ISSN　0918-0192
CODEN:HKSHEQ

兵庫県立工業技術センター研究報告書

第１８号

平成２１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１８号

目　次

無機材料系

1	エコマテリアル技術を活用した高機能窯業建材の開発（経常研究）	河合　進、泉　宏和、石原嗣生、濱崎敬子	1
2	自己温調機能を有する発熱体のフレキシブル化に関する研究　（兵庫県産学官連携ビジネスインキュベート事業）	福住正文、才木常正、石原嗣生	2
3	応力発光体の高輝度・長残光化に関する研究（重点領域研究）	石原嗣生、泉　宏和	4
4	磁性－誘電性交差相関現象を示すＢｉ系マルチフェロイクス薄膜の作製　（重点領域研究）	泉　宏和、石原嗣生、河合　進、柏井茂雄	6
5	中温作動型ＳＯＦＣへの適用を目指したアパタイト型固体電解質薄膜の高イオン伝導化　（科学研究費補助金）	吉岡秀樹	8
6	植物由来炭素の金属による固定技術　（経常研究）	山田和俊、髙橋輝男	10

金属材料系

7	タングステン含有廃棄物の再資源化　（技術改善研究）	山下　満、山岸憲史、髙橋輝男	11
8	レアメタルのリサイクルと都市鉱山（City Mining)に関する調査　（重点領域研究）	東山幸央、森　　勝、柏井茂雄	13
9	部分メッキ法に関する研究　（経常研究）	山岸憲史、西羅正芳	15
10	環境調和型新規めっき皮膜の作製と物性評価に関する研究　（経常研究）	福住正文、園田　司	16

有機材料系

11	機能性有機色素を用いる光機能性材料の用途開発に関する調査研究　（重点領域研究）	石原マリ、平瀬龍二、吉岡秀樹、森　　勝、	17
12	ジアリールエテン系フォトクロミック化合物の化学修飾に関する研究　（経常研究）	平瀬龍二、石原マリ、森　　勝	19
13	プラスチックフィルムへの導電性高分子のパターン作成　（経常研究）	森　　勝、平瀬龍二	20
14	キトサンを原料とする抗菌性繊維材料の創出（兵庫県産学官連携ビジネスインキュベート事業）	平瀬龍二、東山幸央、森　　勝	21

15　地域産業資源を活かした天然ゴム端材の有効利用に関する調査研究
（兵庫県産学官連携ビジネスインキュベート事業）　鷲家洋彦、佐伯光哉、森　勝　23

16　スポンジゴムの発泡倍率と物性との関係に関する研究
（経常研究）　佐伯光哉、鷲家洋彦　25

17　竹繊維高充てんグリーン複合材料の高じん化に関する研究　（経常研究）　長谷朝博、森　勝　26

生産技術系

18　選択的レーザ焼結間接法による軽金属部品迅速作成技術の開発　（兵庫県ＣＯＥプログラム推進事業）　山口　篤、後藤浩二、富田友樹、山岸憲史、髙橋輝男　28

19　高硬度金型材の微細形状加工に適する極小径工具の開発　（兵庫県ＣＯＥプログラム推進事業）　浜口和也、平山明宏、安東隆志、野崎峰男、阿部　剛、有年雅敏、後藤浩二　30

20　極小径切削工具の位置検出法に関する研究
（重点領域研究）　東　義隆、有年雅敏、後藤浩二、浜口和也、安東隆志、阿部　剛、平田一郎、山口　篤　32

21　バレル研磨特性のデータベースの効率化に関する研究
（経常研究）　山本章裕　34

22　２段階作動方式リニア駆動ユニットの実用化
（戦略的基盤技術高度化支援推進事業）　後藤浩二、安東隆志、阿部　剛、山口　篤、野崎峰男、有年雅敏、中嶋　剛　35

23　新方式リニア駆動機構を応用した立ち上がり補助座椅子の試作　（産学研究開発・育成事業）　安東隆志、阿部　剛　37

24　人体頚椎部振動伝達解析による頭部振動低減座席シートに関する研究　（技術改善研究）　後藤浩二、安東隆志、野崎峰男、後藤泰徳、浜口和也、有年雅敏　39

25　電子デバイスの鉛フリーはんだ接合物の強度評価法に関する研究　（科学研究費補助金）　野崎峰男　41

26　ミニチュア試験片による繰り返し応力－ひずみ関係に関する研究　（経常研究）　野崎峰男、後藤浩二、有年雅敏　43

27　弾性表面波のみを駆動源とする微小連続流体混合チップ（日本科学技術振興機構シーズ発掘試験）　才木常正　44

ロボット系

28	関節駆動型マネキンの用途開発　（経常研究）	後藤泰徳、平田一郎	46
29	触覚センサを用いた回転操作中物体の形状識別（経常研究）	中本裕之、北川洋一	47

情報技術系

30	血管注射支援のための腕静脈可視化技術に関する研究（兵庫県産学官連携ビジネスインキュベート事業）	松本哲也、周　敏妞、北川洋一	48
31	脈波を用いた健康モニタリング技術に関する研究（経常研究）	松本哲也、北川洋一	50
32	視覚センサを利用した三次元計測システムの検討（経常研究）	金谷典武	51
33	電磁波障害評価支援システムの開発　（経常研究）	中里一茂、金谷典武、松本哲也、三浦久典	52

プロダクトデザイン系

34	感圧センサを用いた操作パネルデザインに関する研究（技術改善研究）	平田一郎、後藤泰徳、山口　篤、中本裕之、東　義隆、礒野禎三、有年雅敏	53
35	自然現象に基づく感性豊かなインタフェースデザインに関する調査　（ＮＥＤＯ　エコイノベーション推進事業）	平田一郎、後藤泰徳	55

バイオ技術系

36	兵庫県産品を活用した生活習慣病改善食品素材の開発（日本科学技術振興機構シーズ発掘試験）	吉田和利、富田友樹	57
37	菊花茶の開発に関する調査研究（兵庫県産学官連携ビジネスインキュベート事業）	井上守正、泉　　恵、畑　綾子、吉岡秀樹、桑田　実	59
38	清酒の酷、旨味と化学成分に関する研究　（経常研究）	井上守正、吉田和利、吉岡秀樹	61
39	坦子菌米を用いたヘルシーな食酢の製造に関する研究（経常研究）	井上守正、畑　綾子、泉　　恵、石原マリ、桑田　実	62

繊維技術系

40	低コスト・短納期・高品質で環境配慮にも対応した織物試作システムの開発 （戦略的基盤技術高度化支援推進事業）	古谷　稔,、瀬川芳孝、佐伯　靖、藤田浩行、近藤みはる、上月秀徳	63
41	ナノ顔料捺染法による織物表面加工技術（クラッシュ加工）の高付加価値化に関する研究 （兵庫県ＣＯＥプログラム推進事業）	古谷　稔、瀬川芳孝、佐伯　靖	66
42	顔料を用いた鮮明な糸染色技術に関する研究 （経常研究）	佐伯　靖、中野恵之、瀬川芳孝	68
43	マイクロ波による染色加工分野への応用技術開発に関する研究　（経常研究）	藤田浩行、古谷　稔	69
44	平織織物の織物規格による高度化研究 （重点領域研究）	古谷　稔、瀬川芳孝、佐伯　靖、藤田浩行、近藤みはる、上月秀徳	70
45	仕上加工技術を活用した織物の開発研究　（経常研究）	瀬川芳孝、古谷　稔、近藤みはる	72
46	アレンジワインダー用データ作成システムの高度化に関する研究　（経常研究）	藤田浩行、古谷　稔、上月秀徳	73
47	エレクトロスピニング法による糸製造と物性評価 （技術改善研究）	中野恵之、佐伯　靖、原田知左子瀬川芳孝	74
48	マイクロ波照射による織物を表面加飾した多孔質フェノール複合材料の開発　（重点領域研究）	藤田浩行、瀬川芳孝、古谷　稔、上月秀徳	76

皮革技術系

49	ニホンジカの製革技術の調査研究　(重点領域研究)	杉本　太、安藤博美、中川和治、岸本　正、西森昭人、松本　誠	78
50	新しいタンニン革の仕上げ性能評価と製品化 (経常研究)	杉本　太、岸本　正	80
51	皮革の多品種小ロット染色技術の開発 （技術改善研究）	松本　誠、杉本　太、西森昭人、岸本　正、中川和治、安藤博美	81
52	革製品用金具類の腐食に及ぼす革の影響 （経常研究）	西森昭人、岸本　正	83

〔経常研究〕

1　エコマテリアル技術を活用した高機能窯業建材の開発

河合　進，泉　宏和，石原嗣生，濵崎敬子

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、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が、とりわけ新原料による建設用粘土製品の開発が重要課題となっており、そのための研究開発支援が必要になっている。

本研究では、淡路瓦用釉薬原料のうち、製造コスト高騰のため入手困難となっているフリットの代替材料としてのガラス粉末の利用可能性について検討した。

2　実験方法

2.1　釉薬原料

使用したガラス粉末（A、B、C）は、磁製ボールミルで 0.15mm 以下に粉砕し、その他の釉薬原料としては斜長石、曹灰硼石を使用した。

各原料及び釉薬の化学組成は蛍光 X 線分析法により定量し、熱特性は示差熱天秤及び熱膨張測定装置を用いて測定した。

2.2　釉薬調合試験

基礎釉薬の調合は、ガラス 20～40%、斜長石 25～40%、曹灰硼石 20～50%の範囲で各原料を秤量・調合し、エチルアルコールを加えてアルミナ乳鉢で湿式混合し、示差熱天秤による熱特性の測定を行った。また、基礎釉薬に顔料を加えた黒色釉薬の溶融状態観察のために瓦素地に施釉し、1060℃、1hr 焼成した。

3　結果と考察

3.1　ガラス特性

各ガラスの化学組成を表１に示す。ガラスＡは市販ビンガラスの組成と同様のソーダ・ライム・シリカ系ガラスであり、ガラスＢはガラスＡと類似した組成であるがBaO1.9mass%の含有が確認された。ガラス C では表１の成分の他に $B_2O_3$10.5、SrO1.7、BaO0.5、ZnO1.0、$ZrO_2$1.7mass%が含まれていた。

示差熱天秤によるガラス転移温度の測定結果は、ガラスＡ：562℃、ガラスＢ：551℃、ガラスＣ：616℃であり、ガラスＣが最も高温であった。

表１　供試ガラスの化学組成

化学成分	ガラスＡ	ガラスＢ	ガラスＣ
SiO_2	73.0	72.4	54.2
Al_2O_3	1.73	1.47	10.2
Fe_2O_3	0.08	0.05	0.67
MgO	0.90	0.32	0.99
CaO	9.99	10.5	15.8
Na_2O	13.9	12.8	0.50
K_2O	0.22	0.19	1.17
Ig.loss	0.05	0.10	0.10

(単位：mass%)

表２　基礎釉薬の熱特性

熱　特　性	ガラスＡ	ガラスＢ	ガラスＣ
ガラス転移温度（℃）	605	597	614
ガラス軟化温度（℃）	662	710	672
熱膨張係数（$\times10^{-7}$/℃）	82.6	66.7	66.6

3.2　釉薬調合試験

ガラス粉末 37、斜長石 33、曹灰硼石 30mass%の割合で調合した基礎釉薬の熱特性を表２示す。

但し、熱膨張係数は、25～450℃の平均線膨張係数を示した。ガラス転移温度は 600℃前後であり大きな差はなかったが、ガラスＢを使用した基礎釉薬の軟化温度が最も高温であった。瓦素地の熱膨張係数は 63×10^{-7}/℃(25～450℃)であり、ガラスＢ、Ｃを使用した基礎釉薬では瓦素地とほとんど差がないのに対して、ガラスＡの場合には瓦素地より大きく、貫入発生の可能性が考えられる。また、ガラスＡの場合の外観は透明であったが、ガラスＢとＣでは表面が乳濁する傾向が認められた。

次に、各基礎釉薬に黒色顔料 2.0、CMC0.2mass%を添加、湿式混合して瓦素地に施釉し、1060℃で焼成した結果、ガラス A の場合は透明で光沢のある黒色釉薬が得られたが、ガラスＢ、C では乳濁が認められ、青みがかった色調を示した。また、ガラスＡ、Ｂ、Ｃ各試料の釉薬面に貫入の発生は認められなかった。

4　結　　論

淡路瓦用釉薬原料としてのガラス粉末の利用可能性について検討した結果、フリットの代わりにソーダ・ライム・シリカ系ガラス粉末を使用して黒色釉の調合が可能であることが明らかになった。

（文責　河合　進）
（校閲　石原嗣生）

〔兵庫県産学官連携ビジネスインキュベート事業〕

2　自己温調機能を有する発熱体のフレキシブル化に関する研究

福住正文，才木常正，石原嗣生

1　目　　的

樹脂にカーボン粉末を特定の配合で混合させることにより作製した抵抗体は、カーボン粒子間を流れる電流により発熱し、発熱体の温度が一定以上になると電気抵抗が急増して発熱量を減少させる。このような、温度変化に対して電気抵抗ならびに発熱量が変化する現象をPTC（正温度係数、Positive Temperature Coefficient）特性という[1), 2)]。この特性をもつ発熱体では印加電圧が一定の場合、電流値が低下し発熱量が抑制され自己温度調節が可能となる。このような自己温度調節機能を有することで、過昇温防止のためのセンサーやコントローラーが不要となり低コストになり、また、設定温度以上に温度は上がらず安全性が高くなる。このように多くの利点を有しているが、製品化された事例は少なく、コード状ヒーターや面形状ヒーターに留まっており、特に電池のような低電圧を電源とした例はほとんどないのが現状である。そこで薄型（厚さ1 mm）でPTC特性性を有する発熱体を作製し、低電圧での温度特性の評価と数値解析を行い、PTC発熱体設計の指針を得ることを目的とする。

2　実験方法

2．1　試料作製

導電性フィラーとして平均粒径 10 μm の球状グラファイトを、これを固定するマトリックス樹脂には液状シリコーンゴムを選択した。液状シリコーンゴムは一液縮合型で室温硬化タイプである。カーボンとシリコーンゴム混合比は体積割合で 1 : 3 および 1 : 6 の 2 種類を作製した。液状シリコーンゴムとカーボンおよびキシレンを 15 分間攪拌混合し、作製した混合液を 100 mm x 150 mm x 1 mm^t のフレキシブル基板に 150 mm x 150 mm x 3 mm^t の型枠を置いた中に流し込み、室温にて一昼夜自然乾燥させて溶媒の除去および硬化を行い、カーボン/シリコーンゴム複合発熱体を調製した。

電極作製にはフォトリソグラフィ技術を用い、紫外線露光器によってフレキシブル基板上にパターンを作製し、その後電極表面の酸化を防ぐために表面に Sn めっき（膜厚 10 μm）処理を施した。電極のサイズは 1 mm x 40 mm である。

2．2　温度特性

作製した発熱体のカーボンとシリコーンゴムとの混合比（体積割合）、電極間距離ならびに印加電圧を変化させて発熱体の表面温度変化について検討した。電極間距離は 10 mm～30 mm、印加電圧は 1.5 V～9.0 V とした。発熱体の表面温度の測定には放射温度計（放射率 0.94）を用いて行った。測定は 20 ℃、相対湿度 50 %で行った。

カーボンと樹脂との混合比 1 : 6 では、非通電状態での電気抵抗が 500 Ω以上と高く、最大印加電圧 9.0 V においても温度上昇は起こらなかった。従って、ここでは混合比 1:3 の結果のみを示す。

3　結果と考察

3．1　発熱体の温度特性測定

図 1 に発熱体の温度と電気抵抗の関係を示す。温度上昇に伴い電気抵抗は二次関数的に増加しており、PTC 特性を示すことがわかる。本発熱体では熱膨張によって球状グラファイト粒子間距離が拡大し、その結果、電気抵抗が増加する。一方、電極に垂直な面のみに導電パスは生成すると考えられ、電気抵抗は温度に対して二次関数的な変化になると考えられる。

図 2 に印加電圧 6.0 V での印加時間に対する表面温度

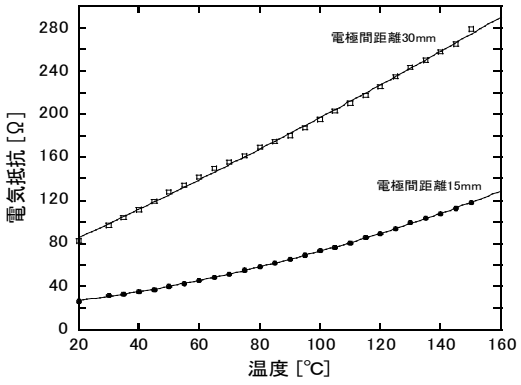


図 1 温度と電気抵抗の関係

変化を示す。印加開始後 100 sec で飽和温度付近まで上昇し、電極間距離 15mm の場合 82±2 ℃でほぼ一定温度となった。電極間距離が短いほうが温度は高いが、これは電極間距離が短いと電気抵抗値は小さく、ジュール熱が大きいためである。

印加電圧に対する表面温度の変化を図 3 に示す（印加 300sec 後の表面温度）。印加電圧を高くすると表面温度は非直線的に増加し、電極間距離 20 mm の場合、印加電圧 9.0 V で約 100 ℃であった。電気抵抗が一定の場合は発熱量は電圧の二乗に比例するが、本発熱体では電気抵抗は温度によって変化し、それに依存して非直線的な変化を示すと考えられる。

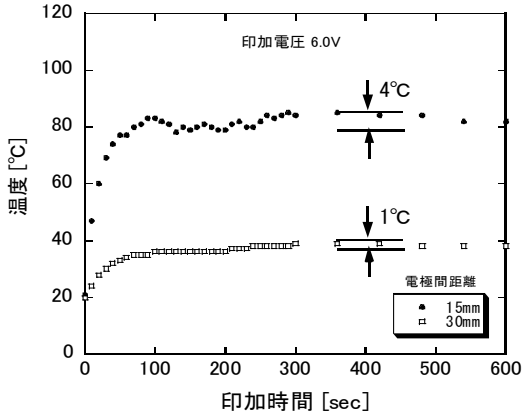


図２ 定電圧印加時間に対する表面温度変化

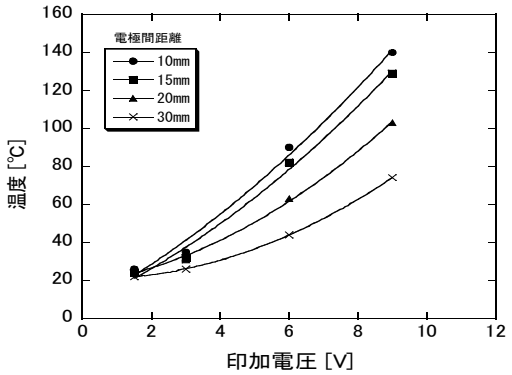


図３ 印加電圧に対する表面温度変化

3.2　温度特性の数値解析

発熱体の温度変化は、ジュール熱による発熱と表面からの放熱のバランスによって決定されるため、①式で表すことができる。

$$mCp\frac{dT}{dt}=\frac{V^2}{R(T)}-AU(T-Ta)\cdot\cdots\cdots①$$

ここで、T は発熱体の温度、m は発熱体の質量、Cp は発熱体の比熱、V は印加電圧、R は発熱体の電気抵抗、A は表面積、U は空気の熱伝達率、Ta は周囲の温度である。また、①式は②式のような数値計算式として表すことができる。

$$T_i=T_{i-1}+\frac{1}{mCp}\left\{\frac{V^2}{R(T_{i-1})}-AU(T_{i-1}-Ta)\right\}\Delta t\cdot\cdots\cdots②$$

ここでΔt はタイムステップ、Ti は時間(Δt x i)における発熱体の温度である。飽和温度 Ts では定常状態となり dT / dt=0 となるため、①式は

$$\frac{V^2}{R(Ts)}=AU(Ts-Ta)\cdot\cdots\cdots③$$

になる。③式より飽和温度での電気抵抗値から U を見積もることができる。得られた U の値と図 1 における近似式から②式を用いて温度変化を計算できる。なお、本発熱体では電気抵抗は R(T)として温度の関数となるが、通常のヒーターでは R はほぼ一定である

図 4 に印加電圧 6V における電気抵抗が温度の関数となる場合と一定の場合での数値計算結果を示す。図から

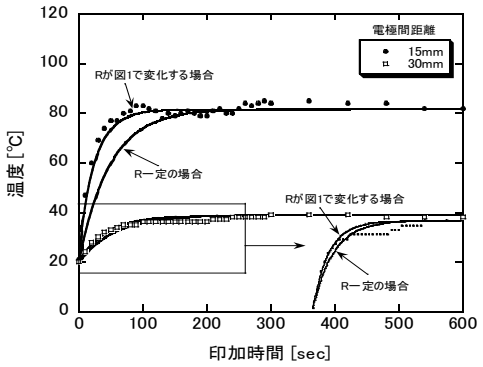


図４ 印加時間による表面温度変化へのフィッティング結果（点は実測値、実線は数値解析結果）

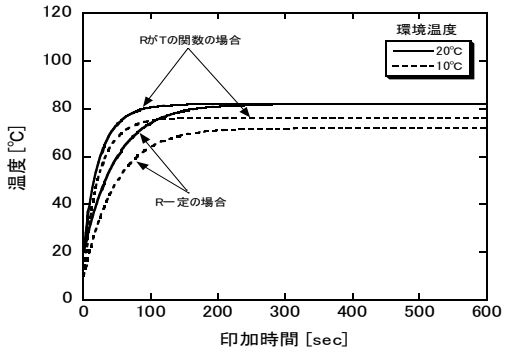


図５　環境温度変化による表面温度変化の数値解析結果

計算値と測定値はよい一致を示した。R を一定として計算した結果を図示しているが、R が一定の場合に比べ、本発熱体は短時間で飽和温度に達することがわかる。しかし、飽和温度が低い場合、その相異は小さい。これは高い温度の方が電気抵抗の変化量が大きくなるためと考えられる。

図５に印加電圧 6.0V、電極間距離 15mm における環境温度による飽和温度への影響を数値解析によって予測した結果を示す。環境温度が 20℃から 10℃に下がった場合、飽和温度は約 5℃低くなり、通常のヒーターと比較して環境温度からの影響を小さく抑えることが可能であることがわかった。

4　結　　論

数値解析によるフィッティング結果が実験値と非常によい一致を示し、電気抵抗の温度変化がわかれば、発熱体の温度変化を予測することが可能であると考えられる。

通常の抵抗値が一定のヒーターに比べ本発熱体は、短時間で飽和温度へ到達すること、さらに環境温度からの影響を小さく抑えることが予測できたが、自己温調機能としては十分ではない。今後、熱膨張率の大きな樹脂をマトリックスに用いれば環境温度からの影響をほとんど受けない発熱体の開発が可能であると考えられる。

謝　　辞

本事業に参画いただいた、関西電装機器株式会社、富士グローブ株式会社、オーシン商事株式会社に感謝いたします。

参 考 文 献

1) 黒崎諒三；日本接着学会誌, Vol.39 No.4 (2003).
2) T.Kimura；Polymer, 40, 4149 (1999).

（文責　福住正文）（校閲　柏井茂雄）

〔重点領域研究〕

3　応力発光体の高輝度・長残光化に関する研究

石原嗣生，泉　宏和

1　目　　的

機械的な外力により発光する応力発光材料は、遠隔での応力センシング、応力分布のビジュアル化への応用が検討されている。なかでも、ZnS:Mn は、古くから高輝度な応力発光を示す材料として知られている。しかしながら、同じ ZnS 系蛍光体でも、燐光性を有する ZnS:Cu,Al は摩擦熱による応力発光であり、一方、ZnS:Mn はピエゾ電気による応力発光であるなど、発光のメカニズムが異なっており、未解明な点が多い。本研究では、ZnS:Cu に添加することによりトラップ準位の形成が確認されている Ga に着目し、応力発光が直接目視できる程度に高輝度で残光性を有する応力発光体の開発を目的として、Ga 添加が ZnS:Mn の応力発光特性に及ぼす影響について検討した。

2　実験方法

ZnS 、 $Mn(NO_3)_2$・$6H_2O$ 、 Ga_2S_3 をモル比で ZnS:Mn:Ga=100:1:x (x=1,3,5,10)の組成になるように秤量し、エタノール中で湿式混合した後、弱還元性雰囲気中 1100℃で 2 時間仮焼した。

得られた試料は、X 線回折測定により結晶構造を、蛍光分光光度計により蛍光特性を調べた。44 μm 以下に粉砕した試料をエポキシ樹脂で固めてディスク状成型体とし、小型材料試験機を用いて圧縮荷重を加え、生じた発光をモノクロメータで分光し、CCD 検出器およびフォトマルを用いてスペクトルを得た。

3　結果と考察

3.1　結晶構造

得られた試料の X 線回折図形を図 1 に示す。すべての試料は、六方晶系のウルツ鉱型構造 ZnS であった。図 1 中に示す高角度側（54～60 度）を拡大した回折図形は、Ga 添加濃度の増加にしたがい回折ピークの位置が高角度側にシフトするとともに、強度が減少し、ブロード化している。これは、添加した Ga が ZnS 格子中に取り込まれたため ZnS の結晶性が低下していることを示している。また、Ga を 10mol%添加した試料では、僅かではあるが、$ZnGa_2S_4$ 結晶が生成していた。回折角から求めた ZnS の格子定数の変化を図 2 に示すが、Ga 添加量の増加に伴い単調に減少していることがわかる。このことは、イオン半径の小さな Ga(イオン半径 0.047nm)が ZnS 中の Zn(イオン半径 0.060nm)サイトに置換していることを示している。

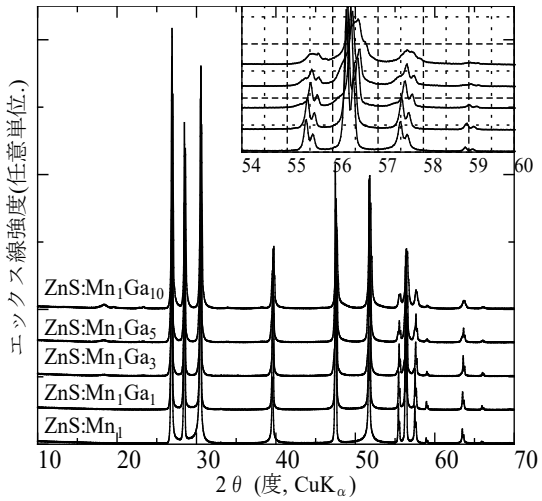


図 1　生成物の X 線回折図形

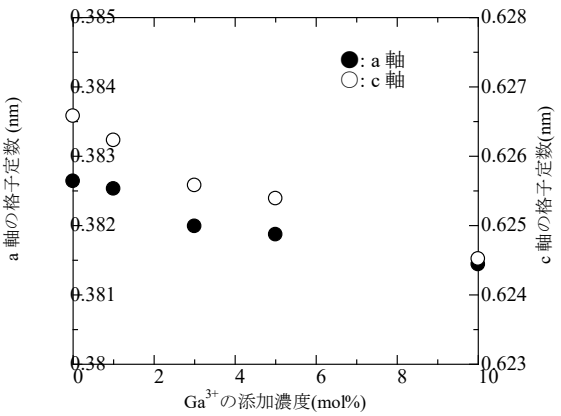


図 2　Ga 添加濃度による格子定数の変化

3.2　発光スペクトルと発光挙動

Ga を添加したすべての試料は、圧縮加重を加えると、目視が可能な強度で残光性を有する応力発光を示した。その Mn^{2+}の d-d 電子遷移による発光色は、Ga 添加量の増加に伴いオレンジ色から赤色に変化した。図 3 に蛍光スペクトルを示すが、Ga 無添加の試料では、ピーク位置が約 580nm であったものが、10mol%添加した試料では、約 620nm まで長波長側にシフトしている。X 線回折測定より ZnS の格子定数が減少していることが確認され、Zn サイトをイオン半径の小さな Ga が置換し、

そのため Mn の配位子場が強くなり、ピーク波長が長波長側にシフトしたと考えられる。

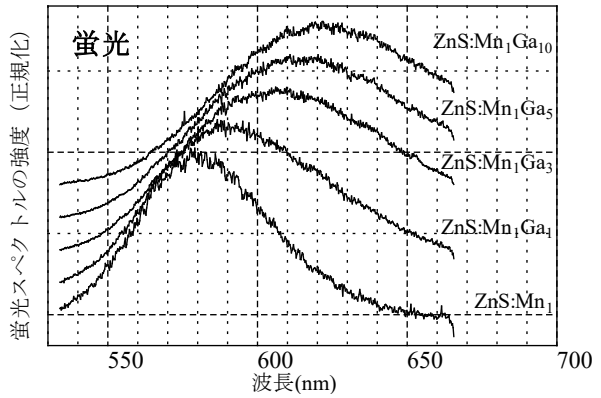


図 3　Ga 添加量による蛍光スペクトルの変化

一方、圧縮荷重を加えた時に生じた応力発光スペクトルもオレンジ色から赤色に変化したが、図 4 に示すように、Ga 添加濃度の増加による発光ピークの長波長側へのシフト量は、少ないものであった。

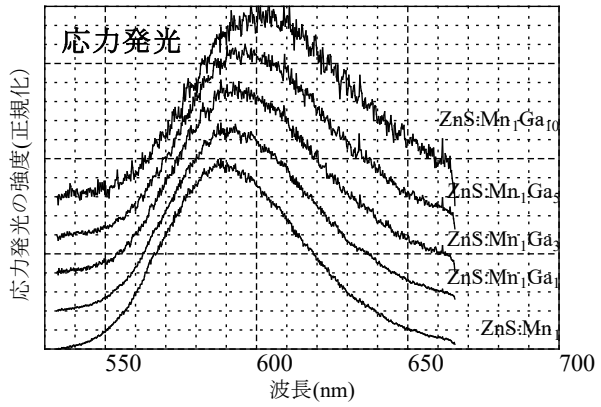


図 4　Ga 添加量による応力発光スペクトルの変化

図 5 に、344nm の紫外線で 5 分間励起後、紫外線照射を停止してからの残光強度の変化を示す。励起を停止した 2 秒後からは、無添加の試料の残光強度が一番高く、Ga を添加した試料はすべて残光強度が低くなった。このことは、残光強度の増加を目指し、添加した Ga が、トラップ準位の形成にはあまり寄与していないことを示している。図 6 に、圧縮荷重(600N)を印加した時の応力発光強度とその 1 秒後の発光強度を示す。また、344nm 紫外線で励起した時の蛍光強度と紫外線照射を停止した 1 秒後の残光強度を示す。蛍光強度は、Ga を 1mol%添加することにより大幅に増加し、5mol%まで添加した試料は、無添加の試料よりも蛍光強度が高いことを示している。それに対して、応力発光強度は、Ga を 1mol%添加した試料のみ無添加の試料よりも応力発光強度が高くなり、3mol%以上添加した試料は、大幅に低くなった。この蛍光強度と応力発光強度の傾向の違いは、蛍光スペクトルと応力発光スペクトルのピーク位置が異なっているなど、発光の機構が異なるためであると思われる。

一方、微小球の衝撃による発光強度は、無添加の試料が最大を示し、Ga 添加濃度の増加に伴い低くなった。

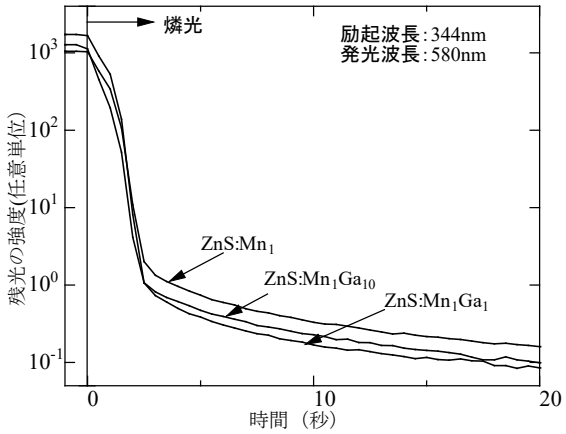


図 5　Ga 添加による残光強度の変化

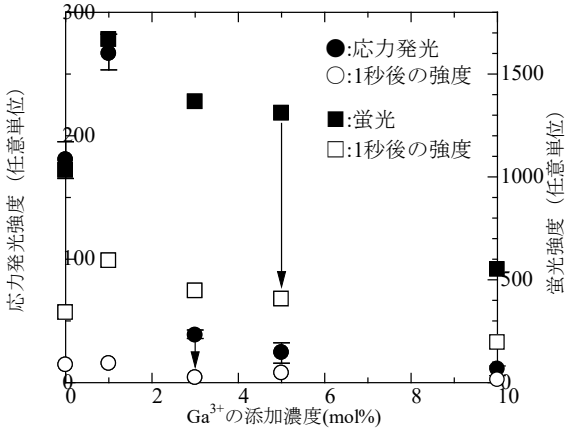


図 6　圧縮荷重を印加した時の応力発光強度

4　結　　論

Ga を添加したすべての試料は、圧縮荷重を加えることにより、十分目視可能な強度で残光性を有する赤色の応力発光を示した。その応力発光のピークは、Ga 添加量の増加に伴い長波長側にシフトしたが、そのシフト量は蛍光スペクトルのピークと比較して少ないものであった。Ga を 1mol%添加した試料は、無添加の試料よりも蛍光強度および応力発光強度がともに増加し、残光強度もわずかであるが増加した。

（文責　石原嗣生）
（校閲　柏井茂雄）

〔重点領域研究〕

4　磁性－誘電性交差相関現象を示すBi系マルチフェロイクス薄膜の作製

泉　宏和，石原嗣生，河合　進，柏井茂雄

1　目　　的

強磁性と強誘電性のような、複数の“強い”性質が同一結晶内で共存する「マルチフェロイクス物質」は、複数自由度の交差相関現象により、既成デバイスの高性能化や新概念デバイスの創製を実現する材料になりうるとして注目されている。$BiFeO_3$は菱面体晶系のペロブスカイト型構造を有し、反強磁性Néel温度（T_N）が約640K、強誘電性Curie温度（T_C）が約1100Kのマルチフェロイクス物質である。$Pb(Zr,Ti)O_3$（PZT）のようなペロブスカイト型構造の強誘電体では、モルフォトロピック相境界（MPB）近傍で、巨大な誘電率や圧電定数といった特異な物性を示すことから、$BiFeO_3$に対してもさまざまな元素置換や固溶体形成が試みられ、結晶構造や磁気特性、誘電特性が評価されてきた。特に、$LaAlO_3$との固溶体では、$LaAlO_3$量の増加にともないT_Nは上昇しT_Cは低下する[1]との報告がなされており、ある組成領域ではT_NとT_Cが一致すると予想される。この領域では、スピン秩序（反強磁性）と双極子秩序（強誘電性）の熱ゆらぎに対する安定性がほぼ同じであることから、小さな外部刺激に対しても、大きな磁性-誘電性交差相関現象を示すことが期待できる。

本研究では、$BiFeO_3$-$LaAlO_3$系バルク体の作製とその薄膜化を試み、結晶構造および誘電特性について評価を行った。

2　実験方法

2.1　$BiFeO_3$-$LaAlO_3$系バルク体の作製

平成 19 年度の経常研究において、各構成元素の単純酸化物を原料とする一段階焼成により $BiFeO_3$-$LaAlO_3$ 系バルク体の作製を試みたが、目的とするペロブスカイト相を単相で得ることはできず、異相として $Bi_2(Fe,Al)_4O_9$ 相や $Bi_{24}Al_2O_{39}$ 相を含む混合物のみが得られた。そこで本研究では、ペロブスカイト相のＡおよびＢサイトを占めると考えられる元素同士であらかじめ固溶体を作製し、得られる固溶体を混合･焼成させること（二段階焼成）を行った。表１に出発原料となる単純酸化物のモル比を示す。Bi_2O_3 と La_2O_3 および Fe_2O_3 と Al_2O_3 をそれぞれ混合、焼成し、前駆固溶体とした。この前駆固溶体同士を混合、成型し、所定温度で焼結した。得られた焼結体について、Ｘ線回折による生成物相の同定と蛍光Ｘ線分析による組成の決定を行った。

表１　$BiFeO_3$-$LaAlO_3$系バルク体の原料組成比

	Bi_2O_3	Fe_2O_3	La_2O_3	Al_2O_3
BLFAO-00	1.05	1.00	0	0
BLFAO-10	0.990	0.900	0.100	0.100
BLFAO-20	0.880	0.800	0.200	0.200
BLFAO-30	0.770	0.700	0.300	0.300

2.2　$BiFeO_3$-$LaAlO_3$系薄膜の作製

２.１で得た焼結体をターゲットに用い、パルスレーザー蒸着（PLD）法による薄膜の作製を行った。基板として室温に保持した $Pt/SiO_x/Si(100)$を用い、1.3Pa の酸素雰囲気中、Nd:YAG レーザーの第４高調波（λ=266nm）を繰り返し周波数 10Hz で 36000 ショット照射することにより as-deposited 膜を得た。得られた薄膜を、空気中、所定温度で熱処理することによって結晶化させ、$BiFeO_3$-$LaAlO_3$ 系多結晶薄膜を得た。また、所定温度に加熱した $SrTiO_3(100)$単結晶を基板として用いることで、$BiFeO_3$-$LaAlO_3$ 系エピタキシャル薄膜を作製した。得られた薄膜について、Ｘ線回折による結晶相の同定、走査型プローブ顕微鏡観察による表面モフォロジーの評価、および誘電特性の評価を行った。

3　結果と考察

3.1　$BiFeO_3$-$LaAlO_3$系バルク体の作製

原料に$(Bi,La)_2O_3$および$(Fe,Al)_2O_3$を用いる二段階焼成により作製した試料は、焼成を高温で行うことにより $Bi_{24}Al_2O_{39}$ 相は消失したものの、$Bi_2(Fe,Al)_4O_9$ 相は残存し、結果的にペロブスカイト単相試料を得ることはできなかった。

3.2　$BiFeO_3$-$LaAlO_3$系多結晶薄膜の作製

得られた as-deposited 膜はすべて非晶質であったが、所定温度で 30 分間、空気中で熱処理したところ、BLFAO-00 は 723K で、-10 は 773K で、-20 は 823K で、-30 は 873K で、それぞれペロブスカイト単相に結晶化した（図１）。また、それぞれの回折ピークは、$LaAlO_3$ 量が増すにつれて高角度側にシフトした。晶系を擬立法晶と仮定して求めた格子定数は、$LaAlO_3$ 量に対して直線的に減少しており、La および Al が Bi および Fe を置換した固溶体の形成が示唆される。

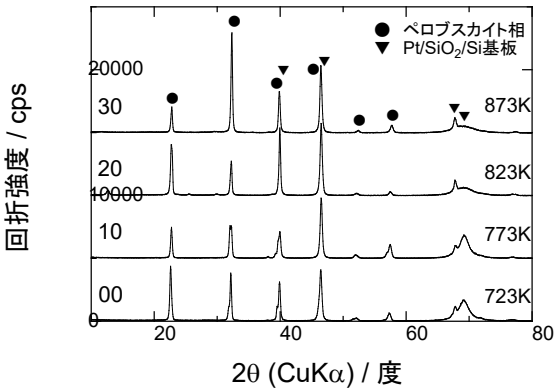


図１　Pt/SiO_2/Si(100)上に成膜後、熱処理により結晶化させた試料の XRD パターン

また、得られた薄膜の室温における比誘電率は、$LaAlO_3$ 量の増加とともに大きくなった。これは $LaAlO_3$ の添加によりキュリー温度が室温に近づいたためと考えられる。

３.３　$BiFeO_3$-$LaAlO_3$ 系エピタキシャル薄膜の作製

所定温度に加熱した $SrTiO_3$(100)基板上に作製した BLFAO 薄膜の XRD パターンを図３に、走査型プローブ顕微鏡による表面モフォロジーを図４に示す。得られた膜はいずれも(100)配向を示した。また、011 面の回折ピークに対してφスキャンを行ったところ、いずれの組

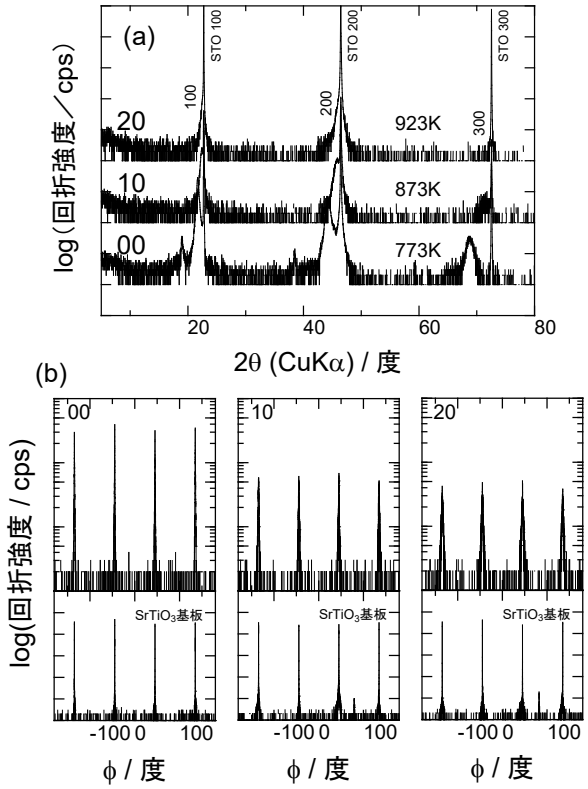


図３　$SrTiO_3$(100)上に成膜した試料の XRD パターン
(a) 2θ-ωスキャン　(b)011 φスキャン

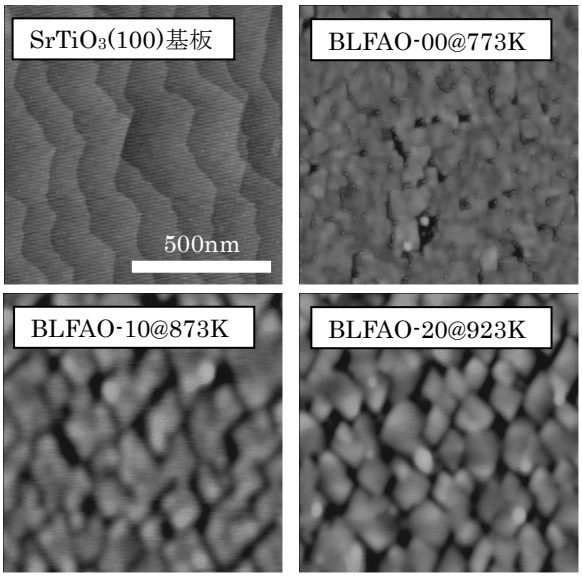


図４　$SrTiO_3$(100)上に作製した BLFAO 膜の表面モフォロジー像

成についても基板の対称性を反映して、エピタキシャル成長していることが確認された。しかしながら $SrTiO_3$ 基板表面で見られた step-and-terrace 構造は、薄膜の表面には見られなかった。これは薄膜が 3 次元成長したためと考えられる。また、薄膜の比誘電率は、十分に結晶性の良い下部電極の形成ができなかったため、評価することができなかった。

4　結　　論

$BiFeO_3$ への $LaAlO_3$ の固溶を試みたところ、通常の固相合成でバルク体を作製することはできなかったが、非平衡状態を経由する PLD 法による薄膜化では、ほぼ単相の固溶体が得られ、$LaAlO_3$ 量の増大とともに、キュリー温度の低下に基づく室温での比誘電率の増大が確認できた。また、基板に $BiFeO_3$-$LaAlO_3$ 系との格子不整合が小さい $SrTiO_3$ を用いることで、エピタキシャル薄膜を得ることができたが、step-and-terrace 構造は確認できなかった。

謝　　辞

薄膜試料の結晶性評価および誘電特性評価は、大阪府立大学大学院工学研究科の藤村紀文教授、吉村武助教にご協力いただいた。

参 考 文 献

1) S.A.Fedulov, P.B.Ladyzhenskii and Yu.N.Venevtsev, Soviet Phys. Crystal., 9, 428 (1965).

（文責　泉　宏和）
（校閲　石原嗣生）

［科学研究費補助金］

5　中温作動型ＳＯＦＣへの適用を目指したアパタイト型固体電解質薄膜の高イオン伝導化

吉岡秀樹

1　目　　的

燃料電池は水素と酸素の化学反応により直接発電する高効率でクリーンな電源装置である。2009 年には商品名エネファームとして固体高分子形燃料電池(PEFC)の販売が始まっている。しかし、PEFC では少量とはいえ白金触媒の使用が避けられない上、都市ガス等から直接発電することはできず、改質器で高純度な水素に変換して用いる必要がある。これに対して、酸化物イオン伝導体を電解質として用いた固体酸化物形燃料電池(SOFC)では、白金触媒は不要であり、都市ガスやメタン等もそのまま燃料ガスとして用いることができるため、次世代燃料電池として期待されている。

電解質にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を用いる従来型の SOFC は運転温度が 1000℃と高く、信頼性や耐久性に問題があった。これらの問題は 600～800℃の中温度域での運転により改善が期待できる。高出力な中温作動型 SOFC を開発するために、(1)中温度域で高いイオン伝導度をもつ新しい固体電解質材料の探索が行われている。また、電解質を薄くすれば実効的なイオン伝導度は高くなるが膜の強度が低下するので、(2)電極を支持基板としてその上に電解質を薄膜として形成する研究もさかんである。当所では、新しい固体電解質材料であるアパタイト型イオン伝導体に関する研究を 2003 年に開始し、中温度域で高いイオン伝導度を示す Mg 添加ランタンシリケートを開発した[1、2]。また、2008 年からはアパタイト型イオン伝導体の緻密薄膜を用いた電極支持 SOFC に関する研究を世界に先駆けて開始している。本報告では、アパタイト型イオン伝導体に関する最近の研究成果としてイオン伝導経路の可視化と溶射法による薄膜の作製について報告する。

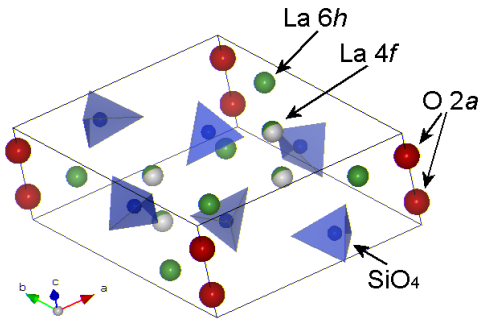


図１　アパタイト型ランタンシリケートの結晶構造

2　イオン伝導経路の可視化

アパタイト型ランタンシリケートの結晶構造を図１に示す。単位格子には6個のSiO_4四面体、10個のLaイオン席(La6*h*と4*f*)、2個の酸化物イオン席(2*a*)が存在する。2*a*席の酸化物イオンは *c* 軸方向に一列に並んでおり、イオン伝導経路を形成していると考えられているが、これを直接観察することはこれまで困難であった。

当所では、東京工業大学、物質材料研究機構、東北大学と共同でイオン伝導経路の直接観察を試みた。試料としては当所で開発した高イオン伝導性のMg添加ランタンシリケート$La_{9.69}(Si_{5.70}Mg_{0.30})O_{26.24}$を用いた。中性子回折測定には、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉JRR-3Mに設置されている東北大学・金属材料研究所の中性子回折装置(HERMES)を利用し、東京工業大学の八島らが開発した高温加熱装置を用いて、最高1558℃という高温で測定を行った。中性回折データは、MPF(MEM-based Pattern Fitting)法[3]により解析し、結晶構造内のイオンの複雑な三次元分布を導き出すとともに、酸化物イオン分布状態の可視化に成功した[4]。

結晶格子内には図２に示すように２種類の伝導経路が存在することが明らかになった。ひとつは *c* 軸に沿った-O4-O4-O4-拡散経路であり、もうひとつは *c* 軸に垂直な-O4-O5-O3-経路である。ここでO5は、定比組成のランタンシリケートには存在しない過剰酸化物イオン席である。温度を変えた実験から、低い温度では局在していた酸化物イオンが温度の上昇と共に拡がって、

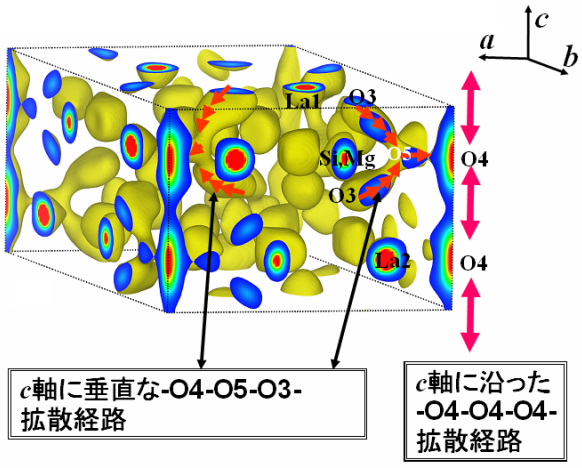


図２　アパタイト型ランタンシリケートの等核密度面によるイオン分布の可視化

-O4-O4-O4-および-O4-O5-O3-のように連結して移動し易くなることがわかった。これはイオン伝導度が温度上昇と共に増大することを説明している。また、c軸に沿った-O4-O4-O4-拡散経路は隣の単位胞に連結しており、隣の単位胞までは完全に連結していないc軸に垂直な-O4-O5-O3-経路に比べて高いイオン伝導度が期待できる。すなわち、c軸に沿った-O4-O4-O4-拡散経路が、イオン伝導度の異方性の構造的要因であることが本研究により明らかにされた。また、c軸に垂直な-O4-O5-O3-経路では格子間に存在する過剰な酸化物イオンO5 が重要な役割を果たしている。これは格子間の過剰な酸化物イオンの量が多いアパタイト型イオン伝導体の伝導度が高いこと[5)]を説明している。

3　溶射法による緻密薄膜の作製

アパタイト型ランタンシリケートの焼結温度は1600℃以上と高いため、焼結時の変形や容器との反応により高強度で薄い電解質焼結体を作製することは難しい。そこで、当所では電極支持SOFCの開発を念頭に置き、緻密薄膜の作製について検討した。

溶射膜の作製には、姫路メタリコン(株)所有のスルザーメテコ社製直流プラズマ溶射装置を用いた。焼結・粉砕した粒径10～45 μmのMg添加ランタンシリケート粉末を装置に供給し、SUS430ステンレス板に約100μmの膜を作製した。X線回折で結晶相を同定し、走査電子顕微鏡で微細構造を観察した。

図３A-1、A-2に示すようにArをプラズマガスとして作製した膜では表面に直径20~40μmの多数の中空体が観察され、膜の内部にも孔が見られた。プラズマガスに水素を混合すると、B-1、B-2に示すように表面の中空体はなくなり扁平な粒子が緻密に積層する構造に変化した。また、型式の異なる溶射ガンを用いるとC-1、C-2のような微細粒子が密に積層した構造が得られたが、この場合には粒子の付着効率（成膜速度）が低く、生産性が悪かった。これらの膜は成膜時点ではすべてアパタイト型相とアモルファス相が混合していたが、水素気流中1000℃で熱処理することによりアパタイト型の単相に変化した。

電極支持基板にB条件で成膜し1000℃で熱処理した膜を電解質膜として水素－酸素燃料電池発電実験を行った。運転温度800℃で最高60 $mWcm^{-2}$を示し、本研究で作製した溶射膜が電極支持SOFC用電解質として作動することを実証した。

4　結　　論

（１）高温中性子回折とMPF法により、アパタイト型イオン伝導体のイオン伝導経路を可視化することに成功した。

（２）膜の溶射条件と微細構造の関係を検討し、緻密な薄膜が生成する条件を見出した。

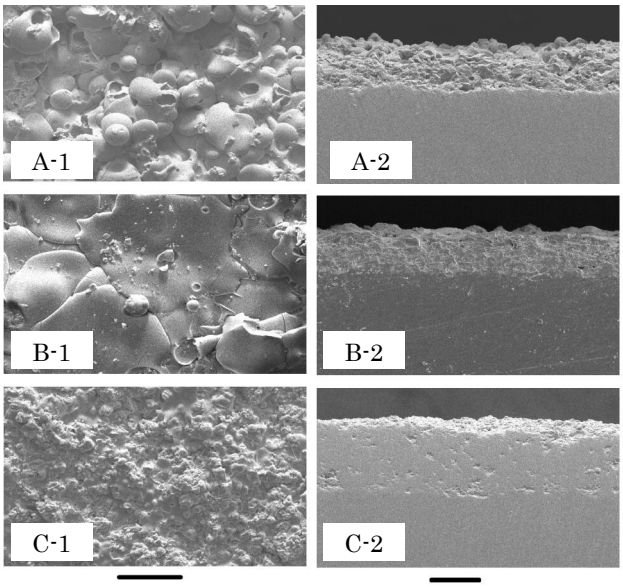


図３　各種溶射条件で作製した膜の表面及び断面SEM写真

（３）電極支持基板上に溶射した緻密膜を電解質としたSOFCの発電に成功した。

謝　　辞

溶射膜作製にご協力をいただいた姫路メタリコン(株)清水達郎代表取締役に感謝いたします。また、東京工業大学の八島正知教授、兵庫県立大学の嶺重温助教、九州大学の野尻能弘特任助教、産総研関西センター棚瀬繁雄博士には共同研究者としてお世話になりました。深く感謝いたします。

本研究は、文部科学省科研費基盤研究Cにより実施しました。

参 考 文 献

1) H.Yoshioka, Chem.Lett., 33, 392 (2004)
2) H.Yoshioka and S.Tanase, Solid State Ionics, 176, 2395 (2005)
3) F.Izumi and R.A.Dilanian, Recent Res.Phys., 3, 699 (2002)
4) R.Ali,M.Yashima,Y.Matsushita,H.Yoshioka, K.Ohoyama, F.Izumi, Chem.Mater., 20, 5203 (2008)
5) H.Yoshioka, J. Alloys Compd., 408–412, 649 (2006)

（文責　吉岡秀樹）
（校閲　柏井茂雄）

〔経常研究〕

6　植物由来炭素の金属による固定技術

山田和俊，髙橋輝男

1　目　　的

地球温暖化防止が叫ばれ、環境負荷の大きな排出物の抑制は急務であり、多量のバイオマス処理のため、農工連携の必要性が問われる今日、燃料もしくは堆肥の原料としてのみ処理されていた木材加工くず等の用途拡大・高付加価値化を目的に、杉チップまたは杉チップ炭から工業的利用価値がある硬質金属炭化物をメカニカルアロイング法で生成することを試みた。

2　実験方法

出発原料は、水分除去のため凍結乾燥した杉チップ（平均的な大きさ約 10×10×3 mm）または炭化した杉チップ炭とチタン(Ti)粉末とした。Ti を 14 g、杉チップまたは杉チップ炭を 6 g で配合し、Spex8000 ミキサーミルによりアルゴン雰囲気で種々の時間メカニカルアロイングを行った。得られた粉末をＸ線回折により、構造変化および生成物を調べた。図１に出発原料の杉チップと杉チップ炭の写真を示す。

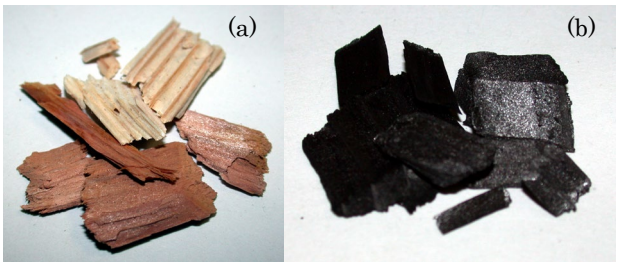


図１　原材料の杉チップ（a）と杉チップ炭（b）

3　結果と考察

図２に杉チップ炭と Ti 粉末を種々の時間メカニカルアロイングした粉末のＸ線回折パターンを示す。これによると、処理時間４時間および６時間では原料である Ti の存在が確認できる。処理時間が７時間以上で炭化チタン(TiC)が生成することが分かった。処理時間が６時間から 7 時間にかけて急激に反応している理由は、Ti 粉末の粒径変化が TiC の生成反応を律速していると考えられる。

図３に２０時間メカニカルアロイング処理した種々の粉末のＸ線回折パターンを示す。Ti と杉チップ炭では図２と同様に TiC の生成が確認できる。しかし、Ti と乾燥杉チップの場合は、Ti と他の元素の反応は確認できなかった。また、杉チップから多量のガス(成分未特定)が発生し、内圧が上昇したため容器が変形した。このため、バッチ処理の場合、圧力を調整する必要があると考えられる。

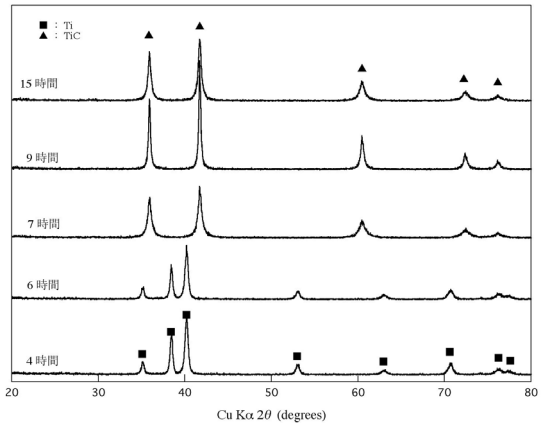


図２　杉チップ炭と Ti 粉末を種々の時間メカニカルアロイングした粉末のＸ線回折パターン

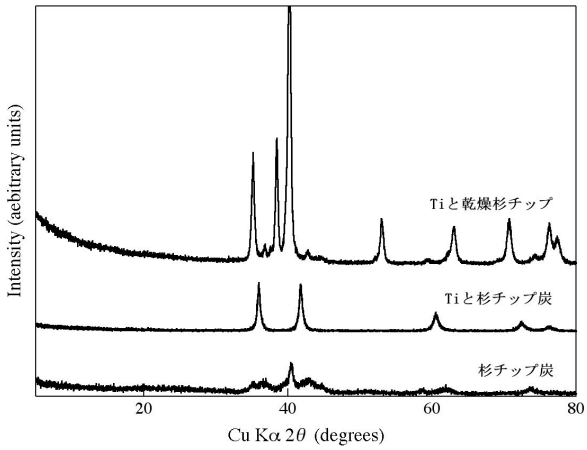


図３　２０時間メカニカルアロイング処理した種々の粉末のＸ線回折パターン

4　結論

杉チップ炭は Ti とのメカニカルアロイングにより TiC を生成することで炭素の固定を行うことができた。

乾燥杉チップは、２０時間の処理時間では反応しなかったが、反応の可能性を検討するため、容器に圧力調整機能を付け、より長時間の処理を含むプロセスの検討をする必要がある。

（文責　山田和俊）（校閲　三浦久典）

〔技術改善研究〕

7　タングステン含有廃棄物の再資源化

山下　満，山岸憲史，髙橋輝男

1　目　　的

天然資源に乏しい我が国にとって、超硬や特殊鋼の製造メーカーなどから廃棄されるタングステンを含有する廃棄物は、貴重な資源でありその価値が再認識されはじめている。本研究では、精製に不向きなためこれまで廃棄されていた珪藻土に吸着された超硬粉末を含む廃棄物から、タングステンなどの希少金属を再資源化する事を目的とした。本研究で取り扱う廃棄物は、超硬工具の研磨・加工工程で発生した超硬粉末を、珪藻土を用いて吸着・共沈して回収し、油分を除くために焙焼（800℃）した粉末状の廃棄物である。大量のシリコンが含まれているため、タングステンの精製処理工程における不具合を避けるためには、タングステンの高品位化と同時に、シリコンの排除が重要である。

2　原料廃棄物について

廃棄物中に含まれる超硬の微粉末は、珪藻の組織に吸着された状態で存在している。図１で白く見える部分が超硬である。廃棄物中の超硬粒子は、その廃棄ロットによって様々な大きさのものが混在している。蛍光Ｘ線分析により、それぞれのロットに含まれる元素を解析した結果を表１に示す。

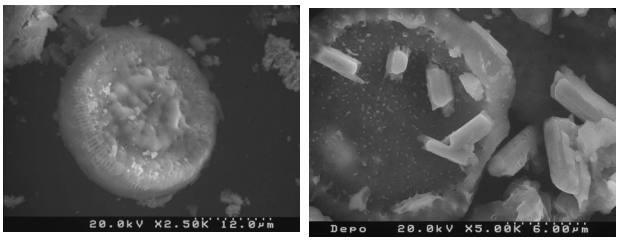


図１　原料廃棄物の SEM 像（左よりロット A、B）

表１ 廃棄物に含まれる元素量[wt%]

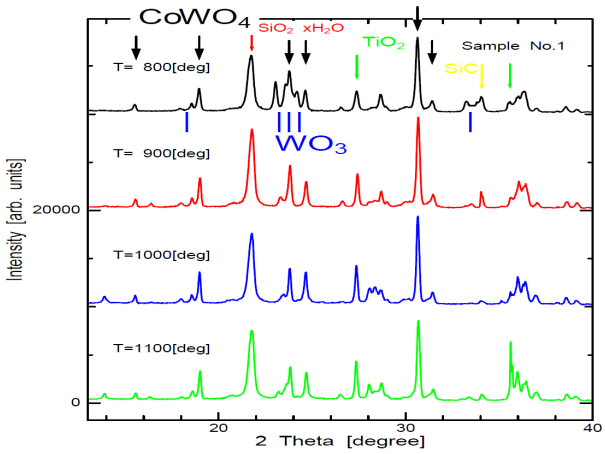
	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Co	W	その他
A	3	45	12	0	1	4	31	4
B	1	37	0	1	6	5	42	8

ロットによって多少の違いはあるものの、タングステンは概ね３割以上含まれていた。一方、いずれのロットでも珪素は４割近く含有されており、これを如何にして取り除くかが重要である。超硬粒子と珪藻土との結合は物理吸着であると推察されており、化学処理にともなう廃液の問題にも配慮して、本研究では、物理的な処理（機械的な外力や熱処理など）を用いたタングステンの再資源化を検討した。

3　選鉱処理と考察

3.1　熱処理・昇華による回収

酸化タングステンが昇華しやすい性質を持つ点に着目し、熱処理によるタングステン成分の分離・回収を検討した。原料廃棄物を0.5g計量し、800℃、900℃、1000℃、1100℃の電気炉で大気雰囲気中にて加熱処理を施し、残留物の組成を測定した結果を図２に示す。廃棄物中の超



未処理	800℃	900℃	1000℃	1100℃
31.1	28.5	33.1	31.9	32.1

図２　熱処理後の残留物のＸ線回折とタングステン量

硬成分(WC)は、処理温度の上昇とともに減少しているが、残留物に含まれるタングステン量には増減がほとんど見られず、酸化タングステンとして昇華していないと考えられた。これは熱処理にともなって生成された$CoWO_4$が昇華を妨げる作用をしているためと推察される。

3.2　比重選鉱

珪藻土の比重は、2.3～2.4であり、タングステンの値(19.3)と比べると約1/8である。そこで、重液による比重選鉱を試みた。重液には、テトラブロモエタン(比重

2.96)を用い、試料1.0gを重液中で超音波（消費電力40W）により攪拌後、静置して比重選鉱を行った。比重の小さな珪藻土成分が重液の上に浮いてくる事が期待されたが、実際には、浮くものはわずかであり、大半は重液中に沈んでしまっており、比重の違いによる選鉱は不十分であった。これは、印加した超音波の出力が弱く、珪藻成分と超硬成分の分離が不完全であったために、珪藻土の多くは超硬の微粒子を付着させたまま重液中で沈殿してしまったものと考えられる。

３．３　沈降速度の差を利用した選鉱

廃棄物に含まれる超硬は、非常に小さな微粒子であり、一方、珪藻成分は凝集・沈殿しやすいという特徴を利用して、沈降速度の差による選鉱を試みた。原料廃棄物を0.5g計量し、これに水50mlを加えて超音波で15分間攪拌した後、およそ5分間静置し、懸濁液上部の濁り水を分液・乾燥し、残った粉末を回収した。回収された粉末の成分を測定した結果を図３に示す。なお、グラフの横軸上の四角は、処理前の試料に含まれるタングステンおよびシリコンの含有率を示している。本選鉱処理により超硬成分の高品位化とシリコンの排除を確認できた。しかしながら、回収率は２割以下でタングステンの大半は依然として沈殿物中に残留していた。また、原料廃棄物のロットによっては含まれる超硬粒子の大きさが比較的大きく、本選鉱処理では超硬成分の高品位化とシリコンの除去が困難である場合があることも確認された。

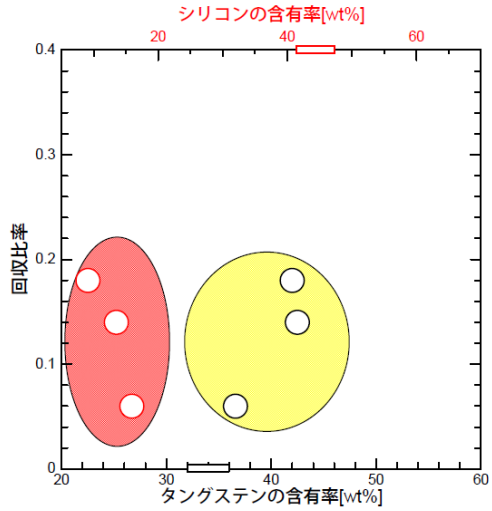


図３ 沈降速度の差による選鉱結果

３．４　磁気選鉱

超硬は炭化タングステンの粉末を焼結して作製されているが、バインダーとして使われるコバルトが磁性体であるため、わずかながら磁石に反応する。この性質を応用して、廃棄物中の超硬微粒子を磁石を用いて選鉱する方法を検討した。原料廃棄物を0.5g計量し、これに水50mlを加えて超音波で攪拌しながら、ネオジム磁石を用いて磁気選鉱を行った。回収された粉末の成分を測定した結果を図４に示す。

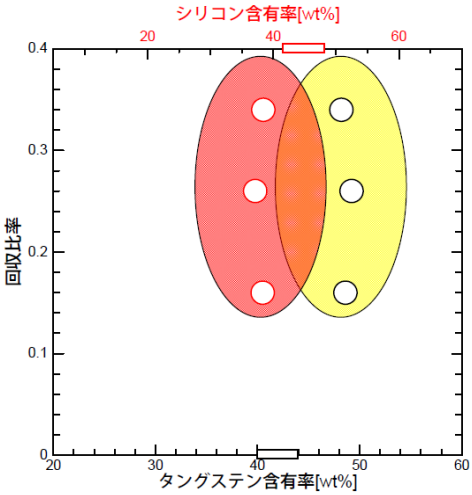


図４ 磁気選鉱による選鉱結果

処理工程毎の回収率は30%程度と良好であったが、含まれるシリコンの排除については不十分であった。これは、珪藻土組織と超硬微粒子の脱離が十分ではなく、一部の珪藻組織の表面に依然として超硬微粒子が残存しており、一緒に磁石に吸い寄せられたためであると推察される。

４　結　　論

これまで再資源化に不向きとされ廃棄される事が多かった珪藻土に吸着された超硬粉末を含む廃棄物から、タングステンなどの希少金属を抽出・回収する方法を検討した。

熱・昇華処理、および、比重選鉱では、タングステンの効率的な回収は困難であった。

沈降速度の差異を利用した選鉱は、超硬微粒子が小さなロットに対しては有効であったが、大きな超硬粒子が含まれるロットに対しては、懸濁液が速やかに沈降してしまい分離は困難であった。また、処理対象物の大半は沈殿物として沈殿してしまうため、収率の劇的な向上は期待できない。

磁気選鉱により収率は大きく向上したが、タングステンの高品位化とシリコンの排除に関しては十分ではなかった。

本研究では、総じて、珪藻成分と超硬微粒子の分離が不十分で、一緒に移動してしまっている事が推察された。“外力”として印加する超音波を大出力化して、タングステンの高品位化と収率の向上を図りたい。

（文責　山下　満）
（校閲　髙橋輝男）

〔重点領域研究〕

8　レアメタルのリサイクルと都市鉱山（City Mining）に関する調査

東山幸央，森　　勝，柏井茂雄

1　目　　的

インジウム、プラチナ、タンタルなどの金属材料はレアメタル（希少金属）と呼ばれ、「産業のビタミン」として先端産業には不可欠な資源である。携帯電話などの電子製品に多くのレアメタルが使用されており、使用済みの製品が都市に眠ることから「都市鉱山」と呼ばれている。日本は資源小国であるが、これらの使用済み製品に含まれる地上資源という観点ではレアメタルの資源大国であり、資源の確保、環境保全の点からレアメタルのリサイクルは、今後優先的に取り組むべき重要な課題である。

本研究ではレアメタル、都市鉱山、リサイクル技術の現状および携帯電話に含まれるレアメタルの種類及び量について調査した。

2　調査活動

調査方法としては、

１．特許や文献による調査

２．研究会の開催

３．リサイクル先進企業の訪問調査

の３つを中心に行った。

２．の研究会では、携帯電話等都市鉱山からのレアメタルのリサイクルの研究が専門の中野加都子教授（神戸山手大学現代社会学部)、インジウム等レアメタルのリサイクルの先進企業である新興化学工業株式会社の新居田孝太郎社長による講演を基に調査した。

３．の訪問調査は、貴金属リサイクルのアサヒプリテック株式会社テクノセンター（神戸市)、レアメタルリサイクルの新興化学工業株式会社尼崎工場（尼崎市)、家電製品リサイクルのパナソニックエコテクノロジーセンター株式会社（加東市）で行った。

3　結果と考察

3．1　「レアメタル」の現状について

レアメタルは、以前より「産業のビタミン」と呼ばれていたが、近年の工業製品の高機能化により使用量が急増し、「産業の生命線」と呼んでも過言では無い程に重要度が増している。また、新興工業国での需要の急増等により価格が高騰している。更に、殆どのレアメタルの鉱脈は、中国・ロシア・南アフリカに偏在しており、これらの国々の輸出政策等によっては、供給不安や価格高騰が容易に起こりうる状況にある。

3．2　「都市鉱山」の現状について

都市鉱山とは、使用済み廃棄物に資源が多く含まれていることを「都市に鉱石が眠っている」と捉えたもので、提唱された1980年代に比べ、現在は埋蔵量の少ないレアメタルが多用される情報機器の数量が爆発的に増えている。例えば、パソコンの基板に含まれる金の含有率（300g/ﾄﾝ）は、良質の天然鉱石（80g/ﾄﾝ）よりも圧倒的に高い。今や、良質の金鉱山は山にではなく都市にあり、鉱石は鉱山や地下から採掘するよりも、都市に埋もれている情報機器類から回収する方が、経済的にも環境的にも有利な時代になりつつある。

ここで、金と銀は化学的にはレアメタルには含まれないが、経済的には貴金属類としてレアメタルと同様に扱われることが多く、本事業においてもそれに従う。

また情報機器の中で、鉱石的な価値が非常に高いと考えられているのが、携帯電話である。製品に占める外装割合がパソコンなどと比べて少ないため、レアメタルをはじめとする有用金属等を効率的に回収しやすく、また回収後の資源のニーズも高い。

しかし携帯電話は、近年の高機能化（カメラ・音楽プレーヤー等）により、機種変更時に古い端末を処分せず手元に残す「退蔵」傾向が強く、回収率が頭打ち傾向にある。

3．3　「リサイクル技術」の現状について

レアメタルのリサイクルについては、回収に要するコストが最大の課題であり、経済的な理由からリサイクル可能なレアメタルは自ずと白金や金銀など、市場価値の高いものに限定される。

本事業ではこれらに加えて、ＩＴＯ（インジウムースズ酸化物）化合物からのインジウム回収に着目した。特許調査において、ここ数年でインジウムの回収に関する特許の出願件数が急増しており、原因は家電リサイクル法などによる液晶テレビ等からのインジウム回収を見据えているためと考えられる。

インジウムは比較的高価なレアメタルで、近年は１ｋｇ当たり５～12万円程度で推移している。主な用途は液晶パネルの透明電極に用いられるＩＴＯ膜であり、スパッタリングにより膜形成を行う。

このスパッタリング用インジウムターゲット材は、使用されているインジウム量の３割程度を消費した段階で使用不能になるが、残りの７割のインジウムを含む使用済みターゲット材は、以前からリサイクルに回されてい

る。インジウムは酸溶液に溶解するため、塩酸や硫酸等で酸浸出させた後、不純物を除去し、電解精製等により高純度のインジウムとして回収されている。このような湿式回収は、酸廃液の処理等でコスト高になるが、使用済みターゲット材の様なインジウム純分の高いものであれば、充分に採算は取れる。

しかし、液晶パネルの透明電極表面のＩＴＯ薄膜からのインジウム回収は、付着量がごく微量であることから、上記のような湿式回収では採算が合わない。このため、回収工程の前に濃縮工程を組み込むか、酸処理を行わない乾式回収を検討する必要がある。

濃縮工程については、サンドブラスト処理によるもの[1)]や、基板の破砕分級によるもの[2)]が報告されている。乾式回収については、大気圧プラズマを用いた回収方法[3)]が出願されている。

また興味深い方法として、湿式で酸溶液を用いない方法も開発されている[4)]。

３．４　携帯電話に含まれるレアメタルの分析

「都市鉱石」として有用とされる携帯電話の部分別レアメタル分布を調査すべく、堀場製作所製蛍光Ｘ線分析装置XGT-5000による分析を行った。使用済み携帯電話を手作業により分解し、レアメタルが多く含有されると予想される端子部の定性分析と、液晶パネル部のＩＴＯ膜中に含まれるインジウムの検出の可否について検討を行った。

端子部の測定スペクトルを図１に示す。

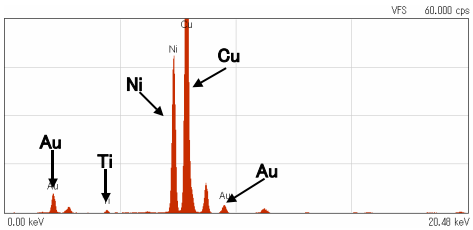


図１　測定スペクトル（端子部）

主成分として銅、ついでニッケルと金のピークが確認できた。チタンも微量検出された。XGT-5000 の膜厚測定機能を用いた、この部分の膜厚測定結果を表１に示す。

表１　膜厚測定結果（端子部）

		付着量 (mg/cm^2)	膜厚 (μm)
第１層	Ａｕ	0.320	0.165
第２層	Ｎｉ	1.947	2.187
第３層	Ｃｕ	バルク	—

第１層（最表層）の金メッキが約0.2μm、第２層のニッケルメッキが約2μmの膜厚で、銅箔上に付着していることが分かった。

液晶パネル部の測定方法を図２に、測定結果を図３に、図３の1～5keVのエネルギー領域を拡大したものを図４に示す。

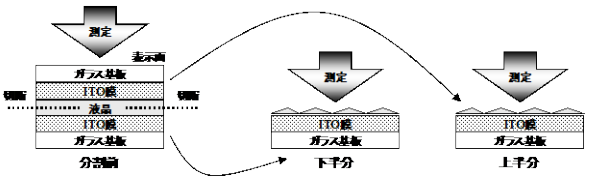


図２　液晶パネル部の測定方法

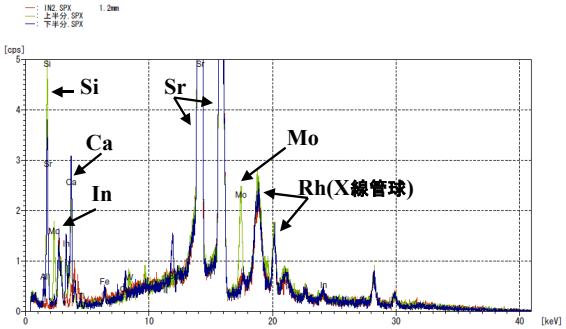


図３　測定スペクトル（液晶パネル部）

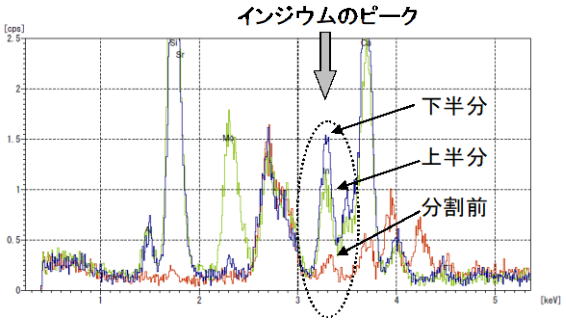


図４　インジウムピーク部の拡大図

図３より、主成分のストロンチウム、珪素、カルシウムのピークの他に、インジウムのピークが確認できる。図２および図４に示すように、表示面側から測定してもインジウムのピークは殆ど確認できない(分割前)が、液晶部分で二つに切断し、液晶面側から測定する(上半分・下半分)と確認できた。ＩＴＯ膜は表面ガラス基板の内側に存在するため、ガラス基板越しの測定ではインジウムを検出しにくく、分解してＩＴＯ膜を露出させて測定する必要がある。

蛍光Ｘ線分析は、基板等の表面のレアメタルの分布状態を調査する有効な手段であることが確認できた。

参 考 文 献

１）特開2008-255387
２）特開2008-240139
３）特開2008-246428
４）週刊ナノテク（2007/11/19)、「弁天科技、ウェットエッチング法でCFのITO膜回収技術を開発」

（文責　東山幸央）
（校閲　石原嗣生）

〔経常研究〕

9　部分めっき法に関する研究

山岸憲史，西羅正芳

1　目　　的

電子部品の電気回路には、めっき法により作製した導電性パターンが広く利用されている。リードフレームの製造においても種々の部分めっき法によるパターンめっきが実施されている。この様なめっき分野では、微細化・高精度化と共に、生産効率の向上、環境負荷の軽減が求められている。今回は、リードフレームの製造に関する部分めっき法として、レーザ加工を利用する方法について検討した。

2　実験方法

試験片にはリードフレームに用いる銅基板を用いた。銅基板にマスキングテープ（厚さ：約 30μｍ）を貼り付け、レーザによりテープの一部を除去加工し、除去した部分にＡｇめっきを施すことによりめっきパターンを得る方法を検討した。レーザ加工には、CO_2レーザおよびＵＶレーザ等を照射する各種レーザ装置を使用して、それぞれいくつかの条件でテープの除去加工を試みた。

レーザ加工後のテープの状態およびめっき析出の状態について、(株)日立ハイテクノロジーズ製電界放出形走査電子顕微鏡 S-4000 および オリンパス(株)製共焦点顕微鏡 LEXT OLS3100 を用いて観察、評価を行った。

3　結果と考察

CO_2レーザ加工では、ＣＷ（連続波）およびパルス波を照射する各装置について、出力、走査スピード等の条件調整を行った。その結果、パルス波を使用するある加工条件で、基板にダメージを与えることなくテープのみを除去することができた。図１にパルスCO_2レーザで加工した試験片の走査電子顕微鏡像を示す。中央部がレーザにより直線上にテープが除去加工された部分で、その溝幅は約120μｍであった。これにめっき処理を施した結果、均一なめっき析出は得られなかった。その原因として、除去加工した溝底部にマスキングテープに起因する加工残渣の付着がみられ、これがめっき析出を阻害しているものと考えられた。

ＵＶレーザを用いた加工では、テープの除去加工に引き続き良好なめっき析出が得られる条件を見つけることができた。図２は、ＵＶレーザ加工後にＡｇめっきを施し、マスクテープをはく離した試験片を共焦点顕微鏡で観察したもので、中央凸部が析出したＡｇめっき部である。今回、幅：約60μｍ、厚さ：約８μｍのライン状めっきパターンを作製することができた。

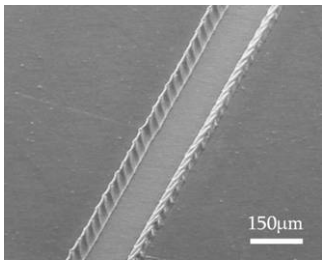


図１　パルスCO_2レーザ加工した試験片の走査電子顕微鏡像

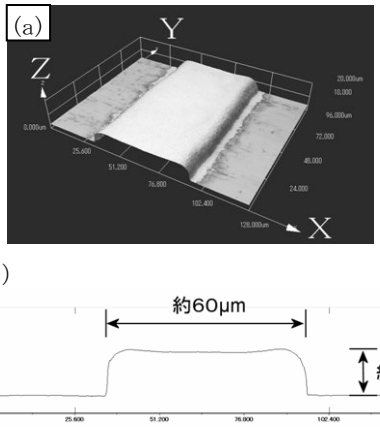


図２　ＵＶレーザを用いて加工した後、Agめっきした試験片の形状観察（共焦点顕微鏡）
（ａ）３Ｄ観察画像（ｂ）断面形状（Ｘ軸方向）

以上のことから、銅基板上に貼り付けたマスキングテープをＵＶレーザで除去加工し、その溝部にめっきを析出させる方法により、様々な形状のパターンめっき(部分めっき)を作製できることが分かった。

4　結　　論

銅基板上に貼られたテープをレーザ加工で除去し、その溝部にめっきを施してめっきパターンを得る部分めっき法を検討した結果、下記のことが明らかとなった。

（１）CO_2レーザを用いた加工では、テープは除去できたが、加工溝底部に残渣が付着し、めっきパターンを得ることができなかった。

（２）ＵＶレーザを用いた加工では、テープの除去およびめっき析出が良好に施工でき、当手法による部分めっきが可能であることが分かった。

（文責　山岸憲史）（校閲　園田 司）

〔経常研究〕

10　環境調和型新規めっき皮膜の作製と物性評価に関する研究

福住正文，園田　司

1　目　的

これまで表面処理には有害な物質が多く使用されてきた。しかし、最近の環境意識の高まりから、これら有害物質を使用しない、もしくは環境に負荷を与えない水準まで使用量を低減させる新たな表面処理技術が求められている。当センターでは有害性の低い安価な鉄を用いて、Sn-Fe 合金めっきに取り組んできた。Sn-Fe 合金めっきは環境に優しく高耐食性を示すが、電析時に発生する水素ガスを取り込むことによって皮膜の内部応力が高くなる問題がある。一方、Ni-P や Fe めっき皮膜は、W を添加することにより皮膜の機械的特性が向上することが報告されている[1,2]。そこで、これまでに Sn-Fe-W 3 元合金めっきを作製し、耐食性について検討してきた。その結果、皮膜中の W 含有量の増加に伴い高くなる傾向を示した。しかしながら、皮膜中に W を 3wt.%までしか含有させることができなかった。これまでに Ni-W や Fe-W 合金めっきにおいてアンモニア系の添加剤を入れることで皮膜中の W 含有量を増加させた報告がある[3, 4]。そこで、皮膜中の W 含有量増加をねらい添加剤としてクエン酸水素二アンモニウムを選択し、皮膜組成、表面状態、結晶構造について検討した。

2　実験方法

硫酸第一スズ、硫酸第一鉄、タングステン酸ナトリウム、クエン酸水素二アンモニウム、界面活性剤としてポリエチレングリコールを含むめっき浴を作製し、アノードに Sn 板、カソードに Cu 板を用いて液温 308 K、総電流 1 A の条件でハルセル試験を行い、めっき外観を調べるとともに皮膜中の W 含有量におよぼす浴組成、pH の影響を検討した。作製しためっき浴組成は Sn:Fe:W が 0.05M:0.05M:0.05M、0.05M:0.05M:0.1M の 2 種類で、pH を 4、5、6 の 3 種類で検討した。めっき皮膜の組成、膜厚測定には波長分散型蛍光 X 線分析装置、皮膜の結晶構造は X 線回折装置、表面・断面の微細構造について X 線マイクロアナライザーを用いて検討した。

3　結果と考察

ハルセル試験によって皮膜外観を調べた結果、いずれの組成も pH=5 において光沢領域が広くなった。しかし、前回添加剤として用いたグルコン酸ナトリウムと比較して光沢領域は高電流密度側へシフトした。浴中の W 濃度が高い方が広範囲での光沢を得ることができ、めっき浴組成 Sn:Fe:W=0.05:0.05:0.1 M、pH=5 で実験を行った結果について述べる。

図 1 に電析時の電流密度と皮膜組成との関係を示す。電流密度の増加に伴い、Fe 含有量は増加していく。一方、W 含有量は最大でも 0.2wt.%と非常に低い値となった。また、グルコン酸ナトリウムを添加した場合と比較して、光沢となる電流密度が高く、カソードでの水素発生量が多くなり電流効率の低下が起こり膜厚は 3 μ m と薄くなった。

X 線回折測定の結果からは、Sn 単元素からの回折ピーク、ならびに未知の回折ピークが確認された。

EPMA による断面観察の結果、Sn、Fe が皮膜内に均一に分布していることがわかった。一方、W は含有量が非常に少なく分布状態は確認されなかった。

クエン酸水素二アンモニウムを添加することにより、Sn ならびに Fe へのめっき浴中での錯イオン形成を図り、W との酸化還元準位の差を小さくすることにより W 含有量の増加を試みた。しかし、Sn イオンへの効果はほとんどなく、逆に酸化還元準位の差を大きくさせる結果になったため、非常に低い W 含有量となったと考えられる。

今後はイオンスパッタリングによる皮膜作製により W 含有量の増加を検討する予定である。

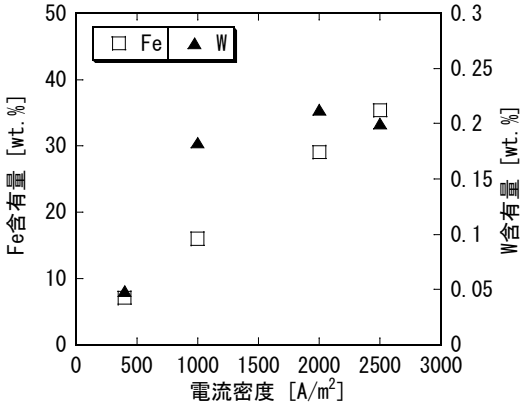


図 1 電析時の電流密度に対する皮膜組成の変化

参 考 文 献

1)中出卓男；表面技術, 58, 136 (2007).
2)N.Atanassov et.al；Plat. and Surf. Fin., 84, (2), 67 (1997).
3)松田喜樹；愛知県産業技術総合研究所報告, 2,40 (2003).
4)T. Morikawa；Proc. of the 112 th annual conference of SFSJ, 35 (2005).

（文責　福住正文）
（校閲　石原嗣生）

〔重点領域研究〕

11　機能性有機色素を用いる光機能性材料の用途開発に関する調査研究

石原マリ，平瀬龍二，吉岡秀樹，森　　勝，上田裕清※1

1　目　　的

フォトクロミック色素は光の作用により色の異なる異性体を可逆的に生成するフォトクロミズムを示すことから、光メモリや光スイッチ等光機能性素子への応用が活発に研究されている。有機材料系書き換え可能型光メモリの課題の一つは非破壊読み出し性能の向上であり、耐久性にすぐれるフォトクロミック色素の新規合成、読み出し方法の工夫等が検討されている[1)]。

われわれは、有機材料系書き換え可能型光メモリの非破壊読み出し性能の向上を目指して、"書込み・消去"用と"読出し"用の二種類の有機材料を含む薄膜を提案し[2)]、作製した[3)]。その結果、フォトクロミック色素、シアニン系色素および無機層状化合物からなる有機－無機複合薄膜において、フォトクロミズムを通常示さないシアニン系色素の電子吸収スペクトルが光照射により著しく変化することを見出し、光を用いて非破壊に読み出しを行うことができた[3)]。しかしながら、作製した有機－無機複合薄膜において、記録を完全に消去できない、記録した状態を保持できず熱安定性に劣る等の問題が残っている。

本研究では、有機－無機複合薄膜の熱安定性向上を目的として、種々の作製条件（濃度、製膜方法）で二種類の有機材料と無機層状化合物を含む薄膜を作製し、その光応答性および熱安定性を調べた。さらに、作製した複合薄膜の構造と光応答性・熱安定性との相関について検討した。

2　実験方法

2.1　有機－無機複合薄膜の作製

有機色素として、フォトクロミック色素 1,2-bis(2-methylbenzo[b]thiophene-3-yl)-perfluorocyclopentene(BzTP)およびシアニン系色素 2-[5-(1,3-Dihydro-3,3-dimethyl-1-octadecyl-2H-indol-2-ylidene)-1,3-pentadienyl]-3,3-dimethyl-1-octadecyl-3H-indolium perchlorate (NK3175)、無機材料として、層状化合物 $[(Mg_{2.67}Li_{0.33})(Si_4O_{10})(OH)_2]Na_{0.33}$ (SWN)およびシルセスキオキサン $C_{32}H_{96}N_8O_{20}Si_8 \cdot xH_2O$ (PSS1)を用いた。

2.1.1　SWN-BzTP-NK3175 複合薄膜

SWN 約 0.05g を 5 ml イオン交換水に分散させ、これに種々の濃度の BzTP エタノール溶液および NK3175 エタノール溶液を混合し、所定時間撹拌後、基板（石英ガラス板および銅板）上にスピンコート法またはキャスト法により製膜、乾燥させて試料とした。

2.1.2　PSS1-BzTP-NK3175 複合薄膜

PSS1 0.00135g を 5 ml エタノールに分散させ、これに BzTP エタノール溶液 (7.1×10^{-5} mol / 20 ml)および NK3175 エタノール溶液 (3.6×10^{-6} mol / 10 ml)を混合し、所定時間撹拌後、石英ガラス基板上にスピンコート法またはキャスト法により製膜、乾燥させて試料とした。

2.2　複合薄膜の光応答性・熱安定性の評価

複合薄膜の光応答性および熱安定性は、電子吸収スペクトルから評価した。複合薄膜に紫外光を照射する前後の吸光度変化および紫外光照射後とその後室温暗所において保存後との吸光度差を、それぞれ光応答性評価および熱安定性評価の指標として用いた。

2.3　複合薄膜の構造評価

濃度比 SWN : BzTP : NK3175 = 1:1:1/20 でキャスト法により作製した SWN-BzTP-NK3175 複合薄膜（SWN-BzTP-NK3175 キャスト膜）の偏光 FT-IR スペクトル、X 線回折(XRD)測定、走査型プローブ顕微鏡（AFM）観察を行った。AFM 観察は、キャスト膜、スピンコート膜双方について行った。

3　結果と考察

3.1　SWN-BzTP-NK3175 複合薄膜の光応答性および熱安定性

図 1 に、SWN, BzTP および NK3175 の濃度比を 1:1:1/20 として SWN-BzTP-NK3175 キャスト膜の電子吸収スペクトルを示す。NK3175 に基づく吸収バンド（654, 607, 532, 414 nm）の紫外光照射による吸光度変化を観測し、光応答性が良好であることがわかった。これを室温暗所において保持すると次第に吸収スペクトルは変化し、18 時間保持するとほぼ定常状態となった。

SWN, BzTP および NK3175 の濃度を変えて作製したスピンコート膜およびキャスト膜の光応答性および熱安定性について表 1 にまとめた。光応答性については値が大きい方が良好、熱安定については値が小さい方が良好であることを示している。濃度比 SWN : BzTP : NK3175 = 1:1:1/20 で作製したスピンコート膜およびキャスト膜の光応答性はいずれも良好であった。また、濃度比 SWN : BzTP : NK3175 = 1:1/10:1/500 の場合、スピンコート膜の光応答性は良好であったが、キャスト膜については認められなかった。SWN-BzTP-NK3175 複合薄膜の熱安定性について、スピンコート膜、キャスト膜いずれの

※1　神戸大学大学院工学研究科

場合においても、検討した濃度において著しい向上は認められなかった。

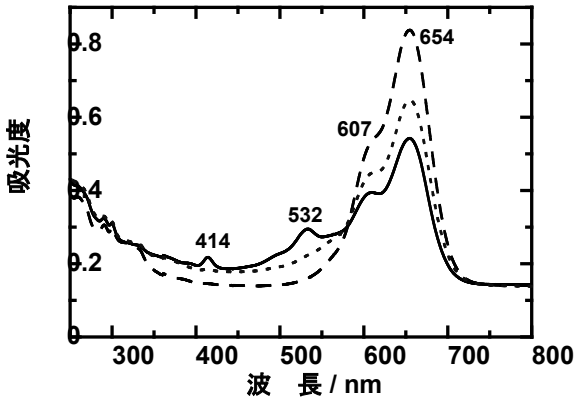


図１　SWN-BzTP-NK3175 薄膜の電子吸収スペクトル
－－紫外光照射前、――― 紫外光照射後、
----- 暗所室温 18 時間保持後

表１　SWN-BzTP-NK3175 複合薄膜の光応答性および熱安定性に及ぼす成分濃度の影響

濃度比 SWN:BzTP :NK3175	光応答性（ΔAbs_{UV} / Abs.）		熱安定性（$\Delta Abs_{室温保持}$ / ΔAbs_{UV}）	
	S film	C film	S film	C film
1 : 1 : 30	―――	no change	―――	―――
1 : 1 : 1/20	0.43	0.41	0.67	0.39
1 : 1/10 : 1/20	―――	0.46	―――	0.41
1 : 1/100 : 1/20	0.077	0.13	0.40	0.46
1/10 : 1 : 1/20	―――	no change	―――	―――
1 : 1/10 : 1/500	0.35	no change	―――	―――

S film : スピンコート膜、　C film : キャストフィルム

３.２　SWN-BzTP-NK3175 複合薄膜の構造

複合薄膜の偏光 FT-IR スペクトルにおいて、SWN の Si-O 伸縮振動に基づくバンドおよび NK3175 の CH_2 変角振動に基づくバンドは、平行偏光を用いた場合と垂直偏光を用いた場合とで異なっていた。このことから、SWN は基板表面にほぼ平行に積層し、NK3175 は分子面を基板表面にほぼ平行に配向していると考えられる。

複合薄膜の AFM 像から、キャスト膜表面の方がスピンコート膜表面よりも SWN 粒子が凝集する傾向が認められ、このことが、複合薄膜の熱安定性に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

３.３　PSS1-BzTP-NK3175 複合薄膜の光応答性および熱安定性

PSS1-BzTP-NK3175 キャスト膜において、紫外光を照射しても NK3175 に基づく電子吸収スペクトル変化は認められなかった。一方、スピンコート膜において、紫外光照射により NK3175 に基づく電子吸収スペクトル変化が観測され（図２）、SWN-BzTP-NK3175 複合薄膜の場合と同様、光応答性を有することがわかった。

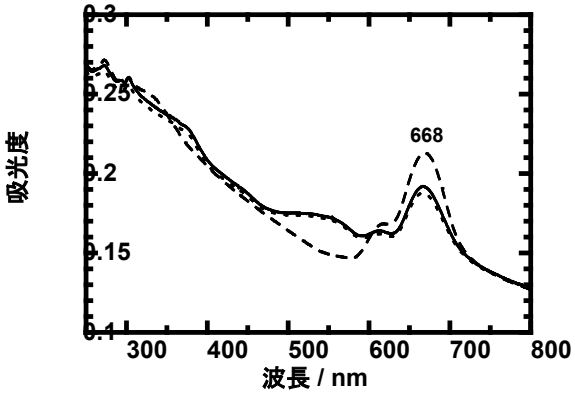


図２　PSS-BzTP-NK3175 スピンコート膜の電子吸収スペクトル
－－紫外光照射前、――― 紫外光照射後、
----- 暗所室温 70 分保持後

その後、室温暗所で 70 分間保持しても電子吸収スペクトル変化は認められなかったことから、PSS1-BzTP-NK3175 スピンコート膜は、SWN-BzTP-NK3175 複合薄膜の場合と比較して熱安定性は良好であることがわかった。

４　結　　論

有機－無機複合薄膜の熱安定性の向上を目的として、種々の作製条件で SWN-BzTP-NK3175 複合薄膜および PSS1-BzTP-NK3175 複合薄膜を作製し、その光応答性、熱安定性、構造を調べた。その結果、複合薄膜における成分濃度は複合薄膜の光応答性に影響を及ぼすこと、PSS1 を用いた複合薄膜の熱安定性は SWN を用いた場合よりも向上することがわかった。

参 考 文 献

1) たとえば、M. Irie, Chem. Rev., 100, 1685(2000).
2) 石原マリ，科学と工業，78(11), 570(2004).
3) M. Ishihara, R. Hirase, M. Mori, H. Yoshioka, and Y. Ueda, 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics 2008, pp.280-281, 2008.

（文責　石原マリ）
（校閲　吉岡秀樹）

〔経常研究〕

12　ジアリールエテン系フォトクロミック化合物の化学修飾に関する研究

平瀬龍二，石原マリ，森　　勝

1　目　　的

光機能性材料は太陽電池、半導体レーザー、光ファイバー、光ディスクなど光を利用して機能する製品への応用についての取り組みが盛んに行われている。工業技術センターでは、書き換え可能型光メモリ素子用記録材料の開発を行ってきた。これまでの研究において、フォトクロミック分子および有機色素分子に無機層状化合物を添加することにより、簡便に光機能性有機薄膜が得られることを見出した。本研究では、フォトクロミック分子と無機層状化合物との相互作用を高めることにより、有機薄膜におけるスペクトル変化の可逆性向上を図ることを目的として、ジアリールエテン系フォトクロミック化合物の化学修飾について検討した。

2　実験方法と結果

2．1　目的化合物および合成ルート

無機層状化合物との相互作用を向上することのできるフォトクロミック材料として、ジアリールエテン系フォトクロミック化合物にアミド基を介してポリエーテル鎖を導入した化合物（**7**）を目的化合物に設定した。

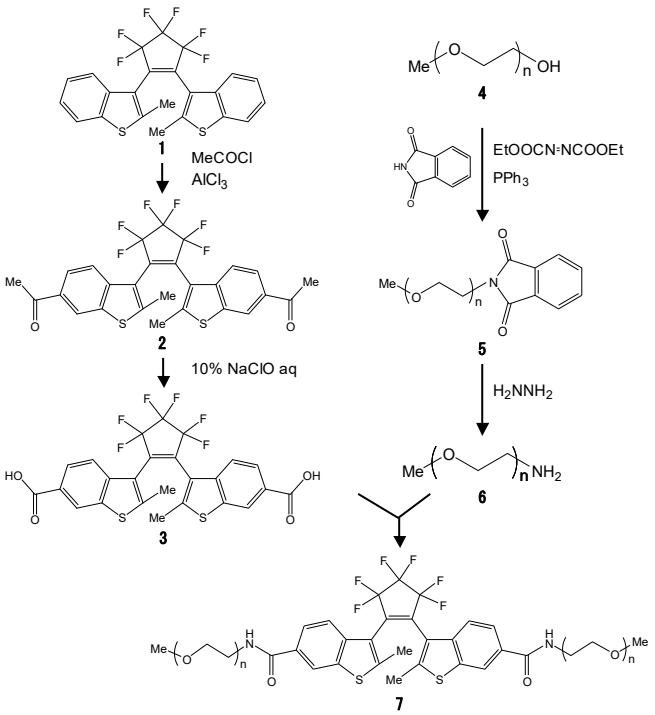


図１　化合物（**7**）の合成ルート

化合物（**7**）の合成ルートを図１に示す。ジアリールエテン系フォトクロミック化合物（**1**）をFriedel-Crafts反応によりアシル化して化合物（**2**）を得た後、加水分解によりジカルボン酸（**3**）を合成する。一方、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（**4**）からGabriel合成法によりアミン（**6**）を合成する。ジカルボン酸（**3**）とアミン（**6**）との縮合反応により目的化合物（**7**）を得るルートとした。

2．2　アミン（**6**）の合成方法

今年度は化合物（**7**）の前駆体であるアミン（**6**）の合成を検討した。トリエチレングリコールモノメチルエーテル（**4**、n=3）4.5g（27 mmol）、フタルイミド 4.0g（27 mmol）、トリフェニルホスフィン 7.2g（27 mmol）を含むTHF溶液 50g にジエチルアゾジカルボキシラート(40%トルエン溶液）12g（27 mmol）を室温で１時間かけてゆっくり滴下した。滴下後、反応液を室温で24時間攪拌した。THFを留去し、エーテルを100g加え、沈殿してくる白色固体をろ別し、ろ液のエーテルを留去した。残渣をシリカゲルカラム（移動相：クロロホルム）で精製することにより、化合物（**5**）を1.13g（単離収率14%）得た。得られた（**5**）1.13g（3.9 mmol）とヒドラジン・１水和物 0.29g（5.8 mmol）をエタノール 20gに溶解し、４時間加熱還流した。2N 塩酸 10gを加え、生じた沈殿をろ過別した。ろ液を濃縮後、残渣を1N NaOH 50gで処理し、クロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、クロロホルムを留去して淡黄色液体を得た。淡黄色液体を減圧下（4mmHg）の加熱（70℃）による気化、冷却による凝縮過程（昇華装置を使用）で精製し、無色液体としてアミン（**6**）0.29g（単離収率46%）を得た。

3　結　　論

本研究では、目的化合物（**7**）の前駆体であるアミン（**6**）を合成することができた（化合物の同定は赤外吸収スペクトルにより、純度の確認はガスクロマトグラフにより行った）。次年度は化合物（**3**）を合成し、アミン（**6**）との縮合による化合物（**7**）の合成を目指す予定である。

（文責　平瀬龍二）
（校閲　礒野禎三）

［経常研究］

13　プラスチックフィルムへの導電性高分子のパターン作成

森　　勝，平瀬龍二

1　目　　的

Poly(ethylenedioxythiophene)/ Poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS)は、電解コンデンサの陰極材料や透明帯電防止剤として実用化されている。最近、PEDOT/PSSの導電率が加速度的に高まっており、ITOの代替に使用可能となりつつあり、電子ペーパー等への応用が期待されている。その場合、電極パターンの形成が重要となる。

筆者らは、低誘電率、高耐熱性、低吸水性等優れた特性を有していることから次世代のフレキシブルな回路基板としての応用が期待されている液晶ポリマー上へのPEDOT/PSSのパターン作成を行った[1)]。その結果、液晶ポリマーフィルム表面をプラズマ処理で親水化し、その上にPEDOT/PSSを成膜後、マスクして紫外線を照射すると水洗により露光した領域のPEDOT/PSSを除去できることを見出した。

本研究ではフレキシブルなディスプレイや電子ペーパーへの応用を考慮して透明なフィルムであるポリエチレンテレフタレート(PET)を用いてPEDOT/PSSのパターン作成について検討した。

2　実験方法

PETフィルムは東洋紡工業(株)製エステルフィルムE5000(厚さ100μm)を使用した。PEDOT/PSSはナガセケミテック(株)製Denatron P NHCを使用した。紫外線照射は(株)東芝製の水銀ランプ(SHL-100UV-2, 75W)を使用した。表面抵抗は三菱化学(株)製ロレスタFPを用いて測定した。

プラズマ処理は、サムコ(株)製のBP-1型プラズマ処理装置を用いて行った。フィルムをサンプルホルダにはさみ、平行平板型の電極の上に置いて、13.56MHzの高周波電界を印可した。プラズマガスは酸素を用い、流量20ml/min、100Wで１分間照射後、蒸留水およびエタノールで洗浄した。乾燥後、PEDOT/PSSを塗布し、60°Cで１時間真空乾燥させた。図１に示すようにこのフィルム上にフォトマスクを密着させて5cmの距離から所定時間紫外線照射を行った後、水洗した。

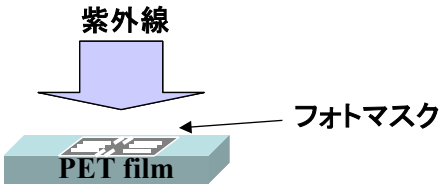


図１　紫外線照射方法

3　結果と考察

未処理のPETは疎水性であり、PEDOT/PSSを塗布することはできなかったが、酸素プラズマ照射したPET表面は親水性を示すため、PEDOT/PSSを塗布することができた。このフィルム上にフォトマスクを密着させ、その上から紫外線照射を行った後、水洗すると紫外線照射された部分のみPEDOT/PSSが選択的に除去されパターンが形成された。照射時間が２時間以下では、水洗しても除去されないが、３時間以上になると除去された。紫外線照射によりPEDOT/PSSの分解が進んだためと考えられる。フィルム表面の写真を図２に示す。PETフィルム上にPEDOT/PSSによるラインが明瞭に現れた。PEDOT/PSS領域では表面抵抗値は$2.5\times10^{3}\Omega/\square$であり、導電性は保持されていた。一方、PETおよびPEDOT/PSSとPET間での導電性はなかった。



図２　PETフィルム上に作成されたPEDOT/PSSのパターン（暗い領域：PEDOT/PSS、明るい領域：PET）

4　結　　論

プラズマ処理したPETフィルム上にPEDOT/PSSをキャストした後で紫外線照射し、水洗することによりPEDOT/PSSのパターンを作成することができた。パターンを作成するための紫外線照射の時間は長いが、紫外線の強度を上げることにより短くすることができると考えられる。

参 考 文 献

1）森勝，石原マリ，山中啓市，浅野友晴，上田裕清，第53回高分子研究発表会(神戸)予稿集，172(2007)．

（文責　森　　勝）
（校閲　柏井茂雄）

〔兵庫県産学官連携ビジネスインキュベート事業〕

14　キトサンを原料とする抗菌性繊維材料の創出

平瀬龍二，東山幸央，森　　勝

1　目　　的

病院における院内感染や鳥インフルエンザ問題等が注目される中で優れた抗菌性（あるいは抗ウィルス性）を有する材料の開発が求められている。また、分解性の乏しい高分子材料系の廃棄物による環境汚染問題から生分解性プラスチックが注目され、さらに最近の原油価格高騰によりデンプン、セルロース、キトサン等のバイオマス資源（天然高分子）を利用した材料への関心が急速に高まっている。これらの背景より、本研究ではバイオマス資源であるキトサンを用いた抗菌性材料の開発を行う。キトサンはカニやエビ等の殻から得られる天然物質であり、抗菌性や様々な生理活性を有することより注目されている材料である。

これまでの研究において、ある種の塩を添加することによりキトサンに成形性（可塑性）を付与することができ、さらに抗菌性が向上することを見い出した。すなわち、潮解性を有する塩がデンプンの可塑剤として機能するという赤穂化成株式会社のシーズを基に、兵庫県COEプログラム推進事業、JSTシーズ発掘試験において天然高分子を主原料とした生分解性材料の開発を行い、研究成果について特許を出願してきた[1)]。その中で、アルミニウム、鉄系の塩水溶液にキトサンが溶解し、乾燥して得られる材料が可塑化されることを見い出した。塩の添加量により材料の物性は変化し、強靭な材料から柔軟な材料まで自在に作製できた。また、塩の添加により、キトサン自身が保有している抗菌性（メチシリン耐性黄色ブドウ球菌等に対して）がさらに増大した（MRSAに対する抗菌活性値は、キトサン単独の場合は2.0に対して塩化鉄（Ⅲ）を添加したものは5.2以上であった）[2)]。

そこで、この抗菌性の向上に着目し、抗菌性を必要とする材料への適用、例えば紡糸して不織布とし抗菌性エアフィルターとしての活用を検討することにした。紡糸する方法として、溶液から容易に繊維を作製できるエレクトロスピニング法を採用した。エレクトロスピニング法により得られるナノファイバーは不織布を形成するため、そのままフィルターとして利用できるという利点がある。さらに、ナノファイバー不織布をフィルターとして用いた場合、圧力損失が低いという特徴も兼ね備えている。

本事業では、塩を含むキトサン水溶液からのエレクトロスピニング法による紡糸等の可能性の明確化を目的に検討を行った。

2　実験方法

キトサンは東京化成工業製を乾燥して用いた。各種塩およびポリビニルアルコール（PVA)、ポリエチレングリコール（PEG）等の添加剤は和光純薬工業製等の特級試薬をそのまま使用した。

塩を溶解した水にキトサンを加え、約50℃に加熱しながら攪拌してキトサン溶液を作製した。PVAおよびPEGは水溶液を作製し、所定の割合でキトサン溶液に添加した。

紡糸を行うエレクトロスピニング装置は兵庫県立工業技術センター繊維工業技術支援センター（以下、西脇と略す)、滋賀県東北部工業技術センター（以下、長浜と略す）および兵庫県立工業技術センター材料技術部（以下、材料と略す）の３カ所の装置を用い、電圧15kVで検討した。材料の装置は電気植毛用高圧電源とシリンジポンプを組み合わせた簡易的な試験機である（図１)。得られた不織布の抗菌性試験はJIS Z 2801に準じた方法でユニチカガーメンテック(株)に依頼して行った。

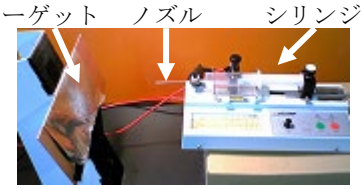


図１　簡易エレクトロスピニング装置（材料技術部）

3　結果と考察

３．１　キトサン－塩系における紡糸試験

西脇の装置を使用し、キトサン－塩化鉄（Ⅲ）系の溶液からエレクトロスピニング法による紡糸試験を行ったが紡糸は達成できなかった。参照実験としてPVA溶液を紡糸してみたところ、ナノファイバーを得ることができたので、装置条件に問題はないと考えた。キトサン－塩化鉄（Ⅲ）系の溶液から紡糸を達成できなかった理由として、キトサン分子間の強い相互作用が考えられる。

３．２　キトサン－塩系の紡糸への添加剤の効果

キトサン分子間の相互作用を緩和し、紡糸を達成する方法として水溶性高分子の添加を検討した。まず、PVAの添加を検討した。結果を表１に示す。

PVAの８％水溶液を参照とし（Run１)、キトサンを加えず塩化鉄濃度を増やすと紡糸速度が大幅に低下した

（Run２，３）。キトサンを添加した場合、0.25%では紡糸可能であったが（Run４）、0.5%では紡糸不可能となった（Run５）。一方、長浜の装置ではRun５と同じ溶液でも紡糸可能（Run６、図１）であった。その要因としては、印加電圧の安定性も重要であるとの知見もある（滋賀県立大学より）ことから、高電圧装置の違い（材料：S45年製、長浜：H18年製）と考えられる。塩化鉄以外に硝酸アルミニウム、塩化アルミニウムで検討したが、紡糸状態に大差は無かった（Run７，８）。

表１　PVA添加系での紡糸条件および結果

Run	キトサン	塩		PVA	装置	紡糸
	wt%	種類	wt%	wt%		
1	0	None	0	8	材料	◎
2	0	$FeCl_3$	0.42	8	材料	○
3	0	$FeCl_3$	0.84	8	材料	○
4	0.25	$FeCl_3$	0.21	8	材料	○
5	0.5	$FeCl_3$	0.42	8	材料	×
6	0.5	$FeCl_3$	0.42	8	長浜	○
7	0.25	$Al(NO_3)_3$	0.21	4	材料	○
8	0.25	$AlCl_3$	0.21	4	材料	○

◎：紡糸状態良好、○；紡糸可、×：紡糸不可

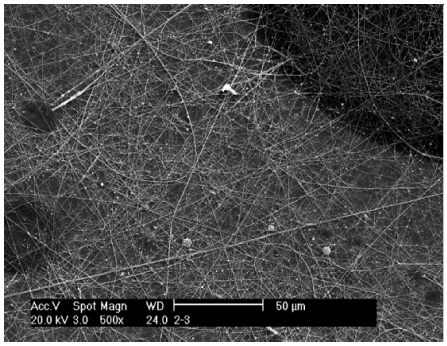


図１　Run6で得られた繊維のSEM像

次に、PEGの添加効果について検討した。Keyur Desaiらは、50-99%の濃酢酸にキトサンを溶解させ、PEGと４：１の割合で併用することにより紡糸に成功している[3]。これを参考にキトサンの塩化鉄水溶液にて検討した（表２）。

表２　PEO添加系での紡糸条件および結果

Run	キトサン	$FeCl_3$	PEG		装置	紡糸
	wt%	wt%	分子量	wt%		
9	0	0	500,000	2.0	長浜	×
10	0	0	2,000,000	2.0	長浜	×
11	1.6	1.34	500,000	0.4	長浜	×
12	1.6	1.34	2,000,000	0.4	長浜	△
13	1.5	1.26	2,000,000	0.5	長浜	×
14	1.33	1.12	2,000,000	1.67	長浜	×
15	1.0	0.84	2,000,000	1.0	長浜	×

△：一部紡糸可、×：紡糸不可

印加電圧安定性の観点から、長浜の装置を用いて検討を行ったが、安定した紡糸は達成できなかった。しかしながら、Run 12では繊維にかなり近い連なったビーズ状のサンプルが得られており（図２）、条件を最適化すれば安定した紡糸は達成できると考えている。

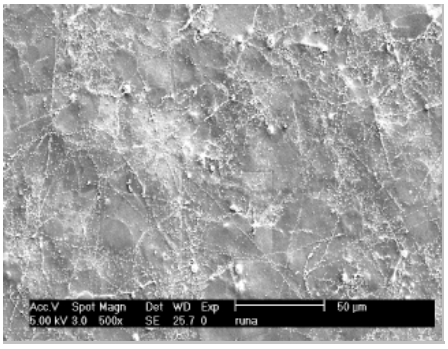


図２　Run12で得られた繊維のSEM像

３．３　フィルターサンプルの作製および抗菌性評価

Run６の条件で市販のポリエステルメッシュ表面にエレクトロスピニング加工し、フィルター評価用サンプル作成を試みた。紡糸速度が遅いため、小面積かつ薄いものであったが、フィルターサンプルを得ることができた。得られたフィルターサンプルを用いて大腸菌に対する抗菌性評価を行った。PVA単独（Run１）の抗菌活性値が2.5であったのに対し、キトサンを併用（Run６）すると抗菌活性値が3.6と抗菌性の向上が確認できた。PVA単独でもある程度抗菌性を持つのは、PVAの未ケン化部から脱離した酢酸によるものと考えられる。

４　結　　論

本事業では塩水溶液に溶解したキトサンに添加剤としてPVAを添加することでエレクトロスピニングによるナノファイバー化を達成することができた。得られた繊維は塩の添加による抗菌性の向上が認められた。しかし現在得られている繊維のキトサン含量はかなり低いため、キトサン含量を大幅に上げることのできるPEG添加系について、繊維化に向けての紡糸条件を最適化する必要がある。

参 考 文 献

１）特開2007-186555，特開2007-186556，特開2007-277426，特開2008-094989，特願2008-089346
２）平瀬龍二，富田友樹，兵庫県立工業技術センター研究報告書，17,14（2008）
３）K.Desai，Biomacromolecules，9，1000（2008）

（文責　平瀬龍二）
（校閲　柏井茂雄）

〔兵庫県産学官連携ビジネスインキュベート事業〕

15　地域産業資源を活かした天然ゴム端材の有効利用に関する調査研究

鷲家洋彦，佐伯光哉，森　　勝

1　目　　的

従業員 10 人前後のゴムメーカーでは、年間約 10 トンのゴム端材が発生する。タイヤ産業のような大規模企業と異なり、このような中小・零細企業では端材を有効活用するための専用設備を導入することは困難である。そのため、現状の設備のまま、ゴム端材を製品に転換したいという要望がある。

そこで、社内循環型によるゴム端材の有効利用のため、ゴム端材とウレタン樹脂との複合化に関する調査研究を実施した。

2　先行技術調査

2.1　調査方法

独立行政法人工業所有権情報・研修館の特許電子図書館（IPDL）を利用し、公開特許公報を調査した。調査結果をもとに、本調査研究に係る技術要素の権利化の可能性を検討した。

2.2　調査結果

ゴム端材は、天然ゴム等からなる「ゴムチップ」、その結合材として、「ウレタン樹脂」の２つの構成要件を含む先願を中心に調査を行った。

その結果、ゴムチップ結合体[1)]、ゴムチップ組成物[2)]、および弾性ブロック[3)]等、道路用舗装材等の建材分野に関するものが多くを占めた。これらの出願は拒絶されているため、分野が異なる場合でも「ゴムチップ」、「ウレタン樹脂」の２つの構成要件のみからなる特許出願は困難であるといえる。そのため、発明または考案の技術的思想の創作として権利化を目指す場合、その他の構成要件を付加し、クレームを減縮することが必須である。

一方、本事業の参画機関は靴用資材を取り扱っている。そのため、本底の形状、模様、色彩、これらの結合であるデザインを保護するため、意匠登録出願を検討する余地がある。

3　市場調査

3.1　調査方法

参画企業の協力を得て、ゴム端材の活用策および競合製品に関する市場調査を行い、本調査研究の方向性を検討した。

3.2　ゴム端材の活用策

ゴム端材とウレタン樹脂の複合体は、形状、色彩のバリエーションが豊富であるため、これらを活かした用途展開が可能である。また、ゴムのグリップ性能と、ウレタン樹脂の硬さ・温度応答性を活かした用途として、釣り用、寒冷地用の本底材等が考えられる。そこで、靴底用資材としての調査研究に特化した。

3.3　靴底用資材としての可能性

第 79 回東京レザーフェアにおいて、全国の靴業界関係者と意見交換した結果、靴底の中央部にグリップ性を有する素材を配置し、周辺部は意匠を考慮することが実用上重要であるとの共通認識を得た。

グリップ材は、靴底の部分ではなく、全体に配置する方がシューズの防滑性能は向上すると考えられる。しかし、グリップ材は高価であり、屈曲しやすい部分に配置すると、その変形のため摩耗、割れの可能性が高くなる。そこで、グリップ材は靴底の中央部に部分的に配置し、辺部は凹凸等のパターンを有するＥＶＡ等の軽量な素材を配置することがより効果的な使用方法であると考えられる。

4　可能性試験

4.1　ゴム端材を用いた複合体の作製

天然ゴムベースのゴム端材（直径 0.5～5㎜、長さ 3～30㎜）と１液性ウレタン樹脂を表１の配合で計量し、容器中で混合した。

次に、容器中の混合物を金型に充填し、150℃×5 分、圧力 5MPa でプレス成型、２日間養生することにより、ゴム端材／ウレタン樹脂の複合体（以下、複合体）を作製し、各種評価を行った。

表１　ゴム端材／ウレタン樹脂複合体の配合

複合体	N0	N10	N20	N30	N40
ゴム端材	100	100	100	100	100
ウレタン樹脂	0	10	20	30	40

(phr)

4.2　物性評価

複合体の引張強さ・破断伸び等の機械的特性を調査するため、材料試験機（島津製作所製 AG-1000D、AG-X/R REFRESH）を用いて評価を行った。測定方法は、JIS K 6251（引張試験）、JIS K 6252（引裂試験）、JIS K 6253（硬さ試験）に準拠した。

また、複合体のグリップ性能を調査するため、摩擦係数測定器（サニー工研製 ＤＦテスターＳタイプ）を用いて評価を行った。床材は P タイル、濡れ面で動摩擦係数の測定を行った。

4.3　機械的特性

複合体 N0～N40 の機械的物性を表２、ウレタン樹脂添加量に対する引張強さと伸びの関係を図１に示した。複合体の外観観察の結果から、ウレタン樹脂を 20phr 以上添加すると、過剰のウレタン樹脂が溶出することが明らかになった。また、図１から、ウレタン樹脂を 20phr 以上添加しても引張強さおよび伸びが変化しないため、本複合体中でのウレタン樹脂の添加量は 20phr が適量であると考えられる。

表２　複合体の機械的物性

	N0	N10	N20	N30	N40
引張強さ(MPa)	0.02	3.47	5.86	6.04	6.42
伸び(%)	7	150	190	170	180
引裂強さ(N/mm)	0	29	44	47	49
硬さ(A)	58	59	65	67	68

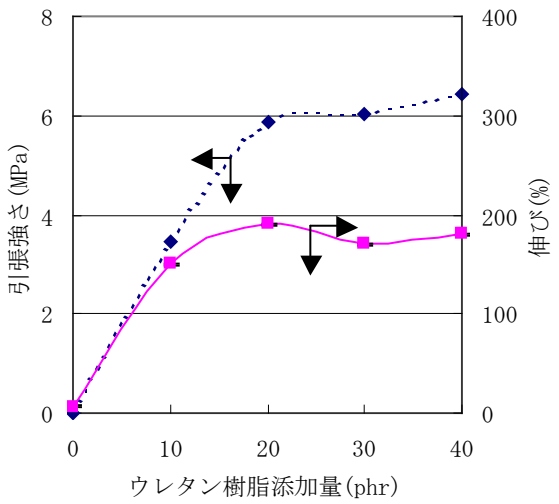


図１　複合体中のウレタン樹脂添加量に対する引張強さおよび伸び

4.4　グリップ性

試験速度 2km/h、4km/h、および 6km/h における、複合体 N10、N20 と比較品の動摩擦係数の値を表３に示した。比較品は、グリップ性能に優れた先行品である。N10 と N20 を比較すると、ウレタンの樹脂量を増やすと動摩擦係数が小さくなり、滑りやすくなることがわかる。これは、複合体表面の凹凸が減少するためであると考えられる。また、N10 と比較品を比較すると、N10 はこれに匹敵するグリップ性能を有すると考えられる。

以上の結果から、グリップ性能を重視する場合には、ウレタン樹脂量が少ない方が効果的であると考えられる。さらに、機械的特性とのバランスを考慮すると、ウレタン樹脂の添加量は 10phr～20phr が適切であると考えられる。

なお、製品化には実用レベルの検討が不可欠であり、とくに、ウレタン樹脂の添加量をできる限り少なくすることが求められる。

表３　複合体の動摩擦係数

試験速度	N10	N20	比較品
2km/h	0.23	0.15	0.24
4km/h	0.20	0.12	0.22
6km/h	0.18	0.10	0.20

4.5　試作品の作成と評価

グリップ性の良好な複合体 N10 を紳士靴の本底全面に貼り試作品を製作した。履き心地、耐久性等の実用化に係る課題を抽出するため、２月から６月までの４ヶ月間、試し履きによる評価を行った。

その結果、歩行中に装着による違和感、および滑り等の危険性を感じることはなく、履き心地は良好であった。しかし、踵部分が摩耗したため改善の必要がある。その対策として、前述した複合体を部分的に配置することが有効であると考えられる。

5　結　　論

ゴム端材／ウレタン樹脂複合体はグリップ性素材として有望である。具体的用途は、靴底である。

ゴム端材に対するウレタン樹脂量の添加量は、10phr～20phr が適切であると考えられる。

濡れたＰタイル上でグリップ性能を調査した結果、複合体 N10 は先行品に匹敵する性能であった。

権利化について、意匠に係る物品を靴または靴底として、意匠登録出願を検討することができる。

現在、さまざまなパターンの複合体を紳士靴に貼り、その履き心地、耐久性等の実証を継続している。

5　謝　　辞

本研究にあたり、事業に参画いただいた(有)茂広化成の平沼氏に感謝いたします。

参 考 文 献

１）特開平７－９４５９
２）特開平７－２１６１３９
３）特開２００３－１５５７０１

（文責　鷲家洋彦）
（校閲　柏井茂雄）

［経常研究］

16　スポンジゴムの発泡倍率と物性との関係に関する研究

佐伯光哉，鷲家洋彦

1　目　的

これまで、触感評価を利用してゴム製グリップ材料の開発に取り組んできた。その結果、市販しているクロロプレン系スポンジゴムを用いたグリップの「握り心地」が良好であることが明らかとなった。これには、圧縮、表面特性が、「握り心地」に関して影響しているものと考えられる。さらに、様々なグリップへの応用やユーザーの要望に応えるためには、発泡倍率などスポンジの特徴と触感に影響する物性との関連性を明らかにする必要がある。そこで、発泡倍率の異なるスポンジゴムを試作し、発泡倍率と触感に関する物性との関係を調べた。

2　実験方法

スポンジゴムは、表１に示す配合、製造、成型条件により作製した。発泡剤の添加量により、発泡倍率を４段階に調整した。

表１　スポンジ試料の作製条件

ゴム原料	ネオプレンW（デュポン社製）
発泡剤	ＡＤＣＡ（アゾジカルボンアミド） 発泡倍率を変化させるため，０，５， 10、15(phr)の４段階に配合 （phr：ゴム原料 100 に対する重量比）
混　練	①バンバリーミキサー ②２軸ローラー（加硫剤、発泡剤を混練） の順に混練し成型の原料とした。
成　型	①板用金型　150 ㎜×150 ㎜× 5 ㎜，130℃ ②平板用金型 150 ㎜×150 ㎜×10 ㎜，170℃ の順に２段階で成型し試料とした。

表２に示した方法により、スポンジの構造的特徴と、ＫＥＳ評価方法に基づいた触感に関係する物性評価（表面、圧縮）を行った。

表２　物性評価方法

スポンジの構造的特徴	スポンジ切断断面の約３㎜×２㎜ の領域を撮像した拡大画像を画像処理して気泡を抽出し、気泡数、平均気泡径を算出した。
表面特性	0.29N の荷重、移動速度 10 ㎜/min の時の摩擦力の変動曲線から平均摩擦係数(MIU)を求めた。
圧縮特性	49kPa まで圧縮した時の圧力－変位曲線から、直接圧(LC)、圧縮エネルギー(WC)、レジリエンス(RC)を求めた。

3　結　果

試作したスポンジ断面の気泡の様子を図１に、スポンジ構造の特徴を表3に示した。これらの結果より、発泡剤添加量の増加に伴って発泡倍率は増加した。また、発泡倍率の増加により、気泡数は増加するが、平均気泡径は小さくなることが分かった。



5(phr)　　10（phr）　　15（phr）

図１　スポンジ中の気泡の画像（２値化処理）
（数値は発泡剤添加量）

表２　スポンジの構造的特徴

発泡剤添加量（phr）	0	5	10	15
断面の気泡数(count／㎟)	0	16	22	26
断面の平均気泡径（μm）	0	207	177	164
発泡倍率(倍)	1.0	2.1	2.7	3.5

図２に、触感に関する物性として表面（MIU）、圧縮特性（LC，WC，RC）と発泡倍率の関係を示した。WCは発泡倍率の増加に伴い大きく増加していることが分かった。その他の特性MIU、LC、RCは、未発泡（発泡倍率1,0）の試料を除いて、約2.0～3.5倍の発泡倍率の範囲ではほとんど差が無いことが分かった。このことより、発泡倍率を制御することで、圧縮エネルギー(WC)のみを大きく変化させることが可能であることが明らかとなった。

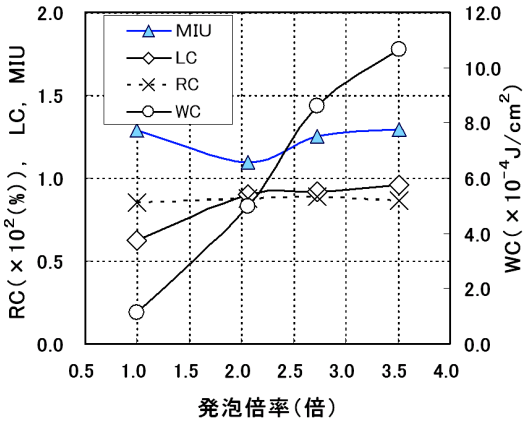


図２　発泡倍率と各種物性の関係

（文責　佐伯光哉）（校閲　礒野禎三）

〔経常研究〕

17　竹繊維高充てんグリーン複合材料の高じん化に関する研究

長谷朝博，森　　勝

1　目　　的

竹繊維（BF）を強化材として用いた繊維強化プラスチック（FRP）の開発を行ってきた[1)]。BF をポリプロピレン（PP）に高充てんすると、PP の使用量を削減することができ、CO_2の排出量抑制に繋がるといったメリットがあるが、じん性が低下するといった問題がある。BF を高充てんした BF-PP 複合材料の用途展開を図るためには材料のじん性向上が不可欠である。そこで、本研究では BF-PP 複合材料の高じん化を図ることを目的として熱可塑性エラストマーを添加し、その添加量や分散状態の材料物性への影響について検討した。

2　実験方法

2．1　材料

BF は、神鋼造機(株)で作製した竹繊維（孟宗竹、1mm～2mm 網目のふるい機にかけて採取したもの）を使用した。PP は、日本ポリプロ(株)製のノバテック PP（BC05GS）を使用した。

BF と PP との界面接着性改善のため、変性剤としてマレイン酸変性 PP（MA-PP：三洋化成工業(株)製、ユーメックス 1001）を用いた。複合材料の高じん化を図るため、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー（TPV：エーイーエス・ジャパン(株)製、Santoprene 8201-60）及びマレイン酸変性スチレン系熱可塑性エラストマー（MA-TPE：(株)クラレ製、MA-001）を使用した。

2．2　複合材料の作製及び成形

PP と BF との連続式混練機による複合化は、二軸押出機（(株)神戸製鋼所製、HYPER-KTX 30、スクリュ径 30mm、L/D=36）を用い、スクリュ回転速度 100rpm、混練温度 180℃で行った。なお、BF は繊維供給装置を使用してサイドフィードで供給した。BF を 50 部一定とし、表１の配合比で混合してペレットを作製した。

作製したペレットを用い、縦型射出成形機（東洋機械金属(株)製、PLASTAR ET-40v）により引張試験用 JIS １号形試験片を以下の条件で成形した。

・射出速度：50 mm/s　　・射出圧：80 MPa
・スクリュ回転数：45 rpm　・成形温度：180 ℃

2．3　複合材料の物性評価試験

引張試験については、(株)島津製作所製 AUTOGRAPH AG-1000D 型材料試験機を用いて JIS K 7113 に準じて測定を行い、応力－ひずみ曲線を求めた。

・試験速度:2 mm/min　　・試験温度:20 ℃

衝撃試験については、(株)安田精機製作所製衝撃試験機 258-D を用いて JIS K 7110-ISO 180/1A の方法に準じて行い、アイゾット衝撃強さを求めた。

・衝撃速度：3.5 m/s　　・試験温度：20 ℃

2．4　TPV の分散状態観察

BF-PP 複合材料中での TPV の分散状態を確認するために、走査プローブ顕微鏡（SPM：日本電子(株)製 JSPM-5200S）による引張破断面の観察を行った。なお、SPM 観察はミクロトームによる切削で平滑な面出しを行った試料を用いて行った。

3　結果と考察

3．1　BF-PP 複合材料の引張物性への TPV 添加の影響

MA-PP の添加量を 2.5 部とし、TPV の添加量を 0～5 部まで変化させた場合の複合材料の応力－ひずみ曲線を図１に示す（試料 No.1～4）。TPV 未添加のものでは引張強さが約 36 MPa であり、TPV の添加により破壊伸びが向上したが、引張強さは低下した。TPV を 2.5 部添加したものでは引張強さが約 34 MPa であり、強度の低下が比較的少なかった。

MA-PP と TPV の添加量を等量とし、その総量を変えた場合の複合材料の応力－ひずみ曲線を図２に示す（試料 No.1,3,5,6）。両者 1 部及び 5 部ずつ添加したものでは引張強さの低下が大きかったが、両者 5 部ずつ添加したものでは破壊伸びが大きく向上した。一方、両者 2.5 部ずつ添加したものが引張強さの低下を抑えながら破壊伸びは向上しており、2.5 部ずつ等量添加した場合に最もバランスよく引張物性が改善されることがわかった。

表１　各材料の配合比

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
BF	50	50	50	50	50	50	50	50	50
PP	47.5	46.5	45	42.5	48	40	49	45	47.5
MA-PP	2.5	2.5	2.5	2.5	1	5	0	0	0
TPV	0	1	2.5	5	1	5	1	5	0
MA-TPE	0	0	0	0	0	0	0	0	2.5

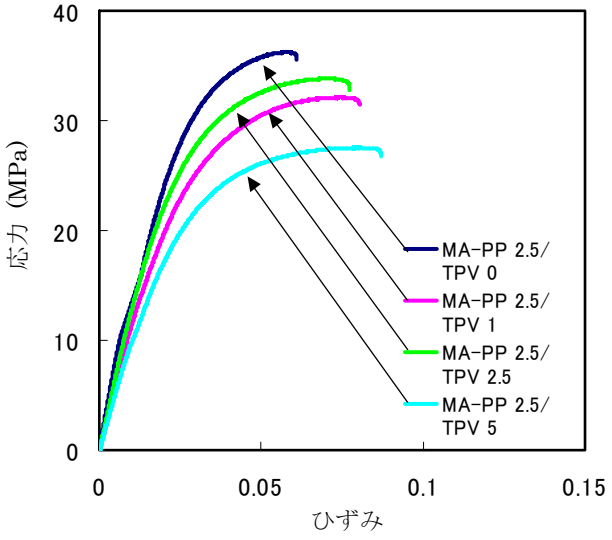


図1　TPV 添加 BF-PP 複合材料の応力－ひずみ曲線
（MA-PP 2.5 部一定とし、TPV の添加量を変量）

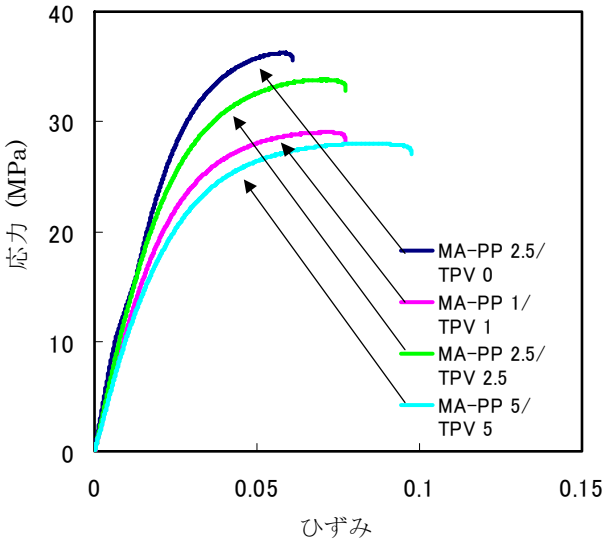


図2　TPV 添加 BF-PP 複合材料の応力－ひずみ曲線
（MA-PP と TPV は等量で総量を変量）

3．2　BF-PP 複合材料の衝撃強さへの TPV 添加の影響

BF-PP 複合材料に MA-PP、TPV あるいは MA-TPE を添加したもののアイゾット衝撃強さを図 3 に示す。MA-PP を 2.5 部添加したものに対して適当量の TPV を添加したもの（No.2, 3）ではアイゾット衝撃強さが基準試料（No.1：MA-PP のみ 2.5 部添加したもの）に比べて向上し、特に MA-PP と TPV を 2.5 部ずつ等量添加した場合に最大となった。また、MA-PP を添加していない No.7～9 は、基準試料に比べてアイゾット衝撃強さが大きく低下した。これは、BF と PP との界面における相互作用がほとんどないことに起因するものであると考えられる。分子内に BF との相互作用が可能なマレイン酸無水物基を有する MA-TPE を添加することにより、アイゾット衝撃強さが向上したことからも、衝撃強さ向上のためには両者の界面相互作用が重要であることが示唆された。これは、BF と PP の界面での相互作用が十分働き、なおかつ複合材料中に衝撃吸収のためのエラストマー成分が適当な大きさ・形状で均一に分散していることが必要であることを示している。

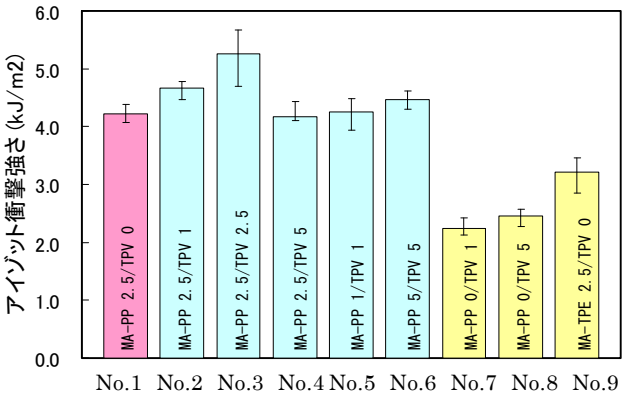


図３　各種 BF-PP 複合材料のアイゾット衝撃強さ

3．3　エラストマーの分散状態観察

前項に記載したように、エラストマー成分の分散状態が複合材料のじん性向上に大きく寄与していると考えられることから、SPM による破断面観察を行った。図４に示したように、PP 中の TPV 粒子は複合材料中に 1μm 程度の大きさで均一に分散していることが明らかになった。なお、右下の黒い部分は BF の一部である。

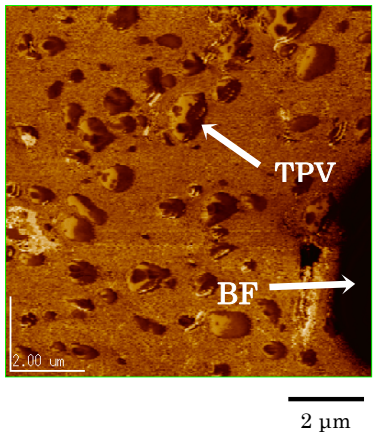


図4　TPV 添加 BF-PP 複合材料の引張破断面（切削後）の SPM イメージ

謝　辞

本研究を行うにあたり、ご協力いただきました同志社大学、(独)産業技術総合研究所中国センターの関係各位に深く感謝いたします。

参 考 文 献

1) 長谷朝博, 森　勝, 平瀬龍二, 佐伯光哉, 富田友樹,　兵庫県立工業技術センター研究報告書,17, 11 (2008).

（文責　長谷朝博）
（校閲　礒野禎三）

〔兵庫県 COE プログラム推進事業：高機能部材用レーザ焼結材料の研究開発〕

18　選択的レーザ焼結間接法による軽量金属部品迅速作製技術の開発

山口　篤，後藤浩二，富田友樹，山岸憲史，髙橋輝男

1　目　　的

ラピッドプロトタイピングやラピッドツーリングと呼ばれる迅速作製技術は、光造形法，紙積層法，溶融積層法など様々な手法が開発されている(1)。これらの造形が可能な材料は樹脂や紙などにかぎられてきたが、近年、金属での造形も徐々に可能になってきた。その一つに選択的レーザ焼結間接法（以降 SLS 間接法、SLS：Selective Laser Sintering）がある。SLS 間接法の原料には、樹脂を複合化した金属粉末を用いる。造形装置内でその粉末を一定の厚さで敷きつめ、３次元 CAD のデータを基に必要な部分だけにレーザを照射し、樹脂を溶融固着させる。その作業を繰り返して、所定形状の造形体（グリーン体）を作製する（図１(a)）。次に、その造形体を不活性ガス雰囲気中で加熱し、溶融固着した樹脂の脱脂と金属粉末の焼結を行う（図１(b)）。さらに、焼結した金属粉末の空隙へ別の金属を溶浸させることで緻密な金属製部品（溶浸体）を作製する（図１(c)）。この方法は、切削法では作製することが困難な複雑形状を作製できるとともに、金型等を必要としないために、鋳造等よりも短納期・低コストで金属製部品を作製できる手法として有利とされている。

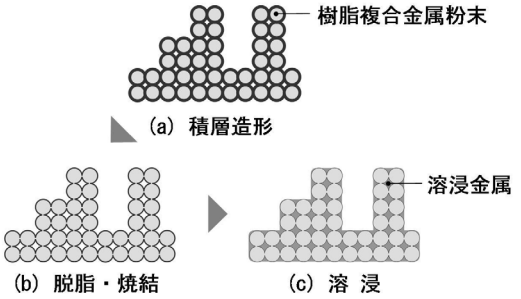


図１　選択的レーザ焼結間接法

SLS 間接法によって作製された造形体は、積層造形用金属粉末と溶浸金属の 2 種類の金属から構成されている。この組み合わせとして、ステンレス鋼粉末と銅合金が用いられ、ダイカスト用金型や銅鋳物に変わる試作モデルとしてすでに実用化されているが、この溶浸体の比重は約 7.7 であり、鉄鋼材料程度の重さである。最近、アルミニウム合金鋳物（比重約 2.7）等に替わる軽量金属部品の迅速作製技術として SLS 間接法に対するニーズが高まっている。

筆者らは、チタン粉末成形体へマグネシウムが自発溶浸し、緻密な複合組織を形成することを報告している(2)。このことを利用し、積層造形用金属粉末としてチタンを、溶浸金属としてマグネシウムを用いる SLS 間接法を試みた。本稿では、積層造形に必要な性能を有する樹脂複合化チタン粉末およびチタン粉末グリーン体へのマグネシウム溶浸技術を開発したので報告する。

2　実験方法

2.1　樹脂複合化チタン粉末と積層造形

積層造形用粉末には、造形装置内で均一な厚みで敷き詰めるための流動性や熱可塑性、さらにレーザ照射によって部分的に硬化する熱硬化性等が求められる。原料チタン粉末は、大阪チタニウムテクノロジーズ社製アトマイズ純チタン粉末「TILOP45」（最大粒子径 45μm）を用いた。樹脂は、可塑性樹脂としてナイロン 12 樹脂を、熱硬化性樹脂としてノボラック型フェノール樹脂を用いた。ナイロン樹脂をチタン粉末に溶解析出法によって均一被覆し、微粉砕したフェノール樹脂を混合することによって樹脂複合化チタン粉末を作製した。配合した樹脂の量はチタン粉末質量に対して 2.5wt%から 4.7wt%の範囲である。図２は、その粉末の模式図(a)および走査型電子顕微鏡像(b)である。

積層造形装置は、3D システムズ社製「Sinterstation HiQ」を用いた。積層厚は 50μm、レーザ出力は 17～23W、造形雰囲気は大気である。

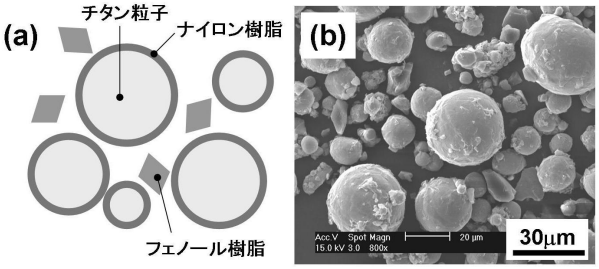


図２　樹脂を複合化したチタン粉末
(a)模式図，(b)走査型電子顕微鏡像

2.2　チタン粉末グリーン体へのマグネシウム溶浸

溶浸には工業用純マグネシウムを用いた。グリーン体およびマグネシウムを管状炉に入れ、高純度アルゴンガス雰囲気で熱処理を行った。脱脂のために 500℃で 100 分保持し、さらにマグネシウムの融点よりも高い 700℃へ昇温し、20 分保持した。

3　結果と考察

3.1　積層造形用チタン粉末の開発

樹脂を複合化したチタン粉末の特性を評価するために、高温硬さをデュロメータ（タイプ A）で測定した。粉末をヒーター付シリンダに投入し、シリンダを 200℃保持に設定して昇温を開始した。シリンダは約 10 分後に 200℃に達し、保持状態になった。図 3 は、経時硬さ測定結果である。開発した粉末は約 15 分後から急速に硬化し、高温下で高い硬さを保持することが分かった。一方、ナイロン樹脂を被覆せずに、ナイロンおよびフェノール樹脂を混合しただけの乾式混合チタン粉末は、樹脂の配合量を増加させても積層造形に必要な硬さまで硬化することはなかった。

図 4 は、開発した粉末を用いて作製したグリーン体である。複雑な形状でも寸法精度良く作製でき、ハンドリングに必要な強度を有していた。

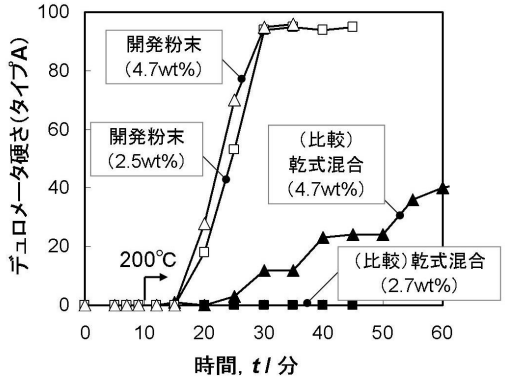


図 3　開発した樹脂複合化チタン粉末の硬化挙動

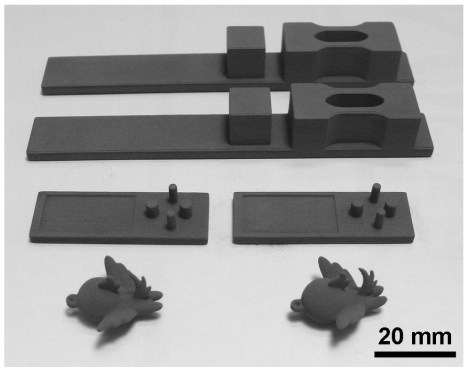


図 4　積層造形体（グリーン体）

3.2　チタン粉末グリーン体へのマグネシウムの溶浸

開発した樹脂複合チタン粉末を用いて作製したグリーン体へマグネシウムを自発溶浸させた。溶浸後の断面組織を図 5 に示す。溶解したマグネシウムは毛管現象によってグリーン体全体に浸透し、チタン粉末の隙間を満たした。溶浸体全域において目立った空孔はなく，非常に緻密な 2 相組織を呈している。

得られた溶浸体の比重は 3.0、硬さは 36HRB、引張強さは 243MPa、破断伸びは 7.7%であった。鋳造アルミニウム合金（AC4CH）とほぼ同等の比重であり、硬さ、引張強さおよび破断伸びの点で上回る性能を示した。

複雑形状小型部品の造形例として兵庫県マスコット「はばタン」を作製した。その溶浸後の外観を図 6 に示す。全長約 18mm，尾羽の最薄部は 1mm 以下であり非常に複雑形状であるにも関わらず、積層造形および溶浸による造形が作製可能であった。

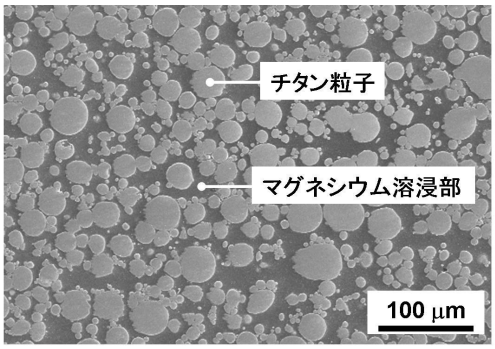


図 5　溶浸体の断面組織

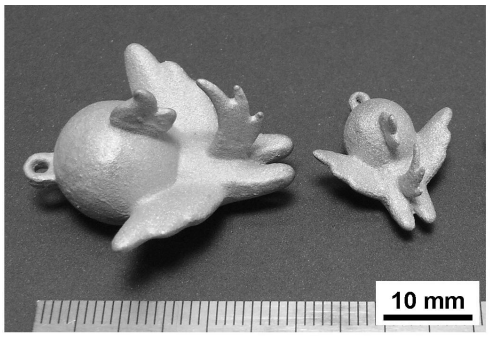


図 6　複雑形状造形体（マグネシウム溶浸後）

4　結　　論

チタン粉末の積層造形とマグネシウムの溶浸を組み合わせた SLS 間接法を開発した。チタン粉末にナイロン樹脂を被覆し、フェノール樹脂を混合することで積層造形可能な性能が得られた。また、グリーン体へマグネシウムを溶浸させることで、緻密なチタン／マグネシウムの複合組織を形成させることができた。本技術は、軽量金属部品の試作モデルの作製や小ロット多品種生産への適用が期待できる。

参 考 文 献

(1) 丸谷洋二，早野誠治，今中睴：積層造形技術資料集，オプトロニクス社(2002)

(2) 山口篤，後藤浩二，富田友樹，光谷佳浩，福本信次：日本金属学会講演概要, 143(2008), 204.

（文責　山口　篤）
（校閲　後藤浩二）

〔兵庫県 COE プログラム推進事業〕

19　高硬度金型材の微細形状加工に適する極小径工具の開発

浜口和也，平山明宏，安東隆志，野崎峰男，阿部　剛，有年雅敏，後藤浩二

1　目　　的

日本の金型製造技術は、世界のトップクラスを維持してきたが、アジア諸国をはじめとした諸外国の技術が向上し、その優位性は薄まりつつある。国内の金型製造業が諸外国との差別化を図り、激しい競争に勝ち残るためには、日本独自の加工技術を保有しなければならない。その有望な加工技術として、医療や光学関連部品の製造に用いられる高硬度金型材の微細形状加工技術が挙げられる。ここ数年、本加工技術の開発に対するニーズは急増しており、中小企業が生き残るための緊急の課題となっている。

微細形状加工には、主として直径 1mm 以下の極小径工具が用いられる。極小径工具は、直径数 mm の工具に比べて工具刃先に応力が集中するため、刃先に欠損が多発する。このため、高い形状精度が求められる小型金型の製作においては、所要の形状に加工することが困難とされている。本研究では、高硬度金型材の微細形状加工を実現させるため、極小径工具の刃先形状を設計、改良することによって、刃先欠損を抑制できる極小径工具の開発を行った。

2　実験方法

2.1　切削加工条件

実験に使用した加工装置は、超高速回転三次元形状精密加工装置（㈱ソディックハイテック製 MC250L）である。被削材には、高硬度の金型材として用いられるダイス鋼 SKD11（58HRC）を使用した。加工形状は、幅 0.5mm、深さ 0.01mm の矩形溝である。主な切削加工条件を表１に示す。

表１　切削加工条件

主軸回転数	40000 min^{-1}
深さ方向切込み量	0.01 mm
送り量	0.01 mm/刃
切削加工距離	10mm
クーラント	オイルミスト

工具刃先の観察には、電界放射型走査電子顕微鏡を用いた。観察箇所は、図１に示すように工具刃先におけるすくい面である。

2.2　工具刃先形状

試作した工具は、工具直径 0.5mm、２枚刃の超硬合金製工具である。実験では工具刃先の横すくい角、軸方向すくい角、外周マージンを変更し、それぞれが刃先欠損に及ぼす影響について調べた。

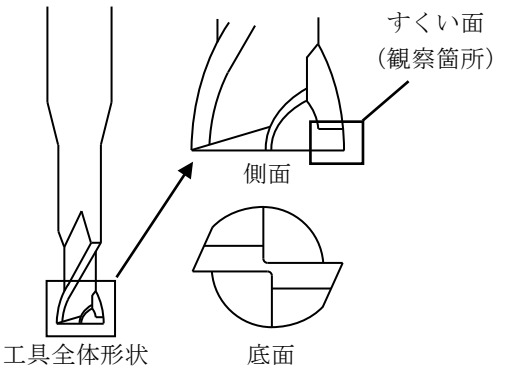


図１　工具刃先形状と観察箇所

3　結果と考察

3.1　横すくい角が刃先欠損に及ぼす影響

図２は、横すくい角が異なる工具刃先形状を比較したものである。ほとんどの市販工具の横すくい角は 0 度であるが、本研究では刃先の強度を高めて欠損を抑制することを考え、横すくい角を負にした。

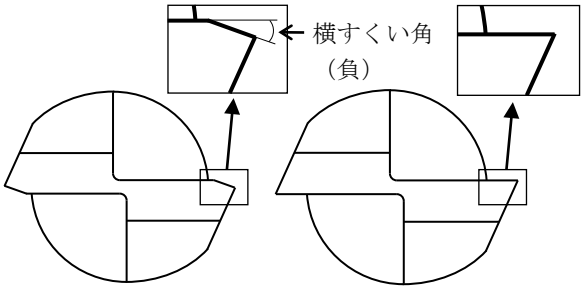
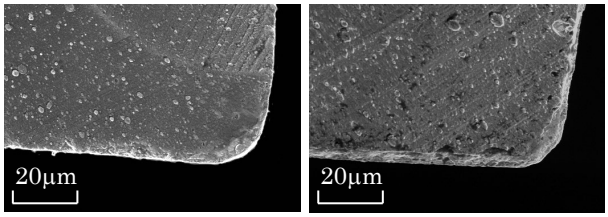


図２　工具刃先における横すくい角の比較

図３は、横すくい角が 0 度と-10 度の工具における切削加工後の刃先を示したものである。横すくい角 0 度の工具における刃先欠損は、横すくい角を-10 度にすることによって低減されていることがわかる。横すくい角を負にすることによって、刃先にかかる切削抵抗は大きくなるが、それ以上に刃幅が厚くなることによって、刃先強度が高くなり欠損を抑制できたものと思われる。

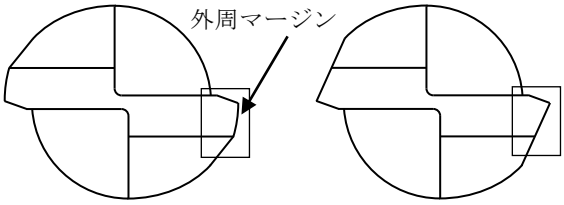


（a）横すくい角 0 度　　（b）横すくい角-10 度

図３ 横すくい角が刃先欠損に及ぼす影響

３.２　外周マージンが刃先欠損に及ぼす影響

図４は、外周マージンの有無による工具刃先形状の違いを底面側から観察したときの模式図である。外周マージンは切削加工中に被削材と接触する部分であり、切削抵抗を増大させる原因となる。このため、一般の工具では外周マージンを取り除くことが常識とされている。しかし、本研究では刃幅を確保するため、あえて外周マージンを残した工具を試作し、外周マージンが刃先欠損に及ぼす影響について調べた。

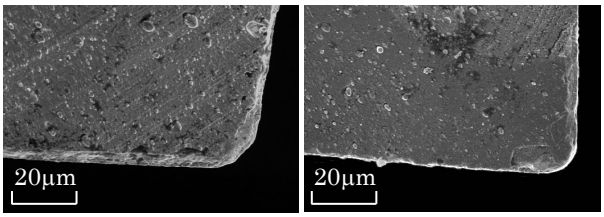


試作工具　　市販工具

図４　外周マージンの有無の比較

図５は、外周マージンのある工具とない工具の切削加工後の刃先を示したものである。外周マージンのある工具は、外周マージンのない工具に比べて欠損を抑制することができている。これは、極小径工具を用いた微細形状加工では、一刃当たりの切込み量が少なく、被削材との接触時間が短くなることから、切削抵抗が急増しなかったためであり、外周マージンを残すことが刃先欠損の抑制に有効であることがわかった。

さらに、図５に示すように、外周マージンのない工具は刃先先端部がテーパー状になっているが、外周マージンがある工具にはテーパーがない。これにより、切削加工後の削り残しが減少するため、外周マージンのある工具は、刃先欠損を抑制できるだけでなく、形状精度の向上にも貢献できる。



（a）外周マージンなし　（b）外周マージンあり

図５ 外周マージンが刃先欠損に及ぼす影響

３.３　軸方向すくい角が刃先欠損に及ぼす影響

図６は、軸方向すくい角が異なる工具刃先形状を比較したもので、工具全体形状の A 方向から観察したときの軸方向すくい角を示した。試作工具は横すくい角のときと同様に、刃幅を厚くするために軸方向すくい角を負にした。

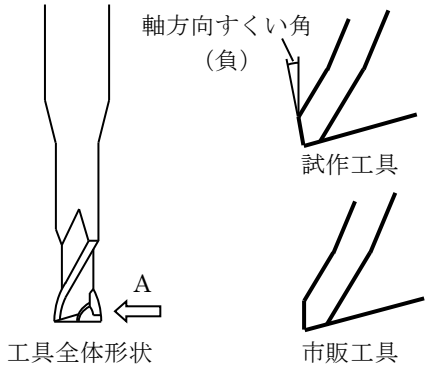
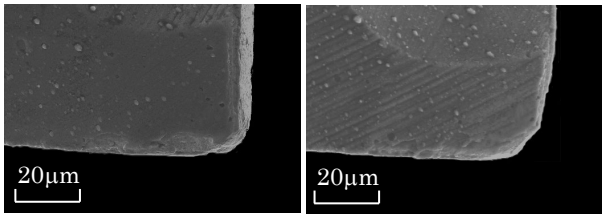


図６　軸方向すくい角の比較

図７は、横すくい角が 0 度と-10 度の工具における切削加工後の刃先を示したものである。軸方向すくい角 0 度の工具に比べて、-10 度の工具は刃先欠損が大きくなっている。これは、軸方向すくい角を負にして刃幅を厚くしたにもかかわらず、それ以上に切削抵抗が増大したためと考えられる。このため、工具刃先における軸方向すくい角は、負にするより 0 度が適していることがわかった。



（a）軸方向すくい角 0 度（b）軸方向すくい角-10 度

図７　軸方向すくい角が刃先欠損に及ぼす影響

4　結　　論

極小径工具を用いてダイス鋼の切削加工実験を行った結果、横すくい角が負で、軸方向すくい角が 0 度、外周マージンを残した工具刃先形状が、刃先欠損の抑制に有効であることがわかった。

謝　　辞

本研究は、兵庫県 COE プログラム推進事業において実施しました。関係各位に深く感謝いたします。

（文責　浜口和也）
（校閲　後藤浩二）

〔重点領域研究〕

20　極小径切削工具の位置検出法に関する研究

東　義隆，有年雅敏，後藤浩二，浜口和也，安東隆志，阿部　剛，平田一郎，山口　篤

1　目　　的

近年、医療分野や光学分野において精密部品が頻繁に用いられるようになり、これに伴って、機械加工に携わる中小企業では、精密小型金型など高付加価値製品の製造と技術開発が課題となっている。使用される極小径切削工具（以下、切削工具）は直径 1㎜ 以下と大変細く、わずかの芯振れや過負荷によって折損する。一方、高速回転下の切削工具は遠心力や熱膨張によって切削工具先端部の位置が変動するため、加工開始直前における切削工具先端部と被削材との距離（以下、切削工具被削材間距離）の正確な計測が必要となり、切削工具先端部の位置検出は高精度に加工する上で重要な設定条件となる。しかし、切削工具先端部の位置検出の作業に熟練と多くの時間を要しているのが現状である(1)。

本研究では、切削工具被削材間距離を簡便で非接触に測定する検出方法の開発を目的として実験を行った。

2　実験方法

2.1　非接触式切削工具被削材間距離計測法の原理

本研究における切削工具被削材間距離計測法の原理は図１および図２に示すように、切削工具を被削材上に設置した鏡板に近づけながら、CCD カメラで撮影した切削工具の実像と鏡像の先端部位置を接触させることによって、非接触で計測しようとするものである。

図３に示すように、設定した角度θにおいて実像下端部と鏡像上端部が画像上で接触する時、切削工具の直径(φd)は既知であることから、実像と鏡面間の距離(δ)が式（１）によって理論的に算出される。したがって、切削工具被削材間距離（h）の理論値は鏡板の厚さ（t）とδの値から式（２）によって求まる。

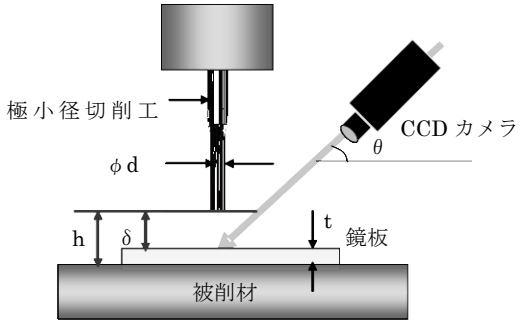


図１　切削工具被削材間距離計測の原理

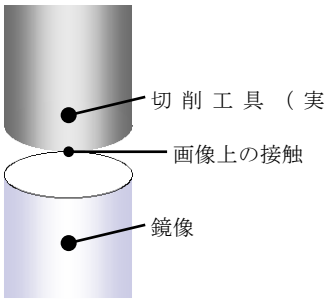


図２　実像と鏡像の画像上の先端部接触

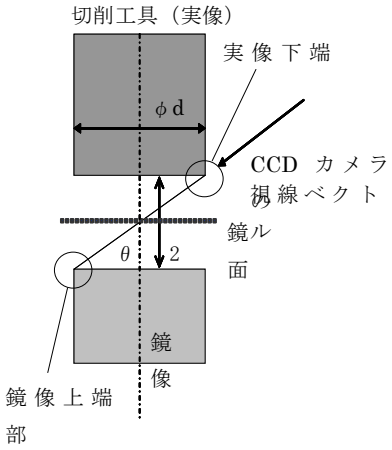


図３　画像上の先端部接触における幾何学的関係

$2\delta = d \cdot \tan\theta$　∴　$\delta = d/2 \cdot \tan\theta$　・・・（１）

$h = t + \delta$　・・・（２）

（δ：切削工具鏡面間距離，θ：CCD カメラ角度
d：切削工具直径，h：切削工具被削材間距離
t：鏡板の厚さ）

2.2　原理検証実験

非接触式切削工具被削材間距離計測法の原理を検証するため、以下の実験を行った。主な実験装置を表１に示す。切削工具先端部と鏡面との距離（δ）を隙間ゲージを用いて設定し、固定した。このとき、作業用の TV モニタに拡大表示される映像では、切削工具の実像と鏡像の先端部が離れているため、映像を見ながら両者の先端部が接触するように CCD カメラの角度（θ’）を手動で調節する。先端部が接触したときのθ’を式（１）に代入すると、切削工具鏡面間距離の実測値δ’が求まる。

表１　実験装置

卓上ボール盤	1,500 回転／分
CCD カメラ	150 万画素
ズームレンズ	×8 マイクロズームレンズ 光学倍率：×0.8～×6.4
デジタル角度計	最小読取 0.1°
微動ステージ	0.5μm

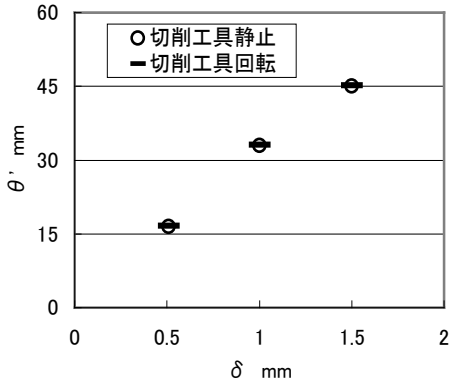


図４　切削工具鏡面間距離と測定したＣＣＤカメラ角度

この値を理論値（δ）と比較検討した。

本実験では、切削工具を想定してステンレス鋼（SUS303）の丸棒を用い、それを卓上ボール盤に取り付けた。丸棒の直径は 3mm で、δは 0.5mm、1.0mm、1.5mm の 3 通りとした。それぞれのδについて丸棒を静止あるいは回転させた状態でθ'を 30 回計測し、式（1）のθに代入してδ'に変換した。

3　結果と考察

切削工具（丸棒）が静止状態、回転状態の場合についてθ'の 30 回の測定結果を図４に示す。

δ=0.5 の場合、θ'が平均 16.5° の角度で、切削工具の実像と鏡像の先端部が接触している。同様に、δ=1.0 のときθ'=32.9° となり、δ=1.5 のときθ'=45.0° となった。

θ'を変換したδ'の結果を図５に示す。切削工具静止と切削工具回転で良い対応を示している。理論値に対する実測値のずれは、工具静止の場合が約 1μm から 50μm 程度となり、工具回転の場合が約 9μm から 50μm 程度となった。

同様に、実際の切削工具（フラットエンドミル：直径 1mm）を用いた結果を図６に示す。δ=0.5 のときθ'=44.8° であった。θ'の値からδ'を求めるとδ'=0.496 となった。すなわち、理論値δに対する実測値の誤差|δ-δ'|が 4×10^{-3}mm となり、実際の極小径工具を用いた場合にも切削工具鏡面間距離計測法が適用

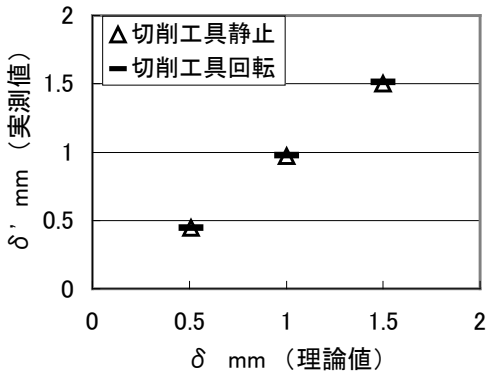


図５　切削工具鏡面間距離の実際の値と理論値
（丸棒の場合）

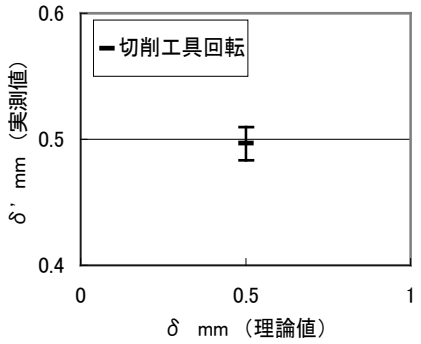


図６　切削工具鏡面間距離の実際の値と理論値
（切削工具の場合）

可能であることがわかった。

4　結　　論

本研究では、切削工具の位置検出法として、切削工具被削材間距離を簡便で非接触に測定する検出方法の開発を目的とし、考案した非接触式切削工具被削材間距離計測法において、切削工具の実像と鏡像の先端部が接触するように CCD カメラの角度を調節する方法を検証した。

本法を用いることにより、直径 3mm～1mm の切削工具（丸棒）先端部の位置を静止あるいは回転状態で簡便に検出することができた。

参 考 文 献

(1) レーザーを利用した工具･工作物間の接触位置検出システムの開発，中澤昌明，精密工学会大会学術講演会講演論文集 Vol.2009, p.32

（文責　東　義隆）
（校閲　後藤浩二）

〔経常研究〕

21　バレル研磨特性のデータベースの効率化に関する研究

山本章裕

1　目　　的

バレル研磨法は非常に応用範囲の広い加工法であり、工程の合理化・省力化ならびに品質の安定化のために、多くの工場で利用されている。しかし、応用範囲が広いだけに、その研磨条件の選定は難しく、経験と勘による試行錯誤で行われている。そこで、昨年度の研究では、研磨条件を合理的に選定するため、バレル研磨特性のデータベース化について検討し、基本的なデータベースの構造と検索プログラムを作成した。本研究では、バレル研磨を行っている各工場において自らのバレル研磨データの充実と管理がしやすいようにプログラムを改良し、研磨条件の選定だけでなくデータベース構築の効率化を検討した。

2　データベースと検索方法

2．1　データシート

バレル研磨特性のデータベースは、研磨条件毎に研磨結果が記入されたデータシートで構成される。

一枚のデータシートには、工作物、研磨装置（方法）、コンパウンド、メディアなどの研磨条件と研磨結果（研磨時間と仕上げ面粗さ）が記載されているが、データベースとしての利便性を高めるため、昨年度に比べて記載項目を増やしコメント欄を設けた。（図1、研磨結果はデータシートの右側にまとめて記載されているので見えない）

2．2　検索方法

検索条件の設定は、検索条件設定画面をマウスでクリックすることで行えるようになっている。

本研究では、データベースに新しい材種を追加しやすいように、図２のようなプログラムにして、プログラムの変更箇所をわかりやすくした。図３は変更したプログラムによる検索条件設定画面である。

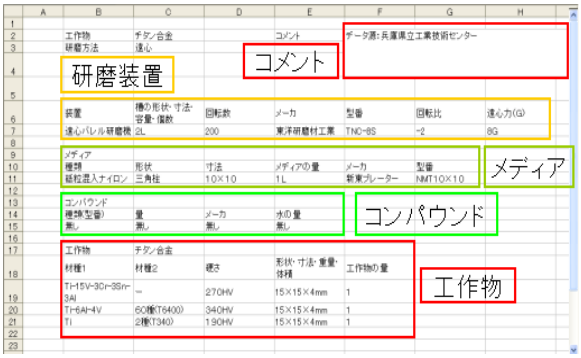


図１　データシートの例

```
'材質選択

Private Sub ComboBox1_Change()
研磨方法 = ComboBox1.Value
研磨方法指定 = Left(研磨方法, 2)
With UserForm1.ComboBox2
If .ListCount = 0 Then

.AddItem ("一般構造用鋼(SS)")
.AddItem ("炭素鋼")
.AddItem ("合金鋼")
.AddItem ("アルミニウム合金")
.AddItem ("銅合金")
.AddItem ("チタン合金")
.AddItem ("追加材質１")
'.AddItem ("追加材質２")

Else
End If

End With

End Sub
```

```
Sub 追加材質1リスト()

With UserForm1.ComboBox3

.Value = "材種を選択してください"
.AddItem ("追加材種１")
.AddItem ("追加材種２")
.AddItem ("追加材種３")

End With

End Sub
```

材種の追加

材質の追加

図２　プログラムの変更例

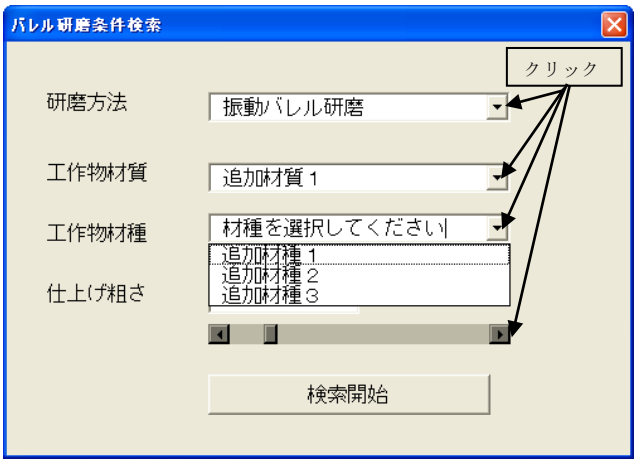


図３　検索条件設定画面

3　結　　論

バレル研磨特性のデータベースを効率的に構築するため、昨年度のプログラムを改良し、データの追加がしやすいようにした。また、バレル研磨を実施する際のデータベースの有効性を高めるため、コメント欄を追加するなど入力項目の充実を図かり、効率化が達成できた。

（文責　山本章裕）

（校閲　岸本　正）

〔戦略的基盤技術高度化支援事業〕

22　２段階作動方式リニア駆動ユニットの実用化

後藤浩二，安東隆志，阿部　剛，山口　篤，野崎峰男，有年雅敏，中嶋　剛

１　目　　的

生産現場で多用される位置決め・クランプ機構には、コンパクト性、安全性、省エネルギー性が要求される。これらの要求を満足する新方式の「２段階作動リニア駆動ユニット」を実現し、我が国産業の国際競争力強化および新たな事業の創出に資することを目的とする。

なお、本研究は、サイエンティフィックテクノロジーズ(有)が当工業技術センターと共同で行った平成 19 年度戦略的基盤技術高度化支援事業の中で行った。

２　事業概要

当該研究開発は、図１に示す２段階作動リニア駆動ユニットを試作し、動作特性、耐久性を検証するものであり、財団法人新産業創造研究機構を管理法人として、サイエンティフィックテクノロジーズ(有)、小木曽工業(株)、(株)ミクロテック、神戸市立工業高等専門学校、兵庫県立工業技術センターを構成機関とする研究体制で実施した。

また、この研究体制で実施した研究課題と担当機関は下記の通りである。

- 機構設計手法の確立[サイエンティフィックテクノロジーズ(有)、(財)新産業創造研究機構]
- ネジ接触面の変形解析[兵庫県立工業技術センター]
- 機構特性向上[神戸市立工業高等専門学校、サイエンティフィックテクノロジーズ(有)]
- 機構ネジ部品開発・試作[小木曽工業(株)、兵庫県立工業技術センター]
- 構造部材とモーター・駆動回路の小型化のための小型化ユニット実証試作[(株)ミクロテック]

上記の研究課題の概要と得られた成果について記述する。

３　結果と考察

３.１　機構設計手法の確立

２段階作動リニア駆動ユニットは、図２に示すように、有効直径の異なるナットと送りネジを偏心して組み合わせ、送りネジに対して偏心配置したナットを回転固定/回転自由にする偏心ネジ機構よって２段階作動を実現している。ここで使用する偏心ネジ機構は一般的なネジ駆動機構とは全く異なるので、このネジ機構特性を明らかにすることにより、リニア駆動ユニットの機構設計手法を構築する必要がある。

この課題に対して、以下の成果を得ることができた。



図１　試作した２段階作動リニア駆動ユニット

① 偏心組み合わせしたネジ接触点を理論的に求め、減速比を求める計算手法を確立した。計算と構造解析で求めた接触点と比較することにより、その計算手法を検証した。

② ネジの推進力を求める計算式を定式化し、さらに実証試験によってトルク定数と修正係数を決定して実用的な計算式を得た。

③ 必要推力と速度から必要モーター容量を計算する簡易計算式を得た。

３.２　接触面の変形解析

リニア駆動機構における偏心ネジ機構の接触面および接触圧を解明するために、図２に示すネジとナットの３次元 CAD モデルを作成し、干渉解析と構造解析を実施した。この課題に対して、以下の成果を得ることができた。

① 偏心ネジ組み合わせを３次元モデル化し、ネジ接触点をソフトウェアモデル上で求める手法を確立した。

② 有限要素法解析のために、ネジ組み合わせの３次元メッシュモデルを作成し、ネジ接触点近傍の応力解析を実施し、最大接触応力を得た。

３.３　ネジ機構特性向上

２段階作動クランプユニットとして採用した自動変速リニア駆動機構では、高負荷時の自動減速メカニズムに

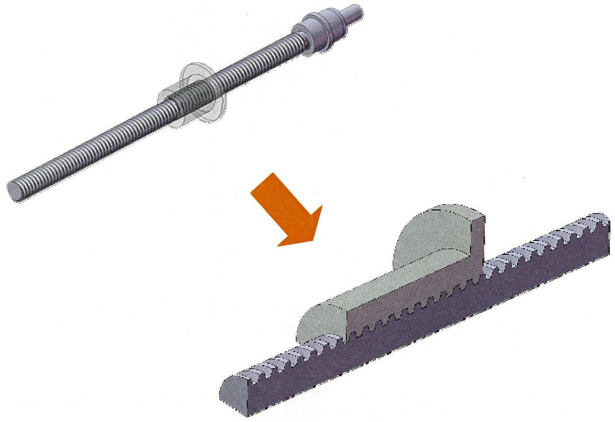


図２　３次元 CAD によるモデル化

よるネジ作動回転により、通常の摺動ネジ接触に比べてネジ接触面の摩擦係数は大幅に低減される。位置決めクランプのユニットとしての用途では移動距離が小さくなり、動力伝達効率よりも推力の大きさが優先される。十分な推力の大きさが得られればユニットとしての目的が達成されるため、過度に摩擦係数低減を目指す必要はない。しかし、ネジ機構にとってネジ接触面の摩擦係数低減は動力伝達率向上と同時に磨耗とも密接に関係するため、偏心してかみ合わせたネジの接触面の磨耗にとって摩擦係数低減による動力伝達効率の向上は重要な課題である。この課題に対して、以下の成果を得ることができた。

① 台形雄ネジとして一般的に使用される銅合金材料に替えて、炭素鋼材ナットの優位性を見出し、試作により有効性を確認した。
② 塑性加工(転造)送りネジと特種タップ加工による炭素鋼ナットが良好なネジ山面粗度を実現し、試験により偏心ネジ機構のネジ面摩擦係数が μ =0.011～0.020 を示すことを確認した。
③ 摩擦試験機による潤滑剤比較試験を行い、ネジ接触面の変形解析で得た接触応力を固体接触理論にあてはめて理論解析した。
④ 理論解析の結果から、二硫化モリブデンによる潤滑によって、偏心ネジ接触点のせん断応力と降伏応力の比が 0.10 となることを解明し、異常摩耗が発生しない範囲であることを確認した。
⑤ ネジ表面を 100 万回摩耗試験した後、原子間力顕微鏡により表面観察した結果、表面凹部の二硫化モリブデンが接触部の成長を抑え、異常摩耗や焼き付きを防止していることを確認した。
⑥ 最も過酷な摩耗条件と考えられる６kN ユニットが 100 万回以上の耐久試験をクリアできた。

３.４　機構ネジ部品の開発・試作

ネジ転造試験機とユニット試験用送りネジの試作、マイクロショットブラストによる表面改質処理、ナットの試作、さらに大推力駆動機構に使用可能な軸端部摩擦圧接方法の適用について検討した。リニア駆動ユニットの構成部品である転造ネジは、その製法上の制約によって軸端部と一体で製作することができないため、それぞれの部品を別工程で製作する必要がある。そこで、軸心を保持しつつ接合でき、転造ネジへの熱影響が小さい摩擦圧接を適用した。この課題に対して、以下の成果を得ることができた。

① マイクロショット処理したユニット用転造ネジを試作し、良好な結果を得た。
② 調質炭素鋼を特殊タップで加工し、全サイズのユニット用ナットを製作した。
③ 給油口穴を加工した転造ネジに穴加工した軸端部を摩擦圧接し、３サイズの送りネジについて強度と加工コストを両立させた加工技術を適用した。

３.５　小型ユニットの実証試作

小型大推力ユニットを実現するに当たり、ユニットの筐体部にアルミ押出形材を使用して出力軸ガイド、回転防止、ベアリング保持、スイッチ取付などの機能複合化と軽量化、さらに加工工数削減に対する有効性を確認することが位置決めクランプユニットの実用化に必要である。

そこで、アルミ押出材を使用した３kN、1.5kN ユニットを試作し、空気シリンダーに対比して、図１に示した小径の３機種のクランプユニット実証試作を行った。また、リニア駆動ユニットに必要なモーターと駆動ユニットを小型化するために、回路基板の設計、制御信号仕様に係るハードウェア・ソフトウェアの変更などの対策についても検討した。この課題に対して、以下の成果を得ることができた。

① ３機種のユニットに合わせた制御基板、モーターが完成した。
② 負荷試験によって実用性を満足するクランプユニットの性能を確認した。

４　結　　論

機構設計手法の確立、ネジ接触面の変形解析、ネジ機構特性向上、機構ネジ部品開発・試作、構造部材とモーター・駆動回路の小型化のための小型化ユニット実証試作などの課題に取り組み、２段階作動リニア駆動ユニットの試作を行った。その結果、動作・耐久性について目標とする性能を確認し、２段階作動リニア駆動ユニットの実用性検証を完了することができた。

（文責　安東隆志）
（校閲　後藤浩二）

〔産学研究発掘・育成事業〕

23　新方式リニア駆動機構を応用した立ち上がり補助座椅子の試作

安東隆志，阿部　剛

1　目　　的

介護装置の使用者にとって、状況や用途に応じて動く速度が変化する変速機能を有する介護装置が利便性に優れると考えられる。介護装置に変速機能を付加するためには、それを可能とする直線運動機構が必要であるが、現在まで小型で安価に変速機能を実現する変速機構が存在しないため、変速機能を有する介護装置はあまり導入されていないのが現状である。

そこで、福祉・介護用装置への適用を目的に、小型で安価に負荷を検知して自動的に減速する新駆動機構を考案し、立ち上がり補助座椅子の試作を行った。なお、本事業は、サイエンティフィックテクノロジーズ(有)が当工業技術センターと共同で行った平成 18 年度 産学研究発掘・育成事業である。

2　実験方法

2.1　立ち上がり補助座椅子への適用方法

福祉・介護装置に使用できる小型で低コストの変速機構要素や在来のクラッチ・減速機では装置の大型化と高コスト化が発生する。そこで、図１に示すように、市販されている「立ち上がり補助座椅子」に「新方式リニア駆動機構」を搭載することにより、立ち上がり補助座椅子の機能向上を図った。この試作では、市販されている立ち上がり補助座椅子の基本構造を大幅に変更せず、非乗座時の座椅子の高速移動を実現する新機能を附加することとした。このことにより、在来の福祉・介護用装置に提案する新駆動機構の適用性について検討を行った。

2.2　目標とする成果

立ち上がり補助座椅子の快適性、コンパクト性、低コスト性を実現するためには、非乗座時の無負荷移動を高速化して使用者の待ち時間を短縮することが快適性の向上にとって最も効果的である。さらに、現状で使用しているモーター容量の 1/2 以下の消費電力量に削減することにより、使用者にかかる経済的負担を軽減すること、消費電力を増やさずに持ち上げ可能な体重を増強することにより、乗座時の待ち時間を短縮することも必要である。

以上のことを考慮して、以下の目標値を設定した。

1. 最大負荷 100ｋｇ、昇降距離 410ｍｍの市販可能な昇降座椅子を試作する。
2. 使用者の待ち時間を現状の 20 数秒から５秒に短縮する。
3. 使用電力量を現状の 200Wから 120Wに削減する。

3　結果と考察

3.1　駆動機構搭載による座椅子の改良

前出の目標数値を達成するために、「新方式リニア駆動機構」を応用した立ち上がり補助座椅子の試作を行い、動作性能について検討した内容について以下に記述する。



図１　試作した立ち上がり補助座椅子



図２　補助座椅子に搭載した新駆動機構

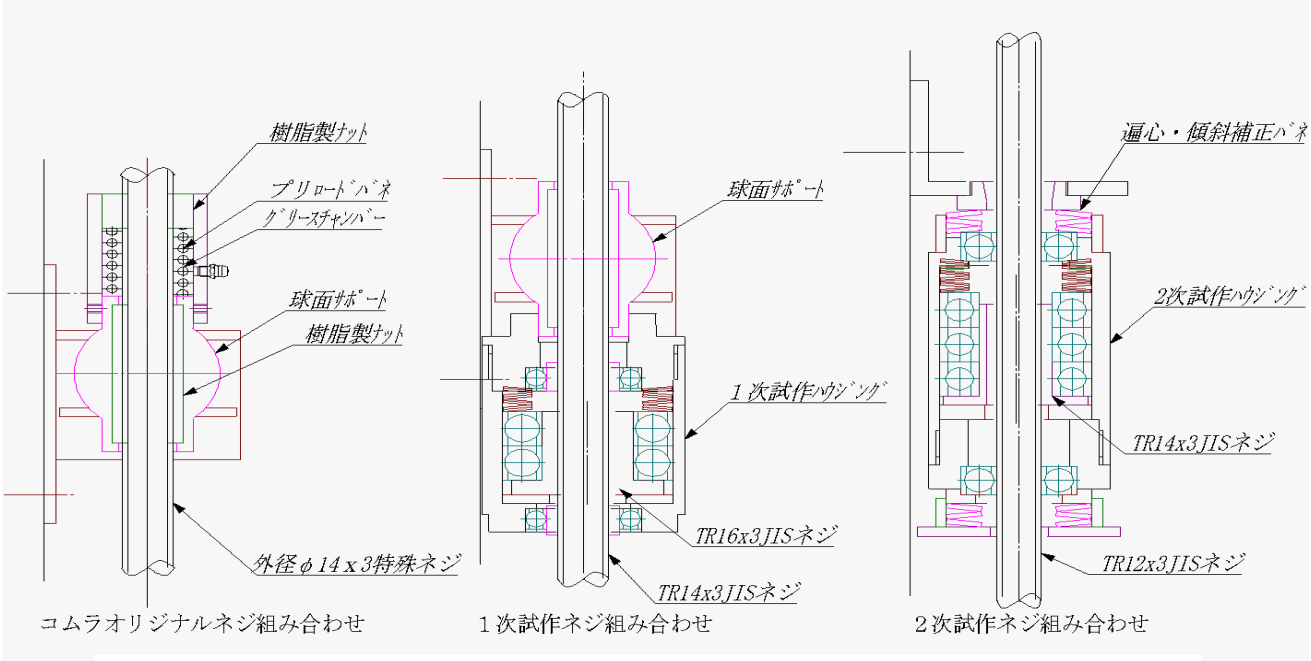


図３　立ち上がり補助座椅子へ新方式リニア駆動機構を適用した詳細図

1. 図３左に示す購入した座椅子に改造を施し、リフト機構部に新方式リニア駆動機構を搭載した。
2. 図３中に示す第１次試作では、座椅子シート取付座とネジ機構の芯ズレが発生し、スムースな動きが実現できず、芯ズレ補償金具などを追加設置したが不具合を解消できなかった。
3. 第１次試作の改良を断念して、新規に送りネジ、ナット仕様を変更し第２次試作品を設計、試作した。
4. 図３右に示す第２次試作によって、滑らかな動作と、乗座／非乗座時の自動減速動作が達成できた。

３.２　騒音の問題

第１次試作で不具合を発生した原因と思われるナットの傾きを防止するため、ナットおよびガイド（ハウジング）長さを変更し、ネジアスペクト比（ネジ長さ／ネジ呼び径）を 1.8 から 2.5 に変更して第２次試作を行った。第２次試作機を完成させた段階で運転すると、70ｄＢ以上と思われる騒音が発生することが判明した。この騒音レベルは、一般家庭や医療機関での使用を考えると、不適切な音量である。

騒音の発生原因は、モーター／送りネジ間に使用したタイミングベルトのかみ合いで発生する振動が、補助座椅子を構成する板金製部材と共振して大きな騒音を発生していると考えられる。

市販の立ち上がり補助座椅子のモーター／送りネジ間に使用されている動力伝達ベルトは、特殊超小型複数溝Ｖベルトであり、振動発生を抑えて騒音を下げる配慮がされている。このため、座椅子メーカとの連携による特殊超小型複数溝Ｖベルトによる低騒音化の検討を行っている。

３.３　今後の課題

新方式リニア駆動機構が、市販されている立ち上がり補助座椅子に適用できることは確認できた。しかし、市場商品としてそのまま販売できる形になったとはいえない。本可能性試作事業では、動作時の騒音、製作コストなどに課題があることが判明した。騒音については、特殊超小型複数溝Ｖベルトを採用すること、製作コストについては切削加工で製作している送りネジとナットを、それぞれ転造加工と専用タップ加工とすること、さらにハウジングを市販のアルミ材からアルミ押し出し形材とすることを検討している。これらの課題を解決することにより、新方式リニア駆動機構を福祉・介護分野機器へ適用することが可能と考えられる。

４　結　　論

市販立ち上がり補助座椅子に、新方式リニア駆動機構が座椅子の基本寸法を変更することなく装着でき、立ち上がり補助座椅子に自動減速リニア駆動機構を適用した場合の有効性を確認することができた。したがって、新方式リニア駆動機構を福祉・介護分野機器へ適用することが可能と考えられる。

（文責　安東隆志）
（校閲　後藤浩二）

〔技術改善研究〕

24　人体頚椎部振動伝達解析による頭部振動低減座席シートに関する研究

後藤浩二，安東隆志，野崎峰男，後藤泰徳，浜口和也，有年雅敏

1　目　　的

当工業技術センターには、自動車、旅客輸送機に搭載する工業製品や運送時の耐振性・振動特性評価について多くの企業から、相談、指導が持ち込まれる。しかし、乗用および運転時に人体が受ける振動の影響についての調査、研究報告はあまり着目されていない。そこで、本研究では、人体が着座時に受ける振動の影響について調査し、振動を低減するシートについて提案する。

2　実験方法

2．1　着座した人体の振動モデル

人間の振動の伝達度や感度には個人差があり、乗用中に不快感を抱く乗客がいる。たとえば、車椅子の利用者には車輪から伝わる振動による不快感や、さらには発作的な痙攣などを生じることが知られている。そこで、着座した人体が受ける振動について検討した。

図１に示すように、着座した人体が受ける振動の伝達経路には、臀部、腰部、胸部、頚椎、頭部がある。胸部と頭部は振動を受ける質量要素、腰部と頚椎は振動を伝達するバネ・減衰器としてモデル化することができる。このようにモデル化することにより、着座した人体の振動方程式を誘導することができ、頭部に発生する振動を効果的に抑制するための振動特性解析を数値的に実施することができる。

2．2　振動低減シートの試作

着座した人体は加振された臀部から人体へと到達するので、頭部へ伝達する振動を低減するためには、臀部の振動を抑制することが最も効果的である。腰部から頭部へ伝達する振動特性によって低減効果は異なるので、頭部の振動低減効果を高めるためには、この振動伝達特性を反映するように臀部に発生する振動を低減しなければならない。

そこで、図２に示すような着座した人体の頭部に発生する振動を低減するために効果的な振動低減シートのモデルを試作した。スポンジなどの素材では振動数を設定することが困難であるが、バネを使用することにより、頭部への振動伝達を低減する振動数の設定が容易となる。また、バネを挟む２枚の板の一方には直径0.1㎜の穴を100個あけて、空気が通るようにしている。空気穴を小さく、多くすることで空気の粘性効果を高めることができる。

2．3　着座した人体の振動伝達率計測

振動低減座席シートの効果を検証するための着座した人体の臀部から頭部へ伝達する振動特性を解析するため、図３に示すように人体を振動発生機に着座させ、振動センサーを取り付けたヘルメット(図４)を人体頭部に被せて頭部に発生する振動を計測した。また、人体の臀部が着座している振動発生機の振動テーブルにも振動センサーを取り付けておき、臀部に発生する振動に対する頭部の振動伝達率の計測を行った。

3　結果と考察

被験者を振動発生機に着座させて振動伝達率を計測

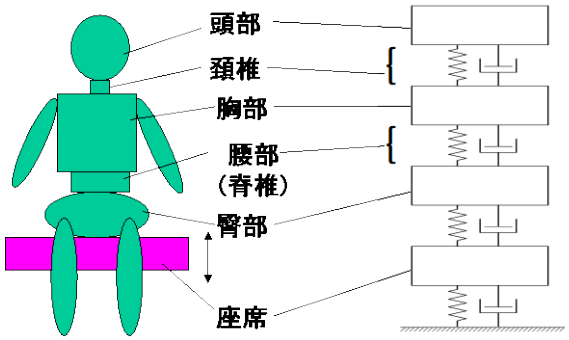


図１　着座した人体振動モデル



図２　試作した振動低減シートのモデル

する実験を行った。振動数範囲は５～100Hz、振動加速度は9.8m/s²とした。図４は被験者を振動発生機に着座させて振動伝達率を計測する様子である。振動伝達率は１を基準として、伝達率が１より大きいと振動が増幅され、伝達率が１より小さいと振動が低減していることを意味する。したがって、振動伝達率が１より小さいほど振動低減効果が高い。

図５(a)は着座シートを使用しない場合の振動伝達率である。20Hz前後において振動伝達率が１より大きくなり、臀部から頭部へ伝達する振動が増幅されている。

図５(b)は着座シートを使用する場合の振動伝達率である。５Hzの振動開始から振動伝達率は１より小さくなり、着座シートを使用しない場合に振動の増幅が見られた20Hz前後でも振動低減効果が確認できる。座席シートが振動の低減に有効であることがわかった。また、着座した人体振動モデルの数値計算ソフトを作成し、シートの設計支援を可能とした(図６)。この数値計算ソフトは、図１で示した着座した人体の振動モデルを数値計算によって再現するソフトであり、着座した台座の入力振動に対する頭部と胸部の応答振動をシミュレートできる。この数値計算ソフトによって振動低減シートのバネ定数を調整し、振動低減効果を高めるように振動低減シートの設計を支援できる。

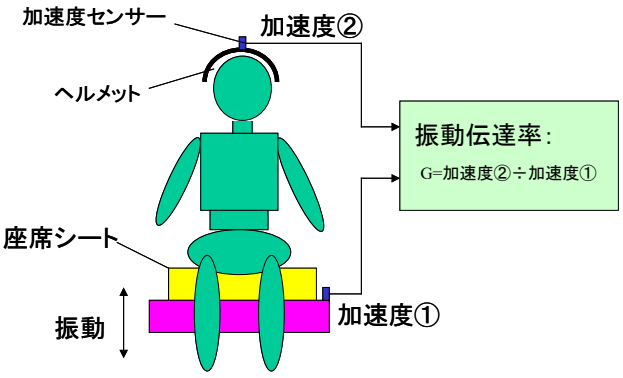


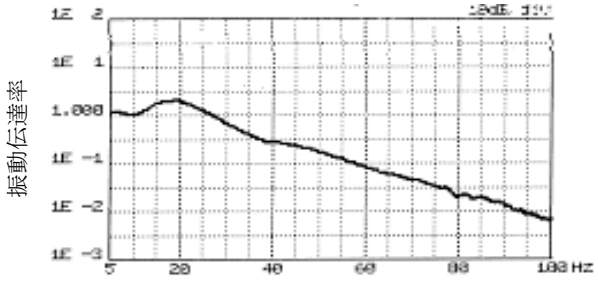
図３　振動伝達解析



図４　被験者の振動伝達率計測

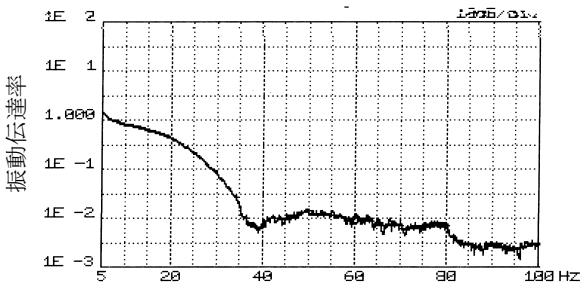
４　結　　論

人体頭部に伝達する振動を低減するため、振動低減シートの試作を行った。振動伝達率を計測した結果、試作した振動低減シートの効果を確認することができた。



振動数（Hz）

(a)振動低減シートなし



振動数（Hz）

(b)振動低減シートあり

図５　振動伝達率測定結果の比較

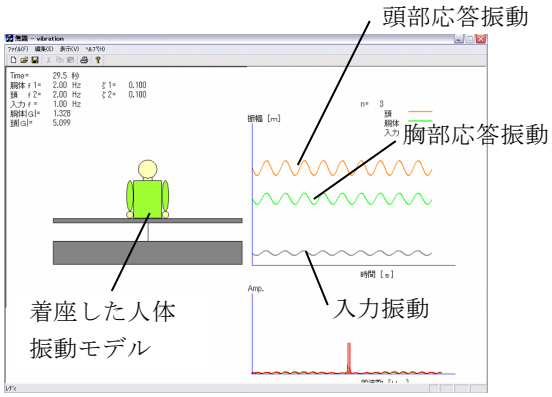


図６　振動伝達率計算ソフト

（文責　安東隆志）
（校閲　後藤浩二）

〔科学研究費補助金〕

25　電子デバイスの鉛フリーはんだ接合部の強度評価法に関する研究

野崎峰男

1　目　　的

電子デバイスのはんだ接合部は、例えば銅合金、樹脂およびはんだなど異なった熱膨張係数を有する材料で構成されている。したがって、はんだ接合部は、電源の on/off 等に伴い、接合部品間の熱膨張係数の差により繰返し熱応力を受ける[1)]。はんだ接合部の形状は、はんだ付けの際、素子からのリードおよび基板側のランド等の被接合物の形状の影響によりフィレット状になる場合が多い[2)]。また、はんだの接合界面は、溶融はんだと接合部品間のぬれ性の影響を受け、幾何学的な不連続を生じやすい[2)]。さらに、はんだは常温で著しくクリープを呈する材料である。したがって、動作中の電子デバイスのはんだ接合部は、応力集中部にクリープ疲労負荷を受けており、はんだ接合部の品質保証のためには、応力集中部に関するクリープ疲労寿命評価法を開発することが必要である。しかし、これまで、応力集中を伴うはんだ接合部のクリープ疲労寿命評価法に関する実験的研究はあまり実施されていない[3, 4)]。本研究では、応力集中を伴うはんだ接合部のクリープ疲労寿命評価法を検討するため、環境負荷の比較的小さい鉛フリーのはんだ Sn-3.5Ag の環状切欠き試験片を用いて、温度 313K の下、公称ひずみ制御のクリープ疲労試験を実施した。得られた実験結果から、き裂発生、き裂伝ぱおよび破損繰返し数に及ぼす切欠き形状およびひずみ波形の影響を検証した。

2　実験方法

本研究で用いた供試材の化学成分を表１に、環状切欠き試験片（弾性応力集中係数 $K_t = 2.6$、4.2 および 6.0）の形状および寸法を図１に示す。試験片は、Sn-3.5Ag はんだの延べ棒をステンレス製の鋳型によって直径 50mm、長さ 200mm のインゴットに鋳造し、図１の形状・寸法に切削加工した。さらに、組織安定化のため試験直前に試験片の熱処理を行った。インゴットの鋳造条件および試験片の熱処理条件[5)]を表２に示す。

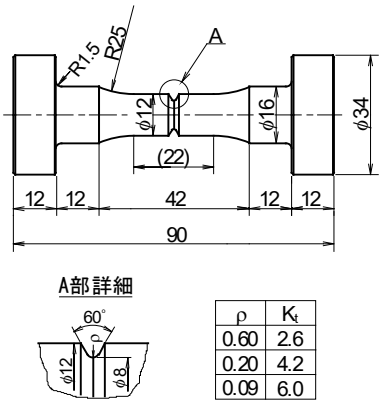
標点部中央に切欠き部が位置するよう伸び計を取付け、電気油圧サーボ疲労試験機により標点距離 10mm での公称ひずみ制御のクリープ疲労試験を実施した。ここで公称ひずみとは、切欠き部を含む標点間の変位を標点距離で除した値である。試験に用いたひずみ波形を図２に示す。ひずみ波形は、fast 部、slow 部および引張ひずみ保持部で構成される 5 種類(pp、cc、pc、cp および th 波)のものを用いた。公称全ひずみ範囲($\Delta\varepsilon_t$)は、すべての試験で 0.3%とした。試験温度は 313K、大気中とし、試験片はプルロッドに巻きつけた 100W のバンドヒータにより間接的に加熱し、試験中の試験片標点部の温度変動は、±1K 以内であった。

表１　供試材の化学成分（wt.%）

Ag	Sb	Cu	Bi
3.51	0.005	0.001	0.001
Fe	As	Pb	Sn
0.003	0.008	0.026	Bal.

表２　鋳造および熱処理条件

鋳造	熱処理
594K, 空冷	430K, 1hr, 空冷



ρ	K_t
0.60	2.6
0.20	4.2
0.09	6.0

図１　試験片の形状および寸法（mm）

本研究では、き裂発生繰返し数(N_c)を図３に構成図を示すクラックメータを用いた電位差法により検出した。クラックメータは交流電流を用いており、電流供給用のリード線から 0.5A、392Hz の交流電流を試験片に通電し、切欠き端部間の電位差をリード線により検出するものである。

3　結果と考察

図４に一例として、クラックメータで検出した pc 波での切欠き端間部の電位差の繰返しに伴う変化を示す。ここで図中のV_{max}とは、1 サイクル中で引張最大公称ひずみ時の電位差である。図４より、試験開始からき裂発生までのV_{max}は、ほぼ一定であるが、き裂の発生に伴っ

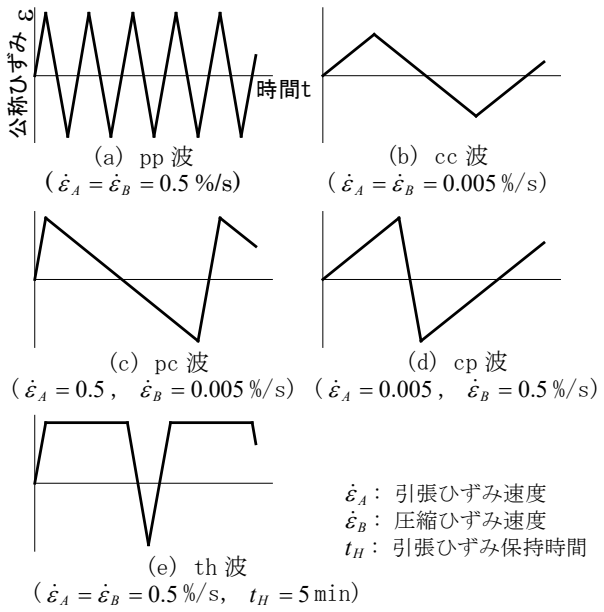


図２　クリープ疲労試験に用いたひずみ波形

て増加することがわかる。本研究では、N_c を V_{max} が増加し始める繰返し数として定義し、き裂伝ぱ繰返し数（N_p）は、$N_p = N_f - N_c$ で算出した。ここで、N_f は破損繰返し数で、引張側応力振幅が $1/2\,N_f$ サイクル時の引張側応力振幅の 25%に低下したときの繰返し数として定義した。図５に N_c、N_p および N_f に及ぼす K_t およびひずみ波形の影響を示す。ここで、$K_t = 1.0$ の N_f は、平滑材の低サイクル疲労およびクリープ疲労試験結果[6]を外挿して求めた。なお、図５で N_p は N_f とのデータの位置がほとんど重なったため、ドット（・）で位置を示している。図５から、低サイクル疲労[3]と同様クリープ疲労も、N_f に占める N_c の割合が非常に小さいことから、破損寿命のきわめて初期にき裂が発生していることがわかる。K_t の増加に伴い N_c はすべての波形で著しく減少しており、N_p および N_f は、pp、cc および pc 波については減少傾向であるが、cp および th 波では K_t の大きいところでわずかに増加する傾向が見られた。

4　結　　論

破損繰返し数に占めるき裂発生繰返し数の割合が非常に小さいことから、破損寿命のきわめて初期にき裂が発生していることが推察された。弾性応力集中係数の増加に伴い、pp、cc、pc、cp および th 波でのき裂発生繰返し数は著しく減少した。また、pp、cc および pc 波では、弾性応力集中係数の増加に伴い、破損繰返し数は単調に減少したが、cp および th 波では、大きい弾性応力集中係数でわずかに増加した。

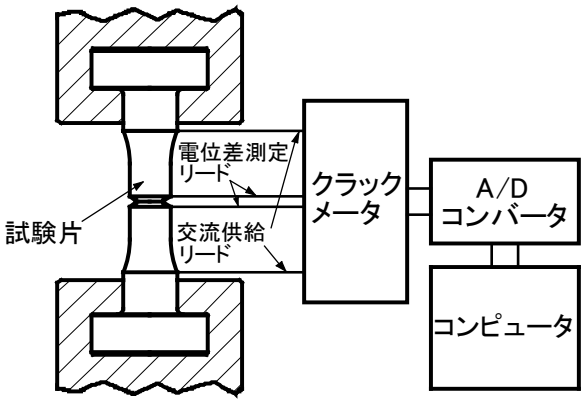


図３　クラックメータを用いた交流電位差法

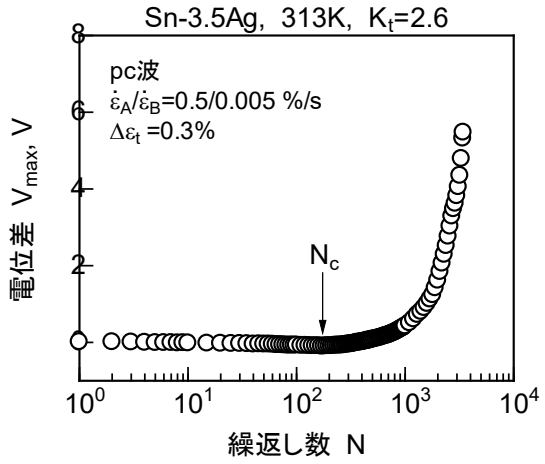


図４　交流電位差法による電位差の測定例

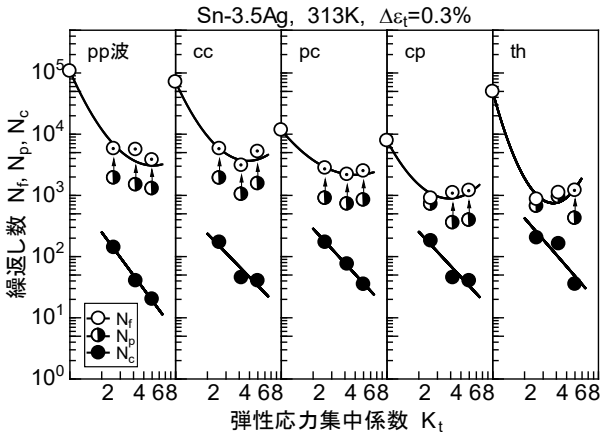


図５　き裂発生、き裂伝ぱおよび破損繰返し数に及ぼすひずみ波形の影響

参 考 文 献

1) 須賀唯知：鉛フリーはんだ技術，日刊工業新聞社，(1999), p. 57

2) 大澤直：はんだ付の基礎と応用，工業調査会,(2000), p. 21

3) M. Nozaki, M. Sakane, and Y. Tsukada, J. Eng. Mater. Tech., ASME, 130, 011001-1 (2008).

4) M. Nozaki, M. Sakane, and Y. Tsukada, Int. J. Fatigue, 30, 1729 (2008).

5) はんだのクリープ疲労試験法標準，日本材料学会,(2000).

6) M. Nozaki, M. Sakane, Y. Tsukada, and H. Nishimura, J. Eng. Mater. Tech., ASME, 128, 142 (2006)

（文責　野崎峰男）（校閲　後藤浩二）

〔経常研究〕

26　ミニチュア試験片による繰返し応力-ひずみ関係に関する研究

野崎峰男，後藤浩二，有年雅敏

1　目　　的

経年劣化した発電プラント等の構造物の損傷量を高精度に評価するためには、構造部材から採取した試験片を用いた高温低サイクル疲労試験等の実施が必要となる。とくに、構造部材からの試験片の採取による対象機器の性能低下をできるだけ少なくするためには、寸法の大きいバルク試験片よりも寸法の小さいミニチュア試験片の採取の方が望まれる。しかし、高温低サイクル疲労に起因する応力とひずみに及ぼす試験片寸法の影響は、現在まで必ずしも明らかにされていない。

本研究では、ミニチュアおよびバルク試験片を用いた高温低サイクル疲労試験を実施し、高温低サイクル疲労下における応力とひずみに及ぼす試験片寸法の影響を考察した。

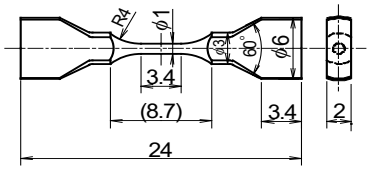
2　実験方法

図１にミニチュアおよびバルク試験片の形状を示す。供試材は、オーステナイト系ステンレス鋼（SUS304）の溶体化処理材である。試験装置は、ミニチュア試験片には小型高温低サイクル疲労試験機(荷重容量:±1kN、㈱神戸工業試験場製)を用い、バルク試験片には電気油圧サーボ疲労試験機(荷重容量:±30kN、MTS 製)を用いた。

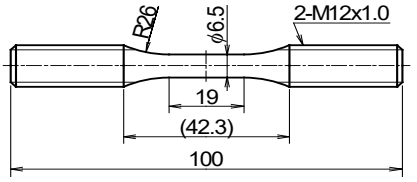
高温低サイクル疲労試験は、ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}=0.1\%/\mathrm{s}$、全ひずみ範囲 $\Delta\varepsilon_t=0.6$、0.7、0.8、1.0 および 1.1%の両振対称三角波を用いて試験温度 873K で実施した。また、破損繰返し数（N_f）は、引張側応力振幅が寿命中期のそれから 25%低下したときの繰返し数として定義した。

3　結果と考察

図２に $\Delta\varepsilon_t=0.7\%$における 1 サイクル目（$N=1$）と寿命中期（$N=1/2N_f$）のヒステリシスループをミニチュア試験片とバルク試験片で比較したものを示す。図より、1 サイクル目のヒステリシスループでは，応力範囲は、ミニチュア試験片がバルク試験片よりもやや大きく、塑性ひずみ範囲は，ミニチュア試験片の方がバルク試験片よりもわずかに小さい。一方、寿命中期でのそれは、ミニチュア試験片とバルク試験片とでほとんど差がなかった。図３にミニチュアおよびバルク試験片の高温低サイクル疲労における応力（σ）と塑性ひずみ（ε_p）の関係を示す。繰返し応力-塑性ひずみ関係は、ミニチュア試験片とバルク試験片でほぼ一致し、図中の式で表すことができた。



(a) ミニチュア試験片



(b) バルク試験片

図１　ミニチュアおよびバルク試験片の形状 (mm)

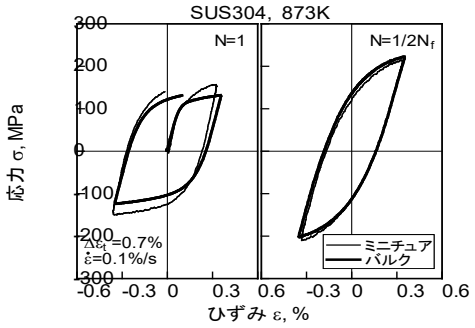


図２　ヒステリシスループの比較

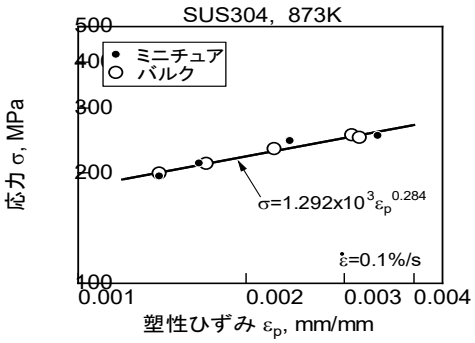


図３　繰返し応力-塑性ひずみ関係の比較

ミニチュアおよびバルク試験片を用いた高温低サイクル疲労試験を実施し、高温低サイクル疲労下における応力とひずみに及ぼす試験片寸法の影響は少ないことを確認した。

（文責　野崎峰男）（校閲　安東隆志）

〔日本科学技術振興機構シーズ発掘試験〕

27　弾性表面波のみを駆動源とする微小連続流体混合チップ

才木常正

1　目　　的

近年、医療や環境測定の分野において、微小化学分析システム（μTAS : Micro Total Analysis System）が注目されている。この理由として、①少量サンプルで測定が可能 、②反応時間の短縮、③前処理を含めた測定の自動化 、④装置の小型化 、⑤装置のディスポーザブル化 、⑥安価、低コスト、人手の削減 などの利点が挙げられる。特に Lab-on-a-Chip と呼ばれるような μTAS では、ワンチップ上にポンプ、バルブ、混合器、センサ等の複数の小型デバイスを集積化するために、各デバイスの製作プロセスが簡単であることが望まれている。中でも、一般的に多く用いられているダイヤフラムポンプは構造が複雑となるので、流体駆動アクチュエーターのプロセスの簡略化が特に求められている。

一方、弾性体の表面だけにエネルギーが集中して伝搬する音波（弾性表面波 SAW : Surface Acoustic Wave）を利用したアクチュエーター[1, 2]が報告されている。SAW の伝播面に対象物を置くと、対象物の駆動が起こる。SAW アクチュエーターはこの現象を利用している。この SAW は圧電基板上に製作した櫛歯電極（IDT: Interdigital transducer）に高周波電圧を印加することで発生する。この IDT は構造が非常に簡単で、半導体プロセス（リソグラフィとエッチング）によって容易に製作することができる。すなわち、SAW デバイスは μTAS などのマイクロシステムへの応用に適している。

これらの研究では開放空間に置かれた液滴を移動させるもの [1, 2]がほとんどである。そこで、著者らは送液の操作性及び制御性を向上させるため、SAW で連続流体が駆動するポンプを提案し、それを組み込んだチップを作製して基本特性について調べた [3]。さらに、閉鎖空間での回転型のミキサーを念頭に置き、SAW ポンプで駆動する微小液体ローターを製作し、その基本特性についても調べた [4]。

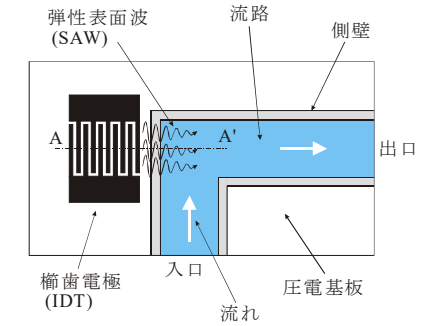
そこで、今回、ポンプとミキサーから構成される SAW のみを駆動源とする微小連続流体混合チップを製作し、その混合特性について検討したので報告する。

2　弾性表面波（SAW）駆動のポンプとミキサー

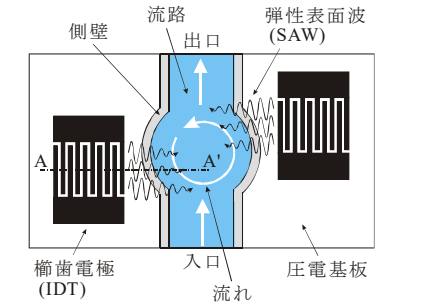
SAW 駆動のポンプとミキサーの概略を図 1 に示す。圧電基板上の IDT に高周波電圧を供給すると、SAW が発生する。この SAW は基板表面を伝播し、流路の側壁下部を通って流路の底面に到達する。そして、流路中の液体は表面弾性波からの縦放射によってエネルギーを得て、表面弾性波の進行方法に移動する。このため、ポンプの場合は、液体が入口から出口の方へ流れる。また、ミキサーの場合は、SAW は円形の液溜めの中心軸に対して平行でずらして入射されるため、流路中の液が回転しながら流れる。

3　微小連続流体混合チップの製作

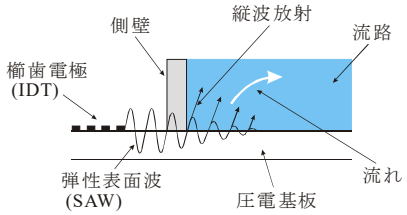
製作した微小連続流体混合チップの写真を図 2 に示す。このチップは 2 つのポンプ、1 つのミキサー、Y 型流路、3 つの貯水池で構成される。これらのポンプとミキサーの IDT は $LiNbO_3$ 基板の上に半導体プロセス



(a) ポンプ上部



(b) ミキサー上部



(c) 断面 (A-A')

図 1　　SAW 駆動のポンプとミキサーの概略

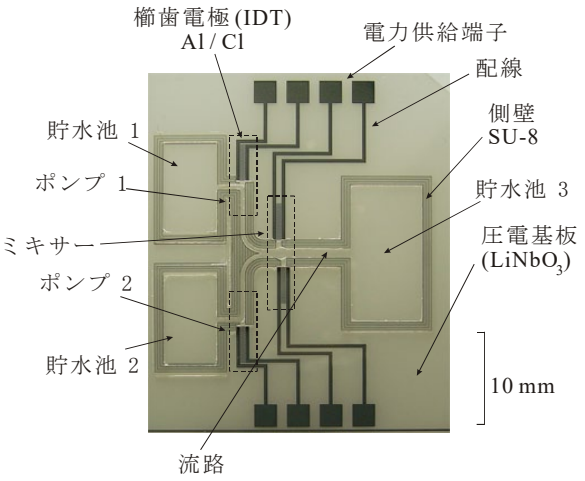


図２　製作した微小連続流体混合チップの写真

を用いて Al のパターンニングで作成した。これら IDT のピッチは 200μm、対数は 20、開口幅は 0.5mm である。また、流路と貯水池の側壁は基板上に厚膜ネガ型フォトレジスト SU-8 で作成した。この流路の深さは 250μm であり、その幅は合流前で 0.5mm、合流後で 1.0mm である。

4　実　　験

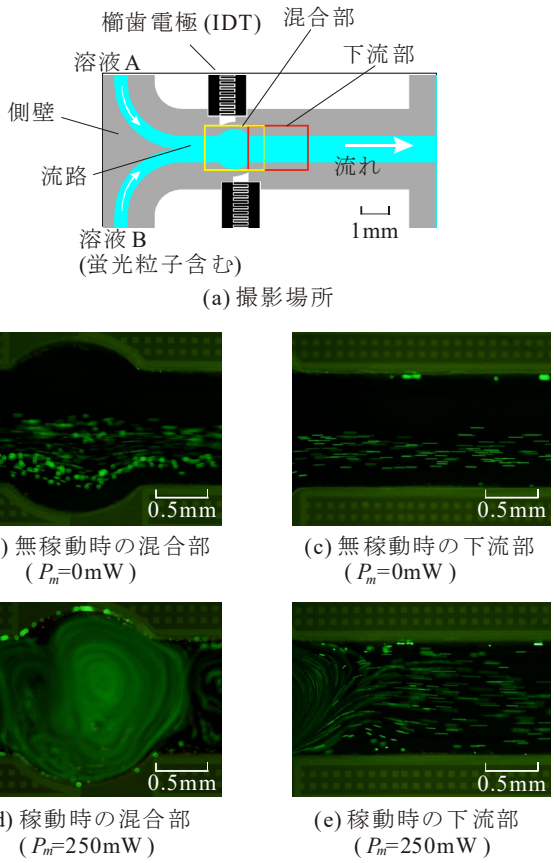
実験前には、貯水池 1、3 及び流路には溶液 A(グリセリン 33.3vol%、純水 66.7vol%)を、貯水池 2 には溶液 B(蛍光粒子を加えた純水 100vol%)を満たした。これら 2 種類の溶液を 2 つのポンプで 5mm/sec の流速で送液し、高感度カメラにより蛍光粒子の動きを撮影した。この撮影した動画像により混合特性を評価した。

高感度カメラの撮影場所および撮影した流路部の画像を図 3 に示す。ミキサーの無稼動時には、混合部と下流部において溶液 B に含まれる蛍光粒子の残光が流路の半分のみしか観測されず、溶液 A と B は分離したまま流れていると推測される。混合器の稼動時には、混合部において蛍光粒子の残光の渦が観測され、下流部では流路全体に蛍光粒子の残光が均一に広がっていることが観測される。これらから、ミキサーの稼動時には、溶液 A と B が均一に混合されていることがわかる。

ここでは、これら一連の画像を解析した結果、ミキサーへの供給電力を増加させると、溶液 A と B の混合効率が高くなることがわかった。また、供給電力が 250mW 以上であれば、数百 msec 以下の短時間で溶液が均一に混合できることもわかった。

5　結　　論

マイクロスケールでの連続流体の高効率混合のため、我々は SAW のみを駆動源とする混合チップを製作した。実験では、ポンプの IDT に高周波電圧を印加すること



(a) 撮影場所

(b) 無稼動時の混合部 (P_m=0mW)

(c) 無稼動時の下流部 (P_m=0mW)

(d) 稼動時の混合部 (P_m=250mW)

(e) 稼動時の下流部 (P_m=250mW)

図３　高感度カメラの撮影場所および撮影した流路部の画像の例

で SAW を発生させ、濃度の異なった溶液を送液した。ここでは、これら溶液の片方に蛍光粒子を混ぜ、この粒子の振る舞いを高感度カメラで観測することにより間接的に混合効率を調べている。その結果、SAW アクチュエーターを用いることで連続流体の局部的で迅速な混合が可能となることが明らかになり、本混合チップのリアクターとしての有用性が確かめられた。

今後は、μTAS を想定して、SAW を用いた分析用センサの研究開発を行い、SAW のみで流体駆動および分析が可能な Lab-on-a-chip の製作を目指す。

参 考 文 献

1)A.Wixforth, Superlattices and Microstructures, 33, 389 (2003)
2)A.Yamamoto, M.Nishimura, N.Tsukada and T.Higuch, Proc. μTAS2005, 1072 (2005)
3)T.Saiki, K.Okada and Y.Utsumi, Proc. MNC2007, 332 (2007)
4)T.Saiki, K.Okada and Y.Utsumi, Proc. μTAS2008, 387 (2008)

(文責　才木常正)
(校閲　吉岡秀樹)

〔経常研究〕

28　関節駆動型マネキンの用途開発

後藤泰徳，平田一郎

1　目　　的

ロボットベンチャー企業の産業振興を目的とした平成19年度兵庫県COEプログラム推進事業「関節駆動型マネキン開発」で得られた基本設計をもとに、製品化のための開発を行った。この研究では、トルソータイプマネキンと全身タイプマネキンの2種類について製品化のためのプロダクトデザインを行った。

2　開発方法

2.1　トルソータイプマネキンのプロダクトデザイン

図1-1は、平成19年に開発した旧型トルソータイプマネキンで、図1-2は、その内部機構を示す斜視図である。図1-3は、その発展形を示す前方視点からの斜視図で、図1-4は、後方視点の斜視図である。

旧型のデザインでは、人体の量感を出すため、外形を人体に近い形状で造形した。また骨格と外装を機能分離した設計にした。発展形では、軽快さを表現するため、外装を取りやめ、木や竹の集成材に穴加工し、軽量化した平面的な骨格部材を3次元的に構成することで、立体感を表現した。

また、駆動に関しては、旧型ではファッションモデルの動きの特徴である肩と腰の揺動と捻り動作に対し、①と②のDCモータを割り当てて動機制御することで実現したが、発展形では、③のDCモーターが④のリンク板を介し⑤を回転することで、揺動動作と揺動動作を連動することとした。

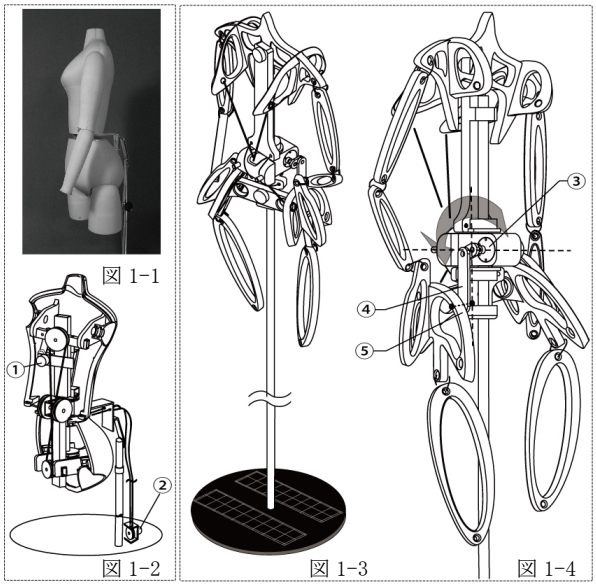


図1-1　図1-2　図1-3　図1-4

2.2　全身タイプマネキンのプロダクトデザイン

図2-1と図2-2は、平成19年に開発した全身タイプマネキンの内部機構に対し、外装をCADにより設計して装着した画像である。図2-1は、内部機構と新たに設計した外装との位置関係を示す図で、図2-2は完成予想図である。素材は、市販されているマネキンと同様にFRPを想定し設計した。また、部品構成に関しては、関節駆動による内部機構との干渉を避けるため、腰部を4分割し、伸縮性を持つ生地で接合することを想定し設計した。

図1　トルソタイプマネキンの発展形

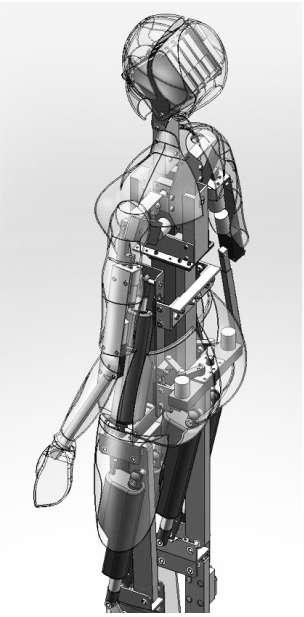

図 2-1


図 2-2

図２　全身タイプマネキンの発展形

３　結　　論

兵庫県 COE プログラム推進事業「関節駆動型マネキン開発」で得られた基本設計をもとに、トルソータイプマネキンと全身タイプマネキンの用途開発を進めた結果、トルソータイプマネキンでは、大幅にコストダウン可能な設計案ができた。また、全身タイプマネキンでは、外装を含む完成形の設計案ができた。

今後は、全身タイプマネキンについても、量産可能なモデルへと展開するため、部品構成・形状を見直して製品化を図りたい。

（文責　後藤泰徳）
（校閲　岸本　正）

〔経常研究〕

29　触覚センサを用いた回転操作中物体の形状識別

中本裕之，北川洋一

1　目　　的

人間の手のように多様な作業を安定して行える多指ロボットハンドが求められている。しかし、対象物を任意に操るには対象物の形状や位置・姿勢を同定する必要がある。そこで本研究では、多指ハンドに装着した分布型触覚センサを用いて、操作中物体の形状を識別する方法を提案する。

2　形状識別方法

本研究では対象の全周の形状を識別するため多指ハンドに回転操作をさせる。この操作中に取得した触覚センサからの 100ms 毎の圧力分布群から、図１に示す方法により接触面の形状を識別する。この方法では、まず触覚センサで計測した圧力分布からその分布の尖りの程度を定量化する尖度の算出を行う。圧力分布を計測する毎に尖度を算出することで図１に示すように時系列の尖度が得られる。この時系列の尖度に対して、既知の形状を操作時に取得した尖度パターン（標準パターンとする）とのパターンマッチングを行う。マッチングにはパターンの両端点ではなく終点のみを一致させることでマッチングでき、同時にパターンの類似性の評価が可能な連続 DP（Dynamic Programming）を用いる。連続 DP による評価値を閾値処理することで操作中に接触した面の形状、例えば立方体の面から角までなどの部分的な形状を識別し、1 周分回転させて終了となる。

3　実験結果と考察

多指ハンドに 3 種類の対象物（直径 35mm の円柱と内接円の直径が 35mm の六角柱と八角柱、それぞれの厚み 20mm）を 0.15rad/s で回転させる実験を行った。36 度の回転動作とフィンガの位置を戻す動作を繰り返して全周の計測を行った。取得した時系列の尖度を図２に示す。図２中の尖度が 0 になっているタイミングは、対象物からフィンガを離して把持し直すタイミングに対応している。円柱の外周形状は一定なことからほぼ一定の尖度となっているが、その他は極値をもつ波形となっている。尖度は鋭利な分布ほど高い値となることから、角に接触した時間に極大値、面に接触した時間に極小値をとる結果が得られた。次に、20 回転させた得られた時系列の尖度に標準パターン（円柱は 36 度分、その他は平面から角までの形状で得られた尖度パターン）を用いて類似度を算出し、閾値処理により形状識別を行ったところ、円柱は 89%、六角柱は 81%、八角柱は 74%の識別率が得られた。今後は識別できない場合の多指ハンドの動作変更や、識別した形状情報に基づいた安定した操りの実現を目指す。

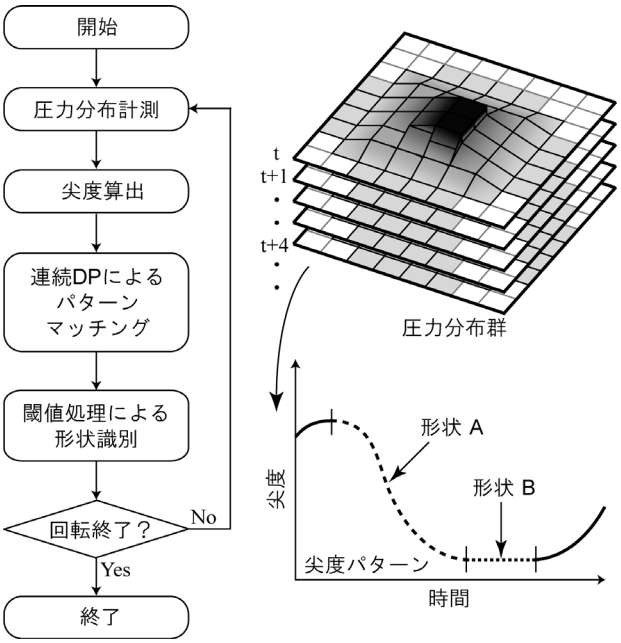


図１　形状識別方法のフロー

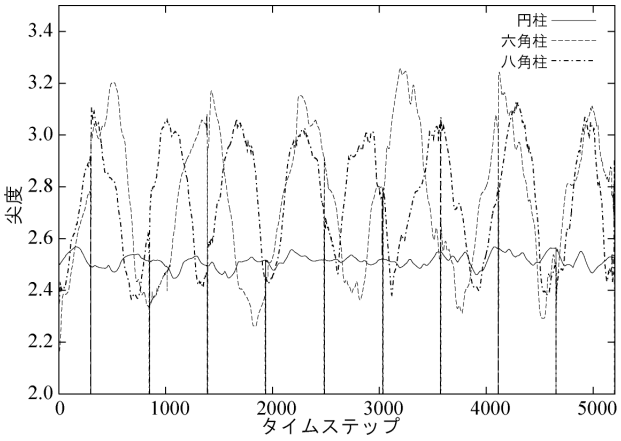


図２　尖度と時間の関係

（文責　中本裕之）
（校閲　松本哲也）

〔兵庫県産学官連携ビジネスインキュベート事業〕

30　血管注射支援のための腕静脈可視化技術に関する研究

松本哲也，周　敏妞，北川洋一

1　目　　的

腕の静脈注射において、静脈の視認性が人によって大きく異なるため、視認し難い場合に注射針の刺し直しや血管外漏出による穿刺部周囲の浮腫発生等の医療事故が起きている。そのため、このような医療事故を防止し、医療従事者の静脈注射の負担を軽減させるための対策が求められている。

赤色光等を腕に照射することにより、静脈の視認性が高くなることが一般に知られているが、目視では視認性向上の効果が限定的であるため、まだ普及に至っていない。

本研究では、LED 光等の光照射と TV カメラを用いた画像計測方式により、静脈注射をより安全、確実に行うための支援技術を開発するため、静脈の可視化のニーズならびに静脈の深さ測定のニーズ等の調査を行う。またこの調査に基づき、赤色あるいは近赤外 LED 光等の光を腕に照射し、静脈の散乱光画像を TV カメラで撮像する構成の可視化技術を検討する。

2　静脈可視化のニーズ、手法等の調査ならびに今回検討した方法

まず医療現場、医師、看護師、生体光工学研究者を訪問し、腕の静脈注射時に静脈位置を可視化するニーズ等について詳細に調査を行った。

その結果、以下の点について明らかになった。

1) TV カメラによる画像計測方式では、モニター画面に表示される静脈画像を見ながら注射することになる。この方式については、最近では内視鏡を使って手術するのが当たり前になってきているため、モニター画面を見ながら血管に針を入れるのに抵抗を持たないかも知れない。

2) 先行技術、商品[1),2),3)]で実現できている部分があり、これらとの差別化が必要

3) 静脈の深さ測定については、注射の熟練者は針先が静脈に達したのを知覚できる場合もあり、その場合は必要ない。逆に不慣れな場合、静脈の裏側を突き破ることがあり、深さ測定はできた方が良い。山形大、室蘭工大では、2 波長方式により深さ分布(0～1.5mm)表示に成功している。[4),5)]

また、腕の静脈は皮下組織中にあり、目視では視認し難い場合がある。近赤外光を照射すると静脈からの散乱光の強度は高くなるが目で視認できない。そこで近赤外光あるいは赤色の LED 光を照射し、近赤外光に感度を有する TV カメラで腕画像を撮像(場合により画像処理で静脈の強調)、モニター画面へ表示する方式を採用した。これによりより安全な、静脈注射に資する機器が実現可能であると考えた。

そこで、LED 光照射方式の可能性試験を行った。試作した可視化装置の構成を図 1 に、光学ヘッド部を図 2 に示す。TV カメラには、実機を想定して、小型、安価であり 25 万画素で赤外カットフィルタのついていないタイプ(秋月電子通商 MTV-2510EM)を用いた。また LED には epitex 社製の L700-04AU(中心波長 700nm)と L940-04AU(940nm)(いづれも照射角±20°)を用い、20 個ずつ、CCD カメラの周囲に配置し、それぞれ注入電流 DC 20mA で点灯させて用いた。また、TV カメラレンズ先端から腕表面までの距離は約 100mm に設定した。

3　実験結果と考察

実験では、照射 LED 光の波長による視認性変化、個人差、皮膚温による視認性変化、LED 光の照射方法(反射、透過)による違いについて検討を進めた。

まず、2 波長 LED 光を順に照射して 2 枚の静脈画像間の

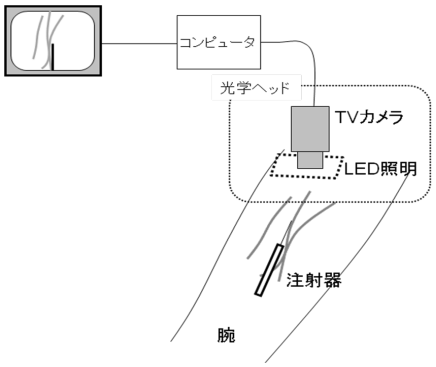


図 1　静脈可視化装置の構成

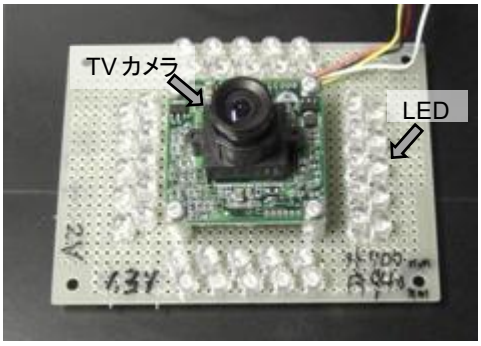


図 2　試作した光学ヘッド

光強度差を求める方法について、中心波長 940nm と 700nm の LED を用い評価した。光照射時の静脈画像例を図3に示す。その結果、視認性向上の点で1波長による場合と有意差は認められなかったが、波長により皮下への到達距離が変化することから、最適波長の選択による視認性向上の可能性があることがわかった。

個人差については、複数の被験者により比較を進めた結果、静脈を目視で全く視認できない被験者については、今回の可視化装置を用いても静脈が現れないことがわかった。このことより、本装置は、厳密には静脈を可視化するのではなく強調して表示する装置であると言える。

また使い捨てカイロを腕表面に 5 分間置いた前後の皮膚温度差による視認性の違いを評価した結果の例を図４に示す。画像中のライン上の光強度分布をそれぞれ下に示している。加温後の画像では、2 本の静脈静脈が太くなることにより視認性が若干向上することが、ライン上の光強度分布から確認された(最大光強度の左右に、静脈位置に光強度変化が現われている。)。実際の静脈注射時には、特に寒い時期には皮膚温を上げることが可視化に効果があると考えられる。

さらに LED 光の照射方法についても検討を進めた。参考文献 2)に示す先行機器では LED 光透過型により指の静脈を鮮明化しているが、下腕に対しては、背面あるいは側面から照射して腕内部を透過させる光透過型では明るい静脈画像が得られず、観測方向から照射させて反射光を観測する、図１に示す構成により最も鮮明な画像が得られることがわかった。

4　結　　論

静脈注射時に注射針の刺し直しや血管外漏出による穿刺部周囲の浮腫発生等の医療事故を防ぎ、看護師等の静脈注射の負担を軽減させるための静脈可視化技術について、静脈深さ測定技術を含めた詳細なニーズ調査と、画像処理技法を中心とした課題解決策の検討、ならびに照射光学系の波長、個人性、透過型配置等による静脈画像の評価を進めた。その結果、近赤外光を腕表面に照射して TV カメラで撮像する方式の静脈可視化が実現可能であることを明確にすることができた。



(a)　中心波長 700nm の LED 光照射



(b)　中心波長 940nm の LED 光照射

図３　2 波長の LED 光照射時の腕静脈画像例

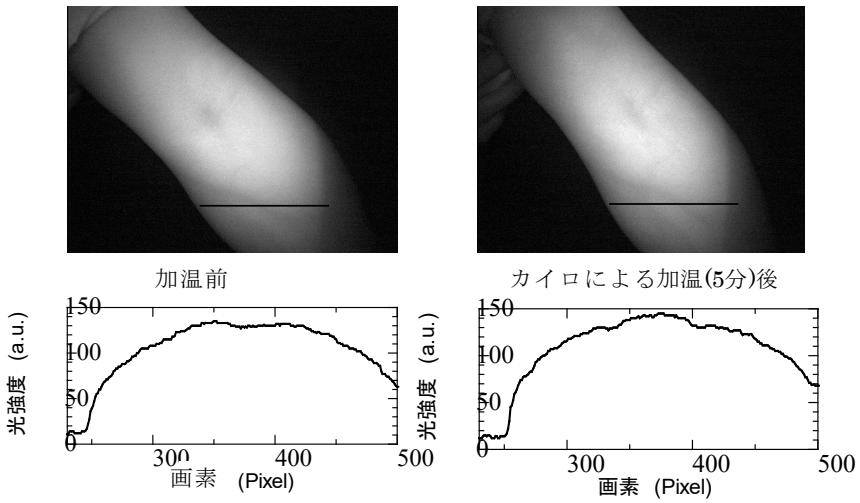


図４　加温による静脈視認性変化例

参　考　文　献

1)　血管位置検出器具、特開 2007-289400

2)　中小企業ビジネス支援サイトホームページ http://j-net21.smrj.go.jp/expand/renkei/renkei_h16/company/060.html

3)　H.D.Zeman, et.al,"Prototype vein contrast enhanser", Opt.Eng.,Vol.44,No.8,p086401(2005).

4)　前田ほか"皮下静脈トポグラフィに関する腕と手の平での反射率の検討"第 53 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集,22a　–X-23,p.1093(2006)

5)　西部ほか" 吸光度比を利用したヒト皮下静脈のトポグラフィックイメージング"　第 51 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 29p－K－8 ,p.1128 (2004)

(文責　松本哲也)
(校閲　北川洋一)

〔経常研究〕

31　脈波を用いた健康モニタリング技術に関する研究

松本哲也，北川洋一

1　目　　的

近年、高齢化社会の進展に伴い、自己の健康状態を簡易にモニタリングできる機器が求められてきている。

我々は、糖尿病や心臓病等、血液に関連する疾病を持った患者の容積脈波の形状が、健康な人と(あるいは本人が健康であった頃と)異なる特徴を有する可能性があることから、脈波信号の処理によって健康モニタリングを行うニーズ、実現可能性を調査し、予備実験を行う。本技術の実現可能性が確かめられれば、非侵襲測定による体の負担軽減が実現する利点がある。

2　非侵襲健康モニタリングのニーズ等の調査ならびに今回検討した方法

血糖値測定は現在、血液採取により行われているが、度々の穿刺に対する抵抗感が高いため、非侵襲測定に向けた様々な手法が提案されている [1]。現在これらは性能面からまだ実用化に至っていない。一方容積脈波は、赤外光、赤色光等を皮膚に照射して、脈動により生じる末梢血管の膨張・収縮を波形としてとらえたものであり、図１のオシロスコープに示される波形が得られる。ここで、容積脈波の拡張期に出現する第２のピークは、血糖値が高い場合に現れにくくなることが示唆されている [2]。

そこで、血糖値と容積脈波形状との関係について検討を進めるための実験を行った。

実験で用いた脈波測定装置の構成を図１に示す。LED には OptSupply 製の赤色 LED (OSHR 5161A-QR：中心波長 625nm)を用い、フォトダイオードには Kodenshi 製の HP-5F を用いた。この構成は、臨床で利用されるパルスオキシメータ(例えば指先クリップ型)[3]とは異なり体動の影響が波形に現れやすい構成ではあるが、指の静止に注意して測定を行った。

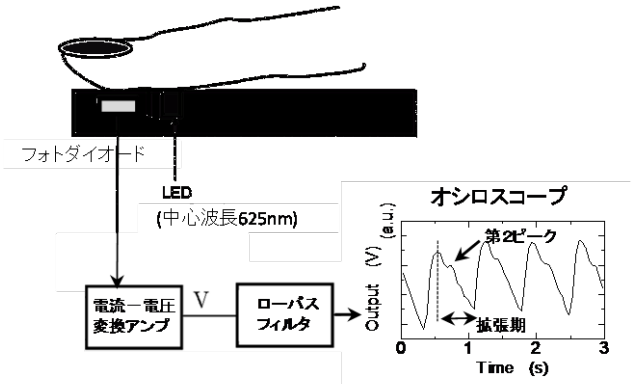


図１　脈波測定装置の構成

3　実験結果と考察

実験では、図１の構成を用い、糖尿病を患っている 50 代男性 A(空腹時血糖値 150)と患っていない 40 代男性 B(空腹時血糖値 95)の食後 1 時間経過後の容積脈波を測定した。また、男性 B の食後 5 時間経過後にも併せて測定した(いづれも右手、親指を除く４本指の測定)。測定は、椅子に座った状態であり、心臓と指先がほぼ同じ高さになる位置で行った。

それぞれ 10 秒間の容積脈波(約 13 周期)を測定し、それらを１回差分して速度脈波を求め、容積脈波の拡張期における符号の反転の有無により第２ピークの出現率評価を行った。その結果を表１に示す。被験者 A、B、食後１時間の結果からは、空腹時血糖値の高い被験者Ａの出現率が低下する傾向は確認できなかったが(指による差が大)、被験者 B では、食後の時間経過により第２ピーク出現率が、薬指以外で増加することが認められた。

本方式を血糖値変化のモニタリングに用いるためには、指の押圧、体動等の測定条件を一定にすること、被験者の状態を把握するための他の因子との関係を明確にすることが必要と思われる。

4　結　　論

容積脈波の第２ピークの出現割合と血糖値との関係について検討を行い、課題を明らかにした。

参　考　文　献

1) 山田他”近赤外光を用いた非侵襲血糖値測定法の発”,第 7 回生体医用工学研究会講集,5pAS6,p186 (2008)
2) J.Spigulis, ”Optical noninvasive monitoring of skin blood pulsation”, Appl.Opt., Vol.44, No.10.,p.1850 (2005)
3) 例えば、http://www.nissei-kk.co.jp

(文責　松本哲也)
(校閲　北川洋一)

表１　容積脈波中の第２ピークの出現率測定結果

		人差指	中指	薬指	小指
男性Ａ	食後１時間	7%	50%	50%	69%
男性Ｂ	食後１時間	46%	21%	36%	14%
	食後５時間	69%	38%	31%	25%

〔経常研究〕

32　視覚センサを利用した三次元計測システムの検討

金谷典武

1　目　　的

交通事故が発生した場合に、その後の処理として、個々の事故ごとに報告書が作成されている。その報告書には交通事故現場見取図と呼ばれる図面が含まれており、事故が起こった場所の道路状況や事故車両の位置関係等が鉛直方向の上から見た平面図として記載されている。視覚センサや画像処理技術等を利用して、この作業を省力化することができれば、事故現場での計測作業や事故処理のスピード化を進めることができる。当センターでは、平成19年度から、見取図作成作業を省力化するために計測システムおよび計測手法の研究開発を行っている。今年度は、昨年度に開発した計測装置[1)]の測定精度について検討を行った。本報告では、その結果を報告する。

2　計測装置の概要

交通事故現場の見取図を作成する場合、道路の形状だけでなく、建物等の周囲状況も重要な情報になる。少ない撮影回数で、より広範囲な状況を撮影するために、全方位視覚センサを利用したステレオ視によって、三次元の位置計測手法[1)]の開発を行っている。装置に利用した全方位視覚センサを図１に示す。この視覚センサは双曲面ミラーとデジタルカメラで構成されており、デジタルカメラの画素数は720万画素（縦2304×横3072画素）である。



図１　全方位視覚センサ

3　検討方法と結果

水平な道路面に、道路面から高さｈの位置に視覚センサを設置した場合について、計測精度を検討した。具体的には、視覚センサの高さｈが　1000㎜、1250㎜、1500㎜の場合について、計測点が視覚センサの画像データ上で１画素ずれた場合に生じる距離のずれを計測誤差として求めた。視覚センサの設置位置を中心として、放射線方向に対して、中心からの距離と計測誤差の関係を求めた結果を図２に示す。この図より、視覚センサの位置が高いほど、計測誤差が小さくなることが分かる。次に、円周方向に対して、中心からの距離と計測誤差の関係を求めた結果を図３に示す。この図より、視覚センサの位置が低いほど、計測誤差が小さくなることが分かる。図２と図３を比較すると、放射線方向に対する計測誤差は大きく、円周方向に対する計測誤差は小さいことが分かる。従って、視覚センサの視野を考慮しながら、出来るだけ高い位置に視覚センサを設置する必要があることが分かる。

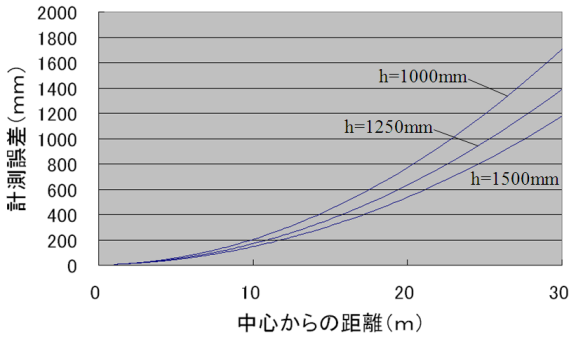


図２　放射線方向に対する計測誤差

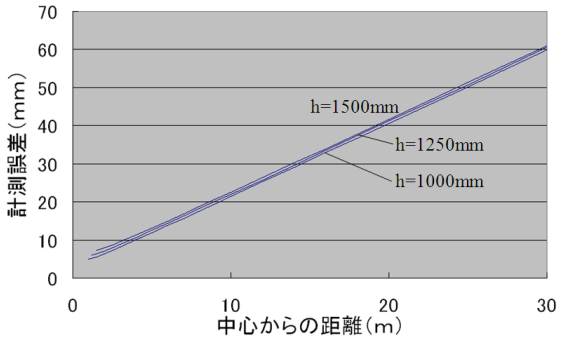


図３　円周方向に対する計測誤差

4　結　　論

昨年度に開発した計測装置の測定精度について検討を行った結果、計測誤差の特性が明らかになった。今後は、これらの検討結果をもとに装置および計測手法の改良を行っていく予定である。

参 考 文 献

1)　金谷典武，瀧澤由佳子，北川洋一，兵庫県立工業技術センター研究報告書第17号，pp. 50-51(2008).

（文責　金谷典武）

（校閲　松本哲也）

〔経常研究〕

33　電磁波障害評価支援システムの開発

中里一茂，金谷典武，松本哲也，三浦久典

1　目　　的

近年、機械、電気電子機器において、電磁波による機器の影響を評価することが品質保証の面で必要となってきている。当所では、簡易型３ｍ法電波暗室を所有しており、設備の機器利用や共同研究等により企業に電磁波障害評価に対しての支援を進めている。ただし、この試験を行う際、複雑な評価基準をはじめ、試験の種類、使用機器、接続方法等々の複雑さから、EMC（電磁両立性）評価の経験が浅い技術者がスムーズに試験を進めることは非常に難しい。そのため、暗室を利用する人に対して、機器を円滑に利用するための支援が必要となっている。

そこで、経験や理解度の異なる技術者が効率的かつ簡便に電磁波障害評価試験を行えるよう、操作性に優れた電磁波障害評価支援システムを開発する。

2　システムの構成

当所の電波暗室内では、１）放射エミッション試験、２）雑音端子電圧試験、３）放射イミュニティ試験、４）伝導イミュニティ試験の４つのＥＭＣに関する試験を行うことができる。これらの試験はパソコンよりスペクトラムアナライザーなどの測定器類を制御することで試験を行うため、試験のセッティングおよび測定ソフトの使い方がわかれば技術者が試験を進めることができる。

そこで、各試験における試験準備、ソフトウェアによる測定方法、ある試験から別の試験を行うための試験変更の方法について簡便に参照できる支援システムの開発を行った。今回、操作性やパソコンへの移植性を考え、HTML 言語による表記を行い、ホームページ感覚で操作できるようにした。

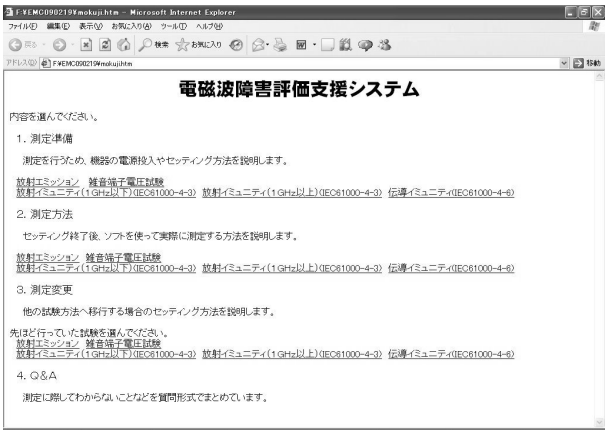


図１　支援システムのスタートページ

3　結果と考察

今回作成したソフトのトップページを図１に示す。また、測定準備と測定方法のページの内容の一部を図２に示す。このソフトについて、電波暗室の利用の経験がない人に実際にモニターをお願いした。その後、誤操作が起きた箇所の説明を改善し、一連の試験準備作業の全体像を効果的に表示させるよう改良を図った。また、スタートページについて、階層構造を表記することで利用者が全体像を容易に理解できるよう工夫を行った。その後、電波暗室の利用経験のある技術者にも使ってもらい、カメラの設置方法などの改善点等を挙げてもらい、改良を行った。

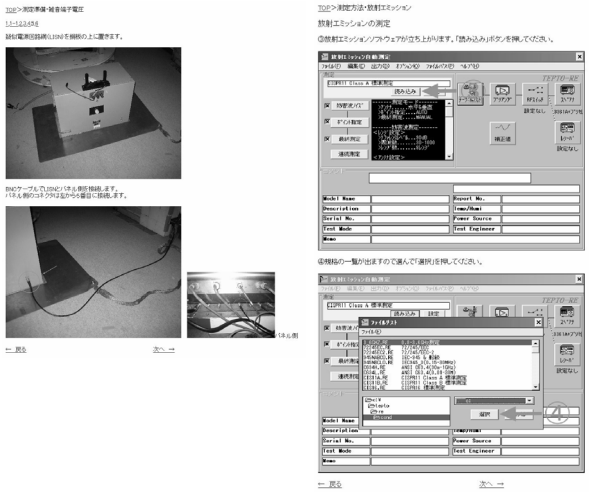


図２　試験準備（左）と測定方法（右）の説明ページ

4　結　　論

電磁波障害試験の支援を行うソフトウェアの開発を行った。また、企業の技術者に実際にモニター使用してもらうことで改善点を洗い出し、改良を加えた。今後、さらなる改良を行うと共に、Q&A の充実やシールドルームで行う試験について同様な支援システムの開発を行う。

（文責　中里一茂）
（校閲　松本哲也）

〔技術改善研究〕

34　感圧センサを用いた操作パネルデザインに関する研究

平田一郎，後藤泰徳，山口　篤，中本裕之，東　義隆，礒野禎三，有年雅敏

1　目　　的

電子機器の多くは、多機能化が進んでおり、複雑な操作が要求される。そのため、使いやすい操作パネルの開発が求められている[1)]。また、デジタル家電業界など多くの市場からの要求として、これまでの単に多機能・高性能一辺倒のデザインから、使い勝手の良さを考慮した新たなユーザインタフェースの搭載が要求されている。県内企業においても同様に、操作する人間が直感的に操作できる手法や、効果的な機器の応答方法に関する関心が高まっており、それらの技術を包含した「インタラクションデザイン技術」の開発が求められている。

我々は、平成１９年度、次世代のインタラクションデザインに関する技術開発手法について知見を得るとともに、現状の課題に関する意見交換を行うための研究会を発足した[2)]。研究会で得られた知見として、インタラクションデザインの重要な要素となる「機器の反応（動き）を容易に作製するための技術（モーションプロトタイピング)」と、「人と人工物とのインタラクション評価の手法」が企業から望まれていることが明らかとなった。さらに、「わかりやすい操作手順」に加え、「使いやすい操作入力方法」が重要であることがわかった。これまでの研究で開発したタッチパネルプロトタイプ法[3)]では「わかりやすい操作手順」についてのデザイン検証が可能である。しかし、本法では、タッチ操作以外の入力方法の検証が行えず、操作入力がタッチ操作に限定されてしまう。

そこで本研究では、タッチ操作以外の操作方法をシミュレーションできる試作（以下モーションプロトタイプ）方法について検討を加えた。その実証例として、ボタンを押した力に応じて操作可能な操作パネルの開発を行った。

2　実験方法

本研究では、操作パネルボタンの押圧変化を反映可能なモーションプロトタイプの作成方法及び画面設計と大きく分けて２つのプロセスについて検討を行った。

2.1　モーションプロトタイプの構成

本研究で開発したシステム構成を図１に示す。操作ボタンに搭載した感圧導電性ゴムセンサ(株式会社イナバゴム製 SF-5：以下，感圧センサ)を I/O モジュール(Gainer[4)])を経由してコンピュータに接続した。感圧センサにかかる圧力は、抵抗値の変化として計測され、その数値データがコンピュータへ入力される。入力された数値データを操作命令コードに変換し、操作パネルの画面表示が変化する。

開発した操作パネルの概要を図２に示す。I/O モジュールに接続した感圧導電性ゴムをスチレンボードに貼り付け、その上からデザイン案をプリントしたケント紙を貼り付けた。

現在主流となっているプロトタイプ評価方法は、最終製品と比較した忠実度で表現すると、低忠実度と高忠実度に二極化している。しかし、しばしば設計変更を求められる企業では、中忠実度のプロトタイプ製作方法が有効である[5)]。

そこで、本研究では、迅速に作成でき，かつ修正も容易に行えるペーパープロトタイプ手法[6)]を応用し、プリントアウトしたデザイン案１を差し替えることで、ボタンのレイアウト修正が簡易に行えるよう工夫した。

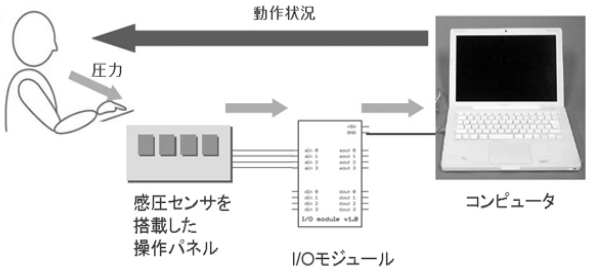


図１　モーションプロトタイプの概略

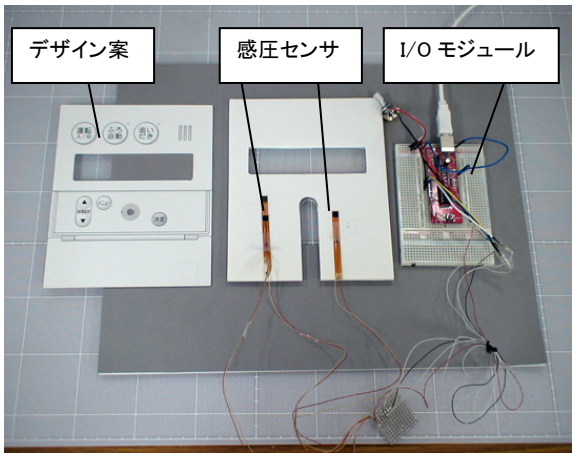


図２　開発した操作パネル

２.２　画面設計

これまでの研究で開発したタッチパネルプロトタイプとの操作比較やデータの互換性を考慮し、前回使用したアニメーション作成ソフト（Adobe 社製 Flash ver.8)を用いて画面設計を行った。

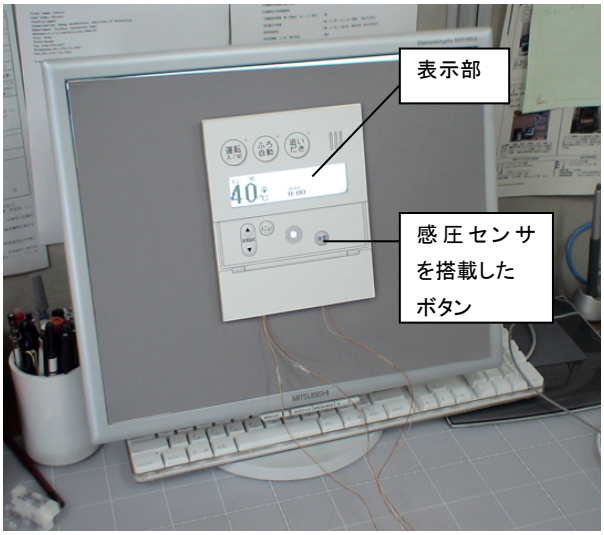


図３　開発したモーションプロトタイプ

３　結果と考察

図３に、開発したモーションプロトタイプを示す。操作ボタンの下に感圧センサが貼り付けてある。表示部は、従来のモニタディスプレイを使用している。ユーザーが強くボタンを押すと、画面の切り替えスピードや音量などの増減スピードが早くなる。これは、自動車を運転する際にアクセルの強弱でスピードを調整するのと同様の行為である。日常の行為をパネル操作に適応させることで、ユーザーは、直感的な操作が可能となった。

この操作方法では、多くのメニューの中から目的の項目を選択する場合や、音量、温度の増減操作を行う場合に操作効率が向上する。

本研究で開発した試作方法について、兵庫プロダクトデザイン交流会 [7] のワークショップで紹介したところ、参加企業から多くの関心が寄せられ、好評を得ることができた（図４）。今後は、実際の製品開発に本手法を導入し、その有効性を立証する。

４　結　　論

本研究開発により、以下の結果が得られた。

・　タッチ操作以外の入力操作が可能なプロトタイプを試作するため、感圧センサをボタンに搭載したモーションプロトタイプを開発した。

・　押圧操作は、タッチ式の操作と比較した場合、情報の増減操作や情報量の多いメニューからの項目選択を行う際に、高い操作性を示す。

・　本手法は、従来の操作パネルボタンに感圧センサを搭載することにより実現可能であるため、汎用性が高い。



図４　兵庫プロダクトデザイン交流会風景

参考文献および注記

1) 山崎和彦，松田奈津子，吉武良治，使いやすさのためのデザイン-ユーザセンタードデザイン-，丸善株式会社，2004

2) 平田一郎，後藤泰徳，礒野禎三，有年雅俊，兵庫県立工業技術センター研究報告17，pp. 53, 2008

3) 平田一郎，後藤泰徳，中本裕之，後藤浩二，富田友樹，兵庫県立工業技術センター研究報告16，pp. 44-45. 2007

4) GainerBook Labo，+GAINER，九天社(2007)

5) 井上 勝雄 ，岸本 寛之 ，酒井 正幸，パワーポイントを用いたインタフェースデザイン開発支援ツールの研究，日本人間工学会第49回大会講演集、pp. 280-281, 2008

6) 樽本徹也，ユーザビリティエンジニアリング，オーム社，2005

7) 兵庫県内の企業が、機能性に優れた使いやすい製品のデザイン開発などについて研鑽しながら、会員相互の情報交換を深めることを目的として設立された交流会。

（文責　平田一郎）
（校閲　後藤浩二）

〔NEDO　エコイノベーション推進事業〕

35　自然現象に基づく感性豊かなインタフェースデザインに関する調査

平田一郎，後藤泰徳

1　目　　的

近年、IT 化やデジタル化の急速な発展、さらに高齢化などの環境変化に伴い、誰でも容易に操作できる製品の開発が望まれている。その対応策として、我々が従来行ってきた作法の要素を取り入れた、より自然で学習を必要としない操作方法やデザインが有効とされている[1)2)]。

本研究では、ユーザが使いやすく感性豊かなユーザインタフェース設計を明らかにすることを目的に、我々が慣れ親しんできた作法、自然界の様々な現象や動植物の動作、しぐさの情報の中で、インタフェースに活用が可能なものを調査し、インタフェース・感性データ集とインタフェースデザイン原案の構築を試みた。

2　方　　法

文献調査の結果を基に「１．慣れ親しんできた作法」、「２．自然界の様々な現象」、「３．動植物の動作、しぐさ」を収集するための調査場所を特定し、北海道から沖縄までの 40 ケ所以上の場所で調査を行った。

２．１　慣れ親しんできた作法

先ず、日常行っている行動や作法、非日常の事柄で行う作法からスクリプトの記載を行った。ここで、スクリプトとは「ある状況で行われる一連の行動に関する知識」をいう。例えば、レストランで食事をする場合、レストランに入り、テーブルを探して、着席して、注文をし、…、レジでお金を払い、レストランから出る、などの一連の行動がある。これらがレストランのスクリプトである。調査したスクリプトから、ユーザインタフェースに活用可能な作法の抽出を行った。以下に作業手順を示す。

①家庭、会社などの日常行動と、旅行、美術館、動物園、外食、観劇などの非日常行動を特定。
②各行動での作法をスクリプトとして記載。
　ユーザインタフェースに活用可能な作法の抽出。
③得られたデータのグループ化、構造化。
④インタフェースに関連づけたデータベースの構築。

２．２　自然界の様々な現象

自然と共に生きてきた日本的視点で自然の様々な現象をとらえるため、我々日本人が親しんできた自然現象の用語を用いて項目の抽出を行った。

２．３　動植物の動作、しぐさ

「自然界の様々な現象」と同じく用語の選択を行うとともに、動物園や植物園において、動植物の人に感動を起こさせるような印象的な動作、しぐさを撮影した。さらに、用語から抽出される動作やしぐさについても撮影を行った。植物に関しては色彩やその形態を中心にインタフェースに活用できるものを基準にデータベースを構築した。

２．４　インタフェースデザイン活用案の作成

グループ化した各項目から代表的なものを選択し、インタフェースへの活用案を３案作成した。社会人の男女 16 名により、各操作に関する主観評価を行った。「そう思う」（５点）、「ややそう思う」（４点）、「どちらでもない」（３点）、「あまりそう思わない」（２点）、「そう思わない」（１点）の５段階で点数化し、得点数と設問の合計人数をクロス集計し、評価した。

3　結　　果

３．１　慣れ親しんできた作法

文献調査と現地調査で得られたサンプルをグループ化することにより、建築物、道具・もの、しぐさ・作法、環境の４つのグループに分類できた。

３．２　自然界の様々な現象

現地調査で得られた自然現象のサンプルをグループ化した結果、図１のように、山、海、空、その他の４つのグループに分類できた。

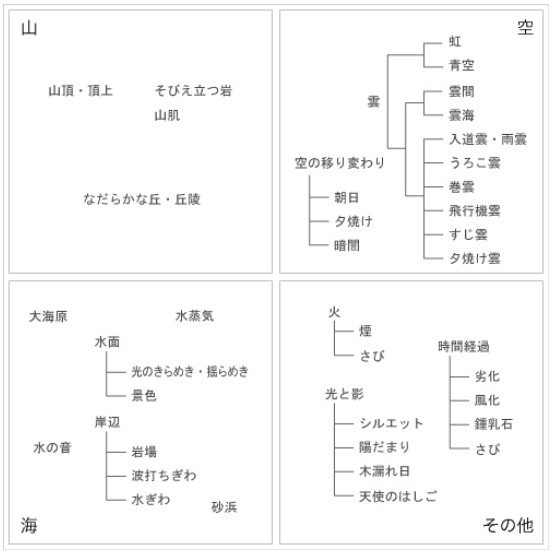


図１　自然界の様々な現象のグループ分け

３．３　動植物の動作、しぐさ

現地調査で得られた動植物のしぐさのサンプルをグループ化したところ、動的な動作・しぐさと静的な動作・しぐさの２つのグループに分類でき、さらに動的な動作・しぐさは移動とそれ以外の動的な動作・しぐさに分けられ、静的な動作・しぐさは植物と静的な動作・しぐさに分類できた（図２）。

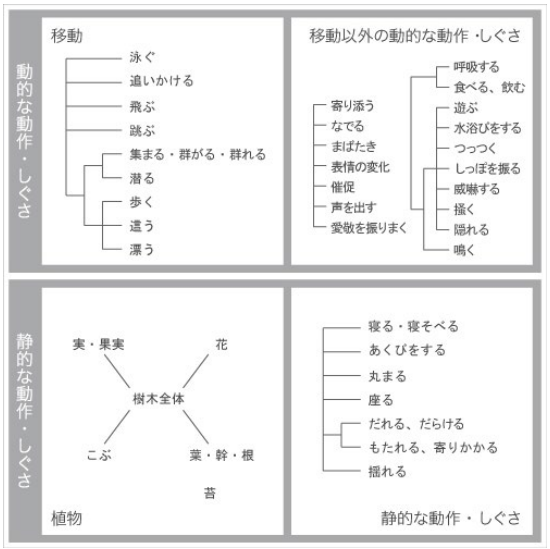


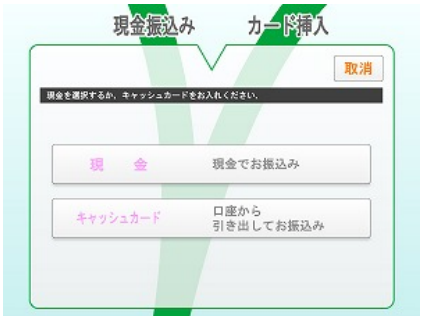
図２　動植物の動作・しぐさのグループ分け

３．４　インタフェースデザイン活用案の作成

図３に、作成したインタフェースデザイン案を示す。案１は旅館の予約 HP を想定した「絵巻物風インタフェース」、案２は ATM の画面を想定した「水面インタフェース」、案３は多機能リモコンを想定した「魚の群れインタフェース」である。主観評価の結果、３案とも評価が高く、総合点も上位であった。さらに、案１に対して「日本的で赴きがあり、高齢者でも使えそう」、案２に対して「画面の動きが良い」、案３に対して「直感的に操作できる」との評価を得ることができた。



案１



案２



案３

図３　作成したインタフェース活用例

４　結　　論

今回抽出されたデータをインタフェースデザインに挿入することにより、感性の豊かな人間の感覚にフィットしたユーザインタフェースの作成やデザインが可能となった。今後の展開として、下記の画面デザインへの適応が考えられる。

①エンタテイメント性重視の画面デザイン：興味を引き、触りたくなるようなインタフェース。ボタンの配置を並べるのではなく、地図にマッピングするなど楽しさ重視のデザイン。

②信頼性重視の画面デザイン：ボタンとメニューの対応付けがわかりやすいデザイン。ユーザを安心させるため、メニューの詳細情報をわかりやすく表示。

③効率性重視のデザイン：無駄がなく、短時間で操作が完了。並列情報処理構造。

謝　辞

本調査研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「平成 20 年度エコイノベーション推進事業調査研究」（研究リーダー：和歌山大学システム工学部　教授　山岡俊樹）として、実施したものである。

参考文献

1）寺沢秀雄，田浦俊春；行為と自然現象の結びつけによるインタフェース発想，デザイン学研究，研究発表大会概要集 No. 51，pp. 104-105，2004

2）松岡正剛；花鳥風月の科学，中央公論新社，2004

（文責　平田一郎）

（校閲　後藤浩二）

〔日本科学技術振興機構シーズ発掘試験〕

36　兵庫県産品を活用した生活習慣病改善食品素材の開発

吉田和利，富田友樹

1　目　　的

兵庫県産品であるイチジクは、2006 年における収穫量が全国第３位（1700 トン）であり兵庫県を代表する果実として知られている。県内では主に川西地区を中心として、神戸地区、播磨地区といった瀬戸内側の地域で広く栽培されている。イチジクの栽培は比較的容易であることから、兵庫県としては今後収穫量を増やして西日本一の生産地を目指すという方針がとられている。古くからイチジクは干したものが緩下作用を有する生薬として用いられているなど、水溶性食物繊維を豊富に含み、ポリフェノール類も多いことが報告されていることから、さまざまな機能性に富む健康志向の食品素材としての可能性を秘めている。しかしながら、イチジク果実は夏季（8 月～10 月）に収穫される果実にもかかわらず、大変傷みやすい果実であることが弱点となって、大都市などの消費地の近郊で生産することが求められると同時に、果実のキズや天候の影響で出荷できないイチジクはそのまま土中に埋められる（収穫量の数割）といった課題も残されている。一方、平成 19 年度に武庫川女子大学薬学部との共同研究でイチジクの生活習慣病予防効果について、生活習慣病モデル動物（メタボリックラット）を用いて検討したところ、イチジクを摂取させることで糖尿病を発症するラットの血糖値の上昇を抑制する可能性があることを見いだした。

そこで本研究では、兵庫県イチジクの生活習慣病改善効果の確認として、イチジクを摂取させたラットに対する糖負荷試験ならびにⅠ型糖尿病モデルラットに対する糖負荷試験を実施し、糖尿病予防（改善）効果を有する機能性食品素材としての可能性を検討することを目的とする。

2　実験方法

2.1　イチジク試料

イチジク試料は、兵庫県内（川西産）で生産された市販品を購入し使用した。今回は動物実験に供するためおよび最終製品としてサプリメントなどの粉末形態も想定されることから、購入したいイチジク果実を-20℃で冷凍保存したのち、液体窒素で凍結させ粉砕した試料を凍結乾燥機にて乾燥させたものを作成した（図１）。乾燥の過程で水分率を測定したところ、重量平均で約 83%であった。



図１　イチジクの凍結乾燥品

2.2　正常ラットに対する糖負荷試験（スクロースおよびグルコース）

供試動物は 4 週齢の雄性 Wister 系ラットを購入し使用した。まず始めに標準固形飼料にて 8 日間の予備飼育を行い馴化したのち、体重を考慮して群分けした。糖負荷試験では、始めに 19 時間絶食させたのち、開始前の各ラットの血糖値を尾静脈から血液を採取しキットにて測定した。イチジク摂取群では、10%(w/v)イチジク水溶液（イチジク凍結乾燥粉末を水道水で分散させたもの）を 5mg/kg、コントロール群では水道水を 5mg/kg ゾンデにて経口投与した。30 分後に 20%スクロース水溶液（もしくは、20%グルコース水溶液）を 10ml/kg ゾンデにて経口投与した。ここから 30 分毎に 150 分間（グルコース投与では 120 分間)、尾静脈より採血し血糖値を測定した。

2.3　STZ ラット（I 型糖尿病モデル）に対する糖負荷試験（スクロース）

供試動物は 4 週齢の雄性 Wister 系ラットを購入し使用した。まず始めに標準固形飼料にて 8 日間の予備飼育を行い馴化したのち、体重を考慮して群分けした。まず始めにラットを 19 時間絶食させたのち、50mM クエン酸緩衝液（pH4.5）に溶かしたストレプトゾトシン液を腹腔内投与(70mg/kg)した。投与して 2 日後の血糖値が 200mg/dl 以上を示したラットを 19 時間絶食させ、各ラットの血糖値を尾静脈より採取した血液で測定した。ラットの体重を考慮しコントロール群およびイチジク投与群の 2 群に分けた。10％(w/v)イチジク水溶液を 5ml/kg、対照群には水を 5ml/kg を経口投与し、30 分

後に 20%スクロース溶液を 10ml/kg 経口投与した。ここから 30 分毎に 150 分間、尾静脈より採血し血糖値を測定した。

3　結果と考察

3.1　正常ラットに対する糖負荷試験（スクロースおよびグルコース）

イチジクの単回投与がグルコース経口負荷した正常ラットの血糖値に及ぼす影響について検討した。その結果、グルコース負荷 30 分後の対照群とイチジク投与群の血糖値に差は見られなかったが、60 分以降はイチジク投与群の血糖値が有意に高い状態が示された（図２）。

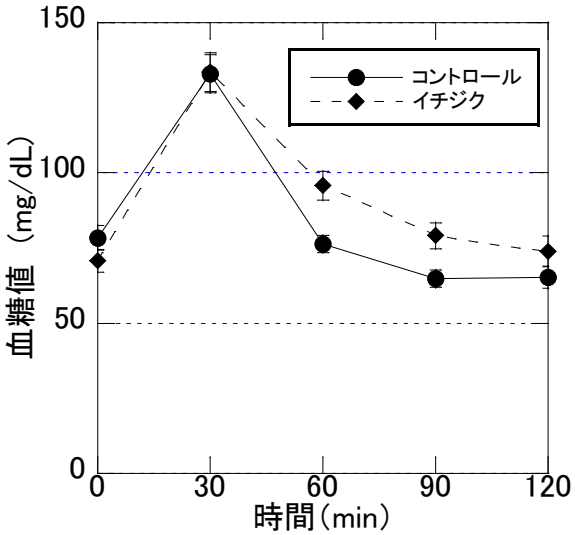


図２　糖負荷試験（グルコース投与）

一方、スクロース経口負荷した正常ラットの血糖値に及ぼす影響について検討した結果、スクロース経口負荷 30 分後のコントロール群とイチジク投与群の血糖値に差は見られなかったが、60 分以降は有意差こそないもののイチジク投与群の血糖値がコントロール群を平均で下まわる傾向が見られた（図３）。

3.2　STZ ラットに対する糖負荷試験（スクロース）

ストレプトゾトシン糖尿病ラットによるイチジクの単回投与後のスクロース負荷が血糖値に及ぼす影響について検討した。その結果、スクロース負荷後、イチジク投与群の血糖値は対照群に比べ低く推移した。よって、イチジク投与群の方が血糖値の上昇を抑える傾向が示された（図４）。

以上の結果より、イチジクを摂取させたラットに糖負荷試験を行うと、グルコース負荷では血糖値を上昇させるものの、スクロースでは血糖値の上昇を抑制することが分かった。このことから、イチジクは小腸におけるグルコースなどの糖の吸収過程ではなく、糖の加水分解過程を抑制（すなわち酵素阻害）している可能性があることが示唆された。

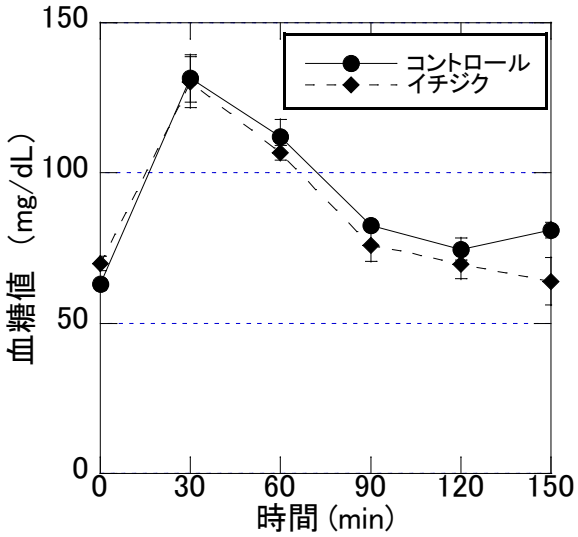


図３　糖負荷試験（スクロール投与）

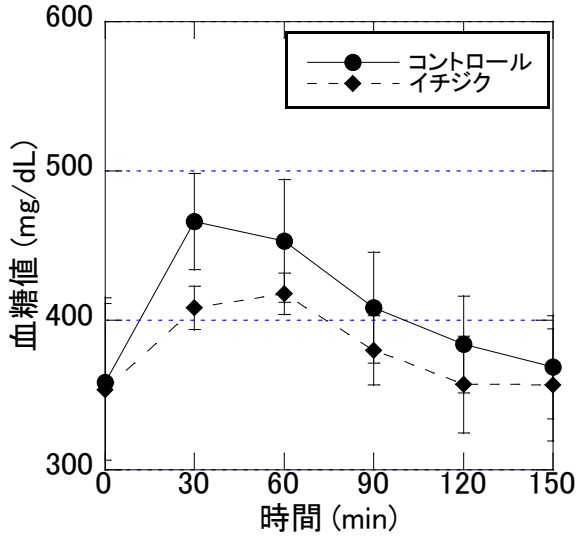


図４　STZ ラットに対する糖負荷試験

4　結　　論

イチジクの生活習慣病改善効果について検討した結果、スクロース（砂糖）による血糖値上昇を抑制する効果があることが分かった。

5　謝　　辞

動物実験を実施するにあたりご協力いただきました、ヤエガキ醗酵技研株式会社食品機能研究室の皆様にお礼申し上げます。

（文責　吉田和利）
（校閲　吉岡秀樹）

〔兵庫県産学官連携ビジネスイインキュベート事業〕

37　菊花茶の開発に関する調査研究

井上守正，泉　　恵，畑　綾子，吉岡秀樹，桑田　実

1　目　　的

近年健康志向が高まり、県下食品関連業界ではヘルシーな商品の開発ニーズが強まっている。昨年度までに機能性成分として注目されるポリフェノール類のライブラリを構築し、これを応用した食品の開発手法について検討を重ねてきた。食品成分が関与している生体機能性成分、生理活性成分は広範囲にわたり、遺伝子、循環系あるいは免疫系等に対する調節作用を有している。なかでも成人病、生活習慣病あるいはアレルギー性疾患等の疾病に対しては「食」が重要な要因となっており、それらの疾病予防対策の観点から重要な意味を持つと考えられる。植物起源の食品は多種多様な成分を含有し生理活性物質も豊富であるが、未だ十分に解明されていない点が数多く残されている状況である。

今年度は、ポリフェノール類の含有が知られている菊科植物を使った菊花茶の開発を目的とした。つまり，菊科植物成分及びポリフェノール分析と機能性について調査し、試作を実施、機能性成分をバランス良く含有する菊花茶（野路菊茶）の商品化を行うこととした。ジャスミン、バラなどの花茶は既に製造され、カモミール、杭白菊のような菊花茶も市販されている。菊花は中国最古の薬本「神農本草経」や明時代の「本草綱目」に記載されている伝統的な生薬であり、薬効としては風邪で熱がある時、頭痛がする時、目が充血・かすむ時によいとされている。しかし、本研究で用いる野路菊のような日本固有品種の菊科植物を用い、有効な機能性成分を設計した菊花茶の例は知られていない。

本県の県花でもある野路菊を用い、菊科植物による機能性成分を含有する「野路菊茶」と銘をうった商品を開発できれば、地域特産品として新規のお茶を提案できると考えた。

2　実験方法

2.1　供試材料

平成 20 年 11 月に兵庫県姫路市大塩において栽培された「野路菊」の花頭を採取し天日干しした。また、対照植物として同じ菊科植物である市販の杭白菊、ジャーマンカモミールを使用した。

2.2　試料及び成分分析・機能性評価

野路菊の機能を評価するために提案されている種々の簡易・迅速で有効な方法を採用した[1)－4)]。ポリフェノールの一斉分析方法の HPLC 条件は前報[5)]に同じ。遊離アミノ酸はウォーターズ社製遊離アミノ酸測定キットを使用し同社高速液体クロマトグラフィーを用いて分析した。

表１　野路菊の含有ポリフェノール成分

	成分	乾物含量 (μmol/100g)	茶中の含量 (μmol/200ml)
野路菊	Rutin	51.8	1.04
	Quercetin-Glu 類	41.0	0.82
	Apigenin	12.4	0.25
	Apigenin 類	17.4	0.35
	Apigetrin	67.0	1.34
	Apigenin-Glu	63.6	1.27
	Luteolin	71.4	1.43
	Luteolin-7-O-Glu	112	2.23
	Luteolin-Glu 類	238	4.76
	Caffeic acid	34.2	0.68
	Caffeic acid 類	25.8	0.52
	Chlorogenic acid	515	10.3
	Caffeoyl ester 類	881	17.6
	Eriodictyol	29.7	0.59
	Eriodictyol-7-O-Glu	33.6	0.67
	Eriodictyol-Glu	100	2.00
	Caffeoyl ester 類	881	17.6
	Eriodictyol	29.7	0.59
	Eriodictyol-7-O-Glu	33.6	0.67
	Eriodictyol-Glu	100	2.00

2.3　野路菊の安全性

安全性試験には細胞や細菌を用いて変異原性を試験するものや、動物を用いる毒性試験等がある。食品中等に見いだされた生理活性物質の変異原性は，しばしば発ガン性との関連で問題になってきた。変異原性物質とは自然突然変異よりも高い頻度で突然変異を誘発する化学物質のことである。

食経験のある葉部分を食する春菊・レタスや、東北地方に多い花部分を食する　“もってのほか”・“阿房宮”とは異なり、同じ菊科植物ではあるものの、野路菊には食経験が乏しい。そこで、今回は国際的によく用いられている、Ames 試験・Umu 試験を行った。Ames 試験には

野路菊自身が含有するヒスチジンの影響を受け一般的なヒスチジン欠損株を用いることができなかったためトリプトファン要求性突然変異株 *Escherichia coli WP2uvrA*（点変異型）を用い、プレインキュベーション法に従い行った。Umu 試験には NM2009 を用いた。S9mix は薬物をラットに投与した後に回収した肝臓抽出物の画分の一つであり、薬剤代謝酵素を含んでいる。Ames 試験・Umu 試験はサンプルに S9mix を添加し代謝活性化した系（+S）および添加しない代謝活性化しない系（-S）を並行して行った。

3　結果と考察

3.1　成分分析・機能性評価

3.1.1　ポリフェノール類の定量

野路菊の花頭には、フラボノール類のケルセチン配糖体やフラボン類のアピゲニンやルテオリン配糖体、クロロゲン酸をはじめとする Caffeoyl ester 類、そしてフラバノン類のレモンなどの柑橘系果実に多く含まれるエリオジクチオールとその配糖体が含まれることがわかった（表 1)。フラバノン類の含有は野路菊も含まれるクリサンセマム属に見られる特徴であった。

3.1.2　ポリフェノール含量および抗酸化活性

野路菊の花の開花の度合いに伴ってポリフェノール量、抗酸化活性ともに高い値を示した。

3.1.3　抗アレルギー機能

野路菊熱水抽出液は中国菊花茶の杭白菊と同等の β-hexosaminidase 遊離阻害活性を示した。

3.1.4　メラニン産生抑制機能

野路菊熱水抽出液はアルブチンと同等のメラニン産生抑制機能を有し、杭白菊やジャーマンカモミールのような菊花茶より高い値を示した.

3.1.5　アミノ酸分析

野路菊熱水抽出液はグリシン、ヒスチジン、プロリンを高濃度に含有することがわかった（表２)。

表２　野路菊の主な含有アミノ酸成分

成分	Asp	Glu	Gly	His	Arg	Thr
mg/100ml	2.5	3.0	9.1	30.8	2.8	1.9
成分	Cys	Val	Ile	Leu	Phe	Pro
mg/100ml	2.0	3.1	1.5	2.0	5.9	159.2

3.1.6　変異原性

Ames 試験では、試料濃度を変化させて投与した場合本来増殖できない菌株が変異を受けたことによって増殖してコロニー数が増加するかどうかを評価する。また Umu 試験では、同じく試料濃度を変化させて投与した場合、遺伝子欠損により本来進行しない遺伝子の転写が変異を受けたことによって進行して欠損部位より下流の物質が合成されるかどうかを評価する。いずれの試験法でも、野路菊花頭には変異原性が認められないことが分かった。

3.1.7　抗変異原性

変異原性試験で野路菊抽出物は変異を抑える傾向が見られたので、Ames 法により抗変異原性試験を実施した。本試験法では、変異原性物質(AF-2)と試料の投与を組み合わせ、変異原性物質による変異を試料がどの程度抑えるかを評価した。試料を代謝活性化しない場合（S9-）野路菊抽出物は抗変異原性を示すことが確認できた。

3.2　野路菊茶試作

スクリーニング試験としての安全性を確認した後,柑橘系の爽やかなハーブティーとして(株)香寺ハーブガーデンにて野路菊茶の試作を行った（図 1)。



図１　試作品

4　結　　論

兵庫県花である野路菊には，定量されたポリフェノール由来と考えられる抗酸化機能をはじめ、様々な機能性成分がみられた。

また，変異原性は認められず、逆に抗変異原性が確認できたことから、野路菊の安全性が確認できた。今後試飲調査から呈味性等の検討を更に重ね、兵庫県地域特産品としてのブランド化を図っていくつもりである。

謝　　辞

本研究の推進にあたり野路菊試料の栽培・提供・採取をお世話いただきました姫路市大塩公民館ノジギク保存会の皆様に深謝いたします。

参 考 文 献

1) 津志田藤二郎：“食品機能研究法”．光琳. 318-322 (2000)
2) 須田郁夫：“食品機能研究法”．光琳. 218-220 (2000)
3) 松田ら.，菊花の抗アレルギー作用成分，平成13年度文部科学省ハイテクリサーチセンター整備事業研究成果報告書（2001)
4) 正木仁，*Frafrance Journal*, 27-1, 22-31（1999)
5) 井上守正, 原田修, 吉田和利, 大橋智子, 浅川大地, 吉岡秀樹, 桑田実, 兵庫県立工業技術センター研究報告書, 17, 58（2008)

（文責　泉　　恵）
（校閲　吉岡秀樹）

〔経常研究〕

38　清酒の酷、旨味と化学成分に関する研究

井上守正、吉田和利、吉岡秀樹

1　目　　的

清酒の公定区分としては、吟醸酒、純米酒、本醸造等の特定名称区分が知られている。しかし吟醸酒を除いて、清酒の味と成分の関係は明確になっておらず、その原因は純米酒、本醸造酒等の味の特徴が明確にされていない点が考えられる。本研究では、本醸造酒、純米酒の特徴的な味として「酷」、「旨味」に着目し、これに関係すると言われているアミノ酸成分との関係を調査することを目的に研究を行った。

2　実験方法

2.1　試料酒

平成 19 酒造年度丹波杜氏組合自醸酒利き酒会出品酒の内、普通酒の部（本醸造酒主体）、純米酒の部（全量純米酒、含純米吟醸）出品酒をそれぞれ 48 点、16 点をサンプリングした。

2.2　アミノ酸分析ならびに官能評価

試料酒の遊離アミノ酸はウオーターズ社製 HPLC を用い、定法により分析した。官能評価は、3 点法により「酷」、「旨味」を指標呈未として暗番で利き酒した。

3　結果と考察

3.1　アミノ酸分析

図１に、本醸造酒のアミノ酸分析結果を重ね描きした概観を示す。本醸造酒の試料については、グルタミン酸（図中 GLU）、ヒスチジン（同 HIS）、プロリン（同 PRO）、システィン（同 CYS）、リジン（同 LYS）等に量の相違が見られた。純米酒については、ヒスチジン、アラニン（同 ALA）、システィンに量の相違が見られた。

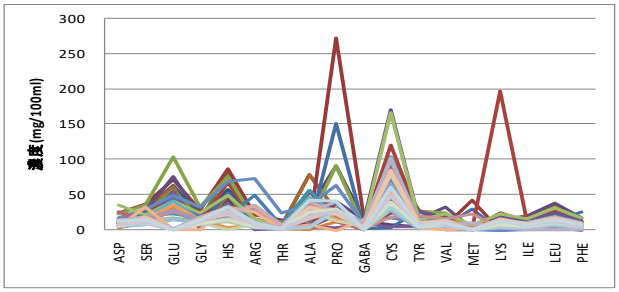


図１　本醸造酒のアミノ酸分析結果

3.2　官能検査評点との相関

図２に、本醸造酒の官能検査結果とアミノ酸量との相関を調べた例を示す。また、各相関の近似式の傾きと相関係数を、各成分の呈味と合わせて表１に示す。

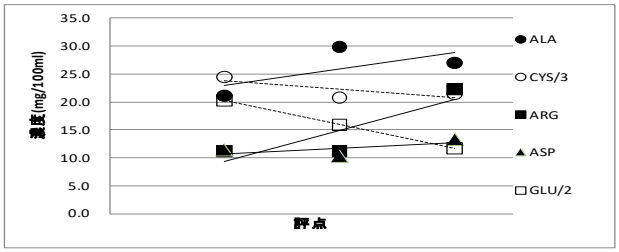


図２　官能検査評点とアミノ酸濃度の関係例

表１　官能検査評点とアミノ酸成分量との相関

成分名	略号（呈味）	近似傾き/R^2 本醸造酒	近似傾き/R^2 純米酒
ｸﾞﾘｼﾝ	GLY(甘)		−2.043/0.5994
ｱﾗﾆﾝ	ALA(甘)		6.5152/0.6337
ｽﾚｵﾆﾝ	THR(甘)		−0.4081/0.9596
ﾊﾞﾘﾝ	VAL(甘−苦)	−1.1565/0.8191	
ﾌﾟﾛﾘﾝ	PRO(甘−苦)	−15.3612/0.6921	−3.2986/0.5866
ｼｽﾃｲﾝ	CYS(苦−甘)	−4.5168/0.5824	−9.8956/0.5866
ﾒﾁｵﾆﾝ	MET(苦−甘)	2.1151/0.9871	
ﾛｲｼﾝ	LEU(苦)	−2.1813/0.6099	
ｲｿﾛｲｼﾝ	ILE(苦)	−1.2259/0.6983	−1.2657/0.5418
ｱﾙｷﾞﾆﾝ	ARG(苦)	5.5669/0.7461	
ﾌｪﾆﾙｱﾗﾆﾝ	PHE(苦)	−1.0927/0.9763	−1.4781/0.5265
ﾋｽﾁｼﾞﾝ	HIS(苦)	−7.7598/0.809	
ｱｽﾊﾟﾗｷﾞﾝ酸	ASP(酸)		−1.1595/0.5906
ｸﾞﾙﾀﾐﾝ酸	GLU(酸)	−8.6446/0.9999	−0.2188/0.9203
ﾁﾛｼﾝ	TYR(無)	−1.1585/0.9799	−2.1999/0.9419
	GABA(無)	−1.4616/0.627	2.1454/0.848
	合計	−36.487/0.6981	

図２並びに表１に示す通り、多くのアミノ酸成分が清酒の官能評価結果と相関する傾向が見られた。今回本醸造酒と純米酒で同様の傾向を示す成分が６成分見出され、中でもグルタミン酸、チロシンは何れも高い相関係数を示した。他方、本醸造酒と純米酒とで異なる傾向を示す成分も多数見出され、各区分の酒の味を記述することの複雑さが推測された。

4　結　　論

平成 21 酒造年度丹波杜氏組合自醸酒利き酒会における出品酒について、アミノ酸成分分析を行い、官能評価との相関を調査した。その結果、本醸造酒、純米酒に共通した傾向を示す成分、其々独立した傾向を示す成分が見出され、各区分の酒質を記述する上で基礎的な情報が得られた。

（文責　井上守正）
（校閲　吉岡秀樹）

〔経常研究〕

39　坦子菌米を用いたヘルシーな食酢の製造に関する研究

井上守正，畑　綾子，泉　　恵，石原マリ，桑田　実

1　目　　的

古米は風味等の点から消費されがたく、新規用途開発が必要である。平成 17 年度より飯米に担子菌糸体を正着させた新たな食品素材（以下、担子菌米）の開発を行ってきた。一昨年度「担子菌米」を米麹の代替として使用し平行複発酵させることにより担子菌由来の機能性成分を含有する新規酒類の開発を行ったが、独特な酸味を持つことから、商品化にはなお課題が残された。

そこで本研究ではさらに酢酸発酵を加え、担子菌由来機能性成分を含有するヘルシーな食酢の開発を行うことを目的とした。

2　実験方法

2.1　試料及び製造試験

グルコース量が多く、糖化作用の強い山田錦ヒラタケ由来担子菌米を用い検討を行った。担子菌米酒の仕込みは YPD 培地で前培養した日本醸造協会 701 号酵母を使用し、三段仕込みで行い、発酵温度 15℃で製造した。発酵の経過は炭酸ガス放出による重量減を測定して推測した。アルコール度数が 7%程度になったところで引き続き担子菌米酢を製造するために前培養した酢酸菌を植菌し３０℃で酢酸発酵を行い、市販酢に近い酸度４％になった時点で加熱滅菌し終了した。

2.2　成分分析

担子菌米酒、担子菌米酢類中のβグルカン、GABA を含む遊離アミノ酸について分析した。βグルカンは食品成分分析法、グルコース CⅡテストワコーによって分析し、遊離アミノ酸はウォーターズ社製遊離アミノ酸測定キットを使用し同社高速液体クロマトグラフィーを用いて分析した。

3　結果と考察

3.1　担子菌米を用いた酢酸発酵経過

製造した担子菌米酒の酢酸発酵経過を図 1 に示す。コントロールとして製造したα化米酒の酢酸発酵経過と同様に良好な経過を示した。

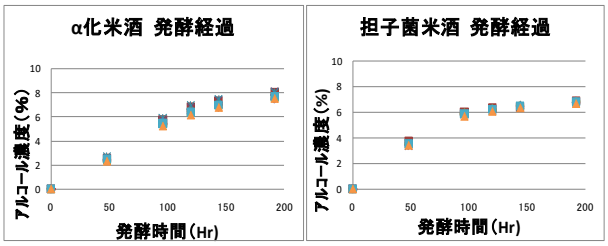


図１　α化米、担子菌米の酢酸発酵経過

3.2　機能性成分分析

製造したα化米酢、担子菌米酢の機能性成分分析結果を図２に示す。

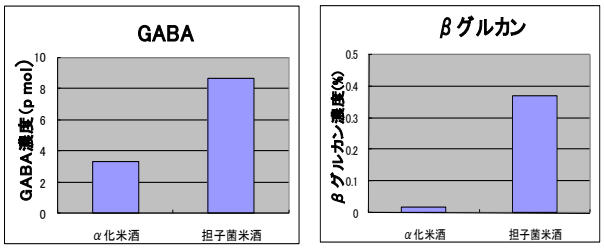


図２　α化米酢、担子菌米酢の機能性成

担子菌米酢の含有アミノ酸は全体的に多く、とりわけ担子菌米由来成分と思われるβグルカン、GABA 含量は、コントロールとした酢と比して優位に多いことがわかった。また、食酢としての呈味も担子菌米酒の場合に比べて大幅な改善がみられたことから、機能性食品素材として大変有望であることが示された。

4　結　　論

担子菌米を用いて新規酢の開発研究を行った。一般的な酢に比して GABA、βグルカンなどの機能性成分を多く含んでおり、ヘルシーな食品としての製品化の可能性が示された。

（文責　泉　　恵）
（校閲　吉岡秀樹）

〔戦略的基盤技術高度化支援事業〕

40　低コスト・短納期・高品質で環境配慮にも対応した織物試作システムの開発

古谷　稔，瀬川芳孝，佐伯　靖，藤田浩行，近藤みはる，上月秀徳，
井上真里※1，片山象三※2，小紫和彦※2，大江周平※3，山口寿一※4

1　目　　的

衣料・生活資材において、消費者の個性化、嗜好の多様化が進み、これに対応した高感性化商品をつくるために多数の織物試作が必要になっている。しかし、生産現場では、本生産と同じ手法で織物試作を行っており、高コスト・長納期に悩まされている。また、多品種小ロット化が進んでいる繊維業界では、川上の製造業者からの要望で織物試作毎に膨大な数の糸染色を１ｋｇ単位で行っており、端数の故繊維の増加に繋がっている。

そこで、これらの問題を解決するために、次の３テーマに分けて研究を実施した。①糸ロス､染色排水を最小限にした低コスト短納期の染色技術。②ＩＣタグを利用した故繊維（製造現場で発生する色糸残糸）をリサイクルする技術開発。③複数以上の違った色柄毎に必要だった整経を 1 回の作業で可能にする技術開発。この３テーマを総合して、環境に配慮しつつ国際競争力を持つ織物試作システムの開発を行った。

2　実験方法

2.1　環境配慮にも対応した新たな糸染色

2.1.1　染色装置（ワインダー）の開発

糸巻機（糸を巻きながら染剤を付着させる装置）を開発した。この装置を用いて、均一染色の向上と染色時間の短縮および染色排水量を低減する実験を行った。開発した染色装置の性能確認のため、染色加工速度及び絞り率と染色濃度等の関係について実験を行い、研究時に設定した目標に十分満足する染色装置を開発することができた。

2.1.2　染剤＋バインダー、マイクロ波発生装置による染色技術の開発

染色装置(ワインダー)で使用する染剤の色合せ技術確立のため、目的の色糸を的確に染め、さらに染剤調合等の染色に要する時間の短縮化について検討した。表１は、色合せ実験時の顔料配合割合を、図１は色合せ実験による染色糸を示す。

表１　色合せ実験時の顔料配合割合(%)

青	4.95	4.75	4.50	3.75	2.50	1.25	9.75	0.25	0.05	0.00
赤	0.05	0.25	0.50	1.25	2.50	3.75	4.25	4.75	4.95	5.00



図１　色合せ実験による染色糸の一部

2.1.3　マイクロ波発生装置による染色技術の開発

染色装置において染色された糸の乾燥およびベーキング処理を短時間で行うことを目的に、マイクロ波加熱装置に温度制御機能を附加した装置(図２)を導入し、安定的な乾燥を実現するための実験を行った。照射時間と糸重量および内部温度の関係について検討した結果、マイクロ波照射が、綿糸の乾燥およびベーキング処理に必要な加熱方法として有効な手法であることを明らかにした。



図２　均一加熱のためのマイクロ波加熱装置

2.1.4　風合の評価

２.１で染色した糸について、従来の染料を用いた染め糸と比較のため風合いの評価を行い、評価基準の策定を行った。その結果、新しい染剤により作成した糸と従来の染色法で染色した糸の風合いの差は小さいことがわ

（※１　神戸大学大学院人間発達学部）
（※２　株式会社片山商店）
（※３　桑村繊維株式会社）
（※４　新産業創造研究機構）

かった。この策定した評価基準を活用し、小ロット対応システムの全体実験の中で活用した。図３は、新染色法と従来技術で染色した糸の風合いを比較した例である。

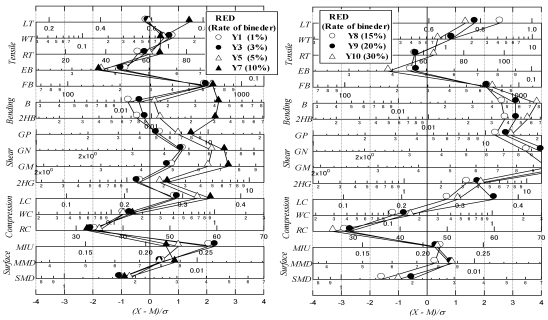


図３　新染色法と従来法で染色した糸の風合いの比較

２.２　故繊維リサイクル技術の開発

２.２.１　測色管理技術の開発

故繊維の色相分類技術（測色方法、基準値等）の研究を行い、検索条件の絞り込みにより、見本の色に対応した色糸を探し出す技術を研究した。また、検索時間の短縮方法について実験を行った。図４に測色システムを示す。



図４　開発した測色管理システム

２.２.２　IC タグ形状、装着技術の開発

異なる形状をした故繊維の全ての巻取り形状に対応した IC タグ形状について調査、試作を行った。この結果、返しのついたピンタイプ形状(図５)の装置を開発した。また、IC タグが電波感知できる距離の一番長い UHF 帯 IC タグシステムへの変更および改良を行った。これにより糸を保管・管理するボックスや台車の外側でも感知が可能となった。さらに、再利用が可能な IC タグ印字システムの開発を実施した。図６に糸検索システムの概念を示す。



図５　特許出願したＩＣタグ装着装置

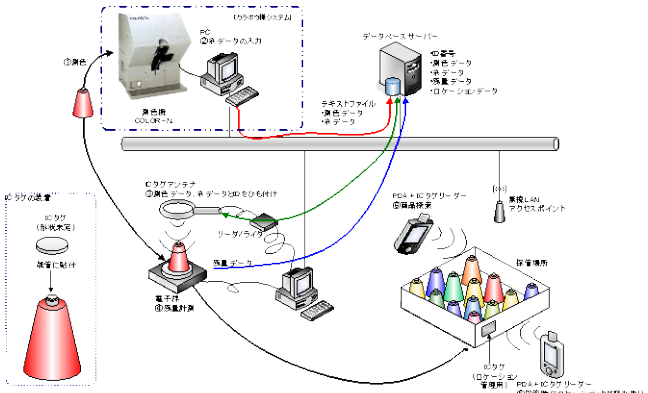


図６　糸検索システムの概念図

２.３　新たな整経方法の開発

２.３.１　糸選択+糸繋ぎ装置の開発

糸選択＋糸繋ぎ装置を 80 個を装着した糸繋ぎ装置(ニューアレンジワインダー)の開発を行った。これは、指定した位置に、640 個(8 選択×80 装置)の巻糸を配置する必要があり、オペレーターが定位置に配置できる指図書の作成ソフトを開発した。また整経する前に必要な糸長だけ糸を分割するが、糸の大きさもグラフィック化した。また、繋ぎ装置でたて糸準備できない場合、アレンジワインダーで巻いた糸を利用して、たて糸準備するソフトウエアーも合わせて開発した。

２.３.２　整経データ作製ソフトウェアの開発

開発したソフトウェア(図７)を用い、実証試験を行った。

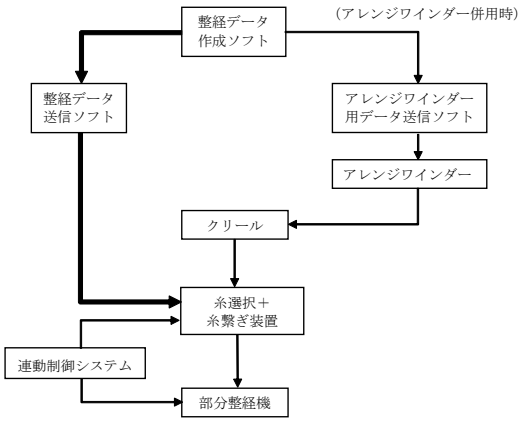


図７　アレンジワインダー糸使用時のシステムの流れ

２.３.３　全自動部分整経機との連動制御の開発

昨年度は、従来型部分整経機に改良を加えて全自動整経機に応用できる技術開発を行い、目視、手動で複数柄の整経を可能にした。これを全自動に対応するための自動化装置を新たに開発し、合わせて判明した「糸選択+糸繋ぎ装置」と従来型部分整経機の双方の不具合点を改良して、作業時間を 6 時間も短縮することができた。

3　結果と考察

環境に配慮しつつ従来比「コスト 1/3・納期 1/6・本生産と同じ高品質」の国際競争力を持つ織物試作システムを開発することを目的として、「低コスト･短納期･高品質で環境配慮にも対応した織物試作システムの開発」をテーマに下記の研究成果を得た。

3.1　糸ロス、染色排水を最小限にした低コスト短納期の染色技術の確立

開発した糸巻き機を用いた新たな染色技術の開発を行った。その結果、均一染色の向上、染色排水量を低減、使用する染剤とバインダーの最適な配合と最適温度の決定、カラーマッチングの確立の技術確認ができた。また、マイクロ波発生装置の導入と改造を行い、完全乾燥及び顔料の固着の向上を目指した実験を行い、ベーキング効果を明確にし、実用化に向けた良好な結果を得た。これらの実験を踏まえた糸の風合い評価の標準化に関する基礎的な研究を行い、その結果、本プロジェクトの試作システムによる織物の風合いは従来の方法と同等のものが得られることを明らかにし、また、当初の目的である“風合いの差異をデータ化”することができた。

3.2　色糸残糸の再利用技術の確立

ＩＣタグを利用した故繊維をリサイクルする技術について研究開発を実施した。測色管理技術の開発では、故繊維の色を測定し、管理する技術を開発するために、測色機を導入し、染色糸のデータの構造を決め、データを収集、保管場所を含めたトータルな研究・実験を行い測色技術は完成した。

ＩＣタグ関連装置一式と測色管理ソフトウェアによる基本的な入出庫作業を複数の実験を行った結果、ＵＨＦ帯に決定し、管理ソフトの開発を行った。糸検索システムは、13 種類（色情報、番手等）の情報を持つストック糸を測色管理技術として、測色・目標色への色変換技術と入出庫・在庫管理・糸検索にＩＣタグと連動したシステムと連結し、余剰残糸を活用する運用実験を行った。試染見本提出要求にも即対応でき、今後織物試作以外にも応用範囲は広い技術を確立した。形状の異なる糸巻きコーンに対応したＩＣタグ形状の開発研究では、故繊維の複数ある巻取り形状全てに対応するＩＣタグ形状の開発と故繊維の一括管理に必要なＩＣタグの電波が届く IC タグの形状や装着方法の技術について検証実験を行い、離れた距離からのピッキングに対応するためにＵＨＦ帯を採用した。この結果、離れた距離からのピッキングが可能であることが分かった。すでに、IC タグ装着装置については特許出願(平成 18 年度)を行った。

3.4 新たな整経技術の確立

開発した装置と、連携ソフトウェアの開発と部分整経機との連携、および総合的な運転について研究を行い、自動化に対応した装置の開発と、整経試験を繰り返すことにより詳細に検討して実用可能な技術として確立し、所定の成果を得ることができた。また、オペレーターの作業ミスをなくす指示書を作成するソフトウェアの開発や、柄の色数制限を越えるものについてアレンジワインダーで巻いた糸を装着する為のソフトウェア開発を行った。部分整経機に仕掛けて実証実験を行い実用化に向けた成果が得られた。

また、どのような柄の組合せでも対応が可能なソフトウェアの開発と、機能の付与や通信データと実際の作業の問題点について逐一改良を行った。一方、全自動部分整経機との連動制御の開発研究で開発したシステムについて、制御装置及び制御ソフトウェアの改良を行った。また、総合的なシステムの連動についても研究を行い、研究計画段階で想定される織物ロスの範囲に収まる良好な実験結果を得るとともにスムーズな運転を実現した。



図８　完成したニューアレンジワインダー

4　結　　論

本研究プロジェクトは、３つのテーマに分けて研究を実施し、最終年度には全ての研究を終結し、「低コスト･短納期･高品質で環境配慮にも対応した織物試作システム」を開発し、当初の成果を得た。今後は、実用化に向けた研究が必要で、枠組みを広げた対応も視野に入れた研究体制の再構築が求められる。

技術開発の目的はほぼ達成することができたが、今後実用化を目指して補完研究により研究を継続する予定である。同時に、開発した技術を産地で有効に活用する方法について、関係業界、地域行政と調整を取りながら実用化を目指す。

参 考 文 献

1) 平成 18～20 年度戦略的基盤技術高度化支援事業成果報告書　古谷、藤田、佐伯ら

（文責　古谷　稔）
（校閲　有年雅敏）

〔兵庫県 COE プログラム推進事業〕

41　ナノ顔料捺染法による織物表面加工技術(クラッシュ加工[1])の高付加価値化に関する研究

古谷　稔，瀬川芳孝，佐伯　靖

1　目　　的

播州織産地では、高級オリジナル織物の開発が求められている。そこで、播州織産地の開発技術のクラッシュ加工織物をベースにした高付加価値織物を開発し、産地独自のオリジナル商品づくりについて技術支援する必要がある。

ここでは、特許技術であるクラッシュ加工の高付加価値化を目指して、顔料プリントとの組合せによる、高付加価値織物の生産技術の確立を目的とした研究を行った。

2　実　　験

2.1　装置の導入

まず、実験を行うために装置の導入等について調査を行った。条件としては、顔料の性能・開発力の有無、メンテナンスの容易さ、色調整機能の有無、実施要ソフト(デザインシステム)の操作性等について検討を行い、導入装置を決定した。



図１　導入した装置の調査の状況

2.2　実験方法

2.2.1　技術の組合わせに関する検討

プリント技術とクラッシュ加工技術の組合せについて検討を行った。主に実験で使用した２種類の組合せを図２および図３に示す。

①　製織⇒クラッシュ加工⇒プリント

製織した生地に、クラッシュ加工、プリントの順に施した組合せである。(図２)

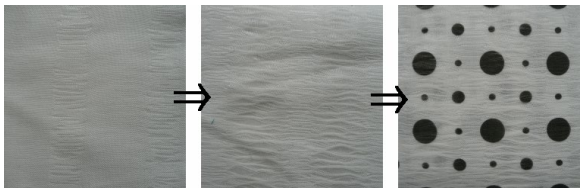


図２　クラッシュ加工した織物にプリントする

②　製織⇒プリント⇒クラッシュ加工

製織した生地に、プリント、クラッシュ加工の順に施した組合せである。(図３)

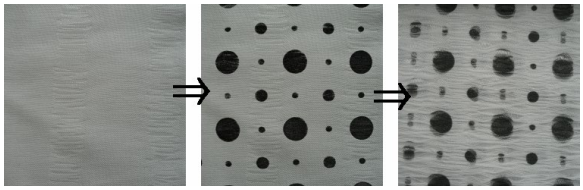


図３　プリントした生地にクラッシュ加工する

2.2.2　下地処理の検討

次に、プリントする生地の表面の状態について、安定した状態でプリント顔料を付着させるための最適な下地処理を検討した。

2.2.3　デザインの高度化に関する検討

初年度の研究において、２.２.１で実験した織物を展示会等で求評した結果、“プリントした生地にクラッシュ加工する”方法の評価が高かった。この結果を受けて、製織⇒プリント⇒クラッシュ加工を中心に、生地の織柄とプリントの図柄との組合せについて検討を行った。

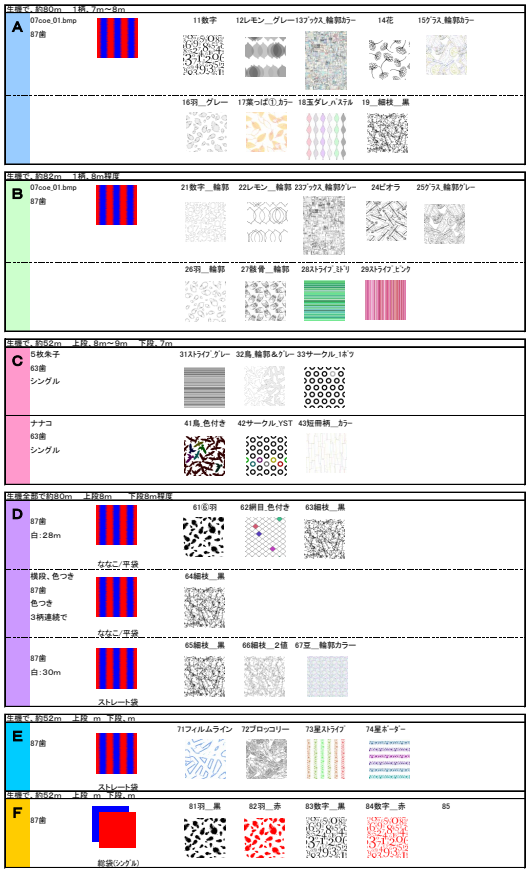


図４　実験に用いた生地と図柄の一覧

3　実験結果と考察

3.1　考察

顔料の固着について、前処理と熱処理の適正条件により顔料固着が安定した。製織⇒プリント⇒クラッシュ加工の方がデザイン的に優位性がみられた。“全面柄”と“余白のある柄”に、デザイン上の差異がみられるが、この差異は、有効に用いることで多様な織物開発・商品開発が可能となるため、使い分ける技術として保持することが重要であると考えられる。

デザインは、最終ユーザーの嗜好性・流行が左右するため、複数の表現技術を保有することで、消費者の多様なニーズ・小ロットに対応できる。

プリント前の下地処理技術と顔料の固着技術の研究と実験を行い、保有する加工技術の流用と表面処理技術改良により、安定した発色と良好な摩擦堅牢度が得られた。

デザイン面からクラッシュ加工生地の製造とプリント柄の組合せ実験を行い、製造技術を確立し、消費者ニーズに応える小ロット対応可能な生産方法を確認した。

摩擦堅牢度、耐光堅牢度等のデータを収集した。当初に計画した初年度の目標としていた技術的な課題については、概ね目標を達成した。また、耐光堅牢度：４級、洗濯堅牢度(汚染：４級)、(変退色：４級)、摩擦堅牢度（乾式：４級)、(湿式：２-３級)、収縮率：３％以内の性能が確認できた。

初年度に、縫製・着用実験を神戸ファッション専門学校の協力を得て、縫製品(図５)の製作を行った。試作した生地に問題はなく、着用時にも問題はなかった。第２年度には、豊田浩史(デザイナー：図６)に依頼し縫製した。その作品を展示会等で発表した結果、好評であった。展示会では、研究中でサンプル提供は一部にとどめたが、引き合いは数多くあり、本商品に対して関心のが高いことが判明した。

商品化については、他の多くの企業が本研究や試作品に興味を示したため、商品化へのめどが立った。







図５　縫製実験による展示および着用試験

図６　縫製実験による展示

4　結　　論

クラッシュ加工は、ひょうごものづくり技術大賞、ものづくり日本大賞で高い評価を受けており、また、海外での技術、製品評価が高い。本技術をもとにして、さらにニーズに基づいたプリント技術を付加し、より高付加価値織物の開発を目指す。

播州織産地の開発技術であるクラッシュ加工は、すでに市場では高い評価を受けているが、本技術をさらに高めることで、製品の幅を拡げ、市場が求める小ロットにも対応でき、新規性、優位性が確立でき、播州織産地に対するイメージアップ、技術力の高さを内外に示すことが可能であると考えられる。

参 考 文 献

1）表面加工方法及び表面加工織物　特許第 4304236 号
竹内、古谷

（文責　古谷　稔）
（校閲　有年雅敏）

〔経常研究〕

42　顔料を用いた鮮明な糸染色技術に関する研究

佐伯　靖，中野恵之，瀬川芳孝

1　目　　的

顔料を用いた糸染色は、従来の染料染色に比べて使用する用水量や熱エネルギーの大幅な削減が期待される。しかし、色調により色のくすみや濃染色における摩擦堅牢性の低下が認められるため、従来の染料と同様の色の冴えや堅牢性を向上する顔料の前処理法、バインダー種類等を検討した。

2　実験方法

2.1　顔料染色試験

綿番手 80/2 に以下の条件で、小型染色槽(容量200ml)による顔料染め後、一本のり付け機を応用した絞り・約 80℃熱風乾燥を行う顔料染め試験を行った。

顔料色調：赤色、樹脂１：ウレタン系樹脂、樹脂２：シリコン系樹脂、界面活性剤：ノニオン系

表１　顔料試験条件

試験番号	顔料濃度(%)	樹脂１濃度(%)	樹脂２濃度(%)	界面活性剤(2g/L)
1	5	0	0	0
2		5	0	0
3		5	0	2
4		＊5	0	0
5		5	3.3	0
6	0.5	0	0	0
7		5	0	0
8		5	0	2
9		＊5	0	0

＊５：顔料染色後、樹脂１で処理した。

顔料、樹脂、界面活性剤は表１の条件で水に混合し、顔料溶液 100ml とした。試験番号４、９は、顔料のみで染色後、樹脂１で処理した。

2.2　測色計による色度測定

顔料染色糸は幅約１cm に引きそろえ、測色計 MSC-IS-2DH(スガ試験機製)を用い、反射モード、Ｃ光源、視野２°、ｄ／８、測定孔５mm で、L*(明度)、a*、b*(色度)を測定し、C*ab(彩度)および付属白色板との ΔE*ab(色差)を求めた。

3　結果と考察

3.1　顔料染色糸の目視による色調

目視による色調は顔料５％の場合、樹脂１と２を併用した No５が最も濃く、次いで樹脂１の No２が濃く見られた。淡色の場合は、樹脂１の No７が濃く見られた。

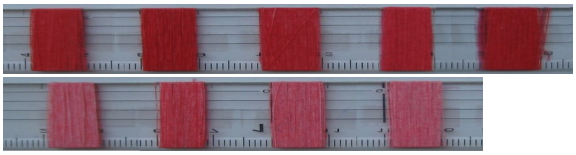


図１　顔料染色糸(左上：No1～５、左下：No６～９)

顔料は樹脂１で表面に固着され、濃く染まり、糸の滑りを良くするために併用した樹脂２でさらに表面固着が進んだものと考えられる。

3.2　測色計による顔料糸の表色と彩度

測色計による顔料糸の彩度は、濃色では、樹脂１と２の併用が最も高く、次に樹脂１と界面活性剤の併用となっている。No２の場合、明度、色度が低く、くすんだ色となり彩度が低下した。また淡色では、樹脂１処理糸は明度の低下よりも、色度が上がり、彩度が高くなった。白色板からの色差は、目視と同様な結果となった。

表２　顔料染色糸の L*a*b*表色値と彩度・色差値

試験番号	L*	a*	b*	C*ab	ΔE*ab
1	51.00	46.06	20.40	50.38	64.46
2	46.91	42.93	19.29	47.06	64.80
3	50.56	46.49	21.02	51.02	65.22
4	51.22	45.31	18.65	49.00	63.33
5	48.05	46.42	21.42	51.12	66.94
6	60.80	32.52	8.26	33.56	45.79
7	55.24	37.92	11.48	39.62	53.91
8	58.82	37.01	10.69	38.52	50.69
9	60.55	33.37	8.26	34.37	46.56

4　結　　論

顔料染色の場合、樹脂１と２を併用すると彩度が向上する。淡色の場合、樹脂１の固着のみでも彩度は高くなるが、濃色では樹脂１の固着は、明度、色度が低下し、目視と異なり彩度は低下する。また樹脂２の場合、摩擦堅牢度が低下するため、摩擦堅牢性の検討が必要である。

（文責　佐伯　靖）

（校閲　古谷　稔）

〔経常研究〕

43　マイクロ波による染色加工分野への応用技術開発に関する研究

藤田浩行，古谷　稔

1　目　　的

顔料染色は、省エネルギー型の染色方法として近年見直されている染色方法であるが、耐光性に優れる一方、摩擦の染色堅牢度や柔軟性に劣るなどの課題がある。また、顔料を繊維へ強固に接着させるために、従来の染料による染色工程にはない熱処理工程も必要である。

昨年度、マイクロ波加熱装置を用いて綿糸へのマイクロ波照射実験を行い、照射時間と糸重量および内部温度の関係について検討した。その結果、マイクロ波照射は、綿糸の乾燥および熱処理に必要な加熱方法として有効な手法であることを明らかにした[1)]。

そこで今年度は、顔料染色した綿糸にマイクロ波の照射実験を行い、染色堅ろう度向上の効果について明らかにした。

2　実験方法

綿糸の顔料染色糸は、以下の方法により作製した。精練漂白した 30^s の綿糸をソフトワインダーでチーズ状にソフト巻きし、90℃の熱水で 10 分間湿潤処理した。図１に示す温度および所要時間により染色し、排水後、40℃で 10 分間、バインダー処理した。最後に 80℃の熱風により乾燥した。なお、顔料（EMACOL CT BLUE 4817N：山陽色素(株)製）の添加は 20%owf、バインダー処理に用いたバインダー（EMACOL CT BINDER ASC：山陽色素(株)製）は、15g/L の濃度とした。顔料染色された乾燥後の綿糸は、カム式ワインダー（(株)神津製作所製）を用いプラスチック管（素材：ポリプロピレン）に約 200g 巻き取った。巻密度は約 0.45g/cm^3 である。そして、マイクロ波加熱装置を用いてマイクロ波照射した。なお、昨年度の実験結果を基に、槽内温度を 55℃に調整し、出力 500W で４分間マイクロ波照射した。

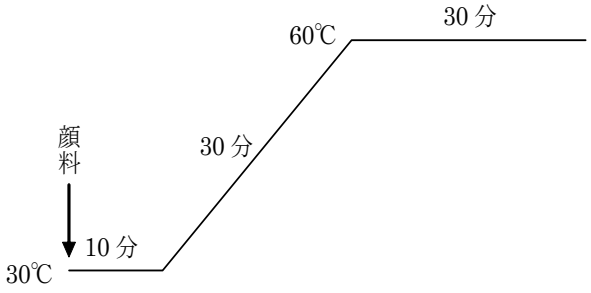


図１　顔料染色の処方

3　結果と考察

マイクロ波照射した試料と照射しない試料についてソーピング処理を行い、その排水を測色することにより、染色堅ろう度向上効果を明らかにした。なお、顔料染色した綿糸は、測色装置（COLOR EYE：Macbeth 社製）により分光反射率曲線を求め、L*a*b*表色系の L*、a*、b*を算出した。光源は D_{65} である。６カ所の平均値を表１に示す。加熱処理による変色はなかった。

ソーピング処理は、無水炭酸ナトリウム 2g/L、非イオン界面活性剤 1g/L によるソーピング液により処理した。約 1.2g の糸をソーピング液 50cc に入れ、15 分間煮沸処理した。ソーピング後の排水は、排水色試験器（NDR-2000：日本電色工業(株)製）により測色した。測色は透過光により行う。なお、測色における標準合わせは蒸留水により行い、基準値は、L*=100、a*=0.0、b*＝0.0 である。ソーピング後の排水およびソーピング液の測色結果を表２に示す。また、ソーピング液を基準とした色差 ΔE*も示す。マイクロ波の照射がない試料は、色落ちによる濁りが L*を小さくし、青色へ着色したことにより a*はマイナス側へ大きくシフトした。一方、マイクロ波を照射した試料の場合、若干変化はしているが、ソーピング液との色差も小さく、明らかにマイクロ波照射は、顔料の色落ち防止に有効な手法であることがわかった。

表１　顔料染色した綿糸の測色

光源 D_{65}	L*	a*	b*
マイクロ波照射なし	42.91	-15.46	-40.63
マイクロ波照射あり	43.02	-16.04	-39.76

表２　ソーピング後の排水の測色と色差

	L*	a*	b*	ΔE*
排水（照射なし）	90.10	-7.70	-2.27	11.30
排水（照射あり）	95.09	-1.30	-2.61	2.03
ソーピング液	95.29	0.06	4.10	

参 考 文 献

1) 藤田浩行，中野恵之，古谷　稔，兵庫県立工業技術センター研究報告書，17,73(2008)

（文責　藤田浩行）
（校閲　古谷　稔）

〔重点領域研究〕

44　平織織物の織物規格による高度化研究

古谷　稔，瀬川芳孝，佐伯　靖，藤田浩行，近藤みはる，上月秀徳，前野陽子※1，井上真里※1

1　目　　的

播州織産地では、受注型産地から提案型産地への転換促進、魅力ある産地の形成、休機織機の活用等が産地の課題である。また、急激な社会情勢の変化から、低価格な商品の開発要求が増加している。

そこで、織機台数の多い平織物と加工技術の組み合わせや織物規格の変化により、低コストでありながら、差別化商品として有効な製品開発に関する研究を行った。一般的に、平織織物とは、織物の中で一番シンプルな構造であり、生産量多い。しかし、シンプルな構造のため、織構造の変化が付け難く、商品の差別化が難しい。

2　実　　験

平織織物は、織物の中で一番シンプルな構造である。その構造を図１に示す。

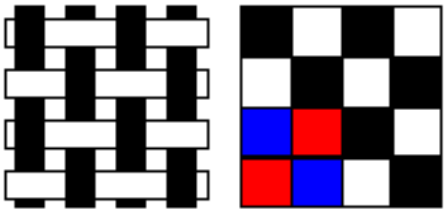


図１　平織織物の構造を示す図

2.1　実験用試料の作製

実験には、次の二つの方法により試料作製を行った。①平織織物の織物規格（密度や糸の太さ、種類、糸の配列方法）による織物の開発、②加工技術を組み合わせた織物の開発を行った。

2.1.1　平織織物の織物規格変更による織物の開発

次の３種類の織物を開発した。

①たて糸の配列を変則にし、密度変化を織物にもたせることで変化を付けた織物を開発した（図２）。この織物には、強燃糸（通常の糸より撚り回数を増やした糸）を用いることで不規則な変化を付加した。

②低密度の平織織物にオリジナル技術のクラッシュ加工を施した変化型平織り織物を図３に示す。

③低密度の平織織物にアレンジワインダーを使って作成した糸を用いて柄の変化を付けた上で、クラッシュ加工を施した変化織物を図４に示す。



図２　空羽と糸の撚りによる平織織物

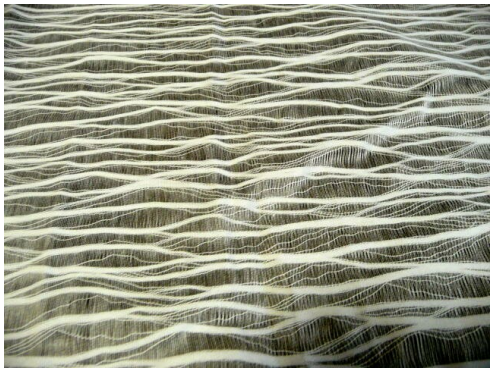


図３　低密度平織織物によるクラッシュ加工

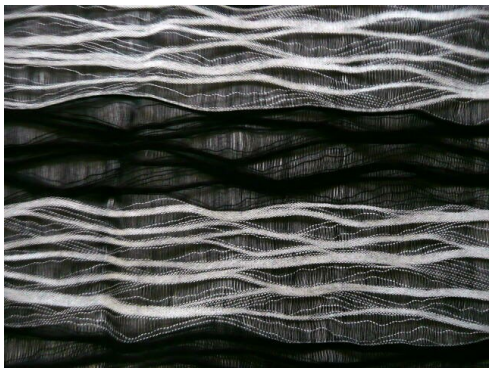


図４　クラッシュ加工とアレンジワインダーの組合せ

2.2　加工技術による織物開発

同一規格（糸の番手、織り上げ密度）の平織織物を作製し、仕上げ加工の差異による表面変化、手触り感等について検討を行った、

2.2.1　実験に用いた織物仕上げ加工の種類

実施した仕上げ加工は次のとおりである。バイオ(手触りをやわらかくする：図５)、キャッチワッシャー(しわをつけて手触りを変える：図６)、ウレタンコーティ

（※１　神戸大学大学院人間発達学部）

ング(撥水・防汚機能を付与する)、オイルコーティング(撥水・防汚機能を付与する)、チンツ：熱カレンダー(艶を出す)、パウダー(起毛をつけて手触りを変える)、シルケット(艶を出す)、糊抜き(糊を落とす)以上の８種類の加工を行った。



図５　平織織物にバイオ加工



図６　平織織物にキャッチワッシャー加工

３　結果と考察

３.１　結果および考察

平織織物の織物規格変更による織物の開発では、糸配列を工夫することで織物の表情に変化をもたらす効果があることが分かった。

また、同一規格の織物に対して異なる８種類の仕上げ加工を行った織物について、物性と風合いの計測による検証を行った[1)]。この結果、表１に示すように、たて糸(warp)とよこ糸(weft)で、加工後に密度が変化していることが分かった。また、風合い計測を行ったデータの一部を図７に示す。この計測から、同一規格の織物が仕上げ加工の種類により物性や風合い面で大きく変化することがわかった。

４　結　　論

最もシンプルな平織織物のばあいでも、密度の配列や仕上げ加工の方法により、変化のある織物を作り出すことが可能であることが分かった。研究結果をもとに織物創作を播州織産地の手法として役立つものと考えられる。

表１　加工の種類における織物密度の変化[1)]

試料	織密度（本/cm）	
	warp	weft
F1/バイオ	40.5	30.3
F2/キャッチワッシャー	41.8	30.0
F3/ウレタンコーティング	43.7	27.7
F4/オイルコーティング	43.8	28.0
F5/チンツ（熱カレンダー）	42.5	28.5
F6/パウダー	41.5	30.7
F7/シルケット	42.8	29.3
F8/糊抜き	40.2	38.2

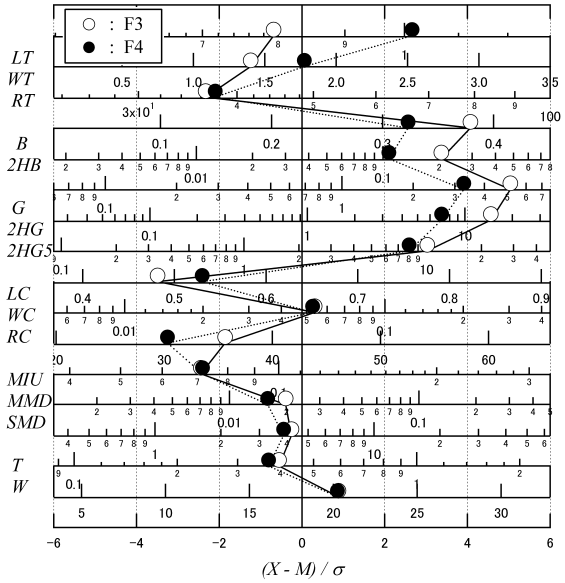


図７　計測した風合いデータ例[1)]

本研究は、神戸大学大学院人間発達学部との共同研究の成果も含まれている。また、平織織物の仕上げ加工は、播州織工業協同組合からの多大な協力に謝意を表します。

参 考 文 献

１）第 62 回年次大会研究発表論文集,(社)日本繊維機械学会, p 178,井上、前野、藤田、古谷

（文責　古谷　稔）
（校閲　有年雅敏）

〔経常研究〕

45　仕上加工技術を活用した織物の開発研究

瀬川芳孝，古谷　稔，近藤みはる

1　目　　的

織物開発のポイントには、素材の複合化技術、染色技術、織物組織企画技術、デザイン技術、仕上加工技術など今までに蓄積された技術の改良やこれらの技術の併用がある。本研究では、仕上加工技術の一つで昭和60年に当センターで開発した泡加工技術を応用し、織物の高付加価値化と新商品開発を試みた。

2　実験方法

2．1　加工剤

加工剤は、熱処理によって体積が増大する発泡マイクロカプセル、及びラベンダー等の香りを包み込んだ芳香マイクロカプセルを用い、マイクロカプセルを織物に固着させるためのバインダーにはアクリル樹脂を用いた。

2．2　泡加工

加工剤のマイクロカプセルにアクリル樹脂と少量の発泡剤を混合し、マイクロカプセルが壊れないよう注意しながら泡加工試験機を高速攪拌して泡状とし、その泡をノズルから吐出させながら綿織物の片面に泡加工した。加工幅は約50cmである。

3　結果と考察

今回使用したマイクロカプセルの粒子径は、発泡マイクロカプセルが約10～40μm、芳香マイクロカプセルが約0.5～３μmである。特に発泡マイクロカプセルは、繊維径に比べて大きく、また比重も大きいため、従来の浸漬法では沈降するなどして均一付着が困難であった。したがって泡加工は、加工剤を泡にして織物に薄く均一に塗布する加工方法であるため有効な加工法であることがわかった。

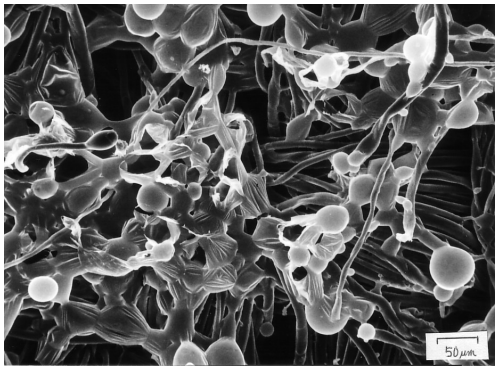


図１　発泡加工織物の発泡状態

この加工織物は、衣料用として使用するため耐洗濯性に優れていなければならない。そこで、加工織物の性能試験よりマイクロカプセル濃度や樹脂濃度、熱処理温度・時間、及び泡加工の最適条件を確立した。

図１に発泡マイクロカプセルによる加工織物の発泡状態を示す。加工は、発泡マイクロカプセル20wt%、アクリル樹脂30wt%、発泡剤0.5wt%を混合した加工剤の送液量70ml/min、発泡倍率10倍、加工速度３m/minで泡加工し、ピンテンターを用いて100℃×３minで乾燥後、170℃×３min熱処理して発泡させた。

発泡マイクロカプセル加工織物は、摩擦抵抗力が強く滑り止め織物として福祉衣料に応用できること、また先染織物の表面を発泡カプセルが覆うことから深みのあるチェック柄織物となり新しい感性を持つ織物となった。

図２には、芳香マイクロカプセルによる芳香加工織物を示す。加工は、芳香マイクロカプセル10wt%とし、その他の加工条件は、上記と同様で最後に150℃×３min熱処理して繊維に固着させた。

今回用いた芳香マイクロカプセルは、ラベンダー、ジャスミン、ローズ、ラズベリーの香料をマイクロカプセル化したもので、図２の如くマイクロカプセルが樹脂で強固に固着されており耐洗濯性に優れ、このマイクロカプセルが擦れて壊れ香りが漂う芳香加工織物となった。

また、泡加工は、表と裏に異なった機能を持たせるリバーシブル加工が可能であるとともに、低水分で加工が出来るため省エネでエコ対策に繋がる新加工技術として業界への普及に努めたいと考える。

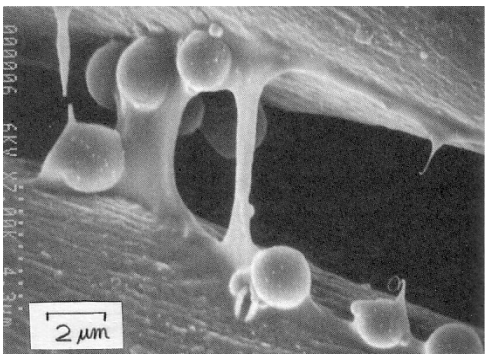


図２　芳香加工織物の固着状態

（文責　瀬川芳孝）
（校閲　古谷　稔）

〔経常研究〕

46　アレンジワインダー用データ作成システムの高度化に関する研究

藤田浩行，古谷　稔，上月秀徳

1　目　　的

アレンジワインダーを用いた多品種小ロット織物生産システムは、ストライプの配色違い（図１の矢印部）の箇所を、あらかじめ配色に応じて糸を繋いで作製し、整経することにより、実現可能としたシステムである。しかし、現在のシステムは、繰返しの異なる柄の織物は同時に生産できず、汎用性に課題があった。柄および配色が異なる複数の織物を一度の工程で生産するには、複雑なデータ作成技術と作製される多数の糸の管理が求められる。本研究では、繰返しの異なる柄を同時に織物生産可能なアレンジワインダー用データ作成技術を明らかにする。

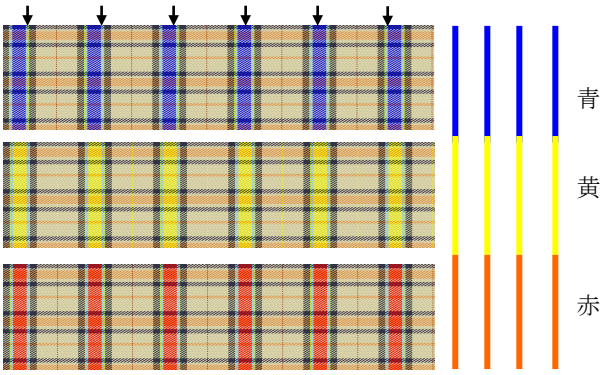


図１　同柄の配色違いの織物と作製するたて糸イメージ

2　データ作成方法の概要

たて糸を並べる工程は、数千本のたて糸を一度に巻き取って並べるのではなく、500 本程度並んだたて糸（１バンドという）を十数回繰り返して準備する部分整経が多く利用されている。図２は、異なる柄をたて糸方向(j 方向)に連結させたイメージであるが、各柄の周期性が異なるため、作製するたて糸の種類は格段に増加する。以下に、アレンジワインダーにより染色糸の繋ぎ糸を作製し、かつ部分整経により異なった柄の織物を作製するためのデータ作成方法を示す。図２のパターンをたて糸の配列方向(i 方向)にバンド幅(=N 本)毎に分割し、図３に示すように各たて糸を j 方向に連結した柄パターンとして表現する。ここで、i バンド目の m 本目の柄方向パターンを C_{im} とすると、各バンドの m 本目の糸(C_{1m}, C_{2m},・・・・C_{Mm})は何バンド目かに関わらず、クリール位置は変化しない。したがって、図４に示すように同一クリール位置のパターンを連結し、部分整経すれば柄を再現

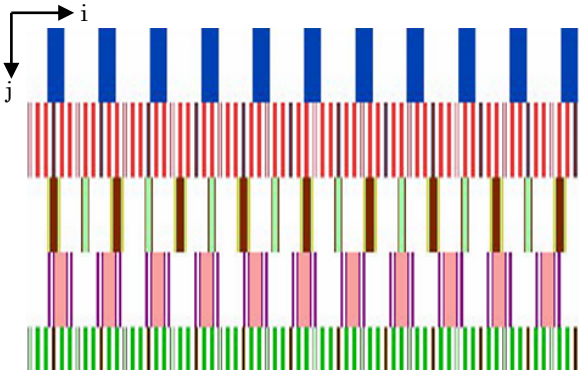


図２　異なる柄をたて糸方向に連結したイメージ

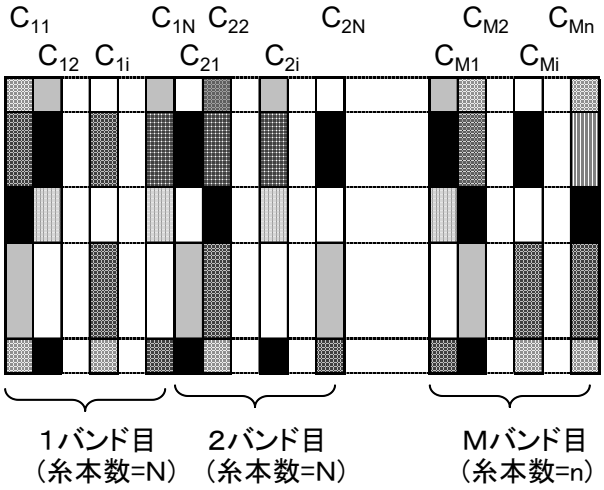


図３　たて糸の柄のモデル化

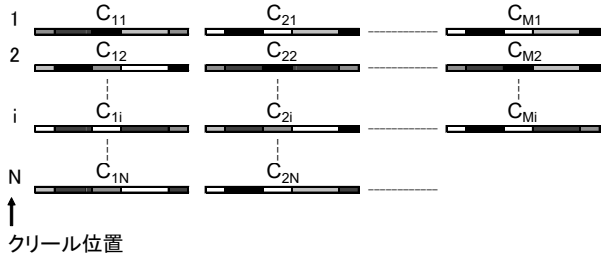


図４　アレンジワインダーで作製する糸モデル

することができる。例えば２本目の糸の場合、C_{12}, C_{22}, C_{32},・・・C_{M2} の各パターンの糸をアレンジワインダーにより作製すれば良い。なお、作製する糸は、１バンド幅 N 個の糸作製が必要となる。

（文責　藤田浩行）
（校閲　古谷　稔）

〔技術改善研究〕

47　エレクトロスピニング法による糸製造と物性評価

中野恵之，佐伯　靖，原田知左子，瀬川芳孝

1　目　　的

通常の電界紡糸法では、対電極上に微細繊維がランダムに集積するためフェルト状の構造物になり、用途が限定される。そこで、用途拡大を図るため、電界紡糸法によって生成する微細繊維を一方向に引き揃えて集積・延伸し、強度に優れた紡績糸（マルチフィラメント）を連続的に製造できる装置を試作開発した[1-4]。この方法では、従来技術では困難なタンパク質のような材料においても微小繊維が容易に製造できる電界紡糸の特徴を生かした機能性繊物開発に利用が可能である。本研究では、糸の生産性向上を目的として装置改良を中心に技術開発を行った。この紡績糸は、皮膚刺激の少ない衣料用インナー材料や産業用途等、多用途に利用可能である。

2　実験方法

図１に今までの電界紡糸装置に改良を加えた糸製造装置全体の概略図を示す（図３参照）。これまで、繊維に撚りをかけるための集積回転部の外側から内側へ微細繊維を供給していたが、本研究では、内側から外側へ供給した。これにより、生産効率の向上と、装置内を余剰繊維で装置を汚すことの改善を図った。また、噴出される微小繊維の飛散を防止し、効率良く紡績できるようにリング状のアルミ製の壁を設け、ノズルと同一の高電圧を印加した。実験に供した溶液はポリ乳酸（㈱島津製作所製：ラクティ）をジクロロメタンに溶解し、濃度を 0.15mg/ml に調整した。調整した高分子溶液を内径 0.3mm のノズルから 0.05MPa の圧力で押出した。ノズル及びリング状支持台に 20 k V を印加し、ロート形状の集積部に向けて繊維を吐出した。吐出された繊維に撚りをかけるため、繊維集積部を回転させながら繊維束を巻き取った。ロート状繊維集積部上側の直径は 30cm とし、回転数 450rpm を与えた。また、集積回転部の内側から空気を送風した。送風時の圧力は、0.4Mpa に設定した。

3　結果と考察

図１に示すように、集積回転体の中央からエレクトロスピニングによって繊維を吐出するため、回転部の中央から試験溶液、集積部のためのアース線、高電圧線を配置した。また、回転体内部の乾燥を促進するために、回転部周辺から空気を流した。また、ノズルと同じ高電圧を印加したリング状の壁（高さ5cm）を設置したことにより、噴出した微小繊維が装置外部に飛散するのを防いだ。これは、ノズルと同じ高電圧がリング状支持体に印可されているため、噴出した微小繊維が支持体からの電気的反発を受けるためである。図２に、繊維が撚られて糸が作成される原理を示す。ノズルからアースに向かって吐出された微細繊維は、ノズル下部の帯電しているステンレス部材によって上方に押し上げられる。また、アースを超えて飛散しようとする微細繊維は、回転体外部の同様に帯電されたアルミ製のリング状壁によって押し戻される。この効果により、アース部の微細繊維による汚染を防ぎながら、回転体の作用により上方に撚り糸が生成

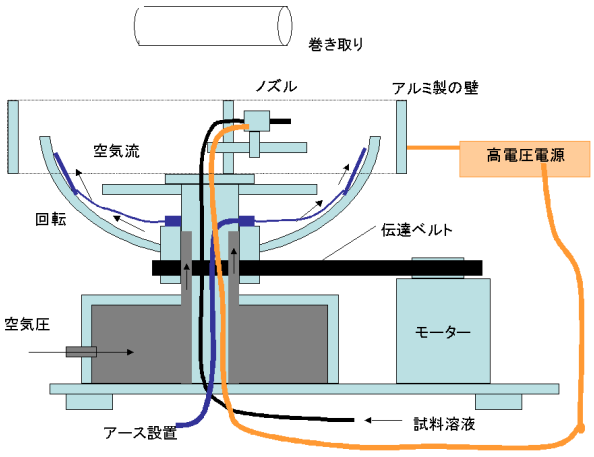


図１　改良した糸製造装置全体の概略図

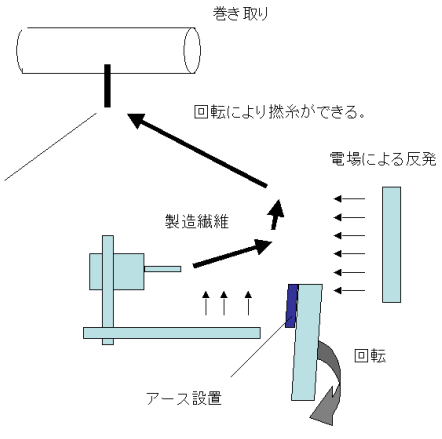


図２　繊維が撚られて糸が作成される原理の模式図

され巻き取られる（図４参照）。さらに乾燥を促進するための空気流も上方に向かう効果を示すと思われる。

本装置を用いて行った試作実験では、糸の製造速度は168mm/minであった。これは外から吐出する装置[3)]の２本ノズル使用による試作と比較して約1.6倍早い生産速度を得ることができた。



図３　改良した糸製造装置

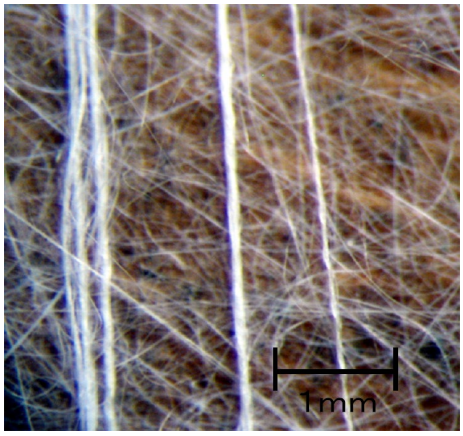


図４　巻き取り装置に回収された撚糸試料

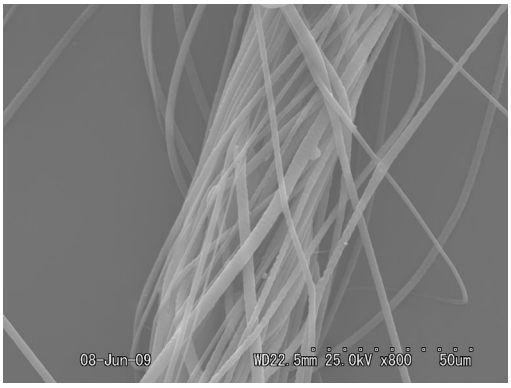


図５　試作した紡績糸の走査型電子顕微鏡写真

図５に試作した紡績糸の走査型電子顕微鏡写真を示す。この紡績時の撚り状態は、外から吐出した場合に比べて少なかった。これは、集積回転体のアース部分に直接、繊維が触れないために、撚る効果が小さくなったためと考えられる。外側から吐出した場合では、撚り数が多くなり、硬い糸となったため延伸処理による撚り状態の調整が必要であっが、今回は回転体の回転速度が２倍以上高速になったにもかかわらず適切な撚り程度であった。配向性を持たせたくない繊維製造と紡績糸を製造するには内側から吐出する方法が適していることがわかった。

４　まとめ

電界紡糸法によって生成する微細繊維を集積しながら一方向に引き揃えると同時に撚りをかけ、紡績糸を製造できる装置の生産性向上を目的として、装置改良を中心に検討した。今回は、集積回転体の内側から微細繊維を吐出する装置を開発して、以下の結果を得た。

① 回転集積部の外側から微細繊維を吐出する場合では、１本のノズルの装置では、糸の製造速度は63mm/minであったが、２本のノズル使用で約1.7倍にあたる107mm/minの製造速度が得られた。今回の内側から吐出させた場合では、１本ノズルの使用でも168mm/minの製造速度が得られた。

② 改良した装置では、回転集積部のアース部分の汚れを少なくすることができた。また装置外部に帯電させたアルミ壁リングにノズルと同一の高電圧を印加することにより、噴出した微小繊維を中央に集中することができ効率良く集積できた。

これらの結果から、実用化に向けての様々な知見を得ることができた。特に、アース部分の汚染を少なくすることは安定した紡績糸生産の可能性が見出せた。今後、さらに本法においてノズル本数を増設や装置構造の改良を検討していく予定である。

参 考 文 献

1) 中野恵之,アマリナ･M･Afifi,山根秀樹,木村良晴,繊維学会予稿集 2007（秋季研究発表会）,62,3,P123(2007)

2) Shigeyuki Nakano, Amalina M･Afifi,Hideki Yamane, Yoshiharu Kimura, Asia and Africa Science Platform Program, Seminar Series 2,p92(2007)

3) 中野恵之,佐伯　靖,藤田浩行,原田知左子,瀬川芳孝,古谷　稔,上月秀徳,兵庫県立工業技術センター研究報告書,17,68(2008)

4) 中野恵之,原田知左子,瀬川芳孝,兵庫県立工業技術センター研究報告書,17,70(2008)

（文責　中野恵之）
（校閲　古谷　稔）

〔重点領域研究〕

48　マイクロ波照射による織物を表面加飾した多孔質フェノール複合材料の開発

藤田浩行，瀬川芳孝，古谷　稔，上月秀徳

1　目　　的

マイクロ波をフェノール樹脂へ照射すると、樹脂の急激な発熱と発泡により成形型内部は高い内部圧力が発生し、短時間で多孔質材料を成形することができる。この手法を使用し、成形材料のデザイン性や触感の優れた製品開発を目的に織物や皮革材料などのシート材料とホットメルト型の樹脂フィルムを積層して成形することにより、これらの加飾材料を成形材料の表面へ一体接着できる技術を一昨年、開発した。ホットメルト型の樹脂フィルムは、フェノール樹脂の発泡に伴う内部圧力と加熱により、織物へ強く押しつけられ一部溶融することで、織物が成形材料に一体接着された材料の成形を可能とする。また、曲面形状に対しても滑らかにかつ強固に接着できる材料の成形も可能である（図１）。しかし、それらの成形性はフェノール樹脂の発泡と加熱挙動に大きく左右され、安定した表面加飾・多孔質材料の成形は、フェノール樹脂の発泡と発熱挙動を解明することが非常に重要である。そこで、本研究はマイクロ波照射によるフェノール樹脂の発泡と発熱挙動などについて、照射時間や照射出力の影響について解析を試みた。



図１　織物を表面加飾した曲面形状の多孔質材料

2　マイクロ波による各材料の加熱挙動

図２は、フェノール樹脂単体および水をポリビーカーに 100g 入れ、マイクロ波照射（出力 200W）したときの温度変化である。加熱されやすいと言われる水よりもフェノール樹脂は高い加熱効果を示しており、100℃までの加熱時間はフェノール樹脂で約 2.5 分、水は約 6 分であった。これは、フェノール樹脂固有の損失係数が水よりも大きく、マイクロ波を吸収しやすい化学構造を持つことに起因している。一方、フェノール樹脂は、成形材料の耐熱性や強度向上を目的に充填材等を配合することが一般的である。そこで、充填材として用いられる材料の一部について、上記と同様の条件でマイクロ波を 5 分間照射し、その直後の温度を表１に示した。なお、どの材料も加熱前温度は約 20℃である。材料の種類により加熱温度は大きく異なり、マイクロ波の選択加熱の特徴が見られる。

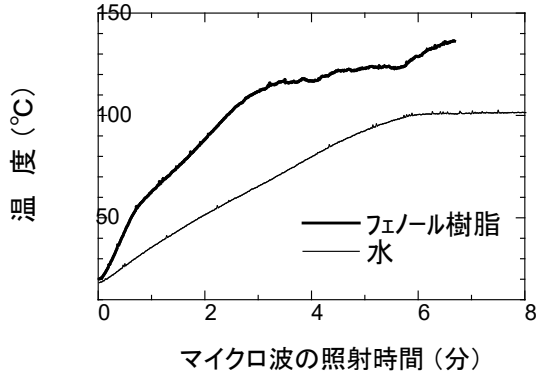


図２　マイクロ波照射したフェノール樹脂および水の温度変化

3　フェノール樹脂の発熱および発泡挙動計測と考察

3.1　照射時間の影響

本研究で用いたレゾール型フェノール樹脂は、昭和高分子(株)製の BRL-191 である。充填材にフライアッシュ（(株)関電パワーテック製Ⅰ種（JISA6201-1999））、パーライト（三井金属鉱業(株)製）および竹粉（国産孟宗竹から製造）を配合し、混合攪拌した。硬化剤には、第一工業製薬(株)製のレジノール PS-63 を用いた。また、整泡剤および発泡剤も配合し、混合フェノール樹脂を調整した。表２にそれらの配合率を示す。混合フェノール樹脂に、マイクロ波を 5 分間照射した場合と 1 分間照射後マイクロ波照射 OFF した場合の温度変化を図３に示す。5 分間照射した場合は、樹脂の発泡形態の観察も行った（図４）。なお、容量 1000ml のポリビーカーに混合樹脂 100g 入れて出力 200W のマイクロ波を照射した。照射 50 秒までは発泡は見られず、比較的緩やかな

表１　マイクロ波 200W-5 分間照射直後の各材料の温度(℃)

ﾌｪﾉｰﾙ樹脂	水	竹粉	ﾌﾗｲｱｯｼｭ	ﾊﾟｰﾗｲﾄ	籾殻
123.0	92.4	100.3	72.4	36.6	111.1

表２　混合フェノール樹脂の配合率（wt%）

ﾌｪﾉｰﾙ樹脂	ﾌﾗｲｱｯｼｭ	ﾊﾟｰﾗｲﾄ	竹粉	硬化剤	整泡剤	発泡剤
100	20	3	2	8	2	3

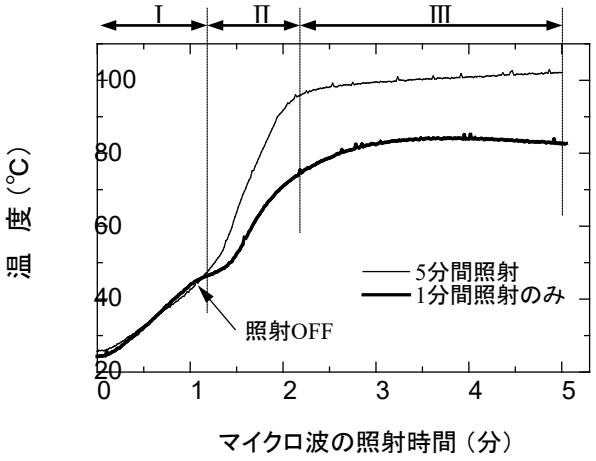


図３　混合フェノール樹脂の温度変化（出力 200W）

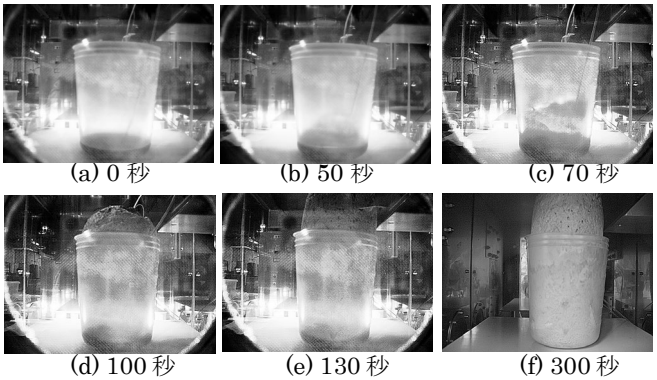


図４　混合フェノール樹脂の発泡挙動（出力 200W）

温度上昇が見られる。70～130 秒において急激に温度上昇するとともに一気に発泡している。その後の温度上昇はゆるやかであり、5 分間照射直後、約 103℃であった。1 分間照射した樹脂も照射 OFF にも関わらず 45℃付近から大きく温度上昇し、約 80℃以降はゆるやかな温度上昇に推移しており、同様の傾向を示した。図には示していないが、急激な温度上昇の領域で発泡した。これらから、マイクロ波照射によるフェノール樹脂の発熱と発泡挙動はつぎの三段階（Ⅰ～Ⅲ）で進行すると考えられる。①第一段階（45℃以下）は発泡は起こらず、マイクロ波吸収による温度上昇が進む段階、②第二段階（45～95℃）は硬化反応に伴う反応熱が主体的となり、急激に温度上昇することで、爆発的な発泡と硬化が進む段階、③第三段階（95℃以上）は発泡はほぼ完了し、温度上昇も緩やかで硬化を完了する段階である。

3.2　照射出力の影響

マイクロ波の照射出力の影響を検討するため、照射出力を 100、200、500 および 600W と変化させた。フェノール樹脂は、3.1 と同様に調整した混合フェノール樹脂を用い、照射時間と温度の関係を計測した。結果を図５に示す。照射出力に関わらず、約 45℃までは、緩やかに温度上昇し、その後約 95℃まで急激な温度上昇を示している。これらの変化は、図３に示した段階ⅠおよびⅡに相当する。表３に 40℃から 90℃までの温度上昇に要した時間を示す。照射出力が大きいほど発熱を促進させ、短時間で温度上昇している。約 95℃以降の段階Ⅲは、100W および 200W とも、温度上昇は非常に緩やかとなり、樹脂温度はほぼ収束している。一方、500W および 600W の場合も 95℃以降緩やかな上昇に変化するが、その後温度上昇の勾配は大きくなり、4 分間照射直後の温度は、500W で 123℃、600W は 146℃と大きく上昇している。これらの挙動の違いについてつぎのとおり考察する。今回用いたレゾール型フェノール樹脂の揮発分は約 20 数%であり、その内約 15%の水分を含む樹脂であること。また、レゾール型フェノール樹脂の硬化反応時は縮合水が生成され、これらの水分は温度上昇に伴い主に水蒸気となって揮発する。しかし、100W および 200W の場合は、未反応なレゾールが多く残存したことにより、樹脂内は多くの水分を含んだ状態であるため、水の沸点である 100℃程度までしか温度上昇しなかったと考えられる。500W および 600W の場合は、硬化反応が十分進んだため未反応なレゾールの残存は少なく、樹脂内の水分も少ない。100℃以降温度上昇の勾配が大きくなっているのは、水分量の低下が進んだためと考えられる。ただし、発泡は、段階Ⅱにおいて一気に進行し、ほぼ完了する挙動を示した。

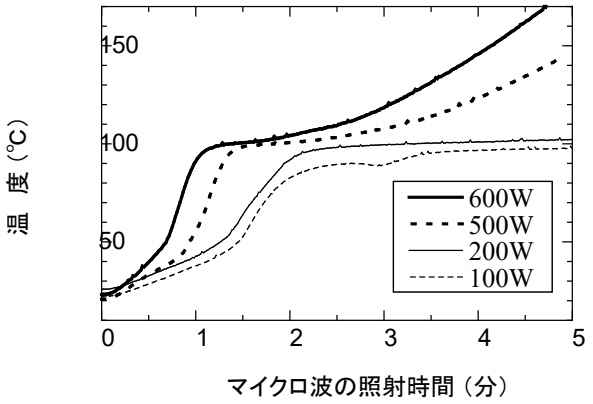


図５　マイクロ波出力と混合フェノール樹脂の温度変化

表３　マイクロ波の照射出力と 40～90℃の所要時間

照射出力（W）	100	200	500	600
所要時間（秒）	82	64	32	28

4　結　　論

マイクロ波照射によるフェノール樹脂の発熱および発泡挙動について照射出力および照射時間の影響について明らかにした。発熱は３つの段階により進行し、急激な温度上昇の段階で一気に発泡することがわかった。

（文責　藤田浩行）
（校閲　有年雅敏）

〔重点領域研究〕

49　ニホンジカの製革技術の調査研究

杉本　太，岸本　正，松本　誠，西森昭人，中川和治，安藤博美

1　目　　的

兵庫県内に、ニホンジカは４万４千～７万２千頭生息し、平成18年には年間３億６千万円の農林被害がある。これらニホンジカの被害を背景に、捕獲による生育頭数の制限が農林業政策として実施されている。現在、捕獲したシカのほとんどが廃棄されており、資源の有効活用の点で対策が必要とされている。県内の一部でシカ肉の有効利用が図られようとしているが、シカ肉の有効活用を進めるためにも副産物としての皮の利用法を検討することが必要である。捕獲したシカの有効活用として、皮を活用した例はない。そこで、本県のシカ皮の有効活用をするため、県内の二次加工業者における製品製造を目的とした製革技術の開発を行った。本報ではホルムアルデヒド(以後、FAと標記する)鞣しによる製革技術の開発に取り組み、FA鞣し剤および加脂剤の添加量をそれぞれ変化させてシカ革を試作した。さらに革製品の試作についても検討した。

2　実　　験

２．１　FA鞣し革の調製

シカ原皮は、回転ドラムを用いて、皮重量に対して300％の水を加え、２時間回転後、排水した。さらに300％水、10％塩化ナトリウムを回転ドラムに加えて２時間回転させ、24時間放置後、排水した。次に、300％水、0.2％脱脂剤を加えて、１時間回転、１時間停止の間欠運転を２回繰り返して水漬処理を行った後、排水した。

水漬後の皮に対して、硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウムおよび水酸化カルシウムを用いて石灰漬をして脱毛後、約３㎜にフレッシングした石灰裸皮を試料皮とした。この調製した皮は、通常の牛皮処理の場合と同様に脱灰、ピックルを行った後、所定量のFAを添加してpH7.5で鞣しを行い、FA革を調製した。

２．２　加脂剤添加試験

２．１で調製した革は、水絞り後、1.0㎜にシェービングし、回転ドラムを用いて水洗、中和を行った。中和後の浴のpHは5.0～5.5であった。

中和後、水(40℃)60％に、アクリル系樹脂鞣し剤を1.5％、アクリル系合成タンニン2%を加えて処理後、合成タンニンを1.5％加えて30分間回転させた。水洗後、ドラムに水(50℃)150％と加脂剤を所定量加えて60分間回転させて加脂を行った後、ギ酸を加えて最終浴のpHを3.5とした。加脂をした革は水切り後、つり下げ乾燥、バイブレーションステーキングマシンにより革を揉み、下地革とした。

２．３　試験革の分析

革の機械的性質は、JIS K6550に準じて、引張強さ、伸び、引裂強さを求め、革の柔軟性はガーレ式剛軟度試験機を用い、JIS L1096 A法に準じて25×89㎜の革を用いて測定した。

２．４　対照革

対照革には、ニュージーランド産養ジカのバックスキンタイプのFA革を使用した。物性等の分析結果を表１に示す。

表１　対照革の分析結果

項　　目	特　性　値
引張強さ (MPa)	19
伸び (%)	63
引裂強さ (N/㎜)	31
ガーレ剛軟度 (mN)	4.6

FA添加濃度:3%, 鞣し時のpH:10.5, 空打ち処理

3　結果と考察

３．１ FA鞣し剤の添加量の影響

FA 鞣し剤添加による下地革の物性値の変化について調べた。結果を表２に示す。なお、この場合の加脂剤は８％一定とし、FA 剤の添加量を２～10％に変化させて革を試作し、その特性評価を行った。その結果、４％の添加で最大値を示したが、６％以上の FA 剤の添加で引張強さは低下する傾向を示したが、その値は対照革に比べ（表１）高い値を示した。伸び率については、FA 剤の添加量の増加と共に大きくなった。したがって、FA の添加により、弾性率は上昇することがわかった。引裂強さは、引張強さと同じ傾向を示したが、平均 60N/㎜ であった。この値から革の厚さ 1.0㎜ における引裂強さは、牛革（40～50N/㎜:JIS K6553 衣料用革）に比べ大きく、対照革と比べても約 2 倍の強さであった。対照革のシカ革は、塩(塩化ナトリウム)添加によるピックル処理を行っていないため、このように引裂強さが小さいものと考えられる。

革の柔軟性に及ぼす影響を検討するため、ガーレ式剛軟度試験機を用い、FA 剤添加による剛軟度の影響を調べた。結果を表２に示す。FA 剤の添加量の増加と共に

表２　下地革の特性値に及ぼすFAの添加量の影響

FA 剤(%)	引張強さ(MPa)	伸び(%)	引裂強さ(N/mm)	ガーレ式剛軟度(mN)
2	24	66	65	13.6
4	35	68	69	8.0
6	27	77	64	6.9
8	23	84	56	5.3
10	23	80	45	5.2

表３　下地革の特性値に及ぼす加脂剤の添加量の影響

加脂剤(%)	引張強さ(MPa)	伸び(%)	引裂強さ(N/mm)	ガーレ式剛軟度(mN)
2	17	44	35	7.3
4	19	53	53	5.9
6	26	62	63	5.9
8	23	84	56	5.3
10	29	74	68	5.1

剛軟度は低くなり、FA 剤の添加により試作した革は、柔らかくなっていることがわかった。しかし、対照革に比べて少し堅い結果となった。

３．２ 加脂剤の添加量の影響

FA 剤の添加量を８％で一定とし､加脂剤を２～10%加えて革を試作し､加脂剤添加による引張強さ等の特性値の変化を調べた。結果を表３に示す。加脂剤の添加量の増加に伴い、少しバラツキはあるものの、引張強さは増加する傾向を示した。革の伸びも加脂剤の添加量の増加とともに大きくなる結果となった。したがって、FA 剤８８％で加脂剤を６％以上添加すれば、対照革に比べ引張強さは高くなり、伸びも増加することが明らかとなった。引裂強さは、加脂剤の添加量の増加と共に増加する傾向を示した。したがって、FA 剤８％で、加脂剤を６％以上加えることにより、革の厚さが 1mm 程度の場合でも、製品革として十分な物性強度が得られた。

革の柔軟性に及ぼす加脂剤の添加量の影響について検討した。その結果、表３より、加脂剤の添加量の増加とともに剛軟度の値は低下する傾向を示したが、表２のFA 剤の添加による影響に比べ、その低下の傾向は小さい。このことから、加脂剤の添加に比べ、FA 剤の添加量を多く加えることにより、柔らかな革が得られることが明らかとなった。

３．３ 革製品の試作

シカ革の試作には、FA 剤８％、加脂剤８％を使用し、室内履きや文庫カバーなどの革製品を作製した。室内履きの写真を示す。



写真１　室内履き

４　結　　論

本研究により得られた結果をまとめると、FA鞣し剤および加脂剤を種々変化させて加え、革を試作し、物性等の性能評価を行った。その結果、対照革に比べ伸びのある高強度な革が得られた。柔軟性については、対照革に比べ少し堅くなる傾向を示したが、試作した室内履きや文庫カバーなどの革製品には十分対応できることがわかった。

謝　　辞

本研究を実施するにあたり、(有)キャッスルレザーならびに(有)大昌の関係各位にご協力頂きましたことを深謝いたします。

（文責　杉本　太）

（校閲　中川和治）

〔経常研究〕

50　新しいタンニン革の仕上げ性能評価と製品化

杉本　太，岸本　正

1　目　　的

ランドセルには現在、クロム革や人工皮革が利用されているが、最近の自然指向と高級感嗜好に伴い、昔の主流であった植物タンニン革の活用が注目されている。しかし、植物タンニン革は革自身が重い、茶褐色である、伸びや柔軟性がクロム革に比べて劣る、製造には長期間を要するなどの欠点がある。平成19年度は、革の軽量化と鞣し時間の短縮化を図るため、回転ドラムを用いた鞣しによりタンニン剤とアクリル系樹脂鞣し剤とのコンビネーション(複合)鞣し技術の開発を行った。その結果、従来のランドセル用クロム革と比べ約15%の軽量化が図れ、かつ伸びや柔軟性など満足する下地革が得られた。また、タンニン革製造期間を約３日に短縮できた。そこで、本年度は、ランドセルとしての製品性能を満たす仕上げ革の開発にあたり、仕上げ革の耐屈曲性、塗膜のはく離性などの革の耐久性試験を行い、ランドセル用革の品質向上を図ることを目的とした。

2　実　　験

2．1　試験革

試験革は、前報第17号(P.74～75)で報告した平成19年度産学ビジネスインキュベート事業により作製したランドセル用タンニンの仕上げ革(タンニン添加量:20%)と市販ランドセル用の対照革として、Ｓ社製のクロム仕上げ革を試験革として用いた。なお、革の厚さは1.8㎜と革漉き機により1.2㎜に漉いたものを用いた。

表１　新しいタンニン仕上げ革の物性試験結果

項　　目		新規タンニン革		対照革	
銀面割れ試験 1)	厚さ,㎜	高さ,㎜	荷重,N	高さ,㎜	荷重,N
	1.2	8.0	352	6.7	400
	1.8	8.5	708	7.3	677
塗膜はく離試験 2)	厚さ,㎜	はく離強さ,mN/10㎜			
	1.8	17290		16030	
耐屈曲性試験 3)	屈曲回数,回 (厚さ:1.8㎜)	判別等級，級			
	3000	5		4-5	
	6000	5		4	
	9000	4-5		3-4	
	30000	4		-	

1) JIS K6548, 2) JIS K6555, 3) JIS K6545

3　結果と考察

3．1　銀面割れ試験の評価

仕上げを施したタンニン革ならびに対照革を用いて銀面割れ試験を行った。結果を表１に示す。厚さ1.8㎜のタンニン革は、高さ8.5㎜、荷重708N、対照革は、高さ7.3㎜、荷重677Nとなり、タンニン革の方が伸びやすく荷重も大きかった。また、厚さ1.2㎜の場合、タンニン革は高さ8.0㎜、荷重352Nであり、対照革は高さ6.7㎜、荷重400Nとなった。革の伸びは1.8㎜の場合と同様に、タンニン革の方が伸びやすい傾向にあるが、革の厚さを２／３に漉くことで、単位厚さ当たりの荷重はタンニン革で約25%、対照革で約11%低下した。通常、ランドセル製品時の革の厚さは1.1～1.2㎜程度であり、革漉きにより厚さを調節するが、革の厚さを1.2㎜に漉いてもランドセル用革としての強度は十分であることがわかった。

3．2　塗膜のはく離試験の評価

JIS K6555に従い、塗膜のはく離試験を行った。その結果、表１より対照革のはく離強さは、16030mN/10㎜、タンニン革のはく離強さは17290mN/10㎜となった。はく離表面は顕微鏡による観察で、塗膜のみがはく離されていた。この値は、一般的なバフ掛け後の仕上げ革のはく離強さ(5000mN/10㎜)に比べ３倍以上大きく、はく離性能に優れていることがわかった。

3．3　耐屈曲性試験の評価

ランドセルは、使用時の垂れ部分の開閉が多く、そのため、屈曲の耐久性が必要となる。そこで、屈曲性の評価を行った。結果を表１に示す。対照革は、6000回で４級、9000回で３-４級の判定等級であった。一方、タンニン革は9000回で４-５級、30000回で４級となった。このことから、対照革に比べ耐屈曲性は良好であった。なお、判定等級３-４級は、塗膜表面に亀裂が生ずるもので、再度仕上げ処理をすれば製品として利用可能な程度の亀裂である。

4　結　　論

新規に開発したタンニン仕上げ革は、対照革に比べ銀面割れ、耐屈曲性等に優れ、塗膜のはく離強さについても対照革と遜色なく、市販ランドセル用革として使用できることが明らかとなった。

（文責　杉本　太）
（校閲　森　　勝）

〔技術改善研究〕

51　皮革の多品種小ロット染色技術の開発

松本　誠，杉本　太，西森昭人，岸本　正，中川和治，安藤博美

1　目　　的

兵庫県は牛革の製品革（皮革素材）では国内最大の産地である。しかしながら、近年、製品革の大ロット受注は低コストを武器にした中国など海外に流出することにより減少し、１枚から数枚といった小ロットで多品種・短納期の製品革の受注が多くなっている。一方、製品革の染色は皮革用小型ドラムで行うため、１枚であっても水を大量に使う上に、“芯通し染色”を行うには数時間必要で、生産性が良くない。また、多品種・短納期に対応するためには皮革用小型ドラムを数多く設置する必要があり、設備投資の経費が高くなることが大きな課題である。そこで、静置するだけで芯通し染色(静置染色)が行えれば、従来の皮革用小型ドラムを使用せずに、製造コストを抑制させることができる。

昨年度は、染料溶液中にクラストレザー（再鞣～加脂を行った革）を静置するだけでの芯通し染色を試みた[1)]。その結果、低温状態で行うことによって、浸透性が低い「液体の含金染料（上がけ用染料)」[2)]でも芯通し染色を行うことが可能であることがわかった。しかし、最短でも芯通し染色を行うのに２時間かかり、生産性の向上にはつながらないと考えられた。

本年度は、処理時間を短縮するために界面活性剤を添加して、染料濃度、界面活性剤濃度などを調整することにより、芯通し染色の検討を行った。

2　実験方法

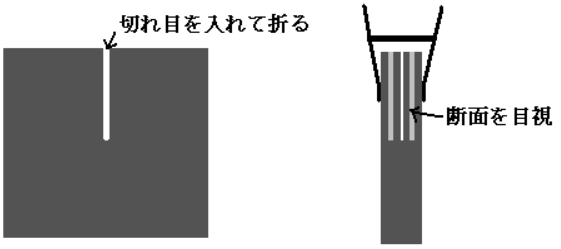
2.1　静置による染色

「粉末の酸性染料(染料Ａ)」と「液体の含金染料(染料Ｂ)」を用いて所定濃度に調製した溶液に、所定量のノニオン型界面活性剤ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルを添加して、厚さ１．２㎜ のクラストレザーを浸漬し、２０℃で５分間静置することにより染色を行った。

染色後、水洗を行い、染料の固着処理として、60℃（蒸留水）-30 分、60℃（ギ酸２％溶液）－30 分、90℃（蒸留水）-30 分の３種類で行った後、水洗した。

2.2　浸透度

静置染色を行った革を切断し、断面を目視して、５段階評価(１:浸透していない～５:浸透している)で判定を行った。



染色革と断面(模式図)

2.3　革の染色摩擦堅ろう度測定

JIS Ｋ ６５４７により、染色摩擦堅ろう度の試験を行った。摩擦試験機Ⅰ型を用いた。

2.4　汗に対する染色堅ろう度測定

JIS Ｌ ０８４８により、汗に対する染色堅ろう度の試験を行った。アルカリ性人工汗液とかなきん３号を用いた。

3　結果と考察

3.1　浸透度に与える界面活性剤の影響

染料Ａを用いた際の浸透度に与える界面活性剤の影響を図１、染料Ｂを用いた際の浸透度に与える界面活性剤の影響を図２に示す。

染料Ａ、染料Ｂともに染料濃度、界面活性剤濃度を上げることによって、浸透度が高くなり、界面活性剤濃度を２％まで上げることによって、完全な芯通し染色が行えた。

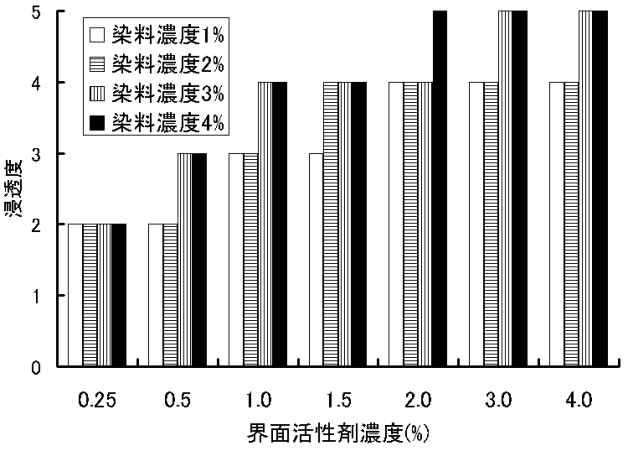


図１　浸透度に与える界面活性剤の影響（染料Ａ）

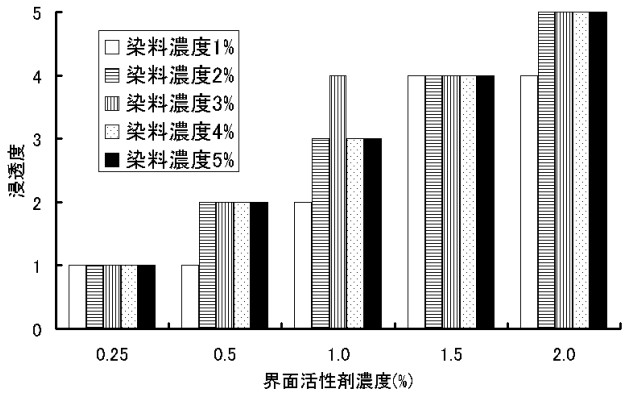


図２　浸透度に与える界面活性剤の影響（染料Ｂ）

界面活性剤を用いない場合、染料Ａは染料Ｂよりも革内部へ浸透しやすい [2]。しかし、上記の結果から、界面活性剤を用いた場合、染料の種類に関係なく、浸透度は界面活性剤濃度に依存することが明らかとなった

３．２　染色革の染色摩擦堅ろう度

染料濃度３％、界面活性剤濃度３％で染料Ａを用いたときの染色摩擦堅ろう度を図３、染料Ｂを用いたときの染色摩擦堅ろう度を図４に示す。

革は用途によって様々な規格があるが、４級以上であれば、ほぼ全ての規格に合格するため、４級を目標とした。染料Ａ、染料Ｂともに固着処理を行わなければ、４級に達することができなかったが、固着処理を行うことによって、４級に達した。

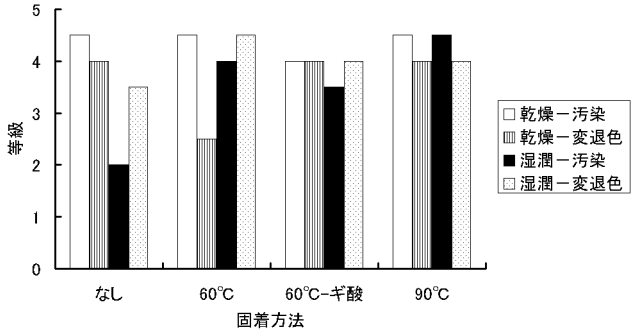


図３　染色摩擦堅ろう度（染料Ａ）

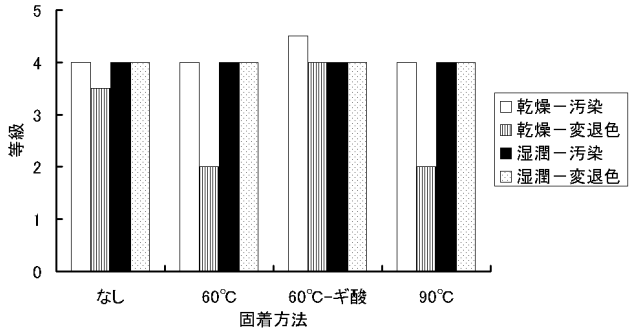


図４　染色摩擦堅ろう度（染料Ｂ）

３．３　染色革の汗に対する染色堅ろう度

染料濃度３％、界面活性剤濃度３％で染料Ａを用いた際の汗に対する染色堅ろう度を図５、染料Ｂを用いた際の汗に対する染色堅ろう度を図６に示す。染料Ａでは固着処理を行っても４級に到達できなかったが、染料Ｂでは固着処理を行うことによって、到達できた。

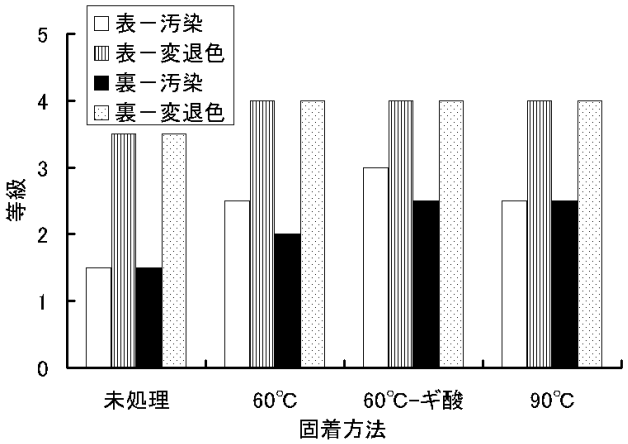


図５　汗に対する染色堅ろう度（染料Ａ）

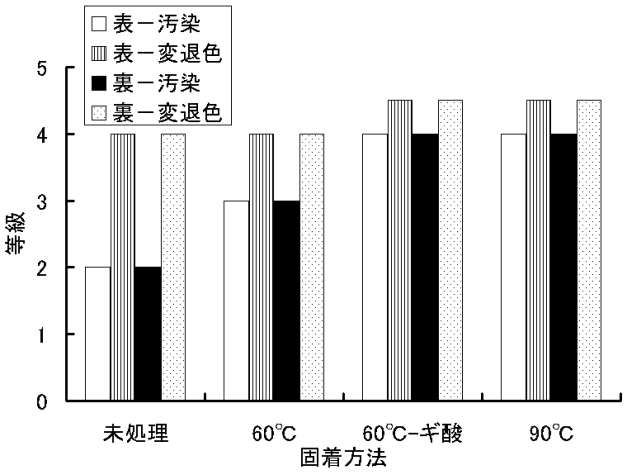


図６　汗に対する染色堅ろう度（染料Ｂ）

４　結　　論

染料Ａについて、堅ろう性の向上をはかる必要がある。

処理時間の大幅な短縮に成功し、染料Ｂでは染色摩擦堅ろう度、汗に対する染色堅ろう度で良好な結果を得られたので、実用化を進める。

参 考 文 献

1) 松本　誠，杉本　太，西森昭人，岸本　正，中川和治，安藤博美，礒野禎三；兵庫県立工業技術センター研究報告書, 17, 78(2008)

2) 松本　誠，杉本　太，礒野禎三；兵庫県立工業技術センター研究報告書, 16, 75(2007)

（文責　松本　誠）

（校閲　中川和治）

〔経常研究〕

52　革製品用金具類の腐食に及ぼす革の影響

西森昭人，岸本　正

1　目　　的

革製品の二次加工において、革の影響により金具類の表面に変色などが発生し、その対策が求められている[1)]。その要因として、革製造に使用する薬品ならびに工程の管理、金具におけるめっきならびにポリマーコーティングが考えられている。以前の研究において各種金具を収集し、下地金属とめっきについて成分分析と耐食性について報告した[2)]。本研究では、金具の腐食に影響する革の成分等を調査することを目的として、革製品用金具類の腐食における原因のひとつであるギ酸[3)]を使用した腐食促進試験を行い、腐食について検討した。

2　実験方法

2.1　試験片

厚さ2 mm の袋物用クラストレザーから 25×45mm の大きさに切り取った革を用いた。三角フラスコに革とギ酸を用いた下記の濃度のギ酸水溶液 200ml を入れ、40℃に設定した恒温槽中で 30 分間振とう後に、蒸留水 200ml で下記の時間振とうして洗浄した。その後、直径 9 mm の穴を開けて、真鍮製のハトメを取り付け試験片とした。

水：ギ酸＝100：0，100：1，100：5（ml）

洗浄時間＝0，15 分，30 分（15 分×2 回）

2.2　ギ酸蒸気暴露による腐食実験

ギ酸を入れたビーカーをデシケーターの底に設置し、磁製仕切り板の上に試験片を置き、20℃に保ってハトメの腐食の状態を 10 日間観察した。

2.3　高温高湿による腐食促進実験

乾燥試験では、60℃に保った恒温器に、湿潤試験では、60℃－95%RH に保った恒温恒湿器に、それぞれ試験片を入れ、ハトメの腐食状態を 10 日間観察した。

3　結果と考察

3.1　ギ酸蒸気暴露による腐食

デシケーターに入れた試験片のハトメは、2 日後には、表面に曇りが観測され、ギ酸によって腐食されることが確認された。

3.2　乾燥試験による腐食

いずれのギ酸濃度で処理した場合においても、10 日間では腐食による変化は見られなかった。

3.3　湿潤試験による腐食

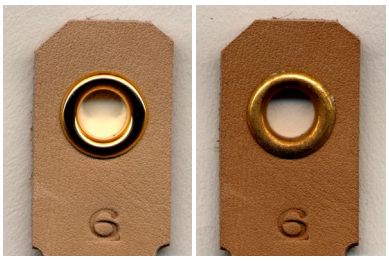
乾燥状態とは異なり、ハトメに腐食が見られた。その結果を、表 1 と図 1 に示す。湿潤状態では、低濃度であってもギ酸処理を行うことによって、ハトメ金具が腐食することが分かった。

表 1　湿潤状態におけるギ酸による腐食試験結果

ギ酸濃度	洗浄時間	経過日数			
		2 日	4 日	7 日	10 日
0%	15 分	○	△	×	×
1%	15 分	×	×	●	●
5%	15 分	×	×	●	●

○：異常なし　　△：部分的に曇った

×：全体に曇った　　●：錆が発生



左：腐食前　　右：10 日後

図 1　5%ギ酸溶液で処理した後、30 分間洗浄した試験片の変化

4　結　　論

ギ酸を用いて革を処理し、高温および高温高湿での金具腐食促進試験を行った。乾燥状態では腐食は見られなかったが、低濃度のギ酸処理後、長時間洗浄したものでも、高温高湿度の状態では腐食した。このことより、革製品の保管取扱には、特に湿気に注意する必要があることが示された。

参 考 文 献

1) 稲次俊敬，皮革科学，Vol51，No.2，53 (2005)

2) 西森昭人，杉本太，松本誠，岸本正，中川和治，安藤博美，山岸憲史，山下満，永本正義，西羅正芳，高橋輝男，兵庫県立工業技術センター研究報告書，17, 81 (2008)

3) 高谷泰之，防錆管理，No.2，64 (1996)

（文責　西森昭人）

（校閲　岸本　正）

所在地

（工業技術センター　センター神戸）

〒654-0037　神戸市須磨区行平町3丁目1-12　TEL(078) 731-4033　FAX (078) 735-7845

（機械金属工業技術支援センター）

〒673-0405　三木市平田240-1　TEL(0794) 82-0026　FAX (0794) 83-6230

（繊維工業技術支援センター）

〒677-0054　西脇市野村町1790-496　TEL (0795) 22-2041　FAX (0795) 22-3671

（皮革工業技術支援センター）

〒670-0811　姫路市野里3　TEL (079) 282-2290　FAX (079) 222-9043

兵庫県立工業技術センター研究報告　第18号

（平成２１年版）

平成２１年１０月３０日　発行

発行所　兵庫県立工業技術センター

〒654-0037　神戸市須磨区行平町３丁目１－１２

２１産Ⓣ１－００４Ａ４