

兵庫県立工業技術センター研究報告書

第 3 号

平成 5 年度

兵庫県立工業技術センター

Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research

目 次

1 研究報告		
Al-45%Mg合金鋳物の機械的性質に及ぼすTi, Ni添加の影響	平井章夫, 柏井茂雄, 林 行信	1
塩素化ポリエチレンのグラフト重合改質とその難燃性塗料への応用	山口幸一, 田部健二, 浦原辰也	8
白色光散乱を用いた粒子径モニタの特性評価 - 受光面積と相対屈折率の影響 -	中里一茂, 北川洋一, 松本哲也	15
プラズマアーク溶解したTiC粒子分散チタン合金の金属組織と摩耗特性	富田友樹, 沖田耕三, 林 行信	20
2 研究ノート		
pH測定による溶液中でのコラーゲンの熱変性温度測定法	松下 啓, 出来成人, 水畑 稔, 杉田正見, 新井祥文, 金治幸雄	27
ゴムと表面処理PETとの直接加硫接着	角田和成, 池田 潔, 山口幸一	29
純タングステンと無酸素銅との摩擦圧接に及ぼすインサート金属の影響	有年雅敏, 沖田耕三	31
加圧法による無電解Ni-W-Pめっき皮膜の作製	山岸憲史, 西羅正芳	33
超微粒子状二酸化チタンによるニトロセルロースラッカーフィルムの耐光性改善	安藤博美, 原田 修, 水谷茂章	35
再鞣剤としてのタマリンドタンニンの基礎的性質の検討	中川和治, 水谷茂章, 杉田正見, 籠谷常則, 葦名 毅, 琴川直樹, 山本 明	37
3 平成4年度研究課題抄録		39
4 平成4年度誌上発表アブストラクト		109
5 平成4年度口頭発表リスト		133

1. 研究報告

Al-4.5%Mg合金鋳物の機械的性質に及ぼすTi, Ni添加の影響

(1993年7月12日受理)

平井章夫, 柏井茂雄^{*1}, 林 行信,

結晶粒を微細化させる元素としてTi, 成分調整元素としてNiを添加したAl-4.5mass%Mg合金鋳物の機械的性質の影響について検討した. Ti含有量が0.28mass%の場合の結晶粒径は, 無添加の場合の1/2の60 μ mに減少した. 結晶粒径の微細化とともに引張強さは向上したが, 0.2mass% Ti以上では引張強さはTi含有量の増加とともに低下した. Niの含有量が4mass%以下では微細な繊維状の共晶が析出し, Niが2.90mass%までは引張強さは向上した. TiおよびNiの増加とともに伸びは低下した. Tiが0.3mass%, Niが5mass%以上のいずれの場合にも針状のAl₃Tiあるいは板状のAl₃Niの析出が認められ, これらの析出物の量および形態が伸びの低下の要因の一つであると考えられた.

キーワード: Al-4.5mass%Mg合金鋳物, 機械的性質, 顕微鏡組織, 金属間化合物, 結晶粒, Ti, Ni, Al₃Ti, Al₃Ni

1 緒言

Al-4.5mass%Mg鋳造合金(JIS AC7A合金)(含有量mass%は以後%として表示する)は耐食性, 成形性, 溶接性に優れており, 比較的高い強度とじん性を有しているために船用部品や各種金型に用いられているが, 鋳造性が悪く, 引け巣や鋳造割れを生じやすい欠点を持っている. 近年鋳造品の信頼性に対する要求も高くなり, さらに強度の高い鋳物が求められているため, 高強度な合金鋳物が鋳放し状態で製造できれば高じん性を必要とする機械部品への利用が拡大する.

鋳物の強度を向上させるために, 結晶粒の微細化あるいは成分の調整などの方法が一般的に行われている. 結晶粒の微細化には, 冷却速度を早くして結晶粒の粗大化を抑制したりあるいは微細化剤を用いて結晶粒を微細化している. 微細化剤にはTi, B, Zr, Vなどがあり, その微細化効果が検討されている¹⁻⁶⁾. しかし, 純Alに添加したときの微細化効果は検討されているが, その合金の機械的性質まで検討した報告は少ない.

その他添加元素の影響としてはAl-4.5%Mg鋳造合金にMn, Cr, Feを添加したときの強度と延性の向上について検討されている⁷⁻⁹⁾. また, AlにNiを添加し, 一

方向凝固によりAl₃Niを繊維状に析出させたり, あるいはAl₃Ni相を粒状化させて分散強化粒子として利用することにより, 高じん性を有するアルミニウム合金の開発が進められている⁹⁾.

そこで本研究では, Al-4.5%Mg鋳造合金の強度の向上を目的として, 組織の微細化にTiを, 成分調整のためにNiを添加したときの機械的性質について検討した.

2 実験方法

市販のAC7A合金を母合金とし, TiおよびNiの添加はそれぞれAl-10%Ti母合金, Al-20%Ni母合金を用い, Tiは最大1%, Niは最大9%まで添加した. 溶解量は約1.5kgとし, 黒鉛るつぼを用いて電気炉で溶解した. 溶解温度1023Kで被覆剤を添加・攪拌し, 300s後スラグを除去してから脱ガス剤を用いて脱ガスを行った.

さらに, Arガスで180s間溶湯をバブリングして脱ガスを十分行った後, 鋳込温度973Kで舟形の金型に鋳込み供試材とした. それらの合金の化学組成をTable 1に示す.

供試材の舟形の下側1/3の領域からFig. 1(a)に示す引張試験片を作製し, 引張強さ, 伸びおよび硬さを測定した. また, 鋳造組織, 引張破面を走査型電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用いて調べた. Ti添加による結晶粒の微細化につい

無機材料部

*1 企画情報部

Table 1 Chemical compositions(mass%) of Al-4.5Mg casting alloys by addition of Ti and Ni.

No.	Ti	Ni	Mg	Mn	Fe
T-0	0.09	0.04	4.28	0.41	0.16
T-1	0.15	0.43	4.69	0.38	0.11
T-2	0.23	0.43	4.69	0.38	0.11
T-3	0.28	0.39	4.75	0.40	0.12
T-5	0.55	0.39	4.51	0.44	0.20
T-7	0.66	0.45	4.76	0.44	0.14
T-10	1.00	0.44	4.27	0.42	0.14

No.	Ni	Ti	Mg	Mn	Fe
N-0	0.04	0.09	4.28	0.41	0.16
N-4	0.45	0.12	4.20	0.38	0.18
N-10	0.92	0.11	4.32	0.40	0.17
N-20	1.89	0.11	4.50	0.43	0.17
N-30	2.90	0.12	4.40	0.43	0.17
N-40	3.75	0.13	4.41	0.44	0.16
N-50	4.36	0.20	3.34	0.32	0.12
N-100	8.79	0.20	3.64	0.40	0.15

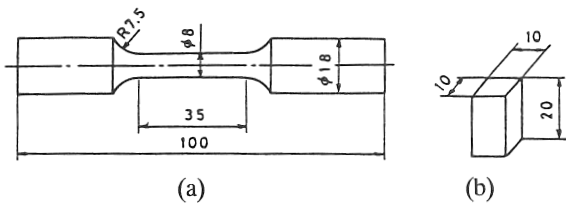


Fig.1 Shape and dimensions of tensile test specimen(a) and compression test specimen(b) in mm.

ては、50倍で撮影した鑄造組織を画像処理装置により解析し、平均結晶粒径を求めた。また、Fig. 1 (b)に示す形状および寸法の試料を作製し、圧縮負荷のもとでのき裂の発生状態を調べた。引張試験および圧縮試験はインストロン型材料試験機を用い、室温・大気中で行った。なお、圧縮試験はひずみ速度 0.017 s^{-1} で行った。

3 実験結果および考察

3.1 Ti添加による強度変化

Tiを最大1%まで添加したAl-4.5%Mg 鑄造合金の引張強さ、伸びおよび硬さの変化をFig. 2に示す。引張強さはTi含有量が約0.2%までは向上する。0.2%以上の含有量では、引張強さはTi含有量の増加とともに低下した。一方、伸びはTi含有量の増加とともに低下し、約0.6%以上の含有量では6%とほぼ一定の値を示した。また、硬さはTi含有量の増加とともに漸増し、含有量が約0.3%以上ではブリネル硬さHB67であり、ほぼ一定であった。

Tiを添加したAl-4.5%Mg鑄造合金の組織をFig. 3に示す。Tiを0.09%含有した合金(T-0)の組織では α 相と β 相(Al_3Mg_2)および結晶粒界にAl-Mn-Feの化合物が認められ、Tiの含有量を多くすると析出物が結晶粒内に析出した。

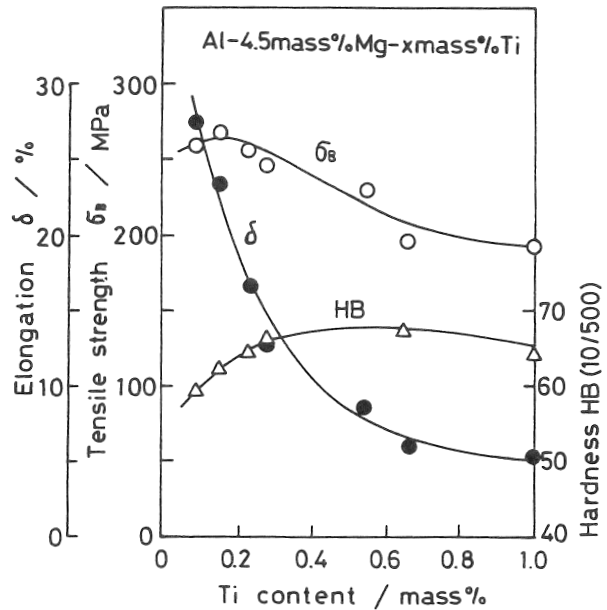


Fig.2 Effect of Ti addition on tensile strength, elongation and hardness of Al-4.5 mass%Mg-xTi alloys.

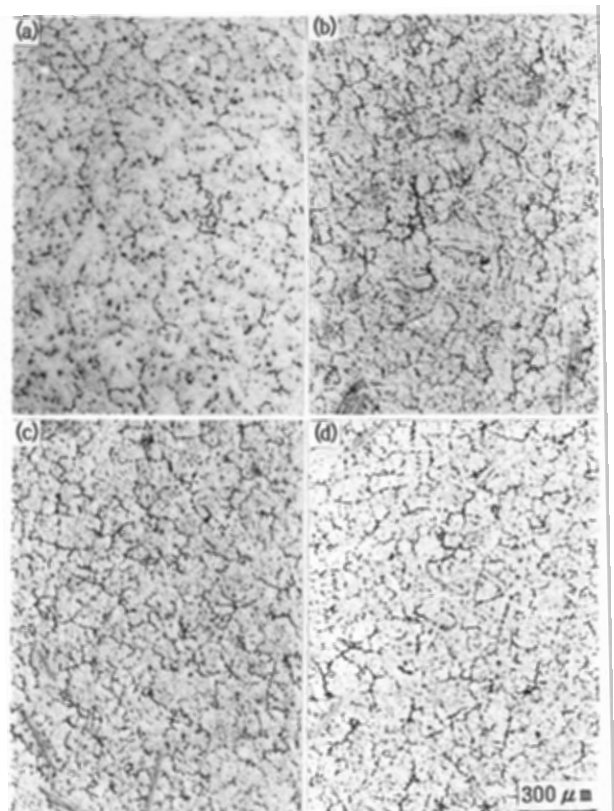


Fig.3 Change in the microstructure of Al-4.5mass% Mg-xTi alloys, where x(mass%) is (a)0.09, (b)0.28, (c)0.55, (d)1.00.

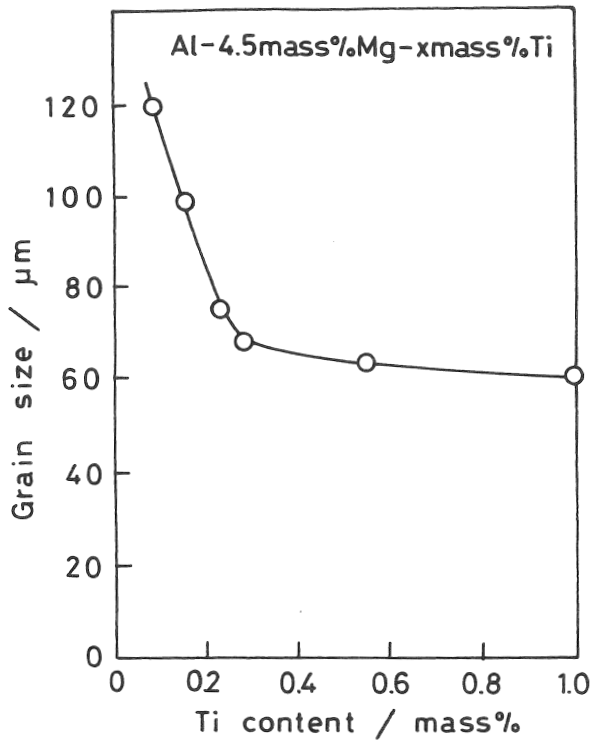


Fig.4 Effect of Ti addition on mean grain size for Al-4.5 mass% Mg alloy.

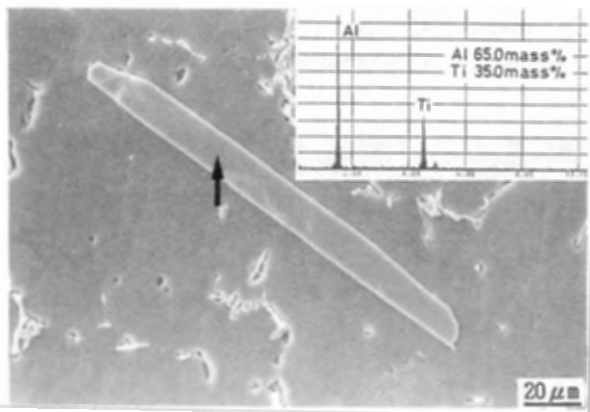


Fig.5 SEM micrograph and results of EDX analysis of Al-4.5mass%Mg-1.00mass%Ti alloy. Arrow indicates the spot of EDX analysis.

Tiを添加したときの結晶粒径の変化をFig. 4に示す。Ti含有量が約0.3%までは結晶粒径は急激に減少し、Ti含有量の増加とともに結晶粒径は小さくなり、Tiが微細化に及ぼす効果は大きい。Ti含有量が0.09%の合金(T-0)では、結晶粒径は120 μ mであるが、Tiを0.28%含有する合金(T-3)では、結晶粒径は約1/2の60 μ mに微細化した。それ以上の含有ではほぼ一定の60 μ mの結晶粒径を示した。

Ti含有量が0.3%を越える合金では針状の析出物が観察された。この針状の析出物の形態の一例(合金No. T-

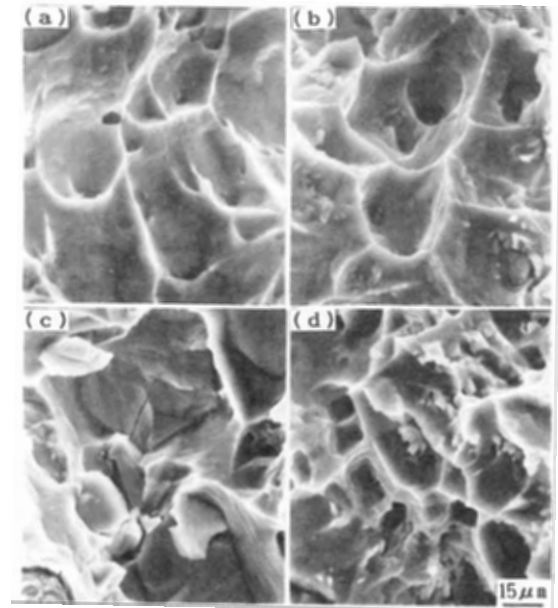


Fig.6 SEM fractographs of tensile tested Al-4.5mass%Mg-xTi alloys, where x(mass%) is (a)0.09, (b)0.28, (c)0.55, (d)1.00.

10)をFig. 5に示す。この析出物はEDXによる分析の結果、 Al_3Ti 金属間化合物と同定された。この針状の Al_3Ti 金属間化合物は、Ti含有量の増加とともに粗大化するとともに析出量が増加した。

桃野ら⁵⁾によると Al_3Ti 金属間化合物の析出形態は冷却速度に依存し、急凝固により花びら状に析出すると報告されている。しかし、著者らの実験では、金型に鋳込んでいるが、急凝固法に比較すると冷却速度が約5K/sと遅いため針状の Al_3Ti が析出したものと考えられた。

結晶粒径の変化と Al_3Ti 金属間化合物の析出状態の観察より、Tiが0.2%までは結晶粒径の微細化により引張強さが向上し、0.3%以上では針状の Al_3Ti 金属間化合物の増加により引張強さが低下したものと考えられた。

また、 Al_3Ti 金属間化合物の硬さはHvで700¹⁰⁾(ブリネル硬さに換算するとHB 656)とかなり硬く、したがって、Ti含有量の増加とともに硬い Al_3Ti 金属間化合物が増加した結果、合金の硬さが向上したと考えられた。

引張試験後の代表的な引張破面をFig. 6に示す。Ti含有量が0.09%の合金(T-0)の引張破面には全面ディンプルパターンが観察され、延性の高い破面形態を示していた。Ti含有量の増加とともにディンプルが小さくなったが、金属間化合物の析出量は逆に増加した。また、大きな金属間化合物中にはき裂が認められ、破面形態はTi添加量の増加とともに延性が小さくなる傾向を示した。

一般に、アルミニウム合金中に存在する大きさが数 μ m

の非金属介在物は、負荷により非金属介在物とマトリックス界面のはく離あるいは非金属介在物自体の破壊などを生じる。5～6%のひずみで非金属介在物の半数は割れる¹¹⁾とされている。延性が小さく、常温ではほとんど変形せずに破壊する Al_3Ti 金属間化合物は、非金属介在物と同様に合金に引張り負荷が作用すると、低ひずみの領域で金属間化合物にき裂が発生すると考えらる。したがって、Ti添加量を多くするとき裂の発生しやすい金属間化合物が増加したために、引張強さおよび伸びが低下したものと推察された。

3.2 Ni添加による強度変化

Al-4.5%Mg 鑄造合金にNiを添加した場合の引張強さ、伸びおよび硬さの変化をFig. 7に示す。引張強さは0.04%Ni合金に比較してNi含有量が約4%までは向上するが、8.79%含有(N-100)では15%程度の強度低下を示した。一方、伸びはNi含有量の増加とともに急激に低下し、4.36%含有(N-50)では、伸びは約6%である。この傾向は柳沢ら⁹⁾が溶湯鍛造で作製したAl-4%Mg-6%Ni合金の伸び2～7%とほぼ同じ程度を示した。

Al-x%Mg-6%Ni合金の延性を向上させるため、溶湯鍛造法⁹⁾、高圧ダイカスト法¹²⁾による合金の作製が試みられている。特に、高圧ダイカスト法では凝固速度が早く、析出物が粒状になるため、Al-5%Mg-6%Niで引張強さが340MPa、伸びが10%と優れた結果が得られている。本研究では、高圧ダイカスト法に比較すると冷却速度が遅く、凝固が高圧下で行われていないために析出物が粒状化されず、引張強さ、伸びともに低い値にとどまったものと考えられた。

一方、硬さはNi含有量の増加とともに向上し、Niを8.79%含有した場合(N-100)、0.04%含有した合金(N-0)に比べて1.5倍の硬さを示した。このことは Al_3Ni 金属間化合物の硬さがHvで約900と硬く¹⁰⁾、さらにその金属間化合物の析出量が増加したためと推察された。

これらの合金の鑄造組織の一例をFig. 8に示す。Niの含有量が約5%以下ではFig. 8(a), (b), (c)に示すように粒界に共晶組織が認められ、この共晶組織はNi含有量の増加とともに大きくなり、繊維状の析出物が明瞭に観察された。Ni含有量が約9%では共晶組織とともに粗大な板状の析出物が認められ、それらの析出物の形態(合金No. N-100)をFig. 9に示す。これらの析出物をEDXによる分析の結果、 Al_3Ni 金属間化合物と確認された。すなわち、Ni含有量が約5%以下では、繊維状の共晶 Al_3Ni が、約9%では粗大な板状の初晶 Al_3Ni がそれぞれ析出した。また、結晶粒界にはAl-Mn-Fe化合物の析出が認められた。

Ni含有量の異なる合金の引張破面の形態をFig. 10に

示す。Ni含有量が0.04%の合金(N-0)の破面はディンプルパターンを示し、延性の高い破面を示している。Ni含有量が増加すると、0.45%合金(N-4)のようにディンプルのエッジが形成されずにへき開状の破面を示した。Ni含有量が2.90%、8.79%の合金(N-30, N-100)(Fig. 10(c), (d))ではへき開状の破面を示し、金属間化合物

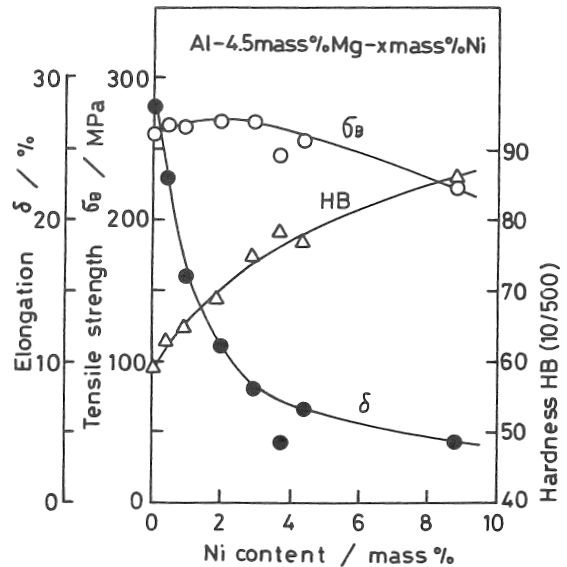


Fig.7 Effect of Ni addition on tensile strength, elongation and hardness of Al-4.5mass%Mg-xNi alloys.

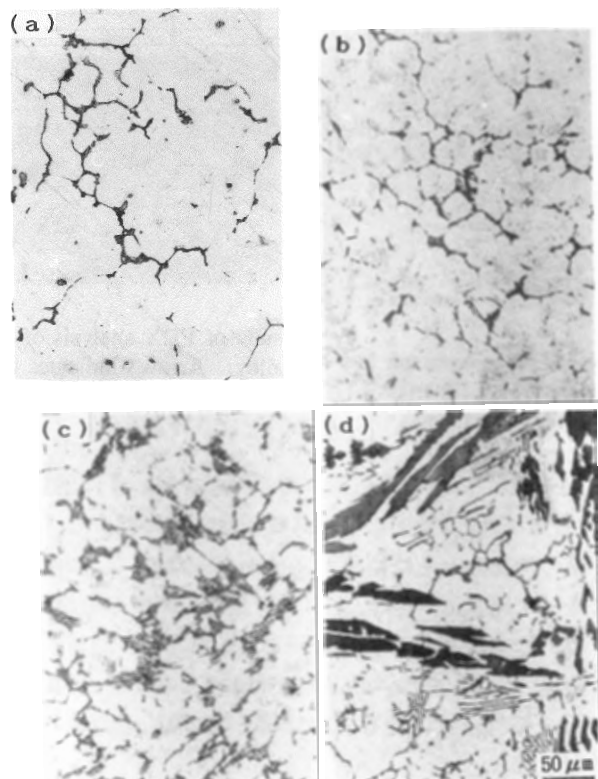


Fig.8 Change in the microstructure of Al-4.5mass%Mg-xNi alloys, where x(mass%) is (a)0.04, (b)0.45, (c)2.90, (d)8.79.

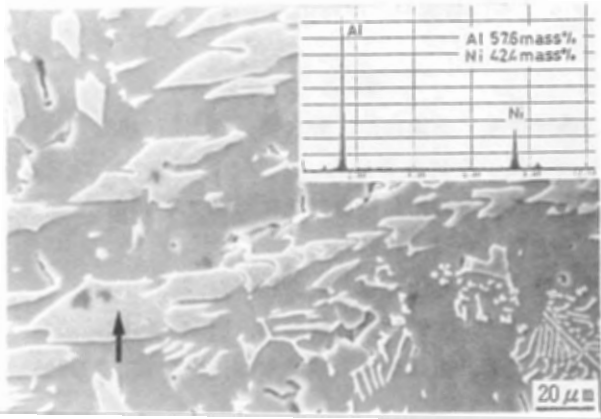


Fig.9 SEM micrograph and result of EDX analysis of Al-4.5mass%Mg-8.79mass%Ni alloy. Arrow indicates the spot of analysis with EDX.

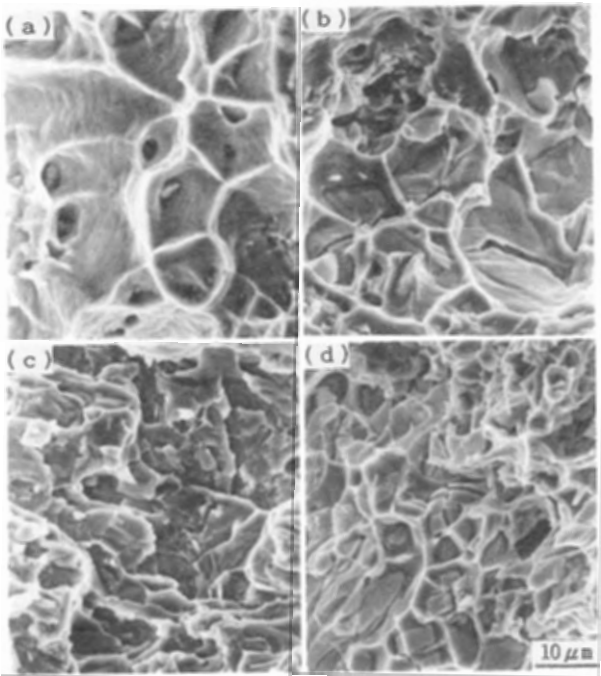


Fig.10 SEM fractographs of tensile tested Al-4.5mass%Mg-xNi alloys, where x(mass%) is (a)0.04, (b)0.45, (c)2.90, (d)8.79.

の粒内で破壊が起こっている。Al₃Ni金属間化合物は伸びは小さく、もろいため引張ひずみが作用すると、負荷の初期段階に金属間化合物の粒内で破壊し、ひずみの増加とともに金属間化合物の粒内で発生したき裂が合金のマトリックス中を進展し、破壊に至ったものと推察された。

3.3 圧縮負荷のもとでのき裂の発生

Tiを0.55%添加した合金(T-5)に圧縮荷重を加えたときのき裂の発生状況を同じ位置で観察した結果をFig.11に示す。(a)は無負荷での組織、(b)はセレーシヨンの

起こり始めた応力210MPa、ひずみ量2%での組織を示している。(b)では針状のAl₃Ti金属間化合物とマトリックスとの界面に微細なき裂(図中の矢印↑)が認められ、合金のマトリックスにもひずみによる微細なすべり線が観察された。次に、圧縮応力345MPa、ひずみ量8%を合金に加えると、(c)に示すように金属間化合物の粒内にき裂が認められ、さらにそのき裂はマトリックスに進展しているのが観察された。さらに負荷が増加すると(圧縮応力490MPa、ひずみ量32%(d))、針状のAl₃Ti金属間化合物中に圧縮せん断方向に多数のき裂が認められ、き裂の幅が大きくなり金属間化合物を横断し破壊していた。また、合金表面は結晶粒内の多重すべりにより、表面の凹凸が大きくなり、マトリックス中にもき裂が発生しているのが認められた。

Niを4.36%含有した合金(N-50)では、Tiを添加した鋳造合金と同様の傾向を示した。すなわち、圧縮ひずみの小さい初期ではマトリックス中に無数のすべり線と微細なき裂の発生が認められ、ひずみ量が大きくなるとマトリックスに無数の大きなき裂とすべり線が発生した。さらに、金属間化合物のせん断方向にき裂の発生が認められた。

圧縮負荷のもとでは、金属間化合物とマトリックスのはく離と金属間化合物の粒内のせん断方向に発生したき裂により破壊している。引張破面ではディンプルの底に存在する金属間化合物がへき開破壊していることから負荷方法が異なっても破壊は同じ形態を示した。特に、TiあるいはNiの添加量が多くなると金属間化合物の析出量が多くなり、このような合金に荷重を加えると金属間化合物に発生した多数のき裂が合体し、合金を破断させ

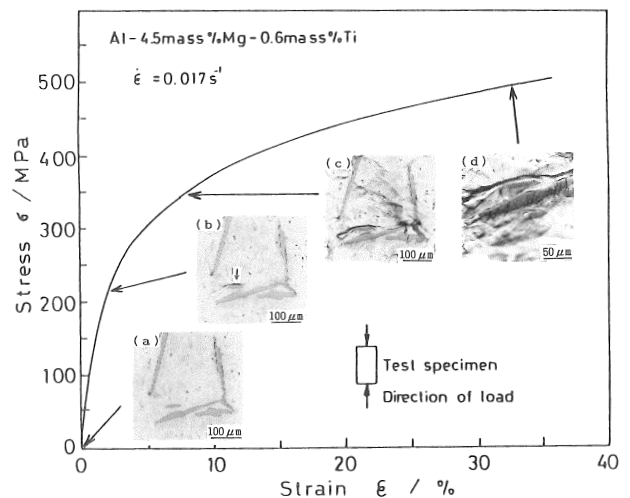


Fig.11 Typical compressive stress-strain curve and micrographs of the specimen surface which was deformed up to the strain shown by the arrows in figure.

ている。このような破壊形態がTiあるいはNiの添加量が多い合金の強度および伸びを低下させたものと推察される。

4 結 言

Ni, Tiの含有量を変化させたAl-4.5% Mg鑄造合金の機械的性質を検討した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) Al-4.5% Mg合金の引張強さは、Ti含有量が約0.2%までは向上するが、0.28%以上では逆に低下した。
- 2) Tiの添加により結晶粒径は減少し、0.28%以上では0.09% Ti合金に比べて1/2の60 μ mに減少し、Tiが結晶粒を微細化させる効果が認められた。
- 3) Niの含有量が4%までの引張強さは、Ni含有量が0.04%合金よりも向上した。Ti, Niの含有量の増加とともに硬さは向上し、伸びは低下した。
- 4) TiあるいはNiを添加すると、合金中に針状および板状に析出するAl₃Ti, Al₃Ni金属間化合物の析出量と形態が合金の伸びを低下させる因子として作用した。
- 5) TiあるいはNiを含有する合金に圧縮ひずみを与えるととき裂は金属間化合物の粒内にき裂が発生し、マト

リックスに進展し、延性を低下させている。

参 考 文 献

- 1) 磯部俊夫, 北岡山治, 軽金属, 28, 107(1982).
- 2) 軽金属学会研究委員会 “アルミニウムおよびアルミニウム合金の結晶粒微細化について” 鑄造・凝固部会報告書, No. 1, 1(1979).
- 3) 桃野 正, 井川克也, 軽金属, 28, 213(1978).
- 4) 茂木徹一, 大野篤美, 軽金属, 31, 415(1981).
- 5) 堀 茂徳, 田井英男, 成田幸郎, 軽金属, 32, 596(1982).
- 6) 金子純一, 村上 雄, 古城紀雄, 軽金属, 39, 147(1989).
- 7) 柴田政勝, 西 成基, 軽金属, 31, 532(1981).
- 8) 柴田政勝, 西 成基, 軽金属, 33, 131(1983).
- 9) 柳沢 平, 矢野哲夫, 内田真人, 軽金属, 38, 811(1988).
- 10) 坂本敏正, 宮木美光, 金属, 54, 46(1984).
- 11) 小林俊郎, 軽金属, 32, 539(1982).
- 12) 西 正美, 神重 傑, 高橋 輔, 河本 史, J. G. Conley, 第10回軽金属技術講演概要, 軽金属学会中国センター, 34(1988).

The effects of Ti and Ni addition on mechanical properties in Al-Mg casting alloy.

Akio HIRAI, Shigeo KASHIWAI and Yukinobu HAYASHI

Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research
3-1-12 Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, 654, JAPAN

Effects of Ti and Ni addition on mechanical properties in Al-4.5mass%Mg casting alloy have been studied by using metallographic approach. The mean grain size of Al-Mg-0.3mass%Ti casting alloy was about one half that of Al-4.5mass%Mg casting alloy. The refinement of mean grain size led to the increase of tensile strength, however, above 0.2mass%Ti, the tensile strength of Al-Ti alloy was decreased with an increase of Ti content. In the case of Ni addition, the fine eutectic structure was formed and the tensile strength was increased by the addition of Ni less than 4mass%. In both Al-Mg-Ti and Al-Mg-Ni alloys, the elongation was decreased monotonously with the increase in Ti or Ni content. The crystallization of Al_3Ti or Al_3Ni intermetallic compounds which had a needle-like and plate-like shape were observed in alloys containing more than 0.3mass%Ti and 5mass%Ni. From these results, it was considered that the decrease of elongation was caused by the crystallization and the morphology of intermetallic compounds.

KEY WORDS: Al-4.5mass%Mg casting alloy, Mechanical properties, Intermetallic compound, Grain size, Ti, Ni, Al_3Ti , Al_3Ni .

塩素化ポリエチレンのグラフト重合改質と その難燃性塗料への応用

(1993年7月1日 受理)

山口幸一, 田部健二*¹, 蒲原辰也*¹

柔軟性を有する難燃性塗料を開発するため, 素材として塩素化ポリエチレンを用い, アクリル酸n-ブチルの乳化グラフト重合を行った. ポリビニルアルコールの存在下, 過酸化ベンゾイルを開始剤として, トルエン溶媒中, 陰イオン性乳化剤による乳化グラフト重合改質することで, エマルジョン粒子径が小さく, 安定性および皮膜の伸び, 引張強度に優れたエマルジョンが得られた. このエマルジョンに軽質炭酸カルシウムを添加することで, 柔軟性にすぐれた密着性の良好な塗料となることが明らかになった.

キーワード: 塩素化ポリエチレン, エマルジョン, アクリル酸n-ブチル, 乳化グラフト重合, 柔軟性, ポリビニルアルコール

1 緒言

高分子材料が数多くの分野で使用されるようになり, それに伴って種々の特性が必要になってきた. 塗料, 接着剤などの分野においても, 難燃性, 耐火性が要求されている.

難燃性, 耐火性塗料の開発にはベースとなる高分子材料自体に難燃性, 耐火性が必要であり, その材料として塩素系高分子材料がある. 塗料に使用する場合, 用途によっては柔軟性が必要であり, ポリ塩化ビニリデンは難燃性塗料素材として使用されているが, 柔軟性が不足しているため下地の膨張などによって割れが生じるなどの問題があり, その改善が望まれている. 柔軟性だけを取り上げれば塩素化ポリエチレン(CPE)系熱可塑性エラストマーがあるが, 塩素含量(45wt%以下)が少ないことから, 難燃性, 耐火性に劣ることになる.

一方, 塩素含量の高いCPE(60wt%以上)は溶解性, 耐薬品性, 耐熱老化性, 耐候性, 難燃性に優れているが, この材料は硬くて脆いため, 使用用途が限定されている. このCPEを改質によって柔軟性を付与することで, 難燃性で柔軟性のある塗料素材として応用しうることが考えられる. この方法として, 柔軟性の高分子材料のグラフト重合による改質あるいはポリ塩化ビニルに見られるよ

うに柔軟性高分子材料とのポリマーアロイ化がある. 例えば, CPEへのアクリル酸誘導体のグラフト重合による柔軟性などの付与についての研究がある¹⁻⁵⁾.

ここでは柔軟性の優れた難燃性樹脂エマルジョンを得るため, 高分子のガラス転移温度(Tg)が低いアクリル酸系モノマーをCPEに乳化グラフト重合することによって, グラフト重合改質を行い, 最適な乳化剤, その量, 重合開始剤を明らかにするとともにグラフト重合改質CPEの柔軟性, 機械的特性などの物性を検討した.

2 実験

2.1 試薬

CPEは塩素含量66wt%(スーパークロン 507, 山陽国策パルプ(株)製)のものを使用した. アクリル酸系モノマーとしてアクリル酸n-ブチル(BA)を常法により脱水, 精製して用いた. ラジカル重合開始剤としての過酸化ベンゾイル(BPO)および過硫酸カリウム(KPS)は市販品をそのまま使用した.

ポリビニルアルコール(PVA)はクラレ(株)製のポバール217を用いた.

乳化剤として陰イオン性, 陽イオン性および非イオン性のものを多種用いた.

2.2 乳化剤の選択

CPEのトルエン溶液, 乳化剤, 水あるいはBAを試験管に入れ, ガラス棒で十分に混合した後, 激しく振り混ぜ

有機材料部

* 1 広野化学工業(株) 〒673-02 神戸市西区平野町

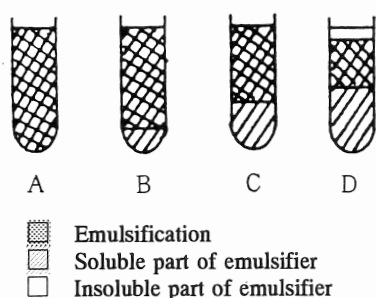


Fig. 1 Classification of emulsification

た. 各種乳化剤による乳化状態は1日放置後あるいは加熱後, Fig. 1に示すように4段階で識別した^{6, 7)}.

2.3 乳化グラフト重合

CPEのトルエン溶液に所定量のBAおよびBPOあるいは過硫酸カリウムを溶解させ, その溶液に乳化剤とPVAを溶解した水を加え, ホモジナイザー(ウルトラタックス, IKA WERK社製)によって乳化した⁶⁻⁸⁾. この乳化液を攪拌機付きの1ℓ三口フラスコに注入し, 窒素気流中, 75℃で所定時間反応させた. 反応後, メチルアルコール(MeOH), イソプロピルアルコール(IPA)で未重合BAおよび未グラフト重合のポリBAを除き, グラフト重合改質物(CPE-g-BA)を単離した. その確認は赤外分光分析で行った. また, グラフト率, グラフト効率は溶剤抽出, 赤外分光分析法および重量法より算出した.

$$\text{グラフト率} = \frac{\text{グラフト重合したBA重量}}{\text{CPEの重量}} \times 100(\%)$$

グラフト重合したBA重量

$$\text{グラフト効率} = \frac{\text{グラフト重合したBA重量}}{\text{重合したBA重量}} \times 100(\%)$$

2.4 測定

CPE-g-BAの赤外分光分析については, フーリエ変換赤外分光光度計(Model 20DXB, ニコレー社製)を用いて測定した.

キャスト皮膜の物性はゴム試験法(JIS K6301)に準じて機械的物性を測定した. また, CPE-g-BAの粘弾性挙動については, 粘弾性スペクトロメータ(Rheovibron D DV-II-EA, 東洋ポールドウイン(株)製)で測定した.

エマルションの安定性については, 貯蔵安定性(50℃)および機械的安定性(マーロン式機械的安定度測定機)などを測定した. また, エマルション粒子径は走査電子顕微鏡で観察した.

塗料試験については, CPE-g-BAエマルションにボールミルで分散した軽質炭酸カルシウムを添加(20~50wt%)し, 被着体にエチレン-プロピレンゴム(EPT)を用い, ゴムの上にガーゼを置いて試料を塗布し, その密着性を引張試験機(106型, 材料試験機, 上島製作所(株)製)で測定した.

3 結果および考察

3.1 乳化剤の選定

高分子エマルションの合成法として, モノマーの乳化重合法と高分子材料の強制乳化法とがあり, CPEエマルションの合成は後者の方法で作製できる. この強制乳化法によるエマルションの作製には高分子材料を溶剤に溶

Table 1 Emulsification of CPE with various emulsification

No	Emulsifier	HLB	Emulsion condition of CPE*
1	Emulgen 120(Polyoxyethylene lauryl ether)	15.3	B
2	Emulgen 147(Polyoxyethylene lauryl ether)	16.3	B
3	Emulgen 220(Polyoxyethylene sethyl ether)	14.2	B
4	Emulgen PP-290(Oxyethylene oxypropylene block copolymer)		B
5	Emulgen 306P(Polyoxyethylene stearyl ether)	9.4	C
6	Emulgen 420(Polyoxyethylene oleyl ether)	13.6	A-B
7	Emulgen 430(Polyoxyethylene oleyl ether)	16.2	B
8	Emulgen 905(Polyoxyethylene nonyl phenyl ether)	9.2	C
9	Emulgen 930(Polyoxyethylene nonyl phenyl ether)	15.1	A-B
10	Neoperex No.6(Sodium dodecyl benzene sulfonic acid)		A
11	Neoperex F-25(Sodium dodecyl benzene sulfonic acid)		A
12	Emulgen 120/Neoperex No.6		B
13	Emulgen 306P/Neoperex No.6		B
14	Emulgen 420/Neoperex No.6		A
15	Emulgen 930/Neoperex No.6		A

No.1~9:Nonion Emulsifier No.10~11:Anion Emulsifier

* Classification of emulsification (Fig.1) A > B > C > D

解して行う方法と高分子材料を溶融して行う方法があり、CPEのエマルジョン化では前者の方法で溶剤としてトルエンを使用した。また、乳化剤の選択も重要で、このCPEのエマルジョン化に適した乳化剤だけでなく、BAおよびその重合体に対しても適することが必要である。そこで、乳化剤として各種陰イオン性、陽イオン性、非イオン性乳化剤およびそれらの併用のものを用い、このグラフト重合改質の系での乳化剤としての適性を検討した。

CPEのエマルジョン化には、Table 1に示すように陰イオン性乳化剤が最も適しており、非イオン性乳化剤と併用することで、さらに良好になった。また、陽イオン性乳化剤では安定なエマルジョンは得られなかった。

Table 2 Emulsification with homogenizer

No.	1	2	3	4
CPE	30	30	30	30
BA	30	30	30	30
Toluene	70	70	70	70
Emulgen 420	3			
Emulgen 930		3		3
Neoperex No. 6			3	0.3
Water	200	200	200	200
Storage stability (room temp.) (80°C)	△ ×	△ ×	○ ○	○ ○

これら最適な乳化剤を用いて、ホモジナイザーでエマルジョン化を行った。Table 2に示すように、エマルジョンの放置安定性(室温, 1日間)はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(No.10)およびそれとHLBが15.1の非イオン性乳化剤のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(No.9)との併用系は良好であった。

これらエマルジョンの80°Cでの放置安定性(6時間)でも同じ乳化剤の系のものが安定であった。乳化剤の量について、CPEおよびBA100phrに対して4~5 phrが適量であった。

Table 3 Emulsion of graft modified with KPS or BPO

Initiator	Emulsifier		
	Nonion	Nonion/Anion	Anion
KPS	Separation or W/O type	Separation or gel	Gel
BPO	Separation or gel	Homogeneous (O/W type)	Homogeneous (O/W type)

3.2 乳化グラフト重合

乳化グラフト重合の重合開始剤として、BPOあるいはKPSを用い、非イオン性、陰イオン性およびそれらの併用系の各種乳化剤でグラフト重合を行った。Table 3に示すようにKPSの系ではいずれの乳化剤においても、分離、沈殿物の生成など安定なエマルジョンが得られなかった。

一方、BPOの系では非イオン性乳化剤で分離あるいはゲル化を起こしたが、陰イオン性乳化剤を用いることで、安定なエマルジョンが得られた。

そこで、重合開始剤としてBPOを用い、種々の重合条件下で陰イオン性乳化剤による乳化グラフト重合改質を行った(Table 4)。いずれの条件下でもBAのグラフト重合が起こり、CPE-g-BAはFig. 2の方法で重合混合物から単離し、赤外線吸収スペクトル(Fig. 3)で確認した。このグラフト重合において、重合率は80~90%、グラフト率は35~11%、グラフト効率は60~80%であり、比較的グラフト重合し易いことがわかった。

重合率は乳化剤の添加量が多くなるほど高くなり、重合開始剤であるBPOの量についても、添加量が多くなるほど重合率が高くなった。また、ラジカル重合連鎖移動剤であるトリクロロプロモタンを添加することで、重合率が86%から95%になった。重合温度についても温度とともに重合率が高くなり、75°Cが最も高くなった。

BAの添加量が多くなるほどBAの重合率は高くなった。

Table 4 Graft polymerization of BA onto CPE with BPO

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CPE	40	40	40	40	40	40	40	40	40
BA	20	40	60	40	40	40	40	40	40
Toluene	40	40	40	40		20	60	40	40
BPO	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4	1.6
Neoperex No. 6	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
PVA				5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Water	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Polymerization temp. (°C)	75	75	75	75	75	75	75	75	75
Polymerization time (hr)	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Conversion (%)	80	83	87	81	80	82	88	82	84
Storage stability(50°C)	×	×	×	○	○	○	○	○	○

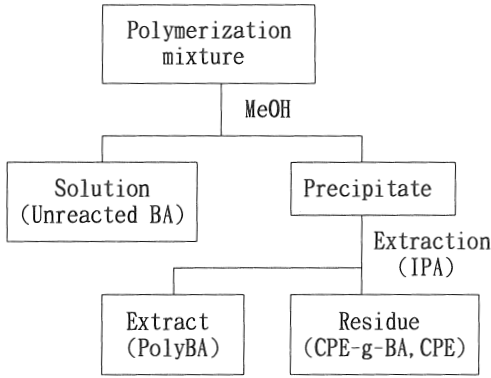


Fig.2 Separation method of graft polymer

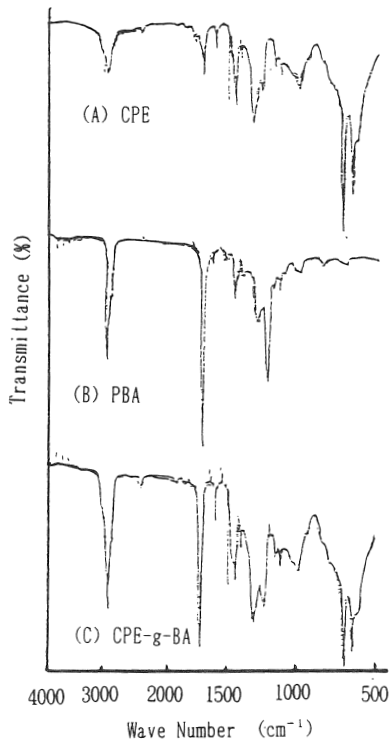


Fig.3 Infrared spectra of CPE,PBA,CPE-g-BA

また、乳化剤であるトルエン量は少なくなるほど重合率が低下した。さらに、CPEはBAに溶解するため、全くトルエンを使用しない系でグラフト重合を行った結果、重合率はわずかに低下するだけであったが、安定性に大きく劣ることがわかった。

これらの結果から、このグラフト重合改質では乳化剤として陰イオン性乳化剤が最も適しており、乳化剤としてトルエンを用いることが必要であることがわかった。また、このグラフト重合改質では、通常増粘剤として使用されているPVAの添加量はCPE100phrに対して1~13phrの添加で、PVAの添加量の増加とともにBAの重合率が高くなった。

得られたCPE-g-BAエマルジョンの粒子径については走

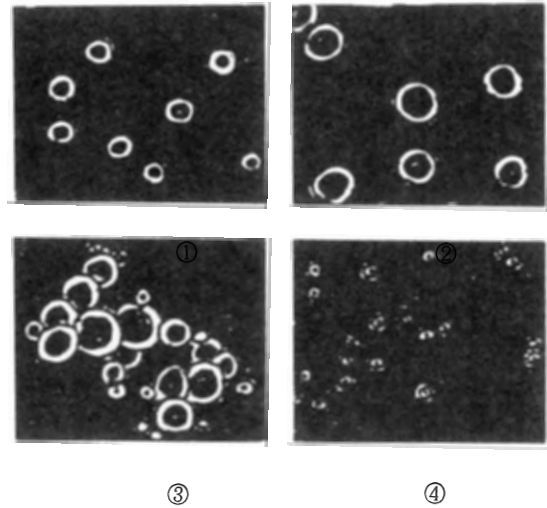


Fig.4 SEM of various emulsions

- ① Emulsion of CPE
- ② Emulsion of PBA
- ③ Emulsion of CPE-g-BA without PVA
- ④ Emulsion of CPE-g-BA with PVA

査電子顕微鏡で観察し、Fig. 4に示した。CPEエマルジョン①の粒子径は0.3~2.0 μm であり、ポリBAエマルジョン②は3.0~5.0 μm であった。PVAを添加しない系で生成したCPE-g-BAエマルジョン③は2.0~6.0 μm の粒子の凝集体(20 μm)であった。しかし、PVAを添加とくに乳化重合前に添加した場合と後で添加した場合とは大きく異なり、前者の前添加したものは0.5~1.0 μm の粒子径になり、添加したものは3.0~6.0 μm であった。

これらの結果から、このグラフト重合改質では、PVAを前添加した後、乳化グラフト重合することによってエマルジョン粒子径が小さくなり、安定性の優れたエマルジョンが生成することがわかった。

3.3 グラフト重合改質物の物性

CPEエマルジョンはCPEが硬くて脆いため造膜しないが、改質したCPE-g-BAエマルジョンは容易に造膜し、これら皮膜の物性について検討した。

CPEエマルジョンは造膜できないので、CPEにポリBAを添加(1:1)してフィルムを作製し、物性を測定した。このフィルムの引張強度は40.7kgf/cm²で、伸びは25%であった。一方、CPE-g-BAの引張強度は5~80kgf/cm²で、伸びは300%以上の柔軟性のある樹脂に改質されていることが明らかになった。

グラフト重合したBAの量に対して、Fig. 5に示すように引張強度(Tb)および100%引張応力(M₁₀₀)はBAの増加とともに、すなわちグラフト率が高くなるほど低下した。しかし、伸び(E)は逆に大きくなった。これはグラフト鎖のポリBAが増えるとともに柔軟性に富み、凝集力が

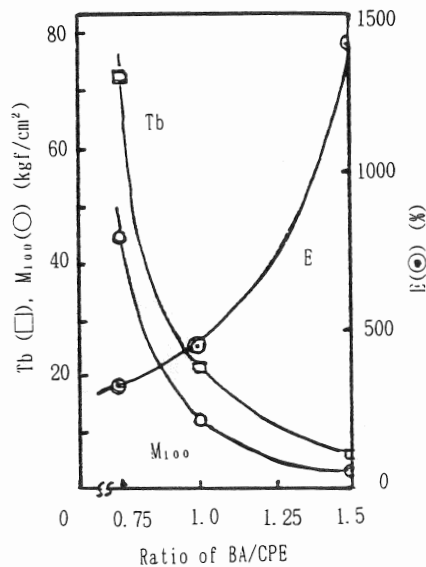


Fig.5 Effect of BA/CPE on physical properties of CPE-g-BA

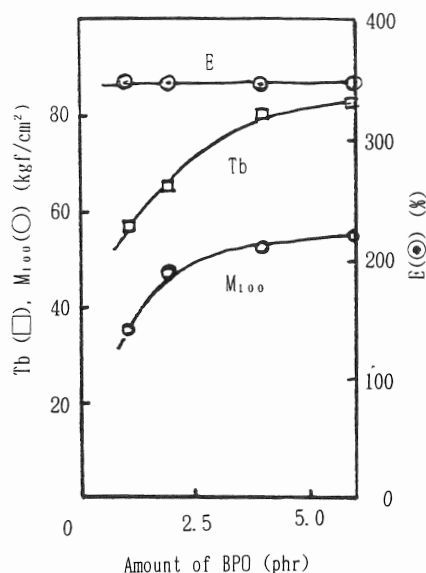


Fig.6 Effect of amount of BPO on physical properties of CPE-g-BA

低下したためである。

BPO の添加量に対しては、Fig. 6 に示すように Tb および M_{100} は添加量の増大とともに高くなった。しかし、E は変化なく一定であった。一般に、重合開始剤が増えると重合度が低下することが知られており、グラフト重合ではグラフト鎖の分子量の低下およびその数が増大することが知られている。したがって、このグラフト重合系では BA の添加量が一定で、重合率もあまり差がないことから、BPO の添加量が多くなるほどグラフト鎖の分子量および単独重合 BA の分子量が小さくなり、マトリックス強度への影響が少なく、全体として強度の低下が少な

くなったためと考えられる。

乳化溶剤のトルエン量は、いずれの物性にも大きく影響せず、E 以外はトルエンの量が増えるにしたがってわずかに低下するだけであった。

エマルション粒子径に大きな影響があった PVA の添加量について、前添加では添加量が増えるほど Tb および M_{100} が高くなり、E は一定となった。また、PVA の後添加物については、前添加物と同じように E 以外は添加量とともに高くなっているが、絶対値は前添加物に比べて Tb は小さくなった。E は大きく異なり、添加量が増えるとき小さくなった。

PVA の添加が大きく物性面に影響することが明らかになったので、PVA 添加 CPE-g-BA について、PVA を除去するために水で抽出を行った結果、前添加した場合は用いた PVA の約 20% が抽出され、後添加ではほとんど抽出された。前添加では約 80% が CPE に何らかの形で反応していることが赤外分光分析からも確認された。PVA については、古くからグラフト反応することが知られており⁹⁾、この乳化グラフト重合の系においても PVA が CPE にグラフトしていることが考えられる。

一般に、PVA は保護コロイドを作り、エマルションの安定性に寄与することが知られている。このグラフト重合改質系では、PVA 無添加の系ではエマルション粒子が大きく、かつ凝集し、安定性を悪くする要因となっている。この系に、PVA を添加した系では、一次粒子のまま、とくに、前添加物のエマルション粒子は CPE エマルション粒子の保護コロイドとして働き、BA の乳化グラフト重合に大きく影響し、粒子の細かいエマルションが生成している。

これら乳化グラフト重合の機構は PVA の有無によって大きく異なることが考えられる。CPE が BA に溶解するため、グラフト重合前の乳化状態では CPE に BA が溶け込んだミセルが生成し、PVA が存在しない系ではそのミセル中で BA が重合するとともに、ミセル以外からの BA も重合に関与するため、BA の単独重合と同じエマルション粒子径の大きな粒子になる。しかし、PVA の存在する系では、PVA がミセルの保護コロイドとして CPE に BA が溶け込んだミセルを取り囲み、その中で重合および PVA のグラフト化が起これ、ミセルからの BA が保護コロイドで入らないため、ミセル内での重合だけとなり、エマルションの粒子も CPE 単独のものと同じような大きさになると考えられる。このため、粒子径の小さい安定性の優れたエマルションが生成したものと考えられる。

CPE-g-BA の粘弾性挙動について、CPE とポリ BA とのブレンド物と比較し、ポリ BA に基づく $\tan \delta$ のピーク温度はブレンド物では -36°C に現れ、PVA および CPE に基づく

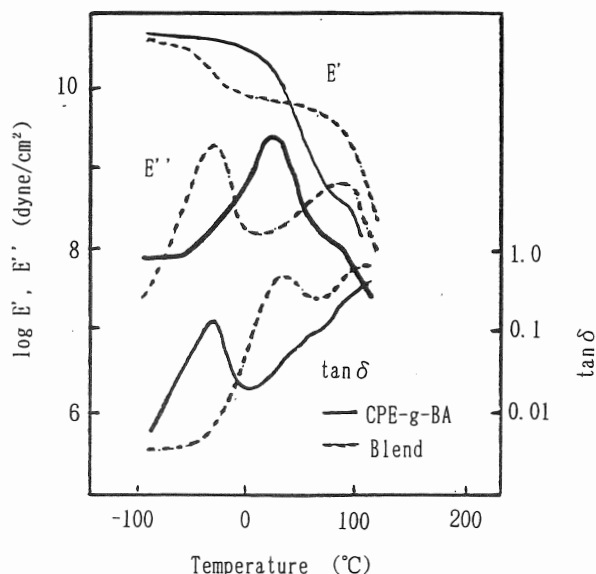


Fig.7 Temperature dependence of E',E'' and $\tan \delta$ of CPE-g-BA, blend of CPE,PBA

$\tan \delta$ はそれぞれ54°C, 110°Cにピークがあった (Fig. 7)。しかし, CPE-g-BAでは-36°Cのピークはなく36°Cのピークがあるのみであった。また, ブレンド物の貯蔵弾性率 (E') は約-70°Cで低下し, 30°Cおよび80°Cでさらに低下したが, グラフト重合改質は0°Cで大きく低下し, さらに約80°Cで低下した。室温から100°Cにかけての E' の値はグラフト重合改質物の方が小さく, 材料が柔らかいことがわかった。

また, CPE-g-BAエマルジョンとくにPVA前添加物の機械的安定度および貯蔵安定性などはPVAの添加量が, CP E100phrに対して1 phr以上添加することで, いずれも安定性が優れていた。

3.4 塗料への応用

塗料としての塗膜の物性については, 伸びも大きく, 引張強度が高いことから充分であるが, 被着体との密着性が必要になる。そこで, CPE-g-BAエマルジョンの密着性を高めるためジブチルフタレート (DBP) を添加したものと難燃性, 耐火性をさらに高めるため軽質炭酸カルシウムを配合したCPE-g-BAエマルジョンについてEP Tとの密着性について検討した。

Table 5に示すように, DBP, 難燃剤およびその両方を添加配合することで, 室温1日での密着力は大きくなった。CPE-g-BAだけでは不十分であるが, これらを添加, 配合したものは実用に耐える密着性を有していることがわかった。とくに, DBP, 軽質炭酸カルシウム併用系では軽質炭酸カルシウムを増量することで密着性が向上することが明らかになった。

Table 5 Peel strength *1 of CPE-g-BA emulsion compounds

Sample(emulsion)	Peel strength(gf/25mm)	
	RT × 1day	80°C × 1day
CPE-g-BA	60	170
CPE-g-BA/DBP(10%)	100	270
CPE-g-BA/DBP(20%)	140	290
CPE-g-BA/DBP(30%)	130	290
CPE-g-BA/CaCO ₃ (20%)	130	250
CPE-g-BA/CaCO ₃ (30%)	110	250
CPE-g-BA/CaCO ₃ (40%)	90	250
CPE-g-BA/CaCO ₃ (50%)	80	180
CPE-g-BA/DBP/CaCO ₃ (20%)	140	210
CPE-g-BA/DBP/CaCO ₃ (30%)	150	220
CPE-g-BA/DBP/CaCO ₃ (40%)	150	250
CPE-g-BA/DBP/CaCO ₃ (50%)	160	250

*1 Adherent EPT

4 結 言

塩素含量の高いCPEは造膜しないが, BAをグラフト重合することによって皮膜物性とくに伸びの優れた皮膜が得られるエマルジョンが生成した。このCPE-g-BAエマルジョンはDBPおよび軽質炭酸カルシウムを添加, 配合することで, 密着性にすぐれた塗料として応用できることがわかった。

この乳化グラフト重合改質では, CPEがBAに溶解するため強制乳化に用いる溶剤は必要でないが, 生成するCE-g-BAエマルジョンの安定性が悪いため, トルエンを用いて強制乳化する必要がある。

また, PVAをグラフト重合改質の系に共存させることによって, エマルジョン粒子径が0.5~1.0 μ mとなり, 安定性および皮膜の物性が改良されることがわかった。

参 考 文 献

- 1) J. F. Kinstle, S. L. Watson Jr., Polym. Sci. Technol., 10, 461(1977).
- 2) C. E. Locke, Polym. Sci. Technol., 10, 446, (1977).
- 3) 特開昭 56-161416
- 4) 特開昭 50-79593
- 5) 特開昭 50-88161
- 6) 奥村城次郎, 山口幸一, 角田和成, 岸部正行, 横山 督, 日ゴム協誌, 56, 23(1983).
- 7) 奥村城次郎, 山口幸一, 横山 督, 山下晋三, 松本 恒隆, 日ゴム協誌, 57, 236(1984).
- 8) 奥村城次郎, 山口幸一, 横山 督, 山下晋三, 松本 恒隆, 日ゴム協誌, 57, 630(1984).
- 9) 井手文雄, “グラフト重合とその応用”, 高分子刊行会, (1980).

Modification of Chlorinated Polyethylene with Graft Polymerization and Application to Flameproof Paints

Koichi YAMAGUCHI, Kenji TANABE^{*1}, and Tatsuya KAMOHARA^{*1}

Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research
Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe, 654, JAPAN

^{*1} Hirono Chemical Industry Co.,Ltd.,
Hirano-cho, Nishi-ku, Kobe, 673-02, JAPAN

The modification of polyethylene, in order to obtain a flameproof paints having elasticity, was investigated with a graft emulsion polymerization of n-butylacrylate. Emulsions having small particle size were given in a graft emulsion polymerization in toluene with benzoyl peroxide in presence of poly(vinyl alcohol). It was found that the storage stability of the emulsions was more than that from emulsions without poly(vinyl alcohol), and that elongation and tensile strength of film were better. And emulsions compounding calcium carbonate were confirmed to undergo the pains having good stickness.

KEY WORDS: Paints, Polyethylene, Emulsion, n-butylacrylate, Emulsion graft polymerization, Poly(vinyl alcohol)

白色光散乱を用いた粒子径モニタの特性評価 — 受光面積と相対屈折率の影響 —

(1993年7月13日 受理)

中里一茂, 北川洋一, 松本哲也*¹

白色光散乱を用いた粒子径測定法に関して, 粒子径を求めるために必要な散乱光強度のパラメータのうち, 散乱光を受光する面積の大きさと測定対象物の屈折率について, 粒子径の測定精度と誤差の大きさに対する影響について検討を行った. その結果, 受光面積の大きさと粒子径の測定精度との関係を明らかにすることができ, 受光面の大きさを決めるための指針が得られた. また, 測定対象物の屈折率の値と粒子径を求めるためあらかじめ設定する屈折率の値との違いから生じる粒子径の測定誤差による影響を明らかにすることができた.

キーワード: 白色光, 散乱光, 微粒子, 屈折率, 粒径, 測定精度

1 緒言

近年, 医薬品や食品関連で微粒子を取り扱う機会が増大し, 粒子径を管理することが重要となっている. そこで, 著者らは構造が簡単でリアルタイムに粒子径を測定することを目的として, 白色光を用いた粒子径モニタ^{1, 2)}を提案した.

この粒子径モニタは, 測定対象粒子に白色光を照射し, その散乱光の異なった波長における強度の比から粒子径を求めるという方法をとっている. 前報¹⁾では, 散乱光の受光面積が十分に小さく, また測定対象粒子の屈折率が一定であるという条件で, この粒子径モニタの基本的な検出特性を明らかにした. しかし, より低い粒子濃度へ, あるいは種々の物質へこの粒子径モニタを適用していく場合, 散乱光の受光面積, あるいは測定対象の屈折率が検出特性に及ぼす影響を明らかにしておく必要がある.

そこで本論文では, この白色光散乱を利用した粒子径モニタにおいて, 散乱光の受光面積の大きさと粒子の屈折率が, 粒子径の測定精度並びに測定誤差に及ぼす影響について述べる.

2 白色光散乱を用いた粒子径測定法

ここでは, 本論文で基礎となる白色光散乱を用いた粒

子径測定法について簡単に述べる.

散乱光強度は, 粒子径, 照射光の波長, 散乱角度, 相対屈折率(粒子の屈折率とその周囲の媒質の屈折率との比. 以後 m で表す)に依存している. そのため, Fig. 1に示すように, 粒子に白色光を照射して, 受光光学系の設定角度 θ_p , 受光角度範囲 θ_s により散乱光を受光することにより, その強度から粒子径が求められる.

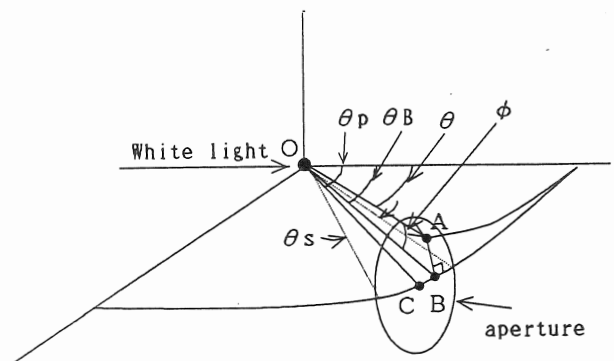


Fig.1 Schematic of the particle size measurement using white light scattering

様々な波長を含んでいる散乱光は中心波長 λ_i , 帯域幅 $\Delta\lambda_i$ からなる波長帯域に分割され, 光電変換される. その時の散乱光強度 $I_{s,i}$ はMieの理論³⁾から求めることができ, 次式に示される.

電子部

* 1 企画情報部

$$I_{s,i} = \frac{NK_i}{8\pi^2 r^2} X \quad (1)$$

ただし,

$$X = \int_{\lambda_i - \lambda_c/2}^{\lambda_i + \lambda_c/2} \lambda^2 \iint_S (i_1 + i_2) d\theta d\phi d\lambda \quad (2)$$

ここで,

- θ : 散乱角度
- ϕ : 散乱地点(点O)からみた点Aと点Bとのなす角度(radian)
- θ_p : 受光光学系の方向
- θ_s : 散乱光の受光角度範囲
- i_1, i_2 : 強度関数³⁾(散乱角度, 相対屈折率, 粒子径に依存)
- S : 散乱光の受光面内部
- r : 粒子の位置から受光面までの距離
- N : 測定領域の粒子数
- K_i : 照射光のスペクトル強度により決まる固有の値

である.

そこで, 中心波長が λ_i, λ_j で波長の帯域幅が両方も λ_c による散乱光強度の比R

$$R = \frac{I_{s,j}}{I_{s,i}} \quad (3)$$

を求める. 例として, $\lambda_i = 420\text{nm}, \lambda_j = 520\text{nm}, \lambda_c = 40\text{nm}$, $\theta_p = 24^\circ, \theta_s = 10^\circ, m = 1.2$ とした時の粒子径

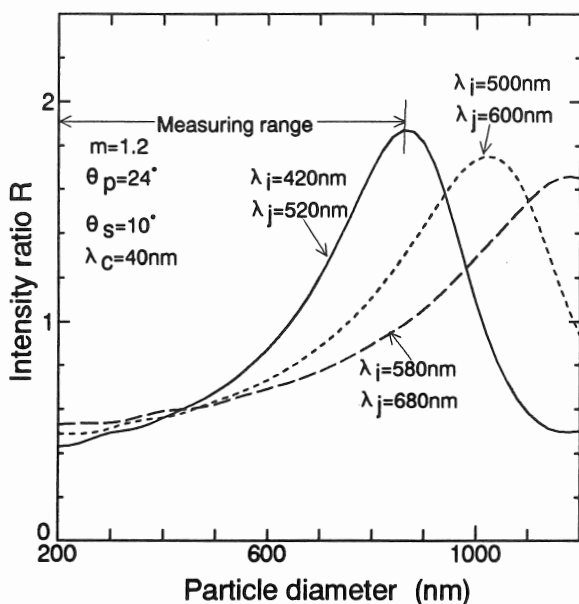


Fig.2 Examples of the intensity ratio R versus the particle diameter

とRの関係をFig. 2の実線に示す. この図からわかるように, 粒子径とRの関係は多価であり, このままでは粒子径を求めることができない. そこで粒子径が増大するとRが増える最初のスロープを用いて, 粒子径を求めている. つまり, そのスロープに対応する粒子径の範囲がこのモニタの粒子径の測定範囲を表している.

この粒子径測定範囲は, パラメータの値により自由に設定することができる. 例として $\lambda_i = 500\text{nm}, \lambda_j = 600\text{nm}$ と $\lambda_i = 580\text{nm}, \lambda_j = 680\text{nm}$ とした場合, Fig. 2の点線で示す結果となり, $\lambda_i = 420\text{nm}, \lambda_j = 520\text{nm}$ のときと比べると, 測定可能範囲を大きくとることができる.

3 パラメータの計算

今回の研究では, 受光角の範囲が大きい場合の散乱光強度を求める必要がある. しかし, 強度を求める際, 範囲が小さいときと比べて, 次のような違いがでてくる.

まず, Fig. 1の点Aの強度関数を求めるとき, 散乱地点(点O)と受光面の中心(点C)を結んだ直線と光の前方散乱($\theta = 0^\circ$)の方向による直線によってできる平面(以後基準面と表す)と垂直な方向を持つ角度 ϕ による散乱角度の大きさの変化が起こり, 実際の散乱角度は θ となる.

次に, Fig. 3に示すように, 受光面の中心付近から遠ざかるほど, 散乱光は受光面に対し斜めに入射するため, 同じ散乱角度の幅において中心付近と比べると周囲部分での単位面積当たりの強度が弱くなる.

そのため, 散乱光強度を求めるためには, 散乱角度と受光面に対する散乱光の入射方向に関する検討が必要となる.

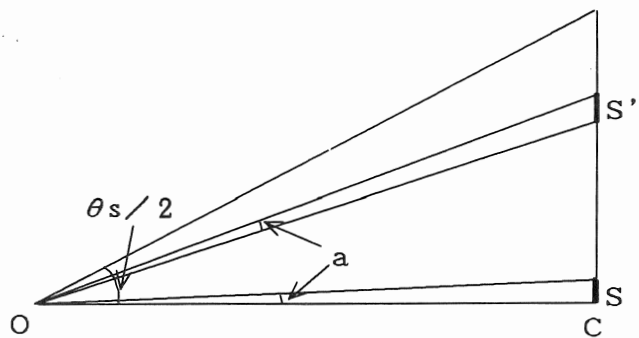


Fig.3 Schematic of calculating the parameter concerned with the aperture size for receiving a scattered light

まず, 散乱角度について述べる. 点Aから受光面沿いに垂線を下ろし, 基準面との交点を点Bとすると, 点Aにおける散乱角度 θ は次式で表される.

$$\theta = \sqrt{\tan^2 \phi + \theta_B^2} \quad (4)$$

ここで、 θ_B は点Bにおける散乱角度(radian)である。

点Aにおける散乱光強度は、ここで求めた θ を用いて、強度関数 i_1, i_2 を計算⁴⁾することにより求めることができる。

次に、受光面に対する散乱光の入射方向について述べる。Fig. 3に示すように、角度幅 a で区切られた受光面の中心部での受光面積 S と同じ角度幅における受光地点での受光面積 S' の比を求め、それを基に強度関数の計算を行った。計算式を(5)式に示す。

$$i_n' = \frac{S}{S'} i_n = \frac{\cos(\theta_p - \theta_B) \cdot \cos(\theta_p - \theta_B - a) \cdot \cos(\phi) \cdot \cos(\phi - a)}{\cos^2(a)} i_n \quad (5)$$

ここで、

i_n' : 散乱光の受光地点の強度関数 ($n = 1, 2$)

i_n : 散乱角度が θ の時の強度関数 ($n = 1, 2$)

である。

この i_1', i_2' を(2)式の i_1, i_2 に代入して散乱光強度の数値計算を行った。

4 結果および考察

4.1 受光面積の影響

前章の計算から受光角の範囲 θ_s が大きい場合の散乱光強度を求めることができる。そこで、 θ_s の値によって散乱光強度比がどのように変わるかを調べた。

$\lambda_i = 500\text{nm}$, $\lambda_j = 600\text{nm}$, $\lambda_c = 40\text{nm}$, $\theta_p = 40^\circ$, $m = 1.2$ として、 θ_s を $1^\circ, 10^\circ, 20^\circ$ とした場合の粒子径に対する散乱光強度比 R を求めた。その関係をFig. 4に示す。

この図より、 R のピークの手前が θ_s の値によってほとんど変わっておらず、そのため測定できる粒子径の範囲はほとんど変わらないことがわかる。ただし、 θ_s が増大するにつれて R の値の変化に対する粒子径の変化が大きくなる。これは、 R の測定値から粒子径を求める際に測定精度が低下することに相当する。

そこで、粒子径が0に近いときの散乱光強度比の値と最初のスロープでの最大値を求め、その中間値における傾きの大きさを基にして、測定精度の低下の度合いを評価した。 $\lambda_i, \lambda_j, \lambda_c, \theta_p$ をFig. 4で示した値を用いて、 θ_s に対する傾きの大きさを計算した結果をFig. 5

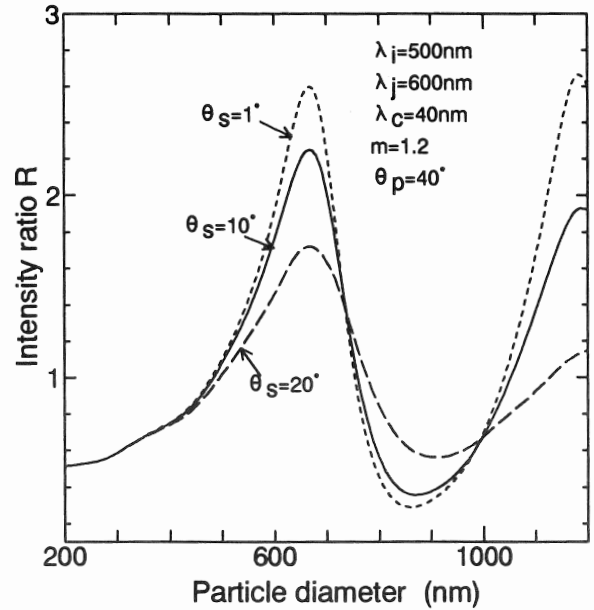


Fig.4 Intensity ratio R versus the particle diameter

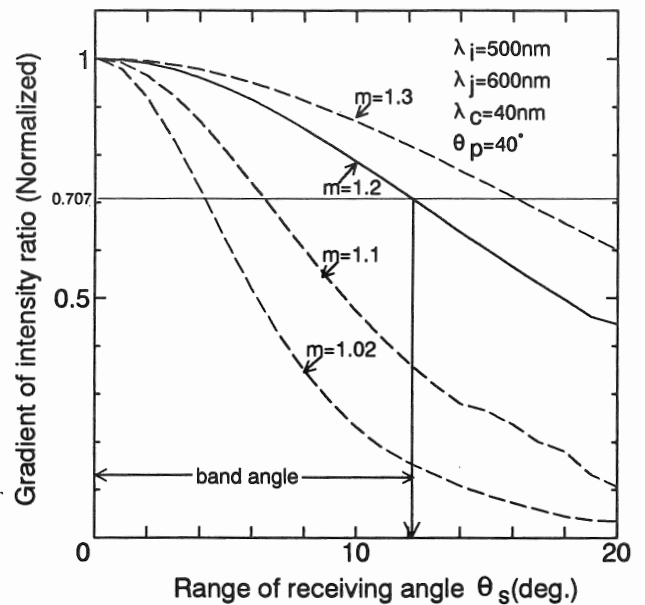


Fig.5 Gradient of intensity ratio R versus the range of receiving angle

に実線で示す。ただし、傾きの大きさは $\theta_s = 0.1^\circ$ の値で正規化を行っている。

この図から、 θ_s が大きくなるにつれ測定精度が低下するが、例えば、 θ_s が 1° から 10° の変化に対し、傾きの大きさが約20%の減少にとどまっているなど、 θ_s の変化率に対して傾きの減少率は小さいことがいえる。一方、 θ_s が 1° から 10° に増大すると散乱光の受光量は100倍になるため、この場合、 θ_s を 10° に設定する効果が大きいと言える。

同様な条件で、相対屈折率を変えたときの傾きの大きさの結果をFig. 5 に破線で示す。この図から、相対屈折率が1に近いほど同じ θ_s に対する測定精度が低下しているのがわかる。測定対象粒子の種類により相対屈折率が変わることから、強度比の傾きの最大値($\theta_s = 0^\circ$ における値)の -3 dB ($=0.707$)にあたる θ_s の値を帯域角度と呼ぶこととし、様々な相対屈折率に対して受光面の大きさを決定する際の指針とすることにした。相対屈折率に対する帯域角度を計算した結果をTable 1 に示す。

Table 1 Relation between the relative refractive index and the band angle

Relative refractive index	Band angle (deg.)
1.02	4.3
1.1	7.9
1.2	12.2
1.3	16.8

4.2 相対屈折率の影響

このモニタでは、測定対象粒子の屈折率の値をあらかじめ設定して計算した散乱光強度比と測定された散乱光から得られた強度比を比較することにより粒子径を求めている。そのため、実際の測定対象物の屈折率との間に

誤差があった場合、求める粒子径に誤差が生じると考えられる。そこで、様々な相対屈折率の値に対する粒子径と散乱光強度比の関係を求め、これらの屈折率の値の違いが測定結果に及ぼす影響を調べた。

$\lambda_i, \lambda_j, \lambda_c, \theta_p$ を4.1と同様にし、 $\theta_s = 10^\circ$ として、相対屈折率を様々な値にした場合の粒子径に対する散乱光強度比 R を求めた結果をFig. 6 に示す。

この図から相対屈折率が大きくなるにつれ R のピーク値が粒子径の小さい方へ移動して、粒子径の測定範囲が狭くなっていくことがわかる。

また、Fig. 6 からわかるように、相対屈折率の値が変化した場合、散乱光強度比と粒子径との関係も変化する。このため、測定対象粒子の相対屈折率の値が粒子径モニタにおいて設定した値と異なる場合、測定誤差が生じることになる。散乱光強度比をパラメータとして、相対屈折率と粒子径との関係を計算で求めた結果をFig. 7 に示す。この図により、設定された屈折率の値と測定対象粒子の真の屈折率の値が異なる場合における粒子径の測定

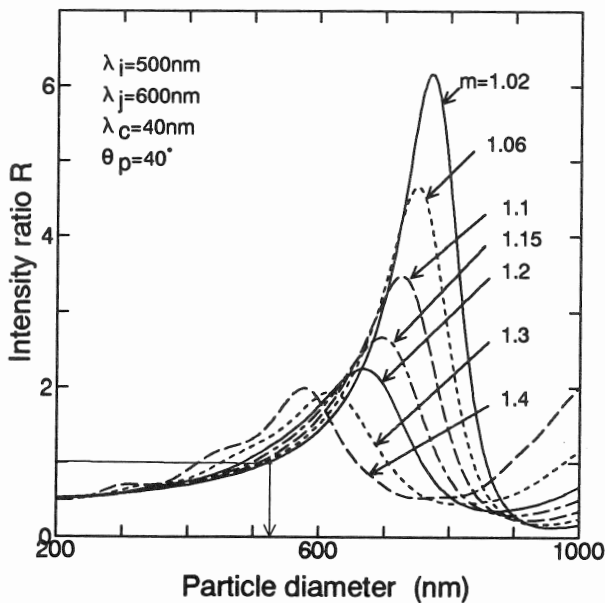


Fig.6 Intensity ratio R versus the particle diameter

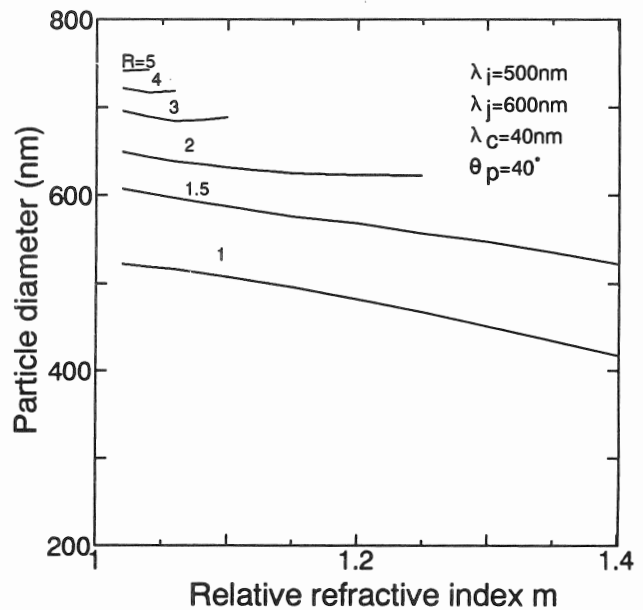


Fig.7 The particle diameter versus the relative refractive index

誤差を見積った。その結果、相対屈折率の10%程度の違いがある場合で粒子径の測定値の相対誤差は約7%以下、相対屈折率の5%程度の違いがある場合で粒子径の測定値の相対誤差は約5%以下であることがわかった。

5 結 論

白色光散乱を利用した粒子径測定法について、粒子径を求める際に用いられる散乱光強度のパラメータである

- 1) 受光面の大きさと粒子径の測定精度の関係を求めた結果、 θ_s が増加するにつれて測定精度が低下することがわかった。また、相対屈折率が1に近いほど θ_s の増加に対する測定精度の低下が著しいことがわかった。そこで、 θ_s を設定する指針として帯域角度を定義し、相対屈折率に対するその値を求めることができた。
- 2) 同一の設定条件で測定した場合、相対屈折率が高くなるにつれて粒子径の測定範囲が狭くなることがわかった。また、設定した相対屈折率の値が真の値と10%ほど違っている場合では求められるこれらの粒子径の差による相対誤差は約7%以下に収まっており、また、

5%ほど違っている場合では、相対誤差が5%以下に収まることがわかった。

参考文献

- 1) Y. Kitagawa, A. Hayashi, and S. Minami, *Appl. Opt.*, 31, (1992), 859.
- 2) 北川洋一, センサ技術, 12[9], (1992), 22.
- 3) M. Kerker, "The scattering of light and other electromagnetic radiation" Academic, New York (1969).
- 4) 角井嘉美, 広野順三, 西本昭男, 南條基, 菅野義夫, 電子技術総合研究所彙報, 46-11(1982).

Evaluation of Properties for Particle Size Monitor with White Light Scattering

- Effects of Aperture Size for Receiving Light and Relative Refractive Index -

Kazumo NAKAZATO, Yoichi KITAGAWA, and Tetsuya MATSUMOTO*¹

Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
3-1-12 Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, 654, JAPAN

The properties of a method for measuring a particle size with a white light were investigated by two parameters, the aperture size for receiving a scattered light and the relative refractive index for measuring objects. As a result, the relation between the aperture size to receive a scattered light and the accuracy of measurement of a particle size was obtained. On basis of this result, the guide to set the aperture size was decided. And the measurement error caused by the set up error of the relative refractive index of measuring objects was obtained.

KEY WORDS: White light, Scattering light, Particle, Refractive index, Particle size, Accuracy of measurement

プラズマアーク溶解したTiC粒子分散チタン合金の 金属組織と摩耗特性

(1993年6月28日 受理)

富田友樹, 沖田耕三, 林 行信*¹

純チタン粉末とTiC粉末からなる混合圧粉体をプラズマアーク溶解し, 得られた合金の金属組織とすべり摩耗特性を調べた結果, 以下のことが明らかになった.

- (1) α -Tiマトリックス中にTiC_x粒子が分散したチタン合金が得られた. この合金の平均硬さはTiC配合比の増加につれて直線的に上昇した(40vol% TiCのときHv530).
- (2) この合金の摩耗特性は, TiC配合比が10vol%以下では, TiC無添加合金とほとんど同じであるが, TiC配合比が30vol%以上するとき, 比摩耗量がTiC無添加合金の1/50~1/200まで減少し, ステライトNo. 6合金よりも優れた耐摩耗性が得られた.

キーワード: プラズマアーク溶解, チタン, チタンカーバイド, 摩耗, 金属組織,
粒子分散型合金

1 緒言

チタンは耐食性や比強度に優れているが¹⁾, 軟質素材であるため, 耐摩耗部品への適用は困難である. しかしチタン中に硬質粒子を分散させ, 耐摩耗性を付与することができれば, 苛酷な腐食環境下においても使用できる摺動部材としての用途が期待できる.

一方, 硬質粒子を金属マトリックス中に分散させる方法として粉末冶金法があり, 古くから超硬合金などの製造に用いられている. 最近, TiB₂やTiNなどの硬質粒子を分散させたチタン合金の開発にもこの方法が適用されている²⁾. しかし, 粉末冶金法は工程が複雑であるため, 溶製法による硬質粒子分散合金の製造が実現できれば, 生産性の著しい向上が得られるものと考えられる.

ところで高融点・高硬度の炭化物であるTiCはチタンと比重がほぼ等しく³⁾, また, 両者は共晶合金を形成するため⁴⁾, 溶製法によってチタン中にTiC粒子を分散でき, 耐食性と耐摩耗性を兼ね備えた合金を創製できる可能性がある. このため, 最近プラズマアーク溶解法により, TiC粒子を分散させたチタン合金の開発が試みられ, 強度や耐摩耗性などの評価が行われてきた^{5, 6)}. しかし金属組織の形成機構や摩耗特性に関しては不明な点が多い.

そこで, 本研究では溶製法によるTiC粒子分散チタン

合金の開発を目的として, 純チタン粉末とTiC粉末の混合圧粉体のプラズマアーク溶解を試み, 得られた合金の金属組織とすべり摩耗特性を検討した.

2 実験方法

2.1 供試材と合金の作製

実験に使用した純チタン粉末とTiC粉末の形態をそれぞれFig. 1に示す. 両粉末からTiC配合比が0, 10, 20, 30および40vol%の混合粉末を調製し, 約400MPaの圧力で加圧して約100gの円柱状の圧粉体(30mmφ X30mm^T)に成形した. これらの圧粉体をプラズマアーク溶解炉(日

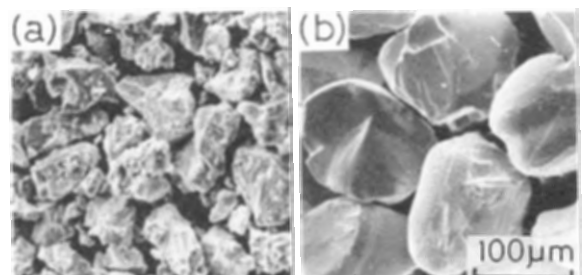


Fig.1 SEM photographs of starting materials.
(a) Ti powder, (b) TiC powder

Table 1 Chemical composition of Ti powder.

(mass %)									
Fe	Si	Cl	Mn	Mg	C	N	O	H	Ti
0.016	0.010	0.011	0.001	0.004	0.012	0.004	0.34	0.012	Bal.

機械金属工業指導所

* 1 無機材料部

本特殊機械(株)製VF-14-89)を用いて、銅製水冷ルツボ中で溶解し、TiC配合比の異なるボタンインゴットを得た。以下、合金名は溶解に使用した混合粉末中のTiC配合比(TiCの体積分率)で呼ぶこととする。なお、インゴット全体ができるだけ均一組成になるようにプラズマアーク溶解中、合計6回の表裏反転を行った。使用したチタン粉末の化学組成をTable 1に、各インゴットの炭素分析結果をTable 2に示す。なお、TiC無添加合金の酸素分析結果は約0.30mass%であり、原料のチタン粉末と大差がなかった。

Table 2 Carbon contents in plasma arc melted Ti-TiC alloys.

Alloy	Total carbon (mass%)	Combined carbon C/Ti(atom ratio)
Ti-10vol%TiC	2.08	0.46
Ti-20vol%TiC	4.20	0.51
Ti-30vol%TiC	6.10	0.52
Ti-40vol%TiC	8.45	0.55

2.2 金属組織観察と硬さ測定

得られたインゴットを切断し、ダイヤモンドペースト(粒径 $3\mu\text{m}$)で研磨後、10%HF-5% HNO_3 水溶液でエッチングを行い、光学顕微鏡を用いて金属組織を観察した。金属組織の同定はX線回折($\text{CuK}\alpha$, 40kV, 200mA, モノメータ付)とEPMAを用いて行った。また、TiC粒子を含む合金全体の平均硬さはビッカース硬度計(荷重490N)を使用し、マトリックスならびにTiC粒子の硬さは、マイクロビッカース硬度計を用いてそれぞれ0.49Nならびに0.98Nの荷重で測定した。

2.3 摩耗試験

摩耗試験は大越式摩耗試験機で行い、相手材はSUJ2鋼(Hv750)を用いた。摩耗試験片はインゴットの中央部を切断し、SiC研磨紙で#1000まで研磨後、アセトンで脱脂、洗浄したものを使用した。試験条件は大気中無潤滑下で、すべり距離200m、最終荷重125Nとし、すべり速度を0.07~4.39m/sの範囲で行った。また、摩耗機構を調べるために、摩耗断面のSEM観察や摩耗粉のX線回折を実施した。さらに比較のため、コバルト基合金であるステライトNo.6合金(Hv450)の摩耗試験も行った。なお、相手材の摩耗量は試験前後の重量変化を測定することにより評価した。

3 結果と考察

3.1 光学顕微鏡組織と硬さ

Fig. 2にTiC配合比が、10~40vol%の合金の光学顕微

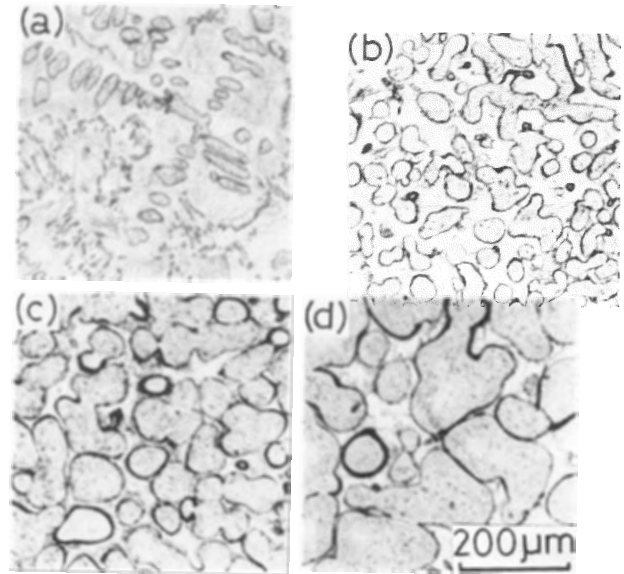


Fig.2 Optical microphotographs of plasma arc melted Ti-TiC alloys. (a) Ti-10vol%TiC, (b) Ti-20vol%TiC, (c) Ti-30vol%TiC, (d) Ti-40vol%TiC

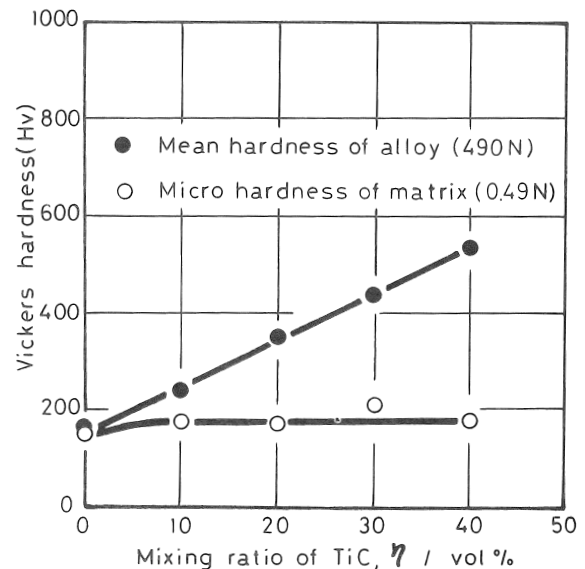


Fig.3 Effects of TiC mixing ratio on vickers hardness of plasma arc melted Ti-TiC alloys.

鏡組織を示す。いずれの合金中にもデンドライト状または円形状粒子がほぼ均一に分散している。X線回折とEPMA分析から、分散粒子とマトリックスはそれぞれTiCと α -Tiであることがわかった。また、マトリックス中に占めるこれらのTiC粒子の体積分率は、もとの混合粉末中のTiC配合比より明らかに大きい。

各合金の硬さ測定結果をFig. 3に示す。合金の平均硬さはTiC配合比の増加につれて直線的に上昇し、40vol%のときHv530が得られた。しかしマトリックスの硬さはTiC無添加合金よりわずかに上昇するだけで(Hv185)

TiC 配合比が増加してもほとんど変化しなかった。

一方、合金中の TiC 粒子の硬さは約 Hv1300 で、この値は TiC の硬さの文献値 (Hv3140, $\text{TiC}_{0.94}$)⁷⁾ よりかなり小さい。ところで、TiC は広範囲の非化学量論組成を有する化合物 (TiC_x , $x=0.5\sim 1.0$) で、その硬さは炭素含有量 (X) の減少にとともに、小さくなることが知られている⁷⁾。このため、TiC 粒子の炭素含有量は原料粉末の TiC ($\text{TiC}_{0.9}$) より小さくなる可能性がある。

3.2 X線回折図形

一般に、 TiC_x の格子定数は炭素含有量 (X) の減少とともに小さくなることが知られている⁸⁾。そこで、合金中の TiC 粒子の X 線回折図形から格子定数を求め、TiC 中の炭素とチタンの原子比の変化を調べた。比較のため、マトリックスである α -Ti の格子定数も測定した。なお、X 線回折には 2θ の分解能を高めるため、高角度側の α -Ti (114) と TiC (420) を使用した。そのピークプロフ

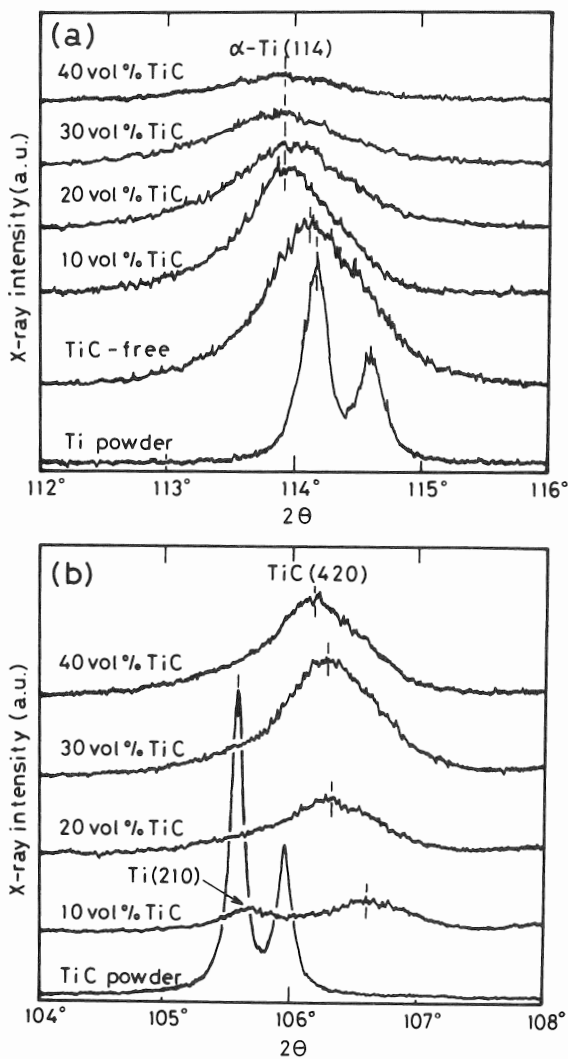
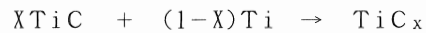


Fig.4 Peak profiles of α -Ti (114) and TiC (420). (a) α -Ti (114), (b) TiC (420)

イルを Fig. 4 に示す。比較のため、原料のチタン粉末と TiC 粉末の X 線回折図形も示している。

TiC 粒子のピークは原料の TiC 粉末のピークよりもブロードになり高角度側にシフトしており、TiC 配合比の増加につれて、わずかに低角度側にシフトする (Fig. 4 (b)). 各 TiC ピークからの格子定数を求め、TiC 粒子を構成する炭素とチタンの原子比 (C/Ti 比) を計算した⁹⁾。その結果を Table 2 中に示す。C/Ti 比は 0.46~0.55 で、この値は原料の TiC 粉末の C/Ti 比 (0.90) より小さい。

各合金中の TiC 粒子の C/Ti 比を Ti-C 系状態図¹⁰⁾ (Fig. 5) の初晶温度上にプロットしたところ、すべて TiC の固相線上にプロットされることがわかった。このため合金中の TiC 粒子は添加した TiC 粉末が、いったん熔融チタン中に溶解した後、次式のように熔融チタンと反応して晶出した粒子 (TiC_x) であると考えられる。



したがって、合金中の TiC 粒子の硬さが文献値⁸⁾ よりも小さくなった原因は、TiC 中の炭素含有量が小さいためと結論できる。また、TiC 粒子の体積分率が混合粉末の TiC 配合比よりも大きくなった原因は、上式のごとく X モルの TiC が、1 モルの TiC_x 粒子に変化したためと考えられる。

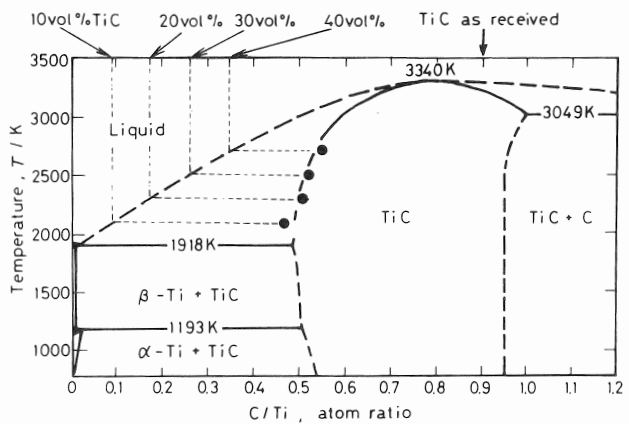


Fig.5 Equilibrium phase diagram of Ti-C system¹⁰⁾. Closed circle represents C/Ti atom ratio of TiC particles containing in plasma arc melted Ti-TiC alloy.

一方、TiC 無添加合金の α -Ti ピークの位置は原料のチタン粉末とほとんど同じであるが、TiC 添加合金ではわずかに低角度側にシフトしている (Fig. 4 (a)). α -Ti 中への炭素の固溶度を調べた研究¹¹⁾ によれば、炭素の固溶度は 1193K で約 2at% (0.5mass%) であるが、温度の低下とともに減少し、800K 以下ではほとんど零になる。このため、 α -Ti ピークが低角度側へシフトした原因は、固溶炭素が冷却過程で TiC として析出しきれずに、過飽和固溶体を形成し、 α -Ti の格子定数が増大したためと推察

される。また、マトリックスの硬さがわずかに上昇した原因も、おそらく炭素の固溶によるものと推察されるが、詳細についてはさらに検討が必要である。

3.3 摩耗特性

TiC粒子分散チタン合金の比摩耗量-すべり速度曲線をFig. 6に示す。比摩耗量のすべり速度依存性は、TiC配合比が20vol%を境として大きく異なっている。すなわち10vol%TiC以下では、比摩耗量はTiC無添加合金とほとんど同じで、TiCの添加による耐摩耗性の改善効果は認められない。しかし、30vol%TiC以上では、比摩耗

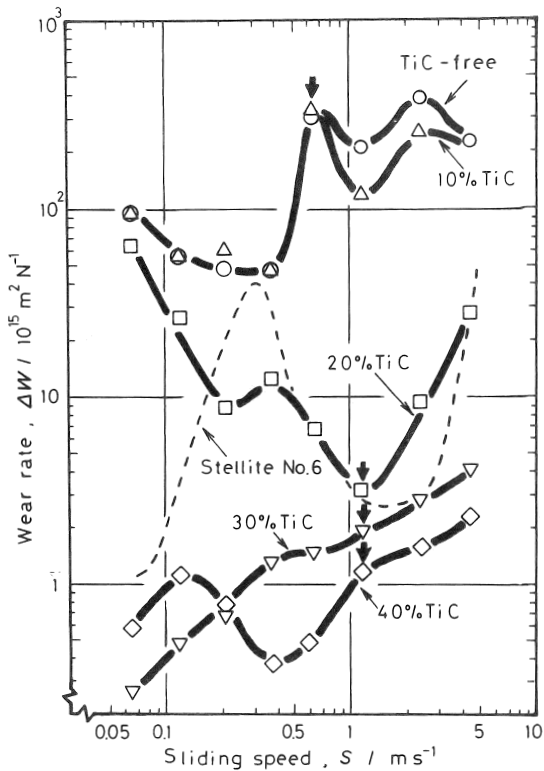


Fig.6 Effects of TiC mixing ratio on wear rate of plasma arc melted Ti-TiC alloys.

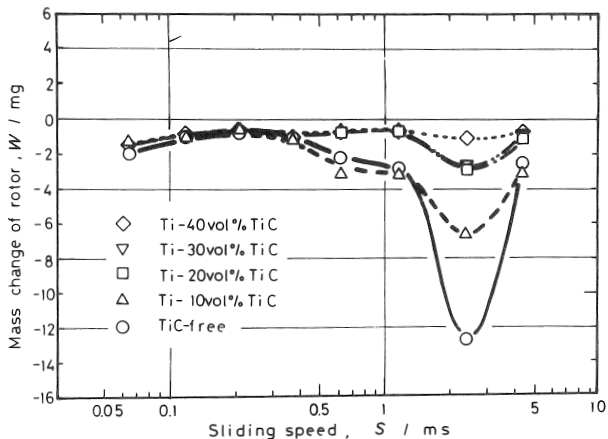


Fig.7 Mass changes of the counter ring (SUJ2) after wear test.

量がTiC無添加合金の約1/50~1/200まで減少し、その値は図中に鎖線で示したステライトNo.6合金よりも小さくなった。

次に、相手材の重量変化をFig. 7に示す。相手材の重量減少は、いずれも2.38m/s付近で極大値を示すが、その極大値はTiC配合比の増加につれて減少し、TiC配合比が20vol%以上では大きな重量減少を生じなかった。

3.4 摩耗機構の検討

前節では、TiC配合比が約20vol%を境としてTiC粒子分散チタン合金のすべり摩耗特性が大きく変化することを述べた。本節では、この原因を明らかにするため、TiC無添加合金とTiC配合比が30vol%の合金の摩耗粉と摩耗断面のSEM観察とX線回折を行った。

両摩耗粉の、すべり速度の増加にともなう形態変化をFig. 8に示す。両摩耗粉とも低速度域では、微細粉末であるが、Fig. 6中に↓印で示す速度以上の高速度域では、薄片状金属粉に変化した。

次に、これらの摩耗粉のX線回折を行った。その結果をFig. 9に示す。TiC無添加合金の場合、低速度域では、

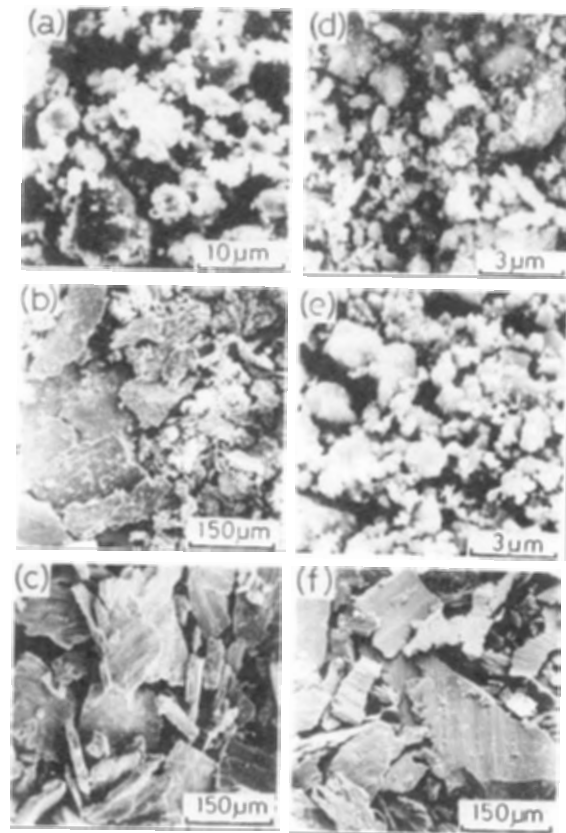


Fig.8 Morphologies of wear debris obtained from plasma arc melted TiC-free alloy ((a), (b) and (c)) and Ti-30vol%TiC alloy ((d), (e) and (f)). Sliding speed: (a)(d) 0.07 m/s, (b)(e) 0.62 m/s, (c)(f) 2.38 m/s

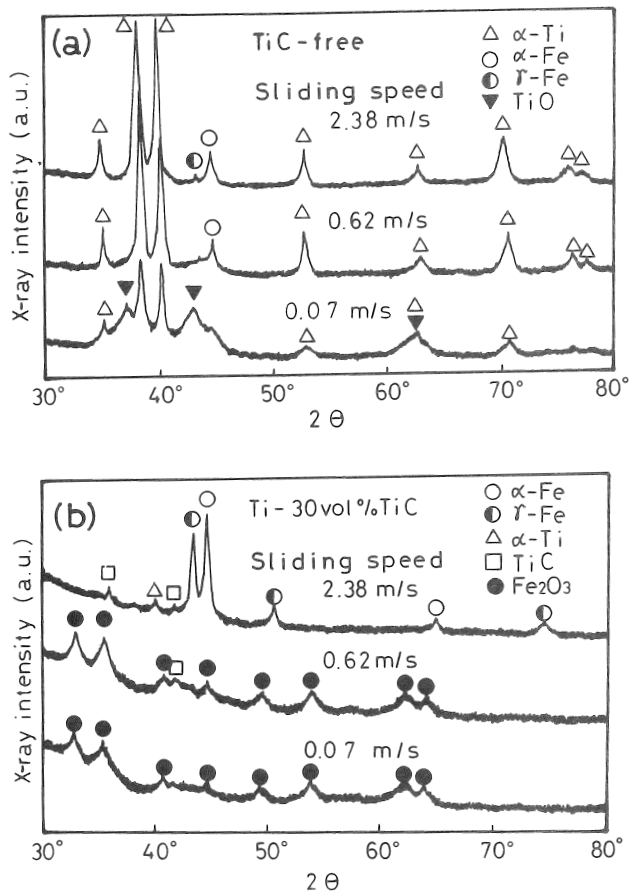


Fig.9 X-ray diffraction patterns of the wear debris obtained from plasma arc melted Ti-TiC alloys. (a) TiC-free alloy, (b) Ti-30vol%TiC alloy

酸化チタン(TiO)と α -Tiの回折ピークが存在する。高速度域では、酸化チタンのピークは消失し、代わりに α -Tiと強度の弱い α -Feならびに γ -Feの回折ピークが認められた。相手材であるSUJ2鋼は、もともと γ -Feを含んでいないため、 γ -Feが検出された原因は、おそらく摩擦試験中に摩擦面温度が上昇し、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が生じたためと推察される。

一方、30vol%TiC合金の場合、低速度域では α -Fe₂O₃と強度の弱いTiCならびに α -Tiの回折ピークが存在する。高速度域では、酸化鉄のピークは消失し、代わりに α -Feと γ -Fe、さらに強度の弱いTiCならびに α -Tiの回折ピークが検出された。これらのことから、摩擦試験中に発生する摩擦粉は、TiC無添加合金とSUJ2鋼の組み合わせのとき、チタン合金が主体であり、30vol%TiC合金とSUJ2鋼の組み合わせでは、SUJ2鋼が主体になると考えられる。

ところで、すべり速度の上昇につれて摩擦粉が酸化物微粉末から薄片状金属粉へ変化する原因は、一般に凝着物に対する雰囲気ガスの吸着と凝着物の移着成長によって説明することができる¹²⁾。すなわち、凝着によって摩

擦面に塑性流動が生じ、その表面から微細な金属粒子がちぎれるが、低速度では金属粒子上へ気体吸着が活発に行われるため、直ちに酸化され微細な酸化物となる。一方、高速度では気体吸着が不十分になるため、金属粉は酸化されにくくなり、互いに移着成長して大きな金属粉として脱落したと考えられる。

しかし、摩擦粉の成分がTiC配合比が20vol%を境としてチタン合金から相手材のSUJ2鋼へ変化した原因は明らかではない。そこで、この原因を調べるために、10vol%TiC合金と30vol%TiC合金の摩擦面直下の金属組織を観察した。その結果をFig.10および11に示す。なお、両合金とも最低速度(0.07m/s)と最高速度(4.39m/s)の結果を示している。10vol%TiC合金では、摩擦面直下でマトリックスがすべり方向に大きな塑性流動を生じ、塑性流

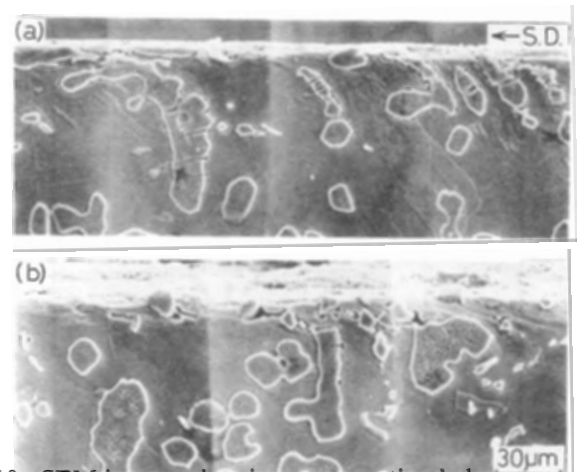


Fig.10 SEM images showing cross section below wear impression of plasma arc melted Ti-10vol%TiC alloy. Sliding speed : (a) 0.07 m/s, (b) 4.39 m/s

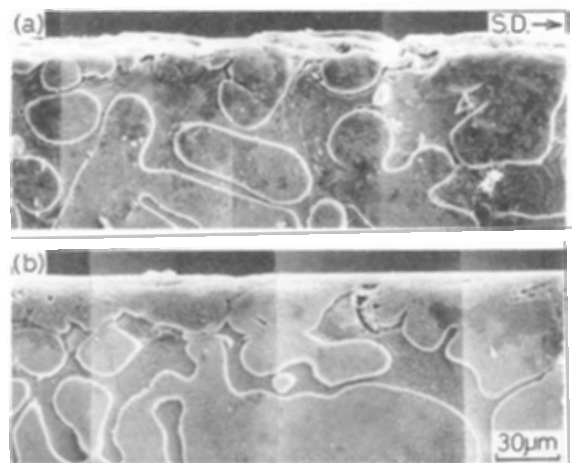


Fig.11 SEM images showing cross section below wear impression of plasma arc melted Ti-30vol%TiC alloy. Sliding speed : (a) 0.07 m/s, (b) 4.39 m/s

動層内のTiC粒子は大きく破壊されている。そして破壊されたTiC粒子は塑性流動方向にそって摩耗面まで移動した後、マトリックスとともに表面から脱落するのが観察される(Fig.10)。このようにTiC粒子の体積分率が低い場合、TiC粒子は破壊されやすいため、耐摩耗性改善にほとんど寄与できなかつたと考えられる。

一方、30vol%TiC合金の場合、摩耗面直下のTiC粒子はほとんど破壊されていない(Fig.11)。これは、TiCの体積分率が高い場合、摩耗試験直後からTiC粒子が相手材との真実接触面となって凝着を抑制するため、チタン合金自身には大きな摩耗が生じず、逆に相手材の摩耗が進行したものと考えられる。

4 結 言

純チタン粉末とTiC粉末の混合圧粉体のプラズマアーク溶解を行い、得られた合金の金属組織とすべり摩耗特性を調べた結果、以下のことが明らかになった。

(1) 添加したTiC粉末は熔融チタン中にすべて溶解し、凝固過程でTiC_x粒子(X=0.46~0.55)が晶出し、 α -Tiのマトリックス中に均一に分散した。

(2) この合金のマトリックス硬さは、TiC配合比に依存せず一定(Hv185)であるが、合金の平均硬さはTiC添加量の増加につれて上昇し、40vol%TiCのときHv530になった。

(3) この合金の摩耗特性は、TiC配合比が10vol%以下ではTiC添加の効果が認められないが、TiC配合比が30vol%以上のとき、比摩耗量がTiC無添加合金の1/50~1/200まで減少し、ステライトNo. 6合金よりも優れた

耐摩耗性が得られた。

参 考 文 献

- 1) 草道英武, 村上陽太郎, 木村啓造, 和泉 修, “金属チタンとその応用”, 日刊工業新聞社, (1987), p. 44.
- 2) 萩原益夫, 金属, 62, 41(1992).
- 3) 日本金属学会編, “金属データブック”, 丸善, (1983), p. 137.
- 4) M. Hansen, “Constitution of Binary Alloys”, McGraw Hill, New York, (1958), p. 383.
- 5) Y. Lin, R. H. Zee and B. A. Chin, Met. Trans., 22A, 859 (1991).
- 6) 高橋 涉, 岡田 稔, 志田善明, 中西睦夫, 鉄と鋼, 77, 1136(1991).
- 7) Г. В. Самсонов, “高融点化合物便覧(改訂第2版)”, 日ソ通信社, (1976), p. 303.
- 8) E. K. Storms, “Refractory Materials, Vol 2, The Refractory Carbides”, Academic Press, New York and London, (1968), p. 3.
- 9) W. B. Pearson, “Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metal”, Pergamon Press, London, (1958), p. 553.
- 10) E. K. Storms, “Refractory Materials, Vol 2, The Refractory Carbides”, Academic Press, New York and London, (1968), p. 8.
- 11) I. Cadoff and J. P. Nielsen, Trans. AIME, 197, 248 (1953).
- 12) 笹田直, 機械の研究, 23, 1399(1971).

Microstructure and Wear Characteristic of Plasma Arc Melted Ti-Alloy with Dispersed TiC Particles

Tomoki TOMITA, Kouzou OKITA, and Yukinobu HAYASHI^{*1}

Technical Center for Machinery and Metals,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
240-1 Hirata, Miki, 670-04, JAPAN

^{*1} Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
3-1-12 Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe 654, Japan

The titanium alloys with dispersed TiC particles were prepared by plasma arc melting of mixtures made from titanium powder and TiC powder. Their microstructures and wear characteristics have been investigated. The following results were obtained.

(1) The alloys with α -titanium matrix in which TiC_x($x=0.46$ to 0.55) particles were dispersed have been obtained. The average hardness of these alloys was increased linearly with an increase of the TiC mixing ratio (e.g. Hv530 at 40vol%).

(2) When the TiC mixing ratio was less than 10vol%, the wear rate was as much as that of TiC-free alloy. However, when the TiC mixing ratio was more than 30vol%, the wear rate was 1/50 to 1/200 times that of TiC-free alloy and the characteristics was superior to that of Stellite No.6 alloy.

KEY WORDS: Plasma arc melting, Titanium, Titanium carbide, Wear, Microstructure, Particle dispersive alloy

2. ノート

pH測定による溶液中でのコラーゲンの熱変性温度測定法

(1993年6月30日受理)

松下 啓, 出来成人*¹, 水畑 穰*¹, 杉田正見*², 新井祥文, 金治幸雄*¹

キーワード: コラーゲン, 熱変性温度, pH, 旋光度, 温度依存性, 自動測定

1 緒言

コラーゲンの可溶化や成形物の作製は熱変性を避けるため熱変性温度 (t_d) 以下で行う必要があるため、その熱変性挙動を把握することは重要である。著者らは調製方法の異なる可溶性コラーゲンの旋光度 (α_D) 測定による熱変性挙動を検討した結果、その挙動は生体から抽出された酸可溶性コラーゲンと異なった¹⁾。また、電気伝導度 (σ) 測定によるコラーゲンの熱変性挙動を検討したところ、 α_D 測定と同様、熱変性により σ は急激に変化し、 σ の活性化エネルギーの測定からキャリアイオンはプロトンであることが明らかとなった²⁾。このことから熱変性によりpHが変化することが予想される。そこで、調製方法の異なるコラーゲン溶液の温度による α_D とpHの変化を測定し、溶液中におけるコラーゲンの熱変性温度測定法としてのpH測定法の有意性について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

pH測定法および α_D 測定法により求めた熱変性温度 ($t_{d,pH}$ および t_{d,α_D}) の相関関係を調べるため、以下の調製方法の異なるコラーゲン(7種類)を使用した。市販のコラーゲンは、酸可溶性コラーゲン³⁾ (ACS, ㈱ニッピ製), ペプシン可溶化コラーゲン^{4, 5)} (PC1, ㈱高研製), プロクターゼ可溶化コラーゲン^{6, 7)} (PC2, ㈱ニッピ製) およびアルカリ可溶化コラーゲン⁸⁾ (AC, ㈱ニッピ製) である。皮から調製したコラーゲンは、皮革副産物(石灰漬床皮)をIKA社製ホモジナイザーULTRA・TUR RAX T-50型を用いて線維状にしたものとオーダテ社製粉碎機で粉碎したものおよび市販牛皮粉末(MARSHALL LABORATORY社製)を可溶化し、塩析および透析により精製したペプシン可溶化コラーゲン⁹⁾ (PL1, PL2およびPL3) である。

試料溶液はこれらのコラーゲンを1 mMの塩酸に10°C以下で溶解して調製した。

2.2 pHの温度依存性の測定

コラーゲン溶液のpHは(㈱堀場製作所製F-16)を使用し、試料溶液とpH電極を入れたガラス製セルを恒温槽に漬け、昇温速度は0.3°C/minで約20から45°Cまで昇温しながら測定した。測定値をパーソナルコンピュータに取り込み、温度依存性曲線とその微分曲線 (dpH/dt) を求め、その極大値の温度を $t_{d,pH}$ とした。

2.3 旋光度の温度依存性の測定

コラーゲン溶液の α_D は(㈱堀場製作所製SEPA-200)を使用し、光源としてナトリウムD線(589nm)を用いて試料溶液をセル長10cmのセルに入れ、恒温セルホルダー中で、昇温速度は0.3°C/minで約20から45°Cまで昇温しながら測定した。測定値をパーソナルコンピュータに入力して $-\alpha_D$ の温度依存性曲線を得た。その曲線から微分曲線 ($-d\alpha_D/dt$) を求め、その極小値の温度を t_{d,α_D} とした。

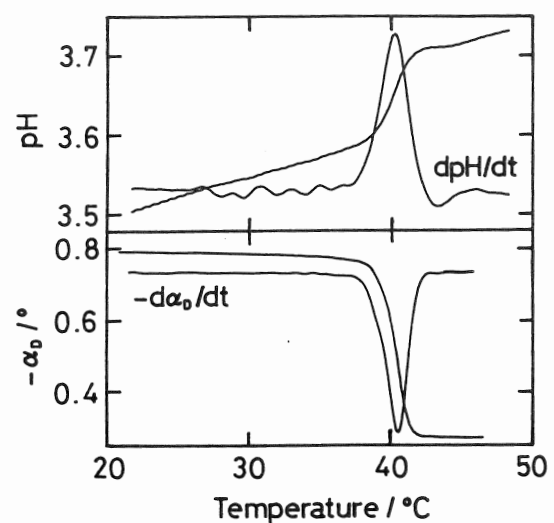


Fig.1 Temperature dependencies of pH, optical rotation ($-\alpha_D$) and their differential coefficients (dpH/dt and $-d\alpha_D/dt$) for acid soluble collagen.

開発部

- * 1 神戸大学工学部 〒657 神戸市灘区六甲台町
- * 2 皮革工業指導所

3 結果と考察

Fig. 1 にASCの pH と α_D の温度依存性を示す。ASCでは昇温とともに pH が徐々に増加し、40°C 付近で急激に増加した。この温度領域で $-\alpha_D$ が急激に減少することから、 dpH/dt の極大値の温度および $-d\alpha_D/dt$ の極小値の温度を t_d として明確に判定できた。酵素可溶化コラーゲンでは40°C 付近で熱変性する主要な成分以外に35°C 付近で熱変性する成分がある¹⁾ (それぞれの t_d を t_H と t_L とする)。一例として Fig. 2 に、PL2 の pH と α_D の温度依存性を示す。pH と α_D は2段階に変化し、微分曲線にはピークが2つあった。PC2, PL1, PL3 ではピークが2つ、AC では1つあり、 α_D 測定でのピーク数と一致した。しかし、PC1 では α_D 測定および pH 測定の場合、 t_H で大きなピークが認められた。一方、 α_D 測定で検出された t_L での小さなピークは pH 測定の場合には検出されなかった。

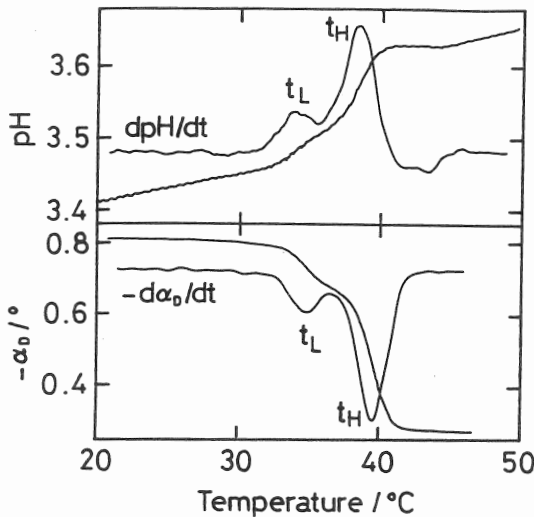


Fig.2 Temperature dependencies of pH, optical rotation ($-\alpha_D$) and their differential coefficients (dpH/dt and $-d\alpha_D/dt$) for pepsin-solubilized collagen (PL2).

Fig. 3 には調製方法の異なるコラーゲンについて $t_{d,pH}$ と t_{d,α_D} との関係を知るために、 t_{d,α_D} に対して $t_{d,pH}$ をプロットした。最小自乗法によりその関係式を求めると、 $t_{d,pH} = 0.8579 t_{d,\alpha_D} + 4.514$ である。この式の相関係数 r は 0.9967 であることから、 $t_{d,pH}$ と t_{d,α_D} との間にはよい相関関係が認められ、pH 測定法はコラーゲンの溶液中における熱変性温度測定法として有意であると考えられる。

4 結論

調製方法の異なるコラーゲン溶液について pH と α_D の温度依存性を測定した結果、各微分曲線のピーク数は、

PC1 以外のコラーゲンで一致した。

$t_{d,pH}$ と t_{d,α_D} との間により相関関係があり、本法ではパーソナルコンピュータに測定値を自動的に取り込み、微分曲線の極大値の温度を t_d として求められるので、2段階に熱変性する可溶性コラーゲンの t_d を α_D 測定法より簡便で短時間に (データ入力が必要で、データ処理時間が半分以下となる) 測定できることが明らかとなった。

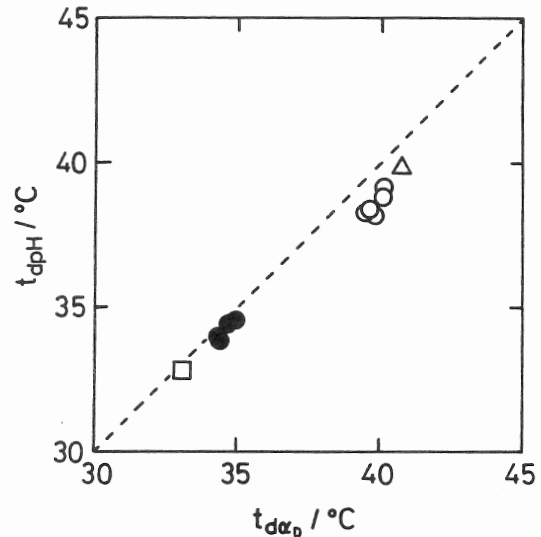


Fig.3 Relationship between the thermal denaturation temperature ($t_{d,pH}$) determined by pH measurement and that (t_{d,α_D}) determined by optical rotation measurement for various collagens.

○: Thermal denaturation at higher temperature (t_H),
●: Thermal denaturation at lower temperature (t_L),
△: t_d of ASC, □: t_d of AC.

参考文献

- 1) 松下 啓, 岸部正行, 有馬純治, 杉田正見, 高分子論文集, 50, (1993), 477.
- 2) S. Matsushita, S. Deki, M. Mizuhata, M. Sugita, Y. Kanaji, J. Appl. Poly. Sci. に掲載予定.
- 3) P. Doty and T. Nishihara, "Recent Advances in Gelatin and Glue Research", Pergamon Press (1958), p. 92.
- 4) T. Nishihara and T. Miyata, Collagen Symposium, 3, (1962), 84.
- 5) 西原富雄, 特公昭37-13871.
- 6) 西原富雄, 特公昭44-11037.
- 7) Y. Koaze, H. Goi, K. Ezawa, Y. Yamada, T. Hara, Agr. Biol. Chem., 28, (1964), 216.
- 8) T. Fujii, Z. Physiol. Chem., 350, (1969), 1257.
- 9) 松下 啓, 中川和治, 杉田正見, 皮革化学, 36, (1990), 165.

ゴムと表面処理PETとの直接加硫接着

(1993年7月5日 受理)

角田和成, 池田 潔, 山口幸一

キーワード: ポリエチレンテレフタレート, スチレン-ブタジエンゴム, 低温プラズマ, イオンビームスパッタリング, 表面処理, 製膜, 加硫接着

1 緒 言

ゴムと繊維からなる複合体の物性は, 両素材間の接着性に大きく影響される. 接着力を高めるためには素材の表面処理が必要であり, 種々な検討が行われている^{1, 2)}. ポリエチレンテレフタレート (PET) の場合は通常イソシアネート, レゾルシン・ホルマリン・ラテックスなどの溶液による処理が多い³⁾. 溶液による処理は液の組成比や温湿度などの管理が必要であり, 短繊維を処理する場合には繊維どうしがくっつくなど後処理が必要である.

本研究では溶液を使わない乾式処理法についての基礎的知見を得る目的で, 処理面の評価が容易なPETフィルムを用い, その表面を低温プラズマで粗面化し, さらにイオンビームスパッタリング法で金属薄膜をコーティングすることにより, 接着剤を使用しないでゴムとの直接加硫接着を行う方法について検討した.

2 実 験

2.1 試料

PETフィルムは市販のダイヤホイル (三菱樹脂製: 厚さ0.1mm) を60mmX100mmに裁断し, 表面をエタノールで洗浄して用いた.

被着体のゴムには汎用のスチレン-ブタジエンゴム (SBR1502: 日本合成ゴム製) を径25.4mmのロールで混練し, SBR配合ゴム (SBR:100部, ステアリン酸: 1部, ZnO: 5部, Cyclohexyle benzotiazyle sulfenamide: 1.2部, S: 2部) のシートに調製して使用した.

2.2 表面処理および金属薄膜のコーティング

PETフィルム表面の低温プラズマ処理は, サムコインタナショナル研究所製BP-1型を使用し, 出力: 50W, ガス圧: 0.5Torr, ガス流量: 50ml/minを標準として窒素, アルゴン, 酸素のガスを用いて行った.

金属薄膜のコーティングについてはヒラノ光音製イオンビームスパッタリング装置を使用し, アルゴンガス圧 2.4×10^{-4} TorrでターゲットにPdを用い, 基板のPETフィルム上にPd薄膜をコーティングした. 処理およびコ-

ティングしたPETフィルムの表面観察と分析は走査型電子顕微鏡 (SEM: 日立製作所製S-800形) およびX線光電子分光装置 (XPS: アルバック・ファイ社製) により行い, 接触角の測定は協和界面科学製の接触角測定装置を使用し, 液滴法で測定した. 膜厚測定は, XPS分析と薄膜作製時の水晶振動子膜厚計によりモニターした.

2.3 加硫接着および接着力の測定

加硫接着は, 20mmX100mmのPETフィルム面と約3mm厚さの配合ゴムシートを重ね合わせ, 150°Cで15min約5MPaの加圧でプレスし, 加硫と同時に接着した. 接着物のはく離試験は(株)島津製作所製オートグラフAD-1000Dを使用し, 50mm/minの引張速さで180°はく離を行った.

3 結果と考察

3.1 低温プラズマ処理PET表面の水との接触角

Fig. 1は各種のガスを用い, 低温プラズマ処理したPETフィルムの水との接触角を示す. 接触角はいずれのガス種でも処理時間とともに大幅に低下し, 親水性の向上が認められた. 親水化の程度は酸素ガスが最も大きく, 窒素ガス, アルゴンガスの順であった. この親水化はPET表面の粗面化と官能基の生成によるものと考えられる⁴⁾.

3.2 Pd薄膜の厚さ

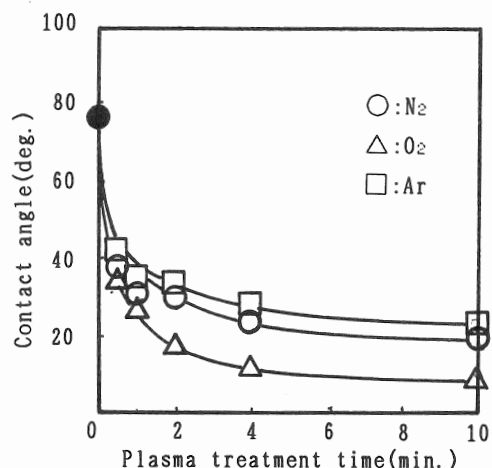


Fig.1 Wettability of plasma-treated PET film for water. Plasma conditions:13.56Hz,50W,0.5Torr.

プラズマ処理PETフィルム上にコーティングしたPd薄膜の膜厚はXPSによる深さ方向の分析から求めた。Fig. 2はイオン加速電圧6kV、製膜時間2.5minの条件でPETフィルム上にコーティングしたPd薄膜の分析結果を示す。アルゴンエッチング(3kV, 30sec)を繰り返しながら測定されたPdのXPSピーク面積は4min過ぎから急速に減少をはじめ、一方、PETからの炭素の増加がはじまる。しかし、Pdは6min過ぎからは緩やかな減少に転じている。これはプラズマ前処理で粗面化された凹部に潜り込んだPdによるものと考えられる。したがって、Fig. 2から正確な膜厚測定は困難であるが、6minのスパッタ時間で約10nmと推定される⁵⁾。

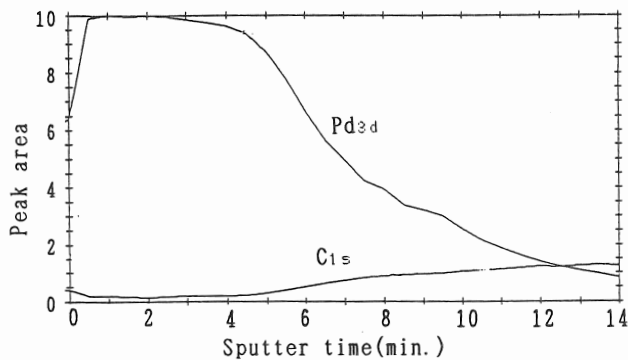


Fig.2 Depth profile of Pd_{3d} and C_{1s} by XPS.

3.3 PET/SBR接着物のはく離強度

種々な条件で前処理し、Pd薄膜をコーティングしたPETフィルムとSBR配合ゴムシートとの直接加硫接着物のはく離強度をFig. 3に示す。まず、低温プラズマ処理のみでは処理時間を増しても0.2kN/m以下のはく離強度しか示さず、また、Pd薄膜をコーティングし、同様にSBRとの直接加硫接着を行ってもはく離強度は高くない(PET/Pd膜界面のはく離)。しかし、プラズマ前処理を行った後、Pdをコーティングすることによってはじめて接着性は改善され、1minの窒素ガス低温プラズマ前処理

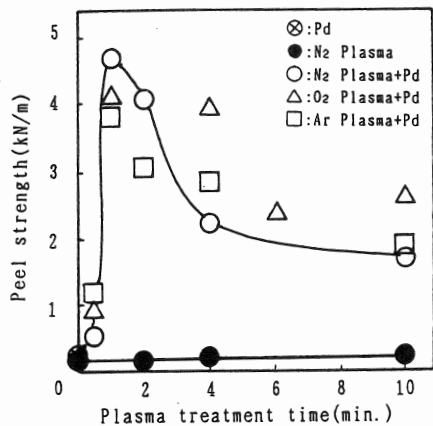


Fig.3 Effect of treated condition on peel strength of PET film with rubber.(Pd coating:6kV,5min)

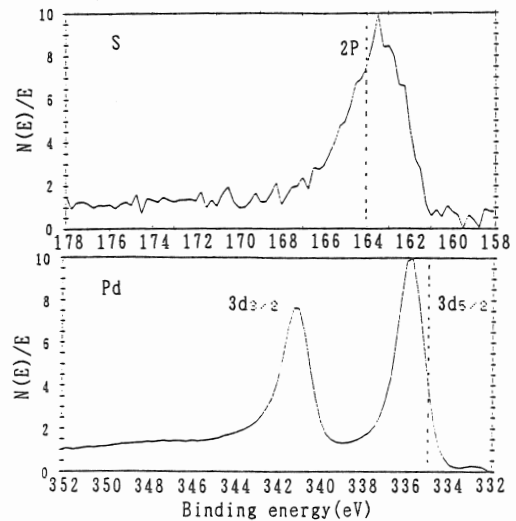


Fig.4 S_{2p} and Pd_{3d} photoelectron spectra on the surface of PET side after peeling.

によってはく離強度は4.7kN/mと大幅に向上することが認められた。アルゴンや酸素ガスを用いた場合も同様の効果が得られた。はく離の形態はSEM観察によるとPET/Pd膜界面のほかに、ゴム/Pd膜界面のはく離またはPETやゴムの凝集破壊となった。2min以上前処理すると用いたPETフィルムの破断が多くなった。そのため、みかけのはく離強度は低くなっている。

Fig. 4は、はく離PET面におけるSとPdのXPSスペクトルを示す。界面におけるS_{2p}およびPd_{3d}の結合エネルギーは単体のものに比べ、Sは低エネルギー側に、Pdは高エネルギー側にそれぞれシフトしている。このことはゴム中のSとPdがそれぞれ化学結合していることを示唆するものである⁶⁾。一方、PET/Pd膜界面においては、主に低温プラズマによって粗面化されたことによる表面積の増加とコーティングされたPdのアンカー効果によって接着力が向上したものと推察された。

4 結論

PETフィルム表面に低温プラズマ処理後約20nmのPd薄膜をコーティングすることによって、SBRとの接着はく離強度が4.7kN/mと大幅に向上することを見出した。

参考文献

- 1)角田和成, 山口幸一, ポリマーダイジェスト, No. 1, 35(1992).
- 2)高田忠彦, 古川雅嗣, 日ゴム協誌, 63, 209(1990).
- 3)芦田道夫, 日ゴム協誌, 63, 694(1990).
- 4)高田忠彦, 古川雅嗣, 繊維学会誌, 46, 134(1990).
- 5)峰尾絢子, アルバック・ファイ資料.
- 6)池田能幸, 角田和成, 山口幸一, 日ゴム協誌, 63, 503(1990).

純タングステンと無酸素銅との摩擦圧接に及ぼす インサート金属の影響

(1993年6月30日 受理)

有年雅敏, 沖田耕三*¹, 池内建二*²

キーワード: タングステン, 銅, 摩擦圧接, インサート金属, 金属間化合物, 引張強さ

1 緒言

タングステン(W)と銅(Cu)とは、適切な接合法がないため、鋳ぐるみ法によって一体成形されている。しかし、この製法は非常に高価であるため、安価で高い接合強さが得られる接合技術の開発が要求されている。

本研究は、WとCuとの接合に摩擦圧接の適用の可能性を調べるため、著者らが提案したインサート金属を用いた摩擦圧接法¹⁾について検討した。

2 実験方法

供試材は、純W(JIS VBW2G)と無酸素銅(JIS C1020-H)で、いずれも接合部直径は13mmの丸棒である。用いたインサート金属は、反応性の高い活性金属としてAl, Ti, Nb, さらに不活性金属としてNi, Fe, Agの箔(いずれも厚さは20~30 μm)である。摩擦圧接はプレーキ式の装置を用いた。圧接条件は摩擦圧力=50MPa, 摩擦時間 $t_1=1\sim 10\text{ s}$, アプセット圧力=340MPa, 摩擦速度=40 s^{-1} , アプセット時間=6 sである。継手性能は引張強さによって評価した。

3 実験結果

Fig. 1は、インサート金属の種類による摩擦寄り代と摩擦時間との関係を示したものである。Fig. 1に示すよ

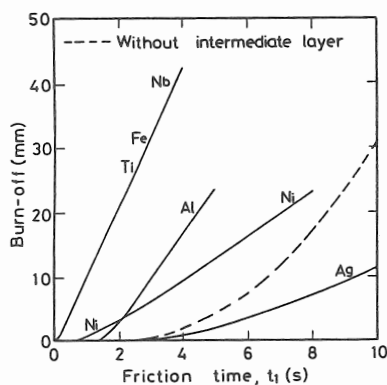


Fig.1 Burn-off vs. friction time at friction welding with intermediate layers.

うにNb, TiおよびFeインサートの摩擦寄り代は、他のインサート金属の場合よりもはるかに大きくなっていった。次いで、Al, Niインサートの順に摩擦寄り代は減少し、Agインサートの場合はインサート金属を用いない場合(破線)よりもさらに小さくなっていった。このように、厚さがわずか数十 μm のインサート金属によって、圧接部の巨視的な寄り変形挙動が大きく影響を受けることが明らかになった。

圧接部の金属組織は、Nb, Ti, Al, FeおよびNiインサートの場合、Fig. 2(Nbの場合)に示すように、インサート金属とCuとが激しく混合した層状組織(混合層)が認められた。この混合層の厚さは、光学顕微鏡による観察では中心部付近では100~200 μm に達していたが、外周部付近では非常に薄くなり、ほとんど観察できない部分もみられた。

混合層の厚さは、インサート金属の種類によって大きく異なるが、いずれの場合も摩擦時間の経過とともに、ばりに排出されて減少する傾向がみられた。なお、TiおよびAlインサートの場合は、混合層中にCuとTi, CuとAlとの反応によって金属間化合物が形成されていることが元素濃度分布から示唆された。一方、Agインサートの場合は、混合層の形成はほとんど認められず、厚さ数 $\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の膜状になったAg層がWに接して残存しているのが観察された。

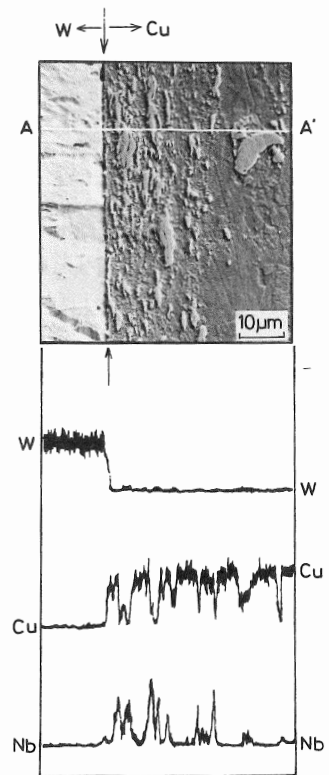


Fig.2 SEM micrograph of a W-Nb-Cu joint and EDX profiles of W, Cu and Nb(Friction time $t_1=3.0\text{ s}$).

生産技術部
* 1 機械金属工業指導所
* 2 大阪大学溶接工学研究所 〒567 茨木市美穂ヶ丘

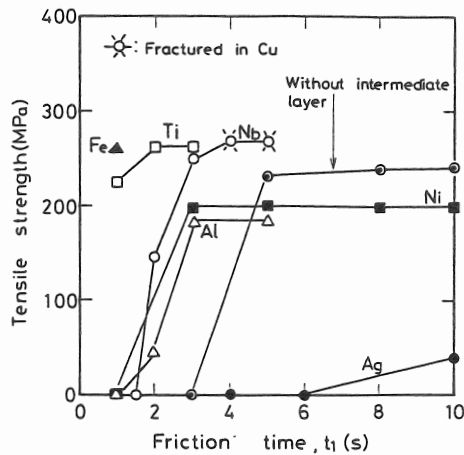


Fig.3 Friction time vs. tensile strength of joints with intermediate layers.

継手の引張強さは、いずれのインサート金属の場合も、Fig. 3に示すように摩擦時間 t_1 の増加とともに上昇し、その後ほぼ定常値に達した。Ti, Nb, Al, FeおよびNiインサートの場合は、短い摩擦時間でインサート金属を使用しない摩擦圧接の場合に比べて高い引張強さが得られた。特に、Cuと化合物を形成しないNbインサートの場合は、 $t_1 \geq 4.0$ sにおいてCuの熱影響による軟化域で破断した。これ以外の継手はすべて圧接面近傍で破断した。Ti, Feインサートの場合は、短い摩擦時間で、Nbインサートの場合よりもさらに高い引張強さが得られた。Alインサートの場合、 t_1 を長くしても高い引張強さが得られなかったのは、後述するように混合層内に金属間化合物が形成されるためと考えられる。Agインサートの場合は、直接接合の場合よりも引張強さは低くなっていた。

継手が圧接面近傍で破断した原因を明らかにするため、引張破面を観察した。Nb, Ti, NiおよびFeインサートの場合、外周部付近では圧接面近傍で破断し、中心部ではW中で破断していた。Alインサートの場合は中心部や外周部ともに圧接面近傍で破断していた。破面からのX線回折パターンを調べた結果、Alインサートの場合には金属間化合物 $CuAl_2$, $CuAl$ および Cu_9Al_4 が検出され、これらの金属間化合物の形成のために、圧接面近傍で破断したものと考えられる。

次に、継手強さがインサート金属によって改善された原因の一つが、寄り代の増加によるものかどうかを調べるため、寄り変形を生じる駆動力の因子の一つとされている摩擦トルク²⁾を測定した。Fig. 4は、Nbインサートの測定結果である。摩擦トルクは、摩擦圧力 P_1 を付加すると急激に増加し、最大値をとった後、しだいに低下して準定常なトルクに近づく挙動を示した。Table 1は、インサート金属に対する、例えば準定常状態になる $t_1=3.0$ sにおける摩擦トルクと、摩擦トルクを積分することによって算出した発熱量を比較したものである。イ

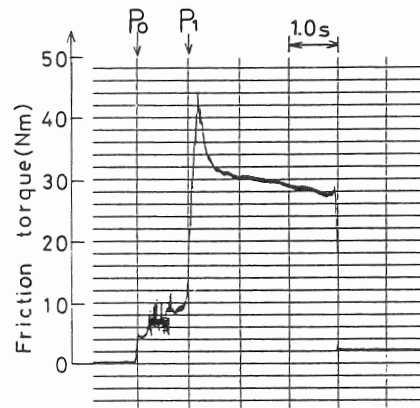


Fig.4 Friction torque at friction welding with Nb intermediate layer.

Table 1 Friction torque and calorific power at friction welding with intermediate layers.

Intermediate layer	Friction torque at $t_1=3.0$ s (N m)	Calorific power (kJ)
Without	8.5	5.9
Al	20.0	10.6
Ti	25.1	22.1
Nb	26.2	22.5
Fe	27.0	22.3
Ni	14.0	12.6
Ag	7.0	5.0

ンサート金属を使用しない摩擦圧接の摩擦トルクは 8.5 Nmであったのに対し、摩擦寄り代の多いTi, NbおよびFeインサートの場合は、直接接合の3倍以上に増加していた。次いで、Al, Ni, Agの順で摩擦トルクは低くなっていた。また、Ti, Nb, Feインサートの場合の発熱量も顕著に増加し、摩擦トルクと同様に、継手の引張強さの傾向に比較的一致していた。したがって、高い摩擦トルクを示すインサート金属は、継手の引張強さを増加させる傾向をもつと考えられる。

4 結 言

Ti, Nb, FeおよびAlをインサート金属に用いたWとCuとの摩擦圧接は、インサート金属を使用しない通常の摩擦圧接に比べて短い摩擦時間で高い引張強さが得られたため、WとCuとを高強度で接合することができることが明らかになった。

参 考 文 献

- 1)池内建二, 竹田雅浩, 有年雅敏, 高温学会誌, 18 (1992), 196.
- 2)摩擦圧接協会編, “摩擦圧接”, コロナ社, (1979), P. 33.

加圧法による無電解Ni-W-Pめっき皮膜の作製

(1993年7月5日 受理)

山岸憲史, 西羅正芳

キーワード : 無電解めっき, Ni-W-P合金, 析出速度, 圧力

1 緒言

Ni-W-P合金薄膜は, 良好な抵抗温度特性(TCR)を示すことから, ファクシミリ, プリンターなどの感熱式記録用ヘッドに用いる薄膜抵抗体として注目されている¹⁾. 無電解めっきによる膜形成技術は, 蒸着やスパッタリング法と比較して, 生産性, コスト面で優れ, さらに, 複雑形状部への均一析出が可能であるなど, 多くの利点がある. しかし, この系のめっき皮膜の析出速度は遅く, 特に良好なTCRを示す高W含有皮膜を析出させる条件では, それが著しいと言われている²⁾.

一方, 無電解Ni-Pめっきにおいて, 加圧めっき法を用いた研究によると³⁾, 294kPaの加圧を行い, 反応温度を403Kにすることで, めっき速度を通常(363K)の2倍以上に改善することができた. そこで, 加圧めっき法を無電解Ni-W-Pめっきに適用することにより, 高W含有皮膜の作製とその析出速度の改善を目的とし, めっき皮膜組成および析出速度に及ぼす加圧力の影響について検討を行った.

2 実験方法

めっき浴は, アルカリ性域と高温での安定性を考慮して, クエン酸ナトリウム(Na-Cit.)を錯化剤とし, 次亜リン酸ナトリウムを還元剤とした無電解Ni-Pめっき浴を基本浴とした. これに, タングステン酸ナトリウムを添加することにより, Ni-W-P合金皮膜が得られる. Table 1にめっき浴組成およびめっき条件を示す.

加圧めっき法は, 試料に圧延鉄板(12×20×0.3mm)を用い, 次の手順にしたがって行った.

- ① 温度調整機能を持つ内圧調整容器中にめっき浴(0.1L)を入れ, 363Kに予備加温する.
- ② 試料をめっき浴中に浸せき, めっき反応が開始したことを確認した上で容器を密閉する.

Table 1 Bath composition and plating conditions.

NiSO ₄	(mol/L)	:	0.005 - 0.10
Na ₂ WO ₄	(mol/L)	:	0 - 0.095
(NiSO ₄ + Na ₂ WO ₄ = 0.10 mol/L)			
NaH ₂ PO ₂	(mol/L)	:	0.20
Na-Cit.*1	(mol/L)	:	0.05 - 0.50
H ₃ BO ₃	(mol/L)	:	0.30
<hr/>			
pH		:	5 - 10
Bath temp.	(K)	:	343 - 403
Pressing force	(kPa)	:	0 - 392

*1 Na-Cit.: Sodium citrate dihydrate

- ③ 所定値まで加圧, 昇温し, 一定時間(1.8ks)保持する.
 - ④ 降温, 減圧後, 容器を開け, 試料を取り出す.
- 作製した皮膜の析出速度は, 試料浸せきから取出しまでをめっき時間として重量法により求めた. また, 皮膜の組成分析は, 皮膜のみを酸溶解し, プラズマ発光分光分析装置を用いて行った.

3 結果と考察

3.1 めっき条件の検討

常圧条件におけるめっき皮膜の析出速度(DR)や析出皮膜の組成に及ぼすめっき浴組成とめっき条件の影響について検討した. Ni-P基本めっき浴中にNa₂WO₄を添加していくにしたがって, 析出皮膜中のW含有量は増加し, Na₂WO₄が0.08mol/L濃度浴において, W含有量が最高値の16.5mass%を示した. また, それ以上の濃度では, 逆に減少する傾向を示した. この時の析出速度は, Na₂WO₄添加量の増加にともなって低下し, 無添加浴で析出速度が3.75nm/sであったものが, 0.08mol/L Na₂WO₄浴では0.57nm/sと低い値を示した. 次に, 皮膜組成に及ぼすめっき浴のpHの影響をFig. 1に示す. 皮膜中のW含有量に及ぼすpHの影響は大きく, 酸性域のめっき浴からWはほとんど共析せず, 中性から弱アルカリ性浴で高い共析率を示した. 錯化剤であるクエン酸ナトリウム添加量は, 濃度が高くなるにしたがって金属

イオンの錯安定化が進み、析出速度およびW含有量は急激な低下傾向を示した。よって、錯化剤の濃度は浴の安定性を維持できる最小限に抑えることが望ましいという

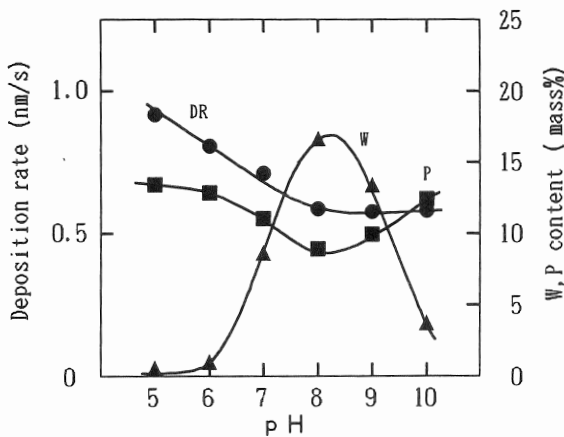


Fig.1 Effect of pH on W content(▲), P content(■) and deposition rate(●).
(Na_2WO_4 :0.08mol/L, bath temperature:353K)

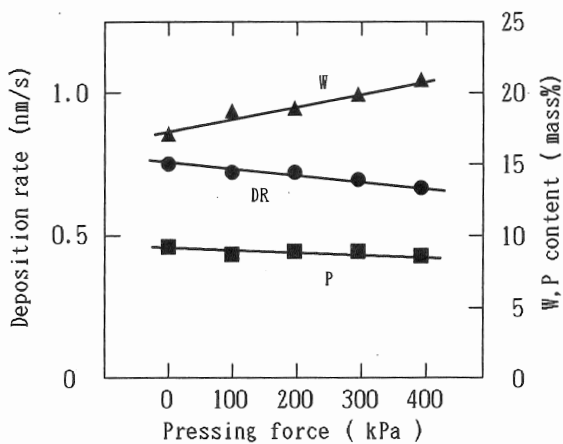


Fig.2 Effect of pressing force on W content(▲), P content(■) and deposition rate(●).
(Na_2WO_4 :0.08mol/L, pH8, bath temperature:363K)

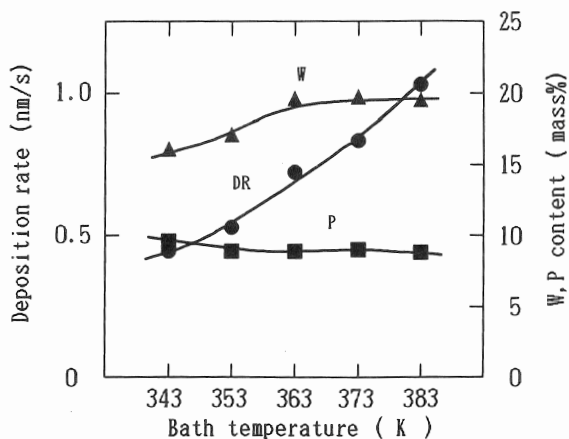


Fig.3 Effect of bath temperature on W content(▲), P content(■) and deposition rate(●).
(Na_2WO_4 :0.08mol/L, pH8, pressing force:196kPa)

結果が得られた。

以上の結果から、最適めっき浴は、タングステン酸ナトリウムが0.08mol/L、pH 8、クエン酸ナトリウムが0.10mol/Lの条件であり、加圧めっき法による実験は、この浴を用いて行った。

3.2 加圧力の影響

めっき浴温度を通常の無電解めっきが行われる363K一定として、めっき時の圧力条件が皮膜の析出速度および組成に及ぼす影響について調べた。その結果をFig. 2に示す。加圧力の上昇にともない、皮膜中のW含有量は増加する傾向を示し、逆にP含有量、析出速度は若干の減少傾向がみられた。すなわち、加圧によってW共析反応は促進されるが、一方でこの共析反応がNi-Pの析出反応を阻害するため、全体としての析出速度が低下する傾向を示したものと考えられる。また、P含有量の減少はW含有量の増加にともなう相対的なもので、Ni/P比としてはほとんど変化はない。

本実験で行った最大加圧力である392kPaの時、W含有量が21.4mass%の皮膜を得ることができた。さらに加圧力を上げることにより、W含有量のより高い合金皮膜の生成が期待できる。

3.3 反応温度の影響

加圧力を196kPa一定として、めっき浴温(反応温度)が析出速度に及ぼす影響をFig. 3に示す。浴温の上昇にともない、次亜リン酸の還元反応速度が高まることより、析出速度は増加傾向を示した。その増加率をNi-Pめっきの場合と比較してみると、1Kの浴温上昇に対する析出速度の増加量は、Ni-Pめっきの場合に約0.15nm/sKであるのに対し、Ni-W-Pめっきでは約0.02nm/sKと低い値に留まった。この原因の一つとして、皮膜のW含有量がめっき浴温の上昇にともない増加し、これによる析出反応の抑制効果が考えられる。

4 結 言

加圧法を利用した無電解Ni-W-Pめっきは、めっき時の圧力が析出皮膜中のW含有量に影響し、加圧によってW含有量が増加することが判明した。また、加圧することで、反応温度を高く設定することが可能となり、これにより、析出速度は約0.02nm/sKの割合で増加することが判明した。

参 考 文 献

- 1) 澤井秀夫, 逢坂哲彌, 表面技術, 42, (1991)888.
- 2) 逢坂哲彌, 音居文雄, 澤井秀夫, 金属表面技術, 32, (1981), 13.
- 3) 山岸憲史, 西羅正芳, 表面技術講演要旨, 83, (1991), 188.

超微粒子状二酸化チタンによるニトロセルロース ラッカーフィルムの耐光性改善

(1993年7月5日 受理)

安藤博美, 原田 修, 水谷茂章

キーワード: ニトロセルロース, ラッカー, 超微粒子状二酸化チタン, 耐光性

1 緒 言

現状の皮革仕上げの上塗りにニトロセルロース(NC)系ラッカーが多く使用されているが光による黄変, 硬化等の問題点がある. そこで, 著者ら¹⁻³⁾はNC系ラッカーの光劣化について検討し, 光安定剤, 可塑剤などが耐光性に影響を及ぼすことを報告した. 一方, 竹島ら⁴⁾は塩化ビニル樹脂に超微粒子状二酸化チタン(UF-TiO₂)を添加することにより紫外線(UV)による分解および変色が抑制されることを報告している. そこで, NC系ラッカーの耐光性を向上させる目的でUF-TiO₂の効果について検討した.

2 実 験

2.1 試料

NCはダイセル化学工業(株)より入手したDNタイプのRS20秒(硝化度11.84%, 粘度17.6CP, 揮発分31.4%および酸分0.0176%)を用いた. 可塑剤はフタル酸ブチルベンジル, フタル酸ジオクチルおよびひまし油(いずれも半井化学薬品(株)製)を用いた. これらの可塑剤を等重量混合し, 混合可塑剤とした. UF-TiO₂(かさ密度: 約80g/l, 粒度: 2~50nm)はデグッサ(株)製を使用した.

2.2 供試フィルムの調製

供試フィルムの調製は既報³⁾と同様にして行った. なお, 混合可塑剤の添加量はNCに対して75%とし, UF-TiO₂はNCと混合可塑剤の合計に対して0~1.0%の範囲で添加した. また, NCにUF-TiO₂を10%添加したフィルムを調製した.

2.3 光照射

UF-TiO₂を添加したラッカーフィルムの可視光照射は既報³⁾と同様にして行い, UF-TiO₂を添加したNCフィルムのUV照射は水冷式高圧水銀ランプ(ウシ

オ電機(株)製UM-452)を用いて行った.

2.4 試験項目および方法

NCの分子量の測定および破断時の伸びは既報³⁾と同様にして行った. なお, UF-TiO₂添加ラッカーフィルムの場合はフィルターによりTiO₂を除去したTHF溶液を分析に供した. また, 電子スピン共鳴(ESRと略記する)は日本電子(株)製JM-E-3X型ESR測定装置を用い, 通常のXバンドで, 標準試料としてMn²⁺/MgOを用いた. UV照射を行った後のUF-TiO₂添加NCフィルムは直ちに空洞内に入れ, 室温で測定を行った.

3 結果と考察

3.1 NCの平均分子量の変化

UF-TiO₂未添加(以下未添加と略記する)および添加量を変化させたNCラッカーフィルムに可視光照射を行った場合の分子量の保持率の変化をFig. 1に示す. 未添加は可視光照射により保持率が速やかに低下し, 添加量が0.25%までは保持率は未添加より若干高い程度であり, このことはUF-TiO₂の光遮断効果が少なく, NCの主鎖の切断が抑制されなかったものと考えられる. 添加量が0.5%以上では保持率は未添加よりも顕著に大きくなり, フィルムの白色度も増加し, UF-TiO₂の光遮断効果が生じたものと考えられる.

3.2 破断時の伸びの変化

未添加および添加量を変化させたNCラッカーフィルムの可視光照射による破断時の伸びの保持率の変化をFig. 2に示す. 未添加の保持率は光照射時間とともに急速に低下した. UF-TiO₂添加量が0.25%までは保持率が未添加よりも低くなり, 光遮断効果が少なく, 伸びにおける可塑剤の影響が大きいことから可塑剤の光分解が考えられ, このことは分子量測定時の液体クロマトグラフ中の可塑剤のピークの変化より推察される. 一方,

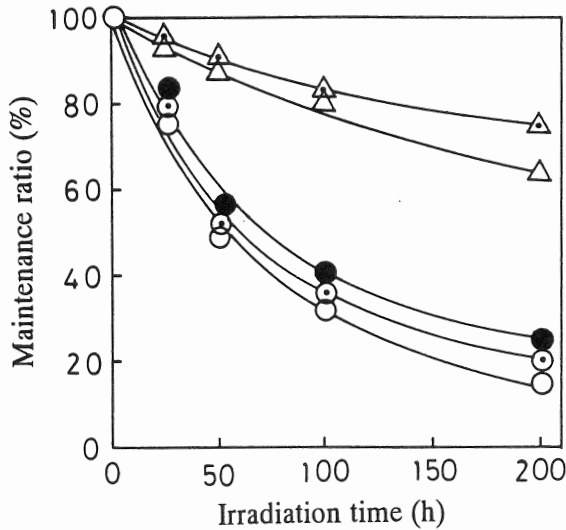


Fig.1 Change of maintenance ratio for number average molecular weight(Mn) on NC film added UF-TiO₂ by light irradiation.
(○:Non-addition, ○:0.1%, ●:0.25%, △:0.5%, △:1.0%)

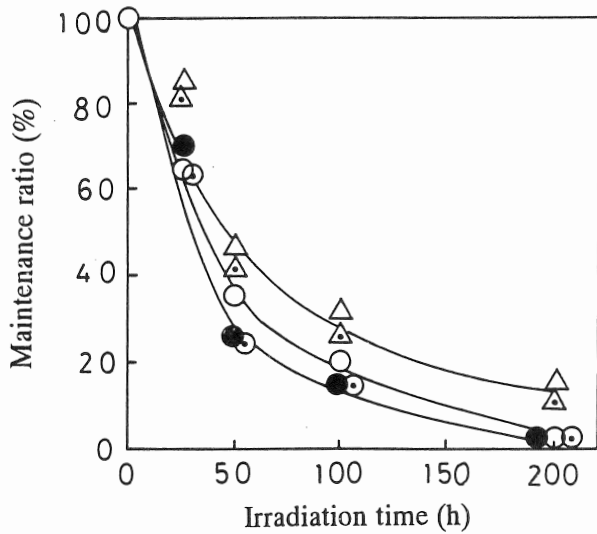


Fig.2 Change of maintenance ratio for elongation at break on NC film added UF-TiO₂ by light irradiation.
(○:Non-addition, ○:0.1%, ●:0.25%, △:0.5%, △:1.0%)

UF-TiO₂添加量が0.5%以上では保持率は未添加より大きくなり、光遮断効果がうかがえる。

3.3 ESRスペクトルの変化

NC単独とUF-TiO₂を添加したNCフィルムのUV照射によるESRスペクトルの変化をFig. 3に示す。UV照射90分後において、NCでは低および高磁場側にニトロ基に起因するジアルキルおよびアルキルアルコキ

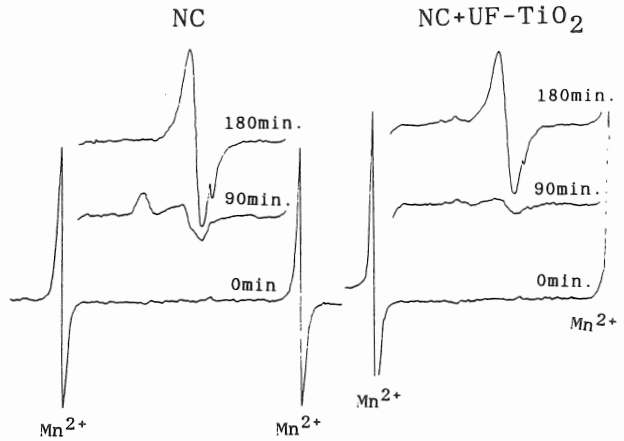


Fig.3 ESR spectra of UV-irradiated NC film and NC film added UF-TiO₂ in air.

シルニトロオキサイドラジカルのシグナルが見られる。さらに、中央にこれらのシグナルと重複してNCの主鎖の分解に起因するアルコキシルおよびペルオキシル等のラジカルが見られる⁵⁾。しかし、UF-TiO₂を添加したNCではそれらのシグナル強度が弱く、UF-TiO₂を添加することによりNCのUV劣化が抑制されることがわかる。このことはUF-TiO₂の光遮断効果に起因し、前述したNCの分子量低下の抑制に対応すると考えられる。

4 結 論

NCラッカーフィルムの耐光性を向上させる目的でUF-TiO₂の効果について検討した。その結果、UF-TiO₂を添加することによりラッカーフィルムの破断時の伸びおよびNCの分子量の低下が抑制され、UF-TiO₂の光遮断効果とUF-TiO₂がNC中におけるラジカルの発生を抑制することによるものと考えられた。

参 考 文 献

- 1)安藤博美, 山岡昭美, 佐伯 靖, 杉田正見, 皮革化学, 35, 123(1989).
- 2)安藤博美, 山岡昭美, 佐伯 靖, 杉田正見, 皮革化学, 35, 191(1990).
- 3)安藤博美, 杉田正見, 安積敬嗣, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, No. 2, 37(1992).
- 4)竹島鋭機, 川野敏範, 水木久光, 色材, 59, 404(1986).
- 5)J. Yamauchi, H. Ando, A. Yamaoka, Makromol. Chem., Rapid Commun., 14, 13(1993).

再鞣剤としてのタマリンドタンニンの基礎的性質の検討

(1993年7月2日 受理)

中川和治・水谷茂章・杉田正見・籠谷常則*¹・葦名 毅*¹・琴川直樹*¹・山本 明*¹

キーワード：タマリンド，再鞣剤，植物タンニン

1 緒 言

タマリンドタンニン（以下タマリンドと略す）は現在食用色素材料として利用されているが，新しい用途として皮革製造における再鞣剤として利用できるかどうかについて検討した。再鞣剤としての利用の可能性を検討するにはクロム革を用いて再鞣試験を行い，再鞣革の官能特性を対照革と比較するのが一般的である。しかし，入手したタマリンドの量が少ないため，今回はクロム革から採取した小さい試験片を再鞣し，熱収縮温度となめし度についての評価を行った。また，タマリンドの利用の可能性を検討するための対照として，現在皮革製造の再鞣剤として最もよく利用されているミモザFSを使用した。

2 実験方法

2.1 植物タンニンエキスの分析

タマリンドとミモザFS（川村通商）は入手したものをそのまま用い，JIS K6504 に準じて植物タンニンエキス

の分析を行った。植物タンニンエキスの分析に用いた供試皮粉の分析結果をTable 1 に示す。

2.2 クロム革

北米産塩蔵成牛皮から常法に従って靴甲革用のクロムなめしを施し，シェービングマシンにより厚さを1mmに調整した。そのバット部付近から15cm×20cmの試験片を36枚採取し，3枚を1組として再鞣試験に供した。なお，クロム革の液中熱収縮温度は117℃であった。

2.3 再鞣試験

直径30cm，幅16cm，回転速度25rpmのドラムを使用し，以下の処方再鞣試験を行った。使用した水および薬品の添加量はシェービング後のクロム革の重量に対する百分率で示す。

中和：300%水(40℃)で5分水洗後，150%水(40℃)，1.5%ギ酸ナトリウムおよび0.5%炭酸水素ナトリウムで60分回転した。

再鞣：300%水で10分水洗後，1%加脂剤ソフタノールSCB（泰光油脂），3%無水硫酸ナトリウム，3%合成タンニンタニガンOS（Bayer）および10，20，30%のタマリンドあるいはミモザFSで3時間回転した。60%水（45℃）を添加し，10分回転した。

加脂：210%水(50℃)，1%デルミノールリッカーEM B（Hoechst），1%#609（泰光油脂），0.5%コリポールICA（Stockhausen），0.5%インメルガンA（BASF）および1%カチオンSK（泰光油脂）（以上の5種類の薬品はいずれも加脂剤）で30分回転し，0.5%ギ酸（1:5）で15分回転した。300%水で10分水洗した。

風乾後，へら掛けした。再鞣革の化学分析はJIS K6550 に準じて行った。

3 結果と考察

3.1 タマリンドタンニンの分析結果

植物タンニンエキスの分析に使用した皮粉は，植物タンニンエキスの分析方法に記載されている皮粉の規定（JIS K6504の3.3.4）——白色または淡黄色の繊維状粉末，灰分0.3%以下であって，その7gを10.0mmol/l塩

Table 1 Analytical results and defined values of hide powder for analysis of vegetable tannin extracts*

test items	hide powder
magnitude (210-840μm)(%)	25.1 (<1000μm)
moisture of unprepared samples(%)	0.3
moisture of prepared samples (%)	—
total ash(%)	0.1
hide substance (%)	79.3
soluble solid (%)	0.7
pH	5.3

* JIS K 6554

皮革工業指導所

* 1 ヤエガキ醗酵技研(株) 〒670 姫路市林田町

化カリウム溶液 100mlで振り混ぜ、液のpHを測定したとき5.0~5.5であり、また非タンニン分量の際の空試験で、4 mg以上の固形分を残さないもの——を満たしていた。そこで、この皮粉を用いてタマリンドの性状を分析した。その結果、水分、全固形分、可溶性固形分およびタンニン分はミモザFSと同程度であった (Table 2)。市販の植物タンニンのタンニン分は概ね60~80%であり¹⁾、タマリンドも他の植物タンニンとそれほど違いはないと考えられる。

Table 2 Analytical results of vegetable tannin extracts*

test item	tamarind	mimosa FS
moisture (%)	8.5	8.6
total solid (%)	91.5	91.4
soluble solid (%)	88.5	90.2
insoluble solid (%)	3.0	1.2
non-tannin (%)	27.8	30.1
tannin (%)	60.7	60.1
pH	5.1	4.3

* JIS K6504.

3.2 タマリンドによる再鞣革の性状

タマリンドによる再鞣革とミモザFSによる対照革の液中熱収縮温度 (耐熱性の尺度) をFig. 1に示す。タマリンド再鞣革と対照革の液中熱収縮温度はいずれも植物タンニンの使用量の増加とともに上昇した。通常の再鞣剤

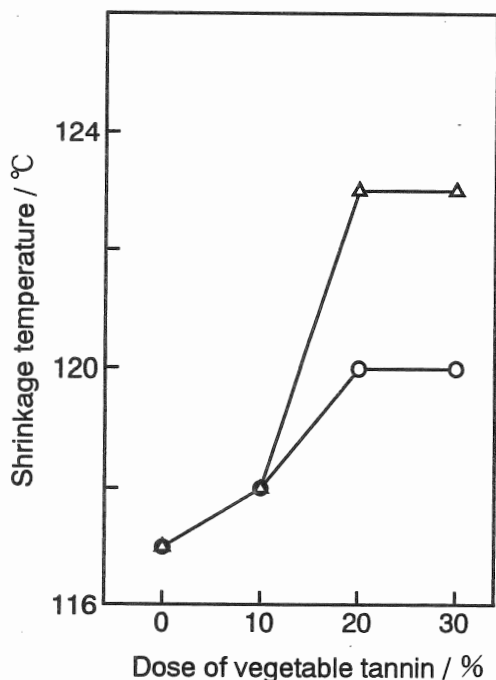


Fig. 1 Shrinkage temperature of retanned leathers. ○ : tamarind, △ : mimosa FS

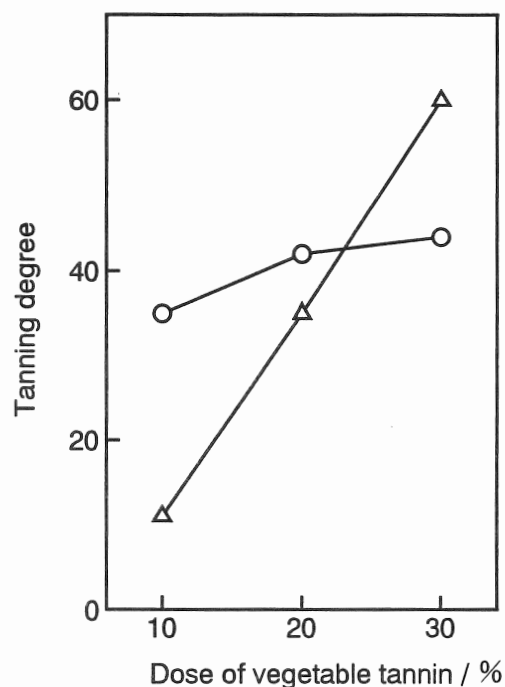


Fig. 2 Tanning degree of retanned leathers
○ : tamarind, △ : mimosa FS

の使用量は10%前後であるので、この使用量ではタマリンドはミモザFSと同程度に液中熱収縮温度を上昇させる。皮が鞣されたかどうかの指標である液中熱収縮温度を上昇させることから、タマリンドは再鞣剤として利用できる可能性があると考えられる。

しかし、液中熱収縮温度だけでは植物タンニンのクロム革への吸着量はわからない。そこで、タマリンド再鞣革とミモザFS対照革のなめし度を測定した (Fig. 2)。再鞣革のなめし度は対照革に比べて使用量に対する変化の度合いは低かった。タンニン分の皮への充填性の尺度であるなめし度は、タマリンドでは使用量の増加によって少し上昇する傾向は見られるが、ミモザFSのような顕著な変化ではなかった。タマリンドは、この再鞣処方では少ない使用量でも高いなめし度を示し、ミモザFSとは異なった挙動を示すと推察される。

4 結 論

タマリンドタンニンの分析結果および再鞣革の熱収縮温度となめし度の結果から、現在使用されているミモザFSと同様、タマリンドタンニンがクロム革の再鞣に利用できる可能性を認めた。

参 考 文 献

- 1) 日本皮革技術協会, "皮革科学", 名誠企画, (1988), p. 5.

3 . 平成 4 年度研究課題抄録

産学官共同開発研究（県単独事業）

- 1 軽量・高強度の先端金属複合材料の研究開発

広域共同研究事業（国庫補助事業）

- 2 高性能・高機能エラストマー系複合材料の開発に関する研究
（全体テーマ：先端的複合材料の創製及び加工に関する研究）

先端型重要地域技術共同研究（国の委託研究）

- 3 先進バイオ材料の創製加工技術－ペプチド結合試薬の開発－

戦略的地域技術形成事業（国庫補助事業）

- 4 検査工程高度化のための光エレクトロニクス技術の開発
（全体テーマ：近畿地域加工組立産業の生産工程知能化技術形成）

官民連帯共同研究（県単独事業）

- 5 ガラス及びCFRPの化学的・物理的耐久性及び透明性の研究
6 非破壊検査法の研究
（全体テーマ：ガラス及び炭素繊維複合材料（CFRP）の大型建造物への適用に関する研究）

重要地域技術共同研究事業（県単独事業）

- 7 イオンビームスパッタリング法，CVD法による機能膜の作製
8 補強用繊維の表面改質技術に関する研究 ----- [実績はノートに掲載]
9 イオンプレーティング法で作製したBN膜の大気中での変質
（全体テーマ：素材加工における高度表面処理技術の開発研究）

バイオ技術共同研究事業（大学との共同研究）（県単独事業）

- 10 生体模倣膜の作製と構造及び性質に関する研究－電気化学的非線形応答による市販飲料の識別－
－機能性素材の分子認識能に関する研究－

工業技術改善研究（県単独事業）

- 11 含油脂食品の新規物質による酸化防止に関する研究
12 窯業原料の高品位化に関する研究
13 木質ボードの寸法安定性向上に関する研究
14 レーザ加工における高効率化に関する研究
15 多層プリント配線板の振動解析－境界条件の影響－
16 鉄系硬質材料の開発に関する研究
17 高分子系加工剤の水溶化に関する研究－スチレン-メタクリル酸共重合物の水溶化－
18 無溶剤化仕上げ技術に関する研究

高分子系廃棄物の再資源化研究（県単独事業）

- 19 高分子廃棄物の再利用に関する研究－発泡スチレン廃材の再利用について－

生産工程の合理化・省力化に関する研究（県単独事業）

- 20 検査・手直し工程の合理化・省力化に関する研究

デザイン開発研究事業（県単独事業）

- 21 食生活・文化形成に係わる地場産業製品デザイン開発

鞣製工程合理化・省力化研究事業（国庫補助事業）

- 22 鞣製工程の合理化・省力化に関する研究－皮革鞣製工程のシステム化に対する基礎検討－

経常研究

- 23 コメ澱粉の構造に関する研究
- 24 多孔質物体における流れのコンピュータ解析
- 25 リン酸カルシウム化合物とコラーゲンとの反応機構に関する研究
- 26 X線を用いた構造評価技術に関する研究
- 27 機能性セラミックスの材料設計に関する基礎研究
- 28 孔あき材の乾燥方法の開発
- 29 プラズマ技術による高分子材料の表面改質に関する研究
- 30 X線分析による高分子材料表面の評価
- 31 ゴムと無電解めっき面との接着に関する研究 - 合金めっきについて - (甲南大学との共同研究)
- 32 ポリフェニレンエーテル樹脂とポリオレフィン樹脂の高性能ポリマーアロイの開発
- 33 グラフトによる高分子材料の表面改質
- 34 ウレアグリースの高温硬化現象の解明に関する研究
- 35 インサート金属を用いた新材料の接合技術に関する研究 (大阪大学との共同研究) --- [実績はノートに掲載]
- 36 機械部品の表面品位の向上に関する研究
- 37 構造材料の損傷・破壊に関する研究
- 38 磁気浮上による精密位置決めに関する研究
- 39 白色光散乱を用いた粒子径測定法に関する研究 - 屈折率の影響に関する検討 - --- [実績は研究報告に掲載]
- 40 両眼立体視による障害物認識技術に関する研究 (神戸大学と共同研究)
- 41 エネルギー最小化原理を利用した領域抽出技術に関する研究
- 42 高度快適性を付与させる地場産業のデザイン開発に関する研究
- 43 プラズマ浸炭による金属表面の高炭素濃度化とその機械的性質について
- 44 複合めっきにおける粒子共析に関する研究
- 45 ステンレス鋼の脱クロム現象と耐食性に関する研究
- 46 接触部品に適しためっき皮膜の作製に関する研究
- 47 チタンの陽極酸化を利用した表面改質
- 48 チタン合金の組織制御による力学的性質の向上に関する研究
- 49 無電解ニッケルめっき上の酸化物皮膜生成に関する研究
- 50 難削材の超精密切削加工に関する研究
- 51 機械刃物の強度試験に関する研究
- 52 微細炭化物粒子を分散させたニッケル-クロム系肉盛合金の開発に関する研究
- 53 機械加工表面粗さの三次元評価に関する研究
- 54 全自動染色システムによる染色技術に関する研究 (2) - ポリエステル/綿混紡糸の染色 -
- 55 植物染料による染色技術に関する研究 (5) - 異種植物染料の重ね染 -
- 56 撚係数および撚加工条件が織物企画設計に及ぼす影響に関する研究
- 57 産業資材用織物の耐久性評価技術に関する研究 - 繰返し引張試験の評価方法 -
- 58 ゼラチン加工織物の開発研究
- 59 織物製品の品質向上に関する研究 - 繊維の熱収縮の研究 -
- 60 コンピュータ手法による靴下デザインの開発
- 61 空間座標測定機を用いた織物製品イメージ表現方法に関する研究
- 62 繊維の改質加工に関する研究 (1) - 繊維内重合法による絹繊維の改質 -
- 63 皮革製造工程の要因が革の官能特性に及ぼす影響
- 64 製革副産物の複合材料への応用に関する研究
- 65 革の加工特性に関する研究 - 革漉きが機械的性質に及ぼす影響 -
- 66 革のエンボス保持に関する研究
- 67 エラスチン分解酵素の皮革製造への応用
- 68 非クロムなめしに関する研究
- 69 ゼラチンの製造技術に関する研究
- 70 3価イオンの皮との相互作用の基礎的検討 - ランタノイドイオンの(クラウンエーテル)による溶媒抽出 -

1. 軽量・高強度の先端金属複合材料の開発研究

元山宗之, 林行信, 平井章夫, 高谷泰之, 高橋輝男, 柏井茂雄*1, 吉岡秀樹, 石原嗣生, 山田和俊, 兼吉高宏

無機材料部, *1 企画情報部

1 緒言

軽量・高強度の金属複合材料の開発を目的として, メカニカルアロイング(MA)法によるホウ化物分散強化アルミニウム合金, およびAl-Nb系金属間化合物複合材料の作製, さらに, Nb粉末とアルコール, ヘキサンとのMAによる反応について検討した。また, プラズマ粉末肉盛溶接(PPW)法により作製したNbC分散肉盛合金皮膜の化学的性質および擬HIP法における処理温度, 昇温速度, 処理圧力が固化成形に及ぼす影響について検討した。

2 実験方法

MA法では, 出発材料としてAl, Nb, TaH₂および無定型Bの各粉末を使用し, 高エネルギーボールミルによりAl-M-B(M=NbおよびTa)系混合粉のMAを行い, その後熱処理することにより, 合金内部でin situにホウ化物粒子を析出させる方法について検討した。一方, Al-Nb系金属間化合物では, Al, Nb, Bの各粉末をAl₃Nb-xvol%NbB₂(x=10, 20, 30)の組成に配合し, MA処理した後, HIP処理によりバルク体を作製した。また, Nb粉末をメチルアルコールあるいはヘキサン中でMA処理し, X線回折測定, EPMAによる炭素の状態分析を行った。

PPW法では, 粒径60~150μmのNbC粒子を各種アルミニウム合金に肉盛溶接した。得られた肉盛合金について硬さ測定, 腐食試験および電気化学的測定を行い, 耐食性について検討を行った。

擬HIP法では, 出発材料としてTi, Alの各粉末を用いAl₃Tiの組成に配合, 混合した。混合粉末をプレスによりプリフォーム材に成形し, 内熱型擬HIP処理を行った。その際, 初期密度, 処理圧力, 処理温度, 昇温速度を変化させ, 試料の緻密化に及ぼすそれらの影響を調べた。

3 結果および考察

3.1 粒子分散強化アルミニウム合金

Al-Nb-B系混合粉末では72ksのMA処理により, 自己燃焼反応が生じ, Al₃Nb金属間化合物が生成した。一方, Al-Ta-B系混合粉末では, MA処理によりTa-Al固溶体を得られた。Al-Nb-B系MA粉末を熱処理することにより, 873KでNbB₂分散強化アルミニウム合金粉が得られ

た。Al-Ta-B系MA粉末を熱処理すると673Kで反応が終了し, TaB₂分散強化アルミニウム合金粉が得られた。析出したNbB₂, TaB₂はともに回折ピークがブロードであり, かなり微細な粒子であると考えられた。

3.2 NbB₂分散Al₃Nb金属間化合物

X線回折測定の結果, 72ks以上の処理時間でAl₃NbおよびNbB₂相が生成した。この際, Bの配合比を変えることによりNbBを生成させることができた。MA粉末を焼結させることにより, NbB₂分散Al₃Nb複合材を作製できた。さらにHIP処理により, より低温で緻密なバルク材が作製できた。HIP材では1μm以下の非常に微細な針状のNbB₂が分散していた。また, 母相となるAl₃Nbもサブミクロンサイズの微細結晶粒であることがわかった。

3.3 Nb-ヘキサン, Nb-メチルアルコール系のMA

Nb-ヘキサン系では, 36ksでNbH_{0.89}, 72ksでNbCの生成が認められた。また, ヘキサンの量を増すとこれらの反応が遅れる傾向が認められた。一方, Nb-メチルアルコール系では90ksでNbH_{0.89}が, 216ksでNbCの生成が認められた。炭素の状態分析の結果, X線回折において, NbH_{0.89}のみが認められる場合にも炭素が存在し, Nb₂Cの状態に近いスペクトルが得られた。

3.4 NbC粒子分散アルミニウム肉盛合金の耐食性

NbCを分散させたアルミニウム合金は, 母材の約2倍の硬度を示した。塩化ナトリウム水溶液中における肉盛合金の分極挙動は, アノード電流がただちに増加し, 活性溶解反応を起こした。また, 硫酸ナトリウム水溶液中の浸漬試験では, マトリックスがNbC粒子との界面で溶解し, 耐食性は期待できなかった。陽極酸化などの表面処理を用いて耐食性を向上させる必要があると考えられた。

3.5 擬HIP処理における処理条件の影響

Al₃Tiの燃焼合成反応はAl溶解後に起こるが, 昇温速度が遅くなるにしたがい燃焼合成反応から固相拡散による反応へと移行した。加圧下での反応により反応時の体積膨張が抑えられ, 80MPa以上の処理圧力で緻密なAl₃Tiの製造が可能であった。固相拡散による反応では低い処理圧力でも緻密化が可能であったが, 昇温速度が速くなると, 燃焼合成時に液相が生じ凝固収縮を伴うため, より高い処理圧力が必要であった。

2. 高性能・高機能エラストマー系複合材料の開発に関する研究

奥村城次郎, 長谷朝博, 石原マリ, 森 勝, 池田 潔, 角田和成, 山口幸一

有機材料部

1 緒 言

熱可塑性エラストマーはゴムとプラスチックの中間的な材料で、用途の拡大とともに金属に代わる材料として、あるいはゴム、プラスチックでは使用できないような製品、部品としての応用が期待されている。そこで、高強度、高弾性率、耐熱性などの性能、機能をもつ複合材料を得るために、熱可塑性エラストマーと各種短繊維との複合化について検討した。

2 実験方法

熱可塑性エラストマーとして水素添加スチレン-イソプレングブロック共重合体(SEPS)、短繊維としてポリエステル、ビニロン、アラミドおよびポリアリレートを用いた。

SEPSと各種短繊維との複合化は密閉式混練機(ラボプラストミル)および二軸の反応押出成形機により行い、さらにロールで短繊維を一軸方向に配向させた。

得られた複合体の特性は応力-ひずみ(S-S)曲線、動的粘弾性などにより評価した。

3 結果と考察

SEPSと各種短繊維をラボプラストミルによるバッチ方式により複合化すると、得られた複合体はロール列理方向では高強度、高弾性率の繊維型挙動を示し、90°方向ではゴム型挙動を示した。Fig. 1にはこれらの複合体の代表的なもののS-S曲線を示す。ロール列理方向ではポリアリレート短繊維の充てん量が多くなるとともに引張強さは大きくなった。引張強さは他の短繊維との複合体よりも大きくなり、15vol%の充てん量では約37MPaとなった。90°方向では繊維充てん量が多くなるとともに伸びが著しく小さくなった。

さらに高強度、高弾性率の複合体を得るために、繊維の表面処理について検討した。表面処理剤としては酸変性水素添加スチレン-イソプレングブロック共重合体、酸変性水素添加スチレン-イソプレントリブロック共重合体、レゾルシン・ホルマリン・ラテックスおよびシランカップリング剤を用いた。処理剤の種類あるいは処理条件によって効果は異なるが、各短繊維を表面処理する

ことにより、複合体の引張強さは未処理の場合に比べてポリエステルでは最大で1.4倍、ビニロンでは1.2倍、アラミドでは1.1倍、ポリアリレートでは1.3倍となった。特に、ポリアリレート短繊維との複合体では引張強さが約41MPaとなり、最も高強度の複合体となった。

これらの複合体の動的粘弾性を測定した結果、特に高温側ではSEPSのみに比べて貯蔵弾性率は高くなり、繊維充てん量が多くなるとともに耐熱性が向上した。

二軸の反応押出成形機による連続方式による複合化も可能で、低伸びにおいて高弾性率を有する複合体となることが分かった。

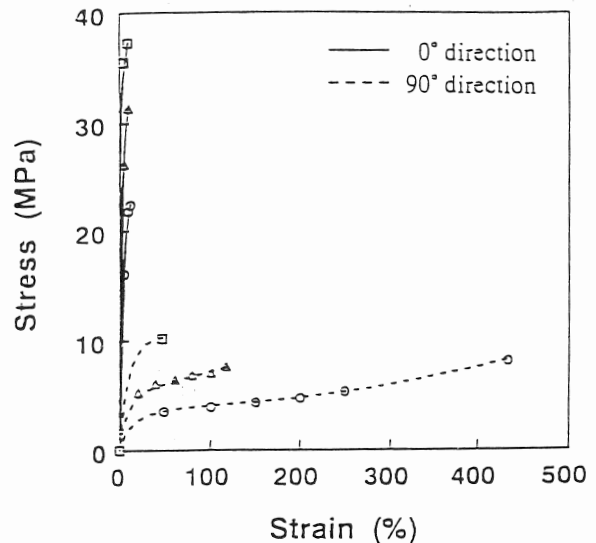


Fig.1 S-S curves of composite(polyallylate/SEPS).
Mixing temperature:100 °C
Fiber length: 6mm
○ :5vol%, △ :10vol%, □ :15vol%

4 結 論

バッチ方式のラボプラストミルでSEPSと各種短繊維を混練し、さらにロールで短繊維を一軸方向に配向させることにより、高強度、高弾性率を有する複合体が得られ、各種短繊維を表面処理することにより複合体はさらに高強度、高弾性率となった。また、反応押出成形機を用いることによって、連続的な複合化が可能であることを思いだした。

3. ペプチド結合試薬の開発

藤村 庄, 毛利信幸, 安井三雄, 松下 啓, 井上守正*¹, 隅田 卓*², 原田 修*², 前川季義, 新井祥文

開発部, *1 企画情報部, *2 皮革工業指導所

1 緒 言

機能性を持つペプチドを基板に固定し、その機能を十分に発揮させるには、当該ペプチドを高密度に集合・配向化させるとともに、ペプチドと基板を結合させる接着剂的な働きをする結合試薬（リンカー）が必要となる。ペプチドと基板の結合部位は、ペプチドの機能発現を阻害する可能性のあるペプチド機能中心部位近傍であってはならないため、ペプチドの分子レベルで結合部位を指定できることが望ましい。その一つの方法として、リンカーとアミノ酸をあらかじめ反応させて、リンカーアミノ酸を合成し、このリンカーアミノ酸をペプチド合成時に任意の部位に組み込むことを基本構想とした。これらのリンカーアミノ酸の基板との結合に係わる結合様式は、その基板の種類によって異なり、さらに設計されたペプチド分子の機能によっても異なることが予想される。

本研究では、導電性基板への化学修飾法や基板へ固定化されたごく微量のペプチドの定量方法の確立などに関する基礎的研究を行った。

2 実験方法

2.1 チオールの金表面への吸着と表面変化の測定

n-オクタデシルメルカプトタン(ODM)と4-アミノベンゼンチオール(ABT)で金線を修飾した。ODMおよびABTの金線修飾確認は、3 mmol/lの $K_3Fe(CN)_6$ と1 mmolのKClの水溶液を用い、三角波ボルタングラムで行った。表面変化は関数波発生器、ポテンシオンスタットを付した電気化学測定装置を用いて電気化学的非線形応答を測定した。入力電圧は、周波数1 Hzの正弦波である。

2.2 水晶振動子の周波数の測定

溶液中で発振可能な発振回路並びに、周波数測定器定電圧装置を付した測定装置を作製した。周波数が5~15 MHzのATカットの水晶振動子を取りつけ、GP-IB経由でパソコンに取り込みデータ処理を行った。

2.3 水晶振動子表面へのカルボキシメチルセルロース(CMC)膜の作成とポリマー溶液の調製

水晶振動子表面にAgCl薄膜を作成し、CMC希釈液を所定量キャストし、絶乾とした。ポリマーは2-hydroxyethyl-methacrylate(2-HEMA)とmethylmethacrylate(MMA)から重量平均分子量20,000のポリマーを合成し、アセトンで

所定量に希釈して用いた。

3 結果と考察

ODMで金電極を修飾することにより、金電極表面はアルキル鎖に覆われ、導電性がなくなる。ボルタングラムの結果から、簡単に電極表面の修飾状態が確認できることが分かった。修飾させるチオールをABTにすると、修飾電極は $K_3Fe(CN)_6$ のFeの $2^+ \leftrightarrow 3^+$ の反応に反応するようになる。そこで金電極では応答せず、ABT修飾電極で応答するチトクロムCを用いたところ、修飾電極は明確に反応した。それゆえ、機能性ペプチドの所定の位置にSを持つ化合物を組み込めば、金表面にペプチドを導入することが可能であると推定される。

一方、固-液界面の電気化学系では容量と電導度が電圧に依存し変化する。このため、正弦波の電圧を入力すると、入力電圧と応答電流で描ける電圧(E)-電流(I)ループは楕円の歪んだものになる。裸の金電極とABT修飾電極を用いて、各種水溶液の電気化学的非線形応答を調べたところ、それぞれの溶質に特有のE-Iループが得られた。このことから、電気化学的非線形性には水溶液中の溶質の情報と共に、電極表面の情報も得られることが分かった。

水晶振動子は、その電極表面の重量変化に伴い、発振周波数が直線的に低周波側にシフトすることが知られており、近年、この手法は溶液中でも可能であることが見出されている。今回作製した発振回路は10MHzでアセトン中で正常発振が可能であった。重量平均分子量20,000の親水基を持つポリマーは直径5mmの電極上に飽和吸着させた時、発振周波数は130Hz程度シフトし、吸着重量に換算すると156ngであった。さらにこれらのポリマーは吸着有効表面積から計算すると、吸着表面でポリマー1分子が占有する面積の半径が0.2~0.23nmであることがわかった。これらのポリマーは溶液中での慣性自乗半径が0.3~0.35nmであることから、かなりの変形を受けることが明かになった。これらのことからペプチドやタンパク質などの基板への固定化量の測定に、圧電水晶振動子法が利用できる可能性があり、特に微量の定量法として有効であると考えられる。

4. 検査工程高度化のための光エレクトロニクス技術の開発

加藤敏春, 三宅輝明, 一森和之, 坂本豊和, 北川洋一, 松本哲也, 金谷典武, 中里一茂
石川 齊*¹, 植村 勇*¹, 脇坂彰一*¹

電子部, * 1 企画情報部

1 緒 言

従来から生産工程の自動化が数多く試みられてきたが、いずれも単純な反復機能の自動化に留まっておき、熟練作業者の経験と勘による高度な認識処理機能を模倣するところまでには至っていなかった。中でも目視検査工程は、最も自動化が遅れている分野である。近年では、製品の高度化、高品質化にともない、検査項目、範囲の拡大、精度、検出感度の向上のため、複数台のカメラを必要とする場合が多くなっており、多くの画像信号をコンピュータへ伝送することが必要となってきている。そこで本研究では、複数の画像信号を1本の光ファイバで伝送する多重化伝送装置の開発を行った。

2 構 成

光信号の伝送における多重化には、周波数多重と波長多重による方式があるが、多重度を上げた場合でも伝送信号の劣化を防ぐことのできる方法として波長多重による構成をとることとした。

試作した波長多重光伝送路のブロック図をFig. 1に示す。光源に670, 780, 850, 1300nm帯のレーザダイオードを用い、合波・分波器には高分子光導波路(PCZ:ポリカーボ

ネートZ)を利用した4波長多重の光伝送路とした。従来、利用されていた光ファイバ融着型の合波・分波器は、使用できる波長帯域が1300, 1500nmに限定されていたのに対し、PCZを用いた光導波路は、1130, 1200, 1400nmに吸収のピークが存在する以外は、光通信に使用される波長帯域で非常に高い透明度を有していることから、これを利用した。分波器において波長を選択する方法としては、バンドパスフィルター(BPF)を用いる方法とダイクロイックミラー(DM)を用いる方法を検討することにした。これらの方式は、前者が複数のコンピュータに各々1つの画像信号を、後者が1台のコンピュータに複数の画像信号を伝送する場合を想定したものである。また、各方式において、実際に製作する場合における技術的な問題を合わせて評価することも目的とした。

3 伝送特性の評価と考察

伝送特性の評価は、画像信号(NTSC)の特性評価としての国際規格であるCCIR勧告にもとづく測定法により行った。その結果、DM系、BPF系共に、伝送帯域、S/N比、微分利得、微分位相、ラインスロープ、フレームスロープの規格を十分満たす特性を有していることが確認できた。このように、伝送信号の品質という点では2つの分波方式の間に差は認められなかったが、構造上の問題としてDM単体では波長の分離が不十分なため、ミラーと出力コネクタの間にBPFを挿入する必要があった。また、分波器への入力コネクタと出力コネクタの間隔がBPF系に比べてDM系は大きくなるため、光軸の調整が複雑であった。これらの理由から、分波器としてはBPF系の方が有効であると考えられる。

4 ま と め

波長多重方式による信号伝送について検討を行い、4波長多重光信号伝送路の試作を行った。信号の伝送特性を測定した結果、十分良い特性を有していることが確認された。また、分波器としてBPFとDM方式について検討した結果、伝送された信号の品質は同程度だが、製作上の問題からBPF方式の方が優れているという結果が得られた。

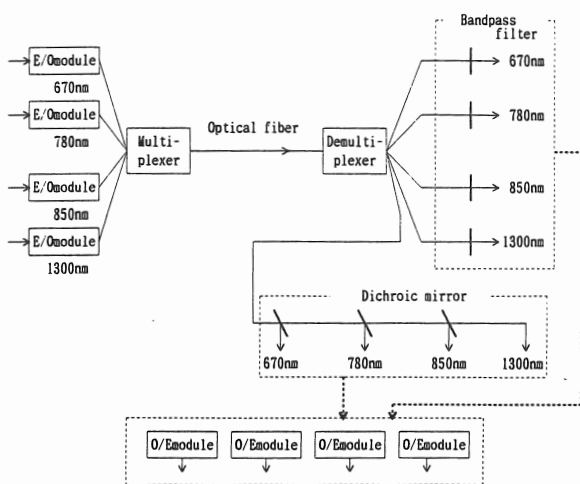


Fig.1 Block diagram of 4-wavelength-multiplexing optical transmission system.

5. ガラス及びCFRPの化学的・物理的耐久性及び透明性の研究

河合 進, 石間健市, 吉岡秀樹, 石原嗣生, 林 行信, 元山宗之

無機材料部

1 緒 言

高層ビルディング, 巨大モニュメントなどの大型建造物における外観および機能などが多様化し, 近代建築の自由奔放なデザインを実現するために透明性に優れたガラスを構造材料として活用することが望まれ, 強度, 安全性, 安定性, 加工性などの要素技術の開発が必要とされている. 本研究では, 鉄含有量の少ないガラスを作製し, このガラスの水熱条件下における化学的耐久性試験を行い, 光透過率の変化および不透明化防止技術について検討した.

2 実験方法

ガラスは $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{CaO} \cdot 73\text{SiO}_2$ (wt%)の組成となるよう高純度試薬を用いて調合し, 白金るつぼ中, 1500°C で1時間溶融後, 急冷して作製した. 得られたガラスは, $15 \times 15 \times 2\text{mm}$ の大きさに切断, 鏡面研磨した. ガラスの化学的耐久性は, ミニオートクレーブ(内容積60ml)を用い, $80 \sim 200^\circ\text{C}$ の所定温度で1~72時間保持した試料について, 分光光度計による透過率の測定およびX線回折による生成物の同定により評価した. また, ガラスの化学的耐久性に及ぼす窒素導入の効果についても検討した.

3 結果と考察

3.1 ガラスの化学的耐久性

ガラスの 80°C , 72時間処理では, 試料表面の変化は全く認められず, 透過率も変化しなかった. 120°C , 6時間以上では, ガラス表面に白濁が認められるようになり, 温度の上昇, 時間の増加とともに透過率は減少し, 200°C , 12時間では透過率は25%まで低下した. Fig. 1に示した 120°C 処理試料のX線回折結果によると, 24時間処理までは非晶質であるが, 48時間以上では回折ピークが確認され, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ のようなケイ酸ナトリウム水和物が生成した. このような結晶生成物が析出した試料では, ガラス表面を洗浄しても光透過率は回復しないが, 非晶質状態の反応生成物は洗浄によって除去可能であり, 光透過率も回復することが明らかになった.

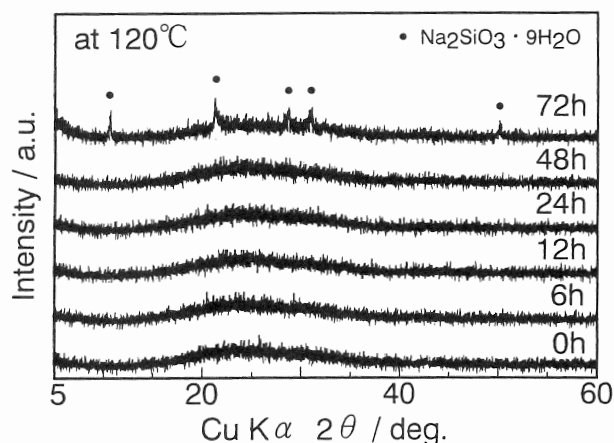


Fig.1 XRD patterns of glasses with hydrothermal treatment at 120°C .

3.2 ガラスの化学的耐久性に及ぼす窒素添加の影響

窒素源として窒化珪素を添加したガラスは褐色を呈しており, ガラス中の窒素含有量が増加するにつれて濃くなる傾向を示した. この着色の原因は, 透過電子顕微鏡観察結果からガラス中に $200 \sim 500\text{nm}$ 程度のSiリッチな非晶質粒子が存在するためであると考えられた. Table 1に原料ガラスと窒化珪素10%添加ガラスの物性を示す. 真比重は窒素添加によって増大し, 硬度, 転移温度, 軟化温度は上昇した. また熱膨張率, ヤング率はほとんど変化がなかった. Na_2O 溶出量は, 窒素含有量が1%では溶出量が1/2以下になることが明らかになった. このような物性の変化はガラス中に窒素が導入されることにより, ガラス構造がち密化されたためであると考えられる.

Table 1 Properties of oxynitride glass.

Properties	Oxynitride glass	Raw glass
Content of nitrogen(wt%)	1.2	—
Density(g/cm^3)	2.53	2.45
Transition temperature($^\circ\text{C}$)	611	551
Softening temperature($^\circ\text{C}$)	682	624
Thermal expansion coefficient(%)	0.41	0.46
Vicker's hardness	671	622
Young's modulus(GPa)	61	63
Amount of leached Na_2O (mg/g)	0.39	0.95

6. 非破壊検査法の研究

森山茂樹, 杉本 護

生産技術部

1 目 的

炭素繊維強化プラスチック（CFRP）の層間に存在する欠陥が強度に及ぼす最小寸法は、0.5mmであるといわれており、このような小さな欠陥を検出する方法として、超音波画像探傷法が注目されている。しかし、この探傷法では、0.5mm程度の欠陥を検出しようとするとき、繊維の織構造中に存在する樹脂からのエコーとボイド、割れなどの欠陥からのエコーが同時に画像に表示され、欠陥と誤認する恐れがある。そこで、欠陥と繊維の織構造とを判別し、画像上に欠陥を表示する方法について検討した。

2 実験方法

CFRPを超音波を用いて画像探傷を行う場合、欠陥エコーと織構造中の樹脂からのエコーでは、超音波の位相が異なる。このことを考慮して、超音波画像探傷は、周波数10MHzの広帯域探触子を用いて、測定ピッチ0.1mmで行い、正半波画像と負半波画像を形成させた。この両方の画像を演算したものを画像表示させ、欠陥を表示させる方法について検討した。

また、探傷した後のCFRP試験片について、0.5mmピッチでスライスし、断面マクロ写真撮影を行い、断面に存在するボイドおよび樹脂の位置を求め、探傷結果と比較検討した。

3 結果と考察

超音波画像探傷では、送信パルスは負半波が正半波よりも音圧が高い。この超音波パルスが試験体中に伝搬すると、欠陥からのエコーは位相反転が起こり、正半波の音圧が高くなる。一方、織構造内の樹脂からのエコーは位相反転が起こらないため、正半波の音圧が高くなる。

そこで、正半波による画像と負半波による画像を形成させ、この二つの画像を演算処理した。処理した画像をFig. 1に示す。図中白い部分が樹脂部分で、黒い部分が欠陥のない部分である。また、黒い部分で回りが白く縁取りされた部分が欠陥である。

このように、欠陥を疑似エコーと区別して画像表示することが可能となった。しかし、画像を形成させるときに次のような問題点があることが分かった。

- ①探傷に使用する探触子が位相反転の検出できるような広帯域探触子を使用する必要がある。
- ②探傷感度を余り高くすると画像処理を行っても、樹脂からのエコーと欠陥エコーを分離できなくなる。
- ③検出しようとする欠陥寸法に合わせて測定ピッチを選択する必要がある。

これらの問題点は、探触子の選択と探傷条件を予め決めておけばよいと考えられる。

断面マクロ写真から得られた欠陥と画像表示させた欠陥について比較すると、探傷面に近い部分に存在する欠陥はよい一致が認められたが、探傷面から遠い部分では両者の結果が異なった。この原因として、内部減衰によりエコー高さが低下したためと、欠陥や樹脂の陰になり検出されなかったものと考えられる。

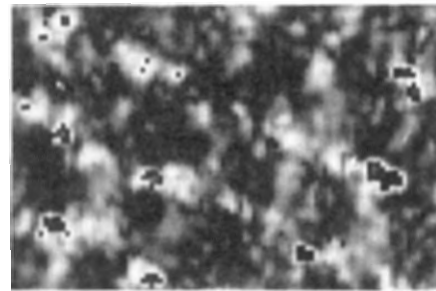


Fig.1 Ultrasonic image of CFRP.

4 結 論

CFRPの超音波画像探傷を行った結果、次のことが分かった。

- (1)位相の反転を利用して0.5mm以上の欠陥は探傷可能である。
- (2)画像探傷での測定ピッチは検出しようとする欠陥寸法の1/2以下にする。
- (3)探傷感度はエコー高さが100%以下になるように設定する。

7. イオンビームスパッタリング法, CVD法による機能膜の作製

元山宗之, 林 行信, 石間健市, 河合 進, 吉岡秀樹, 石原嗣生, 網田佳代子*¹, 松井 博*¹

無機材料部, *1 企画情報部

1 緒 言

材料開発において素材を薄膜化することにより, バルクでは得られない機能, 例えば高硬度・耐摩耗性, 電気・電子および光学的, 磁気などの新しい機能が現れることが期待されている. 本研究開発ではイオンおよびプラズマを用い, 金属・セラミックス材料の薄膜形成技術と生成物の性質との関連を検討し, 新しい機能を発揮する素材の開発を目的とする.

すでに, イオンビームスパッタリング法による炭素薄膜形成時温度の電氣的性質に及ぼす影響, マイクロ波CVD法によるメタンガスを原料としたダイヤモンド粒子の形成条件を解明した. 本報告では, マイクロ波CVD法によるダイヤモンド膜作製における基板の種類と原料気体の組成変化について, また, 高周波CVD法によるアルコキシドを原料としたジルコニア膜およびCaをドープしたジルコニア膜の作製について検討した.

2 実験方法

2.1 ダイヤモンド膜の合成

基板にシリコンおよびモリブデンを用いた. 基板表面はダイヤモンド粉末を混合したエタノール中で超音波照射により傷を生成させた. 原料ガスはメタンガスおよび一酸化炭素(CO)ガスを水素ガスにより0.5~1 vol%に希釈した. マイクロ波CVD装置を用い, 反応ガスを200SCCMで流入し, 反応室内圧力を10Torrに保ち4時間反応を行った.

2.2 ジルコニア膜の合成

高周波CVDを用い, ジルコニウムテトライソプロポキシド(ZIP)をZr源に用い, ビスジピバロイルメタナトカルシウム(Ca(DPM)₂)をCa源にした. ZIPを160°C, Ca(DPM)₂を220°Cに加熱し, キャリアーガス(Ar)でバブリングして反応槽に送った. 300~500°Cに加熱されたシリコン, 石英製スライドガラスおよびステンレス基板上に各原料と酸素ガスを導入し, 反応させた. 反応中圧力は0.7~2 Torrの一定値に保持した. 1時間の反応で約1 μmの厚さの膜が生成した.

3 結果と考察

3.1 ダイヤモンド膜の合成

原料ガスおよび基板の種類を変化させたところダイヤモンド膜の生成速度は基板種ではMo基板はSi基板より大きく, 表面状態では処理した方が未処理より大きく, また原料ガスではCOガスの方がメタンガスより大きかった. これより, 生成速度が大きいのは処理Mo基板とCOガスの組合せであり, 未処理Si基板とメタンガスの組合せが小さいことがわかった. これは, ダイヤモンドを形成しやすいのは融点が高く, 安定な炭化物を生成する物質¹⁾であること, および同種の基板において, 表面傷の存在によりダイヤモンドの核形成密度が増大する²⁾といわれており本研究と一致した. COガスは前報³⁾の酸素ガス添加と同様の効果を示すことから, COは非ダイヤモンド炭素の除去にも作用すると考えられる.

3.2 ジルコニア膜の合成

ジルコニア膜の結晶相は基板温度が300°Cまではアモルファスであり, 350°C以上では立方晶の結晶構造であった. ステンレス基板に生成したジルコニア膜の配向度は雰囲気圧力に関係することが認められ, 圧力の減少とともに, 配向性が増大し, 0.7Torrでほぼ完全な(100)配向性を示した. 他の基板も同様の傾向が示された. Caをドープした膜は生成温度が500°Cまでアモルファスであったが, 500°Cで1時間加熱処理することにより立方晶に変化した. しかし, 結晶膜の配向性は認められなかった. これら作製した膜の断面を走査電子顕微鏡で観察すると, 組織は他のディップコーティング法で作製した場合と比較して, ち密な構造をとっていることが判明した. これは原料ガスの圧力と装置内の圧力との差があるため, シャワー効果により, 基板上でのマイグレーションエネルギーが大きいことによると考えられる.

参 考 文 献

- 1)加茂睦和, 日本金属学会会報, 28, 483(1989).
- 2)松本清一郎, 無機材研報告書, No. 39, 26(1984).
- 3)石間健市, 元山宗之ら, 兵庫県立工業技術センター研究報告, No. 2, 58(1992).

9. イオンプレーティング法で作製したBN膜の大気中での変質

上月秀徳, 奥野泰生, 山田和俊*¹, 山岸憲史, 元山宗之*¹

機械金属工業指導所, *1 無機材料部

1 緒言

PVD・CVD法などにより作製した窒化ホウ素 (BN) 膜は, 一般に密着性や耐湿性が悪いと言われており, BN膜の実用化を図る上で問題となっている. BN膜の耐湿性に関しては, BN膜を大気中に放置した場合アモルファスBN (a-BN) がホウ酸アンモニウムなどに変化することや立方晶窒化ホウ素 (c-BN) とa-BNの混在膜ではa-BN部にクラックが発生することなどが報告されてる¹⁾.

イオンプレーティング法で作製したBN膜は, 多くの場合チャンバーから取出し後短時間の内に剥離する. この剥離の原因が, 密着性だけでなく耐湿性にも関係していることが考えられるため, 相対湿度の異なった大気中にBN膜を長時間放置してその変質状況を調べた.

2 実験方法

平行磁界中での熱陰極プラズマを利用した反応性イオンプレーティング法により作製したBN膜は, 窒素とホウ素の反応が不十分なa-BN膜 (軟質BN膜A), 窒素とホウ素がほぼ1:1に反応したBN膜 (軟質BN膜B) およびa-BNをわずかに含むc-BNを主体としBN膜 (硬質BN膜A) の3種類である. なお, 成膜後真空中 (4×10^{-3} Pa) 1073Kで75.6ksの加熱処理を施した硬質BN膜 (硬質BN膜B) も試験に供した. 基板には鏡面仕上げのシリコンウエハーを用い, 基板とBN膜界面部は傾斜組成化した.

BN膜の湿気による変質状況は, 乾燥空気中 (相対湿度約30%), 湿潤空気中 (相対湿度100%) および大気中 (相対湿度65~85%) に放置し, 一定時間ごとにEPMAによる状態分析法とSEM観察で調べた.

3 結果と考察

BN膜を大気中や湿潤空気中などに放置した場合, いずれのBN膜とも白濁化するのが目視観察された. BN膜は放置後直ちに白濁化するのではなく, ある時間経過した後白濁化し始める. 各BN膜が, 相対湿度の異なった空気中で白濁化し始めるまでの時間をFig. 1にプロットした. なお, 軟質BN膜 (B) と硬質BN膜 (A), (B) の場合, 乾燥空気中では白濁化が認められなかったためFig. 1中にはプロットしていない. 白濁化し始めるまでの時間は, BN膜によって異なり, また相対湿度によっても異なる.

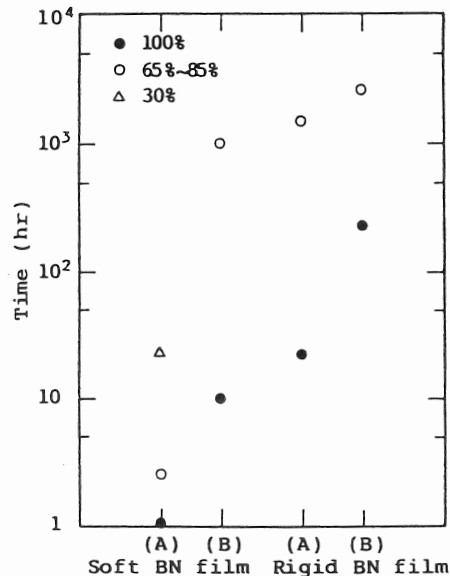


Fig.1 Time dependence of atmospheric degeneration of soft and rigid BN films left in air of relative humidity of 30% to 100%.

すなわちBN膜の白濁化は, 空気中の相対湿度が高いほど早く, また硬質BN膜よりも軟質BN膜の方がより白濁化しやすい. 真空加熱処理した硬質BN膜 (B) の場合, 白濁化が最も遅く, 真空加熱処理が白濁化抑制効果のあることを示している. 白濁化した部分をSEM観察とEPMAによる状態分析法で調べた結果, いずれのBN膜にも微細なクラックが発生し, 剥離するのが認められた. また, 軟質BN膜 (A) のみにホウ酸アンモニウムと考えられる微細な粒子が膜表面に生成しているのが観察された.

4 結論

反応性イオンプレーティング法で作製したBN膜の空気中の湿気による変質状況を調べた結果, 湿気により微細なクラックを生成し, 剥離することが判明した. また, 窒素との未結合ホウ素があるBN膜の場合, 湿気により非常に変質しやすいことも判明した.

参考文献

- 1) 吉田豊信, cBN気相合成シンポジウム予稿集, (1991), p. 1.

10-1. 電気化学的非線形応答による市販飲料の識別

毛利信幸, 藤村 庄, 勝矢良雄, 井上守正*¹, 新井祥文

開発部, *1 企画情報部

1 緒 言

生体で行われている情報の伝達などにみられるように, 自然界の現象のほとんどは非線形的である. これまでその線形性の部分あるいは線形性で近似できる部分を, 著者らは, 研究し, 利用してきた. 近年, その非線形的な現象を非線形的なものとして理解し, 応用しようとする研究が行われつつある.

電極-水溶液からなる電気化学系は, 非線形的性質をもつ代表的なものの一つである. この非線形的性質を測定するのは非常に容易であり, 最近その解析法が開発され, 酸やしょ糖, 食塩などの味覚物質を識別できること^{1, 2)}がわかってきた.

市販飲料は, 塩類や有機物質などの多種多様な味覚物質を含んでいるので, 味覚物質の混合系と考えられる. そこで, 混合系であるこれらの飲料の非線形応答を観察し, 市販飲料の味覚の識別の可能性を検討した.

2 実験方法

電気化学的測定は, 既報¹⁾の通り. 測定極には, 長さ20mm, 直径0.5mmの金線(石福貴金属製)を, 参照極には, Ag/AgCl比較電極を, 対極には炭素電極を用い, 1 Hz, 0V~0.5Vの正弦波の電圧を入力した.

化学吸着法²⁾により, 4-アミノチオフェノールで金電極を修飾した. 市販飲料は, アルカリイオン飲料, 炭酸飲料, 果汁飲料それぞれ1種である.

3 結果と考察

金電極とATP修飾金電極は, 塩や酸に特徴ある非線形応答をすること²⁾がわかっている. 各市販飲料は, その成分表に塩や有機酸などの酸類を含むことが表示されているので, 塩や酸の応答が期待される. そこで, 電気化学的非線形応答を測定し, Fig. 1に示したようなキャパシタンスとコンダクタンスのパターンを得た.

これを比較すると, 果汁飲料, 炭酸飲料のパターンは, 非常に似ており, 酸および塩の形に近いが, アルカリイ

オン飲料は酸および塩のパターンとはまったく異なっている. また, 表示していないが, 修飾電極では, いずれも酸および塩の応答とは異なるパターンとなる.

このように, 現在の実験条件では, 味覚のカテゴリごとに市販飲料を識別することはできないが, 電極を修飾することにより, 非線形性を多様化できることから, 実験条件や電極修飾材の選択により, 市販飲料の識別が可能になると考えられる.

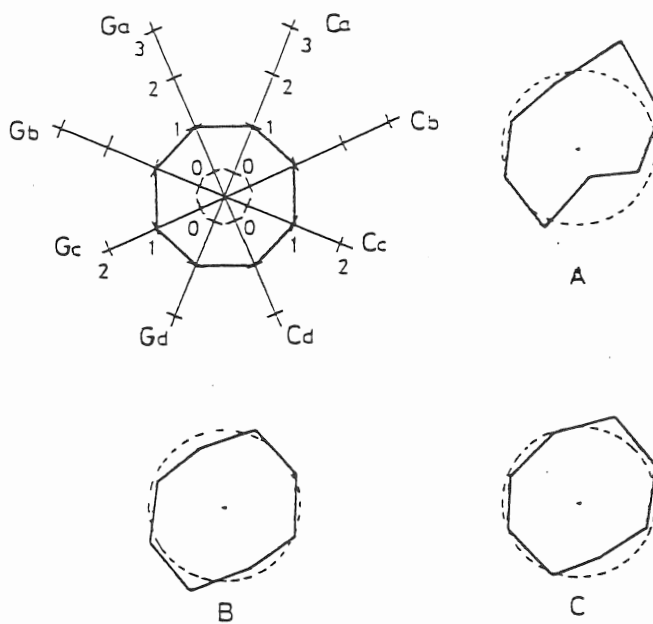


Fig.1 Patterns of relative values of the capacitances and conductances(C_x and G_x) for each commercial drink with the bare electrode²⁾.

A, B and C are the results for an alkali ion drink, a fruit drink, a carbonated drink, respectively.

参考文献

- 1) Nakata S., Yoshikawa K., Shoji M., Kawakami H., and Ishii T., *Biophys. Chem.*, **34**, 201(1989).
- 2) Mohri N., Katsuya Y., Nakata S., and Yoshikawa K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1328(1993).

10-2. 機能性素材の分子認識能に関する研究

中川和治, 新井祥文*¹

皮革工業指導所, *1 開発部

1 緒言

生体膜は、分子認識、物質輸送、情報やエネルギーの交換、物質の合成と消化などの場として、非常に高選択的、高効率的に機能している。このため、これらの機能の模倣技術が次世代産業技術の一つとして期待されている。そこで、これらの機能のうち、分子認識機能の模倣技術に関連して、①分子認識材の作製技術と②電気化学的認識技術を検討中である。

本研究では、①に関連して、分子認識素材であるクラウンエーテルのイオン認識能の向上を図るために、高い親油性と部分的に固定されたコンホメーションを持つシクロヘキサノクラウンエーテルによるランタノイドピクラーートの溶媒抽出を行い、その抽出能とカチオン選択性について検討を加えた。

2 実験方法

溶媒抽出の方法は既報と同様である¹⁾。クラウンエーテルのジクロロメタン溶液 (60mM) とランタノイドピクラーート水溶液 (3mM) を用いて25℃で行った。抽出後、有機層のピクラーート濃度を吸光度で求めた。

3 結果と考察

Table 1 に15-クラウン-5 (15C5)、ベンゾ-15-クラウン-5 (B15C5)、18-クラウン-6 (18C6)、ジベンゾ-18-クラウン-6 (DB18C6)、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6 (DC18C6)、ジベンゾ-24-クラウン-6 (DB24C6)、ジシクロヘキサノ-24-クラウン-8 (DC24C8) の抽出率を示す。

DC18C6の抽出率は18C6と同等であった。また、DC24C8の抽出率はDB24C6に比べて優れていた。これは、シクロヘキサノ置換基のかさ高さの増加がシクロヘキサノクラウンエーテルの1:1および1:2錯体形成に妨害しないことを示す。サマリウムで最高の抽出率を示すDB24C6とDC24C8は選択性にあまり差は見られないが、18C6、DB18C6およびDC18C6ではカチオン選択性は明らかに異なっている。あまり良くないカチオン選択性しか示さない18C6やDB18C6に比べてDC18C6は原子番号の増加とともに抽出率が著しく減少し、軽ランタノイドすなわち大きいランタノイドに対して抽出率が高かった。

参考文献

- 1) K. Nakagawa, Y. Inoue, A. Tai, and T. Hakushi, Anal. Chem., **60**, 2527(1988).

Table 1 Solvent extraction of aqueous lanthanoid picrates a

Ligand	Ex ^b						
	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺
15-crown-5	9.1	10.7	12.3	12.6	14.4	13.7	10.6
Benzo-15-crown-5	8.5	11.0	13.2	13.6	15.6	14.2	10.8
18-crown-6	22.6	24.3	24.4	22.8	22.8	21.6	17.1
Dibenzo-18-crown-6	2.5	2.7	2.6	2.5	2.4	2.5	2.6
Dicyclohexano-18-crown-6	24.2	26.3	19.5	12.1	8.1	7.1	6.5
Dibenzo-24-crown-8	1.9	2.5	3.0	3.3	3.8	3.3	2.6
Dicyclohexano-24-crown-8	13.1	15.0	15.8	16.1	18.3	17.7	15.1

^a Temperature 25.0 ± 0.2 °C; aqueous phase (10cm³): [lanthanoid picrates] = 3 mmol dm⁻³; organic phase (CH₂Cl₂, 10cm³): [crown ether] = 60 mmol dm⁻³.

^b Percent extractabilities determined by spectrophotometry.

1 1. 含油脂食品の新規物質による酸化防止に関する研究

山中克人, 勝矢良雄, 前川季義

開発部

1 緒 言

食品の品質を改良または向上させる目的で, 食用油脂が使用される. 一方, 油脂中の不飽和脂肪酸類は, 空気酸化によるオフフレーバーの発生や過酸化物質の蓄積の主因子となり, その結果として食品劣化原因物質となる.

しかるに当センターで保存する糸状菌, No. 11-6は過酸化脂質を分解し, 油脂の抗酸化効果を持つことを報告した¹⁾. 本研究では, その菌株の同定とその代謝生産物の効果について報告する.

2 実験方法

2.1 使用菌株

当センターにおいて分離した糸状菌を使用した.

2.2 菌株の同定

菌株の同定は, David Malloch の二次検索表からEurotium であると決定した. 続いて, Raper & Fennell およびKozakiewicz の検索表からその種の同定を行った.

2.3 生産物の効果と機能

Eurotium No. 11-6の代謝物である水溶性抗酸化物質の生産条件については, ふすまを主培地とした28℃における培養必須物質を検討した. また, 代謝水溶物の抗酸化効果は, 油脂モデルにオレイン酸メチルエステルを使用して, 38℃で試験した.

3 結果と考察

3.1 手延素麺から分離した油脂の抗酸化剤である微生物は, 糸状菌Eurotium amstelodamiであった. この菌株の孢子および子嚢果の顕微鏡写真をFig. 1に示した.

子のう孢子は凸レンズ状4.2~5.0 X 3.5~4.0 μmの赤道面に滑車に似た溝を示した. マット上の子嚢果は0.7

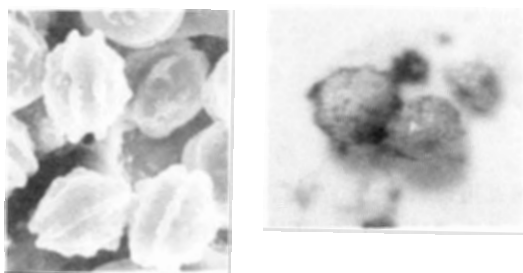


Fig.1 Photograph of strain No.11-6
A)ascospores B)cleistothecium
magnif.X3000 X 40

~1.0mm の大きさであり, 黄色蛍光を有していた.

3.2 培養物の代謝物質の生成量を把握するため, 必須化合物の存在の有無を試験した. その結果, 綿実油および胡麻油の添加が効果的であった. 大豆油は前二者に比較して効果は弱かった. なお塩化ナトリウムの存在は効果的であったが, 菌株を長期的に使用した場合は効果の減少が観察できた. 酸化モデル物質に対する代謝水溶性物質の試験結果をFig. 2に示した. 水抽出物を酵素分別手法により精製した場合, 過酸化脂質の蓄積抑制と減少効果が顕著であった. この物質は, 過酸化物を分解または他の物質への転換を推進するとともに自動酸化の開始を禁止する効果があり, 抗酸化効果を示すものと考察できた.

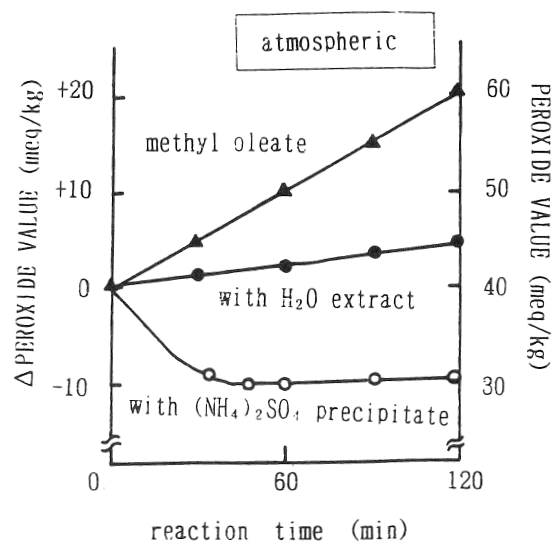


Fig.2 Oxidative test of metabolite for methyl oleate at 38 °C.

4 結 論

微生物の関与する酸化防止効果を研究し, 本菌はEurotium amstelodami No. 11-6と同定, 分離した. 代謝生産物は過酸化分解剤とともに抗酸化剤としての効果を確認した. 食品分野において使用可能な効果的な過酸化分解剤は, 現在まで皆無の状態である. そのため, 油脂食品の品質安定化に寄与できることが明確になった.

参 考 文 献

- 1) 山中克人, 前川季義, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, No. 2, 73(1992).

1 2. 窯業原料の高品位化に関する研究

河合 進, 石間健市, 吉岡秀樹, 石原嗣生, 赤松 信, 元山宗之, 松井 博*¹, 網田佳代子*¹

無機材料部, * 1 企画情報部

1 緒 言

淡路粘土瓦業界では, 原料粘土の品質低下のため乾燥亀裂や製品に白華現象が発生するなどの現象が認められるようになり, その対策が急がれている. 本研究では, 淡路瓦原料粘土の品質, 特性を明らかにし, これら商品価値を低下させる原因を解明するとともに, 原土処理技術の確立による原料の安定確保ならびに製品品質の向上について検討した.

2 実験方法

試料は, 淡路島内の代表的な瓦用原料粘土13種類を採取し, 鉱物組成, 構成元素などの基礎物性を検討した. 可溶性塩類は, 乾燥粘土粉末20gに対し100mlの蒸留水を加えて20分間振とう後ろ過して抽出した. このろ液について, pH, 電気伝導度, 溶解成分を測定した. 溶解成分は, ろ液0.5mlをマイラー膜上で乾燥し, 蛍光X線分析法によりNa, K, Mg, Ca, Si, S, Clを定量した. なお, SiO₂, SO₄はSi, Sの定量値を換算して求めた. また, 各粘土の成形体を800~1100℃で焼成し, 白華試験および可溶性成分の溶出について検討を行った.

3 結果と考察

3.1 粘土の基礎物性試験

各粘土の鉱物組成は, 石英, 長石, 雲母, 緑泥石が主成分であり, 大きな差異は認められなかった. また, 従来粘土には角閃石の存在が確認された. 化学分析結果によると, 白華現象の主な原因といわれている硫黄酸化物の量は0.01~0.04%であった. 熱分析による加熱性状は, 粘土の脱水, 分解, 熔融などのピークを示し, 従来の良質粘土との大きな差異は認められなかった.

3.2 原料粘土の溶出試験

粘土の溶出試験液のpHは, 6.2~6.8であり, その電気伝導度も97~275 μS/cmであった. また, 全溶解成分量は139~312mg/lであり, SO₄は25~144mg/lの範囲であった.

3.3 焼成体の溶出試験

800~1000℃での焼成体の白華試験では, 10種類の粘土で白華現象が認められ, その生成物はX線回折結果からCaSO₄・2H₂Oであることが確認された. 一方, 1000

℃以上の温度で焼成した場合, 白華現象の発生は認められず, 高温での焼成が白華現象を抑制することが明らかになった. これらの試料について溶出試験を行った結果の一例をTable 1に示す.

Table 1 Results of leaching test

	R. T. * ¹	800℃	900℃	1000℃	1100℃
pH	6.2	6.6	6.7	7.2	7.3
EC* ²	357	258	248	98	95
Na	17	31	35	40	37
K	16	19	13	29	20
Mg	19	9	5	7	15
Ca	17	17	16	12	19
SiO ₂	27	12	32	27	41
SO ₄	144	105	60	15	10
Cl	23	21	26	27	4
Total	263	214	233	157	146

*1 Room temperature

*2 Electronic conductivity: μS/cm

Unit of soluble component: mg/l

溶出液のpHは焼成温度の上昇とともに高くなる傾向を示し, Naの変化もこれに対応している. 電気伝導度およびSO₄は温度上昇とともに減少し, 1000℃以上ではほぼ一定になり, 白華現象の発生に対応することが明らかになった. また, 粘土をあらかじめ水洗処理した粘土の焼成体では, 前述の焼成温度範囲では白華現象の発生は認められず, 可溶性塩類の含有量の少ない粘土を配合することによっても白華現象の抑制が可能であると考えられる. さらに, 製品の白華試験結果から, 焼成温度を5~15℃上昇させることによっても白華現象の発生を十分に抑制できることが明らかになった.

4 結 論

淡路瓦用原料粘土の品質, 特性を検討した結果, pH, 電気伝導度, Na, SO₄の変化が白華現象の発生と対応することが明らかになり, これら因子の管理によって白華現象の抑制が可能であると考えられる.

1 3. 木質ボードの寸法安定性向上に関する研究

森 光正, 角田和成, 山口幸一

有機材料部

1 緒 言

熱圧成形した木質ボードでは、木材単位要素の厚さ方向の圧縮変形が一時的に固定された状態にある。この変形は、水と熱が再び加わると回復するため、木材単位要素の厚さは熱圧前の寸法に戻る。この結果、木質ボードは厚さ方向に著しく膨張し、このことが木質ボードの大きな欠点となっている。本研究では、この大きな厚さ膨張率を低減化する方法を開発することを目的とした。

2 実験方法

不揮発分59%のメラミンホルムアルデヒド樹脂接着剤100部に対して20%塩化アンモニウム水溶液3部を加えたものを、含水率11%のラワン材チップに、樹脂不揮発分換算でチップ重量の10%スプレー塗布した後、チップを150mm×150mmのマット状に成形した。このマットを、ホットプレスを用いて、温度160℃、熱圧時間0.5分/mmまたは1分/mmの条件で熱圧し、厚さ9mm、比重0.8のパーティクルボードを作製した。熱圧成形する際、チップマットをシリコンゴム製の枠とホットプレス上下定盤とによって形成される閉鎖空間内に置き、チップおよび接着剤から発生する水蒸気をこの閉鎖空間内に閉じ込めることによって、チップに水蒸気処理を施した。処理後、プレス解除1分前に水蒸気抜きを行った。

作製したパーティクルボードから50mm×50mmの厚さ膨張率試験片を切り出し、室温水中に24時間浸漬した後の厚さ膨張率、沸騰水中に2時間浸漬した後の厚さ膨張率をそれぞれ測定した。

幅50mm、長さ140mmの曲げ試験片に、スパン120mmの条件で中央集中荷重を加えて、曲げ強さおよび曲げヤング係数を、また、50mm×50mmのはく離強さ試験片を厚さ方向に引張り、ボード内部の接着力をそれぞれ測定した。

3 結果と考察

熱圧成形時に、チップマットを閉鎖空間内に置き、チップに水蒸気処理を施した場合、室温水中に24時間浸漬した後の厚さ膨張率および沸騰水中に2時間浸漬後の厚さ膨張率は、Table 1に示すように、処理しない場合の

値の約3/4~1/2となり、処理時間が長いほど減少した。一方、水蒸気処理を施した場合の曲げ強さ、曲げヤング係数、はく離強さは、Table 2に示すように、処理を施さない場合に比べて、やや低下した。

厚さ膨張率が減少し、強度的性質が低下したのは、水蒸気処理によって、セルロースの結晶化度が増加し、結晶長さが減少することにより、セルロースに蓄積されている弾性エネルギーが減少すると同時に、ヘミセルロースの加水分解が生じたためと考えられる。

Table 1 Effect of steam treatment on coefficient of thickness swelling of particleboard.

Press time (min/mm)	Steam treatment	Coefficient of thickness swelling (%)	
		in cold water	in boiling water
0.5	untreated	1.1	4.2
	treated	7.5	3.2
1	untreated	1.6	4.3
	treated	8.4	2.3

Table 2 Effect of steam treatment on mechanical properties of particleboard.

Press time (min/mm)	Steam treatment	Bending strength (kgf/cm ²)	Bending Young's modulus (ton/cm ²)	Peeling strength (kgf/cm ²)
0.5	untreated	27.0	27.6	15.6
	treated	23.0	25.7	14.9
1	untreated	29.6	33.2	15.6
	treated	26.3	30.0	14.0

4 結 論

熱圧成形中の木材チップに水蒸気処理を施すことによって、強度的性質はやや低下するが、パーティクルボードの最大の欠点である水分による大きな厚さ膨張を低減できることが明らかになった。

14. レーザ加工における高効率化に関する研究

岸本 正, 杉本 護, 島津忠司, 森山茂樹, 有年雅敏, 山本章裕, 野崎峰男, 安東隆志, 日下貴之

生産技術部

1 目 的

炭酸ガスレーザービームを用いた加工において加工をより高効率なものとするには、レーザービームを光学系により最適なエネルギー密度分布のレーザービームに変換することが重要である。その光学系の中で、カライドスコープ方式を取り上げ、円管型を進展させたテーパ管型カライドスコープにおける光学系の形状とエネルギー密度分布の関係を明らかにするため、定量的にエネルギー密度分布を測定し、レーザー加工における高効率化を試みた。

2 実験方法

定量的にエネルギー密度分布を測定する方法として、ピンホール法を新たに発展させた方法を考案した。この方法は、Fig. 1に示すように、カライドスコープの出口よりK離れた空間上の面に、位置を移動させることができる厚さ0.1mm、直径0.11mmのピンホールを取り付けて、さらにその下流に出口よりF離して設置した熱電対で、出力を測定することによって、カライドスコープの出口におけるエネルギー密度分布を、定量的に推定しようとするものである。入口径0.41mm、出口径0.23mm、長さ8.8mmのテーパ管型のカライドスコープについて、ピンホールの位置に対する熱電対上のエネルギー密度分布およびエネルギーの計算をコンピュータを用いて行い、そのデータを基に当所のレーザー加工機を用いて、レーザービームの照射実験を行った。そして、実験結果に対して検討を加えた。

3 結果と考察

新たなピンホール法を用い、熱電対上におけるエネルギー密度分布およびエネルギーの計算を行い、この方法がカライドスコープ方式により変換されたビームの集束している割合を評価することに適していることがわかった。さらに、実験結果より、ビームが銅製のカライドスコープの内面で反射するとき、そのビームの持つエネルギーに、入射角によって決まる銅の反射率と共に乗じる値として、形状誤差係数 (FEC) を提案し、内面の形状誤差を考慮した理論上のエネルギーは、実験結果とほぼ一致することがわかった。また、カライドスコープ全体の

効率を、この形状誤差係数を用いて、評価することができた。Fig. 2 (a)に、形状誤差のないカライドスコープの出口におけるエネルギー密度分布を示す。実験結果より求めた形状誤差係数 (FEC=0.71)を用いて、定量的に推測した場合のエネルギー密度分布をFig. 2 (b)に示す。このことから、カライドスコープにより集束したエネルギー密度分布が、定量的に明らかとなり、レーザー加工における高効率化が図られた。

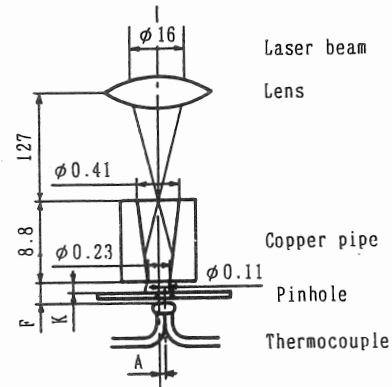


Fig.1 Pinhole method

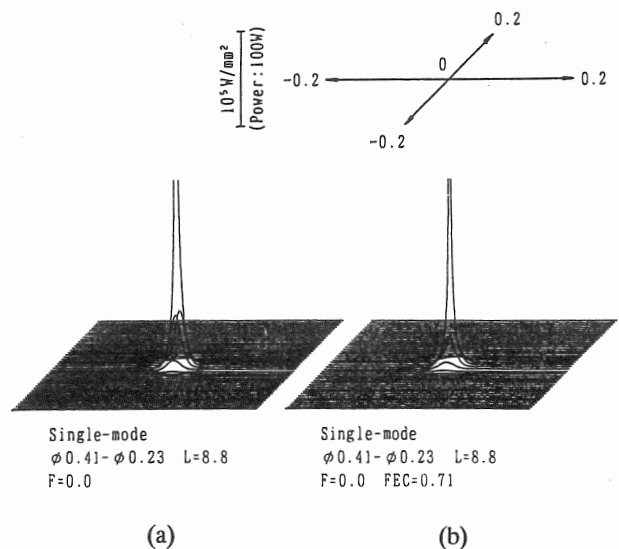


Fig.2 Energy density distribution measured by pinhole method for taper pipe. ($\phi 0.41 - \phi 0.23$) kaleidoscope

15. 多層プリント配線板の振動解析（境界条件の影響）

一森和之，加藤敏春，三宅輝明，北川洋一，松本哲也，金谷典武，中里一茂，鞍谷文保*¹

電子部，*1 企画情報部

1 緒言

電子機器装置の主要構成要素の一つであるプリント回路板は，電子素子の小型化が進む中で，その用途は益々拡大し，信頼性の面においても新たな要求がでてきている。

本研究では，多層プリント回路板の振動環境に対する信頼性の向上を目的とした振動評価システムの確立を行うため，多層プリント配線板用基材の固有振動数および固有振動モードを有限要素法で解析するとともに，インパルス加振実験によりその妥当性を検証する。また，多層プリント回路板が電子機器装置に組み込まれる際の種々の固定方法が固有振動数・振動モードに及ぼす影響を解明する。

2 実験

2.1 供試体

供試体としては，プリント配線板の素材となる8層対称クロスプライ積層板（厚さ：1.45mm）および多層プリント配線板用基材（厚さ：1.56mm）を用いた。

また，供試体の形状および寸法は，実用配線板の代表的な寸法である200×300mm（アスペクト比：1.5）の矩形板とした。なお，配線板は一方向ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）のスコッチプライ（3M社製）プリプレグを用い，オートクレーブで真空加圧・加熱して作製した。

2.2 実験方法

供試体は固定治具にM4のネジで固定した。ネジ固定の箇所は，多層プリント回路板が電子機器装置に組み込まれる際に想定される代表的な固定方法の8種類とした。実験はインパルスハンマーを用い，供試板上の18ヶ所の点を垂直方向に打撃し，その時の応答加速度を一定の位置に取り付けた加速度計で測定した。その信号をFFTアナライザに導き，伝達関数を算出し，その伝達関数をパソコンに取り込み，モード解析を行い供試体の固有振動数および固有振動モードを求めた。

3 有限要素法による解析

有限要素法による振動解析には，構造解析用プログラ

ムMARCを使用した。要素には4辺形厚肉線形シェル要素を用いた。また，解析に用いた各種材料の力学的特性値は，JIS K 7054により測定した。

4 結果および考察

はじめに，有限要素法による振動解析の検証を行うため，力学的特性値が明らかな等方性材料板（ステンレス板）の振動解析を行った。固有振動数（1～5次）の計算結果はネジ固定の全ての境界条件において実験結果とほぼ同じような値を示した。固有振動モードに関しても実験と同様のモードとなり，よい一致を示した。

基本の固定方法である辺固定の場合と異なりネジ固定のような節点のみを拘束する振動解析には，6自由度について設定が可能な4辺形厚肉線形シェル要素が有効であり，ネジ固定点での6自由度全てを拘束すれば良いことが明らかとなった。

多層プリント配線板用基材についても振動解析を行った。その結果，固有振動数（1～5次）は境界条件の全てにおいて，対称クロスプライ積層板（素材）より，よい一致を示している。実験値との誤差は±5%の範囲内に入っている。これは，対称クロスプライに銅箔が3層入っているため板全体の重量が30%程度増加することにより，インパルスハンマーの打撃が容易となる。また，板の面内の異方性が減少し，打撃による応答加速度の信号が安定するなど，実験の誤差が小さくなることに起因していると考えられる。

以上のことから，有限要素法による多層プリント配線板基材の固有振動数と固有振動モードの解析結果は，インパルス加振実験の結果とよい一致を示し，ネジ固定方法（境界条件）における固有振動数の解析に有効であることが明らかとなった。

さらに，多層プリント配線板基材の各種固定方法と固有振動数（1～5次）および固有振動モード形状の関係が明らかとなり，固定が困難な周辺完全固定としたり，ただ単に固定点の数を増加するだけではなく，より最適な固定方法が存在することが確認できた。また，プリント回路板の振動評価システムに必要な固有振動数の最大化設計に関する有用な知見が得られた。

16. 鉄系硬質材料の開発に関する研究

上月秀徳, 山田和俊*¹, 奥野泰生, 西岡敏明, 林 行信*¹

機械金属工業指導所, *1 無機材料部

1 緒言

近年, 各業界から超合金に匹敵する耐摩耗性と鉄鋼材料の靱性を兼備した材料に対する要望が高まってきている。特に多品種少量生産を行う中小の鍛造業者においては加工性に富みかつ耐摩耗性に優れている材料への期待は非常に大きなものである。このような業界の要望に応えるため加工性に優れた硬質材料の研究を行うことにした。加工性を重視した場合, 熱処理によって硬度調整が可能であり, 適度の耐摩耗性を有している鉄鋼材料を母材とするのが適切と考えられる。ところで, 粉末冶金法は種々の粉末を混合し, 焼結を行うことによって様々な組成の合金を比較的簡便に作製することができる。このため, 本研究では鉄鋼材料を母材として, これにより多くの硬質粒子(炭化物など)を粉末冶金法によって分散させた高靱性耐摩耗材料の開発を目的とした。

2 実験方法

市販の合金粉末(SKH51, SKH57)にVC, B₄Cなどを適量配合し, ボールミルで混合した。この後圧力588MPaで40×10×5mmに成形し, 0.01Paの真空中で3.6ks種々の保持温度により焼結を行った。なお, 焼結は処理中に液相が発生する液相焼結法を用いることによって焼結密度の向上を図った。また, 比較試料としてSUS304製の缶に真空封入し, 圧力196MPaでのHIP処理により焼結を行った試料も作製した。焼結後, 焼入れなどの種々の熱処理を行った後, 組織観察および硬さ試験を行った。また一部の試料については焼結密度測定, 3点曲げ試験による抗折力測定および大越式迅速摩耗試験機による耐摩耗性の評価を行った。

3 結果と考察

液相焼結の場合, 焼結時に起る挙動として, 緻密化温度以下では添加した炭化物などは微細に分散しているが緻密化温度以上では凝集し粗大化する傾向があった。熱処理後の試料は, VC添加量の増加にともなって硬くなる傾向を示すが, 抗折力は逆に低下する傾向を示した。抗折力低下の原因としてVCの粗大化が考えられるためHIPによる焼結で粗大化を抑制することを検討した。

この結果, 微細な組織が得られ抗折力が改善された。

SKH57にB₄Cを添加した場合は, 添加量が増加するにしたがって緻密化温度が低下する傾向があった。この原因として, B₄Cは焼結中に分解してSKH57中のCrなどと反応し, M₂₃(B, C)₆を生成する。この反応熱により緻密化温度が低下したものと考えられる。

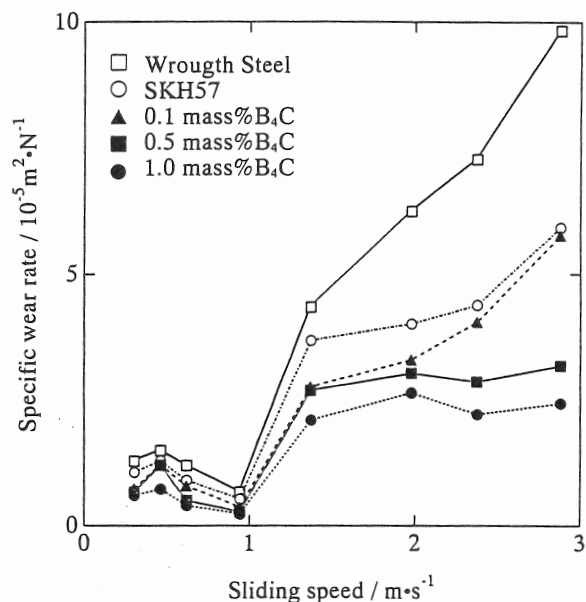


Fig.1 Relation between sliding speed and specific wear rate at a final load of 61.5N.

Fig. 1に種々のB₄C添加量の最終荷重61.5Nにおける摩耗-速度特性曲線を示す。B₄C添加による耐摩耗性の改善はすべての速度域で認められ, 特に高速度領域では低速度領域に比較して著しく改善されている。また最終荷重が異なる場合でも同様の改善結果が得られた。また, B₄C添加量が異なっても0.94m/sで最小の比摩耗量を示した。

4 結論

液相焼結法で試料を作製した場合, 液相発生温度以上では炭化物などの粗大化が観察できた。

耐摩耗性の改善方法として炭化物などの硬質粒子の添加が有効である。

17. スチレン-メタクリル酸共重合物の水溶化

磯野禎三, 仙崎俊明, 瀬川芳孝, 中野恵之

繊維工業指導所

1 目的

綿製品の風合・物性などの向上を目的として, 綿糸加工技術の開発を行っている。

本研究は, スチレン(St)-メタクリル酸(MAA)の共重合において重合溶媒, モノマー, 開始剤などが含まれている合成直後の高分子溶液から, 目的とする共重合物の分離および共重合物の水溶化について検討を行った。

2 実験方法

2.1 重合

連続式重合装置は, 前報¹⁾と同じであり, 重合補助管は5/16inch×6mのステンレスパイプを使用した。

開始剤としては, 和光純薬工業(株)製過酸化ベンゾイル(BPO)を使用した。その他は前報¹⁾と同様である。

St濃度は0.2~0.4mol/l, MAA濃度は0.8~0.6mol/l, 開始剤濃度は 2×10^{-3} mol/lで120℃の恒温油槽中で重合を行った。

2.2 水溶化

目的とする共重合物の分離と水溶化は, 所定濃度の水酸化ナトリウム溶液を添加した後, 東京理化(株)製薄膜式フラッシュエポレーターMF-10A型を用いて行った。

2.3 分析

島津製作所製高速液体クロマトグラフLC3A型を用いたGPC測定と, 日本電子(株)製NMR JNM EX-270型を用いた¹H-NMR測定を行った。

3 結果と考察

前報¹⁾に開始剤として使用したアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)は, 分解生成物が重合管中に沈殿したため, 本研究では分解生成物がエタノールに溶解するBPOを使用した。

共重合結果をTable 1に示す。共重合物の数平均分子量は, 約8,000で前報¹⁾の2倍となったが, 重合率は20%に達しなかった。また, 仕込組成と共重合物の組成より, この共重合系ではモノマー反応性比が小さい値であると考えられる。

水溶化に必要な水酸化ナトリウム量は, St

の比率が大きくなるほど多くなった。しかしながら, Stが40mol%では水溶化できなかった。

また, 得られた高分子水溶液の滴定曲線をFig. 1に示すが, 沈澱の発生するpHは変わらないが, MAAの比率が多い組成の方が, 必要な塩酸の量が多かった。

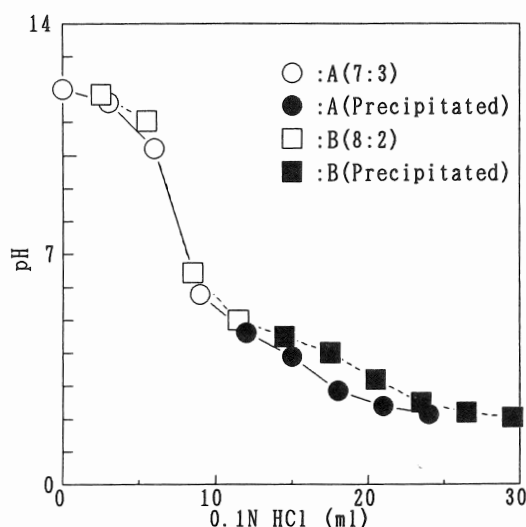


Fig.1 Titration curve.

4 結 語

St-MAA系の共重合および重合物の水溶化について検討を行った結果, かなり交互共重合に近い組成と考えられる共重合物が得られた。また, Stが20, 30mol%の共重合物の水溶化ができた。

参 考 文 献

- 1) 磯野禎三, 仙崎俊明, 石川 齊, 瀬川芳孝, 中野恵之, 兵庫県立工業技術センター研究報告, No. 2, 58 (1992).

Table 1 Result of copolymerizations of styrene and methacrylic acid

Styrene in feed(%)	Conversion (%)	Styrene in copolymer(%)	M _n	M _w	M _w /M _n
20	10.8	36.3	7700	11800	1.54
30	18.7	42.9	7700	11300	1.48
40	15.2	45.5	8200	13300	1.63

18. 無溶剤化仕上げ技術に関する研究

安藤博美, 原田 修, 水谷茂章

皮革工業指導所

1 緒 言

大気汚染防止の観点より、現状の仕上げシステムにおいて溶剤系仕上げ剤を低減し、水性系仕上げ剤への転換を図ることが必要である。今回の試験において、現状で市販されている水性系上塗り用仕上げ剤と従来の溶剤系上塗り仕上げ剤を使用した塗膜の実用特性およびそれらのフィルム特性の比較検討を行った。

2 実験方法

2.1 試料

供試仕上げ剤は①水性ポリウレタン系、②水性ポリアクリル系と水性ポリウレタン系の混合、③水性アクリルポリウレタン系、④水性ニトロセルローズ(NC)系エマルジョン系ラッカー、⑤溶剤系NCラッカーおよび⑥溶剤系2液型ポリウレタン系ラッカーの計6種である。

2.2 塗膜の実用的特性の試験

仕上げ革の塗膜の実用的な特性についての試験として①耐摩耗性試験(テーバ型摩耗試験機を使用)、②摩擦堅牢度試験(学振型試験機を使用:乾燥, 湿潤およびアルカリ性人工汗液試験)、③色移行性試験、④耐光性試験(光源: 2.5KWの水冷キセノンランプを使用)、⑤耐薬品性試験、⑥耐屈曲性試験(10万回)を行った。

2.3 フィルムの機械的特性の測定

材料試験は試験片の幅は5mm, 幅間30mm, 引張速度100mm/min.で行い, 100%モジュラスを求めるとともに動的粘弾性試験を25~120℃の範囲で行った。

3 結果と考察

3.1 仕上げ革の塗膜の実用的特性

仕上げ革の塗膜の実用的な特性について検討した結果を表1に示した。なお、各仕上げ革番号は試料(2.1)の仕上げ剤に対応している。耐摩耗性の優れている仕上げ剤は水性ポリウレタン、水性アクリルポリウレタンおよび溶剤系2液型ポリウレタンである。摩擦堅牢性についても耐摩耗性と同様な結果であった。その他の項目については仕上げ剤による差異はほとんど見られなかった。したがって、今回使用した水性系(いずれも架橋剤を使用している)仕上げ剤は溶剤系NC系よりも優れ、2液

Table 1 Properties of finish coat on leather.

Finish No.	1	2	3	4	5	6
Abrasion test	○	○~△	○	△~×	△~×	○
Rubbing test (Grade)						
Dry	4-5	1	4-5	1-2	1-2	2-3
Wet	4	3	3-4	2-3	2-3	3-4
Artificial Alkaline Sweat	2-3	2	3-4	1-2	3-4	4
Migration test	○	○	○	○	○	○
Lightfastness	○~△	○	○	○	○~△	○
Fastness to Chemical						
Petroleum Benzene	○	○	○	○	○	○
Methyl alco- hol	○	○	○	○	△	○
Cleaner(str- ong acid)	○	○	○	○	○	○
Artificial Sweat	△	○	○	○	○	○
Flex endurance (Grade)	5	5	5	5	5	4-5

(Notes) ○: Superior △: Middle ×: Inferior

型ポリウレタンとほぼ同等の塗膜特性を有していることがわかった。

3.2 仕上げ剤フィルムの実用的特性

大変形時における機械的性質(100%モジュラス)を調べた結果、水性系よりも溶剤系ラッカーの方が大きな値であり、仕上げの上塗りに使用し、必要な実用的塗膜特性を保持するためには水性系仕上げ剤の100%モジュラス値を大きくする必要があることが分かった。また、フィルムの動的粘弾性を25~120℃の範囲で測定した結果、水性系を上塗り剤として使用するためには温度上昇による弾性率の低下を少なくする必要があることもわかった。

4 結 論

1) 水性系のポリウレタンおよびアクリルポリウレタンの仕上げ革の実用的な塗膜特性は溶剤系仕上げ剤と同様か、やや優れている傾向が見られた。

2) 水性系仕上げ剤フィルムの実用的な特性は100%モジュラス値が大きいこと、昇温時の弾性率の低下が少ないことなどであることがわかった。

19. 発泡スチレン廃材の再利用について

山崎 潔, 角田和成, 山口幸一, 植村 勇*¹

有機材料部, *1 企画情報部

1 緒 言

包装材料をはじめ多くの工業製品に使用されている高分子材料の廃棄物問題に対し、再利用の付加価値化を検討している。

本研究では、従来から行われている減容化方法における材料劣化ならびに再生製品の低品質の難点に対し、熱劣化を抑えた減容化技術と再資源化の付加価値化のためのポリマーアロイ化技術の開発を検討した。

2 実 験

減容化については、食品包装用トレーの原材料である発泡ポリスチレンペーパー（PSP：14倍発泡）を供試品とした。比重の異なる（ $d=0.826\sim 0.872$ ）4種類の耐熱オイル（松村石油（株）製）中の低温加熱により体積減少を測定した。設定温度は160℃までとした。

ポリマーアロイ化については、ポリエチレン（PE）との複合化を検討した。ポリスチレン（PS）は旭化成工業（株）製：AS-211、PEは住友化学工業（株）製：G-201を用いた。混練はラボプラストミル（170℃、20rpm）により、また物性評価については引張り試験により行った。

3 結果と考察

減容化に関して、比重の最小、最大の耐熱オイルの測定結果をFig. 1に示す。PSPの減容化速度は比重の大きいものほど速く、かつ低温でも効果が高かった。試料

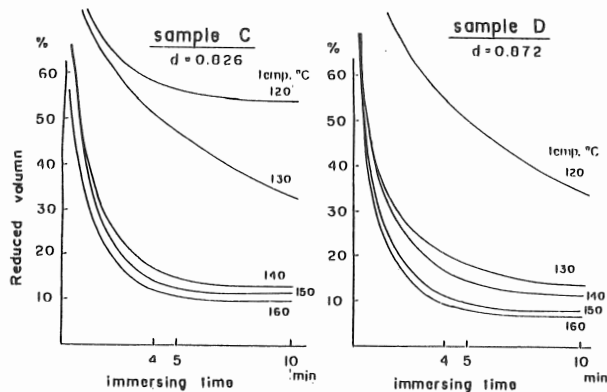


Fig.1 Reducing rate of volume of expanded PS in heat-resisting oils.

Dでは130℃でほぼ1/7程度にまで縮小するが、この温度ではポリスチレンはもちろんのこと、耐熱オイルそのものの劣化も防げる。

PEとのアロイ化については、PSとは元々非相溶系であり、単純な混合では結晶化温度の差から大きな相分離が起こり、強度・伸びが低下する。分離のドメインを小さくし、互いの分散を良くするため相溶化剤（日本油脂（株）製 A-1100）の添加を検討した。

Fig. 2に配合比・添加剤の量に伴う引張り強さ・伸びの変化を示した。実線は相溶化剤を添加しない状態を示し、これに比べ、12.5、25%添加により僅かではあるが強度・伸びともに向上している。

4 結 論

高分子系廃棄物処理の第1段階である回収の効率化のための減容化について、耐熱オイルによる低温加熱により材料劣化を起こすことなく減容できた。

PS/PEのアロイ化による新材料開発については、相溶化剤の添加により強度・伸びが共に向上し、新たな用途開発により付加価値が与えられるものと期待できる。

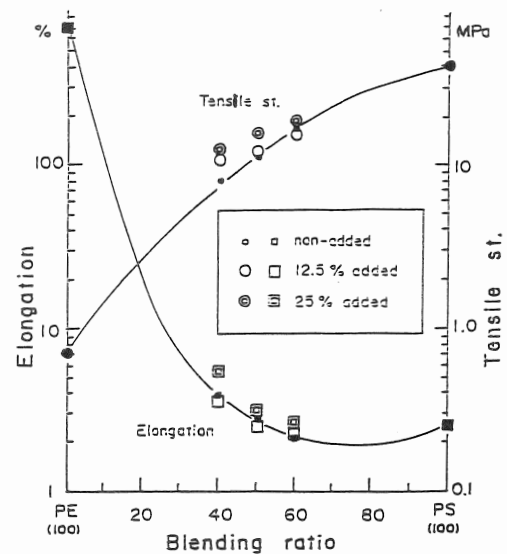


Fig.2 Effects of the compatibilizer (Al100) in PS/PE blends.

20. 検査・手直し工程の合理化・省力化に関する研究

杉本 護, 島津忠司, 森山茂樹, 有年雅敏, 福地雄介
山本章裕, 岸本 正, 野崎峰男, 安東隆志, 日下貴之

生産技術部

1 目 的

超音波探傷試験で溶接部を探傷する場合、Aスコープ法が用いられている。Aスコープ法では、ブラウン管上に溶接ビードや裏当て金などから反射エコーが現れ、欠陥か否かの判断が難しく、探傷熟練者によって探傷し、欠陥の判別を行っているのが現状である。そこで、未熟練者でも探傷し、判定できるプログラムを作成することを目的とした。平板突合わせ溶接継手で、裏当て金の無いものについて欠陥判別プログラムを作成したので報告する。

2 実験方法

2.1 溶接部における疑似エコーの発生箇所

平板突合わせV開先溶接部の超音波探傷試験において発生する代表的な疑似エコーは次のものである。

- ①裏ビードからの反射エコー。
- ②裏ビードで反射し、表ビードで反射したエコー。
- ③表ビードで反射したエコー。

このような疑似エコーと欠陥エコーとの判別プログラムを作成し、自然欠陥のある溶接部について欠陥判別を行った。

欠陥判別プログラムを起動すると、探傷器とコンピュータを使用するに当たっての注意事項が表示される。次に、探傷器とコンピュータ間の通信条件の設定をし、探傷器のプリセット溶接部の登録を行う。溶接部の登録には、継手形状、開先形状、開先寸法、母材寸法、ビード寸法（ビード幅、高さ）を入力し登録する。登録が済むと探傷ができる状態になる。

探傷前に、探傷器の調整を行うよう表示され、手順の説明が必要かどうかを入力する。必要ならば、それぞれの手順について詳しい指示が画面に表示され、その手順により探傷器の調整ができる。探傷器の調整が終わると溶接部を探傷し、エコーが検出されたところで探触子の走査を止め、Aスコープ画面の取込みを行う。同時に溶接部・探触子距離を測定する。

ディスプレイ上にAスコープが表示されると、判別し

ようとするエコーをカーソルにより選択し、溶接部・探触子距離を入力すると、欠陥の判別が行われる。欠陥かどうかの判定が計算だけでできない場合は、「反対側から探傷して下さい。」、「油のついた手でビードの部分をふれて下さい。」などのメッセージが表示される。

3 結果と考察

突合わせ溶接部を探傷し、欠陥判別を行った結果の一例をFig. 1に示す。図中右下には、Aスコープが表示されており、超音波エコーが3個検出されている。ここでは、矢印で示されたエコーについて欠陥判別を行った。

この反射源は探傷面からの深さが21mmで、溶接部中心からB側に5.5mmずれた位置に存在する。この反射源を判別プログラムで判別した結果、「裏ビードOR裏板で反射しています。」「溶接欠陥とは考えません。」と表示され、欠陥でないと判別した。熟練者による欠陥判別でも裏ビードからの反射であると判断した。

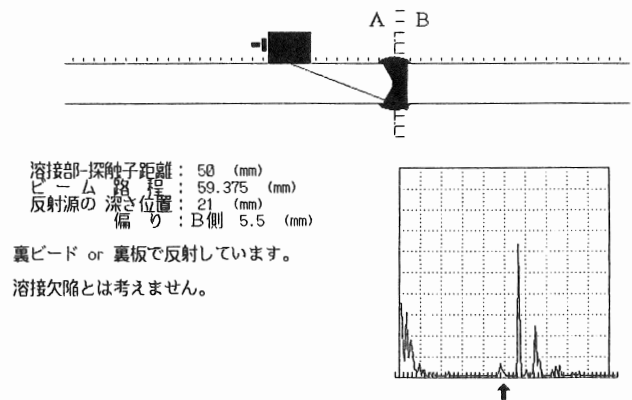


Fig.1 Result of ultrasonic testing.

4 結 論

平板突合わせ溶接部の欠陥判別プログラムを作成し、溶接部の探傷を行った結果、疑似欠陥と欠陥の判別が可能であり、熟練者が探傷試験を行ったときとほとんど同じ結果となった。

21. 食生活・文化形成に係わる地場産業製品デザイン開発

後藤泰徳, 真鍋元保, 山本郁也

産業デザインセンター

1 目 的

昨年に引き続き、衣食住の生活文化に対するデザイン観点から、地場産業の新商品開発力の向上を図ることを目的に、デザイン開発の手法拡大の手段として、県下産業技術・素材の豊富さに着目し、新しい商品開発の可能性を追求する。地場産業の現状は、個々の既存技術や流通あるいは商品分野にとらわれ、その商品はモデルチェンジや生産性の向上を図るための設備拡充や素材開発、代替安価材の導入に終始している。

新たな地場産業の飛躍を考え、「豊かさ」「ゆとり」をテーマに、食生活環境を商品開発の設定空間とし、新たな視点から商品開発を試み、新しい時代に向けての地場産業における商品開発の可能性を高め、産業振興に役立つパイロットデザイン開発を行う。

2 デザイン背景調査分野設定

現代インテリアの傾向としてフロアライフ（床の生活）への回帰が顕著になってきている。その要因として（1）身体自由度の高さ（2）視覚的開放感の獲得（3）維持管理の容易さがあげられる。例えば、マンションの室内設計においては、フローリングを施工したLDKと和室による構成が一般的になっている。特に、洋式生活に慣れているはずの20才代の若年層の間でもフロアライフを好む傾向が見られ、今後もこの傾向は続くものと思われる。

また、室内で使われる調度、食器類も自然素材（木材・陶磁器など）を用いた素朴な感覚のものが好まれる傾向にある。

以上の見地から、本パイロットデザイン開発では食事を楽しむ空間であるLDKに焦点をあて、フロアライフのための卓、椅子、食器類を県内特産業固有の技術と素材を活かし、パイロットデザインを実施した。特に素材に関しては、加工工程で生じる端材の二級材をとりあげ、それらの高付加価値化を目指した。

3 新商品開発（パイロットデザイン）

3.1 パイロットデザイン「テーブル&チェア」

テーブル天板は間伐孔角集成材*の穴部と家具材のわき落とし部分（端材）を接合することで間伐集成材の意匠上の欠点を補った。椅子は胡座姿勢時に腰部に負担がか

からないように設計した。

3.2 パイロットデザイン「パン籠」

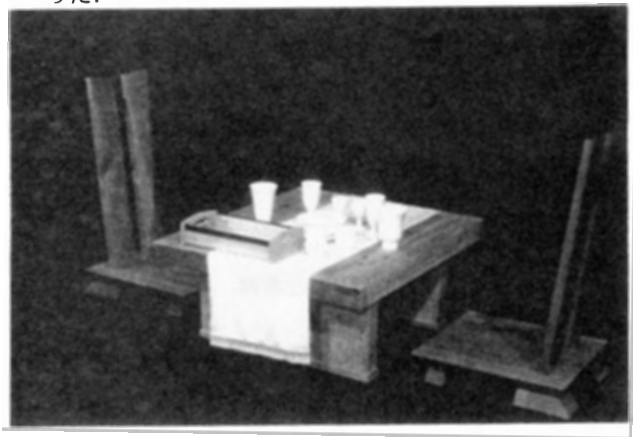
柳細工の編組シートに木を組み込む事によって箱状にし、強度を増すとともに意匠的にコントラストが得られるようデザインした。

3.3 パイロットデザイン「テーブルセンター、膝掛け」

縮緬素材を活用し、裏地文様との組合せでリバーシブルにし、縁に刺繍を施すことによって高級感があり、多目的に使用できるテーブルセンターと膝掛けナプキンをデザインした。

3.4 パイロットデザイン「食器」

新しく発見された陶石の活用と、20才代にむけての食生活を彩る食器類の開発をおこなった。食文化のひろがりには現代日本の「豊かさ」表現に係わる大きな要素となっており、グルメ指向の高まりとともに和食器に寄せられる感心の高まりを見せている。この様な観点から、現代生活に展開できる陶磁器、伝統産業の新しい方向を探った。



4 結 論

本研究の基礎は、兵庫県地場産業技術の多様性を活かすひとつのデザイン手法として、地場産業技術および伝統技術の現代生活への応用が快適生活を送る上できわめて重要な要素であることを実証するものである。

* 杉・檜間伐材の芯を抜き、乾燥・ひび割れなどの問題を解決した兵庫県の技術開発素材

2.2. 皮革鞣製工程のシステム化に対する基礎検討

桑田 実, 安藤博美, 中川和治, 原田 修, 有馬純治, 水谷茂章, 杉田正見

皮革工業指導所

1 緒 言

自動化・省力化に対する海外の研究成果の調査および製革企業の実態調査から, ①手作業から機械作業へ, ②機械作業の連携性向上, ③工程削減あるいは工程短縮など人手不足への対応のみならず, 積極的に品質向上, 工程管理によるロットのバラツキ解消, 生産コストの低減および生産時間の短縮などが今後の課題であることがわかった。

そこで, 本研究では「手作業を機械作業へ」転換することによる省力化を目的として, pH・温度自動遠隔計測装置に自動調液装置を連結し, 添加する薬品の種類も比較的多く, 作業も煩雑な中和～染色加脂工程に対する製革実験を行った。

2 実験方法

原料皮は北米産塩蔵成牛皮を用い, 準備～クロム鞣が施されたウエットブルーを姫路地区のタンナーから購入し, 試料革とした。

試料革はシェービングを, 衣料革用では0.6mm、甲革用では1.2mmに調製し, それぞれの用途に適した標準的方法¹⁾で, 中和～染色・加脂を行った。

染色・加脂革について5段階評価による官能検査およびJIS K6550による化学分析と機械的性質について調べた。

3 結果と考察

3.1 官能検査

対照革と自動調液装置試験革(以後, 試験革という)について皮革技術専門家4名の評価結果から, 衣料革, 甲革の両試験革とも, 染着性以外で顕著な差異は認められず, 試験革の染着性が高かった。この原因は染料の革への浸透度が少ないほど表面の染色濃度が高くなっており, 染色前の中和に用いる薬品が調液装置で正確に計量されても, ドラムへの送液過程でロスしていたことが考えられる。

3.2 化学分析

クロム含有量が衣料革で5.6～5.2%, 甲革が3.5～3.4%と各試験間の差および試験内のバラツキが少な

かった。脂肪分でも同様の結果を示し, 衣料革, 甲革とも対照と試験の間に顕著な差異は認められなかった。

pHは各試験間でバラツキが認められ, 官能検査結果で述べた理由と同じ結果によるものと考えられる。

3.3 機械的性質

引張強さ, 伸び, 引裂強さおよび銀面割れ強度においても衣料革, 甲革の対照と試験の間に顕著な差異は認められなかった。

4 結 論

4.1 自動調液装置による製革

自動調液装置は繊維の染色を主目的に開発されたものであり, 精度のバランス, 構造面あるいは機能的に製革用として改善されるべき点があったが, 従来から製革で行われている薬品の添加方法による革と自動調液装置によって薬品添加した革の間では, 化学分析および機械的性質の点で明確な違いは認められなかった。また, 官能検査の結果においても大差がなかったので, 自動調液装置を用いた製革工程の省力化の可能性を確認した。

4.2 自動調液装置の特徴

自動調液装置は, 添加薬品が液状であることが必要である。そのため, 既存の粉末薬剤でも溶解した状態で安定していなければならない。

薬品の計量は正確であったが, ドラムまでの送液に改良が必要であった。つまり, 微量添加の薬品は送液中の損失率が大きく, 送液ポンプ出口とドラム注入口との高低差をなくすか, むしろポンプ出口を注入口より高くすることが必要であると思われる。

また, 本装置はドラム回転を制御できず, 製革の完全自動化は不可能である。したがって, 可能な限りドラム停止を伴わない製革処方を作成することにより, 薬品の添加にたずさわる人員を著しく節減できると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 桑田実, 安藤博美, 中川和治, 原田修, 有馬純治, 水谷茂章, 杉田正見: 平成4年度技術開発研究事業費補助事業成果普及講習会テキスト(1993)。

23. コメ澱粉の構造に関する研究

勝矢良雄, 前川季義, 新井祥文

開発部

1 緒言

最近の日本酒は純米酒や吟醸酒などの高級酒への需要が増加し、また、平成4年4月から従来の級別が完全に廃止され、原料の品種名や精米歩合の表示が義務づけられることなどが合まって、酒造好適米やその精米特性に対する関心が高まっている。

本県特産の「山田錦」は吟醸酒などの原料米として、現在のところ最も適した酒米とされているが、主成分たる澱粉分子の化学構造、結晶構造から澱粉粒の形態にいたる高次構造の観点からの特性についてはほとんど明らかにされていない。しかし澱粉の機能的性質は、澱粉分子の化学構造、結晶構造から澱粉粒の形態にいたる高次構造に起因すると考えられる。そこで澱粉分子の化学構造および結晶構造の分析技術を確立すると共に、「山田錦」など酒米について分析し、澱粉の構造と酒造適性の関係について解明することを目的として研究に取り組んだ。

2 実験

酒造好適米とされる心白米は、山田錦（3産地）、たかね錦、五百万石（2産地）、灘錦（2産地）、兵庫北錦（2産地）、兵系48号の11試料を、一般米は日本晴（3産地）、中生新千本（2産地）、金南風（2産地）、あじまる、アケボノ、ゆきひかり、コシヒカリの11試料を実験に供した。

これらの試料米からコメ澱粉の精製を行った。まず、75%精白米を0.2% NaOHに10時間浸漬してアルカリによる除蛋白を行い水洗して粗製澱粉とし、窒素気流下ジメチルスルホオキシドによる脱脂を行ったものを精製澱粉とした。

精製したコメ澱粉および参照試料としてトウモロコシのアミロースとアミロペクチンについて、ヨウ素親和力を求めるため、電導度滴定法¹⁾を行った。また、ヨウ素呈色実験によって680nmの吸光度すなわち青価²⁾を求めた。

3 結果

電導度滴定法によるヨウ素親和力の測定結果（Table 1）は、一般米の平均が1.55mgヨウ素/100mgであり、心白米の平均が1.61mgヨウ素/100mgと心白米の方が大

きい値であった。山田錦は平均して1.60mgヨウ素/100mgであり、心白米の中ではごく普通の値を示した。これに対してコシヒカリは1.43mgヨウ素/100mgと一般米の中でも特に低い値を示した。

また青価に関しても、ヨウ素親和力の場合と同様の傾向が見られた。

Table 1 Iodine affinity of rices.

品 種	ヨウ素親和力 (mg/100mg)	青 価
コシヒカリ	1.43	0.267
一般米平均	1.55	0.284
山田錦	1.60	0.290
心白米平均	1.61	0.292
アミロペクチン	0.21	0.192
アミロース	5.65	0.522

ヨウ素親和力の値から、アミロース含量を求めると、一般米は24.6%、心白米は25.7%と推定される。このことから酒造好適米とされる心白米は、一般米と比較して、アミロース含量の高い傾向を示すことが明らかになった。

アミロース含量が低いと、粘りけなどの性質がモチ米に近くなることから、心白米の蒸し米でのさばけの良さが高いアミロース含量に起因するものと推定される。

参 考 文 献

- 1) 中村道徳, 貝沼圭二, "澱粉・関連糖質実験法", 学会出版センター, (1986).
- 2) 中村道徳, 鈴木繁男, "澱粉科学ハンドブック", 朝倉書店, (1977).

2 4. 多孔質物体における流れのコンピュータ解析

阪本英男, 藤村 庄, 前川季義, 新井祥文

開発部

1 緒 言

多孔性カラムは多孔質膜有効内部表面積が大きいことから、基質溶液を有効に酵素と反応させることができるという利点がある。

酵素反応により目的生成物を効率的に得るための条件の一つは、基質を含んだ水溶液を、酵素が固定化されている多孔質担体へ有効に輸送することであると考えられる。そこで、この輸送効率の向上を目的として多孔質物体中における流れのコンピュータ解析を行った。

2 研究内容

多孔性カラムは、多孔質層が中空空洞を取り囲む構造を有しており、ここでの輸送効率向上を図るためには、水溶液の流動特性を定量的に解明する必要がある。

本研究では、化学工学的原理の確立の観点からこのような流路系についての流れを支配する微分方程式の系およびその解析手法についての調査、検討を行った。

その結果、以下の結論を得た。

3 結 論

3.1 流れを記述する方程式について

流れの解析を行うにあたり、多孔性カラムの各部における流れの特性に合わせた流れの方程式を選定する必要がある。

方程式に関する調査により以下のことを検討、確認した。

- ①多孔性カラムの流路は、中空空洞部分とそれを取り囲む多孔質層で構成される。したがって、これらの流路に最適な方程式を用いる必要がある。
- ②中空空洞部分は自由に流れる領域であり、かなり大きな流速を取り得ることからナビエストークス方程式（以下NS方程式と略記）を用いることが妥当である¹⁾。
- ③多孔質層については、大きな圧力を加えたとしても、流速を大きくできないために、浸透流に対するダーシー則により記述される方程式を用いることが妥当と判断した²⁾。

3.2 方程式相互間の接続について

NS方程式とダーシー則との接続は、中空空洞部壁面での各々の方程式に対する数値計算用格子点で接続することとし、接続のためのパラメーターとして圧力を用いると、解析上便利であることを確かめた³⁾。

3.3 方程式を解くための境界条件について

中空空洞部と多孔質層部分との界面における、方程式を解くための境界条件を与える必要があるが、境界条件を決定するためのパラメーターは所定の圧力差に対する多孔質層の透過流量特性で求められることを確かめた。

また境界条件を決める上で、多孔質層の膨潤による境界のぼやけを考慮すべき場合があるなどの問題があることがわかった⁴⁾。

参 考 文 献

- 1)日本機械学会編, “流れの数値シミュレーション”, (株)コロナ社, (1988).
- 2)棚橋隆彦, “基礎流体工学入門”, (株)コロナ社, (1985), p. 335.
- 3)P. D. Verma, et. al., Indian Journal of Technology, 24, 63(1986).
- 4)I. P. Jones, Proc. Camb. Phil. Soc., 73, 231(1973).

25. リン酸カルシウム化合物とコラーゲンとの反応機構に関する研究

松下 啓, 新井祥文

開発部

1 目的

α -リン酸三カルシウム(α -TCP)が加水分解して生成する水酸アパタイト(HAp)はリンに対するカルシウムのモル比(Ca/P)が理論比より低い非化学量論性水酸アパタイト(DAp)である。これは化学量論性水酸アパタイトより溶解度が大きく、また、骨や歯のHApもCa/Pが理論比より低い(約1.5)ことから生化学的に重要なものと考えられている。著者らはHApとコラーゲンが親和性の良いことに着目し、可溶性コラーゲン溶液中で α -TCPを加水分解させてコラーゲンとHApを含むリン酸カルシウム化合物の生成条件を調べ、その生成物(HPT)について分析を行った。

2 実験方法

2.1 試薬

α -TCPはリン酸水素カルシウム二水和物(DCPD)を500°Cで1時間焼成して合成したピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムとの1:1モル比混合物を1300°Cで3時間焼成して合成した。可溶性コラーゲンはペプシン可溶性コラーゲン(㈱高研製)とアルカリ可溶性コラーゲン(㈱ニッピ製)を用いた。

2.2 加水分解

加水分解は0.2gの α -TCPに対して50倍量の0.2%可溶性コラーゲン溶液を加え、静置して30°Cで24時間行った(C系)。可溶性コラーゲンを添加しない系も同様に反応させた(B系)。溶液のpHは希アンモニア水と酢酸で4~8に調整し、酢酸濃度を0.1Mとした。反応後、ろ過を行い、HPTを蒸留水とアセトンで洗浄し、約20°Cで乾燥した。

2.3 分析

HPTの分析はX線回折(XRD, 理学電機㈱製RAD-3C, 線源: CuK α , 電圧: 40kV, 電流: 40mA)とフーリエ変換赤外線吸収スペクトルの測定(FT-IR, 日本バイオラッドラボラトリー製FTS-40, KBr錠剤法)を行った。化学分析は細管式など速電気泳動法によりカルシウム含有率、モリブデン酸青法によりリン酸含有率を定量した。

3 結果と考察

XRDの結果から、両系とも初期pH 4ではDCPD, 初期pH 5以上ではHApがHPT中に生成した。HApの主ピークの相対強度(I_{HAp})は初期pH 5で最大となり、初期pHの上昇に伴い、急激に減少した。初期pH 5ではC系はB系より I_{HAp} が大きいので、HApの生成量が多いと考えられる。

FT-IRの結果から、両系とも初期pH 4ではDCPD以外にリン酸八カルシウム(OCP)とHApの吸収が認められた。初期pH 5では、Table 1に示すようにHApの吸収以外にOCPの吸収が認めらるが、これらの吸収は初期pHの上昇につれ減少した。C系の1650と1550 cm^{-1} の吸収はコラーゲンに特有なアミド I, II に基づくと考えられる。

Table 1 Infra-red absorption(2000-400 cm^{-1}) of HPT for initial pH 5 and those attribution

C serie	B serie	Attribution
1650 w		collagen
1550 vw		collagen
1191 w	1189 w	OCP
1105 s	1103 s	OCP
1076 s	1076 s	OCP
1038 vs	1039 vs	HAp
1026 vs	1028 vs	OCP
961 w	961 w	OCP
862 w	863 w	OCP
626 w	627 w	HAp
601 m	601 m	HAp
562 m	562 m	HAp
532 w, sh	532 w, sh	OCP

s:srtong, m:midium, w:weak, v:very, sh:shoulder

化学分析の結果から、初期pH 4ではHPTのCa/Pは約1.3であり、DCPDのCa/P(1.0)より大きい。これはHPTには未反応の α -TCP以外にOCPおよびHApが混在しているためと考えられる。初期pH 5以上ではHPTのCa/Pは1.4~1.5である。これはOCPの生成以外に生成したHApはDApであるためと推察される。コラーゲン吸着量はDAp生成量が最大となる初期pH 5で最大となったことから、コラーゲンはDApと何らかの相互作用してHPT中に取り込まれている可能性が考えられる。

26. X線を用いた構造評価技術に関する研究

勝矢良雄, 松下啓, 尾野凱生, 新井祥文, 元山宗之*¹, 吉岡秀樹*¹, 石原嗣生*¹, 山田和俊*¹, 兼吉高宏*¹

開発部, *¹ 無機材料部

1 緒言

遺伝子工学などを用いた酵素あるいは複合糖質などの生体高分子の人為的改変や, アモルファス相を活用したニューセラミックス材料, 金属材料の作製・開発のためには, これら機能的物質や新素材などの分子構造や結晶構造を, 評価することが重要である. このためには, X線構造解析やEXAFSなどのX線を用いた手法が有効である. しかし, これらの物質は結晶が微小であったり非晶質であったりするため, 実験室系での構造評価は難しく, X線源としてシンクロトロン放射光(SR)を用いた実験が必要であると考えられる. また, 実験室系では, 特性X線を利用したX線発生機を使用するため波長の選択に大きな制限があるので, 金属原子が吸収端付近で示す異常分散効果の測定には連続波長のSRを用いる必要がある.

そこで本研究では, 将来においてSRを利用するために, 実験室系および既設SR施設によるX線源を用い, 生体高分子の構造を評価するための研究に取り組んだ.

2 実験方法

2.1 試料

試料にはセラチア菌が菌体外に産生するセラチアプロテアーゼを使用した. この酵素は, 活性部位に亜鉛イオンをもつ470アミノ酸残基(分子量 50,600)から出来ている金属蛋白質分解酵素である. 結晶は, ポリエチレングリコール(平均分子量 6,000)を併用した硫酸アンモニウムによるマイクロ透析法によって調製した. サマリウム誘導体は, native結晶を5mMの硝酸サマリウム液に2日間浸漬して調製した. またnative結晶を10mMのEDTA液に5日間浸漬して, 亜鉛を除去した試料を調製した.

2.2 結晶学的データ

得られた結晶の空間群は $P2_12_12_1$ であり, 格子定数は $a = 109.1\text{\AA}$, $b = 150.9\text{\AA}$, $c = 42.6\text{\AA}$ であり, 単位格子中には4分子が存在する. また, 溶媒分率は0.67と推定された.

2.3 回折強度測定

高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の巨大分子用ワイセンベルグカメラおよびイメージングプレートを用いてX線回折データの収集を行った. 測定は, native

結晶からの異常分散項 $\Delta f''$ の寄与が最大となる吸収端付近の波長 1.283\AA でc軸を回転軸としたパイフット対の回折強度データ測定および波長 1.000\AA でaおよびc軸を回転軸としたnative結晶の回折強度データを測定した. サマリウム誘導体の回折強度データは波長 1.542\AA のCuK α 線を用い, 理学電機R-A X I S II Cで測定した. また, 4軸型X線回折計を用いてnative結晶, サマリウム誘導体結晶および亜鉛を除去した試料のX線回折強度を波長 1.542\AA で測定した.

3 結果

3.1 構造解析

4軸型回折計で測定した亜鉛を除去した試料の回折強度を用いた差のパターソン図からは亜鉛の位置を推定することは出来なかった.

一方, 放射光を使用し波長 1.283\AA で得た回折強度データによるパイフット差パターソン図より亜鉛原子のピークを発見し, 原子座標を求めることが出来た. この座標はサマリウム誘導体からの位相とnative結晶のパイフット差を係数とするフーリエ合成の結果と一致していた. 亜鉛の異常分散効果からの位相情報を含めた異常分散同型置換法とSolvent Flattening法により 4\AA 分解能から徐々に位相の拡張と改善を行い 3\AA 分解能の電子密度を得た. これをもとに分子モデルを作成し, 2次構造の特徴を明らかにすることが出来た.

3.2 分子構造

亜鉛を含む活性部位の構造は他の金属蛋白質分解酵素と類似していた. また分子は2つのドメインからなり, その一つはサーモリシンの一つのドメインとよく似ていた. 他方のドメインは β -シートが優勢である.

4 結論

これらの結果からイメージングプレートなどの高感度検出器を用いれば, 従来と比べて高速でデータ収集を行うことが出来るため, シンクロトロン放射光の利点は相対的なものであるが, 異常分散効果を利用した金属中心の検出といった分野では, 連続波長のSR光の利用が非常に有効であることがわかった.

27. 機能性セラミックスの材料設計に関する基礎研究

石原嗣生, 吉岡秀樹, 石間健市, 河合 進, 網田佳代子*¹, 松井 博*¹, 元山宗之

無機材料部, *1 企画情報部

1 緒 言

セラミックスの材料設計では, 特定のイオンの配位子場を制御し, エネルギーレベルや光機能性を制御することが行われている. ガラス結晶化法を用いると均一な超微粒子をガラス中に析出させることができ, さらに, 特定イオンを結晶中に取り込ませることにより配位子場を高度に制御することが期待できる. 本研究では, ガラス結晶化法を用いて, 遷移金属イオンの中で初めて光化学ホールバーニング現象が観察された $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ 結晶をガラスマトリックス中に析出させることを試みた. さらに, 析出結晶の性状と Co^{2+} イオンの配位状態を検討した.

2 実験方法

Li_2CO_3 , Ga_2O_3 , SiO_2 および CoO の各試薬を, $13\text{Li}_2\text{O} \cdot 23\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 64\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{CoO}$ (mol%) の組成になるように秤量, 混合後, 白金のつぼを用いて大気中 1500°C で熔融し, 急冷することによりガラスを作製した. 得られたガラスは, 大気中 700°C から 900°C の範囲で熱処理を行った. 析出した結晶の性状を XRD および TEM により観察し, Co^{2+} の配位の状態を光吸収スペクトルにより検討した.

3 結果と考察

得られたガラスは, 濃い青色であったが, 熱処理を行うと 750°C から淡い青色となり, 900°C では不透明となった. Fig. 1 に示す XRD 図形より, 750°C から LiGa_5O_8 によるブロードなピークが現れ, 熱処理温度の上昇とともにシャープになった. さらに, 850°C 以上で熱処理を行った試料は $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ も析出した. TEM による観察の結果, 750°C では約 5nm の球状粒子が析出し, その球状粒子は熱処理温度の上昇とともに成長し, 850°C では約 15nm となることがわかった. ガラスと 750°C の熱処理試料の可視吸収スペクトルを Fig. 2 に示す. ガラスでは, Co^{2+} イオンの ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ による吸収が 410 から 730nm にブロードな 3 本のピークとして認められた. 熱処理を行うと 520nm 付近の吸収が減少し, 597 および 646nm 付近の吸光度が増加した. この吸収スペクトルの変化は, ガラス中で

も乱れた 4 配位をとっている Co^{2+} イオンが, 熱処理により析出した LiGa_5O_8 結晶に取り込まれ, 4 配位の Ga^{3+} イオンと置換したことによると考えられる.

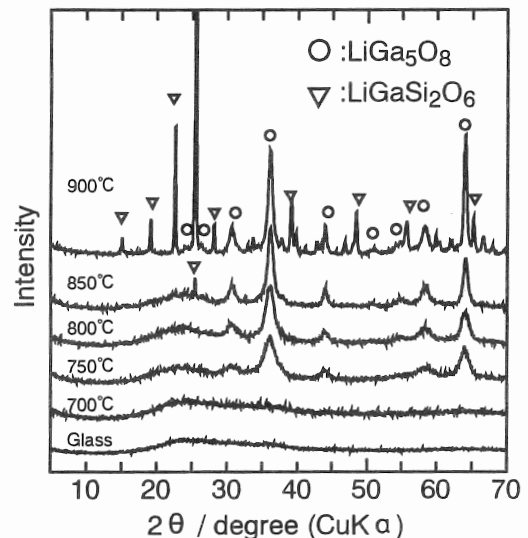


Fig.1 XRD patterns of the heat-treated samples.

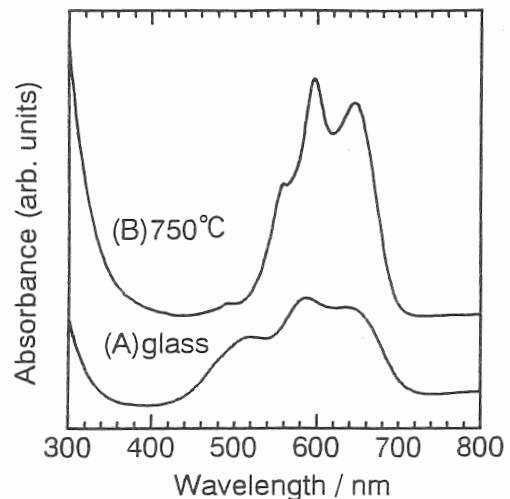


Fig.2 Absorption spectra of (A) the glass and (B) the specimen heat-treated at 750°C .

4 結 論

ガラス結晶化法により $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ 含有透明結晶化ガラスを作製した. 熱処理により Co^{2+} イオンの配位子場を制御できることが明らかとなった.

28. 孔あき材の乾燥方法の開発

山田範彦, 森 光正*¹, 山口幸一*¹

兵庫県立林業試験場, *1 有機材料部

1 緒 言

スギ材においては、乾燥に伴う接線方向の収縮が半径方向の収縮よりかなり大きいため、心持ち材の場合、乾燥が進行するにつれて、接線方向の収縮が拘束されて外周部分の引張ひずみが大きくなり、割れが発生しやすい。そこで、スギ心持ち材の木口面の中心部分に長さ方向に貫通する孔を設けて（孔あき材）乾燥時の半径方向の収縮を増大させ、外周部分の接線方向に生じる引張ひずみを減少させることにより、乾燥割れの発生を低減することを試みた。本研究においては、このひずみと孔径の大きさとの関係について検討した。

2 実験方法

厚さ20mm、直径100mmのスギ円板を、生材丸太から連続して採取し、木口面の中心部分にそれぞれ直径70, 60, 50, 40, 30, 20, 10mmの孔を設けて試験体とした。次に、これを20℃、65%RHの恒温恒湿室に放置して乾燥させた。乾燥中の円板の重量、直径の経時変化を測定し、重量がほとんど変化しなくなった時点乾燥終了時とした（含水率約13%）。乾燥終了時、割れの発生しなかった試験体について、試験体の半径に沿ってチップソーで切れ目を入れ、切れ目の長さの変化量を外周部分の長さから切れ目の長さを引いた長さで割ったものを乾燥終了時に外周部分の接線方向に生じているひずみ（実測ひずみ）とした。外周部分の長さは、円板の直径をノギスを用いて8カ所測定して平均したものに円周率をかけて求めた。切れ目の長さについても同様にノギスを用いて測定した。また、試験体を採取した生材丸太において、試験体を採取した部分の隣接する部分から、収縮率測定用 JIS試験体を採取し、試験体の接線方向の平均収縮率を求めた。この平均収縮率を用いて乾燥終了時の試験体の外周部分の長さを計算し、実際の外周部分の長さとの差を計算した外周部分の長さで割ったものを計算ひずみとした。

3 結果および考察

10mmの孔を設けた試験体全てにおいて割れが発生し、

孔径が大きくなるにしたがい、割れの発生率は低下した。また、Fig. 1に示すように、孔径が増大するにしたがって、試験体の半径方向の収縮率はほぼ直線的に増大した。これに伴い、実測ひずみは減少し、孔径40mm以上ではほぼ0となった。このことから、直径100mmの心持ちスギ円柱材においては、直径40mm以上の貫通孔を設ければ、外周部分に半径方向と接線方向との収縮率の差によって発生する引張ひずみを解消できると考えられる。実測ひずみが、計算ひずみに比べて、引張、圧縮側ともに小さい値となったのは、乾燥中に細胞壁内流動が起こったためと考えられる。

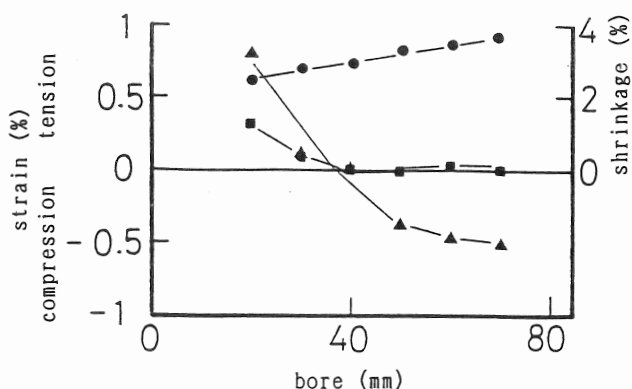


Fig.1 Change of peripheral strain and shrinkage in radial direction with increasing bore in Sugi wood.

Legend: ● : shrinkage in radial direction,
■ : measured strain,
▲ : calculated strain.

4 結 論

孔径が増大するに従って、孔あき材の半径方向の収縮率はほぼ直線的に増加し、これに伴い、外周部分に発生する引張ひずみも小さくなる。直径100mmの心持ちスギ円柱材においては、直径40mm以上の貫通孔を設ければ、接線方向と半径方向の収縮率の差によって外周部分に発生する引張ひずみを解消できるので、乾燥割れの発生もかなり低減できると考えられる。

29. プラズマ技術による高分子材料の表面改質に関する研究

池田 潔, 山崎 潔, 角田和成

有機材料部

1 緒 言

高分子フィルムは包装資材としての用途も多く、ガスバリアー性の改善、印刷性の向上あるいは接着性の改善の目的から、種々の表面処理、表面改質が行われているが十分であるとはいえない。すでに、ポリエチレンフィルム表面にケイ素を結合させるとガスバリアー性を向上させることができることを明らかにした¹⁾ので、さらに加工法の簡素化のため、市販のプラスチック用ハードコート剤を低密度ポリエチレン上に塗布し、これをプラズマ処理することにより、ポリエチレンフィルムのガスバリアー性の向上を試みた。

2 実 験

2.1 試料

供試フィルムとしては市販の低密度ポリエチレン(厚み60 μm : プラス工業(株)製)を用い、シロキサン結合を含むハードコート剤(日本精化(株)製, NSC-2319, 固形分濃度 22%)を使用した。ポリエチレンフィルムにハードコート剤を塗布後、80 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥させ塗膜の硬化処理を行った。得られた試料を外部電極型プラズマ処理装置で空気プラズマ処理した。プラズマ処理条件は、出力50Wで2分間とした。また、処理中の真空度は2mmHgとした。

2.2 測定

処理の終わった試料は、イソプロピルアルコール/エタノールで超音波洗浄後ガスクロマト法ガス透過度測定装置(柳本製作所製)により酸素透過度を測定した。

3 結果と考察

使用した低密度ポリエチレンの酸素透過性は、2360 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hrs}\cdot \text{atm}$, 20 $^{\circ}\text{C}$ であった。これに空気プラズマ処理を行うと2650 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hrs}\cdot \text{atm}$, 20 $^{\circ}\text{C}$ にガスバリアー性は若干悪くなった。これはSEM観察の結果から、ポリエチレン表面がプラズマによるエッチング効果で粗面化され、実効的な表面積が増えたことによるものと考え

られる。表面処理を行ったフィルムのガスバリアー性をTable 1に示す。ハードコート剤を塗布後にプラズマ処理した試料では、2530 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hrs}\cdot \text{atm}$, 20 $^{\circ}\text{C}$ になり、さらに原液をイソプロピルアルコール/エタノールで希釈後塗布しプラズマ処理すると、2360 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hrs}\cdot \text{atm}$, 20 $^{\circ}\text{C}$ と若干の改善が認められた。これは希釈剤液を用いた方がポリエチレン表面となじみがよくなるためであると考えられる。しかし、シランカップリング剤のコーティングならびにそれに続くプラズマ処理では1650~2220 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot \text{atm}$, 20 $^{\circ}\text{C}$ の値が得られており、この値と比べるとガスバリアー性の向上はわずかであった。この原因としては塗布したハードコート剤中のケイ素がポリエチレン表面で十分結合していないため、洗浄により表面からとりのぞかれるためであると考えられる。今後さらにプラズマ処理条件の検討を行いケイ素の量を増大させることが必要である。

Table 1 O_2 permeability of plasma-treated LDPE films.

	Precoated reagent conc. (%)	Permeability ($\text{cc}/\text{m}^2\cdot 24\text{hrs}\cdot \text{atm}$, 20 $^{\circ}\text{C}$)
Base film		2,650
Coated film A	100	2,530
Coated film B	50	2,360

4 結 論

ポリエチレンのガスバリアー性を向上させるために、市販のハードコート剤を使用することにより処理工程を簡略化することができた。しかし、ガスバリアーの値はまだ不十分であり、希釈倍率やプラズマ処理条件などさらに検討が必要である。

参 考 文 献

- 1) 山崎 潔, 角田和成, 兵庫県工業技術センター研究報告書, No. 2, 65(1992).

30. X線分析による高分子材料表面の評価

池田 潔, 角田和成

有機材料部

1 目 的

高分子フィルムの印刷性や接着性は表面処理により向上させることができる。すでにポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムにプラズマ処理を行い、親水化の現象を接触角の測定とX線光電子分光分析で評価し、表面改質に関する知見を得た。そこでこれらの結果からプラズマ処理条件の検討を行い、表面の高機能を図るとともに、ポリエチレン(PE)についても同様の表面処理を行い、表面改質の方法について検討した。

2 実験方法

PETは市販品であるダイヤホイル(三菱樹脂(株)製)を使用し、PEはショレックス(昭和電工(株)製)とペテロセン(東ソー(株)製)を使用し熱プレスでフィルムを作成した。プラズマ処理装置はサムコインターナショナル(株)製の内部電極型BP-1型を使用し、0.3Torrの酸素および窒素ガスで高周波を印加して表面処理を行った。接触角は協和界面科学工業(株)製のCA-D型を用いて水に対する接触角を測定した。X線光電子分光装置(XPS)はアルバック・ファイ(株)製の5500MT型を使用し、角度分解法による深さ方向の分析を行った。

3 結果と考察

酸素および窒素プラズマで処理したPETフィルムをそのまま空气中に放置すると、親水化の程度は徐々に減少し表面が疎水性を示すようになる。この原因についてはXPSによるごく表面の分析から、プラズマ処理により生成した親水性の官能基のうち不安定なものが時間とともに減少することも原因の一つであることを推察してきた。一方、温度を変えた接触角の測定値が、ガラス転移点付近で屈曲点を示し、これより高い温度では退行が大きいことから親水化の退行は、表面に生成した官能基が内部に潜り込むことも原因であることが指摘されている¹⁾。そこで、角度分解法による深さ方向の分析を行いこの現象を検討した。その結果、経時変化を起こした試料では窒素あるいは酸素の濃度が内部で高くなっており、官能基が内部に移行していることが認められた。したが

って、PETについては経時変化を抑制する目的でガラス転移点近くの140℃に加熱してプラズマ処理を行い、この試料の退行の程度を比較した。140℃で窒素プラズマで処理したものは耐久試験後の接触角が70度と室温で処理した試料の78度に比べて小さい値を示した。これは140℃で処理したものは表面に厚い親水化層が形成されたため、親水化の退行が若干抑制されものと考えられた。

さらに、PEフィルムについても同様に経時変化を起こすことが明らかになった。高密度PEを窒素プラズマで3分間処理すると14度に酸素プラズマで処理すると43度に低下するが、20日間放置すると窒素プラズマ処理したものでは64度に、酸素プラズマ処理したもでは56度に回復する。処理直後と経時変化を起こした試料について検出角度を変えて測定した結果をTable 1に示す。経時変化を起こした試料では酸素濃度が増加しており、処理後に変化が起きていることが推察された。

Table 1 Atomic Concentration of Polyethylene after N₂-Plasma-Treatment.

Take off angle (degree)	1h			60days		
	C(%)	O(%)	N(%)	C(%)	O(%)	N(%)
20	75	15	10	76	17	7
30	77	14	9	76	16	7
45	79	12	8	80	13	6
70	83	10	7	83	12	4
90	84	10	6	84	11	5

4 結 論

PETをガラス転移温度付近でプラズマ処理すると表面処理層が厚くなり、親水化処理の経時変化が若干抑制される。経時変化を起こしたPEは酸素が増加しており、表面で変化の起きていることが推察された。

参 考 文 献

- 1)中前勝彦, 高分子学会予稿集, 39, 1319(1990).

3 1. 合金めっきについて

角田和成, 池田 潔, 奥村城次郎, 山口幸一, 池田能幸*¹

有機材料部, * 1 甲南大学理学部

1 緒 言

スチールラジアルタイヤの出現以来, 黄銅めっきスチールコードは広くタイヤの補強に使用されてきた. 黄銅めっき皮膜は, 展延性に優れ, 天然ゴムなどの直接加硫接着において, ゴムが凝集破壊するほどの接着力が得られる. しかしながら, 黄銅めっきスチールコードとゴムの加硫接着物は, 使用環境下において, 耐水性に問題がある. これは黄銅の脱亜鉛現象および腐食溶解に起因する接着力の低下によるものと考えられている. この改善を図るため新しい金属の表面処理として, 腐食性に優れた無電解Pd-P合金めっき面とゴムの直接加硫接着物は接着性, 耐水性に優れていることを明らかにした. しかし, この表面処理はPdが貴金属であることから高価であるためコストに問題がある.

ゴムと金属の直接加硫接着において, ゴムの加硫に使用する硫黄とめっき金属との反応によって生成する硫化物が接着性に大きく影響し, とくに, 生成した硫化物層が薄いほど, その接着性に優れることが考えられている. 硫黄と反応し易い金属では接着性に劣るが, 反応しにくい金属と合金化することで反応性が劣り, 薄い層が形成され接着性が向上することになる.

そこで, 新たな無電解合金めっき材料として, 比較的安価であるニッケル-銅合金について, ゴムと直接加硫接着についてその接着性と耐水性などを検討した.

2 実験方法

2.1 試料

めっき素材として低炭素鋼板にニッケルめっきを施した材料を用い, この表面にニッケルと銅の浴組成で無電解Ni-Cu-P合金めっきを施し, 試料とした. ゴムは既報¹⁾と同様の方法により使用した.

2.2 測定

はく離試験はめっき試料とゴムシートを重ね合わせ, 加硫接着後, 180° はく離強度を測定した. 耐水試験は接着試料を熱水(95°C)に3日間浸漬し, はく離強度を測定した. めっき面の分析はEDX付走査電子顕微鏡, 光電子X線分光分析装置(ESCA)を用いて行った.

3 結果と考察

無電解Ni-Cu-P合金めっき面への天然ゴム, スチレン-ブタジエンゴムの直接加硫接着において, ニッケル単体からNi/Cuの組成比が50/50までのニッケルが多い合金めっき面はゴムが凝集破壊するほどの大きい接着強さを示し, 銅が多くなるほど界面はく離(層間はく離)となり, ついには殆ど接着しなくなる. また, この組成比が50/50まで, 接着接合体は耐熱水性試験後の接着性評価を行い, 未処理に比べて接着強さは低下するが, はく離現象は殆ど同じであり, 無電解Pd-P合金めっき面と同様に耐水性に優れていることが明らかになった.

この無電解Ni-Cu-P合金めっき面とゴムの界面に硫化物の存在がすることが分析より明らかになった. 硫化物の量は, 接着接合体を液体窒素温度で凍結破壊し, 合金皮膜面とゴム面を分離し, ESCAを用いてアルゴンで深さ方向にエッチングし, 元素分析を行い, 銅を含まないニッケル皮膜では硫黄が極く表面層でのみ認められた. しかし, 銅を約50mol%含有する合金皮膜では, 表面から30nm付近まで硫黄の存在が認められた. 銅が多くなると厚い硫化層が形成されることと推察された. また, ゴム面の分析結果から, 銅含量が多くなるほどニッケル量が多くなり, 硫化物層が厚くなることを示唆していた. これは銅含量が多くなるほど, 混合はく離面の層間はく離が多くなっていることと一致していた.

4 結 論

安価である無電解Ni-Cu-P合金めっき面とゴムの直接加硫接着は接着性, 耐熱水性に優れ, 実用可能な性能を有することが明らかになった. この系では界面での硫化物層が形成され, その厚みが薄い場合に強固な接着接合体が得られ, 厚くなると硫化物層の層間破壊が起り, 接着性が劣ることが明らかになった.

参 考 文 献

- 1)角田和成, 石川 齊, 池田能幸, 日ゴム協誌, 69, 503(1990).

3 2. ポリフェニレンエーテル樹脂とポリオレフィン樹脂の 高性能ポリマーアロイの開発

奥村城次郎, 森 勝, 長谷朝博, 山口幸一

有機材料部

1 緒 言

エンジニアリングプラスチックとして開発されたポリフェニレンエーテル樹脂 (PPE) は、汎用プラスチックに比べて、優れた熱的性質、機械的性質および電氣的性質を有する成形材料として知られており、用途開発が企業で検討されている。しかし、加工性、耐油性および耐衝撃性などの性能に難点があり、応用範囲が限定されている。

この改善の一つの方法として、他種のエンジニアリングプラスチックで行われている他材料とのポリマーアロイ、ポリマーブレンドなどの複合化による方法があり、とくに、耐衝撃性などの改良方法として実施、製品化されている。しかし、PPEについては、その性能を生かした他材料との複合材料の開発に関する研究は盛んに行われているが、具体的な製品への応用は少なく、ポリスチレン樹脂と相溶することから、それを生かした複合材料があるだけである。ポリマーアロイ化による加工性の改善、耐衝撃性の改良など高性能化、高機能化を図るための技術開発が必要となっている。

そこで、PPEの高性能化、高機能化を図るためにポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン系樹脂など汎用プラスチックとのポリマーアロイ化を検討した。

2 実験方法

2.1 試料

無添加のPPEを使用し、ポリオレフィン系樹脂としてポリエチレンおよびポリプロピレン樹脂を使用した。相溶化剤としてスチレン-ジエン系ブロック共重合体、その水素添加ブロック共重合体およびそれらの無水マレイン酸変性物を使用した。

2.2 ポリマーアロイ化

PPEのポリマーアロイ化は密閉式混練機 (ラボプラストミル, 100ml) を用い、200~300℃の温度で、ポリオレフィン系樹脂および相溶化剤との混練を行った。ポリマーアロイ化の評価は引張物性の測定、動的粘弾性測定などによって行った。

3 結果と考察

ポリマーアロイ化技術は性能、極性の異なるゴム、プラスチックなどの高分子材料の複合化技術であり、とくに、極性の異なる高分子材料の組み合わせには相溶化剤の選定、開発とともに相溶化技術が必要となる。相溶化剤は最も重要な因子であり、PPEとポリオレフィン系樹脂に適した相溶化剤の選定、開発が本研究のポイントとなる。また、熔融混合に適した複合化温度、相溶化剤の混ぜ方、他高分子材料の添加方法など相溶化技術も重要である。

本研究では相溶化剤としてスチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体とそれらの水素添加物およびそれらの無水マレイン酸変性物など8種のブロック共重合体を使用した。いずれの相溶化剤においても添加量が5wt%以下ではその顕著な添加効果がなく、10wt%以上の添加で引張物性面で僅かに向上があるだけであった。さらに、相溶化剤の添加量が20wt%以上で引張物性面で顕著な特長が発現した。相溶化剤として、ブロック共重合体の水素添加物および無水マレイン酸変性物が他のブロック共重合体より有効であった。

添加量が20wt%以上の系ではPPE, ポリオレフィン系樹脂および相溶化剤として使用した樹脂の三元系のブレンド物で、狭義でのポリマーアロイと言えず、相溶化剤の効果よりもその樹脂自体の性質、物性が大きく影響しているものと考えられる。また、無水マレイン酸変性ブロック共重合体について、変性量の異なる相溶化剤を使用した方が、いずれも予想された効果は認められなかった。

4 結 論

PPEの改善を図るため、ポリオレフィン系樹脂とのポリマーアロイ化を行ったが、目的のポリマーアロイ化が図れなかった。今後の課題として、新たな相溶化剤の分子設計による開発が必要で、お互いの性質、物性を生かすためには、グラフト共重合体構造を持つ材料の開発が必要であることが示唆された。

3.3. グラフトによる高分子材料の表面改質

森 勝, 石原マリ, 長谷朝博, 奥村城次郎, 山口幸一

有機材料部

1 緒 言

プラズマ処理による高分子の表面改質は、力学強度などのバルクの性質を損なうことなく表面だけを加工できる優れた方法である。本研究では、ポリエチレンフィルムの表面にカルボン酸を導入するために、プラズマ前処理グラフト重合によりポリアクリル酸をグラフトさせることを検討した。

2 実験方法

2.1 試料

ポリエチレンフィルムは市販の高密度ポリエチレン(HDPE)フィルムを用いた。アクリル酸(AAc)は市販試薬を減圧蒸留(56°C/23mmHg)して用いた。

2.2 プラズマ前処理グラフト重合

プラズマ前処理は、13.56MHz高周波発生装置(サムコインターナショナル研究所製, BP-1特型)を用いて行った。フィルム(1×6 cm)を電極上に置き、出力20Wで所定時間、真空度0.05Torr, 流量15ml/minでArプラズマ処理を行った。プラズマ処理後、フィルムを空気にさらしてフィルム表面にペルオキシドを導入し、直ちにフィルムを試験管に入れ10vol%AAcモノマー水溶液を加え、脱気後、栓をして60°Cで3時間重合を行った。得られたグラフトフィルムは一晩蒸留水に浸せきして洗浄した。

2.3 測定

グラフトしたフィルムの表面分析は、フーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR, ニコレー社製, 20DXB)を用いて全反射法(Geプリズム, 入射角45°)により測定した。水接触角は接触角計(協和界面科学工業(株)製, CA-D)を用いて測定した。

3 結果と考察

PEフィルムにArプラズマを短時間照射した後、空気にさらしてペルオキシドを導入した後、モノマー水溶液を加え脱気し重合させるとフィルム上に生成した活性種から直鎖状高分子がグラフトすることが知られている¹⁾。

Fig. 1に30秒間Arプラズマを照射した後、グラフトしたフィルム(a)および未処理フィルム(b)のATR-FTIRスペクトルを示す。(a)では1705, 1244および1170cm⁻¹にPAAcによる吸収が新たに現われている。このスペクトル

からPAAcがフィルム上にグラフトしていることが確認された。いずれのグラフトフィルムもグラフト量が少なく、重量増加は認められなかった。ATR-FTIRスペクトル中のPAAcのカルボニル基に帰属される1705cm⁻¹の吸収と内部標準として、HDPEのCH₂基に帰属される1473cm⁻¹の吸収の吸光度比は、相対的なグラフト量を表す。ATR-FTIRスペクトルから求めた相対的なグラフト量は30秒までのプラズマ照射時間では、照射時間の経過とともに増加した。

水接触角は、未処理フィルムの場合が100°であるのに対し、グラフトしたフィルムの場合はいずれも60~70°であった。

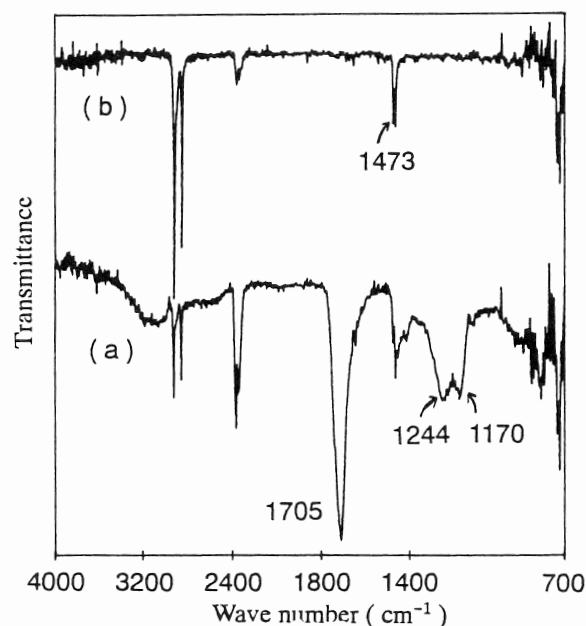


Fig.1 ATR-FTIR spectra of HDPE films.
(a)PAAc grafted HDPE film
(b)Virgin HDPE film

4 結 論

HDPEフィルムにArプラズマ前処理を行った後、AAc水溶液を加えて、脱気後、加温することにより、フィルム表面にPAAcをグラフトできた。

参 考 文 献

- 1) M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **19**, 1804(1986).

34. ウレアグリースの高温硬化現象の解明に関する研究

長谷川勝, 山口幸一*¹

企画情報部, *1 有機材料部

1 緒言

一般的に常温でのグリース構造（潤滑油を保持するための増ちょう剤の形態）と高温でのそれが同じである場合には、高温硬化の現象が認められず、むしろ温度上昇にともなう潤滑油の低粘度化のため軟化の現象が起こる。しかし、ウレアグリースの場合はこの逆で硬化し、グリース構造の変化が起きていると考えられる。そこで、高温硬化したグリースの室温下における増ちょう剤の形態観察から、高温下の増ちょう剤の形態を推定し、高温硬化の機構を提案した。

2 実験方法

2.1 グリースの製造法

グリース構造の異なる2種類のウレアグリースを製造した。用いた増ちょう剤はビス[4-(3-デシルウレイド)フェニル]メタン(DUDM)で潤滑油は鉱油系(PMO)である。その製造法とグリース構造を示す。

a) 20wt%のDUDM結晶をPMO中に分散させた後、180°C、1時間の熱処理を行って製造した。そのグリース構造は筒状(らせん状、棒状を含む)であった。

b) PMO中、70°Cの温度で10wt%のDUDMを合成後、180°C、30分間の熱処理を行って製造した。そのグリース構造はテープ状が主構造で一部筒状であった。

2.2 SEM観察用試料の調整法

SEM観察用アルミニウムホルダー上にグリースを薄く塗布し、そのホルダーを脱油溶媒中に一夜浸漬した後乾燥して調整した。

3 結果と考察

3.1 温度とちよう度の関係

両グリースとも、160°Cの温度までは徐々に軟化した。180°Cの温度では急激に硬化する傾向は同じであった。しかし、硬化の程度は筒状会合体を主構造とするグリースの方が小さかった。この結果から、160から180°Cの温度でグリース構造に変化が起きていることが推定された。そこで、これらの温度での熱処理(時間は2時間)後のDUDMの形態を比較した。

3.2 縄状会合体への形態変化

180°C、2時間の熱処理では筒状、テープ状会合体(テープA)の一部がFig. 1 aに示す形態へと変化していた。この形態はらせん状会合体どうしのからまり合いが多く、縄の形態に類似していることから、縄状会合体と表現した。この縄状会合体を構成するらせん状会合体の太さは0.05~0.08 μm で、筒状会合体(太さ0.1~0.3 μm)に比べて細くなっている。テープ状、筒状会合体のいずれの場合からこの縄状会合体は形成する。Fig. 1 bは筒状会合体の先端部分が縄状会合体へと変化した像である。

3.3 冷却速度の影響

縄状会合体への形態変化は加熱後急冷した場合にのみ観察され、徐冷の場合は薄膜状または塊状が多く、一部にテープ状の形態があった。この結果から、加熱温度におけるDUDMの形態は縄状でなくテープ状(テープB)であると推定され、急冷の場合はテープに捻れが生じ、らせん化して縄状の形態となるが、徐冷の場合はらせん化を起こさず、DUDM分子が会合し薄膜状または塊状の形態になると考えられる。

3.4 高温硬化の機構

180°C、2時間の加熱によりDUDM会合体の形態が筒状またはテープA(幅:0.2~0.3 μm , 厚さ:0.05~0.15 μm)からテープB(幅:0.05~0.1 μm , 厚さ:0.02~0.04 μm)に変化すると、DUDMの表面積は増大し、PMOとの相互作用が大きくなり、グリースが硬くなったと考えられる。

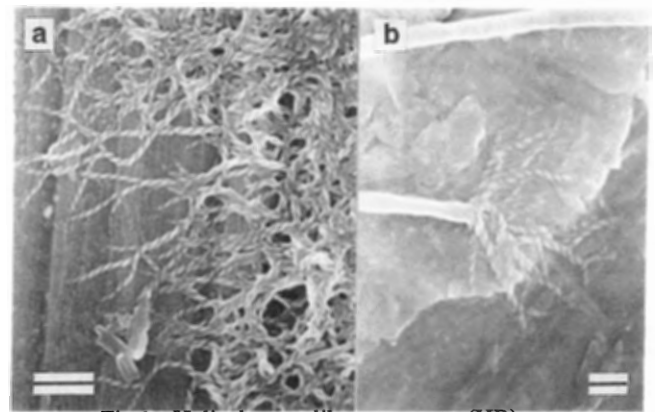


Fig.1 Helical rope-like aggregates(HR).
a:HR, b:formation of HR from the end of tubule, scale bar:0.5 μm

36. 機械部品の表面品位の向上に関する研究

山本章裕, 杉本 護, 島津忠司, 岸本 正, 三宅輝明*¹

生産技術部, *1 電子部

1 緒 言

一般に, 機械部品の精度としては寸法精度, 形状精度(真円度など), 表面粗さが考えられる. 表面粗さの場合, 従来, その値だけが重要視され, 表面の形状に関しては, 余り考慮されていなかったが, 最近では, 機械部品の精度と信頼性に対する要求の高まりとともに, 表面粗さの値だけでなく, その形状をも含めた表面の状態のことを表面品位と名づけ, その向上が要求されるようになってきている.

そこで, 表面品位の向上を図るため, 表面仕上げによく利用されるバレル研磨をとりあげ, 表面品位がどのように変化するかについて検討を加える.

2 実験方法

バレル研磨により表面品位がどのようになるかを調べるため, 代表的な研磨条件として, 熱処理後のスケール取りなどを行うときの研磨量の多い条件と光沢をだす場合などの研磨量の少ない条件でバレル研磨を行うとともに, 最新の解析機能を備えた表面粗さ測定機により表面の形状を測定し, 従来の日本工業規格で規定されている最大高さ(Rmax)や中心線平均粗さ(Ra)を求めただけでなく, 表面形状の解析を行った. 特に, バレル研磨での仕上げ面だけでは, その特徴がわからないので, 機械加工の中でも代表的な旋削と研削加工をとりあげ, それぞれによる仕上げ面を測定し, 同様に解析を行い, それぞれを比較することにより, その特徴を明らかにした.

3 結果と考察

一般に, 旋削や研削加工の場合, 工具形状の仕上げ面への転写性が, 研究の対象の一つとなり, 最大高さで評価されるが, 解析機能を備えた表面粗さ測定機で測定した場合, 仕上げ面に本来の加工とは関係のない大きな傷などがあると, その値が最大高さとなり, 加工状態の評価を誤ることがあり, 仕上げ面全体の状態を正しく表していないことになるので, 解析機能を備えた表面粗さ測定機で測定する場合には, 十点平均粗さ(Rz)を最大高さとした方がよいことがわかった.

表面品位の指標としてRmax, Raをバレル研磨面, 旋削面, 研削面において比較する場合, その数値の大小だけ

であるが, その値はそれぞれの加工条件で変わるので, それぞれの加工面の特徴を表すとはいえないが, 目視より明らかなように, 旋削と研削加工では条痕の発生が認められ, 測定方向によって表面粗さは大きく変化するという特徴がある. 一方, バレル研磨では, 測定方向によって表面粗さの値に若干のばらつきがあるが, ほぼ同じような値を示し, 方向性がないことがわかった.

次に, 代表的な解析手法として, Rmaxが最大となる方向に測定した場合の負荷曲線とパワースペクトルを求めた. Fig. 1に代表的な負荷曲線の例として旋削面とバレル研磨面を示す. バレル研磨面の方が低いCut levelで大きなtp(相対荷重長さ)となっており, 加工面に荷重が作用した場合の負荷特性に優れていることがわかる. すなわち, 理想的な平面との接触においては, 旋削面, 研削面, バレル研磨面の順に接触量が多くなっており, いずれの加工法の場合も, 加工条件を変えても余り負荷曲線の形状に変化はみられず, 加工による特徴を表していることがわかった.

パワースペクトルにおいては, 旋削の場合, 工具の送りに相当する波長のところに明瞭なピークが現れていた.

一方, 他の加工法の場合には0.02mm以下の波長の成分はほとんど含まれてはいないが, それ以上の成分のものは種々含まれており, 波長の大きなものの方が大きなピークを示していた. 特に, 光沢をだすバレル研磨条件の場合が, 最も波長の長いところに大きなピークが現れており, 次いで研削, 最後に研磨量の多いバレル研磨という順であり, 種々の成分の波長が最も多く含まれているのは研磨量の多いバレル研磨であることがわかった.

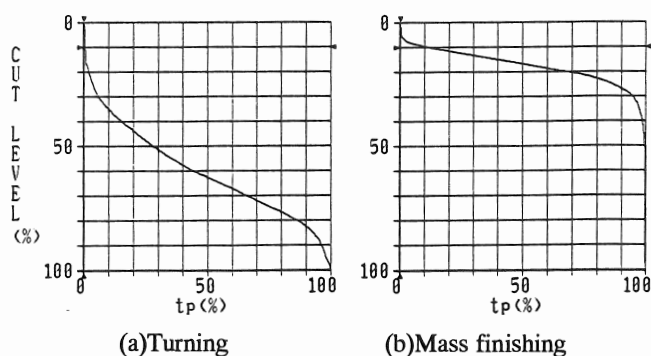


Fig.1 Bearing curves

3 7. 構造材料の損傷・破壊に関する研究

日下貴之, 福地雄介, 野崎峰男, 杉本 護, 島津忠司

生産技術部

1 緒 言

CFRP材などの複合材料は比強度・比剛性に優れていることから高度な軽量化が要求される様々な構造部材への展開が期待されている。しかしながら積層材としてCFRP材を用いた場合、面内の強度に比べ層間の強度が著しく低いことから、層間破壊が積層材を用いた構造物の破壊の主な原因の1つとなっている。こうしたことから、近年、様々な層間破壊靱性試験により複合材料構造物の損傷許容性評価を行おうという試みがなされている。

本研究ではGraphite/Epoxyの一方向強化材に対して、ホプキンソン棒法を用いた動的ENF(端面切り欠き曲げ)試験を実施し、動的荷重下での層間破壊靱性値 G_{nc} の評価を行うことを試みた。

2 実験方法

試験片は東邦レーヨン製プレプリグ(Q-C133)をオートクレーブにて成形したものを切断して作製した。実験ではホプキンソン棒式の衝撃試験装置により試験片に負荷を与えたが、その際に打出棒と入力棒の間に緩衝材としてスズの小片を置き慣性力による試験片の両端支持点の浮き上がりや曲げ振動が小さくなるように配慮した。

3 結果と考察

得られた荷重-変位の関係をFig. 1に示す。ここで細破線は静的弾性梁理論より得られた荷重-変位関係であり、荷重初期を除くと実験値とよく合う。このことから、今回のような実験条件においては慣性力による動的影響は小さく、静的な場合と同様な手法で層間破壊靱性評価が行えることが分かる。

Fig. 2に G_{nc} とせん断ひずみ速度の関係を示す。図から今回用いたQ-C133ではひずみ速度の増加とともに G_{nc} が低下する傾向にあることが分かる。

試験後のはく離面の観察により、静的な場合にはマトリックス自身の破壊が多く見られるのに対し、動的な場合にはマトリックス自身の破壊はほとんど見られず界面での破壊が支配的であることが分かった。このような微視的な破壊形態の差異が上述のような G_{nc} の低下の要因

の1つであると思われる。

4 結 論

Graphite/Epoxyの積層材に対しホプキンソン棒法を用いた動的ENF試験を行い以下の結論を得た。

- ・ 本研究での試験条件内では、試験片の変形状態は荷重初期を除き梁理論から導かれる結果とほぼ一致すると判断でき、静的な場合と同様な手法で動的層間破壊靱性を評価できる。
- ・ 今回用いたQ-C133では、ひずみ速度の増加にともない層間破壊靱性値は徐々に低下する傾向にある。
- ・ 上述の低下の要因は微視的な破壊形態の差異によると思われる、ひずみ速度が大きい場合にはマトリックス自身の破壊は少なく繊維-マトリックス界面での破壊が支配的である。

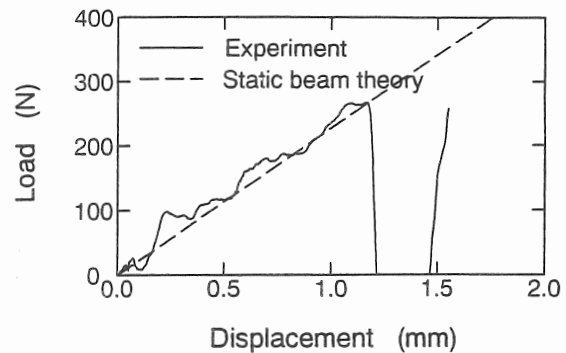


Fig.1 Typical load-displacement curve.

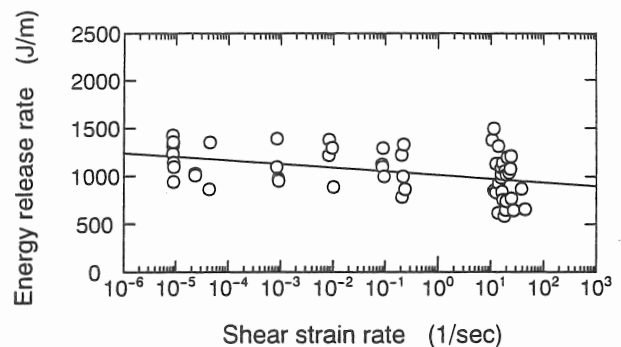


Fig.2 Strain rate effect on fracture toughness.

38. 磁気浮上による精密位置決めに関する研究

安東隆志, 鞍谷文保, 杉本 護, 鳥津忠司

生産技術部

1 緒 言

従来の位置決め機構では摺動部での摩擦があるために精密な位置決めは困難である。また、力の伝達には歯車を用いているためにバックラッシュによる誤差は避けることができない。

そこで、本研究では電磁石を用いて物体を空中に吸引浮上させることによって非接触で、精密な位置決めを行うことを提案し、そのためのシステムを製作した。力の伝達には歯車を用いていないので、従来の位置決め機構よりも精密な位置決めと摩擦による位置決め精度の劣化解消が可能である。

2 磁気浮上システムの概要

製作した磁気浮上システムは、Fig. 1に示すように80mm×80mm×3mmの金属板を3点で浮上支持している。Fig. 2に磁気浮上実験の写真を掲載する。電磁石の下にある板が浮上しているのが確認できる。浮上体の位置は渦電流式のギャップセンサを用いて測定している。磁気浮上制御はアナログPD制御ボードにより、各方向に対して並列に制御を行う方式を採用している。また、アナログ浮上制御とは独立に位置および姿勢に対してデジタル制御を行うことが可能であり、目標値と実測値の差すなわちオフセットはデジタル処理に積分動作によって除去できる。また、この方式により、コンピュータにかかる負担を軽減し、外乱に対する応答性と位置決め精度を高くすることを試みている。本磁気浮上制御の概略をFig. 3に示す。

3 磁気浮上システムの機能

磁気浮上コントローラには乗算型DAコンバータを組み込んである。このDAコンバータは、浮上位置、比例ゲイン、微分ゲインを設定するためのものであり、パーソナルコンピュータの拡張ボックスにある12ビットのインターフェイスと接続されているため、パーソナルコンピュータから設定値を操作できる。また、ギャップセンサの出力をADコンバータに入力することによってパーソナルコンピュータ上において浮上テーブルの位置、姿勢を観測でき、浮上状態によって最適な制御ゲインを選択しながら、浮上テーブルを支持することができる。

4 ま と め

本磁気浮上システムの特長を以下にまとめる。

- ・摩擦、歯車のバックラッシュなどの外乱を受けることなく精密な位置決めが可能である。
 - ・浮上体の支持剛性、ダンピングが可変であり、浮上体の姿勢を変えることなく位置決めができる。
- これらの特長は、今後さらに小型化する精密な機械部品の製作に有効であると考えられる。

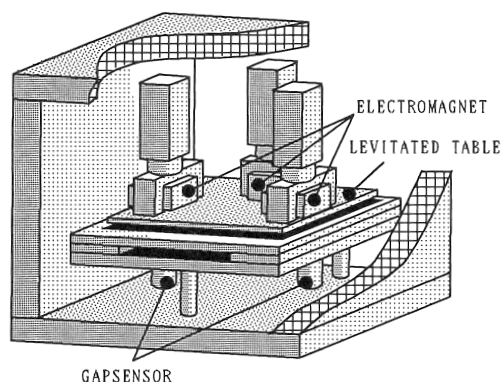


Fig.1 Magnetic levitating apparatus.

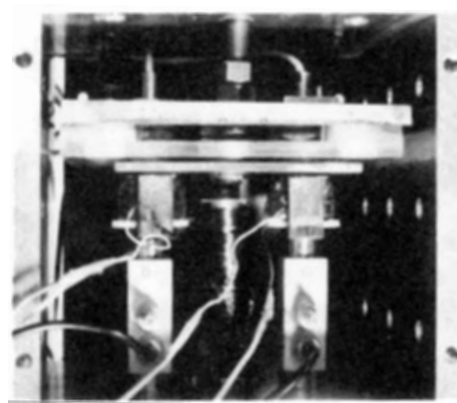


Fig.2 Photograph of magnetic levitation.

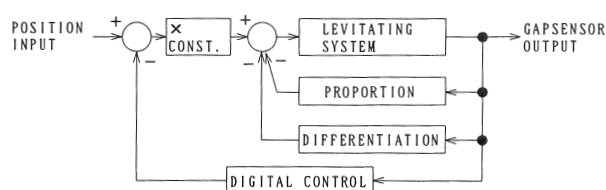


Fig.3 Blockdiagram of magnetic levitating control

40. 両眼立体視による障害物認識技術に関する研究

松本哲也, 北川洋一, 中里一茂

電子部

1 緒言

工場内, 特に騒音や悪臭, 放射線など人体に悪影響を及ぼす環境下では, 周囲の情景を解析して障害物を回避できる機能を持たせた自走ロボットの開発が求められている。

そこで本研究では, 両眼による立体視方式を用いた高速な障害物認識のための距離測定法を提案した。

2 立体視の原理

本方法では, 2台のTVカメラを同一高さの位置に左右に離し, 光軸を同方向にそろえて設置し, これを搭載した台車を前進させて前方の情景を動画像入力する。2台のTVカメラから入力された画像に, 縦方向のエッジのみを強調するフィルタ処理を加える。最初に1回, Coarse-to-Fine法¹⁾を用いて2台のTVカメラからの入力画像間で縦方向エッジの対応付けを行い, 三角測量法によってエッジに着目した距離マップを作成する。

次に, ビデオレート(1/30秒)で連続して入力される左右の画像に対し同様に縦方向エッジの強調を行った後, 縦方向に輝度蓄積して一次元の輝度分布に変換する。この分布中のピーク的位置を求めることでエッジの位置が求まる。このエッジの追跡処理を動画像に対して行う。

本方法では, 障害物のエッジまでの距離をエッジの対応づけで求めるため, エッジの追跡のみで距離を求める方法²⁾に対して, 静止状態でも距離測定が可能である。

3 実験結果

実験は, 立方体の障害物を用いて行った。三角測量の基線長(2台のカメラ間の光軸間の距離)は32cmに設定した。

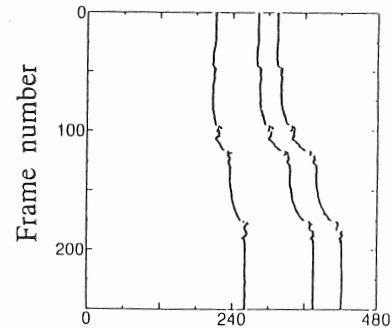
右側のTVカメラのエッジ追跡結果をFig. 1に示す。位置が変化していない区間は, 台車が停止している状態であった。また位置が左右に振れている区間は, 台車が振動している状態であった。3本のエッジの追跡が十分可能であることがわかる。なお, エッジの追跡処理は現状ではソフトウェアで行っているため, リアルタイム化はできていない。

また, 2台のTVカメラによる追跡から, 視差計算により距離測定を行った結果をFig. 2に示す。斜線の内側が2台のカメラの視野で, 点列は測定されたエッジ位置

である。

4 結論

上に示した結果から, 障害物の距離に対して3%以内の精度で距離測定が可能であることが明らかになった。



Position of vertical edge (pixel)

Fig.1 Experimental results of the edge position tracking.

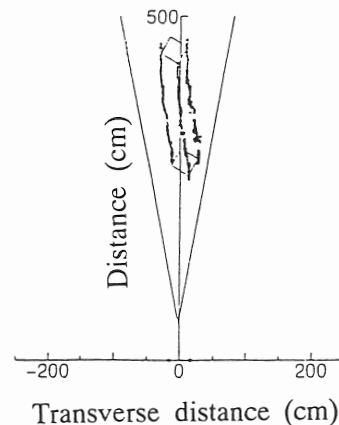


Fig.2 Experimental results of the distance to object edges.

参考文献

- 1) H.K.Nishihara, Optical Engineering., 23(1984), 536.
- 2) 八木, 川戸: 電子情報通信学会技術報告, PRU89-46, (1989), 47.
(本研究は神戸大学との共同研究である。)

4 1. エネルギー最小化原理を利用した領域抽出技術に関する研究

金谷典武, 松本哲也, 北川洋一

電子部

1 目 的

現在, 電気・電子および機械工業では, 目視検査の自動化や加工・組立工程の自動化が要望されている。これらの要望を満たすうえで必要となる技術の一つとして画像計測技術の開発が求められている。この技術の要素として重要になるのは, 画像データから測定対象である検査対象物・加工物を抽出(認識)する技術である。そこで, 本研究では, 画像データから検査対象物を抽出する手法を開発することを目的とし, その方法としてエネルギー最小化原理の考え方を利用した領域抽出ソフトウェアの開発を行った。また, 具体的な対象として角膜内皮細胞画像を利用し, その画像から細胞を抽出する実験を行った。細胞抽出の方法および実験結果を以下に示す。

2 細胞抽出の方法

今回測定対象とした角膜内皮細胞画像は角膜の機能を評価するために個々の細胞の大きさなどを測定する必要のある画像である。角膜内皮細胞画像の場合, 細胞の境界線はその周辺部分と比較して輝度値が低いと考えられる。そこで, 反復演算により形状の変化する輪郭モデルを考え, 輝度値が低い境界線にこのモデルをフィッティングさせることを考えた。ここでは, 簡単のため, 初期状態として正 n 角形 (n : 整数) の輪郭モデルを考え, モデルの重心の位置に中心点 o を設定する。点 o からモデル上の点 m ($0 \leq m < n$) へのベクトルを r_m とし, r_m の単位ベクトルを n_m とする。点 m に最も近い画素の輝度値を $I(r_m)$ とし, この値が最小になるように, かつ, 移動方向がこのベクトル r_m の方向になるように反復演算の式を設定する。勾配法を用いてこの式を表すと,

$$r_m^{k+1} = r_m^k + \alpha (n_m \cdot \nabla I(r_m^k)) n_m \quad (1)$$

となる。ただし, k は反復回数, α は定数を表し, $\nabla I(r_m)$ は $I(r_m)$ の勾配ベクトルを表すとす。次に, ノイズなどの影響を除去するため (1)式に平均化の項目を付加する。 r_m の大きさを $|r_m|$ で表すとすると, 点 m 近傍の $2j+1$ 個 ($0 < j < n/2$) のベクトルの大きさの平均値 $|r_{mj}^k|$ は,

$$|r_{mj}^k| = \frac{1}{2j+1} \sum_{i=m-j}^{m+j} |r_i^k| \quad (2)$$

で表すことができる。なお, 輪郭モデルは閉曲線であるので, $r_i = r_{n+i}$ (i : 整数) である。 γ_m^k を

$$\gamma_m^k = |r_{mj}^k| - |r_m^k| \quad (3)$$

とし, γ_m^k を(1)式に付加すると,

$$r_m^{k+1} = r_m^k +$$

$$(\alpha (n_m \cdot \nabla I(r_m^k)) + \beta \cdot \gamma_m^k) n_m \quad (4)$$

になる。ただし, β は定数 ($0 < \beta < 1$) である。この(4)式を利用して細胞の抽出を行った。

3 実験結果

輪郭モデルの初期状態として, 正50角形, 重心から頂点までの距離15画素のモデルを発生させた。なお, 今回の実験では, 細胞の中心位置は既知のものとして利用した。発生させたモデルの初期状態をFig. 1に示す。このモデル上の各点において (4)式の反復演算を繰り返し, 細胞の抽出を行う。ただし, $|r_{mj}^k|$ の値は $j=2$ として計算した。反復演算を200回行った結果をFig. 2に示す。Fig. 2の画像の場合, 反復回数200回でほぼ収束し, その状態で細胞の抽出が行われていることが分かる。



Fig.1 Contour model.

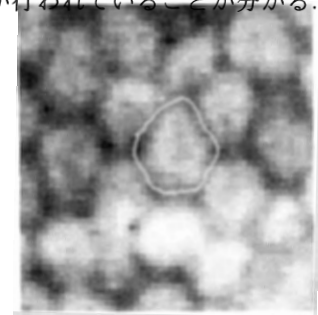


Fig.2 Extraction of Cell.

4 結 論

本研究により, エネルギー最小化原理の考え方を利用した領域抽出ソフトウェアを開発することができた。また, 開発したソフトウェアを利用して, 角膜内皮細胞画像から細胞を抽出する実験を行った結果, 本手法により細胞抽出が可能であることが明らかになった。

本研究の成果は, 電気・電子および機械工業における画像処理を利用した検査工程の自動化の推進に役立つことが見込まれる。

4 2. 高度快適性を付与させる地場産業のデザイン開発に関する研究

後藤泰徳, 山本郁也

産業デザインセンター

1 緒 言

「入浴」は基本的生理行為であるが、日本人にはそれ以上に心身共に快適感を実現でき、心身の疲労回復に不可欠な行為と認識している。「入浴」を自力で行えない障害者や要介護高齢者は基本的生理行為を実施することさえ意のままにならず、「快適さ」を味わうには他人に依存しなければならない。

○ 快適性確保と入浴介護の省力化

高齢化社会への進展で、個人的介護・家庭内労力の看護から公的看護・社会的看護へ体制の変革が一層強く求められるが、前者の比率は当分軽減されないと見なされている。施設での専門介護者による「後者」は今後省力化投資は実施されるが、施設に収容されきれない、あるいは家族の看護を望んで家族労力に依存する前者では、現状の福祉機器を見る限り、省力化投資の負担は大きすぎる。そこで費用負担を一層軽減出来る省力化の入浴介護機器の開発が求められている。

○ 省力化入浴介護機器のデザイン開発

福祉機器の価格が健常者を対象にする一般機器のそれと比較し高いのは、要介護内容の個人差が大きく、個別仕様になりがちで、合理化が徹底できないのが要因である。障害者・要介護者と健常者双方に活用でき双方に生活改善ができる製品を目指すことでコスト面での隘路を克服することにした。

2 基本計画

介護施設などで使われている介護用浴室は最も重度の要介護者の入浴介護に対応させるため、横臥式浴槽を採用、横傍に要介護者を横臥させたまま浴槽に出し入れする運搬装置を配置するなどし、重量は重く、高額である。

一般家庭ではこのような装置導入は、大がかりな住居の改造を迫られ多額の費用支出を強いられる。

そこで次のような基本計画を設定した。

○シャワー式浴室にすれば軽量化ができる。

○さらに椅子座入浴にすれば介護は横臥入浴よりも楽である。

また、この実現手段として

○ベッドから浴室までの距離を短縮する目的で居室内使用ができることを目指す。

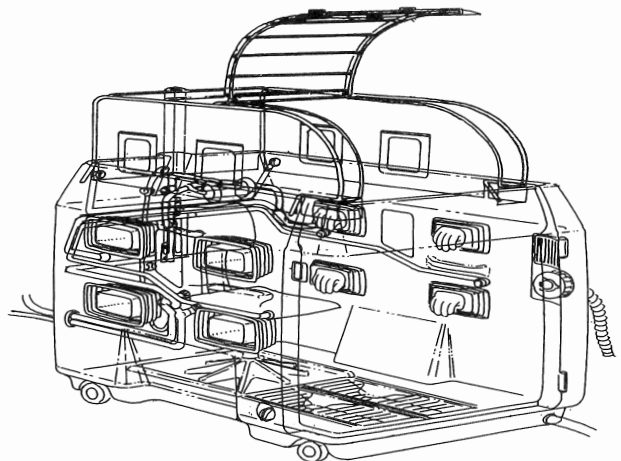
○使用時以外は他の場所に移動できるようにする。

さらに具体的設計方法として

○浴室と室外を遮断するカプセル形状を持たせ、カプセルまでの給湯水、燃料ガス供給、カプセル内に飛散する湯水や充滿する湿気の排出などのシステムおよびメカニズムのデザインを採用する。

○介護者が湯水に濡れないで作業できるシステムおよびメカニズムを採用する。

などを検討した結果、最終的に下図の概念設計を完成した。



3 機器の特徴

図中浴室の床面上に、前後に移動する回転椅子があるが、最適座面高さには、年齢による体型差^{1) 2)}、性差、要介護程度差があるので、それぞれに適した座面高さに上下調整できる機能を持つ設計にした。この椅子に座る要介護者の洗浄すべき身体の諸部位の高さと、これをカプセル外より介護者が洗浄作業する作業孔の位置と面積の設定が重要であった。また、図中に8ヶ所ある作業孔に取り付ける柔軟な材質の腕筒または腕袋は、腕の出し入れや非挿入時の形状保持の問題で今後も改良検討が必要である。

参考文献

1) 徳田哲男, 林 玉子, 人間工学, 24, 1(1988).

2) 古松弥生, 岡田宣子, 松山容子, 有馬澄子, 日本家政学会誌, 40, 10(1989).

4.3. プラズマ浸炭による金属表面の高炭素濃度化とその機械的性質について

岡本善四郎, 富田友樹

機械金属工業指導所

1 緒言

自動車部品や機械部品などの高性能化・コンパクト化にともない、それらの部品に対してより一層の強靱性が求められている。材料の強靱化方法の一つとして、金属表面の高炭素濃度化処理技術の利用が考えられる。

この技術は金属表面を従来の浸炭法では得難い高炭素濃度化させる方法であり、この方法によって表面付近に生成する炭化物を球状に、そして微細に析出させることができれば表面の硬度は増し、また表面圧縮応力の付加などによって耐摩耗性や強靱性が達成できるものと考えられる。

そこで、本研究では機械部品など、金属製品の品質向上を目的に、プラズマ浸炭法による金属表面の高炭素濃度化について検討した。

2 実験方法

供試材としては、市販のSNCM630材(22φ×50mm)を用いた。処理条件としては、炉内真空度が 5×10^{-2} Torrの状態です定の温度まで昇温させた後、 H_2 : 0.25L/min, Ar: 0.25L/minの混合ガスを炉内に導入し、試料表面の清浄化と温度の均一化を図るために10分間そのままの状態を保持した。その後、 CH_4 を80cc/min導入し、所定の時間浸炭を行った。なお、その時の浸炭温度は1123K, 1173K, 1223K, 1273Kの4条件、浸炭時間は3.6ks, 7.2ks, 10.8ks, 18ksの4条件とした。また処理方法としては、Fig. 1に示すように、一定の時間連続に浸炭する方法(Type A)と浸炭温度から773Kまで一旦下げる熱サイクル的な方法(Type B)の2種類の方法で行った。

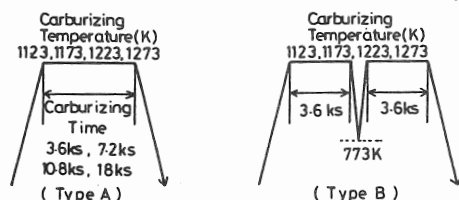


Fig.1 Schematic diagram of plasma carburizing process.

3 結果と考察

それぞれの温度条件で所定時間連続にプラズマ浸炭処

理を行った場合の浸炭層の厚さは、処理温度が高く、処理時間が長いものほど大きくなる。比較的低温領域と思われる1123Kの3.6ks処理では0.5mm以上あり、1173Kの18ks処理では2mmに達した。また同様の低温領域で処理した試料の表面付近の炭素濃度はいずれの処理時間においても1mass%以上であることがわかった。このことから、本供試材の焼入温度が1123~1173Kであり、焼入れと浸炭処理とを同一の温度条件で処理することは可能と思われる。次に、所定の浸炭時間内で熱サイクルを与えた方法でプラズマ浸炭を行った場合、いずれの処理温度においても炭化物は球状に微細に析出した。また、表面付近の炭素濃度は熱サイクルを与えることによって高くなる。1273Kの場合では、同じ10.8ks処理でも、その間に773Kまで2回の上下サイクルを与えることにより、与えないものに比べて約30%程高くなることがわかった。その結果をFig. 2に示す。

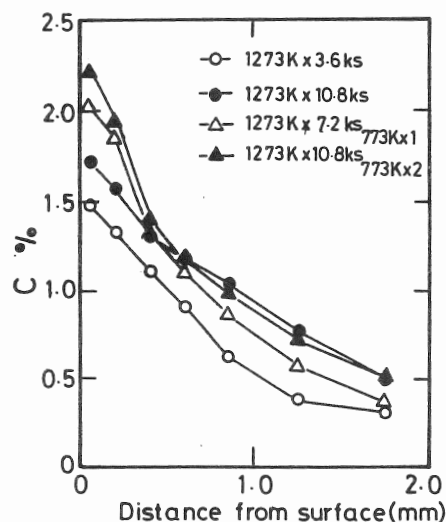


Fig.2 Distribution curve of carbon concentration at 1273K.

4 結論

- (1)連続浸炭処理方法において、表面付近の炭素濃度はいずれの処理条件においても1mass%以上であり、1173K, 18ksの処理条件では2mass%以上に達する。
- (2)熱サイクル処理によって、表面付近に多量の球状炭化物が析出し、炭素濃度も増加する傾向にある。

4.4. 複合めっきにおける粒子共析に関する研究

西羅正芳, 園田 司, 山岸憲史

機械金属工業指導所

1 緒 言

PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 粒子を無電解Ni-Pめっき皮膜中に共析させた複合めっき皮膜は低摩擦係数を有するため摺動摩擦に対して優れた効果を示し, 自己潤滑性皮膜として注目されている. しかし, PTFE粒子は強い水性を持つため界面活性剤を用いなければめっき浴中に懸濁できない. 懸濁できても界面活性剤の添加による析出速度の低下または析出するめっき皮膜の表面あれが生ずるなど不都合が起こりやすい.

そこで本研究では, 非イオンおよびカチオン性界面活性剤をめっき浴中に添加して, 浴中でのPTFE粒子の懸濁性に及ぼす影響, その際の析出速度およびめっき皮膜に与える影響などについて調べ, 安定で析出速度の速いめっき浴の改善を図った.

2 実験方法

めっき素地には鉄板(30×30×0.5mm)を使用した. 分散粒子は平均粒径7 μ m(ダイキン工業(株)製)のPTFE粒子を用いた. めっき浴には, 硫酸ニッケル, 次亜リン酸ナトリウム, リンゴ酸, コハク酸ナトリウム含有浴を用い, 界面活性剤には炭化水素系の非イオン性界面活性剤(HLBが異なるN-1~N-4の4種類)およびカチオン性界面活性剤(C-1)を用いた. めっき浴の改善はpHおよび温度を変化させてめっき皮膜の析出状態, めっき速度およびPTFE粒子の共析状態などについて検討した.

3 結果と考察

めっき浴のpHを5~7まで上げることにより複合めっき皮膜の析出速度はFig. 1に示すように約50%増加することができた. その時の共析量はFig. 2に示すようにどのpHにおいても10mass%と変わらず, また複合めっき皮膜の表面状態も良好であった. しかし, pH7においてはめっき浴の不安定化による浴分解が起こりやすいため, pH6が最適と思われる. 一方, 浴温が363Kまで上昇すると析出速度は増加し, 粒子の共析状態も良好であるが368Kを超えると, 界面活性剤の分離とめっき表面での激しい水素発生にともなう粒子の離散によると思われる共析量の低下がみられた.

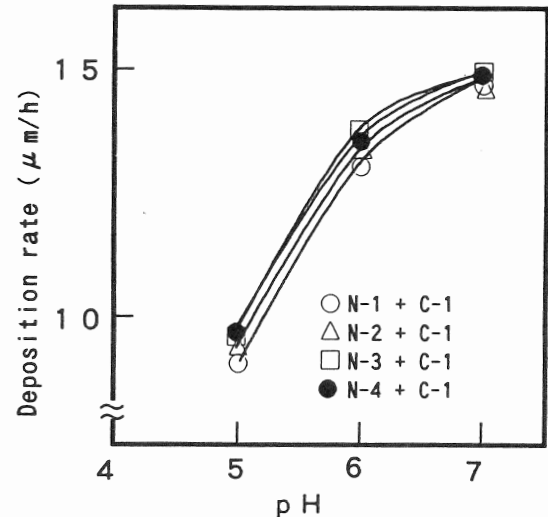


Fig.1 Relationship between bath pH and deposition rate.

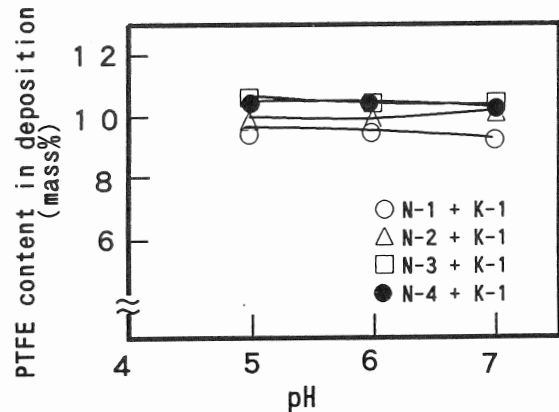


Fig.2 Effect of pH on PTFE content in deposition.

4 結 論

無電解Ni-P-PTFE複合めっき皮膜を作製するための適切なめっき浴の条件について検討した結果は次のとおりである.

- (1) pHおよび浴温を上げることにより従来の特性を損わず, 複合めっき皮膜の析出速度を増加することができた.
- (2) 浴温368K以上ではPTFE粒子の共析量が減少した.

45. ステンレス鋼の脱クロム現象と耐食性に関する研究

後藤浩二, 奥野泰生, 上月秀徳

機械金属工業指導所

1 緒言

鋼を保護用雰囲気または真空中で熱処理することにより, 表面の高温酸化および脱炭を防止し, 表面の光輝状態を保持する光輝熱処理が工業的に盛んに活用されている。また, 近年の各種真空技術の進歩により, 公害の発生防止といった社会的要請にきわめて有効に適応できる技術として真空熱処理が脚光を浴びている。

真空加熱に期待できる効果は, (1) 表面の酸化防止効果, (2) 付着油脂の除去効果, (3) 脱スケーリング効果, (4) 脱ガス効果, (5) 蒸発作用に分類できる。このうち本研究の対象とするのは (5) の蒸発作用で, 酸化防止の観点からは真空度が良好なほど有利であるが, 一方では必要以上の高真空は鋼表面の脱元素を促進し, 表層の材質劣化や肌荒れの原因となることがある。現在真空熱処理では, 高真空に排気後, 窒素ガスを導入してその対策としているが, 導入する窒素分圧と脱元素の関係, 脱元素と耐食性の関係など不明な点が多い。そこで, これらを解明することを目的に本研究を行った。

2 実験方法

供試材として刃物工具類の材料として利用されているマルテンサイト系ステンレス鋼(SUS420J₂, SUS440C)を選び, 表面粗度の調整のため試料表面をバブ研磨後, 窒素分圧を変化させて種々の真空度で熱処理を施した。

ヒートパターンは, 1073K×1hrで予備加熱を行い, 1323K×1hrでオーステナイト化後, 窒素ガスによる衝風冷却というガス焼入れ処理に統一した。また, 加熱時の真空度は 0.06, 0.3, 1Torrの3種類を採用した。

得られた試料は, 表面粗さ計(東京精密製;サーフコム2000)により肌荒れの度合いの評価を行い, 耐食性については, 腐食溶液に 0.1N塩酸を使用し, 30℃において電位走査法により自然電極電位からアノード分極曲線を測定して, その評価を行った。この際の作用極には試料を, 対極に白金網, 参照極に 銀-塩化銀電極を使用した。

3 結果と考察

Table 1に 表面粗さの測定結果を示す。表面粗さは,

真空度の高いほど粗くなった。また, 程度は小さいが低真空側でも表面に肌荒れが認められた。これは, 試料が焼入れにより変態した際のマルテンサイト起伏によるものである。

また, 耐食性についても腐食電位やアノード分極曲線から高真空で処理したものほど卑の位置にあり, 耐食性の劣化が認められた。

つまり, 高真空側で生じた表面の肌荒れは, 試料をバブ研磨仕上げした時の粗さとマルテンサイト起伏による粗さに加えて, 元素の蒸発(脱クロム現象)によって生じたものと思われる。

Table 1 Roughness of specimens obtained by vacuum heat treatment with various vacuum degrees.

(a)SUS440C

Vacuum degree (Torr)	Raw material	1	0.3	0.06
R max	0.34	0.46	0.45	0.77
Roughness Ra	0.04	0.05	0.05	0.06
(μm) Rz·J	0.25	0.37	0.39	0.59

(b)SUS420J₂

Vacuum degree (Torr)	Raw material	1	0.3	0.06
R max	0.35	0.90	0.99	1.11
Roughness Ra	0.03	0.10	0.10	0.12
(μm) Rz·J	0.19	0.68	0.71	0.86

4 結論

- 1) 表面粗さは, 真空度の高いほど粗くなった。
- 2) 低真空側における肌荒れは, 試料が焼入れにより変態した際のマルテンサイト起伏によるものである。
- 3) 高真空で処理したものほど耐食性の劣化が認められた。
- 4) 高真空側で生じた表面の肌荒れは, 元素の蒸発(脱クロム現象)によって生じたものである。

46. 接触部品に適しためっき皮膜の作製に関する研究

園田 司, 上月秀徳

機械金属工業指導所

1 緒 言

接触部品用めっき皮膜としては、安価なニッケルめっき皮膜が広く使用されている。しかし、ニッケルめっき皮膜は、湿った雰囲気において、接触電気抵抗が急激に増大する欠点を有する。一方、スズ-ニッケル合金めっき皮膜は、耐食性に優れ、接触電気抵抗が小さいことが報告されている。この皮膜は、現在、合金めっき法によって作製している¹⁾が、この方法では、電流密度、pHなどの作業条件が狭く、アノードの管理およびめっき浴の浴管理が複雑であるという欠点を有する。

そこで、本研究においては、下地として銅板を使用し、ニッケルとスズを2層にめっきし、熱拡散法により作製したスズ-ニッケル合金めっき皮膜の接触電気抵抗について検討した。

2 実験方法

光沢ニッケルめっき浴は、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ホウ酸からなるワット浴を用い、光沢剤として、ブチンジオール、サッカリンを添加した。光沢スズめっき浴には、硫酸スズ、グルコン酸ナトリウムからなるグルコン酸浴を用い、光沢剤としてp-アニスアルデヒド、ポリエチレングリコール、ホルマリンを添加した。

めっき素地として銅板を使用し、スズ/ニッケル2層めっきを行い、180℃で熱処理後、恒温恒湿試験器を使用して、温度60℃、相対湿度90%での湿度試験後の皮膜の接触電気抵抗を測定し、光沢ニッケルめっき皮膜との比較を行った。

3 結果と考察

Fig. 1に、光沢ニッケルおよび熱拡散法により作製したスズ-ニッケル合金めっき皮膜の接触電気抵抗に及ぼす湿度試験時間の影響を示した。接触電気抵抗は、5回の測定を行い、その測定値のばらつきを光沢ニッケルめっきでは実線、スズ-ニッケル合金めっきでは破線で示した。

これより光沢ニッケルめっき皮膜では、湿度試験前では低い接触電気抵抗を示すが、湿度試験時間の増大にともない、抵抗値のばらつきが大きくなり、測定箇所により、20Ω以上の値を示した。しかし、スズ-ニッケル合金

めっき皮膜では、湿度試験時間の増大にともない、接触電気抵抗は増大する傾向を示したが、値のばらつきは小さく、光沢ニッケルめっき皮膜よりも安定した値を示した。湿度試験において、スズ-ニッケル合金めっき皮膜の方が、光沢ニッケルめっき皮膜よりも接触電気抵抗が安定した値を示す理由として、めっき皮膜表面に形成される不動態皮膜の状態や添加剤の吸着の影響が考えられる。

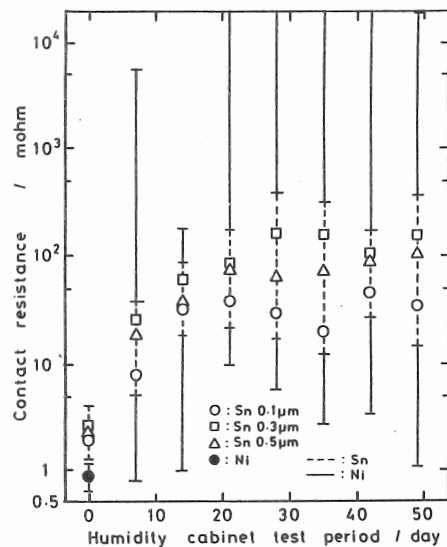


Fig.1 Effect of humidity cabinet test period on contact resistance.

4 結 論

熱拡散法により作製したスズ-ニッケル合金めっき皮膜の湿度試験後の接触電気抵抗を測定した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 光沢ニッケルめっき皮膜では、湿度試験後において、測定値のばらつきが大きく、測定箇所により20Ω以上の値を示した。
- (2) 湿度試験時間の増大にともない、スズ-ニッケル合金めっき皮膜の接触電気抵抗は増大する傾向を示したが、光沢ニッケルめっき皮膜よりも抵抗値のばらつきは小さく、安定した値を示した。

参 考 文 献

- 1) 榎本英彦, 小見 崇, “合金めっき”, 日刊工業新聞社, (1987), p. 52.

47. チタンの陽極酸化を利用した表面改質

山岸憲史, 稲葉輝彦

機械金属工業指導所

1 緒言

チタンおよびチタン合金は、高価な材料であるが、外観上からは高級感が感じられない。また、比強度・耐食性が非常に優れている反面、摩耗に対して弱く、特に凝着摩耗を起こしやすい。そこで、チタン材料を利用していく上で、これらの点を改善することが必要があり、チタン材料の表面改質が要求されている。今回は、チタン製品の開発にともない必要とされる、①意匠性の向上、②耐摩耗性などの表面機能の付加を目的として、陽極酸化法¹⁾を利用した表面改質について基礎的な検討を行った。

2 実験方法

実験用の定電圧電源装置を試作し、目的に合わせて、次の2つの方法について検討を行った。

① 着色法：チタンの着色法には陽極酸化法、大気酸化法、化学酸化法があるが、色調、彩度などの点で優れていることから最も汎用されている陽極酸化法²⁾を採用した。素地には、純チタン(α -Ti)およびチタン合金(β -Ti)を用いた。着色挙動は素地の仕上処理により影響を受ける³⁾ことから、圧延のまま、研磨処理、酸洗処理などを行い、色調に及ぼす影響について調べた。

② 厚膜陽極酸化法⁴⁾：従来のカラーチタンに用いる陽極酸化皮膜は、数十nmから数百nmの干渉性薄膜であるが、火花放電の発生する電圧以上で処理を行うことにより、数 μ m以上の厚膜を得ることができる。

両方法とも、3%硫酸、3%りん酸および1%過酸化水素水の混合水溶液を電解液⁵⁾とし、対極および試料取り付けジグには純チタンを用いて実験を行った。

3 結果と考察

3.1 着色法

冷間圧延純チタン板を素材とした着色サンプルの作製を行った。色調は、電解電圧すなわち膜厚により決定され、ゴールド、マゼンタ、ブルー、グリーン、イエロー、ピンク・・・と連続的に変化した。 β -Ti合金を素材とした場合と比較すると、外観上は同じ電解電圧において色調に大きな違いはみられなかった。また、彩度は素材の表面仕上状態による影響が大きいものと思われた。SEMによる表面観察を行った結果をFig. 1に示した。前処

理として酸洗処理を行った場合、 α -Tiは結晶粒毎に若干違った色を示した。SEM像からもその様子がうかがえる。 β -Ti上の皮膜には、クレーター状および線状のくぼみが多くみられ、均一なサテン調の色を呈した。また、研磨処理仕上げした α -Ti材の場合は均一な色を示した。

3.2 厚膜陽極酸化皮膜

厚膜陽極酸化皮膜の作製には、大電流を流すことのできる電源装置が必要であり、今回作製した装置では表面積の小さなサンプルしか作製できなかった。生成した皮膜には、1 μ m程度のクレーター状の穴がたくさん点在していた。これに、曲げ変形、衝撃力を加えた場合、割れや剥離を生じ、皮膜の脆さ、密着性などに問題があると思われた。そこで、熱処理などによる拡散処理の効果について検討を進めている。

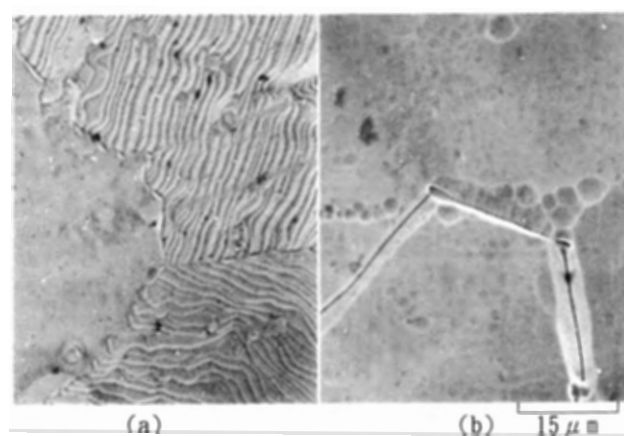


Fig.1 SEM images of surface of anodizing films.
(a) α -Ti, (b) β -Ti

参考文献

- 1) 廣地通明, 大中 隆, 実務表面技術, 35, (1988), 305.
- 2) 佐藤廣士, 三木賢二, Boundary, 2, (1986), 12.
- 3) 北山司郎, 志田善明, 村山順一郎, 鉄と鋼, 77, (1991), 1198.
- 4) 伊藤征司郎, 羽田忠義, 廣地通明, 表面技術講演大会要旨, 75, (1987), p. 146.
- 5) 伊藤征司郎, 廣地通明, 松永英之, 羽田忠義, 表面技術講演大会要旨, 78, (1988), p. 190.

48. チタン合金の組織制御による力学的性質の向上に関する研究

稲葉輝彦, 永本正義, 西岡敏明

機械金属工業指導所

1 緒言

β 型チタン合金の力学的性質は、析出 α 相の形態に強く依存することから、 α 相の析出形態を制御(組織制御)することにより、合金の持つ力学的性質を一層向上させる研究が多く行われている¹⁾。これらの組織制御の中で、冷間加工後時効処理は、時効に要する時間を大幅に短縮できること、また、加工度により α 相析出形態を著しく変化させることが可能²⁾であることから注目されている。しかしながら、当制御法では、 α 相析出形態と力学的性質に及ぼす昇温速度の影響に関して不明な点が多い。そこで本研究は、冷間加工を加えたTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を用いて、昇温速度を広範囲に変化させたときの、 α 相析出形態と力学的性質の変化について検討した。なお、本年度は、圧下率が5%の圧延材の場合について検討した。

2 実験方法

1073Kで1.8ks保持後水冷することにより β 単相としたTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を、室温で5%の圧下率で圧延し、引続いて赤外線加熱炉を用いて、0.05, 1.0および10K/sの昇温速度で873Kまで昇温し所定の時間時効後水冷した。組織観察は、走査型電子顕微鏡を用いて行い、また、引張試験は、時効材内部からワイヤカット放電加工機により幅2mm、厚さ1mm、標点距離7mmの試験片を切出しインストロン材料試験機を用いて行った。

3 結果と考察

3.1 時効組織に及ぼす昇温速度の影響

まず、 β 結晶粒界上に析出した α 相(粒界 α 相)の形態に関しては、昇温速度の影響を受けず溶体化後直接時効した場合と同様のフィルム状および塊状形態であった。しかしながら、粒界 α 相から β 結晶粒内部に向かって成長するスパイク状 α 相は、直接時効した場合と異なり、いずれの昇温速度の場合においても全く観察されなかった。なお、粒界 α 相の厚みに関しては、昇温速度の違いによる影響は認められなかった。

次に、 β 結晶粒内に析出した α 相のサイズ、分散といった析出形態に関しては、昇温速度の違いにより顕著な影響を受けることが明らかとなった。すなわち、昇温速

度が大きくなるに従って α 相は粗大化し、また粗く分散析出した。この α 相析出挙動の変化は、昇温過程での転位組織の回復と α 相析出との競合の結果によるものと考えられる。なお、析出 α 相の形態と結晶学的特徴に関しては、前報³⁾で報告した溶体化後直接時効した場合と異なり三角錐形状を有する α 相は認められず、いずれの昇温速度においてもバーガスヴァリアント(例えば $[\bar{2}110]_{\alpha} // [\bar{1}11]_{\beta}$, $(0001)_{\alpha} // (110)_{\beta}$)のラス状形態の α 相であった。また、この観察結果から、三角錐形状の α 相は、転位線上には核生成しないことが明らかになった。

3.2 引張特性に及ぼす昇温速度の影響

引張強さは、昇温速度が0.05K/sから10K/sと大きくなるに従って、1000MPaから900MPaへと低下した。一方、伸びは、約13%から17%へと増加した。この引張特性の変化は、 α 相析出形態の変化と対応しており、これらより、圧下率と時効温度が同一であっても、時効温度への昇温速度が異なると引張特性に違いが生じることが明確となった。

4 結論

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を5%の圧下率で圧延後、昇温速度を変化させて時効し、 α 相の析出形態と力学的性質の変化について検討した。得られた結論は以下の通りである。

- (1)粒界 α 相の析出に及ぼす昇温速度の影響は認められなかった。しかしながら、 β 粒内に析出する α 相は昇温速度の影響を受けることが明らかとなり、昇温速度が大きくなるに従って粗大に分散析出した。
- (2)引張特性に及ぼす昇温速度の影響は顕著であり、昇温速度が大きくなるに従って引張強さは低下し、一方、伸びは増加した。

参考文献

- 1)新家光雄, 小林俊郎, 日本金属学会会報, 29, (1990), 1019.
- 2)T. Inaba, K. Ameyama and M. Tokizane, ISIJ International, 31, (1989), 792.
- 3)稲葉輝彦, 西岡敏明, 永本正義, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, No. 2, (1992), 101.

49. 無電解ニッケルめっき上の酸化物皮膜生成に関する研究

山岸憲史, 西羅正芳

機械金属工業指導所

1 緒言

表面処理の目的の一つに、意匠性の向上が上げられる。現在、素地を選ばずに多彩な色調を示す表面処理法はなく、この様な着色法が要求されている。

無電解ニッケルめっき皮膜を、銅イオンを含む水溶液中に浸せきすると、ゴールド、マゼンタ、ブルー、グリーンなどの色を呈する干渉膜が形成されることを見出した。この処理による発色は、処理時間とともに変化し、カラーステンレスと類似した色変化過程を示す。今回は、この干渉膜の生成反応の解析および生成条件の影響について基礎的な検討を行った。

2 実験方法

Fe板を試料として、下地に各種Niめっきを施し、pH、温度調整した発色液（主成分：硫酸銅、錯化剤、pH調整剤）中に所定の時間浸せきする。その後、水洗、乾燥という工程で発色処理を行った。下地めっきとしては、P%の異なる数種類の無電解Ni-Pめっきおよび電解Niめっき（ワット浴）について検討した。

発色処理にともなう発色液の組成変動を調べるため、発色液10mL中に表面積3400mm²の試料を浸せきし、濃度変化量： ΔCu 、 ΔNi 、 ΔP についてICPを用いて分析した。

生成した皮膜について、SEMによる観察およびX線回折、XPSによる結晶構造に関する分析を行った。

3 結果と考察

下地めっきにPを含まない電解Niめっきを行った場合、発色反応は起らなかった。すなわち、発色反応は下地めっき皮膜中にPを含有する必要がある。また、P含有率の増加にともなう、発色皮膜の生成速度は増加する傾向を示した。

発色反応の進行にともなう発色液の濃度変化を調べた結果、浸せき時間と各イオン濃度の変化量の関係をFig. 1に示した。発色皮膜の成長にともない発色液中のCuイオン濃度は減少し、代わってNiおよびPの増加が認められた。一方、X線回折、XPSによる分析を行った結果、生成した発色皮膜はある配向性をもったCu₂O皮

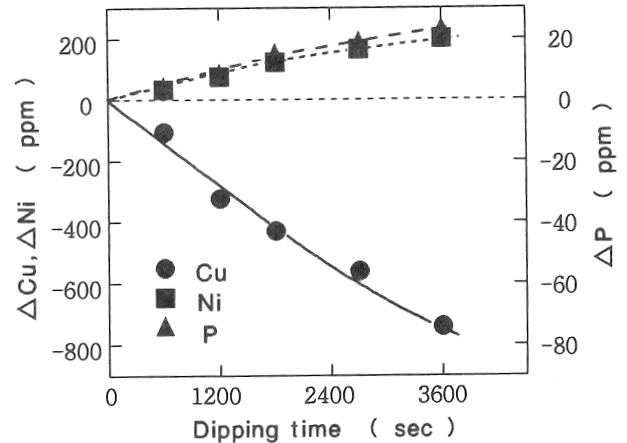


Fig.1 Change in compositions with dipping time.

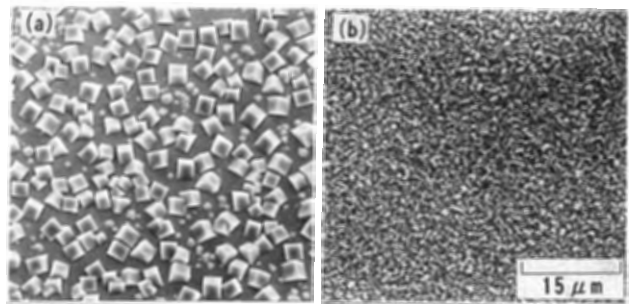


Fig.2 SEM images of color deposits. (a) pH7, (b) pH9

膜であることが判明した。したがって、この発色皮膜の生成反応は、下地めっきのNiおよびPと発色液中のCuイオンの間で起った一種の置換反応であると推察した。

発色液のpHの影響について、Fig. 2にpH7およびpH9の条件で生成した皮膜の表面SEM写真を示した。pH9はpH7より鮮やかな干渉色を呈し、発色皮膜の析出形態が緻密なものほど、一般に鮮やかな干渉色を呈する傾向がみられた。

4 結論

無電解Ni-PめっきしたものをCuイオンを含む発色液に浸せきすることにより、カラーステンレスと類似した多彩な干渉色を得ることが可能となった。この皮膜は、一種の置換反応によって析出するCu₂O皮膜であることが判明した。

50. 難削材の超精密切削加工に関する研究

山中啓市, 稲葉輝彦

機械金属工業指導所

1 緒言

近年, セラミックスは, 耐熱性, 耐食性, 耐摩耗性, 軽量性, 低熱伝導性, 電気絶縁性など魅力ある特性を備えた材料であって, 先端的な技術の開発に重要な役割を果たしている。

しかし, セラミックスを工業部品に用いる場合, 難削材で機械加工が非常に困難なため成形加工をする。このことは少量生産には型のコストが高くつき経済的でない。セラミックスの加工は, 生産性を高めるためには, 研削作業によらず切削作業によって最終製品とする方が早い。そこで, ジルコニアセラミックスの被削性について調べるために, 特に, 単結晶ダイヤモンド工具を用いて, 超精密工作機械で非球面加工を行う場合の, 加工精度, 表面粗さや, 工具寿命について検討した。今年度は, 基本的な被削性を検討するため, 正面旋削による端面の平面加工を行い, 高効率に加工できる基礎技術を確立することを目的とした。

2 実験方法

被削材は, ガラス金型用の多孔質ジルコニアセラミックス(円盤状: $\phi 100 \times T30$)を用いた。工作機械は, 主軸に空気軸受を採用し, また最小設定単位を $0.1 \mu\text{m}$ とした超精密旋盤(理研製鋼製: UPL-1)である。

工具は, 市販の単結晶ダイヤモンド(スローアウエイタイプ: 大阪ダイヤモンド製)を用いた。

なお, 切削条件はTable 1に示す。

Table 1 Cutting Conditions.

Cutting speed	100~300m/min
Feed	5, 10, 20 $\mu\text{m}/\text{rev}$
Depth of cut	5, 10 μm
Cutting method	Cylindrical dry cutting

3 結果と考察

Table 2は, 切込み量 $5 \mu\text{m}$ の微小切削加工における表面粗さの結果を示す。

Table 2 Surface roughness of ceramics by turning with diamond tool.

Tool	m/min	$\mu\text{m}/\text{rev}$	Roughness	
Diamond R0.4	100	5	Rmax11.9 μm , Ra1.2 μm	
		10	Rmax14.8 μm , Ra1.7 μm	
		20	Rmax10.9 μm , Ra1.2 μm	
	300	5	Rmax 9.6 μm , Ra1.7 μm	
		10	Rmax 8.3 μm , Ra0.8 μm	
		20	Rmax10.5 μm , Ra1.1 μm	
Diamond R1.6	100	5	Rmax11.9 μm , Ra1.5 μm	
		10	Rmax12.7 μm , Ra1.3 μm	
		20	Rmax 9.3 μm , Ra0.9 μm	
	300	5	Rmax 9.4 μm , Ra1.6 μm	
		10	Rmax 8.0 μm , Ra0.8 μm	
		20	Rmax 9.4 μm , Ra1.0 μm	
Diamond R0.5	160	5	Rmax 0.056 μm , Ra0.009 μm	

なお, R0.5の場合は, 快削黄銅(BS)を切削したときの測定結果である。工具摩耗部の走査電子顕微鏡観察においては, 欠損とアブレシブ摩耗が観察された。今回の結果から, 表面品位を良くするには, 工具の切れ刃稜線のシャープを保ち, 一回当たりの切り込み量を小さくすることが必要である。

4 結論

切削仕上げ面粗さの点からは, 工具刃先での被削材の破壊規模は小さい方(切込み量が小さいこと)が望ましい。この場合に生成される微粉状の切り屑が工具逃げ面側に引き込まれてアブレシブ粒子として作用し工具摩耗が大きい。切込み量を大きくすると塊状の切り屑になり排出性が良く工具逃げ面への悪影響は減少するが仕上げ面は悪くなる。また, 目標とした表面粗さ $5 \mu\text{mRa}$ 以内が, 中心から半径20mm以内で得られるとともにダイヤモンド工具の被削材に対する転写性が確認された。

参考文献

- 1) 鳴瀧則彦, "難削材の切削加工" 日刊工業新聞社(1989), p. 47.

5 1. 機械刃物の強度試験に関する研究

永本正義, 柴原正文

機械金属工業指導所

1 緒 言

刃先に超硬チップをろう接合した機械刃物（丸鋸）の場合、チップと母材の接合面近傍の強度が品質面での重要な要素となるため生産現場ではろう付け加工後に強度の抜き取り試験を行っている。しかし、従来の試験法では取得データの信頼性が乏しいといった問題点があった。このため、今までに接合強度試験について検討し、ロードセルとパソコンを利用した模擬試験装置を製作した。

本研究では、実製品を対象にした強度試験機の開発を行うとともに、種々の形状をもつサンプルの実地テストを繰り返し行い、データを分析して安定な試験結果を得るための試験方法について検討した。



Fig.1 Peeling test apparatus.

2 実験方法

母材とチップの接合強度を調べるために製作した試験装置の外観をFig. 1 に示す。試験は500kgのロードセルの先端に取り付けた押し込み棒（パンチ）で、下部のダイスとの間に置いたチップの上面をモータとカムの作用で機械的に押し込み、強制的に剥離させる方法で行った。剥離荷重の変化はロードセルからの出力をI/O ボードを介してパソコンに転送してCRTに表示させた。

Fig. 2 は試験治具を示し、試験は超硬チップの幅(T)に対しパンチの幅(H)は0.5~0.8倍、ダイスの幅(D)は1.2~2.0倍に変化させて試験を行った。そして、最も安定した出力が得られる剥離条件の把握を行った。

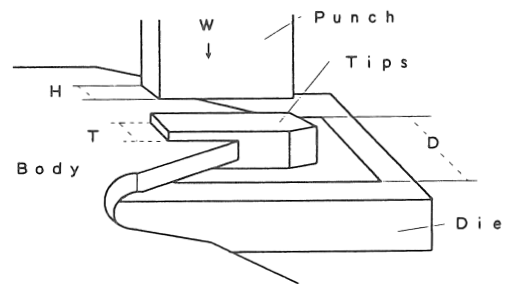


Fig.2 Illustration of peeling test.

3 結果と考察

Fig. 3 は2.5mmのチップ幅に対しパンチ幅を1.8mm、ダイス幅を3.8mmで行った時の剥離曲線の一例を示す。チップの剥離状態は、パンチの幅が0.7倍より小さくなればチップが細かく碎ける割合が高くなり、チップの幅に近づくほどせん断作用を受けるようになる。パンチではチップ幅の0.7~0.8倍の範囲でチップは母材との完全剥離を起こした。また、ダイス幅はチップ幅の2倍までが限界で、これ以上では母材からの破断が起こるケースが多くなった。この結果、良好な剥離状態では破壊の曲線はいずれもシャープな三角波形を示し、完全にチップは母材から剥離されることが明らかとなった。

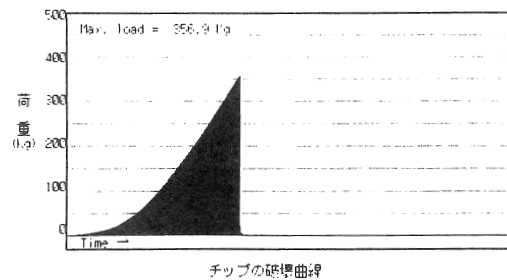


Fig.3 Peeled performance curve.

3 結 論

本研究の結果、開発した強度試験機は超硬チップ付き丸鋸のチップの接合強度評価に効果的に適用し得ることが明らかとなった。今後、接合条件と強度ならびに母材への熱影響部との関連を中心に検討する計画である。

5 2. 微細炭化物粒子を分散させたニッケルクロム系肉盛合金の開発に関する研究

富田友樹, 後藤浩二

機械金属工業指導所

1 緒 言

最近, 金属材料表面にセラミックス粒子が分散した複合金層を形成する手法としてプラズマ粉末肉盛溶接法(以下, P T A法)が注目されている¹⁾. 著者らは耐食性と耐摩耗性を兼ね備えた表面コーティング材を開発するために, P T A法を用いてNbC粒子が分散したNi-Cr肉盛合金の開発を進めてきた. 前報²⁾では, 従来のP T A法では困難とされていた, 数ミクロン程度の微細な炭化物粒子の分散が, 出発材料に複合粉末を用いることで可能であること, ならびに炭化物粒子の微細化によって, 耐摩耗性の著しい向上が得られることを明らかにした.

しかしながらP T A法のような, いわゆる溶製法による複合金の製造では, マトリックス合金と分散粒子との比重差や濡れ性がプロセスの成否を決定する重要な因子となる. このため, 前回開発した複合粉末利用による分散粒子の微細化法が, NbCとNi-Cr合金のような比重差の小さい組み合わせだけでなく, より広範囲の炭化物/合金系にも適用されるためには, さらに比重差の大きい炭化物/合金系についても, この方法が有効であるかどうかを確認しておく必要がある. そこで本研究ではNi-Cr合金(比重8.0)と比重差の大きい炭化物からなる複合粉末を作製し, 炭化物粒子の分散挙動と得られた肉盛合金の摩耗特性を検討した.

2 実験方法

実験に用いた炭化物は, TiC(比重4.9)とTaC(比重14.5)である. 比較のため, NbC(比重7.9)も使用した. 平均粒径はいずれも $1.4\mu\text{m}$ であった. これらの炭化物粉末とNi-Cr合金粉末を使用し, 前報²⁾と同一方法で, 混合・造粒・焼結・分級を行い, 粒径が100~250meshの複合粉末を調製した. なお, 肉盛合金の作製にあたっては, 投入熱量を変化させるため, プラズマアーク電流(以下, P A電流)が100~200Aの条件で行い, その他の条件は一定とした. 炭化物粒子の溶解と分散挙動は, 光学顕微鏡, SEM, EDXならびにXRDを用いて調べた. 摩耗試験には大越式迅速摩耗試験機を使用した.

3 結果と考察

一例として, P A電流120Aで作製した肉盛合金の断面マクロ組織およびミクロ組織をFig. 1に示す. NbCを使用した場合, 肉盛合金全体に微細粒子の均一分散が得られている. 一方, TaCとTiCの場合には, 所々で添加した微細粒子の凝集が生じるものの, 全体としては沈降や浮遊することなく, 肉盛合金全体に均一分散できることが分かった. このため, 複合粉末を使用する分散粒子法は, 比重差の大きい炭化物/合金の組み合わせに対しても有効であるが, 炭化物粒子の単分散を得るためには, マトリックス合金との濡れ性の改善が必要があると考えられる.

なお, これらの肉盛合金の摩耗特性は, 粗大粉末を使用した肉盛合金よりも向上し, TaC < TiC < NbCの順に耐摩耗性が優れていることが明らかになった.

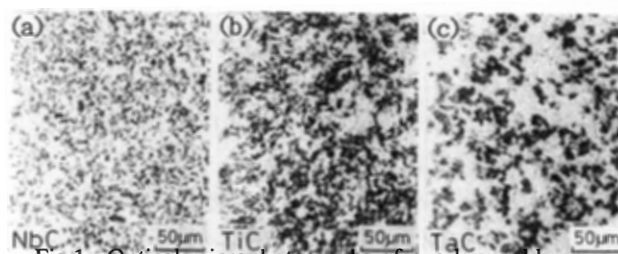


Fig.1 Optical microphotographs of overlay weld alloys with finely dispersed carbide particles. (a) NbC (b) TiC (c) TaC

4 結 論

TiC, NbCならびにTaCを含む複合粉末を作製し, 微細炭化物粒子の分散を試みた. NbC粒子は肉盛合金中に数ミクロン程度の微細粒子の状態均一分散できるが, TiCとTaCでは粒子同士が凝集しやすく, 単分散させることはできなかった.

参 考 文 献

- 1)富田友樹, 高谷泰之, 原田良夫, 日本金属学会会報, 31, (1992), 1056.
- 2)富田友樹, 高谷泰之, 原田良夫, 永井健介, 日本金属学会誌, 56, (1992), 1296.

5.3. 機械加工表面粗さの三次元評価に関する研究

柴原正文, 永本正義, 西岡敏明

機械金属工業指導所

1 緒言

機械加工部品・製品の製造工程の良否や、加工表面の機能・品質などを評価するためには、ある広がりを持った面全体で考える三次元的な評価方法がより有利である。本研究では、三次元表面粗さの評価方法の一種の自己相関長線図のパターンから、試料面の加工法、加工条件などを推定する方法を自動化した上で、相関長線図を得、そのパターンから表面粗さを評価することを試みた。

2 実験方法

2.1 測定装置

測定装置は表面粗さ測定器、A/D変換器、パソコン、載物台から成る。粗さ測定器は汎用型の触針式である。測定はパソコンのコマンドにより開始される。得られた粗さ曲線データの出力信号は増幅後、外付けA/D変換器で12ビットに数値化され、CPUボードに一時保存される。その後、データはRS232C経由でパソコンに転送され、作成したプログラムにより自己相関関数を計算処理した後、結果をプリンターに出力する。なおプログラムの使用言語はMS-DOS上のN88BASICを用いた。測定試料を載せる載物台は回転テーブル、X-Yテーブルおよび傾斜台で構成する。これらの位置および運動は制御コントローラ、ドライバで駆動制御が可能であり、 GPIB経由でパソコンのコマンドにより一括管理できる。

2.2 測定

粗さ測定器の触針半径は $2\mu\text{m}$ で、測定荷重は 15mg である。触針駆動速度を 0.1mm/sec 、サンプリング間隔を $1\mu\text{m}$ 、サンプリング時間を 10msec 、測定点数を2048、測定長を 2.048mm に設定した。

2.3 試料の加工条件

加工条件を砥石ドレッシング量、砥石目づまりの有無、前加工に対する加工方向（平行、直角）、スパークアウト回数の4種類、各2水準ずつ設定し、加工した。試料の材質はS45C材で、寸法は $\phi 55\text{mm} \times 5\text{mm}$ である。

3 結果と考察

得られた自己相関長線図はFig. 1に示すように、細長く、研削加工面の条痕方向と一致しており、研削加工面

の相関長線図として典型的な形となった。以下に、加工条件による主な相関長線図パターンの相違を述べる。

1) 砥石目づまり有りの場合、ドレッシング量およびスパークアウト回数に関して相違が見られないが、加工方向に関しては、「直角」、「平行」に相違が見られる。

2) 砥石目づまり無しの場合、ドレッシング量、加工方向およびスパークアウト回数に関して相違が見られる。

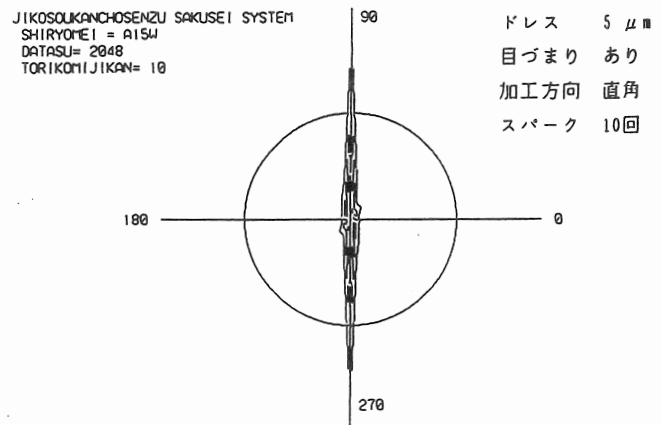


Fig.1 Output display of measurement result.

4 結論

自己相関長線図パターンで、試料面の加工法、加工条件などが推定できることが確認できた。なお、研削条痕方向は測定する山数が少ないため、その相関長の信頼性が低くなるため、高測定倍率の下で情報量を多く得ることが重要である。

参考文献

- 1) 奈良次郎, “表面粗さの測定・評価法”, 総合技術センター, (1983), p. 37.
- 2) 谷村吉久, E. C. ティーグ 他, 計量研究所報告, 30, (1981), 37.
- 3) 西本弘之, 鳥取県工業試験場研究報告, (1990), p. 80.
- 4) 真下寛治, 群馬県工業試験場年報, (1990), p. 122.
- 5) 森武士, 宮崎健一, 千葉県工業研究所報告, (1990), p. 8.

54. ポリエステル／綿混紡糸の染色

磯野禎三, 中野恵之, 仙崎俊明, 名倉繁行

繊維工業指導所

1 緒言

当産地の染色工場では、多品種少量生産、短納期化、省力化などに対応すべく、コンピュータによる色合わせ(CCM, CCS)、染色温度の自動制御、液体助剤の自動投入装置などを導入している。

しかし、これらの先端機器・装置はお互いに連動していないので有効かつ効率的な染色が行われていないのが現状である。これに対応するため、染色機、染色液測色装置、粉体薬・助剤投入装置、液体薬・助剤注入装置などを制御用コンピュータによる連動の全自動制御システムによるポリエステル／綿混紡糸染色を行った。

2 実験方法

染色方法は、産地で通常行われているポリエステル側を市販の分散染料3原色で高温高压染色し、還元洗浄、水洗、さらに綿側を市販の反応性染料3原色による中温染色(50°C)を行い、一連の染色条件と全自動制御運転による染色システムの適合性を検討した。この染色方法についてはFig. 1にその処方を示す。これによる制御用コンピュータと染色機、染色液測色装置、粉体薬・助剤投入装置、液体薬・助剤注入装置などとのスムーズな連動をチェックした。

3 結果と考察

本実験で得られた染色経過時間後の各波長における吸光度を求め、これらから最大吸収波長(各染料溶液の持つ特性波長)における吸光度(染料の繊維への吸着度)と染色経過時間との関係が算出される。

これらの方法は、今までに研究報告の抄録¹⁾などで報告したポリエステル繊維の分散染料による染色および綿繊維の反応性染料による染色において、詳細に説明している。

4 結論

今回の実験結果から次のことが分かった。

1. 制御用コンピュータと染色機、染色液測色装置、粉体薬・助剤投入装置、液体薬・助剤注入装置などとのスムーズな連動が確認できた。
2. 高温高压染色と中温染色の2段階染色法の解析の基礎資料を得ることができた。

参考文献

- 1) 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 仙崎俊明, 磯野禎三, 名倉繁行, No. 1, 118(1991).

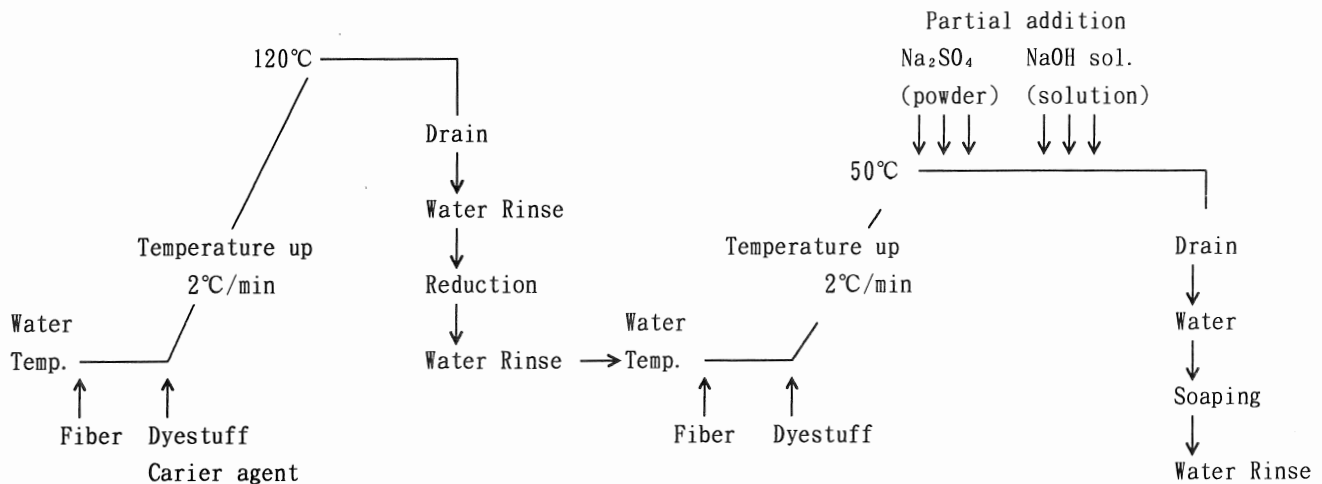


Fig.1 Dyeing process.

55. 異種植物染料の重ね染

古谷 稔, 磯野 禎三, 仙崎 俊明, 名倉 繁行

繊維工業指導所

1 緒 言

最近の天然繊維素材に対する消費者の要望および個性化により、草木染製品に関する関心が高い。とりわけ絹および綿といった天然繊維素材についてその傾向がみられる。しかし、これらの繊維製品は少量、少種類であるため、なかなか産地における企業化は難しく困難である。

そこで、差別化製品、新商品開発を最終目的とした絹および絹繊維に対する草木染技術の基礎研究を従来から継続して行ってきた。

今回は、絹の草木染に関する研究成果を基として、絹繊維に対する異種植物の重ね染の染色技術およびその効果を測色により評価した。

2 実験方法

2.1 染色方法

使用した染料は5種類の植物を使用した。まず、藍の生葉で絹繊維布を染色し、それを1次染色試料とした。さらにその上に、河原蓬、草の王、のじぎく、ちまき笹の4種類の植物染料で重ね染を行い、さらに鉄および銅の金属塩類で後媒染を行った。

2.2 測色方法

測色機は、ミノルタ(株)製色彩色差計CR200を用い、マンセル表色値(色相, 明度, 彩度)を求めた。なお、マンセル色相値の表示に関しては、次のように換算表示した。すなわち、マンセル色相環の1.0Rを出発点として、右回りに沿って、1.0R:1, 10.0R:10, 10.0YR:20, ..., 10.0G:50, ..., 10.0PB:80, ..., 10.0RP:100というように1~100の数値で換算表示化した。

3 結 論

これらの実験結果より、次のことが分かった。

- ①異種植物の重ね染により、2種類のそれぞれ単一染色物色相の中間色の色相が得られ、色合いに幅ができた。このことを表わす色相結果をFig. 1に示す。
- ②従来にはなかった深みのある色合いのものが出てきた。色相結果と同様に、その彩度の結果をFig. 2に示す。
- ③今後、堅牢度(特に日光堅牢度)の向上にも応用できる可能性が出てきた。

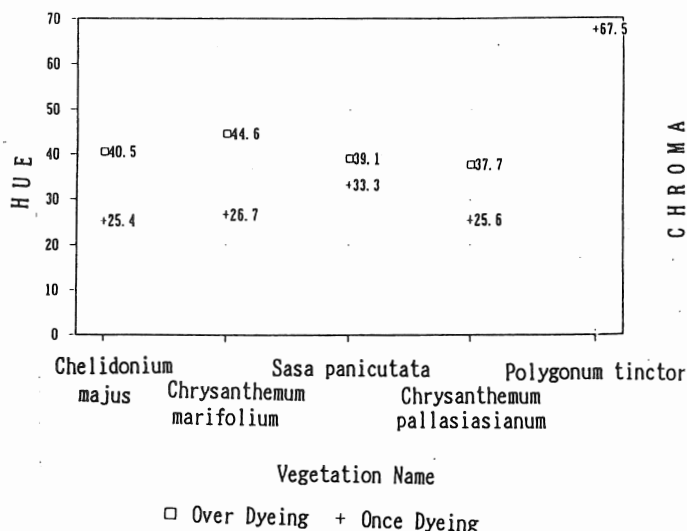


Fig.1 Hue for over-dyeing with vegetation.

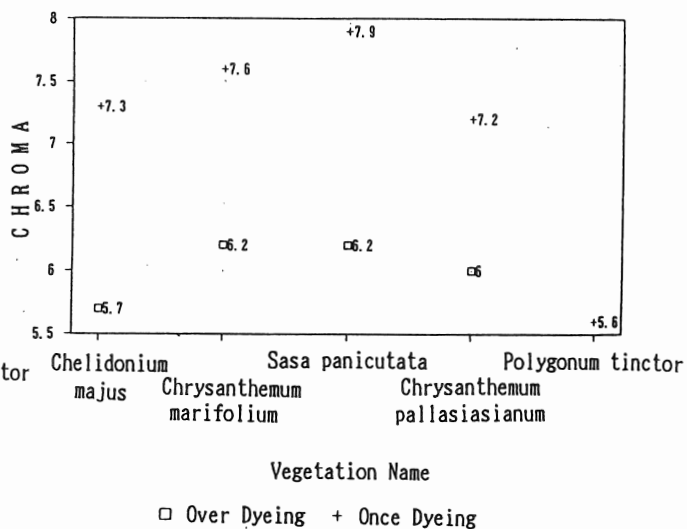


Fig.2 Chroma for over-dyeing with vegetation.

56. 撚係数および撚加工条件が織物企画設計に及ぼす影響に関する研究

織田勝俊, 竹内茂樹, 近藤みはる

繊維工業指導所

1 緒言

内外産地ともに競争力が強化しているなか、最近の産地商品は、新製品の開発や高品質化への要求が強く求められている。この要求に対処するために産地内で素材に撚加工などを施し、商品企画に活用し新商品化することも一方である。これら撚加工糸（とくに強撚糸など）の使用にあたっての企画設計や準備工程および製織管理技術向上などについて検討した。

2 実験方法

産地において中心素材である綿糸に追撚加工を施し、織物の風合などを異にした織物企画を行うなかで、その糸の追撚度合によって糸の特性やもちかかる糸量などが変化することから、これらについてその基礎実験を行うため、つぎの条件で実施した。

(1) 試料糸として綿100%糸、太さ20, 30, 40, 50, 60, 80各番手およびポリエステル/綿(65/35)混紡糸45番手の各単糸を用いた。

(2) 各原糸チーズよりラップリール機を使用し、1かせ840ヤードで着色マーク、それらをチーズボビンに巻き各試料分を用意した。

(3) 共立式意匠撚糸機を用い、各番手試料糸についてインチ間5, 10, 15, 20, 25回と一部細番手については30回の追撚加工を行った。

(4) 追撚したそれぞれの試料糸について、強力、伸度番手試験を行うと同時に、着色マーク間の糸長変化を測定し、それぞれの撚縮み率を求めた。

3 結果と考察

上記の条件で追撚した試料糸をそれぞれ測定して得られた結果をつぎに示すとともに、その主な追撚回数と糸長（撚縮み）および強力についてFig. 1に示した。

(1) 追撚した試料糸のうち、糸の太さについて太番手糸は追撚回数が大きくなるほど低下し、細番手糸では最高インチ間15回程度まで追撚した方が増加し、それ以上の追撚によって次第に低下する傾向にある。このことから糸の太さは撚係数に関係することが分かる。

(2) 各追撚回数別による試料糸の伸度試験では、強力試験結果と同様の傾向を示した。

(3) 番手測定結果では各試料ともインチ間5回程度の追撚糸では、原糸に比べ同一か、または細番手においてやや細くなり、その後追撚回数に応じて確実に太くなっていく傾向を示している。

(4) 追撚回数と糸長の関係では、回数増加とともに糸長は減少する傾向にあり、その減少率も追撚回数の増加とともに大きくなっている。

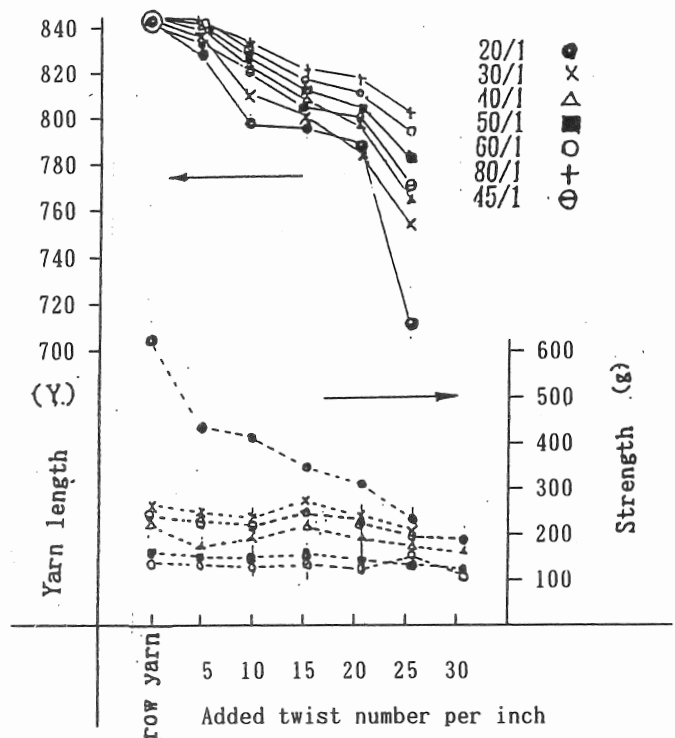


Fig.1 The result for variation on one hank's yarn length and strength testn on added twist.

4 結論

産地先染織物のなかで、紡績原糸に追撚した強撚糸使用の織物は、高品質織物の一つでもあるが、その生産にあたっては条件により管理技術が難しく、企画設計や品質確保にも不安が多い。

本研究によるこれらの基礎研究を通じ、応用技術への問題点を把握するとともに、技術相談指導などに活用して商品開発意欲の促進とともにクレームの減少に寄与することができる。

5.7. 繰返し引張試験の評価方法

小紫和彦, 佐伯光哉, 瀬川芳孝

繊維工業指導所

1 緒言

播州織は衣料用を中心に推移しているが、円高の定着、N I E S, A S E A Nなどの追い上げで厳しい状況を強いられている。その解決策として、現在、注目を集めている産業資材への展開も一つの方策である。しかし、産業資材への応用となれば耐久性、安全性などが必要となるが、これらの評価技術は確立されていないので、繰返し引張試験を応用した評価方法について検討を行った。

2 実験方法

引張試験機としては定速伸長形である全自動単糸強力試験機（敷島紡績製 ST-2000）、オートグラフ（島津製作所製 AG-1000B）を使用し、繰返し引張試験を行った。試験条件は試料長500mm、引張速度300mm/minで一定伸長（伸度で0.8%、1.6%、2.4%、3.2%、4.0%）の繰返し回数16回の繰返しを行い、データ数512個となるようにデータをサンプリングした。なお、データ保存、処理などにはパソコンを使用した。

試料としては、品種の異なるポリエステル/綿（65%/35%）30番手単糸2種類を使用した。

3 結果と考察

従来の耐久性評価試験としては、繰返し引張試験における破壊までの回数、伸長弾性率、最高荷重の減少程度などの特定の値から評価しているが、変動が大きく精度的に問題がある。また、試験で得られるストレス-ストレイン曲線（S-S曲線）の一部を評価していることに問題があると考え、S-S曲線に可能な限り忠実な評価方法を考えた。

繰返し引張試験で得られるS-S曲線の例をFig. 1に示すが、このような波形の解析を試みようとするれば一般的にフーリエ解析の応用が考えられる。しかも、フーリエ解析を高速フーリエ変換（FFT）によって計算すればパソコンでも実用化が可能であるので、FFTによる検討を行った。なお、FFTの計算に用いられるデータ個数は 2^n 個（ n は正の整数）と限られているため、 $n=9$ としてデータ数512個が有効となるように試験条件を設定した。

ここで、Fig. 1のようなデータにFFTを行い、パワスペ

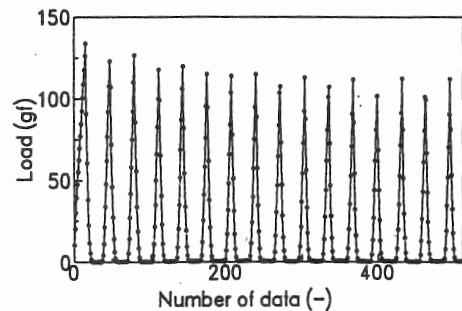


Fig.1 A example of data.

クトルを求め、パワの大きい順に並べ、最大パワ（S-S曲線の平均値の2乗に相当）との比を求めてみると、パワの大きい2、3個で波形の特性を示すことが可能と見なせる。そこで、伸長弾性率が6.25%~100%で16段階のモデルデータを用いて同様な処理を行って検討すると、実用的な繊維材料の伸長弾性率25%~100%においては、最大パワと次に大きいパワの比が逆比例関係（相関係数-0.998）にあるので、このパワ比を指標として、小さいものほど弾性回復力が良く疲労の程度も小さいものと評価出来る。試料とした糸は丸編機で編成すると編成後に糸切れを起こす糸（試料A）とそうでない糸（試料B）であり、JISによる伸長弾性率（3%伸長）を測定すると、試料Aが74%、試料Bが86%となり、試料Bの方が回復力が優れているためと考えられる。この試料についてFFTにより解析した結果がFig. 2であり、同様な結果を得た。

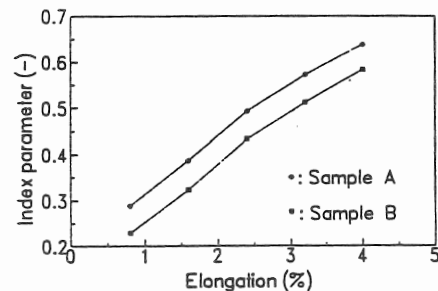


Fig.2 Results of samples.

4 結語

繰返し引張試験の評価方法として、S-S曲線を考慮したフーリエ解析の評価方法は有効と考えるので、データを蓄積して繊維材料の品質評価に応用したいと考える。

58. ゼラチン加工織物の開発研究

瀬川芳孝, 磯野禎三, 中野恵之, 仙崎俊明, 石川 齊*¹

繊維工業指導所 * 1 企画情報部

1 緒 言

ここ数年来, 蛋白質を織物に加工して湿気の吸放出性に富んだ高機能性織物の開発研究を行ってきた中で, 蛋白質と繊維の結合において最適な繊維と架橋剤の組み合わせを見出した¹⁾.

そこで本研究は, 織物に対するゼラチンの加工技術を研究し, 加工条件を確立するとともに, ゼラチンの付着率や定着率, また, 作業性などから機能性織物の実用化を検討した.

2 実験方法

2.1 試料織物および薬助剤

試料織物: ポリエステル織物, 綿織物

架 橋 剤: エラストロンBN-11, エラストロンMF-9 (第一工業製薬(株)製)

触 媒: エラストロンキャタリスト64 (第一工業製薬(株)製)

蛋白質: ゼラチン (牛皮から精製, 分子量約3万)

2.2 加工方法

加工は, ゼラチン1.5wt%, 架橋剤0.25wt%, 触媒10wt% (架橋剤に対して)を混合溶解したものに, あらかじめ精練した約3gの添付白布(JIS規格品)を浸漬し, 約10分超音波をかけ十分に浸透させた. その後, 遠心分離器で20秒脱水し, 105°C×20分予備乾燥した. 本実験で使用した架橋剤のブロックイソシアネートは高温解離型であるため, それぞれの織物とも通常よりも高温の160°C×4分と170°C×4分で熱処理した.

2.3 付着率および定着率の測定

ゼラチンの付着量は, 架橋剤と触媒のみの加工液で処理したものをblankとし, 加工前後の絶乾重量の差から算出した.

また, 定着率は, 加工織物を熱水処理と石鹼水処理および温水で充分洗浄して未定着分を除去した洗濯前後の絶乾重量の差から算出した.

3 結果と考察

当産地で用いられている繊維素材は, 殆んどが綿糸とポリエステル糸であることから, 今回は, 綿織物とポリエステル織物にゼラチン加工を行い, 機能性織物の実用

化を検討した.

繊維とゼラチンの結合に必要な架橋剤には, 前年度の研究結果より, 綿織物にエラストロンMF-9, ポリエステル織物にエラストロンBN-11を用いた. また, 本実験でのゼラチン濃度は1.5wt%とした. これは, 前年度のように織物にではなく糸に加工するため, ゼラチン濃度を2.5wt%と比較的高くしたが, 今回のように織物に加工する場合, 作業性を考慮すれば, ゼラチンは溶解性に乏しく, しかも, 低濃度でも粘度が高く取り扱いにくい蛋白質であることから1.5wt%が限界と考えられた.

Table 1 にゼラチン濃度1.5wt%における加工織物のゼラチン付着率と定着率を示した. この結果, 綿織物では熱処理温度が160°C, 170°Cともほぼ同一の値を示し, 付着率が約1.3wt%, 定着率は約50%と良好であった. しかし, ポリエステル織物は, 付着率が約1wt%未満と低く, 定着率は熱処理温度160°Cでは結合が弱く低い値となった. この結果, 綿織物に対するゼラチン加工は, 風合いや吸湿性の改善には有用であるがポリエステル織物には効果が小さいことがわかった. また, ゼラチンを多く付着させると吸湿性は向上するが蛋白質特有の臭いが発生することが判明した.

Table 1 The percent add-on and fixing of gelatin.

Fabric		Add-on (%)	Add-on % (after washing)	Fixing (%)
Cotton	A	1.35	0.54	40
	B	1.32	0.49	37
Polyester	A	0.66	0.12	18
	B	0.89	0.39	44

Baking, A: 160°C×4 min. B: 170°C×4 min

4 結 論

本研究により, ポリエステル織物に対するゼラチンの加工技術と蛋白質特有の臭いの消臭技術の研究が今後必要であることがわかった.

参 考 文 献

- 1) 瀬川芳孝, 石川 齊, 長谷川 博, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, No. 2, 111(1992).

5.9. 繊維の熱収縮に関する研究

中野恵之, 瀬川芳孝, 磯野禎三, 仙崎俊明, 石川齊*¹

繊維工業指導所, *1 企画情報部

1 緒言

繊維素材の多様化に伴い, 糸の状態での性能を明らかにすることが, 製織や加工時に生ずる伸縮の問題や製品の寸法安定性を予測でき, 生産工程および品質を管理するうえでも重要である. そこで, 熱機械分析装置(TMA)を用いて, 糸の熱による変化を数値化し, 品質評価指標として活用することを試みた.

2 実験方法

2.1 試料

繊維製品の化学的性能は, 構成する繊維すなわち糸素材の性能に負うところが大きい. しかし, 物理的な性能は, 糸の構造や形態で変化し, 中でもスパン混紡糸はフィラメント糸に比べて性能を規定することが難しい. 本実験では新商品を開発中である綿と羊毛を混紡した40番手単糸を使用して, 糊分, 油脂分の異なるサイジングを常法で行い試験試料とした.

2.2 測定

引張試験は定速伸長型の全自動単糸強力試験機(敷島紡績製 ST-2000)を使用し, 糸長500mm, 引張速度300mm/minで常法に従い測定した.

熱機械分析は, TMA(セイコー電子工業製TMA/SS-120)を使用し, 糸長10mmで0~50gfを4回繰り返し引張試験し荷重・伸び曲線から, 弾性率, 損失エネルギーを求めた. また, 温度による伸縮率の変化は, 糸長10mmを荷重1gfで保持し, 30℃から250℃まで昇温速度10℃/minで測定した.

3 結果と考察

糸の物理的な特性として, 従来より行われている引張試験は, 相対的な強さ, 伸びが判定でき, 糸の太さやよりの状態の均一性を評価する指標となるが更に広い条件下での荷重・伸び曲線が測定できれば, より高度な糸の

評価指標となるものと考えた. Table 1に試験した混紡糸の結果を示す. 引張試験の結果から未処理糸に対して糊分, 油脂分の増加により強力は減少し, 伸びが増加した. このことは, 一般的な糊付け効果として繊維のからみ合いが固定され強力の増加, 伸びの減少, 毛羽伏せなどによる製織性の向上が期待されることと逆の結果である. 一方TMAを用いた繰り返し引張試験の測定結果は, 糊分の増加により弾性率が増加し, 損失エネルギーは大きくなる. 油脂分の増加は弾性率を減少させ, 損失エネ

Table 1 Mechanical properties of tested yarns.

Oil and fat content (%)		0.0	1.1	1.1	1.6
Sizing ratio (%)		0.0	16.0	22.0	22.0
Strength (gf)		217	196	190	181
Elongation (%)		21.6	22.0	23.7	23.9
Fineness (mm)		0.105	0.124	0.128	0.130
T	Young modulus ($\times 10^9$ Pa)	1.03	1.81	1.87	1.61
	Fourth repeat at 30°C	1.21	1.94	1.95	1.81
M	Loss energy ($\times 10^{-6}$ J)	1.33	1.29	1.49	1.68
	Fourth repeat at 30°C	1.25	1.16	1.17	1.20
A	Flexibility (\triangle %)	0.73	0.37	0.42	0.62

ルギーを大きくする. 織度は大きくなり, 糸と糊と油による複合材化が認められる. 温度による伸縮変化は, いずれも100℃付近まで収縮し, その後伸長するが, その伸縮変化量は処理した糸の方が小さくなった. 結果を総合的に判定すると本サイジング処理は, 糊分が過剰気味であり, 少なくすることが可能である.

4 結論

熱機械分析装置を用いた糸の特性評価は引張試験で得られない柔軟効果や風合いの改善効果に対して有効に活用でき, 特に温度による幅広い知見を得ることができた.

温度に対する伸縮性は, 糸の処理条件の設定, 洗濯後の乾燥条件の設定によりトラブルを予測できることから糸の特性評価指標として十分活用が期待できる.

60. コンピュータ手法による靴下デザインの開発

古谷 稔, 小紫和彦, 中野恵之

繊維工業指導所

1 目 的

県下の靴下産地におけるコンピュータ靴下編機の導入は、生産性の向上を目的としたものであるが、コンピュータオペレータの不足やデザイン力の不足から効率的に稼動していないのが現状である。

そこで、コンピュータ靴下編機の効率的な稼動を目的として、パーソナルコンピュータを用いた靴下デザインの作成技術について研究を実施した。

2 手法の開発

2.1 実験に用いた装置

パーソナルコンピュータ	PC-9801RX
モニタ	PC-KD882
フルカラーメモリ	スーパーフレーム2
プリンタ	PC-PR801
スキャナ	GT6000
靴下データ作成装置	Y-TAC
靴下編機	KSC-E

2.2 デザインソースの作成

本研究では、2種類のコンピュータ手法を用い、コンピュータ靴下編機用の靴下オリジナルデザインを開発した。Fig. 1にこの手法の概念を示す。

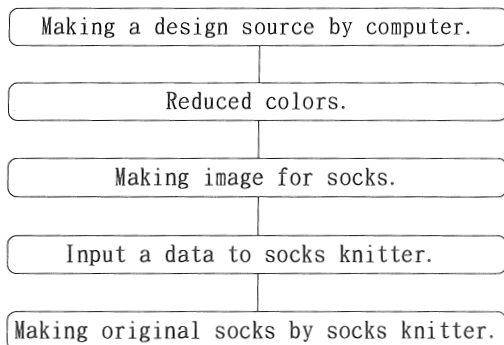


Fig.1 Chart of creative socks by socks knitter.

2.2.1 コンピュータによる画像生成手法

コンピュータを用い、ノンインタラクティブに画像を生成する手法で得た画像1(用いた手法は、フラクタル他)をデザインソースとして用いた。

2.2.2 スキャナによる作成手法

スキャナ入力により、自然な画像(モチーフは人物像)をデザインソースとして用いた。

2.3 靴下編機用のデザイン作成

次に、コンピュータの画面上に作成した画像を、コンピュータ靴下編機の仕様に適合するようにデータを変換する方法(Fig. 2)を検討した。

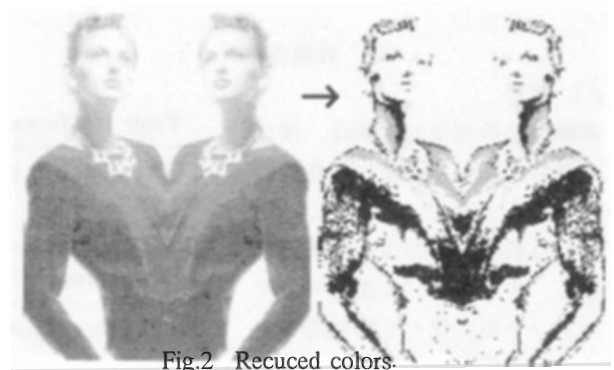


Fig.2 Recuaced colors.

3 靴下の試作

Fig. 3が、この研究で試作したオリジナルデザインの靴下である。



Fig.3 Original socks.

4 結 論

パーソナルコンピュータを用いて、デザインを作成し、コンピュータ靴下編機用のデータ入力装置に適合した、靴下デザインの作成と画像の出力が可能となり、従来にない、斬新なオリジナルデザインの開発が可能となった。

参 考 文 献

- 1)安斎利洋他, “ターボグラフィックス”, J I C C 出版, (1993).

6 1. 空間座標測定機を用いた織物製品イメージ表現方法に関する研究

佐伯光哉, 小紫和彦

繊維工業指導所

1 緒 言

織物設計や服飾デザインシステムにおいて、織物 2 次製品の完成イメージを可視化する方法について研究した。

製品イメージの可視化は、デザイン的な仕上がり具合を検討することを目的とするため、イメージする画像が実存する織物製品の柄合わせに、できるだけ合致していた方が、より正確な評価が可能となる。しかし、正確な柄合わせを行うには、織物製品を構成するパーツ毎に平面展開したときの型紙上での柄位置と、製品(立体)表面上の柄位置の対応情報が必要となる。

そこで、あらかじめ織物上の要所に記した柄位置を、測定対象物を示した画像を利用して読み込み、その他の測定点の対応情報については補間により設定した。このように設定した対応情報より、3次元コンピュータグラフィックスを利用して織物製品イメージを可視化した。

2 実験方法

空間座標測定機は、NKK(株)製 VOXELAN(高速型)を使用した。この測定機はレーザースリット光を利用した非接触式であり、光切断法によって計測を行う。計測により得られる情報は、測定点の座標値と、輝度値の 2 種類である。

実験では、織物製品の簡単なモデルとして、長方形の布を立体変形させたものを用いて実験を行った。布上に柄位置を 2 次元の平面座標(U, V)で示すため、等間隔の直交する格子を記入し、これを立体変形させたものを 3 次元座標計測した。3次元の座標情報とともに得られる測定物の輝度画像を利用し、概知の柄位置の座標と対応する 3次元位置座標(X, Y, Z)を 1 組とする対応情報からなるリストを作成した。このリストより、B スプライン曲面の生成に必要な、UV 方向 4 行 4 列、計 16 点の制御点に関する対応情報を取り出し、生成された曲面上に位置する点の対応情報は補完結果より設定した。この操作を UV 方向についてそれぞれ 1 個ずつずらせながら補完演算を実施していくことにより、連続した曲面が作成され、柄位置に関する対応情報を得ることができた。

以上の方法により、テクスチャマッピングを行うに必要な柄位置に関する対応情報を設定し、織物 CAD によ

り作成した織物表面パターンシミュレーション画像から織物製品イメージ画像を作成した。

3 結果と考察

織物製品モデルのイメージ画像を Fig. 1 に示す。

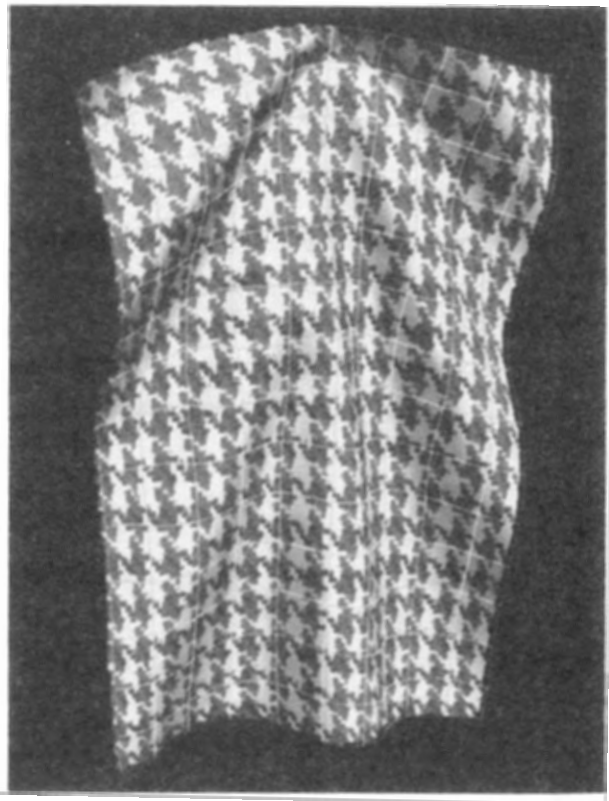


Fig.1 Computer generating image.

ここに示した例は、U 方向 15 列、V 方向 11 行の、総格子点数 165 個の基礎対応情報から補完により設定した対応情報に基づいて作成した。補完方法として、隣合う曲面の接続が容易な B スプライン曲面を利用したが、滑らかに柄が表示されている。

4 結 言

織物製品イメージの表現方法における、織物柄位置の対応情報の設定に関し、B スプライン曲面を利用して補完することで、より正確な柄合わせを行うことができた。

6 2. 繊維内重合法による絹繊維の改質

中野恵之, 磯野禎三, 瀬川芳孝, 仙崎俊明.

繊維工業指導所

1 目的

最近, 絹繊維は洋装, 日曜雑貨などへの多様化が進み, これらの用途に適した機能付与を目的とした素材開発が必要となってきている. 本研究では, 繊維内重合法(レドックス法)による絹の改質および樹脂加工を行い, その効果を検討した. また, 一般的な物性試験と併せて熱分析装置を用いた評価法の検討も行った.

2 実験方法

2.1 試料作成

2.1.1 繊維内重合加工

- 1) 絹糸試料を硫酸第一鉄アンモン0.1%, 酢酸0.1規定の水溶液に室温でよく浸漬.
- 2) 試料を搾液率100%前後にしぼる.
- 3) この試料をモノマー(酢酸ビニル, アクリロニトリル)5%, 過酸化水素0.01%の水溶液に浸漬し, 1時間煮沸処理した.

2.1.2 樹脂加工

加工剤: ニューゼブランR-260

(長鎖アルキルハイポリマー, はっ水性および柔軟性加工剤)

処理条件: 加工剤として0.5, 10, 15%溶液を調整
常温パッド(2 dip-2 nip)
絞り率 80%, 乾燥 100°C×3分
ベーキング 150°C×3分

2.3 測定

2.3.1 引張試験

敷島紡績(株)製全自動単糸強力試験機(ST-2000)を用いて測定した.

2.3.2 TMA(熱分析装置)測定

セイコー電子工業(株)製熱分析装置(TMA/SS 120)を用いて測定した.

3 結果と考察

3.1 引張試験結果

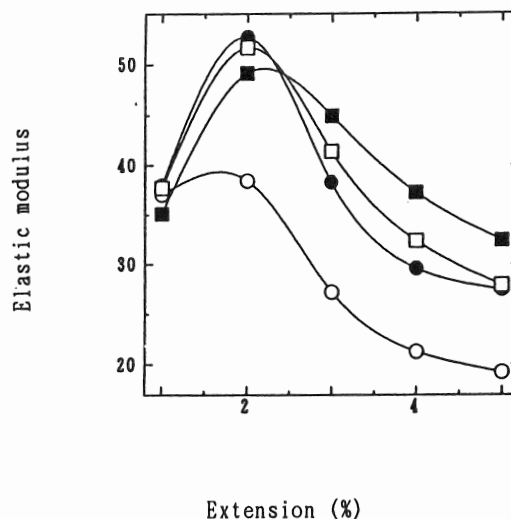


Fig.1 Relationship between extension and elastic modulus.

○:0%, ●:5%, □:10%, ■:15%

各試料の引張試験結果から, 繊維内重合加工を施した試料は, 酢酸ビニル処理, アクリロニトリル処理のどちらも強力が向上することが分かった.

また, 樹脂加工では, 0%を除きほぼ原糸と同程度の強力が得られたが伸度が大きく減少した. なお, 0%で強力が上がったのは熱による影響と思われる.

Fig. 1に樹脂加工糸のTMA測定における伸びと弾性率の結果を示す. この伸びと弾性率の関係から, 処理溶液の濃度が高いほど, 伸びが大きくなったときの弾性率が大きくなることが分かった.

4 結論

一般に広く用いられている樹脂加工では, 加工することによってはっ水性や柔軟性などの機能性付与はできるが, 強度・伸度はそれに伴い低下する. 繊維内重合加工を施すと強度の向上が図れるため, 樹脂加工など, 強度低下を伴う加工に併用すると有効と思われる. また, 樹脂加工においても, 加工剤の濃度を上げると伸びが大きくなったときの弾性率が向上することが分かった.

6 3. 皮革製造工程の要因が革の官能特性に及ぼす影響

志方 徹, 安藤博美, 水谷茂章, 杉田正見

皮革工業指導所

1 緒 言

革に要求される官能特性の要素や、その要素に影響を及ぼす製革工程については既に記述したが¹⁾、その中で加脂は革の繊維間に潤滑効果を付与し、革の触感、ふくらみ、ぬめり感、その他の外観的な品質に大きく影響することを認めた。さらに最近、よりソフトな革が強く望まれる傾向が強く、革の柔軟化という面から加脂は重要な工程として位置づけられている。しかし、加脂効果は加脂剤の種類や添加量、機械的な作用・条件など多くの要因があり、その効果について系統的に検討された研究は少ない。そこで、加脂剤の添加量が革の風合い要素に及ぼす影響について、前年度に引き続き検討した。

2 実験方法

衣料用革として調製されたクロム鞣革を、厚さ0.8mm, 1.2mm, 1.5mmにシェービングを行ったものを試料革とした。加脂は下記の割付け表にしたがい、一定の処方で行った。その後、通常の水絞り、セッター、空干し、味とり、ステーキング、トグル張り乾燥を施した。

加脂試験の割付け (%)

添 加 量	0%	1%	5%	10%	15%
トラボ [®] EZR	0	0.3	1.5	3.0	4.5
トラボ [®] SWS	0	0.3	1.5	3.0	4.5
トラボ [®] DX	0	0.3	1.5	3.0	4.5
牛生脚油	0	0.1	0.5	1.0	1.5
カリアックスGS	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

注) シェービング重量基準

これらの加脂革は柔軟性、腰・弾力性、ふくらみ、ぬめり感、銀面のしまりおよび平滑性について一対比較法(5段階評価)による官能評価を行うとともに、10%伸びによる繰返し応力-ひずみ試験、ガーレおよびカンチレバー法による剛軟度測定を行った。

3 結果と考察

3.1 革中の脂肪分と官能特性

革の脂肪分は、加脂剤の添加量に比例して増大した。この脂肪分と革の官能特性の相関性を検討した結果、1.2mm革のふくらみを除く全ての項目で有意性を認めた。すなわち、革中の脂肪分が多くなれば柔軟性が増大し

(Fig. 1)、腰・弾力性は減少する。ふくらみ、ぬめり感も脂肪分に比例して高い数値となるが、銀面のしまりは低下する傾向が見られた。

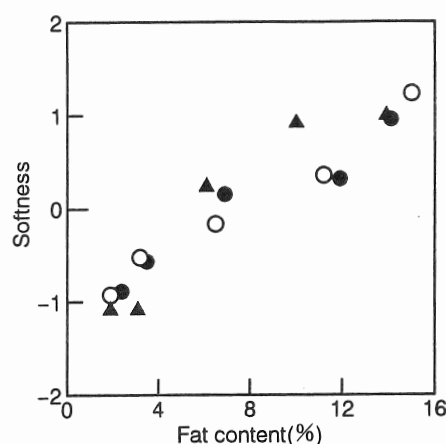


Fig.1 Relation between fat content in leather and softness by sensory test

●: 0.8 mm ○: 1.2 mm ▲: 1.5 mm

3.2 官能検査と力学特性

ガーレ剛軟度と柔軟性には明確な傾向が認められなかったが、カンチレバーによる剛軟度は柔軟性、腰・弾力性と相関性が認められた。しかし、脂肪分の少ない革では測定値のバラツキが大きく、信頼性に欠けることが分かった。繰返し応力-ひずみ試験から求めた仕事量は、いずれの厚度においても柔軟性と高い相関性が、また、ヒステリシス指数も腰・弾力性と相関性があることから、柔軟性、腰・弾力性の評価に適用できると考える。

4 結 論

加脂が革の官能特性に及ぼす影響を検討した結果、革中の脂肪分は官能特性の中の柔軟性、腰・弾力性に大きく影響し、次いで銀面のしまり、ぬめり感に寄与する。この中で、柔軟性や腰・弾力性は一般的な機械的特性と相関性が認められることから、機器による数値化が可能であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 日本皮革技術協会編, “皮革の風合い研究報告書”(II), (1992), p. 1.

64. 製革副産物の複合材料への応用に関する研究

岸部正行, 隅田 卓

皮革工業指導所

1 緒 言

工業用手袋に対する需要の低下により, その原料である脱毛石灰漬生床皮の新規な用途開拓が要望されている。

既に, 医療・衛生の分野において機能性材料として注目されつつある可溶化コラーゲンが床皮から回収できることを報告した¹⁾。しかし, これらの分野におけるその消費量は極めて僅かなものであり, 工業用手袋の減退を補う程の新規な用途に成り得ていないのが現状である。

一方, 床皮から得られるコラーゲン線維は微粉碎することで塗料, 合成皮革などの複合材料への応用が可能であり, 大量消費が期待できる。コラーゲンを合成高分子と複合させる場合, グラフト共重合によるコラーゲンの表面改質は有効な手段であるが²⁾, 同時にコラーゲンの微粉碎にも活用できると考えられる。

そこで, 本研究においてはグラフト共重合条件が粉碎に及ぼす影響について検討した。

2 実験方法

2.1 コラーゲン線維へのグラフト共重合

重合には脱毛石灰漬生床皮を脱灰・脱脂・乾燥し, 粗砕(16メッシュ通過分約90%)して得たコラーゲン線維を用いた。ステンレス製重合容器(内容積10ℓ)にコラーゲン線維(0.5kg)を投入し, 0.1N 酢酸水溶液7ℓ, エポキシ試薬10~50gを添加し, 35℃で20時間保持した。次いで, メタクリル酸エステル(0.5~1.0kg)を添加し, 窒素置換後密栓し, 35~60℃, 12~17時間重合した。重合混合体を濾過・風乾してグラフト共重合体を得た。

2.2 グラフト共重合コラーゲン線維の微粉碎化

粉碎機としては①ウィリー型粉碎機(回転刃と固定刃によるせん断破壊)②ペルベライザ(回転ハンマーとライナーに基づく衝撃破壊)③サンプルミル(固定壁と円柱との圧縮破壊)を使用した。グラフト共重合条件の粉碎に及ぼす効果についてはペルベライザAP-S(ホソカワミクロン社)を用い, ロータ回転数6,000rpm, 3回パスの粉碎条件で検討した。粉碎効率は50メッシュ通過分率および50~150メッシュ通過分率から求めた。

3 結果と考察

3.1 重合

エポキシ試薬で修飾されたコラーゲン線維へのメタクリル酸エステルのグラフト共重合は極めて速やかに進行した。モノマー種, エポキシ試薬種, モノマー組成, 重合温度, 重合時間などの重合条件を変えることで重合率66~82%の重合体を得られた。重合体は不溶性成分(重量比52~95%)と懸濁成分(5~48%)とから構成されていた。懸濁分はコラーゲン線維修飾剤としてプロピレンオキシドを用い, 重合温度を低くさせると減少した。修飾剤としてメタクリル酸グリシジルを用いた系では懸濁成分は凍結-融解を繰り返した後でも長期間安定なエマルジョンを形成していた。一方, プロピレンオキシドを用いた系では懸濁成分はゲルとして得られた。

3.2 粉碎

各種の粉碎機による不溶成分の粉碎を行ったところいずれも粉碎は容易であり, コラーゲン線維の熱変性, 膠着化現象は観察されなかった。粉碎効率, 作業性においてペルベライザが優れていた。

コラーゲン線維の修飾剤としてはエチレンオキシド, プロピレンオキシドが優れておりメタクリル酸グリシジルは粉碎効率を低下させることが分かった。メタクリル酸メチルとn-アクリル酸ブチルとを共重合させた場合粉碎効率は低下した。このことはグラフト鎖が軟化されたことによりグラフトコラーゲン線維粒子とライナーとの衝突による衝撃が低下したためと考えられる。重合温度を50℃以上にすると粉碎効率は低下し, 得られたコラーゲン線維微粒子は膠質化する傾向を示した。重合媒体として酢酸水溶液以外に水単独も使用できる。酢酸水溶液の使用は重合速度を高める点で優れているが, グラフト共重合体を膠質化させ易いことが分かった。以上の結果からグラフト共重合条件を適切に選択することで簡便な粉碎処理によってコラーゲン線維の微粉碎化が達成されることが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) 桑田 実, 松下 啓 外9名, 昭和63年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト。
- 2) 岸部正行, 特願平 3-316629。

6 5. 革漉きが機械的性質に及ぼす影響

佐伯 靖, 桑田 実, 志方 徹, 水谷茂章

皮革工業指導所

1 緒 言

近年, アジア諸国の国内皮革市場への参入が著しい中で, 国内製革企業(タンナー)および二次加工企業(メーカー)は従来の労働集約的な量産型の製造形態の維持は困難になっている。そこで, 西欧でも見られるタンナーとメーカーが互いに情報を交換し, 市場のニーズに合う優れた商品の開発を進めることが, これらの企業が生き残るために重要な要素であると考えられる。

そこで, これらの交流を振興するための一環として, 本研究では, 皮革素材の加工特性のうちの一つである, 革の漉きによる機械的性質の変化を検討した。

2 実験方法

2.1 試料革

北米産塩蔵成牛皮を用い, Table 1 に示すようにクロム含有量と脂肪分が異なる厚さ1.8~2.0mmの試料革を調製した。

Table 1 Chemical analysis of leathers

Sample No.	1	2	3	4	5
Cr ₂ O ₃ * (%)	2.1	3.8	3.7	3.4	4.0
Fat* (%)	3.4	1.2	2.6	4.1	3.2

* on dry weight basis.

2.2 革漉き

試料革の各尻部から15×15cmの試験片を採取し, 銀面からの厚さを約0.5, 1.0, 1.2, 1.5mmに漉いた。

2.3 革の化学分析, 機械的性質の測定

化学分析はクロム含有量, 脂肪分をJIS K6550 により測定した。機械的性質は引張強さ, 伸び, 引裂強さをJIS K6550, 銀面割れ試験は, JIS K6548 により測定した。剛軟度はガーレー剛軟度試験機(東洋精機製作所製)により測定した。

3 結果と考察

Fig. 1 に示すように引張強さはクロム含有量, 脂肪分

が異なっても漉きの厚みが, 約1.2mmで極小となるが, これら分析値との相関は認められなかった。革の機械的強度は構成している繊維の強さとその交絡に大きく影響されることから, 革漉きによる交絡部分の切断が引張強さにおいて極小を与える要因となったと考える。伸びは漉きの厚みが増加すると大きくなった。引裂強さは, 漉きの厚みが増加すると直線的に大きくなり, クロム含有量の上昇と共に小さく, 脂肪分の上昇と共に大きくなる傾向が見られた。銀面割れ時の荷重は漉きの厚みが増加すると大きくなり, この傾向はクロム含有量の低い革は顕著であった。銀面割れ時の高さは漉きの厚みが増加すると減少し, 約1.0mmで一定となり, 脂肪分との相関は認められなかった。剛軟度は漉きの厚みが増加すると直線的に上昇した。

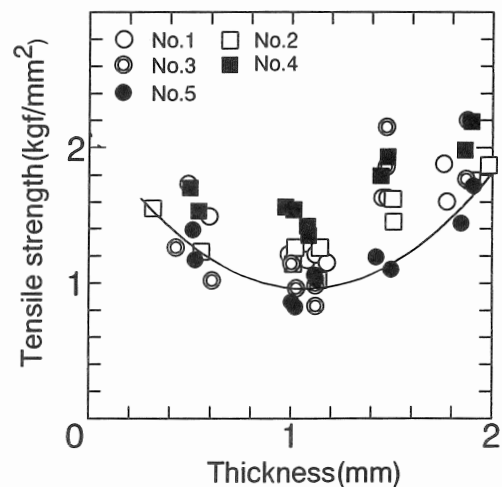


Fig.1 Relation between tensile strength and thickness

4 結 論

厚さ約2.0mmの革は, 漉きの厚さで機械的性質が大きく変化することが認められた。その中で特に引張強さは, 漉きの厚さ1.2mm前後で極小となり, クロム含有量, 脂肪分との相関は認められなかったことから, 革の繊維構造が大きく影響しているものと考えられる。

66. 革のエンボス保持に関する研究

原田 修, 水谷茂章

皮革工業指導所

1 緒 言

最近の製革業では、原料皮の品質低下による中低級な銀付き革の増加、脱毛石灰漬生床皮の価格低迷、ワシントン条約による絶滅の恐れのある動物の国際取引の規制などのため、革のエンボス（型押し）の必要性が高まっている。ところが、この銀面模様が二次製品加工などにおいて変形する場合があります、製革企業はエンボスについて詳しい資料が無いことからその対応に苦慮している。そこで本研究では、実用的な観点からこの変形に及ぼすと考えられる再鞣と加脂処理について検討した。

2 実験方法

2.1 試料革

試料革は米国産（IBP社製）ウェットブルーを用いた。

2.2 再鞣・加脂処理

再鞣処理は下記に示した6種類の再鞣剤を用いて行い、その後2種類の加脂処理を施し、コントロールを含めた14種類の革を調製した。

- 再鞣剤
1. クロム(A)
 2. アルミニウム(B)
 3. ジルコニウム(C)
 4. 植物タンニン系(D)
 5. フェノール系合成タンニン(E)
 6. 樹脂系合成タンニン(F)
 7. コントロール

- 加脂剤
1. 表面加脂系
 2. 浸透加脂系

再鞣処理は、ウェットブルーの重量に対して6%の再鞣剤を用いて90分行った。加脂処理は、ウェットブルーの重量に対して4%の加脂剤を用いて40分行った。

2.3 エンボッシング

エンボス処理は再鞣と染色・加脂処理を行った革にプレートエンボス（圧力75kgf、温度100℃、3秒）を行った。

2.4 エンボス保持試験

エンボスの保持性は、エンボスを行った革について実際に安全靴用に釣り込んで、釣り込み部分をマイクロスコプ（モリテックス社製）で銀面模様の変形を観察し

た。また、動的粘弾性測定（レオロジ社製）により革のエンボス保持性と弾性率の関係を調べた。

3 結果と考察

3.1 釣り込みによるエンボスの形状変化

釣り込みによるエンボスの形状変化は、変形が大きいつま先部分の周辺の銀面模様をマイクロスコプで観察することによって行った。その結果、再鞣剤に関しては無機系の再鞣剤（A, B, C）でエンボスの保持性は良好（特にA）であったが、有機系の再鞣剤（D, E, F）はコントロールよりもエンボスの変形が大きかった。加脂剤に関しては浸透加脂系の加脂剤よりも表面加脂系の加脂剤の方がエンボスの保持性は良好であった。

3.2 再鞣革の動的粘弾性

Table 1 に各再鞣革の動的粘弾性測定による貯蔵弾性率（E'）の結果を示す。

Table 1 Storage modulus(E') of the retanned leathers.

Retannage agent	E' ($\times 10^8$ dyn/cm ²)
A	7.3
C	3.9
D	2.9
Control	4.7

E'はクロムで大きく、有機系（D）の再鞣剤で小さくなっている。従って、E'の大きさはエンボスの保持性と比例した関係にあると考えられる。なお、コントロールが大きな値となっているのは、ウェットブルーがクロム鞣ししかされていないので再鞣におけるクロムと同じ効果がここに現れたものと考えられる。

4 結 論

エンボスの保持性は、無機系の再鞣剤および表面加脂剤で良好な結果を示した。さらに、革の弾性率が大きいほどエンボスの保持性が優れていることから、革の弾性率がエンボス保持性の有効な測定法であることが分かった。

67. エラスチン分解酵素の皮革製造への応用

桑田 実, 水谷茂章

皮革工業指導所

1 緒 言

近年, アジア諸国の皮革市場参入にも一段と拍車がかかり, 大量生産型の製革方法は労働コストの低い国へ移行してきている。一方, 国内市場は多様化と高品位化という大きな流れが生じており, これに対応した製革技術が国内製革企業に求められている。

そこで, 高品位化技術の一つとして, エラスチン分解酵素(エラスターゼ)の応用により, 革の平滑性を向上する技術の開発について検討した。

エラスチンは皮中の毛根部分, 血管組織などに多く存在し, 組織の弾力性を保持する弾性繊維を構成する蛋白質である。熱水および希酸や希アルカリに安定で, 高度な不溶性を示す。

製革上では, エラスチンを含む弾性繊維は革銀面の平滑性に関与するといわれており, 革にその多くが残存すると, 銀面が荒れた状態になるため, 除去あるいは分解されるべき蛋白質として考えられている。しかし, 今までの製革方法ではエラスチンは工程中に若干の変性はするものの, 完全な分解あるいは除去はなされていない¹⁾。

2 実験方法

エラスターゼを皮革製造に応用するのに先立って, 使う酵素の活性をインビトロで調べるための適切な方法を検索・検討した。

2.1 重量測定法^{2, 3)}

エラスチンの耐熱性を利用する方法で, エラスチン懸濁液を入れた既知重量の遠沈管に炭酸ナトリウム-塩酸緩衝液($r/2=0.1$, $pH8.8$)に溶解したエラスターゼを一定量添加し, 時々攪拌しながら $37^{\circ}C$ の水浴中に放置する。30分経過後, 取り出し, 遠心分離して上澄液を捨て, 未分解エラスチンをエタノールで洗った。そのエラスチンは遠沈管とともに $110^{\circ}C$ で5時間乾燥させ, 冷却後秤量する。Banga²⁾は, 30分間にエラスチン $1mg$ を溶解するのに必要な酵素量を1エラスターゼ単位とした。

2.2 分解物の吸光度測定法⁴⁾

酵素反応の方法は重量法と同様だが, 常時攪拌し, 4時間反応させた。反応停止に10%過塩素酸を添加する。

反応停止後の未分解物はガラス繊維濾紙で濾過し, その濾液をRosen⁵⁾のニンヒドリン発色による比色法(波長 $570nm$)でエラスチンの溶解量を測定した。

2.3 寒天平板法⁶⁾

緩衝能を持たせるための無機塩を混入した寒天にエラスチンを添加した寒天平板上($pH7$)に, 一定の大きさのくぼみを作り, エラスターゼ溶液を添加する。エラスターゼの拡散と分解により, くぼみの周囲に透明域ができる。透明域の径はエラスターゼの濃度と活性によって異なる。

3 結 果

エラスターゼの活性測定法を検討した結果, ①重量測定法, ②分解物の吸光度測定による手段では, いずれも基質に含まれるエラスチン量が一定せず測定精度が下がること, また機器設備などを必要とし, 操作そのものが煩雑であった。一方, エラスチンを寒天と混合し, 蒸気滅菌後, 硬化させた寒天平板上にエラスターゼを添加する方法は, 寒天に他の要因となるべき物質の追加が容易であることから, 分解活性を迅速・簡易的に調べるのに適していると思われた。

そこで, 寒天平板法によるエラスターゼ活性測定で測定したエラスターゼを製革工程の酵解に応用し, エラスチン分解能とその処理革の性質について, 現在検討中である。

参 考 文 献

- 1) 豊田春和, 皮革技術, **8**, 31(1962).
- 2) Lewis, U. J., Williams, D. E. etc., J. Biol. Chem., **222**, 705(1956).
- 3) Banga, I., Acta Physiol. acad. sc. Hung., **3**, 317, (1952).
- 4) Schneider, I. J., Tindel, S. etc., J. Lab. Clin. Med., **60**, 514(1962).
- 5) Rosen, H., Arch. Biochem., **67**, 10(1957).
- 6) Sbarra, A. J., Gilfillan, R. F. etc., NATURE, **188**, 322(1960).

68. 非クロムなめしに関する研究

有馬純治, 杉田正見

皮革工業指導所

1 緒言

アルミニウム塩は植物タンニン、アルデヒド類と共に非クロム鞣し剤の重要な構成要素である。これまでにアルミニウム塩によるウェットホワイト革について多くの研究がある。アルミニウム塩は沈澱点のpH領域が低いために、種々なマスク剤を使用しているが、皮への均一な吸着が得られない。アルミニウムで鞣した革の液中熱収縮温度は70~80°Cで、クロム革に比べて30~50°C低い。また、革の柔軟性や膨らみなどについても劣る。しかし排水および汚泥処理などを考えると、これからの鞣剤であろう。

最近、アルミニウム-チタン-多糖類で多核錯体を形成させた複合鞣剤が開発された。この鞣剤は沈澱点の領域がクロム鞣剤に近く、クロムと同様な均一な吸着が期待できる。そこで、この鞣剤を用いてウェットホワイト革の調製法および植物タンニンの再鞣について検討した。

2 実験方法

2.1 鞣製試験

原料皮として北米産塩蔵成牛皮を用い、袋物用の脱毛工程を経て分割された石灰漬裸皮を通常の方法で脱灰・ベーキングしたのち、ショートピックルでpHを3~3.3に調整した。アルミニウム鞣剤（アルミニウム-チタンおよび多糖類による多核錯体鞣剤）を2, 4, 6%と変量して3時間鞣しを行い、一夜静置した。翌朝、馬掛けしたのち、水絞り、シェービングして3種類のウェットホワイト革を調製して保存した。シェービング厚度1.5mmのそれぞれのウェットホワイト革半裁3枚を1組としてシェービング重量に対して植物タンニン10, 20, 30%で再鞣を行い、9種類のレタン革を調製した。

2.2 化学分析と物理試験

化学分析と物理試験はJIS法に準じて行ったが、Al, TiおよびMgの分析はICPで測定した。外観の官能試験は日本皮革技術協会による再鞣革の品質官能試験にしたがって行った。

3 結果と考察

3.1 予備鞣し

鞣し初期のpHは3~3.3で行い、鞣製開始3時間から徐々に温度を上昇させ最終温度を38~40°Cとした後、一夜ドラム中に静置した。

塩基度の上昇は鞣剤にマグネシウム塩が添加されているので、自動的に最終pHは4.0~4.5になった。

アルミニウム鞣剤2%で調製したウェットホワイト革中にはAl₂O₃ 0.52%, TiO₂ 0.12%を含有し、アルミニウム鞣剤4%および6%で調製したのものには、前者でAl₂O₃ 1.05%, TiO₂ 0.57%, 後者でAl₂O₃ 1.30%, TiO₂ 0.66%を含有しており、層分析の結果、革の中心部まで均一に分布していることが分かった。液中熱収縮温度は3種類のウェットホワイト革で80~86°Cであった。

アルミニウム鞣剤2%で調製したウェットホワイト革はいずれも硬く、扁平であったが、アルミニウム鞣剤4%および6%で調製したものは膨らみ、柔軟性とも良好であった。

3.2 植物タンニンによる再鞣

3種類のウェットホワイト革に植物タンニンをそれぞれのグループに10, 20, 30%用いて再鞣した結果、植物タンニンは革の中心部まで均一に浸透していた。浸透時間はクロム革のそれと同様に約2時間であった。液中熱収縮温度は90~95°Cでウェットホワイト革よりも10°C上昇した。これは非クロム革のホルムアルデヒド-植物タンニン革と比較しても5°C程度高い値を示した。

官能検査の結果、アルミニウム鞣剤2%で調製したウェットホワイト革の植物タンニンによる再鞣革は柔軟性や膨らみは改善されなかったが、アルミニウム鞣剤4%および6%ウェットホワイト革の再鞣革は非常に良い結果が得られた。

物理試験は引裂強さでそれぞれのグループ間において顕著な差があり、アルミニウム鞣剤2% > 4% > 6%であった。引張強さおよび銀面割れ試験においても同様な結果が得られた。これはアルミニウムの添加量に密接な関係があることから、予備鞣しにおけるアルミニウムの架橋の程度に依存しているものと考えられる。

69. ゼラチンの製造技術に関する研究

隅田 卓, 岸部正行

皮革工業指導所

1 緒 言

クロム革くず(シェービングくず)は、脱クロムすれば比較的純粋なコラーゲンとなる。これを原料とする工業用ゼラチンの製造技術は戦前に始まり、その後種々の改良が加えられてきた。しかし、基本的な製造プロセスはほとんど変わらず、もっぱら機械設備の近代化によりコストの低減と品質の向上が図られている。この方法には大量の排水を生じ、ゼラチン収率も低い欠点がある。これらの改良にあたってはコラーゲンやクロムなど関係物質の化学反応についての詳しい知識が必要であるが、これまで深く研究されていない。

ゼラチン抽出に先立つ前処理として、石灰処理と硫酸処理の2段階の処理による脱クロムが行われている。著者らはこれまで石灰前処理法によるゼラチンの生成について検討してきた¹⁾が、本研究では、クロム革粉末を用いて石灰処理による各化学種の変化を追究した。

2 実験方法

2.1 出発物質

成牛皮のクロムシェービング屑の1~3mmの粉末を純水で繰り返し水洗して、絞って水切りした湿潤状態のものを出発原料(水洗革)とした。

2.2 石灰処理

石灰処理時間を変化させた場合(1分~14日)と、石灰処理した革の繰り返し水洗による溶出の2種類の実験を行った。

石灰処理は、水洗革4gを水酸化カルシウム190mgを含む60mlの懸濁液に加え、密栓して20℃で所定時間ふりませた。濾過・水洗し、洗液を分析した。

30分および4日石灰処理した革を含む懸濁液を吸引ろ過し、ろ液と水洗液合わせて270mlとした。ろ過残さに純水約800ml加えて約1時間かくはんし吸引ろ過を行う操作を19回繰り返した。

2.3 分析

各ろ液のpHおよびOH⁻、Ca⁺⁺、SO₄²⁻の濃度を測定した。OH⁻は塩酸による中和滴定法、Ca⁺⁺はキレート滴定法、SO₄²⁻はイオンクロマトグラフ法を用いた。

3 結果と考察

3.1 石灰処理時間の効果

革中に固定されたカルシウム量は処理時間とともに増大し、数日間で平衡に近くなった。カルシウムの固定化量(革無水物1gあたり1.29mmol)から、カルシウムはコラーゲンのカルボキシル基に+1価の状態で結合すると考えられる。

革中のSO₄²⁻はいったん石灰液中に遊離するが再び徐々に不溶化した。SO₄²⁻はクロム・コラーゲン錯体の生成に関与することが推測される。

3.2 石灰処理革の繰り返し水洗の効果

石灰処理したクロム革はpH12.4であるが、水洗を繰り返すたびにpHは徐々に低下し、Ca⁺⁺とSO₄²⁻が溶出した。Ca⁺⁺の溶出量は水洗初期は多いがだいに減少した。これに対しSO₄²⁻は水洗初期と、洗浄液のpH10.3~10.2のときに、大量に溶出することが認められた。4日処理した場合の方が30分処理の場合よりもpH10でのSO₄²⁻の溶出量が多くなった。4日の処理で上記クロム錯体が生成し、水洗によりpH10に低下してSO₄²⁻が錯体から遊離することを示唆していると考えられる。

4 結 論

クロム革の石灰処理における化学種の挙動を検討した結果以下のような結論を得た。

- 1) カルシウムの革への結合は、はじめは急速であるが、だいに緩やかになり、数日後には平衡に近づいた。
- 2) 革中のSO₄²⁻は、いったん液中に溶出したのち、徐々に革に再吸着された。
- 3) 石灰処理が数日間に及ぶとクロムはコラーゲンやSO₄²⁻と錯体を生成することが推測された。
- 4) 現行の石灰処理が半日~1日であるのは、コラーゲンへのクロムの再結合を避ける意味から適当であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 隅田 卓, 岡本和吉, 安井三雄, 山本忠弘, 皮革化学誌, 33, 21(1987), 日本化学会誌, 1985, 1751(1985).

70. ランタノイドイオンのビス(クラウンエーテル)による溶媒抽出

中川和治, 水谷茂章

皮革工業指導所

1 緒言

皮革の鞣しではクロムなどの3価のイオンが利用されており, その水溶液中での挙動はこれまで多く検討されてきた. 最近ランタノイドイオンとクロムが多核錯体を形成するという報告があり¹⁾, ランタノイドを利用することによって新しい鞣し効果が期待されている.

著者はこれまで1分子に一つのクラウンユニットをもつクラウンエーテルを用いる溶媒抽出によってランタノイドイオンの水和状態を検討してきた. そのときクラウンエーテルとカチオンは2:1錯体を形成し, ランタノイドイオンは約3分子の水を伴って有機層へ抽出されることを認めた. そこで, 1分子中に2つのクラウンユニットをもつビス(クラウンエーテル)を合成し, それによる溶媒抽出を行い, ランタノイドの水溶液中での挙動を検討した.

2 実験方法

α , α' -ジオキソオクタメチレンビス(ベンゾ-15-クラウン-5)はHuangらの方法²⁾により合成した. 合成したビス(クラウンエーテル)はカルボニル基を介して結合しているため, その対照として4'-アセチルベンゾ-15-クラウン-5を合成した. 溶媒抽出は, ランタノイドピクレート水溶液(3 mM)とクラウンエーテルのジクロロメタン溶液(15~45 mM)を用いて25°Cで行った³⁾.

3 結果と考察

高い親油性を有するビス(クラウンエーテル)は4'-アセチルベンゾ-15-クラウン-5, ベンゾ-15-クラウン-5, 15-クラウン-5よりも高い抽出能を示し, その抽出能のピークは他のクラウンエーテルと異なりユーロピウムであった(Fig. 1). さらに, ビス(クラウンエーテル)は2個のクラウン環を持つにもかかわらずランタノイドイオンと1:2錯体を形成した. これは, ビス(クラウンエーテル)のオキソメチレン架橋が短いため, 部分的に脱水したランタノイドイオンを包接することによると推察される. したがってビス(クラウンエーテル)のランタノイドに対する選択性が低いのは1:2錯体を形成することで合理的に説明できる. ランタノイドを抽出するため2分子のビスクラウンエーテルが必要で

あることとランタノイド間の選択性が低いことは, ランタノイドが完全に脱水和されておらず, NMRによる実験で見られたように約3分子の水を伴って有機層に抽出されていると考えられる³⁾. このように, いずれのクラウンエーテルを用いる抽出の場合もランタノイドイオンは不完全な脱水和のイオンとして有機層に抽出されるが, 水層では弱い水和と強い水和の2種の水和構造をとっていると考えられる.

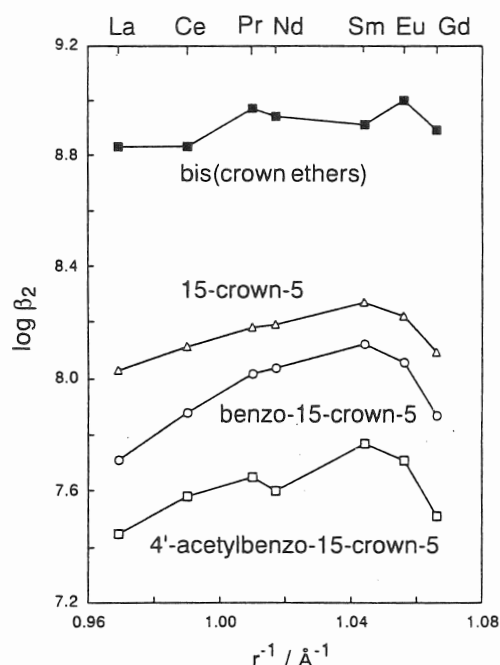


Fig.1 Extraction equilibrium constants (β_2) for 1:2 sandwich complexation of lanthanoid picrates with crown ethers in dichloromethane-water at 25°C.

参考文献

- 1) G. Li, J. Wang, and Zhang, 92nd International Conference on Leather Chemistry and Techniques, Chengdu, October 1992, Abstr., p. 184.
- 2) S. Huang, B.-Z. Tian, and H. Xie, *Org. Chem.*, **1**, 24 (1986).
- 3) K. Nakagawa, S. Okada, Y. Inoue, A. Tai, and T. Hakushi, *Anal. Chem.*, **60**, 2527 (1988).

4. 平成4年度誌上発表アブストラクト

Combustion Synthesis and Consolidation of a TiAl-TiB₂ Composite by a Pseudo-HIP Process

Shigeo KASHIWAI, Yukinobu HAYASHI, Muneuki MOTOYAMA, and Paul Hideo SHINGU*¹
Novel Powder Processing : Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1992, 7, 721 (1992).

A TiAl-TiB₂ composite was synthesized and consolidated by an internally heated pseudo-HIP (P-HIP) process under capsule free condition, starting from a preformed compact of mixed powders of elemental Ti, Al and B, and mixed powders of Ti, Al and TiB₂.

Samples containing 5 and 10vol% TiB₂ were consolidated to almost full density by P-HIPing at 1323K and 160MPa for 2.4ks. These samples were composed of mixed structure of TiAl, Ti₃Al and TiB₂ compounds. In the case when the elemental boron powder was used, TiB₂ was formed by the combustion reaction. At the room temperature, 785MPa in 0.2% proof compressive stress with a fracture strain of 21% was obtained for 10vol%TiB₂ sample prepared from elemental boron powder, and 847MPa with a fracture strain of 16% was obtained for 10vol%TiB₂ sample prepared from TiB₂ powder. With the increase in TiB₂ content, the 0.2% proof stress was increased but the fracture strain was decreased.

KEY WORDS: Pseudo-HIP, Combustion synthesis, TiAl, TiB₂, Mechanical properties

*1 Kyoto University, Department of Metal Science and Technology

高圧DTAによる半水セッコウの分析

網田佳代子, 松井 博, 岡本裕信*¹, 橋詰源蔵*²
熱測定, 19, 186(1992).

半水セッコウを識別する代表的な方法であるDTA(高圧DTA)と熱量計を用いて, それぞれの特性について検討した. ①純粋な半水セッコウの脱水は雰囲気圧力に影響され, 高圧DTA曲線の脱水による吸熱ピークは, α型半水セッコウはβ型半水セッコウより高温領域に現れる. ②半水セッコウの粒子の大きさによってもピーク温度および数は変化するが, 常にβ型半水セッコウはα型半水セッコウより低温側に現れる. ③雰囲気窒素圧力もまたピーク温度を変化させ, 1.5MPa以上の圧力下で高圧DTAを測定することにより各種半水セッコウを識別できることが明らかになった. ④熱量計による水和熱測定は, 水和速度に関するデータが得られ, 従来α型半水セッコウの方が水和が速いとされていたが, β型半水セッコウ(粒子径小)もα型に匹敵する水和速度を持つものが存在することが明らかになった. これらの分析法を用いて工業用セッコウの品質の特性化を行った.

キーワード: 高圧DTA, 熱量測定, 半水セッコウ, 粒子径, 雰囲気圧力, 水和速度

*1 サンエス石膏(株), *2 赤穂化成(株)

4,4'-ビス(3-デシルウレイド)ジフェニルメタンの鉱油系潤滑油中での 加熱による縄状への形態変化

長谷川 勝, 橋詰 源蔵*¹, 山本 忠弘*²
日本化学会誌, 1992, 1339(1992).

4,4'-ビス(3-デシルウレイド)ジフェニルメタン(DUDM)を鉱油系潤滑油中で熱処理し, その形態変化を走査型電子顕微鏡により観察した. 160°Cの温度における熱処理では, 筒状会合体と, 明確な形態変化を起していない板状粒子の形態が混在したが, 180°Cの温度で2時間加熱後急冷すると, これらの形態の一部に変化が現れ, 縄状の形態が観察された. この縄を構成するらせん状会合体の太さは0.05~0.08μmで, らせんのねじれの方向は右巻きも左巻きも存在した. 縄状への形態変化は加熱後急冷した場合のみ観察され, 徐冷の場合は薄膜状, または塊状の形態が観察された. この結果から, 加熱温度におけるDUDMの形態は縄状でなくテープ状であると推定され, 急冷の場合はテープがらせん化し縄状の形態になるが, 徐冷の場合はらせん化を起さず薄膜状または塊状の形態になると考えられる.

キーワード: ウレアグリース, 増ちょう剤, 形態変化, らせん状会合体

*1 赤穂化成(株), *2 姫路工業大学工学部

熱可塑性ポリウレタンの研磨材による耐摩耗性に及ぼす一因子

植村 勇, 池田 潔

高分子論文集, 49, 1025(1992).

ポリカプロラクトン, 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート, 1,4-ブタンジオールからなる熱可塑性ポリウレタンのうち組成比の異なる2種類の試料について, 研磨材を用いた摩耗試験を行った. その結果, 硬度が低く, 動的貯蔵弾性率 (E') の小さい試料の方が良好な耐摩耗性を示した. また, 温度を上げた状態での摩耗試験の結果, および加圧下でのポリウレタンと鋼球の接触状態の観察から, E' の低い試料では, 研磨材との接触面積が大きく, 研磨材と一体となった層を形成するため, 耐摩耗性が向上する一因子と考えられた.

キーワード: 熱可塑性ポリウレタン, 摩耗性, 研磨材

鉱油系潤滑油中におけるビス [4-(3-デシルウレイド)フェニル] メタンの熱処理によるらせん状, 筒状会合体への形態変化の挙動

長谷川 勝, 橋詰 源蔵*¹, 山本 忠弘*²

日本化学会誌, 1993, 86.

ビス [4-(3-デシルウレイド)フェニル] メタン(DUDM)を鉱油系潤滑油(PMO)中で熱処理すると, 形態変化を起こしてない板状粒子と, 形態の変化したらせん状, 筒状(棒状を含む)と縄状会合体の混合物になる. このような形態変化の挙動を明らかにするために, 2種類の結晶構造 (γ と β 型)を持つDUDMを用い, 板状粒子と各会合体の混在割合の変化とその生成量または減少量の変化を熱処理条件(温度, 時間, 冷却速度)を変えてSEMにより検討した. 形態変化の始まる熱処理温度は β 型結晶の場合は130°C, γ 型結晶の場合は150°Cであった. これらの温度は各結晶のPMO中での固相転移IIの温度に相当することから, 形態変化は固相転移IIにおけるDUDMの状態変化 (α 型の結晶構造への変化)にともなって起こることが明らかとなった.

キーワード: ウレアグリース, 増ちょう剤, 形態変化, らせん状会合体

* 1 赤穂化成(株), * 2 姫路工業大学工学部

β 型半水セッコウの粒子の大きさが高圧DTA曲線に及ぼす影響

網田佳代子, 吉岡秀樹, 橋詰源蔵*¹, 金治幸雄*²

日本化学会誌, 1993, 108(1993).

雰囲気窒素圧力と粒子径が半水セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) のDTA曲線に及ぼす影響について高圧DTAを用いて検討した. α 型半水セッコウおよび粒子径が異なる (1~100 μm) 4種の β 型半水セッコウについて測定を行った.

高圧DTA曲線は半水セッコウの種類, 粒子径および窒素圧力によって変化した. 窒素加圧の下では, 一連の β 型半水セッコウの脱水による吸熱ピークは α 型のそれより低い温度領域に現れた. また, β 型半水セッコウ系列の中では粒子径が小さいほど脱水のピークは低温側にシフトした. 粒子径が小さい β 型半水セッコウでは吸熱ピークは2本にわかれ, 低温側のピークは脱離した水による β 型半水セッコウ結晶の再配列によるものと推察された.

各種半水セッコウは1.5MPaの窒素圧力の下での脱水ピークによって特色づけることができた.

キーワード: α 型半水セッコウ, β 型半水セッコウ, 高圧DTA, 窒素加圧, 粒子径, 脱水ピーク

* 1 赤穂化成(株), * 2 神戸大学工学部

Small-angle X-ray Scattering Study of Metal Ion-induced Conformational Changes in *Serratia* Protease

勝矢良雄, 佐藤衛*¹, 勝部幸輝*¹, 松浦良樹*¹, 友田勝巳*²

The Journal of Biological Chemistry, 267, 12688(1992).

分子中に亜鉛イオンを含むセラチアプロテアーゼに金属イオンを導入して生じる構造変化についてX線小角散乱実験で調べた。この分子は分子中央部分に大きな溝をもつ、 $110 \times 40 \times 40$ オングストロームの回転楕円体である。ネイティブ酵素、アポ酵素および亜鉛を置換した金属酵素は、慣性自乗半径および分子最大長を比較すると、ネイティブ酵素とコバルト置換酵素は、慣性自乗半径も分子最大長もほとんど同じであるが、アポ酵素はいずれの値も大きく、カドミウム置換酵素はいずれの値も小さい。分子内の距離分布関数に基づく解析により、コバルト置換酵素以外の修飾酵素は分子内の溝の大きさが変化していることが示された。これら修飾酵素の残存酵素活性は、コバルト置換酵素を除いて低下を示した。それゆえ、酵素の溝の大きさは酵素活性を強く支配しており、亜鉛イオンの存在は、酵素の機能と全体的な構造の保持にとって本質的であることが明らかになった。

キーワード: X線散乱, 蛋白質分解酵素

* 1 大阪大学蛋白質研究所, * 2 武田薬品工業(株)

短繊維強化NBRの特性

尾野凱生, 谷野吉弥*¹

日本ゴム協会誌, 65, 497(1992).

フィブリル構造を持つ短繊維を表面未処理のままアクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)と混練による複合化を行うと、その複合体は高強度で高弾性の特性を示す。これは、短繊維が混練時の高いせん断力を受けて切断、解繊されフィブリル化を生じること、また短繊維のフィブリル化の進行とともにその比表面積を増してNBR中に均一分散すること、さらには表面活性となったこのフィブリルが、NBR中の極性基との間で相互作用を生じたためである。

本資料では、短繊維としてアラミド繊維並びに絹繊維を用い、NBRおよびカルボキシル化アクリロニトリルブタジエンゴム(c-NBR)との混練による短繊維強化NBRを作成し、これら複合体の物理的、機械的特性やフィブリル化が複合体に及ぼす補強効果などについて解説するとともに、ガスケットおよびゴムローラとして用途開発したケブラー短繊維複合ゴムが持つシール性、耐圧性、耐疲労性など数々の機能特性についても紹介した。

キーワード: フィブリル化, アクリロニトリルブタジエンゴム, 混練, アラミド繊維, 絹繊維, 相互作用,

* 1 日本ピラー工業(株)

酒造用水および酒造原料米中の諸成分に関する醸造学的研究

前川季義

灘酒研究会会報, No. 52, 26(1992).

酒造用水および原料米中の無機成分, N成分, 残留農薬, 色素成分などの諸成分と清酒成分, 酒質などの関係を検討した。その結果, 県下酒造用水の無機成分含量の地域特性を明らかにし, 清酒中の無機成分由来は, 原料米が主要因であり, 酒造水中の有害成分として, 注意すべき成分はFeであることを明らかにした。次に原料米中のN成分, 無機成分, 残留農薬などの原料処理工程中の消長および清酒成分との関係を検討し, 原料米中のNおよび無機成分含量には品種特性があり, 清酒中の含量には, 原料米からの溶出性と清酒酵母の摂取吸着および放出が大きく影響することを明らかにした。次に赤米色素の粒色発現因子は二分されることを明らかにし, カテキン・タンニン系色素を含有する赤米を原料とした清酒の日光照射, 貯蔵などによる色調変化は, 麴成分が関与する化学的な酸化作用であることを明らかにした。

キーワード: 清酒成分, 酒造用水, 酒造原料米, 無機成分, N成分, 汚染成分, 赤米色素, 清酒酵母

Improvement of the Durability of Wood with Acryl-High-Polymer V. Adsorption of hydrophilic acrylic polymer onto wood swollen with acetone

Taira FUJIMURA, Morimasa INOUE, Takeshi FURUNO^{*1}, Yuji IMAMURA^{*2}, and Susumu JODAI^{*1}
Mokuzai Gakkaishi, 39, 315 (1993).

To clarify the adsorption mechanism of an acrylic copolymer, containing OH groups, onto wood, the effects of the composition and the radius of gyration (RG), calculated from the intrinsic viscosity of the copolymer, on the behavior of adsorption were investigated. The adsorption of such copolymer is said to be monolayer because of the straight lines expressed by their Langmuir plots. It was assumed that the polymer adsorbed onto the wood and almost in to the cell walls was estimated as 30-40mg equivalent to 1/5-1/7 of the maximum amount of copolymer existing in the transient pores in their solid-state densities.

The saturated amount of adsorption are considered to be affected by the affinities between the wood and the copolymers when the RGs of the copolymers range from 2.8 nm to 3.6 nm.

KEY WORDS: Adsorption, Wood, Hydrophilic-acryl-copolymer, Copolymer composition, Radius of gyration

*1 Shimane University, *2 Kyoto University

無限層 $Sr_{1-x}La_xCuO_2$ の高圧合成と超伝導性

鄂 剛^{*1}, 吉川信一^{*1}, 金丸文一^{*1}, 宮本欽生^{*1}, 吉岡秀樹, 元山宗之
粉体および粉末冶金, 39, 341(1992).

還元雰囲気中での高圧合成によって無限層構造をもつ新しい超伝導体 $Sr_{1-x}La_xCuO_2$ を合成した。Laの固溶限界は12mol%であった。超伝導転移温度は43Kで組成に依らず、超伝導状態の体積分率は $x = 0.10$ で最大であった。 $x = 0.10$ の試料は77Kで正のホール係数を示した。

キーワード：超伝導体，高圧合成，無限層構造，ホール係数

*1 大阪大学産業科学研究所

メカニカルアロイング法による酸化物および炭化物分散強化銅の開発

高橋輝男
粉体および粉末冶金, 39, 529(1992).

酸化物あるいは炭化物粒子分散強化銅を作製するため、出発材料として純元素粉末を用い、メカニカルアロイング(MA)法と反応熱処理を組み合わせた方法を考案した。酸化物分散強化銅については、熱処理による酸化物粒子の粗大化および純Cuの分離により、良好な熱的安定性が得られなかった。一方、炭化物分散強化銅の場合、析出する炭化物粒子は非常に微細であり、合金の熱的安定性も酸化物分散強化銅に比べて優れていた。具体的な特性としては、2.5vol%の炭化物を分散させた強化銅において、最大引張強度650~725MPa、伸び11~12%、導電率80%IACSの値が得られ、炭化物分散強化銅が優れた特性を持つことが明らかとなった。

キーワード：メカニカルアロイング，分散強化，炭化物，酸化物，反応熱処理，導電率

メカニカルアロイング法によるNbC分散Al₃Nb複合材の作製

兼吉高宏, 高橋輝男, 林行信, 元山宗之
粉体および粉末冶金, 39, 660(1992).

出発材料として純Al, 純Nbおよびグラファイトの素粉末を用い, Al₃Nb-xvol%NbC (x=0, 5, 10, 20, 30) の組成に配合し, メカニカルアロイング (MA) 処理を行った. MA処理は助剤としてメチルアルコールを添加し, Ar雰囲気で行った. X線回折の結果, 72ks以上のMA処理によりAl₃NbおよびNbCが生成することが判明した. この際, 一部のNb粉末と助剤のメチルアルコール中の炭素が反応し, NbCが生成することがわかった. TEM観察の結果MA粉末中にはナノメートルサイズのAl₃Nb相およびNbC粒子が生成しているのが認められた. MA粉末を圧粉成形後, 真空熱処理することにより, NbCが微細に分散したち密なAl₃Nb金属間化合物の焼結材を作製することができた. 焼結材の硬さは, NbC体積率にともない上昇する傾向が認められた.

キーワード: メカニカルアロイング, 分散強化, 金属間化合物, Al₃Nb, NbC粒子, 助剤

高強度でしかも高導電率の炭化物分散強化銅を開発

高橋 輝男
工業材料, 40, 46(1992).

出発原料に純元素粉を用い, メカニカルアロイング (MA) 法および熱処理を組み合わせ炭化物を *in-situ* に析出させるという方法で炭化物分散強化銅を作製した. この合金は非常に微細な炭化物が均一に分散し, かつマトリックスのCuは超微細組織であった. この炭化物分散強化銅は高靱性であり, 導電性も熱処理により著しく改善することが明らかになり, このような分散強化銅の製造は, MA法を採用することにより初めて可能となった. また, 本法はCuの強化に適応されるばかりではなく, Fe, AlからTiなどの活性金属に至るまで, 分散させる粒子を適切に選択することにより多くの金属を強化することが可能である.

キーワード: 分散強化, 銅, メカニカルアロイング, 炭化物, 導電率, 強度改善

メカニカルアロイング法により作製したCu-Al-Ni形状記憶合金の組織とその特性

兼吉高宏, 高橋輝男, 林行信, 元山宗之
日本金属学会誌, 56, 517(1992).

出発材料として純Cu, 純Al, 純Niの素粉末を用い, Cu-14wt%Al-4wt%Niの組成に配合し, メカニカルアロイング (MA) 処理を行った. 得られたMA粉末を熱間等方加圧(HIP)法によって固化成形し, 組織, 機械的性質ならびに形状記憶特性について検討を行った. その結果, 72~144ksMA処理を行った粉末をHIP処理することにより, ち密でかつ平均結晶粒径が2~3 μ mの等軸微細結晶粒組織を持ったCu-Al-Ni形状記憶合金が得られた. 圧縮試験の結果, 焼結体は溶製材に比べ硬さおよびひずみ量はほとんど変わらないものの, 強度が約2倍に上昇することが判明した. また, 等軸粒化により顕著な粒界破壊が抑制されることが判明した. DSC測定を用いてHIP材の変態温度を測定した結果, HIP材のマルテンサイト変態開始温度 (Ms) およびマルテンサイト変態終了温度 (Mf) はMA処理時間にもない低下した. Msの低下の原因は結晶粒の微細化により, 粒界面積が増加し, マルテンサイト変態が粒界を越えて進行するのが抑制されたためであると考えられた.

キーワード: 形状記憶合金, メカニカルアロイング, マルテンサイト変態, 結晶粒微細化

炭化物分散Ni-Cr-Fe肉盛合金の耐食性

高谷泰之, 富田友樹, 原田良夫*¹

日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 31, 29(1992).

プラズマ粉体肉盛溶接法により作製した炭素鋼を母材とする各種炭化物粒子分散Ni-Cr肉盛合金層の塩化ナトリウム水溶液中における腐食挙動を検討した。NbC, TaC, TiCとWC炭化物粒子は未熔融のまま肉盛層中に分散したが, Cr₃C₂とVC炭化物は肉盛溶接時に熔融再晶出したM₇C₃およびV_xCr_yC_zとなって分散した。各種炭化物構成元素のマトリックス合金への固溶や分散炭化物粒子が肉盛合金の耐食性に及ぼす影響について電気化学的測定により調べた。Ni-CrおよびVC/Ni-Cr肉盛合金はマトリックスの局部腐食を起こした。NbC, TaCとTiC/Ni-Cr肉盛合金はマトリックスが腐食生成物皮膜で覆われていた。WC/Ni-Cr肉盛合金では, マトリックスが腐食生成物で覆われ, さらにWC粒子が腐食された。

キーワード: プラズマ粉体肉盛溶接法, 肉盛溶接合金, 炭化物粒子, ニッケル-クロム合金, 耐食性

*1 トーカロ(株)

塩化ナトリウム水溶液中における各種炭化物の腐食挙動

高谷泰之, 富田友樹, 原田良夫*¹

材料, 41, 1348(1992).

塩化ナトリウム水溶液中におけるNbC, TiC, Cr₃C₂, VCとWC炭化物の腐食特性を電気化学的手法により評価し, 溶出イオンは高周波プラズマ発光分光分析法により分析した。VCとWCのアノード分極特性は腐食電位よりただちに溶解が起こった。WCは厚い腐食生成物(WO₃・2H₂O)が形成された。VCの腐食生成物は, 酸化物の形成よりも溶解が勝っているためにわずかな量であった。Cr₃C₂とTiCの急激なアノード溶解は, 0.5V(vs. Ag/AgCl)の過不働態域から始まった。NbCは, 塩化ナトリウム水溶液中において安定であった。

キーワード: 炭化物, アノード溶解, 塩化ナトリウム, 過不働態域, 腐食生成物

*1 トーカロ(株)

Synthesis, Structure and Electrical Conductivity of Vanadium Oxide Fluoride Graphite Intercalation Compound

Tsuyoshi NAKAJIMA*¹, Yasuo NAGAI*¹ and Muneyuki MOTOYAMA
European Journal of Solid State Inorganic Chemistry, t.29, 919 (1992).

Graphite intercalation compound of vanadium oxide fluoride has been synthesized in a fluorine atmosphere. Stage 2 to 15 compounds of C₁₅₋₁₀₅VOF₄ and C_{>105}VOF₄ were obtained. The structure was a monoclinic type cell in which the intercalant was located between carbon sheets with stacking sequence of A/BA/B. The electric conductivity is as high as 1x10⁸ Scm⁻¹.

KEY WORDS: Graphite intercalation compound, Fluoride, Electrical conductivity

*1 Kyoto University

Lattice Parameters of Sol-gel Derived Metastable ZrO₂-CaO Solid Solutions.

Hideki YOSHIOKA

Bulletin of the Chemical Society of Japan, 65, 2756(1992).

(1-x) ZrO₂-x CaO系 (x = 0 ~ 0.155) において準安定な正方晶相および立方晶相をゾル・ゲル法によって作製した。熱処理温度の増加にともなって、アモルファス、立方晶、正方晶、正方晶+単斜晶への構造変化が観察された。準安定立方晶相の格子定数は、組成とともに直線的に変化し、準安定相に対してもVegard則が成立することが示された。

キーワード： 準安定相，格子定数，ゾル・ゲル法，酸化ジルコニウム，Vegard則

Preparation of Particle-Dispersion-Strengthened Aluminum by Mechanical Alloying

Teruo TAKAHASHI and Muneyuki MOTOYAMA

Novel Powder Processing: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1992, 7, 413 (1992).

Mechanical alloying of aluminum, boron and graphite powders was carried out. Heating the mechanical alloyed powders above 673K precipitated fine aluminum borocarbide particles. The hardness at room temperature of this composite increased with the amount of borocarbide and with HTT. The 0.2% proof stress of the extruded alloy containing 10vol% borocarbide was as high as 600MPa.

KEY WORDS: Particle dispersion-strengthen aluminum, Mechanical alloying, Aluminum alloy

Preparation of Al₃Nb and Al₃Nb-NbC Composite by Mechanical Alloying

Takahiro KANEYOSHI, Teruo TAKAHASHI, Yukinobu HAYASHI and Muneyuki MOTOYAMA

Novel Powder Processing : Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1992, 7, 721 (1992).

Mixtures of elemental powders of Al, Nb and C(graphite) were subjected to a mechanical alloying (MA) process. Al-Nb or Al-Nb-C powders mixed with composition of Al₃Nb or Al₃Nb-xvol%NbC(x=5-30), respectively, were mechanically alloyed with methanol addition as a dispersant under an Ar atmosphere. X-ray diffraction pattern of the mixture of Al and Nb powders mechanically alloyed for 28.8 or 43.2ks consisted of Al, Nb and new peaks. The new peaks were considered to be those of the Nb-C solid solution of which carbon had been provided from methanol. After 72.0ks of MA time, TEM observation revealed that nano-sized crystalline Al₃Nb intermetallics and NbC particles were formed in the same MA powder particle. The NbC particles were formed by reaction of not only Nb powders and graphite powders but also Nb powders and carbon which had been provided from methanol. HIP'ped compacts of MA powders had very few voids and fine particles which were dispersed homogeneously. X-ray analysis and TEM observation revealed that these particles were NbC and the HIP'ped compacts had fine grains less than 1μm in diameter. The hardness of the HIP'ped compacts showed higher value than that of Al₃Nb made from mixed powders and increased with increasing NbC content. This tendency was kept up to 1073K.

KEY WORDS: Mechanical alloying, Composite, Al₃Nb, NbC, Intermetallics

Discrete-Variational-X α Calculations of Buckminsterfullerene(C₆₀) and Fulleride X-ray Emission Spectra

Jun KAWAI^{*1}, Kuniko MAEDA^{*1}, Michio TAKAMI^{*1}, Yasuji MURAMATUSU^{*2}
Takayoshi HAYASHI^{*2}, Muneyuki MOTOYAMA, and Yahachi SAITO^{*3}
Journal of Chemical Physics, 98 (5), 3650 (1993).

Theoretical molecular orbital calculation of fullerene (C₆₀) and fulleride X-ray spectra has been carried out using discrete-variational-X α approximation. The calculated X-ray emission spectra of C₆₀ agreed with experimental spectra. The theoretical calculation of the X-ray spectra are proposed to be used as standards of the EPMA spectra of C₆₀ and related fullerenes.

KEY WORDS: Molecular orbital calculation, Fullerene, C₆₀, X-ray spectra

*1 The Institute of Physical and Chemical Research, *2 NTT Interdisciplinary Research Laboratory

*3 Mie University

Change of the Local Structure around Fe³⁺ Ion through the Heat Treatment Process in Borate Glass

Tsuguo ISHIHARA, Muneyuki MOTOYAMA, Katsuhisa TANAKA^{*1}, Kazuyuki Hirao^{*1} and Naohiro SOGA^{*1}
Japanese Journal of Applied Physics, 32, P664, Supplement 32-2, (1993).

The crystallization process of BaFe₁₂O₁₉ from BaO-Fe₂O₃-B₂O₃ glass prepared by the twin-roller quenching method has been investigated by Fe K-edge XAFS and XRD. XRD patterns revealed that at 773K diffraction peaks appeared in addition to the glass pattern, and at 873K BaFe₁₂O₁₉ was crystallized. Comparison of the XANES region of the glass with those of heated samples indicated that the spectrum of the sample heated at 773K was different from the glass and above 823K, the spectra resembled that of BaFe₁₂O₁₉. The Fe-O bond distances and coordination numbers derived from EXAFS spectra became closer to those of BaFe₁₂O₁₉ with increasing the heat treatment temperature. We found that the change of the local structure around Fe³⁺ ion began at 773K and Fe³⁺ ion crystallized to form BaFe₁₂O₁₉ above 873K.

KEY WORDS: EXAFS, XANES, Borate glass, Crystallization process, BaFe₁₂O₁₉

*1 Kyoto University, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering

亜硫酸カルシウム半水和物の空気中での昇温にともなう S-O 結合状態の変化

石原マリ, 松井 博, 橋詰源蔵^{*1}
石膏と石灰, No. 239, 225(1992).

CaSO₃·1/2H₂Oの空気中における熱変化過程とそれともなうSO₃²⁻の結合状態の変化について検討し, 他のアルカリ土類亜硫酸塩の場合と比較した. CaSO₃·1/2H₂Oは脱水後, 約450~1000℃で酸化反応およびCaOへの分解反応が起こった. これらの反応にともなって, CaSO₃においてはカルシウム原子はSO₃²⁻の酸素原子に配位する構造から, 種々の結合状態をへて, SO₃²⁻の硫黄原子に配位する構造へ変化することがわかった. また, 酸化反応によって生成したCaSO₄中においてカルシウム原子はSO₄²⁻の酸素原子に配位した. SO₃²⁻の結合状態を他のアルカリ土類亜硫酸塩の場合と比較すると, CaSO₃の酸化反応が起こり, カルシウム原子がSO₃²⁻の酸素原子に配位する構造はSrSO₃やBa_x(SO₃)_zの場合と類似し, さらに高温になると分解反応も起こり, カルシウム原子がSO₃²⁻の硫黄原子に配位する構造はMgSO₃·6H₂Oの場合と類似していた.

キーワード: CaSO₃·1/2H₂O, 結合状態, S-O, 配位

*1 赤穂化成㈱

ポリスチレンマクロモノマーと4-ビニルピリジンの グラフト共重合体の合成とそのモルロジー

森 勝・奥村城次郎・山口幸一
高分子論文集, 49, 547(1992).

4-ビニルピリジン(4VP)と種々の分子量のメタクリロイル末端ポリスチレン(PSt)マクロモノマーをラジカル共重合させた生成物をメタノール-トルエン系で分別を行い、組成比および枝の分子量の異なるグラフト共重合体を得た。各グラフト共重合体を1,1,2-トリクロロエタンから製膜し、ヨウ化メチル蒸気にさらしてポリ4VP(P4VP)部の4級化による染色を行い、透過型電子顕微鏡により観察した。マイクロ相分離構造は組成比によって異なり、PSt分率が30~44mol%ではラメラ状、20mol%ではPStが球、ポリ4VPがマトリックスの構造となった。

キーワード：ポリスチレンマクロモノマー、4-ビニルピリジン、グラフト共重合体、マイクロ相分離構造、ラメラ状構造

スロープト・フィンガージョイント材の曲げ強度性能のたわみ速度依存性

川原重明*¹, 伏谷賢美*¹, 森 光正,
木材学会誌, 38, 669(1992).

フィンガー基部を傾斜させたスロープト・フィンガージョイント材の曲げ強度性能のたわみ速度依存性に及ぼすスロープ比および接着剤の種類の影響について検討した。

レゾルシノール・フェノール共縮合樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂の3種類の接着剤を用いて、スロープ比0, 1.0, 2.0のスロープト・フィンガージョイント材を作製し、たわみ速度を0.01, 0.5, 25cm/minの3段階に変化させて曲げ試験を行った。曲げ強さがたわみ速度の増加とともに増加するたわみ速度依存性は、スロープ比の増加とともに大きくなり、素材の挙動に近づいた。曲げ強さの有効率は、たわみ速度の増加とともに減少することが認められ、3種類の接着剤のうち、ポリウレタン樹脂において、その減少の程度が小さかった。衝撃試験から求めた曲げ強さの有効率が静的試験から求めたそれより低いことが、曲げ強さの有効率のたわみ速度依存性から説明することができた。

キーワード：スロープト・フィンガージョイント、曲げ強さ、たわみ速度依存性

*1 東京農工大学農学部

P T F E含有ニッケルおよびクロムめっきを用いた金型汚染の評価

池田 潔, 奥野峰樹*¹, 湯川晃宏*¹, 角田和成, 山口幸一
日本ゴム協会誌, 65, 694(1992).

各種のゴムによる金型汚染を定量的に評価する目的で、P T F E (ポリテトラフルオロエチレン)の微粒子を含有するニッケルおよびクロム金型試験片を作成し、成形試験前後のフッ素の蛍光X線の強度変化から5種類のゴムによる汚染性を比較した。ニッケル金型では、シリコンゴムは良好な結果であったが、硫黄を含む配合ゴムでは、汚染の進行が認められた。クロム金型では、ニトリルゴム、天然ゴム、シリコンゴムは良好な結果であったが、クロロプレンゴムでは若干汚染の進行が認められた。これらの結果は、実用試験の結果と比較的良好一致を示したことから、実験室規模の試料および成形回数で各種ゴムによる金型汚染の定量的な評価が可能となった。さらに、汚染の原因については、ニッケル金型ではニッケルと硫黄の反応が、また、クロム金型ではクロロプレンゴムの塩素とクロムの相互作用およびクロロプレンゴムの脱塩素が原因であると考えられた。

キーワード：金型汚染、ポリテトラフルオロエチレン、ニッケル、クロム、蛍光X線

*1 (株)日本プロトン

段ボール包装設計における仕切り強度の評価

山崎 潔, 島田哲夫*¹, 島田浩佑*²

カートンボックス, 11, 85(1992).

段ボール包装において内容品の支持・固定・緩衝効果などを目的に仕切(partition)が用いられるが, その際包装強度計算に考慮されることはない。しかしその素材はほとんどの場合が段ボールであり, 外装箱と同様の耐圧強度が期待でき, 包装の強度設計に組み込みが可能である。仕切の圧縮強度の評価について, 素材段ボールの材質・形状(+ , キ, 井形など)および寸法(長さ, 幅, 高さ)などを要因とし, その組み合わせについては実験計画法(直交配列表)を用いて割付し圧縮試験を行った。

これらの測定結果から, ウォルフ式を基本とし, 素材強度・厚さ・周囲長・高さならびに縦横比を変数とする強度計算式を導きだした。またこの推定式を組み込んだCADシステムのプログラム開発を行い, パソコンによる包装設計を可能にした。さらに, 開発されたCADシステムを用いた包装改善事例を示し, 包装合理化に寄与する有益な設計技法となることが判った。

キーワード: 段ボール, 圧縮強さ, 仕切, 包装設計, CADシステム

* 1 流通科学大学, * 2 本州製紙(株)

熱可塑性エラストマー

—最近の話題と周辺の技術, 環境問題—

山口幸一

日本接着学会編“テクノトレンド91資料集”, (1992), p. 249

熱可塑性エラストマーの最近の動向, 新規材料の開発, マクロモノマーによるエラストマー, 熱可塑性エラストマーの改質技術と周辺技術としてエラストマーの耐熱寿命予測, エラストマー加硫成形用金型の汚染防止技術, さらに, 最近, 地球規模で問題となっているエラストマー, 熱可塑性エラストマーなどエラストマー廃棄物のリサイクル, 再資源化について述べた。とくに, マクロモノマーによる改質技術については, 著者らのマクロモノマーに関する研究を中心に高性能化・高機能化, 接着剤への応用技術を紹介した。さらに, エラストマーでの大きな課題の一つである金型汚染防止技術についても開発した金型表面処理技術を含めて述べた。

キーワード: 熱可塑性エラストマー, マクロモノマー, 寿命予測, 金型汚染, リサイクル

マクロモノマーによるゴムの改質

山口幸一, 奥村城次郎

日本ゴム協会誌, 65, 587(1992).

ゴムの機能化・高性能化には種々の方法があり, 研究されているが, 古くから行われている方法の一つにグラフト重合, グラフト化による方法がある。しかし, この方法ではグラフト重合, グラフト化では機能, 性能を発現するグラフト鎖の分子量やその数を制御することは難しく, 目的の機能, 性能を達成することが困難であった。そこで, マクロモノマーを用いたグラフト化反応によってゴムを改質する方法を開発し, この方法ではグラフト鎖の分子量およびその数を自由に制御でき, 機能化・高性能化が分子設計の面から可能で, その反応も比較的容易であることから, 期待される方法であることを述べた。さらに, この反応を応用したゴムの改質についての研究を紹介した。

キーワード: マクロモノマー, ゴム, 改質, グラフト化, グラフト鎖, 機能化, 高性能化

わが国の知識集約型産業の今後の動向調査研究（有機系分野編）

—第6章 エラストマー—

山口幸一

日本産業技術振興協会資源高度リサイクル利用技術推進協議会編，資源高度リサイクル利用技術，162（1992）

地球環境の破壊など地球規模で産業廃棄物の処理，再資源化，資源の有効利用が叫ばれている中で，用済タイヤなどエラストマー，熱可塑性エラストマーなどの廃棄物の処理が大きな社会問題となっており，産・学・官によるリサイクルの動向について調査を行った。用済タイヤを中心としたエラストマー廃棄物の再生ゴム化，粉末ゴムの利用，熱分解処理，セメント工業へのロータリーキルンの熱源への利用，マイクロ波による再生などについて述べた。また，環境に優しい材料として注目されている熱可塑性エラストマーのリサイクル技術の動向についても述べた。さらに，これらエラストマー，熱可塑性エラストマーの種類，性質，用途および生産量についても紹介した。

キーワード：リサイクル，再資源化，エラストマー，タイヤ

スロープト・フィンガージョイント材の衝撃曲げ強度性能に及ぼす比重の影響

松藤 剛^{*1}，伏谷賢美^{*1}，島田勝広^{*2}，卞 熙燮^{*1}，森 光正，佐藤敬一^{*1}

木材学会誌，38,1089(1992)。

スロープト・フィンガージョイント材の衝撃曲げ強度性能に及ぼす比重の影響について，スロープ比および接着剤の種類を変えて検討した。

比重0.30～0.80の5樹種の木材から，レゾルシノール・フェノール共縮合樹脂およびポリウレタン樹脂の2種類の接着剤を用いて，スロープ比0，1.0，2.0のスロープト・フィンガージョイント材を作製し，衝撃曲げ試験を行った。衝撃曲げ吸収エネルギーは，各スロープ比および各接着剤とも比重の増加とともに増加し，その有効率は，各接着剤および各樹種ともスロープ比の増加にともない増加する傾向が見られた。接着剤は，比重の小さい材では，ポリウレタン樹脂接着剤の方がレゾルシノール・フェノール共縮合樹脂接着剤より優れていたが，比重の大きい材では，両者であまり差はなかった。

キーワード：スロープト・フィンガージョイント，衝撃曲げ，比重

*1 東京農工大学農学部，*2 東京都立工業技術センター

物流戦略のためのパッケージ設計情報システムの開発

島田哲夫^{*1}，山崎 潔

日本物流学会ジャーナル，No.1,53(1992)。

物流・包装工程の自動化を目的として，バーコード・データベース・エキスパートシステムなどを有機的に結び付けたコンピュータシステムの構築を研究した。

とくに物流において自動化が難しく，熟練技術者の経験的ノウハウが優先されるパレット上への貨物の積み付け作業に対し，バーコードによる入力・識別などの作業管理業務の自動化，エキスパートシステムによる積み付け作業における優先条件（積載効率・作業性・荷崩れ防止措置など）と最適登録パターンの自動選別，およびデータベースによるこれらのデータ管理・設計自動化などを内容とするシステム構築の結果，自動化が可能となった。

さらに本システムは，イメージセンサーを装備した積み付けロボットおよびパレタイザー・デパレタイザーなどの自動荷役機器との結合を想定したものであり，その活用はさらに高次元の物流合理化の手段となりうると考えられる。

キーワード：物流，エキスパートシステム，データベース，バーコード，荷役

*1 流通科学大学

金属系新素材データベースのエキスパートシステムに関する調査研究報告

田中道七*¹, 中山英明*², 塩澤和章*³, 城野政弘*⁴, 福地雄介

(社)日本機械工業連合会&(財)大阪科学技術附属ニューマテリアルセンター報告書, 日機連3先端-4(1993).

金属系新素材が特性を十分に評価され実際に利用される上で求められているデータベースのエキスパート化について調査, 検討を行った。その結果, エキスパートシステムは, データベースシステムよりも保守性が優れており, 多様な問題の解決が可能であること, 金属系新素材のデータベースの利用支援システムの開発が望まれていることがわかった。そこで, 各産業分野について調査し, データベースおよびエキスパートシステムに求められる材料特性項目を明らかにした。次に, 現在実用化されているエキスパートシステムを調査し, 代表的なシステムの知見を得たが, 具体的なルールや知識は公表されていないため, 本エキスパートシステムを開発する際には, 独自に構築する必要があることがわかった。本エキスパートシステムの目指すものとしては, 材料選択, 材料強度評価, 材料寿命評価などの領域に関するものと考えられる。特に, 材料の使用実績に関する知識をも取り込んだシステム構成とすることが社会的に求められている。

キーワード: 金属系, 新素材, データベース, エキスパートシステム

* 1 立命館大学理工学部, * 2 大阪産業大学短期大学部, * 3 富山大学工学部, * 4 大阪大学工学部

銅-タングステン焼結合金と非鉄金属材料との摩擦圧接

有年雅敏, 沖田耕三, 池内建二*¹, 松田福久*¹

摩擦圧接協会 技術資料, No. 343, (1993).

タングステンを70質量%含んだ銅-タングステン焼結合金(Cu-W)を2種類の非鉄金属材料(純アルミニウム(Al)と純チタン(Ti))にそれぞれ摩擦圧接し, 継手強度に及ぼす圧接部で形成される金属間化合物の影響について検討した。Cu-WとAlとの摩擦圧接の場合, 摩擦面の温度はCuとAlとの共晶点以下であったため, 圧接部で形成された金属間化合物層は厚さがわずかに2~3 μm 程度であった。このような化合物層は継手強度の低下にほとんど影響を及ぼさず, 継手はAl中で引張破断した。これに対して, Cu-WとTiの摩擦圧接の場合, 摩擦面近傍のCu-W中に溶融領域が形成されたため, 脆弱な金属間化合物が圧接面近傍に形成された。金属間化合物は継手強度に悪影響を及ぼし, 継手は圧接面近傍で引張破断した。

キーワード: 銅-タングステン焼結合金, 純アルミニウム, 純チタン, 摩擦圧接, 金属間化合物, 継手強度

* 1 大阪大学溶接工学研究所

活性金属インサート材を用いた炭化ケイ素とニッケルとの摩擦圧接

池内建二*¹, 竹田雅浩*¹, 有年雅敏, 松田福久*¹

高温学会誌 18, 196(1992).

Nb(厚さ25 μm), Zr(厚さ20 μm)およびAl(厚さ30~100 μm)の活性金属をインサート金属に用いて, 常圧焼結炭化ケイ素と工業用純ニッケルとの摩擦圧接におけるインサート金属の影響を調べた。Nb, Zrインサート金属を用いた場合は, 圧接直後に自重で破断した。また, インサート金属を使用しない直接接合の場合も同様であった。これに対して, Alインサート金属を用いた場合, 継手強さは大きく改善され, 最高130MPaの引張強さが得られた。この値は, 拡散接合, ろう付けで得られる強さと遜色のないものであった。また, Alインサート金属の場合, 破面観察から継手強さの摩擦時間およびアプセット圧力依存性は, 摩擦面の未密着面積の増減によって説明できることが明らかになった。

キーワード: インサート金属, 摩擦圧接, SiC, Ni, Nb, Zr, Al

* 1 大阪大学溶接工学研究所

Friction Welding of Oxygen Free Copper to Pure Aluminium

Masatoshi ARITOSHI, Kozo OKITA, Toshio ENJO^{*1}, Kenji IKEUCHI^{*1} and Fukuhisa MATSUDA^{*1}
Welding International, 6, 853 (1992).

A mixed layer which showed a fine stratified microstructure was formed in adjacent to the weld interface by mechanical picking of Cu into Al. In the mixed layer, a number of flaky intermetallic compounds were detected from X-ray diffraction analyses and TEM. As forge pressure P_2 was increased, the width of mixed layer was decreased. The tensile strength of joint was increased with rise in P_2 and at P_2 above 120MPa the joints were fractured in Al. On the other hand, the joint welded at P_2 below 80MPa were fractured mainly in the mixed layer.

EDX analysis of the areas around cracks showed that the crack on the tensile test initiated at intermetallic compound CuAl in the mixed layer. It can be concluded that the intermetallic compounds, especially CuAl have harmful influence on joint strength.

KEY WORDS: Friction Welding, Copper, Aluminium, Intermetallic Compound

*1 Welding Research Institute, Osaka University

High Temperature Low-Cycle Fatigue of Friction Welded Joints-Type 304-304 Stainless Steel and Alloy 718-718 Nickel Base Superalloy

Takashi WAKAI^{*1}, Masao SAKANE^{*2}, Masateru OHNAMI^{*2}, Kozo OKITA, and Yusuke FUKUCHI
Journal of Engineering Material and Technology, Transactions of the ASME, 115, 109 (1993).

This paper assesses the high-temperature low-cycle fatigue of the Type 304 stainless steel and Alloy 718 superalloy friction-welded specimens were carried out at 923K in air to obtain the fatigue strength of the joints. These materials were selected at the cyclic hardening and softening materials, respectively. The 304-304 welded specimens showed inferior fatigue strength in comparison with the base metal while the 718-718 specimens exhibit fatigue strength equivalent to that of the base metal. The difference in the fatigue strength between the two materials is discussed from the viewpoint of the cyclic deformation behavior and strain reduction at the weld interface.

KEY WORDS: High temperature, Low-cycle fatigue, Friction welded joints

*1 Oarai Engineering Center, Structure Engineering Section, Power Reactor & Nuclear Fuel Development

*2 Department of Mechanical Engineering, Ritumeikan University

光ファイバを用いた粒子径センサ

北川洋一

センサ技術, 12, 22(1992).

工業的な利用を目的とした、微小な粒子径のオンラインモニタ用センサとして白色光の散乱を利用した光ファイバ粒子径モニタを提案した。この粒子径モニタは、白色光を照射した場合の散乱光のスペクトルが粒子径により変化するという性質を利用している。従って、散乱光を一方向においてのみ受光すればよいことから、センサヘッド部に可動部分がなく、また構造が簡単で小型化が可能という特長を有している。測定範囲、測定誤差について検討し、センサの構成パラメータとの関係を明らかにした。また、粒子径が330~1190nmのポリスチレンの標準粒子を用いて実験を行った結果、誤差5%以下の精度で測定することができ、本粒子径モニタの有効性を確認することができた。

キーワード：白色光，散乱，粒子径，モニタ

動き情報を利用した角膜内皮細胞画像の評価と平滑化

金谷典武, 坂上勝彦*¹, 山本和彦*¹

電子情報通信学会論文誌D-II, J76-D-II, 391(1993).

従来, 角膜内皮細胞の観察および撮影は専用の顕微鏡を用いて行われており, 形態測定は主に写真撮影された細胞像を対象に行われている. 写真を対象に形態測定を行う場合, フィルムを現像する作業などの時間を必要とするため, TVカメラを顕微鏡に接続して, 直接, 画像を取り込みたいという要求がある. しかし, この場合, 静止状態の良好な画像を人間が選択する必要がある, この点が問題になる. また, 撮影にストロボを使用した場合, 被検者の眼に強い光が入るという問題がある. 我々は, これらの問題を解決するため, デジタル画像処理技術を利用した画像の評価および画像の平滑化について検討を行った. 本論文では, 通常照明により撮影された角膜内皮細胞像から静止状態の細胞像を得ることを目的とし, 動き情報を利用した画像評価および平滑化について提案を行った. これらの提案手法を利用した結果, 複数の画像の中から, 良好な角膜内皮細胞像を選択するためのアルゴリズムおよび平滑化された画像を得るためのアルゴリズムを開発することができた. また, 動き情報を利用した平滑化処理の3つの特長を明らかにすることができた.

キーワード: パターン計測, 動画画像処理, 平滑化, 顕微鏡画像, 角膜内皮細胞

*1 電子技術総合研究所知能情報部

Coupling characteristic analysis of single-mode and multimode optical-fiber connectors using gradient-index-rod lenses

Toyokazu SAKAMOTO
Applied Optics, 31, 5184 (1992).

The coupling characteristics of optical-fiber connectors using gradient-index (GRIN)-rod lenses are analyzed for both single-mode and multimode use. We deal with six types of commercially available GRIN-rod lens. In the single-mode case the coupling characteristics are analyzed by the Gaussian beam approximation, and the effects of the deviation in lens length from a one-quarter pitch, the lens separation, and the lateral shift of the lens are clarified. In the multimode case the coupling characteristics are analyzed by the ray-trace method, and the effect of the third-order aberration of the GRIN-rod lens is clarified in addition to those in the single-mode case. In both cases a type SLS 2.0-mm lens is found to be best. By adjusting the lens length to be slightly longer than a one-quarter pitch, the lens separation and the tolerance for the lateral shift of the lens were improved.

KEY WORDS: Optical-fiber connectors, Gradient-index-rod lenses, Coupling characteristic analysis

Moire Topography for Three-Dimensional Profile Measurement using the Interference Fringes of a Laser

Tetsuya MATSUMOTO, Yoichi KITAGAWA, Masaaki ADACHI*¹ and Akihiro HAYASHI*²
Optical Engineering, 31, 2668 (1992).

Resolution-variable moire topography for measuring the three-dimensional profile of an object is proposed. With this method, moire fringes are formed by projecting two sets of interference fringes of laser beams on an object. The interference fringes are obtained using a Mach-Zehnder interferometer and are divided into two sets by a beamsplitter. The image, including the moire fringes, which are formed in accordance with the object depth, is detected by a CCD camera. The effectiveness of this method is demonstrated by practically measuring the profile of a small object. The intervals between adjacent moire fringes could be experimentally changed from 0.16 to 1.6 mm. The advantage of this method is that the interval between moire fringes can be easily changed continuously by a mechanical operation.

KEY WORDS: Moire topography, Interference fringes, Mach-Zehnder interferometer, Profile measurements

*1 Faculty of Engineering, Kanazawa University

*2 Department of Electronics, Kobe City College of Technology

Mechanical Properties of Zirconia-Alumina Whisker Composite Ceramics

Nobuyuki TAMARI^{*1}, Isao KONDOH^{*1}, Tkahiro TANAKA^{*1}, Saburoh KOSE^{*2}, and Kohji GOTOH
Journal of the Ceramic Society of Japan, 100 [4] 613 (1992).

Zirconia(3 mol% Y_2O_3) composites reinforced with 10, 20 and 40 vol% α -alumina whiskers were prepared by hot-pressing at 1773K under 30MPa for 1.8ks, and the mechanical properties were measured. The α -alumina whiskers used were fabricated by thermal decomposition of aluminium oxide borate($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$) whiskers at 1773K for 259.2ks in atmosphere of air. Almost full dense composites(relative density 99%) were obtained by hot-pressing at 1723K. Improvement of bending strength at room temperature was observed because of adding the whiskers. Fracture of zirconia at 1473K showed plastic deformation and bent. The composites revealed a strength of about 300MPa. Elastic modulus and Vickers hardness increased linearly with increasing whisker content. As the whisker content increased, fracture toughness also increased due to crack deflection by existence of whiskers and pull-out of whiskers, and showed the maximum value(about 5.4 MPa $m^{1/2}$) at the whisker content of 40vol%, which was 1.3 times as large as that of zirconia.

KEY WORDS: Zirconia, Alumina whiskers, Composite ceramics, Hot-pressing, Mechanical properties

*1 Government Institute Research Institute, Osaka, *2 Nikkato Corp.

溶融純亜鉛中におけるWC/Coサーメット溶射皮膜の耐久性

富田友樹, 高谷泰之, 小林圭史^{*1}, 原田良夫^{*1}, 中平 宏^{*1}
鉄と鋼, 78, 608(1992).

粉末製法の異なる2種類の市販粉末を用いて, 高速ガス炎溶射法により軟鋼母材上にWC-12mass%Coサーメット溶射皮膜を形成し, 溶融純亜鉛(703~783K)中への浸漬試験を行った. 溶射皮膜の組織変化, 組成変化および硬さ変化から, その耐久性を検討した. 得られた結果は以下のとおりである.

(1) WC/Coサーメット溶射皮膜の結合相は粉末製法によって異なっている. すなわち噴霧・乾燥製法粉末による溶射皮膜(以下, SD皮膜)の結合相はCo相が主体であるが, 焼結・粉碎製法粉末による溶射皮膜(以下, SC皮膜)の結合相は η 相(CoとWからなる複炭化物)が主体であった.

(2) 溶融純亜鉛浸漬中, SD皮膜ではCo相が溶出し, 短時間で溶射皮膜厚さが減少した. 一方, SC皮膜では表面直下でCoが減少し, 逆にZnが侵入した領域が形成され, この領域の硬さはHv1200~500まで低下するものの, 溶射皮膜の形態を長時間にわたって維持することができ, 溶融純亜鉛に対する耐久性はSC皮膜よりもはるかに優れている.

キーワード: 溶融純亜鉛めっき, 溶射皮膜, シンクロール, 高速ガス炎溶射法, タングステンカーバイド, コバルト

*1 トーカロ(株) 溶射技術研究所

EPMAによるBN粉末とBN膜の状態分析

上月秀徳, 元山宗之
日本金属学会誌, 56, 565(1992).

種々のPVD・CVD法によりc-BN膜の合成に関する研究が行われているが, 得られるBN膜が非常に薄いためにBN膜がc-BN膜であると確認する決め手がないのが現状である. そこで, BN膜の構造を確認するための一方法として, EPMAによる状態分析法を検討した. 種々の結晶構造を持つBN粉末からのホウ素特性X線スペクトルをEPMAにより精密に測定し, そのX線スペクトル形状とBNの結晶構造との関係を調べた. その結果, BN粉末からのホウ素特性X線スペクトルの主ピーク位置は金属ホウ素のピーク位置より長波長側にシフトするとともに, 長波長側に1本と短波長側に2本のサテライトピークが観察される. BNの結晶構造の違いは, ホウ素特性X線スペクトルの主ピーク位置, 非対称指数, サテライトピーク位置とその強度に反映され, ホウ素特性X線スペクトル形状からBNの結晶構造を識別することができる. 厚さ200nmで結晶粒の大きさが10nm程度のBN薄膜からでも, EPMAでホウ素特性X線スペクトルが測定でき, しかもそのスペクトル形状からBN薄膜の結晶構造を確認することが可能である.

キーワード: ホウ素特性X線スペクトル, 状態分析法, 窒化ホウ素, 結晶構造

BのX線放射スペクトルによるBN膜の評価

上月秀徳, 元山宗之

日本金属学会誌, 56, 572(1992).

平行磁界中での熱陰極プラズマを用いた反応性イオンプレーティング法により, 成膜雰囲気や基板に印加した高周波電力などの因子を変化させてBN膜を作製し, そのBN膜の構造についてEPMAによる状態分析法で検討した. その結果, 窒素ガス雰囲気のみで作製したBN膜の構造は, ホウ素特性X線スペクトル形状から菱面体BNまたはアモルファスBNと考えられる. 成膜雰囲気中にN₂とArガスを導入してBN膜を作製した場合, 高周波電力が200W以下の時, 高温高压合成c-BNと同じホウ素の特性X線スペクトル主ピーク位置をもつBN薄膜が得られる. しかし, このBN薄膜からのホウ素特性X線スペクトル形状を詳細に観察すると短波長側のサテライトピーク位置と強度に違いが観察され, 高温高压合成されたc-BNと反応性イオンプレーティング法で作製されたc-BN膜とでは何らかの構造的な違いがあると考えられる.

キーワード: ホウ素特性X線スペクトル, 状態分析法, 窒化ホウ素薄膜, イオンプレーティング, 結晶構造

β相Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金におけるα相の析出形態

稲葉輝彦, 飴山 恵*¹, 時実正治*¹

日本金属学会誌, 56, 881(1992).

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を用いて, β相から析出する三角形状α相の形態および結晶学的特徴について走査型および透過型電子顕微鏡により検討した. 試料は, β変態点よりも高温に加熱後水中に急冷してβ単相材とし, 引続き573Kおよび813Kで時効した. 時効によりβ粒界にはフィルム状あるいは塊状のα相が析出し, β粒内には三角形状のα相が析出した. この三角形状α相の三次元形状は3つのα相から構成された三角錘であり, それぞれのα相はβ相とバーガスの方位関係を満足するだけでなく, 互いに双晶に近い関係を有していた. 双晶に近い関係を満足するバーガス方位関係のヴァリエーションは限られている. このようなバーガスの方位関係と双晶に近い関係を同時に満足するという結晶学的特徴は, 三角形状α相の形成においてsympathetic核生成が関与していることを強く示唆している.

キーワード: β型チタン合金, α析出, 微細組織, 析出形態, 核生成

*1 立命館大学理工学部

NbC粒子を分散させたNi-Cr-Fe肉盛合金の時効析出

富田友樹, 高谷泰之, 橋詰源蔵*¹, 原田良夫*²

日本金属学会誌, 56, 1013(1992).

プラズマ粉体肉盛溶接法によりNbC粒子が分散したNi-Cr-Fe肉盛合金を作製し, 773~1023Kにおける時効析出を調べた結果, 以下のことが明らかになった.

- (1) 肉盛合金は溶体化処理なしでも著しい時効硬化を示し, その硬化量はNbC粒子を分散させた合金の方が, NbC無添加の合金よりも大きかった.
- (2) NbC無添加の合金ではマトリックス(γ相)中に粒界反応型析出によるα相とCrに富む微細なα'相が析出するが; NbC粒子を分散させた合金ではα'相のみが微細均一析出した. このような析出様式の違いはγ相中に固溶したNbに起因すると思われる.
- (3) 肉盛合金の時効硬化とそれに続く軟化は, α'相の成長とともなう形態変化とよく対応している.

キーワード: プラズマアーク溶接, 肉盛, 粉末, 複合粉末, ニッケル, クロム, 炭化物, ニオブカーバイド, 複合材料

*1 赤穂化成(株), *2 トーカロ(株) 溶射技術研究所

複合粉末を用いた微細NbC粒子分散Ni-Cr肉盛合金の作製

富田友樹, 高谷泰之, 原田良夫*¹, 永井健介*¹

日本金属学会誌, 56, 1296(1992).

微細NbC粒子が分散した肉盛合金を開発するために、NbC(1.3 μ m)、Ni-20mass%Cr合金粉末(<10 μ m)ならびに純Cr粉末(<10 μ m)を混合、造粒、焼結した複合粉末を作製し、プラズマアーク電流が100~200Aの範囲でプラズマ粉体肉盛溶接を行った。NbC粒子の溶解と分散挙動におよぼすプラズマアーク電流の影響を検討した結果、次のことが明らかになった。

プラズマアーク電流が160A以上では、添加したNbCは完全に溶解し、凝固過程で粗大な初晶NbCが出現した。一方、120Aでは添加したNbC粒子はほとんど溶融することなく、数ミクロン程度の微細粒子として肉盛合金全体に均一分散した。80AではNbC粒子の溶融は生じないものの、投入熱量不足のため、肉盛合金中に溶接欠陥が発生することが判明した。

キーワード：プラズマアーク溶接，肉盛，粉末，複合粉末，ニッケル，クロム，炭化物，ニオブカーバイド，複合材料

*1 トーカロ株式会社 溶射技術研究所

プラズマ粉体肉盛溶接法によるTiC粒子分散チタン肉盛合金の作製

富田友樹, 林 行信

日本金属学会誌, 57, 68(1993).

チタン合金に耐摩耗性を付与するため、TiCとチタンの微細粉末からなる複合粉末を作製し、プラズマ粉体肉盛溶接により工業用純チタン板上に肉盛合金を形成した。比較のため、従来の混合粉末を使用する方法によってもプラズマ粉体肉盛溶接を行い、肉盛合金を形成した。両肉盛合金中でのTiC粒子の分散挙動と硬さにおよぼすプラズマアーク電流の影響を検討した結果、以下のことが明らかになった。(1) 混合粉末を使用した場合、TiCは肉盛合金下層部に沈降し、上層部ではデンドライト状のTiCが晶出した。上層部の硬さはほとんど変化しないが(Hv240)、下層部の硬さはプラズマアーク電流の増加(100~200A)につれてHv250~460まで増大した。(2) 複合粉末を使用した場合、TiCはすべて溶融チタン中に溶解し、凝固過程で10~50 μ mのTiCx粒子として晶出し、肉盛合金全体に高密度で均一分散した。この肉盛合金の硬さはプラズマアーク電流の増加(100~200A)につれてHv10000~600まで変化した。

キーワード：プラズマアーク溶接，肉盛，粉末，複合粉末，チタン，炭化物，複合材料

プラズマCVDによるTiN皮膜の密着性

永本正義, 岡本善四郎, 沖田耕三

材料試験技術, 37, 25, (1991)

プラズマCVD法によってチタン窒化物(TiN)を金型材料表面に被覆した皮膜の特性、即ち皮膜の表面粗さ、組織、皮膜の硬さ、母材との密着性、耐熱性についてX線回折、スクラッチ試験法を利用して調べた。

皮膜の表面粗さは処理時間の経過とともに粗くなり、長時間の処理では基材内部にN₂原子が拡散して窒化層が形成する。皮膜の硬さはTiN皮膜の膜厚と測定荷重によって大きく変化する。実験では膜厚が4 μ m以上、測定荷重が0.1N(10g)の時皮膜の硬さは概ねHV2500~3300と推定できた。*600エメリー紙で研磨したSKD11表面に4 μ mのTiNを施した試料は、スクラッチでのクリティカルロード(L_c)は他の条件のものに比べ42~43 Nの最高値となった。加熱後の膜の密着性は加熱温度が高くなるほどわずかながら低下して、450℃ではL_c値はほぼゼロに近づき、加熱によって皮膜は酸化分解し、脆化していくものと推察される。

キーワード：TiNコーティング，プラズマCVD，密着性

TiNコーティングハイスドリルによるSUS304のドリル加工

足立勝重,*¹ 沖田耕三, 永本正義
材料試験技術, 37, 32, (1991).

TiNコーティングした高速度鋼ドリルと未処理ドリルによるSUS304ステンレス鋼の穴あけ加工実験を行った。厚板では低周波振動ドリル加工試験を試みた。そして、SUS304鋼の能率的な加工法を検討するためTiN膜の迅速摩耗特性、穴明けの切削特性、板厚の影響、振動加工における切削抵抗、穴明け寿命個数、切れ刃摩耗の変化などについて調べた。

TiN膜は初期の摩擦トルクは小さく、温度上昇速度も遅れる。切削抵抗ではTiNドリルは未処理材に比べトルクで約10%、スラストで約13%減少し、板厚10mmでは約4.8倍工具寿命が延びた。しかし、板厚25mmでは同一の穴あけ個数となるなど板厚により効果が異なる結果を示した。また、低周波振動加工では板厚25mmの場合、未処理材に比べ3.6倍穴あけ個数が増加し、深穴加工ほどドリル寿命が向上する。

キーワード: TiNコーティング, ドリル加工, SUS304, 高速度工具鋼

*¹ 大阪産業大学

Electrodeposition of Bright Tin from Neutral Gluconate Baths

園田 司, 縄舟秀美*¹, 水本省三*¹
Plating & Surface Finishing, 79, 78(1992).

中性のグルコン酸スズめっき浴における添加剤の作用機構について、交流インピーダンス法により検討した。添加剤としては、光沢作用を示すポリエチレングリコールおよびホルマリンを使用した。光沢作用を示すポリエチレングリコール-ホルマリン併用添加浴においては、電極電位-1.5V付近での電気二重層容量の急激な増大と光沢作用との対応が認められた。電荷移動抵抗については、通常めっきに使用される電流密度領域において、無添加浴が小さく、ポリエチレングリコール単独添加浴が大きく、光沢作用を示すポリエチレングリコール-ホルマリン併用添加浴は、両者の中間的な値を示した。さらに、ホルマリン濃度の増大に伴い、電気二重層容量は増大し、電荷移動抵抗が低下したことから、ホルマリンの添加は、ポリエチレングリコールの吸着を抑制するものと考えられる。

キーワード: スズめっき, 交流インピーダンス法, 添加剤

*¹ 甲南大学理学部

プラズマ粉体肉盛溶接法による金属表面の複合金化

富田友樹, 高谷泰之, 原田良夫*¹,
日本金属学会会報, 31, 1056(1992).

プラズマ粉体肉盛溶接法は、金属、セラミックスおよびこれらの混合粉末をプラズマアーク中に供給し、金属基板上に溶着させて、表面改質を行う技術である。特に、最近では鉄鋼材料以外にチタン、アルミニウムなどの非鉄金属材料の表面改質としても注目され、利用分野は一段と拡大される傾向にある。本法の特徴や応用に関しては、幾つかの文献があるため、本論文では複合金の形成法とその特性を中心に、内外の発表論文や最近の著者らの研究結果をふまえながらプラズマ粉体肉盛溶接技術の現状と発展動向について解説した。

キーワード: プラズマアーク溶接, 肉盛, 粉末, 複合粉末, ニッケル, アルミニウム, チタン, 炭化物, 複合材料

*¹ トーカロ株式会社 溶射技術研究所

Solidification Process of Ni-Cr-Fe Overlay Weld Alloy with Dispersed NbC Particles

Tomoki TOMITA, Yasuyuki TAKATANI, Genzo HASHIZUME¹, Yoshio HARADA²
Materials Transactions, JIM, 34, 69 (1992).

In this study, the solidification structures of alloys containing 5–60 mass%Fe and 40 vol%NbC have been examined by means of SEM, TEM, EPMA and XRD. The following results are obtained.

A part of the NbC particles dissolved in a molten alloy and NbC and $M_{23}C_6$ were deposited during the solidification. The morphologies and amounts of these carbides changed largely at 20 mass%Fe. As the Fe content of the alloy increased to 20 mass%Fe, the amount of NbC increased and that of $M_{23}C_6$ decreased. However, the amount of carbide deposited was almost constant above 20 mass%Fe. The observations of microstructure revealed that solidification proceeded in the sequence, primary NbC→eutectic (γ +NbC)→eutectic(γ +NbC+ $M_{23}C_6$) in alloys with more than 20 mass%Fe. In alloys with iron below 20 mass%, the solidification occurred in the order, primary NbC→primary $M_{23}C_6$ → eutectic(γ + $M_{23}C_6$ +NbC)→eutectic(γ +NbC)→eutectic(γ + α +NbC). The difference in the crystallization manner suggested that the free energy for the formation of carbide should change depending upon the activities of Cr and Nb contents in the molten alloy.

KEY WORDS: Plasma arc welding, Overlay weld alloy, Nickel–chromium–iron alloy, Niobium carbide

*1 Akoh Kasei Co., Ltd., *2 Thermal Spraying Technology R & D Laboratories, TOCALO Co., Ltd.

無電解Ni-P-P T F E複合めっき皮膜の摩擦摩耗特性

西羅正芳, 山岸憲史, 鷹野修^{*1}

表面技術, 44, 140(1993).

無電解ニッケルめっきをマトリックスとして皮膜中にP T F E粒子を共析させた複合めっき皮膜を作製し, その皮膜の摩擦摩耗特性について検討した. その結果, 複合めっき皮膜の硬さはP T F E粒子の共析量が増加するにつれて減少し, 約10mass%ではH V 300まで低下した. また, めっき皮膜中のP T F E粒子の共析量と摩擦係数との関係は共析量が増加するにつれて長時間の摺動においても摩擦係数は低い値を維持することがわかった. またこの皮膜は摺動速度が増加しても低い摩擦係数を維持することがわかった. さらに, 皮膜は摺動摩擦において, 低荷重域を除いて, 垂直荷重と摩擦抵抗力とは正比例し, A m o n t o n の法則が成立することがわかった. このようにP T F E複合めっき皮膜は摺動摩擦において, 潤滑特性を有し, 耐摩耗性にも優れていることがわかった.

キーワード: 無電解ニッケルめっき, P T F E, 摩擦摩耗

*1 姫路工業大学工学部

熱拡散法により作製したスズ–ニッケル合金皮膜の耐食性

吉村昭三^{*1}, 尾崎治一^{*1}, 縄舟秀美^{*2}, 水本省三^{*2}, 園田 司

表面技術, 44, 176(1993).

現在, スズ–ニッケル合金めっき皮膜は合金めっき浴から作製しているが, 合金めっき法では, 電流密度およびp Hなどの作業条件が狭く, さらにアノードの溶解およびめっき浴の管理が複雑であるなどの欠点を有する. そこで, 鋼板上にニッケルとスズの2層めっきを行い, 熱処理によりスズ–ニッケル合金皮膜を形成させるとともに, 得られた合金皮膜の結晶構造および耐食性について調べた. ニッケルめっき浴としては, 通常使用しているワット浴を使用し, スズめっきには中性のピロリン酸浴を使用した. 皮膜のX線回折測定の結果, 180°C, 72時間の熱処理により, スズ–ニッケル金属間化合物が形成されることが認められた. また, 上層のスズめっき厚さの薄い方が耐食性が良好なことがわかった.

キーワード: スズ–ニッケル合金めっき, 熱拡散, 耐食性

*1 自転車産業振興協会技術研究所 *2 甲南大学理学部

綿チーズ染色糸のフィックス処理および油剤処理が糸品質に及ぼす影響

長谷川 博, 竹内茂樹
繊維加工, 44, 282, (1992).

反応性染料による綿糸の染色後, 染色糸から未反応の染料の溶出を防ぐためフィックス処理が行われる。また, 織物を織るための準備工程において, 染色糸の巻き返しを容易にするため油剤処理を行っている。これらのフィックス処理や油剤処理の処理条件が染色糸の品質に大きく影響すると考えられるため, フィックス剤や油剤濃度に起因する品質低下を毛羽数や強伸度, 編成性などで検討した。その結果, これらの処理条件と品質の関係を明確にするとともに, 適正な処理条件を確立し品質管理技術の向上を図った。

キーワード: フィックス処理, 油剤処理, 品質管理, 毛羽数, 編成性

植物染料による染色技術に関する研究

仙崎俊明
繊維加工, 44, 294(1992).

従来から研究を継続して行っている, 絹繊維への草木染技術を基礎として, 綿繊維への草木染技術の研究を行った。使用した植物種は, よもぎ, たまねぎ, チューリップの3種類。また, 媒染剤として錫類, アルミ類, 鉄類など9~11種類を使用, 処理し, 綿糸の草木染を行った。

その結果, 植物染料の綿繊維への染着性は絹繊維のそれと比較して, 著しく悪く, 実用には応用できないことがわかった。そこで, 綿繊維への染着性向上を目的として, 綿繊維の改質法である, カチオン化処理法の検討を試みた。カチオン化処理は, 1kgチーズ染色機を用いて行い, 市販のカチオン化剤(一方社油脂工業(株)製)を用いて処理した。このカチオン化処理した糸を用いて, 上記と同様の草木染を行った。その結果, 綿繊維に対する植物染料の染着性は, 絹繊維のそれには多少劣るものの, かなりの向上がみられた。

キーワード: 草木染, カチオン化

絹織物の風合い評価

小紫和彦, 佐伯光哉, 太田健一*¹, 加古 武*²
繊維加工, 44, 434(1992).

絹織物は最近の和服離れにより生産数量は下降の一途である。そこで, 和服以外の新製品開発, とくに, 洋装への転換を目的として, 織物規格を検討した試作品と絹織物(富士絹)にキトサン処理加工した試料について, 風合いをKESシステムで計測して評価した。よこ糸に半練りの絹糸を用いた試作品は興味ある風合いをしめした。加工による試料はキトサンの付着量に比例して, 基本風合い値は単調に増減していることを考えると, キトサンによる機能性増加と風合いとの相互作用を考慮に入れて付着量を決定する必要がある。

キーワード: 絹織物, 風合い, キトサン

*1 山手女子短期大学, *2 姫路短期大学

シルケット糸の熱機械的特性

瀬川芳孝, 石川 齊, 中野恵之, 磯野禎三, 仙崎俊明, 長谷川 博
繊維加工, 44, 451. (1992).

綿糸は、濃厚なアルカリ溶液で処理すると、綿繊維が膨潤して断面が円形に近くなり光沢が生まれる。この処理で糸の繊維長方向に緊張させながら、常温の30wt%水酸化ナトリウム溶液に浸漬、水洗すると一層光沢が増す。この方法はシルケット加工と称され、織物の仕上加工にはなくてはならない加工方法である。

そこで、シルケット加工における緊張度が、シルケット糸の機械的性質に及ぼす影響について、熱機械分析装置を用いて検討した。その結果、シルケット加工によって、綿の原糸にはない伸縮率の変曲点が50~75℃付近に現れた。また、シルケット加工によって、弾性率が大きくなり、緊張度が高いほど弾性率が大きくなった。このように、シルケット加工時の緊張度が熱的性質、物理的性質に大きく影響することが明らかになった。

キーワード：シルケット, 綿, 光沢, 熱機械的性質, 弾性率

プラズマ処理の影響

石川 齊, 瀬川芳孝, 長谷川 博, 中野恵之
繊維加工, 44, 491. (1992).

近年、繊維に新しい機能を付与する加工技術の研究が盛んに進められている。本報ではこれらの基礎的な加工技術として、織物の樹脂加工における繊維と樹脂の結合力の強化をプラズマ処理技術を用いて検討した。プラズマ処理では、繊維表面への官能基の導入およびエッチングによる表面改質で樹脂との親和性の増加を期待したが、その雰囲気酸素ガスとしたため前処理効果は少なかった。しかし、エッチングによる表面改質で風合いの改善につながった。

キーワード：プラズマ, 樹脂加工, 表面改質, エッチング

低温プラズマ処理による絹の表面改質

中野恵之, 太田健一^{*1}, 石川 齊, 瀬川芳孝, 磯野禎三, 佐伯光哉
繊維加工, 44, 538 (1992).

絹の多様化を目的として、酸素低温プラズマによる絹の表面改質について検討を行った。その結果、セリシン層に対してエッチング効果があることがわかった。さらに、セリシン層を水に対する溶解性により分画し、プラズマ処理を行ったところ、溶解性の大きい分画に対してエッチング効果が大きいことが明らかとなった。また、この溶解性の大きい分画ではC=O結合が多かった。

キーワード：低温プラズマ, 絹, セリシン, エッチング

*1 山手女子短期大学

先染織物設計の最適化に関する研究

佐伯光哉, 小紫和彦, 太田健一^{*1}
織工情報, No. 412, 45 (1993).

先染織物設計工程の省力化・最適化のため、自動的に織物設計を行い、その織物設計の情報を基に織物やその2次製品のイメージを予測できるシステムの開発を行った。そのため、これまで当所で研究してきた織物設計システムに3次元コンピュータグラフィックスを利用したデザイン・シミュレーションを加えることにより最適化を図った。シミュレーションのためのモデリングは空間座標測定機を利用して取得した座標情報に基づいて行った。また、先染織物の質感を表現するためテクスチャマッピングを行った。

キーワード：織物設計, コンピュータ利用技術, 3次元座標計測

*1 山手女子短期大学

Deuterium Oxide-enhanced Extraction of Aqueous Lanthanoid Picrates with Crown Ether

Kazuharu NAKAGAWA, Yoshihisa INOUE^{*1}, and Tadao HAKUSHI^{*2}
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 23, 1683 (1991).

Extractabilities of lanthanoid picrates are doubled by the use of D₂O, instead of H₂O, as an aqueous phase in the solvent extraction with 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane(18-crown-6), whereas no appreciable enhancement is found in the extractabilities of alkali and alkaline earth picrates.

KEY WORDS: Solvent extraction, Lanthanoid, Crown ether, Deuterium oxide

*1 Department of Material Science, Himeji Institute of Technology

*2 Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology

Highly Selective Solvent Extraction of Lanthanoid Picrates with Dicyclohexanocrown Ethers

Kazuharu NAKAGAWA, Yoshihisa INOUE^{*1}, and Tadao HAKUSHI^{*2}
J. Chem. Research, (M)2119, (S)268 (1992).

Quantitative solvent extractions of aqueous lanthanoid(III) picrates (La - Yb) with dicyclohexano-18-crown-6 and dicyclohexano-24-crown-8 were conducted at low ionic strength in the absence of dense background salts. Possessing high lipophilicity and donability, the dicyclohexanocrown ethers showed much higher extractabilities and/or relative cation selectivities than the parent crown ethers or the corresponding dibenzo analogues. In particular, dicyclohexano-18-crown-6, among the crown ethers ever examined, exhibited the highest relative cation selectivities towards lanthanum upon both 1:1 and 1:2 cation-ligand complexations, for which its increased rigidity and lipophilicity, as well as partially fixed conformation suitable for complexation, may jointly be responsible.

KEY WORDS: Solvent extraction, Lanthanoid, Cyclohexanocrown ethers,

*1 Department of Material Science, Himeji Institute of Technology

*2 Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology

製革排水の組成と用水削減法

有馬純治

皮革技術, 34, 5(1992).

製革工場の排水は、多くの工程から排出される。準備工程（水漬、石灰漬脱毛）の排水はアルカリ性で塩類、可溶性タンパク質や毛を含んでおり、BOD、COD、硫化物および懸濁物質などの汚濁負荷が高い。一方、鞣し工程排水は硫酸、有機酸、三価クロムおよびタンパク質などを含んだ酸性排水である。染色加脂工程は未反応の染料や加脂剤などを含んだ弱酸性の排水である。これらの各工程から排出される排水は時間帯によって水質が異なる。製革工場から排出される総合排水の水質は、pHは9.5~11.8、COD 900~1360mg/l、BOD 600~1000mg/l、懸濁物質 550~1200mg/l、全クロム (Cr) 11.5~52.7mg/l、ヨウ素消費量240~960mg/l および蒸発残留物は1,800~3,200mg/l の範囲であった。使用水量は準備工程が多く、全工程の約65%を占め、中でも水洗水の占める割合が大きい。用水の削減方法としては、各工程の水洗を連続水洗からバッチ水洗に変えるか、あるいは電気伝導度計で自動的に監視すれば水洗時間が短縮され用水の削減が可能である。

キーワード：準備工程、鞣し工程、染色加脂工程、総合排水

リン酸塩-ホルムアルデヒド鞣革の植物タンニンによる再鞣

有馬純治, 松下 啓, 岸部正行, 杉田正見
皮革化学, 38, 119(1992).

本研究では, リン酸塩-ホルムアルデヒド鞣しによるウェットホワイト(PF革)の植物タンニンによる再鞣を検討した. 再鞣において植物タンニンが均一に革の中心部まで浸透する時間を比較すると対照革では90分以上必要としたが, PF革では60~70分で浸透した. 化学分析によると, PF革は対照革に比べて脂肪分が低い, 結合タンニンはほとんど変化がない. しかし, 結合タンニンの分布はホルムアルデヒド添加量2%の革が他のものと比較して均一であった. PF革の機械的強度はホルムアルデヒド添加量が増加すると低下し, 対照革の値に近づくが, 伸びは増加し, 軟らかくなる傾向にある. これは動的粘弾性測定と官能検査の結果と一致した. 以上より, PF革の植物タンニンによる再鞣ではホルムアルデヒド添加量を調整することによって物理的性質や柔軟性などの革の性質をコントロールできると考えられる.

キーワード: リン酸塩-ホルムアルデヒド鞣し, ウェットホワイト(PF革), 植物タンニン, 再鞣

反応染料で染色したクロム革の染色堅ろう性に及ぼす2種の市販加脂剤の影響の比較

中川和治, 原田 修, 水谷茂章, 杉田正見
皮革化学, 38, 147(1993).

反応染料(プロシオンブルーMX-4GD)で染色し, 2種類の市販加脂剤(リン酸化油:リアクトール#1014-40, 硫酸化牛脚油:コリポールK)で加脂したクロム鞣し革の染色堅ろう性を評価した. 今回の実験のデータではリン酸化油で加脂した試料の染色堅ろう性が硫酸化油の場合よりも優れていることは示されなかった. リン酸化油の堅ろう性改善に役立つ可能性についてはさらに実験によって確かめる必要がある. 実際的な加脂の見地からみて加脂革の優れた染色堅ろう性に関してはリン酸化油に対する硫酸化油の比率を小さくすることが薦められる.

キーワード: 反応染料, クロム革, 染色堅ろう性, 加脂剤

Formation of Free Radicals in Photoirradiated Cellulose Nitrate Observation of Nitroxide Species in the Degradation Processes

Jun YAMAUCHI^{*1}, Hiromi ANDO, and Akiyoshi YAMAOKA^{*2}
Makromol. Chem., Rapid Commun. 14, 13 (1993).

In this communication we report the detection of several types of free radicals in UV-irradiated cellulose nitrate films, especially the presence of nitroxide-type free radicals arising from the evolved nitrogen oxide or dioxide.

ESR spectra of UV-irradiated NC comprise dialkyl or alkylalkoxyl nitroxide, another type of nitroxide species and alkoxy(RO), alkylperoxy(ROO) radicals arising from main chain of NC.

It was concluded that nitroxide-type radicals are formed in the cellulose nitrate films by comparing the anisotropic spectra part of UV-irradiated cellulose nitrate with the non-anisotropic one of the pristine cellulose.

KEY WORD: Cellulose nitrate, Radicals, ESR, UV-irradiated

^{*1} College of Liberal Arts and Sciences, Kyoto University, ^{*2} Kobe Womens University, Kobe 654

兵庫県立工業技術センター研究報告第2号 目次

1 研究報告

燃焼合成法によるFe-47at%Te合金の作製	柏井茂雄, 岩崎信男, 林 行信	1
Ni-Cr-Fe-Nb肉盛合金のアノード分極特性	高谷泰之, 富田友樹, 永井健介, 原田良夫	8
グラフト反応による水素添加スチレン-イソプレングラフト共重合体の改質とその機械的物性	奥村城次郎, 森 勝, 港野尚武, 石井正雄, 高松秀雄, 山口幸一	14
超音波画像探傷法による面接合部の評価方法の検討	森山茂樹	19
アルミナウィスカーによるジルコニアの強化	後藤浩二, 玉利信幸, 近藤 功, 田中隆裕, 小瀬三郎	25
超音波糊付け糸の物性評価	佐伯光哉, 小紫和彦, 中野恵之, 太田健一	31
光安定剤とひまし油によるニトロセルロースラッカーフィルムの耐光性改善	安藤博美, 杉田正見, 安積敬嗣	37

2 研究速報

多孔質物体中における基質溶液の流れの解析方法について	阪本英男, 藤村 庄, 蔦原道久	43
メンシュトキン反応による1,3-ジオキサラン構造の高分子への導入	森 勝, 山口幸一, 永田 章	45
刃物の歯形形状測定機の開発	永本正義, 稲葉輝彦, 柴原正文	47
ガス吸着法による繊維の比表面積測定	中野恵之, 磯野禎三, 石川 齊, 瀬川芳孝, 仙崎俊明, 鈴木道隆	49

3 平成3年度研究課題抄録	61
4 平成3年度誌上発表アブストラクト	130
5 平成3年度口頭発表リスト	150

5. 平成4年度口頭発表リスト
(学協会関係)

(企画情報部)

発表日	題 目	主 催 機 関 等	発 表 者
4. 2	燃焼合成法によるFe-Te合金の作製	日本金属学会	岩崎信男(新興化学工業(株)) 柏井茂雄, 林行信, 元山宗之
4. 3	擬HIP法により作製したTiAl-TiB ₂ 複合材料の高温特性		柏井茂雄, 林 行信, 新宮秀夫(京大工)
6. 2	Preparation of Alkaline Earth Sulfide Phosphors from Their Alkaline Earth Sulfite and Their Characteristics and Photoluminescence	希土類国際会議	松井 博, 橋詰源蔵(赤穂化成(株)), 足立吟也(阪大工)
6. 4	Production Method and Mechanism on Cerium Oxide with High Storage Capacity of Oxygen		室田忠俊(三徳金属工業(株)), 長谷川剛史(〃), 青笹 繁(〃), 松井 博, 元山宗之
6. 9	アルカリ土類硫化物蛍光体の極低温特性について	石膏石灰学会	松井 博, 足立吟也(阪大工)
6. 24	Combustion Synthesis and Consolidation of a TiAl-TiB ₂ Composite by a Pseud-HIP Process	Metal Powder Industries Federation American Powder Metallurgy Institute	柏井茂雄, 林 行信, 元山宗之, 新宮秀夫(京大工)
10. 31	Bi-Sr-Ca-O系個体反応における磨砕の影響	熱測定学会	網田佳代子, 橋詰源蔵(赤穂化成(株))
11. 6	溶媒中でのアミド系揺変剤の加熱による形態変化	色材協会	駒澤謙史(伊藤製油(株)), 浜口隆司(〃) 伊藤正哉(〃), 長谷川 勝, 山口幸一, 池田 潔, 山本忠弘(姫路工大)
3. 30	振動系同定法の収束性向上に関する検討	日本機械学会	鞍谷文保, 岩壺卓三(神戸大工), 沖田耕三

(開発部)

発表日	題 目	主 催 機 関 等	発 表 者
4. 2	アクリル系ポリマーによる木材の高耐久化(V)-架橋されたポリマー処理木材の生物劣化抵抗性-	日本木材学会	藤村 庄, 柳在 潤(京大木研), 今村祐嗣(〃), 高橋旨象(〃)
5. 29	アリルアルコールによるゼラチンの修飾と高分子表面への固定化(II)	高分子学会	安井三雄, 木村良晴(京工織大繊維), 竹部義之(〃), 北尾敏男(〃), 山下岩男(〃地域共同セ)
10. 9	水晶発振子上での木質材料へのポリマー吸着挙動	日本木材学会	藤村 庄, 古野 毅(島根大農), 城代進(〃)
11. 6	コラーゲン溶液の熱変性温度測定法	日本皮革技術協会	松下 啓, 出来成人(神戸大工), 水畑 稔(〃), 杉田正見, 金治幸雄(神戸大工)
3. 27	Eurotiumの酸化防止効果	日本食品工業学会	山中克人
3. 29	電気化学的非線形現象を用いたドーパミン・アスコルビン酸・尿酸の認識	日本化学会	毛利信幸, 勝矢良雄, 中田 聡(奈良教育大), 吉川研一(名大人間情報)
3. 31	Znの異常分散効果を利用した金属蛋白質分解酵素のX線構造解析		平松 元(島根大理), 濱田賢作(〃), 藤原隆二(〃), 勝矢良雄, 畑 安雄(京大化研), 勝部幸輝(阪大蛋白研)

(無機材料部)

発表日	題 目	主 催 機 関 等	発 表 者
4. 1	メカニカルアロイング法により作製したNbC分散Al ₃ Nbの組織および特性	日本金属学会	兼吉高宏, 高橋輝男, 林 行信, 元山宗之
4. 2	メカニカルアロイング法によるホウ化物分散強化アルミニウム合金の作製		高橋輝男, 石原慶一(京大工), 新宮秀夫(〃)
5. 8	メカニカルアロイング法による粒子析出分散強化法について		高橋輝男
5.19	DV-X α 法によるC ₆₀ 発光X線スペクトル形状の計算	日本分光学会	河合 潤(理研), 前田邦子(〃), 高見道生(〃), 元山宗之, 村松康司(NTT), 齋藤弥八(三重大)
5.21	Li ₂ O-K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -F系ガラスの結晶化に及ぼすZrO ₂ , Ta ₂ O ₅ の添加効果	日本セラミックス協会	河合 進, 元山宗之, 南 努(大阪府大工)
	(Ln, Ce) ₂ CuO ₄ T'相におけるLn置換と酸素分布		山口貴生(阪大産研), 吉川信一(〃), 高橋昌男(〃), 金丸文一(〃), 吉岡秀樹, 元山宗之
	Cr含有透明結晶化ガラスの作製と微細構造		平尾一之(京大工), 石原嗣生, 田中勝久(京大工), 曾我直弘(〃)
5.27	T' type 214 phases with Ln=Pr, Nd, Sm, Eu	Beijing International Conference on High Tc Superconductivity	吉川信一(阪大産研), 山口貴生(〃), 高橋昌男(〃), 金丸文一(〃), 吉岡秀樹, 元山宗之
5.28	金属と水素化物のメカニカルアロイング	文部省科学研究費総合研究Aメカニカルアロイング研究会	高橋輝男
	金属とアルコールのMA		兼吉高宏, 高橋輝男, 林 行信, 元山宗之
6.10	アトマイズ鉄粉を原料としたTiC基サーメットの作製	粉体粉末冶金協会	岩崎政弘(サン・アロイ工業(株)) 池辺政昭(〃), 宗行伸一郎(株サン・アロイ), 高橋輝男
	焼結高速度鋼の機械的性質に及ぼすB ₄ C添加の影響		山田和俊, 上月秀徳, 奥野泰生
6.24	Preparation of Particle-Dispersion Strengthened Aluminum by Mechanical Alloying	Metal Powder Industries Federation American Powder Metallurgy Institute(1992 Powder Metallurgy World Congress)	高橋輝男, 元山宗之
	Preparation of Al ₃ Nb and Al ₃ Nb-NbC Composite by Mechanical Alloying		兼吉高宏, 高橋輝男, 林 行信, 元山宗之
8.25	Change of the Local Structure Around Fe ³⁺ Ion Through the Heat Treatment Process in Borate Glass	Organizing Committee of XAFS VII(The International Conference on X-ray Absorption Fine Structure)	石原嗣生, 元山宗之, 田中勝久(京大工) 平尾一之(〃), 曾我直弘(〃)
9. 8	Adhesion Enhancement of Metallized Thin Films on Alumina Ceramics by Beam Mixing	8th International Conference on Ion Beam Modification of Materials	H. Hasayama(久留米工大), Y. Shima(〃) N. Hayashi(電総研), I. Sakamoto(〃) K. Baba(長崎工技センター), M. MOYAMA

(無機材料部) つづき

発表日	題 目	主 催 機 関 等	発 表 者
9. 30	High Pressure Syntheses of High Tc Superconductors	International Conference on Ferrites	吉川信一(阪大産研), 吉岡秀樹, 金丸文一(阪大産研)
10. 2	ゾル・ゲル法によるチタン酸鉛基ペロフスカイト型酸化物の固溶域の拡大	日本化学会	吉岡秀樹
10. 3	積層構造をもつ化合物" $LnMS_3$ "における格子非整合と電磁氣的物質	日本化学会	趙 南雄(阪大産研), 吉川信一(〃), 高橋昌男(〃), 金丸文一(〃), 木戸博康(阪市工研), 星川 武(〃), 吉岡秀樹, 元山宗之
10. 6	メカニカルアロイングによるカーボンの構造変化	日本金属学会	田中武雄(大阪産大), 元山宗之, 石原慶一(京大工), 新宮秀夫(〃)
10. 7	メカニカルアロイング法によるNbCおよびNbB ₂ 分散Al ₃ Nbのin situ合成		兼吉高宏, 高橋輝男, 林 行信, 元山宗之
10. 14	" $LnMS_3$ " (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, M: Ti, V, Cr) の結晶構造および物性	日本セラミックス協会	趙 南雄(阪大産研), 吉川信一(〃), 高橋昌男(〃), 金丸文一(〃), 木戸博康(阪市工研), 星川 武(〃), 吉岡秀樹, 元山宗之
11. 10	Nb-アルコール系MA反応生成物の炭素の状態分析	日本分析化学会 他	山田和俊, 兼吉高宏, 高橋輝男, 元山宗之
11. 12	ヘキサン中でのニオブ粉末のメカニカルグライディング	粉体粉末冶金協会	兼吉高宏, 山田和俊, 高橋輝男, 林 行信, 元山宗之
	MA法によるTiN分散鉄微粉末の製造		山田和俊, 高橋輝男
11. 18	ジルコニウムアルコキドを用いたCVD法によるZrO ₂ 薄膜の作製	人工結晶工学会	吉岡秀樹, 石原マリ
11. 18	非整合な結晶構造をもつ" $LnVS_3$ " (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) の単結晶育成と電磁氣的性質		趙 南雄(阪大産研), 吉川信一(〃), 高橋昌男(〃), 金丸文一(〃), 木戸博康(阪市工研), 星川 武(〃), 吉岡秀樹, 元山宗之, 武田保雄(三重大工), 山本 浩(〃)
11. 27	ダイヤモンド関連炭素のX線放射スペクトル	ニューダイヤモンドフォーラム	元山宗之
12. 2	フラーレン類のX線放射スペクトル	炭素材料学会	元山宗之, 河合 潤(理研), 中島 剛(京大工)
1. 29	T'型214相超電導体における希土類置換効果	日本セラミックス協会	吉川信一(阪大産研), 山口貴生(〃), 入沢明典(〃), 高橋昌男(〃), 金丸文一(〃), 吉岡秀樹
1. 29	LiGa ₅ O ₈ :Co ²⁺ 含有透明結晶化ガラスの微細構造と光吸収スペクトル		石原嗣生, 向井隆司(京大工), 田中勝久(〃), 平尾一之(〃), 曾我直弘(〃)
3. 16	低温・流動海水中におけるAl合金溶射皮膜の腐食挙動に関する電気化学的検討	日本材料学会	舛形 剛(㈱コベルコ), 藤原和雄(〃), 梶原修三(㈱神戸製鋼所), 林 浩一(〃), 高谷泰之
3. 31	メカニカルアロイングによるTiC分散Mg粉末の製造	日本金属学会	山田和俊, 永井 宏(阪大工)

(有機材料部)

発表日	題 目	主 催 機 関 等	発 表 者
5.21	熱可塑性エラストマーと各種短繊維の複合体の特性	日本ゴム協会	長谷朝博, 石原マリ, 森 勝, 奥村城次郎 山口幸一
	短繊維充填TPE複合体の力学的性質に及ぼす液体ゴム添加の影響		郭 午雲(神戸大院), 寺田秀樹(神戸大工), 脇地 崇(〃), 芦田道夫(〃), 角田和成, 山口幸一
5.22 白色充てん材による熱可塑性エラストマーの補強効果	宋 学方(神戸大工), 芦田道夫(〃), 角田和成, 山口幸一		
グラフト反応によるスチレン-ジエン系ブロック共重合体の耐油性の改善	奥村城次郎, 森 勝, 山口幸一		
5.22	ゴムと無電解Ni系合金めっき皮膜との加硫接着	日本ゴム協会	池田能幸(甲南大理), 縄舟秀美(〃), 水本省三(〃), 池田 潔, 角田和成, 山口幸一
	ゴムと無電解Ni系合金めっき皮膜との加硫接着		池田能幸(甲南大理), 縄舟秀美(〃), 水本省三(〃), 池田 潔, 角田和成, 山口幸一
7.10	先端的複合材料の創製および加工に関する研究(Ⅱ) - 短繊維/熱可塑性エラストマー複合体の作製と物性 -	高分子学会	石原マリ, 長谷朝博, 森 勝, 奥村城次郎 山口幸一
12. 3	熱可塑性エラストマーと各種短繊維との複合体の機械的物性(1) - ポリエステル及びビニロン短繊維について -	日本ゴム協会	森 勝, 石原マリ, 長谷朝博, 奥村城次郎 山口幸一
	熱可塑性エラストマーと各種短繊維との複合体の機械的物性(2) - アラミド及びポリアリレート短繊維について -		長谷朝博, 石原マリ, 森 勝, 奥村城次郎 山口幸一
	PET短繊維充填熱可塑性エラストマーの弾性率		郭 午雲(神戸大院), 芦田道夫(神戸大工), 山口幸一, 角田和成
12. 4	ゴムと無電解Ni系合金めっき皮膜との加硫接着	日本ゴム協会	池田能幸(甲南大理), 縄舟秀美(〃), 水本省三(〃), 池田 潔, 角田和成, 山口幸一

(生産技術部)

発表日	題 目	主 催 機 関 等	発 表 者
4.16	鉄基酸化物分散強化合金MA956の摩擦圧接	溶接学会	中尾嘉邦(大阪大工), 篠崎賢二(〃), 有年雅敏, 沖 宏治(大阪大工)
5.22	摩擦圧接継手における疲労き裂の発生寿命	日本材料学会	福地雄介, 沖田耕三, 野崎峰男
3.17	CFRP材のモードⅡ動的層間破壊靱性評価		日下貴之, 黒川知明(京大工)
3.26	ドライバレル研磨に関する研究(第1報) - 砥粒混入コーネックス®メディアの適用 -	精密工学会	北嶋弘一(関西大工), 田中行雄(〃), 角野寿朗(関西大院), 山本章裕, 野呂田進(帝人株)

(電子部)

発表日	題 目	主 催 機 関	発 表 者
5. 13	レーザの干渉縞を用いたモアレトポグラフィ	電気学会	松本哲也
6. 9	動き情報を利用した角膜内皮細胞画像の評価と平滑化	日本非破壊検査協会	金谷典武, 坂上勝彦 (電総研), 山本和彦 (〃)
7. 7	動き情報を利用した画像評価と平滑化 -角膜内皮細胞画像への応用-		金谷典武, 坂上勝彦 (電総研), 山本和彦 (〃)
10. 6	Optical Fiber Demultiplexer/Multiposition Switch Using a Single GRIN-Rod Lens	Optical Society of America 他	坂本豊和
	Analytic Solutions of the Eikonal Equation for a GRIN-Rod Lens 1: Meridional Rays		坂本豊和
10. 21	Profile Measurement Based on Reflection Characteristics at a Critical Angle Using a Modulated Laser Beam	International Conference on Electronic Measurement & Instruments	松本哲也, 武貞俊司 (神戸大工), 北川洋一, 峯本 工 (〃)
3. 16	GFRP多層プリント配線板用基材の振動解析-境界条件の影響-	日本材料学会	一森和之, 鞍谷文保, 元木信弥 (大阪市大工), 福田武人 (〃)
3. 25	固定方法の異なる多層プリント配線板用基材の振動解析	プリント回路学会	一森和之, 鞍谷文保, 元木信弥 (大阪市大工), 福田武人 (〃)
3. 28	反復演算を利用した角膜内皮細胞の抽出	電子情報通信学会	金谷典武, 古澤春樹 (三菱電機株)

(機械金属工業指導所)

発表日	題 目	主 催 機 関 等	発 表 者
4. 16	工具鋼のレーザ焼入れについて	溶接学会	山中啓市, 後藤浩二, 沖田耕三
5. 25	Effect of Additives on the Electrodeposition of Bright Tin from Gluconate Baths	第1回西太平洋電気化学シンポジウム組織委員会	園田 司, 縄舟秀美 (甲南大理), 水本省三 (〃)
6. 11	イオンプレーティング法で作製したBN膜の大気中での変質	粉体粉末冶金協会	上月秀徳, 元山宗之, 奥野泰生, 山田和俊
6. 30	Effect of Heating-Rate on the Formation of ($\alpha + \beta$) Microduplex Structure in a Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Alloy	7th World Conference on Titanium	稲葉輝彦, 飴山 恵 (立命館大理工), 時実正治 (〃)
9. 4	中性グルコン酸浴からのスズ-鉛合金めっきと皮膜特性	電気鍍金研究会	園田 司, 縄舟秀美 (甲南大理), 水本省三 (〃)
10. 6	イオンプレーティングで作製したBN膜の構造に及ぼすC添加の影響	日本金属学会	上月秀徳, 石原嗣生, 奥野泰生, 元山宗之
10. 21	プラズマCVDによるTiN皮膜の密着性	日本材料試験技術協会	岡本善四郎, 永本正義, 沖田耕三

(機械金属工業指導所) つづき

発表日	題 目	主 催 機 関 等	発 表 者
11.10	イオンプレーティング法により作製したBN膜の状態分析	日本分析化学会 他	上月秀徳, 元山宗之
2. 5	プラズマ粉体肉盛溶接法への複合粉末の適用	高温学会 溶接学会	富田友樹, 高谷泰之, 原田良夫(トーカロ株)
3.17	無電解複合めっき皮膜の摺動摩擦特性	表面技術協会	西羅正芳, 山岸憲史, 竹本利美(福原精機株), 鷹野修(姫路工大工)
	熱拡散法により作製したスズ-ニッケル合金めっき皮膜の結晶構造		園田 司, 松田好晴(山口大工), 吉村昭三, 尾崎治一(自振協技研)
	無電解ニッケルめっき皮膜の発色処理に関する研究		山岸憲史, 西羅正芳, 沖田耕三

(繊維工業指導所)

発表日	題 目	主 催 機 関 等	発 表 者
6. 4	織物製品イメージの予測に関する研究(第1報) - 織物デザインイメージの変形について -	日本繊維機械学会	太田健一(神戸山手女子短大), 佐伯光哉
	織物製品イメージの予測に関する研究(第2報) - 3次元形状の取得とその表現について -		佐伯光哉, 小紫和彦, 太田健一(神戸山手女子短大)
6. 5	繰返し引張試験の評価方法		小紫和彦, 佐伯光哉
	吸尽法による綿糸の水系高分子処理について		磯野禎三, 仙崎俊明, 石川 齊, 瀬川芳孝, 中野恵之, 山本統平(姫路工大工)
11. 7	パソコンによる画像生成に関する考察	意匠学会	古谷 稔

(皮革工業指導所部)

発表日	題 目	主 催 機 関 等	発 表 者
7. 1	可溶化コラーゲンフィルムへの光グラフト共重合	高分子学会	原田 修, 水谷茂章, 杉田正見, 山本統平(姫路工大工)
10.25	Studies on the Characteristics of JINHUA and MEISHAN Pigskin	International Conference of Leather Science and Technology	杉田正見, 有馬純治, 松下 啓, 中川成男(神戸大農)
11. 6	クロムシェービング屑の石灰処理におけるコラーゲンと無機イオンの相互作用	日本皮革技術協会	隅田 卓, 有馬純治, 杉田正見
	メタクリル酸グリシジル及びメタクリル酸メチルグラフト可溶化コラーゲンによる床革の補強		岸部正行, 有馬純治, 杉田正見
	革の官能特性に及ぼす加脂の影響		杉田正見, 志方 徹, 小紫和彦, 長南康正(都皮技セ), 白山琢持(埼玉工技研)
	革の機械的性質と官能評価との関連性について(2)		志方 徹, 杉田正見, 長南康正(都皮技セ), 白山琢持(埼玉工技研), 横川市次(日本皮革研究所), 白井邦郎(東京農工大)
	アルミニウム鞣革の植物タンニンによる鞣製		有馬純治, 杉田正見, 大塚純生(ICIジャパン)

(皮革工業指導所部) つづき

発表日	題 目	主 催 機 関 等	発 表 者
11. 6 11. 7	回転ドラム用pH・温度・時間自動測定装置「PTT/100」	日本皮革技術協会	竹内 健 (吉比産業㈱), 染川浩義 (〃) 志方 徹
	レザーファースト染料のFタイプ, Rタイプのコンビネーション染色		幸田隆之 (旭化学工業㈱), 筒井道明 (アサヒテクノ㈱), 有馬純治, 杉田正見
	革の風合い改善に関する研究		杉田正見, 志方 徹, (社)日本皮革産業連合会, (社)日本タンナーズ協会, 日本皮革技術協会研究開発グループ
	高染色堅ろう性革の開発に関する研究		有馬純治, 杉田正見, (社)日本皮革産業連合会, (社)日本タンナーズ協会, 日本皮革技術協会研究開発グループ
3. 2	ランタノイド(Ⅲ)ピクラーートのビス(クラウンエーテル)による溶媒抽出	日本化学会	中川和治, 井上佳久 (姫路工大理), 白子忠男 (姫路工大工)

所在地

(企画情報部, 開発部, 無機材料部, 有機材料部, 生産技術部, 電子部, 産業デザインセンター)

	〒654	神戸市須磨区行平町3丁目1-12	☎(078)731-4481	FAX(078)735-7845
(機械金属工業指導所)	〒673-04	三木市平田字フケ240-1	☎(07948)2-0026	FAX(07948)3-6230
(繊維工業指導所)	〒677	西脇市野村町上ノ段1790-496	☎(0795)22-2041	FAX(0795)22-3671
(皮革工業指導所)	〒670	姫路市野里字東河原3	☎(0792)82-2290	FAX(0792)22-9043

兵庫県立工業技術センター研究報告書

(平成5年版)

平成5年11月1日 発行

発行所 工業技術センター

〒654 神戸市須磨区行平町3丁目1-12
