

岡山県工業技術センター報告

(Report of Industrial Technology Center of Okayama Prefecture)

第 51 号

令和 7 年 7 月

岡山県工業技術センター

目次

報文

1 リグノセルロースナノファイバーを活用した液体チョークの作製	藤井 英司 古谷 充章 瀧本 亮	・・・	1
---------------------------------	------------------------	-----	---

技術資料

1 インジゴ染色に及ぼす酸化方法の影響	國藤 勝士	・・・	7
2 織物の風合い評価に関する研究 -試験布の採取箇所が曲げ特性と引張り特性に与える影響-	松本 侑子	・・・	9
3 県内で製造された大吟醸の酒造年度別揮発性成分の傾向	谷野 有佳 竹内 赴登 常定 健 伊藤 一成 三宅 剛史	・・・	12
4 アルカリ性水溶液への浸漬によるマグネシウム合金リン酸陽極酸化皮膜の親水化	岡野 航佑 水戸岡 豊 藤原 浩市	・・・	14
5 純鉄および SUS430 における焼入れ組織に影響を及ぼす浸室処理条件の比較	築山 訓明	・・・	16
6 尖度を用いた旋削加工における工具の寿命予測	余田 裕之 勝田 智宣 藤井 健博	・・・	18
7 回転工具に作用する加振力推定に関する研究	辻 善夫 藤本 望夢 眞田 明 村上 浩二 松田 亮 廣田 義明	・・・	20
8 CNN を用いた異常音の検知と位置推定に関する研究	平田 大貴 眞田 明	・・・	23
9 LLDPE/PA6/相容化材ブレンドのテンサイル衝撃強度に及ぼす相容化材中の官能基グラフト量の影響	日笠 茂樹	・・・	25
10 原子間力顕微鏡像におけるフィラー領域とゴム領域の区別手法の開発	石田 拓也 八木 駿 岩路 仁 中嶋 健	・・・	29
11 シールド LAN ケーブルのシールド分割による影響の検討	渡辺 哲史 若尾 和正 藤定 諒 林 洋之	・・・	31
12 銅張ポリプロピレン薄板の高周波基板への実用化に向けた検討	常定 健 渡辺 哲史 藤原 和子	・・・	34
13 窒素プラズマの照射距離および照射時間がアルミニウムとポリプロピレンの接着強度に及ぼす影響	綱分 友春 中西 亮太	・・・	37
14 窒素プラズマ処理を施した PP 表面の X 線光電子分光法による表面化学構造解析	中西 亮太 綱分 友春	・・・	39

*HP にカラー原稿を掲載しています。

<https://www.pref.okayama.jp/site/kougi/812364.html>

Contents

PAPER

1 Fabrication of liquid chalk using lignocellulose nanofibers	Eiji FUJII Mitsuaki FURUTANI Ryo TAKIMOTO	• • •	1
---	---	-------	---

TECHNICAL REPORT

1 Effect of oxidation methods on indigo dyeing	Katsushi KUNITOU	• • •	7
2 Study on Evaluation of Fabric Hand -Effect of Sampling Point of Fabrics on Bending and Tensile Properties	Yuko MATSUMOTO	• • •	9
3 The tendency of volatile compounds in Daiginjo brewed in Okayama by brewery year	Yuka TANINO Hayato TAKEUCHI Takeshi TSUNESADA Kazunari ITO Tsuyoshi MIYAKE	• • •	12
4 Hydrophilizing of phosphate anodized film on magnesium alloy surface by immersion in alkaline aqueous solution	Kousuke OKANO Yutaka MITOOKA Kouichi FUJIWARA	• • •	14
5 Comparison of the effects of high temperature nitriding conditions on the quenched structure of pure iron and SUS430	Kuniaki TSUKIYAMA	• • •	16
6 Examination of analytical method for tool life-prediction using with kurtosis in lathe turning	Hiroyuki YODEN Tomonori KATSUTA Takehiro FUJII	• • •	18
7 Estimation of Excitation Forces on a Rotating Tool	Yoshio TSUJI Nozomu FUJIMOTO Akira SANADA Koji MURAKAMI Ryo MATSUDA Yoshiaki HIROTA	• • •	20
8 Detection and Location estimation of Anomaly Sound using Convolutional Neural Network	Daiki HIRATA Akira SANADA	• • •	23
9 Influences of grafting amount of functional group in compatibilizer on tensile impact strength of LLDPE / PA6 / compatibilizer blends	Shigeki HIKASA	• • •	25
10 Distinction of filler and rubber regions in the map of atomic force microscopy	Takuya ISHIDA Suguru YAGI Hitoshi IWABUKI Ken NAKAJIMA	• • •	29
11 Evaluation of the effect due to shield separation on shielded LAN cables	Tetsushi WATANABE Kazmasa WAKAO Ryou FUJISADA Hiroyuki HAYASHI	• • •	31
12 Study of copper-clad polypropylene sheet for practical application to high-frequency circuit boards	Takeshi TSUNESADA Tetsushi WATANABE Kazuko FUJIWARA	• • •	34
13 Effect of nitrogen plasma irradiation distance and time on the adhesion strength between Aluminum and Polypropylene	Tomoharu TSUNAWAKI Ryouta NAKANISHI	• • •	37
14 Surface chemical structure analysis of nitrogen plasma-treated PP by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	Ryota NAKANISHI Tomoharu TSUNAWAKI	• • •	39

外部発表

誌上発表

1 Visualization of Crack Generation of Vulcanized Butadiene Rubber under Uniaxial Elongation by Atomic Force Microscopy Nanomechanics	Takuya Ishida Hitoshi Iwabuki Xiaobin Liang Ken Nakajima	・・・	43
2 シリコーンシーラントの内部に伸張した <i>Cladosporium sphaerospermum</i> 菌糸の脱色に及ぼす弱アルカリ性次亜塩素酸ナトリウムとモノクロラミンの効果	高橋 和宏 福崎 智司	・・・	43
3 パルス法 NMR の解析における Weibull 型 FID を Gauss 展開して得られる T_2 分布の定式化	岩路 仁 村上 浩二 石田 拓也	・・・	44

口頭発表

			45～50
--	--	--	-------

報 文

リグノセルロースナノファイバーを活用した 液体チョークの作製

Fabrication of liquid chalk using lignocellulose nanofibers

藤井 英司・古谷 充章・瀧本 亮*

Eiji FUJII, Mitsuaki FURUTANI and Ryo TAKIMOTO*

キーワード リグノセルロースナノファイバー / 無機粒子 / 分散性 / ネットワーク構造
KEY WORDS Lignocellulose nanofiber / Inorganic particles / Dispersibility / Network structure

要 旨

繊維幅が 3–100 nm で高アスペクト比の繊維であるリグノセルロースナノファイバー (LCNF) は、水中で 3 次元ネットワーク構造を構築することができるため、無機粒子の凝集・沈殿を制御できる分散剤としての利用が期待できる。そこで本研究では、LCNF を用い、無機粒子の一つである滑り止め用チョーク粉末の液体化を試みた。2 種類の異なる乾燥チョーク粉末を用い、LCNF を添加した液体チョークを作製した。作製した液体チョークの分散安定性評価試験の結果、チョーク粉末の種類が異なることにより、分散媒中での安定化に必要な LCNF の量が異なることが分かった。また、レオロジー特性を評価した結果、LCNF の添加により貯蔵弾性率の上昇が見られ、保形性や液だれ防止などの効果が発現することを明らかにした。

1 はじめに

近年、地球規模で急激な気候変動が観測されている。この問題の対策として、素材開発分野では石油化学依存からの脱却を目指し、陸上生物由来のグリーンカーボンや海洋生物由来のブルーカーボンの積極的な利活用について、研究開発が行われている。特に、パルプを超微粉碎して得られるセルロースナノファイバー (CNF) は、地球上で最も豊富な天然ポリマーであり、非常に注目されている。CNF は、軽量かつ高強度であり高比表面積・低熱膨張など優れた特性を有し、その懸濁液は特徴的なレオロジー特性を示す。また、化学処理を施さず木材をそのまま超微粉碎することにより、木質由来のリグニンが含有されているリグノセルロースナノファイバー (LCNF) も得ることができる。その懸濁液は、CNF と同様に特異的な粘弾性やチキソ性を示す。さらに、CNF が持つ親水基だけではなく、リグニンに由来する疎水基も有するため、両親媒性を有することが期待できる。これらの特性に着目し、著者らはこれまでに、LCNF を無機粒子分散液に添加することにより、分散媒中に無機粒子が安定的に分散することを見いだしたり。

本研究では既報研究を発展させ、LCNF を活用した液体チョークの作製を試みた。現在、市販されている滑り止めチョークは、乾燥しているチョーク粉末が主流である。液体チョークは、無機粒子の沈殿および凝集により、粒子と溶媒が分離しやすいため、性能低下やハンドリング性に問題がある。一方、液体チョークには飛散防止や密着性の向上な

ど利点も多いため、ハンドリング性の良い製品の開発が期待されている。そこで、LCNF を添加した液体チョークを作製し、分散安定性やレオロジー特性を評価した。

2 実験方法

2.1 使用原料

山陽クレイ工業 (株) 製の 2 種類の乾燥チョーク A、および乾燥チョーク B (以下、チョーク A、チョーク B と表記する) とモリマシナリー (株) 製の LCNF (型番: L-100) を用いた。

2.2 原料粉末の物性評価

粉末 X 線回折測定装置 (XRD ; (株) リガク製、SmartLab) を用い、各チョークに含まれる化合物を同定した。測定条件は、集中法を用い $2\theta = 10\text{--}60^\circ$ の範囲を $10^\circ/\text{min}$ でスキャンした (電圧: 45 kV、電流: 200 mA)。得られた回折パターンは装置付属のソフトウェア ((株) リガク製、PDXL2) を用いて結晶相の同定をおこなった。

電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM ; (株) 日立ハイテク製、SU8220) を用い、各チョークに含まれる粉体の微細形状を観察した。各試料は導電テープに接着後、オスミウムコーター (フィルジェン (株) 製、OPC60A) を用いて、試料表面にオスミウムをコーティングした。また、FE-SEM に付属するエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX ; burker nano GmbH 製、XFlash FlatQUAD 5060F) を用い観察箇所の元素マッピングをおこなった。

*山陽クレイ工業 (株)

2.3 分散安定性評価

各チョーク粉末を2g秤量し、分散媒として、エタノール（富士フイルム和光純薬（株））を8g添加し攪拌した。そこへ、LCNFを0～5%外添した。調製した液体試料は超音波ホモジナイザー（日本エマソン（株）製、Advanced SONIFIER450A）を用い、出力2で3分間分散させた。処理後、試料は液中分散安定性評価装置（三洋貿易（株）製、Turbiscan Classic 2）を用い、液中分散安定性（24時間、1時間間隔で測定）を評価した。

2.4 レオロジー評価

各チョーク粒子を3.5g秤量し、分散媒のエタノールを6.5g添加し、攪拌した。そこへ、LCNFを0～5%外添した。調製試料は超音波ホモジナイザーを用い、出力2で3分間分散させた。調製試料はレオメーター（（株）アントンパール・ジャパン製、MCR102）を用いて、37℃でひずみ分散測定を行い、レオロジー特性を評価した。

3 結果と考察

3.1 原料チョークの物性評価

図1に、X線回折測定により得られたチョークAおよびBのXRDパターンを示す。チョークA、およびBのXRDパターンから結晶相を同定した結果、hydromagnesite（水苦土石）、calcite（炭酸カルシウム）、quartz（石英）の3種類の結晶相に帰属された。チョークAとBは同じ化合物で構成されているが、各結晶相のピーク強度が異なっており配合比が異なっていることが分かった。特に30°付近のcalciteに帰属されるピーク強度を比較すると、チョークBの方が大きく、calciteの含有量が多いことが推測される。

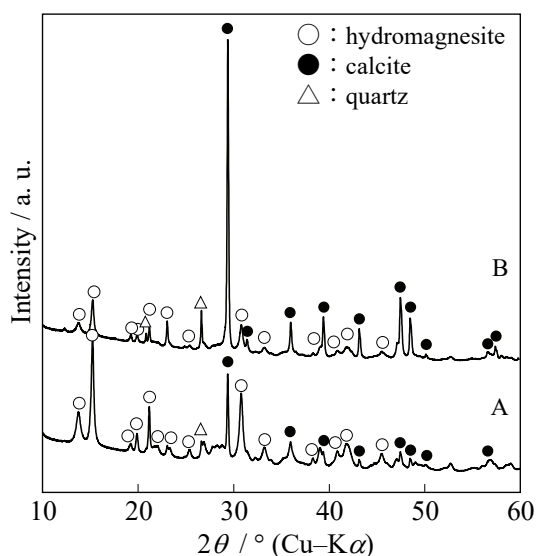


図1 チョークAおよびBのXRDパターン

3.2 形態観察

図2にチョークAおよびBのFE-SEM写真を示す。チョークAは、大多数が0.1 μmから2 μm程度の大き

さの単分散している薄片状粒子であったが、わずかに棒状や約20 μmサイズの凝集塊が観察された。凝集塊を高倍率で観察した結果、薄片状粒子が凝集していた。一方、チョークBでは、Aで観察された薄片状粒子だけではなく、棒状粒子が多数観察された。

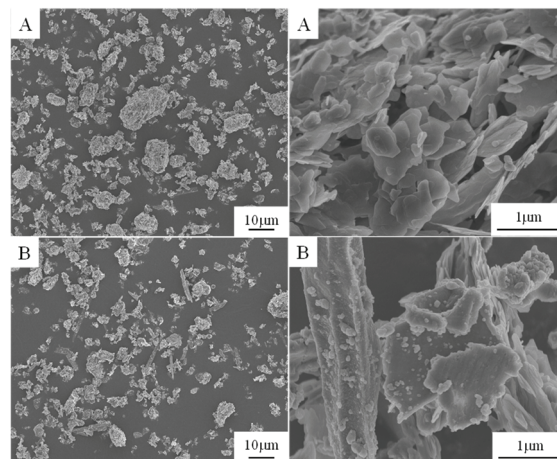


図2 チョークAおよびBのFE-SEM写真
左：1,000倍、右：25,000倍

図3にチョークAのFE-SEM写真、元素マッピング像および同一視野から得られたスペクトルを示す。EDXスペクトルから、チョークAにはMgが多く含まれており、その他にCa、Si、Alが含まれていることが明らかとなった。元素マッピング像から各元素の存在箇所を確認した結果、Mgは薄片状粒子とその凝集塊に含まれ、Caは棒状粒子やそれらが破砕された粒子に含まれていた。SiとAlは同一箇所の不定形粒子に存在していることを確認した。図1の化合物の同定結果を考慮すると、薄片状粒子がhydromagnesite、棒状粒子はcalcite、不定形の微粒子がquartzや非晶質のアルミノケイ酸塩などであると推察される。

図4にチョークBのFE-SEM写真、元素マッピング像および同一視野から得られたスペクトルを示す。スペクトルをチョークAと比較すると、Caの強度が大きく増加していた。これは、図1で示したXRDの結果とも合致する。また、EDXマッピング像からもCaを含む棒状粒子がチョークAよりも多く観測された。

3.3 分散安定性評価

チョークAおよびBを用いて作製した液体チョークの分散安定性評価試験後（24時間後）の外観写真を図5に示す。形成した沈殿物層（矢印）は、LCNFの添加量に関わらずチョークAよりもBの方が厚かった。チョークA、B共にLCNFの添加量が増加するに伴い、沈殿物層の厚みが増加していることを目視で確認できた。LCNFの添加量に関わらず、チョークAの上清は懸濁状態であったが、チョークBでは上清が清澄化しやすく、2%以上LCNFを添加した試料の上清は透明であった。

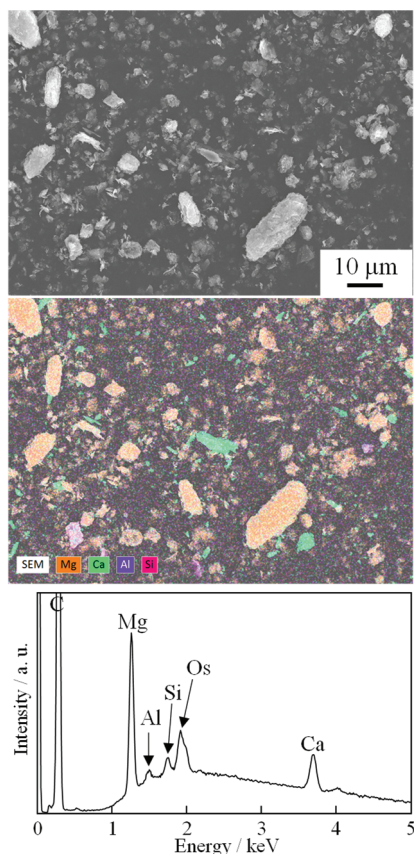


図3 チョークAのFE-SEM写真、元素マッピング像およびEDXスペクトル

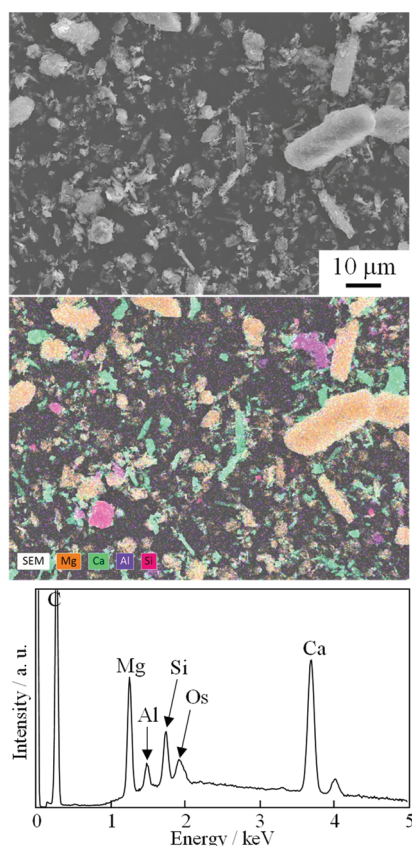


図4 チョークBのFE-SEM写真、元素マッピング像およびEDXスペクトル

図6に各液体チョークのLCNF0~2%添加試料の分散安定性評価の結果を、図7にLCNF3~5%添加試料の分散安定性評価の結果を示す。チョークAの0%添加試料(図6上段左)は、時間経過と共に10 mm以下の領域で後方散乱光強度(BS)が87%まで上昇し、粒子が沈降していることを確認した。10 mm以上の領域ではBSは漸減しており、液中分散した粒子が徐々に凝集し沈殿している様子が明らかとなった。一方、チョークBの0%添加試料(図6下段左)も時間経過と共に22 mm以下の領域でBSが80%まで上昇し、22 mm以上の領域ではBSは漸減しており、液中分散した粒子が徐々に凝集し沈殿していることを確認した。チョークAの沈殿層と比較すると、チョークBは形成する沈殿層が厚く、BSが低いいため沈殿層の粒子密度が小さいことが分かった。また、チョークBはチョークAよりも沈殿速度が早いことが分かった。この結果より、構成成分が同じチョークでも、その成分比が異なることにより沈降挙動が大きく異なることが明らかとなった。チョークAの1%添加試料(図6上段中央)は、沈殿層の0~5 mmの領域でBSが80%、5~12 mmの領域でBSが87%となり、沈殿層が2層に分離していた。上部沈殿層は、0%添加試料の沈殿と同じBS値のため、チョーク粒子のみで形成されており、下部沈殿層がLCNFとチョーク粒子の複合体の沈殿層であると推察される。チョーク粒子の分散液にLCNFが添加されると、LCNFはチョーク粒子と絡み合い、見かけの粒子サイズは大きくなる。ストークス式より、粒子径の増加に伴い終末沈降速度が増加するため、LCNFとチョーク粒子の複合体は下部に沈殿する。また、図

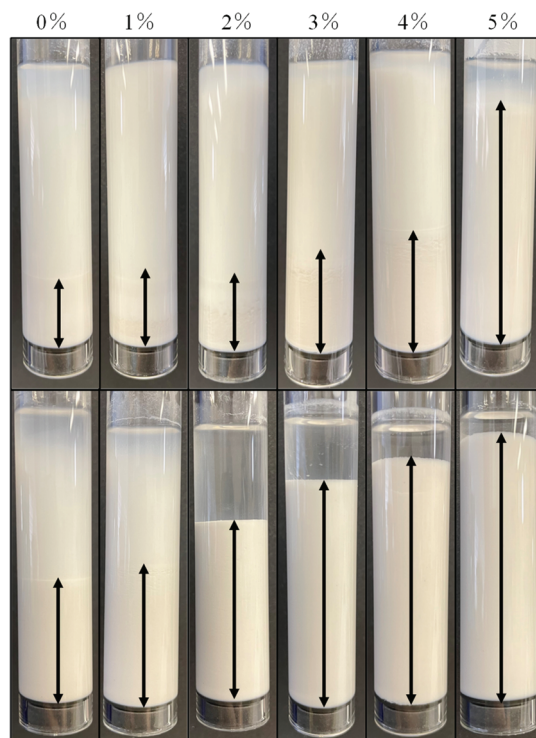


図5 分散安定性評価試験後の試料外観
(上) チョークA、(下) チョークB

2で示すように、チョークAは大部分が薄片状の粒子であるため、フラタリング（左右に振れながら落下）しながら沈降すると推測される²⁾。そのため、沈降速度はLCNFと粒子の複合体よりも遅くなる。これらの理由により先に沈降したLCNFと粒子の複合体の沈殿層の上に、チョーク粒子が堆積し上層を形成していると推察される。チョークAとBの2%添加試料（図6右）を比較すると、チョークAには2層の沈殿層が確認されたが、チョークBのBSはほぼ一定であり、凝集沈殿を抑制できていることを確認した。図6および図7のチョークA（両図上段）に着目すると、1～4%添加試料は、LCNF添加量の増加に伴い、下部沈殿層の厚みが増加し、上部沈殿

層の厚みが減少していた。この現象よりLCNF添加量の増加に伴い、LCNFと粒子の複合体は増加し、複合体を形成しないチョーク粒子は減少したため上部沈殿層が減少したと考えられる。5%添加試料（図7上段右）は、24時間経過後も良好な分散状態を維持していることを確認した。チョークBでは、3%以上のLCNFの添加により凝集沈殿の状態は、ほぼ同じになり、LCNF添加量の増加に伴い、沈殿層の厚みが上昇していることが確認された。適切な量のLCNFを添加することにより、溶媒中にLCNFとチョーク粒子のネットワーク構造が形成され、チョーク粒子の凝集沈殿を抑制し、均一な分散状態が維持出来ることを見出した。

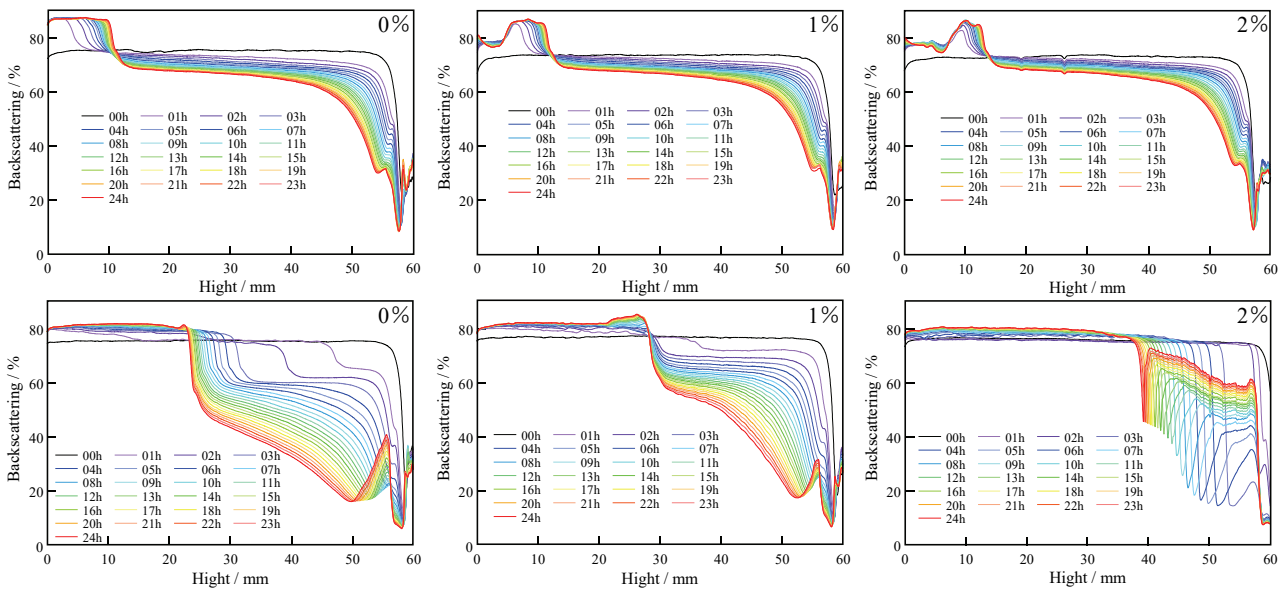


図6 チョーク A および B の LCNF0～2%添加試料における分散安定性評価結果
（上段）チョーク A（下段）チョーク B

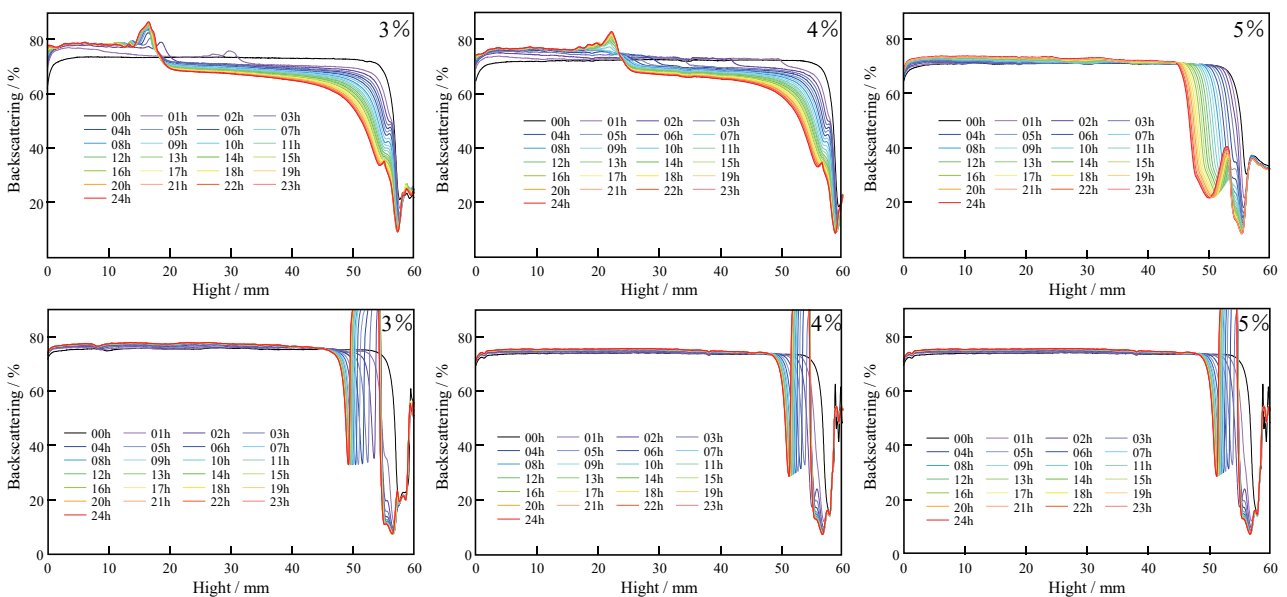


図7 チョーク A および B の LCNF3～5%添加試料における分散安定性評価結果
（上段）チョーク A（下段）チョーク B

3.4 レオロジー特性評価

図8にチョーク A および B の各 LCNF 添加試料の複素粘度を測定した結果を示す。A、B 共に LCNF の添加量が増加するに伴い、複素粘度は上昇していた。チョーク A の 3%および 5%添加試料は、5%のひずみ量で複素粘度の急激な低下が見られた。チョーク B は LCNF の添加量に関わらず、ひずみ量の増加に対して一様に複素粘度が低下していた。特に 5%添加試料で複素粘度が大幅に上昇していることを確認した。この結果より、チョーク A と B では LCNF とチョーク粒子により形成される内部ネットワーク構造に違いがあり、使用するチョークによって、LCNF の添加量を考慮する必要があると思われる。

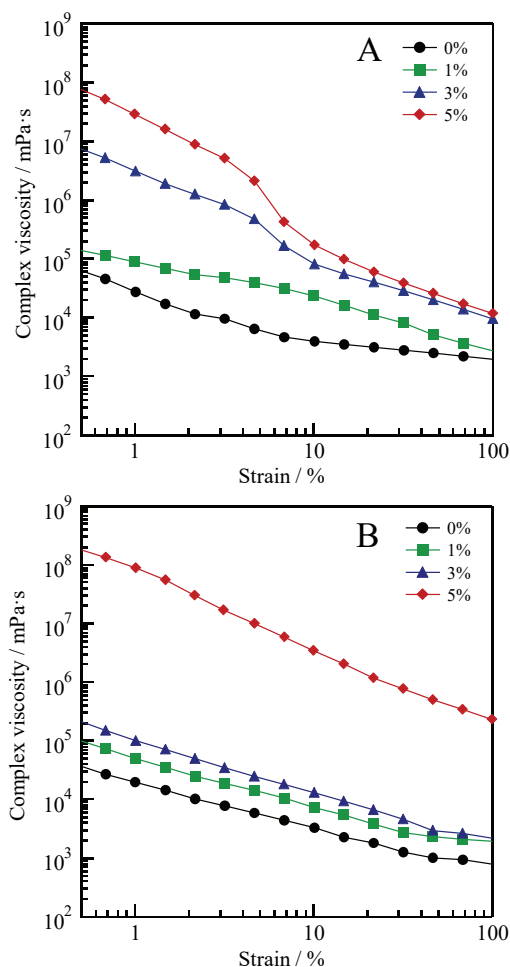


図8 チョーク A および B の各 LCNF 添加量における複素粘度

図9にチョーク A を用いた液体チョークの貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'')、損失正接 ($\tan\delta$) を示す。 G' は弾性体、 G'' は粘性体としての性質を示すパラメータである。 $\tan\delta$ は G''/G' で算出され、1より小さければ弾性体の性質が優位となり、1より大きければ粘性体の性質が優位となる。LCNFの添加量が増加するに伴い、 G' および G'' は上昇していた。

LCNFが増加することにより、内部ネットワーク構造がより強固に形成されるためと推察される。1%添加試料の G' と G'' の差は、低ひずみ量域 (3%以下) では小さく、ひずみ量が約4%で G' と G'' は逆転した。3%および5%添加試料では、低ひずみ量域で G' と G'' の差が増大し、約10%のひずみ量で、 G' と G'' が逆転した。3%以上LCNFを添加した試料の保形性は向上しており、液だれや飛散などが抑制できると考えられる。3%以上添加試料の G' は、ひずみ量が5%以

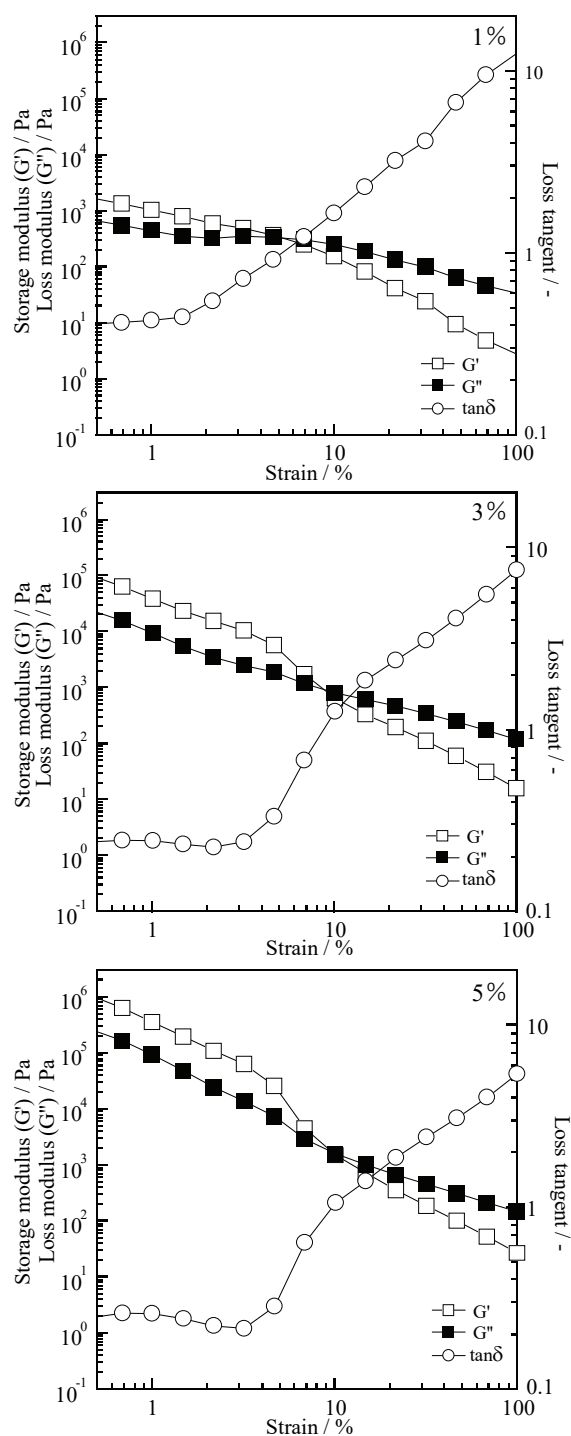


図9 チョーク A を用いた液体チョークの各 LCNF 添加量におけるレオロジー特性

上で、急激に減少していた。この挙動より、少しの力を加えることにより、粘性体としての挙動が優位となるため、塗布性にも影響を及ぼすことが推測される。

図10にチョークBを用いた液体チョークの G' 、 G'' 、 $\tan\delta$ を示す。1%添加試料のレオロジー特性は、チョークAの1%添加試料とほぼ同じ挙動であった。チョークBの場合、3%添加試料は1%添加試料とほぼ

同じ挙動となり、チョークの種類によって、同量のLCNFを添加してもレオロジー特性が異なることが分かった。3%以下のLCNF添加量では、 G' と G'' の差は小さく、 G' と G'' が逆転するひずみ量は約3%であった。5%添加試料は G' と G'' が大幅に上昇し、それらの差も大きくなっていた。10%以下のひずみ量では、弾性的に挙動することが分かった。

4 まとめ

本研究では、まず、2種類の粉末チョーク（山陽クレイ工業（株）製）の特性評価をおこない、その2種類を用いて液体チョークを作製し、液中分散安定性やレオロジー特性を評価した。2種類のチョークは共に *hydromagnesite*、*calcite*、*quartz* の3成分を含有し、その含有量が異なっていることが分かった。また *hydromagnesite* は薄片状、*calcite* は棒状、*quartz* は不定形の粒子であった。2種類のチョークを用い液体チョークを作製し分散安定性試験を行った結果、LCNFを添加することにより粒子を安定的に均一分散させることが可能であることを確認した。またチョークの組成により均一分散に必要なLCNFの量が異なることを見いだした。レオロジー特性の評価により、Aは3%以上、Bは5%のLCNFを添加することにより、適度な保形性と塗布性を持つ液体チョークとなる可能性が示唆された。これらの結果から、LCNFは、分散媒に添加することにより異なる組成の粉体に対し分散安定性や保形性などの特性が付与出来ることから、液体チョークの添加剤として非常に有効であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 藤井英司ほか. リグノセルロースナノファイバーを用いた無機粒子の分散性の向上. 岡山県工業技術センター報告. 2024, 50, p.7-8.
- 2) 横嶋哲ほか. 粒子群の沈降挙動に粒子形状が及ぼす影響. 土木学会論文集 A2 (応用力学). 2015, 71(2), p.I_719-I_730.

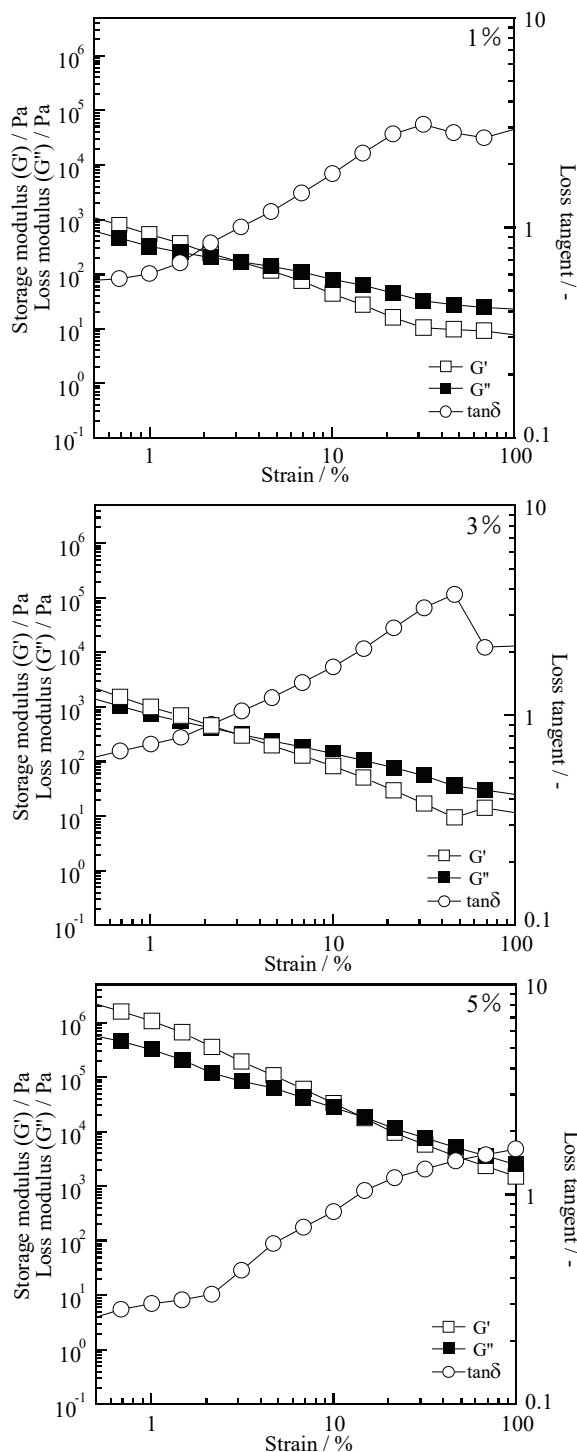


図10 チョークBを用いた液体チョークの各LCNF添加量におけるレオロジー特性

技術資料

インジゴ染色に及ぼす酸化方法の影響

Effect of oxidation methods on indigo dyeing

國藤 勝士

Katsushi KUNITOU

キーワード インジゴ／綿／レーヨン／キュプラ／酸化

KEY WORDS Indigo／Cotton／Rayon／Cupra／Oxidation

1 はじめに

インジゴは藍染めやジーンズ用染料として多く使用されている青色染料である¹⁾。この染料はセルロース系繊維の染色に適しているが、水不溶性であるため、そのままでは繊維を染めることができない。そのため、アルカリと還元剤を加えて水溶性の「ロイコインジゴ」を生成し、この状態で繊維を染めた後、空気中の酸素による酸化で繊維に固着させる方法が一般に適用される。

既報²⁾において、空気酸化時の綿の水分量がインジゴの染着量と色相に大きな影響を及ぼすことを明らかにした³⁾。

一方、インジゴ染色では「ロイコインジゴ」の酸化に酸化剤を使用することがある。その酸化剤として、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムが推奨されている⁴⁾。しかしながら、酸化方法が染着量や色相に与える影響についての詳細な報告はこれまでなかった。

そこで本研究では、セルロース系繊維である綿、レーヨン、キュプラを対象に、空気酸化と酸化剤酸化の違いが染着量や色相に与える影響を検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 試料

染料であるインジゴはDystar社製の合成インジゴ(Dystar Indigo Gran)、被染物である布は(一財)日本規格協会の綿、レーヨン、キュプラ添付白布を使用した。還元剤にはキシダ化学(株)製化学用(85%)のヒドロサルファイト、アルカリにはナカライテスク(株)製、水酸化ナトリウム特級を使用した。酸化剤には関東化学(株)製、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム鹿一級を用いた。

2.2 染色布の作製

既報³⁾の染色方法に基づき、赤外線ポット染色試験機((株)テクサム技研製、UR MINI-COLOUR)を用いて、綿、レーヨン、キュプラの布をインジゴ染色(2.5 %o.w.f., ~12.5

%o.w.f.)した。「空気酸化」は水分量約70%(布1gに対して水分量約0.7g)まで脱水した布を空气中に30分放置し、その後湯洗、乾燥させて試料とした。「酸化剤酸化」は染色後に軽く脱水した後、直ちに60℃の5g/Lメタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム、3g/L水酸化ナトリウム混合溶液に投入し30分間浸漬処理した。布を取り出して湯洗後、乾燥させて試料とした。

2.3 評価

コニカミノルタ(株)製の分光測色計CM-3600dを用いて波長400-800nmの反射率を測定し、染着量(Total K/S値)および色相(a*値、b*値)を算出した。

3 結果と考察

図1に各繊維の染着量(Total K/S値)を示す。Total K/S値は数値が大きいほど濃く染まっていることを示す。

測定の結果、染着量はキュプラが最も大きく、レーヨン、綿の順に小さくなった。綿では染料濃度が上昇するにつれて染着量も上昇したが、空気酸化と比較して酸化剤酸化では染着量は低かった。レーヨンでは、染料濃度5%o.w.f以上、キュプラでは染料濃度7.5%o.w.f以上で、酸化剤酸化の方が濃色となることが分かった。

さらにレーヨンおよびキュプラの場合、空気酸化では5%o.w.fを超える濃度では、染着量の染料濃度依存性は低く、レーヨンではほとんど染着量は増加せず、キュプラでは染着量が減少した。酸化剤酸化ではレーヨン、キュプラともに染着量は染料濃度依存性を示すことから、酸化方法が染着量に大きな影響を与えることが分かった。

インジゴは空気酸化時に綿表面に移行して染着されることを報告している²⁾。レーヨン、キュプラにおいても綿と同様のメカニズムで染着すると仮定すると、染着量は染料濃度依存性を示すと考えられるが、本研究では、レーヨン、キュプラ染着量の染料濃度依存性は低いと

いう結果が得られた。これらの違いについての詳細は不明であり、今後の研究課題としたい。いずれにしても、本研究では、綿、レーヨン、キュプラは同じセルロース繊維ではあるものの、染着量や染色挙動は、酸化方法により大きく異なることが示された。

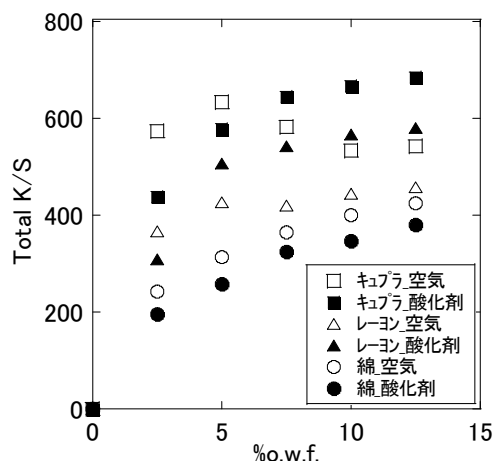


図1 各繊維における染料濃度と染着量の関係

図2に各繊維の色相変化を示す。a*値は正値が赤色を示し、数値が大きいほど濃い赤色であることを示す。またb*値は負値が青色を示し、数値が小さいほど濃い青色であることを示す。

いずれの素材も、酸化剤酸化は空気酸化と比べて青色(b*値)および赤色(a*値)が強い結果となった。綿では染料濃度の増加に伴い青色が減少して赤色が増加したが、色相の挙動は酸化方法に関わらず同様であった。レーヨンとキュプラでは10 %o.w.f.以上で色相の変化はほとんど見られなかった。また絶対値で比較すると、綿はレーヨン、キュプラより青色が高く、赤色は低かった。レーヨン、キュプラは同程度の色相

を示し、赤色が強いことが確認された。

3 まとめ

インジゴによるセルロース系繊維(綿、レーヨン、キュプラ)の染色において、酸化方法(空気酸化、酸化剤酸化)の違いが染着量および色相に及ぼす影響について検討し、以下の結果を得た。

- ・染着量はキュプラが最も高く、レーヨン、綿の順に低かった。
- ・酸化剤酸化では染着量は染料濃度依存性を示したが、空気酸化ではレーヨン、キュプラでは染着量の染料濃度依存性は低かった。キュプラでは、染料濃度 7.5o.w.f. 以上で染着量が低下する傾向が見られた。
- ・試験したすべての素材で、酸化剤酸化では空気酸化よりも青色および赤色が濃い結果を示した。
- ・レーヨン、キュプラでは綿よりも赤色が強く、青色は弱かった。

本研究は岡山県産業廃棄物処理税により実施した。

4 参考文献

- 1) 坂川哲雄ほか. あい染色の動向 I. 染色工業, 1984, 19(5), p. 288-292.
- 2) 國藤勝士ほか. インジゴの染着状態に及ぼす脱水処理の影響. 岡山県工業技術センター報告, 2003, 30, p. 55-56.
- 3) 國藤勝士ほか. インジゴ染色における摩擦堅牢度向上に関する検討. 岡山県工業技術センター報告, 2006, 32, p. 3-6.
- 4) 坂川哲雄ほか. バット染料の新応用技術 V. 染色工業, 1987, 35(5), p. 199-225.

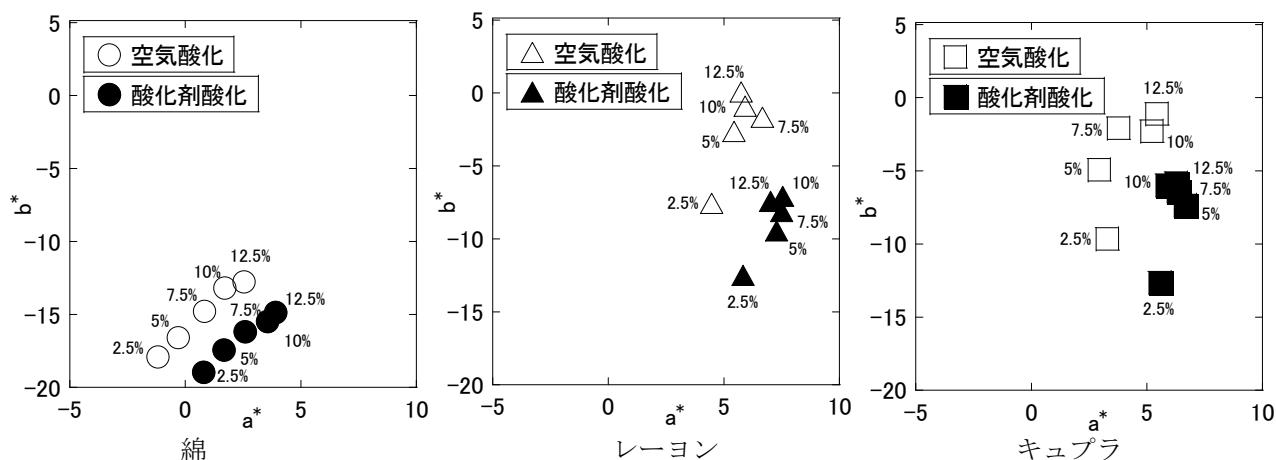


図2 空気酸化および酸化剤酸化における各種繊維の色相

織物の風合い評価に関する研究

-試験布の採取箇所が曲げ特性と引張り特性に与える影響-

Study on Evaluation of Fabric Hand -Effect of Sampling Point of Fabrics on Bending and Tensile Properties

松本 侑子

Yuko MATSUMOTO

キーワード 織物の風合い / 採取箇所 / 織物 / 曲げ特性 / 引張り特性

KEY WORDS Fabric hand / Sampling point / Fabrics / Bending properties / Tensile properties

1 はじめに

織物の力学特性の評価において、JISL1096:2010 織物及び編物の生地試験法¹⁾の付属書 (ISO5084:1996、ISO13934-1:1999、ISO13934-2:1999、ISO13937-1:2000、ISO13938-1:1999について記載) には生地の両端から150 mmを除いて試験片を採取することが示されており、その方法を参考に試験片の採取を実施している。ここで、示されている試験は、厚さと、生地を破壊するまでの大きな荷重域の引張り特性、引裂特性、破裂特性を評価する試験である。

近年、繊維製品の風合い評価に関する研究が多くなっており、布の風合いを評価する手法として、低荷重域の布の基本力学特性を測定すること²⁾が広く用いられている。しかし、これらの測定において、生地の採取箇所に関する指定やそれに関する知見は報告されておらず、採取箇所の影響は明らかになっていない。

そこで、本研究では平織物の採取箇所を変えて試験片を採取し、低荷重域の布の各種力学特性(曲げ特性、引張り特性)への影響を調査した。

2 実験方法

試験試料には、JISL0803に準拠した試験用添付白布綿(カナキン3号)を用いた。図1に示した5カ所から約210×210 mmの生地を採取し、4辺から均等に糸をぬいて200×200 mmの試験片とした。試験片の経糸と緯糸の斜交を評価するため、分度器を用いて試験片の内角の一箇所の角度を計測した。純曲げ試験機(KES-FB2-A、カトーテック製)を用いて標準条件(最大曲率 $\pm 2.5 \text{ cm}^{-1}$ 、変形速度 $0.5 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$)で経糸方向、緯糸方向の順に曲げ試験をおこない、曲げ剛性 B と曲げヒステリシス $2HB$ を得た。次に、引張りせん断試験機(KES-FB1-A、カトーテック製)を用いてつかみ間隔は50 mmとして、標準条件で経糸方向、緯糸方向の順に引張り試験(引張り速度 0.2 mm/s 、最大荷重 500 gf/cm)をおこない、引張り直線性 LT 、引張りエネルギー WT 、引張りレジリエン

ス RT 、最大伸び率 ϵ_{500} を得た。試験片の採取および各評価は 20°C 、 $65\%\text{RH}$ の条件下で実施した。

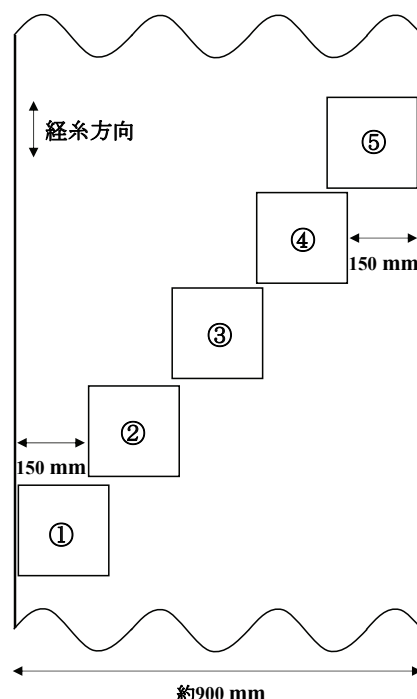


図1 試験片の採取箇所

3 結果と考察

図2に試験片の写真と斜交の評価結果を示す。写真は全て図1と同じ向きとなるように撮影しており、試料1の左端および5の右端が生地の端である。JISの付属書に示された箇所から採取した試料2、3、4は経糸と緯糸がほぼ 90° で交錯していることがわかった。一方、試料1と5は $\pm 3^\circ$ 程度、 90° と異なっており両端が下がった試験片になった。以上の結果から、生地の中央部(試料2、3、4)は緯糸が直線状に経糸に交錯した同様の組織であるが、生地

の両端（試料1、5）は屈曲しており、組織に歪みが生じていることがわかった。両端から150 mmを除く生地中央部からの採取は均一な試験片の採取に有効であることが示唆された。試料1と5は斜交の影響により、緯糸方向の幅を200 mm確保することができなかった。そこで、それぞれ199 mm、197 mmとして、力学特性評価をおこなった。



図2 試験片の写真と斜交の評価結果

図3に中央部の試料2、3、4の曲げ試験結果を示す。グラフは良好に一致し、3試料は同様の曲げ特性であった。そこで、試料1、5との比較として、曲げ特性値には試料2、3、4の平均値を、グラフには試料3のデータを使用した。図4に試料1、3、5の曲げ試験結果、表1に得られた特性値を示す。一般に、 B が大きいほど曲げ剛く、 $2HB$ が大きいほど曲げ変形からの回復性が悪く、布は弾力感がないことを示す²⁾。図4と表1より経糸方向は試料1が中央部に比べ曲げ剛性が低く、回復性が高い結果であった。試料5は曲げ剛性には影響はみられなかったが、回復性は中央部よりも低い結果であった。緯糸方向は、特性値では、試料5がわずかに曲げ剛性が高い結果であったが、グラフから中央部と同様の結果であると判断した。測定方向に関わらず、試料1は中央部の平均値よりも値が小さく、試料5は大きい傾向が見られた。これらの結果より、曲げ特性評価において試験片を採取する場所の影響はあると推察されるが、今回の生地においては、図3でみられた中央部から採取した場合のばらつきと同程度の差であり、試験片の採取箇所が曲げ特性に与える影響は小さいと考えられた。

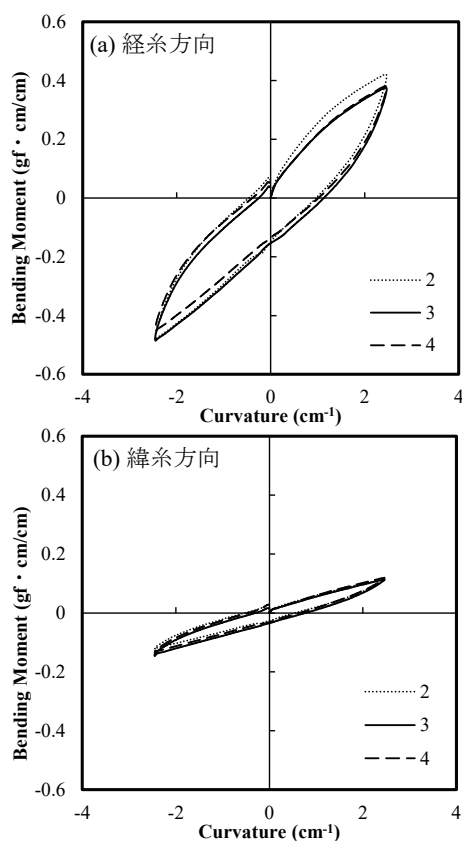


図3 試料2、3、4の曲げ試験結果

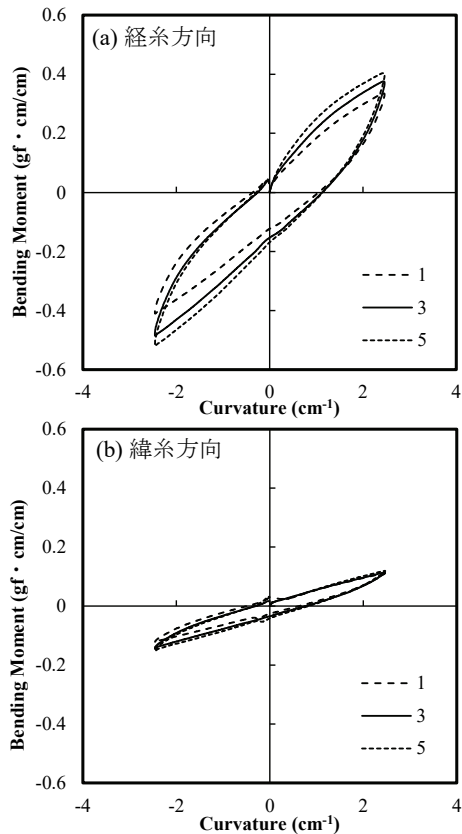


図4 試料1、3、5の曲げ試験結果

表1 曲げ特性値

試料	経糸方向		緯糸方向	
	<i>B</i>	<i>2HB</i>	<i>B</i>	<i>2HB</i>
	(gf·cm ² /cm)	(gf·cm/cm)	(gf·cm ² /cm)	(gf·cm/cm)
中央部	0.151	0.219	0.044	0.044
±2σ	±0.010	±0.022	±0.003	±0.003
1	0.131	0.181	0.043	0.041
5	0.157	0.248	0.048	0.049

図5に中央部の試料2、3、4の引張り試験結果を示す。グラフは良好に一致し、3試料は同様の引張り特性であった。そこで、曲げ試験結果と同様に、試料1、5との比較として、引張り特性値には試料2、3、4の平均値を、グラフは試料3のデータを使用した。図6に試料1、3、5の引張り試験結果、表2に得られた特性値を示す。一般に、*LT*が小さいほど布は初期に伸び柔らかく、*WT*が大きいほど布がよく伸びる場合が多い²⁾。なお、*RT*について、今回用いた測定条件では経糸方向について測定できなかったため、本稿の比較から除外した。図6と表2より、経糸方向はグラフも特性値も同様であり、試験片の採取箇所の影響は確認されなかった。緯糸方向は、中央部に比べて試料1と5は ϵ_{500} が小さくなった。これらの結果より、試験片の採取箇所は最大伸び率に影響し、生地の端に近い場所から採取すると最大伸び率が小さくなることを明らかにした。

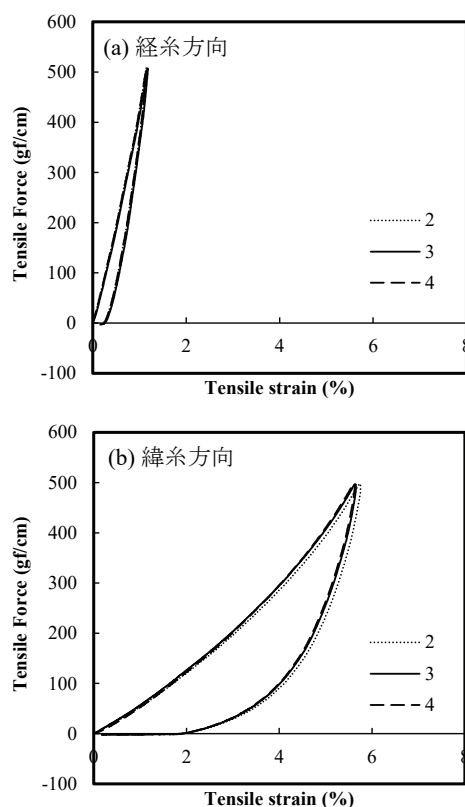


図5 試料2、3、4の引張り試験結果

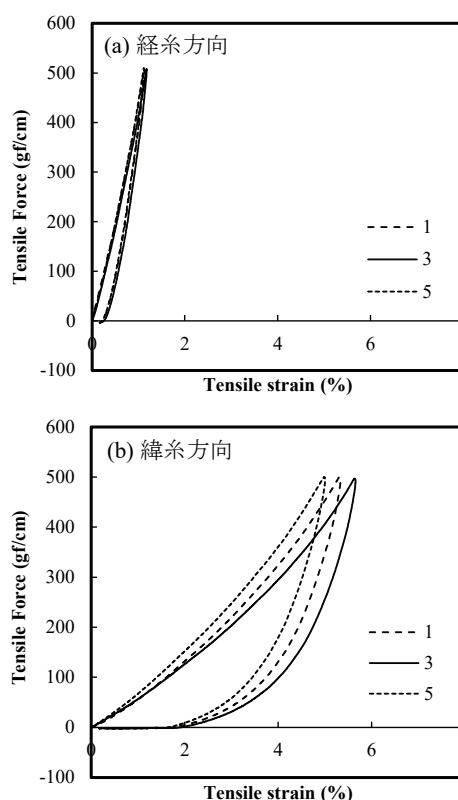


図6 試料1、3、5の引張り試験結果

表2 引張り特性値

試料	経糸方向		
	<i>LT</i> (-)	<i>WT</i> (gf·cm/cm ²)	ϵ_{500} (%)
中央部±2σ	0.93±0.02	2.72±0.01	1.16±0.03
1	0.93	2.65	1.13
5	0.92	2.61	1.12
試料	緯糸方向		
	<i>LT</i> (-)	<i>WT</i> (gf·cm/cm ²)	ϵ_{500} (%)
中央部±2σ	0.84±0.01	11.89±0.27	5.66±0.11
1	0.85	11.25	5.32
5	0.87	10.90	4.99

4 まとめ

本研究では、平織物について採取箇所を変えて試験片を採取し、低荷重域の布の力学特性への影響を検討した。生地の両端に近い箇所から採取した試料は、経糸と緯糸が斜交していたが、両端150 mmを除いて採取した試料は、斜交の影響は小さかった。曲げ特性において、採取箇所の影響は小さかった。引張り特性では、生地の上端から採取した試料の最大伸び率が小さくなった。

参考文献

- 1) JIS L1096:2010 織物及び編物の生地試験方法, 日本規格協会.
- 2) テキスタイル科学研究会. KES 特性値(パラメータ)を用いるテキスタイルの風合い・外観・快適性客観評価式. 一般社団法人 日本繊維機械学会, 2015.

県内で製造された大吟醸の酒造年度別揮発性成分の傾向

The tendency of volatile compounds in *Daiginjo* brewed in Okayama by brewery year

谷野 有佳・竹内 赴登・常定 健・伊藤 一成・三宅 剛史

Yuka TANINO, Hayato TAKEUCHI, Takeshi TSUNESADA, Kazunari ITO, and Tsuyoshi MIYAKE

キーワード 大吟醸 / 揮発性成分 / ガスクロマトグラフィー質量分析

KEY WORDS *Daiginjo* / Volatile compounds / GC/MS

1 はじめに

精米歩合50%以下の白米を用いて、低温で長期にわたる発酵により製造される大吟醸¹⁾、特に華やかで豊かな香りを有している。大吟醸の製造では、原料処理や製麹に始まり、発酵、製成、貯蔵の全ての工程で高度な酒造技術が要求される。発酵中は、アルコール濃度、ボーメ、グルコース濃度、アミノ酸度、酸度などを指標に緻密な品温管理を行うことで、適切な発酵と同時に、酵母による香气成分の生成量がより多くなるように促している。なかでも、カプロン酸エチルや酢酸イソアミルといった主要な吟醸香は、品質を大きく特徴付ける指標として重要視されている。一方で、カプロン酸エチルや酢酸イソアミルなどの主要な吟醸香が同量含まれている清酒でも、香りの印象が全く異なる場合があることが認識されている。

大吟醸製造では、その年にとれた原料米を用いるため、年毎に異なる原料米の品質の影響が全ての工程に対して生じる。そのため、同一の製造場で同様の工程で製造された大吟醸であっても、年毎に香りの印象が異なることが官能的に認識されている。このことから、大吟醸に含まれる揮発性成分は多様であり、それらが複合的に香りの印象を決定づけていると考えられる。そこで、本研究では、H30からR3酒造年度 (BY) に岡山県内で製造された大吟醸について、揮発性成分の分析と解析を行った。

2 実験方法

2.1 試料

岡山県内の各酒造場でH30からR3BYに製造された大吟醸42点 (H30: 10点、R1: 9点、R2: 12点、R3: 11点) を試料とした (試料は測定まで-30°Cで保存した)。これらは、原料米として精米歩合32-40%の山田錦または雄町を使用し、酵母は香气成分高生成酵母 (明利酵母、広島吟醸酵母、K1801、K1401) を用いて製造された (一部K901との混合あり)。試料は上槽直後の火入れ前のものを使用した。

2.2 揮発性成分の分析

揮発性成分の分析は谷野らの方法²⁾により行った。つまり、Dynamic headspace (DHS) モジュール/MPS2オートサンプラー (GERSTEL) を用いて、揮発性成分をDHS法によりCarbopack B&Xチューブ

(エタノールは破過) に、Full evaporation DHS (FEDHS) 法によりTenax TAチューブに順次吸着させた。吸着した成分をTDU2/CIS4加熱脱着導入システム (GERSTEL) によりガスクロマトグラフィー質量分析計 (Agilent 7890B/5977B; Agilent) に導入し、Agilent DB1カラム (Agilent) により分離、分析を行った。

2.3 主成分分析

得られたTotal ion chromatogramからピークを抽出し、Mass Profiler Professional v. 14.9 (Agilent) で解析を行った。いずれかの年の試料に存在し、有意差 (One-way ANOVA、 $p < 0.05$) があった75 entityについて、主成分分析を行った。各 entity について、NIST17 ライブラリにおいてスコア 80 以上でヒットしたものをその成分として同定した (34 成分)。

3 結果と考察

Score plotより、R1BYでばらつきがみられるものの、揮発性成分はBY毎にまとまる傾向がみられた (図1)。一方で、酒造場や原料米の品種、酵母の違いによる差は見出せなかった。第1主成分では、各年で概ね同様の傾向ではあったが、H30BYとそれ以外の年で差がみられた。第2主成分では、H30BYとR3BY、R1BYとR2BYでそれぞれまとまっていた。第3主成分は、H30BYとR3BY、R1BYとR2BYでそれぞれまとまる傾向を示した。R1BYのばらつきは、特に第1成分と第3成分で大きい傾向があった。

Loading plotでは、未同定の成分が多いものの、概ねエステル類、アルコール類、脂肪酸でそれぞれまとまる傾向がみられた (図2)。同定された成分を表1に示し、番号は図2中の成分の番号である。第1主成分では、一部例外はあるものの、同定された成分がまとまっている様子だった。第2主成分では、アルコールとエステルが分かれて分布した一方で、第3主成分では、エステルと脂肪酸が分かれて分布していた。一方で、未同定の成分には、微量ではあるが、有意に寄与するものが多いことから、主要な香气成分のみでなく、微量成分も含めた全体のバランスが毎年の香りの印象を特徴付けていると考えられた。

我々は、毎年、雄町と山田錦を中心とする原料米について消化性の調査を行っており、H30BYとR3BYは消化性が高く、R1BYとR2BYは消化性が低

い傾向があったことを確認している (R1BYについては、雄町はやや低め、山田錦は低めでそれぞれにばらつきがあった)。消化性が高い年にはアルコール類や脂肪酸、消化性が低い年にはエステル類の寄与が高いことが見てとれた。また、R1BYはScore plotでばらつきがみられたが、消化性がばらついていたこととも一致している。

奥田ら³⁾は、原料米の消化性は、発酵速度やグルコース濃度、主要な吟醸香であるカプロン酸エチル濃度と相関があることを報告している。本研究では、カプロン酸エチルや酢酸イソアミルといった主要な吟醸香と消化性との明確な傾向はつかめなかった。消化性が低い傾向の年でも、岡山県の温暖な気候下で適切に発酵管理が行われたことで、エステル類の生成が促されたのではないかと考えている。

4 まとめ

本研究は、岡山県内で製造された大吟醸について、香りの印象に対して寄与が大きいと考えられる揮発性成分の分析と解析を行った。各酒造場で異なる製造上の要因は考慮できないものの、毎年異なる原料米の品質が、揮発性成分の年毎の傾向(主要香氣成分のみでなく、微量成分も含めた全体のバランス)に影響を及ぼす要因になり得ることを示した。今後、これらの微量成分がどのような成分であるのかを明らかにすることで、清酒の印象を左右する要因を解明する一助になるのではないかと考えている。大吟醸は、どの酒造場でも徹底した管理のもと、最高の品質を目指して製造されるが、そのような中で、香りの印象が年毎に異なることは、清酒が有する香味の多様性を考える上で興味深い。

参考文献

- 1) 日本醸造協会編. 増補改訂 最新酒造講本 2015, p. 7.
- 2) Tanino, Y., et al. Effect of filter cloths on the relationship between fatty acids and ethyl esters during automatic pressing of sake. Food Sci. Technol. Res. 2021, 27 (3), p.417–428.
- 3) 奥田将生ほか. 原料米の溶解性及びイネ登塾期気象条件が吟醸酒の香氣成分濃度に及ぼす影響. 日本醸造協会誌. 2023, 118 (1), p.37–57.

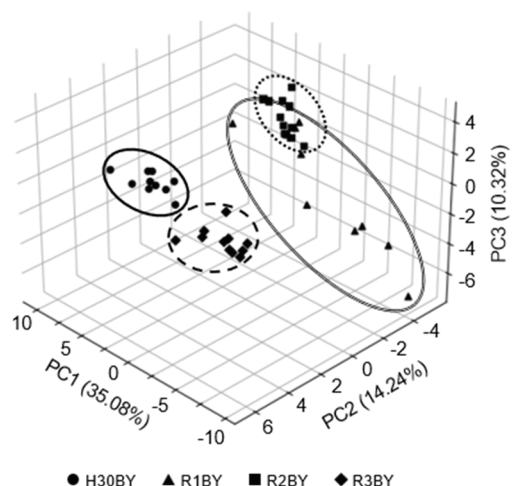


図1 Score plot

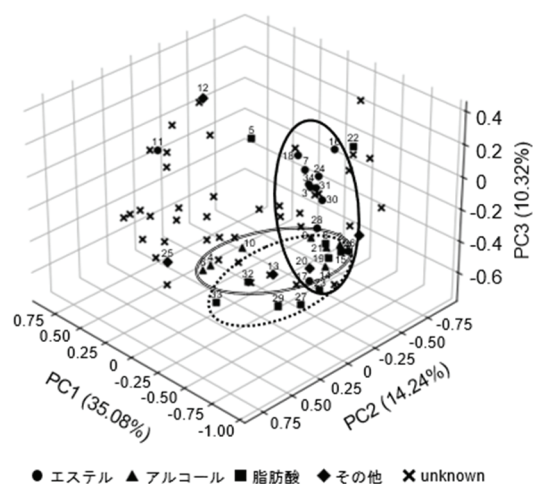


図2 Loading plot

表1 Loading plot中の化合物名

化合物名	化合物名
1 2-Methyl propanal	19 Hexanoic acid
2 1-Propanol	20 Glycerin
3 Ethyl acetate	21 Phenylethyl alcohol
4 2-Methyl-1-propanol	22 3-5-5-Trimethyl hexanoate
5 Acetic acid	23 Octanoic acid
6 1-Butanol	24 Ethyl octanoate
7 n-Propyl acetate	25 Decanal
8 Propanoic acid	26 2-Phenylethyl acetate
9 3-Methyl-1-butanol	27 Nonanoic acid
10 2-Methyl-1-butanol	28 Ethyl nonanoate
11 Isobutyl acetate	29 Decanoic acid
12 1-Ethoxypropane	30 Ethyl decanoate
13 2,3-Butanediol	31 4-hydroxyphenethyl acetate
14 3-Ethoxy-1-propanol	32 Dodecanoic acid
15 3-Methylbutanoic acid	33 Hexadecanoic acid
16 3-Methylbutyl acetate	34 Ethyl hexadecanoate
17 Ethyl 3-hydroxy butyrate	
18 Ethyl hexanoate	

アルカリ性水溶液への浸漬によるマグネシウム合金

リン酸陽極酸化皮膜の親水化

Hydrophilizing of phosphate anodized film on magnesium alloy surface by immersion in alkaline aqueous solution

岡野 航佑, 水戸岡 豊, 藤原 浩市*

Kousuke OKANO, Yutaka MITOOKA, Kouichi FUJIWARA*

キーワード マグネシウム合金 / 陽極酸化皮膜 / 親水性
KEY WORDS Magnesium alloy / Anodized film / Hydrophilicity

1 はじめに

マグネシウム合金は構造金属材料において最も密度が小さく、比強度および比剛性に優れている一方¹⁾、耐食性に劣ることから、その実用製品には陽極酸化処理などの表面処理が行われる²⁾。岡山県工業技術センターでは、耐食性に優れた酸化皮膜をマグネシウム合金表面に形成するリン酸塩陽極酸化処理を実用化し³⁾、この処理は電子機器の筐体およびレジャー関連部品に適用している。

筆者らは、低い反射性が必要となる光学機器の筐体への応用を期待し、従来困難とされるリン酸塩陽極酸化皮膜の黒色化に成功した⁴⁾。これらの過程で、陽極酸化処理したマグネシウム合金をアルカリ性の染浴へ浸漬することにより、皮膜の表面形状が変化することを見出している。

本研究では、アルカリ性水溶液への浸漬処理がマグネシウム合金上のリン酸塩陽極酸化皮膜の表面特性に与える影響を調査したので報告する。

2 実験方法

供試材として、リン酸塩陽極酸化処理したAZ91Dマグネシウム合金板を使用した。加温した炭酸ナトリウム水溶液に供試材を浸漬することで、リン酸塩陽極酸化皮膜の表面改質処理とした。表1にその条件を示す。処理後、供試材を水洗・風乾し、その後の実験に使用した（以下、アルカリ処理と称す）。

皮膜表面の親水性は、接触角測定装置（協和界面科学（株）製 Drop Master500）にて、超純水をプローブとした接触角測定により評価した。皮膜表面および断面は、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-iPH200F）を用いて観察した。断面の研磨処理には断面試料

作製装置（日本電子（株）製 IB-19530CP）を用いた。

3 結果および考察

図1にリン酸塩陽極酸化皮膜に対する水の接触角とアルカリ処理時間の関係を示す。処理0分の場合の水の接触角は 51° であったが、1分以上のアルカリ処理により水の接触角は 5° 未満に低下することが確認された。処理時間を30分まで延長しても、水の接触角は大きく変化しなかった。この結果から、1分間以上のアルカリ処理によりMg陽極酸化皮膜が超親水性状態になることが分かった。

図2に各アルカリ処理時間でのリン酸塩陽極酸化皮膜の表面反射電子像を示す。図2中央部の孔は、リン酸塩陽極酸化処理において生じる火花放電により形成されたものである。1分処理の皮膜表面の形状は処理0分とほぼ同様に見られた。10分以降の皮膜表面には、ナノメートルスケールの微細な凹凸が形成されていることが分かる

図3(a)および図3(b)には、それぞれ処理0分および30分処理の断面反射電子像を示す。図3(c)および図3(d)はそれぞれ図3(a)および図3(b)の高倍率像であり、破線の囲み部に対応する。マグネシウム合金表面のリン酸塩酸化皮膜は厚さ約 $10\text{ }\mu\text{m}$ であり、

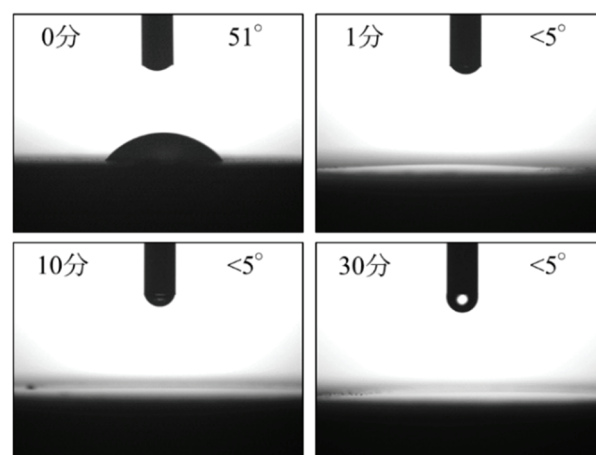


図1 リン酸塩陽極酸化皮膜への水の接触角に及ぼすアルカリ処理時間の影響

表1 アルカリ処理条件

浸漬時間	0,1,10,30 分
濃度	40 g/L
液温	60 $^\circ\text{C}$

*堀金属表面処理工業（株）

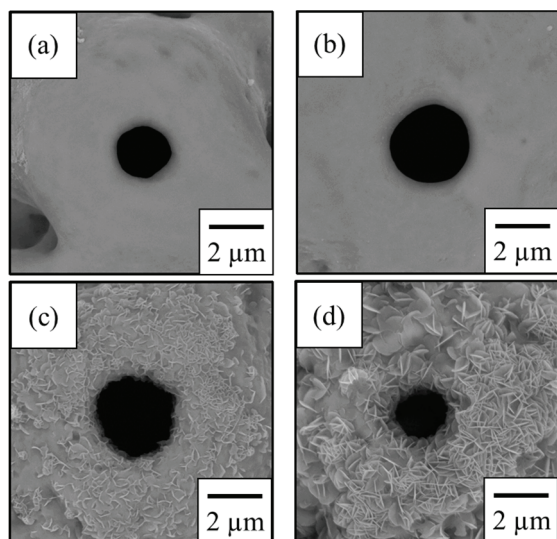


図2 各アルカリ処理時間におけるリン酸塩陽極酸化皮膜の表面反射電子像
(a) 処理0分, (b) 1分処理, (c) 10分処理, (d) 30分処理

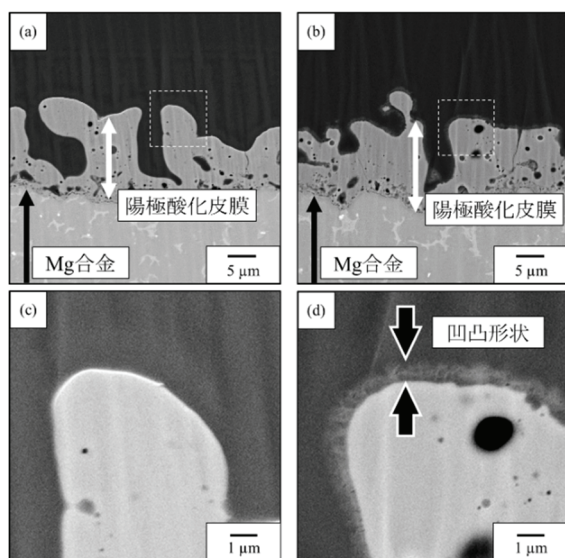


図3 処理0分および30分処理の断面反射電子像
(a) 処理0分（低倍率）, (b) 30分処理（低倍率）
(c) 処理0分（高倍率）, (d) 30分処理（高倍率）

不規則形状の多数の孔が見られた。30分のアルカリ処理により、皮膜表面には、厚さ1 μm 未満でナノメートルスケールの微細な凹凸を有した層が形成された。この層の詳細な分析については今後の検討課題とする。

微細な凹凸形状を有した層が表面特性に及ぼす影響を評価するため、大気暴露による水の接触角変化を測定した。表2に大気暴露時間が処理0分、1分処理、および30分処理の水の接触角に及ぼす影響を示す。1分処理の場合、処理直後は $<5^\circ$ であった水の接触角は、0.5日の大気暴露により 37° まで、14日後は 62° まで上昇した。これに対して、30分処理の水の接触角は14日の大気暴露後も $<5^\circ$ と、皮膜表面は超親水性を維持した。超親水性表面を大気暴露した場合、その親水性は炭化水素などの

表2 大気暴露時間に対する水の接触角

アルカリ 処理時間	大気暴露時間(日)		
	0	0.5	14
処理 0 分	51°	—	—
1 分処理	$<5^\circ$	37°	62°
30 分処理	$<5^\circ$	$<5^\circ$	$<5^\circ$

吸着により低下することが知られており⁶⁾、1分処理はこれと同様の減少が起こったと推測される。30分処理の場合、14日間の大気暴露後も超親水性が維持された。この理由は不明であるが、ナノメートルスケールの微細な凹凸形状により、皮膜表面への炭化水素などの吸着が妨げられた可能性が有る。

4 まとめ

本研究は、アルカリ性水溶液への浸漬処理がマグネシウム合金上のリン酸塩陽極酸化皮膜に与える影響を調査し、以下の結論を得た。

- (1) アルカリ性水溶液への浸漬処理により、リン酸陽極酸化皮膜は親水性化した。
- (2) 皮膜表面には厚さ1 μm 以下で、ナノメートルスケールの微細な凹凸を有した層を形成した。
- (3) この微細な凹凸形状を有する皮膜の超親水性は、14日間の大気暴露後も維持された。

参考文献

- 1) 鎌土重晴. マグネシウムの物性. 軽金属. 2009, 59(4), p.216-224.
- 2) 佐藤文博ほか. 各種の表面処理を施したマグネシウム合金の腐食挙動. 軽金属. 1992, 42(12), p.752-758.
- 3) 日野実ほか. マグネシウム合金の新しい陽極酸化処理. 表面技術. 2007, 58(12), p.767-773.
- 4) 岡野航佑ほか. マグネシウム合金の陽極酸化皮膜に対する反応染料を用いた染色. 岡山県工業技術センター報告. 2022, 48, p17-18
- 5) 酒井宏司ほか. マグネシウム製品への環境調和型陽極酸化処理の開発. まてりあ. 2004, 43(1), p.52-54.
- 6) K. Takahashi, et al.. Super-hydrophilicity of stainless steel surface induced by heat treatment with gaseous ozone. Ozone sci. & eng., 2010, 34(4), p. 315-321.

純鉄および SUS430 における焼入れ組織に影響を及ぼす 浸窒処理条件の比較

Comparison of the effects of high temperature nitriding conditions on the quenched structure of pure iron and SUS430

築山 訓明

Kuniaki TSUKIYAMA

キーワード 浸窒処理条件 / 焼入れ組織 / ビッカース硬さ

KEY WORDS High temperature nitriding conditions / Quenched structure / Vickers hardness

1 はじめに

機械構造部品には強度だけでなく、耐摩耗性、耐摺動性など、用途により様々な特性が要求される。これらの要求を満たすため、これまで様々な表面改質技術が開発されてきた。表面改質技術は、熱処理・化学処理・被覆処理などを施すことにより組成や構造を変化させ、材料表面に母材とは異なる性質を付与する技術であり、熱処理による表面改質技術には、「浸炭焼入れ」や「窒化処理」が工業的に広く利用されている。また、近年では環境問題への関心が高まっており、熱処理分野においても、環境負荷の低減が可能な手法の開発が求められている。岡山県工業技術センターでは、浸炭焼入れより低温、かつ窒化処理よりも短時間で比較的厚い硬化層が得られる「浸窒処理」に関する研究を行っている¹⁾²⁾。浸窒処理とは、アンモニアガスを含む雰囲気中で金属材料を加熱し、材料表面から窒素を浸入・拡散させる熱処理である。浸窒処理時におけるFe-N二元系合金の相変態挙動を検討するため、これまでは主に純鉄を対象とした研究を推進しているが、実用化に向け、合金鋼への適用も検討する必要がある。

ここでは、純鉄およびステンレス鋼を対象に、これまでの知見を応用し、浸窒処理+急冷(浸窒焼入れ)した際に形成する組織および硬さの検討をおこなった結果について報告する。

2 実験方法

供試材には、金属組織がフェライトである純鉄およびSUS430(Fe-18Cr<0.1C [mass%])を用いた。試料サイズは、純鉄は25 mm×25 mm×t 3 mm、SUS430はφ10 mm×L70 mmとした。それぞれの試料に対し、雰囲気制御型金属熱処理炉を用いて、浸窒焼入れ試料を作製した。熱処理では、炉内に試料を設置し、炉内を真空引きした後、N₂ガス置換(パージ)した。パージ後、700℃または900℃まで昇温し、試料温度が所定温度に達した時点でNH₃/N₂混合ガスを導入し、3時間の浸窒処理後に水中に焼入れた。熱処理パターンを図1に示す。炉

内導入ガス流量は2 L/minとし、導入ガス中NH₃濃度は30%に調整した。ここでの導入ガス組成は、マスフローコントローラにより制御した。作製した試料を切断・樹脂包埋し、切断面をエメリー紙(#320~#4000)による湿式粗研磨後、ダイヤモンド研磨(3 μm)による仕上げ研磨を行った。仕上げ研磨を行った試料に対し、純鉄は5%ナイトール、SUS430は王水に界面活性剤(中性洗剤)を加えた腐食液を用いて組織を現出させ、光学顕微鏡(Eclipse LV100ND、(株)ニコン製)による組織観察を行った。硬さ試験では、マイクロビッカース(HM-200、(株)ミツトヨ製)を用い、表面から深さ50 μmにおける硬さを測定した。試験条件は荷重0.98 N(0.1 kgf)、表面から50 μmで7点測定し、そのうち5点の平均硬さを算出した。

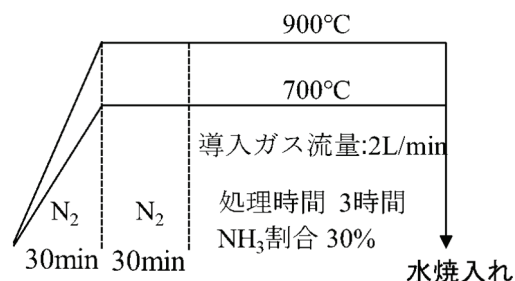


図1 熱処理プロセス

3 結果と考察

図2に、浸窒焼入れした純鉄およびSUS430の断面光学顕微鏡写真を示す。図中点線および一点鎖線は、浸窒層および相界面を示している。浸窒焼入れした純鉄について、700℃および900℃ともに浸窒層の形成が確認でき、その厚さは700℃で約100 μm、900℃は約400 μmであり、温度上昇により浸窒層厚さが増大した。また、母相フェライトの結晶粒径に着目すると、700℃と比較して900℃の方が大きく、熱処理による結晶粒粗大化が起きていることが分かった。次に表面拡大写真より、温度により浸窒層内の形成組織にも差がみられ、700℃では約30 μm程度の窒化物相が形成し、その下部にマルテンサイトが生成していた。一方、900℃では表面に窒化

物相の形成はみられず、最表面にマルテンサイトが生成していた。さらに生成しているマルテンサイトの形態にも違いがあり、700℃はレンズ状、900℃はラス状のマルテンサイトであった。硬さ試験の結果について、700℃は約850HV、900℃は約300HVであり、温度上昇によりマルテンサイトの硬さが低下していた。図3に示したFe-N二元系状態図を参照すると、700℃から900℃へ温度が上昇すると、オーステナイト相における窒素の固溶量は減少することがわかる。また、マルテンサイトの形態と窒素濃度には相関があることが知られており、窒素濃度が高い場合にレンズ状、低い場合はラス状のマルテンサイトが形成する。また、前者の方が硬い組織であり、今回の実験結果と一致する。

浸室焼入れしたSUS430について、700℃では浸室層の形成は確認できなかったが、900℃では浸室層の形成がみられ、その厚さは約150μmであった。これより、純鉄と比較し、SUS430は浸室処理されにくく、また、窒素の拡散が遅いことが考えられる。また、硬さについて、700℃は約220HV、900℃は約720HVであり、マルテンサイト形成により、硬さが大きく上昇していた。図4に示したFe-Cr二元系状態図を参照すると、今回の実験で使用したSUS430はCrを16~18%添加されており、実験温度域ではフェライト(α)からオーステナイト(γ)への逆変態は生じない。一方、マルテンサイトはオーステナイトが急冷されることにより生じる組織であるため、この逆変態は必要な反応であり、実験結果と矛盾する。窒素は強力なオーステナイト安定化元素であることから、FeにCrを添加させることで安定させているフェライト組織に対し、浸室処理を行うことで、材料表面の窒素濃度が上昇し、表面近傍組織はオーステナイトへと変態する。これを焼き入れた際、オーステナイトからマルテンサイトが生成するため、SUS430でもマルテンサイトが観察されたと考えられる。

4 まとめ

本報告では、純鉄およびフェライト系ステンレスSUS430を対象に、浸室焼入れを適用した際に形成する組織ならびに硬さについて検討した。その

結果、純鉄と同様に、SUS430に浸室焼入れを適用することが可能であり、浸室焼入れにより表面硬さを上昇させられることが分かった。ただし、純鉄と同じ熱処理条件でも浸室処理の効果が得られない場合も確認されており、鋼種に合わせた熱処理条件の選択が必要である。

参考文献

- 1) 築山訓明. 純鉄およびS20Cへの高温窒化処理の適用. 岡山県工業技術センター報告.2020, 47, p14-p15.
- 2) 築山訓明. 浸室焼入れ処理により形成する組織におよぼす試料サイズの影響. 岡山県工業技術センター報告.2024, 50, p12-p13.

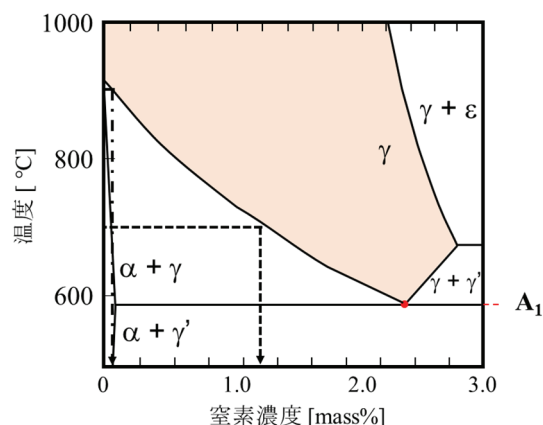


図3 Fe-N 二元系状態図

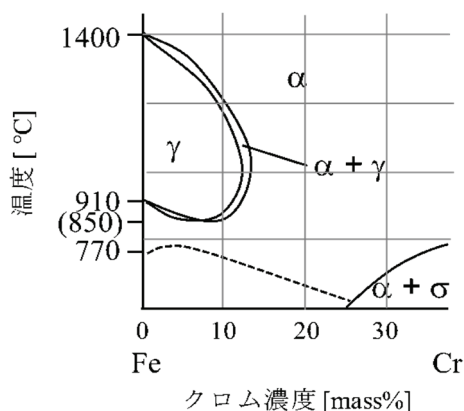


図4 Fe-Cr 二元系状態図

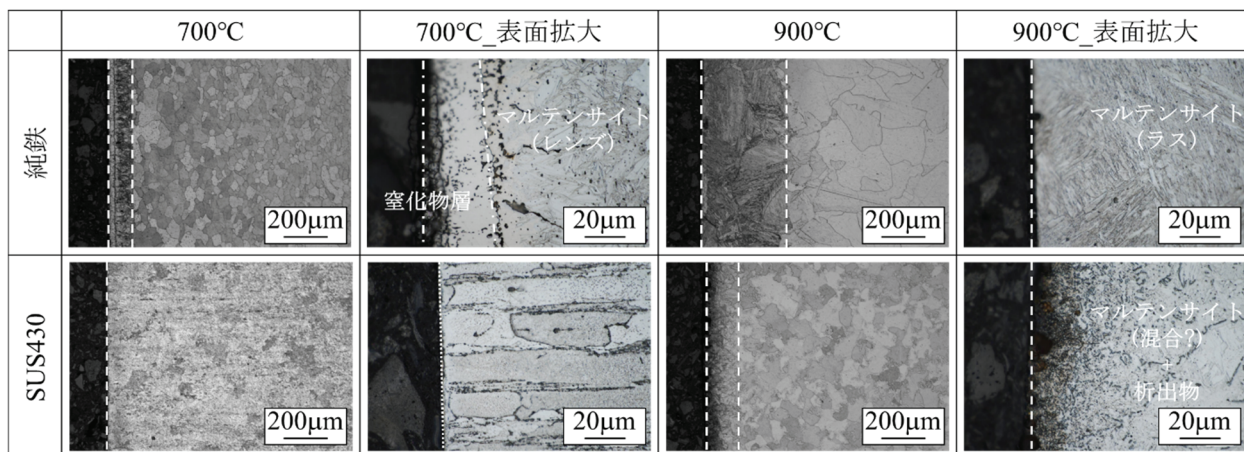


図2 浸室焼入れした純鉄および SUS430 の断面光学顕微鏡写真

尖度を用いた旋削加工における工具の寿命予測

Examination of analytical method for tool life-prediction using kurtosis in lathe turning

余田 裕之・勝田 智宣・藤井 健博

Hiroyuki YODEN, Tomonori KATSUTA, and Takehiro FUJII

キーワード 旋削 / 異常検出 / 寿命予測 / データサイエンス

KEY WORDS Turning / Tool failure detection / Life-prediction / Data science

1 はじめに

切削工具の摩耗などの状態は、製品の形状精度や加工面粗さに影響を与える要因の1つである。しかし、現在でも加工現場では、工具の摩耗状態の判断は、切りくずや工具の見た目、音・振動など、ヒトの感覚や勘に頼っていることが多い。一方、加工条件が異なっているにもかかわらず、従来通り、寿命までの加工時間・個数を画一的に使用して工具交換を行うことも多い。そのため、工具摩耗が寿命の半分以下でも安全のために交換する場合もあり、コストダウンの妨げとなっている。

このような課題に対しては、工具摩耗をリアルタイムで詳細に把握する必要があるが、摩耗そのものを加工中に観察するのは困難である。そのため、従来から、センサを用いて工具状態と密接な関係がある加工力や加速度などを取得し、切削工具の異常検出や寿命予測へつなげる試みが多く行われてきた。しかしながら、これらの研究では、得られた信号の平均値や標準偏差のみを検討したものも多く、工具摩耗に伴う信号の時間的変化をリアルタイムで詳細に検討した研究は少ない。

そこで、我々は近年、統計値や周波数解析・クラスタリングなどのデータサイエンスとよばれる手法を用いて、加工力の様々な解析手法について検討を行ってきた²⁾。本研究では、旋削時に取得した加工力に対して、統計値の尖度³⁾を用いた工具の寿命予測について検討を行った。

2 実験・解析方法

表1に加工条件を示す。被削材には冷間金型用合金工具鋼(SKS93)を用いた。本研究では工具摩耗を促進させ、1パスの中で早期に工具寿命を迎えるようにするため、あえてノンコート超硬工具を使用し、さらにクーラントは使用せず、側面旋削加工を行った。また、周速一定制御で複数回実験を行ったが、結果は似た傾向を示したため、直径66.7 mmの時の結果を述べる。図1に旋削実験の模式図を示す。NC旋盤(TAKISAWA、TAC-510)に切削動力計(Kistler、9129AA)を設置し、工具にかかる3方向の力を16 kHzのサンプリング周波数で取得した。

このように取得した信号を使って工具寿命を予測するため、加工力を統計値の一つである無次元の尖度で評価し、標準偏差の結果と比較した。こ

こで尖度(Kurtosis)は、式(1)で定義される³⁾。

$$\text{Kurtosis} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{X_i - \bar{X}}{S} \right)^4 - 3 \quad (1)$$

式の n はデータ数、 X_i は各時間での加工力、 $\bar{X}$ はその平均値、 S は標準偏差を示す。尖度は加工力信号のヒストグラムと正規分布とのずれの度合を示す平均値まわりの4次のモーメントであり、0で正規分布となる。なお、尖度は、加工力を0.25 秒ごとに抽出して計算した。

3 実験結果と考察

まず、側面旋削加工を行い、加工力を取得した。図2に取得した主分力を示す。図から、加工時間が開始から約19秒までは、主分力は一定のふれをもった状態で、約280から350 Nまで徐々に増加することがわかった。このことは、加工時間の経過につれて、徐々に工具摩耗が進行していることを意味する。その後、19 秒で工具がチッピングし、以降は主分力の数値とふれが増加したが、加工時に音でも確認していたとおり、びびり状態となっていた。

表1 加工条件

被削材		SKS93 ($\phi 48.7 \sim 66.7 \times 300$ mm)
工具	材種	ノンコート超硬工具
	コーナー半径	0.4 mm
	すくい角	7°
	逃げ角	0°
切削速度		270 m/min.
送り速度		0.25 mm/rev.
切り込み量		0.25 mm
切削油		なし

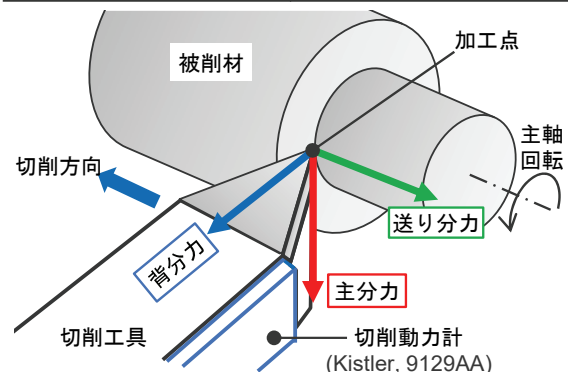


図1 側面旋削実験の模式図

次に、工具寿命の予測について解析手法の検討を行った。図3に、主分力の標準偏差と尖度、図4に背分力の標準偏差と尖度を示す。

図3(a)の主分力の標準偏差は、加工開始から19秒までは、20～25 Nでほぼ一定であり、工具摩耗による値の変化に乏しい。さらにチップング時に急激に値が増加し、その後のびびり状態では約60～70 Nと大きな値となった。このような傾向のため、標準偏差では、工具寿命の予測の観点からは、明確にしきい値を決定することは困難である。

一方、図4(a)で示した背分力の標準偏差は、加工開始時には20 N程度であったが、工具摩耗の進行と共に徐々に増加し、チップング前には40 Nまで増加した。この図から、しきい値を例えば35 Nとすれば、工具寿命の判断に有効に使うことができる。

しかし、使用するセンサ・被削材・工具・条件・加工機などの変更に伴って、しきい値は変化すると考えられ、その都度、再設定することは、現場への大きな負担となる。そこで、条件変更の影響を受けにくいとされる³⁾、無次元の統計値である尖度に着目して検討を行った。図3(b)で示した主分力の尖度は、加工初期では-0.5のように、負の値(振れ大)を示した。ここから加工時間の経過とともに徐々に増加し、開始から6秒でゼロに近づくという不安定な挙動を示した。先行研究において、最適な加工条件では、尖度は正の値(振れ小)からゼロクロスするまで直線的に減少し、工具寿命を迎えた²⁾。これに対して本研究の加工条件は厳しいことから、工具への負荷が大きく、初期摩耗などの影響もあり、加工初期では尖度が不安定となったと考えられる。

その後、加工時間の経過とともに、尖度が一度減少し、再度、摩耗の進行に伴って尖度がゼロに近づいた。これは、信号が正規分布に近づいたことを示している。さらに、チップング前の16秒付近で尖度は、はじめてゼロクロスすることが確認できた。

一方、図4(b)で示した背分力の尖度では、加工開始から寿命まで尖度がゼロ付近で増減を繰り返すため、工具寿命の推定には、適さないと思われる。

以上の結果から、主分力の尖度を用いて、その工具交換のしきい値をゼロ付近に設定すれば、チップング直前まで工具を効率よく使用できるとともに製品の破損を防ぎ、コストダウンにつながる可能性があると考えられる。

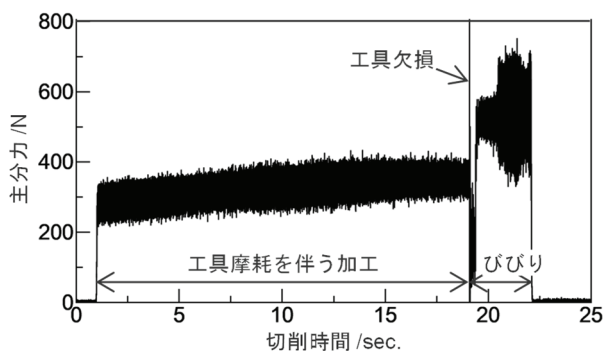


図2 取得した主分力

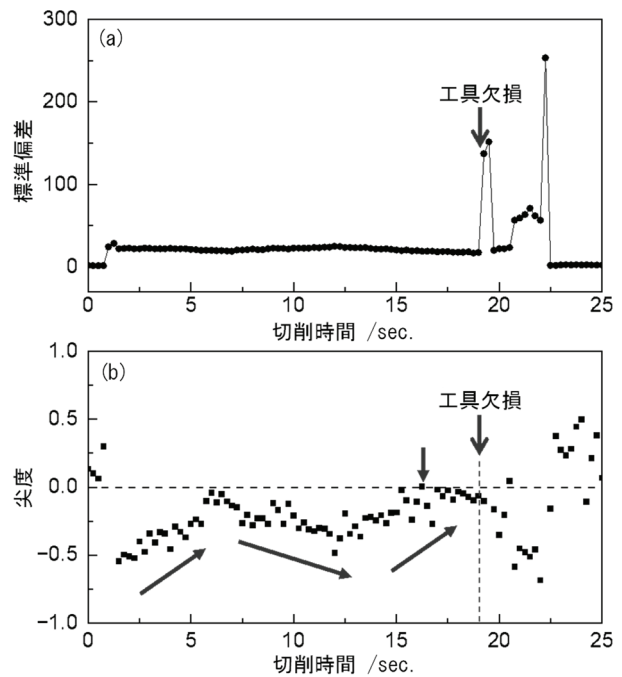


図3 主分力の標準偏差と尖度

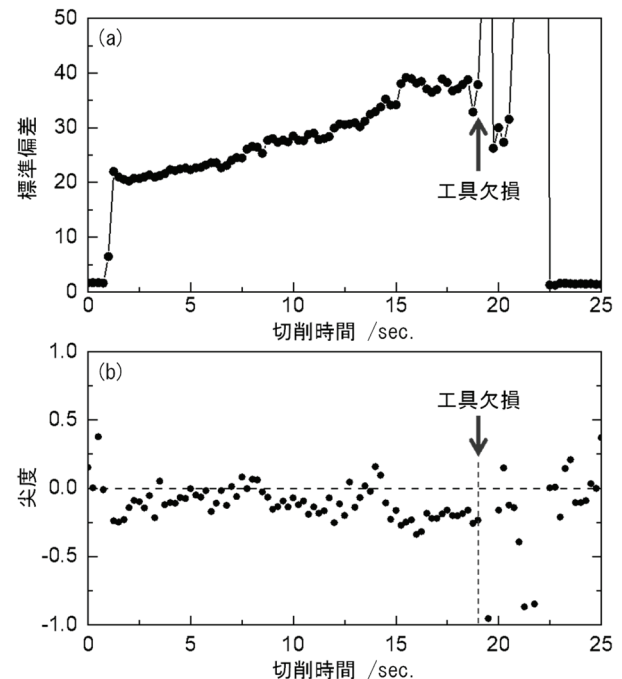


図4 背分力の標準偏差と尖度

4 まとめ

本研究では、旋削加工で取得した加工力の解析手法を検討した。その結果、尖度を用いた寿命予測の有用性が示唆された。

参考文献

- 1) 狩野勝吉. データで学ぶ超耐熱合金切削の基礎技術とトラブル対策(1) 難削材切削の現状と課題. 機械の研究. 2019, 71(2), p.145-155.
- 2) 余田裕之. 旋削における主分力の時系列解析を用いた工具摩耗監視. 岡山県工業技術センター報告. 2021, 48, p.1-4.
- 3) 吉川孝雄. 機械の力学. コロナ社, 1987, p.223-238.

回転工具に作用する加振力推定に関する研究

Estimation of Excitation Forces on a Rotating Tool

辻 善夫・藤本 望夢・眞田 明・
村上 浩二*・松田 亮*・廣田 義明*

Yoshio TSUJI, Nozomu FUJIMOTO, Akira SANADA,
Koji MURAKAMI*, Ryo MATSUDA* and Yoshiaki HIROTA*

キーワード 力推定 / 回転工具
KEY WORDS Force estimation / Rotating tool

1 はじめに

近年、製造業ではIoT (Internet of Things) を利用した生産性の向上が重要となっており、工作機械分野では切削加工時の予知保全や異常検知といった監視技術の需要が高まっている。特に、被削材加工中の工具に作用する切削力に注目した異常検知を行う場合、加工機ベッドに取り付けた切削動力計を計測器として利用する際には、段取り替え時の作業が煩雑である点や設置できる被削材の大きさに制約がある等の課題がある。そのため、計測感度を考慮すると、計測器は加工機の主軸側かつ工具に近い位置に設置することが望ましいと考えられる。

このような背景から、切削加工時における異常検知を目的として、回転工具のホルダ内に加速度ピックアップを配置し、その位置で回転加速度および並進方向加速度を計測可能な無線多機能ホルダシステムが開発されている¹⁾。このシステムにより、さらに切削加工時に工具刃先に作用する力やトルク (以下、この力とトルクを加振力とする) の情報も取得できれば、適切な加工条件の探索や異常検知の高度化も期待できる。

そこで、我々はこのシステムで計測した加速度ピックアップの信号から加振力を推定する手法の開発に取り組んできた²⁾。推定には、あらかじめ加振実験によって計測した工具刃先からホルダシステム取り付け位置までの振動伝達特性を利用して、これまでの研究において、高周波数帯域に限定すれば、被削材加工時における加振力の変動傾向をある程度推定可能であった³⁾。しかしながら、低周波数帯域では工作機械の剛性および環境ノイズを考慮すると、加振実験に用いた加振機の発生力不足等の影響により振動伝達特性の計測精度が低下し、工具回転数を含む低周波数帯域の加振力が推定できなかったと考えられた。現在使用している加振機ではこれ以上発生力の増大は困難である。現状の発生力のままで低周波数帯域での加振力推定が出来ることを示すためには、現状の発生力でも加速度ピックアップ取付位置で振動を生じ、振動伝達特性を精度良く計測できる低剛性の実験システムを構築する必要がある。

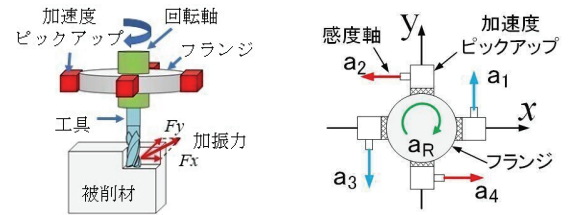
* 山本金属製作所(株)

以上の背景を踏まえ、本報告では、工具が回転する機構を模擬し、かつ、回転軸の剛性が比較的低い実験システムを構築した。このシステムを用いることで、切削加工中に工具先端に作用する低周波数帯域の加振力の推定が可能であったので報告する。

2 実験方法

2.1 加振力推定方法

加振力推定方法について示す。図1(a)に対象とする加工計測システムのイメージ図を示す。



(a)加工計測システム (b)ピックアップの感度軸

図1 加工計測システム

回転軸に設けたフランジに加速度ピックアップの感度軸を図1(b)となるように設置すると、x方向、y方向および回転方向の加速度信号(a_x, a_y, a_R)の算出式は式(1)である。

$$\begin{cases} a_x = \frac{a_2 - a_4}{2} \\ a_y = \frac{a_3 - a_1}{2} \\ a_R = \frac{a_1 + a_3}{2} \end{cases} \quad (1)$$

図2のように、工具先端に作用する加振力を入力、加速度を出力とするシステムを考える。

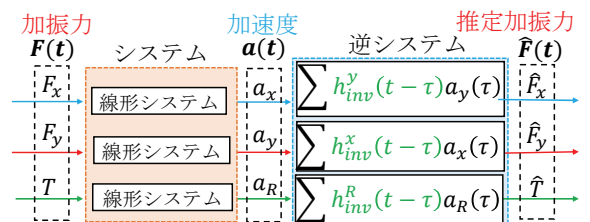


図2 加振力推定手法

ここで、工具の振動変位が微小な場合、 x 方向の力、 y 方向の力およびトルクをそれぞれ独立した単入力単出力の線形システムと見なすことができる。このため、加速度を入力、加振力を出力とする逆システムのインパルス応答 (h_{inv} 、以下、逆フィルタ) を求め、これと加速度信号の畳み込み処理を行えば、加振力を推定することができる⁴⁾。

2.2 逆フィルタの生成方法

次に、入出力信号から逆フィルタを算出する手法について述べる。逆フィルタは逆システムのインパルス応答であるため、線形システムにおいて入力 $F(n)$ は、逆フィルタ h_{inv} と出力 $a(n)$ の畳み込み形式として式 (2) のように表せる。

$$F(n) = \sum_{\tau=1}^M a(n-\tau)h_{inv}(\tau) \quad (2)$$

ただし、 $n=0$ のとき $a(n)=0$ であり、入出力信号のデータ数は N 組、逆フィルタの係数は M 個とする。

式(2)の入力 $F(n)$ を時系列ベクトルとなるようにマトリクス表示し、最小二乗法を適用して h_{inv} について解くことで、式(3)によって逆フィルタを求める。ただし、逆フィルタの係数の数は入出力信号のデータ数よりも少ないとした。

$$h_{inv} = (A^T A)^{-1} A^T F \quad (3)$$

ここで、 h_{inv} は逆フィルタの係数ベクトル ($M \times 1$)、 F は入力信号を時系列に並べたベクトル ($N \times 1$)、 A は出力信号で構成する行列 ($N \times M$) であり、式(4)となる。

$$\begin{cases} h_{inv} = [h_{inv}(1) & h_{inv}(2) & \cdots & h_{inv}(M)]^T \\ F = [F(1) & F(2) & \cdots & F(N)]^T \\ A = \begin{bmatrix} a(1) & 0 & \cdots & (0) \\ a(2) & a(1) & \cdots & (0) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a(N) & a(N-1) & \cdots & a(N-M) \end{bmatrix} \end{cases} \quad (4)$$

2.3 逆フィルタの生成のための実験システム

図3に逆フィルタ生成のための実験システムを示す。曲げ剛性を小さくするため、回転軸は直径8

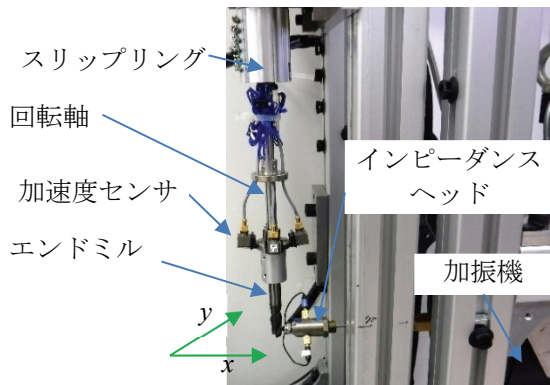


図3 逆フィルタ生成のための実験システム

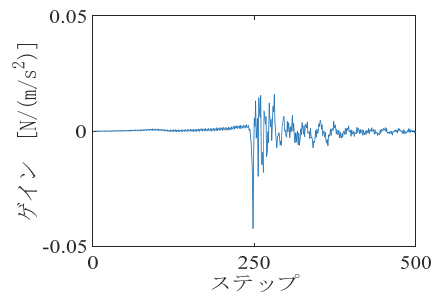
mmのステンレス鋼製丸棒とした。丸棒の下端にエンドミル (2枚刃スクエアエンドミル) を接続し、上端をブラシレスモータに連結した。丸棒に取り付けたフランジ側面に4つの1軸加速度ピックアップを90°おきに配置した。加速度信号はスリップリングを介してFFTアナライザで取得した。

ロッド先端にインピーダンスヘッドを取り付けた加振機によって、エンドミル側面を x 軸方向および y 軸方向に加振し、得られた加振力と加速度を式(4)に代入し、逆フィルタを算出した。

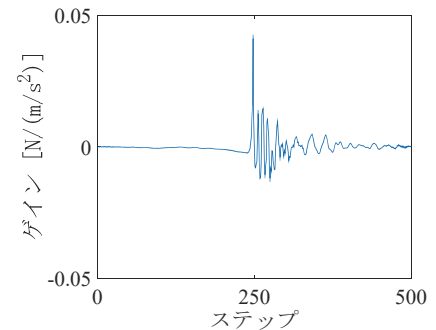
3 実験結果

3.1 逆フィルタの算出

図4に算出した x 方向および y 方向に対応する逆フィルタを示す。逆フィルタ係数のステップ数はそれぞれ500とした。逆フィルタの波形がステップ数内で収束しており、妥当な逆フィルタが得られたと考えられる。



(a) x 方向



(b) y 方向

図4 算出した逆フィルタ

3.2 切削加工時における加振力の推定

算出した逆フィルタを用いて、エンドミル加工中に刃先に作用する加振力の推定を行った。図5に加振力推定実験の様子を示す。推定した加振力と比較するため、動力計 (キスラー製、9257B) をX-Yテーブル上に設置した。被削材としてアルミ板 (厚さ1 mm) を用い、それを挟んだ2個の鋼製ブロックを動力計にボルト固定した。X-Yテーブルの送りハンドルを回すことで、被削材を x 、 y 方向に移動させることができる。モータ回転数は300 rpm、サンプリング周波数は8192 Hzとした。

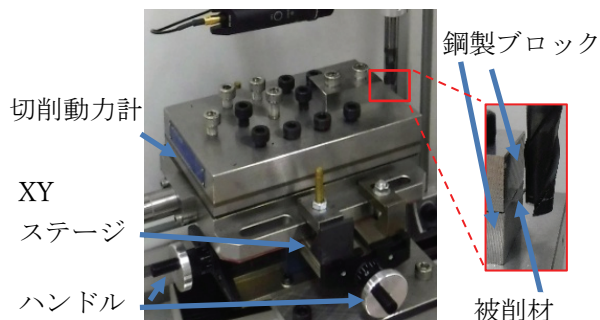


図5 実験システム（加工力推定時）

図6(a)にワーク加工中における加振力の測定値（黒線）および推定値の時刻歴応答、図6(b)に加振力の測定値および推定値の周波数スペクトルを示す。

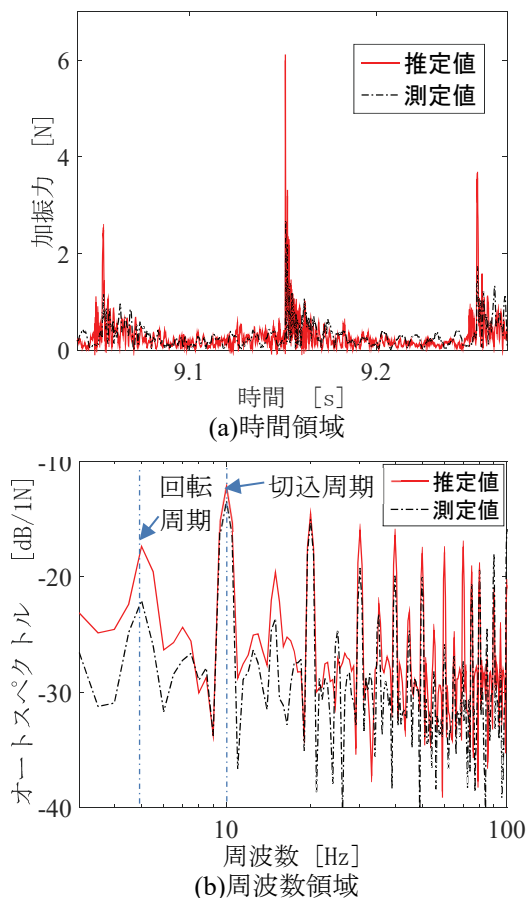


図6 加振力推定実験結果

図6(a)より、推定加振力最大値は測定値の3倍程度大きくなったものの、その後の減衰傾向は一致した。この原因としては、回転不釣合いの影響が考えられる。図6(b)より、周波数スペクトルの観点においては、回転周期において測定値より大きく推定しているものの、切込周期（10Hz）におけるスペクトルの大きさは推定値と測定値ではほぼ一致した。また、80Hz以上で推定値が大きくなったが、切削動力計の支持剛性が小さかったことが影響したものと考えられる。

4 まとめ

切削工具が回転する機構を模擬し、かつ回転軸の剛性が比較的低い実験システムを構成し、低周波数帯域における加振力の推定を試みた。推定された加振力最大値は測定値より大きかったものの、その後の減衰傾向は一致し、また、切込周波数における測定値のスペクトルが同程度となる推定が可能であることを確認した。

今後は、ボール盤に本システムを組み込み、実際の切削加工により近い条件で低周波数帯域から高周波数帯域における加振力が推定できることを実証したい。

参考文献

- 1) 松田亮ほか. 無線多機能ホルダシステムによるリアルタイム振動加速度モニタリング. 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集. 2020, pp.832-833.
- 2) 辻善夫ほか. 構造物に印加された加振力の推定. 岡山県工業技術センター報告. 2021, 47, p.22-23.
- 3) 藤本望夢ほか. 逆フィルタによる加速度信号からの回転工具に作用する切削力推定の検討. 計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会講演論文集 SI2023. 2023, 3A3-14.
- 4) 日野順一. カルマンフィルタによる機械構造物の時間領域加振力推定に関する研究（構造物の時間領域加振力推定に関する研究）. 日本機械学会 Dynamics and Design Conference 2021 講演論文集. 2021, No. 304.

CNN を用いた異常音の検知と位置推定に関する研究

Detection and Location estimation of Anomaly Sound using Convolutional Neural Network

平田大貴・眞田 明

Daiki HIRATA and Akira SANADA

キーワード 畳み込みニューラルネットワーク / 異常検知
KEY WORDS Convolutional Neural Network / Anomaly Detection

1 はじめに

近年、ディープラーニングが大きな注目を集めており、世界中で盛んに研究が行われている。ディープラーニングは、画像認識、物体認識、音声認識、自然言語処理、異常診断、データ生成、回帰分析など様々な分野に応用することができ、それらのタスクにおいて、サポートベクターマシンなどの従来の機械学習手法と比べて優れた精度を示す傾向にある。一方、生産設備などの生産性の向上を目指し、機械学習を用いて異常や異常位置をいち早く検知して、設備保全の効率化を行うニーズが高まっている。

これらのことから、本研究では、画像や音声認識などに利用されるディープラーニングモデルの一つである畳み込みニューラルネットワーク (Convolutional Neural Network; CNN)を用いて音による異常検知と異常音位置の特定に取り組んだ。3台のスピーカーから正常音と異常音を鳴らして5本のマイクから音データを収集することを仮定し、各スピーカーまでの距離を考慮して疑似的にマイクによる収集音を生成した。本稿では、それらの音データを用いてCNNで異常の判別を行った結果と今後の検討課題について示す。

2 使用モデルとデータの処理手順

学習と推定精度の検証にはNTTデータが公開しているデータセットであるToyADMOS¹⁾を使用した。ToyADMOSは、おもちゃの正常なモーター音と異常なモーター音が含まれたデータセットである。本研究では、図1のように3台のスピーカーと5本のマイクを配置し、3台すべてのスピーカーから正常音、または、3台のうち2台のスピーカーから正常音、かつ、1台のスピーカーから異常音を鳴らすことを仮定してマイクで拾う疑似データを生成した。各スピーカー間の距離は0.4 mとし、スピーカー列とマイク列間の距離は1 mに設定した。距離による音の減衰は $\frac{1}{R^2}$ を音データに乘算することで算出した。ここで、 R はスピーカーとマイク間の距離である。1つのマイクで3スピーカーからの音を収集するため、距離による減衰を適用した上で、各スピーカー音の和を計算し、マイクによる収集音とした。収集した音の波形データにはスペクトログラム変換を

適用し、画像として処理を行った。実際にスペクトログラム変換により生成された1チャンネルの画像を図2,3に示す。図の横軸は時間(s)、縦軸は周波数を表し、振幅のdB値を色 (グレースケール) で表

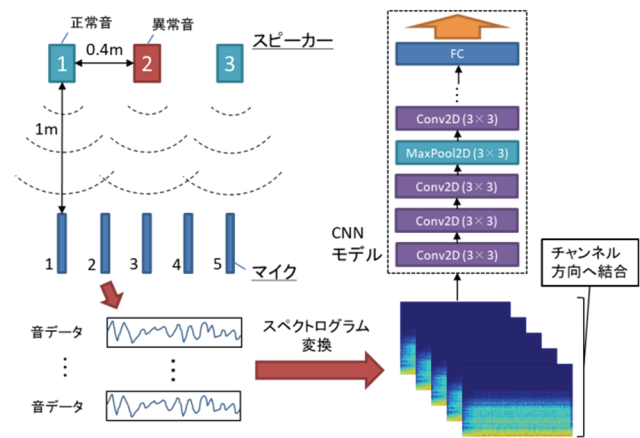


図 1 仮定した環境と処理の流れ

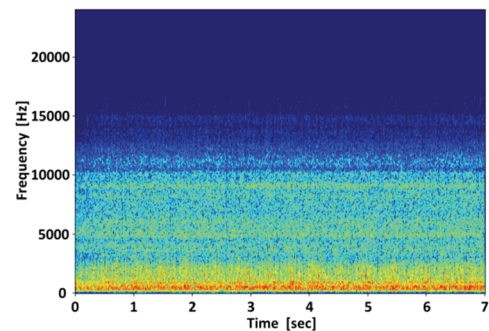


図 2 正常音スペクトログラム画像

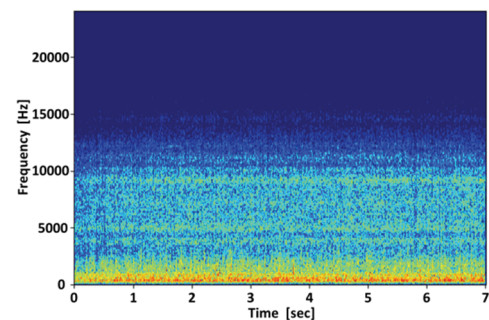


図 3 異常音スペクトログラム画像

している。図2は正常音、図3は異常音のスペクトログラム画像である。正常音には10,000 Hz以下で広い周波数帯域の音が含まれるが、異常音では、それが減少し、4,000 Hz, 5,000 Hz, 9,000 Hz付近の横軸に平行なラインがより明瞭に見られるなど、目視でも傾向の差が確認できる。その他の正常音と異常音の画像も確認したが同様の傾向であった。本研究では、各マイクに対応する5枚のスペクトログラム画像を重ね合わせ、5チャンネルの画像を作成して学習・推定に使用した。また、画像データ全体に正規化を適用した。ToyADMOSデータセットはその一部を使用し、データの偏りを解消するために全体をシャッフルして、学習データ用に1140枚、検証データ用に570枚の画像を作成した。

CNNのモデル構造は、畳み込み層(16チャンネル)→畳み込み層(16チャンネル)→ドロップアウト(25%)→畳み込み層(16チャンネル)→畳み込み層(32チャンネル)→MaxPooling(2×2)→ドロップアウト(25%)→畳み込み層(32チャンネル)→畳み込み層(64チャンネル)→ドロップアウト(25%)→畳み込み層(64チャンネル)→畳み込み層(128チャンネル)→MaxPooling(2×2)→ドロップアウト(25%)→全結合層(512ノード)→全結合層(4ノード)→出力で構成した。畳み込み層のカーネルサイズはすべて3×3とし、各層の活性化関数はReLU関数を使用した。学習の最適化アルゴリズムはAdamを使用し、学習率を $\alpha=0.0001$ 、減衰率を $\beta_1=0.9$ 、 $\beta_2=0.999$ 、ゼロによる割り算を防ぐための定数を $\epsilon=10^{-7}$ とした。学習回数は200 epochsとし、100 epochsの時点で α を0.1倍した。本研究では、「異常なし」「音源1で異常」「音源2で異常」「音源3で異常」の4クラスの判別と「異常なし」「異常あり」の2クラスの判別の2パターンで判別精度の計測を行った。

3 結果と考察

図4, 5は、解像度2628×257のスペクトログラム画像を128×128にリサイズして学習させた場合の学習データと検証データの判別精度である。精度の高いグラフが異常検知のみの2クラスでの判別、精度の低いグラフが異常の有無と位置推定を含む4クラスでの判別である。学習データ、検証データ共に異常検知のみの判別では正答率80%、異常の有無と位置推定の判別では正答率67.7%であった。また、256×256、64×64にリサイズした画像でも同様の検証を行ったが、ほぼ同じ判別精度となった。

モデルへの学習が完全であれば、学習データについての判別精度は100%近い値になるはずであるが、今の場合、67.7%で頭打ちになっている。このことから、学習に何等かの問題があったことが推察される。原因としては、仮定した環境における距離条件では完全な判別が不可能、カーネルサイズが小さくモデルの層数が浅いため畳み込みニューラルネットワークのモデル構造が判別に適していない、ドロップアウトの値が大きいため過学習抑制で学習データの判別精度が頭打ちになっている、

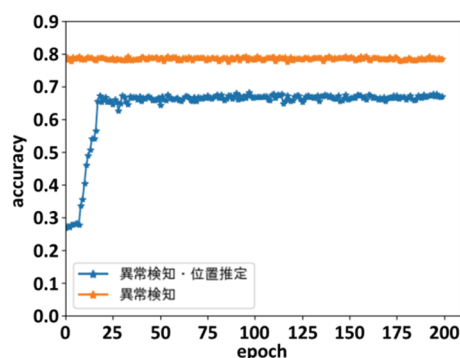


図 4 学習データの推定精度

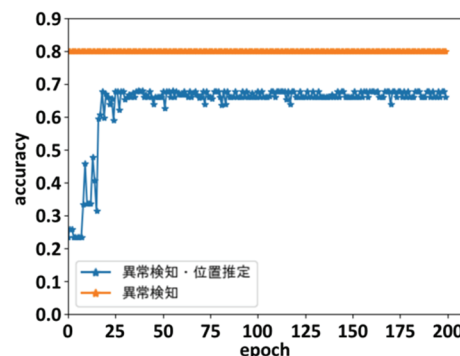


図 5 検証データの推定精度

等が考えられる。まずは、これらの原因に対する改善策を適用しつつ学習データの推定精度を向上させ、検証データの判別精度がどのように変化するか確認することが今後の課題であると考えられる。例えば、マイク位置が遠いと、複数のスピーカーから発生する正常音と異常音が混合するため推定精度が低下することが考えられることから、マイク位置やマイク数の影響について調べる必要がある。

4 まとめ

3つのスピーカーと5本のマイクを配置した環境を仮定し、疑似的にマイクからの収集データを生成することで畳み込みニューラルネットワークによる異常検知と異常位置の判別を行った。結果として、学習データ・検証データ共に、異常検知では80%、異常位置を含む判定では67.7%の精度を達成した。今後の課題としては、仮定した環境を変更しての精度計測、モデル構造の再検討、ドロップアウト率の変更をして学習データそのものの精度が頭打ちになっている状態を解消し、それによって検証データの推定精度がどのように変化するか確認することが挙げられる。また、ノイズの影響などがある実際の環境を想定した検討も必要と考える。

参考文献

- 1) Y. Koizumi, S. Saito, H. Uematsu, N. Harada, and K. Imoto, "ToyADMOS: A dataset of miniature machine operating sounds for anomalous sound detection," Proc. IEEE Workshop on Applications of Signal Processing to Audio and Acoustics (WASPAA), pp. 308-312, 2019.

LLDPE/PA6/相容化材ブレンドのテンサイル衝撃強度に及ぼす相容化材中の官能基グラフト量の影響

Influences of grafting amount of functional group in compatibilizer on tensile impact strength of LLDPE / PA6 / compatibilizer blends

日笠 茂樹

Shigeki HIKASA

キーワード LLDPE / ポリアミド 6 / テンサイル衝撃強度 / 相容化材 / 官能基グラフト量

KEY WORDS LLDPE / Polyamide 6 / Tensile impact strength / Compatibilizers / Grafting amount of functional group

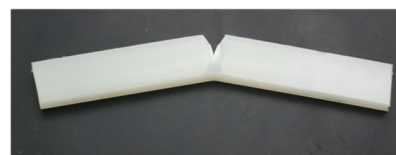
1 はじめに

異種プラスチックを複合化した製品は材料種類ごとに分別し難いため、しばしば回収したプラスチック材料は異種プラスチックのブレンド材として再利用される¹⁾。著者は、ポリエチレン(PE)/ポリアミド6(PA6)積層フィルムのモデルブレンドとして直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)/PA6ブレンドに関して、無水マレイン酸(MA)で変性した高分子が相容化材としてLLDPE中に分散するPA6粒子を微細化し、ブレンド材の強靱性を向上させることを報告した²⁾。また、相容化材の添加量がブレンド材の特性に大きく影響すること²⁾から相容化材中の極性官能基の量もブレンド材の特性に大きく影響すると考えられる。優れた相容化材が見出されれば、PE/PA6積層フィルム回収材料が、優れた特性のリサイクル材料となり得る。そこで本研究では、LLDPE/PA6ブレンドの相容化材として無水マレイン酸変性ポリプロピレン(PP-*g*-MA)を用いるに際し、その官能基であるMAの量がブレンド材の相構造や強靱性に与える影響を検討した。

ところで、プラスチック材料の強靱性評価として使用される衝撃試験は、試験片が破壊されたときに消費されるエネルギーを評価する試験である。しかしながら、最も汎用されるシャルピー衝撃試験は、靱性の高い材料では、試験片を完全に破壊できない。一方、テンサイル衝撃試験は、靱性の高い材料でも試験片を完全に破壊し得る。図1に、LLDPEをマトリックスとしたブレンド材に関して、衝撃試験後の破壊試験片を示す。試験片の破壊は、シャルピー衝撃試験では部分破壊に留まり、テンサイル衝撃試験では完全破壊に至っていた。このような理由で、本研究では強靱性の指標とし

てテンサイル衝撃試験を用いた。また、衝撃強度以外の指標として、まれに、引張試験における破断歪み(引張破断歪み)が代替指標として用いられることもある。そこで、本研究のブレンド材に関して、これら指標間の相関について検証した。

シャルピー
衝撃試験



テンサイル
衝撃試験

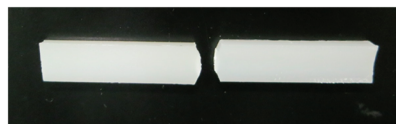


図1 衝撃試験によって破壊された試験片

2 実験方法

マトリックスとして LLDPE(ノバテック UF240、日本ポリエチレン(株))を、分散相を形成するポリアミドとして PA6(アミラン CM1017、東レ(株))を使用した。相容化材として無水マレイン酸(MA)含有割合の異なる 3 種類の PP-*g*-MA(TPPP9012GA(MA 量 0.9 %、低 MA)、TPPP8112GA(MA 量 1.4 %、中 MA)、TPPP9212GA(MA 量 1.8 %、高 MA)、全てビックケミー・ジャパン(株))を用いた。

複合材料の調製を 2 軸押出機にて行った。配合は、PA6 を 15 vol%、PP-*g*-MA を 0~4.5 vol%、残余を LLDPE とした。これら 3 種の樹脂を 2 軸押出機(TEX30α、L/D=42、日本製鋼所(株))に投入して 235 °C、200 rpm. で混練し、複合材料を得た。複合材料はストランド状で得られるため、そのほとんどを水冷後ペレット化し、80 °C の送風乾燥

機で4時間乾燥した。また、一部をSEM観察のために、ストランドのままで採取した。

衝撃試験用の試験片を、射出成形機(J55AD、日本製鋼所(株))を用いて作製した。射出温度をホッパーからノズルに向けて50、190、200、210、220、235℃とし、金型温度を45℃とした。JIS K7162に規定されている1Aダンベル型試験片を採取した。この1Aダンベル型試験片の中央平行部を切り取り、テンサイル衝撃試験に用いた。テンサイル衝撃試験用試験片にはノッチ加工機(ノッチングツールA-4型、東洋精機製作所(株))を用いて切込み(ノッチ)を入れた。

複合材料中でのPA6粒子の分散状態を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM、SU8220型、(株)日立ハイテクノロジーズ)で観察した。観察部位を2軸押出機から排出されたストランドの中央部とした。液体窒素中で凍結破断して得られた破断面を蟻酸で室温下30分間エッチングし、PA6粒子を溶出させた。その面を白金蒸着後に観察した。加速電圧を5kVとし、反射電子を結像した。PA6粒子相は、蟻酸エッチングによって空孔となるために、暗く観察される²⁾。SEM画像から平均粒子径をImage Jで算出した。

テンサイル衝撃試験を、JIS K7160-1に準じて衝撃試験機(DG-UB、東洋精機製作所(株))を用いて行った。ハンマー秤量は4Jとした。ここで、JIS規定のノッチ(先端半径1mm、深さ2mm、ダブルノッチ)では、4Jのハンマーで試験片が破壊されなかったため、シャルピー衝撃試験と同様のノッチ(先端半径0.25mm、深さ2mm)のダブルノッチとした。

3 結果と考察

3.1 モルフォロジー

図2に、LLDPE/PA6/PP-g-MA=83.5/15/1.5(v/v)ブレンド(a)~(c)およびLLDPE/PA6=85/15(v/v)ブレンド(d)のSEM観察結果を示した。用いたPP-g-MAは、(a)では、低MA(MA含有割合0.9%)、(b)では中MA(MA含有割合1.4%)、(c)では高MA(MA含有割合1.8%)、であった。PP-g-MAの添加系において、MA含有割合の異なるいずれのPP-g-MAでも、添加に伴いPA6粒子径は減少した。また、PP-g-MA添加量が一定の場合には、MA含有割合が大きいPP-g-MAほど粒子径は小さくなった。

そこで、各PP-g-MA添加量のLLDPE/PA6/PP-g-MAブレンドに関して、SEM画像からPA6平均粒子径を算出した。図3に、各PP-g-MAに関

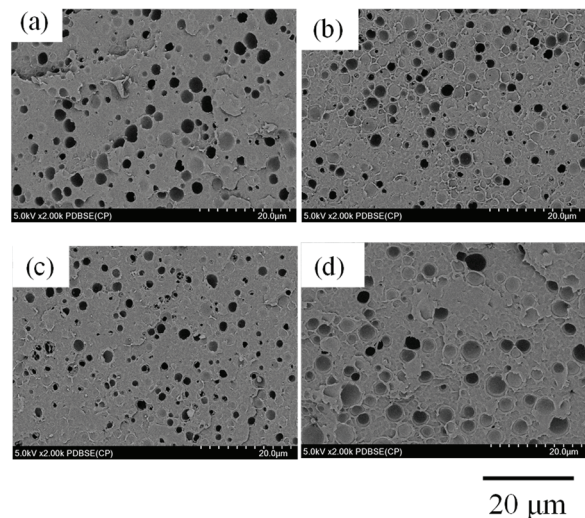


図2 LLDPE/PA6/PP-g-MA = 83.5/15/1.5 (v/v) ブレンド (a) ~ (c) 及び LLDPE/PA6 = 85/15 (v/v) ブレンド(d)の相構造。PP-g-MA中のMA含有割合:0.9%(a), 1.4%(b) 及び 1.8%(c)。

して、PA6平均粒子径のPP-g-MA添加量依存性を示した。PA6平均粒子径は、PP-g-MA未添加の場合、3μm程度であった。PP-g-MA添加の場合には、添加量の増加に伴い微細化される結果となった。また、MA含有割合の多いPP-g-MAほど、少ない添加量で微細化される傾向があった。

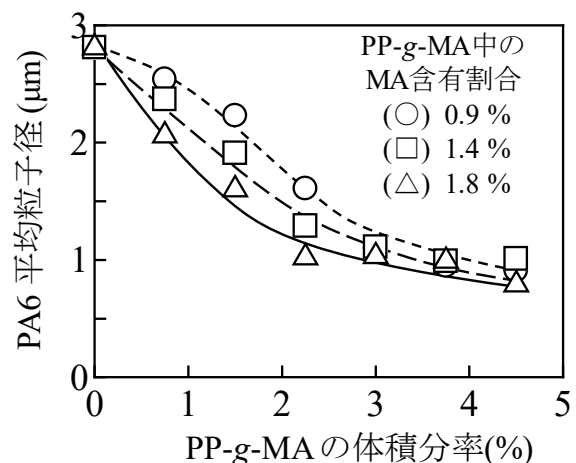


図3 PA6平均粒子径のPP-g-MA添加量依存性

次に、図4にブレンド材中に含まれる全MA量とPA6平均粒子径の関係を示した。全MA量は、ブレンド材へのPP-g-MA添加量とそのMA含有割合を基に、PA6単位量当たりの重量分率で表した(式(1))。

$$\text{全MA量} = \text{PP-g-MA添加量 (wt/PA6)} \times \text{PP-g-MA中のMA含有割合} \quad (1)$$

異なる MA 含有割合、異なる添加量の PP-*g*-MA において、PA6 粒子径は、全 MA 量に対してプロットすると同一曲線上を推移した。

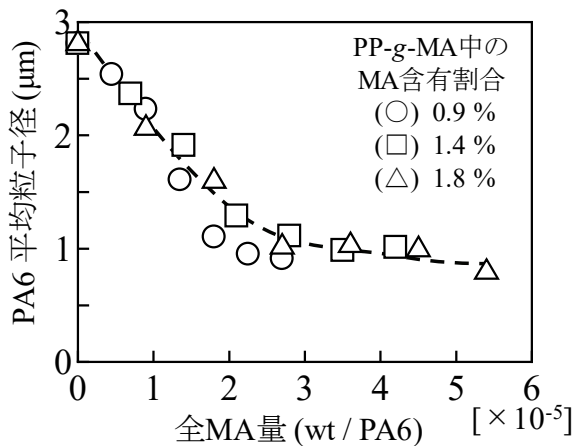


図 4 PA6 平均粒子径と全 MA 量との関係

3.2 強靱性

図 5 に、各 PP-*g*-MA に関して、強靱性の指標であるテンサイル衝撃強度の PP-*g*-MA 量依存性を示した。テンサイル衝撃強度は、PP-*g*-MA 未添加の場合、約 $35 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。PP-*g*-MA 添加の場合には、いずれの MA 含有割合においても、PP-*g*-MA 量の増加に伴い衝撃強度は向上傾向にあり、かつピークが観測された。衝撃強度の向上(立ち上がり)効果は、MA 含有割合の多い PP-*g*-MA ほど大きい傾向があった。

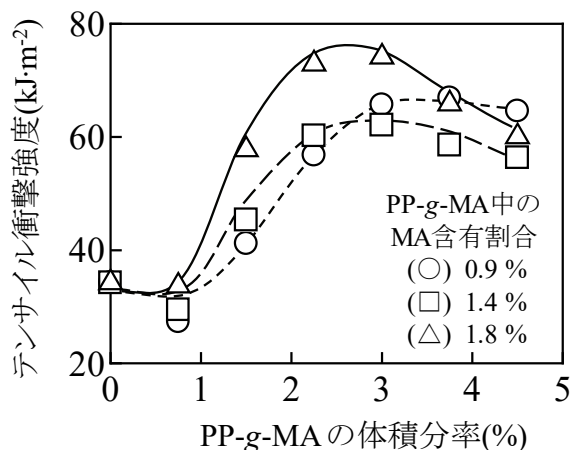


図 5 テンサイル衝撃強度の PP-*g*-MA 添加量依存性

次に、図 6 に、ブレンド材中に含まれる全 MA 量とテンサイル衝撃強度の関係を示した。異なる MA 含有量、異なる添加量の PP-*g*-MA を用いた場合において、テンサイル衝撃強度は、全 MA 量

に対してプロットすると、ピークに至るまでは同一曲線上を推移した。

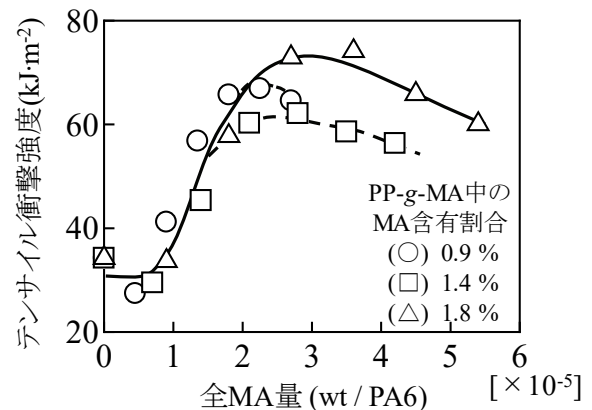


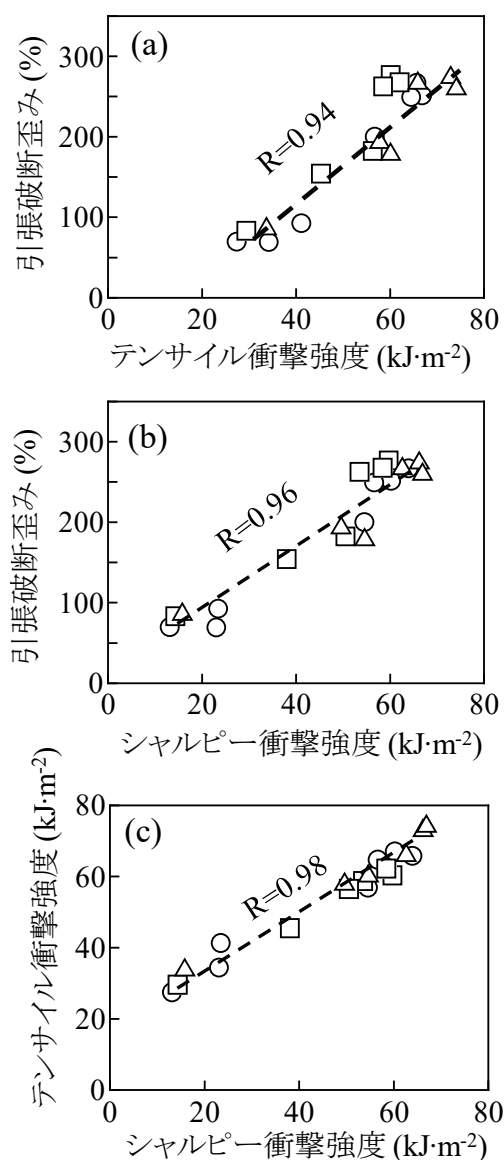
図 6 テンサイル衝撃強度と全 MA 量との関係

このようなテンサイル衝撃強度の全 MA 量依存性は、以下のように考えられる。この LLDPE/PA6/PP-*g*-MA ブレンドでは、柔らかい LLDPE 中にそれよりも固い PA6 粒子が分散している。また、図 4 に示したように PA6 粒子は全 MA 量とともに微細化する。PA6 粒子が粗大な場合、衝撃破壊時にマトリックスよりも固い PA6 粒子の近傍に応力が過度に集中して破壊の起点が発生して全面破壊へ至り、衝撃強度が低下する³⁻⁵⁾。一方、PA6 粒子が微細な場合、衝撃破壊時に PA6 粒子の近傍における過度な応力集中が抑制され、破壊の起点が発生しにくい³⁻⁵⁾。全 MA 量とともに PA6 粒子が微細となり、また、衝撃強度が向上することは以上のように考えられる。

3.3 強靱性を表す指標間の相関

図 7a にはテンサイル衝撃強度と引張破断歪みの関係を、図 7b にはシャルピー衝撃強度 ϕ と引張破断歪みの関係を、図 7c にはシャルピー衝撃強度 ϕ とテンサイル衝撃強度の関係を示した。相関係数は、各々、0.94、0.96、0.98 であった。

これらの結果から、本研究においては、強靱性の指標として、シャルピー衝撃強度、テンサイル衝撃強度、引張破断歪みの全てを活用しうることが示された。特に、シャルピー衝撃強度に関しては、試験片が完全に破壊されない場合が多かったが、それでも、試験片が完全破壊に至るテンサイル衝撃強度との相関係数が 0.98 と高かった。



PP-g-MA中のMA含有割合: (○) 0.9 %、
(□) 1.4 %、(△) 1.8 %

図 7 強靱性を表す指標間の関係

4 まとめ

LLDPE / PA6 ブレンドに対して相容化材として PP-g-MA を用いる場合において、MA の量がブレンド材の相構造及び衝撃強度に与える影響を検討した。PP-g-MA は、LLDPE 中に分散する PA6 粒子を微細化し、衝撃強度を顕著に向上させた。

LLDPE / PA6 / PP-g-MA ブレンドに対して、シャルピー衝撃強度、テンサイル衝撃強度、並び引張破断歪みの相関を取ったところ、得られた各々の結果の間に非常に良好な相関性が認められた。

謝辞

本研究の一部は、岡山県産業廃棄物処理税によ

るものです。また、相容化材はビックケミー・ジャパン株式会社よりご提供いただいたものです。ここに記し、謝意を表します。

参考文献

- 1) Moreno Diego David Pinzon et al. Low-density polyethylene/polyamide 6 blends from multilayer films waste. J. Appl. Polym. Sci. 2019, 136, p.e47456.
- 2) 日笠茂樹. 相容化材の主鎖構造が LLDPE/PA6/相容化材系ポリマーブレンドの力学特性に与える影響. 日本接着学会誌. 2021, 57(9), p.355-362.
- 3) Das Vishal et al. Compatibilization efficacy of LLDPE-g-MA on mechanical, thermal, morphological and water absorption properties of Nylon-6/LLDPE blends. Polym.-Plast. Technol. Eng. 2012, 51, p.446-454.
- 4) Fu Qiang et al. Effect of morphology on brittle-ductile transition of HDPE/CaCO₃ blends. J Appl. Polym. Sci. 1993, 49, p.1985-1988.
- 5) Molnar Sz et.al. Impact fracture study of multicomponent polypropylene composites. Polymer. 2000, 41, p.1529-1539.
- 6) 日笠茂樹. 相容化材中の変性基グラフト量が LLDPE/PA6/相容化材系ポリマーブレンドの相構造や力学特性に与える影響. 日本接着学会誌. 2023, 59(2), p.34-40.

原子間力顕微鏡像におけるフィラー領域とゴム領域の 区別手法の開発

Distinction of filler and rubber regions in the map of atomic force microscopy

石田 拓也、八木 駿、岩露 仁、中嶋 健*

Takuya ISHIDA, Suguru YAGI, Hitoshi IWABUKI, Ken NAKAJIMA*

キーワード 原子間力顕微鏡 / ナノ力学物性 / カーボンブラック / フォースカーブ
KEY WORDS AFM / Nanomechanical property / Carbon black / Force curve

1 はじめに

フィラー充填ゴムはゴム産業において汎用されている材料である。特にカーボンブラック (CB) はゴムを補強するために配合され、その補強においてはCBとゴムの界面が重要な役割を果たしている。近年、その界面を直接観察できる手法として原子間力顕微鏡を用いたナノ触診法が注目されている¹⁾。弾性率などの力学物性情報をナノスケールで得られることが特徴であり、界面の力学物性を直接計測することができる。界面領域の情報を精度良く得るには、CBとゴムを正確に区別することが重要となる。これまでの研究では、凝着力像を用いてCBを区別した例がある²⁾。しかし凝着力は、粘着性の強い試料の場合にノイズが発生し、CBの区別が困難となることがある。そこで、フォースカーブにおけるプローブと試料の接触時間に着目した。接触時間がCB領域とゴム領域で大きく異なることを利用し、各領域を明瞭に区別する手法を開発した。

2 実験方法

2.1 試料の作製

原料ゴムにはシス含量98 wt.%のポリブタジエン (BR) (UBEPOL BR 150L UBEエラストマー (株) 製) を用い、充填剤としてHAF級CB (N330) を40重量部配合した。その他配合剤として、硫黄、酸化亜鉛、ステアリン酸、加硫促進剤としてCBS (N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide)、老化防止剤としてTMQ (Polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline) を用いた。これらを6インチオープンロールにより混練した後、160℃で所定時間プレス加硫して1 mm厚みの加硫ゴムシートを得た。

2.2 ナノ触診 AFM 測定

ナノ触診AFM測定に影響を及ぼす配合剤を除去するために、架橋ゴムシートをトルエンに浸せきし、23℃で3日間静置した。トルエンは期間中に計3回交換した。トルエンから取り出したシートは風乾後、真空下で24時間乾燥した。AFM用試料は、76

カミソリ (フェザー安全剃刀 (株) 製) を用いてシートから短冊状試料を切断することで得た。短冊状試料はエタノールで洗浄し乾燥した後、AFM測定に供した。

ナノ触診AFM測定は、NanoScope V Controller、MultiMode 8 (ブルカー・ジャパン (株) 製) を用い、試料の $4 \times 4 \mu\text{m}$ (256×256 点) の範囲をPeakForceQNMモードで測定した。フォースカーブの測定周波数は500 Hzとし、押し込み力は2 nNで制御した。カンチレバーはScanAsyst-Fluid (ブルカー・ジャパン (株) 製、ばね定数 0.7 N/m) を用いた。取得したフォースカーブをJKR弾性体接触理論に基づき解析し、JKR弾性率を算出した³⁾。

3 結果と考察

図1に原子間力顕微鏡によるナノ触診AFM測定で得られるフォースカーブの典型例を示す。(a) はゴム領域、(b) はCB領域のフォースカーブである。本研究で用いた接触時間は図1中のポイント1とポイント2の所要時間で定義される。ポイント1は引き離し過程において荷重が0となる点であり、ポイント2は凝着力が最大となる点である。ゴム領域は柔らかく凝着力も強いいため、接触時間が長くなる。逆に、CB領域は硬く凝着力も低いため、接触時間が短くなる。この特徴を活用して、ゴム領域とCB領域を区別する。

図2にCB充填ゴムの接触時間像を示す。接触時間の短い領域がCBに、接触時間の長い領域がゴムに該当する。図3に図2で示した接触時間像のヒストグラムを示す。横軸は接触時間の対数である。このヒストグラムを2成分のガウス分布でカーブフィットした結果を示した。長時間側の分布がゴム領域に対応し、短時間側の分布がCB領域に対応する。カーブフィットの結果、ピーク面積比からCBの分率は17.1%だった。このCB分率は像におけるCBの占める分率に対応する。この試料におけるCB体積分率は配合比から16.8%と計算でき、両者の値はおおよそ一致した。このことから、接触時間像によるCB領域の区別は正確な手法であることが考えられ

* 東京科学大学

る。

図4には、図2で示した接触時間像において、しきい値未満をCB領域、しきい値以上をゴム領域として区別した2値化像である。しきい値には、図3で示した各領域のカーブフィット曲線の交点を用いた。2値化像から、図1で短い接触時間を示した領域がCB領域として区別されていることが確認できる。

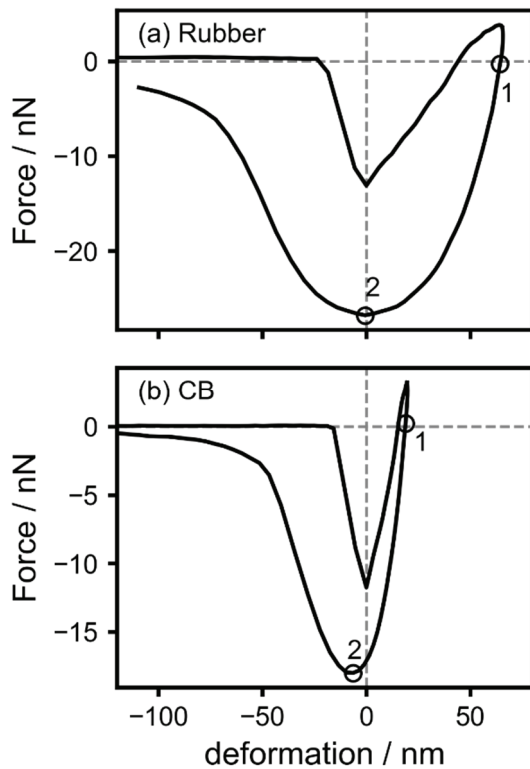


図1 (a) ゴム領域と (b) CB 領域における典型的なフォースカーブ

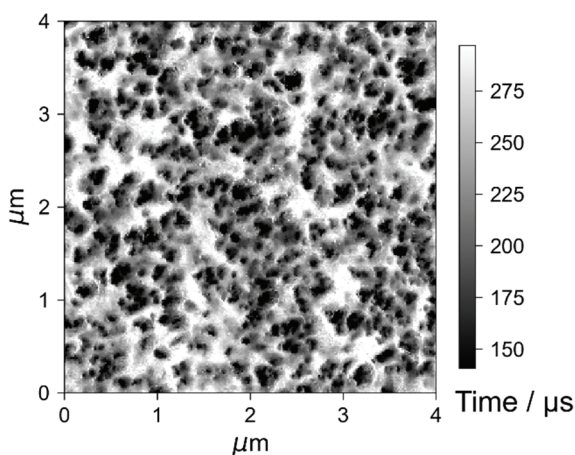


図2 CB 充填ゴムの接触時間像

4 まとめ

CB充填ゴムのCB領域とゴム領域を、接触時間像を用いることで明瞭に区別することに成功した。

この手法は、フィラー充填ゴムの補強構造についての研究において、界面の状態を把握する際に有効に活用できると考えられる。

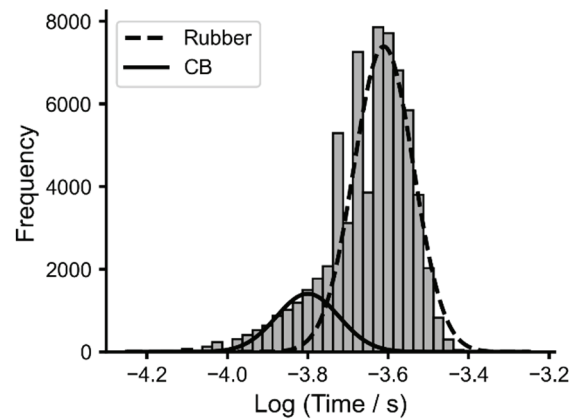


図3 図2で示した接触時間像のヒストグラムとそのカーブフィット結果

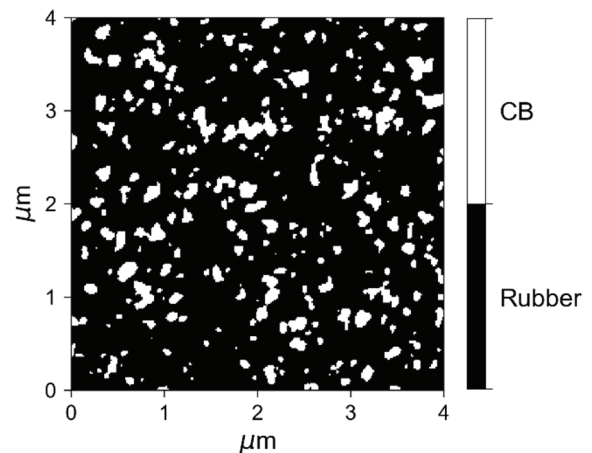


図4 図2の接触時間像の2値化像

参考文献

- 1) Nakajima, K. et al. Nano-Palpatation AFM and Its Quantitative Mechanical Property Mapping. *Microscopy*, 2014, 63(3), 193–208.
- 2) Liang, X. et al. Reinforcement Mechanism of Carbon Black-Filled Rubber Nanocomposite as Revealed by Atomic Force Microscopy Nanomechanics. *Polymers*, 2021, 13(22), 3922.
- 3) Fujinami, S. et al. Analytical Methods to Derive the Elastic Modulus of Soft and Adhesive Materials from Atomic Force Microscopy Force Measurements. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 2019, 57(18), 1279–1286.

シールドLANケーブルのシールド分割による影響の検討

Evaluation of the effect due to shield separation on shielded LAN cables

渡辺 哲史・若尾 和正*・藤定 諒*・林 洋之*

Tetsushi WATANABE, Kazumasa WAKAO, Ryo FUJISADA and Hiroyuki HAYASHI

キーワード シールドケーブル／イーサネットケーブル／グラウンド電位差／外来電磁ノイズ
KEY WORDS Shielded Cable／Ethernet Cable／Voltage Difference of Ground Points／
External Electromagnetic Noise

1 はじめに

近年、IoTの広がり等により、LANケーブルは事務室内のみでなく工場その他幅広い場面で利用されている。工場等での使用に際しては、外来ノイズの影響を懸念してシールド付きのLANケーブル(Shield twisted cable; STP)を用いるケースが多い。一方、距離の離れた機器の間では、グラウンドに電位差を生じることがあり、機器間のグラウンド線を直接接続することができない。このため、STPを用いながらも途中でシールドを切り離すということが行われている。この場合には、シールドを分割した部分よりノイズが侵入する恐れがあり、シールドの効果が低減することが懸念される。

本報告においては、このシールドの分割によってノイズ侵入の抑制効果が低下するかどうかを確認し、この低下を抑制する方法について検討した。

2 試験方法

LAN ケーブルに外来ノイズが侵入して通信が障害される状況は、PCをLANケーブルの両端に接続し、通信パケットのうちのエラーパケットを観測する方法が

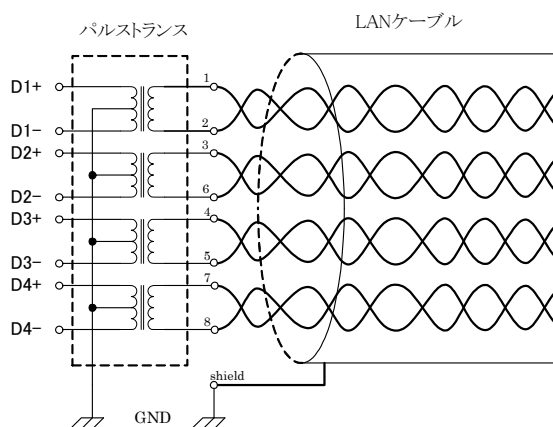


図1 擬似端末回路図

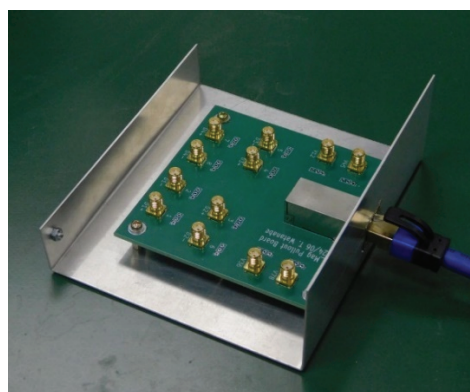


図2 擬似端末

考えられる。しかし、この方法では、Ethernetのエラー訂正により検出されない可能性が高い。そこで、今回の実験では両端にEthernetの物理層を模擬した擬似端末を作製し、これに重畳されるノイズの大きさとエラー発生の可能性を評価した。Ethernetでは、ケーブルに接続したコネクタからパルス伝送を介してEthernet通信ICに接続される。今回の観測点はこのIC入力端子を想定し、図1の回路とした。実際に作製した擬似端末を図2に示す。

外来ノイズに対する影響を評価する試験として、IEC61000-4-4¹⁾に規定されるEFT/バースト試験がある。今回の試験はこれに準じて図3に示す計測システムを構築した。図中のカップラはIEC61000-4-4で規定されるカップラを用いた。EFT/バースト試験では、外来ノイズとして1000V程度のパルス波を用いるが、今回の試験では周波数特性として外来ノイズの影響を評価したいため、正弦波信号を印加することとした。周波数を掃引して測定するため、計測器としてベクトルネットワークアナライザ(VNA) (キーサイト・テクノロジー製P5024A)を用いた。Port 3より信号を出力し、Port 1、Port 2で検出された電圧を測定し、その比から結合度として表すこととした。スイッチを順次切り替

*サンワサプライ(株)

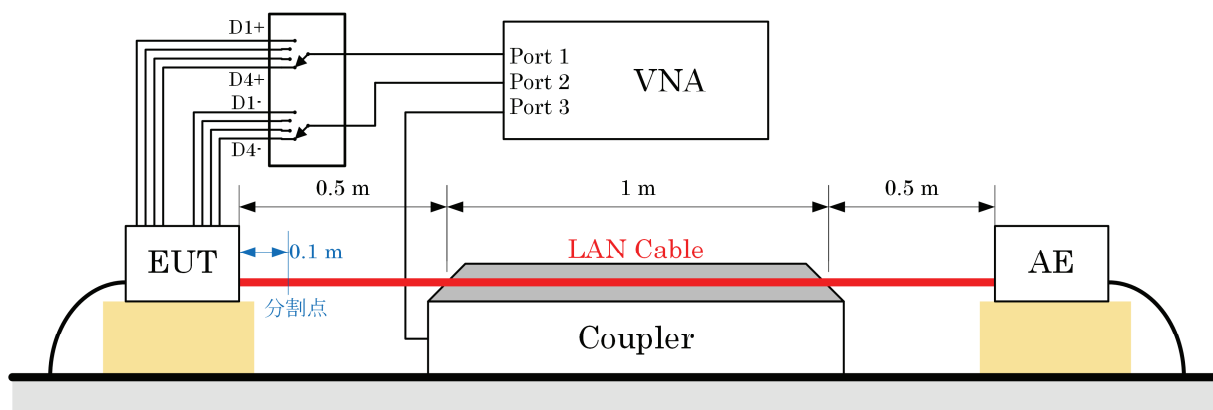


図3 ノイズ結合度計測システム

えることにより、D1、D2、D3、D4 の各信号対に対する結合度を測定した。結合度が小さいほど外来ノイズの影響が小さく、ノイズに強いケーブルと評価される。

3 試験結果

今回の試験対象では、次の5種類のケーブルを試験対象とした。

- (a) UTP(Unshielded Twisted Pair)ケーブル：シールド無しのケーブル
- (b) STP(Shielded Twisted Pair)ケーブル：シールド付きのケーブル
- (c) シールド分割ケーブル(図4)：(b)のシールドを一部除去したケーブル

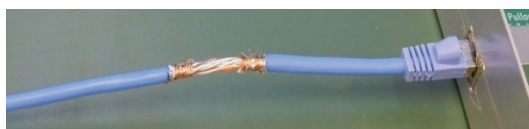


図4 シールド分割ケーブル

- (d) シールド分割部短絡ケーブル(図5)：(c)のシールド分割部をリード線で接続



図5 シールド分割部短絡ケーブル

- (e) シールド分割部C接続ケーブル(図6)：(c)のシールド分割部をコンデンサで接続

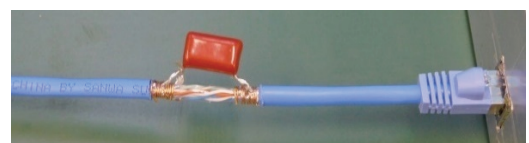


図6 シールド分割部C接続ケーブル

用意したケーブルはいずれも長さ2 mとし、シールドの分割点はコネクタより約0.1 mの点とした。

測定の際には図3に示すようにEUTに近い側がシールドの分割点となるように配置した。

今回の測定では、測定端子としてはD1-D4の各々+、-の8端子があるが、いずれの結果においてもD3-の測定値が大きかったため、今回はD3-の値のみを記す。

最初に(a)-(c)のノイズ結合度を比較した結果を図7に示す。UTPに対してSTPは結合度が小さいことがわかる。シールドを分割したケーブル(c)では、大部分がシールドに覆われているにも関わらず、シールド無し(a)とほぼ同程度まで結合度が増加しており、シールドの効果がほとんどなくなっていることが確認できる。

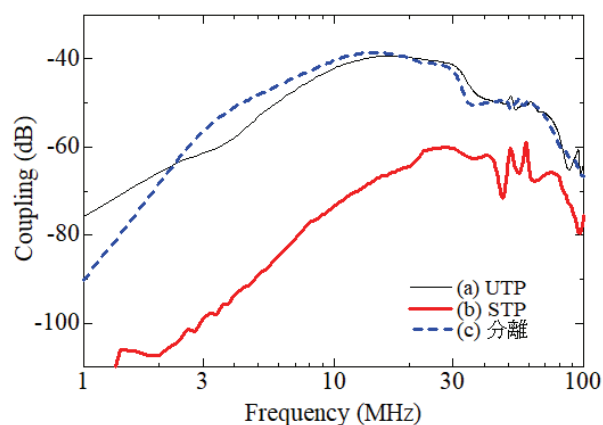


図7 シールド分割によるノイズ結合度の変化

この改善として用意した(d)(e)のノイズ結合度を図8に示す。(c)と(d)では分割部に細いリード線を渡しているのみで、外部の電磁界に晒されている面積はほとんど変化しないが、ノイズ結合度は大きく低下し、(b)のシールドが全体を覆っている場合に近いノイズ結合度まで低下していることが確認できる。しかし、この接続方法ではシールドを分割する当初の目的である両端のグラウンドの絶縁はできない。グラウンドの分割においては、直流および電源周波数で絶縁されていれば良く、今回

対象としている高周波では低インピーダンスであることが望ましい。そこで、リード線に代えてコンデンサで接続することを検討した。図8中の(d)と(e)はほとんど同じレベルのノイズ結合度であり、今回測定した周波数帯域では等価な効果が得られることがわかる。従って、(e)のコンデンサ接続を用いることによって、両端のグランド電位差がある状況でも使用でき、外来ノイズの低減効果が得られる。

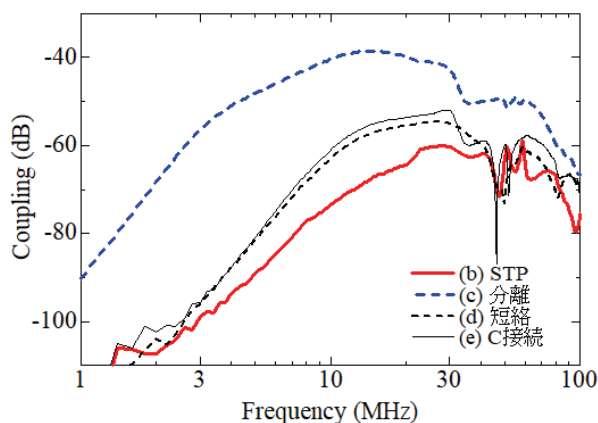


図8 シールド分割によるノイズ結合度の劣化改善検討

4 結論

グランドに電位差のある拠点間のLAN接続において、ノイズの影響を抑制するためにシールド付きLANケーブルを使用する場合、従来は一部シールドを除去して両端のグランドを絶縁していたが、この場合にはシールドによるノイズ抑制効果がほとんど無くなることが確認された。これを改善するためにはシールドの分割点をコンデンサ接続することで高周波において低インピーダンスとすることにより元のシールド付きケーブルに近いノイズ抑制効果が得られることを確認した。

参考文献

- 1) JIS C 61000-4-4 (IEC 61000-4-4): 電磁両立性-第4-4部: 試験及び測定技術 -電気的ファストトランジェント/バースト イミュニティ試験, 日本規格協会, 2015

銅張ポリプロピレン薄板の高周波基板への実用化に向けた検討

Study of copper-clad polypropylene sheet for practical application to high-frequency circuit boards

常定 健・渡辺 哲史・藤原 和子

Takeshi TSUNESADA, Tetsushi WATANABE, Kazuko FUJIWARA

キーワード 熱溶着 / 誘電損失 / 導体損失 / 表皮効果

KEY WORDS Heat Welding / Dielectric Loss / Conductor Loss / Epidermal Effect

1 はじめに

5G、6G等の高周波用のプリント回路基板では、周波数の増加に伴う伝搬損失の増加が問題となっている。伝搬損失を低減させるためには低誘電特性を有する樹脂の採用が有効であるものの、この場合、銅への接着性が問題となる¹⁾。汎用基板材料であるFR-4材よりも誘電特性に優れるポリプロピレン (PP) を基板材料として用いた場合においても、銅との接着性が課題である。そこで、PPと銅箔の間に、両材料に対して親和性のある素材を挿入することで接着性の改善を行った結果、熱溶着による基板の作製が可能になったことを前報²⁾にて紹介した。一般的なプリント基板では、銅箔のアンカー効果により銅と樹脂を接合しているため、粗度の高い銅箔でなければ樹脂と接合できないが、前報の試作基板においては、通常のプリント基板では接合困難な電解銅箔のシャイニー面 (光沢面) を貼り付けることが可能となった。しかしながら、この試作基板では、銅箔の粗度が低くなることで導体損失が低減する効果を確認することはできなかった。その理由としては、回路の線路幅を広くし過ぎたために導体損失が小さくなったことが原因であると推察した。

そこで本研究では回路の線路幅を狭くした基板を作製して、この差を確認することを目指す。測定上、線路幅を狭くした場合、それに合わせて、基板の厚さも薄くする必要がある。前報の試作基板では、PPと銅箔との間に親和性素材 (ガラス繊維) を挿入したが、これにより基板の厚みが増してしまった。このことから今回は、ガラス繊維不使用でもアンカー効果なしで実用的強度を有するPP/銅箔接合基板の作製を試みた。

2 実験

2.1 電解銅箔の表面粗さ測定

表面粗さ測定には、Zygo社のNexview NX2 白色干渉計 (非接触式表面粗さ計) を用いた。JX金属(株)

の電解銅箔35 μ JTCS-P1について、シャイニー面とマット面 (曇り面) の線粗さ、面粗さを0.858 mm角内で求めた。より詳細な表面性状を評価するため、Sa (凹凸の密集度合い)、Sdq (二乗平均平方根勾配)、Sdr (表面積の増加率) も併せて測定した。

2.2 伝搬損失評価ボードの作製

基板作製用PPには、(株)ユポ・コーポレーションのアルファユポQJJ合成紙 (厚さ0.11 mm) を用いた。約80°Cのホットプレート上にて、PPの両面にユニチカ(株)の変性PP樹脂水性分散液アローベースDA-1010 (固形分濃度25 wt%) を刷毛で塗布した。加熱しながら塗布することで、水性分散液のPPへの塗布が可能になる。塗布量については、片面約12 g/m²になるよう調整し、80°Cで30分乾燥させた。

PPの片面 (オモテ面) には、「シャイニー面」及び「マット面」を樹脂側にした電解銅箔を密着させ、温度設定を「低」 (約110°C) にした家庭用アイロンにて、これらを熱溶着した。また、PPの反対面 (ウラ面) には圧延銅箔 (厚さ50 μ m) を密着させ、両面を120°C、5 MPa (150 kN) で3分間加圧し、PP基板 (試料サイズ約100×300 mm) とした。

PP基板のオモテ面銅箔はプリント基板加工業者に委託し、従来基板同様のエッチング処理で不要部分を除去し、複数のマイクロストリップ線路を有する伝搬損失評価ボード (以下、評価ボードと表記) を作製した。

2.3 伝搬損失の測定

伝搬損失の測定には、Keysight Technologies社製ネットワークアナライザ P5024Aを用いた。基板と接続するジグとしてヨコワDS製GK-HL18を使用した。このジグは50 Ω のマイクロストリップ線路に接続するように設計されている。

試料となるPP基板の比誘電率 ϵ_r は前報で使用した基材と同じ3.0と仮定した。文献³⁾より、50 Ω のマイクロストリップ線路とするため、この ϵ_r と基板

厚さ（0.11 mmと仮定）の場合、線路幅 $w=0.25$ mmと決定した。伝搬損失の測定にはポート間の伝搬特性 S_{21} を測定し、タイムゲート処理を行うことによって、多重反射の影響を除去した。

2.4 剥離強度の試験

強度試験用試料の作製法は、評価ボードと概ね同様とした。ただし、基板のオモテ面は電解銅箔を全面に貼り付けるのではなく、短冊状（幅10 mm）の電解銅箔をPPに溶着させることで、50×150 mmの試料を作製した。試験時における電解銅箔の切断防止のため、電解銅箔表面に補強用銅テープを貼付した。試験には、はく離試験用治具を装着した（株）島津製作所のオートグラフAGS-Xを用い、JIS K 6854-1に準じ、強度試験用試料の90度ピール強度を求めた。試験環境は23℃、50%RH、引き剥がし速度を50 mm/分とし、電解銅箔のシャイニー面及びマット面をPP樹脂側にして溶着した試料について、3回測定 of 剥離時における平均応力を求め、ピール強度（N/mm）とした。

2.5 作製基板の観察法

PP基板の撮影には、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM：SU8220、（株）日立ハイテクノロジー）を用いた。電解銅箔の「シャイニー面」及び「マット面」を樹脂側にして溶着させた試料を、クロスセクションポリリッシャ（IB-09020CP 日本電子（株））で断面加工し、接合部を加速電圧3 kVで観察した。

3 結果と考察

3.1 電解銅箔の表面粗さ

表1に、使用した電解銅箔の表面粗さ結果を示す。測定したすべての項目について、シャイニー面のほうがマット面よりも、低粗度であることが分か

表 1 電解銅箔の表面粗さ

線粗さ	単位	シャイニー面	マット面
Ra（算術平均）	μm	0.24	1.03
Rz（最大高さ）	μm	0.97	5.90
面粗さ	単位	シャイニー面	マット面
Sa（算術平均）	μm	0.23	1.08
Sq（二乗平均）	μm	0.28	1.36
Sz（最大高さ）	μm	2.29	14.08
Sal（凹凸の密集度合い）	μm	8.60	5.37
Sdq（二乗平均平方根勾配）		0.08	0.69
Sdr（表面積の増加率）	%	0.46	23.49

った。特に、違いが顕著なのはSdrである。Sdrは、表面積が定義領域の面積に対してどれだけ増大しているかを示しており、完全な平滑面はSdrが0%になる。マット面と比較し、シャイニー面のSdrは0%にかなり近いことから、シャイニー面が完全な平滑面に近いことが分かる。また、Sdrに比べてSalの違いは小さいことから、マット面の粗さは、凹凸の間隔よりも凹凸深さの影響が大きいものと推察される。凹凸が浅いシャイニー面においては、アンカー効果が発揮されにくいため接着が難しい一方で、高周波になればなるほど表面に流れる電流の抵抗値を下げる効果が期待できる。

3.2 作製基板の観察と強度試験結果

表2に作製基板のピール強度を示す。一般的に、ピール強度は0.6～0.8 N/mm以上必要とされる⁴⁾が、シャイニー面をPPに溶着させた試料、マット面をPPに溶着させた試料のどちらでも、実用に耐える接着強度を持っていることが分かった。両試験のすべての試料で、試験後の剥離部位がPP樹脂内であったことから、本測定では樹脂強度がボトルネックになっており、実際のピール強度は本結果よりも大きいと推定される。実験に使用した水性分散液の変性PPには極性基から成る変性部が僅かに存在しており、変性PPの極性基が銅箔面に接することで、水素結合を含む静電相互作用が変性PP／銅間に働くことが推測されることから、銅箔がシャイニー面であってもPP樹脂と良好に接着できると考えられる。

表 2 90度剥離強度試験の結果

	PP 光沢面接合基板 (シャイニー面/PP)	PP 粗面接合基板 (マット面/PP)
ピール強度 (N/mm)	0.62	0.60
剥離部位	樹脂内部 (層間剥離)	樹脂内部 (層間剥離)

作製した基板の断面像を図1に示す。(a)はシャイニー面を樹脂側にして溶着させた試料、(b)はマット面を樹脂側にして溶着させた試料である。FE-SEM観察の結果、(a)、(b)どちらにおいても、金属／樹脂間の密着性を確認した。ただし、FE-SEMの高倍率像において、(b)ではどの部分を観察しても同様の結果が得られたのに対し、(a)では金属／樹脂間が剥離しているように見える部分が点在していた。PPの熱膨張率は銅よりかなり大きい(約10倍)ことから、アンカー効果のない(a)の場合、金属／樹脂間に、基板の温度変化に因る局所的な剥離が生じるものと推察される。

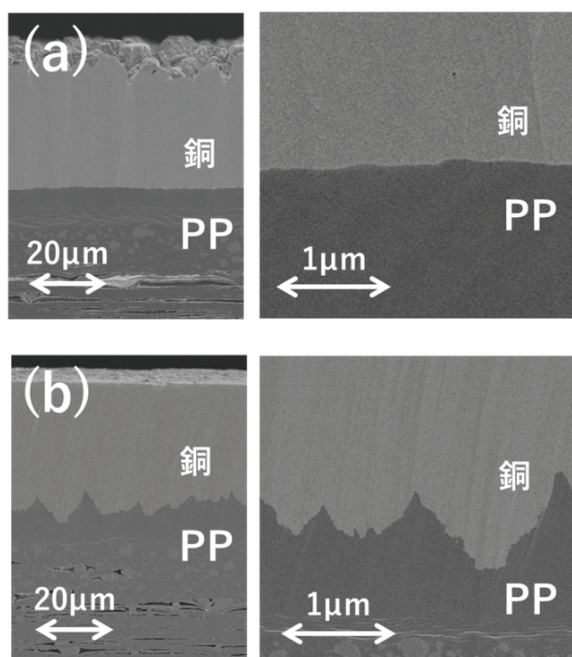


図1 評価ボードの断面像（オモテ面接合部）
 (a) シャイニー面を樹脂側にした試料
 (b) マット面を樹脂側にした試料

3.3 評価ボードの伝搬損失測定

図2に、作製した評価ボードの伝搬損失測定結果を示す。比較対象として、一般的な用途に使われるFR-4材で、ほぼ同寸法で作製したプリント基板の伝搬損失も示す。

図2より、FR-4基板はPP使用の試作基板の約3倍の損失であることが分かる。これは、FR-4の基材であるガラスエポキシの誘電損失がPPの誘電損失より大きいことに起因している。一方、シャイニー面を貼り付けた基板の損失は、マット面を貼り付けた基板の損失と比較して、10 GHz付近において、0.5 dB程度の減少が見られる。今回使用した測定系

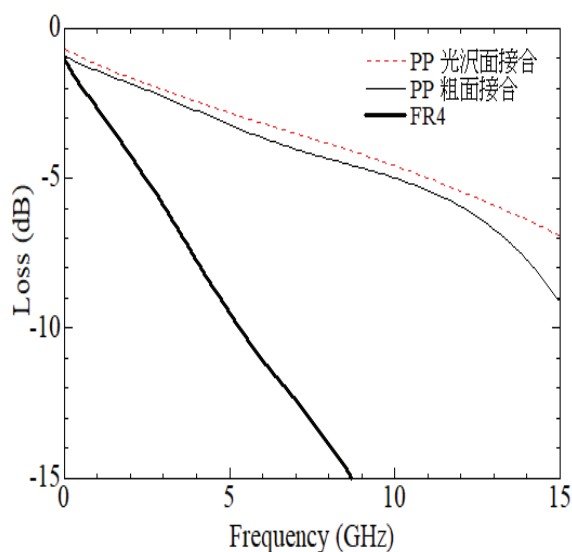


図2 伝搬損失の測定結果(0 GHz–15 GHz)

では、不要波除去のためのタイムゲート処理における歪の発生などにより、0 GHz及び15 GHz近傍における再現性確保が困難であるため、この部分の測定結果の信頼性は低い、5 GHz–10 GHzの範囲に関しては精度良く測定できたものと考察される。今回の測定では同一形状の線路を複数同時に作製しており、そのばらつきは10 GHz付近において0.2 dB程度であったため、有意な差であると考えられる。この結果は、シャイニー面をPP樹脂に貼り付けた基板において、表皮効果のもたらす導体損失が低減したことに起因しているものと推察される。

4 まとめ

本研究では、難接着性であるPPに銅箔を熱溶着させることにより、高周波特性の優れたプリント基板を構成することができた。一般的なプリント基板は、粗度が高い銅箔のアンカー効果によって銅箔と樹脂を接合させているが、本製法では、汎用プリント基板では接合困難とされるRzが1 μm未満の低粗度な銅箔を貼り付けることができた。

また、高周波の伝搬特性に関しては、PPを基材とすることによる伝搬損失の低減が確認され、電解銅箔の低粗度面をPPに接着することで、伝搬損失が更に低減することを確認した。

今後の課題としては、熱膨張率の違いによって引き起こされる、銅/PP間における密着性の低下問題の解消があげられる。PPは銅よりも熱膨張率が大きいため、適切なアニーリング処理を行ったとしても、PP樹脂の残留応力が原因で、実用時の基板の温度変化により、銅箔がPP樹脂から剥離する懸念がある。このことから、PP樹脂に工夫を加えることなどで、銅/PP間の接着信頼性を向上させる試みが必要になると考えている。今後、さらに実用に近い高周波プリント基板を目指し、本研究で開発した技術を応用展開していきたい。

参考文献

- 1) 材料環境技術委員会. エレクトロニクス実装を支える実装材料の技術, エレクトロニクス実装学会誌, 2025, 28(1), p.2-7.
- 2) 常定 健ほか. 銅張ポリプロピレン薄板の高周波基板への適用検討. 岡山県工業技術センター研究報告, 2024, 50, p.31-33.
- 3) 小西良弘. マイクロ波回路の基礎とその応用, 総合電子出版社, 1990, p.53-57.
- 4) 福地 亮ほか. 高周波特性に優れた圧延銅箔, 第29回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, 2015, p.86-89.

窒素プラズマの照射距離および照射時間がアルミニウムとポリプロピレンの接着強度に及ぼす影響

Effect of nitrogen plasma irradiation distance and time on the adhesion strength between Aluminum and Polypropylene

綱分 友春・中西 亮太

Tomoharu TSUNAWAKI, Ryota NAKANISHI

キーワード 大気圧プラズマ / 照射距離 / アルミニウム / ポリプロピレン / 接着強度

KEY WORDS Atmospheric pressure plasma / Irradiation distance / Aluminum / Polypropylene / Adhesion strength

1 はじめに

近年、自動車業界では燃費向上やCO₂排出削減を目的とした軽量化が求められており、異種材料接合技術が注目されている。中でも、金属と樹脂の接合は、軽量で高強度な構造を実現する上で重要である。アルミニウム(Al)とポリプロピレン(PP)の直接接合は、リサイクル性の観点から有望であるが、両者の表面特性の違いにより接着が困難という課題がある。この課題解決の一つの手法として、大気圧プラズマ処理が期待されている。真空を必要とせず連続処理が可能ことから産業応用に適しており、PP表面に極性官能基を導入することで、親水性を持つAlとの接着性向上が期待される。ただし、照射条件(距離・時間)によって導入される官能基の種類や量は変わるため、これらの関係を検討する必要がある。これまでの研究¹⁾²⁾³⁾では、窒素・空気の混合ガスを原料としたプラズマ処理において、短距離(1~5 mm)・短時間(90s まで)の処理により接着強度が向上すると報告されている。

我々は、AlとPPの直接接合を目的として、PPに対する窒素単独での大気圧プラズマ(窒素プラズマ)の有効性を検討している。本報告では、窒素プラズマ処理において、短距離から長距離、また短時間から長時間までの条件下で、PP表面の改質効果およびAlとの接着強度に及ぼす影響を検討した。

2 実験方法

2.1 供試材

PPは、10.0×45.0×厚さ3.0 mm(スタンダードテストピース株式会社製)の試験片を購入した。Alは、厚さ0.3 mmのシート(ユニホビー製、A1050)を18.0×45.0 mmに切断し試験片とした。プラズマ照射の効果範囲の検討には、プラズマインジェクタ(株式会社サクラクレパス製、PLAZMARK)を用いた。

2.2 大気圧プラズマ処理

前述のPP試験片に、ダメージフリーマルチガスプラズマジェット(株式会社プラズマコンセプト東京製、PCT-DFJM-02)を用いて、大気圧プラズマ処理を行った。図1にプラズマ照射時のイメージ図を示す。プラズマは、φ1.0 mmのノズルから図に示すように照射される。原料ガスは、窒素ガス(流量 9.0

L/min.、圧力 0.2 MPa)とした。

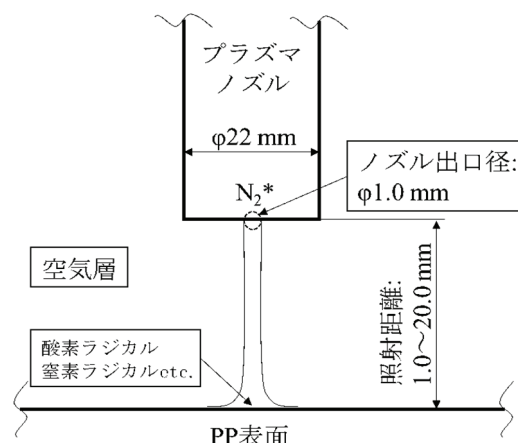


図1 プラズマ照射のイメージ図

2.3 大気圧プラズマ処理条件

プラズマ処理の効果範囲の確認には、プラズマインジェクタを塗布したPP試験片を用いた。プラズマの照射距離は、シックネスゲージを使い基準を取り、機械制御にて1.0~20.0 mmまで段階的に変化させた。プラズマ処理の効果範囲は、プラズマインジェクタの変色の度合いから確認した。プラズマの照射時間は、照射距離を3.0 mmと15.0 mmに固定し、30~360 sの範囲で変化させた。

2.4 接着強度の評価

接合については、樹脂金属接合装置(日本アビオニクス製、パルスヒートユニット)を使用して、10×5 mmの範囲で重ね合わせ、Alとのせん断溶着試験片を作製した。また、作製した溶着試験片は、1日静置した後、引張試験機(INSTRON製、3382)を用い、引張速度1.0 mm/min.でせん断引張り試験を実施した。

3 結果と考察

図2に、照射時間300 sとしたときのプラズマの照射距離による効果範囲を示す。色の白い部分はラジカル等の活性種が到達し変色した箇所、黒い部分は到達せず変色されていない箇所である。照射距離1.0、3.0、20.0 mmでは、図内の点線箇所に効果が局所的に現れ、3.0 mmは、より変色が起こってい

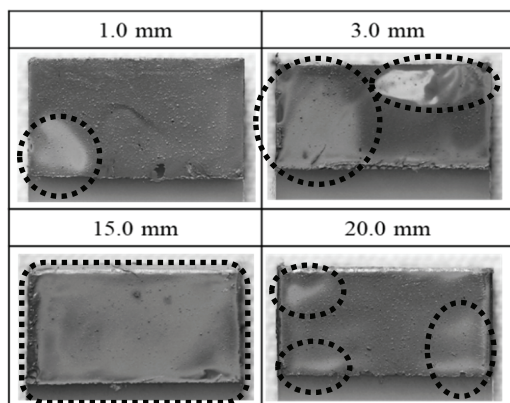


図2 大気圧プラズマの照射距離における効果範囲(白い=効果あり、黒い=効果なし)(照射時間 300 s)

ることがわかった。一方、15.0 mmは、効果範囲が全体的に分布していることがわかった。以上から、定性的ではあるものの、照射距離によって、プラズマの効果範囲が変化することがわかった。

図3に、プラズマの照射時間を300sに固定した場合の照射距離と接着強度の関係を示す。照射距離3.0 mmおよび15.0 mmでは、他の距離と比較して高い接着強度が得られた。これまでの研究では、酸素原料のプラズマ処理ではあるが、表面へのプラズマ照射量が多い場合、PP内部へプラズマ由来の酸素が導入されることが確認されている⁴⁾。そのため3.0 mmでは、プラズマの効果が局所に集中し、15.0 mmより官能基が深いところまで導入されたことが、接着強度向上の一因と推察される。一方、15.0 mmでは、プラズマの照射範囲が広がることでPP表面が広範囲に改質され、接着強度が高まったと推測される。20.0 mmでは、プラズマの効果が不均一になるとともに、照射量が減ったことにより15.0 mmよりも接着強度が低くなったと考えられる。

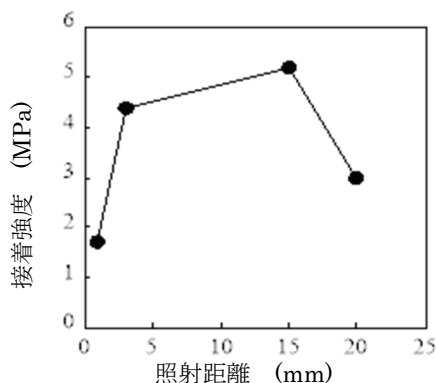


図3 大気圧プラズマの照射距離と接着強度の関係(照射時間 300 s)

図4は、接着強度の向上が見られた照射距離3.0 mmと15.0 mmについて、照射時間と接着強度の関係を示す。3.0 mmでは、照射直後から接着強度は上昇した。15.0 mmでは、照射直後は接着強度の向上は現れなかったが、180 sを境に急激に上昇し、300 s以上で3.0 mmと同程度になった。これは、3.0 mmの方が高エネルギー状態のプラズマの作用を受け

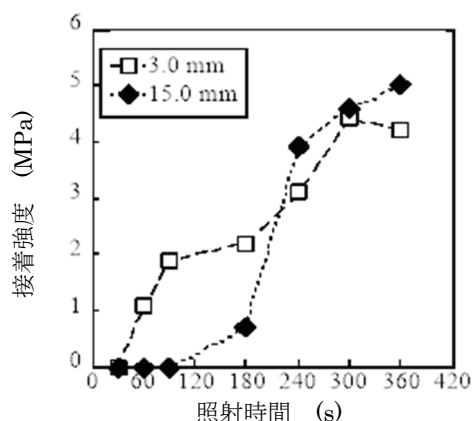


図4 大気圧プラズマの照射時間と接着強度の関係

るため、短時間で官能基の導入が進んだと考えられる。一方の15.0 mmでは、プラズマ密度が比較的低いため、表面反応の進行は緩やかであるが、極性官能基の累積導入によって、最終的に同程度の接着強度が得られたと推察される。この結果は、ガス種は窒素と空気の混合ガスではあるものの、PP表面にカルボキシル基などの極性官能基が時間経過に伴い導入されることにより、接着力が増加するという市村らの研究²⁾と同様な傾向と考えられる。

4 まとめ

本研究では、照射距離や照射時間が接着強度に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。その結果、プラズマ処理による効果範囲は、短距離においては局所的であり、長距離では、全体的な分布をすることがわかった。接着強度については、照射時間が短いと3.0 mmの方が先に接着強度が高い値を示し、長時間照射することで、15.0 mmは3.0 mmと同程度の接着強度を示した。

今後は、照射時間や距離の最適化に向けて研究を継続的に進めて行く予定である。また、XPSなどの表面分析手法を用いて、接着メカニズムの解明に取り組む予定である。

参考文献

- 1) 奥村拓己ほか. CF および PP に対する大気圧プラズマ処理電力・処理時間が CF/PP 複合材料界面の接着性に及ぼす影響. 日本機械学会北陸信越支部第 53 期総会・講演会講演論文集. 2016, 167(1), p.803.
- 2) 市村進. 大気圧プラズマ処理によるポリプロピレンの表面改質. 日本接着学会誌. 2019, 55(8), p.287-295.
- 3) 鈴木正史ほか. 大気圧プラズマを利用した異種材料の接合技術に関する研究. あいち産業科学技術総合センター研究報告, 2013, p.38-39.
- 4) 中西亮太. カルボキシル基を深さ方向に導入したポリプロピレンの表面自由エネルギーに関する研究. 2024, 50, p. 9-11.

窒素プラズマ処理を施した PP 表面の X 線光電子分光法による表面化学構造解析

Surface chemical structure analysis of nitrogen plasma-treated PP
by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

中西 亮太・綱分 友春

Ryota NAKANISHI・Tomoharu TSUNAWAKI

キーワード 窒素プラズマ / X 線光電子分光法 / 深さ方向分析 / 化学修飾法

KEY WORDS N₂ plasma / X-ray photoelectron spectroscopy / Depth profile analysis / Chemical modification method

1 はじめに

近年、異種材料間の接着技術は多くの分野で重要な課題となっており、特にアルミニウム (Al) とポリプロピレン (PP) などのマルチマテリアル接着において、その接着強度の向上が求められている。異なる材質間で高い接着強度を得るためには、表面処理が不可欠であり、さまざまな表面処理技術が研究されている¹⁾。そのなかでも、大気圧プラズマ処理は、低コストで効率的に表面の性質を改質する手法として注目されている^{2), 3), 4)}。本研究で使用する大気圧プラズマ装置は、多種類のガスをプラズマ化し、PP 表面の改質を行うことが可能である。これまでの大気圧プラズマ処理に関する研究は酸素または空気を原料としたものが多く、接着性に影響を与える PP 表面の化学結合状態に着目した、窒素ガス単独によるプラズマ処理に関する報告はほとんどない。そこで、本研究では、窒素プラズマ処理を施した PP 表面について、X 線光電子分光法装置 (XPS) を用いて、深さ方向における窒素プラズマ処理の影響を調べるとともに、化学修飾法を用いた表面官能基の定性分析および定量分析を行ったので報告する。

2 実験方法

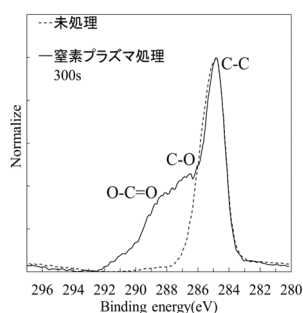
本実験では、(株)プラズマコンセプト東京のマルチガスプラズマ装置を用いて大気圧プラズマ処理を行った。原料ガスは 99.99% の窒素ガスを使用し、PP 表面にプラズマを照射した。照射条件は、PP とノズルとの照射距離を 3 mm に設定し、照射時間を 300 秒とした。PP 改質表面の分析は XPS (アルバックファイ (株) Versa probeIII) を用いて行った。また、XPS に搭載のガスクラスターイオン銃 (GCIB) を用い PP 表面のエッチングを行い、窒素プラズマ処理の深さ方向の効果を評価した。この分析は、O/C 比と N/C 比を基に確認した。窒素プラズマ処理により導入された官能基を化学修飾法により分析した。水酸基 (-OH) には無水トリフルオロ酢酸 (TFAA) を、アミノ基 (-NH₂) は TFAA とアンモニア水 (aq. NH₃) を用いた^{5), 6)}。試料と各化学修飾溶液を入れたガラス容器を密閉容器内に配置し、水酸基およびアミノ

基の修飾は室温で 30 分間放置して処理を行った。化学修飾によるフッ素の有無と減少量から生成された官能基の定性分析および定量分析を行った^{5), 6)}。

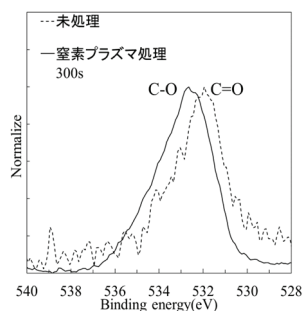
3 実験結果

図 1 に、未処理および窒素プラズマ処理後の C1s、O1s、N1s スペクトルを示す。未処理の C1s スペクトルでは、C-C 結合に由来する 284.8 eV のピークが観察された。一方、窒素プラズマ処理後では、284.8 eV の C-C 結合由来のピークに加え、C-O 結合に由来する 285.8 eV のピークおよび O=C-O 結合に由来する 288.7 eV のピークが新たに出現した。O1s スペクトルにおいては、未処理では C=O 結合に由来する 531.8 eV のピークが確認されたが、窒素プラズマ処理後には C-O 結合に由来する 532.5 eV のピークへと変化した。さらに、N1s スペクトルには、未処理ではピークは検出されなかったものの、窒素プラズマ処理後には N-H 基に由来する 401.8 eV のピークが確認された。表 1 に元素の定量値を示す。未処理の元素組成は炭素約 97%、酸素約 3% であり、窒素は検出されなかった。窒素プラズマ処理後は、炭素量が約 3 割減少し、その代わりに酸素量および窒素量が大幅に増加した。これらの結果から、窒素プラズマ処理により試料表面に酸素および窒素含有官能基が導入されたことが明らかとなった。これらの官能基は、窒素プラズマ処理と大気中の酸素分子や水分子が反応することで生じた活性種が PP 表面と反応した結果導入されたと考えられる。

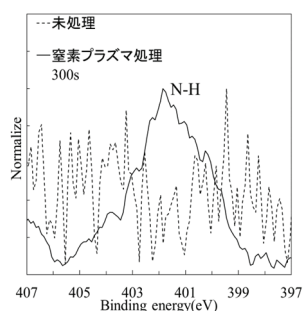
図 2 に、XPS の GCIB を用いた深さ方向分析の結果を示す。未処理 PP 最表面の O/C 比と N/C 比は、各々 0.02 と 0.00 であったのに対して、窒素プラズマ処理後の最表面では、O/C 比が 0.44 と N/C 比が 0.13 であった。また、最表面において一定以上導入された後、それらは深さ方向に 0.05 μm 程度まで酸素と窒素が導入されることが確認された。また、C1s、O1s、N1s の XPS スペクトルに関しては、試料内部においても図 1 に示すピーク形状と同様の傾向が認められた。この改質層の深さは、百瀬が報告するプラズマ改質層の深さ (0.01 μm) と



(a) C1s スペクトル



(b) O1s スペクトル



(c) N1s スペクトル

図1 未処理と窒素プラズマ処理後の PP 表面の XPS スペクトル

表1 未処理と窒素プラズマ処理後の PP 表面の 元素の組成

	Atomic(%)		
	C1s	O1s	N1s
未処理	97.1	2.9	0
窒素プラズマ処理 300s	62.3	29.2	8.5

よく一致した⁷⁾。この結果から、プラズマ処理が最表面だけでなく深さ方向にも影響を与えることが示された。

窒素プラズマ処理により導入された官能基の定性分析および定量分析を行うため、TFAA を用いた評価を実施した。TFAA を用いた場合、水酸基やアミノ基と反応して、CF₃基を含むトリフルオロアセチル化合物を形成されることが知られている⁹⁾。図3に、TFAA を用いて化学修飾を行った際の反応機

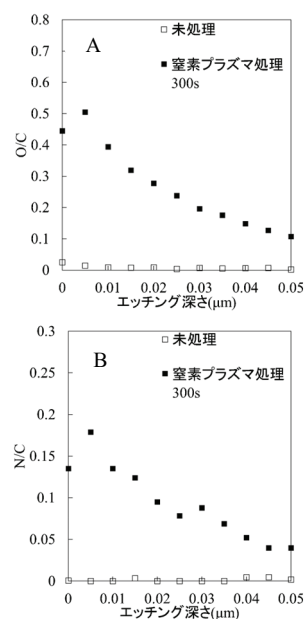


図2 XPS の GCIB を用いた深さ方向分析
A: O/C、B: N/C

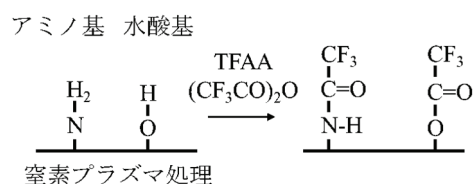
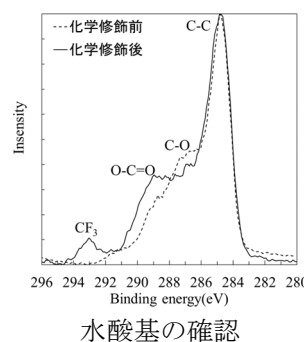


図3 TFAA を用いて化学修飾を行った際の反応機構



水酸基の確認

図4 化学修飾前後の C1s スペクトル

構を模式的に示す。図4には、化学修飾前後における C1s スペクトルの変化を示す。CF₃ に由来する 292.8eV のピークが検出されたことから、TFAA によるアセチル化反応により、水酸基もしくはアミノ基の水素原子がトリフルオロアセチル基 (–COCF₃) に置換されたものと考えられる。また、化学修飾後にはCOOに起因するピークの増加が観察され、水酸基の導入が示唆された。

図5にアンモニア処理前後の F1s スペクトルを示す。TFAA 修飾を行った結果から、窒素プラズマ処理を施した PP 表面において、表面の F 量は 9.49 atom% となった。この結果は、TFAA が表面の水酸

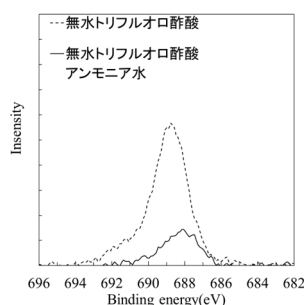


図5 アンモニア処理前後のF1s スペクトル

基とアミノ基と反応した合計の数値であることが考えられる。

さらに TFAA 修飾後の試料に aq.NH_3 による化学修飾処理を行った結果、脱アセチル化反応が進行し、表面に残存する F 量は 3.23 atom% まで減少した。この値は、水酸基と反応したトリフルオロアセチル基が脱離した一方で、アミノ基のトリフルオロアセチル基は残存していることを示しており⁹⁾、導入されたアミノ基の量に相当すると推定される。図4と図5の結果から、窒素プラズマ処理により PP 表面に導入された官能基は、水酸基：アミノ基=2：1程度であることが明らかとなった。これらの官能基は、窒素プラズマ中で生成された酸素ラジカル、水酸基ラジカル、窒素ラジカルが大気中の酸素および水分子と反応し、PP 表面の炭素-水素結合と化学反応することで形成されたと考えられる。

4 まとめ

本研究では、窒素プラズマ処理を施した PP 表面について、XPS を用いて表面および深さ方向における処理の影響を調べるとともに、化学修飾法による表面官能基の定性分析を行い、処理による表面改質効果について検討した。XPS 分析の結果、窒素プラズマ処理により PP 表面に酸素および窒素含有官能基が導入されることが明らかとなった。また、深さ方向分析により、表面改質は約 0.05 μm の深さまで及ぶことが確認され、プラズマ処理が表面層に限らず、一定の深さにまで影響を及ぼすことが示された。さらに、処理後の PP 表面には水酸基、アミノ基が導入されていることが確認された。本研究では、窒素プラズマ処理によって修飾された PP 表面における水酸基およびアミノ基の評価を行った。今後は他の官能基についても分析を進める予定である。

参考文献

- 1) 小川俊夫. プラスチックの表面処理と接着. 日本接着学会誌. 2016, 38(8), p.295-305.
- 2) 解野誠司ほか. 大気圧低温プラズマ処理フィルムおよび織物の接着性に及ぼす表面特性の効果. 繊維学会誌. 1995, 51(4), p.186-191.
- 3) 小駒益弘. 大気圧プラズマによる表面処理. J.

Vac. Soc. Jpn. 2008, 51(1), p.2-7.

- 4) 市村進. 大気圧プラズマによるポリプロピレンの表面改質. 日本接着学会誌. 2019, 55(8), p.287-295.
- 5) 植野富和ほか. 化学修飾XPSによる高分子フィルム表面分析. JSR TECHNICAL REVIEW. 2012, 119, p.14-18.
- 6) 岡本昌幸ほか. 選択的化学修飾/X線光電子分光分析法による高分子表面官能基解析. 分析化学. 1998, 47(5), p.261-265.
- 7) 百瀬義広. プラズマを利用した材料表面改質. 色材. 1998, 71(3), p.186-193.

外部発表

誌 上 発 表

1. Visualization of Crack Generation of Vulcanized Butadiene Rubber under Uniaxial Elongation by Atomic Force Microscopy Nanomechanics

(Polymer Vol.307 令和 6 年 7 月)

石田 拓也、岩路 仁、梁 曉斌*、中嶋 健* (*東京工業大学)

ゴム材料においてクラックは破壊の起点となるため、耐クラック性能はゴム製品の開発において重要である。伸長下におけるゴムのクラック形成機構としては、機械的応力によって分子鎖が切断することでラジカルが発生し、このラジカルによってメカノケミカルな酸化が促進され、クラックが発生することが考えられている。しかし、不均質な架橋構造を持つ加硫ゴムにおいて、どのようにして亀裂が形成されるのかは完全には解明されていない。これを探るため、原子間力顕微鏡 (AFM) ナノメカニクスを用いて、伸長状態の加硫ブタジエンゴムを観察する研究を行った。その結果、クラックの発生はメカノケミカルな酸化と関連しており、クラックはナノスケールの応力集中領域として明瞭に可視化された。さらに、亀裂の形成は伸長比の増加に伴い加速された。これらの実験結果は、AFM ナノメカニクスが、ゴム材料のメカノケミカル酸化に伴う亀裂の発生を観察するための有効なツールであることを示している。

2. シリコンシーラントの内部に伸張した *Cladosporium sphaerospermum* 菌糸の脱色に及ぼす弱アルカリ性次亜塩素酸ナトリウムとモノクロラミンの効果

(日本防菌防黴学会誌 52 巻 10 号 令和 6 年 10 月)

高橋和宏 福崎 智司* (*三重大学大学院)

次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) とモノクロラミン (NH₂Cl) の弱アルカリ性溶液 (pH8.5 ; 1,000 mg/L) が、シリコンシーラント上で増殖させた *Cladosporium sphaerospermum* 菌糸の脱色過程に及ぼす影響について検討した。*C. sphaerospermum* の胞子を寒天培地に散布し、その上にシリコンシーラント試験片を置き、25℃で 6 日間培養することで *C. sphaerospermum* 菌糸が増殖し菌糸の一部が内部に侵入した状態の試験片を得た。*C. sphaerospermum* の菌糸は試験片表面を覆うとともに、内部へ約 100μm 伸長し、その一部は 3 日間の培養で約 600μm の深さまで伸長した。その後、菌糸が内部に伸長したシリコンシーラント試験片を NaOCl および NH₂Cl 水溶液に浸漬し、脱色過程を 5 分間隔で撮影し、脱色過程を観察した。この画像の輝度値の反転値から脱色過程を定量的に評価した。NaOCl 水溶液に 9 時間浸漬した試料はほぼ完全に脱色された。一方、NH₂Cl 水溶液への浸漬 3 時間後の脱色率は 8%、6 時間後の脱色率は 17%、9 時間後の脱色率は 21%、15 時間後の脱色率は 35%にとどまった。減色曲線から算出された一次脱色速度定数は、

NH₂Cl に浸漬するよりも NaOCl 水溶液に浸漬した方が 8.4 倍高かった。アルカリ性 NaOCl 水溶液は NH₂Cl 水溶液よりもシリコーンシーラント上で増殖した *C. sphaerospermum* 菌糸の脱色に効果的であった。

3. パルス法 NMR の解析における Weibull 型 FID を Gauss 展開して得られる T_2 分布の定式化

(日本ゴム協会誌 97 巻 12 号 令和 6 年 12 月)

岩路 仁、村上 浩二*、石田 拓也 (*株式会社山本金属製作所)

Weibull 関数によるカーブフィットデータから簡便に緩和スペクトルを求める手法を確立することを目的に、任意のスピン-スピン緩和時間 T_2 と Weibull 係数 W を与えてノイズを含まない Weibull 型のモデル FID を作成し、その緩和スペクトルを求め、与えた T_2 および W と緩和スペクトルとの間の法則性を見出し、定式化することを試みた。実用的に十分と思われる高精度の近似式を見出すとともに、Lorentz 型 FID ($W=1$) については解析的に解を導くことに成功した。

口 頭 発 表

No.	題目	発表者	所属	発表会名	年月日
1	熱処理コンテスト	○ 築山 訓明 吉鷹 隆之輔	金属材料科 東豊精機（株）	日本熱処理技術 協会第14回中 部支部講演大 会・第3回熱処 理コンテスト	R6.4.24
2	三次元スキャナを用いた着用時のジーンズの変形 解析手法の検討	○ 松本 侑子 余田 裕之 岡本 有未 古志 知也 國藤 勝士 桑原 正史 吉田 学	食品・繊維科 精密加工科 食品・繊維科 産業技術総合研究所 食品・繊維科 産業技術総合研究所 産業技術総合研究所	日本繊維機械 学会第77回 年次大会	R6.5.30
3	小豆皮染色プロジェクト	大岸 聡武 浦上 博之 ○ 國藤 勝士	(株) 大手饅頭伊部屋 (株) 浦上染料店 食品・繊維科	日本繊維機械 学会第77回 年次大会	R6.5.30
4	ワイブル型 FID のガウス展開で得られる T_2 分布 の定式化(2)	○ 岩路 仁 村上 浩二 石田 拓也	高分子材料 (株) 山本金属製作所 高分子材料	ゴム協会 2024 年次大会	R6.5.30
5	熱酸化した加硫ブタジエンゴムのガウス展開による 解析	○ 八木 駿 石田 拓也 岩路 仁	高分子材料 高分子材料 高分子材料	ゴム協会 2024 年次大会	R6.5.30
6	The application of alternating-current electrophoresis to the deposition of ceramic/polymer-nanofiber composites on metallic materials for orthodontics	○ 吉岡 朋彦 吉木 佑実 高田 ひな呼 藤井 英司 片岡 卓也 都留 寛治 早川 聡	岡山大学 岡山大学 岡山大学 食品・繊維科 岡山大学 福岡歯科大学 岡山大学	12th World Biomaterials Congress (WBC2024)	R6.5.30
7	加硫ブタジエンゴムの熱酸化に伴うナノ構造変化	○ 石田 拓也 八木 駿 幕田 悟史 岩路 仁 中嶋 健	高分子材料 高分子材料 機能材料科 高分子材料 東京工業大学	ゴム協会 2024 年次大会	R6.5.31
8	Dipeptide Formation in Thai Riceberry Koji by Aspergillus Solid-State Cultivation	○ Jirayu Jitpakdee 伊藤 一成 谷野 有佳 竹内 赴登 山下 秀行 中川 拓郎 仁戸田 照彦 神崎 浩	岡山大学大学院 食品・繊維科 食品・繊維科 食品・繊維科 (株) 樋口松之助商店 (株) 樋口松之助商店 岡山大学大学院 岡山大学大学院	日本農芸化学 会中四国支部 第68回講演会 (例会)	R6.6.1
9	結晶表面を修飾した PP と AI の接着性に関する分子 動力学計算	○ 中西 亮太	基盤技術創成科	日本接着学会 若手交流シン ポジウム 2024	R6.6.26

No.	題目	発表者	所属	発表会名	年月日
10	Broadband sound absorber with series-coupled perforated panels using Helmholtz-resonance and plate vibration	○ 藤本 望夢 真田 明 高田 卓	計測制御科 計測制御科 みのる化成（株）	The 17th International Conference on Motion and Vibration Control (MoViC2024) & The 20th Asia-Pacific Vibration Conference (APVC2024)	R6.8.5
11	表面積の異なる純鉄に浸室焼入れを適用した際に形成する組織	○ 築山 訓明	金属材料科	金属第64回鉄鋼第67回中国四国支部講演大会	R6.8.19
12	アルカリ性の水溶液を用いた Mg 合金陽極酸化皮膜の親水化	○ 岡野 航佑 水戸 岡豊 藤原 浩市	金属材料科 金属材料科 堀金属表面処理工業（株）	金属第64回鉄鋼第67回中国四国支部講演大会	R6.8.19
13	矩形断面音響管による垂直入射時の吸音構造体表面における散乱の計測	○ 真田 明 藤本 望夢 勝原 聡寛	計測制御科 計測制御科 日本音響エンジニアリング（株）	日本機械学会 Dynamics and Design Conference 2024	R6.9.3
14	回転工具に作用する加振力の推定精度向上に関する研究	○ 辻 善夫 藤本 望夢 真田 明 村上 浩二 松田 亮 廣田 義明 吉村 卓也	計測制御科 計測制御科 計測制御科 （株）山本金属製作所 （株）山本金属製作所 （株）山本金属製作所 東京都立大学	日本機械学会 Dynamics and Design Conference 2024	R6.9.6
15	水懸濁液中でのセルロースナノファイバーの交流電気泳動堆積における pH 変化	○ 吉岡 朋彦 奥家 就平 藤井 英司 片岡 卓也 都留 寛治 早川 聡	岡山大学 岡山大学 食品・繊維科 岡山大学 福岡歯科大学 岡山大学	日本セラミックス協会第37回秋季シンポジウム	R6.9.12
16	PTFE 粒子を吸着させたマグネシウム合金陽極酸化皮膜のトライボロジー特性について	○ 岡野 航佑 水戸 岡豊 渡辺 浩介 藤原 浩市	金属材料科 金属材料科 堀金属表面処理工業（株） 堀金属表面処理工業（株）	2024 年度秋期日本金属学会第175回講演大会	R6.9.18
17	通風気化装置から揮発する気体状モノクロラミンの室内の濃度分布と殺菌作用	○ 大村 蒼志 中村 幸翼 福岡 智司 高橋 和宏	三重大学大学院 三重大学大学院 三重大学大学院 企画推進科	日本防菌防黴学会第51回年次大会	R6.9.18
18	拭き取り洗浄による硬質表面からの植物油の除去に及ぼす拭き取り方向と拭き取り速度の影響	○ 田中 皓基 福岡 智司 高橋 和宏	三重大学大学院 三重大学大学院 企画推進科	日本防菌防黴学会第51回年次大会	R6.9.18

No.	題目	発表者	所属	発表会名	年月日
19	オリーブ葉成分 oleuropein の麹菌固体培養による変換	○ 木村 光喜 三宅 剛史 伊藤 一成 渡邊 淳 山下 秀行 吉田 靖弘 徐 恵美 菊地 敬一 深野 夏暉 仁戸田 照彦 神崎 浩	岡山大学大学院 基盤技術創成科 食品・繊維科 (株) 島津製作所 (株) 樋口松之助商店 日本オリーブ (株) 日本オリーブ (株) 日本オリーブ (株) 岡山大学大学院 岡山大学大学院 岡山大学大学院	日本農芸化学 会中四国支部 大会 (第 69 回 講演会)	R6.9.20
20	精密測定技術の紹介と実演	○ 余田 裕之	精密加工科	大学等研究者 のミニシーズ 発信会	R6.9.26
21	カーボンブラックを充填した加硫ゴムの架橋形態 と補強効果の解析	○ 岩路 仁 八木 駿 三宅 祐矢 小林 一磨	高分子材料 高分子材料 倉敷化工 (株) 倉敷化工 (株)	第 73 回高分子 討論会	R6.9.27
22	岡山県工業技術センターにおける熱処理研究への 取り組み	○ 築山 訓明	金属材料科	サーモ・スタ ディ 2024 (岡 山)「熱処理 テクニックの 基礎と新しい 熱処理技術」	R6.9.27
23	新規青色色素による染色特性の基礎検討	○ 岡本 有未 國藤 勝士 清水 雅士	食品・繊維科 食品・繊維科 マイクロバイオファクトリー (株)	産業技術連携 推進会議ナノ テクノロジー ・材料部会 繊維分科会令 和 6 年度繊維 技術研究会	R6.10.3
24	水平加熱面上の旋回流と自然対流による熱伝達	○ 下山 力生 山田 寛 磯部 和真 KIM Junsug 堀部 明彦	計測制御科 岡山大学大学院 岡山大学大学院 岡山大学大学院 岡山大学大学院	熱工学コンフ ァレンス 2024	R6.10.5
25	レーザクリーニング技術とそれを利用したリサイクル	○ 水戸岡 豊	金属材料科	大学等研究者 のミニシーズ 発信会	R6.10.8
26	膨潤圧縮法によるゴムの網目鎖濃度の評価	○ 八木 駿 岩路 仁	高分子材料科 高分子材料科	分析事例討論会	R6.10.15
27	金属担持バイオマテリアル合成技術を基盤とした 医薬品の開発	○ 藤井 英司 西村 泰光	食品・繊維科 川崎医科大学	第 12 回 TR 推 進合同フォー ラム・ライフ サイエンス技 術交流会	R6.10.17
28	矩形断面音響管による広帯域垂直入射吸音率測定 法の開発	○ 眞田 明	計測制御科	産業技術連携 推進会議通信・エ レクトロニクス部 会情報技術分科会 第 17 回音・振動 研究会	R6.10.17
29	浸窒処理による純鉄の組織変化に関する考察	○ 築山 訓明	金属材料科	関西金属表面 処理若手研究 会連絡会議	R6.10.17

No.	題目	発表者	所属	発表会名	年月日
30	浸窒処理の現状と課題 ～窒素を活用した熱処理技術の展望～	○ 築山 訓明	金属材料科	2024 年度第2 回 熱処理技術セミ ナー—熱処理応 用講座—	R6.10.25
31	短パルスレーザー利用によるマグネシウム合金のインジゴ染め	○ 岡野 航佑 水戸岡 豊	金属材料科 金属材料科	2024 年度色材 研究発表会	R6.10.30
32	AC-Electrophoretic Deposition of Alumina-Chitosan Nanofiber Composites on Stainless Steel for Orthodontics	○ 吉岡 朋彦 吉木 佑実 藤井 英司 片岡 卓也 都留 寛治 早川 聡	岡山大学 岡山大学 食品・繊維科 岡山大学 福岡歯科大学 岡山大学	The 38th International Japan-Korea Seminar on Ceramics	R6.11.2
33	麹菌固体培養によるオリーブ葉成分の微生物変換	○ 木村 光喜 辰巳 七海 橋本 敦子 奥川 日菜乃 三宅 剛史 伊藤 一成 谷野 有佳 山下 秀行 内田 真美 三木 翔平 吉田 靖弘 徐 恵美 菊地 敬一 深野 夏暉 仁戸田 照彦 神崎 浩	岡山大学大学院 岡山大学 岡山大学大学院 岡山大学大学院 基盤技術創成科 食品・繊維科 食品・繊維科 (株) 樋口松之助商店 (株) 樋口松之助商店 (株) 樋口松之助商店 日本オリーブ (株) 日本オリーブ (株) 日本オリーブ (株) 岡山大学大学院 岡山大学大学院 岡山大学大学院	第23 回糸状菌 分子生物学コ ンファレンス	R6.11.4
34	木質バイオマス由来セルロースナノファイバーの高機能化	○ 藤井 英司	食品・繊維科	日本冷凍空調学 会西日本地区 事業推進委員 会主催第20 回 中国四国地区 技術セミナー	R6.11.11
35	インジゴイジンをを用いた布の染色に関する研究	○ 岡本 有未 國藤 勝士 清水 雅士	食品・繊維科 食品・繊維科 マイクロバイオファクトリー (株)	日本繊維機械 学会第31 回秋 季セミナー	R6.11.14
36	三次元スキャナを用いたデニムの変形解析技術	○ 松本 侑子 余田 裕之 岡本 有未 古志 知也 國藤 勝士 桑原 正史 吉田 学	食品・繊維科 精密加工科 食品・繊維科 産業技術総合研究所 食品・繊維科 産業技術総合研究所 産業技術総合研究所	日本繊維機械 学会第31 回秋 季セミナー	R6.11.14
37	鉄心の加工形状がモータ特性に与える影響	○ 勝田 智宣 藤井 健博	精密加工科 精密加工科	第33 回 MAGDA コンフ アレンス in 東京	R6.11.19
38	マイクロ空間を利用した高機能性ナノ材料の作製	○ 藤井 英司	食品・繊維科	日本材料学会 中国支部主催 令和6 年度材 料研究交流会	R6.11.21

No.	題目	発表者	所属	発表会名	年月日
39	インジゴの染色加工技術	○ 國藤 勝士	食品・繊維科	令和6年度産業技術連携推進会議ナノテクノロジー材料部繊維分科会近畿地域繊維担当 者会議	R6.11.22
40	ポリプロピレン／フィラー複合材料の力学特性に及ぼす無水マレイン酸変性ポリプロピレンの添加効果	○ 甲加 晃一 日笠 茂樹 織田 ゆかり 川口 大輔 田中 敬二	機能材料科 機能材料科 静岡大学大学院 東京大学大学院 九州大学大学院	フィラー研究会 第29回フィラ ーシンポジウム	R6.11.25
41	熱と流体の制御技術に関する研究	○ 下山 力生	計測制御科	2024 年度中国 地域公設試験 研究機関功績 者表彰式	R6.11.26
42	岡山県が取り組む磁界解析を活用した企業支援	○ 勝田 智宣	精密加工科	計算工学会第 13 回公設試シ ンポジウム	R6.11.28
43	デジタルものづくりに関する取り組み	○ 下山 力生	計測制御科	第 49 回岡山新 材料技術融合 フォーラム	R6.11.28
44	岡山県における分子シミュレーションを活用した表面処理への適用事例	○ 中西 亮太	基盤技術創成科	2024 年度産業 技術連携推進 会議製造プロ セス部会	R6.11.29
45	パルス法 NMR を活用した硫黄架橋形態の分析	○ 岩路 仁 八木 駿 三宅 祐矢 小林 一磨	高分子材料 高分子材料 倉敷化工 (株) 倉敷化工 (株)	第 35 回エラス トマー討論会	R6.12.3
46	カーボンブラック充填ブタジエンゴムの熱酸化に伴うナノ構造変化	○ 石田 拓也 八木 駿 岩路 仁 中嶋 健	高分子材料 高分子材料 高分子材料 東京科学大学	第 35 回エラス トマー討論会	R6.12.3
47	三備地域の繊維産業	○ 國藤 勝士	食品・繊維科	岡山県アパレ ル加工研究会 講演会	R6.12.6
48	矩形断面インピーダンス管による広帯域垂直入射吸音率測定	○ 眞田 明 藤本 望夢 勝原 聡寛 宮本 光亮	計測制御科 計測制御科 日本音響エンジニアリング (株) 日本音響エンジニアリング (株)	制振工学研究会 2024 技術交流会	R6.12.11
49	複合化によるプラスチック力学特性の変化	○ 日笠 茂樹	機能材料科	日本接着学会 関西支部岡山 講演会	R7.1.23

No.	題目	発表者	所属	発表会名	年月日
50	小型通気式固体培養装置を用いた異なる <i>Aspergillus oryzae</i> 二菌株の麹菌固体培養によるワインパミス成分の微生物変換	○ 松井 翔吾 岡 深雪 藤田 彩楓 三宅 剛史 伊藤 一成 谷野 有佳 竹内 赴登 山下 秀行 平野 幸司 深野 夏暉 原 唯史 仁戸田 照彦 神崎 浩	岡山大学 岡山大学 岡山大学 基盤技術創成科 食品・繊維科 食品・繊維科 食品・繊維科 (株)樋口松之助商店 (株)果実工房 岡山大学大学院 (株)フジワラテクノアート 岡山大学大学院 (株)フジワラテクノアート 岡山大学大学院 岡山大学大学院	日本農芸化学会 2025 年度大会	R7.3.5
51	小型通気式培養装置を用いた麹菌固体培養によるコーングルテンミール成分の微生物変換	○ 原 唯史 深野 夏暉 妹尾 佐都子 ジトバックデ イジラユ 三宅 剛史 伊藤 一成 谷野 有佳 竹内 赴登 山下 秀行 仁戸田 照彦 神崎 浩	岡山大学大学院 (株)フジワラテクノアート 岡山大学大学院 (株)フジワラテクノアート (株)フジワラテクノアート 岡山大学大学院 (株)フジワラテクノアート 基盤技術創成科 食品・繊維科 食品・繊維科 食品・繊維科 (株)樋口松之助商店 岡山大学大学院 岡山大学大学院	日本農芸化学会 2025 年度大会	R7.3.5
52	カーボンブラック充填ブタジエンゴムの熱酸化に伴うナノ構造変化とマクロ物性との関係	○ 石田 拓也	高分子材料	第2回ゴム・エラストマー若手研究分科会	R7.3.6
53	セルロースナノファイバーの固定化による材料表面改質	○ 吉岡 朋彦 佐野 絵里奈 藤井 英司 早川 聡	岡山大学 岡山大学 食品・繊維科 岡山大学	日本セラミックス協会 2025 年年会	R7.3.6
54	高圧湿式ジェットミル法による銀ナノ粒子合成の高効率化	○ 藤井 英司 古谷 充章 木村 祥彦	食品・繊維科 技術支援科 機能材料科	日本セラミックス協会 2025 年年会	R7.3.7
55	旋削加工における工具の異常検出と寿命予測のための解析手法の検討	○ 余田 裕之 勝田 智宣 藤井 健博	精密加工科 精密加工科 精密加工科	2025 年度精密工学会春季大会学術講演会	R7.3.17
56	矩形断面音響管による吸音構造体表面における散乱の計測－理論値との比較－	○ 眞田 明 藤本 望夢 勝原 聡寛 宮本 光亮	計測制御科 計測制御科 日本音響エンジニアリング (株) 日本音響エンジニアリング (株)	日本音響学会 第 153 回 (2025 年春季) 研究発表会	R7.3.18

岡山県工業技術センター報告第 51 号

令和 6 年度版（2024 年度版）

令和 7 年 7 月発行

（2025 年 7 月発行）

岡山県工業技術センター

〒701-1296

岡山県岡山市北区芳賀 5301

TEL 086-286-9600（代表）

FAX 086-286-9630

URL <https://www.pref.okayama.jp/site/kougi/>

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

無断転載を禁ずる