ISSN 0918-0192
CODEN:HKSHEQ

兵庫県立工業技術センター研究報告書

第 6 号

平成 8 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

固定化酵素を用いたセロビオースのグリコシル転移反応におけるグルコシル受容体の選択性
井上守正，安井三雄，隅田　卓，藤村　庄 …… 1

兵庫県出石町産「飛谷石」の産状と性質
河合　進，石原嗣生，赤松　信，元山宗之，西村　進 …… 7

クロム炭化物－Ｎｉ－Ｃｒ溶射皮膜の腐食挙動
高谷泰之，富田友樹，谷　和美，稲葉光晴，原田良夫 …… 14

球状黒鉛鋳鉄の穴加工における被削性
山本章裕，岸本　正，島津忠司，山中啓市，三宅輝明 …… 22

干渉縞投影型モアレ法による三次元物体の高精度形状測定法
松本哲也，北川洋一，中里一茂，峯本　工 …… 29

析出硬化型ステンレス鋼の衝撃特性に及ぼす時効処理の影響
後藤浩二，池田裕樹，林　行信，西岡敏明，泉　久司 …… 35

ゼラチンの製造における節水技術
隅田　卓，有馬純治，角田和成，杉田正見 …… 40

2　研究ノート

ジエチルアミノエチル化綿布の保水率と置換度の関係について
杉本　太，中野恵之，礒野禎三，瀬川芳孝，長谷川　勝 …… 47

3　平成７年度研究課題抄録　49

4　平成７年度誌上発表アブストラクト　115

5　平成７年度口頭発表リスト　129

6　その他の執筆　135

1．研 究 報 告

兵庫県立工業技術センター研究報告書，No.6　平成８年版，p.1～6

固定化酵素を用いたセロビオースのグルコシル転移反応におけるグルコシル受容体の選択性

（1996年7月19日　受理）

井上守正，安井三雄*1，隅田　卓*2，藤村　庄

固定化酵素による糖誘導体生成のためβ－グルコシダーゼをキトサンビーズに固定し，エタノール存在下でセロビオースを基質として，グルコシル転移反応を行わせた場合のグルコシル受容体の選択性について，フリー酵素系と比較検討した．固定化酵素系では，グルコシル受容体としてエタノールが水より30倍，基質であるセロビオースが260倍も選択されやすかった．基質であるセロビオースはエタノール濃度10～30％の時が消失速度が早く，エタノール濃度が40％以上になると反応が遅延した．しかし，フリー酵素系に比して，高エタノール濃度でも，酵素の活性は高く，固定化により酵素は耐アルコール性を高めることがわかった．

キーワード：β－グルコシダーゼ，セロビオース，固定化酵素，グルコシル転移反応，受容体選択性

1　緒　　論

近年，生物の生理的機能の中で糖鎖の果たす役割の重要性が明らかにされるに伴い，その合成技術が重要となってきた．しかし糖鎖の構造は，その構成単糖の種類の多さやその配列，さらにはグリコシドの結合様式と結合位置の相違などによって，極めて多様で複雑なものとなっている．

糖鎖の有機合成においては，糖供与体の離脱基と活性化剤の組合わせ，糖受容体水酸基の求核性及び水酸基の保護基などの多くの因子が関与し，目的とするグルコシドを高収率で得るためには複雑な操作を要し，その手法は現在緒についたばかりである[1-2]．

一方，酵素は特定の基質を精密に認識し，諸反応を触媒する．とりわけ酵素の転移反応は，低分子出発物質から分子設計に基づく機能性糖鎖等高分子物質への合成が期待されている[3-4]．

著者等は以前にβ－グルコシダーゼ フリー酵素系でセロビオースからエチルβ－グルコシドの生成やオリゴ糖の生成について検討し，エタノール存在下でエチルβ－グルコシドの生成反応が，加水分解によるグルコースの生成反応の50倍も多く進むことを明らかにした[5]．このような転移反応におけるグルコシル受容体の選択性は酵素反応機構を考察する上でも重要である．本研究では固定化酵素による糖誘導体の生産のためのバイオリアクターを構築する基礎として，酵素をキトサンビーズに固定化して反応を行わせた場合の受容体の選択性やセロトリオースなどオリゴ糖合成反応について，フリーの酵素系と比較して報告する．

開発部
＊１　有機材料部
＊２　皮革工業指導所

2　実験方法

2．1　試薬および酵素活性単位

基質のセロビオース，グルコース，エタノール（99.5％ v/v％）は半井化学(株)製特級試薬を使用した．β－グルコシダーゼ（Tricoderma Virde由来のメイセラーゼp-1）は明治製菓(株)製で濾紙崩壊力10,000 u/g，至適pH4.0～5.0のものを用いた．液体クロマトグラフによる反応液の組成分析方法などは前報[5]と同様である．使用した酵素の力価は90000単位である．なお，力価の単位は酵素標品1gがセロビオースを基質としてM/100酢酸ナトリウム緩衝液(pH 5.0)中で40℃，60分間に1mgのグルコースを生成する活性を1単位（u）とした．

2．2　酵素固定化方法

酵素の固定化は２％の酵素溶液100ml中にキトサンビーズ（富士紡績(株)製キトパール3510）50mlを浸漬し，30℃で２時間保持して行った．

2．3　反応条件

基質原液として，セロビオースをM/20酢酸ナトリウム緩衝液（pH 5.0）に溶解して10%溶液とした．基質２%，エタノール０～60%（v/v），固定化酵素１ml（92u）にM/100 緩衝液を加えて全量が５mlになるように配合したのち40.0℃の恒温水槽に浸漬し，０～48時間 100cpmで振とうした．所定時間反応後，反応液を２ml採取し沸騰水中に10分間浸して酵素を失活させた．これにアセトニトリル／水混合液（80/20% v/v）を加えて20mlとし，分析用試料とした．フリー酵素系では酵素0.1%溶液とし，他は固定化酵素の場合と同様である．

なお，本実験では酵素力価はフリー酵素系の5.4 u/mlに対して5.5u/mlであった．

3　結果と考察

3．1　エタノール濃度，反応時間の生成物への影響

Fig. １の(a)から(g)に酵素反応によるセロビオースの残存濃度及びエチルβ－グルコシド，グルコース，セロトリオースの生成濃度を各エタノール濃度について反応時間に対して図示した．各成分の濃度はグルコース単位のモル濃度を用いた．従って，各成分の濃度の和は常に，(342.3/2)×1000＝117mmol/lとなる．

Fig. １において，いずれのエタノール濃度の系においても，反応時間の経過と共に基質が減少し，生成物であるグルコースは増加していくが，セロトリオースは最大値を経て減少傾向に転じる．

前報で述べたように，エタノール／水混合系においては基質であるセロビオース１モルからエチルβ－グルコシドとグルコースが各１モル生成する反応(1)と，２モルのグルコースが生成する反応(2)が考えられる[5]．

$$Clb + EtOH = E\beta G + Glc \quad (1)$$
$$Clb + H_2O = 2Glc \quad (2)$$

ここでClb，EtOH，Eβ G，Glcはそれぞれセロビオース，エタノール，エチルβ-グルコシド及びグルコースを表わす．反応(1)と反応(2)は競合して進むと考えられるが，基質であるセロビオースが受容体となる場合は，セロトリオースとグルコースが各1モル生成する反応(3)が生じる．

$$Clb + Clb = Clt + Glc \quad (3)$$

Fig. １に見られるように，いずれのエタノール濃度においても，反応(3)によって生じたセロトリオースは24時間後には消失した．

一方，エチルβ－グルコシドの場合は，その生成量が24時間で最高になり，残存基質が０付近になった以降は生成量が一定かあるいはやや減少に転じる．これはエチルβ－グルコシドの加水分解によるものと推定され，反応(4)で示される．

$$E\beta G + H_2O = Glc + EtOH \quad (4)$$

一方，反応時間が１～48時間における生成物濃度変化

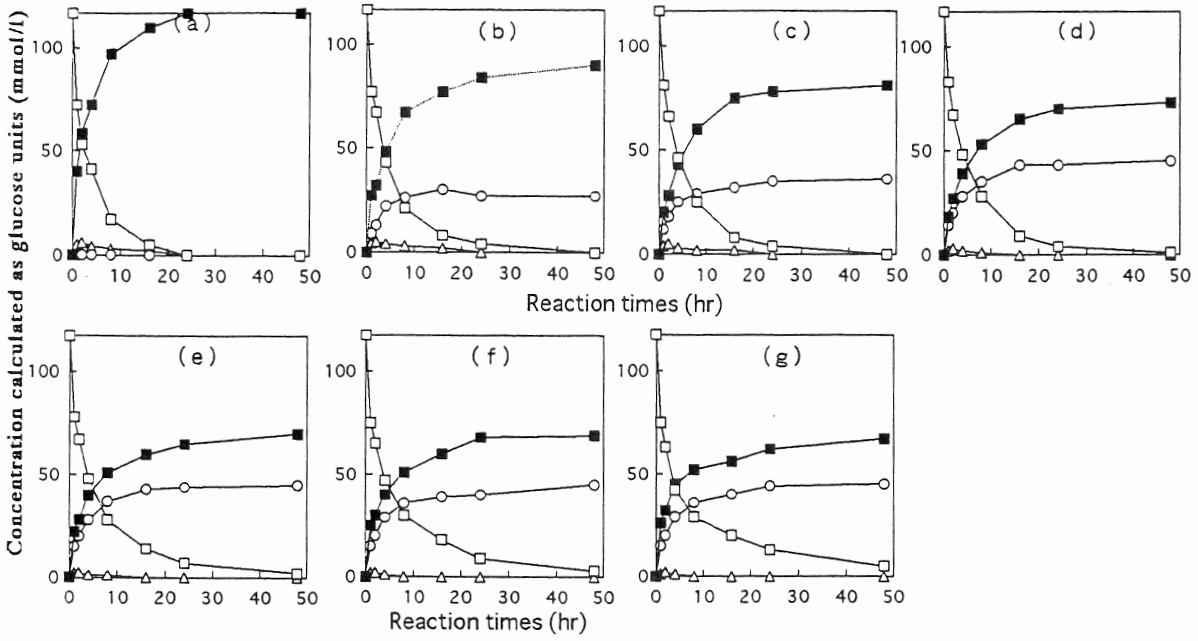


Fig.1　Concentration of reaction products vs. time.
Ethanol concentration (% v/v): (a)0, (b)10, (c)20, (d)30, (e)40, (f)50, (g)60.
□ ; cellobiose, ■ ; glucose, ○ ; ethyl β -glucoside, △ ; cellotriose.

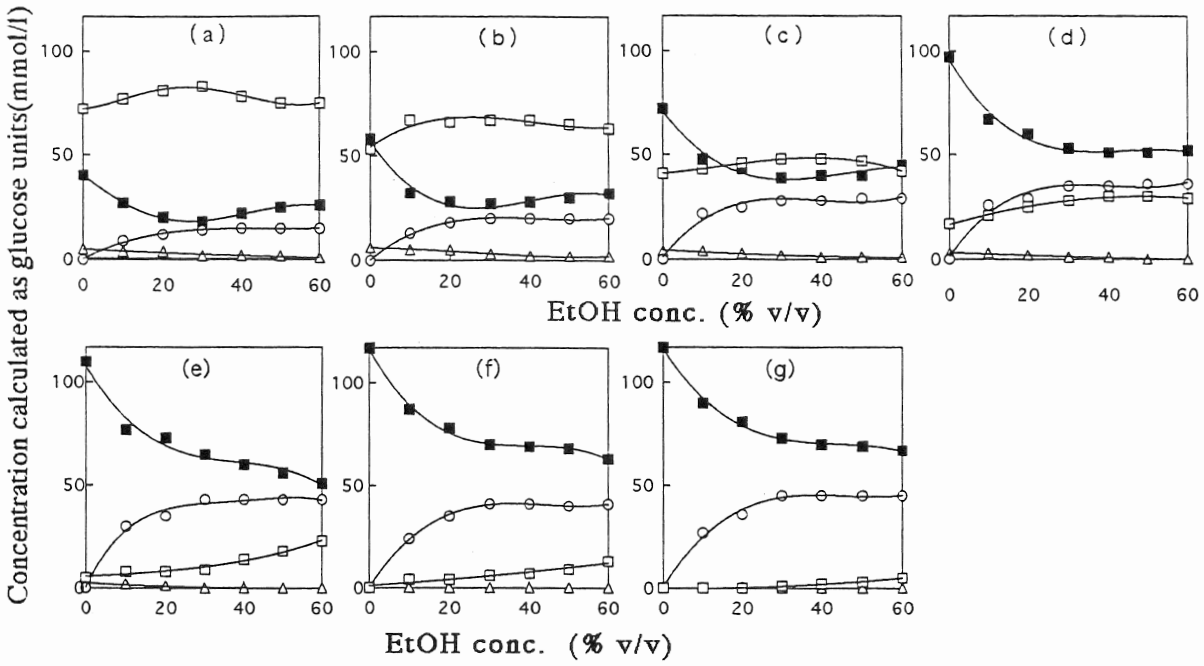


Fig.2 Effects of ethanol concentrations on the reaction products.
(a);1h, (b);2h, (c);4h, (d);8h, (e);16h, (f);24h, (g);48h.
Symbols are the same as in Fig. 1.

をエタノール濃度に対してプロットしたものをFig. 2の(a)～(g)に示した．Fig. 1およびFig. 2の(g)で明らかなように，基質であるセロビオースはアルコール濃度0～30％の範囲では残存していないが，それ以上アルコール濃度が高くなると反応時間が48時間を経過しても基質が残存した．このことは10～30％程度のエタノールの存在は酵素反応をそれほど阻害しないが，30％以上のエタノールの存在は酵素反応を遅延させるものと推定される．

前報で報告したようにフリーの酵素系ではエタノール濃度が60％の場合，反応時間が48時間を経過しても基質は20％程度残存していたことに比べると[5]，固定化酵素系においては同一条件下での基質残濃度は４％弱であることから，酵素を固定化する方がフリー酵素よりも酵素の耐アルコール性を獲得できるものと推定された．また，アルコール濃度が30％以上になると，各反応時間を通じてエチルβ－グルコシド生成量はアルコール濃度に依存しなかった．

３．２　反応速度及び反応(1)，反応(2)の選択比

各エタノール濃度での主反応である反応(1)および反応(2)の進行率をそれぞれ両軸に取って，反応の進行状況をFig. 3に示した．この場合，基質の初期濃度，ある時点でのエチルβ－グルコシドおよびグルコースの濃度，セロトリオース濃度をグルコース単位で117 mmol/l，a mmol/l，b mmol/l，c mmol/lとすると，反応(1)，(2)の進行率は式(5)，(6)で示される．

$$\text{反応(1)の進行率(\%)} = a/117 \times 100 \quad (5)$$

$$\text{反応(2)の進行率(\%)} = (b-a-c)/(2\times 117)\times 100 \quad (6)$$

Fig. 3において，固定化酵素系では全てのエタノール濃度系で反応時間２～３時間付近で進行率曲線が屈曲しているのが認められた．この現象は前報と同様にオリゴ糖の生成によるものと考えられる[5]．そこで前報と同様，図の原点と各測定点を結ぶ直線で勾配が最大になる場合の勾配をとって反応(1)，(2)の選択率を計算してみると

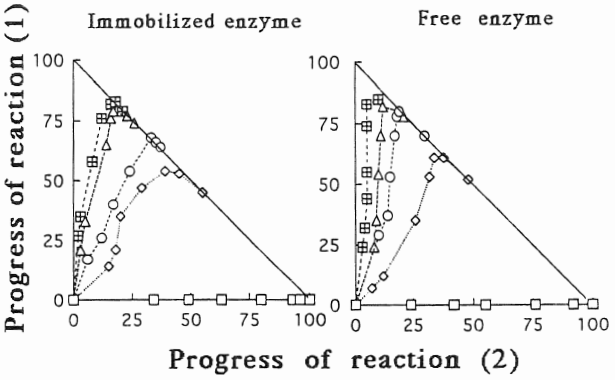


Fig.3 Triangular diagram of progress of reaction.
Ethanol concentration(% v/v): □ 0%,
◇ 10%, ○ 20%, △ 30%, 田 50%.

Table 1に見られるように平均して30の値が得られた．

一方，セロトリオース生成反応である反応(3)の進行率は式(7)で表される．

反応(3)の進行率(%)＝c/117×100　　(7)

これを元に反応(3)の選択率を計算した結果，系にエタノールが存在する場合，エタノール濃度に係わりなく，反応(2)に比べて260倍も進みやすい．しかし，セロトリオースは反応開始後2時間で存在量が最大となり，16～24時間後には消失する．そこで，以下の考察では主として反応(1)及び(2)について行う．

各エタノール濃度での反応(1)，(2)の反応速度を見るために生成物の濃度を反応時間に対して図示すると，固定化酵素系とフリー酵素系でFig. 4の(a)～(d)のようになった．エタノール0％では両系とも同じような反応経過をたどったが，エタノール20％の系では固定化酵素系はフリー酵素系よりも反応(1)の進行が小さく反応(2)の進行が大きかった．これは若干の選択率低下として示された．エタノール50％の系で反応時間が24～48時間ではエチルβ－グルコシドの減少とグルコースの増加が固定化酵素の系で顕著であった．このことはエチルβ－グルコシドの加水分解反応は固定化酵素系の方が進みやすいことを示している，エタノール60％の系では反応(1)，

Table 1　Selectivity of reaction (1) and (3) to (2).

EtOH (%)	Progress ratio of reaction (1)*1/(2) (a)	Progress ratio of reaction (3)*3/(2)*2 (b)	Molar ratio of EtOH/H_2O (c)	Molar ratio of Clb*4/H_2O (d)	Selectivity of reaction (1) to (2) (a)/(c)	Selectivity of reaction (3) to (2) (b)/(d)
0	-	0.229	-	0.0014	-	163.6
10	1.21	0.362	0.0343	0.0017	35.3	212.9
20	2.34	0.400	0.0773	0.0017	30.3	261.7
30	4.09	0.455	0.1325	0.0017	30.9	267.6
40	5.71	0.498	0.2057	0.0017	27.8	292.9
50	8.75	0.505	0.3083	0.0018	28.9	278.3
60	8.75	0.400	0.5631	0.0016	18.9	250.0
Ave.					30.5	260.6

The Ave. of Selectivity of reaction(1) and (3) to (2) was excepted for 60% of EtOH and for 0% of EtOH respectively.

*1 reaction(1) is Clb+EtOH = Eβ-G+Glc.

*2 reaction(2) is Clb+H_2O = 2Glc.

*3 reaction(3) is Clb+Clb = Clt+Glc.

*4 molar ratio of Clb is residual Clb in the reactive solution.

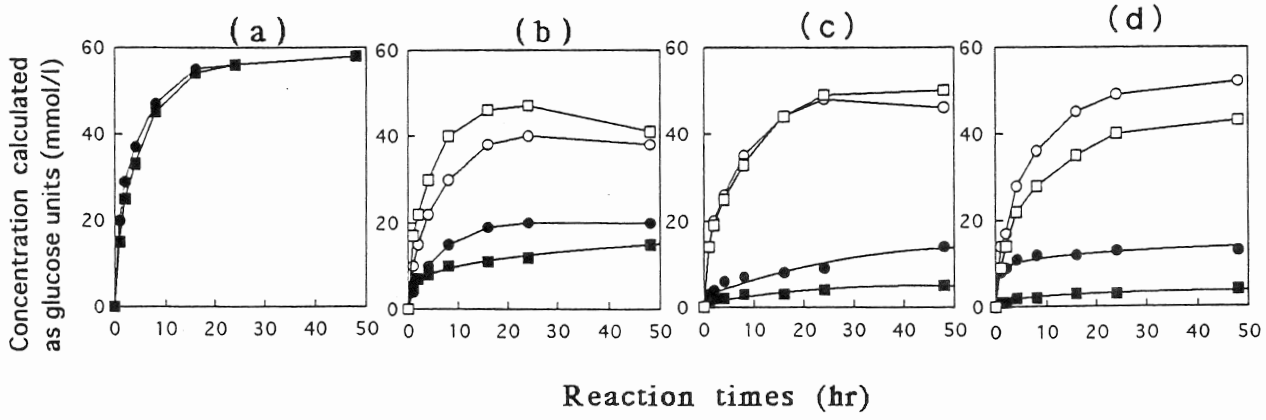


Fig.4　Progress of reaction (1) and (2) (reaction products vs. reaction times).
Etanol concentration (% v/v): (a) 0%, (b) 20%, (c) 50%, (d) 60%.
○ reaction (1) of immobilized enzyme, □ reaction (1) of free enzyme.
● Reaction (2) of immobilized enzyme, ■ reaction (2) of free enzyme,

(2)ともに固定化酵素系の方が高い進行率を示した．

比較的初期の反応速度を検討するために，反応時間が１時間の反応(1)および反応(2)の反応率をFig. ５に示した．反応(1)はフリー酵素系であっても固定化酵素系であってもエタノール濃度が高くなるに伴い単調に増加するものと予測されたが，フリー酵素系ではエタノール濃度が30％で最大になった後，急速に低下した．固定化酵素系においてはエタノール濃度の増加に伴い漸増し，60％エタノール濃度付近で最高値となった．この現象はフリー酵素系においてはエタノール濃度30％以上になると反応阻害が生じるのに対し，固定化された酵素は活性を維持していることを推定させる．

反応(2)は固定化酵素系もフリー酵素系もエタノール濃度の増加に伴い減少していった．このことは，高アルコール濃度では受容体としてエタノールが優先的に選択をされる事実を示すものと考えられ，Table １に示した受容体選択比の結果と一致する．

また，Fig. 5に示すように反応(1)と反応(2)の進行率の和をみると，フリー酵素系ではエタノール10％から60％までの間に24mmolから11mmolへと単調に減少した．これは反応系に水より受容体となりやすいエタノールが存在することによる反応率の増加とアルコール濃度の増加による反応阻害との拮抗作用の結果と理解される．

これに対し，固定化酵素の系ではエタノール20～30％

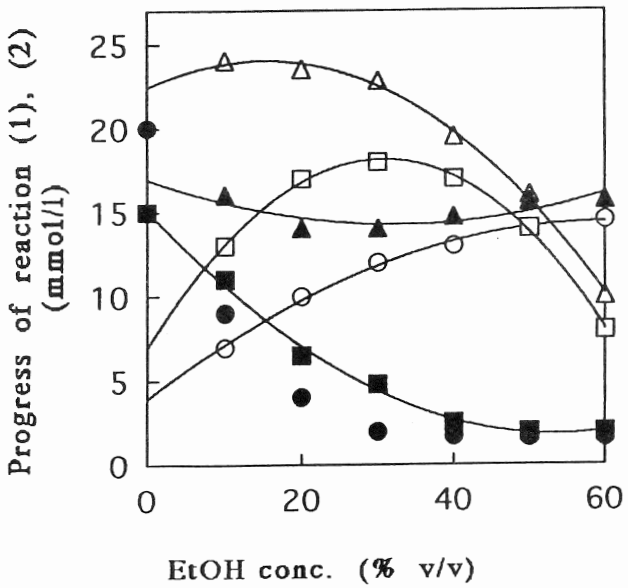


Fig.5 Total progress ratio and progress ratio of reaction (1),(2) at 1hr.(reaction products vs. EtOH concentrations).
○ reaction (1) of immobilized enzyme,
● Reaction (2) of immobilized enzyme,
□ reaction (1) of free enzyme, ■ reaction (2) of free enzyme, ▲ total reaction of immobilized enzyme, △ total reaction of free enzyme.

Table 2 Specific progress of reaction (1) and (2) at 1hr.

EtOH (%)	Specific progress of reaction*			
	Free enzyme		Immobilized enzyme	
	Reaction(1)	Reaction(2)	Reaction(1)	Reaction(2)
0	(0)	0.27	(0)	0.36
10	7.60	0.22	4.1	0.18
20	4.96	0.15	2.9	0.09
30	3.50	0.12	2.3	0.06
40	1.98	0.08	1.9	0.05
50	1.64	0.07	1.6	0.06
60	0.78	0.09	1.4	0.08

* Specific progress of reaction (1)= progress reaction (1)/ [molar conc. of EtOH] and Specific progress reaction(2)=progress reaction(2)/ [molar conc. of H_2O]

で最低になった後，エタノール濃度の増大と共に進行率の和は増大に転じた．反応時間が１時間と比較的短いので酵素の失活は無視できるものと考えると，固定化した場合エタノール濃度が高くなると反応率が大きくなるのは興味深い．

一方，反応(1)および(2)の進行率を反応液中に存在するエタノールおよび水のモル濃度で除した比進行率は，Table 2に示した．

反応初期においては固定化酵素でもフリー酵素の場合でもエタノール濃度が低い場合は反応(1)と(2)の比進行率が高いが，エタノール濃度が高くなるのに伴って，比進行率が低下する．特にフリー酵素の系では比進行率の低下が著しかった．

4　結　論

エタノール存在下にセロビオースを基質として，キトサンビーズに固定化したβ－グルコシダーゼによってグルコシル転移反応を行わせ，グルコシル受容体の選択性について検討した．

その結果，固定化酵素系の反応においては，エタノールや基質であるセロビオースが水に比較して30倍および260倍もグルコシル受容体になりやすく，加水分解反応よりもエチルβ－グルコシドやセロトリオースが生成しやすいことがわかった．さらに固定化酵素はフリー酵素に比べて，耐エタノール性が高く，高エタノール濃度でもエチルβ－グルコシド生成反応が進む．

このことにより，固定化酵素を用いて付加価値の高い糖誘導体生成反応が効率的に進むバイオリアクターの構築の可能性を見出した．しかしオリゴ糖は反応初期に出現し，16～24時間後には加水分解によって消失するため，効率的なオリゴ糖生産においては反応時間の制御が可能な膜型バイオリアクターを検討する必要があると考えられる．

参 考 文 献

1)R. R. Schmidt, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 25, 212(1986).
2)小川智也，伊藤幸成：実験化学講座，第４版，26巻，日本化学会編，丸善(1992)，p. 267.
3)Sakai S., Yamamoto N., Yoshida S., Mikuni K., Ishigami H. and Hara K., Agric. Biol. Chem., 55, 45(1991).
4)藤村　庄，バイオサイエンスとインダストリー，51, 29(1993).
5)前川季義，井上守正，隅田卓，安井三雄，藤村庄，発酵工学会誌，68, 1(1990).

The Selectivity of Glucosyl Acceptor for a Glucocyltransfer Reaction of Cellobiose using the Immobilized Enzyme.

Morimasa INOUE, Mitsuo YASUI[*1], Suguru SUMITA[*2], and Taira FUJIMURA

Research and Development Department
Hyogo Prefectual Institute of Industrial Research
3-1-12 Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe, 654, JAPAN

*1 Organic Materials Department
Hyogo Prefectual Institute of Industrial Research
3-1-12 Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe, 654, JAPAN

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

To clarify the selectivity between water, ethanol and Cellobiose as the glucosyl-accepter, for glucosyltransfer reactionof β-glucosidase originated from *Tricoderma viride*, the effects of ethanol concentration on the ethyl-β-glcoside and cellotriose formation by the β-glucosidase immobilized on the chitosan beades were investigated using cellobiose as glucosyl-donov.

The results obtained were as follows. In the case of immobilized enzyme system, the selectivity of the ethanol and the cellobiose as glucosyl-acceptor were about 30 and 260 times that of the water respectively. And then, the immobilyzed enzyme system was more stable to the ethanol than a free enzyme system, because it produced ethyl-β-glucoside in the highly concentrated solution of ethanol.

KEY WORDS : Immobilized β-Glucosidase, Cellobiose, Glucosyltransfer reaction, Accepter selectivity.

兵庫県立工業技術センター研究報告書，No.6　平成８年版，p.7～13

兵庫県出石町産「飛谷石」の産状と性質

（1996年7月23日　受理）

河合　進，石原嗣生，赤松　信，元山宗之，西村　進*1

兵庫県出石町産「飛谷石」について，現地踏査およびX線回折，熱分析，走査電子顕微鏡を用いて性質を調べた．「飛谷石」は，豊岡層群の溶結凝灰岩が熱水作用を受けたものであった．鉱物組成は，飛谷側では石英，長石，カオリナイト，ハロイサイトおよびイライトであり，志谷側では石英とカオリナイトおよび少量のイライトであった．カオリナイトの形態は，六角板状に近い形態を有するものも含まれるが，ほとんどが不規則板状であり，ハロイサイトは管状であった．飛谷石に長石および蛙目粘土を添加した坏土の焼成試験を行った結果，1250℃，１時間の焼成で焼結することが明らかになり，「飛谷出石焼」として復元された．

キーワード：出石焼，飛谷石，カオリナイト，ハロイサイト，出石陶石

1　緒　　言

代表的な白色磁器の一つである出石焼は，1764年に土焼窯を築いたのが始まりとされ，1789年に出石陶石が発見されてから白色磁器の製造が行われるようになり，現在に至っている[1, 2]．出石焼の原料は，出石町東部の谷山付近を中心とする南北約４kmにわたる脈状の陶石鉱床のうち，柿谷鉱山で採掘されている[3]．この出石陶石については，数度にわたり本格的な調査が行われるとともに，その性質についても詳細な報告がなされている[4-7]．

一方，白色磁器の生産が行われるようになってからでも，従来の陶器は日用雑器類を中心に製造されており，江戸時代中期（1780年頃）から昭和初期にかけて，西は下関，東は金沢，新潟にまで日本海側を中心に出荷され，焼物の産地として知られていた[2]．その後，瀬戸焼の全国的な進出や生活様式の変化により陶器の生産は衰退し，現在では全く生産されていないだけではなく，その原料，配合，焼成条件などの製造技術が残されていない状況である．資料[8]によれば，江戸時代には「飛谷石」がすでに使用されていたとの記載があるほか，明治時代の出石焼原料は「柿谷」と「飛谷」が主な供給地であるとのことや「飛谷石」の掘出願，開坑願が残されているのみで詳細については全く埋もれてしまっている．

最近，兵庫県出石郡出石町細見において白色岩石が発見され，陶磁器原料として使用可能なことが明らかになっている[9]．また，現地調査を行った結果，出石町細見字飛谷において掘削跡も発見されたことから「飛谷石」であることが確認された．現在では，この「飛谷石」を用いた陶器が「飛谷出石焼」として復元されるに至っている．　本報告では，「飛谷石」の産状および鉱物組成，化学組成，熱的特性など陶磁器原料としての性質について検討した結果を報告する．

2　位置および産状

「飛谷石」の埋蔵地は，兵庫県出石郡出石町細見で，Fig. 1に示すように出石町北西部にあたり，市街地から約２kmの位置にある．

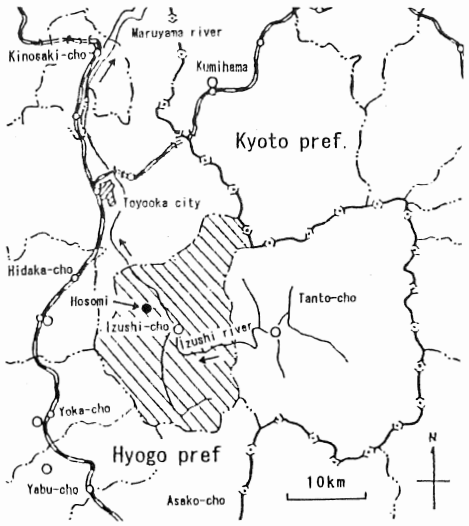


Fig.1　Location of Izushi area.

無機材料部
＊１　京都大学理学部　〒606 京都市左京区北白川追分町

この地域は，標高200m以下の緩やかな丘陵地であり，稜線付近をＮＴＴ管理道路が走っている．「飛谷石」は，この稜線の南東斜面にあり，出石精和園の裏山を形成している．また，志谷では，約50m四方にわたって切り開かれ，鶏糞処理場跡になっている．

出石町の地質は，ほぼ全域が矢田川層群出石累層とされている[10]が，出石町西部の飛谷地域ではFig. 2に示すように出石累層に不整合でおおう豊岡累層中の厚い酸性岩類の溶結凝灰岩層となっている[11]．「飛谷石」は，この溶結凝灰岩が川をせき止めたか，池の水中に降下したため熱水となり，この熱水により一部熱水変質を起こしている部分と考えられる．そのため，熱水作用を受けた中心部が良質粘土に変質し，周辺では変質度が低下しているが，変質の範囲はＮＴＴ管理道路にまで至っている．変質の中心部はFig. 3に示すように約100×100mの範囲にわたっており，厚さは約10mであることが確認された．

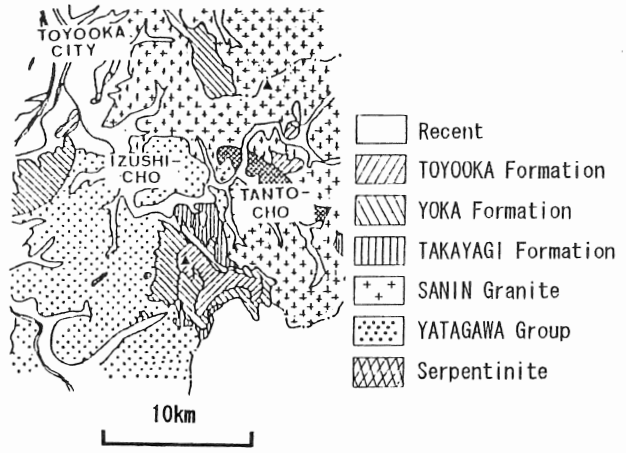


Fig.2 Geological map around Izushi area.

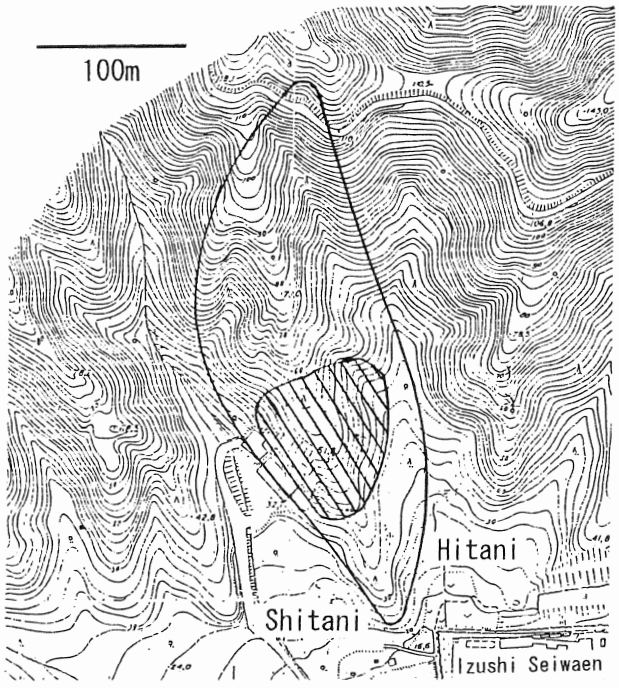


Fig.3 Distributions of Hitani stone. Zone of solid line:Altered area by hydrothermal alteration. Shaded zone:Central area of hydrothermal alteration.

3 実　験

実験に用いた試料は，熱水作用による変質が最も著しい地点の飛谷および志谷斜面の露頭から代表的な２種を採取した．いずれも薄い黄褐色を帯びた白色岩石であり，アルミナ製乳鉢で45μm以下に粉砕してバルク試料とした．また，バルク試料を蒸留水に分散させ，２μm以下の粒子のみをガラス板上に塗布して定方位試料を作製した．　Ｘ線回折は，㈱リガク製Ｘ線回折装置（RAD 3C）を用い，40kV，40mA，ＣuＫαで測定した．また，粘土鉱物の同定を行うため，定方位試料をエチレングリコール（E.G.）処理および150℃加熱処理を行った試料について，５～15°（２θ）の範囲を測定した．化学組成は，㈱リガク製蛍光Ｘ線分析装置（3080E）を用い，ガラスビード（試料／フラックス＝１／10）法により測定した．熱分析は，㈱マック・サイエンス製サーマルアナライザシステム001型（TG-DTA 2000S，TMA 4000S）を用い，昇温速度10℃／min.の条件で測定した．粒子形態の観察には，㈱日立製作所製走査型電子顕微鏡（S-800）を使用した．

4 結果と考察

4.1 鉱物組成

バルク試料のＸ線回折図をFig. 4に示す．飛谷試料では，α-石英（Quartz），長石（Feldspar），カオリン鉱物（Kaolin mineral），雲母鉱物（Mica mineral）が確認されたが，志谷試料ではα-石英，カオリン鉱物のみであった．

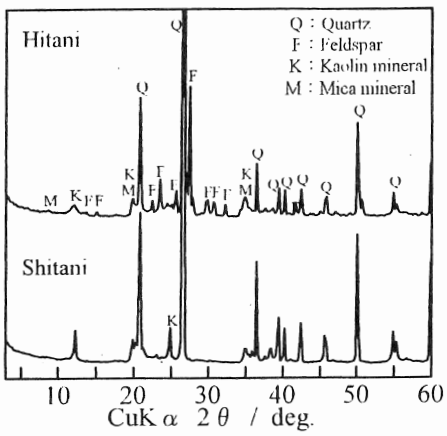


Fig.4 X-ray diffraction patterns of bulk specimens.

この結果から，飛谷石中の粘土鉱物は長石の熱水変質作用により生成したものであると考えられる．熱水作用による長石の変質は，熱水の温度が比較的低い場合にはイライト（Illite, $(K, H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$），ハロイサイト（Halloysite, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2 \sim 4H_2O$）が生成し、より高温の熱水ではカオリナイト（Kaolinite, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$）が生成するとされている[12]．志谷試料が長石を含まず，粘土鉱物としてカオリン鉱物のみであることから，志谷試料の方がより熱水による変質作用を受けているものと考えられる．

つぎに，定方位試料の無処理の結果とE.G.処理および150℃加熱処理を行った結果をFig. 5に示す．

飛谷試料の回折線では，無処理で格子面間隔1.00nmのピークがE.G.処理により1.03nmにシフトし，150℃加熱処理でピーク強度が小さくなることからハロイサイトであることが明らかになった．また，0.73nmのピークは，いずれの処理によっても変化しないことからカオリナイトであると同定できる．志谷試料では，0.72nmのピークはいずれの処理によっても変化せず，粘土鉱物としてはカオリナイトのみであると考えられる．

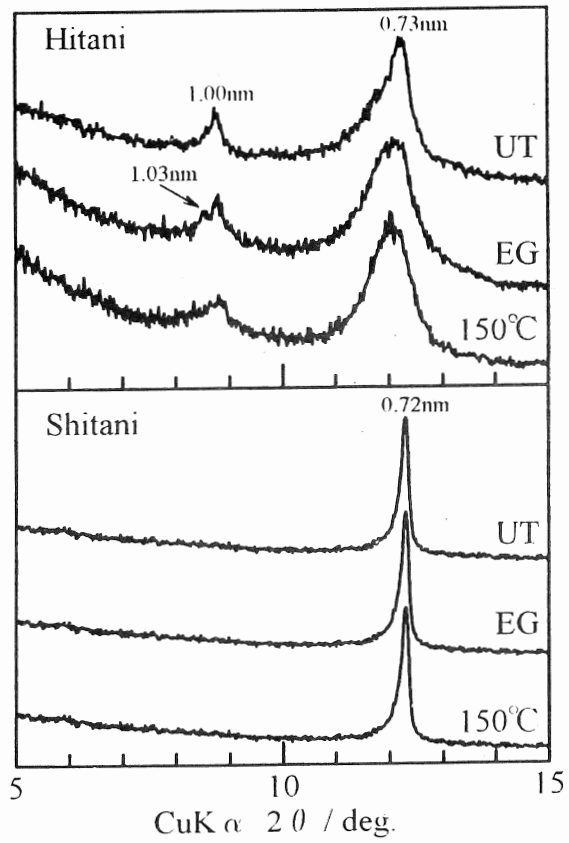


Fig.5 X-ray diffraction patterns of oriented specimens after various treatments.
UT:Untreated, E.G.:Treated by ethylene glycol, 150 ℃ :Heated at 150 ℃ for 2 hours.

4．2 化学組成

各試料の化学組成をTable 1に示す．

飛谷試料と志谷試料では主成分であるSiO_2とAl_2O_3に大きな差は認められないが，志谷試料の方がFe_2O_3とK_2Oが若干少ない傾向を示し，熱水変質の過程で溶脱されたものと考えられる．このことは，熱水作用により志谷試料の方がより熱水による変質作用を受けているとした前項のX線回折結果とよく一致する．

Table 1 Chemical compositions of specimens.

Component	Hitani	Shitani
L.O.I.	4.85	4.23
SiO_2	79.02	80.92
TiO_2	0.10	0.08
Al_2O_3	13.24	12.12
Fe_2O_3	0.36	0.28
CaO	0.07	0.06
MgO	0.23	0.20
MnO	0.01	0.01
Na_2O	0.79	0.90
K_2O	0.70	0.47
Total	99.37	99.26

Unit:Mass %, L.O.I.:Loss on ignition

4．3 加熱性状

Fig. 6にバルク試料の熱重量－示差熱分析結果を示す．飛谷試料では，523℃にカオリン鉱物の構造水の脱水による吸熱ピーク，573℃に石英のα→β転移，1008℃にカオリン鉱物の分解生成物であるメタカオリンからスピネル相の生成による発熱ピークおよび1238℃にスピネル相からのムライトの生成によると考えられる発熱ピークが認められた．また，1496℃付近に溶融と考えられる吸熱が観察された．

志谷試料では，530℃にカオリン鉱物の脱水による吸熱ピーク，573℃に石英のα→β転移，1012℃にスピネル相の生成による発熱ピークおよび1218℃にムライトの生成によると考えられる発熱ピークが認められた．また，690℃に飛谷試料では認められなかった吸熱ピークが観察され，ピーク温度から考えるとイライトの脱水[13]によるものと考えられるが，X線回折では確認されておらず，量的には少量であると推察される．さらに，溶融と考えられる吸熱ピークが1600℃付近に観察され，飛谷試料に比べて100℃程度高温であった．

熱重量曲線は，400～800℃の温度範囲で吸熱ピークに対応した脱水による重量減少が認められ，飛谷試料で3.7%，志谷試料で3.5%であった．

つぎに，バルク試料を10MPaの圧力で成形し，5×5

×５㎜の大きさに切り出して熱膨張－収縮を測定した結果をFig. 7に示す．両者とも500℃までは温度の上昇とともに膨張するが，飛谷試料の方が志谷試料に比べて膨張率が若干小さく，20～500℃の平均膨張係数は飛谷試料で$54\times10^{-7}℃^{-1}$，志谷試料で$105\times10^{-7}℃^{-1}$と２倍近い値であった．500～600℃では，石英のα→β転移による異常膨張が観察され，石英含有量の多い志谷試料の方が大きかった．1000℃を超えると焼結の進行に伴う収縮が始まり，出石焼の焼成温度である1250℃での収縮率は，飛谷試料で1.9%，志谷試料で0.1%であった．さらに高温になると，飛谷試料では1475℃で膨張が明らかに観察されたが，志谷試料では1600℃に変曲点が認められた．このことは，飛谷試料の方が耐火度の低いことを示しており，示差熱分析の結果と一致する．

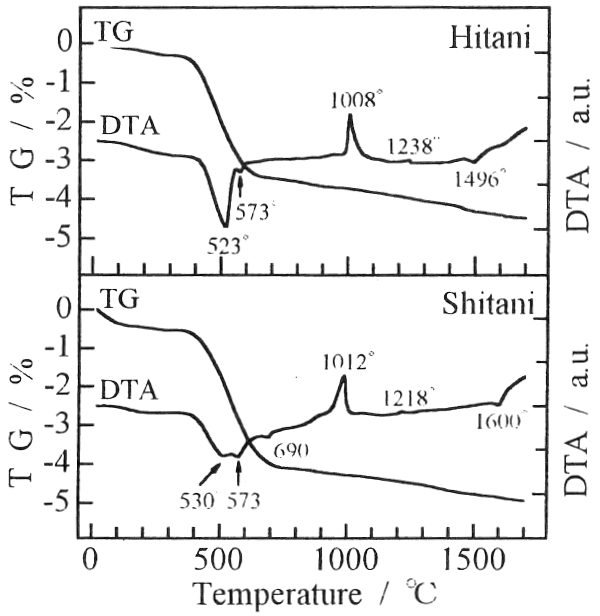


Fig.6　TG-DTA curves of specimens.

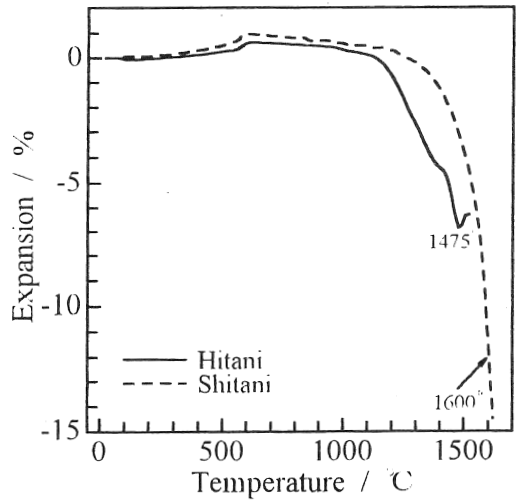


Fig.7　Thermal expansion curves of specimens.

４．４　形態観察

Fig. 8にＳＥＭ観察結果を示す．飛谷試料では，１～２μm以下の不規則板状粒子（A）と直径0.05～0.08μm，長さ0.5～１μmの棒状粒子（B）が観察され，棒状粒子は中空であることが明らかになった．これらの特徴とＸ線回折の結果から，不規則板状粒子はカオリナイト，管状粒子はハロイサイトであると考えられる．一方，志谷試料では，六角板状に近いカオリナイトと考えられる粒子（D）もあるが，ほとんどが５μm以下の不規則板状粒子（C）であった．飛谷試料で観察されたハロイサイトである管状粒子は散見されるのみで，Ｘ線回折結果とよく一致していた．

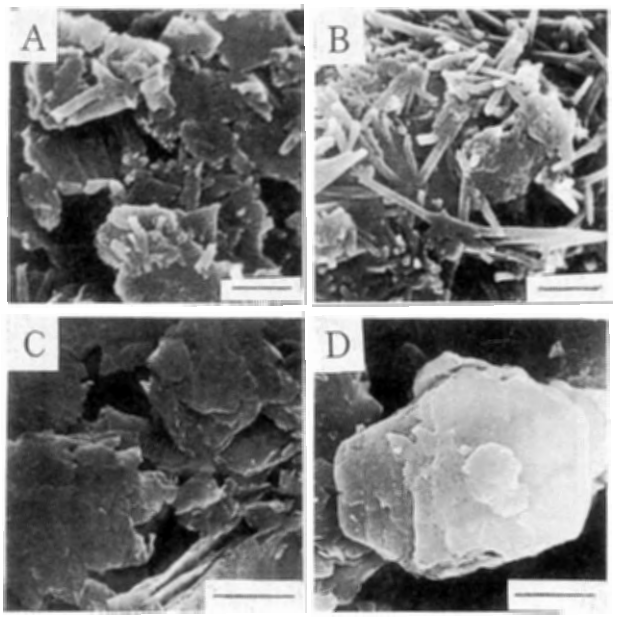


Fig.8　SEM images of specimens. Scale bars of A and B is 0.5 μ m, those of C and D is 2 μ m.

４．５　坏土試験

「飛谷石」は，飛谷側と志谷側で産状や性質が異なるが，志谷側の方が露天掘りが可能であり搬出が容易であるなどの採掘条件や熱水変質をより受けているため，組成変動が少なく原土処理が容易であると考えられ，志谷試料について坏土試験を行った．

現在の出石焼素地は，出石陶石70，長石15，蛙目粘土15%の割合で坏土を調製し，約1250℃で焼成している[14]．「飛谷石」についても同様の条件で成形性，焼結性を検討した結果，ろくろ成形が困難であり，焼結も不十分であった．このことは，出石陶石が単味でも可塑性が良好であり磁器化すること，すなわち，構成粘土鉱物が出石陶石ではトスダイトまたは雲母／スメクタイト混合層鉱

物であるのに対して，飛谷石ではカオリナイトであることに起因している．そこで，飛谷石について原料配合試験を行った結果，飛谷石60，長石20，蛙目粘土20％の配合で最も成形性が良好になることが明らかになった．この飛谷出石焼坏土および出石焼坏土について，直径20mm，厚さ５mmの大きさにプレス成形した試料の焼成温度と吸水率の関係をFig. ９に示す．両者とも1250℃の焼成で吸水率が１％以下となり，同様の焼結状態になることが明らかになった．

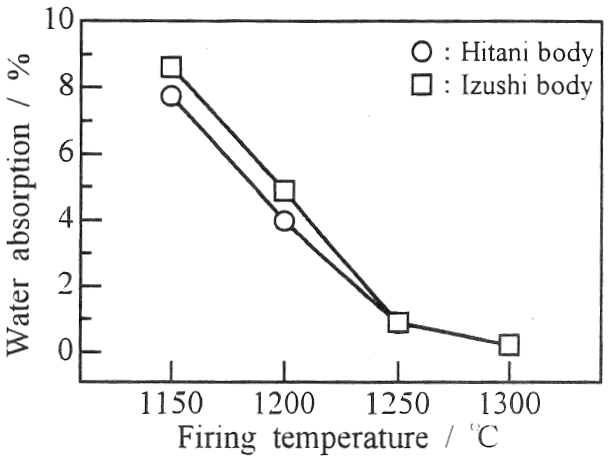


Fig.9 Relationship between water absorption and firing temperature for Hitani and Izushi bodies.

つぎに，900℃で素焼きした飛谷素地に出石焼釉薬および灰釉を施釉して焼成試験を行った結果，出石焼釉に貫入の発生が認められたが，灰釉では無貫入であった．

Table２に飛谷出石焼成素地と釉の熱膨張測定結果を示す．飛谷出石焼成素地では，焼成により生成したガラス相のガラス転移温度（Tg）および変形温度（Ts）が550℃，620℃にそれぞれ認められ，平均熱膨張係数（α）は出石焼釉よりも大きく，灰釉に近い値を示した．そこで，出石焼釉に対して石灰（CaO）３％を添加すると，αは$80\times10^{-7}℃^{-1}$となり，施釉・焼成試験の結果，無貫入釉の得られることが明らかになった．Fig. 10に商品化された飛谷出石焼の写真を示す．

Table 2 Results of thermal expansion measurements.

Specimen	Tg／℃	Ts／℃	α／$℃^{-1}$ (20-500℃)
Hitani body	550	620	82×10^{-7}
Ash graze	690	740	83×10^{-7}
Izushi graze	720	790	61×10^{-7}

Tg : Glass transformation temperature
Ts : Glass deformation temperature
α : Average coefficient of thermal expansion



Fig.10 Photograph of Hitani porcerain.

5 結　論

兵庫県出石町産「飛谷石」の代表的な２試料について，その産状と鉱物組成，化学組成および熱的性質の検討，形態観察，坏土試験を行った結果，次のことが明らかになった．

(1) 兵庫県出石町細見において発見された薄い黄褐色を帯びた白色岩石は，現地踏査の結果掘削跡が確認され，江戸時代から昭和初期まで出石焼の主な原料の一つとして使用されてきた「飛谷石」であることが明らかになった．

(2) 「飛谷石」は，出石累層に不整合でおおう豊岡累層中の溶結凝灰岩が熱水変質を受けたものであり，その中心部は約100×100mの範囲にわたっており，厚さは約10mであった．

(3) 「飛谷石」の飛谷側斜面では，石英のほかに未変質の長石が残っており，粘土鉱物として，カオリナイト，ハロイサイト，イライトが含まれていた．一方，志谷側斜面では，石英とカオリナイトが構成鉱物であり，より熱水変質を受けていると考えられた．

(4) 化学組成は，飛谷および志谷両斜面で大きな差はなく，Fe_2O_3およびK_2Oの含有量が志谷側斜面で若干少ない傾向であった．

(5) 加熱変化は，飛谷側斜面ではカオリン鉱物の典型的な変化と石英のα→β転移を示し，1496℃に溶融の吸熱ピークが観察された．志谷側斜面では，カオリン鉱物と石英の変化に加えて，X線回折では確認できなかったイライトと考えられる吸熱ピークが観察され，1600℃に溶融の吸熱ピークが認められた．

平均熱膨張係数（20～500℃）は，志谷側斜面では$105\times10^{-7}℃^{-1}$と飛谷側斜面（$54\times10^{-7}℃^{-1}$）の２倍近い値であった．

(6) 飛谷側斜面のカオリナイトは，１～２μm以下の不規則板状であり，ハロイサイトは直径0.05～0.08μm，長さ0.5～１μmの管状であった．一方，志谷試料では，

六角板状に近いカオリナイトも存在するが，ほとんどが５μm以下の不規則板状であった．また，飛谷側斜面で観察された管状のハロイサイトは散見されるのみで，示差熱分析結果で確認されたイライトは認められなかった．

(7) 「飛谷石」に長石20，蛙目粘土20％を添加した飛谷焼坏土は，ろくろ成形が可能な可塑性を有し，1250℃の焼成で１％以下の吸水率を示した．また，釉薬としては，熱膨張係数の大きな灰釉や出石焼釉に石灰３％を添加した釉薬が適当であることが見いだされ，「飛谷出石焼」として復元された．

謝辞　本研究を進めるにあたり，現地踏査および資料の提供にご協力をいただいた出石町役場　岡山巖氏，加藤勉氏ならびに出石陶磧組合理事長 上田稔氏，顧問渡辺礼太郎氏および組合員の皆様に感謝いたします．

参 考 文 献

1)出石町，出石町史，(1981)．
2)岡本久彦，「出石焼」その歴史と諸窯の変遷(1965)．
3)兵庫県，兵庫県地質鉱産図説明書，127(1961)．
4)塚脇裕次，尾崎次男，地質調査所月報，No.4，417(1953)
5)塚脇裕次，地質，No.1，99(1950)．
6)金岡繁人，窯業協会誌，76，72(1968)．
7)金岡繁人，加藤悦三，窯業協会誌，89，119(1981)．
8)平原篤之助，出石焼陶磁沿革(1932)．
9)河合進，元山宗之，赤松信，松井博，石間健市，石原嗣生，網田佳代子，吉岡秀樹，兵庫県立工業技術センター研究報告書，No.5　平成７年版，59(1996)．
10)出石町，出石町史，21(1981)．
11)西村進，茂木透，赤松信，松田高明，地震，39，371(1986)
12)日本粘土学会編，粘土ハンドブック，139(1967)．
13)日本粘土学会編，粘土ハンドブック 第二版，45(1967)．
14)工業技術連絡会議窯業連合部会編，日本の窯業原料，829(1992)．

Properties and Geologic Occurrence of Hitani Stone in Izushi-cho, Hyogo Prefecture

Susumu KAWAI, Tsuguo ISHIHARA, Makoto AKAMATSU, Muneyuki MOTOYAMA and Susumu NISHIMURA *1

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

*1 Faculty of Science, Kyoto University
Kitasirakawa oiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto, 606, JAPAN

The properties and geologic occurrence of Hitani stone in Izushi-cho, Hyogo Prefecture were investigated by x-ray diffraction(XRD), thermal analysis and scanning electron microscopy(SEM).

Hitani stone was formed by hydrothemal alteration of welded tuff in Toyooka formation. Two kinds of typical specimen from the inclined plane of Hitani and Shitani in Hosomi were analyzed.

Hitani specimen was composed of quartz, feldspar, kaolinite, halloysite(100nm) and illite, while Shitani specimen was composed of quartz, kaolinite and small amount of illite. Particles of kaolinte were irregular plates and those of halloysite were a short tube. Hitani body, which was the mixture of Hitani stone 60%, feldspar 20% and gairome clay 20%, sinterd at 1250 ℃ for 1hr.

This pottery named as "Hitani Izushi porcelain" has been revived.

KEY WORDS : Izushi porcelain, Hitani stone, Kaolinite, Halloysite, Izushi potterystone

兵庫県立工業技術センター研究報告書，No.6　平成８年版，p.14～21

クロム炭化物－Ni－Cr溶射皮膜の腐食挙動

（1996年7月1日　受理）

高谷泰之，富田友樹[*1]，谷　和美[*2]，稲葉光晴[*2]，原田良夫[*2]

高速ガス炎溶射法により炭素鋼上に作製したクロム炭化物－Ni-Cr溶射皮膜（Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400）の腐食特性をNaClを含むNa_2SO_4水溶液中で浸漬試験および電気化学測定より調べた．Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400のアノード分極特性において，不働態保持電流はNaCl濃度の増加にともなって大きくなり，0.5mol/l NaCl濃度以上で飽和に達し，Ni-Crマトリックスに隆起した腐食生成物が生成した．Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400のNi成分は，不働態電位域の卑な電位で優先して溶出した．Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400のアノード分極特性はCr/SS400のものと類似していた．C_3C_2とCrは0.5Vvs.Ag/AgCl以上の電位で溶解する．Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400はNaCl水溶液環境で優れた耐食性を持つことがわかった．

キーワード：クロム炭化物－Ni-Cr溶射皮膜，高速ガス炎溶射法，浸漬試験，電気化学測定

1 緒　言

クロム炭化物やNi-Cr合金は水溶液中において比較的安定である[1-3]．これらを組み合わせたサーメット材料は，耐摩耗性に優れるため鉄鋼表面を被覆する溶射皮膜として有望視されている[4,5]．しかしながら，高耐食性を有するこれら材料の粉末を用いて作製した溶射皮膜の水に対する耐食性はほとんど調べられていない[6,7]．

水溶液環境下においてサーメット材料の耐食性を左右する原因には，炭化物とその合金とのガルバニック腐食あるいは粒子と合金との隙間での腐食や炭化物と合金の反応生成物など[8-11]による腐食が考えられている．

また，鉄鋼母材にその材料を被覆した場合，溶射皮膜に存在する欠陥が母材へ貫通していると，水溶液がその欠陥部を通して浸入し，母材と皮膜との間でガルバニック腐食が生じる[12,13]．

著者ら[14,15]は，クロム炭化物とNi-Cr合金複合材のNaCl水溶液中におけるアノード分極特性を調べ，塩化物イオンによってNi-Cr合金では局部溶解を起こすが，クロム炭化物とNi-Cr合金を複合化させると局部溶解を起こさなくなることを明らかにした．これらクロム炭化物-Ni-Cr合金複合材は，通常炭素鋼などの表面を改質するために，約200μm以上の皮膜として用いられる．したがって，皮膜欠陥による耐食性の劣化が懸念される．

そこで，本研究ではクロム炭化物とNi-Cr合金皮膜およびそれらを構成するNi-Cr，CrあるいはNi皮膜を高速ガス炎溶射（HVOF, High velocity oxygen-fuel spraying）法により炭素鋼を被覆し，NaCl水溶液中での耐食性を調べるとともにCrやNi成分がサーメット溶射皮膜の溶解挙動に及ぼす影響を検討した．

2 実験方法

試料はCr_3C_2-Ni-Cr複合粉末，Ni-Cr合金粉末，NiとCr粉末を出発原料とし，HVOF溶射により炭素鋼（SS400）上に200μmの厚さに成膜した．それら原料粉末の化学組成をTable 1に示す．それぞれの試料はCr_3C_2-Ni-Cr/SS400などと略記する．成膜した溶射皮膜表面

Table 1 Chemical compositions of spraying powders.

Powder	Chemical composition(mass%)
Cr_3C_2-Ni-Cr	Cr_3C_2-43.5Ni-2.8Cr-0.4Fe
Ni-Cr	Ni-21.4Cr-0.03Fe
Cr	Cr-0.24Fe-0.01C
Ni	Ni-0.018Co-0.003Cu-0.003Fe-0.08C
Cr_3C_2	Cr_3C_2-0.15Al-0.007Ca-0.08Fe-0.003Na

無機材料部
＊1　機械金属工業指導所
＊2　トーカロ株式会社　〒658 神戸市東灘区深江北町

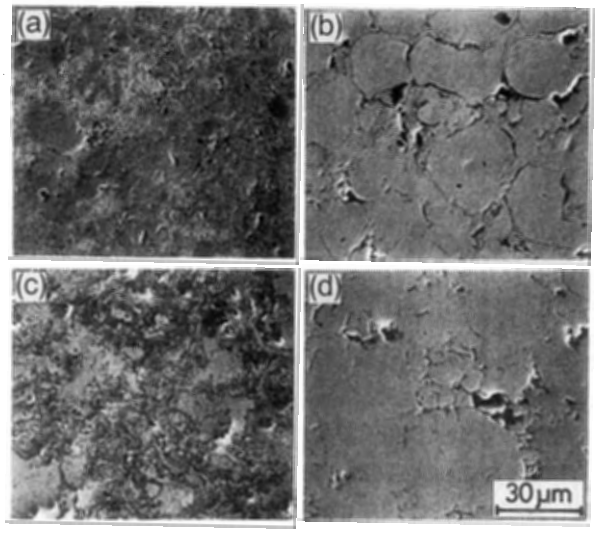


Fig.1 SEM photographs of the surfaces of sprayed coatings :(a)Cr_3C_2-43.5mass%Ni-2.8mass%Cr/SS400, (b)Ni-21.4 mass%Cr/SS400, (c)Cr/SS400 and (d)Ni/SS400.

を鏡面研磨して観察した形態をFig.1に示す．Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400(a)では矩形状粒子と偏平状のマトリックスが存在し，Ni-Cr(b)とNi/SS400(d)では原料粉末粒子の境界が見られる．Cr/SS400(c)では比較的平滑な面をなしている．

分極および浸漬試験用試料電極は母材裏面にリード線を取り付けエポキシ樹脂に埋め込んで作製し，その表面は#600SiC紙で湿式研磨仕上げし，有効面積1cm^2を残してシリコン樹脂で被覆した．表面観察用試料のみダイヤモンドペースト(粒径2μm)で仕上げた．

試験溶液は0.05mol/l Na_2SO_4水溶液を基準とし，種々の濃度のNaClを加え，NaOHあるいはH_2SO_4でpHを6.5に調整した後，高純度アルゴンガスを測定前3.6ks以上通し，脱気状態とした．分極測定中も微量のガスを通気した．試験温度はすべて303Kである．

分極曲線の測定は次の手順により行った．イオン交換水で洗浄した試料を0.05mol/l Na_2SO_4水溶液に浸漬し，-1.5Vvs.Ag/AgCl(飽和KCl)で300sカソード還元を行った．その後試料を新しい試験溶液中に移し変え，300s静置後の腐食電位から走査速度0.2mV/secでアノード分極さらに同手順で別試料を用いてカソード分極し，試料の分極(電位ー電流)曲線を測定した．分極装置はEG&G製273型ポテンショスタットを用い，参照電極には飽和KClのAg/AgClを使用した．

浸漬試験は大気開放状態の試験溶液中に試料を垂直に静置し，それらの腐食電位を連続測定した．

定電位溶出試験は，200mlの試験溶液中において試料を所定の電位で7.2ks分極した．分極終了後の試験溶液は，2mlの濃塩酸を加えて酸性とし，完全に沈澱物を溶解した．試料より溶出したNi，CrとFe量は，これらの試験溶液から高周波プラズマ発光分光分析装置(ICP)を用いて定量した．

浸漬あるいは定電位溶出試験終了後，試料はイオン交換水で十分に洗浄し，冷風乾燥後デシケータ内に保管した．試料表面はエネルギー分散型分光器(EDS)を装着した走査型電子顕微鏡(SEM)により表面観察および元素分析を行った．

3 実験結果および考察

3.1 腐食電位の経時変化

大気開放静止状態でNa_2SO_4水溶液中に研磨のまま浸漬した場合における溶射皮膜の腐食電位の経時変化をFig.2に示す．Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400の腐食電位は，浸漬直後-0.08Vvs.Ag/AgCl（以下省略する）にあり，直ちに卑な方向へ移行し，-0.25Vに達する．その後貴な方向へゆっくりと移行し始め，約1.2ks後には0V付近に達し，安定した腐食電位を示す．

NaClを含む場合，腐食電位は浸漬直後一度卑な方向にその後ゆっくりと貴な方向へと移行する．安定した電位域ではNaClを含まない場合に比べて約0.1V卑な腐食電位を示す．また，時々安定した電位から卑な方向へ急激に0.1Vほど移行し，すぐにもとの電位に復帰し，-0.1V付近で安定している．

母材SS400の腐食電位は，Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400よりも約0.5V卑な値をとり，ゆっくりと卑な方向へ移行し続ける．1カ月後の腐食電位は-0.6V付近にある．以上のように，卑な電位を示す炭素鋼母材は，Cr_3C_2-Ni-Cr皮膜に欠陥があり，水溶液に接すると皮膜とガルバニック対をなして溶解することになる．

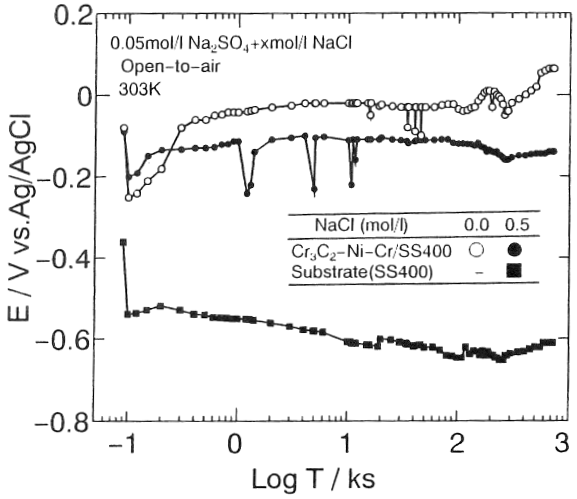


Fig.2 Changes in the corrosion potential of Cr_3C_2-43.5 mass%Ni-2.8mass%Cr/SS400 and substrate(SS400).

そこで，１カ月間浸漬試験を行い，Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400から溶出する金属イオン種を測定した．試験溶液中に溶出した金属成分(g/m²)は，NaClを含まない場合Cr:0.00，Ni:0.21，Fe:0.33であり，NaClを含む場合，Cr:0.00，Ni:0.19，Fe:0.12であった．いずれの場合もCr_3C_2-Ni-Cr/SS400からのCrの溶出は認められない．したがって，Feの溶出量は比較的少なく，Cr_3C_2-Ni-Cr溶射皮膜には炭素鋼母材に貫通した欠陥がほとんど存在しないと言える．

３．２ 分極特性

0.05mol/l Na_2SO_4水溶液におけるCr_3C_2-Ni-Cr/SS400の分極特性をFig.３に示す．脱気水溶液における腐食電位は約-0.8Vを示し，アノード分極とともに電流が流れ始め，-0.5V付近までに電流の停滞が現れる(第１次不働態と呼ぶ)．その後電位を貴にすると電流は増加し続け，0V付近でわずかに電流の極大を示した後，$5\times10^{-1}A\cdot m^{-2}$の一定電流値(第２次不働態と呼ぶ)となる．さらに電位を貴にすると，0.7Vから電流が急激に増加し，Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400は溶解し始める．

Na_2SO_4水溶液にNaClを加えると，第１次不働態域の電位ではNaClを含まないものと電流変化は変わらないが，-0.5V付近から電流が増加し，その後に続く第２次不働態域で電流の極大を示した後一定電流値となる．さらに，電位が貴になると全面溶解を示す急激な電流増加となる．

カソード分極特性は試験水溶液中のNaCl濃度に関係なく，腐食電位より水素発生にともなう電流増加となる．

なお，Na_2SO_4水溶液に空気を飽和すると，Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400の腐食電位は脱気水溶液に比べて貴な値となり，第１次不働態域電位以上の-0.5Vに位置した．アノード分極すると，脱気状態の第２次不働態域での電流変化とほとんど同じであり，NaClを加えても腐食電位はほとんど変わらず，アノード電流の変化は脱気状態のものと類似していた．カソード分極では，第１次不働態域電位に溶存酸素の還元反応による電流の停滞が現れ，その後脱気水溶液での水素発生の電流増加に一致した．

Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400の分極挙動に及ぼす試験水溶液中のNaClの影響は，電流の極大とその後の第２次不働態化保持電流値がNaCl濃度の増加にともなって大きくなる．しかし，NaCl濃度が0.5mol/l以上になると，アノード分極曲線は，ほとんど変わらなくなり，アノード電流値が飽和に達する．

脱気Na_2SO_4水溶液中におけるNi-Cr/SS400の分極曲線をFig.４に示す．腐食電位はCr_3C_2-Ni-Cr/SS400と同様に-0.9V付近にある．アノード分極すると，最初わずかな電流の極大を示した後第１次不働態域が見られる．その後-0.5Vからゆっくりと電流が増加し，一度極大値を示してしだいに低下し，第２次不働態域となる．続いて電位が0.7V付近に達すると電流は急激に増加する．

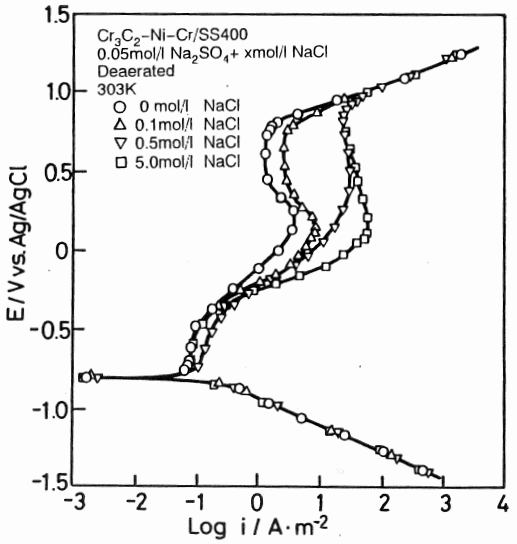


Fig.3 Polarization curves of Cr_3C_2–43.5mass%Ni–2.8 mass%Cr/SS400.

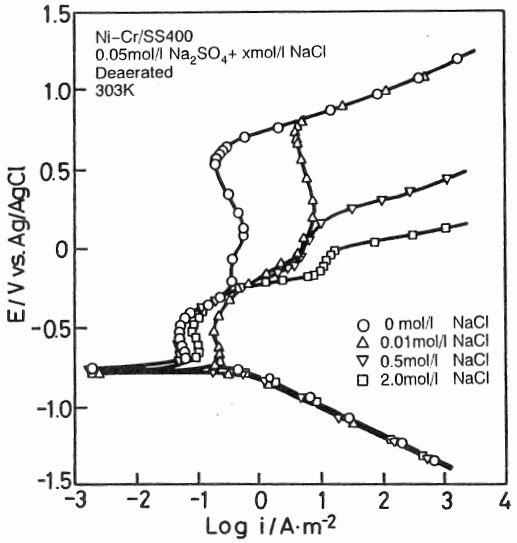


Fig.4 Polarization curves of Ni–21.4mass%Cr/SS400.

水溶液中のNaCl濃度が0.01mol/lではNi-Cr/SS400の分極特性は，-0.5V付近より電流が増加し，第２次不働態域が現れる．0.5mol/l NaClでは第２次不働態域の０V付近から電流は急激に増加し局部溶解が認められる．NaCl濃度の増加にともなって，電流の立ち上がる電位は卑になる．カソード電流は，Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400と同様にNaCl濃度に関係なく腐食電位から直ちに増加し続ける．

Cr_3C_2の分極特性をFig.５に示す[14]．その腐食電位は，Cr_3C_2-Ni-CrやNi-Cr/SS400より貴な-0.6V付

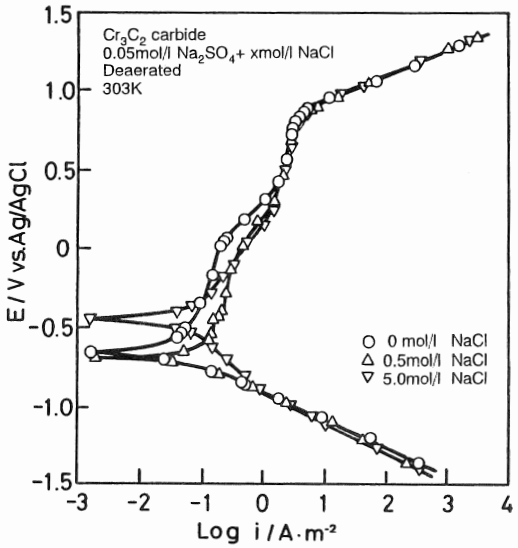


Fig.5 Polarization curves of Cr_3C_2 carbide.

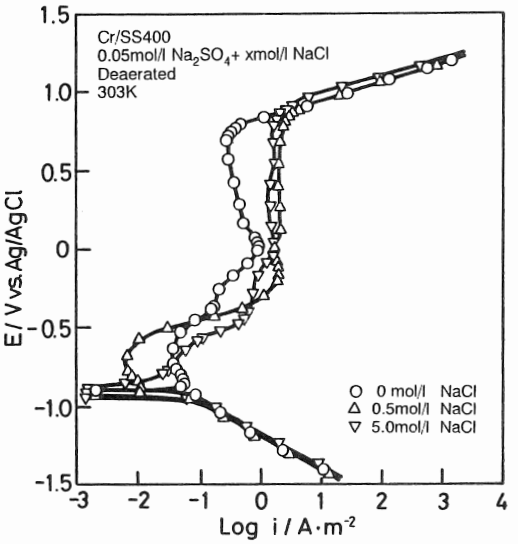


Fig.6 Polarization curves of Cr/SS400.

近にある．アノード分極曲線は，電位が貴になると穏やかに電流が増加し，0.5V付近からCr_3C_2-Ni-CrやNi-Cr/SS400と同じ挙動となる．NaClを含むNa_2SO_4水溶液中では，その腐食電位はわずかに貴になるが，アノード分極曲線はNaClを含まない場合とほとんど変わらず，また，カソード分極特性はCr_3C_2-Ni-CrやNi-Cr/SS400と同じ電流増加を示す．

CrとNi/SS400の分極特性のそれぞれをFig. 6と7に示す．Cr単独の腐食電位は，Na_2SO_4水溶液中ではCr_3C_2-Ni-CrやNi-Cr/SS400のものより0.1Vほど卑な値を示す．そのアノード分極特性はCr_3C_2-Ni-CrやNi-Cr/SS400の曲線と類似し，電流値が1/10小さくなる．NaClを加えると，Cr/SS400の第1次不働態域

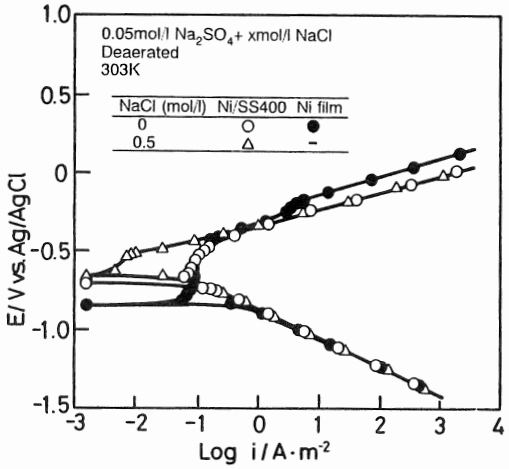


Fig.7 Polarization curves of Ni/SS400 and Ni film.

電位での電流値が小さくなり，一方で第2次不働態域の電流値が大きくなる．Cr/SS400のカソード分極特性は，腐食電位からの電流増加が他のものに比べて小さい．

Ni/SS400(Fig. 7)の場合，その腐食電位はCr_3C_2-Ni-Cr，Ni-CrやCr/SS400のものに比べ貴な値をとる．Na_2SO_4水溶液中でのNi/SS400のアノード分極特性は，第1次不働態域電位でわずかながら電流停滞が見られ，続いて第2次不働態域電位に至るまでの-0.5V付近からアノード電流が急激に増加する．0.5mol/l NaClを含む場合も第1次不働態電位域での電流値は小さくなるが，その後のアノード電流は直線的に増加する．この電流増加が母材SS400の溶解を反映している可能性があるので，Ni溶射皮膜のみの分極特性を図中に示す．Ni溶射皮膜とNi/SS400を比較すると，腐食電位は皮膜のみでは-0.2V卑になるが，分極特性はよく一致している．Fig. 7の分極特性は母材上のNi皮膜の溶解挙動を示していることがわかる．Ni/SS400のカソード分極特性は，Cr_3C_2-Ni-CrやNi-Cr/SS400の場合と同じ電流増加である．

3.3 アノード溶出イオン量

Cr_3C_2-Ni-CrあるいはNi-Cr/SS400のアノード溶解挙動を知るために，所定電位で定電位分極した．設定した電位と試験溶液中に溶出したNi，CrおよびFe量の関係をFig. 8と9に示す．

Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400の場合，Na_2SO_4水溶液中において-0.5V以下で分極した場合，Ni，Crの溶出量は検出限界以下であり，Feのみが約5×10^{-2}g/m²溶出する．0V以上の電位ではNi: 2×10^{-1}g/m²，Cr: 1×10^{-2} g/m²と溶出量が増加しFeは-0.5Vの時とほとんど変わらない．1.0Vで分極すると，Ni，Cr，Feともに溶出量が多くなる．0.5mol/l NaClを加えると，Ni，Feの

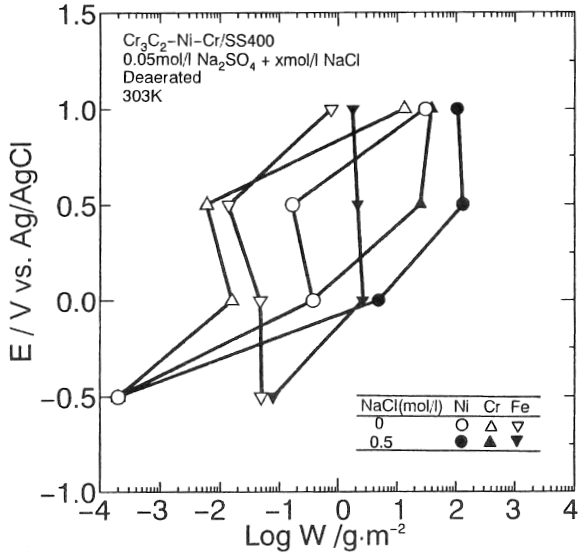


Fig.8 Relationship between the amounts of dissolved element from Cr_3C_2-43.5mass%Ni-2.8mass%Cr/SS400 and polarization potential after 2h potentiostatic oxidation.

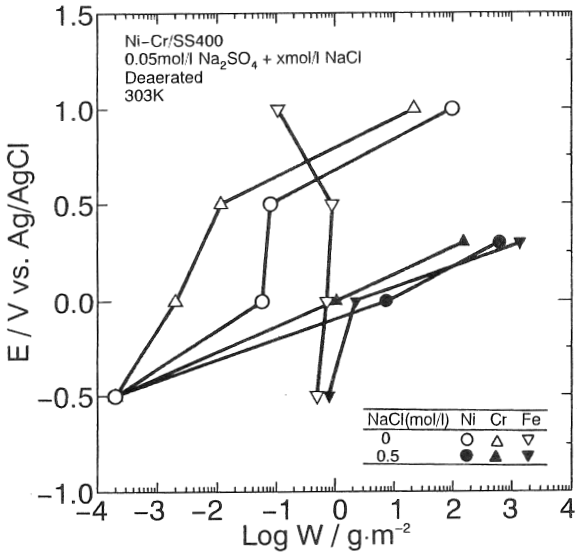


Fig.9 Relationship between the amounts of dissolved element from Ni-21.4mass%Cr/SS400 and polarization potential after 2h potentiostatic oxidation.

溶出量はＮａＣｌを含まない場合より10倍増加し，Ｃｒは400倍の溶出量となる．1.0VではＮａＣｌ濃度に関係なくＮｉとＣｒの溶出量は非常に増加する．溶出Ｆｅ量は前報[14]で示した溶射皮膜単独での溶解量とほとんど変わらず，母材SS400からの溶出ではなく溶射皮膜の不純物Ｆｅが溶出したと言える．

Ｎｉ-Ｃｒ/SS400(Fig. 9)の場合，Na_2SO_4水溶液中では-0.5VでのＮｉ，Ｃｒ溶出量は検出限界以下の濃度であり，Ｆｅの溶出が6×10^{-1}g/m^{2}である．0.0と0.5VではＮｉ：$6\sim8\times10^{-2}$g/m^2，Ｃｒ：$2\sim9\times10^{-3}$g/m^2，Ｆｅ：9×10^{-1}g/m^{2}であり，Cr_3C_2-Ｎｉ-Ｃｒ/SS400と同様極微量である．1.0Vになると，それらの溶出量が著しく増加する．

0.5mol/l ＮａＣｌを含む場合には，局部溶解が激しいので0.3V以下の電位で分極した．-0.5Vでは検出限界以下であるが，０VになるとＮｉは７g/m^2，Ｃｒは１g/m^{2}の溶出量となる．0.3VになるとＮｉ-Ｃｒ/SS400からのＮｉ，Ｃｒの溶出量は10^2g/m^{2}以上となりCr_3C_2-Ｎｉ-Ｃｒ/SS400の場合に比べて４～５倍になる．しかも溶出Ｆｅ量が多くなり，母材(SS400)の溶解が起こることがわかる．

また，ＮａＣｌを含むNa_2SO_4水溶液中において前報[1]で示したようにCr_3C_2炭化物からのＣｒの溶出は，0.5V以上になるまでほとんど認められない．

３．４　表面観察

大気開放静止状態で0.5mol/l ＮａＣｌを含むNa_2SO_4水溶液中において１カ月間浸漬したCr_3C_2-Ｎｉ-Ｃｒ/SS400表面は，Fig. 1の浸漬前の状態とほとんど変化がなかった．その時の腐食電位は０V付近にあり，アノード分極曲線の第１次不働態と第２次不働態域の中間に位置している．

各々の設定電位で7.2ks分極したCr_3C_2-Ｎｉ-Ｃｒ/SS400の表面についてSEM観察した結果，０VおよびNa_2SO_4単独水溶液中で0.5Vに分極した試料は，分極前の表面とほとんど変化がなく，1.0Vで分極すると，ＮａＣｌの有無にかかわらず矩形状Cr_3C_2粒子が残存し，それらの粒子の間に偏平状になったＮｉ-Ｃｒ合金マトリックスが溶解している形跡が認められた．

0.5mol/l ＮａＣｌを含むNa_2SO_4水溶液中において0.5Vに分極した場合の特徴的な表面形態をFig. 10に示す．その試料表面(a)には所々に膨れ状に隆起した皮膜が見られ，膨れ状皮膜(Point B)には，Ｃｒ，ＮｉとＣｌが存在す

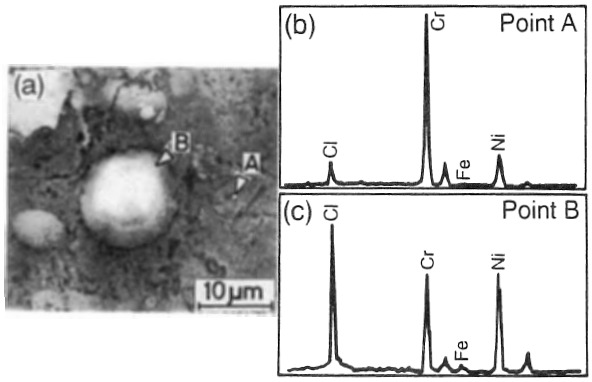


Fig.10 SEM photograph(a) and EDS profiles ((b)point A and (c)point B) of the surfaces of Cr_3C_2-43.5mass% Ni-2.8mass%Cr/SS400 after potentiostatic polarization at 0.5V in the deaerated 0.05mol/l Na_2SO_4+0.5mol/l NaCl solution.

る．比較的平らな皮膜(Point A)には，Crが主に含有し，Niが非常に少なく，Clがわずかに含まれている．膨れ部分はClを含むNiとCrの腐食生成物であり，局部的に溶解したと推察できる．膨れ以外の部分はNi，Clが少なく，Crが多量に存在し，分極前の表面に類似していることから，平滑な部分はCr_3C_2粒子の表面であると考えられる．

3．5　腐食挙動

試料から優先して溶出する成分を知るために，Cr_3C_2-Ni-Cr/SS400(Fig. 8)とNi-Cr/SS400(Fig. 9)から溶出するNiとCr量(Ni/Cr比)と分極電位の関係をFig. 11に示す．図中，2本の破線はCr_3C_2-43.5Ni-2.8CrとNi-21.4Crの化学組成比で溶出した場合のNi/Cr比を表わしている．

Na_2SO_4水溶液中において0Vで分極した時，NiはCrに比べて30倍以上優先して溶出する．0Vより貴な分極電位あるいは水溶液中にNaClが含まれると，Crの溶出が増加する．1.0VではCr_3C_2-Ni-CrあるいはNi-Cr合金の化学組成に近い比率でNiとCrが溶出する．この電位域では，Cr_3C_2もNaClの有無に関係なくNa_2SO_4水溶液へ溶出する[1)]．

ここで，前述した浸漬試験結果と比較すると，浸漬ではNaClの有無にかかわらずCr_3C_2-Ni-Cr/SS400の腐食量やCrの溶出が変わらず，その時の腐食電位は0～-0.2Vの間に位置し，第1次と第2次不働態域の中間にある．その電位域ではアノード分極特性からも溶出するイオンはFeとNiであり，NaClの影響が少ない．

Ni-Cr/SS400は，Na_2SO_4水溶液中で0V以下ではNiやCrの溶出がないが，0.5VではNiが優先して溶出する．水溶液中にNaClが含まれると，第1次不働態域電位の-0.2Vで局部的な溶解を起こす．その電位以上でのNiとCrの溶出する比率は，Ni-Cr合金の化学組成比によく一致する．

ところで，Cr_3C_2を複合化したNi-Cr合金では，アノード分極時の第2次不働態化電位域での電流が増大するものの局部的な溶解が起こらない．その表面はFig. 10に示されるように皮膜で完全に覆われ，その皮膜の所々に隆起した部分が見られる．その隆起した部分はNiと塩化物イオンとの反応物であると考えられる．Cr_3C_2はその電位域では溶解がほとんど起こらない(Fig. 6)[1)]．

以上のように，Ni単独皮膜やNi-Cr/SS400は-0.5V以上の低電位域で溶解が生じ，母材炭素鋼の溶解をもたらす．しかしながら，Cr_3C_2-Ni-Cr皮膜のNi-Crマトリックスは高電位域まで溶出を起こさない．したがって，Cr_3C_2がマトリックスであるNi-Cr合金の耐食性に関与していることが示唆される．不働態化を起こすCr単独溶射皮膜とCr_3C_2-Ni-Cr/SS400は類似したアノード分極特性を示す．Cr_3C_2あるいはCrが溶出することによって，Ni-Cr合金の不働態化を促進し，Niの溶出が抑制されるすなわちNi-Cr合金マトリックスの局部腐食が抑制され，炭素鋼母材の溶解までに至らないと結論される．

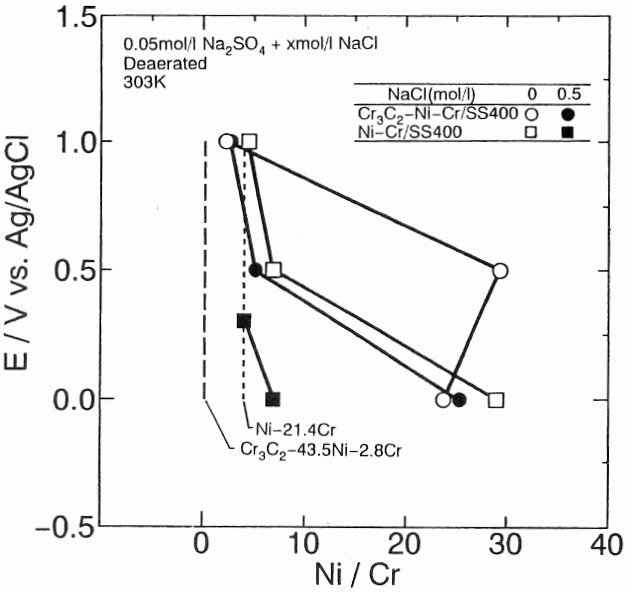


Fig.11　Ratios of Ni/Cr in the solutions from Cr_3C_2-43.5 mass%Ni-2.8mass%Cr and Ni-21.4mass%Cr/SS400 shown in Figs.8 and 9.

4　結　　論

NaClを含むNa_2SO_4水溶液中における高速ガス炎溶射法により炭素鋼母材上に作製したCr_3C_2-Ni-Cr溶射皮膜のアノード分極特性を調べた結果，次のことがわかった．

(1) Na_2SO_4単独水溶液中ではCr_3C_2-Ni-Cr溶射皮膜のアノード分極特性には第1次不働態域と第2不働態域があり，前者ではNi成分が優先的に溶出し，電位が貴になるとCrも溶出するようになる．この現象はCr単独皮膜の溶解挙動と類似していた．

(2) 水溶液中のNaCl濃度が増加すると，第2次不働態域の高電位領域でアノード電流が大きくなるが，0.5mol/lNaCl以上の濃度ではその電流値も飽和に達し，不働態化する．

(3) 空気飽和または大気開放状態の水溶液中では，Cr_3C_2-Ni-Cr溶射皮膜の腐食電位は第1次不働態と第2次不働態域の間に位置する．したがってクロム炭化物-Ni-Crサーメット溶射皮膜は，NaClを含む水溶液中において高耐食性を有する材料である．

参 考 文 献

1)高谷泰之，富田友樹，原田良夫，材料，41, 28(1992).

2)J. Horvath and H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc. 115, 791(1968).

3)S. S. Smialowska, "Localized corrosion" p312, NACE Houston(1971).

4)工藤唯輔，表面技術，41, 1117(1990).

5)J. D. Reardon, R. Mignagna and F. N. Longo, Thin Solid Films, 83, 345(1981).

6)A. A. Ashary and R. C. Tucker Jr., Sur. Coat. Technol., 49, 78(1991).

7)A. A. Ashary and R. C. Tucker Jr., Sur. Coat. Technol., 43/44, 567(1990).

8)P. P. Trzaskoma and E. McCafferty, J. Electrochem. Soc., 130, 1804(1983).

9)H. Sun, E. Y. Koo and H. G. Wheat, Corrosion, 47, 741 (1991).

10)W. Neil and C. Garrard, Corr. Sci., 36, 837(1994).

11)J. E. Castle, L. Sun and H. Yan, Corr. Sci., 36, 1093 (1994).

12)原田良夫，防食技術，37, 618(1988).

13)T. Suzuki, K. Ishikawa and Y. Kitamura, Proceedings of ITSC'95, Kobe(1995)p1033.

14)高谷泰之，富田友樹，谷　和美，稲葉光晴，原田良夫，材料，44, 1326(1995).

15)稲葉光晴，谷　和美，富田友樹，高谷泰之，原田良夫，材料，44, 1332(1995).

Corrosion Behavior of Thermal Sprayed Cr Carbide–Ni–Cr Alloy Coating

Yasuyuki TAKATANI, Tomoki TOMITA [*1], Kazumi TANI [*2], Mitsuharu INABA [*2]
and Yoshio HARADA [*2]

Inorganic Materials Department,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
3–1–12, Yukihira–cho, Suma–ku, Kobe, 654, JAPAN

*1 Technical Center for Machinery and Metals,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
240–1, Aza–Fuke, Hirata, Miki–city, 673–04, JAPAN

*2 Tocalo Co., Ltd.
4–13–4, Fukae–kitamachi, Higashinada–ku, Kobe, 658, JAPAN

The corrosion behavior of thermal sprayed Cr carbide–Ni–Cr alloy coating(Cr_3C_2–Ni–Cr/SS400), deposited on carbon steel substrate by high velocity oxygen–fuel spraying method, was evaluated in deaerated Na_2SO_4 solution containing various amounts of NaCl by immersion or electrochemical tests. In anodic polarization of the Cr_3C_2–Ni–Cr/SS400, the passive current density increased with increasing NaCl concentration and saturated at 0.5mol/l. The surface of the coating was covered uplifting corrosion product film on the Ni–Cr alloy matrix. Preferential dissolution of nickel in the coating proceeded in the relatively negative potential in the passive resion. The anodic polarization behavior of the Cr_3C_2–Ni–Cr/SS400 was similar to that of the Cr/SS400. The Cr_3C_2 and Cr dissolved at potentials above 0.5Vvs.Ag/AgCl. The Cr_3C_2–Ni–Cr coating was found to have an excellent corrosion resistance in the NaCl solution.

KEY WORDS : Chromium carbide, Ni–Cr alloy, Ni, Cr, Carbon steel, Thermal spray coating, Sodium chloride, Sodium sulfate, Polarization.

兵庫県立工業技術センター研究報告書，No.6　平成８年版，p.22～28

球状黒鉛鋳鉄の穴加工における被削性

（1996年7月1日　受理）

山本章裕，岸本　正，島津忠司，山中啓市*1，三宅輝明*2

球状黒鉛鋳鉄の被削性を製造工程という観点から検討するため，熱処理，接種方法，材料銑の配合などの異なる被削材を７種類用意し，切削試験を行った．被削性の評価のため，それぞれの被削材に乾式で貫通穴の加工を行い，切削動力，ドリルの摩耗，穴の拡大量などを測定した．鋳放しのままの４種類の被削材は，１種類を除いて，焼なましを施した３種類の被削材より，総合的な被削性は良く，焼なましという工程を増やした割には，被削性の改善に対する効果は無いことがわかった．また，鋳放しのままの被削材で，焼なましを施したものより被削性の悪かったものは，他の被削材に比べて，引張強さと硬さが大きく，ドリルの摩耗が大きいからであり，被削材の機械的性質と被削性の関係が明らかになった．

キーワード：球状黒鉛鋳鉄，ダクタイル鋳鉄，穴加工，被削性，焼なまし，機械的性質

1　緒　　言

球状黒鉛鋳鉄は，一般に新しさを感ずる材料ではないが，最近特に自動車部品を始めとする機械部品，圧延ロール，金型などに用途が拡大され，その製造も年々増加している．それは，球状黒鉛鋳鉄が別名ダクタイル鋳鉄と呼ばれるよう延性の優れた鋳鉄であり，他の鋳鉄にないような鋼に匹敵する強さと伸びを持つからである．

また．球状黒鉛鋳鉄は，鋳放しのままで使用する場合もあれば，焼なまし処理を行う場合もあり，その組織の様相も熱処理でかなり異なったものとなり，加工性にも影響を及ぼすものと考えられる．そのため，球状黒鉛鋳鉄の加工に関して中江らの旋削加工での研究[1,2]や菊池の穴加工での研究[3]などが行われているが，鋳鉄の製造工程という観点から被削性について論じたものはなく，また，穴加工においても，貫通穴で実験したものは少ない．

そこで，本研究では，球状黒鉛鋳鉄の材料銑の配合，

2　実験方法

2．1　被削材

接種方法，熱処理が貫通穴の被削性に及ぼす影響について検討した．

生産技術部
＊１　機械金属工業指導所
＊２　（財）近畿高エネルギー加工技術研究所
〒660 尼崎市道意町

被削材は球状黒鉛鋳鉄(FCD450)であり，熱処理，接種方法，材料銑の配合等の異なるものを７種類用意した．各被削材の製造工程をFig．１に示す．

被削材Ａ，ａ，Ｃは，接種方法が異なり，ＡとａはＣのとりべでの接種に加え，注湯流接種をしたものである．また，被削材Ｂ，ｂ，Ｄは球状黒鉛鋳鉄銑を70wt%，他をスクラップという配合で鋳造したが，ロットの違いのためか，Ｂの方がMnが多くなったものであり，被削材ｅは被削性の良いといわれている市販のものである．

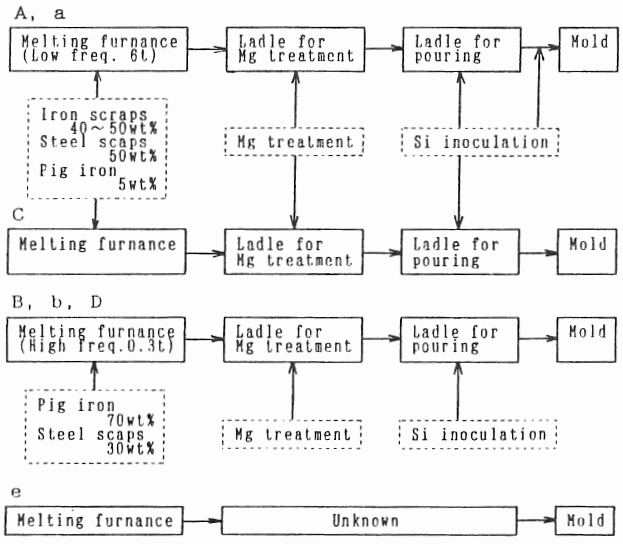


Fig.1　Casting process of workpiece.

Table 1 Heat treatment and chemical compositions.

	Heat treatment	Main material	T. C.	Si	Mn
A	As cast	Iron scraps	3.70	2.97	0.31
B	As cast	Pig iron	3.61	2.71	0.29
C	As cast	Iron scraps	3.55	2.89	0.22
D	As cast	Pig iron	3.54	2.62	0.15
a	Annealing	Iron scraps	3.70	2.97	0.31
b	Annealing	Pig iron	3.61	2.71	0.29
e	Annealing	Unknown	3.64	2.69	0.36

(wt%)

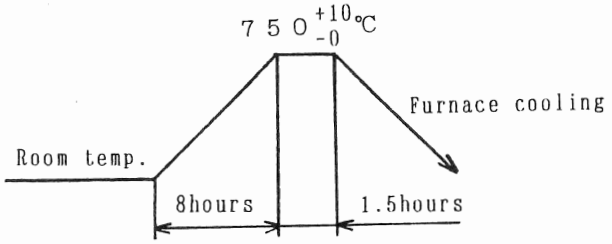


Fig.2 Annealing conditions.

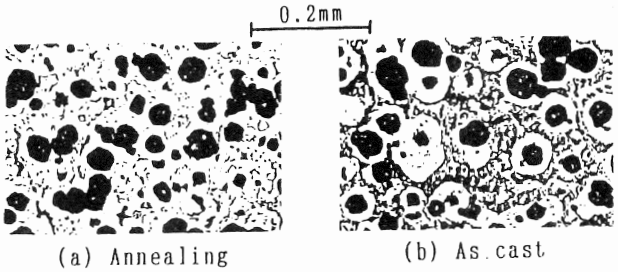


Fig.3 Typical microstructure of workpiece.

それぞれの熱処理ならびに化学成分をTable 1に，また，焼なましの条件をFig. 2に示す．ただし，eは組織を調べた結果，焼なましたときのフェライト地に球状の黒鉛が分散している組織となっていることから焼なましされていると判断した．

Fig. 3は被削材の代表的な組織の状態を示したものである．(a)は焼なましを施したもので，フェライト地（白い部分）に球状の黒鉛（黒い部分）がほぼ均一に分散している状態を示しており，被削材a，b，eは球状黒鉛の大きさや分布は若干異なるもののほぼ同様の組織である．一方，(b)は鋳放しのままの組織を示したもので，球状黒鉛の周囲にフェライトの組織があり，その周囲にパーライトの組織（黒い部分）がある．この場合，黒鉛とパーライトは同じような色で示されているが，パーライトの方が色が薄く，内部に白っぽいところがあるのにくらべ，黒鉛の方は，独立したほぼ円状の島になっており，その内部まで黒く，パーライトと黒鉛は明らかに異なっている．また，被削材A，B，C，Dの組織の形態は，フェライトとパーライトの分布の割合に若干の差がみられるもののほぼ同様である．

Table 2 Mechanical properties of workpiece.

	Tensile strength (N/mm²)	elongation (%)	Hardness (HB)	Hardness (HRB)
A	557	10.7	196	92.8
B	598	10.4	193	95.9
C	557	12.5	165	87.0
D	523	11.2	165	89.2
a	477	18.3	148	83.5
b	475	21.1	150	84.5
e	447	15.1	140	81.8

Table 3 Cutting conditions.

Test no.	Revolving speed(rpm)	Feed rate (mm/rev)	Cutting speed* (m/min)
1	1390	0.16	21.8
2	1050	0.16	16.5
3	1390	0.08	21.8
4	1050	0.08	16.5

*…For the drill of 5mm in diameter.

各被削材の機械的性質をTable 2に示す．各被削材の機械的性質を比較すると，引張強さは，

$$e < b < a < D < C \leqq A < B$$

となっており，焼なまし材にくらべて鋳放し材の方が強いことがわかる．

伸びは，

$$B < A < D < C < e < a < b$$

となっており，焼なまし材の方が伸びが大きい．

また，硬さは，

$$e < a < b < D \leqq C < B < A$$

となっており，鋳放し材の方が硬い．

これは，フェライトがパーライトにくらべ軟らかいことによるもので，これらの各被削材の機械的性質の大小の傾向は，引張強さと硬さはほぼ同様で，伸びはほぼその反対となっている．

2．2　切削試験

2．2．1　切削方法

それぞれの球状黒鉛鋳鉄で鋳込んだ製品より幅7mm，厚さ15mmの試料を作製し，それを被削材として，乾式で貫通穴を加工した．切削条件はTable 3に示すとおりである．

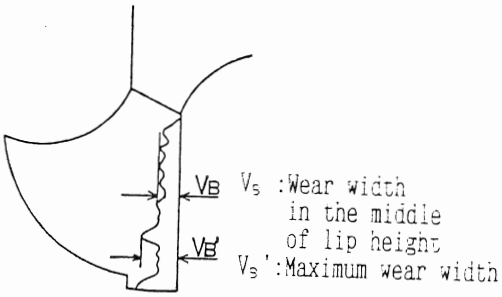


Fig.4 Measurement of drill wear.

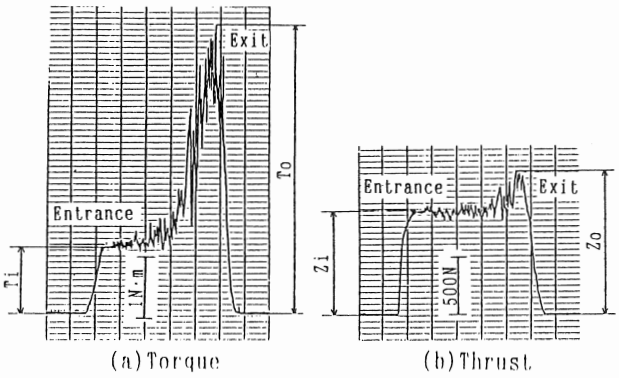


Fig.5 Cutting forces obtained in drillig.

試験はNCフライス盤（㈱牧野フライス製作所製，DANC C-105）で行い，市販の直径５mmのストレートシャンクドリル（㈱神戸製鋼所製，材質SKH9）を使用した．ドリルの取付に際しては，ドリルのシャンクがドリルチャックの底にあたるまでいれ，ドリル突出し長さ（ドリルチャックのつめの下端からドリルの外周コーナまでの距離）が常に一定（63mm）になるようにした．

２．２．２　測定

被削性の評価のため，切削動力，ドリルの摩耗，穴の拡大量，表面粗さの測定を穴加工ごとに行った．

切削動力の測定には圧電型切削動力計（キスラー社製，9273型）を用い，加工中のスラスト（Z）とトルク（T）を測定した．

ドリルの摩耗として，逃げ面の摩耗幅を工具顕微鏡（㈱ニコン製）で測定した．逃げ面の摩耗幅の測定位置は，Fig. ４に示すように，V_Bはリップハイトの中央部で，V_B'は最大のところである．

穴の拡大量は，穴の中央付近（穴の入口より７～８mmのところ）を電気マイクロメータで測定した．

表面粗さとしては，表面粗さ計により，中心線平均粗さと断面曲線を穴の中央付近で測定した．

3　結果と考察

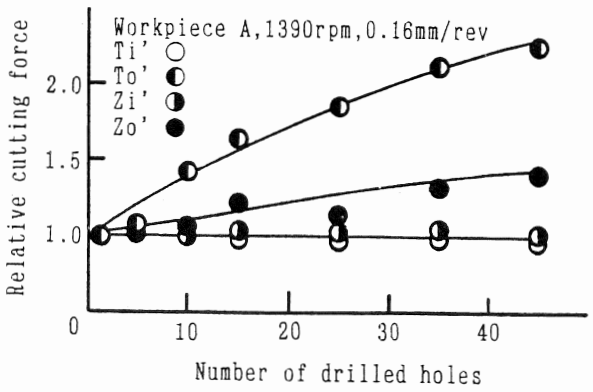


Fig.6 Relationship between number of drilled holes and relative cutting forces.

３．１　切削動力

Fig. ５は切削動力の測定結果の一例である．切削動力はドリルの被削材への進入にともなって変化しているので，その評価は被削材への喰付部（穴の入口）付近で最大のもの（Ti，Zi）と貫通部（穴の出口）付近で最大のもの（To，Zo）で行った．なお，喰付部と貫通部では，図から明らかなように，喰付部の切削動力の方が安定した状態の切削動力に近い値を示している．

切削動力はドリルの摩耗とともに増加すると考えられ，被削性の評価においては，その絶対値だけでなく増加の割合も重要である．そこで，相対切削動力（T'，Z'）として，１回目の穴をあけたときの切削動力に対するそれぞれの個数の穴をあけたときの切削動力の割合を求めたものを定義する．すなわち，

$$\text{相対切削動力}=\frac{\text{N個目の穴を加工したときの切削動力}}{\text{1個目の穴を加工したときの切削動力}}$$

である．

Fig. ６は穴数と相対切削動力の関係を示したもので，喰付部の相対切削動力（Ti'，Zi'）は穴数が増加してもほとんど変化しないが，貫通部の相対切削動力（To'，Zo'）は穴数が増加するにつれ増加している．このことから，被削材による切削動力の評価にはTi，Ziが，ドリルの摩耗の切削動力のへの影響の評価にはTo'，Zo'が良いことがわかる．

３．２　被削材による切削動力

Fig. ７はドリルの摩耗の影響がない１回目の穴あけにおける各切削条件での各被削材の切削動力を求めたものである．

被削材Ｂの1050rpm，0.16mm/revで穴の出口でのスラスト（Zo）が少し大きくなっていることを除けば，切削速度（ドリル回転数）の切削動力への影響はほとんどな

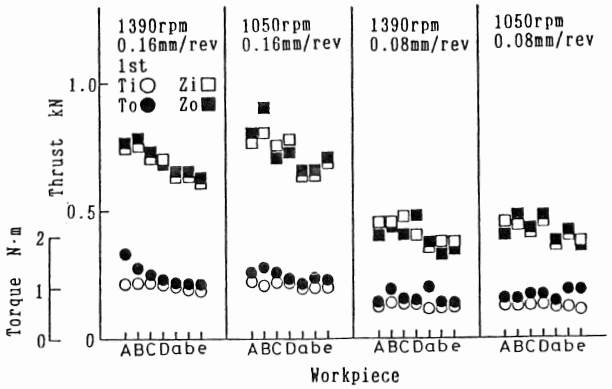


Fig.7 Influence of workpieces on cutting forces.

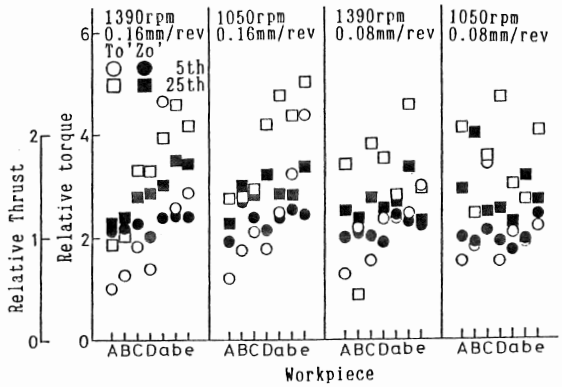


Fig.8 Influence of workpieces on relative cutting forces.

く，送りの増加にともない切削動力は増加すると考えられる．

鋳放しのままの被削材Ａ，Ｂ，Ｃ，Ｄと焼なましを施した被削材ａ，ｂ，ｅとを比較すると，鋳放しのままのものの方が，トルク，スラストともに若干大きくなっていることが明らかである．

各切削条件での入口，出口の各トルク，スラストを各被削材の切削動力を比較すると，切削条件によって切削動力の大きさの順序が異なっているが，各切削条件での切削動力の大きさの順序から総合的に判断すると，鋳放しのものの中ではＢが切削動力が最も大きく，Ａ，Ｃ，Ｄには差がないように思われる．また，焼なましを施したａ，ｂ，ｅについても切削動力において明確な差は認められない．

３．３　穴あけ回数と切削動力の増加

Fig. 6で示したように喰付部の切削動力（Ti，Zi）は，穴あけ回数に対してあまり変化を示さないので，各切削条件での貫通部における相対切削動力（To'，Zo'）について考える．

Fig. 8は各被削材の５回目と25回目の穴あけ時の相対

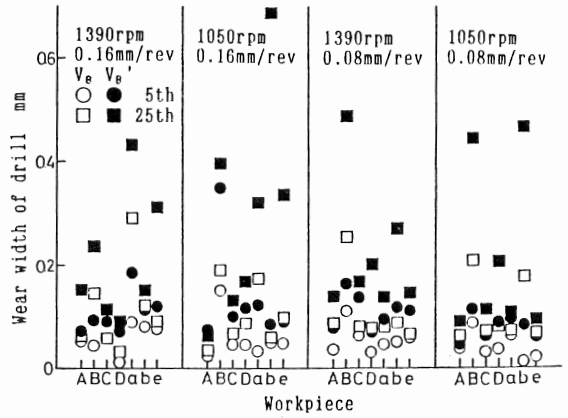


Fig.9 Influence of workpieces on drill wear.

切削動力を示したものである．

相対切削動力は，１回目の穴あけ時の切削動力に対するそれぞれの穴あけ時の切削動力の比を求めたものであり，ドリルが摩耗するとドリルの切れ味が低下し，切削動力が増加すると考えられるので，相対切削動力は，ほとんどの場合，１より大きく，かつ，５回目よりも25回目の方が大きくなっている．

相対トルク（To'）と相対スラスト（Zo'）を比較すると，To'は１～５の値であるのに，Zo'は１～２の値で，トルクの方がドリルの摩耗の影響を受けやすいことがわかる．

Fig. 7で示したように１回目の穴あけ時の切削動力は，ドリルの回転数による差はほとんどなく，送りの影響が顕著だったので，まず，送りの相対切削動力への影響をみてみると，同じ被削材でも，送りの大きい方が相対切削動力が大きい場合もあれば，その逆の場合もあるが，総じて送りが大きい方が、相対切削動力も大きいように思われる．

また，回転数の相対切削動力への影響は，送りの場合と同様，回転数の大きい方が相対切削動力が大きい場合もあれば，その逆の場合もあるが，総じて回転数が小さい方が，相対切削動力は大きいようである．

各被削材の相対切削動力を比較すると，送りが0.16mm/revについては，三つのグループにわけることができる．すなわち，被削材ＡとＢのグループ，ＣとＤのグループ，ａとｂとｅのグループである．相対切削動力はＡとＢのグループが最も小さく，次に，ＣとＤのグループ，ａとｂとｅのグループと大きくなっている．

そして，ＡとＢでは，Ａの方が小さく，ＣとＤでは，５回目はＣの方が小さく，25回目ではＤの方が小さい．また，ａとｂとｅでは，切削条件によって相対切削動力の大きさの順序が異なっているが，各切削条件での相対

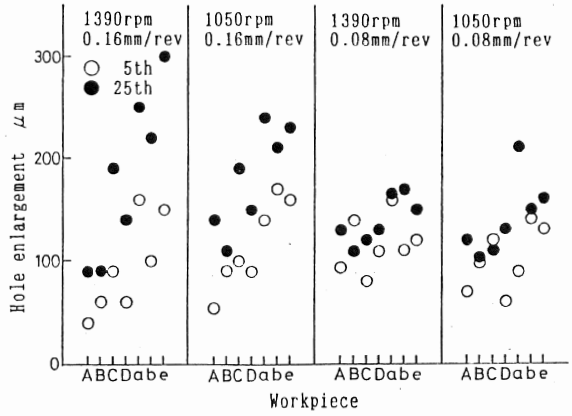


Fig.10 Influence of workpieces on enlargement of drilled holes.

切削動力の大きさの順序から総合的に判断すると，ａ，ｂ，ｅの順で大きくなっているようである．送りが0.08mm/revについても，0.16mm/revの場合ほどはっきりとした傾向は表れていないが，同じことがいえる．

また，以上の観点からいえば，相対切削動力の小さい（穴あけ回数の増加による切削動力の増加の少ない）Ａが最も有利なことになる．

３．４　ドリルの摩耗

Fig.９は各切削条件で各被削材に５回穴をあけたときと25回穴をあけたときのドリルの摩耗（V_B，V_B'）を示したものである．

切削条件のドリルの摩耗への影響をみてみると，同じ被削材でも，送りの大きい方がドリルの摩耗が大きい場合もあれば，その逆の場合もあるが，総じて送りが小さい方が，ドリルの摩耗も小さいように思われる．また，ドリルの回転数についても，回転数の大きい方がドリルの摩耗が大きい場合もあれば，その逆の場合もあるが，総じて回転数が小さい方が，ドリルの摩耗は小さいようである．

また，被削材については，送りが0.16mm/revの方では，Ａ，Ｃ，Ｄがドリルの摩耗が少なく，送りが0.08mm/revの方では，Ａ，Ｃ，Ｄ，ａ，ｅが少ないようである．すなわち，摩耗に関してはＢが最も不利で，Ａ，Ｃ，Ｄが有利である．

ドリルの摩耗において，鋳放しのままの被削材Ｂと焼なましを施した被削材ａ，ｂ，ｅでは，ドリルの摩耗において同様に不利であるが，Ｂの場合は他の被削材に比べて切削動力が大きく，ドリルに対する負荷が大きいからであり，一方，ａ，ｂ，ｅの場合は被削材の粘り（伸び）が大きく，切りくず等がドリル刃先にまとわりつき，ドリルの摩耗が促進されると考えられる．

３．５　穴の拡大量

ドリルによる穴あけ加工では，一般に，使用したドリルの径よりも多少大きな穴があく．また，加工機の回転精度や切削抵抗によるドリルの変形のため，ドリルが必ずしも真円に回転しないので，いびつで大きめの穴があくことは避けられないのが現状である．そして，このように大きめの穴があくことは，被削材，すなわち，被削性によっても影響を受けると考えられる．

そこで，あいた穴の径とドリルの径の差を拡大量とし，各被削材について各切削条件における穴の拡大量を求め，加工精度という観点から被削性に検討を加える．

Fig.10は各切削条件で各被削材に穴をあけたときの５回目と25回目の穴の拡大量を示したものである．

切削条件の穴の拡大量への影響については，同じ被削材でも，ドリルの回転数の大きい方が穴の拡大量が大きい場合もあれば，その逆の場合もあるが，総じて回転数が大きい方が，穴の拡大量は小さいようである．一方，送りの影響は明確であり，５回目と25回目の拡大量の差は，送りが0.16mm/revの方が大きくなっている．すなわち，送りが大きい方が５回目は小さく，25回目は大きくなっており，穴の拡大量の差が，送りが0.08mm/revにくらべて大きくなっているということである．このことは，送りが小さい方が５回目では，若干，拡大量は大きくなっているが，25回目では逆に送りが大きい方にくらべて拡大量は小さくなっており，バラツキの少ない加工ができることを示している．

被削材の拡大量への影響は，５回目も25回目も比較的拡大量の大きな被削材ａ，ｂ，ｅのグループと他のグループに分けて考えると，ａ，ｂ，ｅではｂとｅが似ており，ａが最も拡大量が多いようである．一方，被削材Ａ，Ｂ，Ｃ，Ｄでは，Ｂが５回目と25回目の差が最も少なく，かつ，拡大量も小さいので，拡大量という観点においては，最も良い被削材ということになる．そして，次に良いのがＡ，その次に良いのがＣ，Ｄとなるが，Ｃ，Ｄでは，送りが0.16mm/revのときは，Ｃ，Ｄの順で，送りが0.08mm/revのときは，Ｄ，Ｃの順となり，その順序が異なる．

傾向としては，拡大量についても，切削動力のところで述べたように，被削材Ａ，Ｂとａ，ｂ，ｅのグループの中間にＣ，Ｄが位置するといえる．

３．６　表面粗さ

加工精度という観点においては，穴の拡大量のほかに，真円度と表面粗さが考えられるが，ここでは表面粗さについて取り上げる．

Fig.11は各切削条件で各被削材に穴をあけたときの１回目と25回目の穴の内面の表面粗さを示したものである．



Fig.11 Influence of workpieces on surface roughness of drilled holes.

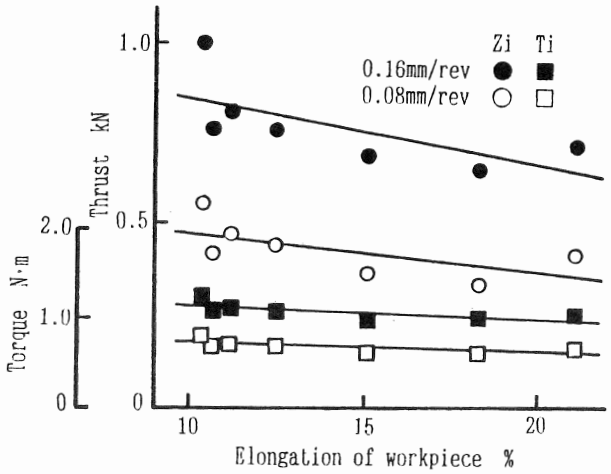


Fig.13 Relationship between elongation of workpiece and cutting forces.

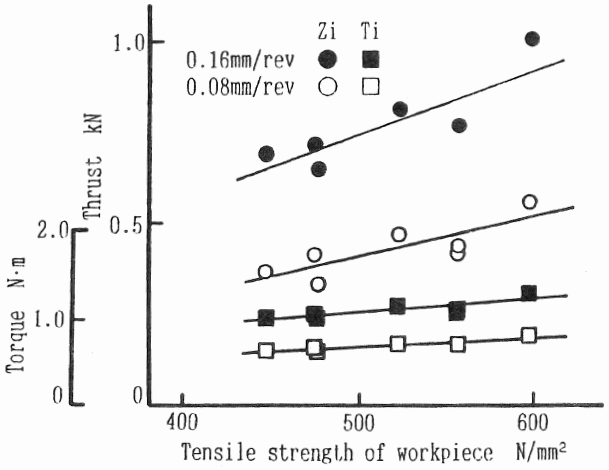


Fig.12 Relationship between tensile strength of workpiece and cutting forces.

これより，表面粗さについても拡大量と全く同じ傾向を示していることがわかる．すなわち，送りの大きな0.16mm/revの方が，１回目の穴の内面の表面粗さは0.08mm/revの場合に比べて小さいが，25回目の穴では0.08mm/revに比べて大きいため，１回目と25回目の穴の内面の表面粗さの差は0.16mm/revの方が大きくなっているということと，被削材については，ａ，ｂ，ｅとＡ，Ｂ，Ｃ，Ｄのグループに分かれるということである．ただし，ａ，ｂ，ｅの中ではａよりもｂ，ｅの方が悪く，ＢよりもＡの方が良いという点は異なっている．

以上，穴の拡大量と表面粗さについて検討した結果，伸びが大きいか，あるいは，硬さが小さい被削材は，加工精度という観点において，被削性が悪いということになる．

３．７　被削材の機械的性質と被削性

Fig.12に被削材の引張強さと穴の入口における切削動力の平均値の関係を示す．

穴の入口における切削動力は，Fig.６およびFig.７より加工した穴の数と回転数の影響をほとんど受けないことが明らかであるので，ここでは，全切削試験における平均値を各送りに対して求め，プロットした．

図より被削材の引張強さが大きくなるほど切削動力は増加することがわかる．また，Fig.６より穴の出口における切削動力は穴の数が増えるにつれて，増大することが明らかなので，被削材の引張強さが大きくなるほど，切削動力という観点においては不利になる．なお，被削材の硬さについては引張強さと同様の傾向を示した．

Fig.13は伸びについて，Fig.12と同様に求めたもので，引張強さと逆の関係を示していることがわかる．

すなわち，伸びが大きくなるほど切削動力は減少しており，切削動力という観点においては，有利になる．

なお，被削材の機械的性質とドリルの摩耗，穴の拡大量および表面粗さの関係については，穴の入口の切削動力のような傾向は得られなかった．

４　結　　言

切削動力，ドリルの摩耗，穴の拡大量および表面粗さという観点から，製造工程ならびに熱処理の異なる被削材Ａ，Ｂ，Ｃ，Ｄ，ａ，ｂ，ｅの被削性について検討した結果，次のことが明らかになった．

（１）切削動力については，Ｃが最大で他の被削材においては，明確な差が認められなかったが，相対切削動力においては，Ａが最も有利で，次いでＢ，Ｃ，Ｄ，ａ，ｂ，ｅの順で不利になっており，鋳放しのままの方が被

削性は良い.

（2）ドリルの摩耗については，A，C，Dが有利でBが最も不利である.

（3）穴の拡大量については，Bが最も有利で，次いでA，D，C，e，b，aの順で不利になる.

（4）表面粗さについては，Aが最も有利で，次いでB，D，C，a，e，bの順で不利になる.

（5）ドリルの摩耗，穴の拡大量および表面粗さに対する被削材の機械的性質との明確な関係は認められなかった.

最後に，被削材の鋳造において㈱虹技に協力していただいたことを感謝する.

参 考 文 献

1)中江秀雄，清祐等：鋳物, 54, 6, 23(1982)
2)中江秀雄，清祐等：鋳物, 55, 10, 9(1983)
3)菊池千之：鋳物, 55, 8, 3(1983)

Machinability of Spheroidal Graphite Cast Iron in Drilling

Akihiro YAMAMOTO, Tadashi KISHIMOTO, Tadashi SHIMAZU,
Keiichi YAMANAKA *1 and Teruaki MIYAKE *2

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

*1 Technical Center for Machinery and Metals,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research
240-1, Aza-Fuke, Hirata, Miki-city, 673-04, JAPAN

*2 The Advanced Materials Processing Institute Kinki Japan,
Doi-cho, Amagasaki, 660, JAPAN

Cutting test of drilling spheroidal graphite cast iron is carried out for investigating its machinability. The seven types of workpieces are made in different manufacturing processes of heat treatment, inoculation and combination of ingredients of cast iron. Through holes are drilled with no cutting fluid and measurement of cutting force, drill wear, enlargement of holes and so on is done for evaluating machinability. The four "as cast" types of workpieces, excepting the one type, have better total machinability than the three "annealed" types. It is made clear that the improvement of machinability dose not appear inspite of adding the annealing process, and also that the workpiece, of which machinability is worse than those of annealed ones, has larger drill wear caused by its larger tensile strength and hardness than the other workpieces. The relationship between mechanical properties and machinability of workpieces has become clear.

KEY WORDS : Spheroidal graphite cast iron, Ductile cast iron, Drilling, Machinability, Annealing, Mechanical, properties.

兵庫県立工業技術センター研究報告書．No.6　平成8年版，p.29～34

干渉縞投影型モアレ法による三次元物体の高精度形状測定法

(1996年7月5日　受理)

松本哲也，北川 洋一，中里 一茂*1，峯本　工*2

モアレ法により，非接触で物体の三次元形状を高精度に測定する新しい手法を提案する．この方法では，レーザ光の干渉縞を２方向から物体表面に投影し，表面上にモアレ縞(等高線)を生成させてその立体形状を得る．干渉縞を縞と直角の方向にシフトさせることにより，モアレ縞の位相をシフトさせる．この位相シフト法により，モアレ縞間隔の1/30程度(最大５μm)の精度で測定することができる．実験では，可変抵抗の表面形状(最大凹凸190μm)を測定した．また，高さの異なる２つの段差物体を用い，本方法の測定精度の評価ならびに測定感度の可変性の検証を行った．提案する方法は，測定領域内に大きい凹凸と小さいそれとが混在している場合にも，１つのシステムで三次元形状測定が可能である．

キーワード：モアレ法，三次元形状計測，レーザ，位相シフト法，干渉縞

1　緒　　言

粗面物体表面にモアレ縞を生成させるモアレ法[1]，物体の三次元形状を非接触で簡易に測定できることから，実用化が進んでいる[2]．中でも，モアレ縞の位相をシフトさせて縞間の形状まで測定する方法[3]は，モアレ法の測定精度を大幅に改善させられるため，注目されてきた．しかしながら，この位相シフト法ではモアレ縞の間隔が固定であるため，さまざまな大きさの凹凸を有する物体の形状測定には適していなかった．

そこで我々は，レーザ光の干渉縞を物体面に投影する投影格子型モアレ法により，感度が可変となる位相シフト型モアレ法を提案する．また，提案する新手法により，表面の最大凹凸が190μmの電子部品の三次元形状を測定した結果を示す．

2　位相シフトの原理

投影格子型モアレ法では，モアレ縞を生成させるために１つないし２つの格子像を物体表面に投影することが必要である．ここでは，投影格子としてレーザ光の干渉縞を用いてモアレ縞を生成させる．干渉縞位相シフト法の原理をFig.１に示す．光強度分布が一様な２本の干渉縞ビームを，左右反対方向から入射角φで物体表面に投影する．ここで，２本の投影光中の干渉縞の方向は，y'軸に平行であると仮定する．モアレ縞は物体表面の高さにしたがって生成され，その高さ方向の間隔p_mは

$$p_m = \frac{p_i}{2\sin\phi} \qquad (1)$$

で表される．ただし，p_iは干渉縞の間隔である．生成されたモアレ縞はTVカメラにより撮像される．ある高さにおける輝度は，画像処理により次式に示すように一様になっていると仮定する[4]．

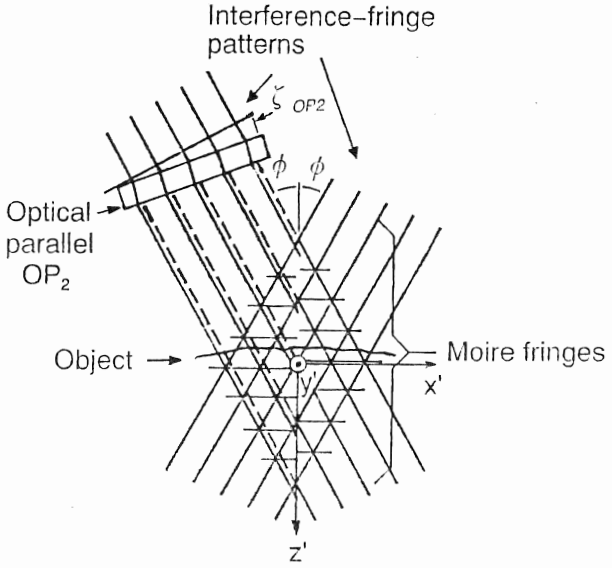


Fig.1 Principle of projecting interference-fringe patterns.

電子部
＊１　企画情報部
＊２　神戸大学工学部　　〒657　神戸市灘区六甲台町

$$I(x', y', z') = i_0\left(1 - \left|\cos\frac{\pi}{p_m}z'\right|\right) \qquad (2)$$

ここで，i_0は干渉計に入射するレーザビームの強度である．

ここで，物体の三次元形状を定量的に，かつ高精度に測定するため，投影ビームに対して以下に示す位相シフトを施す．まず最初に，１枚のモアレ画像を得る．以下この画像を初期画像と呼ぶ．次に，２つの投影ビームのうち一方の干渉縞の位相を，位相シフト量が２πに達するまでπ/(２l)(lは１以上の整数)ずつシフトさせ，４l枚のモアレ画像を得る．この位相シフトを行うため，平行平面基板OP_2を図に示すように一方の投影光の光路中に挿入し，適当な角度だけ傾けてゆく．今，投影光と垂直な平面からのOP_2の傾斜角をζ_{OP2}とし，十分小さいと仮定する．また，OP_2の屈折率をn_{OP2}，その厚さをt_{OP2}とする．平行平面基板OP_2を通過する投影ビーム中の干渉縞の位相シフト量$\Psi(\zeta_{OP2})$は次式で与えられる．

$$\Psi(\zeta_{OP2}) = \frac{2}{p_i}\left(1 - \frac{1}{n_{OP2}}\right)t_{OP2}\sin\zeta_{OP2} \qquad (3)$$

干渉縞の位相をシフトさせることにより，モアレ縞の位相も同量だけシフトされる．干渉縞の間隔p_iを250μm，屈折率n_{OP2}を1.52とした時の，傾斜角ζ_{OP2}に対するモアレ縞の位相シフト量$\Psi(\zeta_{OP2})$の計算結果をFig. ２に示す．

位相シフトされたモアレ縞の位相から，１枚目の画像におけるモアレ縞の位相が求められる．この位相をモアレ画像中の各画素について計算する．位相シフト$\Psi(\zeta_{OP2})$によって生じる，物体表面上のある点(X', Y')における輝度の変化をFig. 3に長い破線で示す．X', Y'は画像中の直交座標すなわち画素値であり，$J_n(X', Y')$(n=１，２,...，４l)は，４l枚のモアレ画像のうちn番目の画像中の画素(X', Y')における輝度値である．ただしFig. ３ではl=４としている．また，物体表面上の測定範囲がモアレ縞の1周期内に収まっていると仮定する．１枚目のモアレ画像における各画素のモアレ縞位相$\xi_1(X', Y')$は，測定値$J_n(X', Y')$を用いて二乗誤差が最小になるように式(２)をフィットさせ，その位相を算出することにより求める．この位相$\xi_1(X', Y')$は，次式に示すように物体の奥行きz'に対応している．

$$\xi_1(X', Y') = \frac{2\pi z'}{p_m} \qquad (4)$$

ここで，位相$\xi_1(X', Y')$のとり得る範囲は，$-\pi < \xi_1(X', Y') \leqq \pi$であると仮定すると，$\xi_1(X', Y') = 0$となる面からの物体表面の奥行きD(X', Y')は，初期画像中で各画素に対して次式で求められる．

$$D(X', Y') = \frac{\xi_1(X', Y')}{2\pi}p_m \qquad (5)$$

この計算結果から，凹凸がモアレ縞の１周期以内に収まる三次元物体の形状が求められる．もし凹凸がモアレ縞の１周期を越えている場合には，干渉縞の間隔p_iを大きくし，式(１)により，１周期以内に収まるようにp_mを大きくすれ

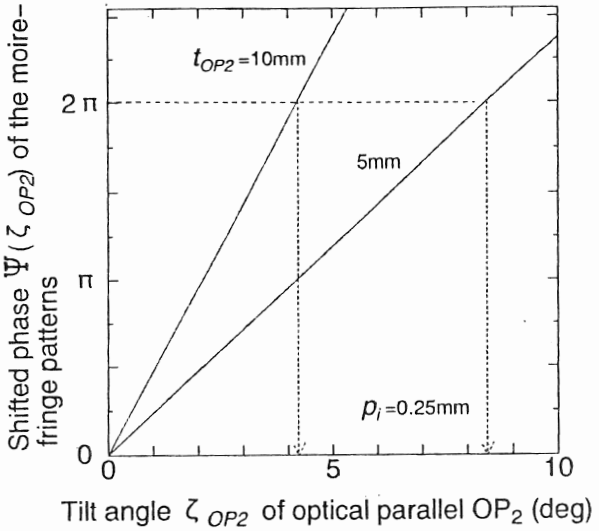


Fig.2 Moire-fringe's phase shift $\Psi(\zeta_{OP2})$ generated with tilting of optical parallel OP_2.

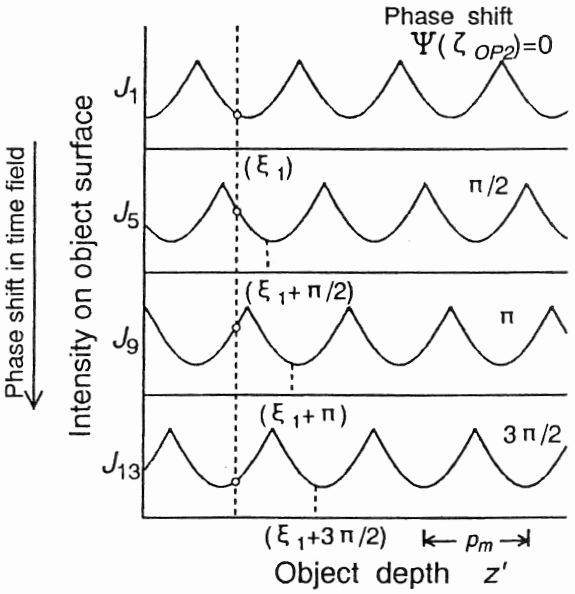


Fig.3 Changes of moire image intensity caused by the phase shift $\Psi(\zeta_{OP2})$.

ばよい.

3 装置の構成

干渉縞位相シフト法を用いた三次元形状測定装置の構成をFig. 4に示す. Arレーザ(波長λ=514.5nm, 最大出力800mW)からの出力ビームをレンズL_1, L_2および円形開口により直径30mmの平行ビームにする. このビームを, ビームスプリッターBS_1, BS_2および平面ミラーM_3, M_4から構成されるマッハーツェーンダー干渉計に入射させる. 干渉縞が現れない位置にビームスプリッターとミラーが置かれている初期位置から, ミラーM_4を角度ζ_{M4}だけ傾けると, 干渉計からの出力光に周期$\lambda/(2\zeta_{M4})$の干渉縞が生成される.

この干渉ビームはビームスプリッターBS_3によって2分割され, 斜め反対方向から物体に投影される. ドーフェプリズムを用いて, 2つのビーム中の干渉縞の方向を合わせている. モアレ縞の位相をシフトさせるため, 傾斜可能な平行平面基板OP_2を2本の投影光のうち一方の光路中に挿入している. 例として, $n_{OP2}=1.52$, $t_{OP2}=10$mmの平行平面基板OP_2を用いた場合, (3)およびFig. 2より, モアレ縞の位相を2πだけシフトさせるにはOP_2を$\zeta_{OP2}=4.2°$だけ傾斜させるとよいことがわかる. モアレ縞を含む入力画像は, TVカメラで撮像され, 画像処理装置に送られる.

先に述べたように, この入力画像からモアレ縞を得るには輝度の一様化処理[4]を行う必要がある. ここでは, 一様化処理を行うための投影格子の位相シフトを, 平行平面基板OP_1を用いて行った. 平行平面基板OP_1をマッハーツェーンダー干渉計中の2本のビームの一方の光路中に挿入し, 適当な角度だけ傾斜させて2本の投影ビーム中の干渉縞の位相をシフトさせる. シフトされる位相$\Phi(\zeta_{OP1})$は次式で表される.

$$\Phi(\zeta_{OP1})=\frac{2\pi}{\lambda}\left\{1-\sqrt{1-\left(1-\frac{1}{n_{OP1}}\right)^2\sin^2\zeta_{OP1}}\right\} \quad (6)$$

ここで, ζ_{OP1}:投影ビームの光軸に垂直な面からのOP_1の傾斜角度,

n_{OP1}:OP_1の屈折率,

t_{OP1}:OP_1の厚さ

である. 位相シフトにより得られた多数枚の画像から, 各画素で最も低い輝度を選択してゆくことで, 同一高さの輝度が一様となる[4]. 例として, $n_{OP1}=1.52$, $t_{OP1}=8$mmの平行平面基板OP_1を用いた場合, 式(6)より, OP_1を$\zeta_{OP1}=1.90°$だけ傾斜させると干渉縞の位相が2πだけシフトすることが分かる. 平行平面基板OP_1の傾斜は, コンピュータコントロールにより一定の角度ずつ行われる.

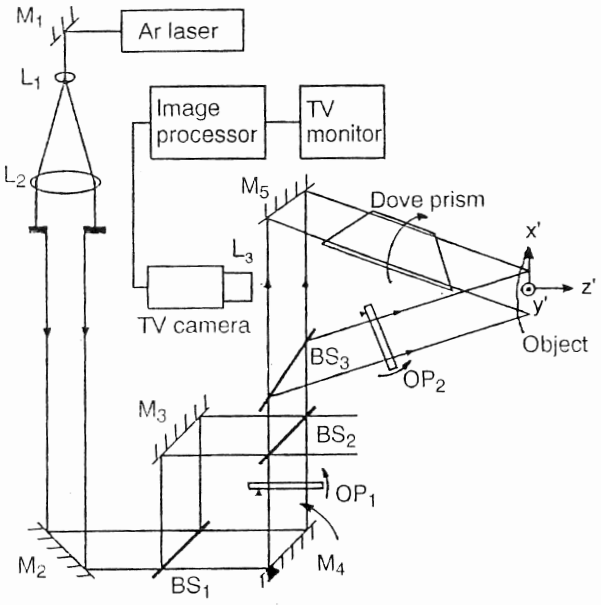


Fig.4 Schematic diagram of three-dimensional profile measuring system.
L_1,objective; L_2,collimating lens;
L_3,imaging lens; BS_1-BS_3,beamsplitters;
M_1-M_5,mirrors; and
OP_1 and OP_2,optical parallels.

4 三次元形状の計測方法

物体の三次元形状は, 以下の手順により測定される.

まず干渉計中のミラーM_4を適当な角度だけ傾斜させ, 物体表面の全ての点がモアレ縞の1周期内に含まれるように調整する. 平行平面基板OP_2は, $\Psi(\zeta_{OP2})=0$となる角度に設定されているものとする. この状態で, 干渉縞の位相がπだけシフトされるまで平行平面基板OP_1を少しずつ傾斜させ, その間に15枚程度の画像を入力し, 画像処理装置に取り込む. その後一様化処理により, 画像処理装置で1枚目のモアレ画像$J_1(X', Y')$(初期画像)が生成される. 次に, 平行平面基板OP_2をある角度だけ傾斜させてモアレ縞の位相をπ/(21)だけシフトさせ, 上述の手順を繰り返し, 2枚目のモアレ画像$J_2(X', Y')$を得る. このようにして, 一様化処理を繰り返して41枚のモアレ画像$J_1(X', Y')$～$J_{41}(X', Y')$を得る. これら41枚のモアレ画像を用い, 二乗誤差が最小になるように式(2)をフィットさせ, 初期画像の各画素におけるモアレ縞の位相が求まり, 式(5)から物体の三次元形状を求められる.

この手法の特長は, モアレ縞の間隔, すなわち奥行きの

測定範囲を所期の値に簡単に設定できることである．もし物体表面の大まかな最大凹凸がわかっているならば，その値より少し大きい値にモアレ縞の間隔を設定すると，最も高精度な測定結果が得られることになる．

また，もしFig．４中の干渉計に振動が加わっても，斜め２方向から物体に投影している干渉縞は同方向に同一距離だけ移動するため，生じるモアレ縞のz'方向の位置が変化しない．そのため，干渉縞を組み込んでいるにもかかわらず振動の影響を受けにくい．

5　実験結果および考察

本位相シフト法の有用性を確認するため，以下に示す２つの実験を行った．

まず，三次元形状測定の性能を調べるため，白色直方体の可変抵抗表面の三次元形状を測定した．測定に用いた可変抵抗をFig．５に示す．Arレーザの出力は40mWに設定した．平行平面基板OP_1，OP_2は２章で例示したタイプのものを用いた．また，結像レンズL_3にはF=1.2の一眼レフ用レンズを用いた．視野内における可変抵抗表面の最大凹凸は，電気マイクロメータ(Feinprüf社製の　Militron　Type1202)を用いた測定値では約190μmであったのでモアレ縞の間隔p_mを278μmに設定した．この設定では，17本の干渉縞が幅9.8mmの抵抗表面に含まれることになる．また，l=４に，すなわち入力するモアレ画像の枚数を16に設定した．

$\Psi(\zeta_{OP2})=0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$における可変抵抗表面のモアレ画像をFig．６(a)～(d)に示す．可変抵抗表面のすべての位置で，位相のシフトに従って輝度が周期的に変化していることがわかる．Fig．５に示す可変抵抗表面上の点p_1, p_2における，位相Ψの変化に対するモアレ画像の輝度J(X', Y')の測定結果をFig．７に示す．16点のうち数点で測定誤差が大きくなっているが，Fig．３に示す波形と類似の結果が得られていることがわかる．また，可変抵抗表面の三次元形状

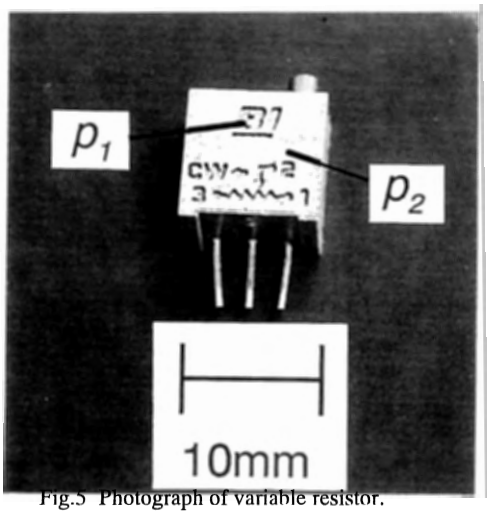


Fig.5　Photograph of variable resistor.

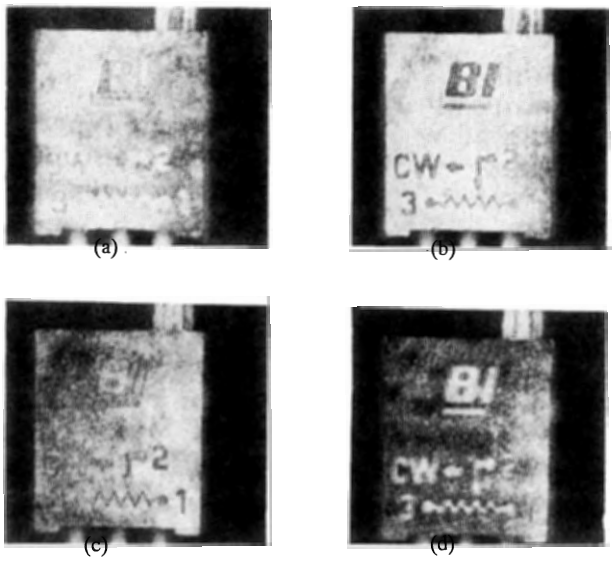


Fig.6　Moire images on the coin surface at various values of phases $\Psi(\xi_{OP2})$.
(a)Ψ=0 (b)Ψ=π/2 (c)Ψ=π (d)Ψ=3π/2

測定結果をFig．８に示す．見やすくするため，表面の凹凸を逆に表示している．文字部分のくぼみと平坦な形状が測定できていることがわかる．

次に，感度が可変であることを実証するため，また測定精度を定量的に評価するための実験を行った．実験では，ステンレス鋼製の２種類の段差試料の形状を測定した．測定に用いた２種類の段差試料の大きさは15mm×15mmであり，その中央部の段差は，電気マイクロメータを用いた測定値では48μmと198μmであった．そこで，モアレ縞の間隔p_mはそれぞれ160μmと300μmに設定した．断面形状の測定結果を

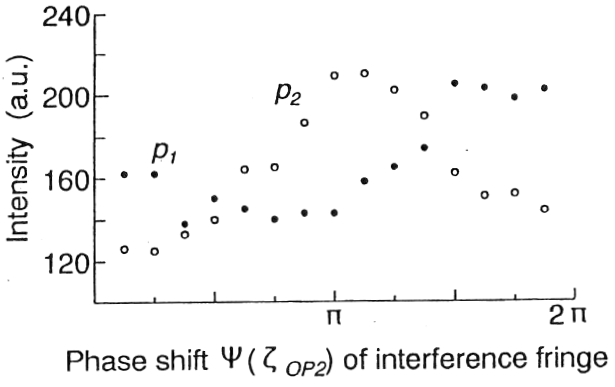


Fig.7　Measured values of moire image intensity $I(X', Y')$ at points p_1 and p_2 indicated in Fig.5 versus the shifted phase Ψ.

Fig. 9 (a)およびFig. 10(a)に点で示す．また，触針式表面粗さ計(東京精密(株)製のSurfcom Model 60A)を用いて同じ断面の形状を測定した結果をそれぞれFig. 9 (b), Fig. 10(b)に示す．Fig. 9 (a)およびFig. 10(a)から段差の値を求めて測定精度を評価するため，4つの平坦な部分のそれぞれに最小二乗法を用いて直線をあてはめた結果を，Fig. 9 (a)およびFig. 10(a)に実線で示す．あてはめた直線の標準偏差は$p_m/30$以下であった．また，これらの直線から段差を求めた結果，それぞれ52.5μm，191.2μmとなった．これらの値は，上述した電気マイクロメータによる測定値とそれぞれ4.5μm，7.8μmだけ誤差がある．これらの誤差は，それぞれ$p_m/36$，$p_m/38$に相当する．これらの結果から，物体の凹凸の範囲によってモアレ縞の間隔を広い範囲にわたって変えられ，奥行きの測定精度は従来の位相シフト法[3](測定精度は$p_m/35$)と同等かそれ以上であると結論づけられる．

Fig. 6に示す1枚のモアレ画像を得るのには，約0.5s(=1/30s×15フレーム)を要する．よって，三次元形状の測定に要する時間は，平行平面基板OP_2を傾斜させる時間や16枚のモアレ画像から三次元形状を計算する時間を除くと，約8s(=0.5s×16画像)となる．

次に，結像レンズL_3の光軸方向の測定範囲について考察する．奥行き方向の最小の測定範囲p_{min}は，主として結像系の倍率によって決る．今回行った実験では，干渉縞の1周期p_iが入力画像中で4画素より小さい場合には，モアレ画像を得ることは困難であった．水平な面に1周期あたり4画素の干渉縞によって，間隔p_m=48μmのモアレ縞が生成される．よって，最小の測定範囲p_{min}は48μmであると結論づけられる．

一方，測定範囲の最大限界は，理論的には求められない．しかしながら実験上は，干渉縞の間隔が大きくなるにした

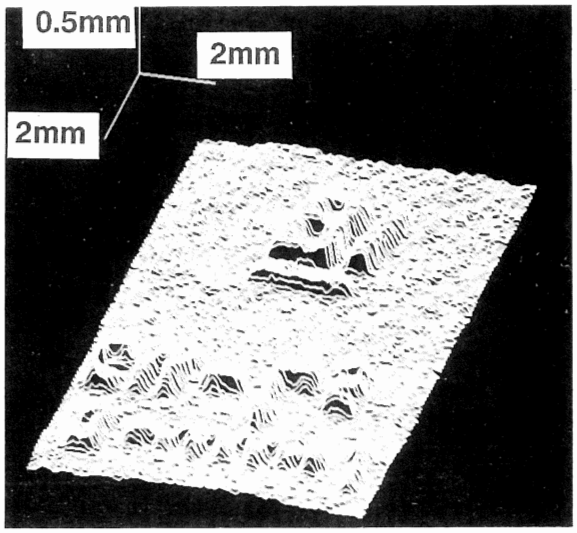


Fig.8 Reconstructed three-dimensional profile of the variable resistor shown in Fig.5. To ease a problem in visibility, the surface depth is displayed reversely.

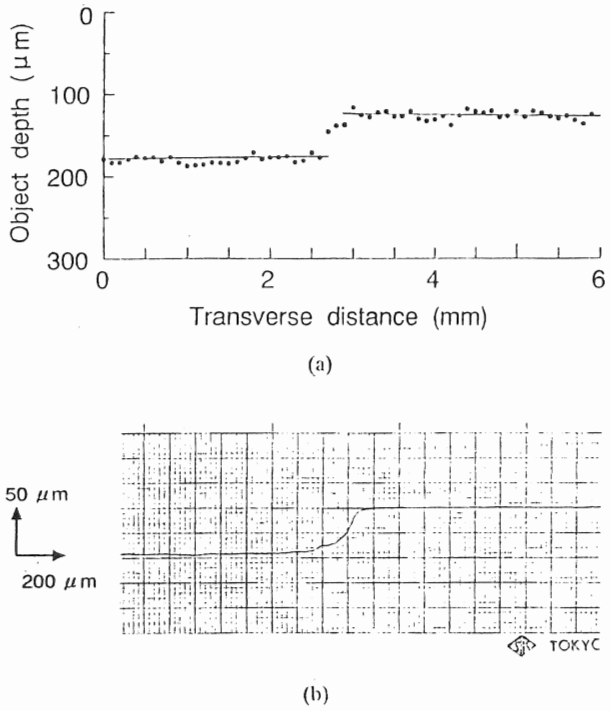


Fig.9 Measured results of sharp drop with 48μm difference in level. (a) step profile reconstructed from phase-shifted moire images and (b) profile measured with laser roughness sensor.

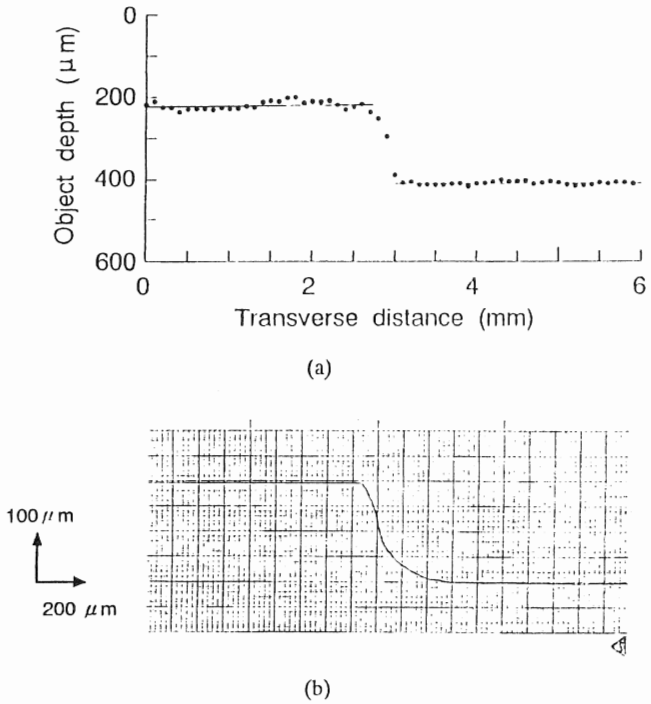


Fig.10 Measured results of sharp drop with 198μm difference in level. (a)step profile reconstructed from phase-shifted moire images and (b)profile measured with laser roughness sensor.

がって，光学素子の歪みによって干渉縞の歪みが大きくなってゆく．この歪みが測定される位相$\xi_1(X', Y')$の値に影響を与える．今回の実験では，干渉縞の間隔が500μmを超えると，形状測定が困難であった．

6 結　論

レーザ光の干渉縞を2方向から物体表面上に投影し，その干渉縞の位相をシフトさせるモアレ法を提案した．この方法を用いると，測定物体の凹凸がモアレ縞の１周期以内に収まっている場合，その三次元形状を高精度に測定できる．実験では，白色表面の可変抵抗の高精度な形状測定を行えることを示した．測定可能な物体のサイズは，x, y方向に最大で30mmφ，z方向に最大で500μmであった．本方法は干渉縞を用いる方法であるにもかかわらず，振動の影響を受けにくい特長を有する．

また，レーザ表面粗さ計による測定結果と対比させ，本位相シフト法の形状測定誤差が奥行き方向にモアレ縞間隔の1/36(モアレ縞間隔160μmに対して誤差4.5μm)　以下であり，高精度な計測手法であることを実証した．モアレ縞の間隔は，表面の最大奥行きによって160μmから300μmまで変化させることができた．従来の位相シフト法では位相が２πを越える場合に位相の接続をしなければならなかったが，ここで提案した方法では，縞間隔を可変にすることで，この問題を回避できる．

参 考 文 献

1)H.Takasaki,Appl.Opt.,9,(1970),1467.

2)M.Suzuki and M.Kanaya,Opt.Lases Eng.,8,(1988),171.

3)T.Yoshizawa and T.Tomisawa,Opt.Eng.,32,(1993),1668.

4)T.Matsumoto, et.al.,Opt.Eng.,31,(1992),2668.

High-Precision 3-D Profile Measurement Using Projection Moire Topography

Tetsuya MATSUMOTO, Yoichi KITAGAWA, Kazumo NAKAZATO*1, and Takumi MINEMOTO*2

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

*1 Planning and Information Department,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research

*2 Department of Computer and Systems Engineering,
Kobe University,
Rokkodai-cho, Nada, Kobe 657, JAPAN

We propose a new method for precisely measuring three-directional prifiles of objects with phase-shift moire topography. In this method, a set of interference fringes made by using a Mach-Zehnder interferometer and a Dove prism is projected on an object surface to generate moire fringes. The interval between the moire fringes can be easily changed in a range of 160～300μm and we can realize sensitivity-variable moire contouring. Also, the phases of the moire-fringe pattern are easily changed by shifting one of the interference fringe patterns and the depth at each point on the object are computed with a high accuracy from the several moire-fringe patterns with different phases. Although the interferometer is used in the system, the setup is robust against vibrations.

KEY WORDS : Moire topography, Three-dimensional profile measurement; Interference fringe, Phase-shift method , Laser.

兵庫県立工業技術センター研究報告書，No.6　平成８年版，p.35～39

析出硬化型ステンレス鋼の衝撃特性に及ぼす時効処理の影響

（1996年9月13日　受理）

後藤浩二，池田裕樹*1，林　行信，西岡敏明，泉　久司*2

析出硬化型ステンレス鋼の衝撃特性に及ぼす時効処理の影響を調べるため，SUS630鋼を真空高周波炉で溶製し，均質化処理後固溶化処理した試料について種々の温度で時効処理を施し，衝撃試験などを行った．その結果，SUS630鋼は600～800Kで著しい二次硬化現象を示し，723K，1ksで最高硬さを示した．これは，残留オーステナイトの分解によるマルテンサイト化と微量のCrが影響しているものと考えられる．衝撃特性は時効温度を高くすることにより低温における機械的特性が改善され，70度高い時効温度で処理した材料の脆性遷移温度は90度低下した．SUS630鋼の強靭化の観点からみると過時効処理の方が低温における靭性に優位であるとの知見を得た．

キーワード：析出硬化型ステンレス鋼，時効処理，高温硬さ，二次硬化，衝撃特性，脆性遷移温度

1　緒　　言

近年，機械要素は使用温度，雰囲気および応力状態がますます過酷化する傾向の中で，メンテナンスフリー化への要求のため高耐食，高強度の両特性を兼ね備えたステンレス鋼が各分野から要望されている．一般には，高温での機械的性質，耐食性に優れている析出硬化型ステンレス鋼が適用される例が多い．この鋼種は時効処理により析出硬化することで高強度が得られ，三元系状態図における準安定オーステナイト範囲に存在する．しかしながら，この範囲は狭く複雑であるため，組成の微妙な変化により性質が大幅に変化する．

析出硬化型ステンレス鋼の衝撃特性に与える時効処理の影響は，オーステナイト系[1-3]について報告されているが，マルテンサイト系では時効処理の影響についての報告が見あたらない．そこで，マルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼（SUS630鋼）の衝撃特性に及ぼす時効処理の影響を明らかにするため，時効処理温度を変化させた材料について衝撃試験などを行い検討した．

2　実験方法

供試材は真空高周波炉で溶製し，1423Kで均質化処理後，約40mmのブロックから直径20mmに熱間鍛伸した．さらに 1323Kで1.8ks加熱し，水冷却による固溶化処理したものを基準材とした．供試材作製のフロー図をFig. 1にその化学組成をTable 1に示す．時効処理は 673～823Kに3.6ks加熱し，水冷却した．

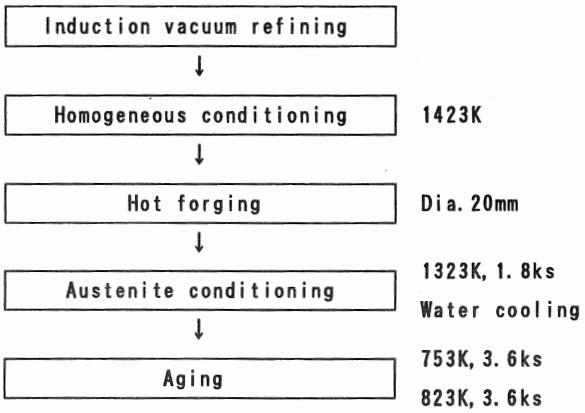


Fig.1　Flow chart of manufacturing 630 type stainless steel.

Table 1　Chemical compositions of 630 type stainless steel.

(mass %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.053	0.19	0.86	0.018	0.001	4.71	15.68

Mo	Cu	Al	Nb	O	N
0.10	3.30	0.001	0.30	0.0149	0.0186

機械金属工業指導所
＊1　山陽特殊製鋼（株）〒672　姫路市飾磨区中島3007
＊2　福井工業大学　〒910　福井市学園3-6-1

高温硬さは，真空中で電子ビーム加熱による昇温と電流制御による反発力を利用した荷重の負荷によりビッカース硬さの測定を行った．

熱分析では直径２mmの円柱に研磨した試料を使用し，示差熱分析（DTA）と熱重量測定（TG）の同時測定を行った．この際の昇温速度は10K/sで，N_2ガス中で測定した．

衝撃試験は 3X10X55mmのＶ型切欠材を用い，最大容量49Nmの計装化シャルピー衝撃試験機により，常温～液体窒素温度範囲で実施した．さらに，試験後の破面は光学および走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した．さらに，エネルギー分散型Ｘ線マイクロアナライザ(EDS)により点分析を行った．

3　結果と考察

3．1　高温硬さ試験

SUS630鋼は時効温度範囲がかなり幅広いため，時効後の機械的特性値のばらつきが比較的大きい．そこで，時効温度による硬化挙動を調べるため，固溶化処理した材料について加熱速度0.422K/ｓ一定のもとに昇温し，常温から 973Kの温度範囲における高温硬さを測定した．その結果をFig. ２に示す．

昇温とともに固溶化処理した材料の硬さはゆるやかに低下するが，650K付近から顕著な二次硬化を示し，750K前後から急激に軟化した．このような二次硬化は高速度工具鋼の焼もどし過程やSUS630鋼の溶接後の熱影響部で見られる．高速度工具鋼の焼もどしによる２次硬化は炭化物の析出によるものであり[4]，SUS630鋼の溶接後の熱影響部で見られる硬化は，Cuリッチ相の析出[5]に起因する．しかし，これらの変化は焼もどし後や溶接後の室温における硬さであるのに比べ，Fig. ２の変化は昇温状態で生じた高温硬さの変化である．さらに，SUS630鋼はMo，Ti，Alなどの炭化物生成元素をほとんど含有していないにもかかわらず600～800Kの高温域で二次硬化現象がみられた．そこで，二次硬化が認められた温度域で，高温硬さに及ぼす加熱時間の影響について検討した．その結果をFig. ３に示す．

673Kでは約400s間の加熱で硬化が始まり，10ks間の加熱でもなお硬化していた．また，723Kでは１ks間の加熱により最高硬さ365HV0.2に達した．一方，最高硬さを示した温度723Kよりも高い753Kおよび823Kの加熱では，加熱時間とともに滑らかな軟化挙動を示し，二次硬化挙動は 750K付近を境にしてそれより高い温度域では認められなかった．

SUS630鋼の硬化機構は基質を固溶化処理でマルテンサイト変態させ，時効処理で硬化する[6]．しかし，析出硬化させる元素を多く含有しておらず，むしろCrが炭化物を形成すると考えられるが，炭化物形成に必要な炭素含有量も少なく，クロム炭化物を形成しても析出量は少ないと考えられる．SUS630鋼の時効後の組織を光学顕微鏡で観察したが，顕著な析出物は認められず微細なマルテンサイト組織を呈していた（Fig. ４）．

また，シェフラーの状態図[6]から推定するとTable１に示す630鋼の組織はマルテンサイト単相でなく，マルテンサイトとオーステナイトにδフェライトを10％含有する組織となるが，金属組織から明らかなように顕著なδフェライトは見あたらなかった．しかし，このδフェライトは，Mf点(マルテンサイト変態が終了する温度)を低

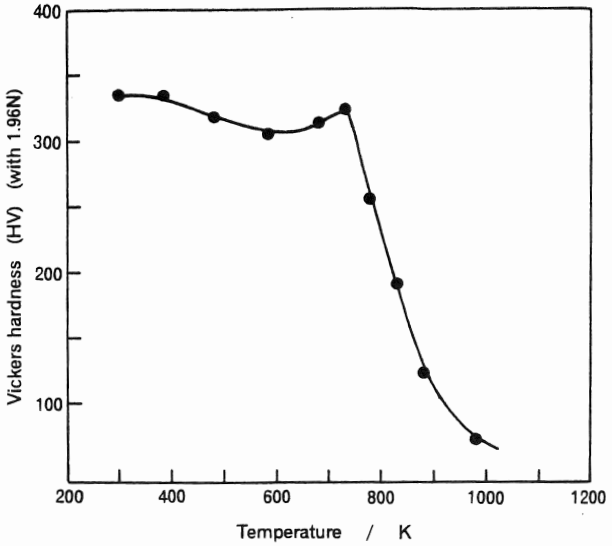


Fig.2　Vickers hardness at elevated temperature of 630 type stainless steel.

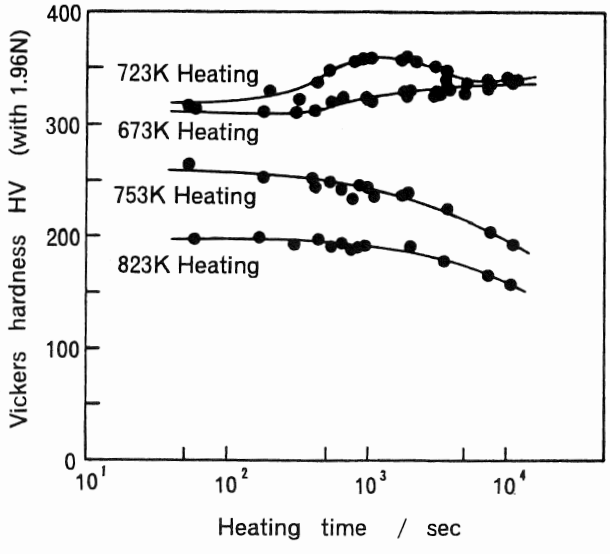


Fig.3　Change in age-hardness on heating time of 630 type stainless steel.

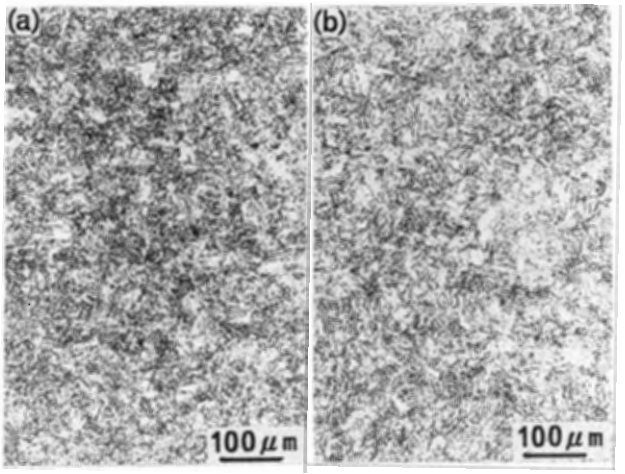


Fig.4 Structures of aged 630 type stainless steel.

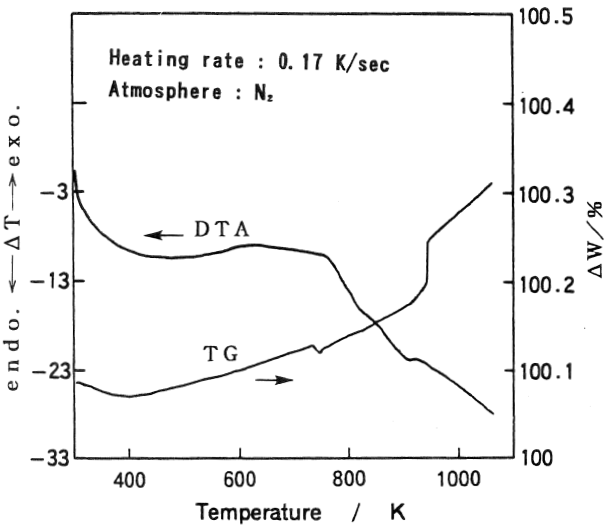


Fig.5 DTA-TG curves for austenite conditioning of 630 type stainless steel.

下させるため，熱処理後にオーステナイト相が残留している[6]ものと推定される．

このようにSUS630鋼の二次硬化現象は固溶化処理で完全にマルテンサイト変態しなかった残留オーステナイトが分解してマルテンサイト化したことに起因するほか，時効処理によるCu-richな微細析出相の生成が影響している[6]ものと考えられる．

3．2 DTA-TG変化

加熱温度723K付近の二次硬化挙動を検討するため，固溶化処理したSUS630鋼を用いて 示差熱分析(DTA)と熱重量法(TG)で調べたDTA-TG曲線をFig. 5示す．

TG曲線は温度とともに徐々に上昇したが，DTA曲線には600～800K付近に発熱反応と思われる連続したピークが現れた．このDTA曲線における600～800K付近のピークはFig. 2に示す二次硬化と対応していることから，残留オーステナイトの分解によるマルテンサイト化に起因した反応と考えられる．また，TG曲線の変化については窒素ガス雰囲気中に含まれる微量の酸素により生じた酸化による重量増と考えている．

3．3 衝撃試験

SUS630ステンレス鋼の時効温度が，いわゆる748K脆性を生じやすい温度付近のため，時効処理の適否の判定には衝撃値による評価が最も適している．そこで，一般に時効処理に適用される温度の753Kで3.6ks時効した材料とそれよりも70度高い823Kの温度で3.6ks時効した過時効材料について80K～常温の温度範囲で衝撃試験を行った．測定した低温衝撃値の変化をFig. 6に示す．実線はシャルピー衝撃値の変化であり，点線は衝撃後の破面観察から求めた脆性破面率(脆性破面と延性破面の面積比)の変化である．衝撃値は753Kおよび823K時効材ともに

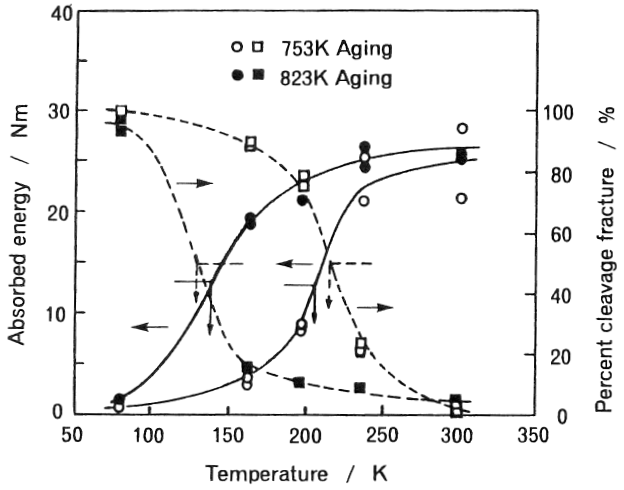


Fig.6 Transition temperature and percent cleavage fracture of 630 type stainless steel aged at 753K and 823K.

試験温度の低下にしたがって減少した．逆に脆性破面率は温度の低下とともに高くなり，両者は比較的よく対応した変化を示した．753K時効材と823K時効材での強度は室温付近では大差ないが，低温になるほど強度に変化が現れ，遷移温度は753K時効材では216K，823K時効材では128Kと低温側に大幅に移行し，時効温度を70度高くすることにより，遷移温度が約90度低下することがわかった．また，163Kでの衝撃値は約5.5倍に増加し，靭性が改善された．

12%以上のCrを含むステンレス鋼を770K付近で長時間加熱すると常温での硬さが増加し，伸びが減少して靭性が低下する[6]．この現象は748K脆性と呼ばれているが，

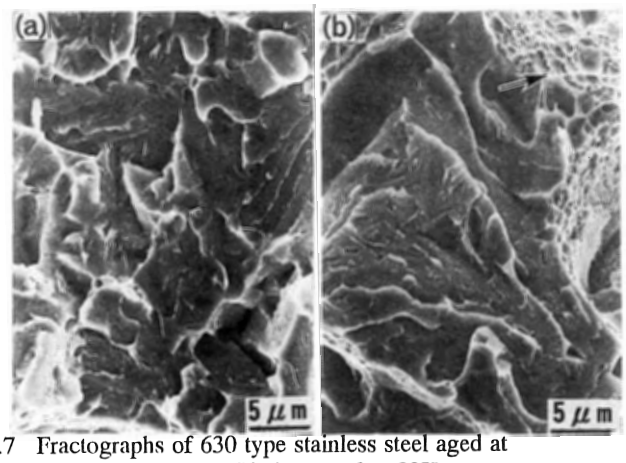


Fig.7 Fractographs of 630 type stainless steel aged at 753 K(a) and 823K(b), impacted at 80K.

この748K脆性温度が630鋼の時効処理温度とほぼ同じであり，時効処理することで材料が脆化することが懸念される．しかし，Fig. 6の衝撃値の変化は748K脆化とは関係なく，良好な低温特性を示している．

強靭化の観点からみると，若干過時効処理した材料の方が低温における靭性に優れている．このように，SUS 630鋼は，時効処理条件を変化させることにより靭性値を大幅に改善できることが明らかになった．

3．4　破面観察

それぞれの時効材について各温度で試験した衝撃破面をＳＥＭで破面観察した．一例として，Fig. 7 (a), (b)に80Ｋで衝撃試験した753Ｋと823K時効材の衝撃破面を示す．753K時効材ではリバーパターンが認められた．その き裂は粒内で進展しており，全面がへき開破壊をしている．これは，Fig. 6の脆性破面率がほぼ100％であることからも予想できる．823K時効材にはへき開破面の中に部分的にディンプル模様（図中の矢印）が混在しており，80Kでも微視的には完全な脆性破壊をせず，部分的に延性が認められた．

一方，Fig. 8に見られるように試験温度 300Kで衝撃試験した破面には多数のディンプルパターンが確認され，かなり塑性変形して破壊した痕跡が認められた．このディンプルの中心部には約２μmの球状析出物がみられ，エネルギー分散型Ｘ線マイクロアナライザで点分析するとＣrを主体とする析出物であり，クロム炭化物と推定された．

クロム炭化物の析出はオーステナイト系ではひずみエネルギーの小さい粒界に優先的に起こるが，析出処理を行うと転移上などの粒内析出も起こるようになり，この炭化物は基質と結晶的には整合関係にある[7]．

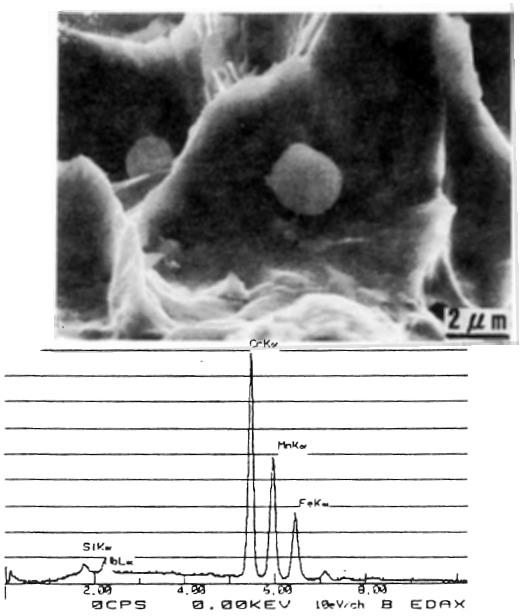


Fig.8 Fractographs and EDS pattern of 630 type stainless steel aged at 753K, impacted at 300K.

4　結　　論

SUS630鋼の時効温度を変化させたときの高温硬さ，衝撃特性を検討し，得られた結果を以下に示す．

1) この材料の高温特性は600～800Kの温度範囲で顕著な二次硬化挙動を示す．

2) 二次硬化は，723K，1ks加熱で最高硬さを示した．これは，残留オーステナイトの分解によるマルテンサイト化による硬化と考えられる．

3) 過時効状態で時効処理することにより遷移温度が大きく低下し，低温靭性が改善される．

4) 過時効状態では80Kで衝撃試験した破面に約10％の延性領域が存在する．

参 考 文 献

1) D. A. Semior, R. Havel and B. K. Neala, Mater. Sci. Technol., 5, 1090(1986).

2) 由利哲美, 長井寿，石川啓介，低温工学，25, 35(1990).

3) K. G. Samuel, P. R. Sreemivasan and P. Rodrigenz, J. Nucl. Mater., 150, 78(1987).

4) 田村今男，泉　久司，伊佐重輝，朝倉書店，鉄鋼材料学，(1981), p. 152.

5) 井川　博，新　成夫，吉川光明，三次徹，深田宏，溶接学会誌，39, 761(1970).

6) ステンレス協会編, ステンレス鋼便覧(第３版), (1995), p. 128, 642, 817, 1034.

7) 篠田隆之，田中良平，日本金属学会報，11, 180(1972).

Effects of Aging Treatment on Impact Property of Precipitation Hardening Stainless Steel

Kohji GOTOH, Hiroki IKEDA [*1], Yukinobu HAYASHI, Toshiaki NISHIOKA, Hisashi IZUMI [*2]

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

*1 Sanyo Special Steel Co., Ltd.
3007, Nakashima, Shikama-ku, Himeji, 672, JAPAN

*2 Fukui Institute of Technology
3-6-1, Gakuen, Fukui, 910, JAPAN

The hot hardness and impact property of precipitation hardening stainless steel (SUS630 steel), which was aged at various temperatures in the range of 673 ~ 823K, has been studied by means of hot hardness tester, thermal analysis (DTA-TG) and instrumented charpy impact tester. The hot hardness of SUS630 steel exhibited considerable secondaryhardening in the range of 600 ~ 800K and reached to the maximum hardness(365HV0.2) at 723K, with 1ks heating.

This considerable hardening shoud relate to martensite transformation caused by the decomposition of retained austenite and to containing of small amount of Cr atom.

The impact properties at low temperature were improved by aging at higher temperature. For example, the transition temperature was decreased by 90 degree with increasing 70 degree of aging temperature. Therefore the overaging treatment of SUS630 steel is effective to the improvement of toughness at low temperature.

KEY WORDS : Precipitation hardening stainless steel, Aging treatment, Hot hardness, Secondary hardening, Impact property, Cleavage transition temperature

兵庫県立工業技術センター研究報告書，No.6　平成８年版，p.40～46

ゼラチンの製造における節水技術

（1996年7月8日　受理）

隅田　卓，有馬純治，角田和成，杉田正見

ゼラチンの原料であるにべの水洗工程の節水技術を開発する目的で，二重槽型水洗機を用いてバッチ（回分）法による水洗を検討した．水洗水中の汚濁物質として，酸・アルカリ・塩類などの溶存物質と，脂肪・微細な皮片などの懸濁物質に注目した．水洗初期の排水は汚濁物質で飽和していると考えられた．すべての排水が飽和の汚濁度になるまで反復使用されれば，必要な水洗用水は最少量となる．蒸発残留物を汚濁物質とみなして必要水量を試算すると，にべ１kgあたり12.3*l*となり，製品トンあたり約100ｔとなった．さらに，水洗の自動化システム構築の基礎資料を得るために，ｐＨ，電導度，および透視度と，汚濁物質濃度との相関関係を検討した結果，ｐＨは各操作段階と，電導度はカルシウム分と，透視度の逆数は有機物質との間にそれぞれ相関が認められ，これらを水質のモニタリングに使用できることがわかった．

キーワード：　にべ，ゼラチン，水洗，汚濁指標間の相関性，節水

1　緒　　言

ゼラチンの原料は動物の皮や骨などのコラーゲンたん白である．皮革製造の準備工程で，原皮を水戻しして脱毛石灰漬けしたのち二層に分割し，銀面側は銀付革，肉面側は床革またはゼラチンの製造に使用される．ゼラチンの原料にされるものを“にべ”(glue stock)と呼び，脂肪などの不純物の少ないものから，上にべ，中にべ，下にべとランク分けされている．ゼラチンの抽出の前処理として，にべの水洗が行われ，現状では製品トンあたり350～400ｔの大量の水が使用されている．

にべの水洗工程はたんなる水洗だけでなく，数日～２，３ヶ月の長期の石灰処理工程も含まれている．水洗の目的は，脂肪，付着ごみ，無機イオンなどの除去によるコラーゲンの精製，および石灰処理によるゼラチンの品質や収率の向上を図ることである．しかし，コラーゲンの精製に関しては，ごみと溶解塩類の除去が主要な目標となっているのが実情である．その理由は，にべ中の脂肪や結合イオンの完全な除去は困難であり，脂肪はゼラチン抽出工程で浮上分離でき，結合イオンはゼラチン抽出液の精製工程で除くことができるので，これらを水洗工程で完全に除去する必要性もないことによると考えられる．　本研究では原料水洗における水洗水の汚濁状況およびにべの残留不純物量の変化を検討した．つぎに，節水目標の設定の指針にするために，汚濁物質の飽和濃度（極限汚濁度）から最小必要水量を試算した．さらに，水洗工程の自動化システムの構築のために，水洗水の汚濁度の各種の指標と，ｐＨ，電導度，透視度などのモニタリング項目との相関性を検討した．

皮革工業指導所

2　実験方法

にべの水洗は，工場ではビーターと呼ばれる，かく拌装置を備えた小判形のコンクリート槽を使用して，連続水洗とバッチ水洗を併用した方法で行っているが，本研究では節水技術を検討するためバッチ水洗方式を採用した．

2．1　材　料

実験には，ゼラチン製造企業から提供された上にべを使用した（本報では以後“にべ”と表記する）．これは北米産成牛皮のにべで，約10cm大に切断されている．厚さや固さ，組織の緻密度などはまちまちで，できるだけよく混合して，性質が平均化するよう考慮した．しかし分析試料は少量で済むため平均的な組成を求めることは困難であった．特に，脂肪分のばらつきは大きく，２倍くらいの差が見られることもあった．数点のにべの分析値の平均をTable　１に示す．カルシウムおよびナトリウムの分析値から求めた灰の推定組成を付記した．

Table 1 Composition of glue stock(upper grade).

Present state			
Moisture	76.9 %		
Dried material			
Hide substance	79.2 %		
Total fat	11.5 %	Free fat	8.3 %
		Combined fat	3.2 %
Ash	9.2 %	$CaCO_3$*	7.2 %
		NaCl*	2.0 %

* Estimated from the analyzed valucs 3.5 % as Ca and 0.8 % as Na.

2．2　水洗装置

水洗装置には二重槽型水洗機（大進洗機株式会社製）DSK-1型を使用した．装置の概要をFig．1に示す．内ドラムは内径58.5cm，幅50cmのステンレス製で液が流通するよう直径0.8cmの円孔が縦方向1.8cm，横方向３cm間隔で設けられ，内容物を出し入れするための26.5×46.5cmの蓋が付属している．外水槽は幅60cm，深さ76cmの鋳鉄製でドラムを覆う蓋が付属する．30秒間を１サイクルとして，正転逆転それぞれ7.5回転づつ交互に繰り返す．

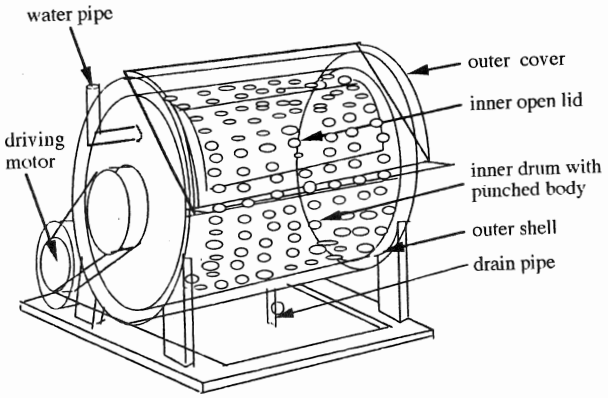


Fig.1 Perspective view of double chamber washing machine.

2．3　水洗実験

にべ10.0kgを用いて各回水道水50.0kgを加えてTable２に示す処方により水洗を行った．採取した水洗水試料は各500ml，にべ試料は約250gとした．

2．4　分　析

採取した水洗水中には皮片を主とする種々の大きさの懸濁粒子が多数あり，これらを除くために２mmのメッシュでろ過した液を分析に供した．

水洗水について，ｐＨ，温度，透視度，電導度，ＣＯＤ，蒸発残留物はJIS K0102 工場排水試験方法により測定した．皮質分はケルダール法による有機態窒素量にコラーゲンの係数（5.62）を乗じた数値とした．灰分はJIS K6550 .革試験方法により行い，カルシウム分は灰を塩酸に溶解しキレート滴定法により求めた．脂肪分の分析も試みたが，ｎ－ヘキサンによる抽出のさい白色懸濁液層が水を伴って溶媒層に混入し，脂肪分の分析ができなかった．そこで水洗水の脂肪分は，３．１項で述べるように蒸発残留物から皮質分と灰分を差し引いた量とした．

にべの組成の検討や，脂肪分の分析法については，当

Table 2 Recipe of the washing of glue stock.

Reaction time/h	Sample No. water	hide	Operation
		1	
Preliminary washing 1			Water, continuous drumming
0.17	1		Sampling
0.5	2		Sampling
1	3		Sampling
2	4		Sampling
3	5		Sampling, drain off
Preliminary washing 2			Water, continuous drumming
1	6		Sampling
2	7		Sampling
3	8	2	Sampling, drain off
Liming			Water, $Ca(OH)_2$ 100g,
1	9		Drumming for 1h, sampling
15.5	10		Drumming for 0.5h, sampling
17	11	3	Drumming for 1h, sampling
88	12	4	Sampling, drain off
Deliming 1			Water, drumming for 1h
1	13		Sampling, drain off
Deliming 2			Water, drumming for 1h
1	14		Sampling, drain off
Deliming 3			Water, drumming for 1h
1	15	6	Sampling, drain off
Neutralization			Water, H_2SO_4 22.0g, Continuous drumming
0.17	16		Sampling
0.83	17		Sampling
1.83	18		Sampling
2.83	19		Sampling
4	20	7	Sampling, drain off
Finishing			Water, Drumming for 0.5h
1	21		Sampling
20	22		Drumming for 0.5h, sampling
44	23		Drumming for 0.5h, sampling
63	24	8	Sampling, drain off

皮革工業指導所の研究報告など[1-6]を参考にした．

にべについては，平均的な皮片を集めて１cm角に細切し，40℃，ついで102℃で乾燥して恒量にした後，これをよく混合したものから試料を採取し，皮質分，脂肪分，灰分，カルシウム分，ナトリウム分を分析した．皮質分，脂肪分，および灰分はJIS K6550 により分析した．この方法で求められた脂肪分はいわゆる遊離脂肪分である．さらに残さの塩酸分解とｎ－ヘキサン抽出による脂肪分（結合脂肪分）も分析したが，結合脂肪分は分析値がばらついて議論できるデータが得られなかった．カルシウムとナトリウムは，灰を塩酸に溶解して，それぞれキレート滴定法と原子吸光分析法で求めた．原子吸光分析にはNippon Jarrel Ash社製原子吸光炎光分光光度計AA-780を使用した．

3　結果と考察

3．1　水洗による水洗水の組成変化

水洗水のｐＨ，透視度，電導度の推移をFig. ２に示す．水洗水の蒸発残留物が無機物質と有機物質からなり，有機物質が皮質物，および脂肪からなると考えた蒸発残留物の組成の変化をFig. ３に示す．

排水中の汚濁物質の総量を排水の分析値から計算した結果をTable ３に示す．そしてTable ３から蒸発残留物中の灰とカルシウムの重量比を求め，その比の値から推定された主要な化学種をTable ４に示す．Table ４から，無機性の汚濁物質は，炭酸カルシウム，硫酸カルシウム，水酸化カルシウム，塩化ナトリウムなどが主成分だと考えられる．無機物質は600℃に強熱灰化する過程で水酸化カルシウムが一部炭酸カルシウムになったり，結晶水量が変化したりしていると考えられるが，大まかにみて重量的には灰分と等しいとみなした．そこで(1)，(2)，(3)が成立する．

$$B = F \quad \text{----------} \quad (1)$$

$$C = A - F \quad \text{----------} \quad (2)$$

$$E = C - D \quad \text{----------} \quad (3)$$

ここでA，B，C，D，E，Fは蒸発残留物，無機物質，有機物質，皮質，脂肪，灰の各成分量を示す．

水洗水中の汚濁物質の総量は蒸発残留物で表される．その変化はTable ３に見られるように予備水洗と石灰処理の蒸発残留物(492g)は全蒸発残留物(691g)の約70%を占めている．この２工程で大部分の汚濁物質が除去されることがわかった．またこれに対応して，Fig. ２に見られるように水洗水No. １～No. 12は，その後の水洗水に比べて透視度が低い．またFig. ２に見られるように，石灰処理液の電導度が他の排水のそれに比べて高い値を示した．これは添加した水酸化カルシウムによるものと考え

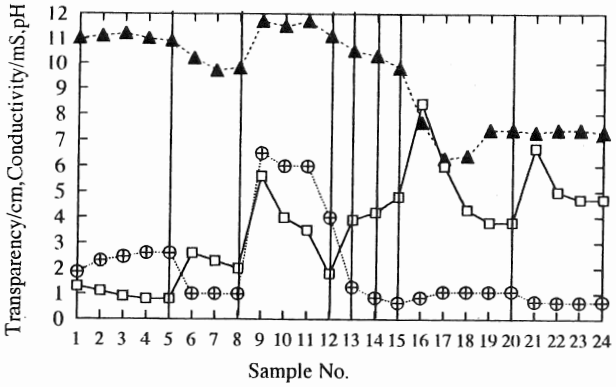


Fig.2　Quality change of polluted washings.
-□- Transparency,　--⊕--- Electric conductivity
-▲- pH

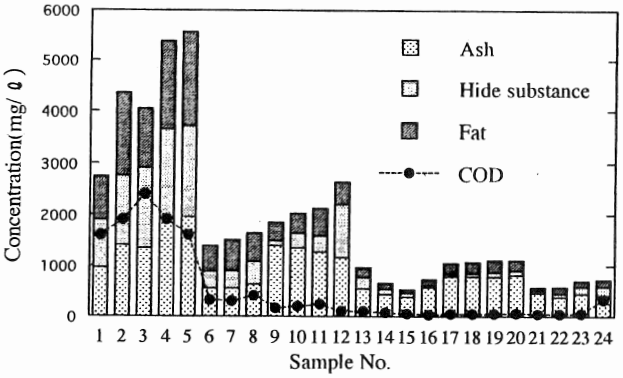


Fig.3　Change of composition of evaporation residue and COD in the polluted washings.

Table 3　Calculated amounts of pollution substance in the washing water.

Glue stock: 10.0kg,　Each washing water: 50.0kg.

Washing drain	Sample No.	Evapo. resid. (g)	Hide (g)	Fat (g)	Ash (g)	Ca (g)	COD (g)
Preliminary 1	5	279	88	93	98	13.2	80
Preliminary 2	8	82	23	28	31	4.2	21
Liming	12	132	52	22	58	23.1	5
Deliming 1	13	48	12	9	27	7.5	5
Deliming 2	14	33	6	6	21	4.9	3
Deliming 3	15	26	4	3	19	4.7	3
Neutralization	20	55	5	10	41	10.3	3
Finishing	24	36	9	6	20	5.0	16
Total		691	198	177	316	72.9	136

Table 4 Weight ratio of ash to calcium, and compounds in ash of evaporation residue estimated from these ratios.

Washing drain	Weight ratio	Main compounds
Preliminary 1, 2	7.4 7.4	$NaCl, CaSO_4$
Liming	2.5	$Ca(OH)_2, CaCO_3$
Deliming 1, 2, 3	3.6 4.3 4.0	$Ca(OH)_2, CaCO_3$
Neutralization	4.0	$CaSO_4$
Finishing	4.0	$CaSO_4$

Theoretical weight ratio: $CaSO_4/Ca=136/40=3.40$
$CaCO_3/Ca=100/40=2.50$
$Ca(OH)_2/Ca=74/40=1.85$

られる．

ＣＯＤは予備水洗過程では蒸発残留物の増加に追随していない．これはＣＯＤが脂肪と皮屑以外に脱毛工程からの残留薬品の硫化物イオンにも起因していると考えられる．

なお，予備水洗や石灰処理中のドラムの回転により組織の弱いにべは細かい皮片になって蒸発残留物に移行する傾向が見られた．水洗工程を通じて液温は25.0～28.0℃であった．

3．2　汚濁物質量の総量

Table 3から，にべ10.0kg（にべ無水物2.31kg）から水洗により除去された蒸発残留物は691g，すなわちにべ無水物の約30％に達する．細かい皮片も有効成分とみなすと，有効成分の損失は198gで，全蒸発残留物の約30％（にべ無水物の９％）を占める．

Table 3からカルシウムの収支を計算した．その結果排水中のカルシウムの総量(72.9g)は加えたカルシウム量(54g，水酸化カルシウム100.0gから計算)より多くなった．すなわち石灰処理以降の排水(No.12～No.24)中のカルシウム量だけでも55.5gとなり，加えたカルシウム量にほぼ等しくなった．このことは加えたカルシウムがすべて排水に流出してしまったことを示している．予備水洗排水中のカルシウムは，当然原料中に含まれていたカルシウムである．なお，過剰の水酸化カルシウムの添加はコラーゲンの組織をほぐすために必要である．

3．3　にべの組成の推移

採取したにべの無水物基準の組成を，灰分，皮質分，脂肪分としてFig.4に示す．水洗前のにべと比べると仕上水洗を終わったものは，灰分は7.9％から4.1％に，脂肪分は8.8％から7.2％にそれぞれ減少した．

水洗工程の進行とともに灰分は単調に減少したが，脂肪分は増減が見られた．脂肪分の単調な減少が見られなかったのは，試料の脂肪分のばらつきが大きいことによると思われる．

そこで水洗水の側から見たにべの脱脂状況を検討した．Table 3によればにべ10.0kgから脂肪177gが除去された．この脂肪量はにべ無水物(2.31kg)の7.7％に相当し，Table 1に示したにべ無水物中の遊離脂肪8.3％に近い．したがって水洗により遊離脂肪の大部分が除去されたことを示唆している．これは石灰処理でにべ表面のべとつき感が無くなったこととも対応する．既報[4]でにべの石灰処理による脱脂は遊離脂肪しか除去できないと述べられていることとも一致する．

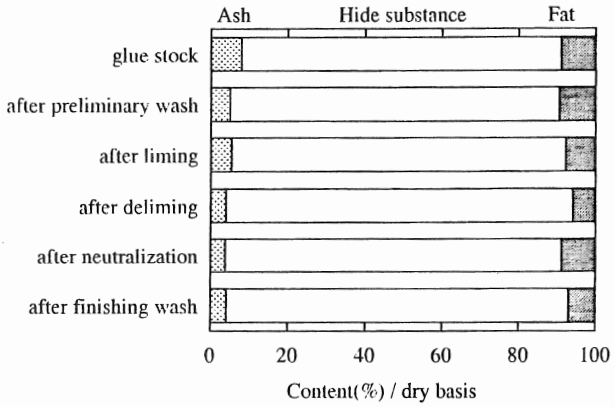


Fig.4 Change of the composition of glue stock in the washing process.

3．4　極限汚濁度と最小水洗水量

節水の目標値として理論的な最小限の排水量を明らかにすることを試みた．最小限の排水量で所定の洗浄を行うには，水洗排水がつねに極限汚濁度（G[g/l]）に達することが必要である．ここで極限汚濁排水というのは各汚濁物質を飽和するまで含んだ（極限汚濁度の）排水と定義する．したがって理論的な最小限の排水量（H[l]）は(4)式で示される．

$$H = I / G \qquad \text{----------} \quad (4)$$

ここでI[g]は水洗により除去された汚濁物質量である．

なお，極限汚濁度の考えは実際的ではあるが，厳密なものではない．たとえば皮屑は細かくなるほど水中に安定に多量に分散できるし，脂肪もＯ／Ｗ型エマルジョンとなって分散しており放置すると液面に分離してくる．これらの飽和値は，たとえば塩化ナトリウムの溶解度のように，ある条件を与えれば一義的に決まるものではない．しかし一応の再現性は認められたので，必要最小水洗水量のめやすを得るのには使用できると考えられる．

極限汚濁排水の例として，Fig.3の予備水洗１において２時間後(No.4)と３時間後(No.5)の汚濁度がほとんど

一致したことから汚濁物質が飽和していると考えられるので，No.5 の汚濁度を極限汚濁度とした．(4)式により求められた最小必要水量をTable 5に示す．汚濁物質の総量として蒸発残留物を考えると，Table 5からにべ1tあたりの最小必要水量は12.3tとなる．また，上にべからのゼラチンの収率は約12%といわれているので，製品ゼラチントンあたり最小必要水量は約100tとなり，工場現場での上述の水量（350～400t）よりもかなり低く，理論的には節水の余地は大いにあるといえる．

Table 5 Theoretical minimum volume of washing water based on 10.0kg of glue stock.

Item	Pollution substance (g)	Maximum pollution (g/l)	Min. volume of water (l)
Evaporation residue	691	5.6	123
Hide substance	198	1.8	110
Fat	177	1.9	93
Ash	316	2.0	158
COD	163	1.6	102

3．5 汚濁指標と汚濁物質濃度間の相関性

水質の汚濁度のモニタリング項目は測定操作が簡便で即時にデータの得られることが望ましい．その条件に合うのは，上述の測定項目のうちpH，透視度，電導度である．pHは水洗の各工程の終了の判断や薬品の適正な添加量の判定に利用できる．透視度と排水の皮質分，脂肪分との相関性，および電導度と灰分，カルシウム分との相関性の有無を，Fig. 2とFig. 3の分析値を用いて検討した．

3．5．1 透視度と有機物（皮質分・脂肪分）との相関

水洗水の皮質濃度，脂肪濃度，および両者の和である有機物濃度を透視度の逆数に対してプロットすると，Fig. 5に見られるようにそれぞれ比較的よい相関が見られた．また，皮質分と脂肪分の相関直線がほぼ一致していることから，両者の透視度に対する寄与はほぼ等しいと考えられる．したがって透視度は有機物濃度のモニタリング項目として使用できる．

3．5．2 電導度と灰分，カルシウム分との相関

Fig. 6に水洗水の灰分とカルシウム分を電導度に対してプロットした．灰分と電導度の相関は，石灰処理水とそれ以外の水洗水とで異なった相関がみられた．3．1項で述べたように灰分を無機物質として扱い，石灰処理水とそれ以外の水洗水を区別して扱えば，電導度は無機物質濃度のモニタリング項目として使用できる．

また，Fig. 6から電導度はカルシウム濃度ともよい相関がみられるので，カルシウム濃度のモニタリングにも使用できる．

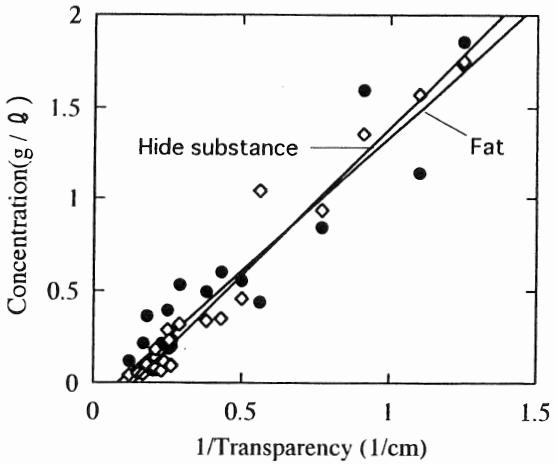
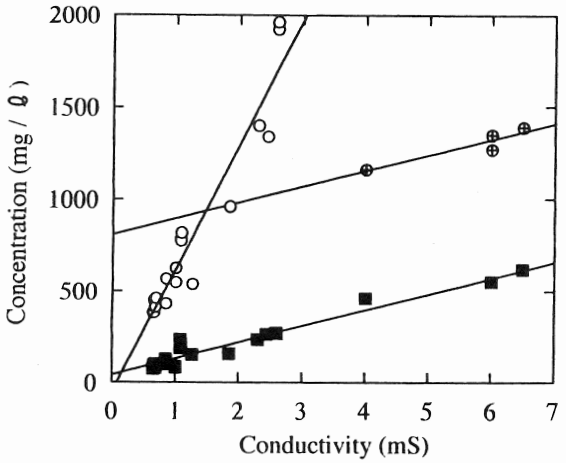


Fig.5 Correlations between the concentration of hide substance and fat, and reciprocal of transparency.
◇ Hide substance, ● Fat



Fif.6 Correlation between ash and calcium, and electric conductivity in washings.
○ Ash, ⊕ Ash(liming), ■ Calcium

3．6 節水型の水洗システム

著者らは本研究に使用したような構造の水洗機に水質測定プローブを取り付けて水質を監視しながら薬品や水の供給排出を行うシステムを考えている．このシステムで，汚濁度の低い排水を繰り返し使用すれば，理論的最小水量に近づけることができると期待される．

なお，実験に使用した水洗機では以下のような問題点が見出された．

予備水洗工程では脂肪や皮片が多く含まれ，モニターのプローブに付着して，測定が妨害された．特に脂肪の

付着防止法について検討したが，有効な対策は見つからなかった．プローブをたびたび洗浄するのも現実的でないので，これらのモニターは石灰処理工程以降で使用するのが適当である．また，小さな皮片がドラムの孔に引っかかって孔をふさぐことが多いので，この対策も必要であると考えられる．

4 結　論

二重槽型水洗機によるにべのバッチ式水洗実験の結果，以下のことが明らかになった．

1)にべの水洗水およびにべの組成の変化が明らかになった．予備水洗と石灰処理の工程で汚濁物質の70％が除去されることがわかった．

2)排水の極限汚濁度の概念を用いて理論的な必要水量を試算した．その結果理論水量はにべ１ｔあたり12.3ｔとなり，製品トンあたり約100ｔとなった．

3)透視度で有機物系汚濁物質を，電導度で無機物系汚濁濁物質をモニタリングできることを明らかにした．これは水洗工程の自動化を行ううえで有用である．

参 考 文 献

1)杉田正見，服部裕，皮革化学，15,(1969),60.

2)杉田正見，服部裕，兵庫県皮革工業指導所業務報告書，昭和49-50年度，(1976),23,89.

3)杉田正見，服部裕，兵庫県皮革工業指導所業務報告書，昭和51-52年度，(1978),157.

4)杉田正見，桑田実，岡田正七，兵庫県皮革工業指導所業務報告書，昭和53年度，(1979),49.

5)金藤祐輔，吉信至，講習会テキスト“節水型甲革製造技術”(1990).

6)C.Fengxia, Y.Zongsui, and Z.Chuanbo, J.Northwest Institute of Light Industry, 12,(1994),143.

Water Saving in the Washing Process of Glue Stock for Manufacturing of Gelatin

Suguru SUMITA, Sumiharu ARIMA, Kazushige KADOTA, and Masami SUGITA

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

The present paper describes the batch washing process of the glue stock by using the double chamber drum washer. Dissolved substances such as acids, alkalis, and salts, and suspensoids such as fat and small hide pieces were treated as the pollution substances in washing water. The drain from the initial washing process was found to be saturated with pollution substance, but the drains from the following process were not so much polluted. Thus the saving of water can be performed by reuse of the low polluted drains. On the assumption that the pollution substance is as much as evaporation residue the minimum volume of water necessary for washing was calculated as 12.3 *l*/kg of glue stock, or about 100 t/ton of gelatin product.

Good correlations were found between the reciprocal of transparency of washing water and the concentration of organic substance, and between electric conductivity and the concentration of inorganic substance, respectively. Thus it seems that transparency and electric conductivity are useful indices to watch the pollution of washing water in the washing process of glue stock.

KEY WORDS : Glue stock, Gelatin, Washing, Correlation among pollution items, Water saving

2．研 究 ノ ー ト

兵庫県立工業技術センター研究報告書，No.6　平成８年版，p.47～48

ジエチルアミノエチル化綿布の保水率と置換度の関係について

（1996年7月1日　受理）

杉本　太，中野恵之，礒野禎三，瀬川芳孝，長谷川　勝

キーワード：化学修飾，ジエチルアミノエチル化綿布，保水率，置換度

1　緒　　言

第３級アミンを綿布に化学修飾した際の綿布の性状変化を調べる目的で，NaOHとジエチルアミノエチルクロライド塩酸塩（DEAE･Cl-HCl）の濃度を変化させてDEAE化綿布を調製した．このDEAE化綿の保水率と置換度（DS）の関係をNaOH濃度の影響を考慮して詳細に検討した結果，これまで両者の関係を考察する際に，NaOHによる影響を考慮していない報告[1,2]とは異なる知見が得られたので報告する．

2　実　　験

2．1　DEAE化綿布の調製

綿布は，JIS L0803の準拠品を0.5％NaOH溶液で約30分間煮沸して水洗後，風乾して用いた．

DEAE化綿布は，Williamsonのエーテル合成反応[3]により，NaOHと2-(ジエチルアミノ)エチルクロライド塩酸塩(DEAE･Cl-HCl)をTable１に示す濃度で用いて調製した．綿布約3.5gをNaOH溶液30mlに約30分間浸漬した後，DEAE･Cl-HCl溶液25mlを添加して24時間浸漬した．その後湯洗し，遠心脱水，乾燥してDEAE化綿布を得た．

Table 1　Characteristics of diethylaminoethylated cotton fabrics.

Sample	NaOH aq. (%)	DEAE･Cl-HCl aq. (%)	Water retention a*(%)	Water retention b**(%)	DS
R	—	—	49	—	—
A-1	3.8	0	57	0	0
A-2	3.8	5.0	66	9	0.06
A-3	3.8	10.0	72	15	0.09
A-4	3.8	20.0	76	19	0.16
A-5	3.8	40.0	76	19	0.22
B-1	7.7	0	59	0	0
B-2	7.7	5.0	70	11	0.06
B-3	7.7	10.0	75	16	0.09
B-4	7.7	20.0	87	28	0.18
B-5	7.7	40.0	91	32	0.25
C-1	11.5	0	65	0	0
C-2	11.5	5.0	78	13	0.07
C-3	11.5	10.0	85	20	0.10
C-4	11.5	20.0	100	35	0.20
C-5	11.5	40.0	103	38	0.30
D-1	15.4	0	76	0	0
D-2	15.4	5.0	90	14	0.07
D-3	15.4	10.0	103	27	0.13
D-4	15.4	20.0	115	39	0.21
D-5	15.4	40.0	119	43	0.32
E-1	0	40.0	50	—	—

* Found value, ** a-(Water retention of fabrics treated with NaOH aq.)

繊維工業指導所

2．2　測定条件

綿布の保水率は，100mlの水に１時間浸漬放置した試料を，3500rpm（2000G）で遠心脱水後，試料の重量を測定し，絶乾試料重量に対する百分率で示した．

DSは逆滴定法で求めた．すなわち，処理布を0.1M HClに浸漬してCell-O-C_2H_4-$NH^+(C_2H_5)_2 \cdot Cl^-$型にした後，洗浄，乾燥して精量した．これに0.1M NaOH溶液を所定量加え12時間以上浸漬後，0.1M HClで逆滴定して算出した．

Ｘ線回折（XRD）は，試料を500kg/cm^{2}で加圧成形し，マックサイエンス社製薄膜用Ｘ線回折装置を用い，Ｃu-Ｋα線，40kV-100mAの条件で，２θ＝５～40°の範囲を走査させて測定した．

3　結果および考察

3．1　NaOH, DEAE･Cl-HCl溶液の保水率に及ぼす影響

NaOH溶液の濃度を変えて浸漬処理した綿布の保水率をTable１のA, B, CおよびDの各１に示す．保水率は，NaOH溶液の濃度の増加とともに大きくなっていることから，NaOH溶液の影響を受けて変化する．他方，DEAE･Cl-HCl溶液の場合は，Table１のRとE-1との比較から，単独では保水率に影響を与えていない．

綿布をNaOH溶液中で処理すると，結晶構造がセルロースのＩ型からⅡ型へと変化することはよく知られており，Ⅱ型構造になると，結晶部分の水素結合が切断し，フリーなOH基が増え，吸湿性，染色性，試薬の反応性が増加する[4]．NaOH溶液で処理した綿布の保水率が増加するのは，結晶構造の変化に伴って，保水能力のあるOH基の増加と，空隙または毛細管構造のような保水に寄与するような構造が多くなるためと考えられる．NaOH溶液で処理された綿布のXRD図形をFig.１の(i)に示す．図中の記号は，Table１に記したものと同じである．D-1では明らかにⅠ，Ⅱ型構造が混在している．B-1, C-1でも強度は弱い

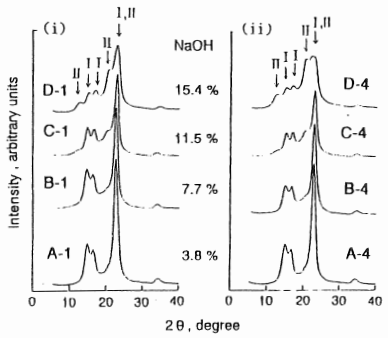


Fig.1 X-ray diffractograms of cotton fabrics untreated and treated with DEAE•Cl-HCl aq.

が，Ⅱ型の(1 0 $\bar{1}$)面を示す回折ピークが認められる．A-1, B-1のNaOH溶液の保水率向上への寄与は，それぞれ，8, 10％であり，XRD図形にⅡ型が現れていない場合でも保水率は増加している．このことから，DEAE化綿の保水率とDSの関係を調べるには，NaOH処理による影響を無視することはできないと言える．

3．2　DEAE化綿布の保水率とDSとの関係

NaOHおよびDEAE･Cl-HCl溶液の濃度を種々変えて調製したDEAE化綿布の保水率とDSをTable 1 に示す．Table 1 中の見かけの保水率aは実測値である．この値は3．1で述べたように，NaOH溶液による保水率の増加分を含んだ値であると言える．そこで，A，B，CとDの保水率のそれぞれの値からA，B，CとDの各1を差し引いた値を求め，Table 1 のbに示した．このbの値は，DEAE置換基単独の保水率への寄与の度合いを表す尺度であると考えられる．このようにして求めた保水率bとDSの関係をFig. 2 に示す．Fig. 2 中の曲線は，綿布を同一のNaOH濃度でDEAE化処理した時の保水率bとDSの関係を表している．A，B，CとDの各曲線から，保水率bは DSの増加とともに上昇するが，一定のDS以上になると飽和する傾向を示し，特にAの場合は顕著で，DSが大きくなっても保水率は同じである．また，同じDSでも，A-5とD-4の比較から明らかなように，保水率bは異なっている．

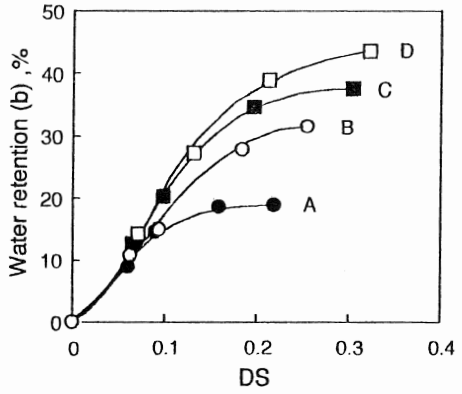


Fig.2 Relationship between water retention and degree of substitution of DEAE-cotton fabrics.
A: 3.8% NaOH aq. B: 7.7% NaOH aq.
C:11.5% NaOH aq. D:15.4% NaOH aq.

これらの結果は，一定数までのDEAE置換基の綿布への導入は保水率を向上させるが，それ以上の導入は保水率の向上に寄与しないことを示している．言い換えるならば，Aの系列では，グルコース残基10個当たり1個（DS=0.1）以上のDEAE置換基を導入しても保水率を向上させない．同様にDの系列では，グルコース残基10個当たり2個（DS=0.2）までのDEAE置換基の導入は保水率を向上させるが，それ以上の導入は効果が少なくなる．また，Fig. 1(i)は，DEAE基に置換される前の綿布の結晶構造であり，Dの系列はⅡ型構造が多いことから，Aの系列に比べて置換可能なOH基の数は多いと言える．したがって，同数の置換基が導入されても，Aの系列ではDEAE置換基が局在化し，Dの系列はAの系列に比べると非局在化していると考えられる．DEAE置換基が広く分散して分布する方が保水率向上への寄与が大きいと考えると，DSが同じでも，保水率の差異が生じる現象が説明できる．

この考察では，A，B，CとDの各系列内は同一の構造であると仮定している．そこで，Fig. 1 の(ii)に示すDEAE化綿の結晶構造をXRD図形から調べた．Fig. 1 の(ii)に示した試料は，A，B，CとDの各4である．A-4からD-4への変化は，NaOH処理綿布（Fig. 1 の(i)）の場合と同様，セルロースⅠ型からⅠとⅡ型の混在する系への変化である．NaOH処理綿布と比較すると，C-4とD-4では明らかにⅡ型構造が増加している．しかし，A-4の場合，DEAE置換基が導入されているにもかかわらず変化が認められない．これは，DEAE処理綿布が水洗による脱Ｎa化の過程で，NaOH処理綿布と異なる水素結合の様式が生じたためと考えられる．また，A-4の場合は，DEAE置換基が無定型部分で置換されたため，結晶構造の変化が生じなかったと考えられる．Aの系列に対しては，同一構造とする仮定が成立し，CとDの系列では，DEAE置換基単独の保水率への寄与の度合いを求めるためには，さらに構造要因を考慮しなければならないと考えられる．

保水率を向上させるためには，通常，NaOH濃度を高くする必要性があるが，これは低濃度のNaOH溶液ではDSを大きくしても，上記で考察したような飽和現象が起こることに起因していると考えられる．

参 考 文 献

1)藤本礼造，細野正夫，繊学誌，30, T-273(1974).
2)水谷千代美，小野木禎彦，繊学誌，48, 677(1992).
3)飯田弘忠，有機合成化学，培風館,(1984), p. 42.
4)大沼亥久三，薄墨正，徳永邦雄，中島正志，繊維，東京電機大学出版局,(1990), p. 51.

３．平成７年度研究課題抄録

技術開発研究費補助事業（国庫補助事業）［広域共同研究事業：近畿プロジェクト］

1　ゴム及び繊維系廃棄物の高度利用技術に関する研究
（全体テーマ：高分子系産業廃棄物の高度利用技術に関する研究）

地域中小企業集積創造的発展支援事業（国庫補助事業）

2　鞄設計のコンピュータによるイメージ形成手法に関する研究
（豊岡オリジナル鞄の開発に関する研究）

3　金物製品への高度表面改質技術の適用に関する研究
（新金属材料および新加工技術による金物製品の高品質・高機能化に関する研究）

4　新繊維素材織物の新加工技術による新製品開発研究
（新繊維素材による織物生産技術に関する研究）

重要地域技術共同研究

5-1 光・イオンを用いた先端的薄膜の創製、解析および評価に関する研究

5-2 プラズマ前処理グラフト重合法を利用した多孔性高分子膜へのビオロゲン構造の導入
（機能性薄膜の精密コーティング技術）

先導的一般地域技術共同研究

6　高分子廃棄物の再利用に関する研究開発

生活・地域流動研究事業（科学技術庁科学技術振興調整費）［兵庫県プロジェクト］

7　分子認識作用を持つ蛋白質の構造研究

8　準安定相無機物質の構造評価
（全体テーマ：光科学的手法を用いた機能性物質の構造評価に関する研究）

先端型重要地域技術共同研究（（財）大阪科学技術センター委託事業）

9　ペプチド結合試薬の開発
（全体テーマ：先進バイオ材料の創製加工技術）

研究交流促進事業（新技術事業団委託事業）

10　プラズマＣＶＭによる超精密加工に関する研究
（全体テーマ：固体表面の電子状態のシミュレーションとソフト加工による実証）

震災復興技術支援事業（県単独事業）

11　清酒の品質保持に関する研究

12　非破壊検査によるコンクリート建造物内の鉄筋検査法の開発

13　粘土瓦素地の軽量化・高強度化に関する研究

14　電気・電子機器の電磁波雑音の抑制に関する研究

15　住宅構造物に有効な耐震化技術

16　靴用革の高級化に関する研究

技術改善研究（県単独事業）

17　医用画像検査支援システムの開発

18　非鉄金属材料の表面硬化に関する研究

19　織物欠点検出方法に関する研究
（製織中における計測技術に関する研究）

20　炭素繊維強化複合材料の動的荷重下における層間破壊じん性評価技術の開発

21　植物タンニンの分光学的特性
（タンニン類の基本的性質の解明と再鞣技術の改善）

22　段ボール製緩衝材料の開発に関する研究

地場産業等技術支援事業（県単独事業）

23　ゼラチンの製造における節水技術 ---------- （実績は研究報告に掲載）

24　鉛公害防止対策に関する研究

25　ゲルを用いた色素分離技術に関する研究
（全体テーマ：地域産業による有害排水の処理技術に関する研究）

ＳＲ周辺技術に関する研究（県単独事業）
26　磁気浮上を利用した微振動除振技術の開発

デザイン開発研究事業（県単独事業）
27　福祉機器の感性評価方法の研究
　　（人にやさしいデザイン開発の推進）

経常研究
28　炭酸ガス排出・抑制の現実と光触媒の利用の可能性
　　（炭酸ガス固定化に希土類化合物を利用する調査開発研究）
29　アルミニウム鋳物の溶湯流動に関する研究
30　高分子材料の表面機能化に関する研究
31　ペプチド・ポリペプチドを用いた機能性素材の開発
32　液晶性ポリウレタンの合成及びその性質に関する研究
33　カライドスコープ方式を用いたレーザ加工に関する研究
34　バレル研磨による機械部品の表面形状の改善に関する研究
35　有限要素法による機械の振動解析と耐振設計
36　新材料の高温低サイクル疲労寿命に関する研究
37　接合継手の信頼性向上に関する研究
38　干渉縞投影型モアレ法による三次元物体の高精度形状測定法　---------- （実績は研究報告に掲載）
39　聴覚障害者のためのインターフェイス技術の開発
40　電子部品の実装によるプリント配線板の固有振動数
　　（プリント配線板の固定位置の最適化に関する研究）
41　交差角可変型２光束レーザ干渉計を用いた粒子速度の測定に関する研究
42　レーザを用いた高精度位置計測技術に関する研究
43　チタン材料のプラズマ浸炭に関する研究
44　機能性めっき皮膜の作製と評価に関する研究
45　イオンプレーティング法による立方晶窒化ホウ素膜生成に及ぼす基板材質の影響
46　振動切削加工に関する基礎研究
47　難加工性材料の超砥粒ホイールによる砥石切断加工に関する研究
48　新合繊素材に撚加工技術を活用した新商品開発に関する研究
49　サイジング糸の付着糸判別方法に関する研究
50　繊維製品の立体形状評価方法について
51　織物変形形状の予測法に関する研究
52　織物仕上加工薬剤の熱的性質に関する研究
53　カルボキシル基を持つ高分子による綿の加工の可能性に関する研究
　　（ポリカルボン酸による綿の加工に関する研究）
54　新素材と織組織の組合せによるジャカード織物への応用化研究
55　乾式粉砕した綿繊維の構造変化
　　（綿繊維と樹脂の複合化による新素材の開発）
56　ジエチルアミノエチル化綿布の保水率と置換度の関係について
　　（化学修飾によるセルロース繊維の改質に関する研究）　---------- （実績は研究報告に掲載）
57-1 可溶化コラーゲンを基材とした再鞣剤の開発
57-2 ヒマシ油含有塗膜の耐候性改善に関する研究
57-3 脱毛石灰漬排水の循環利用と革の水分活性
57-4 柔らかくて腰・弾力性のある革の特性に関する研究
　　（鞣し及び仕上げ技術の改善による革の機能・官能特性向上に関する研究）
58-1 アルミ系鞣剤による非クロム鞣しに関する研究
58-2 ウェットホワイトから調製した革の特性に関する研究
　　（製革工程のクリーン化技術に関する研究）
59-1 可溶性ケラチンの調整と応用に関する検討
59-2 キャピラリー電気泳動によるコラーゲンのキャラクタリゼーションに関する研究
　　（皮革屑の処理及び有効利用に関する研究）
60　脱毛石灰漬排水の循環利用による節水
　　（製革工程における節水と汚泥の削減技術に関する研究）

「高分子系産業廃棄物の高度利用技術に関する研究」

1．ゴム及び繊維系廃棄物の高度利用技術に関する研究

山口幸一，水谷茂章，山崎　潔，森　勝，石原マリ，西森昭人，長谷朝博，
仙崎俊明*1，小紫和彦*1，瀬川芳孝*1，磯野禎三*1，佐伯光哉*1，中野恵之*1，杉本　太*1，山崎博人*1

有機材料部，＊1　繊維工業指導所

1　緒　　言

地球資源問題や地球環境問題と関連し，産業廃棄物の処理やリサイクルは大きな課題となっている．本研究はゴム系および繊維系産業廃棄物のリサイクル技術の確立を目的として，平成６年度より行っている．平成６年度において，ゴム系産業廃棄物については，完全可塑化再生ゴムの再生ゴム化技術，繊維系産業廃棄物については，捨て耳糸くずのフェルト化およびシート化技術の確立について検討した．本年度は，ゴム系産業廃棄物について，用済みタイヤゴム粉末の再生ゴム化を行い，得られた再生ゴムと高分子材料との複合化を検討した．さらに，新しい再利用技術として繊維系産業廃棄物の粉砕処理方法について検討した．

2　実験方法

2．1　ゴム系産業廃棄物の再生ゴム化および複合化

ゴム系産業廃棄物として乗用車用タイヤの粉砕物を，再生剤として塩化第一鉄，ブチルアミン，フェニルヒドラジンおよびチオフェノールを用いた．オートクレーブ中，窒素雰囲気下で，粉末ゴム70gおよび再生剤１gを加え200℃で20時間反応を行った．

得られた再生ゴム10部をスチレンーブタジエンブロック共重合体（SBS）90部に対して添加し，密閉式混練機中，100℃で20分間混練した．さらに，オープンロールを用い，100℃でシート出しを行った．成形は高温プレスを用いて，100℃で５分間プレスしてシートを得た．得られた複合体の引張強さおよび引張応力を測定した．

2．2　繊維系産業廃棄物の粉砕処理

アメリカ原綿（平均繊維長　23.5mm）を試料として用い，乾式粉砕機で試料を粉砕した．粉砕機の篩リングの篩孔の径を0.08，0.2，0.5，1.0および2.0mmとし，ローターの回転数を6000rpmから20000rpmまで変化させ，得られた原綿の繊維径，繊維長および表面形態を調べた．

3　結果と考察

3．1　ゴム系産業廃棄物の再生ゴム化および複合化

タイヤ粉砕物とそれぞれの再生剤との反応によって得られた再生ゴムをアセトンにより抽出した．その抽出量を比較すると，チオフェノールが最も多く，フェニルヒドラジン，ブチルアミン，塩化第一鉄の順であった．チオフェノールを用いた場合に最も多くの再生ゴムが得られることがわかった．

得られた再生ゴムとSBSとの複合体の引張強さおよび引張応力は，再生剤としてブチルアミンを用いた場合が最も大きく，フェニルヒドラジン，チオフェノール，塩化第一鉄の順であった．

3．2　繊維系産業廃棄物の粉砕処理

粉砕機の篩リングの篩孔の径が大きい方が，より大きな平均繊維長の粉砕物を得た．粉砕物の平均繊維長は，ローターの回転数を変化させてもほとんど変化しなかった．これらより，粉砕物の平均繊維長はローターの回転数よりも篩孔の径の影響を受けることがわかった．また，粉砕物の繊維径は，粉砕によってほとんど変化しなかった．

粉砕物の表面形態を観察した．いずれの粉砕物も表面が毛羽立っており，小さい篩径の篩リングを用いた場合ほど繊維がひび割れていた．

4　結　　言

用済みタイヤゴム粉末の再生ゴム化を行った．得られた再生ゴムとSBSとの複合体の機械的性質を調べ，有効な再生剤を明らかにした．

原綿の粉砕処理条件と得られる粉砕物の繊維径，繊維長および表面形態の関係を明らかにした．

「豊岡オリジナル鞄の開発に関する研究」

2．鞄設計のコンピュータによるイメージ形成手法に関する研究

真鍋元保，後藤泰徳，山本郁也，中川　哲

産業デザインセンター

1　緒　　言

但馬豊岡地域の鞄産業の活性化を目的とした当事業における技術支援研究の一環として，「豊岡オリジナル鞄の開発に関する研究」を行った．当研究ではコンピュータを利用した「鞄デザイン設計支援システム」の開発を進めるとともに，鞄産業の次代を目指す市場として「移動容器」分野でのパイロットデザイン開発を行った．

2　デザイン設計支援システム

従来，鞄デザイン開発はスケッチや図面などの２次元表現よりもモデリングによる試作によるプレゼンテーションが主流であった．そのためスケッチ・図面段階でのコンセプト検討が十分でないケースもあった．今後，アパレル産業のように消費者へのライフスタイル提案型産業として製品情報を発信していくためには製品開発の工程の中心にデザインを据え，製品コンセプトの立案に重点を移す必要がある．そのためには，まず業界で蓄積してきた各種鞄やその素材・パターン等を２次元のＣＧ画像としてデータベース化し，これまでモデリング職人の経験とノウハウに依存してきた部分を誰でもが理解できるようにする．これにより，鞄デザインに新規に取り組むデザイナーでも商品企画の際のエレメントとして，活用できるようになる．そこで，鞄デザインに必要な金具，素材等をデータベース化（ＣＤ－ＲＯＭ）した．

また，２次元画像のデータベース制作だけでなく，将来的に３次元形状データベースの構築に対応可能にするため，３次元デジタイザーを中心にしたハードシステムを導入した．

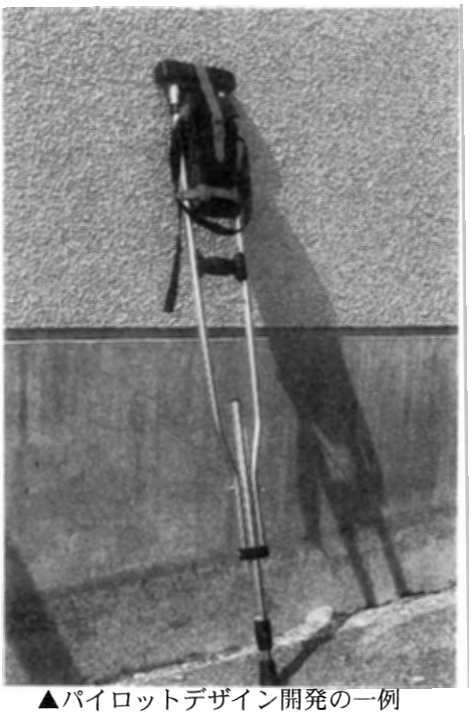
画像データベースの内容

- ①各種鞄
  - 豊岡鞄の変遷
  - 特殊用途鞄
  - 珍しい素材の鞄
  - ｅｔｃ
- ②代表的な鞄のタイプ
  - 型紙
  - 金具，ｷｬｽﾀｰ，ﾌﾚｰﾑ
  - 生地（繊維，皮革）

3　「移動容器」としてのパイロットデザイン開発

「デザイン設計支援システム」により，コンピュータネットワーク時代に対応した鞄デザイン手法を提示すると同時に，鞄産業の新たな市場分野を開拓するため，パイロットデザイン開発を行った．

鞄の基本機能は「移動」＋「収納」であるとすれば，日常生活で必要な「買い物」に行くとか，「病院」に行くとかいう機能を鞄に付加することで，新たな鞄のコンセプトデザインが可能になる．また，現在では「移動」のための機器として自動車，自転車だけでなく，障害を持つ人々が使う歩行補助機具等消費者の移動形式に応じて様々なものがある．これら多様な移動形式に応じた「移動」＋「収納」容器としての鞄があれば，どのような形態の鞄が考えられるか，という視点からコンセプトデザインを行った．



▲パイロットデザイン開発の一例

松葉杖に装着して使用する．鞄には肩掛けベルトが付いているので，電車内の吊革につかまる時など，杖を手放さなければならない時でも脇下にキープできる

「新金属材料および新加工技術による金物製品の高品質・高機能化に関する実用化研究」

3．金物製品への高度表面改質技術の適用に関する実用化研究

稲葉輝彦，後藤浩二，西羅正芳，山中啓市，岡本善四郎，永本正義，上月秀徳
富田友樹，園田　司，山岸憲史，柴原正文，西岡敏明，林　行信，沖田耕三

機械金属工業指所

1　緒　　言

地域中小企業集積創造的発展支援事業（平成６年～10年）において，本年度（２年目）は従来の金属素材や新素材に適応する新加工技術として，それぞれの目的に適合した装飾性の向上や高品質・高機能化を図り，創造性のある新製品開発を達成するために，種々の表面改質技術について調査・研究を行った．

2　研究概要と結果および考察

2．1　フッ素樹脂粒子複合無電解めっき技術の開発

無電解ニッケルーリンめっき皮膜にフッ素樹脂に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物性に影響する粒子の共析機構について検討した．流動電位測定装置を用いて，界面活性剤の種類や添加量を変化させて，粒子の分散粒子の帯電状態を調べ，複合めっき皮膜作製における粒子の共析状態を明らかにした結果，めっき浴中での懸濁性はノニオン性界面活性剤が優れており，さらにカチオン性界面活性剤の添加により共析が可能になることを見いだした．

2．2　熱拡散法によるめっき表面の改質

めっき皮膜の性能の改善を行うため，下地として鋼板を使用し，無電解ニッケルーリン合金めっきを行った後，さらに光沢スズめっきを行い，めっき皮膜の耐食性に及ぼす熱処理条件の影響を調べた．その結果，スズーニッケル金属間化合物が形成されることにより，アノード分極電流が低下するとともに，熱処理により表面皮膜の色調が著しく変化しないことを見いだした．これにより，装飾性および耐食性を兼ね備えた合金めっきであることを明らかにした．

2．3　イオンプレーティング法による表面改質技術の開発

ｃ－ＢＮ膜は密着性が悪いため，工具材料とｃ－ＢＮ膜の界面部に傾斜組成層を作製し，ｃ－ＢＮ膜中の残留応力を緩和する方法を検討した．傾斜組成層は，はじめアルゴンガスプラズマ中で工具材料上にホウ素のみを蒸着し，次に，ホウ素を蒸発させながらアルゴンプラズマ中に窒素ガスを添加し，窒素ガス添加量を徐々に増大させることにより作製した．作製した傾斜組成層の分析の結果，窒素濃度が０％から50％までの窒素濃度勾配をもっていることが判明した．この傾斜組成層上にｃ－ＢＮ膜を作製すると，ｃ－ＢＮ膜の密着強度を２倍以上向上させることが可能となり，切削工具などへのｃ－ＢＮ膜コーティングの実用化を阻む大きな課題が克服できた．

2．4　プラズマ粉体肉盛溶接法による表面硬化処理技術の開発

予め微細チタン粉末と微細ＴｉＣ粒子を混合・造粒・焼結することによって作製した複合粉末を使用し，プラズマ粉体肉盛溶接を行った結果，添加した微細ＴｉＣ粒子はすべて溶融金属中に溶解した後，凝固過程で数10μｍ程度の大きさの球状粒子として晶出し，肉盛合金層全体に高密度で均一分散することが明らかになった．また，この肉盛合金の硬さはプラズマアーク電流の増加につれて，HV1000～600まで減少するが，混合粉末を使用した場合よりも高い硬さを示すことが明らかになった．その結果，炭化物粒子を分散させることにより，刃物に適した硬さが得られ，耐食性に優れたチタンを金物・刃物製品に適用できる可能性を見いだした．

2．5　陽極酸化を応用した接着技術の開発

機械的接着の効果が期待できるチタン表面の形成法として，陽極酸化について検討した．その結果，火花放電発生電圧以上の電圧で陽極酸化すると，孔を有した酸化皮膜が生成した．この陽極酸化した純チタンおよびチタン合金の接着強さは酸化皮膜と母材との密着強度に依存しており，真空加熱により酸化皮膜が消失すると，接着剤の投びょう効果により，研磨後接着したとき以上の接着強さになることが明らかになった．これにより，チタンおよびチタン合金の金物製品への実用化の範囲を非常に拡大させることを見いだした．

3　まとめ

上記の研究成果を基にして，軽量で作業性に富み，耐摩耗性，耐疲労性，耐腐食性，装飾性に優れるなどの特性を付加することを検討し，試作商品10点を作製した．

「新繊維素材による織物生産技術に関する研究」

4．新繊維素材織物の新加工技術による新製品開発研究

瀬川芳孝，中野恵之，杉本　太，山崎博人，古谷　稔，礒野禎三，長谷川　勝，仙崎俊明

繊維工業指導所

1　はじめに

近年，播州織産地ではポリエステル繊維を主体とした新繊維素材が導入されている．この新繊維素材の繊維形態は，捲縮を掛けた加工糸，数種類の素材を混紡した複合糸，熱収縮糸など特殊な形態をとっている．このような素材を使った織物を個々の特徴を活かして高機能化製品にするため，アルカリ減量加工やバイオ加工，熱収縮加工などを行い各素材に合致した加工法を検討した．

2　加　　工

加工に供した織物は，ポリエステル複合構造糸織物，複合混紡糸織物，テンセルドビー織物，ポリノジックドビー織物など17点．加工の種類は，アルカリ減量加工，バイオ加工，表面フィブリル加工，洗い加工，熱収縮加工，撥水加工，ワッシャー加工などである．

3　結果と考察

新繊維素材織物の個々の特徴を損なうことのないように，各種加工を組み合わせて加工し，その加工工程での問題点や特徴を挙げてみた．

アルカリ減量加工は，ポリエステル繊維をアルカリ液中で加熱処理することにより，繊維表面から加水分解され，ポリエステル繊維の優れた機能性と絹のような優雅な光沢および優れたドレープ性を有する織物が得られる．この加水分解による減量率は，理論的にはポリエステル量に対するアルカリ量によって決まるが，実際には減量のバラツキ，風合いのコントロールおよび生産効率の点から過剰のアルカリ濃度と促進剤を併用して実施するのが一般的である．

減量効果に影響を及ぼす要因としては，処理温度・時間，浴比，ポリマー組成，単糸繊度などが挙げらる．このポリマー組成や単糸繊度などの違いから加水分解に優劣が生じ，織物に２種類のポリエステル繊維を使用していると加水分解され易い方にのみ作用し，他方は全く減量されない．このため，織物企画においてポリエステル繊維の選択に工夫が必要である．

セルロース系繊維のバイオ加工は，通常セルラーゼ酵素を用いてセルロース表面をグルコースに加水分解させて除去し，柔軟性や外観の向上を目的とするものである．セルロース系繊維は，綿やビスコース，ポリノジック，キュプラ，テンセルなど各種レーヨンそれぞれに微細構造が異なる．ビスコースは，歪んだ構造の断面を示し，スキン・コアの２層構造であるのに対し，ポリノジック，キュプラ，テンセルは月形断面を示しスキン・コアを有しない．また，結晶化度は，綿が約70％，レーヨン系が30～50％と低い．近年の仕上加工の特徴としてフィブリル化によるソフト感が好まれており，繊維軸方向に沿った結晶構造からフィブリル化の状態が各繊維で異なり，ポリノジックやテンセルは，フィブリルが発生し易い繊維である．これらの性質が酵素の働きに大きな影響を与えるため，工程管理が特に必要である．

織物に柔軟性を与えるためバイオやアルカリによる減量加工やワッシャー加工，洗い加工などを行っている．これまでの実験でバイオ減量やアルカリ減量のみではあまり柔軟性の効果が出ないことが判明しており，少なくとも柔軟剤との併用が好ましい．

また，織物には通常防縮加工が施され，洗濯などによって収縮しないようにしている．この方法には，膨潤により緩和収縮を起こすセルロース系繊維にはサンフォライズ加工や樹脂加工を，熱により収縮を起こす結晶性高分子繊維，特に，ポリエステルやナイロンにはヒートセット加工などがある．今回用いた熱収縮ポリエステル繊維は，通常のポリエステル繊維と比べてその収縮度が非常に大きく，高温染色によって収縮するため低温染色の検討，あるいは仕上加工での収縮を有効利用するための織物組織など企画面の検討が挙げられる．

4　おわりに

この他，種々の加工法の検討を行い，ポリエステル100％モアレ柄織物など数点については，撥水加工を施し，本年度産業デザインセンターが実施した集積活性化事業で但馬地域の県特産品である鞄の素材に供した．

参考文献

1)日本繊維製品消費科学会編，"新版繊維製品消費科学ハンドブック"(1988), p173.

2)宋錚他，染色，13[3], 105(1995).

「機能性薄膜の精密コーティング技術」

5－1．光・イオンを用いた先端的薄膜の創製，解析および評価に関する研究

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

無機材料部，＊1　企画情報部

1　はじめに

本研究は，大阪工業技術試験所および産業と共同し，イオンビームおよび光ビームの有する量子励起効果を活用した新しい発想に基づく低温成膜プロセスによる，超硬質，光機能などの機能を有する薄膜の精密創製技術を開発に関する研究である．当センターでは低エネルギーイオン成膜技術(イオンビーム成膜)，および光励起成膜技術(レーザアブレーション)の二つの課題について研究を行っている．

2　研究の経過と考察

2．1　$CaZrO_3$蛍光体薄膜の作製と蛍光特性

複合酸化物で化学的に安定な$CaZrO_3$蛍光体の薄膜としての可能性について検討した．原料にはテトラーnブトキシジルコニウムアルコキシドを使用し，同時に原料に十分無水にした塩化ユーロビウムを添加した．ゾルーゲル法により薄膜の作製を行った．基板はソーダライムスライドグラスあるいは溶融石英板（600℃以上の場合）を使用した．基板に生成したゲル膜（前駆体）を，空気雰囲気中，所定温度で15分焼成し，薄膜蛍光体を得た．前駆体から蛍光体を得る際の反応温度，生成物の結晶相およびフォトルミネセンスの関係を調べた．各種温度で加熱して得た試料のX線回折図形から，300℃までは生成物の結晶相は確認できなかった．したがって，無定形であること思われる．400～600℃は，カルシウム固溶の正方晶ジルコニアの生成が，これ以上の温度では，石英の無定型図形に加えて，カルシウム固溶の正方晶ジルコニアの生成が認められた．900℃以上では$CaZrO_3$を得た．また，結晶相に応じて，フォトルミネセンスの発光機構が異なり，カルシウム固溶の正方晶ジルコニアのほうが$CaZrO_3$より発光強度は強かった．また，温度の上昇とともに発光強度は増した．

さらに，$SrZrO_3$および$BaZrO_3$薄膜蛍光体の作製についても検討している．予備実験では薄膜の作製は可能で，蛍光体としての特性については検討中である．

2．2　WC炭化物系溶射皮膜の腐食特性

WC-Co，WC-CoCrとWC-CrNiのWC炭化物系サーメット溶射皮膜は，高速ガス炎溶射法により炭素鋼(SS400)上に200μm厚さに成膜した．

これらの耐食性を評価するため，空気飽和0.05mol/ℓ Na_2SO_4水溶液(pH6.5)中における分極特性を測定し，測定した分極特性をFig．1に示す．比較のため，炭素鋼母材(SS400)の分極曲線を図中に示す．WC-Coの腐食電位は約-0.4V vs. Ag/AgClを示し，アノード分極とともに電流が流れ始め，0V付近から約15A·m^{-2}の電流停滞が現れる．その後，0.5V以上で電流の増加が見られる．WC-CoCrとWC-CrNiの腐食電位はWC-Coのものより貴な電位－0.1V付近にある．アノード分極すると，電流は増加し続け，0V付近から1A·m^{-2}程度で電流の停滞が観察される．さらに0.5V付近から電流が急激に増加する．電流の停滞すなわち不働態保持電流値を比較すると，WC-CoCrとWC-CrNiはWC-Coの1／10であり，Cr金属がWC系サーメット溶射皮膜の耐食性を向上させることがわかった．

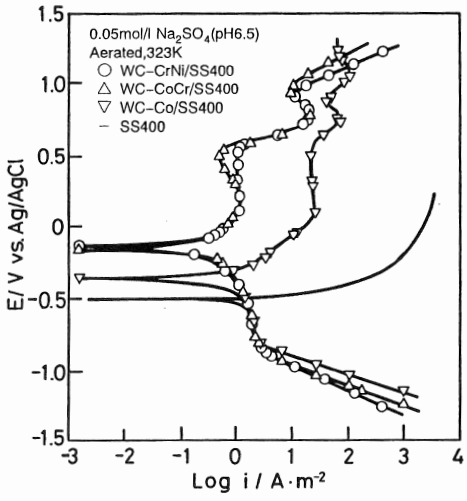


Fig.1　Polarization curves of the WC cermet spray coatings/SS400 in an aerated 0.05mol/L Na_2SO_4 solution at 323K.

5－2．プラズマ前処理グラフト重合法を利用した多孔性高分子膜へのビオロゲン構造の導入

森　勝，石原マリ，山口幸一

有機材料部

1　緒　　言

ビオロゲンは一電子還元を受けてカチオンラジカルになる．これは容易に酸化されて，もとのジカチオンにもどる．この特異な酸化還元特性のため，ビオロゲン構造を含む様々な膜が合成され，修飾電極，電子移動膜，電子移動触媒などへの応用が研究されてきた．表面積の大きな多孔性高分子膜にビオロゲン構造を導入できれば膜の力学的強度および耐薬品性などを保持したまま触媒機能を付与できると考えられる．そこで本研究では高分子触媒への応用を目的として多孔性ポリエチレン膜表面へのビオロゲン構造の導入について検討した．

2　実験方法

多孔性ポリエチレン(PE)膜として３M社のKC-0061を用いた．プラズマ前処理重合法によりPE膜にポリアクリル酸(PAAc)をグラフトした後，エピブロモヒドリン，4,4'-ビピリジン，臭化n-プロピルを順次反応させてビオロゲン構造を導入した．各反応段階で未反応物を抽出除去後，フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)およびX線光電子分光装置(XPS)により測定して生成物の構造の確認を行った．

3　結果と考察

PE膜へのPAAcのグラフト重合は，PE膜をArプラズマ処理した後，空気にさらしてペルオキシドを導入後，アクリル酸(AAc)モノマー水溶液に浸して脱気後，加熱する方法で行った．この膜をエピブロモヒドリンに浸し，加熱してPAAcのカルボキシル基とエピブロモヒドリンのエポキシ基を反応させた．PAAcをグラフトした膜にエピブロモヒドリンを反応させた前後のFT-IRスペクトルを，それぞれFig. 1 (a)および(b)に示す．(b)のスペクトルでは3300-2500cm^{-1}のカルボキシル基のO-H伸縮振動の吸収が消失し，1713cm^{-1}のカルボニル基の吸収が1732cm^{-1}へシフトし，さらに674cm^{-1}にC-Br伸縮振動の吸収が出現したことから，このカップリング反応が確認された．Fig. 2にエピブロモヒドリンと反応後のPE膜のXPSスペクトルを示す．このスペクトルではBrが検出されており上記のことを支持している．

次にこの膜を4,4'-ビピリジンのエタノール溶液に浸して反応させると無色からかっ色に変化した．FT-IRスペクトルで1639cm^{-1}にピリジニウム基の吸収が認められ，また，674cm^{-1}のC-Brの吸収が消失したことより4,4'-ビピリジンが結合していることが確認された．

結合した4,4'-ビピリジンの未反応の三級窒素を四級化するために，さらにこのPE膜を臭化n-プロピルと反応させた．この膜を活栓付試験管にいれ，脱気後，超高圧水銀灯で紫外線を照射すると緑かっ色になり，空気を入れると元のかっ色にもどるフォトクロミズムを示した．

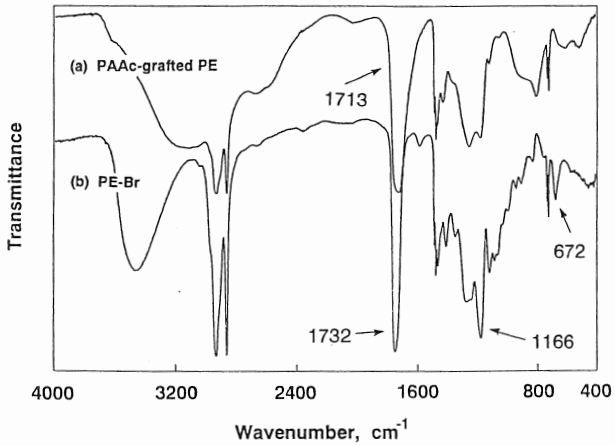


Fig.1　FT-IR spectra of (a) the PAAc-grafted PE membrane and (b) the PAAc-grafted PE membrane after reaction with epibromohydrin (PE-Br). (grafting time:1h)

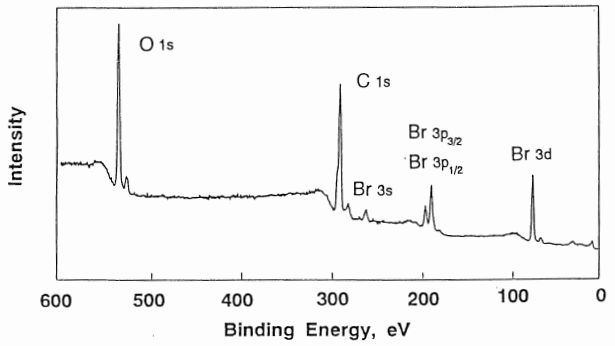


Fig.2　XPS spectrum of the PAAc-grafted PE membrane after reaction with epibromohydrin. (grafting time:1h)

6．高分子系廃棄物の再利用に関する研究開発

山崎　潔，長谷朝博，西森昭人，植村　勇*1，山口幸一

有機材料部，＊1　企画情報部

1　緒　　言

プラスチック，ゴムなどの高分子材料は化石燃料を原料として製造され，日常生活に欠かせない材料であり，軽量で，腐食しない，加工しやすいなどの特長を生かして，工業材料に広く使用されてきた．しかし，製造時に発生あるいは使用後に発生する高分子材料の廃棄物が地球環境の破壊の一つの原因として世界規模の社会問題となっている．化石燃料の枯渇化，資源の有効利用を図るには，これら高分子廃棄物の再利用は重要な課題である．

高分子廃棄物はマテリアルリサイクル，ケミカルリサイクル，サーマルリサイクルの三つの方法で再利用されており，用済みタイヤ，発泡スチロールおよびペットボトルなどは社会的な運動のなかで，回収され，再利用されている．例えば，用済みタイヤは更生タイヤ，再生ゴム，コンクリート製造時の燃料，アスファルトの改質材など93％が何らかの方法でリサイクルされている．発泡スチロールも約25％の再利用が計画され，ペットボトルは絨毯などへのリサイクルがなされている．これらの方法では一部の高分子廃棄物が再利用されず埋め立て，焼却処理が施されているだけである．

そこで，発泡スチロールについて，他の高分子材料，特に，ポリオレフィン系樹脂との相容化剤を用いたポリマーアロイ化によって高性能の複合材料へのリサイクルについて検討を行った．

2　実　　験

発泡スチロール（PS）は食品用トレー（積水化成品工業㈱製），厚さ100μmを用い，独立気泡の14倍発泡のもので，比重は0.07g／cm^{3}である．この発泡スチロールをホットプレスあるいはオイルバスで減容化処理して使用した．

ポリオレフィン系樹脂として低密度ポリエチレン（LDPE，スミカセン，住友化学工業㈱製）のペレットを使用した．

ポリマーアロイ化は相容化剤としてモディバーA-1100（日本油脂㈱製）を用い，密閉式混練機ラボプラストミル（東洋精機製作所㈱製，容量　100cc）で 170℃の条件で行った．ポリマーアロイ化物の物性は引張り試験機（島津製作所㈱製，オートグラフDCS-100 ）で測定，評価した．

3　結果および考察

PSとLDPEは相溶性が悪い材料で相容化剤などを使用しなければ良くブレンドすることは困難な系である．ここで，相容化剤として用いたモディバーA-1100はLDPEにポリスチレンをグラフトした構造で，主鎖はLDPEと相溶，グラフト鎖がPSと相溶化する形で相容化剤としての効果を発揮するものである．相容化剤のLDPE／PS（グラフト鎖）は70／30で，密度0.87～0.82，動粘度は28.8～32.2，使用限界温度は130℃である．この相容化剤を用いて廃棄PS／LDPEの比を0／100，40／60，50／50，60／40，100／0でポリマーアロイ化を行った結果，引張強さはPS単体より劣るがPE単体により優れており，伸びは逆である．オイルバスで減容化した廃棄PSを用いた系では引張強さが59kgf／cm^2，伸びは8.2％，引張弾性率は1830kgf／cm^{2}であった．また，ホットプレスで減容化した廃棄PSを用いた系では引張強さが 134kgf／cm^{2}で，伸び4.1％，引張弾性率は5760kgf／cm^{2}であった．この原因は，ホットプレスによる減容化はオイルバスによるそれよりも熱劣化を受け，減容化段階で含まれる使用したオイルのため可塑化効果が大きくなったものと考えられる．さらに，オイルバスで減容化した廃棄PSで，相容化剤を使用しないでポリマーアロイ化して得られたポリマーアロイ化物の引張強さが35kgf／cm^2，伸びは26.5％，引張弾性率は1000kgf／cm^{2}となり，相容化剤を使用している場合と比較して，引張強さが劣り，柔軟性なることが明らかになった．これはオイルがその役割りを果たしているためであり，動的粘弾性の温度挙動からも明らかであった．

4　結　　言

発泡スチロール廃棄物の有効再利用方法として，ポリエチレンとのポリマーアロイ化による複合化を検討した．その結果，相容化剤を用いて処理することによって，実用可能な物性を有する複合体が得られることが明らかになった．また，オイルバスよりホットプレスによる減容化して得たPSを用いた系で優れた物性を示した．

「光科学的手法を用いた機能性物質の構造評価に関する研究」

7．分子認識作用を持つ蛋白質の構造研究

勝矢良雄，尾野凱生，奥村城次郎，松下　啓，井上守正，宮本知左子
松浦良樹[*1]，杉本利行[*2]，吉川年彦[*3]，近藤恭一[*4]

開発部，＊1　大阪大学蛋白質研究所，＊2　㈱林原
＊3　兵庫県立中央農業技術センター，＊4　白鶴酒造㈱

1　緒　　言

枝切りアミラーゼに分類されるイソアミラーゼとプルラナーゼは，デンプンの分岐構造であるα－1，6結合のみを認識し切断する．枝切りアミラーゼのアミノ酸配列には，α－アミラーゼの活性領域と相同な配列が保存されていることが知られているので[1]，枝切りアミラーゼの反応機構はα－アミラーゼと類似のものであるにもかかわらず，酵素の持つ分子認識作用の差が基質特異性の差を生じるものと推定される．本研究では，枝切りアミラーゼの分子構造を解析することによって，この分子認識の機構を解明することを目的として，X線結晶構造解析に着手した．

昨年度（平成6年度）までに，イソアミラーゼのネイティブ結晶のX線回折強度データの収集に成功し，本年度は重原子同型置換体の検索に取り組んだ．

2　実　　験

試料としては，*Pseudomonas amyloderamosa*のイソアミラーゼの結晶を用いた．

重原子同型置換体の検索においてはHg，Smなどの重原子試薬を用いて浸漬した誘導体結晶のX線回折強度データを高速X線回折装置R－AXISを用いて測定し，ネイティブ結晶のデータと比較した．

また，高エネルギー物理学研究所フォトンファクトリーを利用して，$NaAuCl_4$誘導体結晶に対してX線回折強度データを測定した．X線回折実験は，AuのL_{III}吸収端が1.04Åであることを考慮して，波長λ＝1.00Åで実験を行った．

3　結　　果

重原子同型置換体の検索において，ネイティブ結晶のデータと比較したところ，ほとんどのものは変化が小さかったが，$NaAuCl_4$誘導体はネイティブ結晶との比較でR値が5.50％であり，構造解析に使用するに十分な変化を示していた．

$NaAuCl_4$誘導体結晶のデータは2.20Å分解能までの独立な反射50,236を得た．スケーリングのR値は4.86％であった．

$NaAuCl_4$誘導体結晶とネイティブ結晶のX線回折強度データを用いて差パターソン関数を計算したところ，解釈可能なパターソン図（Fig. 1）が得られたので，この誘導体は位相計算にとって良好な結晶であることが明らかになった．

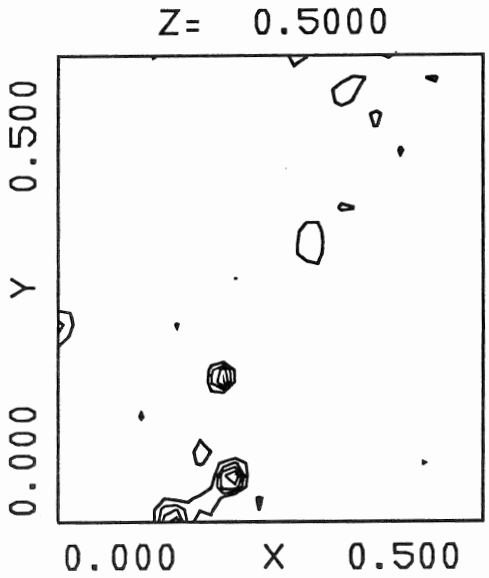


Fig.1　Difference Patterson map in a Harker section of $NaAuCl_4$-derivative at 5.0 Å resolution.

$NaAuCl_4$結晶に対するフォトンファクトリーを利用したX線回折強度データ測定では，2.80Å分解能で独立な反射21,347を得た．このフォトンファクトリーでのデータではスケーリングのR値は8.27％であった．このデータをR－AXISによるネイティブ結晶のデータと比較したところ，R値は9.90％であった．

参考文献

1)雨村明倫，藤田昌也，生化学，62,180(1990).

「光科学的手法を用い機能性物質の構造評価に関する研究」

8．準安定相無機物質の構造評価

元山宗之，奥野泰生，河合　進，上月秀徳，高橋輝男，吉岡秀樹，石原嗣生，山田和俊，兼吉高宏，小和田善之*1

無機材料部，＊1　客員研究員

1　緒　　言

メカニカルアロイング(MA)法，ゾル・ゲル法，イオンプレーティング(IP)法およびメカニカルグラインディング(MG)法などは，超微細な構造を有する準安定相無機物質や非平衡相の化合物を得る方法として注目されている．一方，XAFS，TEM，EPMAおよびSXES（軟Ｘ線分光）法は，それらの準安定相や非平衡相の化合物の微細構造を解析する方法として非常に有効であり，また分子動力学シミュレーションやDV-Xα分子軌道計算法を用いた計算機化学により，測定データから物質の構造を解析することが可能である．本研究では生成したアモルファスおよび微細構造をXAFS，TEM，EPMAおよびSXES法により評価した．

2　実験方法

Ｔi基およびMg基合金の作製では，MA法により準安定状態の合金粉末を作製し，安定化処理により析出する微細粒子をTEMにより観察した．六方晶窒化ホウ素(h-ＢN)粉末をSpexミキサーミルによりアルゴン雰囲気でMGした．MGによる粉末の構造変化をSXES法により解析し，また分子動力学法により構造シミュレーションを行った．

3　結果および考察

3．1　ＭＡ法による粒子分散強化合金の製造と構造評価

Ｔi，Ａl，ＶおよびＢ元素粉をMA処理後，熱処理を行うと，ＢはＴiと反応し，最大100～150の非常に大きなアスペクト比を有するウィスカー状ＴiＢがin situに生成した．すなわちＴiＢウィスカー強化Ｔi-Ａl-Ｖ合金が得られることが明らかになった．

Mg系合金では，ＴiとＢＮをMA処理し，微細なTiB_2とTiNを作製した．その後Mgを添加混合し，TiB_2，TiN分散強化Mg合金を得た．５vol%TiB_2-7.3vol%TiN合金は，熱処理後の硬さがHv100となった．TiB_2とTiNの結晶子サイズはそれぞれ26と10nmであった．

3．2　光機能性ガラスの作製と構造，特性評価

高周波マグネトロンスパッタ法を用いたSm^{3+}のSm^{2+}への還元，および作製したSm^{2+}含有SiO_2薄膜の構造と蛍光スペクトルとの関係を明らかにし，クラスター化を抑制するために，第三の成分の添加を試みた．その結果，Ａl化合物を添加すると無添加のものと比較して蛍光強度が一桁増加した．さらに蛍光強度の最大値を示すＳm濃度も約0.6mol%まで増加した．EPMAによる状態分析の結果からもSm^{2+}のクラスター化の抑制にＡl化合物の添加が有効であることが明らかになった．

3．3　反応性IP法によるc-ＢＮ膜の作製と成長機構

反応性IP法でc-ＢＮ膜を作製する場合，成膜初期段階には必ずh-ＢＮ膜が生成し，その上にc-ＢＮ膜が存在する多層構造となる．このh-ＢＮ膜のホウ素特性Ｘ線スペクトル形状をDV-Xα分子軌道計算法で解析した結果，h-ＢＮ結晶のBasal Planeが基板に垂直に配向していることが判明した．一方，Basal Planeが基板に垂直に配向していないh-ＢＮ膜上にはc-ＢＮ膜が生成しない．h-ＢＮ膜のBasal Planeの配向は，成膜時のイオン衝撃に起因して生じる膜中の大きな圧縮応力と逆スパッタリングに原因している．h-ＢＮ膜中に生じる圧縮応力とイオン衝撃エネルギーとの関係を理論解析した結果，c-ＢＮ相が状態図的に安定となる圧縮応力が膜中に生成したときh-ＢＮ膜からc-ＢＮ膜に変化することが判明し，c-ＢＮ膜の成長機構を明らかにできた．

3．4　電気的機能性セラミックスの作製と構造，特性評価

Ｌa-Ｔi-Ａl-Ｏ系ペロフスカイト型酸化物の結晶構造をリートベルト法によって解析した．また，イオン欠陥を含むペロフスカイト型構造について分子動力学計算を行い，イオンの振動状態について解析した．その結果，陽イオン欠陥を含む面内にある酸化物イオンが振動しやすく，誘電緩和現象を引き起こしている可能性が高いことが分かった．

3．5　リシア雲母組成ガラスの作製と結晶化に関する研究

作製したリシア雲母組成($LiKAl_2Si_3O_{10}F_2$)ガラスへのZrO_2の溶解量は２％が限度であった．ZrO_2の添加によってガラス転移温度は上昇し，一方結晶化温度は低下する傾向を示した．ZrO_2添加ガラスを熱処理すると600～700℃でリシア雲母，750～800℃でβ-Eucryptiteが析出し，リシア雲母の析出には$ZrO_2$１％の添加が効果的であった．ZrO_2を添加したガラスの結晶化の活性化エネルギーは268～293kJ/molであった．$ZrO_2$１％添加ガラスを熱処理したガラスセラミックスの物性は，ZrO_2を添加しないものに比べて熱伝導率が大きくなった．

4　結　　言

以上述べたように，MA法，CVD法，ゾル・ゲル法およびIP法などにより得られた各種の準安定相や非平衡相化合物を，XAFS，TEM，EPMAおよびSXESにより評価し，また，分子動力学シミュレーションやDV-Xα分子軌道計算法により，測定データから物質の構造を解析することが可能であった．

「先進バイオ材料の創製加工技術」

9．ペプチド結合試薬の開発

尾野凱生，前川季義，奥村城次郎，毛利信幸，松下　啓，井上守正，藤村　庄*1

開発部，＊1 企画情報部

1　緒　　言

チオール基あるいはジスルフィド基のほかにアミノ基をもつ4-アミノベンゼンチオール（ＡＢＴ）あるいは4，4'-ジアミノジフェニルジスルフィド（ＤＤＤ）を，機能性ペプチドの導電性基板への結合試薬の候補とし，これらの物質の金表面への吸着と脱離について検討した．

2　実験方法

2．1　ＡＢＴの金粉への吸着

ＡＢＴのエタノール溶液10mlと約0.1ｇの金粉をテフロン容器に入れ，20℃で２日間振とうかく拌した後，上澄み液の紫外部吸収スペクトルを測定した．

2．2　表面吸着物の脱離

ＡＢＴのエタノール溶液（1×10^{-3}mol／ｌ）50mlに約0.5ｇの金粉をいれ，20℃で２日間振とうかく拌した後，取り出した金粉をエタノールで３回洗浄した．洗浄後のエタノールに紫外部吸収のないことを確認した後，金粉に新たに50mlのエタノールを加え，20℃で振とうかく拌を行い，上澄み液の紫外部吸収スペクトルの経日変化を測定した．

3　結果と考察

3．1　ＡＢＴの金粉への吸着

ＡＢＴエタノール溶液の紫外部吸収スペクトルは，経日変化し，等吸収点が認められる．これは，ＡＢＴが自然状態では酸化されてＤＤＤになるためである．この溶液に金粉が存在すると，この変化が非常に速くなるが，等吸収点は認めにくい．このことは，ＡＢＴの金表面への吸着と同時にＤＤＤへの酸化が生じること，また，金表面がＤＤＤへの酸化を促進することを示す．

3．2　等温吸着平衡

前述の結果から，金粉表面の吸着種とＤＤＤの間に等温吸着平衡が成立するとみなし，(1)式によりこの吸着平衡を検討した．

$$C／Q＝1／(b\cdot Qs)+(1／Qs)C \qquad (1)$$

ただし，Ｃ，Ｑ，Ｑs，ｂは，ＤＤＤの濃度，吸着量，飽和吸着量，吸着係数である．

Ｃ／ＱとＣの間に直線関係が認められたので，ＤＤＤは，金表面に単分子膜吸着することがわかった．また，金粉の表面積とＱsから，ＡＢＴ１分子の吸着サイトの面積は，$39.2\times10^{-20}m^2$が得られた．

3．3　表面吸着物の脱離

Ｒ＝Ｍ／Ｖとおき，(1)式を(2)式のように変形した．

$$P=\{\beta-(\beta^2-4\alpha\gamma)^{1/2}\}／2\alpha \qquad (2)$$

ただし，$\alpha=Qs\cdot R$，$\beta=(C0-Qs\cdot R+1／b)$，$\gamma=C0$とし，Ｐ，Ｍ，Ｖは，表面被覆率，金粉の使用量，使用した溶液量である．この式は調製時の溶液のＡＢＴ濃度と表面被覆率の関係を表わす．本実験では，調製時のＡＢＴ溶液が1×10^{-4}mol／ｌ以上であれば，金粉のほとんどの表面が被覆される．

そこで，全表面が被覆された金粉を調製し，この金粉の表面吸着物の脱離を観察した．Fig. 1のＡに，２日後の紫外部吸収スペクトルを示した．ＤＤＤのスペクトルパターンであり，表面吸着物がＤＤＤとなって脱離することを示している．Fig. 1のＢは，脱離可能な表面吸着物の最大量に対応する吸収スペクトルである．最大吸収波長でのＡとＢの吸光度を比較すると，ＡはＢの約10～15％である．これは表面吸着物の脱離速度が非常に遅いことを示している．

本研究は，エネルギー・産業技術総合開発機構から再委託を受けて実施したものである．

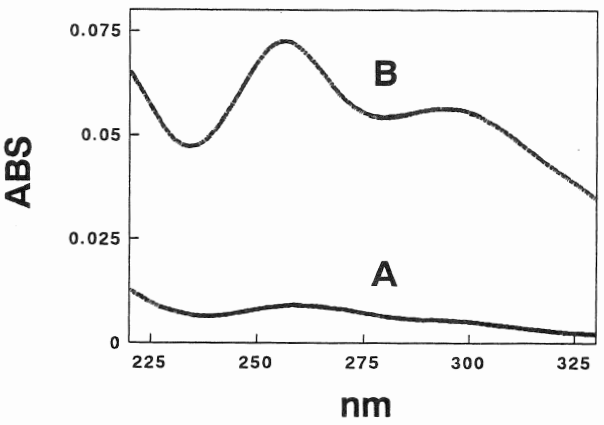


Fig.1　UV spectrum of a supernatant liquor.
A: after 2 days, B: at adsorption equilibrium.

「固体表面の電子状態のシミュレーションとソフト加工による実証」

１０．プラズマＣＶＭによる超精密加工に関する研究

柴原正文，園田　司，富田友樹，上月秀徳，山中啓市，西岡敏明，林　行信，沖田耕三

機械金属工業指導所

1　はじめに

プラズマＣＶＭ(Chemical Vaporization Machining)とは，１気圧以上の雰囲気下でプラズマを発生させ，そこで励起させた反応性の高い中性ラジカルを被加工材と作用させ，揮発性物質に変えることにより除去を行う純化学的な加工法である．しかし，プラズマエッチングと異なり高圧力雰囲気下でプラズマを発生させるため，高密度の反応種により高い加工速度を得ることができる．また，局所的に発生したプラズマにより，空間分解能の高い加工を行うことができる．

プラズマＣＶＭによる加工は，局所的に発生させたプラズマに対して被加工材を相対的に走査させることで形状加工を行う．したがって，その基本加工単位である単一静止加工痕に対する投入電力などの外部制御因子の影響を調べることは，プラズマＣＶＭによる形状加工を行う上で極めて重要である．そこで，被加工材の加工速度に対する外部制御因子の影響について測定した結果を以下に述べる．

2　実験方法

局所的にプラズマを発生させる加工用電極にはステンレスパイプ（以下パイプ電極と略す．）を用いた．パイプ電極は加工ガスを被加工材に吹き付ける役割を併せ持ている．プラズマ発生用の高周波電力は半同軸型空洞共振器によりチャンバー内のインピーダンスと整合して，パイプ電極に供給し，被加工物とのギャップでプラズマを発生させる．そこに，加工ガスを供給するため中性ラジカルが生成する．

今回，外部制御因子は，パイプ電極に供給する全ガス(希釈ガス＋反応ガス)流量:V(l/min)，全ガスに対する反応ガス濃度:m(vol%)，投入電力，ギャップ:C(μm)とした．反応ガスには六フッ化硫黄を用い，希釈ガスにはヘリウムを用い，被加工材にはシリコンウェハー，単結晶モリブデン，単結晶タングステンを用いた．静止加工時間は３分間とした．そして，被加工材の静止加工痕形状を触針式表面形状測定器により測定して，加工断面体積を算出して，加工速度を導出した．

3　結果と考察

投入電力とギャップを一定にした上で，ガス流量と濃度を変動因子として加工速度に対する影響を調べた．最大加工速度を得るためには，最適なガス流量とガス濃度の組み合わせが存在し，高流量(2l/min)で比較的低濃度（１vol%)が最適値となった．これは加工ガスが本来絶縁ガスであるため高濃度ではプラズマが不安定になるためと考えられる．ギャップは狭いほど，加工速度は速くなるが，最適のギャップは100μmであった．これ以下ではプラズマが不安定となった．また，加工速度に対する投入電力の影響を調べると，電力を上げると加工速度は直線的に増加することがわかった．Fig. 1は，シリコン，モリブデンとタングステン材の加工速度に対する投入電力の影響を示す．それぞれ直線的に速度は増すが，シリコンに比して金属材の速度はかなり小さい．なお，150W以上の投入電力ではパイプ電極が赤熱化してしまうため，実験は行っていない．飛躍的に被加工材の加工速度を高めるためは，大電力を投入し，高濃度，高流量の加工ガスを中性ラジカルに変える新たな電極を考案する必要があると考える．

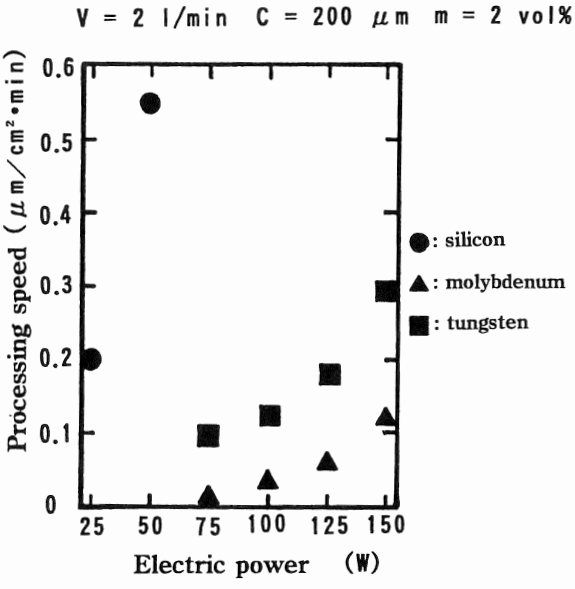


Fig.1　Effect of electric power on processing speed.

１１．清酒の品質保持に関する研究

井上守正，宮本知左子，毛利信幸，松下　啓，勝矢良雄，山中克人，尾野凱生
有馬純治*1，隅田　卓*1，中川和治*1

開発部，＊１　皮革工業指導所

１　緒　　言

阪神・淡路大震災は清酒メーカーの集中する灘地区を直撃し，甚大な被害をもたらした．震災の直後に被災した清酒メーカーを巡回し，被害の調査を行った際に，復興のための技術支援の要望を調べたところ，次の２項目の要望を受けた．①これまで酒造用に使用してきた井水の水質分析．②ホーロータンクの破損により鉄が溶出した清酒からの有効な脱鉄法の検討．

いずれも清酒業界の復興に不可欠な技術課題であり，また，早急な対応が必要と判断されたため，この２項目について検討した．

２　実験方法

２．１　酒造用井水の水質分析

被害の集中した灘地区を中心に13社，28ヶ所の井戸について，月１回巡回，採水した．分析項目は，清酒の品質に影響を及ぼす項目を選定した．分析した項目をTable １に示す．

Table 1　Analysis items.

COD Mn	
pH	
Hardness	Total hardness
	Ca hardness
Soluble Fe concentration	
Cation concentration	
	Na^+, K^+, NH_4^+
Anion concentration	
	F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}

ただしCOD Mnおよび硬度はJIS K 0101（用水の分析法）に従って分析した．カチオンおよびアニオンはダイオネクス社製イオンクロマトグラフィーDX-300を用いて分析し，溶解性鉄は㈱日立製作所製原子吸光分析装置Z-8200を用いて分析した．

２．２　着色清酒からの脱鉄法の検討

鉄溶液（$FeCl_3$ 4.0ppm, pH 4.0）および試験用着色清酒（鉄濃度 0.29ppm）について脱鉄試験を行った．脱鉄剤としては，活性炭，シリカゲル，固定化タンニン，イオン交換樹脂３種類，フェザーパウダーを用いた．脱鉄処理条件をTable ２に示す．

Table 2　Treatment condition.

Agent conc.	:2%
Temp.	:25 ℃
Shaking for 0.5 ～ 1.5 hr	

３　結果と考察

３．１　酒造用井水の水質分析

宮水の水質は，分析を行った期間中変化は認められなかった．また，他の多くの井戸も水質変化は認められなかったが，一部の井戸に変化がみられた．しかし時間の経過とともに元の水質に回復した．Fig. １に水質の変化した例を示す．

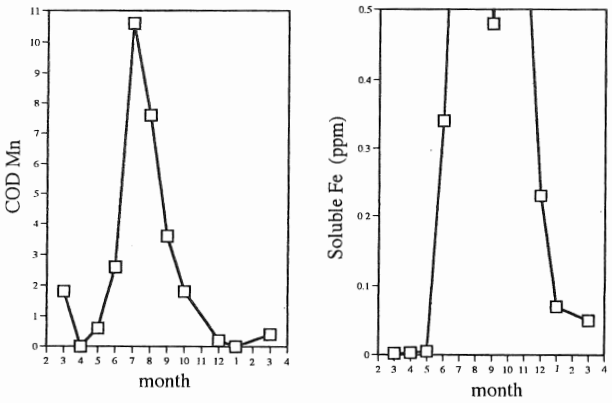


Fig. 1　Change of quality of well water.

３．２　着色清酒からの脱鉄法の検討

各種脱鉄剤を用いて脱鉄試験を行った結果，活性炭による脱鉄が最も効果的であることが分かった．また各脱鉄剤とも特徴的な脱鉄挙動を示すことから，脱鉄剤の併用による脱鉄効果の向上が期待される．

４　まとめ

宮水の水質は震災後変化がみられなかった．他の井戸で一部水質が変化したが，しばらくして回復した．着色清酒からの脱鉄には活性炭が最も有効であった．

１２．非破壊検査によるコンクリート建造物内の鉄筋検査法の開発

森山茂樹，杉本　護，島津忠司，有年雅敏，福地雄介，鞍谷文保
山本章裕，岸本　正，日下貴之，野崎峰男，阿部　剛

生産技術部

1　緒　　言

鉄筋コンクリート構造物内の鉄筋の検査方法として，電磁誘導法，レーダー探査法，超音波探傷法などがある．鉄筋コンクリートを評価するときの３要素として，かぶり厚（コンクリート表面から鉄筋までの距離）配筋の状態，鉄筋直径がある．この３要素のすべてが測定できる方法は少ないと言われている．

そこで，鉄筋に交流電流を流し，検出コイルに流れる誘導電流を測定する方法で鉄筋の検査を行った結果を報告する．

2　実験方法

試験体は鉄筋コンクリート用異形棒鋼（以下鉄筋という）を用いて作製した．鉄筋の呼び名は，D10，D13，D16，D22，D25である．実験には，電灯線に供給されている交流をスライダックにより電流調整し，鉄筋に流した．この電流によってコイルに生じる誘導電流をデジタル電流計で測定した．誘導電流を測定するときのコイルと鉄筋の位置関係は，鉄筋に直角に移動する方向をＹ方向，平行な方向をＸ方向，鉄筋から遠ざかる方向をＺ方向とした．

鉄筋のかぶり厚を測定するために，コイルをＺ方向に走査し，鉄筋の平面位置と鉄筋直径を推定するために，Ｚ方向に一定の距離をとり，Ｙ方向にコイルを走査した．このときのコイルの位置と誘導電流値の関係を求めた．

3　結果と考察

Fig. 1は，鉄筋の呼び名がD10～D25について，コイルをＺ方向に５㎜ピッチでコイルに流れる誘導電流を測定した結果を示す．コイルの位置が遠くなると電流値は指数関数的に減少した．鉄筋直径による差は少なく，距離（かぶり厚）によって値が変化することがわかった．

Fig. 2は，コイルと鉄筋の距離を40㎜にとり，Ｙ方向に５㎜ピッチで電流値を測定したときの結果を示す．

図は各曲線が重ならないように，縦軸方向にずらして表示している．曲線は，上から順番に鉄筋の呼び名がD25，D22，D19，D16，D13，D10を示している．この結果，電流値の最大位置が認められ，最大値が認められた位置の下に鉄筋があることが分かる．

また，電流値が最大値より10％減少するときの位置を点で示し，その間を直線で結んだ．その結果，直径の細いものは直線距離が短く，直径の太いものは距離が大きいことが分かった．

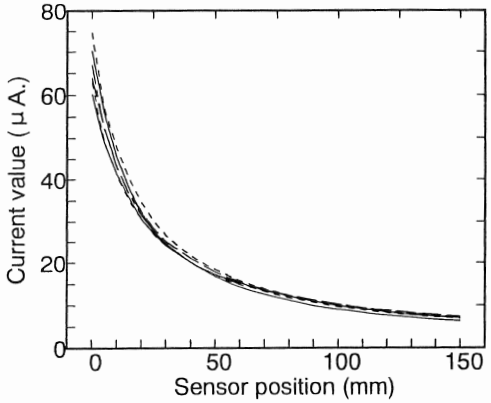


Fig.1　Current value when sensor is scanned Z-axis.

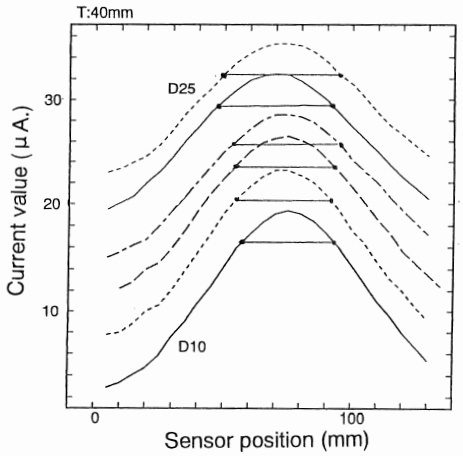


Fig.2　Current value when sensor is scanned X-axis.

4　結　　論

研究を行った結果をまとめると次のようになる．

1．検出された電流値によりかぶり厚が推定できる．
2．コイルを走査し，電流の最大値を検出した位置が鉄筋の位置と一致する．
3．コイルを走査し，最大値からある値に減少する位置の距離を測定すると鉄筋の寸法が推定できる．

１３．粘土瓦素地の軽量化・高強度化に関する研究

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

無機材料部，＊１　企画情報部

１　緒　　言

阪神・淡路大震災における家屋倒壊の大きな原因として重い瓦屋根が指摘され，粘土瓦のイメージは著しく低下し，瓦離れにつながっている．粘土瓦業界では，その対策として，土葺きの廃止，引掛け桟工法の採用など安全性，信頼性の回復に努めているが，住宅再建における粘土瓦の需要は大幅に減少している．

現在の粘土瓦の重量は，2,800～3,000g／枚，厚さは16～18mmであり，その軽量化の手法として，①素地の厚さの減少，②低密度原料の使用，③軽量材料の導入，④空洞化などがあげられるが，本研究では，現用原料を使用した素地厚さの減少による軽量化について検討した．

２　実験方法

原料としては，配合粘土に韓国粘土を30％配合し，水分調整後１週間ねかせたものを用いた．試料の作製は，真空土練機を用いて10～18mmの厚さに押し出したのち，プレス成形した．乾燥後，試験用ガス炉を用いて1000～1100℃で焼成を行った．試験体の物性は，乾燥収縮率，重量，寸法，吸水率，曲げ破壊荷重を測定した．

寸法，吸水率，曲げ破壊荷重の試験は，JIS R 5208の方法に準じて行った．

３　結果と考察

３．１　成形性

配合粘土への韓国粘土の配合は，韓国粘土の平均粒径（50％径）が３μmと配合粘土の10μmに比べて小さいことから，押し出し成形に必要な水分が増加すると考えられたが，配合粘土単味の場合（17％）とほとんど変わらなかった．成形体の表面は，粘土分（細粒）の増加により非常に平滑となり良好であった．また，成形用の口金の幅を14mmから10mmにすると，押し出し時の抵抗が大幅に増大して土練機内で滑り現象が発生したが，約２％の水分添加により成形可能であることが明らかになった．

３．２　乾燥特性

厚さ14mmのNo．２試料では，乾燥時の変形や亀裂の発生はなく，厚さ18mmの従来試料（No．３）とほとんど差がなかった．しかし，厚さ10mmのNo．１試料では，成型時の水分が多かったため，ソリなど若干の変形が認められたが，亀裂の発生はなかった．乾燥収縮率は，４～4.5％の範囲であり，ほとんど差はなかった．

３．３　焼成特性

No．２試料では，焼成特性についても乾燥特性と同様に従来品と全く差がなく，変形などは認められなっかった．しかし，No．１試料では，1000℃の焼成でも若干の変形が認められ，木端立てによる焼成は困難であり，平焼成の必要なことが明らかになった．

また，No．１試料では，1000℃および1050℃焼成における吸水率は８～11％とその変化は大きくないが，1100℃では１％台まで急激に低下し，この温度範囲で焼結反応の著しいことが明らかとなった．

一方，曲げ破壊荷重は，1100℃の焼成でも吸水率の変化に対応した大幅な増加が認められず，焼成温度の上昇に伴ってほぼ直線的に増加する傾向を示した．このことは，焼成体中のガラス相の増加や若干の変形が原因であると考えられ，強度改善のための添加剤の必要なことが明らかになった．

1000℃で焼成したいぶし瓦の物性をTable１に示す．

Table 1　Properties of smoked roof tile.

Property	No. 1	No. 2	No. 3
Thickness／mm	9	13	17
Weight／g	1,650	2,400	2,800
Water absorption／%	11.0	10.8	10.8
Modulus of rupture／N	1,000	1,700	2,500

４　結　　論

重量が約20％軽量化された粘土瓦の曲げ破壊荷重は，そのほとんどが規格をクリアしており，吸水率も従来瓦と変わらないことから耐寒性についても問題ないと考えられる．この軽量瓦を引掛け桟工法で葺いた場合，土葺きに比べて重量が1/2以下になり，屋根重量の大幅な軽量化が可能である．さらに，従来瓦の厚さを約1/2にした場合には，新生屋根材の重量に匹敵する軽量化が可能であるが，曲げ強さの低下が著しいことから，原料，焼成方法，形状，施工法などの検討が今後必要である．

１４．電気・電子機器の電磁波雑音の抑制に関する研究

三浦久典，加藤敏春，北川洋一，一森和之*1，中里一茂*1

電子部，＊１ 企画情報部

１ 緒　　言

1995年のＰＬ法の施行や1996年１月からのＥＣ輸出に際しての電磁波ノイズ耐性の義務化（ＥＭＣ指令）などにより，電気 ・電子機器の放射電磁ノイズをとりまく環境は日増しに厳しくなってきており，その対策技術の確立が急務となっている．この為，本研究で電気・電子機器開発時に放射電磁雑音を抑制する技術および対策技術を開発し，これを普及する事により，電磁波ノイズ対策にかける工数を最小に押さえ，製造工程の復興や新製品の開発を支援する事を目的とする．

本研究では，放射電磁雑音を低減する技術として，信号位相を180度ずらした２ラインでのクロックを並行に配置する逆位相アクティブノイズ低減技術について検討した．

２ 実験原理

２本の直線状電流による磁界を考えるには，それぞれが独立して作る磁界を重ね合わせれば良い．xyz座標系のz方向に両電流I_1, I_2をとれば，磁界ベクトルは電流に垂直なxy平面内に存在する．２次元のxy平面上で磁界を考える．H_1, H_2はそれぞれI_1, I_2が作る磁界であり，その合成磁界をHとする．このとき

$$H_{1X}=-\frac{I_{1Y}}{2\pi r_1^2},\ H_{1Y}=\frac{I_1(x+a)}{2\pi r_1^2}$$

$$H_{2X}=-\frac{I_{2Y}}{2\pi r_2^2},\ H_{2Y}=\frac{I_2(x-a)}{2\pi r_2^2}$$

である．合成磁界は，$H=H_X i+H_Y j$　で与えられる．

ただし，$H_X=H_{1X}+H_{2X}$, $H_Y=H_{1Y}+H_{2Y}$である．

今，I_1, I_2の距離2aを近接させると$r_1=r_2$となる．また，I_1, I_2の電流の向きを逆にし，その大きさは同じにすると，$H_X=0$, $H_Y=0$に近づき，発生磁界は極めて小さくなる．

３ 実験方法

クロック発生の回路をFig. １に，その発生波形をFig. ２に示す．放射電磁波の測定には，電波暗室を用いた．試験体とアンテナ間の距離は３m，アンテナ高さ155cm，試験体高さ80cm一定である．検波モードは尖頭値検波を用いた．

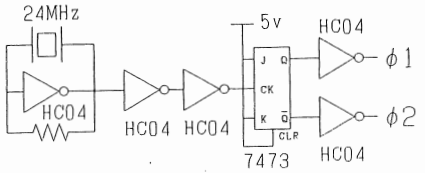


Fig.1 Circuit.

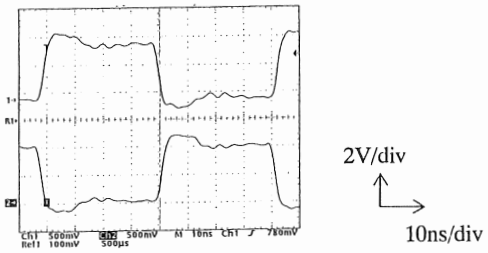


Fig.2 Waveform of φ 1, φ 2.

４ 結果と考察

評価結果をFig. ３，４に示す．

奇数高調波の１～９次までで約25dB，11～21次で約10dBの低減効果が得られた．さらに，ＧＮＤラインを並行に配置することにより，偶数高調波で５dB程度の低減が得られた．両クロックの立ち上がり，立ち下がりの時間，位相差による影響も大きいことがわかり，更なる低減効果を得られる可能性も得た．

今後は，波形の対称性をいかに容易に実現するかという回路構成の検討および検波モードの違いによる低減効果との関連性についての検討を行う予定である．

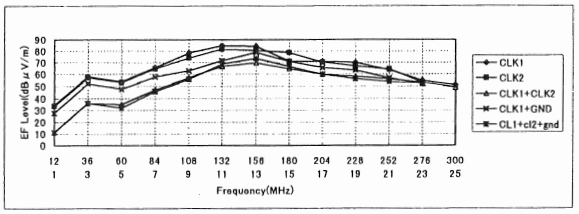


Fig.3 Odd higher harmonic.

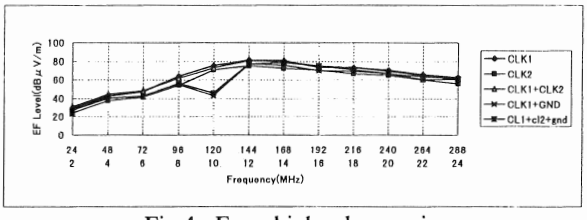


Fig.4 Even higher harmonic.

１５．住宅構造物に有効な耐震化技術

山口幸一，水谷茂章，森　勝．石原マリ，西森昭人，長谷朝博，鞍谷文保*1

有機材料部，＊１　生産技術部

１　緒　　言

阪神・淡路大震災の際に免震ゴムを使用した数例の構造物（松村組技術研究所等）でその免震効果が実証された[1]．このように構造物の耐震化に有効である免震ゴムには，次のような力学機能が要求される[2]．第一に，常時駆体荷重を支えるために鉛直方向に硬くなければならず，一方，地震時には駆体の動きを長周期の水平運動に変えるためのバネ特性が要求され，これはゴムと鉄板との積層構造によって得られる．第二に，減衰機能が要求され，ゴム自体に高減衰性，高ヒステリシス性を与えることによって得られる．さらに，住宅構造物（一戸建）用免震ゴムについては，駆体重量が大型構造物に比べて非常に軽いことから，免震機能を発揮するためにはゴムが柔らかくなければならず，その場合，風による構造物の揺れ等が問題となることから，住宅構造物への免震ゴムの応用はほとんど行われていない．

そこで，本研究では免震ゴムの住宅構造物への応用を見据え，減衰性能に優れたエラストマー系材料を作製し，その減衰（免震）特性の評価方法について検討した．

２　実験方法

エラストマーとしては水素添加スチレン－イソプレンブロック共重合体（SEPS）および高ビニル型スチレン－イソプレンブロック共重合体（VS-1）を用いた．これらを密閉式混練機（ラボプラストミル）を用いてブレンドした．さらに，ブレンド物へのビニロン（vinylon）短繊維およびポリアリレート（Vectran）短繊維の複合化も密閉式混練機により行った．得られたブレンド物および短繊維複合体の制振特性の評価は，制振性評価システムを用いた損失係数（片持ち梁法による）の測定により行った．また，減衰（免震）特性については，制振性試験用ジグを組み合わせた波形解析システムにより評価した．

３　結果と考察

ブレンド物および短繊維複合体の列理方向試料の25℃における損失係数をTable １に示す．VS-1のブレンド比が大きくなるほど損失係数が大きくなることから，制振特性が良好になることが明らかとなった．同様に，vinylon短繊維，Vectran短繊維を充てんすることによって制振特性が良好になることがわかった．

Table 1　Loss factor of composites

	Loss factor
VS-1/SEPS	
0/100	0.0043
20/80	0.0064
50/50	0.030
80/20	0.060
vinylon-VS-1/SEPS	
0/100	0.017
20/80	0.021
50/50	0.072
80/20	0.098
Vectran-VS-1/SEPS	
0/100	0.015
20/80	0.026
50/50	0.045
80/20	0.084

Vf: 10 vol%
Fiber length:
vinylon : 4 mm ,Vectran : 6 mm

また，制振性試験用ジグと波形解析システムを用いることにより，免震ゴムの実使用条件に近い条件での減衰（免震）特性の評価が可能であることがわかった．

４　結　　論

SEPSにVS-1をブレンドすることによって制振性能に優れたエラストマー系材料が得られた．また，vinylon短繊維，Vectran短繊維を充てんすることによって制振性能はさらに良好となった．また，制振性試験用ジグと波形解析システムを用いることにより，免震ゴムの実使用条件に近い条件での免震特性の評価が可能となった．

参考文献

1)㈱松村組技研，MENSHIN，No. 7, 19(1995).
2)深堀美英，日ゴム協誌，69, 233(1996).

１６．靴用革の高級化に関する研究

有馬純治，安藤博美，岸部正行，志方　徹，佐伯　靖，角田和成，杉田正見

皮革工業指導所

１　緒　　言

近年，輸入原料皮の品質が低下しており，輸入される牛原料皮の中でＡ級品は約10％程度で，残りの90％は引っかき傷やダニ傷のあるＢ，Ｃ級品だと言われている．これらの低級な製品革はＡ級品に比べ安い値段で取引され，製革工場の経営を困難にしている．

そこで，本研究では低級革あるいは床革の付加価値を高めるために，塗装皮膜の高性能化と機能性付与を目的として，微粒子コラーゲンを配合した仕上げ剤の開発ならびにロールコータによる塗装条件を検討した．

２　実験方法

２．１　微粒子コラーゲン粉末の調製

チョッパーで約５×５㎜に裁断された石灰漬け床皮100部を水1000部に分散させ，メタクリル酸グリシジル５部，メタクリル酸メチル100部を添加し窒素を通じながら35℃，24時間の条件で重合を行った．重合体を水洗，濾別し，500部の0.5Ｎ水酸化ナトリウム／0.2Ｎメチルアミン溶液に35℃30時間浸漬し，硫酸で中和，水洗，濾別，風乾し，サンプルミルで粗砕し，ジェットミルによって微粉砕した．

２．２　微粒子コラーゲン配合塗料の調合

水系塗料としてはアクリル系バインダー200部，水200部，顔料100部にホモジナイザーで微粒子コラーゲン25部を分散させて調合した．有機溶剤系塗料としては一液タイプのウレタン100部，メチルエチルケトン／N,Nジメチルホルムアミド300部に微粒子コラーゲンを20～60部分散させて調合した．

２．３　微粒子コラーゲン配合複合材料の調製

微粒子コラーゲンの合成樹脂への配合はオープンロールあるいは押出成型機によって行い，ホットプレスより約１㎜のシートに成型した．合成樹脂としてポリ塩化ビニル（PVC），ナイロン，ポリプロピレンを用いた．

２．４　ロールコーターによる塗装条件の設定

ロールコーターによる塗装条件（①革の厚度　②塗料液粘度　③ロールの種類　④ロール速度　⑤転送ベルト速度　⑥アパチャー間隔など）が塗布量および塗膜物性に及ぼす効果について調べた．塗膜物性としては光沢度，耐屈曲性，耐摩耗性，仕上げ膜の剥離強さなどを検討した．

３　結果と考察

皮革用仕上剤に使用した微粒子は平均粒径が約５μmと微細であり，その粒径分布はFig.１に示すようにシャープであった．この粒子の表面はメタクリルメチルポリマーによってグラフト共重合されているため両媒性を有している．したがって，この粉体は水系，有機溶剤系塗料のいずれにも簡便なホモジナイザーによって良好に分散させることが可能であった．アクリル系バインダーによる塗料はロールコーター塗装の他に吹付塗装も可能であった．この粉体は２．３に示したいずれの合成樹脂にも良く分散し，樹脂に対して50部と大量に配合してもその機械的強度は大きく低下しなかった．粉体の配合により塗膜に吸放湿性（５g/m²·hr：PVC）が付与された．

ロールコーターによる塗装条件が塗膜の性状に及ぼす効果について系統的に調べた結果は以下のとおり要約される．①ロールコーター塗装は手塗りおよびスプレー塗装の場合よりも厚く塗装される傾向が見られる．②ロールコーターによる目止め，下塗り，中塗りを行うと，それらの工程を加えない場合よりも高い光沢度の塗膜が形成される傾向が見られる．③塗膜の剥離強さは目止めを行わない方が高くなり，また，ロールコーターによる下塗りを行うことにより剥離強さは向上する傾向が見られた．さらに，ペーパー処理とロールコーターによる下塗りとの組合せにより剥離強さは大きくなることを認めた．

微粒子コラーゲン配合塗料とロールコーターによる塗装条件についての基本的な知見から，低級革および床革の高付加価値化が期待できる．

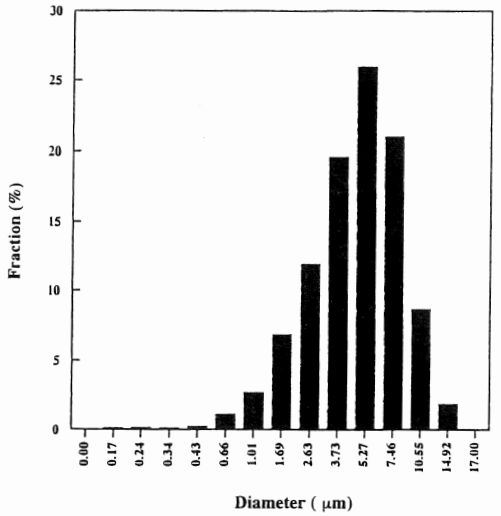


Fig.1　Particle size distribution of the collagen powder.

１７．医用画像検査支援システムの開発

金谷典武*1，加藤敏春，島津忠司，一森和之，北川洋一，阪本英男
松本哲也，三浦久典，安東隆志，熊澤由佳子，中里一茂*1

電子部，＊１　企画情報部

１　目　　的

医用画像として得られる角膜内皮細胞の観察および形態測定は角膜の機能を評価する上で重要であり，この形態測定を自動で行う技術の開発が求められている．本研究では，ＴＶカメラ入力により角膜内皮細胞の撮影を行い，画像処理を利用して角膜内皮細胞画像から細胞形状を検出するシステムの開発を行った．細胞抽出の方法と実験結果を以下に示す．

２　細胞抽出の方法及び実験結果

角膜内皮細胞画像をFig. １に示す．計測対象である角膜内皮細胞は固有の特徴を有しているので，この特徴を活かすことにより細胞形状を抽出する．まず，細胞の中心位置の検出を行う．この検出には，エッジの位置と方向を利用した一般化ハフ変換処理を利用する．細胞の境界線はその周辺部分と比較すると輝度値が低いという特徴を有しているので，一般化ハフ変換により求めた細胞の中心位置を基準として，輪郭モデルを設定し，輝度値が低い境界線に，このモデルをフィッティングさせる．

画像の持つエネルギーE_{image}を

$$E_{image} = a \cdot E_{line} + b \cdot E_{pat} \qquad (1)$$

と定める．ここで，ａ，ｂは定数である．E_{line}は画像の輝度値を正規化した値，E_{pat}は細胞の検出を行うときに利用した一般化ハフ変換の投票結果の値である．E_{line}は輪郭モデルを細胞の境界線にフィッティングさせるために作用し，E_{pat}は輪郭モデルを細胞中央部から引き離すために作用する．次に，細胞の境界線は滑らかに変化すると考えられるので，輪郭モデルに滑らかな境界線を抽出するための内部エネルギーE_{int}を設定する．輪郭モデルの中心点をｏとし，点ｏから輪郭モデル上の点ｍへのベクトルをr_mとする．r_mの大きさを$|r_m|$で表し，点ｍ近傍の 2j+1個 のベクトルの大きさの平均値を$|r_{mj}|$で表す．内部エネルギーE_{int}を

$$E_{int} = c \cdot (|r_{mj}^{k}| - |r_m^{k}|)^2 \qquad (2)$$

と定め，この内部エネルギーE_{int}により滑らかな境界線を抽出する．ただし，ｃは定数，ｋは反復回数である．１個の輪郭モデルのエネルギー状態を

$$E_{total} = \int (E_{int} + E_{image})\, ds \qquad (3)$$

で表現し，このエネルギー状態を最小化することにより１個の細胞形状を決定する．輪郭モデルの初期状態を正ｎ角形に設定し，(3) 式のエネルギー最小化問題を動的計画法（ＤＰ）を利用して解く．

Fig. １の画像に対して，ｎ＝50，中心から頂点までの距離30画素の輪郭モデルを発生させた後，j=２として，(3) 式のエネルギー最小化問題を解き，細胞の抽出を行った．その結果をFig. ２に示す．このときの反復回数ｋは40である．

３　結　　論

本研究により，画像処理を利用して細胞形状を検出する技術を開発することができた．これにより，医用画像処理分野の検査工程の自動化を推進することができる．また，本研究の成果は，機械・電子工業における検査工程の自動化にも応用することが可能であり，画像処理を利用した検査工程の自動化の推進に役立つと考えられる．

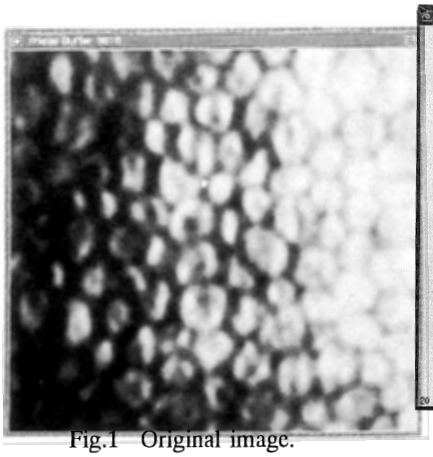


Fig.1　Original image.

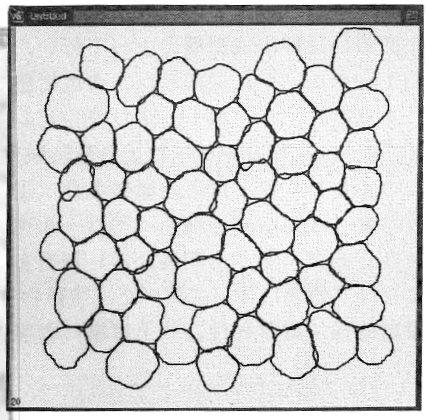


Fig.2　Extraction of Cell.

１８．非鉄金属材料の表面硬化に関する研究

富田友樹，後藤浩二，林　行信，沖田耕三

機械金属工業指導所

1　緒　　言

代表的な非鉄金属材料であるアルミニウム合金は，その優れた軽量性，熱伝導性などの特徴を活かして各種機械部品に適用されてきたが，比較的軟質であるため，耐摩耗性が要求される摺動部材へ利用されることはなかった．しかし最近，消費者ニーズの多様化にともない，その表面を硬化させ，摺動部材として利用する試みが検討され始めている．なかでもプラズマ粉体肉盛溶接法は，炭化物などの硬質粒子を分散させた比較的厚い（通常，ミリオーダー）硬化層の形成が可能であるため，アルミニウム合金の表面硬化法として実用性の高い方法と考えられる．

しかしながら，アルミニウム合金の表面には強固な酸化皮膜が存在しており，直流電源を搭載した従来のプラズマ粉体肉盛溶接機では良好な肉盛合金層を得るのが困難である．そこで，本研究では最適肉盛溶接条件の確立を目的として，交流電源を搭載したプラズマ粉体肉盛溶接機を用い，アルミニウム表面に炭化物粒子を分散させた肉盛合金層の形成を試みた．

2　実験方法

プラズマ粉体肉盛溶接機（特殊電極(株)製 PAT−206型）を用い，アルミニウム合金板（JIS　A5083）上に炭化ニオブ粒子（ＮｂＣ；粒度 100 ～ 200mesh）が分散した肉盛合金の形成を試みた．なお，プラズマ粉体肉盛溶接にあたってはワーク移動速度（150mm／min），ウィービング幅（12mm），交流周波数（100Hz）を一定とし，アルミニウム合金板の板厚，ＮｂＣ粉末供給量，プラズマアーク電流，正極／逆極比（以下，ＥＮ／ＥＰ比）ならびに電極形状等の各因子がビード(肉盛合金層)外観とビード断面形状に及ぼす影響について調べ，最適肉盛条件を検討した．

3　実験結果および考察

アルミニウム合金は熱伝導性に極めて優れているため，その板厚が溶け込み深さに与える影響は大きいと考えられる．そこで板厚を種々変化させて（10 ～ 50 mm）プラズマ粉体肉盛溶接を行い，溶接開始部から溶接止端部までのビード断面形状を調べた．その結果，板厚が40mm 以上では，溶接開始側と溶接止端部側のビード断面形状にほとんど差がないが，板厚が 30mm 以下では，板厚の減少につれて溶け込み深さが大きくなり，その傾向は溶接止端部側に近いほど著しい．これは板厚が30mm 以下では，肉盛溶接の進行につれて基板温度の上昇が激しくなるためと考えられる．このため，以後の実験では，すべて板厚 50mm のアルミニウム合金板を使用した．

一方，交流のプラズマアークは正極（電極が−，被溶接部が＋）と逆極（電極が＋，被溶接部は−）が交互に入れ代わり，逆極性のときアルミニウム表面の酸化皮膜を破壊する作用があると言われている．このため，ＥＮ／ＥＰ比によってビード外観とビード断面形状が変化する可能性がある．そこで，ＥＮ／ＥＰ比を 100/0 ～ 50/50 の範囲で実験を行った．その結果，ＥＮ／ＥＰ比が変化しても，ビード断面形状はほとんど変化しないが，ＥＮ／ＥＰ比の減少につれて，金属光沢を有する滑らかなビード外観が得られることが判明した（Fig. 1）．

また，この比が小さくなるほど，電極先端の消耗は大きくなるが，電極先端形状の変化はビード外観ならびに断面形状にあまり大きな影響を与えないことが判明した．

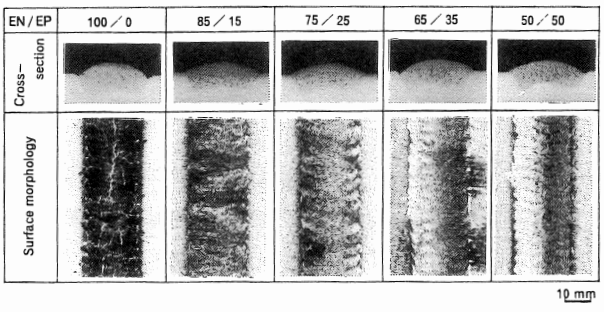


Fig.1　The effects of EN/EP ratios on the cross-section and the surface morphology of aluminium weldments.

4　結　　言

アルミニウム合金の表面硬化を目的として，プラズマ粉体肉盛溶接機を用いて，ＮｂＣ粒子が分散した肉盛合金層の形成を試み，金物素材として活用できる目途をつけることができた．

「製織中における計測技術に関する研究」

１９．織物欠点検出方法に関する研究

藤田浩行，佐伯光哉，小紫和彦

繊維工業指導所

１　緒　　言

織物欠点には，経筋，緯引けおよび緯段など様々あるが，今回，欠点の１つである織密度のムラの検出方法についての手法の開発を行い，手法の有効性および結果について検討した．また，早期段階での欠点検出を目的として，製織段階での検出システムの構築を行い，織物巾方向に任意位置に移動，画像入力が可能なシステムの開発を行ったのでその仕様についても報告する．

２　密度ムラの検出方法

織密度の測定には，分解鏡を用いた目視による測定，モアレを利用したデンシメータによる測定，およびその自動化を目的としてカメラから入力した画像のＦＦＴ処理による測定法などがある．しかし，これらの方法は測定エリアの密度を求めることはできるが，密度ムラ（密度変化）を得ることはできない．そこで，時間－周波数解析法である短時間フーリエ変換（ＳＴＦＴ）の応用を試み，プログラムを作成した．ＳＴＦＴはフーリエ変換を行うときに窓関数を与え，その窓関数を移動させながらフーリエ変換を行っていくことにより，その周期変化を求める方法である．

３　織物欠点検出システム

開発した織物欠点検出システムの構成について述べる．織物のイメージは超小型CCDカメラから入力され，そのアナログ信号は、A/Dコンバータでデジタル化され，ホストコンピュータに入力される．また，そのイメージはモニターに表示される．移動テーブル上に固定されたCCDカメラは、ステッピングモータにより駆動され，テーブル上の任意位置への移動および速度はホストコンピュータおよびティーチングボックスにより制御される．なお，その移動テーブルは１軸テーブルであり，織物の幅方向への検出システムとした．

４　結果と考察

手法の有効性を確認するためにチャープ信号と呼ばれる周期が連続的に変化する波のデータを作成し，このデータをＳＴＦＴにより周波数の変化を求めたところ，正確にその変化を得ることができた．つぎに検出システムから入力した織物画像のよこ糸の濃度変化 (Fig. 1) からＳＴＦＴを利用して密度変化を求めた．なお，画像は織物の裏面から光を照射して得た透過光画像であり，糸の存在部分が黒い影となって存在する．また，密度はそのパワーが最大となる成分から求めた．ＳＴＦＴは窓関数の幅を狭くすればスペクトル分解能が低下し，広くすれば時間分解能が低下する．両方を同時に高分解能化することはできない．この場合，スペクトル分解能より時間分解能が要求されるため，窓関数をなるべく狭くすることが望ましい．この糸の濃度データは，窓関数の幅がデータサイズの1/5未満ではデータの雑音成分の影響を大きく受け，正確な密度を得ることができなかった．窓関数の幅をデータサイズの1/5にすると正確な密度変化を得ることができた．なお，データの平滑化などの雑音除去処理をすれば，窓関数の幅をさらに狭くすることができると考えられる．さらに，両方の分解能を低下させない解析法にウィグナー分布関数があり，この手法を応用するため，プログラムを作成し試みたところ，チャープ信号についは，その周波数変化を非常に精度良く求めることができた．しかし，糸の密度変化については，正確な値は得ることができなかった．データの平滑化処理が必要と考えられる．

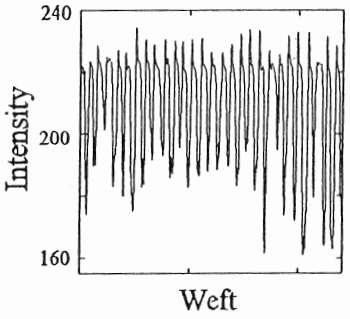


Fig.1　Intensity of weft.

５　結　　論

織密度のムラを解析する手法に時間－周波数解析であるＳＴＦ･Ｔを用い，その密度変化を求めたところ，窓関数の幅を適正に決定すれば，正確な密度変化を得ることが確認できた．また，製織中に織物欠点を検出するシステムの開発も試みた．

２０．炭素繊維強化複合材料の動的荷重下における層間破壊じん性評価技術の開発

日下貴之，杉本　護，島津忠司

生産技術部

1　はじめに

阪神・淡路大震災では，高速道路を始めとする多くのコンクリート構造物が甚大な損傷を受け，その復旧と今後の震災に備えた補強が急務となっている．一方，コンクリート構造物の補強工法として，近年，炭素繊維強化プラスチック（ＣＦＲＰ）材による補強工法（ＣＲＳ工法）が開発され，神戸市内のビルの復旧工事に採用されている．この工法の利点は，ＣＦＲＰ材が鉄鋼材料などに比べてはるかに大きい比強度・比剛性を有するため構造物の重量を増加させることなく補強を行うことができるという点と素材が厚さ１ mm 程度のシート状で供給されるため作業性が非常によく工期も短いという点にあるが，一般にＣＦＲＰ材などの新素材はその機械的特性の解明が十分ではなく，特に，切り欠きや内部欠陥を有する部材の破壊力学的な研究は1980年代以降に活発化したにすぎない．このようなことから，本研究では，内部に剥離欠陥を有するＣＦＲＰ積層板の衝撃的荷重下における破壊特性を解明することを目的として，衝撃破壊試験装置を試作するとともに破壊力学的パラメータ（エネルギー解放率）の評価方法を検討し，実際に補強工事に用いられるＣＦＲＰ材を始めとする数種類のＣＦＲＰ材の衝撃破壊特性を検討した．なお，本研究では，大規模地震による衝撃荷重を想定し，試験装置を設計した．

2　衝撃破壊試験方法

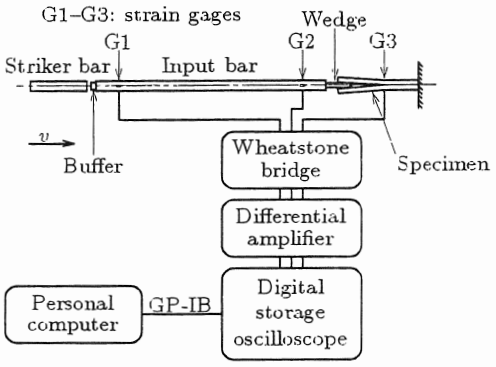


Fig. 1　Impact fracture testing setup.

Fig. 1 に試作した衝撃試験装置の概念図を示す．この試験装置はホプキンソン棒法の原理を利用したものであり，弾性棒中を伝ぱする弾性波の挙動から所定の材料特性を得ることが可能である．

3　衝撃破壊じん性試験結果

Fig. 2 は，震災復旧工事に用いられる材料と近い特性を持つＣＦＲＰ材の試験結果をまとめたものであり，横軸はエネルギー解放率の時間変化率（負荷速度に相当）であり，縦軸は破壊じん性値である．図から，このＣＦＲＰ材では，負荷速度の増大にともなって破壊じん性値が低下することが分かり，特に低速側で破壊じん性値の速度依存性が大きいことが分かる．また，この付近では，エネルギー解放率一定の試験においても不安定破壊が起こりやすく，これは実構造物中で損傷が急激に拡大することに相当し，構造設計にあたっては注意を要する点である．この現象は，運動エネルギーと破壊じん性の速度依存性を考慮した破壊モデルにより解明されるものと考えられるが詳細は今後の検討課題である．また，今回検討した他のＣＦＲＰ材では，破壊じん性値が速度増加にともなって減少する点では Fig. 2 に示した材料と同様であるが，不安定破壊はほとんど起こらなかった．その要因としては，母材となる樹脂の破壊特性の相異が挙げられ，比較的塑性変形が大きい樹脂では不安定破壊が起こり難いものと考えられる．

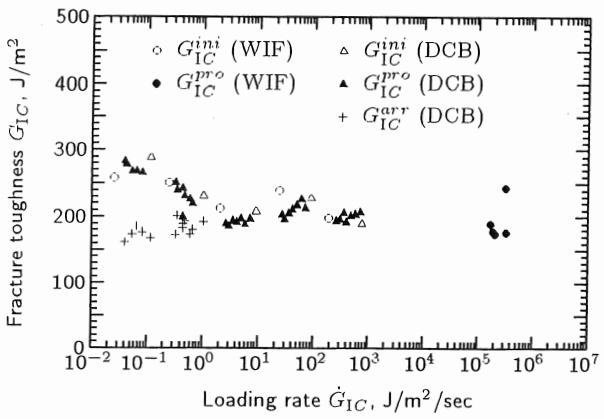


Fig.2　Rate effect on mode I fracture toughness.

「タンニン類の基本的性質の解明と再鞣技術の改善」

２１．植物タンニンの分光学的特性

中川和治，角田和成，杉田正見

皮革工業指導所

1　緒　　言

植物タンニンは皮革製造の再鞣剤として重要であるだけでなく，最近では非クロム鞣製の重要な鞣剤と考えられている．市販の植物タンニンでは得られる製品の品質を大きく変えることができないので，新規の植物タンニンの出現が望まれている．新規の植物タンニンを皮革の製造に応用する場合，縮合型か加水分解型（ガロタンニンとエラギタンニンの２種がある）かの分類だけでなく，どの植物タンニンに似ているかの情報があれば非常に役立つ．そこで，紫外分光分析(UV)とフーリエ変換赤外分光分析(FTIR)による市販の植物タンニンの分析を行った．

2　実験方法

植物タンニンは川村通商から入手したものをそのまま使用した．縮合型タンニンとして５種のミモザ（ME, FS, WS, RG, RN），４種のクラウン（ATO, ATG, ATD, ATS）およびガンビアを用い，エラギタンニンとしてチェストナット，ダルコタンおよびミラボラム，またガロタンニンとしてスマックとタラを用いた．UVスペクトルは日立 228型ダブルビーム分光光度計を用い，植物タンニンを水で約40mg/lあるいは約10mg/lに希釈して１cmセルで測定した．FTIRはバイオラッドFTS-40を用い，KBr法で測定した．

3　結果と考察

3．1　UV

ミモザME，クラウンATOおよびガンビアの縮合型タンニンはいずれも200nm付近と280nm付近にシャープな吸収を示した．エラギタンニンのチェストナットとダルコタンは200nm付近のピークしか見られなかったが，同じエラギタンニンのミラボラムは215nmと265nmのピークを示した．ガロタンニンのタラは214nmと274nmに，スマックは204nmと276nmにそれぞれ２つのピークが見られた．

UVでは縮合型タンニンと加水分解型タンニンの吸収位置が異なるので，植物タンニンの分類に利用できる．

3．2　FTIR

縮合型タンニンのミモザME，エラギタンニンのチェストナットおよびガロタンニンのスマックのFTIRスペクトルをFig．１に示す．チェストナットとスマックはそれぞれ1737cm^{-1}と1706cm^{-1}に特徴的な吸収が見られるが，ミモザMEは1700cm^{-1}付近に吸収は見られない．

ガロタンニンのうち，スマックは1706cm^{-1}と1511cm^{-1}に特徴のある吸収を示し，タラは1708, 1536, 1091cm^{-1}に吸収を示した．

エラジタンニンでは，ミラボラムは1720cm^{-1}と1211cm^{-1}に吸収を示すが，チェストナットとダルコタンはいずれも1737cm^{-1}と1198cm^{-1}に吸収を示した．

縮合型タンニンのうち，ガンビアは1401cm^{-1}の吸収が特徴的であった．４種のクラウンはいずれも1369cm^{-1}と1285cm^{-1}に吸収を示した．５種のミモザはいずれも1310cm^{-1}に特徴的な吸収を示した．

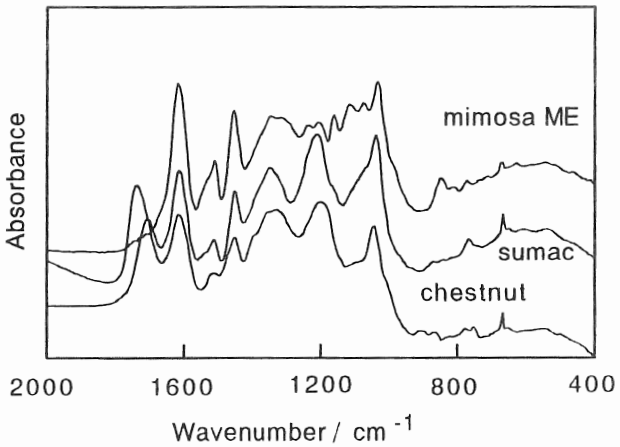


Fig.1　FTIR spectra of vegetable tannins.

4　結　　論

紫外分光分析(UV)とフーリエ変換赤外分光分析(FTIR)により植物タンニンの分光学的特性を検討した．UVでは加水分解型タンニンと縮合型タンニンを容易に識別できることがわかった．FTIRでは各植物タンニンが特徴のある吸収特性を示すので，各植物タンニンの同定に利用できると考えられる．UVとFTIRにより市販の植物タンニンの分類および特性化ができるだけでなく，新規の植物タンニンを皮革製造に利用する場合の指針が得られた．

２２．段ボール製緩衝材料の開発に関する研究

山崎　潔，水谷茂章

有機材料部

１　緒　　言

地球環境保全とリサイクルの面から，発泡スチロールの代替緩衝材料として注目されている段ボールは，性能・特徴が十分に把握されていないまま見切り発車の状態で使用が広まりつつある．そのため包装の適正化が欠ける場合も多く見られる．これらの特徴について，材料そのものの緩衝特性はすでに静的測定より求めたが[1]，実際の緩衝包装に必要な特性（動的）は明らかではない．

ここでは実用的な形態である段ボール積層体について，加工工程を含む動的緩衝特性について検討を行い，適正包装設計に寄与する目的で研究を行った．

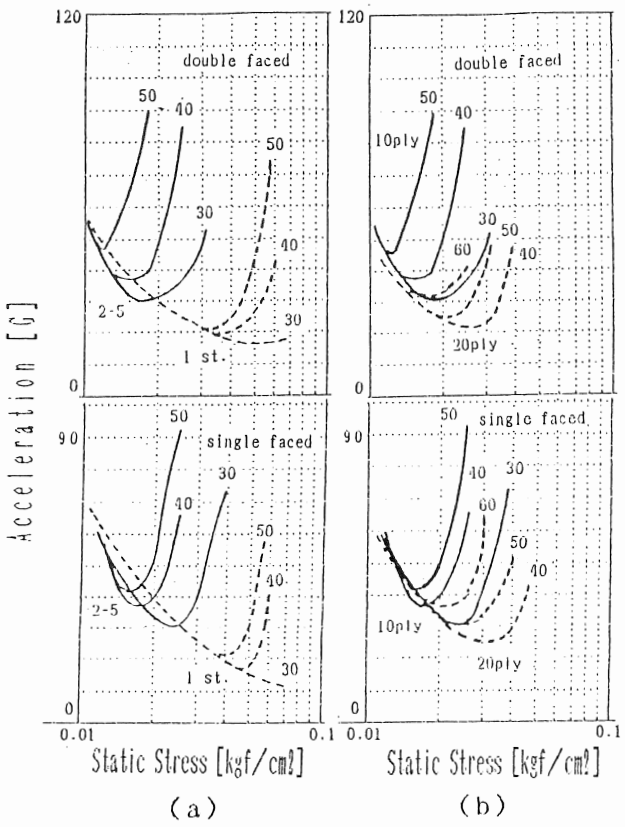


Fig.1　Dynamic cushion curves of corrugated fibreboard (C-liner) at 30-60 cm drop heights.
(a) :1-st. and 2-5 times impacts on 10 plies
(b) :2-5 times impacts on 10 and 20 plies.

２　実験方法

供試段ボールは前報[1]と同様である．緩衝特性の測定は，JIS, Z-0235（動的試験方法）に基づいて，緩衝材用落下衝撃装置（CST-320SB 吉田精機㈱製）を用いて行った．

３　結果と考察

段ボールの緩衝特性は波形成形された中しんに由来するが，衝撃による変形に対し復元力がないため，複数枚の段ボールを重ね合わすことにより効果が生じる．この場合，加工上片面あるいは両面段ボールの重ね合わせが考えられ，これに起因する緩衝性能の相違を検討し，その結果をFig. １に示した．

Fig. １(a)より，ＪＩＳに基づく測定方法のうち連続５回落下の最初の１回のデータと，２～５回目の落下データの平均とでは衝撃性能の特徴が異なり，前者が幅広い応力範囲で効果の大きいことを示した．また，積層体の素材は，片面段ボールの方がより緩衝性能に優れることが判った．(b)は厚さの影響を示すが，曲線の左部分（低応力側）は落下高さ・厚さに関係なく，同一線上に沿っており，積層体の素材段ボール固有の傾向があるものと考えられる．さらに，段ボール原紙の品質（k-liner）の影響も検討し，品質アップに伴う性能向上も確認された．

以上のように，積層段ボールの衝撃性能は，構成原紙の品質とともに高応力に対応でき，加速度と静的応力の関係から厚さの推定も可能となる．また，重ね合わせ加工において，両面より片面段ボールの方が，より広い範囲で高性能の期待されることが判った．

４　結　　論

段ボールの緩衝特性は樹脂系緩衝材と全く異なる特徴をもち，緩衝包装設計に供するためには，落下回数など流通条件の細かな分析が必要となる．コンテナー化など物流事情の高度化を考慮すれば，段ボール製緩衝材の活用は大いに期待されるものと考えられる．

参 考 文 献

1)山崎潔ほか，兵庫県立工業技術センター研究報告，No. 5, 62(1996).

「地域産業による有害排水の処理技術に関する研究」

２４．鉛公害防止対策に関する研究

山岸憲史，園田　司，西羅正芳，岡本善四郎，後藤浩二，西岡敏明，林　行信，沖田耕三

機械金属工業指導所

1　緒　　言

東播地区で製造されている釣針には電気めっき，塗装，溶融めっきなどの表面処理が施されており，その内の約半数が溶融めっきである．釣針には，耐食性および母材の硬さ，靭性などが要求されるため低融点の錫－鉛合金が用いられているが，鉛－錫溶融めっき工程における冷却水には少量の鉛が含まれる．平成６年８月には鉛の排水基準が改正（0.1ppm）され，現有の処理施設ではクリヤーすることが困難な状態になってきている．そこで現場における排水工程について見直し，鉛の挙動を明らかにして，的確な排水処理方法について検討した．

2　実　　験

はんだめっきで用いられている冷却水は，すべて排水処理槽に流れ込み，排水処理装置で鉛除去処理が行われる．現在，鉛濃度の管理が行われている個所は最終放流水のみであり，これまで排水処理工程の各段階において詳細に調査されたことがない．そこで，排水処理槽に含まれる成分や各処理段階における鉛の状態について調査・分析を行った．その結果を基に，ｐＨ調節－沈降分離法による鉛含有排水の最適処理条件（①ｐＨ調節と鉛の沈澱②反応速度③共存イオンの影響④沈降速度と凝集剤）について検討した．さらに，イオン交換樹脂の一種であるキレート樹脂および鉛などの重金属と強い結合力を持つ液体キレート剤を用いて，排水処理効果を調査した．

3　結　　果

排水中にはイオン性鉛と不溶性鉛が存在し，イオン性鉛ははんだ中の鉛が塩化物イオンを含んだ冷却水中に溶解することによって生じることがわかった．ｐＨ調節－沈降分離法による排水処理ではFig. 1に示すように反応時間を十分にとることにより，鉛濃度が排水基準値以下になるｐＨ条件域が広がることがわかる．このことは連続よりもバッチ式処理の方が適切であると思われる．

次に，溶融はんだめっき工程から出る排水の処理条件について検討した結果，希薄な鉛のみを含有する排水を処理することは難しく，ある程度の亜鉛イオンや鉄イオンなどの共沈効果を有するものを含んだ排水を処理するほうが有効であることがわかった(Fig. 2)．

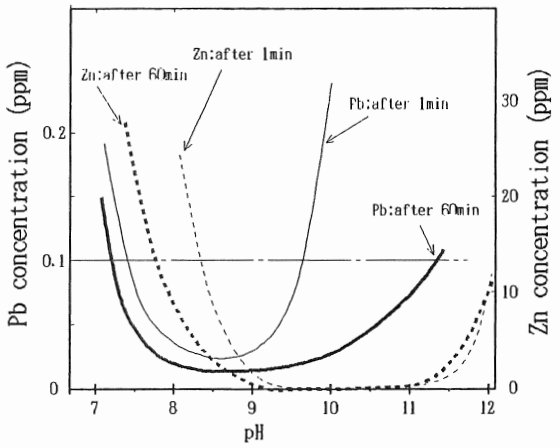


Fig.1　Change of Pb concentration with time and pH.

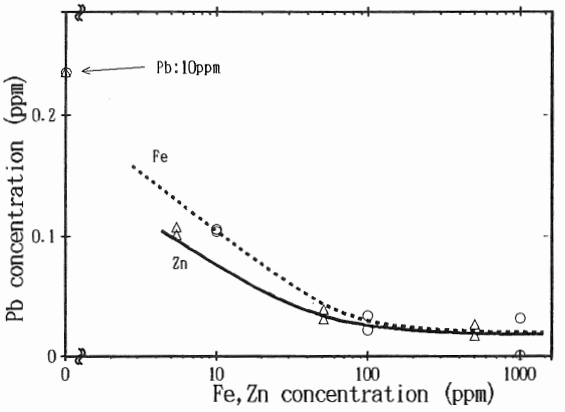


Fig.2　Effect of Zn and Fe ion concentration in solution on Pb concentration gradient.

また，ｐＨ調節－沈降分離法による鉛含有排水処理を行い，最終放流する前にキレート樹脂塔を通すことにより，ほとんどの鉛を除去することができた．しかし，企業での現場における排水状態はそれぞれ大きく異なるため，今回，検討した基本的な鉛の排水処理に基づき，各事業所において最適処理条件を検討する必要がある．

「地域産業による有害排水の処理技術に関する研究」

２５．ゲルを用いた色素分離技術に関する研究

中野恵之，杉本　太，長谷川　勝，小紫和彦

繊維工業指導所

１　緒　　言

ポリビニルメチルエーテル（以下PVMEと略する）は，感熱性高分子材料の一つであり，水溶液状態にあるとき熱的な刺激に敏感に，しかも可逆的に応答して親・疎水性バランスを変化させることが知られている[1]．また，このハイドロゲルは熱可逆的親・疎水性変化に伴い特定の有機物質などの汚染物質除去の応用が考えられ，さらに繰り返し再利用することが可能で，低コストの排水処理剤としても期待されている．本研究では，この刺激応答性高分子材料の選択的吸着挙動を利用した色素分離技術を検討し，処理コストの低減および効率向上を目的とした．

２　実　　験

２．１　ＰＶＭＥゲルの調整

ＰＶＭＥ（東京化成（株）製）の30％mol水溶液に15Mradのγ線（線量率：約１Mrad/h）を照射しゲル化させた．得られたゲルを20℃と50℃の蒸留水で膨潤・収縮を繰り返し不純物を除去し洗浄した．洗浄後のゲルを24時間凍結乾燥して試料とした．

２．２　吸着物質の調整

非イオン性界面活性剤は，構造が類似しておりHLB値[2]が違うポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（東京化成工業（株）製）のグループを用いた．黄色素のp-アミノアゾベンゼン（東京化成工業（株）製）純度95％以上の試薬を１回熱水にて精製して用いた．

２．３　吸着実験

ＰＶＭＥゲル0.2gに蒸留水を加え24時間放置し，充分に膨潤させたものを２mm角程度に裁断し実験に用いた．溶質濃度は，各々の分子量が異なる物質の比較検討となるため吸着量をモル単位で扱うこととした．25ml中に１x10^{-6}mol程度に調整した水溶液にゲルを投入し，その吸着量を測定した．各非イオン性界面活性剤の吸着量測定はＨＰＬＣを用い，p-アミノアゾベンゼンおよび両者の混合系での吸着量測定は分光光度計を用いて行った．

３　結果と考察

単一成分で吸着実験を行ったときの溶液中物質がゲルに吸着された割合は非イオン性界面活性剤では，HLB値が小さいほど温度の違いによる吸着量の差が大きくなることがわかった．ＰＶＭＥゲルが非イオン性界面活性剤と疎水性吸着しているならば，この界面活性剤のHLB値による結果は他の被吸着物質のHLB値と相関するものと考えられる．また，p-アミノアゾベンゼンはNP-7.5（平均EOモル付加数7.5の非イオン性界面活性剤）とNP-10の中間ほどの吸着量を示し，温度の差によって大きな吸着量の差があることがわかった．界面活性剤のHLB値に比べてp-アミノアゾベンゼンのHLB値は小さい（疎水性が大きい）ことから，界面活性剤よりもp-アミノアゾベンゼンのほうが表面の吸着作用が大きいと考えられる．Fig.１にp-アミノアゾベンゼンとNP-10の２成分系での吸着結果を示す．初期の10℃でp-アミノアゾベンゼンは42％，NP-10は26％の吸着量を示し，温度の増加にともなって吸着量も増加し50℃以上では両者とも90％吸着した．その後，温度低下に従って吸着量は減少した．この結果から，ＰＶＭＥゲルはこれらの溶質に対して吸脱作用のあることが確認された．この研究は工業技術院物質工学工業技術研究所，一條久夫室長の指導のもとに行われた．

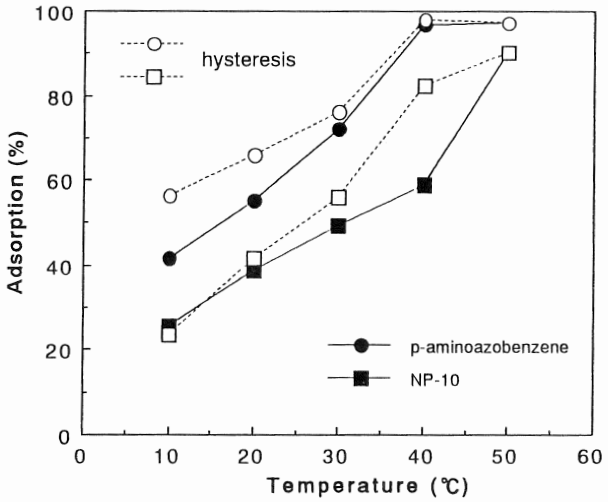


Fig.1　Relationship between adsorption and temperature for p-aminoazobenzene and NP-10.

参 考 文 献

1)平佐興彦，繊高研研究報告書，144, 69(1984).

2)北原文雄，玉井康勝，早野茂夫，原　一郎編，”界面活性剤（物性・応用・化学生体学）”，講談社，(1979), p. 24.

２６．磁気浮上を利用した微振動除振技術の開発

安東隆志

電子部

１　緒　　言

レーザ光を受光し，正確に試料に照射するためには，応答性が高く，精密な位置決め装置が必要である．磁気浮上精密位置決め機構は，電磁力を利用して，金属製テーブルを浮上させ，非接触支持するので，摩擦がなく，精密な位置決めと除振を実現することができる．しかし，制御系の持つ非線形性のために十分な精度で制御を行うことが困難である．そこで，本研究では，非線形系の持つパラメータを自動調整するこにより，未知の非線形系を既知の線形系に帰着させる方法を提案する．パラメータを自動調整するために，非線形性を適当な重みを持つ基底関数の組み合わせによってモデル化する．基底関数の重みを決定するための方法として，Popovの超安定定理に基づくLandauの線形適応制御理論の簡単な拡張を行っている．一般にニューラルネットワークでは教師信号とニューラルネットワークの出力との２乗誤差が極小となるようにネットワークの重みを変更し学習するが，本手法では適応理論に基づいて基底関数の重みを更新し学習するので，ここでは適応的学習と呼ぶことにする．また，本研究では非線形系である磁気浮上位置決め系に本手法を適用し，非線形な磁気浮上位置決め系を既知な規範線形モデルに追従させる実験を行うことによって，本手法が現実の非線形系に対して実用可能であることを示す．

２　磁気浮上系のモデル化と運動制御実験

適応的学習前では，規範線形モデルと磁気支持系ではずれがあるが，適応的学習後は両者はほとんど一致する．適応的学習前の重みを大きく設定しているため，磁気支持剛性が小さく，実モデルの応答が規範線形モデルの応答よりも遅れるが，適応的学習後は遅れは回復し，両者はほぼ一致する．これらの結果は，電磁石の持つ非線形特性がモデル化され，パラメータ自動調整が有効に働いていることを示している．適応的学習が進行するにしたがって，基底関数の重みが収束し，電磁石の持つ非線形特性を獲得していく．適応的学習の結果，モデル化された非線形特性を表している中心に近い所ではゲインを大きくし，両端に近い所ではゲインを小さく調整する．また中心の前後ではバイアスが正負に変化する外乱を調整している．

３　結　　言

本研究では，駆動素子が非線形系な入出力特性を持つ非線系を制御するためのモデル化と制御のための手法を提案した．すなわち，非線形入出力特性を持つ駆動素子を用いて運動を制御するプラントの定式化を行い，適応理論を適用するための非線形フィードバック系を導いた．この際，駆動素子の未知な非線形特性を基底関数の組み合わせによってモデル化し，それらの重みを決定する問題に帰着させた．Popovの超安定論に基づくLandauの線形制御理論の簡単な拡張により，これらの重みの更新則を得ると同時にその漸近安定性を証明した．また，基底関数にはニューラルネットワークから導かれる関数を採用することにより，その重み更新則，すなわち学習則がニューラルネットワークと類似の学習則となったことは興味深い．次に，提案する手法を非線形な磁気浮上位置決め系に適用する実験を行った．この実験により，試行を繰り返すことによって基底関数の重みが安定に収束し，駆動素子の持つ非線形特性がモデル化され，パラメータ自動調整が有効に働き，非線形な磁気浮上位置決め系が所定の規範線形系に一致することを確認した．この結果から，本手法が実際の非線形系のモデル化と制御に対して有効であることが確認された．

参 考 文 献

1)安東隆志，兵庫県立工業技術センター研究報告書，No. 3, 95(1993).

2)安東隆志，兵庫県立工業技術センター研究報告書，No. 4, 77(1994).

3)安東隆志，兵庫県工業技術情報，No. 115, 1(1994).

「人にやさしいデザイン開発の推進」

２７．福祉機器の感性評価方法の研究

後藤泰徳，真鍋元保，山本郁也，中川　哲

産業デザインセンター

1　はじめに

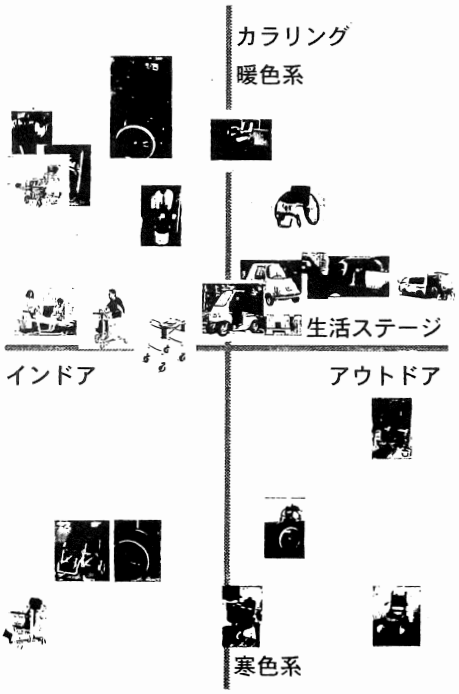
老年人口の増加にともない，住環境や日常生活用品も高齢者や障害者の生活様式を配慮したデザインへと移行する必要に迫られている．このような社会的ニーズに対し，ここ数年バリアフリーの概念を取り入れた企業が増えてきている．当デザインセンターでは，福祉機器市場において製品調査を行い，各種製品群を製品個々の有する機能により系統樹的に結び付け図表化する作業を進めている．さらに，今年度は製品の機能面（機能的意味）だけでなく，製品の持つイメージ（記号的意味）にも焦点をあて，デザインスケールを用いた福祉機器の感性評価を行った．

2　消費者の求める製品イメージ

一般に工業製品に限らず，モノには機能的側面とイメージ的側面がある．一般的にモノを作る場合，使用するであろう消費者層が要求する機能を想定して，設計される．例えば自動車を例にあげると，通勤用であれば乗用車であるが，農具や作物を運び，時には舗装されていない道を走るのであれば４輪駆動のトラックになり，患者を運ぶのであれば病院への搬送が容易になるよう設計されている救急車が必要である．このように，ある目的を満足させるためにモノは構造や形態が決定される．このようなモノの機能的側面を満たすのに比べ，スタイリングやカラリングといった外観をユーザーが納得するものに仕上げていく作業はモノの持つイメージ的側面を扱うだけに，対象とする購買層の実際のニーズとデザインする側の指向に大きなずれが生じるケースが多い．特に福祉関連の製品のスタイリングを見ると，概して似たようなイメージのものが多く，多岐にわたる嗜好に十分に対応していない．そこで，今後一般の工業製品のように多様なニーズに対応した製品展開を可能にするためにデザインスケールを用いた福祉関連製品の感性評価方法について研究した．

3　デザインスケールについて

デザインスケールはＸ軸とＹ軸からなる座標に製品の画像をレイアウトしたものである．各軸の＋－方向



▲デザインスケールの一例

にそれぞれキーワードが配置されている．例えば，上図では，Ｘ軸が製品の使われるステージを現しており，＋方向がアウトドアを－方向がインドアを示している．Ｙ軸はカラリングで＋方向が製品の配色が赤などの暖色系，－方向が青などの寒色系を示している．このスケール上に市場に出ている製品群の写真を落としこんでいく．例えばこの図の右下方部にある砂浜用車椅子は青を基調色として涼しげな配色構成になっており，夏の暑い盛り，海辺（アウトドア）で使用するには適当な配色である．しかし，左側中央部の移乗機器は室内（インドア）で使用する場合が多く，基調を白にするにしても暖色を取り入れた配色が好ましく，このスケール上で言えばもう少し上の方に配置されるのが望ましい．この事例のように，スケールに市場製品を配置し，現在開発中の製品モデルのデザイン展開の方向を明確化することが可能となる．この手法により，今後，成熟化していく高齢化社会とともに多様化していくであろう福祉関連市場分野での製品開発において明確なデザイン戦略が可能になる．

「炭酸ガス固定化に希土類化合物を利用する調査開発研究」

２８．炭酸ガス排出・抑制の現実と光触媒の利用の可能性

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

無機材料部，＊１　企画情報部

１　炭酸ガス排出・抑制の現実

人間の活動が盛んになるにつれて，地殻内に保存されていた資源が取り出され，エネルギー，鉱工業原料として大量に消費されてきた．その結果，局地的であった環境汚染の範囲が地球規模に拡がり，地球温暖化が顕在化してきた．温室効果を示すガスの一つに炭酸ガスがある．

日本は地球の温暖化進行を防止する方策として，”気候変動枠組み条約”で，”2000年時点の炭酸ガス排出量を1990年レベルで安定化する”という，先進国との国際的な約束がある．

日本にとって，前述の炭酸ガス排出抑制の目標を達成することは，極めて難しくなってきた．炭酸ガスの排出量は，1993年度は冷夏であったことから，７年ぶりに前年を下回った．しかし1994年度には，再び増加に転じている．総排出量は過去最高記録であり，１人当たり排出量も2.4トン，前年度比5.4％増であった．排出量を部門別にみると業務部門が前年度比10.9％増，家庭部門が同4.9％増，産業部門も４年ぶりに増加，同3.7％増となっている．最近はオフィスにパソコンなどのＯＡ機器が急速に普及し始めたこともあって，電力消費を押し上げる一因になっている．1995年度は景気が上向いたことから，産業活動が次第に活況を取り戻し，エネルギー消費量は増加傾向にある．そのため産業機構審議会緊急アピールで，「1994年以降，我が国のエネルギー消費は相当な勢いで増加しており，このままでは今後エネルギー需要の伸びをほとんどゼロにしない限り，炭酸ガス排出安定化の目標は達成しそうにない」と危惧し，炭酸ガス排出量が減少する可能性は少ないと予測している．国際的に見ると，2000年の排出量を，1990年レベルの目標に達成できるのは，約束済みの先進国など37カ国のうち，英国など５カ国で，他の国の32カ国では，実現が困難視されている．

このため産業機構審議会としては，産業界の自主的な取り組みの指針とするため，地球温暖化対策を中心に，産業環境ビジョンをフォローアップすることになった．同時に他の政策手段（規定的方法，経済的手法）の有効性と限界についても検討しており，すでに炭素税が有効との意見が浮上している．また経済団体連合会は1996年度内に，技術革新などの自主努力を進める方向で，業界ごとに地球温暖化対策の行動計画を策定する方針を打ち出している．

２　粒子状物質の光触媒作用

光エネルギー，例えば太陽エネルギーなどを利用して，汚染物質の環境への負荷をを低減，およびエネルギーを創出する物質の探索が鋭意続けられている．

TiO_2（ｎ型）など（現在のところ可能性低いがものの，Cr_2O_3（ｐ型），CoO（ｐ型），NiO（ｐ型），Fe_2O_3（ｎ型），SnO_2（ｎ型），ZrO_2（ｎ型），WO_3（ｐ型），ZnO（ｎ型），CeO_2（ｐ型）がある）の光半導性をもつ粒子状物質にそのバンドギャップ以上の光を照射すると，価電子帯の電子（e^-）が励起されて伝導帯に移り，価電子帯には正の電荷を帯びた粒子（正孔：p^+）が生成する．TiO_2表面に拡散したe^-とp^+は，それぞれTiO_2の周囲に存在する電子受容体および電子供与体と結合し，還元反応あるいは酸化反応が起こって，生成物が得られる．炭酸ガスの光還元反応の例を次に示す．

$$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^-$$
$$CO_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow HCO$$
$$CO_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow CO + H_2O$$
$$CO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow HCHO + H_2O$$
$$CO_2 + 6e^- + 6H^+ \rightarrow CH_3OH + H_2O$$
$$CO_2 + 8e^- + 8H^+ \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

また，TiO_2上への金属担持すると，ない場合はＣＯ，Ｐｄではほぼメタン，Ｒｈではメタンが主成分，ほかに酢酸，Ｃｕではメタンの生成は加速されない，ほかに酢酸，Ｒｕでは酢酸が主成分，ほかにメタン，Ｈｇではホルムアルデヒド，Ｐｔでは炭素が生成する．

さらに金属電極を用いた二酸化炭素の電解還元反応を行わすと，ＲｕやＰｔでは水の還元だけが，Ｐｄではぎ酸の生成，Ｈｇでは一酸化炭素が主成分，Ｃｕではメタンが主成分の反応が起こる．

参考文献

1)化学工業日報，化学と工業，49,1048(1996).
2)日本化学会編，”化学総説・光が関わる触媒化学”，学会出版センター，(1994).

２９．アルミニウム鋳物の溶湯流動に関する研究

柏井茂雄，平井章夫

無機材料部

１　緒　　言

アルミニウム合金は大気中の水分や酸素と反応し，ガス吸収や酸化皮膜が生じる．その結果，溶湯の脱ガスが十分であっても，鋳込み時の溶湯の流動状態によりガス欠陥や介在物の巻き込みなどの鋳造欠陥が発生する．このため流動解析や溶湯の流動状態観察にもとずいた鋳造方案の検討が重要となっている．特に，湯道は鋳物部に比べて流速の早い溶湯が通過するため流動状態の検討が重要であが，湯道を通過する溶湯は通常圧力がかかっているため観察が困難である．

本研究では，アルミニウム鋳物の溶湯流動について，湯道を含む溶湯の流動状態を観察，測定する手法について検討を行った．

２　実験方法

Fig. １に鋳造に用いた鋳型の概略図と，観察窓に用いた耐熱ガラスの設置状態を示した．鋳物部は100×100mmで厚み20mmの大きさとし，１回につき約500gの溶湯を鋳込んだ．溶湯流動の観察は，鋳物部については上部を無押湯にし直接観察を行い，湯道については50×100mmで厚さ５mmの耐熱ガラス（パイレックスガラス）を観察用の窓として利用して行った．耐熱ガラスの利用により，アルミニウム溶湯が湯道を充満するような条件での鋳込み，観察が可能である．また，直径1.5～２mmの発砲アルミナボールを用いて，溶湯が進入した後のアルミニウム表面付近の流動状態のトレースを試みた．

鋳造は，三菱金属製ＡＣ４Ｃアルミニウム鋳造合金を電気るつぼ炉で溶解した後，約670℃で行った．また，鋳型は水分約４％の合成砂を用いて作製した．

３　結果と考察

耐熱ガラスは常温のまま鋳造を行った場合，熱衝撃によりクラックが発生した．このクラックは耐熱ガラスを300℃に予熱して鋳型にセットすることで防止できた．30×20mmの断面の湯道を用いた場合，溶湯は湯道を満たすことなく流動し，非加圧系の湯口系であることが観察できた．流動開始初期より，湯道にアルミニウム溶湯が

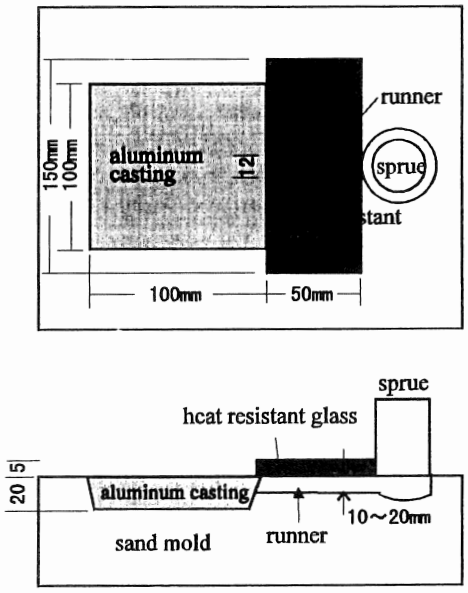


Fig.1　Schematic illustration of casting mold.

通過する流路が形成され，鋳込み終了まで流路の形状はほとんど変化しなかった．つぎに，湯道断面を20×10mmに変更して流動状態の変化を調べた．湯道断面を小さくすることにより，アルミニウム溶湯は湯道を満たして流動した．すなわち，非加圧系から加圧系の湯口系に変化したことがわかった．鋳物部については発砲アルミナを用いて溶湯流の観察を行ったが，鋳物部底部に溶湯が充満した後は発砲アルミナは溶湯面の上昇に伴い上昇移動し，横方向への移動はほとんど観察されなかった．これは，溶湯表面に酸化皮膜を生成していること，また溶湯と発砲アルミナの比重差が大きく，さらに両者の塗れ性が悪いために，アルミニウム溶湯表面の状態しか反映できなかったものと考えられた．すなわち，アルミニウム溶湯表面は酸化皮膜におおわれており，新しい溶湯が表面にさらされないことを示していると考えられた．

以上の手法により，湯道内の溶湯流動状態を始め各種の鋳造条件における鋳物内の溶湯流動を直接観察できることが明らかとなった．

３０．高分子材料の表面機能化に関する研究

森　勝，石原マリ，山口幸一

有機材料部

１　緒　　言

多孔性高分子膜は混合物中の特定の物質を分離することなどに用いられている．この膜の表面に機能性基を導入して，力学強度などのバルクの性質を損なうことなく外部刺激によって物質の透過性を制御する研究が行われている．本研究では膜による物質の透過性の制御などを目的として，多孔性ポリエチレン膜の表面にプラズマ前処理グラフト重合によりポリアクリル酸をグラフトさせることを検討した．

２　実験方法

２．１　試料

多孔性ポリエチレン(PE)膜は３M社のKC-0061を用いた．アクリル酸(AAc)は市販試薬を減圧蒸留(56℃/ 23mm Hg)して用いた．

２．２　プラズマ前処理グラフト重合

プラズマ前処理は13.56MHz高周波発生装置（サムコインターナショナル研究所製，BP-1特型）を用いて行った．膜を直径19mmの孔の開いたアルミニウム板にはさみ電極上に置き，出力30Wで所定時間，真空度0.05torr，流量15ml/minでArプラズマ処理を行った．処理後，膜を空気にさらして表面にペルオキシドを導入し，直ちに膜を試験管にいれ10vol％AAcモノマー水溶液を加え，脱気後，栓をして70℃で所定時間重合を行った．得られたグラフト膜は１晩蒸留水に浸せきして洗浄し，未反応モノマーおよびホモポリマーの除去を行った．

２．３　測定

グラフト量は重量分析により行った．グラフトした膜はフーリエ変換型赤外分光光度計（FT-IR，ニコレー社製，20DXB）を用いて透過法により測定し，さらに走査型電子顕微鏡（日立製作所製，S-800）により表面観察を行った．

また，表面分析はＸ線光電子分光装置(XPS，Ulvac-phi社製，5500MT)を用いて行った．

３　結果と考察

ポリアクリル酸(PAAc)をグラフトしたPE膜のFT-IRスペクトルには，3300～2500，1713および1244cm^{-1}にPAAcによる吸収が新たに現れた．また，XPSスペクトルではPAAcに基づくO_{1s}のピークなどが観察された．PE膜へのPAAcのグラフト量は３時間までででは重合時間とともに増加した．PE膜の単位面積当たりのグラフト量は同様にグラフトを行ったPEフィルムへのグラフト量よりも多かった．これはPE膜が多孔性であるので表面積が大きいためと考えられる．

Fig.１に(a)未処理の膜および(b)PAAcをグラフトした膜のSEM写真を示す．(a)の写真では無数の孔が開いているのが観察される．(b)の写真ではAAcをグラフトしたことにより表面がコーティングされたように見える．さらに，AAcのグラフト量が多くなるにつれて孔の大きさが小さくなっていくのがわかった．

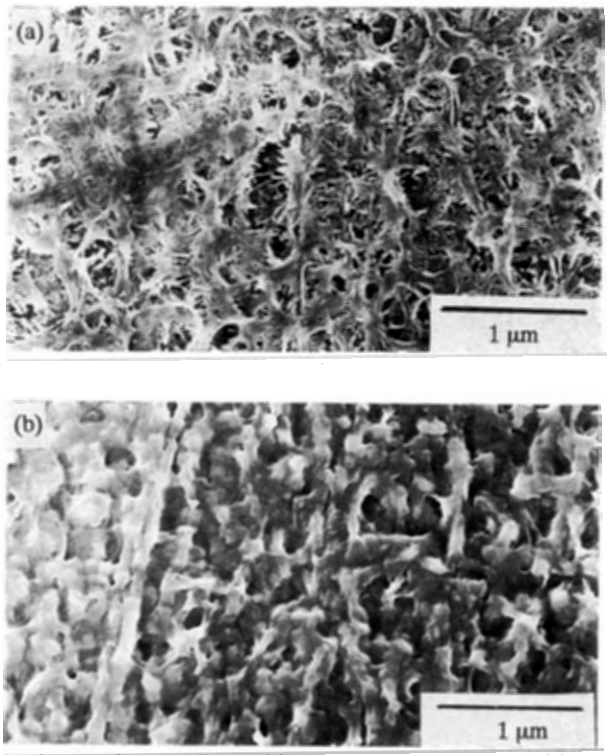


Fig.1　SEM micrographs of (a) the PE membrane and (b) the PAAc-grafted PE membrane. (grafting time: 1h)

３１．ペプチド・ポリペプチドを用いた機能性素材の開発

安井三雄，水谷茂章，山口幸一

有機材料部

１　緒　　言

生体や自然環境に適した機能を有するペプチドやポリペプチド（以下，ペプチドと略記）を新素材として生かすための一方策として，材料特性に優れる合成高分子の特徴が兼ね備えられるような複合技術が要求される．そのためには，互いに極性の異なるペプチドと高分子材料との親和性の改善が必要となる．一般に，ペプチドは親水性で，これに対して合成高分子は疎水性である．したがって，両者の直接的な化学固定は容易でなく，従来では合成高分子中に粉末状のペプチドを混ぜ込み，メカノケミカル的に複合化させたり，あるいは合成高分子表面を何らかの方法で前処理を行った後，ペプチドを塗布するといった固定化が行われてきた．この改善策として，筆者らは化学反応が可能な結合子を導入した，いわゆる反応性ペプチドを合成し，これを合成高分子と化学結合させる複合化法を考えた．本報では，この技術の確立を目指して，まずこの反応性ペプチドを合成する上での，結合子の導入方法に関する基礎的な検討から始めた．

２　実験方法

２．１　ペプチド

ペプチドとしてアルカリ処理から得た分子量，約10万のオセイン系の微粉末ゼラチン（約200μm）を選んだ．

２．２　結合子とそれを有する化合物の選択

結合子として水酸基を選び，分子の一端に水酸基を持ち，他端がペプチド中のアミノ基，またはカルボキシル基と反応し得る官能基を持つ化合物に着目した．まず，分子の両末端とも水酸基である化合物として，ブタンジオールを，また，他端が水酸基と異なるものとして，エタノールアミンとプロトカテキュアルデヒドを，さらに，反応過程で水酸基が生成する化合物として，エポキシ樹脂（商品名，エピコート828）をそれぞれ選んだ．

２．３　結合子のペプチドへの導入方法

ブタンジオールの水酸基はペプチド中のカルボキシル基と，エタノールアミンとプロトカテキュアルデヒドとのアミノ基とアルデヒド基は，それぞれペプチドのアミノ基と反応させ，さらにエポキシ樹脂についてはペプチド分子中のアミノ基，またはカルボキシル基の両官能基との開環反応を利用してそれぞれ水酸基の導入を試みた．

２．４　反応生成物の評価

反応生成物が反応前のペプチドの性状（水に解け易い，粒状，固い）と比較して変化を起こしているか否か，たとえば水や有機溶剤に対する挙動の変化を観察し，その反応性を評価した．さらに，赤外分析法により定性的にそれぞれの反応物の確認を行った．

３　結果と考察

結合子のペプチドへの導入に対する具体的な反応方法として，以下のような組合せについて検討した．

３．１　ブタンジオール

一方の水酸基をペプチド中のカルボキシル基，またはアミノ基と反応させる方法として，ジイソシアナート法またはエステル化法[1]を選んだ．この結果，ジイソシアネートとペプチドとの反応では褐変反応を伴う欠点が判明した．エステル化法では興味深い反応物を得た．

３．２　エタノールアミン

この分子中のアミノ基とペプチドのアミノ基とを結合する方法としてカルボジイミド法を試みたが，出発物質のペプチドと比べ，性状の変化を起こしていなかった．

３．３　エポキシ化合物

この方法はエポキシ化合物のペプチドへの付加反応であるが，付加反応が赤外分析では確認できなかった．

３．４　カテキュアルデヒド

アルデヒドとペプチドのアミノ基との反応であり，シッフ塩形成反応に基づく簡便な手法と考えられたが，反応生成物が褐変するため，還元工程を組み入れる煩雑さが必要であった．

以上，反応性ペプチドの合成に関する定性的検討を行った結果，３．１のエステル化法が有用な手法と思われ，定量的検討を行う上での今後の重要な知見を得た．

参 考 文 献

1)Mitsuo YASUI, Yoshiharu KIMURA, Yoshiyuki TAKEBE, Thoshio KITAO, Polym.Prepr., Jpn., 40, 3218(1991).

３２．液晶性ポリウレタンの合成及びその性質に関する研究

森　勝，石原マリ，西森昭人，長谷朝博，山口幸一

有機材料部

１　緒　　言

ポリウレタンは分子設計が容易な極性高分子であることから，自動車部品から工業材料，医用材料，日用製品，繊維，粘・接着剤，塗料にいたるまで広範囲な分野で使用している．最近では高性能化・高機能化を目的に化学構造の制御，高次構造の制御などが検討されており，今後の大いなる発展が期待され，県下化学関連企業でも新たな材料への挑戦にトライしている．液晶性熱可塑性エラストマー，湿気硬化型一液性ポリウレタン樹脂あるいは塗料の開発も積極的に進められている．これらポリウレタンはポリオール，ポリイソシアナート，鎖延長剤の系で合成され，数多くの組み合わせが可能であり，そのことが新たな材料の開発への期待がある．ここでは今後のポリウレタンの発展動向，新たな合成法，物性の改良などを調査，とくに，液晶性ポリウレタンをより高性能化，高機能化ポリウレタンの開発を進める指針の作成を目的にした．

２　調査結果

ポリウレタンにはミラブルタイプ（ゴム状態），樹脂タイプ，熱可塑性エラストマー，セグメント化ポリウレタン，液状ポリウレタン，液晶性ポリウレタンなどがあり，注目されている高性能，高機能化ポリウレタンが開発されている．

２．１　ヘテロ環や官能基を持つポリウレタン

分子間相互作用による新しい機能の発現や物性改質が可能である．また，マイクロカプセルによる機能性付与が近年盛んに研究されているが，ポリウレタンの分野では，オイル溶解性モノマーとしてトリレンジイソシアナートを原料とするオイル含有マイクロカプセルが開発されている．さらに，非線型光学材料，電子線架橋材料，化学的，熱安定性および薬学的性質を示すポリウレタンも開発されている．

２．２　エコポリウレタン

環境問題の関係から開発されており，リグニン，リグノセルロース，糖蜜をポリオール中に溶解させ，ジイソシアナートとの反応で生分解性を有するポリウレタンがある．また，バガス，パイナップル粕，廃糖蜜，生糸の精錬時の副産物であるセリシンを組み込んだポリウレタンの生分解性を示している．リサイクル可能なポリウレタンとして，Glucosideを導入したポリオールからのポリウレタンがある．

２．３　有機－無機ハイブリッドポリウレタン

機械的特性を大きく改善する方法の一つとして，有機－無機ハイブリッドポリウレタンがある．低い表面エネルギー，低いガラス転移温度，高い気体透過性を示すポリシロキサンを含むポリウレタンは高弾性率を示し，高い酸素透過性を持っている．また，導電性が改善されたポリウレタンも開発されている．

２．４　液晶性熱可塑性エラストマー

1981年に液晶性ポリウレタンが発表されて以来，数多くの材料が研究され，一部は液晶性ウレタン系熱可塑性エラストマーとして上市されている．最近では多くのメソーゲンが開発され，得られるポリウレタンの構造，物性が解明さている．

２．５　その他

導電性エラストマー，水分散性接着剤・塗料に用いられているポリウレタンイオノマー，他の高分子材料の樹脂改質剤，湿気硬化型ポリウレタン系接着剤，水性接着剤，ホットメルト接着剤，シーラント材，シール材，粘着テープ，機能性ウレタン系熱可塑性エラストマーなどが開発されている．

３　まとめ

ポリオールとポリイソシアナートの組み合わせで合成されるポリウレタンは多くの機能の導入，発現の可能性を秘めており，ケミカルシューズ，豊岡のかばん用粘着剤，接着剤（溶液型，ホットメルト），自動車部品への応用を考慮し，エコマテリアルでもあることを目標の一つとして新たな高性能化・高機能化液晶性ポリウレタン，その複合体ポリウレタンの開発の必要性が明らかにされた．

３３．カライドスコープ方式を用いたレーザ加工に関する研究

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加工を高効率に行う場合には，レーザビームを光学系により加工に最適なパワー密度分布に変換することが重要である．

本研究では，照射処理の一つである焼入れの実験において，正方形角管および長方形角管のカライドスコープにより，パワー密度を均一な矩形分布に変換されたレーザビームを，機械構造用炭素鋼に照射し，その有効性を焼入れの実験結果により明らかにした．

2　実験方法

シングルモードの炭酸ガスレーザ加工機（COHERENT製S48）から発振された連続出力800Wのレーザビームを，比較検討用の焦点はずし方式，正方形角管および長方形角管のカライドスコープを用いて，パワー密度分布の変換を行い，供試材の送り速度を0.25～５m/minとして，供試材に照射し焼入れの実験を行った．なお，照射したレーザビームはつぎのような特徴を持っている．まず，焦点はずし方式に用いるレーザビームは，以前の研究において比較的良好な焼入れ性を示した条件であるレンズで集光し，焦点はずしを行い，出力800W，ビーム径4.4mmのシングルモードである．次に，一辺2.8mm，長さ88.9mmの正方形角管のカライドスコープを用いて変換されたレーザビームは，出力が入力の80％の640Wとなるパワー密度が均一な矩形分布である．さらに，長辺5.6mm，短辺1.4mm，長さ119.1mmの長方形角管のカライドスコープを用いて変換されたレーザビームは，出力が入力の74％の592Wとなるパワー密度が均一な矩形分布である．

供試材の材質は，焼ならし処理（850℃×15分間→空冷）をした機械構造用炭素鋼（S40C）である．レーザ焼入れにおいては，自己冷却をするため供試材の厚さを，無限厚さに相当する10mmとした．また，供試材の表面は，平面研削盤を使って約３μm Rmaxに仕上げた後，レーザビームの吸収率を増すため，均一にカーボンブラックを塗布した．

各条件でレーザビームを照射した供試材は，焼入れ状態を調べるため，供試材の断面を光学顕微鏡で熱影響部の大きさの測定と組織の観察をした．

3　結果と考察

熱影響部の深さの均一性を評価するために，熱影響部の矩形率（％）を次式として定義する．

$$\text{熱影響部の矩形率}_{(\%)} = \frac{\text{熱影響部の面積}(mm^2)}{\text{熱影響部の幅}(mm)\times\text{深さ}(mm)} \times 100$$

各パワー密度分布のレーザビームを用いた場合の供試材の送り速度と熱影響部の矩形率との関係をFig. １に示す．熱影響部の矩形率は，長方形角管のカライドスコープ，正方形角管のカライドスコープ，焦点はずし方式の順に小さくなっていることがわかる．長方形角管のカライドスコープの場合，送り速度１m/minで矩形率は93％という極大値を示し，正方形角管のカライドスコープの場合，送り速度２m/minで矩形率は82％という極大値を示す．これは，長方形角管ならびに正方形角管のカライドスコープの場合の熱影響部の深さが0.35mmならびに0.36mmになる条件である．これからも，熱影響部の幅と深さに対して，レーザビームのパワー密度分布および送り速度の組合わせがあることがわかる．長方形角管のカライドスコープを用いて，レーザビームのパワー密度分布を矩形分布に変換することにより，効率的に広い幅にわたって均一なレーザ照射処理ができることが示された．

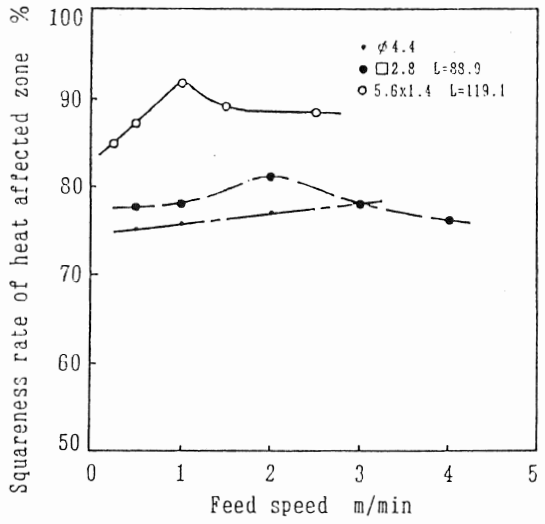


Fig.1　Relationship between feed speed and squareness rate of heat-affected zone.

３４．バレル研摩による機械部品の表面形状の改善に関する研究

山本章裕，杉本　護，島津忠司，岸本　正

生産技術部

1　目　的

近年，コストダウンと同時に機械部品の精度と信頼性に対する要求は，ますます高くなってきている．そのため，高価な工作機械を導入し，生産工程の自動化を図るとともに，合理化・省力化を押し進めているが，人手に頼った労働集約型の作業も組立や仕上げ工程においてはかなり残っている．

特に，バリ取りなどは手作業で行われる場合が多く，仕上げにばらつきがあるので，品質の向上とコストダウンの障害となっている．

バレル研摩は，研摩条件を定めれば他の仕上げ加工に比べ安定した品質が得られるという優れた特徴を持っているので，導入されることが多い．しかし，研摩条件の選定が経験と勘で行われることが多いため，バレル研摩の能力が十分に発揮されていないのが，現状である．

そこで，本研究では研摩条件と研摩能力の関係について検討した．

2　実験方法

工作物としては，機械部品に比較的よく用いられている機械構造用炭素鋼 (S45C, HB172) の棒鋼を取上げ，直径35mm に旋削加工した後，厚さ10mm に切断し，その中央に直径８mm の穴をあけたものを用意した．そして，バレル回転数ならびにバレルへのメディア (研摩石) 装入量を変え，１時間バレル研摩を行った後，電子天秤で工作物の重量を測定し，研摩量を求めた．なお，メディアとしては三角柱状に焼成したセラミックス (AT5) を用い，水の量は，つら面までとし，コンパウンドは使用しなかった．また，使用したバレルは内径88mm，長さ105 mm の円柱状のもので，内側にはゴムのライニングが施されている．

3　結果と考察

Fig. １はメディアの装入量の代わりに装入率 (バレル容積に対するメディアの容積の割合) を取り上げ，バレル・回転数を100rpm として，１時間研摩した場合のメディア装入率に対する研摩量を求めたものである．

従来，メディア装入率50vol% において，研摩量が最大になるといわれていたが，実際はメディア装入率の小さい方が研摩量が多くなることがわかった．

Fig. ２はメディア装入率50％として，１時間研摩した場合のバレル回転数に対する研摩量を求めたものである．

一般に，バレル壁面での遠心力が重力より大きくなるとメディアがバレル壁面に固着し，バレル内でメディアと工作物が相対運動を起こさなくなり，研摩できなくなるといわれている．本実験における，その回転数は143 rpm であるが，200rpm まで研摩が可能なことが確認でき，バレル内の加速度分布だけでは，必ずしも説明できないことが明らかになった．また，研摩量は100rpm までは，バレル回転数の増加にともなって増加するが，それ以降は一旦減少し，160rpm を越えると再び増加に転じ，200rpm を越えると急激に減少し，研摩できなくなるという複雑な様相を示すことがわかった．

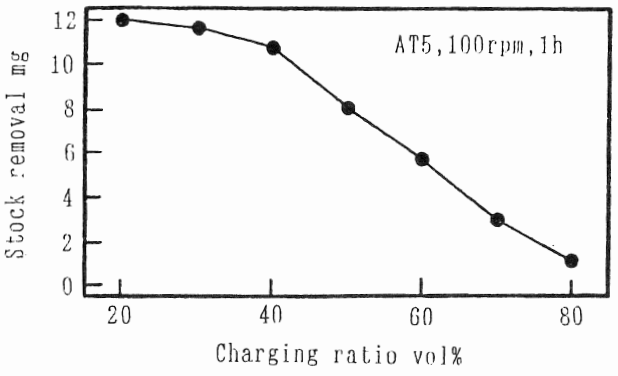


Fig.1　Effect of charging ratio on stock removal.

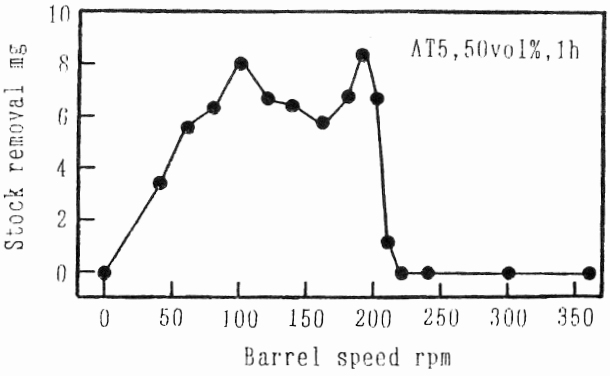


Fig.2　Effect of barrel speed on stock removal.

３５．有限要素法による機械の振動解析と耐震設計

鞍谷文保，一森和之*1，安東隆志*1

生産技術部，＊１　電子部

１　緒　　言

阪神大震災では，機械や建屋が非常に大きな被害を受けた．特徴的であったのは，10階建て前後のビルの中間の階が大きな被害を受けたことである．これは，今回の地震が従来の地震波とは異なる周期を持っていたためと考えられている．すなわち，機械や建屋などは加わる地震波の特性により被害の状況が異なる．そこで，機械や建屋の耐震設計のためには，いろいろな地震波に対する応答をシミュレーションし，安全性を確認しておく必要がある．ここでは，地震波に対する応答を計算するための方法について検討した．

２　解析方法

一般に地震応答の計算方法として，２つの手法が挙げられる．一つは構造物の振動モードを重ね合わせて応答を求めるモード重ね合わせ法で，もう一つは運動方程式を数値的に積分して解を求める直接数値積分法である．ここでは，非線形性を考慮できる数値積分法を用いた．機械や建物は有限要素法を用いれば，次式のような運動方程式で表すことができる．

$$[M]\{\ddot{u}\}+[C]\{u\}+[K]\{u\}=-[M]\{f\}\ \alpha$$

ここで，[M]，[C]，[K] はそれぞれ質量行列，減衰行列，剛性行列で，{u} は地表面との相対変位のベクトル，α は地表面の加速度，{f} は励振ベクトルである．有限要素法を用いれば，実際の機械や建物を忠実に表す [M] と [K] を求めることができる．さらに [C] を決めれば，右辺の α に観測された地震加速度波形を入力することで各点の応答を計算することができる．

３　結果と考察

解析例として，ここではFig. １のエル・セントロ地震波形が５階建ての建物に作用したときの３階と５階の応答変位を求めた．そのときの時間応答波形をFig. ２に示す．次に，Fig. ３に建物の剛性を1/2倍にした場合と２倍にした場合の応答波形を示す．これをFig. ２の結果と比較すると，どちらも応答が大きくなっていることがわかる．すなわち，ある地震波に対しては，建物の剛性は低すぎても高すぎても良くなく，適切な値がある．しかしながら，適正値は地震波ごとに異なるので，機械や建屋の耐震設計のためには，設置する場所や方向に応じていろいろな地震波に対する応答をシミュレーションし，安全性を確認しておく必要がある．

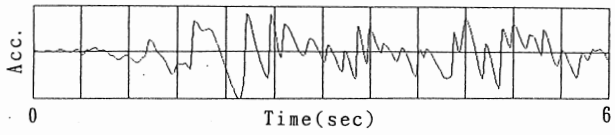


Fig.1　Input seismic wave (El Centro NS).

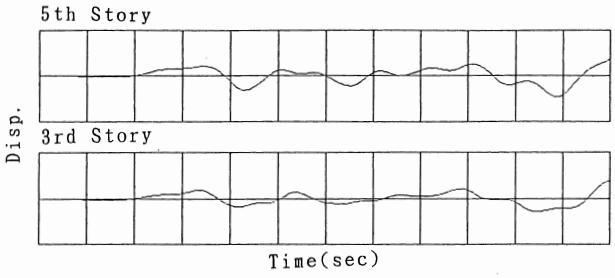
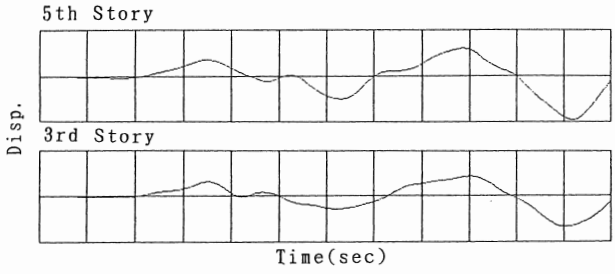
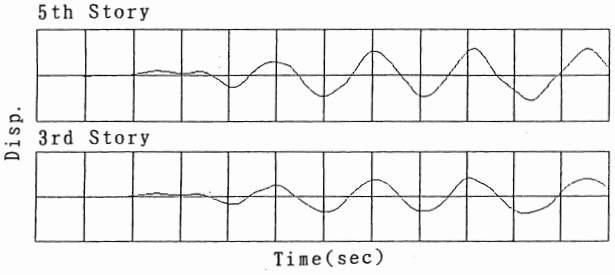


Fig.2　Time history responses (Base model).



(a) With one half stiffness



(b) With two times stiffness

Fig.3　Time history responses.

３６．新材料の高温低サイクル疲労寿命に関する研究

野崎峰男，福地雄介，杉本　護，島津忠司

生産技術部

1　緒　　言

比強度，比剛性，耐熱性および耐摩耗性などの長所を持つ次世代の新材料として，近年，金属基複合材料（MMC：Metal Matrix Composites）が大いに注目を集めている．中でも，アルミニウム合金に，強化材としてＳｉＣウィスカを複合させたＳｉＣウィスカ強化アルミニウム合金は，現在自動車のエンジン部品などの高温強度部材として一部実用化されている．しかし，同材のより広範な実用化の促進のためには，これまで以上に正確かつ高度な実験に基づく高温強度特性の評価が求められている．

そこで本研究では，高温雰囲気中で実用段階にあるＳｉＣウィスカ強化アルミニウム合金を用いて，573Kにおける低サイクル疲労試験を行い，同材の高温疲労特性について考察を行った．

2　実験方法

試験装置はコンピュータで制御されており，容量が30kNの電気油圧サーボ疲労試験機を用いた．試験片の材質はＳｉＣw/2024Ａ1であり，同形状は断面の直径6mm，標点距離12mmの砂時計型である．試験片は，電気抵抗炉で573K一定に加熱した．試験は，ひずみ速度が0.1%/secのひずみ制御で，全ひずみ範囲Δε一定の下で完全両振りの三角波形で行い，応力範囲が最大値の50%に低下するまで繰返しひずみを加えた．

3　結果と考察

Δε=1.2%における繰返し数に対する最大および最小応力の変化をFig. 1に示す．これによると繰返し数の増加にともない応力範囲（$\sigma_{max}-\sigma_{min}$）は減少している．このことは，ＳｉＣw/2024Ａ1材は母材である2024Ａ1材と同様繰返し軟化材であることを示している．

さらに400サイクル付近で急激な応力の低下が見られる．これは試験片に微少き裂が入ると同時に主き裂が進展してしまい，破断に至ると推測される．

Fig. 2はΔε=1.2%の下での，破損繰返し数N_f（応力範囲が定常状態あるいは最大値から25%低下したときの繰返し数）の1/2の繰返し数（190サイクル）におけるヒステリシスループである．同ループの形状は降伏現象が明瞭に現れておらず，用いた材料は複合材料ではあるが，2024Ａ1材のそれと類似したものとなっている．

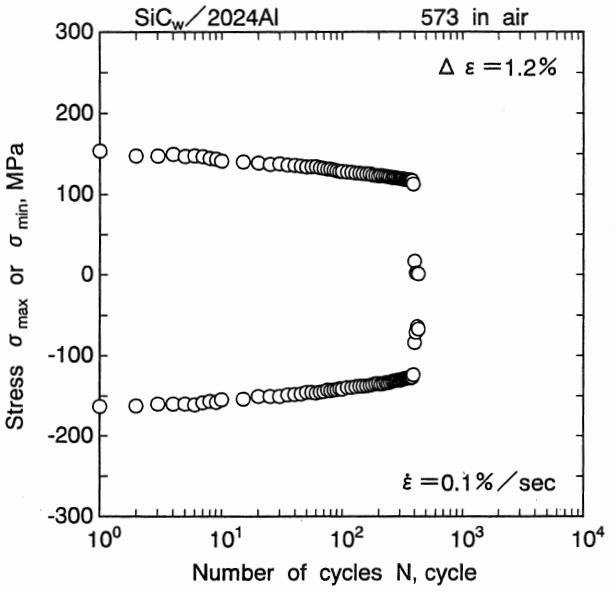


Fig.1　Variation of maximumum or minimum stress with cycles.

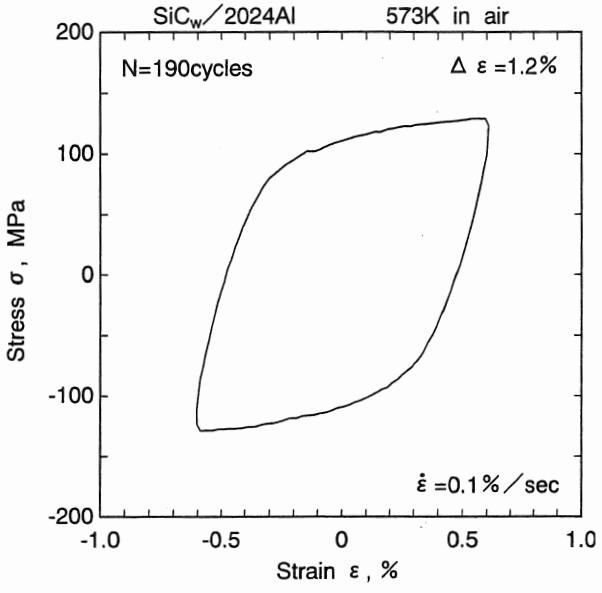


Fig.2　Hysteresis loop

３７．接合継手の信頼性向上に関する研究

福地雄介，森山茂樹，野崎峰男

生産技術部

1　緒　　言

摩擦圧接継手の信頼性向上のためには，継手がもつ構造上の特性が強度にどのように影響するかを明確にすることが重要となる．本研究では快削ステンレス鋼の同種摩擦圧接継手について，赤外線応力画像法を用いて応力分布を測定するとともに有限要素法解析結果 (FEM) と比較検討を行い，応力分布の特徴について考察を行った．

2　実験方法

供試材料は，快削ステンレス鋼 (JIS SUS303) 同士をブレーキ式摩擦圧接機を用いて圧接した継手である．応力測定には，板幅22mm，板厚1.5mm の平板試験片を用いた．

応力分布の測定には日本電子製赤外線応力画像装置 (JTG-8000S) を用いた．本装置は，熱弾性効果を応用して非接触で物体表面の温度変化を測定することにより応力変化を測定することができる．測定は，疲労試験機を用いて，繰返し速度15Hz の正弦波荷重を黒体塗料を塗布した試験片に負荷することにより行った．

3　結果と考察

Fig. 1 は，圧接継手に繰返し応力 σ_n =102N /mm ^{2} を負荷した時の温度変化量 ΔT の分布画像示したものである．試験片中央の界面近傍に温度変化の高い領域，すなわち応力集中部が観察される．

Fig. 2，Fig. 3 は，それぞれ試験片中心線上および端部から 約1.1mm 離れた部分の端部に沿った主応力和の

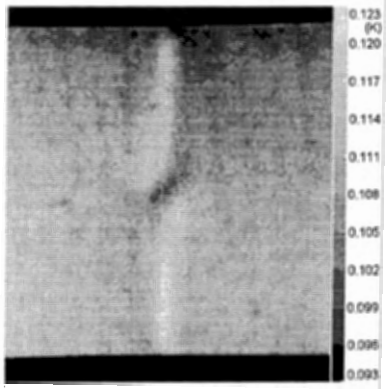


Fig.1　Distribution of isopachic temperature change contours.

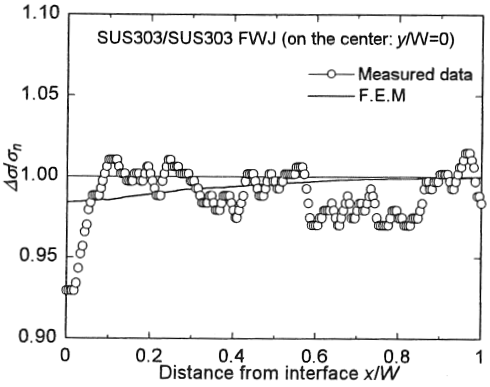


Fig.2　Distribution of $\Delta\sigma$ on the center.

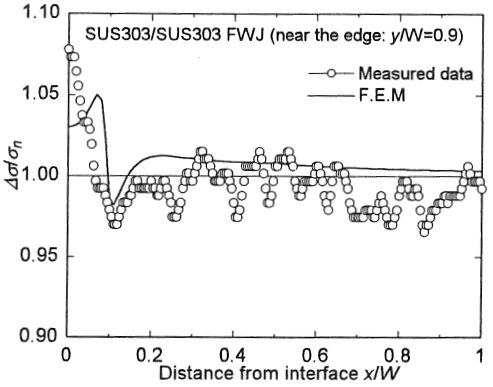


Fig.3　Distribution of $\Delta\sigma$ near the edge.

変化量 $\Delta\sigma$ の分布を示したものである．なお，$\Delta\sigma$ は繰返し応力 σ_n で，接合界面からの距離は試験片の1/2の板幅Wで無次元化して示している．中心線上の測定値は，界面に近づくに従って σ_n に比べて小さくなっている．しかし，端部近傍の測定値は，界面に近づくに従って σ_n に比べて大きくなっている．応力分布が生じる原因として，圧接に起因する界面近傍の組織変化の影響が考えられる．図中の実線は，この領域を異方性であると仮定した有限要素法解析の結果を示したもので，測定値の傾向と類似した傾向を示している．

4　結　　論

同種摩擦圧接継手においても応力集中部が発生しており，圧接による組織変化の影響を受けることが明らかとなった．

３９．聴覚障害者のためのインターフェース技術の開発

熊澤由佳子，加藤敏春

電子部

1　緒　　言

聴覚障害者と健聴者とのコミュニケーションを支援するために，手話を日本語へと自動翻訳するシステムの開発を行う．本研究では，手話の指文字を対象とし，聴覚障害者が手話で機械人力が行えるインターフェース技術の基礎的な検討を行う．今回は，指文字を行っている人の手の方向を検出する手法について検討した結果について報告する．

2　手話の指文字認識のための手の方向の検出

手話は主に身体の上半身の各部の形状，動き，それらの相対的位置関係によって表現される視覚的な言語である．例えば，手の動き，手の形状，手の方向，腕の動き，顔の表情，口の形（口話），上半身の胴と手・腕などの部分との位置関係などである．

特に，手は５本の指によって非常に多様な情報を伝達することができる．手話の指文字は日本語の”かな”に相当する手話で，そのほとんどが片手の形状で表現される（Fig. 1参照）．

我々は，これまで表現に動きを必要としない指文字を対象に認識手法について検討を行ってきた．その結果，指文字認識のための特徴量として，伸びている指の本数，手の方向，手領域の面積，手領域に外接する四角形の縦の辺の長さと横の辺の長さの比の４種類が有効であることがわかっている．しかし，これまで，上記の手の方向を抽出する処理を，目視により行ってきた．そこで，２次元フーリエ変換処理を行うことにより，自動的に手の方向の検出手法について検討を行った．

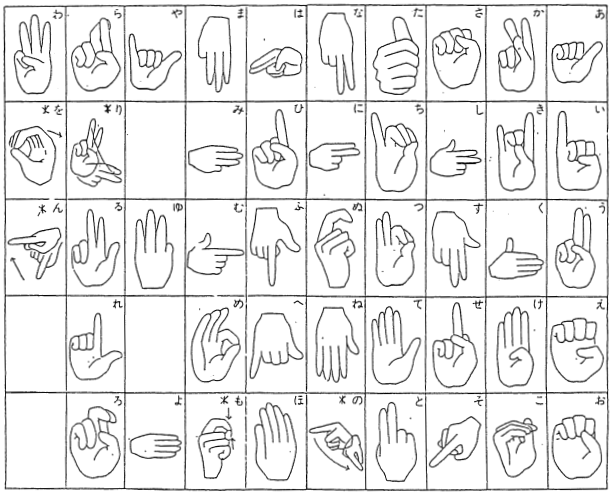


Fig.1　Japanese finger spelling.

3　結果と考察

今回，手話を行っている人の上半身画像から，右手の部分の切り出し処理後の画像に対して，２次元フーリエ変換処理を行うことによって得られるパワースペクトル画像の形状を識別することにより，手の方向の検出を行った．処理に用いた指文字はFig. 1における＊印以外の指文字である．処理結果の一例をFig. 2に示す．

本処理により，伸びている指の存在する指文字画像（例えば，”し”，”す”など）については，星型のパワースペクトル画像の形状が伸びている指の方向に対応して，変化することがわかった．一方，伸びている指がない指文字画像（例えば，”さ”など）は，手の方向の検出は不可能であった．これらの結果により，この処理は全ての指文字画像について手の方向を検出するには困難であるが，人差し指などによる指示方向の認識には適用可能であることがわかった．



Fig.2　Original images and Power spectra by fast Fourier transform.

「プリント配線板の固定位置の最適化に関する研究」

４０．電子部品の実装によるプリント配線板の固有振動数

一森和之，安東隆志，鞍谷文保*1

電子部，　＊１　生産技術部

１　緒　　言

電子部品を実装したプリント配線板の信頼性の向上を目的とし，本研究では，配線板の固有振動数におよぼす影響が大きいＩＣの実装位置での振動解析を行うため，ＩＣモデルによる実装実験，ＩＣの半田付けによる実装実験およびＦＥＭを用いた解析を行い，配線板のＩＣ実装による振動特性を詳細に検討した．また，振動モードに関するモード等価質量・剛性の補正値を実験・ＦＥＭから求め，その補正値を使ったＦＥＭの解析方法を検討した．

２　実験方法

プリント配線板には一般的に多く用いられているＧＦＲＰ積層板およびＩＣのモデル実装実験に使う一方向ＧＦＲＰ積層と銅箔の積層板を用いた．配線板の形状および寸法は，代表的な寸法である200×300mm（アスペクト比:b/a=1.5）の矩形板とし，固定方法も配線板でよく用いられる４点ネジ固定とした．また，実装したＩＣは配線板の固有振動数に与える影響が大きいと考えられる大型の集積回路用パッケージおよびＩＣを模擬したＧＦＲＰ積層板（モデル化ＩＣ）とした．また，ＩＣの実装は半田付けならびにモデル化ＩＣは両面テープで全面固定した．また，振動測定には，インパルスハンマーを用いた加振実験およびＦＥＭによるモード解析を行い配線板の固有振動数および固有振動モードを求めた．

３　結果と考察

配線板にＩＣを実装すると，配線板全体の質量・剛性は複雑に変化する．そのため理論的に解析解を求めるのは非常に困難である．そこで，実験ならびにＦＥＭによる解析手法として良く用いられているモーダル・アナリシスによりＩＣ実装状態の配線板の固有振動数解析手法を検討する．

多自由度質量ーバネ系の運動方程式は

$$[M]\{\ddot{x}(t)\}+[C]\{\dot{x}(t)\}+[K]\{x(t)\}=\{f(t)\}$$

［Ｍ］:質量マトリックス
［Ｃ］:減衰マトリックス
［Ｋ］:剛性マトリックス

と書ける．通常の機械構造物（プリント配線板を含めた多自由度質量ーバネ系）は減衰比が小さく，ＩＣを実装した配線板の固有振動数解析手法を検討する場合，減衰項が無い方程式で充分である．従って，モーダル解析による異なる振動モード間での固有振動数を求める式は

$$\omega_r^2=\frac{k_r}{m_r}$$　と簡単に書き表すことができる．

このm_r，k_rはｒ次の振動モードに関するモード等価質量（Modal mass）およびモード等価剛性（Modal stiffness）を示す．配線板にＩＣを実装した場合，配線板のm_r，k_rが変化するため，配線板の固有振動数は変わってくる．そこで，実験およびＦＥＭによりＩＣを実装した時の配線板のモード等価質量・剛性の変化量（Δｍ，Δｋ）を明らかにする．

ＦＥＭによる固有振動数の解析には，質量の変化（Δｍ）を主体にしたポイントマスの方法と，ＩＣの剛性を考慮（Δｋ／Δｍ）した完全接着での方法があるが，固有振動数の低下が大きいポイントマスの解析結果を用いた補正を検討した．

実験ではＩＣ（パソコン用表示コントローラの集積回路用パッケージ，寸法：30×30mm，重さ：4.9g）を用いて半田付けによる実装が配線板の固有振動数に与える影響について検討した．また，各種ＩＣの実装を想定し，ＩＣの重量変化が固有振動数におよぼす影響，さらに，重い電子部品を実装した場合の配線板の固有振動数の低下について検討した．

４　結　　論

プリント配線板の固有振動数におよぼすＩＣ実装の影響を検討した結果，以下のことが明かとなった．

(1) ＩＣを配線板に実装することにより固有振動数は直線的に低下するが，ＩＣの重量に応じて固有振動数の低下率は変化する．(2) ＦＥＭによる配線板の固有振動数解析において，ポイントマスによる解析の結果が実験と比較的良い一致を示した．(3) ＦＥＭおよび実験による振動モードに関するモード等価質量・剛性の変化率から，ＦＥＭの解析結果に対する補正値を求めた．(4) 平織りＧＦＲＰ積層プリント配線板の固有振動数に及ぼすＩＣ半田付け実装の影響が明かとなった．

４１．交差角可変型２光束レーザ干渉計を用いた粒子速度の測定に関する研究

北川洋一，松本哲也，中里一茂[*1]

電子部，＊１　企画情報部

１　緒　　言

近年，食品・医薬品関連企業では，製品の品質向上のために微粒子の径を管理することが重要となっている．そこで，我々は交差角可変型２光束レーザ干渉計を用いた粒子径測定法に関する検討を行い，その有効性を確認した[1]．この干渉計からの出力信号には粒子径に関する情報に加えて粒子の移動速度に関する情報も含まれており，速度成分を抽出する方法を開発することにより本測定システムの発展性が期待できる．そこで今回，粒子の速度測定，さらに粒子径との同時測定のための検討を行った．

２　瞬時周波数による検討

この測定システムでは，出力信号の周波数から粒子の速度を求めるが，交差角を可変させて測定を行うため，信号の周波数が時間を追うごとに変化している．そこで，時間が経過することにより周波数がどのように変化するかを調べた．

この出力信号を正弦波で近似し，周波数成分を時間で微分することで得られる信号の瞬時周波数がどのように変化するかを検討した．

その結果，交差角を連続的に変化させているにも関わらず，同じ速度の粒子でも測定領域を通過するタイミングによって瞬時周波数が不連続になる場合があることがわかった．これは，出力信号の周波数の値が急激に変化することになり，このままでは周波数から速度を求めることができない．

３　測定手法の検討

前節の結果から，次に周波数と粒子速度の関係が同じ条件で測定できるための方法を考察した．

２組のレーザを用いて粒子速度を求める際，最初に交差角を可変させない状態の時に粒子の速度を測定し，粒子が測定領域を通過している途中で交差角を可変させて粒子径を測定するシステムについて考察を行った．その結果，どのタイミングで粒子が通過しても粒子速度に対応した出力信号の周波数が得られることがわかった．また，粒子径については，今までの測定手法に比べて測定時間が短くなるため，径の測定範囲が狭くなるが，交差角を高速に振らせることにより，測定可能であることがわかり，速度と粒子径の同時測定の可能性を明らかにすることができた．

４　結　　言

交差角可変型２光束レーザ干渉計を用いた粒子測定について，粒子の径と速度を同時に測定するための検討を行った．まず，出力信号の瞬時周波数を用いる方法について検討した．しかし，粒子が測定領域を通過するタイミングで信号の瞬時周波数が不連続になる場合があり，このままでは速度を求めることができないことがわかった．そこで，粒子が通過して途中までは交差角を変えずに速度を測定し，途中から交差角を可変させて粒子径を求める手法について考察を行い，粒子速度に対応した信号の周波数を得ることが可能であることがわかった．また，この手法における粒子径と速度の同時測定の可能性が明らかにすることができた．

参 考 文 献

1) 北川洋一，中里一茂，林昭博，有田祐介，第41回春季応用物理学関係連合講演会予稿集，29a-C-8,(1994),824.

４２．レーザを用いた高精度位置計測技術に関する研究

北川洋一，松本哲也，中里一茂

電子部

1　緒　　言

物体の３次元形状を非接触で測定する方法として，光切断法が確立されている．これは，レーザなどを用いて測定対象にライン状の光を照射し，三角測量の原理を用いて光が照射されている線上の３次元位置を求めるという方法であり，照射光を走査することにより３次元形状が求められる．この方法では通常，光切断像をCCDカメラにより入力するため，強い外乱光下では，その影響の除去が困難であり，測定精度が低下するという問題があった．そこで，受光系に液晶シャッターを用い，光電変換に同期検波方式を用いる光切断法について検討した．

2　測 定 原 理

本方式の原理をFig. 1に示す．円柱レンズで成形されたライン状のHe-Neレーザ光を測定物体に照射し，光切断像をレンズL_1により液晶シャッター上に結像させる．液晶シャッターには，Fig. 2 (a)に示すようなステップ状の透過率分布をつけ，三角形の窓としている．物体表面までの距離が変化すると，液晶シャッター上の光切断像が実線から破線へと横方向にシフトする．実線と破線とでは，その透過光強度が変化するため，透過光の強度変化を検出することにより，物体面上のある１点までの距離を測定できる．その際，距離ならびに反射率による強度変化の影響を除去するため，Fig. 2 (a)ならびにその反転パターン(b)の透過光強度Ia，Ibの比Ia/Ibを用いる．また外乱光の影響を除去するため，チョッパにより照射光を500Hzで変調させ，Fig. 1に示すように光強度信号を同期検波する．Fig. 2の三角形のパターンを上下方向に走査して距離測定を繰り返すことにより，1ライン上の形状を測定することができる．

3　実　　験

測定原理を検証するため，距離測定実験を行った．レンズL_1の中心と照射ビームの光軸間距離d(基線長)を235 mmに設定した．また液晶シャッターには1.8インチのものを用いた．直立した半透明の白色板の直後に60Wの白熱球を置き，周波数１Hzで点滅させて板までの距離zを測定した結果をFig. 3に示す．基線長から求まる理論曲線にほぼ沿っていることがわかる．距離測定誤差は測定距離の2.1%以下であった．

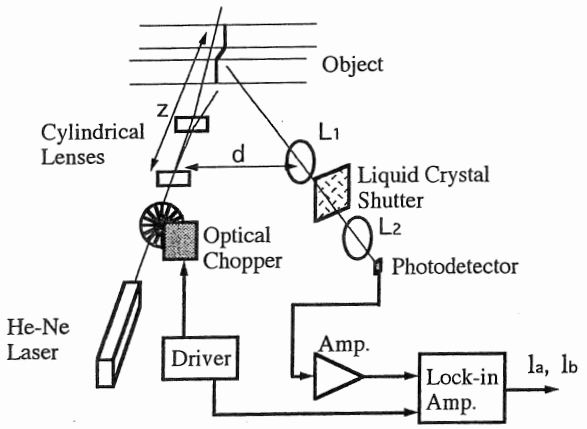


Fig.1　Schematic view of the light sectioning using liquid crystal shutter.

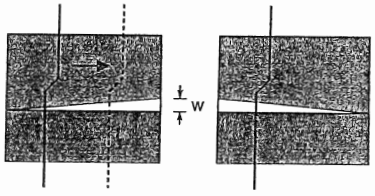


Fig.2　Transmittance of the liquid crystal shutter.

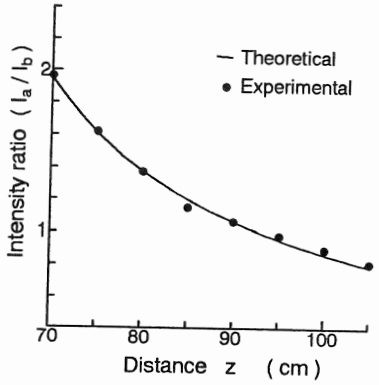


Fig.3　Experimental results.

4　結　　論

液晶シャッターを用いた光切断法を提案し，その基本特性を評価した．その結果，外乱光の変化が大きい環境下でも安定して高精度の測定が可能なことを確認できた．

４３．チタン材料のプラズマ浸炭に関する研究

岡本善四郎，富田友樹，後藤浩二，稲葉輝彦，林　行信，沖田耕三

機械金属工業指導所

1　緒　　言

プラズマによる浸炭処理は減圧雰囲気中で直流グロー放電プラズマ中で作られた炭素イオンあるいは原子が表面から処理品内部に拡散浸透し，固溶体層や化合物層を形成する．形成された層は一般に硬く，耐摩耗性に優れている．一方，チタンは活性な金属のため熱伝導度が低く，耐焼付性や耐摩耗性に劣るという欠点を持ち，この問題を改善するために，チタンの表面を硬化することが有効である．

本研究では，α型チタン，(α+β)型チタン，β型チタンの３種類のチタン材料について，種々の条件でプラズマ浸炭処理を行い，それらの条件と浸炭層の生成状況や特性との関連性について検討を行った．

2　実験方法

供試材としては，純Ti(α型)，Ti-6Al-4V合金((α+β)型)およびTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金(β型)の３種類を用い，これらの化学組成をTable１に示す．浸炭した試料片の形状は，厚さ4.0mm(α型)，1.8mm((α+β)型)および1.6mm(β型)の板材を10mm×30mmに切断しその表面を耐水エメリー紙1000番で研磨後，アルミナ研磨剤にてバフ仕上げした．研磨後は超音波洗浄し，表面脱脂した．プラズマ浸炭処理は炉内真空を６Paに減圧し，Table２に示すように所定の温度まで昇温させ，H_2ガス4.17cm^3/secとArガス4.17cm^3/secの混合ガスを炉内に導入し，試料表面の清浄化と温度の均一化を図るために，0.6ksの間そのままの状態で保持した．その後CH_4ガスを0.33cm^3/sec導入して浸炭処理した．浸炭時間は3.6ks，10.8ks，18.0ksおよび25.2ksの４条件を，浸炭温度は1073K，1173K，1323Kの３条件で検討した．処理後，試料片を炉中にて冷却した．

Table 1　Chemical compositions of test materials.

(mass %)

Sample	Cr	Sn	Al	V	O	N	Fe
Pure-Ti	-	-	-	-	0.088	0.0034	0.061
Ti-6Al-4V	-	-	6.18	4.15	-	-	-
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	2.92	3.03	3.19	14.68	-	-	-

Table 2　Carburizing　conditions.

Temperature(K)	Time(ks)	Gas Flow Rate
1073	3.6	H_2 : 4.17 cm^3/sec
1173	10.8	Ar : 4.17 cm^3/sec
1323	18.0	CH_4 : 0.33 cm^3/sec
	25.2	(Current:0.2 A)

3　結果と考察

各条件でプラズマ浸炭処理を行った試料について　X線回折試験を行った結果，すべての処理条件での試料表面にTiのピーク以外にTiCのピークが認められた．そのTiCの回折強度は処理温度が高く，また処理時間が長くなる程大きくなり，逆にTiの回折強度は小さくなった．一方，組織試験の結果，いずれの処理条件においても，表面付近に帯状のTiC層が認められた．また形成されたTiC層は，いずれの材料においても1073Kおよび1173Kの低い処理温度域でその成長が緩やかであり，25.2ksの長時間処理の場合では約１～２μmに対し，1323Kの高温処理の場合では，10μm以上の形成が認められた．また，α型チタンおよび((α+β)型)合金では，帯状のTiC層の直下に炭素が拡散したと思われる浸炭層の形成が認められ，その浸炭層は処理時間の増加とともに厚くなった．この合金の断面硬度分布は，試料表面付近で炭素の拡散によると考えられる硬化が認められた．処理温度の上昇とともに表面硬度は増し，処理時間の増加にともない硬度の低下が緩やかとなり，浸炭層の幅が大きくなった．一方，β型Ti合金では硬度の変化はほとんど認められず炭素の拡散による硬化は確認されなかった．これはβ型Ti合金が合金元素を多く含んでいるところから，拡散に及ぼす合金元素と炭素の相互作用が影響しているものと推定される．

4　結　　論

１）α型，(α+β)型およびβ型合金にプラズマ浸炭処理すると，いずれの材料においても表面部にTiC層が形成されることが認められた．

２）α型および(α+β)型合金では，TiC層の直下炭素の拡散した硬化層が形成されるが，β型ではプラズマ浸炭処理しても表面層は硬化しなかった．

４４．機能性めっき皮膜の作製と評価に関する研究

園田　司，林　行信，西羅正芳，山岸憲史

機械金属工業指導所

1　緒　　言

無電解ニッケルーリン合金めっき皮膜は，耐食性，耐摩耗性に優れていることから，自動車，航空機産業をはじめとする機械金属工業分野において，広く利用されている．無電解ニッケルーリン合金めっき皮膜は，膜厚の増大にともない耐食性が向上するが，めっき膜厚が薄い場合や強い酸性の溶液中においては，優れた耐食性を示さないため，皮膜の耐食性を改善することが必要とされている．

無電解ニッケルーリン合金めっき皮膜の耐食性を改善する方法としては，めっき後のクロメート処理または皮膜の合金化が考えられる．しかし，クロメート処理は六価クロムを使用するため，環境汚染につながる恐れがある．一方，合金化する方法ではめっき浴組成が複雑になり，浴管理も困難になる欠点を有する．そこで，本研究では，皮膜の合金化法として単一金属浴を使用する熱拡散法による合金皮膜の作製について検討し，無電解ニッケルーリン合金めっき皮膜の耐食性に及ぼすスズめっき層および熱処理の影響について検討した．

2　実験方法

無電解ニッケルーリン合金めっき浴には，水本[1]らの浴を用い，光沢スズめっき浴には，中性のグルコン酸浴を使用した．光沢剤としてp-アニスアルデヒド，ポリエチレングリコール，ホルマリンを添加した．めっき素地として鋼板を使用し，約10μmの無電解ニッケルーリン合金めっきを行った後，さらに光沢スズめっきを行い，大気雰囲気中，400℃での熱処理によりスズーニッケル合金皮膜を作製した．合金層の結晶構造は，X線回折法により同定し，耐食性は，30℃，0.1N HCl中でのアノード分極曲線から評価した．

3　結果と考察

Fig. 1に，スズ／無電解ニッケルーリン合金２層めっき皮膜のアノード曲線に及ぼすスズめっき厚さの影響を示す．スズめっき厚さ0.1μmの２層めっき皮膜では，400℃，１hの熱処理後において，スズめっきを行わない皮膜に比べ，アノード電流は大きく低下した．また，スズめっき厚さ0.3μmの２層めっき皮膜では，さらに電流値が低下した．

上層にスズめっきを行わない場合，400℃，１hの熱処理により，アノード電流は若干低下する傾向を示した．また，スズめっきを行わない場合，皮膜表面は青紫の色調を示したが，スズめっきした皮膜では，このような色調を示さなかった．X線回折測定の結果から，スズーニッケル金属間化合物の形成に起因すると考えられる．

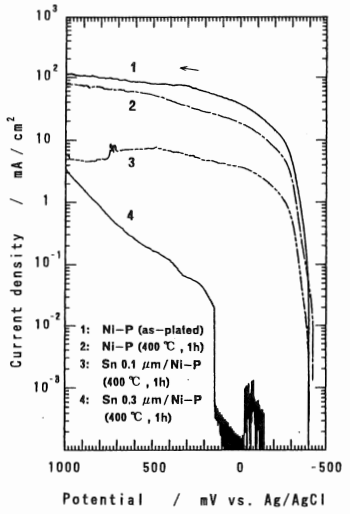


Fig.1　Anodic polarization curves for tin/nickel-phosphorus double plating films with heat-treatment.

4　結　　論

無電解ニッケルーリン合金めっき上へ光沢スズめっきを行い，皮膜のアノード曲線およびめっき外観に及ぼす熱処理の影響を調べた結果，以下のことが明らかになった．

(1) 熱処理により，アノード電流が抑制され，皮膜の耐食性が改善された．

(2) 400℃での熱処理後においても，めっき皮膜の色調は著しく変化しなかった．

参 考 文 献

1)園田　司，林　行信，松田好晴，表面技術，47, 78 (1996).

４５．イオンプレーティング法による立方晶窒化ホウ素膜生成に及ぼす基板材質の影響

上月秀徳，林　行信

機械金属工業指導所

1　緒　　言

ダイヤモンド膜や立方晶窒化ホウ素（c-ＢＮ）膜の合成研究が，種々のPVD・CVD法を使った低圧気相合成法により行われている．我々も反応性イオンプレーティング法を使ってc-ＢＮ膜の合成研究を進めており，数十ナノメータ以下の微結晶からなるc-ＢＮ膜の合成に成功している．

これまでは，ダイヤモンド構造を持つシリコン基板を用いてc-ＢＮ膜の合成研究を行ってきた．しかし，ダイヤモンド膜の場合，鉄，コバルト，ニッケルなどの基板上には生成しにくいと言われており[1]，c-ＢＮ膜の場合もその生成に対する基板材質の影響を受けることが考えられる．そこで，種々の基板を用いて反応性イオンプレーティング法によるc-ＢＮ膜生成条件について検討した．

2　実験方法

基板材料として鏡面仕上げした超硬合金，高速度鋼，チタン，ガラスを用い，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りc-ＢＮ膜を合成した．c-ＢＮ膜の合成には，基板に印加した高周波電力により発生する自己バイアス電圧（V_{DC}）の大きさが最も大きな影響を持っているため，主としてV_{DC}の大きさを変化させてc-ＢＮ膜の合成を行った．V_{DC}の設定は，高周波電力を調整することにより行った．なおプラズマを安定に保つために必要なイオン化電圧，イオン化電流の大きさはそれぞれ65V，14A一定とし，ホウ素は1.8kWの電子ビームで溶解蒸発させた．また基板の前処理として，アルゴンイオンボンバード処理を300s行った．

作製した膜がc-ＢＮ膜であるかどうかの確認は赤外線分光分析法と軟Ｘ線状態分析法で行った．

3　結果と考察

超硬合金，高速度鋼，チタン，ガラスいずれの基板材料においても，V_{DC}が-15V～-65Vの範囲でc-ＢＮ膜が生成し，ダイヤモンド膜とは異なり，c-ＢＮ膜の生成には基板材質の影響が認められなかった．反応性イオンプレーティング法による主なc-ＢＮ膜生成条件をTable 1に示す．

Table 1　Conditions for the deposition of cubic boron nitride (c-BN) thin film by reactive ion-plating method.

Electron beam evaporant	99.9 % boron
Electron beam power	1.8 kW (10 kV, 180 mA)
Ionization voltage	65 V
Ionization current	14 A
Self-bias voltage	-15 V ～ -65 V
Ar/N_2 gas flow ratio	2.0 ～ 3.0
Total gas pressure	～ 1 x 10^{-1} Pa
Deposition rate	0.2 ～ 0.4 nm·s^{-1}

鉄，コバルト，ニッケルなどの基板材料は炭化水素ガスの分解触媒となるため，黒鉛状炭素が生成しやすく，ダイヤモンド膜が生成しにくいと考えられている[1]．一方，本研究で用いた基板材料の種類は少ないが，いずれの基板材料上にも同一の条件でc-ＢＮ膜が生成する．

c-ＢＮ膜の生成が基板材質の影響を受けない理由の一つとしてその生成機構が考えられる．すなわち，成膜初期段階に低温低圧安定相の六方晶ＢＮ（h-ＢＮ）膜が基板上に生成し，このh-ＢＮ膜上にc-ＢＮ膜が生成する[2]．したがって，いずれの基板上においても成膜初期段階に生成したh-ＢＮ膜上にc-ＢＮ膜が生成するため，c-ＢＮ膜の生成に対しては基板材質の影響が認められないと考えられる．なおh-ＢＮ膜からc-ＢＮ膜に変化する過程はまだ明らかではないが，イオン衝撃によりh-ＢＮ膜中に発生・蓄積された圧縮応力が関係していると推察される．

4　結　　論

反応性イオンプレーティング法によりc-ＢＮ膜を合成する場合，基板材質の影響は認められず，超硬合金，高速度鋼，チタン，ガラスいずれの基板上にも同一の条件でc-ＢＮ膜を合成することができる．

参 考 文 献

1)加茂睦和，日本金属学会会報，28，(1989)，483.

2)上月秀徳，石原嗣生，奥野泰生，元山宗之，粉体および粉末冶金，41，(1994)，57.

４６．振動切削加工に関する基礎研究

山中啓市，稲葉輝彦，西岡敏明，沖田耕三

機械金属工業指導所

１　緒　　言

振動切削加工とは，工具の刃先に強制的かつ規則的な振動を付加して，振動１周期毎に断続的な切削を行う加工法である．振動切削は通常切削で，充分な仕上面性状が得られなかったり，工具摩耗が激しく正常な切削を維持できない場合など，良好な切削を行うことが困難である時に適用され，その有効性がすでに確認されている．

しかし，超精密加工に応用できる振動切削装置は，開発されつつあるが，まだ実用化されていない．

また，難削材料の切削加工については，超精密のレベルではないが，超音波振動の適用が難削材料の切削に対して有効であることが報告されている[1)]．

そこで，難削材に使用できる振動切削の切削機構を解明し，さらにその効果を高める超音波振動工具を開発することを目的とした．

２　実験方法

本研究では，振動子先端で楕円振動を発生するために，前年度に製作した２段ホーン型の超音波振動工具から１段ホーン型の超音波振動工具を製作した．本体の互いに直角な２つの面にそれぞれ１枚づつの圧電素子を貼りつけ，１次の曲げ振動を発振器で，振動子の共振周波数の正弦波状電圧発生し，それを増幅して圧電素子に与える．具体的には，２チャンネルの電圧の発振周波数，振幅，位相差を自由に変えることのできる汎用の周波数発振器（横河電機㈱：FC120）を使用し，その出力信号を高速電力増幅器により増幅して圧電素子に加えている．

振動子先端の振幅を，光ファイバ方式非接触変位計（㈱岩通テクノシステム製：ST-3715D）により，２方向から直接測定し，振幅が最大になるようにホーンを加工した．工具振動装置の固定は，超音波振動工具を振動子の節に相当する部分２ケ所をボルトで局所支持法により４方向から固定した．工具はホーン先端に，スローアウェイ超硬チップをホーン先端にネジ止めする方式とダイヤモンド工具をろう付けする方式にした．

３　実験結果と考察

工具振動装置を超精密旋盤に取付け，超音波楕円振動切削加工（振動周波数21kHz，切削方向振幅8.4μm，切込み方向振幅8.8μm）を行った．被削材は，ステンレス鋼で切り込み５μm，送り８μmとして二次元切削実験を行った．その結果の切りくずの走査電子鏡写真をFig.１に示す．この写真より切りくずの厚さを測定すると約３μmである．切りくず厚さと設定切り込み量の値から，計算により求めたせん断角は約45°となり，流れ型の切りくずが生成されている．また，切りくずに規則正しい模様が見られるが，この形状のピッチが振動マークのピッチとほぼ同じであることから，超音波振動によって工具が規則的に変化したものと考えられる．さらに，仕上げ面には，切削方向と平行に送り量に相当する間隔の送りマークが観察された．

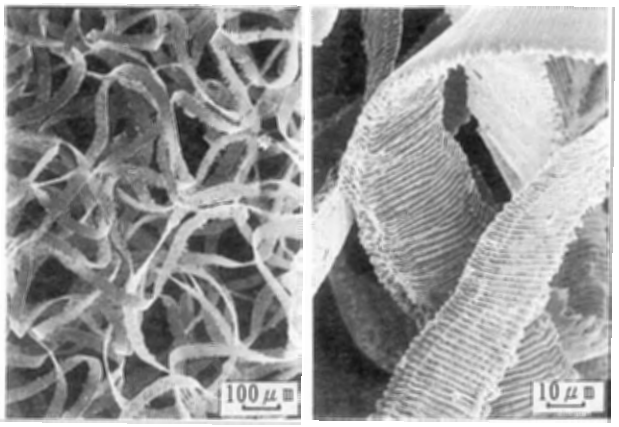


Fig.1　SEM photographs of chip.

４　結　　論

1)スローアウェイ超硬チップをホーン先端にネジ止めにして，振動させたが，熱が発生して振動工具として適しなかった．2)ダイヤモンド工具をろう付けし，ステンレス鋼を切削した場合，安定した切削ができ，仕上げ面も鏡面に近い面が得られた．

参 考 文 献

1)森脇俊道，社本英二，1991年度精密工学会春季大会学術講演論文集，1(1991)．

４７．難加工性材料の超砥粒ホイールによる砥石切断加工に関する研究

永本正義，柴原正文，西岡敏明，沖田耕三

機械金属工業指導所

1　緒　　言

チタンは軽量で比強度が高いため広い分野に普及が進むなか，最近では刃物工具類への適用も検討されつつある．刃物類の場合には砥石加工が中心的役割を果たすが，低い熱伝導性に起因して[1]加工の際の砥石摩耗の激化，目つぶれなどの問題が大きな障害となっている．チタンの砥石切断加工の場合，この問題をクリアーしなければ加工の継続と品質の維持ができない状況にある．

そこで，熱伝導性に優れたダイヤモンドとｃＢＮの２つの超砥粒砥石に着眼し，チタンなどの難加工性材料を効率的に加工するための適正な加工条件の把握を目的に加工実験を行い，加工特性や研削性能を左右する要因について検討した．

2　実験方法

2．1　超砥粒ホイール

ホイールの砥粒は合成ダイヤモンドおよびｃＢＮを選択し，結合剤はレジンとメタルのボンド，粒度は140番を選んだ．砥石の直径は175mm，砥石層の幅は５mm，厚み１mm，台金は鋼で薄板材の砥石切断に適したホイールを用いた

2．2　被削材

被削材は市販の純チタンとオーステナイト系ステンレス鋼の２種類を選び，幅 12mm，長さ 38mm，板厚 １mm の短冊状に加工した板を用いた．

2．3　研削液

研削液はＪＩＳＷ２種１号に相当する研削液で，30倍に希釈して用いた．

2．4　加工実験装置

砥石切断加工時における加工抵抗の変化を調べるための装置の構成をFig．１に示す．装置は砥石回転部，加工テーブル部，力計測部，加工液噴射部で構成する．砥石の回転速度はインバータでモータ回転を任意に調整し，加工テーブルはステッピングモータをパソコンで制御し，任意の切り込み送り速度が得られるようにした．また，試料と砥石の接触点に研削液を噴射し加工できるようにした．加工抵抗の変化は試料の背部のスライドユニット内に組み込んだロードセルからコンバータを介し，またテーブルの移動量はリニアポテンショで検出し，Ａ／Ｄコンバータを介してパソコンに取り込んだ．

2．5　加工条件

ホイール速度は毎分1500，1800，2100，2400，2700mの５段階，切込み速度は 0.5-2.0mm/sの間で６段階で加工を行った．研削液は0.1MPa程度で，研削点に対し真上から噴流注液を行った．

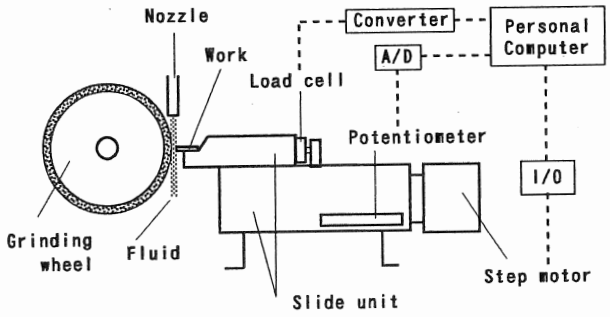


Fig.1　Schematic of experimental apparatus.

3　結果と考察

純チタン材およびステンレス材をダイヤモンドおよびｃＢＮ砥石で切断加工した結果を以下にまとめる．

１）ダイヤモンド砥粒ではレジンおよびメタル結合剤ともにｃＢＮ砥粒より研削性能は優れ，メタル結合剤よりレジン結合剤の方が優れている．同じ砥石周速では切り込み速度はｃＢＮ砥粒の約1.5倍であった．

２）ｃＢＮ砥粒ではメタルおよびレジン結合剤ともに砥石周速は2700m/min が必要となる．切り込み速度では 0.5mm/s 以上になると切断抵抗は急速に大きくなる．

以上の結果から，チタンおよびステンレス材の砥石切断に関しては，ダイヤモンド砥石がｃＢＮ砥石より有効と考えられるが，砥石寿命とも関連したより適正な加工条件を見いだす必要がある．

参 考 文 献

1)(社)チタニウム協会編，"チタンの加工技術"，日刊工業新聞社，(1992)，P．46．

４８．新合繊素材に撚加工技術を活用した新商品開発に関する研究

織田勝俊，竹内茂樹

繊維工業指導所

1　緒　　言

円高，輸入攻勢，経済不況など播州織産地を取り巻く環境は厳しく，これに対処すべき対策として，新製品，新商品，高付加価値化商品の開発が急務となっている．

当所も集積活性化支援事業の一部として，新繊維素材を活用した織物試作があり，今年度は撚加工技術を加えた試作を中心に行い，試作品の成果により，産地への技術指導に活用することを目的とした．

なお，試作にあたっては，産地の既存設備の活用と応用技術で可能な企画とした．

2　織物試作

新合繊フィラメント糸の活用にあたり，双糸として10回／インチ程度の撚を意匠撚糸機（㈱共立機械製作所）で与えた．また，杢糸として使用する時は，新合繊フィラメント糸の染色糸と生糸で杢糸とする方法を試みた．以下，試作した織物の概要を示す．

2．1　杢糸入り新合繊ドビーギンガム

たて糸：新合繊エムールスパン（帝人㈱）40番手単糸の染色糸と新合繊エスポンⅡ（帝人㈱）セミダル生糸100ｄとポリエステル加工糸の杢糸（撚数320t/m）．

糊付け：ポバールをメインとした糊剤で，１本糊付けを行った．

よこ糸：次の３種類をTable １に示す構成で試織した．

（ａ）シルック・ルデュー（東レ㈱）75dの生糸と染色糸の杢糸．

（ｂ）シルック・ルデュー75d生糸とエムールスパン40番手の杢糸．

（ｃ）シルック・ルデュー75d生糸と同種50d生糸の撚糸．

組　織：綜絖12枚のドビー組織とし，混合組織で表面変化を持たせるとともに，紋栓の組み替えにより２種類とした．

Table 1　Terms of weft.

No	Design pattern	Density (ends /inch)	Arrey of weft	Ends of weft
1	A	65	a-b	64- 8
2	A	70	c-a	64- 8
3	A	60	b-c-b-c	18-28-18- 8
4	B	70	c-a-b-a	48- 4- 8- 4
5	B	63	b-a-b-a	16-16-16-16

2．2　交織ストライプドビークロス

たて糸：ＣＶＣ（C/E　55/45）42番手単糸の染色糸，密度86本／ｲﾝﾁ．

よこ糸：新合繊サブリナ（東洋紡績㈱）75d生糸の双糸（撚数585t/m），密度70本／ｲﾝﾁ．

組　織：組織をFig. １に示す．

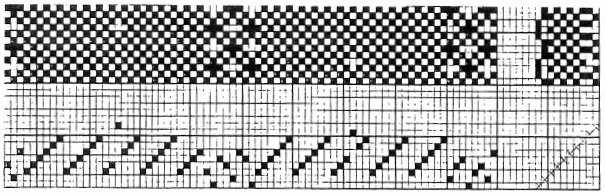


Fig.1　Design of the sample.

2．3　サイドウェーブクロス

たて糸：ＣＶＣ（C/E　55/45）42番手単糸の染色糸，密度128本／ｲﾝﾁ．

よこ糸：新合繊サブリナ75d生糸の双糸（撚数　585 t/m），組織により密度は60本／ｲﾝﾁと66本／ｲﾝﾁとした．

組　織：綜絖12枚のドビー組織２種類とした．

3　結果と考察

試織の結果，次のようなことがわっかた．

・たて糸の一部にフィラメント糸を活用するには，適当な撚加工を行うことによって可能である．

・播州織産地が従来から使用しているたて糸と，新合繊フィラメントの交織の際の，筬の空羽と組織により，新合繊のもつ光沢感が活かされ，スケスケ調の織物となるので，カジュアル・ブラウス地等としての応用が考えられる．

・サイドウェーブクロスは，たて・よこ異繊維によるシワのある織物となり，提案型新商品として期待出来る．

4　結　　語

播州織産地に新合繊素材を導入するには，染色，仕上加工を含めまだまだ残された課題も多いが，産地活性化のために参考となれば幸いである．

４９．サイジング糸の付着糸判別方法に関する研究

小紫和彦，佐伯光哉，藤田浩行

繊維工業指導所

1　緒　　言

織物の生産工程において，製織準備工程は自動化，省力化が遅れ，生産工程のネックとなっているが，最近，製織準備工程用の畦取り機，経通し機に関連した自動化，省力化機器も開発され，一部，播州織産地においても採用されている．

しかし，先染織物の製織準備工程で，たて糸を一斉サイジングで行った後の畦取りにおいて，付着糸の判別方法に良い方法がなく苦慮しているのが現状である．

そこで，サイジング糸の付着糸判別方法について検討を加えたので報告する．

2　判別方法

サイジング糸の付着糸例をFig. 1に示す．播州織産地の使用糸は紡績糸が大半であり，紡績糸の外観特徴として，太さむらと毛羽がある．サイジング糸（試料　綿糸40番手）１本の太さむらを光学式糸むら試験機[1]で測定すると，平均太さの２倍程度迄バラツキを示すので，単純に外観太さを測定して判定したのでは誤判別が多く発生することが考えられる．そこで，付着糸の太さを２方向から測定し，その比から判別する方法を考えた．Fig. ２にモデルを示し，その理論値をFig. ３に示した．

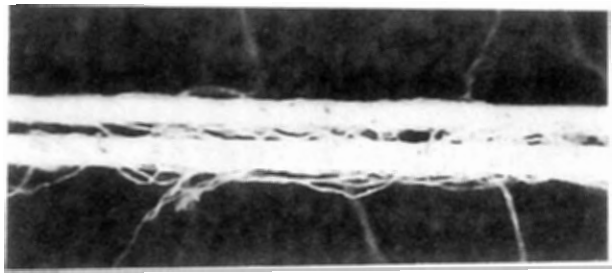


Fig.1　Image of integrated yarn in the sized yarns.

3　結果と考察

Fig. ３に光学式糸むら試験機を応用して，サイジング糸１本と付着糸の角度による測定結果例も示した．

紡績糸の断面は真円でないこと，さらに，糸むらと毛羽があるため，糸１本の測定に対してもH（２方向の外径比）が１付近にバラツキを示している．しかし，付着糸の場合，角度を大きく取ればHがある程度大きな値を

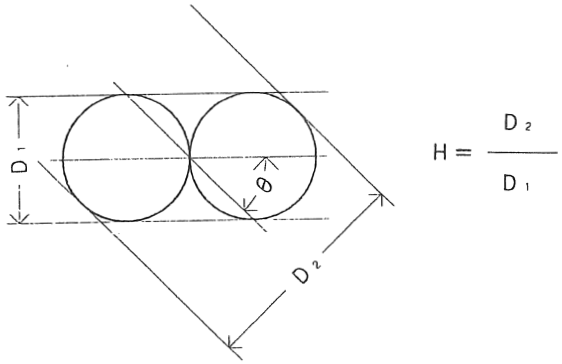


Fig.2　Scheme of calculation.

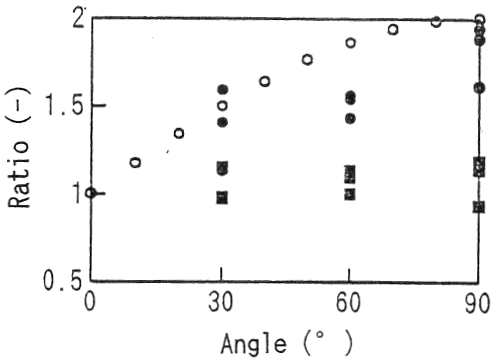


Fig.3　Relationship of ratio and angle.
○ : calculated
● : integrated yarn
■ : sized yarn

示していることから，角度と閾値を適切に設定すれば，２方向から外観太さを測定し，その比から付着糸を判別する方法は可能と考えられる．

なお，今回の試験に使用した試験機では無理であったが，毛羽に対する有効な測定方法も検討しているので，さらに判別精度は向上するものと考える．

4　まとめ

畦取り工程で問題となるサイジング糸の付着糸の判別方法について検討し，有効な方法を確認した．今後，実用化に向けてさらに研究を続ける予定である．

参 考 文 献

1) 太田健一，小紫和彦ら，兵庫県繊維工業指導所研究報告，15, 1(1979).

５０．繊維製品の立体形状評価方法について

佐伯光哉，藤田浩行，小紫和彦

繊維工業指導所

1　緒　　言

繊維製品の立体形状は商品価値の一つとして重要な要素を持っている．製品を企画，開発，管理する場合，これを評価する技術が必要である．立体形状を客観的に評価する方法として，立体形状を等高線表示図を用いて評価する方法がある．ところが，等高線図から立体形状をイメージすることは可能であるが，立体表面の微妙な特徴を捕らえるには熟練が必要である．そこで，繊維製品の持つ立体形状が，自由な曲面の連なりより構成されていることに着目し，曲面の特徴を示すため新たに定義したパラメータ cv 値を用いた評価を試みた．

2　実　　験

2．1　cv 値の定義

Fig. 1 は，計測して得られたデータより再現された立体形状の断面を表している．

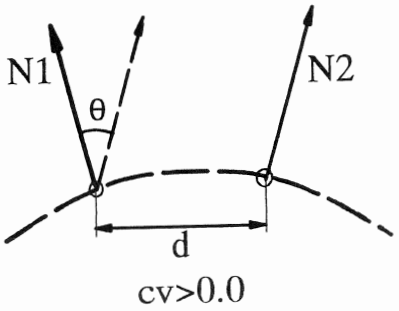


Fig.1　Cross section of 3D surface.

２つのベクトルN_1，N_2は，表面上に存在する２つの計測点（２点間の距離をｄとする）の法線ベクトルを断面に投影した成分を示したものであり，２つのベクトルのなす角をθとする．このような関係から，次式より単位 cv を算出した．

$$cv_{unit} = \frac{\theta}{d} \quad (deg/mm)$$

なお，凸領域を cv＞０，凹領域を cv＜０とした．

また，Ｘ，Ｙ軸の cv 値をそれぞれ cvX，cvY として算出し，cvX と cvY の座標系における cv 値の頻度分布図を用いて立体表面の形状特徴を評価した．

2．2　実験方法

３次元デジタイザを用いて取得した計測データ（Ｘ方向256，Ｙ方向240個）を形状データとして用いた．評価には，Ｙ軸方向のみに一定周期の波変化のあるもの（振幅16mm，周期32mm）をサンプル形状として用いた．

3　結果と考察

実験結果より得られた cvX － cvY 座標における cv 値の頻度分布図 Fig. ２より以下のことが明らかになった．

1) 単位となる cv は，小さい領域の形状データより求められる値であり，測定誤差や，曲面の局所的な変化の影響を受け易い．そのため，断面方向にサンプリングする頂点数を増やし，複数の単位 cv 値を平均して得られる cv 値を利用することにより，目的とする曲面の特徴を捕らえることが可能であった．

2) 今回試料に用いた波形のサンプル形状は，凹凸がＹ軸方向に交互に現れる形状であるため，cv 値の頻度分布図はＸ軸を対象に２極化したものとなった．

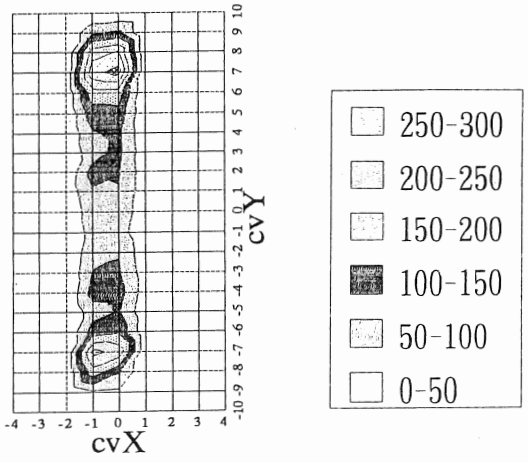


Fig.2　Histogram of cv-value on object surface (sampling distance:10mm).

4　結　　論

cv 値を用いた評価により，曲面からなる物体表面の形状特徴を捉えることが可能となった．繊維製品表面に適合させるためには，cv 値の大きさをあらかじめ把握しておく必要のあることが分かった．

51. 織物変形形状の予測法に関する研究

藤田浩行，佐伯光哉，小紫和彦

繊維工業指導所

1 緒　言

織物の物性と風合いは関連性があり，衣服の快適性に大きな影響を与える．人間の体を包む衣服には様々な外力が加わり変形するが，その変形量とともに変形形状は布の物性に大きく左右される．また，直交異方性材料である織物は外力の加わる方向により，その特性は大きく異なる．そこで，織物を1軸引張変形させたときの形状予測をＦＥＭ（Finite Element Method）により求め，実際に変形させた織物の形状との比較を行ったのでその結果について報告する．

2 ＦＥＭの解析方法

変形予測を行った織物試料は，綿と絹（JIS L 0803；染色堅ろう度試験用添付白布）の2種類とした．シミュレーションに必要なパラメータは弾性率，ポアソン比，剛性率および厚さであるが，各素材のこれらの値は引張試験機（㈱島津製作所製）およびせん断試験機（カトーテック㈱製）などを用いて測定した．各素材のパラメータ値をTable 1に示す．なお，添字のＴはたて糸，Ｌはよこ糸方向を意味し，たて糸・よこ糸方向が弾性主方向となる．また，ν_{TL}はMaxwellの相反定理[1]から求めた．シミュレーションにおける織物は直交異方性弾性体と仮定した．また，平板として扱うため，平面応力問題となる．これらの条件でシミュレーションできるようにプログラムを作成した．つぎに織物のサイズが長さ140mm，幅70mmであるとして三角形要素で平板形状を作成した．ちなみに節点数45，要素数は64となった．境界条件は，1軸引張変形を想定してるため，各荷重点が引張方向に，同一の変位量そして長さの20％の変位量(=28mm)となるようになど分布荷重を与えた．以上の条件で各素材のよこ糸およびバイアス方向（弾性主方向の45度）へ1軸引張変形させたときの各節点の変形量および要素内の応力をＦＥＭによりシミュレーションした．

Table 1 Parameter of FEM.

	cotton	silk
E_T [gf/mm^3]	243000	120000
E_L [gf/mm^3]	54000	150000
ν_{LT}	0.24	0.34
G_{LT} [gf/mm•deg]	0.15	0.03
t [mm]	0.06	0.02

3 結果と考察

ＦＥＭによるシミュレーションの結果，綿および絹織物とも同様な変形形状の傾向となった．よこ糸方向への変形は，中央部でのくびれはほとんどなく，わずかに細くなる程度であり，バイアス方向は，中央部に大きくくびれた形状となった．また，実際に各素材をよこ糸およびバイアス方向に引張試験機を用いて，20％の伸びを与えた試料との形状比較を行ったところ，綿織物については，かなりシミュレーション結果に近い形状となった．しかし，絹織物の場合，よこ糸方向への変形は中央部でのくびれは起きず，バイアス方向への変形は，シミュレーション結果より，大きくくびれた結果となった．この要因として絹織物の場合，たて糸とよこ糸が長繊維であるため，糸の交差点における摩擦力が小さく，非常にスリップしやすい素材であることが最大の原因であると考えられる．また，織物を弾性体として仮定したが，厳密には粘弾性体であり，さらに，織物は大変形をすることから，これらについて考慮したシミュレーションの方が望ましいと考えられる．

4 結　論

織物の変形形状予測方法にＦＥＭを用い，シミュレーションを行った．織物を直交異方性弾性体材料と仮定して，プログラムを作成した．また，1軸引張変形についてシミュレーションを行い，実際の織物を変形させたときの形状との比較を行った．その結果，綿織物についてはシミュレーションと実験結果とはかなり近い傾向となった．しかし，絹織物の場合，あまり近い傾向を示さなかった．これは，糸のスリップによる影響が大きいと考えられる．

参考文献

1) 小林繁夫，近藤恭平，弾性力学，培風館 (1991).

５２．織物仕上加工薬剤の熱的性質に関する研究

長谷川　勝，瀬川芳孝，杉本　太

繊維工業指導所

１　緒　　言

繊維の仕上用薬剤は編み，織りをする上に必要な潤滑剤である油剤（オイリング剤，チーズ染色機を使用する場合はチーズオイリング剤），編織物の風合いを出すために必要な柔軟剤，撥水性を付与する撥水剤やその他の機能を繊維に付与する薬剤である．

これらの薬剤は，繊維との反応または繊維への吸着，付着によりその機能を発揮する．

これらは乳化剤（界面活性剤）で水中に乳化された状態（エマルジョン）で使用される場合が多く，混合物であることから，薬剤メーカーの資料に融解温度などの熱的な性質が表示されることは少ない．熱的な資料は，混合物の見かけ上の融解温度であっても，油剤の含浸過程を知る上に必要である．また，繊維への薬剤付着後の工程に熱処理工程がある場合，さらに，繊維用薬剤の関与したトラブルの原因を究明する場合にも熱的な資料は必要である．

２　実　　験

２．１　加工薬剤

６社の15種の薬剤を用いた．エマルジョン型（13薬剤）のものは，105 ℃の温度で水分を揮散させ，固体状にして示差熱－熱重量分析（ＤＴＡ－ＴＧ），フーリエ変換赤外吸収分光分析（ＦＴ－ＩＲ）用の試料とした．

２．２　ＤＴＡ－ＴＧ，ＦＴ－ＩＲの測定

ＤＴＡ－ＴＧ（セイコー電子社製，ＴＧ／ＤＴＡ２２０）の測定は，試料量約10mg，100ml/minの窒素気流中，５℃/minの昇温速度で行った．ＦＴ－ＩＲ（日本分光社製，ＦＴ／ＩＲ－５Ｍ）はKBr錠剤法により測定した．

３　結果と考察

用いた薬剤を，製造メーカーの資料，薬剤関連の技術資料[1,2]と測定したＦＴ－ＩＲスペクトルの結果により分類すると，チーズ染色機で加工が行われるチーズオイリング剤が11薬剤（平滑剤：３，柔軟平滑剤：５，柔軟剤：３）で，樹脂加工と併用して用いられる風合い加工剤・柔軟仕上剤が２と柔軟撥水剤，縫製性向上剤がそれぞれ１薬剤である．

脱水したこれらの薬剤のＤＴＡ－ＴＧを測定した．これらの薬剤は各機能を発揮する化合物と乳化剤との混合物であることから，ＤＴＡ測定より得られた吸熱ピークの数は１～３本認められた．

これらの吸熱ピークの大きさは，面積的には小さなピークと大きなピークの組み合わせが多かった（12薬剤）．

脱水後の薬剤を105 ℃の温度に保持すると液状になることから，これらの吸熱ピークは各薬剤成分の融解温度に相当すると考えられる．

一番低温側のピーク（37～46℃）は，面積的に高温側のピークの約 1/5～1/10であることから，これらのピークは界面活性剤由来のピークと推定している．これらの薬剤によく用いられているポリオキシエチレンアルキルエーテルは約37℃で融解する．

面積の大きい主ピークは，高圧乳化法により製造されたポリエチレンを含む縫製性向上剤を除くと，53～67℃の温度範囲にあり，56，57℃のものが一番多かった（６薬剤）．

これらの薬剤は固体のものを除くと，熱的には40～50℃の温度で繊維に付着させた後，80℃位の温度で脱水乾燥されるかまたは120 ℃以上の温度で処理（樹脂加工と併用される場合）される．

薬剤成分は乳化剤と共に固体状で繊維に付着し，脱水乾燥またはベーキングの過程で液状化して繊維表面または繊維内部に均一に付着する機構が考えられる．

平滑不足などの事故を究明する上に必要な基礎データとなる揮発性を知る目的で，100～200℃の温度範囲における減量を調べた．縫製性向上剤のみ10％の減量があったが，他の薬剤は１～４％程度であった．縫製性向上剤の場合も，指定されたベーキング温度は140℃であり，この温度における減量は１％であった．

繊維の仕上加工薬剤に用いられる成分には，化学的な構造だけでなく，融解温度，揮発性などの熱的性質にも一定の制限のあることが明らかとなった．

参 考 文 献

1)皆木　弘編，"染色ノート第19版"，色染社，(1991)．
2)鎮西太郎他編，"界面活性剤等一覧表"，日本界面活性剤工業会"(1996)，p. 53.

「ポリカルボン酸による綿の加工に関する研究」

５３．カルボキシル基を持つ高分子による綿の加工の可能性に関する研究

礒野禎三，中野恵之，瀬川芳孝，杉本　太

繊維工業指導所

1　緒　　言

セルロース繊維製品は防縮性，Wash & Wear性を改良するため樹脂加工が行われる．しかし，この加工を行った製品は人体に有害なホルマリンが発生するため，非ホルマリン系樹脂による加工方法が検討されてきたが，十分な効果がある加工方法は開発されなかった．

ところが，C. M. Welchにより，ブタンテトラカルボン酸などのポリカルボン酸による非ホルマリン系の樹脂加工法が開発された[1]．この加工を行った繊維の性能は尿素系とほぼ同じであると報告されているが，現状では非常に高コストであり実用化されていない．

この加工方法の反応機構については，C. Q. Yangにより，ＩＲスペクトルを用いた研究が行われ，５員環の酸無水物を経由してセルロースの水酸基とエステル化が起こると報告されている[2]．

そこで，コスト低減の可能性がある，５員環の酸無水物ユニットを含むスチレン－無水マレイン酸共重合体オリゴマー（SMA)による樹脂加工の可能性について検討を行った．

2　実験方法

綿布としては，JIS-L-0803に規定されている添付白布をそのまま用い，５％SMAアンモニア水溶液に浸漬した後，マングルを用いて絞った．乾燥は105℃で，熱処理は180℃で行った．洗濯は，0.5%マルセル石けん水溶液を用いて50℃で20min行った．

3　結果と考察

SMAは，水に溶解しないためアンモニア水に溶解させた．このため，マレイン酸無水物ユニットは開環し，マレイン酸ユニットに変化している．そこで，加熱による変化を検討するために，SMAアンモニア水溶液のTG測定と180℃に加熱後のIRスペクトルの測定を行った．その結果，約160℃から減量が始まり，酸無水物が形成されることが明らかとなった．しかしながら，カルボン酸のピークも存在しているため，今回の処理条件下では完全には元の状態には戻っていない．

次に処理を行った綿布のIRスペクトルをFig. 1に示す．この結果より，処理を行った綿布では，乾燥後1860, 1780 cm^{-1}の酸無水物に基づくピークが1720cm^{-1}のカルボン酸に基づくピークと共に現れており，105℃の加熱によっても，酸無水物に変化すると考えられる．この酸無水物に基づくピークは，１回の洗濯乾燥後も存在しているが，４回の洗濯乾燥後には無くなっている．洗濯を行った試料では，1570cm^{-1}にカルボン酸のナトリウム塩に基づくピークも見られる．以上のことにより，SMAで処理を行った綿布では，酸無水物を経由してカルボキシル基が導入されたと考えられる．

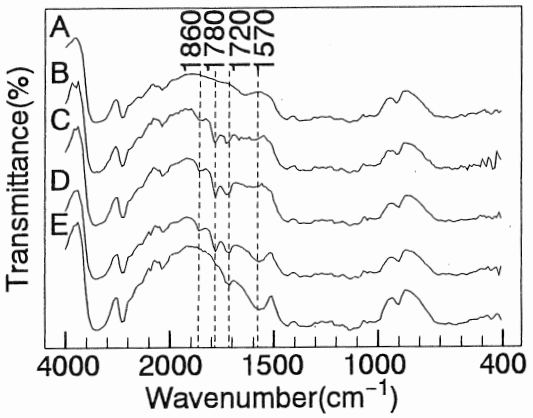


Fig.1　The diffuse reflectance infrared spectra of (A) the cotton fabric untreated; (B) treated, dried; (C) treated, dried, cured; (D) treated, dried, cured, washed (1time); (E) treated, dried, cured, washed(4times).

4　結　　語

スチレン－無水マレイン酸共重合体オリゴマーによる綿布の樹脂加工の可能性について検討を行った結果，

(1)SMAは，アンモニア水に溶解時に開環しカルボン酸になるが，熱処理により一部は再び酸無水物になった．

(2)SMAのアンモニア水溶液により綿布を処理すると，酸無水物を経由して，綿布にカルボキシル基が導入された．

参考文献

1) Welch, C. M., Textile Res. J., 52, (1988), 480.

2) Yang, C. Q., Polym. Mater. Sci. Eng. 67(1992), 484.

54. 新素材と織組織の組合せによるジャカード織物への応用化研究

古谷　稔，小紫和彦，瀬川芳孝

繊維工業指導所

1　緒　　言

先染織物デザインの高度化と用途，素材，機能性などの差別化を目的に，多品種素材と織組織の組合せ，および組織の違いによる糸の挙動が織物の外観に及ぼす影響について研究を行った．

2　組織データの入力

組織の違いによる糸の挙動が外観に及ぼす影響を研究の対象とするため，「織物組織意匠法」「フランスで発行された，組織見本帳」などのデータを参考に，組織データの入力を行った．入力した組織は，約6451組織である．

3　試料の作成

多様な素材と組織の組合せが，織物の外観に及ぼす影響について研究を実施するため，製織作業の時に組織の組み替えの自由度が高い電子ジャカードと，よこ糸素材の掛け替えが簡単なレピア織機の組合わせを用いた．

3．1　多種素材と組織の組合せの試料の作成

入力した組織の中から組織点の配置バランスを考慮し，任意の８組織を選択し，研究用の組織データとした．製織に用いる素材として，天然繊維および合成繊維から任意の27素材を選択した．選択した８組織と27素材の組合せから，216種類の試料作成をよこ糸密度85本／インチで製織した．

3．2　糸の挙動を調べるための試料の作成

組織と糸の挙動の関係を検討するための組織データとして，「フランスで発行された，組織見本帳」などを参考にした．入力したデータすべての組織の試料化は難しいので，今回の研究用として202種類の組織を選択し，綿の精紡交撚糸100番双糸を用い202組織分の製織を行った．

4　結　　果

先染織物の企画設計の場合，組織，使用する素材，染色する色，色の組合せなど必要な要素が複雑に絡んでいる．

今回の試作の結果，平面パターンでは予測できないような糸の挙動や，熱による素材の収縮により，外観に大きな影響をもたらすことがわかった．これは，先染織物をデザインする上で，組織が重要な役割を担っていることを意味する．

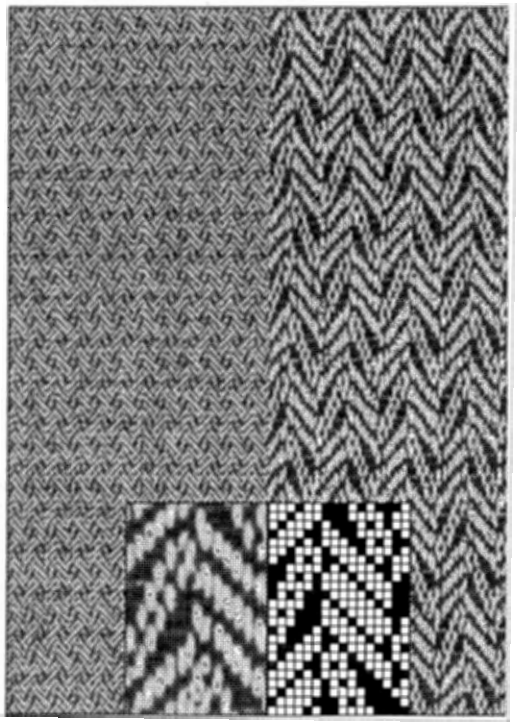


Fig.1　Woven fabric and textile weave.

また，今回作成した202組織の試料は，織物の出来上がりをイメージするための試料として，シミュレーション技術の確立のために重要な資料となる．

しかし，今回用いた目視観察という手法には，観察する人間の主観に左右されるため，今後，客観的な評価方法を検討する必要がある．

なお，本研究を実施するにあたり，京都市染織試験場の多大なるご協力を得ましたことを，書面を借りまして，お礼申し上げます．

参 考 文 献

1) 田島弥一，"織物組織意匠法"，京都書院，(1956).
2) 古谷　稔，"デザイン理論"，意匠学会，33, (1994).

「綿繊維と樹脂の複合化による新素材の開発」

５５．乾式粉砕した綿繊維の構造変化

中野恵之，長谷川　勝，杉本　太，瀬川芳孝，木村良晴*1

繊維工業指導所，＊１　京都工芸繊維大学

１緒　　言

綿繊維は主として衣料に多く用いられているが，粉末状に粉砕すれば，成形品や増量剤などとして，プラスチック材やコンクリート材への応用利用が考えられる．また従来の木材パルプに変わる材料としても有望で森林伐採などの環境破壊問題にも貢献すると思われる．現在，綿繊維やパルプは水で繊維を膨潤させた状態で粉砕する湿式法が一般的な方法となっているが，一度水で膨潤させると次工程に進む時，場合によっては乾燥などの手間が必要になる．そこで，本研究では，綿繊維を乾式粉砕機を用いて粉砕し繊維形態を維持した粉末状試料を得て[1]，その粉砕試料の形状や表面状態などの性質を検討し，成形品や増量剤への用途開発に向けての一助とすることを目的とした．

２実　　験

２．１　試料

都築紡績（株）より提供されたアメリカ（サンフォーキンバレー産，平均繊維径13.0μm，平均繊維長23.5mm）原綿を試料とした．

２．２　粉砕処理

フリッチェジャパン製（ロータースピードミルＰ－１４型）の乾式粉砕機を用い，試料を粉砕した．本実験では，篩孔の径（篩径）が0.08，0.2，0.5，1.0，2.0mmの５種類の径を有する篩リングを用いて，ローターの回転数を6,000rpm～20,000rpmに変化させて粉砕を行った．

２．３　繊維形態測定

粉砕試料を光学顕微鏡（Polaroid　MP4型）により写真撮影した．得られた顕微鏡写真からキルビメーターを用いて繊維長を測定し，撮影時の基準長さの比率から実際の長さを算出した．粉砕試料の表面状態を，日立製作所製走査型電子顕微鏡S-800型を用いて観察した．比表面積および細孔容積における装置および測定方法は前報[2]と同様に行った．ゼータ電位測定は島津製作所製の流動電位測定装置（ZP-10B型）を用いて行った．

３　結果と考察

回転数6,000rpmにおける各篩径での粉砕試料の繊維長と重量％の関係では，使用した篩リングの篩径が大きい試料ほど繊維長分布が広範囲に分散していることがわかった．もとの綿繊維の平均直径は13.0μmであるので，この結果から粉砕試料のアスペクト比は20～120程度となると推測される．回転数6,000rpmで粉砕したときの篩径と粉砕試料の平均繊維長は篩リング径が小さいほど平均繊維長が小さくなっている．これらの結果から，平均繊維長はロータの回転数より，篩径の影響を大きく受けると考えられる．

電子顕微鏡写真の結果から，いずれの粉砕試料も表面が毛羽立っているのがわかった．また，篩径が小さくなるにしたがって繊維形態がくずれてひび割れたような状態になっていた．これは，篩径が小さくなるほど，粉砕時に大きな摩擦熱や剪断力が加えられ，繊維表面の状態や繊維形態が変化したためと考えられる．

粉砕時の篩径と粉砕試料の比表面積の関係では篩径が0.2mm以上の試料は粉砕時の篩径が小さいほど大きな比表面積を示している．これは，粉砕により試料が細分されて表面積が増加した結果と思われる．それに対して篩径が0.08mmの粉砕試料はより細かく粉砕されているにもかかわらず，小さな比表面積を示した．これは，黄色度の場合と同様に篩を通過する際の摩擦熱により，粉砕試料の細孔がつぶされたためと考えられる．

篩径と粉砕試料のゼータ電位の関係では篩径が小さくなるとともにゼータ電位がマイナス方向に移行していることがわかった．ゼータ電位がマイナス方向へ移行することは試料表面における酸性基の増加や結晶領域の減少などの要因が考えられることから粉砕時の発熱や剪断応力などの影響が現れたものと思われる．

以上の結果から，乾式粉砕機を用いて綿セルロースを粉砕した場合，粉砕条件によって形態や表面性質をある程度選択することが可能であることがわかった．

参考文献

1) 中野恵之，小紫和彦，木村良晴，繊維機械学会誌，49[6]，T153(1996)．

2) 中野恵之，礒野禎三，古谷　稔，仙崎俊明，鈴木道隆，繊維学会誌，50[7]，136(1994)．

「鞣し及び仕上げ技術の改善による革の機能・官能特性向上に関する研究」

５７－１．可溶化コラーゲンを基材とした再鞣剤の開発

岸部正行，有馬純治，杉田正見

皮革工業指導所

１　緒　　言

皮革副産物の高度利用の一つとして，コラーゲン線維をビニルモノマーでグラフト共重合してコラーゲンの新素材化することを検討してきた．この重合過程で多量の懸濁重合体が副成されてくる．この重合懸濁液中には可溶化コラーゲンを幹とするグラフト共重合体が高濃度で存在することが明らかになった．前報[1]では，これらの懸濁液による床革の補強効果について検討した結果，革の引張強さ，引裂強さを向上させるとともにそれらの均質性を高める働きがあることを認めている．これらのグラフト共重合体は機械的性質以外に革の風合いを改善させる機能も有すると期待できる．

そこで，可溶化コラーゲンへのメタクリル酸メチルとアクリル酸のモノマーによるグラフト共重合をモノマー組成を変量して行い，可溶化コラーゲンを幹とするグラフト共重合体を調製し，これらのグラフト共重合体のクロム革に対する再鞣効果について検討したした．

２　実験方法

可溶化コラーゲンは石灰付け床皮を水洗，脱灰，脱脂，風乾，粗砕して得られた粗線維をアルカリ・アミン法によって得られたものを用いた．

グラフト共重合は可溶化コラーゲン100部，メタクリル酸メチル（MMA）50～100部，アクリル酸（MA）20～50部，メタクリル酸グリシジル（GMA）10部，過硫酸アンモニウム0.2部，水2000部，重合温度30℃，重合時間24時間の条件で行った．再鞣に用いたグラフト共重合体の仕込みモノマー組成はTable １に示す．

Table 1　Graftcopolymers and composition of charged monomers.

graftcopolymers (for tannage agent)	charged monomers MMA	MA	GMA
CM	100	-	10
CM-A2	80	20	10
CM-A5	50	50	10

試料革は以下のとおり調製した．北米産ステアハイドを袋物用革を想定した準備工程を経て得た石灰裸皮（3.5㎜に分割）をクロム鞣剤２，４，６％でクロム鞣し３種類のクロム革を調製した．さらに水絞り後，1.3㎜にシェービングし試料革とした．

再鞣は以下のとおり行った．試料革を水洗後にグラフト共重合体３％（固形分換算）100％水（40℃）とともに30分間処理し，pHを測定したのち，重炭酸ナトリウムを0.5～0.7％加え90分処理した．次いで染色・加脂および乾燥を行った．コントロール革試料としてはそれぞれ再鞣剤を添加しない以外同一の条件で得たものを供した．

３　結果と考察

３種類のグラフト共重合体は高分子系再鞣剤に比べて極めて高い分子量（約600,000）であるにもかかわらずいずれも革に良く浸透・拡散した．再鞣浴における残液の分析から添加量の概ね約90～95％が革中に吸収されることが明になった．このことは，従来から使用されている高分子系再鞣剤についてはその分子量が概ね20,000を越えると革への浸透が非常に困難になるのと対照的な現象である．

供再鞣剤の風合いに及ぼす効果を検討した結果，２，４，６％クロム革のいずれに対してもCM，CM-A2は腰・弾力性を高める効果が観察された．柔軟性の向上は４％クロム革についてのみ認められた．ふくらみやぬめり感に関しては顕著な効果は見られなかったが，銀面のシボの状態および平滑性は再鞣によって改善されることが明らかになった．これらのグラフト共重合体による再鞣によって引裂強さ，銀面割れ荷重および高さなどの機械的性質は著しく向上することが認められた．その効果はメタクリル酸の仕込み濃度が高まるほど高くなることが分かった．

参 考 文 献

1)岸部正行，有馬純治，杉田正見，"平成６年度通商産業省委託事業報告書「非クロム系鞣製技術の開発研究」"，日本皮革技術協会，(1996), p. 63.

５７－２．ヒマシ油含有塗膜の耐候性改善に関する研究

安藤博美，佐伯　靖，角田和成，杉田正見

皮革工業指導所

１　目　　的

皮革の仕上げにおいて，塗膜の薄膜化とスムースでアニリン感などの視感および感触を重視する仕上げが主流である．しかし，一方では用途別に摩擦堅ろう性，耐屈曲性，耐磨耗性，耐水性，耐光性などの耐久特性が厳しくなっている．

ヒマシ油はニトロセルロース（ＮＣ）系ラッカー中に可塑剤として使用されているが，光照射により化学的変性を生じ，ＮＣ塗膜の劣化の要因となっている．そこで本研究ではＮＣの数平均分子量（$\overline{M}n$）の保持率の変化に及ぼす光安定剤と変性ヒマシ油の併用添加の影響について検討を行った．

２　実験方法

２．１　試料

ＮＣは粘度20秒のラッカー用ＲＳタイプ［ダイセル化学工業㈱製］を，光安定剤はベンゾトリアゾール系［ケミプロ化成㈱製KEMISORB73：ＢＴと略記］を，ヒマシ油（CASと略記）は試薬ヒマシ油［半井化学薬品㈱製：CAS-1と略記］，ヒマシ油変性脂肪酸メチルエステル（CAS-2と略記），ヒマシ油脂肪酸プロピレングリコール（CAS-3と略記）および酸化重合ヒマシ油（CAS-4と略記）［いずれも伊藤製油㈱製］を用いた．

２．２　添加物の配合割合

ＮＣに対してＢＴは０，0.25，0.5，0.75および1.0％，ヒマシ油は０，25，50，75および100％を併用添加した．

２．３　フィルムの調製

配合ＮＣラッカー液を混合溶剤で溶解し，常温で溶剤を揮散させてガラス板上でフィルムを調製した．フィルムは温度20±５℃，相対湿度65±５％の室内に１ケ月間静置した後光照射を行った．

２．４　光照射

供試フィルムの光照射は光源に2.5kWキセノンランプを設置したフェードメーター（アトラス社製）を用い，100時間行った．

２．５　試験項目および方法

光照射前後のＮＣの$\overline{M}n$は高速液体クロマトグラフ法（検出器：紫線吸光光度計，溶剤：ＴＨＦ）により測定した．

３　結果と考察

CASの添加量を50％一定とし，ＢＴ変量添加により作製したＮＣフィルムの光照射による$\overline{M}n$の保持率の変化をFig.１に示した．光照射により試薬および変性ヒマシ油ともにＢＴの添加量が増加するにしたがって$\overline{M}n$の保持率は増加する傾向が見られた．特に，CAS-4（ヒマシ油重合物）は保持率が顕著に増加し，CAS-2（ヒマシ油脂肪酸メチルエステル）およびCAS-3（ヒマシ油脂肪酸プロピレングリコール）よりも優れている．

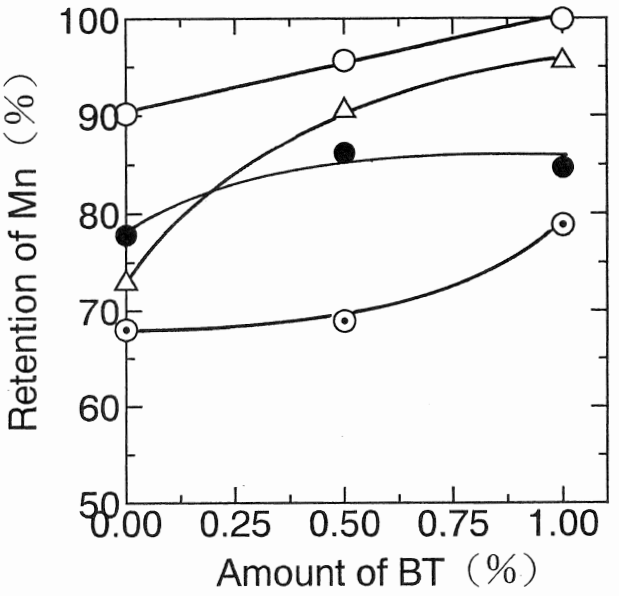


Fig.1　Influence of amount of BT on the change of number average molecular weight (CAS:50%,　Exposure time : 100h).
○ :CAS-1, ◎ :CAS-2, ● :CAS-3, △ :CAS-4

４　結　　論

変性ヒマシ油（CAS-4）とＢＴを添加することによりＮＣの$\overline{M}n$保持率が向上することがわかった．

「鞣し及び仕上げ技術の改善による革の機能・官能特性向上に関する研究」

57－3．脱毛石灰漬排水の循環利用と革の水分活性

桑田　実，佐伯　靖，角田和成，杉田正見

皮革工業指導所

1　緒　　言

皮革素材の風合いは，官能特性として客観的数値として示すことが困難な特性である．そこで水分活性を指標とし，脱毛石灰漬排液を循環利用したときの革の柔軟性の変化と比較検討した．

2　実験方法

2．1　原料皮

原料皮は北米産塩蔵成牛皮（パスコ・ステア）を用いた．

2．2　脱毛石灰漬

協力工場の安全靴用革製造処方を修正して処理をした．なお，排液の循環利用時の薬品添加量は，硫化ナトリウムを0.7%，消石灰を2.5%に一律減少した．本実験の処方はTable 1に示した．その他の工程は協力工場の処方に従った．

Table 1　Prescription of liming

Added Chemicals	Added Volume (%, Hide Basis)	Operation Time (min)	No. of Liquor
Water & Used Liquor	300		
NaHS	1		
Na_2S	1		
$Ca(OH)_2$	3	turn 30	No. 1
		turn 90	
Degrees Agent	0.2		
Unhairing Assist FR62	0.2	turn 10	
		stop 60	
		turn200	No. 2
		over night	
		turn 5	No. 3

2．3　排液の循環

140枚の原料皮（約3.4ｔ）に対し，約10m³（浴比約300%）の水を使ったが，皮への吸収および漏水損失によって約９m³（回収率90%）が次回の処理に循環できた．なお，不足分１m³は新たに新水を追加した．この方法で連続５回の循環利用を実施した．

2．4　柔軟性と水分活性の測定

柔軟性はガーレ試験機（革を曲げることによる剛軟度）およびＢＬＣ RESEARCH 製のソフトネステスター（一定荷重による窪み度を測定するソフトネス）を使い，腰部５カ所で測定した．水分活性は芝浦電子製作所製のＡＷメーターを使い，３cm角の革片を20℃，相対湿度60%の恒温恒湿室で３日間調整してから測定した．

3　結果と考察

3．1　柔軟性

柔軟性の測定結果はFig. 1に示した．排液の循環利用回数が増えるに従って，剛軟度が徐々に上昇し，やや硬くなる傾向が認められたが，ソフトネスは変化しなかった．革の表面に触れたタッチ感（ソフトネス）に変化は現われないが，折り曲げて握ったときのタッチ感（剛軟度）に変化があることが認められた．

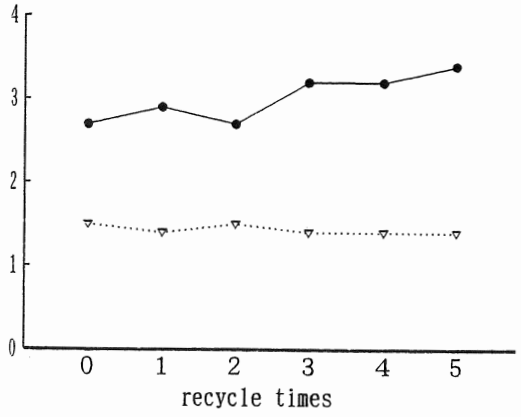


Fig.1　Effect of liming effluent recycling on softness.
Gurley's stiffness (g)　—●—
BLC softness (mm)　----▽----

3．2　水分活性

水分活性は，循環利用回数が増えるに従って上昇した．この傾向はガーレーの剛軟度の変化と同様の傾向を示した．

4　結　　論

脱毛石灰漬排液の循環利用をすることによって，革は表面的には変化が認められないが，全体としてやや硬くなる傾向が認められた．水分活性は上昇し，革中の水分含有に変動があること，革の柔軟性（タッチ感）との相関性の存在が推察された．

５７－４．柔らかくて腰・弾力性のある革の特性に関する研究

杉田正見，志方　徹

皮革工業指導所

1　緒　　言

皮革素材の生産地は中国をはじめ，東南アジア各国に移行しつつあり，かつ革製品の輸入量は年々増大している．このため，わが国の製革業の出荷額は低迷しており，その上，未だ解決していない排水処理問題も重なって，非常に困難な局面に遭遇している．これらの諸問題を解決していくには，素材の高品質化を一層推進する必要がある．高品質化といっても，革の機能的な品質向上もあるが最終製品で重要な評価を受ける官能的な品質向上も非常に重要な要素である．しかし，これらの評価については人の勘に頼っており，評価法そのものも規定されておらず，かつ評価そのものの変動も大きい．

そこで，著者らは官能的にどのような特性が，高く評価されるかについて検討することにした．

2　実験方法

2．1　供試革の調製

一定の方法で鞣されたクロム革を供試革として，種々な再鞣方法によってカジュアルシューズを目標とした紳士用革素材，スムースタイプ（11種類）を調製した．なお，試作革との比較評価のため，海外収集見本革を各１枚調達した．

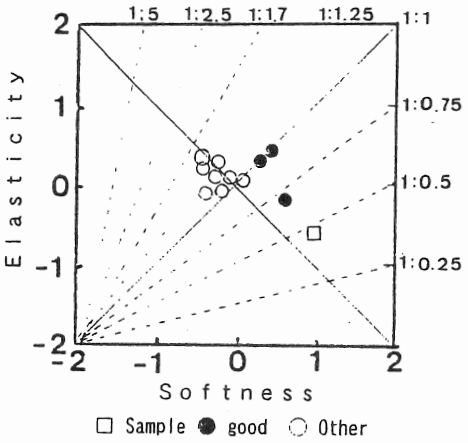
2．2　供試革の官能評価

それぞれの方法で調達された試験革は，シェッフェの一対比較法[1]により，柔軟性，腰・弾力性，ふくらみ，ぬめり感，銀面のしまりおよび平滑性について，６名の評価者によって評価し，特に，今回は柔軟性と腰・弾力性との関係について検討した．

3　結果と考察

3．1　柔軟性と腰・弾力性の関係

官能的な特性を評価した結果をFig. １に示す．図中の●は感覚的な面で総合的に高く評価された試験革であり，□は海外収集見本革の評価値である．すなわち，Fig. １は腰・弾力性の数値が（－）方向を示すほど弾力性に乏しく扁平な感覚を受けることを示し，また，（＋）方向へ傾斜するほど弾力性はあるが硬い革と評価される．同様に柔軟性の（－）側は硬く，（＋）側は柔軟であることを示す．今回の評価結果から，官能的に高く評価された試験革は，図中の左側上部に位置しており，しかも，腰・弾力性と柔軟性の比率は１：１から１：0.7の間に存在する．これらの試験革は腰・弾力性の評価値と同様な柔軟性評価値あるいはやゝ低い値である．海外収集見本革は１：0.5 であり，腰・弾力性の割合よりもかなり柔軟な革，その他の試験革は１：1.25付近であり硬い革と評価された．



.Fig.1　Rate of softness and elasticity.
(smooth type leather)

4　結　　論

革素材の流通段階で重要視される柔軟性と腰・弾力性に関して，特に高く評価されるには，これらの要素のバランスが重要であり，腰・弾力性の特性に見合った柔軟性を備えることが必要であるといえる．すなわち腰・弾力性の評価値と同などかやゝ低い柔軟性を備える革が高く評価されると結論できる．

参 考 文 献

1) 日科技連委員会編，"能検査ハンドブック"，日科技連，(1987), p. 349.

「製革工程のクリーン化技術に関する研究」

５８－１．アルミ系鞣剤による非クロム鞣しに関する研究

有馬純治，志方　徹，原田　修，角田和成，杉田正見

皮革工業指導所

1　緒　　言

ウェットホワイトの製造には，アルデヒド類，アルミニウム塩，ジルコニウム塩およびチタン塩などを用いて鞣しを行う方法が研究されている．これまでの研究で革の特性は，最初に処理された鞣剤によって大きく左右されることが知られている．アルミニウム鞣しの場合は，扁平で硬い革になることが知られている．

本報告では，柔らかくしかもふくらみのあるアルミニウム革の調製を目的として，ホルマリンで予備鞣しを行い，再鞣剤あるいは分散剤として使用されているナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の合成タンニンと硫酸アルミニウム粉末を混合したものを用いて，分散・浸透および錯体を形成させる効果を期待し，その時の鞣し条件を検討し，主として革のふくらみ，柔らかさについて評価した．

2　実験方法

2．1　供試革の調整方法

北米産塩蔵ステア級原料皮を袋物用革の製造を目的に，通常の方法で水漬け，石灰脱毛を行い，3.0mmに分割した石灰裸皮を再石灰漬け，脱灰・酵解，水洗後，２％ホルマリンで予備鞣しを行い，水絞り後，1.4mmにシェービングし，水洗したのち，本鞣しは150％浴液とし，２％酢酸ナトリウム，２～10％合成タンニン（ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物）と10％硫酸アルミニウムの混合物で鞣しを行った．染色・加脂は常法で行った．

2．2　化学分析および機械的特性の評価方法

革の化学分析および物性試験は，JIS K 6550の方法に準じた．革の柔軟性はソフトネステスターにより測定した．

3　結果と考察

3．1　本鞣し時のｐＨの影響

ホルマリン鞣し革のシェービング重量に対して，合成タンニンおよび硫酸アルミニウムをそれぞれ10％になるように計量し，予め混合したものを用いて，浴液のｐＨを6.0，5.6，5.0の条件で鞣しを行った。即ち，pH＝6.0の場合は，予備鞣し革をそのままの状態で本鞣しを行い，pH＝5.6の時は酢酸ナトリウム２％を加え，pH＝5.0では酢酸ナトリウム２％および硫酸0.5％を加え調整した．これらの鞣しの過程を皮断面から観察すると，合成タンニンの浸透が三者とも同程度であり，浴液中にアルミニウムの沈殿物が見られなかったことから，合成タンニンとアルミニウムが錯体を形成しながら皮との反応が進行しているものと考えられる．

革中のアルミニウム含有量は三者ともAl_2O_3として1.0～1.2％で，革の液中熱収縮温度もいずれも80℃以上であった。革の厚さは1.7～1.8mmでシェービング時の1.4mmに比べてふくらみを増していた．

3．2　合成タンニンの添加量の影響

浴液のpH＝5.6および硫酸アルミニウムの添加量を10％と一定にし，合成タンニン量を２，５，10％に変化させた場合，鞣し反応に与える影響を調べた．合成タンニン２％添加では，合成タンニンの浸透は皮の中心部まで到達せず，５および10％添加では均一に中心部まで浸透していることがわかった．このことより合成タンニン添加量２％では絶対量が不足しているものと考えられる．革中のアルミニウムの含有量は合成タンニン添加量２％でAl_2O_3として0.6％，５および10％添加でそれぞれ0.9％，1.0％，液中熱収縮温度はそれぞれ76，80，81℃であることから，合成タンニンとアルミニウムが相互に作用しながら同時に皮中に浸透し結合していることが推定された．革の厚さは合成タンニン添加量２％の場合，1.3mmとシェービング時の1.4mmよりも薄く，５および10％添加では，1.6，1.7mmと厚くなっており，添加量が多くなるに従ってふくらみが増している．また，革の柔らかさをソフトネステスターで測定した結果，合成タンニンの添加量の多い方が数値が高く，柔軟性があることを示している．

4　結　　論

ホルマリン予備鞣しを行った後，合成タンニンと硫酸アルミニウムを混合した鞣剤で本鞣しを行う方法について検討した結果，初期の目的であるふくらみがあって，柔軟性を付加した革を調製することができた．

「製革工程のクリーン化技術に関する研究」

５８－２．ウェットホワイトから調製した革の特性に関する研究

志方　徹，有馬純治，原田　修，角田和成，杉田正見

皮革工業指導所

１　緒　　言

クロム鞣し法は優れた特性を持った革が得られることから，広い用途に応用されている．しかし，環境問題の観点から非クロム革製造技術の確立が課題となっている．これまでの研究で鞣し革の特性は，最初に処理された鞣剤によって大きく影響され，アルミニウム鞣しの場合，扁平で硬い感触の革になることが知られている．本研究では，非クロム革の特性改善を目的に，ホルマリン予備鞣しを行ったウェットホワイトを調製した後，合成タンニンと硫酸アルミニウムを混合した鞣剤で本鞣しを行う非クロム鞣し革の製造研究を行った[1)]．本報告では，前述の非クロム革について機械的特性を明らかにし，その実用的価値に対する考察を行った．

２　実験方法

試験に用いた非クロム鞣し革は「アルミ系鞣剤による非クロム鞣しに関する研究（１）」で調製したものを用いた．革の特性評価は，非クロム革で課題とされているふくらみおよび柔軟性を中心に検討した．

革の柔軟性は，BLCソフトネステスターによるソフト値およびＢガーレー法剛軟度を測定した．機械的性質はJIS K6550の引張強さ測定用の試験片を採取，チャック間距離50mm，伸長速度20mm/min.，移動距離５mm（伸長率10％）の繰り返し定速伸長変形試験を行い，10％伸長に要した仕事量（U），10％モジュラス，ヒステリシス指数，永久伸びを求めた．

３　結果と考察

ホルマリンによる前鞣し革に対して，合成タンニンおよび硫酸アルミニウムをそれぞれ10％，鞣し浴液のpHを6.0，5.6，5.0の条件で鞣製したNo.１，２および３，次いで浴液の pHを5.6，硫酸アルミニウムの添加量を10％と一定にし，合成タンニン量を２，５，10％に変化させたNo.４，５，６の革を調製した．Table １，２にそれらの機械的特性を示す．pHが低い程，見かけ比重は大きくなり，ふくらみが小さく，U値，ガーレー剛軟度に示されるように革が硬くなる．また，この鞣し革の官能評価の結果，pH5.6および6.0の革の柔軟性はほぼ同程度であるが，6.0の革は腰・弾力性，ぬめり感に優れ，全体的に見てpH6.0で調製した革が良好であった．合成タンニンを２％添加した革の厚さは1.3mmとシェービング時の1.4mmよりも薄く，ふくらみがなく，柔軟性に劣った．５，10％添加では1.6mm，1.7mmと厚くなり，ふくらみも増大している．また，合成タンニンの添加量が多い方が柔軟性に優れていることが認められた．

Table 1　Apparent density and reading obtained from softness testers.

No.	Thick-ness (mm)	Apparent density (g/cm^3)	Soft-ness*1 (mm)	Gurley's Stiffness (g)
1	1.7	0.554	2.2	1.02
2	1.8	0.542	2.1	1.06
3	1.8	0.588	1.9	1.63
4	1.3	0.645	1.8	0.94
5	1.6	0.638	1.9	1.11
6	1.7	0.596	2.6	0.89

*1 BLC ST-300 softness tester

Table 2　Mechanical properties of leather.

No.	10% Modu-lus (MPa)	U*2	Hysteresis indcx	Tenssion set (%)
1	1.37	0.63	0.59	3.1
2	1.37	0.61	0.59	3.2
3	1.96	0.88	0.63	3.5
4	3.24	1.64	0.62	3.7
5	2.26	1.07	0.58	3.6
6	1.57	0.67	0.59	3.2

*2 U : Energy input for 10% extension (unit:$\times 10^{-1}$ Joule/cm^3)

４　結　　論

ホルマリン鞣しを行った後，合成タンニンと硫酸アルミニウムを混合した鞣剤で本鞣しを行う方法で鞣製を行った結果，鞣製条件，合成タンニン添加量と革の機械的特性の関係を明らかにすることができた．製品革に要求される機械的特性はその用途により異なることから，これらの評価により，ウェットホワイトから要求性能の異なる各種用途革を製造するための知見が得られた．

参 考 文 献

1)有馬順治，志方徹，原田修，角田和成，杉田正見，兵庫県立工業技術センター研究報告書，No.6,(1997)

「皮革屑の処理及び有効利用に関する研究」

５９－１．可溶性ケラチンの調整と応用に関する検討

佐伯　靖，角田和成，杉田正見

皮革工業指導所

１　緒　　言

革製造工程において，牛毛は脱毛石灰漬け処理により溶解し，硫化物とともに皮革廃水として排出されている．この牛毛を脱毛工程中に回収し，その利用法を検討することは，皮革排水中の汚泥削減につながる．そこで，本研究では脱毛石灰漬け工程で回収した牛毛について，還元雰囲気における可溶化条件の検討および酸化雰囲気でのアルカリ可溶化物の製膜性について検討を行った．

２　実験方法

２．１　回収牛毛の還元漂白と可溶化試験

省硫化法により回収した牛毛１～２ｇを蒸留水０～10mlと20％亜硫酸水素ナトリウム溶液 0.5～15ｇに浸せき後，濃硫酸 0.06～1.8ｇを徐々に添加し，還元漂白を試みた．また牛毛を１Ｎ水酸化ナトリウム溶液でpH11に調整した0.1Ｎチオグリコール酸ナトリムに35℃，24時間処理し，還元下での可溶化を検討した．

２．２　酸化牛毛アルカリ可溶化物の成膜試験

牛毛アルカリ可溶化物 0.2ｇに35％ホルムアルデヒド水溶液２mlまたは25％のグルタルアルデヒド溶液 0.1～２mlを添加し，全量を20mlになるように蒸留水を加えテフロン板上に３日間キャストし成膜を行った．またグルタルアルデヒドを添加し，成膜した牛毛アルカリ可溶化物は乾燥後，メチルアルコールにより洗浄しメチルアルコール不溶性分と可溶性分に分離した．可溶性分は溶媒を除き乾燥した．それぞれの成分については赤外分光スペクトルをFT-IR（FT-40，Biolad社製）を用い錠剤法で測定した．

３　結果と考察

３．１　還元下における回収牛毛の漂白と可溶化

繊維，羊毛における一般的な漂白方法である亜硫酸ナトリウムと硫酸による漂白方法を回収牛毛に試みたが，漂白効果は得られなかった．同様にチオグリコール酸ナトリウムによる還元下の可溶化についても回収牛毛は可溶化されなかった．このことは酸化状態でのアルカリ可溶化が容易なことと比較すると，牛毛の回収過程で水酸化ナトリウムを脱毛促進剤として使用したため，毛の免疫現象により還元剤に対する抵抗性が高くなり可溶化されにくくなったのではないかと考えられる．

３．２　架橋剤による酸化牛毛アルカリ可溶化物の成膜

架橋剤による成膜性の向上に対して，ホルムアルデヒドの添加は効果が認められなかった．一方，グルタルアルデヒドの添加の場合は，添加量の増加と共に膜形成の効果が認められたが，膜が乾燥してくると堅く，もろくなる傾向がみられた．また膜の黄変についても，添加量が多いほど顕著に現れることがわかった．

これらの膜について耐水性を検討した結果，グルタルアルデヒドでは，耐水性が向上しないことが認められた．架橋剤の添加量が低い場合は水に対して容易に溶解し，添加量１ml以上の場合は，膜が白化後白濁しながら分散して，白色の沈殿物が残った．このことから，グルタルアルデヒドにより，可溶化物に架橋が形成されているが，水に抵抗できるほど分子間の架橋が進んでいないと考えられる．またグルタルアルデヒドの添加量の増加により，生成した膜はメチルアルコールへの親和性が増大し，添加量１ml以上の場合はメチルアルコールに溶解した．メチルアルコールに対する膜不溶性分の赤外分光スペクトルを測定すると，酸化牛毛アルカリ可溶化物のスペクトルとほぼ同じであった．また膜可溶性分の赤外分光スペクトルでは，ケラチンとグルタルアルデヒド由来の吸収がみられたが，未反応のグルタルアルデヒドの吸収の可能性もあるため，架橋に対する示唆は得られなかった．

４　結　　論

石灰・水硫化ナトリウムによる回収脱毛については，還元下での漂白，可溶化が困難であるため，還元下での可溶化を試験する場合，酵素脱毛，酸化脱毛による回収方法の検討が必要である．また酸化牛毛アルカリ可溶化物については，グルタルアルデヒドにより成膜性は向上するが，膜の柔軟性付与，耐水性の向上については今後，柔軟剤や耐水性を付与する架橋剤の検討が必要である．

「皮革層の処理及び有効利用に関する研究」

５９－２．キャピラリー電気泳動による コラーゲンのキャラクタリゼーションに関する研究

原田　修，隅田　卓，角田和成，杉田正見

皮革工業指導所

1　緒　　言

皮革層の有効利用の一つとして，皮の主成分であるコラーゲンが注目されている．コラーゲンを有効に利用し，その用途を広く普及させるためにはコラーゲンのキャラクタリゼーションを迅速に行う技術の確立が必要である．

キャピラリー電気泳動（ＣＥ）が最近，アニオン，カチオン，核酸，ペプチド，タンパクなどを高い分解能で分析できることが報告されている[1]．昨年度の研究で，内壁面をC_{18}で修飾したキャピラリーを用いたＣＥで可溶化コラーゲン（ＰＳＣ）の分析を行った結果，α1，α2，β11，β12，γ成分を分離することができた[2]．本年度は，ＰＳＣ分子の両末端に残っているテロペプチドの分析をＣＥにより行った．テロペプチドは抗原性があり，医用材料として用いる場合重要で，ＳＤＳ－ＰＡＧＥ，ＧＰＣでは分析不可能である．本報告では，ＰＳＣのα1分子の結果について示す．

2　実験方法

2．1　ＣＥ

ＣＥ装置はウォーターズ社製ＣＩＡを用いた．分析は印可電圧が25kV，泳動槽を35℃に保って行った．

2．2　キャピラリーの内壁面処理

キャピラリーは長さ60cm，内径50μmの溶融シリカチューブを用いた．内壁面の処理は文献[3]に従い行った．

2．3　分析試料

ＰＳＣのα1成分の抽出は以下のように行った．まず，市販のＰＳＣを0.01％ペプシン，0.1N酢酸水溶液中，35℃，20時間で再ペプシン処理し，ＧＰＣ，逆相ＨＰＬＣでペプシンの除去，およびα1成分の分取を行った．

3　結果と考察

ＰＳＣ(約1000残基)はペプシンの消化でテロペプチド（α1:41残基）が消化されているが，ある程度は残っている．41残基中解離性アミノ酸は11個（酸性：５，塩基性：６）あり，泳動緩衝液のpHは5.6であるので全てイオン化していると考えられる．個々のα1分子の違いは残留テロペプチド量であり，これをＣＥで分析した（Fig. 1）．α1分子のテロペプチドの電荷の組み合わせを計算すると－４～＋２あり，Fig. 1に示したように理論通りのピークが得られた．

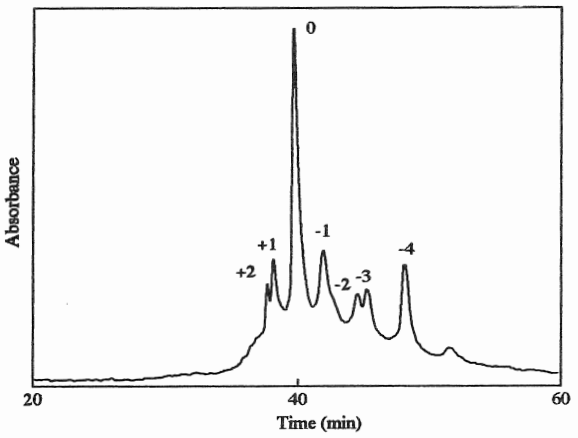


Fig.1　Electropherograms of α 1 chain. Conditions : capillary, 50 μ m i.d. × 60 cm length. 52 cm effective length : running buffer, 20mM sodium phosphate and 0.02% Brij 35, pH5.6; field, 420 V/cm ; detection, 185nm ; temp, 35 ℃ .

4　結　　論

ＣＥにより，ＰＳＣのα1鎖のテロペプチドに対応したピークが得られた．従来の分析ではテロペプチドを検出することは不可能であり，ＣＥを用いることにより精密なコラーゲンの分析が迅速に，簡単に行うことができることが分かった．

参 考 文 献

1) Paul D. Grossman, Joel C. Colburn, Capillary electrophoresis, Academic Press INC., (1992).

2) O. Harada, S. Sumita, M. Sugita, T. Yamamoto, Bull. of the Chem. Soc. of Japan, in press.

3) Jon K. Towns and Fred E. Reinier, Anal. Chem., 63, (1991), 1126.

「製革工程における節水と汚泥の削減技術に関する研究」

60．脱毛石灰漬排水の循環利用による節水

桑田　実，佐伯　靖，角田和成，杉田正見

皮革工業指導所

1　緒　　言

皮革製造には多量の水を使用し，中でも脱毛石灰漬工程で製革工程全体の約30％を占めている．そこで本工程の節水に着目して多くの研究[1, 2]が行なわれてきた．しかし，それらの方法は管理が煩雑などの欠点があり，現場の要求に適合せず，普及するに至っていない．そこで，単純さを主とする排水の循環利用について検討した．

2　実験方法

2．1　原料皮

原料皮は北米産塩蔵成牛皮（パスコ・ステア）を用いた．

2．2　脱毛石灰漬

協力工場の安全靴用革製造処方を修正して処理をした．なお，排液の循環利用時の薬品添加量は，硫化ナトリウムを0.7％，消石灰を2.5％に一律減少した．本実験の処方はTable 1に示した．その他の工程は協力工場の処方に従った．

Table 1　Prescription of liming.

Added Chemicals	Added Volume (%, Hide Basis)	Operation Time (min)	No. of Liquor
Water & Used Liquor	300		
NaHS	1		
Na_2S	1		
$Ca(OH)_2$	3	turn 30	No. 1
		turn 90	
Degrees Agent	0.2		
Unhairing Assist FR62	0.2	turn 10	
		stop 60	
		turn200	No. 2
		over night	
		turn 5	No. 3

2．3　排液の循環

140枚の原料皮（約3.4ｔ）に対し，約10m³（浴比約300％）の水を使ったが，皮への吸収および漏水損失によって約９m³（回収率90％）が次回の処理に循環できた．なお，不足分１m³は新たに新水を追加した．また，操作の簡略化が目的であったので，浮遊物などの夾雑物の除去はしなかった．この方法で連続５回の循環利用を実施した．

2．4　排液分析

排液（浴液）はTable 1に示した処理途中の３時点で採取し，比重，イオウおよびカルシウム濃度を分析した[3]．

3　結果と考察

3．1　循環利用による排液（浴液）の変化

比重，イオウイオン，カルシウムイオンの変化をFig. 1に示した．液中に溶解しているイオウイオン，カルシウムイオンの蓄積は認められず，各回毎に一定の濃度変化を維持した．液の比重は増加傾向を示し，液中への皮由来物質の溶解があったと考えられる．

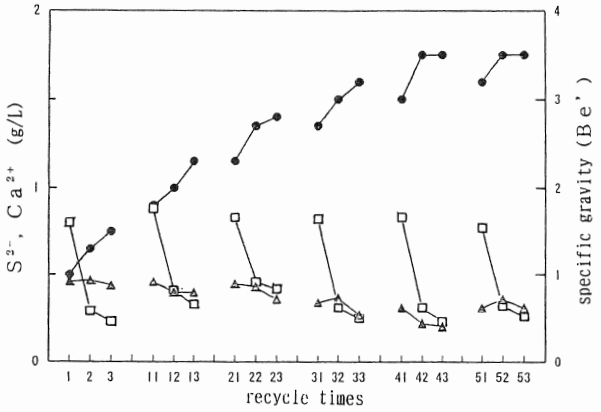


Fig.1　Change of bath liquor components.
S^{2-} —■— Ca^{2+} —▲—
Be' -●—

3．2　柔軟性

ガーレ試験機によるスティフネスは循環利用を重ねることによって徐々に荷重が増加し，やや硬くなる傾向が認められた．

4　結　　論

脱毛石灰漬排液の循環利用をすることによって，革は若干硬くなる傾向が認められたが，安全靴用革として支障がない程度であり，90％の水の節減が可能であることが認められた．

参 考 文 献

1) C. S. Cantera, J. S. L. T. C., 79, (1995), 12.
2) 久保知義，皮革化学，25, (1979), 109.
3) 桑田実，佐伯靖，兵庫県立工業技術センター研究報告書，No. 5, (1995), 33.

４．平成７年度誌上発表アブストラクト

アルカリ条件下でのシマジンの加水分解

細井和幸*1，伊永　孝*1，網田佳代子
日本化学会誌，1995[9]，749(1995).

環境浄化処理への糸口を見いだすために，　トリアジン系除草剤の代表的物質シマジンの分解処理を，加水分解助剤には，水酸化ナトリウムを用い，加水分解反応について検討した．加水分解条件の影響について測定した結果，シマジンの加水分解速度は，アルカリの添加量（5×10^{-5}～2×10^{-2}）の増加におよび反応温度（60～80℃）の上昇により促進した．それらのデータを基にシマジンの加水分解速度定数，半減期，活性化エネルギーを求めた．シマジンの加水分解速度は脱塩素化反応により進行すると考えられ，加水分解反応によって生成する塩酸は添加した水酸化ナトリウムによって中和されると考えられる．

キーワード：シマジン，トリアジン系除草剤，水酸化ナトリウム，加水分解，温度，反応速度，活性化エネルギー

＊1　(株)白石中央研究所

麻短繊維のボールミル摩砕による特性変化

尾野凱生，網田佳代子，橋詰源蔵*1，石田信伍*2，小西　孝*2
高分子論文集，52，305(1995).

振動ボールミルを用いて2種類の麻短繊維(ラミー繊維およびリネン繊維)を空気やアルゴン雰囲気下，あるいはラジカル捕捉剤(トルエン)の存在下で摩砕したときの特性変化について検討した．これら両繊維は，摩砕初期において脱繊維化してフィブリルを生じその比表面積は大きくなったが，摩砕時間の増加とともにフィブリルは凝集して粒状化し，その比表面積は減少した．また，この摩砕による機械的エネルギーを受けた両繊維は，セルロース主鎖の切断による重合度の急激な低下とともに非晶質化した．さらに，未処理の両繊維に比較してこれら摩砕した繊維の表面活性度は，劇的に増大し，その増加に及ぼす摩砕雰囲気の影響は次のとおりであった．空気雰囲気＞アルゴン雰囲気＞空気雰囲気でトルエン添加．特に，このトルエンの添加については，摩砕時に生成する繊維上のメカノラジカルを消失させ，その表面活性度を減少させるとともに粒子相互の凝集を抑制することもわかった．

キーワード：ラミー繊維，リネン繊維，摩砕，表面活性，比表面積，湿潤熱，結晶化度，重合度

＊1　赤穂化成(株)，　＊2　京都工芸繊維大学

金表面上での4－アミノベンゼンチオールの単分子膜形成の速度論

毛利信幸，井上守正，新井祥文，吉川研一*1
LANGMUIR，11，1612(1995).

チオール誘導体は金表面に安定な単分子膜を創るためにしばしば利用されているが，その化学吸着の詳細な機構はまだ明確でない．そこで，本研究では，エタノール溶液中での4－アミノベンゼンチオール（ＡＢＴ）の金粉への吸着について，速度論的検討を行った．その結果，エタノール溶液中で金粉存在下においては，ＡＢＴは速やかに酸化されて4，4’－ジアミノジフェニルジスルフィド（ＤＤＤ）になること，金粉が存在しないとこの反応は非常に遅いことがわかった．ＡＢＴの減少とＤＤＤの生成についての速度論的検討から，この酸化と吸着について次の機構が考えられた．反応の最初の段階で，ＡＢＴが金表面に吸着され，続いてチオレートに酸化される．次の段階において，このチオレートからジスルフィドのＤＤＤが生成し，バルクの溶液中に溶出する．この機構に基づきＡＢＴの吸着とＤＤＤの脱着についての速度定数と活性化エネルギーを求めた．また，チオレート一分子が占める金表面の面積も得られ，22 ± 2^2であった．

キーワード：4－アミノベンゼンチオール，4，4’－ジアミノジフェニルジスルフィド，化学吸着，酸化，速度論

＊1　名古屋大学人間情報学研究科

各種油脂の酸化に対する手延べそうめん（素麺）から単離された*Eurotium sp.*の酸化防止挙動

山中克人

油化学，44，498(1995)．

手延べそうめんから分離，選定した*Eurotium sp.*の抗酸化効果について，手延素麺上に綿実油，コーン油および精製魚油を各3，6，10%塗布した系で28℃の温度で試験した．試験したすべての油において，過酸化物価は最初の1日は増加したが，その後急速に減少して6日後には過酸化物価は認められなかった．この効果は2週間にわたって確認できた．また，*Eurotium sp.*を2週間培養した培地からの水抽出物を精製したものは，オレイン酸メチルエステルの自動酸化に対して*Eurotium sp.*と同様の効果を示した．これらの結果は，選定した*Eurotium sp.*は過酸化物価の減少を伴う新しいタイプの抗酸化剤であることを明確に示した．

キーワード：*Eurotium*，手延べそうめん，抗酸化，過酸化物価，酸価

可溶化コラーゲン溶液中でのα－ビス（リン酸）三カルウシムの加水分解に及ぼす反応温度および反応時間の影響

松下　啓，本岡　達[*1]，金治幸雄[*1]

日本化学会誌，1995，885(1995)．

pH5の可溶化コラーゲン溶液中でα－ビス（リン酸）三カルシウム（α－TCP）を加水分解した場合，20～30℃では，リン酸水素カルシウム二水和物（DCPD）がまず生成し，DCPDからヒドロキシアパタイト（HAp）およびヘキサキス（リン酸）二水素八カルシウム（OCP）が生成した．35～40℃では，反応温度の上昇とともにHApとOCPの生成速度が増加し，それらの生成はコラーゲンにより促進された．コラーゲン含有率は反応温度と反応時間の増加とともに増大した．生成物のCa／Pモル比が約1.3～1.5であることから，加水分解の初期にDCPDが生成し，さらに，OCPと非化学量論的ヒドロキシアパタイトが生成すると考えられる．反応速度論的検討からコラーゲンはα－TCPからのHApの生成を容易にしていると考えられる．

キーワード：α－ビス（リン酸）三カルシウム，ヒドロキシアパタイト，加水分解，可溶化コラーゲン

＊1　神戸大学工学部

手延素麺と*Eurotium*

山中克人

帝塚山短期大学食品科学研究会誌，17，25(1995)．

手延素麺の貯蔵中における澱粉質の変化をビスコグラフ，走査型熱量計および走査型電子顕微鏡を使用して追跡した．新物，古物，古々物への移行に伴って，粘性の増加や吸熱エンタルピーの減少，澱粉粒の崩壊開始温度の上昇が認められた．また，貯蔵中の油分の酸価と過酸化物価を2年間にわたって測定した結果，油分の酸化劣化がわずかであること，麺線乾燥法の比較では外干法が屋内乾燥法よりも油分の酸化安定性の保持に優れていることを報告した．この原因を追及した結果，手延素麺には過酸化物価を減少させるとともに強い抗酸化効果を持つ微生物の存在を推定し，微生物として*Eurotium amsterodami*であることを明らかにした．*Eurotium*の抗酸化効果のタイプや各種食用油脂に対する効果について言及した．また，培養物中にも菌同様の効果を示す化合物の存在を確認し，菌や化合物の手延素麺への効果を試験製麺を行って確認したところ，期待通りの油脂の酸化防止を示す結果が得られた．

キーワード：手延素麺，*Eurotium*，貯蔵，物性変化，劣化，抗酸化

Surface modification of electrogalvanized steels by zinc phosphate conversion coatings.

Teruo TAKAHASHI and Toshifumi SUGAMA [*1]
J. Materials Science, 30,809(1995).

When electrogalvanized steel(EGS) surfaces were treated by immersing them in a phosphating solution consisting of $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, H_3PO_4, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, poly(acrylic acid)(p(AA)) and water, the resulting electrochemical reaction led to the creation of short-circuited cells with cobalt acting as the cathode and the galvanized(zinc) coating as the anode. These cells accelerate the anodic dissolution of zinc, which then rapidly precipitates embryonic zinc phosphate tetrahydrate(hopeite) crystals on the EGS surfases, resulting in their complete coverage with fully grown hopeite crystals after 5 s immersion. The hopeite layers formed not only serve to protect the galvanized coatings against NaCl-induced corrosion, but also contribute significantly to improving adhesion to the polyurethane(PU) topcoating. The reasons for the latter improvement were due primarily to the following: (1) the interfacial chemical reaction between the p(AA) existing at the top surface of hopeite and the PU, and (2) the anchoring effects of the penetration of PU into the rough hopeite crystal layers.

KEY WORDS: Electrogalvanized steel, Conversion coating, Zinc phosphate tetrahydrate, Interfacial chemical reaction, Anchoring effect

*1 Energy Efficiency and Conservation Division, Department of Applied Science, Brookhaven National Laboratry, Upton

Corrosion Behavior of Carbide Cermet Sprayed Coating in Alkaline Aqueous Solution

Mituharu INABA [*1], Kazumi TANI [*1], Yoshio HARADA [*1], Akira NAKAHIRA [*1]
Tomoki TOMITA, Yasuyuki TAKATANI
Proceedings of Thermal Sprayings(ITSC'95), 2,791(1995).

The corrosion behavior of carbide cermet thermal sprayed coating in sodium hydroxide solution was investigated using electrochemical processes. Cr_3C_2/NiCr thermal sprayed coating was found to corrode, but results suggested that this corrosion may be prevented by using the substrate or under coating as a sacrificial anode. This approach utilizes the fact that the aqueous solution permeates the through pores of coating. There is still room for further investigation on methods for controlling the thorough pores of Cr_3C_2/NiCr thermal sprayed coating.

KEY WORDS: Cr_3C_2/NiCr, Thermal sprayed coating, Sodium hydroxide, Corrosion, Electrochemical processes

*1 Tocal Co,Ltd.

Corrosion Behavior of Aluminum Overlay Weld Alloys with Dispersed NbC Particles in Sodium Chloride Solution

Yasuyuki TAKATANI, Tomoki TOMITA, Kazumi TANI [*1], Yoshio HARADA [*1]
Proceedings of Thermal Sprayings(ITSC'95), 2,797(1995).

The pure Al, Al-Mg, Al-Cu and Al-Si-Mg overlay weld alloys with dispersed NbC particles prepared by a plasma transferred arc welding process. These alloys yielded matrix surfaces covered with films of corrosion products, while the NbC particles remained unaffected. In all alloys dispersed with NbC particles, the matrix alloys dissolved into groove shapes at the matrix interface between the crystalline materials($CuAl_2$,Si) and the NbC particles. In anodic polarization characteristics, the pitting potentals of alloys with NbC particles were almost similar to that of overlay weld without NbC particles.

KEY WORDS: Aluminum alloy, NbC, Plasma transferred arc welding process, NaCl, Pitting potential, Corrosion

*1 Tocal Co,Ltd.

メカニカルアロイング法によるTiB繊維強化チタンのIn Situ作製

高橋 輝男

トライボロジスト，40，750(1995).

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，In Situ作製

MA法による各種硬質物質分散強化金属材料の作製

高橋 輝男

金属，65，1029(1995).

MAと反応焼結を組み合わせた方法により分散粒子を微細に析出させ，高強度な分散強化複合材や金属間化合物をIn Situに作製する方法について，Cu基，Al基，Ti基などの合金や，NiAl金属間化合物について述べた．Cuの強化物質としては一般に使用されているアルミナ粒子より，遷移金属（Ti，Zr，Hf，Nb，Taなど）の炭化物，ほう化物および炭化ほう素（B$_4$C）の粒子でより優れた分散が得られた．Alでは遷移金属のほう化物およびほう化炭化アルミニウム粒子で微細分散が得られた．TiではTiと平衡するTiBが非常に大きなアスペクト比を有するウィスカーで析出し，ウィスカー強化できることが明らかとなった．またNiAl金属間化合物では，NiAlとMoおよびNiAlとWに相互に固溶がないということを利用し，NiMo＋AlおよびNiW＋AlでMAし，得られた粉末を加熱することによってMoおよびWの微細粒子を析出分散させることができた．このようにMA法を各種の合金や金属間化合物に適用することにより，従来の方法では得られなかった材料の創製が可能であることを示した．

キーワード：メカニカルアロイング，Cu基合金，Al基合金，Ti基合金，NiAl金属間化合物，分散強化，
ウィスカー強化，固相反応，In Situ作製

クロム炭化物系Ni－Cr複合合金のアノード分極特性

高谷泰之，富田友樹，谷 和美*1，稲葉光晴*1，原田良夫*1

材料，44，1326(1995).

塩化ナトリウムを含む硫酸ナトリウム水溶液中におけるクロム炭化物ーニッケルークロム合金溶射皮膜の分極特性を調べ，次のことがらを得た．NaClを含まなNa$_2$SO$_4$水溶液でその溶射皮膜の分極特性は，腐食電位より直ちに不働態化を起こし，その電位域でNiが優先的に溶出する．分極電位が貴になるにともなってCrも溶出するようになる．0.7Vvs.Ag/AgCl以上の電位域でNi-Cr合金マトリックスとCr$_3$C$_2$炭化物も溶出するようになる．Na$_2$SO$_4$水溶液中のNaCl濃度が増加すると，不働態域の電流密度が大きくなる．しかし，その電流値の増加も0.5mol/LNaCl以上で飽和になり，孔食のような局部溶解が起こらなかった．

キーワード：Cr$_3$C$_2$炭化物，Ni-Cr合金，溶射皮膜，アノード溶解，分極特性

＊1 トーカロ㈱

炭化物系サーメット溶射皮膜の腐食挙動

稲葉光晴*1，谷　和美*1，富田友樹，高谷泰之，原田良夫*1
材料，44，1332(1995)．

炭化物系サーメット溶射皮膜の空気飽和アルカリ水溶液中の腐食挙動を電気化学測定により調べた．Cr_3C_2／Ni-Cr合金溶射皮膜は，NaOH水溶液中において活性溶解を起こす．活性溶解の電流密度の増加はNi-Crマトリックスが影響しており，アンダーコートNi-P溶射皮膜や母材SS400炭素鋼は不働態皮膜を形成する．NaOH水溶液中の塩化物イオンはCr_3C_2／Ni-Cr合金溶射皮膜，Ni-P溶射皮膜や炭素鋼の腐食に影響を及ぼさない．

キーワード：Cr_3C_2／Ni-Cr合金，Ni-P溶射皮膜，炭素鋼，NaOH水溶液，NaCl，分極特性

＊1　トーカロ㈱

Niを結合相とするWC－Cr－Cサーメット溶射皮膜の特性評価

谷　和美*1，高谷泰之，原田良夫*1
日本金属学会誌，59，1136(1995)．

非Co系材料として，Niを結合相としたWC-Cr_3C_2サーメット溶射皮膜をWC-12Co系溶射皮膜の諸特性を検討した．WC-Cr_3C_2-Ni皮膜を種々なpHに調整した硫酸ナトリウム水溶液中でアノード分極させた時の不働態保持電流密度は，WC-12Co皮膜の場合に比べておおよそ1/10の値であり，かつ成分であるCrおよびNiのアノード溶出量はCoに比べて少ない。耐水溶液腐食性はWC－Co皮膜に比べて優れている。WC－Cr_3C_2皮膜の微小硬さ，耐アブレッシブ磨耗性は，いずれもWC-Co系皮膜に匹敵する．

キーワード：WC-Cr_3C_2，WC-12Co，溶射被膜，不働態保持電流，微小硬さ，耐アブレッシブ摩耗性

＊1　トーカロ㈱

メカニカルアロイング処理によるTiC生成反応のEPMA状態分析

山田和俊，高橋輝男，元山宗之
日本金属学会誌，60，100(1996)．

TiC分散強化Mg合金を作製する目的でMg，Tiおよびグラファイトを出発原料としてアルゴン雰囲気で最長288ks時間MA処理を行った．MA処理後の粉末にTiCを析出させる目的で真空熱処理を行った．MA処理による反応はアモルファス状態で進行することが多く，各元素の存在状態をX線回折などで把握することは困難である．このため，電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いてCKα特性X線による状態分析を行った．

この結果，MA処理による反応は，まず初期に出発原料であるグラファイトが粉砕されることによってアモルファス化し，配向性を無くしたマイクロクリスタルグラファイト(以下MCGとする)に変化する．このときTiとはすぐに反応せずその後，MA処理時間の増加にともないTiとMCG状のCが徐々に反応してアモルファス状のTiCが生成する．MA処理後の合金粉末を真空中で熱処理することによってTiCの生成が促進されるが，773Kで3.6ks時間熱処理を行った場合でも一部のCはMCG状で存在していることがわかった．

キーワード：メカニカルアロイング，EPMA，状態分析，X線，炭化物，MA

革製品による金属の変色

高谷泰之
防錆管理，40，64(1996)．

皮革製品から揮発する腐食性因子をイオンクロマトグラフィ法により調べ，金属変色の再現を図った．ガラス製密閉容器内に皮革試料，黄銅板と容器底にイオン交換水を入れ再現腐食試験を行った．試験後のイオン交換水をイオンクロマトグラフィで調べた．その結果，皮革から揮発する物質は有機酸(ぎ酸)であり，黄銅製品がぎ酸によって黒色変色することを明らかにした．

キーワード：皮革，腐食性因子，イオンクロマトグラフィ法，黄銅，有機酸

ＮｂＣ粒子分散アルミニウム肉盛合金の腐食挙動

高谷泰之，富田友樹，谷　和美[*1]，原田良夫[*1]
材料と環境，45，97(1996)．

ＮｂＣ粒子分散した各種アルミニウム合金をプラズマ粉体肉盛溶接法により作製し，ＮａＣｌ水溶液におけるそれらの腐食挙動を調べた．ＮｂＣ粒子のほかにＡｌ-Ｃｕ(2017)ではＣｕＡｌ$_2$，Ａｌ-Ｍｇ-Ｓｉ(SAKG42)ではＳｉが析出している．各種アルミニウム合金での腐食形態は，マトリックス表面が腐食生成物皮膜で覆われ，ＮｂＣ粒子は健全である．それらの析出物とマトリックス界面で溝状に深く溶解している．アノード分極特性の孔食電位には，ＮｂＣ粒子をアルミニウムマトリックスに分散させてもほとんど影響しない．

キーワード：アルミニウム合金，ＮｂＣ粒子，ＮａＣｌ，孔食電位，腐食形態

＊１　トーカロ㈱

EPMA State Analysis of Formation Reaction of TiC during Mechanical Alloying

Kazutoshi YAMADA, Teruo TAKAHASHI and Muneyuki MOTOYAMA
Proceedings of International Conferrence on Industrial Applications of Synchrotron Radiation, 149(1995).

In order to understand the formation reaction of TiC when the TiC dispersion strengthened Mg alloy was manufactured from pure elemental powders as starting materials by MA and heat-treatment, the CK X-ray spectra of the reaction products were analyzed. The results obtained are summarized as follows; (1) The progress of the MA was able to be monitored with the CK X-ray spectral change which quantitatively reflects the amount of TiC in the reaction mixtures. The early stage of the MA is solely a refinement of graphite; graphite did not react with Ti. The next stage is the formation of TiC from MCG and Ti. (2) Heat-treatment accelerates the formation reaction of TiC, but graphite is not completely converted into TiC with MA and heat-treatment because small amount of MCG is detected in the reaction mixtures even after a prolonged MA time and heat-treatment at 773 K.

KEY WORDS: EPMA, Mechanical Alloying, X-ray Spectrum, Formation Reaction, State Analysis

B K-emission Spectra of Ion-plated Thin Film and Mechanically Milled Powders of Boron Nitride

Takahiro KANEYOSHI, Hidenori KOHZUKI, and Muneyuki MOTOYAMA
International Workshop on New Opportunities in Soft-X-Ray Emission Spectroscopy, 339(1995)

The h-type BN film deposited initially by the ion-plating method was characterized using a B K X-ray emission spectrum. The intensity of the high-energy satellite peak of this film was extremely stronger than those of other type BNs. This phenomenon was observed in mechanically ground hBN powders. The B K-emission spectrum was calculated by the DV-X α MO method. The change of the satellite peak was able to explained by using the polarized emission mechanism, and the calculated intensity of the satellite peak was in good agreement with measured one. MO calculation suggested that there is considerably anisotropy in such a way that the c-axis is oriented horizontally to the substrate in the microstructure of the h-type BN thin film.

KEY WORDS: Boron Nitride, X-ray emission spectrum, Ion-plating, Molecular Orbital calculation

Study on X-ray Emission Spectra of Graphite by Molecular Orbital Calculation

Takahiro KANEYOSHI, Muneyuki MOTOYAMA, Yoshiyuki KOWADA [*1],
Tsuyoshi NAKAJIMA [*2], Jun KAWAI [*2], and Hirohiko ADACHI [*2]
Proceedings of International Conference on Industrial Applications of Synchrotron Radiation, 155(1995)

The C-K X-ray emission spectra of graphite and diamond were able to be calculated by DV-X α MO calculation method. In particular, polarized effect of C-K X-ray emission spectra was able to be explained by using synthesis of σ and π orbital components of C2p DOS. C2p DOS'es calculated by using graphite and diamond models express qualitatively the changes in C-K X-ray emission spectra caused by structural difference. We consider that the results of this work are very useful for examination of the crystalline anisotropy, the angle dependence of X-ray emission spectra and material structural analysis. We hope that high-resolution X-ray spectra are obtained and that MO calculation is carried out using larger model.

KEY WORDS: Graphite, X-ray emission spectrum, Molecular Orbital calculation

*1 Hyogo University of Teacher Education, *2 Kyoto University

アスパラギン酸β－アリルエステルの固定化によるビニルポリマーの改質

安井三雄・新井祥文・木村良晴[*1]・北尾敏男[*1]
日本化学会誌, 1995, (4), 300(1995).

優れた機能性を持つペプチドをビニルポリマー基板に固定し，その機能が十分発揮できる材料化を実現する目的で，基板とペプチドとを結合させる接着剤的な役割をする結合試薬の開発を検討した．この結合試薬に要求される性質としては，一方で機能性ペプチドと結合可能なアミノ酸部位と，他方で基板と結合可能な他の官能基を持つことである．このような結合試薬として，アスパラギン酸β-アリルエステルに着目した．これをアスパラギン酸とアリルアルコールから合成して，この化合物の同定を行った．極めて簡便な手法により高純度，かつ高収率で合成できることを確認できた．得られたアスパラギン酸β-アリルエステル のアリル基を介したラジカル反応でビニルポリマー基板への化学固定を検討するため，この化合物の溶媒特性やラジカル反応時の熱安定性などを調べた結果，アスパラギン酸β-アリルエステル がメタノールやジメチルスルホキシドなどの有機溶媒で固定化反応に使えることを見いだした．さらに，ポリスチレンやポリ（1－ビニルエチレン）のような熱可塑性ゴムと アスパラギン酸β-アリルエステルとをラジカル反応させ，これらのビニルポリマーにアミノ酸残基が化学固定でき，新しい機能性担体創製への可能性を見いだすことができた．

キーワード：ペプチド，ビニルポリマー，アスパラギン酸，アリルアルコール，アスパラギン酸アリルエステル誘導体固定，ラジカル反応，機能性担体

＊1　京都工芸繊維大学繊維学部

Preparation and Physical Properties of Short Fiber / Thermoplastic Elastomer Composites

Mari ISHIHARA, Asahiro NAGATANI, Masaru MORI, Jojiro OKUMURA and Koichi YAMAGUCHI
IRC-95-KOBE Full Texts, 319(1995).

The tensile properties and dynamic viscoelasticities for the composites filled with the untreated short fibers, such as poly(ethylene terephthalate)(PET) and polyallylate(Vectran), and styrene-isoprene triblock copolymer(SEPS) were investigated. Moreover, the tensile properties for the composites filled with the treated short fibers were studied.

For the composites filled with the untreated PET fibers, the yield strength increases with increasing fiber loading, while properties are little dependent on fiber length. Their heat resistances are improved by increasing fiber loading. The surface treatment of PET using maleic acid.

For the composites filled with the untreated Vectran fibers, on increasing fiber loading and fiber length, the yield strength increases and their heat resistances are improved. The more reinforcement effects are observed in these composites than in the composites filled with PET fibers. Moreover, the higher yield strength is obtained by the surface treatment of Vectran fibers for the composites filled with those fibers.

KEY WORDS: Poly(ethylene terephthalate), Polyallylate, Styrene-isoprene triblock copolymer, Short fiber / Thermoplastic elastomer composite

Dynamic Properties of Short Fiber/Thermoplastic Elastomer Composites

Asahiro NAGATANI, Mari ISHIHARA, Masaru MORI, Jojiro OKUMURA and Koichi YAMAGUCHI
IRC 95 KOBE Full Texts, 323(1995).

The mechanical damping and fatigue properties of short fiber/thermoplastic elastomer composites were investigated on the composites of hydrogenated styrene-isoprene block copolymer(SEPS) and several short fibers. Vibration damping capabilities of short fiber/SEPS composites were superior to that of SEPS and improved with increasing the fiber content and length. Especially, vinylon and Vectran/SEPS composites showed high vibration damping properties compared to PET and Kevlar/SEPS composites. The surface treatment of fibers didn't have an effect on the improvement of vibration damping capability. Fatigue properties of PET and Vectran/SEPS composites increased with increasing the fiber content and had a tendency similar to tensile properties of the composites and the anisotropy. In the case of high stress amplitude region, fatigue properties of Vectran/SEPS composites were superior to those of PET/SEPS composites.

KEY WORDS: Short fiber, Thermoplastic elastomer, Vibration damping property, Fatigue property

機械機能と円板要素のモーダルアナリシス

矢野澄雄*1，鞍谷文保
神戸大学発達科学部研究紀要，2, 95(1995).

円板要素の振動特性を解析する方法として，薄板円板の理論に基づく理論解析的な方法と振動実験に基づくモード解析法を示した．解析の具体的な例として丸のこを取り上げ，その振動を解析的な方法と実験的な方法で解析した．その結果，丸のこの振動を精度良く解析するためには，どちらか一方の解析方法だけでは不十分で，両者を利用する必要があることが明らかになった．

キーワード：振動解析，モーダルアナリシス，円板，丸のこ

＊1　神戸大学発達科学部

数値解析の援用による回転自由度モードの推定

鞍谷文保，岩壺卓三*1，沖田耕三
日本機械学会論文集（C編），61, 2875(1995).

回転自由度の情報は実験データを利用する数値解析において重要であるが，測定が困難である．そこで，テスト構造物の有限要素モデルの振動モードを重ね合わせることで，実験データと見なせる回転自由度の振動モード成分を推定する方　法を提案した．重ね合わせる各モードの重みは，実験で得られた並進自由度の振動モードと解析的に求めた有限要素モデルの振動モードを比較することで算出する．そのとき，並進自由度の測定位置が適切でないと，各モードの重みが求まらない．そこで，不十分な測定位置から得られた並進自由度の振動モードの場合にも，モードの重みを求める方法を提案した．その有効性を一次元のはりモデルを用いた数値例で確認した．

キーワード：振動モード，回転自由度成分，有限要素モデル，重ね合わせ法

＊1　神戸大学工学部

炭素繊維強化積層複合材板のプレスによる穴あけ法

野島武敏[*1]，日下貴之，黒川知明[*1]
強化プラスチック，41, 345(1995).

本研究の目的は，炭素繊維強化積層複合材板にプレス加工によって簡便に穴あけを行う方法を開発することである．プレス穴の周辺に予圧縮荷重をかけ，先端形状の異なるパンチを用いて穴あけを行った．その結果，先端の平らなパンチを用いた場合には穴の周辺に層間はく離損傷が生じ易いが，先端が半球状あるいは円錐状のパンチを用いた場合には層間はく離損傷が生じ難いことが明らかになった．

キーワード： CFRP，穴あけ，プレス加工

＊1　京都大学工学部

Dry Centrifugal Barrel Finishing by Using Aramid Resin Media

Akihiro YAMAMOTO, Koichi KITAJIMA [*1], Susumu NOROTA [*2] and Koya TAKAZAWA [*3]
Proceedings of the Second International Abrasive Technology Conference, p.527(1995).

Aramid resin is mixed with abrasive grains of SiC to develope new media for dry barrel finishing. The aramid resin media is used in centrifugal barrel finishing on various finishing conditions. It is confirmed that aramid resin media can be used in dry centrirugal barrel finishing because its wear rate is smaller than that of nylon one. The surface roughness depends mainly on the grain size of abrasives.

KEY WORDS: Dry Barrel Finishing, Centrifugal Barrel Finishing, Aramid Resin Media

*1 Kansai University, *2 Teijin Co.,Ltd, *3 Kanagawa Institute of Technology

インコネル７１３Ｃと軸受鋼との摩擦圧接

上村　実[*1]，沖田耕三，有年雅敏，背尾直輝[*2]，若菜良昭[*2]
摩擦圧接，2, 33(1996).

ニッケル基の超耐熱鋼インコネル713Ｃと軸受鋼との接合に摩擦圧接の適用の可能性を調べるため，圧接部の金属組織，圧接現象および継手強さに及ぼす圧接条件の影響を調べた．高圧力・低回転数の圧接条件において，高い継手強さ（曲げ強さ，引張強さ）が得られた．圧接部の金属組織を分析した結果，圧接面近傍のインコネル713Ｃ側の約30～40μmの範囲において，ＦｅとＮｉの濃度分布が変化した領域が検出されたが，これは摩擦過程中に軸受鋼のＦｅとインコネル713ＣのＮｉが固溶したためと考えられる．これに対して，ＣｒについてはＮｉ，Ｆｅとの間に反応層は検出されなかった．

キーワード：摩擦圧接，超耐熱鋼，インコネル713Ｃ，軸受鋼，継手強度，金属組織

＊1　（有）サンユー工業，＊2　日東制機（株）

砥粒混入アラミド樹脂メディアによるドライバレル研磨の研究

山本章裕，北島弘一[*1]，野呂田進[*2]
砥粒加工学会誌，40, 69(1996).

遠心バレル研磨機において，水を使用せず，メタ系アラミド樹脂に炭化けい素の砥粒を混入し成形したものをメディアとして用い，機械構造用炭素鋼(S45C)の円板(直径32mm，厚さ10mm)を研磨し，研磨条件が研磨量ならびにエッジ部の丸味半径に及ぼす影響について検討した．その結果，メデイア形状は円柱よりも四角柱の方が，またメディア寸法はより大きい方が研磨量およびエッジ部の丸味半径は増大する．メディアに混入されている砥粒粒度だけでなく，メディアの表面状態も研磨量に大きく影響を及ぼす．エッジ部の丸味半径は研磨量の0.5乗に比例する，などが明らかになった．

キーワード：ドライバレル研磨，遠心バレル研磨，研磨量

＊1　関西大学工学部，＊2　帝人㈱

Development of HVOF Sprayed WC-Co Coating for Sink Rolls in Galvanizing Bath

Yoshihumi KOBAYASHI [*1], Kazumi TANI [*1], Yoshio HARADA [*1], Akira NAKAHIRA [*1],
Tomoki TOMITA, Yasuyuki TAKATANI
Proceedings of Thermal Spraying (ITSC'95), 1, 211(1995).

In order protect the sink rolls used in a continuous hot-dip galvanizing, sprayed WC-Co cermet coating was formed on mild steels by HVOF (high velocity oxygen fuel spraying) process and its durability in the molten zinc bath (753K) containing 0-3mass% Al was investigated on the basis of the constitutional change measured by SEM and EDS. By immersion in the molten zinc bath, the diffusion layer is grown under the surface of the sprayed coating that may depend on the interdiffusion of Co and Zn. The phenomenon of which this diffusion is suppressed with Al in the bath is observed. The relationship between the thickness of diffusion layer and immersion period is discussed in regard to durability.

KEY WORDS: Durability, Continuous hot-dip galvanizing, High velocity oxygen fuel spraying, Tungsten carbide, Al concenration

* 1 TOCALO Co., Ltd.

Preparation of Titanium Overlay Alloy with Dispersed Hard Particles by Plasma Transferred Arc Welding

Tomoki TOMITA, Yasuyuki TAKATANI,Yukinobu HAYASHI,Kozao OKITA
Proceedings of Thermal Spraying (ITSC'95), 1, 543(1995).

In order to develop a wear-resistant Ti alloy, hard particle-dispersed overlays were formed on the pure Ti plate by plasct of plasma arc current on the despersion of the TiC particles and the hardness of the overlay alloys was examined by means of metallographic and X-ray diffraction mesurements. The following results were obtained.

TiC particles in composite powder were completely dissolved into the molten Ti alloy. During the solidification, TiCx(X=0.42 ~ 0.46) particles, having a diameter of 10 μ m to 50 μ m, were in-situ formed and uniformly dispersed in high density in the matrix alloy. As the plasma arc current increased from 100A to 200A, the hardness of this overlay alloy decreased from Hv1000 to Hv600. However the hardness is much higher than that of the conventional overlay alloys made from Ti-TiC mixed powder.

KEY WORDS: Plasma transferred arc welding, Titanium, Carbide, Composite powder, Overlay alloy

Adhesion Improvement of Cubic Boron Nitride Film on Silicon Substrate

Hidenori KOHZUKI, Yasuo OKUNO and Muneyuki MOTOYAMA
Diamond Films and Technology, 5, 95(1995).

Cubic boron nitride (c-BN) film was deposited on a silicon substrate by the reactive ion plating method with hot cathode plasma discharge in a parallel magnetic field. One of the most serious problems for c-BN film is low adhesion strength to a substrate. In order to improve the adhesion of the c-BN film, three techniques were carried out in combination as follows : (1) a buffer interlayer with gradually increasing nitrogen concentration was formed between the substrate and the c-BN film; (2) the c-BN film was annealed at 1073 K for 75.6 ks in vacuum to reduce internal stress; (3) the c-BN film with the buffer interlayer was deposited on the substrate which had been implanted with nitrogen and/or boron ions. As a result of adhesion measurements by a microtribometer, it was found that the c-BN film with the buffer interlayer deposited on the substrate implanted with both nitrogen and boron ions showed the best adhesion.

KEY WORDS: Cubic boron nitride film, Ion plating, Adhesion strength, Ion implantation, Silicon substrate

Soft X-Ray Spectrochemical Analysis of Boron Nitride Thin Film Structure

Hidenori KOHZUKI, Muneyuki MOTOYAMA, Shik SHIN [*1], Akane AGUI [*1], Hiroo KATO [*2], Yasushi MURAMATSU [*3], Jun KAWAI [*4], and Hirohiko ADACHI [*4]

Advances in X-Ray Chemical Analysis, JAPAN, 26, 175(1995).

Cubic boron nitride (c-BN) thin films were deposited on a silicon substrate by a reactive ion plating method with hot cathode plasma discharge in a parallel magnetic field, and the boron K-emission band spectra were measured with synchrotron radiation by varying the x-ray take-off angle. It was found that the c-BN film had the depth-dependent structure, namely, hexagonal-like BN film formed first on the substrate, followed with the growth of c-BN film on that phase. It was emphasized that the crystal phase distribution of the BN thin film of sub-micron thickness can be analyzed by fluorescent x-ray spectrometry.

KEY WORDS: Cubic boron nitride thin film structure, Synchrotron radiation, Soft x-ray spectroscopy

＊1　東京大学物性研究所,　＊2　高エネルギー物理学研究所,　＊3　ＮＴＴ境界領域研究所,
＊4　京都大学工学部

スズめっきした無電解ニッケルーリン合金めっき皮膜の耐食性

園田　司，林　行信，松田好晴[*1]

表面技術，47, 78(1996).

無電解ニッケルーリン合金めっき皮膜は，耐摩耗性，耐食性に優れていることから，自動車，電子機器，航空機産業をはじめとして広く利用されている．無電解ニッケルーリン合金めっき皮膜では，皮膜の硬さを増大させ，耐摩耗性を改善するために熱処理を行うが，大気雰囲気中での熱処理により，無電解ニッケルーリン合金めっき皮膜の表面は青紫の色調を示し，めっき外観が損なわれる．鋼板を下地として無電解ニッケルーリン合金めっきを行った後，さらに光沢スズめっきを行い，大気雰囲気中で熱処理したところ，皮膜表面の色調が変化しにくいことがわかった．さらに，アノード分極曲線に及ぼすスズめっき層および熱処理の影響を調べた結果，スズめっきを行うことによりアノード分極電流が低下し，皮膜の耐食性が改善されることがわかった．X線回折測定の結果から，スズーニッケル金属間化合物の形成により，アノード分極電流が低下したものと考えられる．

キーワードズめっき，無電解ニッケルーリン合金めっき，熱拡散法，分極特性

＊1　山口大学工学部

Uniform Dispercibility of PTFE Particles in Electroless Composite Plating

Masayoshi NISHIRA[*1], Hitoshi MATSUDA, Kenji YAMAGISHI, Mititaka SUZUKI and Osamu TAKANO

Trans, IMF, 74(2), 62(1996).

A mechanical and ultrasonic homogenizer were used to preparesuspentions of PTFE particles inelectroless plating solutions. Thispaper describes the effect of agitation method, agitation time and typeof surfactant on the particle size distiribution of Polytetrafluoroethylene(PTFE) aggregates in a platingsolution. It was found the ultrasonic homogenizer was the most effective of the two agitation methods.

KEY WORDS: Electroless Plating, PTFE, Suspention, Dispercibility

*1 Himeji Institute of Technology

チタンおよびチタン合金の接着強度に及ぼす陽極酸化後の真空熱処理の影響

稲葉輝彦，西岡敏明，時実正治[*1]
鉄と鋼，81, 690(1995).

純チタンならびにチタン合金表面の接着性の改善を図ることを目的に，陽極酸化した純チタンおよびチタン合金（Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al）の表面形態ならびにそれらの真空加熱による変化について検討した．陽極酸化した純チタンおよびチタン合金では，それぞれ多数の孔および溝を有した酸化皮膜が観察された．これらの酸化皮膜は，陽極酸化に用いた溶液の成分であるPを含有していた．1173Kといった高い温度で真空加熱すると，酸素溶解度の高いチタン母材に酸素原子が拡散することにより，酸化皮膜は消失した．また，それと同時にTi_3P粒子が，孔あるいは溝に優先的に析出した．これらの試験片は，#150番の研磨紙で研磨した陽極酸化を施さなかった試料に比べ，かなり高い接着強さを示した．これらの試験片の接着強さの改善は，表面の孔や溝における接着剤の投びょう効果の結果であると推定された．

キーワード：チタン，チタン合金，陽極酸化，熱処理，酸素拡散，Ti_3P析出，接着強度

＊1　立命館大学理工学部

X-Ray Spectroscopic Analysis of Boron Nitride Clusters deposited by Ion Plating Method

Hidenori KOHZUKI, Muneyuki MOTOYAMA, Takahiro KANEYOSHI,
Yoshiyuki KOWADA [*1], Jun KAWAI [*2], and Hirohiko ADACHI [*2]
Surface Review and Letters, 3, 1051(1996).

Cubic boron nitride (c-BN) films were deposited on a silicon substrate by varying deposition time, using a reactive ion plating method. In order to investigate the growth mechanism of c-BN film, these c-BN films were characterized by B K x-ray emission spectra, infrared absorption spectra, selected area diffraction patterns and TEM microstructures. It was found that the BN film with sp^2 bonding formed initially on the substrate and subsequently c-BN film formed. The B K x-ray emission spectrum from the BN film with sp^2 bonding exhibited the extremely strong satellite peak intensity at the short wavelength side. The calculation of B K x-ray emission spectrum of BN using the discrete variational Hatree-Fock-Slater method revealed that the satellite peak intensity increased with formation of the fine BN cluster having 2-coordinated boron and with decreasing the size of the cluster. Therefore, it is considered thatthe BN film with sp^2 bonding was composed of the very fine BN cluster having 2-coordinated borons, and became the precursor of c-BN film at the interface between the substrate and c-BN film.

KEY WORDS: Cubic boron nitride film, B K x-ray emission spectrum, Boron nitride film with sp^2 bonding, Discrete variational Hartree-Fock-Slater method

＊1　兵庫教育大学，　＊2　京都大学工学部

Synchrotron Radiation Analysis of Cubic Boron Nitride Thin Film Structure

Hidenori KOHZUKI, Muneyuki MOTOYAMA, Takahiro KANEYOSHI,
S. SHIN [*1], Akane. AGUI [*1], Yasushi MURAMATSU [*2], and Jun. KAWAI [*3]
Proceedings of International Conference on Industrial Applications of Synchrotron Radiation, 140(1996, March).

A cubic boron nitride (c-BN) thin film was deposited on a silicon substrate by an ion plating method, and the boron K-emission band spectra were measured with synchrotron radiation by varying the take-off angle. It was consequently found that the c-BN film has the thin film structure that the hexagonal BN (h-BN) film exits on the substrate and the c-BN film exists on the h-BN film. It was emphasized that the crystal phase distribution of the BN thin film of sub-micron thickness can be analyzed by fluorescentx-ray spectrometry.

KEY WORDS: Cubic boron nitride film, Hexagonal boron nitride film, Synchrotron radiation, B K-emission, Bband spectrum, Thin film structure

＊1　東京大学物性研究所，　＊2　ＮＴＴ境界領域研究所，　＊3　京都大学工学部

新繊維素材の熱的特性評価に関する研究

杉本　太，瀬川芳孝，仙崎俊明
繊維加工，47，291(1995).

超極細，異収縮，異形断面などの特徴を備えたポリエステル繊維や混繊糸など，熱的変化などによって，染色加工時の力学特性の変化が考えられる．そこで，ポリエステル系の新繊維素材（新合繊）を用いて，熱分析装置による熱的挙動の変化について検討し，その特性評価を行った．その結果，糸の熱収縮に及ぼすヒートセット温度の影響について調べた結果，ヒートセット温度が高くなるにしたがって糸の収縮率が減少傾向を示す素材や，温度の影響を余り受けずにほとんど収縮しない素材があり，各素材間により多種多様の挙動を示した．また，ヒートセットによる熱収縮の開始温度について調べた結果，通常のポリエステル糸に比べ，新素材の熱収縮開始の温度が低くなることを認めた．

キーワード：異収縮，異形断面，ヒートセット，熱分析

白金担持触媒を用いた湿式酸化による染料の脱色・分解処理

杉本　太，竹田かほり*1，東　国茂*1
環境技術，24，517(1995).

染色排水処理法として，白金触媒を用いた湿式酸化法に注目し，染料としてオレンジⅡを用い，分解特性について検討するため，チタニア粉末に担持させた白金触媒を用いてオレンジⅡの湿式酸化を行った結果，触媒を用いた場合，TOCの除去率は無触媒(13.4%)に比べ，88.6%を示した．また，クロマトの分解ピークよりオレンジⅡは低分子化合物に分解され，触媒添加により，大きな分解促進効果が得られ，白金触媒を用いた湿式酸化法によりオレンジⅡなどの染料が効果的に分解処理できることを認めた．

キーワード：湿式酸化法，白金触媒，染料，脱色

＊1　大阪工業技術研究所

異種単位連結トリブロック型ポリエーテルをソフト成分にもつポリエーテル・ポリエステルエラストマー

三軒　齊*1，山崎博人，上村拓郎*2，山本統平*1，王　洛礼*3
高分子論文集，52，402(1995).

鎖長一定のポリ（エチレングリコール）（ＰＥＧ）またはポリ（テトラメチレングリコール）（ＰＴＭＧ）の両鎖端をトシル化することによりテレケリックポリエーテルを得，これに任意鎖長のポリエーテルブロック鎖を反応連結することで，異種エーテル単位連結Ａ－Ｂ－ＡおよびＢ－Ａ－Ｂ型トリブロックコポリエーテルＴｒｉ．１およびＴｒｉ．２〔Ａ部にＰＴＭＧ６５０鎖（$\overline{M}w=650$），Ｂ部にＰＥＧ６００鎖（$\overline{M}w=600$）〕を新規に合成した．トリブロックコポリエーテルをソフト鎖に，ポリエチレンテレフタラート（Ｔ）をハード鎖とするポリエーテル・ポリエステルブロック共重合体Ｔ－（Ｔｒｉ．１），Ｔ－（Ｔｒｉ．２）を熱的重縮合で得た．この新規ブロック共重合体は結晶化を抑制したコポリエーテルソフト鎖の効果で，ほぼ同鎖長のＰＥＧあるいはＰＴＭＧホモポリエーテルを用いたＴ－ＰＥＧ，Ｔ－ＰＴＭＧ型ポリマーに比べ，ハード・ソフト鎖間の相溶性が著しく向上することを，熱的性質，動的粘弾性挙動から確認した．新規ポリマーの溶融紡糸で得られた延伸・熱処理繊維は，初期弾性率を低く抑え，しかも高引張強度を保持するなど優れた弾性的性質を示した．

キーワード：ブロックコポリエーテル，ポリエーテル・ポリエステルブロック共重合体，ミクロ相分離構造，相溶性，熱可塑性エラストマー，

＊1　姫路工業大学工学部，＊2　（株）アシックス，＊3　中国湖北省化学研究所

ポリオキシアルキレン変性ジメチルシロキサン単をソフト成分にもつ
ポリエーテル・ポリエステルブロック共重合体膜の表面の濡れ

山崎博人，松田賢哉[*1]，山本統平[*2]，三軒　齊[*2]
高分子論文集，52，465(1995)．

ハードブロック鎖にポリ（エチレンテレフタラート）を用いた重縮合系ポリエーテル・ポリエステル型ブロック共重合体のソフトブロック鎖に，両末端ポリオキシアルキレン変性ジメチルシロキサン（ＰＳｉＥ）を表面エネルギーの高いポリ（エチレングリコール）（ＰＥＧ）または表面エネルギーの低いポリ（テトラメチレングリコール）（ＰＴＭＧ）と混合して組み入れた．ＰＳｉＥと混合したポリエーテル鎖がＰＥＧの場合でも，ＰＴＭＧの場合でも，いずれもＰＳｉＥ鎖が共重合体の表面層に濃縮される．この濃縮はハード・ソフト鎖間で相分離を生じやすい組成ほど促進されることを，水の接触角測定とＥＳＣＡ解析により明らかにした．
キーワード：ポリエーテル・ポリエステルブロック共重合体，接触角，ＥＳＣＡ，表面特性，ミクロ相分離，
ポリオキシアルキレン変性ジメチルシロキサン

＊1　住友精化（株），＊2　姫路工業大学工学部

ロールコーターの現状

安藤博美
皮革科学，41，135(1995)．

近年，ロールコーターは皮革の仕上げ工程に導入され効果を発揮している．ロールコーターは従来のエアースプレー方式とは異なり，基本的に印刷技術の応用である．ロールコーターをより効果的に応用する上で，①機械的要因（構造的分類，コンベアーベルト，ロール，ロールとベルトの間隔，ロールとベルトの速度等），②塗布量に及ぼす要因，③ロールコーターの利点と欠点，④機械の維持管理のポイントおよび⑤仕上げの応用等について解説した．

キーワード：ロールコーター，皮革，仕上げ，塗布量

柔らかくて腰・弾力性のある革への挑戦

杉田正見
皮革科学，41[2]，67(1995)．

革素材は靴をはじめ鞄，服飾製品に至るまで種々な製品に利用されているが，用途によって素材に要求される特性は大きく異なり，柔らかいものから硬いものまでいろいろな素材特性が要求されている．

さらに，単に感覚的な特性ばかりでなく染色堅ろう性や耐水性など機械的な特性も付加されなければならない．しかし，市場性から考えると魅力的な革素材として「革の風合い」が重要視されており，その中でも特に「柔らかくて腰・弾力性のある革」が提唱されている．そこで，これらの革素材の特性と製革技術から見た一つの提言を報告する．

キーワード：革，革素材，風合い，素材特性

５．平成７年度口頭発表リスト

（学協会関係）

企画情報部

発表日	題目	会議名・主催機関	発表者
10. 3	高周波スパッタ法によって作製したFe/AlN 積層膜の構造と物性	第8回秋季シンポジウム (日本セラミック協会)	藤木充司（大阪大産研），吉川信一（〃），高橋昌男（〃），金丸文一（〃），樋野村徹（大阪大基礎工）那須三郎（〃），吉岡秀樹
11.12	エネルギー最小化原理を利用した角膜内皮細胞の抽出	電気関係学会関西支部連合大会 (電気学会ほか)	金谷典武，白井良明（大阪大工）

開発部

発表日	題目	会議名・主催機関	発表者
5.30	摩砕により生成した非晶質ラミーセルロースの結晶化挙動	第44回高分子学会年次大会 (高分子学会)	尾野凱生，網田佳代子，橋詰源蔵（赤穂化成㈱），小西孝（京都工繊大繊）
7. 7	アクリルゴム／ポリウレタンのブレンドとその物性	第41回高分子研究発表会 (高分子学会)	藤本光博（広野化学工業㈱），久保恒雄（〃），奥村城次郎，山口幸一
9.11 ～14	The Physico-Chemical Properties of Natural Fiber Reinforced Rubber Composites（ポスターセッション）	EURO-FILLERS '95 (MOFFIS & FILPLAS)	尾野凱生，橋詰源蔵（赤穂化成㈱），伊藤孝（京都工繊大繊），小西孝（〃）
10. 5	X線透視拡大法による不透明キャピラリ中の結晶センタリング	平成7年度年会 (日本結晶学会)	松浦良樹（大阪大蛋白研），勝矢良雄
10.13	金表面に吸着した４－アミノベンゼンチオレートの結合性	第48回コロイドおよび界面化学討論会 (日本化学会ほか)	毛利信幸，松下啓，吉川研一（名古屋大人間情報）

無 機 材 料 部

発表日	題　　目	会議名・主催機関	発　表　者
4. 5	メカニカルアロイング法によるTiB ウィスカー強化Ti-5mass%Al 合金のin situ 作製	春期大会 (日本金属学会)	高橋輝男，山田和俊，奥野泰生，元山宗之
5.18	$CaZrO_3:Eu^{3+}$薄膜の作製と蛍光特性	第12希土類討論会 (日本希土類学会)	松井博，足立吟也（大阪大工）
5.24	Corrosion Behavior of Carbide Cermet Sprayed Coating in Alkaline Aqueous Solution	The 14th International Thermal Spring Confere Conference(ITSC'95) (高温学会)	稲葉光晴（㈱トーカロ），谷和美（〃），中平晃(〃)富田友樹，高谷泰之
5.24	Corrosion Behavior of Aluminum Overlay Weld Alloys with Dispersed NbC Particles in Sodium Chloride Solution		高谷泰之，富田友樹，谷和美（㈱トーカロ），原田良夫（〃）
6. 5	ＭＡ法によるＴｉ基合金のウィスカー強化	研究発表会 (日本金属学会 関西支部・東海支部)	高橋輝男，山田和俊，奥野泰生，元山宗之
8. 3	ＤＶ－Ｘα法による窒化ホウ素Ｘ線放射スペクトルの検討	第8回ＤＶ-Ｘα研究会 (ＤＶ－Ｘα研究会)	兼吉高宏，上月秀徳，元山宗之，小和田善之（兵庫教育大），河合潤（京都大工），足立祐彦（〃）
8.26	BK-Emission Band Spectra of cBN Thin Films BK-Emission Spectra of Ion-plated Thin Film and Mechanically Milled Powders of Boron Nitride	International Workshop on New Opportunities in Soft-X-ray Emmision Spectroscopy (日本学術会議)	兼吉高宏，上月秀徳，元山宗之
10. 2	タングステン炭化物系サーメット溶射皮膜の腐食特性	第92回講演大会 (表面技術協会)	高谷泰之，富田友樹，稲葉光晴（㈱トーカロ），谷和美（〃），原田良夫（〃）
10. 4	RFマグネトロンスパッタ法によるSm^{2+}含有SiO 薄膜の蛍光特性に対するAl化合物の添加の影響	第8回秋季シンポジウム (日本セラミックス協会)	石原嗣生，田中勝久（京都大工），平尾一之（〃），曽我直弘（〃）
11. 8	Resonant X-ray Emissions of Hexagonal Boron Nitride Powder	ＳＲ産業利用関連技術国際会議 (ＳＲ産業利用関連技術国際会議開催委員会)	元山宗之，兼吉高宏，上月秀徳，村松康司（ＮＴＴ），河合潤（京都大工）
11. 8	Theoretical Calculation of Electronic Structure of Fullerenes		元山宗之，兼吉高宏，河合潤（京都大工）
11. 7	EPMA State Analysis of Formation Reaction of TiC during Mechanical Alloying		山田和俊，高橋輝男，元山宗之
11. 8	Study on X-ray Emission Spectra of Graphite by Molecular Orbital Calculation		兼吉高宏，元山宗之，小和田善之（兵庫教育大），中島剛（京都大工），河合潤（〃），足立裕彦（〃）
11. 8	XAFS Study of the Local Structure of Fe^{3+} Ion in Borate Glass		石原嗣生，元山宗之，田中勝久（京都大工），平尾一之（〃），曽我直弘（〃）
11. 9	ミリングによる黒鉛の構造変化	平成７年度秋季大会 (粉体粉末冶金協会)	田中武雄（大阪産大），元山宗之，石原慶一（京都大工），新宮秀夫（〃）

無機材料部つづき

発表日	題目	会議名・主催機関	発表者
11. 9	Euを添加したCa-Zr-O 系薄膜蛍光体の作製とその蛍光特性	第91回学術講演会 (無機マテリアル学会)	松井博，足立吟也（大阪大工）
11. 17	メカニカルグライディングによるグラファイトの構造変化とX線スペクトル	第31回X線分析討論会 (日本分析学会)	元山宗之，山田和俊，兼吉高宏
11. 19	アルミニウムの分極特性に及ぼすニッケルの影響	第89回秋期大会 (軽金属学会)	高谷泰之，石原右近（姫路工大工），椿野晴繁（〃）
11. 22	希土類元素添加ＡＣ４Ｃ合金の組織と機械的性質	平成6年度秋期東部講演大会 (日本鋳造工学会)	柏井茂雄，平井章夫
1. 9	有機シリコン化合物のSi-K端におけるX線吸収放射スペクトル	第９回日本放射光学会年会 (日本放射光学会)	村松康司（ＮＴＴ），杉山宗弘（〃），前山智（〃）古川一暁（〃），江幡啓介（〃），藤野正家（〃），松本信雄（〃），河合進，石原嗣生，元山宗之
3. 27	ＭＡ法によるTiB ウィスカー強化Ti-6Al-4V 合金のin-situ 作製	秋季大会 (日本金属学会)	高橋輝男，山田和俊，奥野泰生，元山宗之

有機材料部

発表日	題目	会議名・主催機関	発表者
6. 23	ポリエチレンテレフタレートのプラズマ処理とその表面の挙動	年次大会研究発表会 (日本接着学会)	山口幸一
10. 25	Cure-Adhesion of Rubber to Electroless Ni Alloy Deposit	国際ゴム技術会議 (日本ゴム協会)	池田能幸（甲南大理），縄舟秀美（〃），水本省三（〃），山口幸一
10. 25	Preparation and Physical Properties of Short Fiber/Thermoplastic Elastomer Composites		石原マリ，長谷朝博，森勝，奥村城次郎，山口幸一
10. 25	Dynamic Properties of Short Fiber/Thermoplastic Elastomer Composites		長谷朝博，石原マリ，森勝，奥村城次郎，山口幸一
12. 15	Application of Gluten Plastic to Agricultural Material	Pacific Polymer Federation (America Chemical society)	安井三雄，三木勝也（㈲バイオアート），平井孝志（〃）
3. 30	プラズマグラフト重合法を利用した多孔性ポリエチレン膜へのビオロゲン構造の導入	第70春季年会 (日本化学会)	森勝，石原マリ，西森昭人，山口幸一

生 産 技 術 部

発表日	題　　目	会議名・主催機関	発　表　者
4.14	タングステンと鋼との摩擦圧接性に及ぼすＮｂインサート金属の厚さの影響（第２報）	春季全国大会 (溶接学会)	有年雅敏，沖田耕三，池内建二（大阪大溶接工学研）
7.27	ドライバレル研磨に関する研究 －コーネックスメディアと工作物の接触について－	1995年度関西地方 定期学会講演会 (精密工学会)	山本章裕，北嶋弘一（関西大工），野呂田進（帝人㈱），高沢孝哉（神奈川工大）
8.24	数値解析の援用による回転自由度モードの推定（重ね合わせるモードの選択に関する検討）	Dynamic and Design Conference '95 (日本機械学会)	鞍谷文保，岩壺卓三（神戸大工），沖田耕三
10.19	Dynamic Interlaminar Fracture Toughness of CFRP Composite Laminates	IUTAM Symposium on Constitutive Relations in High Nery High Strain Dates (The International Union of Theoretical and Applied Mechanics)	黒川知明（京大工），日下貴之，島崎太一（㈱ＮＫＫ），山内良昭（大阪大工），河島隆則（京大院）
11.15	エンジニアリング・プラスチックの超音波探傷試験	非破壊検査関西支部大会 (電子科学研究所)	森山茂樹，島津忠司
11.28	銅／ステンレス鋼異種摩擦圧接継手の応力分布	第1回サーモグラフィーによる非破壊評価技術シンポジウム (日本非破壊検査協会)	福地雄介，沖田耕三
11.28	Dry Centrifugal Barrel Finising by Using Aramid Resin Media	The 2nd International Abrasive Technology Conference (The Society of Grinding Engineers)	山本章裕，北嶋弘一（関西大工），野呂田進（帝人㈱），高沢孝哉（神奈川工大）
1.26	超硬合金と鉄系材料との摩擦圧接	平成７年度第３回研究 発表会 (摩擦圧接協会)	高見千秋（㈱シルバーロイ），桑原克洋（精密工業㈱），松井正仁（〃），梶野弘（㈱チウキョー），津田和美（〃），沖田耕三，有年雅敏
3.19	ひずみ測定によるＣＦＲＰ積層材の層間破壊じん性評価	第25回FRPシンポジウム (日本材料学会)	日下貴之，黒川知明（京大工），北条正樹（京大工）落合庄治郎（〃）

電　子　部

発表日	題　　目	会議名・主催機関	発　表　者
7.19	視覚センサを用いたロータリーＤＩＰスイッチの自動切替システム	計測研究会 (電気学会)	瀧澤由佳子，金谷典武，松本哲也，北川洋一

機械金属工業指導所

発表日	題　　目	会議名・主催機関	発　表　者
4. 5	炭化物粒子分散Ni-Cr 肉盛合金の摩耗特性に及ぼす相手材料の影響	第1116春期大会 (日本金属学会)	富田友樹，高谷泰之，沖田耕三，原田良夫（トーカロ㈱）
4. 5	NbとAlの接合界面の反応による金属間化合物の生成とNb_3Alの拡散接合への適応		磯西和夫（茨城大），森篤之（〃），稲葉輝彦
5.24	Preparation of Titanium Overlay Alloy with Dispersed Hard Particles by Plasma Transferred Arc Welding	The 14th International Thermal Spray Conference(ITSC'95) (高温学会)	富田友樹，高谷泰之，林行信，沖田耕三
5.24	Development of HVOF Sprayed WC-Co Coating for Sink Rolls in Galvanizing Bath		小林圭史（㈱トーカロ），谷和美（〃），原田良夫（〃），富田友樹，高谷泰之
5.25	ＳＵＳ６３０ステンレス鋼の衝撃特性に及ぼす時効処理の影響	第40回講演大会 (日本熱処理技術協会)	後藤浩二，池田裕樹（山陽特殊製鋼㈱），林行信，西岡敏明，泉久司（福井工業大学）
5.25	チタン材料のプラズマ浸炭		岡本善四郎，後藤浩二，林行信，沖田耕三，松村嘉高（関西大学工），星加洋（〃）
5.27	Properties of Tin-Nickel Alloy Films Formed by Thermal Diffusion	The Fourth Asian Surface Finishing Forum (表面技術協会)	園田司，林行信，松田好晴（山口大工）
9. 6	スズ／ニッケル２層めっき皮膜の特性に及ぼす熱処理の影響	電気鍍金研究会例会 (電気鍍金研究会)	園田司，林行信，松田好晴（山口大工）
11. 8	Synchrotron Radiation Analysis of Cubic Boron Nitride Thin Film Structure	ＳＲ産業利用関連技術国際会議 (ＳＲ産業利用関連技術国際会議開催委員会)	上月秀徳，元山宗之，兼吉高宏，辛埴（東京大工），安居院あかね（〃），村松康司（ＮＴＴ），河合潤（京都大工）
11.19	A1050アルミニウムとSUS 304 ステンレス鋼の摩擦圧接	第89回秋期大会 (軽金属学会)	福本信次（姫路工大工），井貫智夫（〃），椿野晴繁（〃），沖田耕三，有年雅敏，富田友樹，後藤浩二
12.18	低濃度メタンガスによりプラズマ侵炭したチタン合金の摩耗特性	第41回講演大会 (日本熱処理技術協会)	藤原洋二（関西大学），岡本善四郎，林行信，松村嘉高（関西大学工），星加洋（〃）
3.23	スズめっきした無電解ニッケルめっき皮膜の耐食性に及ぼす熱処理の影響	第93回講演大会 (表面技術協会)	園田司，林行信，松田好晴（山口大工）

繊維工業指導所

発表日	題　　目	会議名・主催機関	発　表　者
6. 8	織物画像の重ね合わせ手法の提案	第48回年次大会 (日本繊維機械学会)	藤田浩行，佐伯光哉，小紫和彦
6. 8	ゼータ電位測定による綿布の酸化窒素ガス劣化の評価		中野恵之，礒野禎三，杉本太，瀬川芳孝，仙崎俊明
6. 9	繊維製品の立体形状評価方法について		佐伯光哉，藤田浩行，小紫和彦，太田健一（姫路工大工），田中秀幸（〃）
6. 9	綿糸の応力－直径変化による評価について		礒野禎三，中野恵之，小紫和彦，仙崎俊明，山本統平（姫路工大工），三軒齊（〃）
7. 7	高分子系産業廃棄物の高度利用技術に関する研究（Ⅲ）　粉砕による綿セルロースの性質変化	第41回高分子研究発表会 (高分子学会)	中野恵之，仙崎俊明，小紫和彦，山口幸一
12. 7	Dynamic Deformation of Textile Design	ACCV '95 IEEE Singapore Section	太田健一（姫路工大工），田中秀幸（〃），宮脇冨士夫（〃），佐伯光哉

皮革工業指導所

発表日	題　　目	会議名・主催機関	発　表　者
5.11	柔らかくて腰，弾力性のある革	通商産業省 原料皮問題研究会 (日本皮革技術協会)	日本皮革産業連合会，日本タンナーズ協会，日本皮革技術協会研究開発グループ，杉田正見
5.12	クロム革の再鞣と官能性に関する研究	第42回皮革研究発表会 (日本皮革技術協会)	杉田正見，志方徹，宝山大喜（東京都立皮革技術センター），横川市次（〃），石原矩武（〃）
5.12	クロム革の石灰処理により生成する淡赤色物質について		隅田卓，有馬純治，杉田正見
5.12	超微粒子コラーゲンによる皮革の補強		岸部正行，有馬純治，杉田正見
5.12	全体可動型パドルの機能		佐伯靖，桑田実，服部裕（コンサルタント），角田和成，杉田正見
5.12	タマリンドの改質と改質物の再鞣への応用		中川和治，杉田正見，篭谷常則（ヤエガキ醗酵技研㈱），葦名毅（〃），長谷川直樹（〃），山本明（〃）
11.22 11.23	工業用コラーゲンパウダー	第６回皮革技術研究 (日本皮革技術協会)	松岡勝広（松岡化成工業所），松岡祐司（〃），岸部正行，有馬純治，杉田正見
12.19	Formation of Light Red Substance from Chrome Leather Powder in Lime Liquor	1995年環太平洋 国際化学会議 (America Chemical society)	隅田卓，杉田正見，有馬純治
12.19	Characterization of Collagen by Capillary Electrophoresis		原田修，隅田卓，杉田正見，山本統平（姫路工大工）

６．その他の執筆

無機材料部

題　　目	掲　載　誌	巻，号，頁，年	担当者
微小部X線分析法	超精密生産技術大系 第3巻計測制御技術	フジテクノシステム出版	元山宗之
無機有機複合膜	イオン・レーザによる 表面改質・薄膜技術	ティー・アイ・シィー出版	元山宗之

生産技術部

題　　目	掲　載　誌	巻，号，頁，年	担当者
振動系同定法の収束性向上に関する研究	逆問題の計算力学的 手法に関する調査研 究分科会成果報告書	日本機械学会P-SC220分科会	鞍谷文保

所在地
（企画情報部，開発部，無機材料部，有機材料部，生産技術部，電子部，産業デザインセンター）
〒654　神戸市須磨区行平町３丁目1-12　☎(078)731-4481　FAX(078)735-7845
（機械金属工業指導所）〒673-04　三木市平田字フケ240-1　☎(0794)82-0026　FAX(0794)83-6230
（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８年版）

平成9年3月1日　発行
発行所　兵庫県立工業技術センター
〒654　神戸市須磨区行平町３丁目1-12

8 商Ⓣ 1－006A4