

平成 11 年 度

研 究 報 告 書



滋賀県東北部工業技術センター

目次

1. 技術開発研究

フローティングブランターによるNP除去に関する研究	1
リン除去に関する研究 (2)	5
農業用濁水浄化資材の開発研究	8
生物活性を用いた高分子材料の開発 (2)	10
廃棄セシリンを利用した生分解性材料の開発	15
湿潤セルロースの構造と物性に関する研究	17
ポリオレフィン材料の環境劣化とモルフォロジーに関する研究 (2)	19
キャビテーション効果を利用した水処理技術の研究 (3)	33
画像処理を利用した多目的検査システムの開発 (1)	37
自動遠隔制御技術の開発に関する研究	43
高性能厚膜材料のその接合技術に関する研究 (2)	48
特殊鋼の腐食特性 (1)	54
切削加工支援システムの開発 (2)	60
高強度材料の切削に関する研究 (2)	63
非破壊による表面硬化処理材の表面硬化層深さの計測手法に関する研究	68

2. デザイン研究

地域産業におけるデザイン創作支援	71
------------------------	----

3. 試作研究

絹素材の複合化による織物試作開発	73
高付加価値ちぢみ製品の試作	78
NEWシボ（強撚糸織）の開発とそれを利用した製品開発	83

湿潤セルロースの構造と物性に関する研究

技術第一科 三宅 肇

1．はじめに

高強力、高弾性材料であるポリビニルアルコール(以下PVA)は、水溶性高分子として様々な分野に利用されている。特に架橋や高結晶化により不溶化させたPVAは、親水性材料としてフィルムや繊維の分野で利用価値が高い。PVAの構造や物性に関する研究報告は非常に多いが、重合度(分子量)が湿潤時の物性に及ぼす影響に関する報告は少ない。親水性材料として湿潤時の物性に関する知見を得ることは実用上有効である。

我々は以前、天然セルロースが持つ湿潤物性の増大という、他の材料には見られない特性について検討を行った結果、湿潤による物性変化は主に非晶部分鎖末端の数に依存することを明らかにした。

そこで本研究では、セルロースと似た構造を持つPVAについて、天然セルロースに関する知見をもとに、湿潤物性に及ぼす分子量の依存性について検討を行った。

2．結 果

Sample	Strength (MPa)			Elongation (%)			Young's modulus(MPa)		
	dry (σ) ^a	wet (σ) ^a	wet/dry	dry (σ) ^a	wet (σ) ^a	wet/dry	dry (σ) ^a	wet (σ) ^a	wet/dry
S 500	138 ± 27.5	97 ± 22.5	0.70	16.3 ± 3.2	15.7 ± 1.0	0.96	1514 ± 244	602 ± 98	0.40
S1750	774 ± 55.9	755 ± 79.8	0.98	10.2 ± 1.1	13.1 ± 1.7	1.28	3500 ± 541	1922 ± 376	0.55

Standard deviation

側鎖に - OH 基を多く持つポリビニルアルコール(PVA)を、セルロースのモデル物質と予測し、湿潤時の構造と物性変化について検討した。

上表に示すように、分子量が低いPVA(S500)は湿潤により物性が低下し、再生セルロースと同じ挙動を示した。また分子量が高いPVA(S1750)は、天然セルロースと同様に物性低下が見られなかった。このことからPVAの湿潤時の物性変化は、セルロース同様分子鎖末端の数に依存することが予想された。

ところが、分子運動性について複屈折率や動的粘弾性を用いて検討したところ、S1750は分子鎖の絡み合いによりS500に比べて分子運動性が低く、湿潤時の分子鎖の滑りに影響していることが予想された。分子量が大きな場合は、分子鎖の絡み合いにより湿潤時の分子鎖の滑りが妨げられ、これにより応力が維持されると思われる。

すなわち、PVAは単純にセルロースのモデル物質と考えることはできず、このことは分子構造の差 - フリンジ構造や折れたたみ構造 - に依存していると思われる。

リン除去に関する研究（２）

能登川支所 山下 重和

本研究では、織物接触材と鉄材の併用によるリン除去システムについて基礎的検討を行った結果、本方法によりリン除去に効果があることが確認できた。

１．はじめに

近年、琵琶湖においては富栄養化が進み、アオコの異常発生による水質の悪化が問題となっている。汚水中のBODやSS等の除去とともに、窒素やリンの栄養塩類の除去技術が模索されるようになってきた。

しかし、リン除去技術は現在でも立ち遅れており、河川や既存の簡易な浄化槽においては、リン除去技術に対応していないのが現状である。本研究においては、管理が安価な処理コストでのリン除去のための接触材およびシステムについて検討を行った。

２．接触材の構造

今回、接触材として織物と鉄棒を用いた。織物接触材を用いた生物処理法により、BODやSSの除去、鉄棒によりリン除去を行う。

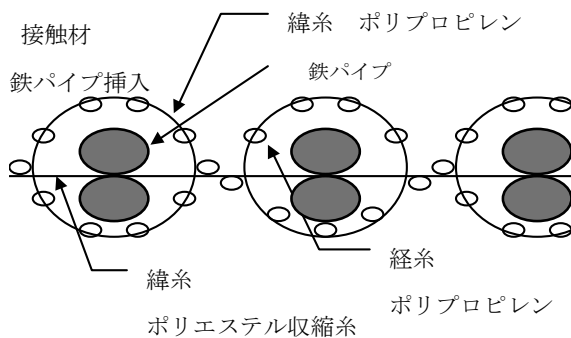


図１．鉄棒挿入織物接触材

図１に接触材の模式図を示す。円筒状の織物接触材を用いることにより、鉄棒が腐食により消失しても新規に鉄パイプを簡単に挿入可能で管理が容易である。脱リン材としての鉄棒には、直径5mm×100mmを用いた。

３．接触曝気方式による脱リン実験

3.1 実験装置

図２に示すプラスチック製水槽（250mm×250mm×300mm）に曝気装置やヒーターを設置して実験装置とした。実験装置の汚水量は10Lであった。



図２．実験装置

リン除去の最適処理条件を決定するため表１に示す７槽の処理条件で実験を実施した。接触材には立体形成後の織物¹⁾ 210mm×135mmを使用した。水温の自然とは温度の管理等は行わず、屋内の実験室に自然に放置した状態である。試験期間中の水温は5℃から17℃の間で変化していた。

表１ 実験条件

槽名	布充填率	鉄棒	滞留時間	水温	エア一量
1	4枚	8本	17時間	20℃	2.5l/min
2	4枚	8本	17時間	20℃	2.5l/min
3	4枚	8本	9時間	20℃	2.5l/min
4	2枚	8本	17時間	20℃	2.5l/min
5	4枚	8本	17時間	自然	2.5l/min
6	4枚	16本	17時間	20℃	2.5l/min
7	4枚	0本	17時間	20℃	2.5l/min

3.2 実験方法

まず最初は、表１に示す実験槽に各槽ごとに織物接触材を充填し、人工汚水（ポリペプトン55g、

グルコース55g、リン酸1カリウム1.5g)のBODが約50mg/lになるよう調製し、滞留時間が約19時間で送水した。

生物膜の着生および安定を図るため約2ヶ月間の処理運転を行い、BODの生物処理が良好であることを確認後、織物接触材の円筒部に鉄棒を挿入して、試験を開始した。試験途中に生物膜の肥大を防ぐため2回の織物接触材の清掃を実施した。

水質分析のための採水は図2に示す人工汚水流入口と流出口の2カ所から採水を行いBOD、COD、T-P、水温、DOについて分析を行った。

4. 実験結果および考察

4.1 BOD、COD除去

鉄棒の挿入が生物処理に及ぼす影響をみるためBODとCODの測定を行った。表2、表3に試験開始から3日後と53日後のBODとCODの除去率(%)およびDOの結果を示す。

表2 BOD、CODの除去率(試験開始3日後)

槽	BOD除去率(%)	COD除去率(%)	DO(mg/l)
1	92.7	73.4	7.6
2	90.9	69.5	9.0
3	83.6	54.0	8.0
4	69.1	33.4	7.7
5	83.6	53.4	8.8
6	72.7	64.8	7.1
7	87.3	66.0	7.5

原水のBOD、COD濃度は55mg/l、35.3mg/l

表3 BOD、CODの除去率(試験開始53日後)

槽	BOD除去率(%)	COD除去率(%)	DO(mg/l)
1	96.9	84.4	7.6
2	97.9	87.1	9.7
3	90.6	79.8	6.2
4	94.8	79.8	8.1
5	96.9	74.4	8.9
6	94.8	85.4	8.4
7	96.9	84.4	8.0

原水のBOD、COD濃度は96mg/l、48.1mg/l

3日後と53日後での原水のBOD、COD濃度の違い

は、実験開始10日以降はBODを100mg/l前後に調製したためである。

槽1:鉄棒(8本)、槽6:鉄棒(16本)と槽7:鉄棒(0本)との比較から、BOD、CODの差はほとんどなく本実験では影響がみられなかった。

また、試験開始53日後でのBOD、CODの除去率が最大で97.9%、87.1%を示し、開発した織物が水質浄化用接触材として実用可能であることが確認できた。

処理条件においては、エアレーション効果が高い槽2の除去率が良かった。

4.2 T-P除去

今回のリンの除去原理は、鉄棒が水中で腐食をおこし溶出する鉄イオンと水中のリン酸イオンとが結合して、難溶性のリン酸鉄塩のアモルファスとなり、これが汚泥とともに沈殿する。この沈殿物を除去することにより、リンの除去を行おうというものである。

表4、表5に各槽における原水と処理水のT-P濃度およびDOを示す。

表4 T-P濃度(試験開始3日後)

槽	処理水(mg/l)	DO(mg/l)
1	0.1602	7.6
2	0.1722	9.0
3	0.1794	8.0
4	0.3678	7.7
5	0.1308	8.8
6	0.2466	7.1
7	0.6060	7.5

原水のT-P濃度は0.4698mg/l

表5 T-P濃度(試験開始53日後)

槽	処理水(mg/l)	DO(mg/l)
1	0.3870	7.6
2	0.1956	9.7
3	0.2922	6.2
4	0.2454	8.1
5	0.3828	8.9
6	0.1542	8.4
7	0.6384	8.0

原水のT-P濃度は0.9948mg/l

図3は原水に対するリン除去率を示す。

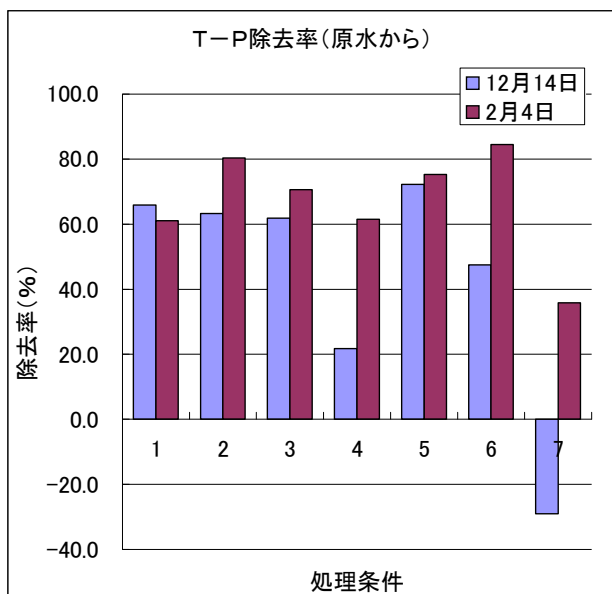


図3. 原水に対するリン除去率

リンの原水濃度が異なるため単純に比較はできないが、鉄棒挿入から53日経過後の方が原水濃度が高いにも関わらず、リンの除去率は高かった。高橋氏²⁾によると、鉄板を用いたリンの除去実験では、DOが小さい場合のリンの除去率は、経日的に上昇し徐々に一定の除去率が得られている。逆に、DOが大きい場合には、鉄板挿入初期に高い除去率を得ており、その後は徐々に低減している。今回の実験では、織物接触材の円筒状に鉄棒を挿入したため、鉄棒表面は生物膜の影響でDOの低い状態にあったのではないかと考えられる。そのため、53日経過後の方がリンの除去率が高くなっ

たのではないかと考えられる。このことについては、さらに詳細な実験を実施し検討を行う必要がある。

図3からDO濃度の高い槽2が高いリン除去率を示した。酸素拡散型の腐食速度では、水中の溶存酸素濃度に比例すると言われている。³⁾

鉄接触材を実際に使用する場合に問題となるのが、鉄材の表面に難溶性のリン酸鉄の化合物による被膜の形成や生物膜の肥大化により、鉄の腐食速度が遅くなると考えられる。安定した速度を得るためには、今後材料の選択やシステムについてさらに検討する必要がある。

5. おわりに

織物と鉄棒を用いたリン除去システムについて人工浄化槽および人工汚水を用いて検討した結果、リン除去に効果があることが確認できた。今後は、さらに河川でのリン除去について検討する予定である。

(参考資料)

1. 山下;リン除去に関する研究、東北部工業技術センター研究報告書 (H10年度)
2. 高橋, 治田;PHOSPHORUS REMOVAL FROM DOMESTIC WASTEWATER USING IRON CONTACTOR PROCESS
Water Science and Technology
3. 伊藤伍郎;腐食化学と防食技術、コロナ社

農業用濁水の浄化資材の開発研究

高島支所 吉田克己

クレープ肌着の通気性が良いことを利用し、またクレープ製織時に発生する捨て耳を使って農業用濁水の浄化用フィルターとして検討した。クレープ生地 1 枚で濁度は 80% 向上し、十分浄化されたが、初回に比べ落下に 4.9 倍の時間を要した。捨て耳では濁度が 55% の向上し、落下に 1.7 倍の時間を必要とし、目詰まりによる濁度の向上と濾過量の減少が大きく認められた。以上の結果から、捨て耳を使って籾殻、土などの大きな粒子を取り除き、クレープ生地 1 枚で残りの土を浄化する事が実用的であると考えられる。

1. はじめに

農業用排水は田植え時期に濁水が流れて河川を汚すことから、環境に負荷をかけない方法で浄化する事を検討した。

高島産地はクレープ織物の国内一の生産地である。このクレープは綿を使った通気性の良い夏用肌着として重用されているので、動力を使わない浄化フィルターとして、また、クレープの製織時に発生する捨て耳をフィルターとして使い、農業濁水浄化の検討をおこなった。

2. 実験方法

2.1 繊維資材

クレープは通気性の良いことから、これを網状の管に 1 回巻き（クレープ 1）、3 回巻き（クレープ 3）、5 回巻き（クレープ 5）の 3 試料を作り、捨て耳はワインダーで直接網状管に巻き、23g（捨て耳 2）、43g（捨て耳 1）の 2 試料を作って、これらを濾材とした。なお、他の生地でもおこなったが、自然の力だけでは濁水はあまり通過しなかった。



クレープ捨て耳

○クレープ生地



クレープ生地

経密度 67本 / 2.54cm

緯密度 53本 / 2.54cm

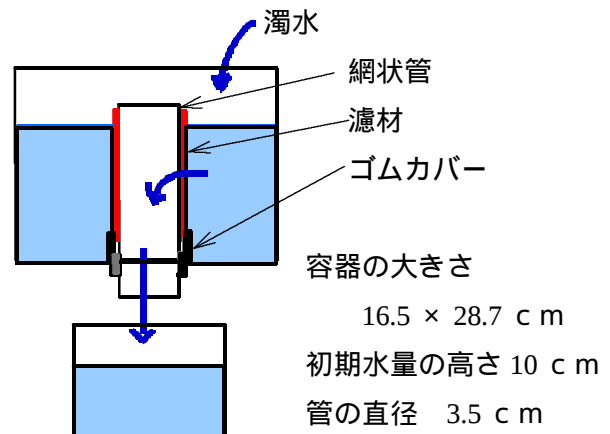
糊抜き、精練加工仕上げ

○捨て耳

クレープ製織時に発生した耳で無加工

2.2 装置の概略

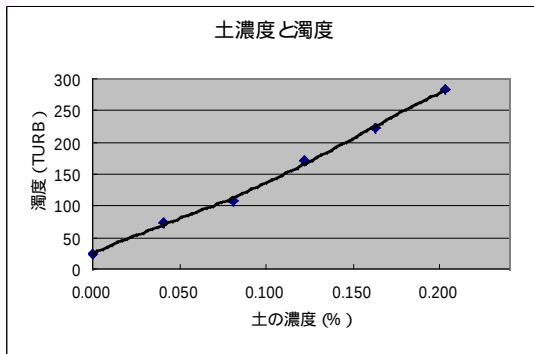
使用した容器で水 1・は容器の高さにして 2.1cm に当たり、濁水と管の接触面積は最大で 104cm²（高さ 10cm、5mm はゴムカバー）になる。



2.3 土壌の作成と濁度

水田の土を採取し、80℃で乾燥した後、軽く砕き、2ミリ程度の寒紗で濾過した土を試料とした。また、濁度曲線は攪拌後 5 分間放置して測定した。濁度と土濃度は高い相関を示し、係数は 0.997 であった。静置しないときの濁度は 0.2% で 377 である。この時の水道水の濁度は 2

3.4であった。



2.4 測定器

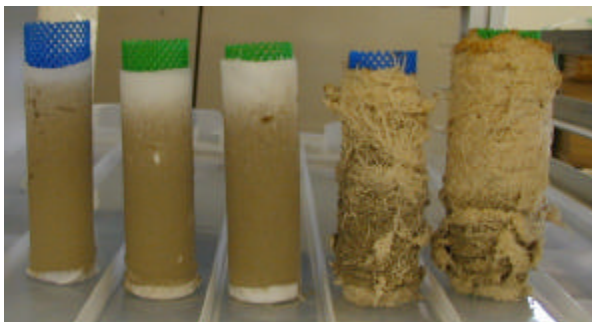
濁度計 マルチ水質モニタリングシステム

U-21 (堀場製作所)

粒度分布測定計

SALD-3000 島津製作所

3. 実験結果および考察

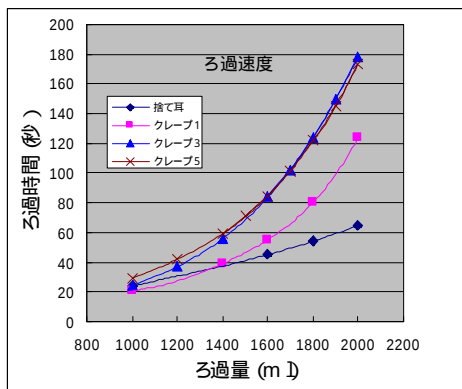


濾過後のフィルター

(左からクレープ1, 3, 5、捨て耳2, 1)

3.1 通水性

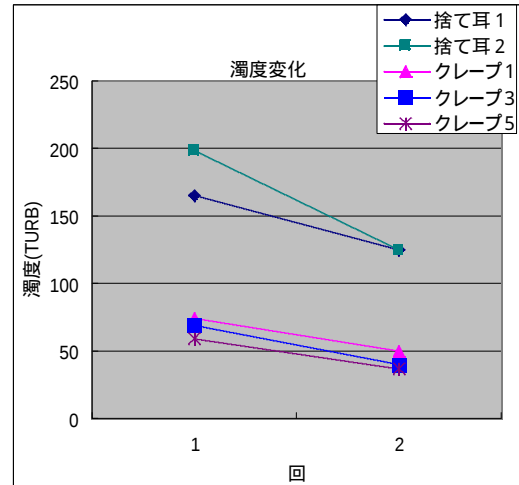
図から最初に流れる1.0の濁水の所要時間は2.1~2.9秒と同程度であるが、1.8から2.0の0.2が流れる時間は捨て耳では9秒、クレープ5回巻きでは5.1秒になり、大きな差が生じた。



捨て耳では直線的に変化し、クレープは指数関数的に変化している。

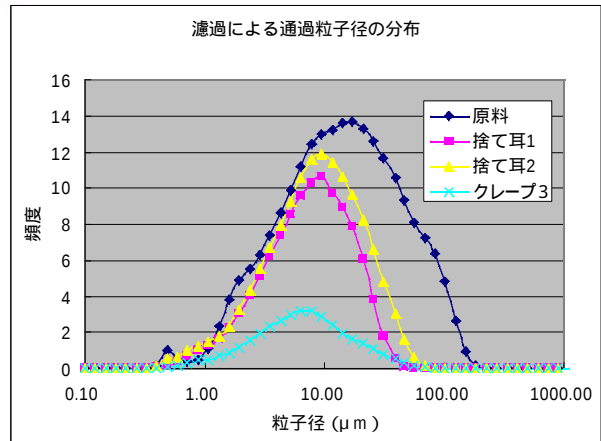
3.2 濁度

図より1回目は最初に流れる1.0分であり、2回目は次の1.0分である。捨て耳の場合は濁度165で悪いが、1.0目で55%程度除去され、2.0目では67%除去した。また、クレープ1では80%から87%除去されている。クレープ3, 5の2.0目は透視度も高くほとんど透明であり、目詰まりによる向上である。



3.3 土壌粒度

濾過後の粒子径を測定した相対曲線であり、濁度から、濃度を計算した。捨て耳は粗い空隙で、



均一な空間を作ることが難しいと思われ、大きい粒子が除去されている。クレープでは全体に除去された。

4. おわりに

自然落下では目詰まりに大きく左右されるので、捨て耳で大きな土や藁屑、初殻などのゴミを取り、クレープ生地1枚で浄化できるように検討する事が実用的であろう。今後、目詰まり面の移動や掃除などをする機構を検討し、必要通過量の確保と濁度の妥協点を探る必要がある。

生物活性を用いた高分子材料の開発 (2) (官学共同研究)

技術第一科 有機環境材料係 脇坂 博之

加水分解酵素であるリパーゼを用いてラクTONの開環重合を円滑に行うために加水分解反応による酵素の活性を検討した。前年度に検討した微生物由来の酵素と新しく *Pseudomonas aeruginosa* 由来のLipoprotein Lipase(PAL)について検討を行ったところ、Lipase PS と PAL において良好な加水分解能が得られた。

また、酵素による加水分解の分解率と光学選択的な加水分解過程を測定したところ、Lipase PS は R-体を選択的に加水分解する事がわかった。

これらの酵素を用いて、ラクTONの開環重合を試みた。PAL を用いたところ、分子量 14000、分子量分布 1.1 の高分子を得た。

1 . 緒言

ラクTONは環内にエステル結合を持つ環状化合物で、香料、ビタミン C はラクTONのひとつである。

酵素は生物が生産する触媒で、生物の営むほとんどすべての反応に応じた各種の酵素が存在し、生命の維持に役立っている。酵素の基本構成物質はタンパク質であり、その分子量は1万程度から100万程度にまで及ぶ。また酵素はその作用によって6種類に分類される。今回の研究で用いた微生物由来のリパーゼは加水分解酵素の一つで、水溶液中で用いるとラクTONのエステル結合の切断を伴う加水分解を促進する触媒として働く (図 1)

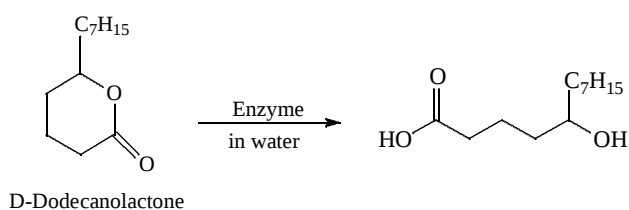


図 1 . δ -Dodecanolactone の加水分解機構

しかし、有機溶媒中で用いるなどの反応条件によっては、本来の触媒反応の逆反応である重合反応を促進することが可能である (図 2)。こうした酵素触媒重合によるポリエステル合成

は幾例か報告されている [1]

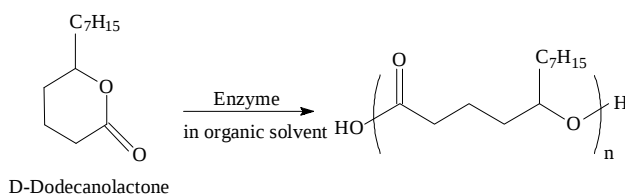


図 2 . δ -Dodecanolactone の酵素重合機構

本研究では、この逆反応を利用した有機溶媒中の酵素触媒によるラクTONの開環重合を行うことを目的としている [2]

酵素を触媒として用いる利点は、

酵素触媒重合は化学的重合よりもエネルギー的に比較的穏やかな条件で重合が進行するので、環境に優しい。

開環重合によるポリエステル合成は反応系に水を増加させないので、反応を水に阻害されることなく合成が進行する。

酵素触媒によって重合された高分子は生分解性を有することが期待できる。なぜなら、この酵素を有する微生物が高分子を取り込み、酵素本来の触媒反応であるエステル結合を切断、加水分解する事が予想されるからである。

有機溶媒中に分散する酵素は分子の立体的・部分選択的に作用する効果的な触媒で、重合高分子

の配向性や立体規則性などの構造の制御が可能である。

といったことなどが挙げられる。今回用いるラクトンはキラル中心を有した R、S 体を有する光学活性体である。酵素触媒を用いた場合、立体選択的に反応が進行し、ラクトンの重合反応を行うと一方の異性体のみからなる高分子生成が可能で、高配向で立体選択性に優れているといった付加価値を持つ液晶材料や可塑剤、生体適合材料としての応用が期待できる。また、酵素は水には溶けるが有機溶媒中には全く溶けないので、反応終了後濾過するだけで回収・再利用することが可能である。

このように多くの利点を持つ酵素触媒によって高分子を重合するために、まず 4 種類の微生物由来のリパーゼを用いて酵素触媒による水溶液中での加水分解反応を検討し [2]、その加水分解時の光学選択性や分解率などを各種測定により得た。

これは水溶液中での加水分解反応の機構を知ることにより、その逆反応ともいえる有機溶媒中での重合反応を円滑に行えたと予測されるためである。

これら加水分解の結果を得て、酵素による重合を行った。

2 . 実験

2 . 1 試料

試料は東京化成 (株) 製の δ -Dodecanolactone を用いて加水分解反応および重合を行った。

2 . 2 酵素

本研究で用いた酵素は、以下のものである。

Pseudomonas cepacia から産出した Lipase PS

Pseudomonas fluorescence 産出の Lipase AK

Candida rugosa 産出の Lipase AY

Pseudomonas aeruginosa 由来の Lipoprotein Lipase (PAL)

の 4 種類である。なお、 $\sim$ は天野製薬 (株) 製、 $\sim$ は東洋紡績 (株) 製のものをを用いた。

酵素中のタンパク質の量は牛血清アルブミン (bovine serum albumin:BSA) 標準の Bradford 法により、595nm の波長により定量を行った。なお、以下に挙げていく酵素量は市販酵素の powder 量で述べていく事とし、実際のタンパク量に換算したものではない。

2 . 3 加水分解

後に行うラクトンの酵素触媒重合を円滑に行うために、水溶液中での加水分解反応を行い、それぞれの酵素について反応性を検討した。反応は 20mN リン酸二水素ナトリウム - リン酸水素二ナトリウム系緩衝溶液 20ml 中に基質 1 ml、酵素量 100mg で行った。反応時の緩衝液 pH は 6.8、温度は 30 $^{\circ}$ C である。また、pH を一定に制御するために東亜電波工業 (株) 製自動滴定装置 AUT-501 を用いた。加水分解反応時に生成されるカルボン酸を 1N-NaOH 水溶液を滴下する事によって中和し、その滴下量から加水分解反応量を求めた。

2 . 4 分解率の測定

加水分解時の分解率はガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS、島津製作所製、GCMS QP-5050A) で、キャピラリーカラム (信和加工、HR-52) を用い、気化室温度 260 $^{\circ}$ C、カラム温度 230 $^{\circ}$ C で行った。測定には内部標準法を用い、内標物質として dimethylphthalate を用いた。

2 . 5 光学選択性の測定

加水分解時の酵素の光学選択性を見るために高速液体クロマトグラフ (HPLC、日立製作所製、D-7000) で、光学活性カラム (ダイセル化学工業、CHIRALCEL OB-H) を用い、カラム温度 25 $^{\circ}$ C、流速 1.0ml/min、移動相は Hexane/Isopropyl alcohol=97/3 とし、検出器にフォトダイオードアレイ検出器 (日立製作所製、L-7455) を用い、200 $\sim$ 250nm の範囲で測定を行った。

また、加水分解により R,S-のどちらが消費されているかを見るために加水分解後の基質の旋光

度を測定した。旋光度計は加水分解反応を 48 時間行った容器より溶液を採取し、ジエチルエーテルにより抽出を行い、硫酸マグネシウムにより脱水し、エーテルを蒸発させることにより、測定試料を得た。

2.6 重合

重合時に用いる酵素は基質（有機溶媒）中で活性を保てるように Celite などの吸着・保持できる物質に固定化を行っている。重合を行う前に、酵素と基質を真空デシケータ内で五酸化リン存在下一昼夜乾燥させた。重合は Ar 雰囲気下で行った。反応後、dichloromethane を添加し、濾過することによって酵素を除去した。その後エバポレーターで dichloromethane を除去し、メタノールを加えて白色の沈殿物を得た。分子量の測定には高速液体クロマトグラフ（HPLC、日立製作所製、D-7000）で、GPC カラム（昭和電工、K-800）を用い、カラム温度 25℃、流速 1.0ml/min、移動相は chloroform とし、検出器に RI 検出器（日立製作所製、L-7490）を用いた。

3. 結果と考察

3.1 加水分解時の活性

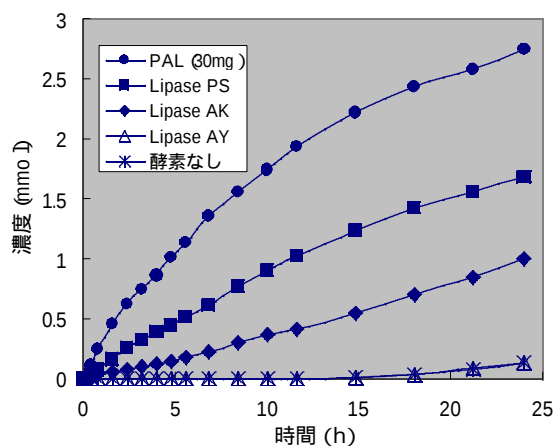


図 3 . δ -Dodecanolactone の酵素加水分解

図 3 はそれぞれの酵素 10mg を用いて 24 時間加水分解を行った結果である。横軸に時間、縦軸には水酸化ナトリウムによって生じたカルボン酸の濃度を示す。多くのラク톤は水溶液中では自

然に加水分解をすることを考慮して酵素を加えていないものをブランクとして測定し、グラフ上に掲載している。図より Lipase PS、AK、PAL で加水分解が進行し、試料に対して活性のあることがわかる。

一方、Lipase AY についてはブランクと変わらず活性が認められなかった。これらの中では特に Lipase PS と PAL が基質に対して良い活性を示している。なかでも PAL は酵素量が 30mg と少ないにも関わらずもっとも良い活性を示しているように見える。

表 1 . 市販酵素中のタンパク含有量

	市販酵素 1mg 中の mg 数
Lipase PS	0.0043
PAL	0.0958

表 1 は Bradford 法により Lipase PS と PAL に含まれているタンパク量を示したものである。酵素中に含まれるタンパク量を比較してみると、PAL は Lipase PS の 20 倍も多くタンパク質を含んでいる事がわかる。

また、この表から得られるタンパク量と加水分解反応開始から 1 時間までの分解率から 2 つの酵素の反応初期速度を求めると Lipase PS が 3.86 $\mu\text{mol/min/mg}$ 、PAL が 1.79 $\mu\text{mol/min/mg}$ であり、今回用いた酵素の中では Lipase PS がもっとも高い活性を示す。

3.2 Lipase PSによる加水分解

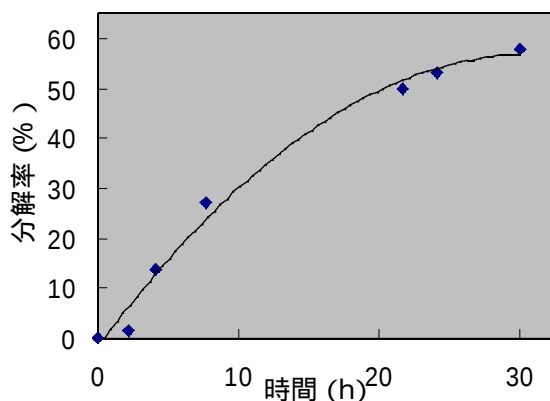


図 4 . Lipase PS による分解率

図4はLipase PSを300mg用いて基質の加水分解を行ったときの分解率を時間に対してプロットしたものである。分解率はGC/MSにより、内標と未分解のラクトンとのピーク比から反応率を求め、その差から得た。図から反応時間の経過とともに分解率は増加しているが、反応時間が進むと加水分解が緩やかになる事がわかる。これは酵素の光学選択的な加水分解によってR,S-体いずれかの基質がほぼ加水分解されたことが推測される。そこで、加水分解を48時間行った後、残存基質の旋光度を測定したところ、 $[\alpha]_D = -21.19$ ($c=1.51$)であった。Ukita [3] らの報告から本研究で用いている基質においてR体は(+)の、S体は(-)の旋光性であることが予想されることから、Lipase PSはR体に対して選択的に作用することがわかる。

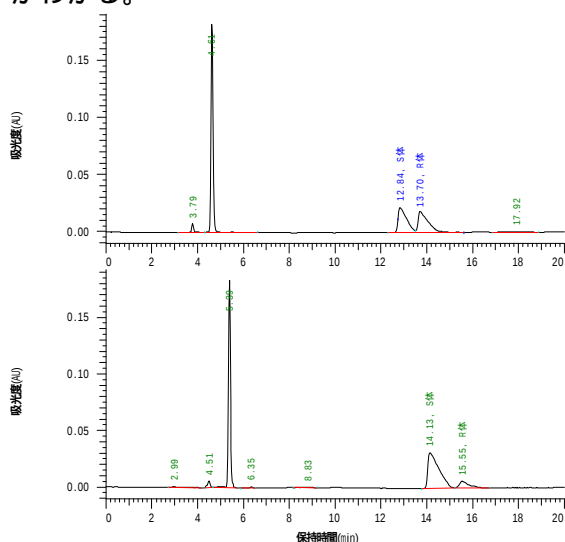


図5．HPLCによるラクトンの加水分解
(上：反応開始時、下：反応48時間後)

図5はラクトンの加水分解をHPLCにより測定したもので、上が反応開始時、下が48時間経過したものである。保持時間12～15分の間にピークが2つ存在し、速いものからそれぞれS体、R体を示す。図から加水分解反応によりR体が減少していることがわかり、これからもLipase PSのR選択性がわかる。48時間の反応によりS体の鏡像体過剰率は70.4%であった。

3.3 重合

重合はまず最も結果の良かったLipase PSを用いて行った。反応温度は各種文献で30～100まで幅広く行われているが、まず酵素の活性を適度に維持できると思われる45で行った。反応時間をいろいろ変えて行ってみたが、高分子は得られなかった。これは水中と有機溶媒中でのLipase PSと基質との活性点(反応部)つまり基質の取り込み部分に違い(構造の角度や配置など)が生じ、活性を生じなかったためではないと思われる。

次にPALを用いた重合を試みた。反応温度45、7日の反応により白色沈殿物を得た。これをGPCにより分子量の測定を行ったところ、分子量14000、分子量分布は1.1であった。このことから有機溶媒中で用いる場合、PALの方が取り込み部分の構造変化に対しても活性を保ち、反応が進行するものと思われる。今後PALによる重合を中心に進めていき、高分子の光学性や各種物性を測定していく予定であるが、重合時の反応温度などによる分子量の変化等についても今後の検討課題である。また、酵素の溶媒中における構造の違いから加水分解時の活性と重合時の活性の違いが生じてくることも今回の研究で示唆されるので、Lipase AKについても重合を行っていく予定である。

4. まとめ

今回4種類の酵素を用いて加水分解を行ったところ、*Pseudomonas cepacia*由来のLipase PSと*Pseudomonas aeruginosa*由来のLipoprotein Lipase(PAL)が良い加水分解の結果を得た。Lipase PSは加水分解時にR体に対して優先的に働き、本基質に対する酵素の光学選択性が認められた。上記の2つの酵素を用いて重合を行ったところ、Lipase PSでは重合できなかったが、PALを用いて分子量14000、分子量分布は1.1の高分子を得た。

5. 謝辞

本研究については、滋賀県立大学工学部材料科学科広原日出男教授と共同研究を行ったものであ

り、研究に際しご指導いただいた広原日出男教授、井上吉教助教授に感謝いたします。

Reference

- 1 . R.T.MacDonald, S.K.Pulapura, Y.Y.Svirkin, R.A.Gross, D.L.Kaplan, J.Akkara, G.Swift, S.Wolk, *Macromolecules*, 28, 73(1995).
- 2 . L.Blanco, E.Guibe-Jammp, G.Rousseau, *Tetrahedron Lett.*,29,1915(1988).
- 3 . M. Ukita, H. Watabu, A. Tkeda, *J. Org. Chem.*, 52, 4363(1987).
- 4 . (a)Y.Okahata, Y.Fujimoto, K.Ijiro, *Tetrahedron Lett.*,29,5133(1988).
(b)N.Kamiya, E.Murakami, M.Goto, F.Nakashio, *J.Ferment.Bioeng.*,Vol.82,No.1,37(1996).
- 5 . S. Y. Huang, H. L. Chang, M. Goto, *Enzyme Microb. Technol.*,22,554(1998).
- 6 . K. S. Bisht, L. A. Henderson, R. A. Gross, *Macromolecules*, 30, 2705(1997).

廃棄セリシンを利用した生分解性材料の開発

技術第一科 繊維デザイン係 三宅 肇

年間に数十トン程度廃棄されているセリシントンパクの有効利用と環境に適した汎用性高分子材料の開発を目的に、廃棄セリシンとポリビニルアルコール(PVA)のブレンド材料を作成した。

熱プレス機により作成したフィルム(シート)はセリシンのブレンドにより物性が向上した。また、従来困難であったPVA(含セリシン)の熱成型を行い、フィルムを作成した。生分解性や高バリア性、親水性を持つPVA+セリシンプラスチックは、安価な新材料として利用できる可能性を見いだした。

1. 緒言

高価なフィブロイン(絹タンパク)と類似したアミノ酸構成を持つセリシントンパクが大量に廃棄されていることは、これまでに紹介してきた⁽¹⁻²⁾。われわれは、廃棄物の有効利用と環境適応型材料の開発を目的に、平成10年度からセリシンの有効利用について検討を行っている。平成10年度は吸水性材料への転用を行った。しかし重合や紡糸など複数の工程が必要であることから、即実用化に結びつけることが困難である。そこで本年度は、より簡便なセリシンの利用方法として、ポリビニルアルコール(以下PVA)とのブレンド材料の作成について検討を行った。

PVAは安価な水溶性高分子として、糊剤や接着剤などに利用されており、生分解性を持つことが知られている⁽³⁻⁴⁾。工業材料としては高強度、高弾性をもつフィルム材料などが工業化されているが、高結晶性や高融点のため溶融成形が難しく、そのほとんどはキャスト法によるものである⁽⁵⁻⁶⁾。

そこで本研究では、熱プレス機および溶融成形機を用いて、廃棄セリシンと市販のPVAのブレンドフィルムを作成し、ブレンドの効果について検討を行った。

なお本研究は実用化を前提として、以下のコンセプトを重点にして実施している。

安価な原材料であること

安価な製造コスト

簡単な製造方法

2. 実験

2.1 PVA+セリシンブレンドフィルムの作成

PVAは各重合度・けん価度の市販特級品をそのまま用いた。

セリシンは、煮繭によって得られたセリシン水溶液および濱縮緬工業協同組合の精練工程から排出される含セリシン廃液をそのまま用いた。

PVAとセリシンのブレンドは、各種混合比になるように、PVAとセリシン水溶液およびセリシン廃液を混合して最適条件で攪拌を行い、得られたゲル状溶液を乾燥、粉碎して得た。

熱プレスフィルムは、粉碎物を200 ~ 250 で2分~5分間プレスして得た。

成形機によるフィルム化は、一軸押し出し成形機(東洋精機(株)社製 ラボプラストミル)を用いて作成した。

3. 結果

3.1 熱プレスフィルムの物性

図1に熱プレスで作成したフィルムの写真を示す。セリシン含率、加熱温度が上がるに従い黄変が強い。これはセリシンによるものと考えられる。

図2は含水状態フィルムのセリシン含率と物性

の関係を示す。セリシンを僅かに含むことにより物性の増加が見られるが、約 5 %を境に低下する。

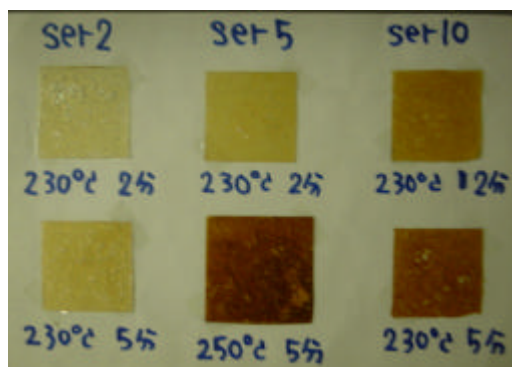


Fig.1 熱プレスによるフィルム

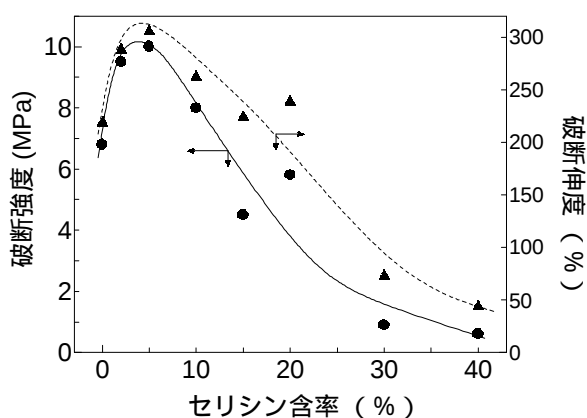


Fig.2 セリシン含率と物性

3.2 溶融成形

押し出し成形においては、現在フィルム厚が 100 μ m 程度まで延伸が可能である。PVA フィルムの溶融成形は、表 1 に示すような条件により成型性が大きく異なる。しかし PVA は条件を整えることにより薄いフィルムを成形することも可能であることがうかがえる。

Table 1 PVA の溶融成形条件

<PVA>
・分子量 ・けん化度 ・粘度 ・溶解度など
<成形試料>
・PVA 溶解条件 ・乾燥条件 ・粒径など
<成形>
・温度 ・押し出し速度 ・延伸条件など
<その他>
・可塑剤 ・セリシン含量など

4. まとめ

現状の工業材料の開発は、生分解性やリサイクル性、さらには廃棄物利用や石油代替原料など、環境に適合した材料であることが必要とされている。本研究ではこのうち、「生分解性」と「廃棄物利用」を目的に、汎用的なプラスチックの開発を行っている。

本年度は、これまで困難であった PVA の溶融成形を、比較的容易な方法で行える可能性を見出した。さらに廃棄物であるセリシンタンパクを用いることによって、付加価値が向上することを見出した。

今後は、生分解性や物性評価、フィルムの薄型化、さらには射出成形への応用などを検討することにより、実用化に結びつけていく。

文献

1. 三宅肇, 平成 10 年度研究報告書, p24(1999)
2. 三宅肇, 近畿地方公設試験技術リサ - チコンファレンス要旨集, p21(1999)
3. 王ら, 日蚕誌, 68(1), 1(1999)
4. 王ら, 日蚕誌, 67(4), 295(1998)
5. 岡村誠三, “PVA の世界”, p127 高分子刊行会(1992)
6. 伊保内賢, “ポリマーフィルムと機能性膜”, P93, 技報堂出版(1991)
7. 長野浩一ら, “ポパール”, P237, 高分子刊行会(1970)

湿潤セルロースの構造と物性に関する研究

技術第一科 繊維デザイン係 三宅 肇

本テーマの前報では、湿潤強伸度が増大する天然セルロースの特異性について検討を行い、湿潤時の物性変化は分子量 - 特に非晶部分鎖末端の数に依存することを明らかにした。

本研究では、セルロースと似た構造を持つポリビニルアルコール(PVA)について、湿潤物性に及ぼす分子量の影響について検討した結果、PVAの湿潤による物性変化は天然セルロース同様分子量に依存するが、特に非晶部分鎖の可動性に依存することがわかった。

1. 緒言

高強力、高弾性材料であるポリビニルアルコール(以下PVA)は、水溶性高分子として様々な分野に利用されている。特に架橋や高結晶化により不溶化させたPVAは、親水性材料としてフィルムや繊維の分野で利用価値が高い。PVAの構造や物性に関する研究報告は非常に多いが、重合度(分子量)が湿潤時の物性に及ぼす影響に関する報告は少ない。親水性材料として湿潤時の物性に関する知見を得ることは実用上有効である。

我々は以前、天然セルロースが持つ湿潤物性の増大という、他の材料には見られない特異性について検討を行った結果、湿潤による物性変化は主に非晶部分鎖末端の数に依存することを明らかにした⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。

そこで本研究では、セルロースと似た構造を持つPVAについて、天然セルロースに関する知見をもとに、湿潤物性に及ぼす分子量の依存性について検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

試料は、(株)クラレから提供された2種類のPVA繊維をそのまま用いた。重合度1750の試料をP1750、500の試料をP500とする。

2.2 実験

2.2.1 引っ張り特性

引っ張り特性はインストロン(Instron Japan Co., Ltd.製)を用いて測定した。乾燥試料は100の真空乾燥機で、また湿潤試料は100%RHに保ったデシケーター中でそれぞれ48時間放置して得た。

2.2.2 複屈折率

複屈折率(Δn)は式1から求めた。

$$\Delta n = R / d \quad (1)$$

R: レタデーション d: 繊維直径

2.2.3 動的粘弾性($\tan \delta$)

$\tan \delta$ は動的粘弾性測定装置(RHEOVIBRON DDV-01FP; ORIENTIC Co., Ltd.製)を用いて、10 Hz、昇温速度 5 /min.で測定した。

3. 結果

図1に乾燥および湿潤試料の応力 - 歪み(S-S)曲線を、また表1に各試料のヤング率、強度、伸度を示す。分子量の小さなS500の湿潤物性は乾燥時に比べて強度、伸度ともに減少している。これに対して分子量の大きなS1750は、湿潤により伸度が増加している。また強度低下はほとんど見られない。さらに、S500は明確に延性領域を示すのに対して、S1750は延性領域を示さない。

Table 1. P V A の物性

Sample	Strength (MPa)			Elongation (%)			Young's modulus(MPa)		
	dry (σ) ^a	wet (σ) ^a	wet/dry	dry (σ) ^a	wet (σ) ^a	wet/dry	dry (σ) ^a	wet (σ) ^a	wet/dry
S 500	138 $\pm$ 27.5	97 $\pm$ 22.5	0.70	16.3 $\pm$ 3.2	15.7 $\pm$ 1.0	0.96	1514 $\pm$ 244	602 $\pm$ 98	0.40
S1750	774 $\pm$ 55.9	755 $\pm$ 79.8	0.98	10.2 $\pm$ 1.1	13.1 $\pm$ 1.7	1.28	3500 $\pm$ 541	1922 $\pm$ 376	0.55

Standard deviation

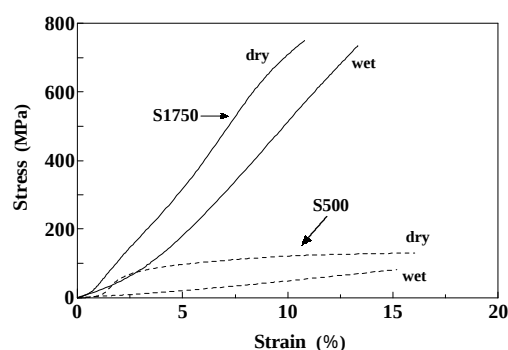


Figure 1 P V A の応力 - 歪み曲線

図2は両試料の $\tan \delta$ の結果を示す。結晶領域の分子鎖可動性に関係すると思われる高温側のピークはS1750に対してS500の方が約30 低い。さらに非晶部の分子鎖可動性に関係する低温側のピークはS500の方が大きく、分子鎖の可動性が高いことを示唆している。図3は湿潤による複屈折値の変化を示している。両試料の結晶化度、結晶配向度はほぼ等しいことから、乾燥時は複屈折値の高いS500の方が非晶部分子鎖の配向性は整列しているといえる⁽⁴⁾。ところが湿潤による複屈折値の低下はS500の方が大きい。すなわち湿潤による非晶部分子鎖の乱れはS500の方が大きいと考えられる。

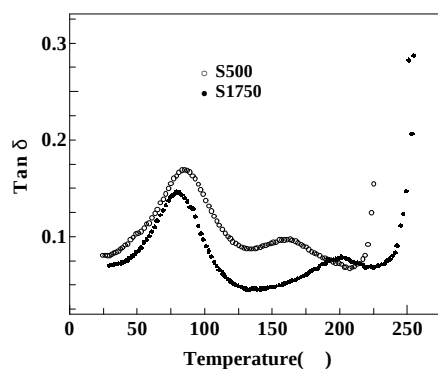
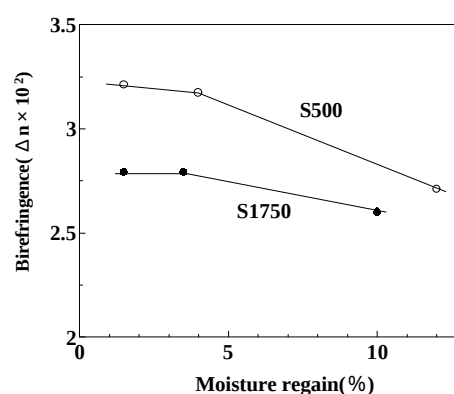
Figure 2 $\tan \delta$ 

Figure 3 含水率 - 複屈折率

以上の結果から、S500は湿潤による非晶部分子鎖の可動性は大きくなり、荷重時は水素結合の切断などにより応力が低下する。これに対してS1750は、加重による非晶部分子鎖の可動性の低下は比較的少なく、荷重による分子鎖の再配列などにより応力が維持される。これに伴って強度の低下が防がれると考えられる。

以上の考察は、天然セルロースの場合と類似した点が多く、水素結合を有する材料の湿潤による物性変化は、分子量および非晶部分子鎖可動性に依存する可能性が高い。

文 献

1. 三宅肇, 平成9年度研究報告書, (1998)
2. H.Miyake, M.Nagura, *Polymer J.*, **32**, 29(2000)
3. H.Miyake, M.Nagura, ICAFM Proceeding, p363, (1999)
4. 繊維学会編, "繊維便覧", 丸善(株), 東京, 1994, p196

ポリオレフィン材料の環境劣化とモルフォロジーに関する研究(2)

滋賀県東北部工業技術センター 宮川 栄一

要旨 構造材料や代替品としての需要が高まっているポリオレフィン材料について、キセノン光源による光照射で強制劣化させたフィルムを用い、種々解析技術による劣化評価を行った。また、劣化応答機能の検討を行うため、Iron() AcetylAcetonate 等を添加物として加えたフィルムにより、色変化や劣化速度への影響など検知機能としての特性を検討した。

1. はじめに

近年プラスチック材料分野では、環境汚染問題に対応した代替品の採用や環境対応型の材料開発が行われている。この中で塩ビの代替品や構造材料としてのポリオレフィンの需要が高まっており、材料の安全性と信頼性の向上が極めて重要な研究課題となっている。

本研究では、このポリオレフィン材料の劣化の様子を種々評価技術により明らかにし、劣化程度を検知できる劣化応答機能を検討することによって、環境劣化検知プラスチックを開発することを目的としている。この材料を線材や管材などに適用し、環境劣化検知機能を付加することによって、安全性と信頼性の高い環境対応型材料の創製を目指している。

まず、劣化の解析評価については、無添加低密度ポリエチレンフィルム(LDPE)を使用し、以下の7つの方法により評価した。

- (1)劣化程度をカルボニル基の生成量で評価
- (2)赤外二色比測定による配向関数の評価
- (3)融解熱測定による結晶度の変化
- (4)TEM による劣化前後のモルフォロジー変化
- (5)GC/MS による劣化生成物の定性
- (6)小角光散乱による球晶の評価
- (7)UV 測定による紫外吸収生成物の検討

一方、劣化応答機能については、劣化に伴うポリエチレン中の構造変化を利用することにより、劣化程度を検知できる機能として次の2つの方法を検討した。

(1)劣化に伴う構造変化に反応すると考えられる物質等を添加して、劣化程度を検知させる方法。

(2)劣化生成物であるカルボニル基と反応する塩基性染料を用いる方法。

2. 実験

2.1 試料

実験に用いた試料は、SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS,INC 製の添加剤を含まない LDPE ペレット(Mw=50,000)を使用した。

Table 1 Characterization of PE samples prepared in this study

Film	¹⁾ density (g/cm ³)	²⁾ heat of fusion (J/g)
Quenched film of non additive LDPE(Mw= 50,000)	0.917	119

*1) measured by AccuPyc Model 1330, Micromeritics

*2) measured by DSC8230D, Rigaku Co.,Ltd.

2.2 フィルム成形

フィルム成形は、テクノサプライ(株)製卓上型ホットプレス(出力:1000kgf/cm²)を使用し、圧力100kgf/cm²,温度 150 で、余熱5分、プレス3分の条件で加圧し、氷水中に急冷した。

成形は、アルミニウムの型を使用し、表面をエタノールで十分洗浄した PET フィルムで LDPE ペレットを挟み込んで行った。フィルムの厚みは、500 μ m と 60 μ m の2種類作製した。

2.3 劣化試料の作製

試料は、波長分布が太陽光に最も近く再現性の

優れたキセノンアークランプ式の(株)東洋精機製作所製卓上型キセノン促進曝露装置 サンテスト CPS + を使用して、屋外シミュレーション用 UV 特殊ガラスフィルターを用い、1.1kW のキセノンランプで 12 日間照射した。この間の照射エネルギーは $760,320\text{kJ/m}^2$ 、照射温度はブラックパネル温度 63 の条件で行った。分光放射照度を Figure1 に示す。

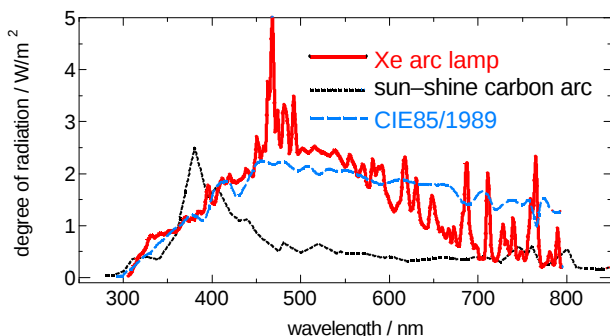


Figure 1 Spectrum of xenon arc lamp weather meter

2.4 FTIRによるカルボニル基の吸光度測定

劣化程度は、日本分光(株)製赤外分光分析装置 FT/IR-500(測定波数範囲：400 ~ 4000cm^{-1})を使用して透過法により測定し、 $1715 \sim 1720\text{cm}^{-1}$ 付近に現れるカルボニル基($>\text{C}=\text{O}$)の伸縮振動の吸光度により評価した。吸光度 A_0 は、試料の厚みを d (mm)、ベースラインの透過度を I_0 、 1715cm^{-1} における透過度を I_{1715} としたとき、式(1)により求めた。

$$A_0 = - \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I_{1715}} \quad (1)$$

2.5 赤外二色比の測定

0度と90度の偏光フィルターを光路に装着した上記赤外分光分析装置に、テクノサプライ(株)製自動フィルム延伸装置を組み合わせ、幅4.1mmのダンベル型試験フィルムを一軸延伸しながらIR測定を行った。温度24、湿度40%の雰囲気中で、延伸速度は1mm/minで、1秒置きにssデータ、30秒置きにIRデータを収集した。

2.6 DSCによる融解熱の測定

DSC 測定は、メトラー製 METTER DSC820 を使用し、5mm φ のアルミニウムパンに試料を入れ、昇温速度 10°C/min 、測定温度範囲 0 ~ 150 で加熱測定を行った。

2.7 透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察

TEM 用試料は、(株)日立製作所製ウルトラカッター REICHERT-NISSEI ULTRACUTS を使用し、液体窒素でガラス転移温度(-125°C)以下の -140°C の雰囲気中で、ガラスナイフを用いて切り取り面を4方向に変えながら表面の面出しを行った。試料送り $0.1 \mu\text{m}$ 。染色は、塩化ルテニウム(Ⅳ)水合物 0.1g、過ヨウ素酸ナトリウム 0.6g の水溶液(10ml)を用いてデシケータ中で 48 時間放置して行った。

TEM は、(株)日立製作所製透過型電子顕微鏡 H-7100(125KV)を使用した。

2.8 熱分解GC/MSによる光劣化生成物の分析

光劣化生成物を分析するために、(株)島津製作所製熱分解装置 PYR-4A および四重極型ガスクロマトグラフ質量分析装置 GCMS-QP5050A を使用し、電子衝撃法(EI 法)によりイオン化して測定した。試料は約 0.3mg、熱分解温度は 500°C 、キャリアガス He:80kPa、カラムは、信和化工 HR-1 (OV-1 相当)0.25mm × 30m の無極性キャピラリーカラム、温度 80°C から 250°C まで 30°C/min で昇温、MS 検出器 1.1kV、測定時間は 30min である。

2.9 レーザー小角光散乱の測定

イストブランニング(株)製SALS-100Sを使用した。He-Neレーザー出力2mW、発振波長632.8nm、ビーム直径φ0.59mm、広がり角度1.35mradで散乱角度 $-20 \sim 20^\circ$ の範囲で測定した。LDPE屈折率は1.54。

2.10 紫外・可視吸光度の測定

紫外・可視光の吸光度測定は(株)島津製作所製分光光度計 UV-1600PC を使用して UV スペクトルを測定した。測定は、190 ~ 400nm の波長範囲で

測定した。

2.11 添加物の顕微鏡撮影

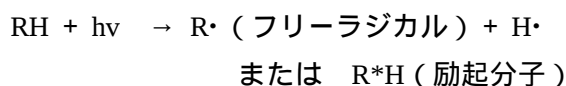
劣化検知材料用試験フィルムは、各種添加剤がフィルム中にどのような形態で存在するかを、顕微鏡を用いて観察した。OLYMPUS BX50 および OLYMPUS U-TU1X を用い 10 倍で観察した。

3. 結果および考察

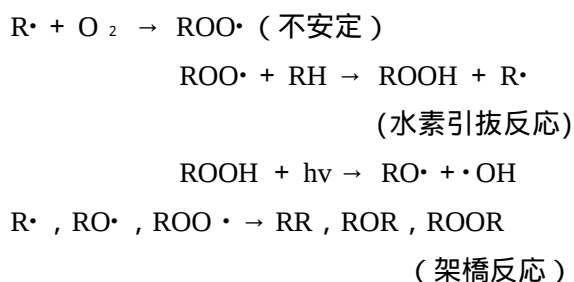
3.1 光劣化のメカニズム

高分子はある波長の光を吸収することによって光化学反応を引き起こす。つまり高分子の結合エネルギーに匹敵する光を吸収し、原子が解離してフリーラジカルを生成する。酸素の存在下では、これらが開始剤となり次に示す自動酸化反応が進行し、高分子の主鎖切断や架橋など劣化反応が進行する。¹⁾²⁾ ちなみにポリエチレンの最大劣化波長は 300.0nm と言われている。³⁾

(1) 開始過程

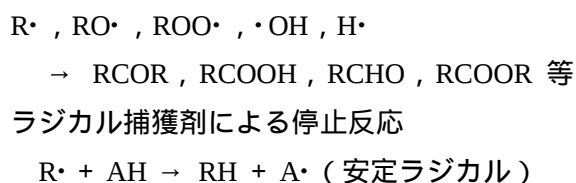


(2) 連鎖過程



(3) 停止過程

種々フリーラジカル同士が衝突して安定生成物となる。



3.2 劣化程度の評価

3.2.1 劣化によるカルボニル基の生成

Figure2 に Xe ランプ照射した無添加 LDPE フィルムのカルボニル基の吸光度変化を示す。

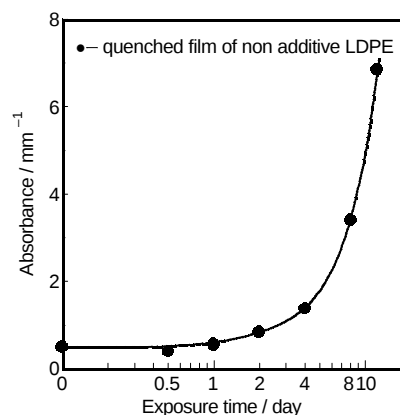


Figure 2 The variation of the carbonyl absorbance with exposure time for quenched film of non additive LDPE.

今までの研究で使用したカーボンアークによる劣化の進行で観察されたのと同様^{4)~8)}、約4日間の誘導期間の存在を確認でき、その後急激にカルボニル基が増加する傾向を示した。この誘導期間は、ポリエチレンによる酸素の吸収に誘導期間があること¹⁾に起因すると考えられるが、先の研究でこの間是非晶領域で見かけ密度の大きな変化など複雑な変化があるものの、機械的な物性や分子量変化は少ないことが分かっている。また劣化によって 888 ~ 963cm⁻¹ に示されるビニル基など二重結合特有の吸収帯の増加と 1180cm⁻¹ のカルボン酸由来の吸収が確認された。

3.2.2 劣化による融解熱の変化

Figure3 から明らかなように融解熱は光照射時間とともに段階的に増加している。これはカーボンアークによる劣化現象と同様、第一段階は、劣化雰囲気である 63 の熱処理で引き起こされる結晶化で、第二段階は主鎖切断の結果として起こる結晶化による増加を示していると考えられる。

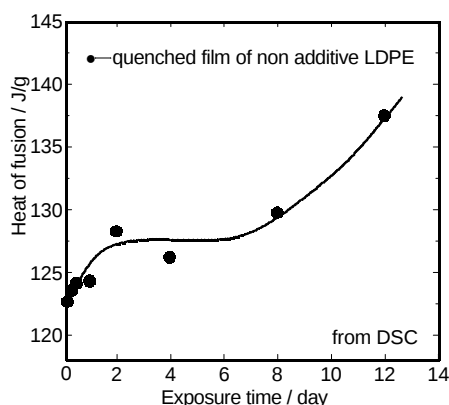
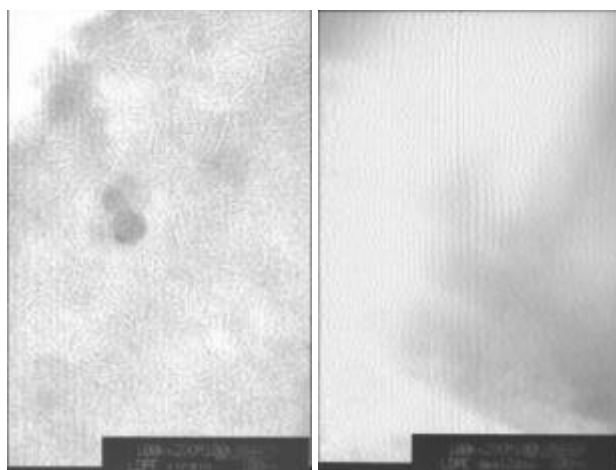


Figure 3 The variation of the heat of fusion with exposure time for quenched film of non-additive LDPE.

3.2.3 劣化によるモルフォロジーの変化

透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、劣化前後の無添加 LDPE フィルムについて観察した結果を次の写真に示す。(10 万倍)



LDPE の TEM 写真(左:劣化前,右:劣化後)

劣化前の写真から、非晶部分が塩化ルテニウムによって黒っぽく染色されるため、白っぽくミミズ状に見えるのがラメラ結晶と思われる。劣化後は、劣化前のような全体的にきれいに分散したようなラメラ結晶は観察されないが、弱く層状を形成したラメラ結晶も見られ、光照射によって結晶部分に微妙な変化を引き起こし、モルフォロジーに影響を与えていることが分かった。

3.2.4 劣化による生成物

Figure4 に無添加 LDPE の種々光照射時間におけるフィルムのそれぞれのトータルイオンクロマ

トグラム(TIC)を示す。

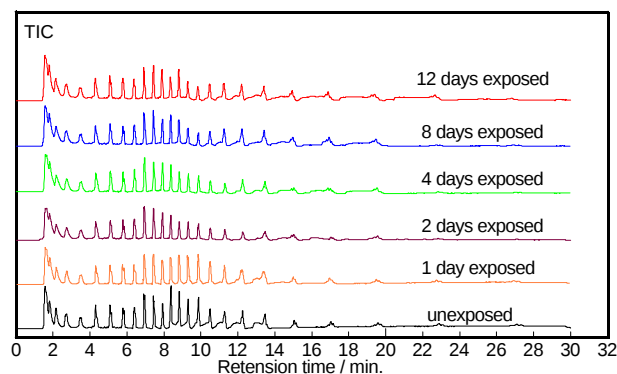
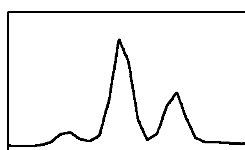
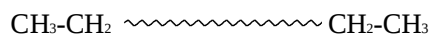
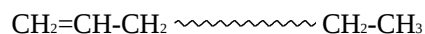
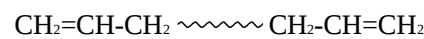


Figure 4 Total ion chromatogram for quenched film of non-additive LDPE.



ポリエチレンのGC/M
S分析では、主として

主鎖のランダム開裂と不均化反応により、次に示す α, ω -ジオレフィン、 α -オレフィン、 n -パラフィンを生成している。各炭素数については、3 本単位のピークとなっており、ポリエチレン主鎖はこのパターンを 1 組として分解されていることが分かった。



12 日間光照射した LDPE の TIC について、最初に検出されるピークのマススペクトルを Figure5 に示す。ポリエチレンの基本構成単位であるエチレンを主成分として真っ先に大量に検出されている。

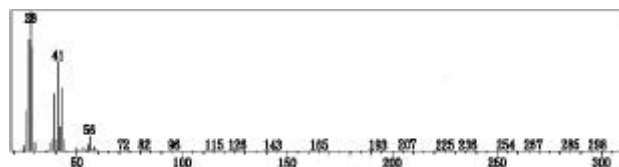


Figure5 Mass spectrum of exposed film of non-additive LDPE for 12 days. (first peak of total ion chromatogram)

その後に現れる 3 本組 TIC では、順次炭素数が 1 つずつ増加したフラグメントが検出される。それぞれのピークのマススペクトルでは、質量数

が 24 間隔(-CH₂-)で規則的に検出されている。

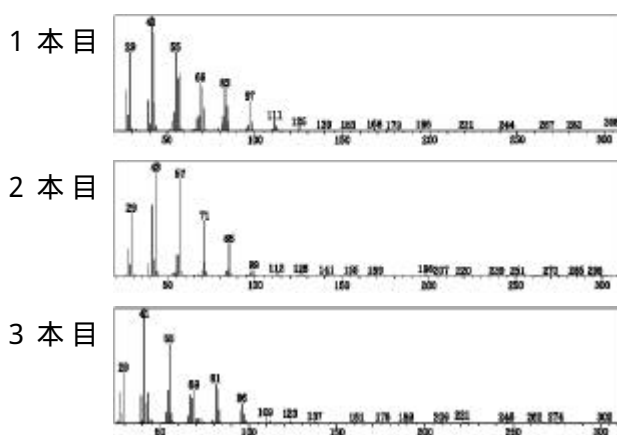


Figure 6 Mass spectrum of exposed film of non additive LDPE for 12 days. (3 pair's peak of total ion chromatogram)

なお、保持時間が 15 分のピークになると、末端にカルボニル基(C=O)のあるアルデヒド構造のフラグメントピークが微量に検出され始め、25 分のピークでは、これに加えて末端カルボン酸(-COOH)、27 分のピークには分岐構造のフラグメント(三級炭素)が検出されてくるようになり、劣化前の分岐と、劣化過程で生成した架橋反応によると考えられる分岐構造が確認された。

3.2.5 劣化による UV 吸光度の変化

Figure 7 に無添加フィルムの光照射前後の紫外吸収スペクトルの変化を示す。

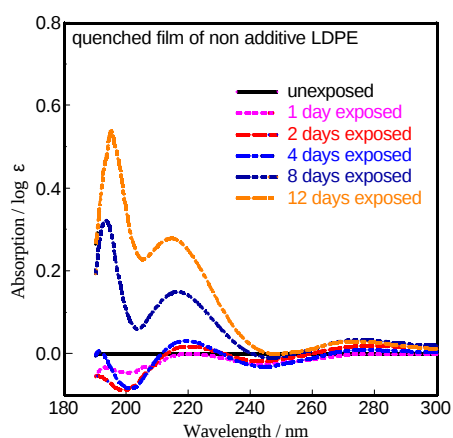


Figure 7 The changes in the UV absorption with exposure time for quenched film of non additive LDPE.

この紫外部領域(200 ~ 300nm)に現れる吸収帯

は、ポリエンなどに起因する共役性吸収帯や、CO などの発色基に起因するラジカル性吸収帯であるとされている。¹⁾

結果は、光照射によって 210 ~ 220nm 付近の吸収が顕著に増加している。つまり劣化の過程で 210 ~ 220nm 付近に吸収を持つ構造が増加していることを示している。文献⁹⁾によると、紫外吸収スペクトルと化学構造の関係では、カルボン酸(R-COOH)は 208nm、エステル(R-COOR')は 211nm、ポリエン化合物(H-(CH=CH)_n-H, n=2)は 217nm であり、光劣化のメカニズムからも、これらの構造が生成増加していることが確認できる。

つまり、主鎖や側鎖の中に生成するこれらの構造が発色団となり、光照射が長くなるほど更に新しい連鎖反応を起こし、劣化を促進させていると考えられる。

3.2.6 配向関数による結晶の検討

劣化によって生成するカルボニル基の分子鎖における位置を検討するため、偏光赤外法による赤外二色性を検討した。ダンベル型試験片を一軸方向に延伸しながら赤外吸光度を随時測定し、赤外二色比より求められる分子鎖の配向関数を求めた。この測定によって、分子の化学結合などの一次構造および結晶・非結晶の凝集状態についての情報が得られる。¹⁰⁾

A と A_⊥ を延伸方向に平行(0度)と垂直方向(90度)に偏光された赤外吸光度とすると、赤外二色性の比 D は

$$D = \frac{A}{A_{\perp}} \quad (2)$$

で定義される。Figure 8 に示すように延伸軸に対して平均的な分子鎖の主軸方向の角度を θ とすると配向関数 f は

$$f = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2 \quad (3)$$

と定義される。統計的な鎖と分子軸の配向関数は同じと考えてよいので

$$f_c = \frac{D-1}{D+2} \quad (4)$$

となり，赤外二色比から配向関数を評価することができる。

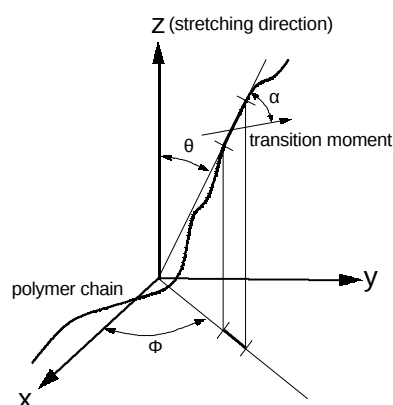


Figure 8 Relationship between orientational state of molecular chain segment and transition moment in orthogonal system.

一軸に変形させたポリエチレンでは，結晶のa，b，c軸に対応する配向関数 f_α ， f_β と f_ϵ が(5)～(7)式で得られ，劣化前後の測定結果をFigure9およびFigure10に示す。

$$f_\alpha = (3\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1)/2 \quad (5)$$

$$f_\beta = (3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1)/2 \quad (6)$$

$$f_\epsilon = (3\langle \cos^2 \epsilon \rangle - 1)/2 \quad (7)$$

ここで α ， β と ϵ は，a軸，b軸，c軸が延伸方向となす角度であり，

$$f_\alpha + f_\beta + f_\epsilon = 0 \quad (8)$$

の関係がある。

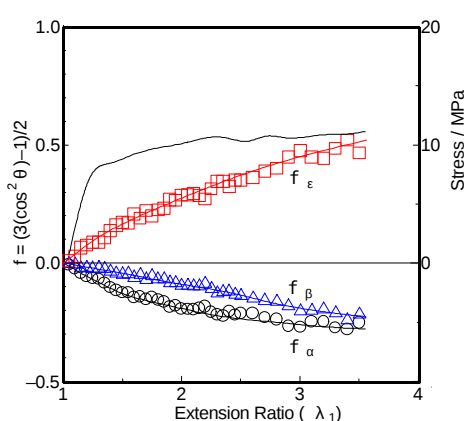


Figure 9 The variation of the crystalline orientation functions f_α , f_β , f_ϵ with extension ratio for low-density polyethylene: unexposed.

Figure9に劣化前の結晶のa軸，b軸，c軸の配向関数を示す。フィルムを一軸延伸するに従ってa軸，b軸は延伸方向に対して垂直方向へ，分子鎖方向

のc軸は延伸方向へと配向していくことが示される。しかし，c軸方向の配向関数 f_ϵ を見ると，Figure9の劣化前試料では延伸初期から配向が進み次第に緩やかとなるカーブを描くが，Figure10の劣化後試料は延伸初期で配向に抵抗を示し，その後フィルムが破壊切断するまで延伸比に一次比例するように直線的に配向するという異なった挙動を示す。

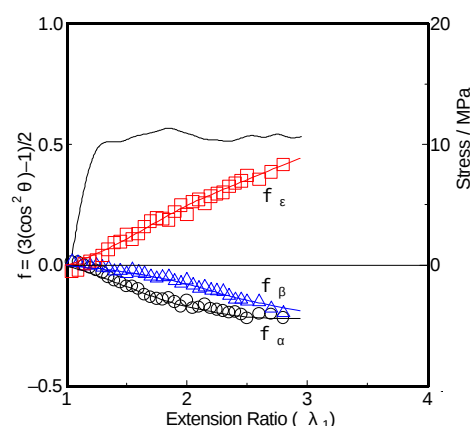
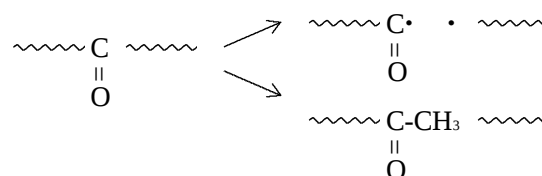


Figure 10 The variation of the crystalline orientation functions f_α , f_β , f_ϵ with extension ratio for low-density polyethylene: 12 days exposed.

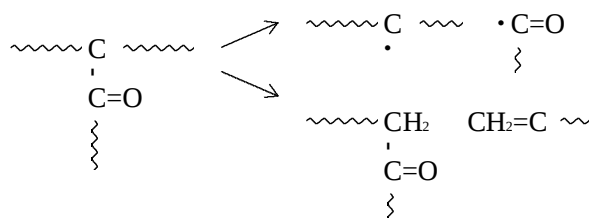
これは，分子鎖切断による化学結晶化の進行によって降伏点までは配向し難く，ネッキングが発生してからは分子鎖が短いいため延伸に対して追従しやすくなるのではと考えられる。

次に，劣化等で生成したカルボニル基の位置と，延伸時の挙動について検討を加えた。このカルボニル基が，分岐ポリエチレン分子の主鎖に生成している場合と側鎖にある場合で，280nm の光吸収で起こる光化学反応による分子切断位置が異なってくる。²⁾¹¹⁾

1) 主鎖中にカルボニル基がある場合の切断位置



2) 側鎖中にカルボニル基がある場合の切断位置



これらの分子切断反応のどの反応が優先的に起こるかは、分子の動き易さに著しく依存するとされている。

そこで、Figure11にカルボニル基の配向関数を示す。

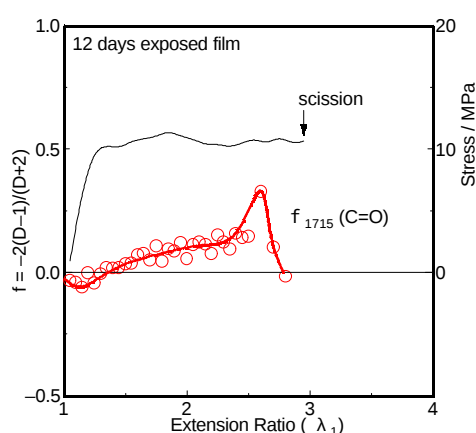


Figure 11 Orientation functions plotted against extension ratio $f_{1715}(C=O)$ for low-density polyethylene: 12 days exposed.

カルボニル基は分子軸と遷移モーメント方向が一致していないため、分子軸と遷移モーメントの方向の角度を α とすると、カルボニル基の配向関数との関係は、

$$\frac{D-1}{D+2} = \frac{3\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1}{2} f_{1715} \quad (9)$$

となり

f_{1715} は、 $D_0 = 2\cot^2 \alpha$ とした時 ($\alpha = 90^\circ$)

$$f_{1715} = \frac{D-1}{D+2} \frac{D_0+2}{D_0-1} = -2 \frac{D-1}{D+2} \quad (10)$$

となる。

Figure11からカルボニル基は、延伸するに従い延伸軸とは垂直方向に緩やかに配向が進み、カルボニル基は分子鎖末端より中間に位置するものが相対的に多数存在することを示している。

ポリエチレンの結晶構造は、DSCの結果よりLDP

Eの結晶度は約48%であり、結晶領域は房状ミセル構造とともにラメラ構造を形成していると考えられる。このため、ポリエチレンでの劣化の進行は非晶領域で優先的に起こると考えられる。

しかも、炭素 - 水素間の結合エネルギーは、三級 < 二級 < 一級の順で大きくなるため、LDPEのような多分岐ポリマーでは分岐点での劣化反応が優先的であり、また、合成上微量に残存している末端二重結合部も劣化開始点になっている。

従って、結晶部にカルボニル基が入り込むことは考え難く、非晶部やラメラ結晶間のタイ分子にカルボニル基が存在していると考えるのが自然である。

そこで、Figure11 で示したカルボニル基の配向関数を Figure12 で説明すると次のようになると考えられる。

まず、延伸初期の応力は球晶に作用し、球晶の微細な破壊に従ってカルボニル基も移動するため分子鎖方向(0度方向)に配向すると考えられる。

(以前の状態)

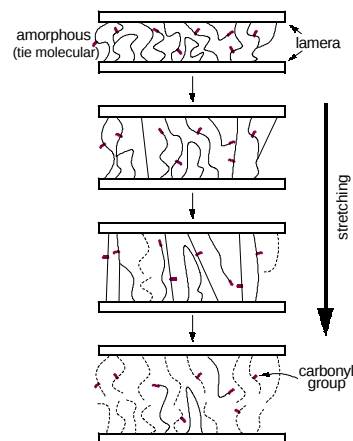


Figure 12 延伸時におけるタイ分子の切断

次に、非晶部に複雑に入り組んだカルボニル基が延伸に伴って徐々に配向をはじめ分子軸とは垂直方向へと向きを変更しはじめる。(の状態)

さらに延伸が進むと、中間にあるカルボニル基は分子軸方向に急激に垂直方向に配向するとともに、一部でタイ分子が切れ始める。(の状態)

ついには物理的破断となり、タイ分子が切断されることにより、延伸応力から開放され、配向が

延伸前の状態へと戻るのではないかと考えられる。(の状態)

3.2.7 小角光散乱の測定

一般に、光散乱に反映される不均一性は、密度のゆらぎに対応した分極率、屈折率のゆらぎ(ボイド、充填剤、多成分系ブレンド物、結晶・非晶相の密度差)、光学異方性および光学主軸の配向のゆらぎ(結晶性高次組織の存在の有無、性質に依存する)があると言われている。¹¹⁾

散乱強度最大を与える散乱角を $\theta_{\max}$ 、球晶の半径を R_0 、入射光の波長を λ とすると、

$$(4\pi/\lambda) R_0 \sin(\theta_{\max}/2) = 4.09 \quad (11)$$

が定義され、球晶の半径を計算することができる。これによると、球晶が大きい程散乱は小角側に縮退することになる。

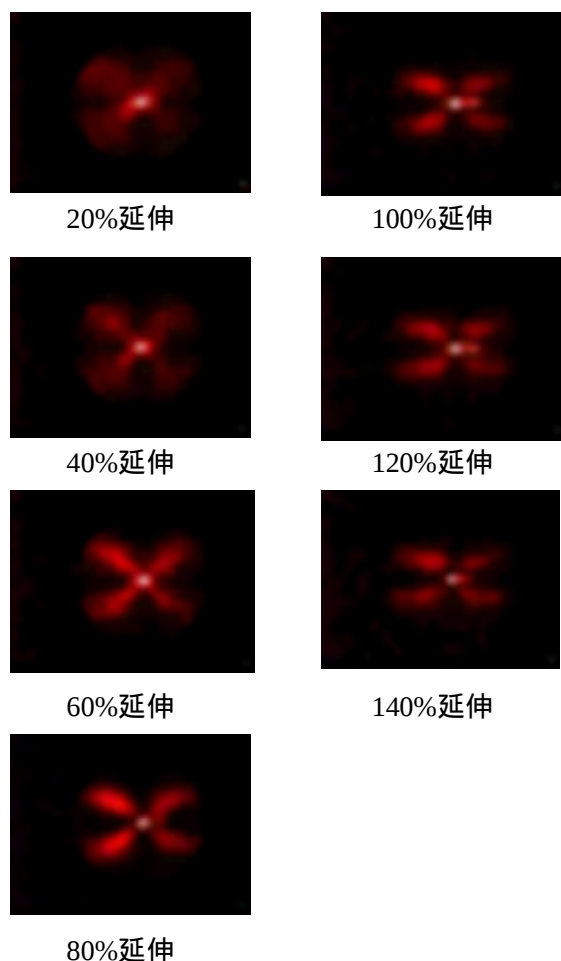


Figure 13 Hv light scattering feature on photo-plate of 12 days exposed LDPE film. d:0.467mm,w:4.1mm,extending speed:1000 μ m/min.

そこで、劣化させたポリエチレンの小角光散乱

を測定した結果、Figure13に示す四葉のクローバー状の異方性に対応するHv散乱像が得られた。

一般にポリエチレンなどの結晶性高分子は濁っており、可視光に対して散乱を起こし、この散乱は固体の内部構造を反映した光学的不均一性に依存している。ポリエチレンでは熔融状態から結晶化させた時、優先的に球晶構造を形成するため、この不均一性が反映されたものであり、球晶が存在することが確認された。

最大散乱角度は15.7度、球晶半径は0.955 μ mであった。

3.3 劣化応答機能の検討

3.3.1 劣化検知機能の発現

3.1に示すように、ポリエチレンは光劣化に伴って分子構造変化を引き起こす。このため、劣化検知機能を発現させるためには、ポリエチレンのこれらの構造変化を何らかの形で検知する必要がある。ここで劣化現象に伴うポリエチレン中の構造変化等を分類すると次のようになる。

- (1) 開始反応および自動酸化反応で各種構造のラジカルが生成する。
- (2) 主鎖切断による分子量の低下と架橋反応によるゲル化が進行する。
- (3) 劣化生成物としてカルボニル基やポリエン構造(ビニル基など)などの不飽和化合物が生成増加する。
- (4) 劣化とともに酸素吸収量が増加する。ただし表層で著しい。

すなわち、これらの変化に何らかの形で反応し、応答した結果を外部に知らせてくれれば、劣化現象そのもの、あるいは劣化程度を知ることが可能と考えられ、それぞれの変化と劣化検知方法について以下に検討した。

まず(1)については、プラスチック添加剤メーカーによって研究が進んでおり、劣化防止のための各種ラジカル補足剤が既に開発使用されてい

る。しかしながら，これらの製品は，発生するラジカルを補足して劣化の進行を防ぎ，着色をも防止して材料の安定化を目指すもので，これらを使って外部への出力は期待できない。

従って，ラジカルの攻撃を受けて発色させる化合物を用いる必要がある。

(2)については，分子量が低下すれば，分子内部での分子の移動および構造変化の自由度が増えるため，例えばアゾベンゼン等を添加した場合，光によるシス - トランス変化を起こすことが考えられ色変化が可能となる。

別法として，分子中央部に有機分子を受け入れる空洞を作り，生成する側鎖と包接化合物を形成する α ， β ， γ - シクロデキストリン¹³⁾¹⁴⁾（以下 α ， β ， γ -CD）により認識させる方法も考えられる。

(3)については，D.J.Carlsson ら¹⁵⁾によって， α ， β ， γ ， δ - テトラフェニルポルフィリン¹³⁾¹⁶⁾（以下 TPP）がポリオレフィン系の不飽和化合物について，側鎖および主鎖にカルボニル基や二重結合を持つ高分子とよく反応し，この反応によって水酸化物が生成されることが示されている¹⁾。この選択的な機能が利用できれば，劣化生成物を認識できるのではないかと考えられる。

別法 1 として，市販されている薄相クロマトグラフィー（TLC）で用いられている有機物検出用蛍光発色剤があり，これは物質中のカルボニル基やベンゼン環やビニル基などの二重結合と反応し蛍光を発色する性質を持っている。

別法 2 としてカルボニル基と反応して染色できる塩基性染料を用いる方法がある。

(4)については，M.U.Amin¹⁷⁾らによって， $\text{Fe}(\text{ })$ - アセチルアセトネート（以下 $\text{Fe}(\text{ })\text{AcAc}$ ）や $\text{Fe}(\text{ })$ - 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルアセトフェノンオキシム¹⁸⁾が，高分子中に形成された水酸化物の崩壊がポリエチレンの酸化劣化に触媒的に働き劣化を促進させる性質を持つことを見い出してい

る。しかも，これで生じた分解生成物は高分子の生物劣化の対象となり，鉄()イオンの存在によって光のないところや土中でも劣化が進行する特徴を持っている。¹⁾

従って，この物質を使用すれば，劣化防止用添加剤が全て消費された段階で急速に劣化を進行させることが可能であり，これを外部に信号として取り出せば劣化検知が可能ではないかと考えられる。

3.3.2 試験フィルムの作製

3.3.1 で検討した劣化検知機能の発現を具体的に検討するため，表に示す組み合わせで添加物を加えた試料フィルムを作製し，Xe ウェザーメータによる促進試験を行って評価した。

Table 2 LDPE film containing various additive

No	方法		添加物
1	-		無添加
2	分散	○	AO-60
2x	xylene	○	AO-60
3	分散	○	Fe()
14	分散	○ ○	AO-60,Fe()
4x	xylene	○ ○	AO-60,Fe()
16	xylene	○	Fe()20.8w%
18	xylene	○	サド* イッチ構造
5	分散	○	TPP
8	分散	○	α-CD
9	分散	○	β-CD

分散：LDPE100 に対して，添加物 0.3 ~ 0.5 をプレス用型の中で数滴のエチルアルコールで細かく分散させプレス成形したもの。この方法によるフィルムは添加物が LDPE 中にかなり大きな結晶状態で分散している。

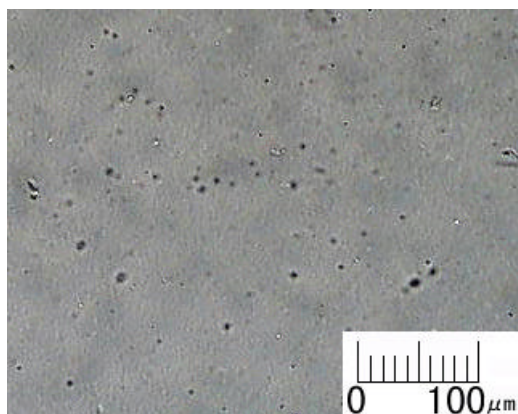
xylene：窒素気流中キシレンを用いて 140 で溶解混合しメタノール中に流し込み，試料を真空乾燥機で 60 ，6 時間乾燥を行い，脱気処理してプレス成形したもの。この方法によるフィルムは，添加物が LDPE 中に均一に混合されており，顕微鏡での観察で確認した。

使用した添加物の種類と性状・機能は以下のとおりである。

旭電化工業(株)製フェノール系酸化防止剤¹⁹⁾

アデカスタブ AO-60 (テトラ[メチル-3-(3,5-ジ-*t*-ブ
ル-4-ヒドロキシフェニル)プロピレート]メタン, 白色結晶性粉
末, mp.115 , Mw=1178)

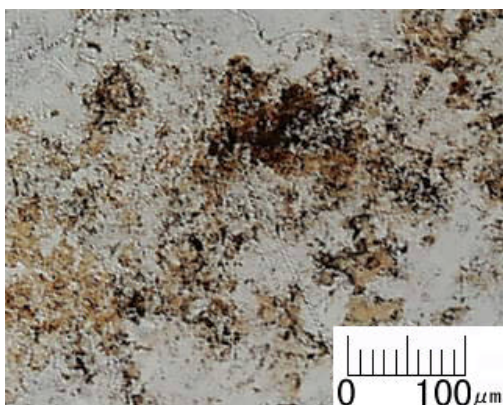
劣化の過程で生成するペルオキシラジカル
(ROO $\cdot$)を捕捉して, 自動酸化連鎖反応を停止す
る機能を持つ添加剤である。



No.2x AO-60 を添加したフィルム(キシレン法)

関東化学(株)製 Iron()Acetylacetonate 鹿 1
級 ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$, FW=353.18)

劣化によって消費・分解され, その分解生成物
が触媒となって光劣化を進行させる劣化加速作用
を持つ劣化促進剤である。(光活性剤の遅延作用)



No.14 AO-60, Fe()Acetylacetonate を添加した
フィルム(分散)

Iron()Acetate

Iron()Acetylacetonate を調製するため, アセ
チルアセトンのメタノール溶液 (0.02mol) と塩
化第一鉄 4 水和物の水溶液 (0.01mol) を混合し,

酢酸ナトリウム水溶液 (0.02mol) を添加し冷蔵
庫に保管して結晶を析出させる方法を試みたが,
空気中の酸素との反応性が高く, すぐに鉄が三価
に変化してしまった。

このため, この添加剤を中止し Iron()Acetate
(mp=190 ~ 200 固体, FW=173.93)を用いた。N₂
置換した 200ml 二口丸底フラスコに LDPE5g と
キシレン 100ml を入れて N₂ バブリングした後, N₂
置換した glove bag 中で秤量した酢酸鉄 1.04g
(0.006mol/5gLDPE)を加え, ディムロス管を装着
して加温, 全て溶解後攪拌しながら 30 分放冷し
た。その後, 60 温浴上で減圧しながら 3 時間
キシレンを除去し, 淡肌色の結晶物を得た。

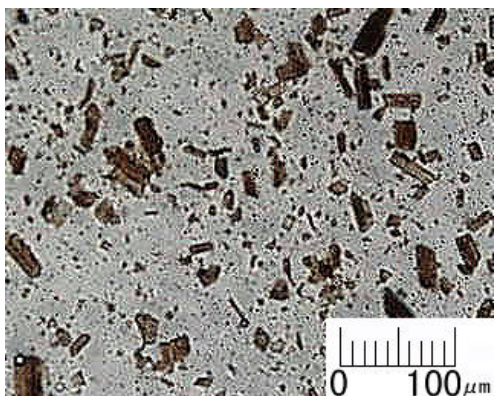


No.16 Fe()Acetate を添加したフィルム(キシ
レン法)

同時に, Fe()Acetate を含むフィルムを, 無
添加 LDPE フィルムで挟み込んだサンドイッチ構
造のフィルムも作製した。



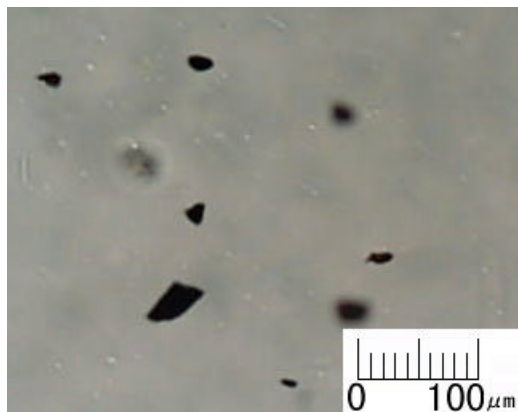
Figure 14 Sandwich structure of sample No.16



No.18 Fe()Acetate を添加したフィルム（キシレン法）をサンドイッチ構造に成形したフィルム

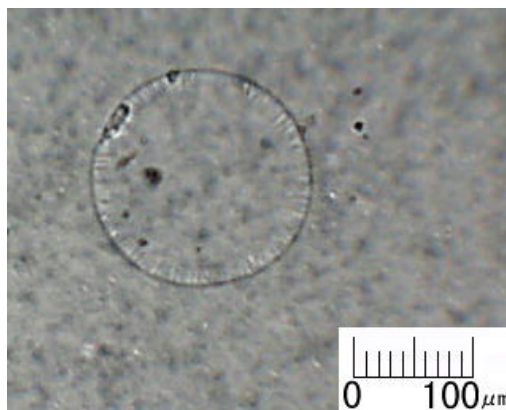
東京化成工業㈱製 Tetraphenylporphine
（金属光沢のある紫色結晶，水，アルコールに不溶，ベンゼン，クロロホルム，THFによく溶ける。
 $C_{44}H_{30}N_4=614.75$ ）

ポルフィリンはポルフィン核を有する化合物の総称。ポルフィン核は環状四座配位子として多くの遷移金属と安定なキレートを形成する。



No.5 TPP を添加したフィルム（分散）

東京化成工業㈱製 α -Cyclodextrin
($C_6H_5O_5$)₆=972.85，包接錯体を形成して分子認識を行う。



No.8 α -CD を添加したフィルム（分散）

東京化成工業㈱製 β -Cyclodextrin
($C_6H_5O_5$)₇=1135.00，包接錯体を形成して分子認識を行う。



No.9 β -CD を添加したフィルム（分散）

3.3.3 添加物のカルボニル基生成への影響
ポリエチレンに酸化防止剤および酸化促進作用を持つ種々の添加物を加えたフィルム試料にXeランプを照射し，順次定期的にサンプルを取り出して赤外測定し，劣化程度を生成したカルボニル基の吸光度で評価した。

ほとんどのフィルムで，光照射後約4日間の誘導期間中はカルボニル基の生成状況に変化が少なく，これを過ぎたあたりから急激に増加する傾向を示した。

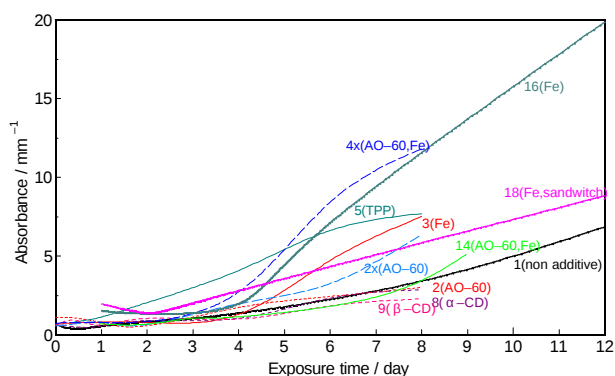


Figure 15 The variation of the carbonyl absorbance with exposure time for various additive LDPE films.

酸化防止剤A0-60を添加したフィルムでは、成形時に直接分散させたフィルム(2)は無添加フィルム(1)より劣化が押さえられたが、キシレン法で添加したフィルム(2x)では、誘導期間が過ぎてから、無添加フィルムに比べ逆に劣化が進む意外な結果となった。プラスチックに種々添加物を加える場合、その組み合わせによっては効果が倍増される相乗作用とともに、逆に効果が低下するなどの拮抗作用が現れることがあるが、この場合の原因は不明である。

次に劣化促進作用を示すFe()AcAcの劣化への影響を見ると、直接分散のフィルム(3)の場合、誘導期間後急速に劣化の進行が見られ、その効果が現れている。この組み合わせに酸化防止剤を添加した場合は、直接分散フィルム(14)では8日目まで劣化が押さえられた後、劣化の兆しが現れ、キシレン法添加フィルム(4x)では、フィルム(2x)と同様劣化するが、Fe()AcAcの促進作用によりその程度は実験した全てのフィルム中で最も激しい結果となった。

次にシクロデキストリン(CD)の影響であるが、 α -CD、 β -CDはポリマー主鎖を選択的に取り込んで包接錯体を形成し分子認識に適應でき、同様に側鎖についても α -CDはn-ブチル基を、 β -CDはt-ブチル基を選択的に取り込むことが原田¹⁰¹⁾の研究で報告されている。このため、劣化に伴って起こる分子鎖の切断で新たに生成される側鎖がこれらの物質と何らかの反応を起こしカルボニル基の生成に影響するのではないかと期待して添加した

が、結果は無添加フィルム(1)とほぼ同じ程度か、もしくは劣化抑制機能としての特性を示した。

最後に劣化によるフィルムの色変化を期待し、Fe()Acを含むフィルムを検討した。キシレン法によりFe()Acを大量に添加したフィルム(16)は、誘導期間後8日目位から急激にカルボニル基が増加し触媒的な劣化促進作用を示した。視覚的にも薄茶色からかなり濃いめの茶色へと色変化を示した。これは添加したFe()AcのFe()がFe()へと酸化され色変化を示したと考えられる。しかし、この色変化は劇的ではなく定量的に判別可能にするためには今後更なる検討が必要と考えられる。

また、この色変化はポリエチレンがある程度劣化が進行した段階で起こることが望まれるため、このフィルム(16)を無添加フィルム(1)でサンドイッチ構造に挟み込み、劣化がFe()Acの含まれる層まで進行するのを遅らせる方法で検討した。この結果、12日間の光照射ではこの層まで劣化が進行せず、長時間の光照射実験が必要と考えられるが、劣化検知機能として期待できる結果が得られた。

これら一連の添加物を加えたフィルムの検討で、キシレン法で作製したフィルムの劣化速度が大きいことに関して、直接分散に比べてなぜ劣化が進行するのか今後の検討課題となった。

3.3.4 劣化によるUV吸収の変化

Figure16に各種添加物を含むフィルムの光照射時間に対する紫外吸光度の変化を示す。添加物によって200～220nmでの吸収領域の大きさに違いが生じている。

特にFe()Acを添加したフィルム(16)での吸収が非常に大きく、カルボニル基やポリエン化合物の生成量が大いことを示していると考えられる。一方、A0-60のみを添加したフィルム(2)(2x)および α 、 β -CDを添加したフィルム(8),(9)では吸収が小さく、これらの生成量が少ないことを示している。

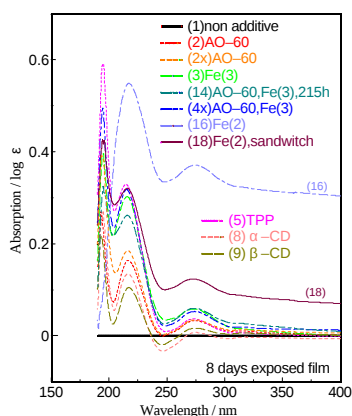
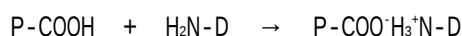


Figure 16 The changes in the UV absorption with exposure time for quenched film of various additive LDPE films.

3.3.5 染料による劣化生成物の検出

従来塩基性染料（カチオン染料）は、アクリルや絹の染色によく用いられていたが、耐光性がよくないため特殊な用途に用いる場合が多かった。しかし、アクリル繊維の発展に伴い耐光性に優れたカチオン染料が開発された。染色原理は以下に示す式で表され、イオン結合により染色される。



劣化フィルムで生成しているカルボン酸(R-COOH)との反応による着色が期待できるため、無添加フィルム(1)の劣化前フィルムと12日間劣化後のフィルムの2種類について、日本化薬㈱から提供いただいた2種類の塩基性染料(Kayacryl Blue GRL, Kayacryl Red GRL)をエチルアルコールに溶解して3日間フィルムを浸漬し、その着色度合いを検討した。

しかし、通常考えられるような明らかな染色現象が認められなかったため、紫外可視分光光度計による測定を実施し、染料が吸着されているかを確認した。

Figure17 に測定結果を示すが、染料のみに現れる波長域に吸収ピークを見いだすことができず、吸光度に現れる程のカルボニル基は生成していないことが分かった。

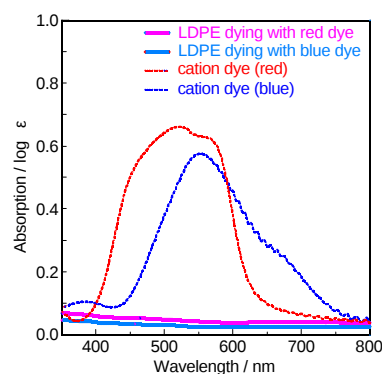


Figure 17 The changes in the UV absorption of LDPE film dying with cation dye.

4. まとめ

- (1)カルボニル基の生成量から、劣化が進行するまでに約4日間の誘導期間を確認できた。
- (2)熱処理(63℃)や主鎖切断による化学結晶化の増加により、融解熱は2段階で上昇した。
- (3)TEM による観察では、劣化後弱く層状を形成したラメラ結晶も見られ、光照射によって結晶部分に微妙な変化を引き起こし、モルフォロジーに影響を与えていることが分かった。
- (4)GC/MS により、二重結合とともに、アルデヒド型やカルボン酸型のカルボニル基および分岐した架橋構造部分が検出できた。
- (5)紫外吸収では、カルボン酸、エステル、ポリエン化合物の吸収と考えられるピークが劣化により増大した。
- (6)赤外二色比から結晶の配向が確認でき、カルボニル基は分子鎖中間に位置しているものが多いと考えられる。
- (7)カルボニル基の配向関数からラメラ構造間のタイ分子の切断で説明することが可能と考えられる。
- (8)光散乱から1 μm程度の球晶の存在が確認できた。
- (9)Fe(III)Ac を添加したフィルムは、劣化促進機能が発揮されたため誘導期間が過ぎた後急速に劣化が進行しはじめたが、サンドイッチ構造にしたフィルムは、内部への進行が遅いため、劣化が遅れるという良好な結果が得られた。
- (10)包接錯体を形成すると言われる Cyclodextrin

は劣化には全く影響しなかった。

(11)劣化後のフィルムの染色を試みたが、吸光度に現れる程のカルボニル基が生成していないことが分かった。

(12)紫外吸収ではFe()Acを添加したフィルムでカルボニル基やポリエン化合物の生成量が大きく、A0-60のみを添加したフィルムでは生成量が少なかった。

謝辞

この研究を実施するにあたり、北陸先端科学技術大学院大学新田晃平助教授、中谷久之助手および新田研究室の皆さんに感謝いたします。

文献

- 1) M.B.ネイトン, 高分子の劣化, 産業図書
- 2) WOLFRAM SCHNABEL, POLYMER DEGRADATION -Principles and Practical Applications-
- 3) R.C.Hirt, N.Z.Searle: J.Appl.Polymer Sci, Symposia, No.4, 61 (1967)
- 4) 田中, 宮川, 新田, 中谷: 第47回高分子学会年次大会, -6-06
- 5) 田中, 宮川, 新田, 中谷: 第47回高分子討論会, Pc045
- 6) 宮川, 田中, 新田, 中谷: 高分子学会 1998 年度高分子の崩壊と安定化研究討論会要旨集
- 7) 宮川栄一: 滋賀県工業技術総合センター 1997 研究報告
- 8) 宮川栄一: 平成 10 年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告書
- 9) 日本化学会編: 化学便覧「14.8 紫外・可視スペクトル」
- 10) B.E.Read and R.S.Stein, Macromolecules, Vol.1, No.2, 116, 1968
- 11) 大澤善次郎, 高分子の劣化と安定化, 武蔵野刊行
- 12) 高分子の固体構造, 共立出版
- 13) 築部浩, 分子認識化学超分子へのアプローチ, 三共出版
- 14) Akira Harada, -2-18, Polymer Preprint, Japan Vol.48, No.1 (1999)
- 15) D.J.Carlsso and D.M.Wiles, J.Polym.Sci., Polym.Lett.Ed.14 (1976)
- 16) 高分子錯体研究会(平井英史編) 高分子錯体触媒, 学会出版センター
- 17) M.U.Amin and G.Scott, Eur.Polym.J.10, 1019 (1974).
- 18) 小田良平, 高分子ファインケミカル, 講談社
- 19) 旭電化工業株式会社, アセチルアクリレート用添加剤概要

キャビテーション効果を利用した水処理技術の研究（３）

技術第二科 金属材料係 阿部 弘幸

あらまし：60 kgf/cm²圧の中低圧ポンプと本年度導入した350 kgf/cm²圧の高圧ポンプおよび拘束壁噴流槽¹⁾を使って、キャビテーション発生を発生させ、各種の模擬実験水、野外実水を圧力、通過回数、エア供給の有無等の条件を変えて、その処理条件と効果を検討した。

1. はじめに

キャビテーション（Cavitation）については前報^{2, 3)}で説明したとおりであるが、本研究では、キャビテーションを各種水処理技術に応用するため、制御付プランジャー型高圧ポンプと真方¹⁾らが提案した拘束壁噴流槽を組み合わせた試験機を使って、模擬実験水および野外実水を処理し、懸濁物質（SS）、溶存酸素（DO）、残留塩素、アンモニア、大腸菌群数、一般細菌数等を評価項目として、その条件と効果を検討した。本年度は、350 kgf/cm²圧ポンプを導入し、前年までの60 kgf/cm²圧の中低圧ポンプと併用しながら実験を進めた。

2. 方法

2. 1 キャビテーション発生装置

発生装置は前回²⁾報告した以下の仕様である。

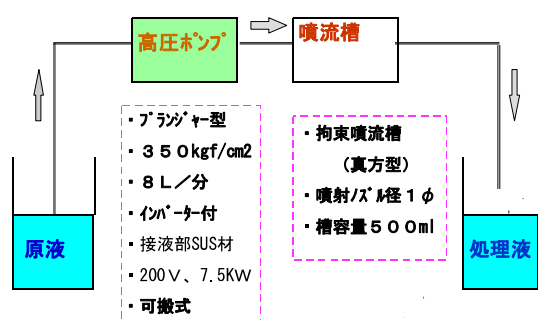


図1. 処理装置概略図

尚、噴流ノズルは、流体のみが吹き出す脱気モードと、ノズルに空気を供給しながら流体を吹き出す給気モードに切り替えられるものを利用した。

2. 2 処理方法

試験機で、水道水、染色模擬廃液、彦根城堀水、彦根船溜水、を各種の圧力で、1～10パス、ノズルモードを変えながら（脱気、給気モード）処理した。

2. 3 測定項目

高圧ポンプ基本特性、溶存酸素（DO）、懸濁物質（SS）、残留塩素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素、化学的酸素要求量（COD）、生物化学的酸素要求量（BOD）、大腸菌群数〔MPN法〕、一般細菌数、染料廃液濃度を測定した。

3. 結果と考察

3. 1 高圧ポンプの基本特性（350 kgf/cm²圧）

350 kgf/cm²圧ポンプと噴流槽を接続し、圧力と流量の関係（図2）、および、噴流槽や配管の破損が生じないことを確認した。

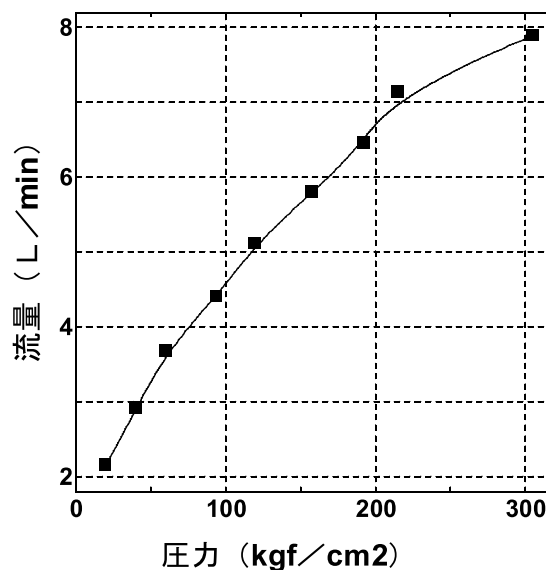


図2. 処理圧と流量の関係

3. 2 脱気・給気モードによる溶存酸素の変化

前年度の報告からも、ノズルの給脱気モードの切替処理により、溶存酸素飽和率(DO%)の増減が可能であることがわかり、今回は、各圧で、1パス後DO%を測定した。

一般に、キャビテーションは、流体に溶存している気体をガスとして系外に排出する作用があるため、脱気モードでは処理後の溶存酸素飽和率は減少した。一方、給気モードでは、比較的キャビテーションが弱く、攪拌効果が大きい60kgf/cm²の時、DO%は過飽和となった。

キャビテーションでは基本的に脱気現象が起こるが、吸気構造のノズルでは、噴流槽内での流体-空気の攪拌混合効果が大きいため、結果的に溶存酸素の飽和率が上がるものと思われる。

3. 3 懸濁物質の処理効果

彦根城内堀水(3月採水)を試料として、懸濁物質(SS)の処理変化を各圧、1パスで試験した。処理圧が高いほどSSは減少し、この時期の水で、処理圧200kgf/cm²で約2割の低減が見られた。

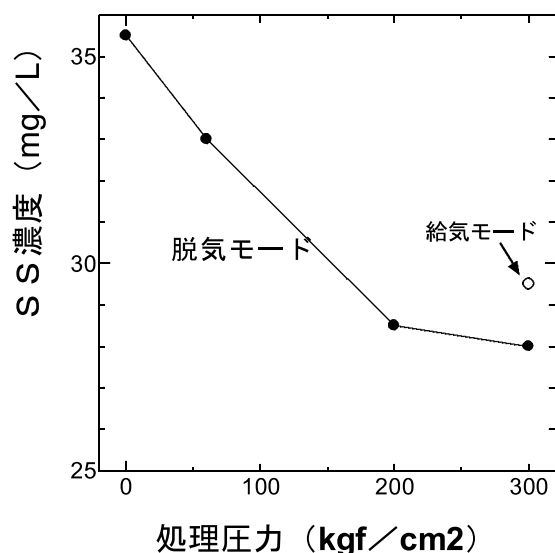


図3. 懸濁物質の処理変化

3. 4 COD、BODの処理効果

彦根城内堀水を試料として、COD(初期値9mg/ℓ)とBOD(初期値11mg/ℓ)の処理変化を各圧、脱気-給気、1パスで試験した。

前報と同じように、60kgf/cm²以上の圧力(300kgf/cm²)でも、CODとBODの明確な減少、および相互変化は確認できず、本試験機の上記の条件では、化学的な酸化分解までは至らないものと思われた。

3. 4 残留塩素の処理効果

当所の水道水(彦根市:原水琵琶湖)を使い、残留塩素の除去効果を試験した。各圧で、5パス処理を行った後のO-トリジン吸光度(435nm測定)から相対的に残留塩素量を比較した。なお、その際、比較として、5Lのビーカーに入れた水道水を自然放置、攪拌機(径7cm、3枚羽根、500rpm)、バブリング(熱帯魚観賞用バブラー、3.6L/分)処理したもの、経時的に測定した。

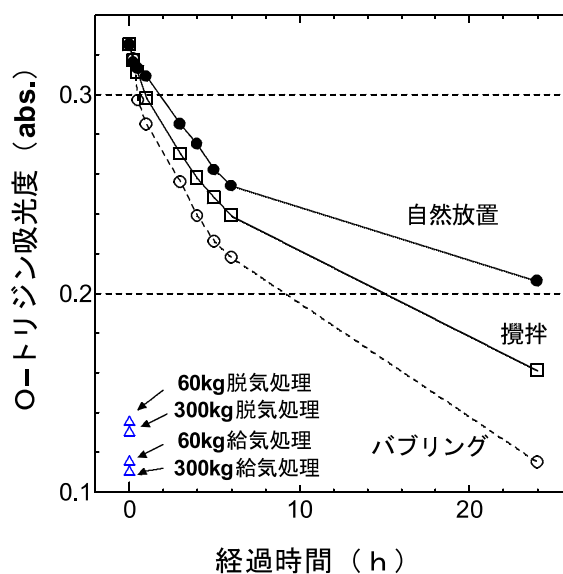


図4. 残留塩素の変化

3. 5 大腸菌群、一般細菌の処理効果

彦根市内の船溜水(SS2.2mg/ℓ)を各圧で1パス処理した。

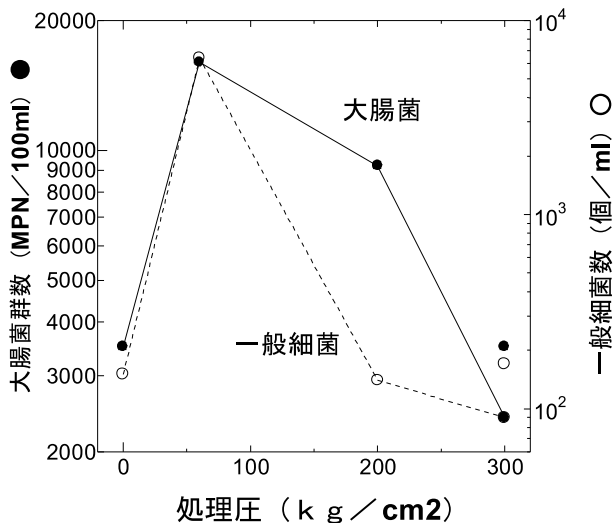


図5. 大腸菌群数と一般細菌数の変化

6.0 kgf/cm²の低压では、未処理（図中の0 kgf/cm²条件）に比べ群数および菌数は、一端増えており、懸濁物質中の菌が、キャビテーションにより水中に放出された可能性があり、これについては別途、確認試験が必要であろう。高压になると数は減少し、300 kgf/cm²圧では、その効果が確認できた。なお、上記の試験は、キャビテーションが強く起こる脱気モードでの処理を行ったが、給気モードではやや低い効果となった。

3. 6 染色模擬排水の処理効果

直接染料 (Kayarus Supra Green GG200、0.004%、602nm)、酸性染料 (Mitui Acid Violet 5B、0.008%、543nm)、反応染料 (Procion Navy H-NF、0.006%、577nm) の模擬染色排水（中性）を下記表の条件で、5パス処理を行った。未処理の染料濃度（吸光度）が処理後で変化するかを試験した。6.0 Kg f/cm²では変化が見られず、35.0 kg f/cm²でも直接染料は変化が見られなかった。酸性染料と反応染料では十分に見られていないが、直接染料では、吸光度の最大ピーク値に変化はなく、ピークシフトも見られないことより、染料分子の発色団、助色団の変化も起こっていないものと思われる。

表1. 染料模擬排水の濃度変化

	直接染料	酸性染料	反応染料
(5パス処理)			
6.0 Kg f/cm²処理（直後）	無	無	無
〃（一昼夜放置）	無	無	無
35.0 Kg f/cm²処理（直後）	無		
〃（一昼夜放置）	無		

3. 7 硝酸態、亜硝酸態、アンモニア態窒素の処理効果

(1) アンモニアの除去能

塩化アンモニウム溶液（50 ppm NH⁴⁺）およびアンモニア水（50、100 ppm NH⁴⁺）を各圧脱気モード（6.0、20.0、30.0 kg f/cm²）で処理したが、塩化アンモニウム溶液ではアンモニア濃度に殆ど変化はなく、アンモニア水では、30.0 kg f/cm²処理で、約1割程度アンモニアが減少した。

(2) 硝酸態、亜硝酸態、アンモニア態窒素の変化

彦根船溜水（硝酸態窒素4.3 mg/l、亜硝酸態窒素0.04 mg/l、アンモニア態窒素0.26 mg/l）を各圧脱気モード（6.0、20.0、30.0 kg f/cm²）で処理したが、各形態別窒素濃度の変化や形態間での窒素濃度の変化は明確に確認できなかった。

4. まとめ

高压ポンプを組み合わせた試験機の処理効果についてまとめる。

(1) 懸濁物質については、高压で処理するほど減少させることが出来、彦根城内堀水を使った実験では、20.0 kg f/cm²×1パスで約2割の減少を見た。但し、野外水には季節による懸濁物質の種類と質が異なるため、処理効率については季節差が出るものと思われる。

(2) 300 kg f/cm^2 高圧処理でも野外水のCOD、BODの明確な減少は見られなかった。

(3) 残留塩素の除去については、給気で5回パス処理することにより、24時間バブリング処理に近い効果を出すことが可能である。

(4) 大腸菌群数、一般細菌数については、野外水で調べたところ、低圧で一端増加するが、高圧処理では減少することがわかった。これらの、定性および定量的な知見については、今後、別試験等で確認する必要がある。

(5) 染色模擬排水では、主に直接染料について、低圧・高圧で処理し、脱色効果を見たが効果は殆ど確認できなかった。

(6) アンモニアの除去については、塩化アンモニウムのような形態のアンモニアについては、殆ど効果が無く、アンモニア水については、高圧で1割程度の除去効果であった。

(7) 野外水で硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素の変化を試験したが、その濃度の変化は確認できなかった。

今後は、適用可能な分野に的を絞り、実用化研究に取り組みたい。

謝 辞

最後に本研究を進めるにあたり、御指導頂いた九州産業大学工学部真方勝哉教授、滋賀県立大学環境科学部坂本充学部長、安野正之教授、ノズルの設計・製作にご協力頂いた(株)YBMの増本輝男部長、田中守氏に心より謝辞致します。

参 考 文 献

- 1) 真方勝哉、日本機械学会講演論文集、
No.968-3 ('96)
- 2) 阿部弘幸、滋賀県東北部工業技術センター
研究報告書(平成9年度)
- 3) 阿部弘幸、滋賀県東北部工業技術センター
研究報告書(平成10年度)
- 4) 加藤洋治、「キャビテーション」、槇書店

画像処理を応用した多目的検査システムの開発（１）

技術第二科 機械電子係 川崎雅生

あらまし：工業製品の品質化、高精度化に伴い、社内基準や取引先から要求される検査の精度もより高いものが必要となってきた。本研究の目的は、低価格になった高性能なパソコンを使用して、個人差の少ない一定の品質を持った多目的検査システムを開発し、県内企業に技術移転することにある。本年度は、実際の検査において発生しそうな問題について検討し、試行錯誤した結果、適用分野の拡大や寸法測定精度の向上につながると考えられる機能を開発することができた。

１． はじめに

本研究は、平成７年度～平成１０年度まで行った研究^{(1)～(4)}をもとに、平成１１年度～平成１３年度の３年計画で行うものであり、画像処理により多目的な検査が実施できるシステムを検討し、開発することを目的としている。

これまでの研究により、汎用性のための基本的な機能は開発できたと考えられるが、本年度は、より実践に近い機能について検討し、検査精度の向上および適用分野の拡大を図った。

以下、本年度検討し、実現できた機能について概要を報告する。

２． 適用分野拡大のための機能追加

平成１０年までに研究開発した機能は、参考文献（１）に詳しく記述されているが、簡単に列举すると、

- * ２層NNによる効率的学習機能
- * 学習のための会話型教示機能
- * 学習に基づく不定形状の認識、測定機能
- * 会話型の各種前処理機能
- * 各種寸法測定機能
- * マクロ登録実行機能

などである。

以下の機能は、これらの機能を有効に利用している。

２． １ 重なり分離機能

動きのある微生物や微小機械部品などの多種多数の画像観察において、それぞれが重なって、個々の種類別に計数することが困難な場合がある。

そこで、重なり合っている形状も一つの形状として教示し、学習結果に基づく判別時にもとの基本形状を再定義（分離設定）することで、処理できる（種類別に計数する）機能を開発した。

本機能は、「会話型処理」の「重なり分離のための設定」で登録、更新でき必要に応じて分離設定を利用できる。疑似微生物の分類について、3.1 で紹介する。

２． ２ 付け替え処理機能

学習における教示データの分類区分は、２バイトとしているため、分類結果の表現も２バイトであったが、重み係数ファイルと同名のテキストファイル(.txt)を作成することにより、分類結果を付け替えて出力できる機能を開発した。

この機能により、学習に基づく分類結果（２バイト）を最大１０個まで任意に組み合わせて、新たな表現（分類）を漢字に換算して２０文字まで可能となった。また、付け替え処理機能には、シフト処理に相当する機能も含まれている。

本機能を利用した点字文字読み取りについて、

3.2 で紹介する。

2. 3 複数ファイルに対する一括処理機能

同じ処理をする画像が複数存在する場合に、ファイル末尾（.bmp の直前）を数字（最大 3 桁）にしておけば、一連の処理を順に処理できる機能を開発した。

これにより、複数の画像から統計処理用のデータを収集し、1 つのテキストに出力することも、1 回の操作で可能になった。

なお、ファイル末尾の手前の基本ファイル名を X とすると、処理の順序は、X 0、X 0 0、X 0 0 0、...X 0 0 9、X 0 1、X 0 1 0...、X 9 9 9 となっている（名前が飛んでいてもかまわない）。

2. 4 複数画像の張り合わせ機能

検査用の画像を入力するのに、CCD カメラを利用することは多いが、解像度の高い CCD カメラは比較的高価であり、それでも解像度が足りないとか周辺が歪んで入力されるといった問題が存在する。

そこで、縦横複数に分割して画像入力したものを 1 枚の画像に張り合わせる機能を開発し、比較的大きな機械部品などの寸法測定などでも、ほぼ必要な精度まで求めることができる機能を開発した。

図 1-1 は、両端の間隔（長さ）が 1 mm、最小目盛り 10 ミクロンの校正用 0.01 スケールである。これを精密に入力しようとする、顕微鏡の対物レンズを、50 倍程度にしなければならない。

図 1-2 は 50 倍の対物レンズを使用し、縦 240 × 横 320 ドットの解像度で入力した画像の例を示す。この倍率で全体の画像を得るために、縦に 10 分割、横に 2 分割して入力し、合計 20 枚を張り合わせた結果が図 1-1 である。画像の大きさは、縦 1968 × 横 400 ドットの画像が得られた。

図 1-1 は、左右それぞれ縦に 10 枚を張り合わせた後に、左右を張り合わせたもので、目盛りの上下端では、左右の張り合わせで 2 ドットのずれ（誤差）が発生している。

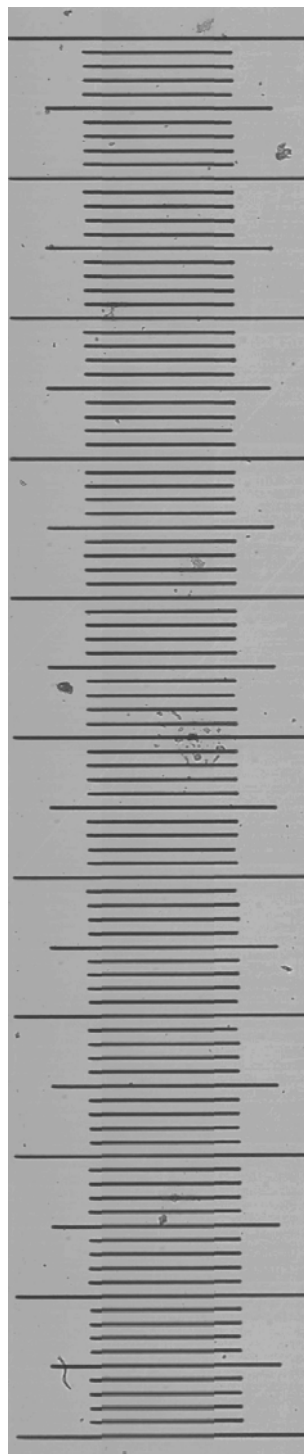


図1-1 0.01スケール



図 1-2 スケールの一部

スケール全体の長さ（1 mm）が 1900 ドットであることを考慮すると、撮影と張り合わせの誤差を含めて、0.1%（1 ミクロン）程度の精度が得られることになる。

張り合わせの機能は、1 回の操作で、縦 7 枚 × 横 4 枚の計 28 枚を指定できる。処理の精度向上と処理時間の都合で、およその重なり比率を 4 段階で指定する必要がある。なお、240 × 320 ドットの解像度の画像 2 枚を張り合わせるのに、3 秒程度時間がかかる。

2. 5 その他

（1）処理できるファイルタイプに、jpg ファイルを追加した。

これにより、インターネットを通じて受信した遠隔地からの静止画像に対しても、各種の画像処理（実験）が直接実施できる。

ただし、ベースライン DCT ハフマンや拡張

シーケンシャルDCTハフマン・算術符号などには対応できるが、プログレッシブハフマンなどには対応できない。

(2) イメージ形式とテキスト形式の2種類のヘルプ機能を追加した。これにより、検査への適用方法や操作の方法などが検索できるようになった。

3. 応用事例

3. 1 微生物等の分離、計数

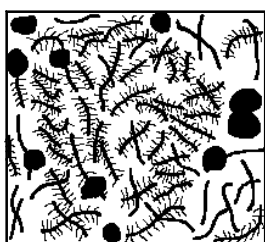


図2 混在画像

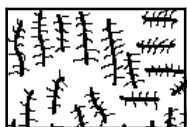


図3-1 種別1



図3-2 種別2

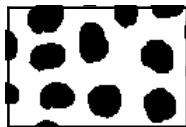


図3-3 種別3

(1) まず、図3-1～図3-3の基本種別と図4-1～図4-6の複合種別を学習用データとして次のように教示し、学習させる。

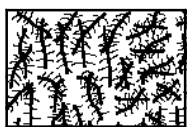


図4-1 種別11



図4-2 種別22



図4-3 種別33

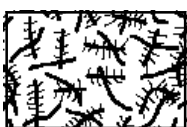


図4-4 種別12



図4-5 種別23

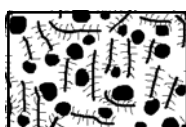


図4-6 種別13

種別1 ==> 「0 1」 種別2 ==> 「0 2」
 種別3 ==> 「0 3」 種別11 ==> 「1 1」
 種別22 ==> 「2 2」 種別33 ==> 「3 3」
 種別12 ==> 「1 2」 種別23 ==> 「2 3」

種別13 ==> 「1 3」

(2) 次に、2.1 で述べた分離設定を行い、「会話型処理」の中の「分離設定に基づく分類」により計数する。再定義の様子を図5に、処理結果の例を図6に示す。

図5では、判定結果が「1 1」となったものは『0 1』が2個、「1 2」となったものは『0

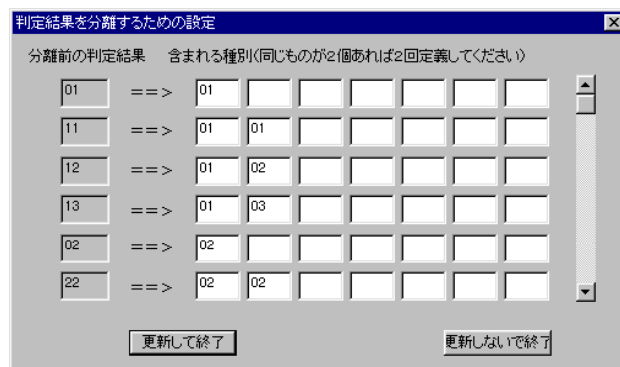


図5 分離のための再定義例

1』と『0 2』がそれぞれ1個であり、「0 1」や「0 2」となったものは、そのままであると定義している。

なお、現在1つの判定結果を最大7個の種別にも再定義できる。

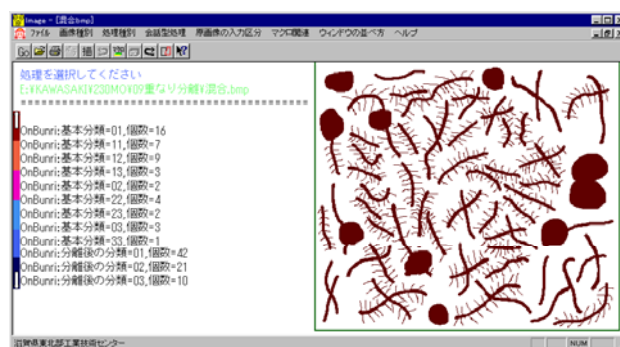


図6 分離設定に基づく分類の例

図6を見ると、単独の「0 1」が16個、「1 1」が7個（「0 1」が14個）、「1 2」が9個（「0 1」「0 2」が9個）、「1 3」が3個（「0 1」「0 2」が3個）含まれていることを示しており、分離したトータルとして「0 1」は合計42個含まれることが判る。同様に、「0 2」は

合計 21 個、「03」は合計 10 個含まれることが判る。

3. 2 点字文字の読みとり

点字文字は、縦横 3 × 2 の●の配置により文字や記号を表すが、直接表現できる数が少ないため数符や外文字などを使って表現を増やしている。

以下、本システムを使って点字文字を読みとるための手順を簡単に紹介する。

(1) 図 7-1 や図 7-2 に示すような点字データを準備し、図 8 に示す学習用データの特徴を定義して教示し、学習させる。

点字文字は、基本的に●の組合せであるため、教示パターンとしては、大小や光沢、雑音などが重畳した形式のものを 10 種類程度準備した。

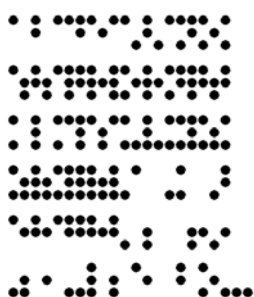


図 7-1 教示用点字 1

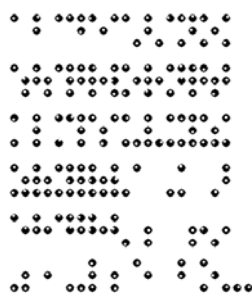


図 7-2 教示用点字 2

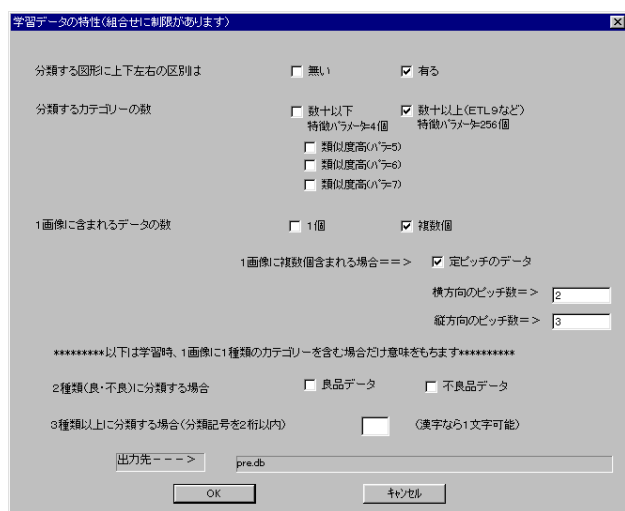


図8 学習データの特徴指定

学習データの特徴として、1 画像に含まれる

データの数が複数個であることと、そのデータが定ピッチであり、横方向に 2、縦方向に 3、の基本パターンであることを指定する。

(2) 次に、2.2 で述べた付け替え処理のためにテキストエディタ（コンピュータに付随するテキスト形式で出力できるもの）でシフト処理を定義する。

図 9 に示すように、==の左側（最大 20 バイト）が変換される対象を示し、右側（最大 40 バイト）が変換後の文字を表す。例えば、「タ==

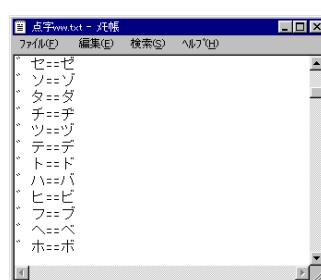


図9 付け替え用テキスト

ト処理を可能とするために、「==シフト開始」と「==シフト終了」を定義できるようにした。シフト開始（==の左側に指定する文字）が発生すると、別のシフト開始か、シフト終了（1 桁以上の空白もシフト終了と見なす）か、変換対象文字列が定義されていない場合を除いて、後続の文字全てに効力を持つ。これにより、α などの変換も定義できる。

(3) 図 10 に読みとり結果の例を示す。処理するときには、学習データの教示のときと同様に読み取り対象が定ピッチであることを指定する必要がある。

読み取り対象は、画像の左端からと上端から見て最初に出現した黒の位置をおよその処理開始位置として設定するようになっている（入力時の若干の傾きは吸収できる）。

点字文字そのものの規則、文法については筆者の解釈自体が間違っているかもしれないため、実用的に使用するためには、正しい文法や規則について利用される方のご協力を求める必要が

あると考えている。

なお、読み取り結果は、テキストファイルとして出力され、2.3 で述べたように複数枚のデータを命名規則に準じて入力しておけば、一括で全て1つのテキストデータに変換できる。

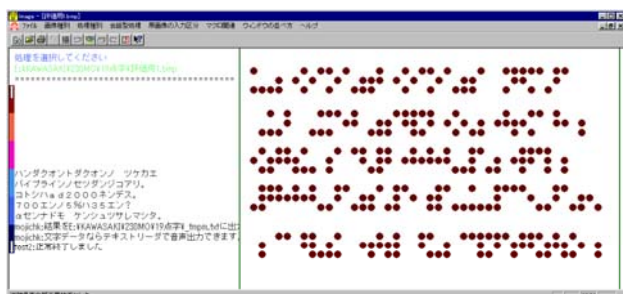


図10 点字文字の読み取り結果の例

3. 3 印刷文字のかすれ検出

電子部品やラベルなどへの印刷時に、印字文字の品質を管理する場合に、本システムを利用する手順を紹介する。

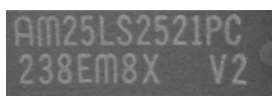


図11 L S I の文字

(1) 図11のようなLSIに印刷された数字や記号のかすれを検出する場合、図12-1、図12-2に示す良品と不良品の見本を教示し、学習させる。

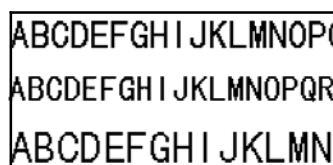


図12-1 良品

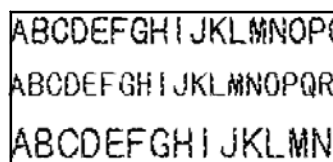


図12-2 不良品

ここでは、文字の認識ではないので、「A」や「B」をそれぞれ区別して教示する訳ではなく、図12-1に含まれるクラスタは全て良品として教示し、図12-2に含まれるクラスタは全て不良品として教示する。

(2) 図11の画像を処理するために、マクロ機能を利用して図13-1のような二値画像に

変換する。

図13-1は、しきい値を無理に変更して、図11からかすれ文字を含む画像を実験用に作成したものであり、図11の印字品質は、実際は、問題のないものであると考えられる。

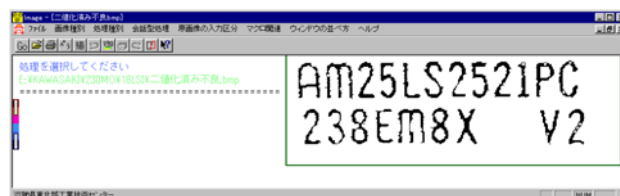


図13-1 実験用データ



図13-2 かすれ部抽出

(3) 「会話型処理」の「点の除去」の中の「判定結果に基づく点の除去」を選択して、「(不良)だけを残す」を実行して得られた結果が、図13-2である。この例では、図12-1と図12-2の判断基準に対して、21文字中7文字が不良であることが判る。

今回の処理においては、教示の段階で方向性の無い対象として教示しているため、入力する画像の位置、傾き等については処理結果に影響しないため、入力時の精密な位置決めなどは不要である。

3. 4 部品溝の測定

機械部品等の品質管理のために、加工溝の深さと溝の角度を測定する機能を追加した。

図14に示すのは、丸棒に溝加工したものであり、深さ

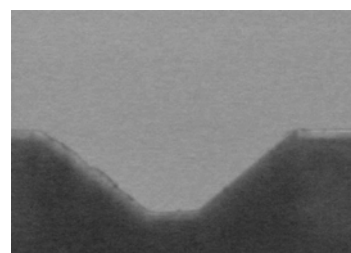
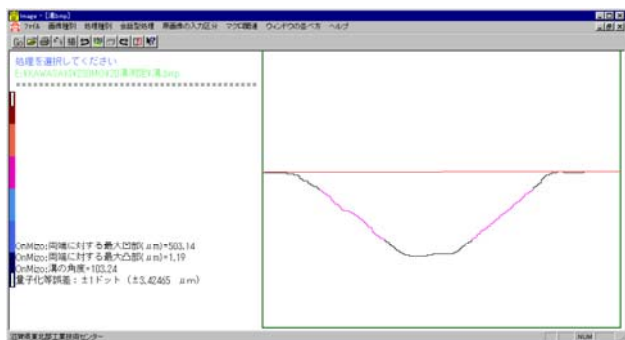


図14 部品の溝部

ホームページに簡単な紹介が掲載されているので、ご覧願いたい。



溝の深さについては、溝両側に残る加工前の部品の外周を基準（図 15 の直線部分）とし、そこからの最大距離を深さとしている（結果は、約 503 ミクロン）。

<http://www.hik.shiga-irc.go.jp/kenk> hik.html

次年度も、機能拡張と機能強化を行いながら、適用分野の拡大と信頼性向上を検討する予定である。自社での検査作業などに応用できそうな機能があれば、ご連絡をお願いします。

なお、現在も電子技術総合研究所で作成された ETL9 全てと、各種の活字フォントを含む文字とを使った学習を現在行っている。学習が終了次第、文字認識用の結合係数として利用できる状態になっており、これを使った応用についても検討していきたい。

角度は、溝の傾斜部分の中央寄りの80%部分をそれぞれ直線近似し、両者のなす角度を計算している（結果は、103度）。

- (1)川崎：「金属製品の検査精度の向上に関する研究(汎用的画像処理システムの開発)」、滋賀県東北部工業技術センター研究報告(平10)
- (2)川崎：「金属製品の検査精度の向上に関する研究(FCDの球状化率の自動測定システムの開発)」、滋賀県東北部工業技術センター研究報告(平9)
- (3)川崎：「金属製品の検査精度の向上に関する研究(FCDの球状化率の自動測定システムの検討)」、滋賀県東北部工業技術センター業務報告(平8)
- (4)川崎：「金属製品の検査精度の向上に関する研究(不定形状物の判別に関する研究)」、滋賀県立機械金属工業指導所業務報告(平7)
- (5)川崎、有木：「2次元DCTを特徴パラメータとしたニューラルネットワークによる文字認識」、情処第46回全大、7c-2(平5)
- (6)日本規格協会：JIS G 5502(1995)(球状黒鉛铸铁部品)
- (7)中野健一：「精密形状測定の実際」、海文堂、1992
- (8)マイクソフト(株)：「Visual C++チュートリアル」、同、1996
- (9)(社)日本強靱铸铁協会：新版「球状黒鉛铸铁品の標準顕微鏡組織写真集」、同、1996
- (10)川崎：「画像処理に対する知識処理の適用に関する研究」、滋賀県工業技術センター研究報告、1992
- (11)福村：「情報理論」、コロナ社

特に、機械部品の測定などでは、複数画像の結合機能により、必要な精度まで分解能を上げることができるようになったため、照明方法に問題が残るものの、適用範囲が拡大できたと考えられる。

- 6 -

自動遠隔制御技術の開発に関する研究

技術第二科 機械電子係 櫻井 淳

あらまし： 自動遠隔監視システムを開発するため、電動テーブル一体型の CCD カメラを用いて撮影した複数アングル画像を用いてパノラマ画像を作成し、広域の監視エリアを遠隔から自動監視できるシステムの開発を行った。また、広域監視エリア画像を用いて画像計測を行うため、複数アングル画像のカメラ座標系の変換処理や隣接画像のつなぎ合わせ処理の方法について検討を行った。

1. はじめに

インターネットを代表とするマルチメディアの利用は急速に進展してきている。特に産業分野においては、画像処理技術や情報通信技術を利用した応用用途が広く、例えば、騒音、悪臭、高温などの非常に作業環境の悪い現場の自動化、遠隔工場の製造工程や製品の管理、プラント設備の管理、検査工程の自動管理、あるいは人が立ち入れない危険な箇所のセキュリティ監視などを実現することが可能である。

本研究では、ネットワークを利用して企業の工場内に分散する各種製造機器の稼働状況等を遠隔のコンピュータから自動監視し、その状況に合わせて遠隔装置の自動制御が行えるシステムを開発方法について検討を進めてきた。^{3) 4)}

今年度は、パン（水平回転）・チルト（垂直回転）・ズーム機能を有する CCD カメラをコンピュータで制御し、複数アングル画像を用いたパノラマ画像（広域画像）を作成し、広域監視エリアの遠隔自動監視が行えるシステムの開発や、広域エリアの画像を用いて画像計測を行うため、複数アングル画像のカメラ座標系の変換処理や隣接画像のつなぎ合わせ処理の方法について検討を行った。

広域エリア監視システムでは、現場に設置した監視用カメラのパン・チルト・ズーム機能の制御することにより約 240° の広範エリアの監視、および広域エリア画像上であらかじめ指定した位置の拡大監視が可能である。これらの機能は、

LAN や公衆回線などのネットワークを利用することにより、監視現場以外からの自動監視やカメラ制御を行うことが出来る。

また、無人運転時の異常通報機能として、あらかじめ指定した外部の電話に監視現場の異常を自動的に連絡することもできる。

2. 広域エリア監視システムの構成

図 1 に本年度開発した広域エリア監視システムの構成を示す。

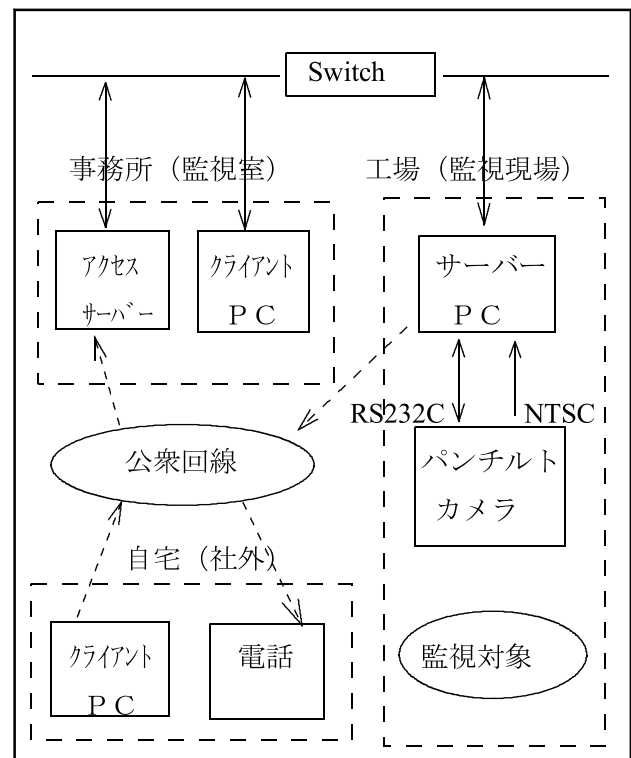


図 1 広域エリア監視システムの構成

表 1 に本システムの各構成装置の仕様を示す。

表 1 システム各装置の仕様

機 器 名 称	型 式	メーカ	仕 様
サーバー用 コンピュータ	FMV	富士通(株)	OS : Windows95 CPU : Pentium Pro Clock : 300MHz Memory : 96MByte
画像入力ボード	CBP-AV	(株) メルコ	画像入力サイズ : 最大 640 × 480 ピクセル フレームレート : 最大 30 フレーム/秒
クライアント用 コンピュータ	ThinkPad	I B M (株)	OS : Windows95 CPU : MMX Pentium Clock : 166MHz Memory : 48MByte
アクセスサーバー	Comm Assist -C II	石垣コンピュータシステム (株)	TCP/IP ポート : 10BaseT
C C Dカメラ	EDI-D30	ソニー (株)	画素数 : 約 41 万画素 ズーム : 電動 1 2 倍 水平画角 : 4.4 ~ 48.8 ° パン・チルト : 水平 ± 100 ° 、垂直 ± 25 °

3. 自動監視プログラム

本監視システムでは、現場に設置したカメラの制御・画像の記録・自動監視などを行うサーバープログラムと、遠隔地からネットワークを経由してサーバープログラムと通信し監視を行うクライアント用プログラムを作成した。両プログラムはパソコン上で動作する Windows プログラムであり、MicroSoft Visual C++6.0 により開発を行った。¹⁾

3. 1 カメラの制御および画像入力

1) カメラ制御

カメラ制御は、監視現場に設置したパソコンのサーバープログラムから、RS232C で CCD カメラに各種制御コマンドを送信することにより、パン・チルト・ズームを制御している。²⁾

RS232C の通信パラメータは以下のとおりである。

通信速度 : 9600bps

データ : 8 ビット

ストップビット : 1 ビット

制御方法 : 各種コマンド方式

2) 広域エリア画像 (パノラマ画像) の作成

広域エリア画像は、カメラのパン機能によりカメラを水平方向に一定角度ずつ回転させ取り込んだ 5 枚の画像により約 240° のパノラマ画像を

作成している。

カメラの回転は、カメラの水平画角が最大 48.8° であるため、カメラ正面位置の基本位置から左右に 48.8° ずつ回転させて行っている。但し、カメラの画角および回転テーブルの位置決めでは誤差が発生するため、カメラの一定回転角はカメラの水平画角より多少小さく設定し、連続する画像の両端部分に多少の重なりを持たせるようにしている。画像入力の時間間隔は、カメラテーブルの回転移動時間、オートフォーカスが完了するまでの時間など考慮して約 3 秒に設定している。

3. 2 サーバープログラムの概要

監視現場に設置したパソコン上のサーバープログラムは、主にカメラの制御および画像の入力、監視画像データの蓄積、クライアントプログラムとの通信、現場の機器の制御などを行う。

図 2 にサーバープログラムのアルゴリズムを示し、図 3 にパノラマ画像の監視画面の例を示す。

3. 3 クライアントプログラムの概要

クライアントプログラムでは、工場外の事務所 (監視室) や自宅などの離れた場所からサーバープログラムと通信を行うことにより、現場の遠隔監視を行うことができる。サーバープログラムとの通信は、サーバープログラムの動作状態記録ファイルおよび入力画像ファイルをクライアント側

から読み込み・更新することにより行っている。
 そのため、クライアントプログラムは常時動作させておく必要は無く、定期的または異常通報着信時などに起動して利用する。

クライアントプログラムの機能としては、監視

画像のモニタリング、監視動作の開始／停止、監視モードの変更、拡大監視位置の設定、参照画像の設定（更新）、拡大監視のインターバルの設定、拡大監視サイズ設定などが行える。

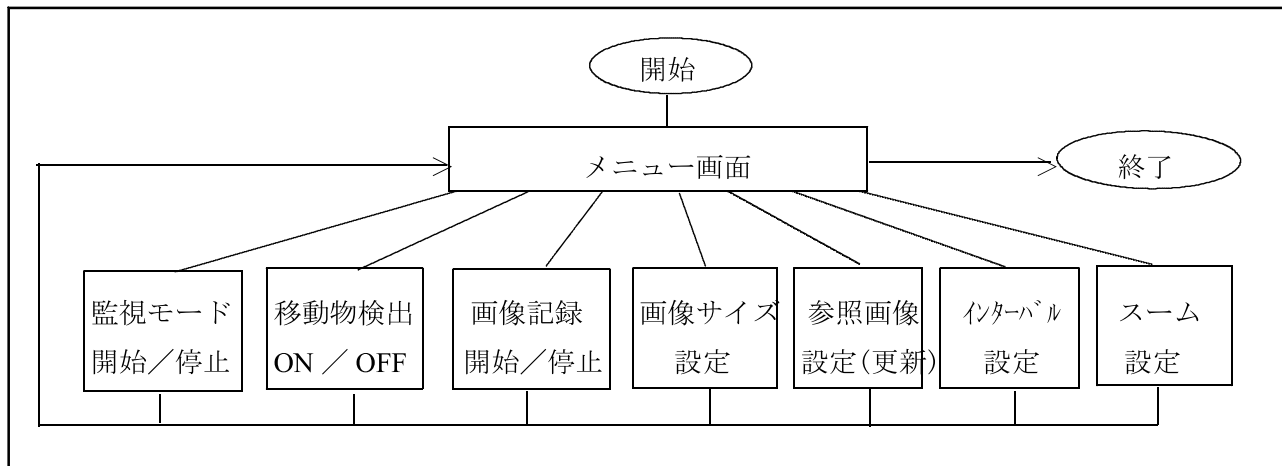


図2 広域エリア監視プログラムのアルゴリズム

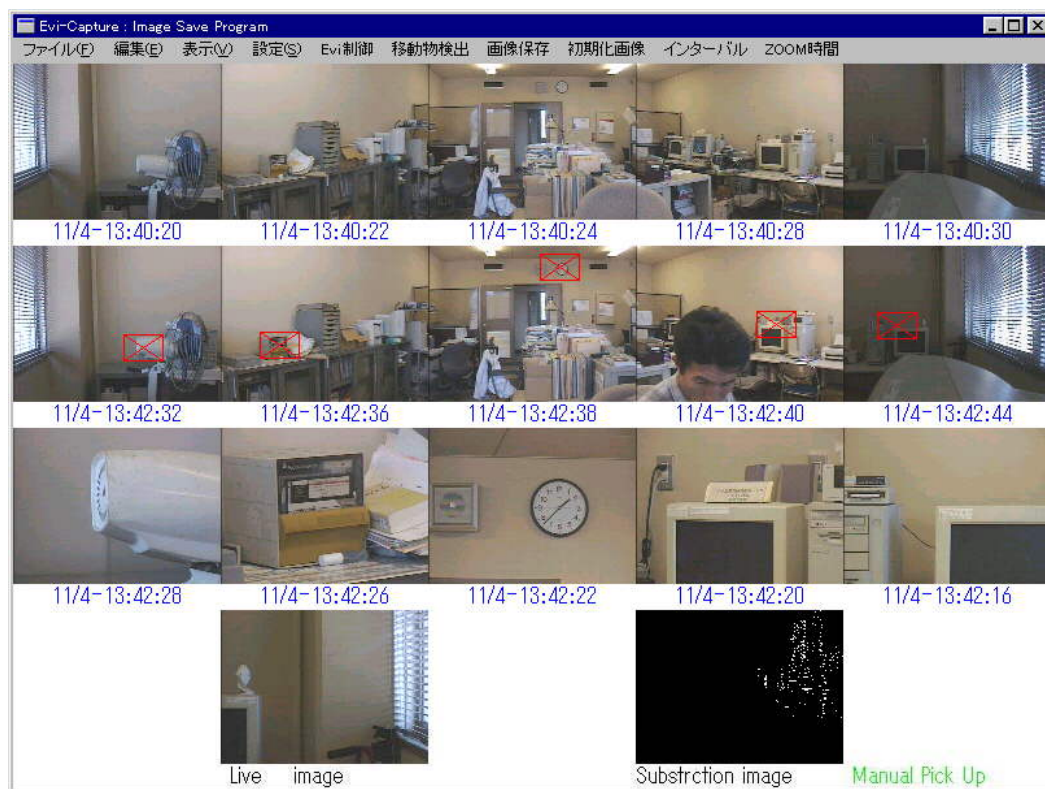


図3 広域エリア監視プログラムのモニタリング画面

3. 4 監視モードの設定機能

1) 自動監視モード

自動監視モードでは、3. 6 参照画像の設定機能であらかじめ設定した各フレームの参照画像と現在の監視画像との差分処理により、画像中か

ら差分量が最大となる位置を求め、その位置を自動的に拡大監視できるようになっている。

2) マニュアル監視モード

マニュアル監視モードでは、ユーザーが全体のパノラマ画像上で任意の監視位置をマウスで設定

することにより、指定位置を拡大監視できるようになっている。

3. 5 画像記録機能

画像記録を開始することにより、監視位置の拡大画像を BMP 画像で保存することができる。

3. 6 参照画像の設定機能

自動監視モードの差分処理を行う時に使用する参照画像を設定・更新することかできる。

3. 7 インターバル設定機能

インターバル設定では、パノラマ画像を作成するための画像の取り込み処理と、各監視位置の拡大画像の取り込み処理との割合を設定することができる。初期値では、全体画像の入力処理と拡大画像の入力処理とは交互に行う設定であるが、インターバルを変更することにより、全体画像の取り込み処理の回数を少なくすることか出来る。

3. 8 ズーム設定機能

カメラのズームは、制御コマンドによる拡大率の制御が出来ないため、サーバプログラムのタイマーを用いて ON/OFF 制御により行っている。

4. 広域画像の生成

1 台のカメラのみを使用して広域エリア全体の画像監視や計測を行うためには、複数アングル画像のカメラ座標系の変換処理や隣接画像のつなぎ合わせ処理などにより、複数アングルの画像から同一平面上で連続性のある一枚の広域画像を生成する必要がある。

4. 1 カメラ座標系の変換処理

今回の監視環境のように 1 台のカメラで複数の方向を撮影した場合、図 4 に示すように、カメラから一定距離離れた所に置かれた平面的な対象物では、カメラの正面アングル軸からカメラアングル軸が回転移動することによって、各画像の同一平面上での連続性が失われてしまう。

そこで、このような画像を同一平面上において連続する画像として復元するため、カメラの光学系の関係に基づき座標系の変換処理を施した。変

換後の各座標値 (x', y') は、(1) 式および(2) 式に示す近似計算式より求められる。

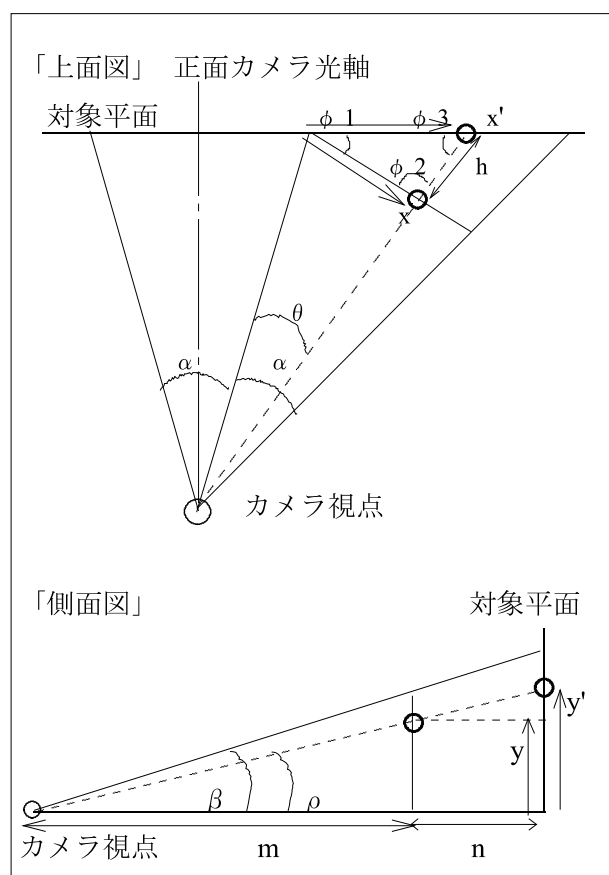


図 4 カメラ座標系の変換処理

[近似計算式]

$$x' = x (\cos \phi 1 + \cos \phi 2 \cos \phi 3) / (1 - \cos^2 \phi 3) \quad \dots\dots\dots (1) \text{式}$$

$$\begin{aligned} \phi 1 &= \alpha \\ \phi 2 &= 90^\circ - \alpha / 2 - \theta \\ \phi 3 &= 90^\circ - \alpha / 2 + \theta \\ \theta &= \alpha x / X \\ y' &= y (m+n) / m \quad \dots\dots\dots (2) \text{式} \\ m &= y / \tan \rho \\ n &= (x^2 + x'^2 - 2 x x' \cos \phi 1)^{1/2} \\ \rho &= \beta y / Y \end{aligned}$$

α, β : カメラのの水平および垂直画角
 x : 正面カメラ光軸側からの水平画素位置
 y : 正面カメラ光軸側からの垂直画素位置
 X, Y : 画像の水平垂直サイズ

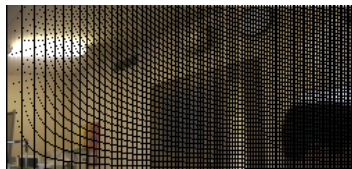
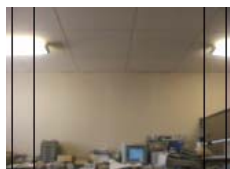
図 5 に入力画像を示し、図 6 に画像の座標変換補正を施した画像の例を示す。



中央上画像

右上画像

図5 入力画像



中央上変換画像

右上変換画像

図6 座標変換画像

図6の右上変換画像においては、室内の壁と天井の水平な縁や蛍光灯などが、画像上ではほぼ平行かつ正規に近い長さに変換されていることが分かる。なお、右上変換画像においては画像の右上方向に行くに従って、画素の抜け（黒点）が多く発生している。これらの画像は対象物を斜め方向からの撮影するため、対象物の単位面積あたりの画像情報が中央の画像に較べ少ないことが原因である。今回の処理では、先ずは出来るだけ正確に対象物の座標位置を求めることを目的としているため、情報の脱落した画素情報の補間を行っている。

4. 2 複数画像のつなぎ合わせ処理

分割して入力した各画像では、つなぎ合わせを行うために各画像の境界部に幅10画素程度の重なり部分を設けている。そこで、つなぎ合わせ処理では、座標変換後の各隣接する画像の重なり部分を比較し、水平および垂直方向の位置合わせを行っている。

図7にカメラのパン・チルトによりカメラを回転させ入力した6枚の画像を示し、図8に、これらの各画像を用いて座標変換およびつなぎ合わせ処理を行った画像例を示す。

全体的には、ほぼうまく接合が出来ているが、画像の模様の類似性や照度の違いなどの原因で、接合部に多少のズレがあり、更に検討をする必要がある。



図7 連続温度計測実験の結果

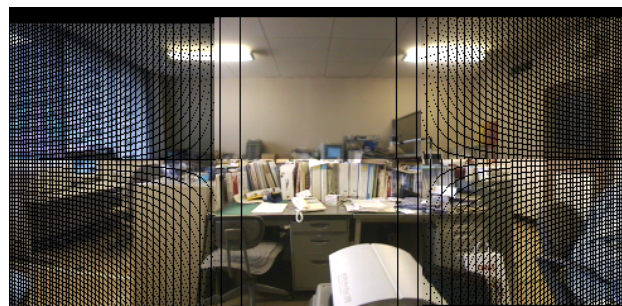


図8 つなぎ合わせ処理画像の例

5. まとめ

- ・ CCD カメラのパン・チルト・ズーム機能を制御することによりパノラマ画像を用いた自動監視システムを開発することが出来た。
- ・ ネットワーク技術を利用して現場の自動監視システムとの通信を行うことにより、遠隔からも自動監視システムのモニタリングやカメラ制御を行うことが出来た。
- ・ 複数アングル画像のカメラ座標系の変換処理や隣接画像のつなぎ合わせ処理を行うことにより、各種画像計測に利用できる広域画像合成することが出来た。

参考文献

- 1) アスキー出版局：Visual C++4.0 プログラミング入門,1997
- 2) ソニー(株)：カラービデオカメラ EDI-D30 取扱説明書,1997
- 3) 櫻井：「自動遠隔制御技術の開発に関する研究」、滋賀県東北部工業技術センター研究報告(H9)
- 4) 櫻井：「自動遠隔制御技術の開発に関する研究」、滋賀県東北部工業技術センター研究報告(H10)

高性能厚膜材料の開発とその接合技術に関する研究（２）

技術第二科 金属材料係 所 敏夫

WC-低 Co と鉄系母材との粉末接合により高硬度かつ高靱性の厚膜材料を開発することが目的である。今回は母材／中間層(WC-Co 系)／厚膜素材(WC-2%Co)の一体焼結接合を放電プラズマ焼結法にて作製し、その特性を調査した。

その結果、中間層を単純な組成傾斜による熱膨張差の低減のみとした場合、接合は困難であった。そのため、塑性変形による応力緩和策として、中間層間に Co を挿入することにより、割れのない接合体が作製でき、十分な厚膜硬度が得られた。

1. はじめに

部品・装置等の材料は、使用される環境により耐熱性・耐摩耗性・耐食性・高硬度等の特性を同時に持った材料が要求されている。そのため、単一部品の各部分において使用環境に応じた特性を付加した材料を使用することが、効率的・経済的である。

超硬材料として代表的な WC-Co 材は、一般的に Co を 10wt%程度含む材料が主流であり、Co 量が多く靱性には富むが、さらなる硬度・摩耗性の向上のためには、低 Co 化が望まれる。昨年度、WC-2%Co 材と WC-10%Co 材との特性を比較した。その結果、従来の WC-10wt%Co 材に比べ WC-2wt%Co 材は抗折力および引張強度は低下したが、硬度が高く耐摩耗特性が優れていた。¹⁾

そのため本研究では、靱性のある鉄系材と高硬度・耐摩耗性材の WC-低 Co との接合により厚膜材料を開発し、機械的強度を従来よりも向上させることにある。

鉄系母材と厚膜素材(超硬 WC-低 Co)との粉末焼結接合を考えた場合、接合部での剥離および厚膜素材の特性向上について問題点がある。

接合部での剥離に関しては、接合部材料間の線熱膨張係数が異なるため熱応力により剥離が発生する。剥離抑制策としては、厚膜と母材の間に熱応力を緩和する中間層(組成の傾斜等)を挿入す

る必要があり、中間層は厚膜素材より一般に低温焼結である。

一方、厚膜素材の特性向上に関しては、耐摩耗性の向上および高硬度化が求められ、高温焼結が必要となる。

したがって、母材／中間層／厚膜素材の焼結条件は相反するため、温度の選定が重要である。

そこで、今年度は、厚膜素材の WC-低 Co として WC-2%Co 材と鉄系母材との焼結接合を行い、母材および中間層の選定ならびに接合材の特性を評価した。

2. 実験方法

まず、母材と直上の中間層の組成を検討した。

母材として、オーステナイト系ステンレス(SUS316L)、炭素鋼(S50C)、工具鋼(SKD11)を用いた。中間層としては100%Coはそのまま、WC—高CoのWC-80%Co、WC-60%Co、WC-40%Co、WC-20%Coは遊星ボールミルにて湿式混合し供試粉末とした。

母材／中間層(WC-高 Co) 2層接合は図1に示す温度傾斜型(中間層部黒鉛型の温度は接合部のそれに比べ30～50K高い)を用い、真空中、加圧力29MPaおよび接合部黒鉛型温度1323K一定のもと行い、直径30mm厚～8mm(母材厚5mm, 中間層厚3mm)

の接合焼結体を放電プラズマ焼結機を用い作製した。

2層接合材の評価としてワイヤ放電加工機により図2のように加工した試験片を用い、剪断試験により接合強度を評価した。

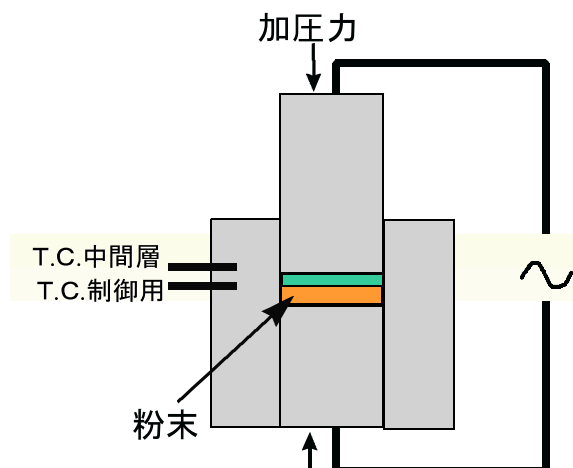


図1 温度傾斜接合黒鉛型

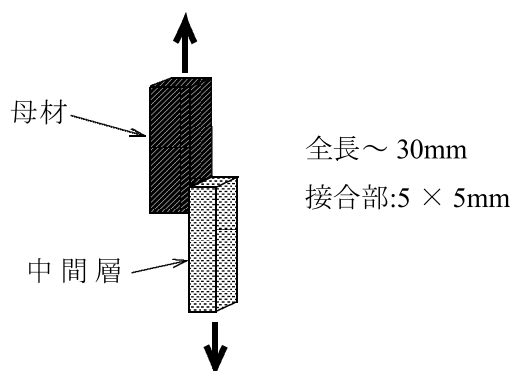


図2 接合強度試験

次に鉄系母材／中間層／WC-低Coの一体接合を検討した。

後術するが、母材とその上の中間層との接合強度が、同様なろう付け接合の2倍程度は必要であると考え、母材としてSUS316L、その上の層をWC-40%Coと決定した。SUS／WC-40%CoからWC-低CoであるWC-2%Coまでの中間層に遊星ボールミルで湿式混合したWC-30%Co、WC-20%Co、WC-10%Co、WC-7.5%Co、WC-5%Coを供試材粉末とした。また100%Co材も用いた。

一体接合は、SUS／WC-40%CoとWC-2%Coとの間に幾層か中間層を挿入し、中間層数および膜厚を適宜変化させ、放電プラズマ焼結機を用い

行った。黒鉛型は、図3に示す温度傾斜型(厚膜部黒鉛型の温度は温度制御部のそれに比べ約250K高い)を用い、真空中、加圧力29MPaおよびSUS／WC-40%Co接合部黒鉛型温度1323Kの条件で行った。

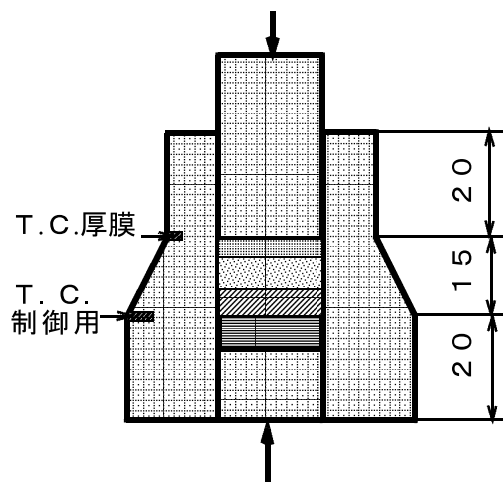


図3 温度傾斜接合黒鉛型

一体接合材の評価方法として、抗折試験、縦断面の硬さ分布、組織観察(光学・EPMA)、および内部欠陥の有無を調べるために超音波映像観察を行った。

3. 結果および考察

まず、鉄系母材／WC-高Co(中間層)2層接合材について述べる。

図4は中間層のWC量を変化させた場合の接合強度を、母材の種類ごとに示す。いずれの場合も接合界面より剥離し、母材の種類によらず接合層のWC量が多くなるにしたがい接合強度が低下した。これは、WC量が多くなると、母材とWC-高Co材との線膨張係数の差は大きくなり内部応力が増加したためであると考えられる。

また、母材とWC-高Co材との線膨張係数の差がSUS316L > S50C > SKD11であり、熱膨張の差が小さいSKD11ほど内部応力が小さく接合強度が高いと予想される。しかし、母材としてはSUS316Lが最も接合強度が高くなった。これは、

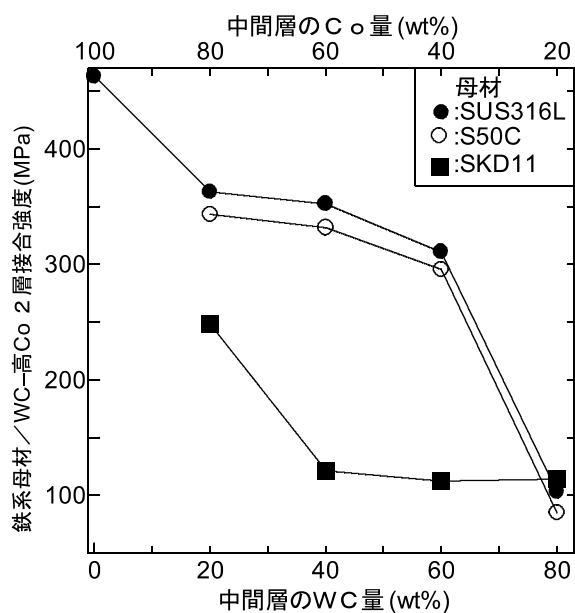


図4 各種鉄系材料／WC-高Co 接合強度

オーステナイト系である SUS316L は接合後の冷却段階で相変態は生じず、本試験の冷却条件（1323 ～ 873 K：約 50K/min）において、S50C および SKD11 は、それぞれ 910K 程度でパーライト変態、470 K 程度でマルテンサイト変態が生じ、相変態による体積変化が生じるとにより内部応力が増加するものと考えられる。この場合、熱膨張の差よりも相変態による内部応力の方が影響が大きく、母材として SUS316L の方が接合強度が高くなったものと推察される。

この種の接合の場合、作業性から言えば中間層数は少ないことが望まれ、母材と接合される中間層は低 Co 化である。しかし、母材／中間層との接合強度が高いことも望まれ、高 Co 化である。両者は相反するため、接合強度をろう付け接合の 2 倍程度あればよいと考えた。鉄系材と超硬とのろう付け接合強度は 150 ～ 180MPa 程度であると報告されているため^{2,3)}、接合強度が 330MPa 程度得られる SUS316L／WC-40%Co を選定した。

つぎに、SUS／中間層／WC-低Co 一体接合について述べる。

SUS316L／WC-%40Co から WC-2%Co までの間に順次 Co 量を低下させ WC-Co 中間層の厚さを 2mm 層数を 5 層（WC-30,20,10,7.5,5%Co）挿入しても、図 5 (a) に示すように接合界面におい

て割れが生じた。また、試行錯誤的に膜厚を変化させても、冷却速度を遅くさせても接合界面の割れ、または図 5 (b) に示すように WC-2%Co 層に接合界面と垂直方向に縦割れが発生し、健全な一体接合材が得られなかった。

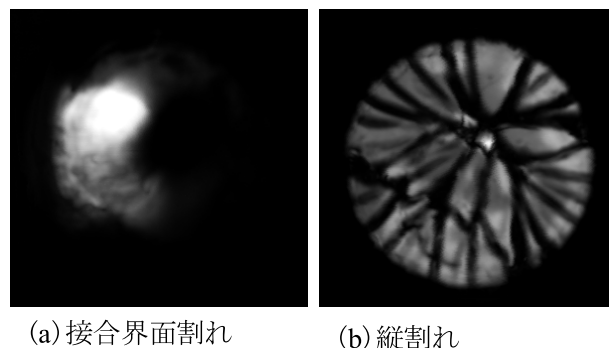


図5 SUS316L／中間層／WC-2%Co 接合体の超音波映像観察

（内部に割れ等の欠陥があれば白黒のコントラストが強くなり、欠陥がない場合は一様なコントラストになる。）

その対策として塑性変形による応力の緩和効果を検討するため、中間層間に純 Co 層を挿入することにした。図 6 は接合が比較的容易な SUS316L／WC-40Co／WC-30Co／WC-20Co／WC-10Co 材を用いて、中間層への純 Co 挿入の有無に抗折力の比較を示す。中間層間に Co 層を

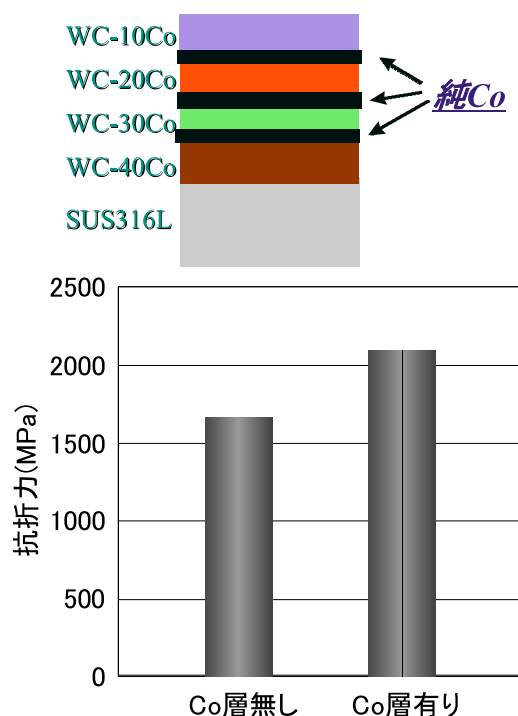


図6 中間層間への純Co 挿入の効果

挿入した場合、抗折力が向上した。この材料は Co を挿入しなくとも接合されるが、接合材には内部応力が蓄積されているはずである。中間層間への Co 層の挿入は、Co の塑性変形により応力が緩和され、抗折力が向上したものと推察される。

同様に SUS316L / 中間層 / WC-2%Co においても中間層間に Co を挿入した結果、目視による割れがなく、図 7 に示す超音波探査映像観察から内部にも割れがない一体接合材が作製できた。

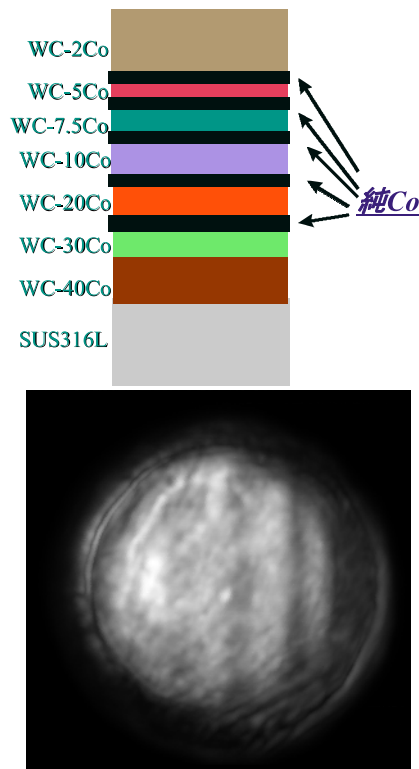


図 7 SUS316L / 中間層(含 Co 層挿入) / WC-2%Co 接合体の超音波映像観察

接合体の特性として、縦断面の硬さ分布を図 8 に示す。図 8 から SUS 側から WC-2%Co に向かい硬度が増加し、WC-2%Co 層では HV1700 程度でほぼ一定であった。また、Co 挿入部は WC-5Co / WC-2Co 界面は除き硬度が極端に低下した。

従来から報告されている放電プラズマ焼結法による傾斜機能材は接合時間が短く、各層の組成傾斜が非常によく保たれているため、硬度分布が各層毎に階段状⁴⁾である。しかし、図 8 は Co 挿入部は除き SUS から WC-2%Co へと概ね直線的に増加している。この理由としては、組成の傾斜層が拡散により、組成が階段状でなくほぼ直線的に

変化したこと、また中間層内部の緻密性が異なることが考えられる。図 9 は接合体縦断面における Co の線分析結果を示す。図 9 より中間層の組成は階段的に変化していた。また、WC-5Co / WC-2Co 界面の Co 挿入層は形跡が見られる程度であった。図 10 に各接合界面の線分析および面分析結果を示す。Co 層が明らかに存在する WC-7.5%Co / WC-5%Co 界面では Co の拡散はほとんどなく、一方 Co 層が明確でない WC-5%Co / WC-2%Co 界面は Co 挿入層が不明瞭であるため、Co が全体的に拡散していることが推察される。

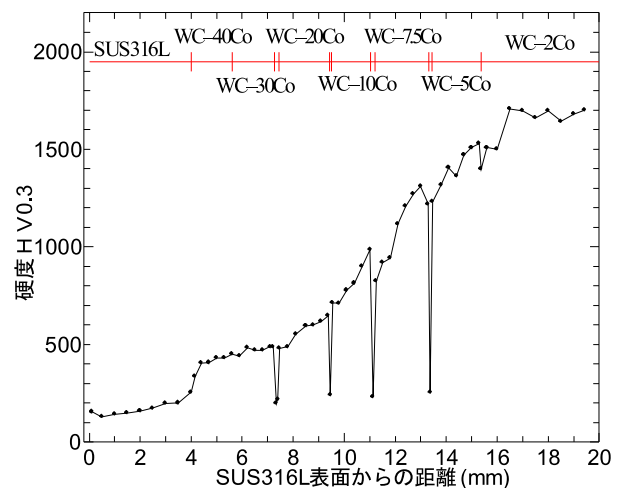


図 8 SUS316L / 中間層(含 Co 層挿入) / WC-2%Co 接合体の硬さ分布

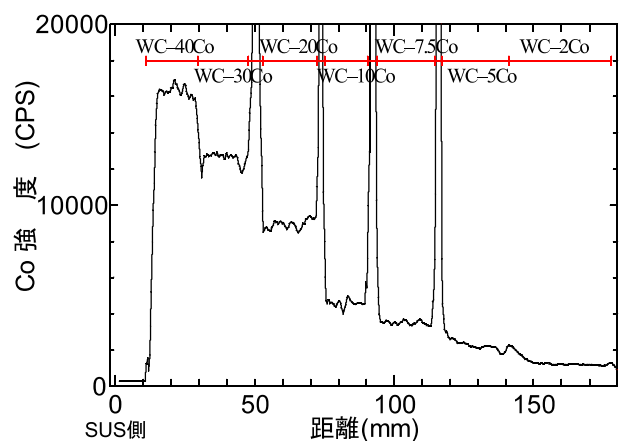


図 9 SUS316L / 中間層(含 Co 層挿入) / WC-2%Co 接合体の Co-K α 線分析

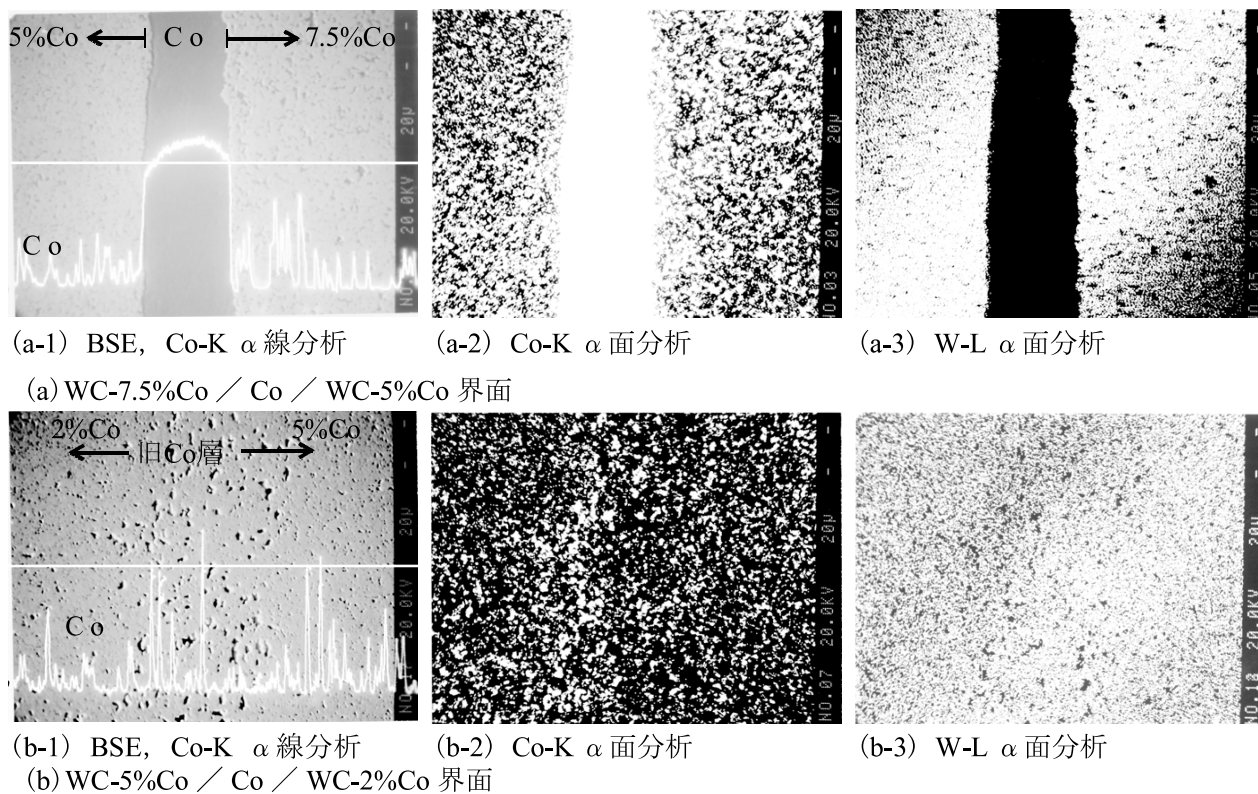


図 10 各接合界面の EPMA 観察

図 1 1 に WC-2%Co 層および中間層の 1 層内における組織の代表的な組織を示す。図 1 1 (b) に示す WC-2%Co 部は硬度分布が示すようにほぼ緻密化していた。一方、中間層の 1 層内は図 1 1 (c) ~ (e) に示すように中間層の 1 層内において SUS

側から WC-2%Co 側へ気孔率が変化し、WC-2%Co 側の方が緻密化していた。

このことより、中間層における直線的な硬度分布はひとつひとつの中間層内で気孔率が異なる（気孔率の傾斜）ことに原因があると考えられる。

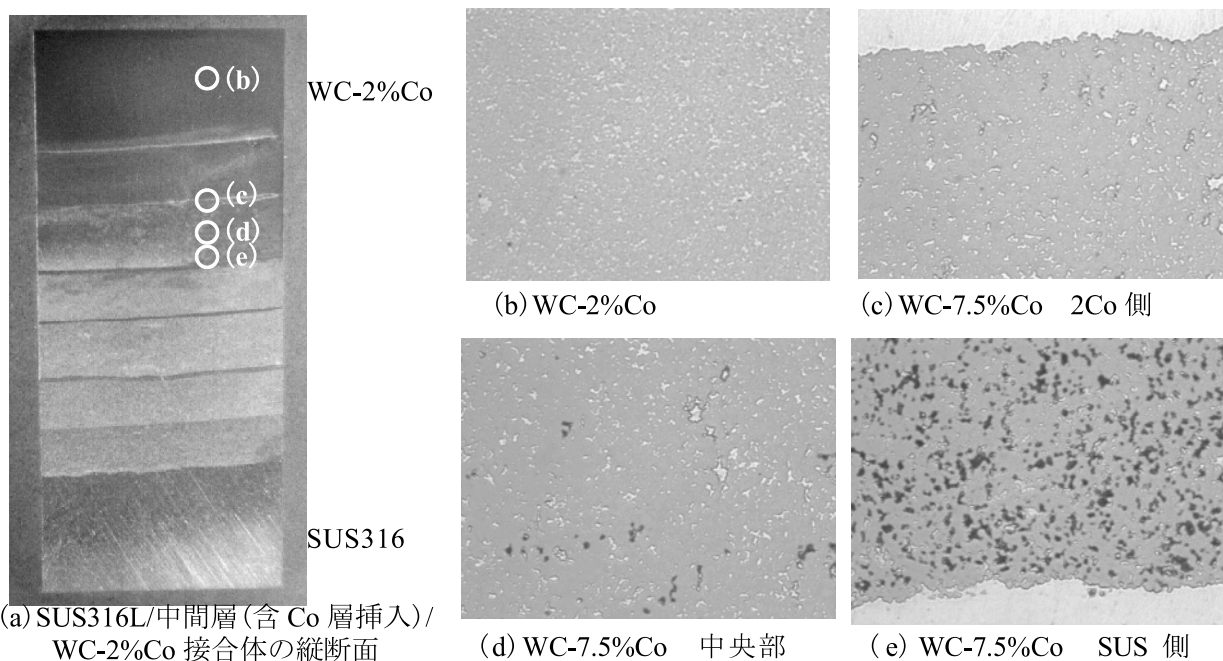


図 1 1 WC-2%Co 層および WC-7.5%Co 層（中間層）の組織

4. まとめ

高硬度・耐摩耗性の WC-2%Co 厚膜と鉄系母材との焼結接合材の開発のため、母材と厚膜との間に挿入される熱応力を緩和する中間層等を検討し、接合材の特性を評価した。

(1) 母材とその上の中間層の接合については、同種のろう付け接合強度の2倍程度が必要であると考え、母材として SUS316L、中間層としては WC-40%Co を選定した。

(2) 中間層間に純 Co を挿入は、内部応力緩和効果があり、純 Co 層を挟まなくても接合できる SUS / 中間層 / WC-10Co においても、応力緩和効果が実証できた。

(3) SUS / 中間層 / WC-2Co 接合において、中間層間に純 Co を挟むことにより接合ができ、厚膜接合材として十分な硬度が得られた。

参考文献

- 1) 所敏夫：滋賀県東北部工業技術センター研究報告 (H10)
- 2) 米田陽一郎ら：神戸製鋼技法,45(1995)53
- 3) 佐藤憲治ら：静岡県浜松工業技術センター研究報告 (H8)
- 4) 例えば 内野克哉ら：粉体および粉末冶金,43,472

特殊鋼の腐食特性（その１）

技術第二科 西内 廣志

近年、産業の高度化に伴い、機械部品の使用環境は過酷化されており、ステンレス鋼が使用される機会が多くなってきている。

ステンレス鋼は他の鋼種と比べ、耐食性が良好であるが、塩素イオン環境、熱履歴等により耐食性が劣化することがある。

そこで、これらの影響を調べるため、一般的に広く使用されている SUS 304、SUS 403 および高硬度材である高珪素二相ステンレス鋼について種々の熱処理を施し、腐食試験（キャス試験、電気化学的試験）を行った。

その結果、SUS 304 については固溶化処理温度を高めることにより、耐食性が向上した。また、高珪素二相ステンレス鋼は時効処理により高硬度が得られ、耐食性は SUS 304（無処理）並みであった。

１．はじめに

機械部品の耐食鋼として SUS 304（オーステナイト系ステンレス鋼）、SUS 403（マルテンサイト系ステンレス鋼）等が広く使用されている。これらのステンレス鋼は表面に不働態皮膜（ Cr_2O_3 ）を形成しているため、一般の鋼と比べ、優れた耐食性を有しているが、加工履歴（熱処理、溶接、接合等）および使用環境（海水等）等により粒界腐食、すきま腐食、孔食等が生じやすい。

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 304 はマルテンサイト系ステンレス鋼 SUS 403 と比べ耐食性は良好であるが、 $450 \sim 850^\circ\text{C}$ の熱影響を受けると結晶粒界に Cr 欠乏が生じ耐食性が劣化すると云われている。

一方、SUS 403 は熱処理（焼入れ・焼戻し）により SUS 304 と比べ、機械的性質（強度、靱性、被削性）は数段向上するが、耐食性は劣ると云われている。

オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性向上のための熱処理として固溶化熱処理（Solution Treatment）があるが、JIS では（ $1010 \sim 1150^\circ\text{C}$ 加熱保持後急冷）となっており適正温度が明記されていない。

耐摩耗、高強度等の機械的特性と耐食性の両方を満足するステンレス鋼は少ないが、析出硬化系の二相ステンレス鋼が注目されている。しかしながら耐食性に関する報告が少ない。

JIS によるステンレス鋼の腐食試験方法として硫酸・硫酸第二腐食試験、 $65\% \text{HNO}_3$ 試験、硫酸・硫酸銅等があるが、これらの試験方法は多大な労力を要し強酸性化での腐食試験方法であるため、耐海水等での実態にあってない。

以上の観点からオーステナイト系ステンレス鋼の固溶化熱処理温度と腐食量の関係、各種ステンレス鋼のキャス試験による耐海水腐食評価および迅速腐食試験評価（ 10% シュウ酸電解エッチ、自然電位測定）について検討を行った。

２．実験方法

２．１ 供試材の化学成分

供試材として市販の SUS 304、SUS 403、高珪素二相ステンレス鋼を用いた。

化学分析結果を表 1 に示す。

表 1 供試材の化学成分 (w t %)

材質	C	S i	M	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb
SUS304	0.05	0.29	1.79	0.032	0.021	8.30	17.8	0.2	
SUS403	0.13	0.24	0.53	0.027	0.013	0.27	11.5	0.1	
高珪素二相ステンレス	0.02	3.88	1.08	0.020	0.010	6.16	10.9	0.3	0.33

2. 1. 1 供試材の形状および寸法

キャス腐食試験片は $\phi 25 \times 10$ hとし両面 # 120 ~ # 600 エミリーペーパーで仕上げた。

10 % シュウ酸エッチ試験片および自然電極電位試験片については顕微鏡試料（樹脂包埋）と同様、# 600 まで研磨後、アルミナで鏡面仕上げを行った。

2. 1. 2 供試材の熱処理

表 2 に示す条件で SUS 304 の鋭敏化処理、固溶化熱処理、SUS 403 の調質（焼入れ・焼戻し）および高珪素二相ステンレス鋼の析出硬化熱処理を行った。

鋭敏化処理とはステンレス鋼を 450 ~ 850 °C の温度域で長時間加熱した場合、結晶粒界に Cr 炭化物が析出し耐食性を劣化させる処理のことで、SUS 304 については 650 °C 付近が鋭敏化の感受性が高いと云われている。

固溶化熱処理とは鋭敏化とは逆に、Cr 炭化物を固溶化させ耐食性を向上させる熱処理のことである。

表 2 熱処理条件

材 質	処 理 条 件
SUS 304	無処理 (F) 鋭敏化 : 650 °C 5hr 空冷 固溶化熱処理 (S T) : 1010 °C (1hr 保持) 水冷 1050 °C " 1080 °C "
SUS 403	調質 (H) : 950 °C (油焼入)、700 °C (焼戻し水冷)
高珪素二相ステンレス	溶体化 : 1010 °C 水冷 析出硬化 : 480 °C 空冷

2. 2 試験方法

2. 2. 1 10 % シュウ酸エッチ試験

オーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化の影響（炭化物の析出状況）を調べる方法として J I S G 0571 にステンレス鋼の 10 % シュウ酸エッチ試験がある。

写真 1 に示す電解研磨研磨装置を用い、エッチングモードにし、エッチ面積 1 c m² 当たり 1 A の電流を 90 秒エッチした。電解エッチ後の評価については金属顕微鏡で組織観察を行った。



写真 1 電解研磨エッチング装置

2. 2. 2 キャス試験

ステンレス鋼の耐食評価を行うため、J I S H 8502 によるキャス腐食試験を 220 時間実施した。試験条件は表 3 に示すとおりである。

この試験方法は主に自動車部品等のメッキ品の耐食性評価に利用されている方法で、酸性環境下での腐食試験であるため、塩水噴霧試験よりは更に、過酷な腐食試験である。

腐食量は試験後、試料に付着した腐食生成物をワイヤブラシを用いて流水中で除去した後、乾燥させて秤量し次式により腐食量を求めた。

$$W_c = (W_a - W_b) / S$$

$$W_c ; \text{腐食量} \quad \text{mg} / \text{cm}^2$$

W a ; 腐食前重量 m g
W b ; 腐食後重量 m g
S ; 試料表面積

表 3 キャス試験条件

噴霧時間（220hr）	
塩化ナトリウム溶液	4%
塩化第二銅	0.205 g / l
pH	3.0
試験温度	50℃

2. 2. 3 電気化学的試験（自然電位）

写真2に示す自動分極測定装置（ポテンシオスタット）を用いて表2の処理を施した各種ステンレス鋼の自然電位（キャス溶液浸漬状態）の測定を行った。試験条件は表4のとおりである。

（自然電位による耐食性の評価は電位が負の値になるほど耐食性が悪いことを示す。）



写真2 自動分極測定装置

表 4 自然電位の測定条件

試験液	キャス溶液
参照電極	SCE（飽和カロメル電極）
温度	10℃
試料面積	1 cm ²
測定時間	700 sec

US403、および高硬度二相ステンレス鋼の硬さ測定結果を示す。各種ステンレス鋼の硬さについて比較検討するため、196.1 Nの荷重でHV（ビッカース）測定を行った。

SUS304については鋭敏化処理（650℃ 5hr 空冷）を施すと結晶粒が細くなり硬さはF材（無処理）よりは硬くなる傾向になる。固溶化熱処理を施すと結晶粒が粗大化され、軟化する傾向になる。

写真3、4にSUS403（F）、SUS403（H）および高珪素二相ステンレス鋼の組織写真を示す。

高珪素二相ステンレス鋼については（ST）溶体化処理でHRC37.2、析出硬化処理（1010℃ ST、480℃ 2hr Aging）でHRC49.6の高硬度が得られた。

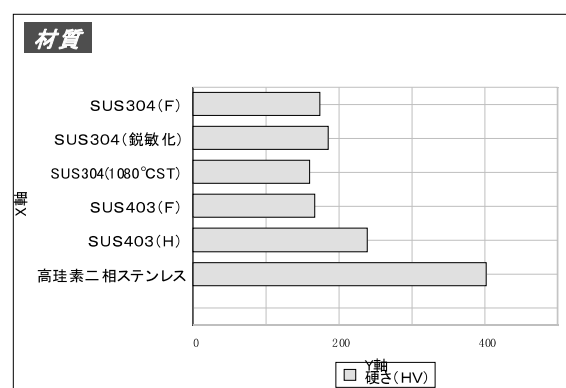
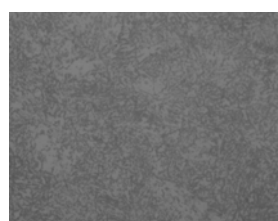
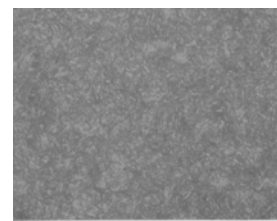


図1 各種ステンレス鋼の硬さ



SUS403 (F)



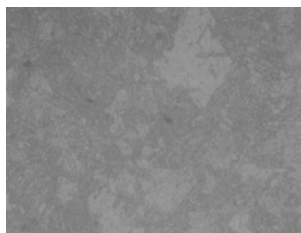
SUS403 (H)

写真3 SUS403の組織

3 実験結果および考察

3. 1 各種ステンレス鋼の硬さ

図1に表2の熱処理を施したSUS304、S



高珪素二相ステンレス鋼 (ST))

写真4 高珪素二相ステンレス鋼の組織

3. 2 SUS304の固溶化熱処理および鋭敏化処理の影響 (10%シュウ酸エッチ試験)

表2の熱処理条件によるSUS304の固溶化および鋭敏化の影響について調べるため、10%シュウ酸エッチを行った。

シュウ酸エッチ後の組織を写真5、6に示す。

無処理のSUS304は双晶の結晶粒界、粒内にCr炭化物($Cr_{23}C_6$)が多数点在している。

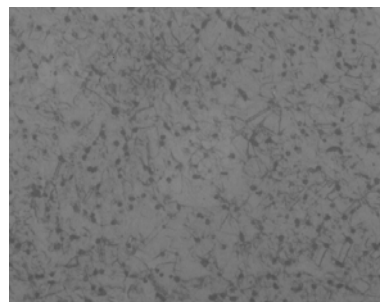
固溶化熱処理によるCr炭化物の固溶化については固溶化温度が上昇するに従い、結晶粒が粗大化し、Cr炭化物が減少する傾向になっている。

(写真5) 固溶化温度と硬さの関係については図2に示すとおり、固溶化温度が上昇するに伴い硬さが軟化する傾向を示し、組織試験結果と概ね一致している。

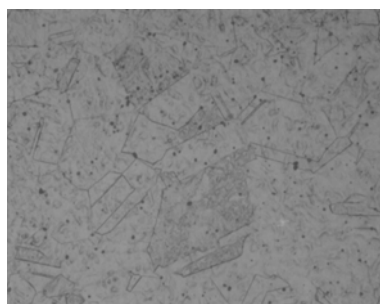
次に鋭敏化の組織変化について調べた結果、写真6に示すとおりCr炭化物が結晶粒界近傍に析出し結晶粒界が著しく腐食した。

長時間加熱による鋭敏化が更に進行すると結晶粒界にCr炭化物が凝集しCr欠乏帯が生じ、粒界腐食へ進行すると考えられる。

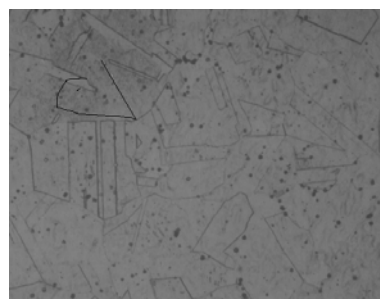
オーステナイト系ステンレス鋼の中で鋭敏化による粒界腐食が生じ易い材質は比較的炭素濃度が高いステンレス鋼と云われている。



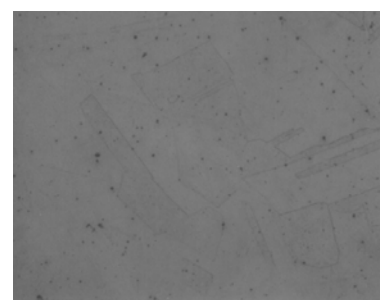
F材 (無処理)



1010℃ ST (固溶化)



1050℃ ST



1080℃ ST

写真5 SUS304の固溶化組織
(×200)

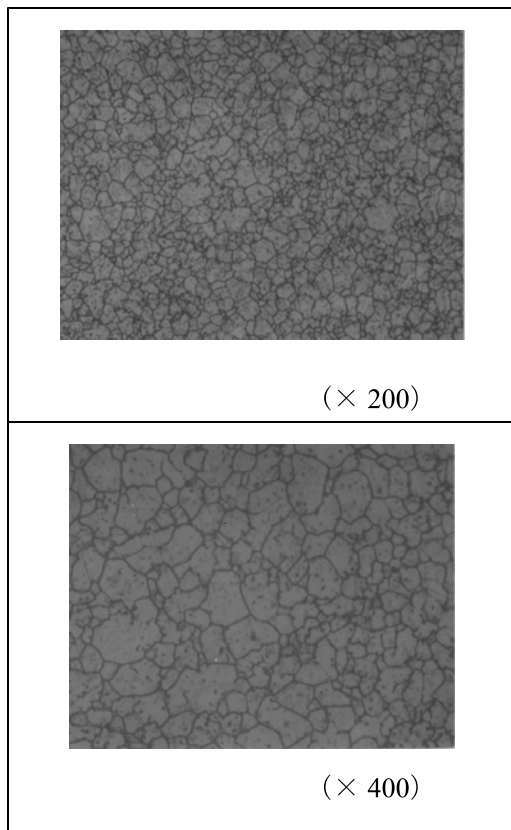


写真6 SUS304の鋭敏化組織

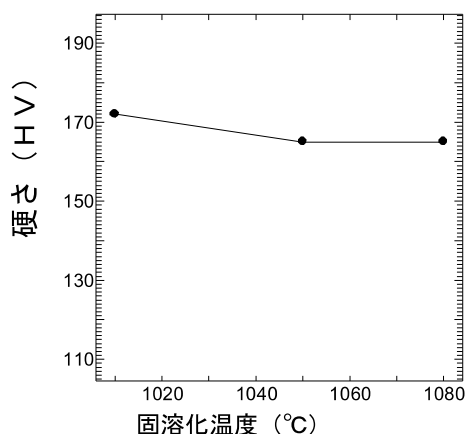


図2 SUS304の固溶化温度と硬さ

3. 3 キヤス腐食および自然電位測定結果

3. 3. 1 キヤス腐食試験結果

図3に各種ステンレス鋼キヤス腐食試験結果を示す。(噴霧時間 220 h r)

SUS304については固溶化熱処理を施すことにより無処理、耐食性は向上した。また、固溶化温度が高いほど腐食量が減少する傾向になったが、キヤス液の酸性化での高濃度の Cl^- の影響

により、不働態皮膜が部分的に破られ孔食(pitting)が発生した。

鋭敏化処理材の孔食発生数および大きさは固溶化熱処理材と比べ数段多かった。

このことは鋭敏化によりCr炭化物の析出が促進し、結晶粒界近傍のCr濃度の減少により不働態皮膜が破壊され不働態から部分活性化が起こり孔食が発生したと考えられる。

マルテンサイト系ステンレス鋼SUS403については焼入れ硬化のためC%が高く、Cr含有量が低いため、SUS304(F材)と比べ約3倍の腐食量を示した。

高珪素二相ステンレス鋼についてはSUS403の腐食量の約1/2でSUS304並みの耐食性を示した。

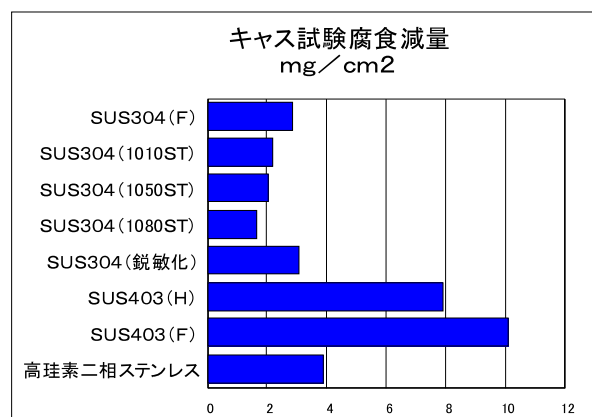


図3 キヤス腐食試験結果

3. 3. 2 自然電位測定結果

キヤス腐食液によるステンレス鋼の耐食性評価を迅速に測定するため、自動分極装置を用いて測定した結果を図4に示す。

自然電位による耐食性の指標は負の値が大になるほど活性化状態で腐食が高いと云われる。

試験結果は概ねキヤス腐食試験結果と相関が得られたが、固溶化処理温度によるSUS304の電位はキヤス腐食試験の腐食量と少し異なった。

SUS304(鋭敏化材)、SUS403については2～3倍以上の負の値を示した。

このことは不働態から活性態へ急に変化したと考えられる。不働態から活性態への詳細なプロセ

スについてはアノード分極、電気化学的再活性率等の測定を行う必要がある。

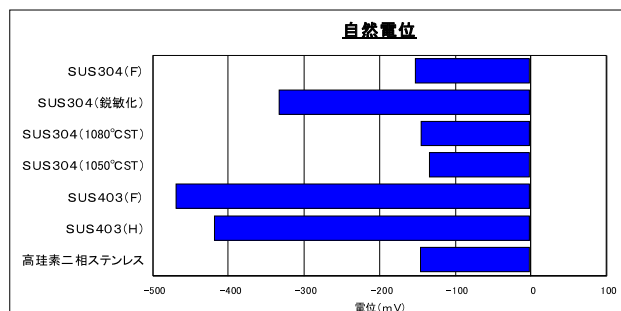


図4 自然電位測定結果

4. まとめ

以上の結果を要約すると次のとおりである。

- (1) オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 3 0 4 の熱処理による腐食影響を調べた結果、固溶化温度を上昇することにより耐食性の向上が得られた。
- (2) キャス腐食試験結果と自然電位測定とは概ね相関性が得られた。
- (3) キャス腐食試験による SUS 3 0 4 (固溶化)、SUS 4 0 3 (調質) および高珪素二相ステンレス鋼の腐食順位は SUS 4 0 3 > 高珪素二相ステンレス > SUS 3 0 4 であった。

参考文献

- (1) 松川、樋口、宮川：昭和 6 0 年度研究報告 p 17 ~ 52
- (2) J I S G 0571 ステンレス鋼の 1 0 % シュウエッチ試験方法
- (3) 今川博之：防錆防食技術（日本プラントメンテナンス協会）P 75 ~ 78
- (4) 社団法人腐食防食協会：第 11 回技術セミナー資料

切削加工支援システムの開発（Ⅱ）

技術第二科 機械電子係 大西 宏明

あらまし：切削加工はその設定条件によって加工の良否が変化するが、最適な条件設定をするためには異なる条件による切削実験を多数回繰り返し行う必要があり、またその良否の判断にも切削加工に対する経験が必要とされている。本研究では切削条件の設定をより短時間で簡便に行えるようなシステムを構築することを目的とし、今年度は切削中の工具振動を測定することにより加工状態の良否を判定することを試みた。工具振動の評価により短時間での加工条件の設定が可能であった。

1. はじめに

近年、工業製品が高機能・多機能化してくるに伴い、その構成部品にもより高品質が求められている。加工手段の一つである切削加工においては加工機や工具の発達と共にこれまで難削材とされていた材料の加工も可能になった。しかし、新しい工具や材料を用いるにはそれらに適した加工条件を設定する必要があるが、その作業は熟練者の勘と経験が占めるウェイトが高く容易ではない。

本研究では切削状態をセンサによる計測を用いることで感应的評価を廃し、未知の加工条件の設定が短時間で簡便に行えるシステムを構成することを目的とする。今回、旋削加工において加工中の工具振動を測定し、加工条件との関係を調べる手法について報告する。

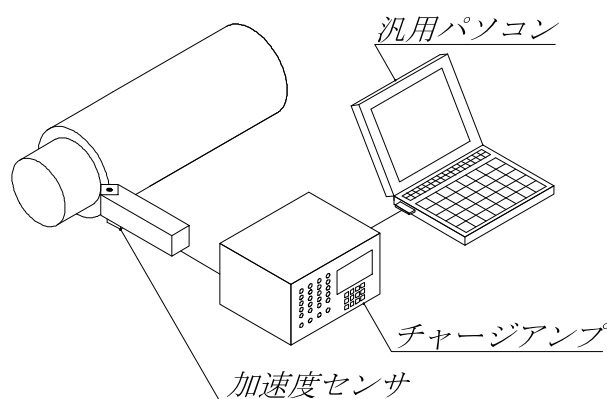


図1. システム構成

2. 評価方法

切削状態の評価ために図1に示したシステム構

成を用いて工具の振動計測を行った。

まず、切削状態の違いによる工具振動の差をみるために、条件の良否が明かな2条件での振動測定を行った。測定結果を図2に示す。（A）では切削面の仕上がりが良好で切り屑も断続的に排出されたが、（B）では表面の仕上がり状態が悪く、切り屑も切断されずに連続的であった。（A）（B）それぞれをフーリエ変換した結果を図3に示す。（A）に比べ（B）の方が低周波成分は小さく、高周波成分は大きくなっているが、高周波

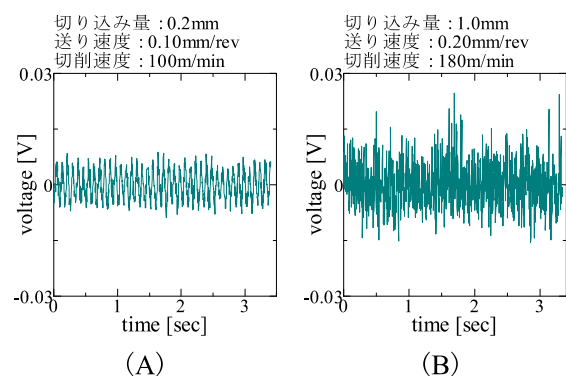


図2. 切削中の工具振動

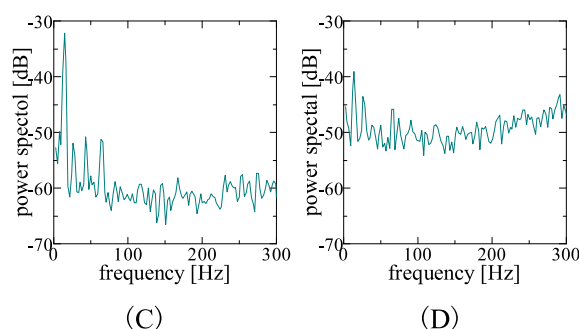


図3. 切削中の工具振動

成分についてはその差が顕著である。これは工具が高周波で振動することで切り屑が断続的に切断するためと考えられる。ステンレスの切削では工具先端の切削熱を逃がすためにも切り屑は小さく切断される方が望ましい。今回、工具振動の周波数特性の内、150～300Hzのパワースペクトルの平均値を評価パワースペクトルとして評価することとする。

3. 加工条件設定

3. 1 実験方法

加工条件の設定するために以下の実験を行った。外径 79.5mm の SUS304 丸棒を軸方法に 10mm 切削し、その時の工具振動の計測を行う（図 4）。加工条件は冷却方法、切り込み量、送り速度、切削速度について各 3 水準を設定し、実験計画法の直交表にしたがって振り分ける。各設定条件で切削した時の工具振動を測定し、前述の評価パワースペクトルをもとに最適な条件の組み合わせを見つける。必要であればこの結果をもとに再度水準を設定し同様の実験を繰り返す。この手順を数回繰り返すことで最終的に最適な加工条件を得ることが出来る。今回は繰り返し回数を 2 回で実験を行った。一回の実験に必要な切削時間は約 30 分であった。

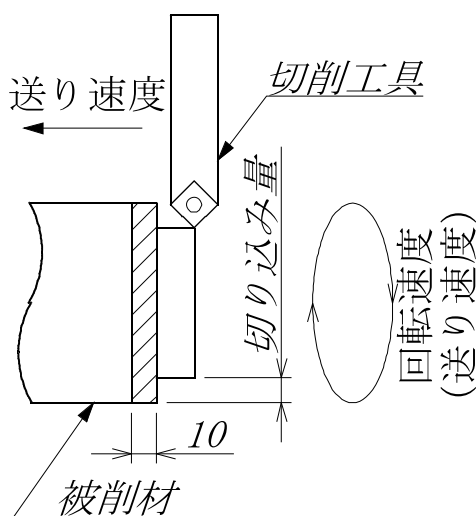


図 4. 実験方法

3. 2 実験結果

一回目の実験として表 1 に示した水準をもとに切削実験を行った。この実験による工具振動の測

定結果に対して評価パワースペクトルを計算した結果を表 2 に示す。各項目においてパワースペクトル値が大きい方が切削状態が良好な条件である。切り込み量は 0.6、1.0mm に比べ 0.2mm の結果が極端に悪い。送り速度でも 0.15、0.20mm/rev に比べ 0.10mm/rev の結果が悪いが、切り込み量ほどその影響は大きくない。切削速度では 140mm/rev でもっとも良い加工状態が得られ、それより早くしても遅くしても状態は悪化している。

更に加工条件を絞り込むため、これらの結果をもとに水準を設定し直し（表 3）、再度同様の手順で実験を行った。ただし、冷却法については一回目と同じ 3 水準をそのまま選択した。二回目の実験より求めた評価パワースペクトルを表 4 に示す。表 4 から評価パワースペクトルの大きい条件を選択し得られた最適条件、及び工具メーカーの推奨条件を表 5 に示す。

表 1. 設定水準（一回目）

冷却	エア・ブロー	ミスト(油)	ミスト(油+水)
切り込み量[mm]	0.2	0.6	1.0
送り速度[mm/rev]	0.10	0.15	0.20
切削速度[m/min]	100	140	180

表 2. 評価パワースペクトル（一回目）

冷却		送り速度	
エア	-10.8	0.10	-16.6
ミスト(油)	-11.8	0.15	-11.2
ミスト(油+水)	-15.1	0.20	-9.9
切り込み量		切削速度	
0.2	-21.4	100	-13.5
0.6	-6.8	140	-10.5
1.0	-9.5	180	-13.7

[dB]

表 3. 設定水準（二回目）

冷却	エア・ブロー	ミスト(油)	ミスト(油+水)
切り込み量[mm]	0.6	0.8	1.0
送り速度[mm/rev]	0.14	0.16	0.18
切削速度[m/min]	120	140	160

表 4. 評価パワースペクトル（二回目）

冷却		送り速度	
エア	-4.8	0.14	-3.5
ミスト(油)	-8.9	0.16	-7.2
ミスト(油+水)	-5.2	0.18	-8.2
切り込み量		切削速度	
0.6	2.4	120	-5.5
0.8	-8.1	140	-7.3
1.0	-13.2	160	-6.1

[dB]

表 5. 最適加工条件

	実験より求めた最適条件	工具メーカー推奨条件
冷却	エアー	切削油
切り込み量[mm]	0.6	0.5
送り速度[mm/rev]	0.14	0.15
切削速度[mm/min]	120	120

二回の繰り返し実験より求めた最適条件はメーカー推奨条件とほぼ一致している。これより、短時間の切削実験でも良好な加工条件の設定には十分であると考えられる。

4. まとめ

切削状態をセンサによる計測を用いて加工条件の設定が短時間で簡便に手法について検討を行い、以下の結果が得られた。

- ・加工条件の設定による加工状態の差は工具振動の周波数成分のうち高周波領域に顕著に現れ、その平均値を評価することにより加工条件の良否を判定することが出来た。
- ・長時間切削による工具の損傷を比較することなく、少量・短時間の実験で加工条件の設定が可能であった。

[参考文献]

1) 大西宏明

滋賀県東北部工業技術センター研究報告書
(平成10年度)

2) 狩野勝吉

「データで見る切削加工の最先端技術」

3) 矢野宏

「品質工学入門」

高強度材料の切削に関する研究（２）

技術第二科 金属材料係 樋口 英司

あらまし：強靱性・耐熱性・耐食性・耐摩耗性・高硬度等優れた特性をもつ高珪素二相ステンレス鋼の切削加工において、できるだけコストを押さえた最適加工条件を求めることを目的として、電力量を用いた評価実験を行った。実験の結果、被削材の硬さに合致したチップ材種の選定および加工条件の決定が加工コストに大きく影響する。

１．はじめに

日常業務の技術指導の中から、難削材で一般的なオーステナイト系ステンレス鋼（SUS 304）の加工条件については、平成10年度の研究で実施したところですが、さらに耐食性・耐摩耗性に強い二相ステンレス鋼や高硬度材の切削条件および被削材の硬さと工具材種の関係等に関して検討する。

中小企業の技術関係者や経営者等のみなさんから、よくこんな話を耳にすることがあります。『日常の仕事の中で加工効率を重視すれば工具代が高くなり、工具代をケチれば納期に遅れ仕事が逃げる。いずれにしても加工屋は分が悪い。工具屋に工具の選定を頼んでも的確な答えは返って来ない、何とかありませんか？』技術に関係する立場の一員として耳の痛い話である。

これらの要望に応えられる裏付けデータを得ることと実験の手軽な評価手段を調べる目的から本実験を実施した。

２．実験方法

２．１ 旋削加工と計測

実験に用いた被削材は、強靱性・耐熱性・耐食性・耐摩耗性・高硬度を兼ね備えた高珪素二相ステンレス鋼を選定した。

素材直径30mm×長さ100mmに、ぶつ切りにしたものをテストピースにテストカットを実施したが、切削動力計の波形に外周の振れや端面

切断時の振れおよびノコ盤のカッテング模様を拾って、測定する電力値や切削抵抗の3分力値に悪影響を与えたため、テストピースの外周や両端面を加工して熱処理を行い硬度差（生材 HRC40・HRC43・HRC49）を付けランダムに切削を行った。

テストピースの直径を80mm程度に計画したが、調達できる直径が31mmに限定されてしまった。従って、バイト突き出し量も40mmに変更した。

電力の測定は、日置電機㈱製 クランプオン電力計 3161型を用いて、切削時に一番電力の反応に敏感な機械側のメインスイッチ部分で測定した。

CNC旋盤 LB25Cの刃物台にキスラー製3成分切削動力計 9121をセット、シャンク25角のバイトホルダー（横切れ刃角 15度）、刃先冷却の方法、

①圧縮空気をノズルから噴射する。（ノズルから刃先までの距離 75mm、エア圧力 0.76Mpa）

②セミドライ潤滑油供給装置

リンク社 マイクロジェット

MKS-G100 2ノズル

油 量 25 cc/h（1ノズル）

エア圧力 0.45Mpa

油 剤 生分解性の合成エステル油

距 離 上部ノズル 55mm

下部ノズル 35 mm

チップ材種の選定、

昨年度の結果からステンレス用 AC304
一般鋼材用 AC1000
高硬度材用 BNX20

の3種類を選定した。

切削速度および送り量の選定、

テストピースの生材硬さが硬く、硬度差を二段付けたことからAC304およびAC1000のコーティングチップの各限界を把握するため、予備切削実験を行い限界手前の水準値を選定した。

表1の制御因子を取り上げ、直交表L¹⁸に割り付けて実験を行った。

因子 水準	水準 1	水準 2	水準 3
A チップ使用度	新品	使用品	
B チップ材種	AC304	AC1000	BNX20
C 切削速度	50	75	100
D 送り量	0.05	0.1	0.15
E 冷却方法	Dry	セミドライ	Air
F 被削材硬さ (HRC)	40	43	49
G ---			
H ---			

表1. 制御因子と水準

3. 結果および考察

3. 1 電力量を特性値とした場合

図1・図2にSN比と感度の要因効果図を示

す。

電力量については、昨年度の結果から切削時の安定した電力値を電力の波形データから読み取り、その電力値に同じ波形データから読み取った切削時間を掛け電力量として算出した。

要因効果図より有意差が認められる制御因子は、送り量 (E)、冷却方法 (F)、の2因子で、中でも送り量に大きな有意差がでている。

送り量が大きく、ドライ切削に影響される要因としては、チップの材種があげられる。

コーティングチップについては予備実験においても切削速度や切り込み量が増加することによって刃先摩耗が端的に表れた。

このことは、被削材の硬さと互いに関係しており被削材の硬さが硬くなり、送り量が増えれば切削時の熱等によってコーティング膜がはがれるためと考えられる。



図1. 電力量 (SN比)



図2. 電力量 (感度)

3. 2 切削量を特性値とした場合

図3. の切削量(SN比)では、チップ材種(B)、切削速度(C)、冷却方法(E)、に大きな有意差がある。

チップ材種については、高硬度材用チップ材種のバラッキや感度が小さくなっている。このことは被削材の硬さが低くてチップへの影響が少ないためと考える。

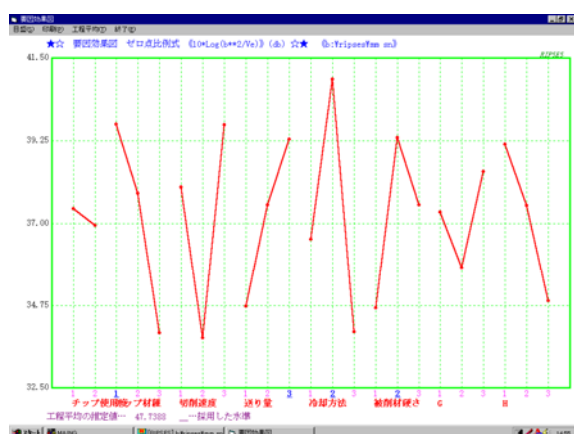


図3. 切削量 (SN)

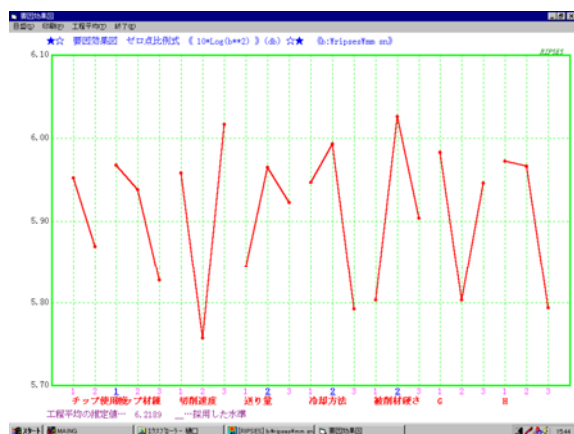


図4. 切削量 (感度)

切削速度と送り量の関係は、切削に大きく影響する。切削速度と送り量が遅い条件では、ビビリ現象や切り屑の巻き込みおよびバイトへの巻き付きが多く加工面の性状が極めて悪くなる。

冷却方法については、冷却の方法・種類によっ

てバラッキが大きくなっている。

特に、Air (圧縮空気) にバラッキが大きく、その原因として圧縮空気に混在する水分が影響している考える。

今回、初めて用いたセミドライが予想した効果を出している。加工面の表面性状も極めて良好な状態である。

3. 3 最適条件

特性値ごとの最適条件は、次のとおりである。

①電力量が特性値の最適条件

$$A1 + B2 + C2 + D3 + E1 + F3$$

②切削量が特性値の最適条件

$$A1 + B1 + C3 + D3 + E2 + F2$$

③初期条件 (予備実験時の共通条件)

$$A1 + B2 + C3 + D3 + E2 + F2$$

3. 4 確認実験

電力量を特性値とした最適条件について初期条件とのSN比および感度をもとに再現性の確認実験を行った。

確認実験の結果を表2に示す。

	SN比 (db)		感度 (db)	
	推定値	確認値	推定値	確認値
最適条件	15.40	19.71	34.82	44.16
初期条件	13.88	18.69	40.40	46.77
利 得	1.52	1.02	—	—

表2. 確認実験結果のSN比と感度

利得の一致性は高く、再現性の良いことが確認できた。

4. まとめ

本実験に使用するチップの材種を選定するためにチップ材種と被削材の硬さの関係および一刃当たりの購入単価を比較した一覧表を表3に示す。

チップ材種	一刃当たりの 価格 (円)	被 削 材 硬 さ (HRC)
超硬合金		
コーティング	80 ～ 85	< 2 9
サーメット	70 ～ 75	< 3 8
セラミック	120 ～ 130	4 0 ～ 5 0
C B N	1900 ～ 1950	5 0 ～ 6 4
ダイヤモンド	7000 ～ 8000	

但し、旋削用 20 mm 角バイトホルダー
用四角形穴つきチップを基準

表 3. チップ材種と被削材硬さ

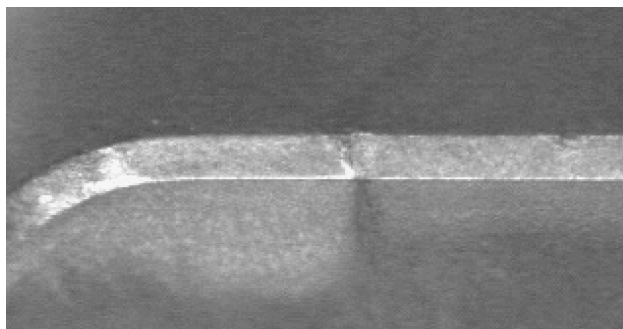


写真 1. チップのキレツ

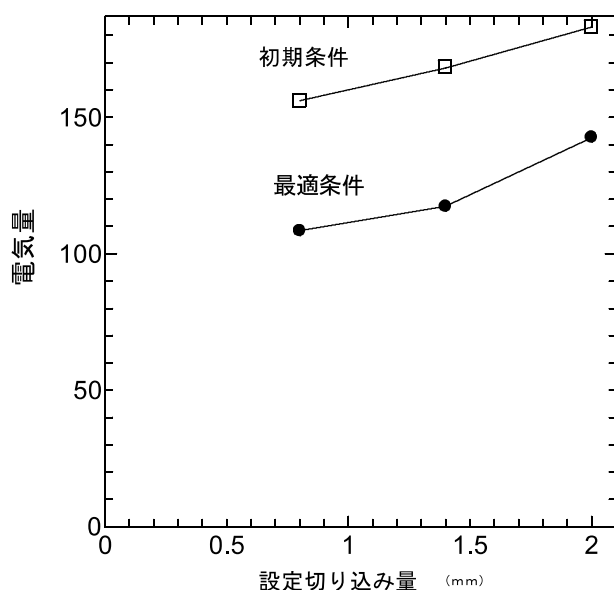


図 5. 確認実験の結果

本実験をとおして確認できた部分や、今後さらに検討が必要な部分等を列記する。

(1) 切削加工条件の最適化で重要な基本機能に『使用電力が少なく指示寸法どおりに仕上げられること』がある。この点を最重点に検討を行ったところ図 5 に示す結果を得た。（使用電力を y 、設定切り込み量を M とすれば、 $y = \beta M$ (β : 定数) が理想機能である) このことから電力量が加工条件設定の有効な評価手段として確認できた。

(2) 加工コストを押さえた加工条件設定を行う場合、被削材の硬さに合致したチップ材種の選定が重要である。

本実験において、チップ材種に限定したコストについて表 3 を基準に計算すれば $1/15$ が妥当なコストである。（本研究に使用したチップ材種は CBN : @ 1, 950 円、被削材に適したチップ材種はセラミック : @ 130 円、 $130/1950 = 1/15$ ）

(3) CBN 系チップは水分を嫌う。研究に用いた冷却方法の中で水分が含まれているものは、セミドライ、Air のように水蒸気状であるが写真 1 に示すようなキレツを発生するため使用に際しては注意が必要。（メーカ談では発熱性が悪いため、Air ブロー（除湿）が理想、低速・大きな切り込みを嫌う（周速 120～150 m/min、送り 0.03～0.3 mm/min、切り込み 0.03～0.5 mm））

(4) 最適条件で確認実験を行った結果、初期条件に比べて最適条件での電力量が約 22% 減少する。（図 5 参照）

(5) NC 旋盤によるチャッキング切削では、チャッキング部分（外周および端面）の捨て加工が重要。（捨て加工がしていないと外周および端面の振れを拾って加工精度や機械精度

に悪影響を及ぼす)

参考文献

- 1) 狩野 勝吉:切削加工のトラブルシューティング
- 2) 樋口:「切削加工支援システムの開発研究」 滋賀県東北部工業技術センター業務報告
(平成 9 年度)
- 3) 中山:「QE ステップ°改訂版」第 2 回品質工学研究発表大会論文集(1994)
「QE ステップ°概要」の事例を滋賀県工業技術センターの事例に置き換えて編集したものである。
- 4) 樋口:「高強度材料の切削に関する研究」 滋賀県東北部工業技術センター業務報告
(平成10年度)

非破壊による表面硬化処理材の表面硬化層深さの 計測手法に関する研究 (表面処理の硬化層深さ評価システムの開発)

技術第二科 金属材料係 井上 栄一

あらまし：本研究は、浸炭焼入れされた機械部品の浸炭硬化層深さの非破壊測定を安価かつ高精度に行えるシステムを 2 年間で構築し、現場における技術移転を計ることを目的としている。今年度は、今回は前年度の予備研究を踏まえ、超音波法で生材、浸炭材、浸炭硬化材の 3 つの部材を測定し、どの程度の評価が可能かを調査するとともに、実際のシステム開発で用いる G 言語での計測器の制御方法およびスペクトル解析手法等のシステムの基盤となる技術ノウハウの蓄積を行った。

1. はじめに

非破壊評価では、物理現象を応用し間接的に材料の物性を調べるため、検査結果から本来の評価したい値との関連づけが困難である場合が多く、複数の計測方法を組合せたり、部材毎に個別の対応を取って評価をする場合が多い。

今回は、昨年度、磁気や、電気特性により、硬化層と非硬化層の体積関係を考える場合等には、ある程度の評価が可能であることが確認できたものの、有効浸炭硬化層深さの非破壊評価へ適用するには、残された課題も多かったため、文献等からも最も有効と思われる超音波法による実験と技術移転を前提に、フレキシブルな評価システム開発が容易にできるという観点から G 言語によるプログラム開発等について調査検討を行った。

2. 対象試験体

2. 1 試験体

対象としたのは昨年度同様、浸炭焼入れした実際の機械部品である。試験体の母材は S C M 4 1 7 であり①生材②浸炭しただけの材料（以下「浸炭焼無」と記す）③浸炭処理後に焼入れした材料（以下、「浸炭焼有」と記す）の 3 種類を用意した。なお確認の意味で浸炭焼有については 2 個用意し、計 3 種 4 個についての検討をした。

3. 超音波計測

超音波による非破壊検査では、超音波探傷法、アコースティックエミッション等の方法が用いられるが、何れも音速や減衰といった超音波の音響特性を計測するものであり、対象とする試験体の種類や形状、音波の伝搬距離等を考慮して各種の波のモードや使用する周波数帯域を決定する。

特に、今回のような数ミリオーダーの硬化層評価は、図 1 のような観点から①～④の計測を検討

層状物の超音波計測方法

- ①反射率、透過率
- ②音速
- ③スペクトル分析
- ④伝搬経路の逆散乱

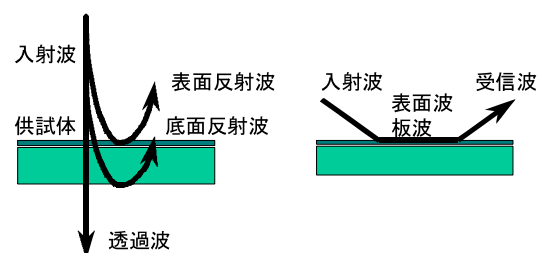


図 1 非破壊評価技術の機械部品計測への応用

するのが一般的である。しかし近年物性連続変化することを利用して超音波顕微鏡の V_z 曲線変化や伝搬波形変化を逆問題として解くものがあると言われていたが、現場の測定を考慮すると非常に複雑なシステムとなるなど問題点が多い。

4. 実験

4. 1 実験方法

今回は技術移転時の計測機器選択の汎用性を第1に考慮し、図2のような計測システムを考えた。

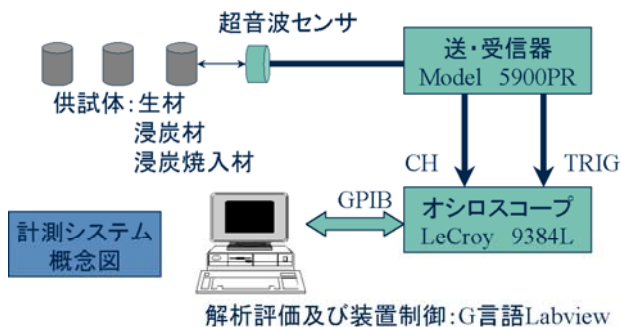


図2 実験概念図

測定方法には、システム構成が容易で最も安価となる水浸式垂直法を、採用することにした。なおプログラムの開発は、汎用的な技術支援に対応できるシステム開発を前提に、従来のC言語等に比較して開発効率が高いと言われるG言語(ナショナルインスツルメンツ製Labview5.1)を用いることとした。

4. 1. 1 G言語 (Labview) による開発

Labviewはナショナルインスツルメンツ社が1986年に開発した計測制御プログラムで、従来のC言語等のリニアアーキテクチャーとは異なって、データフロープログラミングモデルによりデータの流れることによって実行順が決定される構造となっているため、図3のようなグラフィカルなプログラム開発が可能となっている。

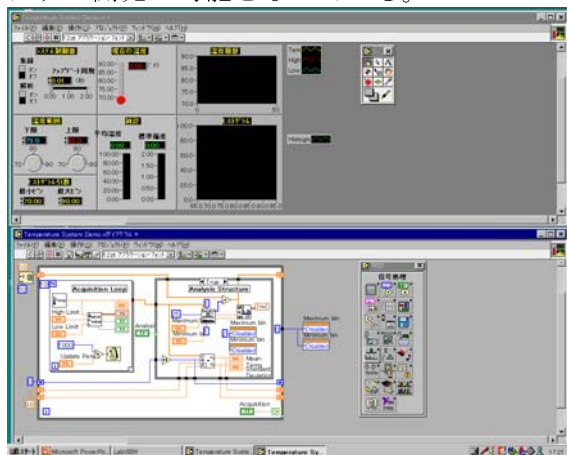


図3 Labviewによるプログラム例

図3は、解説書に基づいて作成したシミュレー

トした温度を読み込んで一定範囲を超えた場合は警報を送り、平均、標準偏差、及び温度履歴のヒストグラムを計測するようになっている。上段が実際のPC上で計測に関する入出力を実行する画面で、PCがあたかも仮想計測器(VI: Virtual Instrument)となる。また下段が通常のプログラムに当たる部分で、一定動作がされるブロック(C言語での関数にあたる)をワイヤーで接続して、ブロックダイアグラムを完成し、VIを動作する。

4. 2 実験結果

実験は、各試験体の(1)反射率差(2)伝搬速度変化(3)パワースペクトル差を調べたが、何れも有意さが確認できなかった。最も有効と予想された(3)パワースペクトル結果を図4～図7に示す。

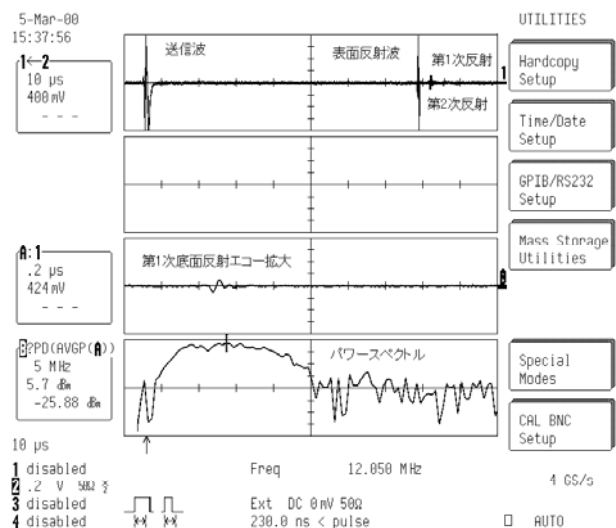


図4 生材の場合

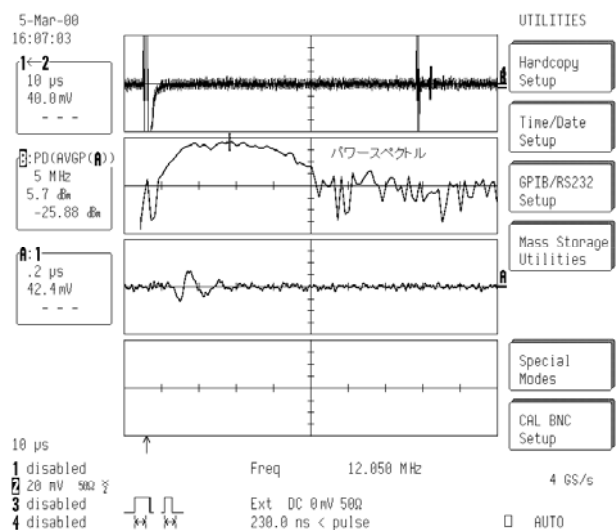


図5 浸炭焼無の場合

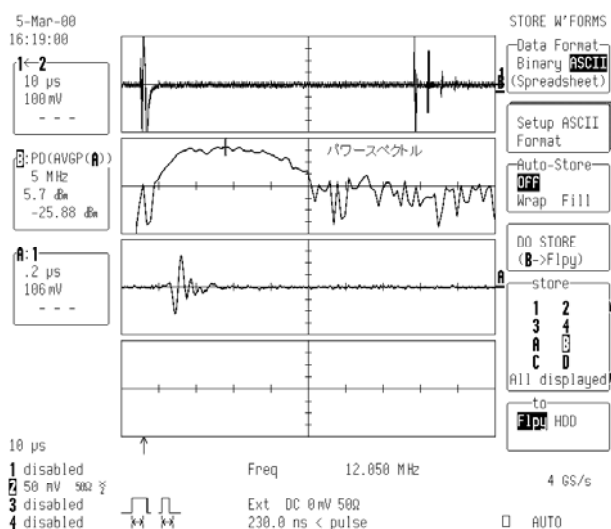


図 6 浸炭焼有 (No.1) の場合

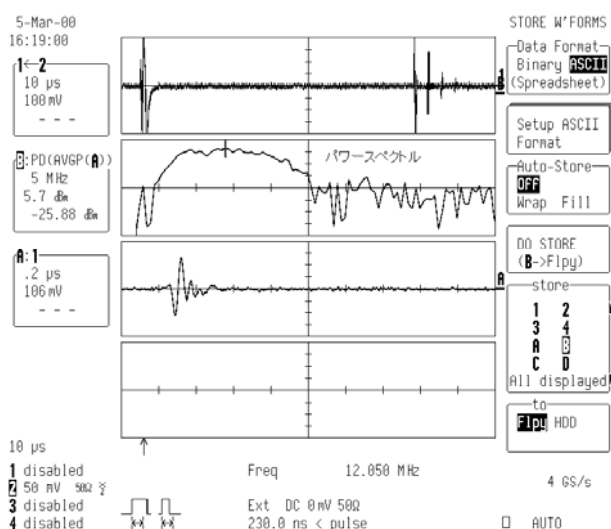


図 7 浸炭焼有 (No.2) の場合

各図とも、上段の原波形から、第 1 次の底面反射エコーを抽出拡大し、パワースペクトルを求めたものである。

5. まとめ

5. 1 超音波計測

3 種 4 個の試験体について (1) 反射率 (2) 伝播速度 (3) パワースペクトルの実験をした結果、いずれも、各試料間で有意な差が確認できなかった。

5. 2 G 言語 (Labview) によるシステム開発

G 言語によるプログラム開発については、今回のような超音波信号の評価に関係する信号解析ライブラリや計測機器を PC で操作するドライバーが豊富に用意されているため、効率的に開発でき

る反面、新規プログラム作成となる場合は、ダイヤグラムの構造を作成する段階で従来の C 言語等と同程度の時間がかかった。しかし、殆どの通信回線プロトコルや統計、数学的アルゴリズムのブロックが既に開発されておりデータベース化されていること、またインターネット上で、自発的な開発者によるネットワークやオフィシャルなメーリングリスト等が存在しており初心者が開発上困難なトラブルに遭遇しても、的確なアドバイスが得られやすいなどのメリットも多い。

5. 3 今後の課題

水浸垂直式による方法では計測自体が困難であるため、計測システムは複雑になるが、表面波や漏洩表面波法等を応用した計測手法を検討し、試験体の硬化層検出に最適な計測手法をみつけるとともに、送受信器の制御が可能な RS-232C や、TCP/IP 等を介した制御も検討したいと考える。

参考文献等

- 1) 超音波便覧編集委員会：超音波便覧，丸善(株)，(1999)
- 2) 井上栄一：滋賀県工業技術センター
研究報告書（平成 8 年度）
- 3) 井上栄一：滋賀県工業技術総合センター
研究報告書（平成 9 年度）
- 4) 井上栄一：滋賀県東北部工業技術センター
研究報告書（平成 10 年度）
- 5) ナショナルインスツルメンツ社
ホームページアドレス：<http://www.ni.com/>

地域産業におけるデザイン創作支援

能登川支所

小谷 麻理

デザインに関する情報提供や設備活用指導、創作支援等を行う事で、企業や担当者の製品開発に対する企画力や創造性、提案力の育成を図った。また、クリエイティブな企業や人材を育成する事により継続性のある製品開発や将来性、新規性のある提案型の生産活動を支援した。

1. はじめに

刻々と変化する市場ニーズや多様化する「デザイン」に対し企業は日々の生産活動に対応するだけではなく、継続性、将来性に結びつく生産活動を行わなければならない。そのためには、企業内外の情報や人材を必要に応じ活用できる、コーディネート力を持たなければならない。

2. 内容

①デザイン創作システム

展示会用のパネルや、コンセプトマップ、デザイン画等を、視覚的な効果や様々な手法を用いて作成し、プレゼンテーションの必要性や効果を提案した。また、デザイン創作システムを活用する事によりデザイン検討、作成の簡素化を提案し、デザイン作成経験等が少なくとも企画検討が行えるよう技術指導を行った。企業では展示会への出展やDM作製など提案したい事柄を視覚的な効果を用い集約、効果的に表現する意識変化が見られるようになってきた。



＜デザイン創作システム（Mac）＞

※主なグラフィックソフト

Illustrator Photoshop FreeHand PageMaker etc

※出力サイズ

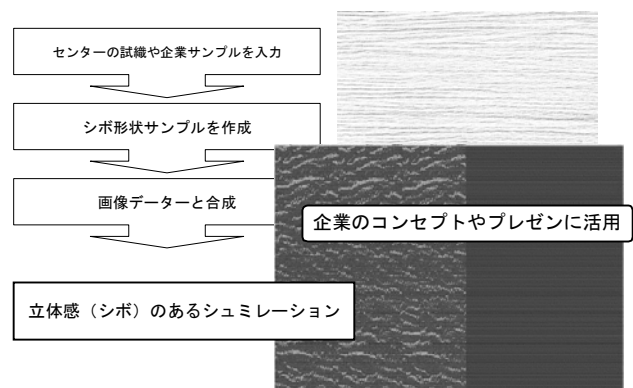
ハガキ～A0 サイズ



＜デザイン画の作成＞

また、当センターが保有するシボ形状のある織物のサンプルや企業のサンプルを画像入力、加工し、作成したデザイン画と合成する事により、シボ形状のある織物をシュミレーションし、企画検討に活用した。今後、画像数を増やす事により産地別、企業別のシボ形状のデータベースとしても活用する事も検討できる。

デザイン創作システムを利用した織物シュミレーションの作成



（NEWシボの（強撚糸織物）開発とそれを利用した製品開発にも活用）

②デザインに関する情報収集

企業に有効と思われるデザインに関する書籍や資料、展示会やギャラリー情報、人気の高い店舗

情報など幅広い情報を収集し、企画担当者が必要に応じ利用出来るよう閲覧開放した。アイデア提案や指導にも活用した。



＜トレンド情報＞



＜情報提供・交換掲示板＞

③デザイン創作、検討室の整備と開放



デザインに関する資料や作成用具、機器等を整備し、企画、デザイン担当者が自由に使用し創造性を高めら

れる場の提供を行った。また、企業内の担当者がお互いの情報を交換する場としても活用した。

④クリエイティブな企業や人材育成

勉強会や、検討会、異業種、他産地との情報交換を行う事により、従来の生産活動以外の視点から考察した企画や提案を行えるよう検討、活動を行った。また、これらをコーディネートできる人材を育成しサポートを行う事により、活発な活動を行うグループも誕生した。今後、市場状況に応じ様々な検討会等が必要となるが、企画やデザイン担当者に拘らないグループや異業種との交流を活発に行う必要がある。



※ショーウィンドウのディスプレイや他産地との

情報交換会、イベントへの参加、新製品企画等をおこなった。

3. おわりに

多様化するデザインと速効性が求められる市場に対して、企業は従来の製品開発プロセスからさらに広範囲な人材交流、協力、育成とこれらをコーディネートする必要性が求められる。それには、自分達が「考えている事」「出来る事」「やりたい事」を第三者に明確に、効果的に伝える技術を持たなければならない。製品のみならず企業の特徴を表現するには「デザイン」が効果的であるが、その必要性は個々の企業により、内容、レベル、担当者数、経費等すべてが異なる。したがって地域産業におけるデザイン創作支援は、企業自らがデザインの必要性を理解し、デザイン活動を行いやすい状況になるようサポート、育成する事が重要である。

絹素材の複合化による織物試作開発

技術第一科 中川 貞夫
同 鹿取 善壽

長浜産地等和装業界を取り巻く環境は依然厳しく、ちりめんでの高級化・高品質化による差別化ではなく、用途や機能性を重視した展開を図ろうとする機運が醸成しつつある。このような企業を支援するため絹を活かした幅広い商品開発に資するため、正絹にこだわることなく新たな付加価値を付与した新商品開発を行った。

1. 目的

野蚕糸との併用による着尺地・帯地

野蚕は野生の蛾の一種で、温暖な地域に育つものが多く、クヌギ、コナラ、カシワ、スダジイ、マテバシイ、ユウカリ、クリ等の樹木の葉っぱを食べ、さく蚕、天蚕、タサール蚕、ムガ蚕、エリ蚕（ヒマ蚕）、クス蚕、アナフェ蚕など、いろいろな種類の野蚕糸がある。

今回、クリ蚕およびさく蚕と家蚕との混紡糸を用いたカジュアルな着尺地、帯地の試作。

意匠撚糸技術を応用した変りちりめん

リング式意匠撚糸機を活用し、カベ糸と湿式強撚糸の供給率を変化させ、従来にはないシボを有

する変りちりめんの試作。

ドビー組織応用変りちりめん

ドビー組織を応用し、たて紹風ちりめンを改良することによってたてスジ対策の一助となる変りちりめんの試作。

東雲ちりめん

変りちりめんに東雲ちりめんの部分的な解撚トルクのある平糸を使用し、従来の変りちりめんシボの中に東雲平糸による大きなシボ流れを形成させたにちりめんの試作。

2. 試作概要

設計概要

組 織

- たて A 生糸 27 d // 4 本
箆 100 羽 / 3.78cm 2 本入
- B 家蚕 50 % : 柞蚕 50 % (先練) 2 / 50
箆 30 羽 / 3.78cm 2 本入

No	経糸	よ こ 糸	組 織	配 列	打 込 /3.78cm
1	A	495t/m・s ┌ 1338t/m・z ─┐ 2098t/m・s・・・生糸 27d *3 本 └ 3200t/m・z 生糸 27 d *7 本 の逆撚			80

2	A	495t/m・s 1338t/m・z 2098t/m・s・・・生糸 27d *3 本 生糸 42 d *1 本 3200t/m・z 生糸 27 d *7 本 の逆撚			8 0
3	A	379t/m・z 662t/m・s 家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 絹紡糸 72/2*1 本	平	単丁	6 4
4	A	379t/m・z 662t/m・s 家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本	平	単丁	5 5
5	A	1920t/m・s (32.0%)..... 生糸 42d*9 本 家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 の逆撚	平		5 5
6	A	1920t/m・s (32.0%)..... 生糸 42d*9 本 栗まゆ糸 6/1*1 本 の逆撚	平		5 5
7	A	1920t/m・s (32.0%)..... 生糸 42d*9 本 栗まゆ糸 6/1*1 本 の逆撚	平	*6 越 *2 越 *6 越 *2 越	5 5
8	A	1920t/m・s (32.0%)..... 生糸 42d*9 本 家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 の逆撚	平	*6 越 *2 越 *6 越 *2 越	5 5
9	A	495t/m・s 1338t/m・z 2098t/m・s・・・生糸 27d *3 本 生糸 42 d *1 本 3200t/m・z 生糸 27 d *7 本 家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 の逆撚		*6 越 *2 越 *6 越 *2 越	7 6

10	A	家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 栗まゆ糸 6/1*1 本	平		3 2										
11	A	栗まゆ糸 6/1*1 本	平	単丁	3 2										
12	A	家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本	平	単丁	3 2										
13	A	家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本	綾	単丁	3 2										
14	A	栗まゆ糸 6/1*1 本	綾	単丁	3 2										
15	A	家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 栗まゆ糸 6/1*1 本	綾		3 2										
16 ～ 19	A	495t/m・s 1320t/m・z 1940t/m・s・・・生糸 27d *3 本 生糸 42 d *1 本 3075t/m・z 生糸 27 d *7 本 東雲平糸 421t/m・z X t/m・z — 2050t/m・s・・・生糸 42d *4 本 X t/m・z — 2050t/m・s・・・生糸 42d*4 本 <table><tr><td>N o</td><td>返し撚数（ X ）</td></tr><tr><td>1 6</td><td>803</td></tr><tr><td>1 7</td><td>1495</td></tr><tr><td>1 8</td><td>1608</td></tr><tr><td>1 9</td><td>1805</td></tr></table> の逆撚	N o	返し撚数（ X ）	1 6	803	1 7	1495	1 8	1608	1 9	1805	平		8 0
N o	返し撚数（ X ）														
1 6	803														
1 7	1495														
1 8	1608														
1 9	1805														
20	B	495t/m・s 1338t/m・z 2098t/m・s・・・生糸 27d *3 本 生糸 42 d *1 本 3200t/m・z 生糸 27 d *7 本 栗まゆ糸 6/1*1 本 の逆撚	平		6 4										

21	B	495t/m・s 1338t/m・z 2098t/m・s・・・生糸 27d *3 本 生糸 42 d *1 本 3200t/m・z 生糸 27 d *7 本 379t/m・z 600t/m・z 生糸 42d*3 本 栗まゆ糸 24/1*1 本 の逆撚	平		6 4
22	B	495t/m・s 1338t/m・z 2098t/m・s・・・生糸 27d *3 本 生糸 42 d *1 本 3200t/m・z 生糸 27 d *7 本 家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 の逆撚	平		6 4
23	B	379t/m・z 662t/m・s 家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 絹紡糸 72/2*1 本	平	单丁	5 7
24	B	379t/m・z 662t/m・s 家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本	平	单丁	5 7
25	B	家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本	平	单丁	7 0
26	B	栗まゆ糸 24/1*1 本	平	单丁	7 0
27	B	1920t/m・s (32.0%)..... 生糸 42d*9 本 家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 の逆撚	平		5 7
28	B	1920t/m・s (32.0%)..... 生糸 42d*9 本 栗まゆ糸 6/1*1 本 の逆撚	平		5 0
29	B	1920t/m・s (32.0%)..... 生糸 42d*9 本 栗まゆ糸 6/1*1 本 の逆撚	平	*6 越 *2 越 *6 越 *2 越	5 0

30	B	1920t/m・s (32.0%)・・・・・・ 生糸 42d*9 本 家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 の逆撚	平	*6 越 *2 越 *6 越 *2 越	5 7
31	B	495t/m・s { 1338t/m・z 2098t/m・s・・・生糸 27d *3 本 生糸 42 d *1 本 3200t/m・z・・・・生糸 27 d *7 本 家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 の逆撚		*6 越 *2 越 *6 越 *2 越	7 5
32	B	家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本	平	単丁	3 1
33	B	栗まゆ糸 6/1*1 本	平	単丁	3 1
34	B	家蚕・柞蚕（先練）2/50*1 本 栗まゆ糸 6/1*1 本	平		3 1

3．結果

くり蚕の特性を付加し、ナチュラルなカジュアル性の高い着尺の開発ができた。また、織物設計を考慮することによりハリのある帯地の開発ができた。

さく蚕と家蚕との混紡糸の特性を生かしたカジュアル着尺やソフトで軽量のショール地向けの製品が開発できた。

ドビー組織を応用し、たてスジ防止効果とリバーシブル効果のある着尺地が開発できた。変り三越ちりめんの平糸を東雲技術を活用することにより、従来にないシボ形状を有する変りちりめんが開発できた。

意匠撚糸を活用した着尺においては際だった効

果が得られず、再検討することとした。

4．おわりに

和装業界の厳しい現状において、今後は産地全体での商品開発から個々の企業が独自性を発揮した製品開発が重要であることを支援してきた。

近年その方向に変化はみられ、これらの試作開発を行った織物は、新製品開発のシーズとして関係企業に技術普及講習会や日常の技術指導を通じて普及を図る予定である。また、試作品の一部は企業指導において平成11年10月7日から2日間、京都市産業会館で開催された「白生地求評会」にも出品され評価を得た。

高付加価値ちぢみ製品の試作研究

高島支所 木村忠義

高島クレープ（ちぢみ製品）は、ヨコ糸に強撚糸を織り込み表面シボの凹凸を特徴としている。そのため製品のヨコ方向の収縮率は10.0%～20.0%前後あり、アウター用のテキスタイル製品開発を行うためには、収縮性の改善が重要である。

今回、ヨコ糸にコンニャク加工糸や製品による形態安定仕上加工を行い収縮性等の改善を図りカジュアル製品の開発を行った。収縮率は、4.0%前後の値が得られウオッシュ&ウェアー性の効果は認められた。

1 目的

高島ちぢみ製品の付加価値を高めたカジュアル製品の開発を目的に収縮性等の検討を行った。

綿ちぢみ製品は、その素材が天然繊維であり、最近の循環型社会環境においてふさわしい繊維製品である。

2 試料の説明

- 2-1 現状のちぢみ品（定番品、40/40）
- 2-2 コンニャク加工糸使用品
- 2-3 ちぢみ製品（40/30）
- 2-4 厚地の織物（綿繊維織物）
- 2-5 定番製品（40/40）の形態安定仕上げ加工品（555）

3 収縮性について

ちぢみ製品の収縮率については、次のとおりである。〔図-1～図-4〕

収縮率は、試料のコンニャク加工糸使用の場合と定番製品（40/40）の形態安定仕上げ加工について収縮性の改善が認められる。

波シボ製品の場合、タテ方向は1.0%～2.0%、ヨコ方向は3.0%～4.0%程度である。

ピッケ製品の場合は、タテ方向は1.0%～3.0%、ヨコ方向は3.0%～4.0%で向上している。

収縮率の試験には、JIS-L-1042 G 法（電気洗濯機法）、JIS-L-0217（洗い番号103）によった。

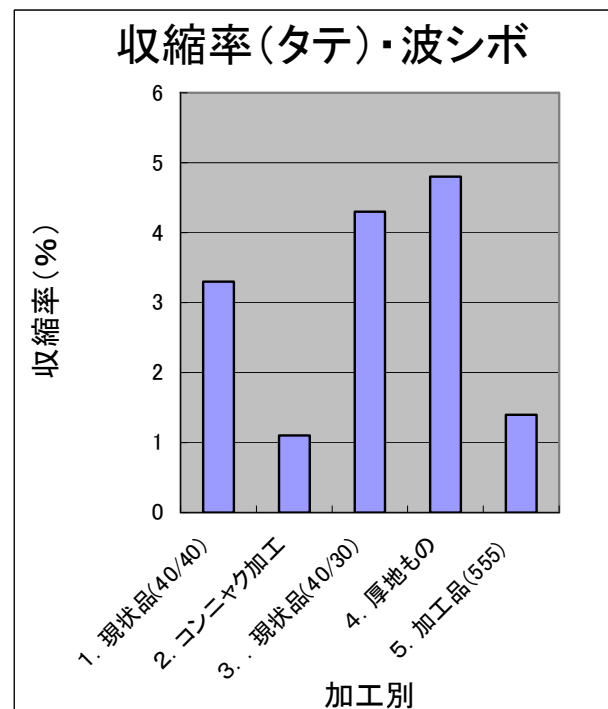
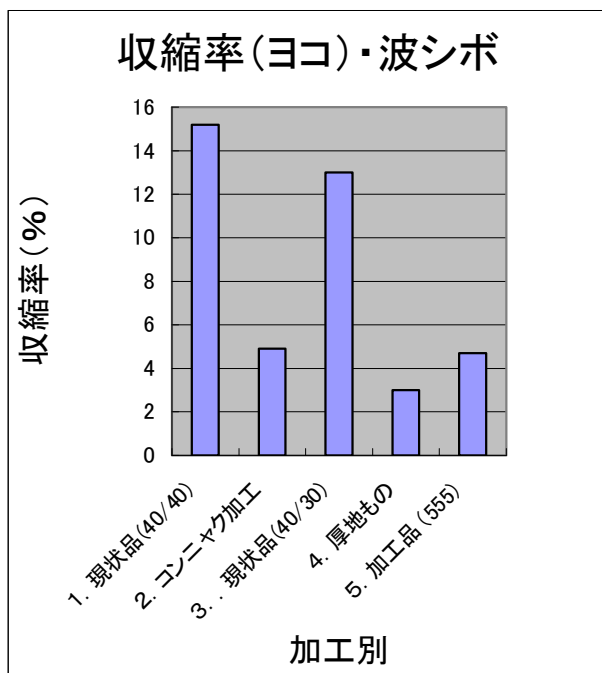
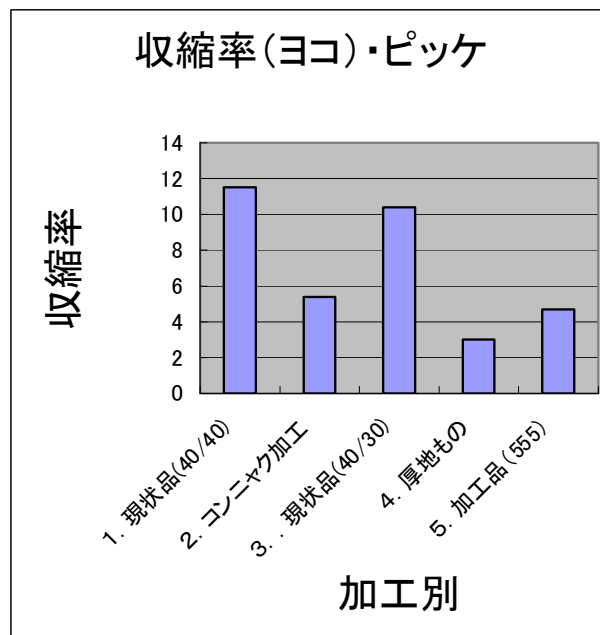


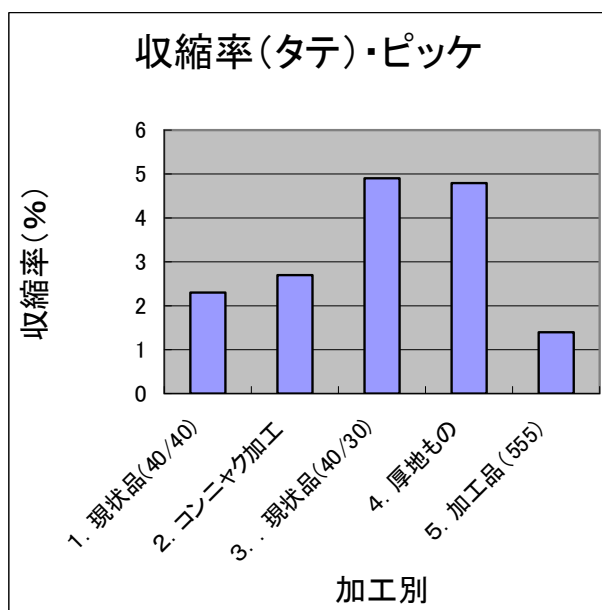
図-1



図－ 2



図－ 4



図－ 3

4 染色性の比較

4－1 浸染

試料の(5) 定番製品(40/40)の形態安定仕上げ加工品(555)の場合、明度が低く、色はやや濃く認められた。

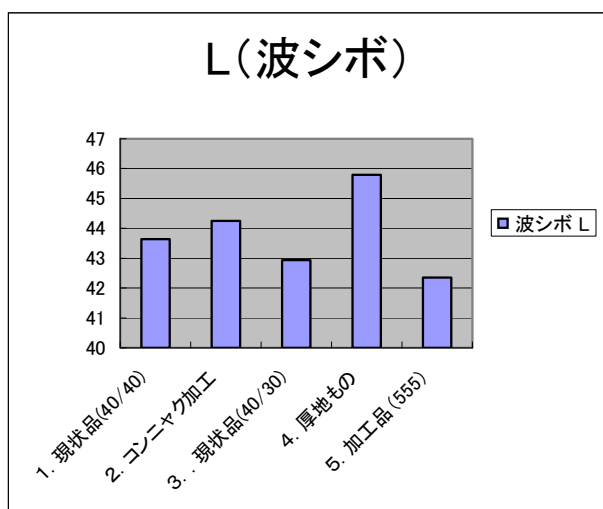
染色は、反応性染料を使用し産地企業に依頼した。

染料名：〔Remazol Blue R + Remazol Orange 3 R + Remazol Yellow GR〕

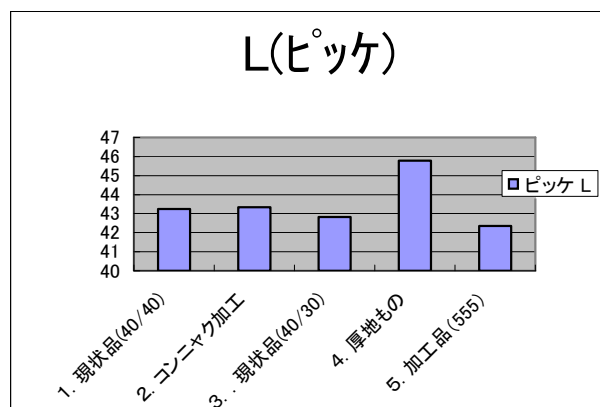
〔図－ 5～図－ 10〕

4－2 捺染（インクジェットプリント）

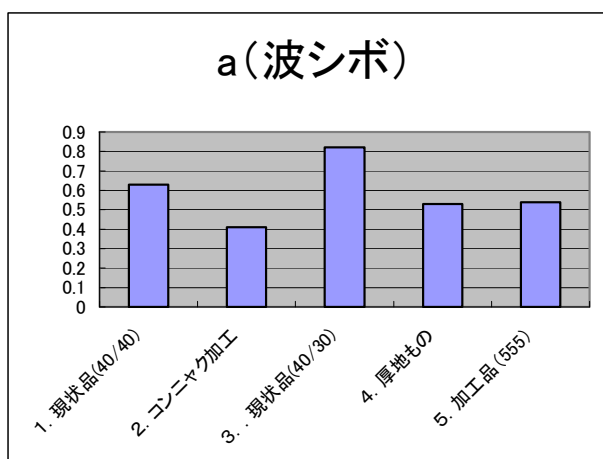
デザイン・柄の豊富な多様性のあるインクジェットプリント法により染色した。全体の試料において良好に染色された。



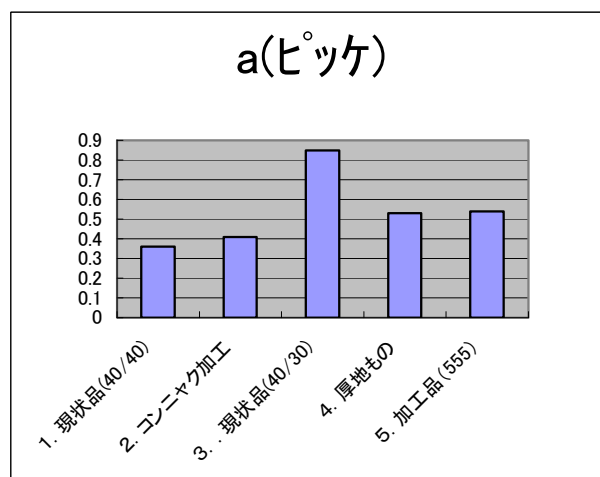
図－ 5



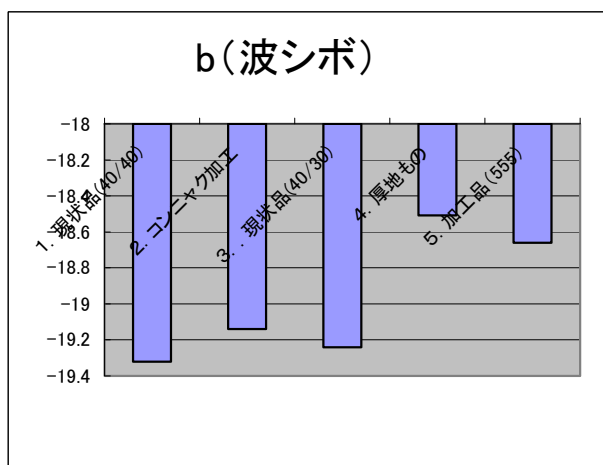
図－ 8



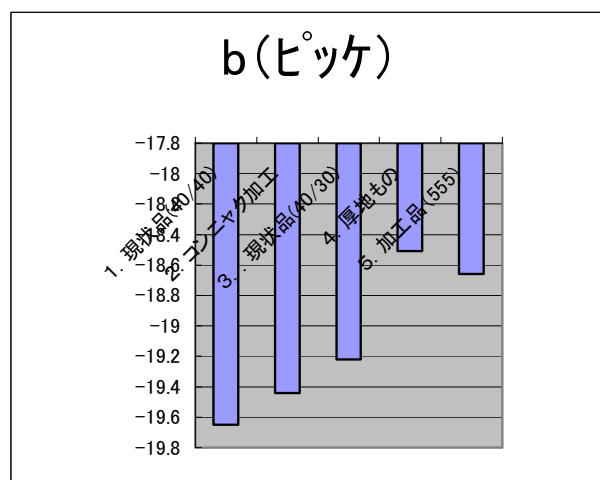
図－ 6



図－ 9



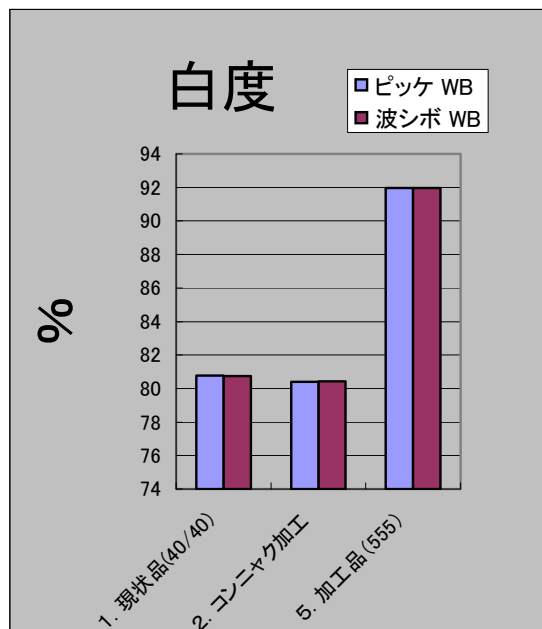
図－ 7



図－ 1 0

5 白度について

試料の定番品（40/40）の形態安定仕上げ加工品における白度は高く白さが認められていた。



図－1 1

6. おわりに

高島ちぢみ製品のヨコ糸にコンニャク加工糸や製品による形態安定仕上加工を行い収縮性等の改善を図った。収縮率は、4. 0 %前後の値が得られウオッシュ&ウェア性の効果は認められた。

染色性は、試料（5）定番製品（40/40）の形態安定仕上げ加工品において色はやや濃く認められた。

さらに、デザイン・柄の豊富な多様性のあるインクジェットプリント法により染色した場合全体の試料において良好に染色された。

今後は、綿ちみみ織物の天然素材としての特徴を活かし、形態安定性（収縮性）のより一層の向上や光沢性、染色性、さらに水分特性等について実用的で高級なカジュアル製品の開発を図り企業の普及に努める。

7. 参考文献

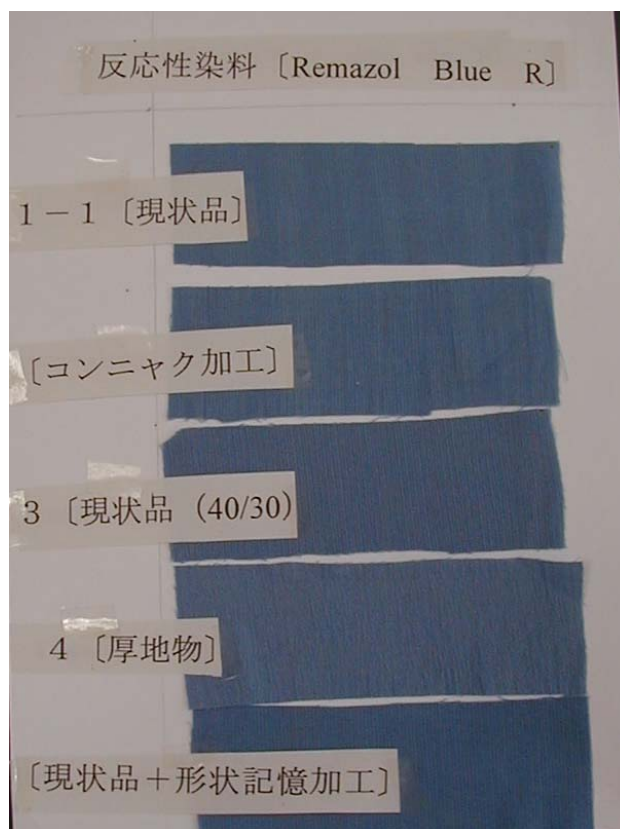
◇高島クレープについて，高橋志郎，滋賀県立安曇川高校 流通経済 体験学習 テキスト，1998

◇日本代表織物集，編集・発行：全国繊維工業技術協会，昭和37年8月5日

◇平成10年度研究報告書，木村、滋賀県東北部工業技術センター

◇染色試料の参考

[浸染の例]



[インクジェット・ プリンターの例]

[p 101033]



[p 101035]



[p 101034]



[p 101036]



NEWシボの(強撚糸織物)開発とそれを利用した製品開発

能登川支所

山下 重和

小谷 麻理

従来、緯糸に強撚糸を使用し、規則性のあるシボや後染めによるデザイン的な工夫しかされていない強撚糸織物を、低コストで高付加価値な製品とするため、本研究においては、残糸、収縮糸、弾性糸等を利用したNewシボの開発を実施した。

1. はじめに

強撚糸織物は滋賀県の織物業が得意とする製品である。しかし、最近では他産地や海外においても製織されるようになり、製品の差別化がなくなりつつある。このような状況を克服するためにも、強撚糸織物の新企画を図り、製品の差別化をはかる必要がある。

2. 内容

I・色彩効果の利用

従来、色彩的な工夫は縞割(配色)、後染め、プリント等により行われている。しかし、現在の産地設備や技術を活用し新たな高級感、高付加価値化を持たせるため、「色」に深みを持たせる事を検討した。

①多色糸の効果

縞割(配色)による効果ではなく、糸1本、1本の色が重なりにより期待できる効果。

- ・同系色糸による効果・・・色に深みがでる
- ・補色糸による効果・・・使用した色以外の色が作り出せる

②残糸の利用

企業ではサンプルや使い残しとして多くの残糸が保管されている。これらの殆どが再利用されることなく処分されており、さらに処分費用がかかっている



これらの事から有効に多色糸を利用するため下記の織物をデザイン創作システムでシボ形状のあ

る織物にシュミレーションし、試織した。

- ・単糸 多色糸(5色)試織
- ・双糸 同色 補色糸による撚糸
同系色糸 補色糸による試織
- ・3本撚り 同系色糸による撚糸
補色糸による撚糸
同系色糸による試織

II・新しいシボ形状

従来は、経糸に強撚糸を使用するため、規則性のあるシボ形状が特徴であり、定番化している。したがって、特殊な加工仕上げ等を施さず、既存のシボ形状にとらわれないシボ感を提案する事を検討した。

①収縮糸、弾性糸、組織の利用

収縮糸や弾性糸を用いて、平織りの組織を使用すると波形の従来のタイプのシボ形状がえられる。

しかし、組織に多重織りを用いると、自由なシボ形状を得ることができる。また、従来のクレープの欠点であった使用後の織物の収縮やシボのへたれが少ないという利点がある。女性用のスカートのプリーツの応用ができる。また、中には強撚糸の工程を省くことも可能で、コストや納期が短いという利点がある。

3. おわりに

本研究はシボ織物の情報やサンプル収集も実施しており、所内の研究発表にて情報の提供を実施する予定である。

