

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 43 号

平成 29 年 7 月

岡山県工業技術センター

目次 / CONTENTS

【 報 文 / PAPER 】

- | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 Vibrio parahaemolyticusに対する亜塩素酸ナトリウムの殺菌効果におよぼすpHと温度の影響の動力的解析 | 高橋和宏 浦野博水 竹原淳彦 福崎智司 | 1 |
| Kinetics of the Inactivation of Vibrio parahaemolyticus in Weakly Acidic Sodium Chlorite Solution | Kazuhiro TAKAHASHI Hiromi URANO Atsuhiko TAKEHARA Satoshi FUKUZAKI | |
| 2 非導電材料へのハイブリッドプラズマを用いた水素含有DLCの成膜 | 國次真輔 中西亮太 | 6 |
| DLC film deposition on insulator substrate using hybrid plasma process | Shinsuke KUNITSUGU Ryota NAKANISHI | |
| | | |
| <h3>【 技術資料 / TECHNICAL REPORT 】</h3> | | |
| 1 セルロースナノファイバーを用いた銀ナノ粒子の合成 | 古谷充章 藤井英司 川端浩二 | 11 |
| Synthesis of silver nano-particle using cellulose nanofiber | Mitsuaki FURUTANI Eiji FUJII Koji KAWABATA | |
| 2 表面処理炭酸カルシウム微粒子をコートしたセルロースナノファイバーの作製とその性質 | 藤井英司 古谷充章 川端浩二 | 13 |
| Preparation and Properties of Cellulose Nanofibers Coated with Surface Treated Calcium Carbonate Particles | Eiji FUJII Mitsuaki FURUTANI Koji KAWABATA | |
| 3 水素社会の実現に向けた俯瞰的視点 | 常定 健 児子英之 永山則之 | 16 |
| Comprehensive Perspectives for the Implementation of a Hydrogen-based Society | Takeshi TSUNESADA Hideyuki NIGO Noriyuki NAGAYAMA | |
| 4 大規模データ解析のための知識マネジメントシステム | 上野 覚 山田 充 | 19 |
| Knowledge Management System for Analyzing Large Scale Data | Satoru UENO Mitsuru YAMADA | |
| 5 清酒製造場に存在する野生酵母の調査 | 伊藤一成 谷野有佳 三宅剛史 | 22 |
| Investigation of wild yeast present in manufacturing setting of sake brewery | Kazunari ITO Yuka TANINO Tsuyoshi MIYAKE | |
| 6 炭酸水素ナトリウムを用いたポリエステルインジゴ染色 | 國藤勝士 | 25 |
| Indigo Dyeing of Polyester Fabrics with Sodium Hydrogen Carbonate | Katsushi KUNITOU | |

| | | | |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7 | ポリマーブレンド材料のブレンド比と環境効率との関係 Relation of Blend Fraction and Eco-Efficiency about Polymer Blends | 甲加晃一 藤原和子 西 勝志 日笠茂樹 Kouichi KOUKA Kazuko FUJIWARA Katsushi NISHI Shigeki HIKASA | 27 |
| 8 | 加工現象の「見える化」に向けたシステムの開発 Development of measurement system for visualizing metal cutting phenomenon | 松岡大樹 余田裕之 辻 善夫 西田典秀 Hiroki MATSUOKA Hiroyuki YODEN Yoshio TSUJI Norihide NISHIDA | 30 |
| 9 | 電解研磨により得られるアルミニウム合金の表面構造に及ぼす電解条件の影響 Effect of Electrolysis Conditions on the Surface Structure of Aluminum alloys Obtained by Electropolishing. | 築山訓明 村上浩二 Kuniaki TSUKIYAMA Koji MURAKAMI | 34 |
| 10 | 周波数応答解析を用いた共振駆動機構の軌跡予測 Trajectory prediction of resonant drive mechanism using frequency response analysis | 岩田和大 辻 善夫 眞田 明 Kazuhiro IWATA Yoshio TSUJI and Akira SANADA | 38 |
| 11 | 筐体のシールド性能評価用広帯域ループアンテナの作製 Fabrication of Wide-band Loop Antenna for Estimation of Shield Box | 若槻友里 渡辺哲史 Yuri WAKADUKI Tetsushi WATANABE | 40 |
| 12 | 数値解析によるヘルムホルツ共鳴器の垂直入射吸音率予測 Prediction of normal-incidence absorption coefficient of Helmholtz resonator by numerical analysis | 眞田 明 岩田和大 Akira SANADA Kazuhiro IWATA | 42 |
| 13 | 第一原理計算による金属/樹脂の接合性評価手法の提案 A proposal of evaluation method for bondability between metal / resin interfaces through the first principles calculation | 中西亮太 稲垣 淳 上原一徳 川野道則 末岡浩治 Ryota NAKANISHI Jun INAGAKI Kazunori Uehara Michinori KAWANO Koji SUEOKA | 44 |

【 外部発表 】

(誌上発表)

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----|
| 1 Measurement of the Growth Rate of <i>Vibrio parahaemolyticus</i> under Various Salinity conditions Using Microbial Calorimetry | 高橋和宏 田中礼士 福崎智司 | 46 |
| 2 アルミニウム合金の耐食性に及ぼす陽極酸化処理の影響 | 築山訓明 村上浩二 永田教人 金谷輝人 日野 実 | 46 |
| 3 表面処理炭酸カルシウム微粒子をコートしたセルロース粉末の作製とその性質 | 川端浩二 藤井英司 日笠茂樹 | 47 |
| 4 振動モードに着目した苗床均平機の自走現象メカニズムに関する研究 | 辻 善夫 眞田 明 岩田和大 金島秀幸 | 47 |
| 5 特許情報のマイクロ分析、セミマクロ分析及びマクロ分析の連携モデル | 上野 覚 山田 充 | 48 |
| 6 ポリプロピレン/炭酸カルシウム複合材料の疲労特性に及ぼす界面接着の影響 | 甲加晃一 日笠茂樹 | 48 |
| 7 分散剤添加により得られたリグノセルロースナノファイバーの作製とその水中での分散性 | 川端浩二 藤井英司 | 49 |
| 8 次亜塩素酸によるEPDMの劣化に関する研究(第1報、第2報) | 岩落 仁 石田拓也 福崎智司 | 49 |
| 9 鋳造向け炭素強化マグネシウム合金の特性 | 村上浩二 橋本嘉昭 二宮百合香 | 50 |
| 10 ポリエチレンテレフタレート板に収着したクルクミンの脱色に及ぼす次亜塩素酸ナトリウム水溶液のpHの影響 | 竹原淳彦 石田拓也 岩落 仁 福崎智司 | 50 |
| 11 インジゴの魅力 | 國藤勝士 | 51 |
| 12 Adhesion of <i>Vibrio parahaemolyticus</i> to Stainless Steel Surfaces and Its Removal by Caustic Alkali Cleaning | 高橋和宏 田中礼士 福崎智司 | 51 |
| 13 振動音響連成現象のメカニズムを利用したアクティブ遮音制御 | 眞田 明 | 52 |

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------|
| 14 Active control of sound transmission through a honeycomb panel with feedforward and feedback control | 眞田 明 田中信雄 | 52 |
| 15 Inactivation of <i>Vibrio parahaemolyticus</i> Unattached and Attached to a Solid Surface in pH-Controlled Sodium Hypochlorite Solutions | 高橋和宏 田中礼士 福崎智司 | 53 |
| 16 岡山県工業技術センターの取り組み | 川端浩二 | 53 |
| 17 Kinetics of the Inactivation of <i>Vibrio parahaemolyticus</i> in Weakly Acidic Sodium Chlorite Solution | 高橋和宏 田中礼士 福崎智司 | 54 |
| (口頭発表) | | 56 ~ 64 |

報

文

Vibrio parahaemolyticus に対する亜塩素酸ナトリウムの殺菌効果におよぼす pH と温度の影響の動力的解析

Kinetics of the Inactivation of *Vibrio parahaemolyticus* in Weakly Acidic Sodium Chlorite Solution

高橋和宏・浦野博水・竹原淳彦・福崎智司¹

Kazuhiro TAKAHASHI, Hiromi URANO, Atsuhiko TAKEHARA and Satoshi FUKUZAKI¹

キーワード 亜塩素酸ナトリウム/ 亜塩素酸の解離/ 腸炎ビブリオ/ 殺菌効果の動力的解析/ 見かけの活性化エネルギー

KEY WORDS Sodium chlorite/ Dissociation of chlorous acid / *Vibrio parahaemolyticus* / Inactivation kinetics / Apparent activation energy

要 旨

V. parahaemolyticus に対する亜塩素酸ナトリウムの殺菌作用におよぼす pH と温度の影響を pH4.0~6.5 の範囲において動力的に解析した。生菌数は、微生物熱量計から出力される $g(t)$ 曲線が一定値に到達するまでの培養時間の遅れから求めた。pH の低下とともに殺菌効果は指数関数的に増大し、pH が 1 低下すると一次殺菌速度定数は 4 倍になった。pH5.6 における NaClO_2 の殺菌効果はアレニウス型の温度依存性を示し、 E_a は 43.5 kJ/mol と算出された。

1 はじめに

食品産業では、殺菌剤として、次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)が汎用されている。これは NaClO が高い反応性と広い抗菌スペクトルを合わせ持つからである¹⁾。 NaClO はこのような優れた特性を持つ反面、有機物が多量に存在する場合、殺菌効果が減少する²⁾、反応副生成物が生じやすい³⁾、継続的な使用は、しばしば金属材料の腐食の原因となる⁴⁾などの問題点が指摘されてきた。従って、食品製造環境の衛生管理技術を向上させるためには NaClO の弱点を補う温和な殺菌剤も必要となる。

亜塩素酸ナトリウム(NaClO_2)は有機物との反応性が低く、有機物存在下でも殺菌効果が持続することが報告されている塩素系酸化剤である^{5,6)}。 NaClO_2 の殺菌効果は水溶液の pH に依存することが知られており、 NaClO_2 水溶液の pH を食品添加物に指定されている酸(クエン酸、リン酸など)を用いて酸性に調整した酸性化亜塩素酸(ASC)も上市されている^{7,8)}。 NaClO_2 水溶液の pH を酸性にすると亜塩素酸イオン(ClO_2^-)のプロトン化により亜塩素酸(HClO_2)が生じる。 HClO_2 は pK_a が 1.86 の酸で、 HClO_2 と ClO_2^- との間に次式のような平衡関係が成立する⁹⁾。



ASC 水溶液中では HClO_2 が主たる殺菌因子と考えられている。ASC は食品の種類に応じて pH2.5~3.2、濃度 50 ~ 1,200 mg/l の範囲のものが使用される⁷⁾。このような酸性条件下では HClO_2 は準安定状態であるため、急速に分解して二酸化塩素(ClO_2)が生じる。 ClO_2 は高い殺菌効果を示すが揮発性であるため、水溶液としての安定性は低い。また、低 pH では使用対象が限られ、金

属材料の腐食の増大が懸念されることからより高い pH 領域で殺菌効果を示す方が望ましい。

V. parahaemolyticus は代表的な食中毒細菌の一つで、近年世界中で感染の拡大が懸念されている細菌であるため、*V. parahaemolyticus* の生菌数を制御することは重要である。そこで本研究では *V. parahaemolyticus* をモデル微生物として弱酸性 pH 領域で NaClO_2 の殺菌速度に及ぼす pH と温度の影響を明らかにすることを目的として研究を行った。本論文では *V. parahaemolyticus* の見かけの一次殺菌速度定数が pH の減少にともない指数関数的に上昇すること、一次殺菌速度定数がアレニウスタイプの温度依存性を示すこと、 HClO_2 が主たる殺菌因子であること、中性付近の pH でも高 CT の場合有意な殺菌効果を示すことを報告する。

2 実験方法

2.1 供試菌、培養条件、試薬

V. parahaemolyticus NBRC12711 は 2% の NaCl を添加した Tryptic soy broth (TSB; pH7.5) で 24 時間振とう培養した (25°C, 120 rpm)。培養後、10 分間の遠心分離 (5,350 × g) により菌体を回収した。回収した菌体を 20 ml の 0.9 % NaCl 溶液で洗浄し、0.9 % NaCl 溶液に $\text{OD}_{660} = 2.0$ となるように懸濁した(菌懸濁液)。 NaClO_2 (>79%)は関東化学(株)より購入した。他の試薬は特級のものを用いた。

2.2 NaClO_2 水溶液の調整

13 g の NaClO_2 を 200 ml の超純水に溶解し、孔径 0.2 μm のフィルター(アドバンテック(株))で濾過した。 NaClO_2 の濃度はヨウ素滴定法で測定した。この水溶液から 100 μl 分取し、脱イオン水で 30 ml にメスアップした。これを 50 ml ガラスビーカーに移し

¹ 三重大学大学院生物資源学研究所

た後、1.7 M 硫酸水溶液を 3.5 ml、20%ヨウ化カリウム水溶液を 4 ml 添加後、0.1 M チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 水溶液で滴定した (COM-1600, 平沼産業 (株))。この水溶液の NaClO_2 濃度は 563 mM (50,900 mg/l) であった。

2.3 *V. parahaemolyticus* の殺菌

V. parahaemolyticus の殺菌は以下の方法で行った。pH4.0~6.5 に調整した 50 ml の 0.1 M リン酸バッファ生理食塩水(PBS)を 50 ml ガラスビーカーに入れ、恒温水槽内(5~40°C)に設置したマグネチックスターラー上に置き、400 rpm で攪拌した。次に 500 μl の菌懸濁液を 50 ml の PBS に添加し、菌体が十分攪拌された後に、500 μl のサンプルをとり、0.1M の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を含有した 4.5 ml の PBS (pH8.3) に移した。その後、最終濃度 1.1 mM (pH4.0)、2.2 mM (pH4.5)、5.57 mM (pH5.2)、21.7 mM (pH5.6、6.5)になるように 563 mM NaClO_2 水溶液を添加し、殺菌をスタートさせた。経時的に 500 μl サンプルし、4.5 ml の 0.1 M PBS 水溶液(pH8.3、0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)に移し、殺菌を終了させた。この 0.1 M PBS (pH8.3)から 50 μl を取り出し、15 ml 容積のバイアル瓶に入った 5 ml の TSB に植菌し、微生物熱量計(Antares, けいはんな文化学術協会)中で静置培養した。

2.4 $g(t)$ 曲線からの初発菌数の算出

微生物熱量計からは培養時間に対して菌の熱生成量をプロットした増殖サーモグラム($g(t)$, μV)が出力される¹¹⁾。 $g(t)$ 曲線が検出されるまでの誘導時間は初発の菌体数と相関する¹¹⁾。従って、 $g(t)$ 曲線が任意の値 α に到達するための培養時間を t_α とし、菌懸濁液の 10 倍希釈系列を作成し、ここから一定量(80 μl)取り、これを初発菌体数(N_0)として $g(t)$ 曲線を得ると、 t_α の変化から N_0 を算出するための検量線を導出することが出来る。本研究では $\alpha = 20 \mu\text{V}$ として t_α と N_0 の関係を表す検量線を導出した。なお、 N_0 はコロニー形成単位(CFU)として平板寒天法で計数した。

2.5 殺菌曲線の導出

V. parahaemolyticus の生菌数 (N) の変化は前述の検量線を利用して $g(t)$ 曲線の t_α の変化から算出した。酸化剤による殺菌効果は、薬剤濃度(C)と作用時間(T)の積 (CT) に依存することが知られているので⁹⁻¹¹⁾、 NaClO_2 濃度(mM)と作用時間(min)の積に対して生菌数の相対減少の常用対数値($\log(N/N_0)$)をプロットし殺菌曲線を得た。殺菌曲線の解析には、次式の Chick-Watson 式¹²⁾を用いた。

$$\log(N/N_0) = -kCT \quad (2)$$

ここで、 N_0 は初発菌数(CFU)を k は一次殺菌速度定数($l/\text{mmol} \cdot \text{min}$)を意味する。

2.6 ClO_2 の生成

殺菌実験中の ClO_2 の生成を分光光度計(島津製作所 UV-3100PC)で測定した。分光光度計の石英セル(光路長 10 mm)に 3.5 ml の 0.1 M PBS (pH4.0~6.5)と

スターラーバーを入れ攪拌した。次に 35 μl の菌液 ($\text{OD}_{660} = 2.0$)を入れ十分攪拌した。その後、563 mM NaClO_2 水溶液を殺菌実験と濃度が等しくなるように添加し、260 nm ($\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$)と 360 nm (ClO_2)の吸光度変化を 25 秒間隔で 5 分間測定した⁹⁾。

3 結果

3.1 $g(t)$ 曲線からの生菌数の算出

図 1A に N_0 を変化させることにより得られた $g(t)$ 曲線を、図 1B に $g(t)$ 曲線から得られた N_0 と t_α ($\alpha = 20 \mu\text{V}$) の関係を示す。図 1A から、接種菌体数の減少にともなう $g(t)$ 曲線の形に変化はなく、 t_α のみ延長することが確認された。図 1B より N_0 の対数値

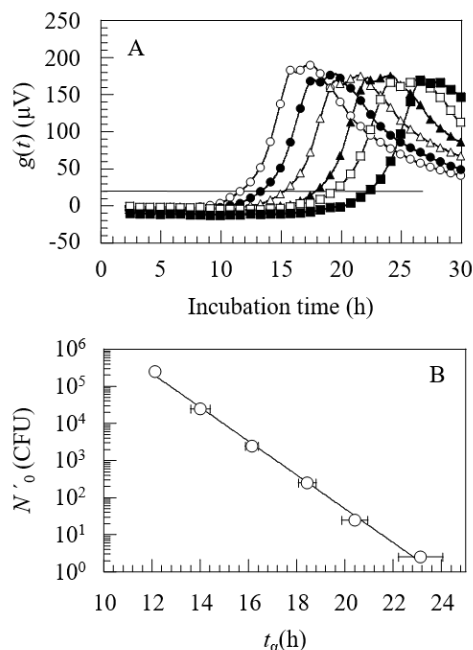


図 1 N_0 を変化させることにより得られた $g(t)$ 曲線(A)および A から算出された t_α と N_0 の関係(B)。図 1A の実線は $\alpha = 20 \mu\text{V}$ のラインを示す。記号: (A: N_0 , CFU) \circ , 2.5×10^5 ; \bullet , 2.5×10^4 ; Δ , 2.5×10^3 ; \blacktriangle , 2.5×10^2 ; \square , 2.5×10^1 ; \blacksquare , 2.5×10^0 。

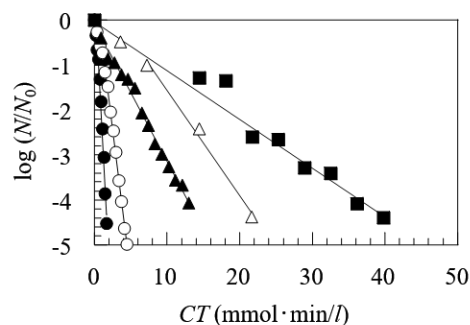


図 2 NaClO_2 の殺菌効果におよぼす pH の影響
記号: \bullet , pH4.0; \circ , pH4.5; \blacktriangle , pH5.2; \triangle , pH5.6; \blacksquare , pH6.5。

と t_d の間に式(3)で示される線形の関係があることがわかる。

$$N_0 = 6.56 \times 10^{10} \exp(-1.05 \times t_d) \quad (3)$$

3.2 NaClO₂の殺菌作用におよぼす pH の影響

図2にNaClO₂の殺菌作用におよぼすpHの影響を示す。pH4.0~5.6で殺菌した場合、若干の誘導期の後に生菌率が直線的に減少することが確認された。pH6.5で殺菌した場合誘導期は存在せず、殺菌開始より直線的に生菌率が減少した。この図から生菌率の減少が強くpHに依存することがわかる。このpH範囲で生菌数は4桁以上減少しており、NaClO₂が有意な殺菌効果を示すことがわかった。

図3に式(2)を図2の殺菌曲線に適合した結果得られた k 値と pH との関係を示す。 k 値は pH の減少とともに指数関数的に上昇することがわかる。 k 値と pH の関係を次式に示す(図中の実線)。

$$k = 686 \times \exp(-1.39 \cdot \text{pH}) \quad (R^2 = 0.966) \quad (4)$$

式(4)から pH が1減少すると k 値がおおよそ4倍になることがわかる。

3.3 温度の影響

図4にpH5.6で21.7 mMのNaClO₂水溶液の殺菌効果におよぼす温度の影響を調べた結果を示す。各殺菌曲線には誘導期の後、生菌率が直線的に減少する領域が存在した。殺菌温度を10°Cから40°Cに上昇させると、温度の上昇にともなう誘導期の減少と殺菌速度の上昇が確認された。直線領域の傾きから k 値を算出した。算出された k 値は0.0918 l/mmol·min (10°C)、0.169 l/mmol·min (20°C)、0.287 l/mmol·min (30°C)、0.606 l/mmol·min (40°C)であった。他の温度で得られた k 値とまとめて表1に示す。得られた k 値を式(5)のアレニウス式に従い再プロットした結果を図5に示す。

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (5)$$

ここで E_a は見かけの活性化エネルギー(J/mol)、 R は気体定数(8.314 J/K·mol)、 T は殺菌温度(K)、 A は頻度因子(l/mmol·min)である。 $\ln k$ と $10^3/T$ の間に直線関係があり、この直線の傾きから E_a は43.5 kJ/molと算出された。これは5°Cから40°Cの温度範囲において、殺菌温度の10°Cの上昇にともない殺菌速度がおおよそ1.8倍に増加することを意味する。

3.4 ClO₂の生成

図6にpH4.0、25°Cでの殺菌過程においてClO₂(Abs₃₆₀)とHClO₂ClO₂(Abs₂₆₀)の消長を分光光度計でモニタリングした結果を示す。5分間の殺菌過程においてわずかにAbs₂₆₀が減少したがAbs₃₆₀に変化は見られなかった。同様の結果はpH4.5から6.5でも確認された。これらの結果から、殺菌過程においてClO₂が生成していないことが確認された。

4 考察

弱酸性のNaClO₂水溶液の*V. parahaemolyticus*に対する殺菌効果がpHの影響を強く受けることを確認

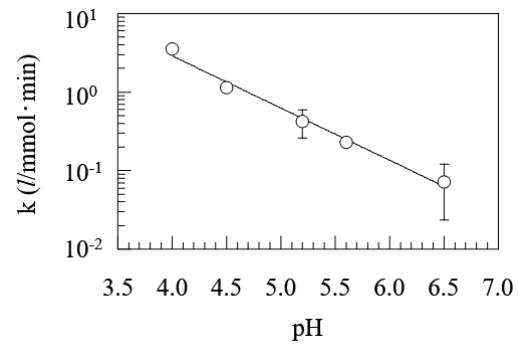


図3 k 値と pH の関係 (k 値は2~3回の実験の平均値)

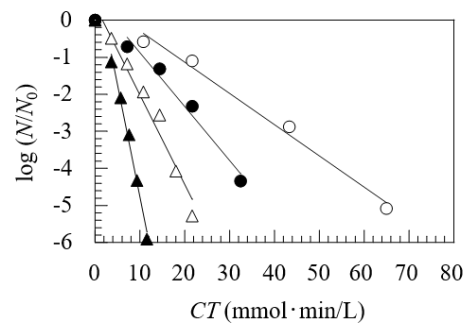


図4 NaClO₂の殺菌効果におよぼす温度の影響
記号: ○, 10°C; ●, 20°C; △, 30°C; ▲, 40°C.

表1 5~40°Cでの殺菌試験で得られた k 値 (pH5.6, 21.7 mM NaClO₂)

| 洗浄温度 (°C) | k (l/mmol·min) |
|-----------|------------------|
| 5 | 0.0733 |
| 10 | 0.0918 |
| 15 | 0.144 |
| 20 | 0.169 |
| 25 | 0.228 |
| 30 | 0.287 |
| 35 | 0.467 |
| 40 | 0.606 |

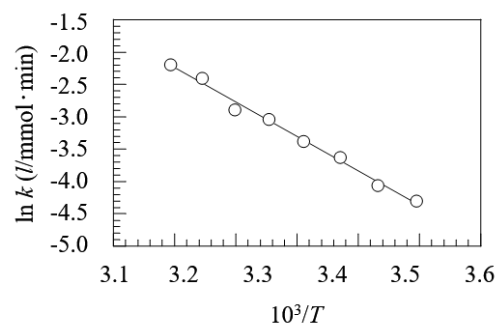


図5 k 値のアレニウスプロット

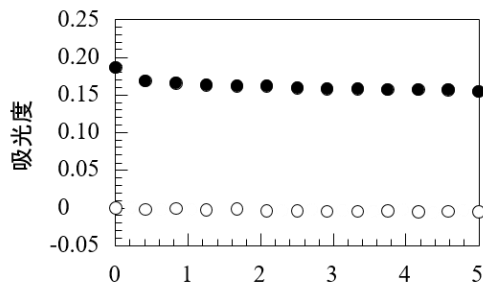


図6 ClO₂とHClO₂/ClO₂の消長の分光光度計によるモニタリング. 記号: ○, Abs₃₆₀ (ClO₂); ●, Abs₂₆₀ (HClO₂/ClO₂).

した。 k 値は水溶液のpH値が低下するほど上昇した。ClO₂の生成は見られなかったことから本実験においてClO₂による殺菌効果は無視できると考えられる。NaClO₂の殺菌効果がpH依存性を示すことについては、基本的に水溶液中でのHClO₂-ClO₂の平衡関係から説明できる。HClO₂のpK_aが1.86であることから、NaClO₂水溶液中でのHClO₂の割合はpH6.5の0.0023% (0.50 μM)からpH4.0の0.72% (8.1 μM)に上昇すると計算される。HClO₂やHClOなどの電氣的に中性な非解離型のオキシクロロ化合物は形質膜を透過し微生物細胞内に侵入するため、強い抗菌作用を持つと考えられている^{1,8,13}。HClO₂は細胞内の成分に酸化作用をおよぼす結果、強い殺菌効果を示すと考えられ、pHが比較的低い条件ではHClO₂分子が主たる活性種であると考えられる。

一方、ClO₂の殺菌効果も無視することは出来ない。例えば、pH6.5において21.7 mMのNaClO₂水溶液中には0.50 μMしかHClO₂が含まれていないが、pH4.0の場合よりも緩慢ではあるが4桁以上の生菌数の減少が確認された。この結果は高CT値の場合ClO₂が殺菌効果を示すことを意味する。ClO₂は標準酸化還元電位(E_0)が0.76 Vの酸化剤である¹⁴。電荷を持つClO₂は細菌の形質膜を通過せず、細胞の外側からのみ酸化作用を示す。これまでの研究で、ClO₂がHClO₂よりも圧倒的に多量に存在するpH7.2~8.0の範囲でNaClO₂が細胞膜のリン脂質よりもグルタチオンを酸化することが報告されている¹⁵。この研究では、生体外で示されたNaClO₂の効果が生体内でも同様に示されることを確認している。またHClOストレス下にある大腸菌はスルフヒドリル基の酸化により生理機能を失うと報告されている¹⁶⁻¹⁸。現在、ClO₂の作用メカニズムは不明瞭であるが、高濃度のClO₂は硫黄を含む膜タンパクの酸化や細胞表面の酸化により殺菌効果を示すと考えられる。

一般的に、酸化をはじめとした化学反応は温度依存性を示す。本研究では k 値はアレニウスタイプの温度依存性を示し、 E_a は43.5 kJ/molと算出された。水溶液中での大腸菌の殺菌に関する E_a 値についてClO₂場合は50.4 kJ/mol¹⁹、オゾンの場合は37 kJ/mol¹²と報告されている。また我々が以前行った研究では、pHを制御したNaClOによる*Pseudomonas fluorescens*

の殺菌において、 E_a 値が56.8から59.9 kJ/molであることも報告している¹⁹。本実験の結果はこれらの文献値と良く一致している。 E_a がおよそ20 kJ/mol以下の場合反応は拡散律速であると言われている。それゆえ、これらのオキシクロロ化合物の E_a 値は40~60 kJ/molと相対的に高い値であり律速過程が化学反応であることがわかる¹⁹。以上のことからClO₂の酸化作用による機能の消失が*V. parahaemolyticus*の殺菌を律速していると考えられた。

5 まとめ

pH4.0~6.5の範囲においてNaClO₂水溶液のpHの減少にともない*V. parahaemolyticus*の一次殺菌速度定数は指数関数的に上昇することを確認した。HClO₂は低濃度でも殺菌効果を発揮した。高濃度のClO₂を含有する弱酸性のNaClO₂水溶液は生菌数を4桁以上有意に減少させることが確認された。*V. parahaemolyticus*に対するNaClO₂殺菌効果は温度の上昇とともに上昇した。これらの結果は、高CT値においてNaClO₂が有効な殺菌剤として利用できることを示した。

参考文献

- 1) S. Fukuzaki: *Biocontrol Sci.*, 11, 147 (2006)
- 2) C. L. Wei, D. L. Cook, and J. R. Kirk: *Food Technology*, 39, 107 (1985)
- 3) 今枝一男, 山本大路, 渡辺卓穂, 吉村吉博, 内山一美, 加藤嘉代子, 大沢敬子: *衛生化学*, 40, 527 (1994)
- 4) S. Fukuzaki: "Chemical cleaning. In *Biofilm and Materials Science*" Ed. H. Kanematsu and D. M. Barry, Springer International Publishing, Cham. (2015) p. 155-162
- 5) 長谷川ゆかり, 中村優美子, 外海泰秀, 伊藤誉志男: *食品衛生学雑誌*, 30, 240 (1989)
- 6) 細井正春, 吉田雅之, 高島俊弘, 星野俊明, 今田勝美: *食品衛生学雑誌*, 31, 469 (1990)
- 7) D. J. Benford, B. Snow, V. P. Olivieri, and B. Davidson: "Safety evaluation of certain food additives and contaminants" World Health Organization, Geneva (2008) p. 3-54
- 8) I. Horiuchi, H. Kawata, T. Nagao, H. Imaohji, K. Murakami, Y. Kino, H. Yamasaki, H. Koyama, Y. Fujita, H. Goda, and T. Kuwahara: *Biocontrol Sci.*, 20, 43 (2015)
- 9) A. K. Horváth, I. Nagypal, G. Peintler, I. R. Epstein, and K. Kustin: *J. Phys. Chem. A*, 107, 6966 (2003)
- 10) Y. C. Su and C. Liu: *Food microbiology*, 24, 549 (2007)
- 11) M. Hashimoto, et al.: *Agric. Biol. Chem.*, 46, 1559 (1982)
- 12) U. von Gunten: *Water Res.*, 37, 1469 (2003)
- 13) G. Kemp: *J. Food Prot.*, 63, 1087 (2000)
- 14) R. C. Weast: "CRC handbook of chemistry and physics, 1st student edition", CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1988)
- 15) P. R. Ingram, N. Z. Homer, R. A. Smith, A. R. Pitt, C. G. Wilson, O. Olejnik, and C. M. Spickett: *Arch.*

- Biochem. Biophys., 410, 121 (2003)
- 16) J. M. Albrich, C. A. McCarthy, and J. Hurst: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 78, 210 (1981)
 - 17) S. Dukan, S. Belkin, and D. Touati: Arch. Biochem. Biophys., 367, 311 (1999)
 - 18) E. L. Thomas: Infect. Immun., 25, 110 (1979)
 - 19) 福崎智司, 浦野博水, 高橋和宏, 山田貞子, 高木明彦: 防菌防黴, 37, 253 (2009)

非導電材料へのハイブリッドプラズマを用いた 水素含有 DLC の成膜

DLC film deposition on insulator substrate using hybrid plasma process

國次 真輔, 中西 亮太

Shinsuke KUNITSU, Ryota NAKANISHI

キーワード ダイヤモンドライクカーボン / 水素化アモルファス炭素膜 / 物理蒸着法 /
化学蒸着法 / 樹脂

KEY WORDS DLC / a-C:H / PVD / CVD / Polymer

要 旨

PVD (物理蒸着法) と CVD (化学蒸着法) で用いるプラズマをハイブリッド化させることで、耐摩耗性と低摩擦性や生体親和性などの表面特性を兼ね備えた DLC 膜の創成を目的とした。本研究は、生体機能材料や輸送機器部品としてその用途拡大が期待されている樹脂基材上に、PVD と CVD のそれぞれのプラズマ源を併用したハイブリッドプロセスによって、100°C以下の低温で、基板にバイアス電圧を印加させることなく、水素を含有した DLC(a-C:H)膜を形成した。

1. はじめに

岡山県内には、自動車や造船などの輸送機器製造に関わる企業が多く、製品の高付加価値化が要求されている。輸送機器部品においては燃費および耐久性の向上につながる技術開発が強く求められている。とりわけ燃費向上のための摩擦低減は緊急の課題となっている。また近年、高齢化を背景に拡大する医療材料市場において生体機能材料に関心を高く持つ企業も多く、各種生体部位における生体適合性に対する基礎的知見が強く求められている。DLC (ダイヤモンドライクカーボン) 膜は、耐摩耗性および低摩擦性や生体適合性などの表面特性に優れていることから、これらの輸送機器部品や生体材料への適用に大きな期待が寄せられている。

DLC の成膜は、通常、PVD (物理蒸着法) と CVD (化学蒸着法) に大別され、前者は耐摩耗性、後者は低摩擦性や生体親和性など表面特性に優れており、それぞれの特徴を生かした分野で実用化されてきている。船舶などの輸送機器部品や人体に包埋される生体材料は 10 年以上という長期間での使用が想定されるため、DLC 膜には耐摩耗性と低摩擦性や生体親和性表面特性などの機能性を兼ね備えることが必要不可欠である。

そこで我々は、PVD と CVD で用いるプラズマをハイブリッド化させることで、耐摩耗性と表面特性を兼ね備えた DLC 膜の創成を目的とした。本研究では、生体機能材料や輸送機器部品とし

てその用途拡大が期待されている樹脂基材への水素含有 DLC (a-C:H) 膜の形成を目指した。PVD と CVD のそれぞれのプラズマ源を併用したハイブリッドプロセスにより、100°C以下の低温で、基板にバイアス電圧を印加させることなく水素を含有した DLC(a-C:H)膜の形成を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1. ハイブリッドプラズマ DLC 成膜装置

PVD プロセスとしてはマグネトロンスパッタリング法を、CVD プロセスとして一般的なプラズマ CVD 法で用いられる容量結合型プラズマ (CCP) ではなく高密度プラズマが得られる誘導結合型プラズマ (ICP) を採用した。マグネトロンスパッタリング法は、半導体やハードコーティングなど薄膜製造プロセスとして最も活用されており、膜の品質が高く皮膜の制御が容易で生産管理がしやすく、大型化および量産性に優れたプロセスである。DLC 成膜においてグラフアイトターゲットを用いたアルゴンプラズマでは、水素を含まない DLC (a-C) 膜が成膜可能となる。工業的にはアンバランスドマグネトロンスパッタリング (UBM) 法で炭化水素系ガスを導入したバイアススパッタリングにより水素含有 DLC(a-C:H)膜が提供されている。この方法は、鉄鋼など導電性基材を用いた場合、Ar イオンの基板への影響により皮膜の緻密化や密着性の向上には効果的だが、樹脂基材のような非導電性

基材に対しては逆に悪影響を与えてしまうため適用できない。CVD プラズマ源としては、ICP プラズマの中でも節原らによって開発された低インダクタンスアンテナ(LIA)を採用したり。誘導結合型と内部アンテナ構造を採用したことにより、プラズマ密度とエネルギー効率が向上し、その結果、プラズマダメージの低下、皮膜の均一性、成膜速度の向上が期待できる。さらにアンテナ構造が単純であることからスケールアップが容易で、生産性および量産性の向上が期待できる。

図1にハイブリッドプラズマDLC成膜装置のチャンパー内の様子を示す。中央に回転可能な基板ホルダーを有し、左右にそれぞれPVDおよびCVDプラズマ源を配置している。前者は6インチグラファイトターゲットによるDCマグネトロンスパッタリングカソード(エイコー製)(以降SPT)であり、後者は低インダクタンスアンテナICPプラズマ源(イー・エム・ディー製)(以降ICP-LIA)である。これらのプラズマ源と基板間の距離はどちらも100mmとなるよう基板ホルダーを設置した。90mm×60mmのSUS304製基板ホルダーにおける面内の膜厚分布は、ほぼ均一となっている。なお、基板ホルダーは、基板バイアス電圧を印加しないため、基板ホルダーにかかる電位はフローティングである。

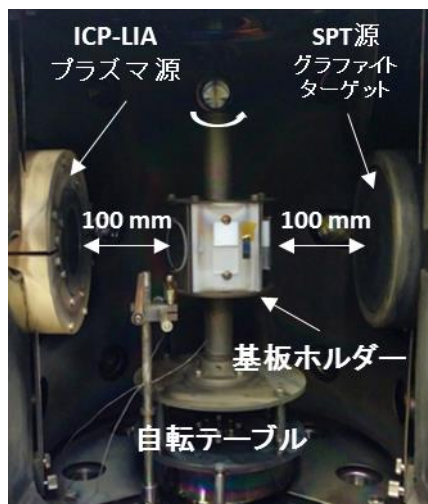


図1 ハイブリッドプラズマDLC成膜装置のチャンパー内

2.2. 成膜条件

基板には、ガラス、Si ウェハに加え、平面加工した各種樹脂基材を用意し、回転基板ホルダーに固定した。樹脂基材は、PEEK、ABS、PA、PC、PMMA、POM、PP、PE、PTFEを取り上げた。DLC成膜は、ArおよびCH₄ガスを導入し、

スパッタリングカソードのグラファイトターゲットに直流電圧を印加し、さらにICP-LIAプラズマ源への高周波電力の投入によりハイブリッドプラズマを発生させて成膜を行った。成膜条件を表1に示す。通常、PVD成膜の場合、皮膜の密着性を向上させるために、Arボンバードといった基板にバイアス電圧を印加させて基板表面をエッチングする方法がとられるが、今回は、基板にバイアス電圧をかけられないために、これらの処理は行っていない。その代替として、ArとO₂の混合ガスを導入してICP-LIAプラズマを基板表面にさらすクリーニング処理を行った。さらに基材が樹脂材料であるため基板温度が100℃以下となるように成膜条件を調整した。基板温度は、基板ホルダーに設置した熱電対および基板ホルダー裏面に張り付けたサーモテープで確認した。

表1 ハイブリッドプラズマによるDLCの成膜条件

| | |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| SPT DC power (W) | 1500 |
| ICP-LIA RF Power (W) | 500 |
| Pressure (Pa) | 0.2 ~ 2 |
| Gas flow (ccm) | Ar : 0 ~ 50, CH ₄ : 0 ~ 20 |
| Substrate Temperature (°C) | < 100 |
| Substrate DC bias Voltage (-V) | 0 (floating) |
| Thickness (nm) | 300~700 |

2.3. 評価方法

作製した皮膜がDLC膜であるかどうか確認するために、ラマン分光分析を行った。装置はナノフォトン製Raman-11を用い、波長532nm、観察倍率100倍、出力0.5mW、積算時間30sで5回測定し、平均スペクトルを得た。皮膜の硬さは、Hysitron社製TI-950トライボインデントでBerkovich型ダイヤモンド圧子を用いたナノインデンテーション法により測定した。荷重100μN~5mNで100点以上測定を行い、皮膜の膜厚の1/10以下の塑性深さ h_c 領域のデータを抽出し、その平均値を算出した。膜内の水素量はGD-OES(Horiba製GD-Profiler2)により評価した。得られたCとHの強度比から、検量線法により定量した。また、近年、DLCの新たな分類法として提案されている光学特性評価を行った。分光エリプソメータ(Horiba製UVISEL-2)により、ガラス基板上に作製した試料の光学定数(屈折率 n および消衰係数 k)を算出した。測定条件は、入射角65°、波長領域190~2100nm、0.05°ステップで行い、 ψ 、 Δ の波長変化を計測した。皮

膜の構造として図 2 に示すモデルを用い、DLC 膜は Tauc-Lorentz 分散式としてフィッティングを行った。

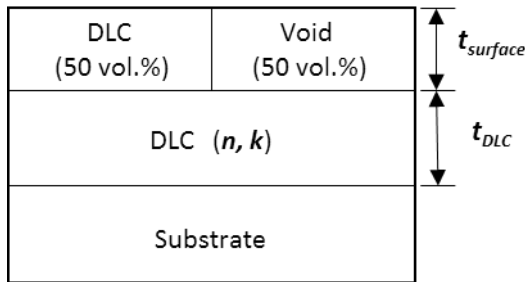


図 2 分光エリプソメトリーにおけるフィッティングモデル

3. 結果および考察

3.1. ハイブリッドプラズマによる DLC 膜の作製

ハイブリッドプラズマを用いて成膜した試料 (ICP+SPT) について、ラマンスペクトルを図 3 に示す。比較として Ar と CH₄ の混合ガスを導入し ICP-LIA プラズマ源のみで作製した試料 (ICP) と、Ar ガスのみを導入しスパッタ源のみで作製した試料 (SPT) の結果も示す。まず、ICP-LIA プラズマ源のみの場合のラマンスペクトルは、波数の増加と共に単調に増加しており、DLC 膜特有の 1350 cm⁻¹ と 1550 cm⁻¹ 付近に見られる 2 つのブロードなピークは観察されない。この膜は DLC ではなくポリマー状炭素 (PLC) 膜となっていると考えられる。一方、スパッタ源 (SPT) のみの場合、DLC 膜特有のブロードなピークが観

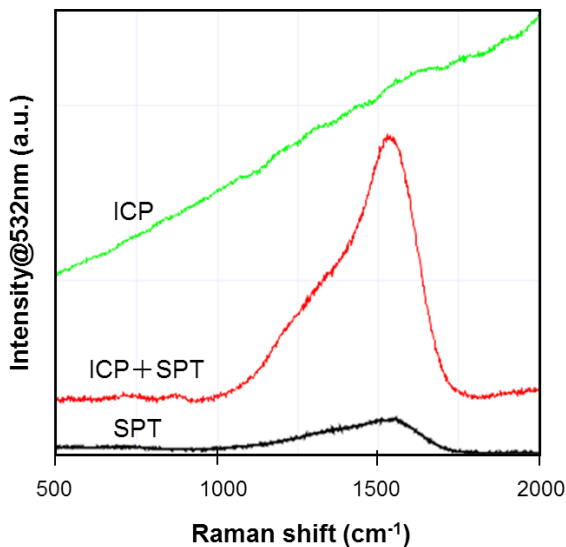


図 3 ハイブリッドプラズマ DLC 装置で成膜した皮膜のラマンスペクトル

察されるが、右肩上がりのバックグラウンドは全く見られないことから、ほとんど水素を含まない非晶質炭素 (a-C) 膜であると考えられる。これらに対し、ハイブリッドプラズマによる試料 (ICP+SPT) は、1350 cm⁻¹ と 1550 cm⁻¹ 付近に見られる 2 つのブロードな DLC 膜によるピークが観察され、さらにバックグラウンドの上昇がみられることから、水素を含有した DLC (a-C:H) 膜の形成が考えられる。

近年、用途により適切な DLC を選択できるよう、その定義や分類方法を規定するための国際標準化の取り組みが行われている。DLC の分類は、炭素の結合性 (sp³/sp² 結合比) と含有水素量によって 4 種類の DLC (ta-C, ta-C:H, a-C, a-C:H) とポリマー状炭素膜 (PLC)、グラファイト膜 (GLC) と分類されている³⁾。この分類を厳密に行うには、sp³/sp² 結合比は X 線吸収端近傍構造分析 (XANES) などにより、また水素量は反跳電子検出法 (ERDA) といった非常に高価な装置による煩雑な解析が必要である。したがって、研究開発や品質管理において、すべての試料を評価することは事実上困難となっている。このような背景の下、新規の DLC 膜の分類法として、光学的分類法が提案されている³⁾。分光エリプソメトリーにより得られる光学定数 n および k を計測することで、比較的安価で容易に DLC の分類が可能としている。本研究で作製した試料の光学定数マップを図 4 に示す。この図から、スパッタ試料 (SPT) は GLC ではなく TYPE III の a-C または a-C:H と分類された。これに対し、ハイブリッドプラズマで作製した試料 (SPT+ICP) は、PLC と TYPE IV の a-C:H とを結ぶ一つの直線上に分布していることが分かった。

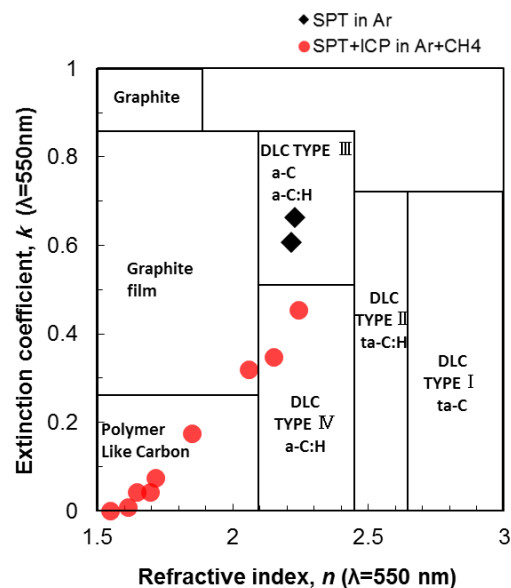


図 4 ハイブリッドプラズマにより作製した DLC 膜の光学特性マップ

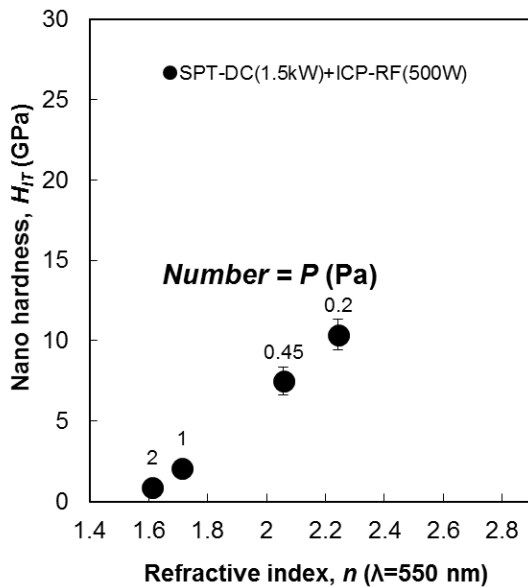


図 5 ハイブリッドプラズマにより作製した DLC 膜の硬さと屈折率の関係

3.2. DLC 膜質に及ぼす成膜圧力の影響

一般的に、PVD プロセスにおけるコーティング皮膜の膜質を決める最も重要な成膜パラメータは、基板にかかるバイアス電圧であるが、本研究では被コーティング基板にはガラスおよび樹脂を用いた理由から、基板バイアス電圧を印加していない。一方、CVD プロセスにおいては成膜圧力が最も重要となる。DLC の膜質に及ぼす成膜圧力の影響について調査を行った。平塚らは、分光エリプソメータで得られた屈折率 n とナノインデンテーション硬さ H_{IT} は相関があり、DLC タイプでその分布に傾向あるとしている⁴⁾。また、DLC における硬度は、膜密度と非常によい相関を示すことが報告されている⁵⁾。図 5 に作製した皮膜の屈折率と硬さの関係を示す。プロット上の数字は成膜時の圧力である。この図から、圧力が 2 Pa の時、硬さ $H_{IT}=0.86$ GPa、屈折率 $n=1.61$ となる軟質な PLC タイプであったが、成膜圧力の低下と共に硬さと屈折率が共に増加し、圧力が 0.2 Pa の時、硬さ $H_{IT}=10.4$ GPa、屈折率 $n=2.24$ と高硬度化、緻密化することがわかった。次に、図 6 に、ラマン分光測定から得られた各種パラメータにより DLC 膜の膜質を評価した結果を示す。ラマンスペクトルの波形分離を行い、G ピークの位置に対する G ピーク幅、 I_D/I_G 比、 N/S (G ピークのバックグラウンドとピーク強度の比) をプロットした。併せて GD-OES で測定された H 含有量も示す。ハイブリッドプラズマ試料 (ICP+SPT) は、スパッタ試料 (SPT) に対して G ピーク位置が高いものと低いものに分けられた。いずれも SPT と比較し I_D/I_G は 1.2

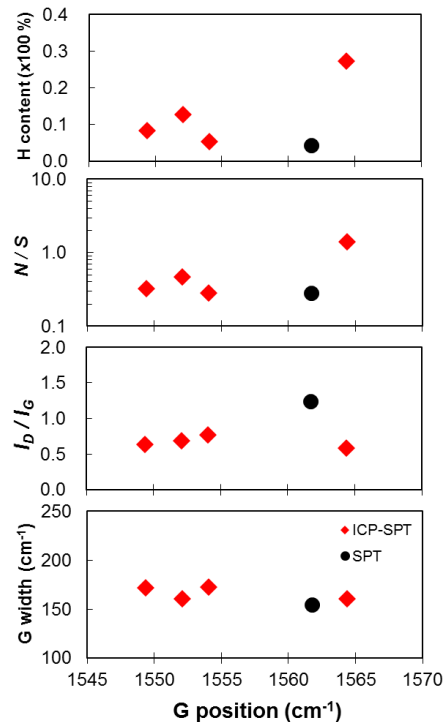


図 6 ハイブリッドプラズマにより作製した DLC 膜のラマンパラメータ

よりも小さく、これはグラファイト成分 (sp^2) 結合比率が低下したためと考えられる。また G ピーク幅は広がっており、アモルファス組織の微細化・緻密化が促進したことによると考えられる。 N/S は H 含有量と非常に良い対応をしており、H 含有量は SPT が $H=4\%$ であるのに対し、ICP-SPT は G ピークの位置が SPT より高い試料では、 $H=27.3\%$ と高く、G ピーク位置が SPT より低い試料では $H=5\sim 13\%$ の水素を含有していることが分かった。G ピーク位置が低波数側にシフトしているのは、SPT より膜の圧縮応力が低下したことによると考えられる。

以上のことから、ハイブリッドプラズマにより、 $H=5\sim 13\%$ の水素を含有し、なおかつ硬度は 10 GPa 程度の高硬度を有する高品質な DLC 膜が、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下でなおかつ基板バイアスを印加しなくても成膜が可能であることが示された。タイプについては、光学評価では図 4 で示すように ta-C:H と分類されたものの、水素量 $5\sim 13\%$ で硬度 10 GPa 程度であることから、a-C:H に分類されるものと判断される。

3.3. 各種樹脂基材への適用

以上のように、基板バイアス電圧を印加しなくても絶縁物であるガラスへ水素を含有した DLC (a-C:H) を成膜することが可能となった。表 2 に種々の樹脂基材上に本プロセスを用いて DLC 成膜を行った結果を示す。成膜が可能かど

表2 各種樹脂基材へのハイブリッドプラズマによる DLC プロセスの成膜性と密着性

| | PEEK | PTFE | ABS | PA | PC | PMMA | POM | PP | PE |
|-----|------|------|-----|----|----|------|-----|----|----|
| 成膜性 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ | △ | ○ |
| 密着性 | ○ | × | ○ | ○ | △ | △ | × | × | ○ |

成膜性：○成膜可, △一部亀裂欠陥, ×成膜不可

密着性：○剥離なし, △一部剥離, ×全部剥離

うかについては、光学顕微鏡による膜形成の状況を観察し、さらにラマン分光により DLC 特有のブロードなピークが観察されたかどうかで判断した。○は成膜可能、×は成膜不可、△は部分的に成膜が認められたことを示している。密着性については、試料の一部にセロハンテープを張り付け、剥離後の状況を観察して判断した。

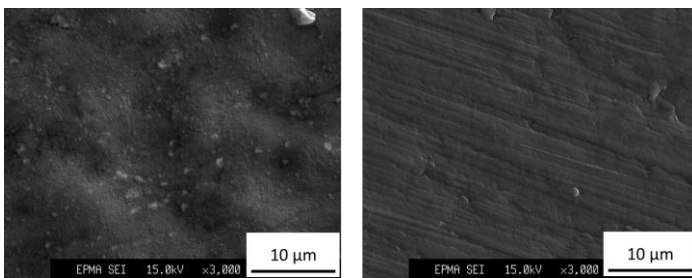
表 2 から、成膜性および密着性が良好だった樹脂基材は、PEEK、ABS、PA、PE であった。透明樹脂である PC、PMMA は皮膜の亀裂や部分的な剥離が散見された。PTFE について皮膜は均一で平滑な表面となったが、密着性のみ劣った。POM および PP は密着性が全く無いだけではなく、基材表面形状の変化が観察された。これは、前処理あるいは成膜中のプラズマ中に存在するイオンやラジカル、紫外線の影響を受けて基材表面が劣化したためと考えられる。

PEEK 表面に作製した DLC 膜の走査型電子顕微鏡写真を図 7 に示す。スパッタ試料では 1 μm 以下~数 μm の粒子で構成されているのに対し、ハイブリッドプラズマ試料では、微細な粒子形状は見られず、基材の研磨による凹凸形状は反映されているものの比較的なめらかな表面形態であることが確認できた。

なおかつ基板にバイアス電圧を印加させることなく水素を含有した DLC(a-C:H)膜を形成した。これにより、いままで困難であった樹脂製の三次元形状物への成膜が期待できる。さらに、本手法はスケールアップが比較的容易なプロセスであるため、量産性、生産性の向上にも期待できる。しかしながら、本技術を実用化するにあたって、十分な DLC 膜の密着性を確保する必要があり、そのためには前処理および成膜プロセスの最適化、中間層を含めた皮膜構成の検討が必要不可欠と考える。

参考文献

- 1) 節原裕一： J. Plasma Fusion Res. 87, 24 (2011)
- 2) 表面技術協会編：“ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の応用”，コロナ社 (2016) p.233
- 3) 平塚傑工：メカニカルサーフェス・テック, 37, 39 (2017)
- 4) M. Hiratsuka, et.al. : Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, 7,187 (2013)
- 5) 滝川浩史： J. Plasma Fusion Res. 92, 466 (2016)



(a) SPT

(b) ICP+SPT

図 7 PEEK 上に堆積した DLC 膜の二次電子像

4. まとめ

PVD と CVD のプラズマ源を併用したハイブリッドプロセスを用いて、100°C以下の低温で、

技 術 資 料

セルロースナノファイバーを用いた銀ナノ粒子の合成

Synthesis of silver nano-particle using cellulose nanofiber

古谷充章・藤井英司・川端浩二
Mitsuaki FURUTANI, Eiji FUJII and Koji KAWABATA

キーワード セルロースナノファイバー / 銀ナノ粒子 / 還元性官能基
KEY WORDS Cellulose nanofiber / Silver nano-particle / Reducing functional group

1 はじめに

金属ナノ粒子は、その光学特性や抗菌性、触媒能等から、様々な分野での応用が期待されている^{1, 2)}。しかし、金属ナノ粒子は自己凝集性が強いいため、単体での利用は、凝集による性能の低下や操作性の面で問題がある。そのため、材料として利用する際は、ナノ粒子の状態で分散・保持するための分散剤や担体が不可欠である。

現在までに、金属ナノ粒子の担体として利用できるポリマーやグラファイト等が研究されており、近年ではセルロースナノファイバー (CNF) が注目されている。CNF は、化学処理等により得られた木質パルプをグラインダー等の粉砕機で処理して得られる天然資源由来のナノファイバーである。セルロースは化学的に安定な高分子多糖であり、様々な条件下において利用が可能であると考えられている。これまでの研究において、TEMPO 酸化により CNF 表面へ金属イオンとの反応性を有する官能基を導入する手法や、金属イオンの還元還元剤等を利用することで、CNF 表面に金属ナノ粒子を析出・担持させる手法が報告されている^{3, 4)}。しかし、このような CNF の表面改質や還元剤を用いる手法では、多くの試薬を使用し、作製手順が複雑化するという問題があった。

セルロースの分子構造に着目すると、分子鎖末端には還元性官能基が存在することが知られている⁵⁾。さらに、CNF はセルロースが超微粉砕されているため、その表面に露出している還元性官能基が多いと推察される。そのため、CNF は表面改質や還元剤等を使用することなく、還元剤として利用できると思われる。

本研究では、銀イオンを用いて CNF の還元性を検討した。

2 実験方法

2 mmol/L の硝酸銀 (和光純薬工業製; AgNO₃) 水溶液を 50 mL 調製し、固形分濃度を 1.2 mg に調製した CNF 懸濁液 (スギノマシン製; BiNF-i-s) 50 mL を加えて混合した。調製した混合溶液をナス型フラスコに入れ、上部に冷却管を取り付けスターラーで攪拌しながら 60 °C、2 h の条件で還流を行った。還流後、エバポレーターを用いて試料液量が約 20 mL になるまで濃縮を行い、試料を回収した。

回収した試料の形態観察は、透過型電子顕微鏡 (TEM: JEOL 製、JEM-2100、加速電圧 200 kV) により行った。さらに、回収した試料を凍結乾燥させ粉末試料を作製した。得られた粉末試料の結晶相を粉末 X 線回折測定 (XRD: Rigaku 製、SmartLab、管電圧 45 kV、管電流 200 mA、スキャン速度 4 °/min、ステップ幅 0.01 °) により同定した。また、還元剤として CNF 懸濁液の代わりに 99.5 %エタノール (ナカライテスク製) 50 mL 加え、アルコール還元法により同様の手順にて試料作製を行い比較試料とした。

3 結果

CNF とエタノールを用いて作製した各試料の粉末 X 線回折パターンを図 1 に示す。どちらの試料においても硝酸銀 (JCPDS:01-084-0713) および、金属銀 (JCPDS:00-002-1098) に帰属されるピークがみられた。金属銀のピークが確認されたことから、CNF と硝酸銀の混合溶液を還流することによ

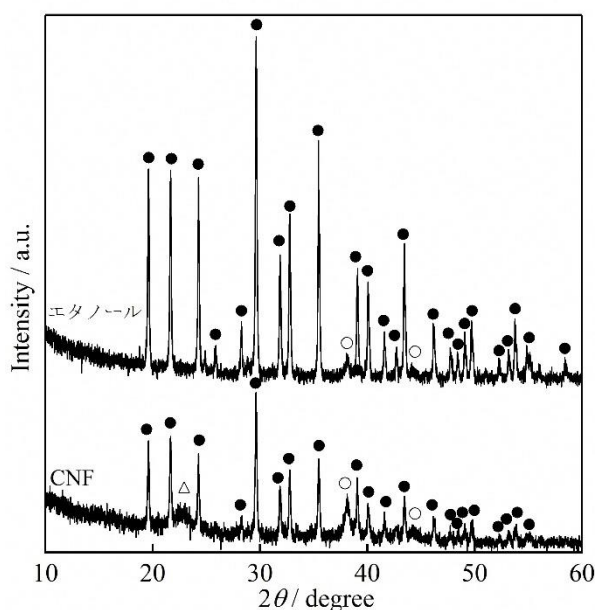


図 1 作製した各試料の粉末 X 線回折パターン (●:AgNO₃, ○:Ag, △:セルロース)

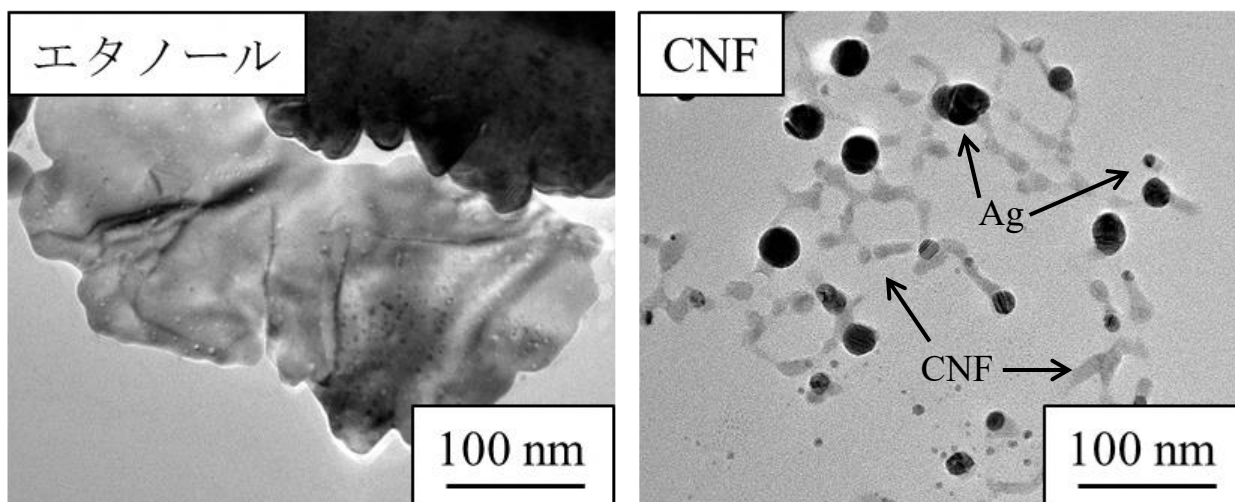


図2 エタノール還元（左）と CNF 還元（右）で合成した試料の TEM 観察像

り、溶液中の銀イオンが還元され、金属銀が析出することが明らかとなった。また、試料中には硝酸銀が残存しており、未反応の原料が存在することが確認された。各試料中の硝酸銀と金属銀のピーク強度比から、CNF を用いた反応系はエタノールを用いた反応系と比較して、還元反応が進行していると考えられる。さらに、CNF を用いて作製した試料には、セルロースの I 型結晶 (JCPDS:00-056-1718) のピークが確認された。よって、還流後でもセルロースは結晶構造を維持したまま、試料中に存在していると思われる。

CNF とエタノールを用いて作製した各試料の TEM 観察像を図 2 に示す。エタノールを用いて作製した試料は、1 μm を超える塊状の粒子形状となっており、粒成長している様子が確認された。XRD の結果より、この粒子は硝酸銀であると思われる。CNF を用いて作製した試料は、CNF 上に粒子径 5 nm から 100 nm 程度の粒子が存在していることが確認でき、CNF により銀粒子が析出していることがわかった。

反応機構として以下のことが考えられる。CNF 上にはセルロースの分子鎖末端に由来する還元性官能基が存在しており、溶液中の銀イオンが CNF 上の還元性官能基と反応し、金属銀の結晶核が CNF 上に形成される。形成した結晶核に対して、溶液中に存在する銀イオンが供給されることにより、粒成長が起こり観察されたナノサイズの銀粒子が析出したと思われる。また、粒子径が不均一になった要因として、以下のことが考えられる。今回のようなバッチ式合成法では、結晶核の生成と粒成長が同時かつ連続的に起こるため、粒成長のみを制御することが難しく、形成する粒子の粒度分布は不均一となる。さらに、溶液中の CNF は完全には分散しておらず、凝集体を形成している。そのため、凝集体の内部と表面では溶液中の銀イオンとの接触頻度が異なるため、粒成長の速度も異なる。これらのことから不均一な粒成長となり、

CNF を用いた系において様々な粒子径をもつ銀粒子が生成したと考えられる。

今回のバッチ式合成法では、粒子径の制御に限界があると考えられるため、反応系自体を検討する必要があると思われる。マイクロリアクターのような、結晶核生成や粒成長を制御しやすい微小空間反応場を利用することにより、より均一なナノ粒子の作製が可能であると思われる。

4 まとめ

CNF を還元剤として用いることにより、銀イオンを還元し銀粒子が作製できることを見出した。形成した銀粒子は、小さいもので 10 nm 以下の粒子径であり、CNF 上に形成していることが確認された。また、CNF はエタノールよりも強い還元力を示したことから、アルコール還元法により合成可能な銀以外の金属についても、本手法により合成が可能であると思われる。今後、より均一なナノ粒子を作製するため、反応系や濃度条件を検討する予定である。

5 参考文献

- 1) I. Sondi, B. Salopek-Sondi : J. Colloid. Interf. Sci., 275, 177, (2004)
- 2) Y. Li, Y. Wu, and B. S. Ong : J. Am. Chem. Soc., 127, 3266, (2005)
- 3) H. Koga, E. Tokunaga, M. Hidaka, Y. Umemura, T. Saito, A. Isogai, T. Kitaoka : Chem. Commun, 46, 8567, (2010)
- 4) A. Azetsu, H. Koga, A. Isogai, T. Kitaoka : Catalysts, 1, p.83-, (2011)
- 5) E. J. Parks, R. L. Hebert : Tappi. J., 55, 1510, (1972)

表面処理炭酸カルシウム微粒子をコートしたセルロースナノファイバーの作製とその性質

Preparation and Properties of Cellulose Nanofibers Coated with Surface Treated Calcium Carbonate Particles

藤井 英司・古谷 充章・川端 浩二

Eiji FUJII, Mitsuaki FURUTANI, Koji KAWABATA

キーワード セルロースナノファイバー / コーティング / 炭酸カルシウム / 疎水性
KEY WORDS Cellulose nanofiber / Coating / Calcium carbonate / Hydrophobicity

1 はじめに

近年、林業の活性化や循環型社会の構築を目指して間伐材、製材端材や林地残材などの未利用木質バイオマスの有効利用技術が注目されている。木質バイオマスは賦存量も比較的多く、再生型資源であることから、石油依存型社会から脱却するための代替資源の一つとして期待されており、バイオエタノール原料¹⁾やセルロース系繊維原料^{2)~5)}等に関する技術開発が行われている。その中で、粉碎処理等を行うことにより、木粉やセルロースナノファイバー (CNF) が工業的に製造されており、ウッドプラスチック⁶⁾等が商品化されつつあり、今後、更に木質バイオマス粉碎物を樹脂用のフィラーとして、用途利用の拡大が期待できる。

我々は、木粉およびリグノセルロースナノファイバー製造を行う林工一体型モデル工場⁷⁾の実現と樹脂複合材料の実用化を目指して、木質バイオマスの微粉碎によるバイオマスフィラーの開発を行っている。今までに、新規に開発した湿式微粉碎型製造システム (岡山プロセスと称する) により、繊維幅 500 nm 以下のナノファイバーが得られることを実証した⁸⁾。樹脂に複合する場合、樹脂が疎水性に対して、木粉やナノファイバーは親水性を示すため、お互いが馴染みにくく複合化に課題があり、相溶化剤や脂肪酸の表面処理が効果的であることが報告されている⁹⁾。筆者らは、乾燥状態のセルロースナノファイバーに対して乾式でステアリン酸を表面処理することにより、疎水化されることを報告した¹⁰⁾。また、湿式および乾式でセルロース粉末に対して表面処理炭酸カルシウム微粒子をコートすることにより、疎水化されることも報告した¹¹⁾。湿式法での微粉碎および分級、乾燥の工程によりナノファイバーを製造する岡山プロセスにおいて、疎水化処理された乾燥状態の CNF 粉末を得ることができれば、汎用的な樹脂混練機や成形機に適応できることから、樹脂複合用

フィラーとしての用途拡大が期待される。

本研究では、CNF 懸濁液の状態で疎水化処理を行うことを目的に、湿式で表面処理炭酸カルシウム微粒子をコートした CNF を作製して、その粉体特性を評価した。

2 実験方法

固形分を 1 mass% に調整した CNF 懸濁液 (BiNF_i-s, 長繊維, 工業用, 固形分 2 mass%; スギノマシン製) に対して、表面処理炭酸カルシウム微粒子 (カルシーズ PL-10, 脂肪酸による表面処理品; 神島化学工業製) を 0~200 mass% 加えてディスクミル (MKCA6-2, 砥石 #120, 回転数 1500 rpm; 増幸産業製) によるコート処理を行った。ディスクミルを 10 回通過させた後、凍結乾燥および解砕 (超遠心ミル ZM 200, 10,000 rpm, 1.0 mm メッシュ; レッチェ製) して表面処理炭酸カルシウム微粒子をコートした CNF 粉末 (以下、湿式処理 CNF 粉末と称する) を得た。

窒素ガス吸着等温線を日本ベル製 BELSORP-max を用いて、77 K において測定し、BET 法により比表面積を求めた。粉末試料を 20 MPa で一軸加圧成形した後、平面に水を滴下して接触角測定装置 (DropMaster 500; 協和界面科学製) を用いて水の接触角を測定した。接触角は、水を滴下後 3 秒後の値とした。電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-7500FA; 日本電子製) を用いて、予め白金蒸着処理した粉末試料の形態観察を加速電圧 2 kV で行った。

3 結果および考察

ディスクミルによるコート処理の状況を目視観察した結果、処理当初では表面処理炭酸カルシウム微粒子は水に浮遊しており十分に CNF 懸濁液と混合していなかったが、通過回数の増加と共に浮遊する表面処理炭酸カルシウム微粒子は減少し

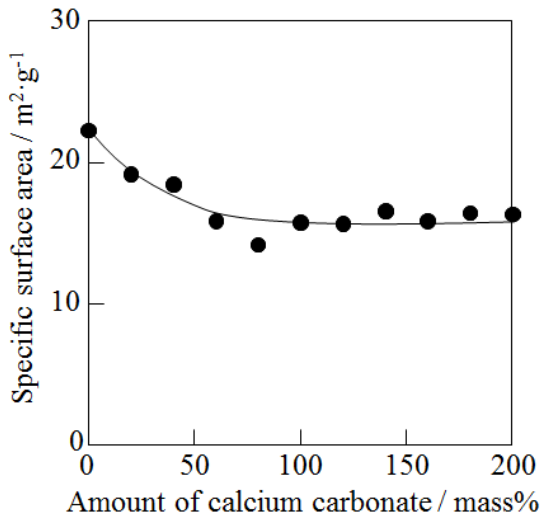


図1 湿式処理 CNF 粉末の比表面積とコート処理量の関係

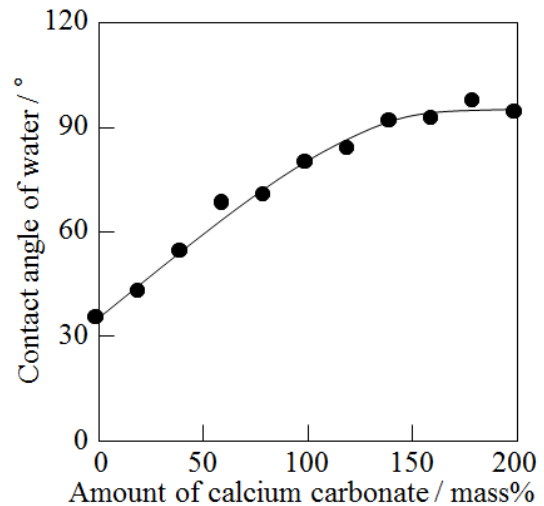


図2 湿式処理 CNF 粉末の水の接触角とコート処理量の関係

ていき、10回通過後には目視確認ではあるが、均一な水懸濁液が得られた。湿式処理 CNF 粉末の比表面積とコート処理量の関係を図1に示す。比表面積値は、未処理 CNF 粉末が $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、表面処理炭酸カルシウム微粒子が $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。図1より、コート処理量 0~60 mass%において、湿式処理 CNF 粉末の比表面積は、コート処理量の増加と共に低下していた。コート処理量 60~200 mass%においては、湿式処理 CNF 粉末の比表面積は、ほぼ一定の値を示し、約 $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。以上の結果より、湿式処理 CNF 粉末の比表面積は、コート処理により低下していた。

疎水化の度合いを水の接触角により評価した結果を図2に示す。未処理 CNF 粉末の接触角が 35° であるのに対して、湿式処理 CNF 粉末の接触角は、コート処理量の増加と共に増加して、コート処理量が 140 mass%の際に 91° となり、140~200 mass%では約 $91 \sim 97^\circ$ でほぼ一定の値を示した。ディスクミルを用いた湿式コート処理により、CNF 粉末の接触角が大幅に増加していることから、疎水化が進行していることが分かった。疎水化の観点からは、コート処理量は 140 mass%が適していると思われる。

FE-SEM 観察を行った結果を図3に示す。未処理 CNF 粉末は幅が数 10~100 nm 程度の繊維状形態を有していた。コート処理量が 20 mass%の場合に、粒子径が約 100 nm の表面処理炭酸カルシウム微粒子が CNF 繊維の表面に分散して付着していた。コート処理量 40 mass%および 140 mass%の湿

式処理 CNF 粉末は、表面処理炭酸カルシウム微粒子が繊維形態の CNF の表面に、凝集塊を形成することなく、比較的均一に付着している状態が観察された。図1において、湿式処理 CNF 粉末の比表面積がコート処理により低下したのは、CNF 粉末より比表面積の低い表面処理炭酸カルシウム微粒子で CNF 表面が被覆されたためと思われる。

使用した炭酸カルシウム微粒子は、脂肪酸で表面処理されており、疎水性が高く（水の接触角 103° ）、水に浮遊しやすい性質を有しているが、実験結果より、水を媒体として湿式ディスクミル処理することにより、CNF 粉末は疎水化処理されていた。これは、コート処理に使用したディスクミルの強いせん断力¹¹⁾により、脂肪酸で表面処理

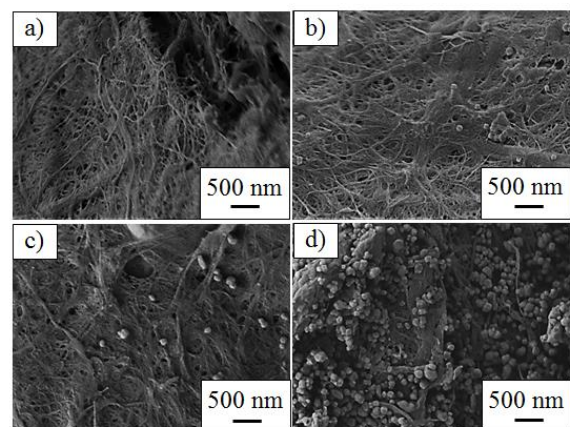


図3 湿式処理 CNF 粉末の FE-SEM 写真
a) 0mass %, b) 20mass %, c) 40mass %, d) 140mass %

された炭酸カルシウム微粒子を CNF に均一にコート処理することができた為と推察される。

セルロース素材の疎水化の手法として、湿式ディスクミルで表面処理炭酸カルシウム微粒子をコートしたセルロース粉末は疎水化された¹¹⁾。また、本実験結果より、同じ湿式ディスクミルを用いた手法で、表面処理炭酸カルシウム微粒子をコートすることにより、CNF 粉末も疎水化された。ここで、同じセルロース素材であっても、セルロース粉末と CNF 粉末は、サイズや形態が大きく異なっており、比表面積値はセルロース粉末が $2.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であるのに対して CNF 粉末は $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ である。コート処理量は変化させる必要はあると思われるが、サイズや形態が異なるセルロース素材や CNF 粉末は、湿式法ディスクミルを用いて表面処理炭酸カルシウム微粒子をコートする手法により疎水化できることを確認できた。

ここで、表面処理炭酸カルシウム微粒子のコート処理量と疎水性の関係について考える。表面処理炭酸カルシウム微粒子の占有面積を算出して、CNF 粉末の表面上において表面処理炭酸カルシウム微粒子が被覆した割合（被覆率）を求めた。表面処理炭酸カルシウム微粒子の一次粒子の直径を 100 nm 、真密度を $2.71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ とし、円形の面積で占有面積を算出した。また、CNF 粉末の比表面積を $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ とした。その結果、CNF 粉末に対して表面処理炭酸カルシウム微粒子を 200 mass% 処理した場合の被覆率は 50 % となった（接触角は 94° ）。また、疎水化の観点からの最適なコート処理量である 140 mass% の場合の被覆率は 35 % であった（接触角は 91° ）。図 3 より、コート処理量が 140 mass% の湿式処理 CNF 粉末の表面は全体を被覆されていない状態が観察されており、算出した被覆率の値と矛盾していないことから、粒子同士の重なり等は考慮していないものの、このモデル計算はある程度妥当と思われる。この結果より、被覆率が 35～50 % の場合に接触角が約 90° を示すことが明らかとなり、親水性に富んだ CNF 粉末表面の全てをコートしなくても十分に疎水化されることが示唆された。

4 まとめ

湿式で表面処理炭酸カルシウム微粒子をコートした CNF 粉末を作製して、その粉体特性を評価した。コート処理には、湿式法ディスクミルを使用した。その結果、CNF 粉末に対する水の接触角は 35° であるのに対して、湿式で表面処理炭酸カルシウム微粒子を 140～200 mass% コートしたセル

ロース粉末の接触角は $91\sim 97^\circ$ を示し、表面処理炭酸カルシウム微粒子をコート処理することにより、CNF 粉末が疎水化されることがわかった。表面処理炭酸カルシウム微粒子は、CNF 粉末の表面に凝集塊を形成することなく、比較的均一に付着していた。この疎水化手法を岡山プロセスに適用することで、樹脂複合用の疎水化処理された CNF 粉末の試作製造が期待される。

参考文献

- 1) 村上克治, 井上宏之, 矢野伸一, 滝村 修, 澤山茂樹: 廃棄物資源循環学会論文誌, 20, 74 (2009)
- 2) H.Yano, S.Nakahara: J.Mater.Sci., 39, 1635 (2004)
- 3) S.Iwamoto, A.N.Nakagaito, H.Yano, M.Nogi: Appl.Phys., A81, 1109 (2005)
- 4) H.Yano, J.Sugiyama, A.N.Nakagaito, M.Nogi, T.Matsuura, M.Hikita, K.Handa: Adv.Mater., 17, 153 (2005)
- 5) A.N.Nakagaito, H.Yano: Appl.Phys., A80, 155 (2005)
- 6) 伊藤弘和, 服部英広, 高谷政広, 岡本忠, 遠藤貴士, 李承桓, 寺本好邦, 吾郷万里子, 今西祐志: 繊維学会誌, 67, 1 (2011)
- 7) 三輪隆行, 川端浩二: セルロース学会誌, 18, 22 (2011)
- 8) 川端浩二, 藤井英司, 山本顕弘, 東山慎吾, 八代田素己: セルロース学会第20回年次大会講演要旨集(P048) (2013)
- 9) 日笠茂樹, 藤原和子: 日本接着学会誌, 49, 120 (2013)
- 10) K. Kawabata, E. Fujii, S.Hikasa: J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 23, 30 (2016)
- 11) K. Kawabata, E. Fujii, S.Hikasa: J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 23, 142 (2016)

水素社会の実現に向けた俯瞰的視点

Comprehensive Perspectives for the Implementation of a Hydrogen-based Society

常定 健・兒子英之・永山則之

Takeshi TSUNESADA, Hideyuki NIGO and Noriyuki NAGAYAMA

キーワード 水素社会 / 輸送効率 / 再生可能エネルギー / エネルギー産業

KEY WORDS Hydrogen-based society / Transport efficiency / Renewable energy / Energy industry

1 はじめに

2017年3月末から、コンビナート（苛性ソーダ工場）の副生水素を直接、電力源として大型商業施設に供給する国内で初めての実証事業が山口県周南市で開始された¹⁾。水素はパイプラインで、スイミングクラブにある出力100kWの純水素燃料電池に送られ、燃料電池の排熱はお湯としてスイミングクラブのシャワーなどで利用される。この事業は、低炭素でかつ分散型のエネルギーシステムの構築を目指すものであり、水素社会の実現に向けた実践的取り組みといえる。周南コンビナートと同様、大量の副生水素が発生する岡山県の水島地区においても、2014年、コンビナートの競争力強化を目的とした「水島コンビナート総合特区水素利活用研究会」が設立された。本研究では、水島立地企業8社、岡山県、倉敷市が中心となって、コンビナートの生産過程で副生する水素の利活用法を模索しているところであり、岡山県としては、これを契機に、水素関連産業分野への県内企業の参入促進を図りたい考えで、環境負荷低減と産業振興の両面から、水素関連産業の集積化を目指している。

天然資源に乏しい我が国においては、安全性（Safety）を前提に、経済的効率性（Economic Efficiency）、環境（Environment）の問題に配慮しつつ、エネルギーの安定供給（Energy Security）を確保しなければならない。こうしたエネルギー基本計画の考えかた（S+3E）を踏まえ、経済産業省は、2015年7月、長期エネルギー需給見通し（エネルギーミックス）を策定し²⁾、徹底した省エネルギーや再生可能エネルギーの最大限導入など、先進的な目標を設定した。また、この目標を実現するには、政府として総合的な政策措置が不可欠であるとして、エネルギー関連制度を一体的に整備する「エネルギー革新戦略」を、2016年4月に発表した³⁾。そのなかで、「ポスト2030年に向けた水素社会戦略の構築」として、重要なエネルギー源のひとつに水素を位置づけている。水素は、低品位石炭等の未利

用エネルギーや太陽光、風力といった再生可能エネルギーなど、多様なエネルギー源から製造することが可能であるため、我が国のエネルギー安定供給に貢献できるポテンシャルを有している。

しかしながら、水素が大量に生産され、消費される社会が来ないのであれば、水素が果たす、エネルギー安定供給への貢献は限定的なものになる。地球温暖化対策税の大幅な増税といった国民負担を増大させる政策を採用することなく水素社会を実現させるためには、水素が一般的な燃料として、エネルギーの供給事業者やユーザによって自発的に選択されることが重要になる。新エネルギー関連のプロジェクトマネージャー（PM）や技術開発者は自らの立場から戦略や研究方針を考えがちであるが、供給事業者やユーザは、彼らとは異なる観点から便益とコストを考えている。つまり、PMや技術開発者が、サービスや製品がユーザにもたらす絶対的な便益を考える傾向にあるのに対し、ユーザは現在利用可能な既存サービスや既存製品との比較による相対的な便益を考える。コストについても、開発者とユーザでは視点が異なる。PMや技術開発者は、サービスや製品の直接的なコストに注目するが、供給事業者やユーザは、直接的なコストだけではなく、付随して発生する他のコスト（トータルコスト）を勘案して判断を下す。

水素社会においては、輸送用燃料としてだけでなく、発電用燃料として水素を利用すること（水素発電）も検討されているが、この場合、既存燃料である天然ガスの一部を水素に置き換えることが想定される。既にインフラが整備されている天然ガスを水素に置き換えるためには、スイッチングコストも含めて、水素導入の便益が天然ガスを上回る必要がある。現状でも発電効率の高いガスタービン発電において、水素を燃料にしても、天然ガスより高い発電効率を得ることができるわけではないため、電気事業者が自発的に水素を導入するためには、水素が天然ガスよりも安価であることが求められる。

2 調査結果の解析および考察

2.1 輸入水素と天然ガスのコスト比較

天然ガスの国内生産量が非常に少なく、かつ、海外につながるパイプラインを保有しない我が国において、液化物(LNG)を輸入することが天然ガスの最も合理的な入手方法であり、水素についても同じ手法が想定される。LNGは、常温で液体の燃料である原油とは輸送方法が大きく異なる。原油はそのまま汎用タンカーで運べばよいが、天然ガスは液化しなければならず、さらに、その液化物(LNG)を専用タンクに入れて、特殊タンカー(液化ガス運搬船)で輸送しなければならない。このことが輸送コストの大幅な増加につながる。国内で天然ガス(主にシェールガス)を産出できる米国と、ほとんどの天然ガスを海外からLNGとして輸入する日本では、天然ガスの価格は大きく異なる。2017年3月現在、米国の天然ガス価格(100万BTU当たり)が2.9 US\$であったのに対し、日本では7.8 US\$であった(国際通貨基金調べ)。

この事実を背景にして、水素と天然ガスの輸送コストを比較検討してみると、水素は、天然ガスに比べて液化物の体積当たりのエネルギー輸送量が低いため、天然ガスよりも輸送コストが多くかかる(図1)。液化プロセスでは、水素の沸点(-252.9℃)がメタン(天然ガスの主成分)の沸点(-161.5℃)より90℃以上も低いことなどから、水素の液化コストは天然ガスを上回るものと推定される。したがって、液体水素の輸入コストは、天然ガスを上回ることになると考えられる。液体水素の輸送に関する技術開発が進んでも、輸送効率に関して、水素が天然ガスより物性上で不利なことは解消できない。

液体水素以外の輸送方法としては、有機ハイドライドが有力視されている。有機ハイドライドによる水素の輸送では、液化が必要ないという有利な条件はあるものの、輸送可能なエネルギー量は液体水素よりもさらに低い(図1)。水素は、いずれの形態で輸送した場合においても、既存燃料である天然ガスと比べて、海外からの輸入に適したエネルギーとは言えない^{4) 5)}。

さらに、製造コストに関して、水素は既存燃料より不利な立場にある。既存燃料(原油、石炭、天然ガス)は一次エネルギーであるため、採取すればよい(精製等は必要)のに対し、水素は二次エネルギーであるため、何らかの生産手段とエネルギーを用いて製造しなければならない。安価な原料やエネルギー源から水素を製造できても、既存燃料より安価に製造できるとは考えにくく、開発計画を立案するときには、採算性を十分に調査する必要がある。

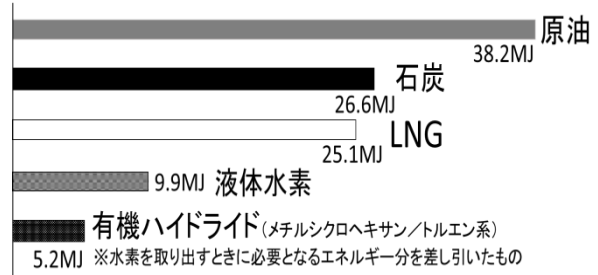


図1 単位容積当たりの輸送可能なエネルギー量(容積1ℓ当たりの総発熱量、ただし固体燃料は1 kg当たりで算出)

2.2 既存インフラと水素利用の両立

水素社会を実現可能なものにするためには、日本のエネルギー産業全体の未来を考慮して戦略を練らなければならない。長期的には、人口減少、省エネルギーの進展によりエネルギーの国内総需要は減少すると見込まれており、石油製品については、既に国内需要が減り続けている。そこで経済産業省は、石油製品の供給過剰を防止するため、エネルギー供給構造高度化法を策定して石油精製能力の削減を進めてきた⁶⁾。しかし、想定以上に石油製品の国内需要が落ち込んで、本格的な過剰供給体質になる可能性も否定できない。この現状から考えると、水素関連のインフラを新規に整備することは、エネルギー関連の過剰設備をさらに増やすことにつながりかねない。例えば、燃料電池自動車普及し、ガソリン等の需要が大幅に低下することになれば、石油精製設備はさらに過剰になる。このことは、コンビナート及びその周辺の地域産業にとっては、好ましい事態とは言えない。

一方で、中東依存からの脱却や二酸化炭素排出量の削減など、石油依存からの脱却は避けられない状況にある。このジレンマを解消する方策を見いださなければ、水素社会実現の道筋は見えないように思われる。現時点で、解決の方向性を決めることはできないが、その可能性を探ることはできる。

既存インフラを活用する方策として、都市ガスに水素を混ぜる方法が考えられる。この方法ならば、水素の末端供給における新たなインフラ整備を必要としない。しかし、「既存の都市ガスやLPG供給インフラを水素インフラに置換することは経済合理的ではない。また、既存インフラへの水素混合はある程度可能であるものの、末端機器の調整の必要性、高熱量化の取り組みへの障害、などを踏まえると、現実的ではない。」との報告がある⁷⁾。

他の方策として、かつては人造石油などと呼ばれていたGTL(Gas To Liquid =ガス液化油)燃

料を水素から製造する方法が考えられる。これは再生可能エネルギーを輸送するエネルギー媒体として利用できる。風力発電は再生可能エネルギーの切り札として期待されている(図2)が、環境への悪影響を懸念する近隣住民の理解を得るのは容易なことではない。そこで、陸地から遠く離れた無人島などに大型の風力発電設備を設置することが解決策になり得る。しかし、電力大消費地との距離が遠くなれば送電コストがかさむうえ、大規模発電の場合、系統の不安定化を引き起こす可能性もある。そこで、水素の利用が考えられる。風力発電の電力を用いて、水の電気分解により水素を製造する。水素のまま輸送して利用することもできるが、本土から遠く離れた南方の離島においては、水素を別の形に変換したほうが効率的であると思われる。例えば、常温で液体であるGTL燃料に水素を変換すれば、輸送が容易になる。具体的には、水素と一酸化炭素をフィッシャー・トロプシュ法により反応させて、ナフサ、灯油、軽油などの混合物であるGTL燃料を製造する。炭素源としては二酸化炭素が有力であり、水素と二酸化炭素から、逆シフト反応により一酸化炭素が製造される。GTL燃料の成分組成は石油に類似しているため、石油と同様の精製プロセスを用いることができる。



※風車のブレード
長さ：62 m、
ハブ高さ：約90 m、
ロータ直径：126 m

図2 茨城県神栖市沿岸に設置された5 MW大型風力発電設備⁸⁾(出典：国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)

3 まとめ

水素社会を実現するためには、我が国のエネルギー産業全体のなかにおける「水素の立ち位置」をよく検討したうえで、長期的な戦略を練る必要がある。識者からは、「水素は多様な性格を持つ新たなタイプのエネルギーなので、従来のように、単独のエネルギー源として他のエネルギー源とその長短を比べるのではなく、水素を再生エネルギーと組み合わせて蓄電的役割を担わせるなど、全体俯瞰的、システム的な観点

で水素の役割を評価することが重要であり、水素社会の全体像が非常に複雑であることを考慮して、全体を定量的に把握したうえでの議論が大事である⁹⁾との見解が表明されている。

経済産業省が立ち上げた水素・燃料電池戦略協議会は、平成26年に策定した「水素・燃料電池戦略ロードマップ」を2年後に改訂した。今後も、幅広い視点から、水素エネルギーに関する活発な議論を続け、ロードマップを進化させることで、国民が共有できる長期ビジョンを形成していくことが求められる。

参考文献

- 1)平成 29 年 3 月 24 日報道発表資料：“未利用水素による地産地消モデル事業開始式（山口県周南市）について～日本初の化学工場（苛性ソーダ工場）の水素活用サプライチェーン実証～”，環境省(2017)
- 2)平成 27 年 7 月 16 日資源エネルギー庁ニュースリリース：“長期エネルギー需給見通し”，経済産業省(2015)
- 3)平成 28 年 4 月 19 日資源エネルギー庁ニュースリリース：“エネルギー革新戦略”，経済産業省(2016)
- 4)常定 健，兒子英之，永山則之，名取 隆：“物質・エネルギー収支からみた輸入水素の輸送効率に関する比較研究”，研究・技術計画学会年次学術大会講演要旨集，30 (2015)
- 5)常定 健，兒子英之，永山則之：“地域産業からみた水素社会の展望”，研究・イノベーション学会年次学術大会講演要旨集，31 (2016)
- 6)平成 26 年 7 月 31 日告示：“エネルギー供給構造高度化法の判断基準”，経済産業省(2014)
- 7)（一財）日本エネルギー経済研究所，（一財）エネルギー総合工学研究所：“新エネルギー等導入促進基礎調査（水素エネルギー利活用のあり方に関する調査）報告書”：平成 26 年度経済産業省委託調査報告書(2015)
- 8)平成 27 年 3 月 24 日 NEDO ニュースリリース：“国内最大級 5 MW の大型風力発電設備が完成—洋上風力向け、軽量化・コンパクト化を実現—”，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(2015)
- 9)安部忠彦：“水素社会は実現するのか—日本の挑戦とビジネス機会—”，(株)富士通総研特別企画コンファレンス抄録(2015)

大規模データ解析のための知識マネジメントシステム

Knowledge Management System for Analyzing Large Scale Data

上野 覚・山田 充

Satoru UENO, Mitsuru YAMADA

キーワード 知識マネジメント / 大規模データ / 知識の構造化/

KEY WORDS Knowledge management / Large scale data / Structuring knowledge

1 はじめに

IoT時代に向けたものづくりにおいては、巨大で複雑なデジタルデータから業界や他社の技術動向及び市場動向を分析し、それらに基づいて将来を科学的に予測し、意志決定も行っていくこととなる。また、このような新たな技術分野を研究する枠組み・フレームワーク(以後、方法論という。)の開発も必要となっている。科学技術振興機構(JST)研究開発戦略センター(CRDS)がまとめた研究開発の俯瞰報告書「電子情報通信分野(2013)¹⁾」においても、膨大なデジタルデータの蓄積は行われているものの、その活用に関しては検索エンジンによる探索が主要な手段で、それ以上の活用に向けた新たな方法論は出現していないことが報告されている。そのため情報科学技術を用いて知の創造を促進し、科学的発見や社会への適用を目指した「知のコンピューティング」という、人と機械の創造的協働を実現するプロジェクトを提案している。このため人の処理能力を超える膨大なデジタルデータから知識を獲得・創造し、活用・共有し、社会に適用できるような知識マネジメントに係る技術体系の構築が求められている。

筆者らは、データサイエンスを活用して大規模言語データから知識を獲得し技術経営(Management of Technology: MOT)分野への応用を図っている。具体的には、大規模特許データはコンピュータが処理し、目的に合致する少量の情報は人が処理するハイブリッドクラスタリング法を提唱している。また大規模データの全体(マクロ領域)から個々の知識(ミクロ領域)までの連携モデルを提唱した。さらに、これらを用いて知識マネジメントの構築を進めている^{2~5)}。ここで通常“複数の要素が有機的に関係しあい、全体としてまとまった機能を発揮している要素の集合体”はシステムと称しているため⁶⁾、ここではこの技術体系を「知識マネジメントシステム」と称する。

筆者らはこのシステムを用いて特許文献群の

解析を行ってきたが、このシステムを広く社会に適用するため、特許データ以外の様々な大規模データへの活用が望まれる。また、この分野は近年のICT(Information and Communication Technology)の進展に伴い新たに生まれた技術分野であり、研究領域が情報検索、情報可視化、マイニング、情報抽出等と多岐に渡っている。そのため、まず方法論からの開発が必要となっている。つまり、研究対象を図解又はモデル化することでシステムの全体像やシステムを構成する要素及びその関連性を把握することが容易になり、研究を効率的に進めることができる。以上のことから、本研究では知識マネジメントシステムの全体像を明らかにすると共に当該システムの特許データ以外への活用の可能性及びシステムを構成する要素技術を明らかにすることを目的とした。

2 知識マネジメントシステムの全体像と活用可能性

本研究では、「知識・情報を得たいと考えている文献データ群全体(以後、母集団という。)について技術動向を解析し所定の文字数で記述する」までを知識マネジメントシステムの領域とした。知識マネジメントシステムの全体像を図1に示す。このようなシステムから生成される技術動向は、事業の多角化や研究開発の効率化に寄与するものと期待される。

図1に知識マネジメントシステムの全体像と要素技術について示す。このシステムの処理の流れは、母集団の作成 → 解析系 → 生成系 → 技術動向作成を含むと考えられる。筆者らは、このシステムを実現するために必要な要素技術として、以下のA~Eの5つを提案している。つまりA:母集団の作成、B:分析のための情報変換⁴⁾、C:マクロ、セミマクロ及びミクロ分析^{2,3,5)}、D:マクロ、セミマクロ及びミクロ分析結果の文章化^{3,5)}、E:技術動向の文章化^{3,5)}の5つである。

次に知識マネジメントシステムの特許データ

以外への活用の可能性について検討する。システムの構成要素の一つである「知識の構造化」という概念は学術的知識の統合的アプローチから、小宮山によって先駆的に提唱されたものである。これは知識の一般的な整理の仕方・思考法であって特定の分野を対象としたものではない。言い換えれば、あらゆる課題の解決は知識が主翼を担っているとし、必要なときに必要な知識を利用できることを目的にしている⁷⁾。ここで図1のC,Dに係る「マイクロ分析、セミマクロ分析及びマクロ分析の連携モデル」は、知識の一般的な整理の仕方である知識の構造化論をベースにしている⁵⁾。これらのことから知識マネジメントシステムは特許データ以外の知識・データにも活用できるものと考えられる。

3 知識マネジメントシステムの要素技術

大規模データからの知識抽出は探索的アプローチとなるため、最初に暫定の目的を設定し、データを収集する。その後分析を通して徐々に文章の精緻化を図っていくこととなる。

要素技術 A については、検索エンジンによる探索が近年充実してきており、ICT 企業の ASP サービスが活用できる環境が整ってきている。本研究でも、ICT 企業の ASP サービスを活用した。

要素技術 B については、収集したデータの仕様を分析ソフトの仕様に合わせるため、データ

変換プログラムを作成した。

要素技術 C について、樋口はビッグデータの解析においては、分析対象全体を俯瞰すると共に注目する部分を詳細に分析する機能、つまり木を見て森も見る手法が求められる、としている⁸⁾。木と森のみ見るのであれば、分析レベルはマクロ分析とマイクロ分析の2層で良いように思われるが、森の中の木の分布は完全に均一ということはないので、分析レベルは、図1の解析系に示すように3層構造とした。すなわち母集団の全体的な特徴を分析するマクロ分析、クラスターの内容についてのセミマクロ分析、個々の文献の技術内容についてのマイクロ分析の3層構造である。このマクロ領域からマイクロ領域までを一体的に把握する手法として、筆者らは「マイクロ分析、セミマクロ分析及びマクロ分析の連携モデル⁵⁾」を提案している。

技術内容の分析については、大量の文書データを何らかの特徴に応じて可視化することで分類し、データ間の関係や新規パターンを見いだすもので、探索的データ分析となる。例えば技術文献の類似度を活用することで技術内容に応じてクラスタリングを行うことができる。筆者らは、セミマクロ領域のクラスターを分析する方法として「ハイブリッドクラスタリング法³⁾」を提唱している。分析の結果、クラスター内の文献間の類似度が高い場合、ハイブリッドクラスタ

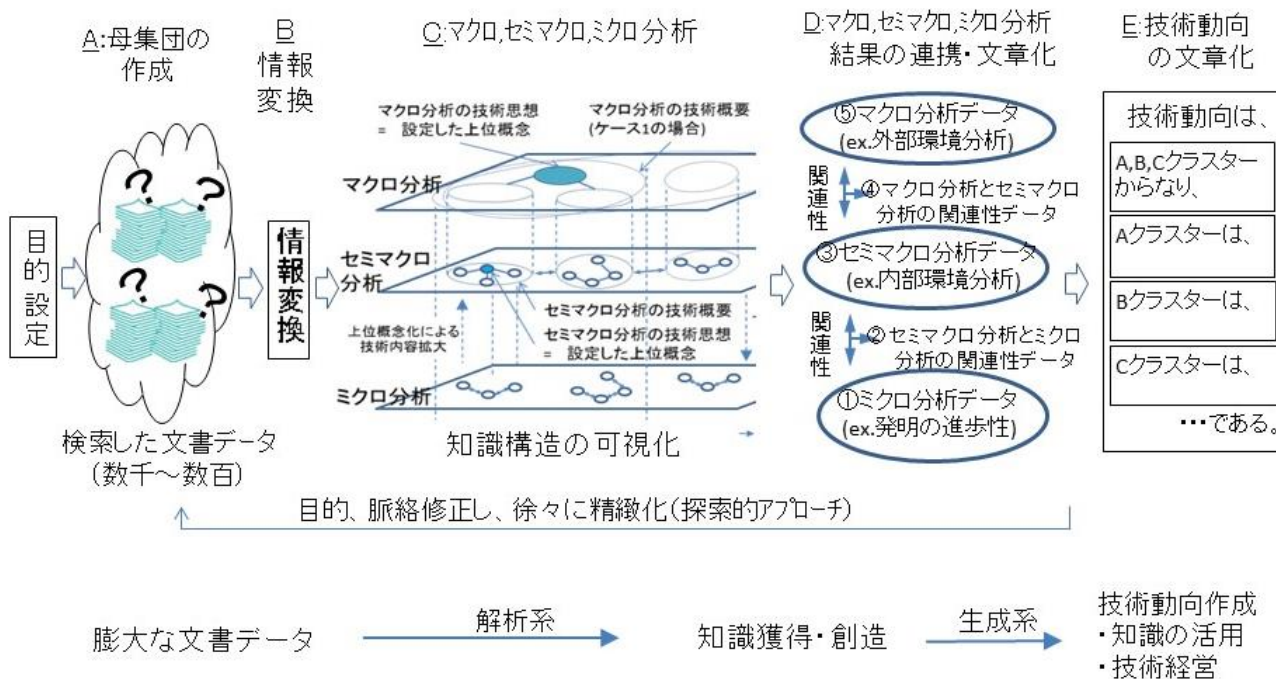


図1 知識マネジメントシステムの技術体系

リング法により技術内容を文章化することが可能であった³⁾。今後は類似度が低い場合についての内容把握・文章化手法の開発が望まれる。

要素技術 D については、要素技術 C で得られる知識を文章化する部分である。この部分はほとんど未開の研究領域で、筆者らはテンプレートの活用等を考えている。テンプレートを活用する文書作成とは、あらかじめ用意されたテンプレート文に、大規模データから抽出された単語や数値を埋め込む方法で、ニュース原稿の自動生成などの分野では実用化されようとしている。

要素技術 E についてもほとんど未開の研究領域で、現状では全体の脈絡は人が作成している。筆者らは、パラグラフィティングの手法が機械化に馴染みやすく有効と考えている。パラグラフィティングは、論理的でわかりやすいレポートや報告書を作成するための文章組立て手法の一つであり、所定の論理構造に基づいて各文章を配置する記述方法である。佐藤も、コンピュータによる小説作成について、全体の流れ・脈絡は人が作成することを報告しており⁹⁾、この部分の自動化は今後の課題である。

4 まとめ

IoT 時代に向けたものづくりにおいては、人の処理能力を超える膨大なデータを解析し、利用するための方法論の構築が喫緊の課題となっている。

そこで本研究では、ハイブリッドクラスタリング法による知識マネジメントシステムの提案を行った。さらに本システムの円滑な構築のため、その全体像及びその要素技術等について検討した。

その結果、①大規模データから知識を抽出・創造し、活用・共有し、社会に適用するための知識マネジメントの技術体系を明らかにした。②本研究で提示した知識マネジメントシステムは特許データ以外にも活用できるものと思われる。③本研究で提示した知識マネジメントシステム内の個々の要素技術として5つの技術分野を明らかにした。

参考文献

- 1) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター：“知のコンピューティング”，(2014)
- 2) 上野覚、山田充：岡山県工業技術センター報告, 41 34(2015)
- 3) 上野覚、山田充：日本 MOT 学会誌, No. 4 1(2016)
- 4) 山田充、上野覚：岡山県工業技術センター報

告, 42 45(2016)

5) 上野覚、山田充：日本 MOT 学会誌, No. 4 21(2016)

6) 新村出編：広辞苑(第6版), 岩波書店(2008)

7) 小宮山宏：“知識の構造化”、オープンナレッジ(2004)

8) 樋口知之：NHK 技研 R&D/No. 146 16(2014)

9) 佐藤理史：“コンピュータが小説を書く日”、日本経済新聞出版社 (2016)

清酒製造場に存在する野生酵母の調査

Investigation of wild yeast present in manufacturing setting of sake brewery

伊藤一成・谷野有佳・三宅剛史

Kazunari ITO, Yuka TANINO and Tsuyoshi MIYAKE

キーワード 野生酵母 / 同定 / 微生物叢
KEY WORDS wild yeast / identification / microflora

1 はじめに

現代の清酒製造では一般に、特定の酵母菌株を添加し使用することが多いものの、生もとや山廃造りなどでは、蔵付きの酵母菌叢に頼った製造も行われている。特定の酵母菌株を使用した場合でも、清酒製造ではほぼ全ての工程が開放系で行われることから、野生酵母による微生物汚染の防止、さらにはそれによる腐造リスクの回避のため、環境中の酵母菌叢の影響を意識しておくことが重要である。例えば麴で言えば、1g当たり平均 10^{5-6} 個の酵母が付着していると言われ、酒母行程ではこうした麴から酵母が持ち込まれるほか、使用する器具からの汚染、そして環境中からの入り込みなども指摘されているように、蔵内には想像以上に様々な酵母が存在している。

野生酵母の多くは、製造工程中に乳酸やアルコールによりその増殖が抑制され（静菌）、清酒酵母が大多数となるため問題とならないが、一部の野生酵母はもろみへ移行してからも影響を及ぼす可能性がある。加えて近年では、蔵内から有用な酵母菌株を分離し使用する例も増えてきている。こうした背景から、蔵内の酵母菌叢を確認し把握しておくことは、衛生管理はもちろんのこと、発酵管理を適切に行う意味において重要となる。そこで本研究では、清酒製造場にどのような野生酵母が存在しているのか、一部調べたので報告する。

2 実験方法

岡山県内の一製造場において採取した試料をTTC下層培地（日本醸造協会より購入）に塗布し、30°Cで3日間培養後、生じたコロニーの上にTTC上層培地（同協会より購入）を重ねた。また、ランダムにコロニーを釣菌した菌株を、酵母様真菌同定キットID32Cアピ（シスメックス・ピオメリユー社製）を用いて48時間培養を行い、各基質の資化性を判別して簡易同定を行った。

3 結果および考察

製造場内10カ所の試料から、合計29株の酵母を単離し簡易同定を行ったところ、

表1 採取菌株と同定結果

| 株 No. | 同定菌種 | 同定確率% | 膜 |
|------------|---------------------------------|-------|---|
| 10-1-1 | <i>Candida famata</i> | 99.8 | |
| 10-1-2* | <i>Candida famata</i> | 99.9 | |
| 10-1-3 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | + |
| 10-5-1* | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | |
| 10-5-2 | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | 99.5 | |
| 10-5-3 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | + |
| 10-9-1 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | |
| 10-9-2 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | |
| 10-9-3 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | |
| 11-A-6-1 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | + |
| 11-A-6-2 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | + |
| 11-A-6-3 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | + |
| 11-A-11-1 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | + |
| 11-A-11-2 | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | 99.5 | |
| 11-A-11-3 | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | 99.8 | |
| 11-A-19-1 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | + |
| 11-A-19-2* | <i>Candida colliculosa</i> | 59.3 | |
| | <i>Saccharomyces kluyveri</i> | 40.6 | |
| 11-A-19-3* | <i>Candida colliculosa</i> | 91.5 | |
| 11-B-6-1 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.6 | + |
| 11-B-6-2 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | + |
| 11-B-6-3 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | + |
| 11-B-11-1 | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | 98.2 | |
| 11-B-11-2 | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | 99.5 | |
| 11-B-11-3 | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | 99.5 | |
| 11-B-19-1 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | + |
| 11-B-19-2* | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | 99.8 | |
| 11-B-19-3 | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | 99.8 | + |
| 2-1 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | + |
| 2-2 | <i>Candida pelliculosa</i> | 99.9 | + |

*印の株は表2に資化性の結果を示した。

*Saccharomyces cerevisiae*を含む少なくとも4種の菌種（可能性としてはもう1種）が確認された（表1）。同定された菌種のうち、参考として一部の株（同定確率が高い株）について具体的な資化性結果を表2に示した。同定確率は90%を超えるものが多かったものの、同じ菌種と同定された株間でも、資化性が若干異なった例が多かったことから、特性の異なる株が多数存在する可能性が高い。

出現比率（図1）では、*Candida pelliculosa*が56%と最も多かった。*C. pelliculosa*は*Pichia anomala*とも呼ばれ、酢酸エチル生成能が高い産膜形成酵母である。アルコール発酵能を持ち、耐塩性を示す菌種であることから、汚染菌として注意が必要である。近年では、清酒酵母*S. cerevisiae*

表2 資化性の結果

10-1-2 *Candida famata* 99.9%

| GAL | ACT | SAC | NAG | LAT | ARA | CEL | RAF | MAL | TRE | 2KG | MDG |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| + | - | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| SOR | XYL | RIB | GLY | RHA | PLE | ERY | MEL | GRT | MLZ | GNT | LVY |
| + | + | - | + | + | + | + | - | + | + | + | - |
| MAN | LAC | INO | GLU | SBE | GLN | ESC | | | | | |
| + | - | - | + | + | + | - | | | | | |

GAL ガラクトース
 ACT シクロヘキシミド
 SAC 白糖
 NAG N-アセチルグルコサミン
 LAT 乳酸
 ARA L-アラビノース
 CEL D-セロビオース
 RAF ラフィノース
 MAL D-マルトース
 TRE トレハロース
 2KG 2-ケト-グルコン酸カルシウム
 MDG α-メチル-α-D-グルコシド

10-5-1 *Candida pelliculosa* 99.9%

| GAL | ACT | SAC | NAG | LAT | ARA | CEL | RAF | MAL | TRE | 2KG | MDG |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| + | - | + | - | + | - | + | + | + | + | - | + |
| SOR | XYL | RIB | GLY | RHA | PLE | ERY | MEL | GRT | MLZ | GNT | LVY |
| + | + | - | + | - | + | + | - | - | + | - | - |
| MAN | LAC | INO | GLU | SBE | GLN | ESC | | | | | |
| + | - | - | + | - | - | + | | | | | |

SOR D-ソルビトール
 XYL D-キシロース
 RIB D-リボース
 GLY グリセロール
 RHA L-ラムノース
 PLE パラチノース
 ERY エリスリトール
 MEL D-メリビオース
 GRT グルクロン酸ナトリウム
 MLZ D-メレチトース
 GNT グルコン酸カリウム
 LVY レブリン酸

11-A-19-2 *Candida colliculosa* 59.3%, *Saccharomyces kluyveri* 40.6%

| GAL | ACT | SAC | NAG | LAT | ARA | CEL | RAF | MAL | TRE | 2KG | MDG |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| + | - | + | - | + | - | - | + | - | - | + | + |
| SOR | XYL | RIB | GLY | RHA | PLE | ERY | MEL | GRT | MLZ | GNT | LVY |
| - | - | - | - | - | + | - | - | - | - | - | - |
| MAN | LAC | INO | GLU | SBE | GLN | ESC | | | | | |
| + | - | - | + | - | - | + | | | | | |

MAN D-マンニトール
 LAC 乳糖
 INO イノシット
 GLU ブドウ糖
 SBE L-ソルボース
 GLN D-グルコサミン塩酸塩
 ESC エスクリン

11-A-19-3 *Candida colliculosa* 91.5%

| GAL | ACT | SAC | NAG | LAT | ARA | CEL | RAF | MAL | TRE | 2KG | MDG |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| + | - | + | - | + | - | - | + | - | - | + | - |
| SOR | XYL | RIB | GLY | RHA | PLE | ERY | MEL | GRT | MLZ | GNT | LVY |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| MAN | LAC | INO | GLU | SBE | GLN | ESC | | | | | |
| - | - | - | + | - | - | + | | | | | |

11-B-19-2 *Saccharomyces cerevisiae* 99.8%

| GAL | ACT | SAC | NAG | LAT | ARA | CEL | RAF | MAL | TRE | 2KG | MDG |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| + | - | + | - | + | - | - | + | - | - | - | + |
| SOR | XYL | RIB | GLY | RHA | PLE | ERY | MEL | GRT | MLZ | GNT | LVY |
| - | - | - | - | - | + | - | - | - | - | - | - |
| MAN | LAC | INO | GLU | SBE | GLN | ESC | | | | | |
| - | - | - | + | - | - | - | | | | | |

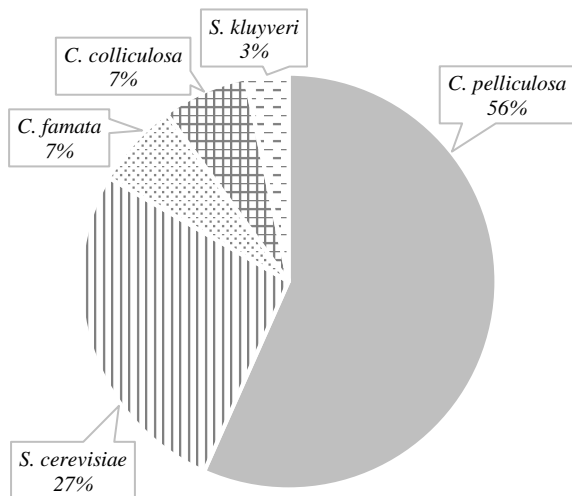


図1 菌種別出現比率

と混合した培養酵母を用いることにより、清酒酵母単独よりも香気成分、特に酢酸イソアミル、カプロン酸エチルといった吟醸香を多く含む製品が製造されている²⁾。本菌は産膜形成酵母として知られているが、10-9-1株は*C. pelliculosa*と同定されたにも関わらず膜を形成しなかった。

次いで*S. cerevisiae*が多かった (27%) が、TTC培地での染色具合から、これらの菌株は多様な野生酵母であることが想像された。また11-B-19-3株は、膜の形成が確認された。

他に、*Candida famata*と*Candida colliculosa*の存在が確認され、このうち1株は*Saccharomyces kluyveri*である可能性も示唆された。*Candida famata*は以前*Torulopsis famata*と呼ばれていた菌種で醤油・味噌などから、また味噌漬けといった加工食品からも検出され、低温性や耐塩性を示すことが知られている^{3,4)}。*Candida colliculosa*は、*Torulaspora delbrueckii*とも呼ばれ、冷凍耐性

酵母⁵⁾として知られる酵母であり、ドイツの小麦ビールの風味付けに利用される⁶⁾ほか、従来はワイン製造における不良酵母としてとらえられていたが、近年では新しいタイプのワイン酵母として認識されている菌種である⁷⁾。*Saccharomyces kluyveri*は、セラミドの発酵生産の研究で利用されている菌種⁸⁾としての報告はあるが、醸造分野での関わりについてはあまり研究が進められていないようである。

今回存在が明らかとなった酵母菌叢が全てではないが、一製造場の10カ所の試料だけでも多様な性質を示す酵母菌叢が存在することが明らかとなった。今後これらの知見をもとにした適切な衛生管理および発酵管理が求められる。

4 まとめ

清酒の製造現場ではもろみで酸が多い、ポーメの切れが悪い、出来上がった清酒の酒質が変わった、香りが良くないなど、様々な変化が同じ酒造期間中でも感じられることがある。原料米や使用する酵母などの違いの影響もあるが、これらの原因の大部分が酒造場の汚染にあると言われている¹⁾。「微生物的汚染」がなぜどのように起こるのか原因究明するためには、酒造場内にどのような微生物が存在しているのか把握することが重要である。今回は、一製造場から

採取された試料から単離された酵母の簡易同定を行い、少なくとも4種（可能性としてはもう1種）が確認された。このように微生物叢を調べることで、微生物管理の向上が期待でき、製品の品質安定につながると思われる。

参考文献

- 1) 菅間誠之助: 日本醸造協会誌, 62, 927-935 (1967)
- 2) 栗田修, 中林徹: 三重県科学技術振興センター工業技術部研究報告, 30, 172-173 (2006)
- 3) 信濃晴雄, 佐藤正博, 秋場稔: 北海道大学水産学部研究彙報, 26, 207-215 (1975)
- 4) 吉田忠: 北海道大学農学部邦文紀要, 8, 289-347 (1973)
- 5) Alves-Araújo, C., Almeida, M.J., Sousa, M.J., Leão, C.: *FEMS Microbiol. Lett.*, 240, 7-14 (2004)
- 6) 田畑恵, 武田文宣, 萩原康成, 加藤悟朗: 茨城県工業技術センター研究報告, 36 (2011)
- 7) Renault, P., Miot-Sertier, C., Marullo, P., Hernández-Orte, P., Lagarrigue, L., Lonvaud-Funel, A., Bely, M: *Int. J Food Microbiol.*, 134, 201-210 (2009)
- 8) Tamura, M., Matsumoto, O., Takakuwa, N., Oda, Y., Ohnishi, M.: *Food Biotechnol.*, 19, 95-105 (2005)

炭酸水素ナトリウムを用いたポリエステルへのインジゴ染色

Indigo Dyeing of Polyester Fabrics with Sodium Hydrogen Carbonate

國藤勝士

Katsushi KUNITOU

キーワード インジゴ / 染色 / ポリエステル / 炭酸水素ナトリウム / pH

KEY WORDS Indigo / Dyeing / Polyester / Sodium hydrogen carbonate / pH

1 はじめに

インジゴは古くより藍染めやジーンズ等に使用されている染料である¹⁾。インジゴは、ポリエステル等の合繊繊維へは染着できないとされてきたが、近年新たな染色条件、より具体的には綿染色条件と比較して、水酸化ナトリウム添加量を減らして高温処理する条件を適用することで、ポリエステルへの染色が可能となった²⁾。しかしながら、水酸化ナトリウムは添加量が多すぎても少なすぎてもインジゴ染着量が低下する問題があった³⁾。そこで本研究では、水酸化ナトリウムの代用として弱アルカリ性の炭酸ナトリウムや炭酸水素ナトリウムをアルカリ剤として使用し、インジゴ染着量に及ぼす影響について検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 試料

合成インジゴはダイスター社製のインジゴ (Dystar Indigo Gran)、ポリエステル布は(一財)日本規格協会のポリエステル添付白布を使用した。水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムはナカライテクス(株)製特級、ヒドロサルファイトはキシダ化学(株)製一級(純度 85%)を使用した。

2.2 染色方法

蒸留水 85ml(浴比 1:50)が入った染色ポットにインジゴ 34 mg (2 %owf)、ヒドロサルファイト 0.85 g(10 g/L 相当)、各種アルカリ(水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム 0~10 g/L 相当)を加え、ポリエステル布 1.7 g (10×30 cm)を投入した。染色ポットを密閉し、赤外線ポット染色試験機 (UR MINI-COLOUR) を用い、120℃で 30 分間染色した。40℃まで冷却後、染色ポットからポリエステル布を取り出して水洗し、100℃の乾燥

機内に静置して還元状態のインジゴを酸化させた。

2.3 染色性の評価

コニカミノルタ(株)製の分光測色計 CM-3600d を用いて 400~800nm の反射率を測定し、Kubelka-Munk 関数により、濃色性の指標である Total K/S 値を算出することにより染色布の染着量を評価した。

2.4 染色後の染浴 pH

(株)堀場製作所製のポータブル型 pH メーター D-51 を使用して染浴 pH を測定した。

3 結果および考察

図 1 に各種アルカリ剤添加量とインジゴ染着量との関係を示す。水酸化ナトリウムでは 1 g/l、炭酸ナトリウムでは 2.5 g/l、炭酸水素ナトリウムでは 2.5~5 g/l とした場合に最大染着量を示した。また、弱アルカリ性の炭酸

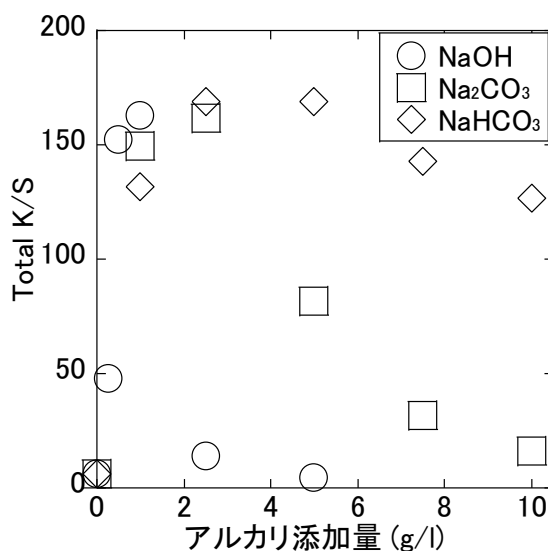


図 1 各種アルカリ剤添加量とインジゴ染着量との関係

水素ナトリウムは強アルカリ性の水酸化ナトリウムより添加量を増やす必要があったが、過剰添加における染着量低下はほとんど生じないことがわかった。綿染色では適正 pH は 11.5~12.0 であることが報告¹⁾されているが、本結果より、ポリエステル染色ではさらに低 pH に調整する必要があることが示唆された。また、いずれのアルカリ剤を使用した場合も、ほぼ同程度の最大染着量であることがわかった。

図 2 にインジゴ染着量と染色後の染液 pH との関係を示す。染色中の温度(120℃)における pH 測定は困難であるため、本実験では染色後の染液を 20℃まで冷却して測定した。還元剤であるヒドロサルファイトは、還元反応の進行とともに pH が低下することが知られている。測定の結果、アルカリ未添加での染液 pH は 2.83 を示したが、各種アルカリ剤添加によって染液 pH は増加し、いずれのアルカリ剤を使用した場合においても、pH と染着量は同様な挙動を示した。また最大染着量は、pH 6.5~7.0 の範囲にあることが確認された。炭酸水素ナトリウム水溶液は弱アルカリ性であるため、高 pH とならず、水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムと比較して、過剰添加による染着量低下が少なかったと考えられる。

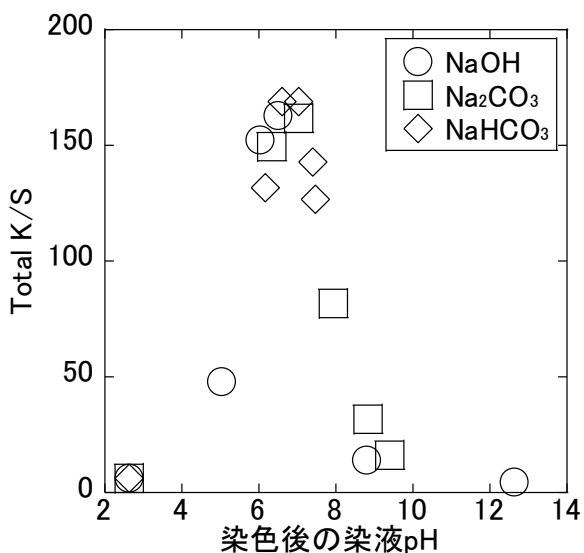


図 2 インジゴ染着量と染色後の染液 pH の関係

図 3 にインジゴ染着量に及ぼす炭酸水素ナトリウム濃度の影響を示す。owf は on weight of fiber の略で繊維に対する染料量を示して

おり、染色では一般的に使用されている染料濃度を表す単位である。%owf は数値が 2 倍となればインジゴ量も 2 倍であることを意味している。図 1 の結果から、水酸化ナトリウムでは濃度によって染着量が大きく変化した。炭酸水素ナトリウムでは濃度を 2 倍 (2.5g/l, 5g/l)としても、いずれのインジゴ量においても染着量は同程度となることが確認された。炭酸水素ナトリウムを使用した本染色方法は、水酸化ナトリウムよりインジゴ染着量調整が容易となると期待される。

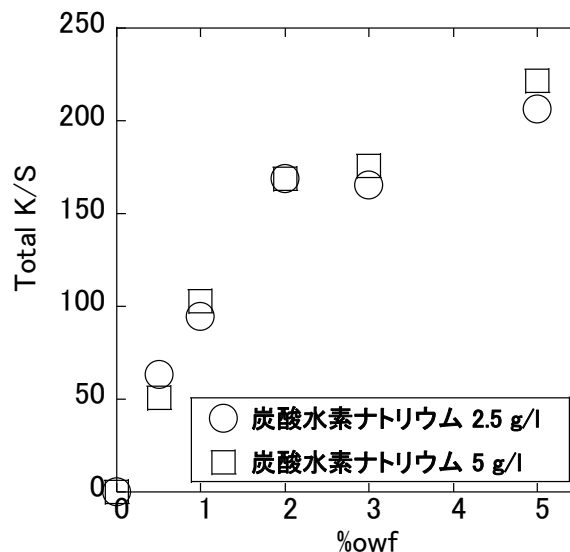


図 3 インジゴ染着量に及ぼす炭酸水素ナトリウム濃度の影響

4 まとめ

ポリエステルのインジゴ染色における各種アルカリ剤の影響について検討した結果、染色後の染液 pH が 6.5~7.0 において最大染着量となることが確認された。炭酸水素ナトリウムを使用した場合、インジゴ染着量に及ぼす添加量の影響が水酸化ナトリウムより少ないことがわかった。

5 参考文献

- 1) 坂川哲雄, 渡辺弘, 広田昭治: 染色工業, 35, 199 (1988)
- 2) 本行節暉, 前田進悟, 國藤勝士: 染色工業, 48, 589 (2000)
- 3) K. Kunitou, S. Hongyo and S. Maeda: Textile Res. J., 75, 149 (2005)

ポリマーブレンド材料のブレンド比と環境効率との関係

Relation of Blend Fraction and Eco-Efficiency about Polymer Blends

甲加晃一・藤原和子・西勝志・日笠茂樹

Kouichi KOUKA, Kazuko FUJIWARA, Katsushi NISHI and Shigeki HIKASA

キーワード プラスチック / ポリマーブレンド / LCA

KEY WORDS Plastic / Polymer Blends / LCA

1 はじめに

我々は日常生活の中で、多くの便利な素材、エネルギー、サービスなどを享受しており、これらの素材、エネルギー、サービスに必要な原料、燃料の多くを石油などの化石資源に依存している。このような化石資源の大量消費は、大気中の二酸化炭素(CO₂)濃度の増加を招き、地球温暖化の要因と考えられている。2015年に開催された気候変動枠組条約第21回締約国会議において、パリ協定が採択された。パリ協定では、気候変動に関する2020年以降の新たな国際枠組みとして、産業革命前からの世界の平均気温上昇を2℃未満に抑える目標および温室効果ガス削減目標の5年毎の提出・更新等が盛り込まれた。そのため、今後は、各国政府のみならず、各企業にもCO₂排出量の削減が強く求められると予想される。そのような中で、製品またはサービスのライフサイクルにおいて排出される環境負荷を定量的に評価する方法として、ライフサイクルアセスメント(LCA)が注目されている。ここでは、LCAの紹介と岡山県工業技術センターにおけるLCAおよび環境

2 LCAの考え方²⁾

LCAは、製品またはサービスから何らかの利便を享受するとき、それらのライフサイクル(資源の採取、設計、製造、輸送、使用、リサイクル及び廃棄)において使用される資源、エネルギーと排出される環境負荷を定量的に評価して、地球および生態系への環境影響を科学的に考察する方法である。このLCAの原則・枠組みはISO14040に、LCAの実施方法はISO14044に定められている。ISOの規格では、LCAは、目的および調査範囲の設定、インベントリ分析、影響評価および解釈より構成される。図1に、LCAの構成要素を示す。

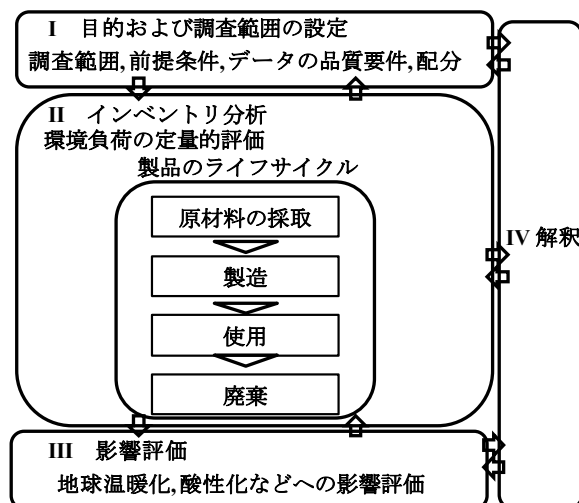


図1 LCAの構成要素

3 LCAの経緯³⁾

1969年にコカコーラ社がミッドウェスト研究所に委託した「飲料容器の違いによる天然資源の消費、環境への排出を定量化した研究」がLCAの始まりと言われている。その後、環境影響を科学的に評価する必要性が高まった。1997年にISO14040にLCA原則・枠組みが規定され、1998年にインベントリ分析、さらに2000年に影響評価が追加された。また、1997年から2000年に規定された旧ISO14040などは、重複および不整合の修正、読み易さの向上を目的として、2006年7月、ISO14040、ISO14044に改編された。国内では、1995年には日本でのLCAの取り組みを検討する組織として、産学官連携のLCA日本フォーラムが設立された。現在、LCA日本フォーラムでは、LCAデータベースの公開運用を実施している。

4 LCAの検討事例

次に、岡山県工業技術センターにて取り組んだLCAの検討事例を説明する。前提条件を以下に示す。当センター保有の混練・射出成形機器による製造量を考慮して、検討した製品は、ポリマーブレンド材料10kgとする。原料は、ポリプロピレン(PP)及び耐

衝撃性ポリスチレン(HIPS)である。これらのみをブレンドしても、期待した衝撃特性は得られにくい。そのため、相容化剤として、ポリスチレン-*block*-ポリ(エチレン-*co*-ブテン)-*block*-ポリスチレン(SEBS)を添加して、ポリマーブレンド材料の衝撃強度の向上を図った。また、今回、原料 PP、HIPS 及び SEBS の製造、混練・射出成形、焼却処分を含むポリマーブレンド材料のライフサイクルに係わる CO₂ 排出量を求めた。

図 2 に、各原料製造、電力の消費、焼却処分での CO₂ 排出量を示す。SEBS 製造での CO₂ 排出量は、ダウケミカル社のデータ⁴⁾を参考にし、PP および HIPS 製造での CO₂ 排出量、混練・射出成形での消費電力量に係わる CO₂ 排出量、焼却処分での CO₂ 排出量は、(一社)産業環境管理協会製 JEMAI-LCA Pro ソフトを用いて算出された。その結果、SEBS 製造の CO₂ 排出量は 6.38 (kg・SEBS 1kg⁻¹)、PP 製造の CO₂ 排出量は 0.74 (kg・PP 1kg⁻¹)、HIPS 製造の CO₂ 排出量は 3.10 (kg・HIPS 1kg⁻¹)と見積もられた。一方、混練・射出成形の単位消費電力量当たりの CO₂ 排出量は 0.45 (kg・1kWh⁻¹)と見積もられた。当センター保有の混練・射出成形機器の消費電力、使用時間を考慮すると、製品 10 kg あたりの消費電力量は 37.9 kWh、CO₂ 排出量は 17.0 kg と見積もられた。また、廃棄プラスチックの焼却に伴う消費電力量、薬剤量等を考慮すると、焼却処分物単位重量当たりの CO₂ 排出量は 2.70 (kg・廃棄 1kg⁻¹)となった。製品 10 kg の焼却処分における CO₂ 排出量は 27.0 kg となった。

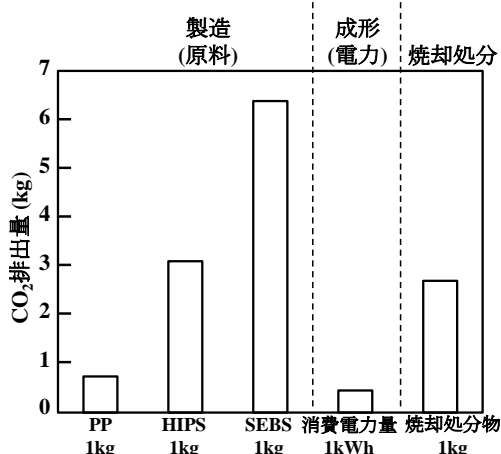


図 2 各原料 1 kg 製造、消費電力量 1 kWh、焼却処分物 1 kg 廃棄の CO₂ 排出量

図 3 に、CO₂ 排出量と SEBS の添加量 (ϕ_e)との関係を示す。また、表 1 に、ポリマーブレンド材料 10 kg の配合を重量分率にて示す。 ϕ_e の増加とともに、CO₂ 排出量は単調に増加した。また、混練・射出成形における電力の消費および焼却処分に係わる CO₂ 排出量は一定であるが無視できないことがわかる。

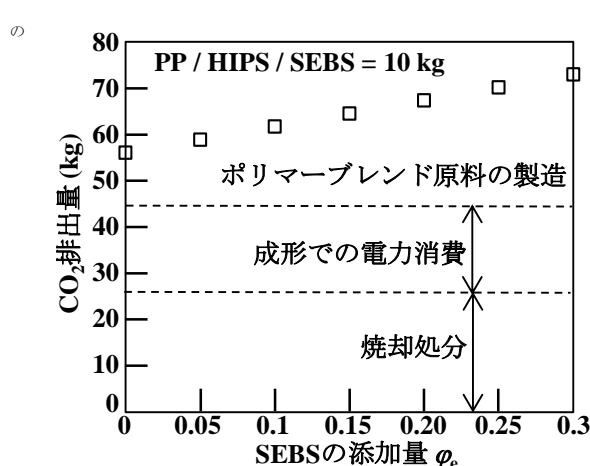


図 3 PP/HIPS/SEBS ブレンド材料の CO₂ 排出量と SEBS の添加量との関係

表 1 PP/HIPS/SEBS ブレンド材料の重量分率における配合

| | 配合 (PP/HIPS/SEBS) |
|-----|-------------------|
| 試料1 | 0.8/0.2/0 |
| 試料2 | 0.75/0.2/0.05 |
| 試料3 | 0.7/0.2/0.1 |
| 試料4 | 0.65/0.2/0.15 |
| 試料5 | 0.6/0.2/0.2 |
| 試料6 | 0.55/0.2/0.25 |
| 試料7 | 0.5/0.2/0.3 |

5 環境効率の結果および考察

次に、(一社)産業環境管理協会の文献⁵⁾を参考に、環境負荷と機能とのバランスを評価する指標である環境効率を検討した。環境効率は、製品が提供する機能と環境へ与える負荷との比を計算し、製品の検討に役立つ手法である。式(1)に環境効率の定義を示す。今回、環境負荷は CO₂ 排出量、機能は衝撃強度とした。

$$E = F / L \quad \text{式(1)}^{5)}$$

E : 環境効率、 F : 機能、 L : 環境負荷

衝撃強度に関しては、著者らの報告⁶⁾の値を用いた。図 4 に、その衝撃強度の結果を示す。図 4 より、衝撃強度は $\phi_e = 0.2$ において最大となった。式(1)に、図 3 および図 4 の結果を適用して、環境効率を求めた。図 5 に、ポリマーブレンド材料の環境効率と SEBS の添加量との関係を示す。環境効率は、 $\phi_e = 0.15$ において最大となった。環境効率の最大値となる $\phi_e = 0.15$ は、衝撃強度の最大値となる $\phi_e = 0.2$ とは異なっている。これは、以下のように考えられる。SEBS は、PP および HIPS と比較して、単位重量当たりの CO₂ 排出量は大きい原料である。そのため、

SEBS の添加による衝撃強度の伸びがわずかであれば、CO₂ 排出量の伸びが衝撃強度の伸びを上回ってしまう。今回、 $\phi_e = 0.15$ と $\phi_e = 0.2$ を比較すると、 $\phi_e = 0.2$ での衝撃強度の方が高い。しかし、その差はわずかである。そのため、衝撃強度の伸びよりも、CO₂ 排出量の伸びが上回ってしまい、環境効率は $\phi_e = 0.15$ にて最大となった。このように、単なる性能の大小だけでなく、環境効率も考慮することにより、環境負荷の小さい材料の創出に寄与できると期待される。

- 5) 伊坪徳宏、田原聖隆、成田暢彦：“LCA シリーズ LCA 概論”，産業環境管理協会 (2007) p.26
- 6) 甲加晃一、藤原和子、日笠茂樹、西勝志：プラスチック成形加工学会秋季大会 成形加工シンポジウム’15, 103 (2015)

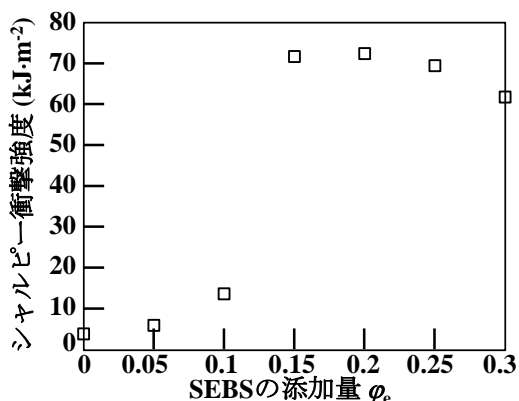


図4 PP / HIPS SEBS ブレンド材料のシャルピー衝撃強度と SEBS の添加量との関係⁵⁾

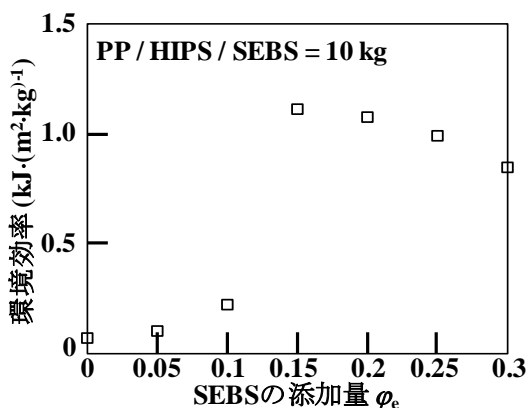


図5 PP / HIPS / SEBS = 10 kg ブレンド材料の環境効率と SEBS の添加量との関係

参考文献

- 1) 環境省のホームページ
<http://www.env.go.jp/earth/cop/cop21/>
- 2) 国部克彦、伊坪徳宏、水口剛：“環境経営・会計”，有斐閣 (2007) p.84
- 3) 日本エネルギー学会編：“講座ライフサイクルアセスメント(LCA)”，日本エネルギー学会，(2006) p.6
- 4) ダウケミカル社のホームページ
http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDO/WCOM/dh_08ec/0901b803808ec88a.pdf

加工現象の「見える化」に向けたシステムの開発

Development of measurement system for visualizing metal cutting phenomenon

松岡 大樹・余田 裕之・辻 善夫・西田 典秀¹

Hiroki MATSUOKA, Hiroyuki YODEN, Yoshio TSUJI, Norihide NISHIDA

キーワード 汎用旋盤 / 高速度カメラ / 難削材 / 切削動力計

KEY WORDS Manual lathe / High-speed camera / Difficult-to-cut materials / Cutting force dynamometer

1 はじめに

近年、インコネルやチタンに代表される難削材の加工に対する需要が増加しており、その加工特性の評価が必要とされている。一般に、金属の切削加工における加工特性の評価は、加工面の表面粗さ、工具の摩耗状態、切りくず形状などにより行われている。しかしながら、このような従来の評価手法だけでは、鉄鋼材料などとは異なった性質を持つ難削材の加工特性を明らかにすることは難しい。

そこで、難削材の加工特性を評価する手法として、加工中の工具や被削材、切りくずの挙動を直接観察することが有効であると考えられる。

ここでは、加工現象の「見える化」を実現するため、汎用旋盤と高速度カメラ、切削動力計を利用して構築した加工現象可視化システムと得られた結果について述べる。

2 実験方法

図1に切削加工現象可視化システムの概略を示す。観察対象は旋盤を利用した旋削加工である。汎用旋盤 (Takisawa TAL-460) の往復台上に設置した自由雲台に高速度カメラ (Photron SA-3) を取り付け、ワーク斜め上から切削の様子を撮影する。

撮影と同時に、バイトホルダに取り付けた切削動力計(Kistler 9251A)を用いて、主分力の計測を行う。切削動力計はプリロードを必要とするため、25 mm角のバイトホルダ (Sandvik PCLNR 2525M 12) と25 mm角棒の間にセンサを設置し、ボルト締めによりプリロードしている。バイトホルダは、図2に示すように角棒側を刃物台に固定する。

切削動力計からの信号はチャージアンプ (Kistler 5011A) で電圧に変換後、ワンボードマイコンにてサンプリング周波数3175 HzでA/D変換した。高速度カメラの映像および主分力は、PC

で記録した。

表1に切削条件を示す。切削加工を行う対象として、代表的な難削材の一つであるニッケル基合金を選択した。工具には超硬合金製スローアウェイチップを用い、切削油を使用しないドライ切削により被削材端面を加工する。また、切削による影響を調査するため、平均切削速度は工具メーカーの推奨切削条件 (20~30 m/min) を大幅に超える厳しい値とした¹⁾。

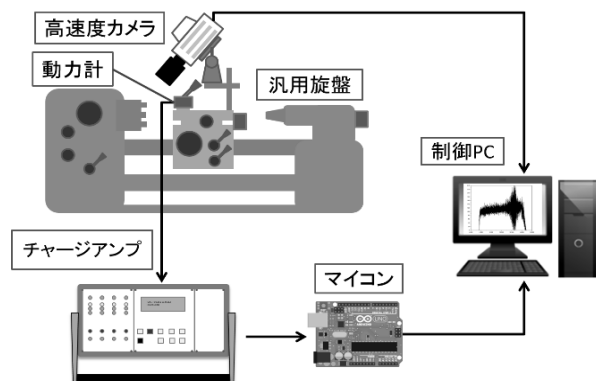


図1 システムの概略

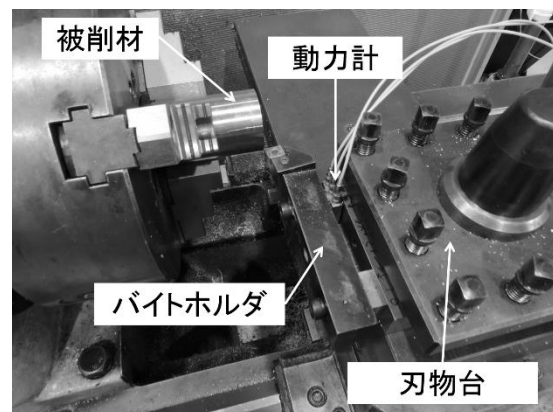


図2 加工点近傍における動力計の取り付け状況

¹ (公財) 岡山県産業振興財団

表 1 切削条件

| | |
|-------------|--------------------------|
| 被削材 | ニッケル基合金 VDM Alloy 718 |
| 工具 | Tungaloy CNGG120404-01 |
| 工具材種 | TH10 ノンコート |
| 切削油 | なし |
| 切削方向 | 端面 |
| 切削速度[m/min] | 235-47 (平均141) |
| 主軸回転数[rpm] | 1500 |
| 切り込み量[mm] | 0.5 |
| 送り量[mm/rev] | 0.25 |

3 結果及び考察

3.1 高速度カメラによる撮影実験

図3に10000 Frames/secで撮影したニッケル基合金切削加工の様子を示す。工具先端から切りくずが排出されている様子が確認できる。さらに、チップブレーカの作用で切りくずが手前方向へと案内されていることも確認できた。

図4にニッケル基合金切削での1パス目と4パス目の様子を示す。1パス目では、発生した切りくずが時折碎けながら安定して排出されていることが確認できた。しかし、被削材中心部に近づくに従い、1つの切りくずから細かく引き裂かれた切りくずも同時に生成されるように変化していることが確認できる。切りくず形状の変化の様子から、工具先端の状態が悪化し、切削性能へと影響を及ぼしていることが推察される。

一方、4パス目においては、切込み時からわずかな時間で、引き裂かれたような複数の切りくずが生成されはじめ、被削材の中心に近づくに従い、工具刃先周辺に滞留する様子が観察され



図 3 ニッケル基合金切削の拡大図

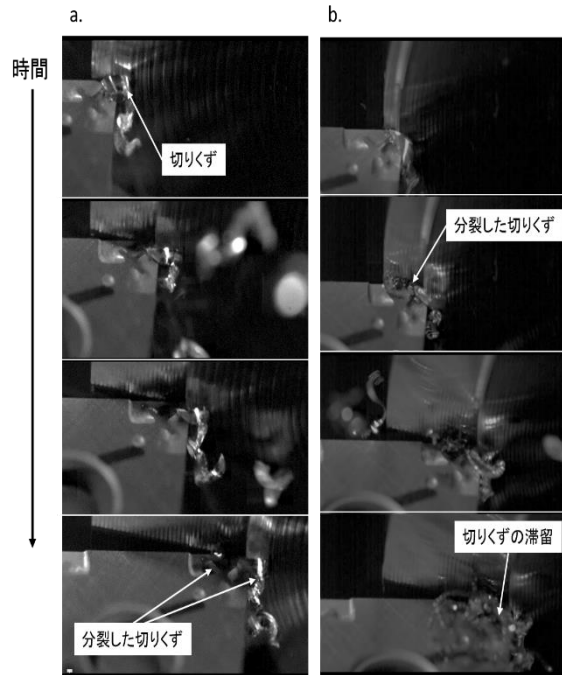


図 4 ニッケル基合金切削の様子
a)1パス目 b)4パス目

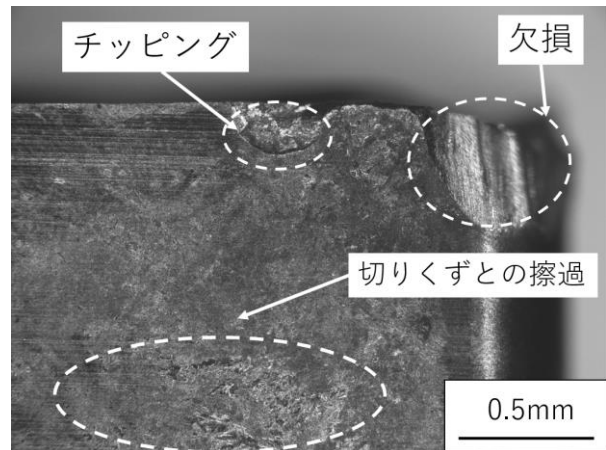


図 5 4パス目終了後の逃げ面の様子

た。これは、工具刃先の摩耗や損傷により、切りくずの処理が不安定になったためと考えられる。さらに、切込み開始から1.5 sec程度経過したのち、工具や切りくずが細かく振動している様子も確認できた。

図5に4パス目終了後での工具逃げ面の光学顕微鏡像を示す。工具側面には、切りくずとの擦過により発生した傷が確認できる。これは高速度カメラの映像で見られる切りくずの排出方向と一致している。また、摩耗だけでなく、工具刃先の欠損、チップングなどの損傷が発生しており、難削材加工による工具へのダメージが観察できた。

さらに、図6に加工前後での工具先端（逃げ面

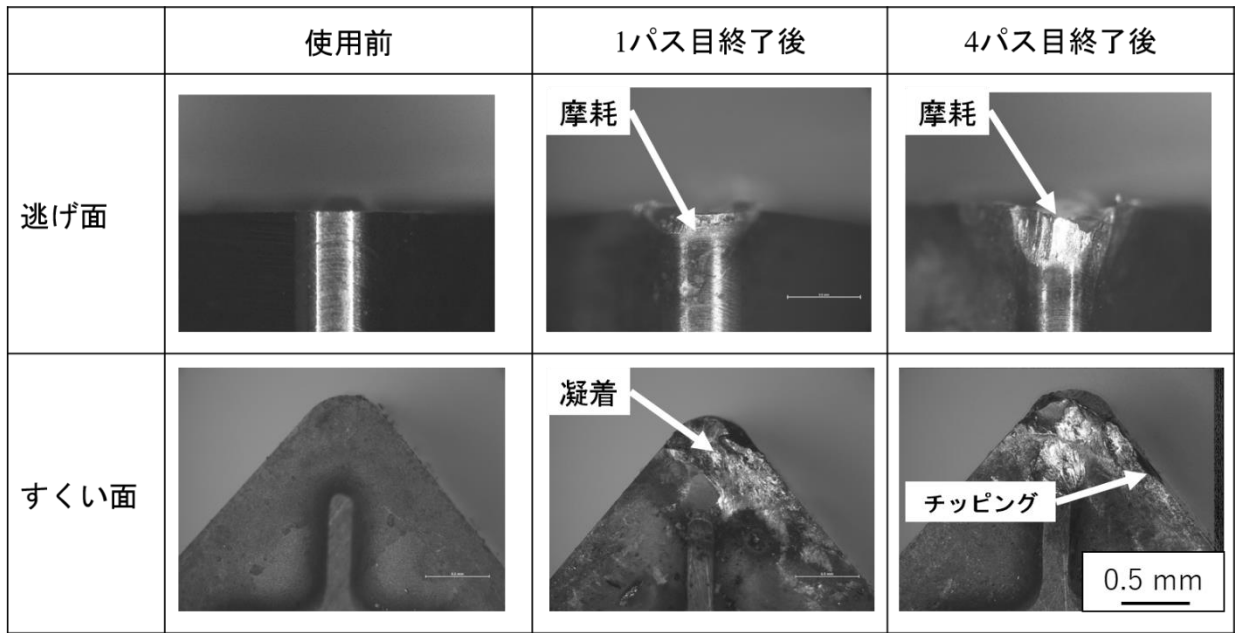


図6 加工前後における工具先端の様子

およびすくい面)の光学顕微鏡像を示す。1パス目が終了した時点で逃げ面摩耗と側面の擦過痕が確認された。また、すくい面には被削材の凝着が確認できる。

一方、4パス目が終了した時点では、逃げ面摩耗がさらに進行している。すくい面の凝着も進行しており、さらにチップングが発生していることが確認された。

これらのことから、加工条件を厳しいものとしたことで、工具は加工開始直後の極めて早い段階で損傷しており、発生する切りくずの状態が不安定になっているものと考えられる。これは、高速度カメラで確認された切りくずの動きとも一致している。

3.2 切削動力計による加工力計測

図7に加工1パス目における主分力の測定例を示す。被削材への切込みから2 sec間の主分力は500 N付近で安定していることがわかる。高速度カメラの映像からもこの区間は比較的安定した切りくずの排出が確認されている。その後、切込み開始から2 sec経過後には大きな振幅を伴い、不安定になっている。

この主分力の安定区間、不安定区間についてそれぞれ高速フーリエ変換²⁾を(サンプリング周波数3175 Hz、ライン数512、ハミング窓関数適用)を行い、信号の周波数解析を行った。図8に結果を示す。安定区間、不安定区間ともに25 Hz付近に周波数のピークが確認できる。この25 Hzは1500 rpmの主軸回転数と一致している。また、不安定区間では1100 Hz付近にもびびり振動と思われる

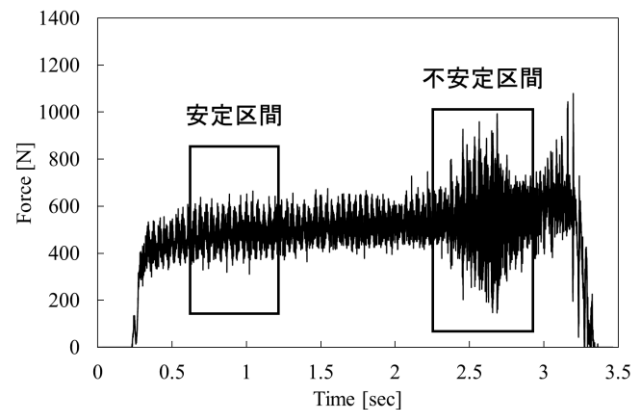


図7 1パス目の主分力

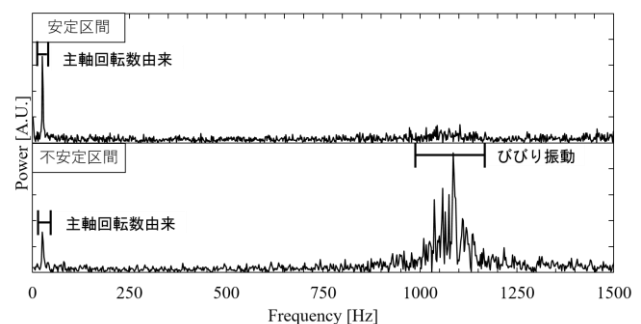


図8 1パス目主分力のフーリエ変換結果

周波数のピークが確認された。

図9に4パス目における主分力を示す。1パス目と比較すると、600 N付近まで増加しており、全体的に不安定であることがわかる。切込みから1.5 sec程度経過後に振幅が増大しているが、これは高速度カメラの映像に見られる振動と一致し

ている。

図10に安定区間、不安定区間においてフーリエ変換を行った結果を示す。いずれの結果においても、1パス目にみられた25 Hz付近の周波数ピークが確認できなかった。このことから、この25 Hzは、被削材表面についた傷や汚れが原因であったと考えられる。4パス目では加工が進み、それらが表面から除去されたことで、周波数ピークが消失したものと推定できる。不安定区間には、1パス目の不安定区間と同様、1100 Hz付近にピークが確認できる。このピークは、切削の状態に関係なく現れていることから、これは工作機械に起因して発生したびびり振動であると考えられる。

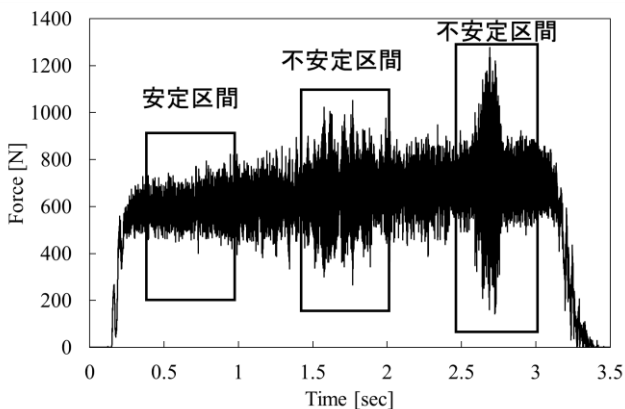


図9 4パス目の主分力

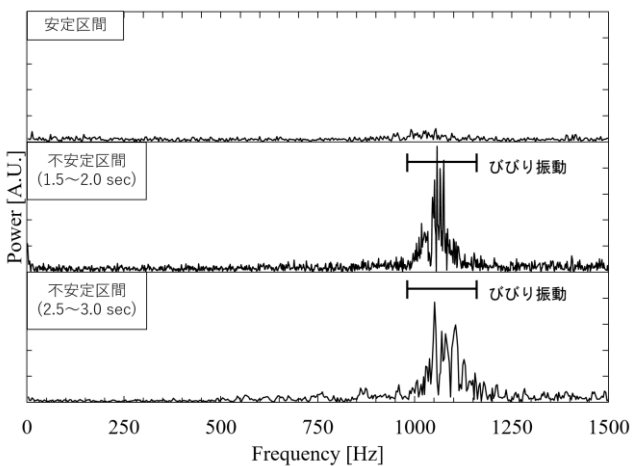


図10 4パス目主分力のフーリエ変換結果

4 まとめ

切削現象の「見える化」を実現するため、汎用旋盤に、高速度カメラと切削動力計を組み合わせた加工現象可視化システムを構築した。これを用いて、難削材であるニッケル基合金の超硬バイトによる切削実験を行った。

実験の結果、高速度カメラにて撮影した映像から、切りくずの形状や排出の様子を観察可能であることを示した。これらは、摩耗や欠損といった工具の状態に影響を受け、変化することを確認した。

切削動力計を用いて計測した主分力の静的な成分より、加工力の変化から工具の状態が推定できることがわかった。また、主分力の動的成分が、高速度カメラにおいても、工具や切りくずの振動として視覚的にとらえられることを確認した。

今後の展開として、高速度カメラの映像と切削動力計からの信号を同期させることにより、加工現象を定量的にとらえることなどが考えられる。これにより、難削材の加工特性を明らかにし、加工条件の最適化手法の確立を目指す。

参考文献

- 1) 株式会社タンガロイ, <http://www.imc-companies.com/Tungaloy/tungaloycatalog/>
- 2) 日本機械学会編:”センサと信号処理システム II”, 朝倉書店 (1985)

電解研磨により得られるアルミニウム合金の 表面構造に及ぼす電解条件の影響

Effect of Electrolysis Conditions on the Surface Structure of Aluminum alloys Obtained by Electropolishing.

築山 訓明, 村上 浩二

Kuniaki TSUKIYAMA, Koji MURAKAMI

キーワード アルミニウム合金 / 陽極電解 / 微細構造

KEY WORDS Aluminum alloy / Anodic electrolysis / Microstructure

1 はじめに

アルミニウム合金は比強度・ casting性・加工性・耐食性など、多くの優れた特性を有しており、輸送機器や船舶、建材などの多様な分野において利用が進められている。アルミニウム合金の特性を制御することを目的として、種々の元素を添加することも少なくない。一方、これらの添加元素により、化学研磨では研磨ムラが生じるなど、高い意匠性を付与することが難しい場合も多く、均一に研磨を行うことが可能な電解研磨 (**E**lectro**P**olishing, EP) が注目されている。

電解研磨は、化学的・電気的作用により、機械的な変質を付与せず、被処理金属の表面を効率よく平滑化する手法である。本手法は被処理物を電解液中に浸漬するため、機械研磨が困難な、複雑形状にも対応可能である。電解研磨を行うことにより意匠性付与のほか、表面に存在する加工変質層ならびに残留応力の除去にも有効である。ここでは、電解研磨による表面の微細構造ならびに形状の変化を詳細に調査するため、アルミニウム合金の圧延材を被研磨物とし、2種類の電解液を用いて得られる表面を比較した。

2 実験方法

供試材には、アルミニウム合金 (A5052-H32 および A6061-T6) の圧延板 (厚さ 3[mm]) を使用した。以後、これらを「A5052」、「A6061」と表記する。圧延方向を長手方向として、20[mm]–25[mm]に切断した試験片に対し、炭化けい素耐水研磨紙 (SiC) #600 を用いて試験片の両面を機械研磨した。その後、片面のみを#2400 を用いて研磨し、この研磨面を評価面とした。以後、この試料を「機械研磨試料」と表記する。

電解研磨液には、硫酸-リン酸混合 (**S**ulfuric-**P**hosphoric acid: SP) 液または酢酸-過塩素酸混合 (**A**cetic-**P**erchloric acid: AP) 液を用いた。以後、これらをそれぞれ「SP液」、「AP液」と表記する。電解研磨では、各種電解液中において、試料およびカーボン板を、それぞれ陽極および

陰極とし、はじめに 0.1[V/s]の走査電圧電解を行い、電圧-電流特性を得た後、電流停滞領域内の電圧にて、一定電圧電解を行った。以後、電解研磨を施した試料を「電解研磨試料」、特に SP液または AP液を用いたそれを、それぞれ「SP-EP試料」および「AP-EP試料」と表記する。SP液および AP液の温度は、それぞれ 338[K]、293[K]とし、電解条件は SP-EP は 15[V]-300[s]、AP-EP は 20[V]-30[s]とした。

機械研磨試料および電解研磨試料の評価面に対し、目視および共焦点走査型レーザ顕微鏡による明視野観察ならびに表面形状測定を行った。また、電解研磨試料の表面微細組織観察には、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による形態観察を行った。観察には反射電子像の組成モード (以下「BEI-CMP」と表記) を用いた。

3 結果および考察

図 1 は、機械研磨および電解研磨を行った A5052 表面の光学顕微鏡像ならびに光沢度である。電解研磨により、機械研磨キズが除去されている様子が観察される。ただし、AP-EP と比較して、SP-EP の場合に介在物が多く確認される。合金中の介在物は、Al, Fe, Si から成る金属間化合物 (**I**nter**M**etallic **C**ompound, 以下「IMC」と表記) や Si 相である。これらはアルミニウム母相と異なる速度で溶解するため、電解時間の長い SP-EP において、凹凸が顕著になったと考えられる。

表面形状の評価方法として、断面形状 (Primary, *P*) にガウシアンフィルタを作用させ、長波長成分 (うねり Waviness, *W*) と、短波長成分 (粗さ Roughness, *R*) に分解し、それぞれについて、最大高さ (*z*)、算術平均 (*a*)、平均長さ (*S_m*) などの形状パラメータを求める方法が挙げられる。ただし、*P* を *W* と *R* に分解する際には、カットオフ波長 (λ_c) を設定する必要があり、その設定に応じて、得られる形状パラメータの数値が変化する。本報告では電解研磨により平滑化が進行する際の、凹凸成分の波長分布およびその減

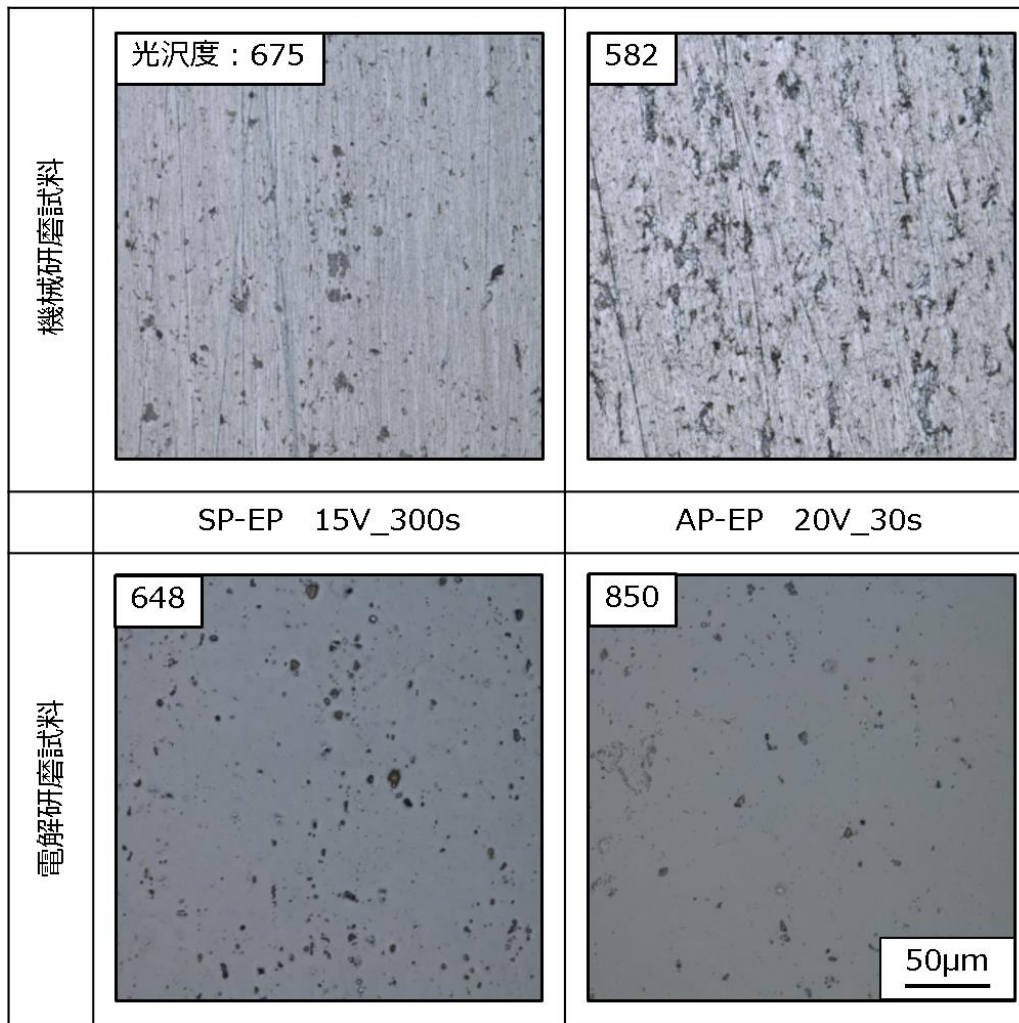


図 1. 機械研磨および電解研磨を行った A5052 表面の光学顕微鏡像ならびに光沢度（明視野モード, SP-EP 15V-300s, AP-EP 20V-30s）

少量を明らかにすることを目的としているため、形状パラメータではなく、 P のフーリエ変換による評価を行った。

図 2 は、A5052 および A6061 の断面形状 P の高速フーリエ変換で得られたパワー（フーリエ成分の絶対値の二乗）スペクトルである。機械研磨で導入された凹凸成分のうち、波長 16 $[\mu\text{m}]$ 以下の短波長領域において、電解研磨によりパワーが 2 桁程度減少している。一方、これよりも長波長の凹凸成分では、電解研磨によるパワーの減少量が小さい。このことから、波長 16 $[\mu\text{m}]$ 以下の凹凸は電解研磨により効率的に除去されるが、長波長の凹凸を除去することは困難である。図 1 より、SP-EP では光沢度の変化はほとんどみられないものの、図 2 (a) では凹凸が減少しており、光沢度は表面形状以外の要因によっても変化すると考えられる。

図 3 は、電解研磨を行った A5052 の BEI-CMP である。SP-EP では、母相および IMC 表面に

多孔質の固体膜が観察されるのに対し、AP-EP では固体膜が観察されない。SP-EP では、固体膜が母相および IMC 上に形成している。図 1,2 において、SP-EP によって平滑化されているにもかかわらず、光沢度が上昇しない理由として、この固体膜による光の散乱・吸収が挙げられる。AP-EP では、光沢度の向上が顕著である一方、IMC, Si などの近傍に腐食孔が発生している。固体膜は、局所的な腐食すなわち腐食孔の形成を抑制し、固体膜が顕著に形成されない AP-EP では、腐食孔の発生頻度が高いと考えられる。

図 4 は、SP-EP を行った A5052 の固体膜を除去する前後の表面 BEI-CMP ならびに光沢度である。固体膜の除去には、リン酸-クロム酸 (VI) 水溶液を用い、311 [K] の溶液に 30 [min] 浸漬した。リン酸およびクロム酸の濃度は、それぞれ 35 [mL/L] および 20 [g/L] である。固体膜の除去によって光沢度が大きく向上し、AP-EP を行った場合と同等の値が得られた。

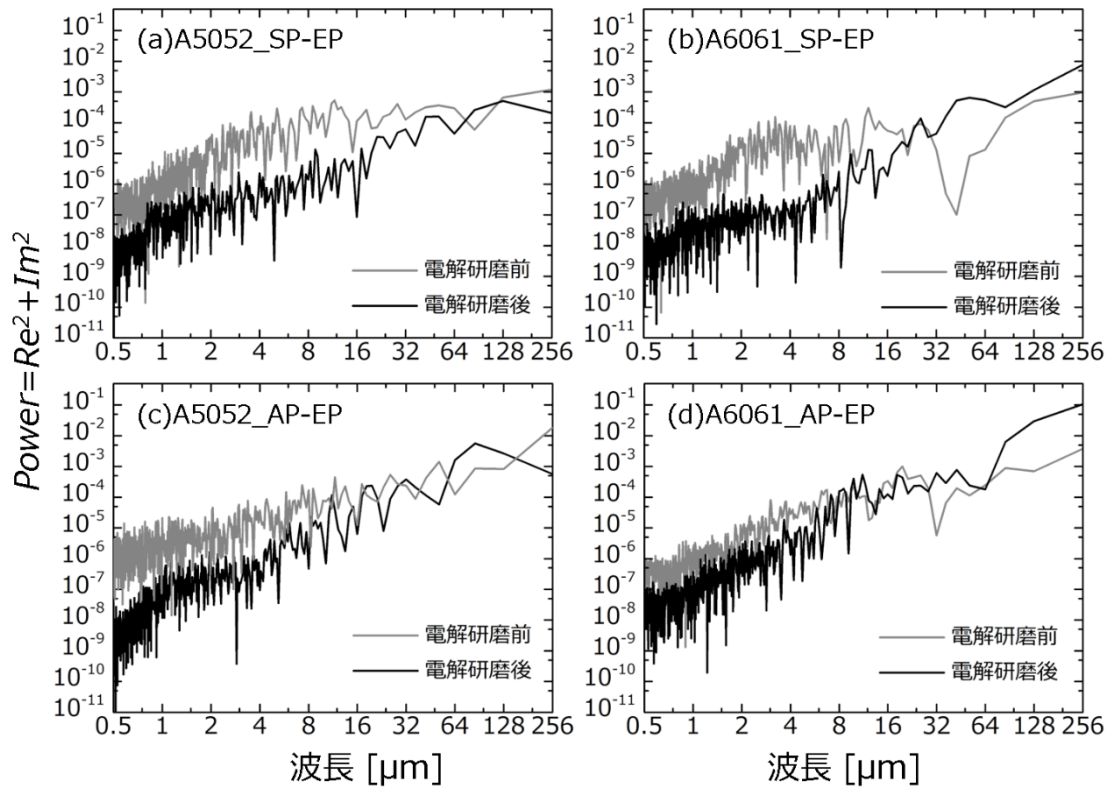


図 2. 機械研磨試料および電解研磨試料より得られた表面形状プロファイルの FFT パワースペクトル: (a) A5052_SP-EP, (b) A6061_SP-EP, (c) A5052_AP-EP, (d) A6061_AP-EP.

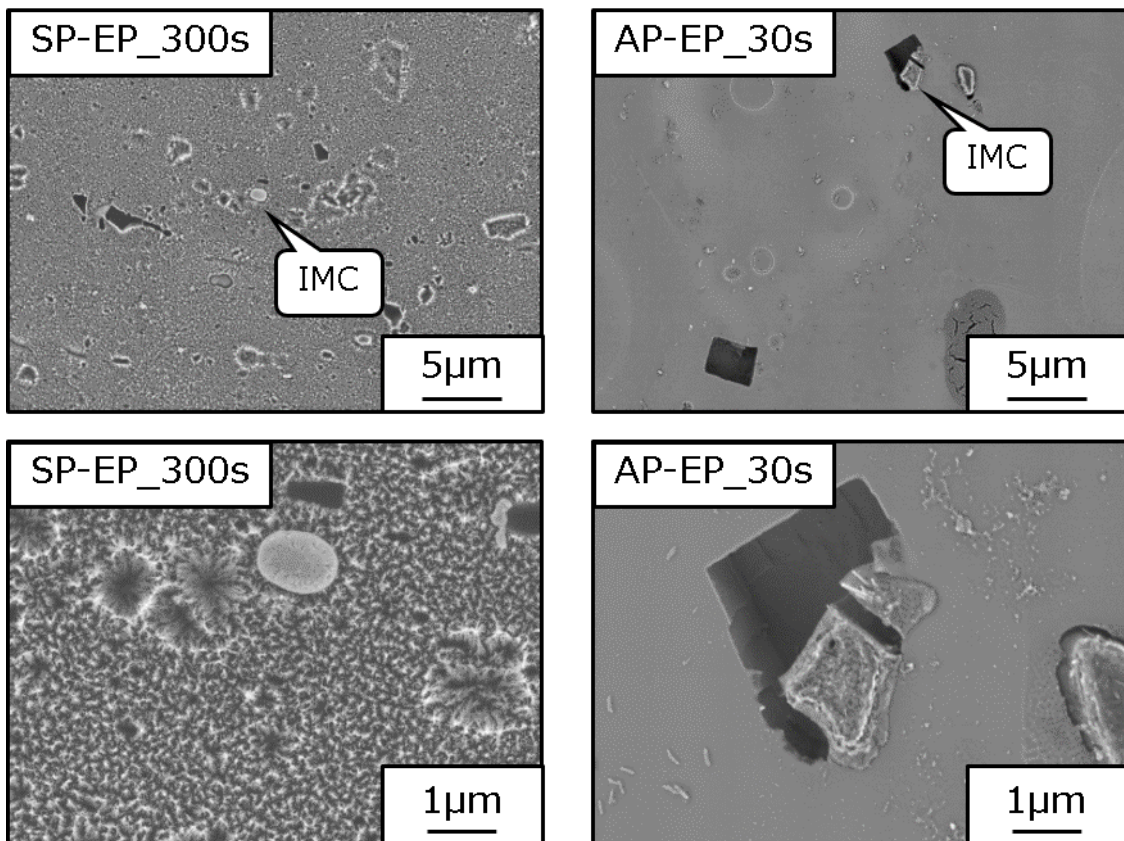


図 3. 電解研磨を行った A5052 表面の反射電子像 (組成モード, BEI-CMP)

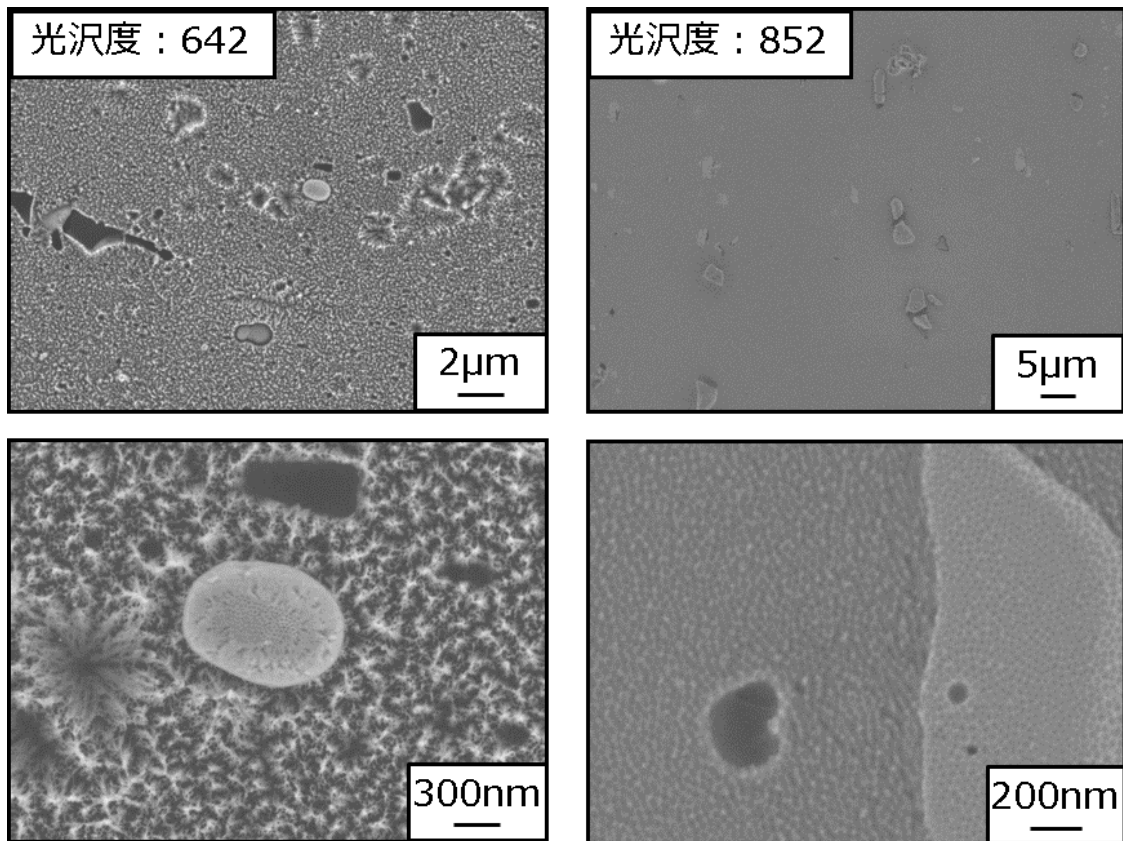


図 4. SP-EP を行った A5052 表面の BEI-CMP および光沢度（左 固体膜除去前, 右 固体膜除去後）

4 まとめ

A5052, A6061 アルミニウム合金に対し、機械研磨後に硫酸-リン酸混合液（SP 液）ならびに酢酸-過塩素酸混合液（AP 液）を用いた電解研磨を行い、電解条件による光沢度・表面形状・微細構造を調査した。

電解研磨の効果を波長成分で整理したところ、短波長（約 16 [μm]以下）の凹凸成分の除去には効果的であるが、長波長成分の除去は困難であることを示した。すなわち、良好な電解研磨面

を得るためには、電解研磨前に長波長成分を除去することが望ましい。また、固体膜生成能は電解液毎に異なり、これにより電解研磨後の腐食孔発生頻度が異なることを示した。

本研究の一部は、岡山県産業廃棄物処理税に依った。

周波数応答解析を用いた共振駆動機構の軌跡予測

Trajectory prediction of resonant drive mechanism using frequency response analysis

岩田 和夫・辻 善夫・眞田 明

Kazuhiro IWATA, Yoshio TSUJI and Akira SANADA

キーワード 共振駆動 / 周波数応答解析 / 有限要素法

KEY WORDS Resonant drive / Frequency response analysis / Finite element method

1 はじめに

近年、振動解析技術の発達に合わせ、共振現象を利用した精密位置決め機構やアクチュエータの研究・開発が盛んに行われている¹⁾。

本研究では、加振に偏心ロータによる遠心力を用いることで、重量物の搬送に適用できる移動機構の実現を目的とする。この移動機構は動力均平機の自走現象を参考にしている²⁾。動力均平機は苗床を均平にする農業機器であり、高速回転する偏心ロータにより上下振動し、土壌を踏み固める。この均平機の下部プレートを同相捻れモードで振動させた時、図1に示すように、後端部が傾いた楕円軌跡となり、地面を蹴ることで推進することがこれまでの研究で分かっている。この軌跡は下部プレートの同相ねじりモードと、遠心力による剛体モードが合成されることで発生する。この軌跡を最適化することでより高速な前進が実現できると考えられる。しかし、従来の有限要素法による固有値解析では、剛体モードを合成した軌跡を描くことができない。

そこで、本報告では、実際の加振位置に遠心力を模擬した並進力と位相を定義することで、剛体モードを考慮した計算を行える”周波数応答解析”を実行し、両端部軌跡を解析的に算出する。中央部の厚みやプレート両端に取り付けるチャンネル長さが異なるモデルについて、楕円軌跡が最も大きくなる固有値を加振周波数として用いた周波数応答解析を行い、それぞれが両端の楕円軌跡に与える影響について検討を行った。以下にその内容を報告する。

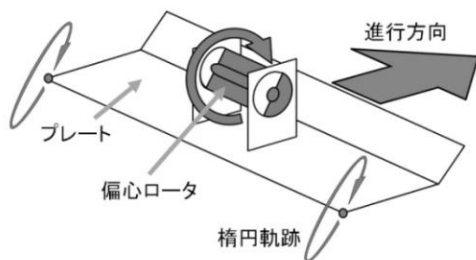


図1 駆動原理

2 FEMを用いた固有値解析

動力均平機の形状を参考にした有限要素モデルを用いて検討を行う。各パラメータが軌跡に与える影響について検証するため、下部プレート中央部の幅130 mmの厚みを0.2, 0.4, 1.6 mm, 両端のコの字チャンネルの長さを140, 300 mmにした計6種類のモデルについて解析を行った。プレート中央にはモーターとギアボックス、偏心ロータ、台座などを簡略化したモデルを配置している。解析には汎用解析ソフトNX11(Siemens PLM Software)を用いた。有限要素モデルを図2に、解析に用いた各材料定数を表1に、固有値解析の結果を表2にそれぞれ示す。

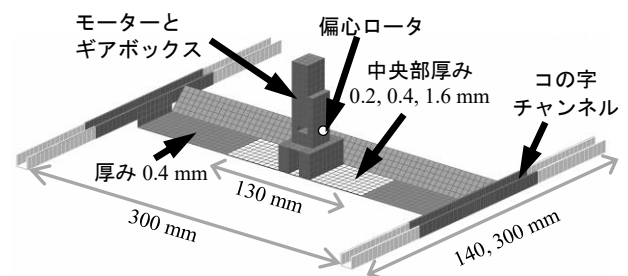


図2 検討用有限要素モデル

表1 解析に用いた材料定数

| | ヤング率 (GPa) | ポアソン比 | 密度 (g/cm ³) |
|----------------|------------|-------|-------------------------|
| 下部プレート (ステンレス) | 207 | 0.29 | 7.83 |
| チャンネル (アルミニウム) | 73 | 0.33 | 2.79 |
| 中央台座等 (ポリエチレン) | 1.0 | 0.40 | 1.20 |

表2 各モデルの同相捻りモード固有値

| | チャンネル長 140 mm | チャンネル長 300 mm |
|--------------|---------------|---------------|
| 中央部厚み 0.2 mm | 23.8 Hz | 14.9 Hz |
| 中央部厚み 0.4 mm | 32.5 Hz | 19.6 Hz |
| 中央部厚み 1.6 mm | 40.0 Hz | 23.8 Hz |

3 解析結果および実構造物との比較

前章の結果を基に、周波数応答解析を行った。中央部厚み 0.4 mm、チャンネル長さ 300 mm の条件において、実構造物の両端部の軌跡と比較する。ただし、実構造物は偏心ロータが高速回転したことで、前回り現象とジャイロ効果が発生するため、固有値が解析の固有値より約 3 Hz 下がっていることに注意する必要がある。この実構造物の同相ねじりの固有値は 17 Hz 近傍にあり、偏心量を 40 g・mm とすることで、偏心ロータの回転数が 17 rps の時、遠心力により約 0.5 N で加振できる³⁾。

解析における加振位置は偏心ロータ中央、加振力は 0.5 N、加振周波数は各同相捻りモードの固有値、各モードの粘性減衰係数は 3.0% とした。軌跡を描画するために選択した節点の位置を図 3 に、実測値と解析の軌跡比較を図 4 に示す。

実測と解析ともに、固有値近傍とそれより少し低い周波数における軌跡の傾向がよく一致し

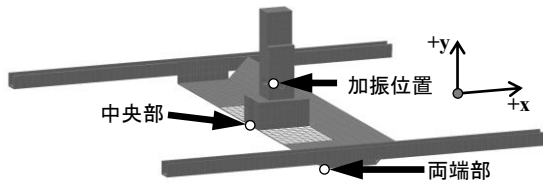


図3 両端部と中央部の位置

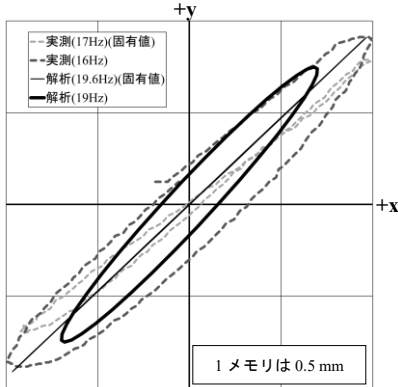
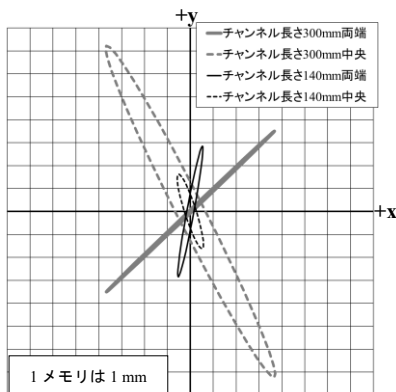
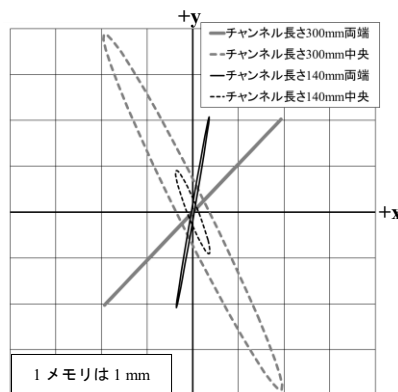


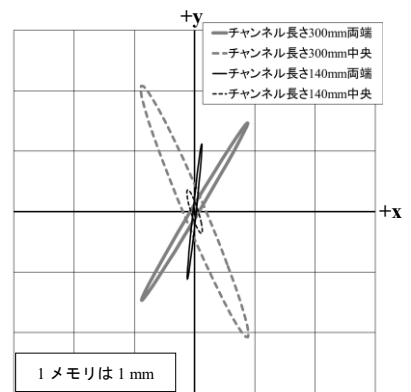
図4 実測と解析の両端部軌跡比較



(a)中央厚み 0.2 mm



(b)中央厚み 0.4 mm



(c)中央厚み 1.6 mm

図5 プレート両端および中央部の軌跡

ている。このことから、周波数応答解析により、実際の共振移動機構の動きを模擬できているといえる。

次に、製作した6つの有限要素モデルについて解析を行った。このときの加振力はすべての有限要素モデルに対して1.0 Nとし、そのほかのパラメータは図4の解析と同じとする。周波数応答解析から求めた中央部と両端部の軌跡を比較したグラフを図5に示す。

解析結果から、中央部の厚みの違いは、軌跡の最大変位のみに影響し、楕円軌跡の傾きにはほとんど影響しないことがわかった。一方、チャンネル長さは、楕円軌跡の傾きと大きさ、特に中央部の軌跡に大きな影響があることがわかった。そのため、チャンネル長さが300 mmの場合では、前進しようとする両端部より、後退しようとする中央部の変位が大きくなり、前進には不向きであることが予想される。

4 まとめ

プレートの同相捻りモードを利用した駆動機構の有限要素モデルを製作し、固有値解析とそれを基にした周波数応答解析から、両端部および中央部の軌跡予測について検討を行った。実際の加振点に遠心力を与えることで実際の共振移動機構と同等の楕円軌跡を描くことができることを確認した。また、各パラメータを変化させたときに、軌跡の変化が確認できたことから、構造の最適化への応用が期待できる。

参考文献

- 1) たとえば、水野愛、青柳学、梶原秀一、田村英樹、高野剛浩：精密工学会春季大会学術講演会，C44, p.14 (2017)
- 2) 辻善夫、眞田明、岩田和大、金島秀幸：日本機械学会論文集，82, No.838 (2016)
- 3) 岩田和大、辻善夫、眞田明：岡山県工業技術センター報告，42, p.1 (2016)

筐体のシールド性能評価用広帯域ループアンテナの作製

Fabrication of Wide-band Loop Antenna for Estimation of Shield Box

若槻 友里・渡辺 哲史

Yuri WAKADUKI, Tetsushi WATANABE

キーワード 電磁シールド / シールド測定 / 測定システム / 磁気シールド
KEY WORDS Electromagnetic shield / Shield measurement / Measurement system / Magnetic shield

1 はじめに

電子機器を格納する筐体に対して、外部へ不要な電磁波を漏えいさせないための電磁シールドが必要とされている。筐体の電磁シールド性能と、機器の大きさ・重量や放熱性能はトレードオフの関係にあり、樹脂材料による機器の軽量化や、穴あき構造による放熱性能の向上によって、シールド性能は低下する。電子製品の開発の段階で筐体のシールド性能の評価を行なう必要があるが、現状では箱状の物体のシールド効果を測定する標準的な手法は確立されていない。

そこで本研究では、箱状の筐体について100 MHz以下の周波数で磁気シールド効果を測定する方法を検討している¹⁾。この方法では、実際にシールド材料の箱状サンプルを作製し、その内部に送信アンテナを、外部に受信アンテナを置き、2個のアンテナ間の電磁波の減衰量を測定してシールド効果を求める。このときサンプル内部に配置する送信アンテナにはループアンテナを用いる。

このループアンテナには100 MHz以下の周波数において、ノイズフロアから50 dB程度大きな放射量が必要である。特に30 MHz以下においては放射磁界の測定が重要であるが、その性質上、1個のループアンテナでは広帯域で大きな磁界放射量を得ることは難しい。また、測定の際にシールド筐体を開けてアンテナを交換することは避ける必要がある。筐体の開け閉めの際にできる隙間やネジの締め加減等によって特性が変わる恐れがあるためである。そこで本報告では、低周波用と高周波用で巻き数の異なる2個のループアンテナを用い、それらを外部からスイッチで切り替えて、広帯域で単独のアンテナと同程度以上の放射量を得る送信アンテナを作製した。

2 スイッチ切替を利用した 広帯域ループアンテナの設計

作製したアンテナは、巻き数の異なる2個のループアンテナの要素とそれらをスイッチ

で切り替える回路で構成される。図1に要素部の概略図を示す。N3が高周波用、N20が低周波用のアンテナである。ループの巻き数はN3が3回巻き、N20が20回巻きである。N3、N20とも120×80 mmの大きさのプリント基板上にパターンで形成し、平行に配置した。アンテナ間の距離は、アンテナの相互誘導の影響が十分小さくなるように10 mmとした。

図2にスイッチ切替と給電ケーブルを含めたアンテナ全体の等価回路を示す。N3とN20をスイッチSWで接続し、低周波ではスイッチを開いてN20のみに電流が流れるようにする。高周波ではスイッチを閉じ、N3の方へも電流を流してアンテナとして働かせる。このときN20とN3の電流比は、インピーダンス比からおおよそ1:10となる。

図2の等価回路の回路解析をLTSpiceを用いて

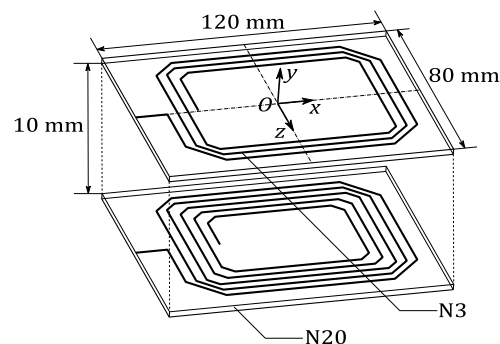


図1 エレメント部の概略図

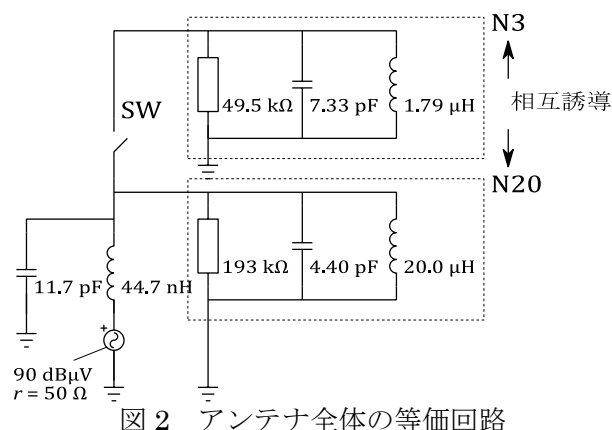


図2 アンテナ全体の等価回路

行ない、N3、N20に流れる電流を求め、最も磁界放射量が大きくなる+y方向の放射磁界を以下の式で計算した²⁾。

$$H_r = j2 \frac{\omega \mu_0 I S \beta}{4\pi\eta} \left(\frac{1}{\beta^2 r^2} - j \frac{1}{\beta^3 r^3} \right) e^{-j\beta r} \quad (1)$$

ここで、 r はループ中心からの距離 (m)、 μ_0 は真空の透磁率、 $\beta=2\pi/\lambda$ 、 λ は波長 (m)、 η は真空の空間インピーダンス (Ω)、 I はループ電流 (A)、 S はループ面積 (m^2) を表している。今回は $r=1$ とし、 I には回路解析で求めた値を代入した。

解析結果を図3に示す。比較のため、N3、N20のみからの放射も同じ図に示した。N3、N20のみ場合は、それぞれ低周波、高周波で放射量が小さくなっている。対してスイッチ切替を用いた場合は、2個のアンテナの放射の重ね合わせとなり、スイッチを開いた状態でN20と同程度か、高周波では約6 dB程度大きい放射量となり、スイッチを閉じた状態ではN3と同程度か、高周波では最大10 dB大きい放射量が得られる。図3から、放射量の等しくなる2 MHzでスイッチを切り替えることで、全周波数においてN3、N20のみと同程度以上の放射量が得られると分かる。

3 実測による評価

設計したアンテナを作製し、放射磁界の実測を行なって性能を評価した。図4に作製したアンテナを示す。N3とN20の2個のループアンテナを平行に設置し、スイッチ切替回路で接続して、それにケーブルを接続し給電する。測定は電波半無響室で行い、図2に示す+y方向、距離1 mの放射磁界を実測した。

実測結果と解析結果の比較を図5に示す。実測でも解析結果と同様の傾向が得られた。ただし今回測定時のノイズフロアのレベルが高く、ノイズフロアより50 dB大きい放射量は得られなかった。今後測定機器の設定等を変更してノイ

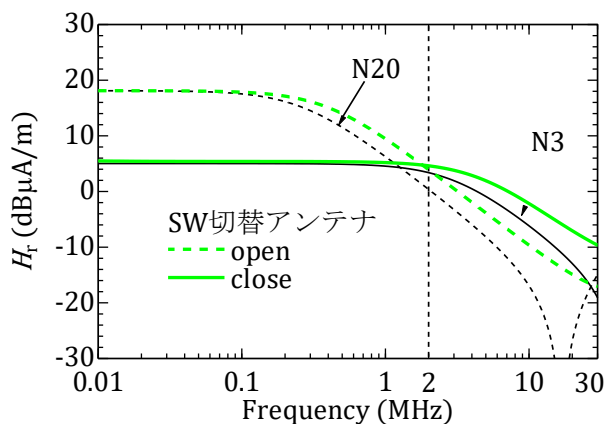


図3 放射磁界解析結果 (+y方向、距離1 m)

ズフロアを下げる検討が必要である。

0.1 MHz から2 MHz にかけては、解析結果と実測結果の誤差は3 dB程度である。それよりも低い周波数及び高い周波数では誤差が大きくなっている。これらの原因としては、低周波ではノイズフロアの影響で放射量が実際より大きく測定されていると考えている。高周波での誤差は、給電ケーブルからの放射の影響と考えている。

4 まとめ

本報告では、箱状の筐体のシールド性能評価に用いることを目的として、広帯域で十分な放射量を確保できるループアンテナの設計と実測による評価を行なった。巻き数の異なる2個のアンテナを平行に設置してスイッチ切替回路で接続し、2 MHzでスイッチの切り替えを行なうことで、30 MHz以下の全周波数で単独のループアンテナと同程度以上の放射量が得られた。

今後は、作製した送信アンテナを実際に用いて、筐体のシールド性能評価系を構築する予定である。

参考文献

- 1) 渡辺哲史, 西山信一, 池田智明, 松本倫典: 岡山県工業技術センター センター報告, 第38号, 9(2012)
- 2) C. R. Paul: “EMC 概論”, ミマツデータシステム(1996)p.194

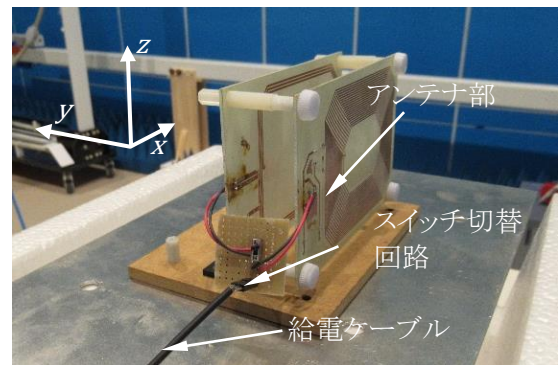


図4 作製した送信アンテナ

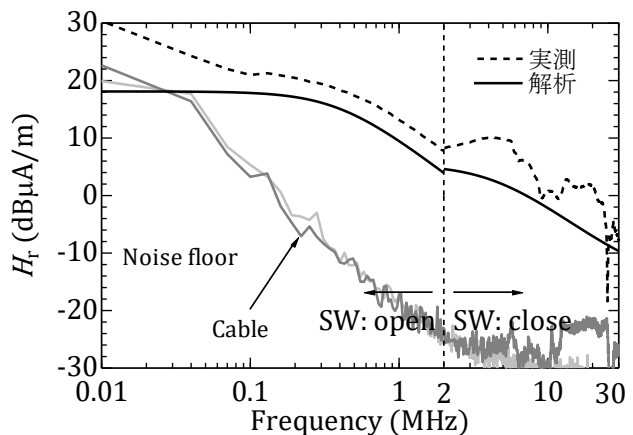


図5 実測結果との比較 (+y方向、距離1 m)

数値解析によるヘルムホルツ共鳴器の垂直入射吸音率予測

Prediction of normal-incidence absorption coefficient of Helmholtz resonator by numerical analysis

眞田 明・岩田 和大

Akira SANADA and Kazuhiro IWATA

キーワード ヘルムホルツ共鳴器 / 垂直入射吸音率 / 有限要素法

KEY WORDS Helmholtz resonator / Normal-incidence absorption coefficient / Finite element method

1 はじめに

近年、機器の小型軽量化が急速に進められる中で、騒音が問題化するケースが増えている。特に、中低周波数の音は対策が難しく、グラスウールなどの吸音材料では通常大きな厚さを必要とする。発生騒音が特定の周波数の場合は、穴あき板吸音構造が用いられる。これは、図1に示すような穴あき板の背後に空気層を設けた構造で、それぞれの穴とその背後の空気層がヘルムホルツ共鳴器と呼ばれる系を構成する。このヘルムホルツ共鳴器は穴の部分の空気が質量、空気層がバネの役割をする1自由度の振動系となっており、この振動系の共振周波数と等しい周波数の音が入射した際に、穴の部分の空気が激しく振動して音を吸収する。共鳴を利用していることから特定周波数で大きな吸音効果が得られる特徴がある。この共鳴周波数は、穴径や穴ピッチ、空洞部深さなどの寸法から比較的単純な式によって予測することができる。しかし、吸音率の大きさは構造寸法の外に、穴部分の空気が振動する際に受ける抵抗値などにも依存し、単純な式によって吸音性能を予測することは困難である。

そこで、本研究では、ヘルムホルツ共鳴器の垂直入射吸音率の有限要素法による予測手法について検討を行った。以下にその内容を報告する。

2 有限要素モデル

垂直入射吸音率とは、垂直に音波が入射、反射した際の吸音率である。これを有限要素法により算出するには、同様の条件を解析モデル上で再現する必要がある。このことから、本研究では、垂直入射吸音率を測定する際に用いられる音響管(インピーダンス測定管:図2)をモデル化し、この測定方法に則した計算を行うこととした。

垂直入射吸音率測定装置では、音響管の片側端部にスピーカが設置されている。このスピーカから発生した音は、半波長が管直径よりも長い低周波数では、音響管内部を断面に対して垂直な方向にのみ伝播する。試料で反射された音波も同様に垂直方向にのみ反射される。吸音率 α

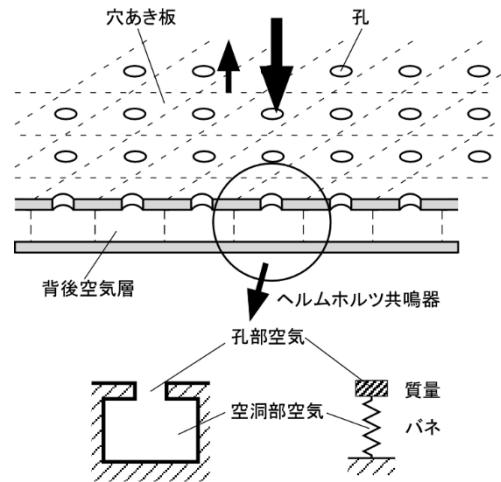


図1 穴あき板吸音構造 (ヘルムホルツ共鳴器)

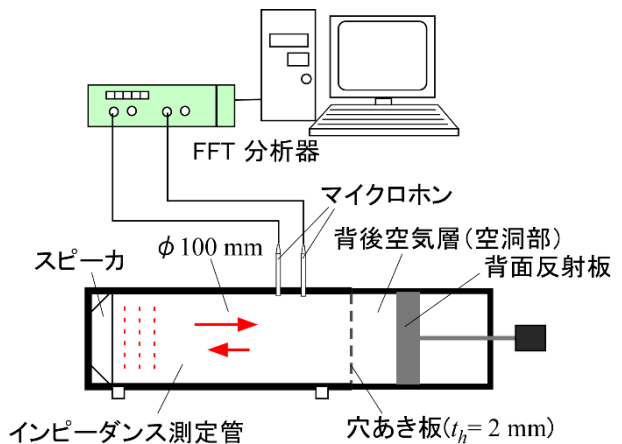


図2 垂直入射吸音率測定装置

の算出は、管に設置した2本のマイクロホン間の伝達関数 H_{AB} の計測により、次式を用いて算出される²⁾。

$$\alpha = 1 - |r|^2 \quad (1)$$

ただし、 r は、垂直入射反射率を表し、

$$r = \frac{H_{AB} - e^{-jks}}{e^{jks} - H_{AB}} e^{2jks_A} \quad (2)$$

である。 s はマイクロホン間距離、 s_A は試料から

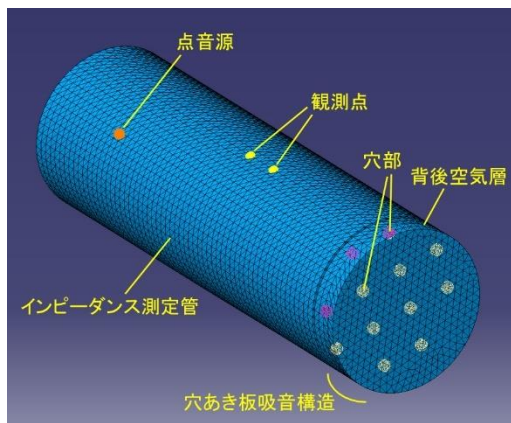


図3 有限要素法による解析モデル

遠い側のマイクロホンの試料表面からの距離である。 k は波数である。

解析では、音響管およびヘルムホルツ共鳴器の空気部分を四面体要素に分割し、モデル化した。解析モデルの例を図3に示す。ここでは直径100 mmの音響管を対象とした。音源側端面は吸音を定義し、点音源を端面から10 mm離れた位置に定義した。マイクロホンが設置される位置の複素音圧を計算し、伝達関数を求めた。なお、解析に用いたソフトウェアは、LMS Virtual.lab Acousticsである。

本研究では、穴あき板として、次の2つを対象とした。穴あき板A：厚さ2 mm、孔径7 mm、穴数12（均等配置）。穴あき板B：厚さ2 mm、孔径13 mm、穴数1（中央配置）。穴あき板Aについては、背後空気層の深さ(L)は20 mmおよび100 mmとした。穴あき板Bの場合は、空洞部として独立した直径30 mmのパイプを取り付け、空洞部深さ(L)を20 mmおよび100 mmとした。また、いずれの場合も穴部には抵抗材として、金属メッシュを取り付けた。ヘルムホルツ共鳴器の吸音性能は、穴部の抵抗に大きく依存することから、数値解析により吸音率を予測する際には、この穴部の抵抗のモデル化が大きく影響する。本研究において、モデル化は、以下の手順で行った。

- (1)金属メッシュの流れ抵抗を、流れ抵抗測定器（Mecanum社、SIG2011）を用い実測
- (2)等しい抵抗となる等価な多孔質材料に穴部媒質を置き換えるため、流れ抵抗値を換算
- (3)Delany-Bazley-Miki modelにより、穴部媒質を定義

3 数値解析結果および実験結果の比較

穴あき板Aと穴あき板Bの共鳴器についての垂直入射吸音率の数値計算結果および実験結果を図4と図5に、それぞれ示す。結果を見ると、い

ずれの場合もピーク周波数やピークのカーブ形状などが、計算と実験でよく一致している。ただし、穴あき板Aの共鳴器で、 $L=100$ mmの場合、計算結果が実験より若干低く算出されている。この要因としては、流れ抵抗値の非線形性などが影響していると考えられる。

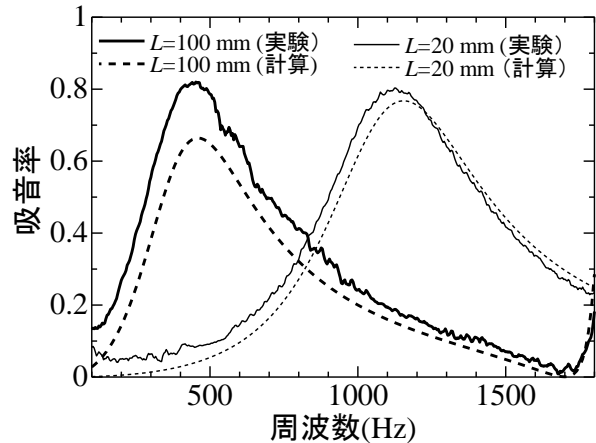


図4 計算および実験結果
(穴あき板A：孔径7 mm、穴数12)

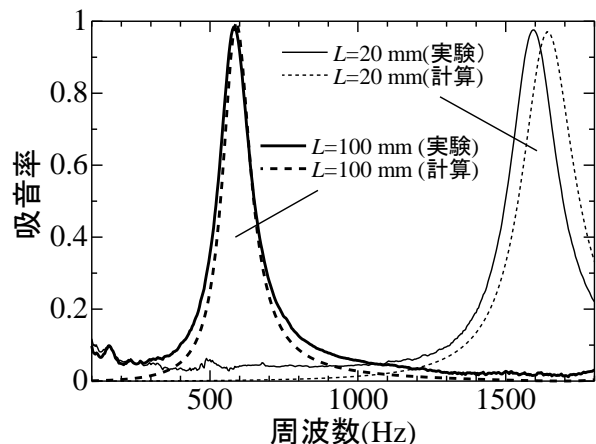


図5 計算および実験結果
(穴あき板B：孔径13 mm、穴数1)

4 まとめ

ヘルムホルツ共鳴器の吸音率の予測を目的に、有限要素法によるモデル化手法について検討を行った。垂直入射吸音率の測定方法と同様の条件を模擬し、また、穴部抵抗を、実測した流れ抵抗値から等価な多孔質材料として定義する方法により吸音率を算出した。実験との比較を行い、検討した数値解析法の妥当性を示した。

参考文献

- 1) 例えば、前川純一ら："建築・環境音響学"，共立出版 (2000) p.85
- 2) "音響管による吸音率及びインピーダンスの測定-第2部:伝達関数法：JIS A1405-2"，財団法人日本規格協会，東京(2007)

第一原理計算による金属/樹脂の

接合性評価手法の提案

A proposal of evaluation method for bondability between metal / resin interfaces through the first principles calculation

中西 亮太・稲垣 淳¹・上原 一徳²・川野 道則・末岡 浩治²

Ryota NAKANISHI, Jun INAGAKI, Kazunori Uehara, Michinori KAWANO, Koji SUEOKA

キーワード 金属 / 樹脂 / 接合性 / 第一原理計算

KEY WORDS Metal / Resin / Bondability / First principles calculation

1 はじめに

金属と樹脂の接合部品は、軽量化による燃費向上や環境負荷軽減の要求から、今日では自動車や航空機をはじめ、産業分野で必要不可欠となっている。そのため、接合が行われた製品の耐久性や信頼性を確保するためには、接合性の向上が重要となっている。それらの研究において多くの報告がなされているが¹⁾²⁾、計算機シミュレーションにより接合性を評価した研究は少ない。本報告では、第一原理計算を用いて、吸着エネルギーの観点から、接合性を評価³⁾し、実験結果と比較した。なお、本研究では、純アルミニウム(以下、Al)に対するポリエチレン(以下、PE)、ポリプロピレン(以下、PP)、66ナイロン(以下、PA66)の接合性を評価した。

2 計算方法

2.1 計算概要

本計算には、密度汎関数法に基づく一般化勾配近似と擬ポテンシャル法による第一原理計算を用いた。使用したプログラムパッケージはCASTEPである⁴⁾。この手法では、与えられた原子配置に対して電子系の支配方程式であるKohn-Sham方程式を解くことによって、系の基底状態を求める。すなわち、0 Kにおける静的な計算である。計算モデルには、3次元周期境界条件を課した。

2.2 金属表面上における樹脂の安定構造

XPSの結果よりAl板表面は、AlとAl₂O₃が混在していたことから、それらを母材として、その表面上に樹脂が安定に位置する場合を考えた。計算で扱った結晶面は、(111)表面である。

第一原理計算では、初期モデルに依存して構造最適化により到達する安定構造が異なる場合がある。そこで、樹脂が表面に対して異なる相対配置を持つ数種類のモデルを作成し、構造最適化により安定な構造を求めた。本計算では、扱うことのできる原子数が限られていることから、樹脂の一部の構造を用いた。

ここで、Al(111)表面上のPEの安定位置を以下の手順で求めた。

- (1) Al結晶について慣用単位胞を作成した。
- (2) この慣用単位胞からAl(111)表面を切り出し、表面上に厚さ10 Åの真空スラブを付けてAl(111)表面を作成した。
- (3) Al(111)表面近傍に対称性を考慮したPEを配置した数種類の計算モデルを作成した。
- (4) PEと最表面のAl原子を動かして、系の全エネルギーが最小となる位置を求めた。

なお、PPとPA66についても同様の計算を行った。例として、図1にAl(111)表面上のPEの計算モデルを示す。セルは、H原子(白色の球)を16個、C原子(灰色の球)を8個、Al原子(黒色の球)を32個含んでいる。

2.3 吸着エネルギーの算出方法

最安定モデルについて樹脂を金属表面から1 nm離して相互作用が無視できる状態にしてから、これらを基準モデルとして全エネルギー計算を行った。さらに得られた結果から式(1)に従い吸着エネルギーを算出した。

$$E_{ad} = E_{tot} - E_{ref} \text{ (eV)} \quad (1)$$

ここで E_{tot} と E_{ref} は最安定モデルと基準モデルの全エネルギー、 E_{ad} は吸着エネルギーである。

3 実験方法

実験には20 mm × 50 mm × 3 mmのAlを用いた。樹脂は、10 mm × 10 mm × 1 mmのPEとPP、5 mm

¹ 岡山県立大学大学院情報系工学研究科

² 岡山県立大学情報工学部

× 5 mm × 1 mmのPA66を用いた。PA66は、353 Kで54 ks乾燥させた。Alをアルカリと酸で洗浄後、プレス機を用いて、AlとPE(423 K)、PP(473 K)を210 sで、PA66(563 K)を300 sで真空加熱した。その後、323 Kの300 sで冷却して接合した。引張試験機を用いて、変位速度17 $\mu\text{m}/\text{s}$ の条件により接合力を測定した。

4 計算結果と実験結果

図2に第一原理計算により得られた吸着エネルギーを示す。ここで、吸着エネルギーの値が大きいほど金属と樹脂の化学結合力が強いことを意味する。図3に引張試験により測定した接合力を示す。本計算により得られた吸着エネルギーは、実験により得られた接合力と相関が見られた。これにより、吸着エネルギーが接合力を評価する上での指標となることが示された。

5 考察

実験においてPA66は強い接合力を示し、PEとPPでは非常に弱い接合力を示した。図4に計算により得られたAl / PEとAl / PA66の価電子密度分布を示す。なお、価電子密度の濃淡の最大値は、1.5個 / \AA^3 に設定した。Al / PEでは、PEが表面から離れ、価電子密度も低くなっている。PPにおいても同様の結果となった。一方、Al / PA66では、PA66のO原子がAlに近づき、その間で価電子密度が高くなっている。この結果から、Al / PA66のAlとO原子で結合が生じ、それにより吸着エネルギーが大きくなったと推察される。なお、PEとPA66において、価電子密度の差が生じた原因としては、Al表面と最近接で結合する樹脂側の原子の違いによるものと考えられる。

6 まとめ

第一原理計算を用いて、吸着エネルギーの観点から、金属と樹脂の接合性を評価した。本計算により得られた吸着エネルギーが接合力を評価する上での指標となることが示された。今後は、本評価手法を工業分野へ応用する予定である。

参考文献

- 1) 小原田 一真, 安田 光伸: 東レリサーチセンター The TRC News, 116, 19 (2013)
- 2) 中前 勝彦: 表面技術, 66, 338 (2015)
- 3) 稲垣 淳, 中西 亮太, 川野 道則, 末岡 浩治: 日本接着学会, 52, 287, (2016)
- 4) The CASTEP code is available from Accelrys Software Inc.

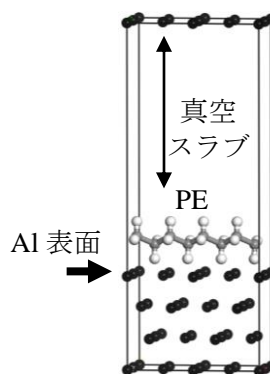


図 1 Al(111)表面上の PE の計算モデル

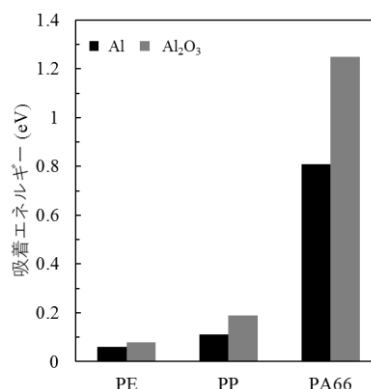


図 2 第一原理計算により得られた吸着エネルギー

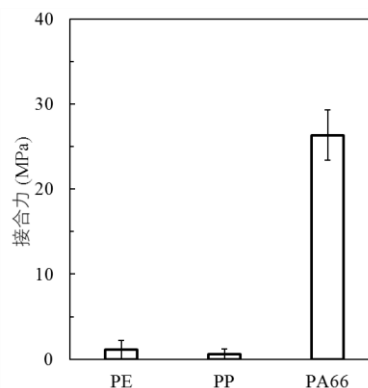


図 3 引張試験により測定した接合力

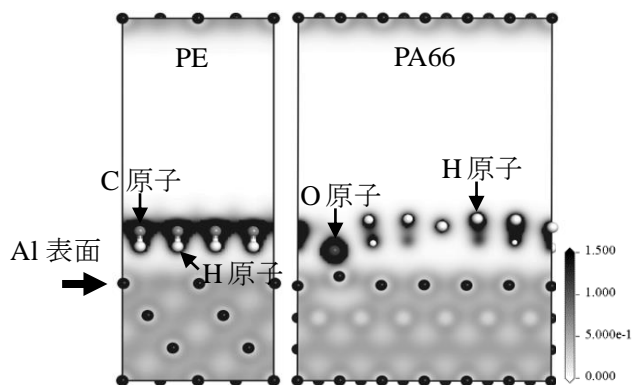


図 4 Al / PE と Al / PA66 の価電子密度分布

外 部 発 表

誌 上 発 表

1. Measurement of the Growth Rate of *Vibrio parahaemolyticus* under Various Salinity conditions Using Microbial Calorimetry

(J. Environ. Control Technique Vol. 34 No. 2 平成 28 年 4 月)

高橋 和宏、田中 礼士*、福崎 智司*

(*三重大学大学院)

—要旨—

種々の塩分濃度下における *Vibrio parahaemolyticus* の増殖速度を微生物熱量計を用いて測定した。増殖中に発生する代謝熱の変化を測定し、増殖サーモグラム $g(t)$ を得た。この $g(t)$ を基に真の熱発生量 $f(t)$ の曲線を得た。比増殖速度 μ は、 $f(t)$ 曲線の対数増殖期から求めた。相対的に高い μ 値は、0.9~3.0% NaCl を含む培地中で得られた。*V. parahaemolyticus*、NaCl 濃度が 0.5%まで低下するか、8.1%まで増加しても増殖することができた。3.0%の NaCl を添加した培地では、pH 7.0~9.0 の範囲において、 μ 値には少しの変化が見られたが、1.5%の NaCl を添加した培地では、 μ 値に比較的大きな変化が pH 8.0 以上で見られた。3.0%の NaCl の存在は、*V. parahaemolyticus* のアルカリストレスへの耐性に影響を与えることが示された。

2. アルミニウム合金の耐食性に及ぼす陽極酸化処理の影響

(めっき技術 第 29 卷 3 号 平成 28 年 4 月)

築山 訓明、村上 浩二、永田 教人*、金谷 輝人**、日野 実***

(* (株)サーテック永田、**岡山理科大学、***広島工業大学)

—要旨—

アルミニウム (Al) 合金の耐食性を改善させる手法のひとつに、陽極酸化処理が用いられている。熱処理型 Al 合金 A2017 を対象に、陽極酸化処理を施し、酸化被膜の形態、表面近傍の金属間化合物を含む組織、耐食性がどのように変化するか調査を行った結果について紹介する。

3. 表面処理炭酸カルシウム微粒子をコートしたセルロース粉末の作製とその性質

(Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan Vol.23, 平成 28 年 5 月)

川端 浩二、藤井 英司、日笠 茂樹

—要旨—

湿式および乾式法によりディスクミルを用いて、表面処理炭酸カルシウム微粒子をコートしたセルロース粉末を作製した。水の接触角は、セルロース粉末と比較してコートされたセルロース粉末の方が増加していた。一般的には、セルロース粉末表面は親水性であるが、表面処理炭酸カルシウム微粒子のコートにより疎水性に変化することがわかった。表面処理炭酸カルシウム微粒子は、凝集塊を形成することなく、比較的均一にセルロース粉末の表面に付着していた。

4. 振動モードに着目した苗床均平機の自走現象メカニズムに関する研究

(日本機械学会論文集 Vol. 82, No. 838 平成 28 年 6 月)

辻 善夫、眞田 明、岩田 和大、金島 秀幸*

(*みのる産業(株))

—要旨—

偏心錘の回転運動によりプレートを振動させて苗床を整地する苗床均平機が、特定回転数で自走速度が増大するメカニズムを実験モード解析および動画解析により解明した。プレートの同相捻りモードの固有振動数より僅かに高い回転数にて、自走速度が最大となり、剛体モードと捻りモードが特定の位相差で合成される。この場合、後端は楕円長軸を進行方向に傾けた軌跡上を大きく運動し、前端が宙に浮いた状態で後端が地面を強く蹴り、装置は前方に押し出される。次に、後端が浮く局面で前端は接地し、スティックすることで、前端を中心にプレートは回転運動し、後端が元の場所よりも前で接地する。このような接地が交互に行われ、効率的に自走する。

5. 特許情報のマイクロ分析、セミマクロ分析及びマクロ分析の連携モデル

(日本MOT学会誌 No.4, 2016, 平成28年7月)

上野 覚、山田 充

—要旨—

大規模なデジタルデータから有用な知見・知識を得るための方法論の開発を進めている。特許情報は、客観性が高く有用な情報源であり、技術戦略構築への活用が期待されるものの、膨大であることから解析が難しく、マクロ領域からマイクロ領域まで一体的に把握することは困難であった。そこで本研究では、テキストマイニングと知識の構造化論を活用して、特許情報のマイクロ分析、セミマクロ分析及びマクロ分析の連携モデルを提案すると共に、このモデルの妥当性について実際の繊維系企業の特許情報を用いて技術動向を分析することで検証を行った。

6. ポリプロピレン/炭酸カルシウム複合材料の疲労特性に及ぼす界面接着の影響

(高分子論文集 Vol.73, No.4 平成28年7月)

甲加 晃一、日笠 茂樹

—要旨—

ポリプロピレン/炭酸カルシウム複合材料に関して、界面の接着と炭酸カルシウムの粒子径が疲労特性に及ぼす影響を検討した。界面を接着させる相容化剤として、無水マレイン酸変性ポリプロピレンを用いた。界面の接着は、疲労寿命を大幅に向上させた。界面の接着が、界面剥離による内部破壊の発生を抑制させたためと考えられる。一方、小粒子径のフィラーを用いた複合材料は、大粒子径のフィラーを用いた複合材料よりも高い疲労寿命を有していた。 $S-N$ 線図の最大応力を降伏応力にて正規化して、疲労破壊の挙動を比較した。粒子径 $20\mu\text{m}$ および $0.9\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを用いた場合、疲労破壊の挙動は、界面接着の有無に依存しなかった。しかしながら、粒子径 $6\mu\text{m}$ および $3\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを用いた場合、疲労破壊の挙動は、界面接着の有無に依存した。

7. 分散剤添加により得られたリグノセルロースナノファイバーの作製とその水中での分散性

(Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan Vol.23, 平成 28 年 7 月)

川端 浩二、藤井 英司

—要旨—

湿式粉碎によって作製されたリグノセルロースナノファイバーは充填剤への利用が期待される。しかしながら、湿式粉碎の際に、それらが凝集しやすいことが課題となっている。そこで、分散剤による凝集抑制効果について調べた。0～20mass%分散剤を添加してリグノセルロースナノファイバーを作製した。ディスクミル粉碎時に分散剤を加えることにより、効率的にリグノセルロースナノファイバーの粉碎が進行した。分散剤により水分散性のよい含水リグノセルロースナノファイバーが得られることがわかった。分散性は、分散剤と粉碎物表面とが相互作用することで向上しているものと推察された。

8. 次亜塩素酸による EPDM の劣化に関する研究 (第 1 報、第 2 報)

(日本ゴム協会誌 第 89 巻 7 号 平成 28 年 7 月)

岩露 仁、石田 拓也、福崎 智司*

(*三重大学大学院)

—要旨—

本研究は、代表的なゴム製シール素材である EPDM の HOC1 による劣化について、劣化機構を解明し、劣化による事故を未然に防ぐ対策を講じることを目的としている。洗浄・殺菌のメカニズムに関して蓄積されてきた知見、および洗浄・殺菌操作における pH 制御の普及に鑑みて、非解離型 HOC1 と解離型 OC1⁻は劣化における作用が異なり、それぞれについて劣化機構の解明が必要であるとの観点で研究を進めている。HOC1 の解離状態によって EPDM の表面形態変化は大きく異なり、pH を制御した促進劣化によって、黒粉現象および墨汁化現象をはじめとして、ピット、ブリストア、クラックなどの実際のパッキンの劣化現象を再現できることを示した。さらに、EPDM 表面の化学結合状態、断面における C1、O 等の元素の分布、水溶液の分析から、非解離型 HOC1 による EPDM の劣化メカニズムについて明らかにした。

9. 鋳造向け炭素強化マグネシウム合金の特性

(アルトピア Vol. 46 No. 8 平成 28 年 8 月)

村上 浩二、橋本 嘉昭*、二宮百合香*

(* (株)STU)

—要旨—

チクソモールドならびに高圧金型鋳造用カーボン強化マグネシウム合金について、製造方法を説明するとともに、鋳造性・機械的特性・微細構造・耐食性に関する評価事例、ならびに適用製品例を紹介した。

10. ポリエチレンテレフタレート板に収着したクルクミンの脱色に及ぼす次亜塩素酸ナトリウム水溶液の pH の影響

(食生活研究 Vol. 36 No. 6 平成 28 年 9 月)

竹原 淳彦、石田 拓也、岩露 仁、福崎 智司*

(*三重大学大学院)

—要旨—

ターメリックの黄色色素であるクルクミンを用いて、PET 板への収着挙動および収着クルクミンに対する pH 調整次亜塩素酸ナトリウム水溶液の脱色効果を検討した。PET 試験片の着色は、時間とともに増加し、8 時間後には最大値に達した。PET 樹脂に収着したクルクミンの脱色は、弱酸性の pH 領域に調整した NaOCl 水溶液の使用が有効であった。HOCl は酸化力を保持したまま PET の表面近傍へ浸透し、クルクミンを分解・脱色したと考えられた。一方、水溶液中のクルクミンに対する脱色効果は、OCl⁻含有率の高いアルカリ性の NaOCl 水溶液の方が大きかった。しかし、OCl⁻は PET 内部に浸透できないため、収着クルクミンに対する脱色効果に劣っていた。PET 樹脂に対する HOCl と OCl⁻の浸透性が、収着クルクミンの脱色効果を左右する要因であると結論づけられた。

11. インジゴの魅力

(繊維製品消費科学 第57巻 平成28年9月)

國藤 勝士

—要旨—

本稿でインジゴの魅力について考察した。インジゴは染色工程が特殊であること、また分子間結合や結晶構造等によって豊かな色表現が得られることを解説した。インジゴの染色は濃度、温度、時間、薬剤量などを同条件としても全く同じ色を得ることはなかなかできない。経験と勘がものを言う世界あり、品質の高い染色を行うことは大変難しいことが魅力であることを述べた。また岡山県工業技術センターにおける近年のインジゴ研究について紹介した。

12. Adhesion of *Vibrio parahaemolyticus* to Stainless Steel Surfaces and Its Removal by Caustic Alkali Cleaning

(J. Environ. Control Technique Vol.34 No.5 平成28年10月)

高橋 和宏、田中 礼士*、福崎 智司*

(*三重大学大学院)

—要旨—

ステンレス鋼表面への *Vibrio parahaemolyticus* の付着と苛性アルカリ洗浄による除去について pH の関数として検討した。*V. parahaemolyticus* の表面電荷特性は、電位差滴定法によりうまく測定することができた。*V. parahaemolyticus* の見掛けの零電荷点(pzcapp)は 6.1 であった。*V. parahaemolyticus* は、pH 3~10 の範囲でステンレス鋼表面に不可逆的に付着することができた。pH 6.1 での付着等温線はラングミュア型の飽和曲線を示し、飽和値は約 7.0 mg dry cells/m² であった。*V. parahaemolyticus* の除去率は、OH⁻濃度に依存して大幅に増加した。

13. 振動音響連成現象のメカニズムを利用したアクティブ遮音制御

(日本音響学会誌、72 巻、11 号、平成 28 年 11 月)

眞田 明

—要旨—

センサやアクチュエータなどを用いて能動的な制御を行い、軽量な構造で低周波数においてパネルの遮音性能を向上する研究が行われている。音響透過は、壁面パネルの振動を介して行われるため、振動を制御すれば遮音性能を向上できる。しかしながら、単なる振動制御では特定の周波数帯域で制御効果が得られないなどの問題が生じる。このため、広い帯域で制御効果を得るには、振動音響連成現象のメカニズムを考慮する必要がある。本記事では、この音響透過における振動音響連成現象、特に振動モード間の連成のメカニズムを利用して、軽量な構造で低周波数の透過音をアクティブに制御する技術について説明する。

14. Active control of sound transmission through a honeycomb panel with feedforward and feedback control

(Mechanical Engineering Journal(日本機械学会英文誌) Vol. 3, No6. 平成 28 年 12 月)

眞田 明、田中 信雄*

(*首都大学東京)

—要旨—

センサやアクチュエータなどを用いて能動的な制御を行い、軽量な構造で低周波数においてパネルの遮音性能を向上する研究が行われている。著者らは、これまでに薄い平板の遮音性能を向上するために、アクチュエータの位置を最適化し、圧電フィルムにより体積速度をセンシングすることで、低周波数での遮音性能を大幅に向上する方法を提案した。しかし、制御周波数が低周波数域に限定されることから、実用を考えるとより高い周波数まで制御する必要がある。制御効果が得られる周波数は、パネルの固有振動数に依存している。このことから本研究では固有振動数が高いハニカムパネルを採用し、より高い周波数まで制御効果を得ることを目指した。ハニカムパネルを用いた場合、音の透過特性が大きく変化し、従来のフィードフォワード制御では十分な効果が得られないことから、フィードバック制御を加える方法を提案した。この制御方法を用いることでパネルの共振を抑制でき、従来より高い周波数まで制御可能であることをシミュレーションおよび実験により示した。

15. Inactivation of *Vibrio parahaemolyticus* Unattached and Attached to a Solid Surface
in pH-Controlled Sodium Hypochlorite Solutions

(Biocontrol Science, Vol. 21 No. 4 平成 28 年 12 月)

高橋 和宏、田中 礼士*、福崎 智司*

(*三重大学大学院)

—要旨—

pH 調整次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) 水溶液を用いてポリエチレンテレフタレート板表面に付着および未付着の *Vibrio parahaemolyticus* に対する不活化効果を激しい攪拌条件下で検討した。有効塩素濃度 (FAC) 0.1~1.0 mg/l の溶液を用いた場合、付着菌体の有意な脱着は起こらなかった。生菌数は、微生物熱量測定法を用いて概算した。生残率の対数減少は FAC 濃度と時間の積に比例した。pH 5.6~9.3 の範囲において、未付着および付着菌体に対する一次不活化定数は、水溶液の pH が低下するほど増加した。さらに、未付着菌体に対する不活化定数は、付着菌体と比較して約 6 倍高いことが判明した。以上の結果から、たとえ激しい攪拌条件下で HOCl/OCl⁻への接触性を増大させても、付着菌体は NaOCl 水溶液に対して未付着菌体よりも高い耐性を示すことが再確認された。

16. 岡山県工業技術センターの取り組み

(TEST(日本試験機工業会, 季刊誌) Vol. 42 平成 29 年 1 月)

川端 浩二

—要旨—

試験研究機関を紹介している連載記事である試験所めぐりに、地域産業の活性化に資する情報を提供するために、岡山県工業技術センターの取り組みについて紹介した。

内容は、センターの概要、業務の内容、依頼試験や設備利用の取り組み状況、研究開発の状況と実用化事例について記した。

17. Kinetics of the Inactivation of *Vibrio parahaemolyticus* in Weakly Acidic Sodium Chlorite Solution

(Biocontrol Science, Vol.22 No.1 平成 29 年 3 月)

高橋 和宏、田中 礼士*、福崎 智司*

(*三重大学大学院)

—要旨—

亜塩素酸ナトリウム (NaClO_2) 水溶液中での *Vibrio parahaemolyticus* の不活化速度論を pH 4.0~6.5 の弱酸性領域および種々の温度において検討した。生存率の対数減少値は、 NaClO_2 の濃度と時間の積に依存し、不活化曲線は直線的に減少する挙動を示した。一次不活化速度定数 (k) は、pH が 0.44 低下する毎に約 2 倍増加した。不活化実験の間、二酸化塩素の発生は起こらなかった。これらの結果は、非解離型 HClO_2 が不活化を支配する活性種であることを示した。また、高濃度のイオン化 ClO_2^- を含む弱酸性 NaClO_2 水溶液を使用すると、緩やかな不活化速度を示したが、4 桁以上の生菌数の顕著な減少が得られることも示された。 k 値は、5~40° C の範囲においてアレニウス型の温度依存性を示した。見かけの活性化エネルギーは、43.5kJ/mol と概算された。 k 値は、温度が 10° C 増加する毎に約 1.8 倍増加した。

口 頭 発 表

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1 | Utilizing refrigerants in passive two-phase cooling for electronic devices | ○梅本 翔平 ¹ 近藤 智恵子 ¹ 小林 繁 ² 林田 瑞樹 ² 水戸岡 豊 | the 8th Asian Conf. Refrig. Air Conditioni | H28. 5. 15 |
| 2 | Influence of Carbon Addition on Mechanical Properties of Thixomolded Magnesium Alloy | ○日野 実 ³ 橋本 嘉昭 ⁴ 村上 浩二 水戸岡 豊 金谷 輝人 ⁵ | THERMEC' 2016 | H28. 5. 31 |
| 3 | プレートの捻りモードを用いた移動機構に関する研究－動作解析による挙動メカニズムの解明－ | ○岩田 和太 真田 明 辻 善夫 | ロボティクス・メカトロニクス講演会2016 in Yokohama | H28. 6. 8 |
| 4 | 見えてきた！次亜塩素酸と材料の関わり ～ゴム、プラスチックを中心として～ | ○岩 露 仁 石田 拓也 浦野 博水 竹原 淳彦 | FOOMA JAPAN 2016 国際食品工業展 アカデミックプラザ | H28. 6. 9 |
| 5 | 金属と樹脂の接着に関する研究 －第一原理計算により得られた吸着エネルギーと実験により評価した接着力の比較－ | ○中西 亮太 稲垣 淳 ⁶ 川野 道則 末岡 浩治 ⁶ | プラスチック成形加工学会 第27回 年次大会 | H28. 6. 15 |
| 6 | Differentiation Behavior of Osteoblast and Osteoclast cells on Hydro-genated Tetrahedral Amorphous Carbon coated Titanium | ○首藤 崇裕 ⁷ 中谷 達行 ⁵ 岡本 圭司 ⁸ 才崎 菜都美 ⁷ 三村 純代 ⁷ 國次 真輔 二川 浩樹 ⁷ | The 33rd International Conference of Photopolymer Science and Technology Materials & Processes for Advanced Microlithography, Nanotechnology and Phototechnology | H28. 6. 22 |
| 7 | PVD被膜の密着性に及ぼす、金型鋼と熱処理の影響 第2報 | ○野村 博郎 ⁹ 中西 亮太 國次 真輔 | 型技術者会議 2 0 1 6 | H28. 6. 23 |
| 8 | レーザー加工による綿布表面の形態変化 | ○松本 侑子 國藤 勝士 岡本 恭平 ¹⁰ 前田 進悟 ¹⁰ | 日本繊維製品消費科学会 2016年 年次大会 | H28. 6. 26 |
| 9 | めっき処理したAl-Si系合金の疲労強度に及ぼす表面析出組織と水素の影響 | ○金谷 輝人 ⁵ 永田 教人 ¹¹ 日野 実 ³ 村上 浩二 中川 恵友 ⁵ 福原 実 ⁵ 堀川 敬太郎 ¹² | 第8回軽金属学会中国四国支部講演大会 | H28. 7. 9 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------|
| 10 | カーボン添加したAZ91Dマグネシウム合金の疲労強度に及ぼす板厚の影響 | ○ 山田 眞太郎 ³ 日野 実 ³ 橋本 嘉昭 ⁴ 斉藤 研 ¹³ 村上 浩二 金谷 輝人 ⁵ | 第8回軽金属学会中国四国支部講演大会 | H28. 7. 9 |
| 11 | 車載用アルミニウム合金-エンジニアリングプラスチック接合技術の開発 | ○ 永田 教人 ¹¹ 日野 実 ³ 村上 浩二 金谷 輝人 ⁵ 永田 員也 ¹⁴ | 第8回軽金属学会中国四国支部講演大会 | H28. 7. 9 |
| 12 | 工業用純アルミニウムの陽極酸化処理時の絶縁破壊挙動 | ○ 築山 訓明 村上 浩二 永田 教人 ¹¹ 金谷 輝人 ⁵ 日野 実 ³ | 第8回軽金属学会中国四国支部講演大会 | H28. 7. 9 |
| 13 | セルロースナノファイバーを基材とした銀ナノ粒子複合材料の作製 | ○ 藤井 英司 古谷 充章 | セルロース学会第23回年次大会 | H28. 7. 14 |
| 14 | アルミニウム合金における電解研磨後の表面微細構造 | ○ 築山 訓明 村上 浩二 廉本 寧 ¹⁵ 松田 亮 ¹⁵ 河合 真二 ¹⁵ 山本 泰三 ¹⁵ | 金属第56回・鉄鋼第59回 中国四国支部 講演大会 | H28. 8. 22 |
| 15 | 高張力鋼の水素脆性に及ぼす亜鉛系めっきの影響 | ○ 土居 悠帆 ³ 日野 実 ³ 平松 実 ¹⁶ 村上 浩二 村岡 賢 | 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国支部講演大会 | H28. 8. 22 |
| 16 | 反応性CVA法で作製したta-C:H膜のトライボロジー特性 | ○ 三原 大知 ⁵ 國次 真輔 中谷 達行 ⁵ 清水 一郎 ⁵ | 表面技術協会第134回講演大会 | H28. 9. 2 |
| 17 | 反応性CVA法で作製したta-C:H膜の骨適合性評価 | ○ 中谷 達行 ⁵ 首藤 崇裕 ⁷ 才崎 菜都美 ⁷ 三村 純代 ⁷ 國次 真輔 二川 浩樹 ⁷ | 表面技術協会第134回講演大会 | H28. 9. 2 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------|
| 18 | 炭素/水素比の異なる雰囲気ガスを導入したT-FADによるta-C:Hおよびa-C:Hの形成 | ○ 今井 貴大 ¹⁷ 飯島 佑史 ¹⁷ 針谷 達 ¹⁷ 須田 善行 ¹⁷ 滝川 浩史 ¹⁷ 神谷 雅男 ¹⁸ 瀧 真 ¹⁹ 長谷川 祐史 ¹⁹ 辻 信広 ²⁰ 金子 智 ²⁰ 吉田 健太郎 ²⁰ 國次 真輔 ²⁰ 川口 雅弘 ²¹ 清原 修二 ²² 四戸 汐里 ²³ 寒河 江祐介 ²³ 伊藤 未希雄 ²³ 山田 健二 ²⁴ | 表面技術協会第134回講演大会 | H28. 9. 2 |
| 19 | 反応性CVA法で作製したta-C:H膜の分光エリブノメトリーによる光学特性評価 | ○ 國次 真輔 中西 亮太 中谷 達行 ⁵ | 表面技術協会第134回講演大会 | H28. 9. 2 |
| 20 | 水素量低減 DLC コーティングチタンの骨関連細胞の分化に与える影響 | ○ 才崎 菜都美 ⁷ 首藤 崇裕 ⁷ 三村 純代 ⁷ 中谷 達行 ⁵ 岡本 圭司 ⁸ 國次 真輔 田地 豪 ⁷ 熊谷 宏 ²⁵ 佐々木 正和 ²⁶ 二川 浩樹 ⁷ | 日本補綴歯科学会 中国四国支部 合同学術大会 | H28. 9. 4 |
| 21 | 低GWP冷媒と超親水沸騰面を有する電子機器冷却デバイス | ○ 梅本 翔平 ¹ 合田 彬人 ¹ 近藤 智恵子 ¹ 小林 繁 ² 水戸岡 豊 | 2016年度日本冷凍空調学会年次大会 | H28. 9. 6-9 |
| 22 | 高強度鋼への亜鉛系めっきと水素脆性 | ○ 日野 実 ³ 平松 実 ¹⁶ 村上 浩二 村岡 賢 | 電気鍍金研究会 研究例会 | H28. 9. 7 |
| 23 | 低沸点作動流体と超親水沸騰面を有する電子機器冷却デバイス | ○ 渡邊 耕助 ¹ 梅本 翔平 ¹ 近藤 智恵子 ¹ 小林 繁 ² 水戸岡 豊 | 日本機械学会2016年度年次大会 | H28. 9. 11 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------|
| 24 | T-FADを用いたDLC:HのPVD-CVDハイブリッド成膜 | ○ 今井 貴大 ¹⁷ 飯島 佑史 ¹⁷ 針谷 達 ¹⁷ 須田 善行 ¹⁷ 滝川 浩史 ¹⁷ 神谷 雅男 ¹⁸ 瀧 真 ¹⁹ 長谷川 祐史 ¹⁹ 辻 信広 ²⁰ 金子 智 ²⁰ 吉田 健太郎 ²⁰ 國次 真輔 ²⁰ 川口 雅弘 ²¹ 清原 修二 ²² 四戸 汐里 ²³ 寒河 江祐介 ²³ 伊藤 未希雄 ²³ 山田 健二 ²⁴ | 平成28年度電気・電子・情報関係学会 東海支部連合大会 | H28. 9. 13 |
| 25 | T-FAD を用いた窒素含有DLC 膜の作製 | ○ 飯島 佑史 ¹⁷ 今井 貴大 ¹⁷ 磯野 凌 ¹⁷ 針谷 達 ¹⁷ 須田 善行 ¹⁷ 滝川 浩史 ¹⁷ 神谷 雅男 ¹⁸ 瀧 真 ¹⁹ 長谷川 祐史 ¹⁹ 辻 信広 ¹⁹ 金子 智 ²⁰ 國次 真輔 ²⁰ 川口 雅弘 ²¹ 羽瀨 仁恵 ²⁷ 清原 修二 ²² 伊藤 未希雄 ²³ サム イック ²⁸ アヴィ ベンデイ ビッド ²⁸ フィル マーティ ン ²⁸ | 平成28年度電気・電子・情報関係学会 東海支部連合大会 | H28. 9. 13 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------|
| 26 | PVD-CVDハイブリッドプロセスによる窒素含有DLC膜の形成 | ○ 飯島 佑史 ¹⁷ 今井 貴大 ¹⁷ 磯野 凌 ¹⁷ 針谷 達 ¹⁷ 須田 善行 ¹⁷ 滝川 浩史 ¹⁷ 神谷 雅男 ¹⁸ 瀧 真 ¹⁹ 長谷川 祐史 ¹⁹ 辻 信広 ¹⁹ 金子 智 ²⁰ 國次 真輔 羽渕 仁恵 ²⁷ サム イック ²⁸ アヴィ ベンデイ ビット ²⁸ フィル マーティ ン ²⁸ | 第77回応用物理学会秋季学術講演会 | H28. 9. 15 |
| 27 | 白桃酵母の香味特性とアルコール耐性による苦味生成の改善 | ○ 伊藤 一成 尾崎 陽子* 三宅 剛史 | 日本農芸化学会2016年度中四国支部大会 | H28. 9. 16 |
| 28 | 4または8マイクロホンによる垂直入射吸音率測定手法に関する研究 | ○ 眞田 明 | 日本音響学会2016年秋季研究発表会 | H28. 9. 16 |
| 29 | 機械特性とリサイクル性に優れたカーボン強化マグネシウム合金の開発 | ○ 橋本 嘉昭 ⁴ 日野 実 ³ 村上 浩二 斉藤 研 ¹³ 金谷 輝人 ⁵ | 日本金属学会 2016年 秋期講演大会 | H28. 9. 22 |
| 30 | チクソモールディング法によるAZ91Dマグネシウム合金の機械的性質に及ぼすカーボン添加の影響 | ○ 日野 実 ³ 橋本 嘉昭 ⁴ 斉藤 研 ¹³ 村上 浩二 金谷 輝人 ⁵ | 日本鑄造工学会 第168回 講演大会 | H28. 9. 24 |
| 31 | EHEDG Doc. 2に準拠した食品製造機械の定置洗浄性の評価と考察 | ○ 浦野 博水 大村 宏之 ²⁹ 福崎 智司 ³⁰ | 日本防菌防黴学会 第43回年次大会 | H28. 9. 26 |
| 32 | 清拭クロスを用いた往復での拭き取り操作における菌体の残留性についての研究 | ○ 松本 侑子 高橋 和宏 浦野 博水 | 日本防菌防黴学会 第43回年次大会 | H28. 9. 26 |
| 33 | PET樹脂に収着したクルクミンの脱色に及ぼす亜塩素酸ナトリウム水溶液のpHの影響 | ○ 竹原 淳彦 高橋 和宏 福崎 智司 ³⁰ | 日本防菌防黴学会 第43回年次大会 | H28. 9. 27 |
| 34 | ステンレス鋼表面に付着したタンパク質に対する亜塩素酸ナトリウム水溶液の洗浄特性 | ○ 高橋 和宏 田中 礼士 ³⁰ 福崎 智司 ³⁰ | 日本防菌防黴学会 第43回年次大会 | H28. 9. 27 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------|
| 35 | エチレン-ビニルアルコール共重合体と次亜塩素酸ナトリウム水溶液との反応性 | ○ 幡野 玲 ³⁰ 福崎 智司 ³⁰ 横溝 昌子 ³¹ 新井 田康朗 ³¹ 岩薨 仁 石田 拓也 | 日本防菌防黴学会 第43回年次大会 | H28. 9. 27 |
| 36 | メタケイ酸ナトリウムによるアルカリ洗浄作用と防食皮膜の形成 | ○ 加藤 稜也 ³⁰ 高橋 和宏 福崎 智司 ³⁰ | 日本防菌防黴学会 第43回年次大会 | H28. 9. 27 |
| 37 | 次亜塩素酸で劣化したゴムの寿命予測法の提案 | ○ 岩薨 仁 石田 拓也 福崎 智司 ³⁰ | 日本防菌防黴学会 第43回年次大会 | H28. 9. 27 |
| 38 | 陰イオン界面活性剤の油脂に対する洗浄力に及ぼす無機塩の影響 | ○ 長谷 諒佑 ³⁰ 大萱 宗一郎 ³⁰ 福崎 智司 ³⁰ 竹原 淳彦 浦野 博水 | 日本防菌防黴学会 第43回年次大会 | H28. 9. 27 |
| 39 | 熱処理後の金属と樹脂の接合力に関する研究(実験と計算機シミュレーションによる評価) | ○ 中西 亮太 稲垣 淳 ⁶ 上原 一徳 ⁶ 川野 道則 末岡 浩治 ⁶ | 日本接着学会 第12回若手の会 | H28. 10. 12 |
| 40 | アルミニウム合金の疲労強度に及ぼす表面析出組織と水素の影響 | ○ 金谷 輝人 ⁵ 永田 教人 ¹¹ 日野 実 ³ 堀川 敬太郎 ¹² 中川 惠友 ⁵ 福原 実 ⁵ 村上 浩二 | 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部 第59回 材質制御研究会 | H28. 10. 14 |
| 41 | マグネシウム合金へのカーボン添加と機械的性質の向上 | ○ 日野 実 ³ 橋本 嘉昭 ⁴ 斉藤 研 ¹³ 村上 浩二 金谷 輝人 ⁵ | 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部 第59回 材質制御研究会 | H28. 10. 14 |
| 42 | 加熱二重円管を設置した水平発熱面上の自然対流熱伝達 | ○ 下山 力生 堀部 明彦 ³² 春木 直人 ³² 山本 諒馬 ³² | 日本機械学会熱工学カンファレンス2016 | H28. 10. 22 |
| 43 | High performance dry grinding of CFRP with in-process wheel cleaning using dry ice particle blasting | ○ 大橋 一仁 ³² 谷 良祐 ³² 近藤 凌司 ³² 江 一帆 ³² 窪田 真一郎 吉川 満雄 | 31st ASPE Annual Meeting (第31回米国精密工学会年次大会) | H28. 10. 23 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 44 | PVA/ナノ結晶セルロースコンポジットの調製およびその特性 | ○小野 史彰 ³³ 岡田 賢治 ³⁴ 浦部 匡史 | プラスチック成形加工学会第24回 秋季大会 | H28. 10. 26 |
| 45 | Heat Dissipation of Passive Two-Phase Cooling Using Low-GWP Refrigerant R1234ze(E) and Super-Hydrophilic Surface for Electronic Devices | ○渡邊 耕助 ¹ 梅本 翔平 ¹ 合田 彬人 ¹ 近藤 智恵子 ¹ 小林 繁 ² 水戸岡 豊 | the 4th International Forum on Heat Transfer, IFHT2016 | H28. 11. 2 |
| 46 | 地域産業からみた水素社会の展望 | ○常定 健 兒子 英之 永山 則之 | 研究・イノベーション学会 第31 回年次学術大会 | H28. 11. 6 |
| 47 | カーボン強化マグネシウム合金(UH合金)の特性とその市場動向 | ○橋本 嘉昭 ⁴ 日野 実 ³ 村上 浩二 金谷 輝人 ⁵ | 日本マグネシウム協会 平成28 年 度 第2 回技術講演会 「マグネシウム合金需要拡大へ向 けた casting 技術動向」 | H28. 11. 10 |
| 48 | 高強度鋼の水素脆性に及ぼすZn-Ni合金めっきの影響 | ○藤井 駿介 ³ 日野 実 ³ 平松 実 ¹⁶ 村上 浩二 村岡 賢 | 第18回 関西表面技術フォーラム | H28. 11. 17 |
| 49 | チクソモールド成形されたAZ91Dマグネシウム合金の疲労強度に及ぼすカーボン修飾の影響 | ○三村 政樹 日野 実 橋本 嘉昭 斉藤 研 村上 浩二 金谷 輝人 | 第18回 関西表面技術フォーラム | H28. 11. 17 |
| 50 | アルミニウム合金の電解研磨によって得られる表面形状 | ○築山 訓明 村上 浩二 廉本 寧 ¹⁵ 松田 亮 ¹⁵ 河合 真二 ¹⁵ 山本 泰三 ¹⁵ | 第18回関西表面技術フォーラム | H28. 11. 18 |
| 51 | 技術相談事例 2016 | ○川野 道則 | 平成28年度日本繊維機械学会中国 支部研究及び事例発表会 | H28. 12. 9 |
| 52 | マイニングと情報抽出との連携による特許情報の分析 | ○上野 覚 山田 充 | 平成28年度日本繊維機械学会中国 支部研究及び事例発表会 | H28. 12. 9 |
| 53 | レーザー照射とめっきによるパワー半導体ガラス基板のマスクレス配線工法開発 | ○水戸岡 豊 西村 宣幸 ¹⁶ 福田 千紗 ¹⁶ 三宅 莉枝 ¹⁶ 藤原 涼子 ¹⁶ | 第 8 6 回レーザー加工学会 | H28. 12. 12 |
| 54 | 岡山県内で製造された生石灰の消化特性 | ○川端 浩二 藤井 英司 | 第 55 回セラミックス基礎科学討 論会 | H29. 1. 12 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------|
| 55 | パルス電場を用いたキトサン-酸化チタン複合体の電気泳動堆積 | ○ 木村 翔 ³² 小西 敏功 ³² 吉岡 朋彦 ³² 藤井 英司 ³² 早川 聡 ³² | 日本セラミックス協会 第55回セラミックス基礎科学討論会 | H29. 1. 13 |
| 56 | Improvement of Sliding Properties of DLC-coated Plastics Prepared by PLD and P-CVD Combination Process | ○ 滝澤 一樹 ³⁵ 國次 真輔 | 第34回プラズマプロセッシング研究会(SPP34)/第29回プラズマ材料科学シンポジウム(PSM29) | H29. 1. 16 |
| 57 | 原子間力顕微鏡を用いたナノ力学物性測定による塩素劣化EPDMの解析 | ○ 石田 拓也 岩路 仁 中嶋 健 ³⁶ | マテリアルライフ学会 第 21 回春季研究発表会 | H29. 2. 24 |
| 58 | 第一原理計算法の材料開発への適用ー材料界面の密着性予測ー | ○ 中西 亮太 | 日本ゴム協会 第93回接着研究分科会 | H29. 2. 28 |
| 59 | Fabrication of Nitrogen-Containing DLC Film by Filtered Arc Deposition | ○ 飯島 佑史 ¹⁷ 今井 貴大 ¹⁷ 磯野 凌 ¹⁷ 針谷 達 ¹⁷ 須田 善行 ¹⁷ 滝川 浩史 ¹⁷ 神谷 雅男 ¹⁸ 瀧 真 ¹⁹ 長谷川 祐史 ¹⁹ 辻 信広 ¹⁹ 金子 智 ²⁰ 國次 真輔 羽瀨 仁恵 ²⁷ 清原 修二 ²² 伊藤 未希雄 ²³ サム イック ²⁸ アヴィ ベンデイ ビット ²⁸ フィル マーティ ン ²⁸ | ISPlasma2017/IC-PLANT2017 | H29. 3. 2 |
| 60 | 加熱二重円管を有する水平発熱面上の自然対流熱伝達促進 | ○ 板野 裕 ³² 下山 力生 堀部 明彦 ³² 春木 直人 ³² 山本 諒馬 ³² | 日本機械学会 中国四国学生会第47回学生員卒業研究発表講演会 | H29. 3. 6 |
| 61 | てこの支点支持剛性が作用力の動特性に与える影響に関する研究 | ○ 辻 善夫 岩田 和大 眞田 明 西 真治 ³⁷ 服部 道尚 ³⁷ | 日本機械学会中国四国支部第55期講演会 | H29. 3. 7 |
| 62 | CVA法で作成したDLC膜の摩擦係数に及ぼす湿度の影響 | ○ 國次 真輔 三原 大知 ⁵ 中谷 達行 ⁵ 清水 一郎 ⁵ | 表面技術協会第135回講演大会 | H29. 3. 9 |

| No. | 題 目 | 発 表 者 | 発表会名 | 年月日 |
|-----|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------|
| 63 | 8 マイクロホンによる垂直入射吸音率測定 －試料表面での散乱の影響－ | ○ 眞田 明 | 日本音響学会2017年春季研究発表 会 | H29. 3. 15 |
| 64 | 平坦なシート表面と粒子表面のゼータ電位 の比較 | ○ 児子 英之 常定 健 堤 宏守 ³⁸ | 日本化学会 第97春季年会 (2017) | H29. 3. 16 |
| 65 | セルロースの特異的反応場を利用した 貴金属ナノ粒子の合成 | ○ 古谷 充章 藤井 英司 | 日本セラミックス協会 2017年 年会 | H29. 3. 19 |
| 66 | 米麴の破精の観察とその評価法の確立 | ○ 伊藤 一成 谷野 有佳 五味 勝也 ³⁹ 狩山 昌弘 ⁴⁰ 三宅 剛史 | 日本農芸化学会2017年度大会 | H29. 3. 19 |
| 67 | 製麴条件の違いによる品温経過と酵素生産 への影響 | ○ 谷野 有佳 伊藤 一成 五味 勝也 ³⁹ 狩山 昌弘 ⁴⁰ 三宅 剛史 | 日本農芸化学会2017年度大会 | H29. 3. 19 |
| 68 | 筐体のシールド性能評価用広帯域ループアンテナ の設計 | ○ 若槻 友里 渡辺 哲史 | 2017年電子情報通信学会総合大会 | H29. 3. 24 |

- | | | |
|--------------------------|--------------------|---------------|
| 1 長崎大学 | 2 九州大学 | 3 広島工業大学 |
| 4 (株)STU | 5 岡山理科大学 | 6 岡山県立大学 |
| 7 広島大学 | 8 トーヨーエイテック(株) | 9 松山技研(株) |
| 10 豊和(株) | 11 (株)サーテック永田 | 12 大阪大学 |
| 13 (株)日本製鋼所 | 14 富山県立大学 | 15 (株)山本金属製作所 |
| 16 オーエム産業(株) | 17 豊橋技術科学大学 | 18 伊藤光学工業(株) |
| 19 (株)オンワード技研 | 20 神奈川県産業技術センター | |
| 21 (地独)東京都立産業技術研究センター | | |
| 22 舞鶴工業高等専門学校 | 23 東京高等専門学校 | 24 石川工業高等専門学校 |
| 25 熊谷歯科クリニック | 26 佐々木歯科 | 27 岐阜工業高等専門学校 |
| 28 CSIRO | 29 日本食品機械工業会 | 30 三重大学 |
| 31 クラレクラフレックス(株) | 32 岡山大学 | |
| 33 おかやまバイオマシノベーション創造センター | | |
| 34 倉敷芸術科学大学 | 35 三井造船(株) | 36 東京工業大学 |
| 37 オージー技研(株) | 38 山口大学 | 39 東北大学 |
| 40 (株)フジワラテクノアート | * 平成23年度岡山県臨時的任用職員 | |

岡山県工業技術センター報告第 43 号

平成 28 年度版（2016 年度版）

平成 29 年 7 月発行

岡山県工業技術センター

〒701-1296

岡山県岡山市北区芳賀 5301

TEL 086-286-9600

FAX 086-286-9630

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

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

無断転載を禁ずる