兵庫県立工業技術センター研究報告書

第 1 号

平 成 3 年 版

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

アルカリ土類亜硫酸塩からのアルカリ土類硫化物蛍光体の作製
松井　博，石原マリ，橋詰源蔵，足立吟也 --------- 1

ディップ・コーティングによるチタン酸バリウム薄膜の作製と誘電的性質
吉岡秀樹，元山宗之，藤原孝之 --------- 7

メカニカルアロイングによるＴｉＢ繊維強化Ｔｉ複合材の作製
高橋輝男 --------- 13

電着塗装用艶消しエマルションの開発
奥村城次郎，山口幸一，寺田三郎，米井康史 --------- 20

重油の動粘度におよぼす磁界の効果
長谷川　勝，向原誠也，立花喜治 --------- 27

無電解Ｎｉ－Ｂ－ＰＴＦＥ複合めっき皮膜の潤滑特性
西羅正芳，山岸憲史，園田　司，鷹野　修 --------- 32

シルケット糸の熱機械的性質
瀬川芳孝，石川　齊，中野恵之，礒野禎三，仙崎俊明，長谷川　博 --------- 37

皮革の節水に関する研究－水漬処理後の残存食塩の影響－
桑田　実，岸部正行，水谷茂章 --------- 43

不溶性コラーゲンへのメタクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸メチルのグラフト共重合
岸部正行，原田　修，松下　啓，杉田正見 --------- 47

2　研究速報

ステアリン酸などをコーティングした白金電極の酸水溶液中での電圧－電流挙動
毛利信幸，勝矢良雄 --------- 51

正面フライス加工とドリル加工におけるバリ生成の類似性について
三宅輝明，山本章裕 --------- 53

ワッッピングデザインの高度化
古谷　稔，仙崎俊明，礒野禎三，小紫和彦，中野恵之，竹内茂樹，杉浦信義 --------- 55

可溶化コラーゲンのＳＤＳ－ＰＡＧＥによるサブユニット構造の分析
松下　啓，原田　修，岸部正行，有馬純治，杉田正見 --------- 57

コラーゲンフィルムのグラフト共重合による表面改質
原田　修，水谷茂章，杉田正見，山本統平 --------- 59

3　平成２年度研究課題抄録　61

4　平成２年度誌上発表アブストラクト　130

5　平成２年度口頭発表リスト　150

1．研　究　報　告

アルカリ土類亜硫酸塩からのアルカリ土類硫化物蛍光体の作製

（1991年7月3日受理）

松井　博，石原マリ*1，橋詰源蔵*2，足立吟也*3

アルカリ土類金属(マグネシウム，ストロンチウム，バリウム)硝酸塩水溶液と亜硫酸アンモニウム水溶液との反応により，アルカリ土類亜硫酸塩を作製した．このときに，蛍光体の付活剤となるセリウム，ユーロピウムあるいは銅を亜硫酸アンモニウム水溶液に添加しておいた．得た亜硫酸塩を硫化水素気流中，900℃で4時間加熱し，アルカリ土類硫化物蛍光体を作製した．

亜硫酸マグネシウムからは酸化マグネシウムと硫化マグネシウムの二種類の結晶相が存在していることが，亜硫酸ストロンチウムあるいは亜硫酸バリウムからは硫化ストロンチムあるいは硫化バリウムの結晶相のみが得られることがX線回折測定により明らかになった．マグネシウム塩は他のアルカリ土類金属亜硫酸塩とは異なり，加熱することで，分解が容易に進むものと思われる．銅を付活すると青色が，セリウムでは緑色を，ユーロピウムでは赤色を発光することが認められた．

キーワード：アルカリ土類金属，亜硫酸塩，硫化物，蛍光体，付活剤，セリウム，銅，
ユーロピウム

1　緒　言

Ⅱ－Ⅵ族化合物と言えば，硫化亜鉛や硫化カドミウムのⅡｂ－Ⅵｂ族化合物を考えるのが通常であるが，本研究ではⅡａ－Ⅵｂ族化合物のなかのⅡａ(Mg，Ca，Sr，Ba)－S蛍光体を取り上げた．Ⅱａ－Ⅵｂ族化合物蛍光体は，1920～1930年にLenardらによって広範囲の研究が行なわれ[1]，硫化亜鉛蛍光体とともに”よく光る蛍光体”として知られるようになった[2]．これは母体結晶のバンドギャップが大きいことから，多種類の発光中心を有することができ，そのため紫外光から可視光までの光を発することができ，しかもその多くが高い発光効率を示す[3]ことによるものである．しかしながら，その製法[4,5]のむずかしさや化学的不安定性のため，また基礎的物性は未知の部分が多い[6]ため，実用化が進んでいないのが現状である．それにもかかわらず，今なお注目されているのは，セリウムを付活した硫化カルシウム蛍光体のエネルギー効率が22%にも達することによるものである[7]．さらに近年に至っては，平面ディスプレイの一翼を担うであろうエレクトロルミネッセンス用蛍光体材料としての応用研究も盛んになり，Ⅱａ－Ⅵｂ族化合物蛍光体が見直されている[8]．筆者らはⅡａ－Ⅵｂ族化合物蛍光体のなかで，とくに硫化カルシウム蛍光体の作製とその特性に関する研究を行なってきた[9]．本研究では硫化カルシウム以外のアルカリ土類硫化物蛍光体について検討を加えたものである．Ⅱａ(Mg，Ca，Sr，Ba)－S蛍光体の作製方法として，母体の酸化物または炭酸塩を硫化する方法と，硫酸塩を還元する方法があげられる．硫化剤としては硫化水素，二硫化炭素，硫黄が，還元剤としては硫化水素，水素，炭素が知られている．さらに，蛍光体の作製のさいには焼成工程が利用され，1000℃以上の高い温度で焼成されている．したがって，硫化剤あるいは還元剤を使用しながら，高温で焼成することで，製造するさいの装置の材質に問題が残っている．筆者らは亜硫酸カルシウム半水和物を出発原料に使用することにより，350℃とかなり低温で発光強度の強い蛍光体が得られることを明らかにしてきた[10]．

本報告ではアルカリ土類金属であるマグネシウム，ストロンチウムおよびバリウムの各亜硫酸塩からアルカリ土類硫化物蛍光体の製法と蛍光特性について検討し，筆者らがこれまで検討してきた硫化カルシウム蛍光体の研究結果と比較した．

企画情報部
＊1有機材料部
＊2現在赤穂化成㈱　〒678-01　赤穂市坂越
＊3大阪大学工学部　〒565　吹田市山田丘

2　実験方法

2.1　試薬

硝酸マグネシウム($Mg(NO_3)_2$)，硝酸カルシウム

($Ca(NO_3)_2$), 硝酸ストロンチウム($Sr(NO_3)_2$), 硝酸バリウム($Ba(NO_3)_2$), 亜硫酸アンモニウム($(NH_4)_2SO_3$), 硫酸セリウム(Ⅲ)($Ce_2(SO_4)_3$), 塩化ユーロピウム(Ⅱ)($EuCl_2$)および塩化銅($CuCl_2$)などの試薬は和光純薬工業㈱製の化学用試薬特級をそのまま用いた. 電気伝導度0.2μS以下のイオン交換水を蒸留した水を, その他メチルアルコール, エチルアルコールなどの試薬は化学用試薬特級をそのまま用い, また, 硫化水素ガス(H_2S)は住友精化㈱製H_2S PUREを使用した.

2.2 アルカリ土類硫化物蛍光体の作製

アルカリ土類硫化物蛍光体の作製工程をFig. 1に示す. 付活剤を含む各亜硫酸塩は, 付活剤を含む亜硫酸アンモニウム水溶液に各々のアルカリ土類硝酸塩水溶液を加え沈殿反応させることによって合成した. 付活剤はアルカリ土類金属の量に対して, 0.1mol%になるよう, $(NH_4)_2SO_3$水溶液にあらかじめ溶解しておいた. 沈殿物をメチルアルコール, エチルエーテルで脱水後, 真空乾燥器中, 室温で乾燥し, 出発原料とした. 硫化物を得る最適な還元条件を検討するために, 窒素気流中で出発原料である各亜硫酸塩のTG-DTA測定を行った. その結果をもとにして各亜硫酸塩を硫化水素ガス気流中, 900℃で4時間焼成し, 生成物をX線回折により同定した. このようにして得られたアルカリ土類硫化物蛍光体を255nmで励起させ, その発光スペクトルを測定した.

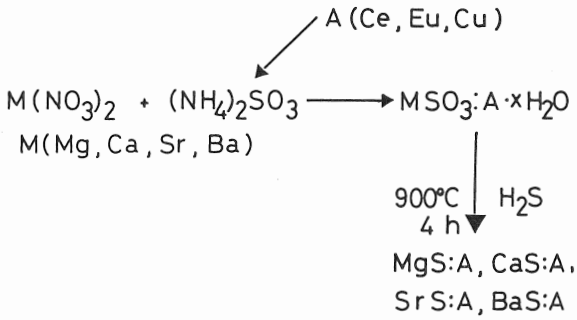


Fig. 1 Preparation process of alkaline-earth metal sulfide phosphors.

2.3 測定装置

生成物の結晶相の同定に理学電気㈱製グラファイトモノクロメーター付きX線回折装置RAD-3C(対陰極:Cu)を, DTA-TG測定に理学電機㈱製ミクロTG-DTAを, フォトルミネセンスの測定に ㈱島津製作所製 蛍光分光光度計RF-5000を使用した.

3 結果および考察

3.1 アルカリ土類亜硫酸塩のX線回折

Fig. 2に, 合成したセリウムを含む各亜硫酸塩のX線回折図形(XRD)を示す. 各亜硫酸塩の結晶相は, 亜硫酸マグネシウム六水和物, 亜硫酸カルシウム半水和物[9], 亜硫酸ストロンチウム無水和物で, 単一相からなっていた. しかしながら, 亜硫酸バリウムの場合, 亜硫酸バリウム($BaSO_3$)とバリウムと亜硫酸との比が一定でない亜硫酸バリウム($Ba_x(SO_3)_z$)の混合物であった. 付活剤の種類による結晶相の変化は認められなかった.

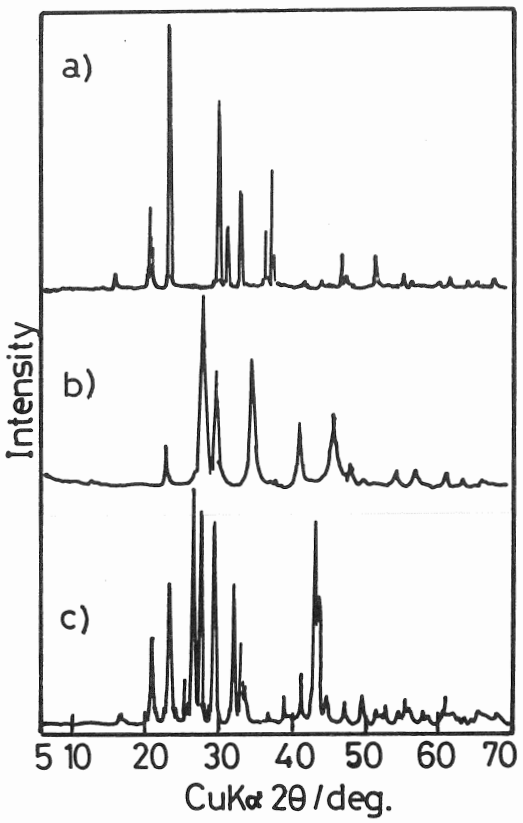


Fig. 2 XRD patterns of each alkaline-earth metal sulfite prepared in this experiment. a:$MgSO_3 \cdot 6H_2O$, b:$SrSO_3$, c:$BaSO_3$ and $Ba_x(SO_3)_z$

3.2 アルカリ土類亜硫酸塩のDTA-TG

亜硫酸マグネシウム六水和物, 亜硫酸ストロンチウムおよび亜硫酸バリウムのTG-DTA曲線をFig. 3に示す. 比較に亜硫酸カルシウム半水和物のTG-DTA曲線をFig. 4に示す. 亜硫酸マグネシウム六水和物の100～200℃および亜硫酸カルシウム半水和物の300℃～350℃で見られる吸熱にともなう減量は結晶水の脱水によるものである. 亜硫酸カルシウムは700℃付近から, 亜硫酸ストロンチウムは600℃付近から, 亜硫酸バリウムは500℃付近から, 窒素中にもかかわらず, 窒素中にわずかに含まれる酸素によるものと思われる酸化反応に基づく発熱ピークが認められ, 微量の酸素が存在すれば比較的容易に酸化するも

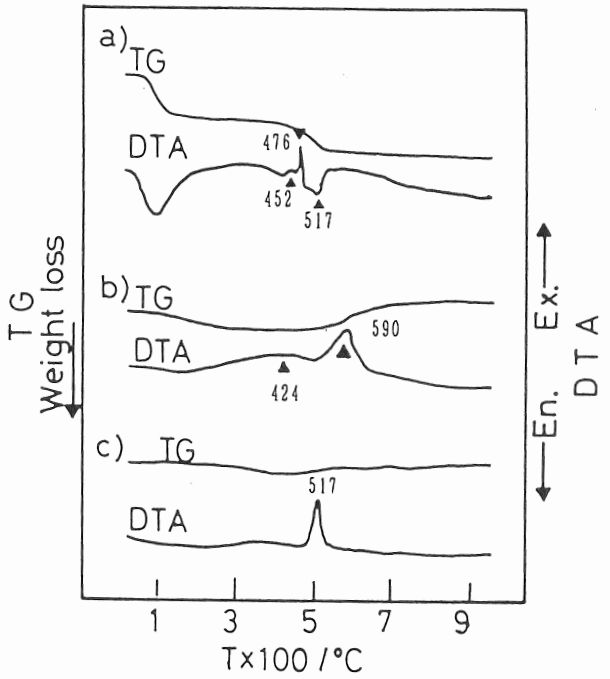


Fig. 3 DTA-TG curves of each alkaline-earth metal sulfite in N_2 atmosphere.
a:$MgSO_3 \cdot 6H_2O$, b:$SrSO_3$,
c:$BaSO_3$ and $Ba_x(SO_3)_z$

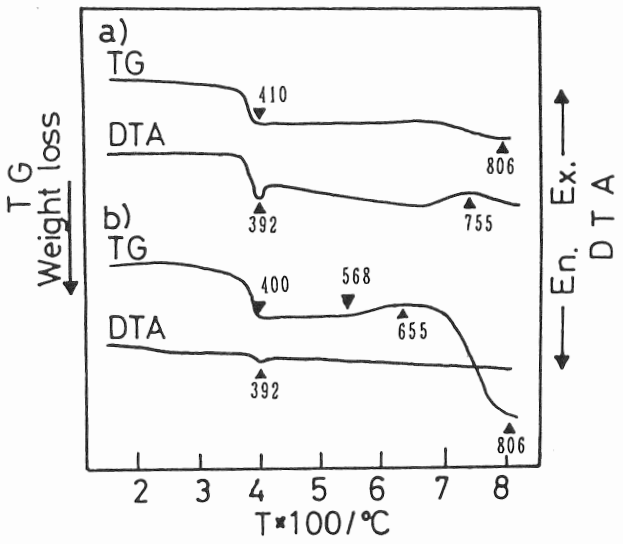


Fig. 4 DTA-TG curves of calcium sulfite hemihydrate in N_2 and H_2 atmosphere.
a:N_2, b:H_2

のと思われる．亜硫酸マグネシウムの場合には亜硫酸マグネシウムが酸化マグネシウムに分解する反応に基づくと思われる吸熱ピークが，その途中に発熱ピークも認められた．このことから，亜硫酸マグネシウムは加熱すると熱分解を起こし，酸化物が生成することが明らかになった．亜硫酸カルシウム，亜硫酸ストロンチウムおよび亜硫酸バリウムは酸化反応を起こし易く，また同時に不均化反応も起こすことも明らかになった[11-13]．すなわち，亜硫酸マグネシウムはその他の亜硫酸塩と熱的性質は異なり，酸化よりも分解が先に起こり易いものと考えられ，これはアルカリ土類イオンのイオン半径，電気陰性度あるいは各亜硫酸塩の結晶構造に起因するものと思われる．

以上のことから，比較的低温で，各亜硫酸塩を硫化物にするための温度として，900℃が適しているものと思われた．

3．3 アルカリ土類硫化物蛍光体のX線回折

3．2の結果から，各亜硫酸塩を900℃で焼成した．生成物のXRDをFig. 5に示す．熱分析の結果からも予想されたことではあるが，亜硫酸マグネシウムの場合は酸化物の存在が明確である．また，一度生成した酸化マグネシウムは長時間，硫化しても硫化物にはならなかった．これは，山下らの報告にもあり，類似の傾向を示した．酸

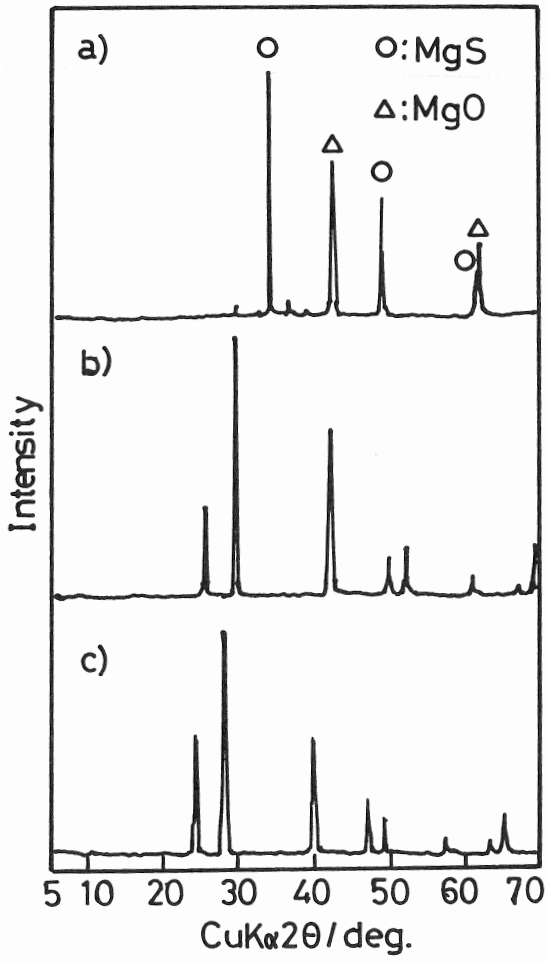


Fig. 5 XRD patterns of each alkaline-earth metal sulfide prepared in this experiment.
a:MgS and MgO, b:SrS, c:BaS

化物を含まない還元方法の最適条件の検討が今後の課題として残っている．マグネシウム以外のアルカリ土類硫化物は，X線回折測定から見ると，単相であることが明らかになった．

3．4　アルカリ土類硫化物蛍光体の蛍光特性

結晶蛍光体の発光過程を説明するのに各種のモデルが提案されており，付活剤の添加によって生じたエネルギー準位と，価電子帯，伝導帯，あるいは融剤によって生じたエネルギー準位との電子遷移によって発光過程が説明されている．Ⅱａ－Ⅵｂ族化合物の場合はイオン結晶の性質を持ちながら，共有結合性結晶の性質を持ち合わせていると言われ，結晶場に置かれた付活イオン内の電子遷移(局在中心モデル)によって説明されている[3,6]．

セリウムを付活し硫化マグネシウムの場合の詳細なエネルギー準位は山下らが報告しており[6]，そのエネルギー準位をFig. 6に示す．

筆者らが得たセリウム付活の硫化カルシウム蛍光体の発光スペクトルをFig. 7に示す．発光スペクトルに見られる2つの発光帯は，それぞれ，3価のセリウムイオン中心内の$^2T_{2g}$(5d)から$^2F_{7/2}$および$^2F_{5/2}$(4f)への遷移として同定され，Fig. 6のエネルギー準位とよく対応していることがわかる．

3．5　アルカリ土類硫化物母体と各付活剤との関係

Ⅱａ－Ⅵｂ族化合物の結晶構造はMgTe(六方晶系)を除くすべてが岩塩型である．したがって，この化合物は(Ca, Sr)SやCa(S:Se)の形の固溶体も含めて，3～7eVの範囲の任意のバンドギャップを持つ母体結晶である．しかも，アルカリ土類金属のイオン半径が大きいことにも由来して，1価から3価までの付活剤を容易に導入することができる．本研究では，セリウムの他に銅，ユーロピウムを付活した．そこで，銅およびユーロピウムを付活した各硫化物蛍光体を作製した．これらの発光スペクトルの例をFIg. 8に示す．母体結晶にかかわらず銅を付活すると青色が，セリウムでは緑色が，ユーロピウムでは赤色が発光することが認められた．

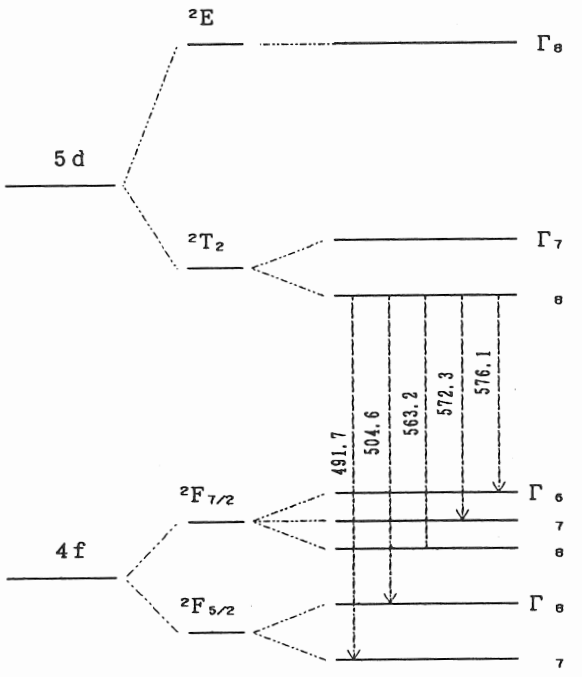


Fig. 6　Energy level diagram of Ce^{3+} in MgS matrix proposed by YAMASHITA[6].

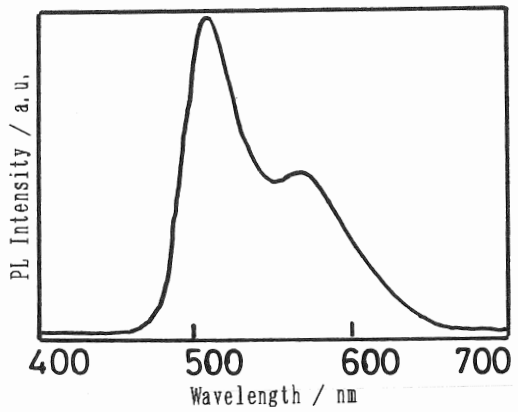


Fig. 7　Emission spectrum of CaS:Ce phosphor excited at 250 nm[9].

4　ま　と　め

アルカリ土類金属であるマグネシウム，ストロンチウムおよびバリウムの各亜硫酸塩からアルカリ土類硫化物蛍光体の製法について検討し，筆者らがこれまで検討してきた硫化カルシウム蛍光体の研究結果と比較した．

合成した付活剤を含む各亜硫酸塩の結晶相は，亜硫酸マグネシウム六水和物，亜硫酸カルシウム半水和物，亜硫酸ストロンチウム無水和物で，単一相からなっていた．しかしながら，亜硫酸バリウムの場合，亜硫酸バリウム無水和物($BaSO_3$)とバリウムと亜硫酸との比が一定でない亜硫酸バリウム無水和物($Ba_x(SO_3)_z$)の混合物であった．付活剤の種類による結晶相の変化は認められなかった．

DTA-TG測定の結果をもとにして，各亜硫酸塩を900℃で焼成したところ，マグネシウム塩の場合は酸化物の存在が明確であった．また，一度生成した酸化マグネシウムは長時間，硫化しても硫化物にはならなかった．今後の課題として残っている．一方，その他のアルカリ土類硫化物は，X線回折測定から見ると，単相であることは明らかで，母体としては良好な状態にあるもと思われた．

セリウム，ユーロピウムあるいは銅を付活したアルカ

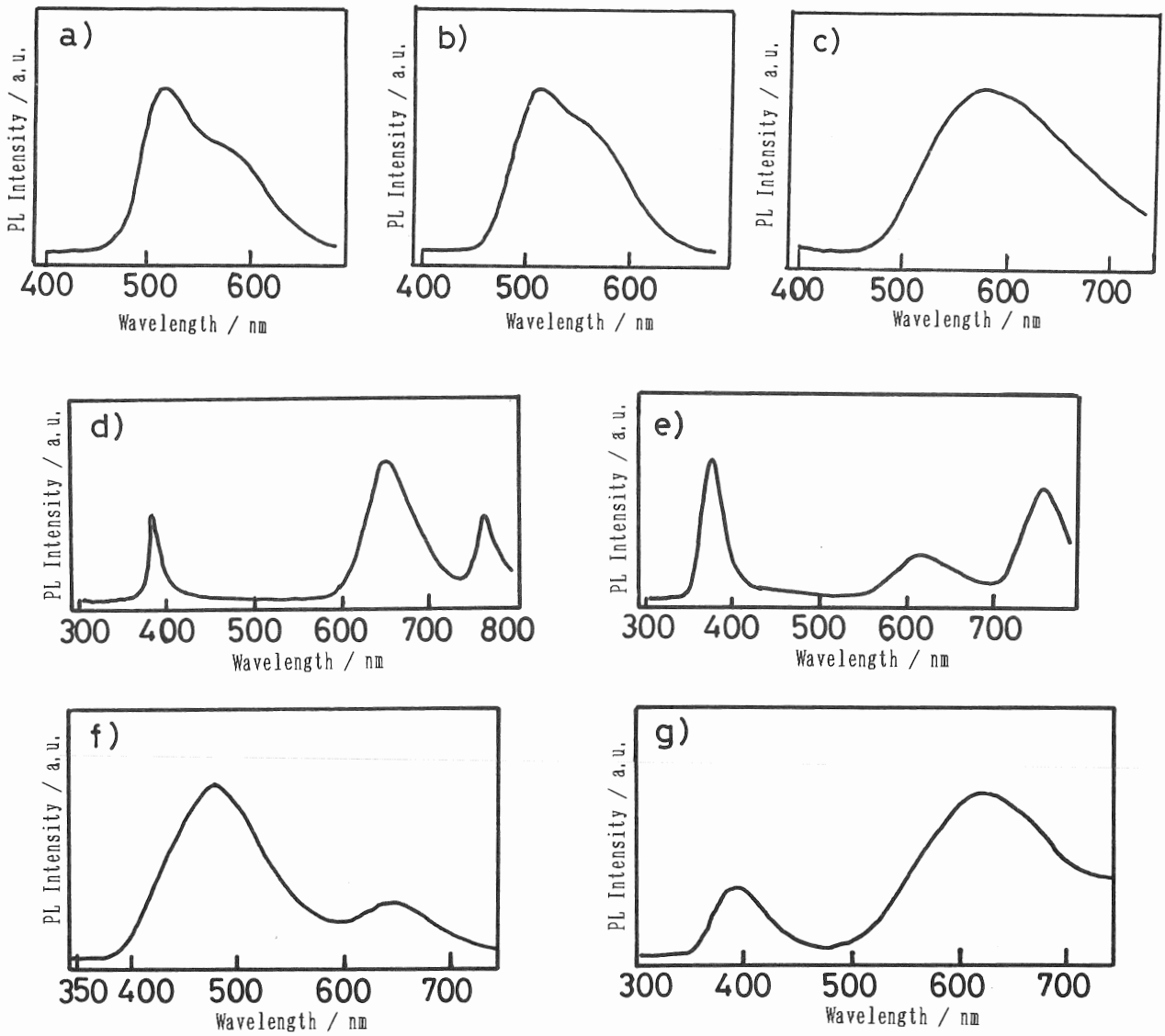


Fig. 8 Emission spectra of cerium, europium, and copper activated alkaline-earth metal sulfide phosphors excited at 250 nm.
a:Mgs:Ce, b:SrS:Ce, c:BaS:Ce, d:CaS:Eu, e:SrS:Eu, f:CaS:Cu, g:BaS:Cu.

リ土類硫化物蛍光体の発光スペクトルから，母体結晶にかかわらず銅を付活すると青色が，セリウムでは緑色が，ユーロピウムでは赤色が発光することが認められた．

参考文献

1)P. Lenard, F. Schmidt and R. Tomaschek, Handb. der exper. Phys., PhosphoreszenzFuluorezenzenz, 23, (1928) p. 317.

2)H. W. Leverenz, An Introduction to luminescence of Solids, John Wiley & Sons, New York (1950) Tables 5, 21.

3)蛍光体同学会，蛍光体ハンドブック，オーム社，(1987).

4)H. Kasano, K. Megami, H. Yamamoto, J. Electrochem. Soc., 131, 1953(1987).

5)R. P. Rao, J. Mat. Sci., 21, 3357(1986).

6)山下信彦，応用物理，56，176(1987).

7)W. Lehmann and F. M. Ryan, J. Electrochem. Soc., 118, 477(1971).

8)小林洋志，田中省作，応用物理，55, 131(1986).

9)松井博，"硫化カルシウム蛍光体の作製とその特性に関する研究"，大阪大学学位論文，(1990).

10)H. Matsui, G. Hashizume, H. Okamoto, G. Adachi, J. Electrochem. Soc., 137, 1642(1990).

11)山田マリ，松井博，橋詰源蔵，石膏と石灰，No. 227, 195(1990).

12)山田マリ，松井博，橋詰源蔵，石膏と石灰，No.231，95(1991).

13)山田マリ，松井博，橋詰源蔵，日本化学会誌，投稿中.

Preparation of Alkaline-earth Metal Sulfide Phosphor from Alkaline-earth Metal Sulfite

Hiroshi MATSUI, Mari ISHIHARA, Genzo HASHIZUME, and Gin-ya ADACHI*1

Planning and Information Department,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Yukihira, Suma, Kobe, 654, JAPAN

*1 Faculty of Engineering, Osaka University,
Yamadaoka, Suita, 565, JAPAN

Preparation methods of alkaline-earth metal (magnesium, strontium, and barium) sulfide phosphors from their sulfite have been studied. Alkaline-earth metal sulfites containing activators such as cerium, europium or copper metal sulfites were synthesized from their nitrates and ammonium sulfite. Synthesized sulfites were reduced in a flowing H_2S gas stream at 900°C for 4 h. The products from strontium sulfite was its sulfide, the same as the product of barium sulfite. On the other hand, the product from magnesium sulfite was mixture of its sulfide and its oxide. Photoluminescence of each sulfide was investigated. Cerium activated phosphors emitt green light, europium activated phosphors emitt red one, and copper activated phosphors emitt blue one.

ディップ･コーティングによるチタン酸バリウム薄膜の作製と誘電的性質

（1991年7月5日　受理）

吉岡秀樹，元山宗之，藤原孝之*1

酢酸バリウムとチタニウムイソプロポキシドのエタノール溶液からのディップ・コーティングによってニッケル，ステンレス鋼および白金基板上にチタン酸バリウム薄膜を作製した．X線回折の結果，600℃以上の熱処理条件で作製した試料ではチタン酸バリウム相が生成していた．600℃および800℃でガラス基板上に作製した試料の破断面の走査電子顕微鏡観察では，粒径がそれぞれ0.05μm，0.1μmの粒子が緻密に積層していた．チタン酸バリウムのキュリー点に起因する130℃の誘電率のピークは，粒径の効果によって幅広く小さく観察された．誘電率および誘電損失が基板の種類によって異なる値を示したことから，薄膜と基板との反応性や表面酸化物などによる基板の表面状態が誘電的性質に大きく影響を及ぼすことがわかった．

キーワード：チタン酸バリウム，薄膜，ゾル・ゲル法，ディップ・コーティング，誘電的性質

1　緒　言

チタン酸バリウムはペロブスカイト型の結晶構造を持つ強誘電体で，130℃に大きな誘電率のピークを示すことからコンデンサ用材料として広く用いられている．チタン酸バリウムは一般に焼結法により作製されており，炭酸バリウムと酸化チタンの粉末固相反応，成形，焼結，加工過程を経てコンデンサ製品となる．このうち，粉末固相反応と焼結過程は1300～1500℃の高温で行われるため，試料中に異常粒成長や偏析による不均一が生じたり，不純物が混入するなどの問題が生じやすく，より低温での合成プロセスを確立する必要がある．また，小型大容量コンデンサとして期待されている積層型のセラミックスコンデンサでは，ニッケルをはじめとした卑金属電極とコンデンサ原料を予め積層した状態で焼結させるため，1000℃以下で処理して電極の酸化を抑える必要があり[1]，低温合成プロセスの重要性はますます高まっている．

近年，注目を集めているゾル・ゲル法では金属アルコキシド，各種金属塩を原料として用い，溶液状態から合成を始める．そのため，原料が原子オーダーで均一に混合され，また活性な微粒子が反応過程で生成するため，反応が低温で進行することが報告されている[2]．さらに，溶液からの薄膜作製法であるディップ・コーティング法を組み合わせることにより，ミクロンオーダーの厚さの薄膜を低温で作製することが可能になる[3]．土谷らはディップ・コーティング法を用いて石英ガラスおよび白金基板上にチタン酸バリウム膜を作製し，その誘電的性質を最近報告した[4]．本研究では，積層型セラミックスコンデンサ用の電極として考えられているニッケルおよびステンレス鋼，またチタン酸バリウムとの反応性が低い白金を基板として用い，酢酸バリウムとチタンアルコキシドのアルコール溶液からディップ・コーティング法によるチタン酸バリウム薄膜の低温合成を試みた．得られた薄膜の誘電的性質と作製条件および微細構造との関係について考察したので報告する．

無機材料部
＊1 神田工業株式会社，〒670　姫路市神田町

2　実験方法

コーティング用基板としては白金，ステンレス鋼およびニッケル圧延板を用いた．これらの基板は，エタノールおよびアセトン中で超音波洗浄した後，すばやく乾燥させて用いた．コーティング操作はディップ法で行った．すなわち，チタニウムイソプロポキシド，酢酸バリウム，トリエタノールアミン，水，アルコールをモル比1:1:4:12:16で混合，溶解した溶液中に基板を浸漬し，これを一定速度(0.5mm/s)で引き上げた．溶液の組成は，酢酸バリウムを完全に溶解し，かつコーティングに必要な粘度を持つように定めた．トリエタノールアミンはチタニウムイソプロポキシドの加水分解速度を調整する目的で加えた．溶液中から引き上げた基板を５分間室温で乾燥，ゲル化した後，電気炉中一定温度で10分または20分間熱処理した．処理温度はチタン酸バリウム相の生成および

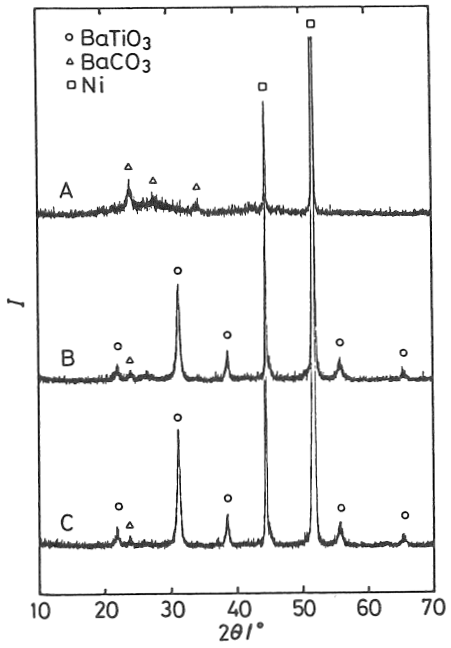


Fig. 1 XRD patterns of the samples prepared by heat treatment at (A) 500°C for 10 min, (B) 600°C for 10 min, and (C) 600°C for 20 min using Ni substrate.

基板との反応による誘電特性の変化を観察するため500℃，600℃，800℃と変化させた．この引き上げ－乾燥－熱処理操作を８回繰り返して薄膜試料を作製した．薄膜中に生成した結晶相の同定は，Cu-Kα線を用いたX線回折法(XRD)によって行った．薄膜の微細構造は，導電性付与のため金をコーティングした破断面について走査電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した．誘電的性質については，膜の表面に電極として金をスパッタ蒸着し，測定周波数１kHZ，測定電圧約0.05Ｖで電極と基板との間の誘電率•(ε)と誘電損失(tanδ)の50～200℃の間の温度変化をLCRメーターを用いて測定した．

3　結果と考察

3．1　膜の生成状態

薄膜は巨視的には全体に均一な状態で形成されており，基板との密着性も良好であった．溶液中からの引き上げ操作によって作製するため，基板の端面および底面に近い部分では膜厚に不均一が見られるが，基板面積を大きくすることにより均一な膜厚の部分を大きくすることが可能である．また，ところどころに細孔と思われる小さな欠陥が存在し，誘電的性質の測定にも影響を及ぼしたが，後述するように電極面積を小さくすることにより，誘電的性質の評価は可能であった．このような欠陥を完全に除去するためには，基板の洗浄方法の検討と引き上げ操作中の波の発生を抑える工夫が必要である．

Fig. 1にニッケル基板上に作製した試料のXRD図形を示す．500℃で作製した試料では基板のNiの鋭いピーク以外には炭酸バリウム($BaCO_3$)の回折線しか見られなかった(A)．炭酸バリウムは，ゲルの熱分解によって生成した酸化バリウムの反応性が高いため空気中あるいは

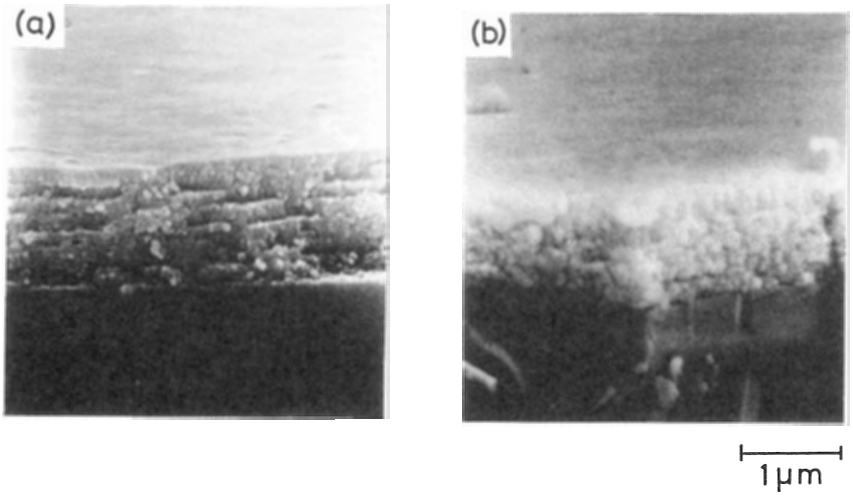


Fig. 2 Scanning electron micrographs of the fractured surfaces of $BaTiO_3$ films prepared at (a) 600°C and (b)800°C on glass substrates by the dip coating method.

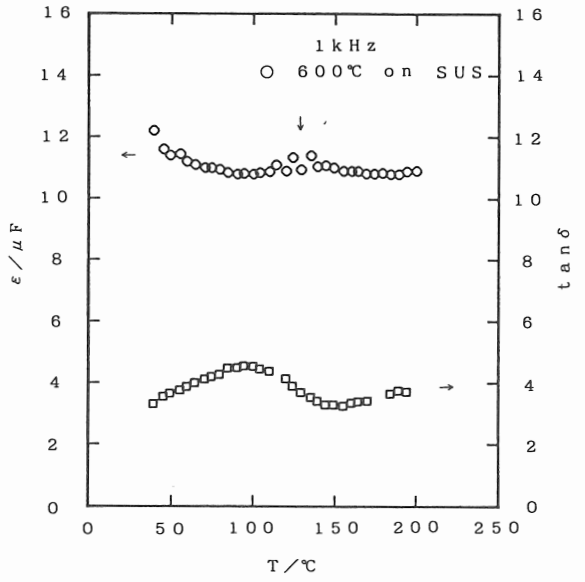


Fig. 3 Dielectric constants and dielectric losses at 1 kHz for the sample prepared at 600°C using stainless substrates (SUS) with a large Au electrode.

原料有機物中の炭素および酸素との反応によって生成したものである．600℃，10分熱処理で作製した試料ではチタン酸バリウム($BaTiO_3$)が多く生成し，炭酸バリウムも少し見られた(B)．600℃，20分熱処理でも10分熱処理とほとんど変わらないXRD図形が得られたが，チタン酸バリウムの回折線は少し鋭くなり，炭酸バリウムの生成量はわずかであった(C)．炭酸バリウムと酸化チタンの粉末固相反応には約1300℃という高温が必要であることと比較すると，アルコキシドを用いたディップ・コーティング法では 500℃から炭酸バリウムが生成するにもかかわらず，600℃という低い温度で単相に近いチタン酸バリウムが得られることが明らかになった．これは，原料が均一に混合されているためおよび500～600℃という低温で生成した炭酸バリウムの反応性がきわめて高いためであると思われる．他の基板を用いた場合もX線回折については同様な結果が得られた．

Fig. 2(a)にはガラス基板上に600℃10分で作製した試料の破断面のＳＥＭ写真を示す．膜の内部は粒径約0.05μmの微粒子が緻密に積層している．また，１回ごとのコーティングによって約0.1μmの平滑な積層面が生成し，８回のコーティング操作で合計約1μmの厚さの膜を形成していることがわかる．800℃10分熱処理で作製した試料ではFig. 2(b)に示すように粒径は0.1μmまで成長しており，１回ごとの積層面も見られなくなった．

3．2　誘電的性質

チタン酸バリウムは130℃付近にキュリー点を持つ強誘電体であるため，チタン酸バリウム焼結体の誘電率は室温から測定温度とともに上昇し，130℃付近に最高10000近くにも達するピークを持つ．また，誘電損失は室温からの上昇傾向からキュリー点付近でいったん低下し再び上昇する逆Ｓ字型の曲線を描くことが知られている[5]．Fig. 3には，本研究において600℃，10分，８回の処理

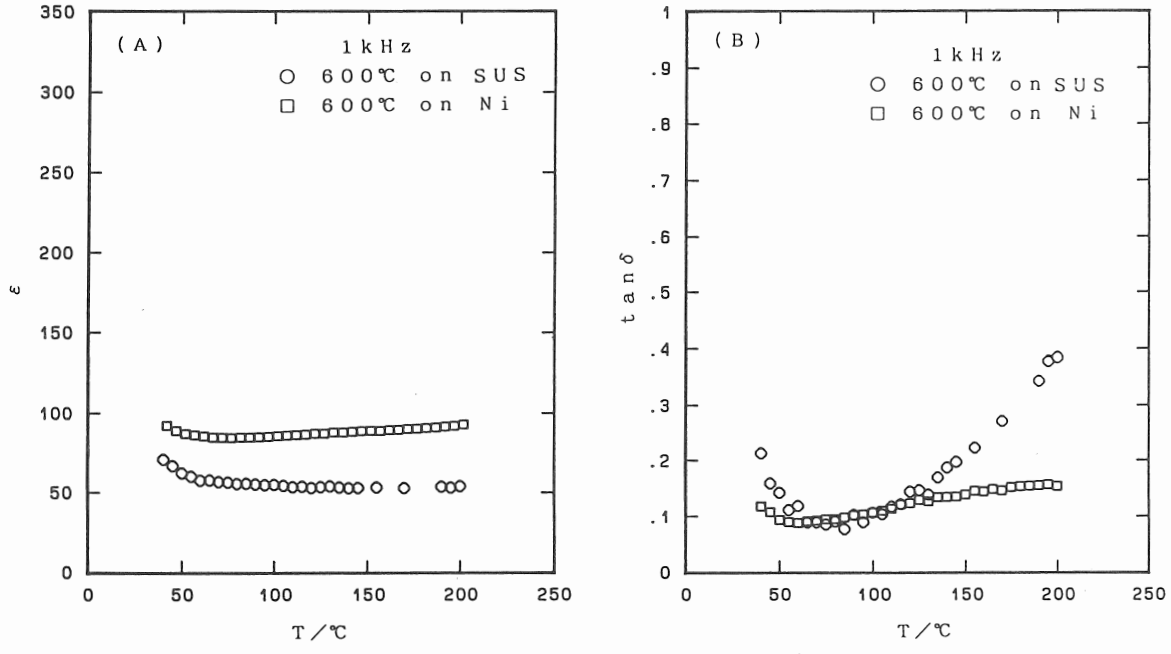


Fig. 4 (A) dielectric constants and (B) dielectric losses at 1 kHz for the sample prepared at 600°C using stainless (SUS) and Nickel(Ni) substrates.

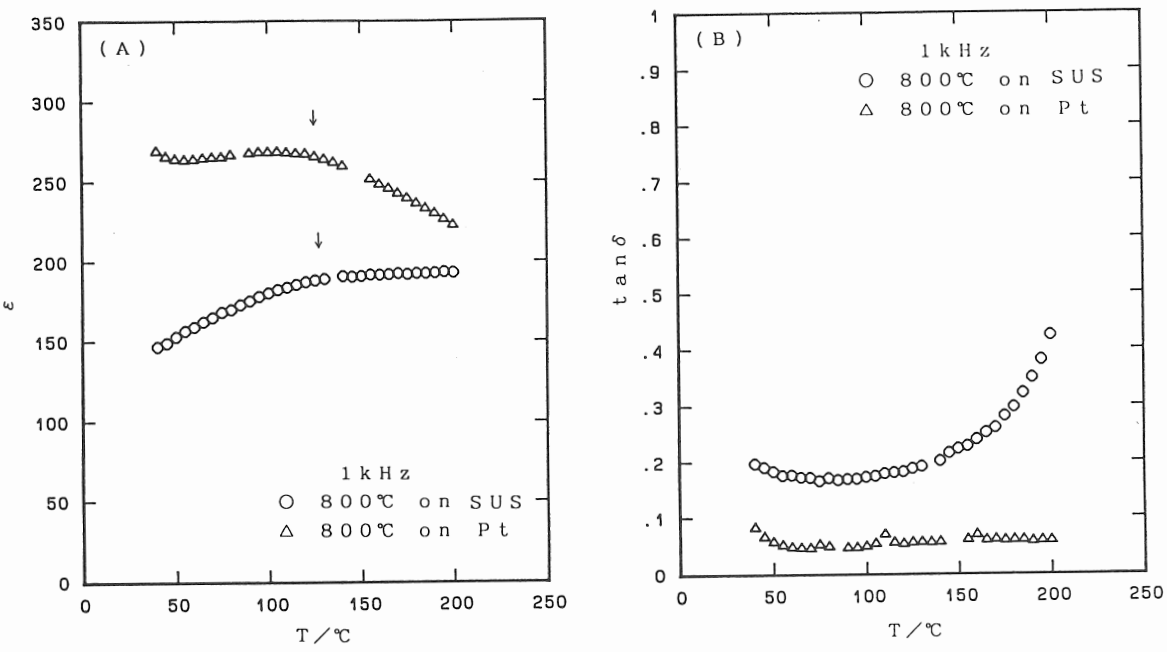


Fig. 5 (A) dielectric constants and (B) dielectric losses at 1 kHz for the sample prepared at 800°C using stainless (SUS) and Platinum(Pt) substrates.

条件でステンレス鋼基板上に作製した試料に約50㎜²の金電極をスパッタ蒸着し，基板と電極の間の誘電率と誘電損失の温度変化を測定した結果である．図では電気容量の測定値をそのままプロットしており，50℃～200℃までの温度範囲であまり変化が見られず約11μFであった．これは，膜厚1μmとして誘電率に換算すると約25000という大きな値である．また，130℃付近に幅の広いピークが見られるが，そのピークの高さはきわめて小さく，キュリー点は明瞭ではない．一方，誘電損失は逆S字型曲線を描きキュリー点の存在を示唆しているが，その大きさは焼結体に比べると2桁以上大きい．この様に誘電率，誘電損失がともに大きな値を示したことから，3.1で述べた細孔と思われる欠陥が重大な影響を及ぼしていることがわかった．すなわち，電極として蒸着した金が細孔中に侵入し，基板との絶縁がごくわずかな膜厚でしか保たれなくなったため，見かけの誘電率と誘電損失がきわめて大きな値を示したと考えられる．

細孔の影響を受けない状態での誘電的性質を正しく評価するために，面積を8㎜²と小さくした電極をいくつか形成し，その中で1MΩ以上の直流抵抗を示したものだけについて誘電的性質の温度変化を測定した．ステンレスおよびニッケル基板上に作製した試料の誘電率と誘電損失の温度変化をそれぞれFig. 4(A)および(B)に示す．ニッケル基板上に作製した試料では，誘電率は約100，誘電損失は0.1～0.15，130℃付近の誘電率のピークと誘電損失のS字曲線はほとんど見られなかった．ステンレス鋼を基板として用いた場合には，誘電率は約50に低下し，誘電損失は150℃以上でニッケル基板よりもかなり大きな値を示した．Fig. 5(A)および(B)にはステンレス鋼および白金基板を用い，800℃で作製した試料の誘電率と誘電損失を比較して示す．ステンレス鋼基板を用いた場合，800℃で作製した試料の誘電率は600℃で作製した試料よりも約3倍大きな値を示し，130℃を中心にピークが形成され始めている．熱処理温度を高くするにつれて誘電率が上昇し，ピークも明確になるという傾向は石英ガラス基板を用いた場合についても土谷らによって報告されており，熱処理温度1000℃で作製した試料では強誘電体に特有なP-Eヒステリシスループも観察されている[4]．•誘電損失は600℃でステンレス鋼基板上に作製した試料•と似た挙動を示しているが50～150℃の温度域で増加している．一方，基板に白金を用いた場合には，誘電率はステンレス鋼基板を使用した場合よりさらに増加するとともに，誘電損失は0.1以下と低く抑えられている．薄•膜の誘電的性質の測定結果をまとめると，(1)作製温度•600℃で比較するとニッケル基板を用いた方が誘電率は•大きく，誘電損失の増加も少ない，(2)ステンレス鋼基•板で作製温度600℃と800℃を比較すると，800℃で作製した試料は誘電率が大きく，ピークも明確であり，誘電損失もやや大きい，(3)白金基板を用いた場合，800℃で作製すると誘電率は250まで増加し，誘電損失は

0.1以下に抑えることができる．

チタン酸バリウム焼結体において誘電的性質と粒径の関係が研究されている[6,7]．粒径が約1μmまで小さくなると室温での誘電率は増加し，130℃のピークは幅は広く，高さは小さくなる．さらに，粒径が0.2μmまで小さくなると，室温での誘電率は低下するとともに130℃のピークの幅はさらに広がり，本研究において800℃で作製した試料の誘電率の温度変化と類似した形が報告されている．800℃で作製した試料の粒径はFig. 2(b)から約0.1μmであり，薄膜試料の誘電率ピークが幅広く小さいのは，この小さな粒径に起因していると思われる．600℃で作製した試料ではさらに粒径は0.05μmと小さくなるため，130℃の誘電率ピークはほとんど観測できなくなったと理解できる．また誘電損失は複素誘電率の虚数部と実数部の比であるため、S字曲線を示さないことも誘電率のピークが小さいためである。

誘電率は基板の種類によってニッケル，ステンレス鋼，白金の順に大きくなり，一方誘電損失は白金，ニッケル，ステンレス鋼の順に大きくなった．同じ条件で作製したチタン酸バリウム膜の誘電的性質が基板の種類によって異なることから，薄膜と基板との反応性や表面酸化物など基板の表面状態が誘電的性質に影響を及ぼしていることが分かる．中でも白金はチタン酸バリウムとの反応性が低くまた酸化しにくいため，誘電率は大きく誘電損失は小さい値を示したと考えられる．一方ステンレス鋼やニッケルは白金と比較すると反応性が高く表面も酸化されやすい．特に，鉄，クロム，ニッケルなどの遷移元素はチタン酸バリウムと反応しやすく，また薄膜中に拡散すると電気抵抗を減少させ，その結果誘電損失を増加させていることが考えられる．

4 結　論

1）チタニウムイソプロポキシドと酢酸バリウムを原料としたディップ・コーティング法によって600℃～800℃，10分，8回の処理条件で約1μmのチタン酸バリウム薄膜が得られた．この様な低温でチタン酸バリウム結晶相が析出するのは，原料が均一に混合されており，熱処理時に活性な微粒子が生成するためである．

2）薄膜は微粒子が積層してできており，その粒径は約0.05μm(600℃)および約0.1μm(800℃)であった．

3）薄膜の誘電率は熱処理温度を600℃から800℃へとすると大きくなり，キュリー点によるピークが130℃付近に現れた．これは，結晶粒径の効果によるものである．誘電率および誘電損失はニッケル，ステンレス鋼，白金の各基板の種類によって異なる値を示したことから，薄膜と基板との反応性や基板の表面状態が誘電的性質に大きく影響を及ぼすことがわかった．

参考文献

1)米沢正智，工業材料，35,89(1987).

2)作花済夫，ゾル-ゲル法の科学，アグネ承風社，(1988),p.104.

3)S.Sakka and T.Kokubo, Jap.J.Appl.Phys.,22,supl. 22-2,3(1983).

4)土谷敏雄，河野孝史，清　忠師，幡野　純，セラミックス論文誌，98,(1990),743.

5)日本セラミックス協会編，セラミックス工学ハンドブック，(1989),p.1866.

6)K.Kiss, J.Magder, M.S.Vukasovich and J.Lockhart, J.Am.Ceram.Soc., 49,291(1966).

7)G.Arlt, D.Hennings and G.de With, J.Appl.Phys., 58,1619(1985).

Dip Coating and Dielectric Properties of Barium Titanate Thin Films

Hideki YOSHIOKA, Muneyuki MOTOYAMA, and Takayuki Fujiwara*1

Inorganic Materials Department,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Yukihira, Suma, Kobe, 654, JAPAN

*1 Kanda Kogyou Co., Ltd.
Kanda, Himeji, 670, JAPAN

Preparation of barium titanate thin films by the dip coating from barium acetate-titanium isopropoxide-ethanol solution using stainless steel(SUS), nickel(Ni), and platinum(Pt) as substrate was studied. X-ray diffraction analysis revealed that a barium titanate phase was formed in the samples prepared at 600°C. SEM observation showed that the average grain size of barium titanate in the sample prepared at 600°C and 800°C were as small as 50 nm and 100 nm, respectively. Broad and small dielectric peaks at 130°C due to the Curie point of barium titanate were observed because of the fine grain sizes in the samples. Dielectric losses were large for the samples using SUS substrates due to the reaction between films and substrates and/or surface states of substrates.

メカニカルアロイングによるＴｉＢ繊維強化Ｔｉ複合材の作製

（1991年7月10日　受理）

高橋　輝男

Tiを強化するために，純Ti粉，非晶質B粉およびTiB_2粉を使用し，メカニカルアロイング(MA)法と熱間静水加圧法(HIP)法によりTi-TiB複合材料を作製し，その微細組織および機械的性質などについて検討した．出発材料に純Ti粉および非晶質B粉を使用した場合，773K，3.6ks以上でMA合金粉を熱処理することにより，TiBの析出が認められた．一方，純Ti粉およびTiB_2粉を使用すると，完全なTi-TiB複合材料を得るためには1073K，3.6ks以上の熱処理が必要であった．MA処理後の熱処理により，TiBは微細な針状あるいは棒状結晶として析出した．Ti結晶粒および析出するTiBは，HIP処理温度の上昇とともに粗大化した．HIP処理温度の上昇により硬さおよび耐力は減少するが，破壊までの歪量は大きくなった．

キーワード：メカニカルアロイング，繊維強化Ｔｉ合金，ＴｉＢ繊維，固相反応，機械的性質

1　緒　言

Tiおよびその合金[1]は比強度が高くしかも耐食性に優れているためα型，α＋β型あるいはβ型など多くの合金が開発され，化学プラント，ジェットエンジン，航空機あるいは機械部品など工業のいたるところで用いられている．しかしながらTi合金も他の合金同様に，高温では結晶粒の粗大化，熱処理による析出粒子の成長などの現象により著しく強度が低下するため，最高使用温度はせいぜい 673～773K程度である．

最近，Ti合金の耐熱性を改善するために，CVD法で作製されたＳｉＣ繊維を複合化した繊維強化チタン合金の開発が進められている[2]．しかしCVD法で作製されたＳｉＣ繊維は非常に高価であり，なおかつ繊維強化金属基複合材料では高温での使用時に強化繊維とマトリックス金属間に反応が生じるという問題がある．この界面反応は高温では必然的に生じるため，反応を防止するためのコーティングが種々検討され，また使用に際しては界面反応の速度が許容可能な温度以下で使用するといった方法が採用されている．しかしながら上述したような理由により，十分な高温特性を有する繊維強化Ti合金は未だ開発されていない．

もし界面反応が存在しないような母金属と強化繊維の組合せが存在すれば，繊維にコーティングする必要もなければまた界面反応が生ずるが故に十分な高温で使用できないといった問題も一挙に解決できるであろう．

これらの問題を解決する方法に関して，著者は次のように考えた．すなわち繊維あるいは粒子をも含めて強化に寄与する物質は，

①マトリックス金属との溶解度積が小さいこと，

②マトリックス金属に対して完全に平衡状態であること，

のどちらかであれば，その複合材料は良好な高温特性を有するであろう．①に関しては，著者は分散強化銅[3-5]の製造方法でその例を示した．

本研究の目的は，Tiに対して②の条件を満足する材料を開発することである．そのためには強化物質は高温でも安定である酸化物，炭化物，窒化物，ホウ化物の中から選定する．一般に，分散強化あるいは繊維強化に使用される物質は酸化物，炭化物，窒化物あるいはホウ化物などであるが，Ti-O[6]，Ti-C[7]，Ti-N[8]，Ti-B[9]系状態図を検討すると，NおよびOはTiに対して非常に大きな固溶を示しCも1193Kで約0.5wt%固溶するため，これらの元素はTiマトリックスの強化には寄与するが同時に非常に脆化させると考えられる．このため酸化物，炭化物あるいは窒化物は，Ti基合金に対する強化物質として使用できないであろう．一方，Tiに対してBはほとんど固溶せず，Fig. 1 に示すごとくTi-TiB共晶を形成する．このTiBを微細化あるいは繊維化できれば，TiBによる分散強化または繊維強化Ti合金の開発が期待できる．以下にその詳細について述べる．

無機材料部

2　実験方法

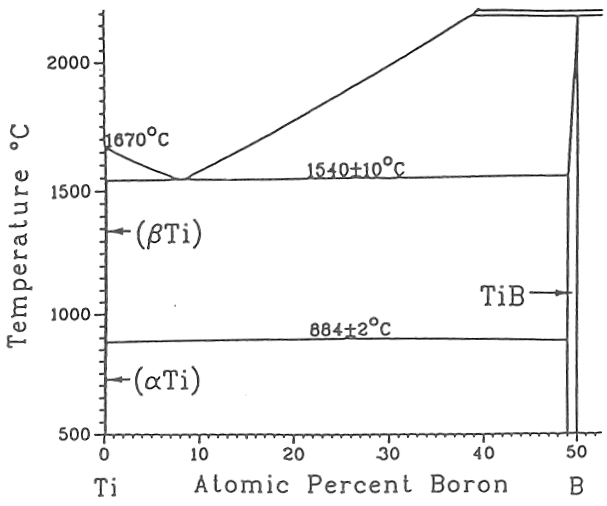


Fig. 1 Phase diagram of Ti-B system[9)]

本実験に用いた出発原料は，高純度Ti粉，非晶質B粉およびTiB_2粉であり，それらの走査型電子顕微鏡(SEM)像をFig. 2に示す．なおTiB_2粉は，Fig. 2(a)および(b)に示す高純度Ti粉および非晶質B粉を所定の比に混合した後，自己燃焼合成法により得られたものを粉砕したものである．これらの粉末をTable 1に示すようにTiB体積率が10.0，20.0および30.0vol%となるように配合し，Spex 8000 粉砕／混合ミルによりアルゴン中でMA処理した．得られたMA粉を673～1273Kで3.6ks HIP処理することにより固化成形した．これらの試料について，X線回折による構造変化および析出物の同定，分析電子顕微鏡による組織観察，マイクロビッカース硬度計による硬さ測定，インストロン材料試験機による圧縮試験などを行った．

3 結果および考察

3.1 MA処理による混合粉の変化

Fig. 3は，混合粉No. 3(出発材料として純Ti粉および非晶質純B粉使用，30vol%TiB)のMA処理による粉末形態の変化を示す．3.6ksのMA処理により粉末は細かく粉砕され(Fig. 3(b))，それらが凝集してすでに造粒が生じていることが観察される．18.0ksでは造粒が進行し，粉末形状は丸みを帯びるようになる．さらにMA処理を行うとその平均粒径は増大し，最終的には100～200μmとなった．

Fig. 4は，混合粉No. 3(Ti-B系，30vol%TiB)およびNo. 4(Ti-TiB_2系，30vol%TiB)のMA処理によるX線回折図形の変化を示す．Fig. 4(a)は，MA処理の進行とともにTiの回折線はブロード化した．これは歪の蓄積と結晶子の微細化に起因する[10)]．Fig. 4(b)では，

Table 1 Chemical composition and calculated volume percentage of TiB particle in Ti-B system.

Alloy No.	Concentration of B (mass%)	Calculated volume percentage as TiB	Source of B
1	1.96	10.0	elemental B
2	3.90	20.0	elemental B
3	5.94	30.0	elemental B
4	5.94	30.0	TiB_2

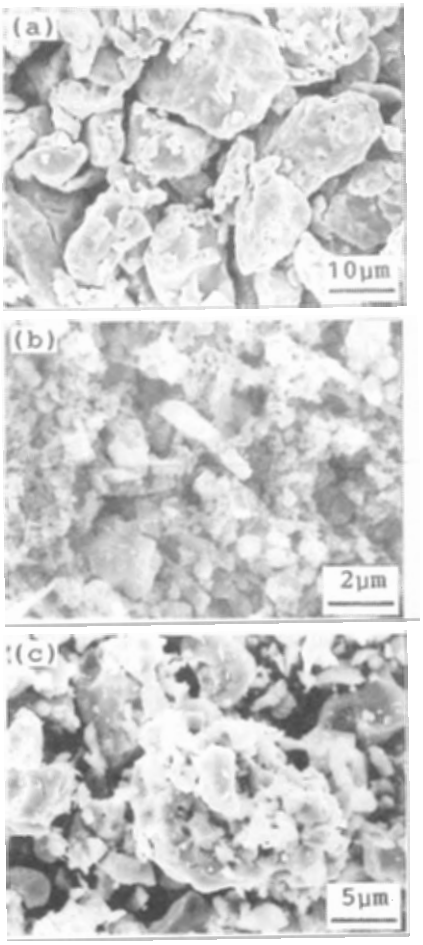


Fig. 2 SEM images of starting materials. a:Ti, b:B, c:TiB_2.

Tiの回折線は Fig. 4(a)と同様にMA処理によりブロード化した．一方，TiB_2の回折線は72.0ksのMA処理によりわずかにブロード化したが，Tiほど粉砕されていないことが明らかである．TiB_2[11)]のビッカース硬さは約3400と非常に硬く，造粒によるTiとTiB_2の混合状態ではTiB_2を取り囲むTiが柔らかいためにTiB_2は十分に粉砕されないと考えられる．

3.2 熱処理によるMA粉の変化

Fig. 5は，いずれも72.0ks MA処理した合金粉No. 3(Ti-B系，30vol%TiB)およびNo. 4(Ti-TiB_2系，30

vol%TiB)を真空中で3.6ks熱処理した場合のX線回折図形の変化を示す．Fig. 5(a)では，773Kですでに TiBの析出が認められ，平衡状態であるTi-TiB合金となった．TiBの回折線は熱処理温度の上昇によりわずかに鮮鋭化したけれども，1273Kの熱処理でもかなりブロードであった．一方，Fig. 5(b)に示すように，合金粉No.4(Ti-TiB_2系，30vol%TiB)では773Kの熱処理ではTiおよびTiB_2いずれもMA処理によって蓄積された歪が解放され回折線は鮮鋭化したが，TiBの析出は認められなかった．TiBの析出は873K以上の熱処理温度で認められるようになり，熱処理温度の上昇とともに増大した．1073K以上では完全に反応は終了し，平衡状態であるTi-TiB 合金となった。

以上の結果，出発材料にB源として非晶質B粉を使用するほうが，TiB_2粉を使用するよりもより低温で平衡状態に達することが明らかになった．

3.3 HIP材の微細組織

Fig. 6は，72.0ks MA処理した合金粉No.1(Ti-B系，10.0vol% TiB)を1073および1273Kで3.6ks HIP処理した場合のTEM像を示す．析出するTiBは針状あるいは棒状であり，HIP処理温度の低下にともない微細になった．1073Kでの熱処理では，Tiの再結晶粒は部分的に認められるのみであり，その平均粒径は300～500nmであった．Fig. 7は，72.0ks MA処理した合金粉No.3(Ti-B系，30.0vol%TiB)を873および1073Kで3.6ks HIP処理した場合のTEM像を示す．873Kでは析出するTiBは著しく微細になっていることが明らかである．一般にAl基[12]，

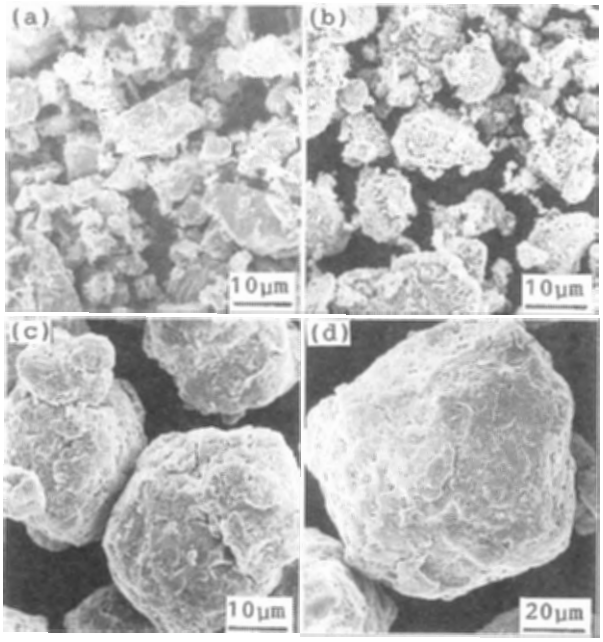


Fig. 3 Change in morphology of mixture powder No.2 with mechanical alloying.
a:as-mixed, b:3.6 ks, c:18.0 ks, d:72.0 ks.

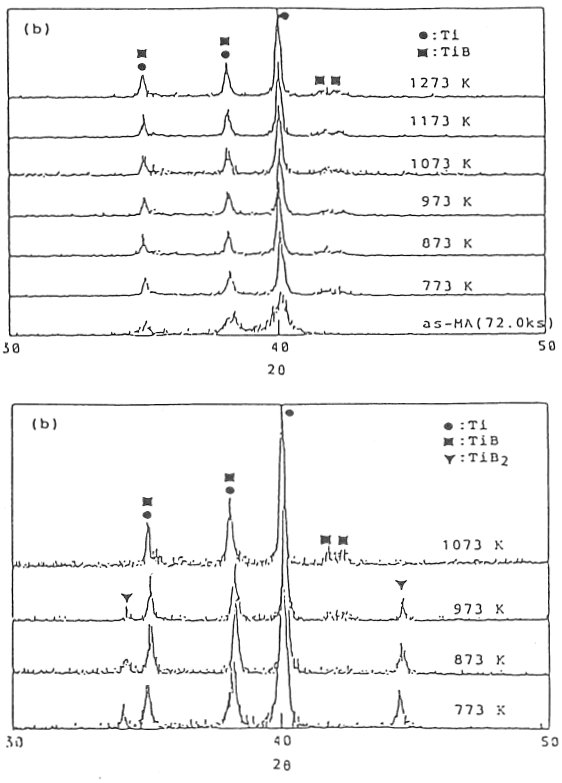


Fig. 4 Change in X-ray diffraction patterns with mechanical alloying.
a:Mixed powder No.3, b:Mixed powder No.4.

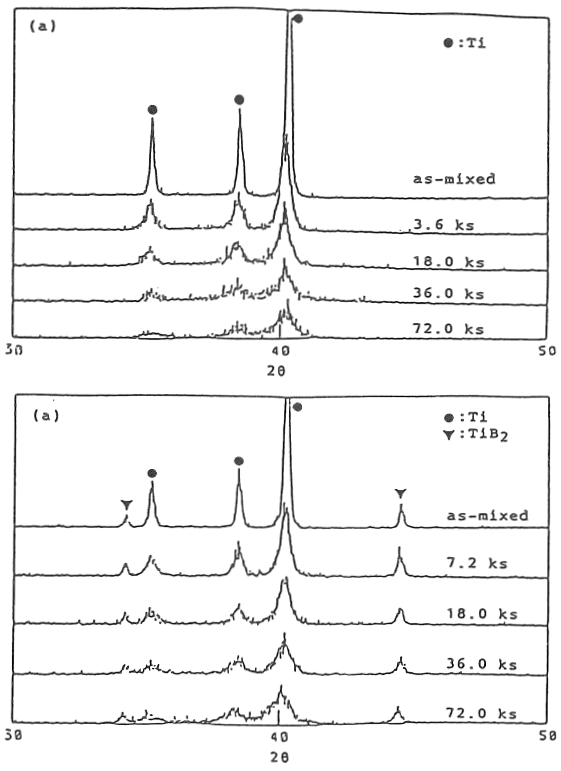


Fig. 5 Change in X-ray diffraction patterns of MA powders No.3 and 4 with heating after 72.0 ks MA.

Cu基[13]あるいはTiAl金属間化合物[14]などのMA合金の組織は非常に微細であることが報告されている．本実験でのTi-TiB合金も同様の傾向を示した．

いずれの濃度およびHIP処理温度においても，析出するTiB繊維はほとんどすべて単結晶であり，非常に大きなアスペクト比を有していた．TiBの析出方位に関しては，完全な固相反応であるためTiマトリックスと何等かの関係が存在すると推定されるが，この点については現在確認中である．本実験のように繊維状に析出する例としては，Cu-Ti-B系[15]の液相焼結によって繊維状TiB_2が，またCu-Al合金の内部酸化[16]によりθ-Al_2O_3が析出することが報告されている．いずれも特定の処理温度あるいは濃度で繊維状析出が認められるのみであるが，本実験では873～1273Kのすべての処理温度および広い濃度範囲で繊維状析出が認められた．

本合金はTiとTiBの共晶を利用しているため，両物質間のぬれ性は良好であると考えられる．また，TiBの硬度はTiB_2のそれよりも幾分低いが，強化繊維としては十分な硬さを有している．

一般に繊維強化金属基複合材料は，SiCあるいは

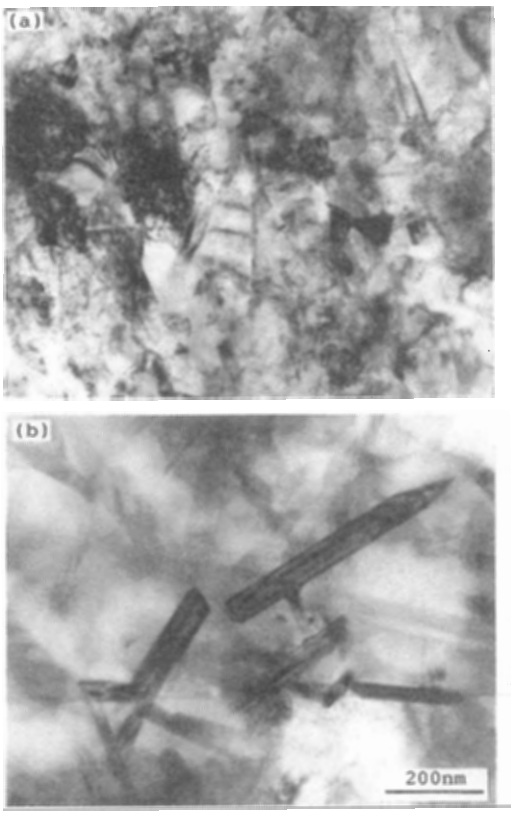


Fig. 7 Typical TEM images of Ti-30vol%TiB alloys consolidated by HIP at (a)873K and (b)1073K for 3.6 ks.

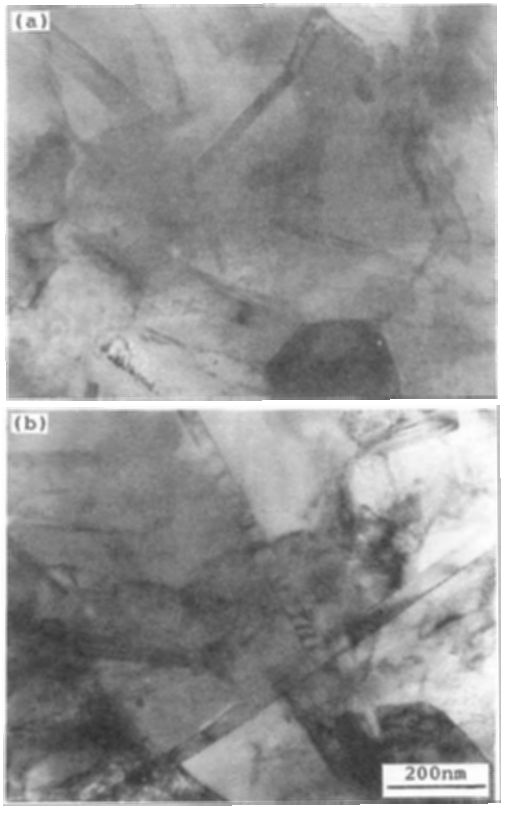


Fig. 6 Typical TEM images of Ti-10vol%TiB alloys consolidated by HIP at (a)1073K and (b)1273K for 3.6 ks.

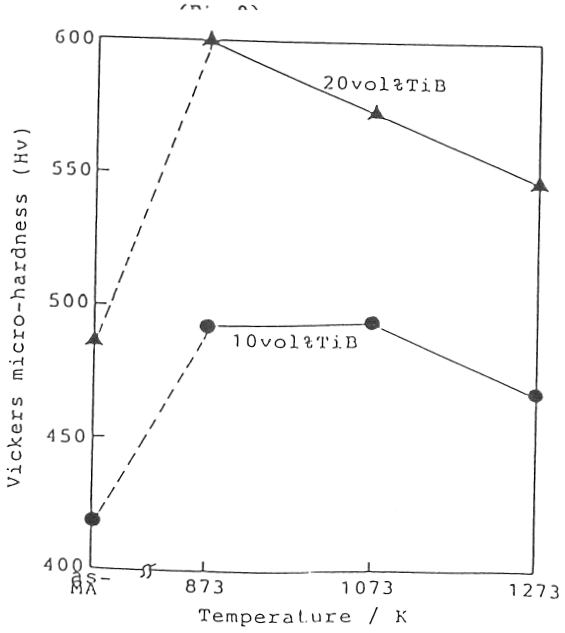


Fig. 8 Change in Vickers microhardness of MA powder No.1 and 2 consolidated by HIP.

Si_3N_4などの繊維とマトリックス金属粉を均一に混合し，ホットプレス，HIPあるいは熱間押出しなどにより固化成形することにより製造されている．しかしながら混合時あるいは固化成形時に繊維が折損したり，また繊維を十分均一に分散させることが困難であるといった問題が生じる．またすでに述べたように，SiCあるいはSi_3N_4などの繊維は必ずといってよいほどマトリックス金属と界面反応を引き起こすため，複合材料としての高温安定性に問題がある．しかしながら本実験で示した方法で作製したTi-TiB複合材料は，上述したすべての問題を一挙に解決できると考えられる．

3．4　ＨＩＰ材の常温機械的強度

Fig. 8は，72.0ks MA処理した合金粉No.1(10.0 vol% TiB)およびNo.2(20.0 vol%TiB)をMA処理状態のままおよびそれらの粉末を873～1273Kの各温度で3.6ks HIP処理した試料の常温硬さを示している．

MA処理状態では，B添加量が増大するにしたがって高い硬さを示した．これはMA処理によるTi-B固溶体の形成による固溶強化に起因すると考えられる．

これらのMA合金粉を873KでHIP処理することにより硬さは著しく上昇した．MA処理による酸素含有量の増大の硬さ上昇への寄与は存在する考えられるが，熱処理によりこのように硬さが上昇するのは繊維状TiBの析出によるものと考えられる．さらにHIP処理温度を上昇させると硬さは徐々に低下したが，それでもなお1273KでのHIP 処理にもかかわらずMA処理状態よりも高い硬さを有しており，TiB 繊維強化が有効に作用していると考えられる．

Fig. 9は，72.0ks MA処理した合金粉No.1(10.0vol% TiB)およびNo.2(20.0vol%TiB)を，873～1273Kの各温度で 3.6ks HIP処理した試料の圧縮試験結果を示している．Fig. 9(a)は0.2%耐力を，(b)は破壊に至るまでの歪量を示している．0.2%耐力は，HIP処理温度が上昇するにしたがって低下する傾向が認められた．ただ，873Kでは低い値を示した．これはMA合金粉が硬いため，HIP処理によってもなお焼結体に微細な空洞が残留したことに起因する．一方，破壊に至るまでの歪量は，HIP処理温度の上昇とともに増大した．これは処理温度の上昇によるTi結晶粒の粗大化およびTiBの成長に起因した強度低下と関連がある．

Fig. 10(a)および(b)は，72.0ks MA処理した合金粉No.1(10.0vol%TiB)をそれぞれ1073および1273Kで3.6ks HIP処理した試料の圧縮破壊破面を示す．(a)および(b)は，Fig. 9(b)に示すように破壊に至るまでの歪量がそれぞれ13%および22%であった試料である．(a)の1073KでHIPした試料の破面は脆性的であったが，1273Kの

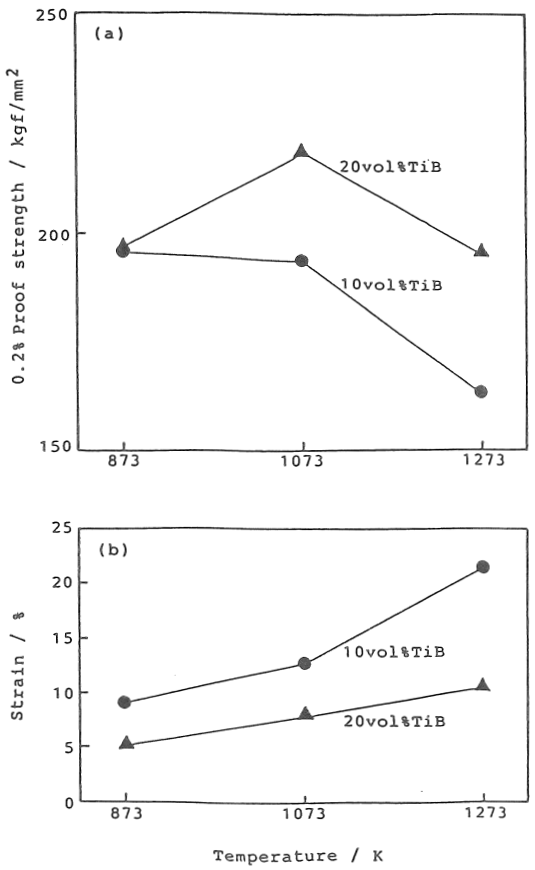


Fig. 9 Change in (a) 0.2 vol% proof strength and (b) strain of MA alloys consolidated by HIP.

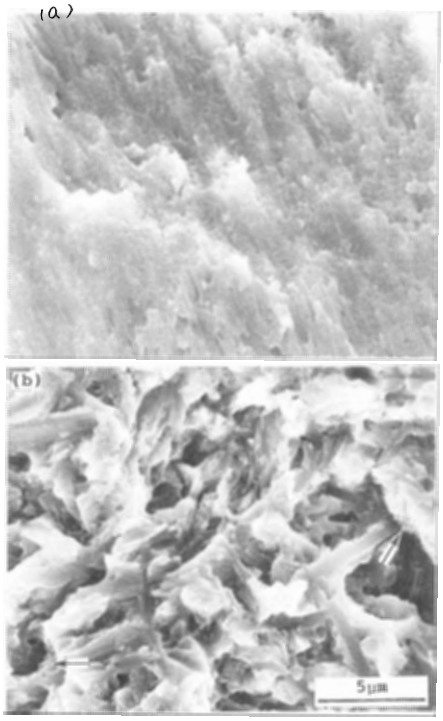


Fig. 10 Fractographs of MA alloy No.1 consolidated by HIP at 1073K and 1273K for 3.6 ks.

試料は図中に矢印で示すように微細なディンプルパターンが観察され，この試料がより延性に富むことを示している．

4 結　言

Tiを強化するために，純Ti粉，非晶質B粉およびTiB_2粉を使用し，MA法とHIP法によりTi-TiB合金を作製し，その微細組織および機械的性質などについて検討した．得られた結果は以下のとおりである．

1）出発材料に純Ti粉および非晶質B粉を使用した場合，773K，3.6ks以上でMA合金粉を熱処理することによりTiBが析出することが認められた．一方，純Ti粉およびTiB_2粉を使用すると，完全なTi-TiB合金を得るためには1073K，3.6ks以上の熱処理が必要であった．

2）MA 法と熱処理により，TiBは微細な針状あるいは棒状結晶として析出した．Ti結晶粒および析出するTiBは，HIP処理温度の上昇とともに粗大化した．

3）HIP処理温度の上昇により硬さおよび耐力は減少するが，破壊までの歪量は大きくなった．

4）本法により，TiBを in situ に析出させることにより，TiをTiB繊維で強化することが可能である．

参考文献

1)和泉　修，チタン合金とその応用，草道英武他編，日刊工業新聞社，(1990),p.41.

2)福永秀春，香山　晃，森田幹郎，落合庄治郎，坂本昭，田谷　稔，日本金属学会報，30,276(1991).

3)高橋輝男，橋本雍彦，香山滉一郎，粉体および粉末冶金，36,404(1989).

4)高橋輝男，橋本雍彦，日本金属学会誌,54,67(1990).

5)高橋輝男，粉体粉末冶金協会講演概要集，(1990,11月),p.124.

6)T.B.Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, 2,(1986),p.1789.

7)T.B.Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, 1,(1986),p.593.

8)T.B.Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, 2,(1986),p.1652.

9)T.B.Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, 1,(1986),p.392.

10)B.D.Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, second edition, Addison-Wesley Publishing Company, Reading,(1978),p.99.

11)日本金属学会編，金属データブック，丸善,(1974),p.126.

12)J.A.Hawk and H.G.F.Wilsdorf, Scr.Metall.,22,561(1988).

13)T.Takahashi and Y.Hashimoto, to be published in Proc. of Intern. Symps. on Mechanical Alloying, Kyoto.

14)宮崎昭洋，時実正治，稲葉輝彦，日本金属学会誌，54,1279(1990).

15)橋本雍彦，大森慎一郎，香山滉一郎，粉体および粉末冶金，33,302(1986).

16)高橋輝男，橋本雍彦，香山滉一郎，日本金属学会誌，53,814(1989).

Preparation of TiB Fiber-Reinforced Ti Matrix Composite by Mechanical Alloying

Teruo TAKAHASHI

Inorganic Materials Department,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Yukihira, Suma, Kobe, 654, JAPAN

Ti-TiB composite was prepared by mechanical alloying(MA) followed by hot-isostatic pressing(HIP) using elemental Ti and elemental B, or elemental Ti and TiB_2 powders as starting materials. The microstructures and mechanical properties of the alloys obtained were discussed. The Ti-TiB mixture composites were obtained by MA of the elemental Ti and B mixture powder for 72.0 ks followed by at 773K for 3.6 ks, although the annealing at 1073K for 3.6 ks was required in the elemental Ti and TiB_2 mixture powder. The TiB precipitated in needle-like or cylindrical shape. Ti crystal grain and TiB precipitate became larger as the HIP temperature increased. Whereas the room temperature hardness and proof strength decreased in accord with the increase of HIP temperature, the amount of strain up to fracture increased.

電着塗装用艶消しエマルションの開発

（1991年7月3日　受理）

奥村城次郎，山口幸一*1，寺田三郎*2，米井康史*2

艶消し電着塗装用コアーシェルエマルションのシード乳化重合による合成とその電着塗装性を検討した．コアー(架橋樹脂粒子)はスチレン，ジビニルベンゼンの重合で合成し，このコアーエマルションをシード(バインダー成分)としてシェルはメタクリル酸メチル，アクリル酸などの重合でコアーシェルエマルションを得た．コアー粒子径は0.06μmで，コアーシェルエマルションの粒子径は0.06～0.12μmであった．電着塗装が可能で，膜厚6～15μmの均一な艶消し塗膜が得られた．

キーワード：コアーシェルエマルション，電着塗装，艶消し，光沢度，シード乳化重合

1　緒　言

従来，金属表面を耐食性にするため，電着塗装で高分子材料が塗装され，この塗装面は光沢のあるものが使用されてきた．しかし，最近では光沢の少ない，すなわち艶消し塗料の消費者ニーズが高まり，塗料業界ではその対策に取り組んでいる．一部，艶消しエマルション塗料が開発されているが，光沢度，保存安定性などの問題を抱えている．

艶消し塗膜を得る方法としては，次の方法が考えられている．

(1) 塗膜の表面に凹凸を付ける．

(2) 異なる高分子材料を混ぜる．とくに，架橋高分子材粒子を混ぜる．

(3) ワックスなどを添加する．

(1)の方法は技術的に困難である．(3)は古くからの方法で，一部実用化されているが，作業性，外観などで改良すべき点がある．(2)の方法は樹脂法として，塗膜性能などの点から優れていることが知られている[1,2]．この方法は，母体樹脂(クリアー，第1成分)エマルションと架橋樹脂粒子(艶消し，第2成分)エマルションの混合エマルションで，架橋樹脂粒子の親水性，均一分散性，エマルションの安定性が大きな問題となり，これらをどのように制御するかが重要な問題点である．

これらを解決する方法として，エマルション粒子の架橋樹脂粒子とクリアー樹脂とが共存するとすれば均一分散性に問題がなく，とくにFig. 1に示すように架橋樹脂粒子を核として回りをクリアー樹脂で覆うコアーシェルエマルション粒子[3-12]にすれば，親水性，すなわちエマルションの安定性も優れることが考えられる．

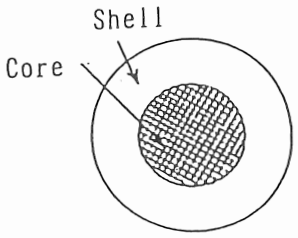


Fig. 1　Model of core-shell emulsion.

そこで，コアーを架橋樹脂粒子，シェルをクリアー樹脂にしたエマルションをシード乳化重合によって合成し，得られるコアーシェルエマルションの艶消し電着塗装用塗料としての性能を検討した．

2　実　験

2.1　試料

エマルション樹脂用モノマーとして用いたスチレン(St)，メタクリル酸メチル(MMA)，アクリル酸n－ブチル(BA)，アクリル酸(AA)，アクリル酸アリル(AMA)およびジビニルベンゼン(DVB)は市販品を脱水後，減圧蒸留によって精製して用いた．

重合開始剤として用いた過硫酸カリウム(KPS)および過酸化ベンゾイル(BPO)は市販品をそのまま使用した．

各種ノニオン系界面活性剤，アニオン系界面活性剤は

企画情報部
＊1有機材料部
＊2ハニー化成㈱　〒674　明石市二見町福里

市販品をそのまま使用した．溶媒としての水はイオン交換水を用いた．

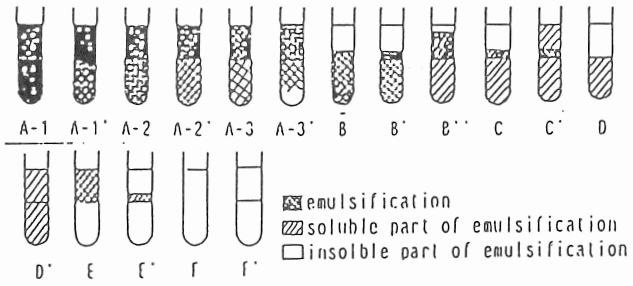
2．2　界面活性剤の選択

簡易乳化テスト法[13,14]によって最適の界面活性剤を選択した．10mℓ試験管にイオン交換水2.5mℓ，界面活性剤0.05mℓをとり，溶解し，これにモノマーを2.5mℓ添加し，1分間振とう，静置する．24時間静置後，Fig．2の乳化性判定に準じて評価した．

2．3　乳化重合

2．3．1　コアーエマルションの合成

攪拌機，窒素導入官，滴下漏斗を装備した容量1ℓの4ッ口フラスコに所定量の界面活性剤，水を仕込み，窒素雰囲気下，攪拌しながら反応温度(65℃)に加熱し，所定モノマー量の1/3を添加し，200rpmで15分間攪拌した．その後，重合開始剤のKPSを添加し，残りのモノマー(2/3)を60分間かけて滴下し，さらに150rpmの攪拌で6時間反応した．反応終了後，直ちに30℃に冷却し，反応を停止した．



Fig．2　Classification of emulsification．

2．3．2　コアーシェルエマルションの合成

攪拌機，窒素導入管，滴下漏斗を装備した容量1ℓの4ッ口フラスコに所定量のコアーエマルションおよび水を仕込み，窒素雰囲気下，攪拌しながら反応温度(65℃)に加熱し，その後，重合開始剤のKPSとBPOを混合添加した．シェル組成の混合モノマーの所定量を0.6mℓ/minで滴下してから，150rpmの攪拌で6時間反応した．反応終了後，直ちに30℃に冷却し，反応を停止した．

2．4　電着塗装

電着液はエマルションをイオン交換水の添加により固形分10％に調整し，酸基(AA)に対して0.8モルのジメシルアミノエチルアルコール(DWAE)を添加したものを用いた．造膜助剤としてn－ブタノール，親水性溶剤としてイソプロピルアルコールをそれぞれ2.5wt%添加した．

電着は被塗物として常法により陽極酸か処理した10×10cmのアルミニウム板を用い，20℃で，電着液に浸漬後，電着槽1ℓ，電圧100Ｖ～150Ｖで，それぞれ40秒間通電した．電着後，アルミニウム板を取り出し，イオン交換水中で水洗し，熱風乾燥器で，180℃，20分間焼付けを行った．

2．5　測定

重合収率は次の方法で測定した．反応中および反応終了後得られた重合物はラジカル重合禁止剤であるハイドロキノンを少量添加処理し，冷却して反応を停止した後，秤量した遠心管にその試料約2ｇを取り，約20ｇのメタノールを加えて，凝集沈澱させる．さらに，遠心分離法で上澄みを分離，沈澱物を単離，真空乾燥して，沈澱物の重量を測定する．次式によって重合収率を求めた．

固形分＝(メタノール沈澱物重量／試料重量)×100

重合収率＝(固形分／理論固形分)×100

ゲル分率は次の方法で測定した．重合収率測定後の試料(メタノール不溶物)に，さらにメチルエチルケトン約20ｇを加え，溶解する．これを遠心分離法で上澄みを分離，沈澱物を単離し，これを真空乾燥して，沈澱不溶物の重量を測定する．次式によってゲル分率を求めた．

ゲル分率＝(沈澱物重量／メタノール不溶部重量)×100

電着塗膜厚さはうず電流測定法で測定した．また，電着塗膜の光沢度は60°鏡面光沢計で測定した．

エマルション粒子，粒径およびモルフォロジーは走査型電子顕微鏡(SEM，㈱日立製作所製，S-800型)で測定した．エマルション試料をイオン交換水で10～50倍に希釈し，ガラス板上に，この希釈液を1～2滴下し，室温で乾燥させる．これをイオンスパッタリングにより白金蒸着し，SEMにより観察した．倍率は5万～10万倍で，その粒径およびモルフォロジーを観察した．

3　結果と考察

3．1　界面活性剤の選択

コアーエマルションの合成およびシェルエマルションの合成の二段階乳化重合(シード乳化重合)[15]を行うには界面活性剤の選択は最も重要である．コアーエマルションに使用するモノマーはベースモノマーとしてSt，架橋剤モノマーとしてDVB，グラフと剤としてAMAを用い，また，シェルエマルションに使用するモノマーはMMA，BAおよびAAを用いた．これらモノマーに適した界面活性剤が必要であるため，Table 1に示す各種界面活性剤を用いて検討した．

3種類の混合モノマーの乳化性について室温，乳化重合温度65℃で評価し，結果をTable 2に示す．ノニオン系およびアニオン系界面活性剤単体では良好な界面活性剤はなく，ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム(A1)とポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(N2)

Table 1 Various emulsifiers.

Type	No.	Conmodity	Component	HLB
Anion	A1	Neopenex No. 25	Sodium dodecyl benzene sufonic acid	
	A2	Rebenol WZ	Sodium polyoxyethylene alkyl phenyl ether sulfate	
Nonion	N1	Emulgen 903	Polyoxyethylene nonyl phenyl ether	7.2
	N2	Emulgen 905	〃	9.2
	N3	Emulgen 911	〃	13.7
	N4	Emulgen 908	〃	14.5
	N5	Emulgen 905	〃	15.1
	N6	Emulgen 911	〃	17.2
	N7	Emulgen 905	〃	18.2
	N8	Emulgen 911	〃	18.9

Table 2 Emulsification of various monomers.

Emulsifier	St/D VB		St/DV B/M		AMA/BA/AA	
	RT	70℃	RT	70℃	RT	70℃
N1	C		D		E	
N2	D		C		C	
N3	A-1	B'	B		D	
N4	A-1	B'	B'		D	
N5	A-2	A-2	A-1	B'	D	
N6	A-2		A-2		C	
N7	A-3		E		E	
N8	C		E		E	
A1	A-2	B	A-2	C	F	F
A2	E		E		E	
A1/N1	A-2	B'	A-2	D	E	E
A1/N2	A-1	A-2	A-2	B''	C	D
A1/N3	A-3		A-3		E	
A1/N4	A-3		A-3		E	
A1/N5	A-3		A-3		E	
A1/N6	A-3		A-3		E	
A1/N7	A-3		A-3		F	
A1/N8	A-3		A-3		E	
A2/N2	A-3	B'	A-2	D	A-3	D

Anion/Nonion=50/50(wt%)

の混合系が界面活性剤として効果があることがわかった．さらに，この混合系での各混合比率について検討し，A1／N2＝10／90が界面活性剤としても最も効果(A-2～A-3)があることがわかった．以下この系を界面活性剤として使用した．

3．2 コアーエマルションの合成

コアーエマルションのモノマー組成(St／DVB)の比率を80／20とし，グラフト剤としてAMAをモノマーに対して3wt%添加し，重合開始剤としてKPSを用いて，乳化重合を行い，その結果をTable 3に示す．

この系の乳化重合性を確認するために，St／DVBのみの系で乳化重合(C-1)を行った．重合時間が6時間で収率は96%になり，ゲル分率52.3%の凝集沈澱物の少ない安定したエマルションが得られ，また，界面活性剤が有効であることも確認した．そこで，AMAを3wt%配合して同様の乳化重合を行った結果，重合時間が6時間で収率は100%の凝集沈澱物のない安定なエマルションが得られた．得られたエマルション(C-2，C-3)の粒子径は0.06～0.07μmであった．

艶消しエマルションとして効果を得るためには，エマルション粒子径が影響すると考えられることから，0.1μm以上の大きなエマルション粒子径の合成について検討した．エマルション粒子径を大きくする手段として，界面活性剤のアニオン／ノニオンの比率を変える方法および界面活性剤の量を変量する方法がある．A1／N2＝10／90を3／97にノニオン系界面活性剤を増量した系，界面活性剤を半分にした系およびこれらを併用した系について，乳化重合を行った(C-4,5,6)．ノニオン系界面活

Table 3 Preparation of core emulsion.

No.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Water	68.0	68.0	68.0	68.0	76.4	76.4
St	12.0	11.7	11.1	11.7	11.7	11.7
DVB	3.0	2.9	2.8	2.9	2.9	2.9
AMA		0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
AA			0.75			
KPS	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
A1	1.70	1.70	1.70	0.51	0.85	0.26
N2	15.30	15.30	15.30	16.5	7.65	8.24
Solid(%)	14.4	15.0	15.0	12.0	11.2	13.8
Gel fraction(%)	52.3	16.1	98.0	52.0	19.8	89.0
Particle size (μm)	0.06	0.06 ～0.07	0.08	0.06 ～0.08	0.06	0.12
Yield(%)	96	100	100	80	75	92

性剤を増量し，界面活性剤を半分にした系で生成したエマルション(C-6)は粒子径が0.12μmの均一なエマルションであった．しかし，このエマルションは若干の凝集沈澱物(エマルション粒子が凝集して大きくなり沈澱したもの)が生成しており，安定性に劣っていた．これは界面活性剤の減量などによるミセル表面の親水基の絶対量が減少しているためである．

そこで，粒子径が0.06～0.08μmのC-2およびC-4のエマルションをコアーエマルションとして用いた．

3．3　コアーシェルエマルションの合成

コアーエマルションをシードとし，シェル組成のモノマー(MMA，BAおよびAA)を滴下し，重合開始剤としてKPS-BPOを用いて乳化重合を行い，その結果をTable 4に示す．なお，シェルモノマーの配合比率は，用いたモノマーのそれぞれの単独重合体のガラス転移温度(Tg)から，単純平均でシェル樹脂のTg＝20℃および酸価＝38.9(AA 5％)になるように計算して決めた．

シェルモノマーの乳化重合性を明らかにするため，コアーエマルションの存在しない系で乳化重合(S-1)を行った結果，重合時間が6時間の重合でゲル分のない半透明乳白色のエマルションがほぼ100％の収率で得られ，乳化重合性が確認された．

コアーエマルションをシードとし，これにシェルモノマーを重量比でコアーエマルション／シェルモノマー(コアー／シェル比)＝60／40，30／70および10／90になるように配合して乳化重合(CS-2,3,4)を行った．重量比が60／40(CS-2)においては，4時間の重合で，収率が84％で一定になり，ゲル分率は23.1％のエマルションが得られた．しかし，一部凝集沈澱物が生成した．この凝集沈澱物はシェルモノマーの比率が高くなるほど減少し，エマルションの収率は高くなった．この原因はコアーエマルション濃度が高くなると，コアーエマルションの安定性が悪くなり，エマルション粒子同士が凝集し，沈澱が起こり易くなったためと考えられ，そのため収率が減少しているものと考えられる．

得られたエマルションのSEM写真をFig. 3に示す．シェルエマルションの比率が高くなるほど，コアー粒子の回りにシェル樹脂が被覆し，粒子径が0.06μmから0.12μmに大きくなった．また，粒子径が0.06～0.08μmのコアーエマルション(C-4)をシードとして，コアー／シェル＝60／40および30／70で乳化重合を行った．重量比が60／40において，重合時間が6時間でゲル分率36％の乳白色のエマルションが約80％の収率で得られたが，一部凝集沈澱物が生成した．シェルモノマー比率を高くした系では，凝集沈澱物が増加し，収率が高くなった．SEM観察から，シェルモノマーを多くするほど，シェル樹脂が被覆し，粒子径が0.12μmから0.15μmと大きくなることがわかった．

これらの結果から，コアーエマルションをシードとしてシェルモノマーを乳化重合することによって，粒子径

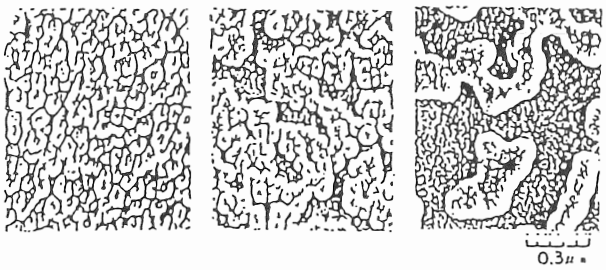


Fig. 3　SEM images of core-shell emulsion.

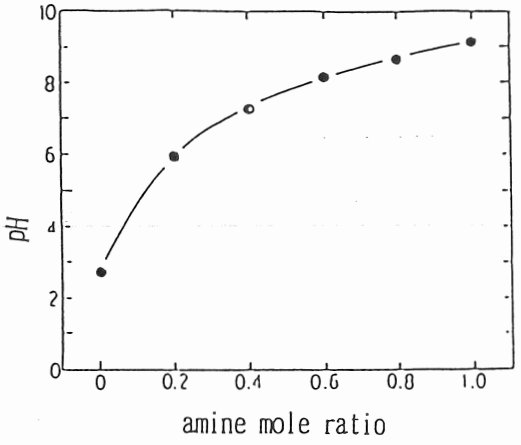
Table 4　Preparation and electro deposition test of core-shell emulsion.

No.	S-1	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-6
Core emulsion		C-1 80.0	C-2 60.0	C-2 30.0	C-2 10.0	C-4 60.0	C-4 30.0
Water	63.8	11.8	34.0	59.4	76.4	34.0	59.4
MMA	11.0	3.8	2.85	5.55	7.35	2.85	5.55
BA	8.0	3.2	2.4	4.2	5.4	2.4	4.2
AA	1.0	1.0	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
BPO			0.006	0.011	0.014	0.006	0.011
KPS	0.16	0.16	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085
Solid(%)	20.0		12.6	14.3	15.0	11.8	14.8
Gel fraction(%)			23.1	8.7	3.9	36.0	36.4
Particle size(μm)		0.06	0.06	0.08	0.10～0.12	0.12	0.15
Yield(%)	100		84	95	100	79	99
Thickness(μm)		6.0	10.0	8.0	12.0	7.0	8.0
Gloss		5.7	3.3	19.0	59.0	6.5	32.0

が0.06～0.12μmのコアーシェルエマルションが生成することが明らかになった．

3．4　コアーシェルエマルションの電着塗装

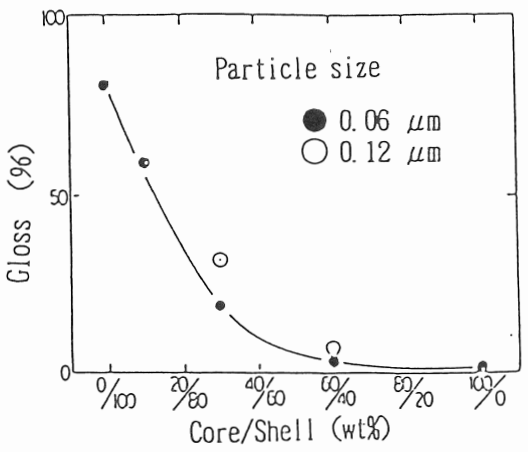
アニオン電着塗装では酸基(カルボキシル基)とアミノ基の解離状態が必要で，エマルションにアミンを添加して解離状態を形成させる必要がある．そこで，アミノモル比(AAに対するDMAE添加モル比)とｐＨの関係を調べた．アミノモル比の増加にともなってFig．4に示すようにｐＨは上昇し，その上昇が穏やかであることから，AAはエマルション粒子表面に配向し，DMAEにより中和され，解離しているものと推測された．この結果から，コアーシェルエマルションは電着液として使用できることがわかり，電着液のｐＨが９になるようにDMAEを0.8モル比添加して電着塗装を行った．



Fig．4　Relationships between amine mole ratio and pH in electro deposition solution of core-shell emulsion.

コアーシェルエマルションの電着液を作製し，アルミニウム板へ電着塗装した結果をTable 4に示す．粒子径が0.06μmのコアーエマルションにコアー／シェル比＝60／40で得られたコアーシェルエマルションの電着塗装試験を行った．膜厚10μm，光沢度が3.3%の均一な艶消し塗膜が得られた．

コアー／シェル比＝30／70および10／90とシェルモノマーを増加して得られたコアーシェルエマルションでは，シェルモノマーが増加するにつれて光沢度が19%，59%と上昇し，艶消し効果が少なくなった．また，粒子径が0.12μmのコアーエマルションにシェルモノマー量を変量して得られたコアーシェルエマルションでも，シェルモノマーが増加すると，光沢度が6.5%，32.0%と高くなった．コアーシェルエマルションのコアー／シェル比と塗膜の光沢の関係をそれぞれFig．5に示す．



Fig．5　Relationships between core/shell emulsion and gloss of film for electro deposition.

シェルモノマーの比率が高くなるにともない塗膜の光沢が高くなり，艶消し効果は少なくなった．これはエマルション中のシェルモノマーの比率が高くなるにつれて，Table 4に示すようにゲル分率が小さくなるためで，架橋成分の比率が艶消し効果に大きく影響していることが明らかになった．この効果はコアーシェルエマルションの粒子径が0.06～0.12μmではほとんど差がなかった．

これらのことから，コアーエマルションとシェルモノマーとの比を変量することにより，コアーシェルエマルション中のゲル成分の割合が変化するために，これにともなって光沢が変化するものと考えられ，エマルション粒子径が0.06～0.12μmの範囲では，コアーシェルエマルションのコアーとシェルモノマーの比率を変えることで光沢度が制御できることが明らかになった．

艶消し効果を生むためには屈折率の異なる二つ以上の樹脂が混じり合った状態が必要であり，コアーシェルエマルションでは架橋樹脂粒子がエマルション粒子の中に存在し，均一に分散した状態であることから，均一な艶消し効果があったものと考えられる．単に架橋樹脂粒子と他の樹脂粒子が別々に存在してもある程度の艶消し効果が可能であると考えるれることから，架橋樹脂粒子であるコアーエマルションおよびシェルエマルションのブレンドエマルションについて，電着塗装を行い，その艶消し効果などについて検討した．

コアーエマルションだけでは電着塗装ができないので，コアーエマルションの合成時にAAにを５%配合して乳化重合してコアーエマルション(C-3)を合成した．シェルエマルション(S-1)はシェルモノマーだけを乳化重合して合成した．

コアーエマルションは電着塗装でアルミニウム板に析

出するが，粒子状で付着して，造膜しない．一方，シェルエマルションは電着塗装で，光沢度が80%の艶有り塗膜が得られ，シェルエマルションのみでは造膜する．そこで，コアーエマルションとシェルエマルションをコアーエマルション／シェルエマルション＝60／40および30／70の重量比率でブレンドし，電着試験を行った．ブレンド比が60／40では，半光沢，半艶消しの光沢にムラのある塗膜が形成した．シェルエマルションを増加(ブレンド比＝30／70)すると光沢が約80%と高くなり，この場合も不均一な塗膜となった．

これらの結果から，コアーエマルションとシェルエマルションのエマルションブレンドでは均一な艶消し塗膜は得られず，コアーシェルエマルションで均一な艶消し塗膜となり，架橋粒子のコアーが均一に分散し，シェルエマルションがバインダーとなって艶消し効果を発現することが明らかにされた．

4 結　論

艶消し塗膜を得るための電着塗装用エマルジョンの開発を検討した結果，目的のコアーシェルエマルションが得られ，次のことが明らかになった．

1）二段階乳化重合により，ゲル分率20～80%，粒子径0.06～0.15μmのコアーが架橋粒子，シェルをバインダー成分のコアーシェルエマルションを得た．

2）コアーシェルエマルションをアルミニウム板に電着塗装することで，膜厚6～15μmで均一な艶消し塗膜が得られた．

3）コアー／シェル比率(wt%)を0/100～100/0に変えることにより，光沢度が3～80%に調整できることが明らかになった．

4）コアーエマルションとシェルエマルションとのブレンドエマルションを電着塗装することで，均一な艶消し塗膜は得られず，コアーシェルエマルションにすることによって良好な艶消し塗料としての性能を有することが明らかになった．

参考文献

1)小俣欽司，前田公慶，小田武彦，大高好久，アルミニウム研究会誌，7,8(1981).

2)浜本　朗，近畿アルミニウム表面処理研究会誌，90,1(1981).

3)花村一紀，塗装技術，26,82(1987).

4)R＆Dレポート No.43，高機能エマルション・ラテックス，シーエムシー(1985).

5)山崎信助，色材，50,267(1977).

6)I.Cho and K-W.Lee, J.Appl.Polym.Sci., 30,1903(1985).

7)Y.Nakamura, H.Tabata, H.Suzuki, and K.Iko, J.Appl.Polym.Sci., 33,885(1987).

8)K.M.Oconnor and S.L.Tsaur, J.Appl.Polym.Sci., 33,85(1987).

9)特開昭 59-74171.

10)特開昭 58-52348.

11)特開昭 58-93762.

12)特開昭 63-63760.

13)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).

14)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).

15)山崎信助，浜島求女，石上　裕，高分子論文集，33,549(1976).

Development of Frosted Emulsion for Electro Deposition

Jojiro OKUMURA, Koichi YASMAGUCHI, Saburo TERADA[*1], and Yasushi YONEI[*1]

Organic Materials Department,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Yukihira, Suma, Kobe, 654, JAPAN

*1 Akashi Laboratory, Hanny Chemicals Co., Ltd.
Fukusato, Okubo, Akashi, 674, JAPAN

The preparation of frosted emulsions for electro deposition was investigated on core-shell emulsions with seed emulsion polymerization. The core emulsion of crosslinked particle was synthesized with emulsion polymerization of styrene and divinylbenzene, and the core-shell emulsions with emulsion polymerization of methyl methacrylate, acetic acid and n-butylacrylate as shell component in the presence of core emulsion. The particle size of core emulsion and core-shell emulsion were 0.06 um and 0.06-0.12 um, respectively. It was found that the core-shell emulsion had adaptability of electro deposition, and coating film of electro deposition was homogeneous frosted and that thickness was 6-15 um.

重油の動粘度におよぼす磁界の効果

（1991年7月8日　受理）

長谷川　勝，向原誠也*1，立花喜治*1

簡単な磁界処理装置を用いて，４種類の重油に磁界を作用させ，それらの動粘度の経時変化を測定した．得られた結果に対して，分散分析，Ｆ検定を行ったところ，どの重油に対しても磁界の影響が信頼度95%以上の有意であると認められた．磁界の強さに関しては，1400Ｇまたは2700Ｇを重油に作用させた場合の影響が顕著であった．磁界の作用を受けた重油の動粘度は，作用を受けない重油の動粘度よりわずかに高くなる傾向があった．アスファルテン粒子に磁界が作用し，これらを小粒化させてスラッジが分散する機構を提案した．

キーワード：重油，動粘度，磁界，アスファルテン

1　緒　言

燃料油の燃焼性改善と重油貯蔵時のスラッジ解消に磁界処理法が石油危機の時代に注目されていた．燃焼性の改善を目的とするこの方法は，ボイラーの燃料配管またはバーナのノズル部分に永久磁石を装着し，燃料油に磁界を作用させるもので，効果としては(１)低酸素運転が可能になり，排ガスによる熱損失が少なくなる(２)排ガス中の煤塵，一酸化炭素量が減少するなどが言われ，燃費節減ならびに公害問題解決の一助になると報告されている[1-3]．

重油貯蔵時のスラッジの解消を目的とする方法は，重油貯蔵タンク底もしくはこれに到る配管の一部に永久磁石を装着することによりタンク底に堆積するスラッジが分散、解消するというものである[4]．

これらの効果は実機試験である程度認められているようであるが，理論的な裏付けはなく，また磁界の作用による重油の状態変化についての報告も見あたらない．

本報告では重油に対する磁界の影響を重油の動粘度変化から検討した．

2　実験方法

2．1　重油

使用した重油はＢ重油(B-1)と２種類のＣ重油(C-1とC-2)である．石油製品のJIS規格ににしたがって測定した重油の性状をTable １に示す．これらの他にB-1とC-1を容量比が１：１になるようにホモジナイザーを用いて，回転速度3000rpmで15分間ブレンドした重油(BC-1)も用いた．

Table 1　Properties of fuel oil.

Properties		B-1	C-1	C-2
Specific Gravity	(15/4 C)	0.9067	0.9106	0.9482
Kinematic Viscosity	(cSt, 50 C)	23.01	68.06	179.8
Sulphur Content	(wt,%)	1.81	0.47	2.53
Water Content	(vol,%)	0.30	0.01	0.10
Carbon Residue	(wt,%)	5.17	3.86	8.91
Ash Content	(wt,%)	0.02	0.00	0.02
Calorific Value	(cal/g)	10,550	10,720	10.430

Table 2　Magnetic field at the center of iron pipe.

	magnetic field (gauss)			
Magnet	150G	900G	1400G	2700G
Ⅰ	160	840	1400	2800
Ⅱ	150	910	1350	2650
Ⅲ	150	920	1400	2700

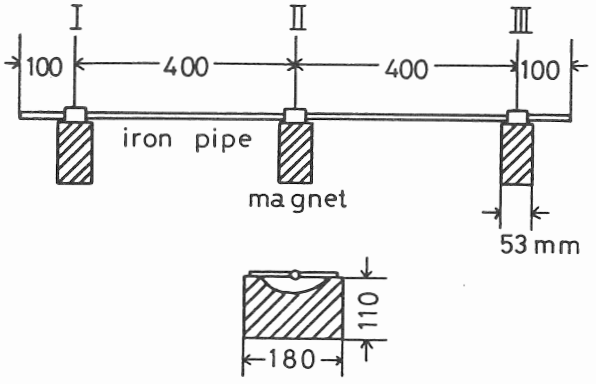


Fig. 1　The equipment for magnetic treatment.

有機材料部
＊１神戸商船大学　〒658　神戸市東灘区深江南町

2．2　磁界処理装置

磁界処理装置は内径７㎜，外径10㎜，長さ１ｍの鉄管に同じ磁界強度の永久磁石を互いに干渉しない間隔で３個取り付けたもので，その装置をFig. 1に示す．使用した永久磁石の鉄管中心部における磁界強度はTable ２に示す強さである．

2．3　磁界処理操作

永久磁石を装着した鉄管の一端と100㎖容量のガラス製注射器をゴム管で接続し，試料重油を注射器で注入する．一方他端において注入された重油を受けるという操作を繰り返し５回行った．磁界処理をしない基準となる重油に対しても，同じ操作法で永久磁石の設置されていない鉄管を同回数通過させた．５回通過後の重油は50㎖の広口ポリエチレン瓶に約30㎖ずつ注射器で採取し，蓋をして20℃の恒温室で動粘度測定時まで静置保存した．

2．4　動粘度の測定

キャノンフェンスケ不透明液用粘度計を使用し，試料重油を粘度計へ減圧吸引した後，50±0.05℃の恒温槽中に30～45分間浸し，重油の温度を一定にして測定した．

3　結　果

B-1，C-1，C-2ならびにBC-1重油に4種類の磁界(150, 900, 1400, 2700 G)を作用させた場合の動粘度(VisM)と磁界を作用させない場合の動粘度(Vis 0)の経時変化をTables ３－６に示す．

Table 3　Kinematic Viscosities of B-1 fuel oil influenced by a magnetic field.

Time	Kinematic Viscosity (cSt, 50℃)				
day	0G	150G	900G	1400G	2700G
1	22.94	22.90	22.95	22.92	22.98
4	23.00	23.03	23.00	23.07	23.16
5	23.04	22.91	23.04	22.91	23.04
6	23.07	23.03	23.03	23.02	23.11
7	23.04	23.09	23.00	23.04	23.09
8	23.10	22.99	22.91	23.04	23.05
11	23.04	23.14	23.04	23.08	23.30
12	23.02	23.09	22.99	23.05	23.20
13	23.08	23.02	23.01	23.18	23.11
18	23.01	23.06	23.13	23.18	23.13

これらの結果を用いて磁界の重油の動粘度におよぼす影響を分散分析法により検討した．母数因子として0, 150, 900, 1400と2700Ｇの各磁界強度の5水準を設定し，時間因子を反復，すなわち対応のある変量因子とする二元配置法で取り扱った．それぞれの重油に対する分散分析表をTable ７に示す．Ｆ検定を行うと，どの重油の場合もF_0が５％棄却限界値より大きく，分散に違いのある

Table 4　Kinematic Viscosities of BC-1 fuel oil influenced by a magnetic field.

Time	Kinematic Viscosity (cSt, 50℃)				
day	0G	150G	900G	1400G	2700G
1	68.10	68.09	68.20	-----	68.08
2	68.13	68.10	68.23	68.23	68.24
3	68.02	68.13	68.15	68.08	67.97
7	68.02	68.16	68.13	68.25	68.16
8	68.27	68.26	68.13	68.41	68.30
9	68.10	68.68	68.50	68.62	68.41
10	68.50	68.42	68.30	68.59	68.42
13	68.10	68.53	68.30	68.68	68.74
14	68.13	68.65	68.61	68.79	68.70
15	68.40	68.33	68.78	68.68	68.84

Table 5　Kinematic Viscosities of C-2 fuel oil influenced by a magnetic field.

Time	Kinematic Viscosity (cSt, 50℃)				
day	0G	150G	900G	1400G	2700G
2	179.18	179.36	178.86	179.81	179.81
3	180.33	179.91	180.69	180.15	179.57
5	180.48	181.50	181.62	181.32	181.56
6	181.41	181.77	181.71	181.83	181.56
8	182.35	182.23	182.01	182.65	182.52
9	181.11	182.32	182.16	181.62	182.10
12	181.93	182.38	182.38	182.71	182.40
17	181.74	182.89	184.09	182.89	182.41
19	183.43	184.55	183.79	184.61	184.93

Table 6　Kinematic viscosities of BC-1 fuel oil influenced by a magnetic field.

Time	Kinematic Viscosity (cSt, 50℃)				
day	0G	150G	900G	1400G	2700G
0	55.03	55.10	55.02	55.29	55.26
1	55.25	55.39	55.42	55.19	55.52
2	55.23	55.14	55.31	55.41	55.45
3	55.19	55.47	55.56	55.32	55.42
4	55.50	55.70	55.43	55.63	55.61
5	55.41	55.78	55.57	55.73	55.63
7	55.82	55.86	55.70	55.82	55.98
8	55.93	55.95	55.89	55.92	55.94
10	55.86	56.09	56.22	56.04	56.14
12	56.04	56.13	56.31	56.17	56.14

Table 7 Analytical table of variance.

B-1 Oil

s.v.	s.s.	d.f.	m.s.	F_0	F(0.05)
A	$6.4*10^{-2}$	4	$1.6*10^{-2}$	$5.07^{\#\#}$	2.63
B	$11.8*10^{-2}$	9	$1.3*10^{-2}$	$4.12^{\#\#}$	2.15
E	$11.5*10^{-2}$	36	$0.3*10^{-2}$		
T	$29.7*10^{-2}$	49			

C-1 Oil

s.v.	s.s.	d.f.	m.s.	F_0	F(0.05)
A	$4.4*10^{-1}$	4	$1.1*10^{-1}$	$5.14^{\#\#}$	2.67
B	$15.3*10^{-1}$	8	$1.9*10^{-1}$	$8.93^{\#\#}$	2.25
E	$6.8*10^{-1}$	32	$0.2*10^{-1}$		
T	$26.5*10^{-1}$	44			

C-2 Oil

s.v.	s.s.	d.f.	m.s.	F_0	F(0.05)
A	2.5	4	0.6	$3.27^{\#}$	2.67
B	82.5	8	10.3	$59.48^{\#\#}$	2.25
E	6.0	32	0.2		
T	90.0	44			

BC-1 Oil

s.v.	s.s.	d.f.	m.s.	F_0	F(0.05)
A	$1.8*10^{-1}$	4	$0.5*10^{-1}$	$4.31^{\#\#}$	2.63
B	$54.1*10^{-1}$	9	$6.0*10^{-1}$	$56.49^{\#\#}$	2.15
E	$3.8*10^{-1}$	36	$0.1*10^{-1}$		
T	$59.7*10^{-1}$	49			

s.v.:source of variation, s.s.:sum of squares
d.f.:degree of freedom, m.s.:mean squares
F_0:variance ratio F:value of critical limit
A:factor of magnetic field B:factor of time
E:error T:total
#:significance of 95% ##:significance of 99%

ことが認められ，95%または99%有意で重油の動粘度に対する磁界の影響が存在することを示している．時間の因子に関しては，すべての系で99%有意で，時間の経過に伴って動粘度が変化することを意味している．重油に対する磁界の影響が認められたので，どの磁界強度の時に影響が顕著に現れるかを知る目的で，磁界を作用させていない系との比較を行った．母数因子として磁界を作用させた系と作用させていない系の２水準を設定し，Table 7の場合と同様に分散分析，F検定を行った．その結果，95%以上の有意水準が得られた関係をFig. 2に示す．図中の直線で示した関係は95%有意，２本の直線は99%有意の関係を表している．1400と2700Gの時に磁界の影響が99%有意で顕著に現れる傾向が認められた．

99%の有意水準が得られた系に対してVisMとVis0の関係を検討した．C-1とC-2重油では1400G，BC-1に対しては2700Gを作用させた時のVisM－Vis0と経時変化との関係をFigs. 3～5に示した．どの系もVisM－Vis0は零より大きく，磁界の影響を受けた重油の方が動粘度

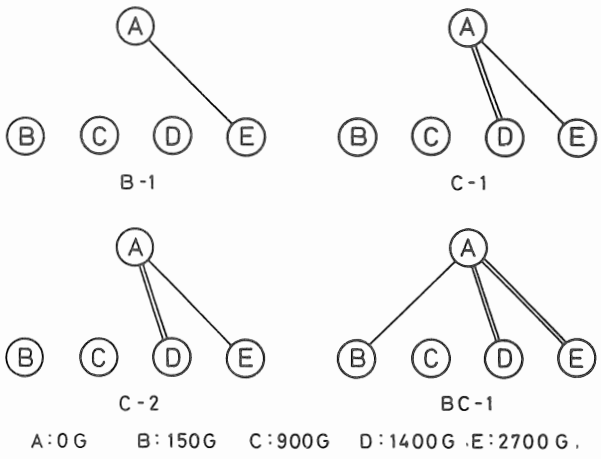


Fig. 2 Test of significance about the influence of magnetic field on the Kinematic viscosities of fuel oil.
-:95% significance,
=:99% significance.

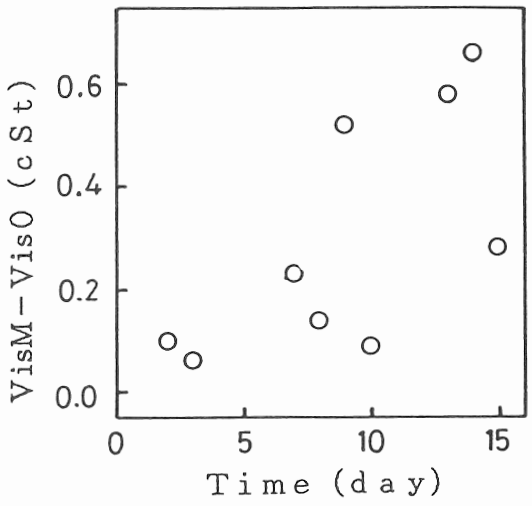


Fig. 3 Relationship between VisM-VisO and elapsed day.
(C-1 fuel oil, M=1400 Gauss.)

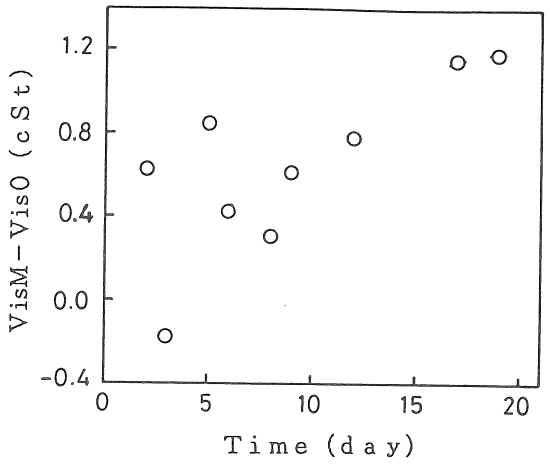


Fig. 4 Relationship between VisM-VisO and elapsed day.
(C-2 fuel oil, M=1400 Gauss.)

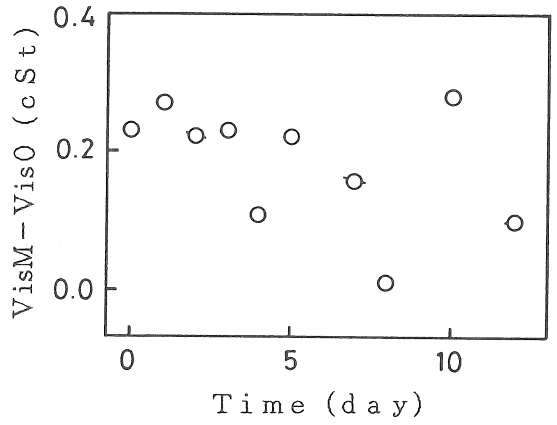


Fig. 5 Relationship between VisM-VisO and elapsed day.
(BC-1 fuel oil, M=2700 Gauss,)

が高くなる傾向が認められた． Fig. 3と4では経時変化にともなってVisM－VisOは大きくなる傾向があるが，Fig. 5では磁界処理直後から一定のVisM－VisOが生じ，以後経時変化に対して変化しないかまたは減少する傾向があった．これはBC-1重油調製時の混合の影響が現れた結果と推定される．

4 考 察

重油は油分中にアスファルテンミセルの会合度の異なる粒子がレジン分を媒体にして，安定に存在しているコロイド系である[5]．この会合体粒子の会合度の変化は重油の動粘度に影響をおよぼす．動粘度の上昇はアスファルテンミセル会合体中の特定の構造を有する粒子に磁界が作用し，これらを解裂，再分散させると推定した．

芳香族環を有する分子は磁化率の異方性を示し，一定の条件さえ整えば磁場方向に配列する性質を持っている[6]．アスファルテン分子は多環芳香族縮合環からなり，磁化率の異方性を有している．重油中の粒子を偏光顕微鏡により観察すると光学的になど方性を示す連続相の中に，異方性を示す粒子がコロイド状に存在している系が認められる．アスファルテンミセル会合体内に多環芳香族縮合環の積層方向が異なっている粒子があり，なおかつ磁界の作用を受けて配向するほどの分子数があるとすると，磁場のエネルギーは粒子内に内部歪を生じさせる．

Fig. 6に今述べたことの模式図を示す．

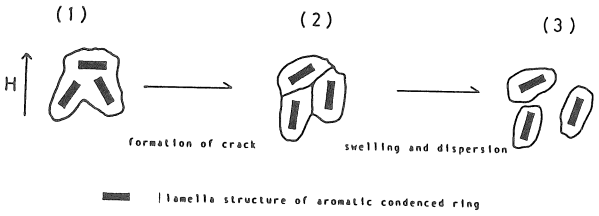


Fig. 6 Dispersion mechanism of aggregated asphaltene by magnetic field.

磁界のエネルギーにより生じた粒子内の歪が会合体間に亀裂を生成させ(1→2)，この亀裂にマルテンが侵入して膨潤し，最終的にはマルテン中に分散する(2→3)．1→2→3の過程は動粘度を上昇させる．2の構造は，重油中の巨大粒子(スラッジの前駆体とも考えられる)を金属顕微鏡で観察した結果からも認められた．これらの写真をFig. 7，8に示す．

試料重油をスライドグラス上に採取した中で一番大きな粒子だけを選び出すという方法を採用し，この操作を

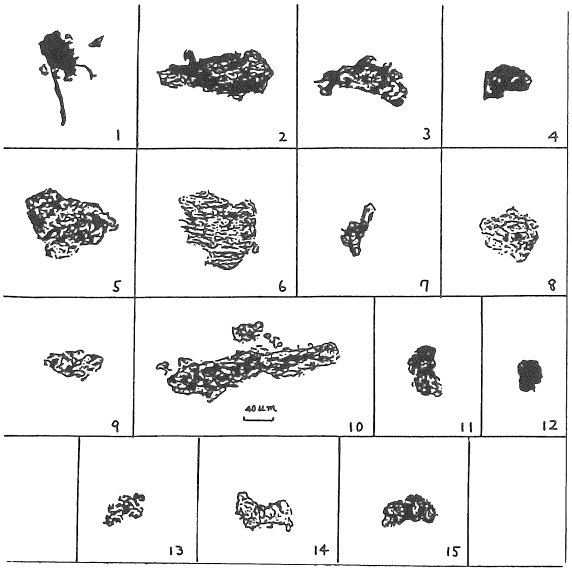


Fig. 7 Aggregated large particles of asphaltene micell in C-1 fuel oil.

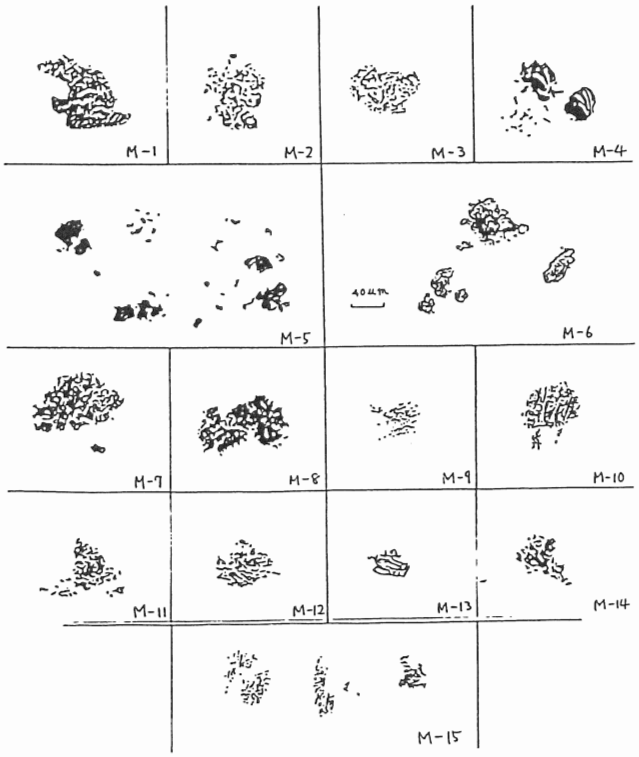


Fig. 8 Aggregated large particles of asphaltene micell in C-1 fuel oil influenced by magnetic field of 1400 G.

繰り返して15視野を透過光で撮影した．用いた試料はC-1重油である．Fig. 7は磁界を作用させていない重油，Fig. 8は1400Gの磁界を作用させた重油であり，処理後4日経過したものである．

写真を比較して認められることは，磁界の影響を受けた重油は粒子内に大きな亀裂が発生していることであり，またカバーガラスの重力で小粒子に分散していると思われる写真もある(M-5, 6と15)．

このように，磁界はアスファルテン粒子に作用しこれを分散させ，重油の動粘度を上昇させると考えられる．

参考文献

1)E. Hujita, 燃料及燃焼, 45, 44(1978).
2)T. Hiramatu, 燃料及燃焼, 47, 791(1978).
3)K. Yoshimura, 燃料及燃焼, 49, 241(1982).
4)K. Sakamoto, 燃料及燃焼, 49, 515(1982).
5)H. Iijima, J. Fuel Soc. Japan, 57, 75(1978).
6)Y. Sanada, T. Furuta, H. Kimura, H. Honda, Carbon, 9, 695(1971).

Influence of Magnetic Field on Kinematic Viscosity of Fuel Oil

Masaru HASEGAWA, Seiya MUKOHARA*1, Yoshihara TACHIBANA*1

Organic Materials Department,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Yukihira, Suma, Kobe, 654, JAPAN

*1 Kobe University of Mercantile Marine,
Fukaeminami, Higashinada, Kobe, 658, JAPAN

In order to study magnetic field effect on fuel oil, kinematic viscosities of fuel oils were measured. From the results of measurement, the analysis of variance was carried out to clarify whether magnetic effect on fuel oils exist or not. Magnetic effects on fuel oils were significant level over 95% and especially significant when the magnetic field of 1400 or 2700 gauss was used.

Microscopic observation of aggregated large asphaltene particles(sludge) in fuel oil showed occurrence of crack. It was assumed from this result of observation that asphaltene particles in fuel oil were affected by magnetic field and dispersed into maltene.

無電解Ni－B－PTFE複合めっき皮膜の潤滑特性

（1991年7月2日　受理）

西羅正芳，山岸憲史，園田　司，鷹野　修*1

無電解めっきを用いて，炭化ケイ素やアルミナ，黒鉛，フッ素樹脂などを共析させた複合めっき皮膜が作られている．これらの多くはマトリックスとして無電解Ni-Pめっきが用いられている．本実験ではジメチルアミンボランを還元剤とした無電解Ni-Bめっき皮膜をマトリックスとしてポリテトラフルオロエチレン粒子を共析させた複合めっき皮膜の作製方法およびその物性について検討した．

その結果，PTFEを均一に分散共析した皮膜を得ることができた．往復摩擦による動摩擦係数の変化および表面状態について検討した結果，低い動摩擦係数を維持し，自己潤滑性を有する皮膜であることがわかった．この皮膜を熱処理することによりさらに摩擦摩耗特性が向上した．

キーワード：複合めっき，ホウ素，ＰＴＦＥ，潤滑

1　緒　言

複合めっきは，マトリックスとなるめっき皮膜の種類や共析させる粒子の性質によって種々の特性が期待できる．炭化ケイ素やアルミナなどの硬質微粒子は耐摩耗性，フッ素樹脂や二硫化モリブデンなどは潤滑特性の向上を目的としてこれらの粒子をめっき皮膜中に共析させた複合めっきの研究[1-5]が報告されており，機械工業の分野で一部実用化が進められている[6-8]．その中でマトリックスには，電気Niめっきや無電解Ni-Pめっきがよく用いられているが耐摩耗性の向上を目的とする場合，硬さの高い無電解Ni-Bめっきが有利であると考えられる．しかし，無電解Ni-Bめっき浴は不安定な要素が多く，複合めっき皮膜を作製しにくくしている．

本研究では，フッ素樹脂を複合させた自己潤滑性を有するめっき皮膜の作製を目的として，マトリックスとなるNi-Bめっき浴の選定および複合めっき皮膜の物性について検討した．

2　実　験

2．1　試料

40×25×0.4mmの市販の銅板を用い，脱脂，酸洗後，ニッケルのフラッシュめっきしたものをめっき試料とした．分散剤として，平均粒径７μmのポリテトラフルオロエチレン(以後，PTFEと略記する．ダイキン工業㈱製)粒子を用いた．

2．2　めっき浴組成

Table 1にジメチルアミンボラン(以後，DMABと略記する)を還元剤とした３種類のめっき浴組成およびめっき条件を示す．また，めっき応力緩和剤として，どの浴にもサッカリンナトリウムを添加した．各試薬は市販特級品をそのまま使用した．めっき浴中にPTFE粒子を均一に分散させるためTable 2に示すような，ノニオン性およびカチオン性の界面活性剤を使用した．

Table 1　Bath composition and plating condition.

Composition	Bath type	A	B	C
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	(mol/L)	0.05	0.05	0.05
$(CH_2COONa)_2$	(mol/L)	0.20	-	0.10
$C_4H_6O_5$	(mol/L)	-	0.20	0.10
H_3BO_3	(mol/L)	0.50	0.50	0.50
DMAB	(mol/L)	0.05	0.05	0.05
$C_7H_4NNaO_3S \cdot 2H_2O$	(mol/L)	0.01	0.01	0.01
pH(with NH_4OH, H_2SO_4)		4 ～ 6		
Temperature (K)		353		

Table 2　Surfactants used for dispersion.

Sample	Composition	ion
N-1	nonyl phenyl ethylene oxide	non-ionic
K-1	perfluoro alkyl ammonium salt	cationic

機械金属工業指導所
＊１姫路工業大学工学部　〒671-22　姫路市書写

2．3　複合めっき皮膜の作製

複合めっき装置は，ローラーポンプでめっき浴を下方から上方に向かって吹き上げ，あふれ出ためっき液を循環させるアップフロー型の方法を採用した，めっき液の循環速度は，Ni-P-PTFE複合めっき皮膜の作製時と同様[9]の$3\times10^{-3}m^3$/minでPTFE粒子の均一分散性を図った．

2．4　めっき皮膜の硬さ測定

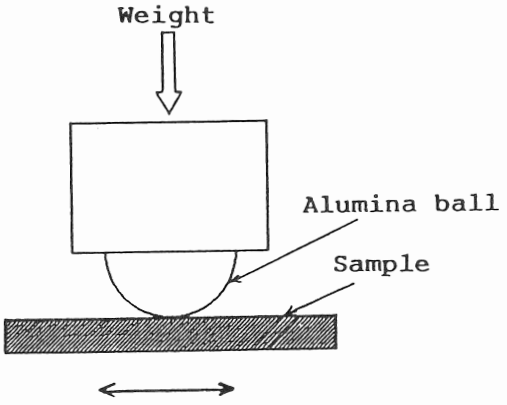
めっき皮膜の硬さは，厚さ20μmにめっきした皮膜をマイクロビッカース硬度計(荷重 0.98N)で測定した．皮膜の熱処理は，真空中で373～773Kの各温度でそれぞれ1時間加熱保持し，空冷して硬さを測定した．

2．5　めっき皮膜の組織観察

めっき皮膜の表面状態は光学顕微鏡を用いて観察し，結晶構造は，X線回折装置(Cu-Kα線，40kV，20mA)を用いて検討した．

2．6　摩擦係数の測定

摩擦係数の測定には，新東科学㈱製の表面測定機(HEIDON-14型)を用いた．Fig．1にその概略図を示す．垂直荷重4.9Nで相手材としては直径10mmのアルミナボールを用いて，大気中(温度20℃，湿度60%)で測定した．試料の移動速度は100mm/minとし，1～50回往復摩擦したときの動摩擦係数(μ_k)の変化を測定した．

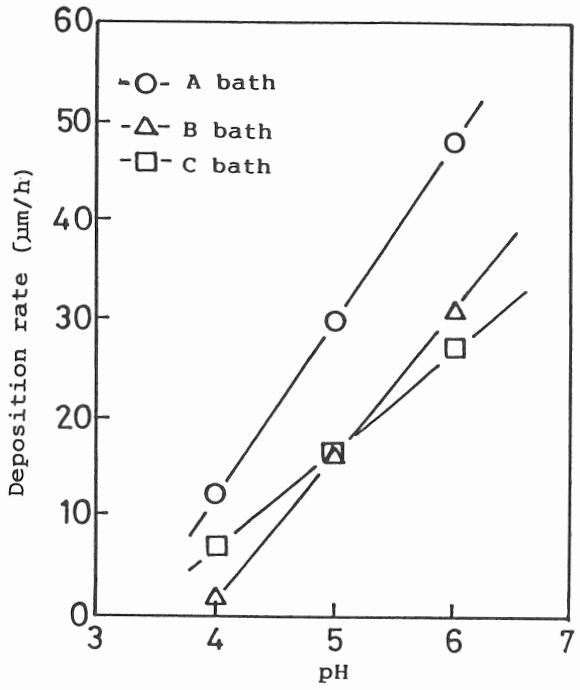


Fig．1　Friction test.

3　結果と考察

3．1　めっき浴の選定

DMABを還元剤としためっき浴については種々の浴組成が検討されている[10-11]．しかし，皮膜の応力が大きすぎて，はく離を招いたり，浴の不安定化にともなう皮膜の表面性状の悪化などの問題点も多い．本実験ではNi-Pめっき浴の中で非常に安定でしかも良好なめっき皮膜を得ることができた[9]コハク酸ナトリウム，リンゴ酸およびそれらの複合錯化剤を用いた浴について検討した．Table 1に示す3種類の浴についてpHとめっき速度の



Fig．2　relationship between pH and deposition rate.

関係を求めた結果をFig．2に示す．どの浴においてもpHの上昇につれて直線的にめっき速度は増加し，特にコハク酸ナトリウムのみを錯化剤に用いた場合，めっき速度は著しく上昇した．しかし，pH6では途中で浴分解をおこしやすく，pH4では浴は安定であるが，めっき速度が遅いため実用的な安定性のある皮膜が得られなかった．pH5では浴の安定性，めっき速度などについても良好であった．次に，pH5一定で各浴からの析出皮膜の表面状態について比較した．その結果，コハク酸ナトリウムを用いた浴からの析出皮膜は密着性が悪く，皮膜全体にわたって，はく離がみられた．これはNi-Bめっきでよく見られるように，めっき皮膜にかかる大きな引張応力に起因しているものと考えられる．また，リンゴ酸を錯化剤とした浴からのめっき皮膜は，不均一で凸凹の激しい表面状態を示し，くもりも見られた．一方，複合錯化剤として用いたC浴からのめっき皮膜は光沢もあり，はく離も見られない良好な表面状態を示した．以上のことから，この複合錯化剤を基本としためっき浴で作製した皮膜の性質について検討した．

3．2　皮膜の熱処理による結晶構造変化

複合めっきのマトリックスとなるC浴から得られためっき皮膜の熱処理温度と硬さの関係をFig．3に示す．熱処理温度が上昇するにつれて，Ni-Bめっき皮膜の硬さは増加し573Kで熱処理するとHV1100の最大値となり，それ以上の温度では低下していった．Fig．3の破線は，

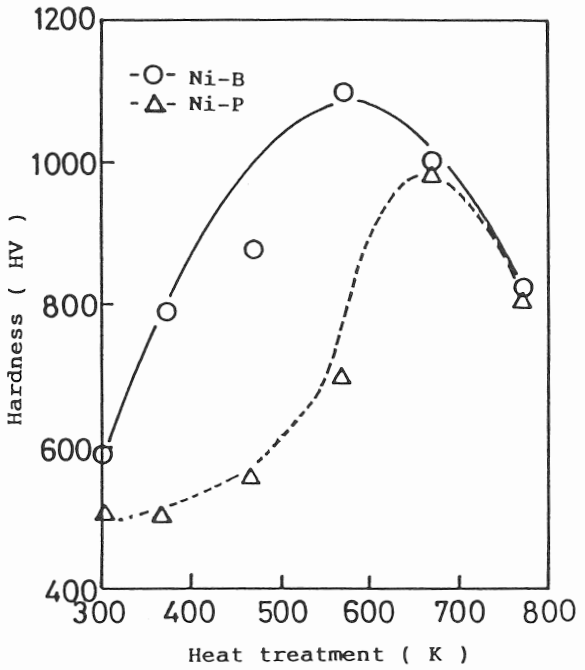


Fig. 3 Effect of heat treatment temperature on hardness of Ni-B and Ni-P.

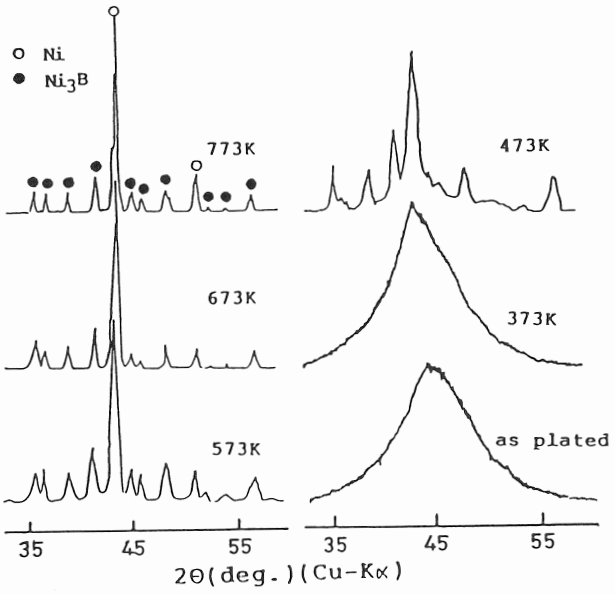


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the electroless Ni-B plating films by heat treatment.

無電解Ni－Pめっき皮膜(P含有量約9wt%)を同様に加熱処理したときの硬さの変化である．Ni-P皮膜においても熱処理による硬さの増加が見られるが，Ni-B皮膜ではそれより低温度の熱処理で硬さが増加した．熱処理した皮膜のX線回折図をFig. 4に示す．めっきのままの状態では，Ni(111)面のブロードなピークが認められた．373Kの熱処理においても同様であるが，473Kの熱処理ではNi(111)面の回折ピークは明瞭になるとともにNi_3Bの回折ピークも認められるようになった．573K～673Kの熱処理温度ではNi(111)面の回折ピークはより鋭くなり，Ni_3Bの他の面の回折ピークも観察された．

水素化ホウ素ナトリウムやDMABを還元剤とした無電解ニッケルめっき皮膜はBを数%含有するがその含有量によりアモルファス状の結晶構造を取り，これを加熱処理することにより，Ni_3Bの結晶化が起こることが報告されている[12-13]．示差熱分析の結果においても，578K付近でNi_3Bの発熱ピークが認められている[14]．本実験において使用したC浴からのめっき皮膜もホウ素を約4%含有しており，加熱処理により同様の挙動が見られた．このように，加熱処理することによりNi_3Bの析出硬化が起こり，Ni-B皮膜の硬さは573Kでは最大の硬さHV1100に達した．それ以上の温度では結晶粒径の粗大化により，硬さは低下した．

3．3　複合めっき皮膜の作製

PTFE粒子は，はっ水性が強くそのままではめっき浴中に懸濁しないため界面活性剤を用いなければならない．S.S.Tulsiなど[15]は，無電解Ni-Pをマトリックスとして PTFE粒子を共析した複合めっきを作製するためには，まずノニオン性の界面活性剤でめっき浴中に粒子を懸濁させ，さらにカチオン性の界面活性剤を添加することにより均一に分散共析した複合めっき皮膜を得ている．

本実験のマトリックスに用いた無電解Ni-Bめっき浴は，Ni-Pめっき浴に比べて不安定であるため，添加する界面活性剤の種類によりめっき液の浴分解や皮膜の性状に悪影響を及ぼすことが考えられる．種々の界面活性剤の中からTable 2に示したNi-Pめっき浴に最適な界面活性剤[16]を用いて，めっき速度に及ぼす影響や皮膜の性状について検討した．Fig. 5はノニオン，カチオン性界面活性剤の添加量とめっき速度の関係を示す．これよりいずれの界面活性剤を添加しても，めっき速度への影響はほとんど見られなかった．しかし，めっき皮膜の表面性状においては界面活性剤の添加量が多くなるほど割れが生じたり，はく離しやすくなる傾向にあるため，できるだけ添加量は少なくするほうが良いことがわかった．

以上のことから界面活性剤の添加量をノニオン性界面活性剤は0.1kg/m³，カチオン性界面活性剤は0.04kg/m³とし，PTFE粒子を添加しためっき浴から複合めっき皮膜を作製した．PTFE粒子の添加量とめっき皮膜中の共析量の関係をFig. 6に示す．PTFE粒子の添加量が増加するにつれて，めっき皮膜中の共析量も増加し，約2kg/m³の添

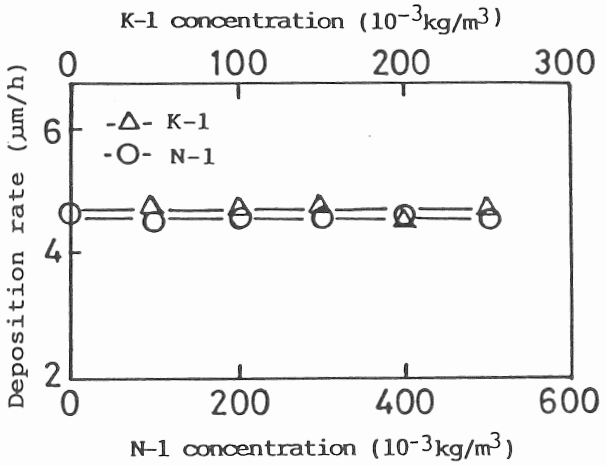


Fig. 5 Effect of surfactants addition on deposition rate.

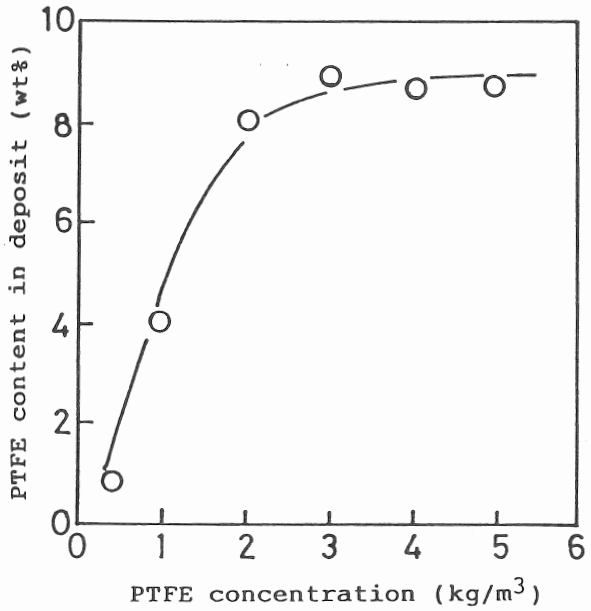


Fig. 6 Effect of PTFE concentration in the bath on PTFE content in deposit.

加量でほぼ飽和の状態に達し，そのときの共析量は約9wt%であった．

3．4　皮膜の潤滑特性

無電解Ni-P（P含有量9wt%）と本実験で作製したNi-B，Ni-B-PTFEのめっき皮膜の潤滑特性について検討した．Fig. 7は，垂直荷重4.9Nの下で50回まで往復摩擦したときのμ_k値変化を回数に対してプロットしたものである．最初1回目の往復では，どの皮膜においてもほとんど同じμ_k値を示すが，数回往復することによりNi-P，Ni-B皮膜のμ_k値は急激に増加していった．

一方，PTFE粒子を共析しためっき皮膜は往復回数の増

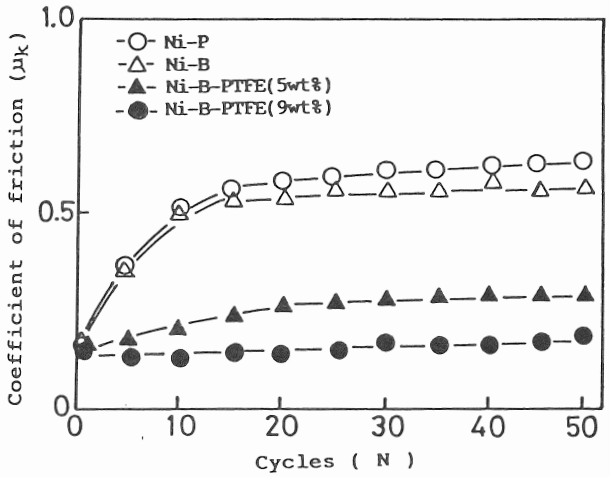


Fig. 7 Relationship between cycles and coefficient of friction. (As plated.)

加によっても低いμ_k値を示した．PTFEを9wt%共析した皮膜においては，最初から50回往復までμ_k値の上昇は見られず安定な状態が続いた．このように，Ni-P，Ni-B皮膜は，硬くてもろく，また伸びも小さいため数回の往復で表面が破壊され，μ_k値が大きくなる．その後，摩擦面で摩耗粉の生成および脱落が繰り返され，約20回以後においては定常摩耗状態になると考えられる．一方，PTFE粒子を共析した皮膜については，摩擦状態において，せん断強度の低いPTFE粒子が摺動面に現れて摩擦抵抗を少なくし，50回往復後においても，なお小さいμ_k値を維持するものと思われる．9wt%PTFE粒子を共析した皮膜をさらに加熱処理したときの摩擦特性について示したのがFig. 8である．μ_k値は未処理の場合と同様に往復回数が増加してもほとんど変わらず，50回後においても0.2～0.25の低いμ_k値を示した．摩耗痕跡を比較してみ

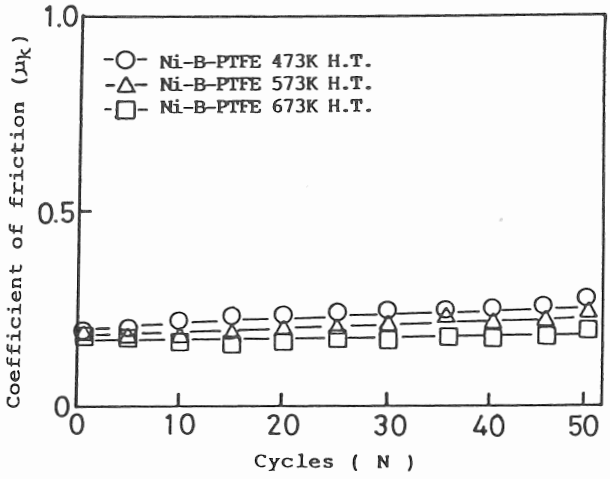


Fig. 8 Relationship between cycles and coefficient of friction. (Heat treated)

ると，加熱処理をしてマトリックスを硬化したほうがその痕跡は小さく，耐摩耗性にも優れた効果が得られるものと期待できる．

4 結　論

DMABを還元剤とした無電解Ni-Bめっき皮膜をマトリックスとして，固体潤滑剤であるPTFE粒子を共析した複合めっき皮膜の作製方法と皮膜の物性について検討した．その結果，次のことが明らかになった．

1）浴組成はめっき速度，皮膜の表面状態や安定性などから検討した結果，コハク酸ナトリウムとリンゴ酸の複合錯化剤を用いた場合に好適なめっき条件が得られた．

2）マトリックスとなるNi－B皮膜の硬さはめっきしたままではHV600であり，573Kで加熱処理することによりNi_3Bの析出硬化でHV1100になった．

3）ノニオン性，カチオン性の界面活性剤をめっき浴中に適量添加してPTFE粒子の懸濁効果を上げ，めっき皮膜中に均一に分散共析した複合めっき皮膜を作製することができた．

4）往復摩擦試験の結果，PTFEを共析した複合めっき皮膜は低い摩擦係数を維持し，潤滑性に優れていることがわかった．

参考文献

1)西羅正芳，杉本　護，鷹野　修：表面技術，41,407(1990).

2)M.Izzard,J.K.Deniss:Trans.IMF,65,85(1987).

3)松村宗順，大高徹雄：電気化学，1,57(1985).

4)林　忠夫，古川直治：電気化学，2,51(1985).

5)J.S.Hadley:Metal Finishing,12,51(1987).

6)E.C.Kedward, K.W.Wright:Plating and Surface Finishing,65,38(1978).

7)W.Metzger,W.Luce:Metalloberflache,40,283(1986).

8)松村宗順，大高徹雄：金属，3,34(1987).

9)西羅正芳，鷹野　修：表面技術，42，839(1991).

10)石橋　知，鷹野　修，青木公二：金属表面技術，25,56(1974).

11)二瓶公志，逢坂哲弥，沢井秀夫：DENKI KAGAKU,44,402(1976).

12)松岡政夫，林　忠夫：DENKI KAGAKU,42,424(1974).

13)二瓶公志，逢坂哲弥，沢井秀夫：DENKI KAGAKU,44,656(1976).

14)増井寛二，桝田昌明，丸野重雄，川口　健：金属表面技術，36,50(1985).

15)S.S.Tulsi:Trans.IMF,61(1983).

16)西羅正芳，山岸憲史，杉本　護，鷹野　修：金属表面技術協会，第79回講演大会要旨集，200(1989).

Lubricity of Electroless Ni-B-PTFE Composite Coatings

Masayoshi NISHIRA, Kenji YAMAGISHI, Tukasa SONODA, and Osamu TAKANO*1

Technical Center for Machinery and Metals,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Hirata aza Huke, Miki, 673-04, JAPAN

*1 Himeji Institute of Technology
Shosha, Himeji, 671-22, JAPAN

Many kinds of particles such as silicon carbide, alumina, graphite and polytetrafluoroethylene(PTFE) can be codeposited from electroless plating bath. Most of them can be codeposited in the electroless Ni-P matrix. Composite coatings consisting of PTFE uniformly codeposited into an electroless Ni-B matrix were produced and their physical properties were studied. An electroless Ni-B was prepared using a plating bath containing dimethylamine borane(DMAB) as a reducing agent. By rubbing on the surface of the coatings, it was observed that Ni-B-PTFE maintained lower coefficient of friction. The coating were also found to have excellent friction and wear resistance by heat treatment.

シルケット糸の熱機械的性質

（1991年7月12日）

瀬川芳孝，石川　齊，中野恵之，礒野禎三，仙崎俊明．長谷川博

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およぼす影響について，熱機械分析装置を用いて検討し，次の結果が得られた．（1）シルッケト加工によって，綿の原糸にはない伸縮率の変曲点が50～75℃付近に現れた．（2）シルッケト加工によって，弾性率大きくなり，緊張度が高い程，弾性率が大きくなった．このように，シルッケ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：シルッケト，熱機械的性質，ＴＭＡ

1 緒　言

近年，衣料用繊維市場の動向は，天然繊維の優れた性質に対する見直し，綿製品の高級化指向，ニット化が進んでいる．このような動向の中，シルケット加工は，綿および綿混紡，混織品の光沢，染色性，セット性，強度の向上を目的に繊維工業で広く利用され，織物加工分野ではますます重要な工程である．

シルケット加工は，綿繊維に対するアルカリ溶液による膨潤作用[1]を基に，アルカリ溶液濃度[2]および処理温度[3]による綿繊維の形態変化，結晶構造の変化が明らかにされ[4]，それによる繊維の物理的性質や化学的性質の変化に対するシルケット糸や織物の性能との関連性についても研究が行われている[5]．また新しい加工方法[6]として高温シルケット加工や液体アンモニア法も開発されている．

シルケット加工による光沢[7]，強度の向上は，無緊張状態でアルカリ溶液中に浸漬させ，充分に繊維を膨潤させた後できるだけ緊張し，そのままの状態で水洗して，アルカリを除去したものが一番大きい[8]と報告されている．一方，シルケット加工により布は固くなることが知られている．これは緊張した状態で糸が整然と並び，見掛け密度が増加すること，また，繊維が膨潤していることから糸内の繊維相互作用が強く，曲げ剛性およびヒステリシス幅が増加して固くなると考えられている[9-10]．

しかし，これらの強度，伸度，形態安定性などの物理的な性質は，いずれも織物の風合いとして，一般的に述べられていることが多い．シルケット加工時の緊張度による影響[11]や糸状での定量的な検討，さらに製品が最終製品になるまでに種々の熱処理を受け，その熱による物理的な性質の変化については，まだ明らかになっていない．そこで，今後のシルケット加工の合理化，高速化を進めるためには，糸の状態における熱力学的性質を明らかにすることが必要である．

実際のシルケット加工における緊張度を，正確に実験室規模で再現することは，加工量や加工機械および条件設定などの違いから困難であるため，本研究では，水酸化ナトリウム溶液中で綿糸が収縮することを利用して，緊張度が異なる試料を調整し，そのシルケット糸の熱力学的な性質を熱機械分析法で検討した．

繊維工業指導所

2 実　験

2．1　試料

市販の綿100％40番手単糸を通常の条件で精練漂白して，不純物，油脂分を除いたものを使用した．

2．2　糸の収縮率測定

アルカリ溶液濃度による収縮率を測定するため，市販の水酸化ナトリウム(特級)を用いて，10，15，20，25，30wt%の水溶液500mlを調整した．この液に糸長30cmの中央部から上下10cmのところに標線を２箇所付けた糸を，無緊張下で20℃５分間浸漬後，フェノールフタレイン指示薬によりアルカリの除去が確認できるまで，20℃の蒸留水で洗浄を繰り返し，105℃の熱風乾燥機で30分間乾燥した．収縮率は，処理糸を標準状態の恒温室に一昼夜放置して測長し，Table 1に示す．

2．3　緊張度の異なるシルケット糸の作製

異なった緊張度のシルケット糸の作製は，水酸化ナトリウム濃度の違いによる収縮率の差が大きいため，シルケット加工に使用した水酸化ナトリウム濃度のなかで，充分な膨潤が得られる25wt%と膨潤が不充分な15wt%を用いた．Fig. 1にシルケット糸の作製方法の概略図を示す．

Table 1 Effect of the concentration of NaOH solution on shrinking of cotton yarns.

concentration of NaOH solution (%)	shrinkage (%)
10	0.0
15	8.3
20	14.3
25	14.3
30	14.2

15wt%水酸化ナトリウム濃度でのシルケット糸の作製は，糸長65.0cm，63.4cm，61.7cm，60.0cmを輪状に結び，30cmの間隙を有するガラス棒で作製した治具に取り付けた．これを，前もって調整した15wt%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し，20℃で5分間処理してガラス治具に付けたまま2.2と同様に水洗，乾燥を行った．

また，25wt%水酸化ナトリウム濃度でのシルケット糸

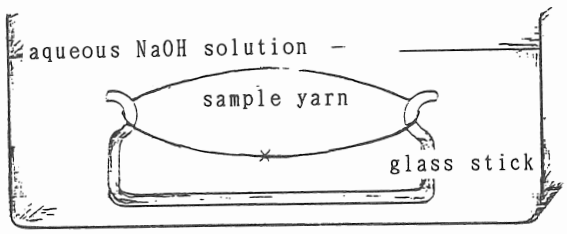


Fig. 1 Method of mercerization treatment.

の作製は，糸長68.6cm，66.0cm，63.0cm，60.0cmを同様に処理した．

ここで作製したシルケット糸は，いずれの糸も規定長さ(60cm)までの収縮が一定であるため，糸に掛かる緊張度がそれぞれ異なる．水酸化ナトリウム濃度での最大収縮率がTable 1から25wt%液で14.3%，15wt%液で8.3%であることから，本研究の緊張度は，最大の収縮率と試料の収縮率の差を最大の収縮率で割ったものになる．一般に言われる緊張度は伸張によるが，ここでの緊張度は，収縮する力であり次式(1)より求めた．

$$X = (A - B) / A \qquad (1)$$

なお，X；緊張度，A；各濃度での最大収縮率，B；試料の収縮率である．

Table 2に作製したシルケット糸を示した．

2．4 測定

2．4．1 伸縮率の測定

Table 2 Details of sample.

concentration of NaOH solution	15wt%	
	shrinkage(%)	tension rate
sample No. A	raw cotton	
sample No. B	7.7	0.07
sample No. C	5.4	0.35
sample No. D	2.8	0.66
sample No. E	0	1.00
concentration of NaOH solution	25wt%	
sample No. 1	raw cotton	
sample No. 2	12.5	0.13
sample No. 3	9.1	0.36
sample No. 4	4.8	0.66
sample No. 5	0	1.00

伸縮率の測定は，セイコー電子工業(株)製TMA/SS-120型を用い，試料長10mmを荷重5gで10分間保持し，試料を安定させた後，30℃から180℃までを昇温速度10℃/min.で測定した．

試料の熱分析の測定は，セイコー電子工業(株)製TG/DTA-220型を用い，アルミニウムオープン容器中，糸状の試料量約3mgを窒素流量100ml/min.の雰囲気下，温度30℃から580℃までを昇温速度10℃/min.で測定した．

2．4．2 繰返し引張試験

繰返し引張試験は，セイコー電子工業(株)製TMA/SS-120型を用い，温度30℃，60℃，90℃，120℃の各温度で，荷重0gから50gまでを速度2g/min.で引張り，1分間保持後50gから0gまで速度2g/min.で減じてこれを4回繰返す条件で測定した．試料長は10mmである．

3 結果と考察

3．1 伸縮率

Fig. 2に15wt%水酸化ナトリウムで処理したシルケット糸の昇温による伸縮変化量の関係を示した．

原糸は，温度の上昇とともに収縮し，150℃付近で収縮が止まる．一方，シルケット糸は，緊張度の高い試料で，50℃付近，緊張度の低い試料で75℃付近までは膨張して，その後，高温になるにつれて収縮している．この変曲点は，緊張度が小さいと高温側に移行するが，150℃付近での収縮が止まる変曲温度は変わらない．また，

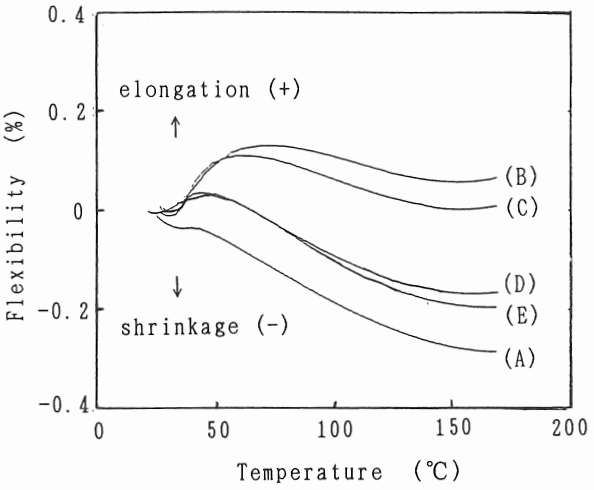


Fig. 2 Effect of temperature on flexibility. Various stretch condition in 15wt% NaOH of sample number ; A:No.A, B:No.B, C:No.C, D:No.D, E:No.E.

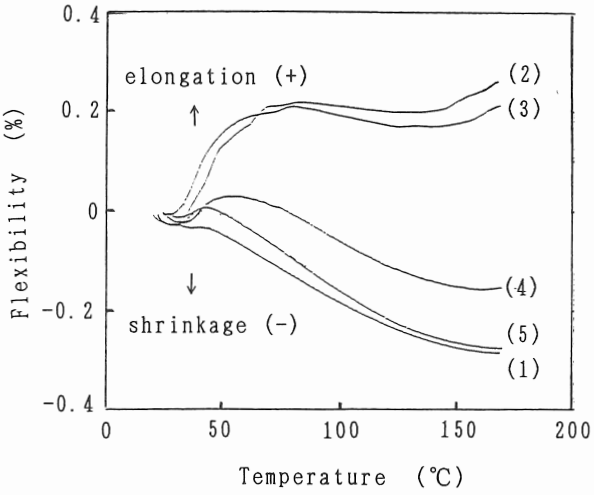


Fig. 3 Effect of temperature on flexibility. Various stretch condition in 25wt% NaOH of sample number ; 1:No.1, 2:No.2, 3:No.3, 4:No.4, 5:No.5.

原糸とシルケット糸を比較すれば，どの温度においてもシルケット糸の方が収縮は小さく，シルケット糸の緊張度の違いによる収縮は，緊張度の高い程大きい．

Fig. 3は，25wt%水酸化ナトリウムによるシルケット糸の昇温による伸縮変化量の関係を示した．
伸縮率の変曲点は，緊張度が低くなることによって50℃から75℃付近へ移行している．緊張度が高い程収縮は大きい．これは，15wt%水酸化ナトリウム処理糸と一致している．しかし，15wt%水酸化ナトリウム処理糸に比べて緊張度の低いNo. 2，No. 3の試料は，変曲点までの膨張が大きく，しかも，高温になってもほとんど収縮しないことが異なっている．この原因は，25wt%水酸化ナトリウム処理糸では高濃度のシルケット加工であるため，充分な膨潤度が得られるためと考えられる．

これら伸縮率の測定結果から，綿の原糸は，温度が高くなるにしたがって収縮する性質があることが明らかである．一方，シルケット糸は，その緊張度が大きく影響し緊張度が高いと原糸に似た収縮を示すが，緊張度が低いと逆に膨張する性質を持つことになる．

50℃から75℃付近に見られる伸縮率の変曲点は，原糸にも小さく認められるが，水酸化ナトリウム処理糸のように顕著ではない．この変曲点にみられる初期の一時的な膨張は，試料の取り付け時のゆるみによる緩和が原因とも考えられるが，一定荷重5 g，室温で10分間保持後測定を開始していることから，この理由によるものではないと推察される．

また一方，この原因として綿糸の化学的な変化による変曲点とも考えられるため，Fig. 4に原糸，シルケット糸および無緊張下のシルケット糸のDTG-DTA曲線を示した．原糸のDTA曲線は，発熱側に徐々にシフトし300℃以上で急激に熱分解が起こる．シルケット糸および無緊張下のシルケット糸は，原糸よりも発熱側へのシフトが小さく，熱分解の始まる温度が高温になる．また，75℃付近にわずかに原糸とシルケット糸のDTA曲線が異なる．一方，DTG曲線では，75℃～85℃の重量減少にはほとんど差がなく，原糸とシルケット糸で異なるのは，熱分解による重量減少の開始温度で，シルケット糸の方が高くなる．しかし，この原糸とシルケット糸の違いは，非常

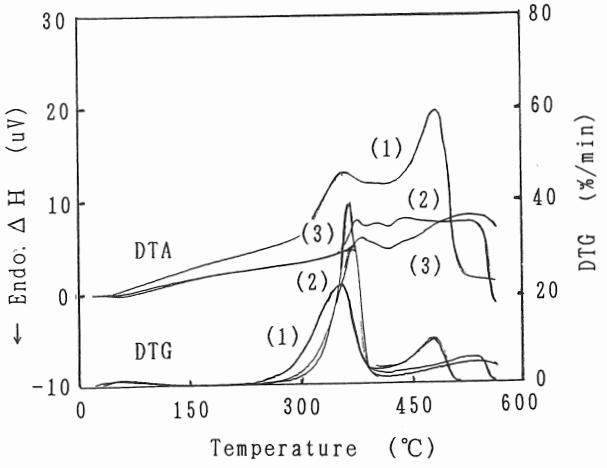


Fig. 4 DTG-DTA curves of sample yarns. 1:Raw cotton, 2:Stretch mercerized cotton (25 wt% NaOH), 3:Nonstretch mercerized cotton (25 wt% NaOH).

に小さいため化学的な影響よりも，むしろ物理的な原因が大きいと考えられる．たとえば，綿繊維が円く，しかも表面が滑らかになっているため，繊維の絡み合いが小さくなるとか，水分の吸放出性が変化するとかの影響によるものと考えられる．

3．2　繰返し特性

Fig. 5に綿100%40番手単糸のTMA全測定範囲チャートを示した．

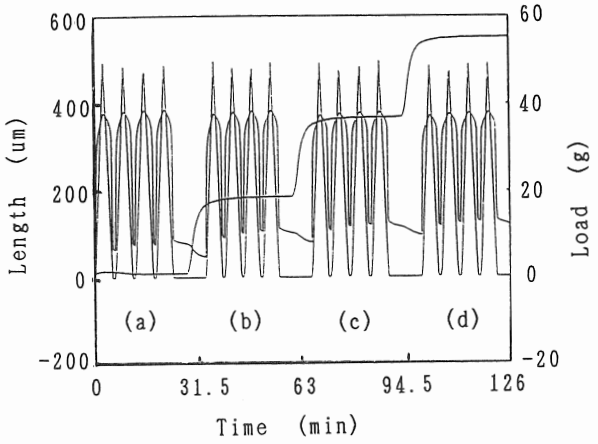


Fig. 5 Typical TMA curves by repeated tensile times at various temperature. a:30℃, b:60℃, c:90℃, d:120℃, Sample: Raw cotton yarn, Tensile rate:2 g/min.

この繰返し試験の解析方法は，温度範囲を指定し，SS(応力・歪)曲線に変換する方法を用いた．そして，Fig. 6に示すSS曲線から最大傾斜の傾きを弾性率，この傾きから荷重0 gにした時の値を歪量とした．この方法から得られた綿糸の弾性率は，文献値[12]とよく一致しており，繊維の性質を比較する指標として充分なものと考えられる．

Fig. 7は，25wt%水酸化ナトリウムによるシルケット糸のうち，試料No. 1(原糸),No. 2(緊張度が低い)，No. 5(緊張度が高い)の弾性率と温度の関係を繰返し回数ごとに示したものである．No. 1の弾性率は，No. 2，No. 5と異なった値を示している．つまり，No. 2，No. 5の弾性率が温度に影響されずにほぼ同じ値であるのに対して，原糸No. 1の弾性率は，60℃で一時大きくなっている．この付近に弾性率の変曲点があることが推測される．この弾性率の変化する温度は，Fig. 3の伸縮率の変曲点が50℃から75℃付近にあることとよく一致する．しかし，Fig. 3のシルケット糸No. 2，No. 5には伸縮率の変曲点があるが，弾性率の変曲点が明確に現われないのは，原糸とシルケット糸に含まれる水分量が異なっており，水分の影響が伸縮率には顕著に働くが，弾性率には余り作用しないためと考えられる．

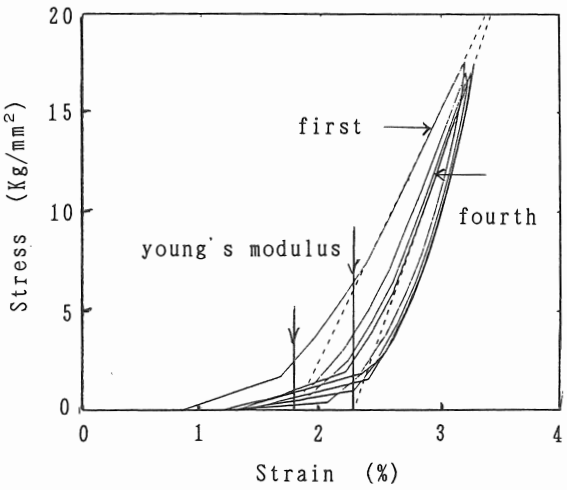


Fig. 6 Typical stress-strain curves. Sample:Raw cotton yarn, Tensile rate: 2 g/min.

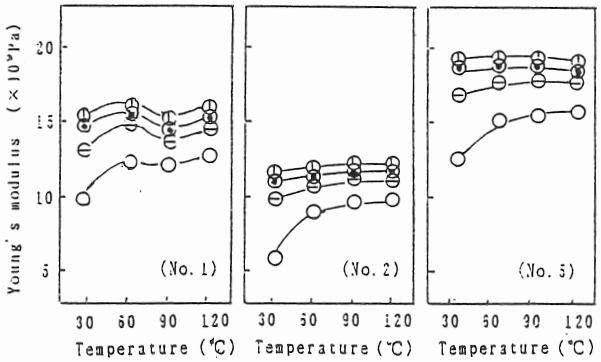


Fig. 7 Effect of temperature on young's modulus of raw cotton (No.1),low stretch mercerized yarn (No.2) and high stretch mercerized yarn (No.5).
Repeat time; ○:First, ⊖:Second, ◉:Third, ⓛ:Fourth.

緊張度の低い試料No. 2は，原糸よりも弾性率が相対的に小さく，緊張度の高い試料No. 5は逆に大きくなる．また，繰返し回数が多くなるにつれて弾性率は大きくなり，その差は，1回目と2回目では大きく，2回目以後はあまり変化していない．これは，試料がスパン糸であるため，繊維間で複雑に交錯して絡みあっていたものが，徐々に平行に配列されるためと考えられる．

Fig. 8は，試料No. 1，No. 2，No. 5の歪量と繰返し回数の関係を各温度で示した．歪量は，繰り返し回数が多くなる程大きくなり，1回目と2回目では，弾性率で

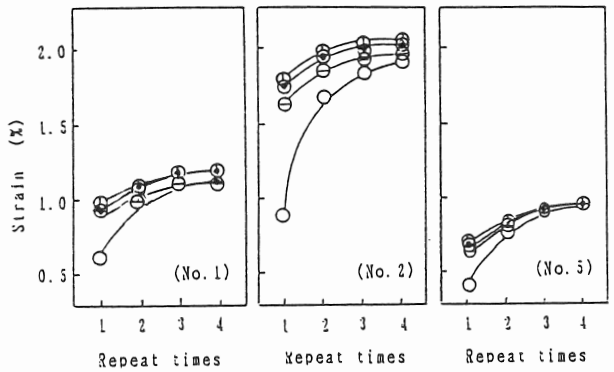


Fig. 8 Effect of repeat times on strain of raw cotton (No.1), low stretch mercerized yarn (No.2) andhigh stretch mercerized yarn (No.5).
Temperature; ○:30°C, ⊖: 60°C, ◉:90°C, ◑:120°C.

示されるのと同様に大きな差がある．緊張度の低い試料No. 2の歪量は，No. 1に比べて非常に大きく，緊張度の高い試料No. 5は原糸より歪量が小さい．

綿繊維表面には，比較的アルカリに対して抵抗力のある表皮が存在し，内部のセルロースが水酸化ナトリウム溶液で膨潤した場合，この表皮が強く伸張され平滑になると言われている[13]．

すなわち，シルケット加工時の緊張度が高いと，表皮が充分に伸張されて，伸縮に対する抵抗力が大きくなることが考えられる．したがって，緊張度の小さいシルケット糸は，歪量が大きく，緊張度の大きいシルケット糸は，歪量が小さい．

Fig. 9は25wt%水酸化ナトリウムによるシルケット糸の温度30℃，繰返し回数4回目の弾性率および歪量と緊張度の関係を示した．弾性率は，緊張度に比例して大きくなる．歪量は，弾性率とは逆に緊張度が高くなるにつれて小さくなる．この結果から，シルケット加工の条件を変えることによって，糸の伸びを小さくし風合いを固くすることも，伸びを大きくして柔らかくすることもできると考えられる．したがって，シルケット時の緊張度を変化させることにより，性質の違った糸を作ることも可能である．

Fig. 10は25wt%水酸化ナトリウムによるシルケット糸の温度30℃における損失エネルギーおよび永久歪と緊張度の関係をで示した．損失エネルギーは，繰返し回数1回目と4回目，永久歪は4回目の値である．

試料の緊張度が高くなるにしたがって，損失エネルギーと永久歪は，比例して小さくなる．また，1回目と4回目を比較すると，1回目の損失エネルギーは大きい．

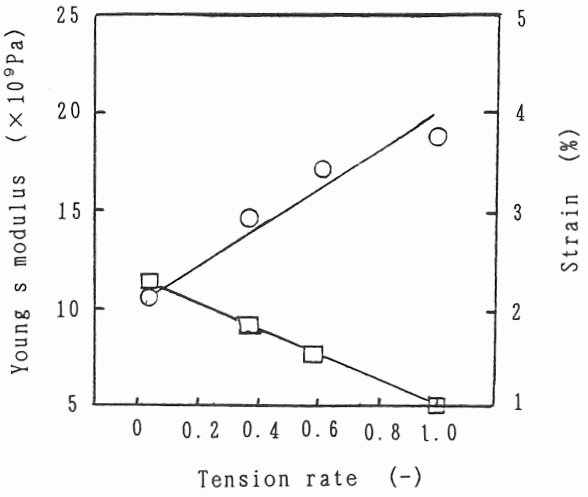


Fig. 9 Relationship between young's modulus or strain and samples namely mercerizing condition by tension at 30°C.
○:Young's modulus, □:Strain.

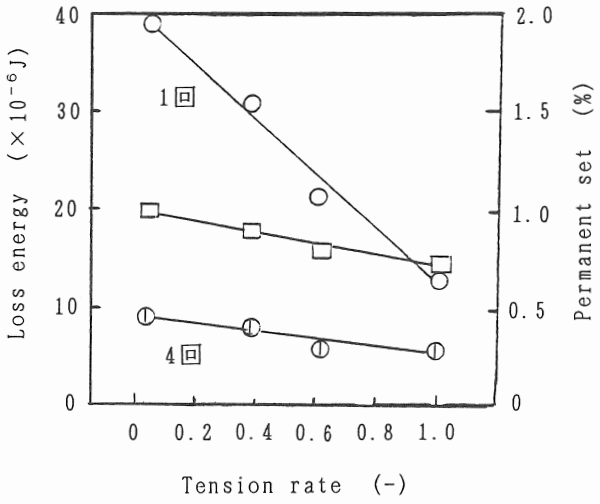


Fig.10 Relationship between loss energy or permanent set and samples namely mercerizing condition by tension.
Repeat time; ○:First, ◑:Fourth,
○:Loss energy, □:Permanent set.

永久歪が緊張下のシルケット加工で小さくなることは，セルロース分子間の水素結合が切断され，洗浄でアルカリを除去する際，より自然な，より安定な位置に水素結合が再生されることによるものと推察される．

4 結 論

シルケット糸の熱機械的性質を検討することによって

次のことが明らかになった.

1）シルケット加工時の緊張度の大小が，熱機械的性質に大きく影響しており，伸縮率では緊張度が低いと膨張し，緊張度が高いと収縮することがわかった.

2）シルケット加工することによって，熱的な伸縮率の変曲点が50～75℃付近に現われ，緊張度が高いと低温側に，緊張度が低いと高温側に移行することがわかった.

3）シルケット加工することにより，弾性率は大きくなり，緊張度が高い程　弾性率は大きくなることがわかった.

4）シルケット加工時の緊張度が高い程，繰返し引張り試験から得られる損失エネルギーは小さくなり，永久歪も小さくなることがわかった. このことより，シルケット加工時の高い緊張度処理は，加工糸の性質として形態安定性のよいものが得られることがわかった.

参考文献

1)S.M.Neale, J.Text.Inct., 20,373(1929).
2)増田俊郎，塩沢和男，繊維加工技術，地人書館，(1985),p.157.
3)W.A.Sisson, W.R.Saner, J.Phys.Chem., 45,713(1941).
4)小竹無二雄，大有機化学19巻，朝倉書店，(1960),p.46.
5)長谷川達夫，染色工業，22,603(1974).
6)脇田登美司，染色工業，28,493(1980).
7)林　茂助，染色加工講座７，共立出版，(1965),p.15.
8)P.Bajoj, R.C.Gupta, J.H.Handu, Colourage, 18, 27(1971).
9)橋本勇，繊維機械学会誌，39,189(1986).
10)橋本勇，宋錚，染色工業，38,220(1990).
11)C.F.Goldthwait, Textile Res.J., 35,986(1965).
12)繊維便覧(原料編)，丸善，(1986),p.205.
13)松井宏仁，染色工業，21,656(1973).

Thermomechanical Properties of Mercerized Yarn

Yoshitaka SEGAWA, Hitoshi ISHIKAWA, Shigeyuki NAKANO, Teizo ISONO,
Toshiaki Senzaki, and Hiroshi HASEGAWA

Technical center for Textiles,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Uenodan Nomura, Nishiwaki, 677, JAPAN

The properties of mercerized yarn alter by condition of mercerization treatment.

So, we mercerized yarns for various tension rate and evaluated it's influence by thermomechanical analysis, then we reached the following conclusions.

(1) The mercerized yarns had the inflection point of streching vibration at 50-75°C.

(2) The elastic modulus of yarns became high by mercerization and increased with the increase of the strong of streching.

It was found that tension rate for mercerization influenced on physical and the thermal characteristics of yarns.

水漬処理後の残存食塩の影響

（1991年7月3日　受理）

桑田　実，岸部正行，水谷茂章

水漬工程の用水量を節減することを目的に，節水型の水漬処理を行い，水漬後に皮中に残存する食塩の革の性質に対する影響を検討した．原料皮をそれぞれ0.07ｔ／枚，0.14ｔ／枚および0.31ｔ／枚(対照)の用水量で水漬処理した．

極端に水漬用水量を減少すること(皮中食塩残存量多)によって，やや染色性が低下したが，銀面の状態および充実性には影響が認められなかった．また，用水量の多い対照では伸びが高くなる傾向を示した．

キーワード：水漬，節水，食塩，皮革

1　緒　　言

製革には多量の水を必要とし，原料皮１枚あたり，約1.5－２ｔといわれ，その約70％は準備工程(水漬，脱毛石灰漬など)が占めている[1-3]．一方，この製革排水を処理する上で，多大の処理設備と費用が必要であり，製革用水の節減が求められている．

県下の製革企業の水漬における用水量と皮中食塩分の変化を調査分析した[4]ところ，製造される革の用途が異なっても水漬の用水量は約0.3～1.4ｔ／枚，残存食塩量が約２～５％の範囲であった．

しかし，極端に用水を節減して，水漬終了時に皮中に残存している食塩量が多くなった場合，革の品質に悪影響するものと考えられる．そこで，本研究では水漬方法の違いによる皮および革中の食塩の変化を調べ，これにともなう，水漬後の残存食塩量の違いが染色加脂革の品質に及ぼす影響について検討した．

2　実験方法

2．1　原料皮

各試験に北米産塩蔵成牛皮(30kg×３枚)を用いた．

2．2　試料採取と処理方法

水漬終了時の皮中の食塩分を変化させる条件として，水漬用水量をもとに３水準を設定した．その水漬用水量はＡ法が約0.07ｔ／枚，Ｂ法は0.14ｔ／枚，およびＣ法が0.31ｔ／枚(対照)であった．なお，水漬試験は直径120cmの試験用ステンレスドラムを用い，以下に示す処理条件で，使用水量ごとに別々に行った．

試料採取			
番号	［予備水漬］		
※１	原料皮		
	水(20°C)	Ａ法	200%
		Ｂ法	200%
		Ｃ法	300%
			１時間静止
			５分回転　(5rpm)
			１時間静止
			５分回転　(5rpm)
※２			排浴
			(Ａは排浴せず)
	［本水漬］		
	水(20°C)	Ａ法	0%
		Ｂ法	200%
		Ｃ法	300%
			30分回転
			２時間静止
※３			２時間に５分回転
			を３回繰り返す．
			１夜静止
※４			翌朝５分回転
			排浴
			(Ａ，Ｂは排浴せず)

皮革工業指導所

［水洗］

水(20°C)　A法　0%

B法　0%

C法　300%

※5　10分回転

水漬試験に続き，脱毛石灰漬以降の処理はそれぞれの水漬試験皮を合わせて，直径200cmのＦＲＰドラムを使い，次に示す処理条件(靴甲革を対象)で処理した．

［フレッシング］

［脱毛・石灰漬］

水(20°C)　300%

消石灰　4%

水硫化ソーダ　1.5%　30分回転

２時間静止

硫化ソーダ　1.5%　30分回転

２時間に５分回転

を３回繰り返す．

１夜静止

［水洗］

※6　水(20°C)　300%　10分回転

［分割］

［水洗］

※7　水(20°C)　300%　20分回転

［脱灰・酵解］

水(35°C)　300%

塩化アンモニウム　3%

デカルタールFD1　1%　20分回転

(pH8.5)

ロハポンOR　0.5%　40分回転

［水洗］

※8　水(20°C)　300%　20分回転

［浸酸］

水(20°C)　100%

※9　食塩　8%　10分回転

蟻酸(５倍希釈)　0.6%　10分回転

硫酸(10倍希釈)　1%　３時間回転

(pH2.8)

１夜静止

※10　翌朝　10分回転

(pH3.0)

［クロム鞣］

ベアクロムＳ　7%　１時間回転

※11　重炭酸ソーダ　1%　20分間隔で

(10倍希釈)　３回に分注

※12　３時間回転

(pH3.6)

１夜静止

翌朝１時間回転

(pH3.4)

※13　馬掛け

［シェービング］　2.5mm

［水洗］

水(40°C)　300%　10分回転

［中和］

水(40°C)　300%

蟻酸カルシウム　0.6%　５分回転

重曹(10倍希釈)　1%　10分回転

(pH5.5)

［水洗］

水(40°C)　300%　10分回転

［染色］

水(60°C)　200%

ｱｼｯﾄﾞﾌﾞﾙｰﾌﾞﾗｯｸ10B　1%　20分回転

［加脂］

コリポールK　4%　30分回転

蟻酸(５倍希釈)　1%　10分回転

(pH3.5)

［水洗］

水(40°C)　300%　10分回転

馬掛け

分析試料は，処理方法中に示した※ No.順に，食塩含有量が変化すると思われる時点で採取した．この※ No.はTable １の試料番号と同じである．

なお，工程途中の皮および革からの採取部位は尻部から背線に沿って，隣接部分から順次採った．染色・加脂革はJIS K 6550に規定されている部位から採取した．

２．４　化学分析および機械的性質の測定

製革途中で得られた試料について水分，全灰分をJIS K 6550に準じて分析し，また食塩分は硝酸銀滴定法で定量した．

また，トグル張乾燥した革については脂肪分とクロム分，厚さ，伸び，引張強さ，および引裂強度をJIS K 6550で，また銀面割れ強度をJIS K 6548にしたがって測定した．

２．５　官能検査

靴革製造技術者２名により，銀浮き，伸び，充実性，平滑性，および染色性について５段階(５：優，１：劣)で評価した．

３　結果と考察

３．１　食塩分の変化

Table 1 Analytical results of hide and leather.

SAMPLE NO.	MOISUTHURE (%)			NaCl* (%)		
	A	B	C	A	B	C
1	44.9	42.2	46.5	21.8	24.5	26.7
2	59.7	59.2	62.9	12.7	12.3	12.4
3	61.6	63.5	68.9	12.5	9.3	7.0
4	62.5	65.4	66.9	8.7	5.0	2.8
5			65.0			1.8
6	77.0	76.2	74.9	2.5	2.5	2.6
7	79.8	79.1	77.2	1.1	1.1	1.3
8	72.9	73.6	72.9	0.2	0.2	0.1
9	71.0	71.2	70.6	8.1	8.0	8.6
10	68.5	69.0	66.0	4.5	5.1	4.7
11	66.9	67.2	65.6	5.2	6.3	6.2
12	69.3	69.1	68.4	5.0	5.7	5.3
13	68.4	65.6	65.2	4.7	5.7	6.1

* on the dry weight basis

製革途中の皮中の食塩分はTable 1に示した．A，BおよびC法による水漬処理で，水漬後の皮中に残っている食塩分はそれぞれ8.7%，5.0%，および1.8%であった．明らかに皮中の食塩の溶出に対する用水量の影響が認められた．しかし，脱毛石灰漬を経て，脱灰後においてO.2%以下の最低値を示し，水漬における用水量が異なっても，残存食塩分はこの時点で同レベルになることが認められた．浸酸後に食塩分が増加するのは，浸酸において添加した食塩の影響である．その後はやや減少するが，4.5～6.3%の範囲になった．一方，水漬後の皮中の水分は62.5%～65%となり，3法(A，B，C)に大きな違いがなく，水漬処理の主な目的である給水作用には影響が認められなかった。

3．2 革のクロム含有量と脂肪分

革のクロム含有量と脂肪分は革の品質に影響するといわれる．染色加脂革のクロム含有量と脂肪分を分析した結果をTable 2に示した．クロム含有量は3者で違いはなく，脂肪分はC法の4.3%にくらべて，AおよびB法でそれぞれ0.4%，0.9%高かったが，水漬終了時の残存食塩分が染色加脂革のクロム含有量と脂肪分にはほとんど影響しないと考えられる．

Table 2 Analytical results of leather.

		A	B	C
Cr_2O_3	(%)	3.5	3.4	3.5
FAT	(%)	4.7	5.2	4.3

on the dry weight basis

3．3 伸び

水漬における用水量の多い方が伸びの値は大きくなった(Table 3)．背線に対して縦と横方向の差はC法およびA法で30%以上，B法では15%であった．この結果については用水量以外の要因が関係していると思われる．

3．4 引張強さ，引裂強さ

A，BおよびC法で差がなく，水漬処理における用水量(食塩量)の影響は認められなかった．

3．5 銀面割れ試験

銀面割れ時の高さおよび荷重については水漬における用水量(食塩量)との相関性が認められなかった．しかし，負荷初期の7kgf荷重時の高さは用水量が多い(残存食塩量が少ない)ほど高くなり，5㎜高さ時の荷重は低くなった．

Table 3 Mechanical properties of leather.

		A	B	C
THICKNESS (mm)		1.5	1.4	1.6
ELONGATION at BLEAK (ave.%)		53	56	61
parallel to the backbone(%)		37	48	46
vertical to the backbone(%)		69	63	77
TENSILE STRENGTH (kgf/mm²)		1.4	1.5	1.4
TEAR STRENGTH (kgf/mm)		3.4	3.9	3.3
BALL BURST test				
heiht(mm)	at 7kgf load	5.5	5.8	5.9
	at grain crack	9.1	10.3	9.2
load(kgf)	at 5mm height	5.3	4.6	4.6
	at grain crack	30	37	28

3．6 官能検査

それぞれの官能検査結果をTable 4に示した．C法に対してA法で均染性と銀肌，そしてB法では伸びと均染性が劣っていた．極端な少水量水漬の影響がA，Bに出ているように思われる．

Table 4 Results of sensory inspection.

items of evaluation	A	B	C
LOOSENESS	3.2	3.0	3.8
SMOOTHNESS	3.2	2.7	3.0
FULLNESS	3.5	3.5	3.5
UNIFORMITY OF DYE	2.7	2.3	3.0
GRAIN PATTERN	2.3	3.2	3.0

4 結　論

水漬用水量を変えることによって起こる水漬終了時の残存食塩量の差異が革の品質へ及ぼす影響を検討した．

通常，製革企業では水漬用水量は0.3～1.4ｔ／枚であることを報告した[4]．本研究では，その最低値の0.3ｔ／枚でも製革されていることから，0.31ｔ／枚を対照（C法）として，さらに少水量（B法：0.14，A法：0.07ｔ／枚）での水漬処理をした．その結果，水漬処理後の皮中に残存する食塩量はそれぞれ1.8，5.0，8.7%になった．

このときの食塩分は脱灰後に３者ともに0.2%以下になり，その後，類似した食塩分変化を示すことが認められた．染色加脂革のクロム含有量，および脂肪分には顕著な差異は認められなかった．機械的性質の結果では対照革で引張り強さ測定にともなう破断時の伸びがやや大きく，また銀面割れ強度測定における負荷初期においても対照革での伸びが大きいことを示した．官能検査の結果では，水漬用水量が少ないとき染色性が低くなる傾向が認められた．

参考文献

1)杉田正見，服部裕，兵庫県皮革工業指導所業務報告書,(1974),p.23

2)岡本和吉，杉田正見，水谷茂章，安藤博美，桑田実，岡田正七，兵庫県皮革工業指導所業務報告書,(1977),p.99.

3)久保知義，皮革化学，25,109(1979).

4)桑田　実，岸部正行，志方　徹，中川和治，水谷茂章，兵庫県立皮革工業指導所業務報告書,(1990),p.19.

Study of Saving in Water
1. Effects of Remaining Salt after Soaking

Minoru KUWATA, Masayuki KISHIBE, and Mochifumi MIZUTANI

Technical Center for Leather,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Nozato, Himeji, 670, JAPAN

The reducing water in soaking process was investigated. Each brine cured hide(30 kg grade). Leathers of low level water section(high level salt at soaking) were poor uniformity of dye compare with control leather. But, looseness, smoothness and fullness were equal to control. Control leather had a tendency to get high elongation.

不溶性コラーゲンへのメタクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸メチルのグラフト共重合

（1991年7月3日）

岸部正行，原田　修，松下　啓，杉田正見

コラーゲン線維交絡体中にポリメタクリル酸メチルの網目の形成(相互侵入型網目構造を形成)を目的としたグラフト共重合の可能性を検討した．重合に先立ち予めメタクリ酸グリシジル(GMA)をコラーゲン線維上に付加させ，次いでメタクリル酸メチルを4,4,アゾビスシアノペンタン酸をラジカル重合開始剤として48℃，水－エタノール－アセトン系で重合を行った．

４時間の重合でグラフト率およびグラフト効率がそれぞれ55%，80%のグラフト共重合体が得られた．グラフト共重合体を６N塩酸／氷酢酸でコラーゲン線維を加水分解して得られた単離グラフト鎖はそれ自体網目構造をとっていることが分かった．また重合溶媒の効果を調べた結果，グラフト共重合には水の存在が不可欠であることが分かった．

キーワード：不溶性コラーゲン，グラフト共重合，メタクリル酸グリシジル，メタクリル酸メチル，4,4,アゾビスシアノペンタン酸，相互侵入型網目構造

1　緒　言

過去20年にわたってコラーゲン関連材料へのビニルモノマーによるグラフト共重合に関して多数の研究がなされてきた．それらの研究は，重合機構の解明[1-3]および効率的な開始剤の探索[4-6]など学術的な見地から，あるいは医用材料の開発[7-8]，皮革の機械的性質および耐水性など実用特性の向上[9-10]の見地から行われてきた．それらの研究対象としては不溶性コラーゲン[1-8]，ゼラチン[11]，生体皮および種々の鞣加工処理された皮革[9-10]が主体で•あり，僅かであるが可溶性コラーゲン[12]についても研究されている．しかし，皮革製造工程中に産出される床皮に対してはグラフト共重合による改質の試みは，その潜在的有用性にも拘らず殆どなされていない．

床皮はコラーゲン線維の交絡が切断されているため引張強さ，引裂き強さなどが脆弱である．鞣製革に対してこれまでに行われてきたグラフト共重合による改質は主として耐摩耗性および耐水性の向上を意図したものであった．したがって，床皮の強化に重点をおいて改質を行うためには新たなグラフト共重合法を検討する必要がある．有望な改質法としてグラフト共重合と床皮コラーゲン線維とビニルポリマーとの相互侵入型網目構造(Interpenet-rating Polymer Networks：IPN)の形成とを同時に達 成させるグラフト共重合法が考えられる．

そこで，本研究においてはコラーゲン線維とビニルポリマーから構成されるIPN型複合体形成の基礎的知見を得るために，コラーゲン側鎖とメタクリル酸グリシジルとの反応によってコラーゲン線維上にビニル基を導入し，引続いてメタクリル酸メチルを共重合させて高度に架橋されたグラフト共重合体を得ることを試みた．

皮革工業指導所

2　実　験

2．1　コラーゲン線維および試薬

コラーゲン線維として新鮮牛皮網様層から採取したハイドパウダー(MARSHALL LABORATORY社製)をアセトンでソックスレー抽出(24時間)し，次いでメタノールで洗浄し，室温で減圧乾燥したものを用いた．

メタクリル酸グリシジル(GMA；試薬一級，NAKARAI CHEMICALS社製)は減圧蒸留したものを用いた．メタクリル酸メチル(MMA；試薬一級，NAKARAI CHEMICALS社製)は常法により精製，乾燥し減圧蒸留して用いた．ラジカル重合開始剤としては4,4,アゾビスシアノペンタン酸(ABCP；ALDRICH CHEMICAL社製)はエタノールから再結晶し，ろ過，減圧乾燥して用いた．

重合に用いた溶剤(エタノール，トルエン，アセトン)は常法により精製，乾燥し蒸留して用いた．

2．2　グラフト共重合

重合に先立ち，GMAによるコラーゲン線維の化学修飾を行うため重合管にハイドパウダー　1g，水　2mℓ，エタノール２mℓ，GMA　0.1mℓの順に採取し，密栓した後48℃で　24時間保持した．次いで，MMA　1mℓ，ABPC 6.44

$\times 10^{-2}$ mol/ℓ，メタノール溶液1mℓ，アセトン3mℓの順に添加し真空ライン上でドライアイス・メタノール浴で脱気・窒素置換を繰り返した後封管し，振とう恒温槽中48℃で重合させた．

2．3　重合率，グラフト率およびグラフト効率の算出

重合量は，重合混合物をメタノール100mℓに投入し沈澱させ，メタノール洗浄を繰り返した後減圧乾燥し，仕込みハイドパウダーの重量増加から求めた．単離された重合生成物をアセトンによるソックスレー抽出(72時間)を行い，グラフト共重合体と抽出ポリマーとを得た．

全重合率(TC)，グラフト率(PG)およびグラフト効率(EG)は下式に従って算出した．

$$TC=\frac{\text{重合生成体の重量}-\text{コラーゲンの重量}}{\text{モノマーの重量}}\times 100(\%)$$

$$PG=\frac{\text{グラフトポリマーの重量}}{\text{コラーゲンの重量}}\times 100(\%)$$

$$EG=\frac{\text{グラフトポリマーの重量}}{\text{重合生成体の重量}-\text{コラーゲンの重量}}\times 100(\%)$$

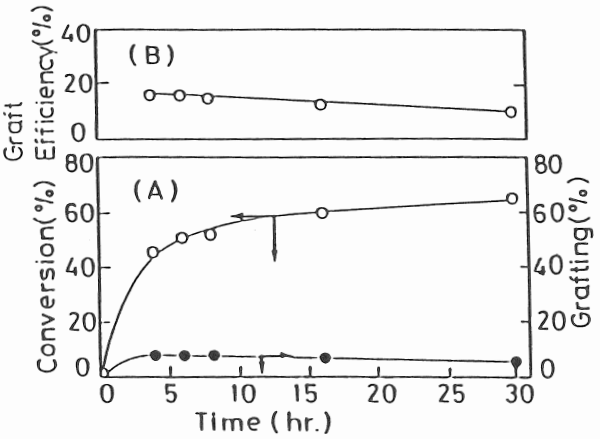
3　結果と考察

3．1　コラーゲンへのビニル基の導入

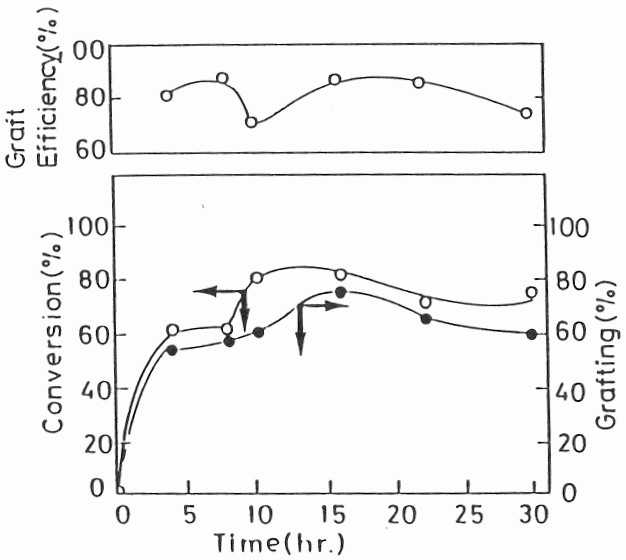
GMAとコラーゲン線維との反応は水／エタノールなど量混合溶剤系で行った．その理由としては水／エタノール系はコラーゲンを膨潤させるためGMAの拡散を促進し，さらに，GMAのエポキシ基とコラーゲン側鎖のアミノ基との反応における触媒作用を併せ持つているためである13)．GMA処理前後におけるコラーゲンのアミノ酸組成分析の結果から，リジンおよびハイドロキシプロリンの著しい減少が観察された．リジンおよびハイドロキシプロリンはコラーゲンの主要な構成アミノ酸であるので，コラーゲンのリジン，ハイドロキシプロリン側鎖およびN末端アミノ基にビニル基が導入されたと考えられる．GMAによる修飾前後の重量変化および窒素成分の定量の結果から，コラーゲン線維へのGMAの導入量は約2.2%であった．

3．2　グラフト共重合

Fig．1にGMAで処理していないコラーゲン線維存在下でのABCPをラジカル重合開始剤とする MMAの共重合に対する重合時間の影響を示した．重合率は，重合開始から重合時間4時間まで急激に上昇し，その後は緩やかに上昇した．グラフト率およびグラフト効率はそれぞれ5～10%，10～15%と低く，重合率の上昇にもかかわらずほぼ一定であった．こうした重合挙動をとる理由として，開始剤ABCPの構造が4,4,アゾビスブチロニトリル(AIBN)に類似しているところからABCPの開始ラジカルの安定性



Fig．1　Polymerization of MMA in the presence of insoluble collagen. Collagen,1g;MMA,1.0ml;ABCP,7.16 10^{-3} mol/l; Water,2ml; Acetone,3ml;Polymerization temperature, 48°C.



Fig．2　Copolymerization of MMA and GMA in the presence of insoluble collagen modified with GMA.
Collagen, 1g; MMA,1.0ml; GMA,0.1ml; ABCP, 7.16 10^{-3} mol/l;Water,2ml;Ethyl alcohol, 2ml; Acetone,3ml;Polymerization temperature,48°C.

が高く，グラフト共重合しにくいためと考えられる．

一方，GMAで修飾したコラーゲン存在下でのMMAの重合挙動は，Fig．2に示すように，未修飾コラーゲン存在下の場合よりも重合速度は大きく，特にグラフト率およびグラフト効率はそれぞれ55～70%，75～85%と著しく高くなった．このような重合挙動に対する説明として，修

飾コラーゲンへのMMAのグラフト共重合は，コラーゲンに導入されたGMAと添加したラジカル重合開始剤によって生成されたPMMAポリマーラジカルとが共重合することによるものと考えられる．

グラフト共重合体からグラフトポリマーを単離する目的で，グラフト共重合体中のコラーゲンを6N塩酸－氷酢酸で加水分解した．GMAで処理しなかったコラーゲンを用いて得たグラフト共重合体からは，アセトンに可溶なポリマー(線状ポリマー)が得られた．しかし，GMAで修飾したコラーゲンを用いて得たグラフト共重合体から得られたポリマーは，加水分解を数回繰り返してもアセトンおよびベンゼンに不溶であった．即ち，このことからグラフトポリマーはそれ自体が網目構造をとっていることが分かった．

また，グラフト共重合体から加水分解処理によって得られたポリマーはニンヒドリン試薬による呈色反応を示し，加水分解をさらに数回繰り返した後でも呈色反応は消失しなかった．

3．3　重合媒体における水の影響

Fig. 3に示すように，重合溶媒における水をエタノールで置換するのに伴い重合率，グラフト率は低下した．そして，さらに重合系から水を完全に除去した場合はグラフト共重合体が得られないことが分かった．このグラフト率およびグラフト効率の低下については，重合系における水の減少によりコラーゲン線維の膨潤が阻害されるためGMAのコラーゲンへの付加量が低下したためと考えられる．しかし，重合系から水を完全に除去した場合にグラフト共重合体が得られなかった理由としてはGMAの付加量の低下だけでは説明がつかない．なぜならば水が存在しない場合線維表面に限定されるが，コラーゲン線維へのGMAの付加によるビニル基の導入は起きていると考えられる．重合により線維の外側で生成された成長ポリマーラジカルがコラーゲン線維に付加したGMAと共重合してグラフト鎖を形成すると考えられる．一方，絹およびセルロースの存在下でMMAが単独重合，あるいはグラフト共重合するいわゆる無触媒重合が知られている[14-15]．この重合は高分子，モノマーおよび水から成るコンプレクスが重合を開始させ，重合には水の存在が不可欠であることが分かっている．無触媒重合における水の役割から類推して，本研究におけるグラフト重合においても無触媒重合がABCPを用いたラジカル重合の中で起きていることが示唆される．

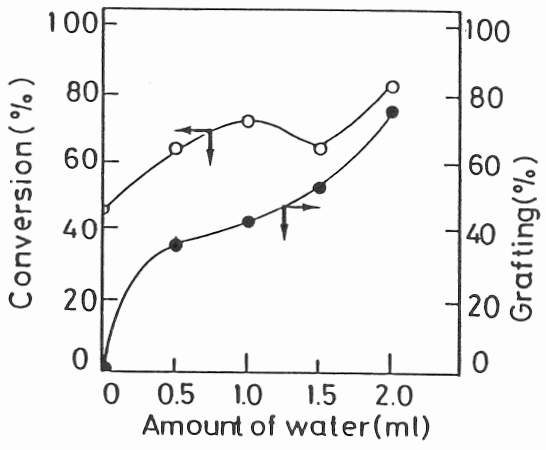


Fig. 3 Effect of amount of water on copolymerization MMA and GMA in the presence of insoluble collagen modified with GMA. Collagen, 1g; MMA, 1.0ml; GMA,0.1ml; ABCP, 7.16 10^{-3}mol/l;Water,0-2ml;Ethyl alcohol, 4-2ml; Acetone,3ml; Polymerization temperature, 48°C; Polymerization time, 4h.

4 結　論

コラーゲン線維にGMAを付加させることによってビニル基を導入し，4.4,アゾビスシアノペンタン酸をラジカル重合開始剤とするMMAのグラフト共重合を検討し，以下の結果を得た．GMAで修飾されたコラーゲンへのMMAのグラフト共重合が高効率で達成された．修飾コラーゲンのアミノ酸組成分析からグラフト共重合の開始はリジン，ハイドロキシプロリン側鎖およびN末端アミノ基において起きていると推定される．グラフト共重合は重合媒体中の水の存在に大きく依存し，グラフト共重合には水が不可欠であることが分かった．

参考文献

1)G. M. Braner and D. J. Termini, J. Appl. Polym. Sci., 17, 2557(1973).

2)K. P. Rao, K. T. Joseph and Y. Nayudamma, J. Polymer Sci., 16, 401(1976).

3)岡本和吉，山本忠弘，繊維学会誌，28, 297(1972).

4)K. S. Babu, K. P. Rao and K. T. Joseph, Leather Sci., 28, 355(1981).

5)A. George, G. Radhakrihnan and K. Joseph, J. Macromol. Sci., Chem. A., 21, 179(1984).

6)K. Kojima, S. Iguchi, Y. Kajima and M. Yamaguchi, J. Appl. Polym. Sci., 28, 95(1983).

7)Y. Tamada and Y. Ikada, Polymer Sci. Technol., 34, 101(1986).

8)K. Paghvnath, K. P. Rao, B. Nagrajan and K. T Joseoh , Eur. Polym. J., 21, 195(1985).

9)P. K. Pietrucha, W. Kala and J. Kroh, Radiat. Phys.

Chem., 18, 489(1981).
10)E. F. Jordan and S. H. Feairheller, J. Appl. Polym. Sci., 25, 2755(1980).
11)A. Joseph, G. Radhakrishnan, K. T. Joseph and M. Santappa, J. Appl. Polym. Sci., 27, 1313(1982).
12)R. O. Mohring, F. Roringey, J. Polym. Sci. Technol., 33, 207 (1986)
13)加倉井俊夫，野口達弥，工化誌，63, 294(1960).
14)M. Imoto, K. Takemoto and M. Kondo, Makromol. Chem., 98, 74(1966).
15)M. Imoto, Y. Iki, Y. Kawabata and M. Kinoshita, ibid, 140, 281(1970).

Graft Copolymerization of Glycidyl Methacrylate and Methyl Methacrylate onto Insolubled Collagen

Masayuki KISHIBE, Osamu HARADA, Satoru MATSUSHITA, and Masami SUGITA

Technical Center for Leather,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Higashikawahara, Nozato, Himeji, 670, JAPAN

To construct interpenetrating polymer networks of poly(methyl methacrylate)(MMA) in insoluble collage fiber, the graft copolymerization of MMA onto collagen was carried out. Before the graft copolymerization collagen was treated with glycidyl methacrylate(GMA). In the presence of collagen modified with GMA, MMA was graft polymerized with 4,4'azobiscyanopentatic acid as radical initiator in polymerization medium composed of water/ethyl alcohol/acetone at 48°C. The rate of grafting and the efficiency of grafting for 4 h was attained 55% and 80%, respectively. Water was essential for formation of graft copolymer from results of effect of solvent on this graft copolymerization. From ninhydrin reaction test for the isolated poly(MMA) obtained from the graft product by hydrolysis with 6N hydrochloric acid/acetic acid. Graft copolymerization of MMA was attained in the presence of the modified collagen. Crosslinked networks was formed in the isolated graft polymer.

2．研　究　速　報

ステアリン酸などをコーティングした白金電極の酸水溶液中での電圧－電流挙動

（1991年7月4日　受理）

毛利　信幸，勝矢良雄

キーワード：白金電極，電気化学，非線形，有機酸

1　はじめに

電極表面に機能性物質を積極的に化学結合あるいは物理吸着させて固定し，電極素材とは異なる電気化学的挙動を発揮する電極についての研究が，1970年代から始められた．今日では種々の機能性化合物が合成されるようになり，これらの分子レベルでの識別能力を電極系に導入し新しい機能性電極をつくり出してゆく研究が活発に行われている．

他方，非線形性現象が生体において重要な機能を果たしていることに着目し，電極を水溶液に入れた時にも非線形性を示すことを利用すると，味覚物質であるショ糖や食塩などを識別できることが報告されている[1]．

したがって，電極を機能性物質で被覆した電極系の非線形性を把握することにより，多様な味覚物質の認識が期待できる．そこで，その端緒として，脂質を構成する成分であるステアリン酸などで白金電極をコーティングし，酢酸・シュウ酸などの酸水溶液中での電気化学的非線形挙動を観察した．

2　実験方法

ステアリルアミン(SNH)，ステアリルアルコール(SOH)，ステアリン酸(SH)などを白金電極のコーティングに用いた．また，用いた水は，ADVANTEC㈱製　Aquarius GS-20 A型でｲｵﾝ交換水を蒸留して調製したものである．

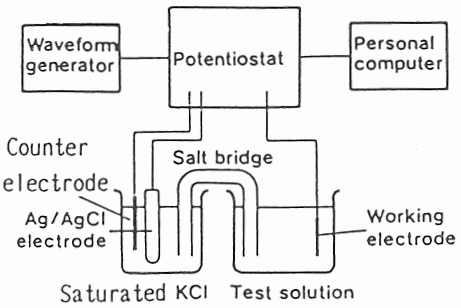


Fig. 1　Experimental apparatus.

電気化学的測定は，中田－吉川らの方法(Fig. 1)[1]で行った．なお，ポテンショスタットは，北斗電工㈱製 POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT　HA-1型，関数波発生器は，菊水電子㈱製　model 459AL waveform generater，パーソナルコンピュータは，日本電気㈱製　PC-9801　RXを用いた．また，測定極には，長さ35mm，直径0.5mmの白金線(石福貴金属製)を，参照極には，Ag／AgCl比較電極(㈱東興化学製)を，対極には炭素電極を用い，1Hz，－0.5V～0.5Vの正弦波の電圧を入力した．

白金電極を，それぞれの脂質の加熱融解液あるいは数%アルコール溶液に浸漬して，脂質を付着させた．また，酸水溶液は，10mMの塩酸と酢酸および5mMのシュウ酸とコハク酸である．比較のため，10mM　NaClも測定した．

なお，用いたコーティング材や酸などは，いずれも和光純薬㈱製の試薬である．

3　結果と考察

抵抗とコンデンサーの並列回路は，線形性回路であるので，正弦波の電圧を入力すると，同じ周波数の電流を

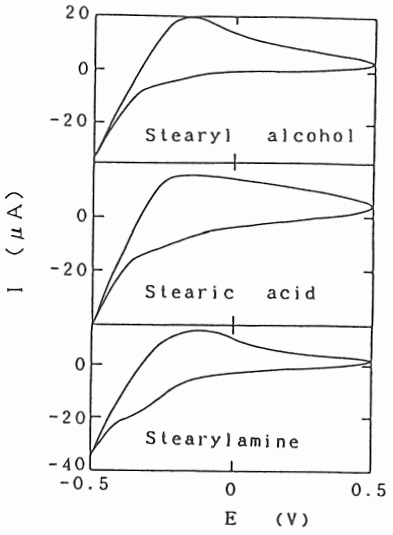


Fig. 2　Characteristic response of coated Pt electrode for 5 mM aqueous oxalic acid solution.

開発部

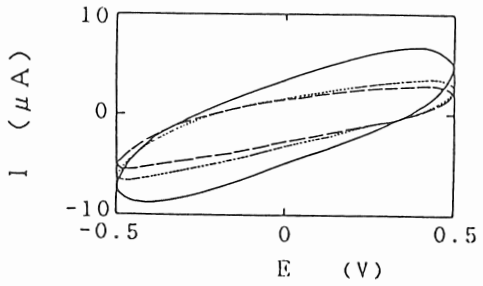


Fig. 3 Characteristic response of Pt electrode coated with stearylamine in some aqueous solutions.
——— :10 mM NaCl,
- - - - - :10 mM acetic acid,
…… : 5 mM succinic acid.

出力し，電圧(E)－電流(I)ループ(以下ループと略す)は，右上がりの楕円となる．しかし，水溶液の電気化学系は非線形回路に相当し，高調波の電流も流れるので，ループは歪んだものとなる．

この電気化学系において，白金電極をSNHでコーティングすると，出力電流が著しく低下するとともに，塩酸，シュウ酸水溶液での電流の波形は著しく歪み，ループは，Fig. 2に示したように，ブーメラン型の特徴ある形になった．SH，SOHなどをコーティングした場合にも，微細に異なる部分があるが，塩酸，シュウ酸の水溶液でのループはブーメラン型になった．他方，酢酸，コハク酸の水溶液でのループは，Fig. 3に示したように，この特徴ある形を示さずに，むしろ，NaCl水溶液での形(楕円に近い)に似ていた．

このように，白金電極をSNHなどでコーティングした時，塩酸，シュウ酸の水溶液で特徴的な非線形性が観察され，しかも，コーティング材を変えても，この非線形性の特徴に大きな変化はあらわれず，水溶液を酢酸やコハク酸に変えるとこの特徴がほとんどなくなった．

また，塩酸とシュウ酸あるいは酢酸とコハク酸ではその非線形性を判別しにくく，これらの酸を二グループに分けることができる．各水溶液のｐＨが，それぞれ 2.0, 2.4, 3.3, 3.4であるので，このグループ間で非線形性の違いをもたらす要因としてｐＨに着目した．

そこで，シュウ酸水溶液のｐＨを１Ｍ－ＮａＯＨで徐々に上げながら，SNHでコーティングした白金電極を用いてループを測定した．その結果，Fig. 4に示したように，ｐＨの上昇に伴い，ループは，ブーメラン型からＮａＣｌ水溶液でみられる楕円型に近づいた．同様のループの変化が，塩酸水溶液においても観察されるので，ループが特徴ある形になるのは，水溶液のｐＨとの関連が

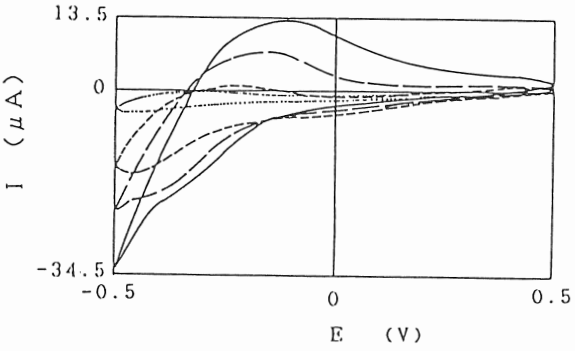


Fig. 4 Alteration in current-voltage curves with pH of 5 mM aqueous oxalic acid solution.
——— :pH=2.4, — — —:pH=3.0,
- - - - - -:pH=3.7, ……:pH=4.4.

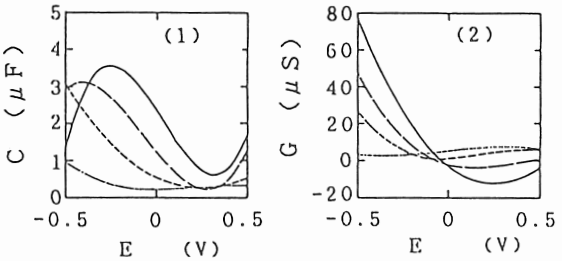


Fig. 5 Simulated voltage-dependent capacitance (1) and conductance (2) deduced from FFT of current wave.
——— :pH=2.4, — — —:pH=3.0,
- - - - - -:pH=3.7, ……:pH=4.4.

非常に大きいことが明らかになった．

次に，中田－吉川らの方法[2]により，出力電流を，容量成分と電導度成分に分け，容量と電導度の電圧依存性を求めた．シュウ酸水溶液のｐＨを上昇させた場合をFig. 5に示した．両電気物性は非線形性を示すとともに，その非線形性はpHの上昇に伴って特徴ある変化をした．この変化はpHの認識に用いることが可能である．

4 結　論

白金電極をステアリルアミンなどでコーティングすることにより，塩酸，シュウ酸の水溶液で特徴ある電気化学的非線形性が観察された．この非線形性の特徴は，水溶液のｐＨに関連するので，ｐＨの認識への利用が期待できる．

参考文献

1)S. Nakata, K. Yosikawa, M. Shoji, H. Kawakami and T. Ishii, BIOPHYS. CHEM., 34, 201-210(1989).
2)S. Nakata and K. Yosikawa, CHEM. LETT., 1990, 1631 (1990).

正面フライス加工とドリル加工におけるバリ生成の類似性について

（1991年6月29日）

三宅輝明，山本章裕

キーワード：バリ，正面フライス加工，ドリル加工

1 緒　言

バリ生成に関し，奥島らの二次元切削による研究[1]を始めとして結城らのドリル加工での研究[2]，佐藤らの旋削での研究[3]，著者らの正面フライス加工での研究[4]などかなりの数の論文が発表されている．しかし，これらの論文は，どれもある一つの加工法を取り上げ，その加工法におけるバリの生成機構を詳細に論じたものであって，バリ生成現象における共通性や類似性については明らかにしておらず，切削加工におけるバリの問題を複雑なものにし，その解決を難しくしているという一面も持っている．そこで，本研究では，切削加工の中でも，加工の占める割合が比較的多く，バリの生成が問題となっている正面フライス加工とドリル加工を取り上げ，それぞれの加工法における加工条件のバリ生成への影響とバリについて現象論的に述べ，それらを比較することにより，各加工法におけるバリ生成への加工条件の影響の類似性と差異について検討を加える．

2 実験方法

正面フライス加工，ドリル加工とも，実験には7.5kWのＮＣ付立フライス盤を用い，乾式切削を行った．被削材は焼きならしを施した機械構造用炭素鋼(S45C,HB179)で正面フライス加工の場合は，６面総研削した角材（長さ200mm,幅100mm,厚さ35mm)を用い，ドリル加工の場合は丸棒を厚さ10mmあるいは５mmに切断し，ドリルの食い付き面と貫通面を研削して使用した．また，これらの加工法は，どちらも工具の入口と出口にバリを生成するが，本研究では，よくトラブルの原因となる出口側のバリを観察するとともにその高さをダイヤルゲージで測定した．

2．1　正面フライス加工

実験には超硬P25相当のロウ付けチップの工具を，直径100mmのカッターボディに１刃取り付け，使用した．工具形状はノーズ半径1.0mm，横切れ刃角(CA)25°，アキシャルレーキ(AR)7°，ラジアルレーキ(RR)-6°である．

生産技術部

切削速度132m/min，ディスエンゲージ角(DEA)30°に固定し，切込みと送りを変化させて加工した．

2．2　ドリル加工

実験に使用したドリルは，直径３～８mmの高速度工具鋼(SKH51)のドリルで，先端角118°，ねじれ角30°である．

切削速度を12m/minの一定とし，ドリルの直径と送りを変化させて通り穴をあけた．さらに，ドリルのチゼル部のバリ生成への影響を除くため，下穴の径を変えて穴あけを行う実験も行った．

3 結果と考察

3．1　正面フライス加工におけるバリの生成

3．1．1　切込みの影響

Fig．1は送りを0.1mm/tooth一定として，被削材を切削した場合の切込みとバリの高さの関係を示したものである．バリの高さは最初，切込みにほぼ比例して増加しているが，切込みが約0.7mmで急減する．これは切込みに比例して増加していたバリがその先端部で分離したためである．そして，その後のバリの高さは，切込みに関係なくほぼ一定で小さい．本研究では，以後，切込みに比例して増加している部分のバリを一次バリ，先端部分が分離し小さくなったバリを二次バリと呼ぶことにする．

3．1．2　送りの影響

Fig．2は切込み0.5，1.0mmとして切削した場合の送りとバリの高さの関係を示している．切込みが0.5mmの場合はどの送りでも切込みになどしい一次バリのままである．

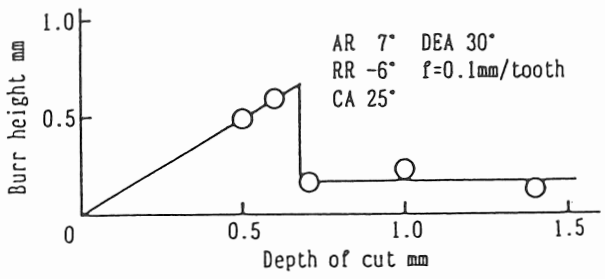


Fig. 1 Relation between depth of cut and burr height in face milling.

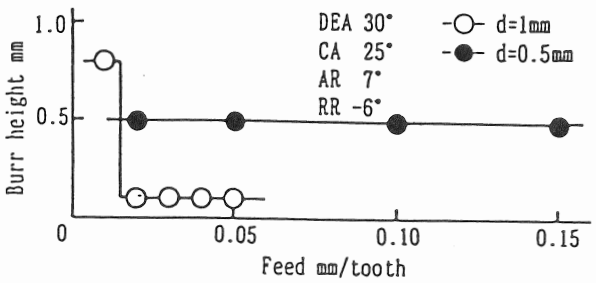


Fig. 2 Relation between feed and burr height in face milling.

それに比較して，切込みが1.0mmで，送りが0.01mm/toothの場合，バリの高さは約0.8mmでかなり切込みに近い値となっているが，送りが0.02mm/tooth以上では約0.1mmでほぼ一定となり，切込みにくらべてかなり小さな値となっている．このことは，送りが大きな方が二次バリが生成しやすいということを示している．

3．2　ドリル加工におけるバリの生成

3．2．1　ドリル径（取り代）の影響

切削速度(12m/min)と送り(0.1mm/rev)が同じになるようにして，ドリルの径を変えて通り穴をあけたときの穴の出口のバリの高さを求めると，バリの高さはほぼ一定となり，バリの高さへのドリル径，すなわち取り代に及ぼす影響は認められなかった．そこで，回転数の変化ならびにチゼル部による切削状態への影響を少なくするため，ドリル径を8mmとし，下穴の径を変えることにより取り代を変えた場合のバリの高さを求めた．その結果をFig. 3に示す．

送りが0.1mm/revの場合は，ドリルの径を変えた場合と同様にバリの高さは一定であるが，送りが0.025mm/revの場合は，最初，取り代にほぼなどしい高さのバリが生成しており，取り代が約0.7mmでバリの高さが急減し，その後は取り代が増えてもバリの高さはほぼ一定となっている．これは正面フライス加工における二次バリの生成と同じであり，本来バリとなるべき部分が取れたためであると考えられる．

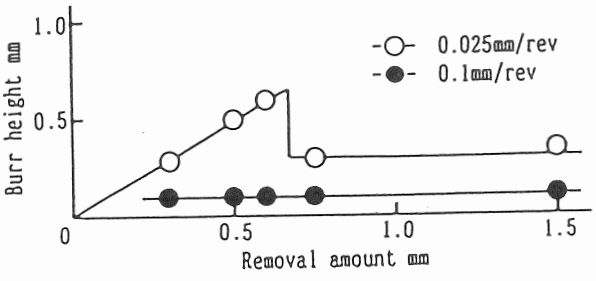


Fig. 3 Relation between removal amount and burr height in drilling.

3．2．2　送りの影響

切削速度 12m/minと一定とし，同じ径のドリルで送りを変化させて通り穴をあけた場合，3mmおよび8mmのドリル，送りが 0.015～0.15mm/revの範囲においては，高さが0.2mm程度のほぼ一定のバリが生成しており，バリの高さへの送りの影響はみられなかった．そこで，7mmのドリルで下穴をあけ，8mmのドリルで送りを変化させて切削し，バリの高さを求めた．Fig. 4はその結果を示したもので，送りが小さい領域では，取り代とほぼ等しい高さのバリが生じ，送りが大きくなると急にバリの高さが減少し，0.2mm程度となる．その後，送りが増加しても高さはほとんど変化しない．これは正面フライス加工における送りの影響と同じであり，送りの増加により二次バリが生成したと考えられる．

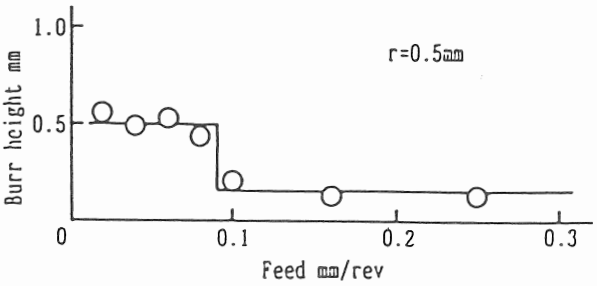


Fig. 4 Relation between feed and burr height in drilling.

4 結　論

正面フライス加工とドリル加工では，工具の送り方向が異なり，工具形状の類似性も少なく，切削状態やバリの生成状態も全く異なっていると言える．

しかし，本研究の結果，正面フライス加工における切込みをドリル加工におけるドリル半径（取り代）とみなすことにより，以下のことが明らかとなった．

つまり，一次バリと二次バリの生成という観点から正面フライス加工とドリル加工のバリをみると，フライス加工では工具離脱側端面にバリが生成され，ドリル加工では穴出口の端面周辺にバリが生成されるという生成状態は異なるが，端面での切削力により一次バリと二次バリに分離されるということは現象的に同一とみなすことができる．

参考文献

1)奥島啓弐，人見勝人，精密機械，24,420(1958).
2)結城明泰，大分大学研究紀要，3,(1968).
3)佐藤正信，東村嘉弘，高野乾輔，精密機械，45,932(1979).
4)三宅輝明，山本章裕，岸本和一郎，山中啓市，高野乾輔，精密工学会誌，53,98(1987).

ワッピングデザインの高度化

（1991年7月10日　受理）

古谷　稔，仙崎俊明，礒野禎三，小紫和彦，中野恵之，竹内茂樹，松浦信義*1

キーワード：ワッピングデザイン

1　緒　言

先染織物デザインの表現技術の多様化の一環として，欧州で普及している，職人芸的なワッピングデザイン[1)]（糸巻によるテキスタイルデザイン技術）に適応した柄の分析システムの開発と，ワッピングデザインの機械化に関する検討を実施した．

従来のワッピング技術では，経験の蓄積によりデザインを作成していたが，最近では雑誌のグラビアや織物見本をデザインソースとする柄の分析や色の抽出が多いため，これらに対応できるシステムについて検討した．

2　柄の分析システムの開発

Fig. 1は，縦糸と横糸の巻く順番をコンピュータで入力し，織物組織をシミュレーションしたものである．Fig. 2は，Fig. 1をもとにして，柄のデザインをコンピュータでシミュレーションしたものである．

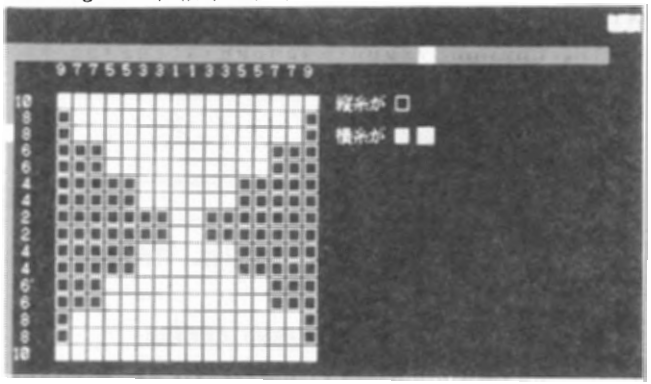


Fig. 1　Simulation of wrapping design.

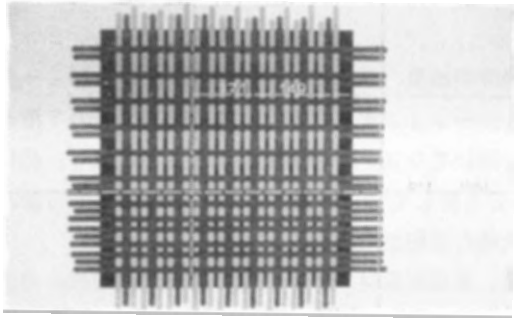


Fig. 2　Simulation of creative design.

3　ワッピング装置（綜糸配列装置）の開発

糸を板上に任意のピッチで平行に配列して巻き付け綜模様のデザインを表現しようとする装置でTable 1に示した性能が必要になる．

Table 1　Capability of wrapping machine.

送りピッチ	２０～８０　本／ｉｎｃｈ
巻取りスピード	６０　ｒｐｍ　程度
作成有効寸法	１６０　ｍｍ　×　１６０　ｍｍ
駆動方式	ステッピングモーター
駆動信号	パソコンからのパルスによる

従来からあるワッピング装置はこの基本性能を持つているが，位置ずれが生じ易く繊細なデザインにはさらに改良が必要である．90度の回転を何度繰り返しても位置がずれないＴ型ホルダーの取り付けを研究し，板の回転時の位置決めを容易にした．Fig. 3はＴ型ホルダーの位置決め方法を示すもので，Ｔ型ホルダーの端に取り付け

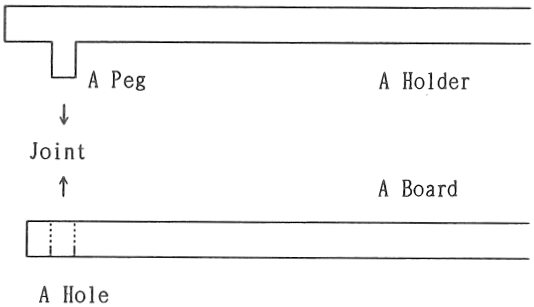


Fig. 3　Plan of holder.

繊維工業指導所
＊1産業デザインセンター

た凸(Peg)間の長さと，巻取り板の隅の凹(Hole)間の長さを一定にした．

4　結果と考察

今回開発したシステムと作成技術は，欧州ではすでに，職人的な先染織物デザイン見本の表現技術として普及しているものである．しかし，この方法では10cm×10cmのデザイン作成に，糸巻の作業だけで，40分から160分を要し，また，織物に適した柄組には熟練したテクニックが必要である．

そこで，定型的な作業については開発した縞糸配列装置により，20分から40分で作成ができ，大幅な時間の短縮が可能となった．また，緻密な部分についてはT型ホルダーと手作業を併用し，高品位な表現を実現した．

Fig. 4とFig. 5に本研究で作成した糸巻デザインの作品例を示した．

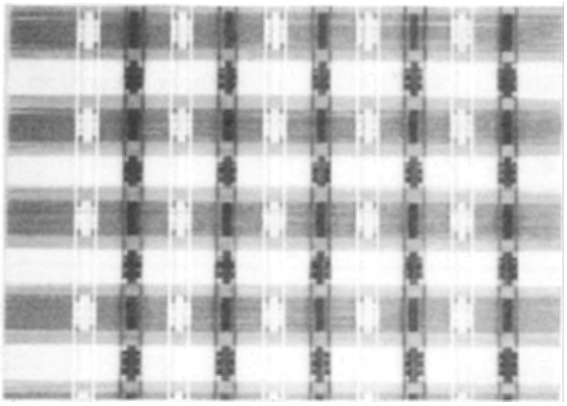


Fig. 4　Work of wrapping design.

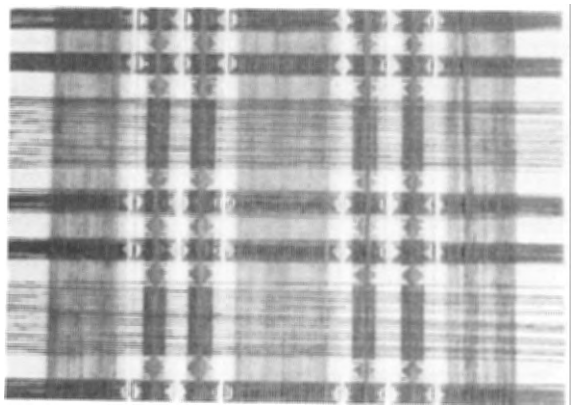


Fig. 5　Work of wrapping design.

また，本研究により，新しいデザイン技術が加わり，Fig. 6に示すようなデザイン開発のシステム化が可能となり，デザインの表現技術の幅が広がった．

特に，Fig. 6の中で，下線を付した項目が，ワッピングデザインの高度化について検討し改善できたところであり，デザイン表現の向上やその表現の可能性を拡大した部分である．

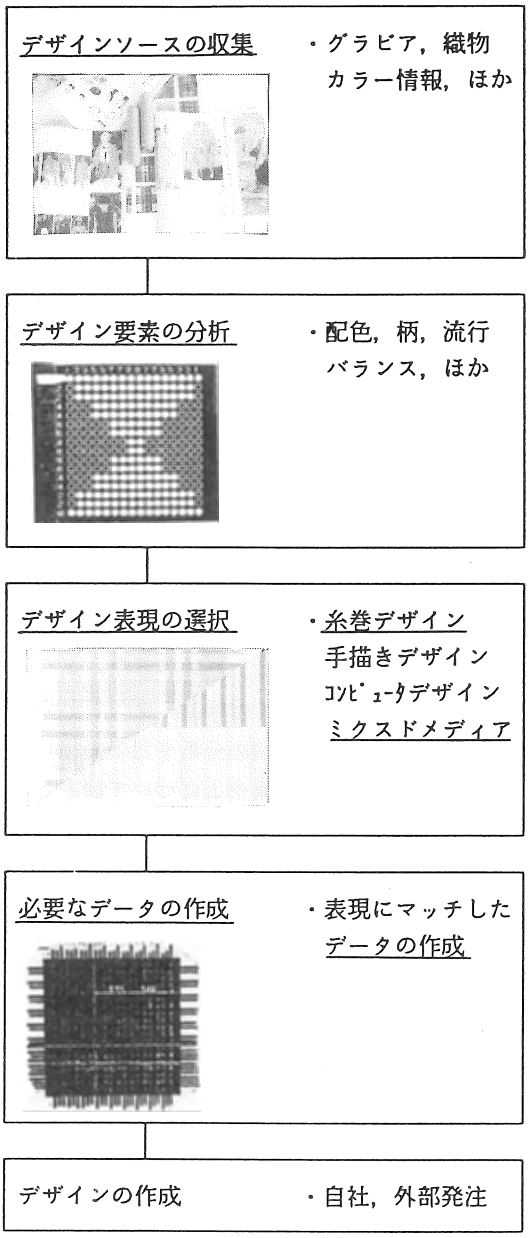


Fig. 6　System of creative design.

5　結　論

本研究の結果，ワッピングデザインをコンピュータでシミュレーションすることと，縞糸配列装置のT型ホルダーを用いてシステムを機械化することにより，40分から160分を要していた時間が，20分から40分で可能となり，大幅な短縮ができた．

また，差別化素材やドビー織の表現が飛躍的に向上し，デザインの高品質化が図られた．

参考文献

1)山本竜一：カラーデザイン，391, 19(1986).

可溶化コラーゲンのＳＤＳ－ＰＡＧＥによるサブユニット構造の分析

（1991年7月3日　受理）

松下　啓，原田　修，岸部正行，有馬純治，杉田正見

キーワード：コラーゲン，可溶化，サブユニット，ドデシル硫酸ナトリウム，電気泳動
ポリアクリルアミド

1　緒　言

不溶性コラーゲンの可溶化法が種々開発され[1-4]，医用材料および化粧品などの基材として利用されている[5,6]．一方，著者らは皮革製造工程より多量に発生する副産物である石灰漬床皮からコラーゲンを可溶化し，回収することを検討してきた[7]．コラーゲンは３本の分子量10万のポリペプチド鎖（α）からなるらせん構造を形成した分子（分子量30万）であり，牛皮を原料としたコラーゲンには２本のα1と１本のα2が含まれている．変性コラーゲンはらせん構造がこわれ，分子内架橋が存在するためα，β（２本のαが架橋で結ばれたもの）およびγ（３本のαが結ばれたもの）の混合物からなっている（サブユニット構造）．α，β，γの割合は動物の種類，年齢，原料とした組織，抽出法などにより異なる．そこで，著者らが調製した可溶化コラーゲンのサブユニット構造を調べるために，市販および著者らが調整したの可溶化コラーゲンについてドデシル硫酸ナトリウム－ポリアクリルアミドゲルスラブ電気泳動（SDS-PAGE）により検討した．

2　実験方法

2．1　試料

市販のコラーゲンとして，牛真皮より酸溶液で抽出した酸可溶性コラーゲン[8]（ASC，㈱ニッピ製），牛真皮由来の不溶性コラーゲンをペプシン[1,2]およびプロクターゼ[3,9]で可溶化した酵素可溶化コラーゲン（PC1，㈱高研製およびPC2，㈱ニッピ製），不溶性コラーゲンを水酸化ナトリウムとメチルアミンで可溶化したアルカリ可溶化コラーゲン[4]（AC，㈱ニッピ製）を用いた．また，著者らの可溶化コラーゲン試料は，石灰漬床皮をホモジナイザーを用いて水中で線維状にしたものと粉砕機で粉砕したものならびに市販牛皮粉末[10]をペプシンにより可溶化し，遠心分離，塩析および透析により精製した後，凍結乾燥して調製した[7]ものである（PL1，PL2およびPH）．

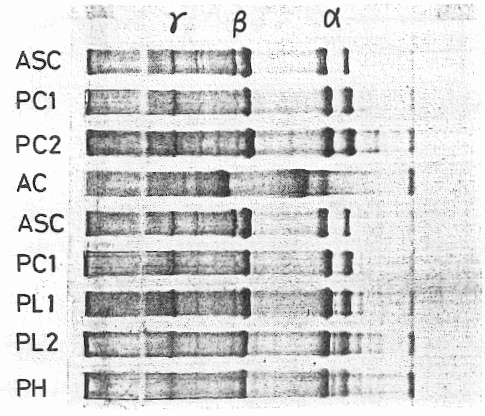
皮革工業指導所

2．2　SDS-PAGE測定

SDS-PAGEは，コラーゲンを100℃で５分間熱変性させ，Laemmliの方法[11]に準じて行った．分離用ゲルはｐＨ8.8（1.5Mトリス－塩酸緩衝液），濃度５％，濃縮ゲルはｐH6.8（0.5Mトリス－塩酸緩衝液），濃度4.5％とした．泳動用緩衝液はトリス－グリシンを用い，泳動は定電圧（150Ｖ）で２時間行った．染色，脱色を行い，ゲルスラブフィルム（SDS-PAGEパターン）を作成した[10]．そのパターンをデンシトメーターで記録し，相対移動度（Rf）に対する633nmの吸光度を測定した．さらに，バックグラウンドを補正した後，規格化を行って相対強度を求めた．

3　結果と考察

市販および著者らの可溶化コラーゲンのSDS-PAGEパターンをFig．１に示す．ASCではα，β，γ以外にβとγ



Fig．１　SDS-PAGE patterns of commercial and prepared collagens.

との間にバンドが認められたが，αより移動度の大きなバンドはなかった．一方，PC1ではαより移動度の大きなバンドが，PC2ではそれぞれのサブユニットの間およびαより移動度の大きなバンドが認められた．PC1とPC2のSDS-PAGEパターンは類似しており，ASCにくらべて各サブユニットの移動度は若干大きくなっている．これは，

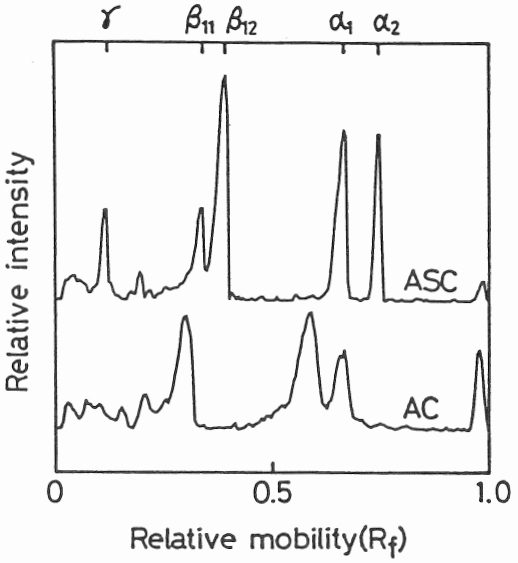


Fig. 2 SDS-PAGE patterns of ASC and AC. Indicated subunit locations are those of ASC.

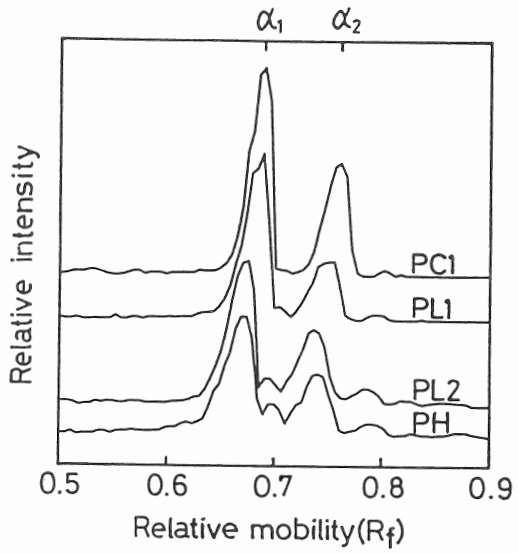


Fig. 3 SDS-PAGE patterns of prepared collagens. Indicated subunit locations are those of PC1.

PC1とPC2ではタンパク質分解酵素で可溶化する際にコラーゲン分子の末端に存在するテロペプチド部分が除去され，ASCにくらべて分子量が小さくなったためと考えられる．Fig. 2に示すように，ACでは各サブユニットの移動度が相対的に低下し，ピークもブロードになっている．ACが他のコラーゲンにくらべて移動度が相対的に低下する理由として，可溶化の際に使用するアルカリによりコラーゲン側鎖のアミド基が加水分解されてカルボキシル基に変化し[4]，SDSとタンパク質との電荷が互いに反発するため，SDSの結合量が低くなる[13]からであると考えられる．

PL1，PL2およびPHでは，Fig. 1に示すように，各サブユニットの移動度はPC1とあまり変化がないが，Fig. 3に示すように，α1とα2との間およびαより移動度の大きなバンドが認められた．PL2とPHでは，PL1と比較するとαより移動度の大きいバンドが量的に増加し，コラーゲンの主鎖が一部切断された成分を多く含んでいることがわかる．これは，可溶化法が同一であることから試料粉砕時の機械的作用の差によりこれらの成分の量が変化したためと考えられる．

4 結　論

市販および著者らの可溶化コラーゲンについてSDS-PAGEによりサブユニット構造を検討した結果，次のことがわかった． ASCではサブユニット以外にβとγとの間にバンドが認められた．PC1ではαより移動度の大きなバンドが，PC2ではそれぞれのサブユニットの間およびαより移動度の大きなバンドが認められた．ACでは各サブユニットの移動度が相対的に低下した．PL1，PL2およびPHではα1とα2との間およびαより移動度の大きなバンドが認められ，粉砕時の機械的作用によりコラーゲンの主鎖が一部切断された成分を含んでいることがわかった．以上のことより，可溶化コラーゲンを製造する際にSDS-PAGEによる分析は有効な品質管理の方法のひとつとなると考えられる．

参考文献

1)T. Nishihara and T. Miyata, Collagen Symposiu, 3, 84(1962).
2)西原富雄，特公昭37－13871.
3)西原富雄，特公昭44－11037.
4)T. Fujii, Z. Physiol. Chem., 350, 1257(1969).
5)宮田暉夫，皮革化学，15, 167(1970).
6)宮田暉夫，吉田　睦，並木哲朗，古瀬正康，フレグランスジャーナル　臨時増刊　No. 5, 129(1984).
7)松下　啓，中川和治，杉田正見，皮革化学，36, 165(1990).
8)T. Nishihara and P. Doty, Recent Advances in Gelatin and Glue Research, Pergamon Press, (1958), p. 92.
9)Y. Koaze, H. Goi, K. Ezawa, Y. Yamada and T. Hara, Agr. Biol. Chem., 28, 216(1964).
10)JIS K 8492.
11)U. K. Laemmli, Nature, 227, 680(1970).
12)堀尾武一，山下仁平編，蛋白質・酵素の基礎実験法，南江堂，(1981), p. 331.
13)C. A. Nelson, J. Biol. Chem. 246, 3895(1971).

コラーゲンフィルムのグラフト共重合による表面改質

（1991年7月3日　受理）

原田　修，水谷茂章，杉田正見，山本統平*1

キーワード：コラーゲン，フィルム，表面改質，グラフト共重合，ＡＴＲ，バイオマテリアル，紫外線，ポリメタクリル酸メチル，可溶化

1　緒　言

コラーゲンは動物の細胞外マトリックスの結合組織の主成分として皮膚，血管，健，骨，歯などに存在し，バイオマテリアルとして有用である．その一般的な臨床的用途は人工皮膚，縫合糸，人工血管などがあり，研究が進み一部実用化もされている[1-5]．バイオマテリアルは生体適合性があることはもちろんであるが，使用目的によっては物理強度も必要となってくる．現在，コラーゲン繊維や膜の物理強度向上の方法はクロム，アルデヒドの架橋および紫外線による架橋[6]があるが湿潤状態では十分に強度を上げることができない．

著者らは皮革産業から二次的に産出される安価な石灰漬け床皮から可溶化コラーゲンを調製し[7]，その利用法を研究してきた．これまでに可溶化コラーゲン溶液にビニルモノマーを混合し，紫外線を照射するだけで容易にグラフト重合することがわかっている[8]．そこで，可溶化コラーゲンフィルム(以下コラーゲンフィルムとする)の表面(片側)を紫外線でグラフト共重合して補強し，その裏面はコラーゲン表面をそのまま残すことにより生体適合性を持たせることを試みた．

本報では紫外線グラフト共重合により，水溶液に膨潤しないポリメタクリル酸メチル(PMMA)のコラーゲンフィルム表面への導入について検討したので報告する．

2　実験方法

2．1　試料

可溶化コラーゲンは松下らの方法[7]に従いペプシンを用いて石灰漬け床皮から調製した．得られた可溶化コラーゲン(ペプシン処理酸可溶性コラーゲン)を0.1N酢酸水溶液に溶解し，テフロンシートにキャストしてフイルムとした後，五酸化リン存在下で真空乾燥した．MMAは試薬特級を常法により精製し重合に用いた．メタノールは試薬特級をそのまま使用した．

皮革工業指導所
＊1姫路工業大学工学部　〒671-22 姫路市書写2167

2．2　紫外線グラフト共重合

重合に用いた光源は400W高圧水銀ランプ(ウシオ電機㈱製)で，反応槽は恒温水槽中で10℃に保った．フィルムの両面へのグラフト共重合は，パイレックス製ケルダールフラスコ(500mℓ)にメタノール50mℓ，MMA５ｇ，コラーゲンフィルム(36×38mm)を投入して脱気・封管し，スターラーで攪拌しながら行った．片面へのグラフト共重合はパイレックス製二口セパラブルフラスコ(300mℓ)にメタノール240mℓ，MMA20ｇおよび片面を重合液から保護するセルに装着したコラーゲンフィルム(20×40mm)を投入し，アルゴンで置換した後行った．反応終了後，ホモポリマーを除去するために試料を大量のアセトン中に浸漬し，重量変化が無くなるまでアセトンで洗浄した．

グラフト量は次式により算出した．

$$\text{グラフト量}(mg/cm^2)=\frac{\text{グラフトしたMMA量}(mg)}{\text{コラーゲンフィルムの面積}(cm^2)}$$

2．3　測定

コラーゲンの紫外吸収は分光光度計(㈱日立製作所製日立228型)で測定した．片面をグラフトしたコラーゲンフィルムの表面分析は，フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR, デジラボ社製FTS-40)を用いてＡＴＲ法で測定した．

3　結果と考察

Fig. 1には0.1N酢酸水溶液に溶解した可溶化コラーゲンの紫外吸収スペクトルを示す．230nm付近に大きな吸収が見られ，コラーゲン分子の架橋が進む[6]．コラーゲンが存在しない系で紫外線重合を行った結果この条件では重合が起こらないことから，紫外線照射でコラーゲンフィルム上に生成したラジカルが重合を開始していると考えられる．

まず，重合挙動を調べる目的で両面へのグラフト共重合を行ない，Fig. 2に示した．ここで，処理したフィルムをPMMAの溶剤であるアセトンおよび可溶化コラーゲン

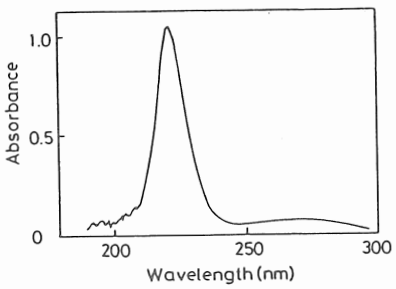


Fig. 1 UV spectrum of pepsin treated acid soluble collagen in 0.1 N-CH_3COOH.

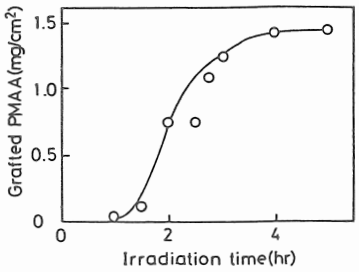


Fig. 2 Photoinduced grafting of MMA to collagen film on both sides.
Collagen film:36*38 mm, MMA:5.0 g, Methanol:50 ml, Temperature:10°C.

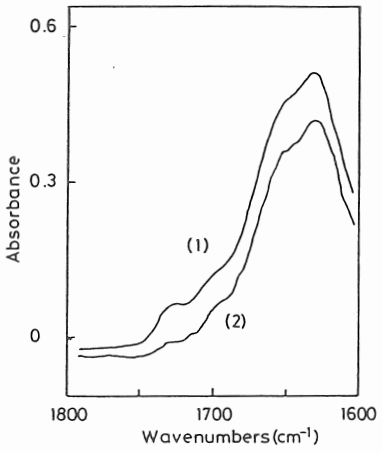


Fig. 3 FT-IR-ATR spectra of irradiation side (1) and the back side (2).

の溶剤である0.1N酢酸水溶液に繰り返し浸漬してもPMMA•が剥離しないことから(コラーゲンフィルムにキャストしたPMMAフィルムは容易に剥離する), MMAはコラーゲンフィルムにグラフトしていると考えられる. グラフト量は約1時間の誘導期間を過ぎると急激に増加し5時間で一定となった. また, グラフトフィルムの断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ, 均一なサンドイッチ構造(PMMA-コラーゲン-PMMA)をとっていた.

次に, 片面への紫外線グラフト共重合は, 両面に対するものとは装置の都合上同じ条件で行なうことができず, アルゴン雰囲気下で実験を行った. 重合は両面と同様に一定の誘導期間を経た後に急激に進行した. Fig. 3 にはグラフト量が1.1mg/cm²のグラフトフィルムの紫外線•照射側とその裏側のFT-IR-ATRスペクトルを示す. 入射角は45°, プリズムはKRS-5を用いた. 紫外線照射側は1725 cm^{-1}付近にPMMAのC＝Oの伸縮振動に基づく吸収が見られるが裏側は見られず, 片面に対するグラフト共重合が進行したことを示している. ここで, 得られたフィルムを0.1N酢酸水溶液に浸漬しても膨潤はほとんど観察•されず, グラフトしたMMAにより湿潤状態の物理強度が改善されたと考えられる. なお, 重合挙動については今後詳細に検討する予定である.

4 結　論

コラーゲンフィルム存在下で紫外線グラフト共重合は無触媒で進行し, 片面および両面にMMAをグラフトさせることができた. 可溶化コラーゲンフィルムは湿潤状態で物理強度が弱いことが欠点であるが紫外線照射によりコラーゲンが架橋し, MMAがグラフトするためフィルムの強度が増すと考えられる. また, 特に片面グラフトフィルムは裏面にコラーゲンの性質をそのまま残すことができ, コラーゲンの膨潤による2層間の剥離も起こらない. そこで, これを例えば皮膚の初期包帯材料(PMMAを外側にする)や片面同志(PMMA側)を張り合わせて両面をコラーゲンにすると人工臓器などのバイオマテリアルとして応用する上で有意義な知見が得られたと考えられる.

参考文献

1)玉田　靖, 岡田俊行, 筏　義人, 第6回日本バイオマテリアル学会大会抄録集, (1984), p. 17.
2)玉田　靖, 筏　義人, 鈴木茂彦, 松田和也, 一色信彦, 第8回日本バイオマテリアル学会要旨集, (1986), p. 57.
3)I. V. Yannas, J. F. Burke, D. P. Orgill and E. M. Skrabut, Science, 215, 174(1982).
4)K. Matsuda, S. Suzuki, N. Isshiki, K. Yoshioka, T. Okada and Y. Ikada, The 3rd World Biomaterials Congress, (1988), p. 217.
5)神谷　誠, 皮革加工学, 主婦の友社, (1986).
6)T. Miyata, Sohde. T, A. L. Rubin, K. H. Stenzel, Biochim. Biophys. Acta., 229, 672(1971).
7)松下　啓, 水谷茂章, 中川和治, 杉田正見, 兵庫県立皮革工業指導所業務報告, (1987), p. 21.
8)原田　修, 岸部正行, 水谷茂章, 杉田正見, 兵庫県立皮革工業指導所業務報告, (1989), p. 50.

３．平成２年度研究課題抄録

産学官共同研究（県単独事業）

1 光センサを用いた産業環境・医療検査システムの開発　－光センサを用いた計測技術の開発－

2 海洋環境保全技術共同研究開発　－シャットネラキラー大量培養のための基質の開発に関する研究－

3 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）

4 先端的複合材料の創製および加工に関する研究　－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－

官民連帯共同研究（国庫補助事業）

ガラスおよ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

5　ガラスおよびＣＦＲＰの化学的・物理的耐久性および透明性の研究

6　非破壊検査法の研究

重要地域技術共同研究事業（県単独事業）

素材加工における高度表面処理技術の開発研究

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

9 イオンプレーティングによる硬質皮膜の作製

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および性質に関する研究

技術開発研究費補助事業（国庫補助事業）

11 機械構造部品の高機能化に関する研究　－プラズマ浸炭技術による表面硬化法に関する研究－

工業技術改善研究（県単独事業）

12 木質系繊維組織の可塑流動性の向上に関する研究

13 組織制御によるチタン合金の特性向上に関する研究

14 高分子系糸加工剤の開発

15 サイジングの革新化に関する研究

16 染着性の優れた浸透染色法に関する研究

17 新しい機能を持つ酵素の開発　－脂質過酸化物分解酵素生産菌株の検索－

18 切削工具の動剛性改善に関する研究

19 CO_2 レーザの利用技術の開発

20 単一モード光ファイバコネクタの高精度設計手法に関する研究

21 多品種少量生産体制に対応するデザイン開発システムの開発研究　－地場産業のためのＣＧソフトデータの開発－

22 糸による先染織物デザイン技術の開発研究

皮革鞣し工程の合理化研究

23　海外産ウエットブルー利用技術の実用化

24　リン酸塩処理によるホルムアルデヒド鞣し革の再鞣

25　水溶性硫化染料によるクロム革の染色

先導的一般地域技術開発共同研究（県単独事業）

26 高靱性複合材料に関する研究　－短繊維強化複合体の開発－

経常研究

27　酵素固定化多孔質膜における反応系計算モデルの開発
28　蛋白質の利用と機能化技術に関する研究
29　舗道用粘土タイル素地の開発
30　無機材料の構造評価に関する研究
31　金型用アルミニウム合金鋳物の特性改善に関する研究
32　粉末材料を用いた高機能合金の開発に関する研究
33　アモルファス物質からのニューセラミックス材料の作製に関する研究
34　ゴムと無電解めっき面との接着に関する研究　－硫黄の効果などについて－
35　Ｘ線分析の高分子材料への応用
36　グラフト共重合体の機能性材料への応用
37　包装材料のガスバリアー性の改質に関する研究
38　合成基油を用いた粉体法ウレアグリースの製造法に関する研究
39　高圧噴射による難削材加工技術の開発
40　レーザ加工の高効率化に関する研究
41　固相接合技術の応用に関する研究
42　機械部品の表面形状ならびに内部状態の評価に関する研究
43　一般化ハフ変換を用いた画像認識に関する研究
44　金型曲面のモデリング精度向上手法に関する研究
45　境界要素法を用いた構造解析に関する基礎研究
46　コンピュータシミュレーション技術の開発に関する研究　－プリント基板（積層材）の振動特性と最適化－
47　刃物としてのＳＵＳ４２０Ｊ$_2$の熱処理特性について
48　無電解複合めっきによる接点材料の開発に関する研究
49　中性浴からのスズめっきに及ぼす添加剤の効果に関する研究
50　加圧無電解めっき法によるめっき皮膜特性について
51　焼結法による炭化物分散型鉄系硬質材料に関する研究
52　ワイヤーカット放電加工の加工技術に関する研究
53　高硬度材料の超精密加工に関する研究
54　刃物の歯形形状の測定法に関する研究
55　植物染料による染色技術に関する研究(3)　－綿繊維の染色－
56　全自動染色システムによる綿糸の染色技術に関する研究
57　排水処理における最適凝集沈殿条件の研究
58　先染無糊整経糸の品質向上に関する研究
59　繊維の樹脂加工に関する研究　－プラズマ処理の影響－
60　絹織物の風合い評価に関する研究
61　産業資材用繊維素材の調査研究
62　泡加工における樹脂付着状態に関する研究
63　先染織物デザインの視覚的特徴に関する研究
64　低温プラズマ処理による絹の表面改質に関する研究
65　素材による先染織物の差別化に関する研究
66　床皮の高級化素材への開発に関する研究
67　仕上げ工程の無公害化に関する研究
68　製革における用水の節減に関する研究－－－［実績は研究報告に記載］

1. 光センサを用いた計測技術の開発

加藤敏春，尾野凱生，一森和之，島田哲夫，坂本豊和，北川洋一，松本哲也，金谷典武

電子部

1　目　　的

光を用いた高精度計測技術の開発を通して県下企業を活性化することを目的として，昭和63年度より３年間，光ファイバや半導体レーザ等を応用した計測技術の開発に取り組んだ．

第１年度および第２年度は，光ファイバ応用粒子径計測技術とレーザ光応用距離・形状計測技術について，検出特性の検討，最適な計測システムを構築する上で必要となる要素技術の開発を行った．そこで今年度は，これらの成果をもとにして，計測システムの試作を行った．

2　光ファイバ応用粒子径計測技術

昨年度までの検討結果により，照射光に白色光を用いて粒子による散乱光のスペクトルから粒子径を求める方式の粒子径モニタが，そのセンシングヘッドが簡単かつ小型で，インプロセス計測に適していることが解った．そこで，この方式の粒子径モニタを試作した．

試作した粒子径モニタをFig. 1に示す．図中，右側の光ファイバによってキセノンランプの光が導かれ，センシングヘッド中の粒子に照射される．粒子からの散乱光は左側の光ファイバにより受光される．受光された光は，粒子径によってそのスペクトルが決まるため，スペクトルの形状から粒子径を求められる．本試作機の性能評価のため，ポリスチレン球の標準試料(直径：330，482，605，804，1090nm)を純水により約10^5倍に希釈したものを用いて粒子径測定の実験を行った結果，　0.3-1.1μmの粒子径を精度よく測定することができた．

この粒子径モニタは，センシングヘッドが光ファイバにより構成されているため操作性に優れており，悪環境下でも使用できる．

3　レーザ光応用距離計測技術

昨年度までの検討結果により，直角プリズムの臨界角特性を利用した距離測定法が，測定範囲と測定精度に関して優れていることが解った．そこで，この方法による距離センサを試作し，その性能を実験により確認した．

試作した距離センサの概観をFig. 2に示す．45cmから50cmまでの距離測定実験を行った結果，この範囲内では測定誤差 0.3%以下で距離を測定できた，また，照射光を変調させ，同期検波法により物体表面からの散乱光を検出することで，物体表面の反射率や外乱光の影響を小さくできることが確認できた．このセンサは，35cmから60cmまでの距離を高精度に測定することが可能である．

また，この距離センサを走査することにより，粗面物体の高精度形状測定が可能となる．

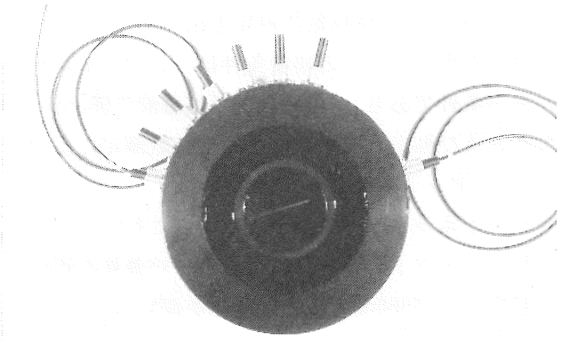


Fig. 1　Fiber-optic particle size monitor.

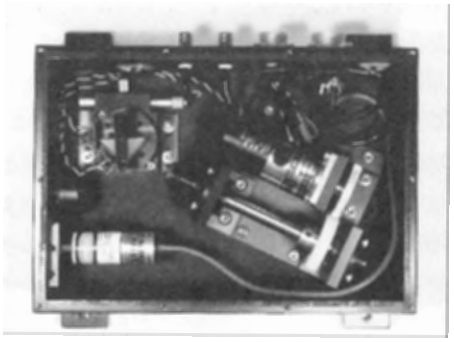


Fig. 2　Distance sensor using right angle prism.

2．シヤットネラキラー大量培養のための基質の開発に関する研究

新井祥文，前川季義，藤村　庄，毛利信幸，勝矢良雄，井上守正

開発部

1　目　的

シヤットネラキラーによる赤潮発生防止技術の開発を目的として，キラーの大量培養のための基質(栄養源)開発を試験研究した．初年度は，キラーの基質として，シヤットネラが必須であると考えられていたため，シヤットネラの大量培養方法を検討し[1)]，平成２年度は，シヤットネラを基質とした培地及び各種合成培地でのキラーの培養の可能性について検討[2)]したが，それ等の結果を報告する．

2　実験方法

2．1　培地の種類

シヤットネラ培養海水を基本としたシヤットネラ自己消化物，卵黄，酵母エキス，ペプトン，レシチン，ブドウ糖等を含有する寒天培地と液体培地を使用した．

2・2　培養条件と菌体数の測定方法

シヤットネラキラーの培養条件は，シヤットネラの培養と同一条件であり，増殖状況は培養液の660nmの吸光度変化および卵黄寒天培地による生菌数測定によった．

2．3　シヤットネラキラーの作用

シヤットネラキラーのシヤットネラに対する作用は，定常期のシャツトネラ培養液にキラー培養液を添加し，肉眼観察および660nmの吸光度変化を測定した．

3　結果と考察

3．1　シヤットネラキラーの生育増殖状況

卵黄寒天培地に前培養したシヤットネラキラーを滅菌海水に懸濁し，その懸濁液を寒天培地に接種し，キラーの生育増殖状況をコロニーの発生状況で検討した．

その結果，キラーは，卵黄，酵母エキス・ペプトン含有寒天培地で良く増殖した．酵母エキスのみを含有した寒天培地でも比較的良く増殖し，ペプトン寒天培地でも僅かに増殖した．しかしグルコース，卵黄レシチン含有寒天培地では増殖せず，酵母エキス，ペプトン培地へのグルコース，卵黄レシチン添加による顕著な効果は認められなかった．

次に酵母エキスに前培養したキラーを液体培地に接種し，液体培地の種類とキラーの生育増殖を検討した．

その結果，キラーは，シヤットネラ自己消化物，酵母エキス，ペプトンを主成分とする海水液体培地で１ml中に生菌数約１億のオーダーまで増殖した．

キラーの液体培地での増殖に必要な成分と寒天培地での増殖に必要な成分とは類似した．しかし卵黄培地の調製は繁雑であり，液体培地への卵黄成分の均一な分散は困難であった．

3．2　シヤットネラキラーの作用

シヤットネラキラーのシヤットネラに対する作用を検討するため，シヤットネラ自己消化液培地，卵黄培地，酵母エキス培地で培養したキラーのシヤットネラに対する影響を比較した．

その結果，キラー培養液の培地成分の違いによるシヤットネラに対する凝集沈降，死滅作用の大きな違いは，認められなかった．キラー添加後，シヤットネラが凝集沈降に要する日数は，キラー：シヤットネラの菌数比，1000：１で１～２日，100：１で３～４日，10：１で４～５日，１：１で５～７日であった．

4　結　論

シヤットネラキラーは，卵黄寒天培地で増殖するとともに，酵母エキス・ペプトンを主成分とする合成培地でも増殖した．キラー培養液の培地成分の違いによるキラーのシヤットネラに対する作用の大きな違いは，認められなかった．

これらの結果から，キラー大量培養のための当面の培地としては，酵母エキス・ペプトンを主成分とする合成培地が適当であると結論した．

参考文献

1)兵庫県海洋環境保全技術応用研究協議会，赤潮除去システムの開発，1990年3月．

2)兵庫県海洋環境保全技術応用研究協議会，赤潮除去システムの開発，1991年3月．

3. 軽量・高強度の先端金属複合材料の研究

元山宗之，林　行信，平井章夫，高橋輝男，富田友樹，柏井茂雄，吉岡秀樹，石原嗣生*1，兼吉高宏*1

無機材料部，＊1　企画情報部

1　緒　　言

軽量・高強度の金属基複合材料の開発を目的として，メカニカルアロイング(MA)法による粒子分散強化アルミニウム合金の製造，プラズマ粉体肉盛溶接(PPW)法による炭化物分散肉盛合金の製造および擬HIP法 による金属間化合物の製造について研究を行った．

2　実験方法

MA法では，Al，B，Cなどの素粉末を使用し，合金内部での反応を利用して分散粒子をマトリックス中に析出させる方法について検討した．　PPW法ではTiおよびTiC粉末を用い，TiC体積率が0,10,20,30,40vol%となるように配合した．これらの粉末を約400MPaの荷重で圧粉成形後，プラズマアーク炉で溶解しボタンインゴットを作製した．　また，擬HIP法ではAl，Ti素粉末を使用し，擬HIP中に燃焼合成と固化成形を同時に行い，素粉末からAl_3Ti 金属間化合物を製造する方法について検討した．また，混合粉末を3.6～360ksMA処理した粉末の固化成形についても検討した．

3　結果および考察

3．1　粒子分散強化アルミニウム合金

MA処理によって得られた合金粉を熱処理した結果，Al-B-C系では673 K以上で微細析出物の回折線が認められた．熱処理温度の上昇にともない，合金の硬さは著しく増大した．透過電子顕微鏡により析出粒子を観察した結果，これらの粒子は棒状および塊状の２種類の形態を示す炭化ホウ化アルミニウムであることが明らかとなった．

Al-B-C系 MA粉について熱間押出しにより固化成形し圧縮試験を行った結果，MA処理時間の増大にともない合金の機械的性質は向上し，　72.0ksMA処理した10.0vol%B_4C相当のAl-B-C系合金の0.2%耐力は，　598MPaであった．また，非常に大きな塑性変形が生じ，本合金が高靭性であることが明らかになった．

3．2　炭化物粒子分散肉盛合金

プラズマアーク溶解法によってα-Tiマトリックス中にTiC粒子が均一分散した合金が得られた．　合金のマクロ硬さは，　TiC配合比の増加につれて直線的に上昇し，TiC配合比が40vol%TiCのときHv530まで達するが，　マトリックスの硬さは変化せず一定（Hv175）であった．一方，この合金の摩耗特性はTiC配合比が10vol%以下のときTiC無添加合金と同じであり，TiC粒子分散の効果は認められなかった．　しかしTiC配合比が30　vol%以上では比摩耗量が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を発揮することが明らかになった．

摩擦断面形態の観察から，TiC配合比が30vol%以上の合金で優れた摩耗特性が得られた原因は，マトリックスが激しい塑性流動を受け，　摩擦面直下にTiC粒子が集積し，露出する結果，相手材との凝着が抑制されるためと考えられた．

3．3　Al_3Ti金属間化合物

擬HIP法により圧力80MPa，温度1373Kの条件で燃焼合と固化成形を行うことにより，　真密度に近いAl_3Ti金属間化合物の製造が可能であった．得られたAl_3Tiは，結晶粒が20μm程度で溶解法の場合に比べて微細であり，また圧縮強度は1400MPa で溶解法の５倍程度の高い強度を示し，擬HIP法により強度の優れたAl_3Ti金属間化合物の製造が可能であることが明らかとなった．またMA粉末の固化成形では，72ksMA処理の場合にAlとTi粉末が層状に微細に混合された粉末が得られ，　擬HIP法により高密度のAl_3Ti成形体が得られた．また，1700MPaの高い圧縮強度を示した．144ks以上のMA処理では，as MAで化合物が生成しており，このため今回の処理条件では十分な固化成形が行えなかった．

4　結　　言

以上のようにMA法，PPW法および擬HIP法により，粒子分散強化アルミニウム合金，　TiC粒子分散チタン合金およびAl_3Ti金属間化合物を製造した．　これらの材料の特性は従来のものよりも優れていると考えられ，今後の発展が期待される．

4．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，森　勝，池田　潔，角田和成，山口幸一

有機材料部

1　目　的

熱可塑性エラストマーは熱可塑性樹脂用成形機で加工でき，ゴムのような加硫工程を必要としないなどの特長がある．この熱可塑性エラストマーはゴム，プラスチックの代替え材料として使用されているが，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，熱可塑性エラストマーのグラフト重合，グラフト反応などによる高性能化，高機能化について検討した．さらに，繊維などの強化材のプラズマ処理による表面改質の基礎技術を確立し，熱可塑性エラストマーとの複合化を図ることを目的とした．

2　実験方法

熱可塑性エラストマーとしてスチレンーブタジエンブロック共重合体（SBS），スチレンーイソプレンブロック共重合体（SIS)及び水添SIS を用い，スチレンーアクリロニトリル共重合体のマクロモノマー(AN-6)及びアクリロニトリル(AN)によるグラフト改質を行った。

プラズマ処理については，ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用いて行った。

3　結果と考察

AN-6によるSBS のグラフト化物(SBS-g-AN-6)(80℃，7時間反応)の引張物性と耐油性の結果をFig. 1 に示す．なお，耐油性は引張物性の残留率で評価した．引張強さと伸びはグラフト率が高くなるとともに低下の傾向を示し，逆に 300%伸び時の引張応力は高くなった．耐油性については，引張強さの残留率はグラフト率が２%付近で最も高くなり，引張応力はグラフト率が高くなるとともに上昇し，良好であった．

ANによるグラフト重合物ではグラフト率の高いものは得られなかった．しかし，グラフト率が低いにもかかわらず耐油性はマクロモノマーによるグラフト化物よりも優れていた．これは，マクロモノマーはスチレンとANの共重合体であるため，グラフト鎖の耐油性向上への寄与が十分でなかったこと，グラフト鎖の分子量の相違などが影響したものと考えられる．また，グラフト改質物のミクロ相分離構造は引張物性と耐油性に影響した．

SIS及び水添SISについてもグラフト改質物は引張応力と耐油性に優れていた．

繊維表面のプラズマ処理については，PET フィルムを用いて検討した．その結果，窒素及び酸素プラズマ処理によりPET 表面の接触角は低くなり，親水化した．このことから，ポリエステル繊維についても同様の方法により表面の親水化が可能となり，熱可塑性エラストマーとの接着性が向上し，高性能，高機能エラストマー系複合材料の開発が可能になると考えられる．

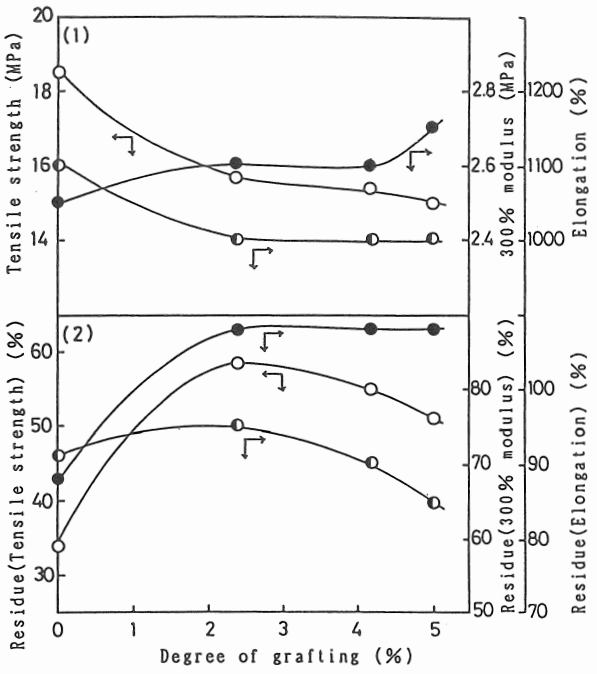


Fig. 1 Tensile properties(1) and oil resistance(2) of SBS-g-AN-6(80℃, 7h):○, tensile strength :●, 300% moldus:◐, elongation.

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，元山　宗之

無機材料部

1　目　的

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及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の優れたガラスを構造材料として活用することが望まれている．そのためには，ガラスの強度，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．

板ガラスは，Na_2O，CaO，SiO_2を主成分とするガラスであり，現在，その成分分析は主に化学分析法，蛍光Ｘ線分析法で行われている．前者は熟練と時間を必要とし、後者は組成の類似した標準試料が必要であるが，迅速で試料を破壊せずに定量可能な分析法である．また，最近，試料調製に時間を要するが，高感度かつ高精度の分析法としてICP法による定量分析が試みられている．本研究では，板ガラス中の不純物が透明性に与える影響を明らかにするため，ガラス中の微量成分及びその含有量について蛍光Ｘ線分析法により検討した．

2　実験方法

板ガラスは、市販の白ガラス及び緑ガラスを使用し，測定用試料として35×35mmの大きさに切り出した．蛍光Ｘ線強度の測定条件は，Table 1に示したとおりである．

Table 1　Measuring conditions

X-ray tube (Rh)		50kV-50mA
Crystal	LiF(200)	Ti,V,Cr,Mn Fe,Co,Ni,Cu
	PET	Al,Si,Ca,K
	TAP	Na,Mg
Counting time		
	Major element	10～40sec.
	Minor element	40～400sec.
Sample musk		φ10 or 30mm

3　結果と考察

3．1　主成分分析

板ガラス主成分の分析は，ファンダメンタルパラメータ(FP)法を用いて行った．　標準試料としてはNBS－620（Soda-lime flat glass）を用いた．Table 2に分析結果を示す．分析結果は化学分析値とよい一致を示した．

Table 2　Analytical results of major component

Component	White glass	Green glass
SiO_2	72.2 (72.10)	72.0 (72.20)
Al_2O_3	1.84(1.79)	1.78(1.76)
MgO	3.64(3.70)	4.00(4.02)
CaO	6.97(7.15)	6.85(6.71)
Na_2O	14.3 (14.40)	13.9 (13.80)
K_2O	0.44(0.41)	0.85(0.84)

Unit：％，（）：Chemical analysis.

3．2　微量成分分析

ガラス中に不純物として存在し，透明性に影響を与える元素としては，Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu などの遷移金属と希土類金属であることが知られている．板ガラス中には主として遷移金属が含まれており，これらの元素について検量線法により定量を行った．その結果をTable 3に示す．各元素の定量値は変動係数が３％以内と良い再現性が得られた．板ガラス中にはFe，Ti，Mnが多く含まれ，これらの存在が透明性の低下ならびに着色の原因であると考えられる．

Table 3　Analytical results of minor component

	White glass	Green glass
Ti	184	543
V	10.2	19.7
Cr	1.5	12.9
Mn	67.9	96.1
Fe	293	911
Co	5.0	4.5
Ni	0.7	0.8
Cu	8.8	6.1

Unit：ppm

4　結　論

板ガラス中の不純物が透明性に与える影響を明らかにするため，ガラス中の微量成分について検討した結果，Fe，Ti，Mnなどが透明性の低下，着色の原因であることが明らかになった．

6. 非破壊検査法の研究

森山茂樹

企画情報部

1 目　的

CFRPの欠陥を検査する方法として，超音波Ｃスコープ法が使用されている．この超音波Ｃスコープ法で探傷条件を変えて探傷した時の画像の特徴について調査した．

2 実験方法

試験片には，人工欠陥として，C-FRPの層間にテフロンシートを挿入した厚さ約２㎜で表面が比較的平滑で積層時に発生したボイドや剥離欠陥がほとんど認められない試験片(No. 1 試験片)，No. 1 試験片と同様であるが表面の凹凸があり，積層時に発生した欠陥が存在する試験片(No. 2 試験片)と自然欠陥が存在する試験片(No. 3 試験片)を使用した．探傷は公称２MHz～20MHzの集束形探触子を用いて，表面エコーが最大になるように水距離を調整して行った．

3 結果と考察

Fig. 1 は，No. 1 試験片の探傷結果を示す．欠陥エコーによる探傷画像の場合は，周波数が低い２MHzではパルス幅が広く厚さ方向が表面エコーの不感帯に入ってしまうため，探傷が不可能であった．一方周波数が高くなると浅い位置の欠陥は明らかであるが，深い位置の欠陥像はコントラストが次第に低下していた．しかし，底面エコーが得られる場合には厚さ方向全体にわたる欠陥の分布は底面エコー画像を描かせると欠陥部に対して陰影が生じて検出が可能となっていた．

Fig. 2 は，20MHzの探触子を使用して，表面に凹凸のある試験片と表面がなめらかな試験片を並べて探傷したときの表面エコー高さの走査グラフである．
図(a)の左側は凹凸のある試験片で，右側は表面を研磨したものである．図(b)は図(a)より感度を13dB高めて探傷したときのエコー高さの走査グラフである．　この結果，表面に凹凸があると，約13dBのエコー高さの低下が認められる．また，表面エコー高さの変化が著しく，欠陥像と同様な画像が得られた．５MHzを使用したときの表面エコー高さの差は約４dBであった．

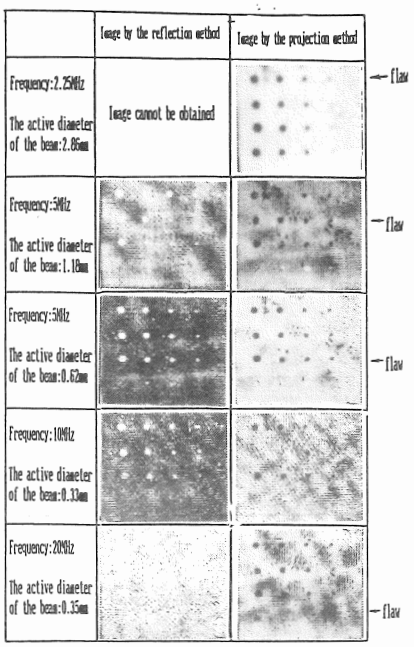
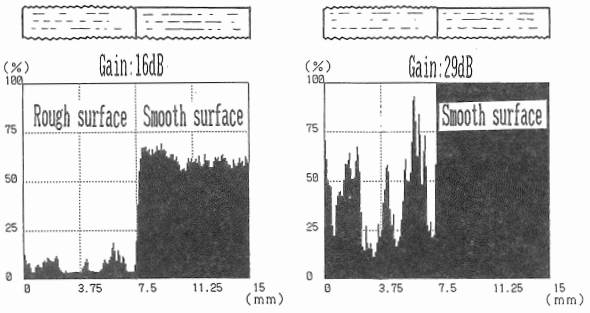


Fig. 1　Results of ultrasonic test with No. 1 specimen.



(a)Standard sensitivitey　　(b)Incresed sensitivity (+13dB)

Fig. 2 Scanning graphs of echo height from surface.

4 結　論

CFRPを探傷した結果，ビーム径が細いほど微細構造が読み取りやすい画像が得られた．

表面が粗いと，内部に欠陥があるのと誤認する可能性があり，表面の粗さによる伝達損失を考慮して探傷する必要がある．

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，平井章夫，石間健市，河合　進，高橋輝男，富田友樹，柏井茂雄，

吉岡秀樹，石原マリ，網田佳代子*1，松井　博*1，石原嗣生*1，兼吉高宏*1

無機材料部，＊1　企画情報部

1　目　的

薄膜の形態により機械的・電気的・光学的・磁気的性質等において特徴的物性の発現の可能性が期待されている．本研究は薄膜形成法のうち，イオンビームスパッタリング法およびCVD 法を用いて得られたセラミックスおよび金属薄膜の機能ならびに構造との関連について研究を行ない，新しい機能を有する材料の開発を目的とする．

2　イオンビームスパッタリング法

既報[1)]の装置を用い，イオンビームが安定して発生する真空度の1～5x10^{-4}Torrに達してから，熱分解黒鉛をターゲットにアルゴンイオンビームを照射し，温度変化を与えたマグネシア基板上に薄膜を作製した．得られた薄膜の性質を基板のまま，あるいは基板から剥離して物性の測定を行った．室温(約30℃)でアルゴンイオンをターゲットに照射して作製した薄膜は灰褐色であった．基板から剥離した透過電子顕微鏡の観察から結晶子の規則的な配列は認められなかった．この膜をアルゴン気流中で1000℃で加熱処理した透過電子顕微鏡像にも顕著な変化を示さなかった．EPMAにより膜表面の炭素の特性X線のスペクトルの測定をしたところ，スペクトルはグラファイトと異なるピークが認められた．

同一のスパッタリング条件により液体窒素で冷却したマグネシアの基板上に薄膜を作製した．得られた薄膜の電気抵抗の値は極めて大きく，また，測定時の温度の上昇とともに値が減少することから半導体的な性質を有することが明らかになった．炭素の構造はダイヤモンドと同じSP^{3}結合の存在がEPMAの測定から認められ，電気的特性と共にイオンを介して得られる炭素の特徴が認めれた．

3　マイクロ波プラズマCVD法

マグネトロンにより発生した2.45GHz のマイクロ波を中央にφ40mmのステンレス鋼製の試料支持台を配置した内径50mmの石英ガラス製の反応管に導入した．基板はダイヤモンドペースト平均粒径８μmで研磨した後，アセトン中で超音波洗浄を行った10x10x0.5mm のシリコン板を試料支持台上に置いた．ダイヤフラム真空計の指示値が0.1　Torr以下を指示してから，反応ガスの流量が200 SCCMになるようにマスフローコントロラーを調整して，水素ガスで希釈したメタンガスを反応管に導入した．反応管圧力を15Torrに調整してから，マイクロ波を300W印加し，プラズマを発生させ，プランジャーにより試料設置台上にプラズマを安定に保持させた．得られた生成物の形態を走査電子顕微鏡により観察し，結晶相をX線回折装置で測定した．マイクロ波プラズマ中で水素ガスで希釈したメタンガスの分解生成物の形状および数は主として，メタンガス濃度により決定され，ついで基板の種類と表面の平滑性等と関係することが認められた．メタンガス濃度が数％以下の原料ガスを用いることにより，天然のダイヤモンドと同一のX線回折図形が得られた．粒子の形態はメタンガス濃度が低下するにつれ，ダイヤモンドの自形の発達のようすが観察され，１％以下では４面体の発達した粒子のダイヤモンドの合成が行えることが明らかになった．

4　ジルコニア膜の作製

ジルコニウムイソプロポキシド(ZIP)を原料とし，熱CVD法によりガラス，ステンレスおよびシリコン単結晶基板上にジルコニア膜を作製した．160℃に加熱，溶融したZIPにアルゴンをバブリングすることで，基板まで移送した．所定温度に加熱した基板上にZIPと酸素を導入すると，作製時の圧力0.7～2Torr，堆積時間１時間で厚さが0.5～1.5μmの膜が得られた．X線回折の結果，基板温度300℃では無定形，350～550℃では立方晶のジルコニア膜が得られた．作製時の圧力を２Torrから0.7 Torrへと減少させるにともなって，膜の100面の配向性が高くなる傾向の存在が明らかになった．

参考文献

1）兵庫県立工業試験場業務報告書（平成元年度），1990年，P.77.

8. 補強用繊維の表面改質技術に関する研究

角田和成、池田　潔、山口幸一

有機材料部

1　目　的

エラストマーに短繊維を添加して得られる複合体の物性は，添加する繊維の表面性質に左右される．複合体の物性を高めるには材質間の「ぬれ性」が重要な要素である．これまでに，ポリエステルのフイルムを窒素等の低温プラズマで処理することにより，アクリロニトリルーブタジエンゴム(NBR)とのぬれ性が改善され，接着力が向上することを明らかにした．このことをベースに，ポリエステル短繊維の表面を同様にプラズマ処理し，その表面分析を行うとともに，処理した繊維をNBRに添加複合化し，その複合体の物性について検討した．

2　実験方法

2．1　試料

ベースとなるエラストマーはカルボキシル化したアクリロニトリルーブタジエンゴム(c-NBR；NIPOL•1072)を，繊維にはポリエステル短繊維(SF-PET；長さ4mm，径20μm)を使用した．

2．2　測定

プラズマ処理条件は出力50W，ガス圧0.1Torr，ガス流量50ml/min.を標準として設定した．また，NBRへのSF-PETの添加量は8vol%とし，ロールにて混合分散させた．加硫はレオメータ曲線のT_{90}を最適加硫時間として採用し，160℃でプレス加硫した．繊維表面の観察および分析は走査電子顕微鏡(SEM)，X線光電子分光装置(XPS)によりそれぞれ行った．

3　結果と考察

3．1　繊維のプラズマ処理

窒素または酸素プラズマ処理を行うことによって，SF-PETの表面に窒素あるいは酸素の導入が行われていることをXPSにより推察した(Fig.1)．すなわち，400eV付近のN_{1s}に基ずく吸収ピークの出現，あるいは，283～291eVにかけてのC_{1s}のC－O結合等の増加による吸収パターンの変化が認められた．

また，処理時間を長くすると繊維表面が粗面化されることをSEMによって観察した．その表面は繊維の一部が溶融したような形状であった．これはプラズマ処理PETフイルムの場合のクラックの形態とも異なった[1)]．

3．2　繊維／エラストマー複合体の物性

SF-PET添加 c-NBR複合体の引張物性は繊維の処理条件によってバラツキがあり，プラズマ処理による物性の向上が明確には現われなかった．これは，繊維の前処理ならびにプラズマ処理条件，さらには，添加した繊維の分散状態にも影響しているものと考えられた．

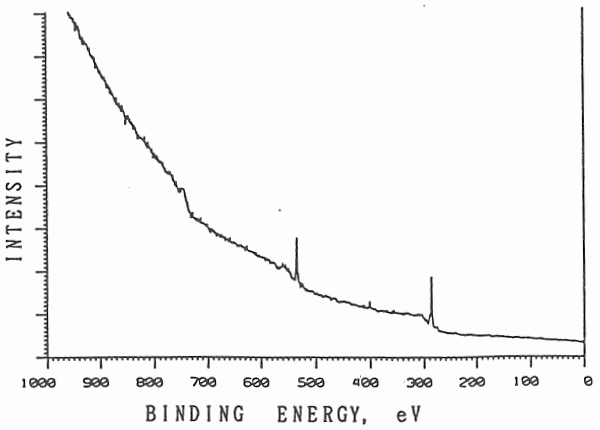


Fig.1 XPS spectra of N_2 plasma treated SF-PET surface. Plasma conditions:13.5MHz,50W.,0.5torr., 6 min.,N_2 50ml/min.

4　結　論

ポリエステル短繊維の表面を窒素あるいは酸素プラズマで処理することによって，繊維表面に極性基を導入できることが示唆された．しかし，プラズマ処理繊維添加c-NBR複合体の引張物性に，大きな補強効果は認められなかった．

参考文献

1)池田 潔，角田和成，日本化学会第60秋季年会合同大会講演予稿集Ⅱ，(1990)p.516.

9. イオンプレーティングによる硬質皮膜の作製

上月　秀徳，山田和俊，山岸憲史，奥野泰生，

機械金属工業指導所

1　目　的

最近，高温高圧下で合成されていたダイヤモンドが，種々のPVD・CVD法などの低圧気相合成法で作製可能となっている．したがって，ダイヤモンドと同様高温高圧下で合成されているｃＢＮも低圧気相合成が可能と考えられる．ｃＢＮはダイヤモンドに次ぐ硬さをもち，しかも耐熱性や鉄族に対する化学的安定性などの点でダイヤモンドよりすぐれている．このため膜状のｃＢＮが合成できれば，鉄系材料の切削工具だけでなく高温用半導体などの分野への利用も可能となる．

本研究では，平行磁界中での熱陰極プラズマを使った反応性イオンプレーティング法によるｃＢＮ膜の合成を目的として，ＢＮ膜の構造に及ぼすイオン化電流や基板に印加した高周波(RF)電力などの影響について検討した．

2　実験方法

使用したイオンプレーティング装置は，熱陰極プラズマの安定化とイオン化率の向上を図るために，イオン化部に１対のマグネットを配置したものである．

圧力10^{-2}PaオーダのN_2＋Ar雰囲気中で，電子ビーム(EB)によりＢ(純度99.9%)を蒸発させてＢＮ膜を作製した．基板にはＳｉウェハーを用い，RF電力を印加した．前処理として，Arイオンボンバードを360ｓ施した．イオン化電圧は60Ｖ一定とし，基板に印加したRF電力，Ｂ蒸発速度(EB電力)，イオン化電流などを変化させて成膜した．基板加熱は行わなかったが，プラズマ，蒸発源からの輻射熱などにより，基板温度は573K以上と推測される．

得られたＢＮ膜は，EPMAによる状態分析とIR分析で調べた．

3　結果と考察

膜中のｃＢＮ含有量に及ぼすRF電力，イオン化電流の影響を調べた結果，RF電力が80W以上では，イオン化電流，RF電力の増大とともに膜中のｃＢＮ含有量が増加した．しかしRF電力が80W以下では，膜中にｃＢＮの生成はほとんど認められず，一方RF電力が大きい場合には，基板へのイオン衝撃による逆スパッタリングが優勢となり，成膜できなくなる．この成膜不能となるRF電力の値は，Ｂ蒸発速度が小さいほど低下する．Fig. 1は，イオン化電圧60Ｖ，イオン化電流14Ａ，Ar/N_2流量比 1.3の条件で，膜中のｃＢＮ含有量に及ぼすRF電力，EB電力(Ｂ蒸発速度)の影響を示したものである．ｃＢＮ含有量の多いＢＮ膜を得るためには，逆スパッタリングによる成膜不能領域と成膜可能領域との境界領域となるイオンプレーティング条件で成膜する必要がある．これは，成膜中のＡｒイオン衝撃によるサーマルスパイク効果が，ｃＢＮの生成に重要な役割を果たしていると考えられる．

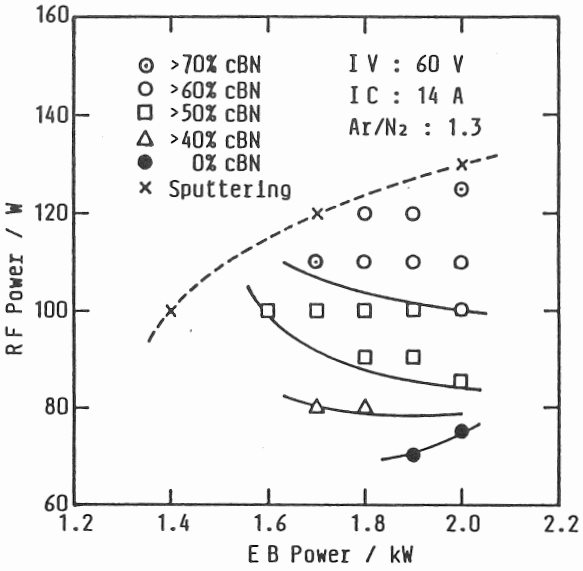


Fig. 1　Effects of RF power and EB power on cBN content of the BN film deposited by the ion plating method.

4．結　論

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るｃＢＮ膜の生成条件について検討した結果，70%以上ｃＢＮを含有するＢＮ膜の得られる条件が明かとなった．ｃＢＮの生成には，基板へのＡｒ イオン衝撃によるサーマルスパイク効果が重要な役割を果たしていると考えられる．

10. 生体模倣膜の作製と構造及び性質に関する研究

中川和治，藤村　庄*1，毛利信幸*1，勝矢良雄*1，井上守正*1，新井祥文*1

皮革工業指導所，＊1　開発部

1　目　的

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．

①に関連して，分子認識素材であるクラウンエーテルの構造と認識能について検討を加えた．

2　実験方法

2．1　試薬及び装置

ピクリン酸，ランタノイドの炭酸塩と酸化物，ベンゾ-15-クラウン-5(B15C5)，ジベンゾ-18-クラウン-6(DB18C6）及びジベンゾ-24-クラウン-8(DB24C8)は市販品をそのまま使用した．吸光度の測定は日立228型分光光度計で行った．

2．2　溶媒抽出

0.06Mのクラウンエーテルのジクロロメタン溶液と合成した 0.003Mのランタノイドピクラート水溶液の等容量(10cm³)を三角フラスコに入れ，25.0±0.2℃に調節した東洋インキュベーターで40分間激しく振とうした．2相を分離後，真空乾燥したジクロロメタン相を水または水とアセトニトリル(1：2混合物)で希釈し，ピクラート濃度を吸光度から求めた．

3　結果と考察

0.06MのB15C5,DB18C6及びDB24C8による軽ランタノイドピクラート(La～Gd)水溶液の溶媒抽出結果を 15-クラウン-5(15C5) と 18-クラウン-6(18C6) の値とともにTabel 1に示す．DB18C6の%抽出率は18C6に比べてこの配位子濃度では著しく低い．これは2つの隣接するベンゾ置換基の直接的な共役により4つのドナー酸素の電子密度が減少するためであろう．軽ランタノイド系列を通じて抽出率の変化のプロフィルは2つのジベンゾクラウンエーテル間で明らかに異なる．これは抽出過程におけるクラウンエーテル空孔とカチオン直径の間のサイズフィットの違いによると考えられる．一方，2つのジベンゾクラウンエーテルに比べて,B15C5は非置換の15C5に近い錯形成挙動を示した.B15C5の高い抽出率は15C5に比べて剛直性と親油性が高いことに起因するのであろう．

Table 1　Solvent extraction of aqueous lanthanoid picrates[a)]

	% Extractability[b)]						
Ligand	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
Dibenzo-24-crown-8	1.9	2.5	3.0	3.3	3.8	3.3	2.6

a) Temperature 25.0±0.2℃; aqueous phase (10mℓ): [picrate]=0.003 M; organic phase (CH_2Cl_2, 10mℓ); [crown ether]=0.06M.

b) Extractabilities were determined by spectrophotometry at 354 nm or 363 nm.

11. プラズマ浸炭技術による表面硬化法に関する研究

岡本善四郎，奥野泰生，西羅正芳，永本正義，上月秀徳，後藤浩二，山田和俊，沖田耕三

機械金属工業指導所

1 目　的

プラズマ浸炭はプラズマ放電域で炭素をイオン化させ，処理品の表面に衝突させて浸炭する方法であり，クリーンで処理速度も早く，又従来の固形浸炭やガス浸炭で見られるような表面の酸化異常層が発生しない等の特徴を持っている．そのため特産金物製品である工具や刃物類に対してこれらフラズマ浸炭技術を適用し，高品質化を図ることが有望視されている．

そこで本研究では，従来の浸炭法では比較的難浸炭材料とされており，しかも金物材料としてもよく用いられている合金工具鋼やステンレス材料にプラズマ浸炭処理を行い，その処理条件と浸炭層の関係について検討した．

2 実　験

供試材としては市販のSKD11およびSUS420J$_2$，ならびにSUS304の８㎜丸棒３種類を用いた．これらの材料を予め表面酸化膜を除去するために#150エメリー紙で研磨した後プラズマ浸炭を行った．以上の試料について断面の表面組織試験及び表面分析，並びに硬さについて検討した．浸炭条件としては炉内を 0.3Torrまで排気した後，浸炭用ガスを導入しその状態において処理温度を950℃，1000℃，1050℃の３条件，処理時間を１hr，３hr，７hrの３条件を設定し処理を行った．

3 結果と考察

それぞれの条件で浸炭処理を行った試料について断面の組織試験を行った結果，SUS420J$_2$の材料では浸炭層の全域にわたって微細な球状炭化物の析出が認められるのに対してSUS304材では球状炭化物の他に網状炭化物が混在した混合組織であった． またSKD11では粗大化した炭化物が塊状となり0.02～0.05mmの白い帯状となって層が形成されていることが確認された．各処理温度における処理時間と浸炭層との関係をFig. 1 に示す．

SUS304ならびにSUS420J$_2$では浸炭層の厚さと浸炭時間との間で放物線則を満足する．またSUS304に比べて SUS420J$_2$の方が浸炭され易くなる．一方，SKD11の1000℃の長時間処理及び1050℃処理では処理時間が長くなるほど浸炭層厚さは放物線則を満足せず成長がやや緩和されたようになることがわかった．次に，それぞれの条件で処理した試料を0.1mm切削し，その時の切り屑を分析した結果，いずれの処理温度においても材料としてはSUS304，SKD11，SUS420J$_2$の順によく浸炭される．SKD11およびSUS420J$_2$ では３時間処理まで時間が長くなるほど表面の炭素濃度は増加するがそれ以上の７時間処理になればそれほど炭素濃度は増加しない．一方，SUS304では処理温度が高くなるほど，また処理時間が長くなるほど表面の炭素濃度が高くなり1050℃の７時間では５％以上に達することがわかった．

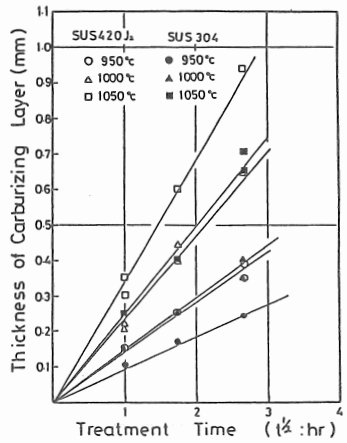


Fig. 1 Growth of carburizing layers at various temperatures

4 結　論

１）SUS420J$_2$はSUS304に比べて浸炭層が深く形成される．

２）表面の炭素濃度はSUS420J$_2$に比べてSUS304の方が高く，特に処理時間１時間以上ではそれが顕著にあらわれてくる．

12. 木質系繊維組織の可塑流動性の向上に関する研究

森　光正，角田和成，山口幸一

有機材料部

1　目　的

スギ，ヒノキは針葉樹であることから，それらの材表面は精緻で工芸的価値が高い．一方，比重が小さいことから，表面硬度が低く，傷がつきやすい欠点をもっている．そこで，水と熱を与え，木材に大きな可塑流動性を付与した後，圧縮し，表面硬度の向上を図っている．しかし，この圧密材は，水と熱が再び加わることにより，元の寸法に戻るため，製品として使用することができない．本研究では，アンモニアがこの回復を抑制する効果に着目し，ヒノキ背板材から回復の生じない圧密材を製造する方法について検討した．

2　実験方法

2．1　試験片

ヒノキ生材の背板部分から採取した寸法50(接線方向)×50(繊維方向)×20(半径方向，厚さ)mmの試験片の木口面に，直径２mm，深さ20mmの内部温度測定孔を設けた後，デシケータ中に入れ，減圧状態でアンモニアガスを吸着させた．吸着処理を施したものおよび施していないものを，ポリプロピレン製の袋に入れ，密封した．

2．2　圧密材の作製

試験片の内部温度が，吸着処理を施したものについては95℃，処理を施していないものについては100 ℃に達するまでマイクロ波加熱を行った後，ホットプレスを用いて厚さが7.5 mmになるまで圧縮した．この時，熱盤温度を，処理を施したものについては150，175，200，225，250℃の５段階に，また，処理を施していないものについては175，200，225，250℃の４段階に，それぞれ制御し，試験片の内部温度が熱盤温度より20℃低い温度に達した時点でプレスを終了させ，圧密材を作製した．

2．3　回復試験

圧密材を100 ℃の沸騰水中に，厚さの回復が平衡状態に達するまで浸漬した後，厚さを測定した．

3　結果と考察

水と熱が加わることによって，圧密材が元の厚さに回復しようとする程度は，Fig. 1に示すように，熱盤温度が高いほど少なく，また，アンモニア吸着処理を施したものの方が，処理を施さなかったものに比べて少ない．

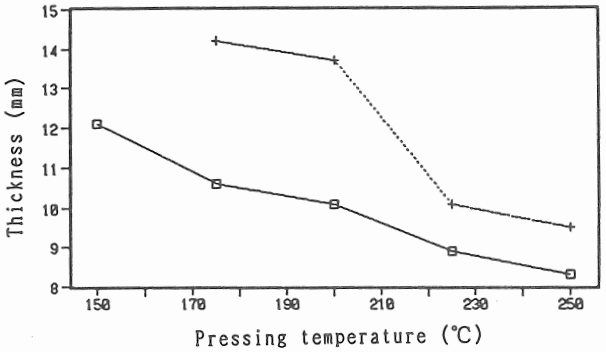


Fig. 1 Dependence of the thickness of compressed wood pieces after recovery in boiling water on pressing temperature. □: Ammonia treatment, +: Control.

水と熱によって木材を可塑化した後，変形させ，さらに乾燥することにより変形を固定すると，変形したセルロースには弾性エネルギーが貯えらることになる．水と熱が再び加わると，ヘミセルロースおよびリグニンが軟化するため，セルロースに貯えられた弾性エネルギーが解放され，変形が回復する．

可塑剤に水だけを用い，圧密加工時に温度が高い場合，ヘミセルロースおよびリグニンの軟化の程度が大きくなるため，また，セルロースとヘミセルロース間をつなぐ水が急激に脱着し，両者の間に多数の空間が一時に生じるため，セルロースが流動できるようになる．この結果，セルロースに貯えられる弾性エネルギーの量が低下し，回復の程度が少なくなると考えられる．アンモニアを吸着させた場合は，アンモニアがセルロースの結晶領域に入り込み，この結果，先に述べたセルロースの流動が結晶領域にまで及ぶため，回復の程度が，可塑剤に水だけを用いた場合に比べて，少なくなると考えられる．

4　結　論

水と熱によるヒノキ圧密材の回復の程度は，圧密加工時の温度が高いほうが，また，可塑剤に水とアンモニアを用いたほうが，少なかった．

13. 組織制御によるチタン合金の特性向上に関する研究

稲葉輝彦，沖田耕三，林　行信[1]*，西岡敏明，山中　啓市，永本正義，柴原正文

機械金属工業指導所，＊1　無機材料部

1　目　的

チタン合金は，軽量かつ高強度でしかも耐食性に富むため，これまで主として航空海洋分野の材料として用いられてきた．しかしながら，最近では新しい組成を有した高強度なチタン合金が多く開発され，一般の工業用材料，医療用材料として適用範囲が広がりつつある．ところが，これらのチタン合金は，基礎的な熱処理特性あるいは強度特性に関しては不明な点が多く，県下特産工業製品への適用は困難な状況にある．そこで本研究は，チタン合金に冷間加工後時効処理を施したときの組織と機械的性質の関係について検討し，さらにチタン合金をより一層高強度化するための加工熱処理法を開発することを目的とした．

2　実験方法

供試材には，冷間での加工性に優れまた熱処理により強化可能なβ型チタン合金Ti-15V-3Cr-3Sn-3Alを用いた．試料はβ変態点以上の温度である 1073K で1.8ks(Arガス雰囲気)溶体化後水冷し，引続いて０％～80％の冷間圧延を施した．時効処理は，673K～873Kの各温度で0.6ks～86.4ksの種々の時間行った．なお，試料の昇温速度は３Ks^{-1}以上である．時効後の試料は，光学顕微鏡，走査型電子顕微鏡(SEM)ならびに透過型電子顕微鏡(TEM)により組織観察を行った．時効による硬さ変化は，ビッカース硬度計により行った．引張試験は，時効後に放電加工により作製した試験片を用いて，インストロン材料試験機によりクロスヘッド移動速度8.3$\mu m\ s^{-1}$で行った．

3　結果と考察

3.1　冷間加工組織

本合金を溶体化後冷間圧延すると，主としてすべりにより変形することが確認された．TEM によりこれらのすべり変形組織を観察すると，圧下率が５％と低い場合は，転位が極度に集中した直線的なすべり帯が認められ，また圧下率が80％と強圧延した場合はセル状転位組織が認められた．

3.2　時効硬化特性

時効硬化は，冷間圧延を施すことにより著しく短時間で起こるようになり，また到達する最高硬さは圧下率が増すにしたがって増加した．

3.3　時効組織

圧下率が50％以下では，ラス状形態のα相が特にすべり帯に優先的に析出し，(lathα＋β)２相組織が形成した．なおこれらのラス状α相は，いずれも母相であるβ相との間に Burgersの結晶学的方位関係[1] ($[\bar{1}11]\beta // [\bar{2}110]\alpha$, $(110)\beta // (0001)\alpha$)が認められた．一方，圧下率が80％以上の強圧延材では，等軸で微細なα粒とβ粒の２相からなる（α＋β)micro duplex 組織が形成した．α粒の大きさは，773K時効の場合約50nm，873K時効の場合約200nmであった．（lathα＋β)２相組織あるいは（α＋β)micro duplex 組織といった冷間圧延後の時効組織の顕著な変化は，加工したβ相の回復とα相析出の競合により生じたものと推察された．

3.4　引張試験

引張強さは圧下率が増加するにしたがって増大した．一方，伸びは圧下率が増加するにしたがって一旦低下するが，圧下率が50％以上では増大した．伸びの増大は，SEMによる破面観察により(α＋β)micro duplex 組織の形成によることが明らかになった．

4　結　論

本研究により得られた結論は以下の通りである．

１）冷間圧延後時効処理は，時効処理時間を大きく短縮することが可能である．

２）強圧延後時効処理すると，等軸微細なα粒とβ粒からなる(α＋β)micro duplex 組織が形成されるため，チタン合金を強靭化することが可能である．

参考文献

1) W.G.Burgers, Physica, 1, (1934), 561.

14. 高分子系糸加工剤の開発

礒野禎三，仙崎俊明，石川　齊，瀬川芳孝，中野恵之，角田和成*1

繊維工業指導所，＊1　有機材料部

1　目　的

綿糸及び綿系混紡糸の風合いの向上，機能の付加等について検討を行ってきている．

今回は，糸用染色機に対応できる吸尽法に適する糸加工技術を開発するために，簡易な連続式重合試験装置を試作し，この装置に適合する重合条件等についての検討を行い，高分子系の加工剤の開発および糸加工への応用について検討を行った．

2　実験方法

2．1　連続式重合装置の試作

ポンプヘッドを２個装備しているジーエルサイエンス㈱製PUD-24型プランジャーポンプを同相送りに改造したものと，㈱ノリタケカンパニー製T3-27型スタチックミキサーを組み合わせて，100℃以上の高温高圧下で使用可能な連続式重合装置を試作した．

2．2　重合

試作した連続式重合装置を用いた連続式重合と，丸型フラスコを用いたバッチ式重合を行った．

2．3　糸加工

試料として綿糸を用い，重合物の水溶液を調整し，㈱ニッセン製 1LUP-FE型チーズ染色機を用いて吸尽法により行った．加工後，オイリングを行った後，乾燥した．

2．4　測定

物理的特性は，敷島紡績㈱製ST-2000型全自動単糸強力試験機を用いて測定した．

3　結果と考察

今までの重合結果及び各種ポリマーを用いた糸加工の結果について検討し，今回はスチレン－メタクリル酸系及びスチレン－アクリルアミド系について研究を行った．

バッチ式重合の結果，スチレンーメタクリル酸系は重合中・重合後ともに均一な状態を保つため，連続重合が可能であると考えられる．そこで，スチレン－メタクリル酸系の共重合を，試作した簡易な連続式重合装置を用いて行った．一方，スチレン－アクリルアミド系はバッチ式で共重合を行った．

加工糸の引張強伸度をTable 1に，ヤング率の変化をFig. 1に示す．引張強さは，加工することにより，大きくなった．しかし，伸びは引張強さが大きくなるほど低下した．ヤング率の変化については，風合いに大きく影響すると考えられる低伸長時のヤング率がスチレン－メタクリル酸重合物では大きくなった．しかし，スチレン－アクリルアミド系では未処理糸とほぼ同様の傾向を示した．

Table 1 Mechanical properties of textured yarnes

No.	0	1	2	3
Styrene		10	20	20
Methacrylic acid		90	80	
Acrylamide				80
Tesile strength(N)	2.3	3.2	3.1	2.9
Elongation (%)	6.0	5.5	5.6	5.8

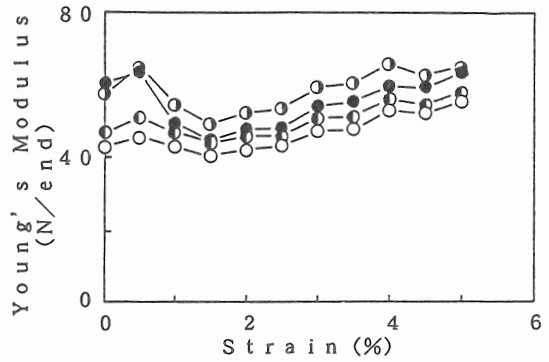


Fig. 1 Young's modulus curve

○：No. 0，○：No. 1，●：No. 2，○：No. 3

4　結　語

高分子系加工剤及びそれを用いた糸加工について検討した結果，高分子系糸加工剤を用いることにより，糸用染色機を用いた吸尽法による糸加工が可能であることが明らかとなった．今後，加工剤の合成方法，加工剤と糸物性の関係及び加工剤に応じた適切な加工法等について検討を行う予定である．

15. サイジングの革新化に関する研究

佐伯光哉，太田健一，小紫和彦，中野恵之

繊維工業指導所

1 目　的

たて糸糊付において，疎水性素材の糊付では糊の付着状態，接着性が問題になる．そこでサイジング中の糊付漕内で超音波を発生させ，超音波の浸透促進作用によって糊の付着改善を試みた．

2 実験方法

2．1　原材料

糸　：綿20番手単糸の原糸をそのまま用いた．

糊材：小麦澱粉，PVA(ポバール：重合度1800)

2．2　装置と糊付方法

実験に使用した超音波糊付装置の概略をFig. 1に示す．超音波発生装置の振動子の有効照射面積は 1200cm²であり，糸の被照射距離は糸を糊液中のローラでターンさせることで約120cmとした．超音波の周波数は28kHz，最高出力は1200Wで連続可変できる．糊付方法は，糸速度40 m/min，糊液温度50℃の条件で，Fig. 1のように糸を仕掛けて行った．

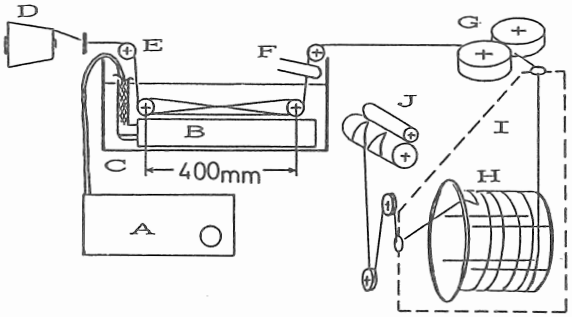


Fig. 1 Schematic of ultra sonic sizing machine
A. GENERATOR　B. TRANSDUCER　C. SIZING BOX
D. CHEESE　E. GUIDE ROLLOR　F. SQUEEZE DEVICE
G. SQUEEZE ROLLOR　H. REEL　I. DRY ROOM　J. WINDER

3 結果と考察

超音波糊付に適する糊材を選択するため，超音波照射時の糊液粘度の経時変化を測定した．PVA と澱粉の濃度10wt%の糊液について，出力300Wで超音波を30分間照射し，その後60分間の粘度の経時変化を測定した．その結果，小麦澱粉糊液は照射後５分で粘度の著しい低下が起こり，照射停止後も回復はみられなかった． PVAはある程度の粘度の低下を示すが照射停止60分後はもとの粘度まで回復した．そこで本実験では PVAを糊材として使用した．

着糊率と超音波の出力の関係は糊液の濃度によって異なるが，超音波出力が大きくなるにつれ着糊率は低下した．この時，出力が800Wの場合の着糊率は照射を行わない場合に対して約80%の着糊率になった．

引張試験結果の荷重－伸び曲線を伸びについて微分して得られる微分弾性値－伸び曲線より，試料糸の糊付効果を検討した．Fig. 2に濃度 6.0wt% のPVAの例を示す．

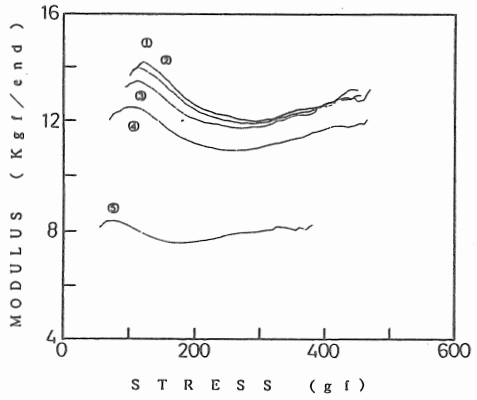


Fig. 2 Modulus vs. stress curves
Generator output power ①360W　②130W
③900W　④0W　⑤Orignal yarn (cotton 20s)

超音波を照射した場合，特に150gfまでの初期の弾性値が大きくなった．これは，超音波照射により糊漕中の繊維間に巻き込まれた気泡の除去，繊維表面での浸透作用によるものと考えられる． 但し900Wの場合の効果が小さいのは超音波の効果より着糊率の低下が大きいためである．このほか摩耗寿命についても効果が認められた．

4 結　論

糊の付着状態の改善のため，糊付に超音波を用いたところ，糊付試料糸の引張弾性値，摩擦寿命において超音波照射の効果が確認された．

16. 染着性の優れた浸透染色法に関する研究

中川和治・原田　修・水谷茂章・仙崎俊明*1

皮革工業指導所，＊1　繊維工業指導所

1　目　的

付加価値の高い皮革素材を作るための一つの方法として，製革業界では最近特に染色堅ろう性の改善が重要な課題となっている．染色堅ろう性の優れた皮革素材を製造するための一つの方法として，反応染料の活用が考えられる．一方，皮革の染色堅ろう性は加脂剤によっても影響されると報告されているが，反応染料を使用した場合の染色堅ろう性に及ぼす加脂剤の影響についてはあまり報告されてない．そこで，反応染料による染色革に2種類の市販加脂剤で処理した加脂革の堅ろう性について検討した．

2　実験方法

2．1　試料革及び使用薬品

北米産塩蔵成牛皮から常法に従って甲革用のクロム鞣製を施し，厚さを1㎜に調整した．クロム鞣し革の液中熱収縮温度は118℃，クロム含有量は無水物換算で5.19%(水分57.8%)であった．染料，リン酸化加脂剤及び硫酸化加脂剤は市販品をそのまま使用した．

2．2　評価

化学分析はJIS法に準じて行った．また，染色摩擦堅ろう性もJIS法に準じて色差ΔE(L*a*b*)を測定し，等級に換算した．

3　結果と考察

3．1　試料革の化学組成

リン酸化加脂剤(PO)の使用量を2，4，8，12%と増加させたとき，試料革中の脂肪分は使用量8%までは漸次増加した．一方，硫酸化油(SO)のみで加脂したときの脂肪分は，加脂剤の使用量とともに漸次増加した．POとSOを 3：1，1：1，1：3の割合で変化させると，POとSOのそれぞれを単独で使用したときの革中の脂肪分の和に近い．したがって，POとSOは競合しないと推察される．

3．2　染色摩擦堅ろう性

各試料革の染色摩擦堅ろう度試験の結果をTable 1に示す．POで加脂した試料の染色摩擦堅ろう性は革中の脂肪分とあまり相関を示さなかった．一方，SOで加脂した試料は湿潤・汗試験(A・B法)の変退色が革中の脂肪分の増加とともに低下した．SOは親水性であるため，革中の脂肪分の含有量の増加とともに革の親水性が増加し，堅ろう性が低下すると考えられる．POとSOの配合比を変えても堅ろう性はあまり影響されなかった．

Table 1. Dose of fatliquors and color fastness to rubbing[a)]

Sample number	Fatliquors Kind	Dose	Dry Color change	Dry Stain	Wet Color change	Wet Stain	Acidic sweat Color change	Acidic sweat Stain	Alkali sweat Color change	Alkali sweat Stain
1	phosphate	2	4	4-5	3	4	3-4	3	3	3
2	phosphate	4	4-5	4-5	4	4-5	3	3-4	3-4	2-3
3	phosphate	8	4-5	4-5	3-4	4-5	3	3	2-3	3
4	phosphate	12	4-5	4-5	3	3	3	3	3	2-3
5	sulfate	2	4	4-5	4	2-3	4	2-3	4	2
6	sulfate	4	4	4-5	3	3	3-4	3	3	2-3
7	sulfate	8	4	4-5	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2
8	sulfate	12	2-3	4-5	2	2-3	2-3	2-3	2-3	2
9	phosphate sulfate	2 6	3-4	4-5	3	2-3	3	2-3	3	2
10	phosphate sulfate	4 4	3-4	4-5	3	3-4	2-3	3	3	2-3
11	phosphate sulfate	6 2	4-5	4-5	3	3	3	2-3	3	2-3

a) Ratings were determined from the color differences.

17. 脂質過酸化物酵素生産菌株の検索

山中克人，長谷川　勝*1，前川季義

開発部，＊ 有機材料部

1 目　的

最近，医学・食品分野において生体内外における過酸化脂質の作用が注目を集めている．例えば，過酸化脂質と老化の進行の関係や過度に食品として摂取したときの健康を害することへの影響，食品劣化化合物によるオフフレーバー発生の問題などである．

脂質の空気酸化を抑制するとともに，脂質過酸化物を還元して，元の脂質と同じ状態までクリーンアップする作用を持つ酵素を生産する微生物の分離と同定を目的として，有用菌株の検索を行った．

2 実験方法

2．1　微生物源と培地

微生物源としては，既に脂質過酸化物分解酵素の生成を報告[1]した当県産手延素麺を使用した．コロニーの出現のために寒天－手延素麺粉砕物－綿実油系平板シャーレ培地を，また，分離したコロニーの効果確認には，手延素麺粉砕物－綿実油(１～10%)培地上に接種した後28℃，14日間培養した．

2．2　過酸化物価測定

上記培養物をエチルアルコールで滅菌した後，油分をジエチルエーテルで抽出した．定法にて処理後，減圧乾燥を行い，油分の過酸化物価を測定した．

2．3　有用菌株の同定

２．２ において過酸化物価を抑制または減少させた菌株を光学顕微鏡下に観察を行い，その所属を決定した．

3 結　果

3．1　微生物の分離

手述素麺から28種の糸状菌と１種の放線菌が単離できた．15種は油脂の酸化を促進させたが，３種の糸状菌は酸化を抑制した．これらコロニーを繰り返し分離を試みたが，好結果は得られなかった．しかし，食塩濃度を変化させることにより，単一形状の糸状菌を分離することができた．以後の実験には，菌株No.B11-6を使用した．当菌株は光学顕微鏡観察により，糸状菌アスペルギルス属に属することが判明した．

3．2　菌株No.B11-6の酸化抑制効果

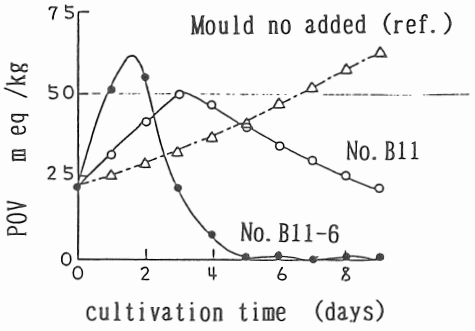


Fig.1　Fat POV produced to cultivation terms

Fig. １に菌株No.B11-6の培養経日変化を示した．培養初期は酸化促進的に作用していたが，時間の経過とともに過酸化物価は減少して５日後には０にまで減少したが，以後０～３の範囲で変動していた．

3．3　抽出酵素の酸化抑制効果

菌株No.B11-6から培養した酵素を分離[2]した．分離酵素を非酸化的雰囲気中で過酸化物価40meq/kgのオレイン酸メチルエステルに対して0.2%濃度で添加したとき，37℃，45分の反応後，その過酸化物価は８meq/kgまで急激に減少した．

4 結　論

脂質過酸化物分解酵素生産菌株を検索した結果，糸状菌アスペルギルス属(No.B11-6)が卓越した効果を持つ脂質過酸化物分解酵素生産性を示した．

参考文献

1)山中克人ら，昭和63年度業務報告書，95(1988).

2)J.Fukumoto, et.al., J.Gen.Appl.Microbiol, 10, 257(1964).

18. 切削工具の動剛性改善に関する研究

鞍谷文保，杉本　護，島津忠司，福地雄介，山本章裕，岸本　正，野崎峰男，安東隆志，山中啓市*1

生産技術部，＊1　機械金属工業指導所

1　はじめに

中ぐり加工等においては，工具を長く突き出した状態で加工することが多い．その場合に，工具の剛性不足等からびびり振動と呼ばれる工具と加工物間の相対振動が発生することがある．その振動は加工精度，加工効率等を著しく低下させる．そこで，振動の状況に応じて動剛性を自動的に可変してびびり振動を抑制する工具の開発を目的とし，そのための制振技術について研究する．

2　びびり振動抑制の考え方

びびり振動を抑制する方法として，工具に制振器（アクチュエータ（圧電素子）と質量からなる）を取付け，振動を打ち消すようにアクチュエータを駆動する（工具の動剛性を変化させる）方式を採用した[1]．アクチュエータの制御にはＬＱ制御理論[2]を用いた．Fig. 1に制御系の構成を示す．変位センサで制振対象（工具先端）の変位を測定し，コンピュータに取り込む．次に，ＬＱ制御プログラムで制御量（アクチュエータの駆動量）を計算する．その値を駆動アンプに出力することで，アクチュエータが振動を打ち消すような制振力を発生する．

3　シミュレーション

制御系のフィードバックゲインを決定するには，制振対象物の質量，剛性およびアクチュエータの発生力，そして制振性能に大きな影響を及ぼす重み係数と呼ばれる係数を定める必要がある．ここでは，重み係数（ωと表す）の制振効果に及ぼす影響を調べるためにシミュレーションを行った．例として，モデル工具に衝撃を加えたときの先端変位のシミュレーション結果をFig. 2(ａ)に示す．ωを小さくすれば短時間で制振できることがわかる．しかし，Fig. 2(ｂ)の制振力の結果では，ωを小さくすれば大きな制振力が必要となることがわかる．通常，アクチュエータの発生力には限界があるため，シミュレーションにより最大発生力と制振時間を基に最適な重み係数を決定する必要があると考えられる．

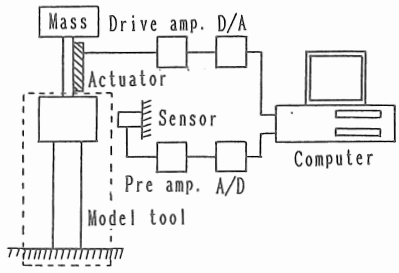
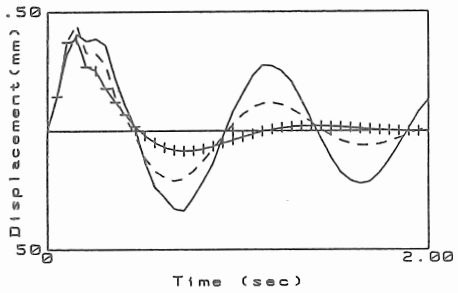


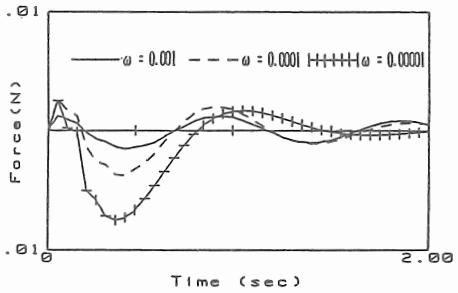
Fig. 1　Schematic of the control system.

4　まとめ

びびり振動を抑制するために，アクチュエータ（圧電素子）を用いた制振技術について研究した．そして，適正な制御系を設計するためにはシミュレーションが有効であることを示した．



(a)Displacement response



(b)Control force

Fig. 2　Effect of weighting coefficient, ω on displacement responses and control forces.

参考文献

1)滝田好宏，背戸一登，機論，52, C(1986), 3055.

2)高橋安人，ディジタル制御，岩波書店，(1987), 97.

19. CO_2レーザの利用技術の開発

有年雅敏，杉本　護[1*]，島津忠司[1*]，沖田耕三[*2]

企画情報部，＊1　生産技術部，＊2　機械金属工業指導所

1　目　的

機械部品の小型化・軽量化を図るため，薄板材の使用が増加している．汎用の薄板材に耐摩耗性を付与する方法として表面肉盛法があるが，現在厚板材の表面改質に活用されているプラズマ溶射法を薄板材に適用すると，薄板材が熱変形し，高精度の肉盛が困難である．このため，プラズマ溶射法よりも高品質の表面肉盛法の開発が要求されている．

本研究では，薄板材への表面肉盛技術を開発するための基礎研究として，高エネルギー密度熱源のCO_2レーザを用いて簡便でかつ分厚い表面改質層が得られる表面肉盛法について検討した．

2　実験方法

薄板材には，オーステナイト系ステンレス鋼(SUS304，板厚：1，2㎜)を用いた．ステンレス鋼表面に肉盛する金属として，NiとAlの混合粉末(重量比約6：1)を用いた．なお，NiとAlとの混合粉末をプラズマ溶射法と同様に高速でステンレス鋼に吹き付けると，混合粉末がレーザ照射部付近に飛散して，レーザ加工機の集光レンズを損傷する原因となる．そこで，本研究では混合粉末を圧粉体(厚さ：1㎜)にしたものをレーザ照射した．CO_2レーザの照射条件は，レーザ出力800W，レーザ移動速度：250～1000mm/min，シールドガスとしてHeを50L/min，焦点離れ距離を0.5mmとした．

3　実験結果

CO_2レーザを照射することによって 圧粉体と溶着したステンレス鋼の熱変形は非常に小さく，また圧粉体を使用したために表面肉盛層中に発生すると考えられた空孔の形成量は非常に少なかった，しかも肉盛層の厚さは圧粉体とほぼ同等であった．また，肉盛層全体を定量分析した結果，Ni，Alだけでなく Fe，Crが検出されており，溶融時にステンレス鋼が圧粉体中へ巻き込まれたものと考えられる．

肉盛層表面をX線回折した結果，耐摩耗性，耐熱性等に優れた金属間化合物Ni_3Al の回折ピークが認められた．そこで，Ni_3Alの形成状態を明らかにするため，肉盛層中の金属組織を観察し，その結果をFig. 1に示す．デンドライト状の初晶と，その近傍には共晶組織が認められた．Fig. 1 中の矢印1および2の部分を定量分析した結果，Niを64wt%，Alを8wt%，Feを21wt%，Crを7wt%含んでおり，この組成はNi-Al-Feの3元系状態図によればFeを固溶したNi_3Alであることが明らかになった．

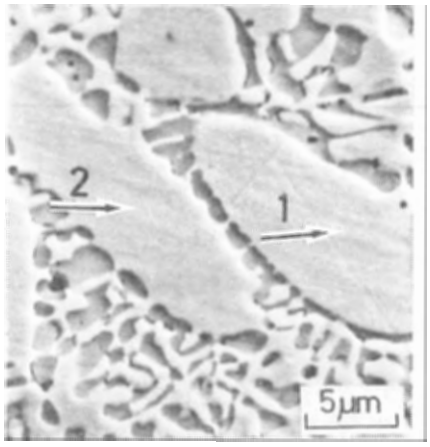


Fig. 1 Microstructure at overlay weld alloy by CO_2 laser.

表面肉盛層の板厚方向の硬度を測定した結果，溶着金属中の硬度H_Vは300～350であり，ステンレス鋼母材の硬度(H_V=180)よりもかなり高くなっていた．このことは，金属間化合物Ni_3Alを含む表面肉盛層の耐摩耗性が，ステンレス鋼よりも改善されることを示唆している．

4　結　言

CO_2レーザを用いた 薄板材への簡便な表面肉盛法について検討するため，ステンレス鋼板上にNiとAlとの圧粉体を置いてレーザ照射した結果，肉盛層中には空孔が非常に少なく，しかも圧粉体と同等の厚さをもつ肉盛層が得られた．また，ステンレス鋼よりも高硬度で耐摩耗性に優れた金属間化合物Ni_3Al を含んだ表面肉盛層が形成されることが明らかになった．

20. 単一モード光ファイバコネクタの高精度設計手法に関する研究

坂本豊和

電子部

1 はじめに

屈折率分布型レンズと単一モード光ファイバを一体化した光ファイバコネクタは，光通信のみならず光計測制御システムにおける簡便な光ファイバ接続に必要不可欠な光デバイスである．この光デバイスの従来の設計法では，屈折率分布型レンズの中心部のパラメータしか取り扱えない[1]．このため，光結合特性の理論値と測定値のずれは，光軸から遠ざかるほど大きくなる．

本研究では，このようなずれを低減するため，レンズ周辺部のパラメータを考慮した設計法の確立を試みた．

2 高精度化手法の提案

2.1 屈折率分布型レンズの屈折率分布

一般に，屈折率分布型レンズの屈折率分布n(r)は次式で表わされる．

$$n^2(r)=n_0^2\,[1-(gr)^2+h_4(gr)^4+\ldots] \qquad (1)$$

ただし，n_0：軸上屈折率，g：集束定数，h_4：4次屈折率分布係数，r：光軸からの距離である．

2.2 屈折率分布型レンズの光界分布

本高精度化手法では，屈折率分布型レンズ出射面での光界分布Ψとして，次のものを仮定した．

$$\Psi(r)=\Psi_0\exp(-r^2/2w^2)\exp[j(\phi_2 r^2+\phi_4 r^4)] \qquad (2)$$

ただし，Ψ_0：正規化定数，w：スポットサイズ，ϕ_2，ϕ_4：位相の2次および4次展開係数である．

3 屈折率分布型レンズの光界分布の導出

3.1 スポットサイズと位相

斜入射光線に対する子午光線方程式およびアイコナール方程式の1次摂動解[2]より，スポットサイズwおよび位相φは，それぞれ式(3)および(4)で与えられる．

$$gw=\frac{\lambda}{\pi n_0 w_0}\mathrm{sin}gZ \qquad (3)$$

$$\phi(r)=\phi_2(Z,g)r^2+\phi_4(Z,g,h_4)r^4 \qquad (4)$$

$$\phi_2(Z,g)=\frac{\pi n_0}{\lambda}g\tan gZ$$

$$\phi_4(Z,g,h_4)=\frac{\pi n_0}{\lambda}\frac{g^3}{\sin 5gZ}\left[-\frac{h_4}{2^6}\cos gZ\right.$$

$$\left.+\frac{17h_4}{2^5}\cos 3gZ-\frac{h_4}{2^6}\cos 5gZ+\frac{3}{8}(h_4-\frac{2}{3})gZ\sin gZ\right]$$

ただし，λ：真空中での光の波長，w_0：光ファイバのスポットサイズ，Z：レンズの長さである．

3.2 スポットサイズと位相の計算精度

Fig. 1に，本高精度化手法によるスポットサイズおよび位相の計算精度を示す．通常のレンズの長さgZ～π/2の場合，両者の計算精度は，それぞれ0.1μmおよび0.01波長以上であり，実用上充分高い．

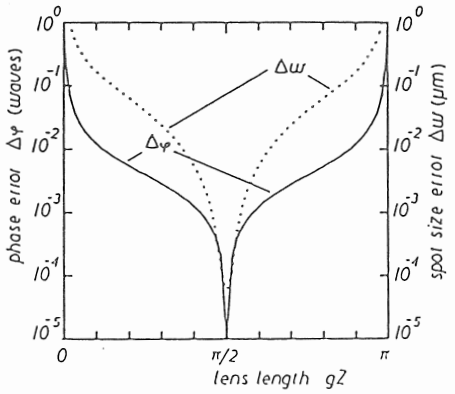


Fig. 1 Accuracy of the spotsize and the phase.

4 まとめ

本研究では，屈折率分布型レンズ周辺部のパラメータを考慮した単一モード光ファイバコネクタの設計法を提案した．

参考文献

1) W. L. Emkey and C. A. Jack, J. Lightwave Technol., LT-5, (1987), 1156.

2) T. Sakamoto, Appl. Opt., 25, (1986), 2613.

21. 地場産業のためのＣＧソフトデータの開発

真鍋元保，松浦信義，山本郁也，前川範幸*1

産業デザインセンター，＊1　企画情報部

1　目　的

地場産業のデザイン開発力の向上を図ることを目的に，先端技術導入の一つとしてコンピュータグラフィック(以下CG)の活用技術を研究し，対象とする業界におけるデザイン作業の省力化と高度化を図る．

CG活用技術の課題は，必要となる画像の製作と，データ入力作業である．対象業界の人手不足解消がこの研究のもう一つの課題であり，開発するCGシステムは，極力簡単な操作で運用されるものでなければならない．また同時に，各産業における専門技術的デザイン作業をCGのソフトデータとして置換することが必要である．

これらの解決を目的とし，改善を加えてきた現有システムにさらに改良を加え県下地場産業等中小企業の技術導入機器として有効なシステムの開発を行った．

2　実験方法

2．1　システムの構成

現有CGシステムに対し，デザインの最も重要な情報入力方法として，TV画像の活用と，普及率の高いビデオ機器との接続を可能とすることでデザイン用ツールとしての機能が格段に向上する．市販機器も質的向上がめざましいくCG画像データとしての利用が可能と思われる．

Fig.1 はシステム構成を示し，CG本体のRGB信号とTV，ビデオ装置のNTSC信号等の変換については，エンコーダを用いることで解決した．

2．2　CGソフトデータの製作

地場産業の対象業種として，豊岡鞄業界を選び，鞄製品と製作部材を資料として画像データに収録した．

3　結　論

3．1　CGへの画像情報入力と出力

相互の画面構成画素数の違いによる画質の変化およびモニターTV上の画面表示範囲の違いが認められるがシステムとしての作業効率，デザイン提示方法としてビジュアル化が可能となり，これらの情報をビデオ装置で出力出来ることからCGの活用と汎用性が格段と向上した．

3．2　地場産業におけるCGの活用

デザイン開発における産地の人材確保に苦慮する現状を打開し，デザインの基本となる専門技術をビジュアル化することによって，技術者の養成や，情報の収集が簡便化する．映像機器とCGの併用効果については様々の場面想定が提示出来ることとなり，デザインの開発力向上に対し，デザインの高度化，スピード対応，さらに技術者養成など実用的性能を付加することができた．

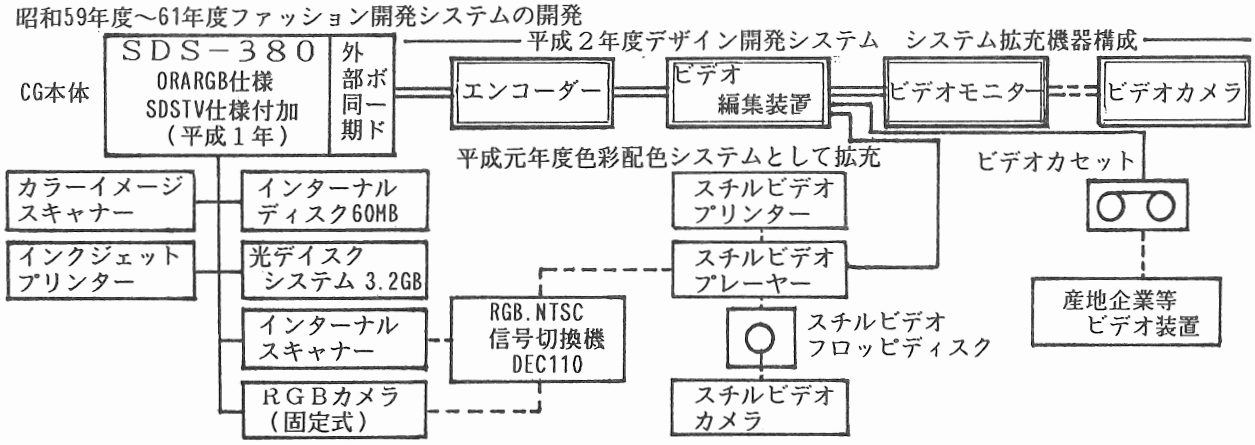


Fig.1 Apparatus of CG system.

22. 糸による先染織物デザイン技術の開発研究

古谷　稔，仙崎俊明，竹内茂樹，中野恵之，礒野禎三，松浦信義*1

繊維工業指導所，　＊1　産業デザインセンター

1　目　的

播州織産地では，素材(特に糸や仕上加工)の差別化が進んでおり，少ロット生産に対応したデザイン作成技術の合理化と差別化素材に対応した先染織物デザインの高度な表現技術の開発が緊急の課題である．

そこで，先染織物デザインの高度化を目的として「糸による先染織物デザイン技術の応用化研究（システムの開発)」と「差別化商品に対応したデザイン作成技術の開発(技術の開発)」の２点を中心に研究を実施した．

2　システムの開発

2．1　縞糸配列分析装置のシステム開発

この装置は，先染織物をデザインするのに必要な，デザイン要素の分析を目的とした装置である．

そこで，雑誌のグラビアや織物見本をデザインソースとして，柄の分析や色の抽出が可能なシステムの構成について検討した．

2．2　縞糸配列装置の開発

この装置に必要な機能は，糸を板に平行かつ一定間隔に巻き付けることである．

装置の開発を検討した結果，現有設備のストライプ作成装置[1)]と基本の駆動構造が類似していた．

そこで，ストライプ作成装置の駆動部(ステッピングモータによる駆動)を共有する付属装置として縞糸配列装置を設計した．

この装置の特徴は，Ｔ型ホールドにより位置ずれを起こさないようにしたもので，板のかけ替え(90度回転，３回以上)を行っても正確な位置決めが可能となった．

3　技術の開発

3．1　糸による先染織物デザインシステムの開発

本研究により開発した２つの装置を中心に，糸による先染織物デザイン技術の開発を行った．

その結果，次のようなデザイン開発のシステム化(Fig. 1)が考案できた．



Fig. 1 System of creative dsign

4　結　論

今回開発したシステムと作成技術は，糸巻デザイン技術として，欧州ではすでに表現技術[2)]として取り入れられている．本研究では，この技術を改良し，産地に適合したデザイン開発システムとして，良好な結果を得ることができた．このことにより，差別化の表現(かすり糸やスラブ糸等の意匠撚糸を使ったデザイン）が飛躍的に向上した．また，産地の一部に導入されている従来の糸巻デザインシステムでも，この技術を用いれば，差別化の表現が可能である．

参考文献

1)古谷稔，小紫和彦，兵繊指研究報告，26,12(1989).

2)山本竜一，カラーデザイン，391,19(1986).

23. 海外産ウェットブルー利用技術の実用化

志方　徹，安藤博美，佐伯　靖，水谷茂章

皮革工業指導所

1　目　的

県内の製革業にとって排水処理への対応が重要な課題であり，その対策の一つとして海外産ウェットブルーの活用が考えられる．しかし，製品革の品質はウェットブルーの性状に大いに影響を受けることから，その導入促進を図る上で個々のタンナーの製品革に適したウェットブルーを利用することが不可欠であると考えられる．また，この他にも海外産ウェットブルーは県内の製革市場に対し，種々の問題を抱えているのが現状である．そこで平成元年度，海外産ウェットブルーと県内で調製されたウェットブルーとの性状比較を行った．本年度は海外産ウェットブルーが特に活用が困難とされるソフト革について水戻し処理の効果を検討した．

2　実験方法

2．1　海外産ウェットブルーの水戻し処理

米国産ウェットブルーを厚さ1㎜に調整した後，水戻し処理を行った．即ち，革の重量に対して水200%(20℃)で10分間水洗，次いで水200%(60℃)と次に示す薬剤を添加し，3時間処理した後，水200%(20℃)で10分間水洗した．なお，対照として水 200%(20℃)で30分間水洗(実験5)を行った．

Design of experiment

Exp. No.	Treatments		Dose of agent *
1	No addition	−	−
2	Acid−enzyme	Sumizyme AP	0.2%
3	Surfactant agent	Cismollan BH	0.2%
4	Fatliquoring agent	Catalix L	3.0%
5	Only washing (30min)	−	−

＊ % : by weight on wet blue hide

2．2　化学分析と面積収量の測定

水戻し処理におけるウェットブルーと排水中のクロム量及び革の面積変化を測定した。

2．3　機械的性質の測定

水戻し処理を行ったウェットブルーのバット部より試料を採取し，水分を60%に調整した湿潤革と通常のトグル張り乾燥を行った革について，その柔軟性評価をガーレ法剛軟度及び10%伸長繰返し応力－ひずみ試験で行った．

3　結果と考察

3．1　水戻し処理革及び排水の化学分析

水戻し処理を行ったウェットブルーの灰分は5.7～7.9%であり，処理前の13.1%に比べ著しく減少，皮質分は81.6%から83.5～88.4%と増加した．一方，排水のクロム濃度は0.25～0.43 Cr_2O_3g/ℓであった．

3．2　水戻し処理における革の面積変化

水戻し処理による革の面積はシェービング革を 100とした場合，水洗のみでは水絞り革 103%，トグル張り乾燥革111%，そして再鞣し革で 109～118%と変化した．一方，酸性酵素を使用したものは，107%，120%，119～130%となり面積収量が増大した．なお，界面活性剤及び加脂剤処理についても同様の結果を得た．

3．3　機械的性質

水戻し処理後トグル張り乾燥を行うと，柔軟性は薬剤を添加した場合，無添加のものに比べ硬くなる結果を示した．このことは薬剤を使用した場合，トグル張り乾燥において繊維間の膠着が生じたためと推察される．しかしながら，湿潤革については，無添加のものに比べ柔軟になることが認められた．

4　結　論

海外産ウェットブルーのソフト革への適用を図ることを目的に水戻し条件の効果を検討した．その結果，水戻し処理において酸性酵素や界面活性剤を添加することで，ウェットブルーのソフト化を図ることができ，面積収量も増大することが認められた．

24. リン酸塩処理によるホルムアルデヒド鞣し革の再鞣

有馬純治，松下　啓，岸部正行，杉田正見

皮革工業指導所

1　目　的

クロム排出規制の強化などの環境問題あるいは省資源の観点からクロム削減が課題となっている．これまで省クロム・非クロム鞣し法の開発は世界各国で行われ，タンニンが均一に革の中心部まで浸透我国においても日本皮革技術協会を中心として研究が行れてきた．これらの基本的な考え方をもとにして，非クロム鞣しについて，武道具用床革の製造に開発されたリン酸塩－ホルムアルデヒド鞣し[1]によるウェットホワイト(PF革)の各種用途別革への実用化を図るために，植物タンニンにの再鞣について検討を加えた．

2　実験方法

2．1　試　料

原料皮として北米産塩蔵成牛皮を用い，甲革用の脱毛工程を経て分割された石灰漬裸皮をりん酸塩処理とホルムアルデヒド(FA)鞣しを行った．リン酸塩処理はリン酸一ナトリウムを石灰漬裸皮重量に対して２％使用し25℃で３時間行った．次に，同浴にてFA(35％溶液)を添加し，３時間鞣しを行った．一夜馬掛けした後，水絞り，シェービングしてPF革として保存した．シェービング厚度1.6 mmのPF革半裁２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25％を用いて再鞣を行い，ヘビーレタン革を調製した．なお，対照として４％クロム鞣革を用いてヘビーレタン革を調製した．

2．2　測定

革の化学分析と物理試験はJIS法に準じて行った．

通気速度はＢ型ガーレ式デンソメータを使用して測定し，革の単位体積あたりを空気が通過する速度($m\ell/sec/cm^3$)で表わした．見かけ密度は革の単位体積当たりの重量を測定して算出した．動的粘弾性測定は㈱レオロジ製レオスペクトラーDVE-Ⅲを使用し，圧縮モードで，周波数10Hz，１～80μｍの歪みを加え，室温で行った．外観の官能検査は日本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

リン酸塩－FA鞣しによるPF革の植物タンニンによる再鞣を検討した結果，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は90分以上必要としたが，PF革は60～70分で浸透した．化学分析では，PF革は対照革にくらべて脂肪分が低く，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FA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FA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，柔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も一致した．次に，見かけ密度はFA添加量の増加とともに減少し，それにともなって，通気速度は増加し，それぞれ対照革の値に近づいた．通気速度は革の交絡線維の解繊および充填物の粒子系や充填性の度合いによって変化するものと考えると，この実験系においては結合タンニンの量がほぼ一定であるので，その変化は少なくわずかにクロムを含んだ対照革において，通気速度が遅い結果を示した．このことより，PF法を予備鞣しとして用いる場合にはFAの使用量を１％以下の方が，革の物理強度を高めるものと考えられる．

革の液中熱収縮温度(Ts)は対照革では 100℃以上あったが，ウェットホワイト革のヘビーレタン革は84～90℃であった．鞄やベルトなどのように加工時に熱処理しないものであれば実用上問題はないと考える．

以上のことより，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ロールできると考えられる．

参考文献

1)有馬純治，松下　啓，岸部正行，志方　徹，杉田正見，岡田正七，皮革化学，34,215(1989).

25. 水溶性硫化染料によるクロム革の染色

有馬純治，松下啓，杉田正見

皮革工業指導所

1 目　的

消費者ニーズの多様化から革衣料は他素材との複合化製品が多くなり，しばしば革の変色，色移行，ドライクリーニング時でのトラブルなどが発生している．そのため革の耐光性，耐洗濯性，耐摩擦性を高めることが重要な課題となっている．しかし，革の染色は一般的に酸性染料や直接染料で染色されており，必ずしも染色堅ろう性は高くないのが現実である．

最近，染色堅牢性を高めるために反応性染料や硫化染料による染色法が検討されるようになってきた．

硫化染料は還元剤を必要としない水溶性硫化染料が開発され，革の染色に一部黒などの浸透染色用として他の染料と共に使用されているが，硫化染料のみによる染色法は未だ実用化されていない．そこで，水溶性硫化染料による染色法の実用化を図るために，特に染色堅ろう性を必要とする衣料革の染色技術について検討した．

2 実験方法

2.1 染　色

試料革は衣料用クロム革２枚を１組として用い，温度調節付きの試験用ステンレスドラム(ドイツ Specht社製VGI)を使用して染色試験を行った.染料はグルコース(染料の1/2量)と共に温湯で溶解した．染色の手順は試料革を水洗後，ｐＨを6.5～7.0に調節して，所定量の溶解した染料溶液を加えて，60分間浸透染色を行い，次にギ酸でpHを調整して水洗で酸化処理し染料の固定化を行った．濃色染めの場合は引続きカチオン系固着剤を用いて処理した後，再度，染色・加脂を行った．加脂は通常の加脂剤と柔軟剤の組み合わせで行った．

水洗後馬掛け，がら干し，味とり，バタ振り，空打ちして，ネット張り乾燥を行い試験用染色革とした．

2.2 化学分析および物理試験

試験用染色革と染色前の革について，JIS K 6550およびJIS K 6552に準じてそれぞれ化学分析と物理試験を行った．

2.3 評　価

染色革についてJIS K 6552に準じてウェットクリーニングとドライクリーニング甲法(パークレン)並びに酸性人工汗液(汗Ａ法と略す）及びアルカリ性人工汗液(汗Ｂ法と略す）によるクリーニングを行い，革の変色と各種繊維の交織布(JIS交織Ａ号)への汚染を評価した．

3 結果と考察

3.1 染色に及ぼす中和および温度の影響

浸透染色の場合，試験革のｐＨは 6.5～7.0 が最適であった．革中のｐＨを均一にすると染料は中心部まで浸透し均染性の良好な染色革が得られた．試験革のｐＨが6.5以下の低い条件で,特に黒色染料は染色時間が長くなると脱硫を起こして分解し，染料濃度が低下するので注意する必要があった．

染色時の浴温度は酸性染料の染色と同様に低温（常温で行うと容易に革の中心部まで浸透した．また，染色時のpHは中性から弱アルカリ領域にあるが，染色革からのクロムの溶脱は見られず，風合いや機械的性質に悪影響を及ぼさないことが明らかとなった．

3.2 染色革の洗濯堅ろう性

クリーニング試験は黒色，茶色，青色の革について試験した．その結果，革の変退色はいずれも５級であった交織布への汚染はウェットクリーニング，汗Ａ及び汗Ｂ液でのクリーニングではいずれの色も全交織布に対して黒色と青色は 4-5級，茶色は５級で，色移行はほとんど見られなかった．ドライクリーニングついては黒色で３～４級，青色で3-4～４級茶色で4-5級を示し，ウェットクリーニングに比べて１ランク程度低い評価であった．なお，黒色は酸性染料とウェット及びドライクリーニングについて対比した．その結果ウェットクリーニングでは綿，ビニロン，そ毛糸及び生糸に対する汚染が硫化染料 4-5級，酸性染料は 2-3級，２級で４～５ランクの差があった．ドライクリーニングにおいても同様に３～５ランク高い評価が得られ洗濯堅ろう性の優れていることが明らかになった．

26. 短繊維強化複合体の開発

奥村城次郎，森　勝，尾野凱生*1，山口幸一

有機材料部，＊1　電子部

1　目　的

短繊維を用いたゴム／繊維複合体は長繊維複合体に比べて強度は高くないが，形状保持性に優れ，弾性率などの制御が可能である．また，加工面でも長繊維のような特殊な加工機は必要なく，通常の加工機で成形加工が可能であるなどの特長がある．短繊維によるゴムの補強は複合体に短繊維の強度とゴムの柔軟性を付与するため，低伸びで高弾性率を有し，異方性などの機械的性質，経済性などの向上も期待されている．

一方，アラミド繊維，特にケブラー繊維はフィブリル化しやすいことから，表面処理を行わなくてもゴムとの複合化に有効であることを明らかにしてきた．すなわち，ニトリルゴム，カルボキシル変性ニトリルゴム及び天然ゴムとケブラー繊維との複合体の諸特性が優れていることはすでに報告した．本研究では，ベースポリマーとしてエチレン・プロピレンゴム(EPDM)を用いて，ケブラー繊維との混練による複合化について検討した．

2　実験方法

EPDMとして住友化学工業㈱製のEsprene505，アラミド繊維としてケブラー繊維（東レ㈱ーDu Pont 社製Kevlar＃29，繊維長５mm，繊維直径12μm)を用いた．

EPDMとケブラー繊維の混練はバンバリーミキサー(中田造機㈱製，容量1.1ℓ，回転数91rpm)を用いて行った．得られた混練物はオープンロールで加硫剤を配合後厚さ２mmのシートとし，さらにプレス成形により成形して複合体試料とした．

3　結果と考察

EPDMとケブラー繊維の混練はバンバリーミキサーを用いて行ったが，ニトリルゴムなどと同様の方法ではケブラー繊維がゴム中に混入，分散せず，粉末化しやすかった．しかし，バンバリーミキサーへの投入量を77%まで増加させることにより，８vol%の繊維混入体が得られることが分かった．複合体の加硫物の応力ーひずみ曲線より，EPDMのみではロール列理方向とロール直角方向ではほぼ同様の傾向を示した．しかし，ケブラー繊維を８vol% 混入した複合体のロール列理方向ではロール直角方向よりも応力は高く，ロール列理方向では14MPaの引張強さとなった．また，低伸び域において応力は高くなり，特に，ロール列理方向では高くなった．このロール列理方向とロール直角方向で強度，弾性率に大きな差があるのは，混練物のシート出し時にアラミド繊維がロール列理方向へ配向したため，異方性が発現したものと推察される．

このように，適正な混練条件を設定することにより，EPDMとケブラー繊維を高せん断下で混練すると，低伸び域において高弾性率を有する短繊維強化ゴム複合体が得られた．

以上のように，EPDMなど各種ゴムと繊維の複合体の開発について検討した結果，次のことが明らかになった．

（1）アラミド繊維がミクロフィブリル構造である利点を活用して，高せん断下でゴムと混練することで短繊維が切断，フィブリル化し，高強度，高弾性率及び高靭性の短繊維強化ゴム複合体が得られた．また，混練時間とともにフィブリル化が進行し，ゴム複合体中で列理方向に配向してその複合体を異方性にし，かつ複合体を高強度，高弾性率にし，補強効果を高めた．

（2）アラミド繊維の表面処理が不必要であった．

（3）極性ゴム，特にカルボキシル変性ニトリルゴム，ニトリルゴムなどのニトリル基あるいはカルボキシル基などの官能基を有するものは，フィブリル化繊維表面との相互作用が生じ，補強効果が大きくなった．

（4）天然ゴムやEPDMなどの無極性ゴムでもアラミド繊維との複合化で強度，弾性率の優れた繊維強化ゴム複合体が得られた．

（5）アラミド繊維の中でもここで使用したケブラー繊維は補強効果があるが，帝人㈱製「テクノーラ」はこの条件下ではフィブリル化せず，補強効果はなかった．また，ケブラー繊維でもあらかじめフィブリル化したものでは，補強効果は認められなかった．

27. 酵素固定化多孔質膜における反応系計算モデルの開発

阪本英男，藤村　庄，隅田　卓，新井祥文

開発部

1　目　的

バイオテクノロジーの分野では，酵素を用いるプロセスにおいて，食品等の有用物質を高い効率で生産する技術が注目されている．

酵素反応を行わせるためのバイオリアクターとして多孔質媒質を用いる方法がありこの方法によると，目的生成物を得るにあたり，酵素の反復使用が可能であるため酵素の効率的な使用が可能であるが，ここでの反応を効率的に行わせるには多孔質媒質を流れる反応溶液の流れが酵素反応に与える影響を把握する必要がある．

そこで，多孔質媒質中における酵素反応に対する影響を検討するため，多孔質流れの解析について検討する．

2　一般的な流れについて

流れはレイノルズ数により特徴付けられ，レイノルズ数が小さい程，流れは安定し(層流)，大きい程流れは乱れる(乱流)性質を示すことが知られている．

また流れは，流れを記述する基礎方程式を解くことにより，任意の位置における流速や圧力等の物理量を得ることができる．

非圧縮流体の流れを解くための基礎方程式として，(1)のように表わされる連続の式

$$\rho / t + \nabla \cdot \rho u = 0 \qquad (1)$$

と，(2)のように表される運動方程式がある．

$$(\rho u)/ t + \nabla \cdot (\rho u u - T) = 0 \qquad (2)$$

ここで，ρは流体の密度であり，$\nabla \cdot$は流体要素の物理的な発散を表わす微分演算子である．

uは流速を表わす．

$\rho u u$はテンソルを表わす．

Tは流体に作用する応力テンソルである．

(1)，(2)の2つの方程式を解くことにより，すべての非圧縮流体の任意の位置における流れを解析することができる．

3　多孔質媒質中における流れについて

多孔質媒質中における流れについても，流れの基礎方程式(1)，(2)を解くことにより解析することができるが，多孔質中では流速は遅く，レイノルズ数は低いことが知られており，多孔質媒質をバイオリアクターとして用いる場合のレイノルズ数は大ざっぱに見積って，～0.0001程度であった．このような多孔質媒質中の流れは，実験的に得られたDarcy の法則に従うとされているが，これによると多孔質媒質を表す形状関数を与える必要があり，ここで用いる多孔質媒質の溶液の流路の形状は，非常に複雑な形状であること，酵素が固定化された多孔質媒質内壁に対する基質を運ぶ個々の流れを解析する必要があることから，Darcyの式の適用は困難である．

さらに，レイノルズ数が低いことから乱流の発生は考えられず，分岐による溶液の運搬が基質の酵素の固定壁との会合頻度を高めることにより，高い効率で酵素反応を起こす可能性が考えられる．

そこで，分岐管の交差部分周辺での流れの分布を解析することが必要があるという結論を得た．

参考文献

1)渡辺ら，固定化酵素膜を用いたフラクトオリゴ糖を含有する甘味料の製造法，特許公開平成1-174395

2)棚橋，基礎流体工学入門　基礎方程式の誘導とその応用，コロナ社，(1985),p.131.

28. 蛋白質の利用と機能化技術に関する研究

安井三雄，隅田　卓，前川季義，新井祥文

開発部

1　目　的

最近，蛋白質の優れた生体適合性，風合い，感触，難燃特性など，多彩な機能性が見直されている．この興味深い蛋白の活用法としては，現在機能性付与剤的な観点から各界が関心を寄せ，合成高分子を蛋白質で複合化させた新しい機能性素材の開発を試みている．しかし，未だ満足できる結果は得られていない．この原因は，両者が単なる混合物のためで，この問題を解決するためには蛋白質と合成高分子を共有結合させることが重要と考えられる．そこで，筆者らは過去にゼラチンを微粉末化して，溶媒を使わない機械的混練によるメカノケミカル反応で天然高分子を合成高分子に少量結合させた．その結果，優れた風合いや吸・放湿性機能を見出した．

しかし，この手法で製造される複合体は合成高分子をマトリックスとしたものに限定され，この機能性や用途にも限界がある．そこで，ゼラチンと合成高分子との結合量を任意に変化できるような反応性ゼラチンの開発を目指した．本報告では，この問題へのアプローチとして，ゼラチン分子中に多数存在する活性な側鎖に着目して，反応性ゼラチンの合成を検討した．

2　実験方法

2．1　反応性ゼラチンの合成

まず，アスパラギン酸(以下Aspと略記)，およびグルタミン酸(以下，Gluと略記)約719mg(5.83mM)に相当するゼラチン5gを反応容器に入れ、蒸留水20mlで溶解した．次に，６NHCl数滴を加えてpH3とした後，５mlのアリルアルコールを加えて密栓し，40 ℃， 24hr反応させた．ついで，過剰の水，および未反応のアルコールを蒸発させ，さらに，90℃，24hr減圧乾燥を行った後，重量測定法(重量法と名付ける)で，修飾に関与したアルコール量{X}を算出した．ゼラチンはコニカゼラチン(株)製の約十万のαゼラチンを用いた．

2．2　反応生成物のキャラクタリゼーション

得られた反応物がエステル結合を有しているか否かをフーリエ変換型赤外分光法，ヒドロキサム酸法，および重量変化の測定などによって調べた．また，中間体のアリル基が安定な状態でたんぱく質上で存在しているかどうかをオスミユウム染色法によって観察した．

3　結果と考察

得られた反応生成物について，ヒドロキサム酸法で発色を確認したところ赤紫色を呈し，また拡散反射法によるFT-IR測定においても 1724cm^{-1}にエステル結合の存在が示唆された．また，２％オスミュウム酸中でコントロールゼラチン，および反応生成物をそれぞれ処理すると，前者は変化がみられなかったが、後者は黒色の不溶物を形成し，二重結合の存在が確認できた．アルコールの修飾率(R%)はこの反応がエステル化と仮定すると，ゼラチン中のAsp，およびGlu残基と反応する理論アルコール量[Y]より，R=100X/Yと表せる．

そこで，ゼラチンとエステル化することで知られる数種のモノアルコールとアリルアルコールについて，Rの比較を行った．いずれも60％以上の修飾率を示した．また，繰り返し測定の再現性も良好であった．

これらの事実より，ゼラチンとの反応では,(Asp+Glu)残基数に相当する量のAllylOHが反応に関与し， 主にエステル結合を介し，側鎖に多くのアリル基を有したFig.１のような構造の反応性ゼラチンが得られるものと考えられる．定量的な確認も現在検討中である．

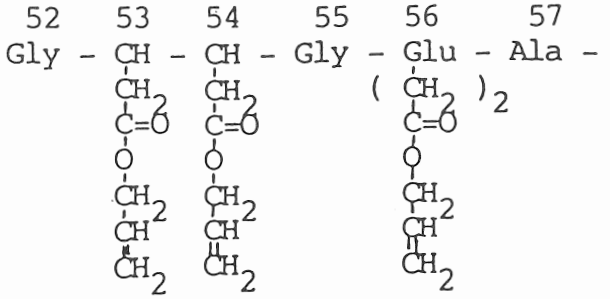


Fig.1 Proposed structure of the pertide macromer.

29. 舗道用粘土タイル素地の開発

河合　進，石間　健市

無機材料部

1　目　的

最近，リゾート開発，都市整備が各地で進められ，公園，街路等の公共施設を中心に都市空間の充実が図られている．その中で，従来コンクリートやアスファルトが主流である舗装材料に代わる材料として，透水性のある粘土質多孔材料が注目されている．本研究では，粘土焼成品の特性と粘土瓦製造技術を生かした新製品開発の一環として，粘土瓦用原土を用いて透水性を有し，舗道周辺環境の保全に効果を発揮する粘土タイルの製造条件および特性について検討した．

2　実験方法

2．1　原料

使用した原料は，粘土瓦不良品を５mm以下に粉砕して粗粒(2.5～５mm)，中粒(1.2～2.5mm)，細粒(0.4～1.2mm)に分級し，粒度調整を行った．結合剤としては，0.4mm以下の頁岩粘土粉末を用いた．

2．2　試料調製

頁岩粘土粉末を瓦粉砕物に対して10～40wt%配合し，水分７wt%を加えて半乾式プレス成形によりφ50ｘ25mmの大きさの試料を作製した．焼成は1000～1120℃の所定温度で１時間保持したのち，炉内で室温まで放冷した．

2．3　物性測定

焼成体の物性は全収縮率，かさ密度，吸水率，圧縮強度，透水係数について測定した．

3　結果と考察

3．1　成形性

半乾式プレス法による成形において，頁岩粘土粉末10%の添加では粒子の結合効果が小さく，脱型後の取り扱いが困難であった．20%以上の添加では，表面が平滑であり，粗粒子の脱落もなく良好な成形体が得られた．また，成形圧力を増加させると、10%の添加でも良好な成形体が得られるが，50kgf/cm² 以上の圧力では粗粒子の破壊が認められ，粒度構成の変化が予想されることから，成形圧力としては50kgf/cm² 以下が適当であると考えられる．

3．2　焼成体の物性

1000～1120℃で焼成したタイルの物性は，焼成温度の上昇とともに気孔率，吸水率，透水係数が低下し，全収縮率，かさ密度，圧縮強度は増大する傾向を示した。Table １に頁岩粘土30%添加素地を1080℃で焼成した粘土タイルの物性を示す．これらの物性は，各種廃棄物を原料とした透水タイルとほぼ同等のものであり，製品化が可能であると考えられる．

Table 1　Properties of clay tile

Total shlinkage （%）	1.6
Bulk density (g/cm³)	1.74
Apparent porosity （%）	20.9
Water absorption （%）	13.0
Compressive strength (kgf/cm²)	143
Coefficient of permiabirity (ml/h•cm²)	378

4　結　論

粘土瓦用原土及び瓦粉砕物を用いて透水性を有する粘土タイルの製造条件を検討した結果，次のことが明らかになった．

１）半乾式法による成形は，瓦粉砕物に対して頁岩粘土粉末20%以上の添加で可能であり，成形圧力としては50kgf/cm²以下が適当であった．

２）焼成体の物性は，気孔率，吸水率，透水係数が焼成温度の上昇とともに低下し，全収縮率，かさ密度，圧縮強度は増大する傾向を示した．

３）粘土タイルの製造は，原料粒度構成、粘土添加量，成形圧力，焼成温度を変えることによって制御でき，用途に応じた物性を有するタイルの製造が可能なことが明らかになった．

30. 無機材料の構造評価に関する研究

吉岡秀樹，赤松　信，林　行信，平井章夫，石間健市，河合　進，

高谷泰之，高橋輝男，富田友樹，柏井茂雄，石原マリ，元山宗之

無機材料部

1　目　的

先端金属材料，ニューセラミックス材料を作製，あるいは開発するために，従来用いられなかった，非平衡相や準安定相を積極的に活用する新しいプロセシング技術が用いられている．この過程における物質の組成と構造を明らかにすることが，要素技術として重要となってきている．本研究では，主としてX線を用いて材料を的確に分析し，金属間化合物や準安定相の評価に応用した．

2　散乱X線を利用したファンダメンタルパラメータ蛍光X線分析

ファンダメンタルパラメータ法(F•P法)は，蛍光X線の測定強度から物理定数を用いて理論的に試料組成を求める方法であり，コンピュータの普及に伴い，その利用は急速に広まってきている．通常F•P法は未知試料の組成に類似した標準試料を1点以上準備して行うが，F•P法の欠点は計算のために試料に存在する全ての元素からの蛍光X線強度を必要とすることにある．すなわち蛍光X線を発生しない水素やその測定が困難な炭素，窒素，酸素などを含む試料には適用できない．そこで本研究では，まず軽元素を含む試料について散乱強度比[コンプトン(非干渉性)／トムソン(干渉性)]と平均原子番号との関係を求めた．次に，未知組成の試料においてその強度比から平均原子番号Z_Rを求め，さらに各元素の強度からその濃度を大略求めて試料の平均原子番号Z_cを求めた．酸化物試料について，$Z_R - Z_c$の差を酸素としてF•P計算を行った結果，岩石等の主要成分で良好な結果を得ることができた．

3　ジルコニア準安定相の構造

CVD法によって基板温度823Kで作製したジルコニア膜及びゾル・ゲル法によって熱処理温度773K で作製したジルコニア粉末は，いずれも粒子が微細なためX線回折ピークの広がりが見られるが，立方晶蛍石型構造であった．また，いずれも処理温度を高くすると単斜晶に変化するため準安定相であることがわかった．回折ピークの位置から求めた格子定数は，0.5104nm(CVD法)，0.5111nm(ゾル・ゲル法)であった．これらの値は他の蛍石型酸化物の格子定数より著しく小さく，準安定相であるための特異な構造と言える．また，Fig. 1に示すようにこれらの格子定数は固相反応法によるカルシウム固溶ジルコニアの立方晶安定領域(0.13<x<0.18）の格子定数の延長線上にあり，準安定相に対してもベガード則が成り立つことがわかった．

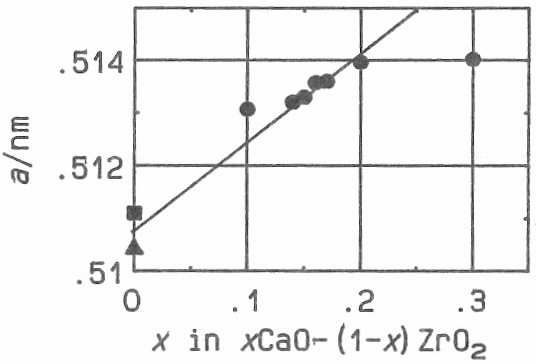


Fig. 1　Lattice constants of zirconium oxides and calcium stabilized zirconia prepared by CVD(▲), sol-gel(■), and sintering(●).

4　Al_3Ti金属間化合物

Al-25at%Ti 組成の素粉末混合粉および機械的合金(MA)処理処理粉末から，Al_3Ti 金属間化合物を合成時の析出相について検討した．素粉末では，Al，Tiが固相で存在する873Kの処理温度ではAl_3Tiおよび長周期構造の$Al_{24}Ti_8$の2相が析出するが，Alの融点より高温の973K以上では$Al_{24}Ti_8$はみとめられず Al_3Ti単相となった．一方，MA処理粉末では MA144ks以上の時 as MAでX線回折ピークはFCC構造のピークのみとなり，この粉末は素粉末より低い573Kの処理温度で$Al_{24}Ti_8$の単相に変化した．さらに，この$Al_{24}Ti_8$は，973Kの高温の処理でも析出が認められた．以上の結果から，Al，Tiの固相反応ではAl_3Tiより $Al_{24}Ti_8$のほうが析出しやすく，またこの$Al_{24}Ti_8$は973Kの温度でも準安定的に存在することが明らかになった．

31. 金型用アルミニウム合金鋳物の特性改善に関する研究

平井　章夫，柏井　茂雄，林　行信

無機材料部

1　緒　言

アルミニウム合金鋳物AC7Aは非熱処理型合金で耐食性に優れており，比較的高い強度とじん性を有している．しかし鋳造性が悪く，特に鋳造割れを生じやすい欠点を持っているため鋳放し状態で使用されているのが現状である．強度の向上には，結晶粒の微細化あるいは成分元素の調整等の方法が行われている．しかし，各種要因により必ずしも技術が確立されていない．

本研究は，アルミニウム合金鋳物の機械的性質の向上及び組織改善を目的として，合金鋳物AC7Aに結晶粒微細化元素としてTiを，あるいは強化元素であるNiを添加した場合の組織と機械的性質の検討を行った．

2　実験方法

市販のAC7A合金を基本とし，Ti及びNi元素の添加にはそれぞれAl-10wt%(以下%と略す)Ti母合金，Al-20%Ni母合金を用いた．溶解には黒鉛るつぼを用い，電気炉中で溶解した．溶解温度1023Kで被覆剤を添加・撹拌を行い，スラグを除去した．さらにArガスで180秒間バブリングして脱ガス後，973Kで金型に鋳込み供試材とした．この供試材から引張試験片を作製し，引張強さ，伸び，硬さ及びき裂の発生について検討を行った．また，鋳造組織，引張破面は，SEM及びEDXを用いて検討した．

3　実験結果及び考察

3．1　Ti添加の影響

AC7A合金鋳物にTiを添加した場合の結晶粒径の変化をFig．1に示す．無添加での結晶粒径は120μmであるが，Ti添加量0.3%以上で無添加の場合に比べて1/2の60μmの粒径となり，結晶粒の微細化効果が認められた．それに伴い引張強さ，硬さもわずかに向上したが，伸びは低下した．圧縮荷重のもとでのき裂の発生は，板状のAl_3Ti金属間化合物の析出相とマトリックスの界面にき裂が発生し，これが進展することが確認された．従って，伸びの低下の原因としては，マトリックスと界面の結合強度が低いことによるものと推察された．

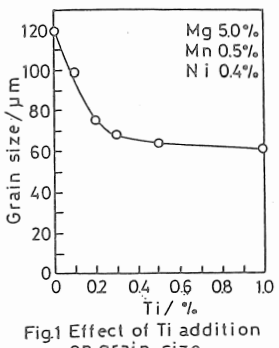


Fig.1 Effect of Ti addition on grain size.

3．2　Ni添加の影響

強化元素であるNiを添加した場合の引張強さ，伸び及び硬さの関係をFig．2に示す．引張強さは，Ni量が5%までは255～265MPaであるが，それ以上では低下した．伸びはNi量の増加とともに低下する傾向を示した．逆に硬さは向上することが明らかになった．この原因として，Ni添加量の増加とともに針状あるいは塊状のAl_3Ni金属間化合物の晶出の増加により引張強さ，伸びは低下したものと考えられた．圧縮試験においてもき裂の進展はTi の場合と同様の傾向を示した．

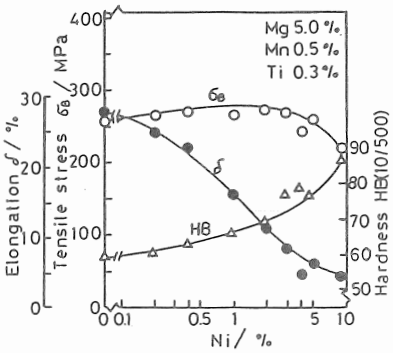


Fig.2 Effect of Ni addition on tensile stress, elongation and hardness

4　結　言

アルミニウム合金鋳物AC7AにNi，Ti元素を添加した合金鋳物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）Ti元素を添加することにより，結晶粒は微細になり，0.3%以上の添加では，無添加の場合に比べて1/2であった．

2）Ni元素を添加した場合，引張強度はわずかに改善され，5%以上では低下した．硬さは添加量とともに向上したが，伸びは低下した．

3）Ti，Ni元素を添加した合金鋳物の圧縮によるき裂は，金属間化合物の界面で起こる．この界面のき裂が合金の延性を低下させている．

32. 粉末材料を用いた高機能合金の開発に関する研究

兼吉　高宏*1，富田　友樹，高橋　輝男，高谷　泰之，林　行信

無機材料部，＊1　企画情報部

1　目　的

新材料として注目されている金属間化合物，複合材料は，耐食性，耐熱性，形状記憶特性，水素吸蔵特性，超伝導特性など従来の材料にはない優れた特性を有している．しかし，これらの材料は従来からの溶解法だけでは製造がかなり困難なため，最近では粉末材料を用いた新しい製造技術が試みられている．本研究では粉末材料を用いた高機能合金の開発を目的とし，機械的合金化(以下，MA)法により作製したCu-Al-Ni形状記憶合金の機械的特性，形状記憶特性ならびにﾌﾟﾗｽﾞﾏ粉体肉盛溶接(以下，PPW)法により作製したNbC粒子分散Ni-Cr-Fe肉盛合金の，高温酸化特性におよぼすﾏﾄﾘｯｸｽ組成とNbC配合比の影響について検討を行った．

2　実　験

Cu，Al，Niの素粉末を，Cu-14%Al-4%Ni(mass%)の組成に配合し，乾式ｱﾄﾗｲﾀｰによりAr雰囲気中でMA処理を行った．これらMA粉末を圧粉成形後ｽﾃﾝﾚｽｶﾌﾟｾﾙに封入し，熱間等方圧加圧(以下，HIP)処理によりﾊﾞﾙｸ材を作製した．さらに，HIP処理材は，1273Kで1.8ks 溶体化処理後，氷水中に焼入れた．HIP処理材の機械的特性および形状記憶特性について検討した．

市販のNbC粉末とNi-50mass%Cr粉末(粒径60～150μm)を用いて軟鋼板上にPPWを行い，種々のNbC配合比とﾏﾄﾘｯｸｽ組成を有する肉盛合金を作製した．高温酸化実験は乾燥大気中1173Kで18ks間加熱後，酸化重量変化を測定し，この操作を同一試料で6回繰り返した．酸化実験終了後，はく離した酸化皮膜の重量測定および酸化表面とはく離粉のX線回折を行った．

3　結果と考察

3．1　機械的特性

硬さ測定の結果では，MA処理時間に関係なくいずれのHIP処理材も溶解材とほぼ同じ硬さであった．

圧縮試験の結果では，溶製材が典型的な粒界破壊により破損しているのに対し，HIP処理材では顕著な粒界破壊は認められず，しかも強度が上昇した．この原因は，HIP処理材の平均結晶粒径が数μmと非常に微細であり，粒界破壊が抑制されたためであると考えられた．

3．2　形状記憶特性

HIP処理材の示差走査熱量(以下，DSC)曲線は溶製材に比べ全体にﾌﾞﾛｰﾄﾞとなり，ﾋﾟｰｸ値が著しく減少した．また，DSC曲線から求めたﾏﾙﾃﾝｻｲﾄ変態開始温度(Ms点)はMA処理時間の増加とともに低下することが判明した．HIP処理材のMs点の低下度△T(Ms点(HIP処理材)－Ms点(溶製材))と平均結晶粒径との関係を図に示す．Ms点は，平均結晶粒径の減少とともに直線的に低下し，Ms点と平均結晶粒径との間に相関関係が認められた．以上のことから，Ms点の低下の原因は結晶粒径の減少により結晶粒界が増加し，ﾏﾙﾃﾝｻｲﾄ変態に対する抑制力が大きくなったためと推定された．

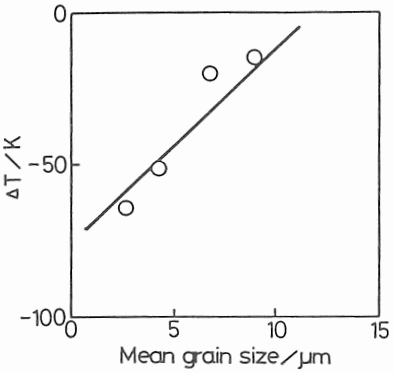


Fig.　Relation between ΔT and mean grain size.

3．3　高温酸化特性

肉盛合金中に分散したNbC粒子のうち，表面に露出したNbC粒子は820K以上の温度で急速に酸化されNb_2O_6に変化した．ﾏﾄﾘｯｸｽ中のCr含有量が25mass%以下の肉盛合金では，ﾏﾄﾘｯｸｽ表面にFe_2O_3と$Ni(CrFe)_2O_4$からなる厚い酸化皮膜が生成し，大きな酸化増量を生じた．この原因は酸化皮膜中に含まれるNbC粒子の酸化が，酸化皮膜のはく離を促進するためと考えられた．

一方，ﾏﾄﾘｯｸｽ中のCr含有量が25mass%以上の肉盛合金では，ﾏﾄﾘｯｸｽ表面ならびに酸化したNbC粒子(Nb_2O_5)とﾏﾄﾘｯｸｽとの境界部に，ち密で連続的なCr_2O_3の酸化皮膜が生成し，NbC配合比が高い場合でも優れた耐酸化性を発揮することが明らかになった．

33．アモルファス物質からのニューセラミックス材料の作製に関する研究

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

無機材料部，＊1　企画材料部

1　目　的

セラミックスは，一般に高温で焼結して製造するため，組織や組成が不均質であったり，不純物の混入による機能低下などの問題がある．本研究では，アモルファス物質やその熱処理によって生成する準安定相を利用することにより，均質，高純度で機能性に優れたニューセラミックス材料を低温で作製する技術を検討した．

2　$BaTiO_3$膜のディップ・コーティング

バリウムとチタンを含むアルコキシド溶液から基板を引き上げ，乾燥，熱処理する方法(ディップ・コーティング法)による$BaTiO_3$膜の作製について検討した．本法では，乾燥後の膜はアモルファスであるが，従来の焼結法より700℃ も低い処理温度600℃で$BaTiO_3$膜が生成した．膜厚は，溶液の粘度，引き上げ速度及びコーティング回数によって制御できた．基板の種類と熱処理温度を変えることにより誘電的性質は変化し，熱処理温度800℃で作製した膜はキュリー点による誘電率のピークを示すことから強誘電材料として利用できることがわかった．

3　ゾル・ゲル法による微粒子CaS：Ce含有シリカガラスの作製と蛍光特性

部分加水分解したテトラエトキシシランに，カルシウムとセリウムの硝酸塩を加えかくはん後，さらに加水分解を行い７日間放置してゲルを作製した．このゲルを加熱して得られたCaO含有シリカガラスを，H_2S中で熱処理してCaSを析出させた． ガラスの組成は，SiO_2に対して１，２および５wt%のCaSとし，付活剤のCeはCaSに対して0.5モル%とした．

H_2S中800℃以下での熱処理では無色透明の非晶質のままであったが，900℃で２時間熱処理を行ったものは，薄い黄色透明となった．X線回折によると１および２wt%のものは，明確なCaSのパターンを示さなかったが，５wt%のものは，CaS微結晶が析出していた．

紫外線励起による発光スペクトルは，ガラス中にCaS:Ce が生成していることを示し， 粉末試料と比較するとピークの頂点が515nmから505nmへとシフトし，ピーク幅が広くなった．この発光スペクトルの違いは，結晶サイズの効果によるものと考えられる．

4　亜硫酸カルシウム半水和物の熱分解過程

亜硫酸カルシウム半水和物($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$）の水素気流中における熱分解過程について検討し，窒素気流中での場合と比較した。水素中、窒素中いずれの場合も410℃付近で脱水し，$CaSO_3$が生成した． 650～810℃において、主に$4CaSO_3 \rightarrow 3CaSO_4 + CaS$ および$CaSO_3 \rightarrow CaO + SO_2$の反応が起こり，一部$CaSO_3 + 1/2SO_2 \rightarrow CaSO_4 + 2S$の反応が起こることがわかった．水素中では窒素中の場合とは熱分解挙動が異なり，窒素中よりも低温で$4CaSO_3 \rightarrow 3CaSO_4 + CaS$ および$CaSO_3 \rightarrow CaO + SO_2$の反応が起こることが明らかとなった．810℃付近においては，$CaSO_3 + 3H_2 \rightarrow CaS + 3H_2O$の反応も起こっていることがわかった．

5　リシア雲母組成ガラスの結晶化過程

リシア雲母組成ガラスの結晶化過程を明らかにするため，熱処理が結晶析出に及ぼす影響について検討した．

ガラスは，リシア雲母組成($KLi_2AlSi_4O_{10}F_2$)の調合物を1300℃で溶融し，圧冷法により急冷して作製した．得られたガラスは，700℃で１時間熱処理するとβ-Eucryptite(β-Eu)のみが析出し， 雲母の析出には前処理が必要であった．リシア雲母及びβ-Eu結晶は，ガラス転移温度(Tg，435℃)以下の温度で前処理した場合でも析出が認められた．このことから，示差熱分析法による動力学的解析を行った結果，雲母の核生成速度は375℃でピークを示し，β-Euでは400～500℃の範囲で最大となり， Tg以下の熱処理によっても核生成が開始していることが明らかになった．これらの原因の一つとしては，冷却過程でガラスが分相し， 見かけのTg以下の温度で核生成や結晶成長を助長する相の存在によることが考えられる．

34. 硫黄の効果等について

角田和成，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　目　的

ゴムと金属の接着として，無電解めっきによる表面処理を施し，ゴムとの接着に適しためっき素材の検討を進めてきた．無電解Pd－P合金めっき皮膜が硫黄加硫系でスチレン－ブタジエンゴム(SBR) や天然ゴム(NR)と強固に加硫接着し，この接着には硫黄の存在が不可欠であることを明らかにした[1]．

ここでは，無電解Pd－P合金めっきとゴムとの接着に及ぼす硫黄添加量の影響について検討した．さらに，コスト面から新たなめっきの開発をも検討した．

2　実験方法

2．1　試料

無電解Pd－P合金めっき試料およびゴムとしてSBR，NRは前報[1]と同様の方法により作製，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度はく離強度を測定した．耐水試験は接着試料を熱水(95℃)に３日間浸漬し，はく離強度を測定した．めっき表面の分析は走差電子顕微鏡（日立製作所㈱製Ｓ－800）を用いて行った

3　結果と考察

3．1　接着強度，耐水性に及ぼす硫黄添加量の影響

加硫接着時に，ほとんどの硫黄はゴムの加硫に消費され，一部がめっき層へ拡散し，めっき界面で金属と反応することで強固な接着力が生じたものと推論される．このため硫黄添加量は接着性に大きく影響する因子であると考えられる．この点を解明するため，SBRおよびNRについて，硫黄添加量を変化させ，無電解Pd－P合金めっき面とはく離強度との関係Fig. 1に示す．SBRでは硫黄添加量が0.5部，NRでは2.5部において，はく離強度，すなわちゴムの凝集破壊強度は極大値を示した．硫黄添加量が多い場合，はく離は被着体であるゴム層の凝集破壊で，少ない場合には，界面はく離とゴム層の凝集破壊の混合はく離であった．また，凝集破壊表面に多量の硫黄が観察された．無電解Pd－P合金めっきとゴムとの接着では硫黄が接着に関与し，硫黄の大部分は加硫に，他は接着界面で金属との反応に消費されることがわかった．

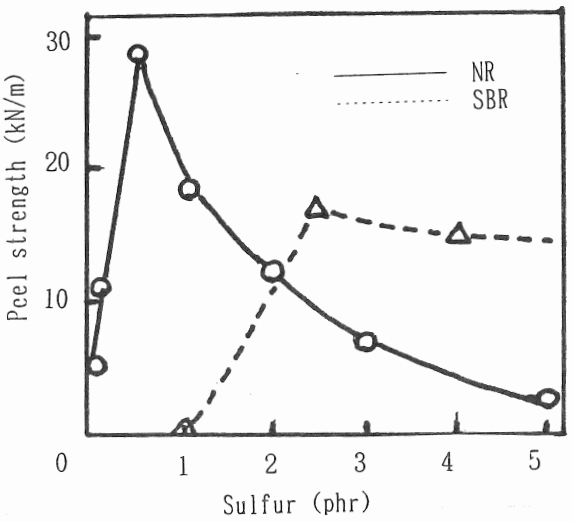


Fig. 1　Effect of sulfur dosage on the peel strength in SBR and NR adherends. Cure temp. :160℃, Cure time:20min

接着体の耐水試験を行い，耐水試験前に比べて，はく離強度はわずかに低下するが，凝集破壊であることから，耐水性に優れていることが明らかになった．これはPdが耐腐食性に優れていることによると考えられる．

3．2　新たな合金めっき

Niめっきは硫黄加硫系では接着できなかったが，硫黄とNiの反応性を下げるため，Cuと合金めっきして硫黄加硫接着を行った結果，ゴム層が凝集破壊するはく離強度が得られ，耐水性も優れていた．

4　結　論

無電解Pd－P合金めっき皮膜とゴムの加硫接着では，硫黄が接着に直接関与し，硫黄添加量が接着性に影響することが明らかになった．また，耐水性にも優れていた新しい合金めっきとして，Ni－Cu合金めっきが有効であることを見いだした．

参考文献

1)角田和成，石川　齊，池田能幸，日ゴム協誌，69,503 (1990).

35. X線分析の高分子材料への応用

池田　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　目　的

高分子材料を主とする各種の工業材料の力学的な特性は微小領域の構造に大きく依存している．特に結晶性の高分子材料では，熱履歴によって結晶化の程度が変化するため，マクロ的な性質との関連を明らかにすることは重要なことである．本研究では，X線回折装置を用い，干渉性散乱(長周期像)を測定することにより[1]，ラメラ厚さを評価し，表面硬さとの関係について検討した．

2　実験結果

2．1　試料

高密度ポリエチレン(HDPE)は，昭和電工㈱製ショーレクスS600Mを，低密度ポリエチレンは，東洋ソーダ工業㈱製202を使用した．これらの原料から，電熱プレスでシートを作成し，測定用の試料とした．

2．2　測定

X線回折装置は，理学電機㈱製のCN2203Eを使用した．X線光学系のスリット条件は，第1スリットが0.04mm，第2スリットが0.03mmとした．この条件での分解能は5/60度であった．また試料の厚さは，ポリエチレンの質量吸収係数を考慮し2mmとした．

3　結果と考察

熱履歴の異なるHDPE2種とLDPEの測定結果をFig. 1に示す．(a)はLDPE，(b)は急冷したHDPE，(c)は105℃で3時間熱処理したHDPEである．(c)では，(b)に比べて散漫散乱が低角側にシフトしている．試料(c)について，散乱図形から求めた動径分布関数をFig. 2に示す．横軸はラメラの厚さをオングストロームで示したものであり，縦軸は頻度である．これから試料(c)では，ラメラの厚さの最大頻度は300オングストロームであることがわかる．一方，試料(b)について，同様の方法で求めた値は220オングストロームであった．これは熱処理によって，ラメラ厚さが増大したことを示している．

また，これらの試料の表面硬さをマイクロビッカス硬度計で測定したところ[2]，(c)は(a)に比べて大きな値を示し，硬さにラメラ厚さが関係していることが示唆された．

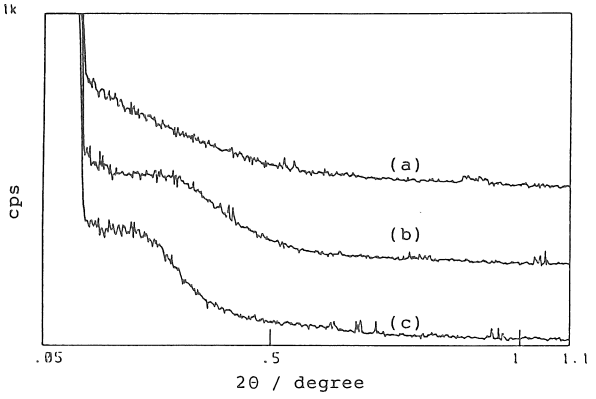


Fig. 1 Small-angle x-ray scattering of polyethylene

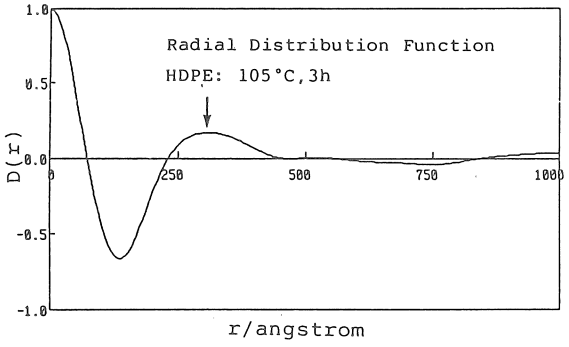


Fig. 2　Radial distribution function of sample(c)

4　結　論

ポリエチレン試料のX線小角散乱測定から，熱処理によってラメラの厚さが増大することが明らかになった．また，これらの試料の硬さはラメラ厚さが大きい程硬さが増す傾向を示した．

参考文献

1)N. Kasai and M. Kakudo , J. Polym. Sci. PartA, 2, 1955(1964).

2)池田　潔，高分子論文集，47, 553(1990).

36. グラフト共重合体の機能性材料への応用

森　　勝，奥村城次郎，山口幸一

有機材料部

1　目　　的

高分子分離膜は物質分離という操作に対して省エネルギー，省資源などの点で優れており，機能性材料の１つとして今後ますます重要になってくると考えられる．

本研究ではグラフト共重合体を分離膜材料へ応用するため，マクロモノマー法により，組成比および枝の長さの異なる 4-ビニルピリジン(4VP)－スチレン(St)グラフト共重合体を合成し，ミクロ相分離構造の制御された膜の作製を検討する．

2　実験方法

2．1　グラフト共重合体の合成

PSt マクロモノマーは山下ら[1]の方法によって合成した．PStマクロモノマーと 4VPをトルエン／メタノール[8/3(v/v)]混合溶媒中，AIBNを開始剤として，真空下60℃でグラフト重合した．共重合生成物からポリ(4VP-g-St)グラフト共重合体を分離した[2]．

2．2　測定

グラフト共重合体のミクロ相分離構造はクロロホルム溶液から製膜し，ヨウ化メチルで染色後，透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察した．

3　結果と考察

3．1　PStマクロモノマーと4VPの共重合

PStマクロモノマーと4VPの共重合生成物を単離，精製後，Fig. 1に示す方法で分別し，FT-IRにより各分別物の組成分析を行った．AはPSt分率が最も少なく，ポリ4VP(P4VP)とグラフト共重合体の混合物であると考えられる．B，CおよびEはグラフト共重合体のみである．Dは未反応のPStマクロモノマーである．

3．2　ミクロ相分離構造

Table 1にポリ(4VP-g-St)のTEM観察によるミクロ相分離構造とドメインサイズを示す．PSt分率が30mol%以下ではPStが球でP4VPがマトリックス，PSt分率が40～48 mol%ではラメラ状であった．グラフト鎖の分子量が小さくなるに従ってラメラのPSt ドメインの厚さが狭くなり，PSt球の直径が小さくなる傾向が認められた．グラフト鎖の分子量がラメラの厚さや球の大きさに影響てしいると考えられる．

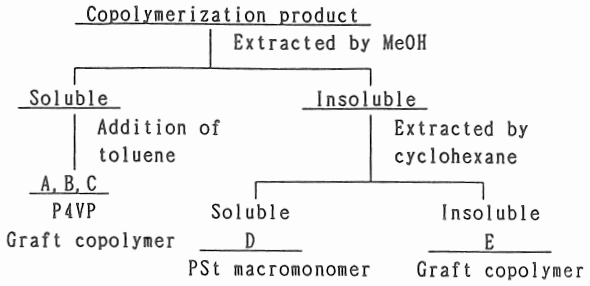


Fig. 1 Separation process of copolymerization products.

Table 1 Microdomain structure and domain size of poly(4VP-g-St)s.

Sample No.	M_n[a] of PSt	PSt[b] (mol%)	Microdomai shape	Domain size(nm)[c] Lamellae L_{PSt}	Lamellae L_{P4VP}	Spheres D_{PSt}
PM1-B	8760	22	PSt sphere			15.6
PM1-E	8760	40	Lamella	10.7	15.5	
PM2-B	6300	11	PSt sphere			12.2
PM2-C	6300	30	PSt sphere			19.8
PM2-E	6300	47	Lamella	8.9	18.4	
PM3-B	4670	17	PSt sphere			6.6
PM3-C	4670	27	PSt sphere			9.6
PM3-E	4670	48	Lamella	5.3	15.2	

a) Determined by GPC.
b) Determined by FT-IR.
c) L_{PSt}, the average domain distance of PSt; L_{P4VP}, the average domain distance of P4VP; D_{PSt}, the average domain diameter of PSt spheres.

4　結　　論

PStマクロモノマーと 4-ビニルピリジンのラジカル重合によりグラフト鎖の長さのそろったグラフト共重合体が得られた．これらを用いてミクロ相分離構造の制御された膜を作製できることが分かった．

参考文献

1) Y. Yamashita, et al., Polym. J., 14, 225(1982).

2) 森　勝，奥村城次郎，山口幸一，第36回高分子研究発表会(神戸)講演要旨集，(1990), p. 72.

37. 包装材料のガスバリアー性の改質に関する研究

山崎　潔，角田和成

有機材料部

1　目　　的

包装に対するニーズの高度化から機能性包装の需要は拡大し，さらにそれらを基礎に食品あるいはハイテク製品の新製品開発へと展開している．なかでもガスバリアー性はその代表的な機能で，選択透過性とともにユニークな特徴を示す包材の開発手法として，汎用フィルムの表面化学的修飾によるバリアー性改質を検討した．

2　実験方法

2．1　試料

供試フィルムは，低密，高密，リニア低密の３種のポリエチレンを用いた．その表面のプラズマ処理は内部電極型CVD装置を用い，ガス濃度(酸素，アルゴン)，電流，パワーなどの条件を検討した．

2．2　測定

処理したフィルムの表面分析は，接触角，FTIR及びX線光電子分光法により測定した．バリアー性は酸素と空気について測定した．

3　結果と考察

Fig. 1は，プラズマ処理後の接触角の変化を示した．図より各フィルムの表面改質の効果が確認されたが，FTIR，ESCA分析からは，官能基の導入，親酸素基の増加などの明確な変化は実証出来なかった．

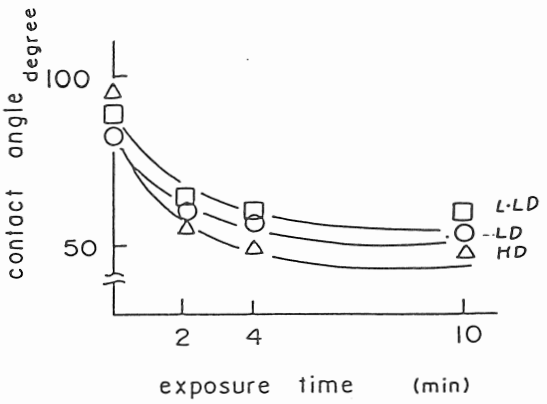


Fig. 1 Effect of O_2 plasma exposure time on contact angle of water on PE.

Fig. 2は，処理時間に対する酸素透過性の変化を示した．

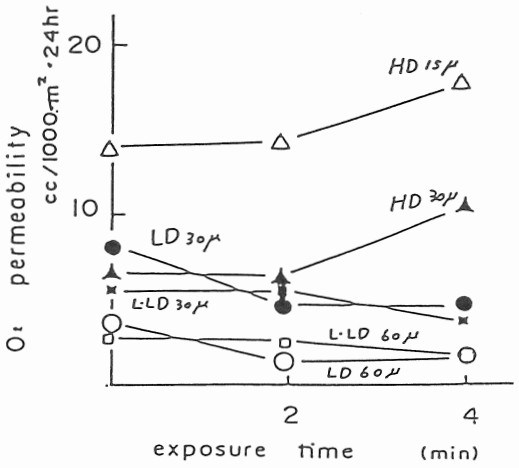


Fig. 2 Effect of O_2 plasma exposure time on O_2 permeability in PE.

表面分析の不明瞭な変化にもかかわらず，ガスバリアー性は各フィルムにより特徴のある変化を示した．

また，空気中の酸素の選択透過性は，各フィルムとも処理時間にかかわらず酸素に対する透過性が増大した．

プラズマ処理効果については，酸素よりアルゴンガスが，また，ガス濃度については低濃度が，さらに，パワーについては高電圧が表面改質の効果を大きくした．

これらの結果から，低密ポリエチレン表面では架橋が，また，高密ポリエチレン表面ではエッチング作用がバリアー性の変化と特徴となってあらわれたと考えられた．

4　結　　論

化学的にかなり安定なポリエチレンですら，酸素及びアルゴンプラズマ処理により表面が改質され，ガスバリアーならびに選択透過性を向上させた．

これらの技術は，材料のバルク物性に影響を与えることなくガスバリアー性の改質を可能とし，機能性包材開発の有力な手段になり得ることがわかった．

38．合成基油を用いた粉体法ウレアグリースの製造法に関する研究

長谷川　勝，山口幸一

有機材料部

1　目　的

現在一般的には，ウレアグリースは基油に鉱油系の潤滑油を用いて高温耐熱，長寿命グリースとして使用されている．しかし，潤滑部分の素材の多様化と回転部分の高速化に伴い，鉱油系以外の合成潤滑油を使用したグリースの開発が望まれている．合成潤滑油の中には鉱油系のそれと同様な方法で製造されるものもあるが，エステル化油，グリコール油などは現在の製造法では基油とイソシアネートが反応するために製造できない．

そこで，当センターで開発した粉体法により，各種の合成潤滑油を基油にしたウレアグリースの製造法を検討した．

2　実験方法

2．1　試料

ウレア化合物の粉体は4,4'-ﾋﾞｽ-(3-ﾃﾞｼﾙｳﾚｲﾄﾞ)-ｼﾞﾌｪﾆﾙﾒﾀﾝ(DUDM)を用いた．

2．2　合成潤滑油

シリコン(ジメチル、フェニル)油，α-オレフィン油，ジアルキルジフェニルエーテル化油，ジエステル化油(ジ-2-エチルヘキシルセバケート，DOS)，ポリオールエステル化油(ペンタエリスリトールのテトラエステル，PE)とポリアルキレングリコール油(ポリオキシプロピレングリコール，POP)を用いた．

2．3　潤滑油中でのDUDMの相転移挙動の測定

重量で約10％のDUDM粉体の潤滑油分散液をアルミのサンプルパン中に調製し，これを窒素雰囲気下，10℃/minの昇温速度でDSCにより測定した．

3　結果と考察

3．1　各種潤滑油中でのDUDMの相転移挙動

DSCで測定した，シリコン油，α-オレフィン油，ジアルキルジフェニルエーテル化油中でのDUDMの相転移挙動は鉱油中のそれと同じであったことから，これらを基油とするグリースの製造は鉱油系と同様に可能であることが認められた．

DOS，PEとPOPの様な極性のある潤滑油中でのDUDMの相転移挙動は鉱油系のそれとは異なっていた．DUDMには二種類の結晶(γ型とβ型)があり，これらは共に融解までに二種類の固相転移(ⅠとⅡ)を示す．極性のある潤滑油中ではDUDMの融解の開始温度が約30℃低温側にシフトし，さらに，γ型の場合は固相転移Ⅱのピークが10℃ほど低く現れる．β型では固相転移ⅠとⅡの他にさらにもう一つの吸熱ピークが現れ，鉱油系の場合と相違していた．

3．2　極性基油中での凝集形態とグリース性状

3．2．1　DUDMのβ型粉体からの調製

β型粉体とPOP を乳鉢中で軽く練り合わせグリースとした．グリースをオーブンに入れ，段階的に温度を上げて行き，その時々の不混和ちょう度を測定した．その結果，140℃で急に軟化傾向が大きくなる現象が認められ，良いグリースは得られなかった．140℃の熱処理を行ったグリースの増ちょう剤の形態は板状(Fig. 1)で，繊維状の形態は認められなかった．

3．2．2　DUDMのγ型粉体からの調製

γ型粉体をPOP中で140℃の熱処理をすると，β型と異なり増ちょう剤の形態は繊維状(Fig. 2)であった．このグリースの性状については現在検討中であるが，極性油中ではDUDMの融解温度が鉱油系に較べて低下することから，高温特性の良好なグリースは得られにくいと推定している．

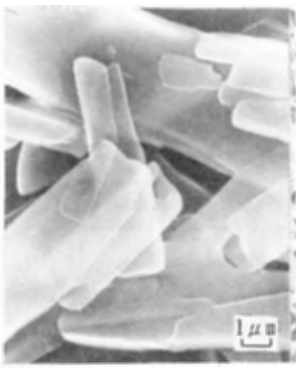


Fig. 1 SEM Micrograph(β)



Fig. 2 SEM Micrograph(γ)

39. 高圧噴射による難削材加工技術の開発

野崎峰男，安東隆志，杉本護，島津忠司，福地雄介，山本章裕，鞍谷文保，岸本正

生産技術部

1 目　的

最近，水を高圧噴射させ被削材を切断するウォータジェット加工が各分野で行われている[1,2]．特に金属材料の切断には水の高圧噴流に研磨材を混入したアブレイシブウォータジェットが利用されている．放電加工や研削に比べて，加工速度が速く熱影響やひずみの発生がないため注目を集めているが，難削材の高精度加工にまで及ばないのが現実である．そこで本研究では，アブレイシブウォータジェットを用いて，難削材，特に金型材料として多用されている超硬合金の切断実験を行った．

2 試験片および実験方法

本実験に用いた試験片は，Fig. 1のような断面形状で長手方向に121mmのくさび形である．材質は3種類の超硬合金(G8種，G6種，KD20種)であり，この順に硬度が増している．実験装置は，2軸NC型アブレイシブウォータジェット切断装置[2]を用た．実験は，Fig. 1で示される上面ABからアブレイシブノズル先端までの距離を一定に保ち，研磨材(ガーネットサンド)を混入した高圧水を吐出させながら，点Aから点Bまでアブレイシブノズルを直線的に水平移動させ切断限界を求める方法をとった．

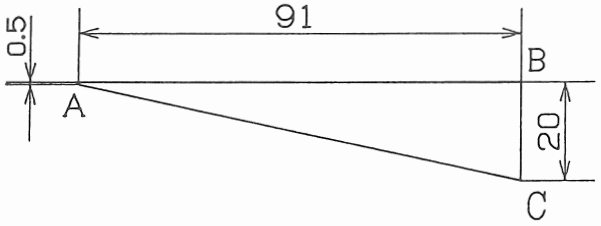


Fig. 1 Cross section of the test specimen(mm).

3 実験結果および考察

3．1　トラバース速度の影響

Fig. 2は，トラバース速度(ノズルの移動速度)uに対する，有効な切り込み深さh_cおよび全切り込み深さh_tの変化を表している．3種の被削材を通じて，uが増加すれば切り込み深さは，h_cおよびh_tともに減少している．したがって，トラバース速度を比較的低く設定すれば，深く切り込めることを確認した．

3．2　被削材の硬さの影響

Fig. 2で一定のトラバース速度で比べるとG8種，G6種，KD20種の順にh_cおよびh_tは共に小さくなっている．つまり，被削材の硬さを増加させると，切削能力は低下することを示している．

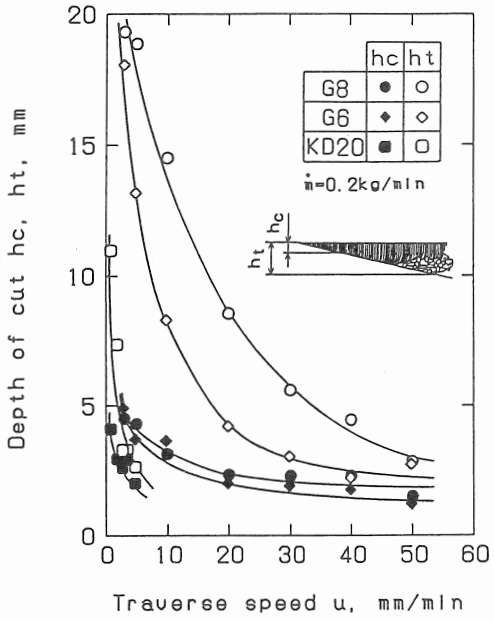


Fig. 2 Effect of traverse speed on depth of cut.

4 結　論

1）アブレイシブウォータジェットで超硬合金を切断できることを確認した．

2）研磨材供給量一定の下で，トラバース速度を減少させると，アブレイシブウォータジェットの切削能力は向上した．

3）トラバース速度一定の下で，被削材の硬さを増加させると切削能力は低下した．

参考文献

1)小林陵二，日本機械学会誌，92，(1989)，112．

2)松村裕之，池本喜和，清水英樹，溶接技術，11，(1988)，89．

40. レーザ加工の高効率化に関する研究

岸本　正，杉本　護，島津忠司，山本章裕

生産技術部

1　目　的

炭酸ガスレーザビームを用いた照射処理を行う場合には，レーザビームを光学系により適切なエネルギー密度分布に変換した後使用している．その光学系の中で，集光レンズとカライドスコープからなるカライドスコープ方式は構造が単純，調整が簡単という特長を持っている．そこで，今年度は本カライドスコープ方式の実用化を図ることを目標として，円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について明らかにする．

2　実験方法

本研究で取り扱うカライドスコープ方式をFig. 1に示す．この光学系において，波長10.6μm，ビーム径16mmの炭酸ガスレーザビームは，焦点距離127mmのレンズで集光され，長さLの円管型カライドスコープの内面に照射され多重反射させて，カライドスコープの出口でエネルギー密度分布が変換される．シングルモードのレーザビームを用いた場合に 内径φ0.2mm，φ0.4mm，φ0.6mmの円管型カライドスコープの出口におけるエネルギー密度分布の計算をコンピュータを用いて行った．そして，そのデータを基に当所のレーザ加工機((株)三山製 S48)に取り付けることができる円管型カライドスコープの設計および試作を行った．最後に，レーザビームの照射実験を行った．この実験では，集光性を評価するために，アクリルバーンパターンを採集した．さらに，実用化を図るため，レーザ加工が難しい表面が鏡面になっている厚さ0.3mmのステンレス鋼板に穴明け加工を行った．そして，実験結果に対して検討を加えた．

3　結果と考察

計算結果において，ビームの干渉の影響を利用して中心部にエネルギーを集中させることができた内径 φ0.4mm，長さL=15.08mmの円管型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Fig. 2(b)に示す． Fig. 2(a)にレンズによる集光のエネルギー密度分布を示す．これらの図より，円管型カライドスコープ方式は，レンズ方式に比べて集光性がよくなっていることが理解される．アクリルバーンパターンを採集する実験において，レーザビームをレーザ発振器より出力800W，発振時間1msで照射した時，レンズによる集光の場合，アクリルに直径φ0.45mm，深さ2.07mmの穴が掘れた．そして，内径φ0.4mm，長さL=15.1mmの円管型カライドスコープを用いた場合，直径φ0.43mm，深さ1.90mmの穴が掘れた．これらより，円管型カライドスコープ方式は，レンズ方式に比べて集光性がよくなっているが，エネルギーの損失があることが認められた．ステンレス鋼板に穴明けする実験において，レンズによる集光の場合，出力800W，照射時間2msで，そして，内径φ0.4mmの円管型カライドスコープを用いた場合，出力800W，発振時間1.5msで穴が貫通した．このことより，円管型カライドスコープ方式は，レンズ方式の約75%のエネルギーで穴明け加工ができたと理解される．つまり，高い集光性により25%の省エネルギー加工であることが実証できたことになる．

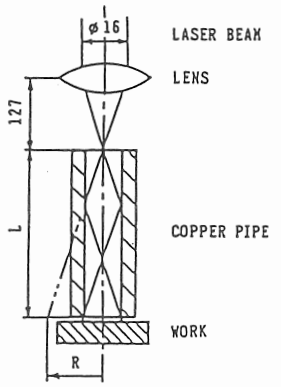


Fig. 1 Optical system of kleidoscope.

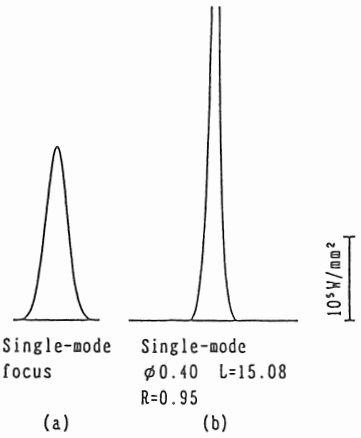


Fig. 2 Calculated energy density distribution obtained by φ0.4 cylindrical pipe kleidoscope.

41. 固相接合技術の応用に関する研究

福地雄介，島津忠司，有年雅敏*1，杉本　護，野崎峰男，安東隆志

生産技術部，＊1　企画情報部

1　目　的

材料を溶かさないで接合することのできる摩擦圧接，拡散接合といった固相接合技術は，従来の接合法にはない優れた特性を有している．現在，多くの種類の材料について，引張試験等の評価方法に基づいた接合条件が明らかにされている．しかし，接合条件を求めるのに用いた品質管理的な強度データはこれまで多くあるが，実機の使用条件を考慮した設計に必要な強度データーは，少ない．また，これらの継手の設計方法も明らかでない．そのため，本接合法の広範囲な適用が遅れている．

そこで，本研究では，摩擦圧接継手の実機使用条件下で重要となる靭性値を明らかにするとともに靭性を考慮した摩擦圧接継手の設計方法の提案を行う．

2　実験方法

供試材料には，摩擦圧接継手によく用いられる0.45％Cの構造用炭素鋼JIS S45Cを用いた．摩擦圧接継手は，同径丸棒同士をブレーキ式の摩擦圧接機を用いて製作した．靭性は，シャルピー衝撃試験と破壊靭性試験により評価を行った．ここで，破壊靭性値とはき裂等の欠陥をもつ素材が耐えうる強度を表している．シャルピー衝撃試験は，接合面にV形ノッチを有するJIS 4号試験片を用いて，77～473Kの温度範囲で行った．破壊靭性試験には片側に疲労き裂導入用の切欠きを有する丸棒試験片を用い，疲労き裂は繰り返し3点曲げ負荷により行った．試験は引張負荷により，77～298Kの温度範囲で行った．

3　結果および考察

Fig. 1は，シャルピー吸収エネルギーEと破壊靭性値K_cの温度に対する遷移挙動を比較したものである．なお，図中の＊印は，破壊靭性試験の破壊原因が靭性よりも塑性に起因している場合を示している．

Eは，上部棚と下部棚に分かれており，この上部棚の1/2の温度を遷移温度T_{rE}と定義すると，継手では母材に比べて若干低い．また，低温側では両者のEはほとんど差はない．しかし，高温側では，母材の1/2に低下している．一方，K_cは，両材ともアレニウス型の温度依存性を示している．また，母材の方が継手よりやや高い．EとKcの遷移挙動を比較すると，前者の遷移温度領域は，後者に比べてはるかに高温側にある．

以上の破壊靭性試験結果を用いて，摩擦圧接継手の限界使用応力を算出することができる．すなわち，破壊靭性値の温度依存性を表す式と破壊靭性値に対する部材寸法の影響を表す式を用いることによって，種々の寸法の継手にき裂状の欠陥があるときの各種温度，各種応力状態における限界使用応力を求めることができる．

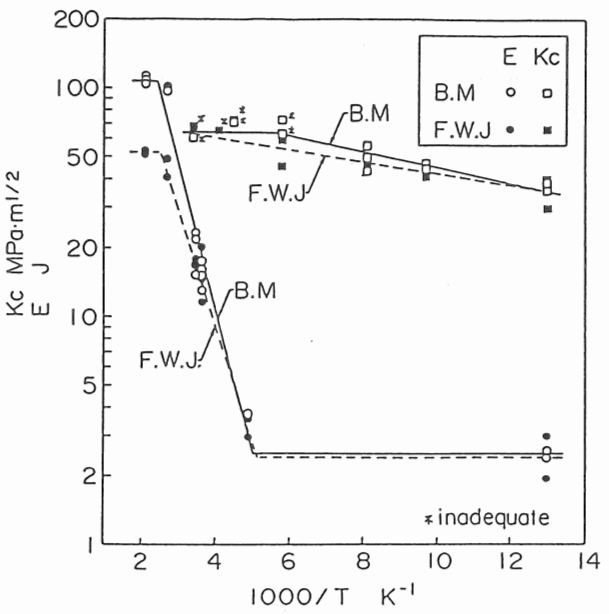


Fig. 1　Effects of temperature on Charpy absorbed energy and fracture toughness.

4　結　論

摩擦圧接継手が使用される常温付近で低いシャルピー吸収エネルギーが得られたとしても，破壊じん性値は十分高く，必ずしも破壊に対する性能が低いということにはならないことが明かとなった．また，実験で求めた摩擦圧接継手の破壊じん性値を用いて，限界使用応力を求める方法を提案した．

42. 機械部品の表面形状ならびに内部状態の評価に関する研究

山本章裕，島津忠司，三宅輝明*，森山茂樹*，岸本　正，杉本　護

生産技術部，＊企画情報部

1　目　的

機械部品の機能や信頼性は，その部品の素材自身の信頼性や機械的性質などの特性に依存するばかりでなく，加工により付加された形状の精度にも依存する．従来，巨視的な形状精度が考慮され，寸法精度が取り上げられることが多いが，微視的な形状精度(表面形状)の方が，部品同士の摺動や摩耗に大きな影響を与え，部品の機能や寿命には重要な因子であると考えられる.特に,セラミックスなどの新素材においては，厳しい環境下で使用され，高い信頼性を要求されるものが多く，表面形状が重要視されている．

そこで，本研究ではセラミックスの加工に良く利用されている超音波加工を取り上げ，加工条件と表面粗さの関係について検討した．

2　実験方法

超音波加工における加工条件としては，ホーンの振幅拡大率，砥粒の粒度，加工圧を取り上げ，工具の振動数ならびに振動子への入力は一定とした．

そこで，周波数16kHz､工具直径10mm，長さ10mmで共振するように，振幅拡大率２，４，６の３種類のステップホーンを設計･製作した．

また，砥粒(炭化ほう素)の粒度を#220，#320，#600，#1000と変え，水との混合比が20wt%となるように，４種類の加工液を調合した．

そして，振動子への入力を50Wとし，それぞれのホーンと加工液を用いて,加工圧を0.50，0.30，0.15MPaと変え，筆で加工液を供給しながらガラス板の超音波加工を行ったのち，加工面の表面粗さを表面粗さ測定機で測定した．なお，加工に際しては，加工の可否も調べた．

3　結果と考察

Table 1に加工条件による加工の可否を調べた結果を示す．これにより，振幅拡大率が大きく，加工圧と砥粒の小さい加工条件では加工ができないことがあることが分かる．

Table 1 Machining conditions and machining states.

Amplification rate of amplitude		2			4			6		
Machining pressure (MPa)		0.15	0.30	0.50	0.15	0.30	0.50	0.15	0.30	0.50
level of grain size	#220	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	#320	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	#600	○	○	○	○	○	○	×	×	○
	#1000	○	○	○	×	×	○	×	×	○

○…Machining can be done.　×…Machining can not be done.

特に，振幅拡大率が高い条件では，いくら加工液を供給しても，加工液の水分が飛散し，工具とガラス板の間には砥粒だけが残り，異常な音が発生するという現象がみられた．

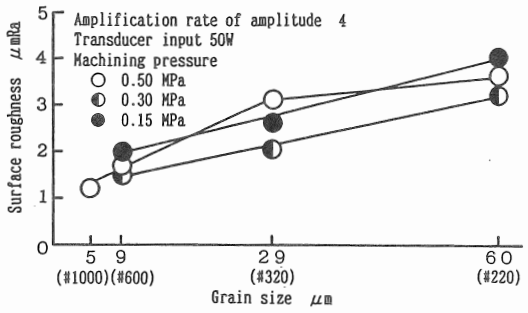


Fig.1 Relationship between grain size and surface roughness.

Fig. 1に振幅拡大率が４のホーンを使った場合の砥粒の粒径と表面粗さの関係を示す．これによれば，表面粗さには，砥粒の影響が大きく，小さな砥粒を使った方が表面粗さも小さくなるということと加工圧は表面粗さに余り影響しないことが分かる．

また，振幅拡大率が２と６のホーンを使って加工した場合も同様の傾向となった．しかし，振幅拡大率の大きなホーンで加工した方が，表面粗さは大きく，砥粒の粒径の増大による表面粗さの増加の割合は振幅拡大率を小さくすることによって減少させることができるということが明らかとなった．

そして，これらのデータを基に，加工条件による表面粗さの評価が可能となった．

43. 一般化ハフ変換を用いた画像認識に関する研究

金谷典武，松本哲也，北川洋一

電子部

1 目　的

現在，各種業界において，加工・組立工程の自動化や目視検査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加工物を認識する技術である．ところが，一般的な生産工程では，画像データが低コントラストであったり，ノイズを多く含んでいる場合が多く，対象物の見落しや誤認が発生しやすいという問題がある．一般化ハフ変換は画像処理の手法の一つであり，このような画像データに対しても有効な認識手法として知られている．本研究は，一般化ハフ変換を利用した画像認識技術の開発を目的とし，その適用例として酵母菌画像から酵母菌を認識する手法の開発を行った．

2 画像認識の方法

顕微鏡から得られる酵母菌画像の例をFig.1 に示す．酵母菌画像は低コントラストで，複雑背景を有するので，通常の画像処理の手法では見落としや誤認を多く発生する．また，酵母菌の形状・大きさに個体差があるという問題もある．これらの問題を解決するため，一般化ハフ変換と酵母菌の特徴を用いた二段階探索を行う．酵母菌はほぼ円形であるという特徴を持っているので，第一の探索として，個体差を考慮した画素直径を用いて円形粒子の抽出を行う一般化ハフ変換処理を行い，できるだけ取りこぼしのない条件で酵母菌の候補点を求める．候補点の中には酵母菌以外の粒子も含まれることになるため，第二の探索として，候補点とその周辺の画素の輝度情報から酵母菌と酵母菌以外の粒子の判定を行い，候補点の中から酵母菌のみを抽出する．

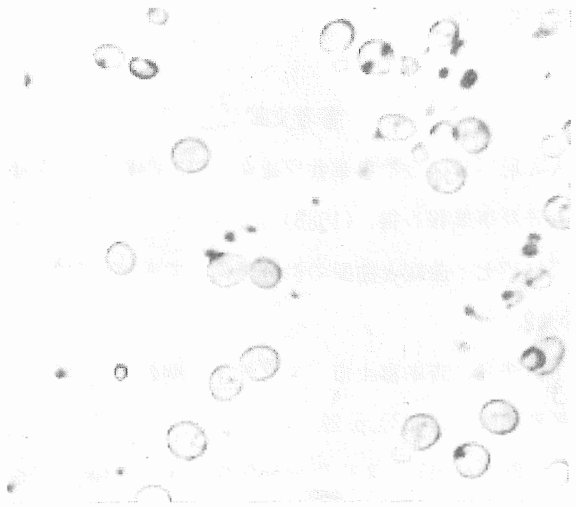


Fig.1　An example of yeast image.

3 実験結果

正しい認識を行うためには，正解数をできるだけ多く，かつ，見落しや誤認をできるだけ少なくする必要がある．この条件を満たすため前述の画像認識の手法を利用した画像認識プログラムを用いて，13枚の酵母菌画像について認識実験を行った．その結果，酵母菌の真値総数 260 (目視による判定)に対して，酵母菌を酵母菌として正しく識別した数 241，酵母菌以外の粒子を酵母菌として誤認した数34が得られた．正答率を正解数／真値総数としたとき，正答率92.7%を得ることができた．

4 まとめ

一般化ハフ変換を用いて酵母菌画像から酵母菌を認識する技術の開発を行った．その結果，正答率92.7%で酵母菌を認識することができた．

一般化ハフ変換を利用した画像認識技術は，低コントラストな画像データやノイズを多く含む画像データに対しても形状認識が可能であることから，あらゆる産業における画像計測技術の向上に役立つことが見込まれる．

参考文献

1)D.H.Ballard, Generalizing the Hough transform to detect arbitrary shapes ,Pattern Recognition, 13,(1981)111.

2)金谷典武，松本哲也，北川洋一， 古澤春樹，電子情報通信学会，1990年秋季全国大会予稿集，6-305.

44. 金型曲面のモデリング精度向上手法に関する研究

阪本英男

開発部

1 目　的

三次元を対象とするCAD/CAMシステムにおいて規則性のない複雑に変化する形状のモデリングは困難である[1]. モデリングの対象が複雑に変化する金型等であってもシステムに入力される三次元形状測定データーに対してモデリング精度の保証された自由曲面のモデリング手法を確立することにより，それらの金型等を用いる製造工程について容易に自動化・省力化を図ることを目的とする.

2 自由曲面の創成過程と誤差の発生要因

自由曲面をモデリングするには，曲面要素のつなぎ合わせにより自由曲面全体を表すが，曲面要素を定義するために必要なデーターを形状測定座標より得た自由曲線(以下境界曲線とよぶ)を所定の位置で分割することにより得る.

従って，境界曲線の分割位置の適否によって形状の変化が十分に表現できないことがある. そこで，境界曲線から曲面要素への変換過程で生ずる誤差を評価する方法について検討した.

3 結　果

自由曲面を曲面要素のつなぎ合わせでモデリングするにあたり，その形状測定座標より曲面要素を定義するまでの形状処理過程を明確にした. モデリングの誤差は曲面要素の定義データの違い，すなわち，境界曲線の分割位置の違いにより生ずる. 誤差の大きさは境界曲線の分割位置の不適正さに応じて大きくなることが分かった. 従って，モデリング精度を高めるには境界曲線の分割位置を最適化する必要がある. 境界曲線の分割位置を最適化する方法として境界曲線の大域的な変化を評価する方法が有力であると考えた.

その方法として，曲線のパラメーターに対する曲率を計算し，曲線上の基準点からの積分値を計算する[2].

この積分値は，曲線に対してあてはめた円弧の角度に相当することを確かめた. この積分値が一定に達する位置を端点として，曲面補間方法により曲面要素の輪郭線(エルミート曲線)を創成し，これと境界曲線(スプライン曲線)[3]とのずれを誤差として評価する方法を考えた. こうして得られる誤差は曲面要素の分割位置（セグメント)に応じて,各セグメント内で連続的に変化するので誤差を誤差関数として表す必要があることが分かった.

従って，各セグメントに固有の誤差関数につきその最大値を得ることにより，評価する必要があると考えられる.

誤差関数は各セグメントごとのスプライン曲線およびエルミート曲線により決まるので，これにより与えられる関数の極大値を各セグメントごとに評価する必要があることが分かった[4].

参考文献

1)大阪府プレス金型事業共同組合：CAD/CAMシステム導入普及事業報告書,(1986).

2)小林昭七：曲線と曲面の微分幾何，裳華房,(1984), p.12.

3)市田浩三，吉本富士市，スプライン関数とその応用，教育出版,(1988),p.29.

4)R.E.Barhnhill, R.F.Riesenfeld, Computer Aided Geometric Design, Academic Press, (1974),p.273.

45. 境界要素法を用いた構造解析に関する基礎研究

島田　哲夫，一森　和之

電子部

1. 目　的

県下，中小企業においては，設計・製造工程を総合的にコンピュータ処理し，新たな需要を作り出すため，エキスパートシステム，データベースおよび通信ネットワーク，さらには高度の解析システムを有機的に結合したシステムを構築することが近年盛んに求められている．付加価値の高い複雑な立体形状を製品化するために，コンピュータを用いて対象形状をモデリングし，さらに形状の要素分割・構造解析することが必須となりつつある．そこでコンピュータグラフィックスを用いて，三次元立体形状を処理する場合の構造解析をおこなうための基礎的な検討作業として，構造解析プログラムを作成することとする．

2　曲面分割

曲面から構成される立体形状を設計するため，コンピュータグラフィックスを用いて対象形状をモデリングする手法が近年多く報告されている．このような複雑な立体形状のモデリングから，さらに構造・熱等の解析をおこなうためには，要素分割の自動化が必要不可欠な条件となる．

立体形状を解析する場合，有限要素法，差分法，境界要素法などさまざまな方法が存在する．そのなかで境界要素法は，有限要素法および差分法などの領域法と比較して，実質的に扱う問題の次元をひとつ減らして解析できるため，複雑な三次形状の解析手法として有効である．

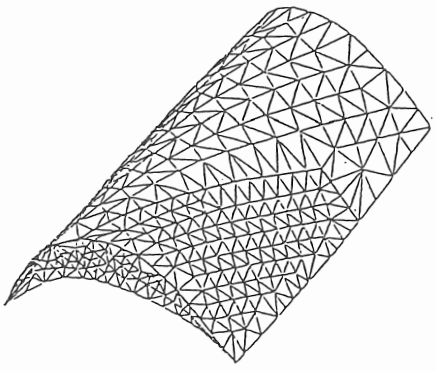


Fig. 1 Mesh devision of a solid object.

なわち，有限要素法においては対象立体を六面体や四体に分割しなければならないため，複雑な曲面から構成される立体になればなるほど入力作業がより煩雑になる．しかし境界要素法を用いると立体の表面を分割するのみで解析に必要な要素分割作業をおこなうことができ，曲面領域のメッシュ分割に問題を限定することが可能となる(Fig. 1).

3　構造解析

ある種の制限内では個体の挙動は線形であると考えることができる．そこで線形特性を有する構造の解析を行うための手法として有限要素法と境界要素法とがあるが，両者のアルゴリズムを比較すると後者は組みたてのための特別のサブルーチンを必要としないので，前者の場合よりステップ数が少なくてすむ．さらに内部の未知数も，境界上の節点についてだけとなるので，前者の場合よりも少なくなる(Fig. 2).

このように有限要素法は，領域内のすべての点について計算する必要がないなどの利点があり，複雑な形状の構造解析に有効であることがわかった．

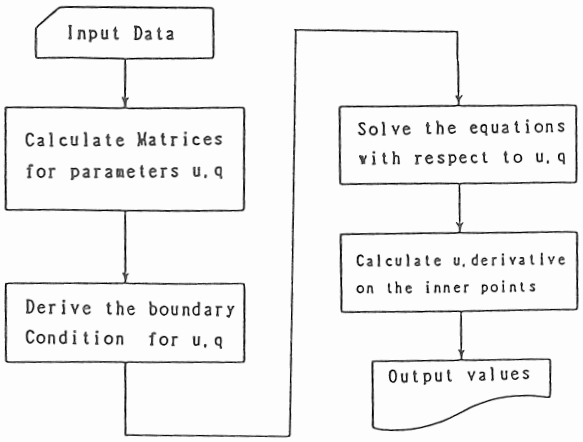


Fig. 2 Algorithm of boundary element method.

4　まとめ

本研究では付加価値の高い複雑な立体形状を設計するためのシステム開発の一環として境界要素法について検討した．

参考文献

1)島田，多田，機論，54-518, C (1989) , 2657.
2)島田，多田，機論，54-519, C (1989) , 2896.

46. プリント基板(積層材)の振動特性と最適化

一森和之，島田哲夫，鞍谷文保*1

電子部，＊1　生産技術部

1　目　的

ICなど半導体素子を固定する多層プリント配線板は，基材の高機能化および耐振動・寸法安定性などの材料特性に関する信頼性向上が要求されている．

そこで，本研究では，多層プリント配線板にかかる外的負荷，特に自動車，航空機などに使用される場合の振動環境に対する強度評価システムの確立および材料設計の最適化を目的とし，積層板の振動特性の解明を行う．

2　複合材料の設計

コンピュータシミュレーションにより積層複合材料の材料設計の最適化を行っていく場合，特に，振動の問題に関しては，平板の基本固有振動数を最大化することが動的荷重をうける構造物で重要な設計目的[1-3]となっている．しかし，多層プリント配線板に用いられている基材(平織りガラス布強化エポキシ＋銅板の積層板)に関する振動特性の解析は複雑なため未だに手つかずの状態にある．

そこで，橋脚などの複雑な構造物の応力解析に適している有限要素法(汎用構造解析プログラム，MARC)を用いたコンピュータシミュレーション法により振動特性（固有振動数とその振動モード)を解明する．

3　解析結果および考察

汎用構造解析プログラム，MARCには 200種以上にもおよぶ要素タイプがあり，その中から振動解析に最も適したタイプを選定し，要素数を決定する．検討の結果，総合的に判断すると，要素タイプ72（薄肉８節点シェル要素，３自由度設定)，要素数400，固有値解析にランチョス法を用いた解析が適していると考える．

Fig.１は汎用構造解析プログラム，MARCで計算した結果である．積層板の固有振動数とその変形パターンが明確に解明できた．積層材料は繊維の配向角，繊維の形態ならびに積層順序などを変化させることにより，振動特性(振動数と振動モード)が著しく変化した．また，各種積層条件での１次モードの振動数からは材料の剛性が評価でき，変形モードからは電子素子実装の最適化に重要な情報が提供できるものと考える．

4　まとめ

多層プリント配線板用材料に使用されている積層複合材料の性能評価システムの確立および機能性付与を目的とした，コンピュータシミュレーション技術の検討の結果，以下のことが明らかとなった．

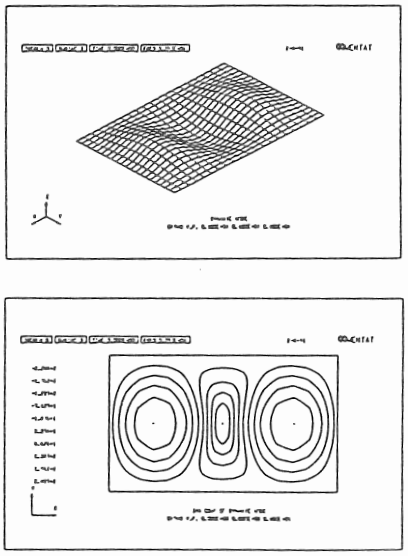


Fig.1 Third vibration modes of cross-ply plates with a/b=1.5 .(CFRP).

1)プリント配線板(積層材)の振動特性の解析には，有限要素法を用いたコンピュータシミュレーション法が最適である．

2)コンピュータシミュレーション法により積層材の１～５次までの固有振動数，振動モードが明らかとなった．

3)積層材(一方向CFRP，一方向GFRP)による固有振動数とその振動モードの差が明らかとなった．

4)積層材の場合，繊維配向角および繊維配向の組合せにより固有振動数，振動モードが大きく変化する．

5)積層材は，固有振動数および振動モードに関してもテーラードマテリアルとなる事が明らかとなった．

参考文献

1)三木光範,材料,38,(1989)193.

2)福永久雄,平野陽一,材料システム,3,(1984)135.

3)Y.Hirano,H.Fukunaga,ICCM-IV,Tokyo,(1982)431.

47. 刃物としてのＳＵＳ420Ｊ$_2$の熱処理特性について

後藤浩二，岡本善四郎，奥野泰生

機械金属工業指導所

1 目　的

最近，地元金物業界では，マルテンサイト系ステンレス鋼が刃物材料として利用されだしており，すでに市場にも高級ステンレス刃物として登場している．

しかし，それらの企業では，ステンレス刃物の製造工程において，成形加工や研磨加工はできても，刃物としての品質を大きく左右する肝心の熱処理工程については，外注にたよっているのが現状である．特に，量産品の場合，品質の安定という点でこの外注管理が最も重要なポイントとなる．しかし，刃物としてのマルテンサイト系ステンレス鋼の熱処理に関する詳細な資料が少なく，その管理能力が欠乏しているところである．

そこで，本研究では，刃物として利用する場合のマルテンサイト系ステンレス鋼について，実際に量産体制をとった場合を想定して，その焼入工程を真空熱処理炉を使用して実験を行い，安定した品質の得られる処理条件を把握することを目的に行った．

2 実験方法

使用した材料は，市販のSUS420J$_2$で，その試料形状は，($95.5^{L}\times24.5^{W}\times4^{T}$)mmの薄板であり，一度に2880個，総重量197kgの処理を行った．それらのセット方法を Fig. 1に示す．試料の全てに穴をあけ，ステンレス棒に通して試料同士が重ならないようにした．また，その焼入れには，Fig. 2 に示す真空炉を使用し，1123Kで 3.6ksの予備加熱，1323Kで 3.6ksのオーステナイト化後，窒素ガスによる衝風冷却を行った．さらに，193Kにおけるサブゼロ処理後，453Kの焼もどしを施した．

3 結果と考察

得られた試料について，ロックウェル硬度計を用いてそれらの硬さのばらつきを調べた結果，全試料間および各試料内でHRC54±1と非常に良好な結果を得た．また，それらの試料について組織を検鏡した結果，安定した品質の得られていることを確認した．焼きひずみの懸念から試料を吊したことと，冷却効果をねらって試料間に十分隙間をとったことなどが，好結果をもたらしたものと考えられる．

4 結　論

試料やセット方法など今回の実験内では，十分刃物として利用できる処理条件を見い出せたが，冷却過程など今後，より広範囲に適用できるよう実験を進める必要があるものと思われる．

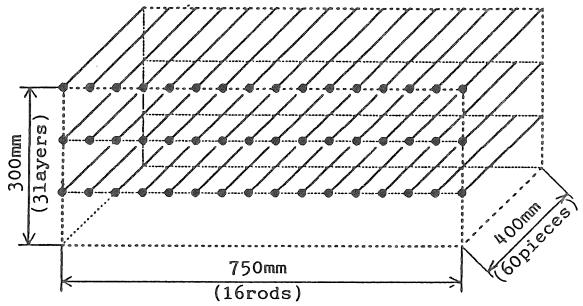


Fig. 1 Basket figure.
(60pieces×16rods×3layers=2880pieces)

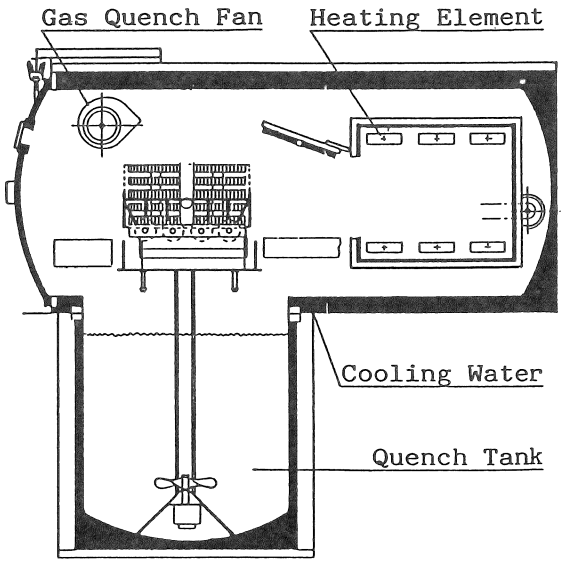


Fig. 2 Cross section of vacuum sealed quench furnace.

48. 無電解複合めっきによる接点材料の開発に関する研究

西羅正芳，山岸憲史，園田　司

機械金属工業指導所

1　目　的

電気接点用のめっき皮膜は電導性がよく，接触抵抗が小さくまた耐摩耗性やはんだ付け性にも優れていることが必要である．そこで無電解Ni-Bめっき皮膜中に固体潤滑剤でもあり電気電導性にも優れた黒鉛粒子を共析した複合めっき皮膜の作製について検討した．

2　実験方法

めっき素地には市販の鉄板を用いた．分散粒子には平均粒径２μmの黒鉛を用い，めっき浴中での分散性をよくするためにノニオン性の界面活性剤を添加した．無電解Ni-Bめっき浴はTable 1に示すようにジメチルアミンボラン(DMAB)を還元剤とした３種類の浴を選定して，析出皮膜の表面状態や浴の安定性，めっき皮膜中のホウ素含有量等について検討した．分散粒子の覚はんはポンプによる循環方式を採用した[1)-2)]．複合めっき皮膜中の黒鉛含有率は赤外線吸収法による炭素分析装置による炭素量から求めた．

Table 1　Bath composition and plating condition.

Composition	Bath type	A	B	C
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	(mol/L)	0.10	0.10	0.10
$(CH_2COONa)_2$	(mol/L)	0.10	-	-
$C_4H_6O_5$	(mol/L)	0.10	-	-
H_3BO_3	(mol/L)	0.10	0.10	0.10
DMAB	(mol/L)	0.05	0.05	0.05
$C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$	(mol/L)	-	-	0.10
$C_3H_4(OH)(COONa)_3 \cdot 2H_2O$	(mol/L)	-	0.10	-
$(NH_4)_2SO_4$	(mol/L)	-	-	0.10
pH(with NH_4OH, H_2SO_4)		6 ～ 10		
Temperature　(K)		323～ 353		

3　結果と考察

Table 1に示す３種類のめっき浴について，浴の安定性ならびに析出皮膜の表面状態を調べた結果，A浴は不安定であり，B浴の皮膜は，細かいクラックが現れた．一方，ロッシェル塩を錯化剤としたC浴は，安定で表面状態も優れていたのでC浴を選び，以下の検討を行った．めっき浴中での黒鉛の分散性を向上させるためにノニオン性の界面活性剤を添加した．添加量が増加するにつれてめっき速度はわずかに減少するが，皮膜の表面状態は0.1 g/ℓ添加しても良好な表面状態を維持することがわかった．ｐＨを６～10まで変化したときのめっき速度ならびにめっき皮膜中のホウ素含有率について調べた．めっき速度はｐＨの上昇に連れて増加しｐＨ９で9.6μm/hとなりそれ以上では減少した．またｐＨ９では，光沢のある緻密な皮膜が得られた．めっき皮膜中のホウ素含有率はｐＨが高くなるにつれて低下し，ｐＨ10においては0.59%になった．また，これらの皮膜のＸ線回折図形ではNi(111)の回折ピークは抵pHのときほど幅が広くなり，高pHになるほど鋭くなり結晶化が進んでいくことがわかった．ｐＨ９，浴温60℃，界面活性剤0.002g/L，黒鉛添加量0.5g/ℓの条件で2.3wt%の黒鉛を共析した複合めっき皮膜を得ることができた．

4　結　論

無電解Ni-Bめっき皮膜をマトリックスとして黒鉛を共析した複合めっき皮膜を作製するための適正めっき浴およびめっき条件について検討した結果，次のことがわかった．

１）ロッシェル塩を錯化剤とした浴は安定で，めっき皮膜の外観も優れていた．

２）めっき速度は，pHの上昇に連れて増加し，ｐＨ９で9.6μm/hとなりそれ以上では減少した．

３）めっき皮膜中のホウ素含有量は ｐＨ６で4.7%，ｐＨの上昇につれて低下しｐH10では0.59%になった．

４）黒鉛を添加したｐＨ９のめっき浴から粒子が均一に分散共析した皮膜を得ることができた．

参考文献

1)西羅正芳，杉本　護，山岸憲史，鷹野　修，表面技術協会 第79回講演要旨集，200(1989).

2)西羅正芳，鷹野　修，表面技術，42,839(1991).

49．中性浴からのスズめっきに及ぼす添加剤の効果に関する研究

園田　司，山岸憲史，西羅正芳

機械金属工業指導所

1　目　的

スズめっきは，弱電・電子工業において電気・電子部品のはんだ付け性を向上させることを目的として使用されている．従来，硫酸浴やスタネート浴のような強酸性または強アルカリ性のスズめっき浴が，主に使用されているが，電子部品に使用されている絶縁材料に対し，素材の侵食，変色等の悪影響を及ぼすと言われている[1]．

一方，中性浴ではこのような問題は少なく，さらにめっき設備，装置に対しての腐食性や皮膚，衣類に対する傷害が少ない[2]が，酸性浴に比べ工業的に使用されている例は少ない．この原因の一つとして，めっき浴に添加されている添加剤の作用機構に関する報告がなされていないことが考えられる．そこで，中性浴において，光沢作用を示す添加剤の作用について検討した．

2　実験方法

2．1　めっき浴

使用したスズめっき浴は，硫酸スズ(Ⅱ)，グルコン酸ナトリウムを基本浴とし，光沢作用を示す添加剤としてポリエチレングリコールおよびホルマリンを使用した．測定条件は，浴温35℃，ｐＨ６とした．

2．2　交流インピーダンス測定

電荷移動抵抗の測定は，ポテンショスタットによりカソード電位を一定値に保持し，北斗電工㈱製交流インピーダンス測定装置HZ-1 AC型を使用して，正弦波交流電圧10mV，周波数0.05Hz～100kHzにおいて測定した．

3　結果と考察

Fig.１に，スズめっき浴中での電極電位に対するカソード表面での電荷移動抵抗を測定した結果を示した．

これより，通常のめっきが行われる電流密度領域においては，無添加浴が最も小さく，ポリエチレングリコール単独添加浴が最も大きく，ホルマリン併用添加浴はその中間の値を示した．これは，カソード分極曲線において，無添加浴が最も貴な電位にあり，ポリエチレングリコール単独添加浴が最も卑な電位，またホルマリン併用添加浴がその中間の電位領域にあることと対応する．

また，一定電位における電荷移動抵抗は，ホルマリン添加濃度の増大に伴い，低下することからホルマリンはポリエチレングリコールの吸着を抑制しているものと考えられる．

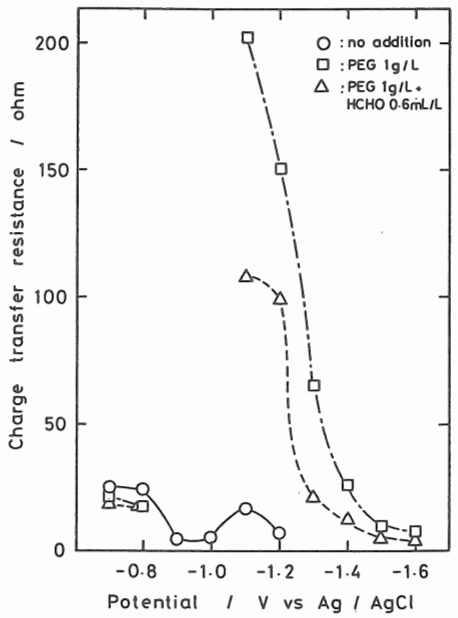


Fig.1　Effects of additives in tin plating baths on charge transfer resistance

4　結　論

中性浴からのスズめっきについて，電極表面での電荷移動抵抗を測定した結果，以下のことが明らかになった．

１）通常のめっきが行われる電流密度領域において，電荷移動抵抗の値は，ポリエチレングリコール単独添加浴＞ポリエチレングリコールおよびホルマリン併用添加浴＞無添加浴の順に低下した．

２）めっき浴中のホルマリン濃度の増大に伴い，電荷移動抵抗は低下する傾向を示した．

参考文献

1)丸田正敏，特公昭58－18996(1983).

2)五十嵐周二，実務表面技術，24，386(1977).

50. 加圧無電解めっき法によるめっき皮膜特性について

山岸憲史，西羅正芳，園田　司

機械金属工業指導所

1　目　的

無電解めっき法により析出する皮膜は，電気的特性，磁器的特性，機械的特性等優れた特性を有するが，一般に，これらは析出速度が遅いという欠点を兼ね備えている．そこで，めっき速度に影響する因子の一つであるめっき浴温[1]に着目し，めっき浴の高温化によりめっき速度の改善を目的とした．すなわち，めっき浴を加圧することにより，浴の沸騰を抑え，373K以上の浴温でめっきを行う方法を試み，析出速度および皮膜組成に及ぼす加圧力，めっき浴温の影響について検討した．

2　実験方法

めっき装置は，Fig. 1に示すように密閉容器内にめっき浴を入れ，加圧，昇温できるようになっている．めっき手順としては，まず，密閉容器内に入れたためっき浴を開封した状態のまま363Kに加熱し，その中に試料を挿入する．そして，密閉，加圧後オイル槽に入れ所定の温度に加熱する．一定時間経過後容器をオイル槽より取り出し，めっき浴の温度が363Kになるまで冷オイル槽で冷却．減圧，開封して試料を取り出す工程をとった．

実験に用いためっき浴はこはく酸Na，DL-りんご酸を錯化剤とし，次亜りん酸Naを還元剤とする無電解Ni－Pめっき浴で，浴温333～403K，加圧力0～392kPaについて実験を行った．そして，めっき速度の測定には重量法を，皮膜組成の分析にはICPを用いて行った．

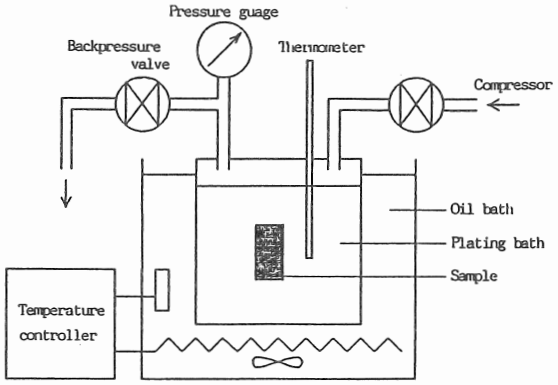


Fig. 1　Experimental setup.

3　結果と考察

3．1　加圧力の影響

めっき浴温：353，383Kにおいて，析出速度およびりん含有率に及ぼす加圧力の影響について調べた結果，加圧力は両者にほとんど影響しないことが明らかとなった．

3．2　浴温の影響

Fig. 2に，加圧力：＋294kPa一定における析出速度およびりん含有率に及ぼす温度の影響について示した．浴温も加圧力の場合と同様に，りん含有率にはほとんど影響しない．したがって，めっき浴温を上げることによる無電解めっきの高速化は，皮膜組成(りん含有率)には影響を与えないことが判明した．

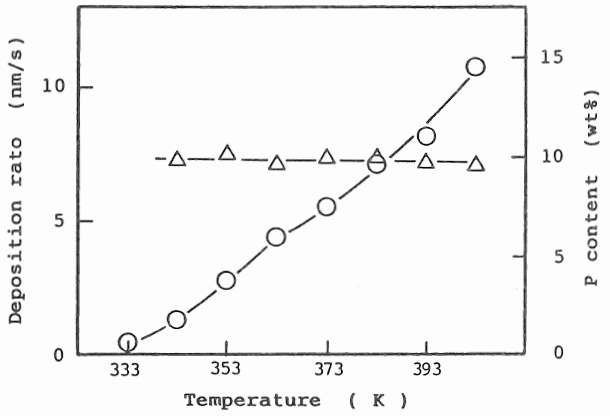


Fig. 2　Effect of bath temperature on deposition rate and P content.

4　結　論

1）無電解めっき浴に圧力を加えることにより，373K以上で無電解めっきが可能となり，析出速度の大幅な改善が見込まれる．

2）析出皮膜の組成は，加圧力および浴温にはほとんど影響を受けない。

参考文献

1)神戸徳蔵，無電解めっき，槇書店，(1985)，p. 16.

51. 焼結法による炭化物分散型鉄系硬質材料に関する研究

山田和俊，上月秀徳

機械金属工業指導所

1 目　的

近年，耐摩耗部品において高速度鋼よりも硬質であることが望まれる場合がある．このような材料を得る方法として高硬質な炭化物をより多く分散させることが考えられる．本年度は種々の炭化物のうちＶＣを用いて，高速度鋼(SKH51）の機械的性質や組織変化等に及ぼすＶＣ添加の影響について検討を行った．

2 実験方法

SKH51に添加するＶＣ量は10.0,20.0,30.0mass%とし，緻密化の促進を目的として天然黒鉛を適量添加した．

混合は遊星型ボールミルにより，ステンレス鋼製容器を用いてアルゴン雰囲気中で10.8ks行った．

得られた混合粉は成形圧力は588MPaで試験片（40×10×5mm)に成形した．

焼結は 0.01Paの真空中で， 1473～1533Ｋの各温度で3.6ks 保持し，その後炉冷とした．

焼入れは７Pa真空中で温度1473Ｋ，2.7ks保持後，N_2ガスによるガス冷とした．

焼戻し後の試験片を用いて，抗折力およびビッカース硬さなどの機械的性質の測定を行った．また，ＶＣ添加による相変化についてＸ線回折による相同定，SEM による組織観察を行った．

3 結果と考察

SKH51 にＶＣを添加した場合，緻密化焼結温度は著しく上昇する．緻密化焼結温度の上昇を抑制する目的で天然黒鉛を適量添加した．

ＶＣを添加すると炭化物が粗大化し，不均一な分散となり，しかもその添加量とともにその傾向が増大する．また，Ｘ線回折による析出相の同定の結果，SKH51 のみの試料にみられる M_6CのピークがＶＣの添加によって消滅する．炭化物の粗大化は，添加したＶＣが液相の発生により凝集・合体したものと考えることができる。M_6C の消滅は SKH51中のMo，W 等の炭化物形成元素がＶＣ中に固溶したのではないかと考えられる．

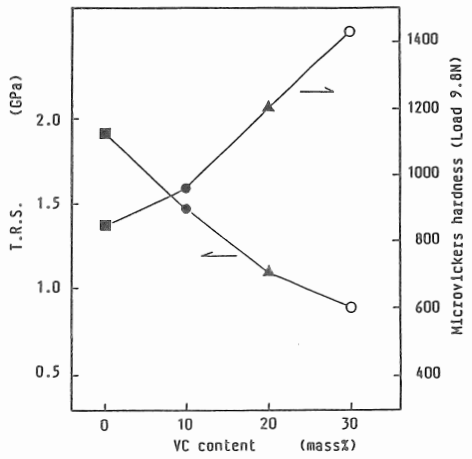


Fig. 1 Effect of addition VC on the transverse rupture strength(T.R.S) and microvickers hardness after quenching at 1473K and tempering at 833K.

Fig. 1は各ＶＣ添加量の緻密化温度によって焼結した試料についてＶＣ添加量と抗折力およびビッカース硬さの関係を示したものである．硬さはＶＣ添加量が増すにしたがって硬くなる傾向があるが，抗折力は逆に低下する傾向にある．抗折力の低下の一因として，炭化物の粗大化が考えられるため，炭化物の粗大化を防止する添加剤の検討が必要である．

4 結　論

SKH51 の組織，機械的性質に及ぼすＶＣ添加の影響を検討した結果を要約すると次のようになる．

１）ＶＣ添加量が増加するにしたがって合金中の炭化物が粗大化する傾向にある．

２）Ｘ線回折の結果，ＶＣ添加により SKH51中に存在していた M_6Cが消滅することが確認された．

３）ＶＣ添加量が増加するにしたがって焼結体の硬さは高くなるが，逆に抗折力は低下する傾向にある．

52. ワイヤーカット放電加工の加工技術に関する研究

永本正義，稲葉輝彦，柴原正文

機械金属工業指導所

1 目　的

高硬度材料や難加工材料，あるいは複雑形状部品の加工に容易に対応できる点で，ワイヤーカット放電加工機(以下WEDMという)は他の工作機械には無い大きな特徴を持っている．このような特徴を活かして金型，機械部品，素材加工といった分野への進出が著しい状況にある．

そこで，本加工機の利用技術の拡大を図ることを目的として，本年度では企業現場での具体的事例を取り上げた．即ち，線材の加工に利用する押し型用の金型の寿命向上と加工の省力化の観点から，従来の研削からWEDMへ加工転換を図った金型の性能について検討した．

2 実験方法

押し型の金型はFig. 1に示したように1㎜程度の線材を平らに加工するためのもので，先端の加工する部分は幅0.5㎜，高さ0.3㎜程度で，12㎜丸棒の先端に突起した形状をしている．そして，形状は大きく3つのタイプに分けられる．

加工実験は市販の冷間工具鋼SKD11，高速度工具鋼SKH51，それに同粉末高速度鋼(P/M)の3鋼種の材料を用いてWEDM加工し加工速度や加工された表面の性状等，WEDMを適用した場合の加工特性について調べた．また，従来法(研削加工)で製作した金型とともに実地使用に供し，耐久性評価を行った．

WEDM加工の加工条件は，いずれの材料共に加工条件を一定とした．即ち，加工機は三菱電機製のDWC110機種で，加工のための主な電気的条件は無負荷電圧80V，コンデンサ容量1.5μFとして，加工進行中は加工電圧を一定に制御するサーボ方式により加工を進行させた．

加工速度はワイヤーがワークに接触して放電を開始し，加工が終了するまでの時間を測定した．加工後には，加工面の表面の粗さ測定および断面の組織の顕微鏡観察を行った．

実地使用では数十万回の加工過程の形状変化から，その耐久性を評価した．

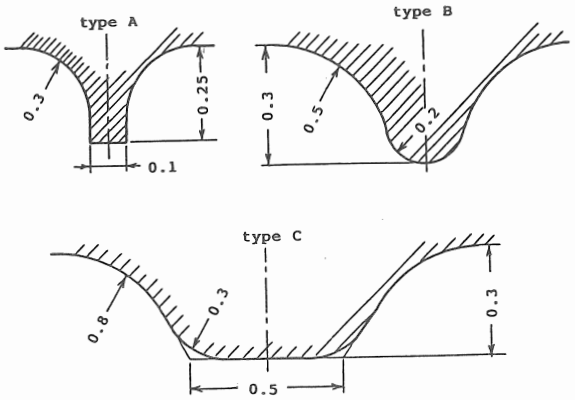


Fig. 1　Profile of workpiece

3 結果と考察

3種類の金型材料でWEDM加工した結果，被加工性では粉末高速度工具鋼，高速度工具鋼，冷間工具鋼の順に加工時間が短縮した．これは短時間の結果であったが放電の状態を現す放電音の安定度もこの順に良好な状態を示した．加工後の表面粗さ測定では，3種類の材料共にその表面はRaでは平均2.6μm の表面粗さで，鋼種間においての有意差は見られなかった．この種の金型材質では，加工後の金型の表面の粗さは加工条件の設定，即ち加工エネルギーの大小や加工法(例えばセカンドカット法)に大きく影響するものと思われる．

断面組織の光学顕微鏡による観察では，加工によって生じた加工変質層は表面から約30μmで3鋼種ともに同じであった．実用後の耐久性評価ではタイプAとタイプBの形状の場合，研削金型に比べWEDM金型では比較的早期に先端部が僅かに摩耗した．そして，そのあと安定する形態をとった．タイプCでは粉末高速度鋼が他の2鋼種に比べて若干耐久性に優れていた．

以上の結果から，研削金型からWEDM金型への転換は，予め加工変質層を見込んだ寸法で加工することによって可能となる．また，定期的な金型の交換法を検討することによって，より効果を発揮するものと考えられる．

53. 高硬度材料の超精密加工に関する研究

山中啓市，稲葉輝彦

機械金属工業指導所

1 目　的

従来は，刃先部分の耐摩耗性能を向上させるために，例えば刈払刃では，鋸刃全体をガス炎あるいは電気的加熱により所定の高温まで加熱した後，水あるいは油中にて冷却する一般的な焼き入れ硬化処理およびその後，鋸刃に衝撃に耐えうる靭性(ねばり)を回復させるための焼もどし処理を行っているが，焼もどし処理により硬度が低下するために十分な耐摩耗性能が発揮されてない．

そこで，長寿命工具を製作するために，高炭素鋼や工具鋼などの焼入れ硬化性を有する材料を素材とする刈払機用刈刃など刃工具類の刃先部を高エネルギーで強化し，耐摩耗性を向上させ，付加価値の高い製品を開発することを目的とした．

2 実験方法

実験には市販の刈払機用刈刃(SK-5，直径255mm，厚さ1.4mm，８枚刃)を用いた．刈払機用刈刃の刃先表面にレーザ吸収剤を塗布した後，炭酸ガスレーザを用いて，入熱量のコントロールや照射パターン等をＮＣ制御でさまざまに照射時間や強さ等を組み合わせてレーザビーム照射による局部的焼入れを行った．その後，レーザ焼入れされた刃先部分に対して473Ｋ程度の低温にて焼もどし処理を行った．

種々の条件でレーザ焼入れした刈払機用刈刃の断面の硬度分布，組織等を検討し，刈払機用総合試験機にて耐摩耗性，耐衝撃性を調べた．

3 結果と考察

従来法で熱処理された刈払機用刈刃の刃先表面と外周部にレーザ焼入れを行い，その後低温焼もどしした場合の硬化部断面における深さ方向への硬さ分布をFig. 1に示す．

従来法の熱処理で得られたマルテンサイト組織を再びレーザ焼入れした刈刃は，レーザ照射表面から約0.2mmの深さまで再硬化域がみられ，硬化部ともとの焼入れされた素材との境界に硬さがHV 400近くまで急激に低下した軟化部がみられた．この急激に低下する深さはレーザ照射条件で調整することができた．この軟化部の硬さが耐衝撃性に影響をおよぼすと思われる．レーザ焼入れされた刈刃の組織は，従来の焼入れ法に比べ，より微細なマルテンサイト組織であることが確認できた．

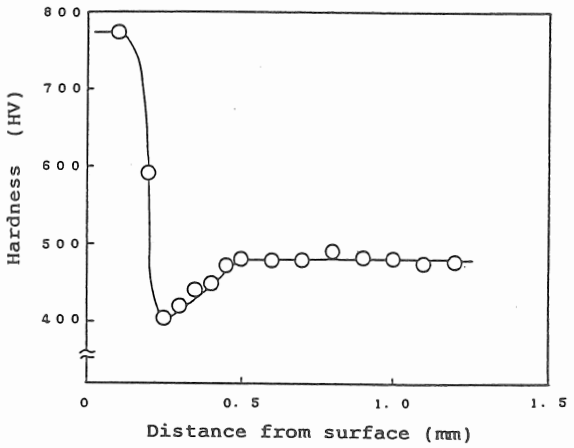


Fig. 1 Distribution of hardness in the direction of depth.

刈払機用総合試験機によるレーザ照射法及び従来法の摩耗試験結果では，レーザ照射法のほうが従来法のものに比べて十倍以上寿命が伸びることが確認できた．

4 結　論

レーザ焼入れと低温焼もどしの組み合せ方法により，刃の表面から数十ミクロンの深さまで組織がち密になり硬い組織が得られ，刃工具類の刃先部に優れた耐摩耗性能を兼ね備えさせることがが可能となった．

この方法は，機械刃物，農業用刃物，園芸用刃物等に，刃先強化方法として利用でき，きわめて長寿命な刃工具類の製造が可能となる．

おわりに，今回ご協力研究者である川崎重工業㈱明石技術研究所，溶接・加工研究室の中山繁課長はじめ研究室の方々に深くお礼を申しあげます．

54. 刃物の歯形形状の測定法に関する研究

永本正義，山中啓市，稲葉輝彦，柴原正文

機械金属工業指導所

1 目　的

丸鋸等の複数の歯で構成する刃物は，歯形を均一に整列させることによって，優れた切れ味や耐久性を発揮するといわれている．そのため，歯形の測定は重要で，いかに精度高く高能率に行うかがポイントとなってきている．また，歯形の測定は加工を行っている段階で必要とする場合が多い．現状では投影機による測定が主となっているが，限られた測定ニーズでしか対応できない点が問題点の一つに挙げられている．

そこで本研究では，測定データを加工にフィードバックさせることによって歯形研削の高品位化に役立てることを目的として，簡易な測定機の開発のための実験装置を試作して検討した．

2 実験方法

Fig.1 に丸鋸を対象にした測定の概略図を示したが，試作した測定装置は市販の直線運動軸受(リニアウエイ)２個をＸＹに直交させたステージを組立て，このステージの上に工作顕微鏡(×20)を取り付ける方法を装置の基本構成にした．また，工作顕微鏡にCCD カメラを装着して刃先の像をＣＲＴモニターで確認しながら操作することを試みた．

丸鋸を対象にした刃先の形状測定の操作手順は以下のようになる．まず，鋸の中心と刃先の先端を一致させるための操作を行う．この操作はＹ軸を前後に移動させながら鋸の中心点と刃先の先端点とを観察しながら鋸を少しずつ回転させる．そして，この２点が一直線上になる位置で固定する．次に刃先の先端ポイントが顕微鏡中心となるようにＸＹステージを前後左右に微動させる．このとき，歯形測定に必要な寸法がインジケータの測定範囲に入るようにインジケータの位置を調整する．この操作が終了した後，歯形の各要素(すくい角，逃げ角など)の測定に入るが，予め作成した測定メニューに沿ってパソコンのＣＲＴ画面の手順に従って歯形のポイントデータを(ＸＹ座標値)を入力する．角度測定の場合３，４点のポイントデータを入力することになる．ポイントデータは全てＸＹ軸に取り付けられたインジケータの表示値を，フットスイッチの操作で計測ボードを介して作成したユーザプログラムに取り込み，歯角度等を計算させた．測定はJIS の測定項目に対応させて行ったが，試作装置の精度確認を，三次元測定機での測定結果との相対比較で行った．三次元測定機による測定では，Ｚ軸に顕微鏡を取り付け，被測定物は試作装置と同様のセッティングを行い，刃先の各ポイントを入力する汎用測定方法で行った．

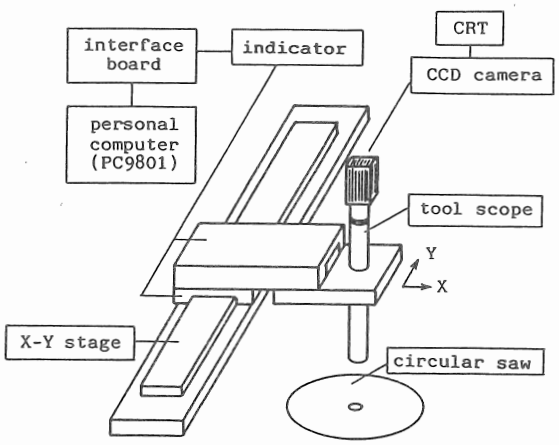


Fig.1 Schematic view of equipment for measurement

3 結果と考察

刃物製品の刃先形状の測定を簡易化するために，丸鋸を対象にした刃先形状測定のための基本装置を試作した．即ち，測定器とパソコンとを計測ボードを介してダイレクトに接続し，数点のポイントデータから歯角度を計算させた．その結果，三次元測定機と同等の測定結果が得られることが確認できた．また，丸鋸製品ではJIS の測定項目の全ての測定が可能であることも確認できた．

今後は測定ニーズに対して，操作性等を考慮した装置設計が必要となるものと考えられる．

55. 綿繊維の染色

仙崎　俊明，礒野　禎三，名倉　繁行

繊維工業指導所

1　目　的

最近の天然繊維素材あるいは天然染料に対する消費者の指向および個性化により，草木染製品への関心が高い．とりわけ，絹繊維および綿繊維といった素材およびその繊維を草木染した製品についてその傾向が顕著である．

そこで，これらの天然繊維を使った差別化製品，新商品開発を最終目的とした研究を継続して行ってきた．

本年度は，従来から研究を進めてきた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への応用研究を行った．

2　実験方法

2．1　染色試料

綿100%，80番手双糸を通常の精練漂白したものおよびそれをカチオン化処理したもの．カチオン化処理は，カチオン化剤として一方社油脂工業㈱製のものを使い，チーズ染色機により Fig. 1 に示す方法で行った．

2．2　使用した植物染料

付近で採取してきた蓬(よもぎ)，店頭で売られている玉葱の皮，および但東町で球根採取用に栽培していたチューリップ(赤色花と黄色花)の３種類の植物，計４種類の染材を用いた．

2．3　抽出方法

採取した植物染料の半乾燥したものを，浴比約１:20の水溶液中に入れて沸騰させ，約20分間煮煎する．この後，植物染料を取り出して新たに同じ操作を行う．さらに，もう１回同じようにして煎汁液を取り，この煎汁液と１回目，２回目の煎汁液のそれぞれについて，その液中の浮遊物を取り除いて併せ，染色に使用した．

2．4　染色方法

２．２で抽出した液に被染物を入れ，徐々に昇温して沸騰させ10分間繰りながら煮煎する．その後，加温を止め，時々被染物を繰りながら室温まで放置する．

2．5　媒染処理

媒染剤として錫類，銅類，アルミ類，鉄類など９～11種類を使用し，後媒染方法により処理した．

3　結果と考察

まず，通常の綿糸による草木染を行った結果，植物染料の綿繊維への染着性は絹繊維のそれと比較し，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方法の検討を行った．その結果，綿繊維の植物染料の染着性は，絹繊維のそれには多少劣るものの，かなりの向上が認められた．

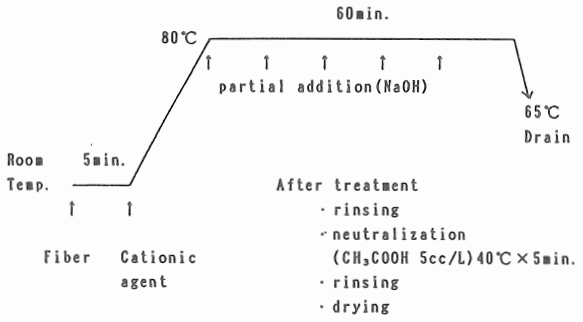


Fig. 1　Cationic treatment

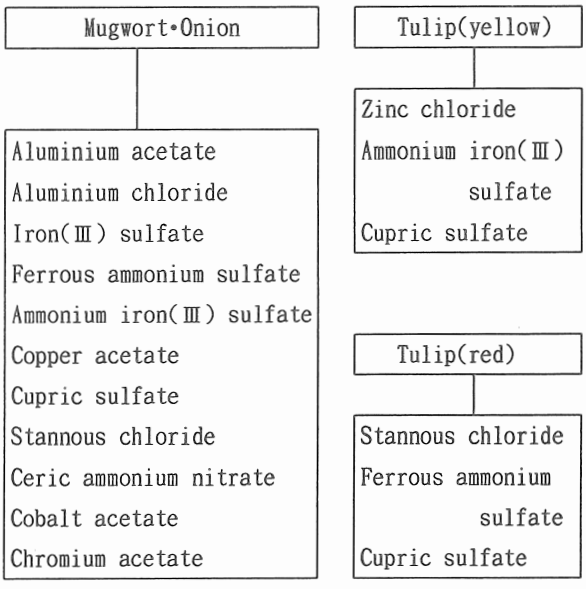


Fig. 2　Vegetable dyestuffs and mordanting agents

56. 全自動染色システムによる綿糸の染色技術に関する研究

仙崎　俊明，礒野　禎三，名倉　繁行

繊維工業指導所

1　目　的

播州繊産地の染色工場では，多品種少量生産，短納期化，省力化等に対応すべく，コンピュータによる色合わせ(CCM，CCS，CCR等)，染色温度の自動制御，液体薬・助剤の自動注入装置などを導入している．

しかしながら，これらの先端機器・装置および自動制御機器・装置等は，互いに連動していないので有効かつ効率的な染色が行なわれていないのが現状である．これらの問題を解決するため，平成元年度に実施した加速的技術開発支援事業(国委託)において研究開発した全自動染色システムを使用し，綿糸のチーズ染色技術の研究を継続した．

2　実験方法

2．1　使用染料

市販の住友化学工業(株)製の中温染色(50℃～60℃)用反応性染料の３原色(Yellow，Red，Blue)を用いた．

2．2　染色方法

中温染色方法 Fig. 1により，染色を行った．薬・助剤(中性塩－硫酸ナトリウム 及びアルカリ－水酸化ナトリウム溶液)の投・注入は，分割添加で自動注入により行った．

2．3　使用繊維素材

綿100%，40番手単糸のソフト巻チーズ１Kgを所定の精練漂白を行ったものを用いた．

2．4　染色

染液調整は，(株)住化分析センター製染液自動調液装置(オートラー)を使用し，染色は，粉体および液体の薬・助剤の自動投・注入装置，染液測色装置及びそれらを連動して制御するコンピュータ装置からなる全自動染色システムにより行った．

3　結果と考察

3．1　吸光度測定

一定時間毎の染色中の染液の吸光度を付属の染液自動測色装置により測定，その測色データを整理，解析し，その染色経過時間との対応から，反応性染料の綿繊維への吸収量(見掛けの染着量)の時間的推移を求めることができた．その吸光度曲線図の１例を Fig. 2に示す．

これらの結果から，染料の綿繊維への吸収量を算出すると，染色15分(Fig. 2の20℃から50℃昇温後)において，染色液中の約20%の染料が，また染色63分(Fig. 2の50℃昇温後43分経過)において，約55%の染料が繊維に吸収されていると推定された．

3．2　薬・助剤の自動投・注入

染色中の粉体および液体の薬・助剤の自動投・注入の最適方法，すなわち投・注入の量および分割添加量さらにその時間間隔等についても，染液の吸光度測定との適合性が把握できた．

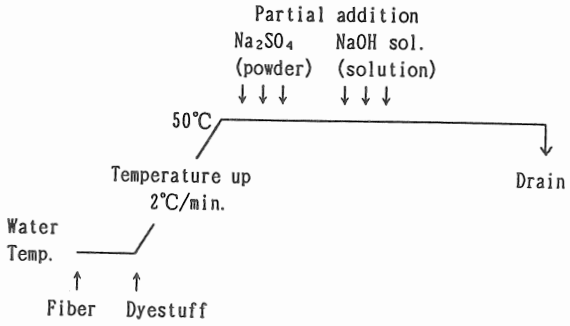


Fig. 1　Pattern of dyeing process

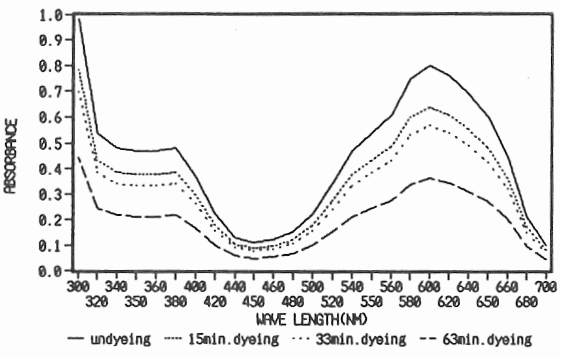


Fig. 2　Absorbance of dyeing flow

57. 排水処理における最適凝集沈澱条件の研究

長谷川博，石川齊，瀬川芳孝

繊維工業指導所

1 目　的

播州繊産地の染色工場では，排水処理装置を設置した時に比べて，近年は綿の加工比率が増加し，使用する染料，薬助剤が大きく変化している．そこで，現状に適した凝集沈澱処理条件を確立するため，各染色工場排水を調査するとともに最適凝集沈澱処理条件の検討を行った．

2 実験方法

2．1　試験水および薬剤

西脇市内の染色工場および共同処理場の原排水と凝集沈澱処理水を適時採取して試料水とした．

試料水のpH調整は，試薬特級10%水酸化ナトリウム溶液を用い、凝集剤は工業用硫酸鉄(Ⅱ)を所定濃度溶液にして用いた．

2．2　測定

試料水の水温，透視度,SV_{30}，COD，懸濁物質，汚泥量を，JIS K 0102(工場排水試験法)に従って測定し排水の性状を評価した．

3 結果と考察

3．1　染色工場の排水調査

市内６企業の原排水を12日間採取し，分析した結果，水温：15～50℃，透視度：１～12cm，ｐＨ：9.5～13.5，COD：150～535mg/ℓ，懸濁物質：6～53mg/ℓの範囲で，企業間および日間に大きな変動がみられた．一方，共同排水処理場の原排水は,水温：31～35℃，透視度：1.5～2.5cm,ｐＨ：11.4～12.0，COD：340～390mg/ℓ，懸濁物質：47～49mg/ℓと比較的安定している．しかし，CODは日間で約15%の変動があり，凝集沈澱処理効果の指標であるCOD除去効率も 20～49%と変動していることから凝集沈澱処理管理の難しさが窺われた．

3．2　凝集沈澱処理の最適ｐＨ値

凝集沈澱処理では，凝集剤の種類によって凝集効果のあるｐＨ範囲が知られている．そこで，染色排水の凝集効果に対して最も有効なｐＨを求めるため，排水のｐＨを変えた試験を行い，その結果をFig．1に示した．ｐＨが 9.8以下と低い時および11.0以上と高い時には透視度が10cm以下と悪く，懸濁物質も多い．このことより凝集沈澱槽のｐＨは 9.8～10.5の範囲で管理することが望ましいと考える．

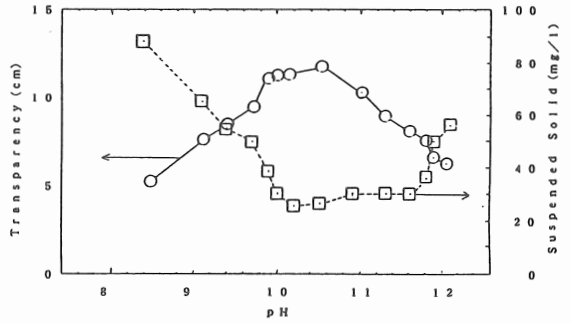


Fig. 1 Effect of pH on coagulation treatment

3．3　凝集剤の最適使用量

当地の凝集沈澱処理には硫酸鉄(Ⅱ)が主として使用されている．そこでこの硫酸鉄(Ⅱ)の使用量による排水処理状態の試験結果をTable 1に示した．

Table 1 Effect of coagulant on waste water treatment (COD:310mg/ℓ)

Concentration of Fe_2SO_4 (mg/l)	600	800	1000	1200	1400
Precipitation (mg/l)	388	484	528	588	656
Appearance of coagulation	flo-ck	few	none	none	none
Suspended solid (mg/l)	60	48	25	16	11
Transparency (cm)	5	6	8	12	15
Removal of COD (%)	30.6	37.7	44.2	48.4	49.7

硫酸鉄(Ⅱ)の使用量を増加させることにより排水処理効果はよくなる．しかし,発生汚泥量の増加およびCOD除去率から考えると凝集剤の最適使用量は 1000mg/ℓが適切で，COD除去率45%を管理の目安にすることが必要であると考える．

4 結　論

染色排水を採取して性状を分析評価した結果，現状を正確に把握することができた．また，凝集沈澱処理時のｐＨ，凝集剤使用量の適正値が明らかになり，これらを指標とする凝集沈澱処理管理を確立できた．

58. 先染無糊整経糸の品質向上に関する研究

織田　勝俊，竹内　茂樹

繊維工業指導所

1　目　的

先染織物産地の経糸準備工程の一方法であるビーム・ツ・ビーム法は，部分整経を経てサイジングされるまで無糊状態のチーズ染色糸を繰り返し取り扱うため，糸の品質低下がみられる．そこでこれらの糸の品質低下の原因を調べその防止策について検討した．

2　実験方法

2．1　試料

綿50番手単糸およびCVC42番手単糸の各３色の染色糸を用いた．

2．1．1　ワインダーによる繰り返し工程

部分整経に必要なチーズ個数に分割する条件として，繰り返し速度を 180ﾔｰﾙ/分，300ﾔｰﾙ/分，420ﾔｰﾙ/分，繰り返し回数を１回，２回，３回の全組合せの試料糸を調製した．

2．1．2　部分整経工程

チーズ分割糸の整経密度を決定する条件として，幅定筬に１羽３本入り，６本入り，９本入りの試料糸を調製した．

2．2　測定

各試料糸の強伸度，撚数，毛羽数は，JIS L 1095(一般紡績糸試験方法)に準拠して測定した．

2．2．1　強伸度試験

全自動単糸強力試験機(敷島紡績㈱製　ST－2000)

2．2．2　撚数試験

全自動検撚機(敷島紡績㈱製　TC－50)

2．2．3　毛羽数測定試験

毛羽カウンター(東洋レーヨン㈱製　DT－201)

3　結果と考察

CVC42番手単糸青色糸の繰り返し速度，繰り返し回数，整経筬入本数条件による結果をTable １に示す．

試料糸の強力，伸度，撚数は工程前の染色糸と比較して低下がみられ，繰り返し回数および部分整経密度が大きくなる程その低下が大きくなった．また繰り返し速度が高速化すると僅かであるが値の低下が認められた．

試料糸の毛羽は，繰り返し工程から部分整経工程が進むにつれて，また繰り返し工程が高速化される程，試料糸の短毛羽数が多くなり，一方長毛羽数は減少する．整経密度は高い程，毛羽数が減少する．これらの減少は糸走中に毛羽が落下あるいは飛散しているものと考える．

綿糸および他色の素材別試料についての試験も，ほぼ同様の結果が得られ，素材および色による特異な傾向は認められなかった．

以上のことから糸品質低下の防止策として

１）無糊糸状態での繰り返し回数を最小限にとどめるとともに，部分整経に必要なワインダーの糸長測定管理を厳重にすることが必要である．

２）繰り返し回数の減少はもちろん，高速度での繰り返しや張力，糸道の損傷に充分な注意が必要である．

4　結　論

当先染織物産地での少ロット，難柄等の準備工程に多く用いられるビーム・ツ・ビーム法はオイリング，フィックス処理されたチーズ染色糸による無糊部分整経糸であるため，その取扱によって糸の品質低下を生じることが明らかになった．この防止策として糸疲労を最低限におさえるよう，細心の注意と管理が必要であると考える．

Table 1　Mechanical properties of non-sized dyed CVC yarns (blue)

		Dying	Winder 1st speed (y/min)		Winder 3rd speed (y/min)		Yarn sheet arrangin g comb		
		raw yarns	180	300	180	300	3	6	9
Strength (g)		214	210	198	212	190	198	193	190
Elongation (%)		8.0	7.7	6.6	7.4	6.4	6.5	6.2	6.2
Twist(number/inch)		22.3	22.6	22.2	22.3	21.8	21.5	21.6	21.3
Fluff	>5mm	6	5	4	6	7	5	4	4
	>3mm	43	45	44	55	53	48	41	37
(numbers/m)	>1mm	606	695	712	680	701	714	703	682

59. プラズマ処理の影響

石川　齊，長谷川　博，瀬川芳孝，中野恵之

繊維工業指導所

1　目　的

繊維に新しい機能を付与するための基礎的な加工技術として，繊維と樹脂の結合力を強める方法の検討を行った．プラズマ処理は機能性付与技術として近年盛んに研究が進められてきている[1,2]．そこで，繊維と樹脂の結合力の強化におよぼすプラズマ処理の効果を調べた．

2　実験方法

2．1　試料

試料糸は，綿40番手単糸，ポリエステル40番手単糸，ポリエステル／綿(65/45)混紡45番手単糸を通常の精練・漂白処理して用いた．

2．2　プラズマ処理

低温プラズマ処理装置（サムコインターナショナル研究所製　PD-10S)を使用し，真空度：0.2～1.0 Torr，放出電力：25～50W，酸素流量：50mℓ/min，処理時間：1～10 minの条件下，糸約1ｇを環状にしてバッチ方式で行った．

2．3　樹脂加工処理

精製したゼラチン,ブロックイソシアネート(第一工業製薬㈱　エラストロン E-37)を変量して所定濃度の水溶液に調合した処理液に，プラズマ処理，未処理の試料糸約1ｇをガラス製U字管(経約50mm)に環状に巻き付けて，超音波下浸漬処理した．所定時間浸漬後U字管からはずして遠心脱水，80℃で熱風乾燥した．

2．4　測定

樹脂の付着量，水洗および洗濯後の固着量を重量法で求め，定着率を算出した．

3　結果と考察

3．1　プラズマ未処理糸

綿，ポリエステル，ポリエステル綿混紡のいずれの糸も通常の浸漬処理ではゼラチンの固着が認められず，水洗によって全て除かれた．しかしブロックイソシアネート(BI)を併用した系では固着分が生じ，赤外分光分析からもウレタンおよびゼラチンの吸収を確認した．綿糸およびポリエステル糸の加工処理結果をTable 1に示した．

Table 1　Effect of finishing condition

Concentration of treatment (w%) Gelatin	BI	Cotton yarn Cohesion (mg)	Adherence (mg)	Fixing (%)	Polyester yarn Cohesion (mg)	Adherence (mg)	Fixing (%)
0	0	0．3	0	0	0．2	0	0
2	0	22．8	0	0	14．9	0	0
5	0	47．9	0	0	53．7	0	0
0	2	5．8	1．6	17	4．3	1．6	35
0	5	16．8	9．8	47	12．3	7．7	61
2	2	54．1	11．8	20	36．3	13．5	35
5	2	102．4	69．5	65	100．7	43．6	42
2	5	74．5	19．8	25	73．6	21．3	28

ゼラチン，BIの付着量は綿糸のほうが多く，ポリエステル糸に対するこれらの親和性は小さいと考えられる．

3．2　プラズマ処理糸

プラズマ処理した糸の付着量および固着量は，未処理糸に比して顕著な差を示さなかった．綿糸はセルローズ繊維表面の劣化と考えられる重量減少が生じるが，これら処理剤との親和性を改善する効果はなく，一方ポリエステル糸はプラズマ処理時間とともに付着量は増加するが，その改善効果は僅かであった．

4　結　論

プラズマによる繊維表面への官能基導入および粗面化(エッチング)による改質で樹脂との親和性の増加を期待したが，本実験の綿，ポリエステル糸のゼラチン加工に対しては，酸素低温プラズマの前処理効果は小さく，ポリエステル糸に対して若干の固着量増加が認められたにすぎなかった．これは試料処理方法，すなわち酸素ガスの選択および処理時の形状に問題があったように思われることから今後の検討課題とした．

参考文献

1)C. I. Siminonescu,　Cellulose Chem. Technol., 10, 197(1976).

2)稲垣訓宏，染色工業，35, 298(1987).

60. 絹織物の風合い評価に関する研究

小紫　和彦，太田　健一，佐伯　光哉，加古　武*1

繊維工業指導所，　＊1　姫路短期大学

1　目　的

但馬ちりめんは最近の和服離れの影響により，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特に，洋装への転換を目的として，試料を作成し，風合いの検討を行った．

2　実験方法

2．1　試料

2．1．1　試織試料

洋装への用途開発を目的として試織した試料について，手触り感覚に興味がある２点と従来のちりめん２点を試料とした．試料の明細をTable 1に示す．

Table 1 Detailes of sample

No	Use	Fiber	Density(/end) Warp	Weft	Weight (mg/cm²)	Struc-ture
A	Dress	Silk	97.3	44.3	6.29	Jacquard
B	Handker-chief	Silk	99.3	40.7	6.99	Jacquard
C	Crepe	Silk	93.7	40.3	12.75	Jacquard
D	Crepe	Silk	106.3	49.3	14.40	Jacquard

2．1．2　加工試料

絹織物(富士絹)に５段階濃度のキトサン処理加工したものを試料とした．

2．2　測定

風合い計測はKESシステムを用い，標準高感度条件で測定し，婦人外衣用薄手布の風合い変換式[1]で基本風合い値を求めた．

3　結果と考察

試料の基本風合い値をFig. 1に示す．．試料A，Bの目付けは，Table 1からわかるようにちりめんの約半分でほぼ同じである．しかし，基本風合い値で比較すると，試料A試料Bでは大きく異なる．試料Bはちりめんと同傾向を示すが，試料Aは”こし”，”はり”，”しゃり”が小さく，”しなやかさ”，”ふくらみ”，”きしみ”が大きいことから洋装化への興味ある傾向が示された．

試料Aで工夫した点は，よこ糸を半練りして使用したところにあるが，製織時に糸切れが多く，熟練を必要とする難点がある．

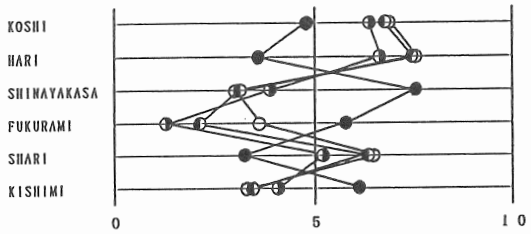


Fig. 1　Hand values

●：A，◑：B，◐：C，○：D

キトサン処理加工した試料の基本風合い値は，Table 2に示した．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[2,3]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．

Table 2 Hand values of chitosan treated samples

Sample	A	B	C	D	E	F
Percetage(%)	0.0	0.5	0.7	0.9	1.3	1.8
KOSHI	4.12	5.59	6.48	6.96	7.61	8.06
HARI	3.64	4.74	6.01	6.81	7.91	8.50
SHINAYAKASA	7.47	6.37	5.19	4.34	3.02	2.32
FUKURAMI	7.30	6.54	5.90	5.91	5.02	3.45
SHARI	4.01	4.27	4.09	4.91	5.34	3.73
KISHIMI	6.31	5.75	5.91	6.29	6.04	5.64

4　結　論

１）試織により洋装化に興味ある風合いの絹織物が得られた．

２）絹織物の後加工による洋装化については，機能性の改良とともに風合いも考慮する必要がある．

参考文献

1)川端季雄，丹羽雅子，繊機誌，37,T113(1984).
2)加古　武，片山　明，日蚕雑，57,31(1988).
3)加古　武，片山　明，日蚕雑，58,374(1989).

61. 産業資材用繊維素材の調査研究

小紫　和彦，太田　健一，佐伯　光哉

繊維工業指導所

1　目　的

繊維生産高の用途別消費量は衣料用，家庭・インテリア用および産業資材用が各々３分の１になっている．しかし，県下繊維産地は衣料品を中心に推移しているが，国際分業化が進むなかでは問題があると考える．そこで，産業資材としての用途開発を目的として，県下他産業における繊維素材の使用状況調査を行うとともに，用途開発の可能性について検討を行った．

2　実験方法

2．1　調査方法の検討

産業資材用繊維の分類は次の２種類が多く使用されている．

欧州テクテキスタイル(産業資材用繊維)委員会分類

①モビールテキスタイル（各種車両，航空宇宙，造船関係用）　②ジオテキスタイル(土木，農林，水産，道路，水路関係用）　③インダストリアルテキスタイル(機械，電気，エレクトロニクス，化学工業関係用）④コンストラクテキスタイル（ビル，工場，施設，橋梁，発電所，レジャー施設関係用）　⑤メドテキスタイル(医療，衛生，健康産業関係用）　⑥セーフテキスタイル(人体保護，安全，予防，カフラージュ用）

日本繊維機械学会の産業資材研究会分類

①航空・宇宙用　②交通・運輸用　③包装・運搬用
④情報・通信用　⑤農業・林業用　⑥土木用
⑦建築用　⑧水産・海洋用　⑨衛生・医療用
⑩スポーツ・レジャー用　⑪製造(装置・機械)用
⑫資源・エネルギー用　⑬消防・防衛用　⑭その他

2．2　調査方法

上記分類の後者を採用して調査表を作成し，兵庫工業会加入企業に調査表を配布しアンケート調査を実施した．

3　結果と考察

調査表の配布方法あるいは回収方法が悪かったのか，回収率は約３％であった．回答の中から主なものを記すと次の通りである．

○産業資材用繊維は約80％の企業で，なんらかのかたちで使用している．
○繊維資材の形態はファイバー，糸，織物等各種の状態で使用しているが，意外と不織布の使用が多い．
○使用繊維の種類は綿，ナイロン，ポリプロピレン等各種を使用しているが，ガラス繊維，アラミド，スチール等の革新繊維も使用している．
○用途としてはベルトの基布，FRPの基布，研磨布，フイルター，包装材料，海洋資材，断熱材，スポーツ用等各種の回答があった．
○産業資材の問題点としては寸法安定性，引張強度，水分率，耐久性，耐薬品性，耐熱性，廃棄処分等があった．
○産業資材に対するニーズとしては問題点を解決した商品と考えられる．

次に，アンケート調査の結果あるいは日常の業務を通じて感じたことを記す．

ゴムローラの基布として子供用靴下編機の応用，あるいは，人工心臓の加工基布としてダイヤフラムの基布の応用等を紹介したことがあるが，産業資材用繊維は各種各様の使用状態が考えられるので，使用側のニーズを明確に把握して商品開発を行う必要がある．また，使用量も意外と少ない場合があるので留意する必要がある．なお，使用側の繊維に関する認識不足から，理解の不一致が生じることがあるので十分に注意する必要がある．

不織布を摩擦ローラとして使用するため高圧力時の圧縮特性，衛生用品(生理用品，おむつ等)の通気性測定等の試験を行ったことがあるが，産業資材としての評価技術は，使用状況を把握して行う必要があるので，JISにこだわることなく，それぞれ工夫を必要とする．

4　結　論

産業資材用繊維素材の用途は各種各様であるから，使用企業と生産企業が共同開発を行うことが望ましい．また，ニーズとシーズを公開する機会を設けることが必要である．さらに，産業資材としての評価技術の検討も今後の重要な課題になるものと考える．

62. 泡加工における樹脂付着状態に関する研究

瀬川芳孝，石川　齊，長谷川　博

繊維工業指導所

1　目　的

従来，織物の樹脂加工は，浸漬法によって行われている．この浸漬法は，水で希釈した樹脂液中に織物を通し，マングルで絞って熱処理し，樹脂と繊維を反応させるものである．したがって，余剰の樹脂が付いたり，風合いが硬く仕上がる．一方，泡加工法は，泡化させた樹脂を加圧することなく織物に付着させるものである．

本研究は，浸漬法と泡加工法による樹脂加工織物において，双方の樹脂付着状態と樹脂付着量および物性，機能性を比較評価し，泡加工法の利点を検討した．

2　実験方法

2．1　試料織物と樹脂および薬助剤

試料織物：綿100％織物.ポリエステル/綿混紡織物

樹　　脂：スミテックス　レジン　Z-5

触　　媒：スミテックス　アクセレータ　X-80

柔 軟 剤：エポノール

2．2　樹脂加工

浸漬法による樹脂加工は，樹脂濃度を３段階に分け水平パダーを用い，２dip・２nip方式で行い，泡加工法による1)樹脂加工は，樹脂濃度を３段階について泡加工試験機を用い，発泡倍率約30倍で織物の片面加工と両面加工を行った．

これらの試料を100℃で１分間予備乾燥後，綿100％織物は140℃，ポリエステル／綿混紡織物は150℃でそれぞれ３分間熱処理した．

2．3　測定

樹脂付着状態は，走査電子顕微鏡(㈱日立製作所製Ｓ-800)を用いて観察した．樹脂付着量は，重量法により算出した.物理的特性は粘弾性スペクトロメータ(セイコー電子工業㈱製DMS-200)を用いて動的弾性率を測定した．

3　結果と考察

3．1　樹脂付着状態

樹脂付着状態は，泡加工法でも浸漬法と同様に糸の内部まで樹脂が浸透されていることが確認された．

3．2　樹脂付着量

泡加工法による加工織物の樹脂付着量は，浸漬法に比べて何ら劣ることなく付着しており，樹脂の定着率も高いことが明らかになった．

3．3　物理的特性

Table 1に織物の動的粘弾性の測定値を示した．これは，樹脂が同程度付着している泡加工法および浸漬法による織物と原布を比較したものであり，両加工法による織物ともよこ糸の弾性率は，加工法の違いによる優位性はなく，ほぼ原布と同じであった．しかし,綿100％織物の泡加工法によるたて糸では，原布より大きくなるものの浸漬法より小さくなり，柔らかく仕上加工されていることがわかる．

Table 1　Dynamic mechanical properties of resin finished fabrics by foam technique and traditional dipping method

	E'(×10^9Pa)				Elongation(mm)			
	Cotton		E/C		Cotton		E/C	
	Warp	Weft	Warp	Weft	Warp	Weft	Warp	Weft
Raw cloths	5.4	2.8	3.7	1.6	0.8	1.1	0.6	1.0
Dipping	8.4	2.8	2.8	1.7	0.6	1.1	0.7	0.9
Foaming	7.2	2.8	3.1	1.8	0.7	1.1	0.7	0.9

4　結　論

泡加工法と浸漬法の織物を比較検討した結果，次のことが明らかになった．

１）泡加工法は，織物の内部まで樹脂を浸透させることができる．

２）泡加工法による樹脂加工織物は，少量の樹脂でも織物としての機能性があり，しかも，柔らかく仕上加工される．

参考文献

1)瀬川芳孝，古谷稔，佐伯光哉，兵繊指研究報告,25,52(1988).

63. 先染織物デザインの視覚的特徴に関する研究

太田健一，小紫和彦，佐伯光哉

繊維工業指導所

1 目　的

先染織物とは，糸の状態でさまざまな色に染色したたて糸およびよこ糸を用いて織られた織物のことを指し，ストライプ柄（たて縞柄もしくはよこ縞柄），チェック柄（格子縞柄）を織物表面パターンとして意匠するところに特徴がある．主に，カッターシャツ地，ブラウス地，スカート地などの衣料素材として用いられている．

先染織物における織物設計工程では，織物デザイン元見本をコピーもしくはそのまま参考にすることが多い．この場合，その織物をコピー生産するための製織情報が必要となる．たとえば，織物を構成しているたて糸およびよこ糸それぞれについての糸配列情報，それらの糸の交絡状態を示す織物組織情報，織物密度情報などがそれにあたる．従来，この読み取りの作業は手作業に頼らざるをえなかったことから，長時間を要し，間違いが生じることも少なくなかった．そこで，この工程の効率化を目的とした自動化が求められている．

先染織物のデザインの場合，さまざまな色のたて糸およびよこ糸の配列が織物を組織して，織物表面パターンを形成している．このことから織物表面に現れるパターンは，必ずたて糸方向およびよこ糸方向にたて糸およびよこ糸の特徴を継続させている．しかも，この糸方向についての特徴の配列は，織物製織情報の１つである糸配列情報に相当している．この点に着目し，織物表面パターンから先染織物デザイン要素を抽出する方法について検討した．

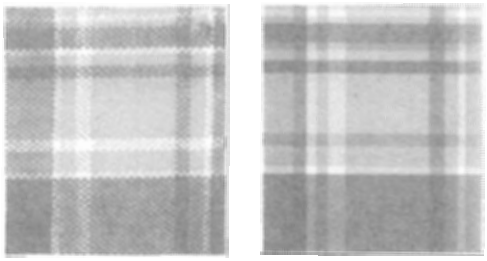
ここで，先染織物デザイン要素とは，織物表面に意匠されている縞柄のうちの１つの縞のように，織物表面パターンを構成していて，たて糸もしくはよこ糸方向への方向性を持った一つの部位として認識することのできる部分的なパターンであり，織物を組織している糸の配列に相当するものを指すものとする．Fig. 1(a)に先染織物の表面画像例を示す．

2 結果と考察

織物表面パターンから糸配列を抽出するうえでは，たて糸とよこ糸が組織することによる糸の不連続性，織物構造による光の反射強度の分布，および織物のせん断的な変形などについての検討が必要となる．

先染織物の場合，その織物表面パターンは色糸の配列によって構成されていることから，周期性を持った繰り返しパターンであり，その空間周波数成分に特徴が現れると予想される．そこで，フーリエ変換を用いて空間周波数成分について検討した．

まず，３原色の色濃度階調から L*a*b*表色系に変換を施し，糸方向についての検討を容易とするため，アフィン変換を用いて，糸方向と画像軸とを一致させた．つぎに，糸方向に関する空間周波数成分を求め，さらにフーリエ逆変換によって帯域通過画像を求めた．この画像に対して簡単な前処理を施し，色差の概念を判別距離として用いたクラスタリングを行なう．これら一連の処理によって得た先染織物デザイン要素の配列画像を，たて方向とよこ方向とを重ねてFig. 1(b)に示す．



(a)　　(b)

Fig. 1　Images of fabric surface(a) and extracted design elements(b)

3 結　論

先染織物表面パターンから，その織物の糸配列情報に相当する先染織物デザイン要素を抽出する方法について検討した．しかし，多重構造を持つ織物については，表裏両面に関する織物画像の検討が必要となり，本手法をそのまま用いることはできない．これらは今後の課題である．

64. 低温プラズマ処理による絹の表面改質に関する研究

中野恵之，太田健一，石川齊，瀬川芳孝，礒野禎三，佐伯光哉

繊維工業指導所

1 目　的

低温プラズマ加工による繊維の表面処理は，染色性の向上や羊毛の防縮加工，表面エッチング効果などを目的に行われている．本研究では，絹の多様化を目的とした表面改質を行い，酸素低温プラズマ処理による絹表面のエッチング効果を確認し，プラズマ処理が絹表質のセリシンなどの不純アミノ酸に与える影響を検討した．

2 実験方法

2．1　試料

家蚕繭(春嶺×鐘月)

2．1．1　試料調製

絹表質のセリシンは，水に対する溶解性の違いから4層に分画[1]される．そのうち溶解性の大きい順にセリシンⅠ，Ⅱ，Ⅲをそれぞれ除去した試料を調整した．

家蚕繭から繭糸ロウ分を除いたものを試料Aとした．この試料を煮沸処理してセリシン各層を段階的に取り除き，試料B，C，Dを調製した．試料B，C，Dの試料Aに対する重量減少率はそれぞれ，13.5%,22.5%,26.5%である．

2．2　プラズマ処理方法

プラズマ処理は，(株)サムコインターナショナル研究所製の装置を用い，放電電力50W，真空度 0.5Torr，処理時間30min，注入酸素量50mℓ/minの条件下で行った．

2．3　測定

(1)赤外分光分析は，FT-IR(日本分光工業(株)製 FT/IR-5M型)を用いて行った．

(2)状態観察は，電子顕微鏡(日立製作所製S-800型)を用い，倍率2万倍で行った．

3 結果と考察

3．1　セリシンの赤外分光分析

抽出されたセリシンⅠ，Ⅱ，ⅢのFT-IR測定の結果，外層のセリシンほどカルボン酸，あるいはエステルのC=O結合が多く含まれていることが推測できた．

3．2　プラズマ処理後の試料の状態

Fig. 1はプラズマ処理された試料の電子顕微鏡写真を示す．絹繊維表面にエッチング効果が確認でき，また，試料A，B，C，Dの順にエッチング効果が少なくなる傾向が見られた．

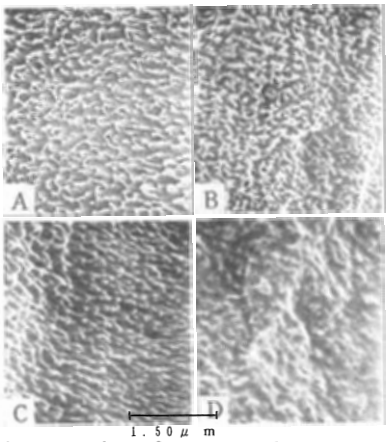


Fig. 1 SEM photographs of oxygen plasma treated silk.　A：material A.　B：material B.　C：material C.　D：material D.

4 結　論

1）絹繊維にプラズマ処理を行うことにより，セリシン層に対してエッチング効果がある．

2）絹表質のセリシン層を水に対する溶解性の違いから分画しプラズマ処理を行った結果，溶解性の大きい成分を取り除いた試料ほどエッチングの効果が小さい．

3）試料調整時の抽出液のFT-IR測定から，水の溶解性の大きいセリシン層ほどC=O結合が多い．

これらの結果から，絹に酸素低温プラズマ処理を行った場合のエッチング効果はセリシン成分における C=O結合の量が大きく影響していると考えられた．

参考文献

1)小松計一，蚕糸試験場報告，26,135(1975).

65. 素材による先染織物の差別化に関する研究

竹内　茂樹，織田　勝俊，長谷川　博

繊維工業指導所

1　目　的

播州織産地では1987年から国内向けシフトが急速に進み，全生産量に占める国内向け比率が，それまでの20%台から1990年には50%近くなってきている．そこで，内外競合産地との競争力を強化するためにも，新しい商品の開発，試作および製織技術力の向上が必要であり，今回，それらに対応するため新しい複合素材織物の開発を行った．

2　実験方法

2．1　試料糸

3種類の複合素材織物を試作するため，①綿糸40番手単糸とポリエステルフィラメント75デニール糸，②綿糸20番手単糸と綿95%ポリウレタン5%の20番手コアヤーン糸，③ポリエステル/綿混紡糸(65/35)45番手単糸とポリ塩化ビニル糸35番手単糸を用いた．

2．2　試作①の撚糸

試料糸①を㈱共立機械製作所製の撚糸機を用いて撚数1吋6.5回の交撚を行い，混用率 綿 62% ポリエステル38%，太さ24番手の糸を作成した．

2．3　試作③の糊付け

試料糸③の糊付けは，㈱梶製作所製の一本糊付け機を用いて，糸速度200m/min.，乾燥温度80℃で行った．

2．4　製織

平野製作所㈱製のドビー付織機(片側4丁杼)を用いた．

3　結果と考察

3．1　試作①

試料糸①を用いて試織した織物は，従来のポリエステル綿混紡織物より光沢があり，鮮明な織物に仕上がった．Fig. 1にストライプ柄，Fig. 2にチェック柄を示す．

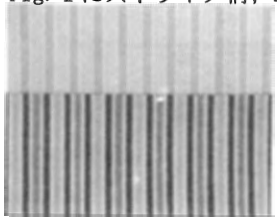


Fig. 1 Pattern of strip

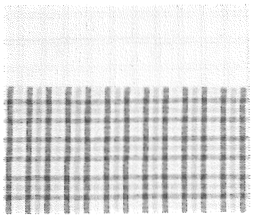
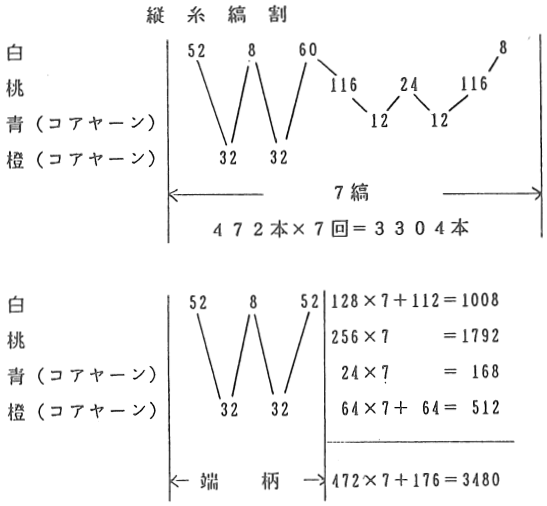


Fig. 2 Pattern of check

3．2　試作②

試料糸②のコアヤーン入り交織織物は，下記に示す経糸縞割りで製織した．



サッカー織物の様な表現を一本ビームで試みたが，コアヤーン糸の比率が少なかったためか良好なサッカー調にはならなかった．このことは複合比率について再度検討していく必要があると考える．

3．3　試作③

ポリ塩化ビニル糸の糊付け方法として，経糊付けでは良好な糊付けができなかった．そこで，一本糊付け機による糊付けを行い製織を可能にしたが，この方法は効率が悪いことから，効率よくしかもすべてが同時に糊付けできるサイジング機での糊付けにまで改良した．このことにより新しい複合織物として表がポリエステル綿混紡糸，裏がポリ塩化ビニル糸の二重織(袋織)組織である機能性（皮脂の吸い取りや体臭の抑制，透湿性)先染織物を開発することができた．Fig. 3にこの商品を示す．



Fig. 3 New product

66. 床皮の高級化素材への開発に関する研究

原田　修，岸部正行，松下　啓，有馬純治，中川和治，桑田　実，水谷茂章

皮革工業指導所

1　目　　的

可溶化コラーゲンは医療材料，機能性材料への基材として注目されてきている．しかし，これらの分野の研究ではコラーゲンの原料としては新鮮皮が主体であり，直接的には製革副産物である床皮の高付加価値化には結び付いていないのが現状である．そこで，低コストで大量に床皮から可溶化コラーゲンを回収する技術の確立と可溶化コラーゲンを基材とした新素材の開発を図るために，①脱毛石灰漬床皮から得られた可溶化コラーゲンの性状把握，②可溶化コラーゲンと合成高分子から成る複合体の調製および③りん酸カルシウムとの複合による可溶化コラーゲンの新素材化について検討している．

本研究では①に関連して，脱毛石灰漬床皮から調製した可溶化コラーゲンは塩蔵原料皮から得たものに比べ多少性質の違ったものであることから，脱毛石灰漬における，特に水酸化カルシウムによる可溶化コラーゲンの性状に及ぼす影響を検討した．

2　実験方法

屠殺，剥皮後の新鮮な成牛皮をアセトンで脱水し，漉割機で中間層を得た．これを細切し，アセトン，n-ヘキサン，アセトンの順で脱脂，蒸留水で水洗した後，アセトンで脱水して室温で乾燥したものを原料として用いた．　原料１ｇを各濃度(0.25～８mg/mℓ)の水酸化カルシウム水溶液50mℓで１時間処理した．次に，１％塩化アンモニウム水溶液を用いて20℃で１時間脱灰し，水洗を十分行なった後可溶化の試料とした．可溶化は，試料0.1ｇに0.1％ペプシン水溶液(0.1M酢酸)50mℓを加え48時間，20℃で振とうして行った．不溶成分は遠心分離(15000rpm，10分間)で除去し，得られた可溶化コラーゲンについて見かけ粘度の測定(㈱レオロジ製MR-3ソリキッドメータ)および流体力学的半径の測定（大塚電子㈱製DLS-700動的光散乱光度計）を行ってコラーゲン分子の会合状態を観察した．

3　結果と考察

水酸化カルシウム処理の際に溶出するタンパク質量は，水酸化カルシウム濃度が４mg/mℓまで減少するが，それ以上の濃度ではほとんど変化していない．また，脱灰した試料のカルシウム残存量は水酸化カルシウム濃度に比例して増加し，４mg/mℓ以上でほぼ一定になった．さらに，可溶化率はカルシウム残存量の増加とともに減少する傾向を示すことから，カルシウムイオンの吸着がコラーゲン線維構造の安定化に寄与していると考えられる．

動的光散乱によりそれぞれの可溶化コラーゲン粒子の流体力学的半径を求め，また，見かけ粘度を測定することによりコラーゲン分子の会合状態を観察した．Fig. 1に示すようにカルシウム残存量が増加すると粒子径と粘度は減少する傾向にあり，コラーゲン分子同志の会合が少なくなっていると考えられる．

以上のことより，皮の水酸化カルシウム処理条件によってカルシウム残存量が変化することがわかり，カルシウム残存量が多い程分子会合の少ない可溶化コラーゲンが得られることがわかった．今後，可溶化コラーゲンの他の物性を測定していくことにより利用用途に適した可溶化コラーゲンの調製条件が確立されることが期待される．

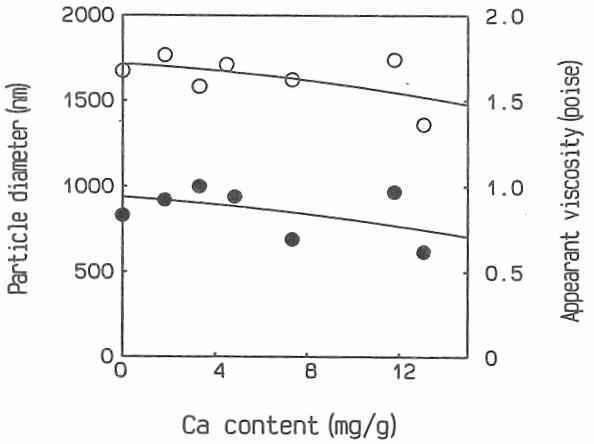


Fig. 1　Variations of particle diameter (○) and appearent viscosity (●) with calcium content for pepsin-solubilized collagens.

67. 仕上げ工程の無公害化に関する研究

安藤　博美，佐伯　靖，水谷　茂章

皮革工業指導所

1　目　的

天然多糖類の中で poly［(1→4)-2-amino-2-deoxy-β-D-glucan ］(Ⅰ)の水溶性仕上げ剤への応用を検討してきた[1,2]．本研究では水性仕上げ剤としての耐水性の向上を目的とし，(Ⅰ)の改質及び皮蛋白質との複合を検討した．

2　実験方法

2．1　試料

(Ⅰ)はヤエガキ発酵技研製をそのまま使用した．皮蛋白質分解物は常法[3]に従って調整した．酢酸及びホルマリンは特級をそのまま使用した．

2．2　試験方法

(Ⅰ)は分子量19万，アミノ基含有率100%のものを３%酢酸に溶解し，以下の耐水処理を行った．

2．2．1　N-アセチル化処理によるフィルムの作製

酢酸－メタノール系で無水酢酸により(Ⅰ)を再アセチル化し，テフロン板上でキャスト風乾した．

2．2．2　皮蛋白質との混合処理によるフィルムの作製

皮蛋白質を３%酢酸に溶解し，(Ⅰ)に対して 1/3～３倍量混合後，テフロン板上でキャスト風乾した．さらに混合液中にホルマリンを(Ⅰ)に対して等モル添加後テフロン板上でキャスト風乾した．

各処理により作製したフィルムの性状をFT-IR (FT-40 BIORAD JAPAN㈱) により測定した．耐水性，耐酸性の評価は各フィルムを水及び３%酢酸に24時間浸せき後，形状破壊の有無により決定した．

3　結果と考察

Fig. 1の赤外スペクトルから，アセチル化処理によって(Ⅰ)は約100%アセチル化されたことが確認され，アセチル化処理によりフィルム(Ⅳ)は耐水性が向上した．しかし，生成したフィルム中に気泡が生じた．

反応中無水酢酸の添加により，ゲル化がすぐに進行するため(Ⅰ)濃度あるいは添加する無水酢酸濃度のコントロールが必要であると思われた．

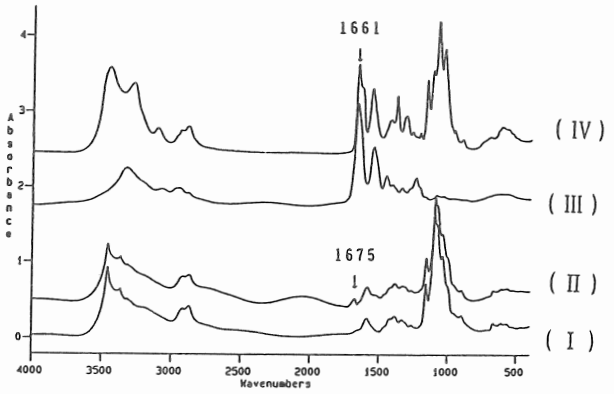


Fig. 1 FT-IR of Ⅰ-amino gluccan ; Ⅱ-substract; Ⅲ-hide protein ; Ⅳ-N-acetyl glucan

なお，この皮蛋白質との混合フィルムと皮蛋白質との赤外差スペクトル(Ⅱ)から，(Ⅰ)と皮蛋白質(Ⅲ)との相互作用を示唆するピークが観察され，耐水性を有するフィルムが作成できた．さらに，この混合液中にホルマリンを加えることにより生成した膜の耐酢酸性も向上した．しかし，(Ⅰ)と皮蛋白との凝集のため膜の透明性は若干低下した．

4　結　論

以上の結果より従来水性仕上げ剤としての欠点である耐水性の向上は可能であるが，膜の物性及び外観面，さらに革に仕上げした場合の風合い等の検討が必要である．

参考文献

1)佐伯他，兵庫県立皮革工業指導所業務報告書，28(1988)．

2)安藤他，兵庫県立皮革工業指導所業務報告書，41(1989)．

3)桑田他，兵庫県立皮革工業指導所業務報告書，1(1988)．

4．誌上発表アブストラクト

Effect of Co on Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Al-Ni Alloy

Takahiro KANEYOSHI, Teruo TAKAHASHI, Yukinobu HAYASHI and Muneyuki MOTOYAMA

Proceeding of the Thietythird JAPAN Congress on Materials Research, 1, (1990).

Cu基形状記憶合金は，多結晶状態で粒界破壊を起こしやすい，機械的性質が劣るなどの欠点のため，実用化が困難となっている．そのため，元素添加，液体急冷法，粉末冶金などにより結晶粒の微細化が試みられている．本研究では，Cu-Al-Ni形状記憶合金にCoを添加したときの組織および機械的性質におよぼす影響について検討した．その結果，Co添加により組織は微細化され，４％Co添加材で平均結晶粒径15μmの組織が得られることがわかった．さらに，引張試験ではCo添加により強度，伸びともに上昇することが認められた．この原因は，Co添加による組織の微細化のため粒界への応力集中が緩和され，破壊形態が粒界破壊から粒内破壊へ変化したためと考えられた．また，析出物により母相のAl量が減少し，マルテンサイト変態温度が上昇する傾向が認められた．

キーワード：形状記憶合金，Cu合金，結晶粒微細化，Co添加，組織，機械的性質

Effects of Incorporated Sodium on Photoluminescence and Particle Shapes of CaS:Ce Phosphors

Hiroshi MATSUI, Genzo HASHIZUME, Hironobu OKAMOTO*1 and Gin-ya ADACHI*2

Journal of the Electrochemical Society, 137, 1642 (1990).

Cerium containing calcium sulfite hemihyfrate (CSH) of spherical particle was prepared by precipitation using a reaction between ammonium(1-x)-sodium(x) sulfite solution (x=0-64 mole%) containing a given concentration of cerium sulfate(III), and a calcium chloride solution. This CSH was reduced to CaS:Ce of spherical particles in a hydrogen sulfide at 900∓C. The relationships between the Na content in both CSH and CaS:Ce, and the intensity of photoluminescence was investigated. A linear relationship between the intensity of photoluminescence and the Na content up to about 0.3-0.4 mole%(Na/Ca:Ce), where the intensity has its maximum, was observed. With increasing Na content in the CSH, the surface morphology of the CaS:Ce shows sintering, and fine particles become larger and well grown.

Kew Word:Phosphor,CaS,Ce,Photoluminescence,Na,Particle shape
*1 San-Esu Gypsum Co. Ltd.
*2 Faculty of Engineering, Osaka University

硫化カルシウム系蛍光体

松井　博，橋詰源蔵，足立吟也*1

石膏と石灰，No.229,458(1990).

石膏石灰学会において，”カルシウム化合物の新しい展開”の特集号が企画され，硫化カルシウム系蛍光体についてまとめた資料である．蛍光体の発光機構およびⅡａ－Ⅳｂ族化合物の基礎物性を概説した．さらに，ＣａＳ：Ｃｅの作製に関する次のような項目で筆者らの研究経過を述べた．

1）球状$CaSO_3$：Ce・１／２H_2OおよびＣａＳ：Ｃｅの作製
2）結晶形状
3）還元温度と発光強度
4）発光強度と粒子形状におよぼすナトリウムの影響
　ナトリウム含有量と発光強度
　発光スペクトルと励起スペクトル
5）母体結晶中の付活剤の位置と発光強度
6）今後の課題

キーワード：硫化カルシウム，蛍光体，結晶形状，発光機構，付活剤，発光スペクトル，励起スペクトル
＊１　大阪大学工学部

高圧ＤＴＡにおよぼす二水セッコウ結晶粒子の大きさの影響

網田佳代子，橋詰源蔵，金治幸雄*1

日本化学会誌，1990,725(1990).

結晶粒子の大きさが異なる二水セッコウを窒素加圧雰囲気(７MPa)の下で高圧DTAを行い，結晶粒子の大きさおよび雰囲気圧力がDTA結果および生成物におよぼす影響について検討した．

α型半水セッコウへの転移を含む(120～150℃)は粒子が大きくなるにしたがって，高温側へシフトし，大きく鋭くなる．さらに，加圧加熱途中の生成物も二水セッコウ粒子の大きさにより変化する．すなわち，１MPa加圧では，大きい結晶粒子の二水セッコウでは，α型半水セッコウを経て，Ⅲ型，Ⅱ型無水セッコウに転移するが，粒子が小さい場合は，典型的なα型およびα型とβ型半水セッコウの中間的な熱的性質を有するβ*型半水セッコウを生成し，その後，Ⅲ型，Ⅱ型無水セッコウへ転移することが認められた．β*型を含む半水セッコウのSEM像は表面が滑らかで，α型半水セッコウの形状に近いことが明らかになった．

キーワード：高圧ＤＴＡ，二水セッコウ，半水セッコウ，転移，α型半水セッコウ，β型半水セッコウ，ＳＥＭ

＊１　神戸大学工学部

二水セッコウの高圧ＤＴＡ曲線におよぼす添加物（媒晶剤）の影響

網田佳代子，尾野凱生，橋詰源蔵，金治幸雄*1

日本化学会誌，1990,1238(1990).

二水セッコウの高圧DTAを行い，共存する媒晶剤と雰囲気圧力(５MPa以下)がDTA曲線に及ぼす影響および生成物の形状について検討した．

各種条件によってDTA曲線は特徴ある変化を示した．①半水セッコウ生成に媒晶効果を反省したピーク，②雰囲気圧力の影響を受けるプロセスに存在する自由水の蒸発，③生成した半水セッコウの特性を顕著に示す半水セッコウの脱水，④窒素雰囲気圧３MPa以上で現われる加圧水溶液中でのⅡ型無水セッコウへの容易さを示すピークが存在する．

溶解度から算出されたα半水セッコウへの転移温度と高圧DTAに検出した転移温度の差は溶解速度および結晶成長速度に由来すると考えられる．高圧DTA装置の中で生成した半水セッコウおよびⅡ型無水セッコウの形状もSEMで観察した．

キーワード：高圧DTA，二水セッコウ，半水セッコウ，無水セッコウ，媒晶剤

＊１　神戸大学工学部

銅.タングステン焼結合金と純チタンとの摩擦圧接

有年雅敏，沖田耕三，圓城敏男*1，池内建二*1，松田福久*1

摩擦圧接協会　技術資料，No.319,(1991).

W粒を70mass%含む銅・タングステン焼結合金(Cu-W)にTiを摩擦圧接し，圧接部で形成される金属間化合物が継手強さに及ぼす影響について検討した．摩擦過程中にCu-WがTi中に巻き込まれて合金化した層と，Cu-W中にTiが侵入して合金化した層が圧接面近傍に形成されていた．金属間化合物$TiCu_4$，Ti_3Cu_4を含んだ合金化層の形成量は，アプセット圧力を増加させてもあまり減少せず，継手は圧接面近傍で引張破断した．摩擦面の温度測定の結果，銅マトリックスが溶融状態になっていた．銅マトリックスの溶融は，金属間化合物の形成量を増加させ，Cu-Wの強度の低下によってTi中へのCu-Wの巻き込みを容易にしたため，継手が多量の金属間化合物を含んだ圧接面近傍で破断したものと考えられる．

キーワード：銅・タングステン焼結合金，純チタン，摩擦圧接，金属間化合物，混合層，圧接面，継手強さ．

＊１　大阪大学溶接工学研究所

「ドリル加工におけるバリ生成に関する研究」

バリ生成時の材料の変形状態

三宅輝明，山本章裕，北嶋弘一*1，田中行雄*1，高沢孝哉*2

精密工学会誌，57,485(1991).

本論文は，ドリル加工において生成されるバリに関して論じたものである．ドリル加工時の穴出口のバリの生成するまでの変形状態について有限要素法，網目法，かたさ分布法による解析を行った． 有限要素法では，要素数198，節点数119の三角形要素に分割した．網目法とかたさ分布法では，厚さ10mmのアルミニウム(A6063)の板を用い，切削条件とねじれ角を種々に変化させて実験を行った．その結果，穴の貫通直前の塑性変形は，最初ドリルの先端が位置する部分に発生し，つぎにドリルの肩部に発生することがわかった．塑性変形とバリはねじれ角が増大するほど小さくなる．また，バリの形状は２タイプに分けることができる．１つは大きさの小さい定常状態のバリともう１つは大きさの大きい花弁状のバリである．

キーワード：Drilling，アルミニウム合金，バリ，有限要素法，かたさ分布法

＊１　関西大学工学部，＊２　神奈川工科大学

Durability of Wood Acryl-High-Polymer II

Dimensional Stability with Crosslinked Acryl Copolymer in Wood

藤村　庄，井上守正，植村　勇

木材学会誌，36,851(1990).

2-HEMAとMMAからなる重量平均分子量20,000のコポリマーを木材中に含浸させ，ブロックイソシアネートを用いて架橋することで巨大分子化させた．この複合体について，コポリマー組成，架橋度，および木材－コポリマー間の相互作用が寸法安定性に及ぼす影響を動的粘弾性との関係で検討した．

その結果，複合化木材の寸法安定性は，損失弾性率のピーク温度[E"max(1)およびE"max(2)]と高い相関関係を持ち，コポリマー自体の架橋度の増加および木材との相互作用の強化が寄与することを明かにした．また，コポリマー中の未反応OH基の存在量がそれぞれの反応系で同量であるなら，未架橋状態の時の損失弾性率のE"max(1)およびE"max(2)と一部架橋状態の損失弾性率のピーク温度の差はほぼ同程度であるが，寸法安定性はそれぞれの系で異なる．未架橋OH基の存在は寸法安定性にとって負の効果となると結論した．

キーワード：木材－プラスチック複合体，寸法安定性，動的粘弾性，木材－ポリマー相互作用

「アクリル系ハイポリマーによる複合処理木材の耐候性（１）」

複合化処理木材の光沢保持率に及ぼす因子

藤村　庄，井上守正，植村　勇

木材保存，17,10(1991).

反応性ポリマーである分子量20,000のアクリル系コポリマーを木材に含浸し，ブロックイソシアネートで架橋することで巨大分子化させた．この巨大分子による複合化処理木材を耐候促進試験機をもちいて劣化させ，光沢保持率で評価した．未架橋のアクリルコポリマー自身は2-HEMAの増量に伴い光沢保持率が低下したが，含浸処理材では2-HEMA量が10～20％で最大となった．また架橋した複合化材では，架橋剤添加量がNCO/OH=0.5（モル比）から急激に上昇し，モル比1.0以上では一定になった．さらに，コポリマーの架橋密度も，木材－コポリマー間の相互作用も光沢保持率に関係した．複合化処理材の寸法安定性と光沢保持率の間にはかなりの相関関係が認められた．しかし，複合化処理のみでは長期にわたる屋外耐久性を確保することは困難であると結論した．

キーワード：木材－プラスチック複合体，耐候促進試験，光沢保持率，相互作用，ポリマー組成

「アクリル系ハイポリマーによる複合処理木材の耐候性（２）」

塗装を施した複合化処理木材の耐候性

藤村　庄，井上守正，植村　勇

木材保存，17,59(1991).

アクリル系ハイポリマーで複合化された木材にポリウレタンおよびフッ素樹脂塗料で塗装し，耐候性の評価を行った．耐候促進試験ではポリウレタン塗装の場合，500時間から光沢保持率が低下するが，架橋度の高い複合化材では低下の傾向が緩やかであった．フッ素樹脂塗装では1,500時間を経過しても，初期の80%の光沢を維持した．屋外暴露ではポリウレタン塗装ではかなり初期から光沢が低下し，架橋度が低い場合は12カ月で50%程度の光沢保持率となった．フッ素樹脂塗装の場合は24カ月後もほぼ初期の光沢を示すが塗膜の浮きや剥がれが観察された．その原因を吸放湿試験や平面接着力試験の結果から，含浸したコポリマー中の未反応OH基から発生するラジカルによるコポリマーの凝集力の低下，および複合化木材の吸放湿による繰り返し寸法変化に伴うコポリマーの繰り返し疲労による凝集力低下にあたると推定した．

キーワード：木材－プラスチック複合体，ポリウレタン塗装，フッ素樹脂塗装，屋外耐候性，光沢保持率

気相より析出した炭素のＸ線放射スペクトル

元山宗之，石間健市

Ｘ線の進歩，21,85(1990).

炭素の２次ＣＫ放射スペクトルをEPMAで測定し，炭素膜の構造を調べた．熱CVDにより作製した炭素のスペクトルはグラファイトの基本構造を有し，偏向放射特性により基板に対して，basal planeが平行になるように配向していることが評価できた．PVD法により作製した炭素膜にはダイヤモンド構造が形成されることが明瞭に認められた．また，生成条件によりグラファイト構造のままの炭素も存在することを明らかににできた．スペクトルは結晶子の大きさに影響されないため，微結晶炭素および炭素微粒子の構造評価に有効である．

キーワード：炭素Ｘ線スペクトル，炭素膜，ダイヤモンド膜

高圧下におけるＢｉ-Ｓｒ-Ｃａ-Ｃｕ-Ｏ系超伝導酸化物の作成

吉岡秀樹，吉川信一*1，金丸文一*1，宮本欽生*1

粉体および粉末冶金，37,755(1990).

正六面体型高圧力発生装置を用い３GPaの高圧下におけるＢｉ－Ｓｒ－Ｃａ－Ｃｕ－Ｏ系超伝導酸化物の合成と安定性について研究した．粉末Ｘ線回折の結果，酸化物混合原料，2212相，2223相のいずれを出発物質としても，処理後の試料中には2201相が生成していた。高圧処理後の試料はいずれも高い電気抵抗値と半導体的挙動を示した．2212相を出発原料とし，３GPa，830℃で６時間処理した試料では，110Ｋと80Ｋで抵抗値が低下した．これは，出発原料中の超伝導相の残留によると思われる．

キーワード：酸化物超伝導体，高圧合成，Ｂｉ-Ｓｒ-Ｃａ-Ｃｕ-Ｏ

＊１　大阪大学産業科学研究所

ＮｂＣ粒子分散Ｎｉ-Ｃｒ-Ｆｅ肉盛合金のすべり摩耗特性

富田友樹，高谷泰之，橋詰源蔵，原田良夫*1

日本金属学会誌，55,664(1990).

プラズマ粉体肉盛溶接法により，軟鋼板上にＮｂＣ粒子分散Ｎｉ-Ｃｒ-Ｆｅ肉盛合金を形成し、すべり摩耗特性におよぼすＮｂＣ粒子分散の影響を検討した．ＮｂＣ粒子の含有量が10vol%以下では，耐摩耗性の改善効果が認められなかったが，25vol%以上では 比摩耗量がＮｂＣ無添加合金の1/10～1/100まで減少した．特に，ＮｂＣ粒子の含有量が30vol%のとき，ステライトNo.6よりも比摩耗量が小さくなった．摩耗形態の観察から，このような優れた摩耗特性が得られた原因は、高速度域(3.53m/s以上)では未溶融ＮｂＣ粒子が真実接触面となって摩擦係数を減少させるため，また、中低速度域(3.53m/s以下)では未溶融ＮｂＣ粒子がマトリックスの塑性流動を抑制すると同時に、破壊されたＮｂＣ粒子が摩擦面に排出され，凝着を抑制したためと考えられた．

キーワード：プラズマ粉体肉盛溶接，ニオブカーバイド，Ｎｉ-Ｃｒ-Ｆｅ合金，すべり摩耗，凝着，塑性流動

＊1　トーカロ㈱

超急冷法で調製したLi_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-Ｆ系ガラスの結晶化

河合　進，元山宗之

日本セラミックス協会学術論文誌，98,604(1990)

超急冷法によるLi_2O－K_2O－Al_2O_3－SiO_2－Ｆ系ガラスの作製と結晶化過程について検討した．リシア雲母組成の調合物を1773Kで10分間溶融し，融液を双ロール装置で急冷した．リシア雲母およびβ-ユークリプタイトがそれぞれ773K，873Kで析出した．しかし，リシア雲母の析出させるためにはガラスを773Kで１時間以上保持することが必要であった．773Kで１時間保持したのち，さらに973Kで２時間熱処理したガラスセラミックスの熱伝導率はフッ素金雲母系のガラスセラミックスよりも大きく，その熱膨張係数および誘電特性はフッ素金雲母系のガラスセラミックスとほぼ同じであった．

キーワード：ガラスセラミックス，再粒化，超急冷化，リシア雲母，ユークリプタイプ

乾式摩砕法によるカオリンからのムライトの合成

河合　進，吉田　勝*1，橋詰源蔵

日本セラミックス協会学術論文誌，98,669(1990).

乾式摩砕法によるカオリンとギブサイト混合物からのムライトの合成について，XRD，DTA，SEMにより研究した．混合物は240時間の乾式摩砕によって無定形になり，得られた球状の粒子の大きさは0.2～0.3μmであった．240時間摩砕した混合物は950℃の焼成でスピネル相とムライトが生成し，混合物の乾式摩砕効果はムライトの生成を促進するものと考えられた．非晶質相からの結晶成長に対する活性化エネルギーは摩砕しない場合に比べて544kJ/molと約1/2に減少した．1500℃で１時間焼成したムライトの格子定数は化学量論組成の値とほぼ同じであった．

キーワード：乾式摩砕，カオリン，スピネル相，ムライト，格子定数

＊1　服部鉱業㈱

メカニカルアロイングを応用した炭化物分散強化銅の作製

高橋輝男

バウンダリー，16,32(1990).

分散強化銅を作製するために，出発材料として電解銅粉，遷移金属粉および黒鉛粉を用い，メカニカルアロイング(MA)を行った．144.0ksのMA処理により，いずれの系においても炭化物の析出が認められた．これらのMA粉を熱処理することにより，完全な炭化物分散強化銅が得られた．析出する炭化物粒子の平均粒径は，熱処理温度が低下するに従って小さくなり，873K，3.6ksの熱処理で約3.0nmと微細であった．Cuの結晶粒は非常に微細であり，1073Kでの押出し材の平均粒径は200～500nmであった．本実験で得られた 炭化物分散強化銅の機械的強度は 2.5vol%炭化物の合金で 650～750MPa，伸びは11～12%であり，非常に靭性に富んでいた．

キーワード：メカニカルアロイング，分散強化銅，NbC，TaC，機械的強度

減圧プラズマ溶射法によって形成したTi-Pd皮膜の腐食挙動

水津竜夫*1，原田良夫*1，高谷泰之，富田友樹，橋詰源蔵

材料と環境，40,14(1991).

Ti粉末にPdめっきを行い，得られた粉末を使用して，減圧プラズマ溶射法によりTi-Pd皮膜の作製を試みた．次亜リン酸塩を還元剤とする無電解法によってTi粉末上へのPdめっきが可能であり，処理温度が低いほど不純物としてのリン含有量を低く抑えることができた．また，この粉末を用いることによって，Pdが均一分散したち密なTi-Pd皮膜が得られることがわかった．1N，H_2SO_4水溶液中におけるTi-Pd溶射皮膜の分極特性を調らべた結果，浸漬直後からTiの不働態電位を示し，活性化溶解現象は認められなかった．この原因はPdの存在によって腐食電位が貴に移行し，安定なTiO_2不働態皮膜が形成されるためと考えられた．以上のことから，Pdめっきした Ti粉末の減圧プラズマ溶射により耐食性に優れた溶射皮膜の形成が可能あることが明らかになった．

キーワード：溶射皮膜，減圧プラズマ溶射，チタン，パラジウム，耐食性，電気化学測定，不働態，腐食電位

＊1　トーカロ㈱

Sliding Wear Characteristics of Ni-Cr-Fe Overlay Weld Alloy with Dispersed NbC Particles

Tomoki TOMITA, Yasuyuki TAKATANI,
Genzo HASHIZUME and Yoshio HARADA*1

Materials Transactions, JIM, 32, 237(1991).

Carbide dispersed overlay weld alloy with the Ni-Cr-Fe matrix phase containing various amounts of NbC particles were prepared by a plasma powder welding process. Effects of dispersed NbC particles on wear characteristics of the alloys were investigated at sliding speeds of 0.12 to 4.39 m/s under the unlubricated condition, using Ogoshi wear tester.

The wear resistance of the alloys containing NbC particles less than 10vol% was not remarkably improved. However, the wear rate of the alloy with NbC contents more than 25 vol% was about 1/10 - 1/100 times that of NbC-free alloys and the wear loss of counter materials was also small. Especially, the wear rate of the alloy with 30vol% NbC was smaller than that of Stellite No.6 at any sliding speed in the range of measurements.

Key Word:Plasma powder welding process, Overlay weld alloy, Wear, Nickel, Chromium, Iron, Niobium carbide

*1 TOCALO Co., Ltd.

ゾル・ゲル法によって作製した$PbTiO_3$-$MgTiO_3$準安定固溶体の誘電的性質

吉岡秀樹

日本セラミックス協会学術論文誌，98,922(1990).

アルコキシドの加水分解によって生成したゲルを773Kで24時間熱処理することによって，x＝0.5までの範囲で(1－x)$PbTiO_3$－x$MgTiO_3$固溶体を作製した．X線回折の結果，固溶体はx＜0.2で正方晶，0.2＝＜x＝＜0.5で立方晶のペロブスカイト型構造であった．固溶体の形成によって強誘電的相転移による誘電率のピークは見られなくなった．またMgの固溶量が増加するにしたがって誘電率と誘電損失はともに低下した．

キーワード：ゾル・ゲル法，誘電的性質，準安定相，固溶体

メカニカルアロイングを応用したNbC分散強化鉄粉の作製

高橋輝男，大長　浩*1

粉体および粉末冶金，37,656(1990).

出発材料に純Fe 粉，純Nb 粉および黒鉛粉を用いてメカニカルアロイング(MA)を行った．144.0ksのMA処理により均一微細な合金粉が得られた．このMA粉を873～1273Kで熱処理することにより非常に微細なNbCが析出した．このNbC粒子の平均粒径は熱処理温度の低下とともに減少し，873K，3.6ksの熱処理では約8.5nmになった．本法により析出するNbCの平均粒径は，出発材料としてNbC粉末を用いて粉砕分散するNbCのそれよりもより微細であった．熱処理後の合金粉の硬さは，低温度側では非常に高かったが，熱処理温度の上昇とともに低下した．

キーワード：メカニカルアロイング，分散強化鉄粉，NbC，硬さ

＊1　㈱神戸鋳鉄所

高速ガス炎溶射によるWCサーメット皮膜の耐久性

中平宏*1，原田良夫*1，土井哲也*1，高谷泰之，富田友樹

高温学会誌，16,317(1990).

高速ガス炎溶射法より，3種類のサーメット溶射皮膜(WC-TiC-Ni,WC-Ni-CrおよびWC-Co)を作製し、NaClを最大20%含む1/20M,Na_2SO_4水溶液中における腐食挙動を電気化学的手法を用いて調べた．耐食性の順位は，①WC-Co、②WC-Ni-Cr，③WC-TiC-Niであるが，その差は軽微であった．一方，WCサーメット溶射皮膜の耐食性におよぼすpHの影響は大きく，酸性側では腐食電位が卑な方向へ移行するとともに，溶解電流密度が増大した．しかし、アルカリ側では活性溶解ピークが認められず，腐食電流も緩慢であった．特に中性環境において最も低い溶解電流密度を示した．溶出成分の分析からWが多量に検出され，X線光電子分析により腐食面上にはWO_3が存在することが明らかになった．以上のことから，WCサーメット溶射皮膜の腐食は主としてWCの溶解によるものと考えられた．

キーワード：高速ガス炎溶射，溶射皮膜，サーメット，タングステンカーバイド，耐食性，電気化学測定

＊1　トーカロ㈱

Structure of Fluorine-Graphite Intercalation Compounds

Tsuyoshi NAKAJIMA*1, T. MOLINIER*1 and Muneyuki MOTOYAMA

Carbon, 29, 429(1991).

Fluorine-graphite intercalation compounds have been prepared from HOPG and natural graphite powder in the presence of a fluorine such as AgF, WF_6 or SbF_5 at room temperature. The C_xF samples obtained quasi stage 1, 2 and 3 compounds with compositions of $C_{2.7}F$-$C_{9.6}F$. The stage 1 phases in the admixtures of stages 1 and 2 prepared from HOPG show large I_c values of 10.5 to 11.9A. Electron diffraction of these materials reveals an inplane superlattice at stages 3 and 2. The c-axis and inplane structure models have been proposed for stage 1 through 3. The phase with a large I_c values is a bi-intercalation phase in which two kinds of ionically and semi-ionmically bonded fluorines with different sizes are inserted between every other carbon layer.

Kew Word:Intercalation, Graphite,Fluorine compound,Layered structure
*1 University of Kyoto

メタクリル酸メチルをグラフト重合したスチレン-ブタジエンブロック重合体のグラフト鎖の分子量および数と物性

奥村城次郎，山口幸一

高分子論文集，47,261(1990).

スチレンーブタジエンブロック共重合体にメタクリル酸メチル(MMA)をグラフト重合し，グラフト鎖の分子量および数と接着性あるいは引張物性との関連について検討した．グラフト鎖の数は重合時間が長く，重合開始剤濃度が高くなるとともに増加した．グラフト鎖の分子量はMMA 濃度が高くなるとともに増加した．はく離強さはグラフト鎖の分子量および数の増加とともに高くなった．しかし，グラフト率が40%以上になるとはく離強さは低下した．グラフト重合物の引張強さは，グラフト鎖の分子量が10000以下で高くなった．このように，グラフト重合物の接着性および引張物性は，グラフト鎖の分子量および数に依存することが明らかとなった．

キーワード：スチレンーブタジエンブロック共重合体，グラフト重合，グラフト鎖の分子量，グラフト鎖の数，メタクリル酸メチル，はく離強さ，引張物性

スチレンーブタジエンブロック共重合体のマクロモノマーを用いたグラフト化による改質とその物性

奥村城次郎，山口幸一，橋詰源蔵

高分子論文集，47,269(1990).

スチレンーブタジエンブロック共重合体(SBS)へのポリスチレン(PSt)またはポリアクリル酸n-ブチル(PBA)マクロモノマーのグラフト化を行い，それらのグラフト鎖の分子量および数と諸特性との関連について検討した．グラフト化においてマクロモノマーは単独重合せず，１分子がSBSにグラフト化したことから，グラフト鎖の分子量は用いたマクロモノマーの分子量となることが明らかとなった．PStマクロモノマーによるグラフト化物の引張強さは，グラフト鎖の分子量が6000ではグラフト鎖の数が0.1～0.2個で極大を示し，SBSとPStマクロモノマーのブレンド物よりも高くなった．動的粘弾性挙動におけるPSt セグメントに基づく tanδのピーク温度から，PStマクロモノマーによるグラフト化物ではグラフト鎖の分子量が大きくなるとともに耐熱性が良好となり，SBSよりも５～16℃向上することが分かった．PBAマクロモノマーによるグラフト化物では，グラフト鎖の分子量が6000で引張物性は大きく低下し，柔軟性が付与された．

キーワード：スチレンーブタジエンブロック共重合体，グラフト反応，ポリスチレンマクロモノマー，ポリアクリル酸n-ブチルマクロモノマー，グラフト鎖の分子量，グラフト鎖の数，引張強さ

Aggregate Morphologies Formed from a Thickener, 4,4'-bis(3-decylureide)-diphenylmethane, of Urea Grease

Masaru HASEGAWA, Yukinobu HAYASHI, Yoshinobu ARAI,
Genzo HASHIZUME, Seiji OKAMURA*1,
Hiroki IWAMATSU*1 and Tadahiro YAMAMOTO*2

Chemistry Letters, 1990, 933.

The aggregate morphologies formed from 4,4'-bis(3-decylureide)-diphenylmethane in a mineral at 180C were investigated by electron microscopy. The formed aggregates consisted of fiber with the tubelike shape had not been observed in lubricating grease, and helices.
Key Word: Grease thickner, Inter-crystalline transition, Crystalinity
*1 Nippon Grease Co. Ltd. *2 Himeji Institute of Technology

スパッタ膜を応用したポリエチレン微小硬さの測定

池田　潔

高分子論文集，47，533(1990).

マイクロビッカス硬さ試験の圧痕径の測定を容易にする目的でプラスチック試料表面へのスパッタ膜の応用について検討した．試料表面に金，または白金－パラジウムをスパッタすると，試料の光の反射率が向上し，顕微鏡下での圧痕径の測定が容易になった．ポリメタクリル酸メチルとポリスチレンについて，スパッタ膜を使用した試料と未処理試料の測定値を比較した結果，両者の間には有意の差は認められなかった．また，膜のSEM観察の結果も同様の結果を示唆した．この方法を用いて，密度の異なる数種のポリエチレンの硬さを測定した結果，密度が増加すると微小硬さも増加する傾向が見いだされた．

キーワード：マイクロ－ビッカス硬さ，スパッタ膜，金，ポリエチレン

亜硫酸カルシウム半水和物の熱分解過程におよぼす雰囲気の影響

山田マリ，松井　博，橋詰源蔵

石膏と石灰，No.227，195(1990).

亜硫酸カルシウム半水和物($CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$)の窒素(N_2)気流中における600℃以上での熱分解挙動に対するN_2の流速およびわずかに含まれる酸素の影響について，TG-DTAおよびXRDにより検討した．

$CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$を810℃まで加熱した場合には$CaSO_4$，CaSおよびCaOが生成し，1100℃まで加熱した場合には$CaSO_4$およびCaOが生成した．600～850℃では，N_2の流速が速いほど$CaSO_3 \rightarrow CaO + SO_2$の反応が促進された．試料付近の酸素分圧が増加すると，600～850℃では$CaS + 2O_2 \rightarrow CaSO_4$の反応が優先的に起こり，900～1100℃では$CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_3$の反応が妨げられることがわかった．

キーワード：熱分解，$CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$，N_2の流速，酸素分圧

ゴムと無電解Ｐｄ－Ｐ合金めっき皮膜との加硫接着

池田能幸[*1]，縄舟秀美[*1]，水本省三[*1]，角田和成，山口幸一，石川　齊，芳賀正記[*2]

日ゴム協誌，63,503(1990).

各種無電解めっき皮膜とゴムの直接加硫接着について検討した．無電解Ｎｉ－Ｐ，Ｎｉ－Ｂ，Ｎｉ－Ｗ－Ｐ合金めっきは十分な接着力が得られなかったが，無電解めっきＰｄ－Ｐ合金めっき皮膜とスチレン－ブタジエンゴムや天然ゴムとの加硫接着は可能であった．この場合も，過酸化物加硫系や無硫黄加硫系では接着しないが，硫黄加硫系ではゴムの凝集破壊となるほど強固な接着物が得られた．Ｎｉ系では界面に厚いＮｉの硫化物層が生成し，この層間において破壊が生じる．Ｐｄ系では界面でのＰｄの硫化物層がごく薄いため強固な接着が得られたものと考えられる．したがって，その接着機構は，Ｐｄの硫化とゴムの加硫が同時に起こり，このため強固な接着物が得られたものと推察した．このような高い接着力は化学結合の生成なくしては考えられない．

キーワード：ゴム，無電解めっき，加硫接着，パラジウム，スチレン－ブタジエンゴム，天然ゴム，硫黄，接着力，凝集破壊

＊１　甲南大学理学部，＊２　石原薬品㈱

熱可塑性エラストマー

山口幸一

テクノトレンド89資料集，(1990),p.103

新しい素材として注目されている熱可塑性エラストマーについて，現在市販されている12種の熱可塑性エラストマーの構造，製造法，性能，加工性，用途などについて詳細に紹介した．また，動的加硫法による新しい熱可塑性エラストマーの開発動向を述べた．さらに，高性能・高機能性熱可塑性エラストマーの現状と市販熱可塑性エラストマーの改質による高性能・高機能化，とくに，グラフト改質，マクロモノマーを応用した分子設計による熱可塑性エラストマーの機能化を述べた．

キーワード：熱可塑性エラストマー，動的加硫，機能化，高性能化，グラフト改質，マクロモノマー

医用材料へのエラストマーの問題点と改質

山口幸一

生体材料，9,30(1991).

医用材料としてエラストマーは天然ゴムを始めとして多くの材料が使用され，直接生体に接触するものあるいは一時的，長時間接触，埋め込まれるものなどがある．これらの現状とエラストマー製品を製造するための工程(加硫)で使用される加硫剤，その加硫助剤によるアレルギー皮膚炎，発癌などの問題を紹介した．また，生体材料の代替材料として，エラストマーは優れた材料であるが，生体材料として，新素材の開発が必要で，その材料として液状エラストマーの活用が考えられた．さらに，汎用エラストマーを化学改質することによる生体材料への応用の一つの手段として，グラフと重合改質および著者らが開発したマクロモノマーを用いたグラフト改質法を紹介した．

キーワード：医用材料，エラストマー，アレルギー皮膚炎，発癌，加硫剤，加硫所剤，グラフト重合，マクロモノマー，グラフト改質

Structural Changes in Urea Greases, Electron Microscopic Observation of DUDM(4,4'-bis(3-decyl ureido diphenyl methane))

Seiji OKAMURA*1, Hideyuki HASEGAWA*1, Masaru HASEGAWA,
Yukinobu HAYASHI and Tadahiro YAMAMOTO*2

NLGI SPOKESMAN, 54, 421(1991).

Urea greases which have long life at high temperature are widely used in various industrial applications, but have also shortcomings : tendency to harden at a high temperature and a high degree of softening and hardening by shearing. There are little basic studies on the thermal properties, crystal structure and other aspects of the urea thickener which are needed to try to solve those problems.

This presentation describes the variation of the structure of DUDM greases with temperature by electron microscopic observation (TEM and SEM) and the physical properties of DUDM grease by reacting MDI with n-decylamine in both base oil and solvent.

Kew Word: Grease thickner, Morphology, Electron Microscopy

*1 Nippon Grease Co. Ltd. *2 Himeji Institute of Technology

4,4,-ビス(3-デシルウレイド)-ジフェニルメタンの結晶型の分類と各結晶の熱による相転移挙動

長谷川　勝，新井祥文，岡村征二*1，長谷川英行*1，山本忠弘*2

石油学会誌，34,24(1991).

4,4'－ビス(３－デシルウレイド)－ジフェニルメタンには三種類の結晶型の存在が認められた.これらの結晶をXRD図形に現れる長面間隔よりγ，βおよびα型と分類した．これらの結晶のIRスペクトルはβ型とα型はほぼ同じであったが，γ型は異なっていた．この結果から，γ型とβ型では水素結合の形態，ベンゼン環およびアルキル鎖の配列が異なっていると推定した．融解温度以下のDSC曲線はγ型とβ型で異なっているが，二種類の吸熱ピークを示すことは同じであった．低温側のピークⅠは熱的に可逆であり，高温側Ⅱは不可逆であった．高温XRD図形より，固相転移Ⅱと融解ピークとの間の温度では，γ型もβ型も共にα型へ転移すると推定した．

キーワード：グリース増ちょう剤，固相転移，構造解析，DSC，X線回折

＊1　日本グリース㈱，＊2　姫路工業大学工学部

ポリメタクリル酸メチルマクロモノマーのグラフト化によるエチレン酢酸ビニル共重合体の改質とその物性

奥村城次郎，山口幸一

日本接着学会誌，27,93(1991).

エチレン－酢酸ビニル共重合体(EVA)へのポリメタクリル酸メチル(MMA)マクロモノマーのグラフト化を行い，グラフト化物の接着性と機械的物性について検討した．EVAはラジカル開始剤を用いることによってマクロモノマーのグラフト化が可能であるが，グラフト率およびグラフト効率の高いものは得られなかった．ポリMMAマクロモノマーは１分子でEVAにグラフト化し，グラフト鎖の分子量およびその数の明確なグラフト化物が得られた．グラフト鎖の分子量と数は諸特性に影響し，特にはく離強さとメルトフローレートはグラフト鎖の数よりも分子量に大きく依存することが明らかとなった．はく離強さと引張強さについては，グラフト鎖の分子量が小さいものではMMAによるグラフト重合物よりも高くなった．

キーワード：エチレン－酢酸ビニル共重合体，ポリメタクリル酸メチルマクロモノマー，グラフト化，グラフト鎖の分子量，グラフト鎖の数，はく離強さ，引張強さ

超音波加工によるセラミックスの切断

山本章裕，島津忠司，岸本正，三宅輝明

加工技術データファイル，1991(90-0015).

15㎜角の炭化ケイ素を幅20㎜，厚さ0.8㎜の炭素工具鋼の工具と#220の炭化ホウ素の砥粒と水との加工液を用い，振動子への入力を100Wとして超音波加工で切断した場合の加工条件と加工速度の関係を求めた．その結果，加工液の供給に関して，加工深さが4㎜以下の場合，工具の上から加工液を供給した方が，加工速度は速いが，しかし，４㎜を越えると横から供給した方が，加工速度は速く，加工深さの増加による加工速度の低下も少ないということが明らかとなった．また，工作物の硬さと加工圧に関して，炭化ケイ素の硬さが小さく，加工圧が高い方が加工速度は速いが，硬さの大きなものの方が加工圧の増加による加工速度の増加の割合は大きいということが明らかとなった．

キーワード：超音波加工，炭化ケイ素，切断，加工速度，加工圧

「環境変化による複合材料（段ボール箱）の強度劣化推定法」

差分法による段ボール中の水分濃度分布の解析

一森和之，山崎　潔，今中　誠[*1]

包装研究，11，11(1990).

包装容器の一種である段ボール箱は原材料が紙であるため水分に弱いということが知られている．近年の流通過程の複雑化に伴い，環境(温度－湿度)変化に対応した段ボール箱の強度劣化の推定は非常に困難となっている．本研究では，段ボール箱の強度劣化推定法の確立を目的とし，環境変化における段ボールシート中の水分濃度変化と環境下での放置時間との関係について理論計算による解析法の検討を行い，以下の結果を得た．

(1) 段ボールシート中の水分濃度分布の解析には拡散方程式が応用できる．

(2) 段ボールシート中の水分濃度変化と放置時間の関係は差分法により計算できる．

(3) コンピュータ応用による段ボール箱の水分濃度シミュレーションソフトの開発が可能となった．

(4) 紙質による差は水分曲線の時間軸の単位を変化さすことで対応できる．

キーワード：段ボール箱，包装設計，環境変化，水分濃度，流通過程，圧縮強度，拡散方程式

＊1　大阪教育大学

2波長照射法を用いたレーザー散乱光ファイバ粒子径モニタ

北川洋一，金谷典武，林　昭博[*1]，南　茂夫[*2]

計測自動制御学会論文集，26，1349(1990).

本論文では，同一散乱角度において異なった波長に対する散乱光強度の比が粒子径に依存していることを利用し，波長が異なる２つのレーザを照射光として用いた，in situ 測定用光ファイバ粒子径モニタを提案する．センシング部は，２つの波長のレーザ光を導いて測定対象に照射するための照射光プローブと，散乱光を受光する２個の受光プローブにより構成されている．受光プローブにより導かれた各波長の散乱光強度の比を予め設定されたしきい値と比較して２値化することにより生成されるコードから測定対象の粒子径が予め設定した範囲内にあるか，あるいはその範囲より大きいか小さいかを判別する．検出特性について検討し，レーザ光の波長の設定条件，ならびにその波長差と粒子径の測定範囲の関係を明らかにした．また，実験により有用性を確認した．

キーワード：粒子径，モニタ，光ファイバ

＊1　神戸市立工業高等専門学校，＊2　大阪大学工学部

感度解析を用いた柔軟付属物を有する剛体のパラメータ同定

鞍谷文保，岩壺卓三*1，沖田耕三

日本機械学会論文集，56-528,C,2092(1990).

本論文では，剛体に柔軟構造物が付属した構造物の系全体の慣性モーメント，重心位置などの剛体的特性を実験データから効率よく同定する方法を提案した．すなわち，柔軟構造物の弾性変形をモード座標を用いて表すことで系全体の運動方程式を低次元化する．そして，同定においてもモード座標の感度を用いることで効率よく同定するものである．また，数値実験，実測データによる同定を行い，同定法の妥当性を検証した．

キーワード：振動系，同定，感度解析，剛体，剛体的特性，柔軟構造物

＊1　神戸大学工学部

炭素鋼およびフェライト系鋳鉄のレーザ焼入れ

岸本　正，林　行信

熱処理，30,266(1990).

機械構造用炭素鋼(S40C)，フェライト系ねずみ鋳鉄(FC20)およびフェライト系球状黒鉛鋳鉄(FCD40)に，800Wのシングルモードの炭酸ガスレーザを，焦点はずし距離と送り速度を変化させて照射しその影響について調べた．金属組織，熱影響部の大きさと硬さについて調べた．熱影響部はS40Cにおいてはマルテンサイト，FC20においてはデンドライトおよびセメンタイトもしくはマルテンサイト，FCD40においてはレデブライトおよびマルテンサイトから成っている．熱影響部の最大硬さはS40Cにおいては約HV835，FC20においては約HV960，FCD40においては約HV1000に達する．

キーワード：レーザ，焼入れ，熱処理，炭素鋼，鋳鉄，ねずみ鋳鉄，球状黒鉛鋳鉄

「感度解析を用いた振動系のパラメータ同定」

収束性の改善に関する検討

鞍谷文保，岩壺卓三*1，沖田耕三

日本機械学会論文集，57-533,C,9(1991).

本論文では，感度解析を用いた振動系の同定法を実用化する上で問題となるパラメータの修正計算の収束性を向上させる方法について検討した．その中で，従来の同定法の収束性が悪くなる原因を考察した．また，収束性を向上させるために，従来とは異なる固有モードの評価法で得られた値を評価関数に用いる同定法を提案した．そして，数値実験により，提案した同定法の有効性を検討した．

キーワード：振動系，同定，感度解析，収束性，固有モード，評価関数

＊1　神戸大学工学部

Laser Moire Topography for 3-D Contour Measurement

松本哲也，北川洋一，安達正明*1，林　昭博*2

Proceedings of SPIE, 1332, 530(1990).

本論文では，モアレトポグラフィーを用いた，分解能可変型の新しい３次元形状測定手法を提案する．本方法は，マッハ・ツェーンダー干渉計を用いて生成されるレーザの干渉縞を２方向から測定対象物体に照射し，物体表面をＴＶカメラで撮像する．物体表面には，ＴＶカメラからの距離によって明暗の縞（モアレ縞）が現れ，物体の３次元形状を高速に測定することができる．本方法は，干渉計中のミラーを機械的に走査することにより，モアレ縞の間隔を容易に変えられ，一定の範囲内で任意の測定分解能を実現できる利点がある．また，平行ビームを照射するため，焦点深度が非常に深い．この方法の特性について検討を行い，実験により有用性を確認した．

キーワード：モアレトポグラフィー，３次元形状計測，レーザ，マッハ・ツェーンダー干渉計，干渉縞

＊１　金沢大学工学部，＊２　神戸市立工業高等専門学校

パッケージ設計エキスパートシステムの開発

島田哲夫，山崎　潔，山田　充*1

包装技術，29,183(1991).

流通工程を自動化するためには，対象となるモノの移動を的確に把握し，かつ指示をあたえるシステムの構築が必須である．従来の出費を抑えようというコンピュータの消極的な活用法に代わって，ニーズを作り出す手段として通信ネットワーク，エキスパートシステム，データベースなどのシステムを統合化し，物流情報システムを構築する必要があるが，本報告ではその一環としてパッケージ設計におけるエキスパートシステムの開発をおこなった．パッケージ設計の重要な要素に強度推定があり，パッケージ仕様に基づくライナーを用いて製品を構成したときの計算強度に対し，想定される一部の安全係数をエキスパートシステムを用いて決定する方法について検討した．

キーワード：パッケージ設計，エキスパートシステム，劣化係数，データベース

＊１　岡山県立工業技術センター

パッケージに関する積み付け法および原紙構成法のための知識工学の応用

島田哲夫，山崎　潔

包装技術，29,362(1991).

近年，物流・包装設計を自動化する必要性が高まっていが，パッケージ設計用CADシステムは現在のところ非常に少ない．それは関連技術者のノウハウの処理および各種物流環境条件の把握がむずかしいことをあげることができる．　本報告では，熟練技術者の長年の経験と勘に基づく専門的な推論についてルールベース化し，従来の手続き型のルーチンと推論をおこなうルーチンを連続的に実行できるようなシステムについて検討した．　その結果，積み付け方法と強度設計というパッケージ設計に独特な作業に対し，プロダクションルールに基づくパッケージ設計エキスパートCADシステムの開発が可能となった．

キーワード：パッケージ設計，積み付け法，原紙構成法，知識工学

「伝統技術の現況について（２）」

小野の握鋏

岡本善四郎，北田果三[*1]

技術と文明，5,55(1990).

小野握鋏の歴史は古く，鋏鍛冶としての伝統技術は今から180年前の文化３年に遡る．握鋏鍛冶はヨコダとサキテの工程に分けられ，特に注目されるのは火造り時の沸し付けおよび鋼回しと呼ばれる伝統技術である．また，鉄材料の変遷に伴って変化する着鋼造り，複合鋼造り，全鋼造りおよび技術上の困難さから「いらず」，「薬焼き」と称する方法も出現した．

従来，この種の報告としてはこれと言った物は見あたらない．本報では小野鋏鍛冶出現の歴史的背景を三木金物との関連から探り，あわせて伝統技術としての小野握鋏鍛冶について調査検討を行ったものである．

キーワード：小野握鋏，伝統技術，鋏鍛冶

＊１　大阪成蹊学園

無電解Ｎｉ－Ｐ－ＳｉＣ複合めっき皮膜の性質

西羅正芳，杉本　護，鷹野　修[*1]

表面技術，41,407(1990).

めっき皮膜中に金属炭化物や酸化物おるいはフッ素樹脂などを分散共析させた複合めっき技術は共析させる分散粒子の選択により，種々の新機能を備えた表面処理として注目されている．その中で無電解法による複合めっきは複雑な形状の部品，とりわけ寸法精度が厳しく要求されるような部品への適応が考えられるがまだ不明な点が多い．そこで本研究では粒子径の異なる炭化ケイ素(ＳｉＣ)を用いた無電解Ｎｉ－Ｐ－ＳｉＣ複合めっき皮膜を作製し，その物性について検討した．その結果，複合めっきの硬さは粒子の共析量が増加するにつれてほぼ直線的に上昇し，ＳｉＣを共析することにより摩耗量は減少した．また，ＳｉＣ粒子径の大きいほど摩耗量は少なくなり，673Ｋで加熱処理することによりさらに耐摩耗性は向上した。

キーワード：複合めっき，炭化ケイ素，摩耗

＊１　姫路工業大学工学部

Ｔｉ-15Ｖ-3Ｃｒ-3Ａｌ-3Ｓｎ合金の機械的性質に及ぼすβ粒径とα相析出形態の影響

稲葉輝彦，飴山　恵[*1]，時実正治[*1]

日本金属学会誌，54,853(1990).

準安定β型チタン合金である Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn 合金を用いて，(1)β粒径 (2)析出α相の形態が引張強度，伸びといった機械的性質に及ぼす影響について検討した．β変態点以上の種々の温度で種々の時間溶体化処理後水冷することにより，約15μｍから200μｍまでの種々の粒径を有するβ単相材を得た．これらのβ単相材を(1)恒温時効，あるいは(2)２段時効の後水冷し，機械試験した．β単相の状態における引張強度と伸びは，β粒径が減少するにしたがって増大した．β粒径がほぼ同などの場合には，(1),(2)の時効処理方法にかかわらず，析出α相が微細になる程，引張強度は増大し，伸びは減少した．しかしながら，析出α相の形状，寸法，分布といった形態が同様である場合には，引張強度はβ粒径には依存しないが，伸びはβ粒径が減少する程増加した．このような延性の向上は，試験片のβ粒界あるいは粒界近傍での脆性破壊がβ粒径の微細化により抑制されたためと考えられる．

キーワード：Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn合金，β型チタン合金，微細構造，機械的性質，モルホロジー，粒径

＊１　立命館大学

グルコン酸浴からの光沢スズ－鉛合金めっき

園田　司，杉本　護，西羅正芳，縄船秀美[*1]，水本省三[*1]

表面技術，41,922(1990).

スズ－鉛合金めっきは，弱電・電子工業において電気・電子部品のはんだ付け性を向上させることを目的として広く使用されている．従来，ホウフッ化物浴や有機スルホン酸浴のような強酸性のスズ－鉛合金めっき浴が，主に使用されているが，セラミックスやガラスがめっき部分と一体となった電子部品の素材を侵食しやすく，また作業環境および公害防止の面からも好ましくない．そこで，これらの問題の少ない中性のめっき浴について検討した．グルコン酸ナトリウムを主錯化剤とし，エチレンジアミン４酢酸を第２錯化剤とし，添加剤として，ｐ－アニスアルデヒド，ポリエチレングリコール，ホルマリンを併用添加することにより，カソード電流密度の変化に対して電析皮膜中の鉛含有量の変化が少ない光沢スズ－鉛合金めっき浴を作製することができた．

キーワード：スズ－鉛合金，中性浴，光沢めっき

＊１　甲南大学理学部

「摩擦圧接継手の耐破壊性能について」

Ｓ45Ｃの摩擦圧接継手の場合

沖田耕三，福地雄介，有年雅敏，中山英明[*1]，糸賀興右[*2]，山下清司[*2]

材料，39,1431(1990).

摩擦圧接継手の要求靭性値を求めるため，構造用炭素鋼S45C材同士の継手および母材について，シャルピー衝撃試験および破壊靭性試験を各種温度で行った．継手のシャルピー吸収エネルギーは，室温以下では母材のそれにほぼなどしいが，室温以上では母材の約半分になる．また，継手の破壊靭性値は，母材のそれよりも少し低いが，温度とともに増加する．吸収エネルギーと破壊靭性値のその値が急激に減少する遷移温度領域を比較すると，前者は後者のそれよりも高温側に位置している．これは，継手の吸収エネルギーが例え低くても，破壊靭性値は十分高いことを示している．破壊靭性値に基づいて，継手に種々のき裂状の欠陥が発生した場合の継手の耐える限界の使用応力を求めることができた．

キーワード：摩擦圧接継手，シャルピー吸収エネルギー，遷移温度，破壊靭性，限界応力

＊１　大阪産業大学短期大学部，＊２　川崎重工業㈱

水アトマイズ粉末を用いた焼結高速度鋼の機械的性質に及ぼすＶＣ添加の影響

山田和俊，上月秀徳，奥野泰生

粉体および粉末冶金，38,31(1991).

近年，耐摩耗部品において高速度鋼よりも硬質であることが望まれる場合がある．このような材料を得る方法として高硬質な炭化物をより多く分散させることが考えられる．本研究では，種々の炭化物のうちＶＣについて，SKH51相当の水アトマイズ粉末を用いた焼結高速度鋼の機械的性質に及ぼすＶＣ添加の影響を検討した．抗折力やビッカース硬さなどの機械的性質を測定し，電子顕微鏡による観察を行った．結果は以下のとおりである．

1)SKH51中に添加するＶＣ量が増加するにしたがって焼結体の硬さは高くなるが，逆に抗折力は低下する．2)Ｘ線回折の結果，ＶＣ添加によりSKH51中に存在していた M_6C が消滅することが確認された．

3)ＶＣ添加量が増加するにしたがって合金中の炭化物が粗大化する傾向にある．

キーワード：粉末，耐摩耗，炭化物，鉄鋼，焼結，ＶＣ

ＳｉＣ複合めっきの摩耗特性におけるマトリックスの効果

西羅正芳，山岸憲史，杉本　護

表面技術　42,184(1991).

セラミックスや磁器タイル，ガラス，半導体材料などの新素材の需要が高まり，これらの研磨，加工，切断方法の高速，高精度化が要求されるようになってきている．電着砥石やワイヤーソーなどに見られるようにダイヤモンドやｃＢＮなどの微粒子をめっき法を用いて結合させた皮膜は耐摩耗性や研削性に優れており，これら新素材用の工具として用いられるようになってきた．本研究では無電解Ｎｉ－Ｐ，電気Ｎｉめっき，電気Ｃｕめっきをマトリックスとして，分散剤にＳｉＣ粒子を用いためっき皮膜を作製し，ガラス板を研磨したときの共析量や粒子の埋め込み率などの影響について検討した．その結果，埋め込み率を一定にした場合，粒径の大きいものほど研磨量は多く，粒子の共析量を多く取りすぎると研磨量の低下をまねいた．埋め込み率は60～80％で最高の研磨量を示した．また，Ｎｉ－Ｐ皮膜で埋め込んだ皮膜は優れた摩耗特性を示した．

キーワード：めっき，炭化ケイ素，研磨

刃物工具製品の硬さ試験の自動化

永本正義

応用機械工学，No.372,116(1991).

刃物工具製品の品質を見極める最も簡便な尺度としての硬さ試験は，金物製品の品質検査に広く利用され，硬さによって品質を確認することが一般的に多く採用されている．本報では当所と企業との共同研究によって開発したハンマーの硬さ試験のための簡易な硬さ試験機について紹介した．試験機は本体，クランプ部，インジケータ，計測ボード，パソコンで構成する．硬さの算出はコイルバネを利用した荷重付加機構によって，ダイヤモンド圧子による圧痕の深さをインジケータによって読み取り，データを計測ボードを介してパソコンに取り込み，硬さの値をロックウェル硬さＣスケールの硬さの定義式に準じて算出する方法をとった．試験機の性能はＨＲＣ５０から６０の範囲で±０．５の硬さ測定が可能である．また，ＨＲＣ３０レベルでは±１の測定範囲に入る．この結果からハンマーの硬さ測定の場合，品質の目安とする硬さの許容範囲を十分に検知できる性能をもつ．

キーワード：硬さ試験，ロックウェル硬さ，ハンマー，自動化

繊維の帯電防止効果の評価方法

佐伯光哉，太田健一，高橋邦彦，角田和成

繊維加工，42,230(1990).

繊布の静電性を改善するため，プラズマ表面処理により繊維の表面を活性化させた後，モノマーを導入することによってグラフト重合を行う，いわゆる前処理プラズマグラフト重合を行い，その静電性評価を試みた．ポリエステル／綿混紡布について，アクリル酸を用いて前処理プラズマグラフト重合を行い，更に，そのグラフト層を水酸化ナトリウム溶液でイオン化した．この布について，キャリア移動度を用いて，制電性について評価した．その結果，グラフト重合布では，湿度の低下とともにキャリア移動度も顕著に減少するが，イオン化布においては，湿度が低下してもキャリア移動度は大きく減少しなかった．このことは，制電性が表面の親水性によるよりも，むしろ，イオン化に起因していることを示しており，また，イオン化によって，低湿度においても十分な帯電防止効果が得られることを示している．

キーワード：低温プラズマ，帯電防止，グラフト重合

紡績糸の荷重下における解燃特性について

中野恵之，太田健一，佐伯光哉，小紫和彦

繊維機械学会誌(論文集)，44,T42(1991).

試料糸を定荷重をかけた状態で解燃することによって，繊維間の摩擦や，糊剤の固着状態を推測することを試み，解燃特性評価装置を試作した．さらに，紡績糸の品質管理，及び，糊付糸の製織性の評価を目的として，この装置を用いて，各工程における試料糸を定荷重下で解燃したときの挙動から，糸の特性評価や製織性の検討を行った．本研究では原糸，加工糸，糊付糸を試験測定した結果，糸の状態が加工処理によって変化することや糊付糸の糊剤による抱合性効果を確認することができた．さらに，糊付糸については，荷重を変化させた試験結果より，糊剤の抱合性能力の大きさを推定できることがわかった．

キーワード：解燃特性，紡績糸，糊付糸，抱合性

糸表面データベースを用いた織物表面パターンシミュレーション

太田健一，小紫和彦，清水義雄*1，近田淳雄*1，高岡　昭*2

繊維機械学会誌，43,T111(1990).

先染織物デザイン援助システム(CAD)では，織物のパターンは，CRTおよびカラープリンタに速やかにしかも写実的に表示されることから，最終的な織物デザインを即座に確認し，およびテストすることができる．しかし，織物企画設計者が意図するところの織物イメージを正確に再現するということにおいては，いくつかの問題点が残されている．本報では，問題点を含んでいるいくつかのタイプの織物について，織物を構成する糸相互の関係についての三次元構造の推定法，糸表面形状のデータベース，そして画像の重ね合わせ技法などを用いることによって，織物表面パターンを正確にシミュレートできることを明かにし，それらの結果を示す．

キーワード：織物企画設計，ＣＡＤ，織物表面パターン，三次元構造，シミュレーション

＊１　信州大学繊維学部，＊２　兵庫教育大学学校教育学部

樹脂加工糸の性能評価

礒野禎三，角田和成，瀬川芳孝，長谷川博

繊維加工，42,275(1990).

先染織物において，風合いを色彩と同様に，種々の加工を行った糸の組み合わせで付与する方法について検討を行った．糸の加工方法としては，グリオキザール系，アクリル系及びウレタン系の樹脂を用いた樹脂加工とシルケット加工を行った．加工糸及び加工糸をよこ糸に用いた布の物性等について検討した結果，樹脂の種類及び樹脂量により異なることが明らかとなった．特に，グリオキザール樹脂は，糸物性，布風合い及び電子顕微鏡観察いずれについても，他の樹脂と異なる傾向が見られた．また，シルケット加工については，加工糸と未加工糸の組合せの効果について検討した結果，晒しもしくは淡色で効果が見られたが，濃色ではほとんど効果が見られないことが明らかとなった．

キーワード：先染織物，風合い，樹脂加工，シルケット加工

繊維の樹脂加工におけるプラズマ処理の影響

角田和成，瀬川芳孝，礒野禎三，太田健一

繊維加工，42,383(1990).

綿布およびポリエステル布に対する加工樹脂の脱落防止を目的に，加工時における繊維表面への低温プラズマ処理の影響について検討した．その結果，綿布には効果は認められなかったが，ポリエステル布に対しては10%程度の定着樹脂量の改善が見られた．また，一方，樹脂加工綿布のプラズマ後加工処理によって，ぬれ性の改善が得られた．

キーワード：先染織物，風合い，樹脂加工，シルケット加工

泡加工技術を用いた応用化研究

瀬川芳孝，古谷稔，佐伯光哉

繊維加工，42,423(1990).

厚さが0.3㎜程度の薄地織物の表に撥水加工，裏に吸汗加工を施した撥水，吸汗リバーシブル織物を試作し，その織物の耐洗濯性を評価した．その結果，密度が200本/inch(たて本数＋よこ本数)以上の織物が洗濯10回で完全撥水，吸汗を得ることがわかった．また，カチオン化綿糸を部分的に用いた織物に，開発した蛇行状泡染色技術を併用し，カスリ調の織物や幾何学模様の織物を試作した．

キーワード：泡加工，リバーシブル織物，カチオン化，撥水，吸汗

「革表面の仕上げ塗膜の光劣化」

2液型ポリウレタン(ＰＵＲ)系ラッカーの人工促進暴露試験の比較

安藤博美，山岡昭美*1，佐伯　靖，杉田正見

皮革化学，36,97(1990).

上塗りにポリウレタン(PUR)系ラッカーを用いて仕上げを行った革を用い，仕上げ塗膜の各種性状について4種の人工促進暴露試験機の影響について比較検討を行った．その結果，1)仕上塗膜の退色はオレンジ色およびブラウン色ともに，紫外線カーボン光源がキセノン光源試験機より大であった．2)光沢は紫外線カーボンおよびキセノン光源はほぼ同様であり，サンシャインカーボンおよび紫外線蛍光ランプ光源では顕著に低下した．3)塗膜表面の化学構造はキセノン光源はサンシャインカーボン光源と同様であり，紫外線カーボンおよび紫外線蛍光ランプ光源では顕著に変化を認めた．4)塗膜の表面構造は，亀裂，凹凸，ゴミの付着に関して，各試験機で特徴がみられた．PUR系ラッカー塗膜の色，化学的および外観等の変化は試験機の光源の種類(紫外部のエネルギー分布と強度)に影響されることがわかった．

キーワード：ポリウレタンラッカー，人工促進暴露試験機，仕上塗膜，光沢，退色

＊1　姫路工業大学

石灰漬床皮のペプシンによる可溶化条件の検討

松下　啓，中川和治，杉田正見

皮革化学，36,165(1990).

石灰漬床皮に含まれる不溶性コラーゲンを生化学的用途で高度利用するためには，コラ　－ゲンの可溶化技術が重要である．本研究では，粉砕した石灰漬床皮(LP)および市販の牛皮粉末(HP)のペプシンによる可溶化条件について検討した．

LPにおいて可溶化の最適pH域は2～3であり，24時間後の可溶化率は80～90％となった．　pH3において反応時間，ペプシン濃度および基質(LPあるいはHP)濃度を変化させて可溶化　を行った結果，LPはHPに比べて容易に可溶化された．可溶化混合物は５％以上の塩化ナト　リウム濃度で塩析され，LPでは約95％，HPでは80～90％の可溶化たんぱく質が回収された　．回収たんぱく質には大きな負の旋光性があり，未変性のコラーゲンが得られたことを示　している．精製された可溶化コラーゲンには旋光性の温度依存性から求めた変性温度が２　つあった．

キーワード：コラーゲン，ペプシン，石灰漬床皮，可溶化，変性温度

クロム革の染色堅ろう性に及ぼすソーピングの影響

中川和治，有馬純治，杉田正見

皮革化学，36,213(1991).

６種類の黒色染料で染色したクロム革の染色堅ろう性に対するマルセル石鹸によるソーピングの影響を検討した．加脂剤の堅ろう性に対する影響を避けるために，加脂処理は行わなかった．評価は摩擦試験とクリーニング試験における色差で行った．酸性染料，直接染料及び含金染料では乾燥および湿潤摩擦堅ろう度試験の綿布の汚染がソーピングにより改善されたが，酸性染料ではソーピング革の方が染色革よりも変退色が低下した．硫化染料と反応染料でもソーピングによって湿潤摩擦堅ろう性がわずかに改善された．塩基性染料はソーピングの影響は明らかでなかった．ウェットおよびドライのクリーニング試験の堅ろう性に及ぼすソーピングの効果は見られなかった．今回使用した６種の染料では，染色革の染色堅ろう性に及ぼすソーピングの効果は確立できなかった，というのは我々の実験条件下ではソーピングによって堅ろう性の等級がわずかしか変化しなかったから．

キーワード：皮革，クロム革，染色，ソーピング，摩擦堅ろう性，クリーニング，

Solvent Extraction of Lanthanoid Picrates with Benzocrown Ethers :Enhanced Cation Selectivity

中川和治，井上佳久[*1]，白子忠男[*2]

J. Chem. Research(M), 1990,2619;J. Chem. Research(S), 1990, 348.

ベンゾ-15-クラウン-5(B15C5)，ジベンゾ-18-クラウン-6及びジベンゾ-24-クラウン-8によるランタノイドピクラート水溶液の溶媒抽出を共存塩のない条件下で行った．後者の２つのベンゾクラウンエーテルは低い抽出能しか示さなかったが，環のサイズの特徴である比較的良いカチオン選択性を示した．一方，B15C5はサンドイッチ錯形成によりサマリウムで，親化合物の15-クラウン-5や18-クラウン-6よりも高いカチオン選択性を示した．これは配位子の剛直性が重要な役割を果たしている．

キーワード：クラウンエーテル，ランタニド，溶媒抽出，ベンゾ－１５－クラウン－５，
ジベンゾ－１８－クラウン－６，ジベンゾ－２４－クラウン－８，ピクラート

＊１　姫路工業大学理学部，＊２　姫路工業大学工学部

5．口頭発表リスト

発表日	題　　目	主催機関	発　表　者
10.17	ゼラチン／合成高分子のハイブリッド	高分子学会	安井三雄，隅田　卓，山下岩男(京工繊大)，相馬　勲(大工試)
10.18	生分解性グルテンプラスチック		安井三雄，同前孝志(長田産業㈱)，山下岩男(京工繊大)
11.10	クロムなめし革の石灰処理におけるカルシウム，クロムおよび硫酸イオンの挙動	日本皮革技術協会	隅田　卓，安井三雄，山本忠弘(姫路工大工)
3.31	ステアリル類，ステアリン酸塩をコーティングした白金電極の酸水溶液中での電気化学的非線形挙動	日本化学会	毛利信幸，勝矢良雄，井上守正，新井祥文，中田　聡(奈良教大)，吉川研一(名大教養)

(無機材料部)

4.5	NbC粒子分散Ni-Cr肉盛合金のすべり摩耗特性	日本金属学会	富田友樹，高谷泰之，原田良夫(トーカロ㈱)
	HIP法によるAl_3Ti合金の燃焼合成		柏井茂雄，林　行信，新宮秀夫(京大工)
4.7	各種炭化物のアノード溶解挙動	電気化学協会	高谷泰之，富田友樹，原田良夫(トーカロ㈱)
5.23	Li_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-F系ガラスの結晶化過程	日本セラミックス協会	河合　進，橋詰源蔵
	マイクロ波CVD法で作製した炭素の構造		石間健市，元山宗之
5.25	Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導セラミックスの高圧合成		吉岡秀樹，吉川信一(阪大産研)，金丸文一(〃)
5.25	NbC炭化物分散Ni-Cr合金の腐食	腐食防食協会	高谷泰之，富田友樹，原田良夫(トーカロ㈱)，中平　宏(〃)
5.30	高圧下におけるBi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導酸化物の作成	粉体粉末冶金協会	吉岡秀樹，吉川信一(阪大産研)，　金丸文一〃)
5.31	Fe-Cr-CおよびFe-Nb-C系混合粉のメカニカルアロイング	粉体粉末冶金協会	高橋輝男，大長　浩(㈱神戸鋳鉄所)
6.8	炭化物粒子分散Ni-Cr-Fe肉盛合金の作製と摩耗特性	高温学会	富田友樹，高谷泰之，原田良夫(トーカロ㈱)
6.14	亜硫酸カルシウム半水和物の熱分解 －水素ガス雰囲気の影響－	石膏石灰学会	山田マリ，松井　博，橋詰源蔵

発表日	題　　目	主　催　機　関	発　　表　　者
9.27	メカニカルアロイングを応用して作製したＴｉＣおよびＺｒＣ分散強化銅の微細組織	日本金属学会	高橋輝男，橋本雍彦(姫路工大)
	ＮｂＣ粒子分散Ｎｉ-Ｃｒ合金の時効硬化		富田友樹，高谷泰之，原田良夫(トーカロ㈱)
	Ａｌ添加亜鉛浴中におけるWC/Co サーメット溶射皮膜の耐久性		小林圭史(トーカロ㈱)，原田良夫(〃)，中平　宏(〃)，高谷泰之，富田友樹
	Ａｌ-25at%Ｔｉ合金のメカニカルアロイングとPHIPによる固化成形		柏井茂雄，林　行信，新宮秀夫(京大工)
9.28	ディップ・コーティングによるＢａＴｉＯ$_3$膜の作製	日本セラミックス協会	藤原孝之(神田工業㈱)，吉岡秀樹，元山宗之
10.4	Ｘ線スペクトルによる銅の酸化状態分析	日本分析化学会	元山宗之，山田マリ
11.15	メカニカルアロイングによるホウ化物分散強化銅粉の作製	粉体粉末冶金協会	高橋輝男
11.16	イオンビームスパッタリングにより作製した炭素薄膜の作製		石間健市，元山宗之
2.15	メカニカルアロイングによる粒子分散強化銅の製造について	日本金属学会ほか	高橋輝男
3.30	黒鉛およびフッ化黒鉛ＣＫαＸ線スペクトル形状の理論解析	日本化学会	元山宗之

（有機材料部）

5.17	短繊維強化NBR複合体に関する研究(６)　－各種ゴムとの相互比較－	日本ゴム協会	角田和成，尾野凱生，山口幸一，谷垣輝之(日本ピラー工業㈱)，谷野吉弥(〃)，高岡昌彦(〃)
	短繊維強化NBR複合体に関する研究(７)　－摺動特性について－		谷垣輝之(日本ピラー工業㈱)，谷野吉弥(〃)，高岡昌彦(〃)，角田和成，尾野凱生，山口幸一
	ノルボルネン系ゴムの他種ゴムのブレンドによる低反発弾性域の改善		森崎修幸(内外ゴム㈱)，岡田　健(〃)，三輪順彦(〃)，角田和成，山口幸一
6.21	ゴムと金属との接着	日本接着学会	池田能幸(甲南大理)，縄舟秀美(〃)，水本省三(〃)，山口幸一

発表日	題　　目	主　催　機　関	発　　表　　者
6.21	一液性ポリウレタンの合成とその特性	日本接着学会	吉田光男(㈱ソーラー)，道添雅明(〃)，清水忠男(〃)，奥村城次郎，山口幸一
7.6	酸素プラズマ処理によるポリエチレンフイルムのガス透過性の変化	高分子学会	山崎　潔，橋詰源蔵
	4-ビニルピリジン－スチレングラフト共重合体の合成とミクロ相分離構造		森　勝，奥村城次郎，山口幸一
	高分子改質剤によるポリプロピレンの接着性改善		長谷川博之(㈱ソーラー)，道添雅明(〃)，清水忠男(〃)，奥村城次郎，山口幸一
	マクロモノマーによるエチレン－酢酸ビニル共重合体の改質とその物性		奥村城次郎，山口幸一
9.12	マイクロ波加熱の木材加工への応用	日本材料学会	森　光正
10.5	プラズマ処理によるポリエステルフィルムとアクリル－ブタジエンゴムの密着性の改善	日本化学会	池田　潔，角田和成，山口幸一
12.3	短繊維強化NBR複合体に関する研究(８)　－特性とその応用－	日本ゴム協会	谷垣輝之(日本ピラー工業㈱)，谷野吉弥(〃)，高岡昌彦(〃)，角田和成，尾野凱生，山口幸一

(生産技術部)

7.13	回転ノズルを用いたアブレイシブウォータジェットによる溝加工実験	日本ウォータジェット学会	安東隆志，野崎峰男，岸本　正，加藤敏春，島津忠司，今中　誠(大阪教大)，池本喜和(川崎重工業㈱)，清水秀樹(〃)
	アブレイシブウォータジェットによる超硬合金の切断		野崎峰男，安東隆志，島津忠司，加藤敏春，今中　誠(大阪教大)，池本喜和(川崎重工業㈱)，清水秀樹(〃)

(電　子　部)

8.20	Recovery of a Curved Surface using a Finite Element Method	数理工学における逆問題の国際シンポジウム	島田哲夫，多田幸生(神大工)
10.1	一般化ハフ変換を用いた酵母菌画像の計測	電子情報通信学会	金谷典武，北川洋一，松本哲也，古沢春樹(三菱電機㈱)

発表日	題　　目	主催機関	発　表　者
11.5	展開手法による自由曲面の境界要素分割	日本機械学会	島田哲夫，落合芳博(大阪産業技術研究所)，多田幸生(神戸大工)
11.21	パッケージ設計エキスパートシステムの開発	日本包装技術協会	島田哲夫，山崎　潔，山田　充(岡山工技セ)
11.29	短繊維強化NBRの特性	日本ゴム協会	尾野凱生
3.6	パッケージ設計に関する物流バーコードの応用研究	日本包装技術協会	島田哲夫，山崎　潔
3.18	３次元形状計測のためレーザモアレトポグラフィー	日本機械学会 関西支部	松本哲也，北川洋一，安達正明(金沢大工)，林　昭博(神戸高工専)
3.30	半導体レーザの周波数変調を用いた屈折率の測定	応用物理学会	金谷典武，松本哲也，北川洋一

（機械金属工業指導所）

9.25	冷間加工したTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の時効による析出α相の形態	日本金属学会	稲葉輝彦，飴山　恵(立命大理工)，時実正治(〃)
10.3	イオンプレーティング法により作製した窒化物薄膜の状態分析	日本分析化学会	上月秀徳，元山宗之
10.17	無電解Ｎｉ－Ｂ－黒鉛複合めっき皮膜の作製	表面技術協会	西羅正芳，山岸憲史，鷹野　修(姫路工大)
	電着ダイヤモンド工具の作製および研削特性		西羅正芳，山岸憲史，園田　司，杉本　護，七島建志(㈱ミヤナガ)
	無電解めっきによるろう付け		山岸憲史，山田和俊，奥野泰生，西羅正芳
	グルコン酸浴からのスズ電析におけるインピーダンス測定		園田　司，西羅正芳，縄舟秀美(甲南大理)，水本省三(〃)
11.14	水アトマイズ粉末を用いた焼結高速度鋼の機械的性質におよぼすＶＣ添加の影響	粉体粉末冶金協会	山田和俊，上月秀徳，奥野泰生
11.16	イオンプレーティング法によるＢＮ膜の生成条件		上月秀徳，山田和俊，山岸憲史，奥野泰生
3.27	黒鉛を含有した複合めっき皮膜の特性	表面技術協会	西羅正芳，園田　司，山岸憲史，鷹野　修(姫路工大)

発表日	題　　目	主　催　機　関	発　　表　　者
3.27	グルコン酸浴からの光沢スズおよび光沢スズ－鉛合金めっき皮膜の特性	表面技術協会	園田　司，西羅正芳，縄舟秀美(甲南大理)，水本省三(〃)
	加圧無電解めっき法		山岸憲史，西羅正芳，園田　司

(繊維工業指導所)

6.7	空間周波数成分における先染織物デザインの視覚的特徴	日本繊維機械学会	太田健一，佐伯光哉，中野恵之，高岡　昭(兵庫教大学校教育学部)，清水義雄(信州大繊)，近田淳雄(〃)
	サイジング糸の製織性と糊の浸透状態について		佐伯光哉，太田健一，中野恵之，小紫和彦
6.8	紡績糸の定荷重下における解撚特性について	日本繊維機械学会	中野恵之，太田健一，佐伯光哉，小紫和彦
	先染織物色のデータベースの開発		礒野禎三，小紫和彦，仙崎俊明，古谷　稔
6.17	先染織物のクレーム分析 －よこ段原因について－	日本繊維製品消費科学会	瀬川芳孝，仙崎俊明
7.3	先染織物デザインとその色彩	繊維学会	太田健一，高岡　昭(兵庫教大学校教育学部)
8.30	色彩画像処理とテキスタイルデザイン	繊維学会	太田健一

(皮革工業指導所)

7.6	可溶化コラ－ゲンの熱変成挙動	高分子学会	松下　啓，岸部正行，有馬純治，原田　修
10.9	n－ブチルグリシジルエーテル修飾可溶化コラーゲンへのメタクリル酸メチルの無触媒グラフト共重合	高分子学会北陸支部	岸部正行，松下　啓，杉田正見
11.9～10	リン酸塩－ホルムアルデヒド処理による簡易パーチメントレザーの製造	日本皮革技術協会	有馬純治，杉田正見
	硫化染料による堅ろう性染色法		松本優幸(㈱旭化学工業)，筒井道明(アサヒテクノ㈱)，有馬純治，杉田正見
	床革を基材としたハイテックレザーの開発		岸部正行，原田　修，有馬純治，杉田正見

発表日	題　　目	主　催　機　関	発　　表　　者
11.9 ～10	ウェットブルーの性状評価に関する試験	日本皮革技術協会	志方　徹，安藤博美，佐伯　靖，桑田　実，水谷茂章，杉田正見
11.10	可溶化コラーゲン－PHEMA複合体の光重合による合成と物性		原田　修，岸部正行，水谷茂章，杉田正見
	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
	グラフト共重合改質による皮革の接着性向上		岸部正行，原田　修，有馬純治，杉田正見
12.13	細管式等速電気泳動法によるリン酸イオンおよびコラーゲン共存中のカルシウムイオンの定量	日本分析化学会	松下　啓，本岡　達(神大教養)，金治幸雄(神大工)，杉田正見

所在地
兵庫県立工業技術センター(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３年版)

平成3年11月30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