

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 34 号

平成 20 年 7 月

岡山県工業技術センター

目次 / CONTENTS

【 報 文 / PAPER 】		1
1 弾性板の振動を利用した共鳴器型吸音パネルの特性改善法に関する研究 Improvement of sound absorption properties with two-DOF Helmholtz-based resonators using a flexible panel	眞田明 Akira SANADA	3
2 プリント回路基板を接続するコネクタ部からの放射電磁ノイズ予測技法の開発 A Prediction Method of Electromagnetic Radiation from Printed Circuit Boards with Interconnections	渡辺哲史・豊田啓孝 Tetsushi WATANABE, Yoshitaka TOYOTA	7
3 ナノインデンテーションによるSUS304 鋼基板上に作製したCrN薄膜の硬さとヤング率評価 Evaluations of Hardness and Young's modulus of CrN thin films on SUS304 stainless steel using nanoindentation technique	國次真輔 Shinsuke KUNITSUGU	11
4 オゾンガスによる種々の表面化学組成を持つステンレス鋼表面の洗浄性の改善 Improvement of Cleanability of Stainless Steel Surfaces with Various Surface Chemical Composition by Gaseous Ozone	高橋和宏・福崎智司 Kazuhiro TAKAHASHI, Satoshi FUKUZAKI	16
5 次亜塩素酸の洗浄・殺菌作用に及ぼす解離状態の影響 Effect of Dissociation State of Hypochlorous Acid on Cleaning and Disinfecting Actions	福崎智司・浦野博水・ 高橋和宏・竹原淳彦 Satoshi FUKUZAKI, Hiromi URANO, Kazuhiro TAKAHASHI, Atsuhiko TAKEHARA	22
【 技術資料 / TECHNICAL REPORT 】		25
1 自然空冷の熱流体解析技術 Heat Fluid Analysis Technology of Natural Air Cooling	下山力生・眞田 明 Rikio SHIMOYAMA, Akira SANADA	27
2 生体用Co-Cr-Mo 合金の超精密切削加工を目的とした 大面積電子ビーム照射による新熱処理法の提案 New Heat-Treatment with Large Area Electron Beam Irradiation for Ultra-Precision Machining Co-Cr-Mo Alloy	余田裕之・吉川満雄 Hiroyuki YODEN, Mitsuo YOSHIKAWA	29
3 レーザを利用したNiTi合金チューブの微細切断加工 Micro Cutting for NiTi Alloy Tube using Laser Process	窪田真一郎・ 横溝精一・浅原美則・ 岸本 卓・山下修蔵 Shinichiro KUBOTA, Seiichi YOKOMIZO, Minoru ASAHARA, Suguru KISHIMOTO, Svuzo YAMASHITA	31
4 鏡面切削加工によるミラーの加工条痕が反射特性に与える影響 Effect of Tool Marks on Reflection Characteristics of Mirror	勝田智宣・横溝精一 Tomonori KATSUTA, Seiichi YOKOMIZO	34
5 振動特性に及ぼす接合因子の影響 Effect of Connecting Factor on Vibration Characteristics of Structures	辻善夫・眞田 明 Yoshio TSUJI, Akira SANADA	36
6 有限要素法を用いた快適な福祉機器の設計技術の開発 Development of Design Technique of Comfortable Welfare Equipment by Finite Element Method	永山則之 Noriyuki NAGAYAMA	38

7	車椅子座り心地に及ぼす姿勢保持装置の効果 Back support effect on the feeling of wheelchair	棕代 弘 Hiroshi MUKUDAI	40
8	インサート材を用いたレーザ接合 Laser Joining of Different Materials Using Insert Materials	水戸岡豊・村上浩二・ 日野 実・浦上和人 Yutaka MITOOKA, Koji MURAKAMI, Makoto HINO, Kazuto URAKAMI	42
9	1050 アルミニウム上の亜鉛置換および無電解ニッケル-りんめっき皮膜の形成過程 Formation process of zincate and electroless nickel-phosphorus plated film on 1050 aluminum	村上浩二・日野 実・ 水戸岡豊 Koji MURAKAMI, Makoto HINO, Yutaka MITOOKA	44
10	硫酸浴からのZn-Ni-シリカ複合めっきのシリカ共析挙動 Co-deposition Behavior of Zn-Ni-SiO ₂ Composite Coatings from Sulfate Bath	日野 実・村上浩二・ 水戸岡豊・村岡 賢 Makoto HINO, Koji MURAKAMI, Yutaka MITOOKA, Ken MURAOKA	46
11	CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 系セラミックスろ過材の開発 Development of Ceramic Filter in CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ System	村岡 賢・川端浩二・ 藤井英司 Ken MURAOKA, Eiji FUJII, Koji KAWABATA	48
12	ポリケトン/ポリアミド系ポリマーアロイの開発 Developmental Study of Polyketone / Polyamide Polymer Alloy	日笠茂樹・永田員也・ 岩路仁・西岡麻依子・ 加藤 淳・澤部壽宏・ 高橋洋平・佐藤秀紀・ 浅野敦志 Shigeki HIKASA, Kazuya NAGATA, Hitoshi IWABUKI, Maiko NISHIOKA, Atushi KATOH, Toshihiro SAWABE, Youhei TAKAHASHI, Hidenori SATO, Atsushi ASANO	50
13	X線回折によるCNF の配向評価 Orientation Analysis of Carbon Nanofiber by X-ray Diffraction	岩路 仁 Hitoshi IWABUKI	52
14	交流インピーダンス法を用いた電極用酸化チタン粉体の評価 The Properties of Titanium Oxide Powders for Electrodes by AC Impedance Measurement	児子英之・藤原和子・ 常定 健・光石一太 Hideyuki NIGO, Kazuko FUJIWARA, Takeshi TSUNESADA, Kazuta MITSUISHI	54
15	竹炭及び木炭の臭気ガス吸着特性 Adsorption Properties of Odorous Gases to Bamboo Charcoal and Wood Charcoal	常定 健・川端浩二・ 前田進悟・光石一太 Takeshi TSUNESADA, Koji KAWABATA, Shingo MAEDA, Kazuta MITSUISHI	56
16	インジゴ染料による皮革の染色に関する検討	前田進悟・國藤勝士	59

Study on Dyeing Leather with Indigo Dye	Shingo MAEDA, Katsushi KUNITOU	
17 水蒸気吸着等温線によるシリカゲルの評価及び調湿建材への適用 Properties of silica gel for water vapor adsorption isotherms and application for humidity control building materials	川端浩二・藤井英司・ 村岡 賢 Koji KAWABATA, Eiji FUJII, Ken MURAOKA	61
18 窒素乾燥処理を付加したロープ染色におけるインジゴ染着状態に関する研究 Study on Dyeability of Cotton Fiber with Indigo Dye in Rope-Dyeing Attached Drying Process in Nitrogen Atmosphere	國藤勝士・前田進悟 Katsushi KUNITOU, Shingo MAEDA	63
19 ヒドロキシアパタイト複合型活性炭の作製とその吸着特性 Preparation and their adsorption property of hydroxyapatite-hybridized activated carbon	藤井英司・川端浩二・ 村岡 賢 Eiji FUJII, Koji KAWABATA, Ken MURAOKA	65
20 胚芽米を利用した機能性食品の開発 Development of the Functional Food using Rice with Germs	河野勇人 Isato KONO	67
21 赤色色素を高生産する紅麹菌の培養法 Monascus Culture for High Production of Red Pigments	三宅剛史・河野勇人・ 野崎信行・産本弘之 Tsuyoshi MIYAKE, Isato KONO, Nobuyuki NOZAKI, Hiroyuki SAMMOTO	69
22 バイオマス素材由来の炭化物を用いた成形体の作製 Development of Molding Charcoal Plate derived from Biomass Materials	光石一太・川野道則・ 常定 健・植田栄一・ 本谷憲朗 Kazuta MITSUISHI, Michinori KAWANO, Takeshi TSUNESADA, Eiichi UEDA, Kenrou Hontani	71
23 備前焼の試作・開発 Trial Production of Bizen Pottery	山口正春・千葉忠義 Masaharu YAMAGUCHI,	73
【 外部発表 】		75
(誌上発表)		77
1 ママカリ酢漬製品の乳酸菌による膨化現象	河野勇人	77
2 めっき皮膜の密着強度への新たな試み	村上浩二・日野 実・ 平松 実・末岡浩治・ 中西亮太	77
3 酸化ジルコニウム被覆酸化チタン粉末の作製およびその性質	川端浩二・豊川雅博・ 松田元秀・三宅通博・ 藤井英司・藤井伸昌・ 永富 寿	77
4 シフト不変ウェーブレット変換を用いた焦点ぼけ画像の復元	藤原久永・章 忠・ 三宅哲夫・三輪昭生	78

5 各種アルミニウム合金への無電解Ni-P めっきの密着性に及ぼすジンケート処理および合金組成の影響	日野 実・村上浩二・ 水戸岡豊・平松 実・ 西山俊一・細川和幸・ 金谷輝人	78
6 Effect of pH on the Efficacy of Sodium Hypochlorite Solution as Cleaning and Bactericidal Agents	福崎智司・浦野博水・ 山田貞子	78
7 EPDM ブレンドPP/炭酸カルシウム・タルク複合(ハイブリッド)フィラーの力学特性	永田員也・日笠茂樹・ 酒木大助・小林 淳・ 宮原謙二・和泉俊弘・ 須田敬也・豊原麻美・ 加藤 淳・中村吉伸	79
8 インサート材を用いた異種材料のレーザー接合	水戸岡豊・日野 実・ 永田員也	79
9 各種AZ 系マグネシウム合金へのりん酸塩電解液からの陽極酸化処理と耐食性	日野 実・村上浩二・ 村岡 賢・西條充司・ 金谷輝人	80
10 Corrosion Protection of AZ91D Magnesium Alloy by Anodization Using Phosphate Electrolyte	村上浩二・日野 実・ 平松 実・仲井清真・ 小林千悟・金谷輝人	80
11 ポリエチレンテレフタレートボトルの緩和なアルカリ洗浄技術の開発	竹原淳彦、福崎智司	80
12 Cleanability of Titanium and Stainless Steel Particles in Relation to Surface Charge Aspects	高橋和宏、福崎智司	81
13 すずめっき皮膜からのウイスカ発生・成長機構	村上浩二・日野実・高 見沢政男・仲井清真	81
14 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	三輪昭生・藤原久永・ 福田章一郎・ 福島邦博・国末和也・ 吉田浩治・戸田浩・ 章忠・川端洋昭	82

(口頭発表)

83 ~ 94

報 文

弾性板の振動を利用した共鳴器型吸音パネルの 特性改善法に関する研究

Improvement of sound absorption properties with two-DOF Helmholtz-based resonators using a flexible panel

眞田 明

Akira SANADA

キーワード ヘルムホルツ共鳴器/吸音パネル/吸音率/弾性板/吸音材

KEY WORDS Helmholtz resonator/ Sound absorber/ Sound absorption coefficient/ Flexible panel/ Sound absorbing material

要旨

ヘルムホルツ共鳴器を用いた吸音パネルは、共鳴を用いていることから特定の周波数においては大きな吸音効果が得られるものの、広い周波数の騒音に対して効果を得ることが難しい。そこで、著者らはこれまでに共鳴器の空洞部分に弾性板を挿入し、入射音波によって振動させる方法を提案し、弾性板として軽く、制振性が高い材料を用いることで、広帯域化が可能であることを示した。しかしながら、軽量であることと高い制振性を両立する材料は難しく、このことが広帯域化の障害となっていた。そこで、本研究は弾性板背後の空洞部に吸音材料を充填することで、弾性板の制振性を向上させるのと同様の効果を得る方法について検討を行った。まずは、計算によって、弾性板背後の空洞部に吸音材料を充填したときの効果について明らかにした。次に、本手法の有効性を実証するため実験を行い、計算結果との一致を確認した。

1 はじめに

ヘルムホルツ共鳴器を用いた吸音パネルは、中・低周波数の音を低減するために古くから用いられている^{1)~3)}。しかし、原理上、共鳴を用いていることから、特定周波数においては高い吸音率が得られるものの、その他の周波数に対しては比較的効果が低い。このことから、広帯域の騒音を低減する方法として、孔部分に抵抗材となる布や多孔質材を配置する方法⁴⁾、共鳴周波数が異なる複数種類の共鳴器を同一パネル上に配置する方法^{5)~6)}などが知られている。しかしながら、多孔質材を用いる方法は、目詰まりなどの問題から採用できない場合も多く、また多種類の共鳴器を配置する方法は、1つの共鳴器に対する開口率が下がり、大きな吸音効果を得るのが難しくなる問題が考えられる。このことから、著者らはこれまでに共鳴器の空洞部分に弾性板を挿入する方法を提案し、計算と実験から提案方法によって広帯域化が可能であることを示した⁷⁾。図1に提案吸音パネルの概略を示す。通常のヘルムホルツ共鳴器は、孔の空気が質量、空洞部の空気がバネの役割をして、1自由度の振動系を構成する。これに対して、弾性板を挿入した共鳴器では、図1(b)に示すとおり、

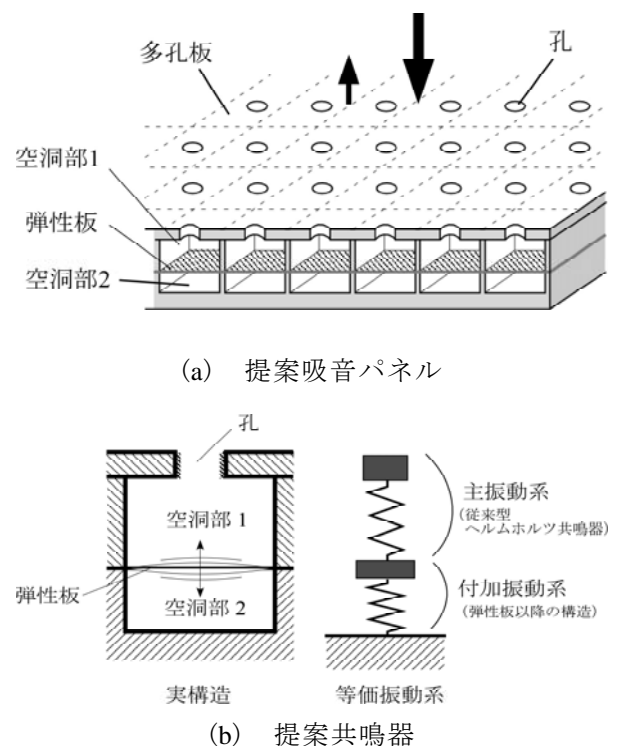


図1 弾性板の振動を利用した
共鳴器型吸音パネル

弾性板より背後の構造がもう一つの振動系（付加振動系）として作用するため、全体として2自由度の振動系を構成する。このことによって、2つの周波数で共鳴が発生し、2つの吸音率ピークが得られる。さらに、弾性板の材料として制振性が高い材料を用いることで付加振動系にダンピングが付与され、2つのピーク間の吸音率の落ち込みが改善される。これによって、比較的広い帯域に渡って吸音効果が得られる。また、これまでの研究から、広帯域化には、弾性板の材料として、制振性が高く、しかも軽い材料を用いる必要があることが分かった。しかしながら、高い制振性と軽量であることを両立する材料は難しく、このことが更なる広帯域化の大きな障害となっていた。そこで、本研究では弾性板背後の空洞部（空洞部2）に吸音材料を充填することで、付加振動系にダンピングを付与する方法について検討を行う。これによって、弾性板そのものの制振性は低くても広帯域化が可能と考えられる。まずは、計算によって、弾性板背後の空洞部に吸音材料を充填したときの効果について明らかにする。最後に、実験を行い、本手法の有効性を実証する。

2 理論

空洞部2に吸音材を充填した提案吸音パネルの垂直入射吸音率を導出する。ここでは、検討する周波数帯域で音波の波長に対して、共鳴器の孔のピッチや孔径、空洞部の寸法が十分小さいとする。このとき、平均的には反射音も平面状になるとみなせ、共鳴器の内部も平面波として音波が進行すると考えることができる。この仮定の下、以下の解析は一次元の音場として考える。計算モデルを図2に示す。計算では、全体の音場を x 方向の1次元とするため音圧は x 方向に垂直な断面において一定とし、粒子速度は各断面における平均値で考える。また、孔部分の空気は質量として振動すると考える。弾性板や孔、空洞部分の断面は円形とする。空洞部2に充填する材料は、グラスウールや不織布などの多孔質吸音材料とする。

パネル表面の比音響インピーダンスは、孔部分の空気質量に関する運動方程式などから次式で表される。

$$Z_1 = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{c}{s} + j\omega\rho t_h' \right) + \frac{1}{\varepsilon} \frac{S}{S'} Z_1' \quad (1)$$

ただし、 ε は開口率、 c は孔部分の抵抗値、 s は孔断面積、 ω は角振動数、 ρ は空気密度、 t_h' は開口端補正を含んだ孔深さ ($t_h' = t_h + \delta$ 、 t_h : 孔深さ、 δ : 開口端補正值)、 S は空洞部断面積である。また、 Z_1' は多孔板背後の比音響インピーダンスであり、次式で記述できる。

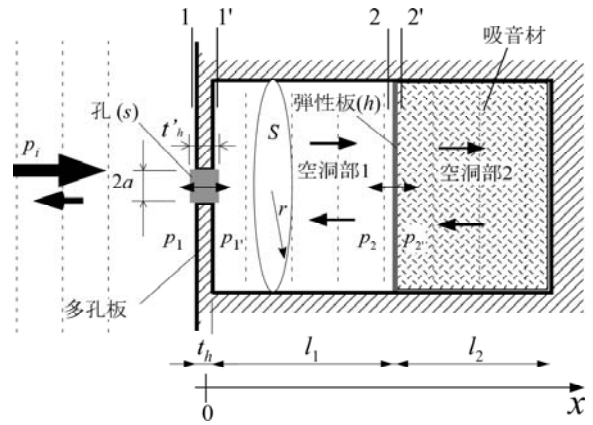


図2 計算モデル

$$Z_1' = \frac{Z_2 + j\omega\rho l_1}{j \frac{l_1}{\rho C^2} \omega \cdot Z_2 + 1} \quad (2)$$

ただし、 Z_2 は弾性板表面の比音響インピーダンス、 l_1 は空洞部1の深さ、 C は音速である。弾性板表面の比音響インピーダンス Z_2 は、弾性板の運動方程式から、弾性板の1次振動モードのみを考慮して、次式で記述できる。

$$Z_2 = \frac{S}{B} \left(\frac{1}{j\omega} K_1 + j\omega M_1 \right) + Z_2' \quad (3)$$

ただし、 Z_2' は弾性板裏面の比音響インピーダンスであり、 K_1 、 M_1 、 B は、それぞれ、

$$K_1 = \int_S D \psi_1 \cdot \nabla^4 \psi_1 ds, \quad (4)$$

$$M_1 = \int_S \rho_s h \psi_1^2 ds, \quad (5)$$

$$B = \left(\int_S \psi_1 ds \right)^2 \quad (6)$$

である。ただし、 D は曲げ剛性、 ψ_1 は弾性板の1次固有関数、 ρ_s は弾性板の密度、 h は弾性板の厚みである。

ここで、吸音材料で充填された空洞部2における音圧は次式で記述できる。

$$p_m = p_{m+} e^{j(\omega t - k_m x)} + p_{m-} e^{j(\omega t + k_m x)} \quad (7)$$

ただし、 p_{m+} は x のプラス方向に伝搬する平面音波の振幅、 p_{m-} はマイナス方向に伝搬する平面音波の振幅である。 k_m は波数である。空洞部2に挿入した材料の特性インピーダンスを Z_m とすると、空洞部2における粒子速度は次式となる。

$$v_m = \frac{p_{m+}}{Z_m} e^{j(\omega t - k_m x)} - \frac{p_{m-}}{Z_m} e^{j(\omega t + k_m x)} \quad (8)$$

$x=l_1+l_2$ において（吸音パネルの最深部の壁面において）、粒子速度は0であるので、式(8)から、

表 1 計算に用いた材料定数

吸音パネル	A	B	C
a :孔半径	7.5mm	7.5mm	7.5mm
t_h :孔深さ	2mm	2mm	2mm
r :空洞部半径	40mm	40mm	40mm
l_1 :空洞部1深さ	30mm	30mm	30mm
l_2 :空洞部2深さ	20mm	20mm	20mm
S' :孔1個あたり パネル面積	80×80mm	80×80mm	80×80mm
c :孔部抵抗	3.33E-04	3.33E-04	3.33E-04
弾性板材質	塩化ビニル	塩化ビニル	塩化ビニル
h :弾性板厚み	1.039mm	0.5mm	0.5mm
空洞部2材料	なし	なし	再生フェルト
$\text{Re}[Z_m]$	-	-	1.877E+03
$\text{Im}[Z_m]$	-	-	-1.822E+03
C_m :位相速度	-	-	3.640E+01
α :減衰率	-	-	5.606E+01

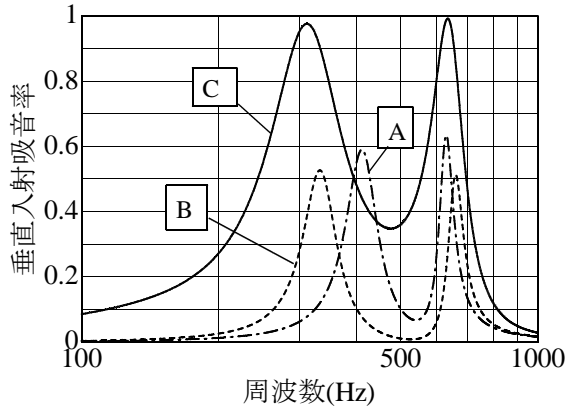


図 3 計算結果

$$\frac{p_{m+}}{p_{m-}} = \frac{e^{jk_m(l_1+l_2)}}{e^{-jk_m(l_1+l_2)}} \quad (9)$$

となる。したがって、弾性板背後の比音響インピーダンス Z_2' は次式となる。

$$Z_2' = Z_m \frac{e^{jk_m l_2} + e^{-jk_m l_2}}{e^{jk_m l_2} - e^{-jk_m l_2}} \quad (10)$$

ここで、波数 k_m は位相速度 C_m と減衰定数 α によって、次式で記述できる。

$$k_m = \frac{\omega}{C_m} - j\alpha \quad (11)$$

したがって、

$$Z_2' = Z_m \frac{\cos \frac{\omega l_2}{C_m} \cosh \alpha l_2 + j \sin \frac{\omega l_2}{C_m} \sinh \alpha l_2}{\cos \frac{\omega l_2}{C_m} \sinh \alpha l_2 + j \sin \frac{\omega l_2}{C_m} \cosh \alpha l_2} \quad (12)$$

となる。

以上から、式(1)、式(2)、式(3)、式(12)を用いることで、パネル表面の比音響インピーダンスを

求めることができる。また、最終的に垂直入射時の吸音率は、パネル表面の比音響インピーダンスから、次式により求めることができる。

$$\alpha = \frac{4\rho C Z_{re}}{(Z_{re} + \rho C)^2 + Z_{im}^2} \quad (13)$$

ただし、 Z_{re} 、 Z_{im} は、それぞれ、パネル表面の比音響インピーダンスの実数部、虚数部である。

次に、具体的なパネルについて吸音率を計算し、吸音材料を空洞部2に充填することによる吸音特定の改善効果を検証する。検討を行ったパネルの諸元を表1に示す。ここで、孔部分の抵抗値 c は、同じ孔を持ったヘルムホルツ共鳴器の音響インピーダンスから実験的に求めた値を用いた。

パネル A は、塩化ビニル製の弾性板を空洞部に挿入した構造となっており、空洞部2には何も挿入していない。開口率は2.76%で、通常のヘルムホルツ共鳴器としての固有振動数が508.9Hzである。弾性板以降の構造の固有振動数がヘルムホルツ共鳴器の固有振動数と一致するように、塩化ビニル板の厚みを1.039mmとした。パネル B は、弾性板の厚みがパネル A の約半分の0.5mmとした場合であり、パネル C は、さらにパネル B の空洞部2に吸音材を挿入した場合である。空洞部2に挿入する吸音材は再生フェルトとし、特性インピーダンスや伝搬定数は表1に示す実測値を用いた。

計算結果を図3に示す。計算結果より、弾性板を薄くすることで弾性板の質量が減り、ピーク間の周波数幅が広がることが分かる。また、空洞部2に吸音材を挿入することで、吸音率が全体的に向上することが分かる。このことから、弾性板を軽量化し、空洞部2に吸音材を挿入することで、吸音特性の広帯域化が可能であることが理論的に分かった。

3 実験による検証

実験結果と計算結果とを比較することで、計算モデルを検証し、提案手法の有効性について検討した。垂直入射吸音率の測定は、2マイクロホン法によるインピーダンス測定管（ブリュエル・ケアー BK4206）を用いた。図4に示すように、共鳴器を測定管の端に取り付けて測定を行った。共鳴器のサイズは図中に示すとおりである。弾性板の材料と空洞部2に充填する吸音材は、それぞれ前章と同じ塩化ビニル板および再生フェルトとした。充填した材料が弾性板の振動に直接影響しないように、わずかに弾性板と材料の間に隙間を設けた。測定は、空洞部2に材料を充填したときとしないときについて行った。

実験では、インピーダンス測定管を用いて1つの共鳴器の吸音率を求めるが、これは、同じ開口

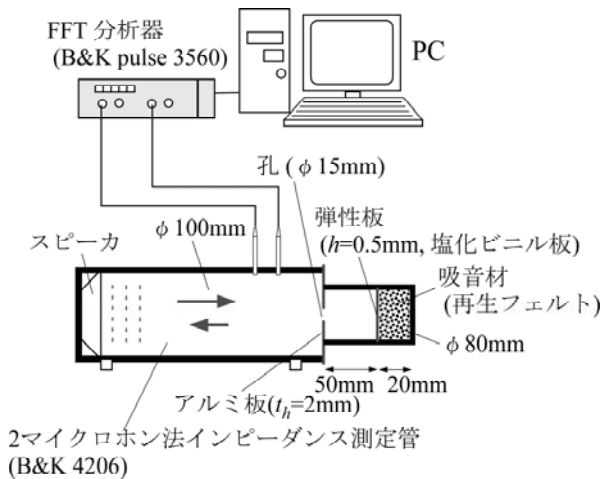


図4 実験の概要

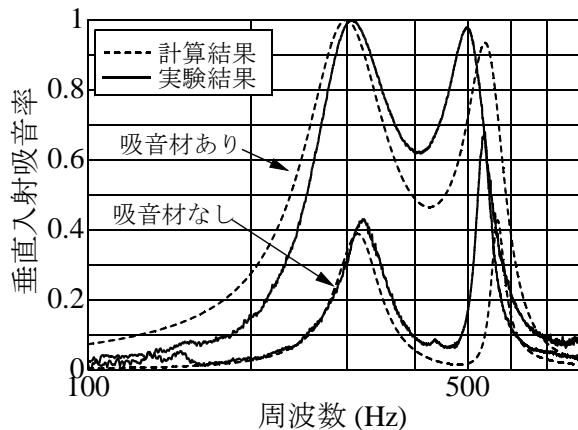


図5 実験および計算結果

率を持った共鳴器を複数配列した吸音パネルに、垂直に平面音波が入射した場合と同等と考えることができる。ただし、インピーダンス測定管による実験の場合、自由空間で使用する場合と孔からの放射特性が変わる。このことから、実験との比較を考え、計算においては、入射側の管端補正值は閉空間への放射の場合の値を用いた。また、損失係数は弾性板の取り付け部などでの損失があるため、事前の見積りが困難であることから、計算においては、実験結果と比較して妥当な値を選んだ。

実験結果および計算結果を図5に示す。まず、空洞部2に材料を入れたときと入れないときのどちらの場合も、実験と計算はよく一致している。このことから、前章で検討した計算モデルが妥当であることが分かる。また、空洞部2に吸音材を挿入することで、全体的に吸音効果が高くなっており、本手法によって、広い周波数帯域において高い吸音効果が得られることが実験的にも確認できた。

4 まとめ

著者らがこれまでに提案した弾性板の振動を利用した共鳴器型吸音パネルをさらに広帯域するために、弾性板背後の空洞部に吸音材を挿入する方法について、計算と実験から検討を行った。得られた結果を以下に示す。

(1) 弾性板背後の空洞部に吸音材料を挿入したときの空洞部内部の音波伝搬を考慮し、吸音パネルの表面比音響インピーダンスの式を導出した。

(2) 導出した式を用いて、具体的な吸音パネルについて垂直入射吸音率の計算を行い、空洞部に吸音材料を挿入することで、広帯域化が可能であることを示した。

(3) 実験を行い、計算結果と比較することで、計算モデルの妥当性を示し、本手法が有効であることを実証した。

参考文献

- 1) F. Alton Everest: "The master handbook of acoustics 3rd Edition", McGraw-Hill (1994) p.181
- 2) U. Ingard and R. H. Bolt: *J. Acoust. Soc. Am.*, 23-5,533-540 (1951)
- 3) U. Ingard: *J. Acoust. Soc. Am.*, 25-6, 1037-1061 (1953)
- 4) 日本音響材料協会: "騒音振動対策ハンドブック", 技報堂出版 (1993) p.262
- 5) 小口恵司, 藤原恭司: 日本音響学会誌, 59-7, 396-398 (2003)
- 6) 真田 明, 章 忠, 岩国信夫: 岡山県工業技術センター報告, 30, 80-81 (2004)
- 7) 真田 明, 田中信雄, 岩国信夫: 機械学会論文集, 71(705C), 1513(2005)

プリント回路基板を接続するコネクタ部からの放射電磁ノイズ予測技法の開発

A Prediction Method of Electromagnetic Radiation from Printed Circuit Boards with Interconnections

渡辺哲史・豊田啓孝*1

Tetsushi WATANABE and Yoshitaka TOYOTA

キーワード 電磁波妨害／プリント回路基板／コネクタ／コモンモード放射／平衡度
KEY WORDS Electromagnetic interference／Printed circuit board／Connector／
Common mode radiation／Imbalance

要 旨

我々はこれまで、単一のプリント回路基板からの電磁ノイズの放射予測を検討してきた。今回はより大きなシステムとして複数のプリント回路基板がコネクタによって接続されている場合の放射電磁ノイズについて検討する。これまでは、1枚のプリント回路基板に対して平衡度を基にしたコモンモードアンテナモデルを構築し、放射計算を行なってきた。今回はこれに基板間を接続するコネクタ部のコモンモードモデルを付加することによってコモンモード放射の予測を行なった。この予測結果は測定結果に良好に一致した。従って、このコネクタ部のモデルを導入することによりコネクタの影響を含めた放射予測が可能となった。

1 はじめに

現在、市場に電機製品を出荷する際には電磁ノイズに関する規制をクリアすることが必須となっている。この試験は通常、試作品が完成後に行われる。この試験をパスしない場合には、製品の改善措置が必要になり、対策部品の追加、製品の設計変更などによる製品の開発コストの増加や開発の遅れなどを招く。そのため、設計段階からノイズに対する配慮を行うことが重要視されている。

これまで、我々は単一のプリント回路基板(PCB)において基板上の配線を工夫することによってノイズを低減する手法について検討を行い、PCB上の配線から発生するコモンモードノイズの予測法を構築してきた¹⁻⁴⁾。今回は、複数のPCBがコネクタによって接続される場合の放射ノイズ予測について検討を行う。現実の電子機器においては、大型製品はもとより小型製品においても複数のPCBからなる製品は多く、この接続部に起因すると思われる放射ノイズの増加が問題となっているケースも多く見られる。

2 目的

今回の検討では、コネクタ部分において発生するコモンモード放射ノイズを予測することを目的

とする。これまで、単一のPCBにおいてコモンモード放射ノイズを予測する方法として、平衡度を用いたコモンモードアンテナモデルを提案し、これによってコモンモード放射ノイズが比較的精度良く予測できた。今回のコネクタ部においてもこれまでの手法を拡張することによって同様にコモンモードアンテナモデルを構築し、精度良く予測計算を行なうことを目的とする。

3 コモンモード放射予測法

3.1 従来のコモンモード放射の発生メカニズム

これまでの研究によって、下記のコモンモード発生のメカニズムを導出した。

(1) 伝送線路はその断面形状に応じて固有の平衡度を持つ。平衡度は電流配分率 h によって量化され、0から1の間の値をとる。一般のPCB上の配線においては理想的には0となるように設計されている。

(2) グランド面の幅が異なる部分に渡る配線は、その前後で異なる断面形状の配線が接続されているものとみなす。一般的には、その接続部の両側では異なる平衡度(h_a, h_b)を持つ(図1(a))。

(3) 平衡度の異なる線路の接続部では次式で示すコモンモード電位差(ΔV_c)を生じる。

*1 岡山大学大学院 自然科学研究科

$$\Delta V_c = (h_b - h_a) V_N \quad (1)$$

ただし、 V_N は線路のノーマルモード電圧を示す。
 (4) コモンモードのみに注目してモデル化を行なう場合、この電位差を起電力とするアンテナモデルを構築することができる(図 1(b))。

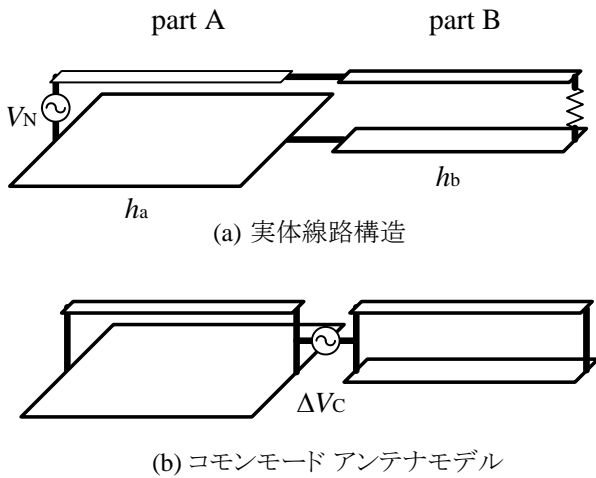


図 1 異種線路の接続によるコモンモード発生

3.2 コネクタ部のコモンモードモデル化

コネクタ部においても、従来のモデル化手法を拡張してコモンモードモデル化を行なうことを検討する。対象とする構造は模式的には図 2(a)のように 2 枚の PCB を雄・雌のコネクタで接続した形として表現される。コネクタそのものは各 PCB に雄・雌型のものが付いているが、動作状態では接続して使用するため、検討に際しては接続した状態で一体のものとして取り扱う。この部分を別な線路として扱うことにより、基板 A 部、コネクタ部、基板 B 部の 3 つの線路部分の接続と考えることができる。ここで、コネクタ部は通常、一般的な断面形状を持った構造とはなっていないが、平均的な接続ピンの太さ・間隔を元に平衡度 h_c を定義した。

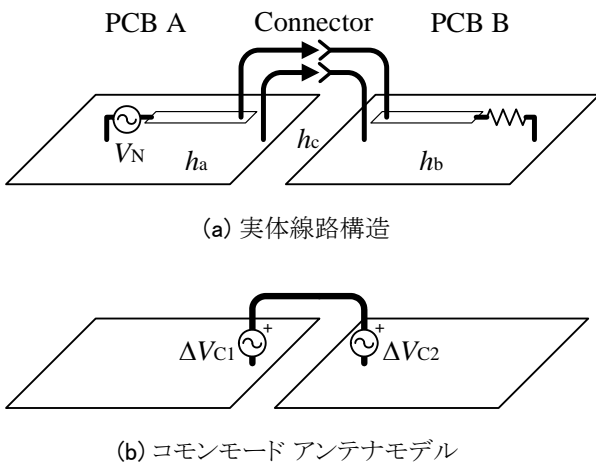


図 2 コネクタ部のコモンモードモデル

その結果、図 2(b)に示すようにコネクタの両端

に励振源を持つコモンモードアンテナモデルが構築される。なお、図 2(b)では、図 1(b)において並列要素として表している信号線・帰路線を一体化したものと表している。各々の励振源の大きさは次式で表される。

$$\Delta V_{c1} = (h_c - h_a) V_N \quad (2)$$

$$\Delta V_{c2} = (h_c - h_b) V_N \quad (3)$$

3.3 コモンモードアンテナモデルの解析

コモンモードアンテナモデルは元のプリント基板形状に対して非常に単純な微細構造を含まない形状である。しかし、単一の矩形形状などの解析的に解くことができる形状ではないため、一般的な電磁界シミュレーターを用いて解析を行なうことが必要である。今回は FDTD 法を用いて解析することとした。

FDTD 法は計算の速い解析法とは言えないが、モデル形状に微細構造を含まないため、計算負荷をそれほど大きくすることなく計算可能である。なお、今回の試験基板の形状をそのまま FDTD によって解析することはメモリの制約により不可能であった。このことからコモンモードアンテナモデルの有用性は明らかである。

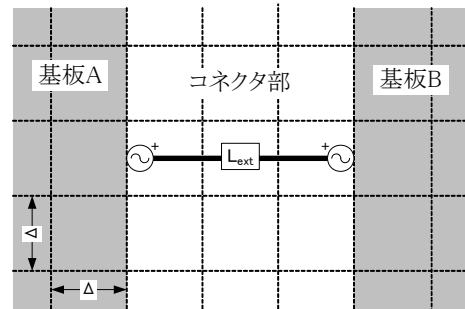


図 3 コネクタ部 FDTD 解析モデル

解析にあたって、メッシュサイズは従来と同じ 5 mm とした。プリント基板部分のコモンモードモデルは金属板として表現されているためそのまま FDTD でモデル化可能であるが、コネクタ部分はこれより細かい形状であるため、幅 5mm の金属板としてモデル化する代わりに FDTD プログラム上で実装されているワイヤーエレメントを使用した。しかし、このワイヤーエレメントはメッシュサイズ Δ に対して半径 0.28Δ のワイヤとして実装されており、アンテナモデルで必要とする形状に一致させることはできない。そこで、アンテナモデルのコネクタ部分に生じるインダクタンス L_{ant} と等価なインダクタンスを持つように補正要素としてインダクタンス素子 L_{ext} を装荷したモデル(図 3)を使用した。 L_{ext} の大きさはワイヤーエレメントのインダクタンス成分を L_{int} としたとき、

$$L_{ant} = L_{int} + L_{ext} \quad (4)$$

を満たすように決定する。 L_{ant} , L_{int} は要素を円筒

近似しインダクタンスを計算した⁵⁾。

4 実験

4.1 試験基板構成

今回コネクタを用いて接続する基板としては、パーソナルコンピューター等によく見られるマザーボード上に垂直にドーターボードが配置される形の接続とし、コネクタはマザーボードの中央付近に配置した。(図4)

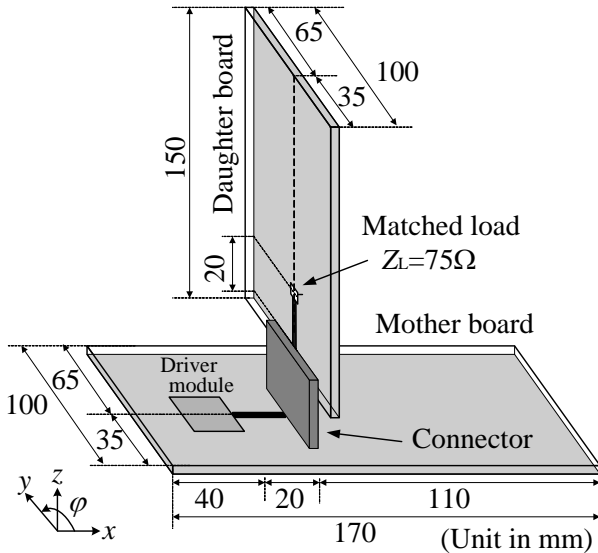


図4 試験基板 外形図

この基板間を接続するコネクタとして、図5に示すヒロセ FX2-40P-1.27DS を使用した。このコネクタは嵌合面で2列 40 極、ピン間隔 1.27mm であり、半田面で4列千鳥配列のピン構成となっている。今回の実験ではその中央付近の6本のピンのみを使用した。2番ピンを信号線の接続に使用し、グランド面に接続するピンを変えて実験を行った。

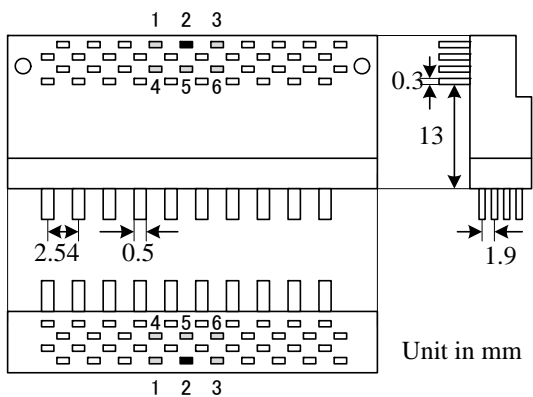


図5 コネクタ外形図

グランド接続に用いたピンとその接続の際の平衡度 h_c 、アンテナモデル上のインダクタンス L_{ant} を表1に示す。

表1 コネクタ結線比較

名称	GND ピン	h_c	$L_{ant}(nH)$
G1	5	0.5	15.9
G2	1, 3	0.28	12.3
G5	1, 3~6	0.12	11.0

図4に示す試験基板のコモンモードアンテナモデルは図6となる。この形状において、FDTD 解析モデル上の内部インダクタンス L_{int} は 9.7nH である。

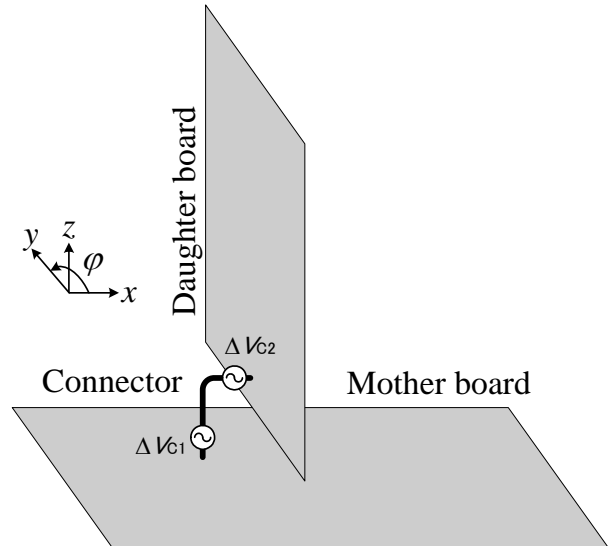


図6 試験基板のコモンモードアンテナモデル

4.2 放射電界測定

今回、この試験基板より放射される電界強度を電波暗室内において、図7に示す配置で測定した。アンテナは高さ 1m に固定し、垂直・水平の両偏波を測定した。試験基板はマザーボードが水平となる向きに設置し、基板の向きを変えて複数の角度への放射を測定した。

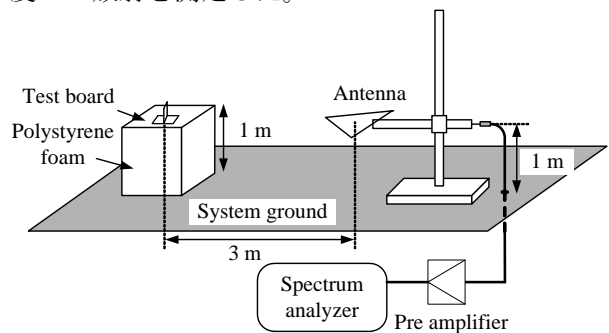


図7 測定配置

今回の実験では、ドライバー部に 74AC00 を出力ドライバーとする 10MHz のドライバーモジュールを用いた。このモジュールからは 10MHz の矩形波が出力されているため、10MHz の高調波成分のみが発生している。この出力スペクトルの測定値を図8に示す。

4.3 予測値と測定値の比較

今回の試験基板は、図4に示すy軸方向への放射が大きかったため、その測定値および予測値を図9に示す。基板の設置方向を考慮すると、マザーボード上の共通モード電流からの放射が水平偏波(図9(a))として観測され、ドーターボードからのものが垂直偏波(図9(b))として観測されていると推定される。

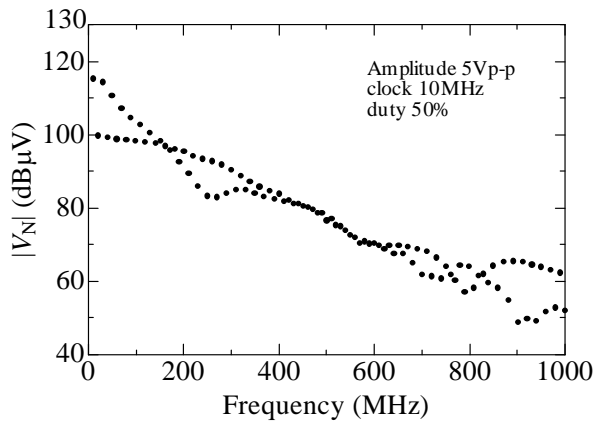
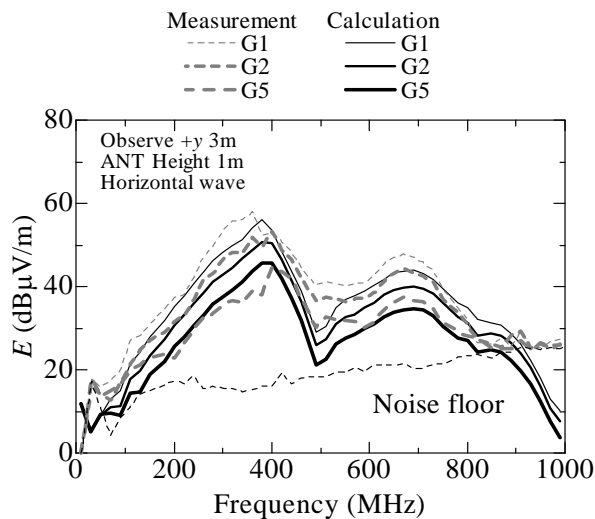
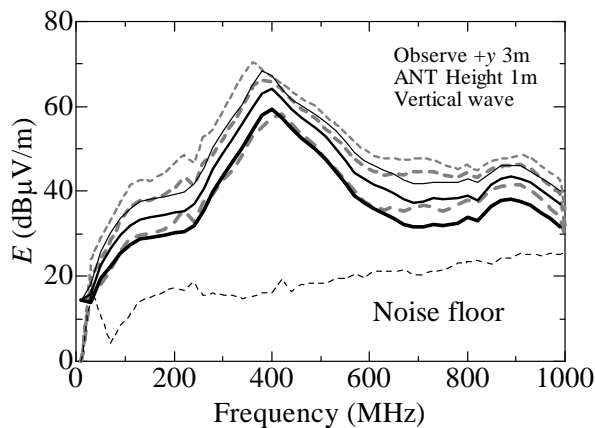


図8 ドライバーの出力電圧スペクトル



(a) 水平偏波



(b) 垂直偏波

図9 放射予測値と測定値の比較

いずれの偏波においても予測値と測定値は概ね一致しており、ピークレベルの差は3dB以下である。しかし、ピークを与える周波数の予測において、ややずれが見られた。これはコネクタ部の補正インダクタンス L_{ext} の計算方法に問題があるためと考えられる。

一方、コネクタ部の結線条件の違いによる差においては、予測値は測定値における違いが反映されており、コネクタの違いによる優劣を的確にモデル化できていると言える。

5 結論

我々が導いた平衡度に基づく共通モードアンテナモデルは、プリント基板上の配線構造のみならずコネクタ接続部に対しても適用できる手法であることが確認された。このアンテナモデルの解析には通常行われている解析と同様のFDTD法を用いたが、通常行われるような直接的なモデリングでは解析が不可能な規模のプリント基板群に対して共通モードアンテナモデルを用いて高速な解析が可能となった。また、コネクタ部の影響を定量的に評価できていることから、コネクタ選定において優劣の判断を得ることが可能となる。

今後はFDTD解析の際に用いる補正インダクタンスの計算方法についてさらに検討を行う予定である。

参考文献

- [1] "Common-mode-current generation caused by difference of unbalance of transmission lines on a printed circuit board with narrow ground pattern", Tetsushi Watanabe, et. al., IEICE Trans. Commu., Vol.E83-B, No. 3, pp. 593-599, 2000/3.
- [2] "A prediction method of common-mode excitation on a printed circuit board having a signal trace near the ground edge", Tetsushi Watanabe, et. al., IEICE Trans. Commu., Vol. E87-B, No. 8, pp. 2327-2334, 2004/8.
- [3] "Quantitative evaluation of the common-mode radiation from a PCB based on imbalance difference model", Tetsushi Watanabe, et. al., EMC/Sendai 2004, Vol. 1, pp. 201-204, Sendai, 2004/6.
- [4] 酒井陽平ほか,"コモンモード電位分布に基づくプリント回路基板の等価アンテナモデル", 電子情報通信学会論文誌 B, vol.J90-B,no.11, pp.1116-1123.
- [5] C.R.Paul, "Introduction to Electromagnetic Comatibility", John Wiley & Sons, 1992.

ナノインデンテーションによる SUS304 鋼基板上に作製した CrN 薄膜の硬さとヤング率評価

Evaluations of Hardness and Young's modulus of CrN thin films on SUS304 stainless steel using nanoindentation technique

國次真輔

Shinsuke KUNITSUGU

キーワード ナノインデンテーション / CrN / 硬さ / ヤング率
KEYWORDS Nanoindentation / CrN / Hardness / Young's modulus

要 旨

SUS304 基板上に膜厚の異なる CrN 薄膜を RF マグネトロンスパッタリング装置により作製し、ナノインデンテーションにより硬さとヤング率の測定を行い、押し込み深さと膜厚を考慮に入れた解析により、薄膜の硬さとヤング率の算出を試みた。その結果、硬さに関しては、膜厚により規格化した接触深さ h_c/t に対する硬さの変化から、Tuck and Krsunsky らの関数を用いて、皮膜のみの硬さが算出可能となり、膜厚により硬さは異なり、20~25GPa を示した。ヤング率に関しては、膜厚により規格化した接触半径 a/t に対するヤング率の関係から、5つの関数を用いて解析を行った結果、新たに定義した関数が最も高い相関関係を示し、薄膜のヤング率はポアソン比 0.25 とすると 341GPa を得ることができた。

1 はじめに

CrN (窒化クロム) コーティングは、ハードコーティングの中では比較的硬度ではあるが、摺動性や耐食性、ぬれ性など表面特性に優れていることから、摺動部材や樹脂成型用金型の表面処理として利用されている。現在、高機能化や薄膜化に伴い、薄膜の硬さやヤング率といった機械的特性を知ることが重要となっている。薄膜の機械的特性の評価手法として、ナノインデンテーションが普及しつつある。

しかし、1 μ m 以下の薄膜の場合、測定される硬さとヤング率は基板の影響が避けられない。薄膜の硬さを得るには、膜厚の 1/10 もしくはそれより浅い押し込み深さでなければならないという経験則が存在するが、押し込み深さが浅いと皮膜の表面粗さや圧子の先端形状のばらつきなどによって、測定誤差を生じやすく、正確な測定が困難になる。

そこで本研究では、膜厚の異なる CrN 薄膜を作製し、ナノインデンテーションにより硬さとヤング率の測定を行い、膜厚の影響を考慮に入れた解析により、薄膜の硬さとヤング率の算出を試みた。

2 実験方法

2.1 試料およびナノインデンテーション

CrN 皮膜は、RF マグネトロンスパッタリング装置 (ULVAC 製 SH350E) を使用した反応性スパッタ法により作製した。基板には鏡面研磨した SUS304 を用

いた。成膜条件および膜厚を表 1 に示す。成膜前に Ar によるエッチングを行った。

表1 スパッタリング条件

Target	Cr(99.9%)
RF power (W)	500
DC bias (V)	-50
Ar flow (sccm)	4
N ₂ flow (sccm)	16
Total pressure (Pa)	0.67
Temperature (°C)	250
Film thickness (nm)	218, 416, 935, 1620

ナノインデンテーションは、走査型プローブ顕微鏡 (JEOL 製 JSPM4200) 付属のナノインデンター (Hysitron 社 Triboscope) により行った。Berkovich 型ダイヤモンド圧子を用いて、図 1 に示すように 500 μ N~10mN まで 8 段階の荷重で、負荷荷重の 50% まで除荷を繰り返しながら行った。なお、負荷除荷速度 / 荷重を一定 (0.1s⁻¹) とした。それぞれ測定は、8 回行った。

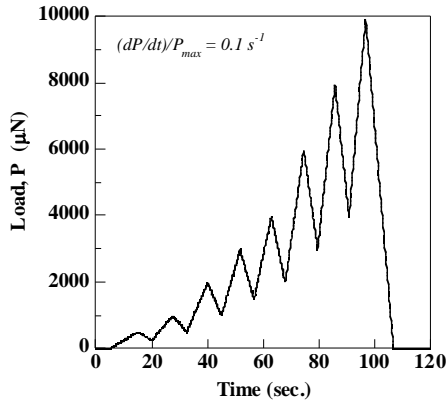


図1 押し込み条件

2.2 O-P法による硬さとヤング率の算出法

硬さおよびヤング率は、荷重-変位 ($P-h$) 曲線(図2)から、Oliver-Pharrによる算出法(O-P法)¹⁾を用いて算出した。図3のように、最大押し込み深さを h_{max} 、圧子(ダイヤモンド)が接触している深さ(接触深さ)と断面積をそれぞれ h_c と A 、材料のコンタクトステイフネスを S 、圧子と試料の複合ヤング率を E^* とすると、

$$A = 24.5 h_c^2 \quad (1)$$

$$S = (2/\sqrt{\pi}) E^* \sqrt{A} \quad (2)$$

が成立する。さらに、圧子と試料のヤング率を、 E_i と E_s 、同様にポアソン比を ν_i と ν_s とすると、ヤング率 E^* の間には次式が成立する。

$$1/E^* = (1-\nu_i^2)/E_i + (1-\nu_s^2)/E_s \quad (3)$$

ここで、 $E' = E/(1-\nu^2)$ とする。

また、最大荷重 P_{max} より硬さ H が次のように評価される。

$$H = P_{max}/A \quad (4)$$

式(1)の A は Berkovich 型圧子が理想形状の場合であるが、現実の圧子は先端曲率を有す。これを補正するため、ヤング率既知の熔融石英を用いて h_c に対する A の補正曲線をあらかじめ作成し、測定に用いた。

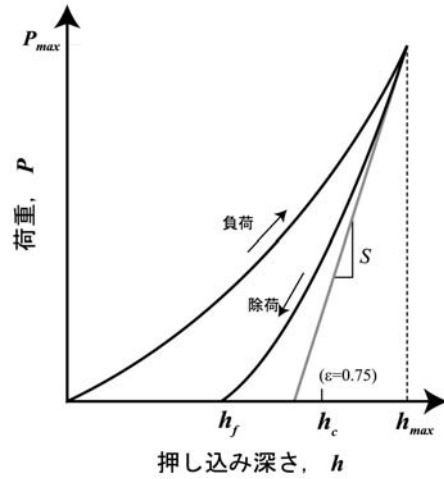


図2 荷重-変位 ($P-h$) 曲線

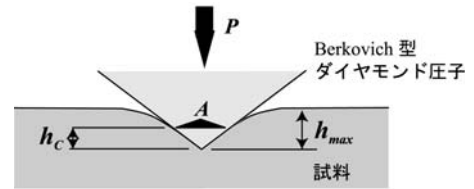


図3 模式図

2.3 基板の影響を考慮した硬さとヤング率の算出法

O-P法により得られた硬さと、膜厚により規格化した接触深さ h_c/t と硬さとの関係から、式(5)に示す Tuck and Korsunsky らの関係式²⁾を用いて薄膜の硬さ H_f を算出した。

$$H = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + (\beta/\beta_0)^X} \quad (5)$$

ここで、 H , H_s , H_f は、それぞれ測定された硬さ、基板の硬さおよび薄膜の硬さである。 β は膜厚により規格化された接触深さ h_c/t であり、 β_0 および X は定数

表2 ヤング率算出のためのフィッティング関数³⁾

Function	Formula ($x=a/t$)	
Reciprocal exponential	$\frac{1}{E'} = \frac{1}{E'_f} + \left(\frac{1}{E'_f} - \frac{1}{E'_s} \right) e^{-\alpha \cdot x}$	
Liner (ISO14577)	$E' = E'_s + (E'_s - E'_f) \Psi(x)$	$\Psi_{lin} = x$
Exponential		$\Psi_{exp} = e^{-\alpha \cdot x}$
Gao		$\Psi_{Gao} = \frac{2}{\pi} \operatorname{atan} \frac{1}{x} + \frac{1}{2\pi(1-\nu)} \times \left[(1-2\nu) \frac{1}{x} \ln(1+x^2) - \frac{x}{1+x^2} \right]$
New		$\Psi_N = \frac{1}{1+(A \cdot x)^B}$

である。

薄膜のヤング率測定の場合、接触半径 a を膜厚 t で規格化した a/t が用いられている³⁾。しかし、本測定用いている Berkovich 型ダイヤモンド圧子は三角錐であり、接触断面は円とはならないため接触半径 a は求められない。そこで、O-P 法により得られる接触断面積 A を同じ面積の円と仮定し、すなわち $A = \pi \cdot a^2$ とし、 a を $(A/\pi)^{1/2}$ と等価とみなした。測定により得られたヤング率と a/t との関係を、これまで知られている異なる 4 つの関数³⁾と、新たな定義した関数を用いて薄膜のヤング率を算出し比較した。これらの関数を表 2 に示す。ここで E'_s, E'_f は、それぞれポアソン比を含んだ基板および薄膜のヤング率であり、基板および薄膜のヤング率を E_s, E_f 同様にポアソン比を ν_s, ν_f とすると、 $E'_s = E_s / (1 - \nu_s^2)$ および $E'_f = E_f / (1 - \nu_f^2)$ である。

3 結果および考察

3.1 結晶構造と表面粗さ

膜厚が 935nm の CrN 薄膜試料の X 線回折を行った結果を図 4 に示す。一般に用いられる CrN 膜は、CrN、Cr₂N やこれらに Cr が複合した相となっていることが知られている。図 4 から、本条件において作製した CrN 薄膜は、(200) に優先配向した CrN 単相膜であることがわかった。

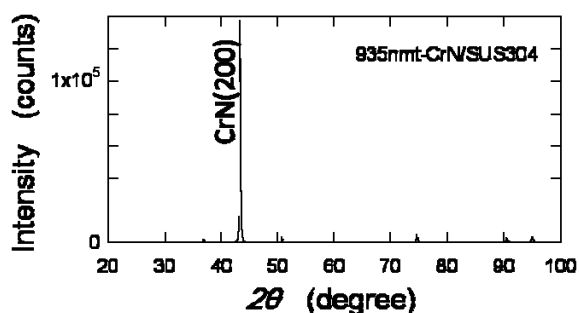


図 4 SUS304 基板上に作製した CrN 膜の X 線回折パターン

次に、同じ膜表面の AFM (原子間力顕微鏡) 像を図 5 に示す。表面の形状は、バイアス電圧によるイオン衝撃を受けているため、凹凸を有していることがわかる。観察面における Ra (算術平均粗さ) は 4.19nm、 Ry (最大高さ) は 21.5nm となった。インデンテーションにおいて表面粗さは測定誤差要因の一つであることが ISO14577⁴⁾ で指摘されている。ここでは「表面粗さがくぼみ深さ h の不確かさに寄与する割合を 5% 未満に維持するには、 h を Ra の少なくとも 20 倍とする」ように設定されている⁵⁾。すなわち、 $h < 20Ra$ の浅い領域では、不確かさが大きいと考えられるので、注意する必要がある。

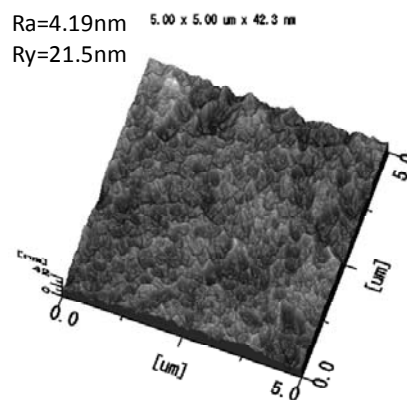


図 5 CrN 膜の AFM 像 (935nm 厚 CrN/SUS304)

3.2 硬さ評価

図 6 に各試料の押し込みにより得られた $P-h$ 曲線を示す。この図から膜厚を薄くすると最大押し込み深さ h_{max} が増大しており、薄膜化により柔らかい SUS304 基板の影響を受けやすいことがわかる。

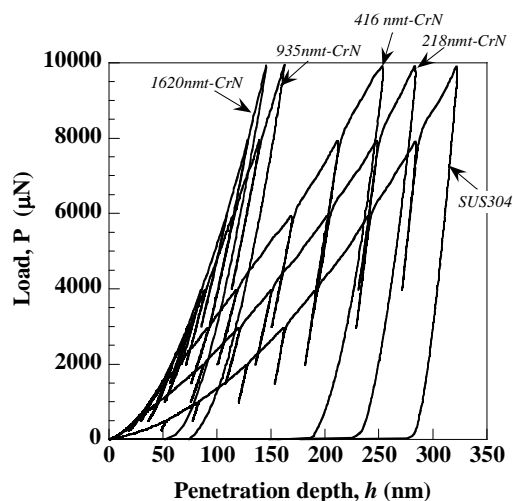


図 6 膜厚の異なる CrN 薄膜の $P-h$ 曲線

図 7 に接触深さ h_c に対する硬さ H の変化を示す。1620nm 厚 CrN 皮膜は、 h_c が 40~100nm の領域でほぼ一定値 24.5GPa を示していることから、この領域では皮膜のみの硬さを示していると考えられる。しかし、40nm より浅い領域では、押し込みが浅くなるにしたがって減少した。これは、表面粗さや圧子先端形状による影響が考えられる。935nm 厚では、 h_c が 90nm 付近を超えると硬さが減少した。このことは、基板の影響を受けない押し込み深さは膜厚の 1/10 以下という経験則の有効性を示している。しかし 416nm、218nm と膜厚が薄くなるにつれて、押し込み初期から基板の影響を受けており、なおかつ測定データのばらつきも大きくなっており、薄膜の硬さを決定することが困難となる。したがって、それぞれの膜厚において基板の影響を考慮する必要がある。

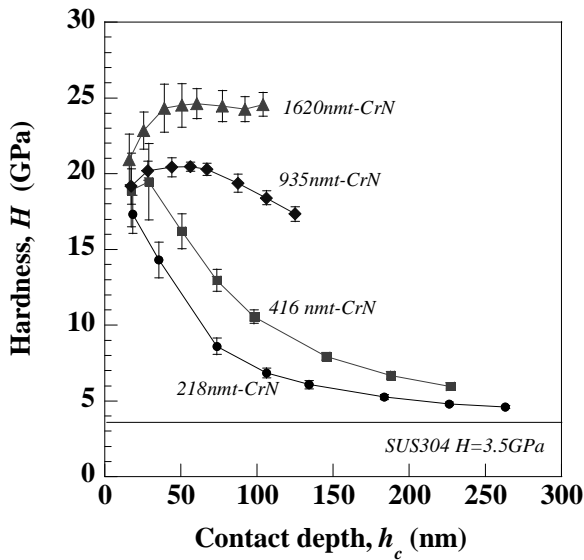


図7 硬さの接触深さ依存性

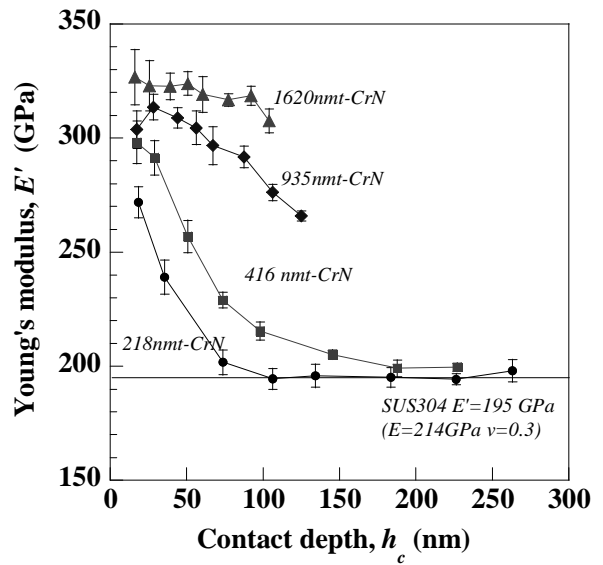


図10 ヤング率の接触深さ依存性

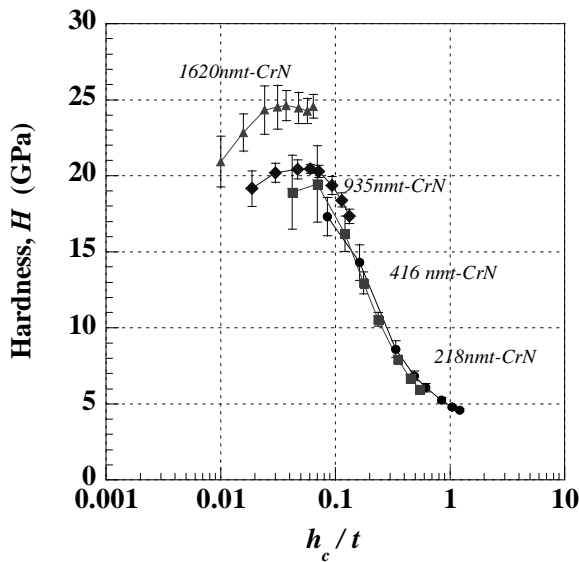


図8 膜厚により規格化した接触深さに対する硬さ変化

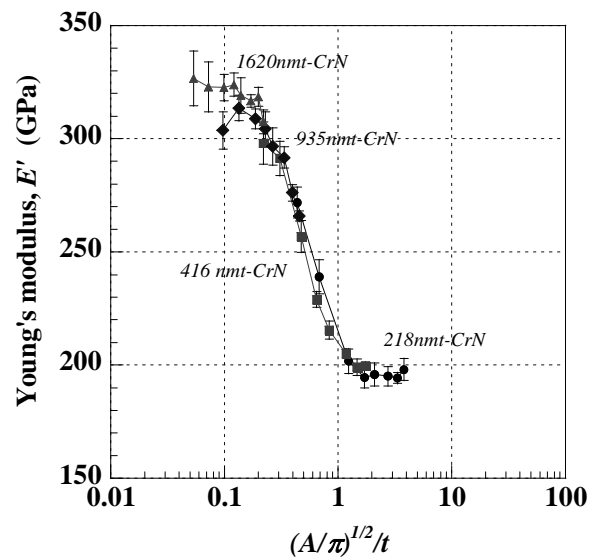


図11 膜厚により規格化した接触半径に対するヤング率変化

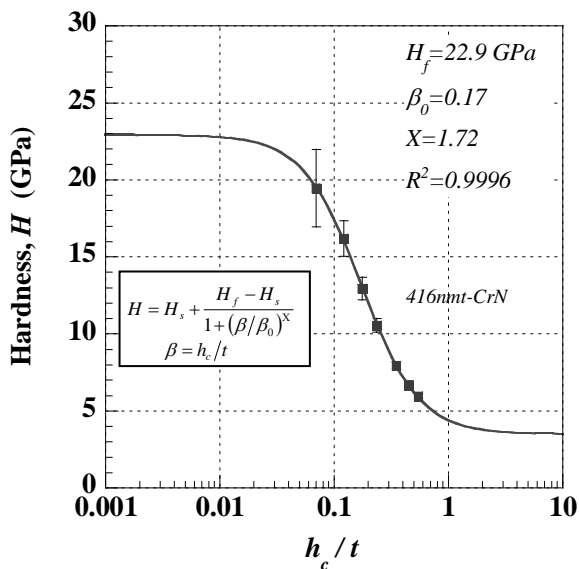


図9 418nm-CrN 膜データに対するフィッティング

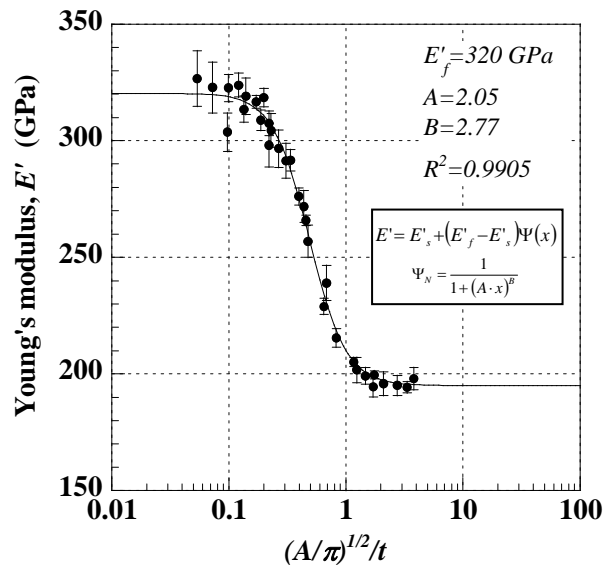


図12 ヤング率データへの新定義関数によるフィッティング

図8に膜厚 t により規格化した接触深さ (h_c/t) に対する硬さ変化を示す。図7と比較すると、膜厚で規格化することで、膜厚が異なっても同じような変化を示している様に見受けられるが、一つの関数として記述できない。そこで、各膜厚について、Tuck and Korsunsky らが示した関数をそれぞれ回帰させた。

図9に416nm厚CrN膜試料のプロットと、フィッティング結果を示す。この図から、硬さは高い相関関係で回帰でき、皮膜のみの硬さ $H_f=22.9\text{GPa}$ を得た。他の試料についての回帰結果を表3にまとめる。いずれの膜厚においても、高い相関関係で回帰できており、さらに膜の硬さ H_f は皮膜ごと異なる値を示した。硬さは一般に、材料の結合性や密度だけでなく、構成される微細組織や欠陥により敏感に変化する。さらに、薄膜の場合は、残留応力によっても大きく変化することが知られている。膜厚に違いによる硬さの差は、作製条件が同じであるが、膜厚により残留応力や組織および欠陥の構造に変化が生じていることによると考えられる。

表3 CrN 薄膜の硬さとフィッティングパラメータ

Thickness of CrN coating (nm)	H_f (GPa)	β_0	X	R^2
1620	24.5	-	-	-
935	20.5	0.20	3.72	0.9782
416	22.9	0.17	1.72	0.9996
218	20.3	0.22	1.68	0.9976

3.3 ヤング率評価

ヤング率の接触深さ深さ依存性を図10に示す。図7の硬さと比較すると、同じ膜厚ではヤング率は硬さより基板の影響を受けやすいことがわかる。

図11に、膜厚により規格化した接触半径 a/t と等価の $(A/\pi)^{1/2}/t$ に対するヤング率を示す。 E' は膜厚が異なってもほぼ一つの曲線上に分布した。硬さの場合と異なりヤング率が膜厚により大きな変化を示さないのは、ヤング率はその原子間の結合状態と結晶構造に関連した物性であり、微細な組織や結果により変化しないことによると考えられる。図12に新たに定義した関数によるフィッティング結果を示す。全領域でよくフィットされており、 E' は 320GPa を示した。表2の5つの関数に対してフィッティングを行った結果を表4に示す。表には、ポアソン比をセラミックスの代表的な値である0.25としたときの薄膜のヤング率も示している。その結果、いずれの関数を用いても 350GPa 前後の値をとったが、新たに定義した関数が最も高い相関関係を示し、 341GPa を得ることができた。

表4 CrN 薄膜のヤング率とフィッティングパラメータ

Function type	E'_f (GPa)	E_f (GPa) ($\nu=0.25$)	R^2	Fitting parameter
Reciprocal exponential	327	349	0.9471	$\alpha=0.44$
Liner	337	359	0.9613	-
Exponential	352	375	0.9706	$\alpha=1.83$
Gao	313	334	0.7777	-
New	320	341	0.9905	$A=2.05, B=2.77$

4 まとめ

SUS304 基板上に膜厚の異なるCrN薄膜をRFマグネトロンスパッタリング装置により作製し、ナノインデンテーションにより硬さとヤング率の測定を行い、押込深さと膜厚を考慮に入れ解析により、薄膜の硬さとヤング率の算出を試みた。その結果、次の結果を得た。

- 1) 硬さに関して、膜厚により規格化した接触深さ h_c/t に対する硬さの変化から、Tuck and Korsunsky らの関数を用いて、皮膜のみの硬さが算出可能となり、膜厚により硬さは異なり、 $20\sim 25\text{GPa}$ を示した。
- 2) ヤング率に関して、膜厚により規格化した接触半径 a/t に対するヤング率の関係から、5つの関数を用いて解析を行った結果、新たに定義した関数が最も高い相関関係を示し、薄膜のヤング率はポアソン比 0.25 とすると 341GPa を得ることができた。

参考文献

- 1) W.C.Oliver and G.M.Pharr, J. Mater. Res., 7, 6, 1564-1583 (1992)
- 2) J.R.Tuck and A.M.Korsunsky, D.G.Bhat and S.J.Bull, Surf. Coat. Technol., 139, 63-74 (2001)
- 3) J.Mencik, D.Munz, E.Quandt, E.R.Weppelmann and M.V.Swain, J. Mater. Res., 12, 9, 2475-2484 (1997)
- 4) ISO 14577 : 2002 Instrumented indentation test for hardness and material parameters
- 5) 服部浩一郎, 宮原健介, 山本卓, 材料試験技術, Vol.49, No.4, 223-234 (2004)

オゾンガスによる種々の表面化学組成を持つ ステンレス鋼表面の洗浄性の改善

Improvement of Cleanability of Stainless Steel Surfaces with Various Surface Chemical Composition by Gaseous Ozone

高橋和宏・福崎智司

Kazuhiro TAKAHASHI, Satoshi FUKUZAKI

キーワード オゾン処理/ステンレス鋼の洗浄性/表面化学組成/表面電荷密度/結合強度
KEY WORDS Ozone treatment/ Cleanability of stainless steel/ Surface chemical composition/
Surface charge density/ Binding strength

要 旨

ステンレス鋼の洗浄性に及ぼすオゾン処理(オゾンガス)の影響について、乾燥処理(150℃)、加熱処理(400℃)、硝酸浸漬処理(10%)を施したステンレス鋼粒子と牛血清アルブミン(BSA)を用いて検討した。乾燥処理、加熱処理および硝酸処理を施したステンレス鋼粒子の表面化学組成と表面電荷密度(σ_{app})は、それぞれ大きく異なっていた。上記前処理粒子に対して0.2%オゾン処理を施した結果、ステンレス鋼粒子の正の σ_{app} は減少したが、表面化学組成はわずかな変化しか示さなかった。乾燥処理を施したステンレス鋼粒子へのBSAの飽和吸着量(Γ_{sat})は25%減少したが、加熱処理および硝酸処理粒子の Γ_{sat} はオゾン処理により変化しなかった。乾燥処理を行ったステンレス鋼粒子のオゾン処理による Γ_{sat} の減少は、正の σ_{app} の減少度と相関があった。0.1M NaOH溶液を供給するプラグフローカラムにおける連続洗浄実験により、ステンレス鋼粒子の洗浄性を評価した。オゾン処理は、前処理を施した全ての粒子に対して、BSAの脱着速度を増加させ、2時間のアルカリ洗浄後のBSAの残存量(Γ_r)を減少させた。速度論的解析の結果、 Γ_{sat} に変化が見られない場合でも、オゾン処理は、早い脱着を起こすBSA分子(BSA^f)の割合を増加させることが示された。以上の結果から、オゾン処理は、表面化学組成に関わらずステンレス鋼粒子表面のアルカリ洗浄性を改善することが示された。

1 はじめに

ステンレス鋼は耐食性が高く、生化学プラント、医薬品製造機器、食品製造機器、マイクロリアクターなどで広く用いられている。これらの機器では、表面への有機物の付着と残留が、機能の低下と衛生上の問題をもたらすため、定期的に洗浄と殺菌を行う必要がある。通常の洗浄では、アルカリ洗浄(塩素化アルカリ剤)と酸洗浄(硝酸が主体)が行われる¹⁾。有機物と直接接するステンレス鋼表面には、表面の凹凸を減少させるための機械研磨や電解研磨、あるいは耐食性を向上させるための不動態化処理が施される^{2),3),4)}。ステンレス鋼表面の不動態被膜は、塩素化アルカリ剤を長期使用する環境では、ある程度の損傷を受ける。この損傷は、酸素と水の存在下で自己

修復されるが、形成される不動態被膜の特性は、不動態化環境に依存する^{5),6)}。ステンレス鋼表面の表面化学組成と物理化学的特性は、表面への有機物汚れの付着に大きな影響を及ぼす。

オゾンは、酸化力が高く、また、残留性が低いことより、塩素代替酸化力として洗浄・殺菌プロセスへの適用、および、適用のための研究が行なわれている^{7),8),9)}。著者らは、0.05-0.1%(v/v)のオゾンガスを、ステンレス鋼表面に一定時間暴露することにより、表面化学組成の変化がほとんどないにもかかわらず、表面電荷特性が変化する現象を見いだしている¹⁰⁾。また、オゾン処理を施したステンレス鋼粒子は、処理前と比べて、タンパク質との親和性が低下することが確認されている¹⁰⁾。これらの結果は、オ

ゾン処理がステンレス鋼表面の洗浄性の改善に利用できることを示している。しかしながら、日々の使用環境でステンレス鋼表面の表面化学組成は変化するため、様々に表面化学組成が変化したステンレス鋼表面に対しても、オゾン処理により洗浄性が改善するのかという点に関しては、未検討であった。

そこで本研究では、表面化学組成が異なるステンレス鋼粒子に対する、オゾン処理の洗浄性改善効果を定量的に評価することを目的として、ステンレス鋼粒子とウシ血清アルブミン (BSA) を用いた洗浄のモデル実験を行った。ステンレス鋼粒子には、表面化学組成を変化させるため、乾燥処理、加熱処理、硝酸処理を施した。

2 実験方法

2.1 実験材料

被洗浄体として、(株)ニラコ製 SUS316L ステンレス鋼粒子 (比表面積 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 、 $8\text{--}10\ \mu\text{m}$) を用いた。ステンレス鋼粒子は、アセトン洗浄・エタノール洗浄を施した後、 150°C で 4 時間乾燥させた後、実験に用いた (未処理粒子)。モデル汚れとして、ナカライテスク (株) 製、BSA (結晶; lot M9B4259) を用いた。

2.2 前処理およびオゾン処理

表面化学組成を変化させるため、 20g のステンレス鋼粒子に以下の前処理を施した。(1) 150°C で 4 時間の乾燥処理、(2) 400°C で 4 時間の加熱処理 (大気中)、(3) 200ml の 10% 硝酸溶液 (60°C) への 1 時間の浸漬処理。

オゾンガスは、純酸素 (99.999%) を原料として無声放電式オゾナイザーにより発生させた⁹⁾。オゾン処理は、 20g のステンレス鋼粒子を円筒形のガラス管 (直径 $28\text{mm}\times 220\text{mm}$) に入れ、大気圧下、室温にて 0.2% オゾンガスを $1\text{l}/\text{min}$ の流速で 60 分間通気接触させて施した。

2.3 吸着実験

BSA の飽和吸着量 (Γ_{sat}) を調べるために、 10^{-3}M KNO_3 溶液に BSA を溶解した BSA 溶液 (5ml 、 $\text{pH}5.0$) とステンレス鋼粒子 (1g) を 25ml 容ガラス製バイアル瓶に入れ、密栓後、振とう保温 (40°C 、 140rpm 、2 時間) した⁹⁾。 Γ_{sat} は、 0.1M NaOH 溶液を用いた回分洗浄による脱着 BSA 量と残存 BSA 量の和により算出した。

BSA が吸着したステンレス鋼粒子を調整するために、 25ml の BSA 溶液と 5g のステンレス鋼粒子を 125ml 容ガラスバイアルに入れ、密栓後、振とう保温 (40°C 、 140rpm 、2 時間) した。BSA 濃度は、オゾン処理前後での、BSA の吸着量が一致するように調整した。2 時間後、 $2300\times g$ で 5 分間遠心分離した

後、上清を取り除いた。 10^{-3}M KNO_3 溶液で 5 回濯ぎ、 40°C で 16 時間乾燥した後、洗浄実験に用いた。

2.4 洗浄実験

BSA が吸着したステンレス鋼粒子 1g をステンレス製カラム (内径 $4\text{mm}\times$ 長さ 50mm) に充填した後、 40°C に設定した恒温槽内に垂直に設置した⁹⁾。まず、定流量ポンプ (LC-9A; 島津製作所 (株) 製) を用いて、カラム底部より 10^{-3}M KNO_3 溶液 ($\text{pH}5.2$) を $0.25\text{ml}/\text{min}$ の流速で送液し、リンスを行った (40°C)。その後、 0.1M NaOH 溶液を $0.25\text{ml}/\text{min}$ の流速で送液し洗浄した。洗浄後、ステンレス鋼製カラムからステンレス鋼粒子を取り出し、表面に残存する BSA 量 (Γ_r) を定量した。洗浄時間に対して残存 BSA 量の対数値をプロットすることにより脱着曲線を得た。得られた脱着曲線は、後述のモデル式により解析した。

2.5 洗浄の速度論的解析

ステンレス鋼からの BSA 汚れの脱着曲線は、脱着速度論的に 2 種の汚れ成分が存在することを仮定した下記のモデル式により解析できる。

$$\ln \Gamma = \ln \{ \exp(\ln \Gamma_0^f - k^f t) + \exp(\ln \Gamma_0^s - k^s t) \} \quad (1)$$

ここで、 Γ 、 Γ_0^f 、 Γ_0^s はそれぞれ任意の洗浄時間 (t) における BSA の吸着量、速い速度で脱着する BSA 分子 (BSA^f) の初期吸着量、遅い速度で脱着する BSA 分子 (BSA^s) の初期吸着量を意味する。 k^f 、 k^s は、それぞれ BSA^f 、 BSA^s の一次の脱着速度定数を意味する¹¹⁾。

2.6 分析方法

BSA 量は、lowry-follin 法にて定量した¹²⁾。ステンレス鋼粒子の見掛けの表面電荷密度 (σ_{app}) は、電位差滴定法で測定した⁹⁾。ステンレス鋼表面の表面元素組成は、単色化 AlK α 線 (12kV 、 25mA) を用いて X 線光電子分光分析装置 (XPS; JPS-9200; 日本電子製) で測定した。測定には、 40MPa で直径 10mm の円形に成型したステンレス鋼粒子を用いた。

3 結果

3.1 ステンレス鋼粒子の表面特性

表 1 に、前処理として乾燥処理、加熱処理および硝酸処理を施したステンレス鋼粒子およびそれらにオゾン処理を施した後の主要元素の表面元素組成を示す。乾燥処理はステンレス鋼の表面元素組成をほとんど変化させなかったが、加熱処理は表面の鉄の割合を増加させ、硝酸処理は表面のクロムの割合を増加させた。0.2% オゾン処理は表面元素組成をほとんど変化させなかった。

図1に、未処理、乾燥処理、加熱処理および硝酸処理を施したステンレス鋼粒子とそれらに0.2%オゾン処理を施した後の σ_{app} をpHの関数として示す。未処理ステンレス鋼粒子の見掛けの零電荷点(pzc_{app})は9.8であった(図1A)。 pzc_{app} は、前処理によりそれぞれ9.0(乾燥処理)、7.3(加熱処理)、6.0(硝酸処理)へと変化した(図1B、C、D)。硝酸処理を施したステンレス鋼粒子の σ_{app} の絶対値は、pH4-10の範囲で顕著に減少した。オゾン処理は、乾燥処理および加熱処理を施したステンレス鋼粒子の正の σ_{app} 値線を減少させた。その結果、 pzc_{app} 値は、酸性側のpH値に移動した。オゾン処理による pzc_{app} 値の変化は、乾燥処理を施したステンレス鋼粒子で最も大きかった(図1B)。一方、硝酸処理を施したステンレス鋼粒子の σ_{app} 曲線は、オゾン処理によりほとんど変化しなかった。

表1 前処理を施したステンレス鋼表面の表面元素組成に及ぼす0.2%オゾン処理の影響

ステンレス鋼	組成(元素%)			
	Fe	Cr	Ni	O
未処理	6.7	6.5	ND	78.0
前処理				
乾燥処理(150°C)	7.0	6.5	ND	77.6
加熱処理(400°C)	12.0	3.2	ND	75.1
硝酸処理(10%)	5.2	10.8	ND	75.7
前処理 + 0.2% オゾン処理				
乾燥処理(150°C)	6.7	6.3	ND	77.9
加熱処理(400°C)	10.1	2.6	ND	76.5
硝酸処理(10%)	5.8	10.1	ND	75.4

上記以外の元素として、SiとMnが検出された
ND: 検出せず
0.2%オゾン処理は室温で60分間行った

3.2 BSAの吸着

ステンレス鋼表面へのBSAの吸着に及ぼすオゾン処理の影響を調べるため、pH5.0(BSAの等電点)でのBSAの飽和吸着量(Γ_{sat})を測定した。このpHでは実験に用いた全てのステンレス鋼粒子表面は正電荷を帯びていた。表2に、各処理を施したステンレス鋼粒子へのBSAの Γ_{sat} 値及びpH5.0における σ_{app} 値を示す。前処理により Γ_{sat} は変化し、加熱処理(3.78 m^2/g)>乾燥処理(2.82 m^2/g)>硝酸処理(1.64 m^2/g)の順となった。 Γ_{sat} 値は、pH5.0における σ_{app} 値に依存しなかった。乾燥処理を施したステンレス鋼粒子の Γ_{sat} 値は、オゾン処理により、25%減少したが、加熱処理および硝酸処理を施したステンレス鋼粒子の Γ_{sat} 値は、オゾン処理により変化しなかった。pH5.0における σ_{app} 値は、乾燥処理を施したステンレス鋼粒子の場合、オゾン処理により+0.60から+0.15 C/m^2 に減少した。 σ_{app} 値の変化量は、加熱処理を施したステンレス鋼粒子(+0.28から+0.18 C/m^2)や硝酸処理を施したステンレス鋼粒子(+0.06 C/m^2 で変化なし)よりも大きかった。

3.3 BSA脱着曲線の速度論的解析

図2に各前処理を施したステンレス鋼粒子からのBSAのアルカリ脱着曲線に及ぼすオゾン処理の影響について示す。BSAの脱着速度は初期吸着量に依存するため、オゾン処理の前後で初期吸着量(Γ_0)をそろえて実験を行った^{11), 13)}。得られた全ての脱着曲線には、洗浄初期に脱着速度が速い領域、洗浄後期に脱着速度の遅い領域が見られた。オゾン処理を施すことにより、脱着曲線は明確に変化した。オゾン処理は、各前処理を施したステンレス鋼粒子表面から脱着するBSAの脱着速度を増加させ、かつ、洗浄後表面に残存するBSA量(Γ_r)を減少させた。図2中の実線は、図1のプロットに対して、式(1)を適合させた結果得られた脱着曲線を示す($R > 0.998$)。また、表

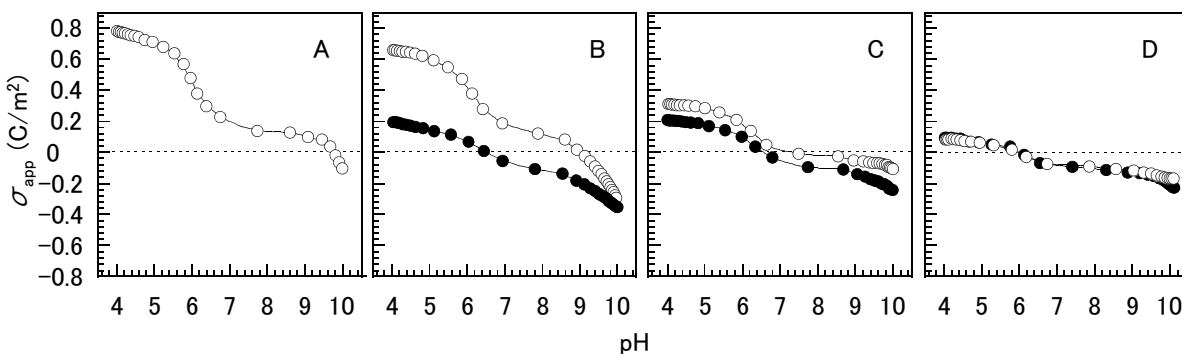


図1 未処理及び前処理を施したステンレス鋼粒子の0.2%オゾン処理前後の σ_{app} 曲線。前処理は(A)未処理、(B)150°Cで乾燥処理、(C)400°Cで加熱処理(D)10%硝酸処理を行った。電位差滴定は $10^{-1}M$ KNO_3 溶液中で行った。記号:オゾン処理前(O);オゾン処理後(●)

3に、式(1)を適合させた結果算出された速度論的パラメータを示す。オゾン処理は、前処理を施した全てのステンレス鋼粒子に対して、 Γ_0^f の割合を増加させ、 Γ_0^s と Γ_r を減少させた。乾燥処理を施したステンレス鋼粒子の場合、オゾン処理は k^f 値および k^g 値をそれぞれ1.9倍と1.2倍に増加させた。上記と同様に、硝酸処理を施したステンレス鋼粒子の場合、オゾン処理は k^f 値および k^g 値をそれぞれ1.5倍と2.4倍に増加させた。一方、加熱処理を施したステンレス鋼粒子の場合、前述の前処理を施した場合と異なり、オゾン処理により k^g 値が1.2倍に増加したのみであった。

4 考察

オゾン処理は、各種処理により表面元素組成の変化したステンレス鋼表面の洗浄性を改善した。ステンレス鋼表面の洗浄性は、BSAとステンレス鋼表面

表2 前処理およびオゾン処理を施したステンレス鋼表面へのBSAの飽和吸着量と σ_{app} 値

ステンレス鋼	Γ_{sat} (mg/m ²)	σ_{app} (C/m ²)
乾燥処理(150°C)	2.82 ± 0.10	0.60
乾燥処理(150°C) + 0.2% オゾン処理	2.07 ± 0.12	0.15
加熱処理(400°C)	3.78 ± 0.10	0.28
加熱処理(400°C) + 0.2% オゾン処理	3.91 ± 0.21	0.18
硝酸処理(10%)	1.64 ± 0.06	0.06
硝酸処理(10%) + 0.2% オゾン処理	1.62 ± 0.02	0.06

BSAの吸着は、pH5.0、40°Cの条件で行った
 Γ_{sat} 値は4回の実験の平均値

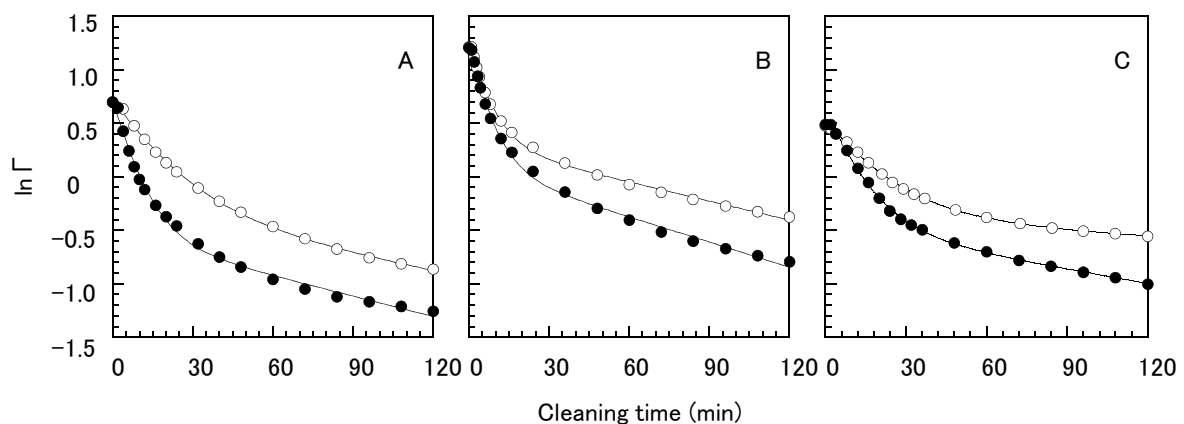


図2 ステンレス鋼粒子表面からのBSAのアルカリ脱着曲線(0.1M NaOH)に及ぼすオゾンガスによる表面処理の影響。ステンレス鋼粒子には(A)乾燥処理(150°C)、(B)加熱処理(400°C)、(C)硝酸処理(10%)を施した。記号:オゾン処理なし(O);オゾン処理あり(●)

の間の親和性とアルカリ洗浄の容易さの両方に依存する。

乾燥処理、熱処理、硝酸処理を施したステンレス鋼表面の Γ_{sat} 値は、1.6 - 3.8 mg/gの間にあった。NordeとGiacomelliは、BSA分子サイズから、BSAが固体表面にもっとも密に単分子層吸着したときの吸着量を4 mg/m²と見積もっている¹⁴⁾。本実験で得られた Γ_{sat} 値はそれ以下であり、かつ、BSA分子がステンレス鋼表面へ不可逆吸着していることより、BSA分子はステンレス鋼表面に、直接単分子層吸着していると考えられる。

オゾン処理は、乾燥処理を施したステンレス鋼の σ_{app} を減少させたが、表面元素組成にはほとんど影響を及ぼさなかった。乾燥処理を施したステンレス鋼粒子の Γ_{sat} 値は、オゾン処理により25%減少した。この結果は、これまで我々が示してきた結果とよく一致する^{10), 15)}。オゾン処理により pzc_{app} 値が酸性側のpH値に変化したことと、正の σ_{app} 値が減少したことは、オゾン酸化により塩基性表面水酸基(M-OH₂⁺)が除去されたことを意味する^{10), 16)}。塩基性表面水酸基は、有機酸のカルボキシル基の吸着部位となる¹⁷⁾。BSA分子は、ステンレス鋼表面の正電荷の部位(M-OH₂⁺)にカルボキシル基を介して結合すること、その結合数は吸着量により変化することが確認されている¹⁸⁾。それゆえ、乾燥処理を施したステンレス鋼粒子の Γ_{sat} 値のオゾン処理による減少は、pH5.0における正の σ_{app} の減少に起因すると考えられた。それに対して、加熱処理あるいは硝酸処理を施したステンレス鋼粒子の Γ_{sat} 値は、オゾン処理により変化しなかった。加熱処理あるいは硝酸処理を施したステンレス鋼粒子の表面元素組成と σ_{app} 値は、オゾン処理によりあまり変化しなかった。オゾン処理は、 Γ_0 値が同じであるにもかかわらず、 Γ_0^f 値と脱着速

表3 図2に1式を適合させることによって得られた洗浄の速度論的パラメータ

ステンレス鋼	Γ_0	Γ_r	Γ_0^f	Γ_0^s	k^f	k^s
	(mg/m ²)		(mg/m ²)		(min ⁻¹)	
乾燥処理 (150°C)	2.06	0.41	1.21	0.84	0.062	0.0064
	±0.046	±0.012	±0.040	±0.0029	±0.00012	±0.000062
乾燥処理 (150°C) +0.2%オゾン処理	2.07	0.28	1.41	0.67	0.119	0.0077
	±0.11	±0.0074	±0.14	±0.086	±0.0087	±0.0012
加熱処理 (400°C)	3.27	0.68	1.84	1.43	0.160	0.0065
	±0.087	±0.059	±0.16	±0.076	±0.016	±0.00055
加熱処理 (400°C) +0.2%オゾン処理	3.33	0.47	2.22	1.11	0.161	0.0078
	±0.020	±0.017	±0.019	±0.037	±0.016	±0.000098
硝酸処理 (10%)	1.62	0.59	0.89	0.73	0.053	0.0019
	±0.045	±0.020	±0.067	±0.051	±0.0044	±0.00054
硝酸処理 (10%) +0.2%オゾン処理	1.62	0.37	1.00	0.62	0.082	0.0046
	±0.020	±0.0041	±0.044	±0.025	±0.0053	±0.00062

平均値±標準偏差

洗浄実験はプラグフローカラムを用いて、40°Cで0.1M NaOH溶液にて行った

度定数 (k^f と k^s) を増加させる (表 3)。これは、 Γ_{sat} 値が同じであっても、オゾン処理を施したステンレス鋼表面へ吸着した BSA の吸着強度の方がオゾン処理前よりも低いことを示す結果である。つまり、 Γ_{sat} 値は、ステンレス鋼表面と BSA 分子間の親和性と常に相関があるわけではないということである。この結果は、BSA とステンレス鋼表面の間の親和性が、ステンレス鋼の表面水酸基と BSA のカルボキシル基の間の結合数に依存すると考えらるとうまく説明できる¹⁹⁾。オゾン処理により σ_{app} 値が低下した表面では、BSA は吸着部位の少ない、すなわち、結合強度の低い吸着形態をとる。これらの BSA 分子は、アルカリ溶液により、より速やかに除去される。それゆえ、ステンレス鋼表面の σ_{app} 値を制御することは、ステンレス鋼表面の洗浄性を改善する上で重要な因子となると考えられる。

ステンレス鋼表面からの BSA の除去には、ステンレス鋼表面と BSA の間の静電的斥力が重要な役割を果たす。洗浄剤は、汚れと固体表面の両方に吸着し、汚れと表面間の結合力を最小にし、汚れと吸着置換することが基本的な洗浄機構である²⁰⁾。アルカリ溶液の洗浄力は、OH⁻イオンの作用による。高濃度の OH⁻イオンは、表面に吸着している BSA 分子の溶解と分散を促進する。加えて、OH⁻イオンはステンレス鋼表面と BSA 分子へ吸着し(脱プロトン化)、静電的斥力を増加させる。ステンレス鋼表面が、アルカリ pH 領域でより大きな負の σ_{app} を持つことは、OH⁻イオンの吸着部位が多いことを示す。それ故、負電荷が大き

い表面は、OH⁻イオンによる洗浄作用 (OH⁻イオンの吸着) の結果、BSA との静電的斥力が大きくなるため、脱着速度が増加し、残存量 (Γ_r) も低下する。本実験では、乾燥処理と加熱処理を施したステンレス鋼粒子において、オゾン処理により、アルカリの pH 領域での負電荷が増加することが確認された (図 1)。オゾン処理は、アルカリ性領域の pH における負電荷の増加による静電的斥力を増加させる結果、 k^f を増加させ、 Γ_r を減少させると考えられる。オゾン処理は、硝酸処理を施したステンレス鋼表面からの BSA アルカリ脱着過程において、 k^f 値と k^s 値をそれぞれ 1.5 倍と 2.4 倍に増加させ、 Γ_r を 37%減少させた。オゾン処理は、アルカリ性 pH 領域での σ_{app} 値をわずかに低下させる他は、ステンレス鋼表面を大きく変化させなかった。アルカリ性 pH 領域での負電荷の増加は、洗浄性の改善に一定程度寄与すると考えられるが、洗浄性改善効果が大きいため、まだ明らかになっていない要因が存在すると考えられる。

本報告では、表面化学組成の変化したステンレス鋼表面の、オゾン処理前後の洗浄性の変化に焦点を当て論述した。表面元素組成の変化が洗浄性に及ぼす影響については、前報で報告している²¹⁾。

5 結言

本研究では、各種前処理により表面化学特性を変化させたステンレス鋼表面に対して、オゾン処理が洗浄性改善効果を持つことを、BSA の付着したステンレス鋼粒子とアルカリ溶液を洗浄液として用いた

洗浄実験により示した。オゾン処理は、 σ_{app} を変化させる結果、BSAとステンレス鋼間の吸着強度が低下するとともに、アルカリ性のpH領域でのBSAとステンレス鋼表面の間の静電的斥力を増加させる結果洗浄性を改善すると考えられた。実際の洗浄においては、洗浄後期の脱着速度(k^*)の増加と洗浄後の汚れの残存量(Γ_r)の減少が望まれている。上記の要求は、オゾン処理によりステンレス鋼の表面改質を行うことにより一定程度達成されることが確認された。硝酸処理表面のオゾン処理による洗浄性の改善については不明な点が残されており、今後さらなる研究が必要である。

6 参考文献

- 1) L. K. Koopal; *Neth. Milk Dairy J.*, 39, 127 (1985)
- 2) O. Suzuki; *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, p. 167 (Marcel Dekker Inc., NY, 2002)
- 3) D. A. Timperley; *J. Soc. Dairy Technol.*, 34, 6 (1981)
- 4) T. L. Grimes, D. E. Fonner, J. C. Griffen, and L. R. Rathbun; *Bull. Parenter. Drug Assoc.*, 29, 64 (1975)
- 5) A. Rossi, B. Elsener; *Mater. Sci. Forum.*, 185-188, 337 (1995)
- 6) S. Virtanen, H. Bohni; *Mater. Sci. Forum.*, 185-188, 965 (1995)
- 7) M. A. Khadre, A. E. Yousef and J. G. Kim; *J Food Sci*, 66, 1242 (2001)
- 8) A. K. Greene, B. K. Few, and J. C. Serafini; *J Dairy Sci*, 76, 3617 (1993)
- 9) Z. B. Guzel-Seydim, J. T. Wyffels, A. K. Greene, and A. B. Bodine; *J Dairy Sci*, 83, 1887 (2000)
- 10) S. Fukuzaki, H. Urano, M. Hiramatsu, and A. Takehara; *Biocontrol Sci.*, 6, 87 (2001)
- 11) H. Urano and S. Fukuzaki; *J. Colloid Interface Sci.*, 252, 284 (2002)
- 12) O. H. Lowry, N. J. Rosenbrough, A. L. Farr, and R. J. Randall; *J. Biol. Chem.*, 193, 265 (1951)
- 13) K. Takahashi and S. Fukuzaki; *Biocontrol Sci.*, 8, 111 (2003)
- 14) W. Norde and C. E. Giacomelli; *J. Biotechnol.*, 79, 259 (2000)
- 15) S. Fukuzaki, H. Urano, M. Hiramatsu, and A. Takehara; *Biocontrol Sci.*, 6, 95 (2001)
- 16) S. Fukuzaki, A. Atsuhiko, K. Takahashi, M. Hiramatsu, and K. Koike; *J. Surface Finish Soc. Jpn.*, 54, 1034 (2003)
- 17) J. D. Filius, T. Hiemstra, and W. H. Van Riemsdijk; *J. Colloid Interface Sci.*, 195, 368 (1997)
- 18) S. Fukuzaki, H. Urano, and M. Hiramatsu; *J. Surface Finish Soc. Jpn.*, 49, 1237 (1998)
- 19) S. Fukuzaki; *Bokin Bobai*, 32, 203 (2004) in *Japanese*.
- 20) W. G. Jennings; "Advances in Food Research vol.14", Academic Press, N.Y. (1965)p.325
- 21) 高橋和宏, 福崎智司; 岡山県工業技術センター報告, 32, 18 (2007)

次亜塩素酸の洗浄・殺菌作用に及ぼす解離状態の影響

Effect of Dissociation State of Hypochlorous Acid on Cleaning and Disinfecting Actions

福崎智司・浦野博水・高橋和宏・竹原淳彦

Satoshi FUKUZAKI, Hiromi URANO, Kazuhiro TAKAHASHI, and Atsuhiko TAKEHARA

キーワード 次亜塩素酸ナトリウム/洗浄/殺菌/バイオフィーム

KEY WORDS Sodium hypochlorite/Cleaning/Disinfection/Biofilm

要 旨

次亜塩素酸(HOCl)は弱酸であり、溶液の pH に依存して次亜塩素酸イオン(OCl⁻)とプロトン(H⁺)に解離する。本研究では、細菌 *Pseudomonas fluorescens* に対する次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)溶液の洗浄および殺菌剤としての効果を pH の関数として検討した。*P. fluorescens* 菌体が不可逆的に付着したアルミナ(Al₂O₃)粒子を対象として NaOCl 溶液の洗浄効果を検討した結果、*P. fluorescens* 菌体の除去率は解離型である OCl⁻濃度に依存して増加することがわかった。一方、NaOCl 溶液の殺菌効果は、有効塩素濃度と作用時間の積に比例して増加し、死滅速度は非解離型である HOCl 濃度に依存していた。以上の結果から、*P. fluorescens* 菌体に対する NaOCl 溶液の洗浄および殺菌作用は、溶液中での HOCl の解離状態に依存することが示された。

1 はじめに

現在、食品・医薬品製造現場において洗浄と殺菌の目的でもっとも汎用されている薬剤は次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)である。次亜塩素酸ナトリウムの利便性は、理想的な殺菌剤の要件を数多く満たしていることに加えて、漂白、脱臭そして優れた洗浄作用を有していることである。これまでに、NaOCl 溶液の洗浄・殺菌作用は、溶液の pH に依存することが経験的に知られているが¹⁾、同一の微生物を対象に NaOCl 溶液の洗浄除去作用と殺菌作用を系統的に調べた研究はきわめて少ない。

NaOCl は、工業的には水酸化ナトリウム(NaOH)溶液に塩素ガスを吸収させる連続発熱方式または冷却反応方式により製造されている。市販の NaOCl の濃厚溶液は、一般に 5~12%の遊離有効塩素(AC)を含む強アルカリ性溶液(pH12.5~13.5)である。NaOCl 溶液の主成分は HOCl と NaOH であり、いずれも解離型(イオン)として存在する。

HOCl は弱酸であり(解離定数: $pK_a = 7.5$, 25°C)²⁾、溶液の pH に依存して次亜塩素酸イオン(OCl⁻)と水素イオン(H⁺)に解離する。図 1 に、非解離型次亜塩素酸(HOCl)の存在比率と溶液の pH の関係を示す。通常の使用濃度に希釈された NaOCl 溶液は弱アルカリ性(pH8~10)であるため、HOCl は主として OCl⁻として存在する。一方、弱酸性領域(pH4~6)では非解離型の HOCl が高比率で存在する。さらに pH が酸性側に傾くと、HOCl の一部は溶存塩素(Cl₂)に変化する。HOCl の解離

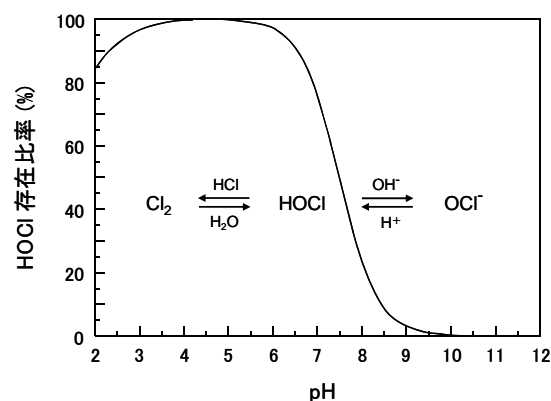


図1 遊離有効塩素の化学平衡と pH の関係

平衡成分である HOCl、OCl⁻、Cl₂ はいずれも殺菌効力を有しており、これらを総称して遊離有効塩素という。このうち、Cl₂ は飛散して消失する速度が速く不安定なため、洗浄・殺菌操作では HOCl と OCl⁻ が主体となる pH 領域で利用されている。

本研究では、水系環境でバイオフィームを形成する細菌に対する NaOCl 溶液の洗浄・殺菌作用について、溶液の pH を因子として解析した。

2 実験方法

2.1 材料と供試菌株

細菌は *Pseudomonas fluorescens* NBRC14160 を用いた。固体硬質表面として単粒状 α -アルミナ

の微粒子(住友化学)を用いた(平均粒径: 4.6 μ m; 比表面積: 0.5 m^2/g)。NaOCl は、有効塩素 6% NaOCl 溶液(和光純薬)を用いた。AC 濃度はヨウ素滴定法で測定した。

P. fluorescens は、Luria-Bertani(LB) 培地 (pH 7.0) にて 30°C で培養した。保存用凍結培養液 (10%グリセロール含有 LB 培地) 40 μ l を 4 ml の LB 培地に接種して 24 時間前培養した後、この培養液を 100 ml の同培地に接種して 24 時間振とう培養した。この培養液から集菌し (15,000 $\times g$, 10 min)、生理食塩水 (0.85% NaCl) で 2 回洗浄した後、再度生理食塩水に懸濁した。*P. fluorescens* の生菌は、10 倍希釈系列から寒天平板培養法に供して 35 \pm 1°C で 40~48 時間培養し、形成されたコロニー数 (Colony Forming Unit: CFU) から算出した。菌懸濁液の初発菌数は 1.0 $\times 10^9$ CFU/ml であった。

2.2 付着実験

アルミナ粒子への *P. fluorescens* の付着は、25 ml 容のガラス製バイアルに菌懸濁液 5 ml とアルミナ粒子 2g を入れ、湯浴中で 2 時間振とう接触 (30°C, 140 rpm) させて行った。付着平衡に達した後、遠心分離 (2,300 $\times g$, 10 分) によりアルミナ粒子を回収後、10⁻³ M KNO₃ 溶液 25 ml で 2 回洗浄 (懸濁・遠心分離) して試料とした。

2.3 洗浄実験

洗浄液として、pH と有効塩素濃度 (AC:120~1,000 mg/L) を調整した NaOCl 溶液と、pH を調整 (4~13) した希釈 HCl および NaOH 溶液を用いた。

洗浄実験は *P. fluorescens* が付着したアルミナ粒子 1 g と洗浄液 5 ml を 25 ml 容のガラス製バイアルに入れ密栓後、湯浴中で 2 時間振とう (40°C, 140 rpm) して行った。除去率 (%) は、初期付着量に対する洗浄除去された量または洗浄後のアルミナ上の残存量の比率から算出した。

P. fluorescens の定量分析 (アルミナ粒子上の付着・残留量、洗浄液中の離脱量) は、固体燃焼装置を装備した全有機炭素分析計 (TOC-5000 + SSM-5000; 島津製作所) で行った。

2.4 殺菌実験

殺菌実験は、pH 5.7 に調整した 1 mM 2-morpholinoethanesulfonic acid (MES) 緩衝液、pH 7.6 に調整した 1 mM リン酸緩衝液、pH 9.3 に調整した 1 mM *N*-cyclohexyl-2-aminoethanesulfonate (CHES) 緩衝液を用いて行った。操作には、殺菌済み器具および溶液を使用した。

各緩衝液 4.75 ml と *P. fluorescens* 菌懸濁液 0.25 ml を 15 ml のポリプロピレン (PP) 製試験管に入れて、任意の温度 (15~40°C) に調整した湯浴

中で 10 分間振とう保温 (60 rpm) した (初発生菌数: 1.0 $\times 10^8$ CFU/ml)。次に、MES 緩衝液で AC 濃度 1,000 mg/l に調整した次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.0125 ml を PP 試験管に添加し、振とう保温 (60 rpm) して殺菌処理を開始した (殺菌 AC 濃度: 2.5 mg/L)。殺菌処理開始後、経時的に 0.01 ml の試料をサンプリングし、0.99 ml の 0.1 mM リン酸緩衝液 (pH7.2) 入り PP 試験管に移した。この液を、直ちに 10 倍希釈系列で希釈調整し、寒天平板培養法に供して形成されたコロニー数から生菌数を算出した。

3 結果と考察

3.1 洗浄特性

図 2 に、*P. fluorescens* が付着したアルミナを種々の pH および AC 濃度に調整した NaOCl 溶液で洗浄した時の除去率を示す。希釈 HCl および NaOH 溶液 (H⁺ と OH⁻ の作用) のみの洗浄では、*P. fluorescens* の除去率は pH11~13 の範囲において pH の増加とともに著しく増加した。希薄 HCl 溶液による酸洗浄 (pH4~6) では、ほとんど除去できなかった (<10%)。一方、NaOCl 溶液による洗浄では、AC 濃度に依存して除去率が増加した。また、NaOCl の効果は、pH6 以上の領域において顕著に現れる傾向が見られた。すなわち、次亜塩素酸ナトリウムの解離平衡に基づく OCl⁻ の生成比率と相関性があることが示唆された。

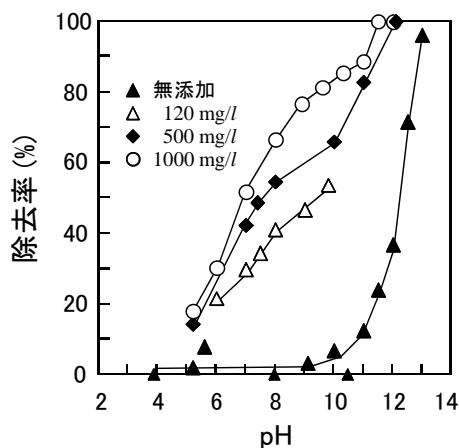


図2 *P. fluorescens* の洗浄除去に及ぼす NaOCl 溶液の pH と AC 濃度の影響

そこで、H⁺ と OH⁻ の作用では有意な離脱が起らなかった pH 領域 (5~10) で得られた除去率のデータを、解離型 OCl⁻ 濃度に対して整理した (図 3) ($pK_a = 7.5$ で OCl⁻ 濃度を算出)。その結果、*P. fluorescens* の除去率は、OCl⁻ 濃度に依存して増加することが示された。洗浄に必要な有効塩素濃度は、全有効塩素濃度ではなく、解離型 OCl⁻ 濃

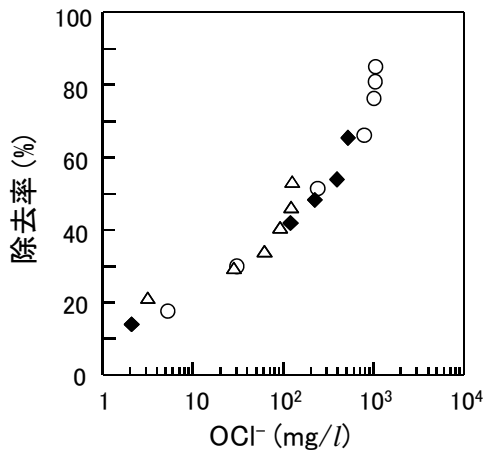


図3 *P. fluorescens*の洗浄除去におけるOCl⁻濃度依存性

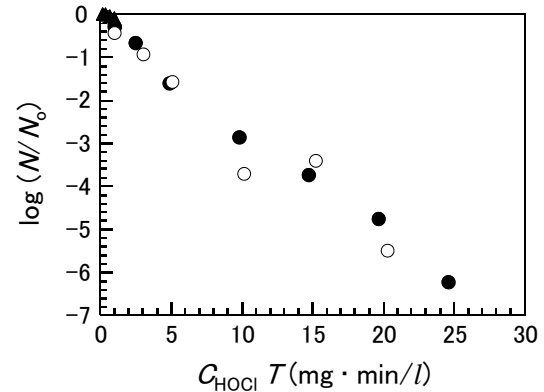


図5 *P. fluorescens*の殺菌におけるHOCl濃度依存性 (非解離AC濃度[C_{HOCl}]×殺菌時間[*T*])

度を基準に設定する必要があることが明らかとなった。OCl⁻の洗浄作用は、アルミナに直接付着している細胞表層の官能基の酸化分解や接触界面における吸着置換作用に起因すると推測される。

3.2 殺菌特性

NaOClのような薬剤による微生物の殺菌においては、薬剤の濃度と作用時間が殺菌効率を決める主要な変数となる。ここでは、殺菌効率を解析するためのモデルとして、Chick-Watsonの法則を用いた^{3, 4)}。

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

ここで、 N_0 は初発生菌数、 N は時間 T における生菌数、 C_{AC} はNaOClのAC濃度、 k は一次死滅速度定数である。

図4に、*P. fluorescens*をpH5.6, 7.6, 9.3に調整したNaOCl溶液で殺菌処理をした時の $\log(N/N_0)$ vs $C_{AC}T$ の関係を示す。いずれのpHにおいても、(1)式に従って直線的な生残曲線が得られた。また、この図からpHが弱アルカリ性か

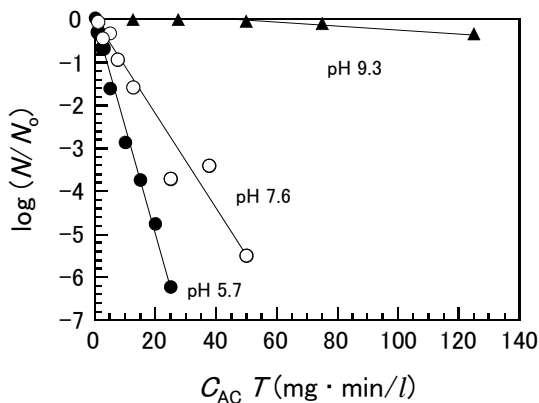


図4 NaOClによる*P. fluorescens*の殺菌に及ぼすpHの影響 (全AC濃度[C_{AC}]×殺菌時間[*T*])

ら弱酸性に低下するほど、死滅速度が大きいことがわかった。すなわち、死滅速度はNaOClの解離平衡に基づくHOClの存在比率と相関性があることが示唆された。

図5は、図4の各pHにおける非解離型HOCl濃度(C_{HOCl})を算出し、データを $\log(N/N_0)$ vs $C_{HOCl}T$ に変換した結果である。興味深いことに、異なる全AC濃度とpHで得られた生残曲線は、一本の直線に漸近する結果となった。すなわち、*P. fluorescens*の殺菌に及ぼすpHの影響は、HOClの存在比率に及ぼすpHの影響と等価であることを示しており、非解離HOClが主たる殺菌因子であることが確認された。HOClの殺菌効果は、適度の分子サイズ(低分子量)と電気的中性の性質に基づく形質膜の膜透過性に起因すると考えられる¹⁾。

4 まとめ

ここでは、NaOClの解離状態に基づく殺菌作用と洗浄作用のpH依存性を明らかにした。環境負荷が懸念される塩素系薬剤に代わる洗浄・殺菌剤の開発が望まれる一方で、次亜塩素酸を基盤とする洗浄・殺菌剤の利便性や有効性を超える薬剤が普及していないのも事実である。今後は、次亜塩素酸の有効塩素濃度の低減化と同時に、洗浄・殺菌作用をさらに増強させる使用条件や添加剤の探究が課題である。

参考文献

- 1) Fukuzaki, S.: *Biocontrol Sci.*, 11, 147 (2006)
- 2) Morris, J. C.: *J. Phys. Chem.*, 70, 3798 (1966)
- 3) Chick, H.: *J. Hyg.*, 8, 92 (1908).
- 4) Watson, H. E.: *J. Hyg.*, 8, 536 (1908).

技 術 資 料

自然空冷の熱流体解析技術

Heat Fluid Analysis Technology of Natural Air Cooling

下山 力生・真田 明

Rikio SHIMOYAMA , Akira SANADA

キーワード 熱流体解析 / 自然対流 / 電子機器

KEY WORDS Heat fluid simulation / Natural convection / Electronic instrument

1 はじめに

電子機器の高性能化、小型化に伴い、発熱量の増大、および放熱面積の減少が進んでおり機器の内部温度や電子部品温度が上昇している。温度が高くなると性能や寿命が大きく低下することから、電子機器の製品開発には、冷却技術は欠かせないものとなっている。その中でも、家庭用の機器では熱問題だけでなく、冷却ファンの騒音が問題となっており、ファンを用いない自然空冷が注目を集めている。

しかし、流れが小さく不安定な自然空冷は、熱伝達および流動特性が不明で容易に温度が予測できない。そのため、製品の開発時には、実測による試行錯誤を繰り返しながら放熱構造を検討しなければならず、時間とともに開発費用が増大している。

そこで、本研究では、自然対流領域における温度予測を目的として、解析条件が解析結果に与える影響について検討した。また、構築した評価装置の熱流動特性の実測値と解析結果を比較することによって、解析条件の設定手法の妥当性を検証した。

2 自然空冷の熱流体解析技術

2.1 自然空冷熱伝達評価装置

自然空冷熱伝達評価装置の概略図を図1に示す。発熱体は、厚さ10mm、幅250mm、奥行き250mmの亚克力板の片側表面に40 μ mのステンレス箔を貼り付けたものとし、直流通電することによって等熱流束で加熱する。亚克力板の裏面には、厚さ20mmのグラスウール断熱材を設置し、裏面への熱伝導損失を極力防いだ。発熱体表面の温度は、中心線上の発熱体裏側に素線径100 μ mの熱電対を空気の流れ方向に所定の間隔でハンダ付けにて設置して測定した。発熱体は高さ600mmの台上に水平に置き、両側面に高さ300mmの側板を設けた。これにより、側面からの空気の流入を防ぎ、発熱体周りの流れを幅方向の二次元的な流れとした。

上述した発熱体を、透明ビニールシートで覆われた小部屋に設置した。小部屋には、発熱体周りに生じるブルームを天井面へスムーズに排出できるように2側面および天井部に開口部を設けた。

発熱体周りの空気流れの速度分布は、図2に示すよ

うに微小粒子であるトレーサを空气中に混入させ、その粒子の運動を画像計測及び解析することによって、空気の流れが可視化できるシステムにて測定した。

2.2 解析条件の検討

2.2.1 仮想空間領域の影響

図3中に示す概要図のとおり、解析対象である試験体の周囲には仮想空間を設定しなければならない。しかし、この仮想空間内には疑似的な熱対流が発生するため、仮想空間と発熱体の間隔が小さい、もしくは温度差が大きい場合は、仮想空間の温度などの境界条件が発熱体の解析結果に影響を与えることになる。

そこで、それぞれの発熱量について、発熱体に対する仮想空間の大きさの比(B/A)が発熱体の表面温度の解析結果に及ぼす影響について検討した。図3に発熱体に対する仮想空間領域の大きさと発熱体の平均表面温度の解析結果の関係を示す。なお、ここで設定した発熱量は、一般に電子機器において自然空冷で使用さ

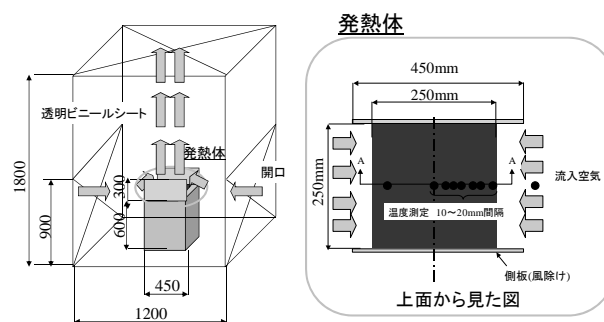


図1 自然空冷熱伝達評価装置

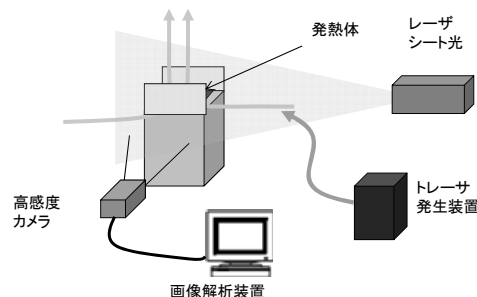


図2 可視化システム(PIVシステム)

れている範囲で設定した。結果として、発熱量によって異なるが、仮想領域は発熱体に対して3~4倍以上の大きさに設定すれば、発熱体の熱解析結果に与える影響を充分小さくできることが分かった。

2.2.2 メッシュ寸法の影響

自然対流の熱流体解析結果において、メッシュの影響を最も受ける発熱体表面近傍のメッシュ寸法について検討を行った。図4に発熱体の大きさに対するメッシュ寸法の比と発熱体の表面平均温度の解析結果の関係を示す。図4において、発熱体寸法に対するメッシュ寸法の影響は最大で約2°Cのばらつきで収まった。よって、ここで示す範囲内にメッシュ寸法を設定すれば、十分な精度で結果が得られることが分かった。

2.3 解析条件設定方法の検証

図1に示す装置について発熱体周りの自然空冷解析を行い、実測値と比較することによって検討した解析条件の設定方法の有効性を検証した。

図5に自然空冷熱伝達についての解析結果、実験結果、および水平上向き加熱平板周りの熱伝達を示す文献値¹⁾を示す。ここでは熱対流の不安定度を表す無次元数 Ra(レーレー)数と熱伝達の大きさを表す無次元数 Nu(ヌセルト)数で整理を行った。なお、発熱体周りの自然空冷熱伝達は、対流熱伝達熱流束に対する周囲空気の温度と発熱体表面温度との差から算出し、対流熱流束は発熱体の消費電力から裏面への熱伝導損失および輻射放熱を減じた値とした。また、解析条件としては、仮想空間領域の寸法を発熱体の約5倍の大きさ、発熱体表面近傍のメッシュ寸法を発熱体の約0.04倍、乱流モデルは時間平均的モデルである k-ε を用いた。

図5において、熱伝達特性は Ra 数が 3×10^6 以上で生じるとされる層流から乱流への遷移による熱伝達の向上も解析結果として得られており、解析結果は測定値と概ね一致した。なお、測定値は文献値とほぼ同じ値を示していることから熱伝達の測定評価方法が妥当であることが確認できた。

図6に発熱体上部領域の速度分布について計算を行った結果、および図2のシステムにて測定した結果を示す。左右対称流れであることから、結果は発熱体中心から端部までとした。熱伝達が行われる発熱体表面近傍において、計算結果は層流流れから乱れが開始される位置や合流部が測定結果と同様の傾向を示した。

3 まとめ

電子機器筐体を想定した評価装置に生じる自然対流の伝熱および流動特性について、解析条件が解析結果に与える影響を検討した。その結果、解析結果が実測値とよい一致を示したことから解析条件の設定手法の妥当性が確認できた。

参考文献

- 1) 木村, 他 2 名 : 日本機械学会論文集 (B 編), 68 巻, 669 号, p. 1515-1522

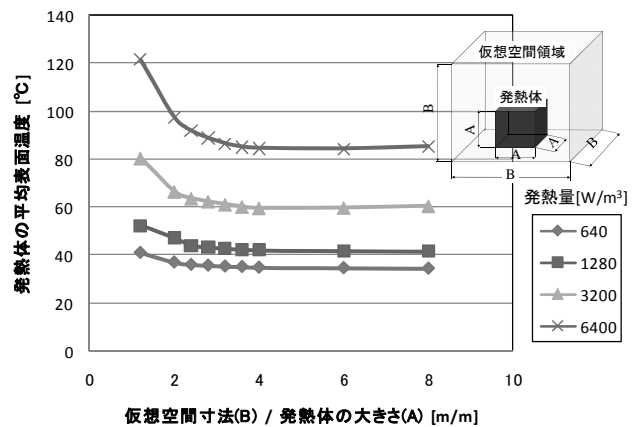


図3 仮想空間の大きさと発熱体の表面温度

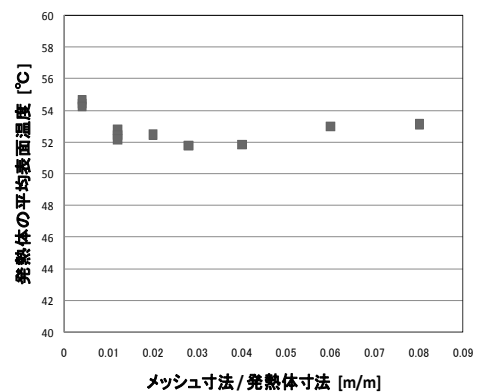


図4 メッシュ寸法の影響

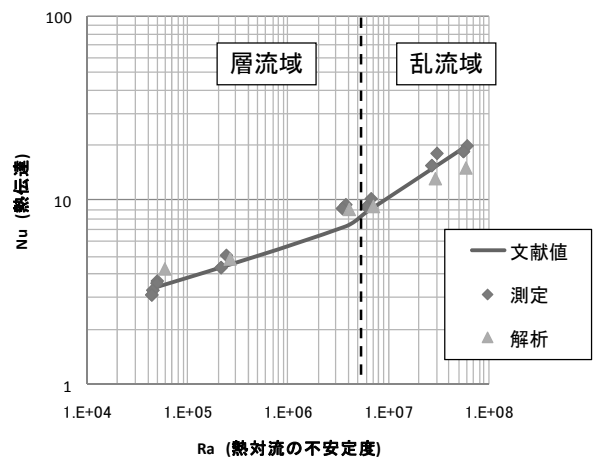
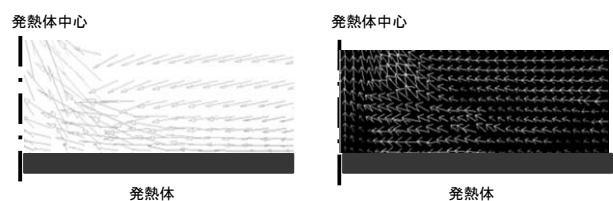


図5 熱伝達の解析結果および実験結果



(a) 計算結果 (b) 測定結果

図6 流動特性の解析結果の検証

生体用 Co-Cr-Mo 合金の超精密切削加工を目的とした 大面積電子ビーム照射による新熱処理法の提案

New Heat-Treatment with Large Area Electron Beam Irradiation
for Ultra-Precision Machining Co-Cr-Mo Alloy

余田裕之, 吉川満雄

Hiroyuki YODEN, Mitsuo YOSHIKAWA

キーワード 大面積電子ビーム照射 / Co-Cr-Mo 合金 / 超精密切削
KEY WORDS Large-Area Electron Beam / Co-Cr-Mo Alloy / Ultra-precision Machining

1 はじめに

超高齢化社会が進行する中で、機能低下した人体組織や臓器を人工物で置換する症例が増加傾向にある^{1,2)}。このような症例に対し、使用される外科系インプラント用材料には機械的特性と生体適合性が要求される³⁾。これらの要求を満足する金属材料はステンレス鋼、チタン合金、Co-Cr-Mo 合金が代表的である。

特に Co-Cr-Mo 合金は耐酸化性と耐摩耗性に優れているため、人工股関節の摺動部の材料として高く信頼されている。しかし現在、人工股関節の耐用年数は十数年程度であり、耐用年数の向上には、Co-Cr-Mo 合金製骨頭の形状精度 $1\mu\text{m}$ 以下・表面粗さ $0.020\mu\text{mRa}$ が同時に必要となる。しかし、Co-Cr-Mo 合金は加工硬化が著しく熱伝導率が小さいため⁴⁾、難削材として知られている⁵⁾。我々はこれまでに粗加工によって生じる加工硬化層が約 $50\mu\text{m}$ であることについて報告を行った⁶⁾。この加工硬化層を避けて仕上げ加工を行うためには、切込み量を $50\mu\text{m}$ 以上とする必要があった。この切込み量は超精密加工で用いられる数 μm の切込み量と比較して非常に大きい。このため、均一な表面粗さと形状精度の達成が困難であった。

そこで本報告では、大面積電子ビーム照射が試料の最表面のみに短時間で熱的效果を与えることを利用して、加工硬化層を軟化させ、数 μm の低切込み量での超精密加工の可能性について検討を行った。

2 実験手法

初めに Co-Cr-Mo 合金端面を超精密旋盤 (Precitech : Nanoform700) を用いて粗加工を行った。加工条件は、主軸回転数 $S=500\text{rpm}$ 、送り速度 $F=0.003\text{mm/rev}$ 、切込み量 $50\mu\text{m}$ であった。次に大面積電子ビーム装置 (Sodic :

CRS-SOLO : 図 1) を用いて熱処理を行った。照射条件はカソード電圧 $C=30\text{kV}$ 、ソレノイド電圧 $S=1.5\text{kV}$ 、真空度 $V=0.05\text{Pa}$ 、照射距離 50mm 、照射回数 30 回であった。1 照射あたりのエネルギーは 5.73J/cm^2 、処理時間は 10 分であった。

また、電子ビーム照射前後で Co-Cr-Mo 合金断面のピッカース硬度分布測定および EPMA (JEOL : JXA-8500FS) を用いて電子ビーム照射前後での断面の結晶構造分析を行った。

最後に、電子ビーム照射後の Co-Cr-Mo 合金端面を cBN (cubic Boron Nitride) 工具と単結晶ダイヤモンド工具を用いて低切込み量での切削加工を行い、加工面の表面粗さ測定を行った。cBN 工具形状はすくい角 $\alpha=0^\circ$ 、逃げ角 $\epsilon=7^\circ$ 、工具 $R=0.4\text{mm}$ 、刃先は $0.08\text{mm}\times 15^\circ$ のチャンフアが施されている。また、単結晶ダイヤモンド工具形状はすくい角 $\alpha=0^\circ$ 、逃げ角 $\epsilon=7^\circ$ 、工具 $R=1.0\text{mm}$ で、刃先稜丸み $\rho=1\mu\text{m}$ であった。加工抵抗測定は 3 成分動力計 (Kistler Co. : type 9251A) を用いた。また表面粗さ測定には走査型白色光干渉計 (Zygo : NewView 5000) を用いた。

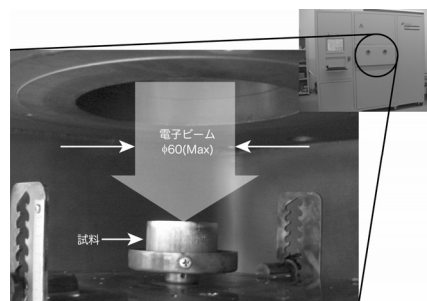


図 1 大面積電子ビーム装置

3 実験結果

図 2 に電子ビーム照射前後の Co-Cr-Mo 合金断面の硬度分布を示す。照射前の最表面は硬度が $750\text{HV}0.005$ まで達しており、加工硬化が著しいことが確認できる。この硬度が一定になる

のが $50\mu\text{m}$ であるため、従来は最表面の硬化層を避ける目的で仕上げ加工時の切込み量を $50\mu\text{m}$ とした。一方、電子ビーム照射後の硬度分布は本来の母材硬度($500\text{HV}0.005$)程度まで減少していることが分かる。

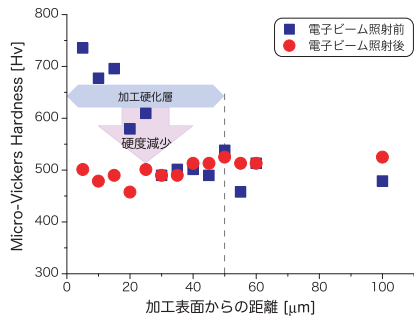


図2 大面積電子ビーム照射前後の硬度分布

図3に電子ビーム照射前後のCo-Cr-Mo合金断面の結晶構造を示す。(a)はImageQuality、(b)はfcc構造をもつ γ 相、(c)はhcp構造を持つ ϵ 相のCoの分布をそれぞれ示している。(b)と(c)については、カラー表示された部分はその相が存在することを表している。また、点線はCo-Cr-Mo合金の切削面である。一般にCo-Cr-Mo合金は室温下においてhcp構造の ϵ 相が安定であり、塑性加工性に乏しい。しかし、fcc構造の γ 相では加工性が向上することが知られている^{1,3)}。被削材のCo-Cr-Mo合金はfcc構造で安定化されている。電子ビーム照射前には、粗加工によって最表面にhcp構造を持つCoの ϵ 相が形成されている。一方、電子ビーム照射後には、fcc構造の γ 相のみとなっていることから、加工性が向上したと考えられる。

図4に従来の切込み量 $50\mu\text{m}$ と電子ビーム照射後に低切込み量 $5\mu\text{m}$ で端面切削を行った場合のcBN工具すくい面の光学顕微鏡像を示す。また図5に、(a)電子ビーム未照射+切込み量 $50\mu\text{m}$ の従来条件、(b)電子ビーム照射+切込み量 $5\mu\text{m}$ の加工条件でのCo-Cr-Mo合金端面の仕上げ加工面結果と主分力の平均値を示す。また、図5(c)は工具をダイヤモンド工具に変えた場合の加工結果である。cBN工具を使用した場合、加工面の表面粗さは同程度であるが、従来の切込み量 $50\mu\text{m}$ の場合、主分力が 2.5N と大きく、工具摩耗が進行していることが分かる。一方、電子ビーム照射後に低切込み切削を行った場合、主分力が 0.5N まで減少し、工具摩耗が抑制されていることが分かる。この結果から、より均一な加工表面が期待できる。また、単結晶ダイヤモンド工具の場合の加工面粗さは $0.007\mu\text{mRa}$ であった。人工股関節の骨頭の表面粗さは端面加工時の2倍程度まで悪化する場合もあったため、骨頭に要求される表面粗さ $0.020\mu\text{mRa}$ 以下を常に達成するためには端面

の表面粗さは $0.010\mu\text{mRa}$ 以下を必要とするが、本報告にて提案した電子ビーム照射と低切込み切削により、要求を満足できると考えられる。

4 まとめ

Co-Cr-Mo合金の低切込み量での切削加工を実現するため、大面積電子ビーム照射による効率的な熱処理法を提案した。電子ビーム照射によって、粗加工で生じたhcp相が、加工前のfcc相への変化と硬度低下をもたらした。その結果、電子ビーム照射後のCo-Cr-Mo合金の低切込み量での仕上げ加工において工具摩耗が抑制され均一な表面粗さを実現できた。

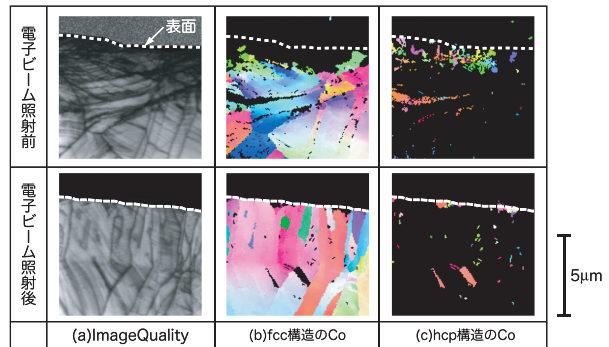


図3 電子ビーム照射前後の結晶構造比較

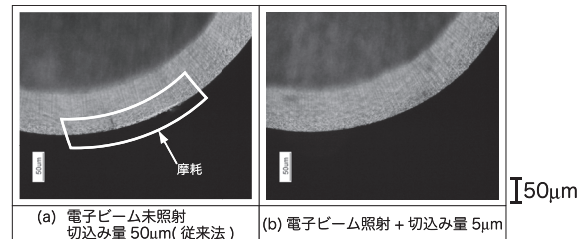


図4 仕上げ加工後のcBN工具すくい面

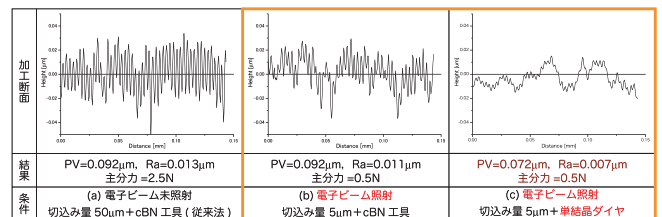


図5 Co-Cr-Mo合金表面の断面曲線

文献

- 1) 村上輝夫 編著: "生体工学概論", コロナ社 (2006) pp.157-171
- 2) 岡崎義光: "インプラント用金属材料の標準化動向および破損等の不具合解析", 金属, Vol.77 No.2 (2007) pp.187-193
- 3) 千葉昌彦: "生体用NiフリーCo-Cr-Mo合金の高機能化", 金属, Vol.77 No.2 (2007) pp.155-161
- 4) 金枝敏明, 西隆之, 横溝精一, 吉川満雄, 余田裕之, 藤原邦彦: "人工関節用Co-Cr-Mo合金の切削加工面性状に影響を及ぼす切削現象の把握", 日本機械学会中国四国支部学術講演会 講演論文集 (2008) 1022
- 5) 狩野勝吉 著: "難削材・新素材の切削加工ハンドブック", 工業調査会 (2002)
- 6) H. Yoden, et al: "New finishing process of Co-Cr-Mo alloy head for artificial hip joints -using ultra-precision cutting and large area electron beam machining-", Proceedings of the 7th eupsen (2007) pp.308-311

レーザーを利用したNiTi合金チューブの微細切断加工

Micro Cutting for NiTi Alloy Tube using Laser Process

窪田真一郎, 横溝 精一, 浅原 美則*, 岸本 卓*, 山下 修蔵*

Shinichiro KUBOTA, Seiichi YOKOMIZO, Minoru ASAHARA, Suguru KISHIMOTO and Syuzo YAMASHITA

キーワード レーザ切断/ NiTi合金/ YAGレーザー/ステント

KEYWORDS Laser Cutting/ NiTi alloy/ YAG laser/ Stent

1 はじめに

近年、胆管や頸動脈などの疾患に対して、超弾性機能を有したステントが使用され始めている。狭心症等の治療に用いられる冠動脈用ステントは、拡張時にバルーンを用いる“balloon expandable”タイプである。一方、胆管ならびに頸動脈用ステントは、NiTi合金の形状記憶ならびに超弾性機能を利用した“self expandable”タイプである。留置箇所にて、拘束を解くことによって自ら元の形状に復元し、狭窄部を拡張、支持する¹⁾。NiTi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や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。これまでに、コバルトクロム合金製チューブを用いた冠動脈用ステント(φ1.55 mm, 肉厚0.1mm)の切断工程についてはほぼ確立できた²⁾。一方、NiTi製ステントは、φ2.5 mm程度のNiTi製チューブに網目形状を加工した後、形状記憶のための熱処理を行いながらφ15~20 mmまで拡張される。そのため、冠動脈用ステントと比して形状が複雑であることから、切断パスの設計が仕上がり品質に大きく影響をおよぼす。本報告ではNiTi製ステントの切断工程の高品質化について述べる。

2 実験方法

2.1 レーザ加工装置

本実験ではレーザー加工装置として、微細レーザー加工システム(LPL System Inc.製Stent_Cutter System 2002)を使用した。図1に外観図を示す。本装置は、YAGレーザー発振器、光学系ならびに駆動部から構成されている。YAGレーザー発振器は、パルス発振方式である。本装置においては、

レーザー照射点を水冷する機能を有している。被加工物である金属製チューブの一端から冷却水を供給し、加工点である他端側を水流で冷却する。本実験では、切断幅を約50μmに設定している。駆動部は、直線ならびに回転ステージを組み合わせたものであり、NCプログラムにより制御される。本実験では、被加工物としてφ2.45 mm, 肉厚0.19 mmのNiTi合金製チューブ(Minitubes社製)を使用した。



図1 レーザ加工機の概要図

2.2 NiTi製ステントの形状

図2は本実験で試作したステントの展開図を示したものである。図2(A)は冠動脈用ステントの形状であり、図2(B)は本実験で試作したNiTi製ステントである。図から明らかなように、NiTi製ステントは円周方向のセル数が非常に多い。これは拡張したときの半径方向の剛性を高めるためである。表1は、冠動脈用ステントとNiTi製ステントの形状を、切断距離ならびに表面積の観点から比較したものである。本実験で試作したNiTi製ステントのレーザー切断距離は従来の形状の約4.5倍であるため、加工時間が長い。また金属チューブをレーザー加工により除去する割合は、従来形状が72%であるのに対して、NiTi製ステント形状は

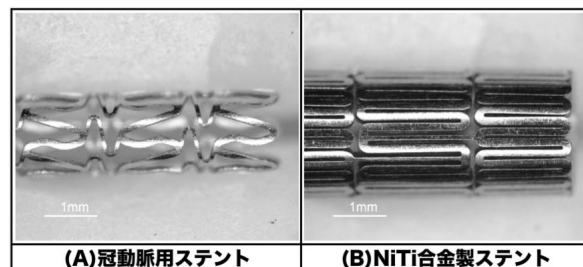


図2 NiTi製ステントの形状

*株式会社 日本ステントテクノロジー

表1 切断距離ならびに表面積の比較

	切断距離	表面積	除去率
(A)	470mm	26mm ²	72%
(B)	2100mm	131mm ²	56%

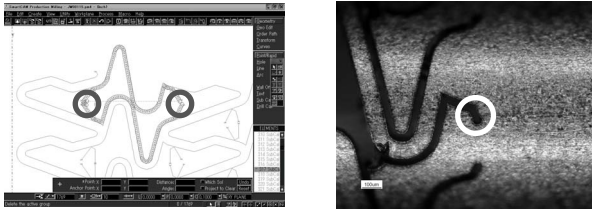


図3 切断パスならびに切断開始点の処理

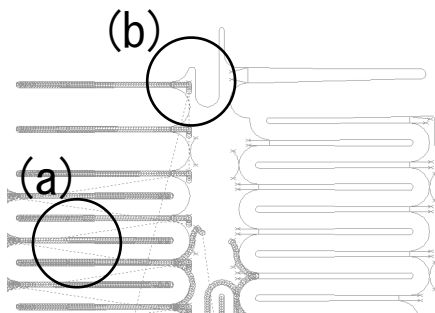


図4 NiTi製ステントの切断パス

56%である。すなわちNiTi製ステントは、切断距離が長いにもかかわらず、除去する面積の割合が少ないことから、形状が非常に緻密であることを示している。

3 実験結果

本形状の特徴は、ステントの半径方向の剛性を向上させるため、セル部をできるだけ太くする考え方で設計されている。そのため従来の形状と比べて、切り抜く領域が狭く、切断の開始点ならびに終了点の処理が煩雑となる。以下に具体的に示す。

図3はCAMによる切断パスの設計とその切断結果を示したものである。レーザー切断の開始点ならびに終了点では、ビームのスキャンが一瞬停止することから、その点においては、瞬間的ではあるが過剰な入熱状態になり、切断品質が低下する。したがって、開始点、終了点は輪郭線に影響のない、切り屑部に設定する。図2に示した冠動脈用のステント形状では、切り屑の面積が比較的大きいことから、切断開始点ならびに終了点を容易に設定することができる。

図4は本実験で試作したNiTi製ステントの切断

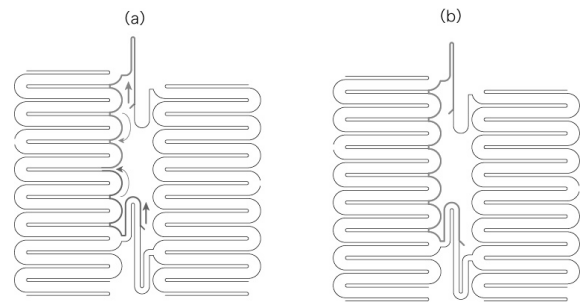


図5 検討したリンク部の切断パス

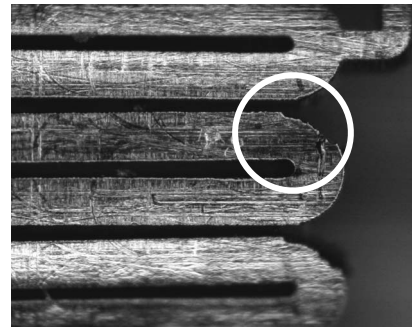


図6 切断不良部

パスのシミュレーションを示したものである。図中(a)において形状が非常に密になっていることが分かる。また形状を分割している切断幅はセル部においてビーム1本分、すなわち40 μ m程度である。また、図中(b)に示すように形状が入り組んでいる箇所においては、切断開始点や終了点を設定する際に他のパスに影響をおよぼさないように考慮する必要がある。

図5はリンク部におけるカッティングパスの概要を示したものである。リンク部を切り抜く方法として2種類検討した。図5(a)は、切り抜き部の中央付近でパスを2分割したものであり、図5(b)は、円弧部を一気に加工し、開始ならびに終了点をリンクの直線部に設けたものである。実際に切断を行った結果、図5(a)では分割点を空間が非常に狭いセル内部に設定したため、ビームの終了点近傍の形状が不良となった。以上のことから、ここでは図5(b)のパスを採用し切断を行った。

図6は、図5 (b) のパスを用いて切断を行った円弧部近傍の光学顕微鏡写真である。図から明らかなように白円内のセル円弧部において、一部が欠けたように切断不良が発生した。

図7に形状不良が発生した近傍の状態を示す。白丸内の円弧部においては、良好な切断が行なわれているのに対して、破線円内においては切断不良が発生している。以下に不良原因について考察した。

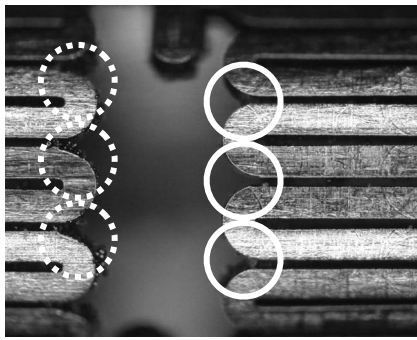


図7 発生箇所

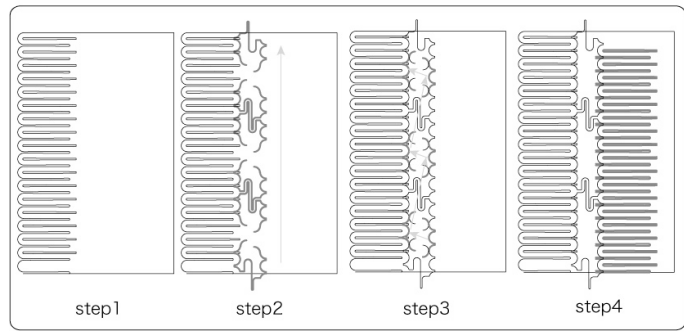


図9 改良したリンク近傍の切断パス

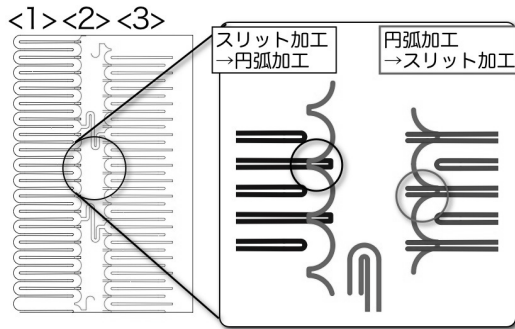


図8 NiTi製ステントのリンク部における切断パスの詳細

図8は、本形状におけるツールパスの模式図である。図から明らかなように、<1>において、チューブ端部の円弧ならびにスリット加工を行う。その後<2>に示すリンク部を加工した後、<3>のスリット加工を行う。本加工における切断不良位置と照らし合わせてみると、「スリット加工後に円弧加工」の工程において発生している。一方、「円弧加工後にスリット加工」の工程では良好な切断が行われている。これらのことから切断不良の原因を以下のように推察した。スリット近傍ではチューブの剛性が低下していることから、円弧加工を行う際に局所的なたわみ等が発生し、その結果切断不良が発生しているものと思われる。特にリンク部においては、セル部と比較して除去面積が非常に大きい。またこれらの広い領域を2工程で切り抜くことから、切断加工の開始時と終了時ではチューブ剛性が大きく異なる。その結果たわみ量も増加し、切断品質に影響をおよぼすものと予想される。

図9はリンク部の切断工程を改良したパスの概要を示したものである。step 1でスリット加工を行った後、step 2では、矢印の方向にリンク部と円弧部の一部のみを切断する。これによって、スリット部近傍はチューブとは完全には離断しないことから、チューブ剛性の確保が可能となり、たわみ等が抑制されるものと考えられる。続いて、step 3に示すように、残りの円弧部を順次切断す



図10 改良した切断パスによるリンク近傍

ることによりリンク部を切り落とし、再びセル部の切断加工を行う (step 4)。

図10は、改良したカッティングパスにより切断加工を行ったNiTi製ステントの円弧部近傍の光学顕微鏡写真を示したものである。図から明らかなように、円弧部には欠け等の切断不良は観察されず高品質な形状加工が可能である。

4 まとめ

本研究では、NiTi製ステントの切断試験を行った。冠動脈用ステントと比較して、半径方向の剛性や柔軟性などの機械的特性の要求が厳しいNiTi製ステントは、設計形状が複雑である。また切断後は、超弾性機能を付加するために、機械的な拡張と熱処理を繰り返す必要がある。したがって、NiTi製ステントの形状作製には、安定した切断品質を実現するために切断手順の詳細な検討が不可欠である。

参考文献

- 1)角田方衛ほか:”金属系バイオマテリアルの基礎と応用”,株式会社アイピーシー(2000)P.494
- 2)窪田真一郎ほか, 岡山県工業技術センター報告, 33, 51-53(2007)

鏡面切削加工によるミラーの加工条痕が反射特性に与える影響

Effect of Tool Marks on Reflection Characteristics of Mirror

勝田智宣・横溝精一

Tomonori KATSUTA, Seiichi YOKOMIZO

キーワード 超精密加工 / ダイヤモンドバイト / 超精密旋盤 / 加工条痕 / 全周撮像装置

KEY WORDS Ultraprecision Cutting / Diamond Tool / Ultraprecision Lathe / Tool Marks / ODV

1 はじめに

現在、広視野光学系の実現のため、様々な光学方式の研究が行われている。またそれらの広視野光学系を利用した多くのアプリケーションも開発されている。その中でも災害用レスキューロボットの眼や監視カメラには、広視野光学系の一つであるODV(OmniDirectional Vision：全周撮像装置)が用いられている。この光学系は側面視野用の主鏡と副鏡、および前方視野用のレンズを用いることによって、前方180°以上の視野を持ち、かつ得られた画像の歪みが小さいという非常に優れた特長を有している。

現状のODVに用いられるミラーのサイズはφ40～100mmであり、超精密旋盤と単結晶ダイヤモンドバイトを用いてアルミウム合金を切削加工することによって製造されている。このODVをφ10mm程度まで小型化できれば、医療や工業分野への多様な応用が期待できる。しかしながら鏡面切削加工における加工条痕によって、光の回折・干渉が発生し、鏡面部に虹のような干渉縞が生じ、反射像に悪影響をおよぼす場合がある。また光学性能を評価する上で非常に重要なファクタである解像力についても加工条痕が影響を与える可能性がある。

そこで本研究では、鏡面切削加工の観点から、被削材をアルミニウム合金として、加工条痕が反射特性に与える影響について実験的検討を行った。これらの結果を基に小型φ9mmODV用ミラーであるφ8.0mmの主鏡とφ4.0mmの副鏡の試作を行った。

2 実験方法

コーナ半径が0.2mmおよび1.0mmの単結晶ダイヤモンドバイトを用いて、φ40mmのアルミニウム合金(JIS A5056)を外部から内部に向かって平面切削を行い、加工条痕が干渉縞や解像力に与える影響について検討を行った。実験に用いた加工機はテーラーホブソン社製超精密旋盤Nanoform600であり、加工条件は表1に示す2種類である。また表面粗さの測定にはZygo社製走査型白色干渉計NewView5000を用いた。

作製した2種類のミラーを白熱電球(豆電球)の近くに置き、加工条痕が干渉縞に与える影響について検討を行った。白熱電球からミラーまでの距離は約1mとし、ミラーから約0.3m離れた位置で干渉縞を撮影した。干渉縞が生じる光源位置は加工条痕の違いによって微妙に変化する。そのため、光源位置を微妙に調整して、干渉縞が最も鮮明になるようにしている。

次に解像力について検討を行った。ここで言う解像力とは矩形波格子状チャートにおいて白黒の縞が目視で分離していると認められる限界値のことである²⁾。写真カメラ・レンズ評価用テストチャートをミラーに反射させ、デジタルカメラで撮影することにより、解像力を評価した。図1に示すように反射鏡から約1mの位置にテストチャートを設置し、反射鏡から約0.3mの位置にデジタルカメラを設置する。入射角と反射角は15°である。これらの反射特性の結果を基に小型ODV用ミラーの作製を行った。

3 実験結果

図2は作製した2種類のミラーの表面粗さの測定結果を示す。ミラーは送り量を変化させることによって単位長さあたり加工条痕の本数は異なるが、同程度の表面粗さ(約PV10nm)になるように加工条件を設定している。図より単位長さあたりの加工条痕はコーナ半径R1.0mmよりR0.2mmの方が多くことがわかった。

表1 加工条件

工具	材種	単結晶ダイヤモンド	
	コーナ半径 R	0.2mm	1.0mm
	すくい角	0°	0°
	逃げ角	7°	7°
	切り込み量 d	5μm	5μm
	主軸回転数 f	500rpm	500rpm
	送り量 V	5μm/rev	10μm/rev
	クーラント	オイルミスト	
	被加工物	A5056	

図3は作製した2種類のミラー表面に発生した干渉縞の状態を示す。図より単位長さあたりの加工条痕が多いR0.2mmの方が干渉縞は鮮明に発生していることがわかった。

図4はデジタルカメラで撮影された解像力用テストチャートの拡大図を示す。テストチャート上の数字は白黒線からなるラインペアの幅であり、単位はmmである。また数字は反射像であるため反転している。図からいずれの加工条件の反射像も縦横ともに0.35～0.4mmの幅が確認でき、デジタルカメラの解像力を越える精度を持っていることがわかった。これらのことから、本実験の範囲では単位長さあたりの加工条痕の本数は解像力に影響を与えないことがわかった。なお本実験で用いたデジタルカメラ(1000万画素)と比べて、試作する小型ODVで用いるCCDカメラは低解

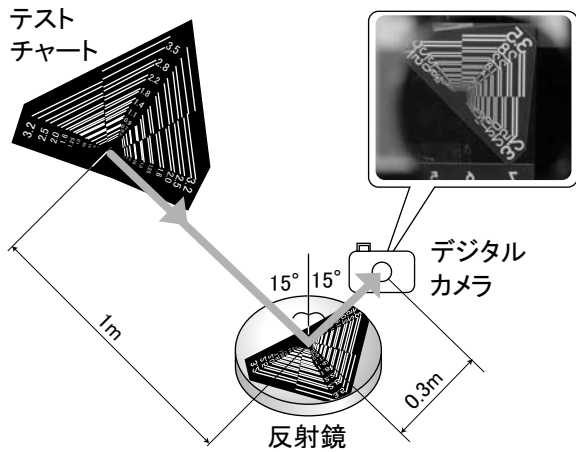


図1 解像力のテスト方法

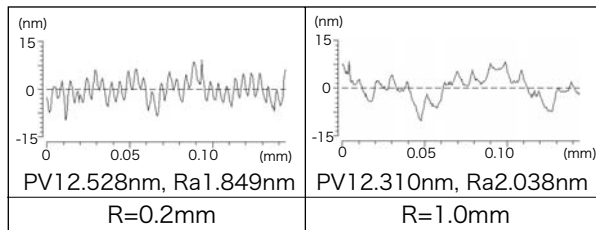


図2 加工条件の違いによる表面粗さ

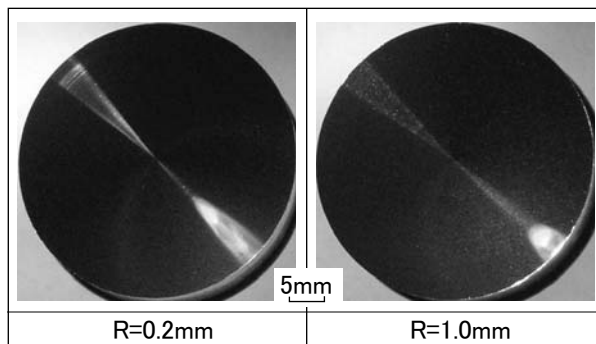


図3 加工条件の違いによる干渉縞

像度(25万画素)であり、反射鏡は小型ODVで使用するための十分な解像力を持っていると言える。

以上の結果から、干渉縞の発生を抑制するためには単位長さあたり加工条痕を少なくする必要があることと、解像力は単位長さあたりの加工条痕の本数には影響されないことが確かめられた。実験によって得られた最適加工条件：工具コーナ半径1.0mm、送り量10μm/rev、切り込み量5μmによって鏡面切削加工された主鏡と副鏡を図5に示す。

4 まとめ

加工条痕が反射特性に与える影響について検討を行い、外径φ10mm未満のODVの主鏡と副鏡の作製することができた。今後、実用化やさらなる小型化を行う。本報告により得られた結論は以下の通りである。

- (1) 光による干渉縞の発生を抑制するためには単位長さあたりの加工条痕を少なくする必要がある。
- (2) 単位長さあたりの加工条痕は解像力には影響しない。

参考文献

- 1) 瀧口純一, 吉田実, 竹家章仁, 伊豫田真, 橋詰匠, 日本機械学会論文集(C編), 69巻680号, 989-996(2003)
- 2) 岸川利郎: “光学入門”, オプトロニクス社(1999) p.190

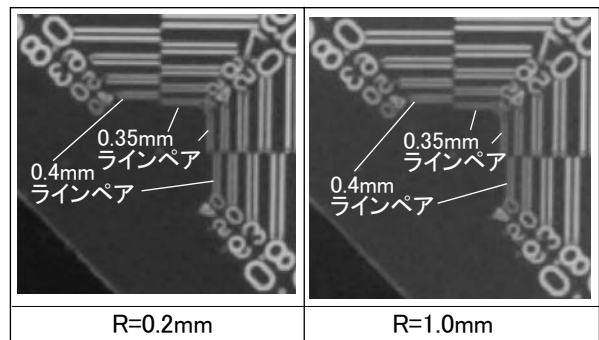


図4 ミラーに反射されたテストチャート

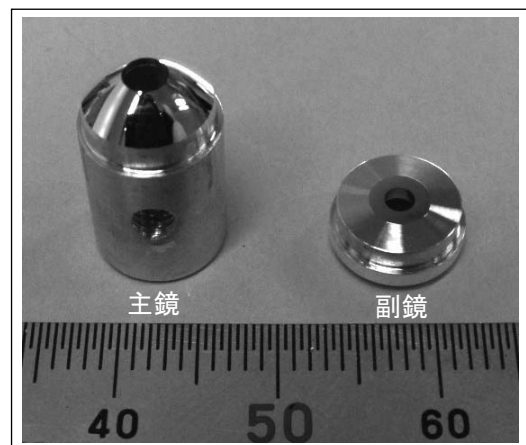


図5 試作した主鏡と副鏡

振動特性に及ぼす接合因子の影響

Effect of Connecting Factor on Vibration Characteristics of Structures

辻善夫・真田 明

Yoshio TSUJI and Akira SANADA

キーワード ボルト結合／固有振動数／減衰率／モード解析

KEY WORDS Bolted joint /Natural frequency /Damping ratio /Modal analysis

1 はじめに

現在、機器の小型・軽量化が進み、機器は振動し易くなっている。このため従来からの事後対策的な方法では解決が難しく、開発段階で低振動化を意識した設計が必要である^{1)~3)}。ただし、モジュール毎の振動特性は有限要素法などを用いて予測可能であるが、モジュール同士の接合部の振動特性を正確に予測することは難しい。そのため、機器の振動対策はモジュールを組み合わせた状態で振動計測を行い、試行錯誤的に行われるため開発効率を低下させている。そこで、本研究では接合部の振動特性の精密なモデル化を行い、部分構造合成法を用いて接合後の振動特性の推定を行う。これにより機器全体の振動特性の予測精度向上を目指す。本報告では2つの構造物を接合した場合の振動特性を実測し、ボルト締め付けトルクなどの接合条件の影響について検討する。ここでは2本の梁をボルト接合した場合の結果について示す。

2 実験システム

図1に実験に用いた梁の外形と計測環境を示す。2本の梁Aは真鍮製(長さ250mm×25mm×厚さ6mm)で、端に開けたφ6.2mmの穴によりM6ボルトで締結する(これを梁AAとする)。図1のz軸が鉛直方向となるように梁AA'を紐で天井から吊りし、インパクトハンマにより-x方向に加振する。梁に計5個の加速度センサを梁AAの一端から25, 125, 225, 325, 425[mm]の位置に張り付け、各点のx方向の加速度を計測する。計測したハンマ加振力、加速度はFFTアナライザによって解析し、周波数伝達関数(以下、FRF)を得る。このFRFをモード解析ソフト(Vibrant Technology社製MEScopeVES)によって振動特性(振動モード(固有振動数、減衰率、モードシェイプ))を算出する。

このような計測環境の下、ボルトの締め付けトルクと、接合部に挿入するゴムシート(25×25×3[mm])枚数(0~3枚)により接合条件を変化させ、これらの梁AA'の振動特性に与える影響を調べる。

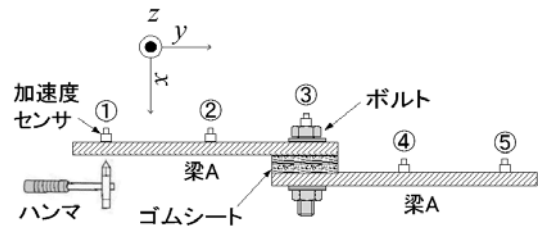


図1 梁AAの接合構造

3 実験結果

3.1 締付トルクの影響

図2にゴムシートを挟まない場合の点⑤におけるFRFを示す。図より800Hzまでに4次までの共振を確認できる。図3はz方向から見た各モードでの梁のモードシェイプであり、5点で表した梁の形状に相当する。実線と点線は図1の点⑤の振幅が最大になる時のシェイプである。図より梁の接合点③は、1次、3次モードの場合は振幅の腹となり、2次モードでは節(振動しない点)となる事が分かる。

図4、5に、ゴムシートを2枚挟み、締付トルクTを変化させた場合の固有振動数fおよび減衰率ζ(T=1[Nm]のときの各モードの固有振動数および減衰率を1として正規化)を示す。Tの増加により固有振動数が増加しているが、これはゴムを圧縮することにより等価的な剛性が増加したためと思

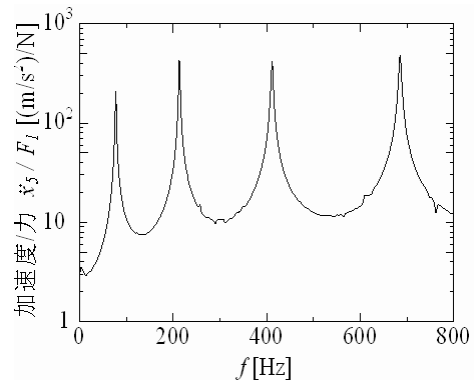


図2 周波数応答関数

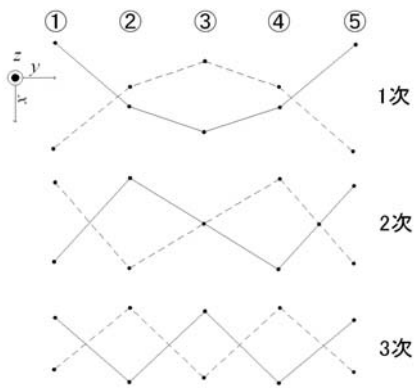


図3 モードシェイプ

われる。また、減衰率が低下しているが、これは剛性増加により接合部を伝搬する振動エネルギーが増加し、ゴムで吸収される振動エネルギーが減少したためと思われる。

また、いずれの場合も2次モードは他のモードに比べ変化割合が小さかった。これは締結点である点③は、2次モードで振動の節となるため曲率が小さく、影響が小さくなるためと思われる。

3.2 ゴムシート厚さの影響

図6、7に、ゴムシート厚さ d [mm] を変化させた場合の固有振動数 f および減衰率 ζ ($d=0$ [mm] の時の各モードの固有振動数および減衰率で正規化)を示す。 d の増加により固有振動数が増加しているが、これはゴムシート厚増加に伴い、剛性が低下したためと思われる。また、減衰率が増加しているが、これはゴム厚増加により吸収される振動エネルギーが増加したためと思われる。

4 まとめ

接合条件が振動特性に与える影響を調べるため、2本の梁をボルト接合し、ボルトの締め付けトルク、介在物の厚さを変化させ振動特性の計測を行った。その結果、接合した梁の固有振動数、減衰率はこれらの条件に影響を受けることを確認した。

これらのことから、締め付けトルクや介在物の影響を考慮して接合部の振動特性のモデル化を行うことで、機器全体の振動特性の推定精度向上が期待できると考えられる。

参考文献

- 1) 倉部誠, 市原千治: “わかりやすい振動モード解析入門”, 日本工業新聞社 (1989)
- 2) 古池治孝他: “振動の考え方・とらえ方”, オーム社 (1998)
- 3) 岸本喜直, 遠藤満: “ボルト締結構造系の動特性評価法に関する研究”, D&Dynamics and Design Conference 2006 予稿集, p95 (2006)

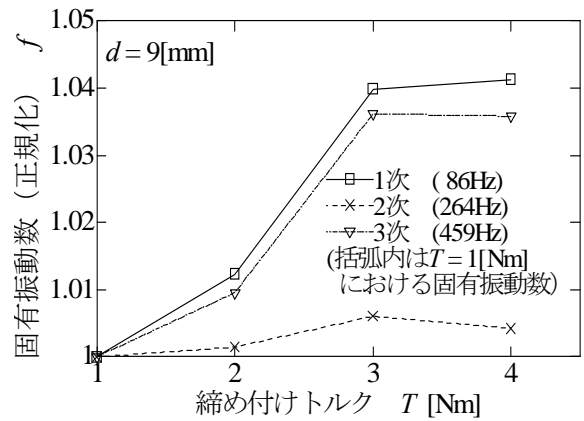


図4 締め付けトルクによる固有振動数の変化

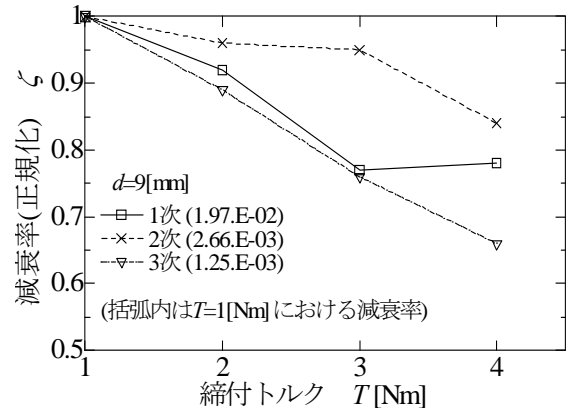


図5 締め付けトルクによる減衰率の変化

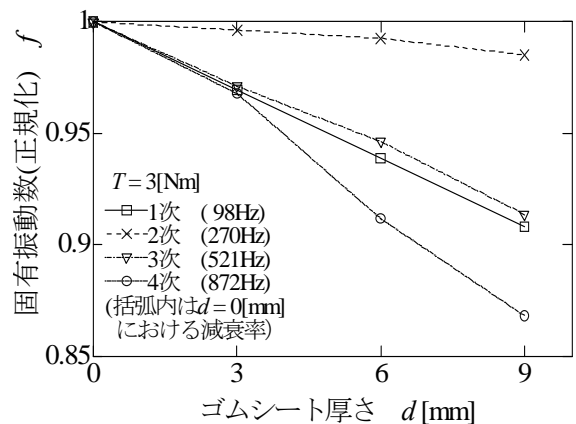


図6 ゴムシート厚さによる固有振動数の変化

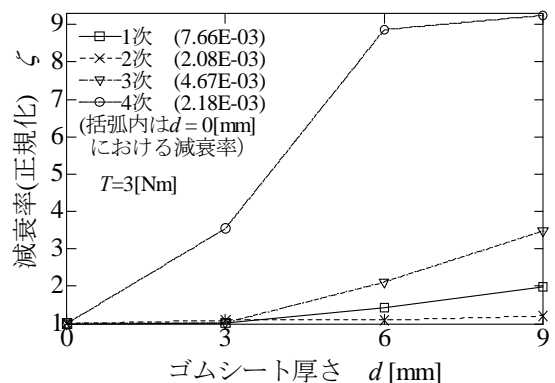


図7 ゴムシート厚さによる減衰率の変化

有限要素法を用いた快適な福祉機器の設計技術の開発

Development of Design Technique of Comfortable Welfare Equipment by Finite Element Method

永山則之

Noriyuki NAGAYAMA

キーワード バイオメカニクス／有限要素解析／ギャッチベッド／車椅子

KEY WORDS Biomechanics／Finite element method／Gatch bed／Wheelchair

1 はじめに

解析シミュレーションを福祉機器の設計に役立てることを目的に、ギャッチベッドの背上げ時にクッションを用いることによるずれの低減の検討と、車椅子使用時に姿勢保持具を用いることによる保持性の検討を、3次元人体有限要素モデルを用いたシミュレーションにより行った。

自力で身体を支えることができない患者さんの上半身をギャッチベッド上で起こす時や、車椅子に座っての移動時など、上半身が安定しないため、身体が前のめりになるなどして、ズリ落ちる心配がある。このような患者さんに対して、クッションや姿勢保持具を用いることは、患者さんの身体の安定性を高める効果がある。

2 方 法

3次元人体有限要素モデルは既報¹⁾と同じモデルとし、腰、膝、肩などの関節は回転可能で、身長は175cm、体重は80kgである。体重は重力加速度を与えることで再現した。

2.1 ベッド背上げ時のクッションの効果

ギャッチベッドの膝上げの代わりに、膝下に置いたクッションが膝上げと同等の効果があるかどうか検討する。図1に示すように、膝下にクッションを置いて背上げを行った時、背上げ・膝上げともに行った時、膝下にクッションを置かずに行った時の3つの場合についてお尻の移動量を比較した。3つの場合とも初期状態では3次元人体有限要素モデルを水平に寝かせていて、最終的に図1に示す3つの異なる状態になるようにベッドを動かした。

市販のギャッチベッドの動きを動作解析装置でデジタル化し、コンピュータにとりこみ有限要素解析でベッドの動きを再現した。クッションに相当する有限要素にはウレタンの材料定数を与えた。

2.2 車椅子着座時の姿勢保持具の効果

図2に示すように、姿勢保持具の無い場合と有る場合について上半身の移動量を比較した。どちらの場合も初期状態では重力加速度を0にして3次元人体有限要素モデルを着座姿勢にしている。時間とと

もに重力加速度を9.8まで増加させ、その後、重力加速度を9.8に保持する。この3次元人体有限要素モデルは自力で身体を支えることはできないので、重力によって身体が下がっていく。

お尻の下に敷くクッションに相当する有限要素にはベッドで用いたのと同じ材料定数を与えた。また、姿勢保持具は動かないように背もたれに固定した。

3 結 果

3.1 ベッド背上げ時のクッションの効果

図3に背上げ角度45度でのシミュレーション結果を示す。この時のお尻の移動量は、膝下にクッションを置いて背上げを行った時111.2mm、膝上げ・背上げともに行った時99.3mm、膝下にクッションを置かずに行った時129.8mmである。クッションを置くことによりお尻の移動量は膝上げ・背上げともに行った時ほどではないが、クッションを置いていない時より小さくなり、すべりの低減にクッションが有効であることが示された。

3.2 車椅子着座時の姿勢保持具の効果

図4に車椅子着座時に姿勢保持具が無い場合とある場合のシミュレーション結果を示す。姿勢保持具が無い場合には上半身が椅子からすべり落ちる。一方、姿勢保持具が有る場合には、上半身がすべり落ちることは無くなっている。

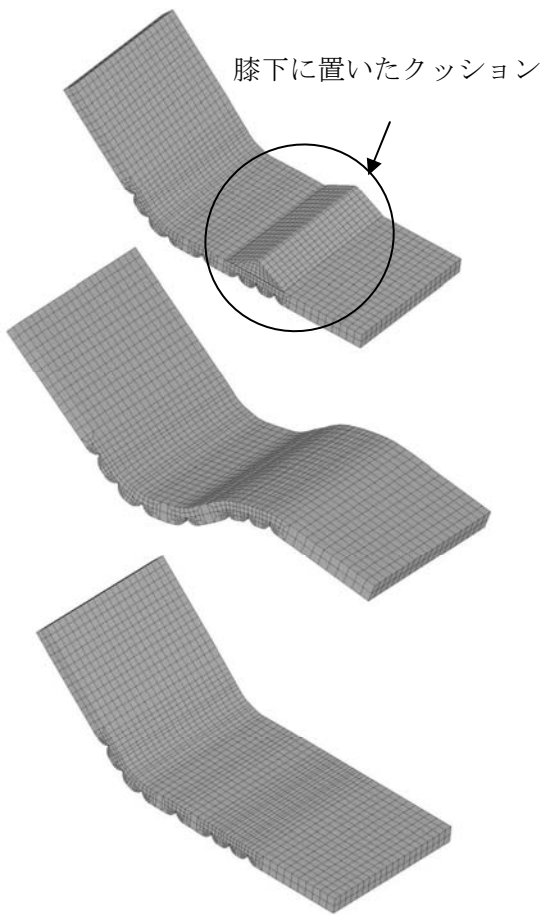
4 ま と め

介護用ベッドの背上げ時に身体のすべりを低減するには、膝下にクッションを置けば、膝上げ・背上げともに行った時と同程度の効果があることが、シミュレーションにより分かった。

また、車椅子着座時の姿勢保持具を用いることにより上半身が滑り落ちることがないこともシミュレーションにより再現できることが分かった。

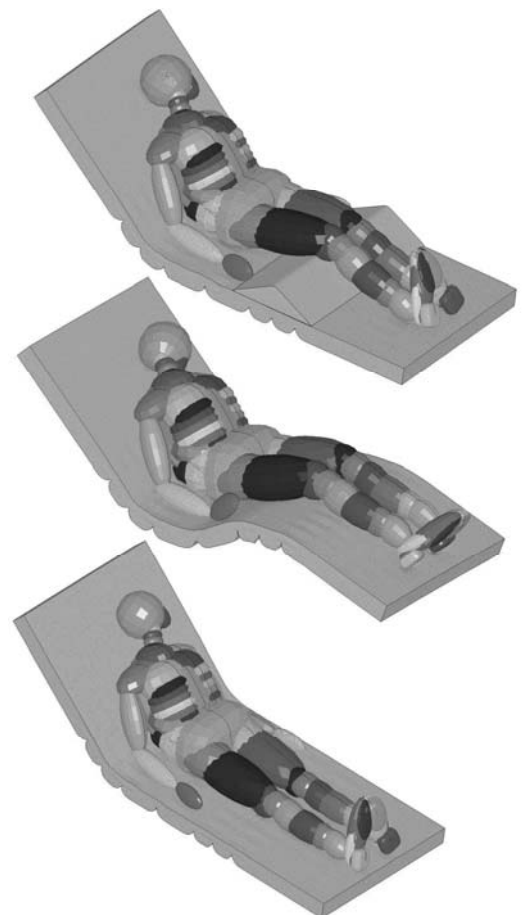
参考文献

1) 永山則之:岡山県工業技術センター報告 第33号(2007)



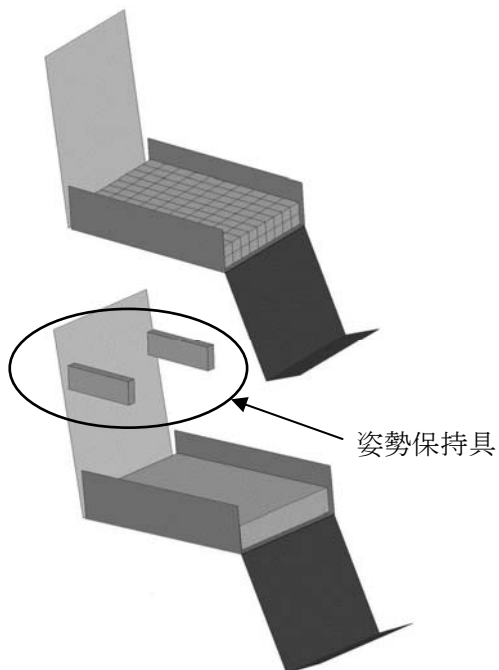
- 上段 クッションを置いて背上げを行った時
- 中段 背上げ・膝上げともに行った時
- 下段 クッションを置かずに背上げを行った時

図1 ベッド背上げ時のモデル



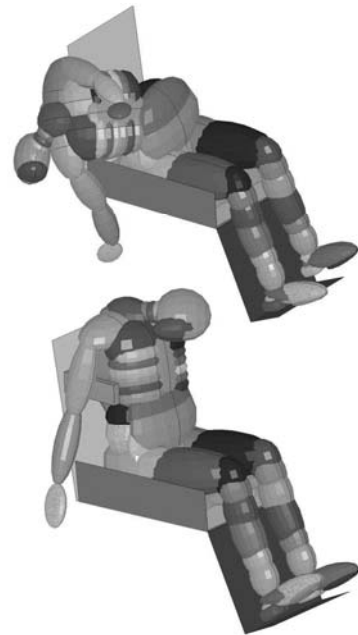
- 上段 クッションを置いて背上げを行った時
- 中段 背上げ・膝上げともに行った時
- 下段 クッションを置かずに背上げを行った時

図3 ベッド背上げ時のクッションの効果



- 上段 姿勢保持具無し
- 下段 姿勢保持具有り

図2 車椅子着座時の姿勢保持具無し有りモデル



- 上段 姿勢保持具無し
- 下段 姿勢保持具有り

図4 車椅子着座時の姿勢保持具の効果

車椅子座り心地に及ぼす姿勢保持装置の効果

Back support effect on the feeling of wheelchair

椋代 弘
Hiroshi MUKUDAI

キーワード 感覚評価／車椅子シート／姿勢保持装置

KEY WORDS Sensory evaluation／seat of wheelchair／Back support

1 はじめに

歩行困難者にとって車椅子の快適性は日常生活の快適性であり、褥瘡等の二次障害の予防と相まって重要な課題となっている。そういった背景において2006年度は各種車椅子座面とその時の感覚との対応付けを報告した。2007年度はさらに、腰から背中にかけての姿勢保持装置を装着した場合を含めて、走行時安定感と運転しやすさが快適性に及ぼす影響を調べ、姿勢保持装置の効果を評価したので報告する。

2 試験装置と被験者

一台の車椅子においてその座面条件を以下の4種類とし、それぞれに対して姿勢保持装置有り無しの2種類とし、合計8条件にて評価した。

- 1 シートのまま
- 2 ウレタンクッション
- 3 ウレタン+エアクッション
- 4 エアクッション

1の状態の車いすを図1に示す。2～4のクッションを図2～4に示す。なお図ではカバーと中身のクッションとを分離して示しているが、使用時はカバーをつけた状態である。姿勢保持装置を図5に示す。



図1 シートのみの車椅子



図2 ウレタンクッション



図3 ウレタン+エアクッション



図4 エアクッション



図5 姿勢保持装置(背もたれに装着)

前記8条件の座面評価を行う被験者は次の4名とする。

A	成人女性	体重 45 kg	尻幅 340mm
B	女性	45 kg	337mm
C	男性	54 kg	340mm
D	男性	69 kg	380mm

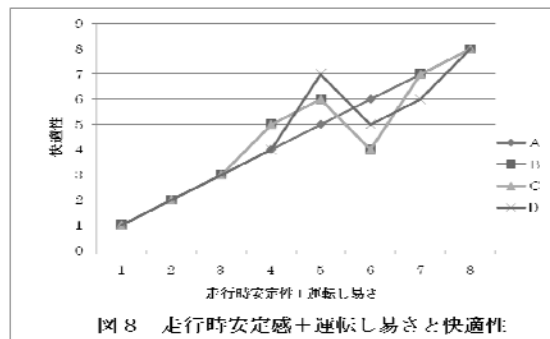
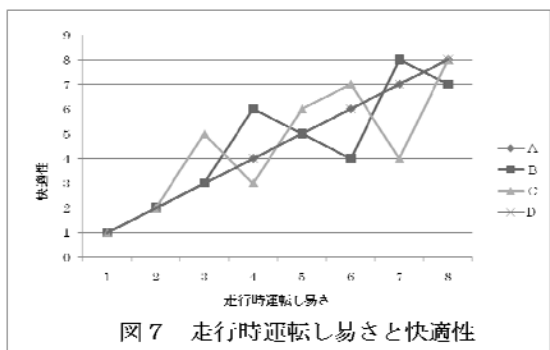
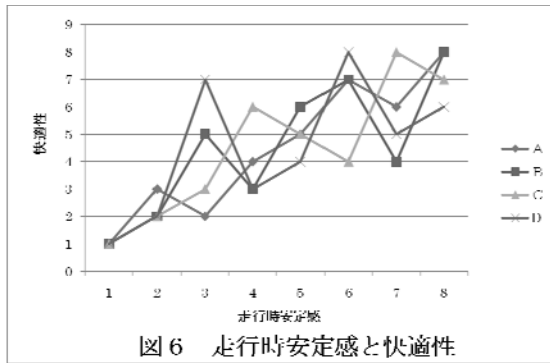
3 試験方法

各試験条件において、各被験者に15分程度指定され

た通路を走行してもらい、表1に示す3項目についてそれぞれ一番安定、運転し易い、快適と思われる試験条件を8とし、反対を1として8条件についての順位付けを行った。また、それぞれの傾向の有意性を検証し、さらに快適性との関係を調べた。

4 試験結果と考察

走行時安定感と快適性との関係を図6に示す。走行時運転し易さと快適性との関係を図7に示す。



走行時安定感+運転し易さと快適性との関係を図8に示す。また各状態についての快適性の順位を表2に示す。

図6～8のデータに対しケンドールの一致性の係数を検定し、順位付けの有意性を求めた結果、すべて平方和の上側1%点の値S0.01で有意であった。また図6と図7のグラフからわかるように走行時の安定感よりも走行時の運転し易さの方が快適性との強い相関を示している。また、図8のグラフからわかるように、走行時安定感の順位と走行時運転し易さの順位とを合計した値によりあらためて8から1までの順位を付与して快適性との関係を調べると、さらに強い相関があった。

以上のことから車椅子の快適性については走行時運転し易さが強く影響しているが、走行時安定感が加わるとさらに強く影響してくることがわかった。

さらに表2からわかるように同じ座面であれば全員姿勢保持装置がある方が快適と評価している。このことは運転し易さについても同様な結果となっていた。今回使用した姿勢保持装置が身体を保持すると同時に動作を拘束して操作し難くなることはなかったと考察される。その反面、安定感という点に関しては評価がばらついた。

ただしシートそのままのように座面が安定しないものについては姿勢保持装置を使用してもその効果が十分でなく、姿勢保持装置を使用しない他のクッションより快適性が低くなっている。

以上より、まず座面安定性を確保し、次に運転操作時の身体安定性を確保する姿勢保持装置を使用することが、快適性の向上につながると考えられる。

表1 試験項目

1	走行時安定感	安定	8	7	6	5	4	3	2	1	不安定
2	走行時運転し易さ	し易い	8	7	6	5	4	3	2	1	し難い
3	快適性	快適	8	7	6	5	4	3	2	1	不快

表2 保持装置有り無し時の各種座面快適性

	シートのまま 無	シートのまま 有	エア 無	エア 有	ウレタン 無	ウレタン 有	ウレタン+エア 無	ウレタン+エア 有
A	1	2	6	8	3	4	5	7
B	1	2	3	4	5	7	6	8
C	1	2	5	7	3	4	6	8
D	1	2	3	5	7	8	4	6

インサート材を用いたレーザー接合

Laser Joining of Different Materials Using Insert Materials

水戸岡 豊, 村上 浩二, 日野 実, 浦上 和人*

Yutaka MITOOKA, Koji MURAKAMI, Makoto HINO, Kazuto URAKAMI*

キーワード インサート材 / エラストマー / 異種材料 / レーザ溶着 / せん断強度
KEY WORD Insert material / Elastomer / Different material / Laser welding / Shear strength

1. はじめに

軽量化を目的としたプラスチックの適用が進み、それらの接合技術が重要となっている。プラスチックの接合法としては熱板・振動・超音波等の各種溶着法が確立されており、広く産業に普及している。近年、新たなプラスチック接合法として高い生産性を有するレーザー溶着法¹⁾が注目されており、一部で実用化されている²⁾。更なる普及のためには、接合領域の拡大・接合条件の緩和が重要な課題となっている。また、上記のいずれの溶着法についても、その適用範囲は同種あるいは熱特性の近いプラスチック同士に限定されている。そのため、現行ではプラスチックと金属・セラミックス・異種のプラスチック等の異種材料との接合は接着あるいは機械的締結により行われているが、生産性を向上させるために溶着法の適用が強く望まれている。異種材料接合に対して、溶着法を適用するためには、被接合材間の物性差の緩和が重要な課題となっている³⁾。

上記の課題の解決を図るために、インサート材を用いたレーザー接合を提案し、インサート材として熱可塑性エラストマーを用いた開発を行っている。その結果、色素による吸収率調節・被接合材に応じたエラストマーの分子設計により、透過材同士の接合・接合領域の拡大・接合条件の緩和・異種材料の接合が可能となった⁴⁾。ここでは、インサート材□金属間の接合に着目し、酸化処理を施した金属に対し本接合法を適用し、金属の表面状態が接合強度に与える影響について述べる。

2. 実験方法

被接合材として、ポリプロピレン(新神戸電機(株)製 コウベポリシート 厚さ 3 mm、以下 PP)、鉄板((株)ニラコ製 純度 99.5 %、厚さ 1 mm、以下 Fe)を用いた。Fe については、表 1 に示す条件で表面処理を施した。処理後、表面粗さ測定(0.72×0.54 mm 範囲)を非接触式白色干渉計(Zygo 製 New View 5000)、表面から深さ方向への元素

分布分析をグロー放電発光表面分析装置((株)堀場製作所製 JY-5000RF)、表面生成物相の同定を薄膜 X 線回折装置((株)リガク製 RINT2000/PC In-plane)にて行った。インサート材としては、COOH 基で分子鎖の一部を変性したスチレン系の熱可塑性エラストマーをシート状に熔融し、100 μm の厚さに調節したものをを用いた。レーザー吸収率を向上させるために、インサート材にレーザー吸収色素を 1 mass% 添加した。

被接合材の間にインサート材を挟み込み(PP / インサート材 / Fe)、表 2 に示す条件で PP 側からレーザー照射を行った。熱源としては、半導体レーザー(Laser Line 社製 LDF600-1000 ; 最大出力: 1 kW)を用いた。PP / インサート材 / Fe の組み合わせに対し、表面処理を施した Fe を用い、熱源を固定し、レーザーの出力を 100 W とし、レーザーの照射時間を 2、3、4、5 s の 4 水準で変化させ、接合を行った。得られた接合部について、外観観察ならびにせん断試験による接合強度の評価を行った。せん断試験には万能試験機(インストロン製 3382)を用い、引張速度は 0.5 mm/min とした。

表 1 Fe の表面処理条件

Fe-1	未処理
Fe-2	473K-3.6ks 大気中
Fe-3	673K-3.6ks 大気中
Fe-4	鏡面研磨
Fe-5	鏡面研磨 473K-86.4ks 15% O ₃ 中

表 2 レーザ接合条件

波長	800 nm
焦点距離	100 mm
最小スポット径	600 μm
焦点外し距離	12 mm
照射モード	Pulse (N=1)
照射角度	0°
レーザー出力	100 W
照射時間	2,3,4,5 s

*早川ゴム(株)

3. 結果

表 1 に示す条件で酸化処理した Fe について、非接触式白色干渉計により得られた Ra は Fe-1 = 0.077 μm 、Fe-2 = 0.055 μm 、Fe-3 = 0.042 μm であり、酸化処理による表面粗さの平滑化が認められた。また、グロー放電発光表面分析により、エッチングにより O が消失するまでの時間に基づき酸化膜の厚さを比較すると、Fe-1 に対し Fe-2 は 2 倍程度、Fe-3 は 7 倍程度の厚さの酸化膜が形成されていた。これらの Fe とインサート材を用いた PP/インサート材/Fe 接合の照射時間に対するせん断強度の変化を図 1 に示す。いずれの試料についても、プラスチックおよびインサート材の分解等の外観不良は確認できなかった。せん断強度は Fe-1 に対して Fe-2 では低下し、Fe-3 では向上した。一方、ここには示していないが、Fe-4(Ra=0.011 μm) に対して Fe-5((Ra=0.012 μm 、酸化膜 5 倍程度(Fe-4 に対して))を用いて接合した場合、せん断強度はさらに低下した。このとき、Fe-1 から Fe-5 のいずれもインサート材-Fe 間ではく離していた。図 2 に Fe 表面の 2θ 測定($\omega=0.3^\circ$ 固定)による X 線回折測定の結果を示す。 $2\theta-\theta$ 測定では生成相に明確な差が見られなかったため、 2θ 測定を行った。Fe の場合(質量吸収係数 $3.02\text{E}+02$ 、 $\text{CuK}\alpha=1.5418 \text{ \AA}$)、本測定範囲($2\theta=20^\circ \sim 70^\circ$)における試料表面からの X 線侵入深さは、 $2\theta-\theta$ 測定では 0.6~2.2 μm 程度で変化するのに対し、 2θ 測定($\omega=0.3^\circ$ 固定)では 0.04 μm 程度とほぼ一定であり、図 2 の情報は金属の最表層領域から得られたものである。その結果、Fe-1、Fe-2 では Fe のみ同定されるが、Fe-3、Fe-5 では Fe、マグネタイト(以下 Fe_3O_4)、ヘマタイト(以下 Fe_2O_3)が同定された。Fe-3 と Fe-5 を比較すると、Fe-3 では Fe_3O_4 が、Fe-5 では Fe_2O_3 が多く生成していることが確認できた。つまり、用いた Fe は、最表層領域では生成物相に大きな差があることが確認できた。

以上、Fe を酸化処理した場合、インサート材と Fe の接合性は大きく変化した。酸化処理が促進されるにつれて、表面粗さは平滑化されるが、このレベルであれば接合強度への影響は低いと判断できる。酸化処理により、Fe 表面は、酸化膜を形成し、酸化物相を生成するが、その種類により接合強度が大きく変化した。 Fe_2O_3 はコランダム構造で反磁性であり、 Fe_3O_4 はスピネル構造でフェリ磁性であることが知られており、磁化の差が極性基である COOH 基との反応性に大きく影響していると推測される。また、せん断試験と X 線回折の結果から、接合強度には金属の最表層が強く影響しているといえる。

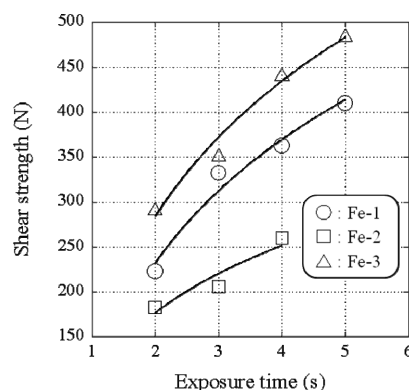


図 1 各種表面処理を施した Fe を用いた PP/インサート材/Fe 接合のせん断強度の照射時間に対する変化

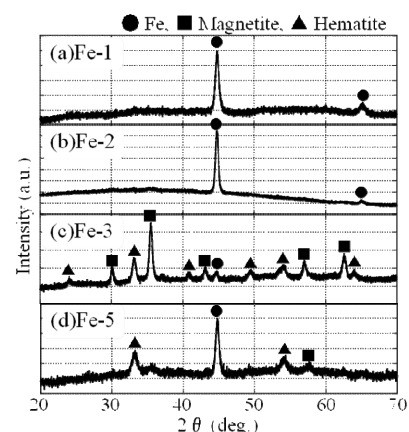


図 2 各種表面処理を施した Fe の X 線回折強度

4. まとめ

- (1) PP/インサート材/Fe の組み合わせについて、表面処理を施した Fe を用いて接合を行ったが、未処理 Fe を用いた場合と比較して、酸化処理した Fe を用いた場合、接合強度は変化した。その際、金属表面の酸化膜およびヘマタイトの生成は接合強度を低下させ、マグネタイトの生成は接合強度を向上させた。
- (2) インサート材と金属との接合性、つまり COOH 基と金属表面との反応性は、極性を利用したものであり、インサート材および金属表面の極性を高めることで、より強固なものとなり得る。

参考文献

- 1) Akihiko Tsuboi: Journal of the Japan Society of Polymer Processing, Applications of Laser Plastics Welding in Automotive Parts, **18-6**, (2006), 380-384.
- 2) Kazuhisa Mikame: Laser Welding of Plastic Parts, Journal of Japan Laser Processing Society, **14-4**, (2007), 1-5.
- 3) 中田一博: 異材溶接の基礎, Welding Technology, **52**, (2004-9), 141-146.
- 4) Yutaka Mitooka, Kazuya Nagata, Makoto Hino: Laser Joining of Different Materials Using Insert Materials, Journal of Japan Laser Processing Society, **14-4**, (2007), 40-44.

1050 アルミニウム上の亜鉛置換および 無電解ニッケル-りんめっき皮膜の形成過程

Formation process of zincate and electroless nickel-phosphorus plated film on 1050 aluminum

村上 浩二・日野 実・水戸岡 豊

Koji MURAKAMI, Makoto HINO, and Yutaka MITOOKA

キーワード アルミニウム / 亜鉛置換 / 無電解めっき / 密着強度
keywords aluminum / zincate treatment / electroless plating / adhering strength

1 はじめに

アルミニウムならびにその合金は、大気中の酸素によって緻密で強固な酸化皮膜を表面に形成し、不動態化するため、その表面に形成されるめっき皮膜と基板との間に十分な密着性を確保するための前処理が重要となる。一般には、亜鉛置換処理と呼ばれる、亜鉛とアルミニウムとの置換反応を利用した前処理を行い、亜鉛置換皮膜を介して順次電解もしくは無電解めっきが施される。著者らは、これまでに合金元素ならびに亜鉛置換処理回数が無電解ニッケル-りんめっき皮膜の基板への密着強度に与える影響を調査し、1050 アルミニウムについて、基板表面に厚さ 10 nm 程度の亜鉛置換皮膜が均一に生成している場合に、高い密着強度が得られることを示した¹⁾。ここでは、水酸化ナトリウムと酸化亜鉛で作製した基本亜鉛置換液、ならびに鉄を添加した亜鉛置換液を用いた場合について、基板表面に形成される亜鉛置換皮膜の成長過程、ならびに無電解ニッケル-りんめっきを行った場合の皮膜/基板界面構造について報告する。

2 実験方法

基板には JIS A1050P-H24 圧延材(t1.5 mm, 99.5mass%Al)を使用した。圧延方向を長手方向として、基板を 35×10 mm に切断した後、その片面に耐水研磨紙ならびにダイヤモンド研磨粒を用いて鏡面仕上げを施した。基板をアセトン中で 0.3 ks 超音波洗浄した後、既報¹⁾の条件で亜鉛置換処理(1, 5, 10, 30 s)を行った。ここで、水酸化ナトリウム水溶液(240 g/L)に酸化亜鉛(40 g/L)を溶解させたものを基本亜鉛置換液²⁾として使用するとともに、これに鉄錯イオン(日本表面化学(株)製 ベース F, ベース R)を Zn:Fe=40:1(モル比)となる様に調整した鉄添加亜鉛置換液を用いた。1 回ならびに 2 回亜鉛置換処理を 30 s 行った基板に対して、無電解ニッケル-りんめっき(日本カニゼン製 SD200-1,A)を 363 K において 5, 30 s 行った。

上記処理を行った基板について、平行光学系 X 線回折装置(以下 XRD, リガク製 ATX-G)を用い

て X 線回折強度を $\omega=1^\circ$ のジオメトリで測定した。次に、冷陰極電界放出型走査電子顕微鏡(以下 FE-SEM, 日立製 S-4700)を用いて表面形態を観察するとともに、亜鉛置換皮膜ならびに無電解ニッケル-りんめっき皮膜の断面構造評価については、前処理時の加工変質を避けるためにクロスセクションポリッシャ(以下 CP, JEOL 製 SM-09010)を用いて試料を作製し、FE-SEM を用いて観察した。

3 結果と考察

図 1 は、基本亜鉛置換液による 1 回処理材の各時間での表面二次電子像である。図 1(a)より、亜鉛粒子は処理開始直後から析出し始め、ここでは酸洗で生じたと考えられる腐食孔の周囲が析出の優先サイトになっていることが分かる。腐食孔周辺に析出する大きさ数 μm の亜鉛粒子は、反応開始から 5 s 程度で成長を停止し、その後基板表面の平坦部に大きさ数百 nm の粒子が析出し始め、30 s 後には全面が亜鉛粒子で覆われた表面が形成される。鉄添加液を用いた場合についても同様に観察した結果、1 回処理では基本液の場合と同様の不均一な亜鉛置換皮膜が形成されたが、2 回処理では亜鉛の粒子を明確に判別することが困難な、微細粒からなると考えられる皮膜が形成された。

図 2 は、基本液ならびに鉄添加亜鉛置換液による 1 回処理で形成された亜鉛置換皮膜の断面組織である。浸漬後 1 s(図 2 (a),(c))では、図 1 に見られる粗大亜鉛粒子のみが基板表面に観察され、これらは腐食孔の近傍で多く確認された。その他の部分の基板表面は平坦であるが、30 s 浸漬後(図 2 (b),(d))には粗大粒子間の基板表面を被覆する様に亜鉛皮膜が形成されるとともに、基板表面の平坦性が失われている。2 回亜鉛置換処理材についても同様に断面観察を行った結果、基本液では 30 s の浸漬によって厚み 50-100 nm 程度の亜鉛置換皮膜が生成するのに対して、鉄添加液の場合は皮膜の厚さが極めて薄く、その値を確認することは困難であった。

ちなみに、基本液ならびに鉄添加液による 2

回亜鉛置換処理を行った表面に対して、オージェ電子分光装置による深さ方向濃度変化を測定したところ、基本液の場合には 30 - 50 nm、鉄添加液の場合には 5 - 10 nm の亜鉛置換皮膜が形成されることが判明している¹⁾。

図 3 は、亜鉛置換処理表面の X 線回折パターンである。基本液によって得られる皮膜は、浸漬時間にかかわらず粉末 XRD(ICDD PDF-2 00-004-0831)が示す格子定数とほぼ同じ値を示したが、鉄添加液を用いた場合は粉末 X 線の場合よりも a 軸が長く、 c 軸が短い単位胞となり、かつ浸漬時間の延長と共にその傾向が大きくなっている。回折ピークの変位は、亜鉛が鉄を固溶することに起因し、浸漬直後に生成する粗大粒よりも、その後生成する皮膜に多くの鉄が含まれていると考えられる。

図 4 は、基本亜鉛置換液による 1 回処理の後に、無電解ニッケル-りんめっきを行ったものの断面二次電子像である。図 4(a)より、1 回亜鉛置換処理で生じた粗大亜鉛粒子の表面に無電解ニッケル-りんめっき皮膜が形成され、その内側には多くの空洞が残存していることが分かる。この大部分は無電解めっきの進行に伴って充填されるが、めっき皮膜と基板との界面には多くの空隙が存在している(図 5(b))。これは、置換析出した亜鉛がめっき液中へ溶解し、その際に激しく発生する水素ガスによるもので、皮膜と基板との密着不良は、過剰に析出した亜鉛によって生じると考えられる。

4 おわりに

鉄添加亜鉛置換液による 2 回亜鉛置換処理を行うことで、厚さ 10 nm 以下の均一な亜鉛置換皮膜が形成され、無電解ニッケル-りんめっき皮膜と基板との間で高い密着強度が得られるが、その他の亜鉛置換処理では、密着強度が極めて低い。これは、基板の腐食孔近傍に数 μm の粗大亜鉛粒子が形成されるためであり、その結果、亜鉛がめっき時に溶解し、水素ガスが発生すると同時にめっき皮膜が成長することで、界面に多量の空隙が残留する。この様に、過剰に析出した亜鉛が密着強度を低下させる機構が、適切な前処理ならびに電子顕微鏡観察によって明らかとなった。

参考文献

- 1) 村上 浩二, 日野 実ら: 第 108, 109 回 軽金属学会 講演発表概要集, p.269, 143 (2005)
- 2) 安住 和久, 瀬尾 真浩: 表面技術, 47, 6, 529 (1996)

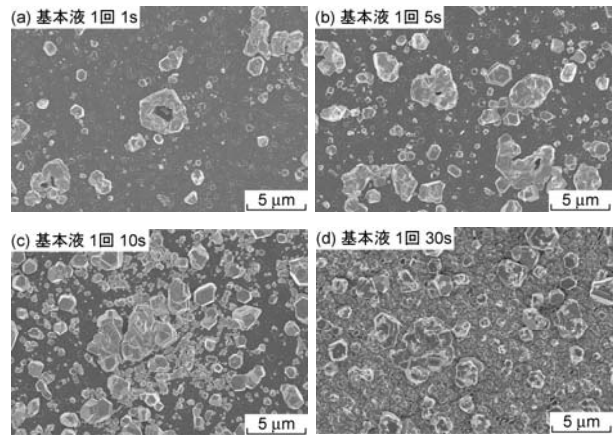


図 1 基本亜鉛置換液による 1 回処理後の表面二次電子像

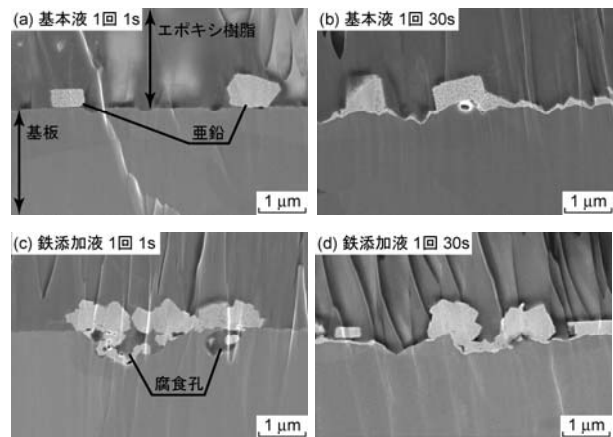


図 2 1 回亜鉛置換処理後の断面二次電子像

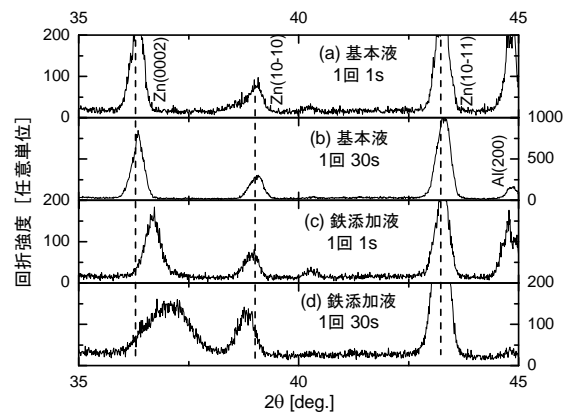


図 3 亜鉛置換処理後の X 線回折パターン

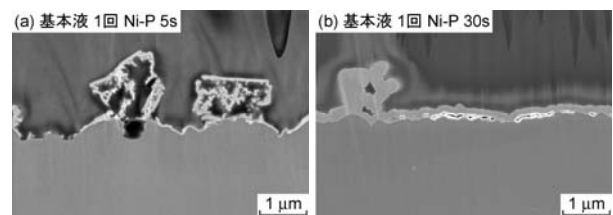


図 4 無電解ニッケル-りんめっき後の断面二次電子像

硫酸浴からの Zn-Ni-シリカ複合めっきのシリカ共析挙動

Co-deposition Behavior of Zn-Ni-SiO₂ Composite Coatings from Sulfate Bath

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 Zn-Ni-シリカ / 複合めっき / 共析挙動

KEY WORDS Zn-Ni-Silica / Composite plating / Co-deposition behavior

1 はじめに

めっき皮膜中に酸化物や炭化物などの微粒子あるいは PTFE などの有機物粒子を共析させる複合めっきは、めっき皮膜に耐摩耗性、自己潤滑性、耐食性、高分子接着性などの新たな機能を付与する機能性めっきとして注目されている^{1~4)}。Zn および Zn-Ni 合金めっき皮膜中にシリカ(SiO₂)を共析させた複合めっきも耐食性、高分子接着性、溶接性、成形性などを向上させる手段として検討されている^{1,3,4)}。また、皮膜中のシリカに対してシランカップリング剤を固定化することによって代替クロメートの可能性も示唆されている^{5,6)}。その際、皮膜中のシリカの共析状態がシランカップリング剤の固定化に多大な影響を及ぼすことから、シリカの共析挙動を解明することは極めて重要であると考えられる。

そこで、本研究では、代替クロメートを目的としたシランカップリング処理を施すマトリックスである Zn-Ni-シリカ複合めっき皮膜について、電子顕微鏡による皮膜の断面観察を行い、シリカの共析挙動を調べた。

2 実験方法

実験に用いためっき浴組成およびめっき条件を表 1 に示す。市販のシリカコロイドは酸性タイプシリカゾル水溶液(日産化学工業(株)製スノーテック-O,比重 1.12,平均粒径 20nm,シリカ含有率 20wt%)を用いた。また、陽極には酸化インジウム電極(ペルメレックス電極社製)を、めっき基材は冷間圧延鋼板(50×30×0.6mm)を用いた。スタ

表 1 めっき浴組成およびめっき条件

めっき浴組成 (mol/L)	ZnSO ₄ ・7H ₂ O:0.3 NiSO ₄ ・6H ₂ O:0.7 Na ₂ SO ₄ :0.5	
	SiO ₂ コロイド: 0~60g/L	
浴の pH	2±0.2	
めっき条件	電流密度	2.5~10A/dm ²
	浴温	50±2°C

ラーによりめっき液を攪拌しながら、平均めっき厚が 9μm となるよう、めっきを行った。

次に、得られた皮膜について、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)観察、X 線回折測定(XRD)、グロー放電発光分析(GD-OES)、皮膜断面での透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。

3 結果と考察

得られた Zn-Ni-シリカ複合めっき(Ni 共析量:11wt%, シリカ共析量:2.1wt%)表面の FE-SEM による観察結果を図 1 に示す。めっき皮膜の表面には 20nm の超微粒子シリカが均一に分散析出している様子が認められる。また、めっき皮膜の X 線回折結果を図 2 に示す。シリカ粒子を保持するマトリックスのめっき皮膜は、耐食性に優れた金属間化合物である γ 相(Ni₅Zn₂₁)のみで構成されており、シリカを共析させても得られる皮膜の結晶構造は変化しないことがわかった。

次に、皮膜中のシリカの共析状態を明らかにするために皮膜断面方向からの TEM 観察および元素マッピングを行った。観察結果を図 3 に示す。Zn および Ni は皮膜中にほぼ均一に分布しているのに対して、最表層を除き、Si および O は皮膜中にはほとんど存在していない。一方、最

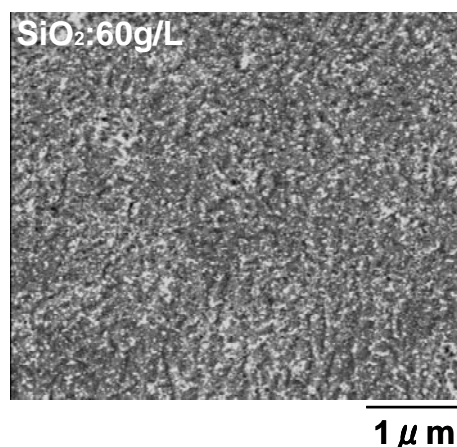


図 1 FE-SEM による Zn-Ni-シリカ複合めっきの観察結果

表層では、Si および O がリッチに存在する約 50nm の層が確認できる。これらの結果より、本実験で得られる Zn-Ni-シリカ複合めっき皮膜のシリカの共析状態は、最表層のみに偏析していることがわかった。また、GD-OES による深さ方向分析においても TEM 観察結果を指示するプロファイルが得られた。

図 4 には、本実験より推定される Zn-Ni-シリカ複合めっき皮膜の構造を示す。なお、これまでに Zn-Ni-シリカ複合めっき皮膜の裸耐食性がシリカ共析によって向上することが明らかになっているが、TEM 観察より明らかになった 50nm のシリカリッチ層が塩水等の腐食環境に対してバリアーとして作用し、裸耐食性を向上させているものと考えられる。さらにこのシリカリッチ層は、シランカップリング剤の固定化に最適であり、この構造がシランカップリング処理性を向上させている。

4 おわりに

硫酸浴からの Zn-Ni-シリカ複合めっき皮膜について、電子顕微鏡による皮膜の断面観察を行

い、シリカの共析挙動を調べた結果、皮膜の最表面に約 50nm のシリカ凝集層が形成されることがわかった。このシリカ凝集層は、シリカナノ粒子を用いることによって形成することができる。さらにナノオーダのシリカ凝集層は、めっき皮膜の耐食性を向上させるとともに、シランカップリング剤の固定化に対して非常に有効であることが明らかになった。

参考文献

- 1) M.Hiramatsu, H.Kawasaki, Y.Nakayama, T.Omi; *Plating and Surface Finishing*, **74**, No.7, 48 (1987)
- 2) 林 忠夫, 古川直治; *DENKI KAGAKU*, **53**, 51 (1985)
- 3) 西村一実, 三吉康彦, 羽田隆司; *金属表面技術*, **38**, 217 (1987)
- 4) 高橋 彰, 三吉康彦, 羽田隆司; *表面技術*, **44**, 977 (1993)
- 5) M.Hiramatsu, M.Hino, S.Fukuzaki; *Advanced surface technology forum*, p.189 (1998)
- 6) 日野 実, 平松 実, 村上浩二, 陳 慧江, 高見沢政男, 金谷輝人; *表面技術*, **55**, 434 (2004)

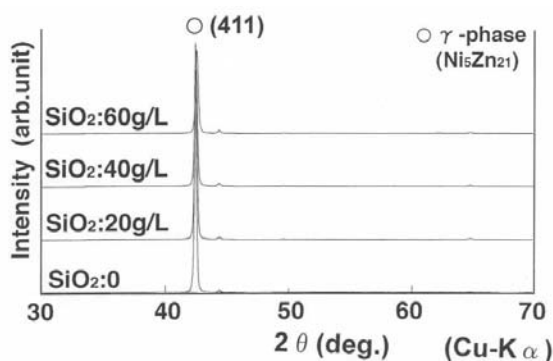


図2 めっき皮膜の X 線回折結果



図4 Zn-Ni-シリカ複合めっき皮膜の断面構造

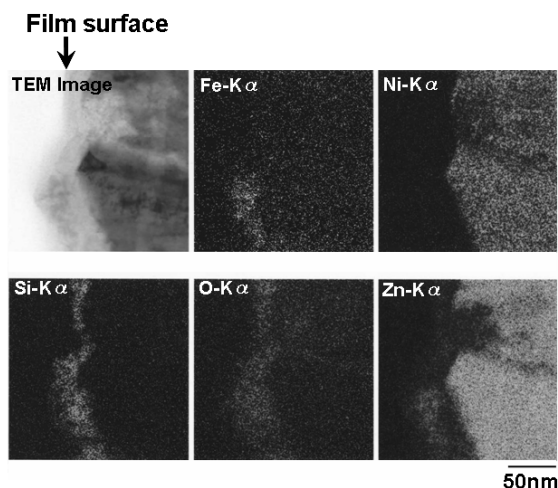


図3 皮膜断面 TEM 観察およびマッピング結果(最表層)

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系セラミックスろ過材の開発

Development of Ceramic Filter in CaO-SiO₂-Al₂O₃ System

村岡 賢・川端浩二・藤井英司

Ken MURAOKA, Eiji FUJII and Koji KAWABATA

キーワード 多孔質体 / 焼成体 / 水酸化カルシウム
KEY WORDS Porous materials / Fired body / Calcium hydroxide

1 はじめに

近年、環境保護の観点から、経年変化の少ないろ過材が求められている。セラミックスは、耐熱性があり、かつ化学変化が少なく、捕集するろ過物を選択するための気孔径も、原料粉末から制御できることから、ろ過材として幅広く利用されている。一方、CaO-Al₂O₃系、CaO-SiO₂系セラミックスは、耐候性、耐久性に優れた素材であるが、これらのセラミックス粉末の圧粉成形体は焼結時に気孔が消滅しやすく、ろ過材として用いることは困難であった。そこで、本研究では、セラミックスろ過材の開発を目的に、ゾルゲル法を用いて、焼結合成反応によって開気孔を生成するCaO-SiO₂-Al₂O₃系セラミックス多孔質体を作製し、その物理特性を検討した。

2 実験方法

出発原料には、Ca(OH)₂粉末（CSH、宇部マテリアル製）、シリカゾル（スノーテックス 20、日産化学工業製）、塩基性乳酸アルミニウム（タキセラム M-160P、多木化学製）を用いた。これら原料を所定の混合比で混合・攪拌した後、真空エバポレータを用いて 80 °Cにて減圧乾燥、乾燥機にて 110 °C、2h 乾燥を行い試料粉末を得た。これらの粉末をφ 25mm、30Nmm²で加圧成形し、この成形体を 1200 °C、2h、大気雰囲気にて熱処理することで各組成の焼成体を得た（表 1）。特性評価として、焼成体の体積変化率、SEM 観察、XRD 測定を行った。

表 1 各試料における化学組成（mass%）

Specimen	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
A5	63.8	31.5	5.4
A15	59.3	25.1	14.5
A25	54.9	17.0	26.5

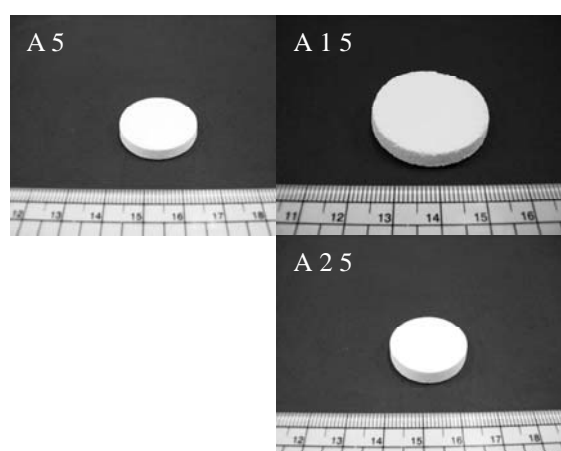


図 1 各焼成体の外観

表 2 各焼成体における体積増加率

	A5	A15	A25
Volume increasing rate	-37%	105%	-27%

3 結果および考察

図 1 に各焼成体の外観を示す。焼成前の直径が 25mm であるのに対して、焼成することにより、A5 および A25 は収縮し、A15 は膨張した。表 2 に各焼結体における見かけの体積変化率を示す。A15 では、105%を示し、成型時の体積とほぼ同量の気孔が導入された事が分かった。それに対し

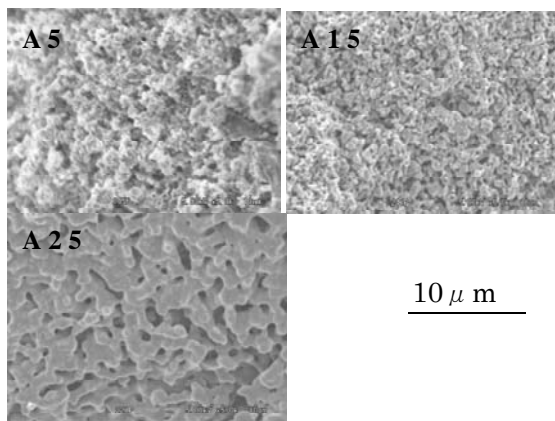


図2 各焼成体におけるSEM像

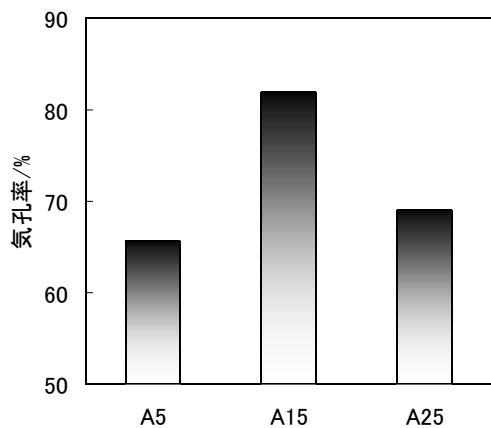


図3 各焼成体における気孔率

て、A5では-37%、A25では-23%となり、ともに体積は収縮した。これは、成型時の気孔が焼成により消滅したためと考えられる。図2に各焼

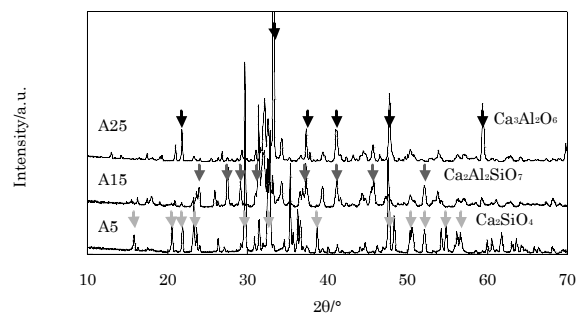


図4 各焼成体におけるX線回折

成体のSEM像を示す。A15では直径 $1\mu\text{m}$ の粒子形状が確認でき、また粒子間隙が多く存在した。これは、表2の結果と一致する。一方、A5およびA25では、粒子形状が崩れており、特にA25では粒子同士が結合していることが確認できる。これは、焼成時における化学変化によるものと思われる。また、各焼成体における気孔率(図3)では、A5、A25が60%台であったのに対してA15は、82%を示した。さらに、これら焼成体の結晶構造の違いを検討するため、X線回折による結晶解析を行った。その結果を図4に示す。それぞれの焼成体において、A15は、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ が支配的であり、一方A5は、 Ca_2SiO_4 が、A25は $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ が支配的であった。このことから、開気孔生成プロセスには、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ の生成が影響すると思われる。

5 まとめ

ろ過材として用いられる多孔体材料作製を目的に $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックス焼成体を作製した。その結果、熱処理することで気孔率80%の $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックス多孔体が得られた。さらに、気孔率が極大となる25% SiO_2 、15% Al_2O_3 焼結体の結晶相は $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ が支配的であり、この相の生成が多孔質化に影響すると思われる。

ポリケトン/ポリアミド系ポリマーアロイの開発

Developmental Study of Polyketone / Polyamide Polymer Alloy

日笠茂樹・永田員也・岩薨 仁・西岡麻依子*・加藤 淳*
澤部壽宏*・高橋洋平*・佐藤秀紀*・浅野敦志**

Shigeki HIKASA, Kazuya NAGATA, Hitoshi IWABUKI, Maiko NISHIOKA*, Atushi KATOH*,
Toshihiro SAWABE*, Youhei TAKAHASHI*, Hidenori SATO*, Atsushi ASANO**

キーワード ポリケトン / ポリアミド / ポリマーアロイ / 力学特性

KEY WORDS Polyketone / Polyamide / polymeric alloy / mechanical properties

1 はじめに

プラスチック材料は様々な産業分野で幅広く用いられている材料であり、用途に応じて多くの種類の材料が用いられている。これらプラスチック材料の新規開発として、近年、開発期間の短縮やコスト低減のため、既存ポリマーの複合化が幅広く検討されている。

ポリアミド(PA)は優れた力学特性と耐熱性を示すが、吸湿性が高く、これに代替する低吸湿性材料が求められている。ポリケトンは力学特性、耐熱性、低吸湿性の要求をほぼ満たす材料であるが、実用化に向けて更なる改良が望まれている。今回、ポリケトン(PK)をマトリックスに、分散相としてポリアミド6(ナイロン6; PA6)を添加したPK/PA6アロイを調製した。このアロイの衝撃強度は吸湿によって大きく向上した。

2 実験方法

PK(エチレン-プロピレン-1酸化炭素共重合体)はShell社製Carilon(D26HM100;融点220℃)を用いた。PAはPA6;東レ製アミラン(CM1017)を用いた。PK/PA6アロイは235℃にて二軸押出機を用いて調製した¹⁾。物性測定用試料は出口温度240℃にて射出成型機を用いて調製した。物性試験はJIS K7171(曲げ弾性率)、K7162(降伏応力)、K7110(アイゾット衝撃強度)に準じ23℃にて行った。透過型電子顕微鏡(TEM)観察はウルトラミクロトームを用いて薄片切片を切り出し、リンタングステン酸による染色後に観察した。

3 結果及び考察

PA6配合比の違いによるPK/PA6アロイの弾性率と衝撃強度の変化を図1に示す。PKの弾性率は2000MPaであったものがPA6比の増加に伴って徐々に上昇し、PA6単独では3000MPaとなった。衝撃強度については、PK単独では9kJ/m²であったものが、PK/PA6=40/60(wt%)までは徐々に低下し、それ以降急激に低下した。これらアロイの引張り降伏応力について図2に示す。降伏応力は、PK/PA6配合比によって大きな変化は見られなかった。

図3にPK/PA6=80/20wt%アロイのTEM観察結果を示す。PK/PA6アロイではPA6は100~200nmの島相としてPK中に均一に分散しており、非相溶系アロイであることが確認された。

ポリアミド(PA)は一般に大気中に静置しておくだけでも吸湿し、その力学特性が変化することが知られている。特にPA66やPA6はPA12などのような官能基密度の低いポリアミドと比較してその傾向が強い。そのため、PK/PA6アロイも吸湿により力学特性が変化する可能性が考えられる。そこで吸湿について検討した。50%湿度23℃雰囲気中での吸湿量の経時変化を変化を図4に示す。アロイ系では組成から予測される値よりも吸湿が速かった。しかし、最終的には組成から計算される吸湿量に落ち着くと考えられる。

このような吸湿挙動を示すアロイの力学特性が吸湿量によって受ける影響を検討した。図5に衝撃強度の吸湿量依存性を示す。PK/PA6=60/40(wt)アロイの衝撃強度は乾燥状態では8kJ/m²であったものが吸湿によって100kJ/m²まで向上した。PK、PA6それぞれの単

* (株)日産アーク, **防衛大学校

体も吸湿によって衝撃強度が若干向上しているが、PK/PA6アロイはその変化が顕著であった。また、図6に弾性率の吸水量依存性を示す。弾性率の低下はPA6が最も大きく、PK/PA6アロイではPA6単独と比較して吸湿による弾性率低下が抑制されていた。

4 まとめ

ポリケトン(PK)にポリアミド6(PA6)を複合化させたPK/PA6ポリマーアロイは、23℃、50%湿度の標準条件で吸湿し、高い衝撃強度を実現できた。

参考文献

- 1) 永田ら：第55回高分子討論会予稿集；Vol15；No2；P. 4286 (2006)

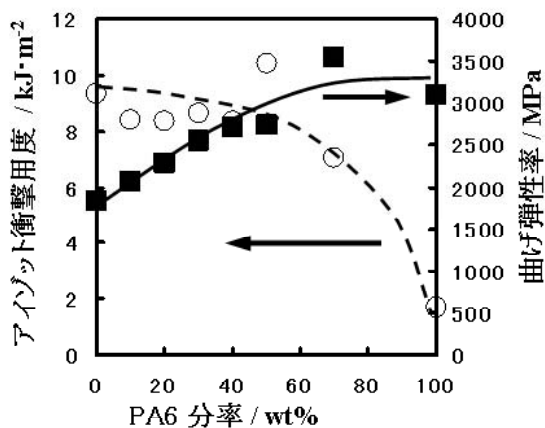


図1 衝撃強度、弾性率のPA6分率依存性

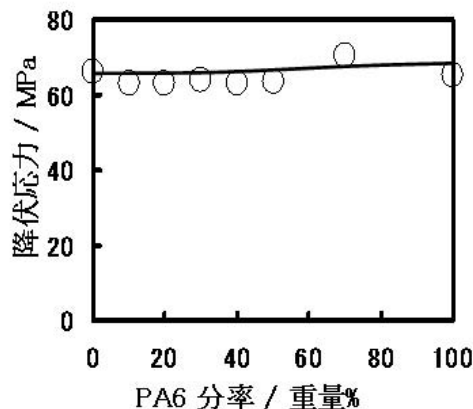


図2 降伏応力のPA6分率依存性

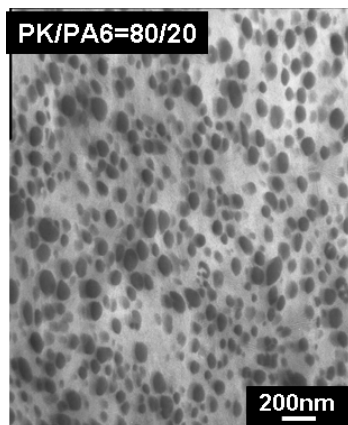


図3 PK/PA6アロイのTEM写真

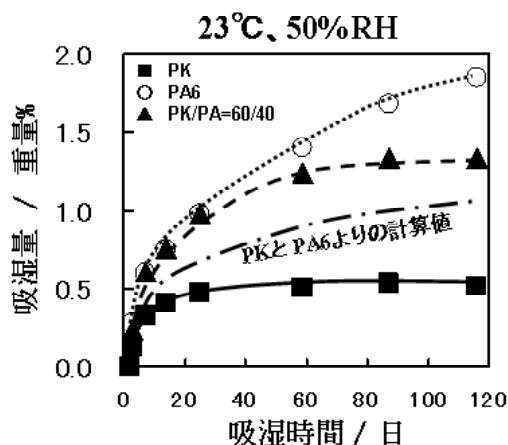


図4 ポリマーアロイ吸湿量の経時変化

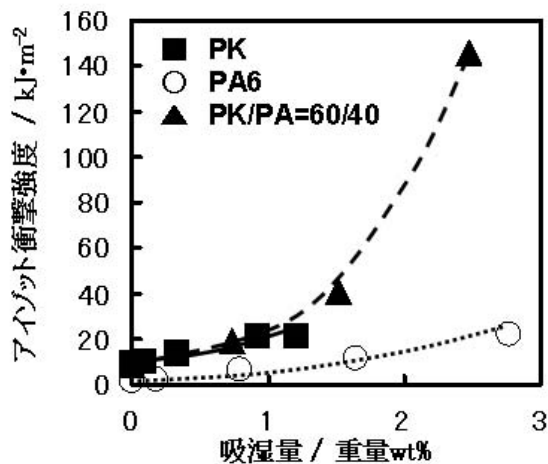


図5 衝撃強度の吸湿量依存性

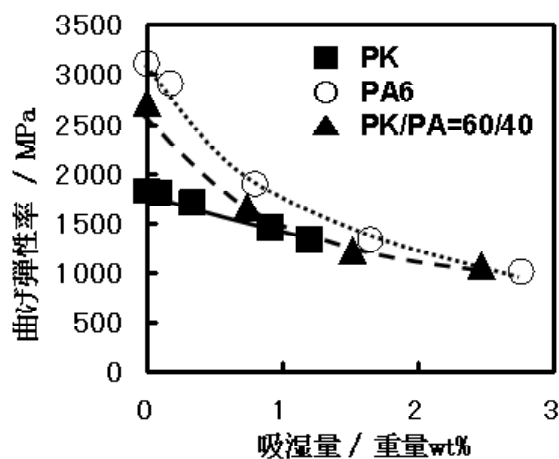


図6 曲げ弾性率の吸湿量依存性

X線回折による CNF の配向評価

Orientation Analysis of Carbon Nanofiber by X-ray Diffraction

岩 露 仁

Hitoshi IWABUKI

キーワード カーボンナノファイバー／ナノコンポジット／X線回折／配向
KEY WORDS Carbon nanofiber／Nano composite／X-ray diffraction／Orientation

1 はじめに

カーボンナノファイバー(CNF)は繊維径がナノメートルオーダーの炭素繊維である。その中で、気相成長炭素繊維(VGCF)は特に結晶性が高く、優れた強度、弾性率、電気伝導性などの機能を有しているため、日本発の新素材として様々な応用が図られている。

VGCFをフィラーとした複合材の場合、繊維径がマイクロメートルオーダーを超えるカーボンファイバー(CF)の複合材に比べて、より少ない充てん量で十分な力学特性や電気特性を発揮すると期待される。さらに、ナノコンポジットとすることでこれまでのCFでは見られなかった機能が発現する可能性も考えられる。CF複合材の世界市場は10兆円規模と言われており、VGCFによって代替が進めば大きな経済効果が見込まれる。CFも日本で開発されたが、複合材用途の開発および権利化に後れをとり、市場の多くを海外メーカーに独占されているのが現状であり、VGCF複合材の開発は国家的な急務と位置づけられている。

VGCF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、VGCF複合材料の特性がVGCFの配向によって大きな影響を受けることは容易に推測できる。しかし、VGCFは他の材料との複合化自体が困難であるとされてきたため、用途に応じた最適なVGCF配向状態について検討された例はほとんどなく、配向の評価方法についても確立されていない。そこで、本報告では、VGCF配向制御に不可欠な配向評価技術を開発する目的で、X線回折によるVGCFの配向評価について検討を行った。

2 実験

試料として、エチレンプロピレンゴム(EPDM、JSR製EP103AF)とVGCF(昭和電工製)の複合材を用いた。複合化はロール温度を20°Cに設定した6インチオープンロールで行い、EPDM 100重量部にステアリン酸 1重量部、VGCF 100重量部、架橋剤 2重量部を順に添加した後、ロール間隙0.3mmで薄通しを10回行った。薄通した試料をロールで約1.1mm厚に圧延し、175°Cで20分間プレス架橋して約1mm厚

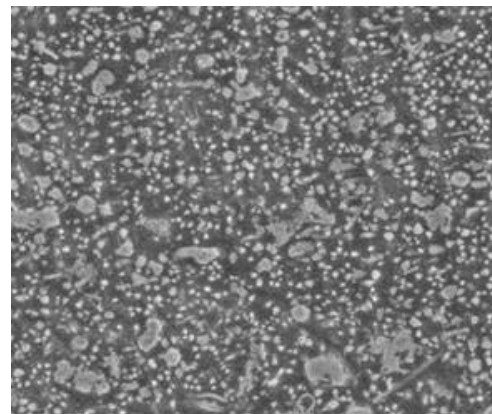
の架橋ゴムシートを得た。

架橋ゴムシートのX線回折測定は、高感度の2次元検出器を有したBruker製D8-Discover with GADDS、および入射X線が平行で検出器側にスラースリットを有したリガク製RINT2000を用いて行い、それぞれ(0002)面の不完全極点図を得た。

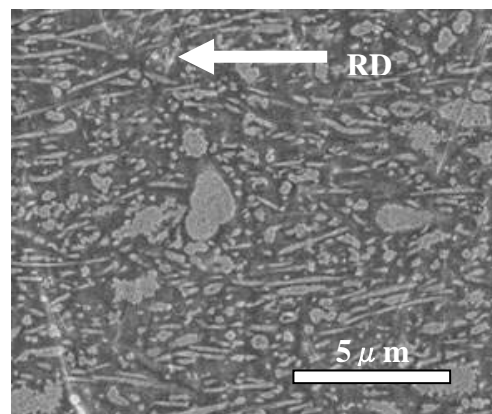
また、複合材中のVGCFの配向を直接確認するため、クロスセクションイオンポリッシャーによって断面を研磨し、FE-SEMによって2次電子像を観察した。

3 結果と考察

図1に複合材断面の2次電子像を示す。図中に記した矢印はロール延伸方向(RD)を表している。RD



(a) RDに垂直な面



(b) RDに平行な面

図1 複合材断面の2次電子像

に垂直な面が(a)、平行な面が(b)である。図 1 より VGCF が RD に配向していることは明らかである。

VGCF のように結晶性の高い CNF やグラファイトは、X 線回折測定によって明瞭な回折ピークを与える。グラファイトではグラフェンが平面として積層し、CNF ではグラフェンが円筒状に重なっている点が異なっているが、いろいろな角度から試料の X 線回折測定を行い、グラフェン層間である(0002)面からの回折強度の変化を調べることによって、CNF やグラファイトの配向分布を知ることが可能になる。

図 2 に D8-Discover による X 線回折測定から得られた(0002)面の極点図を示す。この図は明るくなるほど回折強度が大きいことを示している。また、図中の矢印は RD を表している。RD に直行する赤道付近の強度が特に大きいことから、試料中の VGCF が配向しているのは明らかであり、この場合は VGCF が RD に配向していると解釈できる。図 3 に RINT2000 による(0002)面の極点図を示す。こちらも赤道上の強度が強くなっており、VGCF の RD への配向を示唆している。図 2 および図 3 の結果は、複合材断面の 2 次電子像から得られた結果と一致しており、X 線による配向評価の妥当性を示している。

図 2 と図 3 を比較すると、図 3 では強度情報の空白が多くなっている。これは測定点数が少ないことによるので、RINT2000 でも測定点数を増やせば図 2 のような空白のない極点図になる。しかし、図 3 を得るための測定には数日を要しており、図 2 を得るための D8-Discover による測定が 1 時間程度で十分であることを考えると、D8-Discover を用いた配向評価が現実的と思われる。

しかし、D8-Discover による測定にも問題点はある。そのことをはっきりさせるため、図 2 をトリミングして図 3 と同様の空白を与えた極点図を図 4 に示す。赤道上の強度に注目すると、図 3 ではあまり変化しないが、図 4 では透過に近い角度領域(円の外周側、図中袋矢印部分)の強度が弱くなっている。VGCF は(0002)面が円筒状に重なっているため、繊維軸に垂直な方向から入射した X 線に対しては、どの方向からでも同じ強度の回折ピークを与える。RD への配向が優勢な場合、赤道上の透過側で強度低下は小さいはずであり、この点では RINT2000 による極点図が妥当と考えられる。

4 まとめ

EPDM に VGCF を充てんした複合材について X 線回折による VGCF の配向評価を試みた。極点図から推定される VGCF の配向は、複合材断面の 2 次電子像によって確認した配向と一致した。本研究の結果によって複合材中での CNF の配向状態を知ることが可能になり、CNF の配向と諸物性の関係を明らかにできると期待できる。測定装置の特徴の把握、配向

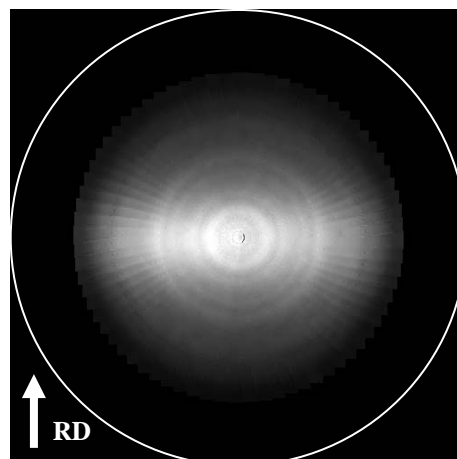


図 2 D8-Discover による極点図

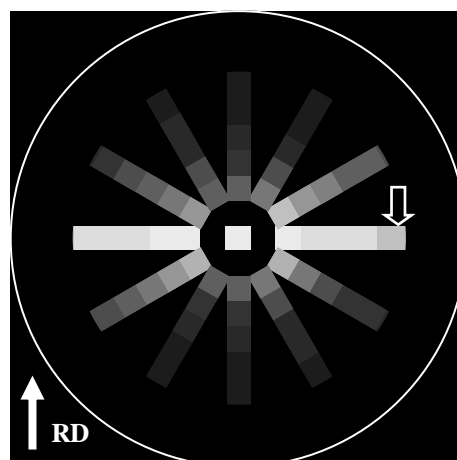


図 3 RINT2000 による極点図

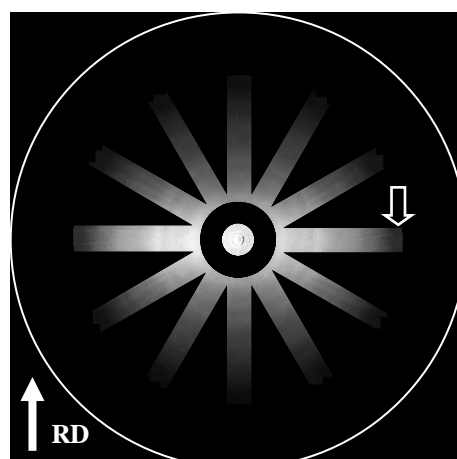


図 4 D8-Discover による極点図を RINT2000 同様にトリミングした図

情報の定量化が今後の課題となる。

※本研究は、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 の一部助成の元を実施したものである。

交流インピーダンス法を用いた電極用酸化チタン粉体の評価

The Properties of Titanium Oxide Powders for Electrodes by AC Impedance Measurement

児子英之・藤原和子・常定 健・光石一太

Hideyuki NIGO, Kazuko FUJIWARA, Takeshi TSUNESADA, and Kazuta MITSUISHI

キーワード 電極/交流インピーダンス法
KEY WORDS Electrode/AC Impedance Measurement

1 はじめに

低価格な次世代太陽電池として最も有力な色素増感太陽電池は、実用化が期待される一方、一層の高効率化、耐久性向上に向けた研究開発が必要と考えられている。

例えば、電極として用いられている粉体である酸化チタンは粒径の微細化、表面処理等を行うなど現在も改良が続けられている。しかしながら、結晶構造、比表面積などの評価方法ではいまだ不明な点が多く残る。粉体の電気特性もその一つで、電極の効率改善のためには電極材料自身の内部抵抗の低減化が有効である。

しかし、電極材料となる粉体の真の抵抗値を知ろうとすると、測定プローブと測定対象物との接触具合による抵抗の変化等の不安定要因が測定値に含まれるため、材料粒子のバルク自身のインピーダンスを測定することは容易でない。

本研究では、酸化チタン粒子のバルク電気特性について交流インピーダンス法を用いて評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

試料には、A (平均粒径6.0nm, 比表面積237m²/g), B (同30nm, 68m²/g), C (同16nm, 110m²/g)の3種類の酸化チタンを用いた。

2.2 走査電子顕微鏡 (SEM) 観察

電極材料用酸化チタンは電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM; 日本電子 (株) JSM-7500FA) で観察することにより評価した。

2.3 交流インピーダンス測定

交流インピーダンスの測定は、電気特性評価装置 (ソーラートロン社126096W型) を用いて、測定周波数10mHz~1MHz、印加電圧0.1Vにて行った。

通常、導電性は電流電圧計を用いて伝導率として定量的に値を計るのが一般的である。単純に考えれば、図1のような方法が考えられる。このような測定法により、電圧値を電流値で割れば、オ

ームの法則から抵抗値が求まる。

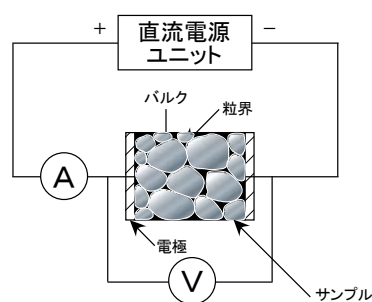


図1 直流法による粉体の測定イメージ

しかし、図中のサンプルの、粉体中の抵抗成分は様々な成分から発生している。つまり図2に示すように、1) 粒子バルク内に由来するもの、2) 粒子と粒子の接触界面 (粒界) に由来するもの、3) 電極とサンプル界面での抵抗 (またはブロッキング) に由来するものである。

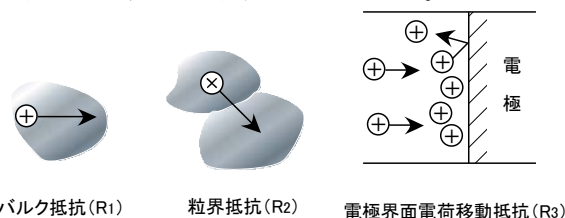


図2 粉体サンプル中で発生する様々な抵抗

直流法ではこれらの抵抗成分を区別することができないため、その測定結果はこれら全ての抵抗値の和となって測定される。しかしながら、通常はバルクの抵抗だけを抽出したいため、とても悩ましい問題に直面する。

そこで、直流の代わりに交流を使う交流インピーダンス法¹⁾を用いると図3²⁾のようなプロットが得られる。これはナイキストプロットと呼ばれ、横軸Re(Z)が抵抗率の実部、縦軸Im(Z)が抵抗率の虚部 (負) で描かれている。

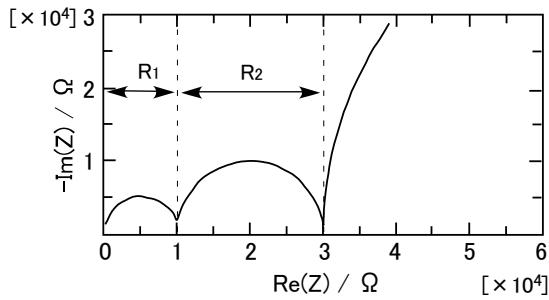


図3 粉体のナイキストプロット例

電極のナイキストプロットをモデルで表現するために、図4のような等価回路を考える。

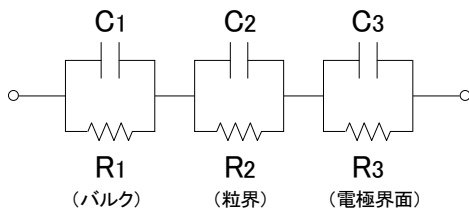


図4 粉体の等価回路

一つ目のRC回路は粉体粒子のバルク抵抗、二つ目は粉体同士の粒界抵抗、三つ目は電極界面抵抗である。このモデルを用いてインピーダンスを計算すると、実験のナイキストプロットが再現できる。

3 結果と考察

3.1 走査電子顕微鏡 (SEM) 観察

図5にA, B, Cの3種類の酸化チタンの走査電子顕微鏡 (SEM) 観察により得られた結果を示す。

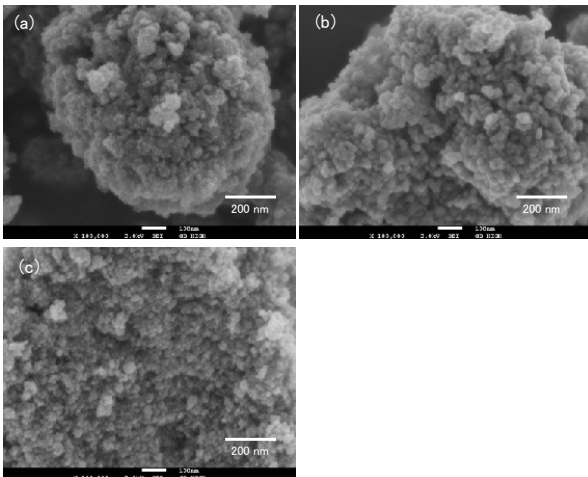


図5 試料の走査電子顕微(SEM)観察結果

(a)TiO₂-A, (b)TiO₂-B, (c)TiO₂-C

図3の酸化チタンA、酸化チタンBと酸化チタンCを比較すると、酸化チタンA、酸化チタンCが酸化チタンBに比べて粒径が小さいことがわか

った。

3.2 交流インピーダンス測定

粉体粒子は、微小な結晶が集まってできているため、各粒子のバルク、粒界、粒子/電極界面がそれぞれインピーダンスに影響を及ぼす。

図6には、酸化チタンのバルク抵抗に関するインピーダンス測定結果を、ナイキストプロットとして示す。

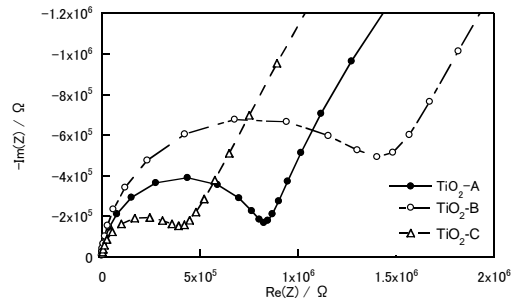


図6 酸化チタンのナイキストプロット

これらの半円の直径に当たる部分がそれぞれの酸化チタン粉体のバルク抵抗であると考えられる。

酸化チタンAは酸化チタンBに比べ、高比表面積を特徴とする電極材料用酸化チタンであり、酸化チタンCは電極用酸化チタン材料として優れていると一般に言われているものであるが、交流インピーダンス法を用いた評価結果からも、酸化チタンCが約 $4 \times 10^5 \Omega$ とそのバルク抵抗が最も低く、次いで酸化チタンAの約 $9 \times 10^5 \Omega$ 、酸化チタンBの約 $1.7 \times 10^6 \Omega$ という結果が得られた。

4 まとめ

交流インピーダンス法を用いたこれらの結果は、通常の直流法では分離できなかった個々の抵抗成分の因子、特に材料評価の観点から通常もっとも知りたいバルクの抵抗を抽出、評価できることが分かった。これらの結果は、電極材料の電気特性について考察する事に役立つだけでなく、他用途の材料の特性に大きく影響を及ぼす、電気特性を知る上でも有効であると考えられる。

参考文献

- 1) 逢坂 哲弥, 小山 昇編: “電気化学法一応用測定マニュアル”, 講談社(1990), p246.
- 2) 電気化学会編: “電気化学測定マニュアル実践編”, 丸善(2002), p24.

竹炭及び木炭の臭気ガス吸着特性

Adsorption Properties of Odorous Gases to Bamboo Charcoal and Wood Charcoal

常定 健・川端浩二・前田進悟・光石一太

Takeshi TSUNESADA, Koji KAWABATA, Shingo MAEDA and Kazuta MITSUISHI

キーワード 竹炭／木炭／臭気ガス／ガス吸着特性／ガス検知管
KEY WORDS Bamboo charcoal / Wood charcoal / Odorous gas / Gas adsorption property / Gas detector tube

1 はじめに

シックハウス症候群や化学物質過敏症などを引き起こす室内空気汚染が社会問題化したことにより、室内環境に関する居住者の関心が高まっている。このような背景から、室内のVOC(揮発性有機化合物)や臭気ガスを除去する素材として、竹炭や木炭などの炭製品が注目されている¹⁾。炭の諸物性については多くの報告があるものの^{2~4)}、同じ炭化窯で製造しても窯内の位置により炭化の程度が大きく異なるなど、物性値のばらつきが大きいという問題点がある。

そこで本研究では、竹炭と木炭について、精煉度(炭表面の電気抵抗により、炭化の程度を示す値)に着目し、炭と吸着ガスの種類がガス吸着特性に与える影響を調べた。

2 実験

2.1 試料

試料には岡山県林業試験場の簡易軽量炭化炉にて作製した、竹炭(モウソウチク)及び木炭(シラカシとアカマツ)を用いた。炭化終了後に炭の表面電気抵抗を測定し、 $10^0 \sim 10^4 \Omega / \text{cm}$ (精煉度0~4)であった炭をA炭、 $10^5 \sim 10^9 \Omega / \text{cm}$ (精煉度5~9)であった炭をB炭とした。竹炭と2種類の木炭について、それぞれのA炭とB炭、計6検体について、臭気ガス吸着試験を行った。まず、A炭とB炭に分別した後、数本の竹炭及び木炭を選び、金槌でたたいて細片化した。試料量が合計1gになるように3~4個の試料片を選び、これを被験試料とした。ポリフッ化ビニル製の20Lサンプリングバッグ(以下、20Lテドラーバッグと称する)の中に被験試料を入れ、コックを開けた状態で、恒温恒湿室(23℃相対湿度50%、以下に示す恒温恒湿室も同条件)内に約20時間静置した後、吸着試験を行った。

2.2 吸着試験用ガスの調製

トルエン、酢酸、アンモニア、硫化水素、ホルムアルデヒドの5種類のガスについて、それぞれ吸着試験を行った。トルエン、酢酸については液

表1 吸着試験用ガスの調製

物質名	試料の状態	濃度	20Lテドラーバッグへの注入量
トルエン	液体	99%	10 μ L (添加試験:20 μ L)
酢酸	液体	99.9%	6 μ L (添加試験:12 μ L)
アンモニア	水溶液	28%	10 μ L
硫化水素	ガス(バランスガスは窒素)	200ppm	10L (添加試験:20L)
ホルムアルデヒド	水溶液(ホルマリン)	37%	12 μ L

体(希釈なし)を、アンモニア、ホルムアルデヒドについては水溶液の状態、硫化水素についてはガスの状態で20Lテドラーバッグに規定量を注入した。規定量は表1に示したとおりである。注入直後に、恒温恒湿室内の空気をポンプにて送り込み、常圧で可能な限り20Lテドラーバッグを膨らませた。調製ガスの入った20Lテドラーバッグを恒温恒湿室内に約4時間静置した後、吸着試験に用いた。なお、硫化水素については、調製ガスの湿度を恒温恒湿室と同程度にするために、硫化水素ガス注入前に、蒸留水100 μ Lを20Lテドラーバッグへ注入しておいた。

2.3 臭気ガス吸着試験

一辺を開口した5Lテドラーバッグに、フッ素樹脂製の網(穴寸法6.5mm)で包み込んだ被験試料を入れ、開口部を熱融着した。被験試料の入った5Lテドラーバッグ内のガスを可能な限り除去した後、20Lテドラーバッグ内の調製ガスを、常圧で可能な限り5Lテドラーバッグに入れた。フッ素樹脂製の網(穴寸法6.5mm)のみを入れた5Lテドラーバッグをブランクとして、被験試料が入ったものと同様の測定を行った。調製ガスを5Lテドラーバッグに入れたときを測定開始時とし、測定開始時から一定時間経過後に、ガス検知管を用いてガス濃度を1回測定した。ガス検知管は、それぞれのガス専用で、測定結果が規定濃度範囲に入る種類のも

表2 竹炭及び木炭のガス吸着試験結果
(経過時間を除いて単位はppm)

(a)トルエン吸着試験

試料名	経過時間(h)				
	0	1.5	5	20	48
ブランク	80	80	80	80	—
竹A炭		38	10	N.D.	1 ^{*1)}
竹B炭		54	32	5	—
シラカシA炭		42	18	N.D.	6 ^{*1)}
シラカシB炭		72	66	45	—
アカマツA炭		26	6	N.D.	N.D. ^{*1)}
アカマツB炭		46	20	1	7 ^{*1)}

(b)酢酸吸着試験

試料名	経過時間(h)				
	0	1.5	5	20	48
ブランク	100	90	84	64	—
竹A炭		15	3	N.D.	1.4 ^{*2)}
竹B炭		16	4	2	—
シラカシA炭		8	2	N.D.	0.8 ^{*2)}
シラカシB炭		14	4	2	—
アカマツA炭		7	2	N.D.	0.8 ^{*2)}
アカマツB炭		10	2	N.D.	1.5 ^{*2)}

(c)アンモニア吸着試験

試料名	経過時間(h)				
	0	1.5	5	20	48
ブランク	110	104	96	90	84
竹A炭		64	60	39	20
竹B炭		56	39	10	5
シラカシA炭		72	65	47	35
シラカシB炭		58	42	20	13
アカマツA炭		63	60	36	20
アカマツB炭		30	13	5	3

(d)硫化水素吸着試験

試料名	経過時間(h)				
	0	1.5	5	20	48
ブランク	66	57	55	—	—
竹A炭		35	4	—	—
竹B炭		19	12	—	—
シラカシA炭		28	1	6 ^{*3)}	N.D. ^{*3)}
シラカシB炭		28	5	—	—
アカマツA炭		6	N.D.	N.D. ^{*3)}	N.D. ^{*3)}
アカマツB炭		19	1	20 ^{*3)}	N.D. ^{*3)}

(e)ホルムアルデヒド吸着試験

試料名	経過時間(h)				
	0	1.5	5	20	48
ブランク	85	85	85	65	65
竹A炭		26	10	3.0	2.0
竹B炭		31	14	2.9	1.5
シラカシA炭		18	7	2.7	1.8
シラカシB炭		23	9	3.2	1.9
アカマツA炭		12	4	1.6	0.8
アカマツB炭		16	6	1.9	1.0

*1) 20Lテドラーバッグを用いて添加試験用トルエンガスを新たに調製した。24時間経過後に、被験試料の入った5Lテドラーバッグ内のガスを除去し、添加試験用のトルエンガスを常圧で可能な限り封入し、測定開始時から48時間経過時の測定を行った。

*2) 20Lテドラーバッグを用いて添加試験用酢酸ガスを新たに調製した。24時間経過後に、被験試料の入った5Lテドラーバッグ内のガスを除去し、添加試験用の酢酸ガスを常圧で可能な限り封入し、測定開始時から48時間経過時の測定を行った。

*3) 添加試験用として、20Lテドラーバッグに200ppm硫化水素ガスを封入した。5時間経過時の測定直後に、被験試料の入った5Lテドラーバッグ内のガスを除去し、添加試験用の硫化水素ガスを常圧で可能な限り封入し、測定開始時から20時間と48時間経過時の測定を行った。

のを用いた。

2.4 ガス添加試験

より高濃度なガスの吸着性を評価するために、トルエン、酢酸、硫化水素の吸着試験について、添加試験を行った。臭気ガス吸着試験の一定時間経過後に、ガス濃度が検出限界以下かそれ近くになった試料について、より高濃度なガスを5Lテドラーバッグに入れて実験を継続した。添加試験用の臭気ガスについては、ガス濃度以外は前記の吸着試験用ガス調製法と同様に行った。調製条件は表1に示したとおりである。

3 結果と考察

3.1 精煉度とガス吸着特性の関係

精煉度は炭の炭化度を知る目安になる尺度であり、精煉度が0~1、1~2、2~5、5~7、7~8、8~9度である木炭の炭化温度は、それぞれ、900℃以上、800℃以上900℃未満、700℃以上800℃未満、600℃以上700℃未満、500℃以上600℃未満、400℃以上500℃未満である⁵⁾。このことから、A炭は炭化温度700℃程度以上の、炭化が進んだ炭であり、B炭は炭化温度400~700℃程度の、A炭ほど炭化が進んでいない炭であると推察される。

表2に、竹炭及び木炭のガス吸着試験結果を示す。トルエン、酢酸、硫化水素の場合は、A炭のほうが臭気ガスをよく吸着した。ホルムアルデヒドの場合は、A炭とB炭でガス吸着性にあまり違いがなかった。アンモニアの場合は、トルエン、酢酸、硫化水素とは反対にB炭のほうが臭気ガスをよく吸着した。一般に、高温で焼かれた炭は表面が塩基性になると言われている。高温で焼かれたA炭の表面のほうがより塩基性であるために、同じく塩基性であるアンモニアの吸着を妨げているものと考えられる。一方、トルエン、酢酸、硫化水素の結果から、極性の低いガスと酸性ガスについては、炭化の進んだ(精煉度の低い)炭のほうが、ガス吸着性に優れているものと推察される。

また、炭の種類とガス吸着特性の関係を見ると、竹炭、シラカシ炭より、アカマツ炭のガス吸着性が高かった。

3.2 ガスの種類とガス吸着特性の関係

トルエン：20時間経過後においても、ブランク濃度の低下は見られなかった。検出限界は1ppmであった。すべて試料について、A炭はB炭よりガス吸着性が高かった。20時間経過時でトルエンガス濃度が1ppm以下であった試料について添加試験を行った。その結果、アカマツA炭が最もガス吸着性の高いことがわかった。トルエンは、測定ガスのなかでは比較的吸着されやすいガスであった。

酢酸：20時間経過後で、約36%のブランク濃度の低下が見られた。検出限界は0.5ppmであった。すべての試料について、A炭のほうがガス吸着性が高かった。20時間経過時で酢酸ガス濃度が検出限界以下であった試料について添加試験を行った。その結果、シラカシA炭とアカマツA炭のガス吸着性の高いことがわかった。酢酸は、測定ガスのなかでは比較的吸着されやすいガスであった。

アンモニア：48時間経過後で、約24%のブランク濃度の低下が見られた。すべての試料について、B炭のほうがガス吸着性が高かった。48時間経過時の結果を見ると、アカマツB炭のガス吸着性が最も高かった。アンモニアは、測定したガスのなかで最も吸着されにくいガスであった。

硫化水素：5時間経過後で、約17%のブランク濃度の低下が見られた。検出限界は1ppmであった。すべての試料について、A炭のほうがガス吸着性が高かった。5時間経過時で硫化水素ガス濃度が1ppm以下であった試料について添加試験を行った。その結果、アカマツA炭が最もガス吸着性の高いことがわかった。硫化水素は、測定したガスのなかで短時間に吸着されやすいガスであった。

ホルムアルデヒド：48時間経過後で、約24%のブランク濃度の低下が見られた。すべての試料について、精煉度の高低による違いはあまりなかった。48時間経過時の結果を見ると、アカマツA炭のガス吸着性が最も高かった。高濃度(測定開始直後)のホルムアルデヒドは、トルエンよりも速い速度で吸着されるのに対し、低濃度(3ppm程度以下)になると吸着速度が低下して、48時間以内には検出限界(0.5ppm)以下にならないことがわかった。

これらの結果から、炭のガス吸着特性は、炭の種類と精煉度、吸着ガスの種類のいずれにも影響されることがわかった。

4 まとめ

室内環境の改善に竹炭や木炭を利用することは、バイオマス資源の有効利用という観点からも有効である。しかし、それらの室内環境改善効果については、イメージが先行して実際の効果に疑問があることも少なくない。本研究は、実際の室内の環境改善効果についての可能性を示したに過ぎな

い。今後、現場の必要性に合った高機能な炭製品を開発していくとともに、より実際に近いかたちで環境改善効果を実証していく必要がある。

謝辞

竹炭・木炭の提供及び有益なご助言に対しまして、岡山県林業試験場の石井 哲専門研究員に深く感謝いたします。

参考文献

- 1)岸本定吉監修：“炭・木酢液の利用事典”，創森社(1997)p. 78
- 2)立本英機：“おもしろい炭のはなし”，日刊工業新聞社(2000)p. 161
- 3)安部郁夫：色材，72，388(1999)
- 4)安部郁夫，岩崎訓，吉田良美，古南博，計良善也：炭素，No. 185，277(1998)
- 5)“新用途木炭の用途別基準”，社団法人全国燃料協会日本木炭新用途協議会(2004)

インジゴ染料による皮革の染色に関する検討

Study on Dyeing Leather 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／皮革／染色／染色堅牢度
KEY WORDS Indigo / Leather / Dyeing / Fastness for 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。しかしながら当地域は、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おり、その製品出荷額は 2500 億円を超える一大産地である。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、若年層に圧倒的な支持を得ており、現在の産地の牽引役となっている。ジーンズの特徴はその個性にあり、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を求め、他素材特に各種天然系素材とのコラボレーションが要求されつつあり、また高級志向の製品の創出が望まれている。

そこで本研究では天然素材として皮革に注目し、デニム用染料であるインジゴ染料による染色性について検討した。インジゴ染料による染色工程においてその染浴は、アルカリ条件が必要である¹⁾。しかしながら皮革素材はアルカリ条件下では風合いの硬化が発生することが知られており、インジゴ染料による染色は煩雑なものとなっている。そこで今回、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)による皮革製品の染色性について検討をするとともに、その耐光堅牢度について評価した。

2 実験方法

2.1 試料

皮革としてはクロムなめしされた牛皮革を使用した。染料はダイスター(株)製のインジゴ染料(Dystar Indigo Gran)、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%)、アルカリ剤として水酸化ナトリウム(和光純薬工業(株)製、一級)を使用した。

2.2 染色方法

今回の検討における染色条件を表 1 に示す。

表 1 染色条件

No.	染色温度 (°C)	染色時間 (分)	染色濃度 (%)	アルカリ剤
1	40	30	5	無
2	60	30	5	無
3	80	30	5	無
4	95	10	5	無
5	40	10	5	有

蒸留水 180ml 中へインジゴ染料 0.3g およびヒドロサルファイト 0.3g を入れ、攪拌しながら染色温度まで昇温した。染色温度に到達後、皮革試料 6g を入れ一定時間染色した。なお染色温度 95 °C およびアルカリ剤添加系においては、皮革の硬化低減のため染色時間を短縮した。染色後、室温でソーピング(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。

2.4 耐光堅牢度の評価

JIS L0842 紫外線カーボンアーク灯光に対する染色堅牢度試験方法に従い、染色物に紫外線を 20 時間照射し、その退色度を評価した。

3 結果と考察

3.1 染色結果

図 1 に今回の検討により得られた皮革染色物を示す。インジゴ染料はその染色過程において、アルカリ剤を添加することなく、インジゴバット酸の状態皮革に染着可能であることが確認された。バット酸状態のインジゴ染料は、羊毛や

絹などのタンパク繊維への染着が可能であり、同様の染着機構がタンパク質である革に対して起こっているものと推察される。

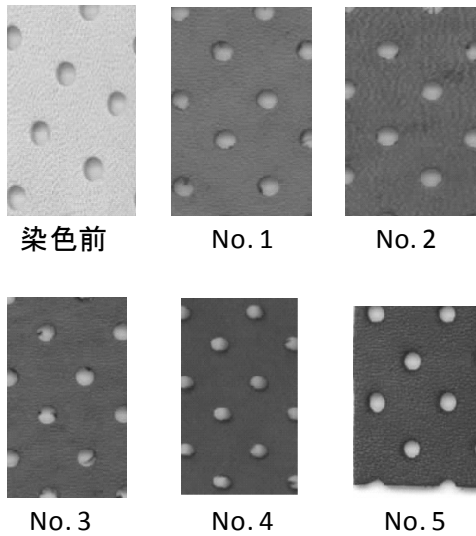


図1 染色により得られた皮革

図2に皮革染色における温度の影響について示す。染色温度が高温になるに従い、染着量が増大し、95℃の染色温度でアルカリ剤添加系とほぼ同程度の染着量になることがわかった。

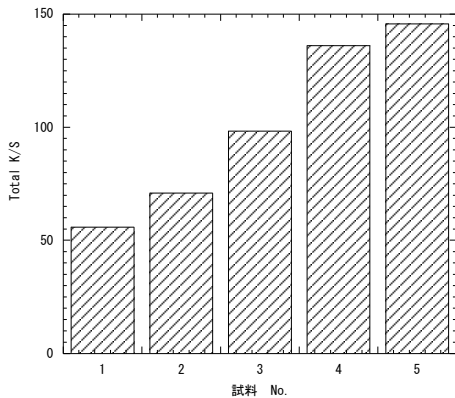


図2 皮革染色における染色温度の影響

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、より高温での染色条件が必要となったものと考えられる。またより高温になることで皮革構成分子の動きが活発になり、染料を受け入れやすくなったことも要因のひとつである。アルカリ剤添加系においては、インジゴ染料は水溶性ロイコ塩となっており、さらにアルカリ剤による皮革の膨潤が大きく、低温で濃色に染色可能であったものと考

えられる。

しかしながら染色後の風合いに関しては、アルカリ剤添加系では皮革の硬化が感じられた。そこで染色前後の皮革の厚みについて測定した。アルカリ剤未添加のインジゴバット酸による染色系において、染色後の縮み度合いは、どの染色温度においても約10%であったのに対し、アルカリ剤添加系においては約25%の縮み量であった。これにより風合いの硬化が発生したものと推察される。

3.2 耐光堅牢度評価結果

今回得られた染色物の耐光堅牢度はどの試料においても3級以下であった。しかしながらその退色度合いに違いが認められた。図3に耐光試験前後のTotal K/Sの変化について示す。

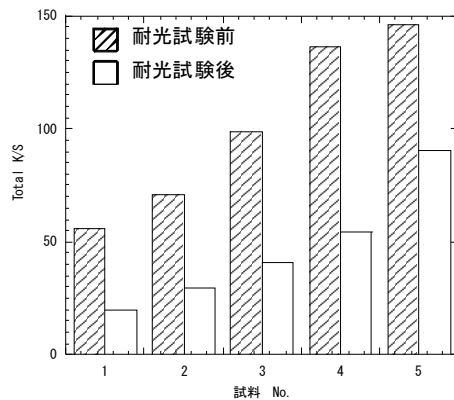


図3 耐光試験に伴うTotal K/S値の変化

バット酸状態のインジゴ染料で染色した皮革製品の退色度は大きく50から60%であった。これに対しロイコ状態のインジゴ染料（アルカリ剤添加系）で染色した皮革製品の退色度は40%であった。前述のとおりロイコ状態のインジゴ染料は水に可溶であるため、アルカリ剤による皮革の膨潤効果との相乗効果により、皮革中の染着サイトへの浸透性が高かったためであると推察される。

4 まとめ

皮革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、染色が可能であることがわかった。しかしながら、耐光堅牢度に問題があることが明らかとなったため、今後引き続き染色条件を検討し堅牢度の改善に取り組む予定である。

参考文献

- 1) 坂川哲雄、広田昭治、染色工業,39(6),301,1991

水蒸気吸着等温線によるシリカゲルの評価 及び調湿建材への適用

Properties of silica gel for water vapor adsorption isotherms and application for humidity control building materials

川端浩二・藤井英司・村岡 賢

Koji KAWABATA, Eiji FUJII and Ken MURAOKA

キーワード シリカゲル / 水蒸気吸着等温線 / 調湿
KEY WORDS Silica gel / Water vapor adsorption isotherm / Humidity control

1 はじめに

現在の住環境は高气密化が進んでいるため、シックハウス症候群などの問題が発生し易い。このことから、このような建築物においてはエアコン等の空調機器が必要不可欠となっている。

一方、エネルギー消費や CO₂ 排出等の環境問題に対する社会的ニーズや健康で快適な生活環境を求める意識の高まりから、空調機器だけに依存することなく住環境の湿度を制御する調湿材料が注目されており、調湿建材として実用化されている¹⁻²⁾。調湿材料を建材に使用することにより、過乾燥や局所結露等を防ぐことも期待できる。調湿材料としては、無数に存在する細孔が水を吸着する能力を有しているシリカゲルのような多孔質材料が、化学的安定性の観点から有望な材料の一つである³⁾。

そこで本研究では、調湿建材に使用するための

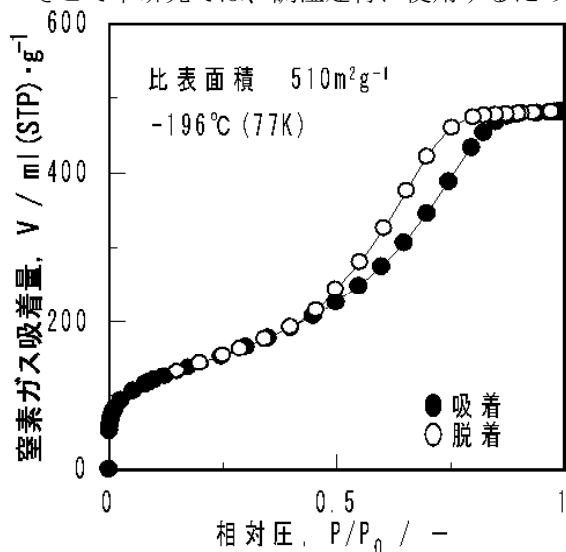


図1 シリカゲルの-196°Cでの窒素ガス吸着等温線

多孔質材料の吸放湿性能を評価・比較することを目的に、代表的なシリカゲルの比表面積・細孔径分布や水蒸気吸着特性について調べた。

2 実験方法

多孔質粉体試料として、市販の各種シリカゲル(9種類)を用いた。自動ガス吸着量測定装置(日本ベル製, BELSORP28SA)により窒素ガス吸着等温線を-196°Cにおいて測定した。得られた吸着等温線より、DH法を用いてメソ孔の細孔分布、BET法により比表面積を求めた。自動蒸気吸着量測定装置(日本ベル製, BELSORP18)により水蒸気吸着等温線を25°Cにおいて測定した。

3 結果

図1にシリカゲルの窒素ガス吸着等温線を示す。IUPACによる吸着等温線の分類を適用する

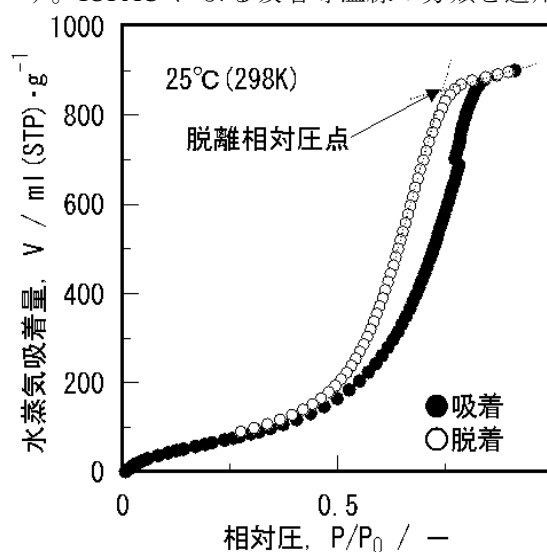


図2 シリカゲルの25°Cでの水蒸気吸着等温線

と、シリカゲルの吸着等温線はIV型に分類された。このことより、シリカゲルはメソ孔（直径 2 ～ 50nm の細孔）を有する多孔質材料であることが分かった。さらにメソ孔の解析を DH 法（脱離側を使用）により行った結果、平均細孔半径 2.3nm、全細孔容量 $0.77\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ であることが明らかとなった。また BET プロット解析より、 $510\text{m}^2\text{g}^{-1}$ の比表面積を有していたことが明らかとなった。

図 2 にシリカゲルの水蒸気吸着等温線を示す。水蒸気吸着特性の評価として、相対湿度（水蒸気相対圧）を連続的に変化させながら水蒸気吸着量を測定することができる定容量式吸着法により水蒸気吸着等温線を測定した。シリカゲルの各吸着等温線より、相対圧 0.5 ～ 0.9 において、相対圧と共に水蒸気吸着量は増加（吸湿）していた。また、脱着等温線より、相対圧 0.7 ～ 0.5 において、相対圧の低下と共に水蒸気吸着量は減少（放湿）していた。吸着等温線と脱着等温線が一致しないヒステリシス現象が見られた。最も多く水蒸気を吸着している相対圧 0.9 付近の水蒸気吸着量を求めた結果、水蒸気吸着量は $900\text{ml}(\text{STP})\cdot\text{g}^{-1}$ であった。水蒸気吸着等温線より吸放湿性を評価するため、脱離側の屈曲点を脱離相対圧点と定義した。図 2 の脱離相対圧点は 0.74 であった。

水蒸気吸着挙動は、毛細管凝縮作用により細孔内に水蒸気が吸着する挙動である。9 種類のシリカゲルについて平均細孔半径と脱離相対圧点を求めた結果を図 3 に示す。図中の実線は、各点を元に最小二乗法により求めた。図 3 より平均細孔半径の増加と共に脱離相対圧点が増加する傾向が見られた。このことより、シリカゲルの細孔径分布を制御することにより、水蒸気の吸放湿性が制御

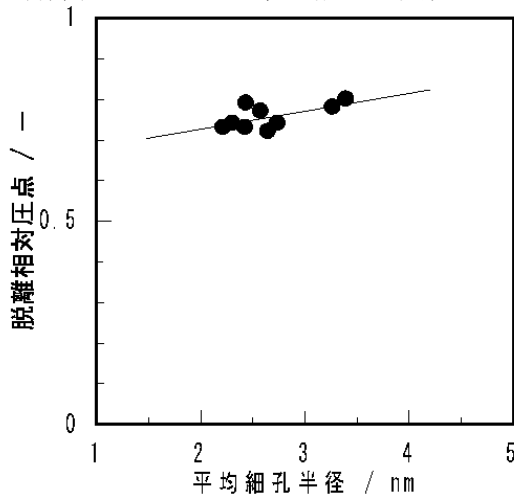


図 3 シリカゲルの平均細孔半径と脱離相対圧点の関係

できることが分かった。

シリカゲルの全細孔容量と相対圧 0.9 付近の水蒸気吸着量の関係を図 4 に示す。図中の実線は、各点を元に最小二乗法により求めた。図 4 より全細孔容量の増加と共に水蒸気吸着量が直線的に増加する傾向が見られた。このことより、シリカゲルの細孔容量を制御することにより、水蒸気の吸放湿量が制御できることが分かった。

4 まとめ

調湿建材に使用する為の多孔質材料の吸放湿性能を評価・比較することを目的に、多孔質材料としてシリカゲルを選択し、比表面積・細孔径分布や水蒸気吸着特性について調べた。その結果、シリカゲルの細孔径分布や全細孔容量と、水蒸気の吸放湿性や吸放湿量は関連性があることが分かった。シリカゲルは製造条件により細孔径分布や全細孔容量等を制御できることから、調湿建材の目的・用途に応じてシリカゲルが適用可能であることが分かった。

謝辞

本研究は、大建工業株式会社開発研究所と共同研究した成果の一部である。共同研究者の佐藤友紀氏、宮崎裕樹氏に謝意を表す。

参考文献

- 1) 福永浩史：セラミックス，37，6(2002)
- 2) 鈴木昭人：セラミックス，43，132(2008)
- 3) 川端浩二，藤井英司，村岡賢，岡山県工業技術センター報告，33，11(2007)

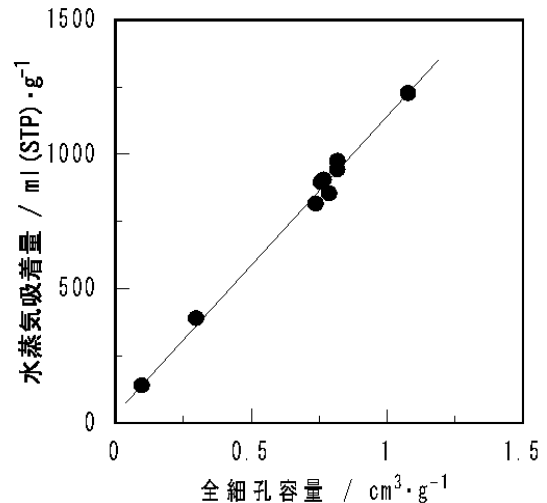


図 4 シリカゲルの全細孔容量と相対圧 0.9 付近の水蒸気吸着量の関係

窒素乾燥処理を付加したロープ染色における インジゴ染着状態に関する研究

Study on Dyeability of Cotton Fiber with Indigo Dye in Rope-Dyeing
Attached Drying Process in Nitrogen Atmosphere

國藤勝士・前田進悟

Katsushi KUNITOU and Shingo MAEDA

キーワード インジゴ／ロープ染色／中白染色／窒素乾燥／綿

KEY WORDS Indigo / Rope dyeing / Ring dyeing / Drying in nitrogen atmosphere / Cotton

1 はじめに

ジーンズなどのデニム製品に使用される染色糸はロープ染色といわれる糸の連続染色により製造され、その染料としてインジゴ染料が主に使用されている。このインジゴ染料は繊維内での染着状態を制御することにより、製品の色相変化や洗い加工による色落ち感を創出できるという特性を有している。

我々は、インジゴ染料の染色過程である還元-酸化に注目し、還元状態のインジゴが吸着した被染物を無酸素状態で乾燥することによって、インジゴ染着状態を制御する技術を開発した¹⁾。これはロイコインジゴ(還元インジゴ)が染着した被染物を空気酸化工程前に乾燥することで、インジゴの繊維内での移動を制御する方法であり、従来の pH による制御方法²⁾とは全く異なる発想によるものである。本研究では開発した技術をジーンズ用綿糸の一般的な染色方法であるロープ染色法に適用するため、ロープ染色試験機による窒素乾燥処理の影響について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

染料はダイスター社製の合成インジゴ(Dystar Indigo Gran)、助剤はヒドロサルファイト(キシダ化学(株)製、一級 85%)、水酸化ナトリウム(和光純薬工業(株)製、一級)を使用した。また被染物は綿 100%の7番糸を使用した。

2.2 染色試験

①インジゴストックバットの作製

Indigo 90 g、ヒドロサルファイト 81 g、水酸化ナトリウム 72g を 1.8L の容器に入れ、窒素雰囲気下で 60 °C、15 分攪拌した。その後室温まで冷却し、インジゴストックバット溶液

とした。

②染色試験

図1に示すインジゴロープ染色試験機(辻井染機工業(株)製、IDT-300型)の染色槽に約30Lの敷水(ヒドロサルファイト 1.0 g/L、水酸化ナトリウム 0.5 g/L)および①で作製したインジゴストックバット液 1.8L(インジゴ 3 g/Lに相当)を入れ染色液とした。巻出機より送り出された綿糸を湯洗槽(90 °C)、水洗槽(20 °C)をそれぞれ20秒間通し、その後染色液(20 °C)に約20秒間浸漬した。染色槽から送り出された綿糸は直ちにマングル絞りをを行い、窒素乾燥室を約20秒間通過させた後、約3分間エアリングゾーンを通過させて糸に染着した還元インジゴを酸化させた(本試験ではスチームゾーンによる試験は実施せず)。染色槽を3回通過させた後、20 °Cで20秒間の水洗2回(ソーピング槽および水洗槽を使用)を行い、巻取機で巻き取った。その後、乾燥機(60 °C)で染色糸を乾燥させた。

なお比較として同染浴を使用するが、インジゴロープ染色機を用いずに染色を行った試料(バッチ染色)を作製した。

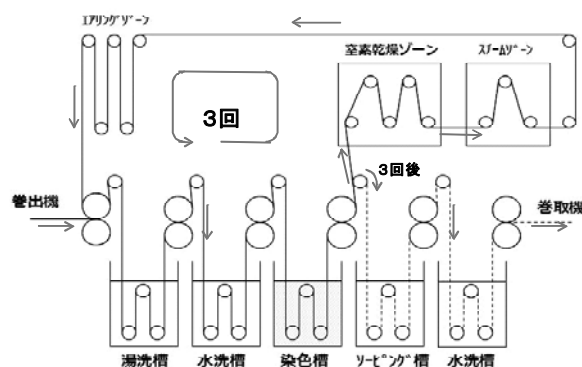


図1 本試験で使用したインジゴロープ染色機

2.3 染色物の評価

クラボウ(株)製の分光測色機により分光反射率を測定し、濃色性の指標である Total K/S 値を算出することによってインジゴの染着量を評価した。また染色糸 5ヶ所の測色結果により、その平均値と標準偏差を用いて均染性について調べた。糸断面はデジタルマイクロスコープ((株)キーエンス製、VHX-500)を用いて観察し、中白の状態を式(繊維半径(R) - 染料浸透長(L)/繊維半径(R))を用いて解析した。

3 結果と考察

図2にバッチ染色およびロープ染色試験機により染色した糸断面(拡大率 200 倍)を示す。バッチ染色では糸内部まで均一にインジゴが浸透した染着状態であったのに対し、ロープ染色試験機による染色ではインジゴは糸表面のみに存在し、糸内部に全く浸透しない染着状態であることがわかった。ロープ染色は糸にテンションをかけて染色する方法であるため、そのテンションによりインジゴの糸内部への浸透が抑制されたものと考えられる。糸中心部が染まっていない染色糸は「中白染色糸」と呼ばれ、ジーンズ用糸も同様のロープ染色法を用いて中白染色糸を作製している。本ロープ染色試験機においても同様の中白染色糸が得られており、ジーンズ用染色糸と同等な染色が可能な染色機であることが示された。

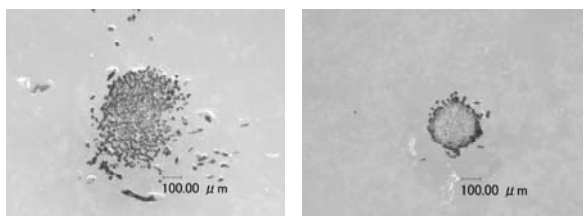


図2 バッチ染色(左)およびロープ染色試験機(右)により染色した糸断面

ロープ染色により作製される染色糸の中白の状態は、デニムの色落ち感に影響を与えるため、中白の状態を制御することで、従来にないデニム製品を開発することが期待される。そこで開発技術の本ロープ染色に適用し、窒素乾燥処理による中白の状態の制御の可能性について検討した結果を図3、図4に示す。

インジゴ染着量および中白の状態に及ぼす窒素乾燥室温度の影響について調べたところ、乾燥温度によって染着量には大きな変化は認められなかったが、中白の状態は乾燥温度が高くなるほど数値が大きくなる傾向を示した。また窒素乾燥処理を行わない試料での中白の状態は約 0.77 であったことから、乾燥処理温度が高いほ

ど、より中白の染色糸が得られることがわかった。窒素乾燥処理は、空気酸化前に繊維を乾燥させることで還元インジゴの移動を抑制する効果を示すことが報告されている¹⁾。本試験では染色槽を通過した後で繊維内部へのインジゴの浸透量を抑制する働きを示したと考えられる。中白の状態を変化させる方法として窒素乾燥処理が利用可能なことが示唆された。

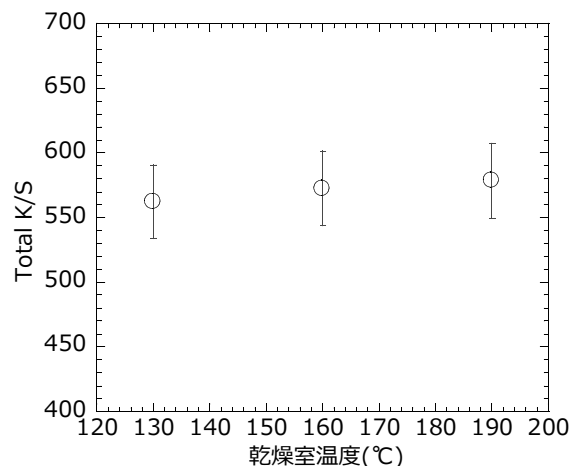


図3 インジゴ染着量に及ぼす窒素乾燥処理温度の影響

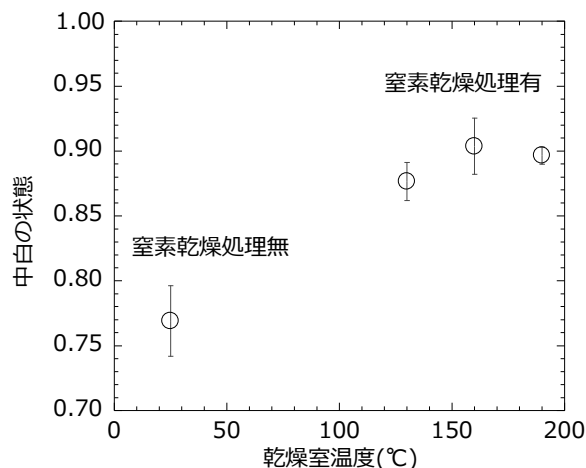


図4 中白の状態に及ぼす窒素乾燥処理温度の影響

4 まとめ

試作したインジゴロープ染色試験機を用いて一般のデニムと同様な中白染色糸が作製可能であり、また中白の状態は窒素乾燥処理により制御可能なことが確認された。今後は乾燥処理とインジゴ染着状態(色相や染色堅牢度等)との関係について明らかとする。

参考文献

- 1) 國藤勝士、前田進悟、特開 2007-46190
- 2) J. N. Etters and P. A. Annis, *Book Pap Int Conf Exhib AATCC*, 1989, 20.

ヒドロキシアパタイト複合型活性炭の作製とその吸着特性

Preparation and their adsorption property of hydroxyapatite-hybridized activated carbon

藤井英司・川端浩二・村岡 賢

Eiji FUJII, Koji KAWABATA and Ken MURAOKA

キーワード 活性炭, ヒドロキシアパタイト, 吸着材, 複合材

KEY WORDS Activated carbon, Hydroxyapatite, Adsorption materials, Hybrid materials

1 はじめに

高い比表面積を有する活性炭は代表的な吸着材料の一つであり、幅広く応用されている。最近では、例えば、ホルムアルデヒド等の揮発性有機化合物 (VOC) や他の有害ガスの吸着材、または水浄化材として使用されている。一方、ヒドロキシアパタイトに代表されるリン酸カルシウム系材料は、生体親和性、イオン交換性、表面吸着性等に優れ、タンパクや細菌等の吸着材料として応用されている。本研究では、これら2種類の吸着特性の異なる吸着材料を複合化することにより、高機能な吸着材料の開発を行うことを目的とし、複合条件の検討を行った。球状の活性炭を担体として、吸着能を低下させることなく、効率よく表面にリン酸カルシウム材料を複合させる手法を検討し、ガスに対する吸着特性を評価した。

2 実験方法

活性炭に対して、酸化物換算で0~10 mass%のオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を添加した2-プロパノール水溶液に活性炭 ($\Phi 500 \mu\text{m}$) を混合し、60 °Cで30分間攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を除去し、100 °Cで24時間、乾燥させた。乾燥した試料を1.5倍濃度の擬似体液 (人間の血漿中の無機成分とほぼ等量に調整した溶液: SBF) に浸漬し、37 °Cで7日間静置させた。その後、溶媒を濾過し、水による洗浄を行い、100 °Cで24時間乾燥させた。浸漬後の試料を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により表面観察を行い、エ

ネルギー分散型 X 線分析測定 (EDX) により成分分析を行った。また、作製した試料のガス吸着特性を検討した。本実験では、窒素、水蒸気およびベンゼンの吸着等温線を測定し (BELSORP18, BEL JAPAN), BET 式を用いて、それぞれのガスに対する吸着面積を算出し比較した (窒素占有面積: 0.162 nm^2 , 水蒸気占有面積: 0.125 nm^2 , ベンゼン占有面積: 0.430 nm^2)。

3 結果および考察

図1に、本実験に用いた活性炭担体 (AC) と表面をシリカ処理した試料 ($\text{SiO}_2\text{-AC}$) を SBF 溶液に浸漬した後の表面の SEM 写真を示す。未処理の活性炭を SBF 溶液に7日間、浸漬した場合、表面形態の変化は見られなかった。活性炭の表面に5 mass%シリカを導入することにより、SBF 溶液に浸漬後、3日後では変化は見られなかったが、7日後には表面に析出物が見られ、EDX 測定より、リン酸カルシウム的一种であるヒドロキシアパタイトの化学組成であることが確認された。TEOS 添加量の違いにより、試料表面へのヒドロキシアパタイト析出の有無に差が生じ、活性炭の質量に対して5 mass%以下のシリカを表面に導入した場合には、SBF 溶液に浸漬しても、表面にヒドロキシアパタイトを自己析出させることは出来なかった。このことは活性炭表面に導入したシリカ、厳密に言えば、シラノール基 (Si-OH) が SBF 溶液中でヒドロキシアパタイト析出を誘起したと考えられる¹⁾。

図2にヒドロキシアパタイトを複合した活性炭の

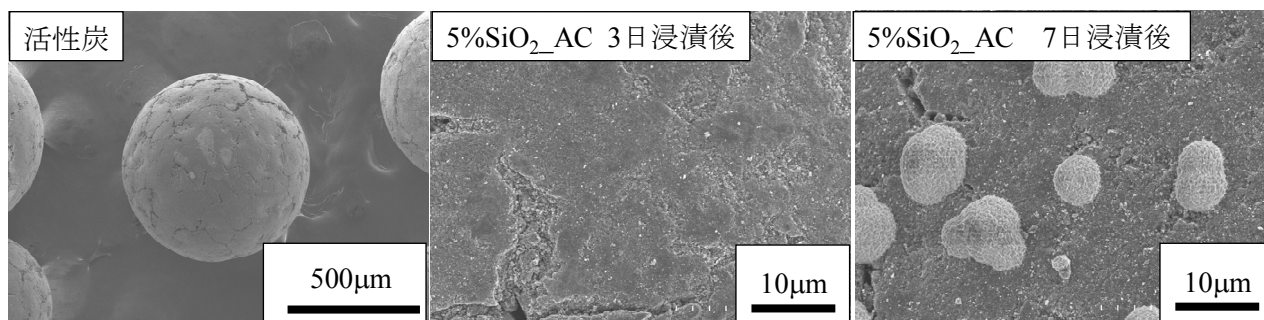


図1 5%SiO₂処理した活性炭を擬似体液に浸漬した後の表面観察写真

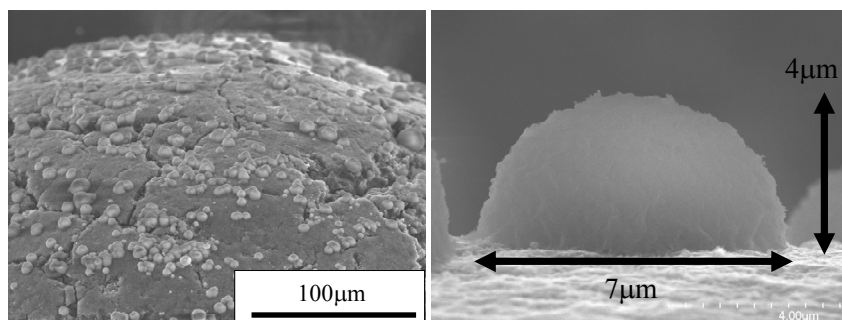


図2 ヒドロキシアパタイト複合型活性炭の断面写真

断面写真を示す。複合したヒドロキシアパタイトは球状活性炭の表面にほぼ均一に点在していることが明らかとなった。また、そのヒドロキシアパタイトの大きさは、直径が約7 μm、高さが約4 μmの半球状の形状をし、活性炭表面に密着していることが明らかとなった。TEOS 添加量により、表面へのヒドロキシアパタイトの点在量も変化すると思われるが、本実験では、シリカを10 mass%活性炭表面へ導入しヒドロキシアパタイトを複合させた試料について、ガスの吸着特性を検討した。

図3に窒素、水蒸気、ベンゼンに対するヒドロキシアパタイト複合型活性炭 (HA_AC) のガス吸着面積を示す。ブランクとして、未処理の活性炭の値を示す。その結果、活性炭の窒素吸着面積は1423 m²g⁻¹であったが、HA_ACは1186 m²g⁻¹となった。このことは、活性炭表面へのシリカ導入の際、およびヒドロキシアパタイト複合の際、未処理の活性炭が本来有する細孔が塞がったためであると思われる。しかしながら、活性炭の水蒸気吸着面積は17.6 m²g⁻¹であったのに対し、HA_ACの水蒸気吸着面積は69.1 m²g⁻¹であり、大幅に増加していた。また、活性炭のベンゼン吸着面積は1392 m²g⁻¹であったのに対し、HA_ACのベンゼン吸着面積は1589 m²g⁻¹であり、大幅な増加が見られた。このように親水性ガス (水蒸

気) および親油性ガス (ベンゼン) の両特性のガスに対して吸着面積の増加が見られた要因は、活性炭表面に複合したヒドロキシアパタイトの効果であると思われる。ヒドロキシアパタイトには、両極性に対する吸着サイトが存在していると考えられるため²⁾、試料全体の比表面積は未処理の活性炭よりHA_ACのほうが小さくなったが、ヒドロキシアパタイトを複合させることにより、極性を持つガスに対する吸着性能は大幅に向上したと考えられる。

4 まとめ

このように、SBF溶液中での活性炭表面へヒドロキシアパタイトを自己組織化させることにより、高機能な吸着性能を有する吸着材を開発することができた。同様な手法を用いることにより、形状や組成成分に関わらず、ヒドロキシアパタイトを担持させることが可能であると思われる。

参考文献

- 1) Ohtsuki C., Kokubo T., Takatsuka K., Yamamuro T., *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 99, 1-6 (1991).
- 2) Fujii E., Kawabata K., Andou K., Tsuru K., Hayakawa S., Osaka A., *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 114, 769-773 (2006).

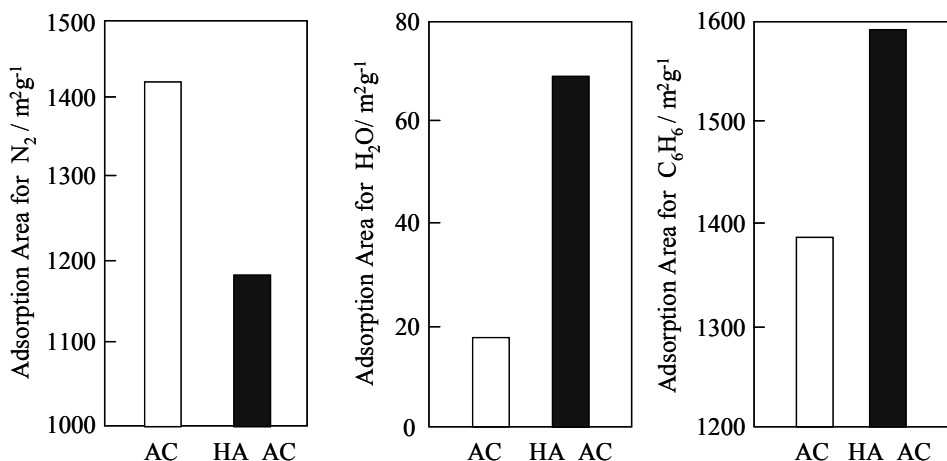


図3 ヒドロキシアパタイト複合型活性炭の窒素、水蒸気およびベンゼンに対する吸着面積

胚芽米を利用した機能性食品の開発

Development of the Functional Food using Rice with Germs

河野 勇人

Isato KONO

キーワード 胚芽米／機能性食品／ γ -アミノ酪酸

KEY WORDS Rice with germs／Functional food／ γ -Aminobutyric acid

1 はじめに

食生活の欧米化や栄養バランスの偏りによって、生活習慣病が年々増加している。また急速な高齢化も進行し、社会的な問題となっている。一方、食品や食品成分が生体調節機能を持ち、疾病予防や老化防止等の働きを持つことが解明されつつあり、食品による健康増進・疾病予防への関心が高まっている。特に主食である米については、機能性成分の γ -アミノ酪酸 (GABA) などが多く含まれる発芽玄米が近年注目されている。GABA は血圧調整作用をはじめ、脳神経機能改善、コレステロール増加抑制、血糖値上昇抑制、血流改善、肥満防止等、種々の機能性が報告されている。GABA は、グルタミン酸脱炭酸酵素の作用によりグルタミン酸が脱炭酸されて生成する。特に胚芽米では、水に浸漬することにより GABA が多量に生成することが知られている。これらを背景に、胚芽部分が大きい巨大胚米種が育種されている。そのうち、巨大胚米品種の「奥羽 359 号」と良食味の「中国 151 号」を交配し、苗立ちが良く胚芽が落ちにくい巨大胚米新品種の「中国 183 号(はいいぶき)」が育成されている¹⁾。この「はいいぶき」は、通常の米に比べ 2~3 倍の大きさの胚芽を持ち、精米時に胚芽が落ちにくく胚を残した分搗き米が得られる、等の特徴がある。本胚芽米を利用すると、GABA を含む機能性食品の開発が期待される。

本研究では、この巨大胚米種を用いた機能性食品 (酢) の開発について検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 原料米および原料米の処理

原料米は「はいいぶき」の分搗き米を用いた。原料米は 2 時間吸水後 1 時間脱水し、

蒸煮して室温に下がったものを使用した。麴は乾燥麴 (徳島金鳥) を、酵母は麴汁培地で 25°C 3 日間培養した清酒用酵母 (K-701) を用いた。

2.2 発酵工程

清酒 (胚芽米清酒) 製造は総米 12.5kg の 22 日もろみで、配合割合は、表 1 の 3 段仕込みで行った。発酵温度は、もろみ温度を 20°C 以下に冷却して行った。酢の製造は、清酒 27 L、水 41L、種酢 52L を混合し、約 1 カ月間保温、発酵した。

2.3 成分分析

成分分析は、国税庁所定分析法によった。分析は、アルコール分、日本酒度、酸度、アミノ酸度、pH、糖度の項目について実施した。アミノ酸の分析は、膜 ($\phi 0.20 \mu\text{m}$) 処理した溶液について、アミノ酸分析計 (日本電子 JLC-500/V) を用いて行った。糖の分析条件は以下によった。カラム、Shimadzu CLC-NH₂; 溶離液、70% CH₃CN; 流速、1.0 ml/min; 温度、25°C; 検出器、RID。糖の標準液は、glucose, fructose, maltose, sucrose, xylose の各 1% 水溶液を用いた。香気成分の分析は、ガスクロマトグラフ (島津 GC-16A、J&W GC Column DB-WAX、50°C 60 分保温) によるヘッドスペース法で測定した。

表 1 配合割合

	水麴	初添	仲添	留添	合計
総米 (kg)		2.25	3.75	6.5	12.5
蒸米 (kg)		1.5	3	5.5	10
麴 (kg)	0.75		0.75	1	2.5
水 (L)	2.5		5	9.5	17

水麴において、乳酸 (75%) と酵母培養液を添加した。

3 結果および考察

3.1 胚芽米の吸水時間と GABA 生成量の関係
はいいぶきを 25°C で浸漬した時の吸水率を図 1 に、またその時の GABA 生成量を図 2 に

示した。これより、はいいぶきの吸水は約 10 時間で、また GABA 生成量も約 10 時間でほぼ一定に達すると推定された。またその生成量は、初発量に比べて約 3 倍に増加した。今回用いた原料米は、吸水率、GABA 生成量の点から、吸水時間をさらに延ばす必要がある。

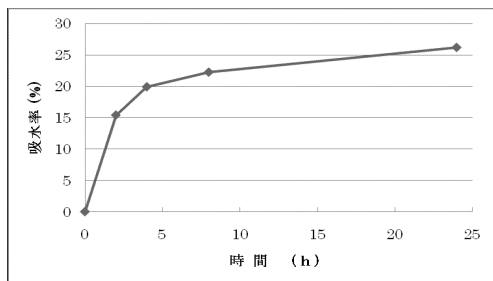


図 1 胚芽米の吸水率

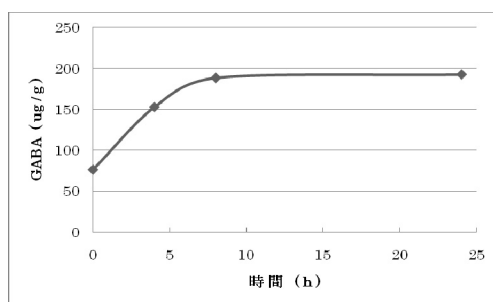


図 2 胚芽米の GABA 生成

3.2 胚芽米清酒の分析

胚芽米清酒の成分を分析した結果、生成酒の日本酒度は+10、アルコール分 16.0、日本酒度+10、酸度 1.85、アミノ酸度 1.05、pH 4.1、糖分 0.63(g/100ml)であり発酵が進んでいた。留添(留)後の GABA 含量の変化を図 3 に示したが、発酵後半から GABA が急激に減少した。GABA 含量を増やす点からも、発酵を約 5 日早く終了させる必要があると思われる。

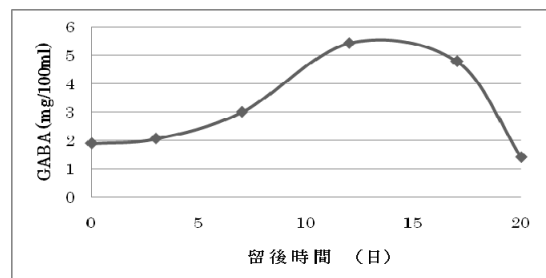


図 3 留後の GABA 含量変化

3.3 醸造酢の分析

胚芽米清酒をもとに醸造した酢について、発酵経過と GABA の生成経過を図 4 に示した。醸造酢経過においては GABA 含量は発酵初期に

増加し、発酵に伴い漸減したがほぼ一定であった。グルタミン酸から GABA が生成することから、醸造酢原料となる清酒中の GABA 含量が多いほど、得られる醸造酢には GABA が多量に含まれると推察される。グルタミン酸脱炭酸酵素の活性については、さらに検討する必要がある。

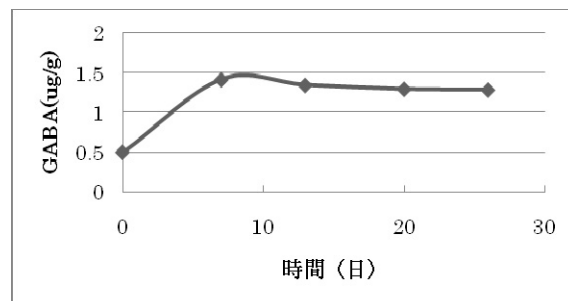


図 4 醸造酢経過における GABA 含量変化

3.4 醸造酢の糖、香气成分

胚芽米清酒ならびに醸造酢の糖分析の結果、糖の成分としてグルコースが主に検出された。また醸造酢ではグルコースが酢酸菌に利用され、ほとんど残存しないことが判明した。また、グルコース同様に胚芽米清酒に未同定ピークが検出されたが、醸造酢にはほとんど残存しなかった。

また、胚芽米清酒、醸造酢、7日目の醸造酢について香气成分を分析した結果、清酒の特徴香として知られているイソアミルアルコールやカプロン酸エチルが、いずれも醸造工程における発酵日数の経過に伴って減少した。醸造酢は酢酸の臭気が強いため、酢原料である清酒の香气成分の蒸散をできるだけ防いで残存させることが必要である。

4 まとめ

本研究では、胚芽米「はいいぶき」を用いた機能性食品(酢)の開発について検討した。その結果、はいいぶきの吸水は約 10 時間であり、また GABA 生成量も約 10 時間でほぼ一定に達した。清酒醸造工程において、留後の GABA 含量は発酵後半から急激に減少した。醸造酢経過においては GABA 含量は発酵に伴い、ほぼ一定であった。胚芽米清酒では、糖の成分としてグルコースが主に検出されたが、醸造酢ではほとんど残存していなかった。

参考文献

- 1) 農林水産研究開発レポート 18 (平成 18 年度版), 農林水産省(2006)p. 6

赤色色素を高生産する紅麴菌の培養法

Monascus Culture for High Production of Red Pigments

三宅剛史、河野勇人、野崎信行、産本弘之

Tsuyoshi MIYAKE, Isato KONO, Nobuyuki NOZAKI and Hiroyuki SAMMOTO

キーワード 紅麴菌の培養/赤色色素/高生産

KEY WORDS *Monascus* culture / Red pigments / High production

1 はじめに

古くから東南アジアを中心に様々な発酵食品や天然色素生産の原料として利用されてきた紅麴は、血圧低下、コレステロール低下、抗ガン作用など多くの機能性を有する食品素材として注目されている(表1)。そして、これら機能性の多くが紅麴菌によって生産される赤色色素やモノコリンKなどの有用な二次代謝産物に依存することから、紅麴菌における二次代謝産物の生産性を向上させることが重要である。本研究では、抗酸化性への寄与が考えられる赤色色素について、比較的赤色色素生産性が低いとされるものの、その安全性と嗜好性から日本の紅麴(ないしは赤色色素)製造における使用頻度の高い紅麴菌(*Monascus pilosus*)における生産性の向上を図り、赤色色素を高含有する食品素材化法の開発を試みた。

表1 紅麴菌の機能性

紅麴の機能	関与するとされる成分
天然色素	赤色色素
コレステロール低下作用	スタチン類、食物繊維
抗がん	赤色色素
血圧低下	GABA
痴呆予防	スタチン類
糖尿病改善	GABA?、スタチン類?
健胃作用	食物繊維
抗菌性	赤色色素?
抗炎症	赤色色素?
抗酸化性	Dimerumic acid、赤色色素?
線溶活性	?
学習効果能	血圧低下

2 方法

2.1 菌株と培養

Monascus pilosus NBRC4520 株を PDA 培地で 30℃、10 日間培養後、0.9% NaCl と 0.2% Tween 80 を含む溶液で孢子懸濁液を調製し、約 10^7 個の孢子を含む懸濁液 0.2ml を 100ml フラスコ中の 25ml の MGP 培地(7% maltose, 1% glycerol, 1% peptone, 0.1% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.2% $NaNO_3$)に接種し、所定の温度で、21 日間、120rpm で振とう培養を行った。培養後、

菌体と培養液を No. 5C のろ紙(アドバンテック東洋(株))で分離した。

また穀類 1g に 1ml の水および 20%グリセロール溶液を加え、121℃で 15 分のオートクレーブ処理を行った後、先の孢子懸濁液 0.2ml を接種し、25℃で 2 週間の固体培養を行った。培養後、10ml の 60% エタノールで抽出した。

2.2 赤色色素の測定

紅麴菌の生産する赤色色素はアザフィロン系色素(赤色系と黄色系)の混合物である。採取した培養液とエタノール抽出液のフィルター(0.45 μ m)ろ過液の赤色系(490nm)と黄色系(380nm)における吸光度(U/ml)を測定し赤色色素の生産性として評価した。

3 結果

3.1 赤色色素を高生産する液体培養条件の確立

液体培養における温度の影響について調べたところ、生育は 30℃の方が良かったが赤色色素のうち赤色系は 30℃よりも 25℃の方が生産性が良いことが判った。また始め 30℃で 7 日間生育させた後に 25℃に移すことにより、赤色色素の生産性が向上できることが判った(図1)。また赤色色素の生産に与える培養形態の影響は大きく、糸状性や不揃いで大きな塊になるときは生産性が低く、ペレット状になるときに生産性が良好であることが判った。培養形態は培養基質の利用性や振とう攪拌な

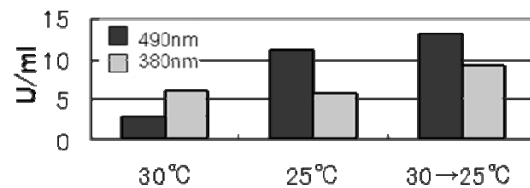


図1 液体培養における赤色色素の生産性におよぼす温度の影響

どのせん断力の有無などによる影響を受け変化していると考えられる。従ってこれらの条件設定が高生産の実現には極めて重要であるといえる。

3.2 赤色色素を高含有する固体培養法の開発

紅麴菌が生産する機能性成分を有効利用するための食品素材としては紅麴が考えられる。紅麴菌における生産調節の解析から赤色色素の生産がグリセロールの添加により促進することが明らかに

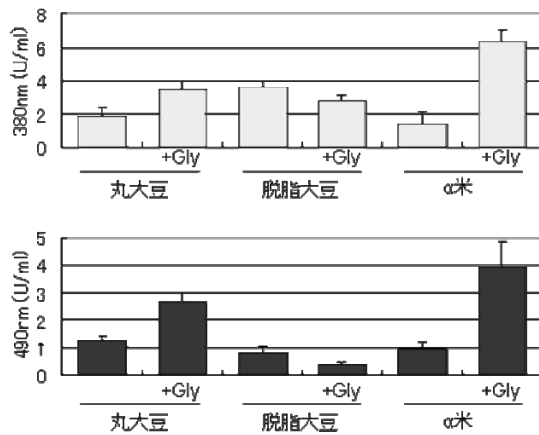


図2 固体培養におけるグリセロール(Gly)の添加効果

なった¹⁾ので、これを紅麴の製造(固体培養)に適応させてみることにした。丸大豆と脱脂大豆およびα米を培養基質としてグリセロールを添加した固体培養を行ったところ、丸大豆とα米で赤色色素の生産性を最大で4倍程度向上することができた(図2)。

4 まとめ

本研究により、①紅麴菌による赤色色素の高生産のために必要な培養(液体)条件(温度、培養形態の制御)を確立できた。これにより工業生産化における効率的な高生産の実現が可能になると思われる。②穀類(選択は重要)にグリセロールを添加し固体培養を行うことで簡単に赤色色素の生産を強化できることが明らかになった。新たな食品素材化法として赤色色素を高含有する紅麴の製造が可能になると思われる。

参考文献

- 1) 三宅剛史、張明永、産本弘之：岡山県工業技術センター報告, 33, 44 (2007)

バイオマス素材由来の炭化物を用いた成形体の作製

Development of Molding Charcoal Plate derived from Biomass Materials

光石一太・川野道則・常定 健・植田栄一*・本谷憲朗**

Kazuta MITSUISHI, Michinori KAWANO, Takeshi TSUNESADA, Eiichi UEDA*
and Kenrou Hontani**

キーワード：炭／バイオマス素材／圧縮成形／曲げ特性／熱伝導率／吸着性

KEY WORDS : Charcoal／Biomass material／Compress molding／Bending properties／
／Thermal conduction／Absorption of humidity

1 はじめに

廃材、木屑、間伐材に由来する繊維系バイオマス素材の利用が地球規模の環境保全の観点から重要な課題としてクローズアップされており、特に繊維系バイオマス素材から作製した木質系炭素材の開発が随所で注目されている。木質系炭素材には、従来の固形物、粉末、顆粒や木酢液等があり、応用分野は近年急速に増加している。

シックハウス症候群に対する対策、カビの発生を抑制した湿度対策、トイレや冷蔵庫における脱臭対策、住宅用断熱素材の開発等を目的とした研究事例が多く、住宅用床下調湿材、寝具用、ペット用消臭材、土壌改良材、脱臭・鮮度保持材、水質浄化材等への使用が主要な用途である。

さらに、工業材料としての特性から電磁波シールド材や遠赤外線効果を利用した素材も応用化が進んでいる。

ここでは、繊維系バイオマス素材由来の炭素材（食物繊維および木炭由来）を利用して圧縮成形体の作製を行い、その成形体の性質について検討したため、その概要を述べる。

2 実験方法

2.1 材料

供試炭粉体は、以下の通りである。①木炭由来の炭粉砕品：平均粒径 約 $80\mu\text{m}$ と $800\mu\text{m}$ の微粉体を配合比で 50/50 使用した。炭粉体は、ボールミルで混合した後、乾燥処理を施した。ボー

ルミルでの混合の際に、天然系結合材を 20 重量% 配合した。②食物繊維由来（おからの乾燥品）の炭粉砕品：混合手法は、①と同様である。



図1 成形した各種形状の炭成形体

その後、圧縮成形機（富士電波工機株）を用いて温度 120°C で 5min 加熱の後、各種形状の試験用炭成形体(最大形状 $300\times 300\text{mm}$)を作製した。成形体は、JIS に準拠した形状に切断し、試験用試料を調製した。図1には、成形した各種形状の炭成形体の外観を示す。

2.2 物性測定

圧縮成形により得られた炭成形体の物性として、曲げ強さ、曲げ剛性、比重、硬度、熱伝導率等の機械的および物理的性質を測定した。曲げ強さと剛性は JIS A 5905 に準用、硬度は JIS K 7215 に準用（テュロメータ硬さ）、熱伝導率は京都電子工業株の迅速熱伝導性計を用いた。

一方、炭成形体への水蒸気の吸放湿試験につい

* 有限会社植田木工

** 大喜株式会社

て検討を加えた。試験方法は、恒温恒湿装置（タバイエスペック株）を用いて、槽内の温度、湿度を変化させて、炭成形体に吸着する水分量を測定した。炭成形体として、試験片（150×50×7mm、4枚）を用いた。状態調整は、JIS L 1096 に準拠して標準状態（温度 20℃、湿度 65%）で1週間放置した。標準状態から（温度 20℃、湿度 90%）にして48h保持して重量変化、その後標準状態に戻して120h後に重量変化を算出した。さらに、最後に温度 105℃で48h加熱し、重量変化を求めた。

3 結果および考察

表1 天然バイオマス素材由来の炭成形体の特性

No	材料	曲げ強さ(MPa)	曲げ剛性(GPa)	比重	硬度	熱伝導率(W/mK)
1	木炭	6	6.0	1.30	D72	0.35
2	木炭	4	4.5	1.16	D70	0.30
3	木炭+木粉	2	1.5	0.97	D58	0.23
4	木炭+PE	4	4.5	1.13	D70	0.30
5	食物繊維	3	4.0	1.14	D65	0.18
6	木粉	1.5	3.2	0.92	D65	0.20

No.3 : 木炭/木粉=80/20

No.4 : 木炭/ポリエチレン (PE) =80/20

本実験で作製したバイオマス素材由来の炭成形体（食物繊維および木炭由来）における水分の吸放湿試験の結果を表2及び3に示す。

表2の食物繊維由来の炭成形体では、（温度 20℃、湿度 65%）から（温度 20℃、湿度 90%）にすると、10.6gの水分が炭成形体に吸収された。その後、（温度 20℃、湿度 65%）の雰囲気に戻すと 10.2gの水分が放出された。また、105℃で48h加熱すると 14.6gの水分が放出された。

表3は、木炭由来の炭成形体における吸放湿試験の結果であるが、食物繊維由来の炭成形体と比較すると若干吸放湿性は劣る結果が得られた。

しかしながら、何れの炭成形体（食物繊維および木炭由来）とも吸放湿性のある炭の特徴を有していた。

表1には、天然系結合材を配合した炭成形体の諸特性を示す。比重は、1.0~1.3程度であり、比較対象である市販木炭(0.68)や竹炭(0.82)と比較して濃縮化傾向にあった。硬度はD60~70程度であり、木質系成形体やベニア合板を超えるものもあった。曲げ強さでは、2~6MPa程度であり、石膏ボード程度の値を有するが、木質系素材の強度に比べれば低い値を示した。一方、曲げ剛性では、ベニア板およびポリオレフィン系木質グレード（ポリプロピレン系）に準ずる剛性を有しているものも見られた。

表2 食物繊維由来の炭成形体の吸放湿性

温度	湿度	重量変化(g)	保持時間(h)
20	65		
20	90	△10.6	48
20	65	▽10.2	120
105		▽14.6	48

△ : 水分を吸収、▽ : 水分を放出

表3 木炭由来の炭成形体の吸放湿性

温度	湿度	重量変化(g)	保持時間(h)
20	65		
20	90	△ 8.2	48
20	65	▽ 7.6	120
105		▽14.4	48

△ : 水分を吸収、▽ : 水分を放出

備前焼の試作・開発

Trial Production of Bizen Pottery

山口正春・千葉忠義

Masaharu YAMAGUCHI and Tadayoshi CHIBA

キーワード 備前焼／食器／インテリアグッズ

KEY WORDS Bizen pottery / Tableware / Interior goods

1. はじめに

備前焼は千年余りの伝統をもつ焼物で有り、六古窯の1つに数えられている。備前焼は焼き締め特有の色合いをもち、重厚で味わい深いもので、一般には美術工芸品と認知され、高価な焼き物と思われている。著者らは「自宅にも備前焼を」と言うテーマで、誰もが手軽に使える製品の開発に取り組んできた。今回は、素朴さの味わいを出した食器、インテリアグッズを試作した。

2. 長方皿 (図1)

表面上に波形にカットし多様性を保たせ試作した。

- ・成形方法：たたら成形
- ・焼成方法：登り窯、還元焼成
- ・焼成時間：280時間
- ・焼成温度：1250℃ SK8
- ・製品寸法：330mm×130mm×15mm

3. カップ

素朴で温かみをだし表面には滑り止めとして模様を入れ試作した。

3-1 フリーカップ (大) (図2)

成型方法：たたら成形
焼成方法：登り窯、還元焼成
焼成時間：280時間
焼成温度：1250℃ SK8
製品寸法：口径75mm×100mm

3-2 フリーカップ (小) (図3)

成形方法：たたら成形
焼成方法：登り窯、還元焼成
焼成時間：280時間
焼成温度：1250℃ SK8
製品寸法：口径70mm×75mm

3-3 コーヒーセット (図4)

成形方法：たたら成形
焼成方法：登り窯、還元焼成
焼成時間：280時間
焼成温度：1250℃ SK8
製品寸法：コーヒーカップ
口径70mm×75mm
ソーサー
135mm×135mm×10mm

4. 小物グッズ

見て楽しめ癒し系として試作した。

4-1 金魚 (図5)

成形方法：排泥鑄込み成形
焼成方法：登り窯、還元焼成
焼成時間：280時間
焼成温度：1250℃ SK8
製品寸法：95mm×50mm×70mm

4-2 土人形 (ひな人形) (図6)

成形方法：手起こし成形
焼成方法：登り窯、還元焼成
焼成時間：280時間
焼成温度：1250℃ SK8
製品寸法：お内裏様
135mm×55mm×80mm
おひな様
125mm×50mm×65mm

5. まとめ

今回は、素朴さの味わいをだすために手造り成形、排泥鑄込み成形で、長方皿、フリーカップ、コーヒーセット、金魚、ひな人形の試作品を製作した。今後、市場のニーズに合わせ備前焼きの独創性を重視しながら、多目的用途をもたせた新製品の試作を行う予定である。



図1 長方皿



図4 コーヒーセット



図2 フリーカップ (大)



図5 金魚



図3 フリーカップ (小)



図6 土人形 (ひな人形)

外 部 発 表

誌上発表

1. ママカリ酢漬製品の乳酸菌による膨化現象

(日本食品微生物学会誌 23 巻 1 号 2007 年 4 月)

河野勇人

膨張して返品された県内メーカー製のママカリ酢漬け製品についてその原因を検討した結果、従来の酵母菌による膨化とは違い乳酸菌がその原因菌と認められた。この膨化防止対策について検討した結果、製品中の有機酸(特に酢酸、乳酸)をはじめとする食品成分の濃度を適正に調整すること、ならびに調味酢の pH 上昇を防ぐことにより、本製品の膨化現象を抑制することが可能と考えられた。

2. めっき皮膜の密着強度への新たな試み

(表面技術 58 巻 5 号 2007 年 5 月)

村上浩二、日野実、平松実*、末岡浩治**、中西亮太**

(*オーエム産業(株)、**岡山県立大学)

材料学的観点から「界面」を分類し、力学的観点から、めっき皮膜と基板との密着性を評価する際の基本的な考え方について述べるとともに、密着強度の測定方法ならびに界面の観察・分析方法について述べた。皮膜の剥離は、外力に対して基板・皮膜・界面が複合材料として示す力学応答であり、それらを詳細かつ微視的に評価する電子顕微鏡法で必要とされる、種々のイオン線加工方法を紹介した。また、原子寸法の領域でエネルギーを議論するための第一原理計算を、密着強度の評価に適用するにあたり、鉄基板上のニッケルめっき皮膜を例に、界面の安定性を議論した。

3. 酸化ジルコニウム被覆酸化チタン粉末の作製およびその性質

(Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan 14 巻 328 号 2007 年 5 月)

川端浩二、豊川雅博*、松田元秀*、三宅通博*、藤井英司、藤井伸昌**、永富寿**

(*岡山大学、**ナガオ(株))

ZrO₂ 被覆 TiO₂ 粉末をゾルゲル法により、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシドを用いて作製した。ZrO₂ 被覆 TiO₂ 粉末の比表面積、結晶析出層、及び光触媒性能について調べた。その結果、ZrO₂ 被覆 TiO₂ 粉末の比表面積、結晶析出相、光触媒活性は、ZrO₂ 被覆に依存していた。TiO₂ 粉末の光触媒活性は熱処理温度の上昇と共に低下した。400°C、600°C及び 800°Cで熱処理した場合、未被覆酸化チタン粒子に対して、1mass%ZrO₂ を被覆することにより光触媒活性が向上

した。熱処理の際、被覆した ZrO_2 が酸化チタン粒子の焼結を抑制したものである。

4. シフト不変ウェーブレット変換を用いた焦点ぼけ画像の復元

(映像情報メディア学会誌 61 巻 7 号 2007 年 7 月)

藤原久永、章忠*、三宅哲夫*、三輪昭生

(*豊橋技術科学大学)

本論文では、焦点ぼけの復元を RI-Spline ウェーブレットによって実現されたシフト不変ウェーブレット変換を用いることで実現した。ウェーブレット変換は空間的に局在化した周波数情報を扱うことのできる方法であり、ぼけカーネルがシフトバリエーションとなる焦点ぼけの復元に適したものである。焦点ぼけの復元の際して、本論文ではぼけカーネルはガウス関数で近似できるとし、その画像各点における大きさ(ガウス関数の σ)を算出するためのカメラパラメータ等の情報が得られるものと仮定する。合成画像による実験で、シフト不変な性質を持たない通常のウェーブレット変換を用いた場合よりも良好に焦点ぼけの復元が行えることを示した。さらに、ぼけカーネルの大きさを得るためレンジセンサーを併用した実験により、実画像でも良好に焦点ぼけの復元が行えることを示した。

5. 各種アルミニウム合金への無電解 Ni-P めっきの密着性に及ぼすジンケート処理および合金組成の影響

(表面技術 58 巻 8 号 2007 年 8 月)

日野実、村上浩二、水戸岡豊、平松実*、西山俊一**、細川和幸**、金谷輝人**

(*オーエム産業(株)、**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、皮膜の密着性とジンケート処理およびジンケート処理に及ぼす合金化元素の影響を検討した。その結果、シングルジンケート処理では、合金成分が置換析出する亜鉛の形態に影響を及ぼし、密着力も各合金によって異なることがわかった。また、ダブルジンケート処理を施すことにより、合金タイプにかかわらず、亜鉛析出物は薄く均一化し、密着性が向上した。しかし、A7075P 合金は他の合金のような明瞭な効果は得られず、適切な密着性を得るためには合金タイプを考慮することが重要である。

6. Effect of pH on the Efficacy of Sodium Hypochlorite Solution as Cleaning and Bactericidal Agents

(表面技術 58 巻 8 号 2007 年 8 月)

福崎智司、浦野博水、山田貞子*

(*岡山県産業振興財団)

細菌 *Pseudomonas fluorescens* に対する次亜塩酸ナトリウム(NaOCl)溶液の洗浄及び殺菌剤としての効果を pH の関数として検討した。遊離有効塩素(AC)濃度 120~1000mg/L を含有する pH5~12 の NaOCl 溶液を用いて、*P. fluorescens* 菌体が不可逆的に付着したアルミナ(Al_2O_3)粒子を洗浄した。 Al_2O_3 表面からの *P. fluorescens* 菌体の除去率は、pH 及び AC 濃度の増加とともに増加した。洗浄剤としての NaOCl 溶液の効果は、解離型である $^{\ominus}OCl$ 濃度に依存していることが判明した。一方、NaOCl 溶液(2.5mgAC/L)の殺菌活性は、pH9.3 から 5.7 に減少するとともに増加した。*P. fluorescens* の生残数の対数減少は、AC 濃度と時間の積に比例して起こり、不活化速度は非解離型である HOCl に依存していた。本研究の結果は、NaOCl 溶液の洗浄及び殺菌活性は、溶液中に依存する HOCl と $^{\ominus}OCl$ の割合に支配されることを示している。

7. EPDM ブレンド PP/炭酸カルシウム・タルク複合 (ハイブリッド) フィラーの力学特性

(日本接着学会誌 43 巻 9 号 2007 年 9 月)

永田員也、日笠茂樹、酒木大助*、小林淳*、宮原謙二**、和泉俊弘**、須田敬也**、
豊原麻美**、加藤淳**、中村吉伸***

(*三共製粉(株)、**(株)日産アーク、***大阪工業大学)

高速攪拌ミキサーを用い炭酸カルシウムとタルクの複合化とステアリン酸表面処理とを同時に行い調製したハイブリッドフィラーを自動車用 PP 材料として使用されているエラストマーブレンド PP に充填した。得られた複合材料はマトリックス PP にタルク、 $CaCO_3$ 、EPDM がそれぞれ単独に均一分散していた。

エラストマーブレンド PP にハイブリッドフィラーを充填した複合材料の衝撃強度はタルクを充填した複合材料に比較し 50%以上向上し、弾性率はタルクを充填した複合材料とはほぼ同じであった。複合材料の弾性率向上には $CaCO_3$ に比較してタルクが大きく寄与しており、衝撃強度の向上には $CaCO_3$ が寄与していると考えられる。さらに、 $CaCO_3$ による衝撃強度の向上において EPDM のブレンドがその効果を著しく向上させており、 $CaCO_3$ 粒子と EPDM 粒子が共存するとその衝撃強度が相乗的に向上することが明らかとなった。

8. インサート材を用いた異種材料のレーザー接合

(レーザー加工学会誌 14 巻 4 号 2007 年 11 月)

水戸岡豊、日野実、永田員也

軽量化を目的としたプラスチックの適用が進み、プラスチック接合技術が重要となっている。近年、生産性の高いレーザー溶着法が注目され、一部実用化されているが、接合領域が狭い、接合条件が厳しいおよび被接合材が制限される(透明+非透過で同種プラスチック同士)等の問題がある。本研究では、インサート材を用いることで、上記問題の解決を図るとともに、被接合材に

応じたインサート材調節を行うことで、従来の溶着法では困難であった異種材料接合の実現を試みた。本報告では、インサート材を用いた本接合法と従来技術(レーザー透過溶着法：トヨタ特許)の比較、相溶性・極性を利用したプラスチック - 金属接合について紹介した。

9. 各種 AZ 系マグネシウム合金へのりん酸塩電解液からの陽極酸化処理と耐食性

(軽金属 57 巻 12 号 2007 年 12 月)

日野実、村上浩二、村岡賢、西條充司*、金谷輝人**

(*堀金属表面処理工業(株)、**岡山理科大学)

マグネシウム合金に対してりん酸塩をベースとした環境調和型陽極酸化処理を行い、得られる皮膜およびその耐食性に及ぼす合金化元素の影響を検討した。その結果、陽極酸化皮膜へアルミニウム添加量の影響は軽微であり、耐食性は、アルミニウム合金量の低い AZ10 合金が劣っており、AZ61 合金を除きアルミニウム合金量が増加するにつれ、耐食性が向上することがわかった。なお、腐食試験より、アルミニウム合金量によって酸化皮膜の防食機構が異なることが示唆された。

10. Corrosion Protection of AZ91D Magnesium Alloy by Anodization Using Phosphate Electrolyte

(Materials Transactions 48 巻 12 号 2007 年 12 月)

村上浩二、日野実、平松実*、仲井清眞**、小林千悟**、金谷輝人***

(*オーエム産業(株)、**愛媛大学、***岡山理科大学)

鋳造用マグネシウム合金 AZ91D に対して、りん酸塩を主成分とする電解液を用いた陽極酸化を行い、皮膜の微細構造と防食性の発現機構について調査した。陽極酸化皮膜は、電解液中の火花放電による熔融・凝固過程によって形成されるため、皮膜の大部分はりん・酸素・マグネシウムからなる非晶質であり、その中に数十-数百 nm のスピネル(MgAl₂O₄)・酸化マグネシウム(MgO)が存在する。この非晶質領域は、基板のマグネシウム合金に対して犠牲防食作用を示すとともに、溶出したりん酸根が露出した基板と反応し、不活性な皮膜を再形成するため、極めて高い耐食性が得られることが判明した。

11. ポリエチレンテレフタレートボトルの緩和なアルカリ洗浄技術の開発

(日本食品科学工学会誌 54 巻 12 号 2007 年 12 月)

竹原淳彦、福崎智司

PET 粒子表面に付着したカテキン又は牛血清アルブミン(BSA)の洗浄除去に及ぼす水酸化物イ

オン、次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)及び乳化剤の効果を穏和なアルカリ性条件下で評価した。カテキン及び BSA の除去率は、OH⁻濃度及び次亜塩素酸イオン(OCl⁻)濃度に依存して増加した。pH10~12 の領域においては、OH⁻と Cl⁻の相乗的な洗浄効果が得られた。NaOH 溶液と乳化剤の併用は、NaOH 溶液の表面張力(γ)の低下をもたらし、洗浄効率を良好に改善することができた。また、OCl⁻と乳化剤を効率的に利用することにより、pH12 以下の OH⁻濃度でも十分な洗浄効果が得られた。本モデル実験を基に最適化したアルカリ洗浄液(pH12, 乳化剤:0.02%, NaOCl:100mg/l)を用いた自動洗浄実験では、茶飲料で汚染した PET ボトルの清浄度を良好に回復させることができた。穏和な pH と乳化剤及び NaOCl の併用は、PET 素材を劣化させることなく、効果的に有機物質を除去できる洗浄法であることが実証された。

12. Cleanability of Titanium and Stainless Steel Particles in Relation to Surface Charge Aspects

(Biocontrol Science 第13巻1号 2008年3月)

高橋和宏、福崎智司

チタン粒子と 316L ステンレス鋼粒子の洗浄性について、各粒子の見掛けの表面電荷密度(σ_{app})の観点から検討した。モデル汚れ剤として牛血清アルブミン(BSA)を用いた。チタン及びステンレス鋼の σ_{app} 曲線を測定した結果、見掛けの零電荷点(pzc_{app})は各々4.6 と 8.5 であった。チタンの σ_{app} 曲線は、ステンレス鋼と比較すると、小さい正の σ_{app} 値と大きい負の σ_{app} 値で特徴付けられた。チタン及びステンレス鋼に対する BSA の吸着等温線と飽和吸着量は、BSA の固有の特性に大きく依存していた。0.05M NaOH 溶液を供給するプラグフローカラムにおける連続洗浄実験において、BSA はステンレス鋼よりもチタンからより速やかに脱着されることが見出され、120 分間の洗浄後の BSA 残存量もチタンの方が少なかった。速度論的解析の結果、洗浄初期・後期の BSA の脱着速度を反映する 2 つの一次速度定数は、チタンの方がステンレス鋼よりも 1.7 倍及び 1.3 倍高いことが示された。チタンの優れた洗浄性は、わずかに負に帯電したチタン表面に対する BSA の弱い結合力と、アルカリ洗浄条件下でのチタンの大きな負の σ_{app} 値に起因することが示唆された。

13. すずめつき皮膜からのウイスカ発生・成長機構

(日本金属学会誌 72巻3号 2008年3月)

村上浩二、日野実、高見沢政男*、仲井清眞**

(*オーエム産業(株)、**(株)日本ステントテクノロジー)

銅基板上のすずめつ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、めつ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つ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、ず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。

14. 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

(JTヘルスケア誌 Japanese Journal of applied It healthcare 第2巻2号 2008年2月)

三輪昭生、藤原久永、福田章一郎*、福島邦博**、国末和也***、吉田浩治****、

戸田浩*****、章忠*****、川端洋昭*****

(*岡山カナリア学園、**岡山大学、***大阪河崎リハビリテーション大学、

****岡山理科大学、*****豊橋技術科学大学、*****岡山県立大学)

聴覚障害児の発音指導を行うソフトウェアに対応することを目的として、実信号マザーウェーブレットを用いた聴覚障害児の母音の検出と評価の方法を提案した。提案する方法では、最初に標準信号とする母音から得られた高速フーリエ変換の出力から第1ホルマントと第2ホルマントのピークを選択し帯域を制限した周波数成分を抽出する。次に、抽出された2つの周波数成分をヒルベルト変換して2つの実信号マザーウェーブレットを作成する。こうして作成した実信号マザーウェーブレットにより対象信号とのウェーブレット瞬時相関を求めることで母音の検出と評価を行う。この手法により5つの母音を検出してそれぞれを弁別できることを示した。さらに人工内耳の埋め込み手術を受ける前後の聴覚障害児の母音の変化を調べ、その発音が改善されていく過程を示してその有効性を示した。

口頭発表

No	題 目	発 表 者	発 表 会 名	年 月 日
1	コモンモードアンテナモデルによるコネクタ接続されたプリント回路基板からの放射電磁波予測	○貞利 章文 ¹ 酒井 陽平 ¹ 渡辺 哲史 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 五百旗部 健吾 ¹ 古賀 隆治 ¹ 和田 修己 ²	電子情報通信学会 環境 電磁工学研究会	H19. 4.27
2	ポリケトン/ポリアミド系ポリマーアロイの耐衝撃性と高次構造との相関	○西岡麻依子 ³ 加藤 淳 ³ 澤部 壽宏 ³ 高橋 洋平 ³ 佐藤 秀紀 ³ 永田 員也 ³ 日笠 茂樹 ³ 岩薨 仁 ⁴ 浅野 敦志 ⁴	第 41/6 回 固体 NMR・ 材料フォーラム	H19. 5. 8
3	工業用純アルミニウムへの無電解ニッケル-りんめっきに対する前処理の影響	○村上 浩二 ² 日野 実 ⁵ 平松 実 ⁵ 金谷 輝人 ⁶ 長村 光造 ²	軽金属学会 第 112 回春期大会	H19. 5.11
4	陽極化処理したマグネシウム合金の皮膜特性に及ぼす合金元素の影響	○日野 実 ⁵ 村上 浩二 ² 平松 実 ⁵ 金谷 輝人 ⁶ 西條 充司 ⁷	軽金属学会 第 112 回春期大会	H19. 5.12
5	Shift-Variant Restoration of Defocused Images Using Shift-Invariant Wavelet Transform	○藤原 久永 ⁸ 章 忠 ⁸ 三宅 哲夫 ⁸ 三輪 昭生	IAPR Conference on Machine Vision Applications	H19. 5.16
6	New Finishing Process of Co-Cr-Mo Alloy Head for Artificial Hip Joints -Using Ultra-precision Cutting and Large Area Electron Beam Machining-	○余田 裕之 ⁶ 吉川 満雄 ⁹ 横溝 精一 ⁹ 藏本 孝一 ⁹ 藤原 邦彦 ⁹ 金枝 敏明 ⁶	7th International Conference of the European Society for Precision Engineering and Nanotechnology (euspen)	H19. 5.20
7	鋳鉄の高速摩擦摩耗に及ぼす黒鉛組織の影響	○辻川 正人 ¹⁰ 日野 実	日本鋳造工学会 第 150 回全国講演大会	H19. 5.20
8	Zr 基バルク金属ガラスのレーザー再溶解と組織形成	○行友 良平 ¹⁰ 辻川 正人 ¹⁰ 日野 実 ¹¹ 木村 久道 ¹¹	日本鋳造工学会 第 150 回全国講演大会	H19. 5.20
9	ゴム織物を使用した車椅子シートの開発	○椋代 弘 ¹² 片山 治	第 82 回日本医科器械学 会大会	H19. 5.26
10	ゼロクロス分析を応用した聴覚障害児用の摩擦音/s/指導システムの開発	○三輪 昭生 ¹³ 福田章一郎 ¹³ 吉田 浩治 ⁶ 川畑 洋昭 ¹⁴	ITヘルスケア学会 第 1 回学術大会	H19. 5.27
11	ポリケトン/ポリアミド系ポリマーアロイの耐衝撃性の発現機構	○日笠 茂樹 ³ 永田 員也 ³ 岩薨 仁 ⁴ 西岡麻依子 ³ 加藤 淳 ³ 澤部 壽宏 ³ 高橋 洋平 ³ 佐藤 秀紀 ³ 浅野 淳志 ⁴	第 56 回高分子学会 年次大会	H19. 5.30

№	題 目	発 表 者	発 表 会 名	年 月 日
12	ポリケトン/ポリアミド系ポリマーアロイの耐衝撃性と高次構造との相関	○西岡麻依子 ³ 加藤 淳 ³ 澤部 壽宏 ³ 高橋 洋平 ³ 佐藤 秀紀 ³ 永田 員也 ³ 日笠 茂樹 ⁴ 岩落 仁 ⁴ 浅野 敦志 ⁴	第 56 回高分子学会 年次大会	H19. 5.30
13	繊維の太さと見掛密度が吸音特性へ及ぼす影響	○川野 道則 ¹ 光石 一太 ¹⁵ 眞田 明 ¹⁵ 下山 力生 ¹⁵	日本繊維機械学会 第 60 回年次大会	H19. 6. 1
14	CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 系セラミックスろ過材の開発	○村岡 賢 ³ 藤井 英司 ³ 川端 浩二 ³	分離技術会年会 2007	H19. 6. 7
15	ポリケトン/ポリアミドポリマーアロイの耐衝撃性メカニズム	○加藤 淳 ³ 澤部 壽宏 ³ 西岡麻依子 ³ 高橋 洋平 ³ 長谷川利則 ³ 栗谷 正 ³ ドロズドバ オルガ ³ 石川 大輔 ³ 和泉 俊弘 ³ 永田 員也 ³ 岩落 仁 ⁴ 日笠 茂樹 ⁴ 浅野 敦志 ⁴	第 18 回プラスチック成形加工学会 年次大会	H19. 6. 7
16	TEM および SAXS によるポリケトン/ポリアミドポリマーアロイにおけるマイクロ相分離構造の評価	○高橋 洋平 ³ 西岡麻依子 ³ 澤部 壽宏 ³ 佐藤 秀紀 ³ 佐藤 成男 ³ 加藤 淳 ³ 永田 員也 ³ 岩落 仁 ⁴ 日笠 茂樹 ⁴ 浅野 敦志 ⁴	第 18 回プラスチック成形加工学会 年次大会	H19. 6. 7
17	ステンレス鋼は合金 20 面相 (Stainless Steel, The Alloy of the Twenty Faces)	○福崎 智司 ¹⁵ 竹原 淳彦 ¹⁵ 浦野 博水 ¹⁶ 高橋 和宏 ¹⁷	国際食品工業展 アカデミックプラザ 2007	H19. 6. 8
18	天然バインダーを用いた木質系バイオマス素材の成形	○光石 一太 ¹⁵ 文屋 秀雄 ¹⁵ 内田 幸夫 ¹⁶ 芳中 健二 ¹⁶ 福原 直成 ¹⁷	日本繊維製品消費科学会 2007 年度年次大会	H19. 6.17
19	家庭用品と建築材料の吸放湿性試験	○常定 健 ¹⁵ 光石 一太 ¹⁵ 川野 道則 ¹⁵ 前田 進悟 ¹⁵	日本繊維製品消費科学会 2007 年度年次大会	H19. 6.17
20	ナノ粒子分散 Zn-Ni-SiO ₂ 複合めっき皮膜の形成メカニズム	○日野 実 ⁶ 村上 浩二 ⁶ 金谷 輝人 ⁶	日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部 第 100 回記念金属物性研究会	H19. 6.22
21	アルミニウム合金への無電解ニッケル-りんめっき皮膜の形成過程と密着強度	○村上 浩二 ⁶ 日野 実 ⁶ 金谷 輝人 ⁶	日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部 第 100 回記念金属物性研究会	H19. 6.22

№	題 目	発 表 者	発 表 会 名	年 月 日
22	コモンモードアンテナモデルを用いたプリント回路基板からの放射予測-励振源の重ね合わせに関する検討-	○福増 圭輔 ¹ 渡辺 哲史 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 五百旗部 健吾 ¹ 古賀 和吉 ¹ 和田 修己 ²	電気情報通信学会 環境電磁工学研究会	H19. 6.22
23	希薄 Al-Ge 系合金の析出微細組織と疲労特性	○金谷 輝人 ⁶ 中川 恵友 ⁶ 日野 実 村上 浩二	日本鉄鋼協会・日本金属 学会中国四国支部 第 100 回記念金属物性 研究会	H19. 6.23
24	産学官連携における知的財産マネジメント	○上野 覚	産学連携学会 第 5 回大会	H19. 6.28
25	Fast and Accurte Estimation of Radiated Emission from Printed Circuit Board Using Commonmode Antenna Moodel Based on Common-Mode Potential Distribuuution	○豊田 啓孝 ¹ 酒井 陽平 ¹ 鳥越 誠 ¹ 古賀 隆治 ¹ 渡辺 哲史 ² 和田 修己 ²	2007 IEEE International Symposium on Electromabnetic Compatibility	H19. 7. 8 ~ 13
26	シリカ-天然高分子複合ナノ粒子の合成とバイオミネラリゼーション	○陳 松 ¹ 都留 寛治 ¹ 早川 聡 ¹ 尾坂 明義 ¹ 藤井 英司 川端 浩二	日本ゾルゲル学会 第 5 回討論会	H19. 7.24
27	アクティブ遮音制御に関する研究	○眞田 明	日本機械学会中国四国支 部 第 73 回振動・音響研 究会	H19. 7.27
28	β -FeSi ₂ のナノインデンテーション硬さの測定	○橋高 稔明 ⁶ 森 嘉久 ⁶ 財部 健一 ⁶ 國次 真輔 ¹⁸ 鶴殿 治彦	応用物理学会中国四国支 部、日本物理学会中国四 国支部、日本物理教育学 会中国四国支部 2007 年 度学術講演会	H19. 8. 4
29	窒化炭素薄膜を用いた白色発光素子としての応用	○寒川 匡哉 ⁶ 岩野 祐太 ¹⁹ 伊藤 國雄 ⁶ 橋高 稔明 ⁶ 田淵 秀和 ⁶ 國次 真輔 ⁶ 財部 健一 ⁶	応用物理学会中国四国支 部、日本物理学会中国四 国支部、日本物理教育学 会中国四国支部 2007 年 度学術講演会	H19. 8. 4
30	Investigation of characteristics of soundabsorbers with two DOF Helmholtz-based resonators using a flexible panel	○眞田 明 田中 信雄 ²⁰	12th Asia Pacific Vibration Conference 2007	H19. 8. 6
31	Sn ウィスカーの発生メカニズム	○西川 知英 ²¹ 辻 圭祐 ²¹ 仲井 清真 ²¹ 阪本 辰顕 ²¹ 高見沢政男 ⁵ 日野 実 村上 浩二	日本鉄鋼協会・日本金属 学会 中国四国支部 鉄鋼第 50 回・金属第 47 回 合同支部講演大会	H19. 8. 9
32	ステンレス鋼表面のリン酸化処理がタンパク質の吸脱着に及ぼす影響	○高橋 和宏 福崎 智司	日本防菌防黴学会 第 34 回年次大会	H19. 8.30
33	溶体化処理による鋭敏化ステンレス鋼の洗浄性の改善	○福崎 智司 高橋 和宏 高木 明彦 ¹⁴	日本防菌防黴学会 第 34 回年次大会	H19. 8.30

№	題 目	発 表 者	発 表 会 名	年 月 日
34	視覚障害者向けウェブ型予定管理ソフトの検証	○吉井 誠 ¹⁴ 三輪 昭生 ²² 柳田 宏治 ¹⁴ 山北 次郎 ¹⁴	ヒューマンインターフェースシンポジウム 2007	H19. 9. 5
35	窒化物炭素膜を用いた白色発光素子としての応用	○岩野 祐太 ¹⁹ 橋高 稔明 ⁶ 田淵 秀和 ⁶ 國次 真輔 ⁶ 財部 健一 ⁶ 伊藤 國雄 ⁶	第 68 回応用物理学会学術講演大会	H19. 9. 7
36	カルシアセラミックスの実用化研究	○藤井 英司	第 2 回夢の融合産・学・官研究マッチング	H19. 9. 7
37	二段発酵茶「玄徳茶」からの糸状菌の分離	○河野 勇人 ¹⁴ 有田美知子 ¹⁴ 赤木 玲子 ¹⁴	日本食品科学工学会 第 54 回大会	H19. 9. 8
38	粉粒体及び単繊維の音響特性評価技術の開発	○下山 力生 ¹ 真田 明 ¹	日本騒音制御工学会 平成 19 年秋季研究発表会	H19. 9.12
39	カップ型砥石による超硬材料の縦軸正面研削方式に関する研究	○米津 智也 ¹ 藤原 貴典 ¹ 大橋 一仁 ¹ 大森 章規 ²³ 新田 保典 ¹ 横溝 精一 ¹ 塚本 真也 ¹ 宇野 義幸 ¹	2007 年度精密工学会 秋季大会学術講演会	H19. 9.12
40	超精密切削技術を用いた小型 ODV 用ミラーの開発	○勝田 智宣 ¹ 横溝 精一 ¹ 宇野 義幸 ¹ 竹家 章仁 ²⁴ 瀧口 純一 ²⁴ 橋詰 匠 ²⁵	2007 年度精密工学会 秋季大会	H19. 9.13
41	炭素複合型水酸化カルシウムの作製とその吸着特性	○藤井 英司 ¹ 川端 浩二 ² 村岡 賢 ²	日本セラミックス協会 第 20 回秋季シンポジウム	H19. 9.13
42	水蒸気及びトルエン吸着等温線による化学修飾シリカゲルの吸着特性評価	○川端 浩二 ² 藤井 英司 ² 村岡 賢 ²	日本セラミックス協会 第 20 回秋季シンポジウム	H19. 9.13
43	レーザ切断によるステントの試作	○窪田真一郎 ¹ 横溝 精一 ¹	2007 年度精密工学会 秋季大会学術講演会	H19. 9.14
44	環境調和型マグネシウム陽極酸化処理	○日野 実 ⁷ 村上 浩二 ⁷ 西條 充司 ⁷ 金谷 輝人 ⁶	表面技術協会 第 116 回講演大会	H19. 9.18
45	アルミニウム基材への DLC/Ni-P ハイブリッド処理皮膜の密着性	○國次 真輔 ²⁶ 日野 実 ²⁷ 野村 博郎 ²⁶ 佐藤 秀昭 ²⁷	表面技術協会 第 116 回講演大会	H19. 9.18
46	塩化物浴からのシリカナノ粒子と亜鉛ニッケル合金の複合皮膜の作製とその耐食性	○竹内 貴彦 ¹ 林 秀考 ¹ 岸本 昭 ¹ 日野 実 ¹	表面技術協会 第 116 回講演大会	H19. 9.19

№	題 目	発 表 者	発 表 会 名	年 月 日
47	Sn めっきでのウィスカー発生と Pb 添加による抑制効果	○高見沢政男 ⁵ 仲 俊秀 ⁵ 日野 実 村上 浩二 水戸岡 豊 仲井 清真 ²¹	日本金属学会 第 141 回秋期講演大会	H19. 9.19
48	レーザー照射による Sn めっき皮膜の溶解処理	水戸岡 豊 ○日野 実 村上 浩二 西村 宣幸 ⁵ 高見沢政男 ⁵	日本金属学会 第 141 回秋期講演大会	H19. 9.19
49	Sn ウィスカーの発生メカニズムに関する考察	○西川 知英 ²¹ 辻 圭祐 ²¹ 仲井 清真 ²¹ 阪本 辰顕 ²¹ 高見沢政男 ⁵ 村上 浩二 日野 実	日本金属学会 第 141 回秋期講演大会	H19. 9.19
50	すずめっき皮膜の変形とウィスカ発生	○村上 浩二 日野 実 高見沢政男 ⁵ 仲井 清真 ²¹	日本金属学会 第 141 回秋期講演大会	H19. 9.19
51	ポリケトン/ポリアミド系ポリマーアロイの構造と物性-1	○日笠 茂樹 永田 員也 岩 露 仁 西岡麻依子 ³ 加藤 淳 ³ 澤部 壽宏 ³ 高橋 洋平 ³ 佐藤 秀紀 ³ 浅野 敦志 ⁴	高分子学会 第 56 回高分子討論会	H19. 9.19
52	ポリケトン/ポリアミド系ポリマーアロイの耐衝撃性メカニズム(2)	○加藤 淳 ³ 西岡麻依子 ³ 高橋 洋平 ³ ドロズドバ オルガ ³ 和泉 俊弘 ³ 長谷川利則 ³ 佐藤 秀紀 ³ 永田 員也 岩 露 仁 日笠 茂樹 浅野 敦志 ⁴	高分子学会 第 56 回高分子討論会	H19. 9.19
53	ポリケトン/ポリアミド系ポリマーアロイの相分離構造の分析	○長谷川利則 ³ 加藤 淳 ³ 西岡麻依子 ³ 佐藤 秀紀 ³ 高橋 洋平 ³ 澤部 壽宏 ³ ドロズドバ オルガ ³ 石川 大輔 ³ 和泉 俊弘 ³ 永田 員也 岩 露 仁 日笠 茂樹 浅野 敦志 ⁴	高分子学会 第 56 回高分子討論会	H19. 9.21
54	Ni/Fe(111) 界面の安定構造に関する第一原理解析	○中西 亮太 ¹⁴ 芝 世式 ¹⁴ 末岡 浩治 ¹⁴ 日野 実 村上 浩二	日本金属学会 第 141 回秋期講演大会	H19. 9.21

№	題 目	発 表 者	発 表 会 名	年 月 日
55	モード制御によるアクティブ遮音法に関する研究	○眞田 明 田中 信雄 ²⁰	Dynamics and Design Conference 2007	H19. 9.25
56	Mechanism of corrosion protectivity of anodized magnesium alloys	○村上 浩二 日野 実 ²¹ 仲井 清真 ²¹ 小林 千悟 ²¹ 金谷 輝人 ⁶ 西條 充司 ⁷	2nd Asian Symposium on Magnesium Alloys	H19.10. 1
57	Effect of alloying element on the coating characteristic of environmental-friendly anodized magnesium alloy	○日野 実 村上 浩二 ⁷ 西條 充司 ⁷ 金谷 輝人 ⁶	2nd Asian Symposium on Magnesium Alloys	H19.10. 2
58	Environmental-friendly anodizing on magnesium alloy and coating characteristics	○日野 実 村上 浩二 ⁷ 西條 充司 ⁷ 金谷 輝人 ⁶	2nd Asian Symposium on Magnesium Alloys	H19.10. 2
59	Effect of environmental friendly anodizing on mechanical property and microstructure for AZ91D magnesium alloy	○西條 充司 ⁷ 村上 浩二 ⁷ 日野 実 ⁶ 金谷 輝人 ⁶	2nd Asian Symposium on Magnesium Alloys	H19.10. 2
60	Effect of environmental friendly anodizing on the fatigue strength of AZ91D magnesium alloy	○金谷 輝人 ⁶ 西條 充司 ⁷ 日野 実 ⁶ 村上 浩二 ⁶	2nd Asian Symposium on Magnesium Alloys	H19.10. 2
61	Effect of FSW conditions on joint characteristic of dissimilar Al and Mg alloy welding	○森重 大樹 ¹⁰ 川口 敦士 ¹⁰ 辻川 正人 ¹⁰ 日野 実 ¹⁰ 平田 智丈 ²⁸ 東 健司 ¹⁰	2nd Asian Symposium on Magnesium Alloys	H19.10. 2
62	車椅子座面快適性評価	○椋代 弘	第 15 回日本介護福祉学会大会	H19.10. 7
63	摩擦撈拌接合による Al 合金と Mg 合金の異種金属接合	○川口 敦士 ¹⁰ 森重 大樹 ¹⁰ 辻川 正人 ¹⁰ 東 健司 ¹⁰ 日野 実 ¹⁰	日本鑄造工学会 第 151 回全国講演大会	H19.10.20
64	Zr 基バルク金属ガラスの摩擦摩耗特性	○生友 良平 ¹⁰ 辻川 正人 ¹⁰ 日野 実 ¹¹ 木村 久道 ¹¹ 井上 明久 ¹¹	日本鑄造工学会 第 151 回全国講演大会	H19.10.20
65	RF スパッタ法による水素を含む窒化物炭素膜の作成に関する研究	○岸本 道正 ¹⁹ 三宅 悠貴 ¹⁹ 西村 一真 ¹⁹ 岩野 祐太 ¹⁹ 橋高 稔明 ⁶ 田淵 秀和 ⁶ 國次 真輔 ⁶ 財部 健一 ⁶ 伊藤 國雄 ⁶	電気・情報関連学会中国 支部第 58 回連合大会	H19.10.20
66	Predition of Common-mode Radiation from printed Circuit Boards with Interconnectionns	○豊田 啓孝 ¹ 貞利 章文 ¹ 渡辺 哲史 ¹ 五百旗部 健吾 ¹ 古賀 隆治 ¹ 和田 修己 ²	4th International Symposium on Electromagnetic Compatibility	H19.10.22 ~ 24

№	題 目	発 表 者	発 表 会 名	年 月 日
67	衝撃改質剤としてのエラストマー	○永田 員也	日本ゴム協会関西支部 秋期ゴム技術講演会	H19.10.24
68	シフト不変ウェーブレット変換の焦点ぼけ画像復元への適用	○藤原 久永 ⁸ 章 忠 ⁸ 三宅 哲夫 ⁸ 三輪 昭生	第 1 回ウェーブレット変換およびその応用に関するワークショップ	H19.10.24
69	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分析	○三輪 昭生 ¹³ 福田 章一郎 ²⁹ 国末 和也 ⁶ 吉田 浩治 ⁸ 戸田 浩忠 ⁸ 章 忠 ⁸ 川畑 洋昭 ¹⁴	第 1 回ウェーブレット変換およびおその応用に関するワークショップ	H19.10.25
70	Laser heat treatment for Zr-based bulk metallic glass	○行友 良平 ¹⁰ 辻川 正人 ¹⁰ 日野 実 ¹¹ 木村 久道 ¹¹ 湯蓋 邦夫 ¹¹ 井上 明久 ¹¹	International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering of 16th congress	H19.11. 1
71	高耐衝撃性ポリケトン/ポリアミドポリマーアロイの分子運動性と高次構造の解析	○西岡麻依子 ³ 加藤 淳 ³ 澤部 壽宏 ³ 高橋 洋平 ³ 佐藤 秀紀 ³ 永田 員也 日笠 茂樹 岩落 仁 浅野 敦志 ⁴	第 42/7 回固体 NMR・材料フォーラム	H19.11. 6
72	機能性フィラーの最新応用技術	○永田 員也	日本接着学会 「接着剤用機能性フィラーの最近の進歩」セミナー	H19.11. 7
73	塩化物浴からのシリカナノ粒子と亜鉛ニッケル合金の作製	○竹内 貴彦 ¹ 林 秀考 ¹ 岸本 昭 ¹ 日野 実	日本化学会 西日本大会	H19.11.10
74	7075 アルミニウムへの無電解ニッケル-りんめっき皮膜の密着性	○村上 浩二 日野 実 金谷 輝人 ⁶ 長村 光造 ²	軽金属学会 第 113 回秋期大会	H19.11.10
75	陽極電解を利用したマグシウム合金の熱処理	○日野 実 村上 浩二 ⁷ 西條 充司 ⁶ 金谷 輝人 ⁶	軽金属学会 第 113 回秋期大会	H19.11.11
76	シリカゲルの水蒸気吸着特性に及ぼす表面処理剤の影響	○川端 浩二 藤井 英司 村岡 賢	2007 年日本化学会西日本大会	H19.11.11
77	コネクタ接続プリント回路基板を用いたコンモードアンテナモデルの評価	○若槻 友里 ¹ 貞利 章文 ¹ 渡辺 哲史 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 五百旗部 健吾 ¹ 古賀 隆治 ¹	第 9 回 IEEE 広島支部学生シンポジウム	H19.11.24 ～ 25

№	題 目	発 表 者	発 表 会 名	年 月 日
78	コモンドール放射低減のためのガードトレース設置ビア位置の検討	○ 糸野 佑允 ¹ 松嶋 徹 ¹ 渡辺 哲史 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 五百旗部 健吾 ¹ 古賀 隆治 ¹ 和田 修己 ²	第 9 回 IEEE 広島支部学生シンポジウム	H19.11.24 ~ 25
79	Deformation of lead-free tin plating and growth of whiskers.	○ 村上 浩二 日野 実 高見沢 政男 ⁵ 仲井 清眞 ²¹	The Second International Symposium on Smart Processing Technology	H19.11.27
80	Laser Welding of Different Materials Using Inset Materials	○ 水戸岡 豊 日野 実 永田 員也 ³⁰ 藤田 和也 ³⁰ 浦上 和人 ³⁰	The Second International Symposium on Smart Processing Technology	H19.11.27
81	Effect of lead co-deposition on the whisker growth of tin electrodeposition	○ 高見沢 政男 ⁵ 仲 俊秀 ⁵ 日野 実 村上 浩二 水戸岡 豊 ²¹ 仲井 清眞 ²¹	The Second International Symposium on Smart Processing Technology	H19.11.27
82	TEM および SAXS を用いたポリケトン/ポリアミドポリマーアロイにおけるマイクロ相分離構造評価	○ 高橋 洋平 ³ 西岡麻依子 ³ 澤部 壽宏 ³ 荒尾 正純 ³ 佐藤 成男 ³ 佐藤 秀紀 ³ 加藤 淳 ³ 永田 員也 日笠 茂樹 岩薮 仁 浅野 敦志 ⁴	高分子学会 第 16 回ポリマー材料フォーラム	H19.11.29
83	ポリケトン/ポリアミド系ポリマーアロイの高耐衝撃特性に及ぼす水の影響	○ 西岡麻依子 ³ 高橋 洋平 ³ 澤部 壽宏 ³ 荒尾 正純 ³ 佐藤 成男 ³ 佐藤 秀紀 ³ 加藤 淳 ³ 永田 員也 日笠 茂樹 岩薮 仁 浅野 敦志 ⁴	高分子学会 第 16 回ポリマー材料フォーラム	H19.11.29
84	ポリオレフィン製品の物性評価事例	○ 川野 道則	日本繊維機械学会中国支部平成 19 年度研究及び事例発表会	H19.12. 7
85	高齢者の姿勢特性を考慮した車椅子用シーティングクッションの開発	原田 光章 ³¹ 椋代 弘 ○ 舟木美佐子 ³² 稲員 健裕 ³²	日本繊維機械学会中国支部平成 19 年度研究及び事例発表会	H19.12. 7
86	High-Impact Property induced by Water Adsorption of Polyketon/Polyamide-6 Alloys investigated by Solid-State NMR, TEM, and SAXS	○ 浅野 敦志 ⁴ 西岡麻依子 ³ 高橋 洋平 ³ 澤部 壽宏 ³ 荒尾 正純 ³ 佐藤 成男 ³ 佐藤 秀紀 ³ 加藤 淳 ³ 永田 員也 日笠 茂樹 岩薮 仁	The Second International Symposium on Polymer Materials Science	H19.12.10

№	題 目	発 表 者	発 表 会 名	年 月 日
87	各種アルミニウム合金に対する無電解ニッケル-りんめっき皮膜の密着性と亜鉛置換処理との関係	○古川 亮介 ⁶ 村上 浩二 日野 実 金谷 輝人 ⁶	表面技術協会関西支部主催第9回関西表面技術フォーラム	H19.12.11
88	すずめっき皮膜からのウイスカ発生・成長機構	○村上 浩二 日野 実 高見沢政男 ⁵ 仲井 清真 ²¹	表面技術協会関西支部主催第9回関西表面技術フォーラム	H19.12.11
89	各種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 修次 ⁶ 日野 実 村上 浩二 西條 充司 ⁷ 金谷 輝人 ⁶	表面技術協会関西支部主催第9回関西表面技術フォーラム	H19.12.11
90	Sn めっきにおけるウイスカ成長と Pb の抑制効果	○岡野 雅子 日野 実 村上 浩二 水戸岡 豊 高見沢政男 ⁵ 仲井 清真 ²¹	表面技術協会関西支部主催第9回関西表面技術フォーラム	H19.12.11
91	陽極電解によるマグネシウム合金の表面熱処理	○日野 実 村上 浩二 ⁷ 西條 充司 ⁷ 金谷 輝人 ⁶	表面技術協会関西支部主催第9回関西表面技術フォーラム	H19.12.11
92	亜鉛ニッケル合金へのシリカナノ粒子の共析とその耐食性	○竹内 貴彦 ¹ 林 秀考 ¹ 岸本 昭 ¹ 日野 実	表面技術協会関西支部主催第9回関西表面技術フォーラム	H19.12.11
93	単結晶金属基板上のめっき原子の積層過程に関する第一原理解析	○中西 亮太 ¹⁴ 仮屋崎弘昭 ¹⁴ 芝 世式 ¹⁴ 末岡 浩治 ¹⁴ 村上 浩二 村岡 賢 日野 実	表面技術協会関西支部主催第9回関西表面技術フォーラム	H19.12.11
94	インサート材を用いたレーザー接合	○水戸岡 豊 日野 実 永田 員也 浦上 和人 ³⁰ 藤田 和也 ³⁰ 高田 潤 ¹	第 69 回レーザー加工学会講演会	H19.12.10
95	機能性フィラーの最新応用技術	○永田 員也	日本接着学会「接着剤用機能性フィラーの最近の進歩」セミナー	H19.12.13
96	各種アルミニウム合金における亜鉛置換処理と無電解ニッケル-りんめっきの密着強度との関係	○村上 浩二 日野 実 金谷 輝人 ⁶	軽金属学会中強度アルミニウム合金の物性部会	H19.12.18
97	Defocusing Blur Restoration Using Shift-Invariant Wavelet Transform	○藤原 久永 章 忠 ⁸ 三宅 哲夫 ⁸ 三輪 昭生	International Workshop Advanced Image Technology(IWAIT2008)	H20. 1. 7
98	酸化チタン層の物理的及び化学的パターニングと vitro アパタイト形成	○歸山 亜弓 ¹ 勝瑞 哲也 ¹ 都留 寛治 ¹ 早川 聡 ¹ 尾坂 明義 ¹ 藤井 英司 川端 浩二	日本セラミックス協会基礎科学部会 46 回セラミックス基礎科学討論会	H20. 1.11

№	題 目	発 表 者	発 表 会 名	年 月 日
99	固体 NMR 分光法によるオキシ酸アニオン含有ヒドロキシアパタイトの局所構造解析	早川 聡 ¹ 金谷 朋子 ¹ 都留 寛治 ¹ 尾坂 明義 ¹ 藤井 英司 ¹ 川端 浩二 ³³ G.Gasques ³³ F.Babonneau ³³ C.Bonhomme ³³ C.Jaeger ³⁴	日本セラミックス協会基礎科学部会 46 回セラミックス基礎科学討論会	H20. 1.11
100	インサート材を用いたレーザ接合	○水戸岡 豊 日野 実 永田 員也 ¹ 高田 潤 ¹	日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部第 15 回若手フォーラム	H20. 1.31
101	アルミニウム合金へのめっきと密着機構	○村上 浩二 日野 実 金谷 輝人 ⁶	軽金属学会 2007 年度第 3 回支部研究会	H20. 2.12
102	各種粒子線による表面改質層の観察・分析・解析	○村上 浩二	平成 19 年度茨城大学超塑性工学研究センター研究成果報告会・学術講演会 (RCS セミナー)	H20. 3. 6
103	各種雰囲気ダイヤモンド工具の精密切削に及ぼす影響 ー工具摩擦並びに加工面性状への影響ー	金枝 敏明 ⁶ ○大比叡直樹 ⁶ 横溝 精一 ³⁵ 島田 尚一 ³⁶ 樋口 誠宏 ³⁷ 小島 一志	日本機械学会中国四国支部学術講演	H20. 3. 7
104	人工関節用 Co-Cr-Mo 合金切削加工面性状に影響を及ぼす切削現状の把握	金枝 敏明 ⁶ ○西 隆幸 ⁶ 横溝 精一 吉川 満雄 余田 裕之 ⁹ 藤原 邦彦	日本機械学会中四国支部学術講演会	H20. 3. 7
105	すずめっき皮膜上のウイスカ発生・成長機構	○村上 浩二 日野 実 高見沢政男 ⁵	表面技術協会第 117 回講演大会	H20. 3.12
106	アルミニウム合金への亜鉛置換処理条件と無電解ニッケル-りんめっき皮膜の密着強度との関係	○村上 浩二 日野 実 金谷 輝人 ⁶	表面技術協会第 117 回講演大会	H20. 3.12
107	電解処理したチタン材の色素増感太陽電池用対極への応用	○村中 武彦 ³⁸ 前 英雄 ³⁸ 白土 竜一 ³⁹ 高橋 和宏	表面学術協会 117 回講演会	H20. 3.12
108	亜鉛ニッケル合金とシリカナノ粒子との複合めっき	○竹内 貴彦 ¹ 林 秀考 ¹ 岸本 昭 ¹ 日野 実	表面技術協会第 117 回講演大会	H20. 3.13
109	リン青銅基板への Sn めっきのウイスカ成長と Pb の抑制効果	○日野 実 村上 浩二 岡野 雅子 水戸岡 豊 高見沢政男 ⁵	表面技術協会第 117 回講演大会	H20. 3.14
110	アルミニウム合金へのめっき皮膜の密着性に及ぼすジンケート処理の効果	○日野 実 村上 浩二 村岡 賢 金谷 輝人 ⁶	表面技術協会第 117 回講演大会	H20. 3.14

№	題 目	発 表 者	発 表 会 名	年 月 日
111	ステンレス鋼基板上に成膜した DLC/CrN 複合処理膜へのインデンテーション	國次 真輔 野村 博郎 ²⁶	表面技術協会第 117 回講演大会	H20. 3.14
112	車椅子座り心地に及ぼす姿勢保持装置の効果	○椋代 弘	日本人間工学会第 16 回システム大会	H20. 3.15
113	コモンモード放射低減のための平衡度不整合理論に基づくガードトレース設置法	○松嶋 徹 ¹ 渡辺 哲史 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 五百旗部健吾 ¹ 古賀 隆治 ¹ 和田 修己 ²	第 22 回エレクトロニクス実装学術講演大会	H20. 3.17 ～ 19
114	平衡度不整合理論で定義されるコモンモード励震源の実験的検証	○松嶋 徹 ¹ 渡辺 哲史 ¹ 豊田 啓孝 ¹ 五百旗部健吾 ¹ 古賀 和吉 ¹ 和田 修己 ²	電子情報通信学会 2008 年総合大会	H20. 3.18 ～ 21
115	鉄含有ヒドロキシアパタイトの合成とタンパク質吸着	○松本 章裕 ¹ 都留 寛治 ¹ 早川 聡 ¹ 尾坂 明義 ¹ 藤井 英司 ¹ 川端 浩二 ¹	日本セラミックス協会 2008 年年会	H20. 3.20
116	結晶酸性化チタン層のアパタイト形成能に及ぼす紫外線照射の影響	勝瑞 哲也 ¹ 都留 寛治 ¹ ○早川 聡 ¹ 尾坂 明義 ¹ 藤井 英司 ¹ 川端 浩二 ¹	日本セラミックス協会 2008 年年会	H20. 3.20
117	すずめっき皮膜からのウイスカ発生ならびに抑制機構	村上 浩二 ¹ 岡野 雅子 ⁵ 日野 実 ⁵ 高見沢政夫 ⁵ 仲井 清眞 ²¹	日本金属学会 2008 年春期大会	H20. 3.26
118	Sn めっき膜中での Pb の分布とウイスカ生成	○日野 実 ⁵ 村上 浩二 ¹ 水戸岡 豊 ¹ 岡野 雅子 ⁵ 高見沢政夫 ⁵ 仲井 清眞 ²¹	日本金属学会 2008 年春期大会	H20. 3.26
119	電気化学手法を用いたナノ粒子分散電極材料の界面特性評価	○児子 英之 ¹ 藤原 和子 ¹ 光石 一太 ¹ 高田 潤 ¹	日本化学会第 88 回春季年会	H20. 3.27
120	非化学量論的多元化鉄シリサイド膜の光学吸収特性	○橋高 稔明 ⁶ 財部 健一 ⁶ 岩見 基弘 ⁶ 中村 重之 ¹⁹ 茶谷原昭義 ⁴⁰ 國次 真輔	2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会	H20. 3.27
121	第一原理解析およびナノインデンテーション法による Si,Ge 単結晶のヤング率評価	○中西 亮太 ¹⁴ 長澤 嵩裕 ¹⁴ 芝 世弐 ¹⁴ 末岡 浩治 ¹⁴ 國次 真輔	日本金属学会 2008 年春期大会	H20. 3.29

- 1 岡山大学
2 京都大学
3 日産アーク (株)
4 防衛大学校
5 オーエム産業 (株)
6 岡山理科大学
7 堀金属表面処理工業 (株)
8 豊橋技術科学大学
9 ナカシマプロペラ (株)
10 大阪府立大学
11 東北大学
12 (有) ハタヤテキスタイルファクトリー
13 難聴幼児通園施設岡山かなりや学園

- | | | |
|------------------------|------------------|------------------|
| 14 岡山県立大学 | 15 (株) 林原生物化学研究所 | 16 (株) アイビー |
| 17 みのる化成 (株) | 18 茨城大学 | 19 津山工業高等専門学校 |
| 20 首都大学東京 | 21 愛媛大学 | 22 倉敷芸術科学大学 |
| 23 JFE スチール (株) | 24 三菱電機 (株) | 25 早稲田大学 |
| 26 松山技研 (株) | 27 サンデン (株) | |
| 28 大阪府立産業技術総合研究所 | 29 大阪河崎リハビリテーション | 30 早川ゴム (株) |
| 31 介護老人保健施設ニューエルダーセンター | | |
| 32 アイ・ソネックス (株) | 33 パリ第6大学 | 34 ベルリン連邦材料研 |
| 35 大阪電通大学 | 36 関西大学 | 37 (株) アライドマテリアル |
| 38 山口産業技術センター | 39 九州工業大学 | 40 産総研関西センター |