ISSN 0918-0192
CODEN:HKSHEQ

兵庫県立工業技術センター研究報告書

第 7 号

平成 9 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

硫化カルシウム蛍光体のフォトルミネセンスに及ぼすアルカリ金属の影響
岡本裕信，猪野浩平，松井　博，足立吟也 ---------- 1

光散乱を用いた無担体電気泳動における試料検出
北川洋一，河野　靖，御所園利美 ---------- 8

立方晶窒化ホウ素膜の微細構造と成長機構
上月秀徳，兼吉高宏，元山宗之，小和田善之，安居院あかね
辛　埴，村松康司，河合　潤，金丸文一 ---------- 14

反応染料用フィックス剤のカチオン構造の分類
長谷川　勝，礒野禎三，杉本　太，平瀬龍二 ---------- 21

2　研究ノート

微生物によるセルロースの分解に関する研究
宮本知左子，井上守正，藤村　庄，尾野凱生 ---------- 27

パラメータ自動調整による非線形剛体運動系の軌道制御
安東　隆志 ---------- 29

亜臨界水処理によるコラーゲンの加水分解挙動
原田　修，隅田　卓，有馬純治，杉田正見 ---------- 31

3　平成８年度研究課題抄録　33

4　平成８年度誌上発表アブストラクト　103

5　平成８年度口頭発表リスト　121

6　その他の執筆　131

1．研 究 報 告

兵庫県立工業技術センター研究報告書，No. 7　平成９年版，p. 1～7

硫化カルシウム蛍光体のフォトルミネセンスに及ぼすアルカリ金属の影響

（1997年6月17日　受理）

岡本裕信*1，猪野浩平*1，松井　博，足立吟也*2

セリウムを含む亜硫酸カルシウム半水和物にアルカリ金属（リチウム（Ｌｉ），ナトリウム（Ｎａ），カリウム（Ｋ），ルビジウム（Ｒｂ），セシウム（Ｃｓ））硫酸塩を添加し，これを硫化水素気流中900℃で還元した．得られた硫化カルシウム蛍光体について，添加したアルカリ金属の融剤としての効果，フォトルミネセンスの励起，発光スペクトルさらに格子歪みに及ぼす影響について検討した．亜硫酸カルシウム半水和物の粒子形状は球状であった．アルカリ金属硫酸塩の種類によらず，すべて融剤として作用し，Ｃｓ＜Ｒｂ＜Ｋ＜Ｎａ＝Ｌｉの順に影響した．イオン半径がカルシウムより小さいＬｉ，Ｎａを添加した場合には歪みがなく，カルシウムより大きいＫ，Ｒｂ，Ｃｓを添加した場合は歪みが大きくなることが認められた．発光強度はＣｓ＜Ｒｂ＜Ｋ＜Ｎａ＝Ｌｉの順に増加した．発光波長のピーク位置は，アルカリ金属の種類に影響を受けないが，励起波長のピーク位置はＣｓ＜Ｒｂ＜Ｋ＜Ｎａ＝Ｌｉの順に長波長側にシフトした．

キーワード：セリウム，亜硫酸カルシウム半水和物，硫化カルシウム，リチウム，ナトリウム，カリウム，ルビジウム，セシウム，発光，励起，波長，フォトルミネセンス

１　緒　　言

アルカリ土類硫化物はカソードルミネセンス，フォトルミネセンス，熱ルミネセンスおよびエレクトロルミネセンス用蛍光体の母体として優れている．なかでも，セリウム（Ｃｅ）で付活された硫化カルシウム蛍光体（ＣａＳ：Ｃｅ）は温度特性に優れていることや高電流密度での発光効率の低下が少ないことから，エレクトロルミネセンス，液晶バックライト用の材料として注目され，多くの研究が行われてきた[1-9]．

筆者らはナトリウム（Ｎａ）を含む亜硫酸カルシウム半水和物あるいは硫酸カルシウム二水和物からＣａＳ：Ｃｅを作製し，発光強度は粒子の形，大きさおよび母体に含まれるＮａ濃度に影響されることを，さらに水素気流中に硫黄を加えた雰囲気で作製すると，発光強度が増加することを明らかにした[10-19]．

そこで，本研究では，塩化カルシウム水溶液と亜硫酸アンモニウム水溶液との沈殿反応で作製した亜硫酸カルシウム半水和物に種々のアルカリ金属硫酸塩を添加し，これを硫化水素気流中で還元し，アルカリ金属を含むＣａＳ：Ｃｅ蛍光体を作製し，アルカリ金属のフォトルミネセンスに与える影響，また融剤としての作用について検討した．

無機材料部
＊１　サンエス石膏株式会社　〒670 姫路市神屋町
＊２　大阪大学大学院工学研究科　〒565 吹田市山田丘

２　実験方法

２．１　試薬

本実験に用いた塩化カルシウム（$CaCl_2 \cdot 2H_2O$），亜硫酸アンモニウム（$(NH_4)_2SO_3$），硫酸セリウム（Ⅲ）（$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$），アルカリ金属硫酸塩などの試薬は和光純薬工業（株）製の化学用試薬をそのまま用いた．原子吸光分光分析に使用した塩酸は精密分析用試薬を用いた．水は電気伝導度0.2μＳ以下のイオン交換水を蒸留した後，使用した．硫化水素ガス（H_2S）は住友精化（株）製のH_2S Pureを用いた．その他メタノールなどの各種試薬は化学用試薬特級を用いた．

２．２　Ceおよびアルカリ金属を含む亜硫酸カルシウム半水和物の作製

ＣａＳ：Ｃｅの作製工程をFig. １に示す．一般に亜硫酸カルシウム半水和物（$CaSO_3 \cdot 1/2H_2O$）は$CaCl_2$溶液と亜硫酸ナトリウム水溶液との湿式反応により反応液の濃度や温度を変化させることにより，球状や柱状などの多結晶を作製できることはよく知られている．筆者

らは，1mol·dm^{-3}の$CaCl_2$水溶液に1mol·dm^{-3}の$(NH_4)_2SO_3$水溶液を等容積一度に添加し，温度約30℃，かきまぜ速度600rpmで80分間，かきまぜた．反応時に，$(NH_4)_2SO_3$水溶液に$Ce_2(SO_4)_3$をCa量に対して0.1mol%添加した．生成物を沈殿ろ過，メタノール，エチルエーテルで脱水，室温真空乾燥器中で乾燥した．得られた$CaSO_3:Ce\cdot 1/2H_2O$粉末をアルカリ金属硫酸塩水溶液（添加したアルカリ金属の濃度はCa量に対して1mol%にした）に浸漬，風乾，再び室温真空乾燥器中で乾燥した．

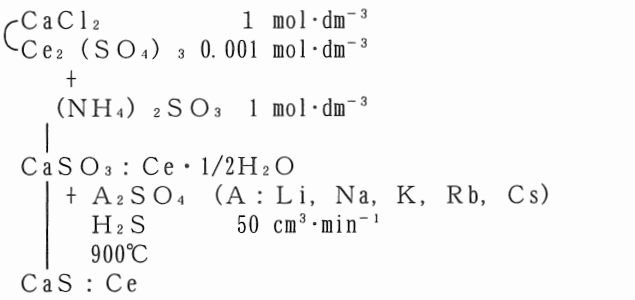


Fig.1 Preparation process of CaS：Ce.

2．3 アルカリ金属を含むCaS：Ceの作製

アルカリ金属を含む$CaSO_3:Ce\cdot 1/2H_2O$粉末試料をアルミナ製るつぼに入れ，両端をシリコンゴム栓で閉じた石英管状炉中に置き，一端からH_2Sガスを50cm^3·min^{-1}の速度で導入し，他端からはそれらガスを排出しながら加熱を開始した．このときの加熱条件として，加熱最高温度を900℃とし，室温から最高温度までの昇温速度を2℃·min^{-1}，最高温度での保持時間を3時間とした．室温までの冷却は，まず，H_2Sガスを導入したまま100℃までを2℃·min^{-1}の速度で降温させ，ガスの導入を止め，つぎに室温まで自然放冷した．試料を取り出した後，めのう製乳鉢ですりつぶし，シリカゲルを入れたデシケータ中に保存した．

2．4 測定

生成物の結晶相の同定に，リガク製X線回折装置RAD-3C（対陰極：Cu）を，粉末粒子の形状の観察に日立製作所製走査型電子顕微鏡S-800を，フォトルミネセンスの測定に島津製作所製蛍光分光光度計RF-5000を使用した．試料中に含まれるCeの定量にはリガク製蛍光X線分析装置（3080E）を使用した．またアルカリ金属の定量法としては，作製した試料を希塩酸で溶解後，水溶液中のアルカリ金属を日本ジャーレルアッシュ製原子吸光分光光度計で定量した．CaS：Ce中に含まれるCe，アルカリ金属の量はすべてCa量に対する値である．

3 結果と考察

3．1 生成物の結晶相

作製した$CaSO_3:Ce\cdot 1/2H_2O$およびCaS：Ceの結晶相を同定したところ，それぞれ，$CaSO_3\cdot 1/2H_2O$およびCaS単一相からなることを確認した．

3．2 CaS：Ceに取り込まれたCeおよびアルカリ金属の量

CaS：Ceに取り込まれたCe濃度はいずれの試料もCa量に対して0.1mol%で，アルカリ金属の種類に依存しなかった．CaS：Ceに取り込まれたアルカリ金属の量をTable 1に示す．イオン半径の大きいアルカリ金属の方が低い濃度になる傾向が認められた．すなわちCaよりイオン半径の小さいLiや同程度のNaを取り込む量は，それよりイオン半径の大きいK，RbおよびCsのそれより多い．これはイオン半径がCaよりも小さいLi，同程度のNaはCaS中に熱拡散しやすく，Caよりイオン半径がより大きいK，RbおよびCsは熱拡散しにくく，加熱により系外に飛散したものと考えられる．

Table 1 Alkaline metal concentration incorporated in CaS:Ce and phtoluminescence intensity.

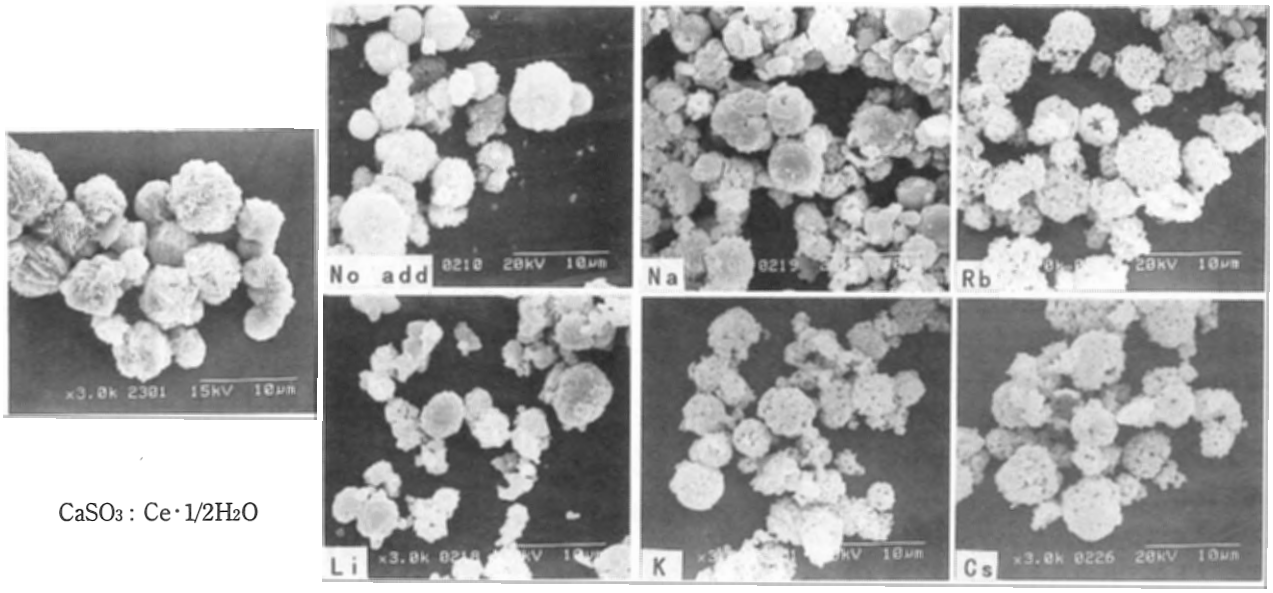
Alkaline metal	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca
Ionic radii(nm)	0.068	0.097	0.133	0.152	0.167	0.100
Conc. (Alkaline metal/Ca:mol%)	1.00	0.79	0.18	0.36	0.27	
Intesity (normalized)	100	95	85	58	55	

3．3 $CaSO_3:Ce\cdot 1/2H_2O$およびCaS：Ceの結晶形状

作製した$CaSO_3:Ce\cdot 1/2H_2O$粒子の形状はFig. 2に示すように球状であった．また得られたCaS：Ceの粒子形状を同様にFig. 2に示す．アルカリ金属を添加しないときは，$CaSO_3:Ce\cdot 1/2H_2O$の球状の形を残していた．アルカリ金属を添加すると，粒子表面が一部焼結し，滑らかな小さな粒子の集合からなる表面になった．いずれのアルカリ金属も融剤として作用し，その効果はNaがもっとも著しく，そして，Li＞K＞＞Rb＝Csの順に少なくなっていることが認められた．Naの場合とくに球状の形状を残しながら表面の粒成長が著しいことがわかった．

3．4 CaS：Ceのフォトルミネセンス

アルカリ金属を添加して得られたCaS：Ceの発光ス



$CaSO_3 : Ce \cdot 1/2H_2O$

CaS : Ce

Fig.2 SEM images of prepared $CaSO_3 : Ce \cdot 1/2H_2O$ and CaS : Ce phosphors with various alkaline metals.

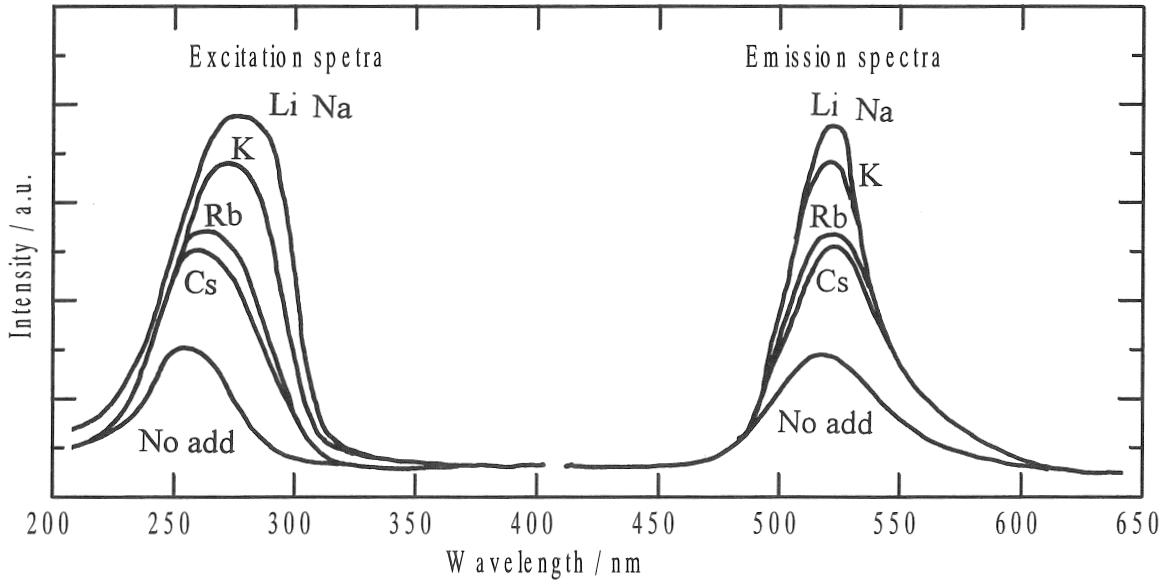


Fig.3 Phtoluminesence spectra of CaS : Ce phosphors with various alkaline metals.

ペクトルと励起スペクトルをFig. 3に示す．発光スペクトルは255nmの励起により得た．ピーク頂点の波長は，アルカリ金属を添加しても変化はなく，ほぼ同一波長の510nmであった．しかしながらOkamoto[2]らは，CaS：Ceに含まれるNa濃度とカソードルミネセンスとの関係について，アルカリ金属を添加しない硫化法で作製した場合，Na濃度は0.013mol%のピーク頂点波長が512nmであるのに対し，炭酸ナトリウムや塩化ナトリウムを添加した硫化溶融法から作製したCaS：CeのNa濃度は0.19～0.25mol%で，ピーク頂点波長は509nmであることを示している．本研究の場合，アルカリ金属を添加しなかったCaS：Ce（No addと記す）中のNa濃度は0.04mol%であった．このNaは出発原料あるいは作製工程中の不純物として含まれたものと思われる．これらのことから，微量のNa濃度でも，ピーク頂点波長が一定波長，510nmまでシフトすることが明らかになった．

作製したＣａＳ：Ｃｅの発光強度をTable１およびFig.４に示す．アルカリ金属を添加したＣａＳ：Ｃｅの発光強度は添加しないものと比較すると，強く，その効果はＣｓ＝Ｒｂ＜Ｋ＜Ｎａ＝Ｌｉの順に増大した．次に，励起スペクトルについて考察した．発光波長を510nmとして励起スペクトルを得た．アルカリ金属を添加しないときは255nmであったピーク頂点波長が，添加すると長波長（低エネルギー）側にシフトし，その大きさはＣｓ＜Ｒｂ＜Ｋ＜Ｎａ＝Ｌｉの順に大きくなった．つまり，アルカリ金属イオンがＣａＳ中に固溶し，その結果，ＣａＳのバンド構造の伝導帯の最低エネルギー準位を押し下げ，バンドギャップを狭くし，その結果，アルカリ金属を含まないものより低エネルギーで励起させることができるものと考えられる．

この励起スペクトルのピーク頂点波長の低エネルギー側へのシフトがアルカリ金属の濃度に依存するのかどうかが次に問題となるわけであるが，筆者らは，この問題について検討した．すなわち，取り込まれるＮａ濃度を変化させたＣａＳＯ$_3$：Ｃｅ・1/2Ｈ$_2$Ｏを作製し，これからＣａＳ：Ｃｅを作製し，そのフォトルミネセンスを測定した．その結果をFig. ５に示す．ＣａＳ：Ｃｅ中のＮａ濃度が高くなると，発光ピークの頂点位置に大きな変化は認められなかった．一方，励起ピークの頂点位置はＮａ濃度が高くなると（Ｃの場合まで），長波長側にシフトすることが確認された．しかしながら，励起波長の低エネルギー側へのシフトがアルカリ金属の影響か，あるいはその濃度の影響か，またそれら両方であるのかはここでは明らかでない．

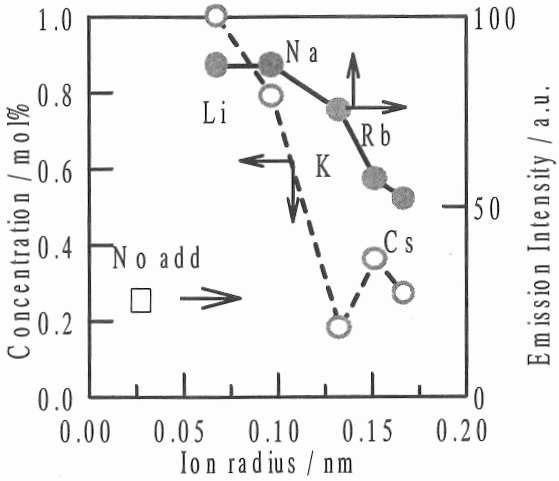


Fig.4　Concentration of alkaline metals and emission intnsity of CaS:Ce.

３．５　結晶子径および格子歪の発光強度に及ぼす影響

粉末Ｘ線回折を使用しHallの方法により、ＣａＳ：Ｃｅの結晶子径および格子歪を求めた．このとき，ＣａＳ：Ｃｅの回折線の半価幅が非常に狭く，これは結晶の成長が良く，単結晶に近いことを示すものであることが明らかになった．結晶子径と格子歪との関係をFig. ６に示す．結晶子径を大きくする効果はＣｓ＜Ｒｂ＜Ｋ＜Ｎａ＝Ｌｉの順であることが明らかになった．格子歪みについては，アルカリ金属を添加しないときは0.06％と大きかったものの，添加することによりＣｓ＜Ｒｂ＜Ｋ＜Ｎａ＝Ｌｉの順に影響が大きく，Ｎａ，Ｌｉでは格子歪が認められなくな

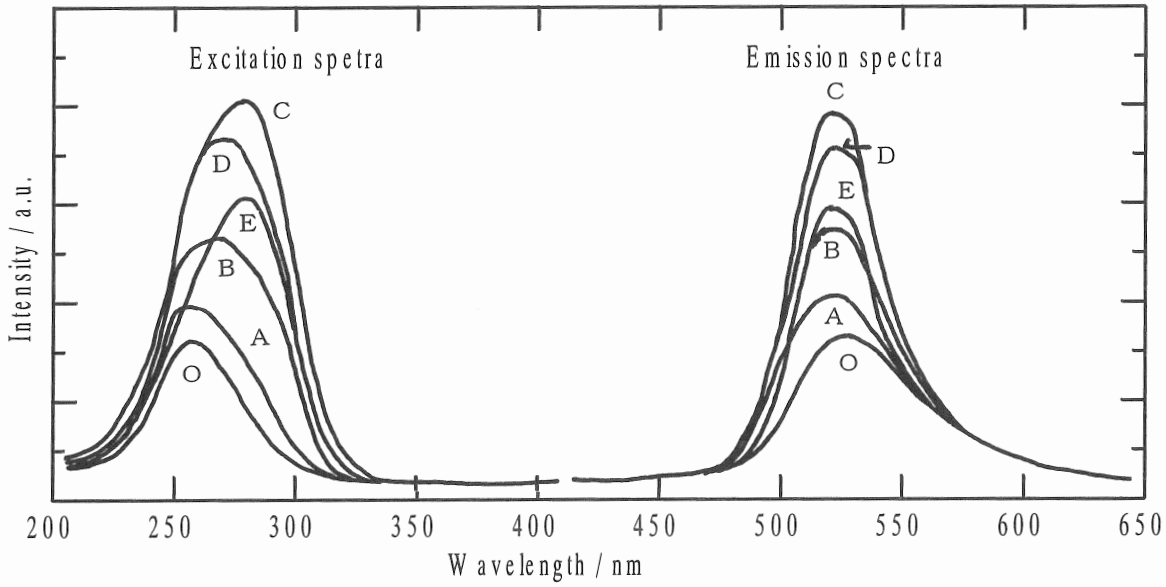


Fig.5　Photoluminescence spectra of CaS:Ce with different concentration Na.
(Na/Ca:mol%)　O:0.004, A:0.063, B:0.22, C:0.37, D:0.32, E:0.38

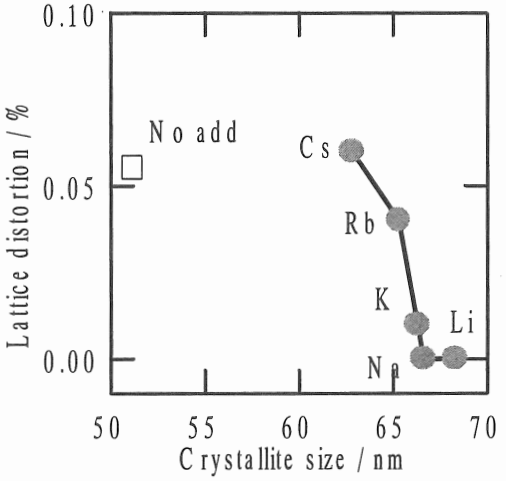


Fig.6 The relationships between crystallite size and lattice distortion.

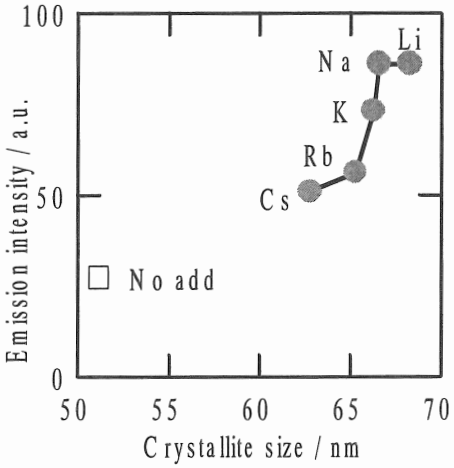


Fig.7 The relationships between crystallite size and emission intensity.

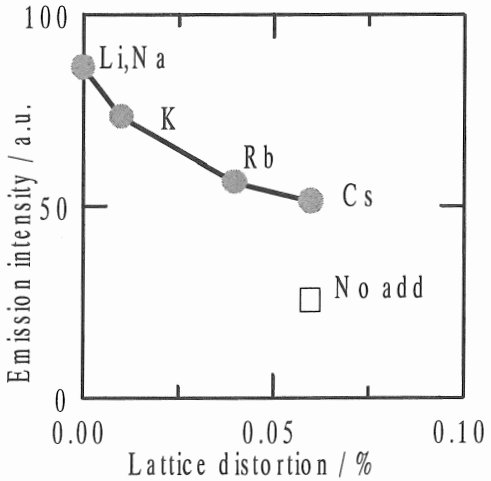


Fig.8 The relationships between lattice distortion and emission intensity.

った．これらのことから，Caよりイオン半径が小さいか同じイオンの方が，イオン半径の大きいイオンよりも格子歪は低く，結晶子径は大きくなることが明確になった．結晶子径と発光強度との関係をFig. 7に，格子歪と発光強度との関係をFig. 8に示す．結晶子径が大きい，すなわち格子歪が小さいほど発光強度は増し，イオン半径の小さいLiでとくに顕著で，発光強度が増すことが明白になった．

4　アルカリ金属の挙動

CaS：Ceに三価のCeイオンだけが添加された場合，CaS結晶のCaの格子点にCeイオンが置換するものと考えられる．そのとき電荷補償のためにCeイオン2個に対してCaの位置に1個の空孔が生じる．この結果，CaS結晶の格子歪みが大きくなるものと考えられる．実験結果はそれを示している．そして，Ceとともにアルカリ金属，例えばNaが添加された場合，Naイオンは Ca格子点に入る．化学量論的にはCeイオン1個に対してNa1個で電荷補償され，空孔も生じないことから格子歪みは小さくなるものと考えられる．さらにNaイオンがCeイオンに対して1：1よりも多い場合には，過剰のNaイオンの電荷補償のためにSの格子点位置に空孔が生じ，Ceイオンだけが添加されたときと同様に格子歪みが大きくなるものと予想された．しかしながら，実験結果はこれとは逆に格子歪みはより小さくなった．これらのことから，過剰のNaイオンは結晶の格子点よりも，格子間，粒界あるいは粒子表面に多く存在していることが予想でき，CaS結晶の格子歪みにはほとんど影響しないのではないかと思われる．このことはNaが融剤として効果的に作用したことからも推察できる．

励起スペクトル，発光スペクトルから，Naを添加すると励起波長のピークは長波長側にシフトし，発光強度が増大するのは，Na濃度がCe濃度（Caの0.1mol%）の3～4倍の範囲まで認められたことは，Naはたんに融剤としての作用だけでなく，Ceの電荷補償の作用をし，発光機構そのものに関与していると考えられた．すなわち，Naの電子雲が秩序正しいCaS：Ce結晶中に広く影響を及ぼし，励起された電子が結晶中を自由に動き易く，Ceイオンへの電荷移動が容易になり，結果的に発光強度が増大するものと思われる．Naを例に考察したが，アルカリ金属のなかでみると，イオン半径がCaよりも小さいLi，同程度のNaはCaS結晶中に熱拡散しやすく，K，RbおよびCsは反対に入りにくく，拡散もしにくいと考えられる．このことがCaS結晶の格子歪みの大きさ，励起スペクトルや発光強度などの特性に影響を及ぼしたものと考えられる．その結果として次のようなことが考えられる．アルカリ金属イオンがCaS

中に固溶し，ＣａＳのバンド構造の伝導帯の最低エネルギー準位を押し下げ，バンドギャップを狭くし，その結果，低エネルギーで励起させることができるものと考えられた．

5 結　論

$CaSO_3$：Ce・$1/2H_2O$にアルカリ金属（Ｌｉ，Ｎａ，Ｋ，Ｒｂ，Ｃｓ）硫酸塩を添加し，硫化水素気流中900℃で還元し，硫化カルシウム蛍光体を得た．添加したアルカリ金属の融剤としての効果，フォトルミネセンス，さらに格子歪，結晶子径に及ぼす影響について検討した．$CaSO_3$：Ce・$1/2H_2O$の粒子形状は球状であった．得られたＣａＳ：Ｃｅ蛍光体も球状で，アルカリ金属硫酸塩は種類によらず，すべて融剤として作用し，Ｃｓ＝Ｒｂ＜Ｋ＜Ｎａ＜Ｌｉの順に影響し，Ｎａの場合とくに表面の粒成長が著しかった．発光強度はＣｓ＝Ｒｂ＜Ｋ＜Ｎａ＝Ｌｉの順に増加した．励起スペクトルのピーク頂点波長はＣｓ＜Ｒｂ＜Ｋ＜Ｎａ＝Ｌｉの順に低エネルギー側にシフトした．結晶子径を大きくする効果および格子歪はＣｓ＝Ｒｂ＜Ｋ＜Ｎａ＝Ｌｉの順に影響があった．

参 考 文 献

1) 岡本文雄，加藤勝弘，第196回蛍光体同学会予稿，p. 11(1983).
2) F. Okamoto, K. Kato, J. Electrochem. soc., 130, 432 (1983).
3) W. Lehmann, F. M. Ryan, J. Electrochem. soc., 118, 477 (1983).
4) 上原保彦，森田安一，渡辺尚光，山元　明，テレビジョン学会技術報告，p. 13(1982).
5) D. R. Vij, V. K. Mathur, J. Electrochem. Soc., 122, 310 (1983).
6) K. Kato, F. Okamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 22, 76(1983).
7) N. Singh, G. L. Marwaha, U. K. Mathur, Indian J. Pure Appl. Phys., 19, 204(1981).
8) P. K. Ghosh, N. P. Narang, Harish Chander, J. Lumin., 35, 99(1986).
9) 蛍光体同学会編，”蛍光体ハンドブック”，オーム社(1987), p. 135.
10) 松井　博，網田佳代子，橋詰源蔵，足立吟也，塩川二朗，日本化学会誌，1987, 165(1987).
11) 松井　博，岡本裕信，猪野浩平，橋詰源蔵，足立吟也，塩川二朗，石膏と石灰，No. 211, 369(1987).
12) 松井　博，岡本裕信，橋詰源蔵，足立吟也，塩川二朗，日本化学会誌，1988, 963(1988).
13) 松井　博，橋詰源蔵，足立吟也，塩川二朗，日本化学会誌，1988, 959(1988).
14) 岡本裕信，松井　博，橋詰源蔵，足立吟也，塩川二朗，日本化学会第56回春季年会講演予稿集，p. 712 (1988).
16) H. Matsui, G. Hashizume, H. Okamoto, G. Adachi, J. Electrochem. Soc., 137, 1642(1990).
17) 松井　博，石原マリ，橋詰源蔵，足立吟也，兵庫県立工業技術センター研究報告，No. 1, 1 (1991).
18) 山田マリ，松井　博，橋詰源蔵，石膏と石灰，No. 227, 195(1990).
19) 山田マリ，松井　博，橋詰源蔵，石膏と石灰，No. 231, 95(1991).

Effect of Alkaline Metal on Photoluminescence of CaS:Ce Phosphor

Hironobu OKAMOTO[*1], Kohei INO[*1], Hiroshi MATSUI, Gin-ya ADACHI[*2]

Inorganic Materials Depertment
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,
Yukihira-cho, Suma, Kobe, 654, JAPAN
*1 SAN-ESU Gypsum Co.,Ltd.
Kamiya, Himeji, 670, JAPAN
*2 Faculty of Engineering, Osaka University,
Yamadaoka, Suita, 565, JAPAN

CaS:Ce phosphors were produced by reduction of $CaSO_3$:Ce· $1/2H_2O$ including with alkaline(Li,Na,K,Rb,Cs) sulfate at 900 ℃ in H_2S gas stream. Effects of alkaline metal on flux, spectra of emission and excitation, lattice distortion and crystalline size were studied. Spherical CaS:Ce was obtained by reducing spherical $CaSO_3$:Ce·$1/2H_2O$. Every alkaline metal, especially Li and Na acted as flux. Emission intensity increased according to Cs=Rb<K<Na=Li. Peak positions of emission spectra were not effected by a kind of alkaline metal. However, peak positions of excitation spectra shifted to longer wavelength according to Cs<Rb<K<Na=Li. Alkaline metals made distorted crystal lattice smaller and crystalline size larger according to Cs=Rb<K<Na=Li.

KEY WORDS : Calcium sulfite, Calcium sulfide, Cerium, Photoluminescence, Alkaline metal, Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium

兵庫県立工業技術センター研究報告書，No. 7　平成９年版，p. 8～13

光散乱を用いた無担体電気泳動における試料検出

（1997年6月30日　受理）

北川洋一，河野　靖*1，御所園利美*1

散乱光を測定することにより，無担体電気泳動装置における試料の分離状況をモニタリングする方法を提案する．この測定方法は，分離槽にレーザー光を照射し，試料とその周囲の溶液との屈折率差により生じる散乱光をフォトダイオードアレイを用いて測定する構成をとる．試料の流れに垂直な方向に照射レーザー光を走査し，散乱光を測定することにより分離槽内の試料の濃度分布を求めることができる．また，フォトダイオードアレイの出力信号波形から，試料形状に関する情報を得ることができる．光学系の構成と，この測定方式で試料の濃度分布と形状に関する情報が得られることを確認するために，模擬分離槽を用いスチレンジビニルベンゼン球の標準試料と２種類の癌細胞を対象として行った実験結果を示す．

キーワード：無担体電気泳動，試料検出，光散乱

1　はじめに

電気泳動法は，溶液中のイオン性物質に電界を与えたとき，物質の種類によりその電界中を移動する速度が異なることを利用して物質を分離する手法である[1]．具体的な装置構成として，キャピラリー電気泳動，ゲル電気泳動，無担体電気泳動などが開発されており，タンパク質，細胞，微小粒子などの分離，分析に広く利用されている．これらの中で，CFFE（Continuous Free Flow Electrophoresis）とも呼ばれている無担体電気泳動法は，分離の場にゲルなどの充填材を使用しない電気泳動法である．このため，無担体電気泳動法では分離槽に連続的に試料を注入することができ，充填材を用いる方法に比べて単位時間当たりの分離量が多いという特徴がある[2]．ところが，分離槽に電場を印加すると，電流が流れるため熱が発生する．無担体電気泳動法では分離槽に充填材を入れないため，この発熱によって生じる対流により流れが乱され，正常な分離が行えなくなるという問題があった．

これに対し，近年スペースシャトルを利用して微小重力下で無担体電気泳動を行う試みが始められた[2-5]．微小重力下においては，熱による対流が発生しないため，高精度の分離が可能とされている．この無担体電気泳動装置には，試料の流れの安定性，分離の状況を測定するための試料検出器が取り付けられている[2, 3, 5]．従来この試料検出器では，紫外光の吸収を測定することにより分離槽内における試料の濃度分布を測定していた．しかし，低濃度の試料に対しては感度が不十分であるという問題があった[3]．

本論文では，試料の濃度分布測定に光散乱を用いる新たな無担体電気泳動装置用の試料検出法について述べる．光吸収を利用する方法では透過光強度の低下量を測定するため，試料濃度が低く光の吸収が少ない場合，光電変換器と信号処理系に極めて広いダイナミックレンジが要求される．これに対し，試料とその周囲の溶液との屈折率差によって生じる散乱光を検出する方法では，試料が存在しない領域の出力は０となるため，極めて高感度に濃度分布を測定することが可能となる．また，散乱光強度の角度分布には，試料の大きさ，形状に関する情報が含まれている．このため，光散乱を用いる方法を採ることにより，試料の濃度分布に加えて，分離された試料の形状に関する情報も同時に得ることが可能となり，分離状況をモニタリングする際の情報量を増やすことが可能となる．

2　光学系の構成

光散乱を用いた無担体電気泳動用試料検出の基本構成をFig. １に示す．Fig. 1(a)に示すように，光偏向器により回転走査されたレーザービームを円柱レンズCL_1を通してｘ軸に平行に走査するようにして分離槽に入射させる．分離槽内の試料により散乱された散乱光は，その後方におかれた円柱凹レンズCL_2を通してフォトダイオー

電子部
＊１　三菱重工業株式会社

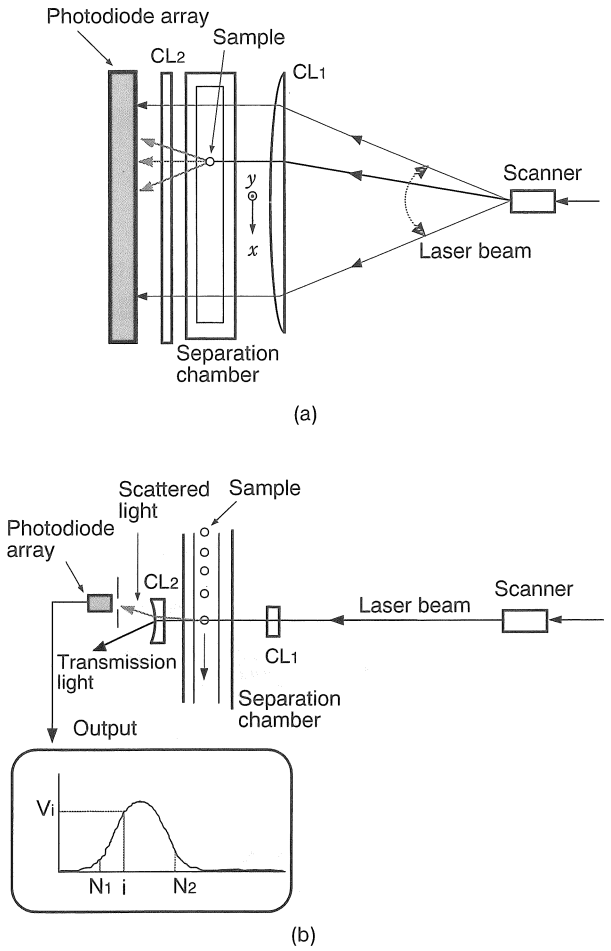


Fig.1 Schematic of the optical system for monitoring sample flow in free flow electrophoresis by using light scattering.

ドアレイにより検出される．CL_2は，Fig.1(b)に示すように，透過光と散乱光の伝搬方向の間の角度差を大きくして，散乱光測定における透過光の影響を除去するためのものである．光偏向器によりレーザー光を走査して分離槽への入射位置を変える毎にフォトダイオードアレイの出力を測定する．

したがって，原理的には試料の流れていない位置にレーザー光が照射された場合，フォトダイオードアレイの出力は０となり，試料が存在する位置にレーザー光が照射された場合はFig.1(b)に示すような出力信号が得られる．そこで，レーザー光の照射位置ｘによりあらかじめ決めておいたN_1～N_2の範囲の出力値V_iの総和を求め，その位置に対する散乱光の強度$I_t(x)$とする．レーザー光の照射位置を変えて分離槽の断面全体にわたって測定した$I_t(x)$の値が試料の濃度分布に対応する．一方，試料の形状により散乱光強度の角度分布が異なるため，フォトダイオードアレイの出力信号波形から形状の違いを知ることができる．

3 実験方法

この方法により，試料の濃度分布と試料形状に関する情報が得られることを確認するために実験を行った．実験構成をFig.２に示す．分離槽には電極の無い模擬分離槽（内寸：幅60mm×高さ130mm×厚さ１mm）を用い，１種類ずつ試料を投入して散乱光強度を測定するという方法をとった．光源には，He-Neレーザー（波長633nm）を，光偏向器にはガルバノミラーを用い，走査幅は20mmとした．光源より出力されたレーザー光は，焦点距離200mmの円柱凸レンズCL_3を通った後ガルバノミラーGMにより反射され，焦点距離200mmの円柱凸レンズCL_1を通して幅20mmの間を平行に走査するビーム径0.9mmの平行ビームとして分離槽へ入射する．なお，レーザー光の偏光方向は，Fig.1(a)におけるｙ軸方向とした．照射レーザー光の強度は，分離槽への入射位置で約10μWであった．散乱光と透過光を分離するための円柱凹レンズCL_2には焦点距離-15mmのものを用いた．フォトダイオードアレイには，素子サイズ20×500μm，ピッチ25μmで，1024素子（受光面の幅：25.6mm）のものを用いた．今回の実験では，散乱光強度の角度分布をできるだけ広い範囲で測定するために，フォトダイオードアレイとCL_2を移動テーブルに載せてレーザー光が照射されている位置のｘ座標とフォトダイオードアレイの中心のｘ座標が一致するようにテーブル位置を変えて測定を行った．このため，散乱光強度の角度分布の測定範囲は，すべての測定点において約２～15°となる．また，散乱光強度$I_t(x)$を求める際に総和をとる範囲は，各々の位置における出力信号の全体とした．

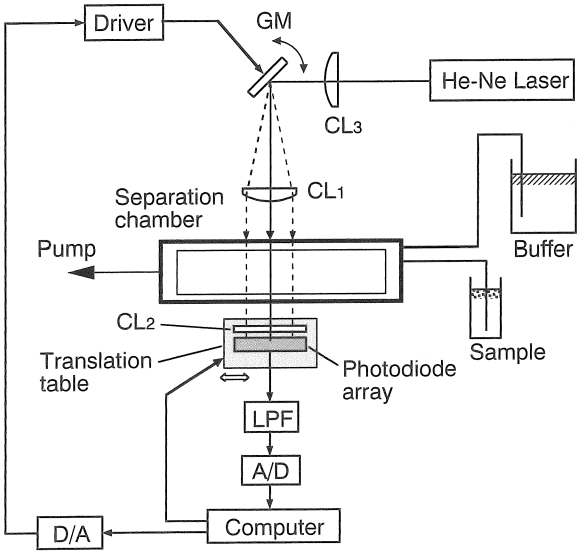
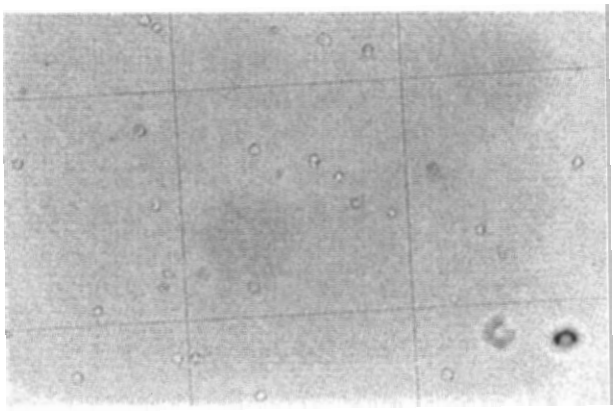


Fig.2 Experimental setup.

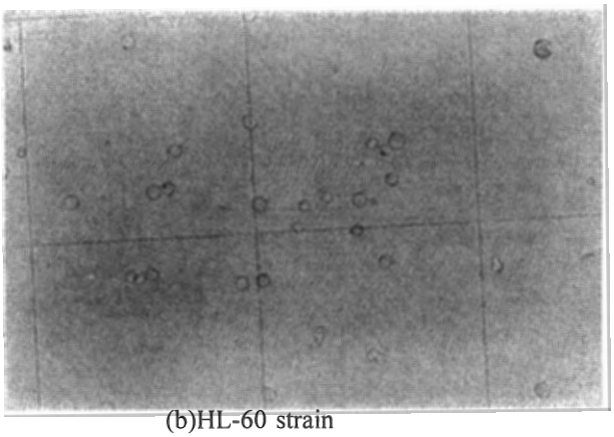
測定試料には，Table１に示すような平均直径と標準偏差を有する10%wtのスチレンジビニルベンゼン球の標準試料を約1000倍に希釈したものと，２種類の癌細胞(Jurkat株，HL-60株，約10^6個/ml)を用いた．実験に用いた癌細胞の顕微鏡写真をFig.３に示す．メッシュのサイズは250μmである．この図からわかるようにこれらの細胞のサイズはJurkat株が直径約９～13μm，HL-60株が直径約13～19μmで，いずれもほぼ球形である．バッファ液には，前者には純水を，後者には生理食塩水を用いた．

Table 1 Specified mean diameters and standard deviations of styrene divinylbenzene spheres used in experiments.

Sample No.	Mean diameter (μm)	Standard deviation (μm)
1	1.09	0.033
2	6.4	1.9
3	11.9	1.9
4	25.7	5.8



(a) Jurkat strain



(b)HL-60 strain

Fig.3 Cancerous cells used in experiments.:(a)Jurkat strain, (b)HL-60 strain.

4 実験結果と考察

4．1 スチレンジビニルベンゼン

スチレンジビニルベンゼン球の標準試料が模擬分離槽内を流れている様子をFig.４に示す．この図に示すように試料が拡散することなく流れるような状態で測定を行った．この時の試料の流れの幅は約１～２㎜であった．

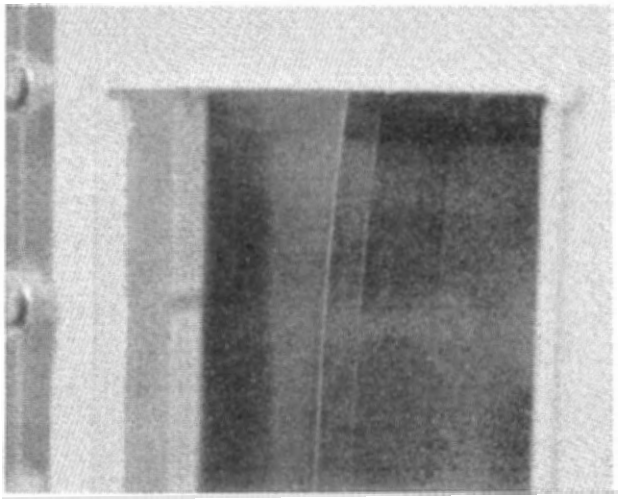


Fig.4 Sample flow in the dummy separation chamber.

レーザー光の照射位置を変えて散乱光強度It(x)を測定した結果をFig.５に示す．試料が流れる位置は，試料を変える毎に変化するため，サイズによってピーク位置が異なるが，いずれの場合にも１～２㎜程度の幅で散乱

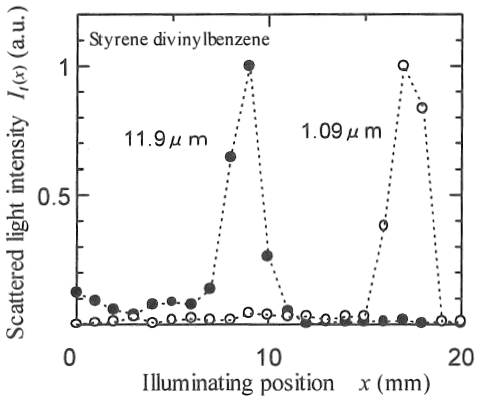


Fig.5 Measured scattered light intensities of styrene divinylbenzene spheres as a function of illuminating position of laser beam.

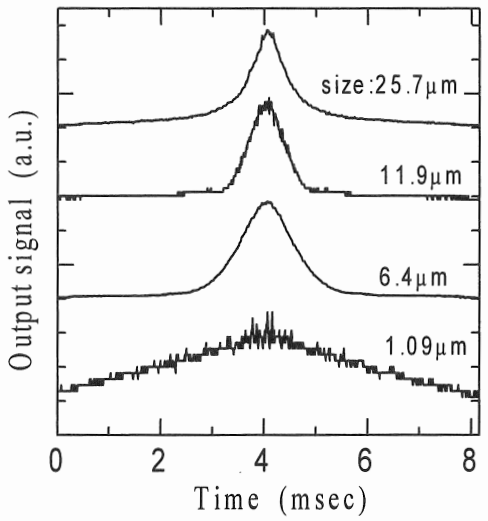


Fig.6 Output signals of the photodiode array for styrene divinylbenzene spheres with various particle sizes.

光強度の大きい位置が測定されており，試料の濃度分布を測定できていることがわかる．

Fig. 6はフォトダイオードアレイの出力信号波形である．フォトダイオードの中央に散乱角度の最も小さい散乱光が入射する構成となっているため，信号波形の中央部で出力が最大となっている．この図から，粒径の増大に伴って前方，すなわち散乱角度が小さい領域へ散乱光が集中する傾向が測定できていることがわかる．

実験に用いた試料は一様な球形であるため，Mieの散乱理論[6]を用いて求めた散乱光強度分布と測定結果との比較を行った．その際，粒子径分布には正規分布を仮定し，各々の試料の標準偏差を用いて計算を行った．測定値と計算値の比較をFig. 7に示す．図中で，●が測定値，実線が計算値である．また，Fig. 7ではFig. 6における時間軸，すなわちフォトダイオードアレイにおける受光位置を散乱角度に変換してIa(θ)として示している．この図に示すように，測定値と計算値はよく一致した結果が得られた．直径が1.09μmの粒子に対する測定値が階段状になっているのは，粒径が小さく散乱光強度が弱いためフォトダイオードアレイの出力をA/D変換する際に生じる量子化の影響である．また，11.9μmの試料において散乱角３～４°に存在する極大と極小を測定できていないのは，測定領域中に多数の粒子が存在している状態で測定しているために生じる多重散乱の影響と，測定領域の大きさがフォトダイオードアレイの１素子から見た場合1.3°程度になるため極大極小の変化が平均化されてしまったことが原因と考えられる．

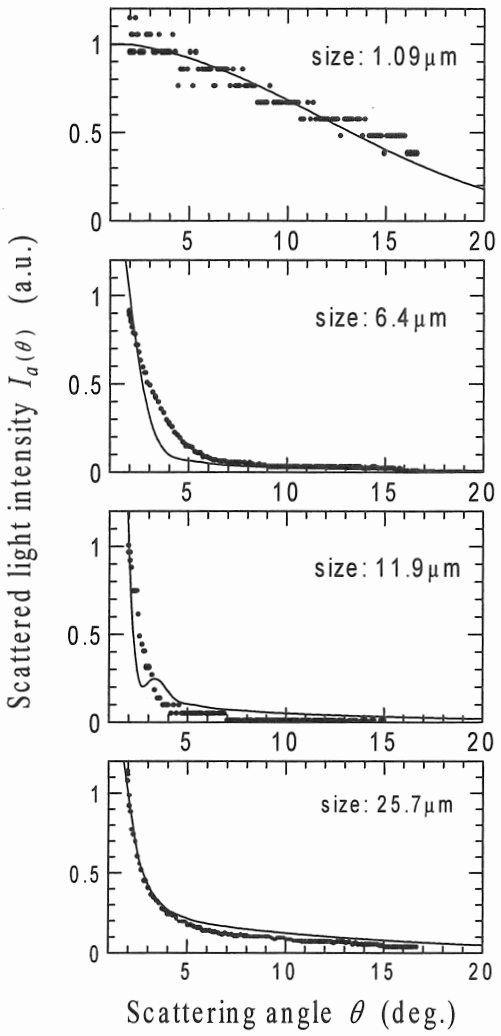


Fig.7 Measured anglar distributions of scattered light intensities for styrene divinylbenzene spheres with various paticle sizes.

４．２ 癌細胞

分離槽内を流れている状態をスチレンジビニルベンゼンと同様にして測定した，Jurkat株とHL-60株に対する散乱光強度It(x)をFig. 8に示す．この場合もスチレンジビニルベンゼンの場合と同様に，散乱光強度の大きい範囲がほぼ１～２mmとなっており，分離槽内における細胞の濃度分布を測定できていることがわかる．

測定された散乱光強度の角度分布Ia(θ)をFig. 9に示す．細胞の構造は複雑なため，散乱光強度の角度分布を理論計算により厳密に求めることは困難である．しかし，実験に用いた細胞の形状はほぼ球形であり，また一般に生体試料の屈折率は水のそれに近いことから，このような場合に良い近似を与えるRayleigh-Gans-Debye散乱の

理論[7]を用いて測定値の評価を行った．それぞれの図中で●が測定値，実線が計算値である．Jurkat株の場合は球形の粒子が９～13μmに，HL-60株の場合は13～19μmに一様に分布していると仮定した．Jurkat株において散乱角度が約２～３°の測定結果が計算値に存在する極大極小を平均化したような値となったのは，スチレンジビニルベンゼンの場合と同様な理由によると考えられる．しかし，Jurkat株に比べてサイズの大きいHL-60株において，計算値と同様に，前方（図では，散乱角度が３°より小さい領域）に散乱光が集中する傾向を測定できており，本測定法により細胞のサイズに依存した散乱光強度の角度分布が測定可能なことを確認できた．

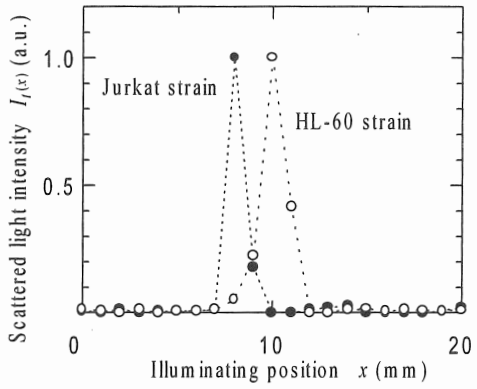


Fig.8 Measured scatterd light intensities for Jurkat strain and HL−60 strain as a function of illuminating position of laser beam.

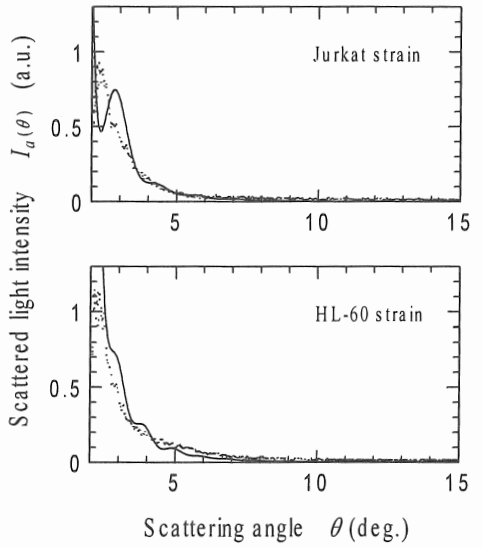


Fig.9 Measured angular distributions of scattered light intensities for Jurkat strain and HL−60 strain.

5 まとめ

無担体電気泳動装置における試料の分離状況をモニタリングするため，レーザー光の散乱を利用した試料検出法を提案した．本検出法では，試料の濃度分布とともに分離された試料間の形状の違いについても検出することが可能である．スチレンジビニルベンゼン球の標準試料と癌細胞を用いた実験により，これらの検出が可能であることを示した．本装置は，散乱光を測定する構成となっているが，透過光の強度も同時に測定すれば，従来の検出器で測定されていた光吸収量も測定することが可能となる．このようなシステムとすることにより，より広い範囲の試料に対する検出が可能になると考えられる．

参考文献

1) 廣川　健，クロマトグラフィ，17, (1996), 203.
2) 小林英三郎，山本顕互，安田佳代，石井直明，長岡俊治，第14回キャピラリー電気泳動シンポジウム，(1994), 97.
3) 小林英三郎，石井直明，長岡俊治，クロマトグラフィ，17(1996), 219.
4) 松宮弘幸，小林英三郎，クロマトグラフィ，17 (1996), 213.
5) 小林英三郎，石井直明，廣川　健，長岡俊治，第12回宇宙利用シンポジウム，(1995), 138.
6) M. Kerker, "Electromagnetic Scattering and other related applications", Academic Press, (1969), p. 39.
7) M. Kerker, "Electromagnetic Scattering and other related applications", Academic Press, (1969), p. 414.

Sample Flow Monitoring Method in Free Flow Electrophoresis Chamber Based on Laser Light Scattering

Yoichi KITAGAWA, Yasushi KOHNO *1, Toshimi GOSHOZONO *1

Electronics Department
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research
3−1−12 Yukihira−cho, Suma−ku, Kobe 654, JAPAN

*1 Mitsubishi Heavy Industries Ltd.
1−1,Wadamisaki−cho 1−chome, Hyogo−ku, Kobe 652, JAPAN

A method for monitoring the condition of sample separation in free flow electrophoresis chamber based on laser light scattering is presented. A laser beam is irradiated to the separation chamber and the scattered light, which is caused by the difference of refractive index between the sample and the surrounding medium, is detected by a photodiode array. A density distribution of the sample in the separation chamber is obtained by scanning the laser beam in a vertical direction to the flow of the sample and measuring the scattered light. Moreover, information on the sample shape or size can be obtained from a wave form of the photodiode array output. Experimental results to confirm the operation are shown by using a dummy separation chamber with standard sample of styrene divinylbenzene spheres and cancerous cells.

KEY WORDS : Free flow electrophoresis, Sample separation, Light scattering.

兵庫県立工業技術センター研究報告書，No. 7　平成９年版，p. 14～20

立方晶窒化ホウ素膜の微細構造と成長機構

（1997年6月27日　受理）

上月秀徳，兼吉高宏*1，元山宗之*1，小和田善之*2，安居院あかね*3，
辛　埴*3，村松康司*4，河合　潤*5，金丸文一*6

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立方晶窒化ホウ素（ｃ－ＢＮ）膜をシリコン基板上に作製し，ＥＰＭＡと放射光により測定したホウ素のＸ線放射スペクトル（ＢＫＸ線スペクトル）の形状から膜の微細構造を調べた．その結果，シリコン基板とｃ－ＢＮ膜との界面に厚さ約30nmの六方晶窒化ホウ素（ｈ－ＢＮ）膜の存在が明らかとなった．さらに，ｈ－ＢＮ膜からのＢＫＸ線スペクトル形状のＤＶ－Ｘα分子軌道計算法による理論的解析の結果，ｈ－ＢＮ膜の六角網面がシリコン基板表面に垂直配向していることが明らかとなった．ｈ－ＢＮ膜の配向は成膜時のイオン衝撃による逆スパッタリングと圧縮応力の生成で説明でき，ｈ－ＢＮ膜上にｃ－ＢＮ膜が存在する理由は，ｈ－ＢＮ膜中に発生した圧縮応力の大きさから説明できる．

キーワード：六方晶窒化ホウ素膜，イオンプレーティング法，軟Ｘ線分光分析法，放射光分析法，
偏向放射Ｘ線スペクトル，ＤＶ－Ｘα分子軌道計算法

1　緒　　言

立方晶窒化ホウ素（ｃ－ＢＮ）は，ダイヤモンドと同様高温高圧下で合成されている．しかし，低圧気相合成法の一つである熱フィラメントＣＶＤ法によるダイヤモンド膜合成の成功に伴い，ｃ－ＢＮ膜の低圧気相合成研究が活発になった[1]．

ダイヤモンド膜の合成はＣＶＤ法が主であるが，ｃ－ＢＮ膜ではＰＶＤ法による合成例が圧倒的に多い[2-6]．ダイヤモンド膜の生成機構はかなり解明されているが，ｃ－ＢＮ膜生成機構の解明はほとんど進んでいない．ＰＶＤ法によるｃ－ＢＮ膜の合成でほぼ共通していることは，成膜雰囲気中へのＡｒなどの不活性ガス添加と成膜時の適度なイオン衝撃が必要なことである[7]．

いずれの方法でも，作製されたｃ－ＢＮ膜は微結晶でしかも500nm以下の薄膜であるため[2-6]，ｃ－ＢＮ膜の分析にはかなりの困難が伴う[7]．通常，ｃ－ＢＮ膜の分析には赤外線分光分析法と電子線回折法が用いられている．しかし，これらの分析法ではｃ－ＢＮとｗ－ＢＮ（ウルツ鉱型，六方晶ダイヤモンドに相当）の識別が困難であり，必ずしも充分な分析法とは言えない．本研究で用いた軟Ｘ線分光分析法は，微結晶試料や薄膜試料でも適用が容易である．しかも詳細に測定したＸ線スペクトル形状には化学結合状態が敏感に反映されているため，ｃ－ＢＮとｗ－ＢＮの識別もでき，ＢＮ膜構造の解明に必要な新しい情報を得ることも期待できる[8,9]．

本研究では，平行磁界中での熱陰極プラズマを使った反応性イオンプレーティング法を用いて，成膜時のイオン衝撃の大きさを決定する基板バイアス電圧と成膜時間を変えてＢＮ膜を作製した．ＢＮ膜の結晶構造や微細構造についてＥＰＭＡと放射光による軟Ｘ線分光分析法で調べ，得られた結果をもとにｃ－ＢＮ膜の生成－成長機構について考察した．

2　実験方法

使用したイオンプレーティング装置（神港精機製，ＡＩ－850Ｔ）の概略をFig. 1に示す．本装置では，イオン化部に電界と平行な磁界を発生するマグネットがあるため，基板近傍に集中して熱陰極プラズマを発生できる

機械金属工業指導所
＊１　無機材料部
＊２　兵庫教育大　〒673-14　加東郡社町
＊３　東京大学物性研究所　〒188　田無市緑町
＊４　ＮＴＴ境界領域研究所　〒180　武蔵野市緑町
＊５　京都大学工学部　〒606　京都市左京区吉田本町
＊６　大阪大学産業科学研究所　〒567　茨木市美穂ヶ丘

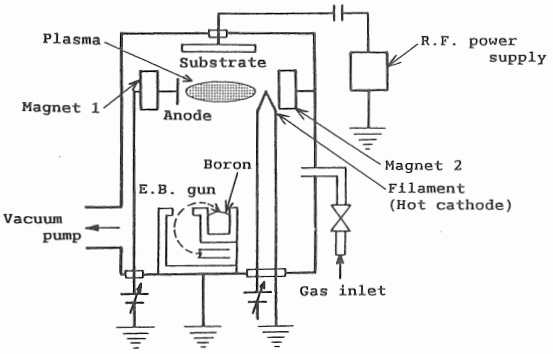


Fig.1 Schematic diagram of the ion-plating apparatus.

Table 1 Experimental conditions for the depositions of c-BN films.

Substrate	Si wafer (50mm φ)
Substrate temperature	>523K
Electron beam evaporant	99.9% boron
Electron beam power	1.8kW (10kV, 180mA)
Ionization voltage	60～70V
Ionization current	14～15A
Self-bias voltage	0～-65V (R.F. 13.56MHz)
Ar/N_2 gas flow ratio	2.0
Total gas pressure	About 1 ・10^{-1} Pa

うえ，大きなイオン化電流と安定した熱陰極プラズマを得ることができる．

ＢＮ膜の主な作製条件をTable１に示す．成膜前の予備排気はおよそ１×10^{-3}Ｐaまで行ない，基板には鏡面仕上げのシリコンウェハーを用い，前処理としてＡｒイオンボンバード処理を５分間行なった．基板には高周波電力を印加することによりマイナスの基板バイアス電圧（セルフバイアス電圧とも呼び，以下V_{DC}と略記）を生じさせ，その大きさは高周波電力を変化させることで調節した．V_{DC}以外の条件は，これまでの研究で得られたｃ－ＢＮ膜生成条件であり，Table１の値に固定した[10]．

作製したＢＮ膜の分析は，主としてＥＰＭＡによる軟Ｘ線分光分析法（ＢＫＸ線スペクトルの測定）で行なった．その主な測定条件は，加速電圧 15kＶ，試料電流 0.1μＡ，走査速度 0.001nm･s^{-1}，走査波長範囲 6.15～7.68nm，分光結晶にはステアリン酸鉛（$2d$ = 10nm）を用い，長波長側から走査，測定した．放射光によるＢＫＸ線スペクトルの測定には，高エネルギー物理学研究所のフォトンファクトリーに設置されたＢＬ２Ｂ，ＢＬ１６ｕ，ＢＬ１９Ｂのアンジュレータ光を用い，ＢＮ膜の深さ方向の情報を得るため，膜表面に対するＸ線取り出し角αを変化させて測定した．ＢＫＸ線スペクトルの解析は，ＤＶ－Ｘα分子軌道計算法を用いて行なった[11]．

３　結　果

３．１　ｃ－ＢＮ膜生成に及ぼすV_{DC}と成膜時間の影響

ｃ－ＢＮ膜生成に及ぼすV_{DC}の影響をFig. ２に示す．この図の縦軸はＥＰＭＡで測定したＢＫＸ線スペクトル主ピーク位置の波長を示し，6.86nm付近の波長をもつＢＮ膜の結晶構造は六方晶（ｈ－ＢＮと表示），6.81nm付近の波長のものは立方晶（ｃ－ＢＮと表示）であることを意味する[9]．Fig. ２（ａ）は，種々のV_{DC}値で成膜中はその値を変化させず，10分間成膜したＢＮ膜の分析結果である．-70Ｖより大きなV_{DC}値では，逆スパッタリングにより成膜不可能となる．一方，Fig. ２（ｂ）は，成膜開始後５分間 -65ＶのV_{DC}値（後述するようにｃ－ＢＮ膜生成条件）で成膜し，その後種々のV_{DC}値にすばやく変化させて引き続き８分間成膜したＢＮ膜の分析結果である．（ｂ）で後半の成膜時間を８分に設定したのは，（ａ）の同じV_{DC}値で成膜したときと同じ膜厚を得るためである．

（ａ）の結果は，-15～-65ＶのV_{DC}値のときｃ－ＢＮ膜が得られることを示す．（ｂ）の結果は，成膜初期の数分間だけｃ－ＢＮ膜生成条件のV_{DC}値を印加すればｃ－ＢＮ膜が生成し，その後はV_{DC}値に関係なく成長することを示す．ｃ－ＢＮ膜生成にはV_{DC}値とその印加時間が重要である．

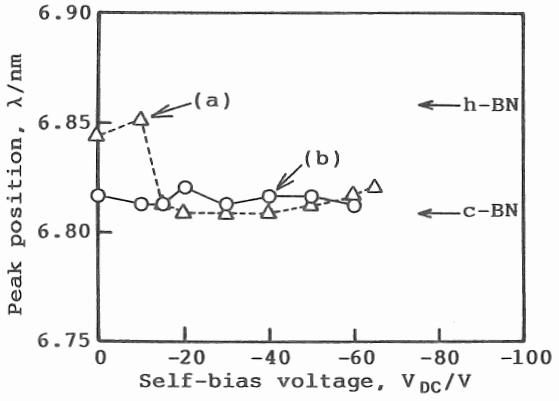


Fig.2 Effects of self-bias voltage (V_{DC}) on the formation of c-BN film. (a):Deposition for 10 minutes at various V_{DC}, (b):Deposition for 8 minutes at various V_{DC} dropped after first deposition at V_{DC} of-65V for 5 minutes.

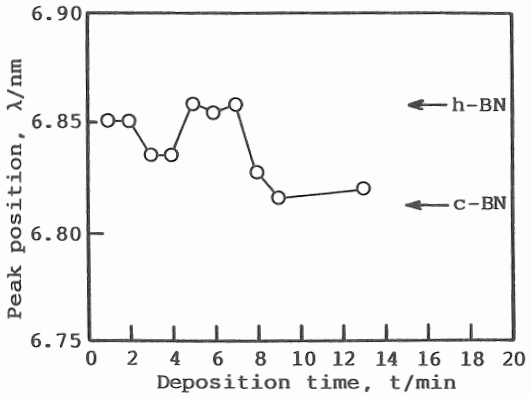


Fig.3 Effect of deposition time on the formation of c−BN film deposited at V_{DC} of −65V.

次に，-65VのV$_{DC}$値（ｃ－ＢＮ膜生成条件）で成膜時間を１分ごとに変化させて作製したＢＮ膜の分析結果をFig. ３に示す（ＥＰＭＡ測定）．この図の縦軸の意味もFig. ２と同じである．ｃ－ＢＮ膜生成条件のV$_{DC}$値でも成膜直後にはｈ－ＢＮ膜が生成し，８分以上の成膜でｃ－ＢＮ膜が生成する．なお，-15～-65Ｖ範囲ではV$_{DC}$値が小さいほど短時間の成膜でｃ－ＢＮ膜が生成し，最小V$_{DC}$値-15Ｖでは１分程度の成膜時間でｃ－ＢＮ膜が生成する．

これらのことから，ｃ－ＢＮ膜の生成にはV$_{DC}$値依存性と成膜時間依存性が認められる．すなわち-15～-65VのV$_{DC}$値でｃ－ＢＮ膜が生成するが，その印加時間は成膜初期の５分間程度でよい．また，ｃ－ＢＮ膜生成条件下でも，成膜開始後数分間はｈ－ＢＮ膜が生成する．

３．２　ｃ－ＢＮ膜の微細構造

ｃ－ＢＮ膜生成前にｈ－ＢＮ膜が生成するため，ｃ－ＢＮ膜とシリコン基板の界面にｈ－ＢＮ膜が存在すると考えられる．放射光を使った軟Ｘ線分光分析法でその存在を調べた．Ｘ線取り出し角α（膜面から測定した角度）を変化させ，すなわち得られる情報源の深さ（Ｘ線検出深さ）を変化させてＢＫＸ線スペクトルを測定した．その分析結果をFig. ４に示す．用いたＢＮ膜は，-65VのV$_{DC}$値で７分間成膜したものである．大きなαで測定したＢＫＸ線スペクトルの主ピーク位置は6.85nmであり，ｈ－ＢＮのもの（6.86nm）とほぼ一致する．しかし，α＝12.5°で測定したＢＫＸ線スペクトルの主ピーク位置は6.81nmであり，そのスペクトル形状も高温高圧合成ｃ－ＢＮ粉末のもの（Fig. ４最下部に図示）と完全に一致する．α＝12.5°のＸ線検出深さは約80nmであり，一方ＳＥＭ断面観察から，このＢＮ膜の厚さは約110nmである．したがって，シリコン基板上には厚さ約30nmのｈ－ＢＮ膜が存在し，その膜上にｃ－ＢＮ膜が生成している．

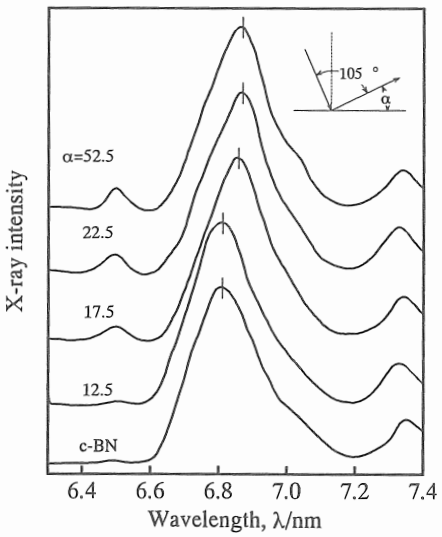


Fig.4 B K−emission band spectra measured on BN film deposited at V_{DC} of −65V for 7 minutes with synchrotron radiation by varying take−off angle(α) (upper 4 spectra), and measured on c−BN powder synthesized at high pressure and high temperature (bottom spectrum).

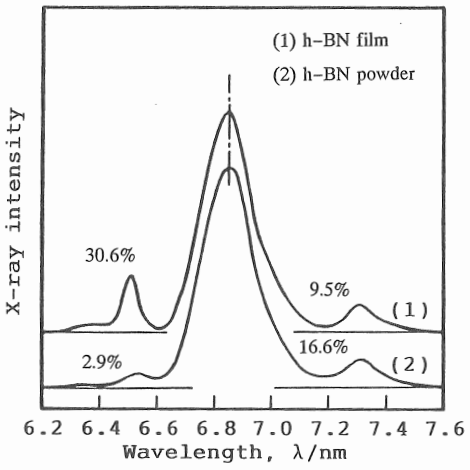


Fig.5 B K−emission band spectra measured on h−BN film deposited at V_{DC} of −65V for 1 minute (top) and measured on commercially available h−BN powder (bottom), using an EPMA.

Fig. ３に示したＥＰＭＡ分析結果では，７分成膜したＢＮ膜はｈ－ＢＮ膜であるが，放射光分析からはｃ－ＢＮ膜が生成している．また，ｈ－ＢＮ膜の膜厚と成膜速度(約 0.27 nm·s^{-1}）からは，ｈ－ＢＮ膜の成長時間は約２分間と推定され，Fig. ３の結果と矛盾する．この矛盾は，ＥＰＭＡ分析でのＸ線発生領域が最表面ではなく少し内部（軽元素ほどこの傾向は大）にあることに起因している．すなわち，Ｘ線は主として膜内部から発生す

るため，膜上部に存在するｃ－ＢＮ膜からのＸ線の検出にはある程度の膜厚が必要なことに起因している．またFig. 5において，$\alpha > 17.5°$ のとき得られたＢＫＸ線スペクトルがｈ－ＢＮのものとほぼ一致し，膜上部に存在するｃ－ＢＮ膜からの影響があまり認められない．この原因も，αが大きいときのＸ線発生効率の高い領域が，表面より内部にあるためと推定される．

-65ＶのＶ$_{DC}$値で1分間成膜したｈ－ＢＮ膜とｈ－ＢＮ粉末からＥＰＭＡで測定したＢＫＸ線スペクトルをFig. 5に示す．このｈ－ＢＮ膜からのＢＫＸ線スペクトルは特異な形状を示し，ｈ－ＢＮ粉末のものと比較して短波長サテライトピーク強度が非常に強く，長波長サテライトピーク強度は逆に弱い．ＢＮはカーボンと同様の多形を示すが[12]，このようなＢＫＸ線スペクトル形状を示すＢＮの報告は見当たらない．

ｈ－ＢＮと同じ結晶構造のグラファイトからのカーボン放射Ｘ線スペクトルは，六角網面に対するＸ線検出角の違いによりそのスペクトル形状が異なり，Ｘ線の偏向放射として知られている[13]．このｈ－ＢＮ膜からのＢＫＸ線スペクトルも偏向放射に起因している可能性がある．

ＢＫＸ線スペクトルは*2p* 軌道から*1s* 軌道への電子遷移過程で放射される．*1s* 軌道は化学結合の影響をほとんど受けないため，そのスペクトル形状は*2p* 軌道の電子状態密度（ＤＯＳ）をほぼ反映している．したがって，ＤＶ－Ｘα分子軌道計算法で*2p* ＤＯＳを求めれば，ＢＫＸ線スペクトルを理論的に計算できる．一方，ＢＫＸ線スペクトル形状の検出角依存性は，σ，π電子からの放射Ｘ線強度を使って，下記の式から求められる[14, 15]．

$$I(E,\theta)=I_\sigma(E)\{(1+\cos^2\theta)/2\}+I_\pi(E)\sin^2\theta$$

ここで，θはｈ－ＢＮの*c* 軸から測定したＸ線検出角，$I_\sigma(E)$，$I_\pi(E)$は，*2p* ＤＯＳから求めたσ，π電子の放射Ｘ線強度である．$I(E,\theta)$がＸ線検出角θで測定されるＸ線強度である[14, 15]．

種々のＸ線検出角θで計算したＢＫＸ線スペクトルをFig. 6に示す．実線は*2p* 実軌道（結合性軌道）が関与したＸ線成分，点線は*2p* 空軌道（反結合性軌道）が関与したＸ線成分を示す（後述する）．詳細な計算方法は文献[16]に記述している．なお，Fig. 6の横軸はエネルギー表示であり，Fig. 5に示した波長表示の実測ＢＫＸ線スペクトルとは左右逆であることに注意してほしい．

Ｘ線検出角θが大きいほど，高エネルギー(短波長)サテライトピーク強度は増大し，低エネルギー(長波長)サテライトピーク強度は減少する．ｈ－ＢＮ膜からの実測ＢＫＸ線スペクトルは，Fig. 7に示すように，$\theta = 90°$で計算したスペクトルと最もよく一致する．特に低エネルギーサテライトピーク強度は非常によい一致を示す．しかし，高エネルギーサテライトピーク強度の計算値は

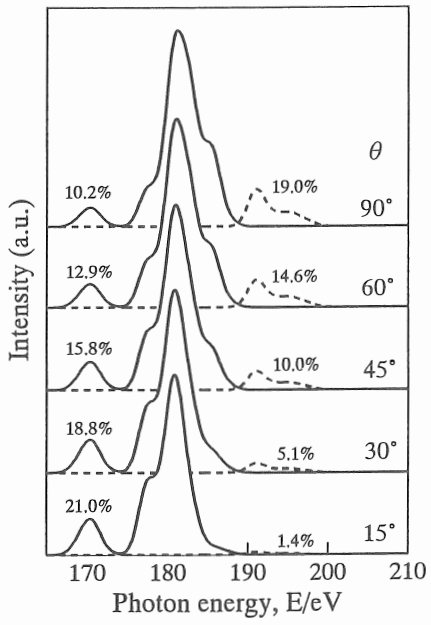


Fig.6 Poralized B K－emission band spectra of h－BN, theoretically calculated at various x－ray take－off angles against c－axis of h－BN crystal.

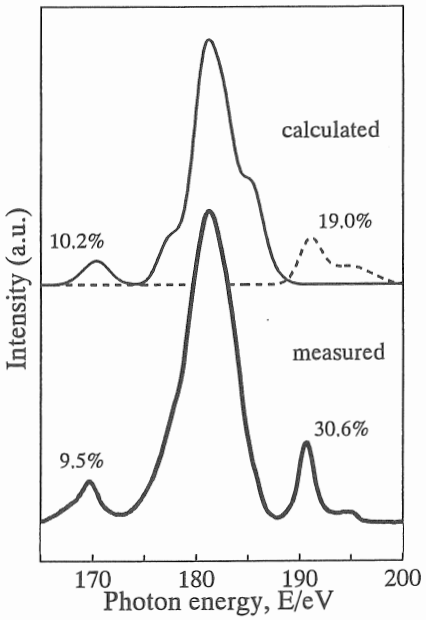


Fig.7 Comparison of B K－emission band spectrum (bottom) measured on h－BN film deposited at V_{DC} of －65V for 1 minute with theoretically calculated spectrum (top) at an x－ray take－off angle of 90°.

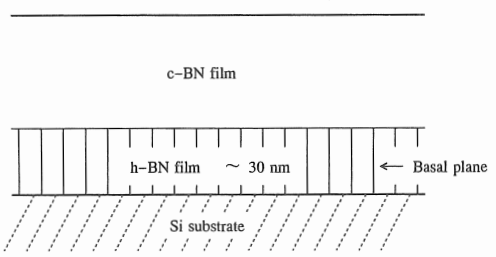


Fig.8 Schematic diagram of the microstructure of ion−plated c−BN film.

実測値のおよそ半分である．低エネルギーサテライトは主バンドと同様，*2p* 実軌道から*1s* 軌道への電子遷移により放射される．一方，高エネルギーサテライトは，*2p* 反結合性空軌道に内殻電子が励起された後，*1s* 軌道に遷移する過程で放射される．２過程の電子遷移により放射される高エネルギーサテライトの電子遷移確率の見積もりが不十分なため，実測の強度との一致がよくない．

ｈ－ＢＮ膜のＢＫＸ線スペクトルは基板表面に垂直方向からＸ線を励起，測定している．$\theta=90°$ で計算したＢＫＸ線スペクトルと一致することは，ｈ－ＢＮ膜の六角網面が基板表面に対して垂直配向していることを意味する．

以上のことから，考えられるｃ－ＢＮ膜の微細構造をFig. ８に模式的に示す．ｃ－ＢＮ膜とシリコン基板の界面部には約30nm厚さのｈ－ＢＮ膜が存在し，しかもその六角網面は基板表面に垂直に配向している．なお，ｃ－ＢＮ膜が生成しない-15Ｖより小さなV_{DC}値で作製したｈ－ＢＮ膜では，そのＢＫＸ線スペクトルの両サテライトピーク強度は$\theta=45°$ で計算した結果とほぼ一致し，無配向である．

４　考　　察

反応性イオンプレーティング法でｃ－ＢＮ膜を作製する場合，V_{DC}値依存性と成膜時間依存性が認められる．すなわち，成膜開始直後からｃ－ＢＮ膜が生成するのではなく，六角網面が基板表面に垂直配向したｈ－ＢＮ膜が生成した後ｃ－ＢＮ膜が生成し，成長する．この過程をFig. ９に模式的に示す．

ｃ－ＢＮは高温高圧安定相であるのに対し，ｈ－ＢＮは低温低圧安定相であるため[12]，ｈ－ＢＮ膜の生成は熱力学的には自然である．ｃ－ＢＮ膜が生成しない条件下で生成するｈ－ＢＮ膜は無配向であるのに対し，ｃ－ＢＮ膜生成条件下では配向したｈ－ＢＮ膜が生成する．この違いは，成膜時に受けるイオン衝撃による逆スパッタリングと膜中に生成する圧縮応力に起因すると考えられる．スパッタリング率は結晶方位依存性があり，原子密度の高い結晶面ほどスパッタリングを受けやすい[17]．ｈ－ＢＮの場合，六角網面で原子密度が高く，稜面は原子密度が低い．成膜時に受けるイオン衝撃は，ほぼ基板表面に垂直な方向からと考えられ，基板表面に平行な六角網面は逆スパッタリングを受けやすいが，垂直なときは逆スパッタリングを受けにくく残留しやすい．さらにMcKenzieらが行なったイオン衝撃により発生する応力の理論計算結果は，基板表面に平行な圧縮応力が膜中に生ずることを示す[18]．ｈ－ＢＮの圧縮率にも結晶方位依存性があり，ｃ軸方向が最も圧縮されやすい[12]．このため，基板表面に平行な圧縮応力場では，ｈ－ＢＮ膜の六角網面が基板表面に垂直配向するとき，エネルギー的に最も有利である．

ｈ－ＢＮ膜からｃ－ＢＮ膜への変化については次のように考えられる．上述のMcKenzieらの理論的応力計算の結果では，-15～-65ＶのＶ$_{DC}$値のとき膜中に発生する圧縮応力の大きさは３～５ＧＰａと見積もられている．成膜中の膜面温度は実測不可能であるが，成膜直後の基板ホルダー裏面の温度が約523Ｋであるため[10]，成膜中の膜面温度はそれ以上と推定される．一方，熱力学的データをもとに計算されたＢＮの圧力－温度の相図では，ｃ－ＢＮ相安定領域は温度が低いほど低圧力側になり[12]，圧力３～５ＧＰａ，温度523～723Ｋの領域は，ｃ－ＢＮ相安定領域である．したがってｈ－ＢＮ膜からｃ－ＢＮ膜への変化は，熱力学的にｃ－ＢＮ相安定条件が達成されたとき起こると考えられる．しかも大きな圧縮応力の保持にはある程度の膜厚が必要なため[17]，ｃ－ＢＮ膜生成に成膜時間依存性が生じたものと考えられる．

これまでの考察から，ｃ－ＢＮ膜の生成機構は次のよ

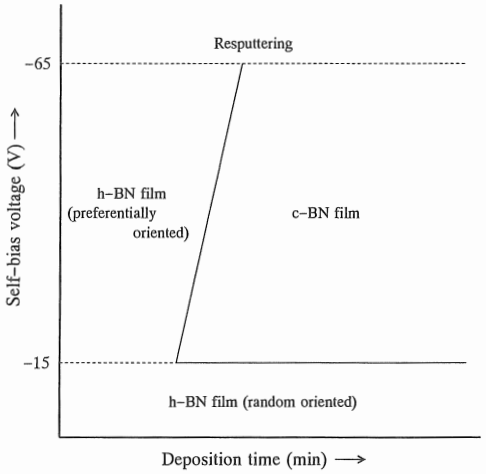


Fig.9 Schematic diagram of the formation process of ion−plated c−BN film.

うに考えられる．すなわち，成膜開始直後にはｈ－ＢＮ膜が生成し，イオン衝撃により膜中に圧縮応力が発生する．その後，熱力学的にｃ－ＢＮ相安定となる大きな圧縮応力を保持可能な膜厚までｈ－ＢＮ膜が成長したときｃ－ＢＮ膜が生成，成長すると考えられる．なおＶ$_{DC}$値が小さいほど短時間でｃ－ＢＮ膜が生成するのは，Ｖ$_{DC}$値が小さいほど成膜速度が大きいため（逆スパッタリングが小さい），より短時間で圧縮応力保持可能な膜厚に達するためと考えられる．また，ｈ－ＢＮ→ｃ－ＢＮへの直接変換には約 8.5GPaの圧力が必要なため[12]，成膜直後に生成したｈ－ＢＮ膜はｃ－ＢＮに変化せず，界面部に残留すると考えられる．

-65ＶのＶ$_{DC}$値で５分間成膜後は，Ｖ$_{DC}$値に無関係にｃ－ＢＮ膜が成長する．ＥＰＭＡ分析の結果では，ｃ－ＢＮ膜生成には８分間の成膜が必要であるが，放射光分析の結果からはｈ－ＢＮ膜の成長時間は約２分と見積もられた．したがって，５分間成膜した膜表面はｃ－ＢＮ膜であると考えられる．ｃ－ＢＮ膜生成後は，その成長にＶ$_{DC}$値依存性がないのは，ｃ－ＢＮ膜のエピタキシャル成長と考えられるが，今のところ確定的な証拠はない．

ｃ－ＢＮ膜と基板の界面に六角網面が基板表面に垂直配向したｈ－ＢＮ膜が存在することは，他のＰＶＤ法で作製したｃ－ＢＮ膜でも報告されている[19-21]．またｃ－ＢＮ膜生成時のｈ－ＢＮ膜の最小厚さが約30nmであることも最近報告されている[22]．したがって，反応性イオンプレーティング法以外のＰＶＤ法でも同様のメカニズムでｃ－ＢＮ膜が生成，成長すると考えられる．

５　結　　論

平行磁界中での熱陰極プラズマを利用した反応性イオンプレーティング法を用い，Ｖ$_{DC}$値や成膜時間を変化させてｃ－ＢＮ膜を作製し，その膜構造について軟Ｘ線分光分析法で調べた．その結果，ｃ－ＢＮ膜とシリコン基板の界面部に厚さ約30nmのｈ－ＢＮ膜の存在が明らかとなった．また，ＤＶ－Ｘα分子軌道計算法によるＢＫＸ線スペクトルの解析から，このｈ－ＢＮ膜の六角網面は基板表面に垂直配向していることが判明した．

六角網面が基板表面に垂直配向したｈ－ＢＮ膜の生成は，イオン衝撃による逆スパッタリング率と膜中に発生する圧縮応力で説明可能である．また，ｈ－ＢＮ膜からｃ－ＢＮ膜への変化は，ｈ－ＢＮ膜中に発生する圧縮応力の大きさから説明できる．

ｃ－ＢＮ膜の生成－成長機構は次のように考えられる．すなわち，成膜初期段階にはｈ－ＢＮ膜が生成し，イオン衝撃により圧縮応力が膜中に発生する．熱力学的にｃ－ＢＮ相安定となる大きさの圧縮応力を保持可能な膜厚までｈ－ＢＮ膜が成長した後，ｃ－ＢＮ膜が生成，成長する．

参 考 文 献

1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, Jpn. J. Appl. Phys., 21, L183(1982).
2) 斉藤秀俊，一ノ瀬幸雄，日本金属学会報，27, 720 (1988).
3) 池田孜，川手剛雄，平井清，真空，12, 968(1989).
4) K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohsone, K. Saitoh, and A. Itoh, Proc. 10th Sympo. on ISIAT'86 Tokyo, (1986), p. 381.
5) M. Murakawa and S. Watanabe, Surf. Coat. Technol., 43/44, 128(1990).
6) 上月秀徳，　元山宗之，日本金属学会誌，56, 572 (1992).
7) 津田統，一木隆範，吉田豊信，まてりあ，33, 1168 (1994).
8) 上月秀徳，元山宗之，Ｘ線分析の進歩，23, 43(1992).
9) 上月秀徳，元山宗之，日本金属学会誌，56, 565(1992).
10) 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, 57(1994).
11) 足立裕彦，量子材料化学入門，三共出版，(1991), p. 24.
12) 遠藤忠，無機材料研究所研究報告書，第27号, (1981), p. 78.
13) 元山宗之，博士論文，(1982), p. 8.
14) A. Mansour, S. E. Schnatterly, and R. D. Carson, Phys. Rev. B, 31, 6521(1985).
15) A. Mansour and S. E. Schnatterly, Phys. Rev. B, 36, 9234(1987).
16) H. Kohzuki, T. Kaneyoshi, M. Motoyama, Y. Kowada, Y. Muramatsu, J. Kawai, and F. Kanamaru, Physica B, 229, 306(1997).
17) 金原粲，スパッタリング現象，東京大学出版会，(1985), p. 5.
18) D. R. McKenzie, W. D. McFall, W. G. Sainty, C. A. Davis, and R. E. Collins, Diamond Relat. Mater., 2, 970 (1993).
19) D. R. McKenzie, D. J. H. Cockayne, D. A. Muller, M. Murakawa, S. Miyake, S. Watanabe, and P. Fallon, J. Appl. Phys., 70, 3007(1991).
20) D. J. Kester, K. S. Ailey, R. F. Davis, and K. L. More, J. Mater. Res., 8, 1213(1993).
21) D. L. Medlin, J. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, P. Rez, M. J. Mills, and K. F. McCarty, J. Appl. Phys., 76, 295(1994).
22) T. Ichiki, S. Amagi, and T. Yoshida, J. Appl. Phys., 79, 4381(1996).

Microstructure and Growth Mechanism of Cubic Boron Nitride Film

Hidenori KOHZUKI, Takahiro KANEYOSHI *1, Muneyuki MOTOYAMA *1, Yoshiyuki KOWADA *2, Akane AGUI *3, Shik SHIN *3, Yasuji MURAMATSU *4, Jun KAWAI *5, and Fumikazu KANAMARU *6

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

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

*2 Hyogo University of Teacher Education,
Shimokume, Yashiro-cho, Kato-gun 673-14, JAPAN

*3 The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo,
Midori-cho, Tanashi-shi 188, JAPAN

*4 NTT Interdisciplinary Research Laboratories,
Midori-cho, Musashino-shi 180, JAPAN

*5 Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University,
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606, JAPAN

*6 The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,
Mihogaoka, Ibaraki-shi 567, JAPAN

Cubic boron nitride (c-BN) films were deposited on silicon substrates by a reactive ion-plating method with a hot cathode plasma discharge in a parallel magnetic field. These c-BN films were characterized by soft x-ray spectroscopy in order to investigate the microstructure and the growth mechanism of the c-BN film. Consequently, it was found that a hexagonal boron nitride (h-BN) film with about 30 nm thickness was present between the c-BN film and the substrate, and that the c-BN film was formed on this h-BN film. It was, furthermore, found that the basal planes of the h-BN crystals in the h-BN film were preferentially oriented perpendicular to the substrate surface, as a result of analysis of the boron K-emission x-ray spectrum measured on the h-BN film with an EPMA, and comparison with the discrete variational Hartree-Fock-Slater molecular orbital calculation. The preferential orientation of the basal plane perpendicular to the substrate surface is attributed to the resputtering of the growing film and the compressive stress generated in the film due to ion bombardment. The formation of the c-BN film on the h-BN film is attributed to the strong compressive stress generated in the h-BN film.

KEY WORDS : Hexagonal boron nitride film, Ion-plating method, Soft x-ray spectroscopy,
Synchrotron radiation analysis, Polarized x-ray emission spectrum,
Discrete variational Hartree-Fock-Slater molecular orbital calculation

兵庫県立工業技術センター研究報告書，No. 7　平成９年版，p. 21-26

反応染料用フィックス剤のカチオン構造の分類

（1997年7月8日　受理）

長谷川　勝，礒野禎三，杉本　太，平瀬龍二

市販の綿－反応染料用フィックス剤（11種）のカチオン構造（アミン型，第４アンモニウム型ならびに，これらの混合型）の分類を行うために，電導度滴定，窒素の元素分析，FT-IR スペクトルを用いて検討した．電導度滴定で弱塩基性を示すアミン型を定量（アミン価-B）し，さらに，ケルダール法により求めた有機体窒素量からアミン価-Bを引いた値を第４アンモニウム型のアミン価（アミン価-A）とする分類法で行った．この取り扱いでは，アミン価-Aには弱塩基性を示さない窒素構造のものの値も含む可能性があることから，FT-IR スペクトルでこの検証を行った．その結果，第４アンモニウム基の定量を直接行っていないことから，本研究の方法では混合型のアミン価-Aの定量性に問題は残るが，カチオン構造の分類には有効性が認められた．

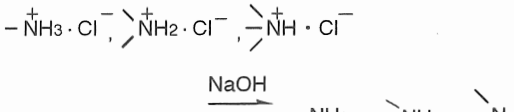
キーワード：反応染料用フィックス剤，電導度滴定，アミン価，アミノ基の種類

1　緒　　言

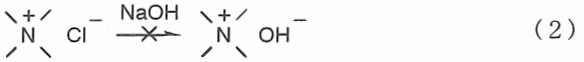
セルロース用フィックス剤は，当初，直接染料の湿潤堅牢度向上を目的として開発されたが，反応染料の隆盛とともに反応染料に応じた特性，効果を示すように改良され，今日に至っている．

綿－反応染料用のフィックス剤は，多数のカチオン構造を有する水溶性高分子で，そのカチオンはアンモニウム構造で構成されている．アミノ基の種類により第１，第２，第３級アミン型および第４アンモニウム型またはこれらの混合型とに分類される．これらのアミノ基の種類とアミン価（単位重量当たりのアミノ基，第４アンモニウム基の数）は，繊維または染色物への吸着速度および平衡吸着率を決定し，繊維または染色物へのフィックス剤の吸着挙動を検討する場合に必要な基礎資料であると考えられるが，これらの関係を調べた報告は見あたらない．

フィックス剤の研究分野で，アミノ基の種類とアミン価を求める統一した分析方法は開発されていない．イオン交換樹脂の分野では，弱塩基性陰イオン交換樹脂中のアミノ基の数は中和滴定で定量できるが，これに対して，強塩基性陰イオン交換樹脂の第４アンモニウム型（Ⅰ型樹脂）の場合は定量できないことが知られている[1, 2]．この挙動が水溶性高分子であるフィックス剤にも適用できるとすると，式(1)に示すようにアミン型は中和滴定で定量できるが，第４アンモニウム型はこの滴定で検出されない（式(2)）．



（1）



（2）

第４アンモニウム型と混合型は，ケルダール法により求めた有機体窒素量の値からアミン型を差し引くことにより定量できると考えられる．しかし，この結果だけでは第１，２，３級アミノ基の分類ができず，また弱塩基性を示さない窒素構造のものは検出されないことから，これらを調べるためにFT-IRスペクトルの結果を併用した．

上記した方法で，市販フィックス剤のカチオン構造の分類を試みた．

繊維工業指導所

2　実　　験

2．1　綿－反応染料用フィックス剤

フィックス剤水溶液は，５社，11種を試料として用いた．その pH，蒸発残量（蒸発温度，105℃），組成を

Table 1 に示す.

試料水溶液のpHは，酸性，アルカリ性（試料ＢとＣ）

Table 1　Commercial dye-fixing agent.

DFA	pH	EA(%)	Composition
A	4	19	cationic polymer compound
B	10	19	polyallylamine type cationic polymer
C	8	50	Polyamine condensation compound
D	4	12	Cationic polymer
E	2	16	Polycationic polymer
F	4	22	Polyamine derivative
G	6	19	Polymer with quaternary ammonium salt
H	6	17	Polycationic compound
I	3	34	Polymer with quaternary ammonium salt
J	2	30	Polymer compound with cation
K	2	30	Polycationic polymer compound

の両者があった．メーカーにより分類法が異なると考えられるが，組成はポリアミン型，ポリカチオン型，第４アンモニウム塩型と表示されている．

２．２　電導度滴定

中和滴定は電導度滴定で，平沼自動滴定装置（COM-550, E-500）を用い白金電極で測定した．100ml容のポリプロピレン製容器に所定量のフィックス剤水溶液を秤取し，これにN/100ＮａＯＨ溶液50mlを加え，N/10ＨＣｌを0.1ml/20secの速度で滴下して滴定曲線を得た．

２．３　有機体窒素量

ケルダール法により行った．

２．４　FT-IRの測定

測定は，日本分光社製（FT/IR-5M）の装置を用い，乾燥（熱風乾燥，80℃，５時間）試料を用いて，ＫＢｒ錠剤法により行った．

２．５　エネルギー分散型Ｘ線マイクロアナライザー（EDS）による元素分析

測定は，フィリップ社製（EDAX）の装置を用い，105℃の温度で乾燥した試料を用いて行った．

３　結　　果

３．１　電導度滴定によるアミン価-Bの定量

滴定曲線はフィックス剤水溶液の性質（pH，アミン型，アミン塩型）により３種類に分類することができた．その結果を以下に示す．

３．１．１　アミン塩型の滴定曲線

Table１中の試料Ａの電導度滴定曲線をFig. １に示す．縦軸はコンダクタンス，横軸はＨＣｌの滴下量(ml)である．Fig. １中のａは，N/100 ＮａＯＨ 溶液50mlにN/10 ＨＣｌを滴下して得られる中和滴定曲線（Ｘ－Ｙ－Ｚ）である．

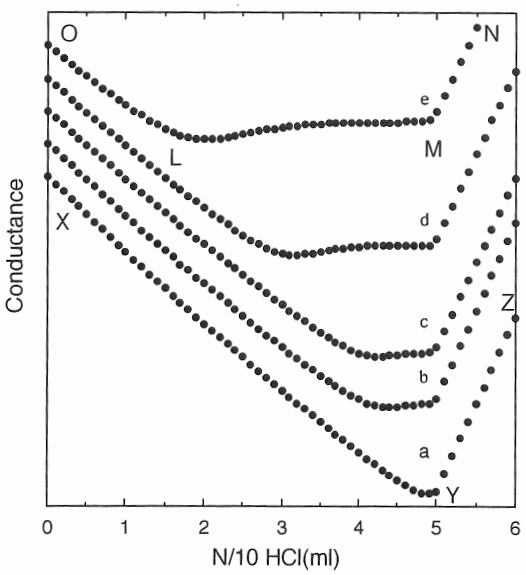


Fig.1　Conductometric titration curves of Sample A. a:0mg, b:4.9mg, c:8.3mg, d:23.5mg, e:36.9mg

Fig. １中のｂ，ｃ，ｄとｅは，試料水溶液Ａを乾燥重量で4.9，8.3，23.5と36.9mgを加えた時の滴定曲線（Ｏ－Ｌ－Ｍ－Ｎ）である．

Ｍ点とＹ点が同じN/10 ＨＣｌ量にあることから，試料ＡのpHは酸性域にあるが，フィックス剤ポリマー以外の中和に関与する酸性物質を含まず，アミノ基はすべて塩の形になっていることがわかる．

試料量とＬ－Ｍに相当するN/10 ＨＣｌの滴下量との関係を調べると，直線関係が認められ，この関係からアミノ基の量（アミン価-B）を求め，結果をTable２に示した．

試料Ａの場合は，12.0%（乾燥試料重量に対する窒素量の百分率）であった．Fig. １と同様の滴定曲線が得られた試料は，Table１に示したＤ，Ｆ，Ｇ，ＨとＩである．上記と同様の取り扱いにより求めたこれらの試料のアミン価-BもTable２に示した．

３．１．２　一部アミン型を持つ試料の滴定曲線

試料ＢのN/10 HClによる滴定曲線をFig. ２に示す．Fig. ２中のａとｂは，乾燥重量で20.4と34.0mgを含む試料である．

Fig. １に示した試料Ａの場合と同様Ｏ－Ｌ－Ｍ－Ｎの滴定曲線が得られたが，N/10 ＨＣｌ５mlを越えた位置にＭ点のあることが相違している．

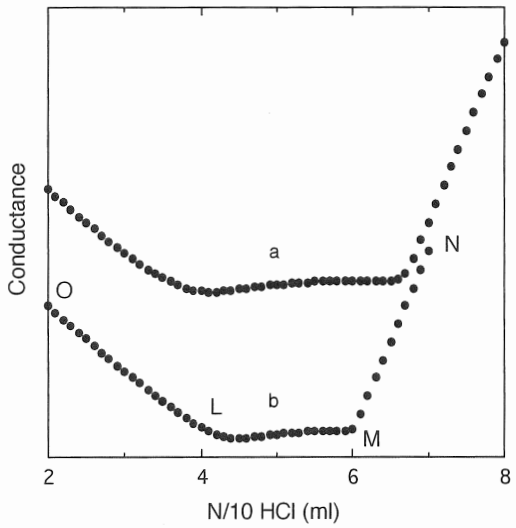


Fig.2 Conductometric titration curves of Sample B. a:34.0mg, b:20.4mg

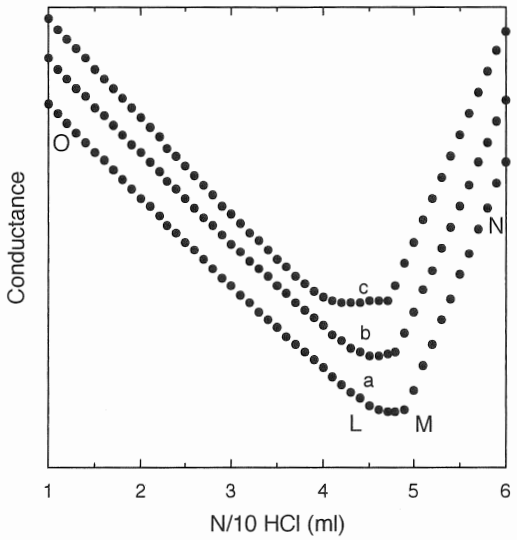


Fig.3 Conductometric titration curves of Sample K. a:39.4mg, b:111.9mg, c:171.9mg

この結果は，アミン塩型とアミン型が共存している系と考えられるが，アミン以外の弱塩基性物質が試料中に含まれていてもM点は5mlを越える．試料BはpHが10程度のアルカリ性で，NH_3臭があった．もし，NH_3が緩衝溶液として用いられているとすると，NH_4Clの存在も考慮しなければならない．

N/10NaOHを試料に加えず，直接N/10 HClで滴定してアミン価-Bを求めると，アミン型＋NH_3量が求められ，その値は6.8%であった．Fig. 2から求めたアミン価-B（10.8%）から6.8%を差し引いた値は，アミン塩型＋NH_4Cl量に相当する．

試料Bを直接NaOH水溶液中で水蒸気蒸留して求めた有機体窒素量は1.1%であり，これはNH_3＋NH_4Cl量に相当する．

試料Cも，Fig. 2と同様の電導度曲線が得られたが，NaOH水溶液中で直接水蒸気蒸留して求めた有機体窒素量（0.06%）と中和滴定で求めた値が（0.1%）ほぼ等しかったことから，この場合はアミン型は存在しないと考えられる．

3．1．3　強酸性を示す試料の滴定曲線

試料E，JとKの電導度曲線は，N/10 HCl 5ml以下の位置に変曲点のある曲線であった．Fig. 3に試料Kの電導度滴定曲線O－L－M－Nを示す．

試料濃度が高くなるほどフラット部分L－Mが長くなり，M点は低HCl側にシフトする．この結果は，E，JとKの試料水溶液はすべて強酸性であることから，この酸が添加したNaOHの一部を消費していると考えると説明できる．

Table 2に試料E，JとKのアミン価-Bの値を示した．

3．2　アミン価-Bと有機体窒素量との関係

Table 2に電導度滴定から求めた各フィックス剤のアミン価-Bとケルダール法により求めた有機体窒素量を示す．Table 2には，用いた各フィックス剤の乾燥物をEDSで調べた元素分析の結果も併せて示した．

Table 2　Analyses of DFA.

DFA	Amine value -B(%)	Organic N (%)	Element (EDS)
A	12.0	11.9	Cl(S)
B	10.8*	10.6(1.1)	Cl(Na)
C	5.2(0.1)	10.1(0.06)	Cl
D	5.0	13.2	Cl, S
E	4.8	8.7	Cl
F	2.1	6.6	Cl
G	1.4	8.5	Cl(S)
H	1.1	5.7	S
I	1.0	9.7	Cl(Na, S)
J	0.4	6.4	Cl
K	0.1	6.2	Cl(Na, S)

* ($-NH_2$+NH_3 6.8, $-NH_2\cdot HCl$+NH_4Cl 4.0)

アミン価-Bと有機体窒素量との関係では，試料AとBはほぼ一致しているが，他の試料は有機体窒素量に相当するアミン価-Bを示さない．有機体窒素量とアミン価-Bとの差（アミン価-A）は，弱塩基性を示さない窒素構造のものである．

アンモニウム基，第4アンモニウム基の対イオンを調べる目的で，EDSによる元素分析を行った．検出された

元素は，塩素，イオウ，ナトリウムである．Table２の括弧内の元素は，非常にピーク強度の弱い元素を示す．試料Ｈではイオウだけが検出されたが，他の試料ではすべて塩素が検出された．試料Ｄについては，塩素とイオウの強度比は10：７であった．イオウについては，フィックス剤ポリマーの構成成分（二酸化イオウ共重合体），合成時の残存物，硫酸塩（対イオン）からの由来が考えられる．

この結果から，対イオンとしては塩素が多いと推定されるが，より詳細な検討が必要である．

３．３　FT-IRスペクトルによるカチオン構造の分類

電導度滴定の結果から，Ｂの試料（アミン型とアミン塩型の混合型）を除くと，今回用いたフィックス剤はアミン塩型であった．これらの試料をＮａＯＨでアミン型に戻し，両者のFT-IRスペクトルを比較した．試料ＢについてはＨＣｌ処理も行い，その結果をTable３に示した．

Table 3　FT-IR spectra of DFA.

DFA	$-NH_3^+$ 3000	$-NH_2^+$, $-NH^+$ 2750, 2450	R_4N^+ 900～1000	RNH_2, R_2NH 1500～1600
A	○	×	995(w)	1560
B	○	×	995(w)	1560
C	×	○	915, 950, 990(m)	×
D	○	○	910, 960, 990(w)	1540
E	○	○	940, 960, 990(m)	1520
F	○	○	940, 960, 990(s)	1520
G	×	○	950, 960(m)	×
H	×	○	950(m)	1560
I	×	○	940, 960, 990(s)	1520
J	×	×	940, 960, 990(s)	×
K	×	×	940, 960, 990(s)	×

○ : absorption　× : no absorption
s : strong　m : medium　w : weak

ＮａＯＨ，ＨＣｌ処理は，アミン塩型またはアミン型相当量よりも幾分過剰のN/10ＮａＯＨまたはＨＣｌ溶液を乾燥（80℃）試料に添加し，その後80℃の温度で水分を揮散させて行った．

アミノ基とこの塩のＮ-Ｈ伸縮振動に基づく3300～3400cm^{-1}の吸収は，水分に基づくブロードな吸収と重なるため識別に用いることは困難な場合が多かった．

有効な吸収としては，NH_3^+（3000cm^{-1}）とNH_2^+またはNH^+（2750と2450cm^{-1}前後）である．さらに，ＮａＯＨ処理によるこれらの吸収の消失と，消失に伴って出現するＮ-Ｈの変角振動に基づく吸収（1500～1600cm^{-1}）を調べた．

第４アンモニウム基には有効な特性吸収がないが，900～1000cm^{-1}の領域に数本の吸収強度の強い，Ｃ-Ｎに基づく吸収が現れる場合がある[3]ことから，この領域についても調べた．この領域の吸収は第１，２，３級アミノ基の場合にもあるが，吸収強度は第４アンモニウム基に比べて弱い．今回の取り扱いでは，940～960cm^{-1}に吸収があり，さらに比較的吸収強度の強い場合（Table３中m，sで示した）を第４アンモニウム基の存在とした．

NH_3^+の吸収が認められたのは，Ａ，Ｂ，Ｄ，ＥとＦの試料である．ＡとＢの試料は，NH_2^+，NH^+の吸収がないことから，第１級アミノ基の構造であると考えられる．

900～1000cm^{-1}の領域には，995cm^{-1}の強度の非常に弱い吸収が認められたが，アミン価-Bと有機体窒素量とがほぼ一致することから，この吸収はR_4N^+に基づく吸収ではないと考えられる．Ｄ，ＥとＦの試料は，第１級アミノ基と第２または３級アミノ基の存在が認められた．これらの試料の900～1000cm^{-1}の領域の吸収は，ＥとＦの場合は強度が強くR_4N^+があると認められたが，Ｄの場合は非常に強度が弱くR_4N^+があるとは考えにくい．Ｄのスペクトルには1660と1615cm^{-1}に吸収が認められた．これらは，ジシアンジアミドとジエチレントリアミンなどとの重縮合物（ポリアミン系樹脂）に特徴的に求められ，1660cm^{-1}の吸収はグアニジン基に基づく吸収と考えられる．ポリアクリルアミドのアミド基もこれらの位置に吸収があるが，有機体窒素量の多さから（Table ２）ポリアミン系樹脂の吸収と考えた方が妥当であると考えられる．ポリアミン系樹脂の場合には，アミド構造と同様[4]，塩酸塩を形成しない窒素構造があると考えられる．

Ｃの試料は，NH_2^+，NH^+の吸収があり，ＮａＯＨ処理で1500～1600cm^{-1}の領域に新たな吸収が現れないが，2800cm^{-1}前後に-Ｎ(ＣＨ$_3$)$_2$に基づく吸収が現れることから，アミン価-Bを示すアミノ基の構造は第３級アミノ基で，また，弱塩基性を示さない構造はR_4N^+であると考えられる．

Ｇ，Ｈ，Ｉ，ＪとＫの試料にはNH_3^+の吸収がなく，Ｇ，ＨとＩにはNH_2^+，NH^+の吸収があるが，ＪとＫにはない．ＮａＯＨ処理でＨとＩの試料は，1500～1600cm^{-1}の領域に新たな吸収が現れて来る．これらの結果から，アミノ基の構造は，Ｇが第３級アミノ基で，ＨとＩが第２級アミノ基である．これらの試料の弱塩基性を示さない構造は，R_4N^+基であると考えられる．Ｈの試料は，他と異なり対イオンはSO_4^{2-}などが推定されるが（Table２），スペクトル的にも他の試料と異なり，1720cm^{-1}に吸収が認められたことから，エステル基に第４アンモニウム基を持つポリアクリル酸エステ

ル系の構造が考えられる．

ＪとＫの試料については，ほとんどすべてがR_4N^+基であるため，他の構造がスペクトルに現れなかったと考えられる．

４　考　　察

４．１　市販フィックス剤のアミノ基の種類とアミン価

第４アンモニウム型は弱塩基性を示さないと言う仮定の下に，市販フィックス剤のカチオン構造の分類とその定量を行った．その結果をTable４に示す．

試料ＡとＢは有機体窒素量とアミン価-Bがほぼ一致し，FT-IR スペクトルは類似していた．試料Ｂについては，フィックス剤ポリマーの化学構造（ポリアリルアミン型）が示されている．この構造は，第１級アミン型であり，Table４の結果は正しいと考えられる．

Table 4　Amine value of commercial DFA.

	Amine value (%)					
	B					A
DFA	NH_2	NH_3^+	NH_2^+	NH^+	R_4N^+	undetermined
A	−	12.0	−	−	−	
B	*6.8	*4.0	−	−	−	
C	−	−	−	5.2	4.9	
D	−		5.0		−	8.2
E	−		4.8		3.9	
F	−		2.1		4.5	
G	−	−	−	1.4	7.1	
H	−	−	1.1	−	4.6	
I	−	−	1.0	−	8.7	
J	−	−	−	−	6.1	0.3
K	−	−	−	−	6.0	0.2

*　NH_3+NH_4Cl(1.1%)

試料ＪとＫについては，FT-IRスペクトルが類似していることから同一構造のものであると考えられる．アミン価-Bは非常に小さく，900～1000cm^{-1}の吸収が非常に大きく現れていることから，有機体窒素量はすべて第４アンモニウム型であると考えられる．この結果は，強塩基性陰イオン交換樹脂（Ｉ型樹脂）のイオン交換容量が中和滴定で測定できない現象と一致し，フィックス剤の第４アンモニウム型も中和滴定は検出されないという仮定が成立すると考えられる．この現象は，Table２に示した EDSによる分析結果から，試料ＪとＫの第４アンモニウムの対イオンは塩素イオンであると考えられるが，この塩素イオンが水酸化物イオンとイオン交換しないためと考えられる[1]．

試料Ｃ，Ｅ，Ｆ，Ｇ，ＨとＩは混合型である．混合型については，今回の取り扱いでは塩酸塩を形成しない窒素構造を考慮していないことから，混合型のR_4N^+基の数値の精度は良くないと考えられる．

４．２　市販フィックス剤のカチオン構造の傾向

反応染料を固着させる機構が，染料の水溶性を高めるために導入されている置換基-SO_3Naとフィックス剤カチオンとのコンプレックス生成による不溶化と考えると，染料に吸着するフィックス剤のカチオン構造に対する最適構造があると考えて実験を行ったが，Table４の結果ではアミン型，第４アンモニウム型，混合型があり，これに対する傾向が認められなかった．この結果は，使用目的（洗濯堅牢度，耐塩素堅牢度，耐光堅牢度など）とフィックス剤使用後の後加工を考慮することなく，綿－反応染料用のフィックス剤に限定して試料を集めたためと考えられる．さらに，染料の移動がフィックス剤ポリマーの被覆効果により達成されているため，アミノ基の種類は余り大きく関係しないとも考えられる．

フィックス剤処理後の染色物の加工にマーセライズ加工と呼ばれる濃アルカリ処理があるが，第４アンモニウム型の場合，今回行った実験結果から，水酸化物イオンに対しては非常に安定であることがわかった．

このように市販フィックス剤のアミノ基の種類とアミン価が明らかになったので，この結果を今後の繊維または染色物への吸着挙動の検討に活用したいと考えている．

本研究を行うに当たり，有機体窒素量の測定を快くお引き受け頂いた，皮革工業指導所の有馬純治氏に感謝いたします．

参 考 文 献

1)化学大辞典編集委員会，“化学大辞典２”，共立出版，(1963), p. 836.
2)R. R. Benerito, B. B. Woodward, J. D. Guthrie, Anal. Chem., 37, 1693(1965).
3)北原文雄，早野茂夫，原一郎，“界面活性剤の分析と試験法”講談社，(1992), p. 264.
4)社団法人日本分析化学会高分子分析研究懇談会，“新版高分子分析ハンドブック”紀伊國屋書店，(1995), p. 704.

The Classification of Cationic-structure of Dye-fixing Agent for Reactive Dyes

Masaru HASEGAWA, Teizo ISONO, Futoshi SUGIMOTO and Ryuji HIRASE

Technical Center for Fiber,
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research
Uenodan, Nomura-cho, Nishiwaki, 677, JAPAN

The method of classification of cationic-structure(amine salt, quaternary ammonium salt and these mixing type) for commercially-available dye-fixing agent used with cotton-reactive dyes was investigated. Amine salt type (amine value-B) was quantitatively obtained by conductmetric titration, and quaternary ammonium type (amine value-A) was estimated by subtracting amine value-B from organic nitrogen determined by Kjeldahl method. Since nitrogen structure which did not indicate weak base was contained in amine value-A , the appropriateness of this value was checked by FT-IR spectra.

In these method, it was found that cationic structure could be successfully classified. But the precision of amine value-A in mixing type was doubtful because quaternary ammonium salt was not directly analyzed.

KEY WORDS : Die-fixing agents, Conductmetric titration, Amine value, Type of amino groupe

2．研 究 ノ ー ト

兵庫県立工業技術センター研究報告書，NO.7　平成９年版，p.27～28

微生物によるセルロースの分解に関する研究

（1997年6月30日　受理）

宮本知左子，井上守正，藤村　庄，尾野凱生

キーワード：セルロース資化，*Cellulomonas fimi*，セルロース分解率，生成有機酸量

1　緒　　言

有機物などを含む生活雑排水の排水処理では繊維質などの天然高分子物質の分解が処理の律速となっている．また，農産廃棄物や食品加工廃棄物等繊維質を多量に含む有機性廃棄物は現在ほとんどが最終的に焼却処分され[1]，排出された二酸化炭素は地球温暖化の原因ともなっている．これらバイオマスを有効利用するために微生物によるエネルギー等への変換が考えられる．本研究ではこの繊維質すなわちセルロースをクリーンエネルギーへ変換することを考慮して，まず，細菌によるセルロースの微生物分解について検討した．

2　実験方法

2．1　使用菌株と培養条件

セルロース資化実験には通性嫌気性細菌*Cellulomonas fimi* JCM1341（*C. fimi*と略記）を，pH低下防止実験には上記菌株と光合成細菌*Rhodobacter sphaeroides* IFO12203（*R. sphaeroides*と略記）を用いた．これらを，単一炭素源として濾紙（Whatman No. 1）又はアビセルを0.5%含む最小培地［１mM $(NH_4)_2SO_4$ 75mM HEPES緩衝液(pH7.5)，9.6mM リン酸緩衝液(pH6.8)，６mM $NaHCO_3$，0.8mM $MgSO_4 \cdot 7H_2O$，0.51mM $CaCl_2 \cdot 2H_2O$，40μM $FeSO_4 \cdot 7H_2O$，45μM H_3BO_3，9.4μM $MnSO_4 \cdot H_2O$，3.1μM $NaMoO_4 \cdot 2H_2O$，2.1μM $CoCl_2 \cdot 6H_2O$，0.83μM $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$，0.16μM $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$，8.1μM ニコチン酸，2.9μM チアミン塩酸塩，0.06μM ビオチン，0.13mM L-メチオニン，98μM L-トリプトファン，47μM L-ヒスチジン塩酸塩一水和物］を用いて静置培養した．前培養では上記培地10mlを試験管にて30℃で約１週間培養し，本培養では，ルー瓶を用いて上記培地500mlへ前培養液を1%植菌し30℃で培養した．*R. sphaeroides*培養時には100Wの白熱電球を光源として用いた．また，アビセルを炭素源とした培地のpHを測定した．

2．2　菌体数，セルロース分解率，有機酸量の測定

菌体数は栄養培地（１% 肉エキス，１% ペプトン，0.5% NaCl，２% 寒天）を用いてコロニーカウント法により測定した．セルロース分解率はサンプリングした培養液５mlを遠心分離し，その固形残査の乾燥重量を測定することにより算出した．生成有機酸量はダイオネクス社イオンクロマトグラフにより，Ion Pac ICE-ASIカラムを用いて電気伝導度検出器により測定した．溶離液は1.0mM オクタンスルホン酸を流量1.0ml/minで使用した．

3　結果と考察

*C. fimi*をアビセル又は濾紙を単一炭素源とする最小培地により培養を行った．その時の増殖曲線をFig. １に示す．どちらも約１週間で3×10^9/mlの定常状態に達したが，アビセルの方に若干の生育の遅れが見られた．また，この時のセルロースの分解曲線をFig. ２に示す．この場合でも全体的にアビセルの方に遅れが見られた．こ

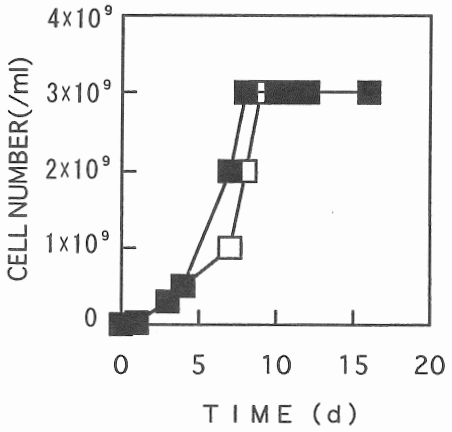


Fig.1　Growth curve of *C. fimi*.
(□:avicel, ■:filter paper)

開発部

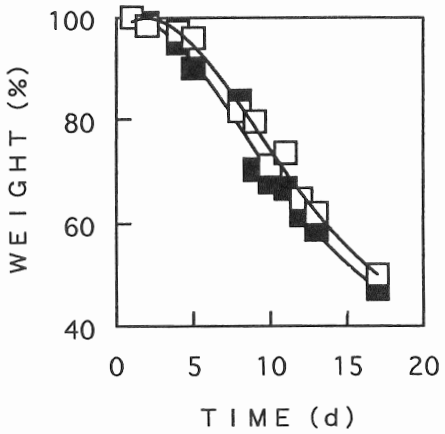


Fig.2 Degradation rate of cellulose. (□:avicel, ■:filter paper)

れは，アビセルの方が濾紙より結晶度が高く，分解されにくいためと思われる．

更に，Fig. 3に示すように，培養時間と共にpHの低下が見られた．使用した培地にはpHの変動を抑えるために75mM HEPES緩衝液を添加したにも拘わらず，約３週間でpH6. 2まで低下した．そこで，培養液中の有機酸を分析した．その結果をFig. 4，５に示す．pHの低下が見られた４日目ごろより有機酸の蓄積が見られ，約15日後には蟻酸，酢酸の濃度が濾紙，アビセルともに約500ppmに，グリコール酸は濾紙で約1000ppm，アビセルで約500ppmに達した．これらのことにより，*C. fimi*は pHが低下するほど有機酸を蓄積することがわかった．

そこで，有機酸を資化する光合成細菌*R. sphaeroides*との混合培養を行った．混合培養ではpHの低下が抑えられ，約３週間後でもpH7. 2を保っていた（Fig. 3）．また，この*R. sphaeroides*との培養では水素の生産が見られ，セルロースからの水素生産の可能性が見いだされた．しかし，今回は水素生産に関しては定量的に扱っていな

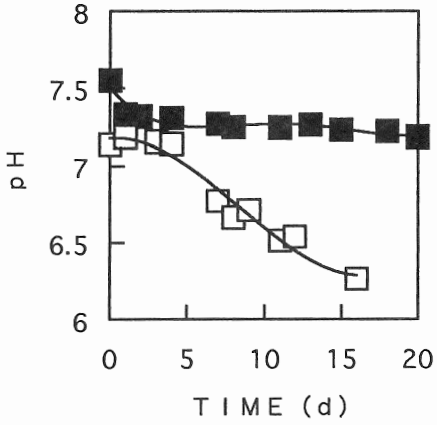


Fig.3 pH change with pure culture of *C. fimi* and coculture of *C. fimi* and *R. sphaeroides* (avicel). (□:pure culture, ■:coculture)

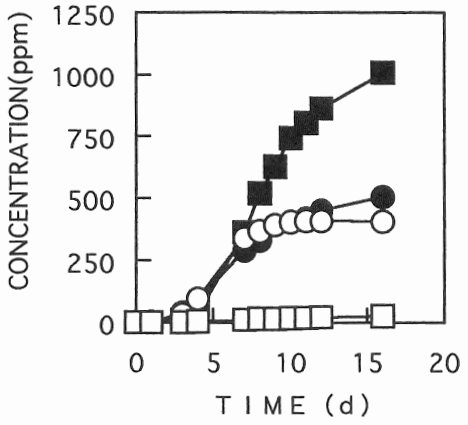


Fig.4 Accumulation of organic acids (filter paper). (□:malic acid, ■:glycolic acid, ○:formic acid, ●:acetic acid)

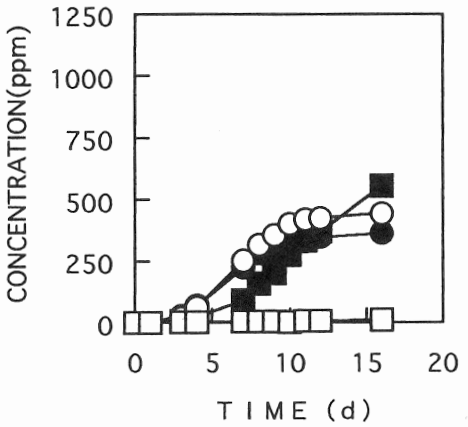


Fig.5 Accumulation of organic acids (avicel). (□:malic acid, ■:glycolic acid, ○:formic acid, ●:acetic acid)

いため，更なる検討が必要である．

4 結　論

排水中に含まれる有機物や，有機性廃棄物等バイオマスの有効利用のために，第一段階としてセルロースの微生物分解を検討した．通性嫌気性菌*C. fimi*を用いて濾紙，アビセル等セルロースを含む培地により培養を行ったところ，15日で約50%の分解が見られた．細菌の増殖，セルロースの分解率もともに結晶度の高いアビセルに遅れが見られた．また，有機酸の生産のために培養時間とともにpHの低下が見られたが，有機酸を資化する光合成細菌*R. sphaeroides*と混合培養することでpHの低下が抑えられた．

参 考 文 献

1)矢田美恵子，川口博子，佐々木健，“廃棄物のバイオコンバージョン”，地人書館，(1996), p. 2.

兵庫県立工業技術センター研究報告書, No.7 平成 9 年版, p.29~30

パラメータ自動調整による非線形剛体運動系の軌道制御

(1997年6月30日 受理)

安東隆志

キーワード：非線形補償, 適応制御, 自動調整, 磁気浮上

1 緒　言

一般に，高速かつ高精度な運動制御をおこなうためには，フィードフォワード制御が最も効果的である．そのため，学習によるフィードフォワード制御による制御手法が手巣案されている[1, 2]．しかし，これまでの研究では逆システムの獲得と非線形補償を一つの処理系でおこなっているため，処理装置にかかる負担が大きい．

そこで，本研究では処理系を分散し，運動系の非線形モデル獲得と線形化によるフィードフォワード制御手法を提案する．また，この手法を磁気浮上による剛体運動系に適用し，提案する手法の有効性を示す．

2 非線形制御系の定式化

Fig. 1に示すように,平面内において電磁石の吸引力を用いて剛体の位置を精密に制御する問題を考える．この剛体運動系の運動方程式は次式となる．

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{y}} = \mathbf{L}(\mathbf{y})\mathbf{f} \tag{1}$$

ここに，$\mathbf{M}$(3×3の実行列)は慣性行列であり，次式で表す．

$$\mathbf{M} = m\begin{bmatrix} 0.5 & 0.5 & 0 \\ \frac{0.5I_z}{ml_Sl_M} & -\frac{0.5I_z}{ml_Sl_M} & 0 \\ -0.5 & 0.5 & 1 \end{bmatrix} \tag{2}$$

ここに，mは剛体の質量，I_Zは慣性モーメントである．また，$\mathbf{L}$(3×3の実行列)はアクチュエータの配置によって決まる行列であり，次式で表す．

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1+\frac{y_G}{l_M} & 1+\frac{y_G}{l_M} & 1+\frac{x_G}{l_M} \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{3}$$

$\mathbf{y} = [y_1\ y_2\ y_3]^T$(3次の実列ベクトル)はセンサによって検出される変位である．$\mathbf{f}$(3次の実列ベクトル)は剛体を運動させる力であり，ギャップに依存する不確定な非線形特性を持つので次式となる．

生産技術部

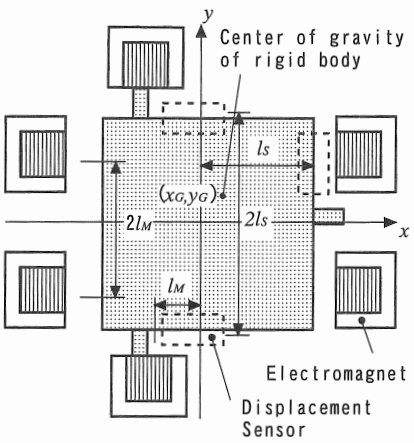


Fig.1 Schematic illustration of the apparatus.

$$\mathbf{f} = \mathbf{K}(\mathbf{y})\mathbf{v} + \mathbf{f}_D(\mathbf{y}) \tag{4}$$

ここに，$\mathbf{K}(\mathbf{y}) = \mathrm{diag}\{k_1(y_1), k_2(y_2), k_3(y_3)\}$(3×3の実行列)は駆動素子の変位に依存する係数，$\mathbf{v}$(3次の実列ベクトル)は制御入力，$\mathbf{f}_D(\mathbf{y})$(3次の実列ベクトル)は外乱でありそれぞれ不確定な非線形因子となる．この運動方程式に対し，物体を運動させるフィードバック制御則を次式で与える．

$$\mathbf{v} = -\mathbf{K}_D\dot{\mathbf{y}} - \mathbf{K}_P(\mathbf{y} - \mathbf{u} + \mathbf{u}_B) \tag{5}$$

ここに，$\mathbf{K}_P = \mathrm{diag}\{k_{P1}, k_{P2}, k_{P3}\}$(3×3の実行列)，$\mathbf{K}_D = \mathrm{diag}\{k_{D1}, k_{D2}, k_{D3}\}$(3×3の実行列)はそれぞれ比例ゲイン，微分ゲイン，$\mathbf{u}$(3次の実列ベクトル)は運動系への入力，$\mathbf{u}_B$(3次の実列ベクトル)は$\mathbf{f}_D$を補償するためのバイアス入力である．式 (4) に式 (5) を代入することにより，未知のパラメータを含む非線形制御系：

$$\mathbf{L}(\mathbf{y})^{-1}\mathbf{M}\ddot{\mathbf{y}} + \mathbf{K}_D\mathbf{K}(\mathbf{y})\dot{\mathbf{y}} + \mathbf{K}_P\mathbf{K}(\mathbf{y})(\mathbf{y} - \mathbf{u}) = \mathbf{f}_D(\mathbf{y}) - \mathbf{K}_P\mathbf{K}(\mathbf{y})\mathbf{u}_B \tag{6}$$

が構成される．この制御系は不確定な非線形系となっており,特に不確定な外乱は大きく変動する．したがって,こ

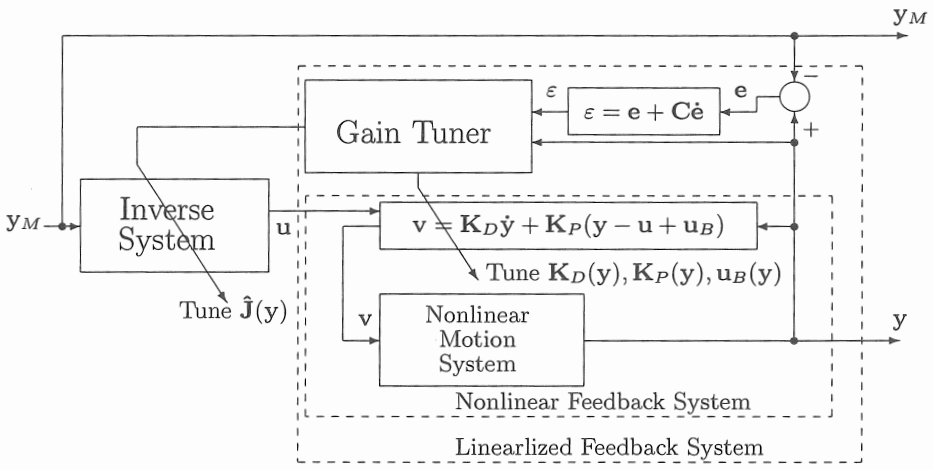


Fig.2 Block diagram of the control structure.

の不確定な外乱を推定すると同時に除去することが正確な位置決めに要求される．この制御系に対し，入力

$$\mathbf{u} = \mathbf{B}^{-1}(\hat{\mathbf{L}}(\mathbf{y})^{-1}\hat{\mathbf{M}}\ddot{\mathbf{y}}_M + \mathbf{A}\dot{\mathbf{y}}_M + \mathbf{B}\mathbf{y}_M) \qquad (7)$$

を与える．ここに,$\hat{\mathbf{M}}$(3×3の実行列)，$\hat{\mathbf{L}}(\mathbf{y})$(3×3の実行列)はそれぞれ$\mathbf{M}$，$\mathbf{L}(\mathbf{y})$を推定する行列,$\mathbf{y}_M$(3次の実列ベクトル)は目標軌道であり，$\mathbf{A} = \mathrm{diag}\{a_1\ a_2\ a_3\}$(3×3の実行列)，$\mathbf{B} = \mathrm{diag}\{b_1\ b_2\ b_3\}$(3×3の実行列)は式(7)が安定となるように選ぶ．この入力は,線形系の逆システムとなっており,制御系(6)をこの線形系に一致させることができる．

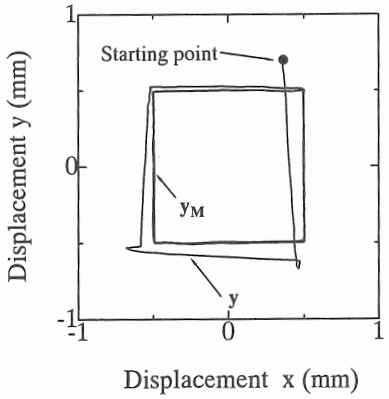


Fig.3 Result of experiment.

3 制御構造

提案する制御構造は，Fig. 2のようにブロック図として示すことができる．このブロック図が示すように，得られた制御構造は主としてフィードバック系，ゲイン調整系，逆システムの３つのブロックから成り立っている．フィードバック系は運動系を安定化し，ゲイン調整系は非線形モデルを獲得すると同時に，獲得したモデルを用いて非線形フィードバック系の線形化をおこなう．そしてゲイン調整によって線形化されたフィードバック系に対し，剛体の持つ慣性パラメータを推定することで逆システムを構成し，フィードフォワード制御をおこなっている．この制御構造ではフィドバック系と調整系を独立に構成することにより，処理系を分散することが可能である．

4 磁気浮上系での軌道追従実験

未知の非線形性を持つ磁気浮上式位置決め機構において,剛体とみなされる浮上テーブルの軌道追従実験をおこなった結果をFig. 3に示す．目標軌道は１辺が1.0mmで,中心が座標原点に一致する正方形とした．始めはパラメータが未知であるため,テーブルの軌道は目標軌道から大きくずれているが,やがてプラント軌道は目標軌道に漸近的に一致し,以後テーブルの運動軌道は目標軌道に追従する．これはパラメータが推定されると同時に自動調整が有効に働いていることを示している．

5 結 言

本研究は，運動系の非線形モデル獲得と線形化によるフィードフォワード制御手法を提案した．また,磁気浮上系での軌道追従実験を行い,良好な結果を得ることができた．以上の結果から，本手法が剛体運動系の制御に有効であると結論できる．

参考文献

1)辻純一, 計測自制御学会論文集, 30(1994), p.295.
2)M.Kemal and Kumpati S.Narendra, The International Journal of Robotics Research, 15(1996), p.592.

兵庫県立工業技術センター研究報告書，No. 7　平成９年版，p. 31～32

亜臨界水処理によるコラーゲンの加水分解挙動

（1997年6月30日受理）

原田　修，隅田　卓，有馬純治，杉田正見

キーワード：超臨界水，亜臨界水，コラーゲン，タンパク質，ペプチド，アミノ酸，加水分解

1　緒　　言

皮革産業から排出されるシェービング屑，革屑および一般家庭から廃棄される革製品は，一般にクロムを含有しているため埋め立てや焼却処分するには大きな障害となっている．最近，廃棄されたペット（ＰＥＴ）ボトル等の資源再利用に超臨界流体処理法が注目されている．これは，超臨界状態の流体の高活性な反応性を利用したもので，ＰＥＴの場合には超臨界メタノールを利用して原料のテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールに分解することができる[1]．超臨界水（臨界点：373.99℃，217.6atm）を利用した分解では，セルロースやプラスチックに関していくつか報告がある[2]．水は温度を上げることによってイオン積が増大し，水自体が酸触媒としての効果を持つ．反応は極めて短時間で進み，さらに反応溶媒は水だけでよいことから環境に優しいプロセスの構築が期待される．

蛋白質を超臨界水及び亜臨界水（臨界点よりやや低い温度領域）を用いて加水分解した研究例は見あたらないが，この方法を用いて革は簡単に加水分解され，解離したクロムの回収も容易になり，上記した皮革副廃物を処理できると考えられる．また，加水分解物からはペプチド，アミノ酸が回収でき，皮革副廃物の付加価値の高い利用の途が開ける．そこで，本報告では革の亜臨界水処理の基礎的な知見を得るためにコラーゲンの亜臨界水での加水分解挙動を検討した．

2　実験方法

2．1　亜臨界水処理

反応容器は（株）東洋高圧製の高温耐圧容器（450℃，45.6MP）を用い，内容積は50mlで熱電対挿入管，圧力計，安全弁及びニードルバルブを装備している．コラーゲンは（株）高研製不溶性牛コラーゲンまたはアセトン脱脂牛コラーゲンを用いた．コラーゲンの亜臨界水処理は，所定量のコラーゲン及び蒸留水を反応容器に投入した後，容器を密閉して，600℃に調整した電気炉に入れて行った．所定温度に達した後，電気炉から容器を取り出して冷風で室温まで冷却した．この方法では反応容器内部温度が300℃に達するのに約１時間要した．生成物中に黒色の油状成分（チャー）が認められた場合はジクロロメタンで溶媒抽出して分離した．チャーを除いた生成物（以後加水分解物とする）およびチャーは凍結乾燥した後重量を測定し収率を求めた．

2．2　加水分解物の分析

加水分解物の分子量はＧＰＣ測定装置（東ソー（株）製ＵＶ検出器：ＵＶ8020，ポンプ：CCPS）により分析した．カラムはファルマシア製Superdex200HR10/30（10×300 mm）で分析条件は流速0.75ml/min，溶媒0.2Mリン酸ナトリウム（pH6.8），カラム温度40℃である．逆相ＨＰＬＣ（RP-HPLC）は，カラムとしてウォーターズ社製μBONDASPHERE（3.9×150 mm），溶離液としてＡ液は0.1％トリフルオロ酢酸（ＴＦＡ）水溶液及びＢ液は0.1％ＴＦＡを含む80％アセトニトリル水溶液を用いた．グラジエントは流速1.0ml/minでＢ液の体積分率を０％から50％へ30分かけて直線的に変化させることにより行った．溶出物はフォトダイオードアレイにより検出した．

3　結果と考察

3．1　亜臨界水処理による加水分解挙動

Fig. 1に亜臨界水処理により得られた加水分解物の収率の結果（コラーゲン 0.5g，水 5mlの系）を示す．250℃を超える処理温度では加水分解物の収率が急激に減少し，発生ガスによる残圧が認められたことからペプチド，アミノ酸以外の揮発性の生成物に転化したと考えられる．Fig. 2には収率に及ぼす仕込み比（コラーゲン(g)/水(ml)）の影響（温度 300℃，コラーゲン 0.5～9.5g，水 5～15mlの系）を示した．図中のTotal は加水分解物とチャーの和である．チャーは仕込み比が大きいほど，またここでは示していないが処理温度が高くなるほど収率は高くなった．容器内部の溶液の状態は亜臨界状態の激しい分子運動をしており，溶質濃度が高くな

皮革工業指導所

るに従って溶質分子同士衝突する頻度も高くなり，高温であるためラジカルの発生も考えられ，チャーのような加水分解物以外の生成物が増加したと考えられる．但し，反応容器の体積に比べ水量が少なすぎると（5mlの系），他の系に比べ加水分解物が減少している．これは，水分子が溶質分子を囲んで熱分解反応を抑制するが，5mlの系ではその十分な水量が存在しなかったためと推察される．

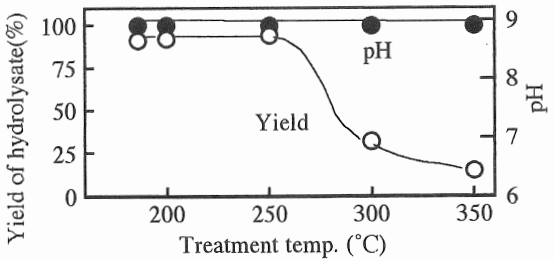


Fig.1 Yield and pH of hydrolysate.

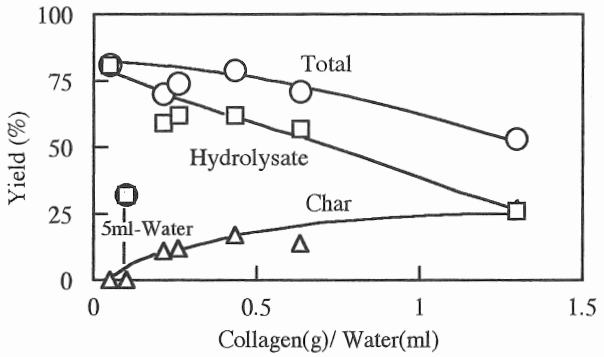


Fig.2 Effect of the ratio of collagen to water on the yield at 300 ℃.

3．2 加水分解物の性状

加水分解物のGPC曲線をFig. 3に示す．250℃を超える亜臨界水処理では加水分解物の分子量はコラーゲン領域（300kDa）ではなく，ペプチド，アミノ酸等の低分子領域にある．つまり，250℃以上の処理温度でペプチド結合は効率良く加水分解されることがわかる．加水分解される位置は現段階では特定できないが，多くの種類のペプチドが生成されたと考えられる．その確認のために，250℃で亜臨界水処理した加水分解物をRP-HPLCで分析し，その結果をFig. 4に示す．RP-HPLCでは溶出時間が増すにつれて疎水性の強い加水分解物が溶出される．フォトダイオードアレイでの検出はペプチド結合に基づく210nmとペプチド結合にほとんど影響されない265nmにおける吸光度により行った．図の210nmの吸収では約30のピークがあり，種々のペプチドが存在していることが分かる．コラーゲンは芳香族系のアミノ酸が少ないため，265nmのピークは熱分解によるアミノ酸，ペプチド以外の化合物が溶出されたか，数少ない芳香族系のアミノ酸を多く含むペプチドが溶出されたと考えられる．

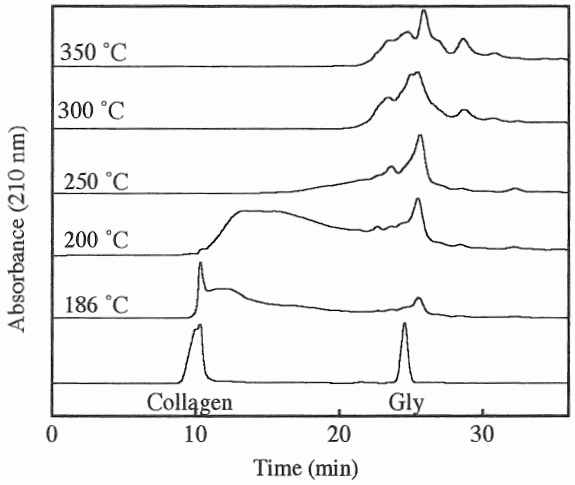


Fig.3 GPC curves of hydrolysate.

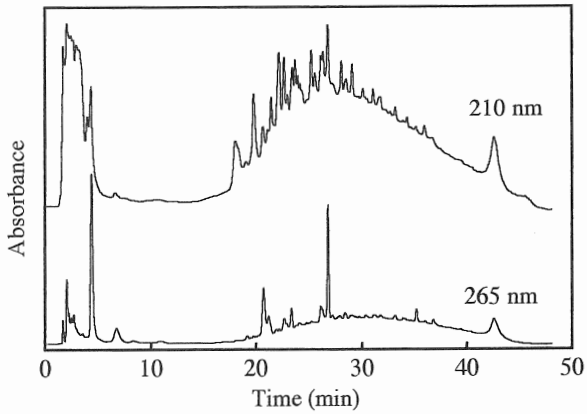


Fig.4 Separation of hydrolysate at 250 ℃ with RP−HPLC.

4 結　論

コラーゲンを亜臨界水処理し，水だけで短時間に加水分解することができた．その加水分解挙動を検討し，得られた結果を以下に示す．

1．処理温度が250℃を超えると加水分解物の分子量は低下した．

2．溶質濃度が高いと（0.1g/ml以上）黒色のタール状のチャーが生成し，処理温度が高いほどその収率が高くなった．

3．処理温度が高温になるほど加水分解物の収率は低下するが，溶質濃度が小さければその低下の割合は緩やかになった．

4．加水分解物には多種のペプチドが含まれていた．

参 考 文 献

1)佐古　猛，佐藤眞士，化学と工業，50，(1996)，319.
2)佐古　猛，菅田　孟，化学工業，61，(1997)，141.

３．平成８年度研究課題抄録

技術開発研究費補助事業［広域共同研究事業：近畿プロジェクト］
1 ゴム及び繊維系産業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
2 ケミカルシューズの高機能化及び安全性に関する研究
3 差別化鞄生産の高度化に関する研究
（豊岡オリジナル鞄の開発に関する研究）
4 金物製品の熱処理プロセスの省力化及び高品質化に関する実用化研究
（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）
5 製織準備工程の自動化技術
（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
6-1 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
6-2 ＰＴＦＥ膜へのポリアクリル酸のグラフト重合とその表面観察
（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
7 高分子系廃棄物の再利用に関する研究開発 ----------（実績は研究報告に掲載）

地域産学官共同研究事業
8-1 パワーアシスト付き簡易操作システムの開発
8-2 ロボット視覚システムに関する研究
9 レスキュー工具の軽量化・高機能化のための高度加工技術の開発
（全体テーマ：レスキュー支援機器の研究開発による防災関連産業の創出）

先導的共同研究開発
10 ゴミ焼却炉設備の耐久性向上
11 廃棄物の分別システムと再資源化に関する調査・研究開発
12 難分解固形物の液化技術の開発
13 環境セラミックスによるニューライフスタイルの創生（光触媒の利用）
（全体テーマ：防災対応型エコ・エネタウン構想に関する研究）
14 免震・防振・制振技術を活用した都市づくりへの調査・研究
（全体テーマ：次世代防災システム開発研究）
15 物流効率化のための積み付けＣＡＤシステムの研究
（全体テーマ：国際競争力を有する先進港湾物流システムの研究）
16 イソアミラーゼにおける分子認識機構の解明に関する研究
17 無機先端材料のＸ線構造評価に関する研究
（全体テーマ：ＳＲ（シンクロトロン放射光）利用技術に関する研究）

新産業創造支援事業
18 障害物感知システム及び新駆動技術に関する研究
（高齢者・障害者用移動機器の開発）
19 地盤振動における地中埋設物の振動特性に関する研究
（配管の耐振性の向上と漏れ箇所検出ツールの開発）

震災復興技術支援事業（県単独事業）
20 高強度建材の開発に関する研究
21 住宅構造物に適した免震ゴムの開発

技術改善研究（県単独事業）
22 手延素麺に塗布した綿実油の耐酸化安定性の解明
（微生物及びその代謝生成物による手延素麺の品質向上）
23 金属基複合材料の機械製品への適用に関する研究
24 真空熱処理による部分焼入法に関する研究
25 ジエチルアミノエチル化綿布の保水性におよぼす水の収着挙動について
（化学修飾によるセルロース繊維の改質材料の開発に関する研究）
26 電子機器装置の振動評価支援システムに関する研究
27 可溶化コラーゲンを基材とする皮革再鞣剤の開発に関する研究

デザイン開発研究事業（県単独事業）
28 福祉機器の製品イメージ研究
（人にやさしいデザイン開発の推進）

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）
29 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の開発に関する研究）

研究交流促進事業（新技術事業団委託事業）
30 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）

中小企業創造基盤技術研究
31 指の動作解析及び義手の指先形状の最適化
（コンプライアンスの随意制御と体感機能を備えた筋電電動義手の開発）
32 酵素加工の高度利用技術に関する研究
（酵素・微生物処理による繊維の表面処理技術－ポリエステルを中心に－）

経常研究
33 高品質清酒製造のための管理技術に関する研究
34 アルミニウム鋳物の鋳造特性の評価に関する研究
（軽合金鋳物の流動特性評価に関する研究）
35 粉末冶金法による軽合金の作製と評価に関する研究
36 複合化用ポリペプチドの開発
37 段ボールの緩衝性能の評価技術に関する研究
38 ゴムと無電解めっき面との直接加硫接着に関する研究
39 高分子複合体の高機能化に関する研究
40 高分子材料の機能化に関する研究
41 超音波探傷試験によるアルミニウムの欠陥の定量化に関する研究
42 アルミニウム合金の接合技術に関する研究
43 接合継手の強度特性評価に関する研究
44 機械部品の仕上げ技術の合理化に関する研究
45 レーザ穴あけ加工における高効率化に関する研究
46 ＣＦＲＰ材によるコンクリート構造物の補強（強度評価技術の開発）
（構造用新材料の産業応用）
47 手動車いすの運動モデルに関する一考察
（車椅子の機能高度化に関する研究）
48 フィードバックゲイン調整による非線形系の適応制御に関する研究
49 画像処理を利用した形状抽出技術に関する研究
50 電磁波雑音による電気・電子機器の誤動作を防止するためのセンシング技術に関する研究
51 聴覚障害者のためのインタフェースの開発
52 イオンプレーティング法による炭窒化ホウ素膜の作製
53 難加工材料の加工技術に関する研究
54 プラズマ浸炭したチタン材料の摩耗特性
55 機能性めっき膜の特性改善に関する研究
56 混紡繊維に対するフィックス剤の吸着挙動の検討 ----------（実績は研究報告に掲載）
57 酵素処理残液の活性に関する研究
58 サイジング剤の粘弾性スペクトルによる評価
59 織物組織がデザインに及ぼす影響
60 化学修飾によるポリエステル繊維の改質に関する研究
61 不織布の物性計測方法に関する研究
62 綿繊維の酵素加工による高付加価値商品の開発
63 不織布の材料設計技術に関する研究
（繊維材料の複合化技術および材料設計技術に関する研究）
64-1 植物タンニン成分の分子モデリング
64-2 吹付塗装における塗装効率に関する検討
（鞣し及び仕上げ技術の改善に関する研究）
65 アルミニウム鞣しにおけるマスキング剤の検討
（製革工程のクリーン化技術に関する研究）
66 皮革屑の利用技術の開発
67 牛毛可溶化物の製膜に関する研究

「高分子系産業廃棄物の高度利用技術に関する研究」

1．ゴム及び繊維系産業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，
長谷川　勝*1，瀬川芳孝*1，磯野禎三*1，古谷　稔*1，佐伯光哉*1，中野恵之*1，杉本　太*1，藤田浩行*1

有機材料部，＊1　繊維工業指導所

1　緒　　言

世界的な地球環境問題や，地域の経済問題からも産業廃棄物の再利用，再資源化が緊急課題となっている．特にリサイクル技術の確立されていない高分子系廃棄物の処理は，兵庫県下のみならず近畿各府県の共通の課題であり，平成６年度から三年計画で共同研究を行ってきた．当県は古くからゴム関連産業及び繊維工業が盛んであり，そこから発生するゴム・化学繊維・綿繊維等の高分子系産業廃棄物の高度利用の研究を担当した．平成８年度は，ゴム系廃棄物では，用済みタイヤの再生ゴム化反応条件の確立と再生ゴムの複合化による用途の検討を行った．繊維系廃棄物では，フェルト化物と樹脂の複合化およびハイドロゲルと綿繊維粉砕物の複合化を検討した．

2　実験方法

2．1　ゴム系産業廃棄物

用済みタイヤゴム粉末としては，主成分がSBRの乗用車タイヤの粉砕物を用いた．再生反応は，チオフェノールを用いて，オートクレーブ中で反応雰囲気（空気，窒素），時間（10-40h），温度（150-400℃）と再生剤の添加量（0.0-9.5g）を変え，最適条件を求めて行った．再生反応における可塑化の度合いは，JIS K 6350に準じてアセトンおよびクロロホルムで抽出して求めた．再生ゴムは，SBRとブレンドしロールで混練した後高温プレス機で加硫して物性測定用シートを作製し，物性測定を行った．

2．2　繊維系産業廃棄物

フェルトと樹脂の複合化では，耳糸くずの綿糸が生分解性である特徴を活かすために，熱可塑性生分解性プラスチック（ポリブチレンサクシネート；ユニチカ㈱製）を利用した．樹脂の混合比を５-50wt%と変化させ混合し180℃で10分間プレスしてシートを成形した．作製したシートの熱伝導率と水分率を20℃,40及び65%RHで測定した．ハイドロゲルと綿繊維粉砕物の複合化では，綿粉砕物は，フナセル（平均粒度20μm；フナコシ㈱製）を用いた．ハイドロゲルは，純水にアクリル酸ナトリウムモノマー，架橋剤のメチレンビスアクリルアミドと重合開始剤の過硫酸カリウムを加えて作製した．ゲルと綿粉砕物の複合体の水分率と体積変化を測定した．

3　結果と考察

3．1　ゴム系産業廃棄物－再生反応と複合化

再生ゴムの溶媒抽出による可塑化の度合いからでは，再生反応は70gのゴム粉末にチオフェノールを３g加え窒素雰囲気中で200℃，20h反応させるのがよいことが判明した．また，得られた再生ゴムの加工性からも上記の反応条件が支持された．再生ゴム50gとSBR70gとのブレンド物では，SBRのみの場合の伸び（720%），引張強さ（139kgf/cm²）に比べてそれぞれ64，43%を保持していた．

3．2　繊維系産業廃棄物－フェルト化物と樹脂の複合化

熱伝導率は，樹脂の配合率の増加に伴って増加するが，配合率が40wt%を越えると減少した．これは，樹脂の配合が少ない領域では，綿繊維の減少に伴いフェルト内の空気相が減少することで熱伝導率が増加するが，樹脂の配合比が多い領域では，熱伝導率の小さい樹脂成分が増加することの効果が空気相の減少分を上まり全体として熱伝導率が減少していく結果になったと思われる．水分を保有する綿分の減少に伴って水分率は減少した．

3．3　繊維系産業廃棄物－ゲルと綿繊維粉砕物の複合化

ゲル単独よりも複合化したものの方が，より大きな圧縮率を示すなど，ゲル単独では得られない挙動を示した．

4　結　　論

ゴム系産業廃棄物では，チオフェノールを用いての用済みタイヤ粉末の再生ゴム化反応での最適条件を求めることができた．得られた再生ゴムとSBRとの複合材料を作製しその物性を求めた．

繊維系産業廃棄物では，綿糸と生分解性との熱可塑性樹脂および綿粉砕物とハイドロゲルとの複合体を作製しそれぞれの物性を検討した．

2．ケミカルシューズの高機能化及び安全性に関する研究

水谷茂章，森　勝，石原マリ，西森昭人，長谷朝博，植村　勇*1，山口幸一

有機材料部，＊1　企画情報部

1　緒　　言

阪神・淡路大震災で壊滅的な被害を受けた神戸地区で戦後から大きく発展してきたケミカルシューズ産業の復興，振興を図るべく，新しい素材によるシューズ，PL法に対応しうるシューズ，足にやさしいシューズ，トータルファッションによるシューズの開発などを支援するとともに，シューズ製造技術を活用したファッション衣類，小物製造業への発展集積すべく支援を行っている．

シューズ底材の滑り易さは，安全歩行に関する大きな要因であり，特に濡れた路面，床面や凍結した路面では滑り易い．古くから様々な方法で底材の動摩擦係数および静摩擦係数が求められ，それらの値は0.5～1.5程度が適しているとされているが，確立した測定方法，規格化がなされていないのが現状である．

そこで，本年度はPL法への対応として，シューズ底材の滑りの評価を取り上げ，新しく開発された「滑り試験機」を用いて，現在使用されているケミカルシューズ用底材の摩擦係数の測定を行い，適正な測定方法，滑りと摩擦係数の関連を明らかにする．

2　実験方法

シューズ底材として現在市販されているシューズの底材18種類，皮底材およびタイヤ標準ゴムを試料として用いた．

滑り試験機はサニー工研㈱製，DSテスター・ Sタイプを使用して，各種床面での動摩擦係数及び静摩擦係数を測定した．

摩擦係数の測定方法は，２枚試料片を取り付けたディスクを回転させ，一定の接地圧を加えた時にかかるトルクと回転速度から，５km/hの速度における動摩擦係数を求めた．また，静摩擦係数は，静止状態から回転し始める際にかかるトルクの最初のピーク値から求めた．床面として，コンクリート，P-タイル，カーペット，ステンレスを用いた．なお，濡れた面は試験機の両サイドから放水して面を設定し，測定した．

3　結果と考察

硬さ，素材の異なるゴム底，スポンジ底など18種類のシューズ底材と４種類の床材との摩擦係数を乾燥面と濡れた面において測定し，乾燥状態のコンクリート面では動摩擦係数が0.40～2.00，静摩擦係数が0.42～1.96，カーペットでは0.42～1.88と0.44～2.00，P-タイルでは0.56～2.00と0.50～2.00，ステンレスでは0.45～2.00と0.43～2.00となり，濡れた面では，コンクリートで0.28～0.71と0.48～0.98，カーペットで0.28～0.62と0.47～1.02，P-タイルで0.05～0.18と0.47～0.86，ステンレスで0.01～0.13と0.07～0.42になった．多くの底材は乾燥状態の床材では動摩擦係数が安全とされる0.5～1.5の範囲であったが，これらの結果から次のことが明らかになった．

①コンクリートやカーペットのような表面の粗いものでは，乾燥面と濡れた面における動摩擦係数と静摩擦係数に正の相関関係が見られた．

②ステンレスやP-タイルのように水を良くはじく表面では，乾燥面と濡れた面における摩擦係数には正の相関関係は見られなかった．濡れた面における摩擦係数は乾燥面での値に関係なく，いずれのシューズ底材でもほぼ同じ値であった．

③ステンレスとP-タイルは乾燥した状態では滑り難く，濡れた状態では大変滑り易くなることが確認され，大変に危険であることが明らかになった．

一般にシューズ用底材は底面に衣装デザインを施しており，ある程度滑りにくくしている．そこで，V字，アラレ，横線などデザインを施した同じ材質で同じ硬さの底材で検討した結果，濡れた面での静摩擦係数は変わらないが，P-タイル，カーペット，ステンレスの面では動摩擦係数が大きくなり，効果があることが明らかにされた．

4　結　　論

新たに開発された滑り試験機は素材の試験であるが，他の機器と同じ傾向のデータが得られることが明らかになり，特に，濡れた面の測定など色々な路面での測定も可能で，今後のシューズ用底材の研究に適していることがわかった．また，底の衣装デザインが滑りに重要であることが数字で示すことが可能になった．

「豊岡オリジナル鞄の開発に関する研究」

3．差別化鞄生産の高度化に関する研究

真鍋元保，後藤泰徳，山本郁也，中川　哲，古谷　稔*1，志方　徹*2，桑田　実*2

産業デザインセンター，＊1　繊維工業指導所，＊2　皮革工業指導所

1　緒　言

北但馬地域中小企業集積創造的発展支援事業（平成7年～11年）の一環として，豊岡鞄産業の新製品開発による活性化を目的とした技術支援研究を進めた．

本年度（2年目）は，デザイン開発技術としてコンピュータの活用が一般化していることから，在来のクラフト的鞄デザイン手法に対し，「鞄デザイン設計支援システム」（コンピュータによるデザイン設計装置）の構築さらにその活用手法による鞄生産の高度化について研究を実施した．又，産地の競合力と新たな創造性の拡大を図るため，県下関連産業における鞄用素材の改質，用途にむけた表面加工，展開を加えた鞄用資材の開発を行い，豊岡鞄として他産地との差別化要因を高め，オリジナル製品開発のデザイン要素を拡大させる．

2　鞄デザイン設計支援システム

―― 豊岡鞄デザイン開発のためのデータベース ――

昨年度構築した「鞄デザイン設計支援システム」は，3次元デジタイザーを組み込み，2次元ＣＧ画像との数値的整合性を加えることで，これまでの鞄モデリング手法にかわる鞄デザインのコンピュータによる開発手法が可能となった．

本年度は，昨年来調査・収録した鞄デザイン資料の追記を行い，画像250点を鞄デザイン用部材として，表生地（革，布生地等）金具，さらに渡金色見本を製作し，これらをシステム用画像データベースとして，各種分類し収録した（Fig. 1）．

デザイン手法は，画像データの検索，コンピュータ上での加工・組み合わせ，プロッターからのアウトプットデータの再採寸（3次元計測機）により，デザインプレゼンテーションが完了する．このことにより，生産ラインへの展開（3次元形状データ）が可能となると共に，流通改革を含めた高度情報化時代への対応糸口を産地に見出すことが出来た．



Fig.1　Bit map fils of bags manifuctured in TOYOOKA.

3　鞄デザイン設計支援システムの活用によるデザイン開発

以上のシステムを実際に使用し，パイロットデザインとして鞄を試作した（Fig. 2）．デザインコンセプトは身体にフィットするバッグである．制作過程としてまず，3次元デジタイザで身体にフィットするバッグを仮想しながら座標データをとる．さらにそのデータに基づき，レンダリング処理と2次元パターン展開する．2次元パターンをベースの紙型を作成し，実際に鞄の原寸モデルを制作した．

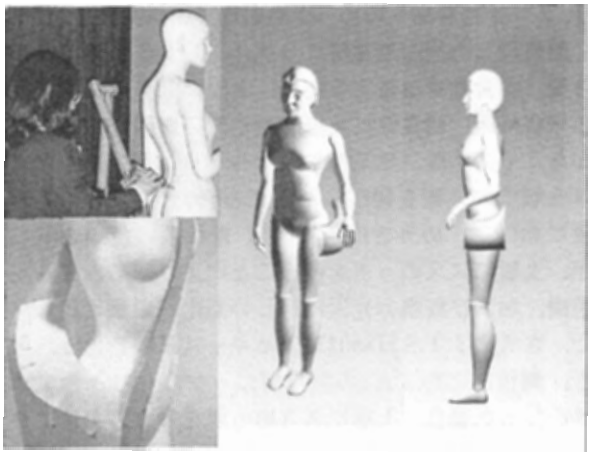


Fig.2　Design Process of a bag well fited on a body.

「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．金物製品の熱処理プロセスの省力化及び高品質化に関する実用化研究

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

機械金属工業指導所

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（３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，種々の特殊熱処理技術について調査・研究を行った．

２　研究概要と結果および考察

２．１　金物製品の真空熱処理による部分焼入技術の開発

ステンレス系材料を使用した刃物工具類の製作において，それらの作業工程の簡素化と省エネルギーを目的に真空熱処理においても，部分焼入れが可能となる方法を検討した．

その結果，大きく分けて①オーステナイト化後適正冷却により焼入硬化した部分（最高硬さ59ＨＲＣ）②オーステナイト化するが，冷却速度不足により不完全焼入れされた部分 ③オーステナイト化されないまま冷却され，硬化しなかった部分（素材と同じ13ＨＲＣ）の３タイプを併せ持つ材料を作製することができた．

この真空部分焼入技術の開発により，物理的・化学的に傾斜機能を持った材料を製造することができ，医療用刃物をはじめとする刃物・工具類など，より広範囲にマルテンサイト系ステンレス鋼が適用できるようになった．

２．２　金物製品へのめっき熱処理技術の開発

熱処理した後の無電解ニッケルーリン合金めっきの装飾性，耐食性を改善するため，上層にスズめっきを行い，めっき外観，耐食性に及ぼす熱処理の影響について検討した．その結果，無電解ニッケルーリン合金めっき皮膜単一層での外観を観察したところ400℃，１ｈの熱処理後において，めっき皮膜表面は 青紫系の色調を示したが、上層にスズめっきを行うことにより，めっき外観の色調，および皮膜の光沢に著しい変化は観察されなかった．さらにＪＩＳH8502によるキャス試験を行ったところ，鋼板上に約５μmの無電解ニッケルーリン合金めっきを行った場合，上層にスズめっきを行うことにより，400℃での熱処理後の耐食性，およびめっき外観が著しく改善されることが明らかになった．また，これらの皮膜のグロー放電発光分光分析を行ったところ，上層にスズめっきを行うことにより，変色の原因となるニッケルめっき層表面の酸化が抑制されることが明らかになった．

本研究の結果，無電解ニッケルーリン合金めっき後に光沢スズめっきを行うことにより，工具などの金物製品および機械部品の装飾性，耐食性を損なわずに，硬さ，耐摩耗性が向上することを明らかにした．

２．３　プラズマ浸炭による表面硬化技術の開発

プラズマ浸炭技術を活用し，作業工具や家庭用刃物材料として使用されている 構造用合金鋼やチタン材料等の表面硬化法について調査・検討した．

その結果，①ＳＣＭ材やＳＮＣＭ材等の構造用合金鋼ついては，従来のガス浸炭法で起こるような表面酸化の異常層はほとんど認められず，清浄化した高硬度（700ＨＶ以上）・高炭素濃度（１％Ｃ以上）を有する浸炭層の形成が明らかとなった．

また，処理品（陽極）と炉体（陰極）との間に，別の補助陰極を設けることにより，局部浸炭を行うことができ，それによってギヤーシャフトなどの歯先部分だけを浸炭させて使用する自動車部品や，刃物･工具などの局部浸炭処理にも応用可能となった．

②チタン材料については，α型，（α+β）型およびβ型の３種類のチタン材料について，プラズマ浸炭処理を行った．

その結果，いずれの材料においても試料表面に1000ＨＶ以上の高硬度なＴｉＣ炭化物の形成が認められた．また，β型チタンにおいて，ＴｉＣ層直下の母材側では浸炭による硬さの上昇はそれほど得られなかった．

このことから，耐摩耗性に難点のあったα型（純チタン）や（α+β）型（Ｔi-6Ａl-4Ｖ）に対しては，プラズマ浸炭により，表面の機能性が高められ，ゴルフなどのレジャー製品や，軽量工具などへの応用が可能となった．

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４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」

5．製織準備工程の自動化技術

仙崎俊明，小紫和彦，古谷　稔，佐伯光哉，藤田浩行，平瀬龍二，竹内茂樹

繊維工業指導所

1　緒　　言

播州織産地は綿を主要素材とした先染織物産地であるが，消費者ニーズの高級化，多様化により，新繊維素材の導入も多くなっている．しかし，先染織物が基盤となっているが，先染織物の生産において，製織準備工程は自動化，省力化が遅れており生産工程のネックとなっている．そこで，製織準備工程について検討を行った．

2　先染織物の製織準備工程について

先染織物の製織準備工程として，糊付け，あぜ取り，経通し，経継ぎ，機仕掛け等がある．特に，内職群に依存しているあぜ取り，経通しが特に問題となっている．

経通しは高価であるが自動化，省力化した機械が市販されており，事実，播州織産地にも２台導入され，機械化に努力がなされている．

あぜ取りについては，自動化，機械化された機械もあるが，色糸毎にシート状で取り扱う必要があり，その操作が困難なため実用化されていない．そこで，播州織産地で実際に使用されている簡易あぜ取り機２機種について，パソコンを応用した簡易あぜ取りシステム[1]を開発し，実用化している．しかし，利用している企業の評判は良いのであるが，あぜ取りの内職従事者がパソコンの操作に困難であるのか，システムに問題があるのか実用の拡大が進まない．

また，あぜ取り作業における作業ミスに原因する，たて糸の通し違いによるクレームも減少せず，播州織産地の織物品質問題となっている．そこで，システムのさらなる機能アップを図った．

3　システムの機能アップ

3．1　縞割イメージの出力

簡易あぜ取りシステムにおける縞割データは，文字による表示のみであった．そこで，縞割イメージの想像が困難なため，作業時に問題があることも考えられるので，縞割イメージのプリント出力機能の追加を行った．なお，簡易あぜ取りシステムを使用しない場合でも，有効利用が考えられる．Fig. 1に縞割イメージ出力例を示す．

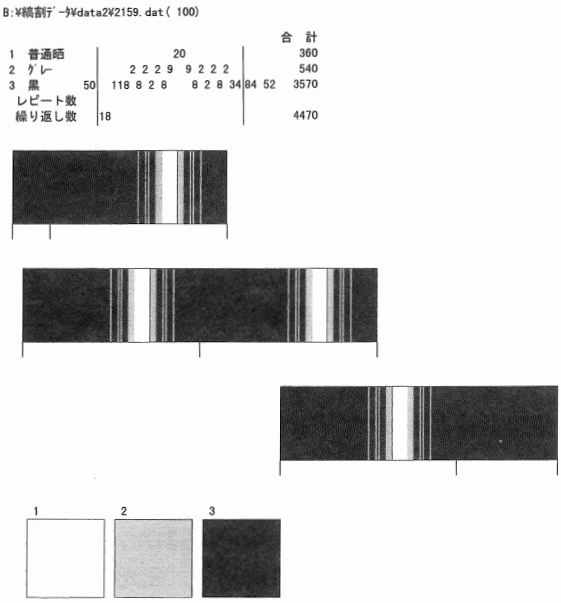


Fig.1　Sample of output.

3．2　縞のチェック

あぜ取り作業の作業ミスは通し違いとなり，品質のクレームとなる．そこで，縞割イメージ出力は織物の原寸大で出力するため，織出し時の縞のチェックにも有効利用が考えられる．なお，織物の実物をスキャナーで入力し，縞割イメージとの同時表示で縞割チェックする方法についても検討した．

4　結　　論

インターネット等における電子技術の進歩等を考えると，先染織物生産に必要な情報の有効利用を考える状況になったと考える．そこで，播州織産地一丸となって情報化に取り組むとともに，ＱＲ対応の生産システムの確立の必要性を痛感している．

参 考 文 献

1)小紫和彦，佐伯光哉，藤田浩行，兵庫県立工業技術センター繊維工業指導所研究報告，No. 27,(1995),4.

「機能性薄膜の精密コーティング技術」

6－1．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，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　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の開発に関する研究である．

2　研究の経過と考察

2．1　$SrZrO_3$蛍光体薄膜の作製と蛍光特性

本年度は$SrZrO_3$蛍光体の薄膜としての可能性について検討した．実験方法は前年度と同様である．蛍光体薄膜を得るための反応温度，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．300℃までは生成物の結晶相は確認できなかった．無定形であること思われる．400℃以上で結晶相の生成が認められた．$SrZrO_3$のフォトルミネセンスをFig．1に示す．発光強度は非常に弱く検討課題である．参考に粉末のデータを同時に示す．薄膜と粉末の発光機構が異なることが伺えた．

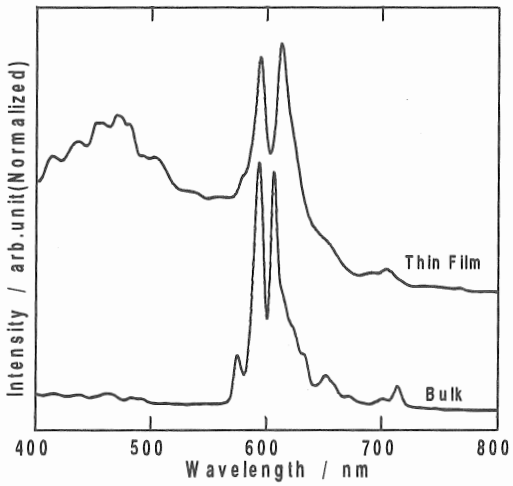


Fig.1　Phtoluminescence of $SrZrO_3$ thin film and powder doped with Eu 3mol% excited at 254nm.

2．2　クロム炭化物系サーメット皮膜の耐食性

高耐食性を示すクロム炭化物系サーメット皮膜[1]を高速ガス炎溶射（ＨＶＯＦ）法によって炭素鋼上に成膜し，塩化ナトリウム水溶液中での腐食抵抗を交流インピーダンス法により追跡した．

クロム炭化物系サーメット原料はCr_3C_2－43．5mass%Ｎｉ－2．8mass%Ｃｒであり，腐食液の塩化ナトリウム水溶液はほう酸－ＮａＯＨ緩衝液でｐＨを8．2に調整した．交流インピーダンス測定は、ポテンショスタットに周波数応答解析装置（ＦＲＡ）を接続し，各々の腐食電位で印可交流電圧の振幅を５ｍＶとし，１mHzから100kHzの周波数範囲で行った．

塩化ナトリウム水溶液の温度が303Ｋの時，インピーダンス［Ｚ］は一定な溶液抵抗の後，周波数に対して直線的な増加をとり，その傾向は１カ月浸漬後も変わらなかった．すなわち，塩化ナトリウム水溶液中におけるCr_3C_2－43．5mass%Ｎｉ－2．8mass%Ｃｒ溶射被膜は303Ｋの温度ではほとんど腐食しないことが示唆された．

そこで，塩化ナトリウム水溶液の試験温度を333Ｋとし，同様に浸漬試験と交流インピーダンス測定を行った．その結果，浸漬直後から低周波数域において腐食抵抗を表すインピーダンスの一定の変化が観察され、溶射被膜の腐食抵抗値は浸漬期間に対して$10^4\,\Omega\cdot cm^2$オーダであった．Cr_3C_2－43．5mass%Ｎｉ－2．8mass%Ｃｒ溶射皮膜の腐食抵抗値（Ｒｃ）は$2.0\times10^4\,\Omega\cdot cm^2$と測定され，腐食速度を換算すると，腐食電流密度では$7.0\times10^{-6}\,Am^{-2}$，腐食質量減では$1.1\times10^{-4}\,Agm^{-2}d^{-1}$，厚さ減少では$5.8\times10^{-3}\,\mu m\cdot year^{-1}$ と求められた．

以上のように，塩化ナトリウム水溶液中におけるCr_3C_2－43．5mass%Ｎｉ－2．8mass%Ｃｒ溶射皮膜は，浸漬試験と交流インピーダンス測定によって高耐食性材料であることが確認できた．今後，浸漬期間によって溶射皮膜の分極挙動がどのように変化するかを調べ，高耐食性を有する要因を追求する予定である．

参考文献

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

6－2．PTFE膜へのポリアクリル酸のグラフト重合とその表面観察

森　　勝，石原マリ，山口幸一

有機材料部

1　緒　　言

原子間力顕微鏡(AFM)は従来の電子顕微鏡に比べて優れた三次元形状の分析能力を有し，種々の雰囲気下で測定可能であるので多くの分野で用いられている．絶縁材料でも金属の蒸着を行わないで，そのまま観察できるので高分子材料の観察に適している．また，透過型電子顕微鏡では染色が必要であったブロック共重合体や高分子ブレンドの相分離構造の観察なども染色せずに行われている．

物質の分離などに用いられている多孔性高分子膜は表面積が非常に大きいので表面に機能性基を高濃度に導入できる．本研究ではそのための基礎として，多孔性ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)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(PAAc)をグラフトさせ，AFMによる表面観察を行った．

2　実験方法

2．1　試料

多孔性PTFE膜は東洋濾紙㈱の孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いた．アクリル酸(AAc)は市販試薬を減圧蒸留(56℃/ 23mmHg)して用いた．

2．2　プラズマ前処理グラフト重合

プラズマ前処理グラフト重合は前報[1]と同様の方法で行った．

2．3　測定

グラフトした膜はフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)を用いて全反射法(内部反射板：KRS-5)により測定し，さらに，AFM(デジタル・インスツルメンツ社製，Nano ScopeⅢa) による表面観察を行った．AFMはバネ定数43N/mのシリコン単結晶プローブを用いてタッピングモードで空気中で測定した．

3　結果と考察

PTFE膜へのPAAcのグラフトの確認は重量測定およびFT-IR分析によって行った．グラフトしたPTFE膜には3300～2500, 1709および795cm^{-1}にPAAcによる吸収が新たに現れた．

Fig. 1に(a)未処理のPTFE膜および(b)PAAcをグラフトしたPTFE膜のAFM像を示す．タッピングモードで測定することによりこのように軟らかく凹凸の多い試料でも観察できていることがわかる．(a)の像では繊維構造になっているのが見られる．(b)の像では繊維１本づつにPAAcがグラフトされて太くなっているのが認められる．AFMによる観察ではSEM観察と異なり，平面ばかりでなく三次元情報も得られるのでこのような多孔質膜の立体構造の把握には有効であることがわかった．

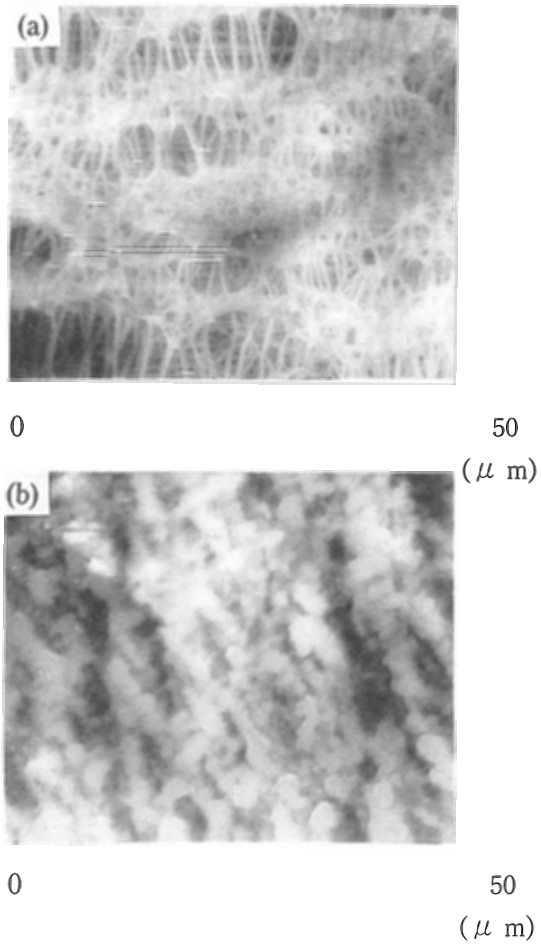


Fig.1　AFM images of (a) the PTFE membrane and (b)the PAAc－grafted PTFE membrane (grafting time: 1h).

参 考 文 献

1)森　勝，石原マリ，山口幸一，兵庫県立工業技術センター研究報告書，No. 6, 80(1996).

「レスキュー支援機器の研究開発による防災関連産業の創出」

8－1．パワーアシスト付き簡易操作システムの開発

杉本　護，島津忠司，有年雅敏，　鞍谷文保，阿部　剛

生産技術部

1　緒　言

大地震などの大規模災害によって倒壊した家屋に閉じ込められた場合，その住民を早急に救出しなければならない．しかし，一般の家庭では手工具を用いた救助作業しかできないのが現状である．また，熟練を必要とせず簡便な操作で救助作業できるレスキューロボットは開発されていない．

本研究では，簡便な操作で誤動作しない機能を装備したレスキューロボットの開発を行った．

2　開発手順

レスキューロボットは，瓦礫の撤去をはじめ，柱，壁等をジャッキアップする救助作業を，簡便で誤動作することなく操作できるように設計製作しなければならない．そこで，レスキューロボットは，市販の自走式ミニショベルに旋回自在の支持体を取り付け，支持体に屈曲・旋回自在のアームを装着し，アームの先端部に種々の機能を付加したレスキュー工具を取り付けた構造とした．

操作上，特に問題となるマニピュレータには，誤動作を避けるため電子制御系は採用せず，バネとリンクを用いたメカニックな機構を用いた．マニピュレータの基本設計は，Fig. 1に示す各要素に分割してバランスを保持するための機構解析の結果をもとにして行った．

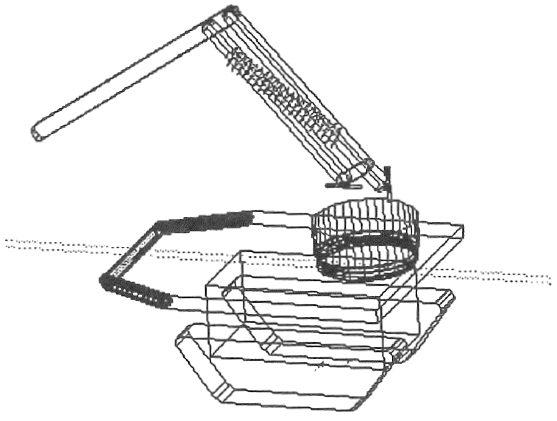


Fig. 1　Schematic illustration to design a rescue robbot.

簡便な操作で，誤動作しないレスキューロボットに関する主な改造仕様は，次のとおりである．

①アーム部が３軸と，レスキュー工具が３軸の６軸駆動．

②レスキュ工具の上昇・下降操作は電動あるいは手動で行い，通常と微速の２段階の速度で操作できる．

③レスキュー工具をワンタッチで回転して固定できる．

④レスキュー工具に横方向や上下方向からの過度な力が負荷された場合，安全装置が作動する．

3　開発結果

試作したレスキューロボットの外観をFig. 2に示す．諸機能について調べた結果，アームの動作は，旋回，前後方向，上下方向のいずれにおいても円滑であった．また，レスキュー工具の機能においても，レスキュー工具の重さを感じることなく，手持ち操作によって安全を確認しながら作業できることが明らかになった．

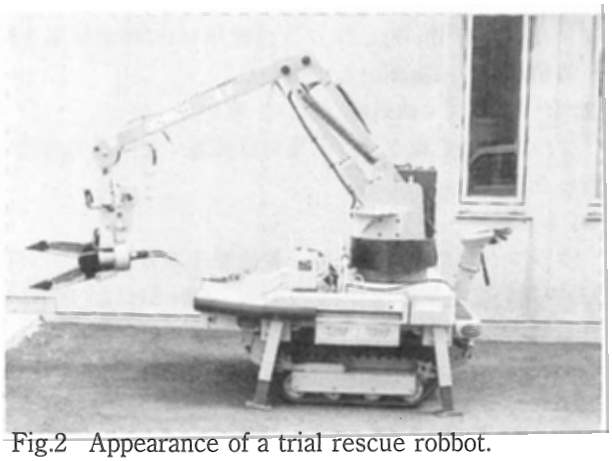


Fig.2　Appearance of a trial rescue robbot.

4　結　言

市販のミニショベルを改造し，アームの先端にレスキュー工具を装着することによって試作したレスキューロボットは，レスキュー工具の重さを感じることなく，手持ちの簡便な操作によって，誤動作することなく救助作業ができることが明らかになった．

「レスキュー支援機器の研究開発による防災関連産業の創出」

8－2．ロボット視覚システムに関する研究

加藤敏春，島津忠司，北川洋一，松本哲也，三浦久典，金谷典武，才木常正，熊澤由佳子，一森和之[*1]，中里一茂[*1]

電子部，＊1 企画情報部

1 緒 言

震災時には，倒壊家屋内に閉じこめられた生存者を迅速に救出する必要がある．そこで，ミニショベルなどを用いて救助者が家屋内に入ることができる隙間を確保することが重要となるが，作業中に家屋が大きく傾いていないか，また家屋の外観形状を測定することで倒壊状況を把握することなどが必要となる．

そこで，光切断法により，夜間でも5m先までの構造物の距離ならびに立体形状を測定可能な視覚技術の検討を行った．

2 実験方法

スリット光を測定面に投影して異なる方向から観測する光切断法は，簡便な構成で三次元物体の形状を測定できる優れた方法である．しかし，測定物が５m位まで離れると，安定した観測が困難であった．そこで本研究では，高出力の赤外半導体レーザと，その波長域で高感度となる受光系を用いた視覚システムの検討を行った．

試作した視覚システムをFig. 1に示す．本システムは，スリット光の投影部とCCDカメラによる画像入力部から構成されている．スリット光投影部には，一般に入手容易な波長780nm，出力30mWの半導体レーザを用いている．このレーザ光を円柱レンズにより垂直方向に拡大させた後，ガルバノミラーにより水平方向に24degだけ振らせ，測定対象に投影している(写真手前方向)．

測定対象の映像は，CCDカメラにより撮像される．通常のCCDカメラは赤外光カットフィルタを用いているため，波長780nmの光に対する相対感度は，緑色光(波長520nm)に対して約0.04倍と非常に低い．そのため，スリット状に拡げられた光を観測できない．そこで赤外光カットフィルタの着脱可能なCCDカメラを用い，相対感度を約0.6倍まで向上させている．また外乱光を最大限カットするため，レンズの前に干渉フィルタを装着し，波長780nm付近の光のみを観測する構成にしている．

3 実験結果および考察

光切断像の観測実験は，蛍光灯照明を切った実験室内で行った．実験では，Fig. 1の基線長bを23.3cmに設定した．光切断像の観測例をFig. 2に示す．図中，①は壁であり，②～⑦の位置に物体があるため，光切断像がずれていることがわかる．また⑧の位置には反射率の低い物体があり，測定不能であった．●印の位置の距離は約4.6mであった．この画像から，三角測量法により立体形状が求められる．図中，２つの矢印で示される線は同一の光切断像であり，２点の距離差は1.78m，入力画像中の画素差は63であった．よって本実験での距離測定分解能は2.8cmとなる．

4 結 論

光切断法を用い，周囲の補助光がない夜間にも，約５m先までの構造物の立体形状が測定可能な視覚技術を開発することができた．

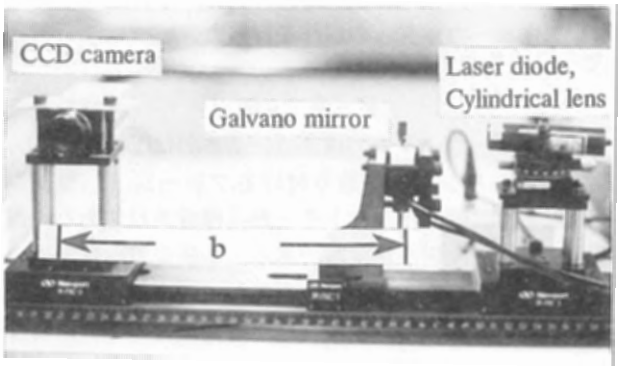


Fig.1 Experimental setup of 3-D measurement.

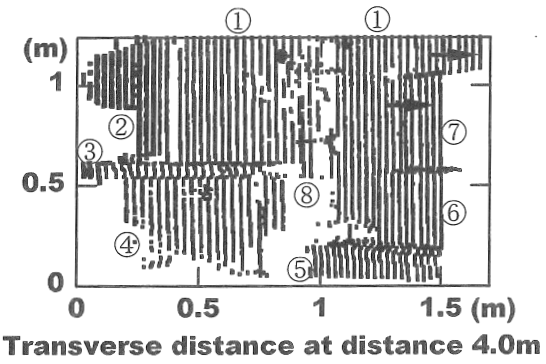


Fig.2 Example of lines image.

「レスキュー支援機器の研究開発による防災関連産業の創出」

9．レスキュー工具の軽量化・高性能化のための高度加工技術の開発

富田友樹，後藤浩二，西羅正芳，永本正義，岡本善四郎，上月秀徳，園田　司，山岸憲史，
山中啓市，稲葉輝彦，西岡敏明，林　行信，沖田耕三，脇坂彰一*1，一森和之*1

機械金属工業指導所，　＊1　企画情報部

1　緒　　言

被災時に倒壊した家屋から住民を救出したり，交通事故によって閉じこめられた車内から人命を救出するためのカッターやスプレッダーなどの救助用工具（以下，レスキュー工具）は，国内製のものは少なく，ほとんどがヨーロッパなどの外国製で，輸入され全国の消防署などに配備されている．したがって外国人の体力を基準にして作られているため，重量が重く，作業性や操作性の面から一般住民が取り扱うのは困難であるばかりか，プロの消防士に対しても苛酷な作業を強いているのが現状である．

そこで，軽量で可搬性に優れ，一般住民のような非熟練者でも誤動作なく簡易に操作できるレスキュー工具（特に鉄筋などの切断工具であるレスキューカッター）の製作を目的として，それに必要な要素技術開発を実施するとともに，その研究開発の成果として軽量・高性能なレスキューカッターの試作を行った．

2　方　　法

レスキューカッターの構造は，基本的に①刃部，②刃部と油圧シリンダーを取り付けるフレーム（ハウジング）ならびに③油圧シリンダーから構成されており，市販品ではほとんどが鋼鉄製である．本研究では軽量化のため，刃部台金をチタン合金（Ｔｉ－６Ａｌ－４Ｖ，２段時効処理材）製とし，耐摩耗性が必要な刃先部分に特殊工具鋼（今回はＳＫＳ３鋼）をろう付する．フレームと油圧シリンダーに関してはアルミ合金（Ａ７０７５，Ｔ６処理材）製とする．以上のような軽量素材の使用によって不足する強度と耐摩耗性を補うために，次の３つの要素技術開発を行った．

①「チタン合金と特殊工具鋼のろう付・熱処理技術の開発」
②「アルミ合金の表面硬化肉盛技術の開発」
③「アルミ合金への無電解複合めっき技術の開発」

3　結　　果

まず，チタン合金製の刃部台金の先端部分にＳＫＳ３鋼製の刃部を接合するためのろう付条件を検討した．その結果，銀ろう（ＪＩＳ　ＢＡｇ８種）を用いてＳＫＳ３鋼とチタン合金を真空ろう付（1123K，3.6ks）した後，その温度から直ちに油中に焼入れることによって，十分な強度と焼入れ硬さを有するチタン合金／ＳＫＳ３鋼ろう付継手が得られることが判明した．

一方，アルミ合金製フレームのピン穴周囲の耐摩耗性向上を目的として，市販のＡｌ－45mass%Ｃu合金粉末にＡｌ，Ｚｎ，Ｍｇ，Ｓｉなどの元素を添加して作製した組成の異なる４種類の混合粉末を用いてアルミ合金基板上に円周状の肉盛合金層を形成した．このうち５mass%Ｚｎと１mass%Mgを含む混合粉末の場合には，その後の熱処理（Ｔ６処理）によって硬さが最高290ＨＶまで上昇するとともに割れの発生が全く認められず，本研究の目的に合致することが判明した．

またアルミ合金製油圧シリンダーの内面ならびにピストンロッドの耐摩耗性向上を目的として無電解Ｎｉ－Ｐめっきの密着性向上方法を検討した．その結果，めっき前処理として亜鉛置換処理を２回行うことにより密着性が向上し，めっき後393Ｋで3.6ｋｓ加熱することによりさらに密着性は向上することが明らかになった．



Fig.1　The appearance of manufactured rescue tool for trial.

4　結　　言

開発した要素技術を適用することにより，重量約10kg（市販品13～15kg）と大幅な軽量化が達成でき，また切れ味，操作性の点でも優れた性能を有するレスキュカッターを開発することができた．

「防災対応型エコ･エネタウン構想に関する研究」

１０．ゴミ焼却炉設備の耐久性向上

高谷泰之，奥野泰生，平井章夫，高橋輝男，柏井茂雄，兼吉高宏，元山宗之

無機材料部

１　緒　　言

都市ごみを焼却した際に発生する廃熱の利用の要請が高まり，より効率的な焼却炉方式に改良されつつある．そのために，焼却炉内が今まで以上に金属部材にとって過酷な腐食環境となっていている．

さらに，地域ごとによって焼却炉の運転条件やごみ質が異なり，他の地域における焼却炉部材の高温腐食低減に対する知識が適用できないと考えられる．

そこで，現有焼却設備の腐食環境を調査することによって，焼却炉部内の金属材料選定および安定したごみ焼却の稼動指針が得られる．

２　実験方法

家庭ごみを主体とした一般廃棄物の焼却炉の燃焼ガスやボイラーチューブに堆積する灰は，比較的多量の塩化物，硫化物その他の腐食成分が存在する．実炉における現有炉の腐食環境を調査し，他の地域との比較を行った．

さらに，焼却炉装置の基本的材料である鉄鋼の耐高温腐食性に及ぼすクロム金属の影響を調べるために，基礎的な実験として，溶融硫酸ナトリウムの薄膜を用いた高温腐食試験を行った．

３　結果と考察

現在まで，都市ごみ焼却炉設備ごとに炉・ボイラ構造や操業条件が異なるために，炉の違いによって腐食環境が種々雑多となり，腐食現象を複雑にしている．ごみ焼却炉の部材の腐食を低減させるために，これまで経験的な工夫がなされてきた．すなわち，地域によってごみの種類が異なり焼却灰の化学組成にも地域差がある．

大都市圏における焼却灰の化学組成調査によると，焼却灰にはSi，Al，Ti，Fe，Cr，Ca，K，Mg，Pb，Zn，Cu，S，C，Cl，H_2Oなどが含まれている．なかでも焼却灰には，1.5～15wt%Al(as Al_2O_3)，6.5～23.8wt%Ca(as CaO)と33.5～50.1wt%S(as SO_3)が多量に含有されていることがわかった．

次に，ローカル都市にある焼却炉における実灰の化学組成を調査した．焼却灰には金属片，ガラス，石などの大きな固形物が含有しているので，粉末状の焼却灰をふるい分け，粉末試料を蛍光X線分析法により分析した．その結果をTable １に示す．

以上のローカル都市の焼却灰を大都市の場合と比較すると，大都市とローカル都市とのごみ質はほとんど変わらないことがわかった．また，都市ごみ焼却灰の中にはPbが含有している．

使用炉材の金属材料は炭素鋼が主流であるが，溶融硫酸ナトリウムをFe－Cr合金試料表面に薄膜として付着させ，1173Kで高温腐食試験を行った．その結果，Feに含有するCr量が15wt%以上であれば比較的耐食性に富むことが明らかになった．

Table 1　Chemical compositions of waste incinerator ashes.

Chemical comp.	Big city			Local city
(mass%)	A	B	C	M
Si(as SiO_2)	9.1	4.7	2.1	17.0
Al(as Al_2O_3)	15.5	2.5	1.5	7.3
Ti(as TiO_2)	0.9	－	－	9.1
Fe(as Fe_2O_3)	1.6	0.7	1.1	20.0
Cr(as Cr_2O_3)	0.7	－	－	0.3
Na(as Na_2O)	3.7	4.0	3.4	3.0
K (as K_2O)	2.8	6.5	4.6	2.5
Ca(as CaO)	23.8	16.4	6.5	28.0
Mg(as MgO)	2.4	－	－	－
Pb(as PbO)	0.0	0.3	10.9	0.7
Zn(as ZnO)	1.4	1.4	2.4	2.4
Cu(as CuO)	0.1	－	－	0.8
S (as SO_3)	33.5	35.2	50.1	3.0
Cl	1.5	5.9	0.7	3.2

４　結　　言

可燃ごみは，近い将来固形化され発電燃料として有効利用するようになると考えられる．また，焼却炉設備は効率を図るために炉内温度が上昇し，腐食環境は一層厳しいものとなる．これらに対応できる腐食防食技術の向上を希望する．最後に，本研究を遂行するにあたり助力いただいたプロジェクト参画企業とM市清掃センターの皆様に感謝します．

「防災対応型エコ・エネタウン構想に関する研究」

１１．廃棄物の分別システムと再資源化に関する調査・研究開発

山口幸一，西森昭人，石原マリ，長谷朝博

有機材料部

１　緒　　言

高度経済活動やそれに伴う生活水準の向上によって，排出される産業廃棄物と一般廃棄物の量は，急激に増加している．大量生産が大量消費を生み，廃棄物の処理は今日一国だけではなく世界規模の問題へと変化している．近年の石油化学の発展でプラスチック・合成繊維・合成ゴム・合成皮革などの合成高分子や天然高分子の繊維・ゴムなど数多くの高分子系材料が身の回りにあふれている．軽くて丈夫なこれらのものは，使用が終わるとその長所が逆に短所となる．つまり，高分子は埋め立てても腐らず嵩張り土地が安定せず，焼却しても高カロリーのため焼却炉を傷め，廃棄物の種類によっては有害物質を発生する場合もある．また，高分子系材料の高機能化・高性能化に伴う複合化が進み，それらの廃棄物は種類・加工法・使用法によって様々な性質を有しているためその処理をより一層困難なものとしている．このため，高分子系材料の廃棄物処理は大きな社会問題になっている．

高分子系廃棄物のリサイクル化技術については多くの研究がなされており，それらは次の３つに分類できる．

①マテリアルリサイクル
②ケミカルリサイクル
③サーマルリサイクル

２　結果と考察

今回の調査・研究では廃棄物の中でも上記のように問題となっている高分子系廃棄物，特にゴム及びプラスチック系廃棄物を取り扱った．

本調査・研究の目的は大量に生産され，廃棄されていく高分子系廃棄物の有効利用を高めるためにそのシステムを調べて検討することである．エコ・エネタウン構想に有効な廃棄物のリサイクル対応型分別収集システムを構築し，廃棄物の再資源化を図るためには，一般廃棄物及び産業廃棄物から再資源化可能な廃棄物を選択的に回収する必要がある．そこで、廃棄物の中でも特にゴム・プラスチック等の高分子系廃棄物から有価物を選別し付加価値を付けるために必要な廃棄物分別技術・リサイクル技術等について技術動向や研究開発の実体を調査した．

平成６年度から８年度にかけて近畿の各公設研究機関は，中小企業庁の技術開発研究費補助事業として「高分子系産業廃棄物の高度利用技術に関する研究」を，各機関が得意とする分野を活かし共同研究を行ってきた．廃棄物の自動選別に関しては，人力による選別や赤外線吸収スペクトルや紫外線吸収スペクトル等の高価な装置を必要とする測定ではなく，ビデオカメラとパソコンをベースにした画像処理システムにより安価な装置を用いてPETボトルと他のボトルの材質マークを認識して分別するシステムの研究が行われている．更に，樹脂・プラスチック・合成ゴム等の合成高分子から木綿・羊毛等の天然高分子まで様々な産業廃棄物から付加価値を持った製品を作製するために，各研究機関でポリマーアロイ化・複合材料化・機能材料化等の多様な研究がなされている．

ゴム系廃棄物の中で最も発生量の多いのは，用済みタイヤである．ゴム消費量の75％を占めるタイヤ製造からはそれだけ多くの廃棄物が発生している．用済みタイヤは，1995年で9,900万本・94万3千トンが発生し，リサイクルに回される用済みタイヤは93％と大変高い数値である．廃棄物処理法の改正に伴い，用済みタイヤが「指定一般廃棄物」となり全国のタイヤ販売店がその回収ルートとして活用されることにより，多くの用済みタイヤが回収されることになるので，新たなリサイクル活用法の研究が望まれている．タイヤの高燃焼熱を利用した熱利用と国内外で更生タイヤ用台に使われるものが多い．しかし，用済みタイヤの発生量は，38.5万トン（1975年），62万トン（1985年），94.3万トン（1995年）と増加を続けており今後はこれらの利用以外にも、再生ゴム・ゴム粉等のリサイクル用途を開発することが必要である．

３　結　　論

廃棄物分別システムと再資源化に関する調査・研究として，廃棄物の中でも特にゴム・プラスチック等の高分子系廃棄物を中心に，廃棄物分別技術・リサイクル技術等について最近の技術動向や研究開発の実体を調査した．

「防災対応型エコ・エネタウン構想に関する研究」

１２．難分解固形物の液化技術の開発

宮本知左子，藤村　庄，井上守正，目崎喜弘，勝矢良雄，毛利信幸，山中克人，奥村城次郎，石川　齊，尾野凱生

開発部

１　緒　　言

有機物を含む生活雑排水の排水処理では微生物を利用して有機物をエネルギー等に変換しつつ，再利用可能な中水を得る方法の確立が必要である．これらの有機物中では繊維質等の天然高分子物質の分解が処理の律速となっている．本研究では難分解性有機物であるセルロースをクリーンエネルギーへ変換することを考慮して，まず，細菌によるセルロースの微生物分解について検討した．

２　実験方法

２．１　使用菌株と培養条件

実験には，通性嫌気性細菌*Cellulomonasfimi* JCM1341と光合成細菌*Rhodobacter sphaeroides* IFO12203を用いた．これらを，単一炭素源として濾紙（Whatman No.１）又はアビセルを0.５％含む最少培地（１mM(NH_4)$_2SO_4$，75mM HEPES緩衝液(pH7.５)，9.6mM リン酸緩衝液(pH6.８)，6mM $NaHCO_3$ 0.８mM $MgSO_4\cdot 7H_2O$，0.51mM $CaCl_2\cdot 2H_2O$，40μM $FeSO_4\cdot 7H_2O$，45μM H_3BO_3，9.4μM $MnSO_4\cdot H_2O$，3.1μM $NaMoO_4\cdot 2H_2O$，2.1μM $CoCl_2\cdot 6H_2O$，0.83μM $ZnSO_4\cdot 7H_2O$，0.16μM $Cu(NO_3)_2\cdot H_2O$，８.1μM ニコチン酸，2.9μM チアミン塩酸塩，0.06μM ビオチン，0.13mM L-メチオニン，98μM L-トリプトファン，47μM L-ヒスチジン塩酸塩－水和物 500mlをルー瓶を用いて静地培養した．培養温度は30℃，*R. sphaeroides*培養時には100Wの白熱電球を光源として用いた．また，アビセルを炭素源とした培養ではpHメーターを取り付け，pHを測定した．

２．２　菌体数，セルロース分解率，有機酸量の測定

菌体数は栄養培地（１％　肉エキス，１％ ペプトン，0.５％ NaCl，２％ 寒天）を用いてコロニーカウント法により測定した．セルロース分解率は培養液５ml中の固形残査の乾燥重量を測定することにより算出した．生成有機酸量はダイオネクス社イオンクロマトグラフにより，Ion Pac ICE-ASIカラムを用いて電気伝導度検出器により測定した．溶離液は 1.0mM オクタンスルホン酸を流量 1.0ml/minで使用した．

３　結果と考察

*C. fimi*をアビセル又は濾紙を単一炭素源とする最少培地で培養を行ったところ，どちらも約１週間で 3×10^9/mlの定常状態に達したが，アビセルの方に若干の生育の遅れが見られた．また，この時のセルロースの分解率の経時変化にも全体的にアビセルの方に遅れが見られた．これは，アビセルの方が濾紙より結晶度が高く，分解されにくいためだと思われる．さらに，使用した培地にはpHの変動を抑えるために 75mM HEPES緩衝液を添加したにも拘わらず，約３週間でpHが6.２まで低下することが認められた．そこで，培養液中の有機酸についてイオンクロマトグラフを用いて分析したところ，pHの低下が見られた４日目ごろより酢酸，グリコール酸等の有機酸の蓄積が見られた．これらのことにより，*C. fimi*が生成する有機酸の蓄積によりpHが低下することがわかった．

そこで，有機酸を資化する光合成細菌*R. sphaeroides*と混合培養すると，pHの低下が抑えられ，約３週間後でもpH7.２を保っていた．また，この*R. sphaeroides*の培養では水素の生成が見られ，セルロースからの水素生産の可能性が示唆された．しかし，今回は水素生産に関して定量的に扱っていないため，更なる検討が必要である．

４　結　　論

排水中に含まれる有機物等の有効利用のために，第一段階としてセルロースの微生物分解を検討した．通性嫌気性菌*Cellulomonas fimi*を用いて濾紙，アビセル等セルロースを含む培地により培養を行ったところ，15日で約50％の分解が見られた．細菌の増殖，セルロースの分解率もともに結晶度の高いアビセルに遅れが見られた．また，有機酸の生産のために培養時間とともにpHの低下が見られたが，有機酸を資化する光合成細菌*Rhodobacter sphaeroides*と混合培養することでpHの低下が抑えられた．更に，*R. sphaeroides*による水素生産が見られ，両者の混合培養によってセルロースからクリーンエネルギーである水素生産の可能性が示唆された．

「防災対応型エコエネタウン構想に関する研究」

１３．環境セラミックスによるニューライフスタイルの創生（光触媒の利用）

松井　博，河合　進，吉岡秀樹，石原嗣生，赤松　信，元山宗之

無機材料部

１　はじめに

クリーンエネルギーを生み出したり，排水中の有機汚濁物質を除去したり，壁・窓の汚れを自然に除去したり，空気中の二酸化炭素を固定化する，などが可能になる光触媒材料について検討を行った．

２　研究内容

２．１　光触媒の動向

太陽光のもとで植物はすくすく育つ．水と酸素と炭酸ガスが供給されてデンプンが生成する．これは光合成としてよく知られている．この機構を，酸化チタン－白金系の光分解に適応させ，水の光分解による水素エネルギーの生成を考えていたが，多くのものを反応させるには不向きであることがわかった．酸化チタン粉末を水などに懸濁した系で有機物を分解するという，水処理への応用に関する研究が多かった．しかしながら，懸濁させた酸化チタン粉末の回収が困難なため，実用化には至っていない．これらの結果から，明らかになったことがある．一つは，酸化チタンは何かに担持させる必要がある．もう一つは，大量に汚染された系（汚れすぎ）には不向きである．したがって，利用する初期段階からこれらの効果を発揮するような仕組み（温和な条件で反応を起こすように）にしなければならないことが明確になった．また，水銀ランプのような強力光源ではなく，まず太陽光，次にブラックライト，その次に蛍光ランプ，を光触媒のエネルギー源とすることを考えるのが良策である．蛍光灯で0.2mW/cm²，太陽光でmW/cm²位（ふつうの汚れは十分除去できる），ブラックライトでμW/cm²位のエネルギーである．

２．２　酸化チタン光触媒の作製条件

経済性と応用の観点から，ソーダ－石灰－シリカ系のガラス板あるいはガラスビーズ上に薄膜として担持した．しかしながら，この場合，ガラス中のナトリウムが酸化還元反応を阻害することが判明した．そこで，ガラス上に酸化ケイ素コーティングを行い，その上に光触媒をコーティングした．コーティング方法として，経済性と一般性に利点があるゾル・ゲル法を採用した．

２．３　酸化ケイ素コーティング膜の作製

基板に均一で欠陥（ピンホール，剥離，き裂）がなく，強く基板に結合したコーティング膜を作製するために，１回のコーティング操作で得られる膜厚が0.1～0.3μmあるいはそれ以下になる条件で行った．酸化ケイ素コーティング膜のゾル組成は次のとおりであった．Si（OC_2H_5）$_4$ 0.12mol，無水C_2H_5OH 1mol，H_2O 1.3mol，conc HCl 0.3g．ガラス板をこのゾルに浸漬し，引き上げて室内に放置してゲル化させ，その後500℃に焼成してSiO_2コーティング膜を得た．この操作を３回繰り返した．なお，ガラスビーズの時は１回の操作（浸漬－ろ過－乾燥－加熱）であった．

２．４　酸化チタンコーティング膜の作製

酸化チタンゾルは次のようにして作製した．Ti（i-OC_3H_7）$_4$ 0.1molを100ml無水C_2H_5OHで希釈し，攪拌しながら２N HCl 2.7mlを希釈した溶液に滴下し透明なゾルを調整した．ついで酸化ケイ素をコーティングしたソーダ－石灰－シリカ系ガラス基板をこのゾルに浸漬し，引き上げて室内に放置してゲル化させ，その後500℃に焼成してTiO_2コーティング膜を得た．この溶液は空気中の水分を吸収してゾル表面にゲル膜をつくりやすいので空気にふれないようにする工夫が必要があった．この操作を３回繰り返し，コーティング膜を得た．ガラスビーズの時は１回の操作（浸漬－ろ過－乾燥－加熱）であった．

２．５　作製した光触媒の効果

ガラスビーズ（Ｅガラス）はNo.05(粒径0.037～0.063mmφ)，No.10(0.105～0.125)，No.20(0.177～0.250)，No.60(0.500～0.710)，No.100(0.991～1.397)，No.300(2.500～3.500)の６種類で行った．光触媒を担持したガラスビーズを，たばこのヤニ溶液（たばこの葉１本を水50mlに１日浸漬）10mlに浸し，254nmの波長の光を照射し，目視で汚れ成分の除去を観察した．試験中に水がなくなると，効果が出ないことが判明した．そこで，定期的に水をガラスビーズに供給した．その結果，どのガラスビーズも効果があることが明らかになった．また粒径が細かいほど効果を発揮するのがより速いことが明らかになった（これは当然のことである）．しかしながら，操作性のことを考えると，粒径が大きい方が扱い易い．ガラス板も試験をしたが，顕著な効果は見られなかった．これは表面積が小さかったためと思われた．

「次世代防災システム開発研究」

１４．免震・防振・制振技術を活用した都市づくりへの調査・研究

山口幸一，石原マリ，西森昭人，長谷朝博

有機材料部

１　緒　　言

阪神・淡路大震災以降，地震対策についての考え方が見直され，従来の耐震構法では地震被害に対する備えとしては万全ではないことから，より安全な構法，すなわち制振・免震構法への関心が高まってきている．

耐震構法は，建物を剛構造にし，地震による建物の倒壊を防ぐ構法であるが，建物内部の家具・什器，機器等の落下，転倒は防ぐことはできない．これに対し，制振・免震構法は建物の構造自体が地震動と非共振化や減衰化を図り，地震の揺れを抑える構法であることから，建物の倒壊を防ぐばかりではなく，建物内蔵物の落下，転倒を防止し，ひいては建物の機能維持にも効果を発揮する[1,2]．

今後，安全で快適な住みよい都市づくりを目指していく上で，構造物に制振・免震構法を取り入れてゆくことが必要不可欠であることから，これら制振・免震技術についての調査を行い，それらを活用した構造物あるいは都市づくりについても調査を行った．

２　調査結果と考察

２．１　免震・制振技術についての調査

アクティブ型制振は，コンピュータと機械装置を用いて構造物に伝わる地震力を制御する方法であり，振動の種類や性質によらず大幅に揺れを低減できるが高度な技術を必要とする．

パッシブ型制振は，建物に設置した各種装置が地震時の建物の揺れに応じて自然に稼働する方法であり，減衰付加方式と避共振方式に分けられる．避共振方式は，地震動のもつ周期帯から建物の固有周期帯を避ける方式であり，建物免震，床免震等の免震構造のことである．

２．２　免震技術を活用した構造物についての調査

免震装置を適用した建物として郵政省ＷＥＳＴビルおよび㈱松村組技術研究所・研究棟があり，どちらも震源地から約35㎞離れた神戸市北区に位置し，震災時にその免震効果が実証された．

・郵政省ＷＥＳＴビル

６階建ての免震建物であり，天然ゴム系積層ゴム66台，鉛プラグ入り積層ゴム54台，鋼棒ダンパ44台が基礎と１階床との間の免震ピットに配置されている．これら免震装置による免震効果は，１階，６階の最大応答加速度は南北方向では基礎の約１／４に，東西方向では約１／３に低減されていることから，優れた免震効果が発揮されていることが実証された．これに対して，上下方向では１階で基礎とほとんど変わらず，６階ではやや増幅していることから，免震ゴムの縦揺れに対する弱さが浮き彫りにされた．

・㈱松村組技術研究所・研究棟

３階建ての免震建物であり，高減衰積層ゴム８台が基礎と１階床との間に配置されている．この建物に隣接して非免震の管理棟が建てられており，非免震棟の屋上では水平方向の最大応答加速度が基礎の３倍以上に増幅されているが，免震棟の屋上では若干減衰されたことから，免震効果が発揮されたことがわかる．

２．３　免震装置の住宅構造物への活用における問題点

地盤については，軟弱な地盤だと長周期成分の卓越した地震動が生じる可能性があり，免震構造には適しない．また，地震時の免震装置の水平方向への変形を考慮して，十分なクリアランスあるいは配管類の変形追従性が必要となる．

３　結　　論

免震・防振・制振技術を活用した都市づくりを目指していく上で，免震・制振構法を先ずは地震時に機能喪失があってはならないような施設，すなわち病院，学校，庁舎等の防災拠点施設やインフラ施設に広く適用していく必要がある．さらに，安全で快適な住みよい都市づくりへの取り組みとして，一戸建て住宅の免震技術の確立，さらには免震コストの低減等の課題について検討していかなければならない．

参 考 文 献

1) 日本機械学会編，阪神・淡路大震災での機械設備の被害調査写真集(1996)．

2) 鹿島都市防災研究会編，制震・免震技術(1996)．

「国際競争力を有する先進港湾物流システムの研究」

１５．物流効率化のための積み付けＣＡＤシステムの研究

山崎　潔，山口幸一

有機材料部

１　緒　　言

港湾物流の活性化のためには施設などインフラ整備に加えてシステム体系化が重要な施策となる．この場合流通する貨物そのものが体系的な運用に対応できる形態でなければならず，ユニット化が求められる．

包装貨物の大部分を占める段ボール包装は，輸送効率や荷扱いの面で優れ，パレット輸送などユニット化に最適な形態を有する．しかし寸法の多様性と荷崩れ防止処置など特殊なノウハウが必要とされ，パレット積み作業は現場熟練担当者の「経験と勘」に依存する理論化の難しい領域であり，CAD化は進んでいない．しかし，荷役機械・交通手段などの進歩による物流全体の効率化が進む中，その出発点におけるコンピュータ化の遅れはこの効果を低減させている．

本研究では，段ボール包装のパレット積みに対するCAD化についてシステムと運用を研究した．

２　パレット積み作業の問題点

包装貨物のパレタイズ作業は，

(1) パレット上の貨物の積み付け効率を高める

(2) 積み付け作業を円滑・迅速に行う（単純な配置）

(3) 荷崩れが起こりにくい方法（1,2は無視される）

の基本概念に支配されるが，これらの全てを同時に満足させることは不可能である．よって現場では何を優先させるかが，担当者の「経験と勘」に基づく判断にゆだねられているのが現状である．

３　積み付けCADシステム構築

パレット積み付け作業のＣＡＤ化は，最も汎用の段ボール包装についてパソコン対応のシステム構築を研究した．システムの内容は，パレット面積と箱寸法（縦・横）を変数として入力し，２項の３つの条件に当てはまる積み付けパターンを決定するものである．

これらの変数は数値に制限がなく，その組み合わせは無限であり対応するパターンも無限となる．しかしパレット寸法もＪＩＳによる統一化も進んでおり、また実際に供されるパターンは限られている．本システムでは，JIS標準パレットと，最もよく見られる代表的な14パターンを選び（パターン追加可），この中から目的に合致した最適パターンを決定する方法を取った．

所定寸法のパレット上への箱の割付は，箱の縦・横寸法と２項の作業制約条件を入力因子として，すでにプログラム中に登録されている14のパターンの中から該当するものを選び出してゆく．ディスプレー画面には，積み付けパターン図・パレット寸法・余裕寸法（立体倉庫などで必要とされるパレット端と箱までの隙間）・倉庫高さ・箱寸法・積み付け段数・総数および体積効率が表示される．これら一連のデータはファイルされ，データベースとして蓄積され以降の利用に供される．

この積み付けデータのファイル化に際して，バーコードシステムの活用を検討した．バーコードはJISに規定された（JIS X 0502）物流商品コード用バーコードシンボルを採用し，物流識別キャラクター部分を活用し積み付けパターンを表すキャラクターを設定し登録する方法を行った．

以上のシステム化によって，データベース活用の際にはバーコード読み取りにより自動的（瞬時）に積み付けパターンが確認され，パレタイザーなど荷役機械に迅速に対応でき，ロボット化など無人化・迅速化が可能となり，物流効率化に大きく寄与できるものと考えられる．

４　結　　論

国際物流における複合一貫輸送の普及により流通は大きく効率化したが，荷役などに係わる所要時間の短縮が大きな命題となっている．物流インフラ・荷役設備・機械などハード面の充実に合わせて，その運用をサポートするソフト開発も重要である．流通の出発点で行われるパレット積み付け作業は，専門家の知識に依存するところが多く，コンピュータ化が難しい効率化のネックとなっていた．

本研究では作業熟練者の作業ノウハウを組み込んだパレット積み付けCAD化を検討し、パソコン対応のシステムを構築した．またバーコードシステムの導入により物流自動化・効率化に対応できる運用が可能となった．

「ＳＲ（シンクロトロン放射光）利用技術に関する研究」

１６．イソアミラーゼにおける分子認識機構の解明に関する研究

勝矢良雄，目崎喜弘，尾野凱生，奥村城次郎，宮本知左子，松浦良樹*1

開発部，＊１　大阪大学蛋白質研究所

１　緒　　言

イソアミラーゼは，枝切りアミラーゼに分類され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酵素である．イソアミラーゼのアミノ酸配列には，既に分子構造が決定されている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[1]．イソアミラーゼの活性部位の構造はα－アミラーゼと類似のものであるにもかかわらず，基質結合部位の構造の差が基質特異性の差を生じるものと推定される．このため，蛋白質工学的手法により，基質結合部位を改変してやることでイソアミラーゼの基質特異性を制御できるものと期待できる．本研究では，イソ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線結晶構造解析に取り組み，その分子構造を決定した．

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．

重原子同型置換体に関しては，$NaAuCl_4$誘導体結晶と$HgCl_2$誘導体結晶を用いて，高速Ｘ線回折装置R-AXISによりＸ線回折強度データを測定した．

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$NaAuCl_4$誘導体結晶に関してＸ線回折実験を行い，Ａuの異常分散効果を測定した．

Ａuの異常分散効果を取り入れた多重同型置換法により，イソアミラーゼ結晶の電子密度を得た．得られた電子密度に対して分子設計支援システムQUANTA/X-AUTOFITを用いて分子モデルを構築した．

分子モデルの精密化はプログラムX-PLOR[2]を用いたシミュレーティッド・アニーリング法で行った．蛋白質に結合した水分子を$2F_o$-F_cマップから求め，水分子を加えてさらに精密化を行った．

３　結　　果

多重同型置換法により得た電子密度は，分子境界の明瞭な良好なものであった．

水分子407個を加えた分子構造の精密化の結果，2.2Å分解能までの独立な反射50,452に対してＲ値は16.1％になった．

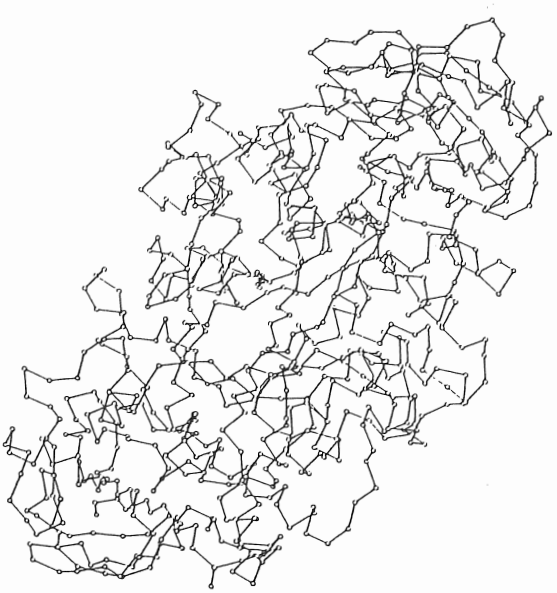


Fig.1　Cα－ trace structure of isoamylase.

イソアミラーゼ分子は大きく３つのドメインに分けられる．　Ｎ末側約160残基は２枚の逆平行βシートが平行に配置した構造のドメインを形成している．第２のドメインの中央には，大きなクレフトが存在する．クレフトの底に８本の平行なβストランドと７本のαヘリックスよりなる変形した（β／α）$_8$バレル構造が見られる．Ｃ末側 約120残基は６本鎖からなる逆平行βシートと２本の逆平行βストランドが平行に配置した構造をとっている．タカアミラーゼＡとの構造比較からアミノ酸配列の保存された領域は，クレフトの底のバレルの上端に存在することが明らかになった．

参考文献

1)雨村明倫，藤田昌也，生化学, 62, 180(1990).

2)Brünger, A. T, Kuriyan, J. & Karplus, M., Science, 235, 458(1987).

「ＳＲ（シンクロトロン放射光）利用技術に関する研究」

１７．無機先端材料のＸ線構造評価に関する研究

元山宗之，奥野泰生，河合　進，高橋輝男，吉岡秀樹，石原嗣生，兼吉高宏，山田和俊[*1]

無機材料部，＊１企画情報部

１　緒　言

スパッタリング法，ゾル・ゲル法，メカニカルアロイング(MA)法，イオンプレーティング(IP)法および超急冷法等は，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および軟Ｘ線分光(SXES)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

高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて２価のＳｍを含有するアルミノケイ酸塩ガラスを作製し，熱処理による局所構造の変化をFT-IRおよびXANESにより検討した．チタン酸鉛－チタン酸マグネシウム固溶体をゾル・ゲル法で作製し，その欠陥構造を誘電的性質から検討した．Ａl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．分子軌道計算法によりＢＣＮ，ＣＮ化合物の構造を検討した．四ケイ素雲母($KLi_2AlSi_4O_{10}F_2$)組成のガラスを超急冷法で作製し，熱処理による結晶化過程について検討した．

３　結果および考察

３．１　光機能性ガラスの作製と局所構造解析

高周波マグネトロンスパッタリング法によるアルミノケイ酸塩ガラスの熱処理による局所構造の変化をFT-IRおよびXANESにより検討した結果，FT-IRでは熱処理によりＳｉの亜酸化物量が減少し，構造緩和したガラスに変化したことが明らかになった．XANESの結果から，熱処理により，Sm^{3+}イオンに対するSm^{2+}イオンの割合が増加し，Sm^{2+}イオンの周りの局所構造が異なった．さらに，Sm^{2+}イオンの分散性が向上し，蛍光強度が大幅に増加したと考えられた．

３．２　電気的機能性セラミックスの作製と評価

ゾル・ゲル法で作製したチタン酸鉛－チタン酸マグネシウム固溶体の欠陥構造を誘電的性質から検討した結果，空気中ではアルゴン中より高温での誘電損失が増加した．このことから，固溶体中のMg^{2+}イオンはペロフスカイト構造のTi^{4+}席を置換し，Pb^{2+}席とO^{2-}席に空孔を生成することがわかった．空気中では酸素がO^{2-}空孔を埋めるとともにホールを生じ，誘電損失が増加したと考えられる．

３．３　ＭＡ法による粒子分散強化合金の製造と構造評価

Ａl，ＢおよびＣ元素粉をMA処理し熱処理を行うと，Ａl中にＡｌ－Ｂ－Ｃ三元化合物が析出した．析出したＡｌ－Ｂ－Ｃ化合物は長さ約70nm，幅約30nmの微細な板状あるいは塊状であり，Ａlマトリックス中に均一に析出分散していることが明らかになった．また，Mg，ＴｉおよびＣ混合粉にMAおよび熱処理を行うと微細なＴｉＣ粒子が析出した．ビッカース硬さもTiC体積率の増大とともに高くなり，15vol%ＴｉＣ合金ではHV72.8となった．これらの粒子の分散強化によりＡl基およびMg基合金を強化することができた．

３．４　分子軌道法による物質の構造解析

ＢＣＮ，ＣＮ化合物について，予測される構造モデルを作成し，DV-Xα分子軌道計算を行った。計算結果から得られるＸ線スペクトルを予測し，ｈＢＮとグラファイト粉末とのMAにより作製したＢＣＮ化合物粉末，イオンプレーティング法により作製したＣＮ膜からのＸ線スペクトルと比較した．その結果，ＢＣＮ化合物ではｈＢＮの基本構造にＣがＢと置換した構造であること，ＣＮ膜では基本構造がグラファイト構造であることが明らかとなった．

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

超急冷法で作製された四ｹｲ素雲母($KLi_2AlSi_4O_{10}F_2$)組成のｶﾞﾗｽを350～550℃で１時間保持した後，さらに700～900℃で１時間熱処理することによって，四ｹｲ素雲母およびβ-ユークリプタイトが析出することが確認された．この析出過程について速度論的考察を行った結果，核生成速度の熱処理温度依存性が375～500℃で極大を示すことが明らかになり，このガラスはガラス転移温度(430℃)以下でも結晶核が生成することが判明した．

４　結　　言

スパッタリング法，ゾル・ゲル法，MA法，IP法および超急冷法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により評価した．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．

「高齢者・障害者用移動機器の開発」

１８．障害物感知システム及び新駆動機構に関する研究

稲葉輝彦，北川洋一*1，松本哲也*1，中里一茂*1，阿部　剛*2，岸本　正*2，
島津忠司*2，後藤泰徳*3，古谷　稔*4，平瀬龍二*4，山崎博人*4

機械金属工業指導所，＊１　電子部，＊２　生産技術部，＊３　産業デザインセンター，＊４　繊維工業指導所

１　緒　　言

福祉機器製造分野に関する新しい産業の創生を支援するため，安全性と利便性に優れた電動車椅子ならびに車椅子に座って用いる福祉用具開発を行う．本研究は，３か年計画で以下に述べる６種類の基盤技術を開発し，その成果として従来にない高性能な電動車椅子ならびに機能的な用具類を試作する．本年度（初年度）の研究成果は以下の通りである，

２　研究概要と結果および考察

２．１　トロコイド推進機構をもつ電動車椅子の開発

港湾船や作業船は狭い場所で自由に動き回る必要があるため，フォイト・シュナイダー形式の特殊な構造のスクリューをもっている．本研究は，この推力形式を陸上に応用し（以後，トロコイド駆動機構と記す），微妙な幅寄せや全方向への移動が可能な電動車椅子を開発しようとするものである．本年度は，トロコイド駆動機構部の設計ならびにコンピュータシミュレーションによるモータ出力，駆動力などの解析を行った．その結果，４個の車輪を取り付けた円盤（直径500㎜）を用いたトロコイド機構では，JISで定める電動車椅子の最高速度６㎞/hrを得るのに，出力245Wの直流モータを使用し円盤を240rpmで回転させ車輪を円盤の接線方向に対して最高20°傾けることにより得られることが明らかになった．また，駆動力に大きな影響を与える車輪の角度制御誤差を最小とするため，単リンクと複リンクのプッシュプルリンクの角度誤差をコンピュータシミュレーションした．その結果，複リンクは単リンクの４分の１の角度誤差しか発生しないことが明らかになった．

２．２　車椅子に搭載可能な光応用段差センサの開発

視力や色識別力は高齢化に伴い低下する．そのため，電動車椅子に乗る高齢者は路肩や駅のホームなどの段差を見落とす危険がある．そこで，本研究は，非接触で簡易に段差を検出しアラームを発する車椅子用段差検知センサを開発する．既存技術では，TVカメラを用いた光切断法で段差検出が可能である．しかしながら，この方法は，外乱光の影響を強く受け，また装置の小型化，低価格化が極めて困難である．そこで，これらの問題を解決するため，全く新しい方法として受光系に液晶シャッターを用いた光切断法を検討した．その結果，戸外の外乱光の影響を受けにくいため昼夜を問わず使用でき，また，20㎜の段差検出が十分に可能であるシステムを開発した．このシステムは，構造がシンプルで可動部がないため，車椅子に取り付けて長期間使用に耐えられるものと考えられる．今後，システムの小型化および段差検出に必要な測定点数を経験的に把握し車椅子走行時の段差検出のソフト面を開発して実用化を目指す予定である．

２．３　快適性繊維の開発と応用

本研究は，高齢者や障害者が快適に暮らすために防汚（撥水），帯電防止，防炎，衛生（抗菌，防臭，防虫），安全対策（蓄光，再起反射）などの特性を併せ持つ複合機能繊維素材の開発を目的としている．本年度は，種々の機能性糸と特性を付与する加工剤を調査し，これらの組み合わせをシュミレーションした中から５種類の複合繊維素材を試作し，織物見本を作製した．また，一部の試作織物は，次項で述べる車椅子用レインガードに適用し，実用性を検討した．

２．４　バリアフリーデザイン開発と応用

本年度は，車椅子に装着する雨具「レインガード」を対象にバリアフリーデザインし，ナイロンおよび複合繊維を用いた２種類のレインガードを試作した．

２．５　軽量車椅子の高効率加工技術の開発

車椅子を始めとする福祉用具のオーダー設計に対応するため，軽量素材のレーザによる高効率加工法を検討した．本年度は，レーザビームの集光効率の向上を目的に円管およびテーパ管のカライドスコープ形状を理論解析し試作した．これにより，レンズよりも集光効率の高い高効率レーザ加工法を得ることができた．

２．６　福祉用具へのチタンの適用

車椅子使用者の趣味活動の一つである園芸に着目し，ロングリーチ形式の園芸用自助具を種々提案し４種類のプロトタイプを試作した．また，これらの用具類は軽量高強度であるチタンを用いることが好ましいことから，チタンの表面硬化法の検討を行った．

「配管の耐振性の向上と漏れ箇所検出ツールの開発」

１９．地盤振動における地中埋設物の振動特性に関する研究

鞍谷文保，福地雄介，石原嗣生*1，安東隆志*2，藤田浩行*3，森山茂樹

生産技術部，＊１　無機材料部，＊２　電子部，＊３　繊維工業指導所

１　緒　　言

中小企業の新産業の創造，新分野への進出を支援するため，今後有望しされる新産業分野における基盤技術の研究の一環として，「地盤振動における地中埋設物の振動特性に関する研究」を行った．本年度は，ライフラインの配管の耐振性を向上させることを目的に，破損し難くかつ漏れの少ない継手部に伸縮性を持たせた配管継手の特性評価技術および配管が損傷を受けた場合の早期復旧を行うための漏れ箇所検出ツールの探査技術について研究を行った．

２　研究経過

２．１　配管の耐振性向上に関する研究

地震時にライフラインの損害を最小にくい止めるには，配管の耐振性を向上させることが重要となる．その一つの方法として配管の曲り部や継手部に柔軟性および伸縮性を持たせることが効果的である．しかし，どのような継手構造や特性が耐振性に適しているかはまだ不明な点が多い．そこで，本研究では耐振性に優れた継手の開発を目的に，本年度は継手に伸縮性を持たせた配管が内圧や外部の力を受けた時にどのように漏れ特性が変化するのかを調べるため，有限要素法を用いたシミュレーション解析を行った．解析は，現在よく用いられているドレッサー形伸縮管継手を例に行った．本継手は，管の外側に取り付けたフォロワーと呼ばれる押輪をボルトで締め付けることによってゴム製のリング状のガスケットを軸方向に押し付け，同じく管の外側に取り付けたミドルリングと管の間とのシールを保つ構造になっている．本解析では，ガスケットの接触を伴う大変形を考慮した解析モデルを構築し，非線形弾性解析を行った．解析は，継手を取り付けた管に内圧が加わる場合，さらに管が軸方向に引張りまたは圧縮の力が加わる場合について行った．解析の結果，継手に内圧が加わった場合には管がガスケットを締め付ける圧力はより高くなり，漏れ難くなる．また，管が伸縮するとガスケットが管と接触した部分が軸方向に引張られるが，締め付け圧力の分布は大きく変化しないことが明らかとなった．今回の構築した解析モデルを用いることにより，耐振性に優れた配管継手の開発を効率的に行うことができる．

２．２　漏れ箇所検出ツールの開発

本ツールは，漏れ箇所から発生する異音を複数のマイクロフォンで測定し，損傷箇所の方向や位置を推定することができる．まず音波信号を分析するため，第１の手法として位相整合のとれた８個のコンデンサマイクを用いて音圧を計測し，フーリエ変換することにより周波数領域における複素信号に変換する．適当な組み合わせの複素信号に対してクロススペクトルを計算し，各周波数におけるクロススペクトルを要素とする行列を作成する．この行列に対して固有値解析を行うことによって音波信号の主成分を抽出する．この行列はエルミート行列となるので，固有値はすべて実数となる．この作業をサンプル周波数の刻み毎に周波数を変えながら行うことによって，全ての周波数における音波信号の主成分を抽出することができ，探索すべき音源を選別することができる．次に第２の手法として複数のコンデンサマイクを用いて音波を計測することを利用して，音響インテンシティの計算を行う．音響インテンシティとは空間に張られたある面の単位面積を通過する音響エネルギーであり，方向・向きと大きさを持つベクトル量である．向かい合わせた２つコンデンサマイクのクロススペクトルの虚数部をとることにより，音響インテンシティを計算することができる．この値を用いて音波の伝播方向をつきとめていくことにより，音源を探索することができる．以上の２つの手順を実行するコンピュータプログラムモジュールをWindows95環境でC言語を用いて作成し，VisualBasicで作成したメニュー環境から呼び出して実行するシステムを開発した．

３　おわりに

本年度は，耐震性の優れた配管継手の開発においては，開発を支援するための継手の漏れ特性を解析する手法を確立することができた．漏れ検出ツールの開発においては，基本的なシステムを構築することができた．

２０．高強度建材の開発に関する研究

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木造住宅の倒壊，火災の発生は，人身災害の主な原因とされており，建築材料の安全性，信頼性が求められている．特に，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，住宅再建における瓦離れにつながっている．粘土瓦の安全性，信頼性を回復するためには，その軽量化が不可欠であるが，軽量化に伴う強度の低下は避けられず，粘土瓦素地の高強度化が重要課題となっている．本研究では，従来の和型瓦に替わる平板瓦作製技術の確立と無機素材の添加による高強度建材の開発を目的とし，各要素技術について検討した．

２　実験方法

原料としては，１㎜以下の配合粘土を用い，フライアッシュ及び耐火繊維を添加剤として使用した．

成形は，原料泥漿を濾布を敷いた金型（300×300㎜）に入れ，下部から減圧脱水しながら上部から加圧する加圧脱水プレス成型法で行い，泥漿濃度，脱水時間，成形圧力等が成形性に与える影響について検討した．

成形体は，乾燥後，電気炉を用いて1000～1150℃で焼成した．試験体の物性は，JIS R 5208 の方法に準じて吸水率，曲げ強度を測定し，かさ比重は重量及び寸法を測定して算出した．

３　結果と考察

３．１　泥漿濃度と粘度の関係

配合粘土50％＋水50％＋0.1％水ガラス（分散剤）では，泥漿粘度は30mPa･s程度であったが，粘度が低いため脱水中に粗粒子が沈降し，成形体の上部と下部で不均一層が生成した．一方，配合粘土60％では，760mPa･sと粘度が高く，泥漿を金型に流し込んでも均一に広がらなかった．配合粘土55％（泥漿粘度160mPa･s）程度が流動化剤等添加剤を加えることなく，容易に脱水・成形できる泥漿濃度であることが明らかになった．

３．２　泥漿濃度と吸引速度の関係

加圧脱水プレス成型法では，脱水工程が律速となることから，泥漿濃度と吸引速度の関係をについて検討した．

吸引速度は，吸引開始後約10分までは泥漿濃度の増加とともにほぼ直線的に減少するが，試料表面の水膜がなくなる約15分後には一定となった．また，吸引法としては，吸引缶の四方から吸引する方法より，吸引缶内部の溝に沿った配管を行って一箇所から吸引する方が効果的であることが明らかになり，試料表面の水膜がなくなる時間が約15分から約10分に短縮可能であった．

３．３　成形圧力と残留水分の関係

加圧脱水プレス成型において泥漿の吸引のみでは脱水は不十分であり，加圧による脱水効果について検討した．

泥漿濃度55％では，吸引脱水のみの残留水分は約30％であり，脱型できなかったが，３N/㎟の加圧で約20％まで残留水分が減少し，脱型等の操作が可能となった．さらに，５N/㎟まで圧力を増加しても１％程度の水分減少であり，３N/㎟程度の加圧が最適であった．

３．４　焼成体物性

Table１に配合粘土単味（A），フライアッシュ20％添加（B）及び耐火繊維７％添加（C）した1080℃焼成体の物性を示す．

フライアッシュは素地の軽量化に効果的であり，耐火繊維の添加は曲げ強度の改善が可能であることが明らかになった．

Table 1　Properties of specimens.

Property	A	B	C
Bulk density(g/cm³)	2.15	1.80	2.08
Water absorption(%)	4.5	8.7	7.0
Modulus of rupture (N/mm²)	7.3	6.5	11.3

４　結　　論

脱水プレス成型法による平板瓦製造における泥漿濃度，吸引速度，成形荷重などについて検討し，成形条件を明らかにした．また，軽量化及び高強度化のための添加剤の効果を検討し，耐火繊維の添加によって曲げ強度が50％以上改善できることが明らかになり，軽量かつ高強度の建材製造が可能であることが判明した．

２１．住宅構造物に適した免震ゴムの開発

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

免震ゴムはこれまで主として中低層構造物に適用されてきており，阪神・淡路大震災の際に郵政省WESTビル，㈱松村組技術研究所・研究棟等の建物でその免震効果が実証された．しかし，一戸建て住宅への適用となると，中低層構造物等に比べて構造物の重量が非常に軽いため，免震効果を発揮させるためにはゴム材料の見直しが必要であり，また，風による揺れ等の問題もあることからほとんど適用されていないのが現状である．そこで，本研究では免震ゴムの一戸建て住宅等の住宅構造物への適用を図るためのゴム材料についての見直し，従来から広く使用されている積層ゴム以外の免震ゴムの可能性等について検討した．

２　実験方法

耐熱性，耐候性に優れている水素添加スチレンーイソプレンブロック共重合体(SEPS)と室温付近での制振性に優れた高ビニル型のスチレンーイソプレンブロック共重合体(VS-1)を密閉式混練機を用いてブレンドした．得られたブレンド物にさらにポリエステル短繊維，ビニロン短繊維，アラミド短繊維，ポリアリレート短繊維を充てんし，ロールでシート出しすることによって複合体中の短繊維を一軸方向に配向させた．これらの制振性について，動的粘弾性の測定及び制振性評価システムを用いた損失係数の測定により評価した．

３　結果と考察

SEPSとVS-1とのブレンドでは，ブレンド物の引張物性はSEPSのような異方性を示さず，ブレンド比が異なっても応力ーひずみ挙動に顕著な差は認められなかった．

一方，ブレンド物の制振性については，Fig. １に示す損失正接（tanδ）の温度分散曲線から明らかなように，VS-1のブレンド比が大きくなるほど室温付近でのtanδの値が大きくなり，制振性が良好となった．また，ブレンド物のtanδ は温度依存性が大きいことがわかった．これは，相容化剤を添加し，両者の相容性をよくすることによって小さくでき，幅広い温度領域にわたって優れた制振性を示すブレンド物が得られるものと考えられる．

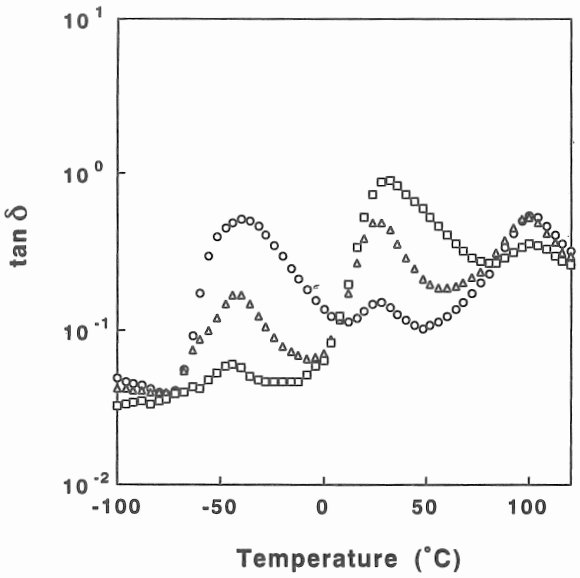


Fig.1　Loss tangent of composites(VS－1/SEPS)
VS－1/SEPS:
○:20/80　△:50/50　□:80/20

短繊維との複合体については，25℃において測定した損失係数の値が短繊維を複合化することによって大きくなったことから，制振性が良好となることがわかった．繊維充てん量及び繊維長の影響については，繊維充てん量15vol%，繊維長６㎜までの範囲で検討したが，繊維充てん量が多くなるほど，また繊維長が長くなるほど制振性能が向上することがわかった．

４　結　　論

積層ゴムは，建物を支持するために鉛直方向には高い剛性を示し，水平方向には地震時に十分に変形，復元するような柔らかいバネ特性を有している．短繊維／エラストマー複合体も同様に，剛性に異方性をもたせることができ，繊維充てん量によって複合体の剛性をコントロールできるだけでなく，制振性も優れていたことから，一戸建て住宅等の軽量構造物用免震ゴムへの活用が期待される．

「微生物及びその代謝生成物による手延素麺の品質向上」

２２．手延素麺に塗布した綿実油の耐酸化安定性の解明

山中克人，宮本知左子，井上守正，勝矢良雄，石川　齊，奥村城次郎，尾野凱生

開発部

１　緒　　言

手延素麺には油返し，細めおよび小均作業行程において素麺の１％前後の食用油脂（兵庫県産では綿実油）が使用されている．綿実油は構成脂肪酸の約75％が不飽和脂肪酸であり，麺帯および麺線の表面に塗布される．このため塗布油脂は空気接触により酸化されて過酸化物が生成し油脂中に蓄積されると考えられる．しかし，手延素麺は１年間の貯蔵後でも油脂の酸化劣化や構成脂肪酸組成比の変動は少ない．このような塗布油脂の耐酸化安定性機構を解明するため，酸化防止効果を持つ微生物を添加した手延素麺および菌無添加素麺の脂肪酸組成について微生物の脂肪酸組成と比較検討した．

２　実　　験

２．１　試薬および菌体子のう果の精製

微生物は手延素麺から選別した*Eurotium* 11-6株（糸状菌；当センター保存）を使用した．試薬類は特級試薬（半井化学薬品(株)），綿実油は白絞油（日清製油提供）を使用した．手延素麺は品位特級ランク配合(兵庫県手延素麺協同組合で試験製造）である．菌株は以前に報告した手延素麺を主培地とする方法で培養した[1]．培養後，蒸留水を加えてスラリー状とし，遠心分離操作を行った．上層および下層の固形部を蒸留水で洗浄し，No. 5Aろ紙によりろ過した後，残さを繰り返し水洗した．得られた黄色残査は菌株の子のう果であり，減圧乾燥した．

２．２　粗脂肪および菌体内脂質の脂肪酸分析

手延素麺および乾燥菌200mgはソックスレー抽出装置を用いてジエチルエーテルで抽出を行い粗油脂170mgを得た．なおジエチルエーテルを使用して抽出される成分を粗脂肪とした．粗油脂はけん化反応を行い不けん化物(20.7%)を除去した．遊離脂肪酸は，けん化物を１Ｎ塩酸で酸性化を行い，ジエチルエーテルで抽出し(75.3%)，エステル化した後ガスクロマトグラフィーにより測定・分析した．また組成比率は絶対面積法により計算した．

３　結果と考察

不飽和脂肪酸を含有する油脂類は空気酸化され他の酸化物に変換されるため，不飽和脂肪酸量は減少する．Table１に製造直後の手延素麺および４カ月後の菌株添加素麺，無添加素麺の油脂類の分析結果を示した．

Table 1 Characterization of "Tenobesomens" and analysis of fats and oils in the "Tenobesomens".

	initial	after 4 month	
Fng (Eurotium sp.)		with	(without)
Moisture (%)	12.6	13.1	(12.5)
Crude fat (%)	1.2	1.2	(1.2)
POV(meq/kg)	29.7	20.8	(35.9)
Composition of fatty acids (%)			
Myristic acid	0.4	0.4	(0.4)
Palmitic acid	23.4	25.7	(28.4)
Stearic acid	2.0	1.9	(2.6)
Oleic acid	16.1	14.9	(16.7)
Linoleic acid	55.5	54.5	(48.5)

Table１において，菌無添加の手延素麺の油脂は過酸化物価(POV)が初期に比べて大きく増加したにも拘らず，菌株を添加した手延素麺の油脂は逆にPOVが減少した．また菌株を添加すると不飽和脂肪酸であるリノール酸は菌無添加の手延素麺に比べて減少が抑制されたが，オレイン酸は菌株を添加した場合のみ減少した．一方，飽和脂肪酸のパルミチン酸は菌株の添加の有無に拘らず増加したが，その増加量は無添加の方が大きかった．これらの現象を油脂の空気酸化現象だけで説明するには困難であるため，酸化安定性因子の一つとして菌体に蓄積される油脂中の脂肪酸の影響について検討した．

糸状菌*Eurotium* 11-6 株は，手延素麺主培地で培養すると鮮やかな黄色子のう果を形成する．菌株油脂の脂肪酸分析結果はミリスチン酸 0.6%，パルミチン酸16.1%，ステアリン酸 7.35%，オレイン酸 17.3%，リノール酸 54.9%であり，手延素麺油脂の脂肪酸組成とはリノール酸の他は異なっていた．

この結果は，手延素麺塗布油脂の耐酸化安定性は糸状菌体内油脂成分の蓄積に起因するものでなく，微生物自体が過酸化物生成を抑制する機能を持つことを示していると考えられる．油脂安定化因子の解明には微生物自体の機能の他に微生物代謝生産物の影響も併せて検討する必要があると考えられる．

参 考 文 献

1)山中克人，油化学，44，498(1995)．

２３．金属基複合材料の機械製品への適用に関する研究

野崎峰男，福地雄介*1，杉本　護*1，島津忠司*1

企画情報部，＊１ 生産技術部

１　緒　　言

ＳｉＣウィスカ強化アルミニウム合金は，開発されてからの時間が短く，また改良が加えられつつある現時点においては高温強度特性について十分な検討がなされていないのが現状である．今後，新たな金属基複合材料が開発される可能性もあるが，現在使用されているものについて高温強度特性を綿密に把握しておくことは，開発済みの材料の機械製品への適用および新材料の開発のためにも重要である．

本研究では，その第１段階としてＳｉＣウィスカ強化アルミニウム合金およびアルミニウム合金を用いて，室温および高温において引張試験を行い，両材の引張特性の差異について比較検討した．

２　実験方法

本研究で用いた供試材は，ＳｉＣウィスカ強化アルミニウム合金(以下MMCと記す)ＳｉＣw/2024Ａl-T6，ＳｉＣw/7075Ａl-T6およびアルミニウム合金(以下母材と記す)2024Ａl-T4，7075Ａl-T6を用いた．試験片は，標点距離12mm，直径6mmの丸棒であり，電気抵抗炉により加熱した．試験装置は，コンピュータ制御の電気油圧サーボ試験機を用い，試験中に逐次変化する荷重および変位を検出した．試験条件は，室温および573Kの下で，ひずみ速度0.1%/sec一定で，試験片が破断するまで引張ひずみを加え続けた．

３　結果と考察

弾性限度から公称引張強さまでの真応力－ひずみ線図をFig.１に示し，材料ごとに次式で標準化した．

$$\sigma_t = K(\varepsilon_t)^n \qquad (1)$$

式(1)は一般にひずみ硬化曲線と呼ばれており，K(MPa)はひずみ硬化係数，nはひずみ硬化指数である．真応力－ひずみ線図から求めたKおよびn値をTable １に示す．KおよびN値は共に室温および573Kの両温度条件において母材よりMMCの方が大きく，また，供試材ごとに比較すると，573Kより室温の場合の方が大きい．これは，ひずみ硬化の程度が母材よりMMCの方が，573Kより室温の方が大きいことを示している．

比例限度から公称引張強さまでの真ひずみの大きさを比較すると，室温におけるMMCは母材より小さく，これ対して573KではMMCと母材のそれは同程度の大きさであった．また，573KでのMMCの真ひずみは，室温でのそれより大きい．上述した真ひずみの大きさは，引張強さに至るまでのひずみ量を表しており，MMCは温度上昇に伴って，このひずみ量が増加することを示している．

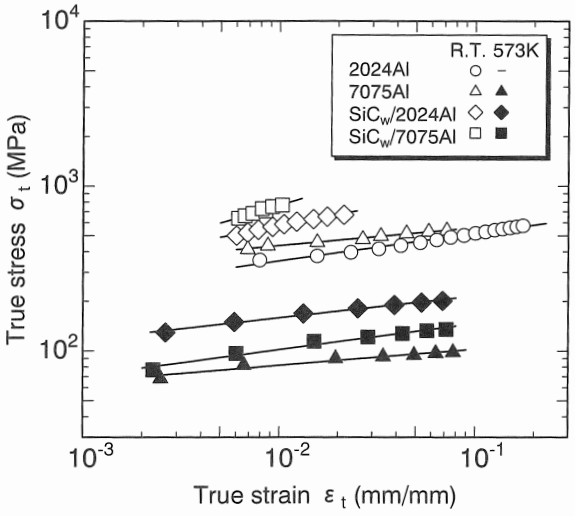


Fig.1 True stress-strain curves for aluminum alloy and SiC whisker reinforced aluminum alloy at room temperature and 573K.

Table 1 Strain hardening properties of the materials tested at room temperature and 573K.

Temperature T(K)	Room temperature				573		
Material	2024Al	7075Al	SiCw /2024Al	SiCw /7075Al	7075Al	SiCw /2024Al	SiCw /7075Al
Strain hardening coefficient K(MPa)	758	719	1644	3968	128	292	211
Strain hardening exponent n	0.167	0.109	0.229	0.358	0.098	0.132	0.159

２４．真空熱処理による部分焼入法に関する研究

後藤浩二，岡本善四郎，上月秀徳，富田友樹，稲葉輝彦，西羅正芳，沖田耕三

機械金属工業指導所

1　緒　　言

刃物・工具類に用いられる材料は，炭素鋼からステンレス系の材料へと高級化・高機能化の傾向がある．しかし，刃物の場合，切れ味や耐摩耗性を必要とする部分は硬化させねばならないが，全体としての靭性も要求され，さらに後加工の必要な部分は硬化を避けねばならない．

ところが，その代表的な材料であるマルテンサイト系ステンレス鋼など全鋼製のものを真空焼入れすると柄部まで硬化してしまい，穴明け加工のためには再度バーナーなどで加熱し，軟化処理をせねばならず，エネルギー的にもムダな工程が必要となる．

そこで，本研究では，ステンレス系材料を使用した刃物・工具類の製造において，それらの作業工程の簡素化と省エネルギーを目的に真空熱処理においても部分焼入れが可能となる方法を検討した．

2　実験方法

供試材として直径16mmの低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼(SUS420J2)および高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼(SUS440C)の丸棒を用意し，シャルピー衝撃試験の３号試験片がとれるよう10mm角で130mm長さに加工した．

実験では，耐火レンガを主体とした部分焼入用治具を作製し，焼入硬化を避けねばならない部分(試験片の半分;75mm)を被覆した．これらをひとつのセットとし，適切な焼入温度(1323K)と保持時間(1.2ks)で真空ガス焼入れを施した．その後，193Kでサブゼロ処理し，473Kで焼もどしを行った．得られた試料について硬さ分布の測定や組織観察ならびに衝撃試験を実施した．

3　結果と考察

真空部分焼入れにより，大きく分けて次の３タイプを併せ持つ材料を作製することができた．

①オーステナイト化後適正冷却により焼入硬化した部分
(刃先となる硬くて耐摩耗性のあるマルテンサイト組織)

②オーステナイト化するが冷却速度不足により不完全焼入れされた部分
(胴部となるやや硬くて靭性のある遷移組織)

③オーステナイト化されないまま冷却され，硬化しなかった部分
(柄部となる軟らかくて加工が可能なフェライト組織)

その硬さ分布をFig. 1に示す．試料の焼入れ側先端では，熱処理によって得られる最高硬さ(59HRC)が得られ，その反対側では13HRCと素材のまま変化していなかった．

また，衝撃試験の結果では，硬さの曲線をちょうど逆転させた傾向を示し，焼入れ側から離れるほど靭性が増した．

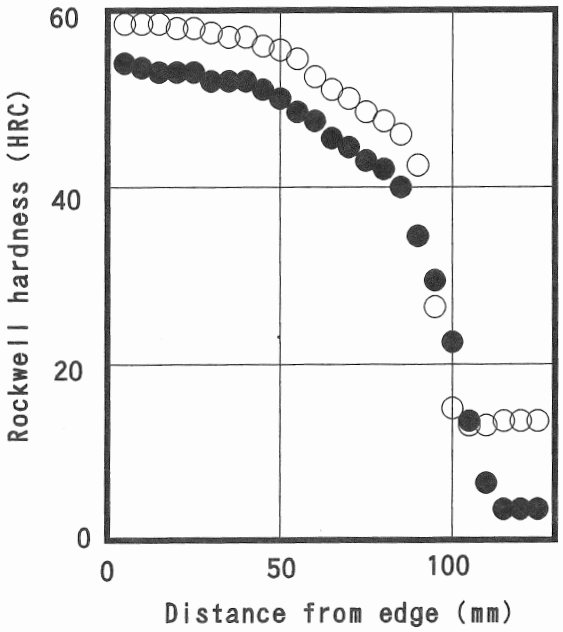


Fig.1　Rockwell hardness of stainless steels partially quenched by vacuum heat treatment.
SUS440C(○), SUS420J2(●)

4　結　　論

作業工程の簡素化と省エネルギーを目的に真空熱処理においても部分焼入れが可能となる方法を検討した．

その結果，大きく分けて３タイプの物理的に違う性質を併せ持つ材料を作製することができた．

この真空部分焼入技術の開発により得られる傾斜機能を持った材料を利用することにより，医療用刃物をはじめとする刃物・工具類など，より広範囲なマルテンサイト系ステンレス鋼の適用が期待される．

「化学修飾によるセルロース繊維の改質材料の開発に関する研究」

２５．ジエチルアミノエチル化綿布の保水性におよぼす水の収着挙動について

杉本　太，山崎博人，中野恵之，礒野禎三，瀬川芳孝，長谷川 勝，小紫和彦

繊維工業指導所

１　緒　　言

ＮａＯＨとジエチルアミノエチルクロライド塩酸塩（DEAE･Cl-HCl）によりDEAE化綿布を調製[1]し，その保水率と置換度（DS）の関係について検討した結果，DEAE化綿の保水率は，DSの増加と共に上昇し，ＮａＯＨ溶液の濃度による保水率の影響を除いた場合でもその値は増加するが，一定のDS以上になると飽和傾向を示すことを認めた．そこで，繊維と水分子との相互作用を調べるため，処理綿布をDSC測定し，化学修飾による保水状態の変化を検討した．

２　実　　験

２．１　DEAE化綿布の調製および測定条件

DEAE化綿布は既報[1]と同様の方法で調製し，試料をTable １に示す．

綿布の保水率は，水に浸漬した試料を3,500rpm(2,000G)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，DSは電導度滴定法で求めた．

DSCの測定はセイコー電子工業社製DSC/220Cを用い，試料の調製は，蒸留水に浸漬した試料を上記と同様の方法で遠心脱水後，既知量のアルミパンに充填して密封後秤量し，実験に供した．測定後，試料のみを乾燥させ，絶乾重量を測定して，その両者の差より水分量を算出した．降温，昇温速度は，８℃/minとした．

３　結果および考察

繊維と水分子との相互作用を評価し，化学修飾による保水状態の変化を調べるため，DSC測定により結合水量を算出した．

高分子に収着された水には，氷結-融解する自由水と，氷結-融解の相転移を示さず，官能基と強固に水素結合で束縛された不凍水と不凍水より弱い結合により高分子に束縛され自由水とは異なる温度で凍結可能な中間水の存在がある．これらの量は，DSC測定により定量的に評価することが可能である．自由水（W_1）と中間水（W_2）の量は，冷却下での水の結晶化エンタルピー（334J/g）を用いて計算し，不凍水（W_3）は，下記の式に従って試料に保水した水の量（W_T）から算出して求めた．

$$W_T = W_1 + W_2 + W_3$$

なお，中間水と自由水の結晶化エンタルピーを等しいと仮定して算出した．２．１の測定条件に従い測定した結果をTable １に示す．試料R, B-1, D-1の場合，ＮａＯＨの濃度が増加するに従って中間水および不凍水の量は増加した．これは結晶構造の変化に伴う保水能力のあるＯＨ基の増加によるものと考えられる．一方，ＮａＯＨの濃度を一定にしてDEAE･Cl-HClの濃度を変化させて調製した試料（BおよびDの1, 3, 5）の場合，DSの増加とともに試料の不凍水量は増加するものの，中間水量は自由水や不凍水に比べて少量ではあるが減少傾向を示し，DEAE化綿は中間水に対し抑制的に作用する結果となった．カルボキシメチル化綿による保水した水の結合水量の定量を行った文献[2]では，DSの増加と共に中間水，不凍水の量は増加することをみとめているが，本報の場合とは異なる挙動を示し，構造上の相違から生じているものと思われる．

参 考 文 献

1)杉本　太，長谷川　勝，兵庫県立工業技術センター研究報告，No. 6, 47(1996).

2)水谷千代美，小野木禎彦，繊学誌，48, 677(1992).

Table 1　Amount of free and bound waters on treated cotton fabrics.

Sample	NaOHaq. (%)	DEAE･Cl-HClaq. (%)	Water absorbency(%) a[I]	Water absorbency(%) b[II]	DS	Amount of free water[III]	Amount of bound water[III] Freezing	Amount of bound water[III] Nonfreezing
R	-	-	49	-	-	31.6	0.6	15.0
B-1	7.7	0	59	0	0	33.3	0.9	26.4
B-3	7.7	10.0	75	16	0.09	46.8	0.3	29.0
B-5	7.7	40.0	91	32	0.25	56.7	0.1	36.1
D-1	15.4	0	76	0	0	40.1	4.2	32.8
D-3	15.4	10.0	103	27	0.13	54.6	3.7	38.2
D-5	15.4	40.0	119	43	0.32	70.5	0.2	43.5

I):Found value,　II):a-(Water absorbency of fabrics treated with NaOH)
III):(g water/g dry sample)x100

２６．電子機器装置の振動評価支援システムに関する研究

安東隆志

電子部

１　はじめに

自動車，鉄道，航空機，船舶などすべての旅客・輸送機械には電子機器が組み込まれているが，これらの電子機器内のプリント配線板に搭載された電子部品はエンジンや路面との接触から発生する振動に常にさらされており，はんだ接合部や電子部品の脚の剥離，破断による誤動作，さらにはプリント配線板の破損に至る可能性がある．これらの電子機器が正常に動作しなくなった場合，人命が危険にさらされる可能性があり，プリント配線板に対して耐振信頼性を高めることは重要である．このような事情のため，日本工業規格(JIS) により振動耐久性が規定されている．また，船舶に搭載される機器に対しては，海難事故における多額の賠償問題の発生に備え，ロイド船級規格により認定を受けることを義務づけられる場合がある．そのため，県内企業から技術相談や依頼試験として当センターに耐振信頼性の向上に関する問題を持ち込まれることが多い．そこで，構造物や電子機器の振動を試験し，挙動を把握することと，対策を施すための研究をおこなった．

２　振動評価と設計支援

振動評価システムでは，Fig. １に示すように，まず試験品を振動試験台に固定し，共振振動数を検出する．振動による誤動作，破損は共振状態にあるとき発生する可能性が高く，耐振性の向上のためには共振を避けるか，共振にも耐えうる構造設計をすることが必要である．

しかし，構造補強設計をおこなうためにプリント配線板に対して補強をおこなうことはコストがかかる．そこで，プリント配線板の支持位置（ネジ止め位置）をうまく配置することにより，プリント配線板の剛性が高まることに注目し，プリント配線板の支持位置設計支援ソフトを作成した．機械構造物を介して伝播する振動成分は低い振動数領域(数十Hz)であることが多いため，プリント配線板の剛性を高めること，すなわち固有振動数を高くすることにより，共振現象の発生を防ぎ，余計なコストをかけずにプリント配線板の耐振信頼性を高めることができる．

本研究ではFig. ２に示すようにプリント基板の振動解析をパーソナルコンピュータでおこない，プリント基板のネジ止め支持位置を算出するプログラムを作成した．これまで板の振動解析は市販されている汎用の有限要素法を用いた解析が主であったが，この方法ではネジ止め位置を設計者がいちいちコンピュータに入力し，計算結果を確認しながら支持位置を探索する必要があり，長時間かかる．しかし，このプログラムでは自動的に最適な支持位置を短時間(数秒)で探索することができる

３　おわりに

電子機器の振動特性を評価し，その対策を施すための方法について述べた．また，電子機器に組み込まれたプリント基板の耐振向上を支援するためのネジ止め支持位置設計プログラムを作成し，その有効性について述べた．本システムは電子機器の振動特性評価と耐振設計支援に効果が期待できる．

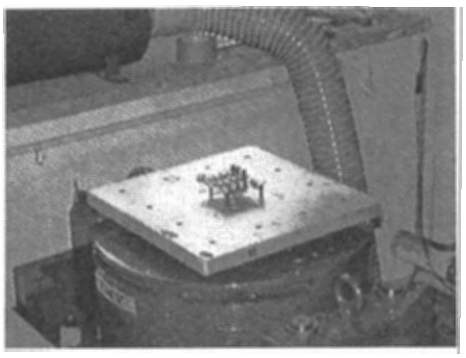


Fig.1　View of testing a printed bord.

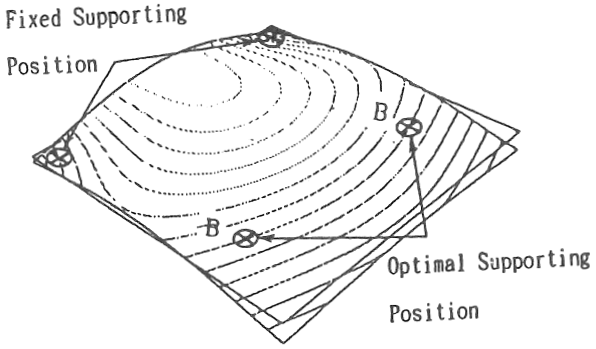


Fig.2　Shape of 1st eigen vibration.

２７．可溶化コラーゲンを基材とする皮革再鞣剤の開発に関する研究

岸部正行，原田　修，有馬純治，角田和成，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環として，生床皮から得られたコラーゲン線維に対してビニルモノマーをグラフト共重合することでコラーゲン線維を微粒子化する技術の開発を進めてきた．この重合工程から可溶化コラーゲンを幹とするグラフト共重合体が懸濁液として副成され，その懸濁液には床革，銀付き革を補強する作用やクロム革の腰・弾力性，銀面の状態を改善させる作用などの再鞣効果を有することが認められた．そこで，可溶化コラーゲンを基材とする新しいタイプの再鞣剤を開発するために，種々のモノマーを用いてグラフト共重合することで，枝ポリマーの極性（疎水性，親水性），柔軟性（ガラス転移温度）を変えた多様な特性を有するグラフト共重合体を合成し，それらの再鞣効果について調べた．

２　実験方法

２．１　試料革

袋物用革の製造に適した北米産ステアのウェットブルー（Ts 116℃，Cr_2O_3 5.3%(乾燥試料)）を用い，1.3mmにシェービングし試料革とした．

２．２　供試再鞣剤の調製方法

可溶化コラーゲンは石灰漬床皮を水洗，脱灰，脱脂，風乾，粗細したコラーゲン線維に対してアルカリ・アミン法によって得た．

グラフト共重合は以下の条件で行った．可溶化コラーゲン：100部，GMA：17～８部，MMA：50～200部，GMA，MMA以外のビニルモノマー：50～100部，水：5000部，重合時間：16～48時間，重合温度：25～30℃．GMA，MMA以外のビニルモノマーとしては以下のモノマーを用いた．

2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HO），2-ヒドロキシプロピルメタクリレート（HOP），2-ヒドロキシエチルアクリレート（HOA），2-ヒドロキシプロピルアクリレート（HOPA），スチレン(St)，酢酸ビニル(VA)，アクリロニトリル(AN)，メタクリロニトリル(MN)．

２．３　再鞣試験

試料革はウェットブルー主要部より25ｘ25ｃｍの大きさに裁断し，以下の処方を基準として，水洗処理後に供試再鞣剤（重合液濃度：2.8～5.8%　固形物換算）を100%水（40℃）とともに30分処理し，pHを測定後，重炭酸ナトリウムを0.5～1.0%加え90分処理した．また，ブランク革は再鞣剤を使用しないで同様な方法で処理した．

３　結果および考察

３．１　再鞣剤の調製

重合率，グラフト率は，GMAによる前処理条件およびモノマー種，重合温度などの重合条件によって大きく変動した．重合速度はモノマー種の親水性，疎水性に大いに影響された．すなわち，親水性および疎水性が高いモノマーについては単独重合しにくいことが分かった．そこで，種々のモノマーとMMAとの共重合を検討した．その結果，MMAをモノマー組成比率として30から50%と共存させることにより多様なグラフト共重合体が無触媒重合法によって得られることが分かった．

３．２　再鞣剤のクロム革への浸透性

非常に疎水性の高いStや親水性の高いHOPなどのモノマーとMMAのグラフト共重合体はいずれも革に速やかに浸透し，pHを上昇させることにより革中に固着させることができた．試験した全グラフト共重合体の革への吸収率は概ね90%以上であった．グラフト鎖の分子量は推定30万から90万程度であると推定されるが，革へのこの高い浸透性は，可溶化コラーゲンが幹材であることに大いに関係していると思われる．

３．３　再鞣特性

全重合体を三つのグループに分けてそれぞれ再鞣特性を評価した．第１グループはモノマーの極性がほぼ同じでグラフト鎖のガラス転移温度すなわち柔軟性の異なる重合体群である．第２のグループは極性と柔軟性が同時に動する重合体群である．第３のグループは比較的に剛直で極性の異なる重合体群である．使用したグラフト共重合体によって得られた再鞣革はモノマー種，グラフト率によらず一般的に柔軟性は低下するものの，腰・弾力性，ふくらみ，銀面のしまり，平滑性は向上した．これは再鞣剤として共通して幹に可溶化コラーゲンが，枝にMMAが共重合されていることに起因していると推察される．一方，第１グループではグラフト鎖のガラス転移温度の変動が再鞣革の柔軟性及び腰・弾力性の変動と良く相関した．第３グループにおいてMN系再鞣剤による再鞣革の腰・弾力性に顕著な向上がみらた．これはニトリル基と革コラーゲンの水素結合等の相互作用によるものと推察される．

４　結　　論

可溶化コラーゲンを基材とし種々のビニルモノマーをグラフト共重合し，材料設計することにより新しいタイプの再鞣剤の開発が可能である．

「人にやさしいデザイン開発の推進」

２８．福祉機器の製品イメージ研究

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

近年、身体に何らかの障害をもつ高齢者や障害者と健常者がともに暮らしやすい環境や日常製品のデザイン（いわゆるバリアフリーデザイン）の重要性が認識されるされるようになった．しかし，この市場は比較的近年になって注目されてきた分野でもあり，従来の工業製品にくらべそのデザインのための方法論は十分とはいえない．デザインセンターではこのような状況をふまえ，福祉関連市場分野での製品調査を進めている．今年度は前年に引き続き，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　製品イメージと機能との関係

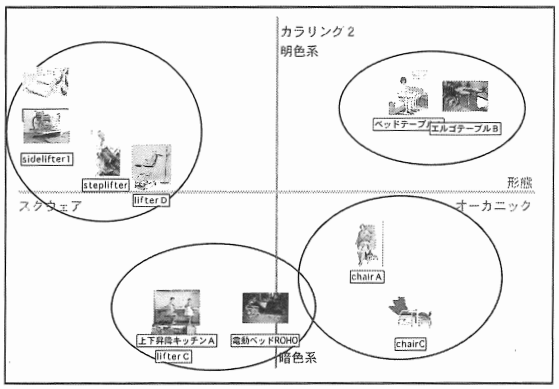


Fig.1　Relation between style and color of products.

今年度は福祉関連機器のなかでもインテリア製品に対象に，製品の機能性とスタイリングの関係について考察した．住宅で使用される福祉関連のインテリア製品を明度をＹ軸にスタイリングをＸ軸にしたスケール上に表すとFig. 1のようになる．Ｙ軸を室内での専有面積に置き換えＸ軸にカラリングをもってくるとFig. 2のようになる．持ち運びタイプのスロープやベッドテーブルなどインテリア製品のなかでも空間に占める面積がそれほど大きくないものの配色は明度が高い傾向が見られるのに対し，占有面積を大きくとる電動ベッドや昇降キッチンは明度の低い配色傾向が見られる．暗色を施すことで，実際の製品サイズより小さく見せるためではないかと考えられる．

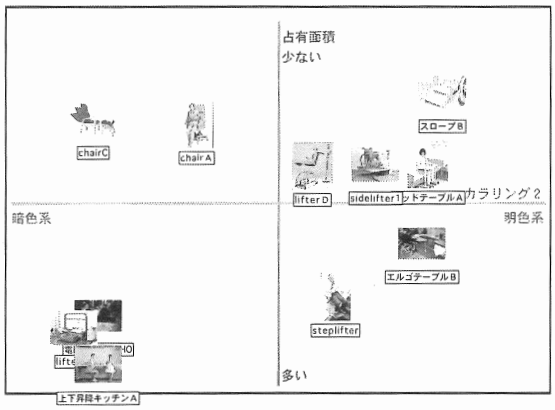


Fig.2　Relation between size and color of products.

また，Ｙ軸に身体との距離＝密着感をＸ軸にスタイリングをもってくると（Fig. 3），テーブル・椅子類はオーガニックな形態が多く，上下昇降キッチンやリフターなどはスクウェアなスタイルが多い．基本的に住宅設備に近い製品は配色にしてもスタイリングにしてもできるだけ周囲ととけ込むように配慮されていることがわかる．

3　おわりに

以上に既存の製品群の配色やスタイリングの傾向を把握することで，新たに開発する製品の製品イメージがつかみやすくなる．

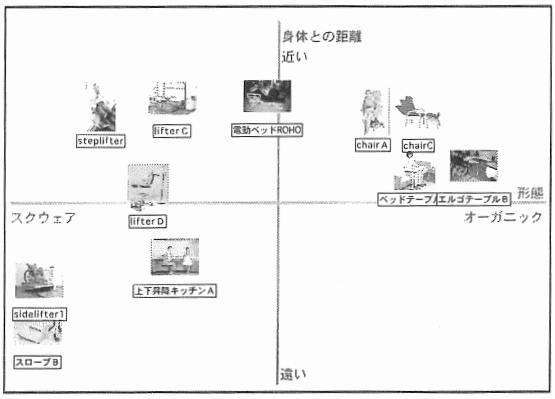


Fig.3　Relation between distance and style of products.

「先進バイオ材料の創製加工技術の開発に関する研究」

２９．ペプチド結合試薬の開発

尾野凱生，石川　齊，奥村城次郎，藤村　庄，井上守正，毛利信幸，松下　啓*1

開発部，　＊１　企画情報部

１　緒　　言

チオール基に加えてカルボキシル基やアミノ基などを持っている有機分子は，チオール基のイオウ原子を介して金表面と結合するとともに，カルボキシル基やアミノ基を介してアミノ酸やペプチドに結合すると考えられる．

本研究では，チオール基に加えてアミノ基をもつ４－アミノベンゼンチオール（ABT）を，この有機分子に想定し，昨年度は，これらの物質の金表面との結合性を観察した．今年度は，反応速度論からこの結合性の評価を行った．

２　実験方法

ABTの金粉への吸着と4,4'-ジアミノジフェニルジスルフィド（DDD）への酸化および表面吸着物の脱離についての実験方法は，昨年度の報告書に記載した．

３　結果と考察

３．１　ABTとDDDの濃度の経時変化と速度論

二点の波長（256nmと293nm）での吸光度を用いて，ABTのアルコール溶液の紫外部吸収スペクトルの変化から，ABTとDDDの濃度変化を求めた．

その結果、反応初期にABT濃度が急激に減少すること，溶質のトータル濃度は反応初期に減少し，20－30分経過するとほとんど変化しなくなること，20－30分経過後にはABTの減少速度がDDDの増加速度に等しくなること，ほとんどのABTは２時間以内にDDDに変化することがわかった．

これらの現象から，ABTの金粉への吸着とDDDへの酸化および金粉表面からのDDDの脱離について，次のような反応機構が考えられる．

まず，ABTが金表面に吸着し，続いて，金表面上でABTが酸化されてより安定なチオレートになる．次に，金表面からの脱離のときにチオレートは互いに反応してジスルフィドになる．

この反応機構に基づいて，井上守正速度式を作り，ABTの吸着の速度定数（k_1）とDDDの脱着定数（k_2）および１分子のチオレートが占める面積を求めた．それぞれ$(1.2\pm0.3)\times10^{-3}min^{-1}dm^{-2}$，$(3.2\pm0.3)\times10^{-2}min^{-1}$，$(22\pm2)\times10^{-20}m^2$／分子であった．１分子が占める面積は，オクタデシルメルカプタンの金表面（Au(111)）への吸着で得られている値に非常に近いものである．

３．２　表面吸着物の脱離についてのシミュレーションと速度定数

表面に結合したABTの脱離は非常に遅い．この脱離を評価するために，前述の速度論的検討で得られたパラメーターを用いて，脱離のシミュレーションを行ったが，表面に結合したABTの脱離を表現できなかった．

そこで，脱着したDDDが再度吸着することを考慮に入れて速度論的検討を行い，このときの脱着速度定数を用いて，DDDの脱離のシミュレーションを行った．しかし，この場合も，表面に結合したABTの脱離を表現できなかった．

したがって，ABTで修飾した金粉表面からのDDDの脱離は，３．１に述べたDDDの脱離とは異なるものであると考えられる．そこで，金粉表面からのDDDの脱離について，DDDの脱離と再吸着からなる新たなスキームに基づいて速度論的検討を行い，DDDの脱離の速度定数（$k_b=1.6\times10^{-5}min^{-1}$）を得た．この値は，前述の$k_2$の約1/1000である．

４　結　　論

本年度研究では，エタノール溶液中でのABTの金粉への吸着と酸化およびDDDの脱離と表面を修飾した金粉からのDDDの脱離について，紫外部吸収スペクトルからABT，DDD濃度の経時変化を求め，この変化に対して吸着ー酸化ー脱着からなる反応機構に基づき，速度論的検討を行うとともに，ABTで修飾した金表面からDDDの脱離についても速度論的検討を行った．

本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から委託を受けた（財）大阪科学技術ｾﾝﾀｰから再委託を受けて実施したものである．

「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」

３０．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　緒　　言

本研究では，高融点金属材料であるモリブデンを高出力レーザミラーとして高精度，高能率に加工することを目標とする．レーザミラーは，加工中に発生するガスにより，レーザ光照射部の反射率が低下することから，熱がこもり局部加熱されるために，皮膜作製ミラーでは表面に亀裂または溶融が生じてしまう．モリブデンは耐熱材料であり熱伝導率，熱膨張率に優れ，レーザミラー材料に適している．また，耐食性が良いために無コーティングで使用でき，再研磨が可能なため，大幅なコストダウンが図れる．しかし，モリブデンは炭素と化合するため，ダイヤモンド工具を用いた超精密旋削，研削加工ができない．

プラズマＣＶＭは，大気圧プラズマ中で生成された反応性ラジカルを加工材料の表面原子に作用させて揮発性の高い化合物に変えることにより，ひずみを残さずに加工を行う化学的な気化加工法である．そこで，超高純度かつ内部ひずみのないモリブデン単結晶のプラズマＣＶＭによる表面加工実験を行った．

２　実験方法

２．１　モリブデン単結晶

本研究で用いたモリブデン単結晶は，２次再結晶法により作製されたものある．同法は，ＣａＯあるいはＭｇＯを適量添加し臨界温度以上の加工を行ったモリブデン熱延板を，再結晶温度以上の高温に長時間保持することにより，異常結晶粒成長，いわゆる２次再結晶を起こさせる．こうして得られた結晶は，顕微鏡観察，Ｘ線背面ラウェ写真法及びＸ線トポグラフィ観察によって，良好な単結晶であるとされている[1]．

２．２　実験装置

プラズマＣＶＭ装置のプラズマ発生用高周波電力（f=150MHz）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させ，回転電極（φ120mm）に供給される．電極は，アルミナ碍子及びテフロン支持のマグネットカップリングによりチャンバー内構造物から絶縁され，その表面には２次電子放出によるアーク放電の防止ならびに耐食性向上のためのアルミナコーティングを施した．また，回転駆動はマグネットカップリング，磁性体シールを介してチャンバー外に設置したモータにより行った．反応ガスはガス自身が有する粘性によって，回転する電極表面という境界に引きつられ，流れの場が制御された状態で加工領域に安定供給される．今回は，加工テーブルを静止した状態で加工実験を行い，できた単一加工痕から加工速度，表面粗さのデータを得た．なお，外部因子としてガス濃度，電極回転数，電極と試料とのギャップ（以下ギャップと記す）等を考え，反応ガスをSF_6，希釈ガスをHeを用いた．

３　結果と考察

単位時間当たりの加工体積を表す加工速度に対する外部因子の影響を調べた．電極回転数の影響は，回転数の増加とともにプラズマ域に供給されるガス量が増え，ラジカル密度が高くなり加工速度が増加した．しかし，電力一定のため，ある程度の回転数になると加工速度は一定となった．ギャップの影響は，ギャップが300μm以下では電極直下でなくその周辺部にプラズマがつくため，またギャップが300μm以上ではラジカルが拡散してしまうため，加工速度が減少することが明らかになった．ガス濃度の影響は，ガス濃度の増加とともにラジカル密度が高くなるため，加工速度が増加した．投入電力の影響は，投入電力の増加とともにラジカル密度が高くなるため，加工速度は増大し，電力依存性が大きいことが明らかになった．

加工表面粗さに対する外部因子の影響を調べた．投入電力一定時の加工表面粗さと加工速度との関係は，比例関係にあることがわかった．しかし，加工速度が低い場合でも，加工時間を長くし累積加工体積量を増やすと，表面粗さは大きくなった．投入電力の影響は，高電力，低ガス濃度の条件で，表面粗さは小さくなった．

参 考 文 献

1)平岡　裕，日本金属学会誌，53,(1989)1077.

「コンプライアンスの随意制御と体感機能を備えた筋電電動義手の開発」

３１．指の動作解析及び義手の指先形状の最適化

加藤敏春，北川洋一，松本哲也，三浦久典，才木常正，熊澤由佳子，一森和之*1，中里一茂*1

電子部，＊１　企画情報部

１　緒　　言

事故や戦争等により手足に損傷を受け、不自由な日常生活を強いられている人は多い。このうち義足についてはマイコンを用いた精巧なものが開発されているが、義手については装飾用の物が多く、本来の手としての機能を付与するための義手は未だ開発されていない。指先の開閉を電動アクチュエータにより行う義手はいくつか開発された例があるが、いずれも開閉動作を単にアクチュエータのON/OFFにより行っているため、単純に掴む・離すといった動作しか行えず、本来のヒトの指が持っているような柔らかな動きはできなかった。

そこで，本研究では、神戸大学，旭光電機㈱との共同で障害者に残存している上腕部の筋肉を意識的に動かすことにより発生する筋電信号に応じて、柔らかな動きで義手の指の開閉動作を行う筋電義手の開発を行う．この中で，工業技術センターは義手の指先形状の最適化を担当する．従来，国内で販売されている筋電義手の指先形状は，日常の動作に対して最適化されたものではなかった．研究の進め方としては，まず健常者の指の動作を測定・解析して義手の指先としてはどのような形状が適しているかを求めた後，実際にその形状の指先を有する筋電義手を試作してその機能の評価を行う．今年度は，この中で，健常者の指の動作を測定するシステムの開発，および義手の操作性を評価するため、健常者の指を義手の形に拘束する器具の試作を行った．

２　指の動作解析システムの開発

サイバーグローブを用いて，各種の動作における指の関節角度を測定するシステムの開発を行った．開発したシステムを用いて測定した結果の一例として，ペンを持ったときの関節角度をFig. １に示す．現状では，図に示すように17点の関節角度を測定することが可能である．

実際の筋電義手は母指，示指，中指の３指駆動で，母指指節関節角度（thumb IP）：157.5°，示指近位指節関節角度（index PIP）：144.4°，中指近位指節関節（middle PIP）：144.4°である．Fig. １からわかるように，示指と中指については，義手と健常者はよく似た関節角度になっているのに対し，母指の関節角度は大きく異なっており，義手ではペンを持ちにくいと考えられる．実際に多くの人の指先形状を測定し，最適な指先形状を求めるのは，平成９年度に行う予定である．

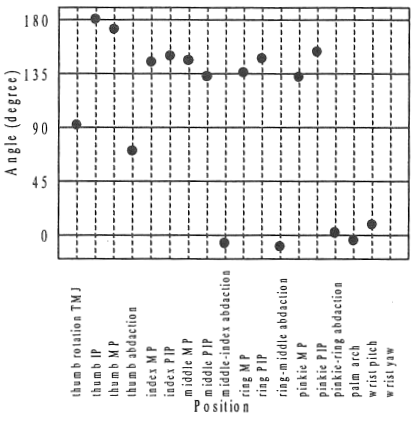


Fig.1　Measured angles of finger joints.

３　指先拘束具の開発

開発した義手の指先による操作性の向上を評価するため，健常者の指を義手の動きと同じとなるように拘束する器具の開発を行った．開発した指先拘束具をFig. ２に示す．この拘束具により，母指，示指，中指の関節角度，およびこれらの指の間の開き角度を任意の値で固定することが可能となる．この拘束具を用いて現状の義手の指先形状と同じ角度に関節角度を固定してものを掴む実験を行った結果，拘束具を装着したときの物の掴み難さと，指の動作解析システムを用いて測定した関節角度と義手の指先形状の違いの間に相関のあることがわかった．

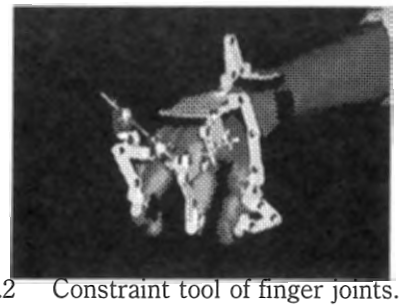


Fig.2　Constraint tool of finger joints.

３２．酵素加工の高度利用技術に関する研究

中野恵之，名倉繁行，仙崎俊明，小紫和彦，瀬川芳孝，杉本　太，山崎博人，平瀬龍二，木村良晴*1

繊維工業指導所，＊１　京都工芸繊維大学

１　緒　　言

綿繊維のセルラーゼ処理における反応中の酵素の失活及び加水分解の進行度を簡易に評価する手段がないため，新たに酵素処理のモニターシステムの開発を試みた．

セルラーゼによって綿繊維がセロビオースに分解され，その後グルコースに分解されることを液体クロマトグラフを用いて定量分析することによって，繊維成分のセルロースが分解されていく状態を評価・検討し，品質管理技術や酵素処理工程の省力化に役立てることを試みた．

２　実験方法

都築紡績より提供されたアメリカ原綿を，非イオン性界面活性剤（１ g/l），炭酸ナトリウム（２ g/l）を含む水溶液中に90℃にて40分間処理し精練を行い試料とした．酵素はセルライザー（ナガセ生化学工業（株）製，846ＣＵN/g）を用い，酵素濃度1.0g/l，pH ５，45℃に調整し120分まで処理した．

酵素処理液の糖量分析は日立製作所製 L－7000型を用いリン酸－フェニルヒドラジン法で行った．

３　結果と考察

Fig. １に酵素処理液の処理時間とセロビオース，グルコース生成量を表す．セロビオースは初期に多く生成し，徐々に緩やかな増加に変化するが，グルコースはほぼ処理時間に比例して増加する様子がわかる．セロビオースへの分解速度が遅くなることは，酵素の失活やグルコース分解に伴う影響とともに，初期に繊維の非晶部分から酵素分解が進み，その後，結晶化度の低下とともに分解が進行していくことから綿繊維の結晶状態の変化にも起因すると考えられる．

また，120分処理時の減量率とこれら糖生成量を比較すると，糖生成量はセロビオース量0.126g/l，グルコース量0.138g/l で合計0.264g/l が検出されたのに対し，減量率からの理論濃度は0.303g/l であった．この結果から，分解成分の87％がセルラーゼ酵素によりセロビオースとグルコースに分解され，残りの13％については，毛羽または多糖類の状態で繊維から脱落すると思われる．

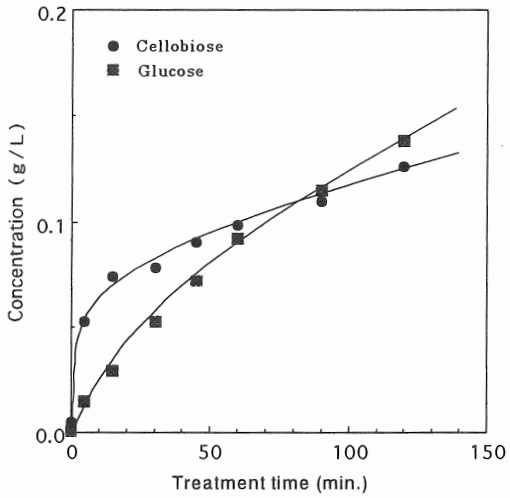


Fig.1　Changes in concentration of Cellobiose and Glucose with time of enzymatic treatment for the cotton fiber.

４　結　　論

１）綿繊維が市販のセルラーゼによって分解される場合，まずセロビオースに分解され，その後，グルコースに分解されることを確かめ，その反応行程を明らかにした．

２）セルラーゼ処理による重量減少と糖生成量を比較すると，重量減少分の約80％程度がセロビオースとグルコースに分解されることがわかった．残りは，毛羽あるいは多糖類で存在していると考えられる．

３）セルラーゼによってセロビオースが，その単量体であるグルコースに分解されても，セロビオースの２倍量のグルコースは得られなかった．

本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発機構（略称：ＮＥＤＯ）から中小企業事業団が受託している中小企業創造基盤技術研究事業に係る研究成果である．

３３．高品質清酒製造のための管理技術に関する研究

井上守正，宮本知左子，毛利信幸，石川　齊，尾野凱生

開発部

１　緒　　言

清酒の発酵過程は，麹の酵素によるデンプンの加水分解と酵母によるアルコール発酵が平行して進行する工程である．従って，糖類をはじめとする”もろみ”中の各成分量は，酵母の増殖速度や発酵力の変化等によって大きく影響を受ける．それ故”もろみ”成分量の変化を測定することで酵母の増殖や発酵力の変化を推測することができ，よりきめ細やかな発酵管理が可能になる．

そこで本研究では，”もろみ”中の糖類の組成変化に着目し，①従来の醸造法における糖類組成を経時的に分析し，きめ細やかな発酵管理の指針をえること，及び②"液化仕込み"法と従来の醸造法の”もろみ”中の各成分の消長の違いを明らかにすることを目的に検討してきた．

２　実　　験

”もろみ”試料は，県下３カ所の酒造ﾒｰｶｰから採取し，遠心分離により上澄液を回収し，蒸留水で200倍に希釈して分析試料とした．

試料の分析は日本ダイオネクス㈱製イオンクロマトグラフＤＸ-300を用いて行った．分析用カラムには，CarboPac PA1（日本ダイオネクス㈱）を用い，溶離液には，100mM NaOH/100mM NaOH ＋600mM CH_3COONa のグラジエント液を用いて行った．

標準試料としては，和光純薬㈱製特級試薬のグルコース，マルトース，マルトテトラオース，マルトペンタオース，マルトヘキサオース，マルトヘプタオースを用いた．

３　結果と考察

従来の醸造法における各生成物ピークの経時変化を，Fig. １に示す．”もろみ”の経過に従ってグルコースの溶出位置のピーク（Ｇ１）が初め少し増加し，７日頃から減少していった．マルトース溶出位置のピーク（Ｇ２）はごく初期に増加し，以後速やかに減少した．マルトテトラオース溶出位置のピーク（Ｇ４）は，Ｇ２よりも少し遅れて同様の経過を示した．マルトヘキサオースおよびマルトヘプタオース溶出位置のピーク（Ｇ６およびＧ７）は，初期に生成され以後徐々に低下していった．マルトペンタオース溶出位置ピーク（Ｇ５）の挙動は特徴的で，増加も減少も緩慢であった．またこのピークの低下が安定した頃が，この”もろみ”の発酵終了時期と一致した．Ｇ５成分の消長の測定から，”もろみ”の発酵終了時期を推測できる可能性が示された．

また液化仕込み醸造法と従来の醸造法による”もろみ”の生成物分析結果（仕込み 1日目）をFig. ２に示す．液化仕込みのＧ１は従来の醸造法に比べて極めて低かった．このことから液化仕込み醸造法は，従来の醸造法に比べて，”もろみ”初期の単糖濃度が低い特徴を持つ可能性が示された．

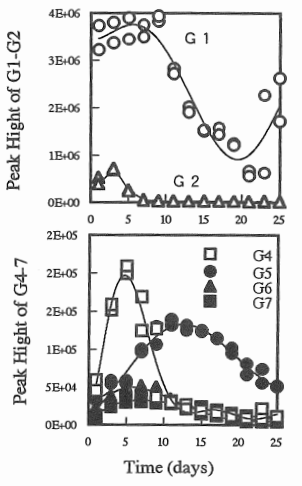


Fig.1　Peak hight of products vs. time in a custam method.

G1,G2,G4,G5,G6 and G7 are the peaks at the retaintion time of Glucose, Maltose, Maltotetraose, Maltopentaose, Maltohexaose and Maltoheptaose respectively.

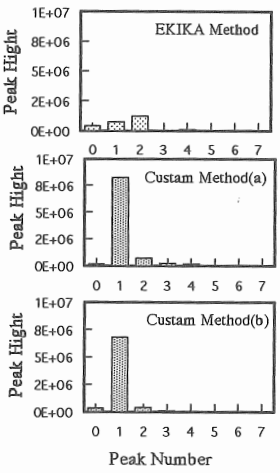


Fig.2　Propotion of prod−ucts peak hight at the first day of EKIKA and Custam Methods.

Peak numbers are the same of Fig.1

４　結　　論

”もろみ”中のマルトペンタオース溶出位置のピーク（Ｇ５）を分析する事によって，従来の醸造法”もろみ”の発酵終期を推測できる可能性が示された．また液化仕込み法による”もろみ”は，従来の醸造法に比べて初期の単糖濃度が低い特徴を持つ可能性が示された．

「軽合金鋳物の流動特性評価に関する研究」

３４．アルミニウム鋳物の鋳造特性の評価に関する研究

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不純物やガス含有量などにより鋳造特性が変化する．鋳造特性の変化は鋳造欠陥の発生要因となるため，適切でかつ簡便な評価法が必要である．鋳造特性の測定にはテーターモールドが広く用いられているが，作業に熟練を要しデータの再現性が悪い．一方で多段肉厚金型が考案され，実用化に向けて流動性，ざく巣およびポロシティの評価方法が検討されている．

本研究では，多段肉厚金型を用いて鋳造特性の内，外引け性の評価法について検討を行った．

2 実験方法

Fig. 1に多段肉厚金型の概略図を示した．AC4CH鋳造合金を用い，脱ガス処理前と処理後の２種類の試料を用意し，外引けの特徴が顕著に認められた肉厚10mmの鋳物部について，その表面形状の測定を行った．測定は真円度測定器を用い数値化した．下部から８mm間隔で７回水平方向に厚さ変化を測定し，外引けを立体的に表示し評価を試みた．

3 結果と考察

測定結果をもとに３次元的に表示した表面形状をFig. ２に示した．脱ガス処理前(a)（水素量0.39cc/cm³)に比較して処理後(b)（水素量0.22cc/cm³)の試料の方が外引け量が大きい．図からも明らかなように多段肉厚金型は水素量による外引け性の相異をよく反映している．次に

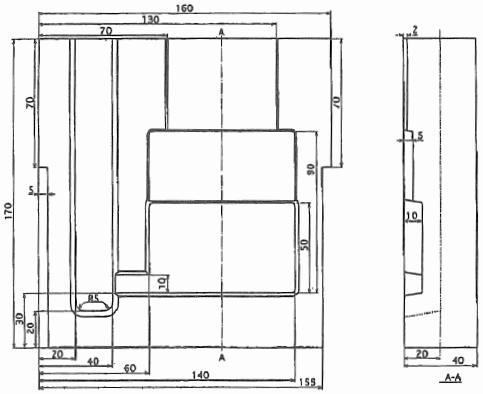


Fig.1 Schematic illustration of multistage die.

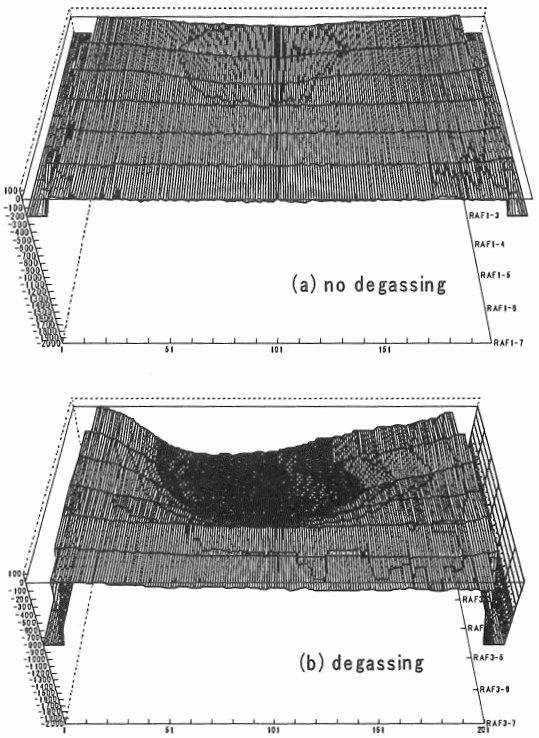


Fig.2 3-dimensional views of specimen surface.

引け性の評価として外引けの体積，面積（変位0.1mm以上の部分）および最大深さをTable 1に示した．外引け

Table 1 Parameters of external shrinkage.

	Volume cm³	Area cm²	Depth mm
no degassing	-1.37	5.5	0.185
degassing	-1.62	23.9	0.745

の体積は脱ガス後の方が0.25cm³大きい．この値は他機関が測定した値（0.36cm³）より若干低めであった．体積は外引け量を，また面積と最大深さは引けの状態に対応しており，Fig. 2と併せてこれらのパラメータにより外引けの状態を評価できると考えられる．しかし，パラメータは基準の取り方で変化し，特に面積は基準値（今回は0.1mm）により大きく変わる．このため，適切な基準値の検討が今後必要である．

３５．粉末冶金法による軽合金の作製と評価に関する研究

高橋輝男，山田和俊*1，兼吉高宏，柏井茂雄，高谷泰之，平井章夫，赤松　信，奥野泰生，元山宗之

無機材料部，＊１　企画情報部

１　緒　　言

粒子分散強化Ａl合金およびMg合金を開発するために，本研究では分散粒子として，Ａl合金では化学的にも安定であると考えられるホウ化炭化アルミニウム（Aluminum boro-carbide；以下ABCと略す）粒子を，またMg合金ではＴｉＣ粒子を採用した．出発材料として純元素粉を使用し，メカニカルアロイング(MA)法により均質な粉末を作製した後，加熱処理することにより合金内部でin situにABCあるいはＴｉＣ粒子を分散させ，得られた合金の機械的強度などを検討した．

２　実験方法

用いた粉末は，Ａl基合金では純Ａl，無定型Ｂおよび黒鉛，Mg基合金では純Mg，Ｔiおよび黒鉛の各粉末である．熱処理後に生成する分散粒子体積率を30vol%までとして各粉末を配合し，Spex8000粉砕/混合ミルによりアルゴン雰囲気中でMA処理した．MA合金粉を真空中673～873Kで3.6ks加熱することにより，脱ガスと同時に粒子を生成析出させ，均一微細に分散させた．得られた粉末についてＸ線回折および硬さ測定を行った．脱ガス後の合金粉については，673～873Kで熱間押出し(押出し比：5～16)することにより固化成形し，走査型(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)によりミクロ組織，析出粒子形態および分布などを観察し，高温硬さ測定を行った．また押出し材の３点曲げ試験などにより機械的特性を評価した．

３　結果および考察

３．１　粒子分散強化Ａl合金

MA処理した後，573～873Kで3.6ks加熱した合金粉のＸ線回折図形には，673K以上でABC粒子からの回折線が認められた．Fig.１は押出した状態の代表的なTEM像およびそれから得られた制限視野回折(SAD)図形を示す．Ａl結晶粒径は約100～400nmと微細であった．析出したABC粒子は長さ約70nm，幅約30nmの微細な板状あるいは塊状であり，Ａlマトリックス中に均一に析出分散していることが明らかになった．加熱によるミクロ組織の変化を明らかにするため，前述の押出し材をさらに873Kで360ks加熱した結果，Ａl結晶粒は300～700nmまでに成長していることが観察された．

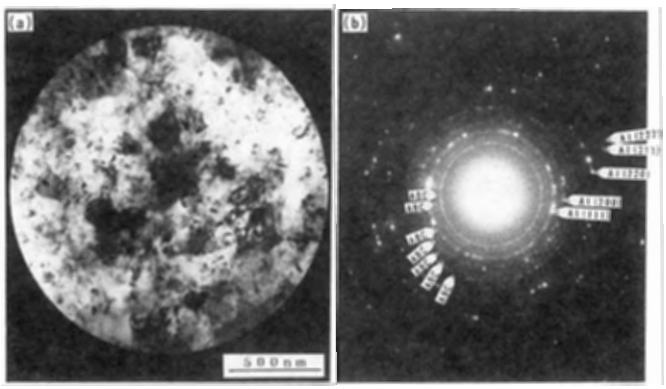


Fig.1　Typical TEM image(a) and SAD pattern(b) taken from ABC particle－dispersion strengthend alloy(as－extruded at 873K).

10vol%ABC粒子分散合金押出し材の高温硬さを測定した結果，473K以上では急速に軟化する傾向を示した．機械的強度は，10および20vol%ABC粒子含有合金で最大引張強度37.0および590MPa，伸び6.7および4.7%であった．

３．２　ＴｉＣ粒子分散強化Mg合金

押出し材による引張試験では，ＴｉＣ体積率の増加にともない引張強度は高くなった．同様に，ビッカース硬さもＴｉＣ体積率の増大とともに高くなり，15vol%ＴｉＣ合金ではHV72.8となった．HIPで固化成形した試料を，３点曲げ試験により抗折力を評価した．Fig.２にＴｉＣ体積率と抗折力の関係を示す．これから明らかなように，12.5vol%ＴｉＣ合金が，約330MPaの高い値を示した．また12.5vol%ＴｉＣ合金の破面をSEM観察した結果，破壊経路は粒内であることが明らかになった．

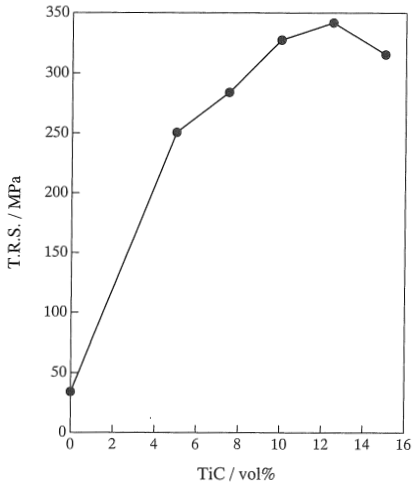


Fig.2　Relation between TiC volume% and T.R.S.

４　結　　言

MA法と反応熱処理により，Ａl中に微細なABC粒子を，また，Mg中に微細なＴｉＣ粒子をin situに析出分散させることが可能であった．析出する粒子によりマトリックス金属を分散強化することが可能であることが明らかになった．

３６．複合化用ポリペプチドの開発

安井三雄，水谷茂章，山口幸一

有機材料部

１　はじめに

兵庫県では21世紀初頭の望ましい産業社会の基本方向の一つとして「生活の質を高める環境と調和」を掲げており，生体や自然環境に適した新しい機能性素材の開発が強く望まれている．県下には，食品業界や皮革産業界から多量発生する羽毛や大豆かす，あるいは皮革屑などに貴重なポリペプチド源があり，これらの有効利用が環境保全の立場からも重要なことはいうまでもない．これまで，これらの新たな用途として工業材料への利用が着目され，合成高分子との複合化によるその材料開発が種々検討されてきた．しかし，材料として要求される強度特性や耐熱性などを損なうことなく，同時に風合いや保温性，あるいは感触などポリペプチド特有の機能を発揮させるためには，合成高分子とは非相溶の関係にあるポリペプチドを低い含有量に保ちながら合成高分子中にうまく分子状分散させることが課題である．

本報ではポリペプチドと合成高分子との複合化上の問題点から検討を行った．

２　実験方法

有機溶剤か熱以外は溶融しない合成高分子と，一方水以外は溶けないポリペプチドとを混ぜて複合化する場合，両者の均一混合は極めて難しく，複合化条件の選択次第で，その結果の良否が大きく異なる．そこで，まず本研究ではポリペプチドとして，ゼラチンの微粉末を，また合成高分子として，塩化ビニル樹脂(以下 PVCと略記)を選んだ．そして，ゼラチンのPVCへの分散性に及ぼす因子を以下の二点，すなわち(1)ゼラチン分子量の大小，(2)粒子の大小に絞り，それぞれの分散挙動への影響を調べた．分子量は約10万，および約１万を，また粒子径は約100，および約10mμの二種類を用いた．分散性についての評価は肉眼観察と引張強度から，また高温状態のゼラチンの熱的挙動の観察はDSC，および動的粘弾性測定で行った．混練条件は170℃，５分とした．

３ 結果と考察

ゼラチンと合成高分子の系での複合化はゼラチンがバルクの状態では熱溶融しないため，両者を混合する方法として，粉末状ゼラチンを選び，PVC樹脂との複合化を試みた．この高温下での複合化の際，ゼラチンがどのような熱的挙動を示すかをDSC測定により観察したところ，ゼラチン分子中のフリーな水はすべて蒸発して結合水のみとなり，この時，ゼラチン分子はランダム構造から固い棒状構造に変化することが，Fig.1 に示す粘弾性挙動や混練操作中の様子から推測できた．したがって，高分子

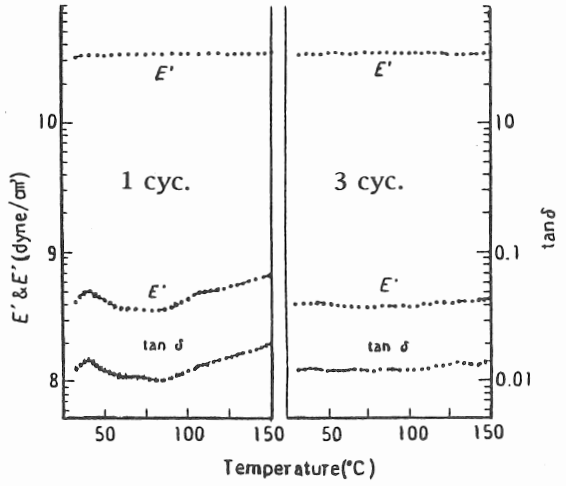


Fig.1　Effect of cyclic heating applied to gelatin on its dynamic viscoelastic properties.
Frequency:110 Hz, Heating rate:2 ℃/min

量のゼラチン粉末はPVC樹脂に対して５wt%以上を添加できなかったが，粒子径を10mμ以下の場合は，添加量が５wt%以内まで良好な引張り特性を示し，透明な複合体が得られた．一方，低分子量の１万以下のゼラチンでは，160℃で溶融挙動が見られ，PVC樹脂中への分散は良好であった．しかし，このような微粉砕化はコスト高となり実用性に欠ける．結論として，高分子量の場合，PVC 樹脂中への分散性の良否は粒子径が大きく影響し，５wt%以上を添加することができず，化学修飾による表面改質が必要と思われた．一方，低分子量の粉末では溶融挙動を伴い，比較的粒子サイズの影響も少なく，複合化用として適するこという興味深い事実を明らかにできた．

３７．段ボールの緩衝性能の評価技術に関する研究

山崎　潔，水谷茂章*1，山口幸一

有機材料部，＊１ 皮革工業指導所

１　緒　　言

地球環境面から問題視されている発泡スチロール製緩衝材の代替え材として普及し始めた段ボールの緩衝性能を評価し，包装設計の基礎データベースを構築し適正包装推進を目的に研究を行った．

２　実験方法

２．１　供試材料

Ｃ級原紙（故紙再生紙ライナー・中しん）を使用した段ボール（Ａ段）を積層し，平面方向ならびに厚さ面に対する両直角面方向の供試試料（厚さ50 ㎜，面積約 400 ㎠）を作成した．

２．２　緩衝性能測定方法

JIS規格に定める動的特性の評価方法（JIS, Z-0235）を検討した．落下高さ・重錘質量を変化させ発生する加速度（G）変化から特性を評価した．測定は緩衝材用落下衝撃装置（CST-320SB 吉田精機（株）製）を用いて行った．

３　結果と考察

３．１　JIS規格評価方法に対する考察

JIS規格に定める動的方法は，１測定（１条件）に対し５回連続重錘落下を行い，初回のデータを除く残り４回のデータを平均化し結果とする．これは緩衝材の主流が発泡プラスチックであったことに由来し，段ボールの場合とは状況が異なる．すなわち、段ボールは衝撃を受けた後の復元性に乏しく，落下の毎に構造が変化することになり，各々の落下時のデータに意義がある．とくに発泡材では削除される初回落下のデータに再現性があり，測定された性能も優れた結果が得られた．

３．２　３次元各方向に対する動的緩衝性能

段ボールは波形成型された中しん（フルート：段）により厚みを形成する立体構造を取り，その各３次元方向に対する特性は極端に異なる．Fig. １にフルートに対する直角方向（Edgewise）と平行方向（Sidewise）の動的緩衝特性（１回落下）を示す．

フルートに直角方向は大きな静的応力で緩衝特性が現れ，しかも落下高さに関係なくほぼ一定の性能を発揮する．一方，平行方向は平面（厚さ）方向の結果[1]よりも更に小さな応力範囲で優れた性能を示した．

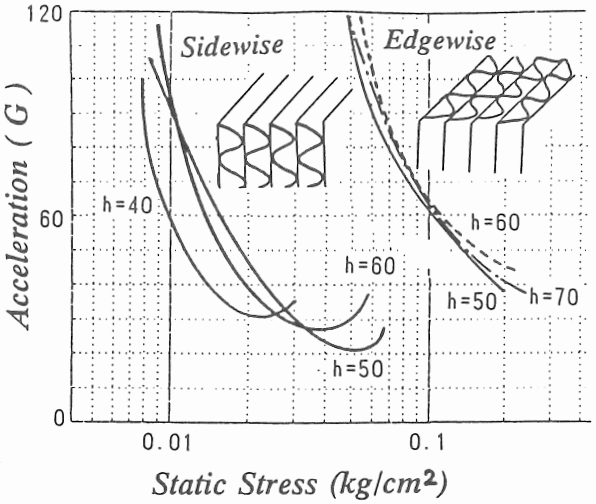


Fig.1　Dynamic cushion curves of multilaminated corrugated fibreboards for the sidewise and edgewisedirection at the 1−st impact. h=drop height (cm).

このように，段ボールの立体的構造の３つの方向それぞれに異なる緩衝特性を有し，しかもその適性応力範囲も大きく異なることから，同一材料のみで用いる方向を変化させるだけで，広い範囲の衝撃吸収が可能となり，用途の広がりが確かめられた．

４　結　　論

発泡スチロール製緩衝材が環境問題の元凶といわれるようになり，紙系緩衝材に切り替えざるを得ない現状であり，段ボールの使用は必須である．その際の適正包装設計に供する評価方法と計算データの基礎が得られた．

とくに物流インフラの進んだ現在，厳しい設計の必要性は少なく，数少ない衝撃に効果のある緩衝材の活用は包装合理化のポイントとなる．

参 考 文 献

1) 山崎潔他，兵庫県立工業技術センター研究報告，6，73(1997)．

３８．ゴムと無電解めっき面との直接加硫接着に関する研究

森　勝，石原マリ，西森昭人，長谷朝博，山口幸一，池田能幸*1

有機材料部，　＊１　甲南大学

１　緒　　言

最近，OA機器や免震ゴムの分野において，ゴム／金属複合材料が注目され，これらゴム／金属の接着法としては，ゴムと金属を重ね合わせ，加硫により直接加硫接着法と接着剤を用いた間接加硫接着法とに大別される．特に直接加硫接着法は一体成形が可能になり，今後注目される接着法である．これまで，種々の合金めっき皮膜を用い，ゴムとの直接加硫接着を検討し，無電解Ｐd-Ｐ合金めっき皮膜は硫黄加硫系で天然ゴム(NR)やスチレンブタジエンゴム(SBR)と強固に接着し，その耐熱水性は非常に優れていることを明らかにした．この接着では，Ｐdの硫化とゴムの加硫反応が同時に起こり，めっき表面に極めて薄いＰdの硫化物層が形成されているものと推察した．しかし，その詳細については明確ではない．

一般に，黄銅などのめっき皮膜とゴムの直接加硫接着においては，厚い硫化物層の形成を抑制するために，めっき表面に薄い酸化皮膜が必要とされており，酸化皮膜層を介しての接着であると考えられている．無電解Ｐd-Ｐ合金めっき皮膜においても，Ｐ含有率が増大するに伴い，皮膜の表面層において酸化皮膜が生成しやすくなると考えられる．

そこで，Ｐ含有率の異なる無電解Ｐd-Ｐ合金めっき皮膜とゴムとの直接加硫接着を行い，接着に及ぼすめっき皮膜のＰ含有率の影響について検討した．

２　実験方法

めっき素地には，２μmの電気ニッケルめっきを施した低炭素鋼板と銅板を使用し，約0.3～0.4μmの無電解Ｐd-Ｐ合金めっきを施した．ゴム被着体として，NR(RSS #1)，ブタジエンゴム(JSR BR01)，SBR(JSR 1502)を用いた．めっき皮膜とゴムシートを重ね合わせ，160℃の温度で直接加硫接着を行い，180℃はく離により接着強さを測定した．めっき皮膜組成は，皮膜を濃硝酸に溶解後，高周波プラズマ発光分光分析法により求めた．また，接着界面の解析は，Ｘ線マイクロアナライザー，Ｘ線光電子分光法ならびにラザフォード後方散乱法により行った．

３　結果と考察

ゴムとの接着に直接関連する無電解Ｐd-Ｐ合金めっき皮膜の表面分析を行った結果，Ｐd-Ｐ合金中のＰはPd_6P，Pd_8Pなどの金属間化合物として存在していることが明らかになった．

種々のＰ含有率の合金めっき皮膜とNRならびにSBRとの直接加硫接着を行い，いずれの場合もゴムの凝集破壊が生じるほど強固な接合体が得られたが，SBRの場合においては，Ｐ含有率が増大すると明らかに混合はく離となったが，接着強さには大きな差は認められなかった．また，NRの場合はＰ含有率の増大に伴い接着強さは低下する傾向を示した．

接着界面の分析から，ゴムと金属及び合金の直接加硫接着における接着因子は，界面における硫化物層の形成であり，加硫時に形成された硫化物層がゴムと化学結合しているものと考えられる．Ｐd上には薄くて緻密な硫化物層が形成され，この場合には強固な接着が得られた．また，Ｃu上には厚い硫化物層が形成され，硫化物層間で層間はく離が起こり接着強さが低下することを明らかにした．Ｃuのように加硫時に厚い硫化物層が形成される材料では，Ｚnを合金化させることにより酸化物層を形成しやすくすることで，厚い硫化物層の形成を抑制している．Ｐdでは，Ｐを合金化させることにより酸化物層の形成が容易になり，硫黄との反応が抑制され，硫化物層の形成が不均一となるために接着強さが低下することが示唆される．

４　結　　論

Ｐ含有率の異なる無電解Ｐd-Ｐ合金めっき皮膜を作製して，各種ゴムとの硫黄加硫系による直接加硫接着を行った結果，ゴム層が凝集破壊するほどの接着強さが得られた．Ｘ線光電子分光法とラザフォード後方散乱法による接着界面の分析から，反応層としての硫化物層が30nm程度のとき接着強さが最も優れた接合物になることがわかった．また，Ｐ含有率が増大するにつれて，めっき面のゴムの被覆率が低下し，混合はく離の様相を示した．Ｐdは，Ｐを合金させることにより酸化物層の形成が容易になり，硫黄との反応が抑制され，硫化物層の形成が不均一となるため接着強さが低下したものと考えられた．

３９．高分子複合体の高機能化に関する研究

西森昭人，長谷朝博，山口幸一

有機材料部

１　緒　　言

高分子材料は，全く新規な素材を開発することが困難な時代になり，数種類の異種材料を組み合わせてブレンドすることによってそれぞれの長所を兼ね備えた複合材料を開発することで新しい展開を図っている．また，現在使用されている材料のより効果的な複合化も検討されている．高分子材料の中でも特にゴム等を主材として，高機能性を有する高分子複合体の開発を目指した．

近年，人々の暮らしの中で「快適な暮らし」への欲求が高まっているところに，阪神・淡路大震災により「安全な暮らし」への要求も高まっている．このような状況の中で，騒音・振動対策に効果を発揮する制振材料が注目されている．更に、地球環境問題や資源リサイクルの観点から，ゴム材料の代替品として再利用可能な熱可塑性エラストマーの使用を検討した．そこで、熱可塑性エラストマーに短繊維を複合化することで，高強度・高弾性率を持つ制振材料の作成を試みた．

２　実験方法

２.１　熱可塑性エラストマーと短繊維との複合化

熱可塑性エラストマーとして，耐熱性・耐候性に優れた水素添加スチレン－イソプレンブロック共重合体（SEPTON-2002；クラレ（株）製，以下 SEPS と略記）を使用した．密閉式混練機または反応押出成形機を用いて SEPS と数種類の短繊維を混合し，得られた複合体をロールでシート出しすることによって短繊維の配向を一定方向に揃え，更に高温でプレスすることによって成形し，試験用試料とした．得られた試料は，材料試験機（オートグラフ；島津製作所（株）製）で引張試験を行い，応力－ひずみ（S-S）曲線を求め，粘弾性測定装置（レオスペクトラー；（株）レオロジ製）で動的粘弾性を測定した．

３　結果と考察

３.１　熱可塑性エラストマーと短繊維との複合化

SEPS 単独と，SEPS と短繊維との複合体の S-S 曲線を Fig. １と２にそれぞれ示す．

短繊維を配向させることによって異方性が顕著になり，

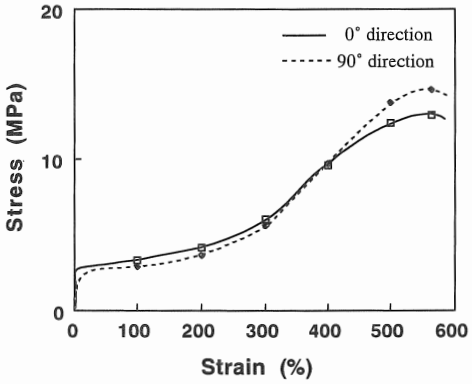


Fig.1　Stress－Strain curves of SEPS.

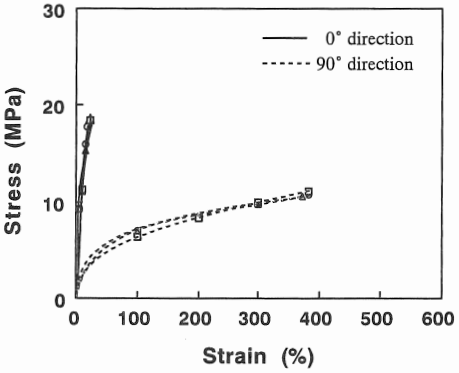


Fig.2　Stress－Strain curves of composite of SEPS and short fiber.

低ひずみ領域での補強効果が大きくなっていることが明らかである．

得られた複合材料の制振性に温度依存性があることが動的粘弾性の測定より判明したので，その対策が必要であることも分かった．

４　結　　論

熱可塑性エラストマーに短繊維を複合化することによって高強度で異方性を持った制振材料を開発した．この複合体は免震ゴムの代替材料としての活用も期待できるが，そのためには，制振性の温度依存をなくすために数種類のエラストマーを相容性良くブレンドすることが必要となり，相容化剤の検討を行わなければならない．

４０．高分子材料の機能化に関する研究

石原マリ，森　勝，山口幸一

有機材料部

１　緒　　言

高分子材料は構造材料のみならず，近年では，導電性などの電子機能やフォトクロミズムなどの光機能を有する材料へと進展してきている．電子受容体を高分子中にドーピングすることにより導電性が向上することはよく知られており，このことを利用した導電性高分子材料の開発も数多く行われている．高分子材料のバルクおよび表面の化学構造はその機能性発現のメカニズムと関連して重要であるが，未だ不明な点も多い．電子受容体であるヨウ素をポリスチレンにドーピングすると導電率は約$10^{-8}Scm^{-1}$まで上がることが報告されている．著者らは，ポリスチレン膜中にドーピングしたヨウ素の化学状態を可視・紫外吸収スペクトルおよびX線光電子（XP）スペクトルにより調べた．その結果，ヨウ素の化学状態は膜表面と膜内部では異なっており，膜内部ではポリスチレンとヨウ素との電荷移動錯体が形成されているが，膜表面では主にI_3^-が存在していることを明らかにした[1]．

本研究では，ヨウ素をドーピングしたポリスチレン膜表面におけるヨウ素の化学状態についてさらに詳細に検討するため，そのXPスペクトルの波形分離を行った．

２　実験方法

既報[1]により得た，ヨウ素をドーピングしたポリスチレン膜の$I3d_{5/2}$および$I3d_{3/2}$スペクトルについて，ピーク半値幅を1.1～1.5eVの範囲で変化させ，ガウス曲線を用いて波形分離を行った．

３　結果と考察

Hsuらは，ヨウ素をポリアセチレンにドーピングした場合の$I3d_{5/2}$スペクトルについて，ピーク半値幅1.4eVで620.6eVおよび619.0eVにピークを分離し，それぞれI_5^-およびI_3^-に帰属している[2]．本実験で得た$I3d_{5/2}$および$I3d_{3/2}$スペクトルについてはピーク半値幅が1.3eVの場合に最も測定結果に類似した曲線を得た．$I3d_{5/2}$および$I3d_{3/2}$スペクトルの波形分離の結果をまとめてTable 1に示す．いずれのドーピング時間においてもピークの結合エネルギーはほとんど変化せず，膜表面のヨウ素の化学状態はドーピング時間により変化しないことがわかった．いずれの場合でも，$I3d_{5/2}$スペクトルにおいて約618.7eVおよび約619.9eV，$I3d_{3/2}$スペクトルにおいて約630.2eVおよび約631.3eVの２つのピークに分離できた．これらのピークの結合エネルギーから，$I3d_{5/2}$および$I3d_{3/2}$スペクトルの低エネルギー側のピークはI_3^-に，高エネルギー側のピークはI_3^-よりも電荷密度が小さく，部分的に電荷移動を受けたヨウ素に帰属できると考えられた．

Table 1　XPS results of iodine−doped polystyrene films.

Doping time (Days)	Binding Energy(eV)	
	$I3d_{5/2}$	$I3d_{3/2}$
5	618.6, 619.9	630.1, 631.3
16	618.7, 619.9	630.2, 631.3
31	618.8, 620.0	630.3, 631.6

４　結　　論

ポリスチレン膜にドーピングしたヨウ素の膜表面における化学状態について，そのXPスペクトルの波形分離により検討した．

ポリスチレン膜表面において，ヨウ素は主にI_3^-として存在し，部分的に電荷移動を受けたヨウ素もわずかに存在していることが明らかになった．

参 考 文 献

1)山口幸一，池田　潔，森　勝，石原マリ，兵庫県立工業技術センター研究報告書，No.5,47(1995).

2)S.L.Hsu, A.J.Signorelli, G.P.Pez and R.H.Baughman, J.Chem.Phys., 69(1), 1(1978).

４１．超音波探傷試験によるアルミニウムの欠陥の定量化に関する研究

森山茂樹，島津忠司，杉本　護

生産技術部

１　緒　　言

アルミニウム製品に発生するポロシティの定量化を行うには，超音波探傷試験では減衰測定による方法が一般的である．しかし，減衰測定は探傷面と底面が平行でなければならない．そこで，底面と探傷面が平行でなくてもできる超音波散乱法を応用して新しいポロシティの定量化方法を開発した．この方法は，周波数帯域の異なる２個の斜角探触子を使用して送受信を行う．この受信波はポロシティで散乱された超音波であり，この受信波を周波数分析を行ってポロシティの定量化を行った結果を報告する．

２　実験方法

アルミニウムの探傷面から周波数帯域の異なる探触子をFig. １のように配置し，送信側を公称周波数が２MHzで受信側が公称周波数が５MHzである．この探触子は広帯域探触子であり，一部分では周波数帯域がオーバーラップしている．

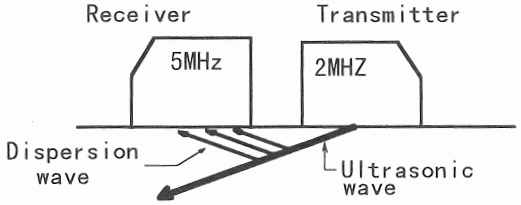


Fig.1　Double−transducer monitoring system for dispersion wave.

２MHz探触子から送信された超音波がポロシティで散乱されて５MHzの探触子で受信される．この散乱波について周波数分析を行った．

超音波探傷試験後，試験片を切断し，内部に存在するポロシティ量を顕微鏡写真により測定した．

３　結果と考察

Fig. ２は比較的ポロシティの多い試験片と少ない試験片の周波数分析結果を示す．(A)では，周波数のピークが２MHz付近と６MHz付近の２カ所現れているが，(B)では，２MHz付近の１カ所しかなく，そのピークも周波数の低い側にシフトしていることがわかる．これは(A)はポロシティが少ないため，高周波の部分が検出されたが，(B)では，ポロシティが多いため，高周波部分が散乱減衰して受信されなかったと考える．

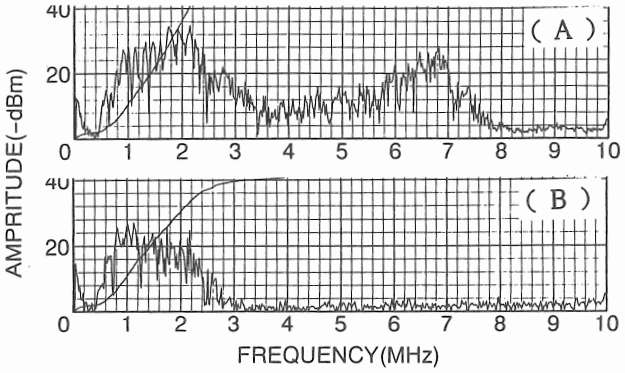


Fig.2　Results of frequency analysis.

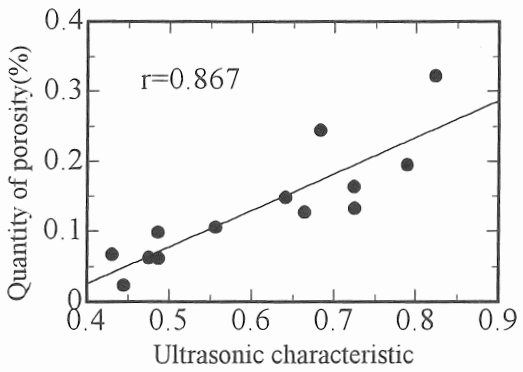


Fig.3　Relationship between quantity of porosity and ultrasonic characteristic.

周波数分析結果を積分し，３MHzまでの積分値と８MHz迄の積分値の比を超音波特性として結果を整理した．

Fig３は，超音波特性とポロシティ面積率との関係を示した．相関係数は0. 869で良い相関が得られた．

４　結　　論

アルミニウムのポロシティの定量化について，周波数の異なる２個の斜角探触子を用いて散乱波の周波数分析を行った結果ポロシティの定量化が可能であることがわかった．

４２．アルミニウム合金の接合技術に関する研究

有年雅敏，杉本　護，島津忠司

生産技術部

１　緒　　言

本研究は，アルミニウム合金と異種金属との接合に固相接合法を適用するための基礎的研究として，低温・真空機器として需要が見込まれる純アルミニウムとステンレス鋼を摩擦圧接によって接合し，継手の強さおよび圧接部の金属組織，特に金属間化合物層の厚さとの関係について調べた．

２　実験方法

供試材は，直径16mmの純アルミニウム(JIS　A1050)とオーステナイト系ステンレス鋼(JIS SUS304)である．ブレーキ式の摩擦圧接機によって接合した．摩擦圧力は50MPa，アプセット圧力150MPa，回転数40ｓ$^{-1}$，アプセット時間6ｓ一定として，摩擦時間ｔ$_1$だけを変化させた．
継手の強さは，圧接後ばりを旋削後，曲げ試験によって評価した．

３　結果と考察

Fig. 1は，摩擦時間をｔ$_1$＝0.1ｓ，0.2ｓ，1.0ｓおよび1.5ｓとした継手の縦断面写真を示したものである．寄り変形はほとんどが純アルミニウム側の変形によるものであった．曲げ試験の結果，ｔ$_1$≦0.2ｓの継手は90度未満で破損したのに対して，ｔ$_1$≧0.3ｓの継手は90度曲げても割れることなく良好な強さが得られた．摩擦時間の経過に伴う圧接部の密着層の形成状態を超音波顕微鏡を用いて観察した．その結果，ｔ$_1$≦0.2ｓの継手の場合，外周部に未密着部が検出され，良好な継手強さが得られたｔ$_1$≧0.3ｓの場合は，全面的に密着部が全面的に拡がっているのが観察された．

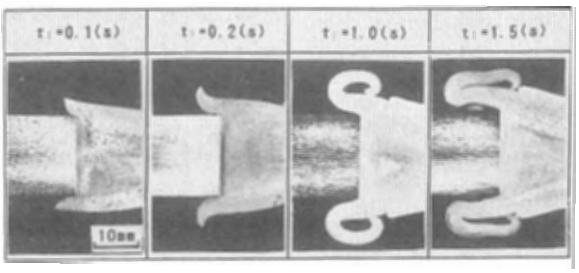


Fig.1　Longitudinal sections of joints.

圧接部の金属組織を光学顕微鏡によって観察した結果，純アルミニウム側では圧接面から約１㎜の範囲ではかなり微細化していた．また，化合物層の形成状態を調べるため，金属組織を詳細に分析した．Fig. 2は，良好な継手強さが得られたｔ$_1$＝1.5ｓとした継手の圧接面近傍をEDSによってスポット分析した結果を示したものである．圧接面から純アルミニウム側へ1.5μmの領域では，Ｆｅ：８at%，Ｃｒ：３at%，Ｎｉ：３at%が検出された．一方，圧接面からステンレス鋼側へ1.5μmの領域でもＡｌ:22at%が検出された．このことは，純アルミニウムとステンレス鋼との間に摩擦圧接中に相互拡散が生じ，ＦｅとＡｌとの化合物層の形成が示唆している．

良好な強さを持つ継手においても，ＦｅとＡｌとの化合物が形成されたが，その厚さは数μm以下と非常に薄い．このような化合物層の厚さでは，継手の強さに及ぼす影響は小さいと考えられる．

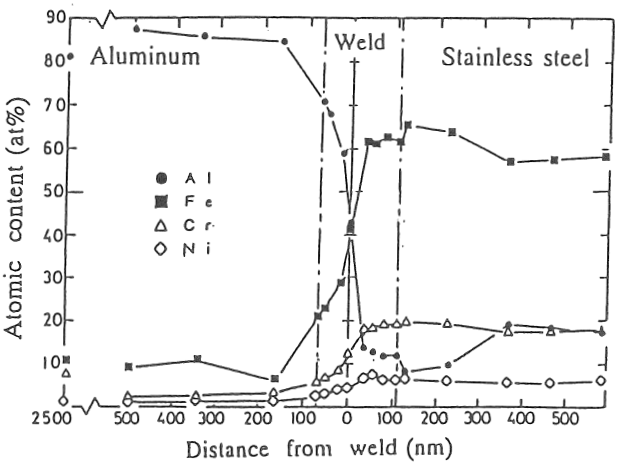


Fig.2　Analysed results at weld by TEM-EDS.

４　結　　言

純アルミニウムとステンレス鋼との摩擦圧接を行い，継手の強さと圧接部の金属組織，特に金属間化合物との関係について調べた．摩擦時間が0.3ｓ以上の場合，良好な曲げ強さが得られた．良好な強さを持つ継手の圧接部においてFeとAlとの金属間化合物の形成が検出された．化合物層の厚さは数μm以下であり，この程度の厚さでは継手の強さに及ぼす影響は小さいと考えられる．

４３．接合継手の強度特性評価に関する研究

福地雄介，杉本　護，島津忠司

生産技術部

1　緒　　言

近年，製品の高機能化に伴って，異種材料間の継手部分の重要性は増している．異種材料継手を用いる場合の強度上の問題点の一つに，材料間の弾性定数の相異によって界面近傍に生じる応力集中の影響がある．本研究では最近注目されている赤外線応力測定法を用いて，弾性定数の差が大きいアルミニウム/ステンレス鋼異種摩擦圧接継手の実験応力解析を行い，その特徴ならびに本法の測定限界等について検討を行った．

2　実験方法

実験に用いた材料は，純アルミニウム(JIS A1050)とステンレス鋼(JIS SUS304)をブレーキ式摩擦圧接機を用いて圧接した異種摩擦圧接継手である．応力測定には板幅17.4mm，板厚６mmの平板試験片を用いた．

赤外線応力測定には日本電子製の赤外線応力画像システム(JTG-8000S)を用いた．本法では，測定物に繰返し負荷が加わる場合，熱弾性効果によって生じる表面の微少な温度変化を赤外線カメラで計測することで，主応力和の変化$\Delta\sigma(=\Delta(\sigma_1+\sigma_2))$を得ることができる．電気油圧サーボ疲労試験機により繰返し速度15～60Hz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で応力測定を行った．

3　結果と考察

計測した温度変化量ΔTから主応力和の変化量$\Delta\sigma$を求めるのには次式を用いる．

$$\Delta T=-K_m T\Delta\sigma \qquad (1)$$

ここで，Tは試験片の絶対温度，K_mは測定材料固有の熱弾性定数で，本研究では母材について実験的に求めた．Fig. 1は，K_mと荷重周波数との関係を示したものである．両材とも30Hz以上ではほぼ一定となっている．また，A1050の方がSUS304よりも約1.8倍大きくなっている．

Fig. 2は，圧接継手に30Hzの一様引張繰返し応力σ_n=17.3MPaを負荷した場合の試験片中心線上の主応力和の変化量$\Delta\sigma$の分布を示したものである．なお，縦軸は一様引張繰返し応力σ_n，横軸は試験片の板幅の半分1/2Wでそれぞれ無次元化している．また，実線は弾性定数のみが異なる異種平板継手(E_1/E_2=3)について，有限要素法を用いた三次元の線形弾性解析を行った結果である．測定値は，SUS304側では解析結果と同様の傾向を示すが，A1050側では逆の傾向を示している．これはA1050の熱伝導率がSUS304よりも大きいために生じていると考えられる．Fig. 2中の破線は，熱伝導を考慮した非定常熱伝導解析から得られた応力分布で，測定結果の傾向に近くなっている．

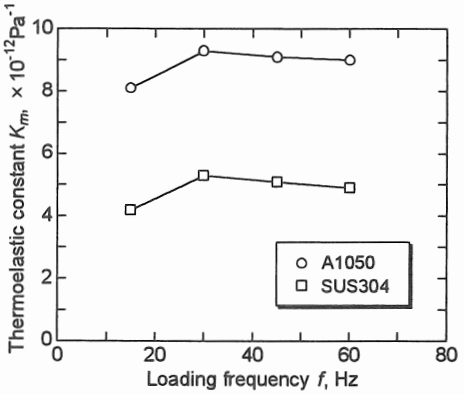


Fig.1　Effect of load frequency on thermoelastic constant.

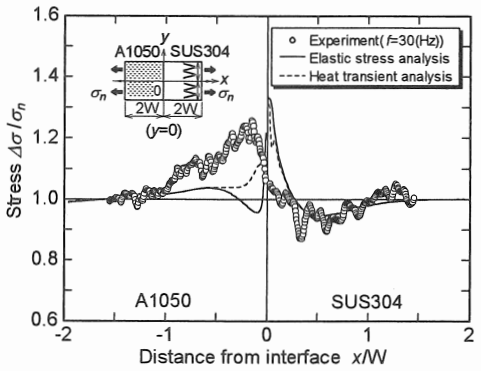


Fig.2　Distribution of principal stress sum change.

4　結　　論

赤外線応力測定法より得られた異種摩擦圧接継手の応力分布は，SUS304側では線形弾性解析結果と比較的良く一致しているが，A1050側では熱伝導の影響を受けて解析結果とは異なっている．

４４．機械部品の仕上げ技術の合理化に関する研究

山本章裕，杉本　護，島津忠司，岸本　正

生産技術部

1　緒　　言

一般に，機械部品に要求される精度としては，寸法，形状(真直度，真円度)，表面粗さなどが考えられている．しかし，最近では，それに加え，端面に生成するバリの除去と除去後の端面の形状が，部品の寿命や機能に少なからず影響を与えるということから，重要になってきている．

バリ取りなどの仕上げ工程には，人手に頼った労働集約型の作業がかなり残っており，合理化・省力化の妨げとなっているだけでなく，手作業による仕上げのばらつきが，品質を向上させるのに障害となっている．

そこで，本研究では機械部品の端面の形状の向上を図るため，表面仕上げによく用いられているバレル研磨をとりあげ，研磨条件の端面の形状や研磨量への影響について検討するとともに，手作業でバリ取りを行った場合の端面の形状との比較を行う．

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30mmに旋削加工した後，厚さ20mmに切断したものを用意した．そして，タレットの回転数ならびにバレルへのメディア(研磨石)装入量を一定とし，バレル研磨を行った．

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．そして，10分間研磨後の工作物重量を電子天秤で測定するとともに，端面の形状を輪郭形状測定機で測定した．また，使用したバレルは内径130mm，長さ155mm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．

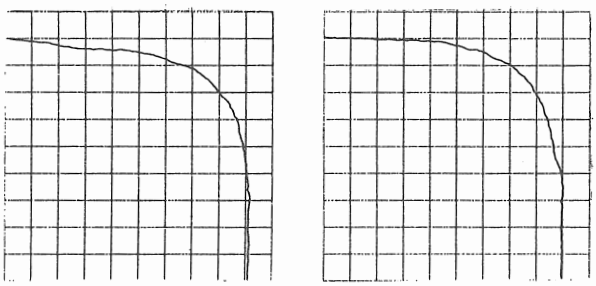
3　結果と考察

Fig. 1は工作物の端面をバレル研磨および手作業で仕上げたときの端面の形状を示したものである．

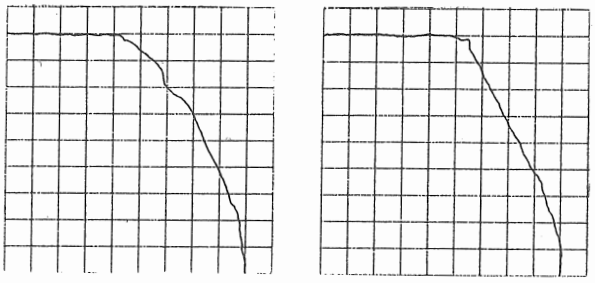
バレル研磨で仕上げた端面(a)は，図に示すように端面のいずれの部分においてもほぼ同様の形状で，その丸味半径は0.25mmあり，均一な仕上げができることが分かった．一方，手作業によりヤスリ(細目)で仕上げた端面(b)とハンドラッパー(#320)で仕上げた端面(c)は，図に示すように，同じ端面でも測定位置によって形状が異なり，バレル研磨の場合に比べて，ばらつきが大きく，面取りをしたような形状になっていた．

一般に，バレル研磨の場合，端面だけでなく，他の部分も研磨されてしまうので，その量が問題となるが，本実験における10分間の研磨量は146mgと極僅かであり，工作物の精度にはほとんど影響しないと考えられるので，端面の仕上げにはバレル研磨が有効であるといえる．

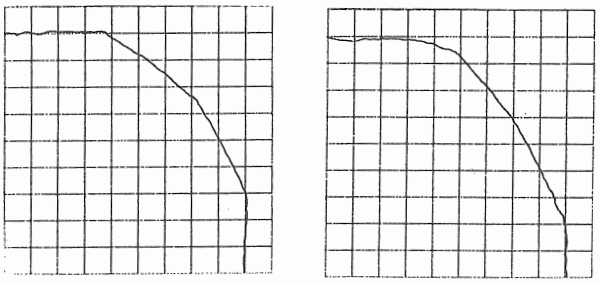
また，この場合の全体の研磨量に占める端面部の研磨量の割合は約13％であることが分かった．



(a)　Barrel finisfing



(b)　File



(c)　Hand stone

Fig.1　Plofiles of finished edges.

４５．レーザ穴あけ加工における高効率化に関する研究

岸本　正，杉本　護，島津忠司，山本章裕

生産技術部

1　緒　　言

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．以前の研究において，円管のカライドスコープを提案し，このカライドスコープを用いて，レーザビームのパワーをカライドスコープの出口において，レンズで集光する場合よりも中心部に集束するように変換し，中心部のパワー密度を大きくすることができることを理論的解析およびバーンパターンを用いた実験的検討により明らかにした．

本研究では，レーザ穴あけ加工の実験において，円管のカライドスコープの出口から一定の距離の位置に被加工物を置き，その表面にレーザビームのパワーを集束させるように，カライドスコープの最適形状を求める．さらに，試作したカライドスコープを用いて，レーザビームをアクリルに照射し，穴あけ加工の実験を行って，カライドスコープの有効性を明らかにする．

2　理論的解析

本研究で取り扱うカライドスコープの方式を，Fig. 1に示す．ここではシングルモードの炭酸ガスレーザ加工機（COHERENT製　S48）から発振された波長10.6μm，ビーム径16mm，出力800Wのレーザビームを利用する．Fig. 1(a)は，比較のために従来形のレンズを用いる方式を示す．Fig. 1(b)は，レンズで集光されたレーザビームを，内径0.40mm，長さLの円管のカライドスコープの内面に照射し，集束する場合を示す．この場合，円管のカライドスコープの出口から１mm離れた面においてパワーが中心部に集束され，(1+F)mm離れた被加工物の表面に照射される．理論的解析を行い，カライドスコープの最適な形状を求めた．この結果，円管においては内径0.40mm，長さL=14.1mmが最適の形状として得られた．

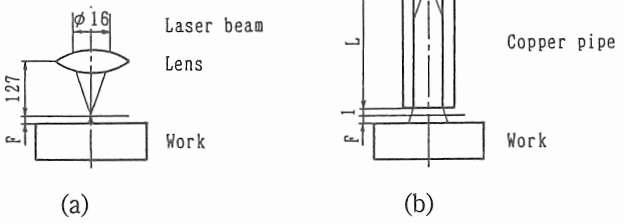


Fig.1　Optical system of lens and cylindrical pipe kaleidoscope.

3　実験的検討

円管のカライドスコープを用いる加工の有効性を実証するために，炭酸ガスレーザを用いて穴あけ加工の実験を行った．Fig. 1に示すように，出力800Wのシングルモードのレーザビームを１ms間カライドスコープに照射し，被加工物の表面までの距離Fを変化させて，アクリルにレーザビームを照射した．

レンズによる集光および円管のカライドスコープによる集束を用いた場合について，被加工物表面までの距離Fとアクリルのバーンパターンの深さの関係をまとめてFig. 2に示す．Fig. 2より，距離Fが-0.5mmよりも大きな範囲において，円管のカライドスコープを用いたバーンパターンの深さは，レンズを用いた場合より，0.13mmから0.28mm深いことがわかる．さらに，距離Fが-0.5mmから0.75mmの範囲において，入口径および内径が小さい優れた結果となっている．このことより，円管のカライドスコープは，レンズよりも穴あけ，切断などの加工を高効率に行うことができることが明らかとなった．

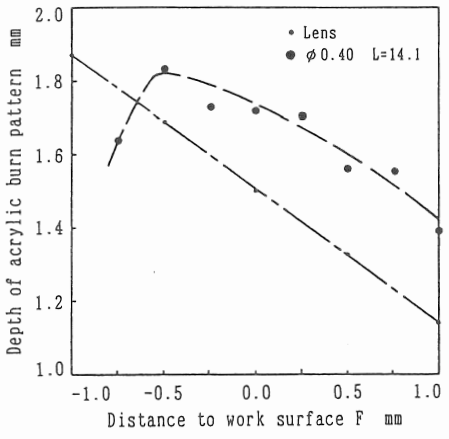


Fig.2　Relationship between distance to work surface F and depth of acrylic burn pattern.

「構造用新材料の産業応用」

４６．ＣＦＲＰ材によるコンクリート構造物の補強（強度評価技術の開発）

日下貴之，杉本　護，島津忠司

生産技術部

１　緒　　言

震災などによって損傷を受けたコンクリート構造物の補強のためにＣＦＲＰ（Carbon Fiber Reinforced Plastic，炭素繊維強化プラスチック）が用いられている．この方法は，ＣＲＳ（Carbon Fiber Retrofitting System，炭素繊維改装）工法と呼ばれ，鉄鋼材料による補強にくらべてコスト面などに多くの利点を有する．その反面，補強メカニズムの解明や補強後の強度の定量化などの技術的課題が多く残っており，また，ＣＦＲＰ材などの新素材は破壊特性などに不明な点も多い．このようなことから，本研究では，補強に用いられるＣＦＲＰ材の衝撃荷重下における破壊特性の測定方法を開発するとともに静的荷重下における破壊特性との相違について考察した．

２　実験方法

２．１　供試材

本報では，最も汎用的に用いられる炭素繊維／エポキシ積層材（Ｔ300／2500，東レ製）と最近開発された高強度炭素繊維／高じん化エポキシ積層材（Ｔ800Ｈ／3900-2，東レ製）を供試材として用いた．それぞれ，成形時に積層中央面に離型処理を施したフィルムを挿入することによって人工欠陥を作成し，損傷許容性の評価基準の１つであるエネルギー解放率を測定した[1]．

２．２　試験方法

ＪＩＳ　Ｋ7086では，モードＩ（開口型）の破壊に対する試験方法としてＤＣＢ（Double Cantilever Beam，双片持ち梁）試験法を用いることを規定している[2]．ところが，衝撃荷重下でＤＣＢ試験を行うことは容易ではなく，試験片あるいは治具などに生じる慣性力の影響によって測定精度が低下することが懸念される．このことから，本報では，著者らが提案したＷＩＦ（Wedge Insert Fracture，くさび挿入破壊）試験法[3]を用いてモードＩの層間破壊じん性の評価を行った．また，静的破壊じん性試験には万能材料試験機を用い，衝撃破壊じん性試験にはＳＨＰＢ（Split Hopkinson Pressure Bar）法[4]を用いた．

３　結果と考察

３．１　破壊じん性の負荷速度依存性

検討したいずれのＣＦＲＰ材についても，破壊じん性値は負荷速度の上昇とともに低下した．この時，速度依存性の大きい領域と小さい領域が存在することが明らかになった．特に，Ｔ300／2500では，速度依存性の大きい領域より低速側で不安定破壊が起こることが明らかになった．このことは，破壊じん性の負荷速度依存性と試験片に生じる運動エネルギーの収支を考慮することによって理論的に説明することが可能であることが分かった．

３．２　破面形態の負荷速度依存性

ＳＥＭ（Scanning Electron Microscopy，走査型電子顕微鏡）による破面の観察結果から，負荷速度によって破面の形態に著しい差異が認められることが明らかになった．すなわち，負荷速度が大きい場合には，負荷速度が小さい場合に比べて，き裂先端の損傷領域の広がりが小さいことが明らかになった．また，破壊形態の変化と破壊じん性の変化はほぼ一致した．

参 考 文 献

1) D. Broek, Elementary Engineering Fracture Mechanics, Kluwer Academic Publishers, (1986).
2) M. Hojo, K. Kageyama and K. Tanaka, Composites, 26, (1995), 243.
3) 日下貴之，黒川知明，材料，45, (1996), 484.
4) 林　卓夫，田中吉之助，“衝撃工学”，日刊工業新聞社, (1988), 第６章.

「車椅子の機能高度化に関する研究」

４７．手動車いすの運動モデルに関する一考察

阿部　剛，杉本　護，島津忠司

生産技術部

１　緒　　言

下肢の不自由な人の移動機器としては車いすが一般的である．障害の度合いによって，電動のものや手動のものが使用されている．

車いす自身の研究は，ユーザーや理学療法士，作業療法士，及びリハビリテーションの立場からの工夫は行われていたが，経験的なものが支配的で理論的な議論はまだ少ない．そこで今回，手動車いすに関して運動モデルの構築を試みた．なお力学的記述は自動車力学で使用されているものに，準ずるように心がけた．[1)3)]

２　手動車いすの運動モデルの導出

今回の運動方程式の導出は以下の仮定をもとに行った．

［仮定］

○運動方程式の座標系は車いす側面の平面内に限る．

○フレーム部及びシートユニットを一つの剛体とし，駆動輪，キャスターの３つの部分を基本とする．

○キャスターの鉛直まわりの回転は無いものとする．

○駆動輪及びキャスターの車軸の摩擦は考えないものとする．

○走行平面は平坦とし，車輪のスリップは無いものとする．

汎用性を持たせるため，導出の前提条件として斜面上を動くものとした．平面を動く場合は角度を０にすればよいのは自明である．

以上の仮定から車いすを走行するものの一種と考えて，自動車力学の観点から運動方程式を考えると

$$fw+fc+fs+fa=F$$

fw:駆動輪の転がり抵抗，fc:キャスターの転がり抵抗

fs:勾配抵抗，fa:加速抵抗，F:外力

と表せる．

３　シミュレーション

以上のモデルを元に導出した運動方程式によりシミュレーションを行った．各パラメータについては，実際に計測したもの，および資料[2)]などにより掲載されていたものを参考にした．その際のデータ選定については実際からかけ離れたものにならないよう考慮した．

３.１　シミュレーション結果

まず，一定速度で移動中の介護力のデータをシミュレーションによるデータと実測値[2),4)]を比較する．

被介護者の体重	５０ｋｇ	７０ｋｇ
実測値	11kg ～ 12kg	12.5kg ～ 13.5kg
計算値	10.3kg	13.4kg

次に無人での走行距離について，シミュレーションのデータと実測値[2),4)]と比較する．

車いすの質量＝２４ｋｇ	実データ	計算値
走行距離	4 ～ 5.8m	5.8m

以上のように，介護力についても，力学的にフリーな状態での走行距離についても妥当な値が得られた．このことより，今回構築した力学モデルはシンプルながら適当であると言える．

４　結　　言

今回，構築した力学モデルは座標系を車いすの側面の平面内に限定したものであったが，良好な結果が得られた．式も単純なため，FOTRAN や C 言語等のプログラミングにより静的，動的釣り合いのもとで介護力を求めることが可能である．今後はキャスターの鉛直軸まわりの回転も考慮に入れたモデルを構築し，最終的には，手動車いすの最適な形状を模索していく予定である．

参 考 文 献

1) 景山克三，景山一郎，“自動車力学”，理工図書株式会社(1984)．

2) 自転車産業振興協会，平成３年度　車いすの標準化に関する調査研究報告書”，(1991)．

3) 市川誠，車両移動機構の走行力学，日本ロボット学会誌，13,(1995),213.

4) 大川嗣雄，伊藤利之，田中　理，飯島　浩，“車いす”，医学書院，(1987)．

４８．フィードバックゲイン調整による非線形系の適応制御に関する研究

安東隆志

電子部

1　はじめに

本研究ではフィードバック系と調整系からなる制御系を構成し，超安定論を基に適応手法による運動学習アルゴリズムを提案する．

2　制御構成と制御実験

本手法ではFig. 1に示すように，パラメータ調整による制御対象の内部モデル獲得とゲイン調整による非線形性の補償を同時におこない，フィードフォワード制御によってプラント出力を目標出力に一致させるものである．また，提案する手法を未知の非線形性を持つ磁気浮上系に適用し，浮上したテーブルを目標軌道に追従運動させる実験をおこなった．磁気浮上系は非線形な特性を持つ電磁力によりテーブル(剛体)を運動させるので，非線形剛体運動系である．この実験により，テーブルは高速に目標軌道に追従することを確認し，提案する手法が非線形剛体運動系に対して有効であることを示す．この制御実験では，DSP によりフィードバック系を構成し，これと接続されたPCによりフィードバックゲインを調整し，それぞれは独立な処理系によって構成されている．

3　考　　察

本研究で提案している運動制御機構は，フィードバック系と運動学習系の２つの並列する系により構成しており，この構成と生体の運動機構の類似性を考察する．生体系の運動機構は脊髄反射弓と呼ばれる下位フィードバック系と小脳によって調整される上位中枢系から構成されていることがわかっている．また，運動学習により脳の中に制御対象の内部モデルが獲得され，それを用いてフィードフォワード制御が働き，運動系の非線形性が補償され，目的の運動が達成されるこという考えが提出されている．本手法はニューラルネットワークのように神経生理学的知見をモデル化したものではなく，超安定論に基づいて数学的に導いたものであるが，これらの生体系の運動機構と本研究で提案する手法には類似の点が多いことに気づく．まず，制御系が下位フィードバック系と上位調整系によって構成されていること，次に学習により制御対象の内部モデルが獲得され，それを用いてフィードフォワード制御をおこなうことである．また，非線形性のモデル化は層状ネットワークとして表現することができる．本手法で用いている基底関数の重みはネットワーク間の結合強度に対応し，その推定則は層状ニューラルネットワークの結合強度の学習則と類似なものになる．非線形性のパラメータ推定に用いた基底関数はシグモイド関数によって構成され，ある刺激に対して発火する形状となっている．推定則は関数が発火することにより重みが強化されると解釈することができ，ヘブのシナプス強化則が成立する．

4　おわりに

ゲインを自動調整することにより非線形性を補償し，軌道追従制御するための手法を超安定論に基づいて導いた．また，本手法を磁気浮上位置決め機構に適用し，軌道追従実験をおこなった結果，良好な追従性能を得ることができ，本手法の有効性を確認した．

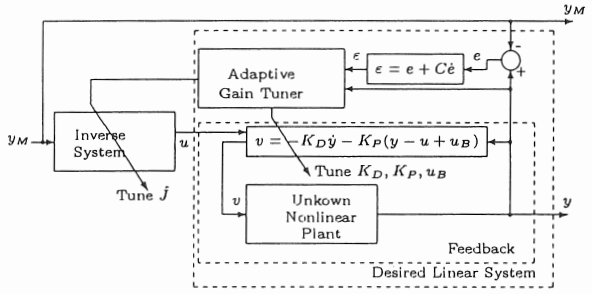


Fig.1　Proposed control architecture.

４９．画像処理を利用した形状抽出技術に関する研究

金谷典武，加藤敏春

電子部

１　緒　　言

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カメラ入力により得られた角膜内皮細胞を対象に，画像処理を利用して細胞形状を抽出する技術の開発を行った．

２　形状抽出の方法[1)]

角膜内皮細胞の形状はほぼ多角形であるが，細胞形状を円形に近似してその中心位置を求める．細胞の位置検出には，エッジの位置と方向を利用した一般化ハフ変換処理を行う．細胞形状が円形に近ければ細胞中央に相当する位置の一般化ハフ変換処理の結果は大きな値となる．この処理結果を局所平均化法により平滑化を行い，その後，値が一定値以上で局所的な領域において最大値をとる点を細胞の中心位置として決定する．

次に，一般化ハフ変換処理により求めた中心位置を基準として，中心位置から各頂点までの距離をl_0とする正ｎ角形を輪郭モデルの初期状態として設定する．この輪郭モデルに細胞の輝度情報，輪郭モデルが細胞中央から離れようとする力および輪郭モデルの滑らかさによるエネルギーを設定し，設定されたエネルギーを最小化することにより輪郭モデルを変化させ細胞形状を抽出する．

角膜内皮細胞の場合，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．そこで，画像の輝度に依存するエネルギー $E_{line}(x,y)$として，画像の輝度値を定義する．$E_{line}(x,y)$ の値を小さくすることは輪郭を輝度値の低い場所に移動させることに相当する．角膜内皮細胞の一部には細胞中央の輝度値が低いものが存在する．このため，$E_{line}(x,y)$ だけでは検出すべき細胞の中央や隣の細胞の中央に向かって輪郭が移動してしまう可能性が考えられる．これを避けるため，一般化ハフ変換の結果をエネルギー $E_{pat}(x,y)$ として定義する．$E_{pat}(x,y)$ の値を小さくすることは輪郭を細胞の中央から引き離すことに相当する．エネルギー$E_{line}(x,y)$，$E_{pat}(x,y)$ を画像の持つエネルギー $E_{image}(x,y)$ として考え，

$$E_{image}(x,y)=E_{line}(x,y)+a\cdot E_{pat}(x,y) \quad (1)$$

と表す．ここで，ａは定数である．

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．輪郭モデルの重心を点ｏとし，点ｏから輪郭モデル上のｉ番目の点ｉへのベクトルを$\mathbf{r}_i$とする．　$\mathbf{r}_i$の大きさを$|\mathbf{r}_i|$で表し，点ｉ近傍の 2m+1個 $(0<m<n/2)$ のベクトルの大きさの平均値を$|\mathbf{r}_{im}|$で表す．このベクトルの大きさを用いて，内部エネルギー$E_{int}(\mathbf{r}_{i-m},\cdots,\mathbf{r}_{i+m})$ を次のように定義する．

$$E_{int}(\mathbf{r}_{i-m},\cdots,\mathbf{r}_{i+m})=b(|\mathbf{r}_{im}|-|\mathbf{r}_i|)^2 \quad (2)$$

ここで，ｂは定数である．

最後に，輪郭上の点ｉに対して最も近い距離にある画素を(xi, yi)で表し，ベクトル$\mathbf{r}_i$の与える画像の持つエネルギー$E_{image}(\mathbf{r}_i)$ を次のように定義する．

$$E_{image}(\mathbf{r}_i)=E_{image}(xi,yi) \quad (3)$$

１個の輪郭モデルのエネルギーを次式で定義する．

$$E_{total}=\sum_{i=1}^{n}\{E_{int}(\mathbf{r}_{i-m},\cdots,\mathbf{r}_{i+m})+E_{image}(\mathbf{r}_i)\} \quad (4)$$

このエネルギー最小化問題を解くことにより個々の細胞形状を抽出する．

上記の手法を用いて細胞形状の抽出実験を行ったところ，良好な結果[1)]を得ることができた．

３　結　　論

本研究により，画像処理を利用して細胞形状を抽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．

参考文献

1)金谷典武，白井良明，電子情報通信学会論文誌 D-II, Vol. J80-D-II No. 7(1997), 1705.

５０．電磁波雑音による電気・電子機器の誤動作を防止するためのセンシング技術に関する研究

三浦久典，加藤敏春，才木常正

電子部

１　緒　　言

ＰＬ法の施工や'96年からのＥＣ輸出に際しての電磁波ノイズ耐性義務化など，電気・電子機器の電磁ノイズ対策が急務となっている．現状は、電磁波ノイズを受けた時の誤動作を対策する場合，異常動作などから推測して手探りでおこなっている．本件では，電磁環境下で信号線路上の電圧をセンシングする技術を確立し，誤動作させている原因となる部位をいち早く見出し，有効な誤動作防止対策をうてるようにすることを目的とする．本研究では，電磁界環境下においてその影響をほとんど受けることなく信号線路上の誘起電圧をセンシング可能な光導波路型の電圧→光センサ，および，その光源，検出器の開発と，これを用いた測定手法を検討した．

２　構　　成

検討している光電界センサの構成をFig. １に示す．プローブ本体には，ＬｉNbO₃光変調器を用いている．ここで電圧→光変換を行う．レーザダイオードを光源に用い，光変調部で検出した電圧を光信号に変換する．変換された光信号は，光ファイバにより送られ，光検出部にて電圧に変換される．光源の出力は約0. 4mW，光検出部に用いたデバイスは，ＮＤＬ5481Ｐ（ＮＥＣ）で，入力光パワーは約0. 4mWである．また，光検出器部での電気的増幅率は約25dBである．

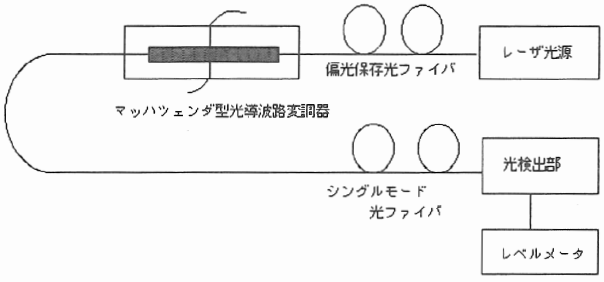


Fig.1　Structure of Optical E−field Sensor.

３　信号プローブへの応用のための評価

信号プローブへの応用のための検討データとして次の特性評価を行った．

①インピーダンス

抵抗値：８００×１０⁶（Ω）

容　量：１．５６（ｐＦ）

②周波数特性

Fig. ２に周波数特性を示す．電極部に信号電圧を加え光検出部からの出力を測定した．

③最大信号強度

Fig. ３に歪率３％時の最大入力電圧信号振幅を示す．

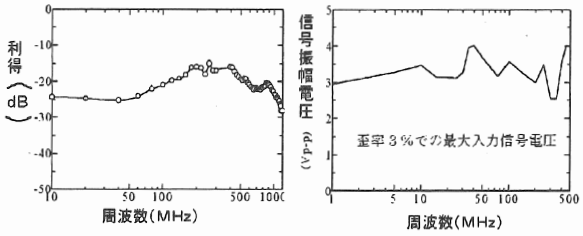


Fig.2　Fre.charactaristic.　　Fig.3　Maximun input Voltage.

５　結　　論

光変調器を信号プローブに用いるメリットは，①ピックアップ部以外が非金属構成のために電磁界の乱れが少ない②検出した信号を光ファイバで送るので電磁界の影響を受けない③光変調器部はその構造上，高インピーダンスでかつ低容量であるので信号波形にほとんど影響を与えない④光変調器では，ＤＣ～数ＧＨｚの周波数特性をもっている，などがある．今後は，最大入力振幅の拡大，信号波形に影響を与えてないかの評価方法の確立，ピックアップ部の形状の影響，実機器でのデータ蓄積等を行っていく予定である．

参 考 文 献

1)桑原伸夫，他，“ＬｉNbO₃光変調器を用いた高感度電界センサの感度特性”，EMCJ91-6,電子情報通信学会,(1991),p. 37.

2)戸叶裕一，他，“光電界センサの高感度化”，EMCJ94-26,電子情報通信学会,(1994)，p. 1.

3)M. Kondo, etc, “REFLECTION TYPE ELECTRO-OPTIC ELECTRIC FIELD SENSOR WITH $LiNbO_3$ OPTICAL WAVE GUIDE”, EMC SYMPOSIUM '94 SENDAI, 19P606, (1994), p. 774.

５１．聴覚障害者のためのインタフェースの開発

熊澤由佳子，北川洋一，加藤敏春

電子部

1　緒　　言

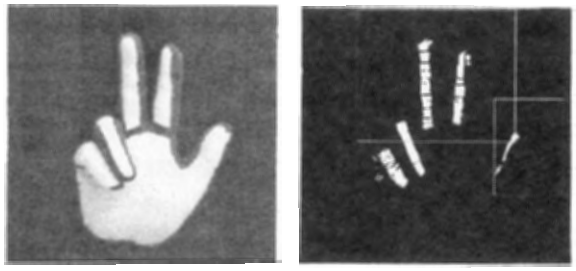
本文では聴覚障害者と健聴者とのコミュニケーションの支援のために，聴覚障害者の日常言語である手話を日本語へ自動翻訳するシステムの開発を目的として，手話入力インタフェースについて検討を行う．手話は身体の各部を用いて表現される視覚的な言語である．特に手は５本の指によってさまざまな形態をとり，多くの情報を提供できる．本研究では，片手の形状で意味を表現可能な手話の指文字を対象として，手話を認識する手法について提案する．

2　指文字認識処理

指文字は日本語の“かな”に相当する手話である．指文字を表現する手形状は，どの指が伸展しているか，また伸展指がどの方向かによって表現されると考えられる．そこで，①画像中の手首の位置（上，下，左，右），これにより設定される，Thumb 領域および Finger 領域において，② Thumb 領域で伸展指が存在するかどうか，③ Finger 領域で伸展指が何本あるか，これら 3 種類のパラメータを主として指文字のデータベースを作成した．これを参照することにより，指文字の分類を行う．これらのパラメータだけで指文字が特定できない場合，④伸展指の位置，⑤伸展指と指の距離，⑥手のひらの向き，これら３種類のパラメータを追加し，再びデータベースの参照を行い，細分類を行う．この処理により，表現に動きを用いない 41 種類の指文字のうち，27 種類の指文字が個々のグループに分類され，認識可能である．特定不可能な指文字は４グループに分類される．

3　画像処理を用いた伸展指の特徴抽出

本研究では，非接触で計測可能である画像処理と、手と照明との位置関係による画像不良に対処するために，指の側面部分と指と手のひらの境界のみを黒色に着色した白色のグローブを用い，伸展指の特徴抽出処理を行った．このグローブを装着した被験者の右手の指文字画像をフレームメモリ(512 × 480 画素)に撮り込み(Fig. 1 (a))，手首位置を与え(Fig. 1 (a)の場合，手首の位置は下)，２値化処理によって抽出される右手部分の領域の重心を基準に，Thumb 領域と Finger 領域を設定する．次に，画像の濃淡勾配ベクトルの向きで指の幅の半分に相当する大きさである指検出用ベクトルを設定し，これらのうち，向かい合う向きで終点が一致する組を探索し，その部分を伸展指として抽出する(Fig. 1 (b))．それぞれの領域において伸展指のパラメータを算出し，これらを用いて，分類および認識処理を行う．



(a)　　(b)

Fig.1　(a) Japanese spelling image of "る".
(b) The exracted extended fingers.

4　結果と考察

表現に動きを用いない 41 種類の指文字について認識処理実験を行った．ただし，前述の処理により，特定できない指文字（“か”，“う”，“ろ”など）は分類条件に適合すれば，正確に認識できたものとした．手首位置と Thumb 領域の伸展指の本数，Finger 領域の伸展指の本数を抽出することにより，19 種類の指文字を認識することができた．さらに，伸展指の位置，または伸展指と指の距離を用いて分類することにより，17 種類（合計 36 種類）の指文字が認識可能であることがわかった．認識できなかったのは，指がやや曲げている形態をとる指文字，“え”“ほ”などの場合である．今後は，このような形態を表現するパラメータを追加し，認識精度の向上を図る予定である．

参 考 文 献

1)熊澤由佳子，北川洋一，上浦尚武，畑　豊，大和一晴，”聴覚障害者のためのインタフェースの開発”，第16回医療情報学連大，3−D−3−4,(1996),p.782.

５２．イオンプレーティング法による炭窒化ホウ素膜の作製

上月秀徳，後藤浩二，稲葉輝彦，林　行信

機械金属工業指導所

１　緒　　言

ダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素（ｃ－ＢＮ）は，通常高温高圧合成されている．一方最近では，種々のＰＶＤ，ＣＶＤ法による低圧気相合成も可能となっている．化学的安定性や耐熱性などでは異なった性質を示す反面両者の物性はよく似ており，結晶構造も非常によく似ている．このため，両者の物性を合わせ持つ新しい物質として炭窒化ホウ素（ＢＣＮ）の存在が考えられている．

これまで，反応性イオンプレーティング法によるｃ－ＢＮ膜合成研究を進めてきたので，この技術を使ってＢＣＮ膜合成の可能性を検討した．

２　実験方法

ＢＣＮ膜は，平行磁界中での熱陰極プラズマを用いた反応性イオンプレーティング法で作製した．基板には鏡面仕上げのシリコンウェハーを用い，－65Ｖの基板バイアス電圧を印加した．ホウ素は，金属ボロンを電子ビームにより蒸発させ，窒素，炭素源としてそれぞれ窒素ガスとアセチレンガスを用いた．なお，安定なプラズマを得るため，成膜雰囲気中にアルゴンガスを添加した．成膜時の圧力は，およそ１×10^{-1}Ｐａである．

作製したＢＣＮ膜の分析は，ＥＰＭＡによる軟Ｘ線分光分析法（ＢおよびＣのＫＸ線スペクトル測定）で行なった．測定条件は，加速電圧15kＶ，試料電流約0.1μＡで，分光結晶として鉛ステアレートを用いた．

３　結果と考察

作製したＢＣＮ膜中には，ＥＰＭＡで測定した結果，約10mol％の炭素が含まれていることが判明した．この膜中のＢ，ＣおよびＮがどのような化学結合状態にあるかを調べるため，この膜からのＢＫＸ線スペクトルとＣＫＸ線スペクトルをＥＰＭＡで測定した．この膜からのＢＫＸ線スペクトルは，主ピーク位置およびスペクトル形状ともｃ－ＢＮのものと一致しているため，ＢＣＮ膜中のＢはsp^3結合していると考えられる．一方，ＣＫＸ線スペクトルは，Fig. １に示すように，B_4C，グラファイト，ダイヤモンドからのＣＫＸ線スペクトルとは

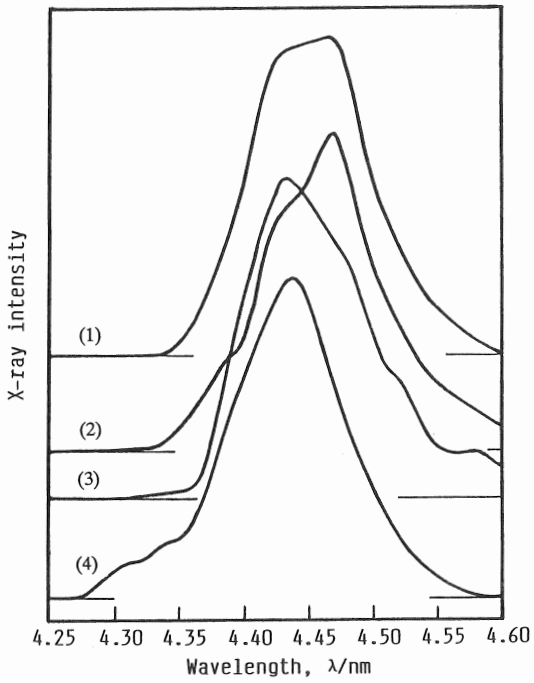


Fig.1　CK－emission band spectra measured with an EPMA on B_4C (1), graphite (2), diamond (3), and ion－plated BCN film (4) with a carbon content of about 10 mol%.

形状が明らかに異なるため，ＢＣＮ膜中のＣはB_4C，グラファイト，ダイヤモンドの状態で混在しているのではなく，Ｂ，Ｎと何らかの化学結合していると考えられる．ＢＣＮ膜からのＣＫＸ線スペクトルの主ピーク位置はダイヤモンドのものとほぼ一致し，この主ピーク位置はsp^3結合状態のＣの特徴であるため，ＢＣＮ膜中のＣはsp^3結合していると考えられる．しかし，Ｃの化学結合状態については，今後さらにＤＶ－Ｘα分子軌道計算等による詳細な検討が必要である．

４　結　　論

反応性イオンプレーティング法でＢＣＮ膜作製を試みた結果，ＢＮ膜中に炭素が混在する膜ではなく，Ｂ－Ｎ－Ｃが互いに化学結合していると考えられるＢＣＮ膜が得られた．この化学結合はsp^3結合と考えられる．

５３．難加工材料の加工技術に関する研究

山中啓市，後藤浩二，西岡敏明，沖田耕三

機械金属工業指導所

１　緒　　言

難削材料の精密加工においては，ほとんどが研削，研磨に頼っているのが現状である．また，難削材料はきびしい条件下で使用される部品に用いられることが多いので，加工に際しても仕上げ面粗さや表面品位などに種々な要求が課せられることになる．したがって，これらの要求を満足させながら，なおかつ高能率に加工するための基礎技術が必要である．

一般的に刃物工具類の刃先部分は被加工物との直接接触，衝突などによる摩耗環境化にあるため摩耗損傷が激しく，この耐摩耗性が工具の寿命を決定している．そこで，本研究では，実製品に適用するに当たり，工具鋼製回転刈刃を焼入れ，焼き戻しを施した後，さらに刃先部のみをレーザ焼入れ加工した後，砥石研磨加工で刃付けをした．得られた試料について組織観察および硬度の測定ならびに刃物工具の長寿命化について検討した結果について報告する．

２　実験方法

供試材として市販の刈払機用回転刈刃（JIS B 9212，外径:255mm，厚さ:1.35mm，材質:SKS-5，8枚刃）を使用した．レーザ焼入れは低速軸流型炭酸ガスレーザ発振器（発振器出力：１ｋW，ビームモード：シングルモード）および集光系として焦点距離7.5インチのＺｎＳｅレンズを使用し、供試材を固定してビーム照射位置を数値制御により移動させ，刃先部の裏側と刃端面の２個所とし，刃端面ビーム狙い位置間距離を適正化し2mmとした．その後，レーザ焼入れを施した反対側に研磨加工で刃をつけた．焼入れ条件は条件Ａとして焦点位置＋90mm，加工速度1000mm/minおよび条件Ｂとして焦点位置＋70mm，加工速度1500mm/minの２条件，焼戻し条件は焼入れ条件に対して各々473Kと523Kの２条件を選定した．

レーザ焼入れ・低温焼戻し処理を施した供試材（刈刃）について断面組織、硬度分布を調査するとともに摩耗試験を行った．摩耗試験は刈刃をショットブラスト用研磨材の入ったケース中で回転させ，一定の時間経過後の刃先部摩耗損傷面積をマイクロスコープ顕微鏡で測定することにより，刃先の耐摩耗性の評価を行った．

３　結果と考察

焼入れ適正条件における焦点位置と加工速度の相関を調べ，適正条件として焼入れ硬化部体積の大きな条件Ａおよび条件Ｂを選定した．入熱量の多い条件Ａでは刃先先端面より３㎜程度まで板厚方向にわたり硬化層が得られる．入熱量の少ない条件Ｂにおいても３㎜弱程度まで焼入れ硬化層が形成されるが，条件Ｂと比べるとビーム照射面側に範囲が減少している．

Fig. １に従来の刈刃と焼入れ・焼戻し条件の異なる４つの刈刃の耐摩耗性を比較した結果を示す．何れの焼入れ条件においても523Kと比べて473Kにより焼戻しした供試材の耐摩耗性が優れている．また，同じ焼戻し条件下では，焼入れ条件ＡがＢに比べて耐摩耗性に優れている．

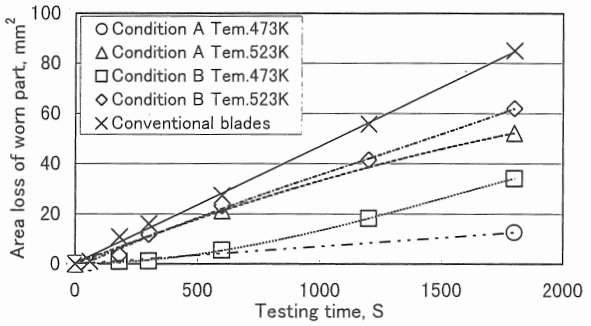


Fig.1　Result of wear-test for laser hardned cutter and conventional cutter.

４　結　　論

①本研究のレーザ焼入れは，切断用のレンズを用いて行ったが十分に刃物工具刃先の局部レーザ焼入れを行うことが出来ることが可能である．②局部レーザ焼入れ後，研磨加工で刃付け加工をし，さらに焼戻し処理の組み合わせと厳密な条件管理により，耐摩耗性の優れた刃先を得られ実製品に適用可能であることが明らかになった．

参 考 文 献

1)犬塚ら，溶接学会全国大会講演概要集，No. 50, 106 (1992).

５４．プラズマ浸炭したチタン材料の摩耗特性

岡本善四郎，後藤浩二，稲葉輝彦，西岡敏明，林　行信

機械金属工業指導所

１　緒　　言

チタンは耐食性や比強度に優れているが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，メタンガス量を低くし，（α＋β）型のチタン合金に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摩耗特性との関連性について検討を行った．

２　実験方法

供試材は，一般に広く用いられているＴi-６Al-４Ｖ合金（α+β型）を用い，その表面を400番のエメリー紙で研磨した後，超音波洗浄で表面脱脂した．

プラズマ浸炭処理は炉内真空を６Paに減圧した後，所定の温度まで昇温し，H_2ガス$4.17\times10^{-6}m^3/s$とArガス$4.17\times10^{-6}m^3/s$の混合ガスを炉内に導入した．そして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，（Ar-30％CH_4）混合ガスを$0.5\times10^{-6}m^3/s$導入して浸炭処理を行った．なお，この時のＣＨガス量は，全体のガス量の約1.7％である．

浸炭時間は3.6ks，10.8ks，18.0ksおよび25.2ksの４条件，浸炭温度は1073K，1173K，1323Kの３条件とした．また，処理後は試片を炉中にて冷却した．

これらの処理を行った試料について，Ｘ線回折試験により表面反応生成物の同定，光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）による表面近傍の組織や形態の観察を行った．また，化合物の表面硬さおよび試料断面をマイクロビッカース硬さ計にて測定を行った．

さらに，スガ摩耗試験機を用いて研磨紙粒度320番，試験荷重29.4Ｎで往復運動摩耗試験を行った．

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，CH_4の低濃度雰囲気にもかかわらず，すべての処理条件においてＴｉＣのピークが認められ，そのＴｉＣのピークは処理温度，処理時間が増大するに伴って高くなった．また，試料断面の組織をＳＥＭを用いて観察した結果，試料最表面にはいずれの処理条件においても厚さ0.4～11μmのＴｉＣと思われる化合物層の形成が認められた．ＴｉＣ層の厚さは処理温度が高く，また，処理時間が長い程増大する．そしてＴｉＣ層の厚さはいずれの処理も処理時間の1/2乗に比例して増大し，放物線則に従った．

なお，ＴｉＣ層の硬さは1323K，25.2ksの長時間処理で約2734ＨＶの値が得られた．また，いずれの処理条件の場合でもＴｉＣ層の直下には，炭素が拡散したと思われる浸炭硬化層が認められた．

次に，プラズマ浸炭した試料表面の摩耗特性について調べた結果の一例をFig.１に示した．

1173K，1323Kで処理した試料については，耐摩耗性の向上が顕著であった．それら試料の摩耗面をＸ線回折試験した結果，ＴｉＣが確認され，ＴｉＣが耐摩耗性に大きな効果を与えていることがわかった．一方，1073Kで処理した試料は，未処理の物とあまり変わらず，耐摩耗性においてはあまり効果のないことがわかった．

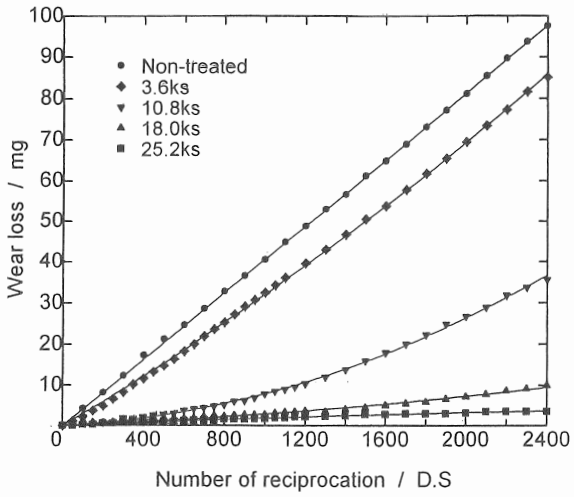


Fig.1　Effect of plasma-carburizing treatment on the abrasion resistance at 1323K.

４　結　　論

１）（α+β）型チタン材料に，1.7％メタンの低濃度雰囲気中でプラズマ浸炭処理した場合，いずれの処理条件においても表面部にＴｉＣの形成が認められた．

２）1173K，1323Kで処理した場合，ＴｉＣ層の形成により耐摩耗性が向上した．

５５．機能性めっき膜の特性改善に関する研究

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が行われるが，大気雰囲気中，400℃での熱処理により，皮膜表面は青紫系の色調に変化する短所を有する[1)]．

本研究では，無電解ニッケルーリン合金めっき後，スズめっきを行い，熱処理に伴う無電解ニッケルーリン合金めっき皮膜の変色防止について検討した．

２　実験方法

無電解ニッケルーリン合金めっき浴には，市販浴を用い，光沢スズめっき浴には，中性のグルコン酸浴を使用した．めっき素地として鋼板を使用し，約５μm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，グロー放電発光分光分析法により深さ方向におけるスズ，ニッケル，リン，酸素の濃度分布を調べた．

３　結果と考察

Fig. １に，熱処理後における無電解ニッケルーリン合金めっきおよびスズ／無電解ニッケルーリン合金２層めっき皮膜のグロー放電発光分光分析(GDS)の結果を示す．無電解ニッケルーリン合金めっき単一層の場合，400℃，１hの熱処理後では，皮膜表面におけるニッケルおよび酸素の強度が増大し，ニッケル酸化物層の形成が考えられる．

しかし，上層にスズめっきした皮膜では，熱処理後において，スパッタリング初期における酸素の強度が低下するとともに，スズとニッケルの強度がほぼ一定になった．また，リンの強度はスズの強度の低下に伴い増大する傾向を示した．

スズめっきを行わない場合，400℃，１hの熱処理により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，変色が低減されたことから，ニッケル酸化物層の形成に起因すると考えられる．

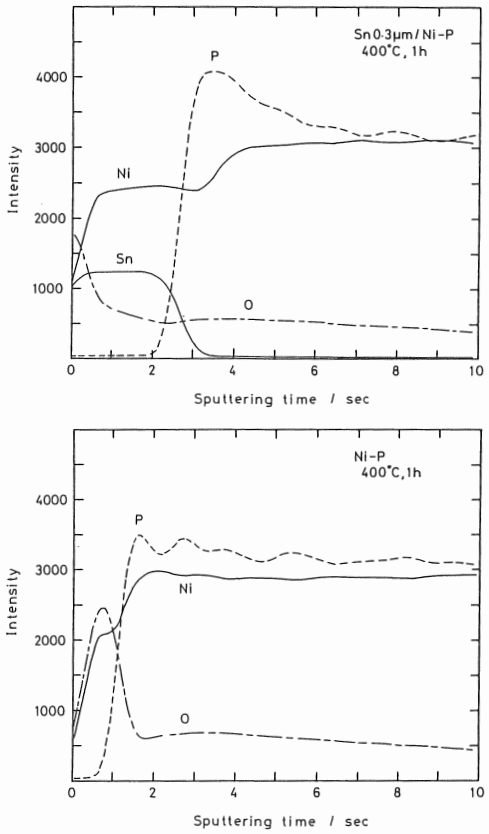


Fig.1　Intensity profiles obtained by GDS on tin/nickel-phosphorus double plating films with heat-treatment.

４　結　　論

無電解ニッケルーリン合金めっき皮膜上へ光沢スズめっきを行い，グロー放電発光分光分析およびめっき外観に及ぼす熱処理の影響を調べた．

その結果，無電解ニッケルーリン合金めっき単一層では，熱処理後においてニッケル酸化物の形成が認められたが，上層にスズめっきすることにより，スズーニッケル化合物が形成され，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くなった．

参 考 文 献

1)園田　司，林　行信，表面技術，48, 233(1997).

５７．酵素処理残液の活性に関する研究

瀬川芳孝，中野恵之，山崎博人

繊維工業指導所

１　緒　　言

近年，衣料用織物の風合い改良として酵素加工が広く行われている．これは、綿やテンセルなどセルロース繊物に施され、繊維表面のセルロースを分解減量させ柔軟にするものである。この酵素の特徴は，至適温度，至適ｐＨなど特定の条件下でそれぞれ特定の物質のみに働き，この条件をはずれると活性を失う．そこで，酵素加工における活性の変化を調べ，加工残液の有効性を明らかにすることにより，酵素加工法の効率化と省力化を図った．

２　実験方法

酵素加工は，温度調整が可能な二重ビーカーにｐＨを酢酸＋酢酸ナトリウム緩衝溶液で5.5に調整したセルラーゼ酵素１g/l液300mlと綿糸３gを入れ，スターラーで撹拌しながら55℃で60分処理した．その工程中の原液および時間ごとの処理液を数回サンプリングし，酵素の活性力をソモジ･ネルソン法を用いて測定した．

また，実際に仕上加工場で行っている処理液についても同様の分析を行った．

一方，高速液体クロマトグラフを用いて，セルロース分解物であるセロビオースとグルコースの生成量を分析し，処理時間による分解過程を調べた．

３　結果と考察

セルラーゼとは，セルロースをグルコースにまで加水分解できる酵素の集合体をいい，セルロース分子のグルコシド結合を切断するエンドグルカナーゼ，セロビオース残基に切断するエキソグルカナーゼ，セロビオースをグルコースに分解するβグルコシターゼなど主に３種類に分類できる[1]．これら酵素の活性力を示す単位は，分析法の違いや酵素製造会社によって異なる．今回用いたＣＵＮ単位は，ナガセ生化学工業(株)が使っているもので，ＣＭＣを基質とするセルラーゼ活性測定法のソモジ･ネルソン法により，40℃で１分間に１μmolのグルコースに相当する還元糖を生成させる酵素活性力を１ＣＵＮとしたものである．

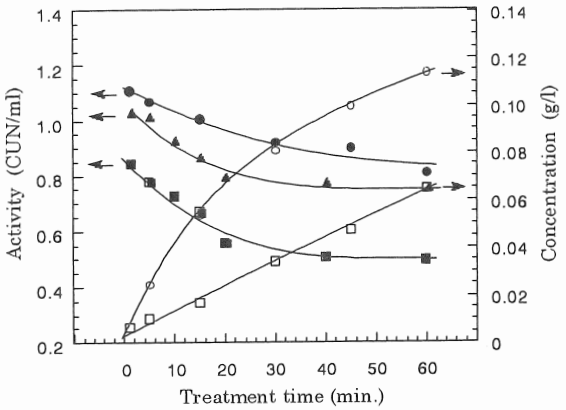


Fig.1　Changes in activity and concentration of Cellobiose and Glucose with enzymatic treatment time. Examination:pattern;1(●), 2(■),3(▲). Cellobiose(○),Glucose(□).

分析の結果，市販酵素の活性力は，700～1000ＣＵＮ/ml（高濃度品は，約1500ＣＵＮ/ml）であり，通常の酵素加工では１g/l～２g/lに希釈して用いている．

Fig.１の酵素加工パターン１と２が某加工場，パターン３がラボテストの結果である．初浴の酵素活性力が，0.86～1.11ＣＵＮ/mlと範囲が広いのは，被加工物の素材が綿かレーヨンかテンセルか，あるいは組織や重量など織物の規格の違いによって異なる．いずれのパターンも加工開始約30分までは活性力の低下が大きく，その後は緩やかな低下であった．30分と60分後の残液中の活性力を調べると，パターン１が初浴の83％と73％，パターン２が63％と56％，パターン３が76％と73％保持されていることがわかった．したがって，加工残液の不純物除去や色汚染に問題がなければ再利用が可能である．一方，セロビオースやグルコースの生成量は，処理時間の経過とともに多くなっており，酵素活性力の低下とは相関のないことがわかった．

参 考 文 献

1)宋錚他，染色，13[3],105(1995).

５８．サイジング剤の粘弾性スペクトルによる評価

礒野禎三，杉本　太，長谷川　勝，小紫和彦

繊維工業指導所

１　緒　　言

先染織物製造において，特に準備工程は合理化・省力化が遅れており，産地全体としての短納期小ロット製品や高付加価値化製品への転換を困難にしている．また，短納期に対応するため織機の革新化・高速化が進行しており，これに対応するため準備工程に対する要求は厳しさを増す一方である．

現状のサイジング技術は，シャトル織機に対応したものを配合の改良と着糊量の増加で対処しており，織機の革新化・高速化に充分な対応ができていないと考えられる．そこで，市販されているサイジング剤とサイジング剤の主成分であるポリビニルアルコール（PVAL）の粘弾性スペクトルによる評価を行い，問題点の把握を試みた．

２　実験方法

試料としては，市販サイジング剤２種類およびPVALの重合度とケン化度の異なるもの11種類を用いた．これらの試料を水と混合し，80℃で加熱溶解した．その後，室温まで冷却しガラス板上にキャストした．乾燥は室温で行った．

得られたフィルムを，セイコー電子工業（株）製SDM5600-DMS200型粘弾性スペクトロメータを用いて周波数１～20Hz及び温度-60～160℃の範囲で粘弾性スペクトルを測定した．得られた各周波数に対する損失正接（tanδ）の温度分散よりガラス転移点（Tg）を求めた．

３　結果と考察

製織時のたて糸に対する衝撃には，織機の回転数の0.5,1,2倍の周波数成分が存在すると報告されている[1,2]．織機の回転数は，シャトル織機の 120 rpmからエアー織機の600rpm以上と速くなってきており，たて糸の衝撃の周波数は，シャトル織機の１～４Hzから５～20Hz以上と高くかつ広くなってきている．

綿糸の見かけの動的弾性率（E'）は，-30～150℃の範囲で，温度と測定周波数が高くなれば少し高くなる傾向があるがほぼ1x10^{10}Pa程度で一定している．しかしながら，市販サイジング剤のE'は，Fig.１に示すように，約20℃以下のガラス状領域，約20～約50℃の転移領域及び約50℃以上のゴム状領域が存在する．また，測定周波数が高くなるとスペクトルは高温側へシフトしている．他の試料もほぼ同様の傾向を示している．

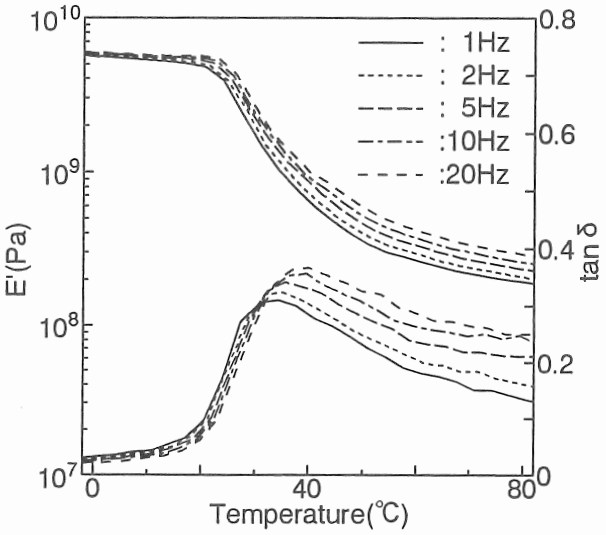


Fig.1　Temperature dependences of dynamic storage modulus E' and tan δ for sizing agent.

サイジング剤のE'と製織性の関係は明らかでないため，測定周波数とTgの関係について検討を行った．その結果，測定周波数がシャトル織機に相当する２Hzからエアー織機に相当する20Hzへ高くなると，Tgは市販サイジング剤の場合35から39℃へと４℃又は31から37℃へと６℃高くなった．また，PVALの場合には，３から８℃高くなった．このことは，現状のサイジング剤では，織機の高速化に伴い室温を数度高く保つ必要があることを裏付けていると考えられる．

参 考 文 献

1) 太田幸一，森実恵利，三河繊維，246,(1995),33.
2) 太田幸一，森実恵利，三河繊維，247,(1996),19.

５９．織物組織がデザインに及ぼす影響

古谷　稔，小紫和彦

繊維工業指導所

１　緒　　言

先染織物のデザインの高度化を目的に，織物組織がデザインに及ぼす影響について検討を行った．

２　組織のデータ入力

織物組織の違いが，織物の見かけのデザインに及ぼす影響を調べるために，「織物組織意匠法」「四枚綜絖組織編」等のデータを参考に，組織のデータ入力を行った．入力した組織図（意匠図）の例をFig. １に示す．入力した組織は，約6,500組織である．

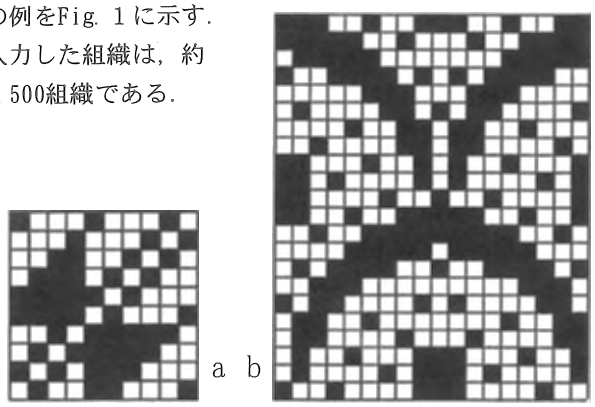


Fig.1　Textile design.

３　試料の作成

入力したデータを用いて，織物を作成した．

織物の作成には，製織作業の時にたて糸の制約がなく，組織のデータ組み替えが簡単な電子ジャカードを用いた．織物の作成に用いた装置は，次の通りである．

データの入力　　PC9821V7　他
CGSデータの作成　PC9821V7
製織　電子ジャカード　NJ-13　単動式　1344口
　　織機　ER-145型　片側バンドレピア　6丁

入力した組織データのうち，今回の研究用として，655種類の組織を任意に選択し，試料用の織物を作成した．

使用した素材，密度は，次の通りである．

たて糸　綿100番双糸　密度　120本/インチ
　　染色　黒：スレン染色　白：蛍光晒し
よこ糸　綿精紡交撚100番双糸　密度　98本/インチ
　　染色　黒：スレン染色　白：蛍光晒し

４　結　　果

先染織物をデザインする場合，使用する素材，染色，色や組織の組合せなどの必要な要素が複雑に絡んでいる．今回は，これらの要素のうち，織物組織に着目し，組織の違いがデザインに及ぼす影響について検討を行った．

組織図を織物の実寸に近い状態でシュミュレートした図がFig. ２，実際の織物の図がFig. ３である．

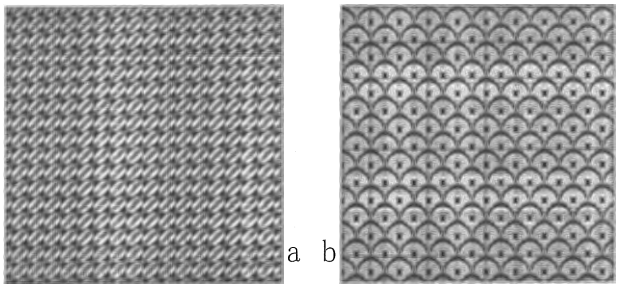


Fig.2　Image of textile design.

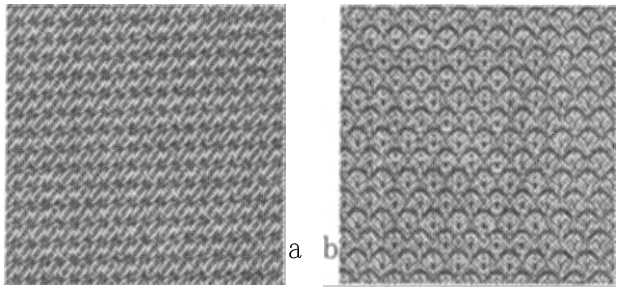


Fig.3　Image of textile.

この結果，組織図から織物の出来上がりを予想しにくい組織(a)と，出来上がりが予想しやすい組織(b)のあることがわかった。

先染織物をデザインする上で，組織が重要であり，シミュレーションだけに頼っては，正確な完成予想ができないと考えられる．

したがって，今回，研究用の試料として作成した655種類の組織が，織物のデザインを行う際の重要な資料・見本になると考えられる．

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．

６０．化学修飾によるポリエステル繊維の改質に関する研究

山崎博人，瀬川芳孝，長谷川　勝，中野恵之

繊維工業指導所

１　緒　　言

ポリエステル繊維は天然繊維の綿に比べ吸水・吸湿性に乏しいため，親水性を付与することは機能性の向上はもとより，衣料の高品質化につながる．本研究では化学修飾によるポリエステル繊維改質の可能性を検討するにあたり，繊維素材にはカチオン可染型ポリエステル編物を，化学修飾試薬には親水性ポリアクリル酸を選び，また改質法にはグラフト重合法を利用した．得た改質試料の特性は，水分率測定と帯電性試験より評価した．

２　実　　験

２．１　試料

実験に供した繊維素材は，帝人製の両面編，75デニール，目付182g/m^{2}のカチオン可染型ポリエステル編物を沸とう水で２時間処理した後，乾燥して用いた．

２．２　化学修飾と後処理

220mm×220mmのカチオン可染型ポリエステル編物を入れた2000ml扁平丸底フラスコ中に，蒸留水900ml，モノクロルベンゼン7.2g，乳化剤1.8g，重合開始剤過酸化ベンゾイル0.9gおよび所定量のアクリル酸モノマーを入れ，懸濁水溶液を調製した．溶融凍結法による窒素置換を十分施した後，このフラスコを振とう恒温槽中，100℃，100r.p.m.，１hの条件下に置き重合反応を進めた．

各試料の化学修飾率は反応生成物を蒸留水に24h浸漬後，蒸留水で２hおよび0.02wt%炭酸ナトリウム水溶液中で２h煮沸処理を施し，ポリアクリル酸のホモポリマーを完全に除去した精製試料の絶乾重量増加より導いた．

２．３　水分率測定

試料の水分率測定には平沼産業株式会社製カールフィッシャー水分計AQ-7を用いた．

２．４　帯電性試験

帯電性試験にはシシド静電気株式会社製スタチック・オネストメーター Type S-5109を用い，帯電時の電荷量とその半減期を測定し，静電気減衰特性を求めた．試料調整条件および測定条件はJIS L 1094-1988に準じた．

３　結果と考察

３．１　吸湿効果の評価

仕込み時のアクリル酸モノマー濃度を0.7～2.1mol/lに変えることで，化学修飾率5.0～38.2wt%の試料を得た．カチオン可染型ポリエステルへの親水性ポリマーの化学修飾に伴う吸湿効果を評価するため，標準状態（温度20℃，湿度65%）で一昼夜放置した試料の水分率を測定した．水分率は未処理試料（１wt%）に対し，化学修飾を施すことで３～４wt%に上昇することがわかった．

３．２　帯電効果の評価

親水性ポリマーによる化学修飾は，帯電に伴う静電気発生の軽減効果に期待できる．帯電圧および半減期を測定し，試料の帯電効果を評価した．化学修飾率15wt%未満の試料の帯電圧は1.28～1.34kVの範囲にあり，化学修飾率に伴う帯電圧の変化は乏しく，かつ，未処理試料(1.41kV)との差は僅かしかない．しかし，化学修飾率38.2wt%の試料の帯電圧は0.66kVにまで大きく低下する．

同試料の半減期の測定結果を，化学修飾率とのプロットとしてFig.1に示す．化学修飾率の低い状態の試料でも，半減期<3(sec)で未処理試料の約100倍の速さを示し，更に，化学修飾率38.2wt%では0.3(sec)と極端に速い半減期になる．化学修飾を施した試料は，合成繊維素材に生じやすい静電気の発生を低く抑えることを可能とし，付加価値の高い素材になると考えられる．

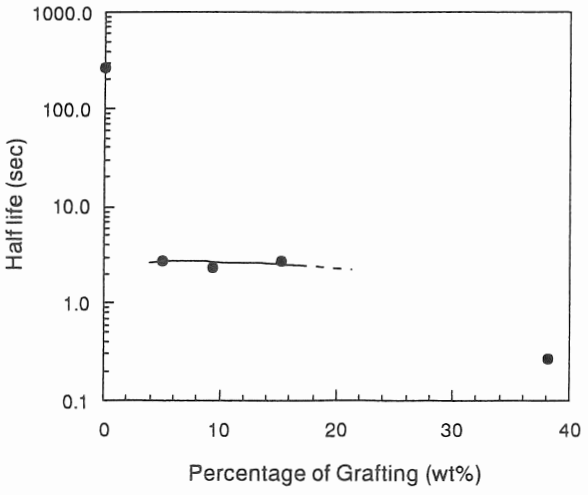


Fig.1　Plots of grafted percentage vs. the half life of charging electrostatic potential.

６１．不織布の物性計測方法に関する研究

佐伯光哉，藤田浩行，小紫和彦，平瀬龍二

繊維工業指導所

1　緒　　言

不織布の製造においては，物性の均質性が求められる．しかし，製造工程においては，加工機器の加工特性上，方向性を避けられない場合もある．たとえば，カード機など方向性が著しく現れ，シート状になったものは，加工方向とこれに垂直な方向での引張り特性などは，大きく異なる．また，繊維配向の度合いも物性を左右する要因である．そこで，この繊維の方向，配向の度合いを測定する手段について，繊維，糸表面での光の反射を用いてた検討を試みた．

2　実　　験

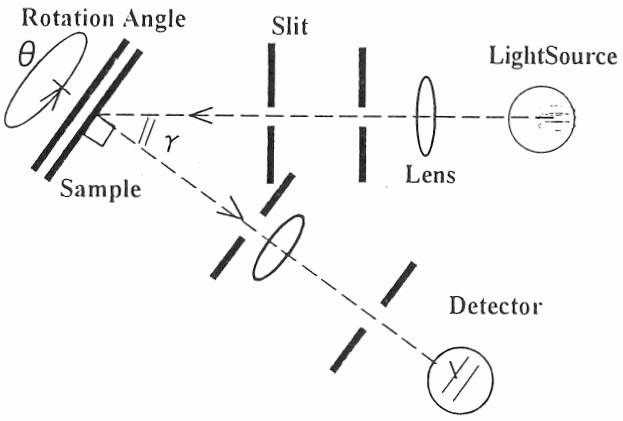


Fig.1　Apparatus for measurment.

Fig. 1　は，測定に使用した装置である．

繊維表面での反射特性を測定するため，繊維，糸表面での反射を計測した．レーヨンのスライバーと単糸を測定試料として用意した．スライバーは，一軸方向に張り，糸は，糸の間隙がなくなるように平面に巻き列べた．

測定は検出器の光軸が，試料面に対して常に垂直に成るように配し，試料面を，回転させた時の反射光の検出強度を測定した．この時，入射角度を 33,45,60 度に変化させ，入射角の影響も検討した．

3　結果・考察

Fig. 2 に回転角度と反射光の強度の関係を示す．繊維，糸とも軸方向に垂直な方向（0,180 度の時）から照明される時，反射光強度が最大となった．これは，試料が，長い円筒状で配列しているため，検出器の方向の正反射をとらえたためと考えられる．入射角度の影響は，大きくするほどピークの差が得られるが，試料面の照明領域が，長い楕円になり，検出可能視野を越えてしまう．

このような結果から，試料の配向方向を決定することが可能である．配向の度合いについては，反射強度の最大・最小のピーク値の差が関連しているものと考えることができる．

そこで，ニードルパンチ不織布について測定を行った．その結果，360 度回転したとき，曲線の対称性は予備実験の結果ほど明確でないが，配向は認めることが可能であった．配向度合いについては，反射強度の最小，最大の差から求めたが，部分的なムラがあるため 10 点以上の測定が必要である．

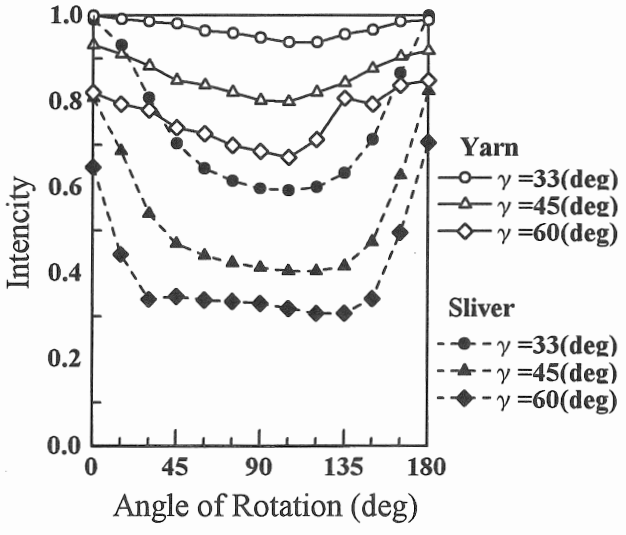


Fig.2　Intencity curve of refrected light with surface.

4　結　　論

表面反射強度を利用して不織布の配向性に関わる特性を測定することが可能であった．CCD 画像などの画像処理による方法に比較すると，焦点合わせの必要がない分，広い空間領域の特性を測定できる利点がある．

６２．綿繊維の酵素加工による高付加価値商品の開発

中野恵之，瀬川芳孝，山崎博人，小紫和彦，木村良晴*1

繊維工業指導所　　＊１　京都工芸繊維大学

１　緒　　言

綿繊維を粉末状に粉砕することによって新たな材料として活用することが考えられる．我々は，綿繊維を乾式粉砕機を用いて粉砕し、得られた綿セルロース粉砕物を成形品や増量剤などに利用する検討を行ってきた．前回は乾式粉砕機で粉砕された繊維の形態変化や，表面状態の検討を行った[1]．その結果，粉砕時に用いる篩リングのメッシュの大きさによって粉砕試料の繊維長，形態，表面状態などが影響を受けることがわかり，使用目的に合わせて繊維性状をある程度選択できることがわかった．

本研究では乾式粉砕機を用いて粉砕した綿繊維粉砕物をさらに酵素処理を行い綿資源利用に向けて有用性の高い材料を開発することを試みた．

２　実験方法

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．

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．この粉砕機は８個の刃を伴ったローターとそのまわりを囲むステンレス製の篩リングがあり，前者が高速で回転し篩リングと刃によって試料が切断粉砕されるものである．

酵素は，長瀬産業（株）製のセルライザーを用いて行った．酵素濃度1.0ｇ／Ｌ，酢酸ナトリウム0.5ｇ／Ｌ，酢酸0.2ｇ／Ｌ，ｐＨ５，の水溶液を調整し，繊維試料1.5ｇを入れて45℃で撹拌しながら，１，４，12，24，48，168時間処理した．広角Ｘ線回折（ＷＡＸＳ）はＭＡＣサイエンス社製のＭＸＰ１８ＡＶ型を用いて，40ｋＶ，20mAで発生したＣu-Ｋα線をＮiフィルターとして試料に照射して分析を行った．

３　結果と考察

精練処理後に0.08mmの篩リング径を用いて粉砕した綿繊維とこれにセルラーゼ処理を行った試料の電子顕微鏡観察[2]を行った．粉砕のみを行った試料では繊維表面に細かなケバが発生していたが，これは，粉砕時に繊維が篩リングを通過する際に受ける摩擦により発生したものと思われる．この試料に酵素処理ったものでは１時間の処理時間においてもケバがほぼ消失していることがわかった．さらに処理時間が長くなると繊維表面はなめらかになり，168時間処理では繊維の分解が進行し繊維自身にひび割れが発生している．この結果から綿繊維のセルラーゼ処理により，初期の段階ではケバのような突起物が効率よく排除され，徐々に表面がなめらかとなり，さらに処理されると繊維内部の非晶部が攻撃され，繊維自身の劣化を生じるものと考えられた．

酵素処理時間と重量減量率の関係は，粉砕試料は原綿に対して全体的に分解速度が早く大きな重量減量率を示した．これは，粉砕時に発生する繊維表面のケバが酵素処理の初期の段階で脱落するためと思われる．また，篩リング径2.0および0.5mmを用いて粉砕した試料ではほぼ同様な重量減量を示したが，篩リング径0.08mmの粉砕試料では前者に対して，重量減少挙動が処理時間とともに小さくる．これは，篩リング径の小さい試料では粉砕時に表面が発熱することから炭化を起こし，酵素処理に影響を与えていると考えられる．

酵素処理時間と結晶領域の関係は加工の初期の段階で非結晶部分は大きく減少し，その後一定になった．結晶サイズについても同様に，初め減少しその後一定になる傾向が見られた．また酵素処理時間と粒度分布測定結果から，酵素処理によって，より繊維の微粉体化が可能であることが確認できた．

４　結　　論

乾式粉砕機を用いて綿繊維を粉砕し，その粉砕試料に対して酵素処理を行い綿資源利用に向けて有用性の高い材料開発の検討を行った結果から，綿粉砕物を応用利用する場合に酵素処理を行うと使用目的に合わせた繊維長の選択や形態を選択できることがわかった．

参 考 文 献

1) 中野恵之，小紫和彦，木村良晴，繊機学誌 49[6], T153(1996).

2) 中野恵之，小紫和彦，木村良晴，繊学誌 53[3], 101 (1997).

「繊維材料の複合化技術及び材料設計技術に関する研究」

63．不織布の材料設計技術に関する研究

藤田浩行，佐伯光哉，平瀬龍二，小紫和彦

繊維工業指導所

1　緒　　言

繊維系廃棄物である織物の耳糸くずの再利用として，それらから不織布を作成し，土木・建築資材および農業用資材などへの利用展開が考えられる．しかし，その利用において，各用途に応じた性能が不織布に要求される．たとえば，農業用の保温シートには，保温性，通気性，吸水性，透湿性などの様々な特性が必要となる．そこで，綿の耳糸くずと熱可塑性樹脂の複合化により，不織布を作製し，樹脂の配合率と熱伝導率などとの関係について検討し，不織布の材料設計技術に必要な指標とすることを目的とする．なお，熱可塑性樹脂は，綿が生分解性である特徴を生かすため，生分解性の樹脂を使用した．

2　実験方法

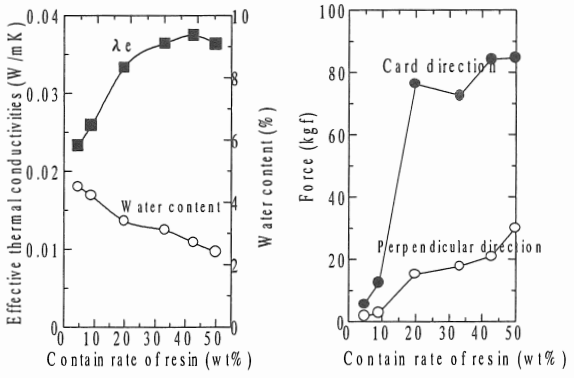
不織布の素材は，織物の耳糸くず（綿糸：40 ^{s}）および熱可塑性生分解性樹脂（ポリブチレンサクシネート（PBS）；ユニチカ（株）製）を用い，各繊維をカード内で，混合させた．カードは，11 回通し，十分繊維を分散させた．なお，樹脂の配合率は，4.8wt%～ 50.0wt%の範囲内で変化させて6種類とし，ウェブを作製した．さらに，作製したウェブをフラットホットプレス機（(株）東洋精機製作所製）により，成形し，シート化した．なお，成形条件は，温度：180 ℃，時間：10 分として，PBS を融解させ，綿繊維と接着させた．作製した不織布は，65 % RH，20 ℃の環境下に 24 時間放置後，熱特性測定機（カトーテック（株）製），水分率測定機（(株）ケット科学研究所製）および通気性試験機（カトーテック（株）製）で有効熱伝導率，水分率および通気性の測定を行った．さらに，引張試験機（島津製作所（株）製）により，強伸度の測定を行った．なお，試料の有効サイズは，幅：50mm，長さ：100mm で，引張速度は 100mm/min であり，カード方向およびその直角方向に引張った．

3　実験結果と考察

Fig.1(a)に樹脂の配合率と有効熱伝導率および水分率の関係を示す．樹脂の配合率の増加（綿の配合率の減少）に伴い，熱伝導率は大きくなるが，その増分率は減少し，その後小さくなる傾向となった．これは，樹脂の配合率が少ないと綿繊維同士の接着領域が少ないため，繊維間に大きな空気層が存在し，熱伝導率は小さくなったと考えられる．そして樹脂の配合率が大きくなると空気層が減少し，熱伝導率は大きくなるが，綿繊維よりも樹脂の熱伝導率が小さいために，空気層の効果より素材の特性の影響の方が大きくなり，40wt%付近で，小さくなる傾向となったと思われる．

水分率は，樹脂の配合率が増加するにしたがって，減少する傾向であるが，これは，綿繊維が樹脂よりも水分を多く保有するためと考えられる．

Fig.1(b)に樹脂の配合率と強度の関係を示す．なお，単位目付当たり(kgf/m^2)の値である．カード方向とその直角方向とでは，かなり強度差があるが，これは，開繊に伴う繊維の配向の影響と思われる．また，樹脂の配合率の増加により，強度は増加するが，20wt%あれば，補強効果はかなり高いことがわかる．



(a)　　(b)

Fig.1　Changes in characteristic value of felt by resin contained rate

4　結　　論

生分解性の熱可塑性樹脂をバインダとして耳糸くずの綿糸から不織布を作製し，その特性の測定を行い，樹脂の配合率との関係を明らかにしたことで，用途に応じた不織布の材料設計の指標になると考えられる．

「鞣し及び仕上げ技術の改善に関する研究」

64－1．植物タンニン成分の分子モデリング

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一般に多く使用されている．特に，型押し革の製造には必須の鞣剤である．植物タンニンは植物の幹材などからの抽出物であるため，多くの成分が混ざっており，その成分についてはあまり知られていなかった．最近，加水分解型の植物タンニンであるチェストナットの成分に関する２つの報告[1,2]が見られ，その成分のいくつかが明らかになった．植物タンニンと皮との相互作用を分子レベルで理解するために，植物タンニン成分の立体構造の表示を試みることは有意義である．そこで，最近報告された植物タンニン成分について分子モデルの構築を試みた．

2　実験方法

パーソナルコンピュータはMacintosh 840AVを使用し，アプリケーションソフトは分子モデリング用にChem 3Dを用いた．化学構造式作画ソフトChem Drawによって構造式を作製後，Chem 3Dで分子モデルを構築した．

3　結　　果

Tangらはチェストナットの成分としてベスカラギンとカスタラギンを分離した[1]．NMR分析の結果，H(R_2)－C(3)－C(4)－H(4)とH(R_1)－C(3)－C(4)－H(4)の角度はそれぞれ80°と38°であった．分子モデルからは83.7°と35°の値が得られた．市販のアプリケーションソフトによる計算でもかなりの精度の値が得られた．

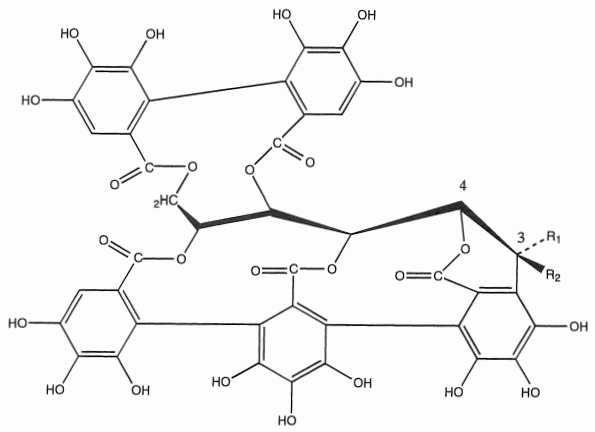


Fig.1　Chemical Structural Formula.
R_1 = OH; R_2 = H, vescalagin
R_1 = H; R_2 = OH, castalagin

4　結　　論

コンピュータケミストリーが進んできた現在，コンピュータの初心者でも簡単に利用できるアプリケーションソフトが市販されている．これらを用いて，簡便に分子モデルを描かせることが可能になった．さらに、コラーゲンのような大きな分子のモデルが簡単に表せるようになれば，鞣し反応の機構についての研究がさらに進むものと思われる．

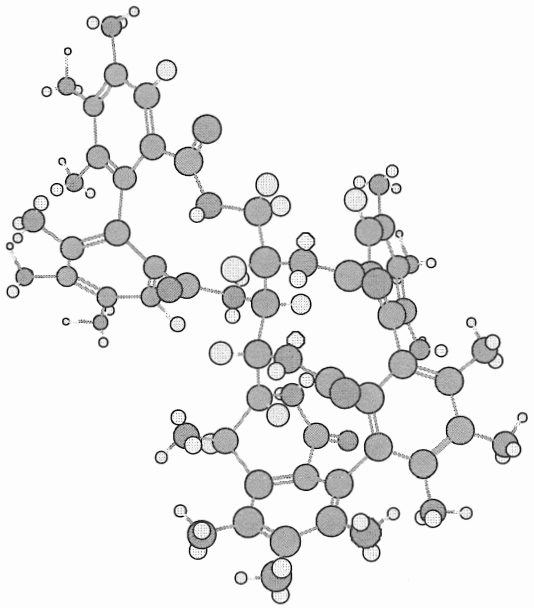


Fig.2　Molecular model of castalagin.

参考文献

1) H.R.Tang and R.A.Hancock, J.Soc.Leather Technol.Chem., 79,181(1995).
2) H.R.Tang, R.A.Hancock, and A.D.Convington, J. Soc.Leather Technol. Chem., 80,15(1996).

「鞣し及び仕上げ技術の改善に関する研究」

６４－２．吹付塗装における塗装効率に関する検討

安藤博美，佐伯　靖，角田和成，杉田正見

皮革工業指導所

１　緒　　言

皮革の塗装は圧縮空気を用いて塗料の吹付塗装を行うスプレーガン（従来品）を用いるのが一般的である．スプレーガンは被塗物表面に塗料を塗布し，大量の皮革を仕上げる上で効果的である．しかし，この方式は空気圧が0.29～0.49MPaの場合，スプレーガン先端で霧化空気の瞬間的な拡散膨脹と二次空気孔からの空気による拡散により塗料が微粒子化されるが，流速は音速域に達する．空気流速は皮革表面付近で低下するが，皮革に対する微粒子化塗料の衝突した時に，塗料の塗装よりもはね返りと飛散が大きくなり，塗装効率の低下を生じる[1]．

近年，スプレーガン先端で0.07MPaとなるステップダウン方式の大風量低圧スプレーガン（HVLP）が市販されている．このスプレーガンは塗装効率の向上，塗料の節約，環境汚染の抑制等に利点がある．そこで，従来品とHVLPスプレーガンを用いて皮革の仕上げを行い，塗膜特性の比較検討を行った．

２　実験方法

２．１　スプレーガン

従来品はモデルＷ－77（吸上式，口径2.0mm：岩田塗装機工業㈱製）を，HVLPはMSV-512-FFH-46Ｂ1.4mm（ランズバーグ・インダストリー㈱製）を用いた．

２．２　皮革の仕上げ方法

目止めは従来品を用い塗装し，下・中塗りに従来品とＨＶＬＰをそれぞれ用い，上塗りは従来品を用い塗装を行った．なお，各仕上げ剤配合液は同一の液を用いた．

２．３　塗布条件

従来品は空気量調節バルブが１回転，パターン開き調節バルブが２回転，塗料塗出量調節バルブが１回転で２往復塗布した．HVLPの空気量調節バルブは無し（今回は調節バルブを取り付けなかったのでレギュレーターから空気圧が直接入る），パターン開き調節バルブは従来品と同様，塗料塗出量調節バルブが２回転で２往復塗布した．なお，これらの条件は予備試験の結果を基づき，同様な塗布量となるように設定した．

２．４　試験項目および方法

塗装効率は塗料カップ重量の減量（塗料塗出量）と塗布量の比より求めた．塗膜厚さは電子顕微鏡により求めた．塗膜の光沢度はJIS　K5400により60度鏡面光沢度を求めた．塗膜の耐久性は①耐屈曲性（JIS　K6545），②耐摩耗性はテーバー法（CS-17，荷重1kgf，1,000回）③仕上げ膜のはく離強さ（JIS　K6555），④摩擦堅ろう度（JIS　K6547）などを行った．

３　結果と考察

①塗装効率はHVLPスプレーガンの方が従来品よりも約1.5倍高い値が得られた．

②塗膜厚さは従来品が24.4μmに対して，HVLPが28.0μmであり，塗装効率の向上と関与すると考えられる．

③60度鏡面光沢度は従来品が10.8，HVLPが14.6であり，後者の方が下・中塗り量が多いために塗膜厚さが大とり，塗膜の平滑性が向上したものと考えられる．

④塗膜の耐屈曲性（５万回）は従来品とHVLPともに3.5－４級の範囲でほぼ同程度であった．

⑤仕上げ膜のはく離強さは，従来品が3,350mNに対して，HVLPが2,990mNであり，従来品の方がやや高い値であった．このことは，微粒子化した下塗り塗料液の皮革表面に対する当たり方と流動性が従来品の方がHVLPよりも強いために，皮革表面の塗料の浸透と広がりが良いことによるものと考えられる．

⑥摩擦堅ろう度の乾燥試験では同程度あったが，湿潤試験の汚染度は従来品が1.5級に対してHVLPは約2.5級と高い．これは塗布量の差もあるが，下・中塗り積層膜の形成能がHVLPの方が良好なことにより高くなったものと考えられる．

４　結　　論

HVLPスプレーガンは従来品よりも塗装効率は向上し，仕上げ塗膜の性状および耐久性は従来品とほぼ同程度であり，現場における普及が望まれる．

参 考 文 献

1)G. Stokman, J. A. L. C. A., 83, 125(1988).

「製革工程のクリーン技術に関する研究」

６５．アルミニウム鞣しにおけるマスキング剤の検討

有馬純治，原田　修，岸部正行，隅田　卓，志方　徹，角田和成，杉田正見

皮革工業指導所

１　緒　　言

アルミニウムは沈殿生成領域のpHがクロムに比べて低いために有機酸塩等のマスキング剤が同時に使用されている．Al^{+3}は遷移元素の場合ほど広範囲な錯体やキレートを生成せず，酸素を配位原子とする配位子とは多種類の錯体を作ることが知られている．本研究では，皮革屑の高圧熱水処理から得られた溶解物の利用法の一つとしてアルミニウム鞣しのマスキング剤として検討した．マスキング剤として溶解物及びその溶解物の組成を構成するグリシンおよびL-グルタミン酸ナトリウム，そしてOH基を有するL-アスコルビン酸を用いてアルミニウム鞣しを行った．その効果についてアルミニウムの吸着量や均一性から検討したので報告する．

２　実験方法

北米産塩蔵ステアハイド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試料皮とし，脱灰・酵解及び浸酸は通常行われている標準的な処方で行った．浸酸皮から20×20cmの皮片を採取して，４枚一組を試料皮片とした．鞣製試験は温度調節付の染色ドラムを使用し，浴液は先のピックル液を100％用いて，硫酸アルミニウムの添加量を10％と一定にし，マスキング剤としてグリシンおよびグルタミン酸ナトリウムの添加を0.5～5.0％と変量して行った．

そのほかのマスキング剤として革屑の高圧熱水処理で得られた溶解物（固形物換算），L-アスコルビン酸それぞれ1.0％添加して試験を行った．

試験革及び廃液中のアルミニウムはICPにより分析した．また試験革は液中熱収縮温度(Ts)を測定した．

３　結果と考察

グリシンの添加量0.5，1.0％ではTsは70℃で，添加量2.0，5.0％の時で68，67℃とわずかに低い値を示した．アルミニウム（Al_2O_3）吸着量はグリシンの添加量0.5％の時2.3％で均一性も良い結果であった．グリシンの添加量が増すにしたがって吸着量，均一性とも悪くなった．グリシンのアルミニウムに対するモル比を計算すると添加量0.5％の場合0.52であった．モル比が１以上になると吸着量，均一性とも悪くなる傾向にあった．モル比が１以上になるとアルミニウムとグリシンとが安定なキレートを形成し，アニオン性錯体のような挙動を示し，皮への結合が弱められるためではないかと考えられる．

マスキング剤のL-アスコルビン酸，革屑の加圧熱水処理で得られた溶解物（革の溶解物）およびL-グルタミン酸ナトリウムの添加量をモル比が１以下になるように１％とした．その結果，L-アスコルビン酸，革屑の加圧熱水処理で得られた溶解物を添加して調製した革のTsは70，72℃で，アルミニウム（Al_2O_3）の吸着量はそれぞれ2.4，2.5％であった．L-グルタミン酸ナトリウムの場合は67℃で，アルミニウム（Al_2O_3）の吸着量は2.8％あった．L-グルタミン酸ナトリウム，L-アスコルビン酸および革の溶解物の場合とグリシンを比較するとアルミニウムの吸着量及び均一性が向上した．また0.5％添加のグリシンの場合と比較しても吸着性が良好であった．特に革屑の加圧熱水処理で得られた溶解物の場合が顕著に良好であった。これらのことから，一塩基酸のグリシンよりも二塩基酸あるいはOH基を持ったアスコルビン酸の方が吸着，均一性とも優れていることが明らかになった。革の溶解物にはペプチドや種々のアミノ酸および少量のクロムが含まれていることから同様の作用があるものと考えられる．

４　結　　論

アルミニウム鞣しのマスキング剤にグリシン，グルタミン酸ナトリウム，アスコルビン酸および革屑の加圧熱水処理で得られた溶解物（革の溶解物）を使用して実験を行った結果，いずれもモル比＝0.5以下であればアルミニウムの吸着量，均一性に対する効果が明らかになった．

参 考 文 献

1)水町邦彦，皮革化学，31[1]，1(1985)．
2)丹羽行夫，皮革化学，33[1]，1(1985)．

６６．皮革屑の利用技術の開発

有馬純治，隅田　卓，原田　修，岸部正行，角田和成，杉田正見，安井三雄*1

皮革工業指導所，＊１　有機材料部

１　緒　　言

皮革製造工程から年間排出する皮革屑は，シェービング屑25,000トン，縁断屑8,000トン，裁断屑36,000トンと推定されており，いずれもクロムを含んでいるためその利用が制限されている．本研究では比較的扱いやすいシェービング屑について，その新規な処理技術として，クロムの分離とコラーゲンの加水分解を目的として，シェービング屑に水を加えた系のオートクレーブによる高温高圧処理を検討した．その結果，クロムの含有率の低いペプチド・アミノ酸を得る条件を見出した．

２　実験方法

２．１ 材料

試料としてオランダ産キップの靴用革から得られたシェービング屑を使用した．その化学組成は水分57.4％，無水物基準でクロム分（Crとして2.7％，皮質分83.7％，脂質0.6％，灰分10.7％）であった．

２．２オートクレーブ処理と生成物の分析

反応容器（容量50ml，耐圧450気圧，耐熱温度450℃のステンレス製オートクレーブ）にシェービング屑を乾物換算で3.00gと全水量20.00gを封入し，150～350℃の50℃刻みの所定温度に加熱して室温に冷却した．内容物を遠心沈殿し，上澄液のＧＰＣ，上澄液の100℃加熱乾燥物のケルダール法窒素，アミノ酸組成，クロムを分析した．

３　結果と考察

３．１　生成物の収率

シェービング屑の加圧熱水処理による150℃処理物は沈殿が40％もあって未分解物が残っていることが推測された．また350℃処理物では約50％が常温で気体物質が生成した．生成物のＧＰＣによる分子量分布は150℃処理物は10万以下のポリペプチド，250℃処理物は1000～100のペプチド，300～350℃処理物は300以下のアミノ酸やオリゴペプチドとみられた．皮革の分析ではケルダール窒素分に5.62を掛けた値を皮質分とみなすが，150～250℃処理物では皮質分が600℃の強熱減量とほぼ一致したことから，熱処理により生成した上澄液成分の有機物はコラーゲンの加水分解物とみなすことができる．300℃以下の処理物では加熱乾燥物収率と凍結乾燥物収率はほぼ一致した．しかし350℃処理物は加熱乾燥収率と凍結乾燥収率の差が40％もあったことから，気体状生成物だけでなく100℃加熱で揮発する成分もかなり生成していることがわかった．生成物のアミノ酸組成の変化は，処理温度が高くなると耐熱性の低いアミノ酸が分解してゆくことが明らかになった．一般に親水性アミノ酸の方が疎水性アミノ酸よりも耐熱性に乏しいことがわかった．

３．２　クロム成分について

上澄液中のクロムについては，150～200℃処理物では乾燥物中のクロムは３～１％とシェービング屑のそれとあまり違わなかったが300℃以上では数10ppmに減少した．この減少は液のｐＨが250℃以下の３～５に対して300℃以上では９に上昇したことと対応していると考えられる．

３．３　水酸化マグネシウムの添加

このように系のｐＨを９程度に高く保つことにより生成物中のクロム含有率を低くすることができることが明らかになったので，上記の系に水酸化マグネシウム0.5ｇを添加した系を同様に反応させたところ，液のｐＨ9.3～9.8で，200℃以上の処理でクロムの含有率が数ppmに減少した．液中の有機物の収率や性状についてはおおむね水系と似た結果が得られた．そして事実上すべてのクロムが沈殿に移行した．

４　結　　論

シェービング屑に水を加えて150～350℃で処理したところ，以下のような知見が得られた．

1)　200～300℃の処理でコラーゲンが加水分解されてペプチドが得られ，含有クロム分は液のｐＨと相関があり，ｐＨ４～５では１～３％，ｐＨ９では数10ppmとなった．

2)　あらかじめ水酸化マグネシウムを加えてｐＨ9.5程度のアルカリ性に保つとクロム分は数10～数ppmに減少し，有機物の収率や性状には水系と大差のない生成物が得られた．クロムは沈殿として回収できた．

参 考 文 献

1)T. Adschiri, S. Hirose, R. Malaluan, and K. Arai, J. Chem. Engineering Japan, 26, 676(1993).

67．牛毛可溶化物の製膜に関する検討

佐伯　靖

皮革工業指導所

1　緒　　言

牛毛は，脱毛工程で石灰漬け処理により溶解され，皮革汚泥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，皮革の汚泥削減につながる．しかし，脱毛石灰漬け工程で回収した牛毛は，還元雰囲気における可溶化が困難である．そこで本研究では牛毛の可溶化条件を見いだす基礎として，原料皮から刈り取った牛毛の可溶性及び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　牛毛の還元可溶化試験

北米産塩蔵成牛皮より牛毛を刈り取り，この牛毛を中性洗剤により水洗，アセトンによる脱脂を数回繰り返して風乾後，試験試料とした．精製した牛毛１ｇを１Ｎ水酸化ナトリウム溶液でpH11に調整した0.1N～1.0Nのチオグリコール酸ナトリムに35℃，20時間処理し，還元下での可溶化を検討した．可溶処理後，不溶物をろ過し，不溶物の残存率より牛毛の可溶化率を求めた．ろ液は希塩酸で中和またはそのまま透析し，凍結乾燥して，固形物を得た．この固形物の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．

2．2　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を全量を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．

2．3　回収牛毛の還元可溶化試験

脱毛石灰漬けにより回収した牛毛は還元アルカリ溶液に可溶化しないため，前処理として過酸化水素－アルカリ系で酸化分解後，0.1Nチオグリコール酸ナトリムに35℃，20時間処理し，還元下での可溶化を検討した．

3　結果と考察

3．1　牛毛の還元可溶化

チオグリコール酸ナトリウムによる牛毛の還元可溶化について，残存牛毛の重量より求めた可溶化率は，0.1N，0.5N，1.0Nの場合，39％，68％，65％であり，0.5Nでほぼ平衡に達している．各可溶化液を希塩酸で中和する際に可溶化率の高い0.5Nと1.0Nともに中性付近で凝集し始め、特に1.0Nの場合は顕著に凝集沈殿した．中和により0.5N，1.0N処理の可溶化液はともに不溶化した．このことは，ジスルフィド結合を多く含む羊毛の可溶化についても観察された．このことから0.5N，1.0Nでの可溶化率はほぼ同じであるが，1.0Nでの処理の方がより多くのジスルフィド結合を切り，生成したメルカプト基がペプチドに再結合し不溶化したと考えられる．そこで，可溶化液を中和しないで透析を行い凍結乾燥を行った場合，0.5Nでの乾燥物は水に溶解したが，1.0Nの場合は水に溶解せず，凍結乾燥においても不溶化した．このことからも1.0Nでの可溶化処理はジスルフィド結合を多く解裂させていることが推察される．また各凍結乾燥物のFT-IRスペクトルを測定すると，1593cm^{-1}にカルボン酸塩のＣ＝Ｏ逆対称伸縮，1387cm^{-1}に対称伸縮による吸収と569cm^{-1}にS-S伸縮振動の吸収ショルダーが見られることより，可溶化に使用したチオグリコール酸ナトリウムが牛毛のジスルフィド結合を切り，そこにカルボン酸塩としてジスルフィド結合しているのではないかと考えられる．

3．2　牛毛アルカリ可溶化物の成膜

水に可溶であった0.1N及び0.5Nのチオグリコール酸ナトリムによる可溶化物について製膜試験を行った結果，いずれも膜状物が得られたが，脆く砕片した．特に0.5Nの方が0.1Nの膜より脆かった．またいずれも水に溶解し耐水性はなかった．製膜において，ある程度ゲル化させた状態で成膜を行う必要性があると考えられる．

3．3　回収牛毛の還元可溶化

回収牛毛の還元可溶化について，前処理として過酸化水素－アルカリ系で酸化分解後，還元アルカリ溶液による可溶化を行ったが，得られた凍結乾燥物のFT-IRスペクトルからは，ジスルフィド結合の酸化により生成するスルホン酸基の還元効果はあまり認められなかった．

4　結　　論

脱毛処理を行っていない牛毛についての還元可溶化は溶解率約65％であった．溶解率が高い場合，生成するメルカプト基がペプチドと再結合し，不溶化するため，溶解後，メルカプト基を保護する処理が必要である．また還元可溶化で得られた可溶化物の製膜では，製膜においてゲル化処理の検討が必要である．

４．平成８年度誌上発表アブストラクト

（学協会関係）

手延素麺塗布油脂の酸化に対する油脂量，乾燥法および微生物の影響

山中　克人

日本食品科学工学会誌，43，603(1996).

手延素麺製造途中において麺帯および麺紐の表面に塗布された綿実油の貯蔵中（２年間）の変化とその酸化挙動の原因を解明するため，塗布油脂量や乾燥法の相違，微生物の影響などについて検討した．

手延素麺は製造段階において，すでに過酸化物の蓄積が認められ、同時に酸価の増加が認められたが，夏期になると過酸化物は減少した．過酸化物の生成を抑制するには門干乾燥法が内干乾燥法よりも効果があった．しかし，酸価についてははは反対の結果を示した．糸状菌 *Eurotium* sp. を用水中に懸濁させて使用すると過酸化物価は製造後５月迄は増加したが，その後減少して７月以後は低値で安定化した．また，糸状菌を使用すると油脂中の構成脂肪酸組成比率の変動が抑制できた．

キーワード：手延素麺，綿実油，酸価，過酸化物価，ユーロシァム菌

Structure Determination of Protein with Ca^{2+} ion Cofactors by Use of Anomalous Dispersion

Kensaku HAMADA*1, Tooru ATSUTA*1, Takahiro KIKKAWA*1, Yoshio KATSUYA, Yasuo HATA*2

Photon Factory Activity Report, 12,348 (1995).

セラチアプロテアーゼの結晶構造はシンクロトロン放射光を用いて 2.0Å分解能で決定されているが，βシートコイル構造のフォールディングに重要なCa^{2+}イオンの位置は明確でなかった．Ca^{2+}イオンの結合位置の詳細を決定するためCaの異常分散を用いたX線構造解析を行った．バイフット対の回折データの収集は1.283Å（BL-6A2）および1.500Å（BL-18B）で行った．バイフット差のフーリエ合成によりβシートコイル中の５個のCaイオンを見出すことができた．

キーワード：X線構造解析，蛋白質分解酵素，異常分散効果

＊１　島根大学理学部，＊２　京都大学化学研究所

Crystal Structural Studies of Serratia Protease, a Zinc-Dependent Proteinase from Serratia sp.E-15, Containing a β-Sheet Coil Motif at 2.0 Å Resolution

Kensaku HAMADA*1, Yasuo HATA*2, Yoshio KATSUYA, Hajime HIRAMATSU*1, Takaji FUJIWARA*1, and Yukiteru KATSUBE*3

Journal of Biochemistry, 119,844-851(1993).

セラチアプロテアーゼの結晶構造をネィティブ結晶中のZnと誘導体結晶中のSmの異常散乱効果を考慮した同型置換法により解き，2.0Å分解能で精密化を行ったところR値は0.194であった．酵素は *Pseudomonas aeruginosa* IFO3080のアルカリプロテアーゼに類似し，N末端側触媒ドメインとC末端側βサンドウィッチドメインからなる．触媒ドメインは他の亜鉛プロテアーゼと基本的に共通する５本鎖の逆平行βシートと５本のαヘリックスからなる．C末端側ドメインは18本のβ鎖と短いαヘリックスとカルシウム結合ループ結合した７個のCa^{2+}が存在する．C末端側ドメインでは，βサンドウィッチが捻れずに形成されるようにβ鎖とカルシウム結合ループとが交互に組み入れられた右巻きのらせんをとったβシートコイルモチーフが見られた．βシートコイルのフォールディングと安定性にはCa^{2+}が重要である．

キーワード：X線構造解析，蛋白質分解酵素

＊１　島根大学理学部，＊２　京都大学化学研究所，＊３　大阪大学蛋白質研究所

ミリングによる黒鉛の構造変化

田中武雄*1，吉川浩美*2，兼吉高宏，元山宗之，石原慶一*3，新宮秀夫*3

粉体および粉末冶金，43, 742(1996).

黒鉛粉末をステンレスあるいはめのう製のミル容器中でボールミリングし，粉末の構造変化を透過電子顕微鏡，X線回折，特性X線スペクトル測定により検討した．その結果，ステンレス製ミルで2000hr ミリングした黒鉛では，sp^2混成軌道電子が sp^3混成軌道へ変化することが示唆された．その時のC-Kα特性X線スペクトルは，ボールミリングを行ったダイヤモンドからのスペクトルと良く一致した．また，めのう製ミルを用いた場合，黒鉛が極めて微細に粉砕され2p 軌道が狭くなることが示唆された．ボールミル材質の違いにより，ミリング環境に金属元素が存在する場合，2p π軌道電子を形成しやすいことが示唆された．

キーワード：グラファイト，ダイヤモンド，ボールミリング，構造変化，特性X線

＊1　大阪産業大学工学部，＊2　大阪産業大学短期大学部，＊3　京都大学大学院工学研究科

Corrosion Behavior of Aluminum Weld Overlay Alloys with Dispersed Niobium Carbide Particlesin Sodium Chloride Solution

Yasuyuki TAKATANI, Tomoki TOMITA, Kazumi TANI*1 and Yoshio HARADA*1

Journal of Thermal Spray Technology, 5(2),154(1996).

Alumium overlay weld alloys with dispersed NbC particles (NbCp/Al) were prepared by a plasma transferred arc welding process. The corrosion behavior of the NbCp/Al alloys was studied in sodium chloride solution. The 4NAl, 5052Al and 2017Al overlay weld alloys yielded matrix surfaces covered with thin films of corrosion products, while the NbC particles remained unaffected. The SAKG42Al matrix alloy corroded. In all overlay weld alloys with dispersed NbC particles, the matrix alloys dissolved into groove shapes at the matrix interface between the crystalline phases and NbC particles. This tendency was most marked in 2017Al and SAKG42Al.

KEY WORDS : Aluminum alloy, Niobium carbide, Electrochemical measurement, Overlay weld, Plasma transferred arc welding process, Sodium chloride

*1 TOCALO Co, Ltd.

Interface of Iron Metal/Aluminum Nitride Multilayered Composite Film.

Shinichi KIKKAWA*1, Mitsushi FUJIKI*1, Masao TAKAHASHI*1, Fumikazu KANAMARU*1, Hideki YOSHIOKA, Tohru HINOMURA*2, Saburo NASU*2, Iwao WATANABE*3

Appl. Phys. Lett., 68,2756 (1996).

高周波スパッタ法によって，全膜厚約１μｍのＦe/Al Ｎ積層膜を作製した．X線吸収スペクトルとメスバウア分光の結果，積層界面では窒化鉄が生成していた．また，X線光電子分光の深さ方向分析から積層界面で窒化アルミニウムが部分的に還元され，金属アルミニウムが生成していることが明らかになった．これらの積層界面での反応は室温で作製した膜中でも生じていた．

キーワード：積層膜，界面，高周波スパッタ，X線吸収スペクトル，メスバウア分光，X線光電子分光

＊1　大阪大学産業科学研究所，＊2　大阪大学基礎工学部，＊3　大阪大学理学部

Corrosion Behavior of Ni−Cr Weld Overlay Alloy with Dispersed Carbide Particles in Sodium Chloride Solution

Yasuyuki TAKATANI, Tomoki TOMITA, Kensuke NAGAI*1 and Yoshio HARADA*1

Journal of Thermal Spray Technology, 5(3),289(1996).

The corrosion behavior of the Ni−Cr weld overlay alloys with dispersed carbide particles prepared by plasma transferred arc method was studied in sodium chloride solution. Partial solution of NbC, TaC, TiC and WC particles dissolved in molten alloy caused the crystallization of $M_{23}C_6$. Particles of Cr_3C_2 and VC produced the crystallization of M_7C_3, $V_xCr_yC_z$ and $M_{23}C_6$. The VC/Ni−Cr alloy caused selective corrosion. The Cr_3C_2/Ni−Cr alloy was studded with the Cr−Cl corrosion product compound. The WC/Ni−Cr alloy caused the WC particle to be oxidized and corrosion product covered tha matrix surface. Other carbides were not oxidized and the matrix of the alloys with dispersed carbide particles was covered with chromium−rich corrosion products.

KEY WORDS : Carbide particles, Electrochemical measurement, Nickel−chromium alloy, Overlay weld, Plasma transferred arc welding process, Sodium chloride

*1 TOCALO Co,Ltd.

機械的合金化したＴi-h ＢＮ粉末中のＢの状態分析

柏井茂雄，山田和俊，高橋輝男，元山宗之

粉体及び粉末冶金，43[11], 1300(1996).

機械的合金化したＴi-h ＢＮ粉末の反応過程を調べるために，Ｂ KX 線スペクトルを EPMA により精密に測定した．これらのスペクトル形状は機械的粉砕したｈＢＮの場合と比較することで検討した．

MA の初期段階では6. 9nm のＢK主バンド形状は変化しないが，6. 3nm のサテライトピーク強度は増加した．ｈ ＢＮ単独の粉砕の結果から，ｈ ＢＮは微粉砕されてアモルファス状ＢＮ(ａ ＢＮ)に変化するが，このａ ＢＮのＢの結合状態はｈ ＢＮと同じであると考えられた．144ksMA 処理した場合のスペクトル形状は，Ｘ線回折でＴｉB_2が認められているにも係わらず，

ＴｉB_2のスペクトル形状と明らかに異なっていた．このスペクトルはａ ＢＮとＴｉB_2のスペクトルより合成して得られたスペクトルとよく一致していた．このことから，144ksMA 処理でも過剰のＢはａ ＢＮとして残留していると結論された．

キーワード：チタン，窒化ボロン，状態分析，機械的合金化，窒化ホウ素，窒化チタン，特性Ｘ線

水溶液腐食環境下における溶射皮膜の適用

高谷泰之

高温学会誌，22, 230(1996).

水溶液中におけるＷＣとCr_3C_2炭化物系サーメットおよび犠牲陽極用Ａl －Ｚｎ 合金など各種溶射皮膜の耐食性を調べた結果を述べ，それらの腐食速度および腐食特性などを測定する電気化学的測定について解説した．

キーワード：溶射皮膜，水溶液，腐食，合金，サーメット，アルミニウム合金，電気化学的測定

高周波スパッタ法によるＦｅ／Ａｌ Ｎ積層膜の作製と磁性

藤木充司*1，吉川信一*1，高橋昌男*1，金丸文一*1，樋野村徹*2，那須三郎*2，吉岡秀樹

粉体および粉末冶金，43, 1420(1996).

高周波スパッタ法によって，積層回数１，３，８，35回，全膜厚約１μｍのＦｅ／Ａｌ Ｎ積層膜を作製した．膜の磁性は印加する磁場の方向に対する異方性が強く，膜面に対して平行に磁場を印加するとソフトな強磁性を示した．その飽和磁化の値は３回積層膜および８回積層膜において，α-Ｆｅ の飽和磁化より大きな値であった．この大きな飽和磁化に対応してメスバウア分光においても大きな内部磁場成分の存在が確認された．これらは界面において部分的に窒化鉄を生成していることで説明でき，Ｘ線吸収スペクトルでもその存在が確認された．

キーワード：積層膜，界面，磁気特性，高周波スパッタ

＊１　大阪大学産業科学研究所，＊２　大阪大学基礎工学部

Structural Analysis of Ball−milled Graphite by Molecular Orbital Calculation

Takahiro KANEYOSHI, Muneyuki MOTOYAMA and Takeo TANAKA*1

Transactions of the Materials Research Society of Japan, 20, 446 (1996).

Structure of graphite powders milled in a stainless ball−mill were studied by DV-Xα molecular orbital (MO) calculation method. C K x−ray emission spectra of the milled graphite were measured by an electron probe microanalyzer. C K x−ray spectra were compared with C2p partial electron densities of states (PDOS) calculated by DV−Xα a method. The C2p PDOS were good agreement with the C K x−ray spectra. The results of MO calculation suggested that the change of C K x−ray spectra of graphite powders milled for various times was caused by the refinement and the change of C−C bonding state of graphite.

KEY WORDS : Graphite, Structural analysis, Molecular orbital calculation, Ball-milling

*1 Osaka Sangyo University

DV−Xα Molecular Orbital Calculation of Si K−V X−ray Spectra of Organic Silicon Compounds

Takahiro KANEYOSHI, Susumu KAWAI, Muneyuki MOTOYAMA, Yasuji MURAMATSU*1, Kazuak FURUKAWA*2, Keisuke EBATA*2, Masaie FUJINO*2, Nobuo MATSUMOTO*2, Munehiro SUGIYAMA*2 and Satoshi MAEYAMA*2

Proceedings of The 2nd International Conference on Life Science and Biotechnology, 154(1996).

The Si K x−ray emission and absorption spectra of organic cubic silicon compounds which have recentry attracted attentions as minimum quanyum clusters in silicon functional devices, were theoretically calculated ones to elucidate the unique electronic structure of silicon backbones with highly symmetric cubic structure. The theoretical calculations were performed by the DV−Xα MO calculation method.

The calculated density of states (DOS's) of Si3p σ and σ* orbitals are excellent agreement with the measured Si Kβ x−ray emission and absorption spectra, respectively. It is considered that the DV−Xα MO calculation method is very effective for the interpretation and simulation of experimentally measured soft x−ray spectra and makes clear a more detailed electron structures.

KEY WORDS : MO calculation, Silicon compounds, X−ray emission spectra, X−ray absorption spectra

*1 NTT Integrated Information & Energy Systems Laboratories, *2 NTT Basic Research Laboratories

Chemical States of Iodine in Iodine−doped Polystyrene

Mari ISHIHARA, Jojiro OKUMURA and Koichi YAMAGUCHI

Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, 34, 587(1996).

The chemical states of iodine in iodine−doped polystyrenes were investigated by means of UV and visible (UV−VIS) absorption spectra and x−ray photoelectron spectroscopy(XPS). The chemical states of iodine in the sample surface observed by XPS are different from those in the bulk elucidated by UV−VIS spectroscopy. That is, the I_3^- species are dominant and the partially charged iodine species is slightly observed in the surface region, whereas the I_3^- species are hardly detected and the charge−transfer complex of polystyrene and iodine is predominantly formed in the bulk.

KEY WORDS : Iodine−doped polystyrene, Charge−transfer comple, UV−VIS spectroscopy, XPS

イオンビームミキシングによる高分子材料と他材料との接合

山口幸一

放射線と産業, No.70, 14(1996).

イオンビーム照射（イオン注入）は固体表面層に粒子を注入する方法で，古くから金属材料の表面硬度，摩耗性などを改良する方法として応用されてきたが，近年高分子材料へのイオンビーム照射が研究されてきた．しかし，イオン注入技術の一つであるイオンビームミキシング照射法を活用した高分子材料と他材料との接合については詳細な研究がない．本研究ではポリエチレンテレフタレートフィルムへの無機導電性透明材料である ITO 薄膜（50〜100nm)との接合にイオンビームミキシング技術の応用を検討した．ケイ素，銀イオンを注入することで，材料中の元素などとイオンミキシングを起こし，化学結合によって接合することを明らかにした．

キーワード：イオンビームミキシング，イオン注入，接合，ポリエチレンテレフタレート，ITO，けい素

Gluten Plastic, Biodegradable

Mitsuo YASUI, Takashi DOMAE*1, and Iwao YAMASHITA*2

Polymeric Materials Encyclopedia, 4, F-G, 2830(1996).

Development of biodegradable plastics is desired both for useful recycle of plastic waste and preservation of earth environment, for the object of which natural polymer "gluten" was described as the most suitable material, and the method of its plasticization and its characterization was introduced in this section. "Gluten", globular protein derived from wheat is so easily denaturant that the protein is difficult to be plasticized, as it is applied to heat. But, gluten was found to be plasticized by a simple manner, mastication with the hydrophilic plasticizers such as glycerol, ethyrene glycol, and di-ethyrene glycol and with a denaturant like an urea. This plastic could be molded by the use of compression molder to a semi-transparent sheet. In addition, the plastic was found to be vulcanized by sulfur, as is shown in behavior of popular rubber. This vulcanizate of the plastic resulted a contribution to its tensile properties. The poor water-proof property of sheet samples was improved by an addition of silicon oil emulsion to the plastic. As a result of the biodegradable test in soil of the sheet samples, it was observed that the sheets were covered with molds after 1 week and decaded in complete after 4weeks.

KEW WORDS : Gluten, Biodegradable, Plasticizer, Protein, Vulcanizate

*1 Nagata Sangyo Co.,LTD., *2 Kyoto Institute of Technology

ＴＰＥの短繊維補強

長谷朝博，山口幸一

日本ゴム協会誌，69, 615(1996).

熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）はその用途の拡大に伴い高性能化，高機能化が要求されており，ゴム材料と同様に繊維などの補強材，充てん剤などとの複合化が行われ，一部実用化が図られている．短繊維とＴＰＥとの複合化を密閉式混練機，オープンロール，二軸押出機等の加工機で行い，シート出しすることによって複合体中の短繊維が一軸方向に配向し，異方性複合材料となった．短繊維－ＴＰＥ複合材料の機械的特性は，短繊維の分散，配向，繊維長（アスペクト比），充てん量，短繊維とＴＰＥマトリックスとの接着性等の影響を受け，列理方向試料の引張強さは繊維充てん量が多くなるほど増大し，充てん量をさらに増やし続けると極大に達した後低下した．短繊維を表面処理することによって短繊維とＴＰＥマトリックスとの接着性が改善され，複合材料の引張強さは増大した．また，複合材料の動的特性，とくに制振特性は，水素添加スチレン－イソプレンブロック共重合体ではビニロン短繊維やポリアリレート短繊維との複合化によって良好となるが，短繊維の表面処理は制振性の改善に効果がなかった．

キーワード：熱可塑性エラストマー，短繊維，複合材料，機械的特性，制振性

ゴム・熱可塑性エラストマーのリサイクル技術

山口幸一，秋葉光雄*1

月刊エコインダストリー，1[4], 22(1996).

ゴム材料は加硫反応を行い，かつ補強性充てん材などを配合しているため，そのリサイクルは難しく社会問題となっている．熱可塑性エラストマーはゴムとプラスチックの中間的材料で，ゴムのような加硫，補強性充てん材の配合が不必要で，プラスチックと同じように成形及びリサイクルが可能な材料で，環境にやさしい材料として注目されている．この熱可塑性エラストマーは将来的に需要の拡大が期待されており，それによって発生する廃棄熱可塑性エラストマーのリサイクルが当然の結果として問題になる．ここではそのリサイクル技術の動向について紹介するとともに，リサイクル回数と物性変化，数次リサイクルの可能性などの研究結果について報告した．

キーワード：熱可塑性エラストマー，ゴム，マテリアルリサイクル，ケミカルリサイクル，数次リサイクル

＊1　（財）化学品検査協会

くさび挿入試験によるＣＦＲＰ積層材のモードＩ層間破壊じん性評価

日下貴之，黒川知明*1

材料，45, 484(1996).

衝撃破壊じん性試験への適用を目的として，ＣＦＲＰ積層材のモードＩ層間破壊じん性試験法が開発された．この方法では短冊状の試験片の積層中央面にくさび状治具を挿入することによってき裂先端にモードＩの応力場を発生させる．梁理論とコンプライアンス法にもとづくエネルギー解放率の評価式の妥当性を検証するために，有限要素解析および準静的試験が実施された．その結果，提案する試験法はＤＣＢ試験の場合と等価な応力状態を実現することが可能であり，モードＩの層間破壊じん性試験法として妥当であることが検証された．

キーワード：複合材料，層間破壊じん性，モードＩ，線形破壊力学

＊1　京都大学

Corrosion Fatigue Behavior of Friction Welded Butt Joint Composed of Similar Aluminum Alloy

Yoshio OHUE*1, Kozo OKITA, Masatoshi ARITOSHI and Hideaki NAYAMA*1

Proceedings of the 6th International Fatigue Congress, P1849(1996), FATIGUE'96

Similar aluminum alloy(6061) was friction-welded to reveal the corrosion fatigue behavior of joint. Grain size at weld interface have had a great influence on the fatigue failure process. The ordinary fatigue strength of the welded joint was lower than that of the aluminum alloy base metal even in ordinary atmosphere environment. But, the fatigue strength of the joint was recovered from the degradation by heat treatment after friction welding. Corrosion fatigue strengths in artificial seawater of three kinds of specimens, base metal specimen, as welded joint specimen and heat treatment specimen are almost the same.

KEY WORD : Friction welding, Aluminum alloy, Corrosion fatigue strength, Artificial seawater, Heat treatment

*1 Osaka Sangyo University

インサート金属を用いた純タングステンと無酸素銅との摩擦圧接

有年雅敏，沖田耕三，池内建二*1，牛尾誠夫*1

溶接学会論文集，14, 495(1996).

純タングステンと無酸素銅との摩擦圧接における継手性能を改善するため，厚さ20～30μmの純金属の箔（Al, Ti, Nb, Ni, Fe およびAg）をインサート金属に用いて接合し，インサート金属が圧接部の変形挙動，継手強度に及ぼす影響について調べた．Ti, Nb, Fe, Al およびNi インサート金属の場合の摩擦寄り代は，インサート金属を用いない通常の摩擦圧接（直接接合）の場合よりも大きく，特にTi, Nb およびFe インサート金属の影響は顕著であった．摩擦寄り代が大きかったTi, Nb および Fe インサート金属の場合は，直接接合の場合に比べて短い摩擦時間で高い継手の引張強さが得られた．特に，Nb インサート金属の継手の引張強さが最も高く，無酸素銅の母材部付近で破断する良好な継手が得られた．Ti, Nb およびFe インサート金属を用いた場合は，直接接合の場合よりも高い摩擦トルクが生じ，高い摩擦発熱量が発生した．Ti, Nb およびFe インサート金属の場合における高い摩擦発熱量が，摩擦面近傍で形成されたインサート金属と無酸素銅との混合層をばりに排出する駆動力を促進させたため，高い継手強度が得られた原因の一つになったものと考えられる．

キーワード：摩擦圧接，純タングステン，無酸素銅，インサート金属，継手強度，ニオブ，金属組織

＊1　大阪大学接合科学研究所

銅／ステンレス鋼異種摩擦圧接継手の応力分布

福地雄介，沖田耕三

日本機械学会論文集A編，62, 1677(1996).

異種材料摩擦圧接継手を実用化する上で問題となる各材料間の弾性定数の差により生じる界面近傍の応力集中の強度への影響を実験的に検討した．繰返し荷重を受ける試料表面の主応力和の変化を非接触かつ迅速に測定することのできる赤外線応力画像法を用いて，銅とステンレス鋼からなる異種摩擦圧接継手の実験応力解析を行った．実験の結果，本測定法は，異種材料継手の応力解析にも非常に有効であることが明らかになった．測定された圧接継手の応力分布は，第１次的には弾性定数のみが異なる継手を想定した線形弾性応力解析結果の傾向と良く対応している．しかし，銅側の界面近傍において，測定結果は解析結果とはかなり異なった傾向を示す．銅側の界面近傍に異方性領域を考慮した解析結果が，測定結果の傾向に良く一致することから，圧接継手の応力分布は摩擦圧接工程時に生じる金属流れの影響を受けていることがわかった．

キーワード：実験応力解析，赤外線応力画像法，異種材料継手，摩擦圧接，弾性解析

Dynamic Interlaminar Fracture Toughness of CFRP Composite Laminates

Tomoaki KUROKAWA*1, Takayuki KUSAKA, Taichi ShIMAZAKI*2,
Yoshiaki YAMAUCHI*3 and T KAWASHIMA*1

Proceedings of IUTAM Symposium on Constitutive Relation in High/Very High Strain Rates, ed. by K. Kawata and J. Shioiri, 217 (1996), Springer.

New experimental techniques were devised for determining dynamic mode I, mode II and mixed mode interlaminar fracture toughness of CFRP laminates. Up to the impact velocity of 10−20 m/s, rate effects on interlaminar fracture toughness of each mode were investigated and compared with the quasi−static results.
Test results show that critical energy release rate decreases with rate in mode II fracture and increases with rate in mixed mode, however difference must be still investigated from the view point of the difference of mode and also the difference of crack initiation or propagation.

KEY WORDS : Composite, Interlaminar fracture toughness, Impact, High strain rate

*1 Kyoto University, *2 NKK, *3 Osaka University

超硬合金と工具鋼との摩擦圧接

沖田耕三，有年雅敏，桑原克洋*1，松井正仁*1，高見千秋*2，梶野　弘*3，津田和美*3

摩擦圧接，3, 65(1996).

超硬合金と工具鋼との摩擦圧接性を改善するため，ニッケルをマトリックスにして炭化タングステン粉末を分散させた中間層をもつ超硬合金を用いて工具鋼と接合した．継手の引張強さは，アプセット圧力が250MPa 以下の場合730 MPa であったが，アプセット圧力が300MPa 以上の場合には顕著に低下した．継手はすべて圧接面近傍の中間層内であった．アプセット圧力が300MPa 以上の継手の中間層に数多くの微細な割れが観察された．この割れは，アプセット圧力を付加した時の圧縮応力によって，ニッケルマトリックスと炭化タングステンとの変形速度の差に起因して形成されたものと推察される．アプセット圧力の増加とともに継手の引張強さが低下した原因の一つは，中間層内に形成された割れであると考えられる．

キーワード：摩擦圧接，超硬合金，工具鋼，割れ，中間層，炭化タングステン，ニッケル

＊1　精密工業（株），＊2　（株）シルバーロイ，＊3　（株）チウキョー

Surface and Edge Finishing by Using Dry−type Centrifugal Barrel Finishing

Koichi KITAJIMA*1, Yasuhiro SAKURADA*2, Akihiro YAMAMOTO and Koya Takazawa*3

Proceedings of 4th Int'l Conf. PSFBT, 84(1996).

Dry centrifugal barrel finishingn is done with aramid resine media which contains abrasive grains of SiC. Workpieces are sliced cold rolled bars of plain carbon steel. The influences of finishing conditions on stock remaval, edge radius and surface finish are investigated. It is made clear that dry barrel finishing can achieve the same finish as conventional wet barrel finishing.

KEY WORDS : Dry barrel finishing, Centrifugal barrel finishing, Aramid resin media

*1 Faculty of Engineering, Kansai University, *2 Graduate school of Kansai University,
*3 Kanagawa Institute of Technology

有限要素法を用いた丸のこの応力解析と振動特性に基づく腰入れの評価

矢野澄雄*1，鞍谷文保

神戸大学発達科学部研究紀要，4, 1(1996).

丸のこは使用中に振動を起こしやすい。これは，丸のこは薄板構造であるために使用中に切削熱などの影響で外周部に圧縮熱応力が発生し，その応力が原因と言われている．そこで，丸のこの動的安定性を高めるために，圧縮熱応力に打ち勝つ引張残留応力をあらかじめ与えておく，腰入れと呼ばれる処理（ローラなどで，丸のこの表面に局所的な塑性変形を与える処理）がなされる。本論文では，有限要素法による円板の応力解析を行い，腰入れの工学的な意味を明らかにした。また，適正な腰入れ条件を見つけるために，腰入れ条件を種々に変えたときの丸のこの固有振動数を計算し，その変化について考察した。

キーワード：丸のこ，腰入れ，有限要素法，応力解析，振動特性

＊1　神戸大学

数値解析の援用による回転自由度モードの推定
（重ね合せるモードの選択に関する検討）

鞍谷文保，岩壺卓三*1，沖田耕三

日本機械学会論文集（C編），62, 603(1996).

回転角変位は並進変位に比べて測定が困難である．本論文では，測定された並進変位の振動モードと解析モデルの振動モードから回転角変位を推定する方法において，その推定精度を向上させるための考え方を提案した．推定精度を高くするためには，適切に解析モデルの振動モードを重ね合わせることが重要である．そこで，推定精度が高くなるときの重ね合わせる振動モードの組み合わせを選択するための指標を示した．その指標は，測定された並進変位の振動モードと解析モデルの振動モード間の相関の度合いを示すものである．数値実験で，回転角変位の推定精度と指標との関係を考察した結果，推定精度を高くするためには指標の値の大きいモードを必ず重ね合せる必要がある．しかし，指標の値が小さいモードを重ね合せると推定精度の誤差が大きくなることが明らかになった．

キーワード：振動モード，回転自由度，推定精度

＊1　神戸大学

ランプ入力による衝撃ＥＮＦ試験の有限要素シミュレーション（提案したエネルギー解放率評価法の有効性の検証）

日下貴之，黒川知明*1，北條正樹*2，落合庄治郎*2

日本機械学会論文集Ａ編，63, 158(1997).

有限要素法による過渡応答解析によって，衝撃負荷を受けるＥＮＦ試験片の挙動が解析された．この研究の目的は，著者らが提案した複合材料の高速荷重下でのモードⅡ層間破壊じん性評価法の妥当性を検証することである．有限要素解析結果から，立ち上がりの穏やかなランプ入力波を用いることによって試験片の曲げ振動を効果的に抑制することが可能であることが明らかになった．この時，著者らが先に示したように，コンプライアンス法にもとづく簡単な評価式を用いて動的エネルギー解放率を算出することが可能であることが検証された．さらに，試験片の表面のひずみからエネルギー解放率を算出することによって評価誤差を低減することが可能であることが明らかになった．

キーワード：複合材料，層間はく離，衝撃強度，破壊じん性

＊1　摂南大学，＊2　京都大学

遠心バレル研磨に関する基礎的研究（第１報）（メディア装入率の影響）

山本章裕，北嶋弘一*1，桜田康弘*2，野呂田進*3

精密工学会誌，63, 381(1997).

砥粒混入アラミド樹脂メディアを使用し，機械構造用炭素鋼のドライバレル研磨を行い，遠心バレル研磨におけるメディア装入率の研磨特性への影響について実験的に検討した．その結果，単位時間当たりの研磨量はメディア装入率の増加に伴って減少する．また，メディア装入率に対する最小の仕上面粗さとエッジ部の丸味半径の変化は単位時間当たりの研磨量と同様の傾向を示すことが明らかになった．

キーワード：遠心バレル研磨，装入率，ドライバレル研磨，研磨量

＊1　関西大学工学部，＊2　関西大学大学院，＊3　帝人㈱

ランプ入力による衝撃ＥＮＦ試験法の適用限度の検討（エネルギー解放率の評価に与える試験片寸法および負荷速度の影響）

日下貴之，黒川知明*1，北條正樹*2，落合庄治郎*2

材料，46, 302(1997).

有限要素法による過渡応答解析結果にもとづいて，著者らが提案したモードⅡの衝撃層間破壊じん性試験法の適用限度が検討された．有限要素解析結果から，この方法による評価誤差は試験片の中央負荷点の加速度が小さいほど減少することが明らかになった．また，試験片の表面のひずみをもとにエネルギー解放率を算出することによって評価誤差をさらに低減することが可能であることが明らかになった．評価誤差の許容値を10％とした場合，著者らが提案した評価方法は数十ｍ／ｓの負荷速度まで適用可能であり，これは従来報告されている他の方法を用いた場合に比べて１桁以上高い値である．

キーワード：複合材料，層間はく離，衝撃強度，破壊じん性

＊1　摂南大学，＊2　京都大学

Sensitivity−variable Moiré Topography with Phase Shift Method

Tetsuya MATSUMOTO, Yoichi KITAGAWA, and Takumi MINEMOTO*1

Optical Engineering, 35,1754(1996).

We propose a projection moiré topography with a phase shift method for measuring fine profiles of objects. 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 moiré fringes. The interval between the moiré fringes can be easily changed in a range of 160−300μm and we can realize sensitivity−variable moiré contouring. Also, the phases of the moiré−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 moiré−fringe patterns with different phases. Although the interferometer is used in the system, the setup is robust against vibrations.

KEY WORDS : Moiré topography, Profile measurement, Interference fringe, Phase shift, Laser.

*1 Department of Computer and Systems Engineering, Kobe University

アルミニウムとステンレス鋼との摩擦圧接機構

沖田耕三，有年雅敏，富田友樹，福本信次*1，椿野晴繁*1

摩擦圧接，3, 111(1996).

純アルミニウムとステンレス鋼との摩擦圧接を行い，高い継手強度が得られる適正圧接条件を明らかにするとともに，圧接条件圧接部の硬度分布，金属組織の分析結果をもとにして接合機構について検討した．摩擦時間が0.4ｓ以上では，引張試験においてアルミニウム側の母材部付近で破断し，また曲げ試験でも割れなどの欠陥のない継手が得られたため，適正な圧接条件は摩擦時間が0.4ｓの場合であると考えられる．圧接部をTEM観察した結果，ＦｅとＡｌとが両金属間で相互拡散しているのが認められた．また，接合温度を推定すると911Ｋであることを考えると，固相拡散接合は接合機構の一つであると考えられる．

キーワード：摩擦圧接，アルミニウム，ステンレス鋼，金属組織，相互拡散，接合機構

＊1　姫路工業大学工学部

Enhanced Resonant X-Ray Emissions of Mechanically Milled Hexagonal Boron Nitride in Boron K-Shell Excitation

Yasuji MURAMATSU*1, Masaharu OSHIMA*1, Jun KAWAI*2, Shiro TADOKORO*2, Hirohiko ADACHI*2, Akane AGUI*3, Shik SHIN*3, Hiroo KATO*4, Hidenori KOHZUKI, and Muneyuki MOTOYAMA

Physical Review Letters, 76,3846(1996).

Hexagonal boron nitride powders were mechanically milled into nanoclusters with different size, and boron K-emission band spectra were measured on these nanoclusters using quasimonochromatic undulator radiation. Enhanced resonant x-ray emissions were observed from these nanoclusters in boron K-shell excitation. The resonant x-ray emission intensity increases with decrease in size of the milled clusters. Comparison of the measured x-ray emission spectra with the calculated spectra using the discrete-variational Hartree-Fock-Slater methods revealed that enhanced resonant x-ray emissions originate from the B 1s-n* - B $1s^{-1}$ electron transition, with n* an unoccupied nonbonding orbital of twofold-coordination boron atoms with dangling bonds. X-ray emissions excited to n* orbitals may be possible for detecting dangling bonds in nanoclusters.

KEY WORDS : Soft x-ray spectroscopy, Synchrotron radiation, Unoccupied nonbonding orbital, Dangling bond, Discrete-variational Hartree-Fock-Slater method, Boron K-emission band spectrum

*1 NTT Interdisciplinary Research Laboratories,
*2 Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University,
*3 The Institute for Solid State Physics, Tokyo University,
*4 National Laboratory for High Energy Physics, Photon Factory

熱処理に伴う無電解ニッケルーリン合金めっき皮膜の変色防止

園田　司，林　行信

表面技術，48, 233(1997).

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．熱処理前後における皮膜の高周波グロー放電発光分光分析を行ったところ，スズめっきを行わない場合には，皮膜表面でのニッケル酸化物の形成が認められた．また，スズめっきを行った皮膜では，表面層にスズーニッケル化合物が形成され，変色しにくくなることがわかった．

キーワード：スズめっき，無電解ニッケルーリン合金めっき，熱処理，グロー放電発光分光分析，変色

乾式粉砕による綿繊維の構造変化

中野恵之，小紫和彦，木村良晴*1

日本繊維機械学会誌，49[6]，T153(1996).

綿セルロース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た．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を検討した．

粉砕時の篩リングの篩径の違いによって種々の繊維長の粉砕試料が得られた．また，篩径が0.08mmの篩リングを用いて粉砕した繊維は，表面状態や形態が変化した．篩リングの篩径が0.2mm 以上では表面は炭化せず繊維の比表面積や細孔容積は篩径が小さくなるに従って増加した．しかし，篩径が0.08mm では両者とも急激な低下を示した．ゼータ電位は篩径が小さくなるに従ってマイナス方向へ移行した．これは，小さな篩径を用いて粉砕した試料ほど，表面に酸性基が増加したり結晶領域が減少するためと思われる．この表面性質や形態の変化は粉砕試料の溶液中での分散挙動や成形品の物性などに影響を与えると考えられる．

キーワード：綿，粉砕，ゼータ電位，比表面積

＊1　京都工芸繊維大学　繊維学部

新繊維織物の風合評価に関する研究

小紫和彦

加工技術，31，464(1996).

現在，衣料用織物ではソフトでドレープ性のある風合が求められている．また，素材としてはレーヨン系が注目されていて，新繊維である精製セルロース繊維の「テンセル」「リヨセル」（商品名）などに関心があるとともに，繊維加工においては酵素加工が多く応用されている．しかし，基本的な特性が判明していないので，テンセルの酵素減量加工について，減量率と風合の関係に重点を置いて研究を行った．その結果，ソフトな風合を出すには酵素減量加工だけでは困難であり，柔軟加工等との併用が必要であることがわかった．

キーワード：精製セルロース繊維，酵素加工，風合

織物の拡大画像処理による組織分解に関する研究

藤田浩行

繊維加工，48[11]，513(1996).

織物を構成する糸の配列の周期性に着目し，糸の存在位置が明確化された先染織物の透過光画像から，たて・よこ糸それぞれの周波数成分を求めるためにフーリエ変換し，フィルタ処理後，逆フーリエ変換して各糸の心線を求めた．さらに，反射光画像と心線位置の情報から糸の交差位置における色情報を抽出し，色情報である RGB 値からクラスター分析をして，交差位置における各染色糸の色分解を行うことで，先染織物の縞割りを求めることが可能となった．

キーワード：先染織物，縞割り，フーリエ変換，クラスター分析

サーフェスフィッテングを利用した織物立体表面のテクスチャマッピング

佐伯光哉，小紫和彦，太田健一*1，奈倉理一*1

日本繊維機械学会誌，50[2]，T42(1997).

計測による３次元座標データを用いて，先染織物のチェック柄を含めたＣＧイメージを忠実に可視化することを試みた．計測データより再現される織物変形曲面は，変形前の織物平面上の柄位置と形状計測データとの対応情報が欠除しているため，織物変形見本に忠実に従った柄表示を行うことは困難である．そこで，変形前の織物表面にあらかじめ記した要点の３次元座標を効率的に柄位置に整合させる手法として，「B-spline サーフェスフィッテングを利用したマッピング座標の設定手法」を提案した。この手法によりテクスチャマッピングを行うことにより，実物の柄表示に忠実に従った柄表示を３ＤＣＧにより再現することが可能となった。

キーワード：織物ＣＡＤ，サーフェスフィッテング，テクスチャマッピング，座標計測

＊１　姫路工業大学工学部情報工学科

Effect of Enzymatic Treatment on the Morphology of Cotton Fibers Shattered by Dry Process

Shigeyuki NAKANO, Kazuhiko KOMURASAKI and Yoshiharu KIMURA*1

Seni Gakkaishi, 50[3],101(1997).

Cotton fiber was shattered by a rotor mill with different sieve meshes and then treated with cellulase to obtain cotton cellulosic powder which could be potentially new material resource. In the initial stage of the enzymatic treatment, the nap formed on the fiber surface during the mechanical shattering was exclusively hydrolyzed. Therefore, the fiber surface of the shattered fiber became smooth, and the weight loss became much larger in the treatment of the shattered fibers than in the treatment of the original cotton fiber. When the treatment time was increased, the fiber length became shorter with many cracks formed inside the fiber.

Wide angle X-ray scattering of the enzyme-treated fibers revealed that the crystallinity increased in the initial stage of the treatment, but became constant in the later stage. The specific surface area and micropore volume of the fibers sharply decreased in the beginning of the enzymatic treatment, while they increased in the later stage with increasing treatment time. The specific surface area reached a plateau after 50 h of treatment with the micropore volume decreasing.

KEY WORDS : Cotton fiber, Enzymatic treatment, Mechanical shattering

*1 Department of Polymer Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology

テキスタイルデザインの視覚的特徴（第２報）
先染織物のフラクタル次元

太田健一*1，佐伯光哉，山田千賀子*2，石井富久*3

日本繊維機械学会誌，50[3]，T76(1997).

織物画像表面にモザイク処理を施し，その濃度曲面の変化の複雑さをフラクタル次元を用いて定量化した．この結果と，官能検査により得た「印象が強い」という主観的評価との相関を調べたところ，逆相関の傾向があった．このことから，織物デザイン画像のフラクタル次元は，織物デザインの主観的特徴を説明する１つの視覚的な客観特徴として用いることができる．

キーワード：織物，画像処理，フラクタル次元

＊１　姫路工業大学工学部，＊２　池坊短期大学，＊３　神戸山手女子短期大学

タマリンドの再鞣剤としての利用

中川和治，杉田正見，籠谷常則，葦名　毅*1，長谷川直樹*1，山本　明*1

皮革科学，42[1]，55(1996).

アフリカのタマリンド樹木から抽出したタマリンドタンニンをクロム革の再鞣剤に利用する方法を検討した．タマリンドタンニンは，ミモザタンニンと同じ縮合型に分類され、クロム革への吸着と浸透もミモザと同程度の効果があった．しかし，タマリンド再鞣剤は、赤みがかっており、銀面の平滑性が劣った．タマリンドを過酸化水素に溶解して改質すると、浸透が早まり，再鞣性が白色になってシボなどの官能特性も改善できた．

キーワード：タマリンド，再鞣，縮合型，クロム革

＊１　ヤエガキ発酵技研（株）

Characterization of Collagen by Capillary Electrophoresis

Osamu HARADA, Suguru SUMITA, Masami SUGITA, Tohei YAMAMOTO *1

Bulletin of the Chemical Society of Japan, 69,3575(1996).

Characterization of pepsin−solubilized type Ⅰ collagen was examined by a capillary electrophoresis using a capillary coated with α−dodecyl− ω−hydroxy poly(oxyethylene) to reduce protein adsorption and electroosmic flow. A good peak separation for each polypeptide was achieved at pH 5.6 ～ 6.5. The peaks were assigned to α_1, α_2, β_{11}, β_{12} and γ by GPC and reversed phase HPLC. It is found that each α chain signal split into several peaks, reflecting various residues of teropeptide. CE is considered to make it possible to determine the extent of digest of teropeptides which have not been analyzed by SDS−PAGE and GPC.

KEY WORDS : Collagen, Capillary electrophoresis, Polypeptide, Pepsin, Teropeptide

*1 Himeji Institute of Technology

Renaissance of Japanese White Leather

Masami SUGITA, Sumiharu ARIMA, Tohru SHIKATA, Shigeo NAKAGAWA

The Ⅲ rd Asian International Conference of Leather Science and Technology, 341(1996).

Japanese White Leather is a traditional oil-tanned leather in Himeji district. However, manufacturing process of this leather needs long time and consumingly labors and the process control depends on the experience and perception.

However, in the present time, that is manufactured by formaldehyde tanning. That is consequently devoid of various properties and traditional image.

Then we tried some novel and simple method on the revival of this leather keeping the traditional properties. Consequently, these method enable the shortening of manufacturing period, the elimination of heavy lavor, and the easy control. That holds the traditional and sensual properies. That will go far toward promoting Himeji's domestic industry.

KEY WORDS : Oil-tanned leather, Japanese white leather(Shironameshi)

染色・加脂工程における革の重量秤量の許容誤差

角田和成，中川成男，杉田正見，石原矩武*1，宮崎　守*2

第３回アジア国際皮革科学技術会議発表要旨　p. 179(1996).

原料皮，脱毛裸皮およびシェービング革の重量秤量は鞣し工程における基本的な作業である．皮革中の水分量の差，秤量器の精度，作業者のミスなどによって，しばしば秤量誤差が生じている．この事は計画的というよりもむしろ偶然におこる場合によるものである．その結果として，革の品質や生産コストに大きく影響する．

そこで，染色・加脂工程におけるシェービング重量の秤量誤差が生じたと仮定して，一定の処方で再鞣，染色，加脂を施し，革の化学組成，機械的特性および官能的特性などに及ぼす影響について検討した結果，製品革の色調，脂肪分，結合タンニンなどの化学組成，銀面割れ荷重，高さ，切断時の伸びなどの機械的特性および柔軟性，腰・弾力性などの官能特性に大きく影響した．これらの結果から，革の品質安定，製造ロット間の品質変動を少なくするためにも，染色前のウエットブルーの重量秤量は革中の水分含有量も勘案した正確な重量秤量が非常に重要な作業であると判断する．

キーワード：染色，加脂，重量誤差，ウェットブルー

＊１　和歌山県立工業技術センター皮革分場，＊２　ラボシステム（株）

Apprication of Fine Collagen Powder to Composite Materials

Masayuki KISHIBE*1, Sumiharu ARIMA*1, Masami SUGITA*1, Yuji MATSUOKA*2

The Ⅲ rd Asian International Conference of Leather Science and Technology, 347(1996).

Fine collagen powder was manufactured from poly methyl methacrylate grafted collagen by means of pulverizing with a jetmill. The graft-copolymerization was carried out accoeding to uncatalyzed polymerization method. Pulverization of the grafted collagen was performed effectively. The mean diameters of the powder were about 0.3 to 10 micron meters of long. The collagen powders process binary medium properties, hydrophilic and hydrophobic character. Therefoer, the powder has high dispersibility in aqueous and oily medium matrix. The powder is widely applicable to paints for leather top coat, finishinng agents, retanningagents. filler for plastics and primer coat for adhesives etc.

KEY WORDS : Collagen powder, Composite materials

*1 Technical Center for Leather, *2 Matsuoka Kasei Kougyosyo

Washable Leather(1)(2)

Michiaki TSUTSUI*1,Takayuki YUKITA*2, Manabu TAKEDA*3, Masami SUGITA, Sumiharu ARIMA

The Ⅲ rd Asian International Conference of Leather Science and Technology, 413(1996).

The most frequent consumers'complaint about leather goods is colorfastness. It may be increased by propergation of PL Law. Therefore excellent properties for leather has been wanted which are such as non-color change, non-fading, non-shrinking, non-transformation, and keeping of softness. We have developed "Washable Leather". It was made by using Asahi leather fast colours (Asahi Chemical Industry Co. LTD) and Lubricating Acrylic Syntans (Rohm & Haas). This showed improved characters in the resistance to color change, shrink, transformation, and keeping soft-ness after washing.

KEY WORDS : Color fastness, Shapeless, Softness, Washing

*1 Asahi Techno Co.,Ltd., *2 Asahi Chemical Industury Co.,Ltd., *3 Rohm And Haas Japan K.K.

フッ素プラズマによる革のかび抵抗性の向上に関する研究

安藤博美，片岡清一*1，桑田　実，佐伯　靖，杉田正見

第３回アジア国際皮革科学技術会議，要旨集（国内編）57(1996).

本研究において，革のフッ素化を目的とし，CF_4（テトラフルオロメタン），C_2F_6（ヘキサフルオロエタン）およびC_3F_8（パーフルオロプロパン）を用い，革にプラズマ処理を行った．プラズマ処理革の水抽出前後の革および抽出液中のフッ量の定量分析はランタンアリザリンーコンプレクス法により行った．プラズマ処理革表面のＸＰＳ分析およびＦＴＩＲ－ＡＴＲ分析より，革表面にフッ素化物が存在することを認めた．さらに，３種のフルオロカーボンガスプラズマ処理革を３層に分割し，革中のフッ素量の分布および水抽出試験前後の革中のフッ素量はフルオロカーボンガスの種類により差異があることを認めた．続いて，３種のフルオロカーボンガスプラズマ処理革の水抽出処理後の革は未処理よりもかび抵抗性が向上することを認めた．

キーワード：フルオロカーボンガス，プラズマ処理，フッ素，かび抵抗性

＊１　通産省工業技術院大阪工業技術研究所

植物タンニンの特性化

中川和治，杉田正見，籠谷常則*1，葦名　毅*1，長谷川直樹*1，山本　明*1

第３回アジア国際皮革科学技術会議予稿集，129(1996).

紫外分光分析(UV)とフーリエ変換赤外分光分析(FTIR)を用いて植物タンニンの特性について検討した．UV では縮合型と加水分解型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ある吸収特性を示すので，個々の植物タンニンを同定できることがわかった．UV と FTIR により，市販の植物タンニンの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応用する場合の指針が得られる。.

キーワード：植物タンニン，紫外可視，赤外

＊１　ヤエガキ発酵技研（株）

Novel Noncatalytic Graft-Copolymerization of Methyl Methacrylate Onto Collagen

Masayuki KISHIBE, Sumiharu ARIMA, Masami SUGITA

The Ⅲ rd Asian International Conference of Leather Science and Technology, 319(1996).

Insoluble collagen was modified with n-butyl glycidyl ether in water at room temperature. Polymerization of methyl methacrylate (MMA) in the presence of the modified colla-gen (M-collagen) and water were carried out at 15, 30, 40, 50 ℃ without any initiator. It was found that graft-copolymerization of MMA onto M collagen was effectively initiated in spite of low polymerizaition temperature. The rate of polymerization, the percentage of grafting and efficiency of grafting in this novel polymerization was attained to considerably higher level than in ordinary uncatalyzed polymerization. On the other hand, in the presence of native collagen (N-collagen), namely in ordinary uncatalyzed polymerization MMA did not polymerize under the same polymerization conditions.

KEY WORDS : Collagen, Graft-copolymerization, n-Butyl glycidyl ether, MMA

Application of Capillary Electrophoresis in Analysis of Collagen

Osamu HARADA, Suguru SUMITA, Masami SUGITA, Tohei YAMAMOTO *1

The Ⅲ rd Asian International Conference of Leather Science and Technology, 289(1996).

Polypeptide chains of pepsine−solubilized type Ⅰ collagen (PSC) such as α_1, α_2, β_{11}, β_{12} and γ were separated by a capillary electrophoresis (CE) with α −dodecyl− ω −hydroxy poly(oxyethylene) modified capillary. The best separation was performed at pH 5.6 ～ 6.5. α_1 and α_2 signals split to several peaks which were related to various modes of digest of teropeptide. CE is considered to make it possible to determine the extent of digest of teropeptides which have not been analyzed by SDS−PAGE and GPC.

KEY WORDS : Collagen, Capillary electrophoresis, Polypeptide, Pepsin, Teropeptide

*1 Himeji Institute of Technology

５．平成８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
5. 23	MA 法で作製した TiB_2，TiN 分散強化 Mg 合金の機械的特性	平成８年度春季大会 （粉体粉末冶金協会）	山田和俊，柏井茂雄，高橋輝男，奥野泰生 元山宗之
10. 6	4− アミノベンゼンチオールの金表面への吸着および4, 4'アミノジフェニルスルフィドへの酸化における反応初期の速度論	日本化学会第71秋季年会	松下啓，毛利信幸
11. 8	純元素粉末を用いた TiC 分散強化 Mg 合金の機械的特性	平成８年度秋季大会 （粉体粉末冶金協会）	山田和俊，高橋輝男，奥野泰生，元山宗之
11. 12	Nb−C 系固相反応のX線スペクトル変化	第32回X線分析討論会 （日本分析化学会X線分析研究懇談会）	山田和俊，兼吉高宏，高橋輝男，元山宗之
3. 28	MA −反応熱処理による Nb カーバイドの作製	日本金属学会春期大会	山田和俊，兼吉高宏，高橋輝男，元山宗之

開　発　部

発表日	題　　目	会　議　名 （主催機関）	発　　表　　者
10. 6	L− システインの金表面への吸着と脱着	日本化学会第71秋季年会	毛利信幸，井上守正，松下啓
11. 19	X−ray Structure Analysis of Pseudomonas Isoamylase	第２回生命科学関連技術国際会議 （生命科学関連技術国際会議開催委員会）	勝矢良雄，目崎喜弘，久保田倫夫(林原生化研)，松浦良樹(大阪大蛋白研)
11. 20	Pseudomonas イソアミラーゼのX線構造解析	平成８年度年会 （日本結晶学会）	勝矢良雄，目崎喜弘，久保田倫夫(林原生化研)，松浦良樹(大阪大蛋白研)
1. 10	放射光による多波長透過型X線顕微法	第10回放射光科学合同シンポジウム （日本放射光学会）	松浦良樹(大阪大蛋白)，勝矢良雄

無機材料部

発表日	題　　目	会　議　名 （主催機関）	発　　表　　者
5. 12	高純度アルミニウム－ニッケル合金の腐食挙動	第90回春期大会 （軽金属学会）	高谷泰之，石原右近（姫路工大），椿野晴繁（〃）
5. 22	Ti－hBN 粉体反応におけるＢの状態変化	平成８年度春季大会 （粉体粉末冶金協会）	柏井茂雄，山田和俊，高橋輝男，元山宗之
5. 23	Structual Analysis of Ball－milled Graphite by Molecular Obital Calculation	日本ＭＲＳシンポジウム （日本ＭＲＳ）	兼吉高宏，元山宗之，田中武雄（大阪産業大）
8.　9	MG したグラファイト粉末のＸ線放射スペクトルの解析	第９回ＤＶ－Ｘα研究会 （ＤＶ－Ｘα研究協会）	兼吉高宏，元山宗之
9.　2	Electronic Structure Analysis of Boron Nitrides using Soft X－ray Emission and Absorption Spectroscopy Including Resonant X－ray Emissions in Boron K－Shell Excitation	International workshop on Resonant Inclastic Soft X－RAY Scattering （D eutsche Forshungs－gemeinshaft）	村松康司（ＮＴＴ），上月秀徳，兼吉高宏，元山宗之，安居院あかね（東京大工），辛埴（〃），加藤博雄（高エネ研），河合潤（京都大）
9. 28	アルミニウム－亜鉛合金溶射皮膜の腐食挙動	第94回講演大会 （表面技術協会）	高谷泰之，新開光一（神戸製鋼），林浩一（〃），舛形剛（コベルコ科研），藤原和雄（〃）
9. 29	Al－B－C 系のＭＡによるホウ化炭化アルミニウムの作製	秋期大会 （日本金属学会）	高橋輝男，山田和俊，奥野泰生，元山宗之
10.　9	ゾル・ゲル法で作製したチタン酸鉛－チタン酸マグネシウム固溶体の電気的性質	第９回秋季シンポジウム （日本セラミックス協会）	吉岡秀樹，吉川信一（大阪大産研）
10.　9	ＲＦスパッタ法で作製した２価のサマリウムを含有するシリカ薄膜の蛍光特性に及ぼす熱処理の影響	第９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（〃）
10. 16	低温食塩水中におけるアルミニウム合金の腐食挙動	第43回腐食防食討論会 （腐食防食協会）	舛形剛（コベルコ科研），藤原和雄（〃），新開光一（神戸製鋼），林浩一（〃）、高谷泰之
10. 16	流動食塩水中におけるアルミニウム合金の腐食挙動	第43回腐食防食討論会 （腐食防食協会）	高谷泰之，舛形剛（コベルコ科研），藤原和雄（〃），新開光一（神戸製鋼），林浩一（〃）

無機材料部（つづき）

発表日	題　　目	会　議　名 （主催機関）	発　　表　　者
11. 8	ＭＡ法によるホウ化炭化アルミニウム粒子分散強化アルミニウムの In－situ 作製	平成８年度秋季大会 （粉体粉末冶金協会）	高橋輝男，山田和俊，奥野泰生，元山宗之
11. 12	ＤＶ－Ｘα法によるＣ－Ｎ系化合物の特性Ｘ線の計算	第32回Ｘ線分析討論会 （日本分析化学会Ｘ線分析研究懇談会）	兼吉高宏，上月秀徳，元山宗之
11. 16	高純度 Al－Ni 合金の腐食挙動	第91回秋期大会 （軽金属学会）	多田清志（昭和アルミ），杉本公徳（〃），高谷泰之，椿野晴繁（姫路工大）
11. 16	NaCl 水溶液中における高純度アルミニウム－ニッケル合金の分極挙動	第91回秋期大会 （軽金属学会）	高谷泰之，多田清志（昭和アルミ），杉本公徳（〃），椿野晴繁（姫路工大）
11. 19	Analysis of Electronic Structure of Organic Silicon Compounds by Soft X－ray Spectroscopy	第２回生命科学関連技術国際会議 （生命科学関連技術国際会議開催委員会）	兼吉高宏，河合進，元山宗之，村松康司（ＮＴＴ）
12. 18	新炭素材料の作製と軟Ｘ線構造評価	超微細構造解析研究会 （第４回） （科学技術庁無機材質研究所）	元山宗之
12. 18	イオン空孔を含むペロブスカイト型酸化物の構造と電気的性質	超微細構造解析研究会 （第４回） （科学技術庁無機材質研究所）	吉岡秀樹
1. 9	B－C－N 系固相反応生成物のＸ線発光・吸収スペクトル	第10回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム （日本放射光学会）	柏井茂雄，村松康司（ＮＴＴ），兼吉高宏，上月秀徳，元山宗之
3. 19	凍結食塩水中におけるアルミニウム合金溶射皮膜の腐食挙動	腐食防食部門委員会第197回例会 （日本材料学会）	市川史郎（㈱コベルコ科研），舛形剛（〃），藤原和雄（〃），新開光一（㈱神戸製鋼所），林浩一（〃），高谷泰之
3. 26	アルミニウム－亜鉛合金溶射皮膜の腐食特性	第95回講演大会 （表面技術協会）	高谷泰之，新開光一（㈱神戸製鋼所），林浩一（〃），舛形剛（㈱コベルコ科研），藤原和雄（〃）
3. 28	MA－ 反応熱処理による NbB2粒子分散強化 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

有機材料部

発表日	題　　目	会　議　名 （主催機関）	発　　表　　者
5. 17	ゴムと金属の直接加硫接着	1996年年次大会研究発表講演会 （日本ゴム協会）	池田能幸(甲南大理)，山口幸一
5. 17	熱可塑性エラストマー複合体の制振特性	1996年年次大会研究発表講演会 （日本ゴム協会）	長谷朝博，西森昭人，山口幸一
7. 12	高分子系産業廃棄物の高度利用技術に関する研究（Ⅲ） －窒素雰囲気下でのゴム廃棄物の再生－	第42回高分子研究発表会 （高分子学会関西支部）	西森昭人，長谷朝博，石原マリ，森勝，山口幸一
12. 12	イオン注入によるウレタン系熱可塑性エラストマーの表面改質	第９回エラストマー討論会 （日本ゴム協会）	山口幸一，長谷朝博，小畠昌之(㈱アシックス)
12. 12	無電解 Pb－P 合金めっき皮膜とゴムの接着 － 接着界面の分析と反応機構 －	第９回エラストマー討論会 （日本ゴム協会）	池田能幸(甲南大理)，田中博道(〃)，縄舟秀美(〃)，水本省三(〃)，佐々木宗夫(〃)，長谷朝博，森勝，山口幸一
12. 12	窒素雰囲気下でのゴム廃棄物の再生	第９回エラストマー討論会 （日本ゴム協会）	西森昭人，長谷朝博，石原マリ，森勝，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. 3	超硬合金と工具鋼との摩擦圧接	平成８年度春季全国大会 （溶接学会）	有年雅敏，沖田耕三，高見千秋(㈱シルバーロイ)，桑原克洋(精密工業㈱)，梶野弘(㈱チウキョー)，津田和美(〃)
4. 22	振動モードの拡張と回転自由度の推定	第８回モード解析研究会 （日本機械学会）	鞍谷文保
5. 17	くさび挿入法による CFRP のモードⅠ層間破壊じん性	第５回材料の衝撃問題シンポジウム （日本材料学会）	河島隆則(京都大)，黒川知明(〃)，日下貴之
5. 30	数値解析の援用による回転自由度モードの推定	第253回振動談話会 （日本機械学会）	鞍谷文保，岩壺卓三(神戸大工)，沖田耕三
7. 12	CFRP 材の衝撃層間破壊じん性測定	第63回衝撃部門委員会 （日本材料学会）	日下貴之
7. 22	電磁誘導法による配筋検査	平成８年度関西支部研究発表会 （非破壊検査協会）	森山茂樹，島津忠司，杉本護
8. 5	振動特性に基づいた丸のこの腰入れ評価	Dynamics and Design Conference '96 （日本機械学会）	鞍谷文保，沖田耕三，矢野澄雄(神戸大)，岩壺卓三(〃)
8. 6	ドライバレル研磨に関する研究　（第４報） －砥粒混入ナイロンメディアの適用－	1996年度関西地方定期学術講演会 （精密工学会）	北嶋弘一(関西大)，桜田康弘(〃)，山本章裕，渡辺昌知(新東ブレータ㈱)
9. 23	Surface and Edge Finishing by Using Dry－type Centrifugal Barrel Finishing	Proceeding of 4th Int'l Conf. PSFBT, Germany (1996) (Worldwide Burr Technology Committee)	北嶋弘一(関西大)，桜田康弘(〃)，山本章裕，高沢孝哉(神奈川工大)
10. 1	タングステンと鋼との摩擦圧接（Mo インサートの場合）	平成８年秋季全国大会 （溶接学会）	有年雅敏，沖田耕三，五十嵐廉(東京タングステン)，岡本謙一(〃)

生産技術部（つづき）

発表日	題　　目	会　議　名 （主催機関）	発　　表　　者
10. 31	CFRP 積層材のモードⅠ衝撃層間破壊じん性評価	第21回複合材料シンポジウム （日本複合材料学会）	日下貴之，北條政樹（京都大工），黒川知明（摂南大工），落合庄治郎（京都大工）
12.　2	Estimation of Rotational Degrees of Freedom Components of Experimental Mode Shapes Using Analytical Model	Acoustical Society of American and Acoustical Society of Japan Third Joint Meeting	鞍谷文保，岩壺卓三（神戸大），矢野澄雄（〃），沖田耕三
1. 28	アルミニウム／ステンレス鋼異種摩擦圧接継手の赤外線応力測定	第23回応力ひずみ測定シンポジウム （日本非破壊検査協会）	福地雄介，沖田耕三
3. 25	ドライバレル研磨に関する研究　（第６報） －乾式および湿式における研磨性能－	1997年度春季大会 （精密工学会）	山本章裕，北嶋弘一（関西大工），桜田康弘（関西大院），渡辺昌知（新東ブレータ㈱）
3. 26	レーザ照射処理におけるカライドスコープによるパワー密度分布の変換 －円管・テーパ管のカライドスコープを用いた穴あけ加工－	1997年度春季大会 （精密工学会）	岸本正，山本章裕，森脇俊道（神戸大工），杉村延広（大阪府大工）
3. 30	ＣＦ／エポキシ積層材のモードⅠ層間破壊じん性の負荷速度依存性	第74期通常総会講演会 （日本材料学会）	日下貴之，北條正樹（京都大工），黒川知明（摂南大工），落合庄治郎（京都大工）

電　子　部

発表日	題　　目	会　議　名 （主催機関）	発　　表　　者
9. 6	収束発散ビーム２光束レーザ干渉計を用いた粒子径測定	光学連合シンポジウム福岡'96 （日本光学会）	北川洋一，松本哲也，中里一茂，林昭博(神戸市立工業専門学校)
10. 16	干渉縞投影型モアレ法を用いた高精度三次元測定法の精度評価	第39回自動制御連合講演会 （計測自動制御学会他）	松本哲也，北川洋一，峯本工(神戸大工)
11. 24	液晶シャッターを受光系に用いた光切断法	平成８年度電気関係学会関西支部連合大会 （電子情報通信学会他）	松本哲也，北川洋一，中里一茂
11. 24	文章における文字間隔のゆらぎ	平成８年度電気関係学会関西支部連合大会 （電子情報通信学会他）	才木常正，北川洋一，金谷典武，熊澤由佳子，林昭博(神戸市立工業専門学校)
11. 30	聴覚障害者のためのインターフェイスの開発	第16回医療情報学連合大会 （同上組織委員会）	熊澤由佳子，北川洋一，加藤敏春，上浦尚武(姫路工大)，畑豊(〃)，大和一晴(〃)
1. 24	ゲイン自動調整による磁気浮上系の適応制御	第17回適応制御シンポジジウム （計測自動制御学会）	安東隆志，鞍谷文保，岩壺卓三(神戸大工)
3. 24	日本語横書き文章における文字間隔ゆらぎ	1997年電子情報通信学会総合大会 （電子情報通信学会）	才木常正，北川洋一，林昭博(神戸市立工業高等専門学校)
3. 27	伸展指による指文字の分類とその認識	1997年電子情報通信学会総合大会 （電子情報通信学会）	熊澤由佳子，金谷典武，北川洋一，上浦尚武(姫路工大)，畑豊(〃)，大和一晴(〃)
3. 29	収束発散ビーム２光束レーザ干渉計を用いた粒子径測定における測定誤差	第44回応用物理学関係連合講演会 （応用物理学会）	北川洋一，松本哲也，林昭博(神戸市立工業高等専門学校)
3. 30	学習による未知の非線形性の推定と適応制御	第74期６通常総会講演会 （日本機械学会）	安東隆志，鞍谷文保，岩壺卓三(神戸大工)

機械金属工業指導所

発表日	題　　目	会　議　名 （主催機関）	発　　表　　者
5. 7	Corrosion Fatigue Behavior of Friction Welded Butt Joint Composed of Similar Aluminum Alloy	FATIGUE '96第６回国際疲労会議 （日本材料学会）	大植義夫（大阪産業大），沖田耕三，有年雅敏，中山英明（大阪産業大）
5. 11	6061アルミニウム合金と SUS304ステンレス鋼の摩擦圧接	第90回春期大会 （軽金属学会）	福本信次（姫路工大），椿野晴繁（〃），沖田耕三，有年雅敏，富田友樹，後藤浩二
9. 28	ｐＨ調節－沈降分離による鉛含有排水の処理法について	第94回講演大会 （表面技術協会）	山岸憲史，西羅正芳，林行信
9. 29	スズめっきした無電解ニッケルめっき皮膜のＧＤＳ分析と皮膜特性	第94回講演大会 （表面技術協会）	園田司，林行信
9. 29	1050アルミニウムと304ステンレス鋼の摩擦圧接部の微細組織	秋期大会 （日本金属学会）	福本信次（姫路工大工），椿野晴繁（〃），沖田耕三，有年雅敏，富田友樹
9. 30	Nb および Al 箔を用いた Nb_3Al 金属間化合物の拡散接合	秋期大会 （日本金属学会）	磯西和夫（茨城大教育），稲葉輝彦，中野功（茨城大教育）
11. 17	アルミニウム合金とステンレス鋼の摩擦圧接部組織	第91回秋期大会 （軽金属学会）	福本信次（姫路工大工），椿野晴繁（〃），大橋幹生（〃），沖田耕三，有年雅敏，富田友樹
12. 11	無電解ニッケルめっき皮膜の耐食性改善	めっきの機能向上に関する専門部会 （表面技術協会関西支部）	園田司，林行信
3. 19	Cr_3C_2－NiCr 溶射皮膜の Cr 拡散浸透処理による改質	第197回腐食防食委員会 （日本材料学会 腐食防食部門委員会）	村田裕（トーカロ㈱），竹内純一（〃），原田良夫（〃），富田友樹，呉徹（㈱荏原製作所），中浜修平（〃）
3. 26	6061アルミニウム合金と SUS ステンレス鋼の摩擦圧接	春期大会 （日本金属学会）	福本信次（姫路工大工），椿野晴繁（〃），大橋幹生（〃），沖田耕三，有年雅敏，富田友樹
3. 26	木材面と無電解 Ni－P－PTFE 皮膜の摩擦特性	第95回講演大会 （表面技術協会）	西羅正芳，山岸憲史，林行信，岡田知子（岡田金属㈱），坂本亨（姫路工大工）

繊維工業指導所

発表日	題　　目	会　議　名 （主催機関）	発　　表　　者
6. 6	フラクタル次元による織物のテクスチャ評価	日本繊維機械学会第49回年次大会	藤田浩行，佐伯光哉，小紫和彦
6. 7	織物表面効果を用いた商品開発のビジュアル化	日本繊維機械学会第49回年次大会	佐伯光哉，藤田浩行，小紫和彦，太田健一(姫路工大工)
6. 7	セルロース繊維のＤＥＡＥ修飾による繊維性能について	日本繊維機械学会第49回年次大会	杉本太，中野恵之，山崎博人，礒野禎三，長谷川勝
6.19 ～21	薄透不織布	第34回全国繊維技術展（全国繊維工業技術協会）	古谷稔，中野恵之
6.19 ～21	かばん	第34回全国繊維技術展（全国繊維工業技術協会）	古谷稔，瀬川芳孝，真鍋元保，後藤泰徳
6.19 ～21	繊維廃棄物の有効利用（パネル）	第34回全国繊維技術展（全国繊維工業技術協会）	中野恵之，古谷稔
6.19 ～21	ざ・組織（パネル）	第34回全国繊維技術展（全国繊維工業技術協会）	古谷稔，小紫和彦
7.12	高分子系産業廃棄物の高度利用技術に関する研究（Ⅳ）綿粉砕物の酵素処理	第42回高分子研究発表会（高分子学会関西支部）	中野恵之，仙崎俊明，小紫和彦，山口幸一木村良晴(京都工繊大)
10. 6	えんじゅの抽出回数による草木染布の色変化について	中・四国支部研究発表会（日本家政学会）	仙崎俊明，山岡昭美(神戸女子大)，辻禎子(〃)，山田千恵(神戸女子大瀬戸短大)
10. 8	ポリビニルメチルエーテルの有機物質選択吸着	第71秋季年会（日本化学会）	中野恵之，一條久夫(物質研)，岸良一(〃)，滝口康博(三笠製薬)
11.28	綿粉砕物とハイドロゲルとの複合材料	第５回ポリマー材料フォーラム（高分子学会他）	中野恵之，小紫和彦，木村良晴(京都工芸繊維大)
12. 3	フラクタル次元によるゴム表面形態の評価	平成８年度研究発表会（日本繊維機械学会中国支部他）	藤田浩行，小紫和彦，森川涼一(同志社大工)，坂口一彦(〃)
3.21	摩擦によるゴムの表面形状変化のフラクタル解析	関西支部第72期総会講演会（日本機械学会関西支部）	藤田浩行，小紫和彦，森川涼一(同志社大工)，坂口一彦(〃)

皮革工業指導所

発表日	題　　目	会　議　名 （主催機関）	発　　表　　者
9. 9 ～11	姫路白なめしのルネッサンス	第３回アジア国際皮革科学技術会議 （日本皮革技術協会）	杉田正見，有馬純治，志方徹
9. 9 ～11	染色・加脂工程における革の重量測定の許容誤差	第３回アジア国際皮革科学技術会議 （日本皮革技術協会）	杉田正見
9. 9 ～11	Application of Fine Collagen Powder for Composite Materials	第３回アジア国際皮革科学技術会議 （日本皮革技術協会）	岸部正行，有馬純治，杉田正見
9. 9 ～11	ウオッシャブルレザー(7)，(8)	第３回アジア国際皮革科学技術会議 （日本皮革技術協会）	有馬純治，杉田正見
9. 10	フッ素プラズマによる革のかび抵抗性の改良	第３回アジア国際皮革科学技術会議 （日本皮革技術協会）	安藤博美
9. 10	植物タンニンの特性化	第３回アジア国際皮革科学技術会議 （日本皮革技術協会）	中川和治
9. 11	Novel Uncatalyzed Graft Copolymerization of MMA onto Collagen	第３回アジア国際皮革科学技術会議 （日本皮革技術協会）	岸部正行，有馬純治
9. 11	Application of Capillary Electrophoresis in Analysis of Collagen	第３回アジア国際皮革科学技術会議 （日本皮革技術協会）	原田修，隅田卓
3. 29	クロム革屑の加圧熱水処理	第72回日本化学会春季年会	隅田卓，原田修，有馬純治
3. 29	コラーゲンの加圧熱水処理	第72回日本化学会春季年会	原田修，隅田卓，有馬純治

６．その他の執筆

有機材料部

題　　目	掲　載　誌 （出版社等）	巻，号，頁，年	担当者
高分子分野へのイオン注入	海外高分子研究	42[11], 137(1996)	山口幸一
ゴムの接着	接着ハンドブック （日刊工業新聞社）	885(1996)	山口幸一
イオンビームによる高分子材料の表面改質	接着ハンドブック （日刊工業新聞社）	1029(1996)	山口幸一

生産技術部

題　　目	掲　載　誌 （出版社等）	巻，号，頁，年	担当者
第13章保管設備	阪神・淡路大震災での機械設備の被害調査写真集 （日本機械学会）	177(1996)	鞍谷文保

機械金属工業指導所

題　　目	掲　載　誌 （出版社等）	巻，号，頁，年	担当者
めっき業界の環境汚染	長野県産業環境保全協会誌“サン”	1[25], 35(1997)	西羅正芳

繊維工業指導所

題　　目	掲　載　誌	巻，号，頁，年	担当者
染色加工排水の脱色処理に関する研究 －染色加工排水の凝集沈澱処理による水質浄化について－	繊維加工	48[3], 125(1996)	杉本　太
新素材の製造と複合化に関する研究 －新繊維織物の風合い評価に関する研究－	繊維加工	48[3], 149(1996)	小紫和彦
播州織の変遷と現状	繊維学会誌	52[5], 222(1996)	藤田浩行
試験・研究所めぐり　兵庫県立工業技術センター繊維工業指導所	染色	14[2], 93(1996)	仙崎俊明

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）
〒654-0037　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）　〒673-0405　三木市平田字フケ240-1　☎(0794)82-0026　FAX(0794)83-6230
（繊維工業指導所）　〒677-0054　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）　〒670-0811　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９年版）

平成10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