った。試験速度は 2 mm/min であった。

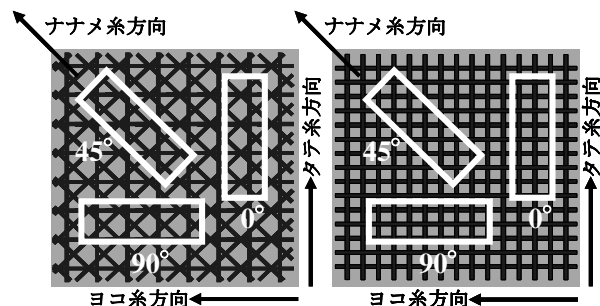


図 4(a) 四軸織物 CFRP 図 4(b) 二軸織物 CFRP

図 4 試験片の採取方向

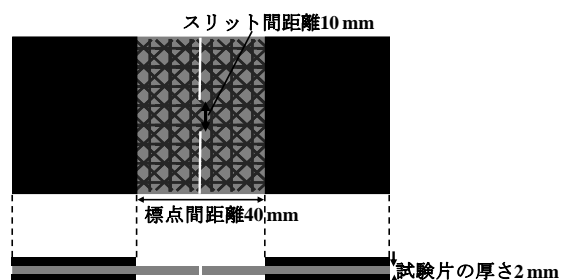


図 5 引張試験片の形状

2.4 3点曲げ試験

試験片の寸法は、長さ 100 mm、幅 25 mm、厚さ 2 mm とした。試験片の採取方向は、引張試験片の場合と同様にして 0°、45°、90° とした。

Instron 製 3382 型材料試験機を使用して、JIS K 7017 に準拠して 3 点曲げ試験を行った。試験速度は 5 mm/min、支点間距離は 80 mm、圧子の半径 5 mm、支点の半径 2 mm であった。

2.5 ねじり試験

試験片の寸法は、長さ 350 mm、外径 21 mm、厚さ 1 mm の円筒とした。長さ方向、径方向、左右斜め方向に炭素繊維一方向材を積層した基本パイプ上に、炭素繊維四軸織物 2 枚または炭素繊維二軸織物 2 枚を積層したものをを用いた。

島津製作所製 EHF-EV50 kN / TV5 kNM-20 形型島津サーボパルス引張・圧縮・ねじり疲労試験機を使

用して、ねじり試験を行った。試験速度は0.5 °/minであった。ねじり試験中に試験片の長さ方向に応力が発生しないように、チャック間の距離を調整した。

3. 結果及び考察

3.2 引張試験

VARTM法で成形された四軸織物CFRP (V_f 36 vol%)、二軸織物CFRP (V_f 45 vol%)の試験片を用いた。図6は、四軸織物CFRPの引張応力-ひずみ曲線であり、図7は、二軸織物CFRPの引張応力-ひずみ曲線である。表1は、四軸織物CFRPおよび二軸織物CFRPの引張強度、引張弾性率を示す。

二軸織物CFRPについては、0°、90°における引張強度は494 MPa、542 MPa、また引張弾性率は24.2 GPa、23.0 GPaとなった。しかしながら、45°における引張強度は357 MPa、引張弾性率は16.6 GPaとなり、引張強度および引張弾性率が大幅に低下した。

一方、四軸織物CFRPについては、異なる方向における引張特性に差異はほとんどなかった。このように、四軸織物CFRPの引張特性については、力学的等方性が示された。

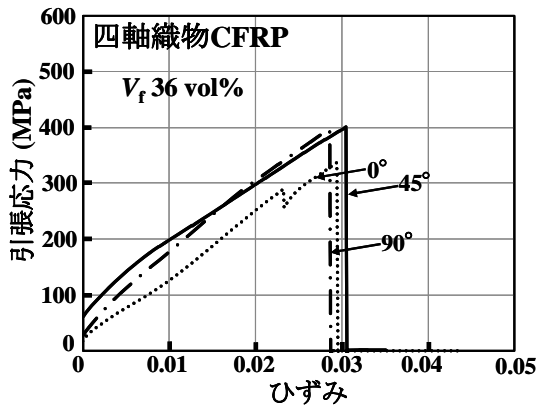


図6 四軸織物CFRPの引張応力-ひずみ曲線

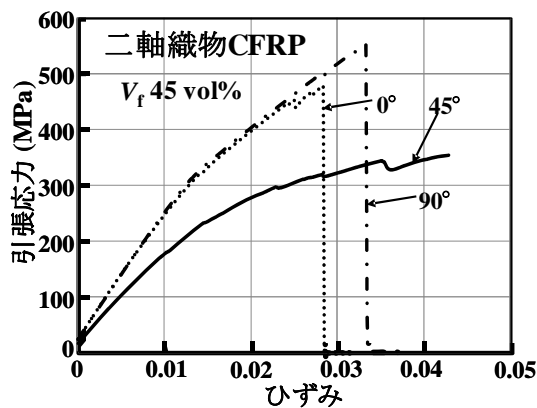


図7 二軸織物CFRPの引張応力-ひずみ曲線

表1 四軸織物CFRPおよび二軸織物CFRPの引張強度、引張弾性率

| | 角度 | 引張強度 (MPa) | 引張弾性率 (GPa) |
|---------------------------|-----|------------|-------------|
| 四軸織物CFRP V_f 36 vol% | 0° | 348 ± 25 | 15.3 ± 2.9 |
| | 45° | 400 ± 13 | 18.7 ± 2.3 |
| | 90° | 372 ± 41 | 18.1 ± 0.5 |
| 二軸織物CFRP V_f 45 vol% | 0° | 494 ± 47 | 24.2 ± 1.2 |
| | 45° | 357 ± 20 | 16.6 ± 2.2 |
| | 90° | 542 ± 16 | 23.0 ± 0.8 |

3.3 3点曲げ試験

VARTM法で成形された四軸織物CFRP (V_f 36 vol%)、二軸織物CFRP (V_f 45 vol%)の試験片を使用した。図8は、四軸織物CFRPの曲げ応力-ひずみ曲線である。図9は、二軸織物CFRPの曲げ応力-ひずみ曲線である。表2は、四軸織物CFRPおよび二軸織物CFRPの曲げ強度、曲げ弾性率を示す。四軸織物CFRPの曲げ強度、曲げ弾性率は、二軸織物CFRPのそれらよりも低かった。これは、四軸織物CFRPの V_f が、二軸織物CFRPのそれよりも低かったためと考えられる。二軸織物CFRPについては、0°、90°における曲げ強度は825 MPa、708 MPa また曲げ弾性率は43.4 GPa、36.6 GPaとなった。ひずみは0.02程度で破断が観測された。これは、3点曲げ試験における圧子の軸に対して垂直方向の糸 (0°ではタテ糸、90°ではヨコ糸)の破断が生じたためと考えられる。しかし図9より、45°における破断は観測されず、曲げ強度は219 MPa また曲げ弾性率は10.7 GPaとなり大幅な低下が観測された。このように二軸織物CFRPについては、45°における繊維強化の効果が小さかった。この結果は、V. Cecenらのガラス繊維二軸織物強化コンポジット材料の曲げ特性結果と良く一致している。⁴⁾

一方、四軸織物CFRPについては、0°、45°、90°における曲げ強度は412 MPa、270 MPa、359 MPa、また曲げ弾性率は25.0 GPa、18.2 GPa、24.1 GPaとなり、異なる方向における曲げ特性の差異が小さく、力学的等方性が示された。また図8より、0°、45°、90°いずれの方向においても、ひずみが0.02程度で1度目の破断が観測されて、ひずみが0.04までに段階的な破断が観測された。これは、圧子の軸に対して垂直方向の糸 (0°ではタテ糸、90°ではヨコ糸、45°ではナナメ糸)の破断が始めに生じて、その後、破断した糸に対して左右斜めにある糸が順次段階的に破断したためと考えられる。

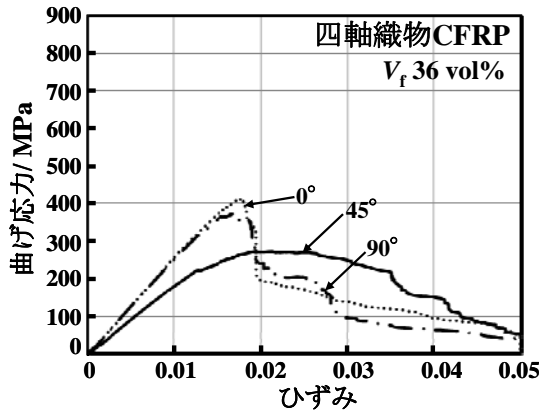


図8 四軸織物 CFRP の曲げ応力-ひずみ曲線

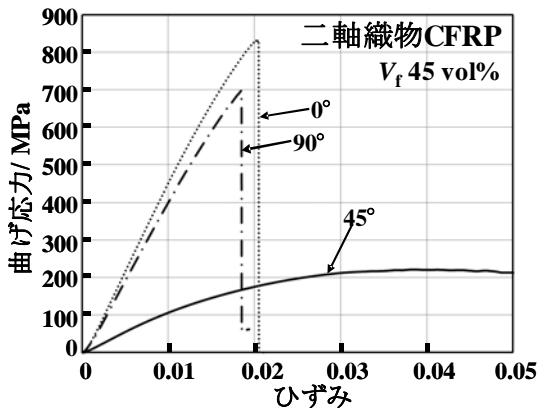


図9 二軸織物 CFRP の曲げ応力-ひずみ曲線

表2 四軸織物 CFRP および二軸織物 CFRP の曲げ強度、曲げ弾性率

| | 角度 | 曲げ強度 (MPa) | 曲げ弾性率 (GPa) |
|-------------------------------------|-----|------------|-------------|
| 四軸織物 CFRP V _f 36 vol% | 0° | 412 ± 21 | 25.0 ± 1.5 |
| | 45° | 270 ± 8 | 18.2 ± 0.7 |
| | 90° | 359 ± 10 | 24.1 ± 1.0 |
| 二軸織物 CFRP V _f 45 vol% | 0° | 825 ± 28 | 43.4 ± 1.3 |
| | 45° | 219 ± 2 | 10.7 ± 0.5 |
| | 90° | 708 ± 56 | 36.6 ± 3.9 |

3.4 ねじり試験

図10は、四軸織物 CFRP (V_f 52 vol%) および二軸織物 CFRP (V_f 46 vol%) のトルク-比ねじり角曲線を示す。比ねじり角 0.4 rad/m における四軸織物 CFRP のトルクは 34.7 N·m、二軸織物 CFRP のトルクは 28.2 N·m となり、比ねじり角 0.8 rad/m における四軸織物 CFRP のトルクは 65.4 N·m、二軸織物 CFRP のトルクは 53.0 N·m となった。以下の式にて、四軸織物 CFRP のせん断弾性率は 13.4 GPa となり、二軸織物 CFRP のせん断弾性率 10.8 GPa より高くなった。

$$G = 32T / \pi\theta(d_2^4 - d_1^4)$$

G: せん断弾性率、T: トルク、θ: 比ねじり角、
d₁: 円筒の内径、d₂: 円筒の外径

また試験後、四軸織物 CFRP および二軸織物 CFRP のいずれの試験片にも、試験片の径方向に対して 45° 方向に亀裂が観察された。したがって四軸織物 CFRP は、四軸織物のナナメ糸の効果により、ねじり特性が向上した優れた繊維強化コンポジット材料であることがわかった。

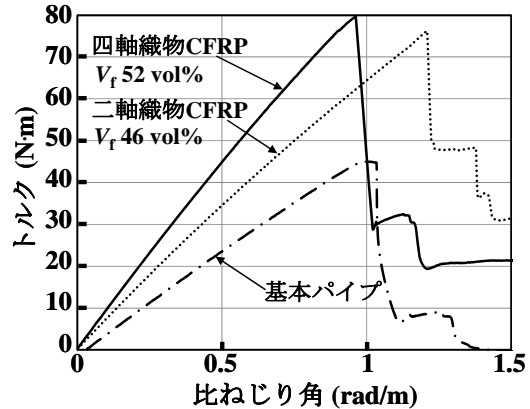


図10 四軸織物 CFRP および二軸織物 CFRP のトルク-比ねじり角曲線

4. まとめ

VARTM 法により成形された四軸織物 CFRP については、層間、及びタテ糸、ヨコ糸及び左右ナナメ糸のフィラメントにエポキシ樹脂が十分に含浸していることが観察された。したがって、四軸織物 CFRP の成形には、VARTM 法が適していることがわかった。また引張・曲げ特性については、四軸織物 CFRP は、二軸織物 CFRP と比較して、異なる方向における引張・曲げ特性の差異が小さく、力学的等方性に優れることが示された。またねじり特性については、四軸織物 CFRP は、二軸織物 CFRP と比較してせん断弾性率が高くなった。これは、四軸織物のナナメ糸の効果によるねじり特性の向上が示されたためと思われる。

参考文献

- 1) 川野道則, 光石一太, 小河原一正, 小河原通弘 : 繊維機械学会誌, 47, 96 (1994)
- 2) 植村益次, 福田博: “ハイブリッド複合材料”, シーエムシー出版 (2002) p.67
- 3) 日本機械学会編: “先端複合材料”, 技報堂出版 (1994) p.198
- 4) V. Cecen and M. Sarikanat: J. Appl. Polym. Sci., 107, 1822 (2008)

電子機器の外来電磁波に対する耐性強化手法の確立

－ ノイズ検出用プローブ部の改良 －

Development of Improving Immunity for Electromagnetic Wave Improvement of Probe for Detecting Induced External Electromagnetic Wave

渡辺哲史

Tetsushi WATANABE

キーワード 電磁両立性／イミュニティ試験／試験システム／外来電磁波／プローブ
KEY WORDS Electromagnetic compatibility (EMC)／Immunity test／Test system／
External electromagnetic wave／Probe

要 旨

放射イミュニティ試験においては、誤動作の確認は一般的にカメラによって行なわれる。しかし、カメラによる観察では異常発生の原因は確認できないため、内部の電子回路の動作をモニタリングしながら試験を行なうシステムの構築を行なっている。本報告では、このモニタリングのためのプローブ部において、プローブ部が被試験回路に与える影響を小さくするようにプローブ部の改良を検討した。この結果得られたプローブ回路をプリント基板上に実装、試作した。このプローブを用いることにより被試験回路に与える影響を1/10以下に抑えることができた。

1 はじめに

近年、電子機器が広範囲に利用されるにつれ、それらの機器の安全性について社会的な関心が高まっている。このため、医療機器をはじめとする各種電子機器において、外来の電磁波に対して一定の耐性を持つことが要求され、これを試験することが必須となっている。この試験の代表的なものが放射イミュニティ試験¹⁾である。

この試験では、電波暗室内において、電子機器に対して強電界を照射し、正常な動作が維持できるか確認を行なう。試験中はこの中に人が立ち入ることはできないため、動作の確認は通常、監視カメラにより行なう。

このカメラによる監視では、誤動作が発生したことを認知することはできるが、その原因を推定することは困難である。このため、この原因を特定し、改良を行なうためには多くの試行錯誤を行なっているのが現状である。これを改善すべく構築したものが図1に示す放射イミュニティ耐性診断システムである。このシステムでは、被試験機器の内部の電気回路から直接信号を取り出すことによって動作状況をモニタリングし、誤動作の原因を究明することを意図したシステムである。今回の報告では、この電子回路に対するプローブ部の改良を行なったので、これについて報告する。

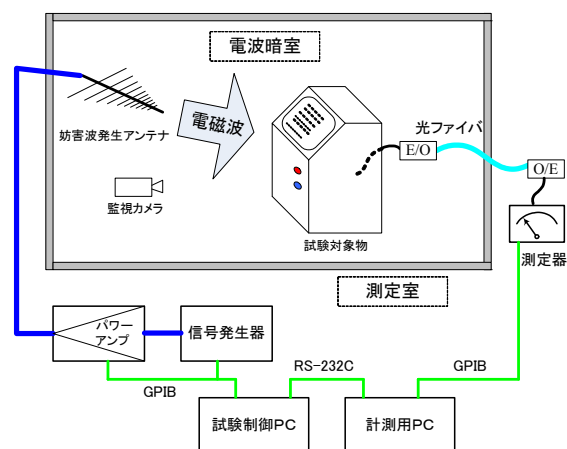


図1 放射イミュニティ耐性診断システム

2 目的

放射イミュニティ試験においては、金属物体は誘導電流を生じるため、被試験機器の周囲には極力金属物体を配置しないようにすることが必要とされている。このため、被試験機器内部から金属ケーブルを用いて信号電圧を引き出すと、そのケーブルから外部電磁界により誘起された電流が被試験機器に流入し、試験状態に影響を与えるおそれがある。このため、図1のシステムにおいては、被試験機器近傍において電気・光(E/O)変換を行ない、光ファイバーによって電波暗室外に信号電圧を引き出している。測定室においては、光-



図2 E/O変換器 先端部

電気(O/E)変換を行なうことにより、元の電気信号に復元し、これを一般の計測器に接続して動作状態を確認する。

ここで、E/O変換部は金属ケースであり、その先端形状は図2に示すSMAコネクタとなっている。被測定回路は一般にこれに接続するようなコネクタを備えていないため、プロービングするリード部を用意する必要がある。今回は、このリード部を試作し、被試験回路に与える影響を評価し、影響を低減する構造の設計を目指した。

3 評価法

E/O変換部が被試験回路に接続されることによる影響評価を図3に示す接続方法を用いて、以下のように行なった。

まず、信号線路の一端にSMAコネクタを配置した試験基板を用意する。この試験基板上のコネクタにE/O変換器#1を接続し、この試験基板上に誘起される電圧を測定できるようにする。この試験基板とE/O変換器#1を合わせたものを被試験機器と考える。このとき、外来の電磁波により配線部に誘起される電圧はE/O変換器#1を通して外部より測定が可能である。

次に、これとは別なE/O変換器#2を用意し、この先端にプローブ部を接続し、この試験基板上の配線に接触させる。このE/O変換器#2と先端のプローブ部が被測定回路に対する観測用のプローブであると考えられる。

この観測用のプローブを接触させた際に、プローブおよびE/O変換器部分も外来電磁界に晒されているため、誘導電圧を生じる。この生じた誘導電圧が試験基板上の配線に伝達されると、試験状態が変化してしまうこととなる。この変化した状況はE/O変換器#1によって観測することが可能である。

即ち、被試験機器を強電界中に置いた際に、E/O変換器#1で観測される電圧が測定用プローブである#2の接続によって変化するかどうかによって評価可能であり、この変化が小さいものほど被測定機器に対して影響の小さなプローブであると

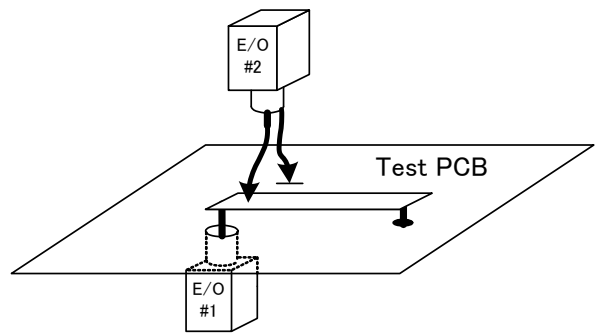
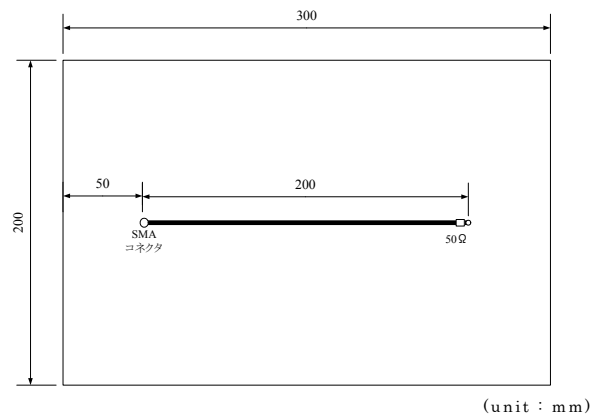


図3 試験配置モデル



(unit : mm)

図4 試験用基板

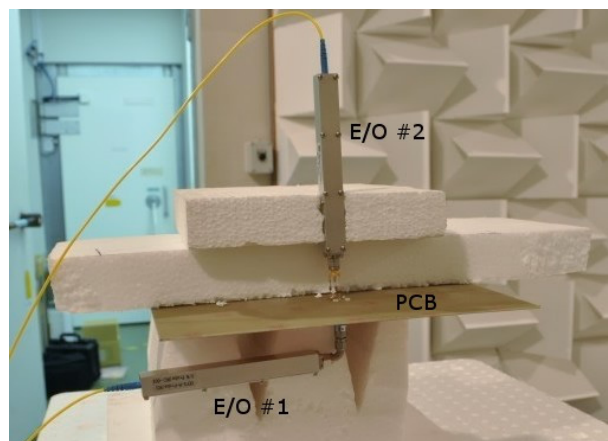


図5 試験配置

いえる。

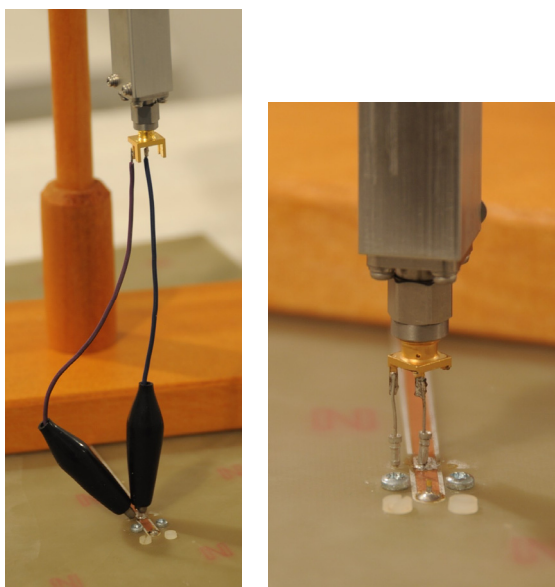
微小な変化を観測するためには、プローブを接続しない際に受信電圧の小さなもの、即ち、理想的な構造であるものが、この試験の際に用いる試験基板としてはふさわしい。従って、今回の実験には図4に示す理想的なマイクロストリップ構想の基板を用いることとした。

この基板を用いて実際にE/O変換器#2を接続した際の試験時の配置例を図5に示す。

4 評価結果およびプローブの改良

4.1 リード線長の影響評価

最初に、ごく単純な結線として図6に示すようにリード線を付加して接続した。



(a) 150mm (b) 15mm
図6 リード線による接続 (E/O #2)

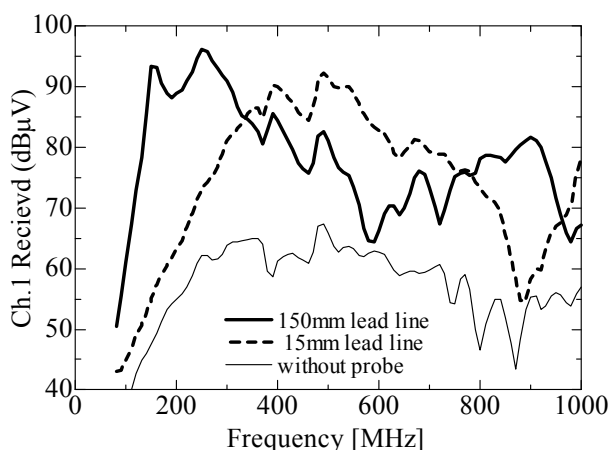


図7 リード線接続による影響

リード線の長さとしては、(a)低速のオシロスコープのプローブに相当する150mm程度の線にクリップを付加したものと、(b)かなり短めの配線として15mmのリード線を用いたものを用いた。

このプローブを接続した場合および接続しない場合のE/O変換器#1(Ch.1)の受信電圧を図7に示す。プローブを接続しない場合には60dBμV程度の受信電圧であるが、プローブを接続すると(a)150mm、(b)15mmのいずれにおいても90dBμV程度に増加しており、大きく影響を与えていることがわかる。リード線が長いものは大きな影響が出ることは予想されたが、15mm程度まで短くしてもその影響はそれほど改善されておらず、さらに工夫が必要であることが確認された。

4.2 抵抗付加型プローブ

次にこの信号線への影響を低減するためにリード部分に抵抗を付加する構造を検討した。図8に

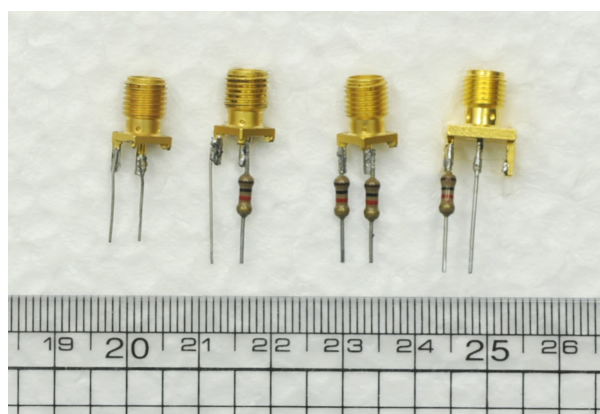


図8 抵抗付加型プローブ

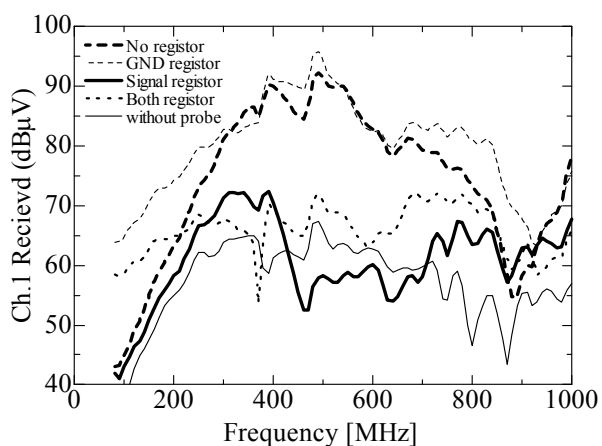


図9 抵抗付加型プローブによる影響

示すように、抵抗を付加しないもの、信号線側のみに付加したもの、両側に付加したもの、グランド側のみに付加したものの4種類を製作し比較を行なった。抵抗値としては、共振ダイポールアンテナの入力抵抗である73Ω程度より十分大きな値として1kΩを採用した。

これらのプローブを使用した場合のCh1受信電圧を図9に示す。図9より抵抗を付加しない場合およびグランド側のみに付加した場合には90dBμV程度に増加しているが、信号線側・両側に付加した場合には70dBμV程度まで抑制されている。これはプローブを付加しない場合の受信電圧60dBμV程度に比較的近い値であり、かなりの改善効果があることが確認できた。

今回説明したものは別な評価項目として、プローブ#2側の受信電圧の確度評価によって、両側に抵抗を付加した場合には正確な受信電圧の測定が困難であることがわかり、その結果、信号線側のみに抵抗を付加する方法が最良であることが確認できた。

4.3 PCB型プローブ

また、先に述べた信号線に抵抗を付加する方法に加えて、プローブ入力部とE/O変換器の間に減

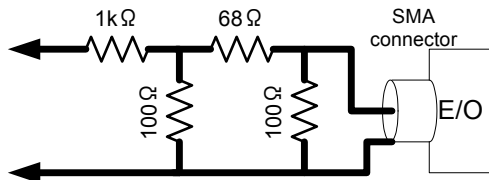


図10 PCB実装プローブ回路図

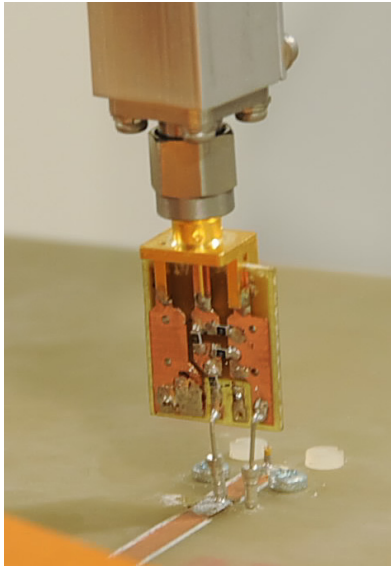


図11 PCB実装プローブ

衰器を挿入してマッチングを改善する受信電圧の確度を改善する方法も検討した。これらの結果から、図10に示す回路を用いると被測定回路への影響を抑え、正確な信号線電圧が測定可能となることが確認された。そこで、この回路を小型のプリント回路基板上に作製した。(図11)

図8のプローブに減衰器を付加した場合およびこのプローブを用いた場合の影響を測定した結果を図12に示す。PCB上に実装することにより個別部品の組み合わせより小型化することができたが、特性としてはほぼ同等であることが確認できた。

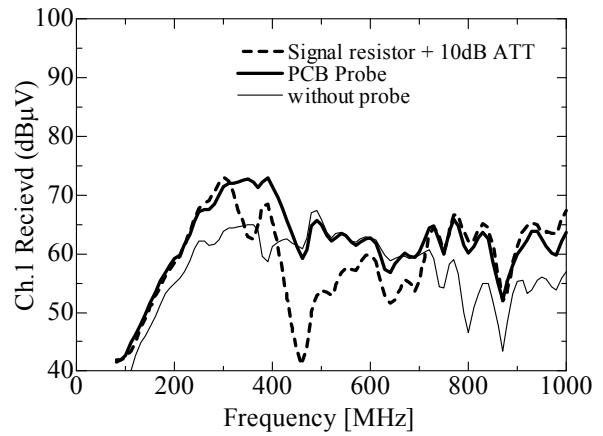


図12 PCBプローブの影響評価

5 結論

放射イミュニティ耐性診断システムにおいて被測定機器の内部電圧をモニタリングするためのプローブについて、そのプローブが試験環境に影響を与えないかについての評価を行なう手法を構築し、影響の小さなプローブの開発を行なった。

このプローブでは、E/O変換器の先端に抵抗ネットワークを接続した構造で構成され、プリント基板上に試作を行なった。その性能として、被測定回路に対する影響を従来構造の1/10以下に低減し、測定値も850MHz以下において3dB以下の確度で得られることを確認した。

今後は、このシステムを実際に用いて現実の回路のどのような点で電圧を測定することが必要であるか検討を行なっていく予定である。

参考文献

- 1) IEC61000-4-3 (JIS C 61000-4-3) 放射無線周波数電磁界イミュニティ試験

技 術 資 料

遊星ボールミルにより得られた微粉碎木粉の性状評価

Evaluation of Wood Powder Property Pulverized by Planetary Ball Mill

川端浩二・岡野雅子・常定 健・藤井英司・福崎智司

Koji KAWABATA, Masako OKANO, Takeshi TSUNESADA, Eiji FUJII and Satoshi FUKUZAKI

キーワード 微粉碎木粉 / 遊星ボールミル / 木粉特性
KEY WORDS Pulverized wood / Planetary ball mill / Wood powder properties

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、バイオエタノール原料¹⁾やセルロース系繊維原料^{2)~5)}等に関する技術開発が行われている。木質バイオマスは、そのまま利用することが困難なことから粉碎などの前処理を行うことで付加価値の高い製品として利用する必要がある。しかしながら、他の粉碎原料と比べて難粉碎物⁶⁾であることから、一部で木粉の工業的利用が行われているものの、木質バイオマスの粒径や粉碎形状を精密に制御する粉碎技術が確立されているとは言い難い。そこで、本研究では、粉碎法として湿式法および乾式法を使用できる遊星ボールミルに着目し、木質系バイオマスを湿式法および乾式法により粉碎処理を行い、得られた粉体の粒度分布や形態について調べた。

2 実験方法

木質系バイオマスの粉碎条件を検討する上で、原料としてヒノキチップ（真庭バイオマス集積基地より入手）を用いた。カッティングミル（P-15；フリッチュ⁷⁾）および超遠心粉碎機（ZM200；⁸⁾レッチェ）を用いて、乾式法により粉碎処理を行った。カッティングミル内のふるい目は1mmを使用した。超遠心粉碎機は回転数10000rpmで粉碎を行い、粉碎機内のスクリーンは0.12mmを使用した。カッティングミルおよび超遠心粉碎機により粉碎した後、ふるい振とう機（AS200；⁹⁾レッチェ）により150 μ mのふるい目を使用して分級を行い粉体試料（試料名：乾式/超遠心ミル）を得た。粉体試料を遊星ボールミル（PM100；¹⁰⁾レッチェ）を用いて、乾式法および湿式法により粉碎処理を行った（試料名：乾式/超遠心ミル+乾式/遊星ボ

ールミル、乾式/超遠心ミル+湿式/遊星ボールミル）。各試料は、遊星ボールミルで粉碎後、45 μ mのふるい目を使用して分級を行い粉体試料とした。乾式および湿式での粉碎条件を表1に示す。試料量、水量、ボール量及び回転数の粉碎条件について乾式及び湿式法において予め予備実験を行い、最も微粉碎される条件を本実験条件とした。得られた粉碎物は、レーザ回折式粒度分布測定装置（SALD-2100；¹¹⁾島津製作所）により粒度分布を求めた。水を媒体として循環させながら吸光度が一定となる

表1 遊星ボールミルの粉碎条件

| | 乾式 | 湿式 |
|-----|--------|--------|
| 試料量 | 4g | 2g |
| 水量 | — | 20g |
| ボール | 120g | 160g |
| 回転数 | 400rpm | 400rpm |
| 時間 | 1h | 1h |

うように試料濃度を調整した後、測定を行った。電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）（JSM-7500F

試料容器：アルミナ製、125cm³
ボール：ジルコニア製、 ϕ 2mm

A；日本電子¹²⁾）により、形態観察を行った。試料を希釈した後にアルミ試料台に両面テープを貼り付けた上に数滴滴下し、凍結乾燥させた後、白金蒸着をして観察試料とした。

3 結果及び考察

図1に超遠心粉碎機、遊星ボールミルを用いて粉碎した試料の粒度分布を示す。乾式/超遠心ミルの平均粒径が52 μ mであったのに対して、乾式/超遠心ミル+乾式/遊星ボールミルおよび乾式/超遠心ミル+湿式/遊星ボールミルの平均粒径はそれぞれ8 μ mおよび3 μ mであった。ヒノキチップを出発原料として、カッティングミルと超遠心粉碎機の組み合わせで乾式法で粉碎することにより、平均粒径約50 μ mの粉碎物が得られることが分かった。遊星ボールミルを用いて粉碎することにより、さらに微粉碎化が進行しており、乾式と比較

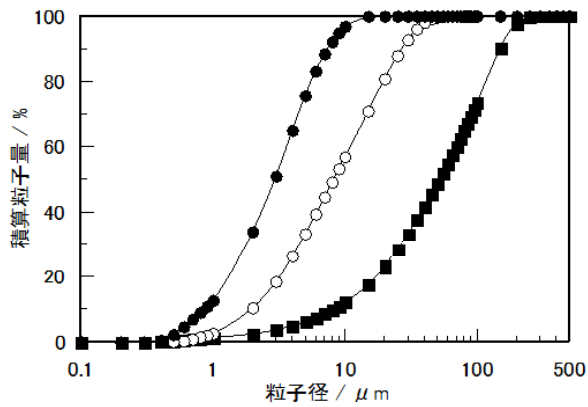


図1 各粉碎試料の粒度分布

- 乾式/超遠心ミル
- 乾式/超遠心ミル+乾式/遊星ボールミル
- 乾式/超遠心ミル+湿式/遊星ボールミル

して湿式の方が微細な粉碎物が得られることが分かった。図1の結果より、粒度分布の広がり $\epsilon = (D90 - D10) / D50$ で求めた⁷⁾。ここでD10、D50及びD90とは粒度分布測定結果の積算粒子量曲線において、その積算量が10%、50%、90%を占めるときの粒子径を表す。 $\epsilon = 0$ とは全くばらつきのないことを意味し、 ϵ が大きくなる程粒度分布の広がりが大きくなることを示す。乾式/超遠心ミル、乾式/超遠心ミル+乾式/遊星ボールミルおよび乾式/超遠心ミル+湿式/遊星ボールミルの ϵ は、それぞれ2.7、3.1および2.3であった。このことより、乾式/超遠心ミル+湿式/遊星ボールミルの場合が最も狭い粒度分布を有していることが分かった。

図2に遊星ボールミルを用いて粉碎した試料の粉碎時間と平均粒径の関係を示す。乾式法の場合、粉碎時間0.5hの試料は平均粒径 $14 \mu\text{m}$ まで粉碎されていた。粉碎時間1h~48hの平均粒径は $7 \sim 12 \mu\text{m}$ となり、ほぼ同程度の粉碎状態であった。湿式法の場合、粉碎時間0.5hの試料は平均粒径 $4 \mu\text{m}$ まで粉碎されていた。粉碎時間1hから48hにおいて、平均粒径は $3 \mu\text{m}$ から $0.5 \mu\text{m}$ となり、時間の経過と共に微粉碎化が進行していた。一般的に、粉碎物と粉碎機の組み合わせで、これより細かい粒子を得ることができない限界粒径が決まってしまう⁸⁾。ヒノキチップの場合において、乾式法では平均粒径が約 $10 \mu\text{m}$ 程度の粉碎が可能であるのに対して、湿式法では平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下まで粉碎が可能であることが分かった。ここで、比較として、セルロース粉末(微結晶セルロース(カラムクロマトグラフィー用);メルク株,平均粒径が $30 \mu\text{m}$)について、表1に示す湿式での遊星ボールミルによる粉碎を行った。その結果、粉碎時間0.5hおよび1hの平均粒径は、それぞれ $3.5 \mu\text{m}$ および $2.8 \mu\text{m}$ となった。同じ湿式による粉碎時間において、ヒノキチップ原料と比較して、セルロース粉末の方が

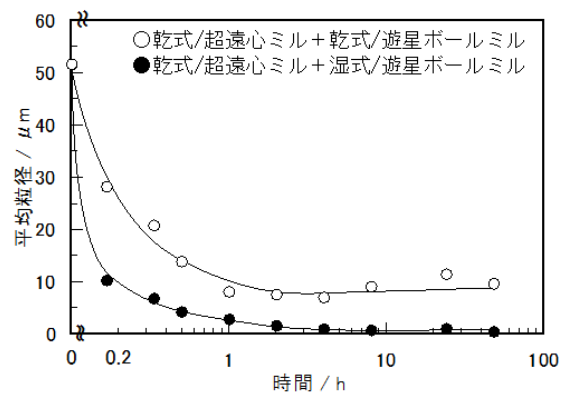


図2 遊星ボールミルを用いて粉碎した試料の各粉碎時間における平均粒径

平均粒径が小さくなっていた。ヒノキのような木質系バイオマスの木材組織は、セルロース-ヘミセルロース-リグニンが高度に積層した構造を有しており、ヘミセルロースやリグニンがセルロースを接着している役割をしていることから、この強靱な木材組織を微粉碎することは困難である⁹⁾。したがって、セルロース粉末と比較してヒノキチップの方が平均粒径が大きくなったのは、ヒノキ中にヘミセルロースとリグニンが含まれているためと思われる。

図3に超遠心粉碎機、遊星ボールミルを用いて粉碎した試料(粉碎時間1h)のSEM写真を示す。乾式/超遠心ミルa)では、長さ $100 \mu\text{m}$ 程度で幅 $5 \mu\text{m}$ 程度に棒状にカットされた形態を有していた。

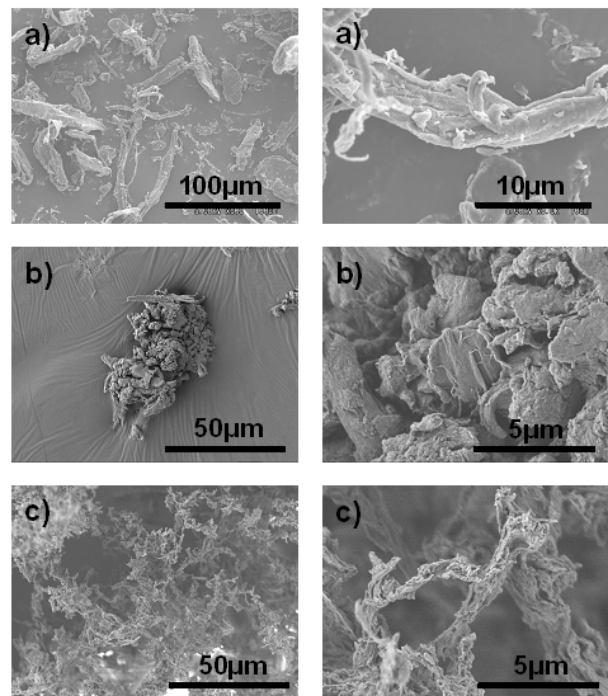


図3 各粉碎試料のSEM写真

- a) 乾式/超遠心ミル
- b) 乾式/超遠心ミル+乾式/遊星ボールミル
- c) 乾式/超遠心ミル+湿式/遊星ボールミル

乾式/超遠心ミル+乾式/遊星ボールミルb)は、数 μm の粒子が凝集した数十 μm 程度の団子状粒子が観察された。乾式/超遠心ミル+湿式/遊星ボールミルc)は、幅が数百nmの繊維状粒子が絡みあって幅数 μm の繊維を形成している状態が観察された。棒状の形態を有している乾式/超遠心ミル試料を原料として、遊星ボールミルによる粉砕によって微粉砕化が進行していた。遊星ボールミル粉砕において、乾式法と湿式法では、得られた試料の形態は大きく異なっており、乾式法では団子状粒子であるのに対して、湿式法では繊維状粒子が得られることが分かった。

4 まとめ

ヒノキチップを原料として、湿式法および乾式法により遊星ボールミルを用いて粉砕を行った。その結果、乾式法では約 $10\mu\text{m}$ 程度の団子状粒子が得られるのに対して、湿式法では、 $1\mu\text{m}$ 以下の繊維状粒子が得られた。湿式法と乾式法では、粉砕試料のサイズや形態が大きく異なることが分かった。

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) 林産試験場企画課: 林産試だより (北海道立林産試験場), 10, 10(1996)
- 7) 小沢靖, 橋本望, 森則之, 百合巧, 久松暢: 電力中央研究所報告, 研究報告番号M05014(2006)
- 8) 荒川康夫: "粉体の材料化学", 培風館(1987)p. 89
- 9) 遠藤貴士: シンセシオロジー, 2, 310(2009)

セルロース系バイオマスの粉碎処理と酵素糖化

Grinding Treatment of Cellulosic Biomass for Enzymatic Saccharification

川端浩二・岡野雅子・常定 健・山本顕弘*・東山慎吾*・藤井英司・福崎智司

Koji KAWABATA, Masako OKANO, Takeshi TSUNESADA, Akihiro YAMAMOTO, Shingo HIGASHIYAMA, Eiji FUJII and Satoshi FUKUZAKI

キーワード セルロース / 粉碎処理 / 酵素糖化
KEY WORDS Cellulose / Grinding treatment / Enzymatic saccharification

1 はじめに

ガソリン代替燃料としてのバイオエタノールは、トウモロコシデンプンやショ糖など農産物を原料として生産され、実用化されている。一方、食用農産物と競合しない木質バイオマス（リグノセルロース）を原料としてバイオエタノールを製造する研究が進展しており、実用化が期待されている¹⁾。リグノセルロース系のバイオマスをバイオエタノール原料にする場合、セルロースやヘミセルロースをグルコースなどの単糖に分解する工程が必要である。木材の細胞は、酵素による糖化を受けにくいという特徴があるため、従来は糖化反応に硫酸処理が採用されてきたが、硫酸による装置の腐食や硫酸の除去工程から生成する石膏廃棄物の処理、廃液処理に課題を残してきた²⁾。一方、最近になり、木材を微粉碎処理してセルロース-ヘミセルロース-リグニン組織を破壊することにより、酵素糖化の効率を向上させる研究が進められている³⁾。木質バイオマスは、抗菌性物質を含んでおり、これらの一部はエタノール発酵を阻害する可能性があることから、微粉碎処理と合わせて抗菌性物質を効果的に除去する必要がある。本研究では、木質バイオマスとしてヒノキを用いて、水熱処理により抗菌性物質の除去を行うと共に、粉碎工程と水熱処理の効果的な手順について検討し、粉碎物の酵素糖化性について調べた。

2 実験方法

(1) 粉碎と水熱処理

ヒノキチップ（真庭バイオマス集積基地より入手、2~3cm程度）の段階的な水熱処理、粉碎、後粉碎を行った。ヒノキチップを水熱処理（亜臨界抽出装置IJSC 100；(株)アイジャパン）した後、

粗粉碎（粗粉碎機MRW-500；晃立工業(株)、約5mm×2~3cm程度）、粉碎（エクストルーダ式微粉碎装置；モリマシナリー(株)）を行った。水熱処理は150℃、0.26 MPa、2時間の条件で行った。粗粉碎処理は乾式法（ロストル間隔4.5mm、回転数1036rpm）で行い、粉碎処理は湿式処理（水分率95mass%）で行った。比較として、水熱処理を行わない試料、水熱処理を粗粉碎の後に行う試料を作製した。3通りの手順で作製した試料の手順を表1に示す。次に、3通りの手順で得られた粉碎試料について、後粉碎（遊星ボールミルPM 100；(株)レッチェ）を行った。後粉碎は湿式処理（水分率95mass%）で行った。粉碎試料の粒径分布はレーザ回折式粒度分布測定装置（SALD-2100；(株)島津製作所）を用いて測定して平均粒径を求めた。

表1 ヒノキの粉碎および水熱処理の操作手順と試料名

| 操作手順 | 試料名 |
|---------------|-----|
| 粗粉碎 → 粉碎 | ① |
| 水熱 → 粗粉碎 → 粉碎 | ② |
| 粗粉碎 → 水熱 → 粉碎 | ③ |

(2) ホロセルロースの定量分析

エタノール/ベンゼン（2:1, v/v）溶媒によるソックスレー抽出により作製された脱脂ヒノキ試料2.5gを150 mlの蒸留水に懸濁し、亜塩素酸ナトリウム1gと酢酸0.2 mlを添加し、70~80℃で1時間加熱した。この加水分解反応を4回繰り返した後、ガラスフィルターによりろ過し、105℃で乾燥後、デシケータ内で室温まで冷却後、乾燥重量を測定し、ホロセルロース重量とした。

(3) 粉碎物中の α -カジノールの測定

ヒノキの抗菌性物質には数種類の成分（ α -カジノール、T-ムウロロールなど）が知られている

*モリマシナリー(株)

が、本研究では主要成分である α -カジノールを指標として除去率を測定した。40°Cで乾固させた粉碎試料(①~③) 200 mgを5 mlのエタノール/ベンゼン(2:1, v/v)で抽出し、抽出物をエタノールで10倍希釈した後、ガスクロマトグラフ質量分析計(Clarus500; 株式会社パーキンエルマー・ジャパン)で測定した。 α -カジノールの定量化には、標準物質としてテトラデカンを用い、40°Cで乾固させた粉碎試料重量あたりの量として算出した。

(4) 酵素糖化

糖化处理は、40°Cで乾固させた粉碎試料(①~③) 100 mgを5 mlの0.1 M酢酸緩衝液(pH 4.7)中に懸濁した後、セルラーゼ(メイセラーゼ; 明治製菓(株)) 20 mgを添加し、40°Cで48時間振とう保温して行った。48時間の保温後、酵素反応液をろ紙でろ過し、得られたろ液を酵素糖化液とした。

(5) 糖の分析

酵素糖化液4 mlにNaBH₄を200 mg添加し、30°Cにて4時間静置した後、酢酸を泡が出なくなるまで滴下した(糖アルコール化)。次に、この溶液を40°Cで乾固させた後(3日間)、無水酢酸5 mlとピリジン5 mlを添加し、40°Cにて16時間静置した(アセチル化)。この反応液に蒸留水100 mlを加え、含有されるアセチル化糖を酢酸エチル100 mlで液液抽出した。最後に、酢酸エチル溶液を1 mlに濃縮した後、ガスクロマトグラフ質量分析計(Clarus500; 株式会社パーキンエルマー・ジャパン)で測定した。内部標準物質として、myo-イノシトール(10 mg)を用いた。被検物質は、D-グルコース、D-マンノース、D-ガラクトース、D-キシロース、L-アラビノースの5種類とした。

3 結果及び考察

(1) 粉碎と水熱処理

表2に、各粉碎試料の平均粒径、 α -カジノールの含量(残存量)を示す。粉碎物の平均粒径は、80~90 μ mとほぼ同程度の値であった。すなわち、手順は異なるものの、エクストルーダ式粉碎処理により一定の試料サイズの粉碎物が得られることがわかった。また、水熱処理は粉碎試料のサイズ(80~90 μ m)に影響を及ぼさないことが分かった。粉碎試料に含有される α -カジノールの量は、

表2 ヒノキの粉碎試料の平均粒径と α -カジノールの含量

| 試料名 | 平均粒径 (μ m) | α -カジノール | |
|-----|--------------------|-----------------|---------|
| | | 含量(ppm) | 除去率*(%) |
| ① | 83 | 398 | 0 |
| ② | 87 | 166 | 58 |
| ③ | 92 | 30 | 92 |

除去率* : 初期濃度を400ppmと仮定して算出

表3 ヒノキ粉碎試料の酵素糖化で生成した単糖類と糖化率

| 試料名 | 生成糖(g/g ホロセルロース) | | | | | 糖化率* (%) |
|-----|------------------|--------|-------|-------|--------|----------|
| | グルコース | アラビノース | キシロース | マンノース | ガラクトース | |
| ① | 143 | ND** | 15 | ND | ND | 16 |
| ② | 132 | 3 | 12 | 8 | ND | 16 |
| ③ | 127 | 2 | 10 | 7 | ND | 15 |

糖化率* : 粉碎物中のホロセルロース含量に対する生成単糖の比率として算出
ND** : 検出せず

水熱処理の導入により著しく減少した。水熱処理を行わなかった試料①では約400 ppmの α -カジノールが検出された。この濃度を α -カジノールの初期濃度と仮定し、水熱処理の除去効率を比較した。操作手順の最初に水熱処理を施した試料②では約170 ppmであり、除去率は58%にとどまった。一方、粗粉碎後に水熱処理を施した試料③では、30 ppmと低濃度の α -カジノールしか検出されず、除去率は92%となった。水熱処理の手順の最適化により、 α -カジノールを90%以上除去できることが確認できた。試料③の方が除去率が向上したのは、粗粉碎により、ヒノキ組織の一部が破壊されることにより、効率的に水熱処理がヒノキ試料の中まで進行したためと思われる。

(2) 粉碎試料サイズと酵素による糖化率

表3に、各粉碎物試料をセルラーゼで糖化したときの、生成した糖の成分とホロセルロースあたりの糖化率を示す。いずれの試料においても、グルコースが主要な成分であり、単糖類のうち85~90%を占めた。一方、糖化率はいずれも極めて低く15~16%にとどまった。セルラーゼによる加水分解反応は試料表面での反応であることを考慮すると、加水分解反応が十分に進行しないのは、試料①~③の粉碎試料サイズ(80~90 μ m)が大きいためと思われる。したがって、十分な酵素糖化率を得るためには、試料(①~③)の高度微粉碎処理(後粉碎)を行い、粉碎の程度を1オーダー高める更なる微粉碎化の必要があると考えられる。

そこで、粉碎試料①~③について後粉碎として遊星ボールミル粉碎(湿式)を行った。表4に、後粉碎で得られた粉碎試料の平均粒径と糖化率を示す。遊星ボールミル粉碎(湿式)を併用するこ

表4 ヒノキの粉碎試料の後粉碎後の平均粒径と酵素糖化率

| 試料名 | 平均粒径 (μ m) | 糖化率* (%) |
|---------|--------------------|----------|
| ① + 後粉碎 | 2.7 | 60 |
| ② + 後粉碎 | 2.5 | 68 |
| ③ + 後粉碎 | 2.4 | 67 |

糖化率* : 粉碎物中のホロセルロース含量に対する生成単糖の比率として算出

とにより、すべての試料において平均粒径が約2 μm の微粉碎物が得られ、1オーダー高い粉碎度合いが達成できた。同時に、酵素糖化率も60~68 %に向上しており、セルラーゼによる加水分解効率は、微粉碎化が進行することによって、著しく改善されることが明らかとなった。

4 まとめ

ヒノキチップの水熱処理、粉碎、後粉碎を行い、水熱処理の効果的な手順について検討し、粉碎物の酵素糖化性について調べた。その結果、粗粉碎した後に水熱処理を行い、粉碎処理をすることにより、ヒノキ中の抗菌性物質である α -カジノー

ルを90 %以上除去できることが分かった。平均粒径80~90 μm の粉碎試料を後粉碎することにより、平均粒径が約2 μm の微粉碎物が得られ、酵素糖化率は後粉碎処理により60~68 %に向上することが分かった。

参考文献

- 1) 坂西欣也：伝熱, 47, 1(2008)
- 2) 山本哲史, 副島敬道, 斎藤祐二, 五十嵐正, 寺島和秀, 牧野秀和：大成建設技術センター報, 41, 1(2008)
- 3) 遠藤貴士：シンセシオロジー, 2, 310(2009)

ディスクミル及び高圧ホモジナイザーを用いた粉砕により得られたセルロースファイバーの性質

Properties of Cellulose Fiber Prepared Using Disc Mill and High-pressure Homogenizer

川端浩二・岡野雅子・常定 健・藤井英司・福崎智司

Koji KAWABATA, Masako OKANO, Takeshi TSUNESADA, Eiji FUJII and Satoshi FUKUZAKI

キーワード バイオマス / ディスクミル / セルロース繊維
KEY WORDS Biomass / Disc mill / Cellulose fiber

1 はじめに

間伐材や製材端材などの木質系バイオマスは、チップ化されて一部が利用されているものの、さらなる未利用資源の利活用が求められている。地球上で最も豊富な再生型資源である木質系バイオマスの利活用は、カーボンニュートラルや地球温暖化防止、石油依存型社会からの脱却の観点からも、実用化が期待されている。木質系バイオマス資源をマイクロ・ナノレベルまで粉砕処理する技術の進展によって、バイオエタノール原料¹⁾⁻³⁾やセルロース系繊維原料⁴⁾等への新たな用途が注目されている。未利用木質系バイオマスをセルロース結晶の繊維状形態を活かしたセルロース系繊維素材の原料として利用するためには、粉砕加工技術が重要な要素となるが、他の粉砕原料と比べて難粉砕物であることから十分に検討されているとは言い難い⁵⁾。そこで、本研究では、木質系バイオマス資源をマイクロ・ナノレベルの繊維状粉体に粉砕加工する条件ならびに得られた繊維状粉体の粒度分布や形態について調べた。

2 実験方法

2.1 試料

木質系バイオマスの粉砕条件を検討する上で、

モデル原料としてセルロース粉末（微結晶セルロース（カラムクロマトグラフィ用）；メルク株，平均粒径 $30\mu\text{m}$ ）を用いた。

表1 遊星ボールミルの粉砕条件

| | 乾式 | 湿式 |
|-----|--------|--------|
| 試料量 | 4g | 2g |
| 水量 | — | 20g |
| ボール | 120g | 160g |
| 回転数 | 400rpm | 400rpm |
| 時間 | 1h | 1h |

試料容器：アルミナ製， 125cm^3
ボール：ジルコニア製， $\phi 2\text{mm}$

2.2 粉砕方法

①遊星ボールミル法

遊星ボールミル（PM100；株レッチェ）を用いて、乾式および湿式法により粉砕処理を行った（試料名：乾式/遊星ボールミル，湿式/遊星ボールミル）。乾式および湿式での粉砕条件を表1に示す。

②石臼法

湿式法により、石臼式粉砕機（ディスクミルMK CA6-2；増幸産業株）を用いて粉砕処理を行った。石臼式粉砕は試料150g（水3kg）を5回連続処理（石臼砥石#120番手，1800rpm，接触運転（ $300\mu\text{m}$ まで段階的に絞っていき粉砕））して粉砕を行った（試料名：湿式/石臼）。

③石臼+高圧ホモジナイザー法

石臼式粉砕後の試料400ml（試料濃度0.05%，w/v）について、湿式法により高圧ホモジナイザー（MMX-L200-D10；増幸産業株）を用いて粉砕処理を行った。高圧ホモジナイザーにより40回連続処理（処理圧力100MPa）して粉砕を行った（試料名：湿式/石臼+高圧ホモジナイザー）。

2.3 粉砕物の評価

得られた粉砕物について、レーザ回折式粒度分布測定装置（SALD-2100；株島津製作所）により粒度分布を求めた。電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）（JSM-7500FA；日本電子株）により、形態観察を行った。

3 結果及び考察

3.1 粒度分布

図1に遊星ボールミル、石臼式粉砕機、高圧ホモジナイザーを用いて作製した試料の粒度分布を示す。セルロース粉末の平均粒径が $30\mu\text{m}$ であったのに対して、乾式/遊星ボールミルの平均粒径は $19\mu\text{m}$ となった。湿式/遊星ボールミル、湿式/

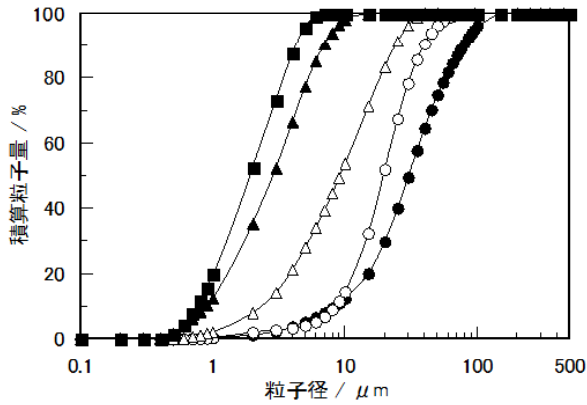


図1 各粉碎試料の粒度分布

- セルロース粉末
- 乾式/遊星ボールミル
- ▲湿式/遊星ボールミル
- △湿式/石臼
- 湿式/石臼+高圧ホモジナイザー

石臼および湿式/石臼+高圧ホモジナイザーの平均粒径はそれぞれ $3\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ および $2\mu\text{m}$ となり、湿式/石臼+高圧ホモジナイザーが最も微細化が進行していた。一般的に、セラミックス原料の場合、乾式と比較して、多量の水を加えて粉砕する湿式の方が、粉砕された粒子同士の再付着を防ぐことができ効率的に微粉砕化が進行する⁶⁾。セルロース粉末においても、乾式と比較して湿式の方が微細な粉碎物が得られることが分かった。

ここで、類似した粒度分布を示す湿式/遊星ボールミルおよび湿式/石臼+高圧ホモジナイザーについて比較する。粒度分布の広がりをもとに $\epsilon = (D90 - D10) / D50$ で求めた⁷⁾。ここでD10、D50及びD90とは粒度分布測定結果の積算粒子量曲線において、その積算量が10%、50%、90%を占めるときの粒子径を表す。 $\epsilon = 0$ とは全くばらつきのないことを意味し、 ϵ が大きくなる程粒度分布の広がりが大きくなることを示す。湿式/遊星ボールミルおよび湿式/石臼+高圧ホモジナイザーの ϵ は、それぞれ2.1および1.8を示した。このことより、湿式/遊星ボールミルと比較して、湿式/石臼+高圧ホモジナイザーの方が狭い粒度分布を有していることが分かった。粉碎機の種類によって粉碎機構は異なっており、遊星ボールミルは衝撃力および摩擦力による粉砕であるのに対して、石臼式粉碎機は摩擦力、圧縮力およびせん断力による粉砕機構を有している⁸⁾。一般的に、粉碎機構により粉砕物の粒度分布は異なり、衝撃力による粉砕と比較してせん断力による粉砕では、粒径も比較的小さく分布幅も狭くなる場合が多い。実際の試料では、粉砕する際に単独の粉碎機構で作用しているのではなく、他の粉碎機構が組み合わさって粉砕されているものの、湿式/遊星ボールミルと比較して、湿式/石臼+高圧ホモジナイザーの方が平均粒径および粒度分布広がりが狭いのは、粉碎機構のせん

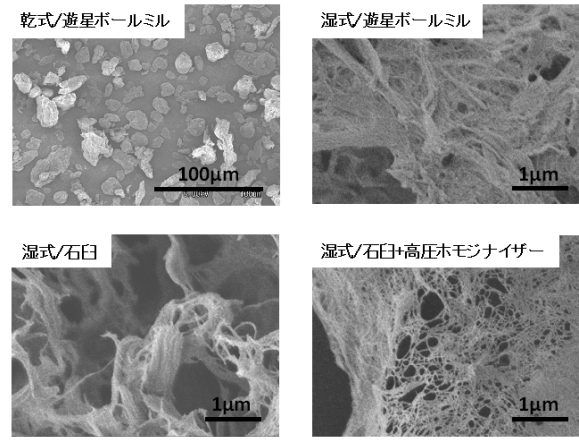


図2 各粉碎試料のSEM写真

断力が影響しているものと推察される。

3. 2 形態観察

図2に遊星ボールミル、石臼式粉碎機、高圧ホモジナイザーを用いて作製した試料のSEM写真を示す。乾式/遊星ボールミルでは、数 μm の粒子が凝集した数十 μm 程度の団子状粒子が観察された。湿式/遊星ボールミル、湿式/石臼および湿式/石臼+高圧ホモジナイザーでは、各試料共に、セルロース粉末の微細化が進行して繊維状の形態が観察された。セルロース繊維の繊維幅は、 $1\mu\text{m}$ 以下まで微細化されていた。図1に示す粒子サイズと比較して繊維幅は小さいことから、個々の繊維は粒度分布測定中では糸まり状に集塊している（ブロック形状）と思われる。湿式/石臼と比較して湿式/石臼+高圧ホモジナイザーは、さらに繊維の微細化が進行しており、網目状に解繊されていた。繊維幅は $0.1\mu\text{m}$ 程度まで粉砕されており、網目状形態を有した均一な繊維幅のセルロースナノ繊維が得られた。

乾式/遊星ボールミルでは、粉砕が進行しながら、粉砕物の再付着が起こったため、団子状の形態となったと思われる。本実験に使用した微結晶セルロース粉末は、ナノサイズのセルロースマイクロフィブリル（幅 $3\sim 5\text{nm}$ 、長さ $100\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ ）が積層したナノ構造体を有している³⁾。湿式法においては、各粉碎方法において、発生した粉砕力が組み合わせられた結果、粉砕された粒子は再付着することなく効率的に微粉砕化が進んだものと思われる。遊星ボールミルの場合は、試料容器の自転と公転により試料容器壁とボール間で発生する衝撃力と摩擦力を受けて微粉砕したと思われる。石臼式粉碎方式においては、石臼砥石を接触運転することにより強いせん断力、圧縮力、転がり摩擦力が発生して、その結果、解繊状態となったと思われる。高圧ホモジナイザーの構造図を図3に示す。高圧ホモジナイザーにおいては、ジェネレータ内の細い流路（十字型部の流路は幅 $160\times 180\mu\text{m}$ ）を超高速で通過させることにより強いせん

断力が局所的に発生することが特徴である。本実験では、石臼式粉碎後に高圧ホモジナイザー粉碎を施しており、高いせん断力を発生する2つの粉碎方式を組み合わせることで、ナノ繊維化(解繊)したと思われる。

4 まとめ

セルロース粉末を原料として、乾式法および湿式法により、遊星ボールミル、石臼式粉碎機、高圧ホモジナイザーを用いて粉碎を行い、粒度分布や形態について調べた。その結果、繊維状粉体を得るためには乾式法と比較して湿式法が適しており、湿式法により石臼式粉碎機および高圧ホモジナイザーを用いて粉碎することにより、繊維幅 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の網目状形態を有したセルロースナノ繊維が得られることが分かった。

参考文献

- 1) 坂西欣也：伝熱，47，1(2008)
- 2) 是石真友子，今中洋行，今村維克，狩山昌弘，中西一弘：生物工学会誌，87，216(2009)
- 3) 遠藤貴士：シンセシオロジー，2，310(2009)
- 4) 矢野浩之：工業材料，54，40(2006)
- 5) 小林信介，佐藤豊幸，岡田信彦，小林潤，羽田野重信，板谷義紀，森滋勝：日本エネルギー学会誌，86，730(2007)
- 6) 荒川康夫：“粉体の材料化学”，培風館(1987)p. 88
- 7) 小沢靖，橋本望，森則之，百合巧，久松暢：電力中央研究所報告，研究報告番号M05014(2006)
- 8) 荒川康夫：“粉体の材料化学”，培風館(1987)p. 80

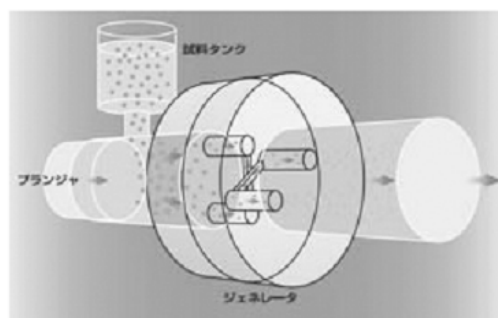


図3 高圧ホモジナイザーの構造図

バイオマス有効利用としてのヒノキオイル分析

An Analysis of the Oil Extracted from Japanese Cypress for the Effective Utilization of Biomass

常定 健・川端浩二・福崎智司・光石一太

Takeshi TSUNESADA, Koji KAWABATA, Satoshi FUKUZAKI and Kazuta MITSUISHI

キーワード バイオマス/ヒノキ/抽出物/カジノール/ガスクロマトグラフィー
KEY WORDS Biomass / Japanese cypress / Extract / Cadinol / Gas chromatography

1 はじめに

二酸化炭素など、温室効果ガス排出量の削減が世界的に叫ばれる中、石油などの化石エネルギーに依存した現在の社会から脱却し、「低炭素社会づくり」を進めることが日本国内でも急務となっている。豊かな森林資源を有する岡山県では、木質バイオマス資源を有効利用することが、地球温暖化防止や循環型社会の構築だけでなく、地域産業活性化や雇用創出などへの貢献に繋がるものとして期待が持たれている。

バイオマス資源の有効利用ではエネルギー利用について検討されることが多い。しかし、エネルギー利用はどのようなバイオマスでも可能で、岡山県産バイオマスの付加価値を高める効果はあまり期待できない。県内バイオマスによる地域活性化には、エネルギー利用だけでなく、個々のバイオマスの特性を活かした応用展開が求められる。

岡山県の真庭地域は林業が盛んであるとともに、材木の集積地でもあるが、なかでもヒノキの産地として知られている。ヒノキには、 α -カジノールを中心としたセスキテルペンと呼ばれる精油成分が含まれていて、ダニや白蟻を殺す効果や抗菌性のあることが明らかになっている^{1,2)}。天然由来成分を配合した製品が消費者に受け入れられやすい現状を考えると、このような特性を活かしたヒノキ製品は、付加価値のあるバイオマス有効利用への足がかりとなる。

しかしながら、ヒノキ由来成分を含有する製品の場合、工業製品と異なり、成分組成が変動することが多い。特に、有効成分とされる物質が一定量以上含まれているかの確認は重要である。ヒノキに含まれるカジノール類の場合、心材における含有量が辺材の13倍～17倍であり、心材の方が辺材よりも多くの耐朽性成分を含有していることが明らかになっている³⁾。つまり、製品に含まれる心材と辺材の割合により、カジノール類の含有量も大きく変化する。このように、天然由来成分による製品開発においては、含有成分の定性及び定量分析が重要である。

カジノール類は揮発性であるため、ガスクロマトグラフィーによる分析が可能であり、被検試料と標準物質のガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)による分析を行えば、定性及び定量分析ができる。しかし、カジノール類の場合、標準物質が流通していないため、定量分析ができない。ヒノキオイルの成分を分離精製し、NMRなどで構造を決定することで標準物質を作製することは可能であるが、非常に煩雑な作業である。

そこで本研究では、カジノール類が酸素原子を持つことに着目し、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)と原子発光検出器付きガスクロマトグラフ(GC/AED)の結果を組み合わせることによるヒノキオイルの定性及び定量分析を試みた。

2 実験

2.1 試料

試料には、岡山県産ヒノキから水蒸気蒸留により得られたヒノキオイルを用いた。GC/MS分析には、ヒノキオイル100mgを酢酸エチルに溶かしてメスアップ(1ml)したもの、GC/AED分析には、ヒノキオイル100mgと1,1-ジフェニルエタノール(ワコーケミカル製、純度97%以上)10mgを酢酸エチルに溶かしてメスアップ(1ml)したものを用いた。

2.2 装置の条件

GC/MS分析は以下の条件で測定を行った。

装置：パーキンエルマー製Clarus500

キャリアガス：ヘリウム(総流量100ml/min)

カラム流量：1ml/min(分析開始時)

注入量：2 μ l(マニュアルインジェクション)

カラム：スペルコ製 supelcowax-10

(長さ60m、内径0.25mm、膜厚0.25 μ m)

カラム温度：40 (0min) 20 /min 140

(0min) 2.5 /min 240 (5min)

カラムヘッド圧：17psi(15min) 0.2psi/min

21.6psi(0min) 1.0psi/min 33.6psi(0min)

イオン化：電子衝撃(EI)法(70eV)

また、GC/AED分析は以下の条件で測定を行った。

装置：Agilent 6890N GC/jas 2370AA AED

キャリアガス：ヘリウム(総流量104ml/min)
 カラム流量：1ml/min(カラム流量一定モード)
 注入量：2 μ l(オートインジェクション)
 カラム：GC/MS分析と同じ
 カラム温度：40 (0min) 20 /min 120
 (0min) 2.5 /min 240 (8min)
 カラムヘッド圧：138.4kPa(分析開始時)
 検出：炭素(波長193nm)、酸素(波長171nm)

3 結果と考察

3.1 ヒノキオイルの成分分析

図1に、ヒノキオイルのGC/MS及びGC/AED分析の結果を示す。GC/MS、GC/AED分析で同様のカラムを用いているが、カラム温度やカラムヘッド圧の条件を少し変えているため、各化合物の保持時間は多少異なる。図1では、見やすくするために、ピークパターンがほぼ一致するように保持時間をずらして表示している。図1から分かるように、ヒノキオイルには多く化合物が含まれている。マススペクトルの結果から、最も強度の強いピークは α -ピネンであると考えられる。図1(a)に示す範囲Aと範囲Bにある多くの化合物のマススペクトルにはm/z 161、204に強いピークが存在した。その特徴から、多くの化合物がセスキテルペン類であると推察される。一方、図1(c)から、範囲Aにある化合物の多くが酸素原子を持っていないのに対し、範囲Bにある化合物の多くが酸素原子を持っていることが分かる。ヒノキオイルの主成分はセスキテルペン(一般にC₁₅H₂₄で示される)であり¹⁾、ヒノキオイルのセスキテルペンにはカジノール類を主体とするアルコール類(一般にC₁₅H₂₆Oで示され

る)が含まれている²⁾ことから、範囲Aにある化合物の多くが炭化水素(C₁₅H₂₄)であり、範囲Bにある化合物の多くがアルコール(C₁₅H₂₆O)であると推察される。セスキテルペン類の炭化水素とアルコールは分子量が異なるが、アルコールの場合、検出される分子イオンピークが小さく、水分子の脱離したフラグメントイオン(分子量-18)が大きくなる傾向が一般的にあるため、GC/MSでは炭化水素とアルコールの判別が難しい。一方、GC/AEDでは酸素を検出できるため、炭化水素とアルコールの違いが分かりやすい。また、本測定では、高極性カラムを使用したため、沸点が同じ程度でも、極性の高いアルコールのほうが保持時間が長くなる傾向がある。このようなことから、ヒノキオイルに含まれるセスキテルペン類の炭化水素とアルコールを分離検出することができたと考えられる。

3.2 カジノール類の同定

図2にセスキテルペン類(含酸素化合物)の4化合物についてマススペクトルを示す。セスキテルペン類(アルコール)には多くの化合物が存在し、異性体の数も非常に多い。多くの異性体ではマススペクトルが類似しているため、標準物質がない場合は、化合物の同定に注意を要する。NIST(装置内のソフト)とIDENTIFICATION OF ESSENTIAL OIL COMPONENTS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY, 4th Ed.を参考にして、マススペクトルの細かな特徴により化合物を同定した結果、ピーク ①、②、③はそれぞれ、T-カジノール、T-ムウロロール、 α -カジノール、 β -カジノールであると推定される(図3)。

3.3 カジノール類の半定量

標準物質がない場合、正確な意味ではクロマトグラフィーによる定量はできないが、大まかな値でも含有量を知っておく必要があることも多い。ヒノキオイルに含まれるカジノール類の場合、カジノール類が酸素原子を1つ含むため、GC-AED(検出：酸素)分析では、酸素原子を含まないセスキテルペン類(炭化水素)とはピークが重ならない。保持時間が比較的近く、カジノール類と同じく酸素原子を1つだけ含む1,1-ジフェニルエタノール(図1のピーク ④)が、カジノール類と同じ検出感度を持つと仮定して、半定量分析(1,1-ジフェニルエタノールとカジノール類のピーク面積における相対比により算出)を行った。ヒノキオイルを100%としたときの分析結果(含有率)を以下に示す。T-カジノール：8.6%、T-ムウロロール：10.8%、 α -カジノール：4.0%、 β -カジノール：19.7%
 なお、この結果は、ヒノキオイルの原料や抽出方法により大きく異なる。また、 α -ピネンのように揮発しやすい物質は保管状態により大きく含有量が変化する。

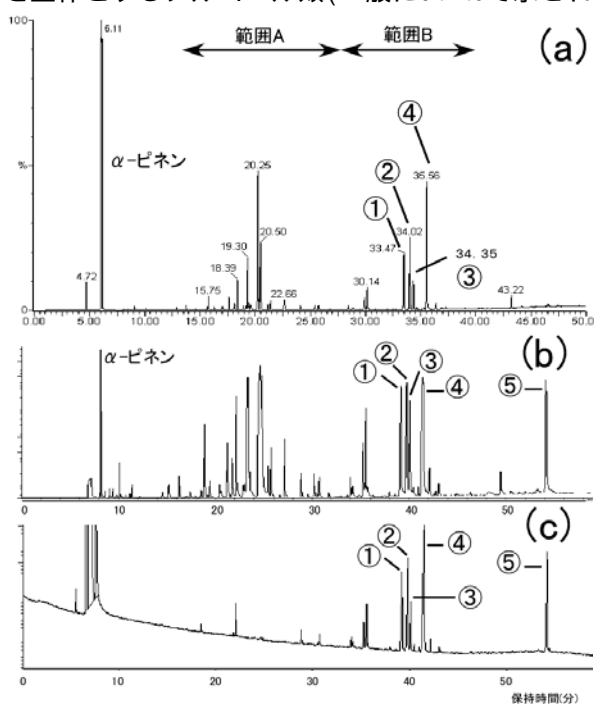


図1 ヒノキオイルの分析結果(クロマトグラム)
 (a)GC/MS:TIC, (b)GC/AED:C193, (c)GC/AED:O171

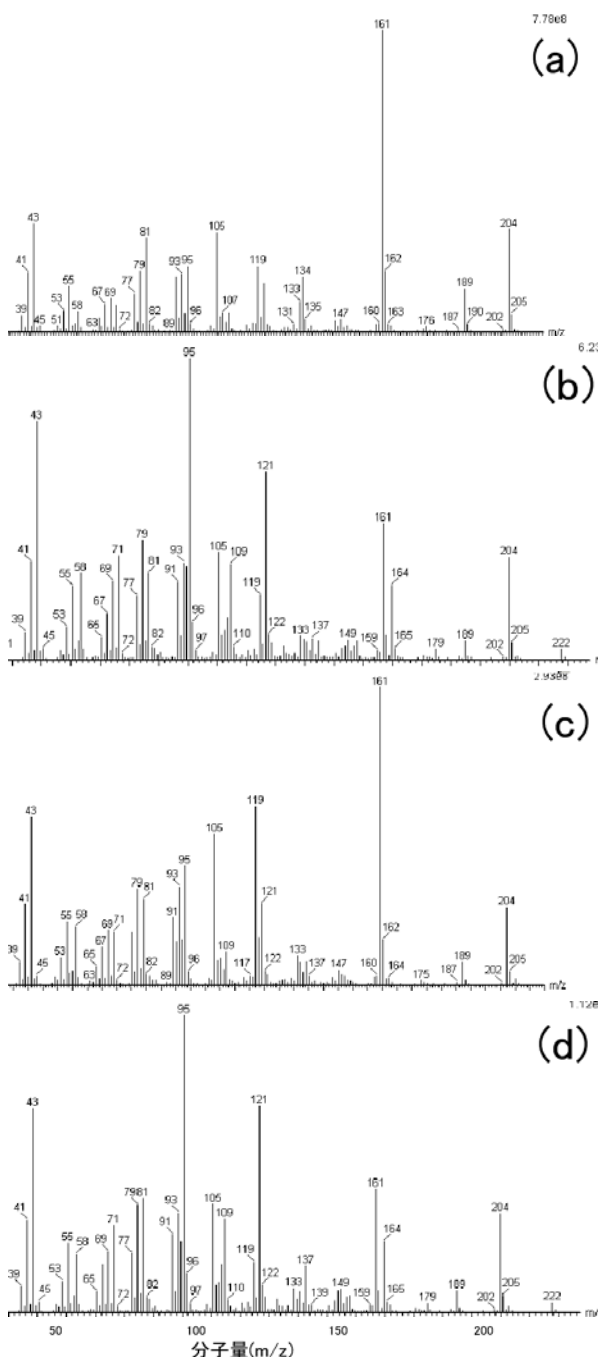


図2 含酸素化合物のマススペクトル
(a)ピーク①、(b)ピーク②、(c)ピーク③、(d)ピーク④

4 まとめ

バイオマス有効利用の観点から、抗菌性を有するカジノール類を中心として、ヒノキオイルの分析を行った結果、カジノール類の種類と含有量を確認できた。今後は、ヒノキオイルの抗菌性について実験を行う予定である。

謝辞

本研究にあたり有益なご助言を頂いた(独)森林総合研究所のバイオマス化学研究領域 樹木抽出成分研究室長 大平辰朗氏に深く感謝いたします。

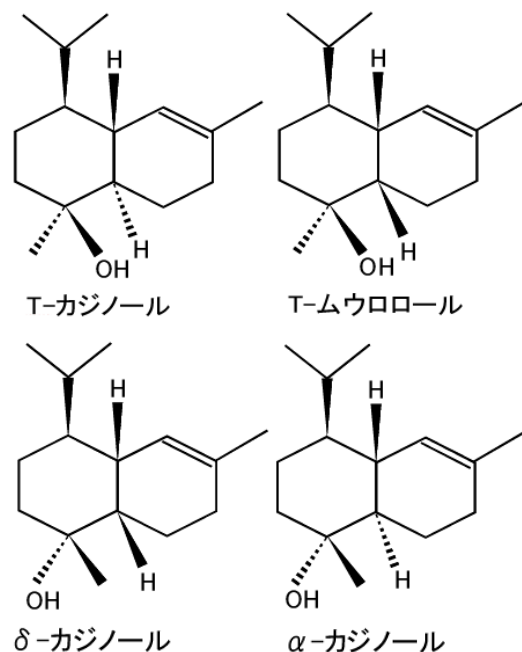


図3 カジノール類4化合物の化学構造

参考文献

- 1)大平辰朗："森林の香り、木材の香り", 八十一出版(2007)p. 50
- 2)近藤隆一郎, 今村博之：木材学会誌, 32, 213 (1986)
- 3)"農林水産消費技術センター広報誌 大きな目・小さな目", 2000年7月第52号, 農林水産消費技術センター(2000)

ポリエチレンテレフタレート表面のアルカリ洗浄 における過酸化物の効果

Effect of Peroxygens on Alkali Cleaning of Polyethylene Terephthalate Surfaces

竹原淳彦・福崎智司

Atsuhiko TAKEHARA and Satoshi FUKUZAKI

キーワード ポリエチレンテレフタレート／アルカリ洗浄／過酸化剤／界面活性剤
KEY WORDS Polyethylene telephthalate／ Alkali cleaning／ Peroxygen／ Surfactant

1 はじめに

最近、清涼飲料水などのポリエチレンテレフタレート(PET)ボトルにデポジットを上乘せ販売し、回収・洗浄して繰り返し使用する「リユース化」を進めようとする動きが国内外で高まっている。リユース PET ボトルの清浄度を回復する上で重要となるのが、洗浄技術である。我々はこれまでに、PET の微粒子を用いたモデル洗浄実験および PET ボトルを用いた実証実験を実施し、pH12 の穏和なアルカリ条件下で、非イオン界面活性剤(食品乳化剤を含む)と次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)を併用する方法が、PET 素材を劣化させることなく効率的に有機物汚れを除去できることを明らかにした^{1, 2)}。一方、環境負荷に対する考慮から、塩素を含まない環境に優しい洗浄剤の開発が求められており、酸素系酸化剤が、NaOCl 代替酸化剤として注目されている。酸素系酸化剤は、塩素系酸化剤と比較して酸化力は穏和であるが、金属の腐食やゴムの劣化が少なく、酸化反応後は酸素に戻ることから、環境負荷の少ない洗浄剤、漂白剤として幅広く使用されている。

本研究では、タンパク質が付着した PET 微粒子を対象に、酸素系酸化剤である過酸化水素と過炭酸ナトリウムを用いて、アルカリ剤および界面活性剤との併用による洗浄効果を検討した。

2 実験方法

モデル材料として、PET 樹脂(帝人化成株)の粉碎微粒子(比表面積:0.73 m²/g)と牛血清アルブミン(BSA)を用いた。酸素系酸化剤として過酸化水素(H₂O₂, 有効酸素(AO) 16%, 和光純薬工業株)と過炭酸ナトリウム(2Na₂CO₃·3H₂O₂, AO 11%, 三菱ガス化学株)を用いた。PET 表面の濡れ性を向上させるための非イオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル(POELE, 花王株)とデカグリセリンジカプリル酸エステル(GE, 三菱化学フーズ株)を用いた。

BSA の PET 粒子への吸着は、25 ml 容ガラス製

バイアル中に 10 ml の BSA 溶液(各 4g/l, 10⁻³M KNO₃, pH5.3)と 0.68g の PET 粒子(表面積≒0.5m²)を入れ、40℃で 2 時間振とう(140 rpm)保温して行った^{1, 2)}。BSA が吸着した PET 粒子(1.4 mg/m²)は、40℃で 24 時間乾燥させた。

BSA 吸着 PET 粒子の洗浄は、25ml 容のガラス製バイアル瓶中(PET 粒子 0.34g:洗浄液 5 ml)で振とう保温(40℃, 2h, 140 rpm)することにより行った^{1, 2)}。BSA の除去量、残存量は、Lowry-Folin 法および全有機炭素分析計(TOC-5000A; 株式会社島津製作所)で測定し、BSA の除去率を算出した。

3 結果と考察

図1に、pH 7~12 に調整した NaOH 溶液に AO 濃度として 500, 1000ppm の過酸化水素または過炭酸ナトリウムを添加して洗浄効果を比較した結果を示す。NaOH 溶液による単独洗浄の場合、BSA の除去率は pH の増加とともに増加したが、pH 12 においても除去率は 48%にとどまった。過酸化水素を添加した系では、いずれの pH においても添加濃度に依存して除去率は 5~19%の増加が見られた。しかし、過去の実験で得られた有効塩素濃度 100 ppm の NaOCl 添加系での除去率と比較する

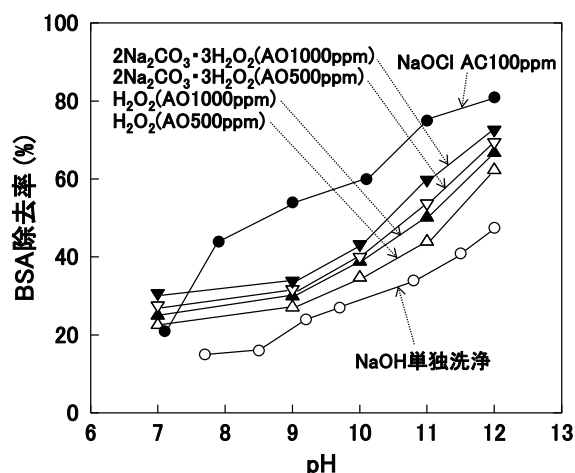


図1 酸素系酸化剤溶液によるBSA-PETのアルカリ洗浄

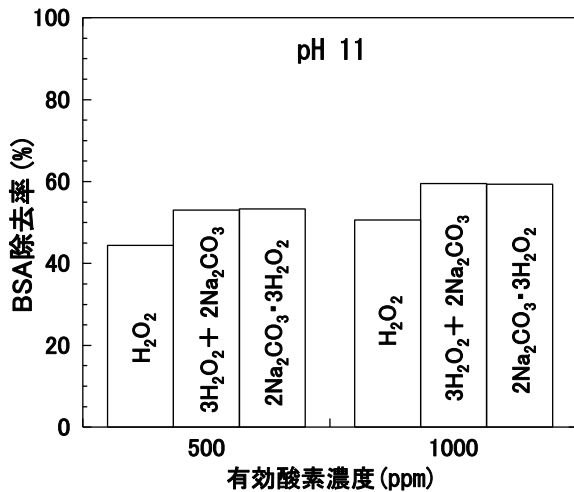


図2 H₂O₂溶液にNa₂CO₃を添加したときの洗浄効果

と、過酸化水素および過炭酸ナトリウムによる洗浄改善効果は穏当であるといえる。

同一の AO 濃度 (500, 1000ppm) での洗浄性を比較すると、過炭酸ナトリウムを添加した系の方が過酸化水素よりも洗浄効果がやや高くなる傾向が見られた。過炭酸ナトリウムと過酸化水素の相違点は、pH と AO 濃度が同一であれば、イオン強度だけである。そこで、過炭酸ナトリウム系のイオン強度 (モル比) に合わせるために、過酸化水素溶液に炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) を添加して洗浄実験を行った (pH 11)。その結果、過酸化水素と炭酸ナトリウムを混合した溶液は、過炭酸ナトリウム溶液の洗浄効果と一致した (図 2)。すなわち過炭酸ナトリウムは、過酸化水素と炭酸ナトリウムを混合したものと同等の洗浄性を有していることが確認された。これは、PET-BSA の吸着界面における炭酸塩の対イオン (カウンターイオン) 効果に起因すると考えられる。

次に、pH7~12 に調整した洗浄液に POELE を添加して、酸素系酸化剤との併用効果を検討した (図 3)。NaOH 溶液に 0.02% の POELE を添加することで、各 pH における BSA 除去率は著しく増加した。ここでの界面活性剤の役割は、NaOH 溶液の表面張力を低下させて PET-BSA の界面に OH⁻ の浸透を促進させることにある²⁾。過酸化水素または過炭酸ナトリウムと併用 (500, 1000ppm) した系では、pH 7~11 の範囲において除去率は 5~17% 増加する効果が認められた。pH12 では、除去率はいずれも 94~95% となり、POELE の単独効果とほぼ一致した。このように、酸素系酸化剤の洗浄効果そのものは穏やかであるが、優れた殺菌作用を有することから、汚れ成分中に微生物が存在する場合には特に有効であると考えられる。

さらに、界面活性剤の残留による飲料への混入問題を回避するために、界面活性剤として食

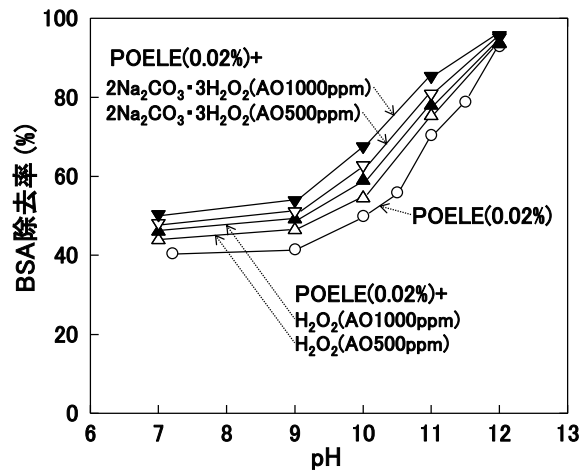


図3 POELEを添加した酸素系酸化剤溶液による BSA-PET のアルカリ洗浄

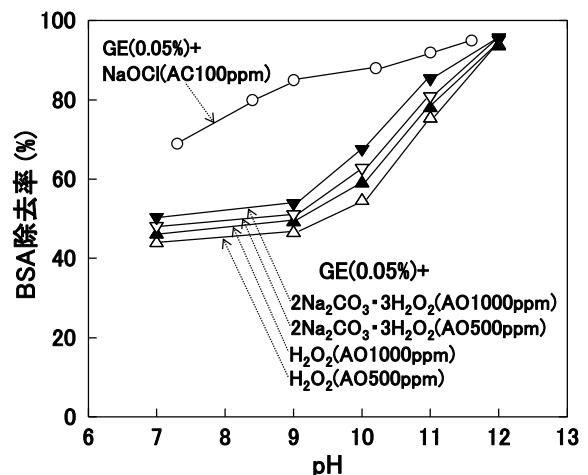


図4 GEを添加した酸素系酸化剤溶液による BSA-PET のアルカリ洗浄

品乳化剤である GE (0.05%) を使用して同様の洗浄実験を行った。その結果、GE を用いても POELE とほぼ同等の結果が得られ、pH12 で BSA の除去率は 95% に達した (図 4)。これは我々がリユース PET ボトルの洗浄において提案している洗浄液¹⁾ (pH12, NaOCl 100ppm, GE 0.05%) の除去率 (96%) に匹敵する値であった。

4 まとめ

タンパク質が付着した PET の洗浄は、pH12 の穏和なアルカリ条件下で、酸素系酸化剤と食品乳化剤を併用することで、人体に安全、かつ効率的に実施可能であることが示唆された。

参考文献

- 1) 竹原淳彦, 福崎智司: 日本食品科学工学会誌 54, 553-558 (2007)
- 2) Fukuzaki, S., Takehara, A., and Takahashi, K.: Biocontrol Sci., 11, 167-174 (2006)

生もと酒母より分離した乳酸菌の生育特性

Growth Characteristics of Lactic Acid Bacteria Isolated from Kimoto Sake Base

伊藤一成、田村豊和*、利守忠義*、三宅剛史

Kazunari ITO, Toyokazu TAMURA, Tadayoshi TOSHIMORI and Tsuyoshi MIYAKE

キーワード 生もと / 乳酸菌

KEY WORD Kimoto / Lactic acid bacteria

1 はじめに

清酒製造において、伝統的な製法である生もと造りでは、乳酸菌を自然から取り込み、乳酸を作らせ酸性にすることで環境中に存在する雑菌や野生酵母を淘汰し、目的酵母の純粋培養を達成している。しかしこれまで自然増殖する乳酸菌に頼っていたことが適切な微生物群の管理を困難にし、品質が不安定になる一因になっていた。このような背景のもと、実際の生もと酒母から乳酸菌の分離を行い、2つの優勢種の菌株を取得した¹⁾。

一般に生もとは低温下(通常 7°C 程度)で仕込まれ暖気入れまでの長い間ほぼその温度で囲われる。暖気入れ後も差しもと(酵母の添加)まで 15°C を超すことはほとんどない。この間、硝酸還元菌の増殖により生成される亜硝酸と次いで起こる乳酸菌の増殖により生成される乳酸による酸性化との相互作用により、酒母に必要な細菌(硝酸還元菌も含む)と野生酵母は死滅し、これにより健全な酒母の育成(目的酵母の純粋増殖)が可能となっている。従って、生もと酒母の初期で寄与する乳酸菌は亜硝酸への耐性があることと低温での発酵性に優れていることが必要である。加えて、酵母の増殖後は生成されるエタノールにより速やかに死滅することも求められる(死滅しないものは汚染菌(たとえば火落菌)である)。また今回分離を行った実試料は前暖気期のものであったため、亜硝酸の履歴(生成と消失および濃度)や、その後の低温発酵性(この株が優勢種のまま酒母が育成されたのか)およびエタノール耐性などの性質については検証できておらず明確にできていない。そこで代表菌株である *Lactobacillus curvatus* 2-4 株と *Leuconostoc mesenteroides* 2-7 株の温度依存性、亜硝酸耐性、エタノール耐性について検証を行うことにした。

2 方法

MRS 液体培地(日本ベクトンデッキンソン株式会社)を用い各条件下での静置培養を行い、培養液の吸光度(OD₆₀₀)を測定した。なお、亜硝酸やエタノールに対する耐性は培養温度に依存しないと考え、培養温度は 30°C で加速的な検討を行った。

3 結果および考察

温度依存性

4°C を除くいずれの温度においても 2-4 株が 2-7 株よりも良く生育したが、これらの 2 株は 10°C

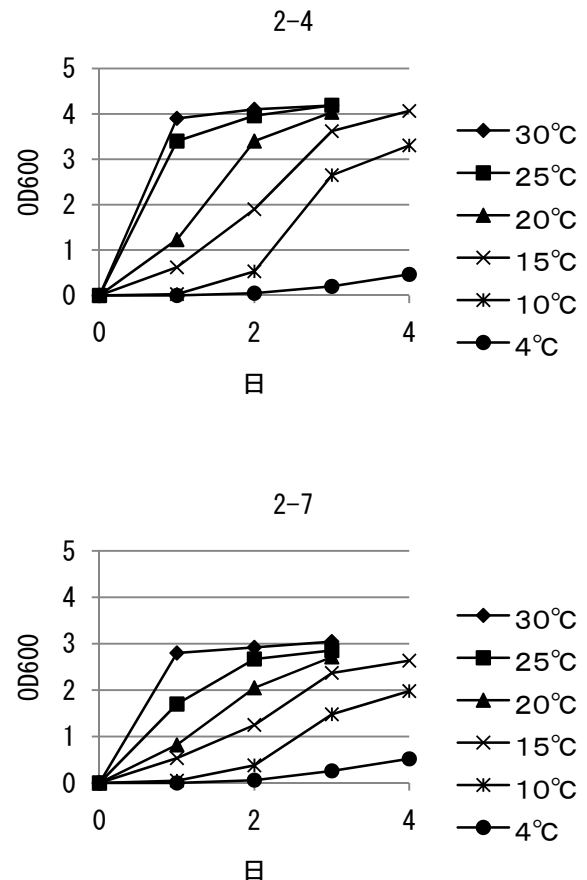


図1 2-4株と2-7株の温度依存性(MRS培地)

*利守酒造株式会社

および 15°C において良好に生育するとともに、4°C においても増殖が確認でき、低温発酵性を有していることが判った(図 1)。炭素源の発酵性試験¹⁾におけるガス発生の有無から、2-4 株はホモ型で 1 分子のグルコースから 2 分子の乳酸を、2-7 株はヘテロ型で 1 分子のグルコースから 1 分子の乳酸を生成すると考えられる。乳酸の生成は増殖菌数と相関することから、2-4 株は 2-7 株の最大で約 2.6 倍の乳酸生成能を有していると判断できる。また低温では増殖の遅延から乳酸の生成もやや遅れると思われる。

亜硝酸耐性

生もと酒母の初期では硝酸還元菌によりおよそ 10ppm 程度の亜硝酸が蓄積することが知られている。MRS 培地に 6、24、48、96ppm の亜硝酸を添加したところ、2-4 株は 24ppm まで良好な生育を示し 48ppm 以上では大きく抑えられた。一方 2-7 株は亜硝酸の増加にともない生育が減少したが、96ppm でも一定の生育を示した(図 2)。いずれにしてもこれらの 2 株は、生もと乳酸菌に必要な亜硝酸に対する耐性を有していることが判った。

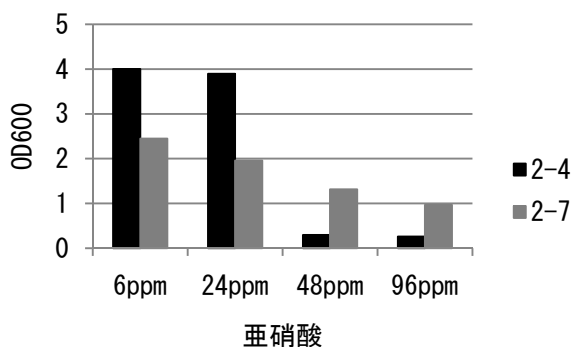


図 2 2-4 株と 2-7 株の亜硝酸耐性(MRS 培地、30°C、3 日)

エタノール耐性

酒母では通常 8-12%程度のエタノールが生成されるので、このレベル以上のエタノール耐性を有していると汚染菌として問題となる。結果、2 株とも 10%以上のエタノール存在下では生育できず、問題となるエタノール耐性は有していないことが判った(図 3)。

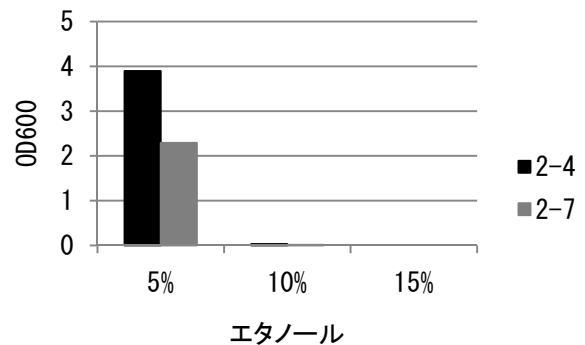


図 3 2-4 株と 2-7 株のアルコール耐性(MRS 培地、30°C、3 日)

4 まとめ

分離した 2 株はいずれも低温発酵性、亜硝酸耐性、エタノール耐性を有していた。さらに、どちらの菌株でも増殖に伴う培地の酸性化がおこるとともに、酒母仕込み時の添加試験においても増殖に相関した乳酸の生成を確認することができたことから、十分な乳酸生産能(2-4 株>2-7 株)を有していることが判った。すなわち、これらの 2 株はいずれも生もとに寄与する乳酸菌として十分な性質を備えていることが明らかになった。

1) 伊藤一成, 利守忠義, 三宅剛史: 岡山県工業技術センター報告, 35, 17 (2009)

インジゴ系染料によるアセテートの染色に関する検討

Study on Dyeing Acetate with Indigo Dye

前田進悟・國藤勝士

Shingo MAEDA and Katsushi KUNITOU

キーワード インジゴ／アセテート／染色
KEY WORDS Indigo / Acetate / Dyeing

1 はじめに

近年、県内繊維産業は、中国、東南アジア等からの安い製品の大量流入により非常に厳しい環境下におかれているが、国内を代表する繊維産地の一つとして確固たる地位を築いている。なかでもジーンズに代表されるデニム関連製品は、その品質とファッション性の高さから、現在の産地の牽引役となっている。ジーンズは、これまで様々な洗い加工によりその表情を変化させることで消費者にとって新鮮な商品を提供してきた。しかしながら現状ではさらなる新鮮さや高級感を求め、他素材とのコラボレーションが要求されつつある。

そこでこれまで、ジーンズに使用されるインジゴ染料の他素材への染色性について検討を実施し、羊毛や皮革に対してアルカリ剤を使用しない染色方法（インジゴバット酸分散溶液）が可能であることを示した¹⁾。この方法では、染色時にアルカリ剤を使用せず、また比較的低温での染色が可能であることから、被染物の劣化が起こりにくいことが確認されている。

本研究では、さらに使用可能な素材を広げることを目的とし、アセテート繊維への適用可能性について検討した。アセテート繊維はその風合いの柔らかさやドレープ性から、高級婦人服等に使用されており、ジーンズ関連製品へ応用することにより、従来にはない風合いを有する製品の創出が可能となるものと考えられる。

2 実験方法

2.1 試料

被染物としては JIS 添付白布のアセテートを使用した。染料はダイスター(株)製のインジゴ染料(Dystar Indigo Gran)および製品のカラーバリエーションを考慮し、建染染料(Mitsui Vat yellow GKN, Mitsui Vat red BK)を使用した。還元剤としてはヒドロサルファイト(キシダ化学(株)製、一級 85%)、染色助剤としてエタノール(和光純薬工業(株)製、一級)を使用した。

2.2 染色方法

染色試験機としては(株)テクサム技研の UR・MINI-COLOR を使用した。染色ポットに蒸留水 200ml (助剤添加時は、蒸留水 180ml に助剤 20ml を添加)、被染物、染料 (0.1, 0.5, 1.0, 2.0 および 4.0% owf) およびヒドロサルファイト 2.0g を入れ、40℃または 50℃で 15 分間染色した。なお浴比は 1:40 とした。

染色後、40℃でソーピング(ノニオン系界面活性剤 2g/l)した後、室内吊り干し乾燥を行った。

2.3 染着性の評価

得られた染色物の可視領域(360～740nm、10nm 間隔)の分光反射率を、クラボウ(株)製の色彩測定システムを用いて測定後、染着量の指標である Total K/S を算出し、染料の染着性を評価した。

3 結果と考察

3.1 インジゴ染料による染色結果

本染色方法を用いたときの、40℃および 50℃におけるインジゴ染料によるアセテート繊維の染色性を示す(写真 1、図 1)。染色濃度は 1% owf である。

40℃の低温においても、インジゴ染料によ

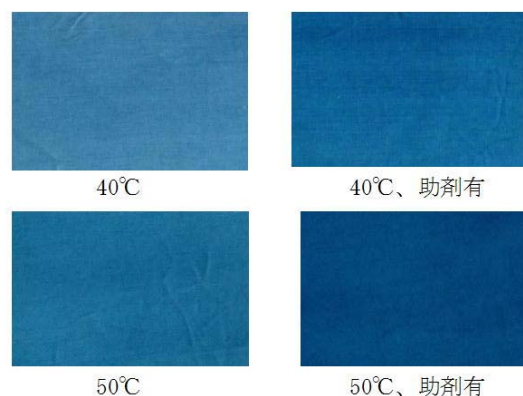


写真1 40℃および50℃におけるアセテートの染色結果

る繊維への染着が確認された。また助剤としてエタノールを添加することで、染料の染着量が大幅に増大することがわかった。なお、通常の綿繊維を染色する条件（アルカリ存在下、室温）では、インジゴ染料のアセテート繊維への染着はほとんど認められなかった。

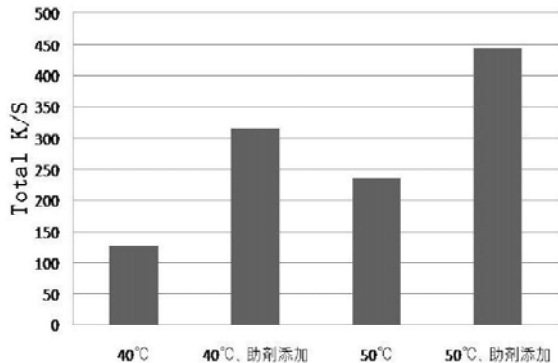


図1 40°Cおよび50°Cにおけるアセテートの染色性

通常、アセテート繊維の染色には分散染料が使用され、またその染色温度は 80 °C以上の高温が一般的である。今回の染色系において、インジゴ染料はバット酸の状態であるものと推察される。インジゴバット酸は水に対する溶解度が低く、染色条件下においては分散染料と同様の挙動をしているものと推察される。しかしながら今回の系においては、より低温でアセテート繊維が染色可能である。この詳細については現在のところ不明であるが、インジゴバット酸と分散染料の水への溶解度の違いや分子量の影響などが考えられる。

図2にアセテート繊維の染色性に及ぼす染色濃度の影響について示す。

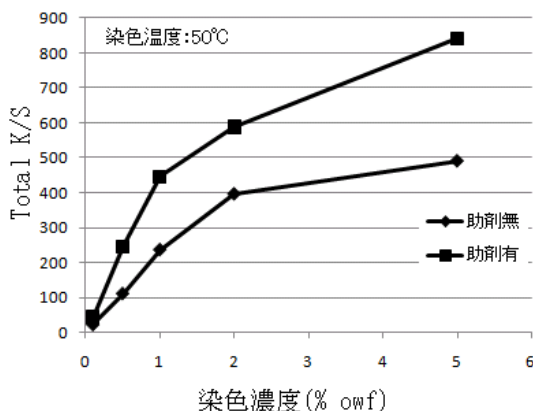


図2 染色濃度の影響

各染色濃度において助剤の添加により、インジゴ染料の染着量は増大することが確認された。エタノールの添加により、バット酸状態のインジゴ染料の水への溶解度が増大し、繊維中の染着サイトへより到達しやすくなった結果であると推察される。また、エタノールによるア

セテート繊維膨潤に伴う染着サイトの拡大効果により濃染化が起こっているものと考えられる。

分散染料によるアセテートの染色においては、染色濃度に比例して染着量が増大することが知られている。今回の系においても 2%owf 以下の低濃度領域においては、その傾向が認められるが、2%owf を超える濃度領域では傾きの低下が認められる。この要因としては、染着の結合力として分子間力以外の結合力（水素結合やイオン性など）の存在が推察されるが、今回の実験においては、染色時間が短く、染着平行へ達していないこと予想されるため、詳細は不明である。

3.2 他の建染染料による染色結果

表1に Mitsui Vat yellow GKN および Mitsui Vat red BK による染色結果を示す。染色濃度は 1% owf、染色温度 50 °C、染色時間 15 分の染色結果である。

表1 Mitsui Vat yellow GKN および Mitsui Vat red BK による染色結果

| 染料 | 助剤 | Total K/S |
|------------|----|-----------|
| yellow GKN | 無 | 13.10 |
| yellow GKN | 有 | 16.96 |
| red BK | 無 | 28.51 |
| red BK | 有 | 64.38 |

これら2種類の染料は、通常の綿繊維の染色においてはインジゴ染料と染着性が類似している染料である。今回の染色系においても、50 °Cの染色温度においてアセテート繊維への染着が認められる。また助剤を添加することで、インジゴ染料の場合と同様、染着性の増大が確認された。しかしながら yellow GKN においては、助剤の効果が小さいことがわかった。これはバット酸状態のエタノールへの溶解度が、他の染料に比べ小さいためであると推察される。

4 まとめ

アセテート繊維のインジゴ染料による染色において、バット酸状態での染色の可能性について検討し、40 °C～ 50 °Cの低温で染色が可能であることがわかった。また助剤としてエタノールを添加することで、濃染化が達成されることを確認した。この効果は、他のバット染料においても同様に確認された。

参考文献

- 1) 前田進悟, 國藤勝士: 岡山県工業技術センター報告, No. 34 (2008)

各種藍染料の合成繊維への染色性

Dyeing Properties of Various Indigo Dyes to Synthetic Fabric

國藤勝士・前田進悟

Katsushi KUNITOU and Shingo MAEDA

キーワード 合成インジゴ／天然藍／すくも／ポリエステル／染色性
KEY WORDS Synthetic indigo / Natural indigo / Sukumo / Polyester / Dyeing property

1 はじめに

インジゴを代表とする藍染料はジーンズや藍染め用として国内外で幅広く使用されており、この藍染料には植物由来の天然藍と、石油由来の合成インジゴがある。いずれの藍染料も主となる色素成分は共に「インジゴ」であり、化学構造としては全く同一なものである。しかしながら、天然藍で染めた布と合成インジゴで染めた布とで色相が異なることが報告されており¹⁾、そのことが天然藍の愛好家を生む要因の一つともなっている。

これまでこの色相の違いについて川人らが色彩測定等の科学的アプローチを試み、天然藍および合成インジゴで染色された綿素材の間に有意な色差があることを報告している²⁾。

岡山県工業技術センターではポリエステル等の合成繊維に対して、合成インジゴを濃色に染色する技術を有している^{3, 4)}。インド藍やすくもを使用したときも合成インジゴと同様に色素成分「インジゴ」が染着すると期待されるが、色相等の染色性については未検討である。

そこで本研究では合成インジゴ、天然藍を使用してポリエステルの染色を行い、その染色性を検討した結果について報告する。

実験方法

2.1 試料

合成インジゴはダイスター社製のインジゴ (Dystar Indigo Gran)、天然藍は洛東化成工業 (株) 製のインド藍粉末 (RK カラー 2IN-AI) および徳島産のすくもを使用した。ポリエステル布は中尾フィルター工業 (株) 製のポリエステルモスリンニットを使用した。水酸化ナトリウムはナカライテクス (株) 製特級、ヒドロサルファイトはキシダ化学 (株) 製一級 (純度 85%) を使用した。

2.2 染色方法

ヒドロサルファイト 8g/L、水酸化ナトリ

ウム 1g/L の溶液に各種藍染料 (0.5 ~ 10%owf (対被染物重量%)、インド藍粉末はインジゴ含有量 50%、すくもはインジゴ含有量 2.5% とし、インジゴ量が同量となるように調製して使用) およびポリエステル布 4 g を入れ、赤外線ポット染色試験機 (UR MINI-COLOUR) を用いて浴比 1:50 の条件で 120 °C、30 分間染色した。40 °C まで冷却した後、ポットからポリエステル布を取り出して水洗した後、100 °C の乾燥機内に静置し、還元状態のインジゴを酸化させた。

2.3 染色性の評価

得られた染色布は、コニカミノルタ (株) 製、分光測色計 CM-3600d により 400 ~ 800nm の反射率を測定し、Kubelka-Munk 関数を用いて各波長ごとの K/S 値を算出することにより染色性を評価した。さらに濃色性の指標である Total K/S 値を算出することにより染着量を評価した。

3 結果と考察

図 1 に各藍染料量と Total K/S 値 (染着量の指標) との関係を示す。合成インジゴ、インド藍では染料量の増加に伴って染着量も増加することが確認されたが、すくもでは染料量を増加させても染着量の増加量は少なく、5%owf 以上ではほとんど変化しないことがわかった。すくもはインジゴ含有量が低いため、本試験ではインジゴ量が同一となるよう合成インジゴと比較して 40 倍量のすくもを添加している。すくも量が増加するに伴ってインジゴ以外の成分も増加することとなり、このインジゴ以外の成分がインジゴの還元性や染着性に影響を与えたものと推察される。またすくも量 5%owf 以上では溶液の粘度が高くなることが観察された。このことから、高粘度溶液では攪拌が困難となり、藍の染色速度にも影響を及ぼしているものと考えられる。これらの要因が合わさって、すくもを使用した場合にポリエステル布への染着量が

低下したと推察される。

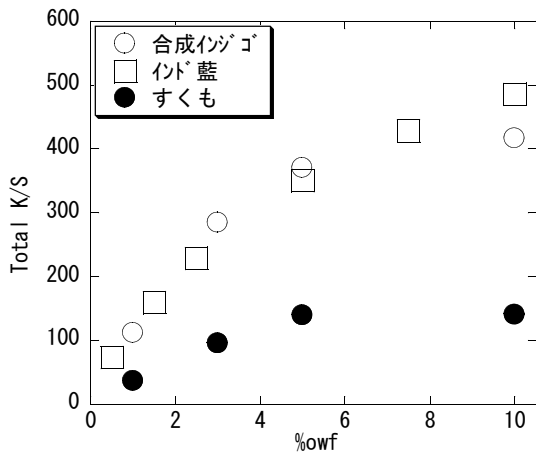


図1 各藍染料を用いたポリエステル繊維の染着性

図2に各藍染料で染色したポリエステル布の反射率を示す。ほぼ同一の染着量 (Total K/S 値) を示した染色布を使用して比較したところ、いずれの藍染料においても吸収極大波長は 605nm と同一であり、またその波長での反射率も一致することが確認された。しかしながら、660nm と 450nm の波長域を比較するとインド藍、すくもは合成インジゴと比較して反射率が高いことがわかった。

川人らは綿布の藍染めにおいて、吸収極大波長前後の反射率が高い、すなわち反射率曲線が鋭いほど「冴え」のある色となり、天然藍で染色した綿布では同染着量の合成インジゴと比較して反射率曲線が鋭いことを報告している²⁾。すくもが高濃度で染着されていないため、低染着量での比較であるが、合成繊維においても綿布と同様に反射率曲線が鋭さが表れていると考えられ、綿布と同様に天然藍による「冴え」が生じたと考えられる。

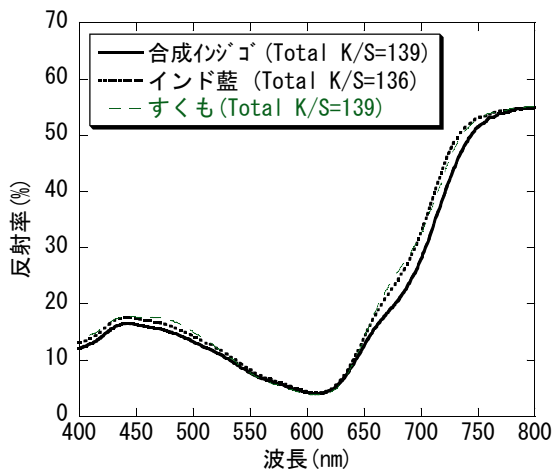


図2 各藍染料で染色したポリエステル布の反射率

図3に各藍染料の染着性を K/S 値で比較し

た結果を示す。川人らは反射率に差が生じる原因として、インジゴの会合性を指摘し、その会合性は K/S 値の測定で染着量の増加とともに吸収極大波長の移行として現れるとしている²⁾。本試験も同様に合成インジゴ、インド藍、すくもの染着量を比較するため、同スケールの K/S 値にて表した。その結果、いずれの藍染料も染着量の増加に伴って主波長 605nm の他に 580nm の波長が増加することが確認された。しかしながら 580nm の増加量は 605nm と比較して小さく、波長の移行度合いは綿布でと比較してわずかであった。また高染着量では合成インジゴとインド藍の反射率はほぼ同一であった。ポリエステルは染着座席となる非晶領域が密であり、ポリエステル繊維内のインジゴは高濃度となってもほとんど会合できない状態であると推察される。このように高染着量では合成インジゴと天然藍では反射率、K/S 値ともにほぼ同様の結果となり、色差は生じなかった。

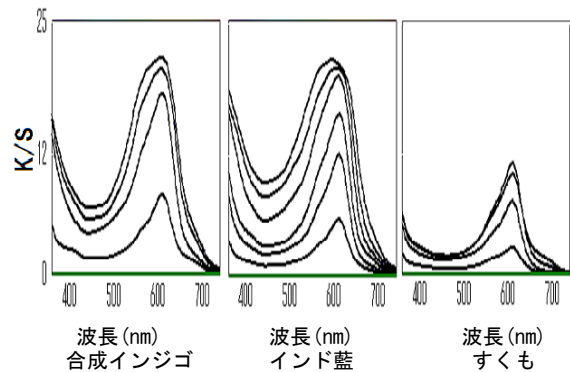


図3 各藍染料で染色したポリエステル布の K/S 値

4 まとめ

合成インジゴ、インド藍、すくもを使用してポリエステル布の染色を行い、各藍染料の染色性について評価した。その結果、低染着量では合成インジゴと天然藍とで色差が生じたが、高染着量ではほとんど色差は認められなかった。ポリエステルは非晶領域が密なため高染着ではインジゴの会合度が綿布ほど上がらないためと推察される。今後、ナイロン布やアクリル布等、他合成繊維も同様に染色し、各藍染料による染色性について検討する予定である。

参考文献

- 1) 古庄紀治：繊維製品消費科学会誌, 38, 250 (1997)
- 2) 川人美洋子, 安川涼子：繊維学会誌, 63 16 (2007)
- 3) 本行節暉, 内山真喜雄, 國藤勝士, 森脇紘輝：特許 3129674 号
- 4) K. Kunitou, S. Hongyou, S. Maeda and K. Mishima, *Tex. Res. J.*, 75, 149 (2005)

エチレンプロピレンゴムへの次亜塩素酸の浸透

Permeation of Hypochlorous Acid into Ethylene Propylene Diene Rubber

岩 蒔 仁・福崎智司

Hitoshi IWABUKI and Satoshi FUKUZAKI

キーワード エチレンプロピレンゴム/次亜塩素酸ナトリウム/次亜塩素酸

KEY WORDS Sodium hypochlorite/Hypochlorous acid/Ethylene propylene diene terpolymer

1 はじめに

エチレンプロピレンゴム(EPDM)は、耐水性、耐薬品性、耐酸化性に優れることから、食品製造機器や建築用設備の各種シール、ガスケット、O-リング類に用いられるが、近年、殺菌、洗浄に用いられる次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)による劣化が問題となっており、その対策が課題となっている¹⁾。我々はEPDM内部へ浸透する遊離有効塩素(Free Available Chlorine: FAC)について検討し、これまでにClの浸透度および拡散度が、NaOCl水溶液中の非解離型次亜塩素酸(HOCl)の濃度に依存すること²⁾、および補強性充てん剤であるカーボンブラック(CB)によってHOClの浸透が促進されることを明らかにしてきた³⁾。我々のこれまでの検討は、EPDMに浸透する主たるFACの解明に主眼をおいていたので、非常に穏和な浸せき条件(FAC濃度 $C_{FAC}=90$ mg/l、277 K、6ヶ月)で評価を行っていたが、HOClによるEPDMの劣化機構を解明するためには、EPDMをさらに短時間で加速劣化させる必要がある。そこで、本研究では、効率的にEPDMにHOClを浸透・拡散させる条件を見いだすべく、HOCl濃度、および試験温度がHOClの浸透・拡散に及ぼす影響について検討を行った。

2 実験

エチレン含量62%、ジエン含量4.5%のEPDMにHAF級CB(N330)をCB60重量部、架橋剤2重量部を配合し、438 Kで20分間プレス架橋して約1.2 mm厚みの架橋ゴムシートを作製した。得られた架橋ゴムシートを4×10 mmの長方形に打ち抜き、試験片とした。

市販のNaOCl水溶液に蒸留水とHCl溶液を添加し、pH 4.5、 $C_{FAC}=130\sim 1080$ mg/lのNaOCl水溶液を調製した。このpHではFACの99.9%がHOClとして存在する。調製した溶液50 mlにEPDM試験片を浸して密栓し、アルミ箔で遮光して所定温度(277~323 K)の恒温槽で1週間静置した。浸せき後、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA; JXA-8500FS; 日本電子(株))を用いて、EPDM試験片に浸透・拡散したCl元素の分布を線分析で測定した。

3 結果

図1に、 C_{FAC} が異なるNaOCl水溶液に277 Kの温度で一週間浸せきしたEPDMの、表面から内部へのClの特性X線強度(I_{Cl})の分布を示す。 I_{Cl} はClの存在量に対応する。肉眼での観察で、浸せき

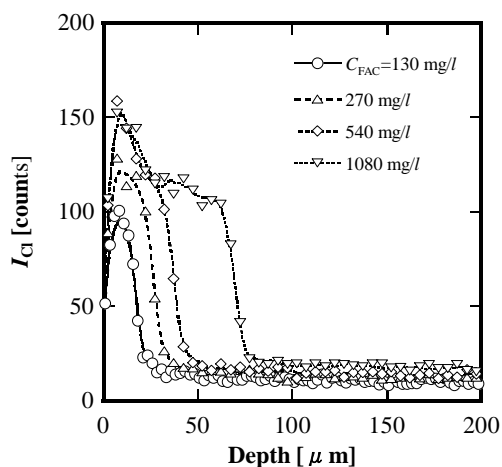


図1 濃度変化系のClの分布

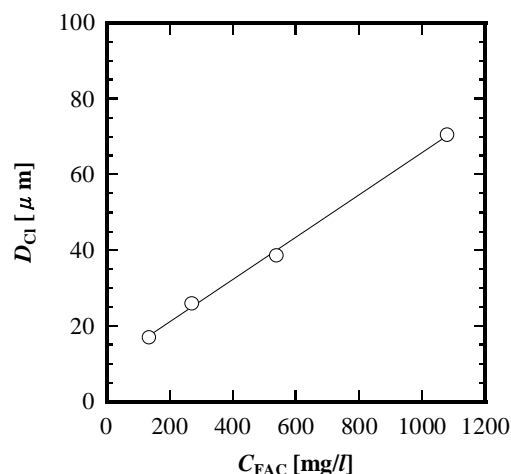


図2 FAC濃度とCl濃化領域の深さの関係

前後の EPDM 試験片の外観に変化は認められなかった。 I_{Cl} は EPDM 表面近傍で大きく、Cl が濃化した領域は、 C_{FAC} の増加にともなって、より深くまで検出されるようになった。図 2 に Cl 濃化領域の深さ (D_{Cl}) と試験液の C_{FAC} の関係を示す。ここでは、図 1 のプロファイルの微分値から I_{Cl} の変曲点を求め、深さが最大の変曲点の位置を D_{Cl} とした。 D_{Cl} は C_{FAC} に対して直線的に増大した。各濃度における I_{Cl} の最大値は 100~150 の範囲にあり、 C_{FAC} への依存性はあまり大きくなかった。

図 3 に、異なった温度で $C_{FAC}=540 \text{ mg/l}$ の NaOCl 水溶液に一週間浸せきした EPDM の断面における Cl の分布を示す。温度が高くなるにつれて、表面近傍の I_{Cl} が顕著に大きくなるとともに、Cl 濃化領域も深くなった。図 4 に D_{Cl} と試験温度の関係を示す。 D_{Cl} の勾配は、温度が高くなるとともに 300 K 付近までは増加したが、徐々に小さくなった。323 K で浸せきした EPDM 試験片には、浸せき後、収縮、硬化、およびゴム粉の脱落が認められた。

4 考察

C_{FAC} に対して D_{Cl} が直線的に増大することから(図 2)、EPDM への HOCl の浸透は受動拡散で進行し、水溶液側と EPDM の間の濃度勾配が駆動力となっていると考えられる。 C_{FAC} を大きくするか、浸せき時間を長くすることによって、 D_{Cl} は大きくなると考えられる。力学的試験を行うための試験片に HOCl を浸透させる場合は、本検討よりも試験片が大きくなるので、試験液を十分に多くすること、あるいは定期的に試験液の交換を行うことなどの対策が必要と考えられる。

一方、温度変化系では、温度が高くなるとともに D_{Cl} が増大するが、高温域では D_{Cl} が横ばいになる(図 4)。劣化による脱落や収縮が見られる場合、試験前後の表面や試料厚みが一致しないので、外観変化のない試験片と同列に Cl の分布や D_{Cl} を論じるのは不適切と考えられる。劣化による変形は反り、ねじれ、一部脱落などを伴い、均一には起こらない

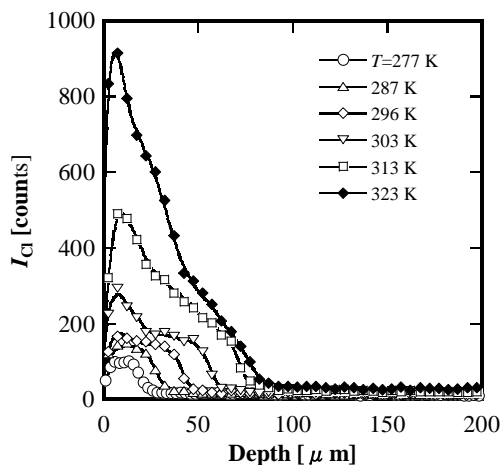


図 3 温度変化系の Cl の分布

ので、定量化はできていないが、脱落による表面の後退や収縮を考慮すれば、高温域での D_{Cl} の挙動を説明できるかもしれない。

Cl 濃化領域の I_{Cl} の最大値は、濃度変化ではあまり変化しないが(図 1)、温度とともに大きくなる(図 3)。濃度変化系では、一定温度で C_{FAC} を変化させることによって D_{Cl} のみを制御することが可能であると考えられ、Cl 濃化領域の深さをパラメーターとして EPDM の物性変化を検討するような場合に都合がよい。温度変化系は、濃化領域の深さを一定にして Cl 濃度が EPDM 物性に及ぼす影響を検討するような場合に適していると考えられる。

5 まとめ

NaOCl 水溶液から EPDM への HOCl の浸透・拡散に及ぼす HOCl の濃度の影響、および水溶液温度の影響を調査した。その結果、以下のことを明らかにした。

- (1) HOCl の濃度を変えることによって EPDM 内部での Cl の分布を制御できる。高濃度であるほど深くまで Cl が浸透した。
- (2) 温度が高くなるほど EPDM 内部への Cl の浸透・拡散の速度は大きくなった。高温では激しい劣化反応を伴った。
- (3) EPDM 表面近傍に形成される Cl 濃化領域の Cl 濃度は、HOCl の濃度にあまり依存しないが、温度に大きく依存した。

これらの知見をもとに、今後、NaOCl 水溶液による EPDM 劣化メカニズムの解明を進める予定である。

参考文献

- 1) 大武義人: 空気調和・衛生工学, **80**, 69 (2006).
- 2) 岩薨仁, 福崎智司: 防菌防黴, **38**, 143 (2010).
- 3) 岩薨仁, 福崎智司: 防菌防黴, **38**, in press (2010).

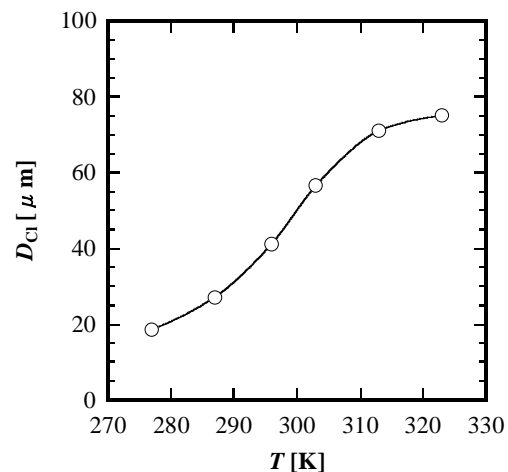


図 4 試験温度と Cl 濃化領域の深さの関係

顕微鏡法による MWCNT の配向評価

Orientation Analysis of Multi-walled Carbon Nanotube by Microscopy

岩薮 仁・村上浩二

Hitoshi IWABUKI and Koji MURAKAMI

キーワード マルチウォールカーボンナノチューブ／ナノコンポジット／配向

KEY WORDS Multi-walled carbon nanotube／Nano composite／Orientation

1 はじめに

マルチウォールカーボンナノチューブ (MWCNT) は大きな異方性、アスペクト比を有することが特徴であるため、MWCNT 複合材料の特性は成形方法などに起因する MWCNT の配向によって大きな異方性を示す。従って、製品に要求される力学的特性を満たし、MWCNT の特性を最大限に引き出すためには、材料中の MWCNT 配向の異方性を定量的に評価するとともに、異方性を積極的に利用した製品設計が必要となる。

一般に結晶の異方性を定量的に評価する方法として、X 線回折法が用いられ、結晶の異方性の分布を表す方位分布関数は、複数の (hkl) 面からの X 線回折を用いた極点図測定によって決定される。しかしながら、MWCNT は結晶性グラファイトの (0001) 面に相当するグラフェンシートが円筒状に積層された構造であるので、X 線回折測定では (000 l) 面 ($l=2, 4, 6, \dots$) からの回折ピークが得られるのみである。これらが示す情報は互いに独立でないため、実験で得られた極点図から、方位分布関数を一意的に決定することが原理的に不可能である。したがって、MWCNT の場合、(0002) 面の極点図の測定によって配向を評価できるが¹⁾、その評価は定性的なものにとどまっている。

そこで、当センターでは、大学発事業創出実用化研究開発事業「MWCNT ゴムセルレーションナノアロイの創成と応用開発」において、方位分布関数によらずに配向性を定量的に取扱うため、コンピュータシミュレーションによって極点図を再現することに取り組んだ。シミュレーションを行うにあたっては、MWCNT の方位分布を規定する必要があるが、現状、ゴム材料中の MWCNT の方位分布に関する情報はない。そこで本検討では、顕微鏡法による MWCNT の直接観察を通して、ゴム材料中の MWCNT の方位分布について検討を行った。

2 実験

マトリックスゴムとして天然ゴム (NR、SMR-CV60)、MWCNT は昭和電工製の繊維径約 80 nm のものを用いた。混練はロール温度を 70°C に設定した 6 イ

ンチオープンロールで行い、NR 100 phr に VGCF-S 10 phr、DCP 2phr を順に添加した後、切り返し左右各 3 回行い、ロール間隙 0.3 mm で薄通し 5 回を行った。薄通した試料をロールで約 1.1 mm 厚に圧延し、175°C で 8 分間プレス架橋して約 1 mm 厚の架橋ゴムシートを得た。ロール延伸方向と試料の方位は図 1 のとおりである。

顕微鏡による観察を行うにあたって、ウルトラマイクロ

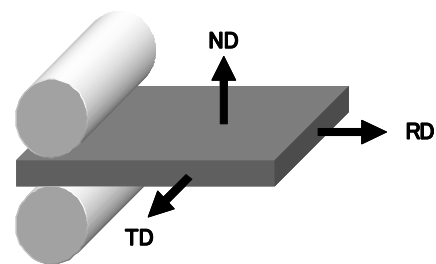


図 1 ロール延伸方向と試料の方位

トームによる切削、あるいはクロスセクションイオンポリッシャー (CP) による研磨を行い、フラットな試料面を得た。ウルトラマイクロームによる観察面の作製は以下のように行った。架橋シートから、TD 面が観察面となるように試料を切り出し、剃刀によってトリミングを行った。トリミングした試料をウルトラマイクロームに取り付け、試料およびナイフの温度を -100°C とし、ガラスナイフで切削面を整えた後、ダイヤモンドナイフによって厚さ 90 nm の切削を行い、観察面とした。CP による観察面の作製は以下のように行った。架橋シートから、TD 方向、ND 方向、および RD 方向が法線となるように、それぞれ試料を切り出し、剃刀によってトリミングした後、CP で研磨した。

試料面の観察は FE-SEM (WD 4.5 mm、加速電圧 3 kV) で行い、反射電子像を撮影した。反射電子像から、MWCNT と RD 方向がなす角度 (θ) を読み取った (図 2(a))。湾曲した MWCNT については、複数の繊維軸からなると考えて、それぞれの繊維軸に対しての角度を読み取った (図 2(b))。

3 結果と考察

マイクローム切削面の反射電子像を図 3 に示す。

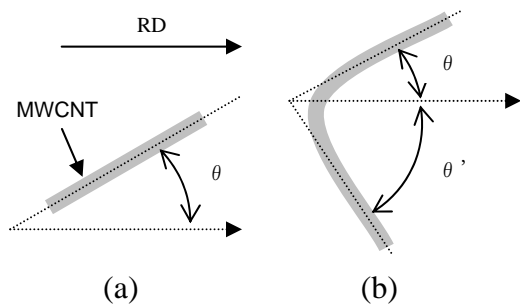


図2 MWCNTの角度の読み取り

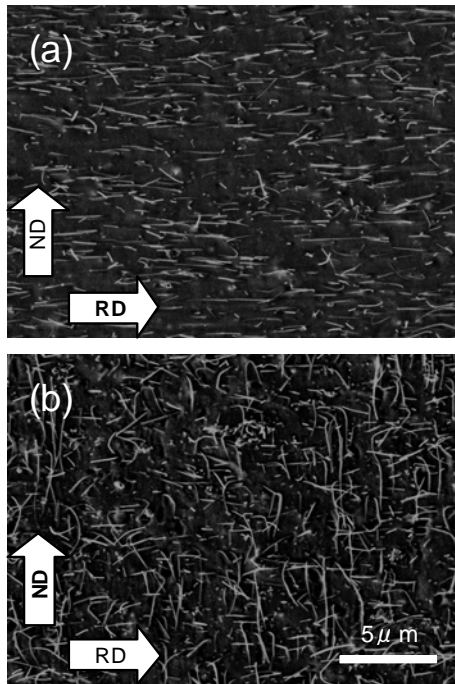


図3 ミクロトーム切削面の反射電子像

MWCNT は図中で白く見えている。図 3(a)は RD 方向に切削を行った面の反射電子像であり、図 3 (b)は ND 方向に切削を行った面の反射電子像である。両者を比較すれば明らかなように、MWCNT の配向は切削方向に大きく依存した。すなわち、RD 方向に切削すると MWCNT は RD 方向へ配向がきわめて優勢となり、ND 方向への切削では、RD 方向への配向に加えて、RD 方向への切削ではほとんどみられなかった ND 方向への配向が多く見られるようになった。以上の結果は、高硬度の MWCNT がダイヤモンドナイフによっても容易に切断されず、切削時にナイフに引きずられることによって配向すると考えれば矛盾なく理解できる。

CP 研磨面の反射電子像を図 4 に示す。図 4(a)は ND 方向を法線とする面 (RD-TD 面)、図 4(b)は TD 方向を法線とする面 (ND-RD 面)、図 4(c)は RD 方向を法線とする面 (ND-TD 面)である。試料の圧延履歴から、MWCNT は RD 方向に配向していると推測される。RD-TD 面および ND-RD 面 (図 4 (a)および(b))では、RD 方向に並んだ MWCNT が

観察された。MWCNT の配向は、RD-TD 面よりも ND-RD 面で優勢であることが認められた。一方、ND-TD 面 (図 4(c))では、MWCNT はほとんど点としてのみ観察された。CP 研磨面の反射電子像は圧延履歴から推測される VGCF-S の配向と一致しており、CP 研磨はマイクローム切削に比べて MWCNT の配向評価に適した手法であると考えられる。

CP 研磨した RD-TD 面および ND-RD 面の反射電子像から、RD 方向と MWCNT の繊維軸方向がなす角度 (θ)を読み取った。サンプリング数は RD-TD 面で約 1300、ND-RD 面で約 1200であった。RD-TD 面および ND-RD 面における MWCNT の角度分布と、それぞれの分布に正規分布を仮定した近似曲線を図 5(a)および図 5(b)に示す。近似曲線の値が最大となるのは RD-TD 面で -1.0° 、ND-RD 面で -1.2 、あり、MWCNT の配向分布は RD 方向を中心としていることに疑いはない。また、ND-RD 面における配向のばらつきは RD-TD 面より

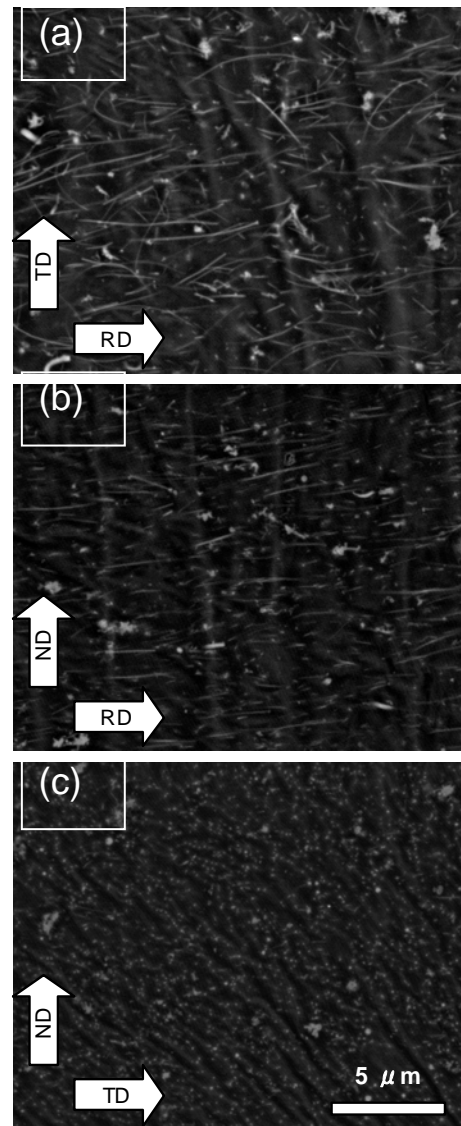


図4 CP 研磨面の反射電子像

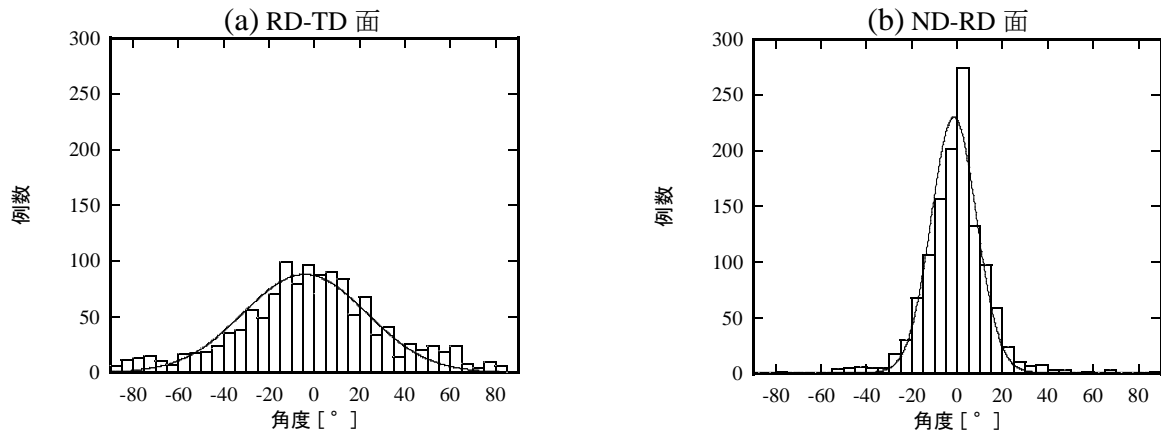


図5 MWCNTの角度分布(正規分布)

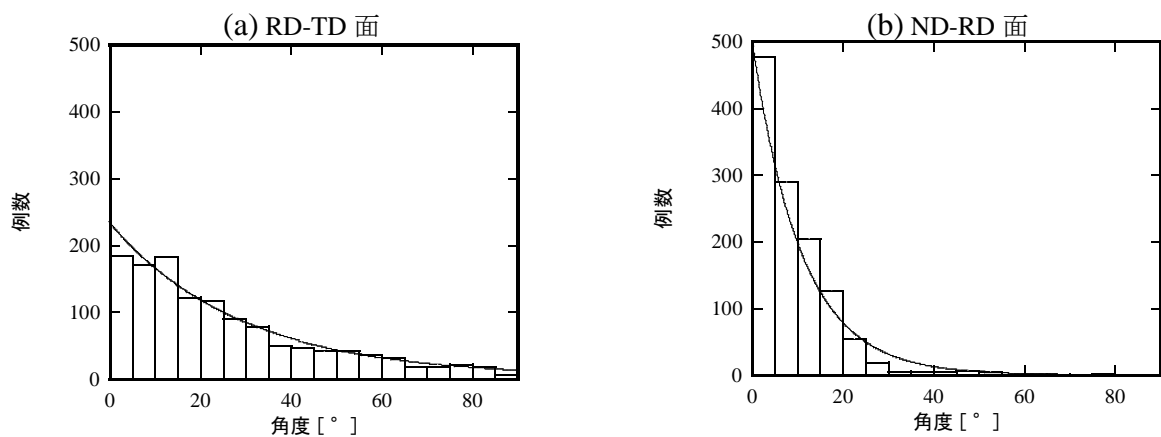


図6 MWCNTの角度分布(指数分布)

小さく、標準偏差はND-RD面では 10.0° 、RD-TD面では 27.1° であった。MWCNTの配向がRD-TD面よりND-RD面で優勢であるのは、ロール延伸による配向にプレスによる圧延の効果が加わった結果であると考えられる。

図6(a)および図6(b)に指数分布を仮定したMWCNTの角度分布と近似曲線を示した。標準偏差はND-RD面で 10.8° 、RD-TD面で 28.7° であった。正規分布、指数分布ともに、MWCNTの分布を良く再現しており、ここで用いた複合材については甲乙をつけたいが、ND-RD面の 0° 付近における急峻な立ち上がりについては、指数分布の方が良く近似しているように思われる。

以上より、NR/MWCNT複合材中のMWCNTの配向分布は正規分布あるいは指数分布によって近似できることを明らかにした。コンピュータシミュレーションに必要なMWCNTの配向の規定は、正規分布および指数分布で行うことができると考えられる。

4 まとめ

ロールによってNRとMWCNTを複合化したゴム材料を作製し、電子顕微鏡によってMWCNTの配

向を評価した。観察面の調製法は、マイクロームによる切削よりもCPによる研磨が適していた。MWCNTの配向はロール延伸方向に優勢であり、さらに架橋時のプレスによる延伸により配向は高くなった。MWCNTの配向分布は、正規分布あるいは指数分布によって近似できた。MWCNTの配向を正規分布あるいは指数分布で規定することによって、コンピュータシミュレーションを行うことが可能になり、方位分布関数によらずにMWCNTの配向を定量的に取扱うことができるようになると思われる。

※本研究の一部は、経済産業省フォーカス21の『カーボンナノファイバー複合材料プロジェクト』の一環としてNEDOの一部助成のみに実施したものである。

参考文献

- 1)岩路 仁: 岡山県工業技術センター報告, **34**, 52 (2008)

PP/CaCO₃ 複合材料の衝撃強度向上

Toughning of PP/CaCO₃ composite

日笠茂樹

Shigeki HIKASA

キーワード PP / CaCO₃ / 複合材料 / 強靱性

KEY WORDS PP / CaCO₃ / Composite / Toughness

1. はじめに

構造材料プラスチックにおいて、衝撃強度は多くの材料に求められる特性である。衝撃強度向上の手法として、エラストマーの添加が広く行われている。しかし、この手法は弾性率低下という課題を有しており、この弾性率を補うためにフィラーを添加する場合も多い。

フィラー複合プラスチック材料において、マトリクスポリマー／フィラー界面が強固に接着している場合には、フィラー充填量と共に衝撃強度が低下することが広く知られている。一方、マトリクスポリマー／フィラー界面が非接着あるいは界面相に柔軟な相が存在する場合には、衝撃強度の低下を抑制できる例も知られている¹⁾。

今回、ポリプロピレン(PP)をマトリクスとし、炭酸カルシウム(CaCO₃)を充填したPP / CaCO₃複合材料において、柔軟な高分子系表面改質剤を用いることによって衝撃強度を向上させる検討を行った。

2. 実験方法

試料：PPはブロックPP (K7014, チッソ)、CaCO₃は粉碎CaCO₃(一次粒子径 1.4 μ m; エスカロン#2300; 三共精粉(株))を用いた。また、高分子系表面改質剤としてマレイン酸変性PP (MAh-PP; ユーメックス 1001; 三洋化成(株))および柔軟なアクリル系ポリマー (改質剤 A)を用いた。これら原料をドライブレンドし、二軸押出機(T E X 30 α ; 日本製鋼所)にて混練し、

射出成形機(J50E II; 日本製鋼所)にて力学特性測定用試料を調製した。配合比としては、CaCO₃量 50wt%とした。

分散状態観察：射出成形片を液体窒素中で破断し、その破断面を白金蒸着した後、SEMにて観察した。

力学特性：力学特性の測定はJIS K7110(アイゾット衝撃強度)、K7171(曲げ弾性率)に準じて行った。

3. 結果と考察

3.1. 内部の相構造 (モルフォロジー)

試料の凍結破断面をSEM観察した結果を図1に示す。

分散状態は以下のようであった。添加剤未添加複合材料(a)では、CaCO₃の凝集粒が観察された。一方、添加剤を添加した複合材料(b),(c)ではCaCO₃の大きな凝集塊が無く、分散性が向上していた。

また、界面接着性に関しては以下のようであった。添加剤未添加(a)では、CaCO₃の粒子が明瞭に認められ、良好な界面接着性を示していなかった。一方、改質剤 A や MAh-PP を添加した場合(b),(c)には粒子がマトリクス相に包埋しており、界面接着性が良好であった。これはポリマーの極性部分と CaCO₃ 表面との強い相互作用により CaCO₃ 表面とマトリクス PP への濡れ性ならびに接着性が向上したためであると考えられる。

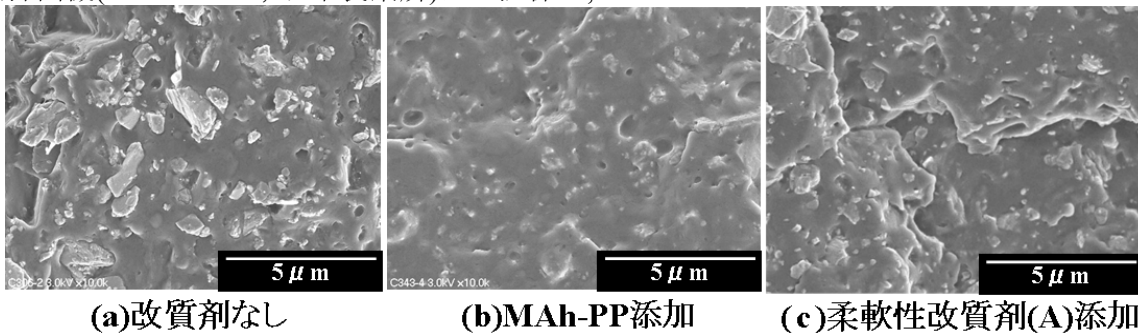


図1 破断面SEM写真

3.2. 衝撃強度

CaCO₃ を 50wt% 充てんした試料について、添加剤を変量してアイゾット衝撃強度を測定した。その結果を図 2 に示す。MAh-PP を添加した場合、添加量の増加とともに試料の衝撃強度は徐々に低下した。一方、改質剤 A を添加した場合、未添加では 13kJ/m² であったものが、1wt% 添加で 25kJ/m²、5wt% 添加で 38kJ/m² と少量の添加剤の存在で衝撃強度が急激に向上した。

一般に、フィラー分散高分子複合材料において、フィラーによる衝撃強度向上はフィラー/マトリクス界面のボイド形成と粒子間部分の塑性変形によって衝撃のエネルギーが吸収されることに基づくと考えられている。この作用を有効に活用するためには、マトリクス/フィラー界面が強固に一体化していないことが必要である。MAh-PP を添加した場合、PP/CaCO₃ 界面が強固に一体化した構造を形成する。そのため、衝撃エネルギーの吸収が不十分となり、衝撃強度が低下すると考えられる。

一方、改質剤 A を添加した場合、ごく少量の改質剤 A の添加によって衝撃強度が急激に向上した。ここで改質剤 A は PP/CaCO₃ 界面に存在し、その界面を接着することが SEM 観察より明らかである。しかし、この改質剤 A は柔軟であり、界面において外部から加えられた衝撃エネルギーを吸収することが可能である。そのため、衝撃強度を改善することが可能であったと考えられる。

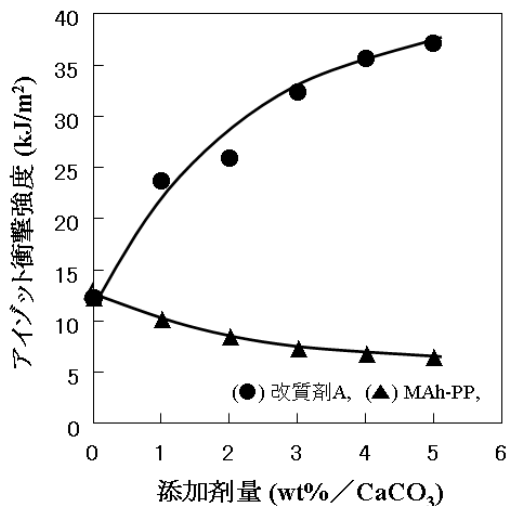


図2 CaCO₃ 充填50wt%における添加剤量とアイゾット衝撃強度との関係

3.3. 弾性率

CaCO₃ を 50wt% 充てんした試料において、各々の添加剤量を変量して弾性率を測定した。その結果を図 3 に示す。MAh-PP を添加した場合、添加量の増加によって試料の弾性率はほとんど変化せず未添加時の 2400MPa とほぼ同程度であった。一方、改質剤 A を添加した場合、添

加量の増加によって試料の弾性率は低下し、1wt% 添加時の 2100MPa から 5wt% 添加時の 1500MPa と大きく低下していった。

添加剤として用いている MAh-PP、改質剤 A の弾性率は粘弾性測定より室温ではそれぞれ約 1800MPa、20MPa であった。

このような添加剤による弾性率の違いは以下のように考えられる。MAh-PP を添加した場合、PP/CaCO₃ 界面に MAh-PP が存在することが報告されている。また、SEM 観察等より PP/CaCO₃ 界面に MAh-PP が存在すると考えられる。しかし、MAh-PP の弾性率がマトリクスと近似しているために得られる複合材料の弾性率にはほとんど影響しなかったと考えられる。一方、低弾性率の改質剤 A を添加した場合、CaCO₃ 粒子の弾性率向上作用が、粒子の周囲を覆っている柔軟な改質剤 A によって減殺されると考えられる。その結果、改質剤 A を添加した場合には、弾性率は添加剤 A の添加に伴って低下したと考えられる。

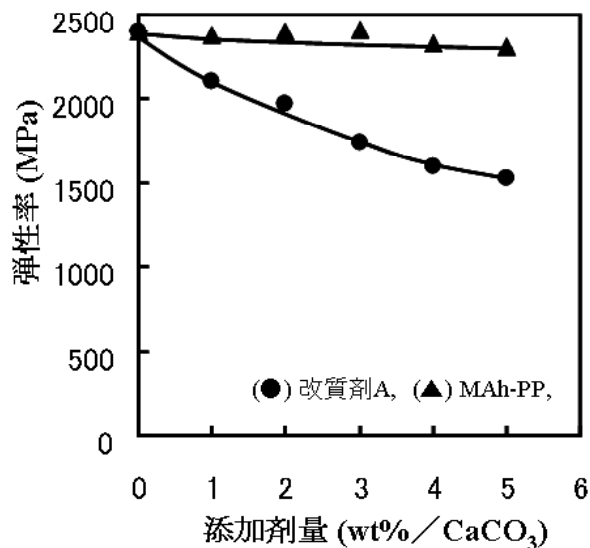


図3 CaCO₃ 充填50wt%における添加剤量と弾性率との関係

4. まとめ

混練時に柔軟な改質剤 A を添加することによって PP/CaCO₃ 複合材料の衝撃強度を改善できた。

しかし、弾性率が予想以上に低下した。このような力学強度の変化にはそのモルフォロジーが影響していると考えられるが、詳細については、今後の検討課題である。

5. 参考文献

1) Y. LONG and R. E. SHANKS : *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1877 (1996)

レーザー照射によるマグネシウム合金表面の清浄化

Surface Cleaning of Magnesium Alloy by Laser Irradiation

村上 浩二, 水戸岡 豊, 日野 実, 橋本嘉昭*

Koji MURAKAMI, Yutaka MITOOKA, Makoto HINO and Yoshiaki HASHIMOTO*

キーワード マグネシウム合金 / 市中屑 / リサイクル / レーザ加工

KEY WORD Magnesium alloy / Consumer scrap / Recycle / Laser processing

1. はじめに

自動車などを中心とした輸送機器産業では、CO₂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。しかしながら、マグネシウムの生産は、中国が寡占化しており、需給状況及び資源政策により、その価格は大きく変動し、適用拡大の障害となっている。そのため、マグネシウム合金の更なる適用拡大には、素材コスト低減および安定供給のために、市中屑(市場に出回った後、回収されたスクラップ)を構造材としてリサイクルする必要がある。市中屑からリサイクルする場合に必要なエネルギーは、新材からの場合の約4%であるため、地球温暖化防止の観点から重要といえる。

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、マグネシウム合金市中屑の大部分は廃棄されている。この原因としては、マグネシウム合金市中屑に付着した有機物の影響とされている。有機物は、マグネシウム合金市中屑の溶解時に大気と反応し、爆発を誘発する。また、有機物はマグネシウム合金と比重が近く、比重での分離が困難なため、マグネシウム合金中に取り込まれ、リサイクル合金の歩留および品質の低下を招く。これらの問題を解決するためには、溶解前にマグネシウム合金から有機物を除去しておく必要がある。しかし、マグネシウム合金市中屑表面に付着した有機物(焼付オイル・架橋ウレタン等)は非常に安定であり、溶剤および燃焼では除去できない。

本研究では、代表的なマグネシウム合金市中屑であるエンジンカバーを対象として、マグネシウム合金に付着した焼付オイルのレーザー照射による除去について検討した。研究の目的は、溶解出来るレベルまで、エンジンカバー表面から有機物を除去することである。

2. 実験方法

供試体は、市中屑であるマグネシウム合金製

*日本サーモケミカル(株)

表1 レーザ照射条件

| | |
|----------|---------------------|
| 波長 | 1064 nm |
| 作業距離 | 410 mm |
| 最小スポット径 | 80 μ m |
| 照射モード | Qスイッチパルス発振 |
| 焦点外し距離 | 5 mm |
| 照射角度 | 0° |
| レーザー出力 | 20 A |
| レーザー走査速度 | 500, 800, 1000 mm/s |
| 繰返周波数 | 5, 10, 15, 20 kHz |
| 雰囲気 | 大気中 |

自動車エンジンカバーとした。予め灯油洗浄したエンジンカバーの表面に対し、表1に示す条件でレーザー照射を行った。熱源としては、微細レーザー加工機(ミヤチテクノス(株)製ML-7064A)を用いた。レーザー出力電流を20Aとし、レーザー光の走査速度およびQスイッチ発振の繰返周波数を変化させた。ガルバノミラーを用いてレーザー光をxあるいは-x方向に一定距離走査させ、これをy方向に50 μ mずつ変位させることで、所定の領域を加工した。

レーザー照射前後のエンジンカバー表面について、表面および断面から電界放射型電子プローブマイクロアナライザ(日本電子(株)製JXA-8500FS 以下FE-EPMA)により評価した。ここで、レーザー照射前とは、灯油洗浄後の状態を示す。

3. 実験結果

レーザー照射後のエンジンカバーの断面反射電子像を図1に示す。未照射部では、エンジンカバーの表面全体に渡り、基材よりも輝度の暗い部分が確認された。また、表面の所々で、白線囲み部で見られるような広い範囲での暗い部分が確認された。反射電子像は、原子番号依存性(元素の原子番号によって放出信号強度が異なる現象)を利用し、組成の違いを二次元的(軽元素=暗、重元素=明)に表示する。そのため、この暗部は付着した有機物であると推測される。

それに対し、レーザ照射部では、未照射部で見られるような暗部は確認されず、レーザ照射により有機物が除去されていることを示唆した。

レーザ未照射部および照射部の断面方向からの FE-EPMA による元素マッピングの結果を図 2 および図 3 に示す。

レーザ未照射部において、図 1 の暗部では、基材である Mg および Al の他に、O が多く検出された。EPMA の定性分析からは、腐食生成物である $Mg(OH)_2$ の生成が示唆された。また、最表面層からは、Ca および Fe も検出されたが、その由来の詳細は不明である。Ca については、リン酸カルシウム系の表面処理に起因すると推測されるが、P は検出されていない。

それに対し、レーザ照射部の表層では、Mg および Al の他は、薄い O および C のみが検出され、レーザにより有機物が分離・除去されていることが確認できる。

また、表面からの EPMA 定性分析では、レーザ未照射部と比較して、レーザ照射部では、Mg および Al のピーク強度が増加し、C および O のそれが低下していることが確認された。レーザ照射回数が同数であれば、走査速度および繰返周波数は、有機物の除去能力に大きく影響しないことが確認された。また、レーザ照射回数を増加した場合、有機物の除去効果は若干向上する程度で、1 回目のレーザ照射による大部分の有機物は除去されると判断される。

ここでは詳細を示さないが、従来法では汚染物質の十分な除去が困難であったマグネシウム合金市中層について、レーザ照射後には再溶解が可能となった。また、再溶解によって得られたリサイクル铸造品では、リサイクル前製品と同様の密度ならびに耐食性が得られた。今後、実使用に関しては、強度、耐久性、成形性および表面処理性等の評価を総合的に進めていくことが重要である。

4. まとめ

本研究では、代表的なマグネシウム合金市中層であるエンジンカバーを対象として、レーザ照射による焼付オイル除去の可能性について検討した。その結果、従来法（溶液法、燃焼法等）では除去が困難であった焼付オイルを除去できた。また、本実験の照射条件内では、同一照射回数の場合、照射条件による除去能力の差は小さいことが判明した。大部分の焼付オイルおよび腐食生成物は、1 回のレーザ照射によって除去されることが確認できた。

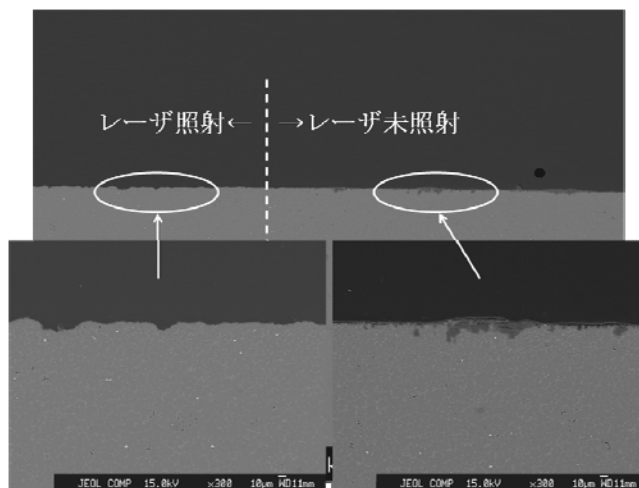


図 1 レーザ照射前後のエンジンカバー断面反射電子像 (800 mm/s, 5 kHz)

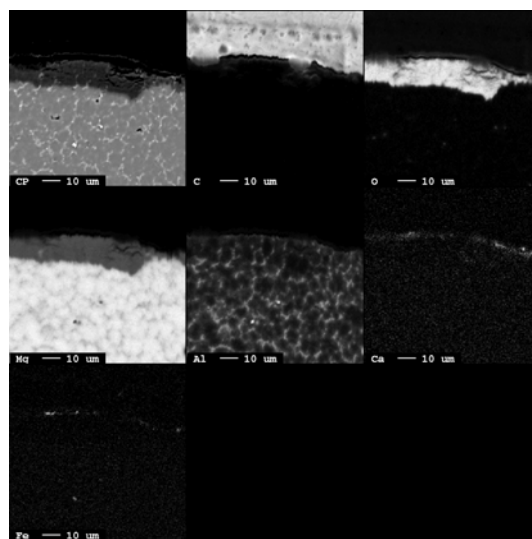


図 2 レーザ未照射部断面の FE-EPMA 面分析結果 (800 mm/s, 5 kHz)

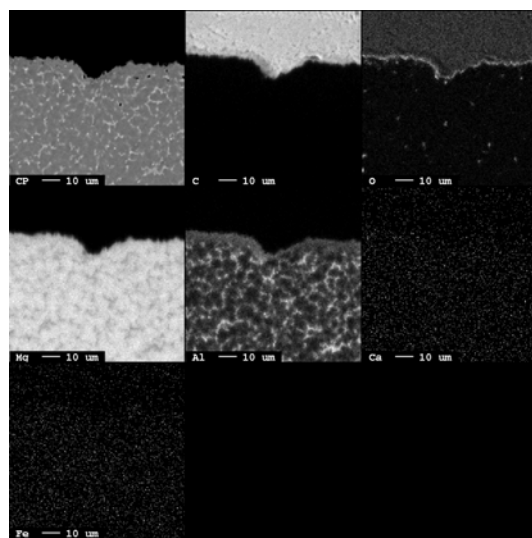


図 3 レーザ照射部断面の FE-EPMA 面分析結果 (800 mm/s, 5 kHz)

直接通電熱処理による高張力鋼の組織制御

The Control of Structure on High Tensile Steel Using Direct Joule's Heat Treatment

村岡 賢・日野 実・村上浩二

Ken MURAOKA, Makoto HINO and Koji MURAKAMI

キーワード 通電熱処理 / 焼入れ / マルテンサイト組織
KEY WORDS Joule's Heat Treatment / Quenching / Martensite

1 はじめに

近年の地球規模の異常気象は、地球温暖化と関連があると考えられている。この温暖化の原因となる温室効果ガスである二酸化炭素は、その排出量が国際的な枠組みの中で削減されようとしている。この二酸化炭素の排出源として、産業分野では、鉄鋼、電力がその排出量の報告を行っており、また、その排出量の削減に努力している。一方、社会全体から考えると、自動車からの排気ガス中の二酸化炭素も大きな比重を占めており、その削減のために、低燃費仕様車の開発が盛んである。燃費向上の方策としてもっとも効果的な方法に、車体の軽量化がある。しかしながら、部品点数の減少による軽量化は、安全面の問題があるため、個々の部品の高強度化が重要となる。高強度車体構造部品の製造方法の一つにホットプレス法があり、この方法では、強度、成形性、精度の点は理想的であるが、加熱炉での長時間加熱やプレス成形後にワークを型内で保持して急速冷却焼入れを行う必要があり、生産性が悪く、コストが高いことが普及のネックとなっている。本研究では、加熱炉を用いない直接通電加熱による短時間処理と多段プレス加工による焼入れ技術を組み合わせることにより、低コストかつ高強度な製品を製造可能な新ホットプレス法の開発を目指す。本報告では、模擬的な新ホットプレス法による金属組織の変化と硬度の変化について検討した。

2 実験方法

通電加熱用試料として、市販の 1180MPa 級高張力鋼、980MPa 級高張力鋼および焼入れ能が高い高マンガン鋼の 3 種類の試験材 (50×250×1.4mm) を用いた。通電加熱装置 (高周波熱錬製) を用いて試験片へ 5~10 秒間通電し、約 950℃まで加熱した後、空冷により常温まで冷却した。これら熱処理品について、その断面を

サンプリングし、エポキシ樹脂包埋および SiC 研磨紙 (240~4000 番)、ダイヤモンド粉 (粒径 1 μm)、SiO₂ ゼル (粒径 0.05 μm) を用いて鏡面研磨を行った。その後、5%ナイトール液にてエッチングすることにより、組織観察および微小硬度測定用試料とした。組織観察には光学顕微鏡を使用し、マイクロビッカース硬度計 (Akashi 製 HM-114) を用いてビッカース硬さを 5 点測定による平均値より求めた。

3 結果

3.1 金属組織観察

図 1 に各試料における光学顕微鏡写真を示す。980MPa 級高張力鋼 (以下 980 鋼) では、白色部と暗色部の二層構造であることがわかる。Fe-C 系状態図から白色部がフェライトであることが分かる。一方、暗色部は、パーライトが生成されたものと思われる。1180MPa 級高張力鋼 (以下 1180 鋼) では、色の異なる粒径数 μm の結晶粒から成り立っていることから、白色部のフェライト+球状の暗色部のパーライト組織であると思われる。高 Mn 鋼では針状結晶が多数見られることから、ラスマルテンサイト組織であることがわかる。また、これら加熱した試料を 450℃まで空冷した時点でメカプレスを行い、200℃以下になるまで金型による急冷を行った試料における光学顕微鏡写真を図 2 に示す。980 鋼ではプレス無しと同様のフェライト、パーライト組織を示し、1180 鋼でも同様にフェライト、球状パーライト組織であった。高 Mn 鋼では、組織はマルテンサイト組織であったが、プレスすることにより結晶粒が微細化した組織を示した。

3.2 ビッカース硬さ

図 3 に各種熱処理材におけるビッカース硬さを示す。熱処理後の硬さは 980 鋼において HV327、1180 鋼において HV230 であり、引張

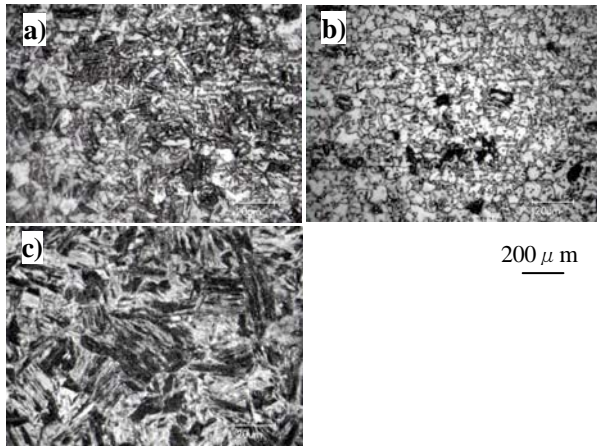


図1 各種熱処理材における光学顕微鏡写真
a)980 鋼-950°C空冷 b)1180 鋼-950°C空冷
c)高 Mn 鋼-950°C空冷

強度へ近似的に換算するとそれぞれ 1035MPa、730MPa となる。ことから、980 においては高強度化、1180 鋼においては軟化した。一方、高 Mn 鋼では、ビッカース硬さが HV469 であることから近似的に 1570MPa の引張強度であることが分かる。このことから、高 Mn 鋼に関しては、この処理により焼入れによって強度の向上が出来たことが分かる。さらに、冷却時にプレスすることにより金型と接触することで急冷を行った場合、980 鋼、1180 鋼では、10%程度の硬さの向上が見られた。一方、高 Mn 鋼では、硬さに関して空冷との差は見られなかった。

4 考察

980 鋼が、通電熱処理により引張り強度を約 50MPa 向上させたことについて、熱処理後のフェライト-パーライト組織が見受けられることから、急激な加熱によりオーステナイト化した組織が冷却過程において、パーライトがジュール上に成長したことが分かる。これは、パーライト中に微細なフェライトを生成しながら成長することになり、この結晶粒の微細化によって高強度化をもたらしたと推察される。一方、1180 鋼は、熱処理後の組織が、フェライト-粒状パーライトであることからパーライト組織が成長せず、その結果、フェライトの結晶粒の成長をもたらしたと考えられる。これにより、1180 鋼では結晶粒の粗大化が生じ、強度の低下が生じたと考えられる。空冷にて焼き入れが可能な高 Mn 鋼では、950°Cでの熱処理により、オーステナイト化し、その後、温度の低下に伴ってマルテンサイト変態したと考えられ

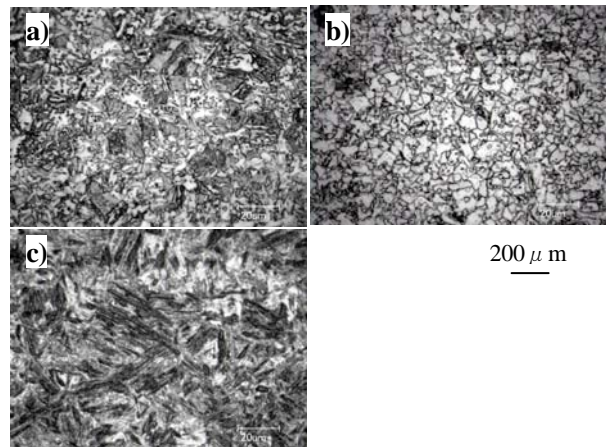


図2 各種熱処理-プレス材における光学顕微鏡写真
a)980 鋼 b)1180 鋼 c)高 Mn 鋼

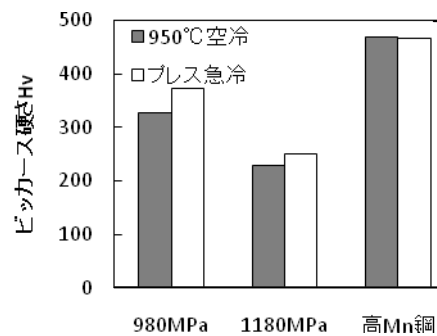


図3 各種熱処理材におけるビッカース硬さ

る。この鋼は空冷程度の遅い冷却速度において焼き入れが可能であるため、980 鋼や 1180 鋼がプレスによる急冷にて強度の向上が見られたのに対して、マルテンサイト変態に必要な冷却速度にすでに達しているため、プレスによる冷却での組織変化が見られなかったと考えられる。

5 まとめ

加熱炉を用いない直接通電加熱による短時間処理と多段プレス加工による焼入れ技術を組み合わせた新ホットプレス法の開発を目的に、通電加熱を用いた熱処理による組織および硬さへの影響について調べた。その結果、高張力鋼ではプレス急冷により強度の向上が見られた。また、高 Mn 鋼を用いることにより、1500MPa 級の引張り強度を得ることが分かった。これらはともに、急激な加熱処理によって生じた組織の変化によるものと考えられる。

マグネシウム合金の摩耗特性に及ぼす表面処理の影響

Effect of Surface Treatment on Wear Property of Magnesium Alloy

日野 実・村上 浩二・水戸岡 豊・村岡 賢

Makoto HINO, Koji MURAKAMI, Yutaka MITOOKA, and Ken MURAOKA

キーワード マグネシウム合金 / 摩耗特性 / 表面処理

KEY WORDS Magnesium alloy / Wear property / Surface treatment

1 はじめに

マグネシウムは実用金属の中で最も軽く、資源が豊富でリサイクル性に優れ、人体にも無害という優れた特性を有している。そのため各種産業において、マグネシウム合金の適用が拡大しており、特に輸送機器関連分野では、燃費向上を目的とした車体の軽量化材料として期待されている。しかし、マグネシウムは実用金属の中で電気化学的に最も卑な電位を示し、腐食しやすいため表面処理が必要不可欠である¹⁾。現在、マグネシウム合金に対してDow17やHAE法などの陽極酸化処理が優れた耐食性および耐摩耗性を付与する表面処理法として適用されている。しかし、これらの処理にはいずれもクロム酸塩やフッ化物等の有害物が使用されており、環境問題の観点から、クロム酸やフッ化物を用いない陽極酸化処理法が望まれている。

筆者らはこれまでリン酸塩をベースとした重金属やフッ化物などの有害物を使用しない陽極酸化処理²⁾について検討し、その優れた耐食性と防食機構³⁾を示したが、皮膜のトライボロジー特性については明かではない。

そこで、本研究では、AZ91Dマグネシウム合金に対して、リン酸塩陽極酸化処理および同じ陽極酸化処理であるDow17法ならびに化成処理を施した後、往復摺動タイプの摩擦摩耗試験を行い、マグネシウム合金のトライボロジー特性に対する各種表面処理の影響を検討した。

2 実験方法

実験には、ダイカスト法によって作製したAZ91Dマグネシウム合金板材(板厚3mm)を使用した。前処理を行った後、リン酸塩ベース浴から、直流電解で陽極酸化処理を行い、膜厚5および10 μm の被検試料を作製した。また、比較試料としてリン酸マンガン系化成処理およびDow17法による陽極酸化処理(膜厚40 μm)を行

表1 摩擦摩耗試験条件

| | |
|-------|--------------------|
| ストローク | 4mm |
| 周波数 | 2Hz |
| 負荷荷重 | 0.49N |
| サイクル数 | 7200回 |
| 温度 | 室温 |
| 相対湿度 | 55 \pm 5% |
| 相手材 | SUJ2(10mm ϕ) |

った。得られた皮膜について、表面SEM観察および表1に示す摩擦摩耗試験を実施した。摩擦摩耗試験後、摩耗痕の観察および摩耗減量を測定した。さらにX線マイクロアナライザーによる摩擦面の元素マッピングを行い、凝着状況を調べた。

3 結果と考察

図1には、各処理後の表面SEM観察結果を示す。処理前の試料はバフ研磨による鏡面仕上げを施しているため、極めて平滑な表面状態である。一方、各処理を施すことで表面形態は大きく変化し、リン酸塩陽極酸化処理(本処理)では、皮膜に多数の孔が認められるが、これは電解中の火花放電を伴った絶縁破壊により形成さ

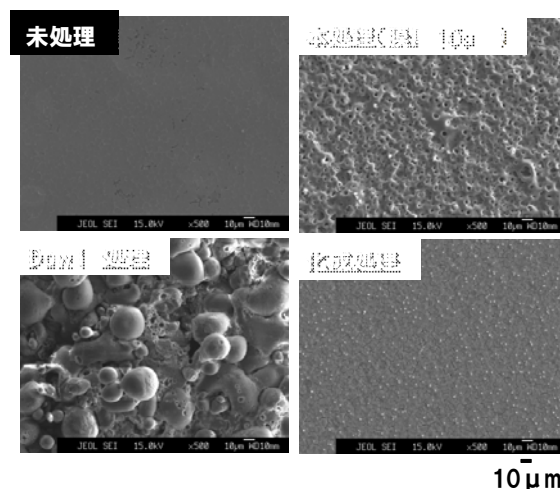


図1 各処理後の表面SEM観察結果

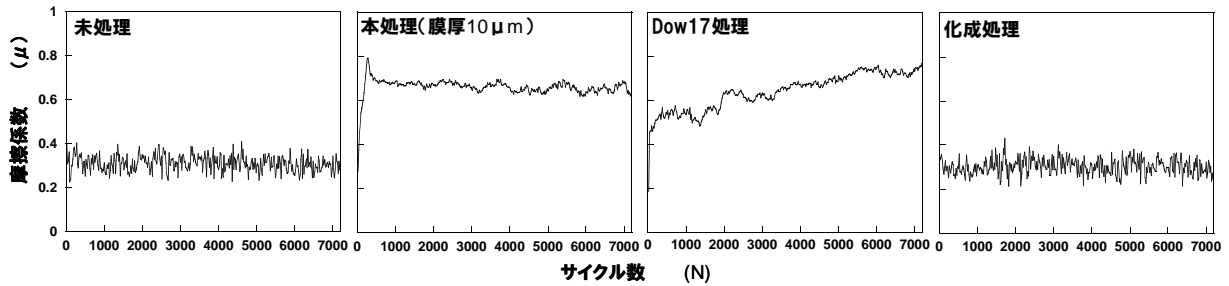


図2 摩擦摩耗試験における摩擦係数の経時変化

れ、孔径は膜厚の増加とともに大きくなった。同じ陽極酸化処理である Dow17 法もリン酸塩陽極酸化処理皮膜と同様に電解中に火花放電が発生する。そのため皮膜には多数の孔が認められるが、リン酸塩陽極酸化処理皮膜と比較し、凹凸の激しい複雑な形態を呈している。また、化成処理皮膜は、比較的平滑な表面状態であり、マグネシウム合金への化成処理において特徴的な多数の割れが観察される。

図2には、各試験片についての摩擦摩耗試験における摩擦係数の経時変化を示す。各処理を行うことで摩擦係数が大きく異なることがわかる。未処理材の摩擦係数は、試験初期に0.3程度を示し、その後も摩擦係数に大きな変化は現れない。また、化成処理材の摩擦係数も未処理材のそれとほぼ同様な経時変化を示す。一般に、無潤滑条件下における金属材料間での摩擦係数は凝着の激しい場合を除き、0.6~1程度であるのに対して、両者の摩擦係数は、ともに0.3前後と比較的低い値で推移する。一方、リン酸塩陽極酸化処理材の摩擦係数は、試験初期に0.8を示すが、その後、0.6程度まで低下し、ほぼ同じ値で推移する。Dow17 処理材は、試験初期に0.5程度で、時間経過とともに上昇し、最終的には0.8まで達した。

図3には、摩擦摩耗試験後の各試験片の摩耗状況を示す。未処理材は激しく摩耗していることがわかる。化成処理材も未処理材とほぼ同様な摩耗が生じており、前述の摩擦係数の結果と摩耗痕の状況から、化成処理は耐摩耗性に大きな影響を及ぼさないことがわかる。また、両者の摩擦係数が0.3前後と低い値を示したが、両者がともに激しく摩耗している状況より、摩擦摩耗試験の最中にマグネシウムの摩耗によって生じる摩耗粉がベアリング効果をもたらし、摩擦係数を低下させていることが考えられる。Dow17 処理材も激しく摩耗しているが、前者とは摩耗痕の形状が異なり、両端部の摩耗が中央

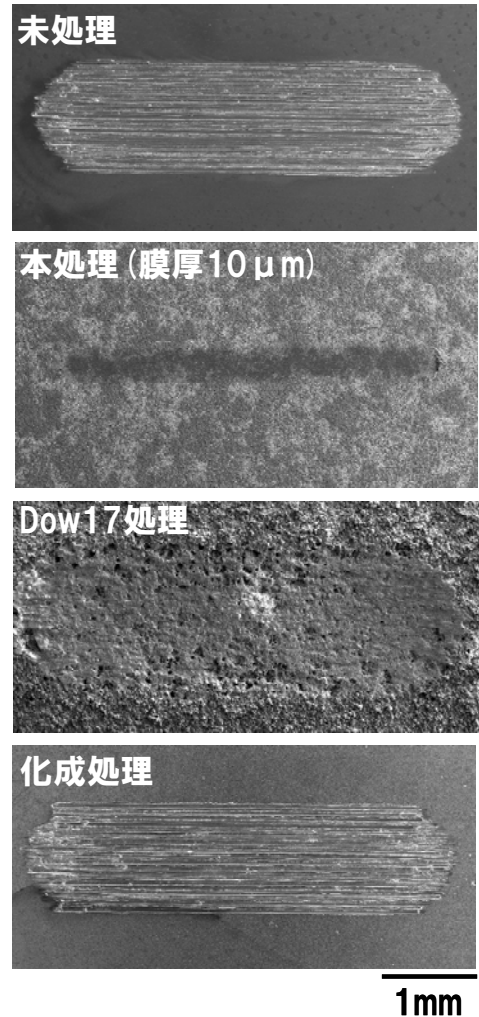


図3 摩擦摩耗試験後の摩耗状況

部よりも激しい。これは最終的に0.8という全ての試験片の中で最も高い摩擦係数に起因する。

この摩耗部に対してX線マイクロアナライザーによる元素マッピングを行った結果、皮膜中には存在しないFeが検出され、移着が確認された。この結果はDow17 処理によって得られる酸化皮膜が相手材であるSUJ2 ボールの主成分であるFeと反応することを示しており、高い摩擦係数が得られた結果と一致する。なお、未処理材についても同様な元素マッピングを行ったが、

摩耗部から Fe は検出されなかった。

一方、リン酸塩陽極酸化処理材では、未処理および他の処理皮膜と比較し、著しく摩耗が抑制されていることがわかる。摩擦係数は 0.6 程度と未処理材および化成処理材よりも高い値を示すが、これは皮膜の摩耗が僅かであり、摩耗粉の発生も極微量なために未処理材等で認められたベアリング効果が期待できないことに起因する。また、元素マッピングの結果、僅かではあるが摩耗部において Fe が検出された。このことから皮膜と SUJ2 ボールの主成分である Fe は反応し、その結果、摩擦係数を上昇させているものと思われる。

最後にリン酸塩陽極酸化処理皮膜の硬さは Dow17 処理のそれよりも 1/2 以下であり、トライボロジー特性について、皮膜硬さ以外の要因が存在することが示唆された。

4 おわりに

AZ91D マグネシウム合金に対して、リン酸塩陽極酸化処理および同じ陽極酸化処理である Dow17 法ならびに化成処理を施した試験片に対し、無潤滑条件下にて往復摺動タイプ摩擦摩耗試験を行い、マグネシウム合金の摩擦摩耗特性に対する各種表面処理の影響を調査した結果、リン酸塩陽極酸化処理皮膜が優れた摩耗特性を有することが明らかになった。

参考文献

- 1) 日野 実, 平松 実: マテリアルステージ, **4**, No.7(2004)23-27.
- 2) 日野 実, 村上浩二, 西條充司, 金谷輝人: 表面技術, **58**(2007) 767-771.
- 3) K.Murakami, M.Hino, M.Hiramatsu, A.Saijo, S.Kobayashi, K.Nakai and T.Kanadani: Mater.Trans., **48**(2007)3101-3106.

Cr 系皮膜に対するポリアミドの離型性評価

Mold Releasing Property of Polyamide for Cr-Compound Coatings

國次真輔・中西亮太

Shinsuke KUNITSUGU, Ryouta NAKANISHI

キーワード 樹脂成形 / 金型コーティング / PVD / 離型性
KEYWORDS Polymer molding / Hard coating / PVD / Mold releasing property

1 はじめに

樹脂成形における離型性不全は、成形時間とともに成形品を金型から引き抜く際に必要な力が増加したり、成形品に不具合を生じたりする現象のことを指し、成形品を金型から引き抜く力すなわち離型力が離型性の一つの指標となることが考えられる。したがって、熔融樹脂と金型材との間のはく離力（付着力）を精度よく測定する必要がある。射出成形や熔融紡糸などの熔融樹脂の成型では、樹脂は熔融温度以上に加熱された状態で金型表面と接触することになるので、簡易の評価法でも、その状態を再現しなくてはならない。そこで我々は、樹脂を溶解させる熱源としてレーザー光を用いることを考えた。レーザーは高エネルギーを瞬時かつ局所的に照射できるので、①試料を小さくできる、②試料作製時間を大幅に短縮できる、③サンプル (n) 数を増やすことによる試験結果の精度向上などが期待できる。この観点から熔融樹脂に対する簡易離型性評価について開発を行った^{1,2)}。今回は、汎用プラスチックおよび汎用エンブラとして広く利用されているポリアミド PA66 (66-Nylon) のレーザー溶着状態について調査し、樹脂金型として実績のある Cr、Cr₂N および CrN といった Cr 系皮膜の PA66 に対する離型性を剪断付着力測定により評価したので報告する。

2 実験方法

成膜は RF マグネトロンスパッタリング装置 (ULVAC 製 SH-350E) による反応性スパッタ法を用いた。基板には 2 mm 厚の SUS304-BA 材を用い、ターゲットとして高純度 Cr (純度 99.9 %) を用いて、導入ガスである Ar と N₂ のガス圧を調整し、Cr、Cr₂N+Cr、CrN を成膜した。CrN については、成膜条件を変化させ、同じ NaCl 型 (B1) 構造を持つ CrN であるが、結晶性および組成が異なる 4 つの CrN 膜 (CrN-A, B, C, D) を作製した。

レーザー溶着は、半導体レーザー (Laserline 社製 LDF600-1000) を用い、Cr 系膜被覆 SUS304 板と

PA66 と重ね合わせて、SUS304 基板の裏側にレーザー光が反射し光学系を痛めないように照射角度を 15 度傾けてレーザー光を照射した (図 1)。付着した試料の剪断による付着力測定は、引張試験機を用いて、はく離の生じた荷重すなわち荷重-変位曲線の加重最大値を付着強度とした。

Cr 系皮膜の表面特性として純水の静的接触角の測定を行った。表面粗さは三次元表面形状測定器 (小坂研究所製 ET4000AK31) を用いて最大高さ Rz の測定を行った。

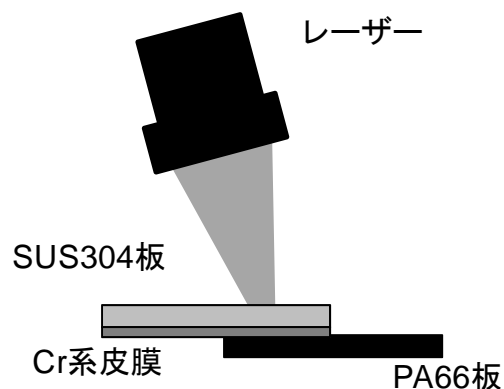


図 1 Cr 系試料のレーザー溶着

3 結果および考察

まず、レーザー照射条件を変化させて、レーザー照射エネルギーに対する熔融状態と付着力の関係を調べた。図 2 にレーザー照射、はく離後の熔融痕の光学顕微鏡観察図を示す。図 2 左のレーザー出力 200 W・5 sec. (1000 J) で照射した後の PA66 板は、円状に熔融痕が観察された。このときの付着力は非常に弱く、わずかな力ではく離してしまうため、剪断による付着力試験に供することは不可能であった。一方、図 2 右に示すレーザー出力 300 W・10 sec. (3000 J) で照射した試料では、熔融痕に気泡の発生が認められ、強い付着力で溶着していた。片山らはステンレス鋼と非結晶性ポリアミド樹脂とのレーザー直接接合 (LAMP 接合法) において、気泡の発生は強い接合

を得るための重要な要素であると報告しており³⁾、本実験における強い付着力も、同様に気泡の発生が重要な役割を果たしていると考えられる。照射エネルギーが700 Jまでは全く付着することはなく、700～1500 Jの領域では気泡は発生しないが弱い力で溶着し、1500 J以上で気泡の発生に伴い、強い付着力で溶着することがわかった。

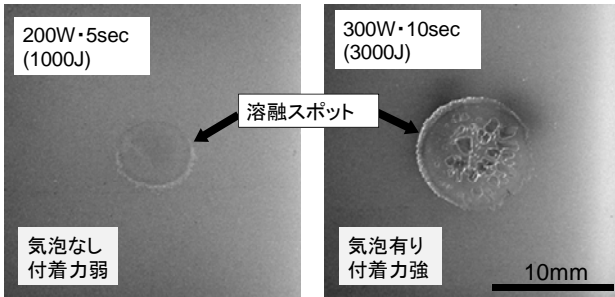


図2 PA66 溶融痕の光学顕微鏡像

図3にレーザー出力300 W・10 sec.で溶着して作製した試料の剪断引張試験による付着強度を示す。実験に供したCr系膜の中では、Cr膜の付着強度が最も高く、次いでCr₂N+Cr膜となり、CrN膜の付着強度はすべてのCr膜およびCr₂N+Cr膜よりも低くなった。CrN膜についてみると、4つの試料の中には付着強度が極端に小さくなる試料が存在しており、同じNaCl型(B1)構造を持つCrN膜でも結晶性および組成の違いにより離型性が急激に変化することを示唆している。

表2にCr系皮膜に対する純水接触角と表面粗さRzを示す。Cr系皮膜に対する純水接触角はいずれも90°よりも大きく、いわゆる撥水性となっていることがわかる。本来、金属やセラミックスの清浄表面は高い表面エネルギーを有し、酸化やガスの吸着、さらに炭化水素コンタミの影響によって表面エネルギーが低くなると考えられるが、実際の表面状態の詳細は不明である。また、表面粗さRzについては、Cr、Cr₂N+Cr、CrN-A、B膜は基材であるSUS304-BA板の表面粗さRzとほぼ等しい値となったが、CrN-Cでは若干高くなり、CrN-Dは1 μmを超える粗さを持っていた。表面粗さが粗くなったCrN-C、D膜では付着強度が低下していることから、表面粗さRzが付着性と関連があると考えられる。ゴム金型の表面処理において、純水の接触角が高く表面粗さが小さい表面が離型性を向上させるといった報告があり⁴⁾、表面設計の指針となっている。本実験においては、純水接触角はCrが若干低いもののいずれも大差なく、付着強度との関連は見いだせなかったが、表面粗さについては、離型性との関連があると考えられる。

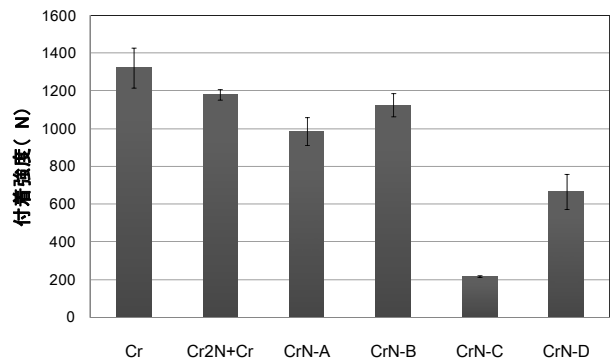


図3 Cr系膜とPA66の剪断付着強度

表1 Cr系膜に対する純水接触角と表面粗さ

| | Cr | Cr ₂ N+Cr | CrN-A | CrN-B | CrN-C | CrN-D |
|--------------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| 純水接触角 (°) | 98.2 | 107.3 | 107.3 | 103.8 | 105.3 | 101.1 |
| 表面粗さ Rz (μm) | 0.080 | 0.068 | 0.079 | 0.098 | 0.238 | 1.259 |

3 まとめ

PA66樹脂とCr系皮膜との離型性を評価するために、レーザー光を用いて溶着試料を作製した。300 W・10 sec.の照射によりPA66には気泡の発生し、Cr系皮膜とPA66との間で強い付着力が得られた。剪断引張試験の結果、CrN膜はCrやCr₂N+Cr膜より付着強度が低く、膜質および組成によって離型性に大きな変化を示すことがわかった。

参考文献

- 1) 國次真輔, 岡山県工業技術センター報告, 35 (2009) 27.
- 2) 中西亮太, 國次真輔, 末岡浩治, 表面技術協会第120回講演大会講演要旨集 (2009) 233.
- 3) 片山聖二, 川入洋平, 丹羽悠介, 丹下章男, 久保田修司, 溶接学会論文集, 25, 2 (2007) p.316-322.
- 4) 上浦桂二, 豊田合成技報, Vol.43, No.1 (2001) 37.

サンドブラストを用いた Ni-Ti 合金の表面処理

Surface cleaning for Ni-Ti alloy by using sand blasting

キーワード：サンドブラスト / レーザ切断 / Ni-Ti 合金 / ステント

KEYWORDS: Sand blasting/ Laser Cutting/ Ni-Ti alloy/ Stent

窪田 真一郎, 浅原 美則*
Shinichirou Kubota, Minoru Asahara

1. 目的

Ni-Ti 合金製ステントは柔軟性に優れていることから、消化管や血管の屈曲部における大きな変形に対して、フレキシブルに適合することができる。さらに、これらの利点は、脳血管などのように細かく枝分かれした部位の治療にも有効であると考えられており、開発ならびに実用化が進められている。Ni-Ti 合金のレーザー切断においては、アシストガスとして不活性ガスを使用することで、酸化膜の生成を抑制した切断面を実現できるが、再凝固物の付着すなわちバリの発生が顕著になる。バリの付着は、表面処理のみならず形状記憶処理など、後工程において問題となることから、可能な限り除去する必要がある。これまでの取り組みで、Co-Cr 合金の場合、レーザー切断時に発生した再凝固物は、化学エッチング工程でほとんど除去できることが明らかとなっている。しかしながら、Ni-Ti 合金の場合、バリの付着が強固であり、機械的な方法や化学処理だけでは除去が不完全であることから、処理方法を検討する必要がある。そこで、バリの除去を目的としてサンドブラストによるクリーニングを試みた。レーザー切断後の網目構造に対して、アルミナ砥粒をメディアとしてブラスト処理を行うことで、残留したバリを除去する。加えて、この工程により、網目形状における切断部近傍のエッジを積極的に落とせることから、R 形状を付加する効果も期待できる。本研究では、レーザー切断により作製した網目形状に対してサンドブラスト処理を行い、表面状態や形状にあたる影響について検討した。

2. 実験方法

図 1 は、本実験で使用したサンドブラスト装置の模式図である。レーザー切断により作製した網目形状のサンプルをシャフトに挿入し固定する。シャフトに固定されたサンプルは、ステップモータを利用した駆動系により、直線ならびに回転方向に数値制御による駆動が可能である。なお、サンプルと砥粒の噴射ノズルとの距離は 45mm とした。使用した砥粒は、アルミナ系砥粒（不二製作所製フジランダム WA）であり、粒度は #220 である。

* 株式会社 日本ステントテクノロジー

なお、本実験で使用した Ni-Ti 合金チューブは古河テクノマテリアル製 Ni-Ti 合金チューブ (NT-N) であり、常温において超弾性機能を発現できるように調整したものである。チューブ寸法は外径 2.45mm、肉厚 0.2mm、全長 1m である。

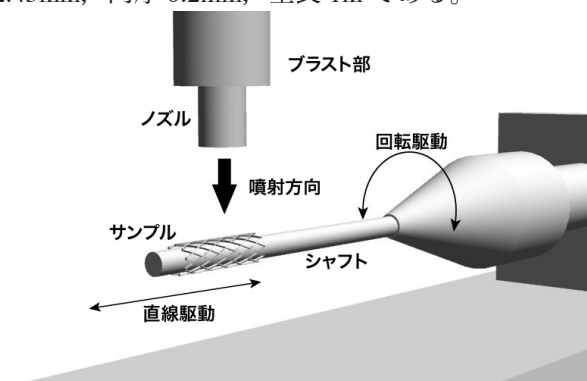


図 1 サンドブラスト装置の模式図

3. 実験結果

図 2 は、レーザー切断を利用して作製した網目形状である。Ni-Ti 合金製チューブに対して、YAG レーザによる切断加工を行った。図 2-(a) は、切断後の網目形状の表面側を、図 2-(b) は裏面側の状態を示している。図 2-(a) より、切断後の網目形状には切り屑が多く残留している。また、図 2-(b) の裏面側から分かるように、切断部近傍には Ni-Ti 合金チューブの厚みと同程度 (0.2mm) の再凝固物が付着している。これまで作製してきた Co-Cr 合金製ステントにおいては、厚みが 0.1mm であったこと、また付着する再凝固物が数十 μm 程度であったことから、切り屑はほとんど残留しなかった。一方、Ni-Ti 合金製チューブの場合、レーザー切断時にアシストガスとして不活性ガスを使用していることから、 O_2 ガスによる切断と比較して再凝固物が大きくなる傾向がある。その結果、Co-Cr 合金の場合よりも切り屑が網目形状に残留しやすいと考えられる。

図 3 は、化学エッチング処理を施した網目形状表面である。エッチング液には、フッ酸を含む水溶液を使用し、処理時間は 5 分程度とした。図 2(a) と比較して、表面はエッチング処理による梨地面である。レーザー切断時に付着した汚れなどは、除去され全面がクリーニングされている。

図4は、エッチング表面に対してブラスト処理を行ったときの表面状態を示す。なお、直線(V_L)ならびに回転方向(V_θ)の駆動速度はそれぞれ、2mm/secならびに180°/secに設定した。ここでは、直線方向の送り回数が形状におよぼす影響について調べた。図より、送り回数が増加するにしたがってリンク幅は細くなるのがわかる。これは、送り回数の増加とともに、除去量が増加したためである。また、ブラスト前と比較して、エッジ部に、R形状が付与されている。各パス数で作製したサンプルの質量を測った結果、処理前と比較して、2passで約10%、4passで15%、6passでは18%程度減少した。

図5は、送り回数を1passとして、直線方向の駆動速度 V_L を変化させたときのブラスト処理面を示したものである。なお、回転方向の駆動速度 V_θ は、180°/secとした。図より、 $V_L=2$ mm/secの場合は、リンク幅の減少が顕著であるが、 V_L の増加にしたがって、ブラスト処理による除去効果が低下する。その結果、 $V_L=8$ mm/secにおいては、ブラスト処理による梨地面が形成されているが、リンク幅においては処理前と同程度の寸法となっている。

図6はブラスト処理が電解研磨面におよぼす影響について示したものである。なお比較のために、電解研磨のみの結果も示す。本サンプルは、図5における $V_L=8$ mm/secの条件でブラスト処理を行った表面に対して、電解研磨を実施した。図より、電解研磨のみの場合は、滑らかな光沢面が得られている。また、図6下段に示した非接触表面粗さ測定機による表面の高さ分布から分かるように、凹凸の少ない研磨面が得られている。一方、ブラスト処理後の電解研磨面においては、光沢は有しているが、凹凸が観察される。高さ分布の結果からも明らかなように、電解研磨のみの表面と比較して、凹凸が顕著である。これは、ブラスト処理による表面の履歴が、電解研磨のみでは除去できず、うねり成分として残ったためと考えられる。

4. まとめ

本研究では、レーザー切断により作製した網目形状に対してサンドブラスト処理を行い、表面状態や形状に与える影響などについて検討した。その結果、Ni-Ti合金製の網目形状に対してアルミナ系砥粒を用いたブラスト処理を行うことにより、エッジ部にR形状を付与でき、また均一な梨地面を形成できることが分かった。また、ブラスト処理面に対して電解研磨処理を行った結果、研磨面においてうねり成分が残った。これは、ブラスト処理面の凹凸が電解研磨後に残ったためと考えられる。研磨面の品質向上のためには、ブラスト処理面の表面粗さの改善が重要である。



(a) 表面側 (b) 裏面側

図2 レーザ切断部近傍の光学像

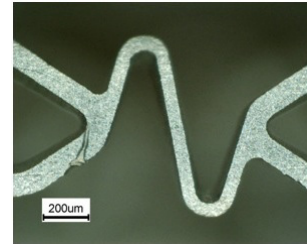
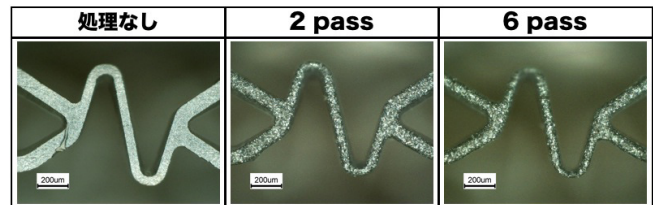
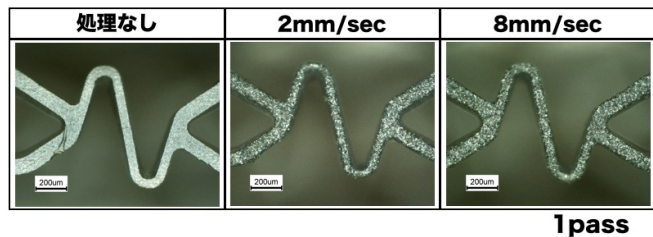


図3 化学エッチング処理後の表面側における光学像



$V_L:2$ mm/sec, $V_\theta:180^\circ$ /sec

図4 送り回数が表面状態におよぼす影響



1pass

図5 V_L が表面状態におよぼす影響

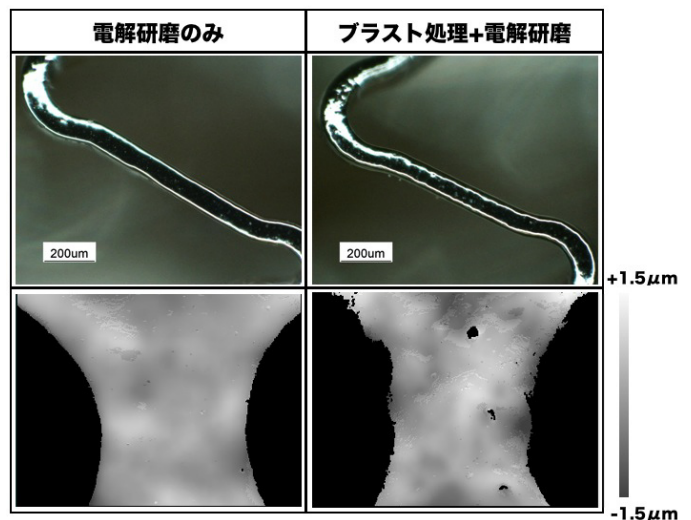


図6 ブラスト処理が電解研磨面におよぼす影響

配管内走行ロボットの視覚機能に関する研究（第一報）

Study of Visual Function of the Pipe-Inspection Snake-Robot (1st report)

藤原 久永

Hisanaga FUJIWARA

キーワード 配管内検査 / ヘビ型ロボット / 視覚機能 / 画像処理

KEY WORDS Pipe inspection / Snake robot / Visual function / Image processing

1 はじめに

配管内検査を目的として、従来から開発されている配管内走行ロボットの多くは、管径変化や曲がり等の管状況に応じて煩わしい調整が必要となり、この調整に時間と熟練を要し、検査の簡便化につながっていない、という問題がある。こうした問題に対し、岡山大学鈴森研究室と共同で、配管内を走行するヘビ型ロボットの作成に取り組んでいる^{1),2)}。このロボット（図1）は、独自の走行機能により、煩わしい調整を必要とすることなく配管内を走行することが可能となる。しかし反面、カメラの激しい動きがもたらされるため、検査などの用途に用いるのが難しいという問題が生じる。



図1 ヘビ型ロボット

本研究では、画像処理の技術を用いることによりこうした問題に対処することを試みる。より具体的には、カメラを動かしながら撮影した画像列から、カメラ自体の動きを算出し、複数の画像列からカメラ視点を固定した一枚の画像を合成する。このように、ハードの柔軟さという利点からもたらされる問題をソフトの技術によって対処することにより、柔軟さという特徴を失うことなく検査等の応用にも活用できる機能性を実現することを目指す。

初年度にあたる本年度の研究では、カメラを少し動かして撮影した2枚の画像間の対応付け（トラッキング）を実現する。

2 HDRCカメラ

本研究では、まず配管内を走行するヘビ型ロボットに搭載するカメラに要求される要件の検討を行う。カメラはヘビ型ロボットの頭部に取り付けられるため、走行中カメラは配管内壁に近づいたり離れたりする。すなわち、ヘビ型ロボットに搭載したカメラで撮影した画像では、配管表面とカメラとの距離のばらつきが大きくなる。配管内部の少し先の部分までを撮影視野に入れることを考慮すると、最低でも5倍程度の距離の差が生じると考えられる。配管表面を、ヘビ型ロボット頭部に付けられた照明で照らすとすると、光のエネルギーはカメラからの距離の2乗に反比例するため、25倍程度の明るさ変化が生じる。こうした明るさの大きな変化を通常のCCDカメラでとらえることはできない。さらに、こうした距離の違いを含んだ対象の、より多くの部分にフォーカスの合った画像を得るためには、レンズの絞りを絞ってピンホール状態にして撮影する必要がある。このためカメラに入る光が微弱なものとなる。こうしたことから言えるカメラの要件は、1)ダイナミックレンジが広い、2)感度が高い、というものとなる。1)はカメラ設定を固定したままでも捉えることのできる明るさの幅が広いことを意味し、2)は微弱な光でも捉えることができることを意味する。本研究では、こうした要件を満たすことのできるカメラとして、OMRON Automotive Electronics Technology社の開発した、ハイダイナミックレンジCMOSカメラ（HDRC）を選定し使用した。このカメラは170dBのダイナミックレンジを実現しており、微弱な光にも反応することができる感度も有している。

3 トラッキングの実現

カメラ視点が変動する画像列から、カメラ視点を固定した画像を再構成するためには、カメラキャリブレーションと画像間の対応付けが必要になる。本年度の研究では、まず画像間の対応付け、すなわち画像中の同じ特徴の追跡（トラッキング）

を実現した。

トラッキングを行う方法としては様々なものが提案されている。配管内部を撮影するとした場合、画像中の見かけの動きはカメラ自身の動きによるものであり、他に動く物体は無いと仮定して構わない。その一方、配管表面には必ずしもトラッキングに適した特徴が無い場合が多い。配管内部の画像はこのような特徴を持っており、このような場合でもトラッキングが可能となるように、本研究ではブロックマッチングという方法を用いて実現を行った。

現時点では、カメラはヘビ型ロボットに組み込んでいないため、実験は室内画像を用いて行った。図2はHDRCカメラで撮影した室内の画像で、図3は同じ対象を、カメラをパン方向にわずかに回転させて撮影した画像である。両画像間の動きの情報をトラッキングにより求めた。結果はピクセル毎に求まるが、その結果を部分的に表示したものが図4である。図2を赤、図3を緑、図4を青とするカラー画像として合成して、視覚的に分かりやすくしたものを図5に示す。強い濃淡変化のある部分の動きの情報がほぼ良好に検出されていることが分かる。なお、ブロックマッチングを用いた場合でも、濃淡変化が全く無い部分では動きの情報は抽出されない。図4はこのことを反映したものとなっている。

ブロックマッチングを用いたトラッキングは計算時間を要するという問題がある。これに対しては、実際にヘビ型ロボットに組み込んだ場合、モータ等の制御情報が利用可能となるので、探索空間を狭めることが可能となり、計算時間の削減を行うことができると考えられる。

4 まとめ

配管内移動性能に優れたヘビ型ロボットを用いた配管検査を実現するため、ヘビ型ロボットに搭載するカメラに必要とされる要件の整理を行い、そのカメラを使用して入力した画像間でのトラッキングを実現した。入力された画像列からカメラ視点を固定した画像を再構成するには、さらにカメラキャリブレーションを行う必要がある。本カメラを組み込んだヘビ型ロボットの作成を行い、カメラ視点を固定した画像の再構成は次年度以降に行う予定である。

参考文献

- 1) K.Suzumori, S.Wakimoto, and M.Takata: “A Miniature Inspection Robot Negotiating Pipe of Widely Varying Diameter,” IEEE International Conference on Robotics and Automation, pp.2735-2740, (2003)
- 2) A.Kuwada, Y.Adomi, K.Suzumori, T.Kanda, and

N.Kadowaki: “Snake-like Robot Negotiating Three-Dimensional Pipelines,” IEEE International Conference on Robotics and Biometrics, pp.989-994, (2007)



図2 入力画像(I)



図3 入力画像(II)

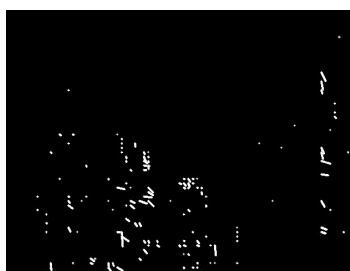


図4 動き抽出結果



図5 図2~4を重ね合わせたもの

吸着型モーメント印加装置を用いた周波数応答関数測定

Measurement of Frequency Response Function using Sticking 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の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始めている。

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、構造物に並進力と回転力をそれぞれ加えた場合について測定する必要がある。構造物に並進力を加えることは、ハンマ等を利用することで容易に行うことができる。しかし、モーメントを印加するには、例えば構造物に T 型治具などを接続し、治具をハンマで加振する方法などが試みられている¹⁾。しかし、この方法は治具の質量が構造物に付加され構造物の振動特性が変化するため、測定結果の補正処理が必要となる。また、構造物に治具を取り付けるための加工が必要になる。他にも、さまざまな方法が検討されているが、簡便で高精度なモーメント印加方法は確立されていない。

そこで、本研究では、構造物に質量を付加しない簡便なモーメント印加法を新たに提案する。これは、電磁石などの吸着力により対象構造物に一定力のモーメントを加えておいて、吸着力を急激に解放することで逆ステップ状のモーメントを印加するものである。本稿では、モーメント印加装置を実際に試作し、実験した結果からその有効性について検討を行う。

2 提案したモーメント印加装置

図 1 に考案したモーメント印加装置を示す。この装置は、電磁力等により構造物に吸着する吸着部と、モーメントを計測するセンサー部、人間の手によって力を作用させる把持部からなる。モーメントを印加するには、まず吸着力を発生させて構造物に吸着部を吸着させた状態で、計測者が把

持部を捻る事によって構造物表面にモーメントをあらかじめ印加する。次に、スイッチにより吸着力を急激に解放することにより、構造物に図のような逆ステップ状のモーメントを印加する。

装置が構造物表面から離れるまでは、構造物に印加するモーメントに対応したモーメントがセンサー部に発生するため、センサー部の歪みを計測することにより、構造物に印加したモーメントを算出する。この装置を使えば、モーメント印加に際して治具を一切取り付ける必要がないため、構造物そのものの振動特性を計測できる。また、構造物に治具を取り付けるための加工を施す必要がない。さらに、モーメント印加、計測を多数箇所で行う場合も、各計測点へ本装置を吸着、切り離しを行うだけで良いため、効率的である。

3 実験装置

前章のアイデアに基づいたモーメント印加装置を試作した。図 2 に試作したモーメント印加装置と実験システムの概要を示す。センサー部には、点 A, B に作用するモーメント M_A, M_B を計測するため、各点を挟むセンサー部両側面に 2 枚ずつ計 4 枚のひずみゲージを貼り付けた。これにより、センサ軸方向の引っ張り力として作用する試料に印加された並進力の影響、および計測点の温度変化の影響をキャンセルすることが出来る。計測した 2 点のモーメント値を式 (1) に代入することにより、試料表面に印加したモーメント M_D を推定した。

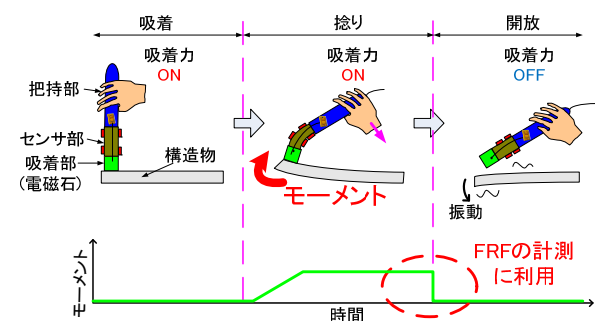


図 1 考案したモーメント印加方法

$$M_D = \frac{L_B M_A - L_A M_B}{L_B - L_A} \quad (1)$$

ここで、 L_A 、 L_B は試料表面から歪みゲージ中心位置までの距離である。本実験では、 $L_A=26\text{mm}$ 、 $L_B=45.5\text{mm}$ とした。また、試料に印加される並進力をモーメントの影響をキャンセルして計測するため、点Cを挟むセンサ部両側面にさらに4枚の歪みゲージを貼り付ける。

試験対象物として図2に示す片持ち梁を用い、FRFを実験により求めた。計測点における加速度は2つの加速度ピックアップの平均値、角加速度はこれらの差分より求めた。試験対象物に対して紙面に向かって時計回り、反時計回りに各1回づつ捻って加振を行った際の各測定値よりFRFを算出した。ただし、ステップ状のモーメントをFFT（高速フーリエ変換）により計測する場合、そのままでは時間窓の影響により、FRFの算出が出来ない。このため、FFTの入力前段にハイパスフィルタ（カットオフ周波数11.5Hz、-60dB/dec）を挿入し低周波成分の影響を除去した。

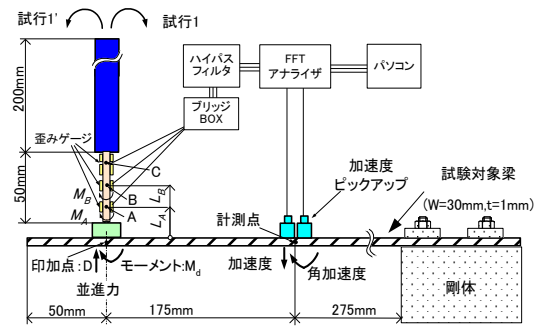
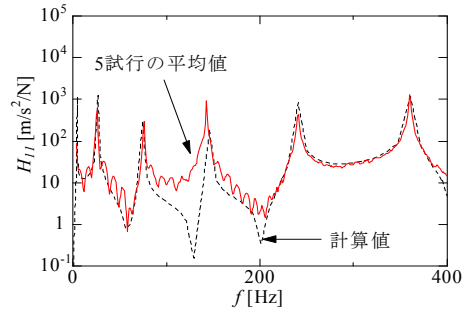
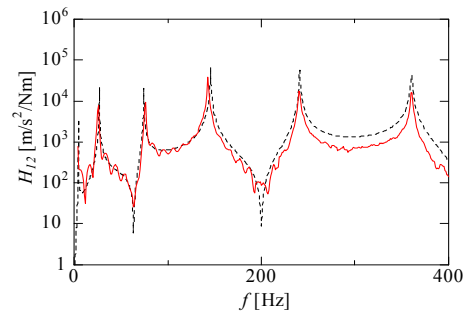


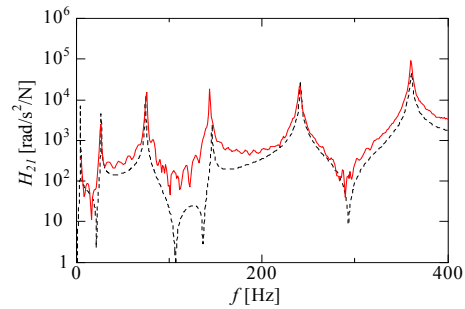
図2 実験システム



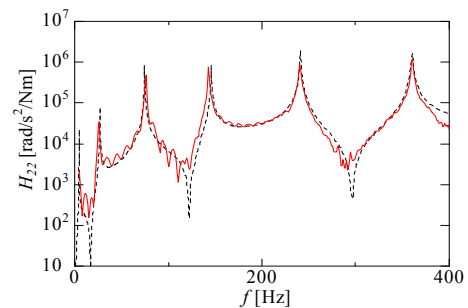
(a) 並進力-加速度



(b) モーメント-加速度



(c) 並進力-角加速度



(d) モーメント-角加速度

図3 周波数応答関数 (FRF)

4 実験結果

本計測手法の有効性を検証するため、有限要素法解析との比較を行った。解析ではメッシュ間隔5mmのシェルメッシュを用いた。ただし、解析モデルに用いた並進力およびモーメントに対する減衰比には、インパクトハンマによる打撃実験によって得られた値を採用した。

図3に5回の試行により求めたFRFの平均値（実線）と計算値（破線）を示す。図3(a),(c)より、並進力印加に対するFRFの実験値は解析値にほぼ一致した。振幅約 $10\text{m/s}^2/\text{N}$ 、 $500\text{rad/s}^2/\text{N}$ 以下においては計算値との誤差が大きいが、これは梁に加えた並進力が小さく、ノイズの影響と思われる。

図3(b),(d)より、モーメント印加に対するFRFの実験値も解析値にほぼ一致した。

5 まとめ

構造物の振動伝達モデルにおけるモデル化精度の向上を目指し、付加質量の無い簡便なモーメント印加、計測装置を考案した。この装置を用いて求めた試験対象物のFRFの実験値は有限要素法により求めた解析値にほぼ一致しており、本計測法の有効性を確認した。今後、センサ部の改良により計測感度の向上に取り組む予定である。

文献

- 1) 細矢, 吉村: 日本機械学会論文集 C,72-713, 37-44(2006).

密閉筐体内の自然空冷に対する発熱物の熱伝導性の影響

Effects of Heat Conductivity of Heated Body on Natural Air Cooling in an Enclosure

下山 力生・眞田 明

Rikio SHIMOYAMA and Akira SANADA

キーワード 自然空冷 / 熱伝導 / 密閉筐体 / 電子機器

KEY WORDS Natural air cooling / Heat conduction / Enclosure / Electronic instrument

1 はじめに

電子機器は、近年高性能化、小型化が進められているため、機器の内部温度が上昇し、製品の性能や寿命が低下する問題が頻発している。一方、製品の多様化にともない、機能やデザイン上の理由で、発熱素子が搭載されたプリント基板などを水平状態で複数配列する製品が増加している。しかし、このようなケースについて、自然空冷のメカニズムが十分に解明されていないことから、開発時に熱設計で試行錯誤を繰り返さなければならない。

本研究は、筐体内に発熱水平板が複数配列された構造をもつ電子機器の開発時に有用な熱設計資料を得ることを目的とする。ここでは、発熱体自身の熱伝導性が発熱面の温度にどのような影響を及ぼすかについて報告する。

2 解析モデルについて

本研究では対象とする構造の典型的な例として図1のような解析モデルを考える。この解析モデルは、上面が25°C冷却、周囲断熱の円筒密閉容器内に上下面がそれぞれ57.2W/m²で発熱する発熱体を所定の間隔で2段設置したものである。ここでは、発熱体の上下発熱面間に存在する材料を断熱材程度の熱伝導率0.03W/mKからアルミニウムを想定した180W/mKまで変化させた場合について検討する。

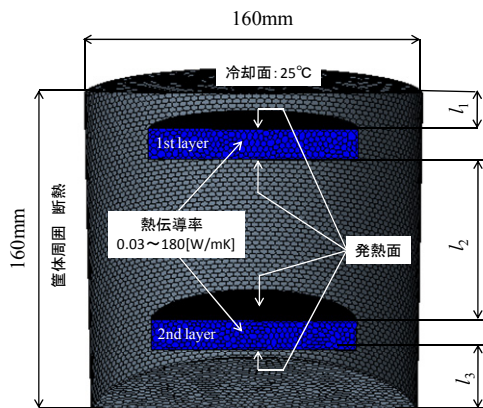


図1 解析モデル

3 解析結果および考察

発熱体の熱伝導率が180W/mKおよび発熱体2段目の位置が $l_3=33\text{mm}$ である場合の速度ベクトルにおいて、発熱体1段目位置が $l_1=18\text{mm}$ の場合を図2(a)、 $l_1=33\text{mm}$ の場合を図2(b)に示す。なお、図2は筐体を縦方向に切断した断面図であり、対称形状であるため左半分の領域を示したものである。図2(a)において、発熱体で温められて軽くなった空気は上昇し、上部の冷却面付近で冷やされ重くなり筐体側部領域から下降している。冷却効果に大きく影響を及ぼす発熱体まわりの流れに着目すると、いずれの領域においても発熱面に沿った流れとなっており、発熱面の位置や向きによる違いが見られなかった。一方、発熱体1段目を冷却面方向に近づけた図2(b)に示す条件では上部領域に渦が観察された。この渦は、中間領域からの上昇流が冷却面付近で反転・下降する回転流が起動力となり、その回転流に随伴する流れが発熱体1段目上面と冷却面間に生じる上昇流に干渉することにより生じると考える。これは、渦が生じない図2(a)で示した条件と比較して、中間領域高さ l_2 の増加にともない渦を誘起する中間領域からの上昇流が増大していることおよび上部領域高さ l_1 の減少とともに発熱体1段目上面と冷却面間に生じる流れが抑制されることから理解できる。

温度分布の解析例として、上部領域に渦が生じる図2(b)で示した発熱体1段目位置が $l_1=18\text{mm}$ 、発熱体2段目の位置が $l_3=33\text{mm}$ の条件において、熱伝導率がアルミニウムを想定した180W/mKの場合の温度分布結果を図3に示す。結果として、発熱体1段目の方が発熱体2段目よりも冷却されて低い温度を示した。これは、図2(b)で述べた渦によって発熱面と冷却面間の熱交換が活発になり、発熱面が冷却されたものと考えられる。また、いずれの発熱体においても温度分布がなく様な温度を示していた。しかし、ここでは示していないが、発熱体の熱伝導率が低い条件では、発熱体自体に温度分布が生じており、発熱面の向きによっても違いが生じる結果が得られている。これらのことから、発熱体自身の熱伝導性は発熱面の冷却効果に影響を及ぼすことが理解できる。

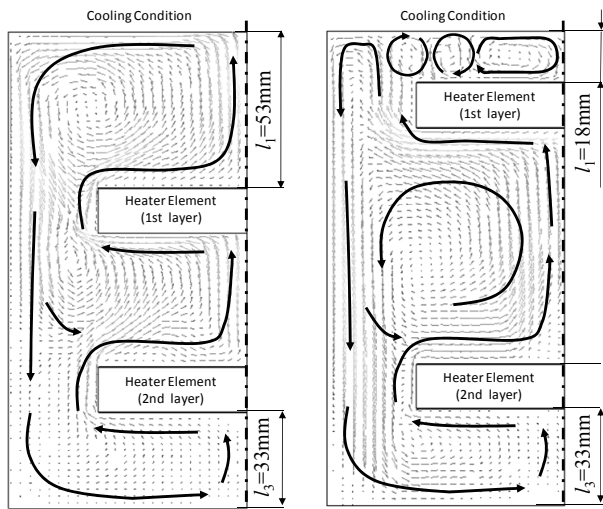
図4および図5に渦が生じない発熱体1段目位置が $l_1=53\text{mm}$ の場合と渦が生じる発熱体1段目位置が

$l_1=18\text{mm}$ の条件における発熱面温度と発熱体の熱伝導率の関係を示す。図4において、発熱体1段目と発熱体2段目では大きな差はなく、特に上下面による違いはほとんど見られなかった。また、熱伝導率が增大すると発熱面温度が低下する傾向を示すことが分かった。この原因としては、発熱体から冷却面へ熱が流れる過程において、発熱体自身の熱伝導性が向上することで筐体内の熱抵抗が軽減されるためであると考えられる。

図2(b)で示す渦が生じる発熱体の配置において、図5に発熱面温度と発熱体の熱伝導率の関係を示す。結果として、発熱体の熱伝導率が1以下の低い範囲では発熱体1段目の上下面で温度差が大きくなった。これは、発熱体1段目上面では渦によって冷却面との熱交換が促進されて冷却されているが、その温度低下の影響が発熱体1段目下面まで伝熱していないことが原因と考えられる。一方で、熱伝導率が1以上になると、発熱体上下面の差はほとんど見られず、いずれの発熱面においても熱伝導率の影響は小さくなった。また、いずれの熱伝導率においても上部領域で渦が生じる結果が得られたことから理解できるように、発熱面温度は発熱体1段目の方が発熱体2段目より低い温度を示す結果が得られた。

4 まとめ

発熱体自身の熱伝導性が発熱体まわりの自然対流による熱伝達に及ぼす影響について検討を行った。いずれの熱伝導率においても、渦を活用することで発熱体1段目が大きく冷却できることが分かった。また、発熱体は熱伝導性が大きいほど冷却される傾向にあった。



(a) 渦なし (b) 渦あり
図2 速度ベクトル分布

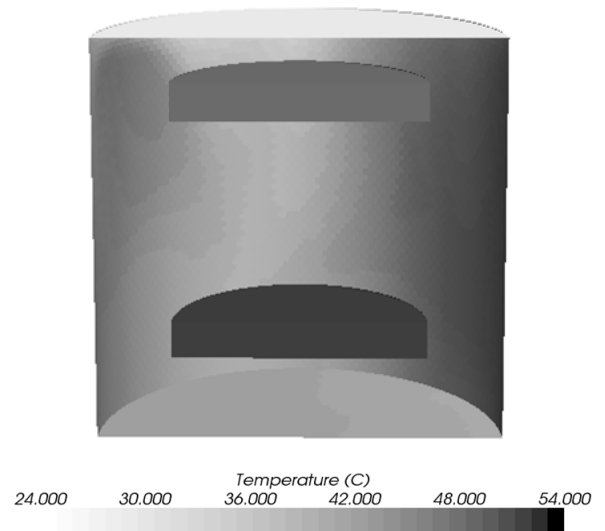


図3 温度分布

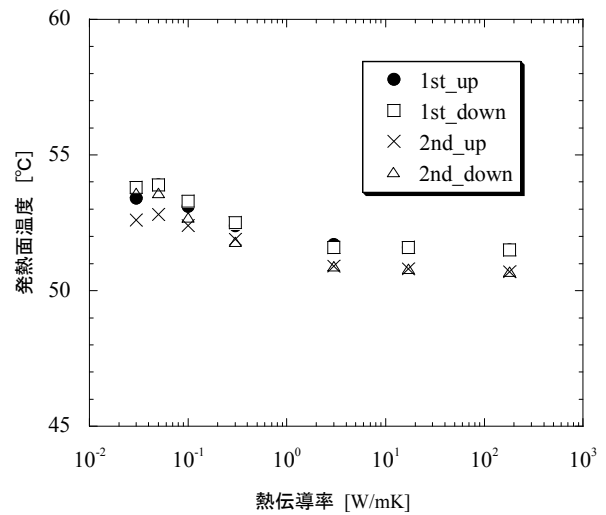


図4 発熱面温度と熱伝導率の関係(渦なし)
($l_1=53\text{mm}$, $l_2=45\text{mm}$, $l_3=33\text{mm}$)

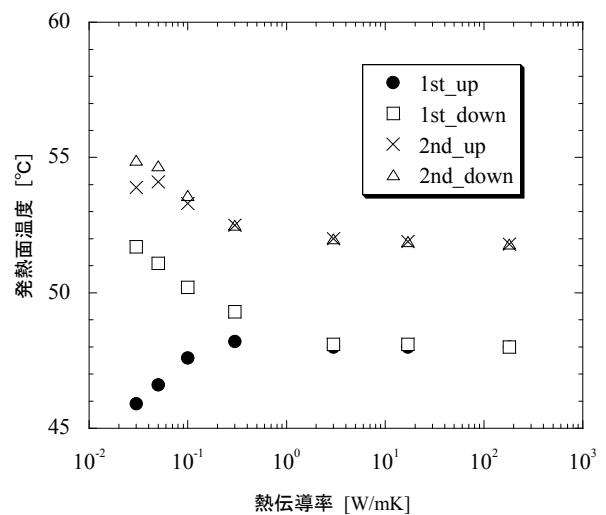


図5 発熱面温度と熱伝導率の関係(渦あり)
($l_1=18\text{mm}$, $l_2=80\text{mm}$, $l_3=33\text{mm}$)

能動遮音制御におけるアクチュエータ最適位置

Investigation of Optimal Excitation Points in Active Sound Transmission Control

眞田 明・辻 善夫・東山孝治*・田中信雄**

Akira SANADA, Yoshio TSUJI, Kouji HIGASHIYAMA and Nobuo TANAKA

キーワード 能動遮音制御／振動制御／ポイントアクチュエータ

KEY WORDS Active sound transmission control / Vibration control / Point force actuator

1 はじめに

壁面の遮音性能は一般に重量に依存する。このため、低い周波数から高い遮音効果を得ようとすると、どうしても重い構造となってしまう、機器などの軽量化の大きな障害となっている。このことから、能動的に壁面の振動をコントロールし、軽い構造で大きな遮音効果を得ようという研究が行われている。能動制御は比較的低い周波数において大きな効果が得られることから、受動的な遮音効果を補完する方法として期待されている。

しかしながら、その制御効果は壁面の振動をコントロールするためのアクチュエータ配置によって大きく変化することが知られており、配置の仕方によっては制御効果が得られない場合も発生する。このため、従来、アクチュエータの配置は、試行錯誤によって決定する必要があった。そこで、我々は、これまでに効率的に透過音を制御可能なアクチュエータ配置法について提案を行った¹⁾。この方法は、低周波数の特定周波数において透過音が減少する現象（本研究では、透過音における反共振現象と呼ぶ）に着目し、4つのアクチュエータを反共振現象が生じる周波数における振動の節に配置するものである。これまでに、低周波数の広い周波数帯域で制御効果を得るには、上記位置にアクチュエータを配置する必要があることを理論的に示した。ただし、アクチュエータ位置の決定過程において一部に近似的な扱いがあるため、決定位置が真に最適であるのか、また、決定位置からずれた場合、制御効果にどの程度の影響があるのか不明であった。

そこで、本研究では数値解析的な観点からアクチュエータの最適位置について検討を行い、提案手法による結果と比較を行う。

2 解析モデル

図1に能動遮音制御の計算モデルを示す。ここでは、バフル中に埋め込まれ、周辺を単純支持したサイズ $a \times b$ 、厚さ h の薄肉平板に振幅が p_i の平面音波が垂直に入射する場合について検討する。このとき、平板の運動方程式は、平板上の任意点を \mathbf{r} 、変位を $z(\mathbf{r}, t)$ 、曲げ剛性を D 、材料の密度を ρ_s 、平板の振動によって $z=+0$ 面に生じる音圧の振幅を $p_t(\mathbf{r})$ 、アクチュエータによる制御力を $f_c(\mathbf{r})$ 、角振動数を ω とすると次式で表される

$$D'\nabla^4 z(\mathbf{r}, t) + \rho_s h \frac{\partial^2 z(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 2p_i e^{j\omega t} - 2p_t(\mathbf{r}) e^{j\omega t} + f_c(\mathbf{r}) e^{j\omega t} \quad (1)$$

ただし、 $D' = D(1 + j\eta)$ であり、 η は損失係数である。

ここで、平板の振動速度 $v(\mathbf{r})$ を N 次までのモードを考慮し、モード展開式により、次式により記述する。

$$v(\mathbf{r}) = \Psi^T(\mathbf{r}) \mathbf{v} \quad (2)$$

ただし T は転置、 $\Psi(\mathbf{r})$ および \mathbf{v} は固有関数ベクトル、速度モードベクトルを表す。

式(2)を式(1)に代入し、整理することで壁面の振動速度が求められる。また、このとき、透過音

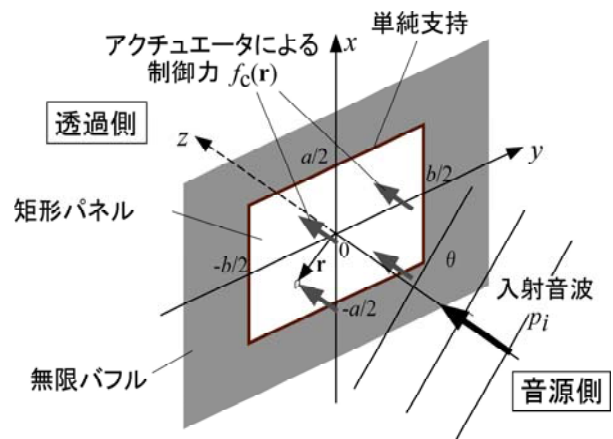


図1 計算モデル

* 倉敷化工 (株)

** 首都大学東京システムデザイン学部

響パワーは平板上のインテンシティを積分することにより最終的に次式により記述できる。

$$W_t = \mathbf{v}^H \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{v} \quad (3)$$

ただし、 \mathbf{H} はエルミート、 \mathbf{A} はパワーマトリックス²⁾を表す。

透過音響パワーが最小となる最適フィードフォワード制御則を求め、そのときの透過音響パワーを算出する。そして、アクチュエータの位置をパネル上で順次移動させ制御効果の計算を行う。

ただし、これまでの研究から、アクチュエータは平板の中心に対して対称な位置に配置する必要があることが分かっている。これは、低周波数ではパネルを透過する音において、(奇数、奇数)次モードの寄与が大きく、他の(奇数、偶数)、(偶数、奇数)、(偶数、偶数)次モードは透過音にあまり関与しないためである。非対称な位置にアクチュエータを配置すると、本来、寄与が少ない(奇数、奇数)次モード以外の振動モードを大きく励振することになり、透過音が抑制されない。対称な位置にアクチュエータを配置すれば、透過音に寄与が大きい(奇数、奇数)次モードのみを励振可能である。以上のことから、アクチュエータを平板の中心に対して、対称な4点に配置することとする。

3 解析結果

本研究では制御効果の評価値として、ターゲットとする周波数帯域などから、60Hz ~ 300Hzにおける透過損失の制御適用による改善レベルの算術平均を用いることとする。図2に評価値の計算の一例を示す。まず、制御ありと制御なしの場合の透過損失を計算し、周波数ごとのレベル差を求める(図中灰色部分)。次にそれらの算術平均を行い評価値とする。

対象平板を0.4m × 0.57mの2mm厚アルミ板とした場合の計算結果を図3に示す。図3は平板の1/4の領域を示したものであり、各点の色が、その位置(その位置と平板に対して対称な3点の合計4点)にアクチュエータを配置した場合の制御効果の評価値を表している。また、図中の○は、これまでに提案した理論的なアクチュエータ配置法によって決定した位置である。結果を見ると、理論的に決定したアクチュエータ位置と今回求めた最大の制御効果が得られる点(最適位置)が一致していることが分かる。また、理論的に決定した位置から数十ミリずれると、ずれる方向によっては遮音効果が大きく低下してしまうことも分かる。

ここでは、透過損失のレベル差を算術平均した値を評価値とした結果を示したが、制御効果は周波数によって変わることから、評価値を計算する

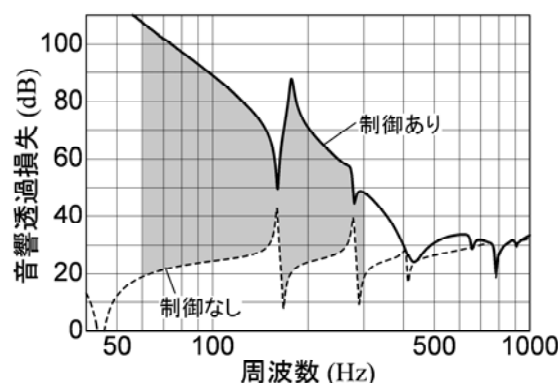


図2 制御効果評価値の計算例

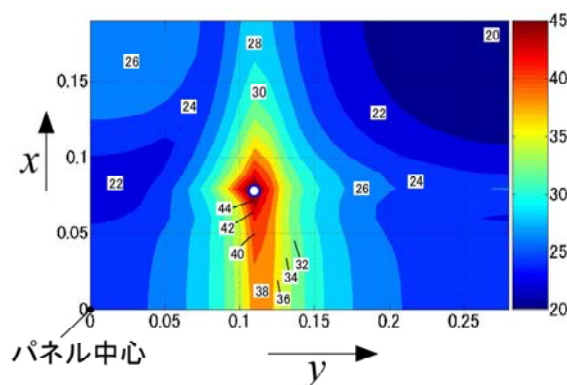


図3 制御効果計算結果

周波数帯域や平均の取り方によって、制御効果の大きさに対する見方が変化する。このため、他に、音響パワーレベルの制御の有無による差を評価値とした場合についても計算を行った。この結果、前述の場合と同様に理論的に決定したアクチュエータ位置において最大の制御効果が得られる結果となった。これらの結果から、少なくとも検討した平板については、これまでに提案したアクチュエータ配置法が制御効果を得るための最適位置になっていることが確認できた。

4 まとめ

数値解析的な観点からアクチュエータの最適位置について検討を行った。我々が提案した反共振現象に着目したアクチュエータ配置法による結果と今回の計算により求めた最適位置はほぼ一致した。このことから、提案方法によって最適なアクチュエータ位置を決定できることが確認できた。

文献

- 1) 眞田, 東山, 田中: 日本機械学会論文集 C, 75-758, 2686-2694 (2009)
- 2) 田中ら: 日本機械学会論文集 C, 59-566, 3078-3085 (1994)

3次元動態解析と手術ガイドを応用した新規人工関節手術システム

Development of Cutting-edge Operative Guiding System for Artificial Joint Replacement Powered by 3-Dimensional Motion Analysis and Surgical Template

永山則之

Noriyuki NAGAYAMA

キーワード 有限要素法／3次元動態解析／人工関節

KEY WORDS Finite element method／3-Dimensional motion analysis／Artificial joint

1 はじめに

変形性関節症など骨・関節疾患の治療方法として、人工関節置換術が行われている。例えば、人工膝関節手術では、患部の骨切りを行い、金属製の大腿骨コンポーネントと頸骨コンポーネントを埋め込み、両コンポーネント間にポリエチレンインサートを挿入して関節機能を回復させる。

人工関節手術において、平均10～15年程度とされる人工関節を更に長寿命なものにする、術後関節可動域を広げる、関節の安定性を増す、などの必要性があげられている。これらの目的を達成するには、人工関節のデザイン・材質はもちろん、患者の骨に対する人工関節の設置位置の精度も重要となる。光学センサーを用いた手術ナビゲーションシステムが開発されているが、導入には多額な費用と専門知識を持ったスタッフの確保が必要となる。

本研究では、3次元データを用いた術前計画システムを作製し、それに基づいて安価・迅速・高精度手術を実現する患者別手術ガイドの設計製造システムを構築し、さらに、3次元動態解析を用いて術後のモニタリングを行うシステムを開発する。これにより、人工関節による関節機能の回復及び人工関節の長寿命化を実現し、患者の積極的な社会参画を永続的に支援することを目的としている。

本報告書は、上記目的を達成するために行われた、平成21年度地域イノベーション創出研究開発事業「3次元動態解析と手術ガイドを応用した新規人工関節手術システム」に関して、岡山県工業技術センターが担当した、3次元動態解析を基にした有限要素解析の実施についての成果である。術前計画に対する術後の関節の3次元動的な動きとそれに伴う人工関節の応力分布を把握することは術後成績を評価する上で重要である。

2 3次元動態解析

術後の3次元動態解析の手法としては、センサーを埋入する方法や、光学式3次元計測器を使用する方法がある。しかし、センサーを埋入する方法では術後に浸襲を伴う問題があり、また、光学式な方法では精度が十分でないのが現状である。

本研究で用いた3次元動態解析は、撮影した透視X線動画により取得した画像に投影された人工関節のシルエットと、人工関節3次元CADモデルを使用して、2D／3Dレジストレーションにより人工関節の挙動を解析するものである。図1に3次元動態解析に

使用する透視X線画像を示す。3次元動態解析により、患者の姿勢とともに変化する人工関節の各コンポーネントのX、Y、Z各軸方向の並進と各軸周りの回転データを得ることができる。

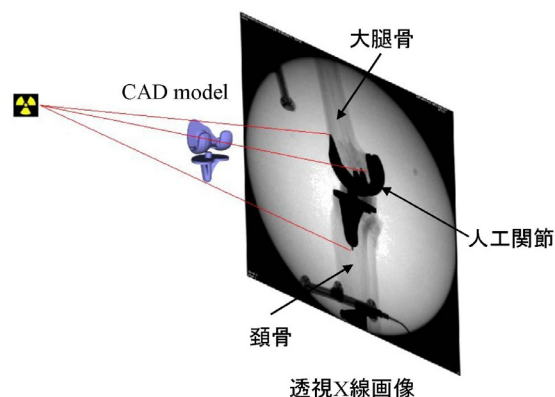


図1 3次元動態解析

3 有限要素解析

図2に有限要素解析に用いたモデルを示す。人工関節は3次元CADデータをもとに、骨部分はCTデータから作成した3次元ソリッドモデルをもとに、それぞれ有限要素を作成した。有限要素として四面体1次要素を用いた。頸骨下部から鉛直上向きに500Nの荷重を負荷した。

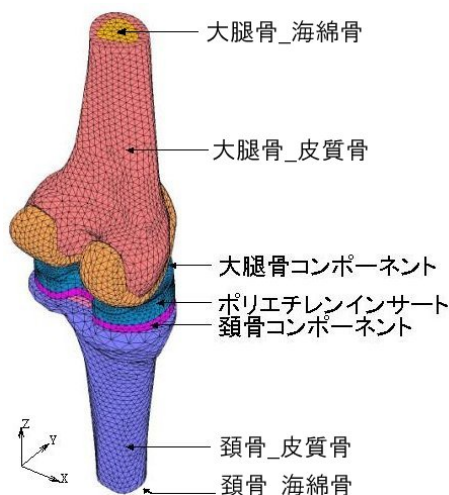


図2 有限要素モデル

それぞれの部分の材料定数は表1に示すとおりである。

表1 材料定数

| | ヤング率 MPa | ポアソン比 |
|-------------|----------|-------|
| 大腿骨_皮質骨 | 17200 | 0.30 |
| 大腿骨_海綿骨 | 350 | 0.30 |
| 大腿骨コンポーネント | 110000 | 0.34 |
| ポリエチレンインサート | 1000 | 0.30 |
| 頸骨コンポーネント | 110000 | 0.34 |
| 頸骨_皮質骨 | 17200 | 0.30 |
| 頸骨_海綿骨 | 350 | 0.30 |

3次元動態解析により頸骨コンポーネントに対する大腿骨コンポーネントの相対運動のデータが得られる。そこで、有限要素解析では図3に示すように大腿骨コンポーネントに回転中心となる点を設け、この点に3次元動態解析で得られた大腿骨コンポーネントのX、Y、Z各軸方向の並進と各軸周りの回転データを境界条件として与えた。

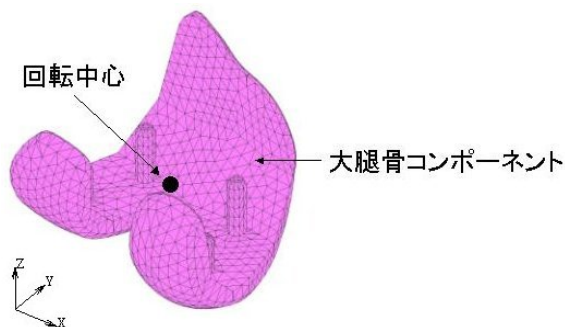
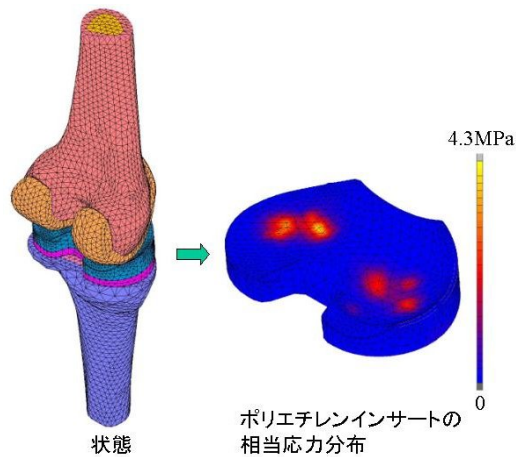


図3 境界条件

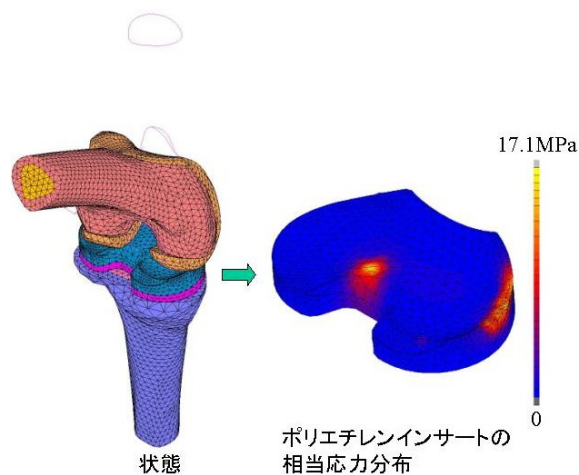
4 解析結果

有限要素解析では患者のスクワット動作についてポリエチレンインサートの応力解析を行った。

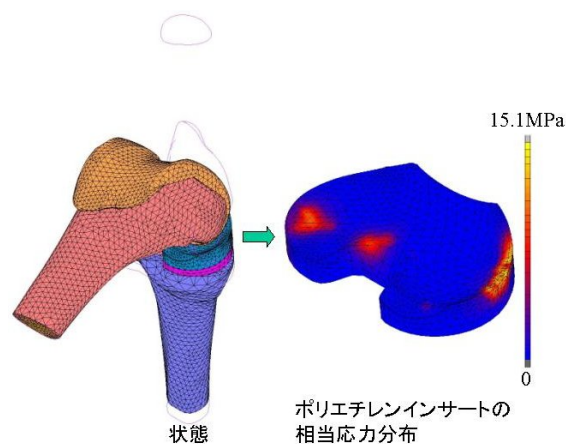
図4に立位、中間位、最大屈曲位での結果を示す。立位では、ポリエチレンインサートの中央付近に応力の高いところが見られ、膝を曲げた中間位や最大屈曲位では応力の高い部分はポリエチレンインサートの周辺に移動している。



(1) 立位



(2) 中間位



(3) 最大屈曲位

図4 解析結果

5 まとめ

3次元動態解析で得られた人工関節の動きのデータを有限要素解析の境界条件にして、人工関節の応力解析を行った。

膝関節は回転とともに並進を伴う独特の運動形態を呈する。術後の膝関節動態を実際の患者の動きから3次元的に把握し、それらの動きのデータを用いて有限要素解析で人工関節に負荷される応力解析を行うことは、術後成績を評価し人工関節の応力を低減する上で重要である。解析例を増やし術前計画に反映させることで、人工関節のさらなる長寿命化に役立つと思われる。

今後、手術データベースの構築に向けて臨床例を増やし、術前計画で抽出されるパラメータと、3次元動態解析及び有限要素解析結果との相関性について検討し、手術支援システムの高度化を目指す。

車いす座位保持装置の開発

Development of seating support for wheelchair

棕代 弘・永山則之

Hiroshi MUKUDAI, Noriyuki NAGAYAMA

キーワード 車いす/座位保持装置/人体モデル/有限要素解析/接触圧力

KEY WORDS Wheelchair/Seating support/Human model/Finite element method/Contact pressure

1 はじめに

障害のため、あるいは高齢のために歩行能力が低下し車いすを利用する人にとって、座位を適正に保つことは快適性の面からも安全性の面からもまた医学的な面からも重要である。座面の構造、形状、材質により座面の接触圧力や座姿勢が影響を受ける。座面圧力の増加は身体に不快な痛みを与え、血行不良や褥瘡発生の原因となる。また身体のずれは車いすの危険部位への接触による身体損傷や内臓圧迫による疾病、骨格の変形、食事における嚥下障害、作業機能低下の原因となる。そういった観点から各種の車いす用座面クッションが提供されているが座面圧低下とずれ防止効果とを共に有する物は少ない。平成21年度に老人介護施設において様々な症状の車いす利用者に対して座面圧力を測定しながら座位保持状態を検討してきた結果、腰部から臀部にかけて側面と下面との両方から支持すると座面圧低下と姿勢保持に効果があることが分かった。そこで本研究では腰部から臀部にかけて側面と下面との両方から支持するパッドを座面クッションの上に配置し、人体が座ったときの座面圧力を数値シミュレーションで解析し、それに基づく試作品で接触圧力測定を行った。その結果、パッド使用による座面圧力の低減効果を実証したので報告する。

2 人体モデルによるシミュレーション

シミュレーションに用いたパッドは図1に示すように後部から前部にかけて、また底面から上面にかけて臀部を包み込むような形状をしており座面後部両側に左右対称に一对配置する。人体は身長175cm体重80kgと設定している。パッドを使用していないときの人体座位状態を図2(A)に、パッド使用時を図2(B)に示す。

LS-DYNA keyword deck by LS-PRE

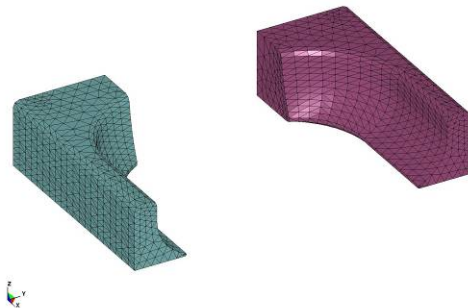
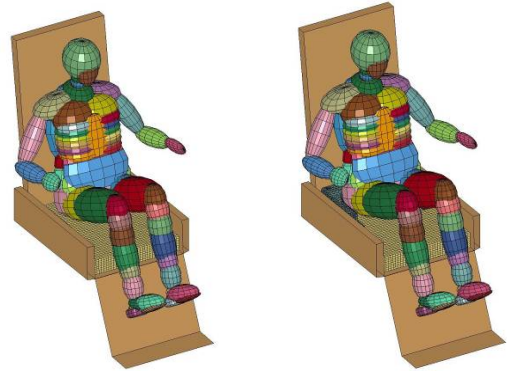


図1 シミュレーションに用いたパッド

パッドおよび人体はクッション上に目視で配置し、ことさらに正確な位置決めはしていない。また、そのときの座面圧力分布を図3、図4に示す。シミュレーションの結果、座面最高接触圧力値はパッド不使用時が137mmHg、パッド使用時が119mmHgである。パッド使用時のパッドと臀部との最高接触圧力値は右パッドが

113mmHg、左パッドが47mmHgである。



(A) (B)
図2 座位姿勢のシミュレーション

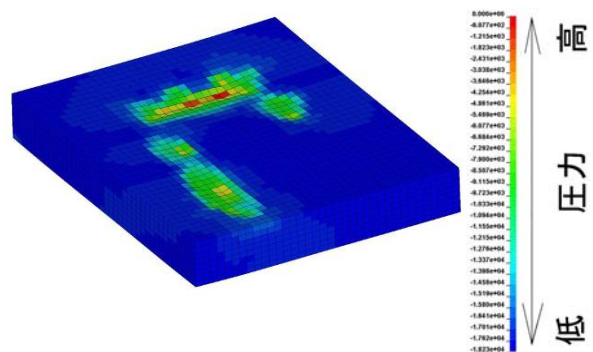


図3 パッド不使用時の座面圧力分布のシミュレーション

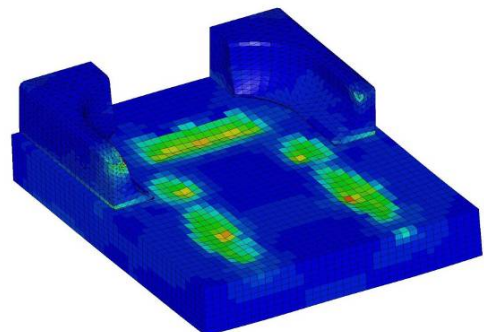


図4 パッド使用時の座面圧力分布のシミュレーション

3 試作開発した姿勢保持装置

試作開発した姿勢保持装置を図5に示す。車いすに装着した状態を図6に示す。

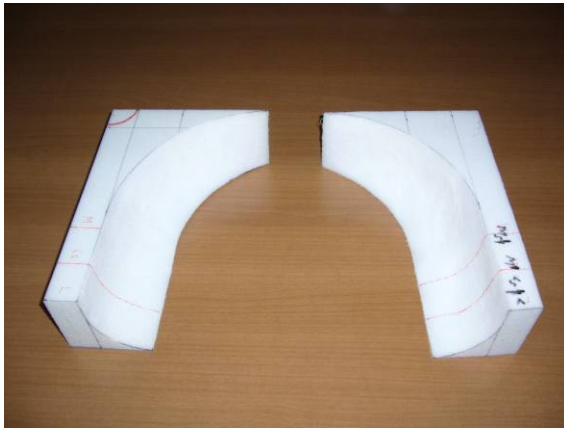


図5 試作開発した姿勢保持装置



図6 車いすに装着した状態

車いすは普及型で、座幅は42cm、奥行き42cmである。使用クッションはウレタンとゲルの2層構造で、パッドは発泡ウレタン製である。

4 座面圧力測定

図6に示す車いすに、パッドのない状態で、身長161cm、体重57kgの成人女性が座ったときの座面圧力分布を図7に、パッドを装着して座ったときの座面圧力分布を図8に示す。

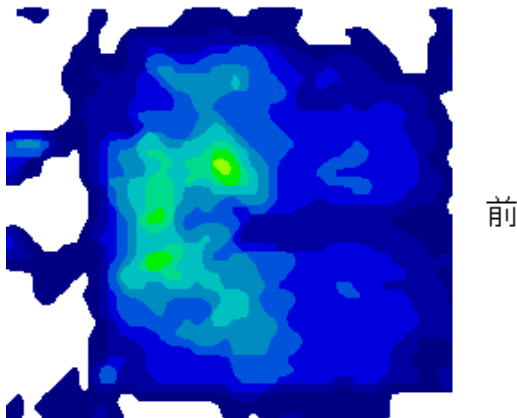


図7 パッドのない状態の座面圧力分布

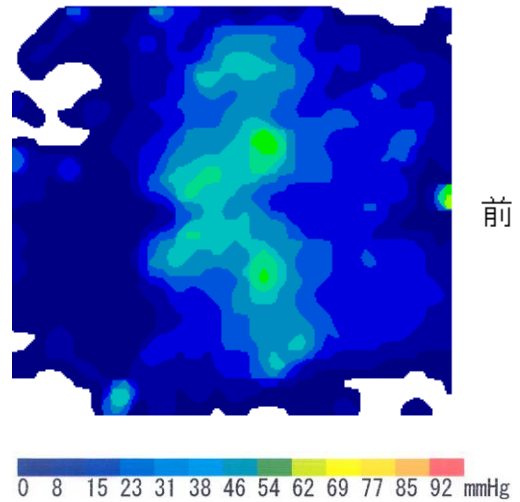


図8 パッド装着状態の座面圧力分布

座面最高接触圧力値はパッド無しが70mmHg、パッド有りが64mmHgである。パッド使用時のパッドと臀部との最高接触圧力値は右パッドが46mmHg、左パッドが42mmHgである。座面接触面積はパッド無しが1760cm²、パッド有りが1896cm²である。各圧力範囲における接触面積を表1に示す。

表1 各圧力範囲における接触面積

| 接触圧力範囲 (mmHg) | 30 以上 | 40 以上 | 50 以上 | 60 以上 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| パッド無し 接触面積 (mm ²) | 348 | 136 | 37 | 5 |
| パッド有り 接触面積 (mm ²) | 378 | 122 | 23 | 3 |

5 考察とまとめ

シミュレーションに用いたパッドを試作し、実際に座って評価した結果、パッドを使用した方が最高接触圧力値が小さく、40mmHg以上の圧力値を呈する面積が小さくなることが分かった。褥瘡予防のためには接触面積を増やし、接触圧力値を低く抑えることが効果が大きいとされている。従って全体の接触面積が増える中で相対的に高い接触圧力部分の面積が少なく抑えられており褥瘡予防に効果があると考えられる。また、パッド部分と臀部との接触圧力値は左右とも座面最高接触圧力値より小さいことが分かった。従ってパッド接触による褥瘡発生につながる新たな危険性は少ないと考えられる。

今後は様々な体型に対応すべく大きさの異なる数種類のパッドを試作し、大、中、小と少なくとも3種類の基本型にて効果の実証を行うことが課題である。

実信号マザーウェーブレットを用いた筋電義手制御信号の抽出とその高速化

High speed processing for extracting myoelectric signal with real signal mother wavelet

三輪 昭生
Akio MIWA

キーワード 筋電信号 / 実信号マザーウェーブレット

KEY WORDS Myoelectric signal / real signal mother wavelet

1 はじめに

筋電位制御式の義手では、体表面より計測する筋電位信号を操作量として関節駆動速度の制御を行う。筋電位センサを通して得られた信号は、前処理の後、マイクロコンピュータを実装する制御回路により、駆動対象関節、駆動方向、駆動速度が判定され、対象の電動モータへの制御信号が送られる[1]。しかし、これまでの研究では、ノイズを除去し精度を上げる事に重点が置かれ、応答速度が犠牲になっていた。そこで、本研究では、実用的な義手の制御系として、誤判定抑制でなく、リアルタイム性、特に計算負荷を考慮した応答性に着目した議論が必要であると考え、マイクロコンピュータへの実装可能な筋電位信号の処理方法として、実信号マザーウェーブレット(Real signal Mother Wavelet, RMW)の応用を試みることで、処理のリアルタイム性、応答の遅延の抑制を目指した。

2 方法

2-1.実信号マザーウェーブレット変換

(1) 実信号マザーウェーブレット変換とは

ウェーブレット変換はマザーウェーブレットと呼ばれる信号を伸縮と同時に、時間方向に移動させながら信号を解析する手法である。これを応用して目的とする信号を検出する仕組みで多くの手法が提案されている。

本研究においては、RMW を使用し、生の信号からウェーブレットを作成する方法を採用する。筋電位信号のような自然界の信号はノイズを含む多数の周波数成分から構成されるため、数学的な波形の解析モデルの構築が難しい場合が多く、RMW を用いる手法が適しており、著者らは [2]で難聴児の母音分析に RMW を応用し、人工内耳埋め込み手術後に正しい母音発声を獲得する過程を調べた。今回は、その技術を応用した。

(2) 実信号マザーウェーブレットの生成アルゴリズム

使用した実信号マザーウェーブレットの処理は、先に述べた発音分析の手法[2]をベースにしたもので、筋電位信号から、以下に述べる方法で、周波数の帯域を制限して特徴成分だけを含んだマザーウェーブレットを作成した。

最初に、3KHz でサンプリングした筋電位信号のデータから、波形の安定した部位を選び、その中から1024点のデータを切り出して、これを標準信号とした。この信号の前処理としてこのデータを正規化して、ハミングの窓関数を掛けた。

次に、この標準となる筋電位信号を高速フーリエ変換(fast Fourier transform, FFT)で処理すると実数と虚数からなる複素数のデータ列となる。これらのデータ列の実数部の5Hzから500Hzまでの周波数帯域を切り出した。そして、位相の影響を与える成分を取り除いてから、逆FFTを実行すると実数部と虚数部の2つの配列から構成されるヒルベルト変換ペア(Hilbert Transform Pair)のデータが生成される。これを信号解析用の実信号マザーウェーブレットとして用いた。

(3) ウェーブレット瞬時相関の定義

標準となる信号 s_n から信号解析用の実信号マザーウェーブレット Ψ_n を生成した時、ウェーブレット瞬時相関 $R(b)$ は、式(1)のように定義できる。ただし、 $\bar{\Psi}$ は Ψ の複素数共役である。

$$R(b) = \sum_t s_t \bar{\Psi}_{t-b} \quad (1)$$

そして標準となる信号 から作成した実信号マザーウェーブレットを使用して式(1)に従って解析対象となる信号 s_t のウェーブレット瞬時相関を求める。この

時の実際の処理は畳込み演算の繰り返しとなり、ウェーブレット瞬時相関はその集計値となる。この時、 s_n と s_t の一致度が高ければ、ウェーブレット瞬時相関は増加し、逆に低ければ減少する。この原理を用いて筋電位信号の検出に適用した。

2-2.実験および開発環境

(1)データのサンプリングとその処理方法

データのサンプリングは、デルシス社製 Bagnoli-16 (12bit A/D 変換) と同社の乾式センサ (2 極) を 2ch 分用い、3KHz でサンプリングした。筋電位信号は前腕の伸筋と屈筋それぞれに筋電位センサを取り付け同期計測した。関節動作周期として 5 条件 (30, 45, 60, 75, 90ppm) を設定し、被験者に電子メトロノームを用いて音で提示し、10 秒間掌背屈を繰り返した際の屈筋側・伸筋側 2ch の筋電位信号を記録した。

このようにして測定したデータ中から信号の安定した領域を探し、そこから 1024 点のデータを切り出して、RMW の作成の標準信号として用いた。そして、この標準信号から、周波数帯域の制限を行い、さらにウェーブレット幅を縮小した様々な RMW を作成し、それらを用いてそれぞれの測定信号の処理を行ってウェーブレット瞬時相関を算出し、その変化を調べた。

3 解析結果および考察

3-1.周波数帯域を制限したウェーブレットによる筋電位の検出

周波数帯域を制限する範囲を変えた実信号マザーウェーブレットを作成し、これらを用いて筋電位の検出を行った。図 1 は、筋電の周波数帯域である 5-500Hz に制限した RMW と無加工(0-1500Hz)の RMW による筋電位信号の検出結果を比較したものである。

図の下側の振幅波形は、処理前の筋電位波形、その上側の棒グラフは、今回の手法で検出した信号である。

図 1-a)の無加工では、信号の終わりにノイズが検出されているが、図 1-b)の帯域を 5-500Hz に制限した RMW を用いるとこのノイズは検出されなくなっている。このように、目的とする帯域に絞る事で、不要なノイズ成分、特に高周波のノイズ成分を排除することができた。また、これよりも帯域を狭めていくと、ノイズはさらに低下するが、全体の検出感度も低下していった。そこで、以降は、5-500Hz の周波数帯域に制限した RMW を信号検出に用いた。

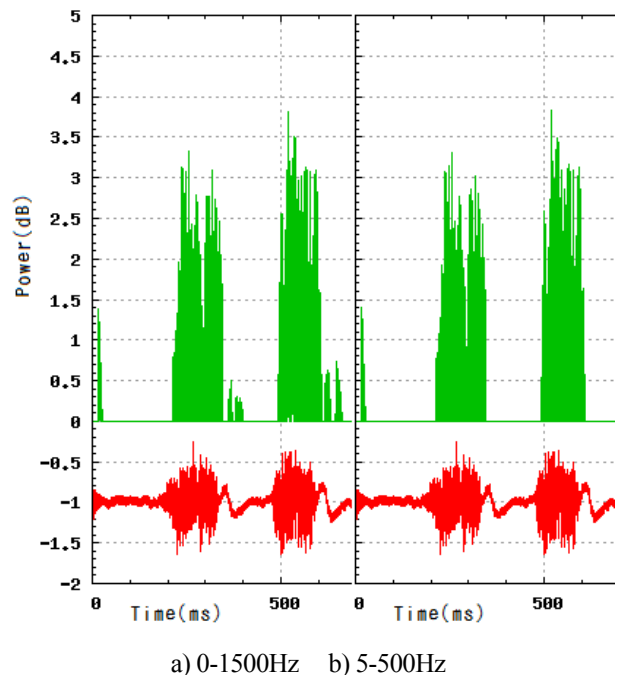


図 1. 周波数帯域を制限したウェーブレットによる筋電位の検出結果

3-2.幅を縮小したウェーブレットによる筋電位の検出

5-500Hz の帯域を切り出したオリジナルの 1024 点のウェーブレットのグラフを観察すると、中央部だけに振幅が集中しており、周辺部には、ほとんど信号成分が存在しないので畳込み演算への影響は少ないと考え、これらの周辺部を切り捨て、その中央部を対称形となるように 32, 64, 128, 256, 512 の幅で残し、その両端を切り捨てた RMW を作成し、これらを用いて信号検出を行った。その結果、ウェーブレット幅を縮小しても検出される信号には大きな変化はなかった。

そこで、RMW の幅を縮小したときの演算の高速化の効果を検証した。データ長 48617 点の信号に対してウェーブレット幅を 32,64,128,256,512,1024 に変化させたウェーブレットで処理し、その演算時間を測定した結果を表 1 に示す。

この表から見てわかるように、ウェーブレット幅をオリジナルの 1024 点から 1/2,1/4,1/8,1/16,1/32 と縮小していくと、処理時間はそれに対応して、1/2,1/4,1/8,1/16,1/32 と短縮された。しかし、検出値の合計は、元の Wavelet と 1/16 の短縮の処理の結果を比較すると、20%程度の低下に収まった。

| Wavelet 幅 | 検出値合計 | 比率 (%) [A] | 処理時間 (ms) [B] |
|-----------|-------|------------|---------------|
| 1024 | 12030 | 100.0 | 1141 |
| 512 | 10995 | 91.4 | 563 |
| 256 | 10116 | 84.1 | 265 |
| 128 | 9784 | 81.3 | 140 |
| 64 | 9331 | 77.6 | 78 |
| 32 | 9000 | 74.8 | 31 |

[A]1024 点の検出値の合計を 100 として比較

[B]48617 点分のデータを Pentium4 3.2GHz の CPU で処理

表 1. 実信号マザーウェーブレットの幅を変更した時のベンチマーク結果

4 まとめ

ノイズが含まれる筋電位センサのデータから、筋電義手の関節動作の制御に必要な信号を抽出するために、実信号マザーウェーブレットを応用した。この標準となる筋電位信号から帯域を絞った実信号マザーウェーブレットを生成し信号検出に用いた。さらに、処理時間短縮の為、実信号マザーウェーブレットの中央部分を切り出したウェーブレットを用いて同様の処理を行うことで、判定には影響を与えず演算時間の短縮が可能なことを実験的に確認した。

<参考文献>

[1] K. Englehart, B. Hudgins, P. Parker: "Chapter 5 Multifunction control of prostheses using the myoelectric signal," in Intelligent Systems and Technologies in rehabilitation engineering, Ed. H.-N. L. Teodorescu, L.C. Jain, The CRC Press, Boca Raton FL, USA, 153-208, (2000)

[2] 三輪昭生,藤原久永,福田章一郎ほか: "実信号マザーウェーブレットを用いた人工内耳装用児の母音の検出と評価",IT ヘルスケア誌,Vol.2 No.2,p.80-94,(2008).

外 部 発 表

誌上発表

1. 次亜塩素酸ナトリウムの洗浄および殺菌作用に及ぼす温度の影響の速度論的研究

(防菌防黴 37 巻 4 号 2009 年 4 月)

福崎智司、浦野博水、高橋和宏、高木明彦*

(*岡山県立大学)

ステンレス鋼に不可逆吸着した牛血清アルブミン(BSA)の除去および *Pseudomonas fluorescens* の殺菌における次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)の作用の速度論を種々の温度で解析した。遊離有効塩素(FAC)を 600 mg/l 含有する pH 9.0 の NaOCl 溶液を洗浄液として用いた。この pH 値では、OH⁻は顕著な洗浄作用は示さなかった。NaOCl 溶液による BSA の除去速度および除去効率、20℃から 60℃に上昇するとともに増加したが、60℃を超えると徐々に減少した。2.5 mg FAC/l を含有する pH 5.7 および 7.6 の NaOCl 溶液による殺菌処理では、*P. fluorescens* の生菌数の対数相対減少値は FAC 濃度と時間の積に依存し、殺菌速度は 15℃から 40℃に上昇するとともに増加した。BSA の除去(k^{OCl})および *P. fluorescens* の殺菌(k^{HOCl})に対する一次速度定数は、いずれも Arrhenius 型の温度依存性を示した。 k^{OCl} および k^{HOCl} に対する見掛けの活性化エネルギー(E_a)は、各々約 30 および 60 kJ/mol と概算された。

2. インサート材を用いた半導体レーザーによる 1050 アルミニウム板材/ポリプロピレン樹脂異材接合

(軽金属 59 巻 5 号 2009 年 5 月)

日野実、水戸岡豊、村上浩二、浦上和人*、高田潤**、金谷輝人***

(*早川ゴム(株)、**岡山大学、***岡山理科大学)

部材の軽量化を目的に金属被接合材にアルミニウムを選択し、インサートシート材を用いた半導体レーザーによる A1050P アルミニウム板材-ポリプロピレン樹脂異材接合の可能性について検討した結果、A1050P-PP 間に-COOH 基変性したエラストマーから成るインサート材を挟み込むことにより、PP が破壊するほどの強固な接合を実現することができた。これまでレーザーによるアルミニウムと極性のない PP 間での接合は困難であったが、本プロセスはアルミニウムの適用範囲を拡大させる手法として期待される。

3. りん酸塩電解液による陽極酸化処理を施した各種マグネシウム合金の防食機構

(日本金属学会誌 73 巻 5 号 2009 年 5 月)

村上浩二、日野実、仲井清眞*、小林千悟*、西條充司**、金谷輝人***

(*愛媛大学、**堀金属表面処理工業(株)、***岡山理科大学)

高純度マグネシウムならびにマグネシウム-アルミニウム-亜鉛系合金(ASTM AZ31B, AZ91D) に対して、りん酸塩・アンモニウム塩からなる電解液を用いて陽極酸化処理を行った。陽極酸化処理表面に対して、X線回折法ならびに電子顕微鏡法による構造調査を行うとともに、塩水噴霧試験ならびに電気化学測定による防食性評価を行った結果、全ての基板について、非晶質の陽極酸化皮膜は犠牲防食効果を示すことが判明した。さらに、陽極酸化皮膜の溶解にともなって、露出基板表面には酸素・りん・マグネシウム・アルミニウムからなる不活性皮膜が再生し、白色腐食生成物(水酸化マグネシウム)が抑制されることが、電子顕微鏡観察によって明らかとなった。

4. 炭素複合型カルシウム系化合物粉末の作製と吸着特性

(Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan 16 巻 2009 年 5 月)

藤井英司、村岡賢、川端浩二

水酸化カルシウム(消石灰)は、焼却場から発生する有害酸性ガスの捕集除去剤に利用される等、その反応特性が大いに活用されている塩基性無機材料である。しかし、既存の製品は比較的比表面積が小さく、ガスとの反応効率が高くない。そこで、ガスとの反応性に直接起因する接触面積(比表面積)を増加させるため、吸着特性が優れている材料である炭素と複合化させる方法を検討した。炭素源としてポリビニルアルコール(PVA)を添加し、水酸化カルシウム粉末表面への炭素被覆処理を行った。その結果、PVAが炭化する温度で賦活熱処理することにより、カルシウム粒子の表面に nm オーダーの炭素被膜が形成されたため、比表面積が急激に増加したことを明らかとした。さらに、その比表面積の増加に伴い、有害酸性ガスである SO_x ガスとの吸着特性が向上することを確認した。

5. 電子ビーム照射による純チタンの表面性状の変化に関する研究

(精密工学会誌 75 巻 5 号 2009 年 5 月)

勝田智宣、宇野義幸*、村上浩二

(*岡山大学)

大面積電子ビームの照射が純チタンの微細組織に与える影響について検討を行った。電子ビーム照射による試料温度は 3000K を超えることがわかった。また、本来 hcp 構造である α -Ti の純チタンの結晶構造は電子ビーム照射後、表面の一部に bcc 構造の β -Ti が残留することが確認された。しかしながら、熱処理によって β -Ti を α -Ti に変態させることが可能であった。

6. EPDM へのマルチウォールカーボンナノチューブの分散改良

(日本ゴム協会誌 82 巻 6 号 2009 年 6 月)

岩路仁、野口徹*、竹内健司**、遠藤守信**

(*日信工業(株)、**信州大学)

マルチウォールカーボンナノチューブ (MWCNT) の分散が困難とされるエチレンプロピレンゴム (EPDM) に、MWCNT を均一分散させるため、MWCNT と EPDM の混練条件について研究した。その結果、EPDM への MWCNT のマクロな分散は低温における混練によって向上し、ミクロな分散は高温における混練によって向上することを見だし明らかにし、低温混練と高温混練を組み合わせることで、きわめて良好な MWCNT の分散を達成した。さらに、MWCNT の分散メカニズムについて提案し、天然ゴムを用いた検証によって、その妥当性を示した。

7. PP/エラストマー/微粒子炭酸カルシウム複合材料の衝撃強度におよぼすエラストマー変性の効果

(日本接着学会誌 45 巻 6 号 2009 年 6 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)

ポリプロピレン(PP)/ポリスチレン-*block*-ポリエチレンブテン-*block*-ポリスチレン トリブロック共重合体 (SEBS)/炭酸カルシウム (CaCO₃) 複合材料および PP/カルボン酸変性 SEBS(C-SEBS)/CaCO₃ 複合材料について、モルフォロジーと耐衝撃性の関連を検討した。PP/SEBS/CaCO₃ 系は、CaCO₃ 粒子が PP 中に分散するモルフォロジーであった。一方、PP/C-SEBS/CaCO₃ 系は、CaCO₃ が一定添加量以下ではすべての CaCO₃ が C-SEBS 中に含包されたコアシェル構造を形成していたが、それ以上では一部の CaCO₃ が PP 中に分散していた。PP/SEBS/CaCO₃ 系では、CaCO₃ 添加量に依存して衝撃強度が向上した。一方、PP/C-SEBS/CaCO₃ 系は、CaCO₃ がすべてコアシェル構造を形成する C-SEBS 量の範囲では、衝撃強度がほとんど向上せず、これ以上の C-SEBS 量では PP 中に分散する CaCO₃ に依存して向上した。

8. 電解次亜水と強アルカリ性電解次亜水を利用した悪臭および有毒ガスの洗浄除去

(機能水研究 4 巻 1 号 2009 年 6 月)

竹原淳彦、浦野博水、福崎智司

電解次亜水 (pH 9.2~9.5、有効塩素 (AC) : 80~100ppm) および強アルカリ性電解次亜水 (pH 12.0、AC : 200ppm) を用いて、腐敗食品やタバコ煙に由来する悪臭および有毒ガス等の洗浄除去実験を行った。これらの電解水をスクラバーの洗浄液として用いることにより、水道水と比較

して、硫化水素、メタンチオール（別名メチルメルカプタン）、一酸化炭素、一酸化窒素に対する除去効果が顕著に認められた。また、ホルムアルデヒドガスに対しても、電解次亜水の有効な除去効果が得られた。一方、水溶性であるアンモニアやエタノールガスに対しては、電解次亜水は水道水と同等の除去効果であった。無隔膜電解法は、安全で簡便に電解次亜水および強アルカリ性電解次亜水を調製できる有用な方法であり、調製された電解水はスクラバー洗浄液への適用が期待できる。

9. Effect of Zincate Treatment on Adhesion of Electroless Ni-P Coating onto Various Aluminum Alloys

(Materials Transactions 50 巻 9 号 2009 年 9 月)

日野実、村上浩二、水戸岡豊、村岡賢、古川亮介*、金谷輝人*

(*岡山理科大学)

各種アルミニウム合金上への無電解 Ni-P めっきについて、ジンケート処理前後の表面を XPS 分析および SEM 観察を行い、ジンケート処理の効果を検討した。その結果、シングルジンケート処理+5%硝酸浸漬後の表面には亜鉛が残存し、その亜鉛はアルミニウムの不動態化を抑制し、ダブルジンケート処理での亜鉛置換の反応性を高め、薄く均一な皮膜形成に寄与することが明らかになった。

10. First principles calculation of stable structure and adhesive strength of plated Ni/Fe(100) or Cu/Fe(100) interfaces

(Transactions of Nonferrous Metals Society of China 19 巻 4 号 2009 年 8 月)

中西亮太、末岡浩二*、芝成司*、日野実、村上浩二、村岡賢

(*岡山県立大学)

鉄(Fe)の(100)基板上のニッケル(Ni)、銅(Cu)めっきに関して、析出する Ni、Cu 原子の安定位置および形成された界面の安定構造と密着性に関する第一原理計算を行った。その結果、Fe(100)表面上において、Ni、Cu 原子は Fe と同じ bcc 構造に対応した位置を取りながら析出した。すなわちヘテロエピタキシャル成長することがわかった。計算で得られた Fe(100)/Ni の界面安定構造の方位関係は、電子線回折法により解析した実験結果と対応する結果が得られた。Fe(100)/Ni 界面と Fe(100)/Cu 界面では、界面単位面積あたりの全エネルギーの減少量が Fe(100)/Ni の方が Fe(100)/Cu よりも大きかった。さらに、引き剥がしに必要な引っ張り応力も Fe(100)/Ni の方が Fe(100)/Cu よりも高いと推定できた。これより、Fe(100)/Ni の方が Fe(100)/Cu よりも密着性が高いと判断できる計算結果が得られた。また、ハルセル用鉄板を用いた曲げ実験においても、Ni めっきの方が密着性が高いことを示す結果が得られた。

11. ステンレス鋼基板上に成膜した DLC/CrN 多層膜の密着性評価

(表面技術 60 巻 8 号 2009 年 8 月)

國次真輔、野村博朗*

(*松山技研(株))

軟質な SUS304 基板上への DLC 皮膜の適用において、CrN と多層化した試料について、DLC 膜の密着性の評価として、スクラッチ試験、ロックウェル試験および微小押し込み試験を行った結果、スクラッチ試験では、10 μ m 厚の CrN 膜の多層化により臨界はく離荷重 Lc は 28N となり向上した。さらに基材を浸硫窒化により強化した SUS 基板を用いると Lc は 52N と向上した。ロックウェル試験では、CrN 複合処理した試料は皮膜のクラックやはく離が見られた。微小押し込み試験では、CrN 多層化および基材の強化による密着性の向上が示されたにもかかわらず、DLC/10 μ mt-CrN/SUS および DLC/10 μ mt-CrN/sln-SUS304 の試料は、荷重-変位曲線に不連続な挙動 (pop-in) が見られ、これは DLC 膜のはく離に伴った挙動であることがわかった。微小押し込み試験後の圧痕断面の FIB による観察の結果、荷重-変位曲線で見られた DLC 膜のはく離を伴う pop-in は、DLC 膜と Cr-C 傾斜層界面で生じていることがわかった。また、はく離の見られなかった DLC/2 μ mt-CrN/SUS304 試料は、基材の塑性変形に DLC 膜は追従するものの、DLC 膜と Cr-C 傾斜層界面でははく離が生じていることがわかった。

12. Effect of Zincate Treatment on Adhesion of Electroless Ni-P Coating onto Various Aluminum Alloys

(Materials Transactions 50 巻 9 号 2009 年 9 月)

日野実、村上浩二、水戸岡豊、村岡賢、古川亮介*、金谷輝人*

(*岡山理科大学)

各種アルミニウム合金上への無電解 Ni-P めっきについて、ジンケート処理前後の表面を XPS 分析および SEM 観察を行い、ジンケート処理の効果を検討した。その結果、シングルジンケート処理+5%硝酸浸漬後の表面には亜鉛が残存することが明らかになった。これらの残存する亜鉛はアルミニウムと合金化することで形成され、アルミニウムの不動態化を抑制し、ダブルジンケート処理での亜鉛置換の反応性を高め、薄く均一な皮膜形成に寄与する。この薄く均一な亜鉛析出がアルミニウム合金への無電解 Ni-P めっき皮膜の密着性を向上させることを示した。

13. Influence of the Incorporation of Fine Calcium Carbonate Particles on the Impact Strength of Polypropylene/Polystyrene-block-poly(ethylene butene)-block-Polystyrene Blends

(Journal of Applied Polymer Science 114 巻 2009 年 9 月)

日笠茂樹、永田員也*、中村吉伸**、

宮原謙二***、和泉俊弘***、須田敬也***、豊原麻美***、加藤敦***

(*旭化成ケミカルズ(株)、**大阪工業大学、*** (株)日産アーク)

ポリプロピレン(PP)/ポリスチレン-*block*-ポリエチレンブテン-*block*-ポリスチレン トリブロック共重合体(SEBS)/炭酸カルシウム(CaCO₃)複合材料およびPP/カルボン酸変性SEBS(C-SEBS)/CaCO₃複合材料について、CaCO₃量と耐衝撃性の関連を検討した。PP/SEBS/CaCO₃系は、CaCO₃粒子の添加に従って衝撃強度が向上した。一方、PP/C-SEBS/CaCO₃系は、CaCO₃がすべてコアシェル構造を形成するC-SEBS量の範囲では、衝撃強度がほとんど向上せず、これ以上のC-SEBS量ではPP中に分散するCaCO₃に依存して向上した。

14. アクティブ遮音制御におけるアクチュエータ配置法

(日本機械学会論文集C編 75巻758号 2009年10月)

真田明、東山孝治*、田中信雄**

(*倉敷化工(株)、**首都大学東京)

軽量の構造で大きな遮音効果を得るため、アクティブに壁面動を制御する方法が研究されている。ただし、制御効果はアクチュエータの位置や数によって複雑に変化し、また、制御スピルオーバーによって制御効果が得られない周波数帯域が発生することが問題となっている。そこで、本研究では、振動構造物からの放射音における支配因子であるパワーモード(放射モード)とアクチュエータ位置との関係から、励振方法と制御効果の関係を解明し、反共振現象が発生する周波数における振動の節にアクチュエータを配置する方法を提案する。計算と実験から提案方法により少数のアクチュエータで効率的に、大きな遮音効果が得られることが明らかになった。

15. Influence of Elastomer Modification on Impact Strength of PP/Elastomer/CaCO₃ Composite

(Journal of Adhesion Science and Technology 23巻 2009年)

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)

ポリプロピレン(PP)/ポリスチレン-*block*-ポリエチレンブテン-*block*-ポリスチレン トリブロック共重合体(SEBS)/炭酸カルシウム(CaCO₃)複合材料およびPP/カルボン酸変性SEBS(C-SEBS)/CaCO₃複合材料について、相構造と衝撃強度との関係について検討した。PP/SEBS/CaCO₃系は、CaCO₃粒子がPP中に分散していた。一方、PP/C-SEBS/CaCO₃系は、CaCO₃が一定添加量以下ではすべてのCaCO₃がC-SEBS中に含包されたコアシェル構造であったが、それ以上では一部のCaCO₃がPP中に分散していた。PP/SEBS/CaCO₃系では、CaCO₃添加量と

もに衝撃強度が向上した。一方、PP/C-SEBS/CaCO₃系は、CaCO₃がすべてコアシェル構造を形成するC-SEBS量の範囲では、衝撃強度がほとんど向上せず、これ以上のC-SEBS量ではPP中に分散するCaCO₃に依存して向上した。

16. Mechanism of Generation and Suppression of Tin Whiskers on Tin and Tin-Lead Plated Films

(Materials Transactions 51巻1号 2010年1月)

村上浩二、岡野雅子、日野実、高見沢政男*、仲井清真**

(*オーエム産業(株)、**愛媛大学)

銅基板上のすずめっき皮膜から発生する針状結晶(ウイスカ)について、電子顕微鏡ならびにX線回折による調査を行い、その発生機構を述べた。ウイスカの発生状況は、めっき後数日で発生する金属間化合物(Cu₆Sn₅)の不均一性ならびにめっき皮膜表面の酸化皮膜の不均一性によって変化し、不均一性が高い場合に、多数の長いウイスカが発生した。ウイスカの成長には、すずの移動が必要であり、これはめっき皮膜内に形成される残留応力勾配に起因する拡散が主要因であると考えられることから、ウイスカは低応力領域で発生し、ウイスカ根元結晶粒での原子空孔の消滅・生成の繰り返しによって、ウイスカが断続的に成長すると述べた。

17. Effects of Alloying Elements in Aluminum Alloys and Activations on Zincate Treatment and Electroless Nickel-Phosphorus Plating

(Materials Transactions 51巻1号 2010年1月)

村上浩二、日野実、古川亮介*、金谷輝人*

(*岡山理科大学)

各種実用アルミニウム合金について、合金元素が亜鉛置換処理・無電解ニッケル-りんめっきに与える影響を調査した。A2017、A7075等の銅・亜鉛を含む合金では、1回亜鉛置換処理・2回処理によって薄く均一な亜鉛置換皮膜が形成される。これに対して、A1100、A5052等では、1回処理によって不均一な亜鉛の析出が観察され、2回処理では均一な亜鉛置換皮膜が形成される。亜鉛の析出形態は、亜鉛置換処理直前のアルミニウム合金表面酸化皮膜形成と密接に関係しており、不均一な酸化皮膜は、不均一な亜鉛の析出につながることを示した。また、過剰に析出した亜鉛、ならびにアルミニウム合金中の亜鉛は、無電解ニッケル-りんめっき時に水素ガス発生を招き、基板と皮膜との間に不結合部が発生するため、密着強度が低下することを示した。

18. Mechanism of Whisker Growth Suppression by Lead Co-deposition on Electroplated Tin Film

(Materials Science Forum 638-642巻 2010年2月)

日野実、村上浩二、水戸岡豊、高見沢政男*、仲俊秀*、仲井清眞**

(*オーエム産業(株)、**愛媛大学)

Sn、Sn-Pb 単層および Sn/Sn-Pb、Sn-Pb/Sn 二層めっきを行い、Pb の挙動を明らかにすると共に、ウイスカ成長に対する Pb の抑制メカニズムを調べた。その結果、Sn/Sn-Pb 二層めっきにおいて、皮膜と基材の界面に存在する Pb はめっき後、直ちに Sn 皮膜中を最表面まで移動し、Sn めっきに生成する酸化皮膜を薄く均一にさせ、ウイスカ成長の抑制に寄与することを明らかにした。

19. アルミニウム合金中の添加元素と活性化処理が亜鉛置換処理と無電解ニッケル-りんめっきに与える影響

(軽金属 60 巻 2 号 2010 年 2 月)

村上 浩二、日野 実、古川 亮介*、金谷 輝人*

(*岡山理科大学)

各種実用アルミニウム合金について、合金元素が亜鉛置換処理・無電解ニッケル-りんめっきに与える影響を調査した。A2017、A7075 等の銅・亜鉛を含む合金では、1 回亜鉛置換処理・2 回処理によって薄く均一な亜鉛置換皮膜が形成される。これに対して、A1100、A5052 等では、1 回処理によって不均一な亜鉛の析出が観察され、2 回処理では均一な亜鉛置換皮膜が形成される。亜鉛の析出形態は、亜鉛置換処理直前のアルミニウム合金表面酸化皮膜形成と密接に関係しており、不均一な酸化皮膜は、不均一な亜鉛の析出につながることを示した。また、過剰に析出した亜鉛、ならびにアルミニウム合金中の亜鉛は、無電解ニッケル-りんめっき時に水素ガス発生を招き、基板と皮膜との間に不結合部が発生するため、密着強度が低下することを示した。

20. ポリプロピレン複合材料における分散相とそのモルフォロジーが力学特性に及ぼす影響

(日本接着学会誌 46 巻 2 号 2010 年 2 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)

PP/エラストマー/フィラー3 元複合材料では、力学特性がモルフォロジーの影響を強く受ける。この PP/エラストマー/フィラー3 元複合材料では、フィラー添加と材料のモルフォロジーが衝撃強度をはじめとした力学特性に影響を与えた。独立分散モルフォロジーを形成する PP/SEBS/CaCO₃ 複合材料の弾性率は、加成則に基づく拡張 Nielsen 式に従って ϕ_f とともに変化した。一方、コア-シェル分散モルフォロジーを形成する PP/C-SEBS/CaCO₃ 複合材料の弾性率は、 $\phi_f < 0.05$ では弾性率がほぼ一定で、 $\phi_f > 0.05$ では ϕ_f とともに弾性率が徐々に上昇した。これは、

$\phi_f < 0.05$ では CaCO_3 粒子が C-SEBS に内包されているためと考えられる。

アイゾット衝撃試験の結果とモルフォロジー観察から、エラストマー (SEBS または C-SEBS) に内包されずにマトリクス PP 中に分散している CaCO_3 粒子が衝撃強度の向上に大きく寄与したことが示唆された。

21. Corrosion Protection and Microstructure of Magnesium Alloys Anodized by Phosphate Solution

(Materials Science Forum 638-642 巻 2010 年 2 月)

村上浩二、日野実、西條充司*、金谷輝人**

(*堀金属表面処理工業(株)、**岡山理科大学)

各種マグネシウム合金(高純度マグネシウム・AZ10・AZ31B・AZ61・AZ91D)に対して、りん酸塩水溶液を用いて陽極酸化処理を行い、陽極酸化皮膜の微細構造・結晶構造・電気化学特性を調査した。全ての合金について、非晶質の陽極酸化皮膜が形成されるとともに、皮膜を熱処理することで、酸化マグネシウムの微結晶(約 10 nm)が形成された。酸化マグネシウム微結晶からの X 線回折ピークは、非晶質皮膜に由来するブロードピークとは全く異なる位置に存在することから、非晶質皮膜の短距離規則構造は、酸化マグネシウムのそれとは異なると考えられる。また、陽極酸化試料は無処理の基板と比較して卑な電位を示すことから、陽極酸化皮膜は基板に対して犠牲防食作用を有する。さらに、塩水噴霧試験では基板露出部に新たな皮膜が再生することから、陽極酸化皮膜中でマグネシウムよりも強く酸化され、環境中に溶出する物質として、りんの可能性が考えられる。

22. エチレンプロピレンゴムへの非解離型次亜塩素酸の浸透と拡散に及ぼす影響

(防菌防黴学会誌 38 巻 3 号 2010 年 3 月)

岩薨仁、福崎智司

次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) によるエチレンプロピレンゴム (EPDM) の劣化機構を明らかにする目的で、 NaOCl 水溶液中における EPDM への遊離有効塩素(FAC)の浸透と拡散を pH 4 ~9 の範囲で研究した。180 日間の EPDM の浸漬処理後、有効塩素濃度の減少量(ΔC_{FAC})は、 NaOCl 水溶液の pH が低下するほど増加した。同様に、EPDM 内部で検出される Cl の合計量(ΣI_{Cl})も pH の低下に依存して増加した。さらに、 ΔC_{FAC} と ΣI_{Cl} の間には、良好な相関性が得られた。以上の結果より、EPDM 内部への Cl の浸透度および拡散度が NaOCl 水溶液中の非解離型 HOCl の濃度に依存することを明らかにした。

口頭発表

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|--|---|---|----------|
| 1 | サイト VSWR 法における測定の不確かさについて周波数ステップの与える影響の評価 | ○渡邊 哲史 豊田 啓孝 ³ 五百旗頭健吾 ³ 古賀 隆治 ³ | 電子情報通信学会 環境電磁工学研究会 | H21.4.24 |
| 2 | Intrinsic Color Acquisition By Active Color Lighting | ○藤原久永 | IAPR Conference on Machine Vision Application (MVA2009) | H21.5.21 |
| 3 | アルミニウム合金中の添加元素が亜鉛置換・無電解めっきに与える影響 | ○村上 浩二 日野 実 牛尾 将志 ² 金谷 輝人 ² | 軽金属学会 第 116 回春季大会 | H21.5.22 |
| 4 | インサート材を用いたアルミニウム樹脂レーザ接合に及ぼす表面処理の影響 | ○日野 実 水戸岡 豊 村上 浩二 永瀬 寛幸 ² 金谷 輝人 ² | 軽金属学会 第 116 回春季大会 | H21.5.22 |
| 5 | Impact-energy absorbability of CTBN/epoxy/carbon-black nano-composites | ○今井 健太郎 ⁴ ○岸 肇 ⁴ 長尾 厚史 ⁴ 松田 聡 ⁴ 日笠 茂樹 | 第 47 回日本接着学会 年次大会/第 3 回アジア接着会議 (ACA2009) | H21.6.8 |
| 6 | 臭気ガス吸着試験法と不織布の臭気ガス吸着特性 | ○常定 健 川端 浩二 福崎 智司 光石 一太 | 日本繊維製品消費科学会 2009 年度年次大会 | H21.6.13 |
| 7 | 極細短繊維を用いた吸音材の開発 | ○川野 道則 光石 一太 眞田 明 下山 力生 岡野 均 ⁵ | 日本繊維製品消費科学会 2009 年度年次大会 | H21.6.13 |
| 8 | インサート材を用いたアルミニウム樹脂レーザ接合 | ○日野 実 水戸岡 豊 村上 浩二 金谷 輝人 ² | 第 1 回軽金属学会中国 四国支部講演大会 | H21.7.4 |
| 9 | アルミニウム合金中の添加元素と亜鉛置換・無電解めっきとの関係 | ○村上 浩二 日野 実 金谷 輝人 ² | 第 1 回軽金属学会中国 四国支部講演大会 | H21.7.4 |
| 10 | Reduction of Common-mode Radiation by Terminating Guard Trace with Resistors | ○渡辺 哲史 松嶋 徹 ³ 豊田 啓孝 ³ 和田 修己 ⁶ 古賀 隆治 ³ | 2009 International Symposium on Electro-magnetic Compatibility, Kyoto | H21.7.21 |
| 11 | Sn めっきへのレーザ処理とウイスカ抑制作用 | ○日野 実 水戸岡 豊 村上 浩二 高見沢政男 ⁷ | 電気鍍金研究会研究 報告会および重点研 究事業第 4 回報告会 | H21.7.22 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発 表 会 名 | 年 月 日 |
|-----|---|---|--|----------|
| 12 | Impact-energy absorbability of CTBN/epoxy/carbon-black nano-composites | ○岸 肇 ⁴ 今井 健太郎 ⁴ 長尾 厚史 ⁴ 松田 聡 ⁴ 日笠 茂樹 | 第 17 回国際複合材料会議 (ICCM17) | H21.7.27 |
| 13 | Mechanism of Whisker Growth Suppression by Lead Co-deposition on Electroplated Tin Film | ○日野 実 村上 浩二 水戸岡 豊 高見沢政男 ⁷ 仲 俊秀 ⁷ 仲井 清眞 ¹¹ | International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials | H21.8.25 |
| 14 | Corrosion Protection and Microstructure of Magnesium Alloys Anodized by Phosphate Solution. | ○村上 浩二 日野 実 西條 充司 ⁸ 金谷 輝人 ² | International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials | H21.8.26 |
| 15 | Effect of Thermal History on Joint Efficiency of Dissimilar FSW of Al and Mg Alloys | ○川口 敦士 ⁹ 森重 大樹 ⁹ 辻川 正人 ⁹ 日野 実 平田 智史 ¹⁰ 東 健司 ⁹ | International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials | H21.8.26 |
| 16 | Effect of Environmental Friendly Anodizing on the Mechanical Properties and Microstructure of AZ Magnesium Alloys | ○金谷 輝人 ² 引野 修二 ² 西條 充司 ⁸ 日野 実 村上 浩二 | International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials | H21.8.26 |
| 17 | Nucleation And Growth Process Of Sn Whisker Under Tensile Stress In Bulk Sn | ○仲井 清眞 ¹¹ 阪本 辰顕 ¹¹ 小林 千悟 ¹¹ 高見沢政男 ⁷ 村上 浩二 日野 実 | International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials | H21.8.26 |
| 18 | 移乗用介護リフトの実用化 | ○椋代 弘 森川 綱善 ¹² | 第 24 回リハ工学カンファレンス | H21.8.27 |
| 19 | Super-hydrophilization of Stainless Steel Surface by the Combined Use of Gaseous Ozone and Heat | ○高橋 和宏 福崎 智司 | 国際オゾン研究会 第 19 回大会 | H21.9.1 |
| 20 | 片麻痺患者にも対応する移乗用介護リフトの実用化 | ○椋代 弘 森川 綱善 ¹² | 第 17 回日本介護福祉学会大会 | H21.9.13 |
| 21 | 吸着型モーメント印加装置に関する研究 | ○辻 善夫 眞田 明 | 日本機械学会 2009 年度年次大会 | H21.9.14 |
| 22 | 拭き取り法による付着タンパク質の高感度・高精度測定にかかわる検討 | ○浦野 博水 福崎 智司 大村 宏之 ¹³ | 日本防菌防黴学会 第 36 回年次大会 | H21.9.14 |
| 24 | 吸着型モーメント印加装置に関する研究 | ○辻 善夫 眞田 明 | 日本機械学会 2009 年度年次大会 | H21.9.14 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|--|---|------------------------------|----------|
| 25 | すずウイスカ評価における微細構造観察方法 | ○村上 浩二 日野 実 宮本 吾郎 ¹⁴ 高見沢政男 ⁷ 仲井 清真 ¹¹ | 日本金属学会 2009年 秋季大会 | H21.9.15 |
| 26 | すず皮膜からのウイスカ発生・成長形態とその機構 | ○村上 浩二 日野 実 高見沢政男 ⁷ 仲井 清真 ¹¹ | 日本金属学会 2009年 秋季大会 | H21.9.15 |
| 27 | Zn-Ni 合金めっき膜の構造に及ぼす各種添加物の影響 | ○日野 実 村上 浩二 水戸岡 豊 村岡 賢 | 日本金属学会 2009年 秋季大会 | H21.9.15 |
| 28 | アルミニウム上への亜鉛置換処理による亜鉛の析出挙動 | ○日野 実 村上 浩二 水戸岡 豊 村岡 賢 金谷 輝人 ² | 日本金属学会 2009年 秋季大会 | H21.9.15 |
| 29 | チタン表面の洗浄性に及ぼすリン酸塩処理の影響 | ○高橋 和宏 福崎 智司 | 日本防菌防黴学会 第 36 回年次大会 | H21.9.15 |
| 30 | ポリエチレンテレフタレート表面の洗浄における酸素系酸化剤と界面活性剤の併用効果 | ○竹原 淳彦 福崎 智司 | 日本防菌防黴学会 第 36 回年次大会 | H21.9.15 |
| 31 | 次亜塩素酸を基盤とする洗浄・殺菌の理論と実際 | ○福崎 智司 | 日本防菌防黴学会 第 36 回年次大会 | H21.9.15 |
| 32 | 樹脂成形金型における離型性評価手法の開発 | ○國次 真輔 中西 亮太 | 表面技術協会 第 120 回講演大会 | H21.9.16 |
| 33 | PK / PA アロイの特徴的なラメラ状結晶相と吸湿非結晶相が構築する耐衝撃特性 | ○浅野 敦志 ¹⁵ 西岡 麻衣子 ¹⁶ 高橋 洋平 ¹⁶ 加藤 淳 ¹⁶ 佐藤 秀紀 ¹⁶ 長谷川利則 ¹⁶ 澤部 寿宏 ¹⁶ 須田 敬也 ¹⁶ 荒尾 正純 ¹⁶ 磯田 綾乃 ¹⁶ 迎 光雄 ¹⁶ 永田 員也 ¹⁷ 日笠 茂樹 岩路 仁 | 第 58 回高分子討論会 | H21.9.17 |
| 34 | リン酸塩浴によるマグネシウム合金への陽極酸化処理皮膜のトライボロジー特性 | ○日野 実 村上 浩二 引野 修二 ² 金谷 輝人 ² 西條 充司 ⁸ | 表面技術協会 第 120 回講演大会 | H21.9.17 |
| 35 | 水産バイオマスを利用した酸化カルシウムの微細構造 | ○川端 浩二 藤井 英司 村岡 賢 鈴木 馨 ¹⁸ | 日本セラミックス協会 第 22 回秋季シンポジウム | H21.9.17 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|--|--|------------------------------------|-----------|
| 36 | マイクロ化学プロセスによるヒドロキシアパタイトナノシートの作製 | ○藤井 英司 川端 浩二 城崎 由紀 ³ 早川 聡 ³ 尾坂 明義 ³ 中崎 義晃 ¹⁹ 谷澤 祐二 ¹⁹ | 日本セラミックス協会 第 22 回秋季シンポジウム | H21.9.17 |
| 37 | 窒化物膜表面における炭素および酸素原子の吸着に関する第一原理計算 | ○中西 亮太 國次 真輔 末岡 浩治 ²⁰ | 表面技術協会 第 120 回講演大会 | H21.9.18 |
| 38 | 実信号マザーウェーブレットを用いた筋電義手制御信号の抽出とその高速化 | ○三輪 昭生 大西 謙吾 ²⁰ 藤原 久永 戸田 浩 ²¹ 章 忠 ²¹ | 第 24 回生体・生理工学 シンポジウム | H21.9.26 |
| 39 | Zn-Co-酸化チタン複合めっき皮膜の光触媒活性と耐食性 | ○村岡 賢 日野 実 | 第 56 回材料と環境討論 会 | H21.9.28 |
| 40 | AZ 系マグネシウム合金の機械的性質に及ぼす陽極酸化処理の影響 | ○引野 修二 ² 金谷 輝人 ² 日野 実 村上 浩二 西條 充司 ⁸ | 日本機械学会九州支 部・中四国支部合同 企画 長崎講演会 | H21.10.10 |
| 41 | 異種金属突合せ FSW 継手の健全性に及ぼす材料配置の影響 | ○川口 敦士 ⁹ 森重 大樹 ⁹ 辻川 正人 ⁹ 東 健司 ⁹ 日野 実 平田 智史 ¹⁰ | 日本鑄造工学会 第 115 回全国講演大会 | H21.10.17 |
| 42 | Dual Gate FET Hydrogen Gas Sensor | ○塚田 啓二 ³ 假谷 正敏 ³ 山口 富治 ³ 紀和 利彦 ³ 山田 博信 ³ 前原 経利 ²² 山本 忠義 ²² 國次 真輔 | IEEE SENSORS 2009 Conference | H21.10.26 |
| 43 | Investigation of optimal excitation methods used in the active control of sound transmission through a panel | ○眞田 明 東山 孝治 ²³ 田中 信雄 ²⁴ | ヨーロッパ騒音制御 学会 (EURONOISE 2009) | H21.10.26 |
| 44 | 四軸織物複合材料の力学特性 | ○甲加 晃一 光石 一太 藤井 修三 川野 道則 永山 則之 小河原敏嗣 ²⁵ | 成形加工シンポジア '09 | H21.11.6 |
| 45 | ポリプロピレン複合材料において相構造が力学特性に及ぼす影響 | ○日笠 茂樹 永田 員也 ¹⁷ 中村 吉伸 ²⁶ | 成形加工シンポジア '09 | H21.11.6 |
| 46 | 密閉筐体内における水平平行加熱平板まわりの自然対流の熱流動特性 | ○下山 力生 眞田 明 堀部 明彦 ³ | 日本機械学会 熱工学 コンファレンス 2009 | H21.11.7 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|--|--|---|-----------|
| 47 | リン酸塩陽極酸化処理した AZ 系マグネシウム合金の機械的性質と微細組織 | ○引野 修二 ² 金谷 輝人 ² 村上 浩二 日野 実 西條 充司 ⁸ | 軽金属学会 第 117 回秋季大会 | H21.11.14 |
| 48 | マグネシウム合金への各種表面処理とその摩耗特性 | ○日野 実 村上 浩二 西條 充司 ⁸ 金谷 輝人 ² | 軽金属学会 第 117 回講演大会 | H21.11.15 |
| 49 | 二元系アルミニウム合金の添加元素と亜鉛置換との関係 | ○村上 浩二 日野 実 金谷 輝人 ² | 軽金属学会 第 117 回講演大会 | H21.11.15 |
| 50 | PP/エラストマー/CaCo3 複合材料においてモルフォロジーが力学特性に及ぼす影響 | ○日笠 茂樹 永田 員也 ¹⁷ 中村 吉伸 ²⁶ | 第 17 回フィラーションポ ジウム | H21.11.17 |
| 51 | YAG レーザを利用した NiTi 合金の精密切断における酸化膜の処理 | ○窪田 真一郎 横溝 精一 浅原 美則 ²⁷ 中谷 達行 ²⁸ | 2009 年度精密工学会中 四国支部 山口地方学 術講演会 | H21.11.21 |
| 52 | Zn-Co-酸化チタン複合めっき皮膜の光触媒活性 | ○村岡 賢 日野 実 | 第 11 回関西表面技術フ ォーラム | H21.12.1 |
| 53 | すずめっきならびに蒸着皮膜からのウイスカ発生 | ○村上 浩二 日野 実 高見沢政男 ²⁹ | 第 11 回関西表面技術フ ォーラム | H21.12.2 |
| 54 | アルミニウム合金中の亜鉛が亜鉛置換・無電解ニッケル-りんめっきに与える影響 | ○横溝 大地 ² 村上 浩二 日野 実 金谷 輝人 ² | 第 11 回関西表面技術フ ォーラム | H21.12.2 |
| 55 | 半導体レーザーによる Al-ポリプロピレン樹脂異材接合に及ぼす表面粗さの影響 | ○松山 億希 ² 水戸岡 豊 日野 実 浦上 和人 ¹ 金谷 輝人 ² | 第 11 回関西表面技術フ ォーラム | H21.12.2 |
| 56 | AZX911 マグネシウム合金へのリン酸塩陽極酸化処理とその耐食性 | ○西條 充司 ⁸ 引野 修次 ² 齋藤 敦志 ² 村上 浩二 日野 実 金谷 輝人 ² | 第 11 回関西表面技術フ ォーラム | H21.12.2 |
| 57 | 革新的雨カップ「ハイ・カップ」の開発 | ○福山 照芳 ³⁰ 角倉 健一郎 ³¹ 松尾 義輝 ³² 国藤 勝士 光石 一太 | 日本繊維機械学会中 国支部 平成 21 年度研 究および事例発表会 | H21.12.10 |
| 58 | 次亜塩素酸水溶液の噴霧における表面附着菌の不活性化挙動 | ○浦野 博水 福崎 智司 | 2009 年度日本防菌黴学 会若手の会 | H21.12.11 |
| 59 | エチレンプロピレンゴムへの次亜塩素酸の浸透と拡散 | ○岩薮 仁 福崎 智司 | 2009 年度日本防菌黴学 会若手の会 | H21.12.11 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|--|--|--|-----------|
| 60 | インサート材を用いたアルミニウム合金-ポリプロピレン樹脂レーザー接合に及ぼすアルミニウム合金の表面状態の影響 | ○日野 実 水戸岡 豊 浦上 和人 ¹ 金谷 輝人 ² | 第 72 回レーザー加工学会 講演会 | H21.12.16 |
| 61 | 短パルスレーザーによるニトリルゴム表面への微細形状付与 | ○水戸岡 豊 日野 実 浅沼 千尋 ³³ 片山 竜雄 ³³ | 第 72 回レーザー加工学会 講演会 | H21.12.16 |
| 62 | 電子機器向けマグネシウム合金の高耐食性表面処理技術の開発 | ○水戸岡 豊 日野 実 西本 克治 ³⁴ | 第 72 回レーザー加工学会 講演会 | H21.12.16 |
| 63 | Sn ウィスカー成長過程の解析 | ○宮本 武明 ¹¹ 仲井 清眞 ¹¹ 阪本 辰顕 ¹¹ 小林 千悟 ¹¹ 高見沢政男 ⁷ 村上 浩二 日野 実 | 日本金属学会中国四 国支部主催第 19 回若 手フォーラム | H21.12.18 |
| 64 | マイクロリアクターを利用した高機能性ナノ粒子の合成 | ○藤井 英司 川端 浩二 中崎 義晃 ¹⁹ 谷澤 祐二 ¹⁹ 城崎 由紀 ³ 早川 聡 ³ 尾坂 明義 ³ | 日本セラミックス協 会 第 48 回セラミック ス基礎科学討論会 | H22.1.12 |
| 65 | インサート材を用いたプラスチック-異種材料のレーザー接合 | ○水戸岡 豊 日野 実 浦上 和人 ¹ 金谷 輝人 ² | Mate 2010 | H21.2.2 |
| 66 | エラストマーシートを用いた樹脂のレーザー接合に関する数値シミュレーション | ○石川 善博 ²⁰ 尾崎 公一 ²⁰ 福田 忠生 ²⁰ 水戸岡 豊 山田 功作 ¹ 村上 博文 ¹ | 日本機械学会中国四 国支部 第 48 期総会・ 講演会 | H22.3.6 |
| 67 | RF マグネトロンスパッタリング法によるクロム系窒化物膜の作製とそのキャラクタリゼーション | ○國次 真輔 中西 亮太 | 表面技術協会 第 121 回講演大会 | H22.3.15 |
| 68 | 金属窒化物表面の吸着に関する第一原理計算 | ○中西 亮太 國次 真輔 末岡 浩治 ²⁰ | 表面技術協会 第 121 回講演大会 | H22.3.15 |
| 69 | 超精密切削加工技術を用いたアクリル樹脂製光学部品の高品位化 | ○勝田 智宣 高見 俊明 ³⁵ 眞田 明 | 2010 年度精密工学会 春季大会学術講演会 | H22.3.16 |
| 70 | 真空蒸着ならびにめっき皮膜からのすずウィスカ発生・成長形態 | ○村上 浩二 日野 実 高見沢政男 ⁷ | 表面技術協会 第 121 回講演大会 | H22.3.16 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|-----------------------------|--|--------------------------------|-----------------------------|
| 71 | スズめっき皮膜/銅基板界面の微視的不均一性評価 | ○村上 浩二 宮本 吾郎 ¹⁴ 岡野 雅子 日野 実 高見沢政男 ²⁹ 仲井 清真 ¹¹ | 表面技術協会 第 121 回講演大会 | H22.3.16 |
| 72 | Sn めっきのウイスカ成長に及ぼす腐食雰囲気の影響 | ○日野 実 村上浩二 水戸岡 豊 村岡 賢 高見沢政男 ⁷ | 表面技術協会 第 121 回講演大会 | H22.3.16 |
| 73 | 平衡度不整合によるコモンモードの発生とその低減法 | ○渡辺哲史 松永茂樹 ³⁶ 松嶋徹 ⁶ 和田修己 ⁶ 豊田啓孝 ³ 古賀隆治 ³ | 電子情報通信学会 2010 年総合大会 | H22.3.16 |
| 74 | 超短パルスレーザーを用いた CFRP のレーザー加工 | ○藤田雅之 ³⁶ , 染川智弘 ³⁷ 宮永憲明 ³⁶ 水戸岡 豊 ³⁷ 三瓶和久 ³⁸ | 応用物理学会 2010 年 春季第 57 回連合講演会 | H22.3.17 |
| 75 | 合成樹脂用フィラー MgO の熱伝導性に関する研究 | ○児子英之 光石一太 米田龍央 ³⁹ 船橋直希 ³⁹ 藤原 圭 ⁴⁰ 小林 淳 ⁴⁰ | 日本化学会 第 90 春季 年会 (2010) | H22.3.26 |
| 76 | 効率的な酵素生産のための麹菌の固体培養法 | ○伊藤一成 河瀬朋華 ⁴¹ 五味勝也 ¹⁴ 狩山昌弘 ⁴¹ 三宅剛史 | 日本農芸化学会 2010 年度大会 | H22.3.28 |
| 77 | 鶏卵白アルブミンにおける S-S 結合の役割 | ○石丸隆行 ⁴² 田中美穂 ⁴² 伊藤一成 松富直利 ⁴² | 日本農芸化学会 2010 年度大会 | H22.3.28 |
| 78 | 水素化窒化炭素を用いた白色 LED の開発に関する研究 | ○岸本慎平 ⁴³ 立花和也 ⁴³ 細尾倫成 ⁴³ 小津野 将 ⁴³ 岩野裕太 ⁴⁴ 亀友健太 ² 光吉三郎 ²¹ 浦上法之 ²¹ 古川雄三 ²¹ 國次真輔 財部健一 ² 伊藤國雄 ⁴³ | 第 11 回 IEEE 広島支部 学生シンポジウム | H21.11.21 ~ H21.11.22 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|--------------------------|---|------------------------------|-----------------------------|
| 79 | 窒化炭素薄膜を用いた白色発光素子への応用 | ○立花和也 ⁴³ 岸本慎平 ⁴³ 中村和樹 ⁴³ 横見 ⁴³ 岩野裕太 ⁴⁴ 光吉三郎 ²¹ 古川雄三 ²¹ 亀友健太 ² 國次真輔 財部健一 ² 伊藤國雄 ⁴³ | 第 11 回 IEEE 広島支部 学生シンポジウム | H21.11.21 ～ H21.11.22 |
| 80 | リン酸イオンの吸着によるチタン表面の洗浄性の向上 | ○高橋和宏 福崎智司 | 日本防菌防黴学会 第 36 回年次大会 | H21.9.14 ～ H21.9.15 |

- | | | |
|-----------------------|------------------|-------------------|
| 1 早川ゴム(株) | 2 岡山理科大学 | 3 岡山大学 |
| 4 兵庫県立大学 | 5 (株)ケナテックス | 6 京都大学 |
| 7 オーエム産業(株) | 8 堀金属表面処理工業(株) | 9 大阪府立大学 |
| 10 大阪府立産総研 | 11 愛媛大学 | 12 (株) ウェルパートナーズ |
| 13 (社)日本食品機械工業会 | 14 東北大学 | 15 防衛大学 |
| 16 (株)日産アーク | 17 旭化成ケミカルズ(株) | 18 鈴木工業(株) |
| 19 (株)ナノ・キューブ・ジャパン | 20 岡山県立大学 | 21 豊橋技術科学大学 |
| 22 フェニテック セミコンダクター(株) | 23 倉敷化工(株) | 24 首都大学東京 |
| 25 明大(株) | 26 大阪工業大学 | 27(株)日本ステントテクノロジー |
| 28 トーヨーエイテック(株) | 29 オーエム産業(株) | 30(有)オール重設工事 |
| 31 スミクラ(株) | 32 (社)山陽技術振興会 | 33 内山工業(株) |
| 34 アーク岡山(株) | 35 (株)藤昇工作所 | 36 レーザー総研 |
| 37 阪大レーザー研 | 38 (株)レーザックス | 39 宇部マテリアルズ(株) |
| 40 三共精粉(株) | 41 (株)フジワラテクノアート | 42 山口大学 |
| 43 津山高専 | 44 大阪大学 | |

