ISSN 0918-0192
CODEN:HKSHEQ

兵庫県立工業技術センター研究報告書

第 11 号

平成 14 年版

兵庫県立工業技術センター

Hyogo Prefectural Institute of Technology

兵庫県立工業技術センター研究報告書　第１１号　目次

＜創造的・先端的基盤技術＞

ページ

1「中小企業技術開発産学官連携促進事業（食品系生物資源を利用した生理活性化物質の生産と応用）」
植物性食品加工副産物の亜臨界水処理による生理活性物質の生産と利用
藤村　庄，桑田　実，原田　修，宮本知佐子，吉田和利　1

2「ＮＥＤＯ（地域新生コンソーシアム研究開発事業）（３次元超微細構造製造技術の確立と次世代型携帯端末部品の開発）」
トータルマイクロプロセスの要素技術の開発
加藤敏春，松井　博，山下　満，才木常正　4

3「ＳＴＡフェローシップによる外国人研究者受け入れ事業（科学技術振興事業団委託事業）」
ポリ乳酸／ゼラチン複合体の特性評価に関する研究
MASUD S.HUDA，安井三雄，毛利信幸，藤村　庄　5

4「地域研究開発促進拠点支援事業（科学技術振興事業団委託事業）」
光学素子の内部欠陥ならびにエアーギャップの計測システムの開発
松本哲也，北川洋一，三宅輝明　7

＜地域産業の活性化＞

5「中小企業技術開発産学官連携促進事業」
摩擦攪拌接合によるマグネシウム合金の接合技術の開発
有年雅敏，富田友樹，森山茂樹，福地雄介，野崎峰男，浜口和也　10

6「地域中小企業集積創造的発展支援事業　（生産加工技術の高度化に関する研究）」
生産に安定化・高能率化のための加工技術の開発
有年雅敏，杉本　護，森山茂樹　13

7「地域中小企業集積創造的発展支援事業（生産加工技術の高度化に関する研究）」
新金属材料の機械部品への適用：メカニカルアロイングによるＴｉＢ$_2$粒子分散強化2024Al合金の作製
高橋輝男，山田和俊，柏井茂雄，兼吉高宏，河合　進，元山宗之　14

8「地域中小企業集積創造的発展支援事業（生産加工技術の高度化に関する研究）」
難加工材の精密加工及び評価技術に関する研究
永本正義，柴原正文，山本章裕，稲葉輝彦，西岡敏明，脇坂彰一　16

9「地域中小企業集積創造的発展支援事業（皮革素材・副産物の高機能・新機能性付与に関する研究）」
コラーゲンを基材とする新規再鞣剤の開発
岸部正行，安藤博美，中川和治，岸本　正，佐伯　靖，西森昭人，松本　誠，隅田　卓，奥村城次郎，角田和成　18

10「地域中小企業集積創造的発展支援事業（皮革素材・副産物の高機能・新機能性付与に関する研究）」
超臨界水処理した皮革副産物の利用
原田　修，隅田　卓，奥村城次郎，角田和成　20

11「地域中小企業集積創造的発展支援事業（複合素材による先染織物生産技術に関する研究）」
複合素材の染色技術に関する研究
磯野禎三，杉本　太，長谷川勝，小紫和彦，仙崎俊明，山口幸一　22

12「地域中小企業集積創造的発展支援事業」
新原料による建設用粘土製品の開発
河合　進，石原嗣生，吉岡秀樹，山下　満，松井　博，石間健市，泉　宏和，元山宗之　24

＜技術改善研究事業＞

13 めっき技術の高機能化と新分野への応用に関する研究　園田　司，後藤浩二，山岸憲史，柴原正文，西羅正芳，吉岡秀樹，山中啓市　26

14 通気性金型材の開発　高橋輝男，兼吉高宏，柏井茂雄，山下　満，山田和俊，河合　進，元山宗之　28

15 遠隔操作型ロボットハンド用高機能感覚センサの開発　中本裕之，瀧澤由佳子，才木常正，三浦久典，北川洋一，平田一郎，阿部　剛，長谷朝博，三宅輝明　30

16 製革準備工程改善による排水汚濁負荷の低減に関する研究　佐伯　靖，岸本　正，松本　誠，西森昭人，中川和治，有馬純治　隅田　卓，奥村城次郎，角田和成　32

＜プロジェクト事業＞

17 プラスチック基板上への低抵抗率透明導電膜の形成技術の開発　石原嗣生，吉岡秀樹，泉　宏和、長谷朝博　34

18 インターネットを利用した障害者・高齢者住宅就労支援システム開発のための調査研究　三浦久典，一森和之，後藤泰徳，阿部　剛，瀧澤由佳子，中本浩之，三宅輝明　35

19 磁気浮上精密軌道制御機構を用いた微細加工技術の開発　安東隆志，中本浩之，浜口和也　36

20 綿、ポリエステル等の汎用繊維と導電性高分子の複合による高機能化に関する研究　平瀬龍二，石原マリ，三浦久典，杉本　太，瀬川芳孝　37

21 低・未利用蛋白質等の資源化　岸部正行，森　勝，松本　誠，松下　啓，有馬純治，安井三雄　39

22 環境浄化用高分子材料の開発　森　勝，岸部正行，毛利信幸，井上守正　41

23 中小企業向けライフスタイルアセスメント（ＬＣＡ）評価手法の開発　吉岡秀樹，富田友樹，中川和治，長谷朝博　43

＜経常研究＞

24 熱分解窒化ホウ素中からの蛍光Ｘ線スペクトルの解析：SPring-8 BL-15を用いた超精密Ｘ線回折測定　山下　満，高橋輝男，河合　進，元山宗之　45

25 流動シミュレーションによる湯口設計の検討　柏井茂雄，高橋輝男，兼吉高宏，河合　進，元山宗之　46

26 生分解性プラスチックの物性改善に関する研究　勝矢良雄，安井三雄，鷲家洋彦，長谷朝博，石原マリ，志方　徹　47

27 フォトンモードによる光メモリ材料の開発に関する研究　石原マリ，鷲家洋彦，勝矢良雄，志方　徹　48

28 貨物の流通環境負荷の実体調査に関する研究　山崎　潔，志方　徹，石川　齊　49

29 熱鉛フリーはんだのクリープ疲労寿命評価法の開発　野崎峰男，浜口和也，福地雄介，上月秀徳，杉本　護　50

30 熱超音波ＴＯＦＤ法による溶接部の探傷試験　浜口和也，森山茂樹，上月秀徳，杉本　護　51

31 光造形の高性能化に関する研究　三宅輝明，北川洋一，福地雄介，森　勝，松本哲也，阿部　剛，長谷朝博　52

32 感覚フィードバックのための触覚センシング技術の開発研究　中本裕之，才木常正，三宅輝明　53

33 光ファイバを用いた瞬きセンサの開発　瀧澤由佳子，才木常正，北川洋一，三宅輝明　54

34 画像処理を利用した距離計測技術に関する研究　金谷則武，三宅輝明，瀧澤由佳子　55

35 画像認識による物体追跡システムの開発に関する研究　中里一茂，北川洋一，高谷泰之　三宅輝明　56

36 環境にやさしい製品開発とその環境循環システムの考察　真鍋元保，平田一郎，加藤敏春　57

37 精密部品の表面仕上げに関する研究　山本章裕，柴原正文，脇坂彰一，西岡敏明　58

38 粉末冶金法による軽金属構造材料の開発　山田和俊，高橋輝男，後藤浩二，西羅正芳，脇坂彰一　59

39 めっきによる非導電性素材のメタライズ化　山岸憲史，園田　司，西羅正芳　元山宗之　60

40 排水処理における発生汚泥の低減化に関する調査と研究　杉本　太，磯野禎三，仙崎俊明，山口幸一　61

41 織物立体局面におけるテクスチャの表示方法について　佐伯光哉，瀬川芳孝，山口幸一　62

42 ポリ乳酸系繊維を用いた先染織物開発および品質評価に関する研究　中野恵之，古谷　稔，小紫和彦，山口幸一　63

43 バーバー（床屋）法で使用する毛刈機に関する調査研究　中川和治，岸本　正，松本　誠，隅田　卓，角田和成　64

44 回収牛毛ケラチンフィルムに関する研究　松本　誠，西森昭人，隅田　卓，奥村城次郎，角田和成　65

「中小企業技術開発産学官連携促進事業（食品系生物資源を利用した生理活性物質の生産と応用）」

1　植物性食品加工副産物の亜臨界水処理による生理活性物質の生産と利用

藤村　庄，桑田　実，原田　修，宮本知左子，吉田和利

１．目　　的

豆腐、小麦粉、醤油等の製造業では、原料の数～ 40%が加工時に副産物となり、そのほとんどが産業廃棄物として処理されている。これら副産物を有効利用することは、原料利用率を上げることによる製品コスト低減に繋がり、また環境問題解決の側面からも強い要望がある。しかし、現在の技術は処理コストや処理時間がかかりすぎる等の問題があり、実用化がほとんど定着していない技術である。

本研究は、大豆や小麦を原料として食品加工時に生じる副産物を連続的な亜臨界水処理によって可溶化、低分子化させ、抗腫瘍作用や免疫賦活性作用等を持つ生理活性物質を含んだ新規な食品素材を開発し機能性食品として利用することを目的とした。

平成13年度は主として連続式の亜臨界水処理装置の開発と、この装置を用いて副産物を連続的に亜臨界水処理をする条件を明らかにすることとした。

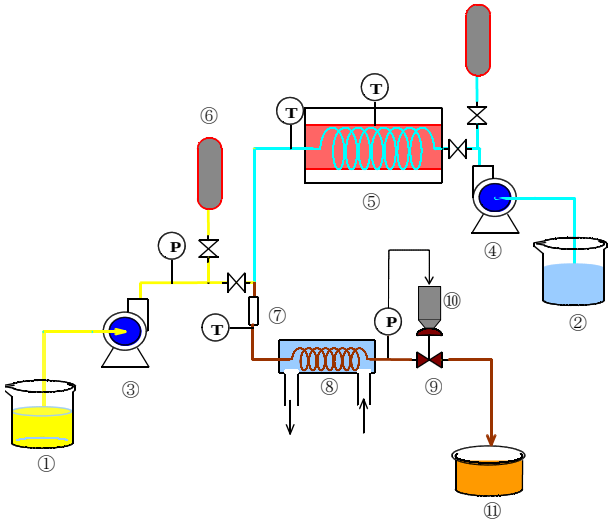
２．実験方法

２．１　亜臨界水処理装置の試作

従来、固体試料の超臨界水処理にはバッチ式か半回分式の装置が用いられてきた。この原因は通常連続処理で用いられる排圧弁は未分解物等の固形分の排出が困難であるためで、最終的には排圧弁が詰まり排出が出来なくなる。また、バッチ式では作業能率が低い上に、所定温度に到達するために長時間を要し、生成物が副反応により変質するおそれがあった。

本研究ではこれらの問題を解決する方法として、試料スラリーを高圧雰囲気下へ送液が可能なスラリーポンプ、熱分解反応を抑制するために滞留時間の短い反応管、および未分解物等の固形物が含まれた溶液でも排出可能なコントロールバルブを備えた超臨界水処理装置を試作した（図１）。反応管には、予熱水とスラリーの混合を促進するためにスタティックミキサーを用いた。系内の圧力は圧力計からのデータをフィードバックさせたコントロールバルブにより調整した。ここで、反応温度は反応管出口温度とした。

２．２亜臨界水処理



①試料スラリー　⑦スタティックミキサー
②水　⑧冷却水
③スラリーポンプ　⑨背圧弁（コントロールバルブ）
④水用ポンプ　⑩アクチュエーター
⑤電気炉　⑪サンプリングビン

図１　連続式超臨界水処理装置

亜臨界水処理用の試料としてオカラおよびフスマをクロロホルムとメチルアルコールの混液(2:1)で溶媒抽出し、その残渣を還流冷却器付フラスコ中で100℃、60分間熱水抽出を行い可溶成分を除去したものを用いた。試料スラリーは蒸留水を添加して 5.5wt%になるように調整した。なお供試した試料の組成はオカラ、フスマそれぞれタンパク質 26.5%、6.5%、セルロース42.9%、36.9%、ヘミセルロース31.6%、56.6%であった。

オカラおよびフスマの亜臨界水処理は処理温度が　200～370℃、圧力が15～22MPa、全流量が142～153ml/min 、反応管での反応時間は0.64～1.12秒である。この反応時間は流速と水の密度から計算した。

加水分解挙動については、処理液中の残存不溶解物量を測定する事によって可溶化率を求め、さらに可溶成分の分子量分布、不溶・可溶区画の組成等を分析することにより検討を行った。

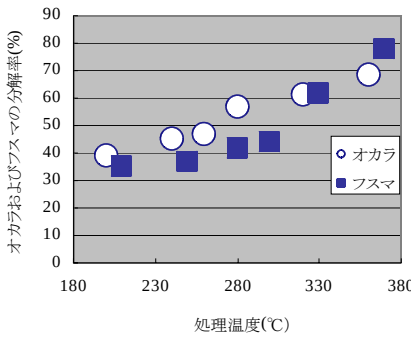


図2 亜臨界水処理処理温度とオカラ、フスマの分解率の関係

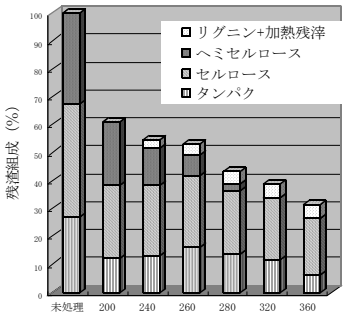


図３－１ オカラの亜臨界水処理残渣物の組成

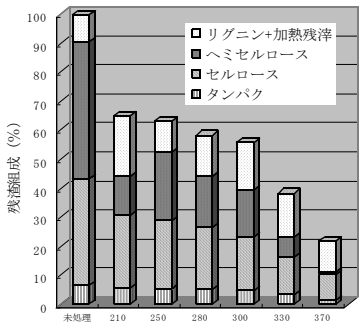


図３－２ フスマの亜臨界水処理残渣物の組成

２．３　ヘミセルロースの分離

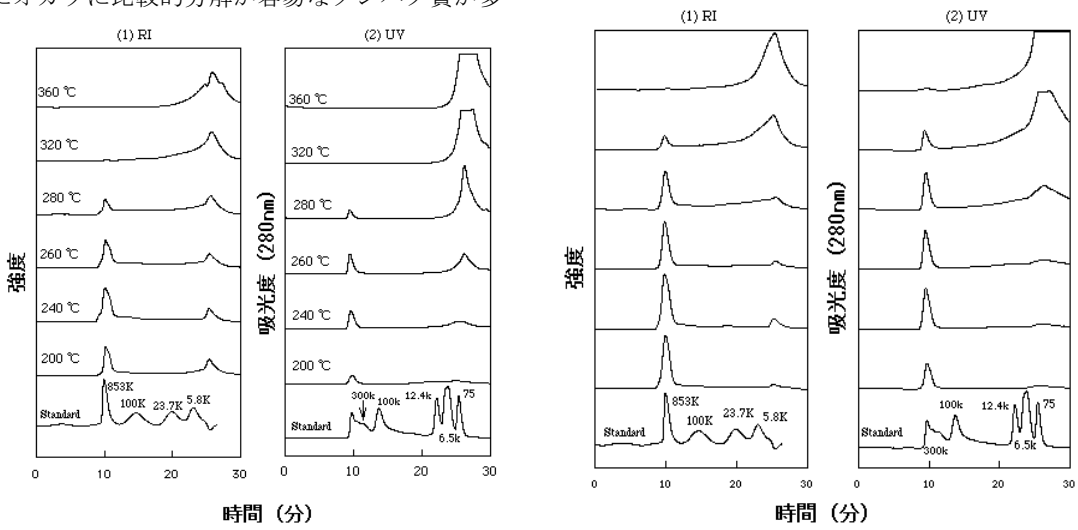
水に不溶な残渣のうち、アルカリ可溶画分をヘミセルロース、アルカリにも不溶な画分をセルロースとした。不溶物約 1g（秤量）に 0.8%の水酸化カリウム水溶液 50ml を加え、80 ℃で 1 時間抽出した。これを遠心分離し、上清、残渣ともにそれぞれ塩酸で中和した。残渣は蒸留水で洗浄した後、凍結乾燥し、重量を測定した。この洗浄水は上清に加えた。上清は、3 倍量のエタノールを加え、ヘミセルロースを沈殿させ、遠心分離で回収した。脱塩のため、沈殿物を再び蒸留水に溶解し 3 倍量エタノールで沈殿させた後、凍結乾燥し、重量を測定した。

3.　結果と考察

処理温度と分解率の関係を図2に示す。オカラ、フスマともに処理温度が高くなるほど可溶化率は高くなり、処理温度360℃を越えると可溶化率が70%以上になった。オカラ、フスマスラリーを亜臨界水処理することにより、加水分解を１秒未満という短時間に行えることが示された。オカラとフスマで可溶化率に差があるのは後に考察するようにオカラに比較的分解が容易なタンパク質が多いためと考えられる。

図3-1, 3-2に各温度で処理したオカラとフスマの不溶解分画の組成を示す。オカラもフスマでもセルロースは他の成分に比べ高温処理を行っても可溶化される割合が小さかった。セルロースの非晶領域の分解は比較的速やかに進行するが、結晶領域は分解されにくいことに起因すると考えられる。しかしながらオカラの場合に比べてフスマのセルロースは処理温度が高くなるにつれてその組成の割合が減少しており、オカラセルロースの場合とはやや異なった分解挙動が見られた。これはオカラとフスマの結晶化度の差に起因するのではないかと考えられるが、今後検討が必要である。

一方、オカラのヘミセルロースを主とする分画は 200 ℃で約30%が、320℃ではそのほとんどが分解されており、セルロースとは対照的な結果となった。また、オカラタンパク質は200℃の処理で50%ほど可溶化するが、それ以上の温度では臨界点近傍の320℃まではあまり変化が見られなかった。このことから、オカラタンパク質は比較的加水分解されやすい部分とより安定な部分が存在する



オカラ可溶成分　　フスマ可溶成分

図４　可溶画分の分子量分布（検出器　(1)RI、(2)UV　　排除限界分子量　120 万）

と考えられる。

フスマの残渣物中のヘミセルロースやタンパク質は処理温度が高くなると共にほぼ均一に減少していく傾向が見られた。さらにオカラの場合もフスマの場合も処理温度が高くなるにつれて、熱分解残滓と推定される区画が漸次増加していく。このようにオカラとフスマの各組成は、種や構造の違いで分解挙動も異なる結果となった。

また処理液の pH を測定したところ、処理温度が上がれば pH が下がることから有機酸の生成が示唆された。

そこで、イオンクロマトグラフにより処理液中の有機酸の分析を行った。

分析に用いたイオンクロマトグラフで分析可能な有機酸は酢酸、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、およびコハク酸である。その中でイオンクロマトグラフにより検出された有機酸はそのほとんどがオカラ、フスマ共に乳酸と酢酸で、いずれも処理温度と共に生成量は増加した。これらは、加水分解されて生成したアミノ酸や単糖類がさらに分解されて生成したものと考えられる。

次に、可溶化画分の分子量分布を図4（RI 検出器(1)および UV 検出器(2)）に示す。オカラのタンパク質に関しては UV 検出器による分子量分布より検討した。処理温度が 200 ℃では排除限界付近に高分子量タンパク質の鋭いピークが現れ、さらに処理温度を上げると 100K 近傍から始まり 6.5K を中心とする幅広い分子量分布を持つペプチドのピークが見られた。

この幅広い拡がりを持つピークは処理温度が高温になるに従い高分子領域部分が消失し、低分子側へシフトした。しかし排除限界に近いところに見られるピークは処理温度が 280 ℃を越えるまで消失しなかったが、消失後は速やかに低分子化している。このことは可溶化したタンパク質の場合比較的短時間でペプチドサイズまで加水分解される可能性があることを示唆している。

一方、フスマでは未処理状態でのタンパク質含有量がオカラの 1/6 程度であり、一方リグニン含有量が高いと推定されることより、UV 検出器による分子量分布はタンパク質よりもリグニン由来の物質を高感度に検出している可能性が高い。この可溶化液の分解挙動はオカラの場合と同様に処理温度が 200 ℃では排除限界付近にリグニンやタンパク質由来と推定される高分子量物質の鋭いピークが現れ、さらに処理温度を上げると 100K 近傍から始まり 6.5K を中心とする幅広い分子量分布を持つ比較的低分子のピークが見られる。高分子領域の鋭いピークは 330 ℃を越えると消失し、低分子領域のピークが急激に高くなる。このことは低分子ペプチドやアミノ酸、さらにはリグニン由来の低分子フェノール性物質へと変換したことを示唆している。

一方、多糖類はプルランをスタンダードとして RI 検出器で分子量分布を求めた。この多糖類は図 3-1 や図 3-2 の結果より、セルロースに由来するよりも熱的に不安定なヘミセルロースに由来していると推定される。フスマの場合もオカラの場合も、両者に共通して比較的低温の亜臨界水処理によって可溶化したヘミセルロース由来の主なピークはプルランスタンダードの 853k に相当するカラムの排除限界近傍に現れることから分子量はかなり大きいと考えられる。この高分子量のピークは臨界点近傍の 320-330 ℃以上の処理でほぼ消失した。

両者とも処理温度を上げるに従い徐々に数十万の領域のベースラインが上方へシフトすることより（UV では観察されない）、可溶化したヘミセルロース類は広い分子量分布を持つことが推定される。また、200 ℃付近の処理温度で 5.8k 以下に生じたピークは処理温度が高くなるに従い大きくなり、ヘミセルロースの低分子化が進行していることが推定される。しかし処理温度 280 ℃までは分子量数十万の領域がブロードに広がっていることや 320 ℃以上でも高分子側になだらかな拡がりを持つことより、ヘミセルロースの加水分解速度はタンパク質よりは小さいと考えられる。

4．結　論

1) スラリーポンプ、熱分解反応を抑制するために滞留時間の短い反応管、および未分解物等の固形物が含まれた溶液でも排出可能なコントロールバルブを備えた連続超臨界水処理装置を試作した。

2) オカラの場合でもフスマでも亜臨界水処理温度が360℃程度になると 1 秒以下で70%以上が可溶化が可能であった。セルロースは360℃以上でも完全可溶化は困難であるが、ヘミセルロースは200℃で約30%が、320℃を越えるとそのほとんどが可溶化される。

3) 処理温度が高くなると有機酸が生成し、オカラの場合もフスマでもその多くが乳酸と酢酸であった。

4) 可溶化液の組成は、処理温度200℃付近では排除限界に近い高分子のタンパク質やリグニンが存在するが、処理温度が高くなるにつれて低分子の可溶化物が増加し、320℃を越えると高分子のタンパク質やリグニンは消失する。

5) ヘミセルロースの場合はオカラでもフスマでも高分子多糖類可溶化物が200℃付近の処理温度では多く存在するが処理温度が320-330℃付近になるとこの高分子多糖類は消失し、オリゴ糖領へと低分子化する。

（文責　藤村　庄）

ＮＥＤＯ「地域新生コンソーシアム研究開発事業」
「３次元超微細構造製造技術の確立と次世代型携帯端末部品の開発」

２　トータルマイクロプロセスの要素技術の開発

加藤　敏春，松井　博，山下　満，才木　常正

１　目　　的

放射光によるパターン作製から、電鋳による金型、成形までの一貫した独自のＬＩＧＡ（放射・電気成形）プロセスを中心としたマイクロマシニング技術により、従来技術ではできなかった立体構造のミクロンオーダーでの電子・光学部品作りを可能とするための要素技術を検討した。本年度の目標は、姫路工業大学中型放射光施設を用いたトータルマイクロプロセスの要素技術及びＸ線リソグラフィー用マスクの開発を分担研究した。

２　トータルマイクロプロセスの要素技術開発

これまでにプロセスの主要装置である放射光露光装置の光学特性測定装置の開発と３次元露光に必須となる多軸露光装置の設計を終えた。またＸ線リソグラフィー用マスクの作製フローを検討し、作製に必要なプロセス装置全般の導入、立ち上げを行った。

３　Ｘ線リソグラフィー用マスクの開発

吸収体支持膜から微細パターニング、バックエッチに至る個別要素プロセスの条件最適化を終え、実際のＸ線マスクの作製に着手した。さらに３次元マイクロ構造体を製作するために、Ｘ線マスク吸収体の厚さにより加工深さを制御する方法の検討を行い、実現可能なことを実証した。露光する対象物に応じて露光ビームが整形可能な、ビームモニタを完備したニュースバル露光用ビームラインＢＬ１１を完成した。数１０μｍレベルの微細パタンの金吸収体と樹脂製メンブレンによるマスクを実現した。

４　３次元構造体製作のためのＸ線マスクの検討

マスクの吸収体の厚みに変化を持たせＸ線の強度分布を変える方法を提案し、吸収体によるＸ線の透過特性、及びレジストの加工特性をモデル化して数値検討することにより、その可能性を検討した。吸収体を用いたリソグラフィのモデルから、強度Ｐ(λ)の波長分散を有するＸ線が、透過率Ｔ(λ，ｈ)の吸収体を通り、加工深さ係数Ｓ(λ)のレジストに照射されるとする(λ：波長、ｈ：吸収体厚さ、ｔ：露光時間)と加工深さ係数は各波長における単位Ｘ線強度あたりのレジスト加工深さを示し、具体的にはレジストの感度と現像量を繰り込んだパラメータとなり、現像後の加工深さＤ（ｈ）を求めることができる。吸収体の厚さと加工深さの関係について検討した。Ｐ(λ)は姫路工業大学放射光施設ＢＬ１１の出力光スペクトルから求めた。Ｔ(λ，ｈ)は既知のＡｕ吸収体の透過率を用いた。Ｓ(λ)は未測定なため、レジストに直に白色光をＸ線照射した場合のＸ線露光強度と加工深さの測定データをもとに、波長依存性一定として求めた。計算した結果、レジストの加工深さのＡｕ吸収体厚さに対する依存性が予想できた。このことから、吸収体の厚さ変化で加工深さが制御できることを示唆している。

５　おわりに

本研究は、地域新生コンソーシアムを組み、姫路工業大学が蓄積してきた技術シーズを活用し、地域の新規産業の創出に貢献しうる製品・サービス等を開発することを目的として３年計画で実施している。本報告はその１年目で、姫路工業大学において担当した課題を遂行した。

次に実施体制を示す。

管理法人：財団法人新産業創造研究機構
プロジェクトリーダー及び課題提案者：姫路工業大学高度産業科学技術研究所　服部　正　教授
参画企業等：フジプレアム（株）（姫路市）、（株）樹研工業（愛知県）、進工業（株）（京都市）、日本電子材料（株）（尼崎市）、佐和鍍金工業（株）（姫路市）、光洋マテリカ（株）（高槻市）、姫路工業大学高度産業科学技研究所、姫路工業大学工学部、独立行政法人産業技術総合研究所及び兵庫県立工業技術センター

（文責　松井　　博）
（校閲　加藤　敏春）

「ＳＴＡフェローシップによる外国人研究者受け入れ事業（科学技術振興事業団委託事業）」

3　ポリ乳酸／ゼラチン複合体の特性評価に関する研究

MASUD S. HUDA [1)]，安井三雄，毛利信幸，藤村　庄

1　目　　的

これからの環境適合性材料として注目されるポリ乳酸はゼラチンと複合化させることで両者のもつ長所を活かした機能性新材料が期待できる。しかし、ゼラチンが親水性で、見かけ上の熱硬化性挙動を示すのに対し、ポリ乳酸は疎水性で、ガラス転移点付近の温度で熱変形を起こす特徴がある。この相反する性質をもつ両者を複合化するには、まず、ポリ乳酸のガラス転移点付近の熱挙動とそれに伴う内部構造変化の関係を明らかにし、その現象を踏まえて複合化を試みる必要がある。

2　実験方法

①　通常の熱成型（圧縮状態）法によるポリ乳酸フィルムの作製。

②　クロロホルム溶液系からのポリ乳酸フィルムの作製。

③　①及び②で作製したフィルムの特性評価（温度変化に伴う内部構造変化を、粘弾性挙動の観察や SEM 観察、Ｘ線回折測定で行った）。

④　ポリ乳酸とゼラチンの複合化したフィルムの作製（ゼラチンを溶かす良い疎水性溶媒がないので、ゼラチンを 200 μmの微粉末とし、ポリ乳酸のクロロホルム溶液中に種々な濃度で懸濁。この懸濁液を、平滑なガラス板上にキャストして、フィルムを作製。）

⑤　④での複合体の特性評価を③と同様に行った。

3　結果と考察

図１に示したように、熱成型で得たポリ乳酸のフイルムの粘弾性挙動には、明瞭なガラス転移現象があらわれると共に、温度上昇に伴い弾性率の回復がみられる。ガラス転移現象は、温度変化に伴う球晶の溶融、再結晶とその成長過程によるものと考えられ、これは、材料としての欠点となっている。これに対して溶液系から得られるフイルムの粘弾性挙動には、ガラス転移現象は見られない。この粘弾性挙動の違いから、溶液系で得られたフィルムは、熱成型で作製したものよりも規則性が高くなることが示唆される。この溶液系で得られたフィルムの挙動は、溶液濃度やこの溶液をキャスティングする時の温度に関係なく観察されたことから、溶液系では規則性の高い構造（結晶構造）をとりやすいものと考えられる。これは、ハードセグメント（結晶部）とソフトセグメント（非晶部）とを有したゴム様ポリマーと同じ挙動である。

他方、Ｘ線回折測定は、前者の場合には明確な回折ピークは現れないが、後者の場合には２θ＝ 16.6 °,18.9 °,22.2 ° に回折ピークを観察した。しかも、アニーリングより、ピークの強度は増加した。これは、熱成型法と溶液法によるポリ乳酸フィルムの結晶性の違いを示している。

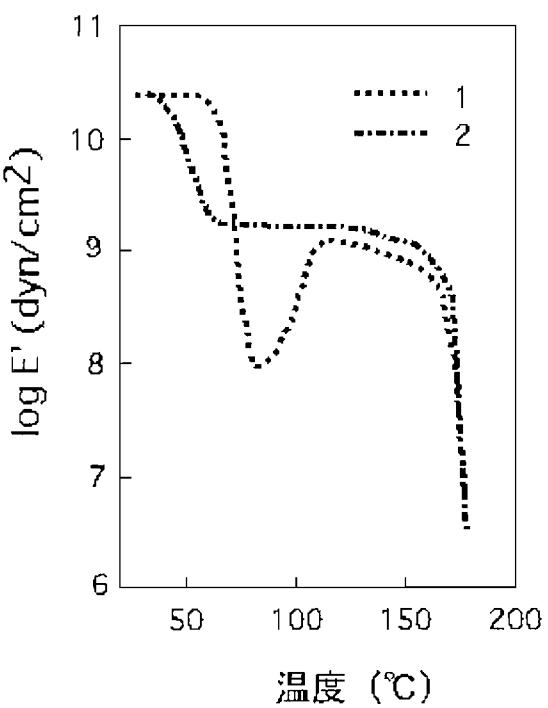


図１　ポリ乳酸フィルムの粘弾性挙動
１；熱成型法、２；溶液法

ゼラチンは、わずかの水の存在下で、熱成形型のポリ乳酸と同じ温度域でガラス転移現象をもつ。両者が同じ

1）ＳＴＡフェロー

温度域でガラス転移現象をもつという特徴を活用して複合化を行えば、ゼラチンをポリ乳酸中により均一に分散できると考えられる。そこで、両者がガラス転移現象を起こす温度で複合化を行い、特性評価を行った。

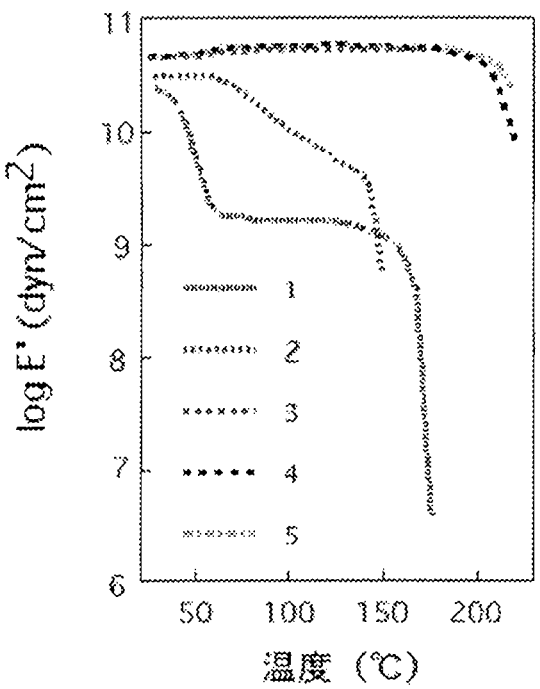


図２　ポリ乳酸－ゼラチン複合体のの粘弾性特性
１；PLLA 単体
２；複合体（ゼラチン含有量　５％）
３；複合体（ゼラチン含有量１０％）
４；複合体（ゼラチン含有量２０％）
５；複合体（ゼラチン含有量３０％）

図２に、溶液法で得られたポリ乳酸及び複合体の粘弾性特性を示した。ゼラチンの混合割合が増加するに伴い、ポリ乳酸、ゼラチンそれぞれの単体で見られたガラス転移現象は、複合体ではあらわれなくなる。しかも図２に示したように、ゼラチン含有量を３０％にすると 200 ℃を超える温度まで耐熱性をもつようになることがわかった。

一方、X線回折測定から、ポリ乳酸－ゼラチンの複合体では、前記の回折角度に明確な回折ピークを持ち、しかも、熱成型法によるフィルムでも明確なピークが現れるとともに、アニーリングによりピーク強度は増加した。

このような粘弾性挙動やX線回折結果、あるいはSEM観察から判断すると、ポリ乳酸とゼラチンが複合化することにより、材料としての熱的性質が向上したのは、ポリ乳酸単独系の場合と比べて、複合体中ではゼラチン分子が共存するため、ポリ乳酸の結晶成長が制約を受け、大きな結晶とならずに、ゼラチン微粒子の分散した中に多数のポリ乳酸の小さな結晶が生成し、結果として、規則性の高い構造になったことによると考えられる。

4　結　論

ポリ乳酸にゼラチンを入れることにより、ガラス転移現象が無くなるとともに、耐熱温度も増加することがわかった。

兵庫県の地場産業である皮革業界から産生するゼラチンを利用して複合材にすることにより、生分解性プラスチックスであるポリ乳酸の欠点を無くすることができることは、ポリ乳酸の普及とともにゼラチンの活用も増進し、環境課題への対応と県下産業の振興を同時に達成できるものと考えている。

（文責　毛利信幸）
（校閲　藤村　庄）

「地域研究開発促進拠点支援事業(科学技術振興事業団委託事業)」

4　光学素子の内部欠陥ならびにエアーギャップの計測システムの開発

松本哲也，北川洋一，三宅輝明

1　目的

近年、光学素子の内部欠陥など、透明な物体の表面内部の微細構造を測定したいという企業からの要望が強い。数ミクロン程度の精度を要求される例もある。

このようなニーズに適用可能な方法として、低コヒーレンス干渉法が考えられる。通常の光干渉法は光源にコヒーレンス長の長い連続発振(CW)のレーザ光を用いるが、低コヒーレンス干渉法では、CWレーザ光よりコヒーレンス長が短かい光源を用いる。SLD(Super Luminescent Diode)やLED(Light Emission Diode:発光ダイオード)等、コヒーレンス長が数10μmの光源を用いた光干渉法では、測定物体内部の或る1つの境界からの反射光のみが参照光と干渉する構成にできるため、参照光の光路長を走査させると、測定物体内部の境界面の位置を順に測定することが可能である。

しかしながら低コヒーレンス干渉法では、測定のニーズに比較して測定精度がやや低いという問題が指摘されている。SLDの場合高々20μm程度である。また機械的な走査を必要とするため、リアルタイム測定ができない。

そこでこれらの課題の解決を図り、光学素子の内部計測システムの構築を行う研究開発を行った。

2　実験方法

2．1　低コヒーレンス干渉法の原理

低コヒーレンス干渉法の原理を図1に示す。低コヒーレンス光源を用い、マイケルソン干渉計を構成する。その時、測定物から反射される物体光(図中a)と、参照光(図中b)との光路差がコヒーレンス長より小さいと、検出器に干渉信号が現れる。参照光路中のミラーを駆動し、その光路長を走査させると、透明な測定物体の内部の層の境界で順に干渉信号が現れるため、断面計測を行うことができる。

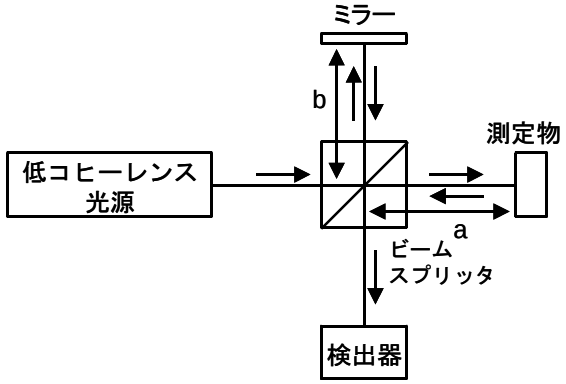


図1　低コヒーレンス干渉法の原理

低コヒーレンス光源には、空間コヒーレンスが高く時間コヒーレンスの低い多くの光源が利用可能であるが、コストと輝度の面から、また発熱が小さい点からSLDが今回の研究開発に最適であると考えられた。そこでSLDを用いて製作、評価を行うこととした。

今回の研究開発では、この干渉法による測定の高機能化のため、以下の2つの構成を検討した。

2．2　高精度測定が可能な分光型低コヒーレンス干渉計の作製

SLDを用い、ミクロンオーダーの表面内部測定システムを構築し、システムの評価を行った。

分光型低コヒーレンス干渉法のシステム構成を図２に示す。SLD光源から出た光をビームスプリッタで分割し、一方を測定物に照射し、他方を参照ミラーM1に導く。測定対象からの反射光と参照ミラーからの反射光を、レンズL3、L4、L5、ミラーM3、ピンホール、回折格子およびフォトダイオードアレイにより構成される分光器に導き

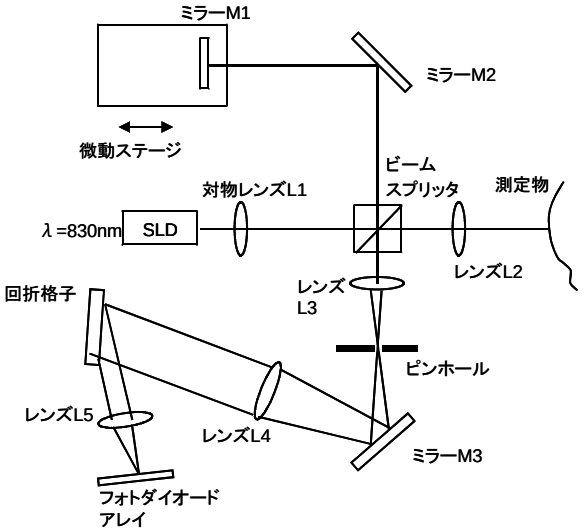


図２　分光型低コヒーレンス干渉計のシステム構成

分光する。測定対象物と参照ミラーM1との間の光路差が2dの時、それぞれの光路を通過した光の位相差φは次式で表される。

$$\phi = 4\pi d / \lambda \qquad (1)$$

ここで λは光の波長である。φが2πの整数倍のとき、測定対象物体からの反射光と参照ミラーからの反射光が干渉して強め合うことになるため、この干渉光を分光すると、図３に示すようなスペクトルが得られる。図３に示すように、スペクトルが極大となる波長をλ_1とすると、次式が成り立つ。

$$4\pi d / \lambda_1 = 2\pi m \qquad (2)$$

ただし、ここでmは整数である。また、図３に示すように、長波長側に現れる隣の極大に対応する波長をλ_2とすると、次式の関係が成り立つ。

$$4\pi d / \lambda_2 = 2\pi (m-1) \qquad (3)$$

式(2)と(3)から、dと λ_1, λ_2の関係が次式の通り求められる。

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2 (\lambda_1 - \lambda_2) \qquad (4)$$

すなわち、干渉スペクトルの極大に対応する波長λ_1, λ_2 を測定することにより、dを求めることができる。従って参照ミラーの位置がXの場合、測定対象の位置はX±dとなる。ここで、参照ミラーの位置をわずかに変位させると、それに伴ってλ_1, λ_2 がシフトする。式(2)から分かるようにｄが増大する方向に参照ミラーを変位させたとき、λ_1, λ_2 は長波長方向にシフトし、逆の場合は短波長方向にシフトする。このため、どの方向にシフトするかを見ることにより、測定対象がX+dか、あるいはX-dかを判別することができる。

本測定方法は、干渉スペクトルの極大の波長から測定対象の位置を求めるため、測定対象の反射率の変化など、外乱の影響を受けにくい測定が可能となる。

後に示す実験では、光源に中心波長830nm，出力5mWのSLDを用いた。対物レンズL1には20倍のものを、微動ステージには、1μmステップで移動できるものを用いた。またピンホールには直径100μmのものを、回折格子には1200lines/mmのものを用いた。

今回の実験は測定原理の確認を行うことを目的としたのであり、測定対象にはミラーを用いた。

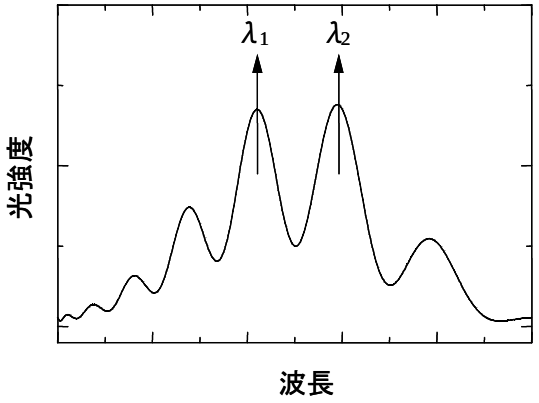


図３　分光型低コヒーレンス干渉法で測定される干渉スペクトル

２．３　回折格子により光路長分布を持たせたシステムの作製

前述のとおり、基本的な低コヒーレンス干渉法のシステムでは参照光の光路長を走査することが必要であり、リアルタイム測定が難しい。そこで我々は、光源に低コストのSLDを用い、回折格子により光路長分布を持たせてこの問題を解決できるシステムを検討した。システムの構成を図4に示す。SLDの平行光は、円筒レンズで1ラインに集光されて照射される。1ラインからの反射光は、同じく円筒レンズで一方向に拡大されて参照光と重ね合される。参照光は、リトロー配置(一次回折光が元来た光路を戻るような回折格子の角度)で置かれた回折格子で反射される。この時紙面の横方向に光路長が分布するため、物体光と光路長が一致する位置に干渉縞が現れる。そのため、2次元のCCD面上に測定物内部の境界面の一次元距離分布が求まる。

回折格子から戻ってくる反射光は、1次回折光であるために分光されている。光源の広帯域性(光スペクトルが広がりを持っていること)を利用しながら、分光された光を用いて干渉計を構成しているのは一見矛盾しており、参照光のコヒーレンス長が長くなっていることから、距離の測定精度も低下することが考えられる。しかしながら、分光された参照光がCCDカメラの撮像面内に入っ

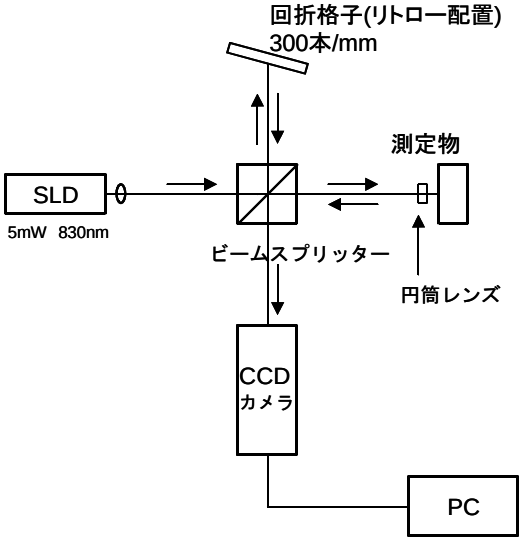


図４　光路長分布を持たせた低コヒーレンス干渉計のシステム構成

ていれば、原理的に測定精度の低下はないと考えられる。そこで、なるべく大きく分光しないよう、格子周波数(lines/mm)の小さいもの(300lines/mmのブレーズド格子)を選定した。

3　結果と考察

ここではまず、2.2で述べた分光型低コヒーレンス干渉計を用いた測定を行い、その性能を評価した。

参照光のミラー位置を変えて測定した、フォトダイオードアレイの出力を図５に示す。ここでは、各フォトダイオード素子の出力を波長に対応づけて示している。図５に示すスペクトルには、物体からの反射光と参照ミラーからの反射光以外にも、実験装置を構成している光学素子表面からのフレネル反射による光同士が干渉したことにより生じたと思われる周期の短い振動成分が重畳しているが、これを無視して見ると、光路差の増大に伴って、SLDの発光スペクトルに重畳する極大極の周期が短くなって行く様子を確認することが出来る。

また参照ミラーを1μm変位させた前後の干渉スペクトルを測定したところ、変位の前後でスペクトルが極大となる波長がシフトしていた。このシフト波長分から物体位置の変位を求めた結果、0.7μmであり、設定した変位量と同程度の測定結果が得られた。ただし、この値は参照光と物体からの光の干渉による振動成分の上に重畳している周期の短い振動成分を除去せずに求めた値である。この場合、周期の短い振動成分はノイズになるので、これを除去する処理を施せば、さらに精度が向上すると考えられる。

次に、2.3で述べた光路長分布を持たせた低コヒーレンス干渉計を用いた測定を行い、その性能を評価した。測定サンプルとして、2枚のスライドガラスの間の両端にアルミホイルを挟み、約50μmの空隙を持たせたものを用いた。これを測定面に置き、空隙付近の光路長を参照光のそれと一致させた時の、CCDカメラによる測定画像を図６に示す。

得られる瞬時画像は、スライドガラス間の空隙の前後の境界面付近で干渉縞が現れており、画像処理により、干渉縞の現れている位置が明るい縞として抽出されている。黒い円の部分は、物体光と参照光の重なった部分である。50μmの空隙が分離されて測定できているのがわかる。

4　結論

光学素子の内部計測に応用可能なシステムを検討し、実験によりその性能を評価した。

その結果、以下のことが明らかになった。

1)SLDの干渉光を分光するシステムを作製し、ミクロンオーダーの内部計測が可能であることを確認した。

2)回折格子の1次回折光を用いて光路長を連続的に分布させる方法において、光源にSLDを用いるシステムを作製し、低コストでかつ2次元のイメージで物体内部測定を行えることがわかった。

（文責　松本哲也）

（校閲　三宅輝明）

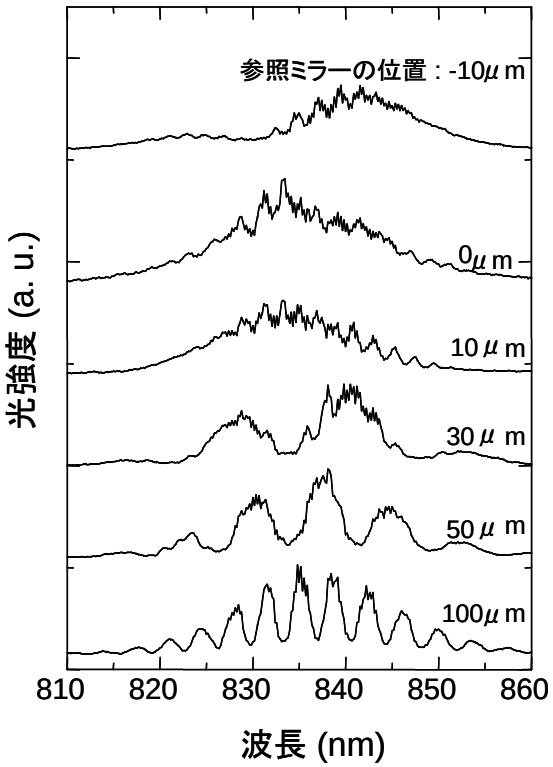


図５　参照光のミラー位置を変えて測定した干渉スペクトル

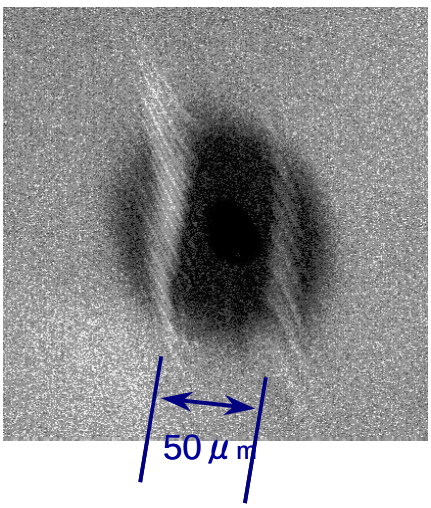


図６　50μmの空隙の測定結果

5　摩擦撹拌接合によるマグネシウム合金の接合技術の開発

有年 雅敏，富田 友樹，森山 茂樹，福地 雄介，野崎 峰男，浜口 和也

1 目　的

マグネシウム(以後、Mgと略す)合金は、軽量で、リサイクル性などに優れているため、省エネルギー化を推進するとともに、資源循環型社会を構築する上で不可欠な構造部材である。しかし、Mg合金は難接合材と言われており、「ものづくり」に活用するためには、高強度で変形が小さく、かつ高能率な接合技術の開発が急務である。

本事業は、平成12年度から3ケ年計画で、薄板のMg合金の接合に摩擦撹拌接合を適用し、高強度の接合技術を開発し、その成果を応用して高付加価値の製品を試作することを目的としている。

平成12年度は、摩擦撹拌接合装置を製作し、代表的なMg合金であるAZ31(板厚：0.7～3.5mmの押出材)同士を突き合わせ接合し、母材の90%以上の継手強度を持つ接合技術を開発した。

平成13年度は、AZ31以外のMg合金の接合性を調べるため、AZ61同士、AZ91同士、AZ31とAZ91を突き合わせ接合し、接合部の金属組織、継手の強度を調べた。さらに、本事業の成果を基にして、Mg製品を県内の中小企業に委託して、現在では安価で製造することが困難な大型部材、任意直径のパイプ部材をはじめ、軽量で使いやすい医療器具(ストレッチャー、担架)を試作した。

2　実験方法

2．1 摩擦撹拌接合法の原理

摩擦撹拌接合法は、図1に示すように円筒状の接合ピン（以後、ピンという）を回転させながら接合部に圧入し、ピンと接合材との間で発生する摩擦熱と塑性流動を利用して溶かさずに接合する方法である。摩擦撹拌接合は、凝固割れの発生がなく、大気中で接合できるだけでなく、開先面における酸化皮膜の影響を受けにくい特徴があり、主として板材の接合に適している。

2．2 供試材

使用したMg合金は、板厚2.0mmのAZ61(押出材)、AZ91(チクソ・モールド材)であり、AZ61同士、AZ91同士、AZ31/AZ91の組み合わせで、回転数N、接合速度Fなどを種々変化させて接合した。接合部の金属組織を0観察し、継手性能は引張強さによって評価した。

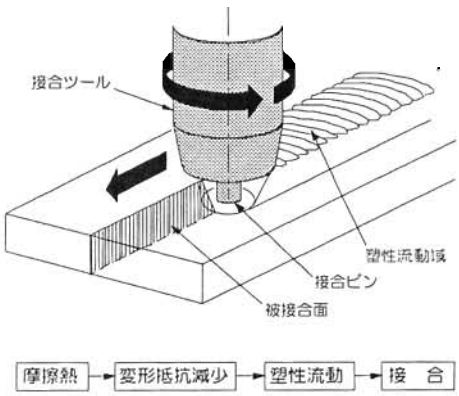


図1　摩擦撹拌接合の原理

3　結果と考察

3．1 AZ61同士の摩擦撹拌接合

図2は、AZ61同士を回転数N＝2000rpm、接合速度F＝100mm/minで接合した継手の横断面写真と光学顕微鏡組織である。接合部の中心部の板厚は1.9mmに減少した

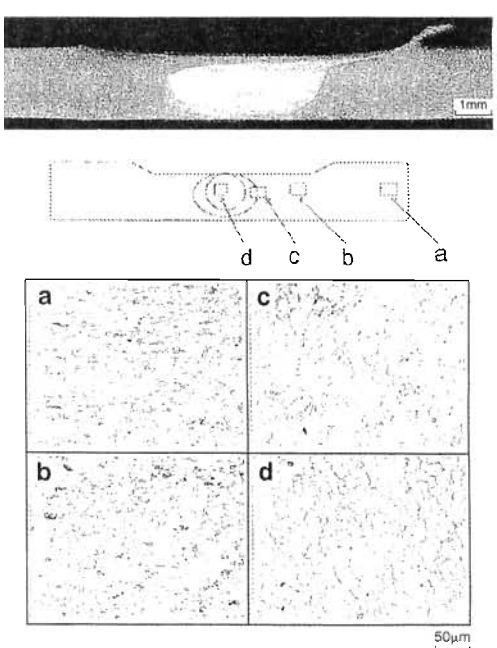


図2　AZ61 同士の接合部の横断面写真、光学顕微鏡組織(N=2000rpm, F=100mm/min)．

が、変形は非常に小さいことがわかった。

AZ61 は AZ31 よりも高温変形強度が高いため、AZ31 の場合のように高速回転・高速度(例えば、N=6000rpm、F=1000mm/min) では健全な塑性流動が形成されず、接合不良を生ずる。このため、AZ61 の摩擦撹拌接合には、AZ31 の場合とは異なり、N=2000rpm、F=100mm/minのような低速回転・低速度が適している。

一般に、アルミニウム(以後、Al と略す)合金、AZ31 などの摩擦撹拌接合部は、動的再結晶によって母材部よりも微細化することが知られている。しかし、AZ61 の場合は接合速度を小さくするため、接合部は再結晶せず、逆に再結晶によって粒成長して結晶粒が大きくなることが考えられる。図2は、低速回転・低速度の接合条件の場合にみられる典型的な例であり、中心部付近(d)の平均結晶粒径は20～30μm であり、母材部(a)の場合は 10～15μmであった。

AZ31 の場合の継手の引張強さは、高速回転(4000 ～6000rpm)・高速度(例えば、F=1000mm/min)において、母材の 90%以上の引張強さが得られた。これに対して、AZ61同士の継手の引張強さは、低速回転 (N=1500rpm、2000rpm)・低速度(F=100mm/min)の場合に高い引張強さが得られることが明らかになった。

3．2 AZ91 同士の摩擦撹拌接合

図3は、AZ91同士を回転数N＝3000rpm、接合速度F＝100mm/minで接合した継手の横断面写真である。接合部の中心部には、塑性流動によって生じた明瞭なオニオン・リングが観察された。また、母材部や塑性流動部近傍では、板厚方向の中央部に白い粗大粒子が観察された。これらの白い粗大粒子は、鋳造時に固相であった初晶 α ― Mg 固溶体であり、その周囲の微細な組織は鋳造時に液相状態であったものと考えられる。AZ91 同士の摩擦撹拌接合は、AZ61 の場合と同様に、低速回転・低速度の接合条件でなければ接合不良を生じることが明らかになった。

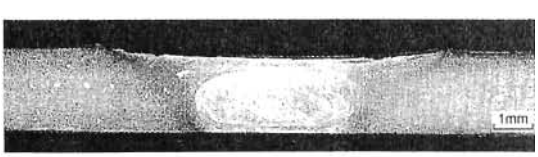


図3　AZ91同士の接合部の横断面写真(N=3000rpm, F=100mm/min).

継手の引張強さは、図4に示すようにF=100mm/min、N=2000、3000rpm において、母材の94%の強度が得られた。しかし、N=4000rpm では接合不良を生じることが明らかになった。

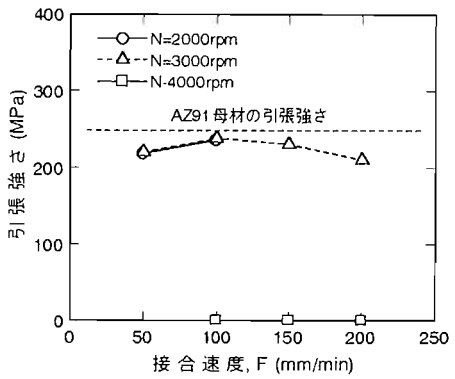


図4　AZ91 同士の継手の引張強さに及ぼす接合速度の影響

3．3 AZ31/AZ91 の摩擦撹拌接合

図5は、AZ31/AZ91を回転数N=2000rpm、接合速度F=50mm/minで接合した継手の横断面写真である。詳細な組織観察の結果、AZ31の塑性流動によって微細化した結晶粒



図5　AZ31/AZ91の接合部の横断面写真(N=2000rpm, F=50mm/min).

が中心付近およびその近傍の AZ91 側の領域でも形成されていた。また、接合部の中心付近では、AZ91 中の金属間化合物 $Mg_{17}Al_{12}$ も含まれていた。

継手の引張強さは、 図6に示すように N=2000rpm、F=50mm/min においてAZ31母材の98%の強度が得られ、

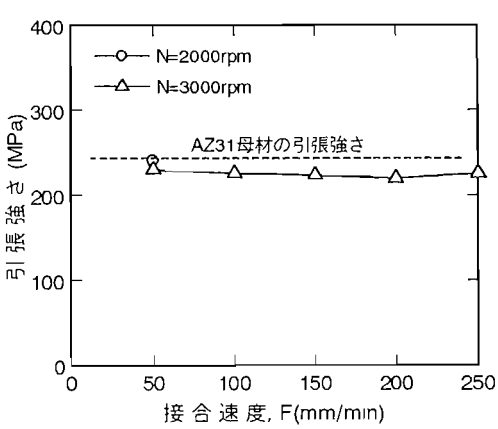


図6　AZ31/AZ91 継手の引張強さに及ぼす接合速度の影響

異種金属材料の組み合わせにおいても高い継手強度が得られることが明らかになった。

4　Mg 合金製品の試作

Mg 合金製品の試作は、今後需要が期待できる薄板のAZ31 をモデルケースとして用いた。

4．1　大型部材、パイプ部材の試作

Mg合金は、現在では安価な幅広の板材の製造が困難なため、摩擦撹拌接合によって大型の板材を試作した。板厚2.0mm、板幅160mm、長さは500mmのAZ31（３枚)を長手方向にそれぞれ突き合わせて摩擦撹拌接合し、接合材を圧延加工して均一な板厚(約1.8mm)の板材に成形した(図７)。

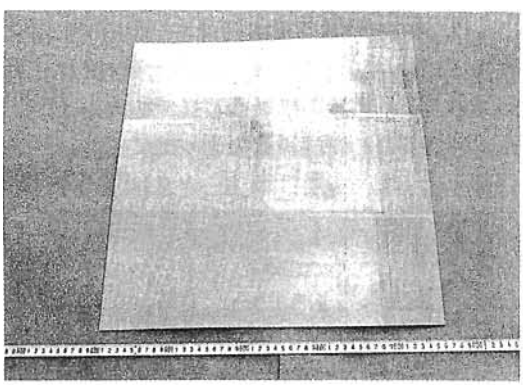


図７　３枚の AZ31 を摩擦撹拌接合して製作した大型の板材

試作したパイプは、外径が約30mmの小径パイプと100mmの大口径パイプである。半円形状の曲げ型に板材押し込んで円形断面の部材を作っておき、パイプ接合治具に取り付けて摩擦撹拌接合した。たわみなどを矯正後、塗装してパイプ材を試作した（図８参照)。なお、医療器具の試作には、長さ約600mmで直径28mm、36mmのパイプ部材を製作し、各パイプ部材をつなぎ合わせて試作した。

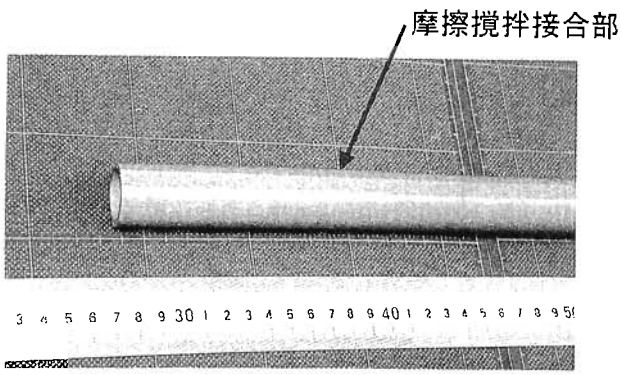


図８　塗装仕上げしたパイプ例

4．2　医療器具の試作

図９は、摩擦撹拌接合によって外径 28mm、肉厚 2.5mm の AZ31 パイプ材を製作し、主要部材とのパイプ材をつなぎ合わせて、試作したストレッチャーの外観である。市販のストレッチャーは、AZ31 製パイプ部分がアルミニウム（以後、Al と略す）合金製である。試作したストレッチャーは、同一形状・寸法の市販製品に比べて約10 %の軽量化を図ることができた。

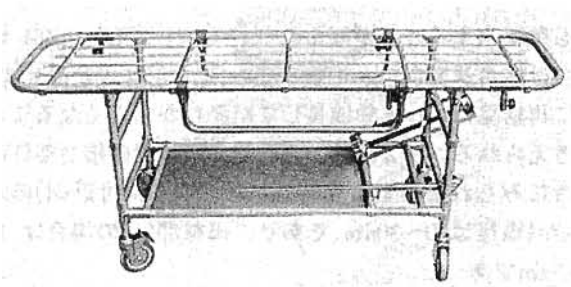


図９　試作したストレッチャー

図１０は、試作した担架(シートを除く)の外観である。試作した担架は、市販の担架(Al合金製）よりも約15%の軽量化を図ることができた。



図１０　試作した担架

5　結　論

本事業では、軽量でリサイクル性に優れた Mg 合金を高付加価値製品の「ものづくり」に活用するにあたり、解決すべき技術課題の一つとして接合技術が挙げられているため、種々の Mg 合金の接合に摩擦撹拌接合を適用した。その結果、昨年度に行った AZ31 同士をはじめ、AZ61 同士、AZ91 同士および AZ31 と AZ91 との組み合わせのいずれの場合においても、板厚は接合部の中心付近では 5 ～ 10 %減少するが、継手の引張強さは母材の90 %以上の強度で、しかも変形の小さい接合ができることが明らかになった。さらに、本研究の成果を基にして、AZ31 をモデルケースに用いて、現在では製造が困難な大型部材（板材、パイプ材）をはじめ、市販製品よりも軽量で使いやすい医療器具(ストレッチャーや担架)を試作することができた。

（文責　有年 雅敏）
（校閲　森山 茂樹）

「地域中小企業集積創造的発展支援事業(生産加工技術の高度化に関する研究)」

6　生産の安定化・高能率化のための加工技術の開発

有年　雅敏,　杉本　護,　森山茂樹

1　目　的

アルミニウム合金(以後、Al合金と略す)は、純Alに比べて強度が高いため、異種金属（例えば、ステンレス鋼等）と接合ができれば、高機能な機械部品として広範に適用されるものと期待される。しかし、溶融接合法では、脆弱な金属間化合物が形成され、良好な継手強さが得られにくい。

本研究は、耐摩耗性に優れた 4000系Al-Si共晶Al合金とステンレス鋼との接合に、固相接合の摩擦圧接法を適用し、継手の強さを支配する因子について調べた。

2　実験方法

Al-Si共晶合金は、Siを約10.9%、Cuを2%含んだAl合金である。図１にAl合金の母材組織を示す。

Al合金とステンレス鋼は、接合部の直径が16mmの同径丸棒に加工して、ブレーキ式の摩擦圧接機を用いて接合した。継手性能は引張強さによって評価した。

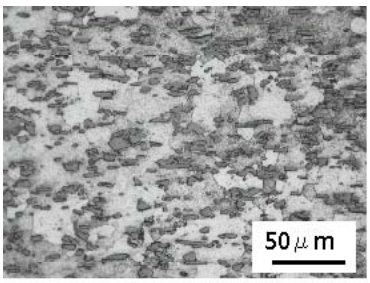


図１　Al合金の母材組織

3　結果および考察

3．1　圧接部の金属組織

図２は、摩擦時間 t_1=3.0s、 アプセット圧力P_2=150MPaにおける圧接面および圧接面からAl合金側へ約2mm 離れた位置での光学顕微鏡組織である。母材部では、細長い共晶SiがAl合金の軸方向に並んでほぼ均一に分散しており、Alの結晶粒径は30～50mm であった。 圧接面近傍のAl合金中では、共晶Siが小さな球状になり、高密度に分散していた。マトリックス中のAlの結晶粒も少し微細化していた。摩擦時間が長いほど、Siの分布密度は高くなっていた。

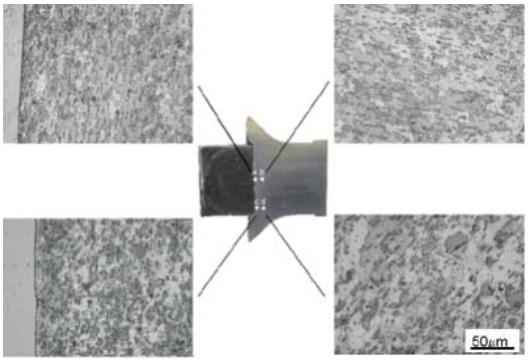


図２　圧接部の光学顕微鏡組織(t_1=3.0s)

圧接面に観察された反応層は、図３に示すように圧接面に断続的に形成されており、その厚さは数百nm程度と非常に薄いことが明らかになった。

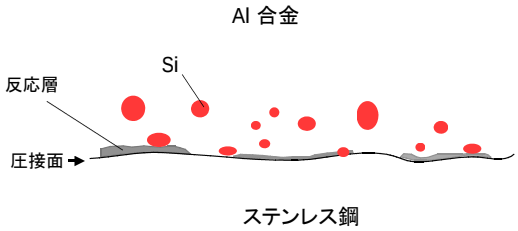


図３　圧接面における反応層の模式図

3．2　継手の引張強さ

継手の引張強さは、 アプセット圧力P_2の増加とともに上昇する傾向を示し、 t_1=1.0s、 P_2=240MPaでは296MPa(母材強度の約84%)であった。 継手はすべて圧接面近傍で破断した。

4　結　論

Siを約10%含んだAl合金をステンレス鋼に摩擦圧接した結果、圧接面近傍のAl合金側に微細化したSiが再配列して分散していた。継手の引張強さは、Al合金母材強度の84%まで得られた。反応層は非常に薄く、断続的に形成され、継手の強度に及ぼす影響は小さいと考えられる。

（文責　有年雅敏）
（校閲　杉本 護）

「地域中小企業集積創造的発展支援事業（生産加工の高度化に関する研究）」

7 新金属材料の機械部品への適用：メカニカルアロイングによるTiB2粒子分散強化2024Al合金の作製

高橋輝男，山田和俊，柏井茂雄，兼吉高宏，河合進，元山宗之

1 目 的

我々は現在までにﾒｶﾆｶﾙｱﾛｲﾝｸﾞ（MA）ー反応熱処理法による粒子分散強化Al合金の作製に関する研究の一環として、遷移金属ﾎｳ化物粒子を *in-situ* にAlﾏﾄﾘｯｸｽ中に分散可能であることを明らかにしてきた[1)]。

今回は、MA ー反応熱処理法により実用合金として用いられている2024Al合金に微細なTiB2粒子を分散した合金を作製し、得られた合金の微細組織および機械的性質を調べ、各種の機械部品に使用できる可能性があるかどうかを検討した。

2 実験方法

用いた粉末は、図1に示す2024Al合金、純Tiおよび無定型Bの各粉末である。熱処理後にTiB2粒子が析出すると仮定し、その体積率が5～30vol%となるように配合し、Spex8000粉砕/混合ﾐﾙでｱﾙｺﾞﾝ雰囲気中でMA処理した。MA中の粉末の凝集防止のため少量のﾒﾁﾙｱﾙｺｰﾙを添加した。72ksMAした合金粉を真空中で熱処理することにより、合金内部でTiB2粒子を析出させた。

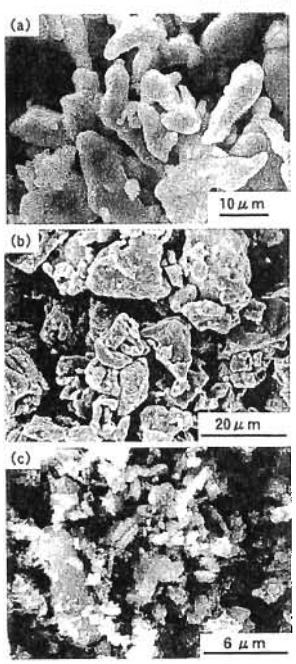


図1 出発原料のSEM像
(a)2024Al合金粉、(b)純Ti粉および(c)無定型B粉

混合粉のMAによる変化および加熱による合金相の同定には、黒鉛ﾓﾉｸﾛﾒｰﾀにより単色化されたCuK α線（40kV,40mA）を使用した。得られたMA粉を873K、3.6ksで脱ガス後、873Kで熱間押出し（押出し比：16）することにより固化成形し、透過電子顕微鏡（TEM）によりﾐｸﾛ組織を観察した。また機械的強度試験および硬さ試験を行ない、破断面を走査電子顕微鏡（SEM）により観察した。

3 結果と考察

図2および3は、10および30vol%TiB2相当の混合粉のMAによるX線回折図形の変化を示す。いずれの場合もMAの時間が増大するに従って、Alおよび Tiの回折線はともにﾋﾟｰｸ強度は減少し、ﾌﾞﾛｰﾄﾞ化する傾向を示した。10vol%TiB2相当の混合粉では72ksのMA処理でも

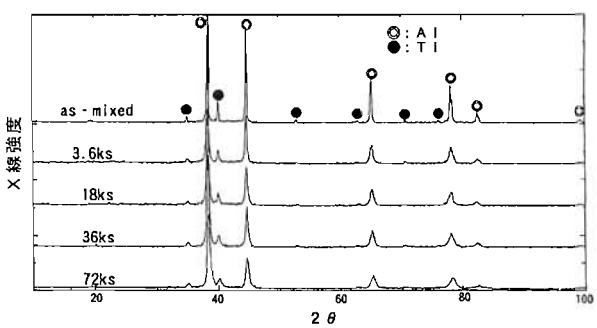


図2 10vol%TiB2相当の混合粉のMAによるX線回折図形の変化

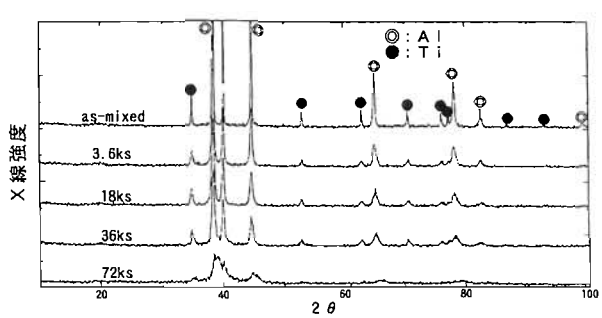


図3 30vol%TiB2相当の混合粉のMAによるX線回折図形の変化

未反応の Ti が認められたが、一方、30vol%TiB_2 相当の混合粉では、72ks の MA でわずかな Ti が残留するもののかなりの合金化が認められた。72ksMA した粉末の Al 回折線は高角度側に移動し、これはα－Al の格子が Ti の固溶により収縮した結果である。この結果は母相に純 Al を使用した場合[1]とほぼ同様であった。

図 4 は、10vol%TiB_2MA 粉を 673K で 3.6ks 加熱した場合の X 線回折図形を示す。本合金系の場合 673K 以上で TiB_2 粒子が析出することが明らかになった。しかしながら TiB_2 粒子以外にも金属間化合物 Al_3Ti が析出し、その生成量は合金添加量に比例して増大した。この Al_3Ti の発生を抑制するためには、出発原料として TiB_2 粉末を使用する必要があると考えられる。

合金の TEM 観察から、得られた合金の母相の粒径は 100 ～数 100 μ m であった。TiB_2 粒子分散強化合金を 823k で 360ks 時効処理しても母相の Al 結晶粒の成長はわずかであった。

本合金の機械加工性は優れていることが、切削試験の結果明らかになった。例として図 5 に、作製した引張試験片を示す。(a)および(b)はそれぞれ 10 および 20vol%TiB_2 合金である。2024Al 合金の切削性[2]は A ～ E の 5 段階中上から 2 番目の B であるが、本研究で作製された合金の機械切削性も優れていた。

表 1 に本系合金の機械的強度を示す。合金添加量とともに硬さおよび最大引張強さは増大したが、伸びおよび絞りは減少した。またこの結果を以前に行ったﾏﾄﾘｯｸｽに純アルミを使用し TiB_2 粒子を分散させた合金[1]と比較すると、硬さおよび引張強度ともに上昇したが、伸びおよび絞りはいずれも減少した。引張試験片の破断面は、図 6 のような微細なﾃﾞｨﾝﾌﾟﾙを示しており、この結果は引張試験の伸びの結果と一致していた。

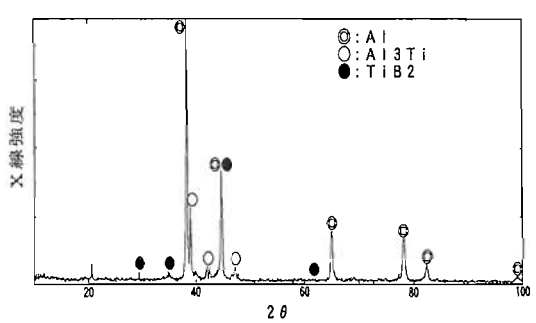


図 4　10vol%TiB_2MA 粉を 673K で 3.6ks 加熱した場合の X 線回折図形

表 1　TiB_2 粒子分散強化 2024Al 合金の機械的性質

分散粒子	体積率 (vol%)	硬さ (Hv)	最大引張強度 (kgf/mm^2)	伸び (%)	絞り (%)
TiB_2	5	105	35	13	40
TiB_2	10	120	41	9	29

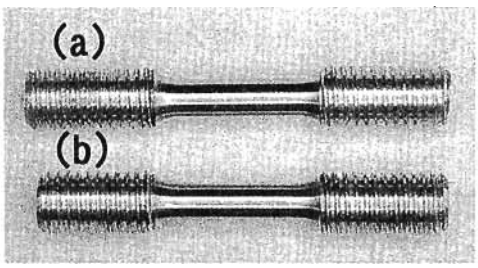


図 5　機械加工された引張試験片
(a) 10vol%TiB_2　(b) 20vol%TiB_2

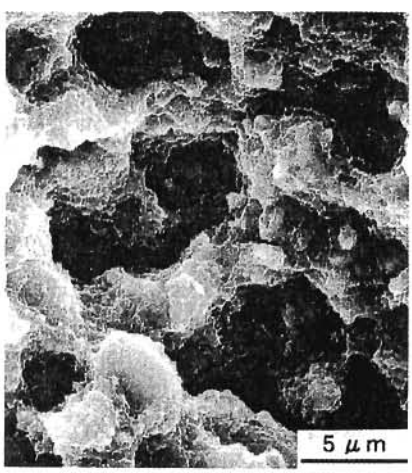


図 6　熱間押出しにより固化成形した 10vol%TiB_2MA 合金の引張り破面

4　結　論

本研究の結果、出発原料に 2024Al 合金、純 Ti および無定型 B の各粉末を使用し、MA －反応熱処理によって得られる TiB_2 粒子分散強化 2024Al 合金の微細組織が明らかになった。また、硬さおよび引張り強度などの機械的特性が向上し、機械切削性にも優れているため、多くの機械部品に適用可能であると考えられる。

参 考 文 献

(1) T.Takahashi, K.Yamada and M.Motoyama : Proc.PM2000, Kyoto, (2000), p.1096.
(2) 高橋恒夫、神尾彰彦：非鉄材料、日本金属学会、(1987) p.83.

（文責　高橋輝男）
（校閲　元山宗之）

「地域中小企業集積創造的発展支援事業（生産加工技術の高度化に関する研究）」

8　難加工材の精密加工及び評価技術に関する研究

永本正義, 柴原正文, 山本章裕, 稲葉輝彦, 西岡敏明, 脇坂彰一

1　目　　的

ダイヤモンド焼結体工具は鏡面加工に適した精密ツール、あるいはセラミックス等の難加工性材料に適した工具として脚光を浴びつつある。しかし、この焼結体工具の加工は困難を窮め、普及への大きな妨げとなっている。

そこで、唯一成形加工が可能なワイヤーカット放電加工を適用して、ダイヤモンド焼結体工具の品質を損なわずに加工ができる電気的条件を見いだし、これにより、安定な加工によるツールの価格低下を実現させることが必要である。そして、新たな性能をもつ刃物工具の開発を助長することを主たる目的とする。

2　実験方法

2．1　供試材

ワイヤーカット放電加工に供したダイヤモンド焼結体工具（図１）は国内で唯一製造している住友電気工業㈱のダイヤモンドコンパックス（商品名）である。
焼結体工具は板厚1㎜の超硬材の表面に厚さ0.5㎜のダイヤモンド層が焼結されたものである。

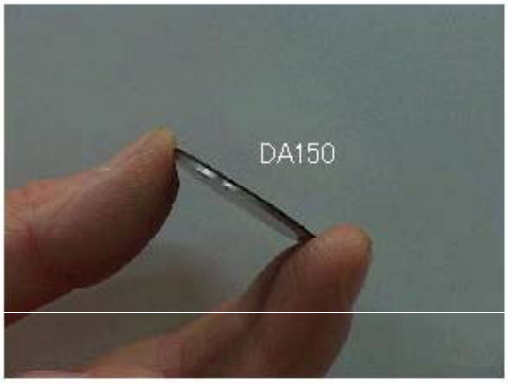


図１　ダイヤモンド焼結体工具

2．2　ワイヤーカット放電加工

使用したワイヤー放電加工機は三菱電機㈱製のＳＸ２０Ｐ機種である。図２はダイヤモンド焼結体工具の加工の模式図を示す。線径0.2㎜の黄銅ワイヤーでダイヤモンド焼結体工具を直線加工する方法を採用した。無負荷電圧、加工のピーク電流、平均加工電圧を加工条件の主要なパラメーターとして選択し、表１に示した加工条件にて加工実験を行った。表中の超硬3㎜の加工条件は超硬ムク材をテスト加工したときの推奨値を示している。

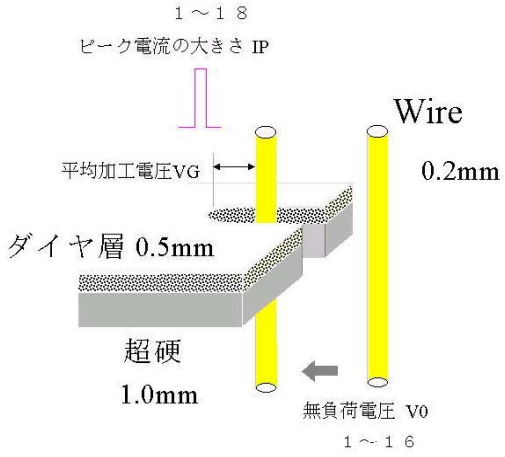


図２　ワイヤーカット放電加工の模式図

表１　加工条件表

	無負荷電圧	ピーク電流	電源モード（エネルギーの大きさ）	平均加工電圧
Test No	1~16 V0	1~18 IP	12, 11, 21 AE	1~150 VG
超硬3mm	3	5	11	46
コンパックス 1	6	6	12	50
2	6	6	12	55
3	6	6	12	60
4	10	6	12	55
5	16	6	12	55
6	3	6	12	55
7	6	3	12	55
8	6	4	12	55
9	6	5	12	55
17	6	6	12	55
16	6	7	12	55
10	6	8	12	55
11	6	10	12	55
12	6	12	12	55
13	6	14	12	55
14	6	16	12	55
15	6	18	12	55
18	16	14	12	55
19	10	14	12	55
20	4	14	12	55
21	16	10	12	55
22	10	10	12	55
23	4	10	12	55

2．3　加工速度の検出

刻々変化する加工状況の観察は図３で示したひずみゲージ式変位センサー、センサーインターフェース、パソコンの計測システムで行った。加工中のテーブルの変化は加工の良否を現すものであり、パソコンに入力された刻々のデータをグラフ化して加工状況を正確に把握した。

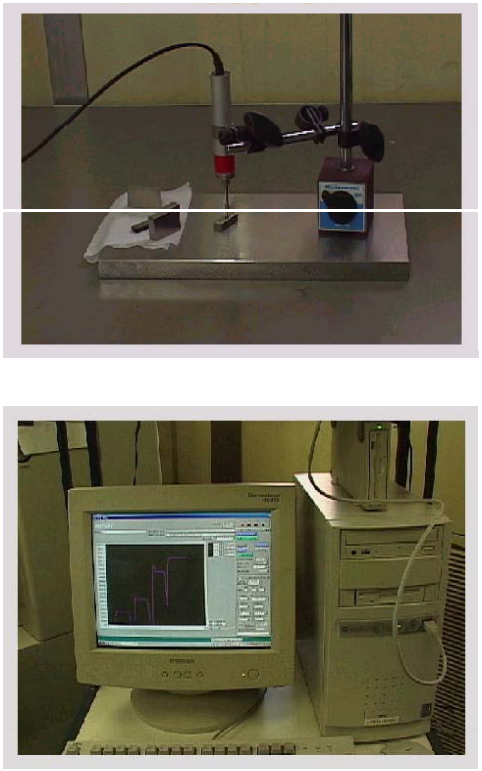


図３　計測システム

３　結果と考察

種々の加工条件でダイヤモンド焼結体工具を加工した結果を図４～７に示す。

図４はV06、IP6一定としたときの極間加工電圧(VG)の大きさと加工速度の変化を示す。被加工物とワイヤーの間の極間加工電圧を低く設定することで加工速度は上昇する。図５は無負荷電圧を一定(V06)にしたとき、ピーク電流値(IP)の大きさと加工速度の変化を示し、IP値が大きいほど加工速度は速くなる傾向を示している。図６はピーク電流値を(IP6)に設定したときの、無負荷電圧(V0)の大きさと加工速度の変化を示し、無負荷電圧が大きいほど、即ちエネルギーが大きいほど速く加工できることを示している。また、図７はピーク電流値が比較的高い条件下(IP10)に設定した場合を示すが、無負荷電圧が小さい方が加工速度は速くなる傾向を示す。このことから、ピーク電流値(IP)と電圧(Vo,VG)の大きさが複雑に関与し、加工スピードが変化するものと考えられる。

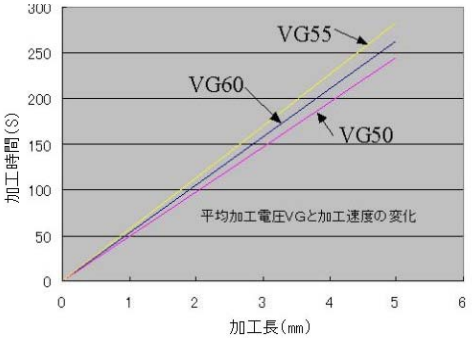


図４　平均加工電圧と加工速度

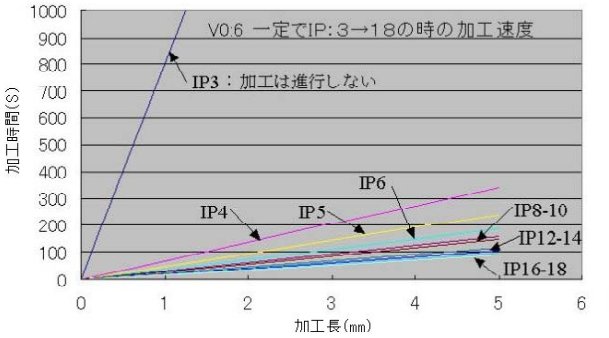


図５　V０６条件でのIP値と加工速度

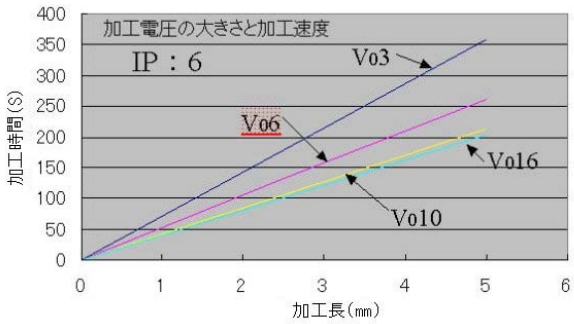


図６　IP６条件でのV0値と加工速度

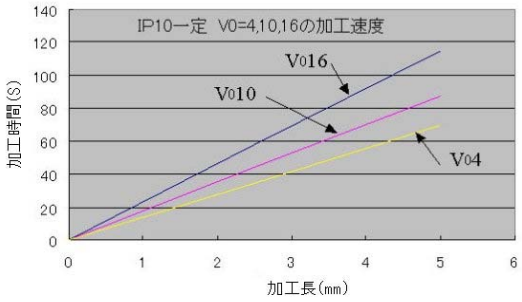


図７　IP10条件でのV0値と加工速度

４　結論

本加工実験では加工効率を高める観点から、加工条件と加工速度の関係を把握した。今後、ダイヤモンド層への影響も検討し、ダイヤモンド焼結体工具の適正な加工条件の把握につとめ、新規工具の開発に結びつけたい。

（文責　永本正義）

（校閲　西羅正芳）

「地域中小企業集積創造的発展支援事業（皮革素材・副産物の高機能・新機能性付与に関する研究）」

9 コラーゲンを基材とする新規再鞣剤の開発

岸部正行，安藤博美，中川和治，岸本　正，佐伯　靖，西森昭人，松本　誠，隅田　卓，奥村城次郎，角田和成

1　目　　的

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粗線維へのビニルモノマーによるグラフト共重合を適用することでコラーゲン線維を微粉砕する技術の開発を進めている[1)]。この重合工程から超微粒子コラーゲンが懸濁状態で得られた。メタクリル酸メチル(MMA)をモノマーとして得られた超微粒子コラーゲンは床革、銀付革の機械的性質を均質化、補強する作用及び鞣し革の腰・弾力性、銀面状態を改善する効果があることが認められた。

そこで、種々のモノマーを用いてグラフト共重合された枝ポリマーの極性（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、コラーゲンを基材する新規再鞣剤の開発を目的とした。

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（液中熱収縮温度；116℃、クロム含有量；5.3％）を用い、1.3㎜にシェービングし試料革とした。

2．2 供試再鞣剤の調製

供試再鞣剤として可溶化コラーゲンを幹としグラフト共重合によって導入されたポリマーを枝とするグラフト共重合体（懸濁液）を合成した。可溶化コラーゲンは粗コラーゲン線維（石灰漬床皮を水洗、脱灰、脱脂、風乾、粗砕して調製）をアルカリ・アミン溶液で処理して得られた。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、メタクリル酸グリシジル(GMA):8～17部、MMA：50～200部、GMA及びMMA以外のビニルモノマー：50～200部、重合開始剤（過硫酸アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム）：2部、水：5000部、重合時間：16～48時間、重合時間：25～30℃であった。重合に用いたモノマー、合成したグラフト共重合体とモノマー組成はそれぞれ表１、２に示すとおりである。

試料革は半裁革の主要部より25×25cm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：約3～6％　固形物換算)を等重量の水と共に30分処理し、重炭酸ナトリウム(重曹)を0.5～1.0％加え90分処理した。コントロール革は再鞣剤を使用しないで同様の方法で処理した。

水洗	300％	水(40℃)	10分間回転	
再鞣	100％	水(40℃)		
	重合液濃度	再鞣剤	30分回転	pH：3.5
	0.5％	重曹(1:10)	90分回転	pH：4.7
	～1.0％			pH：6.0
水洗	300％	水(40℃)		

馬掛け、ガラ干し乾燥、味入れ、バイブレーションステーキング、トグル張り乾燥

機械的特性についてはJIS K 6550に準じて厚さ、引張強さ、引裂強さ、切断時の伸び、JIS K 6548に準じて銀面割れ試験及びソフトネステスターによるソフト値を測定した。

再鞣革の官能評価は４名の製革技術者により柔軟性、腰・弾力性、ふくらみ、ぬめり感及び銀面の状態（しぼ、平滑性）について行った[2)]。

3　結果と考察

グラフト共重合体の重合率、グラフト率は、表２に示すようにコラーゲン線維に対するGMAによる前処理条件及びモノマー種、重合温度によって大きく変動した。事前に行ったグラフト共重合実験の結果から、親水性あるいは疎水性が高いモノマーについては単独ではグラフト共重合し難いことが分かった。そこで、種々のモノマーとMMAとの組合せによる共重合を検討した。その結果、MMAをモノマー組成比として30～50％とすることにより多様なグラフト共重合体を合成した。各種モノマーの水への溶解度、MMAとの共重合性、ガラス転移温度等を示す。

表１に示すように疎水性の高いスチレン(St)や親水性の高いアクリル酸2-ヒドロキシプロピル(HOP)などのモノマーとMMAとの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。再鞣工程の母液中の残存再鞣剤を定量した結果、試験した全グラフト共重合体の吸収率はおおむね90％以

表１　モノマー特性

水への溶解度		溶解性パラメータ	ガラス転移温度(℃)	モノマー反応性比 M１	M２
MMA	1.35	9.5	105	−−	−−
HOP	∞	9.0	76	0.67	1.06
HO	∞		55		
HOPA	∞		-7		
HOPA	∞		-15		
St	0.030	9.1	90	0.50	0.63
GMA			105		
VA	2.3	9.6	28〜31		
AN	7.3	12.5	85〜104	1.34	0.12
MN	2.57	10.7		0.68	0.65

15.7(セルロース)
12.6(ポリビニルアルコール)

表２ 再鞣剤の合成条件及びその性状

試料番号	モノマー組成（組成比）	固型分(%)	重合率(%)	ｸﾞﾗﾌﾄ率(%)
1	HOP /MMA/GMA (6/6/1)	4.3	48.4	100
2	HO /MMA/GMA (6/6/1)	4.2	47.6	95
3	HOPA/MMA/GMA (6/6/1)	4.0	43.6	86
4	HOA /MMA/GMA (6/6/1)	3.7	34.9	72
5	--- /MMA/GMA (-/12/1)	5.3	61.0	146
6	--- /MMA/GMA (-/7/6)	5.1	67.4	137
7	St /MMA/GMA (6/6/1)	5.8	87.6	169
8	HOPA/MMA/GMA (9/3/1)	4.8	65.2	123
9	HOPA/MMA/GMA (4/9/1)	4.3	47.2	100
１０	HOA /MMA/GMA (6/6/0.5)	2.6	10.3	20
１１	HO /MMA/GMA (6/6/0.5)	3.4	30.2	59
１２	HOP /MMA/GMA (6/6/0.5)	2.8	14.6	28
１３	HOPA/MMA/GMA (6/6/0.5)	2.9	18.0	35
１４	VA /MMA/GMA (6/6/0.5)	3.3	28.6	54
１５	AN /MMA/GMA (6/6/0.5)	3.1	36.8	42
１６	MN /MMA/GMA (6/6/0.5)	2.9	32.8	33

HO：メタクリル酸２－ヒドロキシエチル
HOA：アクリル酸２－ヒドロキシエチル
HOP：メタクリル酸２－ヒドロキシプロピル
HOPA：アクリル酸２－ヒドロキシプロピル
St：スチレン、VA：酢酸ビニル、AN：アクリロニトリル、MN：メタクリロニトリル

上であった。一般的に高分子系の再鞣剤の分子量が２万以上になると革には殆ど吸収されない。一方、合成したグラフト共重合体の分子量は30万から90万程度であると推定されるが、グラフト共重合体の革への高い浸透性は可溶化コラーゲンが基材であることに大きく関係しているものと思われる。

再鞣試験に用いたグラフト共重合体の懸濁液の固形分濃度及びグラフト率がモノマー種や重合条件によって異
なるため定量的な議論は困難であるが、全重合体を三つのグループに分けて再鞣革の官能評価を行った。第１グループ（重合体1,2,3,4,5)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グループ（重合体3,5,8,9,13)はグラフト鎖の極性と柔軟性が同時に変動する重合体群である。第３グループ（重合体5,7,14,15,16)は比較的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、平滑性は向上している。これは再鞣剤として幹に剛直な高分子であるコラーゲンが、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グループの再鞣剤による処理革の官能評価を行った結果、共重合に用いたモノマーとグラフト鎖のガラス転移温度と再鞣革の柔軟性及び腰・弾力性の変動する傾向は相関関係にあることが認められた。第２グループの再鞣革については再鞣剤８，９の柔軟性の及ぼす官能評価が当初予想したグラフト鎖の柔軟性からは逆の傾向を示した。合成した再鞣剤の柔軟性等の風合いに及ぼす効果は、グラフト鎖の柔軟性以外にも、グラフト鎖中の官能基とコラーゲン線維との水素結合等の相互作用も影響していることを示唆している。この現象は第３グループのニトリル基を含む再鞣剤による再鞣革の腰・弾力性に対する顕著な効果及び染色における濃厚染色の効果等にも認められた。

４　結　　論

１）MMAと疎水性モノマーあるいはMMAと親水性モノマーをグラフト共重合して得られた超微粒子コラーゲンはいずれもクロム鞣し革への浸透・拡散は良好であった。

２）合成した超微粒子コラーゲンは処理革の柔軟性を低下させるが、腰・弾力性、ふくらみ、銀面の状態を改善させる作用があることが分かった。

参 考 文 献

1)特開2002-030300.
2)官能検査ハンドブック,日科技連,(1987),p.374.

（文責　岸部正行）
（校閲　奥村城次郎）

10　超臨界水処理した皮革副産物の利用

原田　修，隅田　卓，奥村城次郎，角田 和成

1　目　　的

皮革副産物の亜・超臨界水処理により得られたコラーゲンペプチドの利用法について検討した。検討内容は、１．コラーゲンペプチド（PEP）界面活性剤、２．合成高分子との複合体、として利用することである。１．は、肌に優しいコラーゲンペプチドを界面活性剤の成分として用いることにより、化粧用石けん等への利用が見込まれる。２．は、生分解性高分子として機能するコラーゲンペプチドを合成高分子に組み込むことにより、合成高分子に生分解性機能を付与することができる。

2　実験方法

2.1　試料

牛皮コラーゲンパウダーに水を混ぜて 10wt%スラリーとし、これを超臨界水処理装置を用いて亜臨界水で連続的に加水分解して PEP を得た。なお、このときの系内の圧力は 22MPa である。

2.2　コラーゲンペプチド界面活性剤の調製

２つの PEP（分子量約 6000 －処理温度 315 ℃（PEP1)、および分子量約 2000 －処理温度 360 ℃(PEP2)）を原料として用いた。コラーゲンペプチド界面活性剤は、PEP とヤシ油脂肪酸クロライドを以下の反応式（Schotten-Baumann 法）から合成する。

（C11）COCl　＋ H_2N －(Peptide)　→ (C11)CONH（Peptide）

（主にラウリン酸）　　NaOH<30 ℃

2.3 コラーゲンペプチドと合成高分子との複合体の合成

使用したコラーゲンペプチドは PEP3（処理温度 230 ℃）、PEP4（処理温度 285 ℃）、および PEP1（処理温度 315 ℃）である。各 PEP をジメチルスルホキシドに溶解し、110 ℃に加熱して含有水分を蒸発させたものに、2-Methacryloyloxyethyl Isocyanate（MOI）を滴下して二重結合を導入した PEP（PEP-MOI）を合成した。

PEP-MOI の ^{1} H-NMR スペクトルを測定し、導入したビニル基と PEP 中のフェニルアラニン（Phe、コラーゲン由来）のピーク強度比によりビニル基を定量した。

PEP4-MOI、MMA および開始剤として 4,4’-azobis(4-cyanovaleric acid)(ACVA) を重合管に仕込み、凍結融解法で脱気後封管した。アンプルを加熱して共重合を行い、メタノール中に沈殿させろ過後真空乾燥し、乾燥重量より収量を求めた。

共重合体中の PEP-MOI の組成はケルダール法による窒素含量から求めた。

共重合体の FT-IR スペクトルは、KBr 法により分解能４ cm^{-1} で 250 回積算して測定した。

3　結果と考察

3.1　コラーゲンペプチド界面活性剤

PEP1　10g とヤシ油脂肪酸クロライド 2.5、5 および 10ml（それぞれ PEP1-Y2.5、PEP1-Y5、PEP1-Y10）、および PEP1 より分子量の小さい PEP2　10g とヤシ油脂肪酸クロライド 5ml（PEP2-Y5）を反応させて、コラーゲンペプチド界面活性剤を調製した。

PEP1-Y2.5、PEP1-Y5、PEP1-Y10、PEP2-Y5 および SDS の気泡力を表 1 に示す。いずれのコラーゲンペプチド界面活性剤も対照としての SDS に比べ気泡力が劣っていた。気泡力が PEP2-Y5 ＞ PEP1-Y5 であることから、低分子量の PEP のほうが気泡力が勝ると考えられる。

泡の持続性はコラーゲンペプチド界面活性剤が SDS に比べ優れていた。このことは、コラーゲンペプチドが泡を安定化させる作用があるためと考えられる。

表１　気泡力と泡の持続性

試　料	30 秒後の泡の体積(ml)	５分後の泡の体積(ml)
PEP1-Y2.5	175	150
PEP1-Y5	100	90
PEP1-Y10	100	95
PEP2-Y5	80	70
SDS	600	300

3.2 コラーゲンペプチドと合成高分子との複合体の合成

3.2.1　ビニル基の導入

図１に PEP4-MOI2.0（PEP4　10g に MOI2.0ml を反応させたもの、以下同様に表記）の ^{1} H-NMR スペクトルを示す。図１には 5.7、6.1ppm に CH_2=、８ ppm 付近

に Phe のシグナルが見られ、それぞれの積分比よりビニル基の導入量を算出し表２に示す。

いずれの PEP-MOI も MOI の添加量が増すとアミノ酸 1000 残基当たりの導入量は上昇した。1000 残基当たりの導入量は PEP3-MOI ＞ PEP4-MOI ＞ PEP1-MOI の傾向になっており、それぞれアミノ酸組成に大きな違いはないので、分子量の違いによる PEP の構造や溶液の粘度等が関与していると考えられる。また、一分子当たり（数平均）の導入量では、1000 残基当たりの導入量に分子量ほど大きな差はないので、導入量は必然的に分子量に大きく反比例する結果となった。

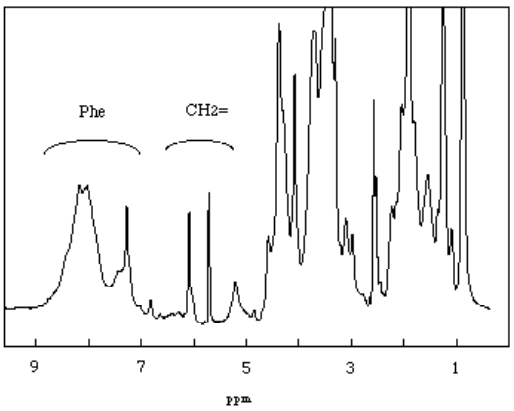


図１　PEP4-MOI2.0 の ^{1}H-NMR スペクトル

表２　二重結合の導入量

試料	MOI	導入された二重結合数（個）	
	(ml)	1000 残基中	1 分子中 *
PEP3-MOI-0.5	0.5	2.89	2.89-8.68
-MOI-1.0	1.0	3.74	3.74-11.21
-MOI-2.0	2.0	4.83	4.86-14.49
PEP4-MOI-0.5	0.5	2.50	0.30
-MOI-1.0	1.0	3.93	0.48
-MOI-2.0	2.0	4.76	0.58
PEP1-MOI-0.5	0.5	1.25	0.05
-MOI-1.0	1.0	2.26	0.08
-MOI-2.0	2.0	3.35	0.12

* 数平均分子量を基準

３．２．２ MMA との共重合

MMA と PEP-MOI を共重合させて得られた共重合体の FT-IR の結果を図２に示す。No.1 ～ No.4 はそれぞれ PEP4-MOI-2.0　0.5g に対して MMA を 0、0.05、0.2 および 1.0　ml 添加して得られた共重合体を示している。その結果、MMA の添加量が増えると 1735cm^{-1} 付近に MMA のエステルの吸収が増加しており、ケルダール法によるタンパク質含有量測定の結果と同じ傾向が見られる。これらの結果から PEP4-MOI2.0 は MMA と共重合することがわかった。

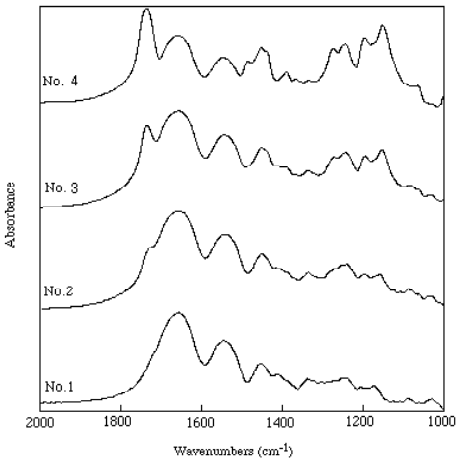


図２　MMA と PEP4-MOI の共重合物の FT-IR スペクトル

４　結　　論

１）コラーゲンペプチド界面活性剤の合成に関しては、PEP とヤシ油脂肪酸クロライドを反応させてコラーゲンペプチド界面活性剤を合成することができた。これらの気泡力は SDS には劣るが、泡の持続力は SDS より優れていた。また、分子量の小さい PEP で合成したコラーゲンペプチド界面活性剤のほうが気泡力に優れていた。気泡力、泡の持続力は PEP の分子量や反応させるヤシ油脂肪酸クロライドの添加量、および反応条件を検討することによりさらに向上させることが可能であると考えられ、化粧品用界面活性剤としての利用が期待できる。

２）合成高分子との複合体の合成に関しては、PEP に二重結合を導入することにより MMA とのラジカル共重合が可能であった。用途により適正なモノマーを選択して共重合することにより複合体を合成すれば利用用途が広がり、PEP を生分解性工業用材料として大量に使用することが可能であると考えられる。

（文責　原田　修）
（校閲　奥村城次郎）

11　複合素材の染色技術に関する研究

礒野禎三，杉本　太，長谷川勝，小紫和彦，仙崎俊明，山口幸一

1　目　　的

播州織産地は、綿を中心とする短繊維を糸の状態で染色し、様々な色彩の糸を組み合わせて製織した先染織物の製造を行っているが、中国を中心としたアジア諸国の追い上げにより、厳しい状況におかれている。そこで、これまで実施されていなかった複合撚糸（長繊維と短繊維，短繊維と異種短繊維の糸の複合化したもの）などの糸素材加工技術を検討し、得られた新たな糸素材を用いて，新しい織物開発を行うことにより、新規な需要と産地主導の企画商品の開発を推進すると共に、諸外国の追随を許さない生産技術を確立するために、平成１１年度から研究を継続している。これまでに種々の繊維素材の調査及び糸のアレンジ技術について検討し、製織に適合した２あるいは３種類の素材を複合した糸の製造技術や製織技術を確立した[1, 2]。本年度は複合化した繊維の染色技術を確立することを目的とした。

このような複合素材のうち異種の繊維を混用した混用繊維材料の染色は、染料と繊維の組合せにより温度、pH等の染色条件や染着性が異なるため困難である。２種類の繊維を混用した混用繊維材料、例えばポリエステル／綿やアクリル／綿の組合せについては古くから解決されている。しかし、３種類の繊維の組合せについての染色技術はいまだ確立されていない。複合素材を活かした新しい織物を開発するため、３種繊維の３浴染色と１浴染色について検討した。

2　実験方法

2．1　綿／アクリル／ポリエステルの３浴染色

綿糸(100%)、ポリエステル／綿混紡糸(65%/35%)及びアクリル／綿混紡糸(70%/30%)を用いた織物を製織し、分散染料によるポリエステルの染色→カチオン染料によるアクリルの染色→還元洗浄→反応染料による綿の染色を順次繊維と染料部属の組合せ毎に標準の条件で行った。

2．2　綿／ナイロン／ポリエステルの１浴染色

分散染料によるポリエステルの染色／酸性染料によるナイロンの染色／反応染料による綿の染色を同時に行った。

3　結果と考察

3．1　主要な繊維の種類と染料部属の関係

表１に主要な繊維の種類と染料部属の関係を示す[3]。綿(セルロース)と反応染料の組合せを中心に３者混で異

表１　主要な繊維の種類と染料部属の関係

繊維	染料部属							
	反応	直接	建染	硫化	分散	カチオン	酸性	含金
ｾﾙﾛｰｽ	染着	染着	染着	染着	汚染(小)	汚染(小)	汚染(小)	汚染(小)
ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ	汚染(小)	汚染(小)	汚染	汚染	染着	汚染(小)	汚染(小)	汚染(小)
CDP	汚染(小)	汚染(小)	汚染	汚染	染着	染着	汚染(小)	汚染(小)
ﾄﾘｱｾﾃｰﾄ	汚染(小)	汚染(小)	汚染	汚染	染着	汚染	汚染(小)	汚染
ｱｾﾃｰﾄ	汚染(小)	汚染	汚染(大)	汚染(大)	染着	汚染(大)	汚染	汚染
ナイロン	染着	染着	染着	汚染(大)	染着	汚染(小)	染着	染着
アクリル	汚染(小)	汚染(小)	汚染	汚染	染着(淡色)	染着	汚染	汚染(大)
ウレタン	染着	染着	適用不可	適用不可	染着	汚染	染着	染着
羊毛	染着	染着	適用不可	適用不可	汚染(大)	汚染(大)	染着	染着
絹	染着	染着	適用不可	適用不可	汚染(大)	染着(一部)	染着	染着

表２　１浴染色法の染着濃度*

染料	綿	ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ	ナイロン
中温型反応染料			
YELLOW	8		9
RED	8		11
BLUE	12		5
分散染料			
YELLOW		54	32
RED		67	36
BLUE		47	21
酸性染料			
YELLOW			90
RED			68
BLUE			71

*(標準の染色法を１００としている)

表３　中性固着型反応染料を用いた
1浴染色法の染着濃度*

染料	綿	ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ	ナイロン
中性固着型反応染料			
YELLOW	61		0
RED	67		6
BLUE	80		6
分散染料			
YELLOW		51	30
RED		56	31
BLUE		44	22
酸性染料			
YELLOW			87
RED			62
BLUE			71

*(標準の染色法を１００としている)

色染が可能な繊維の種類と染料部属の組合せについて検討した結果、綿／アクリル／ポリエステルの３浴染色と綿／ナイロン／ポリエステルの１浴染色について検討を行うこととした。

３．２　綿／アクリル／ポリエステルの３浴染色

この組合せでは、分散染料のアクリル繊維への染着の影響と各素材の熱的特性の差が問題となるが、黄色の分散染料とオレンジ又は赤のカチオン染料のような組合せを行うことにより、分散染料のアクリル繊維への染着の影響を回避することができた。また、各素材の熱的特性の差の影響は染色中に見られたが、染色後適切なヒートセットを行うことにより実用上問題の無い織物が得られた。

３．３　綿／ナイロン／ポリエステルの１浴染色

３浴染色では作業が煩雑でかつ長時間かかるため、１浴染色の可能性を検討した。分散染料／カチオン染料／反応染料の組合せでは、イオン性が異なるため１浴染色は非常に困難である。

そこで、分散染料によるポリエステルの染色／酸性染料によるナイロンの染色／反応染料による綿の染色を１浴で行う方法について検討した。染料と素材の組合せ毎に最適な染色条件が異なるが、必要性の高い条件を検討し、pH:中性、温度:130℃、中性塩:多量、分散剤:耐塩性のものを使用の条件で染色実験を行った。結果を表２に示すが、反応染料は綿への染着が非常に悪くナイロンにも綿と同等の染着を示しており、この組合せは不適当であると考えられた。

このため、反応染料について調査を行い、中性固着型の反応染料について染色実験を行った。表３に示すように、良好な染色性を示し、ナイロンへの染着はほとんど起こらなかった。

４　結　　論

複合素材織物の多色染色技術について検討を行った結果、次のことが明らかとなった。

（１）綿／アクリル／ポリエステルの３者混用織物を３色に染め分けた織物を試作した。

（２）綿／ナイロン／ポリエステルの１浴多色染色技術を中性固着型の反応染料を用いることにより、可能性を見出した。

参 考 文 献

1)佐伯光哉，竹内茂樹，藤田浩行，平瀬龍二，古谷　稔，礒野禎三，杉本　太，小紫和彦，仙崎俊明，山口幸一，兵庫県立工業技術センター繊維工業指導所研究報告(平成12年度)，**32**,1(2000).

2)古谷　稔，佐伯光哉，竹内茂樹，藤田浩行，瀬川芳孝，小紫和彦，仙崎俊明，山口幸一，兵庫県立工業技術センター研究報告書(平成13年度)，**10**,20(2001).

3)住友化学工業(株)，「混用品の染色(吸尽染色法)」.

(文責　礒野禎三)

(校閲　山口幸一)

「地域中小企業集積創造的発展支援事業」

12　新原料による建設用粘土製品の開発

河合　進，石原嗣生，吉岡秀樹，山下　満，松井　博，石間健市，泉　宏和，元山宗之

1　目　　的

淡路粘土瓦業界では、長引く景気の低迷に加え、阪神・淡路大震災によるダメージにより、需要の低迷が続いている。そこで、淡路瓦の品質向上等による産地競争力の強化を目的に、当該業界は新原料開発、原土処理工場建設、新製品開発などを目指している。その中でも、新原料による粘土瓦ならびに建設用粘土製品の開発が重要課題であり、そのための研究開発支援が必要である。本研究では、淡路島内の未利用資源である硬質粘土、礫層粘土を現用の粘土瓦原料に配合し、押出成形による平板壁材及び鋳込み成形による園芸資材用原料としての特性について検討を行った。

2　実験方法と結果

2.1　使用原料

硬質粘土は津名郡五色町広石、礫層粘土は三原郡西淡町松帆の各露頭から採取し、現用粘土である赤粘土及び青粘土は三原郡西淡町慶野産を用いた。使用した粘土の外観、可塑性及び分散性を表１に示す。

表１　採取粘土の外観、可塑性及び分散性

使用粘土	外観	可塑性	分散性(水)
赤粘土	茶褐色	◎	◎
青粘土	青灰色	◎	◎
硬質粘土	青灰色	◎	△
礫層粘土	黄褐色	×	◎

◎：良好　△：やや不良　×：不良

硬質粘土鉱物組成は、石英、長石、雲母、緑泥石、スメクタイト、角閃石からなり、現在使用している赤粘土、青粘土と同様であった。一方、礫層粘土の粘土鉱物は、赤粘土・青粘土と異なり、カオリナイト系である（図１）。

2.2　粒度分布

硬質粘土及び赤粘土、青粘土は乾燥後、0.5mm 以下に粉砕した。また、礫層粘土については 20mm ふるい通過分を縦型ミルにより 0.5mm 以下粉砕したものを用いた。各粘土の粒度分布を表２に示す。

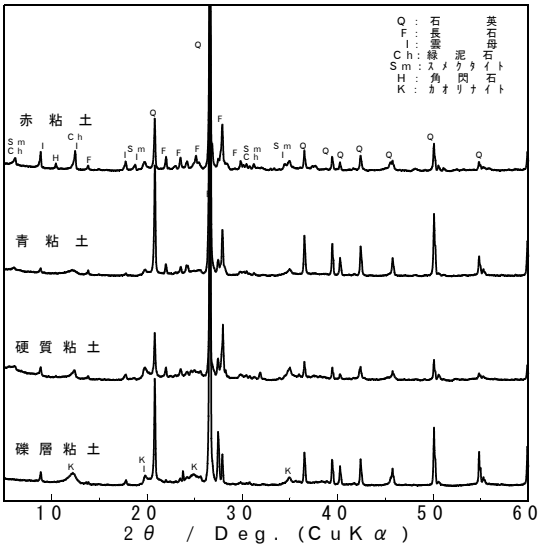


図１　原料粘土のＸ線回折図形

表２　粒度分布

粒径(mm)	赤粘土	青粘土	硬質粘土	礫層粘土
1000 <	0.1	0.1	0.1	0.0
1000-500	1.3	0.2	0.1	0.1
500-250	3.1	0.3	0.2	14.8
250-75	18.2	4.4	8.2	25.3
75-44	12.7	10.7	14.8	20.5
44 >	64.6	79.9	76.6	39.3

2.3　押出成形・焼成試験

硬質粘土及び礫層粘土は、表３に示した割合で配合・混練して 450 × 450 × 20mm に押出成型した。焼成は、乾燥体を 70 × 100 × 20mm に大きさに切り出し、1020 ～ 1060 ℃で焼成して収縮率、吸水率を測定した。

表３　配合表

	赤粘土	青粘土	硬質粘土	礫層粘土
A	35	25	10	30
B	30	20	20	30
C	25	15	30	30

表４に乾燥体及び焼成体の物性を示したが、新配合粘土の吸水率を 10 %以下とするためには 1040 ～ 1060 ℃での焼成が必要であった。

表４　乾燥体及び焼成体の物性

物性＼記号			A	B	C
成形水分(%)			16.8	17.0	17.7
乾燥収縮率(%)			5.35	5.45	5.80
乾燥体	収縮率(%)	1020 ℃	1.85	1.00	1.35
		1040 ℃	2.35	2.05	2.20
		1060 ℃	4.05	4.15	3.95
	吸水率(%)	1020 ℃	12.1	14.2	14.5
		1040 ℃	9.82	10.5	10.6
		1060 ℃	6.40	7.22	7.28

現在、未利用である硬質粘土や廃棄されている砂礫層粘土が壁材、床材等の押出成形用原料として使用可能でそれぞれ 10 ～ 30 %配合できることが明らかになり、微粉砕されたことによる素地表面の平滑性改善及び焼成温度の上昇による吸水率低下に効果的であることが見いだされた。また、図２に示すような押出成形－ローラーハースキルンによる焼成試験の結果、予測された予熱割れ、冷め割れ等の欠陥発生もなく、５時間の迅速焼成が可能であることが明らかになった。

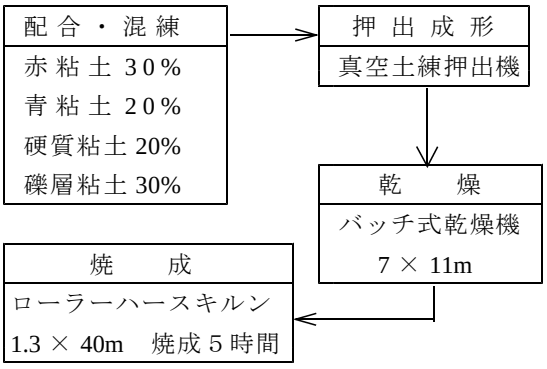


図２　押出成型平板材製造工程

２.４　鋳込み成形試験

鋳込み成形試験は、図３の工程における要素技術のうち、粒度組成、解膠剤、泥漿濃度について検討した。

原料は、赤 粘 土 30%、青 粘 土 20%、硬質粘土 20%、礫層粘土 30%に配合した。この配合物の粒度組成は、表２に示したように１ mm 以下であり、粗粒子分が多く泥漿としての安定性は不十分であった。

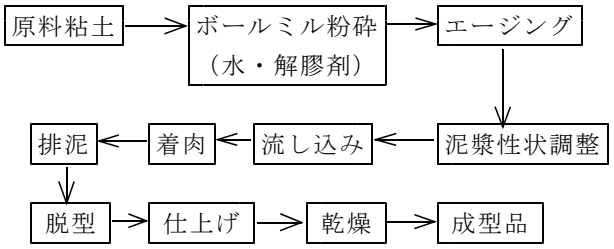


図３　鋳込み成形工程

ボールミルで粉砕処理し、細大粒径を0.15㎜以下にすることによって泥漿としての安定性が向上するとともに流動性も改善された。また、泥漿特性の改善には、解膠剤も大きな影響を与えることから水ガラスの添加効果について検討した結果、0.1%の添加が最適であり、着肉量、充填率等の向上が認められた。泥漿濃度としては、固形分60～75%の範囲で変化させて流動性、着肉量、充填率を検討した結果、65%固形分の泥漿が最適であった。次に、上記泥漿でテストピースを作製し、焼成試験、物性試験を行った。図４に焼成温度と収縮率、吸水率の関係を示したが、1000℃の焼成で吸水率が10%まで低下し、焼結性に優れたものであった。

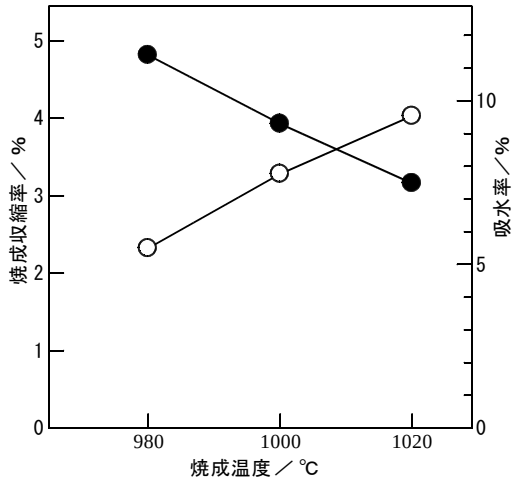


図４　鋳込み成形素地焼成体の物性

３　結　　論

押出成形による平板壁材は、可塑性の高い硬質粘土の添加により成形性が改善され、短時間焼成も可能になった。また、鋳込み法による成形は、原料粘土の最大粒径を 0.15mm 以下にすることによって可能になり、1000 ℃の焼成で吸水率 10%の焼結体が得られ、園芸用原料としても適していることが明らかになった。

（文責　河合　進）（校閲　元山宗之）

「技術改善研究事業」

13　めっき技術の高機能化と新分野への応用に関する研究

園田　司，後藤浩二，山岸憲史，柴原正文，西羅正芳，吉岡秀樹，山中啓市

1　目　　的

ノートパソコン、携帯電話などの携帯電子機器の普及に伴い、機器をより軽量化するために、小型で高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が広く利用されてきたが､電子機器の軽量・薄型・高機能化のニーズに対し、リチウム二次電池の低コスト化、高エネルギー密度化が要求されている。

現在、リチウム二次電池用負極としては、炭素負極が実用化されているが、製造工程が複雑で理論容量が低い短所を有する。一方、高容量負極として、炭素の約2.7倍の理論容量を有する金属スズ粉末を用いた負極の研究も報告されているが、金属粉末による負極の作製では、炭素負極と同様に導電材およびバインダーとの混合が必要である。また、金属スズ粉末だけを使用しても優れたサイクル特性は得られていない。

これまで、電気スズめっき法により、導電材およびバインダーが不要で銅集電体上に直接、密着性に優れたリチウム二次電池用負極が低コストで製造可能であることを明らかにした[1),2)]。本研究では、電気めっき法により作製したスズおよびスズ合金めっき皮膜の充放電サイクル特性について、スズめっきと比較・検討し、合金元素添加の影響を調べた。

2　実験方法

2．1 試料作製

スズ、スズーコバルト合金、スズー鉄合金めっき負極は、直径14mmφの銅板に1～5μmの厚さの皮膜を電析させて作製した。スズーコバルト合金めっき皮膜中のコバルト含有量およびスズー鉄合金めっき皮膜中の鉄含有量は、エネルギー分散型Ｘ線分析装置により分析した。

2．2 電解液

リチウム電池電解液として、リチウム塩濃度１Ｍのキシダ化学㈱製$LiPF_6$/EC+DEC(1:1)、$LiBF_4$/EC+DEC(1:1)、$LiCF_3SO_3$/EC+DEC(1:1)などを使用した。

2．3 充放電試験

充放電特性は、ドライルーム中で対極にリチウム箔を用い、セパレーターを介してスズめっき、スズーコバルト合金めっき、スズー鉄合金めっきを配置し、CR2032型コイン電池を作製後、0～1V vs. Li / Li^+の電位範囲で充放電試験を行った。

3　結果と考察

3．1 スズめっき負極

図１に、電解液として$LiBF_4$/EC+DEC、作用極に１μmのスズめっきを行った銅板、対極にリチウム金属を使用した場合の初期充放電曲線を示す。比較として、炭素負極の結果も示す。充電容量630mAh/g、放電容量507mAh/gであり、初期効率は80.4%であった。充電時、0.7Vおよび0.4V付近で電位に変化が現れたが、これらはリチウムースズ金属間化合物の形成に起因すると考えられる。

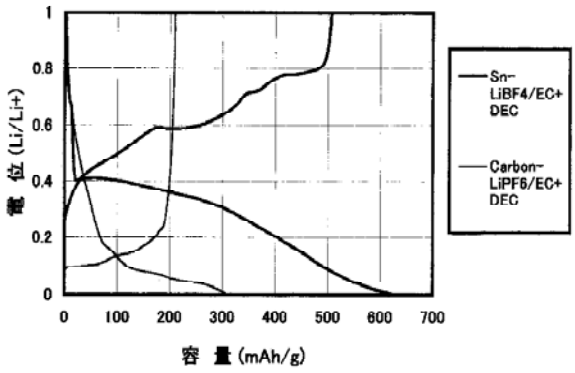


図１．初回充放電曲線

一方、放電時には、0.8Vまで緩やかに上昇し、0.8V付近では急激に電位が上昇した。また、炭素負極では、充電容量308mAh/g、放電容量209mAh/g、初期効率67.9%であった。

図２に、作用極に１μmのスズめっきを行った銅板、対極にリチウム金属を使用した場合の放電容量に及ぼす支持塩、電流密度およびサイクル数の影響を示す。何れの電解液においても、5～10サイクル付近で最大値を示した後、サイクル数の増大に伴い、放電容量は低下する傾向を示したが、50サイクル後においても約300mAh/gの

容量が得られた。

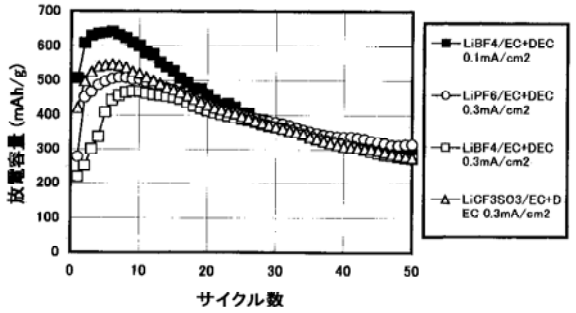


図２．充放電サイクル特性に及ぼす電解液の影響

３．２ スズーコバルト合金めっき負極

図３に、$LiBF_4$/EC+DEC電解液中でのスズーコバルト合金めっき負極の充放電サイクル特性を示す。スズめっき負極では、初期の放電容量は低く、10サイクル付近で最大値を示した後低下した。一方、スズーコバルト合金めっきでは、50サイクル後においても約380mAh/gの放電容量が得られ、充放電特性が改善された。

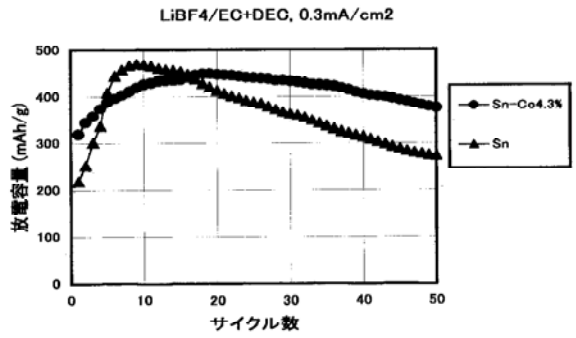


図３．充放電サイクル特性

３．３ スズー鉄合金めっき負極

図４に、$LiPF_6$/EC+DEC電解液中でのスズー鉄合金めっき負極の充放電サイクル特性を示す。スズめっき負極では、初期の放電容量は低く、10サイクル付近で最大値を示した後低下した。一方、スズー鉄合金めっきでは、50サイクル後に約450mAh/gの放電容量が得られ、スズーコバルト合金めっき皮膜よりも充放電特性が改善された。

図５に、スズー鉄合金めっき負極の充放電サイクル効率を示す。スズめっき皮膜では、２サイクル以降、93%以上の効率を示した。一方、スズー鉄11%合金めっき皮膜では、２サイクル以降、95%以上の効率を示した。

以上の結果から、スズー鉄合金およびスズーコバルト合金めっき皮膜では、スズめっきに比べ、リチウムースズ金属間化合物粒子の導電性が改善されるため、充放電サイクル特性が改善されたものと考えられる。

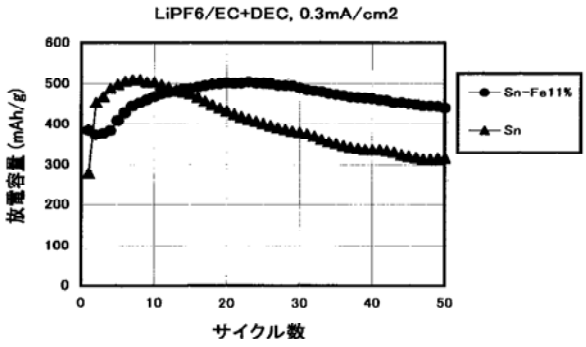


図４．充放電サイクル特性

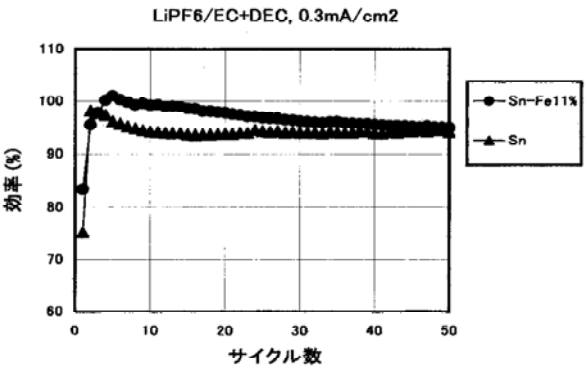


図５．充放電サイクル効率

４ 結　論

電気めっき法により、スズおよびスズ合金めっき皮膜の充放電特性を調べた結果、スズーコバルト合金めっきおよびスズー鉄合金めっき膜が優れた充放電サイクル特性を示すことがわかった。リチウム二次電池用負極としてスズ合金めっき皮膜が適用できることから、めっき業界がリチウム二次電池産業に進出することが可能となり、新分野の開拓および新規産業の創出につながる。

参 考 文 献

1)園田、藤枝、鹿野、境；表面技術第99回講演大会要旨集、p114(1999)
2)園田、藤枝、鹿野，境；特願平11-238147

謝 辞

本研究は、独立行政法人産業技術総合研究所との共同研究により実施したものであり、関係各位に厚くお礼申し上げます。

（文責　園田　司）
（校閲　西羅正芳）

14　通気性金型材の開発

高橋輝男，兼吉高宏，柏井茂雄，山下満，山田和俊，河合進，元山宗之

1　目　　的

通気性金属材料はプラスチックの射出成形用金型材、ガスストレーナー、消音材料、気体発泡用材料など広い産業分野で使用されている[1)]。しかしながらこれらの通気性金属材料の製法は、焼結温度が高かったり、粉末の固化成形に高圧が必要であるなど、製造上の技術的困難を伴っている。これらの欠点を改善するために、本研究では低温での処理を開発の基本的考え方とした。マトリックス材料として鉄粉を使用し、より低温で焼結を促進する方法として、液相焼結を考えた。すなわち、低融点金属の酸化物を水素還元することにより生成する液体金属による液相焼結（Oxide Reduction Liquid Sintering）を行うことによって焼結時間の短縮をはかり、より低温で焼結体を作製することを試みた。本合金系では図１[2)]に示すように金属間化合物 FeSn の融点は 1130 ℃であり、高融点物質の生成が期待される。

2　実験方法

実験の流れを図２に示す。マトリックスとして平均粒径 150 μ m の鉄粉を、また低融点金属の酸化物として酸化スズを選択した。なおスズの融点は 232 ℃である。

本実験では、酸化スズが還元された時に鉄粉表面に 10 μ m のスズ層が生成するように配合した。これらの粉末を乳鉢で混合し、圧粉成形後、水素気流中で 400 ～ 700 ℃で１時間加熱した。得られた焼結体はエネルギー分散型Ｘ線分析器付き走査電子顕微鏡（SEM-EDX）およびＸ線回折で焼結体の構造を調べ、また通気性試験も行った。

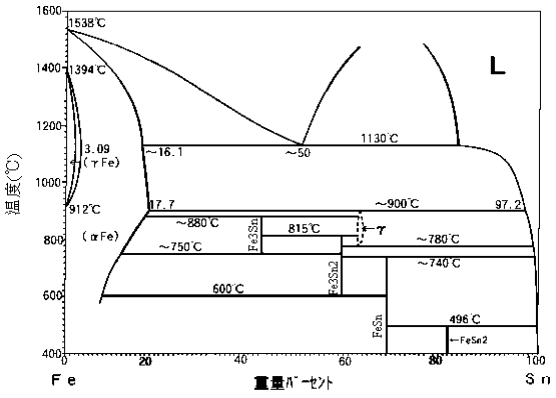


図１　Fe-Sn 系状態図[2)]

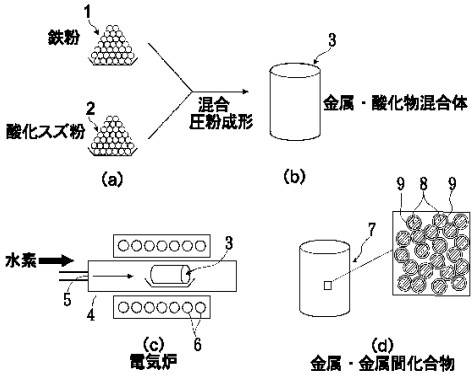


図２　実験の流れ

1.鉄粉　2.酸化スズ粉　3.ｸﾞﾘｰﾝ成形体　4.石英管　5.水素
6.ﾋｰﾀｰ　7.焼結体　8.鉄　9.Fe-Sn 系金属間化合物

3　結果および考察

図 3(a)および(b)は、500 および 600 ℃で１時間還元処理した焼結体から得られたＸ線回折図形を示す。500 ℃では FeSn および $FeSn_2$ 金属間化合物に加えて金属スズおよび未還元の SnO_2 も認められ、まだ還元反応は完了していなかった。一方 600 ℃では、完全に還元は終了し金属間化合物 FeSn のみが認められた。水素還元の結果、600 ℃という低温処理で焼結体が得られることが明らかになった。

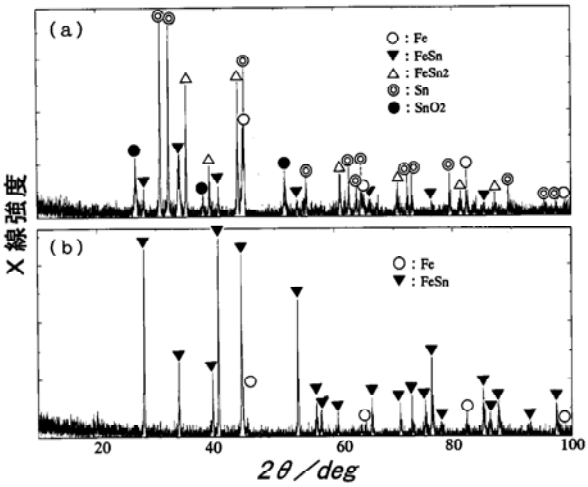


図３　500(a)および 600 ℃(b)で１時間水素還元処理した焼結体から得られたＸ線回折図形

図 4 は、得られた焼結体の表面 SEM 像を示す。図中に矢印で示すように多数の通気性の気孔が存在していることが明らかである。図５は焼結体の断面の SEM 像および EDX による Fe および Sn の分布を示す。図中の SnL X線像に示されているように、液相焼結を行うと液体金属スズの毛管現象により Sn は鉄粉の表面全体に均一に分布してることが明らかになった。生成するスズ金属間化合物の融点は、純スズの融点と比較して、FeSn は 1130 ℃と非常に高く、得られる焼結体は高温で使用可能であると考えられる。

通気性に関しては図６に示すように試験片を水中に沈め、エアーポンプで下方から空気を導入する方法で行った。その結果、十分な気泡が認められ、通気性が確認された。

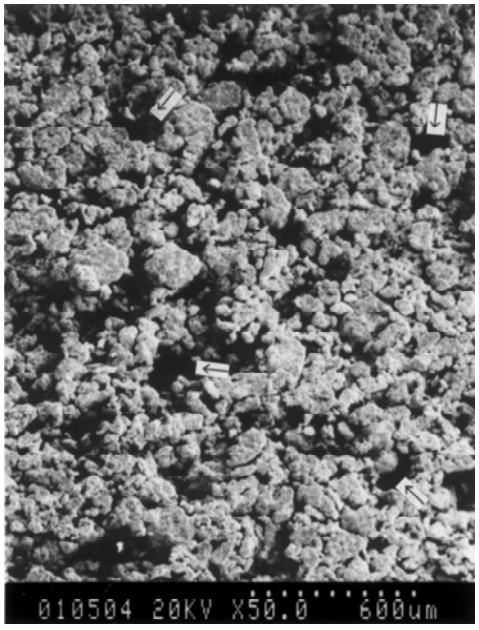


図 4　600 ℃で液相焼結した焼結体の SEM 像

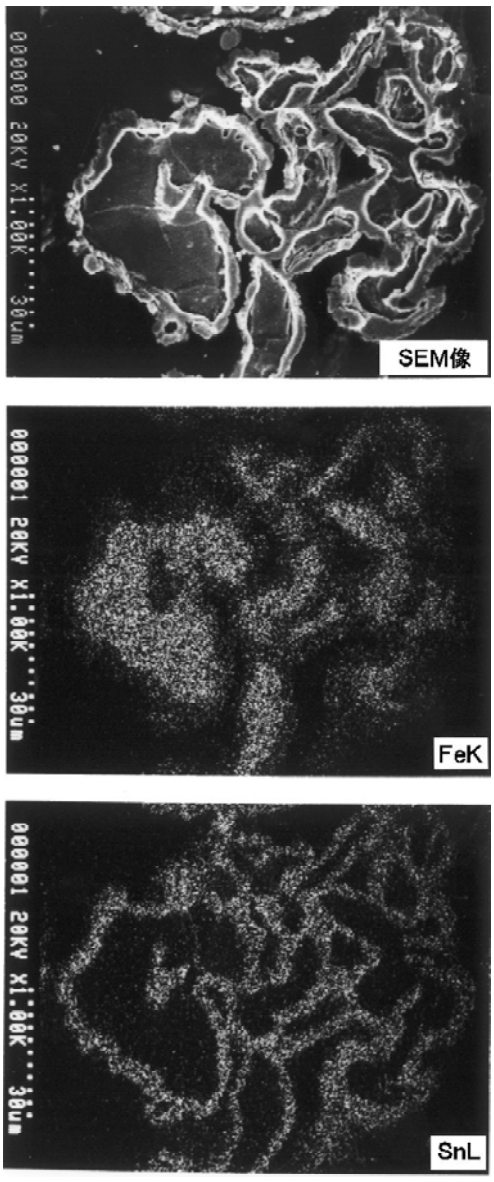


図５　600 ℃で液相焼結した焼結体断面の SEM 像、FeK および SnL X線像

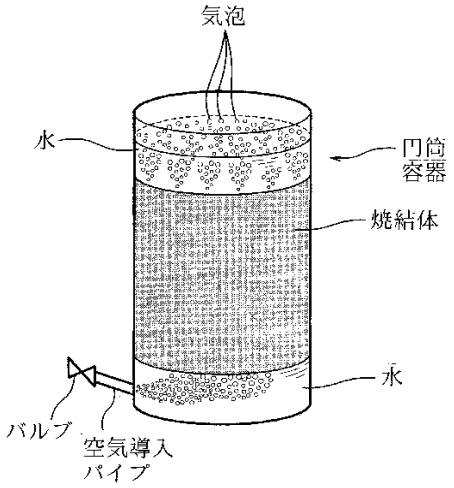


図 6　通気性試験の模式図

4　結　　論

マトリックスとして平均粒径 150 μ m の鉄粉を、また低融点金属の酸化物として酸化スズを選択し､水素還元処理を行った。その結果 600 ℃という低温度での還元処理により、成形体が得られた。その成形体は多数の連結した微小な空孔が存在しており、その結果通気性金型材が得られることが明らかになった。

参 考 文 献

(1) 佐藤孝征, 多孔質体の性質とその応用技術, 竹内雍監修, ﾌｼﾞﾃｸﾉｼｽﾃﾑ, (2001), p.816.

(2) Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, (1986), vol.2,p.1107.

（文責　高橋輝男）

（校閲　元山宗之）

「技術改善研究事業」

15　遠隔操作型ロボットハンド用高機能感覚センサの開発

中本裕之，瀧澤由佳子，才木常正，三浦久典，北川洋一，平田一郎，阿部　剛，長谷朝博，三宅輝明

1　目　　的

従来、工場の生産ラインでは産業用ロボットが活躍してきた。これらは繰り返し制御されることが多く、通常外界の情報を得るためのセンサは備えていない。しかし昨今発表されている人間型ロボットやペットロボット等は、繰り返し制御ではなく自律制御で作業を行うため、多くのセンサを必要とする。特に触覚情報を得るためのセンサは人間とのインタラクションには必要不可欠であり、産業用ロボットが応用の範囲を広げるためにも望まれている。[1)2)]

そこで、我々はロボットハンドの触覚となる分布型圧力センサの開発に取り組んでいる。このセンサに必要な機能として、まず圧力分布が計測できることとする。また、食品などの柔軟物を包み込むように人間の皮膚と同じく表面が柔軟であることとした。本稿ではまず開発したセンサについて述べる。また、センサを適用したロボットハンドによる把持実験について述べる。さらに、計測した圧力分布から把持対象を判別する実験と結果についても述べる。

2　実験方法

2．1　表面が柔軟な分布型圧力センサ

開発したセンサの構成図を図１に示す。このセンサは4層構造となっており、表面からシリコンスポンジ、ストライプ電極、感圧導電性ゴム、ストライプ電極である。センサの大きさは縦横が100[mm]で厚みが約6[mm]である。第1層のシリコンスポンジは、縦横が100[mm]厚みが5[mm]であり、50%圧縮荷重が0.07[MPa]である。ストライプ電極は64本の電極が1.5[mm]ピッチで並ぶ。第2層と第4層の電極は直交する位置関係で第3層の感圧導電性ゴムを挟み込む。感圧導電性ゴムは圧力を受けて薄くなると抵抗値が小さくなる性質がある。したがって、直交する電極の交点が感圧導電性ゴムの抵抗値すわなち圧力値の計測点となり、総計測点数は4096点となる。

このセンサに適用している柔軟なシリコンスポンジは計測対象の形状に沿って変形する。変形したシリコンスポンジはその変形形状に応じた圧力分布を下面に出力する。そして、第2層から第4層が変形したシリコンスポンジの下面が出力する圧力分布を計測する。したがって、このセンサで計測した圧力分布は計測対象の形状の情報も含んでおり、逆に圧力分布を解析することでセンサに接触している対象の形状を判別できる。

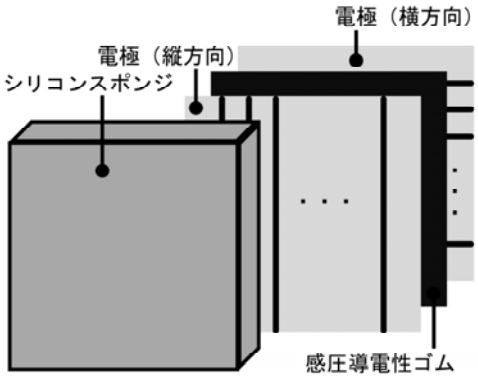


図１　表面が柔軟な分布型圧力センサ

2．2　ロボットハンドとセンサ制御回路

開発したセンサを適用したロボットハンドを図２に示す。このハンドは２指であり各指の内側にセンサを持つ。

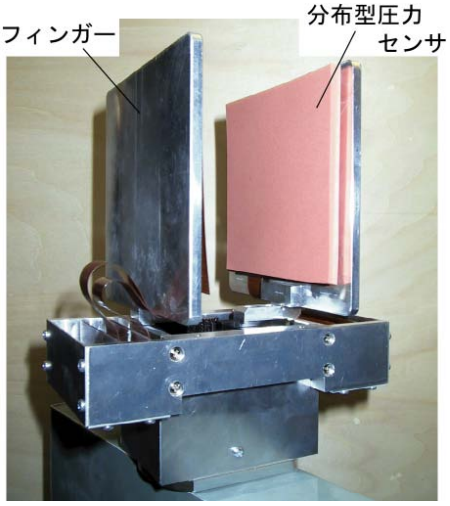


図２　開発したセンサを適用したロボットハンド

また、センサを駆動するための制御回路も開発した。この制御回路は2本の電極間に5[V]の電圧を掛け、感圧導電性ゴムを通じて流れる電流を電圧値に変換する。得られた電圧値はA/D変換ボードを介してPCに取り込まれ

る。PCではまず電圧値から計測点の抵抗値を求め、次に感圧導電性ゴムの圧力ー抵抗特性に沿って計測点に加えられた圧力値を求める。また、PCは制御回路に対してデジタルIOボードを介して計測点を指示でき、すべての計測点を計測するのに約1秒の時間を要する。

２．３　実験方法

開発した分布型圧力センサによって計測される圧力分布が計測対象に応じてどのような変化が得られるか見るために次のような実験を行った。断面が直径10[mm]、20[mm]、30[mm]である3種類の丸棒と一辺の長さが10[mm]、20[mm]、30[mm]の正方形である3種類のアクリルの角棒を長さ200[mm]にしてテストピースとした。それらを図２で示したロボットハンドに把持させ、圧力分布を計測した。また、それぞれ10回ずつの計測を行い、圧力値が計測できた総計測点数nと圧力値の合計sを計測点数nで割った平均圧力値pを算出した。

３　結果と考察

断面が直径20[mm]の円である丸棒を把持させ計測したときの圧力分布を表示している様子を図３に示す。図３の分布では色の濃い部分が圧力値が高く、色の白い部分は圧力値を計測していない部分である。断面が円の棒材を計測しているため、分布の中央が圧力値が高く周囲に向かって徐々に小さくなる分布となっている。もし表面が柔軟でなければ、棒材の一部だけがセンサに接触しそこに大きな圧力値を計測するのみとなる。特に丸棒では、圧力値の大きい細い線状の分布が得られるだけで、図３のような分布は得られない。ただし、センサの端が接着剤でわずかに盛り上がっているので、そのセンサの端と丸棒の端がセンサに対して他の部分より強く接触している。したがって、それぞれの分布の中心の圧力値が小さくなっている。各テストピースにおける総計測点数nと平均圧力値pを表１に示す。横は丸棒と角棒の断面のそれぞれ直径と一辺の長さである。

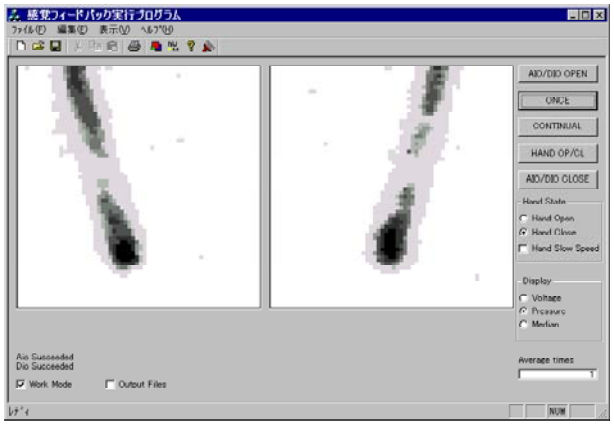


図３　断面が直径20[mm]の円である棒材を把持させ計測したときの左右のフィンガーの圧力分布表示画面

表1では、丸棒の径が大きくなるにつれて平均圧力値が約0.2づつ小さくなっている。総計測点数も約20づつ大きくなっており、丸棒の径が大きくなり接触面積が増えることで圧力が分散されていることがわかる。また、角

表１　各テストピースの総計測点数と平均圧力値

直径／一辺	丸棒 10[mm]	20[mm]	30[mm]	角棒 10[mm]	20[mm]	30[mm]
総計測点数n [dots]	801	820	839	834	1012	1170
平均圧力値p [N/dots]	2.02	1.75	1.60	1.52	1.45	1.43

棒の断面の一辺が大きくなると総計測点数が約150づつ大きくなっている。これは断面の一辺の長さが大きくなると総計測点もそれに比例して大きくなっているからである。これらの結果から、それぞれ棒材の形状に応じた分布が得られたと考えられる。

次に、表1の値を判別条件に用いて棒材の判別実験を行った。この判別実験では、ロボットに棒材を把持させてその種類と大きさを判別する。その結果、各値の近い径30[mm]の丸棒と一辺が10[mm]の角棒の判別は困難だが他の棒材の判別は可能であった。

以上の結果から、対象の形状の情報をより詳しく得るために、表面を柔軟にすることは有効であるといえる。

４　結　　論

本報告では、開発した分布型圧力センサとロボットハンド、センサの制御回路について述べた。また、丸棒と角棒を用いた計測実験を行い、それらの棒材の判別が可能であることを確認した。現在は、6種類の棒材の判別であるが、今後は計測した圧力分布から対象の形状を直接求める手法や、より安定した計測結果を得られるハードウェア作りを進めていきたい。

参 考 文 献

1）山田：触覚，日本ロボット学会誌，16, 7, pp. 893～896(1998).

2）増田：センサ情報の統合への期待，日本ロボット学会誌，8, 6, pp. 724～727(1990).

（文責　中本裕之）

（校閲　三宅輝明）

「技術改善研究事業」

16　製革準備工程改善による排水汚濁負荷の低減に関する研究

佐伯　靖，岸本　正，松本　誠，西森昭人，中川和治，有馬純治、隅田　卓，奥村城次郎，角田和成

1　目　　的

皮革製造工程から排出される排水の大部分は水戻し、脱毛石灰漬けを含む準備工程から発生し、排水汚泥は、脱毛石灰漬けで使用した未反応の水酸化カルシウムと硫化ナトリウムから発生する無機物、溶解した毛を含む蛋白質の混合物が主成分となっている。本研究では、石灰浴液の循環による毛回収を行い、さらに浴液を再利用することによる排水汚濁負荷の低減を目的とした。

2　実験方法

2．1　脱毛石灰漬け浴液循環装置の試作

浴液循環装置は、既存のステンレス製ドラム(直径1.2m、幅0.6m)に簡易に取付けるため、加工が容易で、使用する薬品による腐食の生じにくいステンレスを材質として使用した。装置は浴液を受けるロート部分と浴液から牛毛を分離し、循環液の水位を保つための箱形の回収槽部分からなり、水中ポンプにより、ドラムに液が戻る構成とした。牛毛の分離には、メッシュの異なるフィルターを３つ平列に並べた。この循環装置をドラムに取付け、ドラムからの浴液の回収量と回収槽からドラムへの移出量を同じにするため、ドラムの開口部の長さとポンプのバルブ調整を行った。

2．2　浴液循環装置による脱毛石灰漬け試験

原料皮(オーバーキップ、重さ：約18kg)３枚をそれぞれ背割りを行い、半裁６枚として、その中で半裁２枚を組合わせて脱毛試料とした。脱毛処方（通常法）は表１の通りである。循環法はドラムに循環装置を取付け、ドラムの水位を安定にするための予備水100％を含むため、脱毛処方では水400％とした。再利用法は循環法の浴液をそのまま脱毛に使用した。

表１　脱毛石灰漬け処方(通常法)

薬品名	使用量（%）	回転（分）	停止（分）
水	３００		
硫化水素ナトリウム	1		
界面活性剤	０．２		
水酸化カルシウム	2	３０	６０
硫化ナトリウム	1		
水酸化カルシウム	3	３０	６０
		３０	６０
		３０	６０
		2	１２０

2．3　回収汚泥と排液の分析

脱毛石灰漬け終了後、それぞれの脱毛処方により回収した汚泥と排液について蒸発残差及び強熱残差を測定し、汚泥の回収率を計算した。

$$\text{汚泥の回収率}=\frac{\text{回収汚泥量}\times 100}{\text{回収汚泥量}+\text{排液の蒸発残差}\times\text{浴量}}$$

但し、通常法の分母は排液の蒸発残差×浴量である。

2．4　ウェットブルーの分析

脱灰以降の工程は通常の方法で行い、クロム鞣し剤７％による鞣し処理を行った後、クロム含有量と液中熱収縮温度の測定はJIS K6550により行った。

3　結果と考察

3．1　脱毛石灰漬け浴液の循環

図１に脱毛石灰漬けに使用した循環装置を示した。ドラムからの浴液の回収量は、ドラムが１分間に４回転する間に、浴液が全て循環できるように、ドラムの開口部をパンチメタルで覆い、水及び水酸化カルシウム溶液を用いて、開口距離と移出ポンプの絞りバルブを調整し、決定した。使用するドラムの容量が変わると、開口距離と絞りバルブの調整は異なってくるが、安定な浴液の循環は可能であると思われる。但し、ドラムの容量が大きくなると、循環液の水位を保つための回収槽が大きくなる問題があり、改善の必要があった。



図１　試作した脱毛石灰漬け浴液循環装置

３．２　循環装置による脱毛石灰漬け

浴液の循環において、脱毛が進むにつれ、牛毛の溶解が多くなり、回収槽のフィルターでの目詰まりが激しくなった。本法は、常にフィルターの掃除を行うなど、操作が煩雑であり、牛毛を溶解させないヘアーセービング等の処方[1)]と組合わせれば、汚泥の回収と操作性が向上すると思われる。

３．３　循環装置による汚泥の回収率と排液の組成

表２に循環装置により回収した汚泥量と回収率を示した。通常法については、脱毛終了後、排液をサンプリングし、約２㎜径のフィルターでろ過し、汚泥を回収した。循環装置による汚泥の回収率は、原料皮約18kgで、約25～30%であった。通常法の場合でも、最終の脱毛排液をろ過すると、約15%の汚泥の回収が可能であった。

表２　脱毛石灰漬け排液からの回収汚泥量

試験法	原料皮重量(kg)	回収汚泥量(g) *	汚泥回収率(%)
循環法	17.8	515	30.7
通常法	17.8	293	15.4
再利用法	18.1	431	25.6

*乾燥重量

表３に回収した汚泥の灰分を示した。循環法では、汚泥中の約40%が灰分であり、脱毛に使用した水酸化カルシウムが、半溶解した牛毛と共に浴液から分離されていると考えられる。また循環法では、原料皮に対する牛毛の回収率は通常法と余り変わらなかった。一方、再利用法では、汚泥中の灰分が低く、牛毛の回収率が若干上がっていることから、牛毛の溶解が幾分抑えられ、水酸化カルシウムを取り込みにくくなったと考えられる。

表３　回収汚泥の組成

試験法	汚泥の灰分(%)	汚泥中の有機物(%)	牛毛回収率(%)
循環法	43.2	56.8	1.6
通常法	23.8	76.2	1.3
再利用法	14.9	85.1	2.0

表４に脱毛排液の蒸発残差と強熱残分を示した。循環法、再利用法共に、通常法に比べると、排液の蒸発残差が約半分になり、汚泥の削減効果が示された。また、循環法の排液は、約83%が水酸化カルシウムと思われる無機物からなることから、脱毛石灰漬けに再利用が可能であると思われる。再利用法では、浴液の繰返し使用により、有機物が最初の循環法の２倍程度になっていることから、３回目の繰返し使用で、通常法の有機物と同程度になると予想される。

表４　脱毛石灰漬け排液の組成

試験法	排液の蒸発残差(g/L)	排液の強熱残差(g/L)	排液中の有機物(%)
循環法	16.3	13.6	16.6
通常法	35.7	19.1	46.5
再利用法	17.3	11.9	31.2

３．４　ウェットブルーの評価

表５に示す通り、循環法、再利用法共に、ウェットブルーのクロム含有量、液中熱収縮温度が通常法とほぼ同様で、脱毛石灰漬け工程において、浴液の循環による牛毛の回収や浴液の再利用は、クロム鞣し革の品質に大きな影響を及ぼさないことが分かった。

表５　ウェットブルーの分析結果

試験法	クロム含有量(%)*	液中熱収縮温度(℃)
循環法	4.9	115
通常法	4.7	115
再利用法	4.9	115

*無水物に換算した値

４　結　　論

循環法による脱毛石灰漬け排液からの汚泥の回収率は約25%であり、排液の有機物が少ないことから、脱毛石灰漬け液の再利用は可能であった。また循環法の石灰裸皮から調製したウェットブルーは通常法のウェットブルーと比べクロム含有量、液中熱収縮温度において差異はなかった。従来の処方では、半溶解した牛毛が回収フィルターで目づまりを起こし、浴液の水位が安定しにくく、液の循環が煩雑になった。したがって、ヘアーセービング脱毛法処方と組合わせることにより、毛の回収率の向上とスムーズな浴液の循環が期待できる。

参 考 文 献

1) 日本皮革技術協会：総合皮革科学，p. 22，p. 180，(1998).

（文責　佐伯　靖）
（校閲　奥村城次郎）

「プロジェクト事業」

17　プラスチック基板上への低抵抗率透明導電膜の形成技術の開発

石原嗣生，吉岡秀樹，泉　宏和，長谷朝博

1　目　　的

ディスプレイならびにデバイスにおいて透明導電膜の低抵抗率化を図るということは、ダイレクトに消費電力に跳ね返り省エネに繋がる。さらに、プラスチック基板上に低抵抗率透明導電膜を作製することにより、軽量化・フレキシブル化を付与し次世代有機ＥＬ素子材料への応用が可能となる。我々は、これまでにアシストレーザー照射を伴うパルスレーザー蒸着（PLD）法により、ガラス基板上に 1.2×10^{-4} Ω cm という低抵抗率 ITO 膜を室温で作製することに成功している。本研究では、この手法をポリカーボネート（PC）基板上への ITO 膜の形成に適応した。

2　実験方法

成膜は、KrF エキシマレーザーを用いた PLD 法により行った。レーザー光をビームスプリッタにより二等分し、一方はターゲット上に強く集光してアブレーション用に、もう一方は基板上に弱く集光してアシスト照射用とした。ターゲットは、99.9%ITO（95wt%In_2O_3-5wt%SnO_2）、99.9%CeO_2 及び 99.5%Al_2O_3 を、基板には PC 及び石英ガラスを用いた。得られた膜の構造評価は、X 線回折（XRD）装置を用いて、電気特性の測定は、van der Pauw 法により行った。

3　結果と考察

アシストレーザー照射を行いながら PC 基板上に ITO 膜を作製すると PC 基板が褐色に着色した。これは、アシスト照射したレーザー光が紫外線であるため PC 基板に劣化が起こったためと考えられる。そこで、紫外線から PC 基板を保護するために予め CeO_2 膜を形成させた PC 基板上に ITO 膜を作製した。得られた ITO 膜の XRD パターンを図１に示す。アシスト照射しなかった膜では、先に形成した CeO_2 に基づくピークだけが観察され ITO は結晶化していない。これに対し、アシスト照射した膜では ITO に帰属されるピークが観察され、結晶性の ITO 膜となっていることが明らかとなった。さらに、PC 基板は無色透明のままであり、CeO_2 膜が PC 基板の劣化を効果的に抑制していることが明らかとなった。しかしながら、得られた膜は時間の経過に伴い抵抗率が増加し、最後には、基板から剥がれるものも見られた。この原因は、ITO 膜の残留応力によるものであると考えられ、緩衝効果を付与するために PC 基板上にさらに Al_2O_3 膜を形成した。得られた ITO 膜の電気的性質を表１に示すが、下地に Al_2O_3 膜及び CeO_2 膜を形成することにより、PC 基板上に 1.3×10^{-4} Ω cm の低抵抗率 ITO 膜を室温で作製することが可能となった。

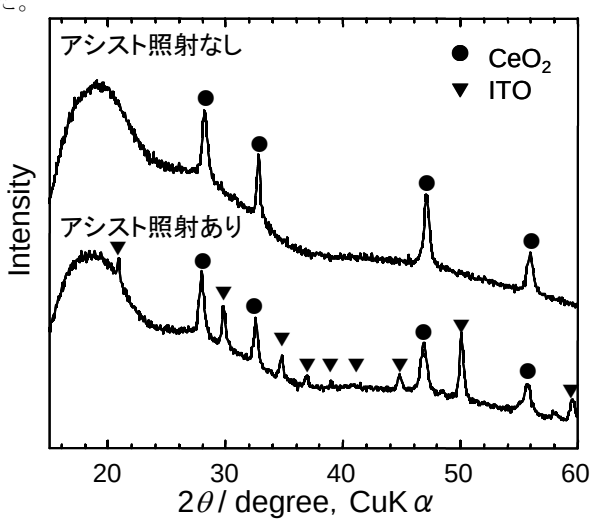


図１　ITO 膜の X 線回折図形

表１　PC 基板に作製した ITO 膜の電気的性質

		アシスト照射なし	アシスト照射あり
ITO/PC	ρ / Ω cm	2.5×10^{-4}	$>10^{6}$
	n/cm^{-3}	6.5×10^{20}	-
	μ /cm^{2}V^{-1}s^{-1}	38.0	-
ITO/CeO_2/PC	ρ / Ω cm	3.9×10^{-4}	$>10^{6}$
	n/cm^{-3}	5.5×10^{20}	-
	μ /cm^{2}V^{-1}s^{-1}	29.4	-
ITO/CeO_2/Al_2O_3/PC	ρ / Ω cm	3.9×10^{-4}	1.3×10^{-4}
	n/cm^{-3}	4.7×10^{20}	1.9×10^{21}
	μ /cm^{2}V^{-1}s^{-1}	33.7	25.1

（文責　石原嗣生）
（校閲　元山宗之）

「プロジェクト事業」

18　インターネットを利用した
障害者・高齢者在宅就労支援システム開発のための調査研究

三浦久典，一森和之，後藤泰徳，阿部剛，瀧澤由佳子，中本裕之，三宅輝明

1　目　　的

厳しい雇用情勢が続く中、障害者の雇用はさらに厳しい。兵庫県の障害者のための職業能力開発施設では、平成４年度からコンピュータ技術等の情報系の職業訓練を取り入れ、コンピュータ技術を持つ卒業生を毎年60名程度送り出しているが就労できる割合は１割程度である。特に、頸髄損傷や脳性麻痺等が原因による移動が困難で上肢にも麻痺などが残る障害者は、排便等の問題で容易に外出できない、企業での作業速度に対応できないなどの理由によりほとんど就労できていない。県内には、そうした移動が困難で上肢に麻痺があり、ある程度のコンピュータ技術を持つ不就労の障害者は現在1000名程度で今後も増加すると予想され、在宅での就労を可能とするシステムの開発が急務である。一方、パソコンの性能向上、DTP(Desk Top Publishing)向けソフトウェアの低価格化、ADSL(Asymmetric Digital Subscriber Line）等のネットワーク回線の高速化により上記障害者が在宅でDTP作業を行える可能性が出てきている。本研究ではこのような移動の困難な障害者が自宅でDTPのネットワークを介した共同作業を行う支援機能を持つシステムの開発に必要な情報収集を行い、有効なシステムを提案することを目的とする。

2　調査方法および結果

2．1　グループインタビュー

県立総合リハビリテーションセンターの協力の下、e-Work（障害者による在宅就労の会）のメンバを中心に頸椎損傷２名、脳梗塞２名、脳性まひ２名、上肢両腕切断１名の方々にグループインタビューを行った。その結果、通勤に関する精神的なストレスや体力的な問題が大きな負担となるため、在宅就労のニーズが高いことがわかった。また、多くの方が在宅就労をすると精神的、技術的に孤立するかもしれないという不安を感じており、これに対して解決手段を提供する必要があることがわかった。

2．2　授産施設への個別訪問

県内の印刷業務を行っている以下の授産施設を個別訪問して聞き取り調査をした。播磨福祉事業館（姫路市），新生会作業所（西宮市），神戸カム（株）、神戸友生園（ともに神戸市）。その結果、車椅子の方はバリアフリー化しても通勤が大変なので在宅就労のニーズが高い・技術を持たない者がいきなり在宅就労は難しい・在宅者に直感的な指示を出せるシステムが必要であることがわかった。また新生会作業所は在宅就労システムに関心が高く今後いっしょに検討していくことになった。

3　提案するシステム

調査結果をもとに提案するシステムを図１に示す。インターネットなどの安価なインフラを用いて複数の障害者間で DTP の共同作業が容易に行えるシステムを提案する。このシステムを実現するために／在宅就労障害者グループ内の共同作業を支援するグループウェア／共同作業効率化のための作業振り分け支援ソフトウェア／障害者に負担をかけないセキュリティが保証された共同作業環境等の技術開発を行う必要がある。本システムの開発のため、（財）新産業創造研究機構の協力を得、平成１４年度障害者等向け情報システム開発事業（経産省）に申請する予定である。

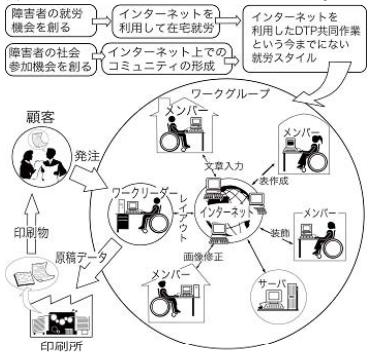


図１　提案するシステム

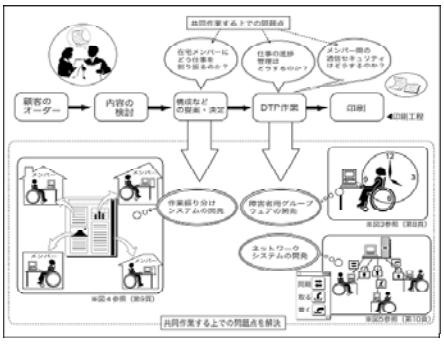


図２　必要な技術開発要素

（文責　三浦久典）

（校閲　三宅輝明）

「プロジェクト事業」

19　磁気浮上精密軌道制御機構を用いた微細加工技術の開発

安東隆志，中本裕之，浜口和也

1　目　　的

磁気浮上は非接触なので摩擦･磨耗がなく、経年的な精度の劣化と錆による影響がないこと、工具に加わる力を検出して工具の破損を避けるように力を制御しながら加工が可能なことなどの特徴がある。そこで、本研究では微細加工を目的として、磁気浮上を利用した技術の開発をおこなっており、その原理と精密軌道追従制御実験をおこなった結果について述べる。

2　磁気浮上の原理

本研究では図１に示すように、物体の位置を非接触変位センサで計測しながら鉄を電磁石で吸引することにより物体の運動軌道を制御する方法を採用している。図２は本研究で製作した磁気浮上精密軌道制御機構である。中央の正方形状の鉄板(80[mm]×　80[mm]×　2[mm]、150[g])を電磁石により上下方向(紙面に対して垂直)に吸引浮上させ、水平方向(紙面の前後左右)に動かすことができる。この磁気浮上軌道制御機構は目標軌道からのずれを検出し、自動修正する機能を備えている。本研究では、１[mm]角に収まるものを微細加工し、製作することを目標にしているので、最大移動距離を 1[mm]としている。

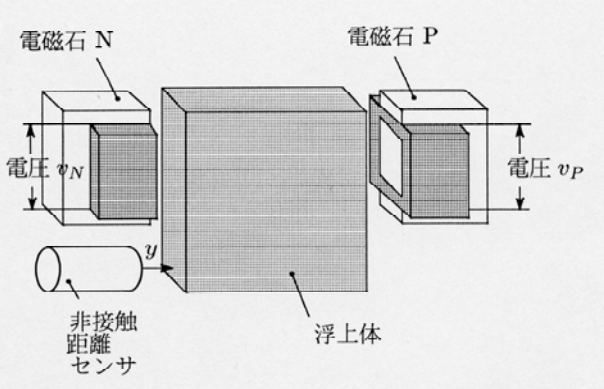


図1　磁気浮上の原理

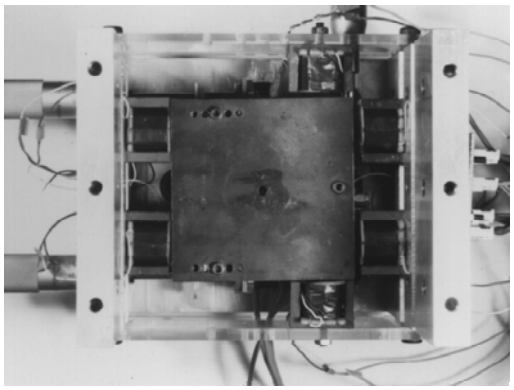


図2 磁気浮上精密軌道制御機構

3 精密軌道追従制御実験

本研究で製作した磁気浮上精密軌道制御機構の精度を確認するため、-0.5[μ m]　から 0.5[μ m]までの移動を繰り返す軌道制御実験をおこなった結果を図 3 に示す。この図では、浮上体は-0.5[μ m]　から 0.5[μ m]までの移動をおこなっており、振動範囲は1[μ　m]以内であることが確認できる。したがって、本研究で製作した磁気浮上精密軌道制御機構は精度が 1[μ m]以下である。

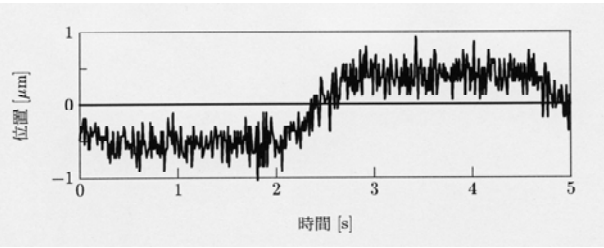


図3 精密軌道制御実験結果

4　結論

微細加工をおこなうことを目的とした磁気浮上精密軌道制御機構を製作し、精密軌道追従制御実験をおこなった。その結果、軌道追精度 1[μ　m]以下であることを確認した。したがって、本研究で製作した磁気浮上精密軌道制御機構は微細加工に利用可能と結論できる。

（文責　安東 隆志）
（校閲　杉本 護　）

20　綿、ポリエステル等の汎用繊維と導電性高分子の複合による高機能化に関する研究

平瀬龍二，石原マリ，三浦久典，杉本　太，瀬川芳孝

1　目　　的

繊維製品の高機能化の１つである導電化はこれまで主に界面活性剤、無機導電性フィラー、金属めっきなどの方法で行われてきた。しかし、これらの方法により製造された繊維素材は繊維としての風合い、柔軟性、堅牢度などの問題から用途が限定されていたため、新たな導電化技術の開発が望まれていた。このような問題を解決できるものとして、綿、ポリエステルなどの絶縁性汎用繊維の表面を導電性高分子（ポリアニリン、ポリピロールなど）で被覆して導電化する方法が考えられた。本研究は導電性高分子被覆繊維素材（複合繊維）の製造方法の開発とその物性の把握を目的とした。

2　実験方法

２．１　電解重合による方法

アニリンを電解重合する際に陽極近傍に繊維素材などの物質が存在する場合、その表面にポリアニリンが生成することを見い出した。この特性を利用して繊維素材（布帛など）とポリアニリンを複合する装置として図１に示すものを考えた。

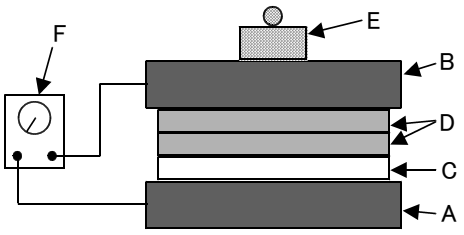


図１　装置の概略（Ａ：陽極、Ｂ：陰極、Ｃ：複合対象繊維、Ｄ：綿布などの電解液保持材、Ｅ：荷重、Ｆ：直流電源）

0.5mol/L HClに0.025～0.1mol/Lのアニリンを溶解したものを電解液とした。この電解液を十分含ませた繊維素材を２枚の電極間に挟み、4.9Nの荷重を加えて2.4Vの電圧で所定時間重合を行った。繊維素材が布帛の場合は複合処理は両面に対して行った。

２．２　酸化剤重合による方法

0.01～0.04mol/Lのピロールとその2.4倍モルの塩化鉄(Ⅲ)とp-トルエンスルホン酸を水に溶解して反応液とした。反応液500mlに対し繊維（今回はPET不織布）3gを投入し、氷冷しながら２時間重合を行った。

２．３　複合繊維の物性測定

帯電性試験はJIS L 1094(1988)に準じて行った。電磁波シールド特性はアドバンテスト法により測定した。

3　結果と考察

３．１　電解重合による複合繊維の合成とその物性

図１に示した装置を用いた場合における重合条件と得られる複合繊維の性質の関係を調べた。繊維に対するポリアニリンの付着量と電解液中のアニリン濃度との関係を図２に示す。

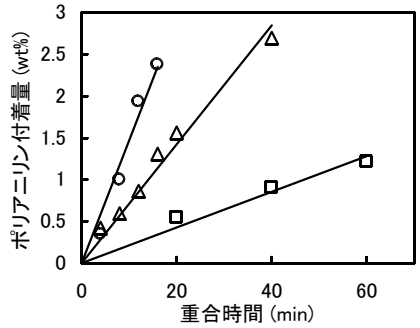


図２　ポリアニリン付着量とアニリン濃度の関係
アニリン濃度：(○)0.1、(△)0.05、(□)0.025mol/L

電解液中のアニリン濃度が高くなるに伴い一定時間に繊維表面に付着するポリアニリン量も増加することがわかった。また、ポリアニリン付着量は重合時間に対して直線的に増加していることより、陽極から生成したポリアニリンは定量的に繊維表面に付着していると言える。

図３には複合繊維のポリアニリン付着量と表面抵抗の関係を示す。複合繊維の表面抵抗値はポリアニリン付着量の増加に伴って減少し、ポリアニリン付着量が約２wt%でほとんど変化しなくなった。

複合繊維の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した結果を図４に示す。重合の初期では(A)のように微細な粒状のポリアニリンが付着していることがわかる。重合が進行すると(B)のような網目状のポリアニリンが観察できた。複合繊維表面の経時変化をSEMにより観察した結果、繊維表面におけるポリアニリンの生成過程は

次のような３段階からなると推測できた。最初の段階では、陽極付近で発生した微細な粒状のポリアニリンが電解液を移動し、PET繊維の表面に吸着される。第２段階では、陽極に接触したポリアニリンからの電子移動により、繊維表面に吸着した粒状のポリアニリンが成長する。最終段階では、粒状のポリアニリン間の結合により網目状のポリアニリンが形成する。

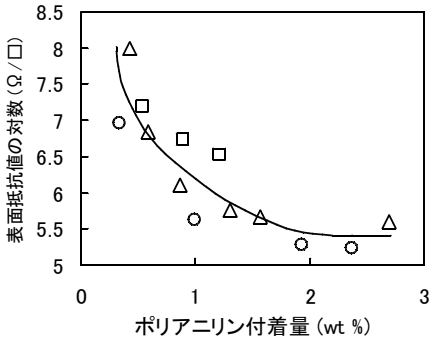


図３　ポリアニリン付着量と表面抵抗値の関係
アニリン濃度：(○)0.1、(△)0.05、(□)0.025mol/L

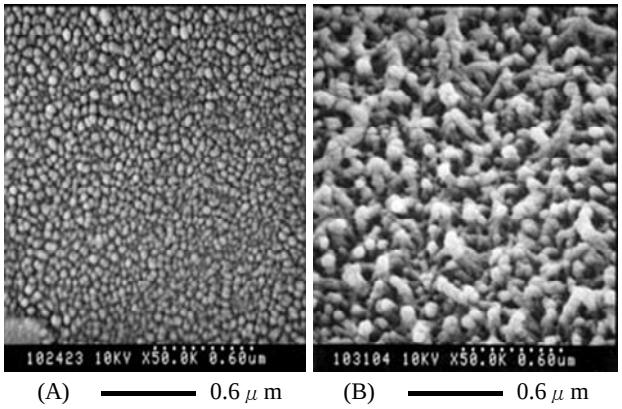


図４　複合繊維表面のSEM観察結果
Ａ：重合時間30秒、Ｂ：重合時間８分
（電解液のアニリン濃度は0.05mol/L）

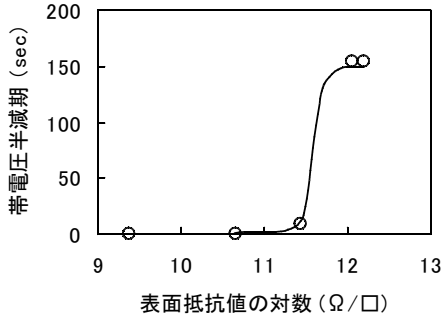


図５　複合繊維の表面抵抗値と帯電圧半減期の関係

次に複合繊維の性能として帯電防止性を測定した。結果を図５に示す。図５からわかるように複合繊維の表面抵抗値が約 $5.0\times10^{11}\Omega$/□以下で帯電圧半減期が急激に減少している。このことより、約$5.0\times10^{11}\Omega$/□以下の表面抵抗値の複合繊維は帯電防止性を有すると言える。今回開発した方法を用いれば繊維に対して短時間で容易に帯電防止加工を行えることがわかった。ポリアニリン複合繊維の電磁波シールド性については表面抵抗値が高かったために満足な結果は得られなかった。

３．２　酸化剤重合による複合繊維の合成とその物性

複合繊維の導電性をより良くするためにポリピロールと繊維素材との複合を検討した。図１の装置を用いる方法はポリピロールと繊維素材との複合には適用できなかったので、酸化剤重合による方法[1)]で複合繊維の作製を行った。複合繊維の処理条件と得られた繊維のポリピロール付着量、表面抵抗および電磁波シールド特性を表１に示す。

表１　ポリピロール複合繊維の物性測定結果

モノマー濃度(mol/L)	ﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙ付着量(wt%)	表面抵抗値（Ω/□）	電磁波減衰率（dB）		
			250MHz	500MHz	1000MHz
0.01	0.64	468.0	- 0.03	0.03	- 0.22
0.02	2.91	64.8	- 0.22	- 1.06	- 8.28
0.04	11.48	8.6	- 3.66	- 9.97	-22.31

反応溶液中に含まれるモノマー（ピロール）濃度が高くなるに伴い複合繊維に付着したポリピロール量は増加し、表面抵抗値は減少した。電磁波シールド性は表面抵抗値が低いものほど優れていた。また、この材料は高周波数におけるシールド特性が良いと判明した。

４　結　　論

電解重合を用いた導電性高分子による新規な繊維加工技術を開発した。この装置を用いることにより、ポリアニリンと繊維素材を複合した機能性繊維材料を容易に作製することができた。少量の導電性高分子が付着した複合繊維でも帯電防止性能を示した。また、ポリピロールを多量に複合した繊維材料においては電磁波シールド特性を示すことが明らかとなった。

参 考 文 献

1)R.V.Gregory, W.C.Kimbrell and H.H.Kuhn,
Synth.Met., 28,(1989),C823

（文責　平瀬龍二）
（校閲　山口幸一）

「プロジェクト事業」

21　低・未利用蛋白質等の資源化

岸部正行，森　　勝，松本　誠，松下　啓，有馬純治，安井三雄

1　目　　的

県下の皮革産業、絹織物産業、食品・水産加工業から多量の副廃物が産出されている。それらはコラーゲン（皮革）、絹フィブロイン・セリシン（絹織物）、キチン・キトサン（食品・水産）であり、一部機能性新素材及び健康食品等の分野で活用されている。しかし、その用途は高付加価値であるが、多くは少量な消費に止まっているのが現状である。これらの低・未利用蛋白質等の大量活用をはかるために、グラフト共重合による改質を行い、主として複合材料への応用を念頭に置いた方向での資源化を目指している。

シーズとなるグラフト共重合法として、当所で開発された新規な無触媒重合法[1)]を採用した。本重合法は１）低温でも重合速度が高い、２）重合母液が再利用できる、３）グラフト効率が高い等の特徴を持っている。蛋白質、キトサン等のアミノ基を側鎖に有する材料に適しているグラフト共重合方法といえる。

しかし、本技術を上記の産業に技術移転するためには、移転先企業が習熟していないと想定される重合管理、工程の改善のため研究の必要があると思われる。

そこで、本年度はコラーゲンを材料に本重合法の適用事例及び特徴を示しながら、移転先企業において実施可能な１）重合工程管理法、２）工程改善法について検討することを目的とした。

2　実験方法

2．1　皮粉

コラーゲン粗線維は細かく裁断された石灰裸皮をドラム中で水洗・脱灰・脱脂し、風乾・粗砕して得た。

2．2　重合

グラフト共重合は以下の条件で行った。重合に先立ち、コラーゲン粗線維（100部）をメタクリル酸グリシジル（GMA）0.5部を含む0.1N酢酸1000部に分散させ、30℃で24時間保持した。次いで、コラーゲン分散液にメタクリル酸メチル（MMA）100部を添加し、30℃で24時間保持した。窒素バブルによる重合溶液中の溶存酸素を除去した後、重合容器を封管し温度35～50℃で重合を行った。

2．3　測定

動的粘弾性測定は㈱レオロジ社製固体粘弾性測定装置DDV-Ⅲ型を用い30～250℃、100Hzの条件で行った。グラフト共重合体の架橋密度の測定はグラフト共重合体中のコラーゲン成分を6N塩酸/氷酢酸で加水分解して単離したグラフトポリマーのトルエンによる膨潤度から求めた。グラフト共重合体の液中熱収縮温度はJIS K 6550によって求めた。

3　結果と考察

本重合法の大きな特徴の一つは、重合に先立ってあらかじめ幹高分子の側鎖アミノ基をエポキシ化合物で化学修飾して、次いで重合を行う点にある。

コラーゲン粗線維を化学修飾用薬剤としてn-ブチルグリシジルエーテルを用いて行った重合実験における重合時間/重合率の関係を図１に示した。重合率は重合時間２時間で80～85%に達し、グラフト効率は85～95%と高い値を示した。従来から行われてきたコラーゲンに対する無触媒重合法は高温度（85～95℃）、高モノマー濃度（幹高分子の約10倍量）の条件で重合を行っても重合率は極めて低いものであった[2)]。エポキシ化合物によって前処理されていないコラーゲン粗線維に対して同一条件で重合を行った場合、重合は全く観察されなかった。この新規な無触媒重合法は蛋白質等の窒素含有の高分子材料をグラフト共重合による改質を行ううえで効果的な手段と思われる。

従来法による無触媒重合における媒体の効果については、重合系から水を除いた条件では重合が起きないと報告されている。図２に新規な無触媒重合における媒体の影響を調べるために水をエチルアルコールによって置換して重合を行った結果を示した。本重合法においても重合には重合系に水の存在が不可欠であることを認めた。

コラーゲンの複合材料への応用を図るためにコラーゲン粗線維を平均粒径10～20ミクロンサイズに微粉砕する技術の開発を行っている。コラーゲン線維は粉砕困難な素材であるが、グラフト共重合することによってコラーゲン線維束を縫合することによって粉砕が容易に行えることを見いだした。そこで、重合・分析等に習熟してい

ない技術移転先企業において実施可能な品質管理法の一つとして、グラフト共重合体の網目密度の測定法を検討した。

コラーゲンの化学修飾用のエポキシ試薬として分子内にビニルを含むGMAを用いると、グラフト共重合体中のグラフト鎖は網目を形成する。一方、ビニル基を有しないエポキシ化合物例えばプロピレンオキサイド(PO)を用いるとグラフト鎖は網目を形成しない。コラーゲン線維の粉砕にはグラフト鎖が適度に網目を形成していることが必要であることが分かっている。そこで、床皮中のグラフト鎖の網目密度を管理する方法として動的粘弾性測定(Ⅰ法　図３)、液中収縮温度測定(Ⅱ法)、単離されたグラフト鎖の溶剤による膨潤度測定(Ⅲ法)を行った（表１）。エポキシ化合物としてGMA/PO重量比において、A1～A7は3/0～0/3と変量してコラーゲンを化学修飾した。

表１　グラフト共重合体の網目鎖の指標

	A１	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Ⅰ法(℃)	146	140	135	125	115	110	105
Ⅱ法(℃)	71	63	60	59	58	56	63
Ⅲ法(%)	99	177	277	452	705	805	溶解

コラーゲン粗線維をエポキシ試薬の組成を変量させてグラフト鎖の網目濃度を変動させたグラフト共重合体を調製した。表１からⅠ, Ⅱ, Ⅲ法との間に良好な相関関係が存在することが分かった。特にⅢ法は高価な設備、高度な測定技術を必要とせず、測定精度も高いところから推奨できる測定法であるといえる。

本重合法は重合開始剤を一切使用しない無触媒重合であることから、重合に用いるモノマー中に微量の重合禁止剤が存在していても著しく重合の開始が遅延する。モノマーの精製法として１）蒸留法、２）カラム吸着法、

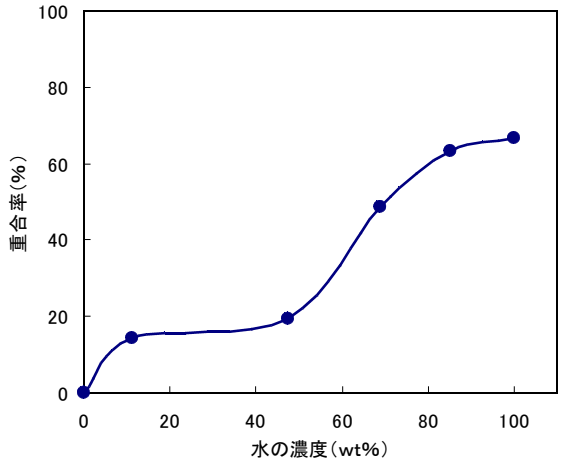


図2　重合媒体中の水の濃度と重合率との関係

３）洗浄法等を検討した。その結果、工場規模の重合には、モノマー精製作業の操作性、精製度の高さ等を考慮してアルカリ・塩溶液を用いた洗浄法が効果的であることが分かった（表２）。

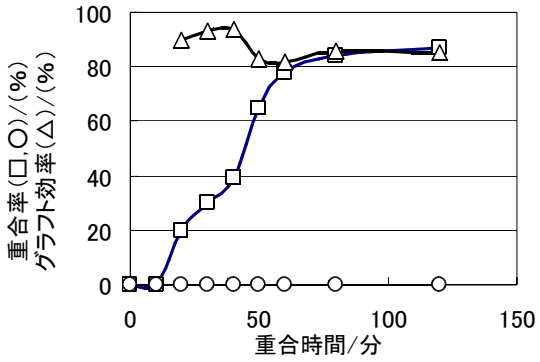


図1　重合率,グラフト効率と重合時間との関係

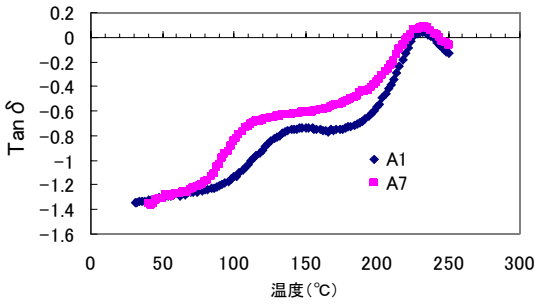


図3　グラフト共重合された床皮の力学的損失の温度分散

表２　洗浄回数と重合の誘導時間

洗浄回数	4	3	2
誘導時間(時間)	0.5	2	4

4　結　　論

１）新規な無触媒重合法は低温でも重合速度、グラフト効率が高く蛋白質等のグラフト共重合に適している。

２）床皮に対するグラフト共重合の工程管理法の一つして単離したグラフト鎖の膨潤度測定が簡便で精度も高い。

３）工程改善の一つとして洗浄法によるモノマー精製法が有効であると認められた。

参 考 文 献

1) 特許第2578538.

2) 岡本和吉, 山本忠弘, 工業化学雑誌, 74, 528 (1971).

（文責　岸部正行）

（校閲　奥村城次郎）

「プロジェクト事業」

22　環境浄化用高分子材料の開発

森　勝，岸部正行，毛利信幸，井上守正

1　目　　的

近年、溶剤、洗浄剤などとして使用されてきた有機塩素化合物は土壌汚染や地下水汚染などの深刻な環境問題を引き起こしている。これらの環境汚染物質は微量でも人体や生態系に多大な影響を及ぼすことがわかってきた。これらの中には化学工業製品の製造や洗浄に使用されていて、中小企業をはじめとした多くの事業所が取り扱っていて、産業活動により排出される可能性が高いものが含まれている。さらに、発ガン性のあるものなどが含まれており、今後、厳しい対策が求められるため、各方面でこれらの物質の除去方法が検討されている。

これまで、有機塩素化合物の除去手段として、活性炭吸着法が最も広く行われてきた。しかし、活性炭は吸着する物質に対する選択性が低く何でも吸着するため、有機塩素化合物が他の有機化合物と共存している場合、目的の有機塩素化合物の捕集効率が低下したり、あるいは、吸着時に発生する熱などのために吸着した有機塩素化合物が分解して酸が生じるなどの問題がある。

発生源における排ガス中の有機塩素化合物を分離・除去するために上桝ら[1)]は捕捉剤としてシクロデキストリン（ＣＤ）を利用する方法を開発した。ＣＤはデンプンをアミラーゼの一種で加水分解して得られる物質でブドウ糖が６個以上縮合してできた環状の構造をしている。クロロホルム、トリクロロエチレンなどの有機塩素化合物はＣＤと親和性が大きく、ＣＤの空洞に取り込まれて包接錯体が生成する。さらに、この包接錯体を60～70℃に加熱すると錯体が解離する。この反応は可逆的に起こるので、ＣＤを繰り返し、使用することができる。しかし、ＣＤと有機塩素化合物で形成される包接化合物の沈殿は粒径が非常に小さく水切れが悪いため、固液分離が極めて困難である。そこで、彼らは水溶性の向上のため、ＣＤに化学修飾を行い、水溶性の高い分岐ＣＤが有機塩素化合物の捕捉に有効であることを報告している。

本研究では、ＣＤを高分子化すれば、汚染水中からクロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなどの有機塩素化合物を選択的かつ経済的に分離・除去できると考え、新規な高分子材料を開発することを目的とした。

2　実験方法

２．１　試料

β－シクロデキストリン（β－ＣＤ）、p-トルエンスルホン酸クロリド（ｐ－ＴｓＣｌ）、エチレンジアミン（ＥＤＡ）、アセトンは市販特級試薬をそのまま用いた。メタクリル酸グリシジル（ＧＭＡ）、メタクリル酸メチル（ＭＭＡ）は市販特級試薬を常法により精製して用いた。ピリジン（脱水）は和光純薬工業㈱の有機合成用をそのまま用いた。

２．２　β－ＣＤの修飾[2)]（図１）

２．２．１　６－Ｏ－トシル化β－ＣＤの合成

100℃で20時間乾燥したβ－ＣＤ 5g(4.4mmol)をピリジン40mlに溶解し、氷水で冷却後、かくはんしながら、ｐ－ＴｓＣｌ 1.57g(8.2mmol)を加えた。溶液の色は乳白色からすぐに淡かっ色に変化した。さらに、室温で90分間かくはんした後、蒸留水を50ml加えて反応を停止させた。これをエバポレーターで濃縮後、アセトンに入れ、白色沈殿を回収した。さらに、熱水に溶解し、再結晶させて白色沈殿を得た。収量3.01g(収率53.0%)

２．２．２　アミノエチル化β－ＣＤの合成

６－Ｏ－トシル化β－ＣＤ1.25g(0.968mmol)をＥＤＡ15mlに溶解した。これを40℃で６時間、さらに、室温で44時間かくはんした後、反応液をアセトン中に入れて沈殿させた。得られた淡黄色粉末をメタノール－水(3:1)混合溶媒に溶解し、再びアセトン中に沈殿させた。沈殿をろ別し、真空乾燥させた。収量0.796g（収率69.9%）

元素分析値　C 44.19%, H 6.98%, N 3.82%, S 0%

$C_{44}H_{76}O_{34}N_2$としての

計算値　　C 44.89%, H 6.46%, N 2.38%, S 0%

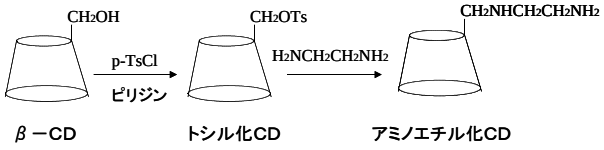


図１　アミノエチル化ＣＤの合成経路

２．２．３　β－ＣＤ残基を有する高分子の合成

排気コック付きナス型フラスコに蒸留水 100ml，アミノエチル化β－ＣＤ 1g，ＧＭＡ 1gを入れ50℃、24時間保持し、次いでＭＭＡ 5gを添加し窒素置換後、封管して50℃、24時間保持して無触媒重合させた。重合混合物をメチルアルコールに入れ、沈殿させた。沈殿物をろ過し、乾燥することによりβ－ＣＤ残基を有する高分子を得た。

２．２．４　測定

生成物の確認は、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR, ニコレー社製, 20DXB)および元素分析装置(ファイソンズ社製, EA1108)を用いて行った。

３　結果と考察

図２に(a) β-ＣＤ, (b)トシル化β-ＣＤおよび(c)アミノエチル化β-ＣＤのFT-IRスペクトルを示す。(b)のトシル化β-ＣＤのスペクトルでは、1600cm^{-1}付近にトシル基中のベンゼン核、1361cm^{-1}および1176cm^{-1}付近にＯ＝Ｓ＝Ｏのそれぞれ逆対称および対称伸縮振動の吸収が認められた。(c)のアミノエチル化β-ＣＤのスペクトルでは1662cm^{-1}にショルダーとして-ＮＨ$_2$の変角振動の吸収が認められた。これらの結果から、β－ＣＤのトシル化およびアミノエチル化が行われたことが確認された。アミノエチル化ＣＤの元素分析の結果、Ｓは無くなり、ＣおよびＨはほぼ計算式に合うが、Ｎは計算式より大きい。これは、β－ＣＤとｐ－ＴｓＣｌとの反応でモノトシル化ＣＤばかりでなくマルチトシル化ＣＤが生成していたためと考えられる。

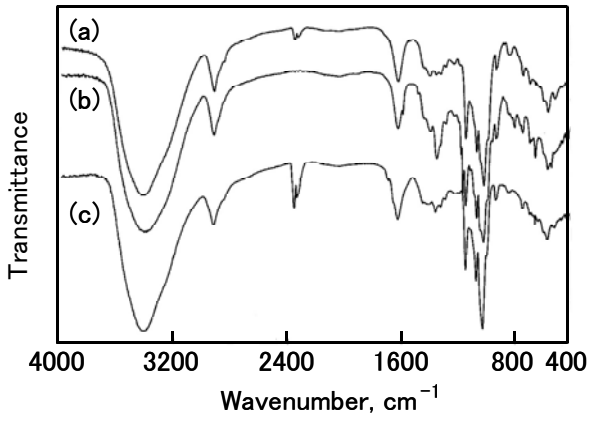


図２　(a) β－ＣＤ, (b)トシル化β－ＣＤおよび(c)アミノエチル化β－ＣＤのFT-IRスペクトル（KBr錠剤法）

本研究では、高分子に結合させたＣＤに水中の有機塩素化合物を吸着させて、除去しようとするものである。そこで、ＭＭＡとＧＭＡの共重合体にアミノエチル化ＣＤを結合させることにより、高分子化を行った。図３にβ－ＣＤ残基を有する高分子の合成の反応式を示す。得られた高分子は無色で、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、アセトン、水などの様々の溶媒に不溶であり、橋かけしていると考えられる。

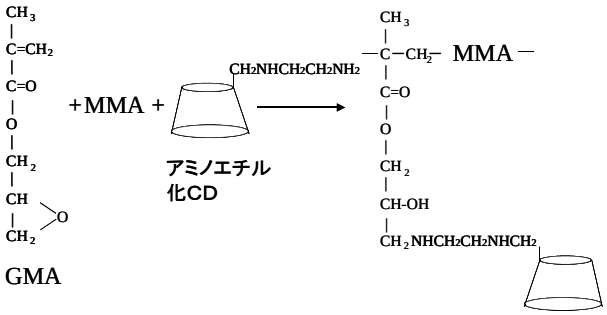


図３　β－ＣＤ残基を有する高分子の合成

４　結　　論

β－ＣＤを高分子に導入する目的でβ－ＣＤにｐ－ＴｓＣｌを反応させてトシル化ＣＤを合成し、続いて、ＥＤＡと反応させてアミノエチル化ＣＤを合成した。さらに、ＭＭＡとＧＭＡの共重合体にアミノエチル化ＣＤを結合させることにより、高分子化を行った。今後、β－ＣＤを導入した高分子を用いて有機塩素化合物の除去実験を行う。

参 考 文 献

1) 上柿　勇，櫛山　暁，資源と環境, 6, (1997), 39.
2) 石原一彦，鈴木七美，松井清英，日化誌，(1987), 446.

（文責　森　勝）
（校閲　毛利信幸）

「プロジェクト事業」

23　中小企業向けライフサイクルアセスメント（ＬＣＡ）評価手法の開発

吉岡秀樹，富田友樹，中川和治，長谷朝博

１　目　　的

県内の製造業は、廃棄物処理、環境汚染物質の排出、エネルギー・資源の枯渇等さまざまな環境問題に直面しており、製造工程における環境負荷の低減やリサイクル率の向上を迫られている。この問題の解決法として、製品の設計段階から循環を前提としたものづくりを行い、製品ライフサイクル全体として環境負荷を最小化することを目指す循環型生産システムが検討されている。

循環型生産システムの構築や環境負荷を低減するための新製品・新技術を開発していく時に、その効果をできるだけ客観的に評価する指標が必要である。製品の原料や製造工程から最終的な廃棄にいたる環境負荷を評価する手法がライフサイクルアセスメント（ＬＣＡ）である。すでに、大企業では自社向けに開発した評価ツールを用いてＬＣＡを行い、新製品開発や工程改善、さらには自社製品のＰＲに役立てようとしている。しかし、中小企業への導入実績はほとんど知られておらず、また既存のＬＣＡツールがさまざまな業種に対応可能であるかも明らかでない。そこで、工業技術センターでは異なる分野の研究員でプロジェクトチームを組み、ＬＣＡに関する調査と県内産業製品のケーススタディを行い、中小企業に対するＬＣＡ実施サービスの可能性を検討した。

２　ＬＣＡの方法と現状に関する調査

ＬＣＡは、原料・製品の製造から、輸送・使用・廃棄にいたるまでの環境に及ぼす負荷を定量的に計算し、環境影響を評価する手法である。図１に示すライフサイクルの各段階での資源・エネルギーの投入量とCO_2や有害物質の排出量を把握し、製品のライフサイクルにおける総量を計算する。

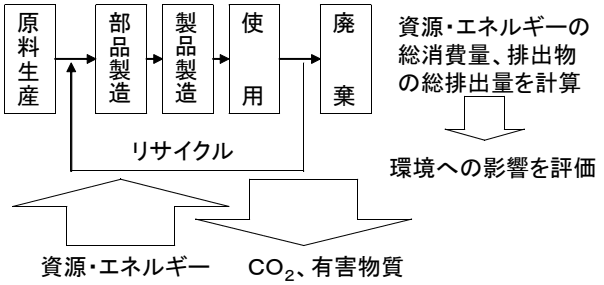


図１　製品のライフサイクルとＬＣＡ

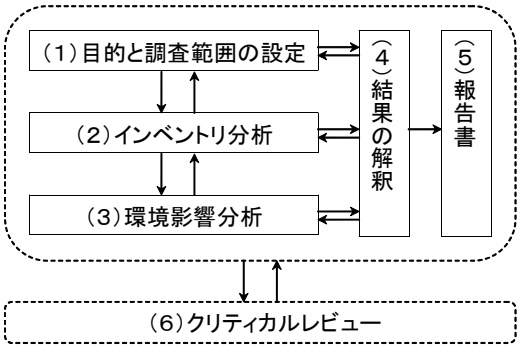


図２　ＬＣＡの実施手順

ＬＣＡの一般的な手順は、図２のように表される。（１）目的と調査範囲の設定では、ＬＣＡ実施の目的が新製品の評価なのか、工程の改善なのか、素材の選択なのか、他社製品との比較なのか等を明確にする。目的によって、原料生産から廃棄までのどの範囲でＬＣＡを実施すべきかを決める。（２）インベントリ分析は、ＬＣＡの中心的な段階であり、目的と調査範囲をふまえて原材料と工程の調査を行い、各プロセスでのエネルギーと物質の投入量・排出量を積み上げ法で計算していく。このとき、原材料からすべての製造データを実地調査することは不可能であるので既存のデータベースを利用する。（３）環境影響分析では、インベントリ分析で得られた投入量・排出量を分類・整理し、地球温暖化、オゾン層破壊等への影響を分析する。各環境影響に重み付けを行い、統合的な指標を算定することも行われている。ＬＣＡの目的によっては、環境影響分析を省略することもある。（４）結果の解釈では、計算結果から工程の改善や素材の選択について示唆を与える。（６）は、第３者によってＬＣＡの実施手順を審査するもので外部公表する際の信頼性を高める。

現在まで、大手電気機器メーカー、建設、自動車、飲料容器等で多くの報告がある。例えば、「製造工程で投入されるエネルギーが多くても、燃費の良い車は、使用時の燃料削減によりCO_2排出量が少ない」[1]、「リターナブルガラスボトルよりワンウェイガラスボトルの方が、回収・輸送・洗浄にかかるエネルギーが少ないため、CO_2排出量は少なくなる」[2]等の結果が公表されている。

ここでは、資源消費量ではなく、CO_2の排出量で比較している点に注意が必要である。

ＬＣＡでは、すべての工程のエネルギーや物質の入出量を合計するので、詳細な工程調査と原料製造に関する膨大なデータベースが必要となる。このようなデータベースを備えた支援ソフトウェアが市販されている。本プロジェクトでは、(独)産業技術総合研究所ＬＣＡ研究センターが開発し、国内でもっとも使用されているソフトウェアＪＥＭＡＩ－ＬＣＡを購入し、操作を修得した。

３　県内産業製品に対するケーススタディ

３．１　目的と調査範囲の設定

兵庫県内の代表的な金属製品であるのこぎり（替刃式のこぎり）についてＬＣＡを実施した。目的は「ＬＣＡの手法を理解するため」、機能単位は「代表的なのこぎり１本」とした。調査範囲は「素材の製造から製品の組立・包装まで」とし、製品の輸送、使用、廃棄処分は含めなかった。これは、環境影響が小さく、また廃棄の状況が不明なためである。

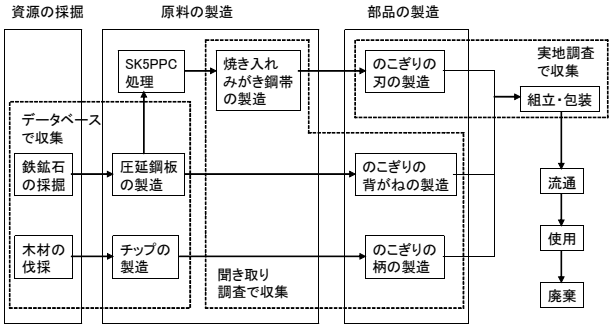


図３　のこぎりの製造フロー図

３．２　インベントリ分析

のこぎり製造工場の実地調査を行い、製造作業フロー図（図３）を作成した。のこぎりは刃、柄、背がねの部分からなるが、調査した工場では刃の部分を製造し、他社から購入した柄と背がねを用いて全体を組み立て、包装して出荷している。また、刃の素材である焼き入れみがき鋼は他社から購入している。実地調査では、刃の製造、組立・包装に関するデータが得られた。柄の製造、背がねの製造、素材である焼き入れみがき鋼の製造に関するデータは、のこぎり製造メーカーから各製造会社に聞き取り調査をしていただいた。また、輸送に関しては各部品の製造会社からの距離、トラックの種類、積載率から計算した。刃の製造における電力と水の使用量は、工場全体の月別使用量と生産量から算出した。この工場では、のこぎり以外の製品も同時に生産しているが、すべての製品を等配分で計算した。

積み上げ法によるインベントリ分析の結果、のこぎり１本の製造で約１kgのCO_2が排出されていることがわかった。図４にCO_2、NO_x、SO_2の各ステージ別排出量を示す。いずれも部品の製造時の排出量がもっと多いことが明らかになった。組立・包装や原材料・部品の輸送による排出量は少ないこともわかった。

本研究では、目的が「ＬＣＡの方法を理解するため」であったので、環境影響分析は行わなかった。また、第３者によるクリティカルレビューも実施しなかった。

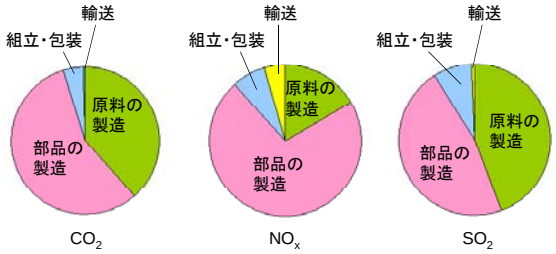


図４　各段階におけるCO_2、NO_x、SO_2の排出量

３．３　ＬＣＡ実施上の課題

製造データの収集に関しては、企業側担当者の負担が大きいことが改めてわかった。また、部品の製造データは、今回は納入会社への聞き取り調査をお願いしたが、状況によってはデータの入手が難しいと思われる。また、多くの工場では複数の製品を製造しているため、電力や水の配分をどのように行うかが問題である。得られた結果の精度をチェックする方法も必要である。

ソフトウェア付属のデータベースで見つからない原材料も多く、他のデータベースの探索、代替データの活用についてさらに検討が必要である。また、統合的な環境影響評価手法も今後研究すべき課題である。

４　結　論

構造が比較的簡単な製品について、ＬＣＡサービスを実施できることがわかった。他の県内産業製品についてさらにケーススタディを進め、対応範囲を拡大する。

参 考 文 献

1) トヨタ自動車ホームページ, http://www.toyota.co.jp/company/eco/kaihatu/main5_1.html

2) 杉元政光, 地球環境, 11, (2001), 60.

謝辞

実地調査および聞き取り調査でご協力をいただいた（株）岡田金属工業所、常務取締役岡田隆夫氏に感謝いたします。

（文責　吉岡秀樹）（校閲　富田友樹）

24 熱分解窒化ホウ素中からの蛍光X線スペクトルの解析：SPring-8 BL-15 を用いた超精密X線回折測定

山下　満，高橋輝男，河合　進，元山宗之

1　目　　的

高温で優れた強度、耐酸化性、絶縁性を有する窒化ホウ素（BN）に炭素をドープした BCN　系材料は、半導体製造における静電チャックとして開発されている。BCN　材の物性は製造条件によりかなり変動するため、製品の信頼性を向上させる上で BCN 材の微細構造と物性の関連を知ることが重要となっている。 我々はアドバンス・セラミックス・インターナショナルコーポレーション（ACIC）との共同研究の中で、BCN 材中の炭素の局所的な状態に着目した解析を行っている。ラボでのX線回折の結果から、BCN 系物質には t-BN（乱層構造）と h-BN（六方構造） の２相が混在していると考えられるが、半値幅が非常に広くまた２結晶回折系では回折強度が極めて弱いため、詳細な解析は不十分であった。今回我々は、高輝度かつ極めて平行性の高いビームが得られる SPring-8　物質・材料研究機構のビームライン（BL-15）を利用して BCN の構造解析を試みた。

2　実験方法

直線偏光アンジュレータから発生した入射X線を、２結晶 Si(111) モノクロメータ により E=8.0keV（分解能：△ E/E ＝～ 1E-4）に単色化し、粉末X線回折系にて測定を行った。試料は粉砕処理を施しφ=0.5mm のガラスキャピラリーに充填・封入して装着した。先ず、SPring-8　BL-15　の性能限界分解能である 0.0005 度/step にて (002) 反射近傍のステップスキャン測定を行い、さらに、0.05 度/step、110　sec/step　の広域ステップスキャン（図１）、および　0.001 度/step、1　sec/step　のステップスキャン（図２）測定を行った。

3　　結果と考察

BL-15　の性能限界分解能で (002) 反射近傍をステップスキャン測定したところ、非常に大きな半値幅を持ち回折強度の小さなピークがひとつだけ観測され、期待されていたピークの分離等は見られなかった。

これは、BCN は c 軸方向の格子定数自体が非常に広い分布を持っており、（厳密に）回折条件に合致しない反射は検出されないためであると推定される。

(002)　反射の形状から、p-BN（熱分解 BN）　と BCN では c　軸方向の格子定数の分布に差異が見られるが、測定サンプルの数がまだ少ないため、これが炭素ドープによるものなのかを結論付けるには至っていない。 また、ab 軸面内の (100)、(101) 反射に着目すると、p-BN に比べ BCN　の方が鋭い回折ピークを持っており、ab 軸面内での結晶性が優れいていることは興味深い。

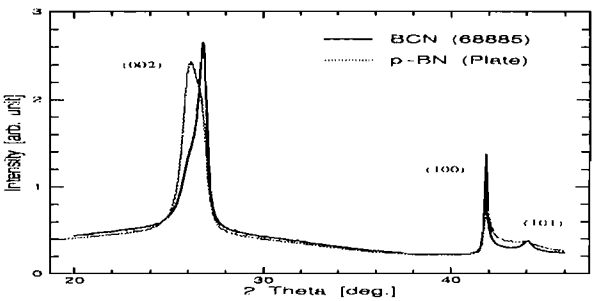


図１ BCN 系物質のX線回折チャート

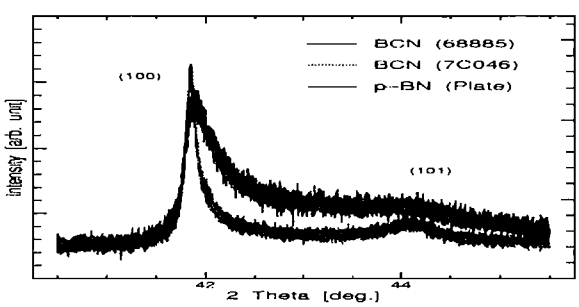


図２ BCN 系物質の (100) 反射近傍のX線回折チャート]

この点に着目し、(100) 反射近傍を精密に測定した結果が図２である。BCN　については、作製条件の異なる２つのサンプルを測定したが、これらはほぼ同一形状の回折ピークに重ね合わされてしまっており、作製条件による差異はほとんど見られなかった。

4　結　　論

以上の考察から次のような結論を得た。

1．p-BN、BCN はともに C 軸方向の格子定数自体が広い分布を持っている。 一方、ab 軸面内の構造は c 軸方向に比べひろがりが少なく規則性が高い。

2．ノンドープの p-BN　と比較すると炭素をドープした BCN では、炭素の存在にも拘わらず結晶性の高い h-BN の構造が優先的に形成される。

3．BCN 中の炭素量の差異は、ab 軸面内にはほとんど影響を及ぼさない。

（文責　山下　満）

（校閲　元山宗之）

25　流動シミュレーションによる湯口設計の検討

柏井茂雄，高橋輝男，兼吉高宏，河合進，元山宗之

1　目　　的

重力鋳造法における湯流れシミュレーションでは、湯口境界条件および湯口方案により解析結果が変化する[1)]。湯流れシミュレーションの応用化において、湯口境界条件や湯口方案の解析結果に及ぼす影響の検討が重要である。そこで、本研究は湯口境界条件、湯口および堰サイズの溶湯流入時間に対する影響を検討した。

2　実験方法

鋳物は180mmx160mmx40mmの板状[1)]として解析を行った。流入速度0.3m/sおよび1mm/sの速度境界条件、圧力0Paの圧力境界条件の３種類の境界条件を用いた。湯口方案は、15mmx5mm（以下mmは省略して表記）、15x10、15x15、15x30の４種類の湯口および堰を組み合わせて変化させた。各モデルについて解析ソフトMulti-Flowを用いて溶湯充満率95%までの流入時間を求めた。流入時間は、湯口、堰サイズが15x15のモデルの値を１として標準化した。

3　結果と考察

図１に堰サイズ15x15一定で湯口面積を変えた場合の流入時間の変化を示す。速度境界条件の場合は堰面積が大きくなるに比例して流入時間の逆数は大きくなる。一方、圧力境界条件の場合流入時間の変化は少ない。図２に湯口サイズ15x15一定で堰サイズを変えた場合の流入時間の変化を示す。速度境界条件の場合、流入時間はほとんど変化しない。一方、圧力境界条件の場合は堰断面積比１以上では流入時間の変化が少ないが、１以下では断面積に反比例して長くなる。これらのことから流入時間は、速度境界条件の場合は湯口面積に、圧力境界条件の場合は湯口と堰で面積の小さい方に律速される。

図３に湯口と堰の大きさを同時に変化させた場の流路断面積と流入時間の関係を示す。この場合は速度境界条件、圧力境界条件とも流入時間は流路断面積に反比例する。すなわち湯口、堰の比を一定にした場合は流入時間は単純に湯口面積に反比例する。

4　結　論

湯口境界条件と湯口方案の関係を把握でき、湯流れシミュレーションの応用化に役立つと考えられた。

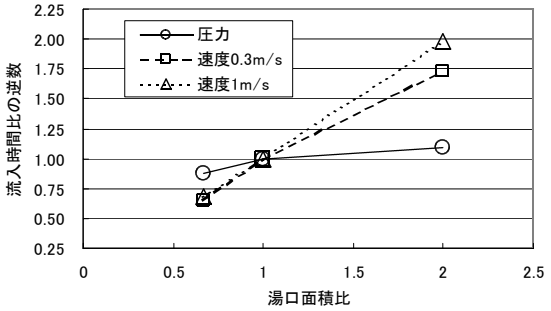


図１　湯口面積による流入時間の変化
（堰サイズ15x15一定）

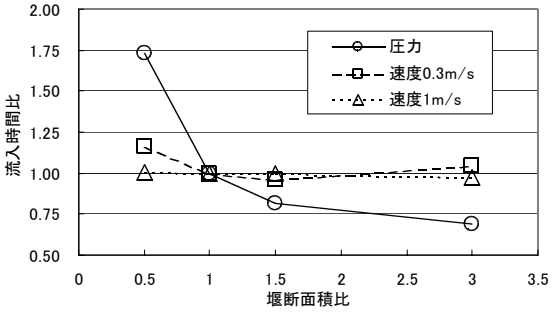


図２　堰断面積による流入時間の変化
（湯口サイズ15x15一定）

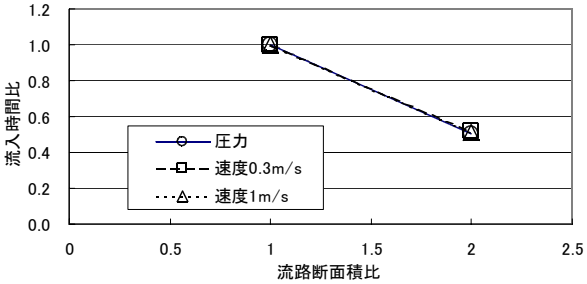


図３　流路断面積による流入時間の変化
（湯口と堰は同一サイズ）

参考文献

1) 柏井茂雄, 呉田博司, 江川勝一, 朱金東, 大中逸雄, 日本鋳造工学会関西支部秋期講演大会概要集, (2001), p. 37

（文責　柏井茂雄）

（校閲　元山宗之）

26　生分解性プラスチックの物性改善に関する研究

勝矢良雄，安井三雄，鷲家洋彦，長谷朝博，石原マリ，志方徹

1　目　　的

近年、地球環境問題が重要視される中、地球にやさしい材料が注目されている。プラスチックは日常生活に欠かせない材料として広く用いられているが、自然界では分解しないため、廃棄時の環境汚染が問題となっている。これに対して、自然界で分解可能な生分解性プラスチックは地球にやさしい環境適合材料として注目され、さかんに開発が行われている。

ポリ-L-乳酸は、優れた力学的特性を有しており、汎用のみならず医用や建材用生分解性プラスチックとして注目されている一方、ガラス転移温度が比較的低く耐熱性に劣る、医用・建材用に要求される材料表面の親水性に劣るといった欠点を有している。

本研究では、ポリ-L-乳酸の親水性向上を目的として、ポリ-L-乳酸／ゼラチン複合体を作製し、得られた複合体の親水性の尺度として接触角の測定を行った。また、得られた複合体の熱的性質についても検討した。

2　実験方法

アリル化ゼラチンは既報の方法に基づいて得た[1]。

ポリ-L-乳酸へのアリル化ゼラチンの固定は以下の方法で行った。ポリ-L-乳酸フィルム上にアリル化ゼラチン微粉末を並べ、過酸化ベンゾイルのジメチルスルホキシド溶液（1～10mM）を2.5ml滴下し、窒素雰囲気下、50～80℃で4時間反応させた。反応終了後のフィルムを70℃で20分間洗浄し、複合体試料とした。得られた複合体試料の接触角および粘弾性測定を行い、ポリ-L-乳酸のみの場合と比較した。

3　結果と考察

3．1　接触角測定

ポリ-L-乳酸へのアリル化ゼラチンの固定化の割合（固定化率）は反応温度によって異なった。図1に種々の固定化率のポリ-L-乳酸／アリル化ゼラチン複合体の接触角測定結果を示す。アリル化ゼラチンの固定化率が高くなるとともに、接触角が小さくなることがわかった。このことから、ポリ-L-乳酸とアリル化ゼラチンを複合化することによって、親水性が向上することが明らかとなった。

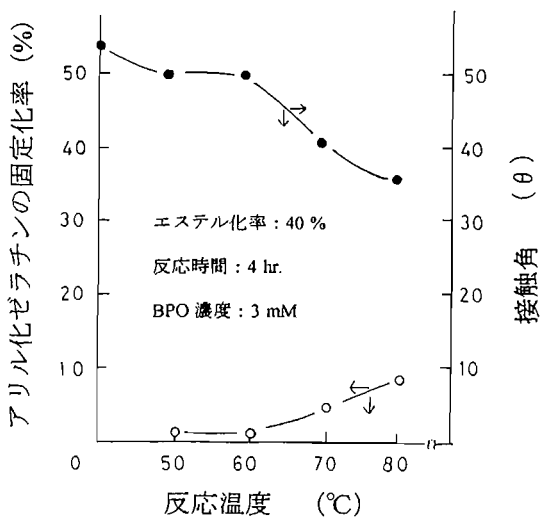


図1　ポリ-L-乳酸／アリル化ゼラチン複合体の接触角

3．2　粘弾性測定

ポリ-L-乳酸／ゼラチン複合体のガラス転移温度は77℃に観測され、ポリ-L-乳酸フィルムの場合（73℃）よりも4℃高温側にシフトして観測された。このことから、ポリ-L-乳酸とアリル化ゼラチンを複合化することによって耐熱性が向上することが明らかとなった。

4　結　　論

過酸化ベンゾイルを重合開始剤に用いることにより、ポリ-L-乳酸フィルム上へアリル化ゼラチンの固定を行い、これらの複合体を作製することができた。

得られた複合体の接触角および粘弾性測定を行い、ポリ-L-乳酸のみの場合と比較した。その結果、ポリ-L-乳酸をアリル化ゼラチンと複合化することにより、ポリ-L-乳酸のみの場合と比較して、親水性のみならず耐熱性も向上することが明らかとなった。

参 考 文 献

1)安井三雄、新井祥文、木村良晴、北尾敏夫、日化、1995(3)，244(1995).

（文責　石原マリ）
（校閲　志方徹）

27　フォトンモードによる光メモリ材料の開発に関する研究

石原マリ，鷲家洋彦，勝矢良雄，志方　徹

1　目　　的

現在の情報化社会において、光メモリは、大量の情報を高速かつ正確に処理できる媒体の一つとして、そのさらなる高性能化が望まれている。これまでに実用化されている有機系光デイスクは、光の熱に基づく材料の形態変化を利用する方法（ヒートモード）による記録であるが、光のエネルギーによる材料の化学変化を利用する方法（フォトンモード）による記録は、ヒートモードの場合と比較して、高速・高密度記録が原理的に可能であると考えられ注目されている[1)]。市村らは、基板表面に設けたアゾベンゼン単分子層の光反応が多数の液晶分子の配向制御を引き起こすことを報告している[2)]。この現象は、フォトンモードによる記録素子への応用が可能であるのみならず、新規な分子配向制御システムとして重要であると考えられるが、液晶以外の分子配向制御に対してはほとんど適用されていない。本研究は、有機分子の配向を制御することにより、フォトンモードによる光メモリ材料を開発することを目的としている。本年度は、アゾベンゼン誘導体／銅フタロシアニン積層膜を作製し、積層膜に紫外光を照射することによる光学特性の変化を調べた。

2　実験方法

4-octyl-4'-(3-carboxy-trimethyleneoxy)azobebzene（㈱同仁化学研究所製）の 5×10^{-4}M アセトン溶液を調整し、この溶液から石英ガラス基板上に薄膜を作製した。この上に、β型銅フタロシアニン（東京化成工業㈱製）を真空蒸着（膜厚 400 Å）して、積層膜を作製した。この積層膜に紫外光を10分間照射前後の電子吸収スペクトルを測定した。

3　結果と考察

図１に 4-octyl-4'-(3-carboxy-trimethyleneoxy)azobebzene/銅フタロシアニン積層膜の電子吸収スペクトルを示す。積層膜の電子吸収スペクトルにおいて、370nm付近に観測されたアゾベンゼン誘導体の吸収バンドの強度は、紫外光照射による光異性化により、わずかに減少した。これに対し、620および690nmに観測された銅フタロシアニンに基づく吸収バンドは、紫外光照射前後において変化が認められなかった。この原因として、アゾベンゼン誘導体の濃度、銅フタロシアニン薄膜の膜厚、およびアゾベンゼン誘導体の配向が無秩序であることが考えられることから、アゾベンゼン誘導体の濃度および銅フタロシアニン膜厚の最適化を行うとともに、石英基板の表面処理を行った後、アゾベンゼン誘導体のアゾベンゼン誘導体を固定化する必要があると考えられる。

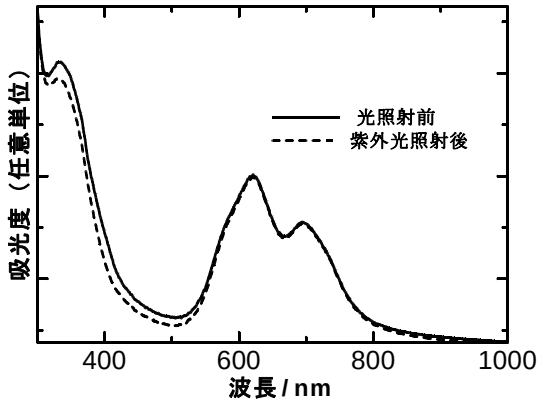


図１　4-octyl-4'-(3-carboxy-trimethyleneoxy)azobebzene/銅フタロシアニン積層膜の電子吸収スペクトル

4　結　　論

4-octyl-4'-(3-carboxy-trimethyleneoxy)azobebzene（アゾベンゼン誘導体）/銅フタロシアニン積層膜の電子吸収スペクトルを紫外光照射前後において測定した。紫外光照射前後のスペクトル変化は、認められなかった。

参 考 文 献

1) 堀江一之　編：光・電子機能有機材料ハンドブック，朝倉書店，(1997)，p.317.
2) K.Ichimura, Chem.Rev., 100, 1847(2000).

（文責　石原マリ）
（校閲　石川斎）

28　貨物の流通環境負荷の実態調査に関する研究

山崎　潔，志方　徹，石川　齊

1　目　　的

神戸港より輸出される機械プラント類は、着荷地の荷扱い状況が不明のまま梱包され、多くの場合が過剰包装になっている。これらの合理化を目的に、輸出貨物に錆発生など最も影響の大きい温湿度変化に対処した防湿包装技術の適性化を研究した.

2　実験方法

2．1　海外向け貨物の温湿度計測データの解析

東南アジア、欧州ならびに米国向けコンテナー貨物内の温湿度データ（コンテナ内および３種類のバリア材を用いた防湿包装貨物内）を解析した。

2．2　ヒートシール作業の適性化の検討

実貨物のヒートシール部の各部位の透湿度を測定し，シール作業の防湿性に及ぼす影響を調査した。透湿度は、JIS,Z-0208（40℃、90%RH）による。

2．3　バリア材の評価

輸出梱包に汎用のアルミおよびシリカ蒸着（透明バリア）フィルムならびにﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝﾌｨﾙﾑの防湿性能を比較した。

3　結果と考察

大型貨物の密封包装の際、現場にてハンディシーラーを用いてシール作業を行うが、一枚のフィルムを折り曲げ角を作り袋状に仕上げるため、複数枚のフィルムが重なった状態で加熱溶着させねばならず、重ねた全てのフィルムが溶け融合してシール面になるわけであるが、実態は熱の過不足よりシールに不具合の発生が多い。それがバリア性に及ぼす影響を透湿度から調査した。各測定部位は図１，また測定結果は表１に示した。

図１　透湿度測定部位

表１より、部位A,Bについては各フィルムとも大差なく、また用いられた乾燥材（ｼﾘｶｹﾞﾙ）の吸湿量からも裏付けされたが、シールが難しい部位Eではﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝに大きな不具合が発生した。そこで改めて熟練作業員によるﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝﾌｨﾙﾑ（100μ厚）梱包のシール部を評価した（表２）。

表１　梱包用バリア材のヒートシール部の透湿度
（g/m2・day;40℃,90%RH）

部位	ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝ（200μ）	ﾒﾀﾙﾊﾞﾘｱ（ｱﾙﾐ蒸着）	透明ﾊﾞﾘｱ（ｼﾘｶ蒸着）
A	2.30	1.58	1.15
B	2.75	2.24	1.28
E	72.8	8.56	2.25

表２　ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝﾌｨﾙﾑ（100μ厚）のシール部の透湿度

部位	A	B	C	D	E
	3.8	4.0	5.2	9.5	8.2～>400

表より、隅部分（E）の性能はアルミ蒸着と遜色なく、ﾎﾟﾘｴﾁﾚﾝの使いこなしはシール作業のテクニックが決め手となる。その原因はシーラーが温調不可であるためであり、シール温度表示などが可能なシーラーがあれば、例え耐熱性の低いポリエチレンでも、誰でも完璧な作業が可能となることを意味している。

4　結　　論

防湿包装のために高性能バリア材を使用しても、ヒートシール作業の際に熱の過不足によりカタログ通りの性能は期待できない。

また荷役作業上の観点から、バリア材は梱包中身が見える透明のものが望ましく、しかも材料コストの面から、安価なポリエチレンフィルムが推奨される。

この溶融温度の低い汎用フィルムを防湿バリア材として使用するためには、インパルス方式など出力温度管理が容易なハンディシーラーが必要であり、その開発が待たれる。

（文責　山崎　潔）
（校閲　石川　齋）

29　鉛フリーはんだのクリープ疲労寿命評価法の開発

野崎峰男，浜口和也，福地雄介，上月秀徳，杉本 護

1　目　　的

電子デバイスのはんだの接合部は、電源のon/offに伴い、被接合部品間の熱膨張係数の差により熱応力が発生し、繰返し負荷を受ける。また、はんだは室温で著しくクリープ現象を呈することから、接合部はクリープ疲労損傷を受けることが知られている。現在、はんだの接合部の設計は、実機による実証試験等に頼っており、設計の省力化および低コスト化のためにも、高精度なクリープ疲労寿命評価法の確立が望まれている。

本研究では、Sn-3.5Agはんだのクリープ疲労寿命評価法を検討するため、対称および非対称三角波、および引張側ひずみ保持を伴う台形波を用いて温度313Kの下、クリープ疲労試験を実施し、供試材に及ぼすひずみ波形効果を検討した。

2　実験方法

本研究で用いた試験片の形状および寸法を図１に示す。用いた試験装置は電気油圧サーボ疲労試験機であり、試験片標点部のひずみ制御試験を引張・圧縮負荷の下で行った。試験温度は313K、大気中とし、試験片はバンドヒータにより間接的に加熱した。

本研究で用いたひずみ波形は、対称三角波の pp(fast-fast) および cc (slow-slow)波、 非対称三角波の pc (fast-slow) および cp (slow-fast)波、さらに引張側ひずみ保持を伴う台形波のth波である。ひずみ速度はすべての波形のfast部で0.5%/sとし、slow部については、pcおよびcp波で、0.05、0.01、0.005 および 0.001%/s、cc波で0.05および0.005%/sに設定し、th波における引張側ひずみ保持時間は10および30min とした。さらにひずみ範囲は、0.5、0.7、1.0、1.5および2.0% の5レベルを用いた。 本研究では、破損繰返し数N_fを、引張側応力振幅が、寿命中期のそれから 25%低下したときの繰返し数として定義した。

3　結果と考察

非弾性ひずみ範囲を用いて、各ひずみ波形での破損繰返し数を整理した結果を図２に示す。同図から、クリープ損傷のないpp波の試験結果が、ほぼ直線的にプロットされたことにより、 pp波の結果はCoffin-Manson則に従っていることがわかる。さらに、破損返し数は、pp波のそれを基準とすると、cp波で最も低下が顕著であり、続いてpc波、次にth波、あまり破損繰返し数の低下がなかったのはcc波であることが明らかとなった。

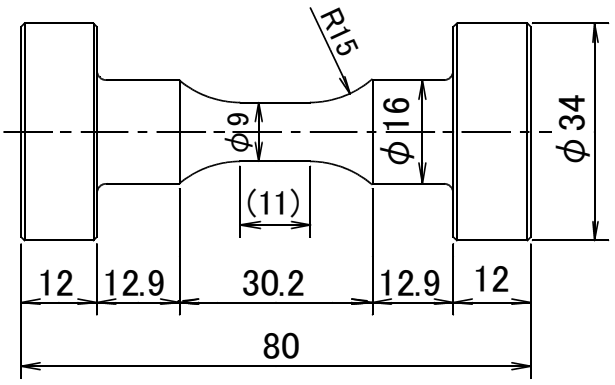


図１　試験片の形状および寸法（mm）

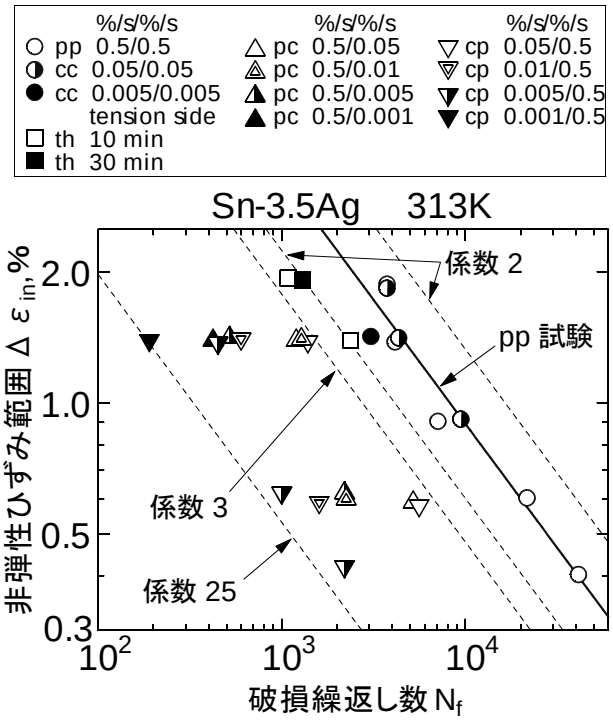


図２ 非弾性ひずみ範囲による破損繰返し数の整理

4　結　　論

鉛フリーはんだSn-3.5Agを用いて温度313Kでクリープ疲労試験を行った結果、対称三角波形および引張ひずみ保持波形よりも非対称三角波形で破損繰返し数の低下が顕著であった。

（文責 野崎峰男）
（校閲 杉本 護 ）

30　超音波ＴＯＦＤ法による溶接部の探傷試験

浜口和也，森山茂樹，上月秀徳，杉本　護

１　目　　的

ＴＯＦＤ法は２個の探触子を向かい合わせて配置し、きずの端部で発生した回折波を利用して、きずの位置と高さの寸法を測定できる有効な方法である。スリット等の人工きずに対しての探傷は報告されているが、自然きずについての報告はあまりされていない。

そこで、自然きずが存在する溶接部をＴＯＦＤ法による超音波探傷試験を行ない、Ｘ線透過試験、パルス反射法による超音波探傷試験と比較して、その有効性を確認した。

２　実験方法

探傷を行う試験片は突き合わせ溶接をしたもので、第１層目と第２層目の間に融合不良が２ヶ所存在しており、これに Ｘ 線透過試験、パルス反射法による超音波探傷試験、ＴＯＦＤ法による超音波探傷試験を行なった。ＴＯＦＤ法は図１に示したように溶接線に平行に走査して断面を映像化する方法で行ない、表裏両面を探傷した。

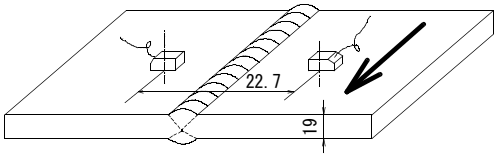


図１　ＴＯＦＤ法の探触子配置図

３　結果と考察

探傷した結果、きず指示長さを図２に示した。また、ＴＯＦＤ法については表側のきず高さと裏側からのきず高さを比較して図３に示した。

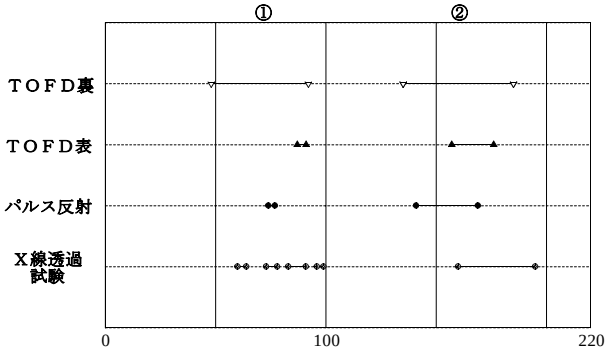


図２　きず指示長さの比較

きず指示長さはＴＯＦＤ法に比べてパルス反射法、Ｘ線透過試験はそれぞれ最大で４１ｍｍ、１５ｍｍ短く検出されていた。これは融合不良が複雑な形状で存在し、位置や、きずの方向もそれぞれ違っているからであると考えられる。

ＴＯＦＤ法による探傷においても表側からと裏側からではきず指示長さは大きく違っており、これも形状の複雑さが影響している。表側ではきず上端部であったものが裏側のときは下端部となることで回折波が受信されず、きずとして検出されにくくなると考えられる。

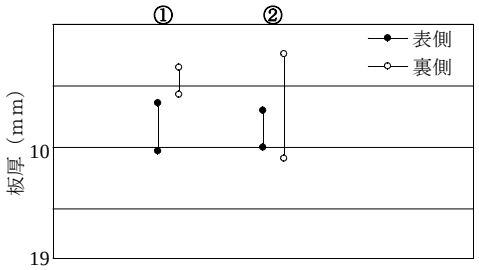


図３　きず高さの比較

きず高さは表側から探傷したときと、裏側から探傷したときとでは大きな違いが見られた。また、きずの位置は裏側から探傷したすべてのきずが、表側から探傷したきずより上端位置が表面に近いところに検出された。これは探傷画像に表示される融合不良きずが複雑で、上端部と下端部の特定が難しいからである。また、上端部と下端部が特定できる場合でも、きずの端部からのエコーが複雑なため、高さ測定に違いが生じた。

４　結　　論

きず指示長さはＴＯＦＤ法に比べてパルス反射法、Ｘ線透過試験ともに短く検出していた。これより、きず指示長さはＴＯＦＤ法が最も長く検出しており、きず検出能力の高さを確認できた。

きず高さは表側からの探傷したときと裏側からの探傷したときとでは大きな違いが見られ、裏側からの探傷したときは表面により近いところに上端位置が検出される傾向が見られた。

（文責　浜口和也）

（校閲　杉本　護）

31　光造形の高性能化に関する研究

三宅輝明，　北川洋一，福地雄介，森　勝，松本哲也，阿部　剛，長谷朝博

1　目　　的

光造形装置は，３次元 CAD/CAM の普及に伴い，開発設計を短縮化するための有効なツールとして広く使用されるようになってきただけでなく、多品種少量生産用のツールとしても注目されている。しかし、現在の光造形装置は、加工速度、精度、コストの点で、解決すべき問題を多く抱えている。そこで、これらの問題を調査、整理し、光造形技術を高度化するために必要な研究課題を明確化するとともに、解決策を検討した。

2　調査項目

○光学系の検討　　光学系について調査し、造形速度を上げるために改良すべき点を検討する。

○硬化樹脂の検討　　造形速度の向上と精度の向上を達成するために、現状の硬化樹脂が抱えている問題点を調査・検討する。

3　調査結果

3.1　光学系の検討

光造形装置の基本構成を図１に示す。２個のミラーの回転走査によりレーザー光の照射点を２次元的に走査し、物体の断層形状を順次作製、積層することにより３次元物体を作製する。従って、多くの光造形装置が１台

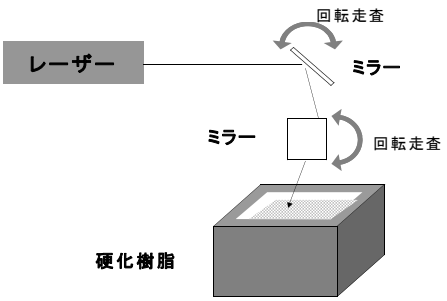


図１　光造形装置の基本構成

のレーザー発振器と２個のガルバノミラーにより構成されている。このため、レーザービームの走査速度は 10m/sec 程度となり、１辺が 200mm 程度の立体を作るのに１日程必要であった。しかし、最近ではレーザービームを多数本（４本まで可）用いる方法や、液晶をシャッターや、マイクロマシンの技術を用いた DMD（Digital Micro-mirror　Device：微小な鏡を２次元に配列し、画像を表示する素子）を用いることにより２次元平面を同時に造形する方法など新たな方法が提案され、実用化されていることがわかった。一方、精度については現状では、最高でも 50 μm程度であるが、造形速度とのトレードオフの関係でこの程度となっていることがわかった。

現状で市販されている光造形装置の中で、最も高い性能を有していると思われる製品の仕様を表１に示す。この装置には、小型のエンジンブロックを１日で作製する能力があり、現在の市場のニーズをほぼ満足する性能を有していることがわかった。

表１　光造形装置の性能

レーザー発振器	４台
レーザービームの走査速度	28m/sec
レーザービームの位置決め精度	25 μ m
最小積層ピッチ	50 μ m
造形物の最大寸法	1000 × 600 × 500mm

3.2　樹脂の検討

光造形用の樹脂には、①硬化速度が速い、②硬化時の体積収縮率が小さい、③硬化時の機械的物性に優れる、④可視光に対する安定性などの特性が必要であり、ウレタンアクリレート系、エポキシ系の樹脂が多く利用されている。エポキシ系樹脂は硬化速度に劣るが体積収縮率が小さいため高精度の造形に向いており、ウレタンアクリレート系樹脂は硬化速度が速く硬化物の機械的特性は ABS 樹脂に匹敵するほどであるが精度はエポキシ系に比べて劣るということが分かった。精度のみに関しては、樹脂自体にはレーザー光の干渉縞を記録して回折格子を形成できるほどの精度があり、当面この方向からの検討は必要ないことがわかった。

4　結　　論

以上の調査により、光造形装置を３次元 CAD を利用した製品開発工程の一部としてみた場合、それ自体の性能より造形装置に入力する３次元形状データの取得、造形物の形状チェックの方の要求が高いことがわかった。

（文責　北川 洋一）

（校閲　三宅 輝明）

32　感覚フィードバックのための触覚センシング技術の開発研究

中本裕之，才木常正，三宅輝明

1　目　　的

現在、FA技術を基盤とした産業用ロボット業界は成熟期を迎え、さらなる発展のためには新たな技術を適用しロボットの活躍の場を広げる必要がある。本研究では、触覚センサが計測した圧力分布から対象の形状をシミュレーションにより求める手法の検討を行う。

2　実験方法

2．1　シリコンスポンジのモデル化

本実験ではセンサの柔軟な表面素材となっているシリコンスポンジ(以下、スポンジとする)を粘弾性モデルとしてモデル化する。もしスポンジモデルがスポンジの変形をシミュレートできれば、逆にセンサの計測値からスポンジモデルの変形形状すなわち対象の形状を求めることができる。ここではまず、スポンジモデルをシミュレーションして得られた結果と試作したセンサから得られた結果を比較し、スポンジモデルの有効性を検討する。シミュレーションに用いた粘弾性モデルは、ばね要素とダンパ要素が並列であるものを用いた。このモデルをメッシュ間隔x軸、y軸1.5[mm]、z軸1.0[mm]でサイズをx=100, y=100, z=5[mm]としてスポンジモデルを構成した。

2．2　形状変形シミュレーション

シミュレーションを次の手順で行った。直径38[mm]の球体の3次元座標を求め、その球体が1[mm]沈んだ座標をスポンジモデルの上面に与えて拘束条件とした。次にルンゲ・クッター法により運動方程式を解きスポンジモデルの変形形状を計算した。そして、決定した形状からスポンジの下面が出力する圧力分布を求めた。

2．3　試作したセンサによる実験

2．2に対する比較実験として試作したセンサを用いて同じ条件で実験を行った。このセンサは4層構造になっており、表面からシリコンスポンジ、64本のストライプ電極(1.5[mm]ピッチ)、感圧導電性ゴム、ストライプ電極という構成である。2組の電極は感圧導電性ゴムを縦横に挟んでおり、計測点は4096点となる。このセンサに対しシミュレーションと同じ条件で球体を押下し圧力分布を計測した。

3　結果と考察

シミュレーションと実機での計測結果で得られた圧力分布の比較を行うため、最も高い圧力となっている点を含んでxy平面に垂直な平面上における圧力値のグラフを求めた。図１はシミュレーションによる結果で、図２は実機による計測結果のグラフである。

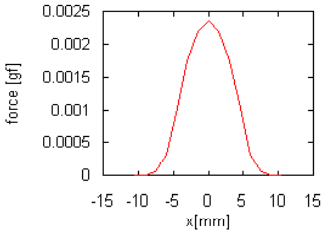


図１　シミュレーションによる圧力分布

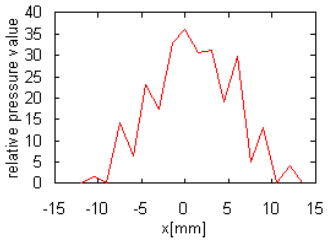


図２　実機による計測結果の圧力分布

各グラフの横軸は最高圧力値の計測点からの相対距離であり、縦軸は図１が圧力値、図２が相対圧力値である。

図１、図２ともにそれぞれ最高圧力値から周囲に向かって小さくなっているのがわかる。これはスポンジが球体の形状を凸型の滑らかな圧力分布に変換しているからである。また、この二つのグラフの相関をとると、0.85となり強い相関となった。これにより今回提案したスポンジモデルが変形計算に有効であることが確認できた。

4　結　　論

本稿ではシリコンスポンジの変形をシミュレーションすることにより、センサに接触している対象の形状を求める手法の検討を行った。

（文責　中本裕之）
（校閲　三宅輝明）

33　光ファイバを用いた瞬きセンサの開発

瀧澤由佳子，才木常正，北川洋一，三宅輝明

1　目　的

瞬きは疲労、覚醒水準、緊張度などを知る指標のひとつとして計測されている [1)]。本研究では、光ファイバを用いて簡便に瞬きを計測できる光ファイバ瞬きセンサについて検討した。

2　センサの構成と検出原理

光ファイバ瞬きセンサの構成と検出原理を図 1 に示す。目の正面前方、距離 l に設置した受光角 2 θ の光ファイバにより目とその周囲からの光を受光する。そして、受光量を電圧に変換し、A/D 変換してコンピュータに取り込み信号処理する。このとき開眼時と閉眼時の受光量差により瞬きを検出する。

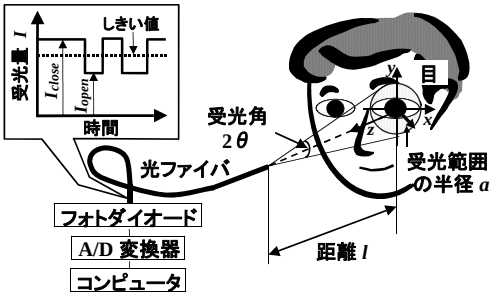
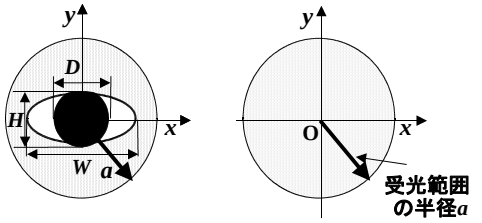


図 1　センサの構成と検出原理



(a) 開眼時　　(b) 閉眼時

図 2　目のモデル

3　センサの検出特性の計算

本センサを評価するために、種々の条件の実験より検出特性を求めるのは困難である。本研究では検出特性を以下の方法により求める。

光ファイバの受光量 I を、目とその周囲の明度分布と光ファイバの受光強度分布の積を l と θ で決まる受光範囲で積分した値とする。そして、開眼時の受光量 I_{open} と閉眼時の受光量 I_{close} を求めるため、図 2 に示す簡単な目のモデルを考える。開眼時には白目を長軸 W、短軸 H の楕円形、黒目を直径 D の円形とし、白目の外部を肌とする。また、閉眼時には肌のみとする。これらに対し、白目、黒目および肌の明度をそれぞれ r_1、r_2、r_3 とし、開眼時と閉眼時の目とその周囲の明度分布を与える。計算では白目の明度 r_1 で規格化した白目、黒目、肌の規格化明度 R_1 =1.0、$R_2 = r_2 / r_1$、$R_3 = r_3 / r_1$ を用いる。一方、光ファイバの受光強度分布は光ファイバから LED 光を出射したときの出射光強度分布の実測値より、ガウス分布で近似する。これらの値を用いて、開眼時と閉眼時の受光量を求め、センサの検出特性を計算する。

4　実験とその結果

目のモデルと光ファイバの受光強度分布にもとづいて求めた検出特性の計算を確認するため、コア径 0.98mm、受光角 2 θ =60 ° のプラスチック光ファイバを用いて距離に対する開眼時と閉眼時の受光量比を求める実験を行った。実験値を計算値と共に図 3 に示す。ここで、実験値は 3 秒間の平均値であり、計算値は被験者のパラメータ値より求めた。それらは距離が増加すると受光量比が増加しており比較的よく一致している。本研究で用いた検出特性の計算によりセンサ検出特性が求められることがわかった。

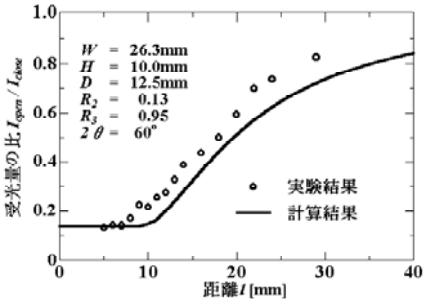


図 3　実験結果と計算値

参 考 文 献

1) 田多英興，山田冨美雄，福田恭介: まばたきの心理学，北大路書房（1991）.

（文責　瀧澤由佳子）（校閲　三宅輝明）

34　画像処理を利用した距離計測技術に関する研究

金谷典武，三宅輝明，瀧澤由佳子

1　目　　的

画像処理を利用して非接触で距離を計測する技術の開発を目的とし、計測手法の検討を行った。本報告では、水平に配置された２個の全方位視覚センサより得られる全方位画像を対象に、ステレオ視を行うことにより３次元情報を得る方法について記述する。

2　計測原理

本研究で利用した全方位視覚センサは、鉛直方向下向きに設置された双曲面ミラーと鉛直方向上向きに設置されたＴＶカメラからなり、カメラのレンズ中心や焦点距離、双曲面ミラーの曲面や焦点位置の定数は、設計により定められている。３次元空間の点Ｐと全方位視覚センサから得られる全方位画像上の写像点ｐの間には特定の関係が存在し、カメラおよび双曲面ミラーの定数から計算することができる[1]。

この全方位視覚センサを２個利用して、ステレオ視を行う。実験に利用した装置を図１に示す。この装置には２個の全方位視覚センサが40cm離れた位置に設置されており、三脚の高さを調整することにより２個のセンサの高さを同時に調節することができる。２個のセンサは横方向に平行移動した位置関係にあり、個々のセンサからは異なる全方位画像が得られる。３次元空間の点と写像点の関係は計算できるので、２個のセンサから得られる全方位画像に対してエピポーラ線を計算することもできる。この装置を用いて室内の映像を取り込んだ例とエピポーラ線の計算結果の例を図２に示す。各画像のサイズは640×480画素であり、センサは床面から120cmの高さに設置されている。左図の右上＋印の点に対するエピポーラ線の計算結果が右図の白線である。このエピポーラ線上で同一点の探索を行い、その結果から３次元空間の点の位置を求めることができる。

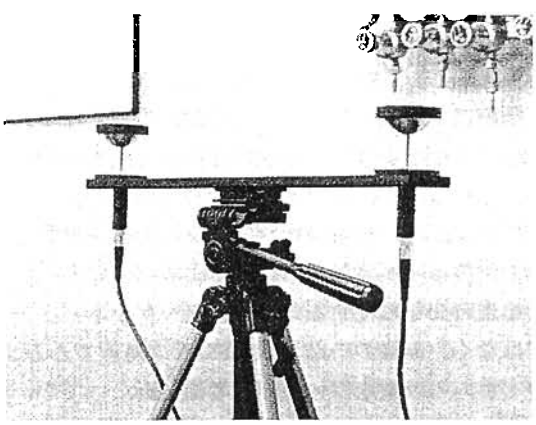


図１　実験に利用した装置

3　ま と め

画像処理を利用した距離計測手法の検討を行い、２個の全方位視覚センサより得られる全方位画像から３次元情報を獲得できることを確認した。

参 考 文 献

1）金谷典武，一森和之，瀧澤由佳子，”画像処理を利用した距離計測技術に関する研究”，兵庫県立工業技術センター研究報告書平成13年版，10，p61(2002).

（文責　金谷典武）（校閲　三宅輝明）

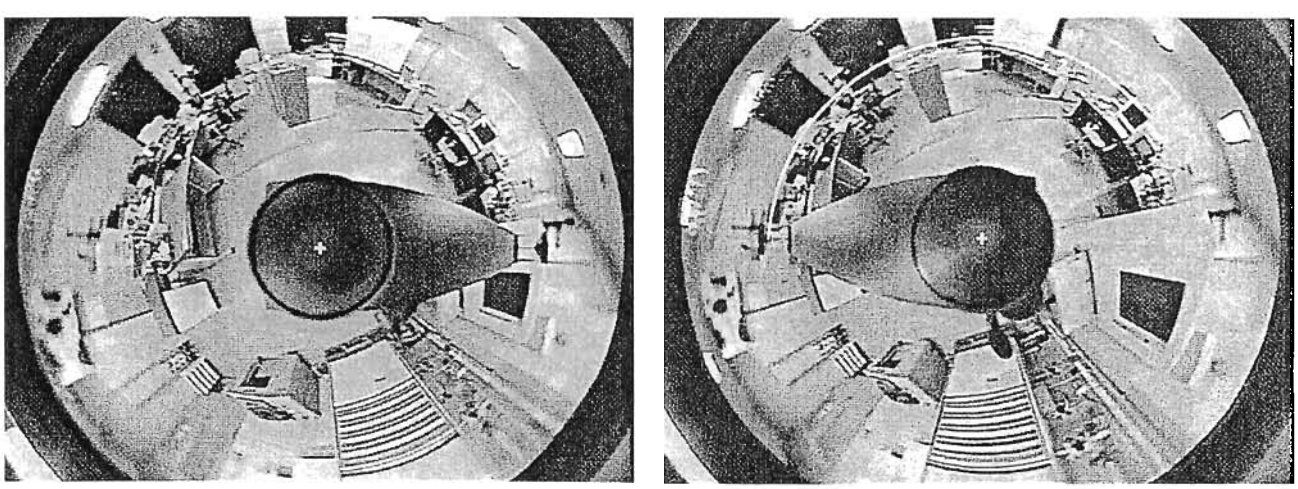


図２　全方位視覚センサから得られる全方位画像の例とエピポーラ線の計算結果の例

35　画像認識による物体追跡システムの開発に関する研究

中里一茂、北川洋一、高谷泰之、三宅輝明

1　目　　的

今日進められている工業技術の中で、検査工程における製品の形状認識を行う上でパターン認識の技術の発展は重要なものとして考えられる。

現在、パターン認識の方法のひとつとして、ジョイントコリレータ（Joint Transform Correlater、JTC）がある。これは、全体の画像（ターゲットパターン）中にある物体画像（参照パターン）と前述の全体画像との相関を求めていくことで、相関のピーク値から参照パターンと一致する対象物の位置を認識する方法である。今回はJTCを応用した二値化減算型ジョイントコリレータ（BSJTC）を用いて歩行者を対象とした移動物体の追跡を行うシステムの研究開発を行った。

2　原　　理

JTCは、ターゲットパターンと参照パターンの合成したものにフーリエ変換を行うことで得られるパワースペクトルを用いる。フーリエ変換値をそれぞれR、Oとし、入力画像のパワースペクトルFを求めると、

$$F = |R|^2 + |O|^2 + OR^* + O^*R \quad (1)$$

となる。なお、R^*、O^* はそれぞれR、Oの複素共役を示している。(1)式を逆フーリエ変換することによって相関信号が得られる。ターゲットパターンと参照パターンが一致する場合、ターゲットパターンの中央点を中心とした２カ所の出力点が出力パターンに現れるが、類似性が低くなると弱くなっていく。このため、パワースペクトルの値を減算・二値化することによって、ターゲットパターンと参照パターンの相関信号に相当するピークのみが出力画面上に現れ、検出精度を向上させている。

3　実験方法と結果

まず、BSJTCの処理が計算機で正確に行えているかについて、実際の画像を用いて検討した。

図１の(a)をターゲットパターン、(b)を参照パターンとして、二画像間の相互相関を求めた。その結果、求めた演算結果(c)には相関値が画像の輝度値の大きさに比例して現れ、そのピーク値の位置がターゲットパターン中における歩行者の位置に対応することが確認できた。

そこで、動画からある一定間隔で静止画を抽出し、始めに、ある１枚の画像における歩行者の位置情報を決める。次に、(A)その位置における次の画像との相関をとり、(B)求めた位置情報をもとに、歩行者の参照パターンを作成する。(A)と(B)の方法を繰り返すことによって、動画像中における歩行者の追跡が可能となる。そこで、処理速度を上げるため次の２点について検討した。



(a)　(b)　(c)

図１　BSJTCによる歩行者の位置情報検出
(a)　ターゲットパターン　(b)　参照パターン
(c)　BSJTCの出力結果

１．上記(A)、(B)の処理を連続して行えるよう、コマンドプロシジャーを用いたプログラムの作成を行い、歩行者の位置検出が連続して行えるようにした。

２．処理時間を短くするために、ターゲットパターン全体ではなく、画像の一部だけをBSJTCの処理できるようにプログラムの改良を行い、歩行者像付近だけでのパターン認識を行うようにした。

この結果、人物像の認識が連続して行えるようになり、移動する物体に対する追跡が可能であることがわかった。

4　結　　論

画像認識を用いた物体追跡技術について、認識対象を歩行者としてBSJTCを用いた認識を行うことができた。また、コマンドプロシジャーを用いたプログラムの作成や、ターゲットパターンの一部だけを用いてBSJTCの処理をできるようにプログラムの改良を行うことで、人物像の連続認識を行うことができた。

今後の課題としてさらなる物体追跡の精度の向上や認識技術の高速化への応用が挙げられる。

（文責　中里一茂）
（校閲　三宅輝明）

36　環境にやさしい製品開発とその環境循環システムの考察

真鍋元保，平田一郎，加藤敏春

1　目　　的

産業廃棄物の及ぼす環境問題は、直接関与する産業だけでなく､地域の生活者にも及ぶ社会問題と成っている。

特に地場産業や特産業を形成する地域においては、生活の場と生産場所が一体化しているところも見られるなど産業廃棄物の処理を含め、分別システムの運用の難しさが自治体の報告にも見られる。また、企業から大量に出る産業廃棄物の１次処理材料も２次製品としての資源材料としての活用や製品化の面で遅れが目立ち、処理コストの跳ね返りは生産コストにまで大きなリスクを強いている｡それらの産業廃棄物を再資源化の方向で検討し、県下都市環境、住環境分野に需要の期待できる「環境にやさしい機能性製品の開発」を行い、そのシステムの可能性を考察する。

2　経　　過

焼却、廃棄処分の方向で処理されているものを除き、処分段階で地域的問題の出ている木材廃棄物について検討を行った。木材廃棄物は、これまで自社あるいは現場で焼却されエネルギー資源としての活用や、肥料としての再利用が可能であったが、地域環境の変化（市街化）にともない煙害、騒音、臭気などが従来の処理を困難にしてきている。処理企業との契約費用も大きく、関連する企業にとって大きな問題となってきている。

宝塚市は、日本有数の造園業の集積地であり木材、剪定材の再資源化が問題となっていることから、モデルケースとしてとらえ解決の方策を検討することとした。

問題となる処理材　植木、造園植栽に関連して排出される剪定材が年間６,０００ｔにおよび、これまでの処置方法として酪農業との連携による腐葉土を始めとする改良土壌材への活用では処理できない状況となった。宝塚周辺の市街化の拡大、それによる酪農家の遠隔化なども問題となる。また市の産業支援として設置した剪定材の処理バーク、チップ化の施設には、剪定材の持ち込みが増える傾向にある。また社会的課題として都市緑化の方向も環境問題として提起されるにおよびあらたな利用、活用システム、新製品開発が必要である

3　製品開発実験

粉砕された剪定材の粒度を整え、プレスによる固形化を試みる。固形化については、生分解性樹脂と混粘し、自然乾燥下での状況を観察した。固形化については、樹脂配合量と粒度の調整で、技術的に解決できることが判明した。製品開発の方向として自然放置の状態で土壌改良、軽量代替え土壌、造園用苗床材、舗装資材として活用し､利用後は腐葉土効果の期待できる製品が見込める。

さらに剪定材を微粒子化し、木粉としてリサイクル樹脂と混粘し疑似木材として活用方法が考えられるが、剪定材の材質が不安定なのと材色、システムコストの問題から、それらを包含する製品開発の可能性が低いものと考察した。また、これら製品の２次的環境影響が懸念される。

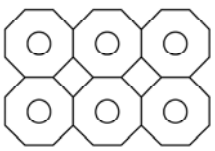
3.1　製品開発

実験により得た固形化剪定材を基にこれをユニット化し、植木産地における花・木栽培用、土壌改良用、さらに造園時の腐葉土としての活用を意図したスティク型、ボール型の固形化をデザインし製品化を試みた。

ブリック（３０×３０×６㎝）については、芝生や苔類をその上に根付かせ屋上緑化、家庭用ガーデニング資材としての活用方法を展開した。

環境循環システムとして､宝塚市の剪定材粉砕施設(緑のリサイクルセンター）や造園・植木産地と結び、製品化設備の導入が図れれば、緑化のための地域循環型産業の創出も可能となる。

グリーンベース　ユニット





施工イメージ

4　結　　果

宝塚商工会議所の開催する宝塚エコシステム研究会に参画する機会を得、これらの研究提案を順次発表啓発してきた。本事業の実現に向けて宝塚テクノタウン協同組合さらに協力者として宝塚造園業の関心も高まり、商品化にむけてのデザイン開発を引き続き行い、共同研究による実用化を検討することとなった。

（文責　真鍋元保）（校閲　加藤敏春）

37　精密部品の表面仕上げに関する研究

山本章裕，柴原正文，脇坂彰一，西岡敏明

1　目　　的

近年、精密加工に対して要求される仕上面品位は、ますます高くなってきている。特に、表面仕上げにおいては、形状精度・表面粗さだけでなく、加工変質層も製品機能に影響することがあるので、サーフェスインテグリティ（Surface integrity）と称して、重要視するようになってきている。そこで、機械部品の仕上げによく用いられるバレル研磨と、加工変質層を発生させない（無歪み状態）で難加工材料が加工できるプラズマＣＶＭを取り上げ､各加工条件とサーフェスインテグリティの関係について検討し、精密加工技術の向上を図る。

2　実験方法

機械部品によく用いられる機械構造用炭素鋼（S45C）で実験用試料を製作し、研磨条件を変化させてバレル研磨を行い、サーフェスインテグリティとして表面の残留応力を取り上げ、Ｘ線回折応力測定法により調べた。

また、高周波デバイス基板材料に考えられている炭化ケイ素単結晶の薄膜化と機械研磨により発生する加工変質部の除去（無歪み化）を検討するため、機械研磨した試料（20mm角）をプラズマＣＶＭ加工した。そして、加工後の表面粗さの測定とアルカリエッチングで残存加工変質部の有無を確認することにより、加工変質部の無い平滑面が得られる最適な加工条件を見出した。

3　結果と考察

図１は、S45Cを焼なまし処理して表面の残留応力を除去した試料を、研磨条件を変化させ30min間研磨したときの試料表面の残留応力を比較したものである。図１により、バレル研磨においては、圧縮残留応力が発生することがわかった。また、メディア装入率、タレット回転数のいずれの研磨条件の変化によっても試料表面の残留応力は約-350MPaとなっており、ほとんど変化していない。すなわち、バレル研磨における試料表面の残留応力は、本実験の研磨条件の範囲内では研磨条件に依存しないことがわかった。

また、プラズマＣＶＭによる炭化ケイ素単結晶の薄膜化では、試料前処理（ダイヤモンドスラリーによるラッピング＋洗浄）、加工ガス組成（CF_4:0.2%、O_2:0.2%）、電極回転数（2,000rpm）、加工ギャップ（300μm）を一定条件に、供給電力、試料台走査速度、試料台往復回数を変動条件に設定して、プラズマＣＶＭ加工を行った。低電力、高走査速度の加工条件（供給電力500W、試料台走査速度200mm/min）では、試料台８往復（加工時間96秒）後でも、加工変質部が優先的に加工され表面粗さは悪化した。しかし、試料台走査速度を1/10にして、試料上のプラズマ滞在時間を10倍とした高電力、低走査速度の加工条件（供給電力1kW、試料台走査速度20mm/min）では、試料台６往復（加工時間720秒）後には加工表面から変質部がほとんど除去され、かつ平滑面が得られた。

4　結　論

機械構造用炭素鋼のバレル研磨とプラズマＣＶＭによる高機能材料の薄膜化を行い、サーフェスインテグリティについて検討した。本研究範囲における結果を要約すると以下のようになる。

(1) バレル研磨により、試料表面には圧縮残留応力が発生し、その残留応力は研磨条件に依存しない。

(2) 炭化ケイ素単結晶の無歪み薄膜化は、従来の機械研磨加工では数時間以上も要するのに対して、プラズマＣＶＭでは20分以内に可能となった。

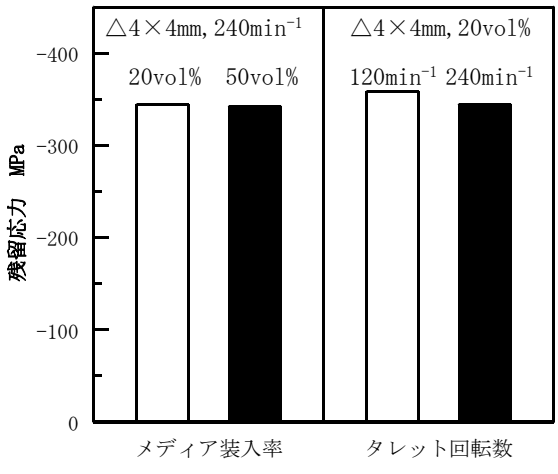


図１　研磨条件による残留応力の比較

（文責　山本章裕）
（校閲　西羅正芳）

38　粉末冶金法による軽金属構造材料の開発

山田和俊，高橋輝男，後藤浩二，西羅正芳，脇坂彰一

１　目　　的

近年、廃棄物の増加にともなう環境破壊が問題となっており、当センターでもＩＳＯ１４００１を取得し、環境負荷低減に取り組んでいる。材料分野においてはリサイクル性に優れた材料への転換が注目されている。このような時代背景において、プラスチック等の樹脂に替えてリサイクル性に優れるマグネシウム等の軽合金を構造材料として用いることが検討され、すでに実用化されているものもある。しかし、これらの軽合金は強度および靭性が低く、用途拡大にはこれらの特性の早急な改善が求められている。このため強度改善を目的とし、粉末冶金法による軽金属構造材料の開発に関する研究を行った。

２　実験方法

出発原料として市販のＭｇ，Ｔｉおよびグラファイト粉末を使用した。Ｔｉ粉末とグラファイト粉末がすべて反応すると仮定して、ＴｉＣが１０ｖｏｌ％になるように粉末総量２０ｇで配合した。Ｓｐｅｘ８０００ミキサーミルを使用し、粉砕媒体として直径１２．７ｍｍの鋼球を５個用いて、種々の時間メカニカルアロイング（ＭＡ）処理を行った。ＴｉＣ生成のためＭＡ処理後の粉末を種々の温度で熱処理した。ＭＡおよび熱処理後の粉末の相同定をＣｕ　Ｋα線を用いたＸ線回折で行った。

３　結果と考察

図１に種々のＭＡ処理時間のＸ線回折パターンを示す。

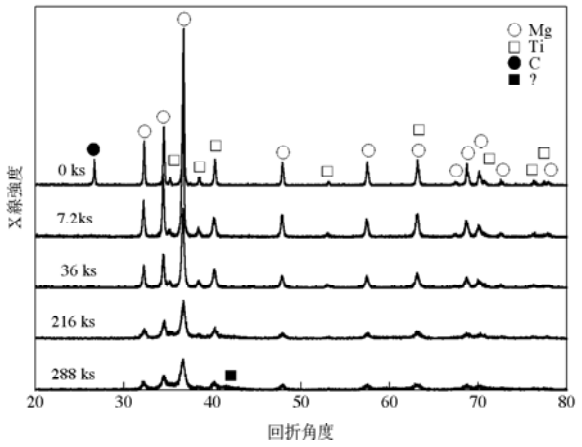


図１　種々の時間ＭＡ処理した粉末のＸ線回折パターン

ＭＡ処理時間の増加にともない、まずグラファイトの回折線が見られなくなり、その後ＭｇおよびＴｉの回折線はブロードになるが、ＭＡ処理時間２８８ｋｓにおいてもＭｇおよびＴｉの回折線が認められる。ＭＡ処理時間２１６ｋｓで４２°付近にＸ線強度の変化が見られるようになった。これはＴｉＣの（２００）面からの回折線と一致し、ＭＡ処理だけでＴｉＣが生成している可能性があるが、このＸ線回折だけで判断することはできなかった。ＴｉＣを析出させるため、ＭＡ処理時間２８８ｋｓの粉末を種々の温度で３．６ｋｓ真空熱処理した。図２に種々の温度で熱処理したＭＡ粉末のＸ線回折パターンを示す。

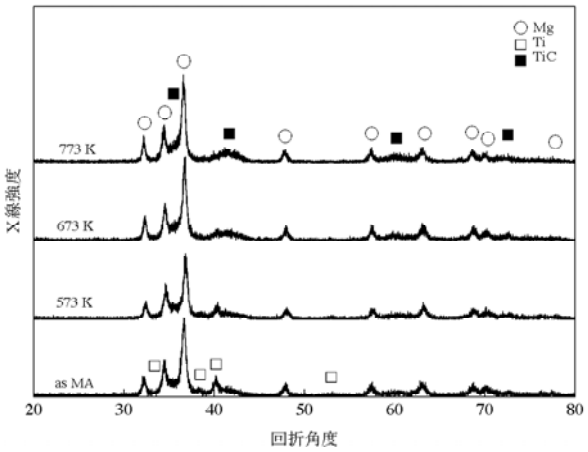


図２　種々の温度で熱処理したＸ線回折パターン

熱処理温度６７３Ｋ以上でＴｉの回折線は見られなくなり、かなりブロードではあるがＴｉＣの回折線が確認できた。これにより、熱処理によりＴｉＣの生成が促進されることが分かった。なお、詳細なＴｉＣの生成過程は、他の分析方法で確認する必要がある。

４　結　　論

出発原料に純元素粉末を用いて、ＭＡおよび真空熱処理を行った。その結果、Ｘ線回折によるとＭｇ中に微細なＴｉＣが生成することが分かった。

（文責　山田和俊）

（校閲　高橋輝男）

39　めっきによる非導電性素材のメタライズ化

山岸憲史，園田　司，西羅正芳

1　目　　的

電子デバイス部品の基板として、セラミックスやガラスなどの非導電性素材が多用されてきている。これらへのパターンニング等のメタライズ化には、スパッタリングを中心としたドライプロセスや高融点金属を焼成する方法が主に行われている。これに対し、めっき法は低コストで生産性が高く、微細パターンの形成に有効である。非導電性素材上へ直接めっきを行うためには、触媒活性化前処理が必要であり、この前処理条件によって、吸着する触媒核の量[1)]やめっき皮膜の析出形態が影響を受ける。メタライズパターンが微細化、薄膜化するに従って、薄膜域から均一かつ平滑な皮膜の形成が望まれることから、本研究では析出するめっき皮膜の表面形態と前処理条件の関係について調べた。

2　実験方法

試験片は、スライドガラス(76×13×1㎜)を用いた。触媒活性化前処理は、二液法（センシタイジング-アクチベーティング法）により行った。メタライズ工程および液組成、処理条件は、前報[2)]と同様である。コハク酸ナトリウム、DL-りんご酸を錯化剤とした無電解Ｎi-Ｐめっき浴(ｐH4.8、浴温343K)を用いて30秒間めっきを析出させ、ＳＥＭにより表面観察を行った。

3　結果と考察

図１(a)に、標準条件で前処理を施した後、所定のめっきを析出させたガラス基板の表面ＳＥＭ像を示す。白く点在して見えるものは、表面に突出して析出した析出物の凝集体である(図１(b))。これは、アクチベーティング処理時に形成される凝集吸着物を核として形成されると考えられる[2)]。図１(c)は、アクチベーティング液中の塩酸濃度を1/5にして処理を施した場合で、凝集析出物が小さくなった。図１(d)は、センシタイジング処理後に塩酸浸漬処理(12mol/m^{3}塩酸水溶液に10秒間浸漬)を施した場合で、凝集析出物はほとんど無くなった。その他、センシタイジング液の濃度を1/10以下にした場合やセンシタイジング処理後に一度乾燥させた場合などで、凝集析出物は減少あるいは無くなった。以上の結果より、凝集析出物の無い平滑な皮膜を形成するためには、アクチベーティング処理時に凝集吸着物が形成されない条件で活性化処理を行う必要があることがわかる。また、センシタイジング処理によって吸着したＳｎの量は、アクチベーティング処理時に減少するが、凝集析出物が少なかった上記の例では、その減少量がいずれも少なかったことから、アクチベーティング処理時のＳｎの溶解が凝集吸着物の形成に関与しているものと思われる。

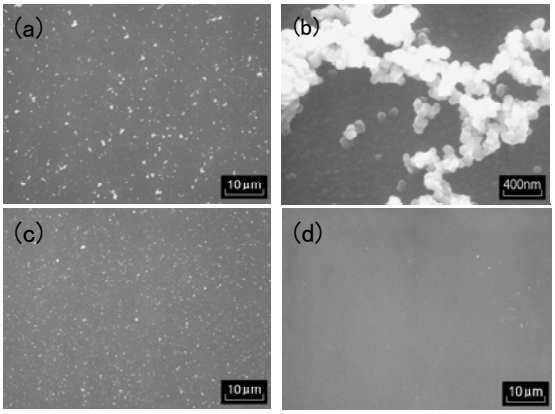


図１　ガラス基板に各種前処理を施した後，無電解めっき(膜厚:約35nm)した表面のＳＥＭ像

(a)標準条件による前処理　　(b)(a)の拡大
(c)塩酸濃度:1/5のアクチベーティング液で処理
(d)センシタイジング処理後に塩酸浸漬処理

4　結　　論

二液法により析出するめっき皮膜表面に観られる凝集析出物は、アクチベーティング処理時に起こる吸着Ｓｎの溶解と関連して生じると考えられる凝集吸着物を核として形成される。前処理条件を工夫することで凝集吸着物の形成を抑制し、めっき皮膜の平滑性を改善できた。

参 考 文 献

1)山岸憲史，曽我倫明，西羅正芳，八重真治，松田均，表面技術，50，(1999)，378.
2)山岸憲史，西羅正芳，園田司，脇坂彰一，兵庫県立工業技術センター研究報告書，10，(2000)，41.

（文責　山岸憲史）
（校閲　西羅正芳）

40　排水処理における発生汚泥の低減化に関する調査と研究

杉本　太，礒野禎三，仙崎俊明，山口幸一

1　目　　的

産業廃棄物の最終処分地の問題点（立地確保、収容量制限）から、排水処理施設において発生する汚泥の埋立処理がクローズアップされており、これら問題を解決する上で余剰汚泥の発生量を低減化するための技術開発が求められている。本研究では、有効な処理対策技術について検討を行い、播州織産地に適した処理方法を提案することを目的とした。

2　汚泥処理の現況

当産地内の染色排水は、精練・漂白工程、染色工程等から排出された混合液であり、COD成分除去を目的とした硫酸鉄(II)による凝集沈殿処理を行った後、活性汚泥処理をして、処理水を河川放流している。このような２段処理によって、凝集沈殿から凝集剤に起因する鉄系の汚泥と、活性汚泥から発生した余剰汚泥を混合して脱水処理し、含水率75～80%、固形分20～25%（固形分のうち90%以上は鉄成分で、その他、有機物等を含む。）で、外部委託により運搬、埋立処理を行っている。この場合、発生する汚泥量は染色工場14社で約10 m^3/日の規模である。一方、整理加工排水は、BOD,COD 各1000～1500 mg/lの糊成分主体の排水を、活性汚泥法（一部の処理施設では、嫌気性処理や加圧浮上処理の併用を含む）により処理している。発生する余剰汚泥は、含水率80～90%の脱水ケーキを外部委託により埋立処理を行っている。この場合の発生汚泥量は整理加工工場５社で約10 m^3/日である。

3　結果と考察

今回の課題について、下水汚泥に関する余剰汚泥の処理技術は数多く検討されていたが、繊維系排水の汚泥対策を含め近年では大きな課題となってきている。当産地の染色・整理加工系から排出される汚泥の対応可能な処理技術について検討した結果、整理加工における糊抜き排水の活性汚泥処理については、脱水・乾燥処理、添加材を加える処理、曝気槽内の混合液浮遊物濃度を高濃度に維持（高MLSS）して運転する処理、可溶化処理などの処理技術の可能性が挙げられる。脱水・乾燥処理については、脱水率が向上できるので、運搬コスト等は低下するものの、埋立の受入条件で焼却処分を課す場合が多く[1)]、現状の汚泥発生量の減量には繋がるが、省エネルギーの観点からすれば問題は残る。また、コスト面を考慮すると、高MLSSでの運転や可溶化処理などが考えられる。

染色排水については、汚泥の低減化を行うためには現状の凝集沈殿と活性汚泥を併用した処理を再考し、生物処理を主体とした方法が効果的と思われ、かつ、染料や界面活性剤などを含む難分解性物質の処理も合わせた処理が要求される。たとえば、活性汚泥の曝気槽に粉末活性炭（PAC）を添加して、PAC表面への微生物の付着特性を利用し、槽内のMLSS濃度を高く維持することにより、発生する汚泥を抑制する方法などがこれら汚泥の低減化処理として可能性があるものと推察される。

汚泥の処理プロセスを選定するに当たって最も重要なことは、脱水・乾燥処理のように発生汚泥をそのまま処理するのか、高MLSSによる運転や可溶化処理のように水処理プロセスを再構築するのかを選択する必要がある。そのためには維持管理の容易さや汚泥生成量か、水処理をどこまで行うのかを考慮に入れて、ランニングコスト、施設コスト、処理場所や処理速度などを選定するための基準とすることである。

4　結　　論

発生する汚泥の軽減化および新たな処理方法として、

1）汚泥の乾燥・脱水による処理

2）水処理技術による余剰汚泥の削減化技術

2.1)汚泥転換率の減少化による処理

2.2)高MLSS濃度負荷による処理

2.3)余剰汚泥の可溶化による処理

を中心に提案し、技術的な資料の蓄財化が図れ、染色/整理加工場における余剰汚泥の軽減化のための技術資料として活用できる。

参 考 文 献

1）大阪湾広域臨海環境整備センター編：大阪湾フェニックス計画(大阪湾圏域広域処理場整備事業)(2000).

（文責　杉本　太）

（校閲　山口幸一）

41 織物立体曲面におけるテクスチャの表示方法について

佐伯光哉，瀬川芳孝，山口幸一

1　目　　的

織物、衣類の見本イメージが、織物生産、アパレルにおける指図書および電子カタログなどに広く活用されつつある。しかし、現在利用されているＣＧ（ｺﾝﾋﾟｭｰﾀｸﾞﾗﾌｨｯｸｽ）による織物見本イメージの作成技術は、織物ごとに固有に持つ表面の特徴、いわゆる質感を考慮したものではないため、イメージ画像のもつ質感は著しく低下している。そこで、織物のもつ視覚による質感を見本イメージに忠実に再現するためには、織物の表面反射特徴を考慮したイメージ作成方法の確立が必要であると考えられる。このことから、立体的な織物表面に見られる視覚による質感特徴を表現する方法について検討した。

2　実験方法

２．１　織物の表面反射的な特徴選択

視覚による質感を表現するために利用した織物表面の反射的な特徴は、①陰影特徴、②輝度むら特徴、③糸すじ模様などの特徴の３種類の特徴である。これら３種類の特徴は、図１に示すように織物構造要因との関係が明らかであるので今回の質感特徴の表現に使用した。

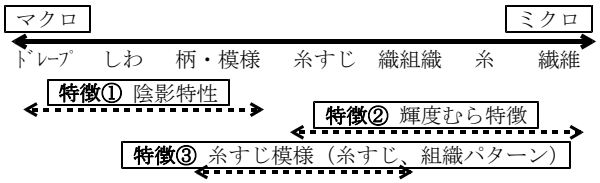


図１　織物構造要因と表面反射的な質感特徴との関係

２．２　特徴抽出と表現方法

織物試料面への照明光の入射角度を可変できる試料台を使用し、ＣＣＤカメラにより画像入力した情報から特徴を抽出した。それぞれの特徴は次のように抽出した。①陰影特徴（織物表面部分の画素輝度の平均値と入射角度の関係）②輝度むら特徴（画素輝度の標準偏差σと入射角度の関係）③糸すじ模様による特徴（一方向のローパスフィルターを利用して、織物たて、よこ糸方向の成分に分離した後、単一の閾値から２値化処理後、線分抽出を行い、線分の長さによる度数分布情報を計測したもの）　ＣＧによる表現は、複数のﾃｸｽﾁｬｰﾏｯﾋﾟﾝｸﾞ結果を複合合成することによって実施した。[1)]

3　結果と考察

３．１　特徴情報の抽出結果

綿織物の結果について述べる。陰影特徴については光沢的な特徴は少なく、入射角度が大きくなるところで輝度ムラが目立つことがわかった。図２に示した綿織物画

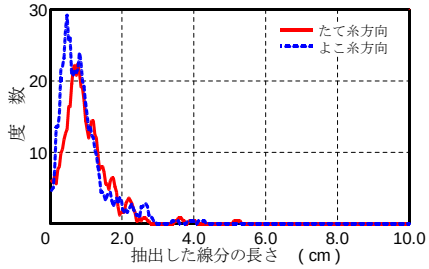


図２　綿織物の線分抽出結果

像の線分抽出結果より、たて、よこ方向にほぼ均等に糸すじが現れていることが特徴であった。

３．２　計測特徴を用いてた織物質感の表現



図３　イメージの表示例

（ 左側：特徴①②③　右上：特徴①　右下：特徴①② ）

図３中、左半分は、今回提案した特徴をすべて複合して表現したものである。従来のＣＧでみられる陰影特徴のみを表現したもの（右上）と比較して、織物の質感が効果的に表現できることがわかった。

参 考 文 献

1）M.Saeki, K.Komurasaki, K.Ohta, Proc. of 4th International Conference on VSMM'98(1998).

（文責　佐伯光哉）
（校閲　山口幸一）

42　ポリ乳酸系繊維を用いた先染織物開発および品質評価に関する研究

中野恵之，古谷　稔，小紫和彦，山口幸一

1　目　　的

ポリ乳酸繊維は、非石油系の自然環境・非公害型のエコロジー繊維として注目されており、また、人間の体内にも存在する乳酸を原料としているため、丸編布による皮膚刺激性試験や着用テストにおいても安全性が確認されている生分解性繊維である。そこで地場産業である播州織で使用されている綿/ポリエステル混紡布から綿/生分解性繊維混紡布への転換を検討し、従来のポリエステル繊維を使用しない先染織物製品試作を行った。

2　実験方法

ポリ乳酸繊維と綿の混紡糸による先染織物試作に関する課題として、染色等の綿処理にアルカリ使用は少量に抑え、また染色・加工温度も１２０℃以下で行った。試織布に関しては、通常の使用に必要な布物性評価と染色堅牢度評価を JIS 試験にて行った。さらに、製品化に関しては、ポリ乳酸の耐熱性の課題から、ノーアイロン商品としてパジャマを試作した。

3　結果と考察

表１にポリ乳酸混紡糸の加工後の物性値を示す。この表のように、染色や精練漂白処理を行っても、製織に十分な物性値を保持できることがわかった。

図１にポリ乳酸繊維混紡糸を使用して試作したパジャマを示す。この試作布の引裂強度、収縮率及び染色堅牢度は下記のとおりで、洗濯条件やアイロン温度に注意は必要だが実用可能な基本性能を有した。

＊ 引裂強度（JIS　L-1096　8.15.5　D法）
　　たて　11.2 N（1140 g f）
　　よこ　9.0 N（920 g f）
＊ 収縮率（JIS　L-1096　D法）
　　たて　1.3 %　よこ　0.5 %
＊ 染色堅牢度
　　摩擦（乾燥 4-5 級　湿潤 4 級）
　　洗濯（4-5 級）　汗・水（3 級～ 4-5 級）

表１　ポリ乳酸混紡糸の加工後の物性値

	平均強力(gf)	平均伸度(%)
原糸	213.0	7.1
染色(外)平均	215.1	6.5
染色(内)平均	205.8	5.5
染色平均値	210.5	6.0
白糸(外)	211.9	6.6
白糸(内)	222.4	6.7
白糸平均	217.2	6.7
白糸(ｵｲﾘﾝｸﾞ外)	209.6	7.3
白糸(ｵｲﾘﾝｸﾞ内)	233.0	6.1
白糸(ｵｲ)平均	221.3	6.7



図１　ポリ乳酸繊維混紡糸を使用して
　　試作したパジャマ

4　結　　論

ポリ乳酸／綿混紡糸を用いた播州織製品試作（パジャマ）ができた。試作品は消費性能試験において、十分な物性値と染色堅牢性を示した。これらの結果から、新商品開発を実施する基本技術の保有はできたと思われる。また、企業より技術的な相談等も受けることから市場に受け入れられる商品開発には、さらに差別化要素が必要であるとのニーズも確認できた。この商品開発は既存設備にて製造可能であり、従来のポリエステル製品の代換製品として流通すれば、環境問題に貢献するとともに、海外製品との差別化も図れると思われる。

（文責　中野恵之）
（校閲　山口幸一）

43　バーバー（床屋）法で使用する毛刈機に関する調査研究

中川和治，岸本　正，松本　誠，隅田　卓，角田和成

1　目　　的

通常の脱毛で回収される毛は硫化物の作用を受けて価値が低くなっている。一方、脱毛前に機械的に刈った（バーバー法）毛は薬品の影響を受けていないので、化粧品などの付加価値の高い製品に利用できると考えられる。水漬け後、バリカンで毛を刈った皮を用いて脱毛実験を行うと、従来法に比べ汚泥は1/3以下になり、製品革の品質にほとんど影響は見られなかった[1)]。しかし、バーバー法の実用化を図るためには、どうしても機械化が必要である。そこで、バーバー法を実用的に行うための、毛を刈る機械に関して調査した。

2　実験方法

毛刈り実験には、２枚の刃が往復運動する電動トリマー（図１の左）、１枚の刃が固定で１枚の刃が往復運動する電動バリカン（図１の中）、革表面を滑らせるための工夫を行った回転刃と固定刃から成る芝刈り機（図１の右）の３種類の装置を用いた。



図１　毛刈りに使用した装置

3　結果と考察

３．１　電動トリマーによる毛刈り

電動トリマー（図１の左）は２枚の刃が往復運動するため、毛を捕えにくく、刈れた毛の量も少なかった。

３．２　電動バリカンによる毛刈り

電動バリカン（図１の中）は、毛を捕えられず、刈れた毛の量は最も少なかった。

３．３　芝刈り機による毛刈り

芝刈り機は皮表面の毛をうまく刈れることがわかった（図２）。毛と皮の湿潤状態、毛の立っている角度と方向などによって刈れる毛の量が異なる。したがって、毛刈り機械の開発にはこの点を考慮する必要がある。



図２　芝刈り機による毛刈り後の状態

4　結　　論

電動トリマーや電動バリカンよりも芝刈り機の方が毛をうまく刈れることがわかった。したがって、毛刈り機には回転刃が適している。ただし、毛が立っていないと刈れる量が少ないので、毛を立たせる前処理を工夫する必要がある。

参 考 文 献

1) 中川和治，松本誠，角田和成，皮革科学，47, 242 (2002).

（文責　中川　和治）
（校閲　奥村城次郎）

44　回収牛毛ケラチンフィルムに関する研究

松本　誠，西森昭人，隅田　卓，奥村城次郎，角田和成

1　目　　的

皮革排水処理で発生する汚泥はクロムが含まれているので、処理コストが非常に高くなり、兵庫県では排水処理を行っている地方自治体、処理費の一部を負担している業界と共に汚泥削減について検討している。当所では汚泥削減を目標として、バーバー法、脱毛工程での牛毛回収方法について検討してきたが、回収した牛毛の有効利用方法が確立されなければ、これらの方法は導入されにくいと考えられる。そこで、牛毛ケラチンを圧縮成形機による加熱圧縮で加工して、生分解性プラスチック素材としての加工条件を明らかにすることを目的とした。

2　実験方法

2.1　牛毛の回収方法

バーバー法(バリカンで刈って毛を回収する方法)、ヘアーセービング法(Blair 法)、従来の脱毛工程から回収する方法の３種類の方法で牛毛を回収した。

2.2　牛毛の粉砕

前処理として、牛毛をサンプルミル(AP-S)(ホソカワミクロン㈱製)で 50 メッシュに粉砕した。

2.3　牛毛の加熱圧縮成形

各種方法で回収した牛毛をアルミの型枠(直径３ cm、厚み５ mm)いっぱいにつめ、圧縮成形機(㈱神藤金属工業所)で加熱圧縮成形した。温度は 160 ℃、180 ℃、200 ℃、圧力は 78MPa、160MPa、240MPa、310MPa、圧縮成形時間は５分、10 分、20 分の各条件で検討した。

2.4　牛毛とエチルエステル化ゼラチンの混合物の加熱圧縮成形

バーバー法で回収した牛毛と可塑剤としてエチルエステル化ゼラチンを４：１、２：１の比率で混合してアルミの型枠(直径３ cm、厚み５ mm)いっぱいにつめ、圧縮成形機で加熱圧縮成形した。温度は 180 ℃、圧力は 240MPa、圧縮成形時間は 10 分である。

3　結果と考察

圧縮成形で得られた牛毛プレートは約２ mm の厚さまで圧縮されていた。加工温度が 160 ℃では一部溶融されずもろくなった。200 ℃ではこげてしまい、同じくもろくなった。180 ℃では牛毛プレート外部の溶融がなされ、毛の形状が消え、焦げもしなかった。したがって、180 ℃が最適だと考えられる。圧力が 78MPa では圧力が不足していて成形が不十分であった。160MPa と 240MPa では十分な成形がなされた。310MPa ではアルミの型枠が切断されてしまい、成形ができなかった。圧縮成形時間が５分と 10 分では大きな違いが見られなかった。しかし、20 分では表面の一部にこげがみられた。牛毛の回収方法の違いは特に結果に影響を及ぼさなかった。

上記で最も最適な条件で作製した牛毛ケラチンプレートでも内部まで完全に溶融されず、手で割れるほどの強度しかもたなかった。

上記の結果をふまえ、最適な温度と圧力と加工時間でケラチンーエチルエステル化ゼラチン混合プレートを作製したが、軽くふれるだけで崩れてしまうほどもろいプレートしかできなかった。

4　結　　論

牛毛の圧縮成形機による加熱圧縮の最適条件は温度が 180 ℃、圧力が 160 ～ 240MPa、加工時間は５～ 10 分であることがわかった。ケラチンプレートの可塑剤としてはエチルエステル化ゼラチンは不適当であった。牛毛ケラチンのみを加熱圧縮成形して得られるプレートには強度に限界があるため、今後、ケラチンと相性の良い強度補強材料を見つける必要があると考えられる。

（文責　松本　誠）

（校閲　奥村城次郎）