

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 38 号

平成 24 年 7 月

岡山県工業技術センター

目次 / CONTENTS

【 報 文 / PAPER 】

- 1 加熱処理とオゾン処理の併用によるステンレス鋼表面の超親水化 高橋和宏 1
福崎智司
- Super-hydrophilization of Stainless Steel Surface by Heat Treatment with Gaseous Ozone Hiromi URANO,
Satoshi FUKUZAKI
- 2 生もと酒母における酵母の有機酸代謝特性 伊藤一成 5
産本弘之
三宅剛史
- Organic Acid Metabolism Properties of Yeast in Kimoto Seed Mash Kazunari Ito,
Hiroyuki Sammoto and
Tsuyoshi Miyake
- 3 箱形状試料に対する磁気シールド評価システムの開発 渡邊哲史 9
- Development of Measurement System of Magnetic Shield Tetsushi WATANABE
for a Box Shaped Sample
- 4 閉空間から外部空間に透過する音のアクティブ遮音制御 眞田 明 13
- Active control of transmitted sound from the acoustic encloser Akira SANADA

【 技術資料 / TECHNICAL REPORT 】

- 5 電気自動車搭載用電池の現状 吉松英之 17
- Current State and Issues of Battery Using for Electric Vihecle Hideyuki YOSHIMATSU
- 6 筋電計を代替入力装置として利用したリハビリ支援システムの開発 三輪昭生・梶谷 勇 19
大西謙吾・尾崎 千万生
- Development of rehabilitation support system was used Akio MIWA,
Isamu KAJITANI,
Kengo OHNISHI and
Chimao OZAKI
electromyograph as an alternative input device
- 7 カッターミル及びディスクミルを用いた粉砕により得られたリグノセル 川端浩二 21
ロスファイバーの性質 藤井英司
福崎智司
- Properties of lignocellulose fiber pulverized by cutting mill Koji KAWABATA,
and disk mill Fumiaki ONO,
Eiji FUJII and
Satoshi FUKUZAKI
- 8 マイクロリアクターを利用した水酸アパタイト粒子の合成とその特性 藤井英司 23
川端浩二
- Synthesis and their Property of Hydroxyapatite Particles using a Eiji FUJII,
Micro-Reactor Koji KAWABATA
- 9 リサイクルゴム粉をブレンドした加硫ゴムの高性能化 岩露 仁 25
浦辺匡史
- Improvement of Tensile Product of Vulcanized Rubber blended with Hitoshi IWABUKI,
Recycled Rubber Powder Masashi URABE

10 豆汁処理した綿糸への草木染めローブ染色	國籐勝士	27
Effect of Soybean Juice Treatment on Natural Dyed Cotton Yarn with Rope-Dyeing Machine	Katsushi KUNITOU	
11 アルミニウム-すず合金からのウィスカ発生	村上浩二 水戸岡 豊 日野 実	31
Formation of tin whiskers on Aluminum-tin Alloys	Koji MURAKAMI, Yutaka MITOOKA and Makoto HINO	
12 酸化チタン含有Zn-Ni系合金めっき皮膜の耐食性評価	村岡 賢 日野 実	33
Corrosion Resistance of Zn-Ni Alloy Plating Films Containing Titanium Oxide Particles	Ken MURAOKA, Makoto HINO	
13 SKD11基板上に作製したCrN膜の密着性評価	中西亮太 國次真輔	35
Adhesive Evaluation of CrN Coating on SKD11 Substrate	Ryota NAKANISHI, Shinsuke KUNITSUGU	
14パンチ加工現象の把握と加工条件の最適化	余田裕之 実成光彦 窪田真一郎	37
Control and optimization of Punch-processing	Hiroyuki YODEN, Teruhiko JITSUNARI and Shinichirou KUBOTA	
15 分離型モーメント印加装置を用いた周波数応答関数測定	辻 善夫 眞田 明	39
Measurement of Frequency Response Function using Detach Type Moment Excitation Device	Yoshio TSUJI, Akira SANADA	
16 放熱フィンが自然空冷機構に及ぼす影響	下山力生 眞田 明	41
Effects of Cooled Fins on Natural Air-Cooled Device	Rikio SHIMOYAMA, Akira SANADA	
17 四軸織物複合材料の積層板における曲げ特性	甲加晃一・岩路 仁	43
Flexural Properties of Tetra-Axial Woven Fabric Composites on Lamination	Kouichi KOUKA, Hitoshi IWABUKI	
18 ステントの電解研磨における液温が仕上がりの重量におよぼす影響	窪田真一郎	45
The influence of solution temperature on finished weight of stent in electrolytic polishing process	Shinichirou KUBOTA	

【 外部発表 】

(誌上発表)

- | | | |
|--|--------------------------------------|----|
| 1 アルミニウム-すず合金からのウイスカ発生・成長 | 村上浩二・日野 実
水戸岡 豊・金谷輝人 | 47 |
| 2 Effect of aluminum surface state on laser joining between 1050P aluminum sheet and Polypropylene resin sheet using insert materials. | 日野 実・水戸岡 豊
村上浩二・浦上和人
永瀬寛幸・金谷輝人 | 47 |
| 3 Joining Mechanism between Aluminum and Polypropylene Resin Using Insert Materials by Laser Irradiation | 日野 実・水戸岡 豊
片山聖二 | 48 |
| 4 Application of Laser Removal Processings on Magnesium Alloy Anodized from Phosphate Solution | 日野 実・水戸岡 豊
村上浩二・西本克治
金谷輝人 | 48 |
| 5 生もと酒母における苦味ペプチドの動向 | 伊藤一成・福崎智司
産本弘之・三宅剛史 | 48 |
| 6 CaCO ₃ 粒子サイズがPP/SEBS/CaCO ₃ 複合材料の衝撃強度に及ぼす影響 | 日笠茂樹・永田員也
中村吉伸 | 49 |
| 7 PP/エラストマー/シリカ複合材料の力学特性におよぼすシリカ粒子径の影響 | 日笠茂樹・永田員也
中村吉伸 | 49 |
| 8 Laser Joining of Metal and Plastic Using Insert materials | 日野 実・水戸岡 豊
村上浩二・金谷輝人 | 49 |
| 9 Friction and wear properties on AZ91D magnesium alloy treated by anodizing from phosphate electrolytic solution | 日野 実・村上浩二
西條充司・引野修次
金谷輝人 | 48 |
| 10 ハイブリッド変性によるポリプロピレンの衝撃特性のコントロール | 日笠茂樹・永田員也
中村吉伸 | 48 |
| 11 Surface heat treatment of magnesium alloys by plasma electrolysis from phosphate electrolytic solution | 日野 実・村上浩二
西條充司・引野修次
金谷輝人・辻川正人 | 49 |
| 12 The Mode of Action of Sodium Hypochlorite in the Decolorization of Azo Dye Orange II in Aqueous Solution | 浦野博水
福崎智司 | 49 |
| 13 Formation and growth of tin whiskers on aluminum-tin alloys (アルミニウム-すず合金からのウイスカ発生・成長) | 村上浩二・日野 実
水戸岡 豊・金谷輝人 | 50 |

(口頭発表)

50 ~ 65

報 文

加熱処理とオゾン処理の併用による ステンレス鋼表面の超親水性化

Super-hydrophilization of Stainless Steel Surface by Heat Treatment with Gaseous Ozone

高橋和宏・福崎智司

Kazuhiro TAKAHASHI, Satoshi FUKUZAKI

キーワード 超親水性化/オゾン処理/熱処理/表面炭素濃度/表面水酸基

KEY WORDS Super-hydrophilization/ Ozone treatment/ Heat treatment/ Surface carbon content/Surface hydroxyl groups

要 旨

オゾン処理と熱処理の単独および併用処理がステンレス鋼表面の親水性におよぼす影響を、水の接触角、表面炭素濃度、水蒸気吸着等温線を測定することにより調べた。熱を併用したオゾン処理によりステンレス鋼表面は、超親水性の状態（水の接触角が 10° 以下）になった。2%オゾン処理と 100°C での加熱処理との併用で水の接触角は 81° から 10° まで低下し、 180°C の加熱処理と併用することで水の接触角は 2° まで低下した。超親水性化には、2つの過程が存在することがわかった。一つは表面に付着した炭素が減少していく過程で、炭素量の減少と共に水の接触角は 81° から 15° まで減少した。二つ目は、表面水酸基が脱離・再形成される過程であった。表面に付着していた有機物汚れの除去と、表面水酸基の脱離・再水酸化の結果、表面水酸基数は元の表面よりも増加した。

1 はじめに

オゾンガスは、微生物の不活化¹⁾、固体表面からの有機物の除去²⁾、ステンレス鋼表面の洗浄性の改善³⁾に利用できることが示されている。最近、我々のグループでは、オゾンガス存在下で熱処理を行うことにより、ステンレス鋼表面の表面電荷密度を制御できることを見いだしている⁴⁾。この研究の過程で、オゾン処理と熱処理を併用することによりステンレス鋼表面が水の接触角で 10° 以下の“超親水性”状態になることを見いだした。超親水性状態(表面自由エネルギーが高い)になるという現象は、光照射した酸化チタンについても報告がある^{5, 6)}。固体の表面自由エネルギーは、塗料の定着やマイクロ流路への送液において重要な指標となっている。固体表面の表面エネルギーは、表面の清浄度や表面水酸基と密接に関っていると考えられているが、超親水性状態に関しては不明な点が残されている^{5, 6)}。

表面への水の接触角測定は、固体の表面エネルギーを評価する最も簡単な方法である。一般的にガラスや金属表面は大きな表面エネルギーを持ち、水の

接触角は小さい値を示す。ステンレス鋼表面の場合、表面仕上げによっても異なるが、 $45^\circ \sim 58^\circ$ の接触角を示すことが報告されている⁷⁾。表面に大気中から炭化水素等の汚れが付着すると水の接触角はより大きな値を示すようになるため、水の接触角測定は鋭敏な表面汚染度の指標として用いられている⁸⁾。

表面水酸基は表面への水分子の解離吸着により形成され、固相の一部となっている^{9, 10)}。通常水分子は、表面水酸基上(化学吸着水)に水素結合により物理吸着するため、表面水酸基数が増えれば、表面はより親水性になる。ここで、化学吸着水は物理吸着水と比べると表面との結合力が高く、脱水酸化された表面は、水酸基が形成されている表面より表面エネルギーが高いため、水との高い親和性を示す。化学吸着水と物理吸着水の量は水蒸気吸着等温線より測定することが出来る^{9, 10)}。

本報告では、熱処理を併用したオゾンガス処理によるステンレス鋼表面の超親水性化のメカニズムの解明を目的とした。ステンレス鋼表面の超

親水性化には、表面の汚れの除去だけではなく、表面の脱水酸化が重要な要因であることを述べる。

2 実験方法

2.1 実験材料

ステンレス鋼試料は、#400 番研磨を施した SUS316L の板材 (9×18×1mm) と平均粒径 8 μm ステンレス鋼粒子 (SUS316L, ㈱ニラコ) を用いた。ステンレス鋼板およびステンレス鋼粒子は、アセトンとエタノールによる超音波洗浄後、40℃で 24 時間乾燥させた後に使用した。

2.2 ステンレス鋼板の表面処理および表面の評価

ステンレス鋼板表面への表面処理は、電気炉内 (25~270℃) に設置した円筒形のガラス管 (直径 15mm×300mm) 内で行った。ガラス管内に試験片を置き、純酸素 (99.999vol%) または 2vol% のオゾンガス (M001, オーニット㈱) を含む酸素を 1.0 L/min の流速で 60 分間通気させた後、純酸素中で室温まで冷却した。

水の接触角は、1.5 μl の水滴をステンレス鋼表面に着滴させ、接触角測定装置を使用して計測した (Dropmaster 500, 協和界面科学㈱)。接触角の測定は表面処理後 2 分以内に行った。

表面元素組成は単色化 AlKα 線 (12kV, 25mA) を使用した X 線光電子分光分析 (XPS; JPS-9200, 日本電子) により行った。

2.3 ステンレス鋼粒子の表面処理および水蒸気吸着等温線の測定

表面処理による表面水酸基数の変化を調べるためにステンレス鋼粒子の水蒸気吸着等温線を測定した。表面処理および水蒸気吸着等温線の測定は、耐熱性のガラス試料管中で行い、表面処理後のサンプルを大気と接触させずに水蒸気吸着等温線の測定を行った。1g のステンレス鋼粒子を流通式試料管に入れ、自動ガス吸着装置 (BELSORP-max, 日本ベル㈱) に接続した。ガス吸着装置にオゾン発生装置 (AP-3000, 岩谷産業㈱) を接続した。純酸素 (99.999%) または 2vol% オゾンガスを 50ml/min で試料管中に通気させ、試料管を 25℃または 180℃で 1 時間保持した。処理後、サンプルを純酸素流通下で 25℃までに冷やした後、水蒸気吸着等温線を測定した。

ステンレス鋼粒子が入った試料管を 25℃にて 1×10^{-3} Pa 以下の減圧下で 12 時間保持し、表面の物理吸着水を完全に除去した後^{9, 10)}、吸着温度 25℃で水蒸気吸着等温線を測定した (1 回目)。オゾン処理により表面水酸基 (化学吸着水) が除去される場合、この吸着等温線には化学吸着水と物理吸着水の両方が

含まれている。測定後、再度 25℃にて 1×10^{-3} Pa の減圧下で 12 時間真空前処理後、吸着温度 25℃で水蒸気吸着等温線を測定した (2 回目)。この吸着等温線は、物理吸着水の吸着を示している。1 回目と 2 回目の水蒸気吸着等温線の差が、処理により表面から離脱した化学吸着水の量に相当する^{9, 10)}。水分子の単分子吸着量 (V_m) は BET 法により算出した。

表面処理による比表面積の変化を、-196℃における Kr 吸着等温線より測定した (BELSORP-max, 日本ベル㈱)。

3 結果および考察

3.1 酸素雰囲気下での熱処理

図 1 にステンレス鋼表面への水の接触角および表面炭素濃度におよぼす酸素中での 1 時間の加熱処理の影響を示す。処理温度が 25℃から 270℃に増加するにつれ、水の接触角は 81° から 15° に減少し、表面炭素濃度は 52 atom% (25℃) から 8 atom% (270℃) へと減少した。加熱処理の時間依存性を調べるため、加熱温度を 180℃に固定して、10、30、60、120 分間の処理を行い、図 1 と同様の実験を行った (データは示さない)。水の接触角と表面炭素濃度は 60 分間までは処理時間の増加に伴いだらかに減少し、それぞれ 22° および 21 atom% まで低下した。処理時間を 120 分まで延長しても水の接触角および表面炭素濃度は変化しなかった。

図 2 に表面炭素濃度と水の接触角の関係を示す。図 2 中の○は図 1 のデータを、△は前述の 180℃で処理時間を変えた場合のデータをプロットしている。表面炭素濃度と水の接触角の間には高い相関があった ($R=0.922$)。このことから表面の有機物汚れが水の接触角に影響を与える因子の一つであることが確認された。しかし、表面の有機物汚れを除去するだけでは、水の接触角は 15° までの低下に留まった。

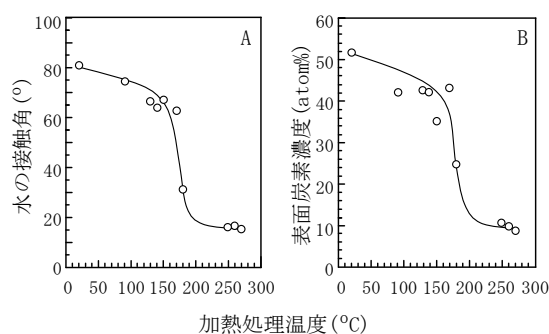


図 1 ステンレス鋼表面の水の接触角(A)および表面炭素濃度(B)におよぼす酸素中での 1 時間の加熱処理の影響。

3.2 室温でのオゾン処理

図3はステンレス鋼表面への水の接触角および表面炭素濃度におよぼす、1時間のオゾン処理(1.2~3.6 vol%)の影響を示す(25°C)。オゾン濃度が増加するにつれて水の接触角は81°から29°に低下した。この時、表面炭素濃度は51 atom%から43%へと低下していた。オゾン濃度を2vol%に固定して処理時間を240分まで延長して同様の実験を行ったところ、表面炭素濃度は43 atom%から40 atom%とわずかに低下したが、水の接触角は変化しなかった。25°Cでの1.6 vol%から3.6 vol%の濃度のオゾン処理は、表面炭素濃度と水の接触角をわずかに低下させるに留まった。

3.3 オゾン処理と加熱処理の併用効果

図4に、ステンレス鋼表面への水の接触角および表面炭素濃度におよぼす2vol%オゾン雰囲気下での加熱処理(1時間)温度の影響を示す。加熱温度が100°Cを超えると、水の接触角は10°以下の超親水性の状態になった。加熱温度が120°Cになると水の接触角は5°以下になり、160~180°Cの処理で水の接触角は2°まで低下した。この時、表面炭素濃度は16 atom%(100°C)、7 atom%以下(180°C)へと低下した。以上のことから、酸素雰囲気下で270°Cの加熱処理を行った場合の表面炭素濃度8 atom%と同レベルの表面炭素濃度であっても、オゾン存在下での加熱処理により、ステンレス鋼表面が超親水性の状態になることが確認された。このことより、表面の超親水性化には、表面に付着した汚れの除去以外の要因があることがわかる。

3.4 表面化学組成の変化

オゾン処理と加熱処理の併用処理(加熱オゾン処理)によるステンレス鋼の表面化学組成の変化をXPS分析により調べた。図5にFe2p_{3/2}(A)、Cr2p_{3/2}(B)、O1s(C)、C1s(D)のXPSスペクトルを示す。ステンレス鋼には、未処理(a)、加熱オゾン処理(b; 2 vol%, 180°C, 1時間)、加熱オゾン処理後、後加熱処理(c; 窒素中, 210°C, 1時間)を施した。Fe2p_{3/2}スペクトル(図5A)は主としてFe₂O₃やFeOOHに相当する709.8 - 710.8 eVのピークで構成されていた¹¹⁾。aと比べてbのピークが大きいことから、加熱オゾン処理によりFeの表面濃度が増加していることがわかる。C1sスペクトル(図5D)は、C-C(284.7 eV)、C-O(286.5 eV)、COO(288.8 eV)から構成されていた¹¹⁾。bはaと比べると疎水性の炭化水素(C-C)のピークが大きく減少していることが確認された。O1sスペクトル(図5C)に着目すると、aでは、M-O-M(Mは金属)に相当する530.0 eVとM-OHに相当する531.5 eVの二つのピーク

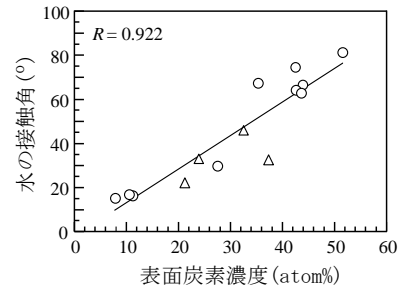


図2 酸素雰囲気下での加熱処理後の表面炭素濃度と水の接触角の関係。

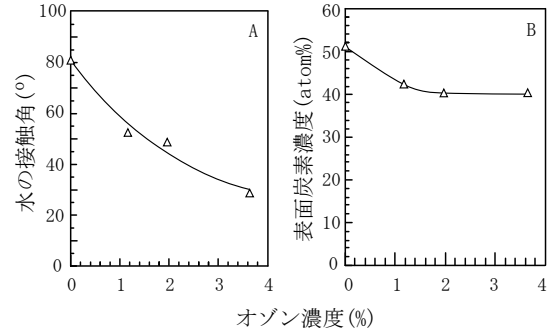


図3 ステンレス鋼表面への水の接触角(A)および表面炭素濃度(B)におよぼすオゾン処理濃度の影響(室温, 1時間)。

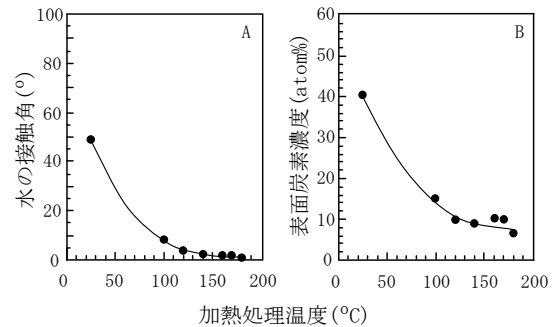


図4 ステンレス鋼表面への水の接触角(A)および表面炭素濃度(B)におよぼす2vol%オゾン雰囲気下での加熱処理温度の影響(処理時間: 1時間)。

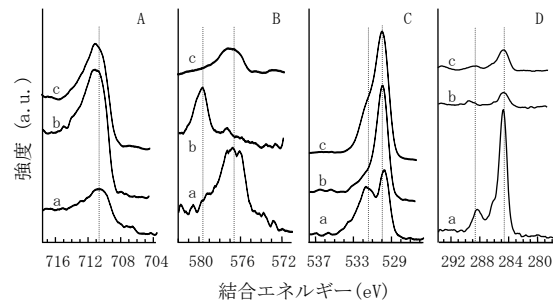


図5 XPS スペクトル(Fe2p_{3/2}[A], Cr2p_{3/2}[B], O1s[C], C1s[D])。測定には未処理(a)、加熱オゾン処理(b; 2Vol%, 180°C, 1時間)および加熱オゾン処理後、後加熱処理(c; 窒素中, 210°C, 1時間)を施したステンレス鋼板を用いた。

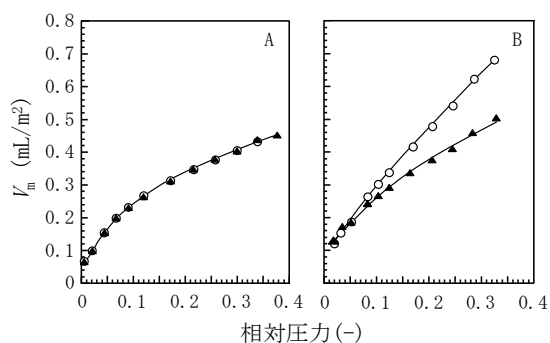


図6 未処理(A)および加熱オゾン処理(2vol%, 180°C, 1時間)を施したステンレス鋼粒子に対する1回目(○)および2回目(▲)の水蒸気吸着等温線

クが見られたのに対して、bでは531.5eVのピークが大きく減少していた^{11,12)}。このピークにはM-OHの他にC=O(C1sのピーク中で531.5 eVに相当)が含まれている。加熱オゾン処理で減少するのは主としてC-Cであることから、C=Oの減少の影響は小さいと考えられる。従って、531.5 eVのピークの減少は、M-OH(表面水酸基)の減少に起因すると考えられる。Cr2p_{3/2}スペクトルは、aの場合Cr₂O₃やCrOOHに相当する577.6 - 577.2 eVのピークが主であったのに対して、bのスペクトルでは、579.6 eVのCrO₃に相当する示すピークが主となっていた¹¹⁾。CrO₃は水との親和性が高いため、超親水性化の要因となる可能性がある。そこで、CrO₃の還元を目的とした窒素中(99.99 vol%)での後加熱処理(210°C, 1時間)を試みた。図5Bのbとcに着目すると、CrO₃(579.6 eV)が減少し、Cr₂O₃を主体とするスペクトルに還元されていることが確認された。この時、水の接触角は5°であったことから、CrO₃の生成は、超表面の親水性化に影響をおよぼすと考えられるが、超親水性化の主たる原因ではないと考えられた。

3.5 化学吸着水と物理吸着水

加熱オゾン処理が、表面水酸基(化学吸着水)におよぼす影響を確認するため、単分子層吸着が起こる相対圧力範囲内で水蒸気吸着等温線の測定を行った。図6に、未処理および加熱オゾン処理(2vol%, 180°C, 1時間)後のステンレス鋼粒子に対する1回目および2回目の水蒸気吸着等温線を示している。未処理の場合、1回目と2回目の水蒸気吸着等温線は一致した。加熱オゾン処理を行うと、1回目の吸着等温線は2回目の吸着等温線より大きい値を示した。1回目の水蒸気吸着等温線よりBET解析で求めた水分子の単分子吸着量 V_m は、0.59 ml/m²であり未処理の場合の V_m (0.32 ml/m²)より1.84倍も大きかった。これらのことより、加熱オゾン処理により表面の化学吸

着水が脱離されることが確認された。また、加熱オゾン処理を行った場合の2回目の水蒸気吸着等温線から求めた V_m は0.41 ml/m²であった。1つの水分子が2つの表面水酸基に対して吸着すると仮定すると、加熱オゾン処理後の最終的な表面水酸基数は15.8から20.0 OH/nm²に増加していた^{9, 10)}。

4 結言

ステンレス鋼表面の親水性は、表面炭素濃度の減少に伴い増加するが、加熱処理のみでは超親水性の状態にはならなかった。加熱オゾン処理は表面炭素濃度を減少させるだけでなく、表面の化学吸着水も除去していた。加熱オゾン処理の結果、表面の汚れと化学吸着水が除去されるため、より表面エネルギーの高い準安定状態になり、表面が超親水性状態になると考えられた。

5 参考文献

- 1) D. Graham, : *Food Technol.*, 51, 72 (1997).
- 2) K. Takahashi, K. Koike, and S. Fukuzaki: *Biocontrol Sci.*, 8, 87 (2003).
- 3) S. Fukuzaki, H. Urano, M. Hiramatsu, and A. Takehara: *Biocontrol Sci.* 6, 87 (2001).
- 4) S. Fukuzaki, A. Takehara, K. Takahashi, M. Hiramatsu, and K. Koike: *J. Surface Finish Soc. Jpn*, 54, 1034 (2003).
- 5) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigashi, T. Watanabe: *Nature*, 388, 431 (1997).
- 6) R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, and K. Hashimoto: *J. Phys. Chem. B*, 103, 2188 (1999).
- 7) M. N. Leclercq-Perlat, and M. Lalande: *J. food engineering* 23, 501 (1994).
- 8) C. -Y. Wang, H. Groenzin, H, and M. J. Shultz: *Langmuir*, 19, 7330 (2003).
- 9) T. Morimoto, T. M. Nagao, and F. Tokuda: *J. Phys. Chem.*, 73, 243 (1969).
- 10) T. Morimoto, M. Nagao, and J. Imai: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44, 1282 (1971).
- 11) N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, M. Shigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima, and Y. Nagasawa: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. JEOL, Tokyo (1991).
- 12) A. Rossi, B. Elsener, G. Hähner, M. Textor, and N. D. Spencer: *Surf. Interface Anal.*, 29, 460 (2000).

生もと酒母における酵母の有機酸代謝特性

Organic Acid Metabolism Properties of Yeast in *Kimoto* Seed Mash

伊藤一成・産本弘之・三宅剛史

Kazunari Ito, Hiroyuki Sammoto and Tsuyoshi Miyake

キーワード 生もと酒母 / 酵母 / 有機酸
KEY WORDS *Kimoto* seed mash / Yeast / Organic acid

要旨

生もと酒母では、湧き付以後も酵母の増殖に伴うグルコース濃度の減少が見られず、完成時まで高濃度で維持され、ピルビン酸が高生成していた。これは発酵中に効率的な糖化反応が維持され、完成時の酵母が高活性状態であることを意味する。これが長い枯らしにも耐えうる一要因であると推察した。また、リンゴ酸はほとんど生成されず、コハク酸が発酵後半に生成されていた。アミノ酸の動向をあわせて考えると、生もと酒母における酵母では発酵後半においても TCA 回路が酸化的方向へ受動的に動いていることが推察された。

1 はじめに

清酒には多くの有機酸が含まれているが、乳酸、コハク酸、リンゴ酸で約 80%以上を占める¹⁾。乳酸の半分以上、コハク酸とリンゴ酸の大部分がもろみで生成する¹⁾が、これらの生成は製造条件により大きく異なり、酵母による有機酸代謝の多様性が伺える。これまでもろみにおける酵母の有機酸代謝について、コハク酸の約半分は、その初期に TCA 回路が酸化的方向に動くことで生成され、後半に還元的方向でリンゴ酸とコハク酸が生成されることが明らかになっている²⁾。リンゴ酸とコハク酸は主にグルコースからピルビン酸を経て生成されるが、グルコースにより抑制を受ける転写因子 HAP 複合体が酸化的リン酸化、呼吸系、電子伝達系、TCA 回路中の有機酸生成関連遺伝子を高発現させる¹⁾。また、嫌気的条件下においてコハク酸の生成は、アスパラギン酸により負の調節を受け減少する²⁾。加えて、アミノ酸が少ないとコハク酸の生成量も少ないこと、リンゴ酸の高生成には窒素源としてのアミノ酸が少ないことが必要とされるなど、アミノ酸量と有機酸生成の関連性も示唆されている²⁾。しかし、もろみの製造条件が酵母の有機酸代謝に与える影響については、良好な発酵と酢酸生成の関連性³⁾以外、具体的な報告はほとんどない。

ところで林田ら⁴⁾は、清酒製造における有機酸生成は、酒母の型よりも、もろみの製造条件による影響が大きいことを論じている。しかしながら有機酸に限らず、酵母が酒母育成中に得た代謝特性は、もろみの製造管理条件に大きく影響を及ぼす。したがって、各酒母における酵母の代謝特性を理解することは重要である。酒母における有機酸の生成については、実醸造の試料分析による速醸もと、高温糖化もと、生もと、山廃もとの報告例⁵⁾がある。その中で生もとでは、コハク酸やリンゴ酸が少ない傾向であることなどが報告されているが、どのもとにおいても製造場や仕込みの差違が大きいため、それ以上の明確な解釈が示されていない。

生もと酒母を用いた醸成酒は、香味に幅があり熟成によってバランスが整う酒として広く認識されている。また、生もと酒母は“強く”、長い枯らしにも耐え、もろみの仕込み、その後の発酵が安定して進むことも知られている。生もと酒母の解析から、酵母がエタノール耐性を獲得する(パルミチン酸の取り込みにより細胞膜が強くなる)⁶⁾こと、アミノ酸が高生成されることで酵母の栄養源が豊富にある⁶⁾ことなどが明らかになっており、これらが生もと酒母の“強さ”に寄与していると思われる。

生もとは、寄与する微生物の活動とそれにより生産される化合物から、打瀬、暖気入れ、湧き付以後の 3 つの期間に分けることができ、酵母は主に湧き付以後の期間に活動する。我々が構築した生もと酒母の小仕込みモデル⁷⁾では、5 日目までが打瀬、6-13 日目までが暖気入れ、それ以降が湧き付以後に相当する。一方速醸もとでは、およそ 4 日目以降が湧き付以後に相当する。本研究では、この小仕込みモデルを用いて、速醸もとと比較することで生もと酒母の成分特性を調べることにした。そこで得られた分析結果をもとに、生もと酒母の湧き付以後の期間における酵母の代謝特性について、糖代謝、アミノ酸代謝、有機酸代謝の観点から考察を行った。

2 実験方法

2.1 小仕込み試験

乳酸菌は酒造会社の生もと酒母から分離同定した No. 2-4 株⁸⁾を MRS 液体培地(ベクトン・ディッキンソン)で 30℃、1 晩静置培養したものを用いた。酵母はきょうかい 701 号を YPD 液体培地(ベクトン・ディッキンソン)で 30℃、1 晩静置培養したものを用いた。

精米歩合 60%の α 米(徳島製麴、AA-60)と乾燥麴(徳島製麴、T-60)を用い、麴歩合 32.5%、汲水歩合 110%で総米 200g の小仕込みを行った⁷⁾。生もとでは、仕込み時に 12mg/l の亜硝酸ナトリウムと 0.2ml の乳酸菌培養液を、13 日目に酵母培養液を 4ml 添加した。

温度管理は恒温器で行い、打瀬として7℃で5日間保持した後、暖気入れとして1日1℃ずつ昇温させ、湧き付休みとして23℃で3日間保持し完成とした(20日間)。一方速醸もとは、仕込み時に1.54mlの乳酸と4mlの酵母培養液を添加し、10℃から1日1℃ずつ昇温させ、湧き付休みとして23℃で3日間保持し完成とした(11日間)。それぞれの小仕込みから経時的にサンプルを採取し、遠心分離(4500xg、15分)により分析試料とした。

2.2 糖の分析

蒸発散光法で検出する Alliance2695/ELSD システム(ウォーターズ)と High-Performance Carbohydrate カートリッジカラム(ウォーターズ)を用いたグラジエント法(アセトニトリル/水)により、グルコースおよびオリゴ糖を分析した。

2.3 アミノ酸の分析

JLC500/V アミノ酸分析計(日本電子)を用いて行った。

2.4 有機酸の分析

Prominence 有機酸分析システム(島津製作所)と Shim-pack SCR-102H カラム(島津製作所)を用いてボストカラム法により行った。

3 結果と考察

3.1 生もとにおける糖の動向

糖の濃度と組成は、酵母によるアルコール発酵に最も大きな影響を与える。まず生もとと速醸もとにおいて、酵母の増殖とエタノール生成に大きな違いは見られなかった。そして図1に示すように、生もとでは、打瀬から暖気入れの期間にグルコースが約340mg/mlまで徐々に上昇し、湧き付以後は約300mg/mlで維持されていた。一方速醸もとは、湧き付時290mg/mlから完成時40mg/mlと急激に減少していた。また生もとにおける4-18鎖のオリゴ糖の総和は、湧き付休みに40mg/mlまで徐々に上昇し、その後15mg/mlまで減少した。一方速醸もとは、6日目以降30mg/mlから15mg/mlまで徐々に減少していた。興味深いことに生もとでは、完成時のグルコース濃度が速醸もとの6倍以上にもなっていることが判った。糖の組成をみると、生もとでは発酵期間を通してグルコースの割合が約90%以上に維持されているのに対し、速醸もとは発

酵経過とともにオリゴ糖の割合が増加していた。これらことから、生もとでは効率的な糖化反応が継続することで、湧き付以後もグルコースが高濃度で維持されることが見て取れる。一方速醸もとは、湧き付以後は酵母によるグルコース消費が糖化反応を上回っているため、糖濃度の減少が早く大きくなると考えられた。

3.2 生もとにおけるアミノ酸の動向

糖の代謝(アルコール発酵)とアミノ酸および有機酸の代謝は相互に密接に関係している。生もとと速醸もとにおいては、アミノ酸濃度に大きな違いが生じる⁶⁾。我々のモデル生もとにおいても、総アミノ酸濃度が速醸もとの約3倍近くになっていることが確認できた⁷⁾。そこで、アミノ酸の組成と動向について解析を行った。その結果を図2に示す。

生もとでは、打瀬と暖気入れの期間に全てのアミノ酸で経時的な上昇が見られた。なかでもAla、Arg、Glu、Gly、Val、Leu、Asp、Serなどが多く蓄積されていた。湧き付以後では、大きく3つのグループ、①継続して生成蓄積するもの(Ala、Arg、Gly、Tyr、Pro)、②湧き付休み以後に減少が見られるもの(Glu、Val、Leu、Phe、Ile)、③減少するもの(Asp、Ser、Thr、Lys、Met)に分類できた。一方速醸もとは、Ala、Pro、Glyが経時的に生成蓄積し、Glu、Argは初期に減少するがその後蓄積が見られた。しかしその含量は、生もとと比較するといずれも非常に少なかった。また、これら以外のアミノ酸は極めて低濃度で推移した。

酵母添加前である打瀬と暖気入れの期間中、アミノ酸生成の主要因は米タンパク質の分解であると思われる。生もとでは、この米タンパク質の分解が効率よく進み⁶⁾、酵母添加時には、酵母の活動に必要なアミノ酸が既に十分量存在していることが判る。またグルコースも十分存在していることから、酵母添加後は、これらのアミノ酸は酵母にとって必要なタンパク質の合成に利用され、TCA回路などのエネルギー獲得向けには資化(消費)されていないと考えられる。これらことから、酵母添加後のアミノ酸の変動要因は、さらなる米タンパク質の分解、酵母によるタンパク質合成への利用による消費、酵母の解糖系およびTCA回路からの生成の3点が挙げられる。酵母添加前の動向から酵母添加後も、米タンパク質から分解生成されるのは主に

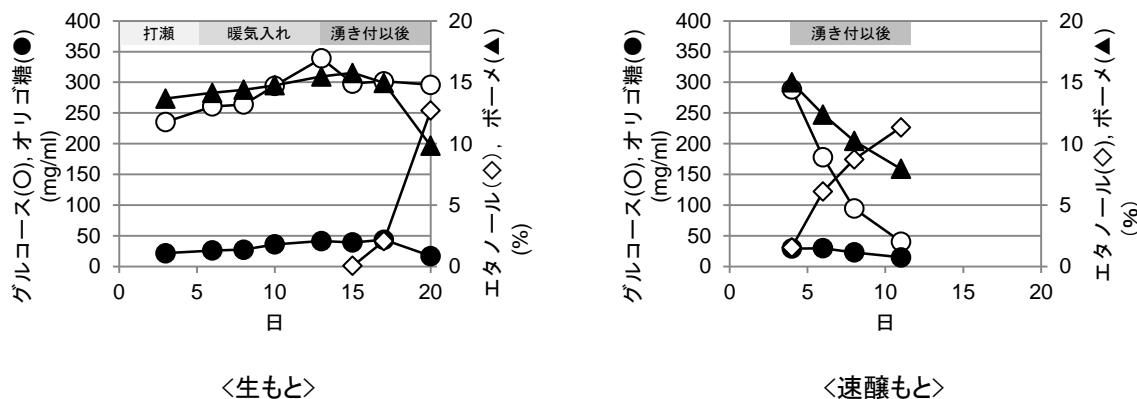


図1 生もとと速醸もとにおけるグルコースとオリゴ糖の変動

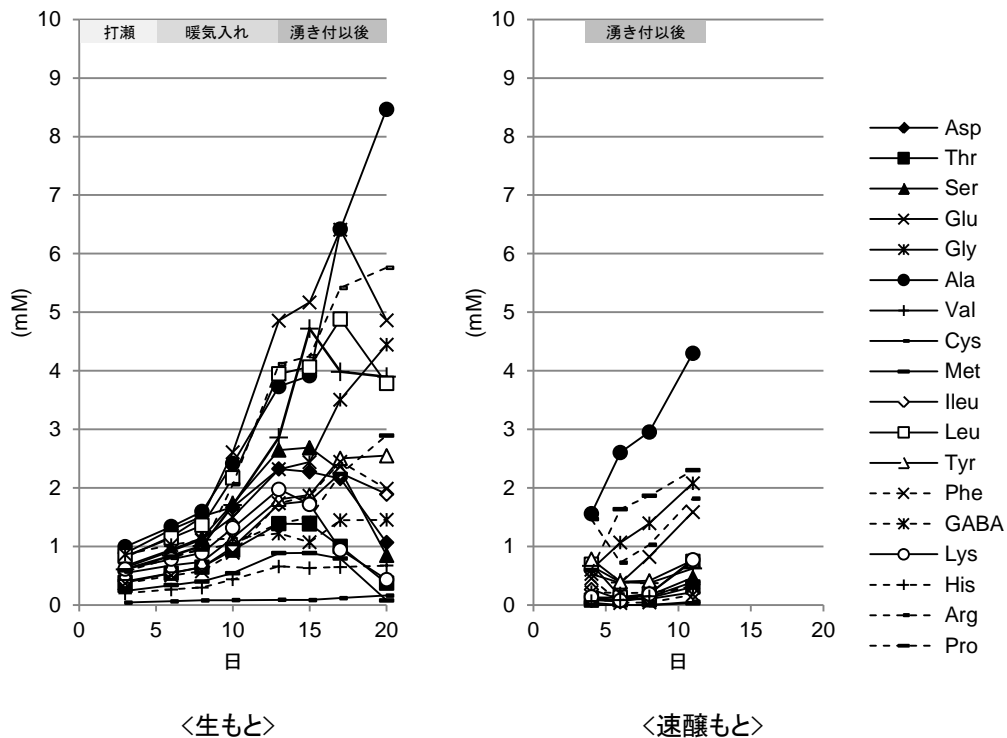


図2 生もとと速醸もとにおけるアミノ酸成分の変動

Ala、Arg、Glu、Gly、Val、Leu、Asp、Serなどであると考えられる。上記③の酵母添加後減少するアミノ酸(Ser以外がアスパラギン酸ファミリー)は、酵母によってタンパク質合成に利用されるだけで、生成に関連する代謝はほとんど動いていないと考えられる。一方、酵母による消費が米からの分解と酵母の代謝による生成を最終的に上回っているアミノ酸が②で、米からの分解と酵母の代謝による生成が継続して酵母による消費を上回っているアミノ酸が①である。酵母添加後も蓄積が目立つのは、解糖系から生成されるアミノ酸(ピルビン酸ファミリーなど)と、TCA 回路の α ケトグルタル酸(α ケトグルタル酸ファミリー)から生成されるアミノ酸である。これは、湧き付以後もグルコースが高濃度で維持されていることで解糖系が継続して動き、受動的にTCA回路が主に酸化的方向へ動くことに起因していると考えられる。一方速醸もとでは、グルコースの消費が早いので、解糖系から生成されるアミノ酸(ピルビン酸ファミリーなど)の生成が少ない。そしてさらなるエネルギーを得るために、必要なアミノ酸を資化することでTCA回路を能動的に酸化的方向へ動かしているのではないかと考えられる。

3.3 生もとにおける有機酸の動向

生成蓄積される有機酸について分析を行った結果を図3に示す。いずれの酒母でも、主要成分は乳酸であった。速醸もとでは添加した乳酸が約4000ppmで一定に存在、生もとでは暖気入れ以降から乳酸の生成が活発に始まり、湧き付休み時で最高の約7000ppm以上になり、そのまま残存していた。それ以外の有機酸では、コハク酸と酢酸が最終的に主要成分となった。

速醸もとでは、コハク酸と酢酸が徐々に生成し、ピルビン酸は6日目で最高となり以後減少、リンゴ酸は後半になり生成が始まるが、フマル酸は検出されなかった。生もとでは、酵母添加後から酢酸が徐々に生成し、ピルビン酸は後半になり上昇、クエン酸は酵母添加2日後で最高となり以後減少、リンゴ酸は徐々に減少、フマル酸は酵母添加以降で検出されず、コハク酸は発酵後半で急激に生成され蓄積していた。

糖とアミノ酸の動向もあわせて考えると、速醸もとでは、経時的なグルコースの消費に伴い、解糖系が動きピルビン酸が一時蓄積、さらにエネルギー獲得のためにTCA回路が酸化的方向に動くことでコハク酸の生成が初期から起こっていると考えられる。そして、発酵後半になると、TCA回路が還元的方向にも動くことで、リンゴ酸の生成が起きていると思われる。一方生もとでは、湧き付以後もグルコースが高濃度で維持されていることで解糖系の代謝が継続(これだけでエネルギーが獲得できる)し、後半になるほどピルビン酸が生成蓄積される。これに伴い、TCA回路が受動的に酸化的方向に動き続けることで、発酵後半のコハク酸の高生成(還元的方向には動かさずリンゴ酸は生成されない)につながっていると推察された。このような違いが、生もとと酒母育成時における酵母の有機酸代謝の大きな特性であると考えている。

4 まとめ

生もとと速醸もとの小仕込みモデルを用いて、酒母の成分特性を調査した。得られた結果をもとに、生もとにおける酵母の有機酸代謝特性について考察を行った。

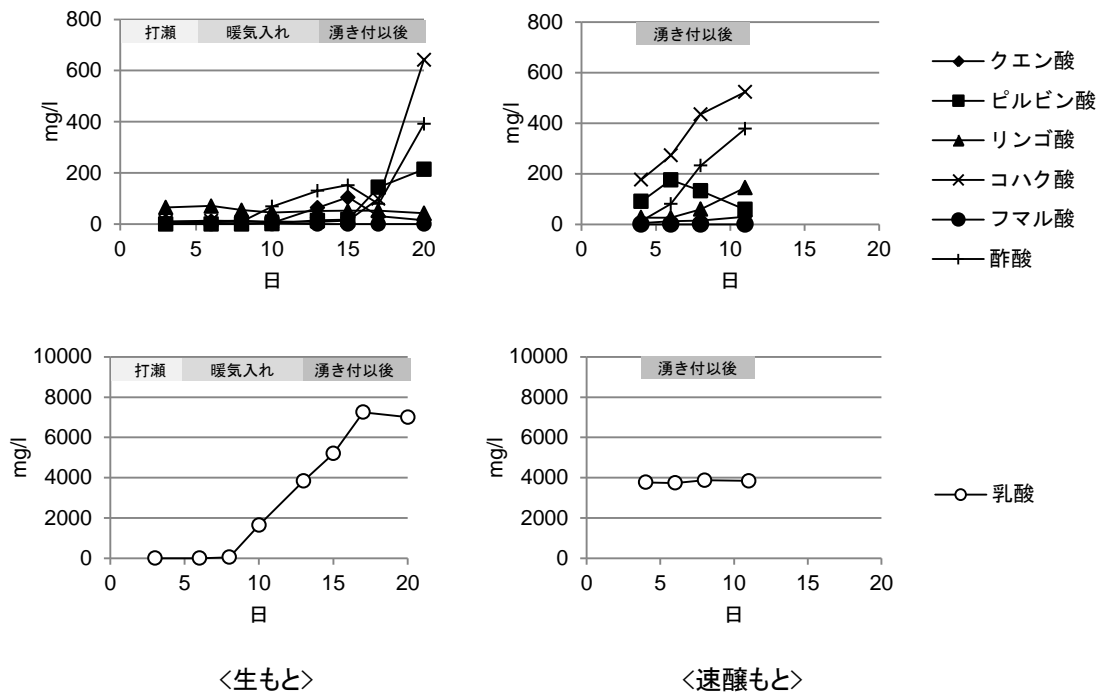


図3 生もとと速醸もとにおける有機酸成分の変動

生もとでは、完成時までにはピルビン酸が高生成することで、酵母が高活性状態であること、発酵後半においてもTCA回路が酸化的方向へ受動的に動くことで、リンゴ酸はほとんど生成されず、コハク酸が発酵後半に生成されることなどを示すことができた。

参考文献

- 1) 浅野忠男: 生物工学会誌, **85**, 63-68 (2007)
- 2) 久保義人: 福井県農業試験場研究報告, **44**, 34-40 (2007)
- 3) 林田正典, 上田隆蔵, 寺本四郎, 高岡祥夫, 今

- 村武司: J. Ferment. Technol., **48**, 98-102 (1970)
- 4) 林田正典, 上田隆蔵, 寺本四郎: J. Ferment. Technol., **46**, 85-91 (1968)
- 5) 森太郎, 渡辺和夫, 上田隆蔵, 北川栄三: 醗酵工学会誌, **38**, 581-587 (1960)
- 6) 溝口晴彦, 原昌道: 日本醸造協会誌, **105**, 124-138 (2010)
- 7) 伊藤一成, 福崎智司, 産本弘之, 三宅剛史: 日本醸造協会誌, **106**, 687-693 (2011)
- 8) 伊藤一成, 三宅剛史, 利守忠義: 岡山県工業技術センター報告, **35**, 17-18 (2009)

箱形状試料に対する磁気シールド評価システムの開発

Development of Measurement System of Magnetic Shield for a Box Shaped Sample

渡辺 哲史, 西山 信一*1, 池田 智明*2, 松本 倫典*2

Tetsushi WATANABE, Shin-ichi NISHIYAMA, Tomoaki IKEDA, Michinori MATSUMOTO

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/箱形状
KEY WORDS Electromagnetic shield/Shield measurement/Measurement system/
Magnetic shield/Box shaped sample

要 旨

電子機器の樹脂筐体に対してシールドが必要とされているが、箱形状の物体に対して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、箱形状の物体に対して、0.1MHz~30MHzの範囲における磁気シールド効果を測定するシステムを構築した。また、試作した樹脂シールド筐体のシールド特性を評価し、従来手法である板状態でのシールド評価では現れないシールドの欠陥の検出が可能となり、また、その改良効果を検証することが可能となった。

1 はじめに

近年、自動車は燃費性能が重要視され、これを改善するために軽量化が要求されている。このため、従来は金属部品で構成されていたものを樹脂化することが検討されている。この対象として、電装品を収納する筐体も検討されている。電装品の筐体には外部との電磁波のシールドを必要とするため、樹脂に対してシールドを施す手法が種々開発されている。しかし、箱形状の物体に対するシールド性能を評価する標準的な測定法は確立されていない。そこで、本研究において、箱形状物体のシールド性能を測定するシステムを開発し、試作したシールド筐体の性能を評価した。

2 目的

シールド性能を評価する手法としては、数種類の標準的な測定法(測定ジグ)が存在するが、いずれも板状の試料に対するものである。これは板状のシールド材料の性能を評価する手法としては十分に有効であるが、実際に使用される箱形状におけるシールド効果の評価としては不十分であると考えられる。これは、箱形状においては曲げた角部分、複数の部材の接続部などからのシールドの漏れなどが評価されないためである。

これらの影響も含めて評価するためには、実際に箱形状のサンプルを作成し、シールド評価を行なうことが必要である。そこで、曲げ・接続部の要素を含む箱形の試料に対するシールド評価シ

ステムを構築し、これらの影響を評価することを目的とする。

3 評価システムの構築

3.1 評価システムの仕様設計

評価システムは図1に示す測定系とし、構築に当たっては、以下の条件を考慮し、評価システムの仕様設計を行なった。

- (1) 評価の対象はAMラジオ帯域を中心とする0.1MHz~30MHzの範囲の磁気シールドとする。
- (2) シールド測定のダイナミックレンジは50dB程度を目指す。
- (3) 試料は樹脂成形し易いように、フランジ付き箱形とし、蓋に相当する部分は金属板を用いる。(有効内寸180×120×100(H) mm)
- (4) 受信アンテナ(Rx)は既存のループアンテナ(R/S HFH-Z2)を使用する。
- (5) 送信アンテナ(Tx)はシールド箱内に収まるループアンテナを製作する。
- (6) 受信には感度の高いレシーバー(R/S ESS)

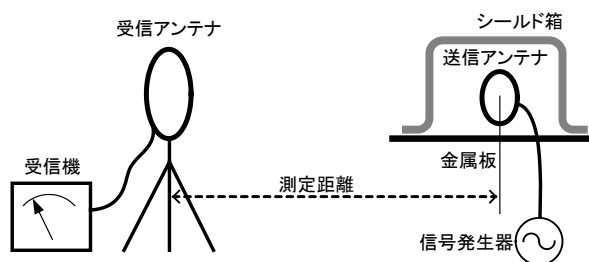


図1 シールド評価システム構成図

1 (株)メイト

2 長瀬産業(株)

を用いる。

(7) 測定距離は受信感度を高められ、距離精度の確保できる1mとする。

ループアンテナによる磁界は、ループの中心軸上では次式のように表される。

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

ここで、 r :測定距離(m), $\beta=2\pi/\lambda$, λ :波長(m), η :空間インピーダンス(Ω), I :電流(A), S :ループ面積(m^2)を表している。今回の測定周波数範囲において、 $r=1m$ 付近では、(1)式括弧内は第2項が主となり、磁界強度は $1/r^3$ に比例して減衰する。従って、測定距離の精度を $1m \pm 10mm$ とした場合、磁界強度は $\pm 3\%$ ($\pm 0.3dB$) の誤差範囲に収められる。

3.2 測定システムの初期評価

本システムにおいて、送信用のアンテナはループアンテナとするが、樹脂筐体の中に収め、ループ形状が変化しないように固定する必要がある。そこで、プリント基板上にループ状の配線を配置してループアンテナとすることとした。また、樹脂筐体の中に収めるため、プリント基板の寸法は $120 \times 80mm$ とし、ループアンテナのパターンは $90 \times 70mm$ の範囲内に配置した。巻き数の異なるループアンテナ数種を作成し、最適な特性のものを選んで使用することを検討した。その1例を図2に示す。

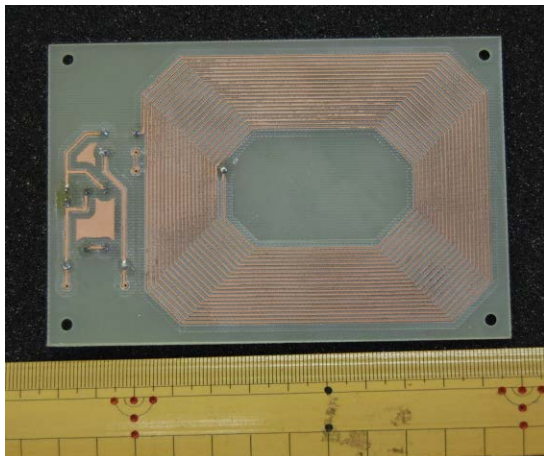


図2 作製した送信アンテナ(20回巻)

これを図3に示すように治具によって金属板上に固定した。試料はこの上から被せ、図4のように配置した。測定系全体は図5に示すように受信アンテナを送信アンテナから1mの距離に配置し、受信アンテナの中心と送信アンテナの高さが同じになるように送信アンテナ部の下に台となる発泡スチロールを置いた。

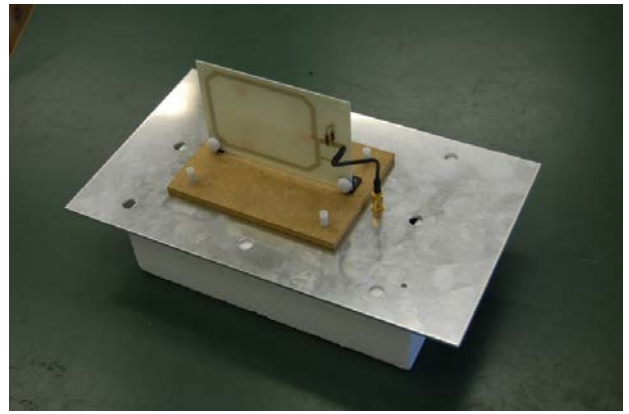


図3 送信アンテナ部



図4 試料を固定した送信アンテナ部



図5 測定風景(試料無し)

ここで、送信アンテナにレーシーバーのTracking Generator出力(出力電圧90dB μ V)を入力し、この状態における受信アンテナの出力電圧を測定した(図6 黒実線)。図6より、20MHz付近で異常に大きな受信電圧を観測した。送信アンテナ自身の最低次共振周波数は35MHz付近にあり、それ以下の周波数では平坦な特性であることを事前に確認していたため、アンテナ自身の特性とは考えられ

ない。また、接続ケーブルの長さを変えるとピークとなる周波数に変化が見られたため、接続ケーブルの共振によるコモンモード放射であると考え、送信アンテナに接続するケーブルにフェライトコアを装着した。その結果、受信電圧は図6破線で示すように平坦な特性が得られ、接続ケーブルによるコモンモード放射が抑制された。

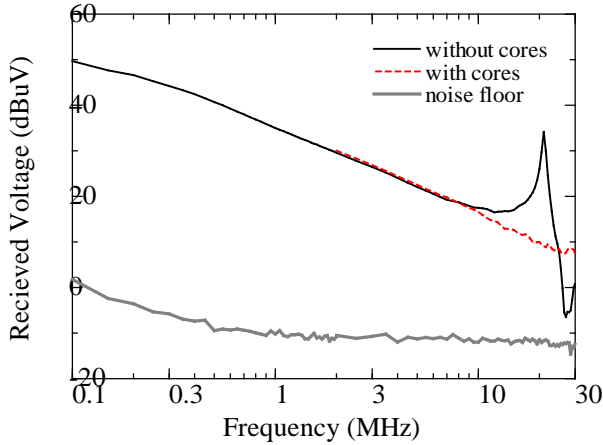


図6 試料無し時の受信特性

3.3 測定ダイナミックレンジの確保

シールド効果は、シールド材料を使用しない場合の受信電圧(V_o)とシールド材料を通過した場合の受信電圧(V_s)の比により定義される。シールド効果が高くなれば受信電圧は低くなるが、測定系の限界であるノイズフロア(V_n)以下にはならない。従って、測定のダイナミックレンジは V_o と V_n の比となる。図6において、測定のダイナミックレンジはdB表示となっているため、 V_o (破線)と V_n (灰色)の差で表され、対象とする周波数範囲全体で目標とする50dBを下回っている。

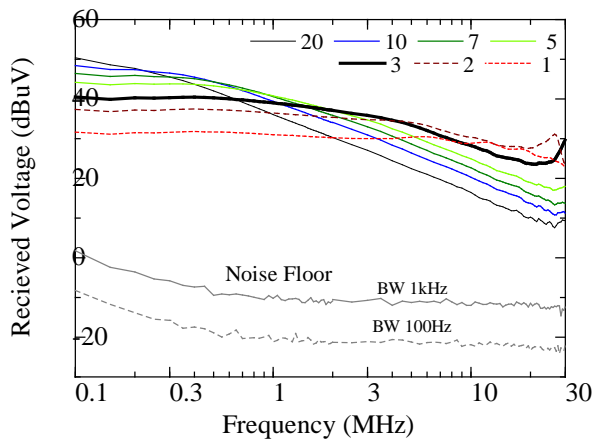


図7 巻き数の異なる送信アンテナの比較

これを改善するため、送信アンテナの改良によってより大きな受信電圧が得られないか検討を行った。今回は巻き数の異なる送信アンテナを用

意し、それぞれの送信アンテナを使用した場合の受信電圧を比較した(図7)。

図7より、受信電圧の周波数特性は、いずれのアンテナにおいても低周波部では一定で、高周波部では20dB/decの減少傾向となることが分かる。また、一定部分は巻き数が多い方が受信電圧が大きく、単調減少部分においては巻き数が少ない方が受信電圧が大きいことが分かる。そこで、対象とする周波数帯域全体を見た場合にAM放送帯(0.5MHz-1.5MHz)で受信電圧が高く全体のバランスの取れた3回巻きを使用することとした。

しかし、この送信アンテナを使用した場合においてもAM帯において45dB程度のダイナミックレンジしか確保できていない。そこで、ノイズフロアを下げることを検討する。ノイズフロアの元となっているノイズは主として熱雑音であると考えられるため、測定の帯域幅(BW)を小さくすることが有効であると考えられる。そこで、BWを1KHzから100Hzに下げることとし、測定時間1秒の平均値検波を用いることによって測定値を安定化させた。BWをこれ以上小さくすることも可能であるが、測定時間が指数的に増加するため、必要以上に小さくすることは行なわなかった。その結果、図7に示すようにノイズフロアを約10dB低下させることができ、10MHz以下において目標とする50dBのダイナミックレンジが確保できた。これによって、目標とする測定が可能となった。

4 試作シールドボックスの評価事例

前節で構築したシールド評価システムを用いて試作したシールドボックス(図8)の評価を行なった。このシールドボックスはインサート成形によって作製したものであり、図9に示す型抜きしたシールドシートを折り畳んだものが内側に張り付いた構造になっている。シールドシートはPET-アルミ-磁性シートの3層構造になっている。

また、比較検討用に同じ形でシールドの無い樹脂ボックスも作製した。この樹脂ボックスにシールド性能を付与するため、アルミ箔を図9と同様の形に切り出し、樹脂ボックスの内側に貼りつけ、比較用のサンプルとした。

これらのシールド性能測定結果を図10に示す。(a)が試作品、(e)がアルミ箔貼り付けを示す。グラフは下に行くほどシールド性能が高いことを表す。両者を比較すると、試作品のシールド性能が非常に低いことが分かる。これは、試作品に使用しているシールドシートの表面にPET層があり、金属製の底板との間に電気的な接続が無いためと考えられる。そこで、(b)4隅の取り付け穴、(c)8個全ての取り付け穴の周辺でPET層を削り落として底板との間の導通を確保した。その結果、シールド性能が大幅に向上した。また、測定に際して、

フランジ部の接触状況によって測定の再現性にばらつきが見られたため、(d)市販のシールド用ガスケットシートをフランジ部四辺に貼り付けた。また、(f)アルミ箔貼り付け品にも同様にガスケットを貼り付けた。その結果、両者は同程度のシールド性能を得ることができた。

(d)と(f)を比較した場合、まだ幾分アルミ箔貼り付けの方が高い性能を示しているが、これは、試作品においては、シールド用シートが箱を形成する際の糊代部分においても導通がないため、この部分からの漏れが寄与しているのではないかと推定される。

なお、10MHz以上におけるシールド測定結果は同様に劣化しているように見られるが、これは3.2節において観測されたコモンモード放射がフェライトコアによって十分には抑制されておらず、測定限界が現れているためと考えられ、正確に測定できていないものと推定される。この部分に関しては、今後改良の余地がある。

このように実際の箱形状の試料を作製してシールド評価を行なうことにより、実際の製品としてシールドボックスを作成する際の課題を抽出することができ、また、その改良の効果を検証することが可能となった。

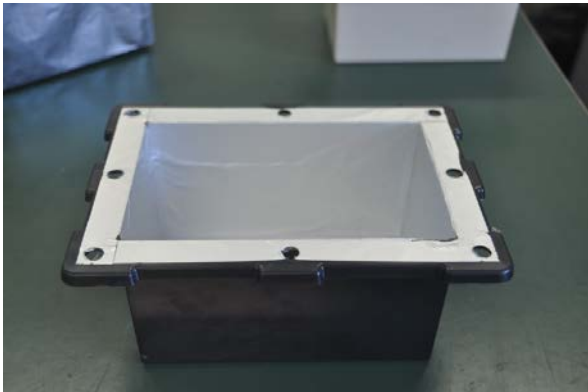


図8 試作シールドボックス



図9 シールド用シート

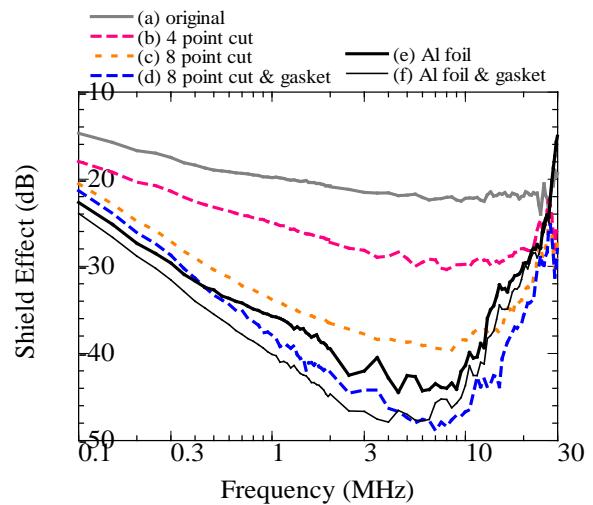


図10 試作品のシールド測定結果

5 結論

本研究では、箱形状の試料に対するシールド性能を評価するシステムを構築し、0.1MHz～10MHzにおいて50dB程度のダイナミックレンジを確保することができた。

樹脂等によるシールドボックスのシールド性能は板状材料の性能評価のみでは不十分であり、この測定システムを用いることにより、その他の漏れ要素を検討することが必要であることを確認した。また、この問題点の抽出、改良検討においてこのシールド評価システムは有用であることを確認した。

今後は、このシステムを用いてシールド性能を確保した電子機器筐体の製造技術を確立することを目指す。

閉空間から外部空間に透過する音のアクティブ遮音制御

Active control of transmitted sound from the acoustic enclosure

眞田 明

Akira SANADA

キーワード アクティブ遮音制御／フィードフォワード制御／フィードバック制御／防音 BOX

KEY WORDS Active sound transmission control/ Feedforward control/ Feedback control/ Sound insulation BOX

要旨

軽量かつ高い防音性能を持った防音 BOX を実現することを目標に、閉空間からの音の透過メカニズムを解明し、制御方法について検討する。著者らがこれまでに提案した4つのアクチュエータをパネル上の最適位置に配置し、フィードフォワード制御を行う方法を防音 BOX を構成するパネルに適用した場合の透過音を解析的に求める。また、制御効果のシミュレーション結果から、4つのアクチュエータを最適配置する方法が防音 BOX においても有効であることを示す。また、(奇数、奇数)次モード以外の振動モードの影響を低減するため、フィードフォワード制御に加え、アクチュエータ位置においてダイレクト速度フィードバックを適用する方法を新たに提案し、計算シミュレーションから、提案方法により、低周波数において大きな制御効果が得られることを示す。

1 はじめに

コンプレッサーなどの装置の騒音を抑える手段の一つとして、防音 BOX を用いる方法がある。これは、BOX 内部に騒音源を納め、外部に音が伝搬するのを防ぐものである。ただし、防音 BOX の遮音性能は質量に依存し、遮音性能を向上するには、BOX 全体を重くする必要がある。このことから、本研究では、能動制御を用いることで、軽量かつ高い遮音性能を持った防音 BOX を実現することを目標とする。透過音は、BOX を構成するパネルが音によって振動し、その振動により音が再放射されることで生じる。このため、遮音性能を向上するには、透過音を抑制するようにパネルの振動をコントロールすればよい。これまでに、著者らはパネルの両側が自由空間の場合について、4つのアクチュエータをパネル上の最適位置に配置し、フィードフォワード制御 (FF 制御) を行うことで、遮音性能を劇的に改善する方法を提案し、有効性を示した¹⁾。本研究では、同様の制御手法を防音 BOX の壁面に適用することを考える。そして、この場合の効果について、計算シミュレーションによって検討を行う。また、制御効果を改善するために、フィードバック制御 (FB 制御) を併用する方法についても検討を行う。

2 理論

本研究で検討した計算モデルの概要を図1に示す。内部に騒音源として点音源 q がある直方体空

間を考える。BOX の上面が制御対象の弾性パネルとし、他の面は剛壁とする。透過音の計算の単純化のため制御対象パネルは、バフル中に埋め込まれているとする。また、パネルは周辺を単純支持されているとする。ここでは、制御対象パネル上に、パネルの振動を制御するためのポイントアクチュエータが N 個配置されるものとする。

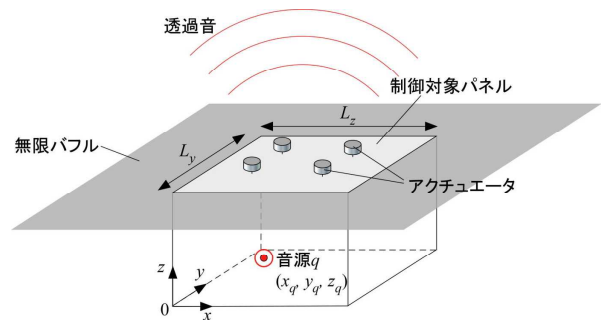


図1 閉空間から外部空間へ透過する音のアクティブ制御の計算モデル

ここで、閉空間内部の音場は、音響モード関数 $\psi_n(\mathbf{r}_e)$ 、音響モード振幅 p_n を用いて表すことができるとする。このとき、閉空間内部の音圧 $p(\mathbf{r}_e)$ は次式で記述できる。

$$p(\mathbf{r}_e) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(\mathbf{r}_e) p_n \cong \mathbf{\Psi}^T(\mathbf{r}_e) \mathbf{p} \quad (1)$$

ただし、

$$\Psi^T(\mathbf{r}_e) = (\psi_1(\mathbf{r}_e) \ \psi_2(\mathbf{r}_e) \ \cdots \ \psi_{N_A}(\mathbf{r}_e)) \quad (2)$$

$$\mathbf{p} = (p_1 \ p_2 \ \cdots \ p_{N_A})^T \quad (3)$$

である。ここで、 N_A は、考慮する音響モードの最大数である。また、音響モード関数はその直交性より次式を満足している。

$$\int_V \psi_m(\mathbf{r}_e) \psi_n(\mathbf{r}_e) d\mathbf{r}_e = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ \Lambda_n & m = n \end{cases} \quad (4)$$

ただし、 Λ_n は音響モードのモード質量を表す。

ところで、閉空間内部の点 \mathbf{r}_0 に存在する体積速度 $q(\mathbf{r}_0)$ の音源が、閉空間内の任意点 \mathbf{r}_e に発生させる音圧 $p(\mathbf{r}_e)$ は、グリーン関数 G を用いて次式で定義される²⁾。

$$p(\mathbf{r}_e) = j\omega\rho G(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_0, \omega) q(\mathbf{r}_0) \quad (5)$$

ここで、閉空間におけるグリーン関数は次式で与えられる。

$$G(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_0, \omega) = c^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\psi_n(\mathbf{r}_e) \psi_n(\mathbf{r}_0)}{\Lambda_n (\omega_n^2 - \omega^2 - j\eta\omega_n\omega)} \quad (6)$$

音源となるのは、閉空間内部に存在する点音源 q_i と上面の弾性パネルの振動であるので、閉空間内部の音圧 $p(\mathbf{r}_e)$ は式(5)より、次式となる。

$$p(\mathbf{r}_e) = j\omega\rho \left\{ \int_S G(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p, \omega) v(\mathbf{r}_p) d\mathbf{r}_p + \sum_{i=1}^{N_q} G(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_q, \omega) q_i(\mathbf{r}_q) \right\} \quad (7)$$

ただし、 $v(\mathbf{r}_p)$ は弾性パネル上の任意点 \mathbf{r}_p における振動速度、 S は弾性パネル面積、 N_q は音源数である。

ここで、 \mathbf{p} は弾性板の振動より寄与するベクトル \mathbf{p}_p と、空間内部の点音源（騒音源）より寄与するベクトル \mathbf{p}_q の和として、次式で表される。

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_p + \mathbf{p}_q \quad (8)$$

また、平板の振動速度 $v(\mathbf{r}_p)$ をモード展開式として、 N_m 次までのモードを考慮し、次式で記述する。

$$v(\mathbf{r}) = \Phi^T(\mathbf{r}_p) \cdot \mathbf{v} \quad (9)$$

ただし、 T は転置、 $\Phi(\mathbf{r})$ および \mathbf{v} はそれぞれモード関数ベクトル、速度モードベクトルを表し、次式である。

$$\Phi^T(\mathbf{r}) = [\varphi_1(\mathbf{r}) \ \varphi_2(\mathbf{r}) \ \cdots \ \varphi_{N_m}(\mathbf{r})] \quad (10)$$

$$\mathbf{v} = [v_1 \ v_2 \ \cdots \ v_{N_m}]^T \quad (11)$$

これらの式から、式(7)を整理すると、次式が得られる。

$$p(\mathbf{r}_e) = \Psi^T(\mathbf{r}_e) \Lambda(\omega) \mathbf{J}^T \mathbf{v} + \Psi^T(\mathbf{r}_e) \Lambda(\omega) \mathbf{q}_q \quad (12)$$

ただし、 $\Lambda(\omega)$ は $N_A \times N_A$ の対角行列であり、対角成分は、次式で表される。

$$\Lambda'_n = \frac{j\omega\rho c^2}{\Lambda_n (\omega_n^2 - \omega^2 - j\eta\omega_n\omega)} \quad (13)$$

また、

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \int_S \varphi_1 \psi_1 d\mathbf{r}_p & \int_S \varphi_1 \psi_2 d\mathbf{r}_p & \cdots & \int_S \varphi_1 \psi_{N_A} d\mathbf{r}_p \\ \int_S \varphi_2 \psi_1 d\mathbf{r}_p & \int_S \varphi_2 \psi_2 d\mathbf{r}_p & & \int_S \varphi_2 \psi_{N_A} d\mathbf{r}_p \\ \vdots & & \ddots & \\ \int_S \varphi_{N_m} \psi_1 d\mathbf{r}_p & \int_S \varphi_{N_m} \psi_2 d\mathbf{r}_p & & \int_S \varphi_{N_m} \psi_{N_A} d\mathbf{r}_p \end{pmatrix} \quad (14)$$

$$\mathbf{q}_q = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^{N_q} \psi_1(\mathbf{r}_q) q_i(\mathbf{r}_q) \\ \sum_{i=1}^{N_q} \psi_2(\mathbf{r}_q) q_i(\mathbf{r}_q) \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^{N_q} \psi_{N_A}(\mathbf{r}_q) q_i(\mathbf{r}_q) \end{pmatrix} \quad (15)$$

である。

次に、今の場合のパネルの運動方程式は、次式で記述できる。

$$D' \nabla^4 z(\mathbf{r}, t) + \rho_s h \frac{\partial^2 z(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -p(\mathbf{r}) e^{j\omega t} - p_t(\mathbf{r}) e^{j\omega t} + f_c(\mathbf{r}) e^{j\omega t} \quad (16)$$

ただし、 $z(\mathbf{r}, t)$ は弾性板の変位、 ρ_s は材料密度、 h は板厚である。 D' は曲げ剛性を表し、構造減衰を損失係数 η として、 $D' = D(1 + j\eta)$ の形で導入する。また、 $f_c(\mathbf{r})$ は、アクチュエータによる加振力、 $p(\mathbf{r})$ は閉空間内部の音による加振力、 $p_t(\mathbf{r})$ は外部空間の空気による弾性板に作用する反作用力である。

式(16)に式(12)を代入し、調和加振の場合について解くと速度モードベクトル \mathbf{v} は、次式で与えられる。

$$\mathbf{v} = \mathbf{R}(\mathbf{F}_q + \mathbf{F}_c) \quad (17)$$

ただし、

$$\mathbf{R} = \left(\frac{1}{j\omega} \mathbf{K} + j\omega \mathbf{M} + \mathbf{J} \Lambda(\omega) \mathbf{J}^T + \tilde{\mathbf{A}} \right)^{-1} \quad (18)$$

であり、 \mathbf{K} 、 \mathbf{M} は、それぞれ剛性マトリックス、質量マトリックスを表し、 $N \times N$ の対角行列となり、それぞれの対角成分は次式である。

$$K_i = \int_S D' \varphi_i(\mathbf{r}) \cdot \nabla^4 \varphi_i ds \quad (19)$$

$$M_i = \int_S \rho_s h \varphi_i^2(\mathbf{r}) ds \quad (20)$$

また、

$$\mathbf{F}_q = \mathbf{J} \Lambda(\omega) \mathbf{q}_q \quad (21)$$

$$\mathbf{F}_c = \int_S \Phi(\mathbf{r}) f_c(\mathbf{r}) ds \quad (22)$$

$$\tilde{\mathbf{A}} = \frac{j\omega\rho}{2\pi} \iint_{S'} \Phi(\mathbf{r}) \Phi^T(\mathbf{r}) \frac{e^{-jk\Delta r}}{\Delta r} ds' ds \quad (23)$$

である。

3 シミュレーション結果

3.1 フィードフォワード制御

弾性板から外部空間に放射される音響パワーを FF 制御により、最小化することを考える。透過音響パワーは、次式で記述できる³⁾。

$$W = \mathbf{v}^H \mathbf{A} \mathbf{v} \quad (24)$$

ただし、^H は共役転置、 \mathbf{A} は、

$$\mathbf{A} = \text{Re}(\tilde{\mathbf{A}}/2) \quad (25)$$

である。ここで、ポイントアクチュエータを用いるとし、簡単のため、すべてのアクチュエータの発生力が f_c とすると、 W が最小となる条件は、

$$\frac{\partial W}{\partial \text{Re}(f_c)} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial \text{Im}(f_c)} = 0 \quad (26)$$

である。式(26)から、 W が最小となる場合の最適制御則を求め、その制御則を適用したときの音響パワーを求める。

本論文で対象とする防音 BOX は、サイズ $L_x=0.5$ m、 $L_y=0.4$ m、 $L_z=0.35$ m、各パネルは、厚さ 3mm のアルミ板とした。アルミ板の材料定数は、ヤング率 7.03×10^{10} Pa、ポアソン比 0.345、損失係数 0.01 とした。音源位置は、A (0.25,0.2,0.1)、B (0.1,0.1,0.1) の2つの場合について検討した。尚、音源位置 A は、弾性パネルの中心直下 0.25m の位置、音源位置 B は、閉空間の角に近い位置である。アクチュエータは、弾性パネル中央の1点に配置した場合と、反共振周波数における振動の節に4つのアクチュエータを配置する場合(著者らがこれまでに提案した制御方法¹⁾を用いた場合)の2つの場合について検討した。

また、閉空間からの透過音響パワーの計算結果を、音源位置 A、B について、それぞれ図 2、図 3 に示す。

音源位置 A の場合についてのシミュレーション結果をみると、制御を施すことで、低周波数で大きな制御効果が得られている。最適な4点にアクチュエータを配置した場合、中心1点にアクチュエータを配置した場合と比較して、高い周波数まで制御効果が得られている。この結果から、閉空間からの透過の場合についても、最適な4点にアクチュエータを配置する方法は、有効であることが分かる。

音源位置 B についてのシミュレーション結果をみると、音源位置 A の場合よりも制御効果が小さいことが分かる。これは、音源位置 A が x

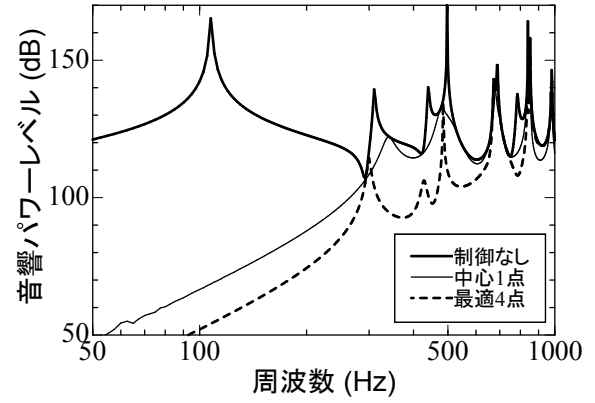


図 2 音源位置 A の場合 (FF 制御)

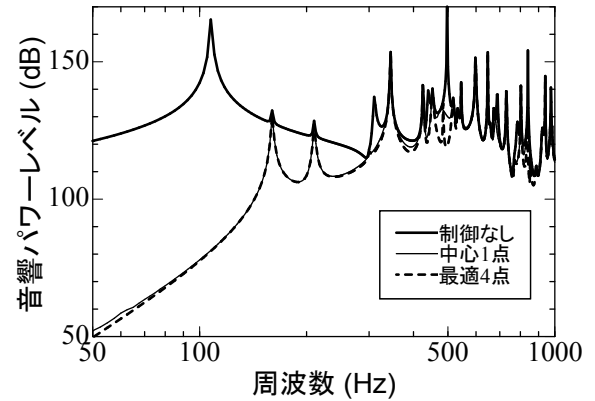


図 3 音源位置 B の場合 (FF 制御)

y 面内で閉空間の中心に位置しており、x 方向、y 方向に (偶数、偶数) 次の音響モードしか励振しないのに対し、音源位置 B では閉空間内部の角付近にあることから、他の音響モードも励振することが原因と考えられる。このため、弾性パネルは中心に対して非対称な力によって加振されることになり、弾性板の (奇数、偶数)、(偶数、奇数)、(偶数、偶数) 次振動モードも励振される。これが透過音に悪影響を与えていると考えられる。音源位置 B の場合、中心1点にアクチュエータを配置した場合と最適な4点にアクチュエータを配置した場合で、制御効果に大きな差が見られないが、これも (奇数、偶数)、(偶数、奇数)、(偶数、偶数) 次振動モードの影響と考えられる。

3.2 フィードバック制御の併用

音源位置が弾性板の中心に対して対称な位置にない場合の制御効果の低下を改善するために FB 制御の併用を検討する。(奇数、偶数)、(偶数、奇数)、(偶数、偶数) 次振動モードは、本来、低周波数では放射効率が、(奇数、奇数) 次モードと比較して圧倒的に小さいことから、これらのモードの共振周波数における振動を低減できれば、制御効果の悪化を防ぐことができると考えられる。

ここでは、配置したアクチュエータをそのまま FB 制御にも用いると考える。ただし、FB 制御は、FF 制御とは独立の制御系によるものとする。また、その制御はアクチュエータ位置の振動速度をセンシングし、一定のゲインをかけて、アクチュエータを駆動するダイレクト速度フィードバックとする。

この時の FB 制御の制御力 f_{cFB} は、次式で記述できる。

$$f_{cFB}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N f_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \quad (27)$$

ただし、 f_k は各アクチュエータによる制御力である。各点は、独立に制御を行うものとする。ただし、フィードバックゲインはどの点も一定値 G とする。このとき、式(27)は、

$$f_{cFB}(\mathbf{r}) = -G \sum_{k=1}^N v(\mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \quad (28)$$

となる。この制御力によるモード加振ベクトルは、式(28)を式(22)に代入し、次式となる。

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{cFB} &= \int_S \Phi(\mathbf{r}) \left(-G \sum_{k=1}^N v(\mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \right) ds \\ &= -G \left\{ \sum_{k=1}^N \Phi(\mathbf{r}) \Phi^T(\mathbf{r}_k) \right\} \mathbf{v} \end{aligned} \quad (29)$$

式(29)を式(17)に代入することで、FB 制御を導入した場合の \mathbf{R} が求められ、次式となる。

$$\mathbf{R} = \left(\frac{1}{j\omega} \mathbf{K} + j\omega \mathbf{M} - \mathbf{J} \Lambda(\omega) \mathbf{J}^T + \tilde{\mathbf{A}} + G \left\{ \sum_{k=1}^N \Phi(\mathbf{r}) \Phi^T(\mathbf{r}_k) \right\} \right)^{-1} \quad (30)$$

アクチュエータ位置 (FB 制御を行う位置) を中心 1 点とした場合と最適な 4 点とした場合のシミュレーション結果をそれぞれ図 4、図 5 に示す。結果は、音源位置 B について、FB 制御のみを行った場合、FF 制御のみを行った場合、FF 制御と FB 制御を併用した場合についてである。なお、フィードバックゲインは、 $G=1000$ の場合を示した。

FB 制御のみを施した場合、ピークが抑えられていることが分かる。ただし、全体的な遮音性能自体は大きく改善していない。これに対して、FF 制御に加えて、FB 制御を行った場合、制御効果が大きく改善していることが分かる。ただし、中心 1 点にアクチュエータを配置した場合には、FB 制御の効果は得られていない。これは、中心点にアクチュエータを配置した場合、パネル中心に対称なモードを制御することができないためと考えられる。

以上の結果から、閉空間からの透過音響パワーを抑制するためには、最適な 4 点にアクチュエータを配置し、FF 制御と FB 制御を併用する方法が有効であることが分かった。

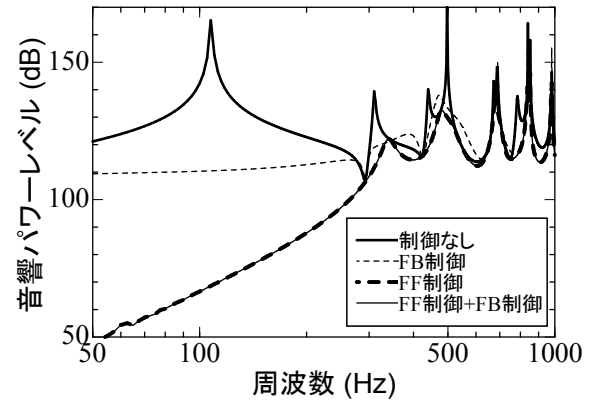


図 4 中心点 1 点制御の場合 (音源位置 B)

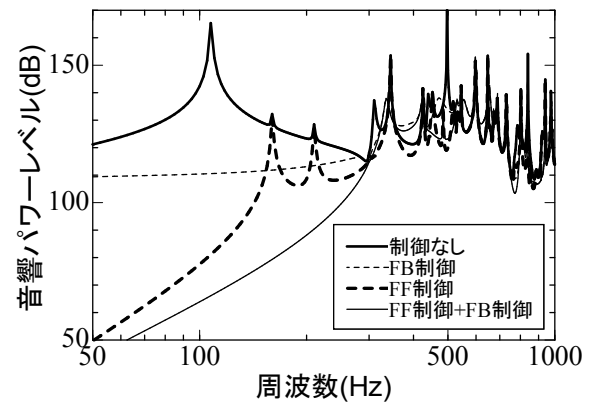


図 5 4 点制御の場合 (音源位置 B)

4 まとめ

能動制御により軽量かつ高い防音性能を持った防音 BOX の実現を目標に、閉空間からの音の透過メカニズムの解明を行い、制御方法について検討を行った。以下に得られた結果をまとめる。

- 1) 著者らがこれまでに提案した 4 つのアクチュエータをパネルの最適位置に配置する方法は、閉空間から透過する音に対しても有効である。
- 2) 音源が閉空間内の角付近にあるような場合、弾性パネルの (奇数、奇数) 次モード以外の振動モードが励振され、制御効果を悪化させる。
- 3) (奇数、奇数) 次モード以外のモードの影響による遮音性能の低下を改善するため、アクチュエータ位置においてフィードフォワード制御に加えて、ダイレクト速度フィードバックを併用する方法が有効である。

参考文献

- 1) 眞田 明, 東山孝治, 田中信雄: 機械学会論文集, 75(758C), 2686(2009)
- 2) 小林こずえ, 田中信雄: 機械学会論文集, 68(676C), 3566(2002)
- 3) 田中信雄, Scott D.SNYDER, 菊島義弘, 黒田雅治, 機械学会論文集, 59(566C), 3078(1993)

技 術 資 料

電気自動車搭載用電池の現状と課題

Current State and Issues of Battery Using for Electric Vehicle

吉松英之

Hideyuki YOSHIMATSU

キーワード リチウムイオン電池／電気自動車／電流容量／正極／負極
KEY WORDS Lithium-ion battery / Electric vehicle / Ampere-hour capacity / Positive electrode / Negative electrode

1 はじめに

現在、自動車は大きく進歩しようとしている。低燃費のガソリン車が発売される一方、次世代自動車としてハイブリッド車、プラグインハイブリッド車、電気自動車（EV）が販売されている。その中でも、EV はガソリンなどの石油由来の燃料を全く使わず、走行時には CO₂ を排出しない点でエコカーの優等生と言える。このような EV が実用化されたのは、そのエネルギー源となるリチウムイオン電池のめざましい進歩があったためである。一方、EV の課題は短い航続距離と高い車両価格にあるが、これらも電池に起因する課題である。本報告では、EV に搭載された電池の現状について解説する。

2 電池の原理と性能

図 1 にリチウムイオン電池が充放電する仕組みを示す。リチウムイオン電池は、リチウム (Li) イオンが移動することにより電気が流れるもので、正極材、負極材、電解質、セパレータ、容器等で構成されている。100 % 充電時には負極に Li イオンが貯まっており、放電中は Li イオンが正極に向かって電解質中を移動する。完全放電時には正極に Li イオンが貯まり、充電することで Li イオンは再び負極へ移動する。

EV の航続距離に直結するリチウムイオン電池の性能として電池容量やエネルギー密度がある。電池容量は一回の充放電で得られる電力量 (単位 Wh) であり、エネルギー密度は単位重量あたりの電池容量である。リチウムイオンの起電力 V は正極と負極の電位差で決定され、電流 A は正極、負極に Li イオンを貯められる量に依存する。電力 W は電圧 V と電流 A の積となることから、電池容量を多くするためには、Li イオンを多く貯められる正・負極材を採用し、かつそれらの電位差が大きくなる組み合わせを考えることが基本となる。

正極材や負極材の場合、電位 V と電流容量

Ah/kg が性能の指標となる。電位は、Li の析出電位を基準とした時の Li イオンを放出する電圧を示し、電流容量は Li イオンの放出量に相当する。現在、車載用電池として検討されている正極材はニッケル (LiNiO₂) 系、マンガン (LiMn₂O₄) 系、リン酸鉄 (LiFePO₄) 系が挙げられる。ニッケル系は電位 3.6V、電流容量 180Ah/kg を持ち、高容量が特長である。また、ノートパソコンなどへの使用実績があり、量産効果も期待できる。マンガン系は電位 3.8V、電流容量 120Ah/kg であるが、比較的安価であることから、リーフやアイミーブなど現在市販されている EV 用電池に採用されている。リン酸鉄系は電位 3.4V、電流容量 160Ah/kg で、安価で最も安全性が高いことから、今後注目される材料である¹⁾。

負極材としては、カーボン系とチタン酸リチウムが使用されている。カーボン系は電位が 0.1V と低く、高いエネルギー密度を持つ電池の製造に有利であるため、市販の大部分の電池に使用されている。チタン酸リチウムは電位が 1.5V と比較的高く、起電力の点ではカーボン系よりも不利であるが、高い電位により Li が析出しにくく、安全性と耐久性に優れた特長があり、一部の電池に採用されている²⁾。

3 電池の将来

今後、車載用電池はどのような方向に向かうのであろうか？ここ数年の動きとしては、現在のリチウムイオン電池の性能改善と低価格化となると思われる。具体的には、リチウムイオン電池の容量を 2015 年までに 2010 年の 1.5 倍に向上させることを目標に、前述の正極材、負極材等の部材の開発・改良が進むものと思われる。一方、低価格化では、部材の開発・改良とともに、量産効果の寄与も期待できる。経産省では、2015 年までに 2010 年の約 1/3 まで価格を下げる目標を立てている³⁾。

中長期的には、2030 年までに電池容量の大幅

な向上（2010年の7倍）とコストの大幅な低減（2010年の1/20）が目標となっている³⁾。実際にこのような電池が実用化すれば、価格、航続距離ともに現在のガソリン車と同程度になると思われる。このような性能と価格を実現するためには、現在のリチウムイオン電池とは異なる構造が必要となってくる。現在、いくつかの次世代電池が検討されているが、その中に「全固体リチウムイオン電池」と「リチウム-空気電池」がある⁴⁾。現在のリチウムイオン電池は、前述のように正極材/負極材間に液体（有機溶媒）電解質があり、その電解質の中をリチウムイオンが移動して充放電が行われている。「全固体リチウムイオン電池」は、その液体電解質を固体電解質に置き換えるものである。この次世代電池が実用化されると、エネルギー密度が現在の7倍程度に向上する。また、有機溶媒は事故等で電池が破損した際火災が発生する危険性があるが、固体電解質の場合は可燃性ではないため破損時の火災の懸念が著しく低下するメリットも考えられる。「リチウム-空気電池」は、正極に空気中にある酸素を、負極にリチウム金属を用いるもので、電池容量の理論値はリチウムイオン電池の10倍以上と言われている。いずれの電池も技術的課題が残されているが、次世代電池の有力な候補と思われる。

以上、EV用電池開発の流れを見ると、筆者は、当面（10年程度）は、電池の安全性や耐久性の改善を図りつつ低価格化の方向に進むと考えている。その場合のEVは、現在の航続距離を維持し低価格のコンピュータ型EVになると予

想される。一方、現在のガソリン車に換わる長距離走行可能なEVは、次世代電池の実用化まで待たなくてはならないと思われる。

4 まとめ

電池は日本の成長産業の1つであり、EVの牽引役と言っている。現在のEV用電池の課題は、電池容量向上、低価格化、安全性、耐久性など多岐にわたる。EVがいつごろ普及するかはともかく、石油資源枯渇や地球温暖化の問題から、ガソリン車からEVへ向かっていくことは間違いなくであろう。自動車は家電以上に安全への信頼性が求められるが、これらの信頼性を得るための電池材料の開発・選択が進み、電池が進化することで、将来、EVがガソリン車に置き換わることを期待する。

参考文献

- 1) 日経 Automotive Technology 編：“日産リーフが開くEV新時代”，日経 BP 社(2010)p.70
- 2) 日経エレクトロニクス，日経 Automotive Technology，日経ものづくり，日経マイクロデバイス共同編集：“次世代電池 2010”，日経 BP 社(2009)p.46
- 3) 次世代自動車戦略研究会編：“次世代自動車戦略 2010” 経済産業省(2010)p.19
<http://www.meti.go.jp/press/20100412002/20100412002-3.pdf>
- 4) 日経 Automotive Technology 2009年7号，日経 BP 社(2009)p.64 -68

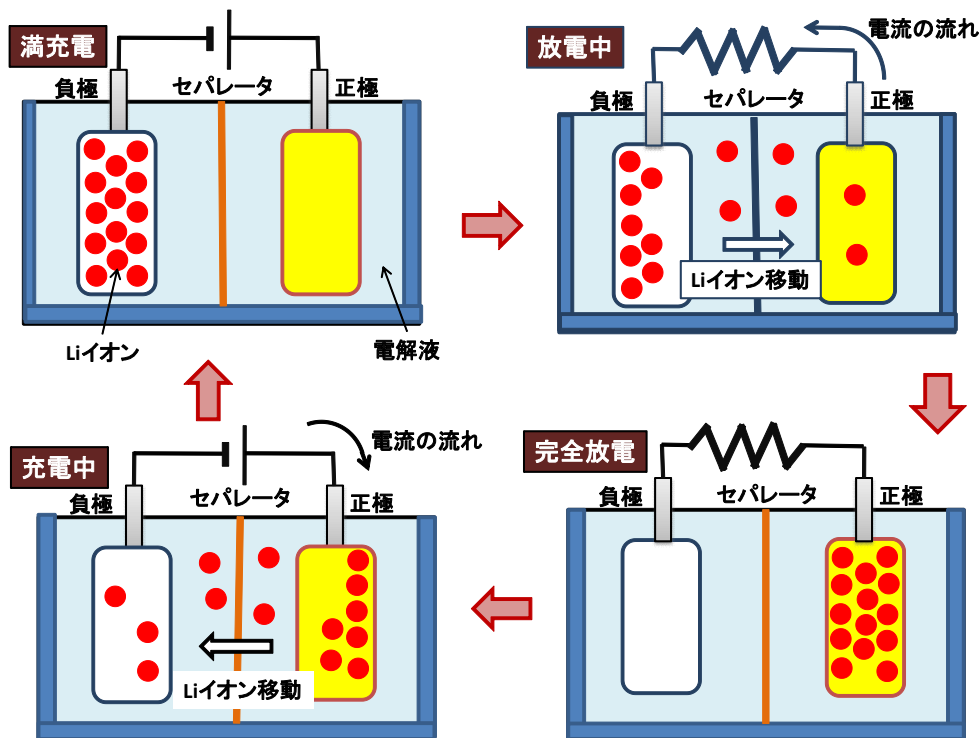


図1 リチウムイオン電池の充放電の仕組み

筋電計を代替入力装置として利用した リハビリ支援システムの開発

Development of rehabilitation support system was used electromyograph
as an alternative input device

三輪 昭生・梶谷 勇*・大西 謙吾**・尾崎 千万生***

Akio MIWA, Isamu KAJITANI*, Kengo OHNISHI**, Chimao OZAKI***

キーワード 筋電計 / リハビリテーション / ゲーム / 代替入力装置

KEY WORDS Electromyograph / Rehabilitation / Game / Alternative input devices

1 はじめに

筋電とは、筋活動時に観測される電位変化であり、侵襲的に測定し診断などに用いたり、非侵襲的に皮膚表面で測定し、動作解析、ユーザインタフェースやトレーニングなどに用いたりする¹⁾。トレーニングに用いる際は、測定した筋電を視覚的、あるいは聴覚的にフィードバックして筋活動を意識させることで、トレーニング効果を高めることを目指す。例えば、上肢切断者が筋電義手を使用するためのトレーニング²⁾、脳卒中後遺症のリハビリテーション³⁾、バイオフィードバック療法⁴⁾など、様々な活用方法が試みられている。

しかし、これらのトレーニングシステムでは、短調な反復動作になりがちなので、訓練に対する集中力を維持させるためにゲーム的な要素を取り入れているものも多いが、その種類は限られている。これでは、長期間に亘って同じパターンの訓練ソフトを使い続けることになり、訓練へのモチベーション低下が懸念される。

そこで、我々は、一般に流通している数多くのゲームを筋電を使ったリハビリ訓練に活用できないかと考えた。

その実現ために、GIDEI (General Input Device Emulating Interface: シリアル端子接続された入力デバイスの信号をキーボードやマウスの信号に見立てて利用するための共通規格)⁵⁾を利用し、筋電の出力をゲーム等の入力に置き換えるマスタースレーブ型のシステムを試作した。

これを利用することで、筋電を使ってゲーム等を直接コントロールすることができ、これらのリハビリへの応用が可能になったので報告する。

2 方法

2.1 開発環境

今回は、統合開発環境である NetBeans 上で、すべての処理は Java 言語を用いて開発した。筋電の検出には Sound API、PC 間の通信には Communications API、GUI のコントロールには Robot API のクラスライブラリを使用した。

開発及び実行環境として使用した OS :

Windows XP/Vista/7

統合開発環境 :

NetBeans IDE 7.1.1 (Build 201203012225)

開発言語 :

Java: 1.7.0_03; Java HotSpot(TM) Client VM 22.1-b02

使用ライブラリ :

Java Sound API: javax.sound.sampled

Java Robot API: java.awt.Robot

java Communications API: javax.comm

javax.comm に準拠して作られた

フリーの RXTX ライブラリを使用

2.2 使用機材

筋電の検出には、小型筋電計のアナログ出力を USB オーディオインタフェースのライン入力から取り込んだ信号を利用した。マスター PC とスレーブ PC 間は 1 対の USB シリアルケーブルあるいは、1 対の Bluetooth デバイスの SPP (Serial Port Profile) で接続して情報交換を行った。その構成を図 1 に示す。

・小型筋電計

メディエリア企業組合

小型マルチ生体アンプ Medi-104M

サンプリング: 4ch, 1000Hz

・USB オーディオインタフェース

クリエイティブメディア社 SB-EZREC

アナログ入出力: 16bit/48kHz/2ch

・シリアル通信

9600bps, data 8bit, stop 1bit, parity none

2.3 応答速度の測定

今回作成した訓練システムの評価の為に、メトロノームのように一定間隔で鳴る音に合わせて画面上のボタンをクリックするとそれらのイベント発生時刻を記録するアプリケーションを作成した。

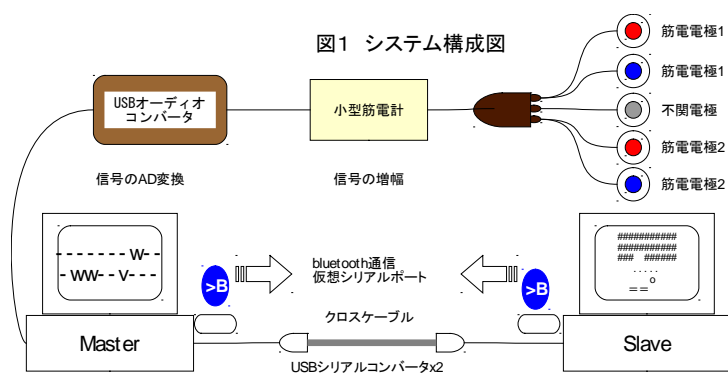
このアプリケーションを使い、最初に、音に合わせて、マウスでボタンをクリックした時刻の記録を、30, 45, 60bpm と速度を変え 1 分ずつ測定した。

次に、手首を手前に曲げることで前腕の屈筋から検出される信号を使って今回作成したシステムで、前述と同じ条件でボタンをクリックした時刻を記録した。

* 産業技術総合研究所

** 東京電機大学

*** メディエリアサポート企業組合



3 結果

3.1 マスターアプリケーション

筋電検出は、図1に示すように、筋電計のアナログ出力をマスターPC側に接続されたUSBオーディオのライン入力から1/16秒毎に2ch分を8KHzでサンプリングした。この信号を分析して、入力が閾値を超えた場合は、予め設定してあるコマンド(英数字、スペース、タブやマウスクリックなど)をGIDEIのプロトコルに変換し、シリアルポートを通じてスレーブ側PCに送出了。

3.2 スレーブアプリケーション

XP以前のバージョンのWindowsでは、OSの基本機能として、GUIDEに準拠した機能が組み込まれていたが、Vista以降のバージョンでは、この機能が削除されてしまった。そこで、スレーブPC上で使用するGUIDEに準拠した機能を実装したアプリケーションを開発した。本アプリケーションは、起動後の初期設定が済むとシリアルポートへの入力を監視し、GUIDEのコマンドを受け取ったら、マウスやキーイベントのコードに変換する。次に、その時点で、画面上でフォーカスに当たっているアプリケーションにこの入力イベントのコードを渡すことで、実際にキーやマウスを操作した状態となり、ゲーム等の操作ができる。この手法であれば、ゲーム側の設定変更や改造は一切不要で、多くのゲームに応用が可能で汎用性が高い。

3.3 応答速度の測定結果

入力動作に対してシステムの反応が遅いとゲームの操作性が低下し、ゲームによってはタイミングが合わず、ゲームが成立しなくなるので、リハビリに応用できなくなる。

そこで、今回のシステムによる入力とマウスによる入力の応答速度を測定した。その結果を図1に示す。

筋電によるコントロールは通常の操作に比べ、200ms前後の遅れが見られた。これは、マウスクリックは、指の小さな筋肉の動きなので俊敏な応答が可能であるのに対し、手首の曲げ伸ばしは大きな筋肉を動かすので、短時間の瞬発的な動きに対応した俊敏な応答は難しいと考えられる。さらに、1/16秒毎のデータサンプリング時間以外に、USB経由のデータ伝送時間

やOSのタスクの優先順位など様々な要因も影響しているものと考えられる。実際に、このシステムの開発中に、筋電を使ってゲームを操作してみたところ、動作が若干のもたつく場面もあったので、今後は、内部処理の改善によるレスポンスの向上が課題として残った。

なお、マウスクリックが、30から60bpmへと徐々に応答速度が低下しているのは、高速の入力動作を継続したことによる疲労の影響ではないかと推察される。

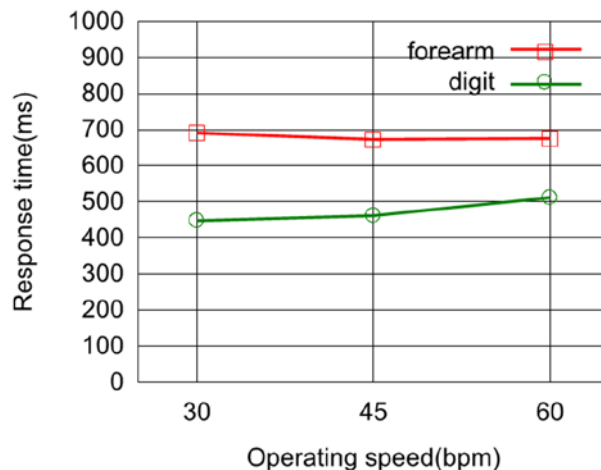


図1 応答速度

4 まとめ

本研究では、筋電の出力を元に、一般のPC用ゲームを操作することに成功した。この方法を利用することで、ゲームを単調なリハビリに活用することができ、リハビリ訓練へのモチベーションの維持が可能になる。

本システムでは、GIDEIに準拠したシリアル通信を使ってゲームを制御しているので汎用性が高く、検出する信号源を切り替えることで、他の訓練への応用も可能である。例えば、音声を入力信号とすれば発話訓練に利用できる。今後は、リハビリの現場等で利用してもらいながら、改善を図り、応用範囲を広げていきたい。

参考文献

[1] 木塚 朝博他/バイオメカニズム学会編: 表面筋電図, 東京電機大学出版局, 2006.

[2] 陳隆明, "筋電義手訓練マニュアル", 全日本病院出版会, 2006.

[3] Wolf, S., L., "Electromyographic Biofeedback Applications to Stroke Patients", Physical Therapy, vol. 63, no. 9, pp. 1448-1455, 1983.

[4] 辻下 守弘他: 筋電図バイオフィードバック療法, 金芳堂, 2010.

[5] GIDEIのURL
<http://trace.wisc.edu/docs/gidei/gidei.ht>

備前焼を活用した新製品開発

Trial new products of Bizen ware

千葉忠義・三輪昭生・宮本俊二*・江口葉菜子*・篠田圭子*・福井佳奈子*・木村邦生*

Tadayoshi CHIBA, Akio MIWA, Syunji MIYAMOTO, Hanako EGUCHI,
Keiko SHINODA, Kanako FUKUI and Kunio KIMURA

キーワード 備前焼／照明具／表札

KEY WORDS Bizen ware / Lighting equipment / Nameplate

1 はじめに

備前焼は、千年余の伝統を持つ焼き物で、一般的に花器、茶器、酒器、日常雑器等で親しまれてきたが、昨今の経済不安の中、業界は低迷している。そこで、伝統産業を守るための打開策として、新分野へ進出するため、備前焼の伝統を残したまま、備前焼の持つ素朴性などの特徴を生かした生活関連製品の試作を行った。具体的にはインテリア家具としての「照明具」および企業利用、個人利用の両方が期待できる「表札」を試作した。

2 試作例

2.1 照明具

照明具としては不可欠な「光と空間の調和」を演出するため、透かし彫り技法によりいくつかの照明具を試作した。

2.1.1 フクロウ型 (写真1)

日本では古くから「フクロウは家を守り、幸福をもたらす」と言われており、その形状をモチーフとすることで、癒やしの効果を期待した照明具とした。



写真1

成形法	排泥鑄込み成形(形を一定)	
焼成窯	角窯	電気窯(緋襷)
焼成時間	80時間	44時間
焼成温度	SK8 1250°C	
焼成方法	還元焼成	酸化焼成

表1

2.1.2 菓子器型 (写真2)

一般的な菓子器の形状に作成することにより、菓子器としても使用できるし、照明具としての使用も可能にした。



写真2

成形法	轆轤成形
焼成窯	角窯
焼成時間	80時間
焼成温度	SK8 1250°C
焼成方法	還元焼成

表2

2.1.3 徳利型 (写真3,4)

伝統的な徳利の形状をアレンジし、透かし部分の形状などを工夫し、落ち着いた空間を醸し出す室内用照明具として試作した。



写真3



写真4

成形法	轆轤成形	
焼成窯	角窯	電気窯(塗り土)
焼成時間	80時間	44時間
焼成温度	SK8 1250°C	
焼成方法	還元焼成	酸化焼成

表3

2.1.4 金魚鉢型 (写真5)

上半分が金魚鉢になっており、下部から LED

* 協同組合岡山県備前焼陶友会

照明で照らすことにより、独特の光の空間を演出することができる。



写真 5

成形法	轆轤成形
焼成窯	角窯
焼成時間	80時間
焼成温度	SK8 1250°C
焼成方法	還元焼成

表 4

2.1.5 器型 (写真 6)

半球体の中にアロマキャンドルを入れることにより、淡い光が漏れることで、幻想的な光の空間をつくる。



写真 6

成形法	排泥鑄込み成形(形を一定)
焼成窯	ガス窯
焼成時間	36時間
焼成温度	SK8 1250°C
焼成方法	酸化焼成

表 5

2.2 表札

備前焼の焼き色(紋様)は全て異なり、重厚な雰囲気のものから明るい物まで、様々な模様や色合いが作り出される。この特徴を「個性」として生かし、生活関連用品である「表札」に利用した。

2.2.1 陶板型 (写真 7)

正方形の陶板に文字を貼り付け、室外装飾として試作した。ここでは緋襷(ひだすき)だが、陶板、文字とも焼き色を変えることで、様々な表現ができる。



写真 7

成形法	型お越し(石膏型使用)
焼成窯	電気窯
焼成時間	44時間
焼成温度	SK8 1250°C
焼成方法	酸化焼成

表 6

2.2.2 一般型 (写真 8)

文字部分は浮き彫り、彫り込み等で形態が変わるので、個性的な物が制作可能である。一例を試作した。



写真 8

成形法	たたら成形(板作り)
焼成窯	ガス窯
焼成時間	36時間
焼成温度	SK8 1250°C
焼成方法	酸化焼成

表 7

2.2.3 立体型 (写真 9)

陶板に、ここでは徳利を組み合わせて文字部分を立体的にした試作例で、文字部分を様々な形状にすることにより、個性的な表現が可能となる例とした。



写真 9

成形法	陶板(たたら成形),徳利(轆轤成形)
焼成窯	電気窯(陶板:緋襷、徳利:塗り土)
焼成時間	44時間
焼成温度	SK8 1250°C
焼成方法	酸化焼成

表 8

2.3 表札兼照明具 (写真 10)

照明具と表札を組み合わせた試作例で、中にLED照明等を入れることにより、文字を光で浮かび上がらせることができる。



写真 10

成形法	たたら成形(板を組み合わせ)
焼成窯	角窯
焼成時間	80時間
焼成温度	SK8 1250°C
焼成方法	還元焼成

表 9

3 まとめ

備前焼の生活関連製品への展開例として、照明具と表札の試作を行った。

照明具については、排泥鑄込み、型越し等で大量生産が可能であるため、在庫の確保は容易である。施工に関して、陶土の配合や収縮率などの微調整が必要にはなるが、工業製品として新しい分野への進出が可能と思われる。

表札については、備前焼特有の焼き色を生かした一品制作での受注生産にはなるが、個性を強調できる点をPRすれば、個人・企業を問わず、新しい製品分野として期待ができる。

今後は、照明具と表札をはじめとして、その他の生活関連製品についても、そのニーズや需要動向を知るためにも、市場調査(モニター、アンケート等)を行う必要があると考えている。

なお、本研究は協同組合岡山県備前焼陶友会との共同研究によるものである。

カッターミル及びディスクミルを用いた粉砕により得られたリグノセルロースファイバーの性質

Properties of lignocellulose fiber pulverized by cutting mill and disk mill

川端浩二・小野史彰*・藤井英司・福崎智司

Koji KAWABATA, Fumiaki ONO, Eiji FUJII and Satoshi FUKUZAKI

キーワード バイオマス / 粉砕 / ディスクミル / ナノファイバー
KEY WORDS Biomass / Pulverization / Disk mill / Nanofiber

1 はじめに

木質バイオマスは、地球上で最も豊富な再生型資源であり、カーボンニュートラルや地球温暖化防止、脱石油依存型社会の観点から利活用が期待されている。近年、木質バイオマスをバイオエタノール原料¹⁾やセルロースナノファイバー原料²⁾として利用する研究が活発に行われている。これら原料として利用する際、マイクロ・ナノレベルにまで微粉砕することが求められているが、木質バイオマスはセルロースとリグニン等が複合体を形成している難粉砕物であるため、微細化技術が十分に確立されているとは言いがたい。木質バイオマスの微粉砕工程では、粉砕物のダウンサイジング化と同時に形態も逐次変化する。サイズと形態は、いずれも微粉砕木粉の種々の特性に大きく影響する因子である。そのため、目的に応じた微粉砕木粉を提供するためには、再現性ある効率的な超微粉砕技術を確立するとともに、得られた微粉砕物のサイズと形態を正しく評価することが重要となる。

我々は、木質バイオマス微粉砕機の開発を目的として、粉砕機の種類や粉砕条件と得られた粉砕物との関連性について調べている。今までに、乾式・湿式法での遊星ボールミル粉砕をセルロース粉末³⁾及びひのきチップ⁴⁾について行った結果、乾式法と湿式法では粉砕物のサイズや形態は大きく異なっており、乾式法では団子状形態(数十 μm 程度)が得られるのに対して、湿式法では繊維状形態(幅 500nm 以下)が得られることが分かった。本研究では、ひのきチップを出発原料として、湿式法でカッターミル及びディスクミルを用いてリグノセルロースファイバーを得るための最適条件について、得られた微粉砕物の粒度

分布や形態観察より検討した。

2 実験方法

ひのきチップ(真庭バイオマス集積基地製, 数 cm 角, 水分量約 10mass%) が約 5mass%となるように水を加えた後、カッターミル(マイクロマスター 3M7-40; 増幸産業(株))を用いて湿式粉砕を行った。籠形カッティングヘッド(目開き 1.0mm)でラフカット処理(回転数 5000rpm)した後、精密カッティングヘッド(L-100, 開口部 0.8mm)でマイクロカット処理(回転数 8000rpm)を行った。粉砕物は濾過脱水を行った後 50 $^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥した(粉砕物の水分量 3.6mass%)。次に固形分濃度が 1mass%になるように加水した後、ディスクミル(スーパーマスコロイダー MKCA6-2, #120 砥石, 砥石直径 150mm; 増幸産業(株))を用いて粉砕(回転数 1000rpm)を行った。ディスク間隔調整は、ディスク同士を押し当てて接触させた状態をゼロと定義した。ディスク間隔を 600 μm (ゼロから 600 μm ディスク間隔を開けた状態)から段階的に間隔を狭くしながら通過させて、0 μm にセットした後、1~15 回通過させて(パス回数)粉砕を行った。

各粉砕物の評価として、粒度分布測定(LA-950V2; 榊堀場製作所)及び FE-SEM(JSM-7500FA; 日本電子(株))による形態観察を行った。FE-SEM 観察用の試料は、粉砕物を遠心分離して上澄み液を除去した後、tert-ブチルアルコール(t-BuOH)で溶媒置換を数回行い、置換後に凍結乾燥を数時間行った後、試料台にのせて白金蒸着して作製した。

3 結果及び考察

ひのきチップを湿式カッターミル粉砕する際、摩擦熱による変質を防ぎながら迅速に粉砕できるように、2 段階で目開きを狭くし、回転数も 2 段

*おかやまバイオマスイノベーション創造センター

階で高速化させた。さらに、カッターとカッティングヘッドの間に粉砕物が滞留しないように注意しながら原料を投入することにより、熱により変質することなく 0.5 ~ 3mm 程度のディスクミルに投入可能な粉砕物が得られた。

ディスクミルによる微細化状態を粒度分布により評価した。繊維状態の粉砕物試料は、粒度分布測定の際には、個々の繊維が単独で伸びきって水中に分散しているのではなく、繊維が糸まり状に絡み合って集塊して水中に存在していると思われる。従って、粒度分布測定における粒子径とは、集塊状試料を球体粒子に置き換えた場合の粒子径と思われる。図 1 にパス回数が 0, 1, 5, 10 及び 15 パスの試料の粒度分布測定の結果を示す。0 パス試料とは、ディスク間隔を 50 μm で通過させた試料である。0 パス試料の平均粒径は 28 μm であったのに対して、1 パス試料は 5 μm となり、ディスク間隔を 50 μm から 0 μm にしてディスクを接触させた状態とすることによって微細化が進行していた。5 パス, 10 パス及び 15 パス試料の平均粒径は、1.9 μm , 0.2 μm 及び 0.2 μm となり、ディスクを接触させた状態で粉砕した場合において、パス回数の増加と共に平均粒径は小さくなり、10 パスと 15 パス試料は同じ値を示した。

15 パス試料の FE-SEM 写真を図 2 に示す。図 2 に示すように粉砕物はファイバー状の形態を有していた。一部に団子状のファイバー凝集塊 (数 μm 程度) も確認されるものの、繊維幅 50 ~ 300nm 程度の微細なリグノセルロースナノファイバーが観察された。接触回転させながら複数回 (10 パス以上) 湿式ディスクミル粉砕処理をすることによって、リグノセルロースナノファイバー (平均粒径 0.2 μm , 繊維幅 50 ~ 300nm 程度) が得られることが分かった。

図 1 の粒度分布結果と図 2 の FE-SEM 写真の関係について考える。粒度分布測定に試料の形態がどの程度影響しているか分からないものの、数百 nm 付近の粒度分布は繊維幅を反映しており、数 μm 付近の粒度分布は繊維長や凝集塊を反映しているのではないかと思われる。ディスク間隔はディスク同士の押し当て度合いを調整しており、パス回数はディスク回転時の粉砕時間を調整している。湿式ディスクミルによるナノファイバーへの粉砕は、ディスク間隔やディスク回転によって作用する圧縮力とせん断力から成る複合的な摩擦力により進行するものと推察される。

4 まとめ

ひのきチップを原料として、カッターミル及びディスクミルを使用して湿式粉砕を行った。その結果、カッターミルによる粗粉砕及び粉砕の 2 段階処理後、ディスク同士を接触回転させながら複

数回通過でのディスクミル微粉砕処理により、繊維幅 50 ~ 300nm 程度のリグノセルロースファイバーが得られることが分かった。

参考文献

- 1) 坂西欣也：伝熱, 47, 1 (2008)
- 2) 矢野浩之：工業材料, 54, 40 (2006)
- 3) 川端浩二, 岡野雅子, 小野史彰, 常定健, 藤井英司, 福崎智司：第 49 回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集, 125 (2011)
- 4) 川端浩二, 岡野雅子, 常定健, 藤井英司, 福崎智司：化学工学 3 支部合同徳島大会講演要旨集, 71 (2010)

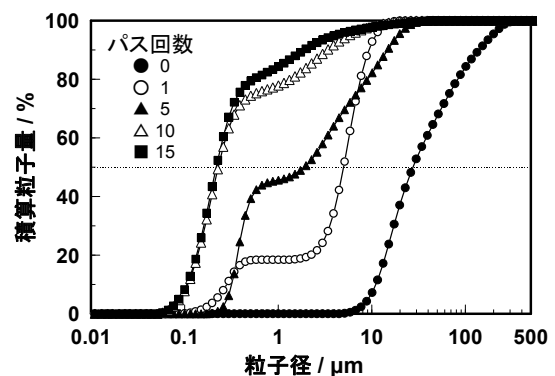


図 1 パス回数 0 ~ 15 回でディスクミル粉砕して得られた試料の粒度分布

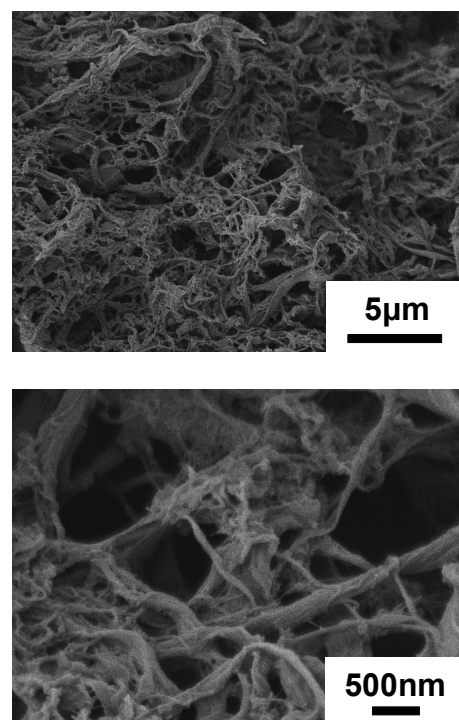


図 2 パス回数 15 回でディスクミル粉砕して得られた試料の FE-SEM 写真

マイクロリアクターを利用した 水酸アパタイト粒子の合成とその特性

Synthesis and their Property of Hydroxyapatite Particles using a Micro-Reactor

藤井英司・川端浩二
Eiji FUJII, Koji KAWABATA

キーワード マイクロリアクター / リン酸カルシウム / 水酸アパタイト
Key Words Micro-Reactor / Calcium Phosphate / Hydroxyapatite

1. はじめに

金属やセラミックス等の粉末材料は、粒子サイズをナノレベルにまで微細化すると、サイズ効果や表面効果が発現し、触媒特性や吸着特性などの高機能化や新規機能付与などに繋がる場合がある。そのため、近年、粒子のナノサイズ化技術に関して、研究が盛んに行われている。ナノ粒子製造方法には、大きな粒子や塊を粉砕する Break-down 法と溶液反応を利用する Build-up 法がある。Break-down 法には、粉砕限界やコンタミネーションなどの問題があるため、Build-up 法の方がナノ粒子の製造には適している。しかしながら、Build-up 法の中でも、回分式の溶液反応では、厳密な反応条件の制御が困難で、かつ、生産性に乏しい。

そこで、本研究の手法として、次世代型ソフトケミカルプロセスに対応できるマイクロリアクターに着目した。マイクロ反応場を利用するマイクロリアクターは、体積あたりの表面積が大きく、流路幅が狭く、かつ装置内容積が非常に小さいため、混合・熱交換・拡散等の効率がよく、反応を精密に制御することが可能である。反応を精密制御することにより、粒子サイズ、粒度均一性、粒子形状など目的とする粒子を設計できるようになる。更に、連続流通方式やナンバリングアップ手法等を組み合わせることにより、実験室レベルから工業的生産への移行が迅速・効率的に行えるメリットもある。

本研究では、生体インプラント材料やドラッグデリバリーシステム (DDS) 担体として利用が期待されている材料である水酸アパタイト (HAp) をマイクロリアクターにより合成することを検討した¹⁾。HAp は六方晶系の結晶構造を有し、正に帯電している a 面と、負に帯電している c 面から構成される。粒子の形態、粒子サイズや結晶配向性を制御することにより、帯電している面を特異的に露出させ、吸着性能を制御することができる。そこで、本報では

マイクロ反応場を利用して、形態を制御できる合成条件を検討した。

2. 実験方法

HAp ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) の化学量論である Ca/P 比が 1.67 となるように、50mM の硝酸カルシウム水溶液と 30mM のリン酸水素二アンモニウム水溶液を調製した。さらに混合溶液の最終 pH を調整するため、リン酸水素二アンモニウム水溶液にあらかじめアンモニア水を添加した。調製した 2 種類の反応溶液をプランジャーポンプによりチューブリアクター内に送液した。本実験では、2 液混合部のミキサー形状を 2 種類 (T 字型、T 字バルブ駆動型) 用意し、プランジャーポンプの流速 1ml/min、温度 30°C、pH6 に設定し、同一条件にて合成した。T 字型ミキサーは、2 液を衝突させ、瞬時に攪拌・混合できるメリットを有し、T 字バルブ駆動型ミキサーは、2 液を一定間隔で交互に送液できる混合方式であるため、攪拌・混合効率が悪いが、液液界面を一定時間保持できる特徴を有する。以下、T 字型ミキサーを用いて合成した試料を A とし、T 字バルブ駆動型ミキサーを用いて合成した試料を B と記述する。反応溶液を濾過し、濾物を超純水により洗浄し、凍結乾燥した。得られた試料の結晶相を X 線回折測定 (XRD, RIGAKU 製: RINT2500) により同定し、成分分析を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES, SHIMADZU 製: ICPS-7500) を行い、Ca/P 比を算出した。また、透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL 製: JEM-2100) により、得られた粒子の形態観察を行った。さらに、粒子の表面特性評価として、ゼータ電位測定 (Malvern 製: Zetasizer Nano ZS) を行った。

3. 結果

マイクロミキサー一部の形状を変えて合成した試料の XRD パターンを図 1 に示す。その結果、試料 A

では、Hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) と Monetite (CaHPO_4) の結晶相が検出され、試料 B では、Hydroxyapatite と Brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の結晶相が検出されたが、どちらの試料も主な結晶相は、Hydroxyapatite であった。pH6 の場合、回分式の反応では、Ca/P=1.67 の条件下でも Hydroxyapatite 相を析出しにくいことが予測される。本実験条件では、pH を 6 に調整したため、酸性域で析出されやすい Monetite 相と Brushite 相が析出したと思われるが、両結晶相ともに、化学量論比は Ca/P=1.0 であるため、Ca/P=1.67 の場合では、生成物の主な結晶相は Hydroxyapatite 相になったと思われる。このように、マイクロ反応場に強制的に反応溶液を導入し反応させたため、析出しにくい結晶相でも、析出するようになったと考えられる。

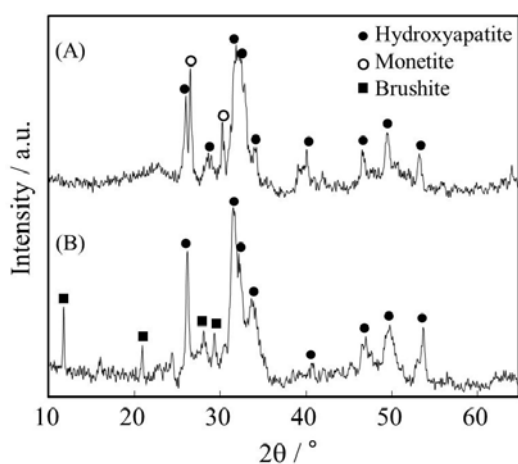


図 1 マイクロミキサ一部を変えて合成した試料の XRD パターン

図 2 に、マイクロミキサ一部の形状を変えて合成した試料の TEM 写真を示す。試料 A は、針状の粒子で、その粒子の長辺は 200 nm 程度であった。一方、試料 B は、四角いシート形状の粒子で、その大きさ

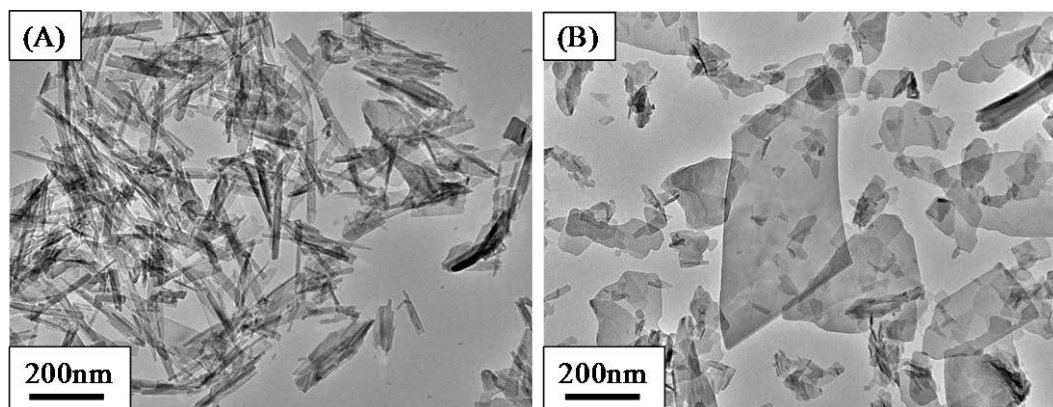


図 2 マイクロミキサ一部を変えて合成した試料の TEM 写真

は、1 辺 200 nm 以上あるものもあった。いずれの試料においても、反応初期に析出する結晶は、針状結晶である Monetite 相あるいはシート状結晶である Brushite 相であると考えられ、粒成長の段階で、結晶形態が保持されたまま、Hydroxyapatite 相への転移が生じたものと思われる。

表 1 に合成した試料の Ca/P 比とゼータ電位測定結果を示す。両試料とも、原料溶液の仕込み濃度である Ca/P=1.67 に近い値を示したが、pH7 でのゼータ電位値は、試料 B のほうが、若干、低かった。粒子形態の差により、露出している結晶面が異なり、表面電荷特性に違いが生じたと考えられる。

表 1 合成した試料の Ca/P 比とゼータ電位値

	試料 A	試料 B
Ca/P	1.65	1.68
ゼータ電位 (mV) / pH7	-0.2	-1.1

4. まとめ

マイクロミキサ一部の形状を変え、2 液の混合・拡散を制御して 2 成分反応での粒子合成に関して検討を行った。マイクロリアクターを用いた混合・拡散の制御により、初期反応生成物が Monetite (CaHPO_4) 相と Brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 相に分かれ、それらの結晶形態を保持したまま、最終的には、初期仕込み濃度に由来する Hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) 相に転移した。この反応条件により、反応生成物の組成比は同じであるが、複合している結晶相や粒子形状が異なるため、表面電荷特性が違う水酸アパタイト粒子を合成することができた。

5. 参考文献

- 1) Eiji FUJII et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, 119, p.116-119 (2011)

リサイクルゴム粉をブレンドした加硫ゴムの高性能化

Improvement of Tensile Product of Vulcanized Rubber blended with Recycled Rubber Powder

岩 藤 仁、浦 辺 匡 史

Hitoshi IWABUKI and Masashi URABE

キーワード リサイクル／ゴム粉／NR／抗張積
KEY WORDS Recycling／Rubber powder／Natural rubber／Tensile product

1 はじめに

自動車用タイヤは国内のゴム生産量の80%以上を占めており、使用済み廃タイヤの約90%がリサイクルされている。ゴムはプラスチックのように可逆成形ができないので再生すると環境負荷が大きく、廃タイヤのリサイクルのうち約60%はサーマルリサイクル、すなわち代替燃料としての利用である。しかし、資源に乏しい我が国の状況、および最近のCO₂削減の観点からすると、廃タイヤを可能な限り再生ゴムやゴム粉としてマテリアルリサイクルし、しかる後にサーマルリサイクルすることが望ましい。本報告では、ゴム粉のマテリアルリサイクルを促進するために、日本ゴム協会が公募した第66回ゴム技術進歩賞の課題「リサイクルゴム粉をブレンドした抗張積最大の加硫ゴム」に応募するにあたって行った検討について紹介する。

2 課題および制限条件

本課題について設けられた制限条件は、引張強さ7MPa以上、硬さA60以下、日本ゴム協会が指定するゴム粉(天然ゴム系粉末)の使用、ゴム材料中のゴム粉の比率は質量比30%以上、であった。これらの条件のもと、抗張積(=引張強さ T_B ×切断時伸び E_B)が最大の加硫ゴムを作製するのが課題であった。

3 基本的な考え方

①マトリックスについて ゴム粉は天然ゴム(NR)系であるので、界面での濡れや接着を考慮して、マトリックスにはNRを選択した。NRは低分子量化すると T_B および E_B が低下するので、抗張積の向上にはマトリックスのNRの分子鎖の切断を少なくすることが肝要である。

②充てん剤について ゴム粉を配合しないNRの場合、抗張積の向上には純ゴム配合が有利である。しかし、ゴム粉とのブレンドでは、カーボンブラック(CB)のような補強性充てん剤は練り生地の粘度を増大させ、ゴム粉の分散向上に寄与する。また、ゴム粉、マトリックス、CBの共存下で強いせん断力を与えれば、ゴム粉とマトリックスの分子鎖切断で発生したラジカルによる、ゴム粉とマトリックスの結合や、ラジカルがCBに付加することによる、CBを介してのゴム粉とマトリックスの接着を期待できる。

③加硫度について マトリックスのNRだけであれば、加硫度を低くしても、 T_B はほとんど変化せず、 E_B が大きく

なるので、抗張積は増大する。しかし、ゴム粉とマトリックスの接着においては、架橋による直接結合が重要である。加硫度が低い場合、ゴム粉とマトリックスの結合は少なくなり、接着強度は低下すると考えられる。

4 試料の作製方法とポイント

第66回ゴム技術進歩賞を受賞した試料の実際の作製方法とそのポイントについて以下に記す。

①80°Cに調整した6インチオープンロールにNR 50gを巻き付け、ステアリン酸1gを添加した後、ゴム粉100gとSAF-CB 40gを混合した粉体を徐々に加える。(ポイント:マトリックスの一部のみを用いることで、CBの充てん率が高くなり、充てん剤による効果が高まる。分子鎖の切断が起こりにくい温度で混合することにより、ゴム粉とマトリックスの分子鎖切断を工程②で集中的に起こさせる。)

②20°C、ロール間隙0.1mmに調整した6インチオープンロールにて、①の配合物を20回薄通しする。(ポイント:低温での薄通しはせん断力を増大させ、ゴム粉の分散、分子鎖切断によるラジカルの発生を促進する。過度の薄通しはマトリックスの低分子量化を招くので避ける。)

③80°Cに調整した6インチオープンロールにNR 120gを巻き付け、ステアリン酸1g、硫黄3g、亜鉛華6g、老化防止剤1gを添加した後、②の配合物を加える。さらに促進剤3gを添加し、切り返し左右3回、1mmで薄通し5回を行った後、約2.2mmに分出し。(ポイント:マトリックスの大部分は緩やかなせん断を受けるのみで、分子量は高く保持される。)

④150°Cで7分(キュラストメータで t_{100} に相当する時間)プレス加硫。

以上の手順で作製した提出試料の抗張積は10300($T_B=20.1$ MPa、 $E_B=510\%$)、硬さはA54となる。

5 まとめ

本検討の手法は特別な薬剤や装置を用いず、理論・経験に基づいて混練の手法を徹底的に見直すことで見いだした。ゴム粉のマテリアルリサイクルの促進に貢献することを期待する。

※本研究の一部は、岡山県産業廃棄物処理税を用いて実施したものである。

豆汁処理した綿糸への草木染めロープ染色

Effect of Soybean Juice Treatment on Natural Dyed Cotton Yarn with Rope-Dyeing Machine

國藤勝士

Katsushi KUNITOU

キーワード ロープ染色機／中白染色／ラックダイ／綿糸／豆汁

KEY WORDS Rope-dyeing machine / Ring dyeing / Rac dye / Cotton yarn / Soybean juice

1 はじめに

ジーンズに使用されるデニム生地は、ロープ染色やシート染色という方法により作製された中白糸が使用される¹⁾。中白糸は糸の中心部が染まっていない糸であり、摩擦によって表面の染まっている部分が擦れると中心の白い部分が見えるようになる。ジーンズでは、洗い加工によって色落ち感を出すことで付加価値を高めていくが、この色落ち感を創出するために中白糸は必要不可欠なものとなっている。

一方、ラックダイ等の草木染めは自然由来の染料を用いた染色方法であり、近年、工業化に向けた取り組みが行われている²⁾。草木染めでは通常、数分の浸染・媒染の操作を繰り返すため、糸の中心部まで染まり、中白染色糸とはならない。草木染めにより中白染色糸が作製できれば、草木染めによるジーンズへの展開が期待される。既報³⁾で綿糸のカチオン化処理によりロープ染色で中白染色が可能であることを報告した。しかしながら、カチオン化処理は綿糸の化学的改質法であり、JOCA(日本オーガニックコットン協会)の認証基準でも禁止項目とされていることから、カチオン化は自然由来をうたう草木染めの魅力を大きく損なうものであった。

そこで本研究では、自然由来法として豆汁による処理を適用し、ロープ染色による中白染色について検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 試料

ラックダイは洛東化成工業(株)製の7LA-HPG(抽出液)を使用した。大豆は市販の有機大豆を使用した。媒染剤として、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウムは和光純薬工業(株)製、硫酸銅および硫酸鉄はナカライテスク(株)製のそれぞれ特級試薬を使用した。また被染物としての綿糸は永井織布(株)製の7番糸を使用した。

2.2 綿糸の前処理

2.2.1 豆汁液の作製

水道水に一日浸漬して柔らかくした大豆500gに蒸留水800mLを加え家庭用ミキサーで1分間攪拌した。綿布で漉した後、濾過残渣に蒸留水500mLを入れ、同様にミキサー攪拌・濾過を行った。同操作を5回繰り返して、約3.6Lの豆汁液を作製した。

2.2.2 豆汁処理

精練した綿糸450gを3.6Lの豆汁液に30分間浸漬した。軽く絞った後、家庭用洗濯機で脱水を3分間行った。糸を広げ、天日干しして糸を乾燥させた。

乾燥した綿糸を10g/Lの酢酸アルミニウム溶液に室温で30分間浸漬した。脱水、水洗を2回繰り返して、乾燥させて試料とした。

2.3 ロープ染色

豆汁処理した綿糸をロープ染色試験機(辻井染機工業(株)製、IDT-300型)を使用して、60℃20秒湯洗した。その後、2%濃度のラックダイ溶液30Lに各温度(30、50、70℃)で20秒間浸漬した。所定回数(1、3、6回)染色した後、60℃20秒の湯洗、20℃20秒の水洗をそれぞれ1回ずつ行った。最後に巻取機で巻き取り、乾燥器(60℃)にて乾燥した。

2.4 媒染処理

染色した綿糸を2%の硫酸アルミニウムカリウム、塩化第二鉄もしくは硫酸銅溶液200mLに浸漬し、赤外線加熱式ポット染色試験機(テクサム技研(株)製、UR・MINI-COLOUR)を用いて60℃10分処理した。60℃1分間の湯洗、20℃1分間の水洗をそれぞれ1回ずつ行い、乾燥させて試料とした。

2.5 染着状態の評価

コニカミノルタ(株)製、分光測色計 CM-3600d により 400 ~ 800nm の反射率を測定し、Kubelka-Munk 関数を用いて Total K/S 値を算出することにより染色糸の染着量を評価した。さらに各波長の反射率から a*b*値を算出し、色相を評価した。また染色糸をパラフィンで包埋してマイクロトームにて断面を切り出し、中白の状態について評価した。

3 結果と考察

図 1 にラックダイの染着量に及ぼす豆汁処理の影響を示す。豆汁処理のみ、酢酸アルミニウム処理のみの綿糸では染色回数を増加させてもラックダイの染着量はほとんど増加しなかったが、豆汁処理と酢酸アルミニウム処理を施した綿糸では染色回数の増加に伴ってほぼ比例的に染着量が増加することが確認された。豆汁処理、酢酸アルミニウム処理、それぞれ単独では濃染効果を示さないが、両者の処理を組み合わせることで濃染効果を発現することがわかった。既報で綿糸をカチオン化することでラックダイの染着量が未処理と比較して著しく増加することを報告した³⁾。本試験においては酢酸アルミニウム中のアルミニウムイオンがカチオン化と同様に綿繊維の正イオン化に寄与しているものと考えられる。蛋白質は綿糸を構成しているセルロースと比較して染料などのイオン物質を多く吸着することが一般に知られている。豆汁にも多くの蛋白質があり、豆汁処理は綿糸へ蛋白質を固着させる方法である⁴⁾。綿糸に固着された豆汁の蛋白質が酢酸アルミニウムの固着安定化として作用しているものと推察される。

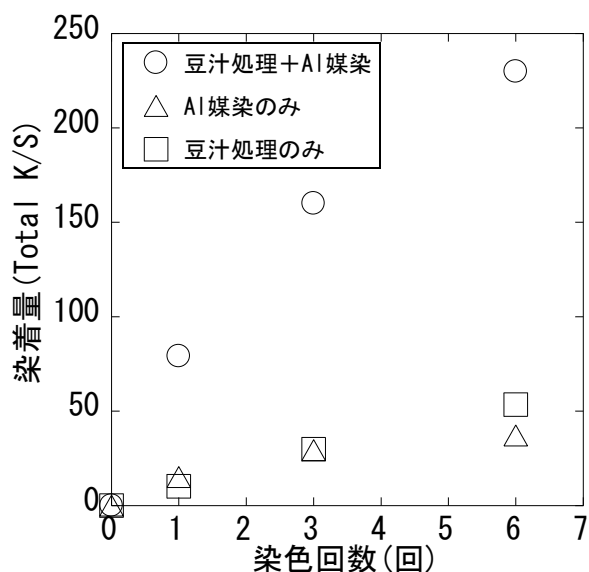


図 1 ラックダイの染着量に及ぼす豆汁処理の影響 (染色温度 70℃ 染色時間各 20 秒)

図 2 にラックダイの染着量に及ぼす染色温度の影響を示す。染色温度 30℃、50℃、70℃と染色温度が高くなるに従って染着量が増加し、いずれの染色温度においても染色回数が増加するに従って染着量が増加することが確認された。染色温度を高めると染色速度が高まり、単位時間あたりの染着量が増加することが一般に知られている。本試験においても同様に染色温度の上昇によって染色速度が増加し、染着量が増加したと推察される。

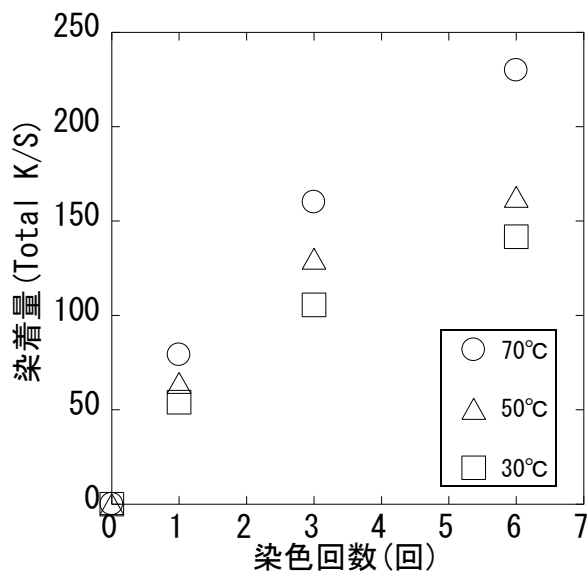


図 2 ラックダイの染着量に及ぼす染色温度の影響 (染色時間各 20 秒)

図 3 に 70℃で 6 回ローブ染色した糸の断面を示す。ローブ染色では染料は糸の表面のみ存在し、中心部は未染色の中白状態となることが特徴である。本試験においても同様に中白の染着状態であることが確認された。

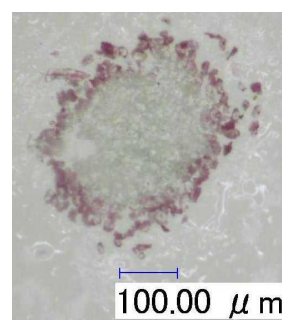


図 3 ローブ染色糸の断面

表 1 に染色糸を硫酸アルミニウムカリウム、硫酸銅および硫酸鉄で媒染した結果を示す。草木染めでは一般にアルミ、銅などの金属イオンで媒染(後処理)することが一般に行われる。その際、使用する金属イオンの種類によって色相

が大きく変わることが知られている。本試験においても、各媒染剤によって色相 (a*, b*値) が大きく変わることが確認された。アルミ媒染では染料の一部が溶出し、染着量 (Total K/S 値) が低下したが、銅、鉄媒染剤では染着量の低下は生じなかった。ロープ染色により得られた染色糸も一般の浸染による染色糸と同様に媒染処理可能であることが示された。

表 1 媒染による色相変化

	a*	b*	Total K/S
未媒染	32.61	1.90	229.98
アルミ媒染	23.46	-6.39	110.49
銅媒染	11.94	-2.39	223.02
鉄媒染	3.25	3.38	298.53

4 まとめ

豆汁処理および酢酸アルミニウム処理した綿糸に対してラックダイ染料によるロープ染色を行った。その結果、ロープ染色により中白状態の染色糸が作製でき、ラックダイの染着量は染色温度と染色回数で調整可能であることが示された。また従来の浸染と同様に媒染処理が可能であることが示された。

参考文献

- 1) 坂川哲雄, 渡辺弘, 広田昭治: 染色工業, 35, 199 (1987)
- 2) 今井健, 他: 京都市産業技術研究所繊維技術センター研究業務報告書, 111 (2004)
- 3) 國藤勝士, 前田進悟: 岡山県工業技術センター報告, 37, 19 (2011)
- 4) 山崎青樹: "草木染め技法全書Ⅲ", 美術出版社 (1997) p44

アルミニウム-すず合金からのウイスカ発生

Formation of tin whiskers on Aluminum-tin Alloys

村上 浩二・水戸岡 豊・日野 実

Koji MURAKAMI, Yutaka MITOOKA, Makoto HINO

キーワード アルミニウム / すず / ウイスカ
KEY WORDS Aluminum / Tin / Whisker

1 はじめに

アルミニウム電解コンデンサのリード線には、電解コンデンサ側のアルミニウム線と、銅めっき・すずめっきを施した軟鋼線(CP線)とが接合されたものが一般に用いられている。この接合は、アルミニウム線に穿孔した後にCP線を圧入し、加熱することによって行われる。この際、接合部ではすず・アルミニウム・鉄・銅が融解して合金を形成し、ここからすずウイスカ(以下「ウイスカ」と表記)が発生する。ウイスカの太さは約1 μm であり、時間の経過とともに長さ数 μm -数百 μm に成長する。このため、ウイスカは電子回路の短絡を招き、その抑制が急務となっている。

電解コンデンサのリード線接合部におけるウイスカの発生については、すずめっき皮膜の場合に比べて報告例が少なく、発生・成長の形態・機構には、未だ不明な点が多く残されている。ウイスカの発生には、接合部の主要成分であるアルミニウムが凝固する際に形成される不均一応力分布が大きく影響していると考えられる。このことから、本報告では、接合部に発生するウイスカ近傍の微細組織に加え、そのモデル合金としてのアルミニウム-すず二元系合金について、ウイスカの発生過程ならびに結晶学的性質を調査した結果を述べる。

2 実験方法

電解コンデンサのリード線について、接合部の微細構造ならびにウイスカ発生状況を調査するため、電界放射型電子線マイクロアナライザ(FE-EPMA)による表面・断面の観察・分析を行った。

アルミニウム-すず合金の作製には、金型鋳造法(鋳塊寸法 直径16 mm, 長さ90 mm)を用いた。原料には純度99.999 mass%の高純度アルミニウムと純度99.9 mass%のすずを使用し、すずの含有量が1/5/10 at.%の3種類の合金を作製した。以下ではAl-1at.%Sn, Al-5at.%Sn, Al-10at.%Sn合金をそれぞれ1Sn, 5Sn, 10Sn合金と表記する。

鋳造後、鋳塊を直ちに水中へ投入して冷却し

た後、低速ダイヤモンド切断機を用いて厚さ2 mmの円板を切り出し、片面に鏡面研磨を施した。粗研磨には、#1000から#4000までのSiC耐水研磨紙を用い、その後コロイダルシリカ懸濁液による仕上げ研磨を行うことで、電子線後方散乱回折(EBSD)測定が可能な研磨面を得た。

研磨面から発生するウイスカの発生・成長過程を調査するため、FE-EPMAを用いて定点観察を行った。ウイスカの成長と結晶学的性質との関係を調査するため、ウイスカ表面のEBSD測定を行った。

3 結果

図1は、リード線接合部表面の二次電子像ならびに面分析結果である。長さ100 μm 以上のウイスカが発生するとともに、ウイスカ近傍にはすず・鉛・アルミニウムが存在する。ここでは紙面の関係でデータを省略するが、断面面分析結果より、接合部には鉄-アルミニウム金属間化合物が形成され、表面側にはすずが多く存在するとともに、鉛は表面のみに存在した。接合直後、鉛はすず-鉛合金として存在したが、時間の経過とともに応力誘起拡散でほぼ全てが自由表面へ移動したと考えられる。

図2は、1Sn, 5Sn, 10Sn合金研磨面の二次電子像である。アルミニウムとすずは、互いにほとんど固溶せず、共晶反応で2相に分離する合金を形成し、図3では明領域がすず相に対応する。1Sn合金では、研磨後約5 Ms(60日)経過後もウイスカ発生数は極僅かであるが、5Snならびに10Sn合金では、研磨後約5 Ms経過後のウイスカ発生密度は同等であり、約250 mm²となった。但し、5Sn合金では10Sn合金に比べて長さ数十 μm のウイスカが多く見られた。定点観察結果より、小塊ならびにウイスカの発生点には、顕著な特性が確認されなかった。ウイスカの成長、即ちすずの移動は微視的不均一性を反映したものであることから、5Sn合金は10Sn合金に比べてすずが特定箇所に集中しやすい微細構造を有するとともに、すずの集中を促進するひずみ分布が存在すると考えられる。

図3は、研磨後5 Msの5Sn合金表面である。ウイスカの前駆段階として小塊が形成され、これが根元から押し出されてウイスカとなる際の様式として、真っ直ぐに伸びる場合(伸張)・根元で急激に曲がる場合(屈曲)・連続的に曲がる場合(湾曲)が確認された。

図4は、屈曲・湾曲ウイスカの観察・結晶方位解析結果である。ウイスカ表面の中で、EBSD検出器に正対し、有意な信号を与える領域は一部であるが、屈曲・湾曲しているにもかかわらず、ウイスカの方位はほぼ一定の単結晶となっている。ウイスカが根元からの押し出しで成長することから、屈曲ならびに湾曲は押し出し状況の違いを表し、ウイスカ断面内で均一に押し出される場合には伸張、断面内で押し出し速度が不均一である場合には、屈曲もしくは湾曲すると考えられる。ウイスカと根元結晶粒の結晶方位が同一であった状態から、再結晶・粒成長等で根元結晶粒の結晶方位が変化した際、既出ウイスカと根元結晶粒の方位を揃えるために、上述の不均一押し出しが起こると考えれば、湾曲ウイスカの形成は、根元結晶粒の方位が連続的に変化し続けたことに対応する。

4 まとめ

電解コンデンサのリード線接続部、ならびにそのモデル合金として作製したアルミニウム-すず合金について、ウイスカの発生過程ならびに結晶学的性質を調査した。ウイスカは、すず原子の応力誘起拡散と根元への集積を経て、根元からの押し出しによって成長すると考えられ、屈曲・湾曲形状にかかわらず、単結晶であった。

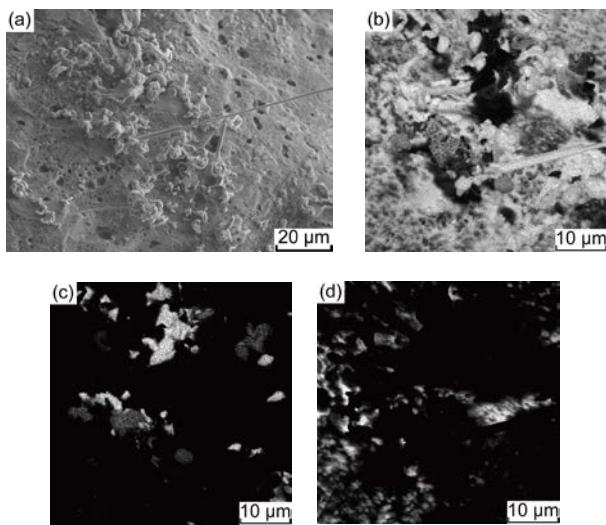


図1. リード線接合部表面の観察・分析結果 ((a) 二次電子像, (b) SnLα線像, (c) PbMα, (d) AlKα)

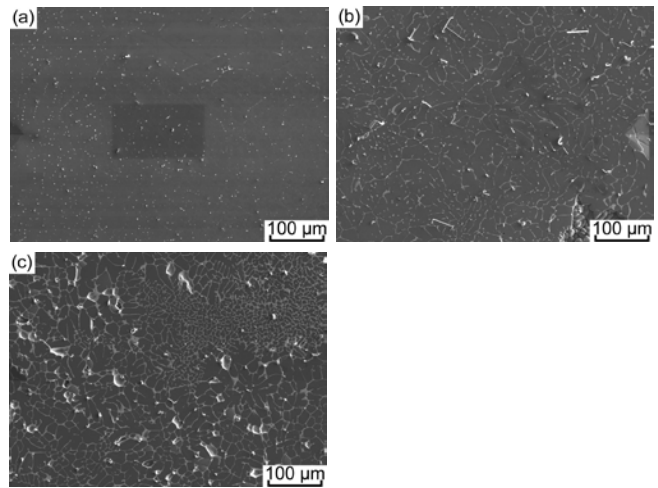


図2. アルミニウム-すず合金研磨面(研磨後5 Ms)の二次電子像 ((a) 1Sn合金, (b) 5Sn, (c) 10Sn)

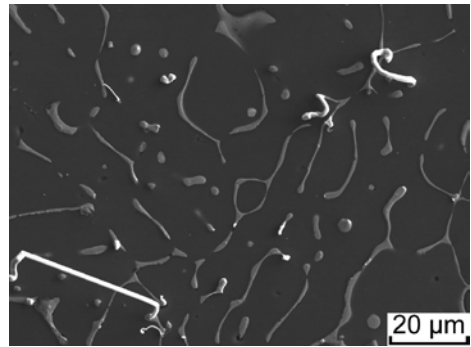


図3. 研磨後5 Msの5Sn合金表面二次電子像

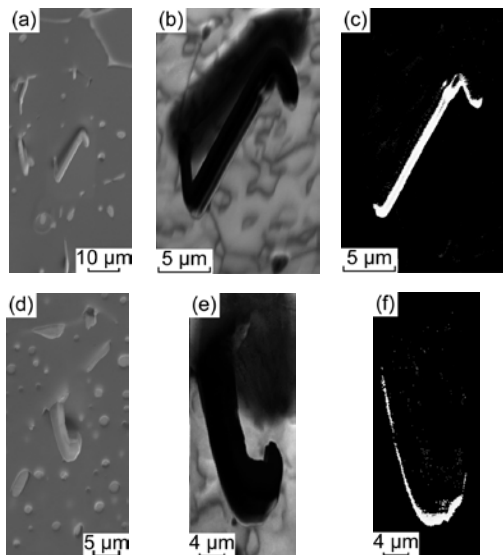


図4. 5Sn合金(研磨後0.35 Ms)研磨面に発生した屈曲・湾曲ウイスカの観察・結晶方位解析結果 ((a) 二次電子像, (b) (a)のイメージオリティマップ, (c) (b)のSn方位変化マップ, (d) 二次電子像, (e) (d)のイメージオリティマップ, (f) (d)のSn方位変化マップ)

酸化チタン含有 Zn-Ni 系合金めっき皮膜の耐食性評価

Corrosion Resistance of Zn-Ni Alloy Plating Films Containing Titanium Oxide Particles

村岡 賢・日野 実

Ken MURAOKA and Makoto HINO

キーワード 電気化学測定法 / 酸化チタン / Zn-Ni 合金

KEY WORDS Electrochemistry method / Titanium Oxide / Zn-Ni Alloy

1 はじめに

光触媒機能を有した環境浄化材料は、化石燃料や電力を必要とすることなく作動する事から、様々な製品に適用されている。近年では、有機物分解能に起因する防汚作用を唱う屋外使用製品が商品化されている。その光触媒能を担う酸化チタンは通常、粉末であるため物質表面に固定するにはバインダーの使用が必要不可欠である。しかし、有機系バインダーは屋外での使用の際には、紫外線による劣化に加えて、光触媒能により著しく劣化する。一方、金属材料である複合めっきでは、紫外線や熱に強く、光触媒能による劣化も生じないため、Zn 系めっきを中心に多数報告¹⁾されている。しかし、これら酸化チタン含有複合めっきを屋外での各種環境下において使用する場合、その耐食性が問題となる。Zn 系めっき単体での耐食性は、すでに多数報告されているが、めっき皮膜中に粉末を含む複合めっきに関する報告は少なく、酸化チタンについては詳細には明らかにされていない。

そこで本研究では、耐食性に優れた Zn-Ni 系合金による酸化チタン含有複合めっきの実用化を目的に、腐食環境下における Zn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜の耐食性について検討した。

2 実験方法

表 1 にめっき浴組成およびめっき条件²⁾を示す。酸化チタン粉末にはアナターゼ型（和光純薬工業（株）製酸化チタン(IV)アナターゼ型、平均粒径 70nm）を用いた。また、陽極には亜鉛板を電極とし、めっき基材には冷間圧延鋼板（25×25×0.6mm）を用いた。スターラーを用いてめっき液を攪拌しながら、めっき厚が平均 5 μm となるようにめっきを行った。こうして得られた皮膜試料に対して走査型電子顕微鏡を用いて表面観察を行い、蛍光 X 線分析装置（リ

ガク製 ZSX）および X 線回折装置を用いて、化学組成および結晶相の同定を行った。また、耐食性については、JIS Z 2371 による塩水噴霧試験を行い、さびの発生によって評価した。さらに電気化学測定法によりアノード・カソード分極を、大気曝気した 5 mass% NaCl 水溶液浸漬下で測定した。

3 結果および考察

3.1 表面観察および結晶相同定

得られた Zn-Ni-酸化チタン複合めっき表面の SEM 観察結果を図 1 に示す。めっき皮膜中には一次粒子径約 70 μm の酸化チタンがコロニーを形成して点在している様子が認められる。また、蛍光 X 線分析により、酸化チタン 30g・l⁻¹ 浴におけるめっき皮膜の化学組成は Ni 共析量 11mass%、酸化チタン共析量 3mass% であることが確認された。X 線回折による回折パターンでは、図 2 に示すように Ni₅Zn₂₁ からなる γ 相の形成が確認された。この相は Zn 単体の β 相よりも耐食性が高いことから、この複合めっきも高い耐食性を有すると予想される。

表 1 めっき浴組成およびめっき条件

めっき浴組成	ZnSO ₄ ・7H ₂ O	0.3mol・l ⁻¹
	NiSO ₄ ・6H ₂ O	0.7mol・l ⁻¹
	Na ₂ SO ₄	0.5mol・l ⁻¹
	TiO ₂	0~30g・l ⁻¹
pH	2±0.2	
めっき条件	電流密度	5A・dm ²
	浴温	50±2°C

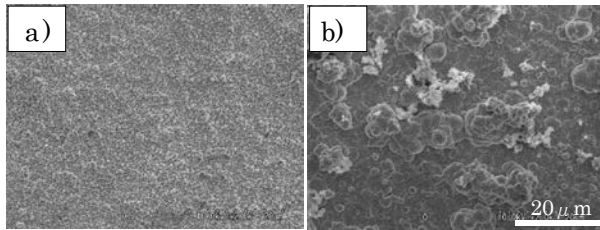


図1 Zn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜のSEM観察結果
a) 酸化チタン $0\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ b) 酸化チタン $30\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

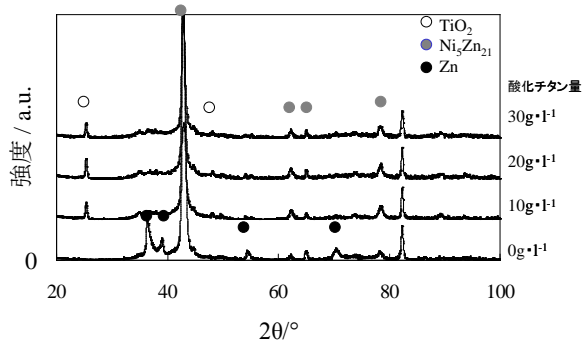


図2 Zn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜のX線回折パターン

3.2 電気化学測定

図3には、電気化学測定によるZn-Ni-酸化チタンめっき皮膜のアノード・カソード分極曲線を示す。アノード分極曲線において、腐食電位に近い領域では、酸化チタン含有めっきの方がアノード電流密度が低下した。また腐食電位では酸化チタン含有めっきの方が卑であった。一方、カソード分極曲線についてみると、腐食電位に近い領域では、カソード電流密度が酸化チタン含有めっきの方が小さかった。

3.3 塩水噴霧試験

図4には、塩水噴霧試験におけるZn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜の試験後の表面状態を示す。試験時間120時間で白さびの発生が確認されたことから、耐白さび性について、Zn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜は、酸化チタンを含まないものと同程度であると思われる。また、めっき浴中の酸化チタン量は皮膜中の酸化チタン量とほぼ比例関係にあるが、この酸化チタン含有量の変化による白さび発生への影響は見られなかった。以上より、Zn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜は、実環境下において、Zn-Niめっきと同程度の耐食性を有すると思われる。

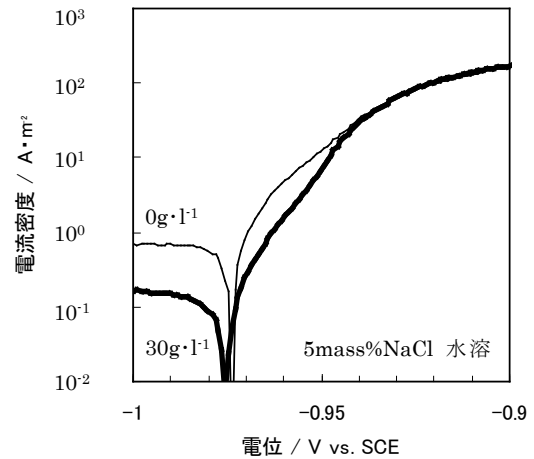


図3 Zn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜のアノード・カソード分極曲線

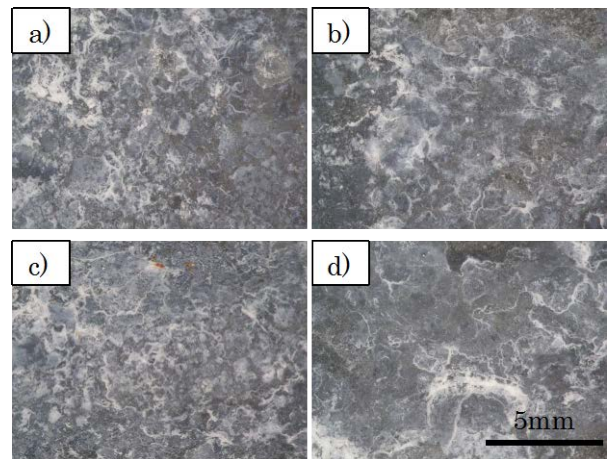


図4 塩水噴霧試験(120h)後の表面状態めっき浴中の酸化チタン:
a) $0\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ b) $10\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ c) $20\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ d) $30\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

4 まとめ

酸化チタン含有Zn系複合めっきの実用化を目的に、腐食環境下におけるZn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜の耐食性を検討した。その結果、複合めっき皮膜は、高い耐食性を有する γ 相からなり、電気化学測定および塩水噴霧試験においてもZn-Ni合金めっきと同等の耐食性能を有することから、実環境での耐食性が期待できる。今後、より光触媒能の高い酸化チタン粉末を用いて耐食性と防汚性の向上を検討する。

参考文献

- 1) T. Deguchi, D. Miyazaki, K. Masuhara, M. Iwasaki, H. Tada and S. Ito, Shikizai, 74, 437 (2001)
- 2) M. Hino, M. Hiramatsu and T. Kanadani, materia, 39, 693 (2000)

酸化チタン含有 Zn-Ni 系合金めっき皮膜の耐食性評価

Corrosion Resistance of Zn-Ni Alloy Plating Films Containing Titanium Oxide Particles

村岡 賢・日野 実

Ken MURAOKA and Makoto HINO

キーワード 電気化学測定法 / 酸化チタン / Zn-Ni 合金

KEY WORDS Electrochemistry method / Titanium Oxide / Zn-Ni Alloy

1 はじめに

光触媒機能を有した環境浄化材料は、化石燃料や電力を必要とすることなく作動する事から、様々な製品に適用されている。近年では、有機物分解能に起因する防汚作用を唱う屋外使用製品が商品化されている。その光触媒能を担う酸化チタンは通常、粉末であるため物質表面に固定するにはバインダーの使用が必要不可欠である。しかし、有機系バインダーは屋外での使用の際には、紫外線による劣化に加えて、光触媒能により著しく劣化する。一方、金属材料である複合めっきでは、紫外線や熱に強く、光触媒能による劣化も生じないため、Zn 系めっきを中心に多数報告¹⁾されている。しかし、これら酸化チタン含有複合めっきを屋外での各種環境下において使用する場合、その耐食性が問題となる。Zn 系めっき単体での耐食性は、すでに多数報告されているが、めっき皮膜中に粉末を含む複合めっきに関する報告は少なく、酸化チタンについては詳細には明らかにされていない。

そこで本研究では、耐食性に優れた Zn-Ni 系合金による酸化チタン含有複合めっきの実用化を目的に、腐食環境下における Zn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜の耐食性について検討した。

2 実験方法

表 1 にめっき浴組成およびめっき条件²⁾を示す。酸化チタン粉末にはアナターゼ型（和光純薬工業（株）製酸化チタン(IV)アナターゼ型、平均粒径 70nm）を用いた。また、陽極には亜鉛板を電極とし、めっき基材には冷間圧延鋼板（25×25×0.6mm）を用いた。スターラーを用いてめっき液を攪拌しながら、めっき厚が平均 5 μm となるようにめっきを行った。こうして得られた皮膜試料に対して走査型電子顕微鏡を用いて表面観察を行い、蛍光 X 線分析装置（リ

ガク製 ZSX）および X 線回折装置を用いて、化学組成および結晶相の同定を行った。また、耐食性については、JIS Z 2371 による塩水噴霧試験を行い、さびの発生によって評価した。さらに電気化学測定法によりアノード・カソード分極を、大気曝気した 5 mass% NaCl 水溶液浸漬下で測定した。

3 結果および考察

3.1 表面観察および結晶相同定

得られた Zn-Ni-酸化チタン複合めっき表面の SEM 観察結果を図 1 に示す。めっき皮膜中には一次粒子径約 70 μm の酸化チタンがコロニーを形成して点在している様子が認められる。また、蛍光 X 線分析により、酸化チタン 30g・l⁻¹ 浴におけるめっき皮膜の化学組成は Ni 共析量 11mass%、酸化チタン共析量 3mass% であることが確認された。X 線回折による回折パターンでは、図 2 に示すように Ni₅Zn₂₁ からなる γ 相の形成が確認された。この相は Zn 単体の β 相よりも耐食性が高いことから、この複合めっきも高い耐食性を有すると予想される。

表 1 めっき浴組成およびめっき条件

めっき浴組成	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.3mol・l ⁻¹
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.7mol・l ⁻¹
	Na ₂ SO ₄	0.5mol・l ⁻¹
	TiO ₂	0~30g・l ⁻¹
pH	2±0.2	
めっき条件	電流密度	5A・dm ²
	浴温	50±2°C

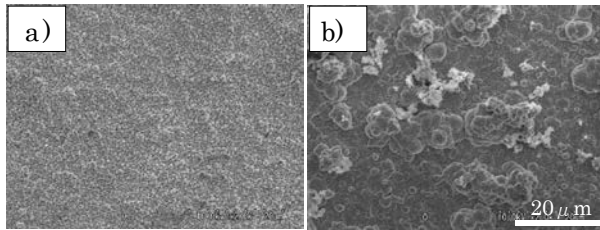


図1 Zn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜のSEM観察結果
a) 酸化チタン $0\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ b) 酸化チタン $30\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

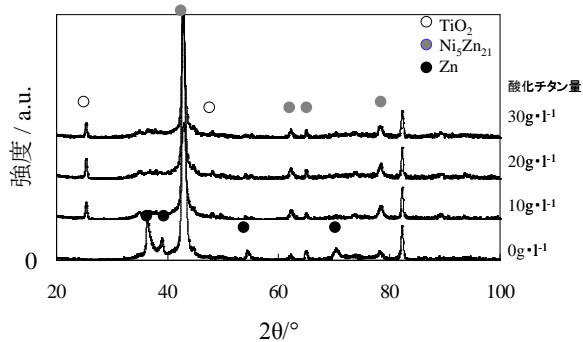


図2 Zn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜のX線回折パターン

3.2 電気化学測定

図3には、電気化学測定によるZn-Ni-酸化チタンめっき皮膜のアノード・カソード分極曲線を示す。アノード分極曲線において、腐食電位に近い領域では、酸化チタン含有めっきの方がアノード電流密度が低下した。また腐食電位では酸化チタン含有めっきの方が卑であった。一方、カソード分極曲線についてみると、腐食電位に近い領域では、カソード電流密度が酸化チタン含有めっきの方が小さかった。

3.3 塩水噴霧試験

図4には、塩水噴霧試験におけるZn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜の試験後の表面状態を示す。試験時間120時間で白さびの発生が確認されたことから、耐白さび性について、Zn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜は、酸化チタンを含まないものと同程度であると思われる。また、めっき浴中の酸化チタン量は皮膜中の酸化チタン量とほぼ比例関係にあるが、この酸化チタン含有量の変化による白さび発生への影響は見られなかった。以上より、Zn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜は、実環境下において、Zn-Niめっきと同程度の耐食性を有すると思われる。

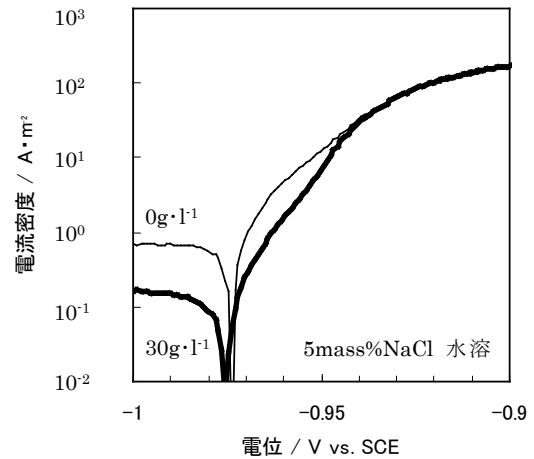


図3 Zn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜のアノード・カソード分極曲線

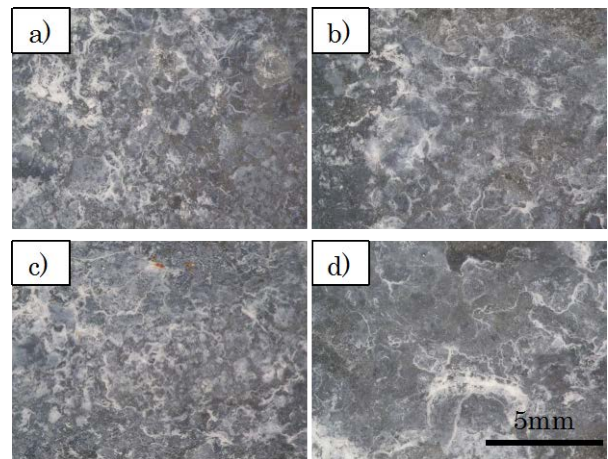


図4 塩水噴霧試験(120h)後の表面状態
めっき浴中の酸化チタン:
a) $0\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ b) $10\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ c) $20\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ d) $30\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

4 まとめ

酸化チタン含有Zn系複合めっきの実用化を目的に、腐食環境下におけるZn-Ni-酸化チタン複合めっき皮膜の耐食性を検討した。その結果、複合めっき皮膜は、高い耐食性を有する γ 相からなり、電気化学測定および塩水噴霧試験においてもZn-Ni合金めっきと同等の耐食性能を有することから、実環境での耐食性が期待できる。

今後、より光触媒能の高い酸化チタン粉末を用いて耐食性と防汚性の向上を検討する。

参考文献

- 1) T. Deguchi, D. Miyazaki, K. Masuhara, M. Iwasaki, H. Tada and S. Ito, Shikizai, 74, 437 (2001)
- 2) M. Hino, M. Hiramatsu and T. Kanadani, materia, 39, 693 (2000)

SKD11 基板上に作製した CrN 膜の密着性評価

Adhesive Evaluation of CrN Coating on SKD11 Substrate

中西亮太・國次真輔

Ryota NAKANISHI and Shinsuke KUNITSUGU

キーワード 密着性 / Ar ボンバード / 炭化物/エッチングレート/配向性

KEY WORDS Adhesion / Ar bombardment / Carbide/ Etching rate/ Orientation

1 はじめに

冷間加工用工具鋼である SKD11 は、高硬度および耐摩耗性を有していることから、金型や工具などに用いられている。金型や工具用途では、寿命を延ばすために CrN 膜が広く用いられている。しかし、SKD11 はコーティング膜との密着性を確保することが困難な素材の一つとして知られている¹⁾。そこで密着性を向上させるため、成膜を行う前に SKD11 表面に Ar ボンバード処理を行い、表面のエッチングを行っている。Ar ボンバード処理とは、真空中で Ar ガスをイオン化し基板表面にたたき付けることで、基板表面の酸化膜や付着物を除去する方法である。

ここで、SKD11 は主に素地と炭化物と非金属介在物で構成されている。このため、Ar ボンバード処理により、成分ごとのエッチングレートの違いから素地と炭化物の間に段差が生じる可能性がある。

そこで本報告では、SKD11 と CrN 膜の密着性を向上させるために Ar ボンバード処理時間を変えて、エッチング量を変化させた試料を作った。処理後の SKD11 の表面状態の変化と CrN 膜の密着性の変化を調べた。もう一点、CrN 膜の配向性が密着性に与える影響についても検討を行った^{2),3)}。

2 実験方法

CrN 膜の作製には、陰極アーク放電形 PVD 成膜装置(日新電機製マルチアークイオンプレーティング装置 M500C)を用いた。基板は鏡面研磨した後、アセトンで 15 分間洗浄した SKD11(HRC60 に調質)を用いた。ターゲットは高純度 Cr を用いた。5.0×10⁻³Pa 雰囲気中でヒーター温度は 800℃に設定し、基板を 30 分間加熱した。表 1 に Ar ボンバード時間を変化させた成膜条件を示す。まず、Ar ボンバード時間を変えて、エッチング量を変化させた基板を作製した。続いて、走査型白色干渉計(Zygo 製 newview5000)にて、炭化物および基板の形状を

表 1 Ar ボンバード時間を変化させた成膜条件

(a) Ar ボンバード

ボンバード時間 (min)	15, 45, 75
バイアス電圧 (V)	500
Ar ガス流量 (ccm)	50
プロセス圧力 (Pa)	0.2
ヒーター温度 (°C)	600
エミッション電圧 (V)	40
エミッション電流 (A)	16

(b) 成膜

成膜時間 (min)	30
バイアス電圧 (V)	200
アーク電流 (A)	110
コイル電流 (A)	50
N ガス流量 (ccm)	250
プロセス圧力 (Pa)	2.5
ヒーター温度 (°C)	700

測定した。次に CrN 膜を作製し、ロックウェル試験機(Akashi 製 ATK-F3000)を用いて、密着性を評価した。ここで、CrN 膜の膜厚は 2.0μm とした。

さらに配向性が密着性に与える影響を調べるため、2 種類の CrN 膜を作製した。表 2 にバイアス電圧とアーク電流を変化させた成膜条件を示す。膜厚が 1.5μm となるように成膜時間を制御した。なお、バイアス電圧とアーク電流により膜の硬度が約 1500HV0.025 とした。X 線回折装置(RIGAKU 製 MultiFlex)を用いて、膜の配向性を分析した。測定条件は Cu-Kα線を用いて、管電圧 40kV、管電流 40mA とし、走査軸は 2θとした。また、スクラッチ試験機(CSEM 製 REVETEST)を用いて、密着性を評価した。

表2 バイアス電圧とアーク電流を変化させた成膜条件

	A 膜	B 膜
成膜時間 (min)	34	60
バイアス電圧 (V)	120	50
アーク電流 (A)	110	80
コイル電流 (A)	50	
N ガス流量 (ccm)	300	
プロセス圧力 (Pa)	2.5	
ヒーター温度 (°C)	700	

3 結果および考察

図1に Ar ボンバード後の基板表面の概略図を示す。(a)は基板のエッチング深さ、(b)は炭化物のエッチング深さ、(c)は炭化物の高さを表している。炭化物のエッチング深さ(b)は、基板のエッチング深さ(a)と炭化物の高さ(c)の差から求めた。図2に Ar ボンバード時間とエッチング深さとの関係を示す。最小二乗法により計算した結果、基板のエッチング速度は $0.47 \mu\text{m}/\text{hour}$ であり、一方で炭化物のエッチング速度は $0.32 \mu\text{m}/\text{hour}$ であった。この結果から、炭化物のエッチング速度は、基板のエッチング速度より3割程度遅いことがわかった。

図3に15、45、75分と Ar ボンバード処理した基板に CrN を成膜し、ロックウェル試験(HRC)により密着性を評価した結果を示す。Ar ボンバード時間が15分では、圧痕周辺の部分剥離が小さい。15分と比較して、45分では圧痕周辺の部分剥離が拡大している。そして、75分では全剥離に至った。CrN 膜の密着性と Ar ボンバード時間の関係について検討した結果、ボンバード時間が15分あるいは45分と比較して、75分では密着性が悪化することがわかった。

図4にスクラッチ試験における臨界剥離荷重 Lc(AE)とその付近の圧痕を示す。X線回折の結果、A膜は(111)面優先配向であり、B膜は(200)面優先配向であった。Lc(AE)は、(200)面優先配向膜の方が(111)面優先配向膜より2倍高い値を示した。(111)面優先配向膜では圧痕周辺の膜が全剥離した。(200)面優先配向膜はクラックが観察されるが膜は、剥離しなかった。なお、ロックウェル試験(HRA)においても(111)面優先配向膜が全剥離する結果となった。以上の結果から、(111)面優先配向膜より(200)面優先配向膜の方が密着性が高いことが確認できた。

4 まとめ

密着性の向上を目的として、SKD11 基板に成膜した CrN 膜の密着性と Ar ボンバード時間の関係について検討した結果、ボンバード時間が15分あるいは45分と比較して、75分では密着性が悪化することがわかった。また、膜の配向性が密着性に影響があることが確認できた。

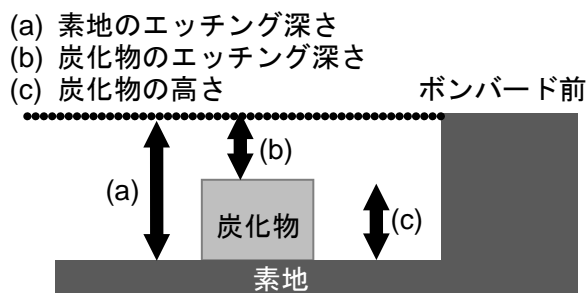


図1 エッチング後の基板表面の概略図

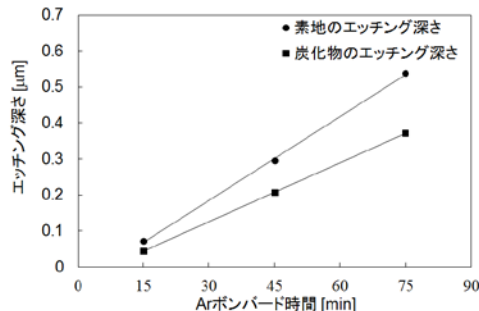


図2 ボンバード時間とエッチング深さの関係

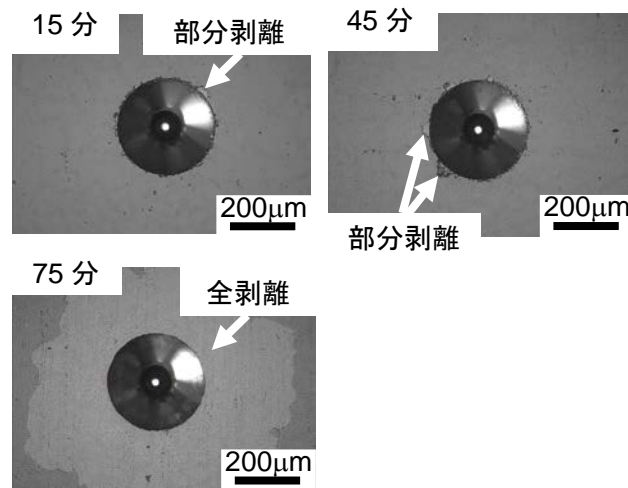


図3 ロックウェル試験による密着性評価

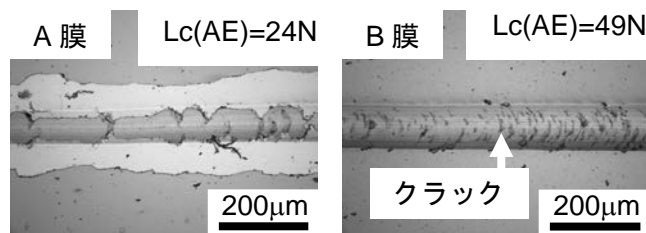


図4 スクラッチ試験後の圧痕

5 参考文献

- 1) 角谷浩, 河鱈実昌, 大見裕司; デンソーテクニカルレビュー, 6 (2001) 59.
- 2) 中西亮太, 國次真輔; 表面技術協会第124回講演大会講演要旨集 (2011)
- 3) 中西亮太, 國次真輔; 表面技術協会第125回講演大会講演要旨集 (2012)
- 4) 神田一隆, 嶋田安広, 蓮井俊介; 福井工業大学研究紀要, 39 (2009) 115.

パンチ加工現象の把握と加工条件の最適化

Control and optimization of Punch-processing

余田裕之・実成光彦・窪田真一郎

Hiroyuki YODEN, Teruhiko JITSUNARI and Shinichirou KUBOTA

キーワード 高速度カメラ / 動力計 / 集電体

KEY WORDS High-Speed Camera / Dynamometer / Current Collector

1 はじめに¹⁾⁻⁵⁾

蓄電デバイスのうち、特に電気二重層キャパシタは急速充放電が可能で長寿命である利点がある。しかし、エネルギー密度が小さいことが実用化の障害となっている。そこで、高エネルギー密度のリチウムイオンキャパシタが提案されている。図1にリチウムイオンキャパシタ主要部品である電極ユニットを示す。電極ユニットは電極とセパレータが積層したものであり、特に電極は炭素材料と、集電体という厚さ数十 μm 程度の金属箔で構成されている。集電体の材料は正極ではアルミ箔、負極には銅箔が用いられ、その全面にパンチ加工によって直径数十～数百 μm 程度の貫通穴が施されている。このような構造により電極の密着性が向上し、リチウムイオンの移動が容易となる結果、エネルギー密度が従来の蓄電デバイスと比較して向上することが知られている。リチウムイオンキャパシタの小型化・高出力化のためには集電体の更なる薄膜化、貫通穴の品質向上が必要とされている。このため、金属箔の薄膜化や穴の高精度化、バリの抑制など課題が多く残されている。

このような課題を解決するため、パンチを用いて金属箔に貫通穴を作製する加工システムを作製した。この加工システムに高速度カメラや動力計を取り付け、パンチ現象を把握・解析するシステムを構築した。本システムを用いてパンチ条件の最適化について検討を行った。

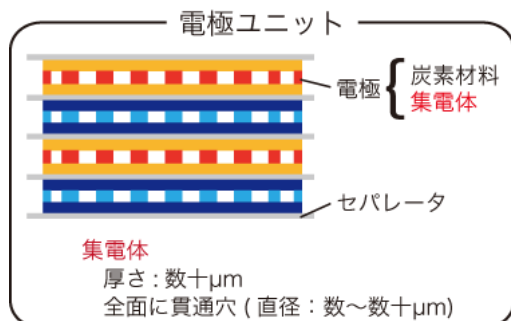


図1 リチウムイオンキャパシタの概要

2 実験手法

図2にパンチ加工システムの概要を示す。本システムは動力計(Kistler, 9257Bおよび5019A)を

備えており、加工力の取得が可能である。また、加工現象は顕微鏡ユニット(ユニオン光学, DZ2)を付与した高速度カメラ(Photoron, FASTCAM SA3)にて撮影した。撮影速度は予備実験結果から1500fpsとした。

まず、加工条件の最適化のため、パンチ径を1mm、ダイの径を1.04, 1.10, 1.50mmとしてアルミ箔のパンチ加工を行った。アルミ箔の厚みは1枚9 μm と18 μm の2種類を用い、これらを1～7枚重ねてパンチ加工した。加工した穴は光学顕微鏡にて観察を行った。加工力は光学顕微鏡の観察結果が最も良好であった、ダイ直径1.04mmの場合について検討を行った。なお、加工力の測定は5回行い、その平均値を測定値とした。

次にパンチ加工時に、アルミ箔をステンレス板で押さえた場合と押さえなかった場合でのアルミ箔の挙動を高速度カメラにて撮影した。このステンレス板には直径5mmの貫通穴を加工しているため、この穴を通して撮影の可能性を検討した。なお、このときのパンチ直径は1mm、ダイ直径は1.5mmであった。

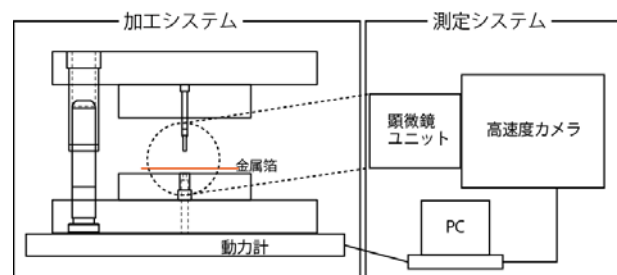


図2 パンチ加工システム概要

3 実験結果

図3にダイの直径を変化させ、厚み9 μm のアルミ箔にパンチ加工した穴の光学顕微鏡像を示す。ダイ直径が1.10mmと1.50mmでは穴形状が真円でないことが分かる。また、穴の裏側にはかすが多く残っていた。一方、ダイ直径が1.04mmの場合は裏側にかすが残らず、貫通穴形状も真円に近いものとなることが確認できた。

図4に動力計での計測値の一例を示す。この加工時間の間で計測値が最大となる点を加工力と定

義した。どのダイ直径の場合でも、例えば $9\mu\text{m} \times 2$ 枚と $18\mu\text{m} \times 1$ 枚のように、アルミ箔の厚みが計算上同じ場合は加工力には大きな違いは見られなかった。このため、厚みと加工力の関係を細かく調べるため、以降は $9\mu\text{m}$ のアルミ箔を用いることとした。

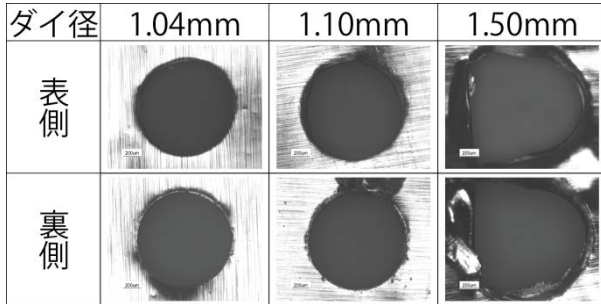


図3 ダイ直径と加工穴の比較

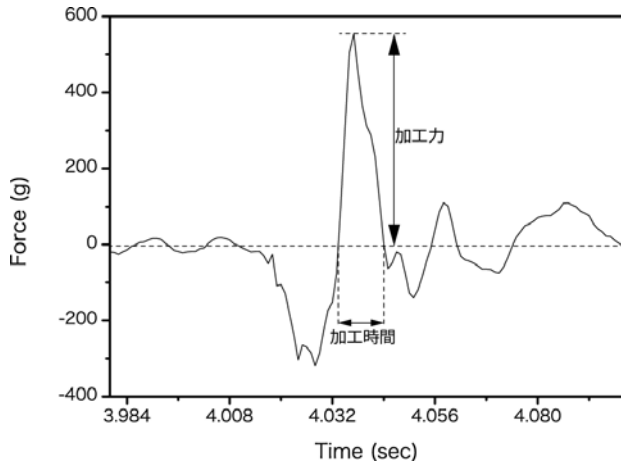


図4 動力計で計測される値の一例

図5にダイの直径が1.04mmで、厚み $9\mu\text{m}$ のアルミ箔を1枚~7枚まで重ねて加工したときの加工力の平均値を示す。アルミ箔の厚みが $36\mu\text{m}$ までは図3に示すような良好な穴加工ができることから、加工力が 300g 以下であることが必要と考えられる。一方、アルミ箔の厚みが $54\mu\text{m}$ 以上では貫通穴が加工できなかった。図5で加工力が大幅に上昇したのは貫通穴が開かないことによって、いわゆる深絞り加工のようになったためと思われる⁶⁾。

図6に高速度カメラで撮影した動画から切り出した、加工中の画像を示す。押さえ有りの金属箔上の黒線は画像処理用にあらかじめ記入したものである。押さえ無しの場合はパンチ周辺のアルミ箔がダイに引き込まれることでしわができ、これが加工穴の形状および周辺の品質を悪化させていると考えられる。一方、押さえ有りの場合は、金属箔にしわが生じていないことが確認できる。一般的な大きさのパンチ加工では、押さえ用の穴径はパンチ径と同程度とされている⁷⁾。しかし、直径1mmのパンチ加工では、通常よりも大口径である5mmの穴であってもしわを抑制する機能を持つことが確認できた。これは、本報告のように高速

度カメラで加工の様子を撮影する場合に視野を広く取ることができる利点がある。

4 まとめ

パンチ加工システムを構築し、加工現象を高速度カメラや動力計を用いて把握・解析を行った。加工力と高速度カメラで撮影した動画を用いて加工条件の最適化の可能性を示した。

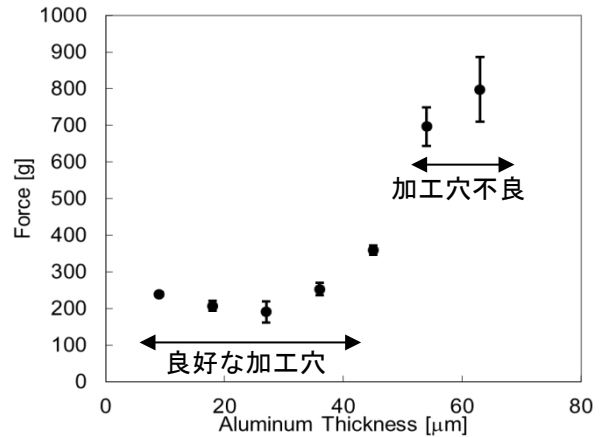


図5 アルミ箔の厚みと荷重

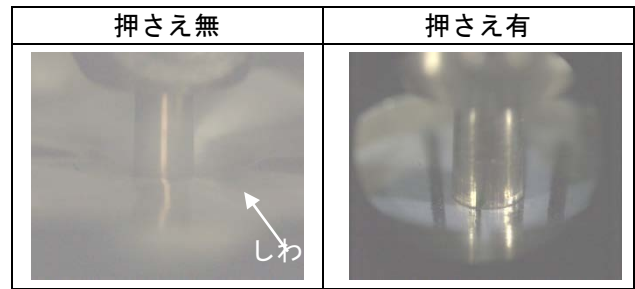


図6 押さえの有無による金属箔挙動の比較

参考文献

- 1) JM エナジー株式会社 第一開発部, リチウムイオンキャパシタ, TECHNICAL REVIEW No. 116, 2009, pp. 39-43.
- 2) 吉田勝, 電気2重層を駆逐するか Li イオン・キャパシタ, 日経エレクトロニクス, 2008, pp. 77-83.
- 3) 島宗孝之, 特開 2001-220697, 穴開き金属箔の製造方法および装置.
- 4) 小又一義, 特開 2008-130734, 電気二重層キャパシタ.
- 5) 佐藤慎一郎, 特開平 10-12222, 電池電極用帯状金属箔およびその連続供給方法.
- 6) 大屋根守哉 監修, 新編塑性加工学, 養賢堂, 1999.
- 7) ミスミ技術資料.

パンチ加工現象の把握と加工条件の最適化

Control and optimization of Punch-processing

余田裕之・実成光彦・窪田真一郎

Hiroyuki YODEN, Teruhiko JITSUNARI and Shinichirou KUBOTA

キーワード 高速度カメラ / 動力計 / 集電体

KEY WORDS High-Speed Camera / Dynamometer / Current Collector

1 はじめに¹⁾⁻⁵⁾

蓄電デバイスのうち、特に電気二重層キャパシタは急速充放電が可能で長寿命である利点がある。しかし、エネルギー密度が小さいことが実用化の障害となっている。そこで、高エネルギー密度のリチウムイオンキャパシタが提案されている。図1にリチウムイオンキャパシタ主要部品である電極ユニットを示す。電極ユニットは電極とセパレータが積層したものであり、特に電極は炭素材料と、集電体という厚さ数十 μm 程度の金属箔で構成されている。集電体の材料は正極ではアルミ箔、負極には銅箔が用いられ、その全面にパンチ加工によって直径数十～数百 μm 程度の貫通穴が施されている。このような構造により電極の密着性が向上し、リチウムイオンの移動が容易となる結果、エネルギー密度が従来の蓄電デバイスと比較して向上することが知られている。リチウムイオンキャパシタの小型化・高出力化のためには集電体の更なる薄膜化、貫通穴の品質向上が必要とされている。このため、金属箔の薄膜化や穴の高精度化、バリの抑制など課題が多く残されている。

このような課題を解決するため、パンチを用いて金属箔に貫通穴を作製する加工システムを作製した。この加工システムに高速度カメラや動力計を取り付け、パンチ現象を把握・解析するシステムを構築した。本システムを用いてパンチ条件の最適化について検討を行った。

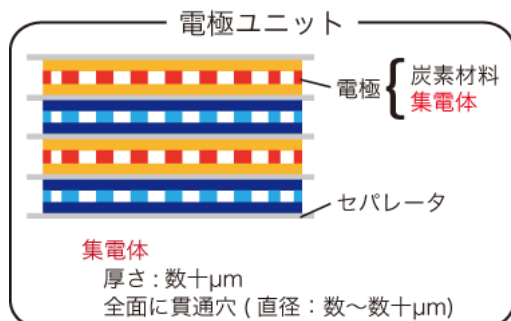


図1 リチウムイオンキャパシタの概要

2 実験手法

図2にパンチ加工システムの概要を示す。本システムは動力計(Kistler, 9257Bおよび5019A)を

備えており、加工力の取得が可能である。また、加工現象は顕微鏡ユニット(ユニオン光学, DZ2)を付与した高速度カメラ(Photoron, FASTCAM SA3)にて撮影した。撮影速度は予備実験結果から1500fpsとした。

まず、加工条件の最適化のため、パンチ径を1mm、ダイの径を1.04, 1.10, 1.50mmとしてアルミ箔のパンチ加工を行った。アルミ箔の厚みは1枚9 μm と18 μm の2種類を用い、これらを1～7枚重ねてパンチ加工した。加工した穴は光学顕微鏡にて観察を行った。加工力は光学顕微鏡の観察結果が最も良好であった、ダイ直径1.04mmの場合について検討を行った。なお、加工力の測定は5回行い、その平均値を測定値とした。

次にパンチ加工時に、アルミ箔をステンレス板で押さえた場合と押さえなかった場合でのアルミ箔の挙動を高速度カメラにて撮影した。このステンレス板には直径5mmの貫通穴を加工しているため、この穴を通して撮影の可能性を検討した。なお、このときのパンチ直径は1mm、ダイ直径は1.5mmであった。

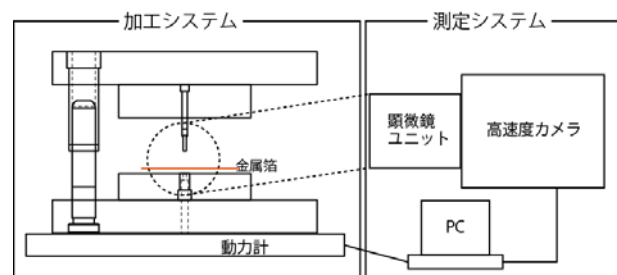


図2 パンチ加工システム概要

3 実験結果

図3にダイの直径を変化させ、厚み9 μm のアルミ箔にパンチ加工した穴の光学顕微鏡像を示す。ダイ直径が1.10mmと1.50mmでは穴形状が真円でないことが分かる。また、穴の裏側にはかすが多く残っていた。一方、ダイ直径が1.04mmの場合は裏側にかすが残らず、貫通穴形状も真円に近いものとなることが確認できた。

図4に動力計での計測値の一例を示す。この加工時間の間で計測値が最大となる点を加工力と定

義した。どのダイ直径の場合でも、例えば $9\mu\text{m} \times 2$ 枚と $18\mu\text{m} \times 1$ 枚のように、アルミ箔の厚みが計算上同じ場合は加工力には大きな違いは見られなかった。このため、厚みと加工力の関係を細かく調べるため、以降は $9\mu\text{m}$ のアルミ箔を用いることとした。

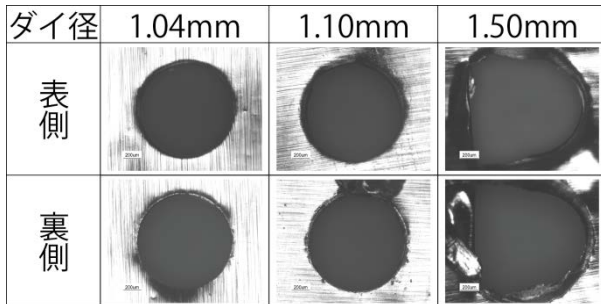


図3 ダイ直径と加工穴の比較

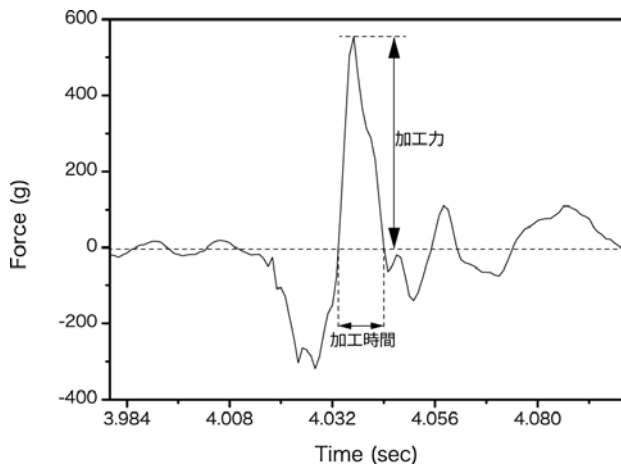


図4 動力計で計測される値の一例

図5にダイの直径が1.04mmで、厚み $9\mu\text{m}$ のアルミ箔を1枚~7枚まで重ねて加工したときの加工力の平均値を示す。アルミ箔の厚みが $36\mu\text{m}$ までは図3に示すような良好な穴加工ができることから、加工力が 300g 以下であることが必要と考えられる。一方、アルミ箔の厚みが $54\mu\text{m}$ 以上では貫通穴が加工できなかった。図5で加工力が大幅に上昇したのは貫通穴が開かないことによって、いわゆる深絞り加工のようになったためと思われる⁶⁾。

図6に高速度カメラで撮影した動画から切り出した、加工中の画像を示す。押さえ有りの金属箔上の黒線は画像処理用にあらかじめ記入したものである。押さえ無しの場合はパンチ周辺のアルミ箔がダイに引き込まれることでしわができ、これが加工穴の形状および周辺の品質を悪化させていると考えられる。一方、押さえ有りの場合は、金属箔にしわが生じていないことが確認できる。一般的な大きさのパンチ加工では、押さえ用の穴径はパンチ径と同程度とされている⁷⁾。しかし、直径1mmのパンチ加工では、通常よりも大口径である5mmの穴であってもしわを抑制する機能を持つことが確認できた。これは、本報告のように高速

度カメラで加工の様子を撮影する場合に視野を広く取ることができる利点がある。

4 まとめ

パンチ加工システムを構築し、加工現象を高速度カメラや動力計を用いて把握・解析を行った。加工力と高速度カメラで撮影した動画を用いて加工条件の最適化の可能性を示した。

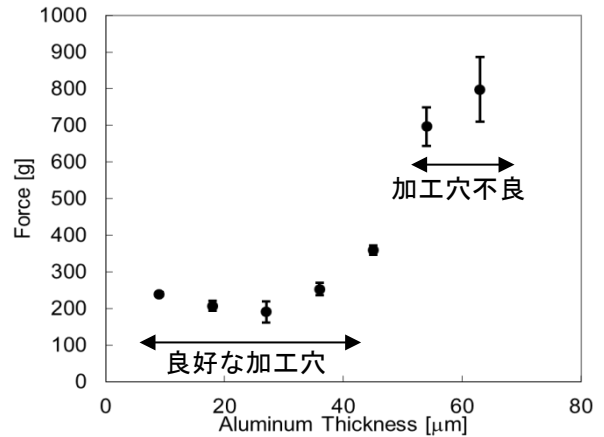


図5 アルミ箔の厚みと荷重

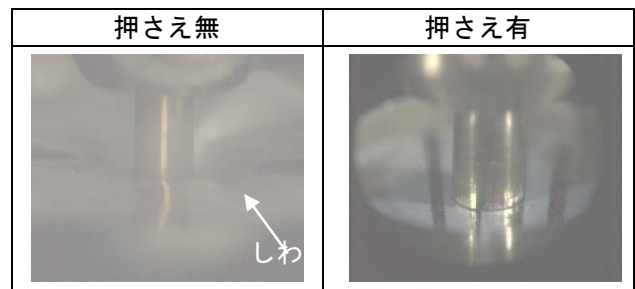


図6 押さえの有無による金属箔挙動の比較

参考文献

- 1) JM エナジー株式会社 第一開発部, リチウムイオンキャパシタ, TECHNICAL REVIEW No. 116, 2009, pp. 39-43.
- 2) 吉田勝, 電気2重層を駆逐するか Li イオン・キャパシタ, 日経エレクトロニクス, 2008, pp. 77-83.
- 3) 島宗孝之, 特開 2001-220697, 穴開き金属箔の製造方法および装置.
- 4) 小又一義, 特開 2008-130734, 電気二重層キャパシタ.
- 5) 佐藤慎一郎, 特開平 10-12222, 電池電極用帯状金属箔およびその連続供給方法.
- 6) 大屋根守哉 監修, 新編塑性加工学, 養賢堂, 1999.
- 7) ミスミ技術資料.

分離型モーメント印加装置を用いた周波数応答関数測定

Measurement of Frequency Response Function using Detach Type Moment Excitation Device

辻 善夫, 眞田 明

Yoshio TSUJI and Akira SANADA

キーワード 実験モード解析/モーメント加振/回転自由度

KEY WORDS Experimental Modal Analysis / Moment Excitation / Rotational Degree of Freedom

1 はじめに

近年、機器の小型、軽量化が急速に進み、機器は振動し易くなっている。これにともない設計試作段階での振動対策の重要性が高まっている。しかし、接続部を含む複雑な構造物の振動伝達特性を有限要素法によって精度良く予測することは困難である。そのため、振動予測精度の向上を目指して加振実験を行い、振動伝達モデルのモデル化精度の向上を目指す研究が行われている。

加振実験を行ってモデル精度を高めるためには構造物の振動特性を表す周波数応答関数 (FRF) を、構造物に並進力とモーメントをそれぞれ加えた場合について測定する必要がある。モーメントを印加するには、例えば構造物に T 型治具などを接続し、治具をハンマで加振する方法などが試みられている¹⁾。しかし、この方法は治具の質量が構造物に付加され構造物の振動特性が変化するため、測定結果の補正処理が必要となる。また、構造物に治具を取り付けるための加工が必要になる。

これまでに我々は、構造物に質量を付加しない簡便なモーメント印加法を新たに考案し、実験結果からその有効性を示した²⁾。しかし、この装置によって印加するモーメントはステップ状であるため、印加周波数帯は低周波域に限られるという課題があった。

そこで、試料に吸着させたモーメント印加装置にハンマによる打撃を加え、装置を試料より切り離すことによってインパルス状のモーメントを試料に印加し、高周波帯域までの加振を行う装置を考案した。本稿では試作した装置の有効性について検討を行った結果について示す。

2 考案したモーメント印加装置

図 1 に考案したモーメント印加方法の概要、図 2(a) に試作した分離型モーメント印加装置、図 2(b) に装置のセンサ部拡大図を示す。この装置は、磁力等により構造物に吸着する吸着部と、モーメントを計測するセンサ部からなる。構造物に装置を吸着させた状態で、ハンマでセンサ部を水平方向

に打撃する事によって構造物にインパルス状のモーメントを印加する。この時、磁石の吸着力以上のモーメントや並進力が作用すると装置は構造物から分離する。

装置が構造物表面から離れるまでは、構造物に印加するモーメントに対応したモーメントがセンサ部に発生する。センサ部点 A、B の歪みを計測することにより、点 A、B に発生したモーメント M_A 、 M_B の値を式(1)に代入することにより、構造物表面 D に印加したモーメント M_D を算出する²⁾。

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

ここで、 L_A 、 L_B は供試体表面から各点までの距離である。

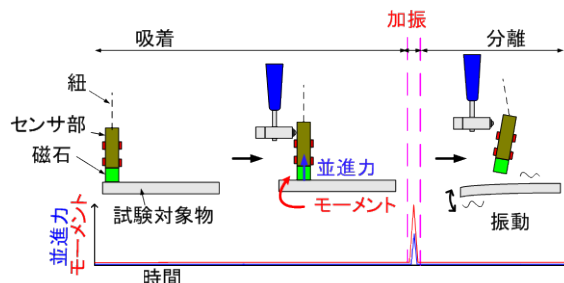


図 1 モーメント印加方法

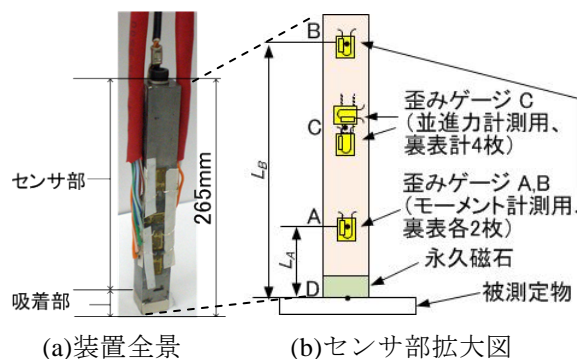


図 2 分離型モーメント印加装置

この装置を使えば、モーメント印加に際して治具を一切取り付ける必要がないため、構造物その

ものの振動特性を計測できる。また、構造物に治具を取り付けるための加工を施す必要がない。さらに、モーメント印加、計測を多数箇所で行う場合も、各計測点へ本装置を吸着、切り離しを行うだけで良いため効率的である。

また、吸着力として永久磁石などを使うことができ、従来検討してきた電磁石を用いたステップ状モーメント印加装置（従来型）と比較して構造もシンプルで、電磁ノイズの影響も受けにくい。

図3の実線に本装置（提案型）、破線に従来型装置によって加振した際のモーメントのオートスペクトルを示す。従来型装置では周波数が高まるにつれて加振エネルギーは著しく減少するため、高周波域のFRF計測が困難となる。これに対して、提案型では800Hz以上まで加振エネルギーが存在するため、高周波域までFRF計測が可能である。

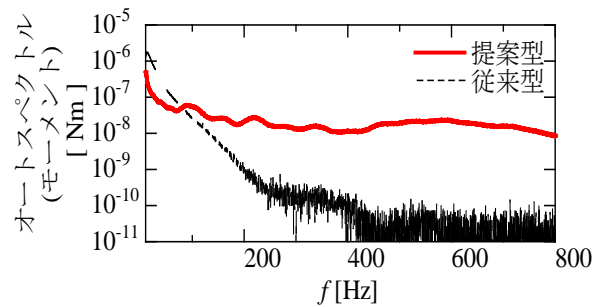


図3 印加モーメントのフーリエスペクトル

3 実験結果

本計測手法の有効性を検証するため、有限要素法による計算結果との比較を行った。試料として片持ち梁（突き出し部長さ500mm、幅30mm、厚さ1mmのステンレス板）を用い、梁の自由端から400mmの箇所を本装置によって加振した。

図4の実線で本装置によって計測した周波数応答関数FRF($H_{11} \sim H_{22}$)、破線で計算値を示す。ここで、 H_{11} は入力を並進力、出力を加速度とする周波数応答関数である。際の計測した周波数応答関数の形状は計算値に概ね一致した。モーメントに対するFRF (H_{12} , H_{22}) は、300Hz以上の周波数帯域では計算値より小さくなる傾向がある。また、 H_{22} には計算値に無い反共振が見られるが、これは捻りなどの影響が現れているものと考えられる。

4 まとめ

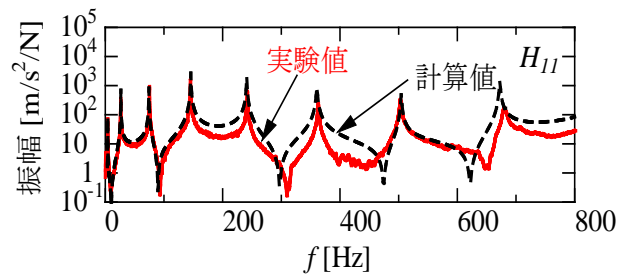
試料に余分な質量を付加せず、高周波数帯域まで加振可能な分離型モーメント印加装置を開発した。実験によって試料に印加したモーメントのパワースペクトルは従来に比べ高周波までレベルを

維持することができ、高周波数帯域まで加振可能となった。また、本装置によって得たモーメントに対する周波数応答関数の形状は計算値に概ね一致した。

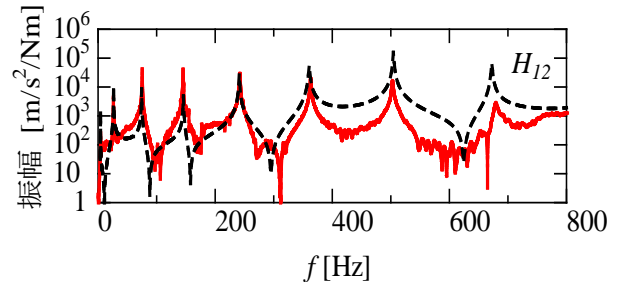
今後、平均化による計測精度の向上、コヒーレンス等を用いて本計測手法の信頼性の検証を行う予定である。

文献

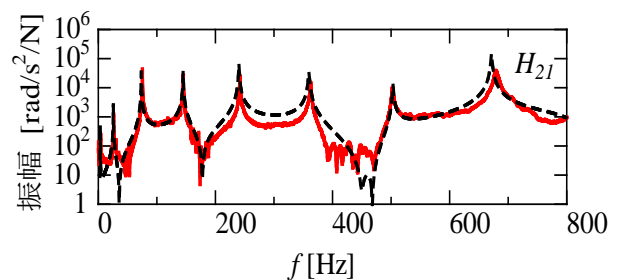
- 1) 細矢直基, 吉村卓也: 周波数応答関数測定における付加質量の影響補正, 機論, 72-713, C (2006), 37-44
- 2) 辻善夫, 眞田明, “吸着型モーメント印加装置の性能向上に関する研究”, Dynamics and Design Conference 2010



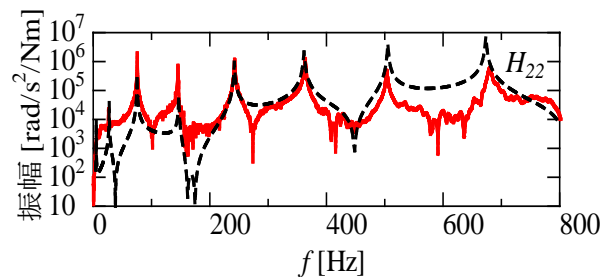
(a) 加速度-並進力



(b) 加速度-モーメント



(c) 角加速度-並進力



(d) 角加速度-モーメント

図4 周波数応答関数

放熱フィンが自然空冷機構に及ぼす影響

Effects of Cooled Fins on Natural Air-Cooled Device

下山力生・眞田 明

Rikio SHIMOYAMA and Akira SANADA

キーワード 自然空冷 / 煙突効果 / 放熱フィン / 電子機器

KEY WORDS Natural air cooling / Chimney effect / Cooled fin / Electronic instrument

1 はじめに

近年、電子機器では、小型化および高性能化に伴い発熱密度が急速に増大している。このため放熱対策に関する研究が盛んに行われている。その中でも、ファンなどを用いる強制空冷と比較して信頼性、静寂性の観点から温度差を駆動力とする自然空冷が注目されている。しかし、自然空冷は一般的に流速が小さく、冷却性能が低いことが課題となっている。

そこで、著者らは水平な平板面の上方に煙突部を設け、それらの四隅を直方体のブロックで接続する自然空冷機構を開発し、煙突効果によって冷却性能が向上することを確認している¹⁾。本研究では、底面に放熱フィンを設置することで放熱面積を拡大し、自然空冷機構の更なる高効率化を目指す。ここでは、放熱フィンの幅および高さが冷却性能に及ぼす影響を数値解析にて検討したので報告する。

2 解析結果および考察

2.1 自然空冷機構について

本研究で検討を行う自然空冷機構の数値解析モデルの概略を図1に示す。この自然空冷機構は、水平な平板面の上方に煙突部を設け、それらの四隅を直方体のブロックで接続し、底面にピン型の放熱フィンを設置したものである。煙突部を発熱源と接する底面に接続することで、発熱源の熱は煙突部に放熱され、煙突内部空気が温められる。煙突内部空気の温度が上昇すると、煙突効果によって周囲の冷気が自然空冷機構内に誘引され、冷却性能は増大する。さらに、底面に放熱フィンを設置することによって、放熱面積が拡大し、冷却性能が増大するとともに、煙突内部空気の温度上昇にも寄与することから煙突効果の促進が期待できる。

本報告で検討する数値解析モデルの構造パラメータは、図1に示す放熱フィンの幅 d および高さ h である。その他のパラメータは、底面の幅および奥行きが 100mm、煙突部の高さが

80mm、煙突部と底面の間隔が 20mm、煙突部の板厚が 6mm、放熱フィン本数が 25 本で一定とした。また、自然空冷機構の構造物は銅製、周囲空気温度は 25°C に設定した。

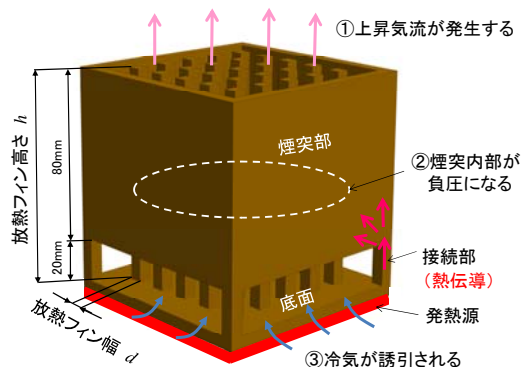


図1 自然空冷機構

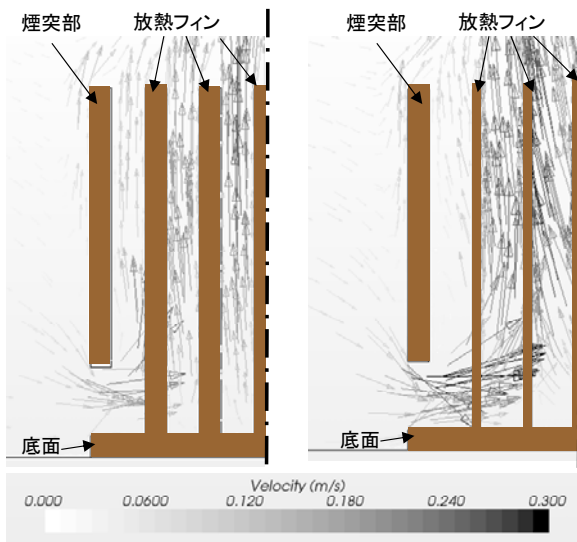
2.2 放熱フィン幅の影響

底面を発熱流束 $q = 3\text{kW/m}^2$ で加熱する場合において、放熱フィン幅 d が 6mm および 2mm とした場合の平均空気速度ベクトル分布を図2に示す。なお、自然空冷機構は相対する底辺の midpoint を通る断面において、鉛直方向の中心線に対称であることから、図2にはその断面の半領域を示した。 $d = 2\text{mm}$ の場合では、 $d = 6\text{mm}$ の場合と比較して、煙突内部空気の空気流速は増大する傾向を示した。これは、放熱フィン間の空隙が拡大して煙突内部の流動抵抗が低減することが原因と考えられる。

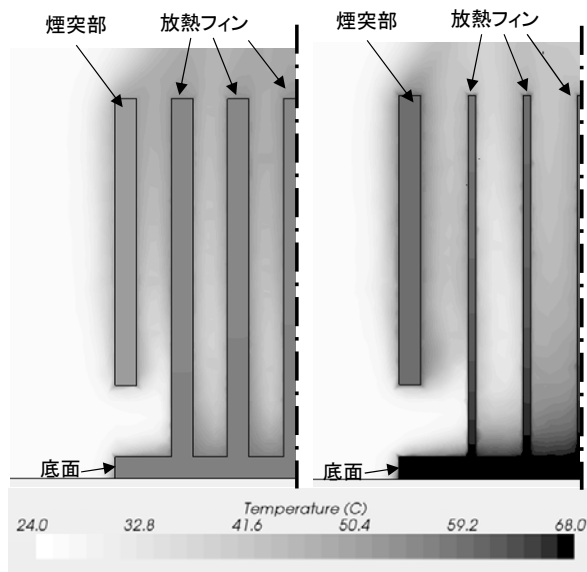
図2と同一な条件で求めた自然空冷機構および周囲空気の温度分布の平均を図3に示す。 $d = 2\text{mm}$ の場合の自然空冷機構の温度は、 $d = 6\text{mm}$ と比べて全体的に高く、特に発熱源まわりで顕著な差が見られた。一方で、自然空冷機構内部の空気温度は、 $d = 2\text{mm}$ の場合の方が低い値を示した。これらの原因としては、放熱フィンの表面積が減少するとともに、放熱フィンの断面積が小さくなることでフィン効率が低下し、放熱フィンから煙突内部空気への放熱量が減少したことが考えられる。

図4に自然空冷機構から周囲空気への熱抵抗 R

と放熱フィン幅 d の関係をそれぞれの発熱流束 q について示す。いずれの発熱流束 q においても、熱抵抗 R は放熱フィン幅 d の変化に伴い極小値を示す結果が得られた。このことから、放熱フィン幅の変化に対して空気流速増加と放熱面積増大は相反する関係であり、放熱フィンの幅 d には最適な条件があることが分かった。なお、発熱流束 q の増加とともに熱抵抗は減少した。これは、発熱流束 q の増加に伴って煙突内部空気への放熱量が増加し、煙突効果による周囲空気の誘引量が增大することが原因と考えられる。また、これまでの研究において、発熱流束 $q = 3\text{kW/m}^2$ で放熱フィンがない場合の熱抵抗 R は最小でも 2.1 [K/W] であった。これにより、放熱フィンの設置によって、冷却性能は約2倍向上することが分かった。



(a) $d = 6\text{ mm}$ (b) $d = 2\text{ mm}$
図2 速度ベクトル分布



(a) $d = 6\text{ mm}$ (b) $d = 2\text{ mm}$
図3 温度分布

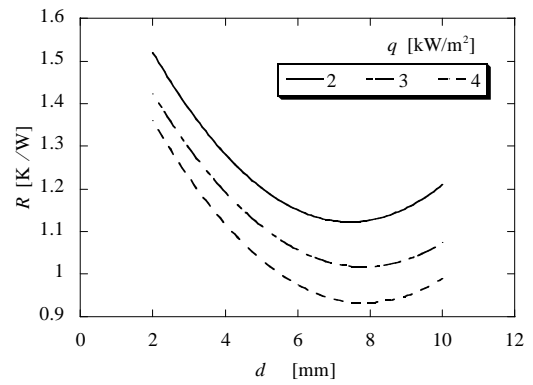


図4 熱抵抗と放熱フィン幅

2.3 放熱フィン高さの影響

図5に熱抵抗 R と放熱フィン高さ h の関係をそれぞれの発熱流束 q について示す。ここで示す放熱フィン高さ h のパラメータは、煙突部の高さが一定で底面に設置した放熱フィンの高さのみが変化する場合である。結果として、放熱フィン高さ h の増加にとともに、熱抵抗 R は減少する傾向を示した。放熱フィン高さ h の増加に伴って流動抵抗が増大し、熱抵抗 R が増大することも考えられた。しかし、放熱フィン高さ h の増大は、流動抵抗の増加による流速の低下よりも、放熱面積の増大によって内部空気温度が上昇することで煙突効果を促進することが分かった。

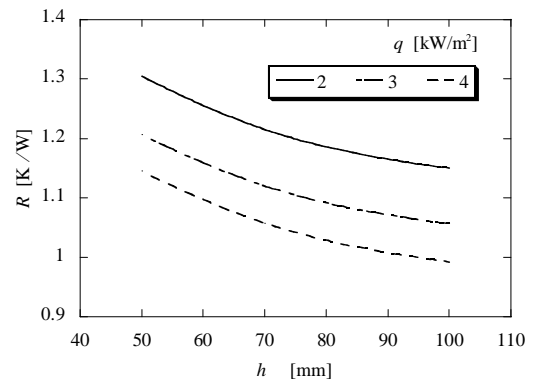


図5 熱抵抗と放熱フィン高さ

3 まとめ

放熱フィンを設置した自然空冷機構の高効率化に向けた基礎資料として、放熱フィン幅および高さが冷却性能に及ぼす影響について数値解析にて検討した。結果として、自然空冷機構内の熱流動挙動を示すとともに、放熱フィン幅には最適な値が存在することを明らかにした。また、放熱フィンの高さの増加とともに冷却性能が増大する傾向を示すことが分かった。

参考文献

1) 下山力生、眞田明: 岡工技報告、(2011)

四軸織物複合材料の積層板における曲げ特性

Flexural Properties of Tetra-Axial Woven Fabric Composites on Lamination

甲加晃一・岩薨仁

Kouichi KOUKA, Hitoshi IWABUKI

キーワード 四軸織物/ 炭素繊維 / 複合材料/ 積層板/ 曲げ弾性率

KEY WORDS Tetra-axial woven fabrics/ Carbon fiber / Composites/ Lamination / Flexural modulus

1. はじめに

近年、化石資源の大量消費に伴う地球温暖化・資源枯渇が、問題となっている。そのため、輸送機器においても部材の軽量化によるエネルギー消費量の削減が強く求められており、軽量・高強度を有する炭素繊維強化複合材料の輸送機器部材への適用が注目されている。

四軸織物は、タテ糸、ヨコ糸、及びタテ糸とヨコ糸に対して $\pm 45^\circ$ 方向にナナメ糸を有する織物であり、従来の二軸織物と比較して、引張強さや弾性率の力学的等方性、および耐引裂性に優れている¹⁾。しかし、四軸織物を強化材とした四軸織物複合材料の特性については未だ十分に明らかにされていない。

昨年度は、積層板の基礎と成る四軸織物複合材料の単層板での特性評価を行い、曲げ弾性率の角度依存性が小さいことを明らかにした²⁾。本年度は、実際の繊維強化複合材料では、目的の寸法および特性を付与するために強化材が積層して作製されることが多いことに鑑みて、四軸織物複合材料の積層板における曲げ特性を評価した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

強化材として、明大(株)製の炭素繊維四軸織物、及び東邦テナックス(株)製の炭素繊維二軸織物を用いた。炭素繊維四軸織物の単位面積当たりの質量(目付)は 227 g/m^2 であり、織物密度はタテ糸 $314 \times$ ヨコ糸 $314 \times$ 左ナナメ糸 $220 \times$ 右ナナメ糸 220 本/mで

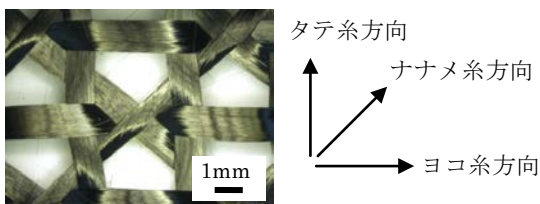


図1 四軸織物の外観

あった。炭素繊維二軸織物の目付は 200 g/m^2 であり、織物密度はタテ糸 $484 \times$ ヨコ糸 484 本/mであった。織物に使用された炭素繊維は、東邦テナックス(株)製 HTS40-3k であった。マトリックスとなるエポキシ樹脂としては、ナガセケムテックス(株)製の主剤 XNR6815、硬化剤 XNH6815 を用いた。

2.2 成形加工

複合材料は Vacuum Assisted Resin Transfer Molding 法により成形した。織物を2層または3層として、その周囲を -100 kPa 程度の減圧下にした後にエポキシ樹脂を注入し、織物に含浸させた。次に、室温で24 h、 80°C で2 h、 100°C で2 h、硬化させて四軸織物複合材料(4f)、二軸織物複合材料(2f)を成形した。その後、(株)スギノマシン C03025NN-AB(V)型アプレシブジェットカッタ NC により成形体を試験片形状に加工した。2層板での積層方向は $[0^\circ / 45^\circ]$ とし、4fの厚さは 0.68 mm および繊維充填率(V_f)は37 vol%であり、2fの厚さは 0.44 mm および V_f は45 vol%であった。3層板での積層方向は $[0^\circ / 45^\circ / 0^\circ]$ とし、4fの厚さは 1.05 mm および V_f は39 vol%であり、2fの厚さは 0.57 mm および V_f は54 vol%であった。

2.3 3点曲げ試験

Instron 製 3382 型材料試験機を用いて、3点曲げ試験を行った。試験片の形状は半径 35 mm の円形とした。圧子軸方向と円形試験片のヨコ糸が一致した角度を 0° として、右回りに 0° から 90° 、左回りに 0° から -90° 、 15° 間隔にて角度を変えて試験を行った(図2)。試験速度は 1 mm/min 、支点間距離は 50 mm 、圧子および支点の半径は 5 mm とした。



図2 円形試験片による3点曲げ試験

3. 結果

2層板では、4f [0° /45°]、2f [0° /45°]における0°、45°、90°の各荷重_変位曲線の傾きは同程度であった。一方、3層板では、4f [0° /45° /0°]の傾きは同程度であったが、2f [0° /45° /0°]の45°での傾きは0°、90°と比較して低下した。4f、2fでは V_f が異なり、曲げ弾性率に対応する荷重_変位曲線の傾きによって直接比較することはできないので、式(1)により傾きを正規化した。

$$NS = S_\theta / S_{90} \quad (1)$$

ここで、 S_θ は各角度での荷重_変位曲線1~2 Nの傾き、 S_{90} は90°での傾き、NSは正規化した傾きである。

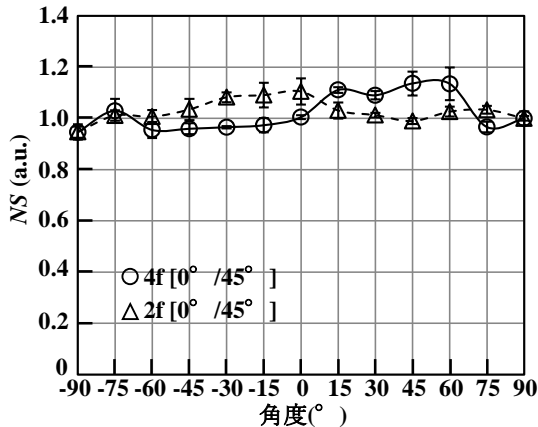


図3 2層板におけるNSの角度依存性

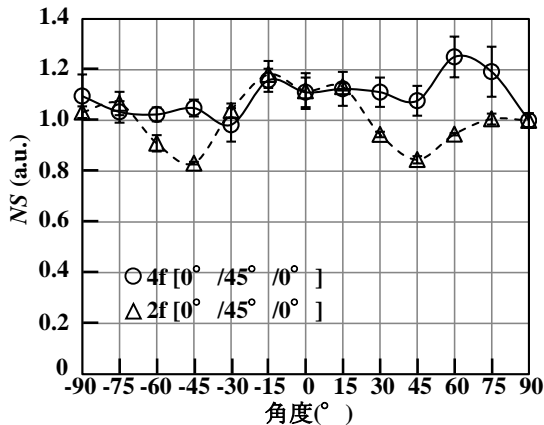


図4 3層板におけるNSの角度依存性

図3に、2層板におけるNSの角度依存性を示し、図4に、3層板におけるNSの角度依存性を示す。4f [0° /45°]、4f [0° /45° /0°]では、NSは不規則に変化し、変化量は0.2程度であった。また2f [0° /45°]では、NSは緩やかに変化し、変化量は0.1程度であった。しかし、2f [0° /45° /0°]では、NSは±45°において極小値を示し、変化量は0.3程度であった。

4. 考察

4fの単層板は力学的等方性を示す²⁾。そのため4fの積層板では、試験片の中立面を境に上下各層の曲げ弾性率も同程度であるため、曲げ弾性率の角度依存性は積層数、積層方向に大きく依存しなかったと思われる。一方、2fの単層板では、45°にて曲げ弾性率は極小値、0°および90°にて極大値となる力学的異方性を示す。[0° /45°]の2層板では、45°層は圧子軸方向に変形し易いのにに対して、0°層は変形しにくいので、45°層を0°層が拘束することで力学的等方性を示したと考えられる。しかし[0° /45° /0°]の3層板では、最上下面0°層の影響を最も受けるので、45°にて曲げ弾性率は極小値を示したと考えられる。

また4fの積層板には、繊維が多い箇所と、樹脂が多い箇所が不均一に存在した。3点曲げ試験では、圧子、支点と試験片との接点における局所的な V_f が、各角度で不均一に変化したため、曲げ弾性率は不規則に変化したと考えられる。曲げ弾性率の変化を小さくするためには、四軸織物の織物密度、織度を高めることにより、試験片中の局所的な V_f を均一化させる方法が挙げられる。

5. まとめ

四軸織物複合材料の積層板における曲げ弾性率の角度依存性を円形試験片により評価した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 四軸織物複合材料の積層板における曲げ弾性率は積層数および積層方向の影響が小さく、二軸織物複合材料に比べて角度依存性が小さかった。
- (2) 四軸織物複合材料の積層板では、局所的な V_f が不均一であった。そのため、各角度での曲げ弾性率は不規則に変化したと考えられる。これは、四軸織物の織物密度、織度を高めることにより、局所的な V_f を均一化させることで改善できると思われる。

文献

- 1) 川野道則, 光石一太, 小河原一正, 小河原通弘 : 繊維機械学会誌, **47**, 96 (1994)
- 2) 甲加晃一, 岩路仁 : 岡山県工業技術センター報告, **37** (2011)

ステントの電解研磨における液温が仕上りの重量におよぼす影響

The influence of solution temperature on finished
Weight of stent in electrolytic polishing process

窪田 真一郎、三宅 雅*、和田 晃*

Shinichirou KUBOTA, Masaru MIYAKE and Akira WADA

キーワード：電解研磨 / ステント

KEYWORDS: Electrolytic Polishing/ Stent

1. 緒言

現在、筆者らは脳動脈瘤の治療への応用が期待されているカバードステントの実用化に取り組んでいる。これは、Co-Cr 合金や Ni-Ti 合金などの金属製ステントを高分子フィルムで被覆化した後、レーザーで微細孔を設けたものである¹⁾。カバードステントに用いられる網目構造部は、通常の冠動脈用ステントよりも薄いものが求められる。これは、脳血管の内径が小さいこと、またステントの性能として柔軟性が重視されるためである。薄肉構造のステントは、厚さの薄い金属チューブから作ることで可能となるが、チューブの剛性の低下からレーザーカットやバリ取り作業の工程が煩雑になるなどの問題が生じる。厚さ 0.1mm の Co-Cr 合金製チューブから電解研磨工程のみでのステントの薄肉化は可能であったが、液温の変化が仕上りの重量に影響するなどの問題が判明した。本研究では、電解液の温度変化がステントの仕上がり重量におよぼす影響について検証した。

2. 実験方法

本実験で試作した形状は、カバードステントに適用するステントとして重要な性能の一つである柔軟性を重視したものである。これまで取り組んできた冠動脈用ステントの仕上がり厚さが 70-80 μm であるのに対して、本形状では 50 μm に設定している。実験で使用する Co-Cr 合金チューブの厚さが 100 μm であることから、研磨工程において 50 μm 除去する必要がある。また網目部を構成するセルならびにリンク部における研磨代も 50 μm としレーザー切断を行った。レーザー切断時に付着したバリを除去した後、電解研磨を行い表面を仕上げた。なお研磨液は、アルコール系のものを使用した。

3. 実験結果

図 1 は、研磨後のステントを示したものである。図から明らかなように、良好な研磨品質が得られている。また図 1(C) から分かるように、非常に薄い厚さが実現できている。図 2 は、図 1 に示したステントの電解研磨時の電圧ならびに温度変化を示したものである。なお、研磨は、定電流制御で行った。図から分かるように、液温は研磨中に約 2 $^{\circ}\text{C}$ 上昇していることが分かる。これまで取り組んできた冠動脈ステントの製造において、電解研磨に要する時間は、1本あたり 1~1.5 分であった。一方、本実験で取り組んでいる薄肉ステントでは、

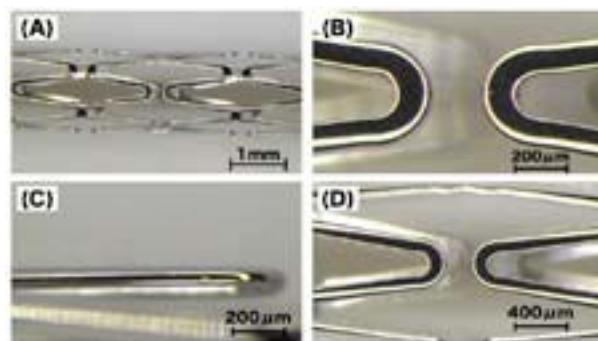


図 1 研磨後のステントの外観

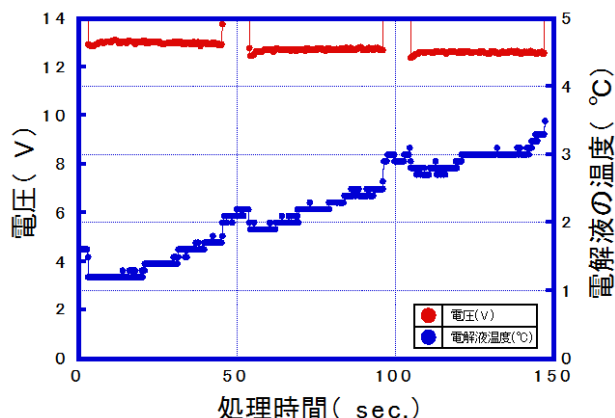


図 2 研磨工程における電圧ならびに電解液の温度変化

研磨代が $50\mu\text{m}$ であることから、研磨に要する時間も長く、一本あたり約 2.5 分である。研磨中は、サンプル近傍や電極近傍において発熱しており、短時間では液温への影響は少ないものの、研磨時間が長くなるにしたがって、温度上昇が無視できない。なお液温は、単位時間あたりの研磨量に大きく影響することから、できるだけ一定であることが望ましい。

図 3 は、液温の変化がステントの仕上がり重量におよぼす影響を示したものである。20 本のステントを研磨したときの液温ならびに仕上がり後の重量を測定した。ここでは、本あたりの研磨時間は全て一定とした。なお横軸は、20 本のステントの研磨に要した総時間であり、サンプルの交換時間なども含む。研磨処理前の液温は、 -1°C に設定した。工程が進むにつれ、液温は上昇し 6°C 付近で一定となった。一方、仕上がり後の重量は、研磨開始直後は 14.9mg であるが、液温が上昇するとともに減少し、多少ばらつきがあるものの $13.5\text{--}14\text{mg}$ で収束した。これは、液温の上昇とともに、研磨量が増加するためである。液温が一定になるにしたがって、研磨量も一定となることから仕上がり重量も収束する。

そこで、研磨工程中における液温変化の抑制を試みた。これまででは石英ビーカー内に溜めた電解液を所定の温度に設定したのち、研磨を実施していた。本実験のように、研磨時間が長い場合は、液温の上昇が無視できず、研磨速度に影響をおよぼす。そこで、石英ビーカーよりも熱伝導率が優れたステンレス製ビーカーを使用し電解槽を構成した。

図 4 は、電解槽の材質が冷却性能におよぼす影響について示したものである。冷媒を -1°C 、電解液を 13°C に設定し、各条件で 1 時間冷却した時の温度変化を示したものである。図より、石英ビーカーにおいては、冷却開始後、液温が低下した後、 2000sec 付近において約 1.5°C で安定した。一方、ステンレス製ビーカーにおいては、開始直後は石英ビーカーのそれより大きいものの、両材質において大きな差は見られなかった。

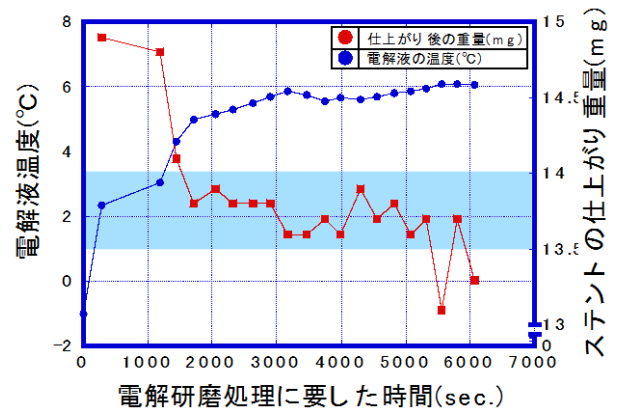


図 3 研磨処理中の液温変化と仕上がり重量

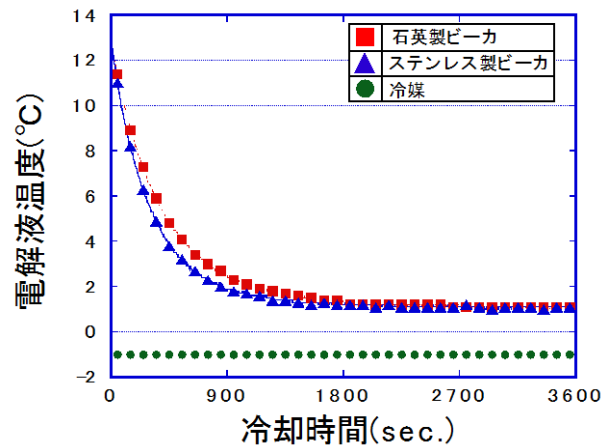


図 4 ビーカーの材質が冷却性能におよぼす影響

4. 結 言

本研究では、カバードステント用ステントの試作を試みた。その結果、厚さ $50\mu\text{m}$ 、セル/リンク幅 $120\mu\text{m}$ の Co-Cr 合金製ステントの試作に成功した。しかしながら、これまで取り組んできた冠動脈用ステントと比して、研磨量が多いすなわち研磨時間が長いことから、電解液の温度上昇が無視できず、その結果、仕上がり重量にばらつきが生じた。これらの課題を解決するために、ステンレス製ビーカーを用いて冷却性能を検証したが、石英ビーカーと比較して大きな差は見られなかった。今後は、電解液の容量や研磨中の休止時間が液温の変化におよぼす影響について検討する予定である。

参考文献

1) 国立循環器病センター HP より

http://www.ncvc.go.jp/res/divisions/biomedical_engineering/

外部発表

誌 上 発 表

1. アルミニウム-すず合金からのウイスカ発生・成長

(軽金属 61 巻 4 号 2011 年 4 月)

村上浩二、日野 実、水戸岡 豊、金谷輝人*

(*岡山理科大学)

—要旨—

アルミニウム-すず合金に関して、微細構造ならびに表面特性に注目し、すずウイスカ発生・成長形態ならびにその機構について述べた。ウイスカ発生・成長機構は、銅基板上のすずめっき皮膜の場合と同様で、ひずみの不均一性を駆動力としたすずの応力誘起拡散によると考えられる。この不均一性は、凝固時に導入されたものであり、熱処理が不均一性を解消し、ウイスカ抑制に有効である場合と、抑制に効果が無い場合が確認された。また、水酸化ナトリウム水溶液によってアルミニウム相を選択的に溶解除去することで、すずに導入された不均一な圧縮ひずみが緩和され、ウイスカが抑制されることを示した。

2. Effect of aluminum surface state on laser joining between 1050P aluminum sheet and Polypropylene resin sheet using insert materials.

(Materials Transactions 第 2011 巻 5 号 2011 年 4 月)

日野 実、水戸岡 豊、村上浩二、浦上和人*、永瀬寛幸**、金谷輝人**

(*早川ゴム(株)、**岡山理科大学)

—要旨—

インサート材を用いた 1050 アルミニウム板-ポリプロピレン樹脂板レーザ接合に及ぼすアルミニウム合金の表面状態の影響について検討した結果、アルミニウム表面の表面粗さおよび化学状態が接合強度に影響することが判明した。さらにアルミニウムとインサート材の接合機構として水素結合が支配因子であることを明らかにした。

3. Joining Mechanism between Aluminum and Polypropylene Resin Using Insert Materials by Laser Irradiation

(Transactions of JWRI 第39巻 2号 2011年6月)

日野 実、水戸岡 豊、片山聖二*

(*大阪大学)

—要旨—

アルミニウム板と無極性のポリプロピレンの接合に関して、カルボキシル基によって極性を付与したエラストマーシートを両者間に挟み、レーザー照射によるシート材の加熱溶解を利用したアルミニウム-ポリプロピレン間の接合メカニズムを調べ、水素結合が支配的であることを明らかにした。

4. Application of Laser Removal Processings on Magnesium Alloy Anodized from Phosphate Solution

(Materials Transactions Vol.52 No.6 2011年6月)

日野 実、水戸岡 豊、村上浩二、西本克治*、金谷輝人**

(*アーク岡山(株)、**岡山理科大学)

—要旨—

リン酸塩陽極酸化皮膜の一部をレーザーにより除去することで、耐食性と導通性の両立できるマグネシウム合金製電子機器筐体への新たな表面処理技術の開発を試みた。その結果、レーザーによる皮膜の除去加工は、耐食性と導電性の両者を兼ね備えた新しい表面処理技術として有効性が明らかになった。

5. 生もと酒母における苦味ペプチドの動向

(日本醸造協会誌第106巻 7号 2011年7月)

伊藤一成、福崎智司、産本弘之、三宅剛史

—要旨—

生もとの小仕込み試験を行い、そこに含まれるオリゴペプチド成分について速醸もともとと比較し解析を行った。その結果、生もとでは苦味ペプチドを含む全オリゴペプチドが速やかに減少するのに対し、速醸もともでは多くの苦味ペプチドが残存することを見いだした。こうしたオリゴペプチド成分の動向には酵母は関与しておらず、完成時の苦味ペプチド含量が麹歩合による顕著な影響を受けたことから、麹由来の酵素による苦味ペプチドの分解様式が生もとと速醸もともとで異なっていると思われた。

6. CaCO₃粒子サイズがPP/SEBS/CaCO₃複合材料の衝撃強度に及ぼす影響

(プラスチック成形加工学会誌第23巻7号 2011年7月)

日笠茂樹、永田員也*、中村吉伸**

(*旭化成ケミカルズ(株)、**大阪工業大学)

—要旨—

ポリプロピレン(PP)/エラストマー/フィラー複合材料について、衝撃強度とエラストマー量およびフィラー粒子径との関連を検討した。エラストマーとしてSEBSを用い、フィラーとして平均粒子径120~1200 nmの炭酸カルシウム(CaCO₃)を用いた。この3元複合材料中では、SEBS粒子とCaCO₃粒子とが独立してPP中に分散するモルフォロジーを形成していた。PP/SEBSブレンドが脆性破壊する場合には、添加するCaCO₃粒子径が小さくなるのにもなって、衝撃強度はゆるやかに向上した。一方、PP/SEBSアロイが延性破壊する場合には、平均粒子径120~900 nmのCaCO₃粒子を添加する場合の方が、1200 nmの粒子を添加する場合より衝撃強度が顕著に高いことが明らかとなった。

7. PP/エラストマー/シリカ複合材料の力学特性におよぼすシリカ粒子径の影響

(日本接着学会誌第47巻7号 2011年7月)

日笠茂樹、永田員也*、中村吉伸**

(*旭化成ケミカルズ(株)、**大阪工業大学)

)

—要旨—

ポリプロピレン/エラストマー/フィラー複合材料について、力学特性とエラストマーおよびフィラー添加との関連を検討した。エラストマーとしてポリスチレン-*block*-ポリエチレンブテン-*block*-ポリスチレン トリブロック共重合体(SEBS)を用い、フィラーとして平均粒子径0.1~3.3 μmの球状シリカ粒子を用いた。弾性率および引張降伏応力は、粒子径が小さくなるにつれてやや向上した。SEBSの体積分率が0.12以下においては、添加するシリカの粒子径が小さくなるのにもなって、衝撃強度はゆるやかに向上した。一方、SEBSの体積分率が0.17以上においては、平均粒子径0.1~2.0 μmのシリカ粒子の添加は、衝撃強度を顕著に向上させた。

8. Laser Joining of Metal and Plastic Using Insert materials

(Materials Science Forum Vols. 706-709 2011年8月)

日野 実、水戸岡 豊、村上浩二、金谷輝人*

(*岡山理科大学)

—要旨—

半導体レーザーによるインサート材を用いた各種金属-樹脂異種材料接合についての接合メカニズムを検討した結果、接合強度に対して各種金属の表面化学状態が密接に関連していることが明らかになった。また、金属-インサート材間の接合は水素結合が支配的な因子であることを明らかにした。

9. Friction and wear properties on AZ91D magnesium alloy treated by anodizing from phosphate electrolytic solution

(Materials Transactions Vol. 52 No. 9 2011年9月)

日野 実、村上浩二、西條充司*、引野修次*、金谷輝人**

(*堀金属表面処理工業(株)、**岡山理科大学)

—要旨—

AZ91D マグネシウム合金に対して、リン酸塩陽極酸化処理およびタイプの異なる陽極酸化処理である Dow17 法ならびに市販されているリン酸マンガン系化成処理を施した後、往復摺動タイプ摩擦摩耗試験を行い、マグネシウム合金の摩擦摩耗特性に及ぼす各種表面処理の影響を検討した結果、リン酸塩陽極酸化処理皮膜が鋼に対して優れた耐摩耗性を示すことが判明した。

10. ハイブリッド変性によるポリプロピレンの衝撃特性のコントロール

(日本接着学会誌第 47 巻 10 号 2011 年 10 月)

日笠茂樹、永田員也*、中村吉伸**

(*旭化成ケミカルズ(株)、**大阪工業大学)

—要旨—

PP/フィラー複合材料に関して、通常、エラストマーの添加は衝撃強度を改善するが、剛性(弾性率)を低下させる。一方、フィラーの添加は弾性率を向上させるが、衝撃強度を低下させる。このように、フィラーの添加とエラストマーの添加とは、得られる力学特性が

相反している。しかしながら、著者らは、通常では困難と考えられているフィラー添加による衝撃強度の向上に成功した。本論文は、この、フィラーによる衝撃強度の向上に関し、詳細に考察したものである。ポリマーが脆性破壊を示す場合と延性破壊を示す場合とではフィラーの働きに差異が見られた。ポリマーが延性破壊を起こす場合、フィラーの存在に起因する空洞形成が衝撃強度の向上に大きく効果があることが分かった。この場合、最も有利なフィラー平均粒子径がサブミクロン領域に存在した。また、このフィラーの効果はフィラーの種類には依存せず、フィラーのサイズにのみ依存した。

11. Surface heat treatment of magnesium alloys by plasma electrolysis from phosphate electrolytic solution

(Materials Transactions Vol. 52 No. 12 2011年12月)

日野 実、村上浩二、西條充司*、引野修次**、金谷輝人***、辻川正人***

(*堀金属表面処理工業(株)、**大阪府立大学、***岡山理科大学)

—要旨—

Al 添加量を変化させた各種マグネシウム合金に対してリン酸塩を主成分とした電解液中で陽極電解を行い、絶縁破壊時に発生する放電を利用した表面熱処理を試みた結果、電解処理による放電は、母材の表面近傍を加熱し、金属組織を変化させることがわかった。その際、アルミニウムを過飽和に固溶した AZ61 および AZ91D 合金材では、電解処理での加熱によるアルミニウムの固溶と 50nm 以下の微細な β 相 ($Mg_{17}Al_{12}$) の析出によって機械的性質を改善させることができた。一方、低アルミニウム量の AZ10 や AZ31B 合金材では、同じ電解処理でも機械的性質は変化せず、これらの結果は、Mg-Al 二元系状態図とよく一致した。

これまで複雑形状の成形が容易な AZ91D マグネシウム合金製ダイカスト部材は、歪みや加熱時間等の問題点から熱処理が適用される例は少ない。本処理は、腐食しやすいマグネシウム合金に対して耐食性を付与するばかりでなく、適切な電解条件を選択することで、表面近傍を溶体化処理で得られる組織に変化させ、機械特性を改善できる新たな表面熱処理法として、その有用性が明らかになった。

12. The Mode of Action of Sodium Hypochlorite in the Decolorization of Azo Dye Orange II in Aqueous Solution

(Biocontrol Science Vol. 16 No. 3 2012年12月)

浦野博水、福崎智司

—要旨—

水溶液中でのアゾ染料オレンジⅡ(4-[(2-hydroxy-1-naphthalenyl) azo]-benzenesulfonic acid, sodium salt) の脱色における次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)の効果を pH の関数として検討した。脱色の初期速度(R 値)は、オレンジⅡと NaOCl の両方の濃度に依存していた。 2.82×10^{-4} ~ 1.13×10^{-3} M の NaOCl で処理したとき、R 値は pH 5.4~9.3 の範囲において、水溶液の pH の増加とともに増加した。R 値は、非解離型の HOCl の濃度ではなく、イオン型である OCl⁻ の濃度に依存していることが見出された。一方、R 値は、pH 10 以上では著しく減少した。これは、アルカリ条件下においてオレンジⅡと NaOCl の反応性が水酸化物イオンの拮抗作用によって減少したことを示唆するものであった。以上の結果から、溶液の pH と OCl⁻濃度を制御することが、水溶液中でのオレンジⅡの脱色速度を決定する実際の鍵となる因子であると結論付けた。

13. Formation and growth of tin whiskers on aluminum-tin alloys

(アルミニウム-すず合金からのウイスカ発生・成長)

(Materials Transactions 第53巻1号 2012年1月)

村上浩二、日野 実、水戸岡豊、金谷輝人*

(*岡山理科大学)

—要旨—

アルミニウム-すず合金に関して、微細構造ならびに表面特性に注目し、すずウイスカ発生・成長形態ならびにその機構について述べた。ウイスカ発生・成長機構は、銅基板上のすずめっき皮膜の場合と同様で、ひずみの不均一性を駆動力としたすずの応力誘起拡散によると考えられる。この不均一性は、凝固時に導入されたものであり、熱処理が不均一性を解消し、ウイスカ抑制に有効である場合と、抑制に効果が無い場合が確認された。また、水酸化ナトリウム水溶液によってアルミニウム相を選択的に溶解除去することで、すずに導入された不均一な圧縮ひずみが緩和され、ウイスカが抑制されることを示した。

口 頭 発 表

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
1	複合エラストマーのモルフォロジーがPP/エラストマー/CaCO ₃ 3元複合材料の力学的特性に及ぼす影響	○日笠茂樹 永田員也 ¹ 中村吉伸 ²	第19回複合材料界面科学研究会	H23. 4. 19
2	Application of operational noise path analysis to systems with rotational degrees of freedom	○辻 善夫	日本機械学会所属RC—D10「自動車を中心とした振動—騒音解析技術に関する研究分科会」第1回分科会	H23. 4. 20
3	二元系アルミニウム合金への亜鉛置換・無電解ニッケル—りんめっき	○村上浩二 日野 実 横溝大地 ³ 金谷輝人 ³	軽金属学会第120回春期大会	H23. 5. 21
4	アルミニウム—マグネシウム—亜鉛系合金への亜鉛置換・無電解ニッケル—りんめっき	○村上浩二 日野 実 大原 聡 ³ 金谷輝人 ³	軽金属学会第120回春期大会	H23. 5. 21
5	マグネシウムスクラップ品のリサイクル性に及ぼすレーザクリーニングの影響	○日野 実 水戸岡 豊 村上浩二 橋本嘉昭 ³² 金谷輝人 ³	軽金属学会第120回春期大会	H23. 5. 21
6	洗浄・殺菌プロセスの定量的評価に関する工学的研究	○浦野博水	日本防菌防黴学会 学術講演会2011	H23. 5. 23

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
7	筋電測定装置のRTコンポーネント化とその応用	○三輪昭生 梶谷 勇 ⁴ 神徳徹雄 ⁴	第7回 地域交流ワークショップ日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会2011 (ROBOMECH2011)の共催行事	H23. 5. 26
8	義肢装具研究開発用RTコンポーネント	梶谷 勇 ⁴ ○三輪昭生 神徳徹雄 ⁴	日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会2011 (ROBOMECH2011)	H23. 5. 27
9	筋電測定装置のRTコンポーネント化とそれを応用した訓練システムの開発	○三輪昭生 梶谷 勇 ⁴ 神徳徹雄 ⁴ 尾崎千万生 ⁵	日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会2011 (ROBOMECH2011)	H23. 5. 27
10	EPDM における塩素の濃化領域と力学物性の関係	○石田拓也 岩 露 仁 藤原和子 福崎智司	日本ゴム協会2011年年次大会	H23. 5. 30
11	“リサイクルゴム粉をブレンドした抗張積最大の加硫ゴム”の作製	○岩 露 仁	日本ゴム協会2011年年次大会	H23. 5. 31
12	カーボン系ナノ材料を充填した熱媒体の温度特性	○藤原和子 児子英之 國藤勝士 光石一太 難波 修 ⁶	日本伝熱学会創立50周年記念第48回日本伝熱シンポジウム	H23. 6. 1
13	水平加熱二平板まわりの筐体内自然対流熱伝達	堀部明彦 ⁷ ○下山力生 春木直人 ⁷ 眞田 明	日本伝熱学会創立50周年記念第48回日本伝熱シンポジウム	H23. 6. 1
14	Effect of Soft Surface Layer on Fatigue Strength of Age-Hardened Al-Cu Alloy	○金谷輝人 ³ 中川恵友 ³ 榊原 精 ⁷ 村上浩二 日野 実	ICM11	H23. 6. 5

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
15	Laser Irradiation on Tin Electroplating and Whisker Suppressibility	○日野 実 水戸岡 豊 村上浩二 金谷輝人 ³ 高見沢政男 ⁸	The 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2011)	H23. 6. 8
16	複合エラストマーを用いたPP/エラストラマー-CaCO ₃ 3元複合材料のモルフォロジーと力学特性	○日笠茂樹 永田員也 ¹ 中村吉伸 ²	第49回日本接着学会年次大会	H23. 6. 17
17	Agナノ粒子を分散させたPVAコンポジットのパルスNMRによる構造解析	○西田祐詞 ² 中村吉伸 ² 福田知由 ² 藤井秀司 ² 棚橋一郎 ² 日笠茂樹 藤原和子	第49回日本接着学会年次大会	H23. 6. 17
18	炭粉末を用いた樹脂成形体の保温性評価	○藤原和子 光石一太	日本繊維製品消費科学会2011年年次大会	H23. 6. 26
19	表面改質層の評価におけるEBSDの使用例	○村上浩二	日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 第41回材質制御研究会	H23. 7. 4
20	アルミニウム-マグネシウム-亜鉛系合金上の亜鉛置換皮膜形態と無電解ニッケル-りんめっき皮膜の密着性	○村上浩二 日野 実 大原 聡 ³ 金谷輝人 ³	第3回軽金属学会中国四国支部講演大会	H23. 7. 9
21	鋳造用 Al 合金の光輝性に及ぼす添加元素の影響	○日野 実 村上浩二 金築秀樹 ⁹ 河合定夫 ⁹ 金谷輝人 ³	第3回軽金属学会中国四国支部講演大会	H23. 7. 9

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
22	リグノセルロースナノファイバーの分散性に及ぼす添加剤の効果	○小野史彰 ¹⁰ 川端浩二 藤井英司 福崎智司	セルロース学会 第18回年次大会	H23. 7. 14
23	カッターミル及びディスクミルを用いた粉砕により得られたリグノセルロースファイバーの性質	○川端浩二 小野史彰 ¹⁰ 藤井英司 福崎智司	セルロース学会 第18回年次大会	H23. 7. 14
24	岡山県における電気自動車プロジェクト	○勝田智宣	電気加工懇話会第6 2回例会	H23. 7. 15
25	Sn ウィスカの発生および成長に及ぼすAlの影響	○日野 実 村上浩二 高見沢政男 ⁸	2011年度 関西表 面技術シンポジウ ム	H23. 7. 20
26	インデンテーションによる薄膜の機械的特性評価	○國次真輔	第32回ドライコー ティング研究会	H23. 8. 5
27	Laser Joining of Metal and Plastic Using Insert materials (Invited presentation)	○日野 実 水戸岡 豊 村上浩二 金谷輝人 ³	Thermec' 2011 Inte rnational Confere nce on Processing & Manufacturing of Advanced Mater ials	H23. 8. 2
28	腐食環境下におけるSnめっきのウィスカ発生・成長挙動	○日野 実 村上浩二 水戸岡 豊 村岡 賢 高見沢政男 ⁸	鉄鋼協会・金属学 会中国四国支部講 演大会	H23. 8. 7
29	Si化合物表面析出によるSn ウィスカ生成の抑制効果	○福地寛隆 ¹¹ 仲井清眞 ¹¹ 阪本辰顕 ¹¹ 小林千悟 ¹¹ 高見沢政男 ⁸ 日野 実 村上浩二	鉄鋼協会・金属学 会中国四国支部講 演大会	H23. 8. 8

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
30	AZXマグネシウム合金の諸特性に及ぼすリン酸塩陽極酸化処理の影響	○斉藤敦志 ³ 日野 実 村上浩二 西條充司 ^{1 2} 金谷輝人 ³	鉄鋼協会・金属学会中国四国支部講演大会	H23. 8. 8
31	半導体レーザーによるアルミニウム/樹脂異材接合	○松山億希 ³ 水戸岡 豊 日野 実 村上浩二 山田功作 ^{1 3} 金谷輝人 ³	鉄鋼協会・金属学会中国四国支部講演大会	H23. 8. 8
32	無電解Ni-Pめっき処理したアルミニウム合金の皮膜密着性	○横溝大地 ³ 村上浩二 日野 実 金谷輝人 ³	鉄鋼協会・金属学会中国四国支部講演大会	H23. 8. 8
33	AI-1.2%Si合金の機械的特性に及ぼす無電解Ni-Pめっき処理の影響	○平岡隼人 ³ 横溝大地 ³ 金谷輝人 ³ 中川恵友 ³ 村上浩二 日野 実	鉄鋼協会・金属学会中国四国支部講演大会	H23. 8. 8
34	二元系アルミニウム合金上の亜鉛置換無電解めっき皮膜の特性	○村上浩二 日野 実 横溝大地 ³ 金谷輝人 ³	鉄鋼協会・金属学会中国四国支部講演大会	H23. 8. 8
35	糖の蓄積から見たコケ類の乾燥耐性	○沓名 亨 ⁷ 三宅剛史 浦野博水 西村直樹 ³ 西平直美 ^{1 4} 小野文久 ³ 三枝誠行 ⁷	日本蘚苔類学会 第40回大会	H23. 8. 8

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
36	DLC被覆PETボトルへの代理汚染物質の残留性と再移行性	○竹原淳彦 常定 健 福崎智司 小沢一郎 ¹⁵ 山森澄恵 ¹⁵ 小柳信夫 ¹⁵	日本防菌防黴学会 第38回年次大会	H23. 8. 30
37	ヒノキチップからの抗菌成分の抽出とその抗菌活性の熱的測定	○高橋和宏 常定 健 中野裕久 ¹⁶	日本防菌防黴学会 第38回年次大会	H23. 8. 30
38	拭き取り法による表面付着菌大量の測定に関わる研究	○浦野博水 福崎智司	日本防菌防黴学会 第38回年次大会	H23. 8. 30
39	プラスチックへの遊離有効塩素の浸透	○岩 露 仁 石田拓也 福崎智司	日本防菌防黴学会 第38回年次大会	H23. 8. 30
40	Acoustic enclosure with active sound transmission control	○東山孝治 ¹⁷ 眞田 明 田中信雄 ¹⁸	Inter - Noise 2011	H23. 9. 5
41	Active control of sound transmission through a panel using point force actuators and PVDF film sensors	○眞田 明 東山孝治 ¹⁷ 田中信雄 ¹⁸	Inter - Noise 2011	H23. 9. 5
42	分離型モーメント印加装置に関する研究	○辻 善夫 眞田 明 吉村卓也 ¹⁸	Dynamics and Design Conference 2011	H23. 9. 5
43	Disinfection of the Institutional Environment by Ultrasonic Fogging with pH-controlled Sodium Hypochlorite Solutions	○福崎智司 浦野博水	International Union of Microbiological Societies 2011 Congress (IUMS 2011 Congress)	H23. 9. 6

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
44	表面処理による新規鋳造用アルミニウム合金への光輝性の付与	○日野 実 村上浩二 永田教人 ^{1,9} 金築秀樹 ⁹ 河合定夫 ⁹	電気鍍金研究会 研究例会	H23. 9. 7
45	遮音（有限サイズ平板の音響透過メカニズムについて）	○眞田 明	Dynamics & Design Conference2011	H23. 9. 8
46	C14法による天然藍・合成インジゴの鑑別	○國藤勝士 岡本恭平 ^{2,0} 前田進悟 ^{2,0}	平成23年度繊維学会 秋季研究発表会	H23. 9. 8
47	アルミニウム・マグネシウム・亜鉛系合金への光輝性付与技術	○村上浩二 日野 実 金谷輝人 ³	軽金属学会60周年 記念事業中国四国 支部記念講演大会	H23. 9. 12
48	アルミニウム/ポリプロピレン樹脂レーザー接合に及ぼす基盤表面状態の影響	○松山億希 ³ 金谷輝人 ³ 水戸岡 豊 日野 実	軽金属学会60周年 記念事業中国四国 支部記念講演大会	H23. 9. 12
49	各種アルミニウム合金のジンケート皮膜形成に及ぼす溶質原子の影響	○横溝大地 ³ 村上浩二 日野 実 金谷輝人 ³	軽金属学会60周年 記念事業中国四国 支部記念講演大会	H23. 9. 12
50	リン酸塩陽極酸化処理したAZXマグネシウム合金の耐食性と機械的特性	○斉藤敦志 ³ 金谷輝人 ³ 村上浩二 日野 実 西條充司 ^{1,2}	軽金属学会60周年 記念事業中国四国 支部記念講演大会	H23. 9. 12

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
51	無電解Ni-Pめっき処理した希薄Al-Si合金の機械的特性	○平岡隼人 ³ 横溝大地 ³ 金谷輝人 ³ 中川恵友 ³ 村上浩二 日野 実	軽金属学会60周年 記念事業中国四国 支部記念講演大会	H23. 9. 12
52	電子機器筐体用マグネシウム部材へのレーザーハイブリッド表面処理	○日野 実 水戸岡 豊 村上浩二 西本克治 ^{2 1} 金谷輝人 ³	軽金属学会60周年 記念事業中国四国 支部記念講演大会	H23. 9. 13
53	木質バイオマスの粉碎により得られたセルロースファイバーの性質に及ぼすリグニンの影響	○川端浩二 」藤井英司 福崎智司 小野史彰 ^{1 0}	化学工学会第43回 秋季大会	H23. 9. 14
54	Flexible shaker excitation signals for improved FRF estimation and non-linearity assessment	○辻 善夫	日本機械学会所属R C-D10「自動車を中心とした振動一騒音解析技術に関する研究分科会」 第3回分科会	H23. 9. 14
55	Ca添加難燃焼Mg合金へのリン酸塩陽極酸化処理とその耐食性	○日野 実 村上浩二 西條充司 ^{1 2} 金谷輝人 ³	表面技術協会第124 回講演大会	H23. 9. 21
56	CFRPの研削面特性に及ぼす加工雰囲気の影響	○前野隼人 ⁷ 大橋一仁 ⁷ 窪田真一郎 塚本真也 ⁷	2011精密工学会秋 期大会学術講演会	H23. 9. 21

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
57	SKD11基材上に成膜したCrN膜の密着性に及ぼすボンバード処理の影響	○中西亮太 國次真輔	表面技術協会第124回講演大会	H23. 9. 21
58	PVD膜と熱可塑性樹脂の摩擦特性	○國次真輔 中西亮太	表面技術協会第124回講演大会	H23. 9. 21
59	ナノ触診技術によるエラストマーの不均一構造の解析	○中嶋 健 ^{2,2} 岩 露 仁 浦部匡史 藤波 想 ^{2,2} 西 敏夫 ^{2,2}	第60回高分子討論会	H23. 9. 28
60	直接通電による熱処理をしたホットプレス用A1めっき鋼板の電気化学的特性	○村岡 賢 日野 実 下津晃治 ^{2,3} 小野裕行 ^{2,3}	第58回材料と環境討論会	H23. 9. 30
61	オイルブレンドSEBSの分子運動性	○立石純一郎 ^{2,4} 岩 露 仁	第19回プラスチック成形加工学会秋季大会	H23. 10. 14
62	CaCO ₃ 粒子サイズがPP/SEBS/CaCO ₃ 複合材料の衝撃強度に及ぼす影響	○日笠茂樹 永田員也 ¹ 中村吉伸 ²	プラスチック成形加工学会第19回秋季大会	H23. 10. 14
63	光輝性アルミニウム合金鋳物への光沢度に及ぼす表面処理の影響	○日野 実 村上浩二 河合定夫 ⁹ 金築秀樹 ⁹ 永田教人 ^{1,9} 尾崎公一 ^{2,5}	日本鋳造工学会第159回全国講演大会	H23. 10. 16
64	環境・コスト低減に対応した光輝性アルミニウム合金鋳物製造技術の開発	○河合定夫 ⁹ 金築秀樹 ⁹ 永田教人 ^{1,9} 尾崎公一 ^{2,5} 日野 実 村上浩二	日本鋳造工学会第159回全国講演大会	H23. 10. 16

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
65	四軸織物複合材料の単層板に関する機械的特性	○甲加晃一 岩 露 仁 小河原敏嗣 ^{2 6}	56th FRP CON-EX2 011	H23. 11. 2
66	炭素繊維四軸織物複合材料の機械的特性について	○甲加晃一 岩 露 仁 小河原敏嗣 ^{2 6}	第9回炭素繊維複合 材料利用研究会	H23. 11. 7
67	アルミニウム合金の表面析出組織に及ぼす熱処理条件の影響	○金谷輝人 ³ 中川恵友 ³ 村上浩二 水戸岡 豊 日野 実	日本金属学会第149 回秋期大会	H23. 11. 9
68	洗浄・殺菌に関する基礎知識（その2） -洗浄操作の実態と効率化への取り組み-	○福崎智司	日本防菌防黴学会 主催「平成23年度 製造環境における 微生物汚染と対策 に関する基礎講座」	H23. 11. 11
69	インサート材を用いたアルミニウム/樹脂レーザ接合	○松山億希 ³ 金谷輝人 ³ 水戸岡豊 村上浩二 日野 実 山田功作 ^{1 3}	軽金属学会第121回 秋期大会	H23. 11. 12
70	リン酸塩陽極酸化処理によるAZXマグネシウム合金の耐食性改善	○斉藤敦志 ³ 金谷輝人 ³ 村上浩二 日野 実 西條充司 ^{1 2}	軽金属学会第121回 秋期大会	H23. 11. 12

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
71	鋳造用アルミニウム・マグネシウム・亜鉛系合金の電解研磨	○村上浩二 日野 実 永田教人 ^{1 9} 金谷輝人 ³	軽金属学会第121回 秋期大会	H23. 11. 12
72	PP/エラストマー/CaCO ₃ 3元複合材料における複合エラストマーの効果	○日笠茂樹 永田員也 ¹ 中村吉伸 ²	第19回フィラージ ンポジウム	H23. 11. 17
73	MgOを用いた高熱伝導性電子材料に関する研究	○児子英之 光石一太 西田直人 ^{2 7} 米田龍央 ^{2 7} 椋木和彦 ^{2 7} 竹永清志 ^{2 7} 白石秀男 ^{2 7}	第20回ポリマー材 料フォーラム	H23. 11. 24
74	Three dimensional vibration generators with a single rotational input	○辻 善夫	日本機械学会機械 力学・計測制御部 門第39回モード解 析研究会	H23. 11. 28
75	インサート材を用いた金属-樹脂レーザー異材接合の強度と表面状態	○日野 実 水戸岡 豊 村上浩二 山田功作 ^{1 3} 金谷輝人 ³	第13回関西表面技 術フォーラム	H23. 11. 29
76	二元系アルミニウム合金上の亜鉛置換皮膜形成過程ならびに無電解ニッケル-りんめっき皮膜密着性	○村上浩二 日野 実 横溝大地 ³ 金谷輝人 ³	第13回関西表面技 術フォーラム	H23. 11. 29
77	アルミニウム・マグネシウム・亜鉛系合金への亜鉛置換・無電解めっきと銅添加効果	○丹下慎太郎 ³ 横溝大地 ³ 村上浩二 日野 実 金谷輝人 ³	第13回関西表面技 術フォーラム	H23. 11. 29

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
78	炭素薄膜材料に担持される貴金属粒子の超微細化	○後藤和馬 ⁷ 河合 涼 ⁷ 橋本英樹 ⁷ 仁科勇太 ⁷ 藤井英司 田原由樹 ⁷ 石田祐之 ⁷	第38回炭素材料学会年会	H23. 11. 29
79	EPDM の劣化における次亜塩素酸の解離平衡成分の影響	○石田拓也 岩 露 仁 福崎智司	日本ゴム協会第23回エラストマー討論会	H23. 12. 1
80	パルス法NMRによるイソプレンゴムの不均一性	○岩 露 仁 中嶋 健 ^{2,2} 浦部匡史 石田拓也 西 敏夫 ^{2,2}	日本ゴム協会第23回エラストマー討論会	H23. 12. 2
81	ナノ触診AFMによるエラストマー不均一構造の解析Ⅱ	○中嶋 健 ^{2,2} 岩 露 仁 浦部匡史 伊藤万喜子 ^{2,2} 藤波想 ^{2,2} 西 敏夫 ^{2,2}	日本ゴム協会第23回エラストマー討論会	H23. 12. 2
82	ファイバーレーザーによるFe-Al異材接合部材の腐食挙動	○日野 実 水戸岡 豊 村上浩二 片山聖二 ^{2,3}	東京大学生産技術研究所駒場リサーチキャンパス	H23. 12. 5
83	微粉碎処理によるフィラー用セルロースファイバーの作製とその性質	○川端浩二 小野史彰 ^{1,0} 藤井英司 福崎智司	化学工学会第4回3支部合同福井大会	H23. 12. 9
84	車いす座位保持装置の開発	○永山則之 椋代 弘	日本繊維機械学会中国支部研究および事例発表会	H23. 12. 13
85	ラマン顕微鏡によるポリプロピレンフィルムの配向評価	○川野道則	日本繊維機械学会中国支部研究および事例発表会	H23. 12. 13

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
86	酒母における苦味ペプチドの動向	○伊藤一成 福崎智司 産本弘之 三宅剛史	日本農芸化学会 中四国支部32回講 演会	H24. 1. 21
87	レーザ溶着法の特長と課題 課題 解決のための新工法提案	○水戸岡 豊	LMPシンポジウム20 12(溶接協会主催)	H24. 2. 2
88	岡山県工業技術センターにおける 振動技術分野の取り組み (モーメント印加装置の開発)	○辻 善夫 眞田 明	日本機械学会機械 力学・計測制御部 門振動・音響研究 会	H24. 2. 10
89	微量Snを含むAl-4%Geの表面析出組 織と機械的性質	○西村和也 ³ 樋上雄大 ³ 中江秀規 ³ 金谷輝人 ³ 村上浩二 日野 実	軽金属学会・日本 金属学会・日本鉄 鋼協会中国四国支 部主催第24回若手 フォーラムポスタ ーセッション	H24. 2. 29
90	アルミニウム合金の亜鉛置換なら びに無電解Ni-Pめっきに及ぼす溶 質元素の影響	○横溝大地 ³ 金谷輝人 ³ 村上浩二 水戸岡 豊 日野 実	軽金属学会・日本 金属学会・日本鉄 鋼協会中国四国支 部主催第24回若手 フォーラムポスタ ーセッション	H24. 2. 29
91	マグネシウム合金のトライボロジ ー特性に及ぼすリン酸塩陽極酸化 処理の影響	○松添博紀 ³ 斎藤敦志 ³ 金谷輝人 ³ 村上浩二 水戸岡 豊 日野 実 西條充司 ^{1,4}	軽金属学会・日本 金属学会・日本鉄 鋼協会中国四国支 部主催第24回若手 フォーラムポスタ ーセッション	H24. 2. 29
92	無電解Ni-Pめっき処理したAl-Mg-Z n系合金のめっき皮膜密着性に及ぼ すMg, Cu添加の影響	○丹下慎太郎 ³ 横溝大地 ³ 金谷輝人 ³ 村上浩二 水戸岡 豊 日野 実	軽金属学会・日本 金属学会・日本鉄 鋼協会中国四国支 部主催第24回若手 フォーラムポスタ ーセッション	H24. 2. 29

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
93	AZXマグネシウム合金の耐食性に及ぼすリン酸塩陽極酸化処理の影響	○斎藤敦志 ³ 金谷輝人 ³ 村上浩二 水戸岡 豊 日野 実 西條充司 ^{1,2}	軽金属学会・日本 金属学会・日本鉄 鋼協会中国四国支 部主催第24回若手 フォーラムポスタ ーセッション	H24. 2. 29
94	無電解Ni-Pめっき処理した希薄Al-Si合金の機械的特性	○平岡隼人 ³ 横溝大地 ³ 金谷輝人 ³ 村上浩二 水戸岡 豊 日野 実	軽金属学会・日本 金属学会・日本鉄 鋼協会中国四国支 部主催第24回若手 フォーラムポスタ ーセッション	H24. 2. 29
95	無電解Ni-Pめっき処理したAl-4%Ge合金の機械的性質	○中江秀規 ³ 樋上雄大 ³ 西村和也 ³ 平岡隼人 ³ 金谷輝人 ³ 福原 実 ³ 中川恵友 ³ 村上浩二 水戸岡 豊 日野 実	軽金属学会・日本 金属学会・日本鉄 鋼協会中国四国支 部主催第24回若手 フォーラムポスタ ーセッション	H24. 2. 29
96	半導体レーザによるアルミニウム合金/樹脂異材接合	○松山優希 ³ 金谷輝人 ³ 水戸岡 豊 村上浩二 日野 実	軽金属学会・日本 金属学会・日本鉄 鋼協会中国四国支 部主催第24回若手 フォーラムポスタ ーセッション	H24. 2. 29
97	リン酸塩陽極酸化処理したマグネシウム合金の複合化とトライボロジー特性	○日野 実 村上浩二 西條充司 ^{1,2} 金谷輝人 ³	表面技術協会第125 回講演大会	H24. 3. 13

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
98	各種鋳造用アルミニウム合金への 表面処理による光輝性付与	○日野 実 村上浩二 井端千恵 ^{1,9} 永田教人 ⁹ 金築秀樹 ⁹ 河合定夫 ⁹	表面技術協会第125 回講演大会	H24. 3. 13
99	SKD11基材上に作製したCrN膜の密 着性評価	○中西亮太 國次真輔	表面技術協会第125 回講演大会	H24. 3. 13
100	ステンレス鋼製流れ収束型マイク ロリアクターによるO/wエマルショ ン生成の安定化に及ぼす表面研磨 ならびに親水化の効果	○高橋和宏 福崎智司 小野温子 ^{2,9} 金光伴積 ^{2,9}	表面技術協会第125 回講演大会	H24. 3. 13
101	スパッタリング法によるW-Al-N皮 膜の作製	○國次真輔 中西亮太	表面技術協会第125 回講演大会	H24. 3. 14
102	Heat Transfer and Flow Chara cteristics of Natural Convection from Horizontal Parallel Heated P lates in an Enclosure	○下山力生 堀部明彦 ⁷ 春木直人 ⁷ 眞田 明	The 8th KSME・JSM EThermal and Fluids Engineering Co nference	H24. 3. 18
103	連続流通式マイクロリアクターに よる酸化スズナノ粒子の水熱合成	○藤井英司 川端浩二 岩路 仁	日本セラミックス 協会2012年年会	H24. 3. 19
104	水熱法を用いた超撥水酸化チタン 表面の作製と濡れ特性評価	○別役倫彰 ⁷ 西本俊介 ⁷ 亀島欣一 ⁷ 三宅通博 ⁷ 藤井英司	日本セラミックス 協会2012年年会	H24. 3. 19
105	水中における光触媒TiO ₂ 薄膜表面 の有機酸除去挙動	○佐竹俊明 ⁷ 西本俊介 ⁷ 亀島欣一 ⁷ 三宅通博 ⁷ 藤井英司	日本セラミックス 協会2012年年会	H24. 3. 21

No.	題 目	発 表 者	発表会名	年月日
106	無通風箱培養法による均一培養と酵素生産特性解析	○伊藤一成 五味勝也 ^{2,2} 狩山昌弘 ^{3,0} 三宅剛史	日本農芸化学会2012年度大会	H24. 3. 23
107	アルミニウム合金の微細構造が亜鉛置換・めっきに与える影響	○村上浩二 日野 実 金谷輝人 ³	日本金属学会第150回講演大会	H24. 3. 28
108	すずめっきのウイスカ発生に及ぼす表面状態の影響	○日野 実 村上浩二 高見沢政男 ⁸ 仲井清真 ^{3,1}	日本金属学会第150回講演大会	H24. 3. 28

- | | | |
|----------------------------|-----------------|-------------------|
| 1 旭化成ケミカルズ (株) | 2 大阪工業大学 | 3 岡山理科大学 |
| 4 (独) 産業技術研究所 | 5 メテアエアポート企業組合 | 6 (株) タクトテクノロジー |
| 7 岡山大学 | 8 オーエム産業 (株) | 9 光軽金属工業(株) |
| 10 岡山ハニーマシナリーイノベーション創造センター | 11 愛媛大学 | 12 堀金属表面処理工業 (株) |
| 13 早川ゴム(株) | 14 岡山ロケの会 | 15 (株) エコポート |
| 16 旭工業 (株) | 17 倉敷化工 (株) | 18 首都大学東京 |
| 19 (株) サテック永田 | 20 豊和 (株) | 21 アーク岡山 (株) |
| 22 東北大学 | 23 (株) アステア | 24 (株) アシックス |
| 25 岡山県立大学 | 26 明大 (株) | 27 宇部マテリアルズ (株) |
| 28 大阪大学 | 29 (株) 化繊ノズル製作所 | 30 (株) フジワラテクノアート |
| 31 愛媛大学 | 32 STU (株) | |

岡山県工業技術センター報告第38号

平成23年度版（2011年度版）

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/>

無断転載を禁ずる