平成12年度

研究報告書

滋賀県東北部工業技術センター

目次

フローティングプランターによるＮＰ除去に関する研究（３）

高島支所　　谷村　泰宏

平成９年度から環境浄化システムの開発に取り組み、開発したフローティングプランターの性能を見るため、野外の実験施設で実証化実験を行った。その結果、エアレーションにより水系トータルで効果的に窒素が除去され、また、植物の生長に対しても優位であることが実証できた。

１．はじめに

近年琵琶湖は、赤潮やアオコの発生を伴う水質悪化（富栄養化）が問題となっており、それを改善するために様々な取り組みが行われている。

当センターでは、植物の力で水中栄養分の吸収浄化を行うシステムを考案し、その浄化効果について実証化を試みた。

本システムでは織物で作成した植生マットをフロートで水面に浮かべ、エアーレーション装置で水中に空気を送り込むことにより植物が効率よく栄養を吸収できる図２に示すシステムで草津市の琵琶湖湖畔にある、フィールド実験施設を用い、実際に窒素リン等の富栄養物質除去能力について評価を行った。

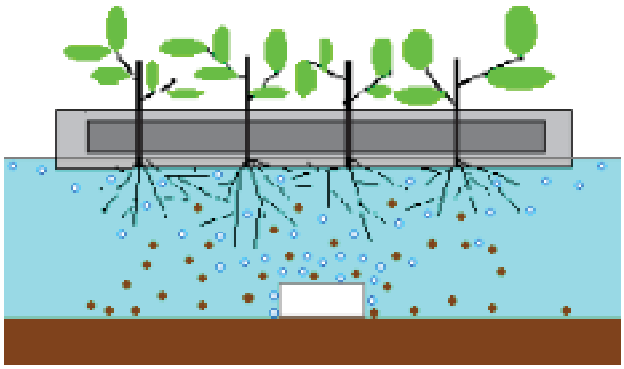
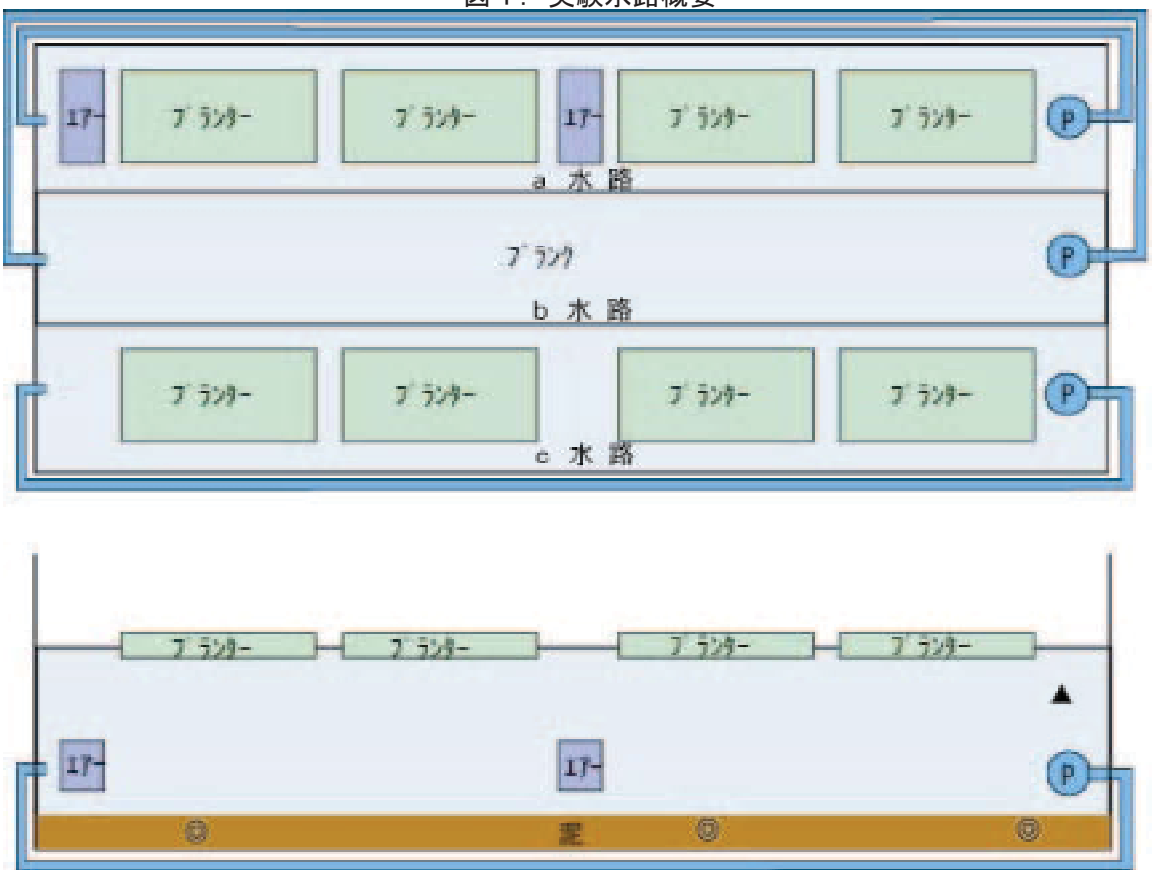


図２．システム概要

図１．実験水路概要



２．実験施設諸元

2.1施設概要

実験装置としては図１に示すように、1 つの水路を 3 つに分割した実験水路を使用し、１分間に約　70 ℓ排水する水中ポンプで、１日約 10ｔの水を循環させた。また水路の底には約 10cm の泥を敷いた。

ａ水路はプランター 20 個とエアレーション装置を、ｂ水路はブランクでなにも設置せず、ｃ水路はプランター 20 個のみ設置した。

フローティングプランターは、植生マットとそれを水面に浮かべるためのフロートから構成されており、植生マットの大きさが、450 × 900 × 30mm で､フロートを合わせると　550 × 1000 × 80mm になる。また植生マットは、図３の無交錯組織を用い植物を植生支持可能な構造にしてあり、無交錯組織部に約 20cm の長さに切り取ったミントを、一枚につき 24 本植生し使用した。　エアレーションについては、水底の２カ所に 70 φ× 225mm の散気管を 2 本ずつ（トータル 4 本）設置し、トータルで約 200 ℓ/min のエアレーションを常時行った。

図３．無交錯織物

写真１．実験中のプランター

2.2 施設の諸元および運転条件

本施設の諸元および運転条件を表2-1に示す。

水路	水路長さ×幅	水深	総水量	循環通水量	泥量	ｴｱﾚｰｼｮﾝ量	ﾌﾟﾗﾝﾀｰ面積
a(ﾌﾟﾗﾝﾀｰ+ｴｱｰ)	23m×0.66m	0.70m	10.6m^3	70m^3/日	1.52m^3	200m^3/min	8.1m^2
b(ﾌﾞﾗﾝｸ)	23m×0.66m	0.70m	10.6m^3	70m^3/日	1.52m^3		
c(ﾌﾟﾗﾝﾀｰ)	23m×0.66m	0.70m	10.6m^3	70m^3/日	1.52m^3		8.1m^2

表2-1 施設運転条件

３．実験内容

3.1 実験期間

2000年6月1日～2001年1月19日

3.2 調査内容

3.2.1 水質

(1)測定項目

水温、ＰＨ、ＳＳ、ＤＯ、ＣＯＤ、ＢＯＤ、ＮＨ4－Ｎ、ＮＯ2－Ｎ、ＮＯ3－Ｎ、Ｔ－Ｎ、ＰＯ4-Ｐ、Ｔ-Ｐ、ＴＯＣ、クロロフィルａ

(2)測定地点および採水方法

原水として農業廃水を使用し、水中ポンプ設置場所付近の▲印で採水を行った。

3.2.2 堆積汚泥

(1)測定項目

堆積汚泥容量、堆積汚泥乾燥重量、含有Ｎ、Ｐ、ＣＯＤ量

(2)測定地点および採水方法

汚泥は図に示す◎印各３カ所で採取し混合試料とした。

3.3測定方法

下記の表３－１に示す。

		分　析　方　法
水質	pH	JIS K 0102･12.1 ｶﾞﾗｽ電極法
	DO	JIS K 0102･32.1
	SS	環境庁告示第 59 号　付表 8　ろ過重量法
	COD	JIS K 0102･17 過ﾏﾝｶﾞﾝ酸ｶﾘ法
	D-COD	JIS K 0102･17 過ﾏﾝｶﾞﾝ酸ｶﾘ法に準拠
	BOD	JIS K 0102･21 滴定法
	T-Fe	JIS K 0102･57.4
	NH4-N	上水試験方法VI-2 9.3
	NO3-N	上水試験方法VI-2 12.3
	NO2-N	JIS K 0102･43.1.1 吸光光度法
	T-N	JIS K 0102･45.2 紫外線吸光光度法
	D-T-N	JIS K 0102･45.2 紫外線吸光光度法に準拠
	PO4-P	JIS K 0102･46.1.1 吸光光度法
	TOC	JIS K 0102･22.1 吸光光度法
	T-P	JIS K 0102･46.3 吸光光度法
	D-T-P	JIS K 0102･46.3 吸光光度法に準拠
	Chl-a	上水試験方法VI-4 20
汚泥	前処理	底質調査方法II 2
	強熱減量	底質調査方法II 4
	COD	底質調査方法II 20
	T-N	底質調査方法II 18
	T-P	底質調査方法II 19

表３－１　分析方法

４.実験結果

4.1 水質

槽内にヘドロを投入し、特に底質改善効果を検討しているため、底泥の影響で水質の改善効果は、あまり見られていない。以下に、各水質項目の実験結果をまとめた。

4.1.1 水温、ｐＨ、ＤＯ

水温は天候に伴い変化したが、ｐＨについては一時変化が見られたが、原水、処理水ともに大きな変化を示さなかった。ＤＯは、エアレーションを行ったａ水路（以後、エアあり水路）についてはブランクのｂ水路（以後、ブランク水路）より処理水が高く、プランターのみのｃ水路（以後、エアなし水路）については、ブランクより処理水がやや低かった。

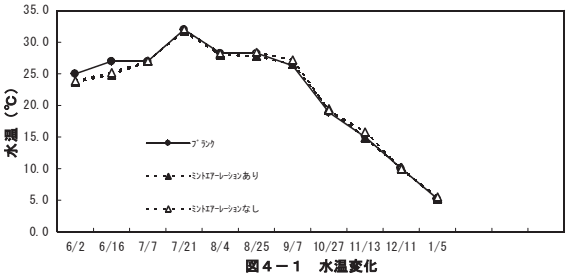


図４－１　水温変化

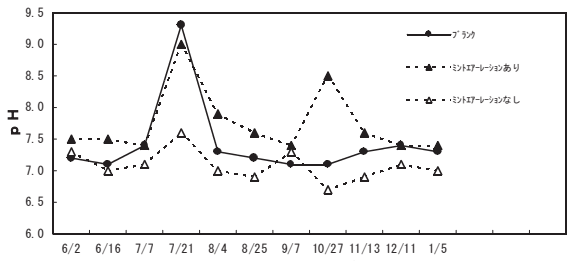


図４－２　ｐＨ変化

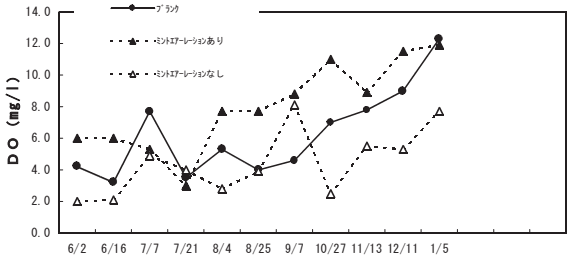


図４－３　ＤＯ変化

4.1.2 ＳＳ

ブランク水路濃度は 1.5 ～ 17.4mg/l、エアあり水路濃度は 2.3 ～ 18.0mg/l、エアなし水路濃度は 0.5 以下～ 18.5mg/l を示した。

ＳＳ除去率は、エアあり水路は－ 65.5 ～ 55.8 %、エアなし水路は－ 100.0 ～ 78.9 %を示し、平均除去率においては、エアあり水路は－ 11.2 %と除去効果が見られず逆に濁っている。これはエアレーションの影響と思われる。また、エアなし水路は、20.7 %とある程度の除去率を示した。これは、根のフィルター効果があるものと思われる。

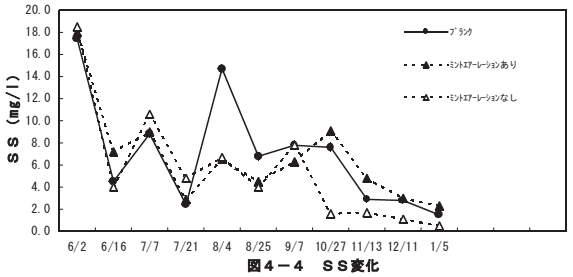


図４－４　ＳＳ変化

4.1.3 ＣＯＤ

ブランク水路濃度は 5.1 ～ 15.1mg/l、エアあり水路濃度は 4.7 ～ 9.3mg/l、

エアなし水路濃度は 4.5 ～ 11.4mg/l を示した。

ＣＯＤ除去率は、エアあり水路は－ 8.1 ～ 41.7 %、エアなし水路は－ 28.2 ～ 32.5 %を示し、平均除去率においては、エアあり水路は 6.4 %と低い除去率を示したが、エアなし水路では、0.6 %と除去効果が見られなかった。

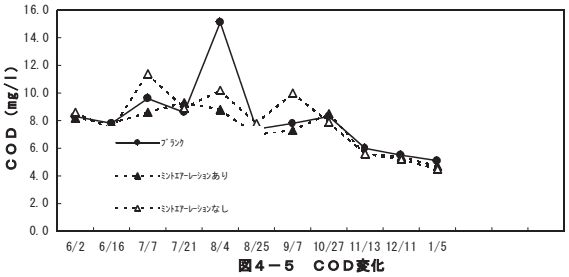


図４－５　ＣＯＤ変化

4.1.4 ＢＯＤ

ブランク水路濃度は 0.9 ～ 7.2mg/l、エアあり水路濃度は 0.9 ～ 4.3mg/l、エアなし水路濃度は 1.0 ～ 5.1mg/l を示した。

ＢＯＤ除去率は、エアあり水路は－ 53.6 ～ 80.6 %、エアなし水路は－ 316.7 ～ 65.3 %を示し、平均除去率においては、エアあり水路は、7.7 %と低い除去率を示したが、エアなし水路では、－ 45.6 %と除去効果が見られなかった。

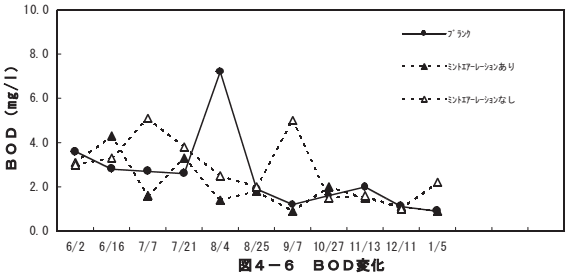


図４－６　ＢＯＤ変化

4.1.5 窒素

(1) ＮＨ$_4$－Ｎ

ブランク水路濃度は 0.01 ～ 1.52mg/l、エアあり水路濃度は 0.01 ～ 1.45mg/l、エアなし水路濃度は 0.01 ～ 1.73mg/l を示した。ＮＨ$_4$－Ｎ除去率は、エアあり水路は－ 500.0 ～ 78.6 %、エアなし水路は－ 400.0 ～ 71.4 %を示し、平均除去率においては、

エアあり水路は－ 31.9 %、エアなし水路は－ 104.7 %とどちらとも除去効果が見られなかった。

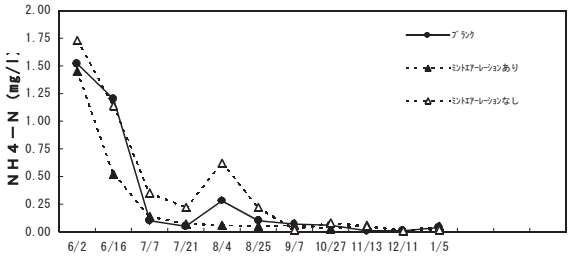


図4－7　NH4－N変化

(2)　NO2－N

ブランク水路濃度は 0.001 ～ 0.134mg/l、エアあり水路濃度は 0.001 ～ 0.233mg/l、エアなし水路濃度は 0.001 ～ 0.117mg/l を示した。

NO2－N除去率は、エアあり水路は－ 73.9 ～ 87.1 %、エアなし水路は－ 233.3 ～ 67.7 %を示し、平均除去率においては、エアあり水路は 31.1 %と低い除去率を示したが、エアなし水路では－ 20.7 %と除去効果が見られなかった。

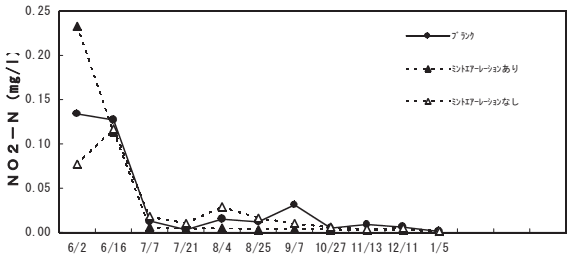


図4－8　NO2－N変化

(3)　NO3－N

ブランク水路濃度は 0.01 ～ 1.01mg/l、エアあり水路濃度は 0.03 ～ 1.31mg/l、エアなし水路濃度は 0.11 ～ 1.20mg/l を示した。

NO3－N除去率は、エアあり水路は－ 200 ～ 82.1 %、エアなし水路は－ 1000.0 ～ 61.4 %を示し、平均除去率においては、エアあり水路は－ 6.5 %、エアなし水路は－ 114.3 %とどちらとも除去効果が見られなかった。

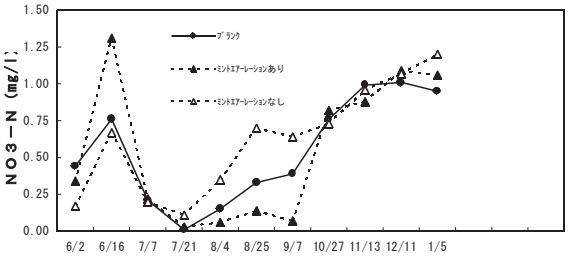


図4－9　NO3－N変化

(4)　T－N

ブランク水路濃度は 0.82 ～ 2.63mg/l、エアあり水路濃度は 0.63 ～ 2.56mg/l、エアなし水路濃度は 1.13 ～ 2.65mg/l を示した。

T－N除去率は、エアあり水路は－ 3.7 ～ 62.2 %、エアなし水路は－ 65.7 ～ 8.2 %を示し、平均除去率においては、エアあり水路は 12.8 %と低い除去率を示したが、エアなし水路では－ 21.1 %と除去効果が見られなかった

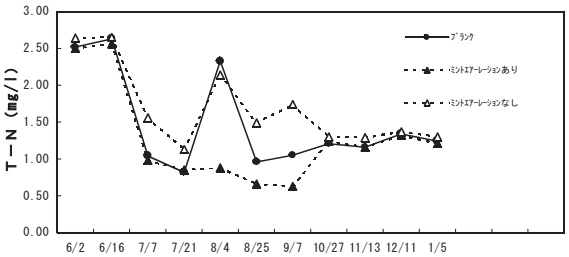


図4－10　T－N変化

4.1.6 リン

(1)　PO4－P

ブランク水路濃度は 0.007 ～ 0.047mg/l、エアあり水路濃度は 0.007 ～ 0.046mg/l、エアなし水路濃度は 0.004 ～ 0.052mg/l を示した。PO4－P除去率は、エアあり水路は－ 206.7 ～ 40.9 %、エアなし水路は－ 57.1 ～ 68.2 %を示し、平均除去率においては、エアあり水路は－ 39.4 %と除去効果が見られず、また、エアなし水路は、20.6 %と低い除去率を示した。

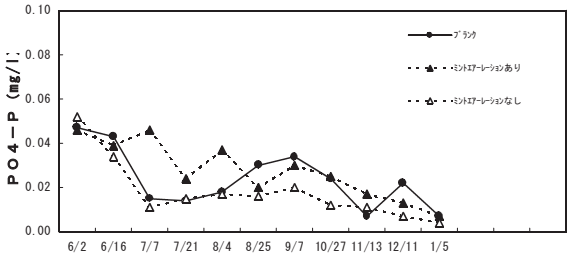


図4－11　PO4－P変化

(2)　T－P

ブランク水路濃度は 0.028 ～ 0.156mg/l、エアあり水路濃度は 0.029 ～ 0.148mg/l、エアなし水路濃度は 0.020 ～ 0.185mg/l を示した。

T－P除去率は、エアあり水路は－ 42.9 ～ 43.1 %、エアなし水路は－ 69.8 ～ 44.8 %を示し、平均除去率においては、エアあり水路は－ 4.6 %、エアなし水路は－ 1.8 %とどちらとも除去効果が見られなかった。

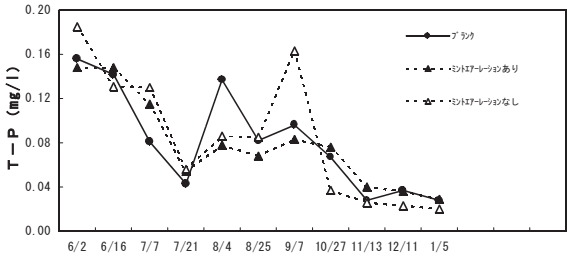


図4－12　T－P変化

4.1.7 TOC

ブランク水路濃度は 3.3 ～ 16.7mg/l、エアあり水路濃度は 3.2 ～ 17.5mg/l、エアなし水路濃度は 3.3 ～ 21.1mg/l を示した。

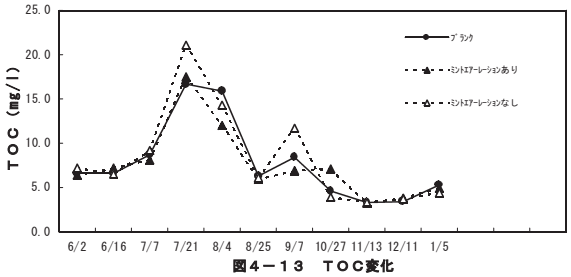


図4－13　TOC変化

TOC除去率は、エアあり水路は－ 54.3 ～ 24.5 %、エアなし水路は－ 39.3 ～ 17.0 %を示し、平均除去率においては、エアあり水路は－ 1.0 %、エアなし水路は－ 3.8 %とどちらとも除去効果が見られなかった。

4.1.8 クロロフィルa

ブランク水路濃度は 0.6 ～ 67.1mg/l、エアあり水路濃度は 0.9 ～ 8.5mg/l、エアなし水路濃度は 0.5 ～ 46.9mg/l を示した。

クロロフィルa除去率は、エアあり水路は－ 320.0 ～ 96.9 %、エアなし水路は－ 570.0 ～ 80.2 %を示し、平均除去率においては、エアあり水路は－ 14.6 %、エアなし水路は－ 89.2 %とどちらとも除去効果が見られなかった。

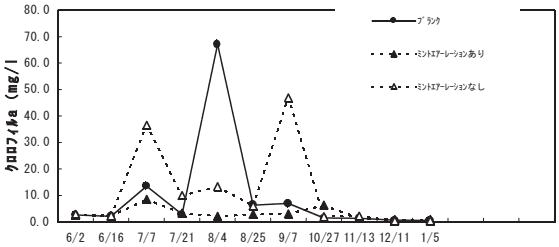


図4－14　クロロフィルa変化

4.2　底質

1　COD、T－N、T－P、IL

CODについては、1回目から2回目の調査にかけてやや減少したが、3回目については僅かではあるが増加の傾向がある。T－N、T－P、IL においては、ほとんど変化が見られなかった。

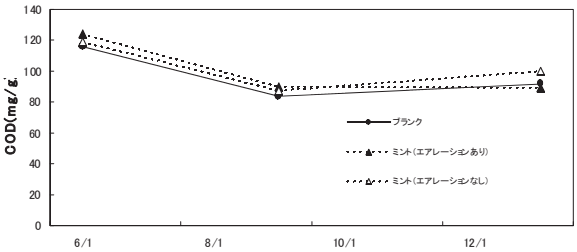


図4－15 COD変化(汚泥)

汚泥量は、エアあり水路で減量化が認められ、エアレーションによって汚泥が分解され、ミントが栄養塩等を吸収したものと示唆される。そのため、エアレーションしている槽内のミントは青々としているが、

エアレーションしていない槽内のミントは移植後まったく成長していない。

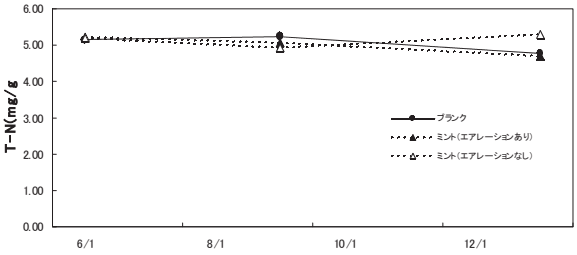


図4－16 T－N変化（汚泥）

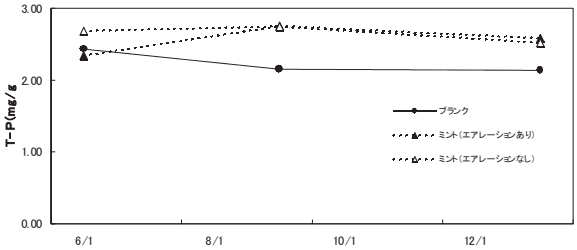


図4－17 T－P変化（汚泥）

4.3 植物

4.3.1 Ｔ－Ｃ、Ｔ－Ｎ、Ｔ－Ｐ

平成12年9月25日に刈り取りを行ったミントから、その成分として、Ｔ－Ｃは435mg/g、Ｔ－Ｎは 17.5mg/g、Ｔ－Ｐは1.40mg/g であり、６月１日～９月２５日にミントは、Ｔ－Ｃとして約2.85kg、Ｔ－Ｎとして約0.11kg、Ｔ－Ｐとして約0.01kg、Ｔ－Ｋとして0.15kgを、さらに平成13年1月19日に刈り取りを行ったミントから、エアあり水路はＴ－Ｃとして約6.19kg、Ｔ－Ｎとして約0.25kg、Ｔ－Ｐとして約0.02kg、Ｔ－Ｋとして0.22kgを、エアなし水路は、Ｔ－Ｃとして約2.54kg、Ｔ－Ｎとして約0.10kg、Ｔ－Ｐとして約0.01kg、Ｔ－Ｋとして0.07kg、期間でのトータルは、エアあり水路はＴ－Ｃとして約9.04kg、Ｔ－Ｎとして約0.36kg、Ｔ－Ｐとして約0.03kg、Ｔ－Ｋとして0.37kgを、エアなし水路は、Ｔ－Ｃとして約2.54kg、Ｔ－Ｎとして約0.10kg、Ｔ－Ｐとして約0.01kg、Ｔ－Ｋとして0.07kgを吸収し、系外に除去されたものと示唆される。

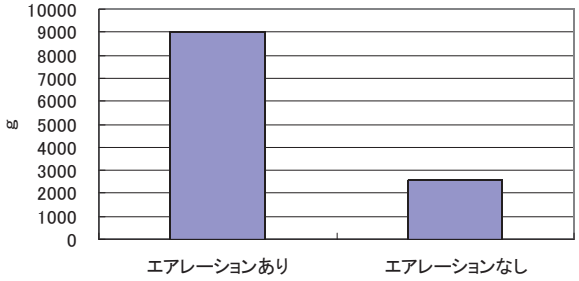


図4－18 植物での回収量（T－C）

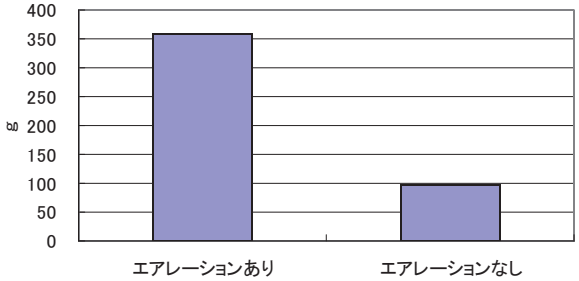


図4－19 植物での回収量（T－N）

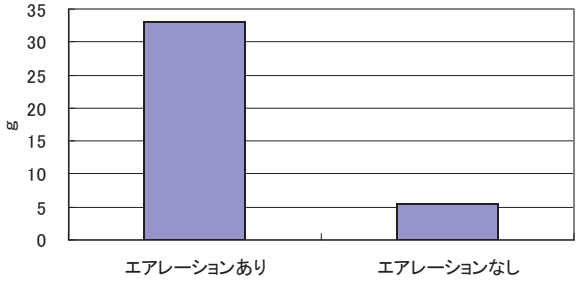


図4－20 植物での回収量（T－P）

4.4 水及び底泥の養分減少量

実験実施期間における水及び底泥中の養分減少量は、ブランク水路、エアあり水路、エアなし水路それぞれにおいて、ＣＯＤは25kg、45kg、20kgで、Ｔ－Ｎは0.42kg、1.02kg、-0.07kg、Ｔ－Ｐは0.31kg、0.01kg、0.

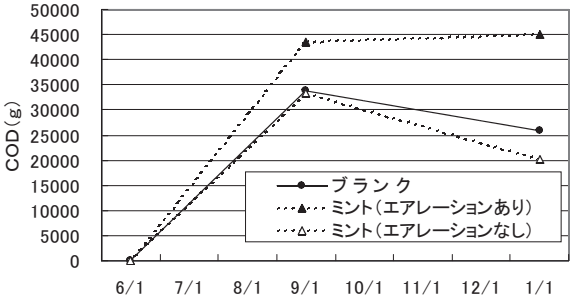


図4－21 水系トータル（水＋底泥）
減少量推移（COD）

18kgであった。

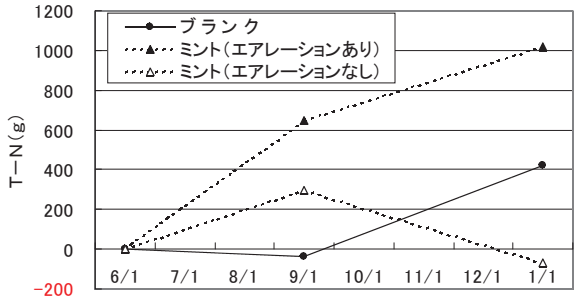


図4−22 水系トータル(水＋底泥)
減少量推移(T−N)

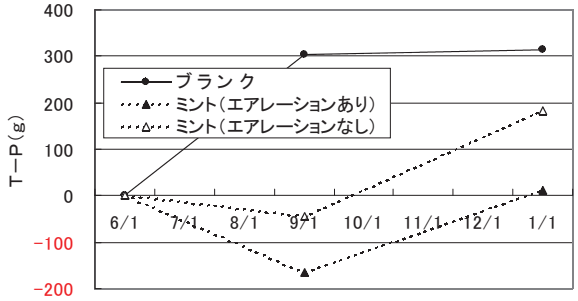


図4−23 水系トータル(水＋底泥)
減少量推移(T−P)

水中の栄養分は、明確な減少が見えてはこなかったが、汚泥の減少がエアあり水路で見受けられ、それに伴う窒素の減少が大きく差となって現れた。

4.5 エアレーション効果

エアあり水路とエアなし水路について比較を行うと、水系トータルでＣＯＤは25kg、T-Nは1kgエアあり水路が多く除去できた。しかし、Ｔ－Ｐについては逆にエアなし水路が0.17kg除去できた。

植物回収で回収量を比べるとＣＯＤは6.5kg、Ｔ－Ｎでは0.262kg、Ｔ－Ｐでは0.028kgエアあり水路がすべて多く除去できた。このことから、窒素に対するエアレーションの優位性が実証された。

エアレーションありのミント（７月）

エアレーションなしのミント（７月）

５．まとめ

今回の実証実験ではエアレーションにより水系トータルで効果的に窒素が除去され、さらに、植物の生長に対しても優位であることが実証できた。しかし、リンについては植物に効果的ではあるが、水系全体に対しては有効的に作用しないことがわかった。

以上より、フローティングプランターをエアレーションと組み合わせることにより窒素に対する水質浄化が効果的にできる結果が得られた。

織物接触材を用いたリン除去に関する研究（Ⅲ）

能登川支所　　山下　重和

要旨：琵琶湖においては、河川からの汚濁流入の削減が求められており、本研究では河川からの汚濁削減の対策法として、河川水が流入する水路に、織物・鉄パイプ接触材を設置して水質浄化効果について検証を行った。

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。河川中の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、リンや窒素除去技術は現在でも立ち遅れており、河川においては技術的に対応していないのが現状である。本研究では、織物・鉄パイプ接触材および微細気泡装置による水質浄化効果について検証を行った。

水質浄化の原理は、織物に付着した微生物が汚水中の有機物、酸素など生物活動に必要な成分を取り込み、取り込まれた有機物は、織物の生物膜中の微生物により分解されることから水質を浄化する。また、織物自体がフィルターの役目を果たし浮遊物質の除去等を行う。

リンの除去原理は、鉄パイプ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化合物となり、

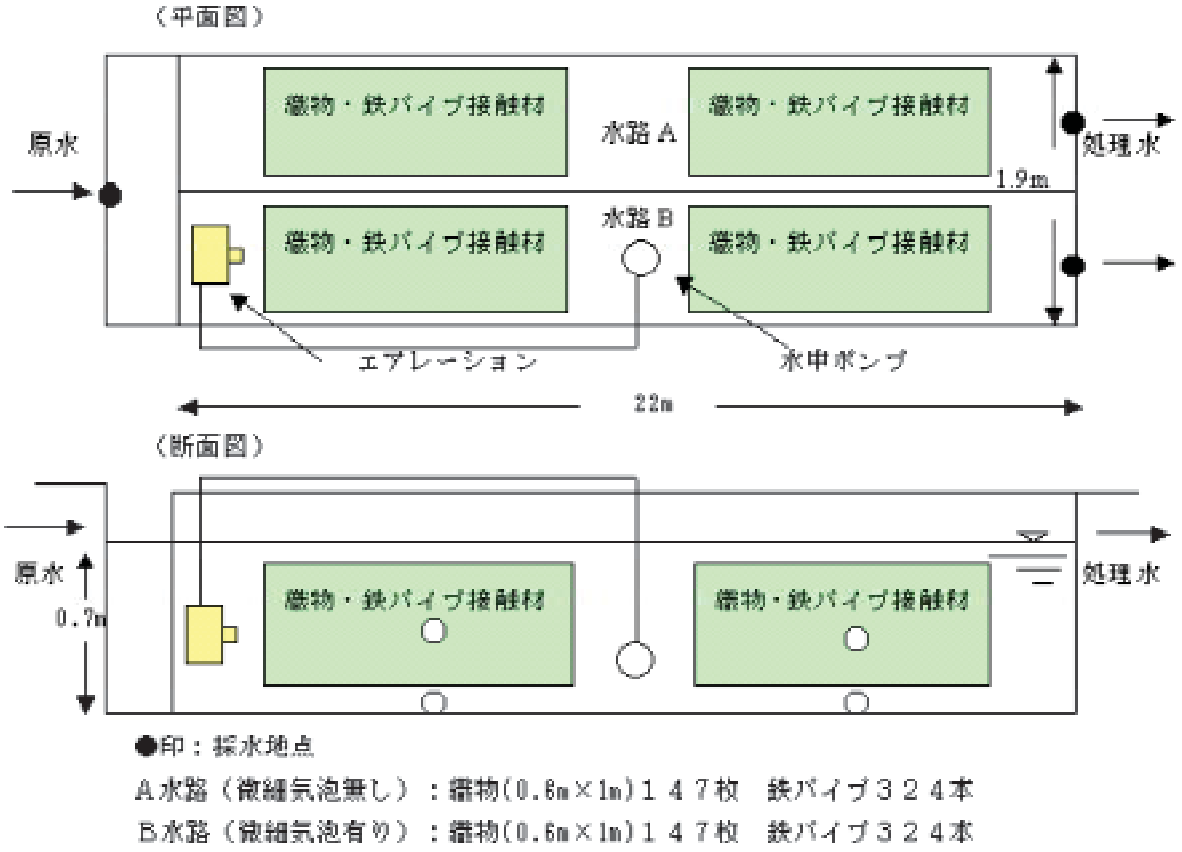


図２－１　水路概要図

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、リンの除去が行われる。

２．実験施設諸元

2.1 施設概要

水路を図のように２分割し、図2-1に示すように織物接触材と鉄パイプを設置し、Ｂの水路にエアレーションを実施した。グラフ中では、Ａ水路を処理水、Ｂ水路を処理水（微細気泡）と表示した。

接触材として比表面積の大きい織物を使用した。織物接触材の構造は、図2-2に示すような立体的な織物である。熱収縮の異なる緯糸で作った織物に熱を加えると立体的な織物の形状ができる。この織物（たて600㎜×よこ1000㎜）を水質浄化用接触材として用いた。

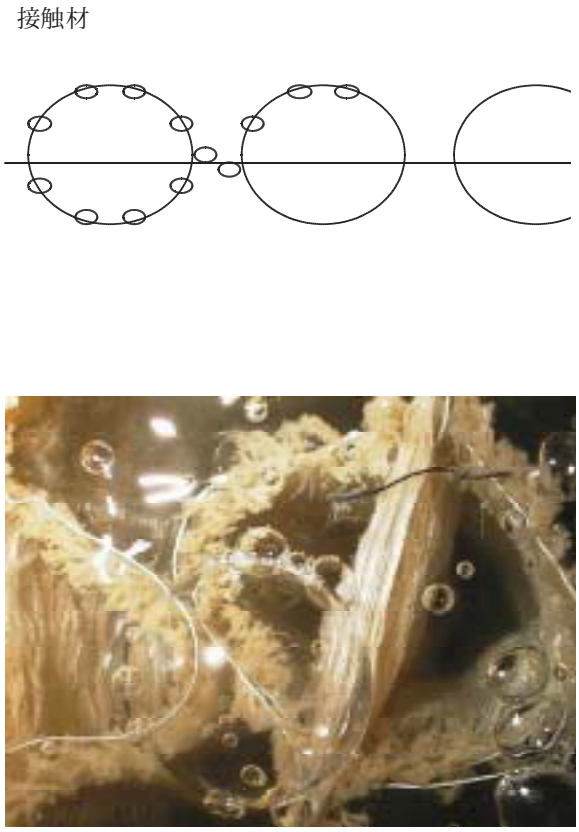


図2-2 織物接触材の構造図および生物膜

脱リン材として、長さ600㎜×直径19.1㎜×厚さ1.2㎜の円筒パイプを使用した。図2-3に接触材の設置写真を示す。

エアレーション装置として、微細気泡発生装置

３．実験内容

3.1 実験期間

Ａ水路：2000年5月15日～2000年8月25日

Ｂ水路：2000年5月15日～2001年2月26日

3.2 調査内容

3.2.1 水質

(1)測定項目および測定地点

原水として葉山川の河川水を使用して水温、ｐＨ、ＤＯ、ＳＳ、ＣＯＤ、Ｄ－ＣＯＤ、ＢＯＤ、Ｔ－Ｆｅ、ＮＨ4－Ｎ、ＮＯ2－Ｎ、ＮＯ3－Ｎ、Ｄ－Ｔ－Ｎ、Ｔ－Ｎ、ＰＯ4－Ｐ、Ｄ－Ｔ－Ｐ、Ｔ－Ｐの項目の測定を行った。測定地点は図2-1に示す●印の地点で表面の採水を行った。

3.2.2 堆積汚泥

(1)測定項目および測定地点

堆積汚泥容量、堆積汚泥乾燥重量、ＣＯＤ、Ｔ－Ｎ、Ｔ－Ｐ、Ｔ－Ｋの項目の測定を行った。測定地点は図2-1に示す○印の地点で採取を行った。

3.2.3 織物接触材付着物

(1)測定項目および測定地点

堆積汚泥容量、堆積汚泥乾燥重量、ＣＯＤ、Ｔ－Ｎ、Ｔ－Ｐ、Ｔ－Ｋの項目の測定を行った。測定地点は図2-1に示す○印の地点で採取を行った。

４．調査結果および考察

4.1 水質

4.1.1 水温、ｐＨ、ＤＯ

図4-1、4-2、4-3に原水と処理水の水温、ｐＨ、ＤＯの経時変化を示す。水温は4～31℃の間で推移した。原水と処理水に差はみられなかった。

ｐＨは原水で7.0～7.4の間で推移しており、微細気泡無しでの処理水は7.1～7.9の間で、微細気泡が有る場合は7.2～8.0であり、曝気の効果は認められなかった。ｐＨは処理水の方が原水より高い数値を示した。

ＤＯについては、処理水の方が原水より高い傾向を示した。微細気泡無し（無曝気）の方が有りよりも、水面近くのＤＯはわずかながら高い数値を示した。しかし、水面と底部の中間付近にては微細気泡を使用した水路が１mg/lほど高かった。水温が低下するにつれ、ＤＯは逆に増加している。これは、水温が低いほど飽和溶存酸素量が多いためである。

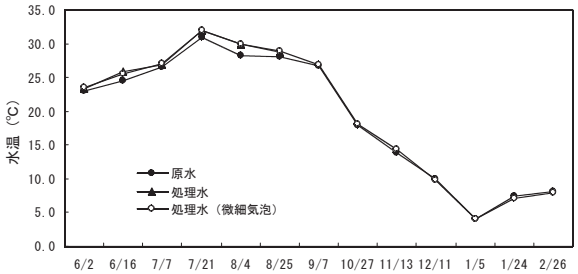


図４－1　水温変化

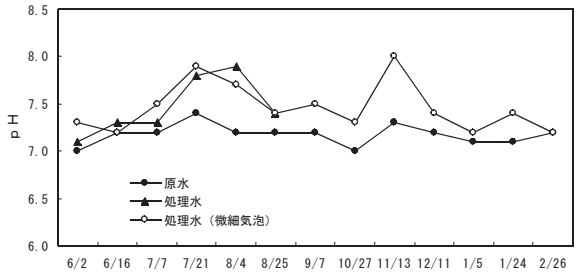


図４－２　ｐＨ変化

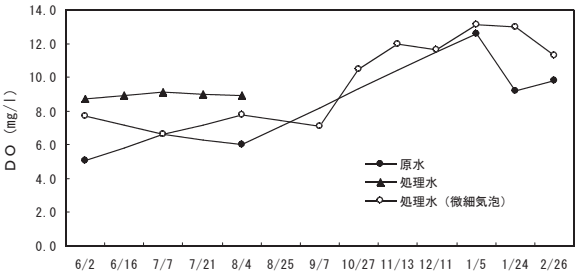


図４－３　ＤＯ変化

4.1.2 ＳＳ

図4-4、4-5に原水と処理水のＳＳ濃度の経時変化および除去率を示す。原水のＳＳ濃度の平均25.2mg/lであった。12/11は、ＳＳ濃度が140mg/lという高い数値を示した。この原因は、その日が強風であることと、琵琶湖の水位が上昇していたために琵琶湖から葉山川へ水が流れ込んでいたためである。この時のＳＳ除去率は、96.2%という高い除去率を示した。このことから、雨や代掻き時期のＳＳ除去に有効であると考えられる。試験開始から8/25までのＳＳの平均除去率は微細気泡無しが57.2%、微細気泡有りが56%とほぼ同じ除去

率であり、今回の微細気泡を用いた曝気の優位性は見られなかった。微細気泡を用いた水路での最終的なＳＳの除去率は55%であった。

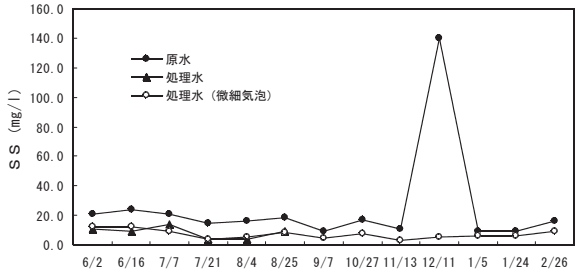


図４－４　ＳＳ変化

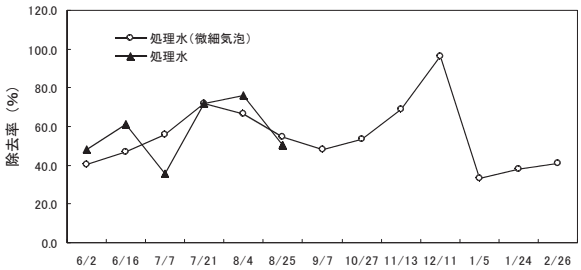


図4－5 SS除去率

4.1.3 ＣＯＤ、Ｄ－ＣＯＤ、Ｐ－ＣＯＤ

図4-6～4-11に原水と処理水のＣＯＤ、Ｄ－ＣＯＤ、Ｐ－ＣＯＤ濃度の経時変化および除去率を示す。原水のＣＯＤ濃度は、平均で5.5mg/lであった。

試験開始から8/25までのＣＯＤの平均除去率は微細気泡無しが9.3%、微細気泡有りが8.4%とほぼ同じ除去率であり、今回の微細気泡を用いた曝気の優位性は見られなかった。微細気泡を用いた水路での最終的なＣＯＤの平均除去率は12.8%であった。

試験開始から8/25までのＤ－ＣＯＤの平均除去率は微細気泡無しが2.7%、微細気泡有りが4.7%であった。微細気泡を用いた水路での最終的なＤ－ＣＯＤの平均除去率は1.7%であり、溶解性のＣＯＤは除去ができないという結果であった。

試験開始から8/25までのＰ－ＣＯＤの平均除去率は、8/4のデータを除くと微細気泡無しが41.1%、微細気泡有りが26.8%であった。微細気泡を用いた水路での最終的なＰ－ＣＯＤの平均除去率は39.2%という高い数値を示したが、試験期間中の原水ＣＯＤのうち溶解性の占めるＣＯＤの割合が平均で73%と高いため、ＣＯＤの除去率が低かったものと考えられる。

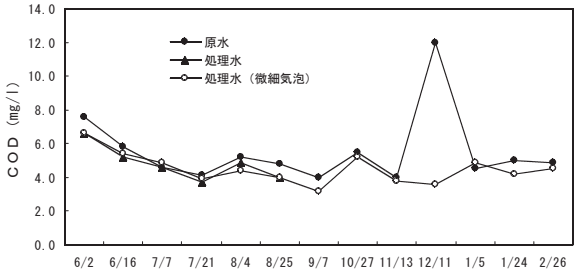


図４－６　ＣＯＤ変化

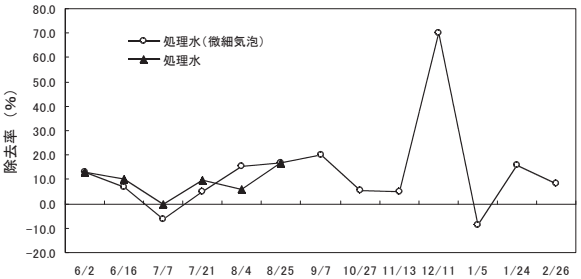


図4－7 COD除去率

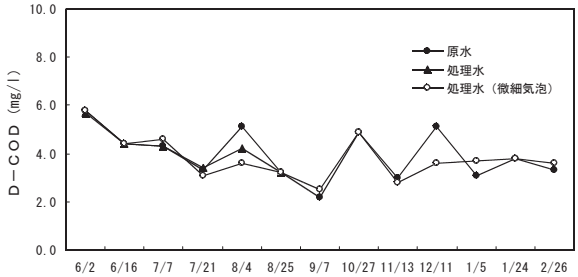


図４－８　Ｄ－ＣＯＤ変化

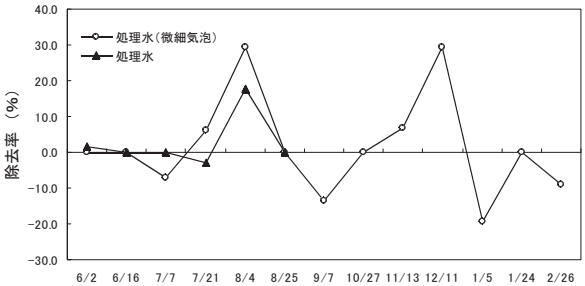


図4－9 Ｄ－COD除去率

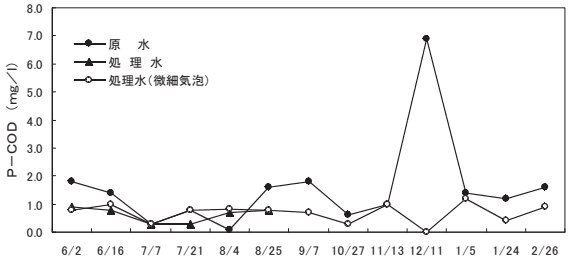


図4－10 Ｐ－COD変化

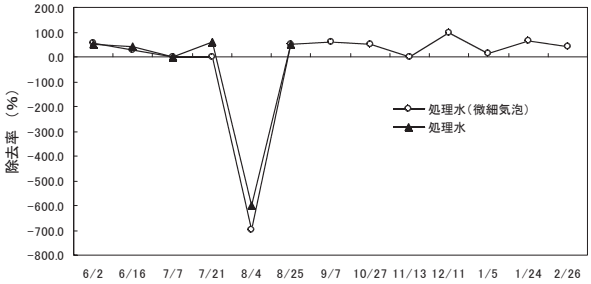


図4－11 P－COD除去率

4.1.4 ＢＯＤ

図4-12､13に原水と処理水のＢＯＤ濃度の経時変化および除去率を示す。原水のＢＯＤ濃度は、平均で2.3mg/lであった。

試験開始から8/25までのＢＯＤの平均除去率は微細気泡無しが19.2%、微細気泡有りが19.6%とほぼ同じ除去率であり、今回の微細気泡を用いた曝気の優位性は見られなかった。微細気泡を用いた水路での最終的なＢＯＤの平均除去率は23.1%であった。

今回の原水のＢＯＤ濃度が低いのと琵琶湖流入口の河川水であることを考慮すると除去率は高いと考えられる。

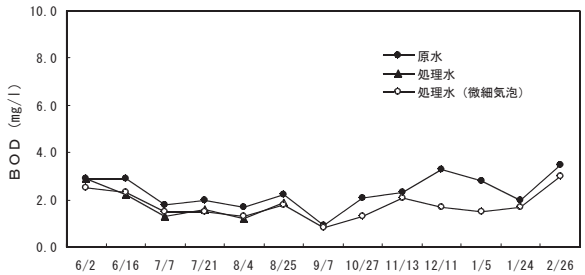


図４－１２ ＢＯＤ変化

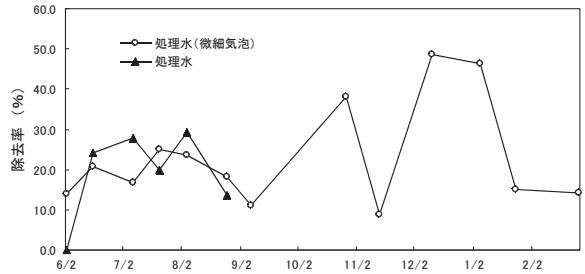


図4－13 BOD除去率

4.1.5 ＮＨ４－Ｎ、ＮＯ２－Ｎ、ＮＯ３－Ｎ

図4-14～4-19に窒素の形態別での濃度の経時変化および除去率を示す。試験開始から8/25までのＮＨ４－Ｎの平均除去率は微細気泡無しが63.3%、微細気泡有りが64.9%とほぼ同じ除去率であり、今回の微細気泡を用いた曝気の優位性は見られなかった。微細気泡を用いた水路での最終的なＮＨ４－Ｎの平均除去率は65.8%であった。

試験開始から8/25までのＮＯ２－Ｎの平均除去率は微細気泡無しが57.6%、微細気泡有りが55.1%とほぼ同じ除去率であり、今回の微細気泡を用いた曝気の優位性は見られなかった。微細気泡を用いた水路での最終的なＮＯ２－Ｎの平均除去率は57.6%であった。

試験開始から8/25までのＮＯ３－Ｎの平均除去率は微細気泡無しが-7.0%、微細気泡有りが-7.8%とほぼ同じ除去率であり、今回の微細気泡を用いた曝気の優位性は見られなかった。微細気泡を用いた水路での最終的なＮＯ３－Ｎの平均除去率は-7.6%であった。今後は、ＮＯ３－Ｎ除去を行うために、接触材の後に水耕性植物を用いることにより窒素の除去が容易になると考えられる。

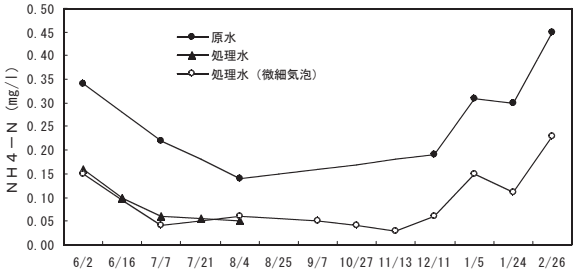


図４－１４ ＮＨ４－Ｎ変化

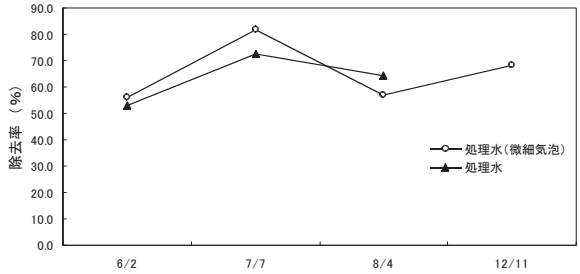


図4－15 NH4－N除去率

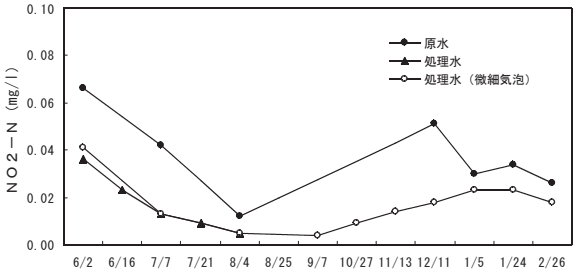


図４－１６ ＮＯ２－Ｎ変化

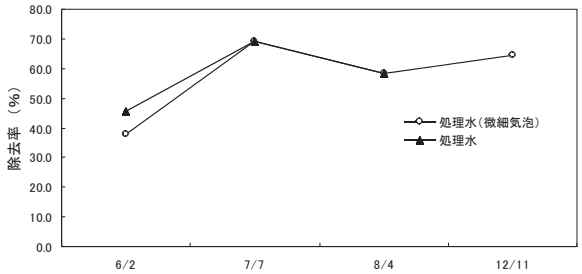


図4－17 NO2－N除去率

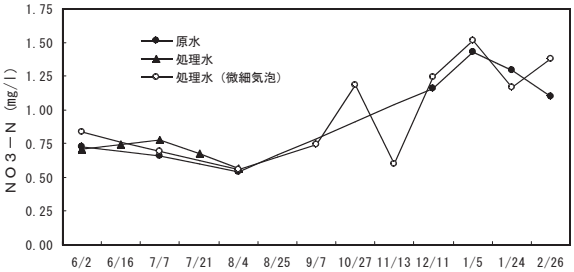


図４－１８　ＮＯ３－Ｎ変化

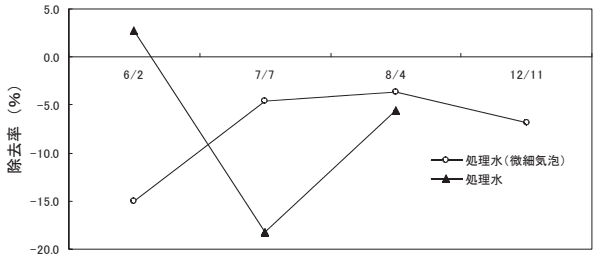


図4－19 NO3－N除去率

4.1.6 Ｄ－Ｔ－Ｎ、Ｐ－Ｔ－Ｎ、Ｔ－Ｎ

図4-20～4-25に原水と処理水のＤ－Ｔ－Ｎ、Ｐ－Ｔ－Ｎ、Ｔ－Ｎ濃度の経時変化および除去率を示す。試験開始から8/25までのＤ－Ｔ－Ｎの平均除去率は微細気泡無しが14.2%、微細気泡有りが13.0%とほぼ同じ除去率であり、今回の微細気泡を用いた曝気の優位性は見られなかった。微細気泡を用いた水路での最終的なＤ－Ｔ－Ｎの平均除去率は7.9%であった。

試験開始から8/25までのＰ－Ｔ－Ｎの平均除去率は微細気泡無しが6.4%、微細気泡有りが23.5%で、微細気泡を用いた方が除去率が高いという結果を得た。微細気泡を用いた水路での最終的なＰ－Ｔ－Ｎの平均除去率は36.8%であった。

試験開始から8/25までのＴ－Ｎの平均除去率は微細気泡無しが11.4%、微細気泡有りが10.0%とほぼ同じ除去率であり、今回の微細気泡を用いた曝気の優位性は見られなかった。微細気泡を用いた水路での最終的なＴ－Ｎの平均除去率は13.2%であった。

試験期間中、原水Ｔ－ＮのうちＤ－Ｔ－Ｎは平均95.4%を占めており、大部分が溶解性の窒素である。

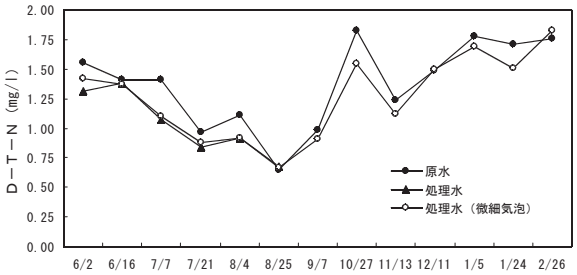


図４－２０　Ｄ－Ｔ－Ｎ変化

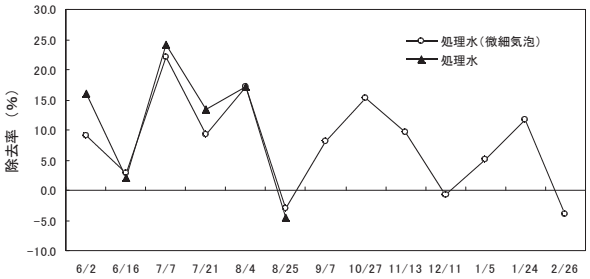


図4－21 D－T－N除去率

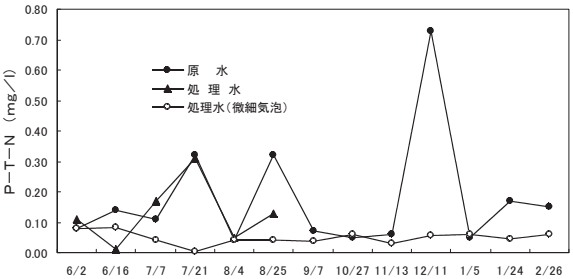


図4－22 P－T－N変化

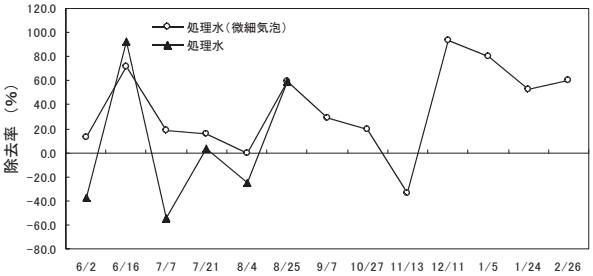


図4－23 P－T－N除去率

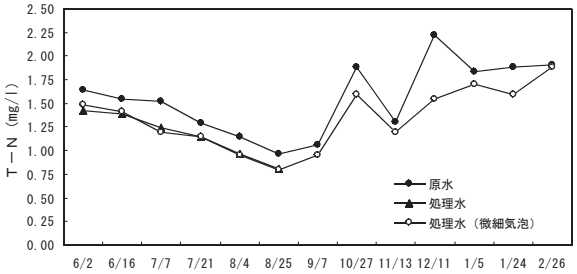


図４－２４　Ｔ－Ｎ変化

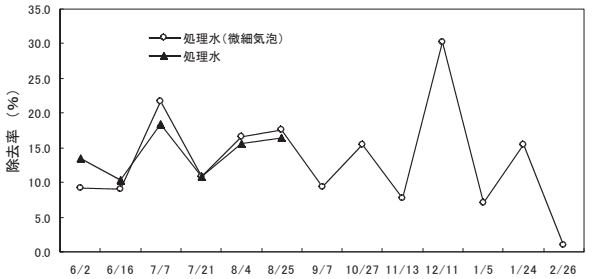


図4－25 T－N除去率

4.1.7 PO4－P、D－T－P、P－T－P T－P

図4-26～4-33に原水と処理水のＰＯ４－Ｐ、Ｄ－Ｔ－Ｐ、Ｐ－Ｔ－Ｐ、Ｔ－Ｐ濃度の経時変化および除去率を示す。原水のＴ－Ｐ濃度の平均は0.148mg/lであった。

試験開始から8/25までのＰＯ４－Ｐの平均除去率は微細気泡無しが-11.9%、微細気泡有りが-20.5%の除去率を示した。微細気泡を用いた水路での最終的なＰＯ４－Ｐの平均除去率は-13.2%であった。

試験開始から8/25までのＤ－Ｔ－Ｐの平均除去率は微細気泡無しが-14.3%、微細気泡有りが-19.0%の除去率を示し、溶解性のＰは除去できない結果であった。微細気泡を用いた水路での最終的なＤ－Ｔ－Ｐの平均除去率は-10.6%であった。

試験開始から8/25までのＰ－Ｔ－Ｐの平均除去率は微細気泡無しが52.2%、微細気泡有りが55.1%の除去率を示した。微細気泡を用いた水路での最終的なＰ－Ｔ－Ｐの平均除去率は46.7%であった。

試験開始から8/25までのＴ－Ｐの平均除去率は微細気泡無しが34.2%、微細気泡有りが30.8%の除去率を示した。微細気泡を用いた水路での最終的なＴ－Ｐの平均除去率は32.6%であった。

これらの結果から、リンの除去は粒子態リンの除去によるものが大きく、鉄とリンの結合による除去はみとめられず、鉄パイプを入れた効果はほとんどなかった。原因としては、滞留時間が短いことや鉄表面に生物膜や酸化皮膜による腐食の進行が阻害さてたのではないかと考えられる。

試験期間中、原水Ｔ－ＰのうちＤ－Ｔ－Ｐは平均31.3%を占めている。

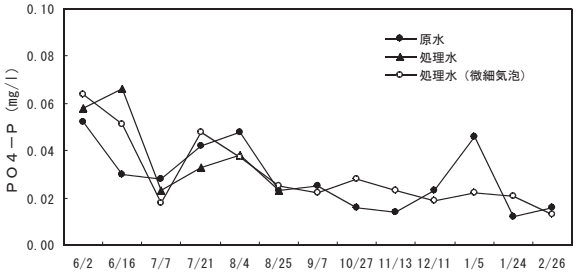


図４－２６ ＰＯ４－Ｐ変化

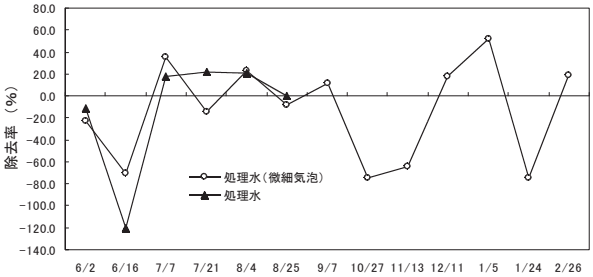


図4－27 PO4－P除去率

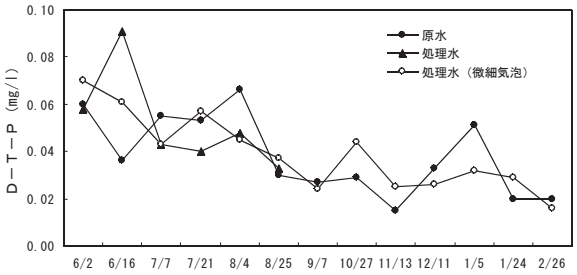


図４－２８ Ｄ－Ｔ－Ｐ変化

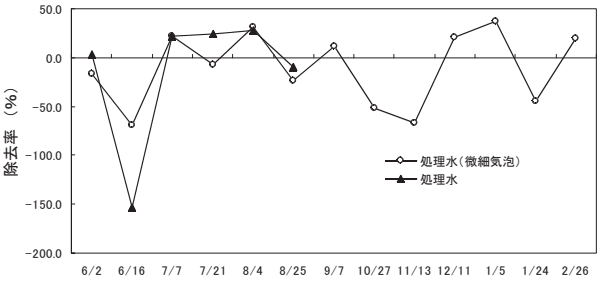


図4－29 D－T－P除去率

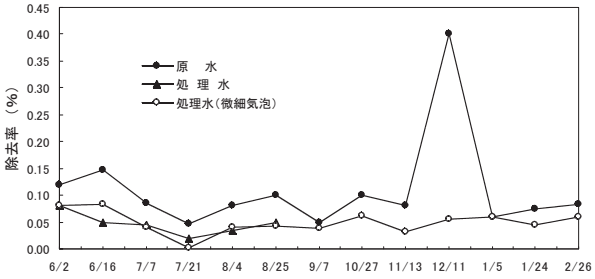


図4－30 P－T－P変化

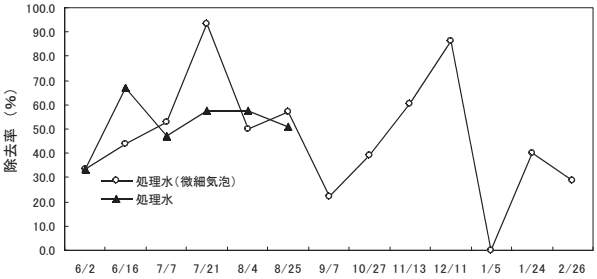


図4－31　P－T－P除去率

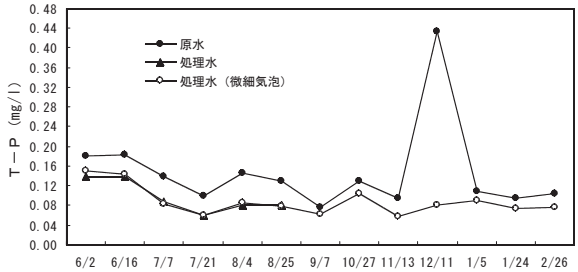


図４－３２　Ｔ－Ｐ変化

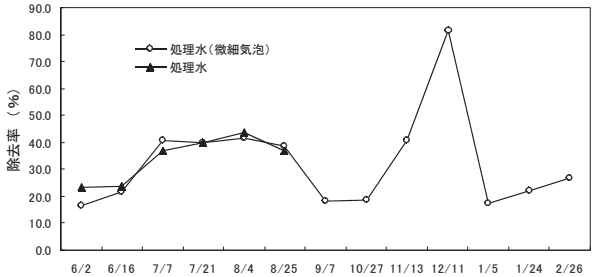


図4－33　T－P除去率

4.1.8　Ｔ－Ｆｅ

図4-34、4-35に原水と処理水のＴ－Ｆe濃度の経時変化および除去率を示す。Ｔ－Ｆe濃度は平均で1.52mg/lであった。

試験開始から8/25までのＴ－Ｆeの平均除去率は微細気泡無しが38.2%、微細気泡有りが35.2%の除去率を示した。今回の微細気泡を用いた曝気の優位性は見られなかった。微細気泡を用いた水路での最終的なＴ－Ｆeの平均除去率は40.2%であった。

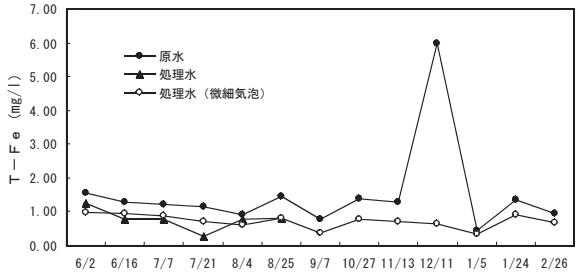


図４－３４　Ｔ－Ｆｅ変化

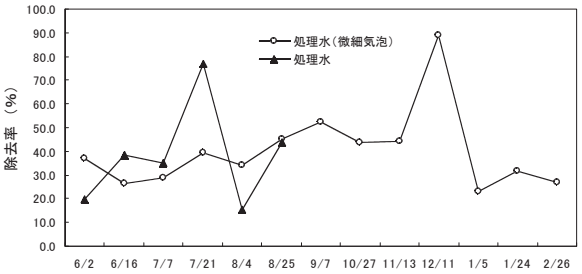


図4－35　T－Fe除去率

4.1.9　通常時と濁水時の除去率の比較

実験期間中に濁水時の測定が１回あり、参考のために通常時と濁水時の除去率を比較してみた。表 4-1 に結果を示す。ほとんどの分析項目において濁水時の方が除去率が大きい。特に、粒子態の除去率が大きい。

表４－１　除去率

	全期間	濁水	通常
Ｔ－Ｐ	32.6	81.3	28.6
Ｄ－Ｔ－Ｐ	-10.6	21.2	-13.2
Ｐ－Ｔ－Ｐ	46.7	86.3	43.4
ＰＯ4－Ｐ	-13.2	17.4	17.4
Ｔ－Ｎ	13.2	30.2	11.7
Ｄ－Ｔ－Ｎ	7.9	-0.7	8.6
Ｐ－Ｔ－Ｎ	36.8	93.2	32.1
ＮＨ4－Ｎ	65.8	68.4	64.9
ＮＯ2－Ｎ	57.5	69	55.1
ＮＨ3－Ｎ	-7.6	-6.9	-7.8
ＣＯＤ	12.8	70	8
Ｄ－ＣＯＤ	1.7	29.4	-0.6
Ｐ－ＣＯＤ	39.2	100	33.6

4.2　堆積汚泥

織物接触材設置から約３ヶ月後（8/4）と10ヶ月後（2/26）に堆積汚泥の分析を実施した。表4-2に分析結果を示す。8/4の調査結果では、微細気泡の有りと無しではデータが非常に似ており曝気の優位性は認められない。

土粒子の除去に伴い、ＣＯＤ、Ｎ、Ｐ等が除去されているされる。

4.3　織物接触材付着物

表4-3に織物接触材の付着物の分析結果である。同じ日（2/26)に採取した堆積汚泥と比較すると、織物に付着したものが、ＣＯＤ、Ｔ－Ｎ、Ｔ－Ｐ、Ｔ－Ｋの濃度が高い。特にＴ－Ｐが高く、接触材に付着していた生物や藻などからリンが溶出したものと思われる。

表4-2　堆積汚泥の分析結果

試料名		処理水槽（微細気泡）Ｂ水路		処理水槽（無曝気）Ａ水路
採取年月日	開始時	H12.8.4	H13.2.26	H12.8.4
採取時刻	開始時	17:07	10:40	16:50
天候		晴	曇	晴
泥温	℃	29.1	8.3	29.3
汚泥量	m3(wet)	0.40	0.68	0.53
汚泥湿重量	t (wet)	-	0.89	-
汚泥乾重量	t (dry)	-	0.35	-
含水比	%	-	156	-
ＣＯＤ	mg/g	3.6	19.4	3.2
Ｔ－Ｎ	mg/g	0.92	1.66	1.06
Ｔ－Ｐ	mg/g	0.16	1.34	0.20
Ｔ－Ｋ	mg/g	-	5.20	-
強熱減量	%	0.7	4.7	1.0

表4-3　織物付着物の分析結果

試料名		織物付着物
採取年月日	開始時	H13.2.26
採取時刻	開始時	11:00
天候		曇
泥温	℃	-
汚泥湿重量（試料4本当たり）	kg(wet)	9.94
汚泥乾重量（試料4本当たり）	kg(dry)	0.387
含水比	%	2470
ＣＯＤ	mg/g	116
Ｔ－Ｎ	mg/g	1.96
Ｔ－Ｐ	mg/g	8.34
Ｔ－Ｋ	mg/g	5.98

５．まとめ

ＳＳ、Ｔ－Ｆｅ、Ｔ－Ｐの除去率が高い。ＢＯＤやＣＯＤ、Ｔ－Ｎにも効果が認められる。ただし、今回の目的である鉄パイプを用いたイオン結合によるリン除去については効果がなかった。また、微細気泡によるエアレーションについての効果も認められなかった。

農業用濁水浄化資材の開発研究
（捨て耳撚糸機の試作）

高島支所　　吉田　克己

織物の製織時に発生する廃棄物の捨て耳を農業濁水の浄化用フィルターや接触濾材に使って検討してきたが、捨て耳の状態では使用できないため、これに撚りを掛けて強固なコードを作る撚糸機を試作した。また、これを使って、捨て耳を撚糸した結果、充分に実用できることがわかった。

１．はじめに

捨て耳を農業濁水の浄化用フィルターや水質浄化の接触濾材としての可能性を検討してきたが、この試料はリング撚糸機などを代用して作ってきた。しかし、通常の糸に比べ、非常に太い糸になるため、バルーニングなど問題が発生することや他用途への展開を検討するには実用的でない。このことから、捨て耳の撚糸に適した機械を試作した。

２．撚糸機の試作

捨て耳は織物を作るときに発生する産業廃棄物であるため、織物の目的によって多くの種類が出る。その単位重量や緯糸の長さ、幅などに大きな差があり（表２）、これらを同一の撚糸機で撚らなければならない事から、アップツイスター方式を取り、捨て耳重量によってフライヤーを使うことで、これらを撚糸する方法を採用した。

写真１（全景）

また、捨て耳は非常に嵩張るため、大きなボビンが必要な事から今回は電気コード販売用のプラスチックボビン（直径３０ｃｍ×高さ１６ｃｍ）を代用した。また、スピンドル（径２ｃｍ）は大口径リング撚糸機用を使った。フライヤーとスピンドルは連結金具で接続し、フライヤーはベアリングを使って軽く回転させた。また、巻き取りとスピンドル回転は連動させ、インバーターで速度を変えるようにした。（表１）

写真２

フライヤー１

スピンドル

フライヤー２

ボビン

巻き取り部

写真３（稼働中の動き）

フライヤーなし

フライヤー１

フライヤー２

表１（試作撚糸機の性能）

	性能
回転数	７００ｒｐｍ～０ｒｐｍ
撚り数	１５０ｔ／ｍ～２０ｔ／ｍ
巻き量	２６００ｃｍ^3
方向	Ｓ、Ｚ撚り
フライヤー	なし、ﾌﾗｲﾔｰ１、ﾌﾗｲﾔｰ２(中空)

軽衣料など捨て耳部が軽く作られている場合はフライヤーを使わなくても撚糸が可能であった。軽資材の撚糸用に主にバルーニング止めを目的としたフライヤー１を製作した。重資材は非常にしっかりした捨て耳が作られ、重量もあり、房も長い事から、フライヤー２は重量を持ち、空気抵抗の影響をなくすために管の中を走らせる方法である。（写真２，３）

３．捨て耳の撚糸

試撚をおこなったところ、捨て耳の経糸の広がりや融着が強い時にはその特徴が出るため、製織時の改善が必要な場合も発生したが、通常の捨て耳では良好なコードが得られた。

表２（捨て耳の試撚例）

上段 下段	緯糸繊維 緯糸長 cm	重量 g/m 経糸巾 mm	絡本数 平糸数	ｶｯﾀｰ 織機
衣料 1	綿 6	２．３ 8	0 6	ﾊｻﾐ ｴｱｰ
資材 1	ﾎﾟﾘﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ 4	３．９ 5	3 0	熱 ﾚﾋﾟｱ
資材 2	ﾓﾉﾌｨﾗﾒﾝﾄ 6	１４ １５	2 2	熱 ﾚﾋﾟｱ
資材 3	ｴｽﾃﾙ 8	２７ ３０	1 7	熱 ﾚﾋﾟｱ

写真４（左－捨て耳、右－撚糸後のコード）

衣料１

資材１

資材２

資材３

４．おわりに

捨て耳はそれ自体が生産の主体ではないため、いろいろ発生するが、これを撚糸することにより用途を開きたい。今までに検討した水質浄化用以外に装飾コードや緩衝材、織物などの用途も検討し、製品まで作る必要があろう。試作に当たり、保木機料株式会社のみなさまにご協力をいただきましたことを感謝します。

廃棄セリシンを利用した生分解性材料の開発

繊維・有機環境材料担当　　三宅　肇

年間に数十トン程度廃棄されているセリシンタ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。

従来困難であったＰＶＡ（含セリシン）の溶融成型を行い、プラスチックを作成した結果、セリシンのブレンドにより物性が向上することがわかった。また、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、安価な生分解性材料として利用できる可能性を見いだした。

１．緒言

蚕から得られるセリシンタンパクが、絹織物製造過程において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きたが、本年度は、県内のプラスチック関連企業への実用化を目指して、射出成型によるプラスチック作成を行った。

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力、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ティング法によるものである[5-6]。

これまでの研究で、けん化度が成型性に与える影響について知見が得られており、これに基づいて成型を行い、プラスチックの物性について検討を行った。

２．実験

２．１　PVA＋セリシンブレンドフィルムの作成

ＰＶＡは、重合度が１０００の部分けん価型の市販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、粉砕して得た。

成型条件は、溶融温度１９０℃～２０５℃、金型温度４０℃で射出を行った。

３．結果

３．１　射出成型プラスチックの物性

図１に射出成型プラスチックの写真を示す。セリシン含率、加熱温度が上がるに従い、フィルムの場合と同様に黄変が強い。

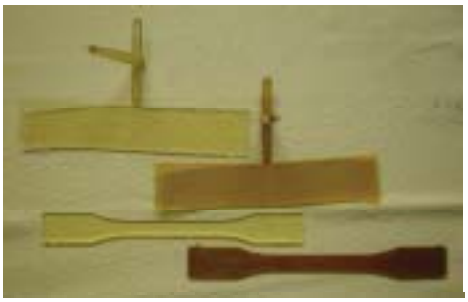


図１　ＰＶＡ－セリシンブレンドプラスチック

図２は、セリシン含率が３％プラスチックの応力歪み曲線を示す。フィルムの場合と同様に、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。この結果かられ、セリシン低含率におけるＰＶＡとの相互作用が示唆される。

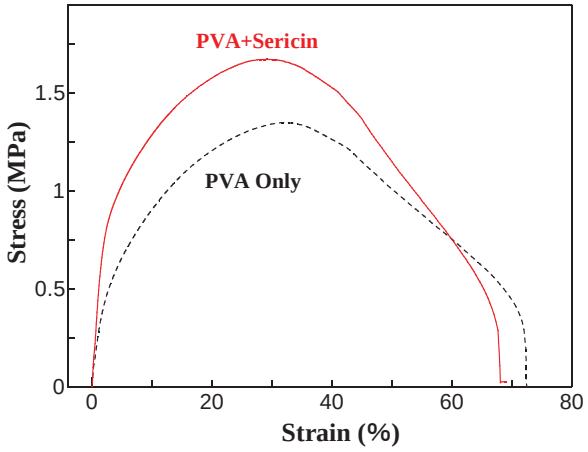


図２　ＰＶＡ－セリシンプラスチックの応力歪み曲線

３．２　射出成型プラスチックの水溶性

図３に、ブレンドプラスチックを水に浸せきさせた時の様子を示す。浸せき後１時間程度で膨潤が始まり、４８時間程度で完全に溶解する。溶解後の水溶液を乾燥することにより、再び成型材料を回収できることも、大きな特徴である。

図３　プラスチックの溶解

４．まとめ

現状の工業材料の開発は、生分解性や可リサイクル性、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きた。

今後は、以下に述べる本プラスチックの特性を利用した分野での実用化に結びつけていく。

考えられる用途分野

生分解性を生かしたエコプラスチック
低コストを生かした汎用性プラスチック
高弾性・高強力を生かした強化プラスチック
ガスバリヤ性を生かした包装材料
水溶性を生かした使い捨て製品
含タンパク質を生かした農芸材料

文献

１．三宅肇，平成 10 年度研究報告書，p24(1999)
２．三宅肇，近畿地方公設試テクノリサー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)

生物活性を用いた高分子材料の開発（３）
（官学共同研究）

繊維・有機環境材料当　　脇坂　博之

加水分解酵素であるリパーゼを用いてラクトンの開環重合を行った。重合挙動を把握するために加水分解反応による酵素の活性を検討した。加水分解反応において *Pseudomonas aeroginosa* 由来のLipoprotein Lipase(PAL)と *Candida antartica* 由来のについて高い活性がみられた。

また、Novozym435 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、光学選択性はあまり高くなかった。。

Novozym435 を用いて、ラクトンの開環重合を試み高分子を得た。

１．緒言

ラクトン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 はラクトンのひとつである。

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トン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）。

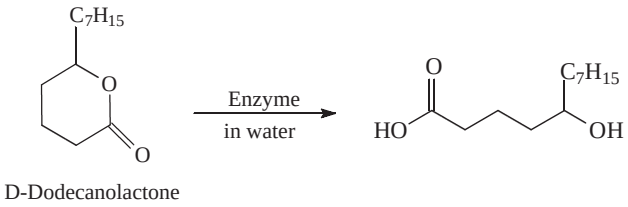


図１．δ-Dodecanolactone の加水分解機構

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の合成は幾例か報告されている［１-６］。

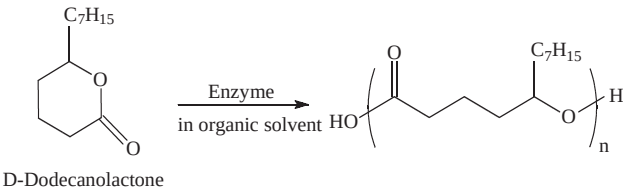


図２．δ-Dodecanolactone の酵素重合機構

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トンの開環重合を行うことを目的としている。

酵素を触媒として用いる利点は、

①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。

②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。

③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。

④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、まず数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、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る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（図３）を用いて加水分解反応および重合を行った。

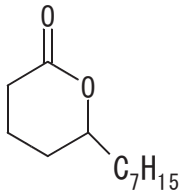


図３．δ-Dodecanolactone の構造図

２．２　酵素

本研究で用いた酵素は、以下のものである。
① *Pseudomonas cepacia* から産出した Lipase PS
② *Pseudomonas fluorescence* 産出の Lipase AK
③ *Candida rugosa* 産出の Lipase AY
④ *Pseudomonas aeroginosa* 由来のLipoprotein Lipase(PAL)
⑤ Candida antartica 由来の Novozym435
である。なお、①～③は天野製薬（株）製、④は東洋紡績（株）製、⑤はノボ ノルディスク社製を用いた。なお、④および⑤の酵素は多孔性無機物や樹脂に吸着された固定化酵素を用いている。

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。また、固定化酵素である PAL と Novozym435 は本法により測定が行えないため、トリグリセリドである Tri-n-butyrine を標準エステルとした活性により求めた。これは１分間に１マイクロモルの Tri-n-butyrine を分解する酵素量を１単位（U）として表した数値である。

２．３　加水分解

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ー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 6.3、温度は 30 ℃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）を用いた。測定には内部標準法を用い、内標物質として dimethylphtarate を用いた。測定条件は以下の通り。
型式：GCMS QP-5050A（㈱島津製作所）
カラム：HR-52（信和加工㈱）
気化室温度：250 ℃

カラム温度：230 ℃

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）により、鏡像体過剰率（e.e 値）を測定した。これは、重合によって得られる高分子が光学選択性を有するかを判断する指標となるからである。用いた HPLC の測定条件は以下の通り。

型式　：D-7000（㈱日立製作所）
カラム：CHIRALCEL OB-H（ﾀﾞｲｾﾙ化学工業㈱）
カラム温度：35 ℃
溶離液：Hexane/Isopropyl alchol=98/2
流速　：1.0ml/min
検出波長：220nm

２．６　重合

重合時に用いた酵素は PAL と Novozyme435 の２種である。いずれも基質・有機溶媒中で活性を維持するため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二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。また、重合時に有機溶媒の添加により、その反応性や分子量が変わることが報告されており［３］、その挙動を見るために isopropyl ether、toluene、tetrahydrofuran（THF）、isooctane、heptane を基質への添加量を変化させて、重合を行った。反応後、chloroform 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 chloroform を除去し、methanol を加えて白色の沈殿物を得た。分子量の測定は gel permeation chromatography（GPC）により、polystylene を標準試料とし分子量を算出した。測定条件は以下の通り。

型式　：HPLC システム D-7000（㈱日立製作所）
カラム：K-800（昭和電工㈱）
カラム温度：30 ℃
溶離液：chloroform
流速　：1.0ml/min、
検出器：L-7490 RI 検出器（㈱日立製作所）

３．結果と考察

３．１　加水分解

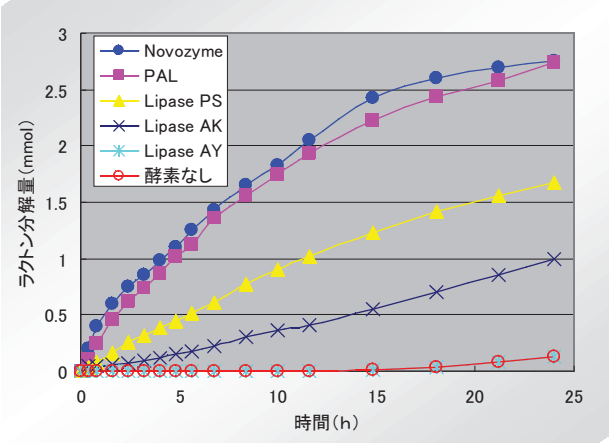


図４．δ-Dodecanolactone の酵素加水分解

図４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。多くのラクトン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 Novozym と PAL について加水分解反応が高く、活性が高いことがわかる。

表１．酵素の活性量

酵素	活性量（U/mg）
Novozym	0.98
PAL	1.11
非固定化 PAL	99.9

表１は活性の高い２つの固定化酵素についての活性量を測定したものである。非固定化 PAL 中のタンパク量は、酵素中 1mg 当たり、0.1mg のタンパクが含まれていることがわかっているため、この活性量の比較から Novozym、PAL それぞれに固定化されているタンパク量は非固定化のものの 1/100 程度の量であると推測できる。にもかかわらず、加水分解において他の非固定化酵素と比較して非常に高い活性を示す。このことから固定化されたこれらの酵素は少量で高い反応性を示し、重合を工業化する上で非常に有用な酵素で

あるといえる。

３．２　光学選択性

加水分解で活性の高かった Novozym について、その分解率と光学選択性を調べた。これは重合で得られる高分子が光学選択性を有するかを判断するのに有用な結果となるためである。

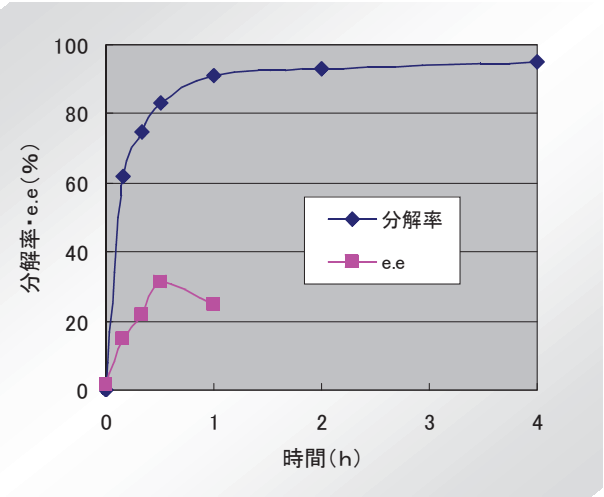


図５．Novozym による分解率と e.e 値

図５は Novozym を 600mg 用いて基質の加水分解を行ったときの分解率および e.e 値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、反応４時間でほぼ分解していることがわかる。しかし、光学選択性を示す e.e 値は反応中において最大 30%程度とあまり高い数値を示さなかった。このことは Novozym がこの基質に対して基質選択性があまり高くないことを示す。

３．３　重合

重合は加水分解活性の高かった Novozym 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 60 ℃で行った。反応日数は１４日である。表２に結果を示す。

表２．Novozym による重合（60 ℃）

有機溶媒	添加量	分子量
isopropyl ether	1ml	700, 3800, 45500
〃	3ml	700, 1300, 3800, 45500
THF	1ml	700, 1300, 45500
〃	3ml	700, 1300, 45500
toluene	1ml	700, 3800, 45500
〃	3ml	700, 3800, 45500
isooctane	1ml	3800, 45500
〃	3ml	700, 3800, 45500
heptane	1ml	3800, 45500
〃	3ml	3800, 45500
none	-	3800, 45500

表１に分子量が複数掲載されているのは、GPC による分子量測定時に検出されたすべてのピークについて分子量を求めたためである。今回の重合で、溶媒の添加による分子量の違いは大きくは認められていない。これは重合時に添加する溶媒によって得られる高分子の分子量に違いがでるという報告［１，３］と異なる結果となった。現在、酵素触媒重合による高分子の分子量を決定する要因として、溶媒の種類の他、反応系内の水分等が関与することが示唆されている。今回の結果は、水分等その他の要因によって分子量が同程度になってしまったと思われる。

４．まとめ

ラクトンの酵素触媒重合を行うに際し、加水分解による酵素の活性を測定した。測定の結果、固定化酵素である Novozym と PAL について高い活性があった。

また、酵素の光学選択性について測定したところ、Novozym はこのラクトンに対して高い基質選択性を示さなかった。このことから重合で得られる高分子の光学性は低いことが示唆される。

Novozym による酵素触媒重合を複数の有機溶媒を添加して行い、高分子を得た。得られた高分子の分子量に大きな違いは見られなかった。

５．今後の課題

酵素を用いる高分子重合の最大の利点は酵素の基質特異性を利用した光学選択性などの高機能性高分子の生成が可能なことである。

今回、Novozym を用いた重合ではその加水分解時の e.e 値から、生成高分子の光学選択性は低いことが示唆されるが、今後、この生成高分子についての光学選択性などやその他各種物性を測定していく予定である。また、加水分解の活性の高かった PAL については、前年度に報告しているが、これも光学選択性など各種測定を行う必要がある。また、こうした酵素の光学選択性を向上させる官能基を有するラクトンを用いた高分子重合も機能性高分子を重合する上で有効な手段であると思われる。

また、今回各種溶媒を用いた重合では同程度の分子量しか得られなかったことから、系内の水分率などについて検討する必要がある。

このように酵素を用いた高分子重合には未だ多くの課題があり、現段階では実用化は困難である。しかし、酵素触媒重合は化学重合にはない多くの利点を有することから、こうした課題の解明により、実用化できれば、非常に魅力的な重合法であるといえる。

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．Renee T. MacDonald, Satish K. Pulapura, Yuri Y. Svirkin, and Richard A. Gross, Macromolecules,28,73(1995).
２．Kai Kullmer, Hirofumi Kikuchi, Hiroshi Uyama, Shiro Kobayashi, Macromol.Rapid Commun.,19,127(1998).
３．Ajay Kumar and Richard A. Gross, Biomacromolecules,1,133(2000).
４．H. Uyama, K. Takeya, S. Kobayashi, Bull.Chem.Soc.Jpn.,68,56(1995).
５．H. Uyama, K. Takeya, S. Kobayashi, Macromolecules,28,7046(1995).
６．H. Uyama, K. Takeya, S. Kobayashi, S.Acta Polym.,47,357(1996).

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(3)

繊維・有機環境材料担当　　宮川　栄一

要旨　環境問題に対応する代替品や構造材料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，製品の安全性と信頼性を向上しながら資源の有効利用を図るため，長寿命使用できる劣化検知機能の検討を行った。キセノン光照射による劣化試験の結果，劣化促進材料を組み合わせることによって，酸素透過速度の差を利用してラミネート化することにより劣化検知が可能であると分かった。

１．はじめに

プラスチック材料分野では，環境汚染問題に対応した塩素系材料の代替や，環境に優しい環境対応型の材料開発が行われている。これらに対応して需要が急増するポリオレフィン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。

また，平成 12 年 5 月に成立した「資源有効利用促進法（改正リサイクル法）」では，従来のリサイクルに加え，リデュース（発生抑制）やリユース（再使用）を事業者に強制的に行わせる内容であり，製品寿命が長くなる設計を促している。

本研究では，ポリオレフィン材料の劣化検知機能の発現方法を検討することによって，劣化による機能低下が原因で起こる事故の発生を防げるよう製品の安全性と信頼性を向上しながら，長期間使用できる指標（劣化センサー／インディケータ機能）を開発し，併せて地球資源の有効利用を図ることを目的としている。

この指標の応用例として，光ファイバー被覆材やガス用および水道用配管材等の構造材料にも適用できるため，21 世紀の IT 社会やライフラインの安全性と信頼性の向上に大きく寄与することが期待される。

２．実験

２．１　試料

実験に用いたポリエチレン（LDPE）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。物性を表１に示す。

表１　ポリエチレン(LDPE)の特性

フィルム	密度[*1)] (g/cm^3)	融解熱[*2)] (J/g)
氷水急冷フィルム（Mw=50,000）	0.917	119

[*1)] ﾏｲｸﾛﾒﾄﾘｯｸ社 Accupyc 1330，[*2)] ㈱ﾘｶﾞｸ DSC8230D

２．２　試薬

劣化促進試薬として，片山化学工業㈱製 Iron（Ⅲ）Acetylacetonate 1 級（Fe（$CH_3COCHCOCH_3$）$_3$，FW=353.17），Cobalt（Ⅲ）Acetylacetonate 1 級（Co（$CH_3COCHCOCH_3$）$_3$，FW=356.26）を用いた。

２．３　顔料による着色[1)]

LDPE の着色には，大日精化工業㈱から提供いただいたプラスチック用有機顔料シアニンブルー 4920（青），シアニングリーン 2G0（緑），A110 レッド（赤），セイカファーストエロー 2200（黄）を用いた。顔料は，LDPE ペレット 100g に対して１ wt ％添加した。顔料の添加は，㈱東洋精機製作所製混練用ミキサー R100H を使用し，温度 170 ℃，10 分間混練して自然冷却した後，㈱ホーライ製粉砕器 UGC-280KGS で粉砕した。

２．４　フィルム成形

フィルムは，テクノサプライ㈱製卓上型ホットプレス（最高出力:700kgf/cm^2）を使用し，圧力 100kgf/cm^2，温度 150 ℃で，余熱２分，プレス３

分の条件で加圧し，氷水中に急冷した。

成形には，0.485mm のアルミニウム板および 15 μのアルミニウム箔を型に使用し，表面をエタノールで十分洗浄した東レ製 PET フィルム（75 μ厚）で LDPE ペレットを挟み込んで行った。作製したフィルムの種類を表２に示す。

表２　着色および添加LDPEフィルム

ｻﾝﾌﾟﾙ名	色	添加物
M	無色	－
B	青	－
BFe	青	FeAcAc 1%
BCo	青	CoAcAc 1%
G	緑	－
GFe	緑	FeAcAc 1%
GCo	緑	CoAcAc 1%
R	赤	－
RFe	赤	FeAcAc 1%
RCo	赤	CoAcAc 1%
Y	黄	－
YFe	黄	FeAcAc 1%
YCo	黄	CoAcAc 1%

２．５　試験フィルムの劣化

フィルムの劣化には，スガ試験機㈱製キセノンロングライフウェザーメータ SC250-W を使用し，2.5kW のキセノンランプで（48W/m^2），ブラックパネル温度 63 ℃，湿度 50 %の条件で照射した

照射時間および照射エネルギーは下表のとおりである。

表３　退色予備試験

照射時間	未照射	7 日	14 日	21 日	28 日	35 日
照射ｴﾈﾙｷﾞｰ	0	28,604	57,561	86,525	115,518	144,461

照射ｴﾈﾙｷﾞｰ:KJ/cm^2

表４　積層フィルム劣化試験

照射時間	未照射	1 日	3 日	6 日	9 日
照射ｴﾈﾙｷﾞｰ	0	4,109	12,366	24,784	37,208

照射ｴﾈﾙｷﾞｰ:KJ/cm^2

２．６　FTIRによるカルボニル基の吸光度測定

劣化程度は，㈱島津製作所製顕微フーリエ変換赤外分光分析装置 FTIR-8300（測定波数範囲：350 ～ 7800cm^{-1}）を使用して透過法により測定し，1715 ～ 1720cm^{-1} 付近に現れるカルボニル基（>C=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。

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

２．７　色差変化率の測定

標準白板色差変化率を日本電色工業㈱製光スペクトロアナライザ SZ-Σ 80 比色計を使用し，表面色の色差を測定した。

２．８　機械的強度の測定

インストン・ジャパン㈱製万能抗張力試験機 5569 型を使用して応力-ひずみ試験を行った。試験は，温度 23 ± 2 ℃，相対湿度 50 ± 5%の恒温恒湿室で試験速度 20mm/min.で実施した。図１にミクロダンベル型試験片を示す。

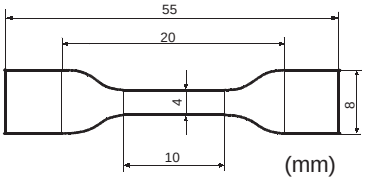


図１　引張試験片

３．結果および考察

３．１　劣化程度の評価

３．１．１　劣化によるカルボニル基の生成

試験に使用した４種類の有機性顔料が，どの程度耐光性があるかを確認するために，フィルム（M,B,G,Y,BFe, GFe）において，35 日間 Xe ランプ照射した予備試験を行い，退色度合いを検討した。

図２に Xe ランプ照射した各種フィルムのカルボニル基の吸光度変化を示す。

フィルム（M）および（B,G,R,Y）では，今までの研究結果で観察された数日間の誘導期間[2)3)4)5)6)7)]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。しかし，フィルム（BFe, GFe）では，フィルム（M）とは異なり，照射当初からカルボニル基が急激に増加し劣化が促進され，酸素透過速度[8)]（酸素の取り込み）が大きくなる傾向を示した。

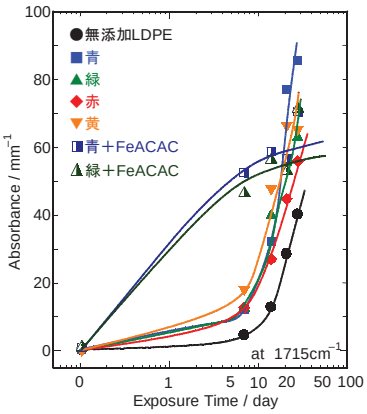


図２　種々フィルムのXe光照射によるカルボニル基吸光度の変化

３．１．２　劣化による外観の変化

試験フィルムの Xe 光照射による色の退色変化および外観の変化を図３に示す。

フィルム(B,G,Y)は，14 日まではほとんど退色もなく変化は小さかったが，フィルム(R)は既に退色して無色に近くなった。28 日照射すると，それぞれ大きな亀裂が生じ始めた。一方，フィルム(BFe, GFe)では，退色は小さいが照射後まもなく亀裂が生じ粉々に劣化し，28日では更に微細に分解しており，物理的にも内部まで酸素が通りやすくなり，劣化促進剤としての機能が大きいことが明らかになった。

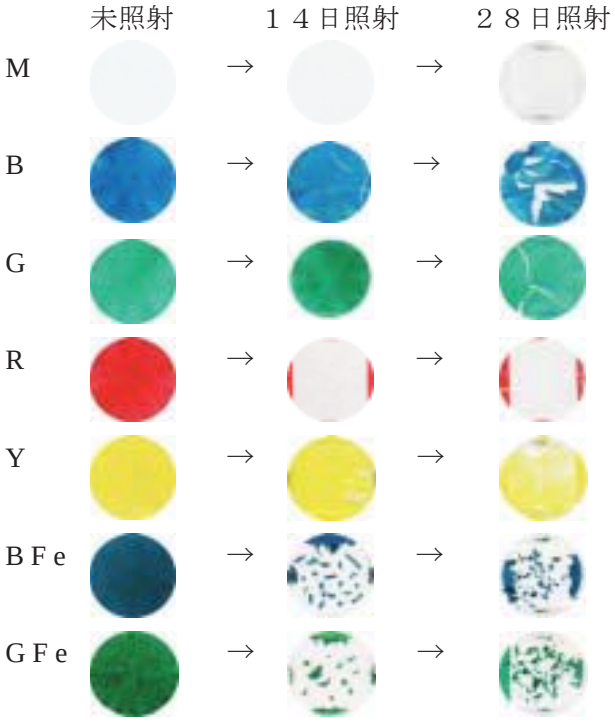


図３　Xe光照射による外観の変化

３．１．３　劣化による色差の変化

劣化による退色程度を数値化するため，色差変化率を測定した結果を図４に示す。

4 種類の顔料は特徴的な退色傾向を示した。

フィルム(R)は，光照射後まもなく急速に色差が変化し，20 日以降はほぼ透明な状態で一定の値となった。一方フィルム(Y)は光照射とともに徐々に退色する傾向を示し，フィルム(B,G)は 14 日までほとんど変化しないが（退色誘導期間の存在)，20 日にかけて急激に変化を起こし，その後退色が止まる傾向を示した。

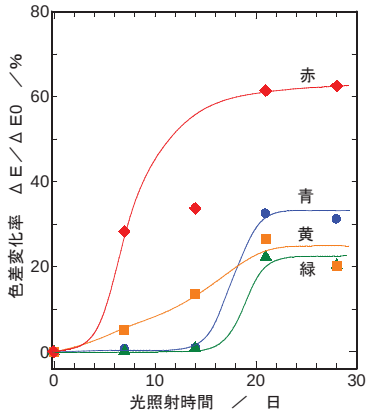


図４　光照射時間に対する顔料を含むLDPEﾌｨﾙﾑの標準白板色差変化率の変化

３．２　劣化応答機能の検討

３．２．１　積層方法の影響

色変化による劣化検知機能を確認するため，以下に示す 5 種類の積層フィルムを作製し，Xe 光を照射して劣化試験を行った。

(1)積層－１

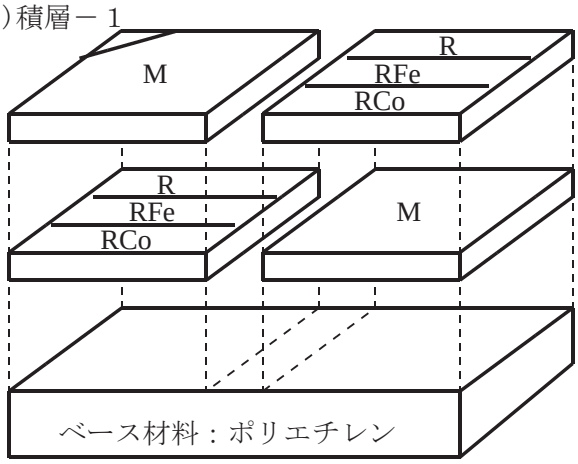
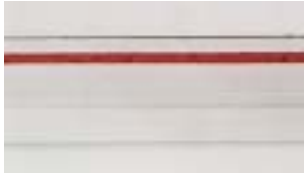


図５　積層－１



積層－１では，(R)は最も退色傾向を示すため，劣化促進層に用いる場合の効果を調べた。

(2)積層－２

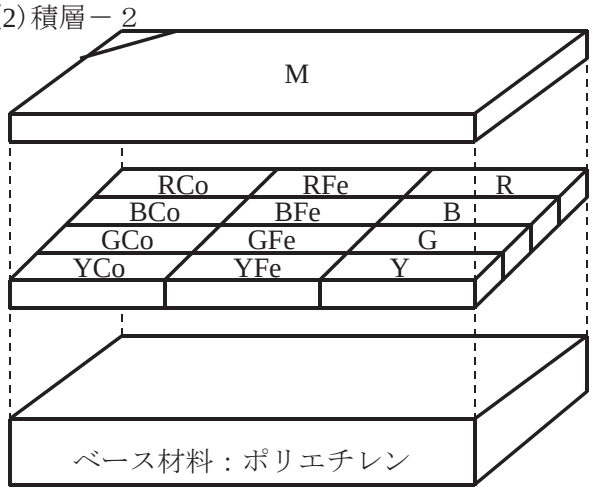


図６　積層－２

積層－２では，劣化調節層の影響と各フィルムの退色傾向を調べた。

(3)積層－３

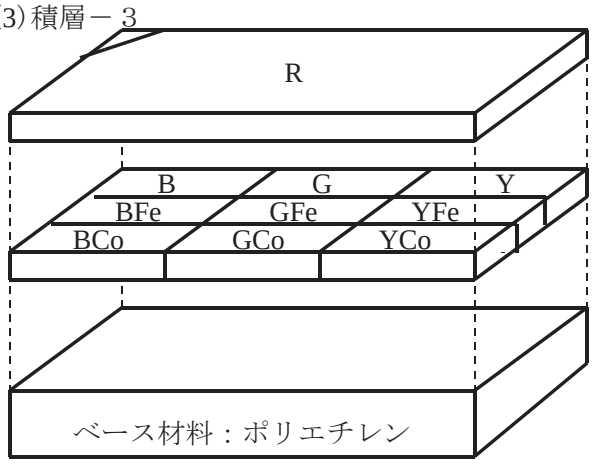


図７　積層－３

積層－３では，劣化促進層が退色して最終発色層が現れるかを調べた。

(4)積層－４

積層－４では，積層－３の劣化促進層の厚みの影響を調べた。

(5)積層－５

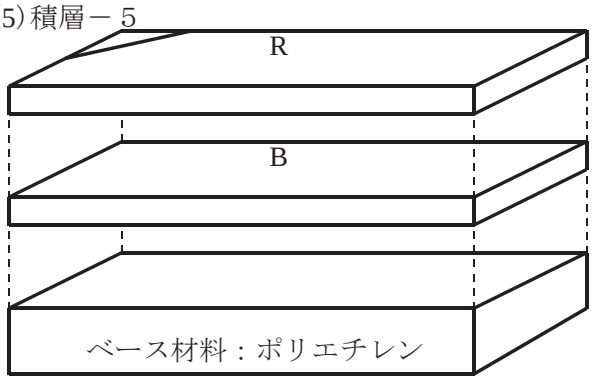


図８　赤＋青層

積層－３の(B)の部分のみで構成したフィルム

３．２．２　積層フィルムの劣化試験

上記の積層フィルムの効果を試験するために 9 日間 Xe 光照射して色変化を観察した。

また同時に，被検知層である無添加 LDPE フィルム(M)の劣化程度を 28 日まで Xe 光照射したフィルムでカルボニル基の吸光度変化，21 日まで Xe 光照射したフィルムで引張試験による破断応力，破断歪みの変化を測定し，結果を図 10 に示す。これ以上照射したフィルムは測定不可であった。

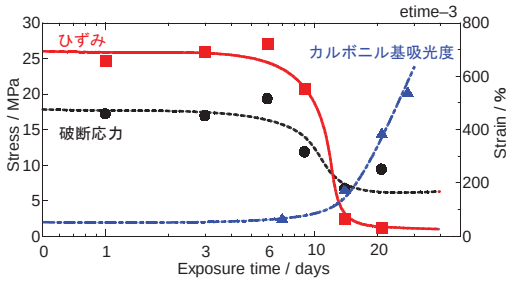
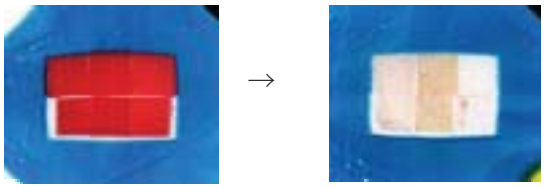


図９　Xe光照射時間と劣化指標の変化

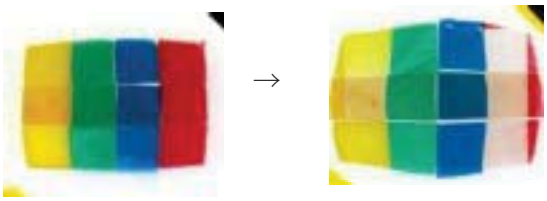
この結果から，約 6 日間までの Xe 光照射時間が劣化誘導期間であり，これを過ぎてから急激にカルボニル基吸光度が上昇している。これに伴って破断応力と破断ひずみが大きく低下していく。従って，劣化検知が必要な物性低下基準までに素早い色変化が求められることになる。

(1) 積層－１



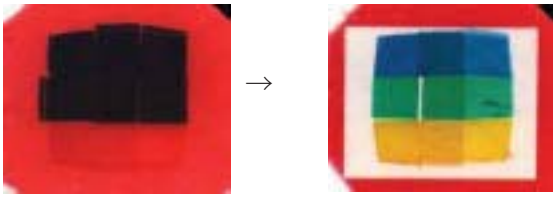
未照射　　９日照射

(2) 積層－２



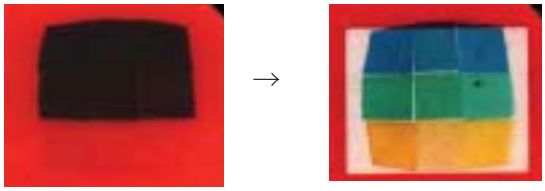
未照射　　９日照射

(3) 積層－３



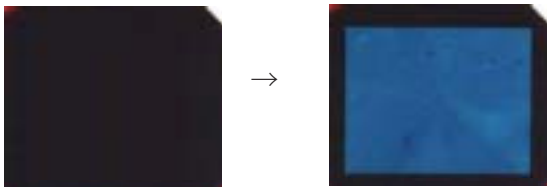
未照射　　９日照射

(4) 積層－４



未照射　　９日照射

(5) 積層－５



未照射　　９日照射

図10　積層フィルムの劣化による色変化

いずれの積層フィルムでも，赤色の退色による色変化機能が発揮されているが，Fe(Ⅲ)AcAc，Co(Ⅲ)AcAC の添加有無や違いによる劣化速度の明確な視覚的違いは認められなかったものの，検知機能の程度を設計する場合に使い分けすることが有効であると考えられる。

ただし，試験フィルムのような積層方法では，直接それぞれの色フィルムを張り合わせて層状にしているため，他のフィルムの色が大きく発色に影響しており，商品化には工夫が必要である。

３．２．３　劣化検知ラミネート構造

以上の予備実験の結果から，指標となる劣化検知センサー機能を発現すると考えられる材料の基本的な構造を図 11 に示す。

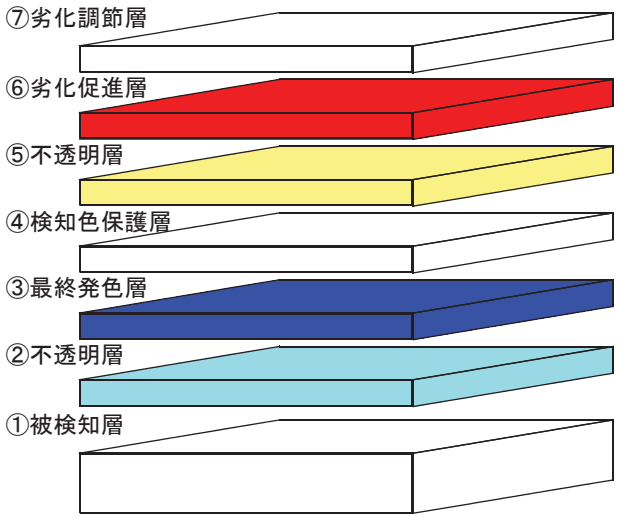


図11　劣化検知機能を持つ積層構造

⑦劣化調節層	PE（＋安定剤）
⑥劣化促進層	PE ＋顔料 D ＋劣化促進剤
⑤不透明層	PE ＋淡色顔料 C ＋劣化促進剤
④検知色保護層	PE（＋安定剤）
③最終発色層	PE ＋顔料 B（＋安定剤）
②不透明層	PE ＋白色系顔料 A
①被検知層	ベース材料：LDPE

図12　各層の構成

最終検知色を発色する構造部分は，ベースとなる LDPE 被検知材料①の表面に，顔料 B を含む退色し難い最終発色層（検知色）③を置くが，これは劣化に対して安定でなければならず，さらにベース材料の色に左右されないよう，ベース材料との間に安定剤を添加した白色系顔料 A を含む不透明層②を施し，安定剤を含む検知色保護層④によって退色防止を施す。

次に，劣化前の発色を急激に変化させる構造部分を検知色の上に施すが，最初の顔料 D を含む発色層⑥の色を明確にするため，下地として退色し易い不透明層⑤が必要となる。これには淡色有機顔料 C に劣化促進剤を添加するか，または希薄な白色無機顔料に劣化促進剤を添加して層を構成する。

その上に，最初の発色層を急激に退色させるため，顔料 D に劣化促進剤を添加して退色促進機能を持った劣化促進層⑥を配置する。

最上層には，ベース材料の物性が低下するまで劣化促進層⑥の反応時間を調節する（反応遅延層）ための劣化調節層⑦を配置する。

これらの構造は，今までの研究での劣化前後の分子量分布から，劣化によって LDPE 分子主鎖が切断され，酸素透過速度 [6)8)]が急激に増加することを利用するもので，これによって検知したい時点で劇的な色変化（退色反応）を起こし劣化検知機能を付加することができると考えられるためである。

図13　７層積層フィルムの顕微鏡写真

また，退色反応速度は，図 14 に示すように全体的な退色を示すのではなく，光照射とともに表面から内部に向かって透明化が進行しており，透明化した深さは６日照射で約 110 μ m，９日照射で約 160 μ m であり，光照射時間にほぼ比例する結果が得られた。

６日照射　　９日照射

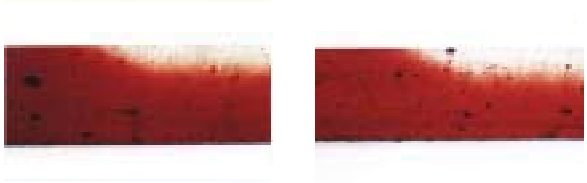


図14　光照射日数と退色の進行度

３．２．４　劣化を促進させる物質[9)10)11)]

劣化検知用フィルムで最も重要な機能を発揮する劣化促進層では，被検知層がある程度劣化が進行し，検知したい物性の範囲内に達した場合に初めて急激な劣化（顔料の退色反応）を引き起こすことが重要であり，これらの機能を得るための劣化促進剤の選定がポイントとなる。この研究では，今までの研究成果から Fe（Ⅲ）AcAc，Co（Ⅲ）AcAC を用いたが，一般に，光増感剤や金属化合物などを高分子中に添加すると，エネルギー移動，ラジカル発生，接触作用などが起こり，高分子の光劣化が促進されることが知られる。[9)]　そこで，上記試薬以外に以下に示す材料を目的に応じて使用することが考えられる。主なものを表５に示す。

表５　劣化促進剤

劣化促進剤	種　　類
光増感剤	1.ﾍﾞﾝｿﾞﾌｪﾉﾝ 2.ｱｾﾄﾌｪﾉﾝ 3.ｱﾝﾄﾗｷﾉﾝ
金属化合物	1.ｼﾞﾁｵｶﾙﾊﾞﾒｰﾄ錯体（Fe） 2.ｻﾘﾁﾙｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ錯体（Co,Cu,Mn,Fe） 3.ｱｾﾁﾙｱｾﾄﾝ錯体（Fe,Co）
ﾗｼﾞｶﾙ発生剤	

(1) 高分子へのカルボニル基の導入

高分子中に劣化前からカルボニル基を含む場合，自動酸化反応 [8)]によって劣化が進行する。このため，ポリマー中に重合段階でケトン基を共重合等により導入することが劣化促進に効果的である。

(2) 光増感剤

これは，高分子の光分解に効果的であり，ベンゾフェノン，アセトフェノン，アントラキノンなどの芳香族ケトン誘導体が当てはまる。つまり，光励起したベンゾフェノン類が，ポリマーから水素を引き抜き光酸化を開始するため劣化を促進させる。

(3) 金属化合物（錯体）

これは，金属錯体が光分解してラジカルを発生し，高分子の光劣化を促進する。ジチオカルバメート錯体（Fe），サリチルアルデヒド錯体

(Co,Cu,Mn,Fe)，アセチルアセトン錯体(Fe,Co)などがあり，また Ti や Zr 錯体と置換ベンゾフェノンを併用すると劣化促進される報告もある。[12]
また，金属イオンの存在によって光が継続的に当たらなくても劣化が進行する。

いずれの方法も，分子を主鎖を切断し酸素透過速度を急激に増加する作用を示すため，劇的な色変化（退色反応）を起こして劣化検知機能を付加する役割を果たすことが期待される。

４．今後の課題

本研究では，添加物を一切含まない LDPE を基準に実験を行っており，安定剤等各種添加物[13]の入った市販 LDPE 材料へ適用する場合の条件も検討しておく必要がある。

また，層状構造による色の組み合わせが他の色に影響しているので工夫が必要である。同時に，最終発色層へ視認性の高い蛍光顔料の適用可否や，劣化促進層に含まれる金属との反応が期待できる Tetrakis-(4-Carboxyphenyl) Porphine (TCPP,M.W.=791)を重金属インディケータとして適用できないか等の課題が残されている。

図12　劣化検知フィルムの応用

さらに，今後ベース材料の物性に影響を及ぼさないか，埋め込む場所によって特性が変わらないか，劣化検知する母材の種類により同様の効果が得られるか等を確認することと，検知フィルムそのもののラミネート成形方法および母材への接着方法の検討が必要となってくる。

これらの課題を解決できれば，試作品による屋外曝露試験による実証化に近づくことができると考えられる。

５．まとめ

(1)劣化促進剤(BFe,GFe)添加フィルムは，無添加(M)に比べ光照射により急激にカルボニル基が生成し，劣化促進効果を確認でき，劣化と同時に無数の亀裂が生じ粉々にまでなった。
(2)顔料の種類により，退色誘導期間が異なり，特徴的な傾向を示した。
(3)赤の退色を利用して劣化検知（色変化）が期待できる層構造を考案した。
(4)強度低下，カルボニル基生成量と色変化に良い相関関係が得られた。

謝辞

この研究を実施するにあたり，Xe ウェザーメータによる試験フィルムの劣化にお世話になった消費生活センターの森本定光主幹，泉保智子主任技師に感謝いたします。

文献

1)大日精化工業株式会社，会社案内(ﾌﾟﾗｽﾁｯｸ顔料)
2)田中,宮川,新田,中谷:第 47 回高分子学会年次大会,Ⅲ-6-06
3)田中,宮川,新田,中谷:第 47 回高分子討論会,Ⅲ Pc045
4)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
5)宮川,新田,中谷:マテリアルライフ学会 第 11 回研究発表会
6)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
7)宮川栄一:平成 11 年度滋賀県東北部工業技術ｾﾝﾀｰ研究報告書
8)大澤善次郎,高分子の劣化と安定化，武蔵野ｸﾘｴｲﾄ
9)大澤善次郎,高分子材料の長寿命化と環境対策,ｼｰｴﾑｼｰ
10)M.U.Amin and G.Scott,Eur.Polym.J.10,1019(1974).
11)WOLFRAM SCHNABEL,POLYMER DEGRADATION -Principles and Practical Applications-
12)D.E.Hudgin and T.Zawadashi,Ultraviolet Light-Induced Reactions in Polymers,S.S.Labana, ed.,ACS Symposium Series,25,290(1976)
13)旭電化工業株式会社，ｱﾃﾞｶｽﾀﾌﾞ ﾌﾟﾗｽﾁｯｸ用添加剤概要

外部刺激応答性を付与した高分子材料の開発に関する研究

繊維・有機環境材料担当　　那須　喜一

要旨　自ら劣化を検知する機能を目指し、樹脂の外部からの刺激に対する応答が期待できる材料として、カーボンブラックを含有したポリエチレン材料を取り上げ検討を行った。基礎実験として、樹脂とカーボンブラックの混合の際において、溶媒による溶解と加熱による融解の違い、カーボンブラックの種類の違いによる効果、それぞれについて電気抵抗で評価した。

１．はじめに

現在の生活に必要不可欠となっている、汎用樹脂、エンジニヤリングプラスチックなどは用途が増え続けている。汎用材料は、海外メーカーとの価格競争も厳しく、いずれはエンジニヤリングプラスチックも同じような状況を迎える可能性もある。ただ樹脂を使うだけでなく、より多機能な材料として改良することが必要とされると考えられる。一方、現在の高分子材料については、導電性高分子などを始め機能性の高いものが開発されている。しかし、これらの用途は、限られた小型電気部品などが多く、構造材への利用などは、まだ進んでいないものと考えられる。現在でも、材料の耐久性や劣化の程度を調べるには、目視などの検査や種々の機器や人手を使っての検査を必要とする。もし材料自体がセンシング機能を持ち、自己の状態を外部に知らせることが出来れば、沢山のセンサーを材料に取り付けないでも、コンピュータなどによる自己診断が可能になる。このような材料はインテリジェント材料、スマート材料などと呼ばれる新しい材料の一つとして今後重要になるものと考えられる。ここでは、このような材料を開発する第一歩として、安価でより身近な材料を利用して、自己検知機能を実現するための基礎研究を行った。

２．実験

２．１　試料

使用した樹脂は、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（以下 LLDPE と略す）：宇部興産のユメリット 2515HF を用いた。樹脂を溶かす溶媒としてデカヒドロナフタレン（デカリン）mp-43.2 ～-30.4、bp187.3 ～ 195.7 を用いた。添加剤には、着色用カーボンブラック（以下 CB1 と略す）、三菱化成製導電性カーボンブラック#3030B と#2250B を用いた。成形の際にはポリイミドフィルム、カプトン 200H（25 μm：東レ・デュポン社）を用いた。

２．２　溶液混合による樹脂とカーボンブラックとの複合化

均一に分散させるために、溶液へ樹脂を溶解させた状態での複合化を行った。LLDPE と CB1 を所定の割合で合計重量 20 g をセパラブルフラスコに入れ、デカヒドロナフタレンを 180g、100 ℃、1 時間、溶解のためモーターで撹拌する。これを、放冷後、アセトン 180g を加え、さらに 30 分撹拌した後、分離した溶媒を減圧濾過で取り除き粉状の樹脂を得た。樹脂内に残っている溶媒を取り除くため、80 ℃、12 時間、真空乾燥した。この後、150 ℃、１時間、真空乾燥した。

２．３　熱融解混合による樹脂とカーボンブラックとの複合化

熱溶融による添加は、樹脂粘度が高いためカーボンブラックの均一な分散が可能かどうか懸念されるが、最も一般的な手法であるため検討した。混合には、㈱東洋精機製作所製混練用ミキサー

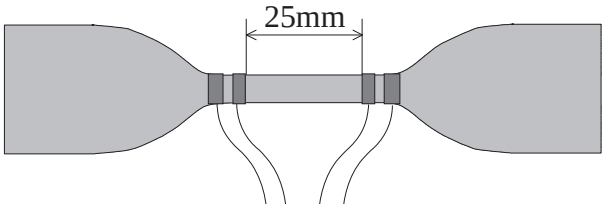
R100H を使用し、温度 190 ℃、樹脂の 90%を投入と混練に 5 分間、カーボンブラックの投入と混練に 5 分間、残り樹脂の 10%の投入後、10 分間混練して自然冷却した。

２．４　フィルム成形

フィルムは、テクノサプライ㈱製卓上型ホットプレスを使用し、板厚を揃えるため、混合樹脂を金属製の２ mm のスペーサーを用いて厚み２ mm のシート状に成形した。

２．５　抵抗測定および試料

抵抗の測定の測定用試料は、2.2 で作成した板を、JISK7113 プラスチックの引張試験方法のダンベル型２号試験片（平行部の幅 6mm、同長さ 33mm）の打ち抜き刃でプレスによる打ち抜きを行った。作製したダンベル片の中央平行部に 25mm の間隔と外側にもう一つの電極を金蒸着を施し作成した。リード線をはんだ付けするために、銅箔を銀ペーストで蒸着部に張り付け試験片とした。抵抗の測定は 2.3 で作成した試料片を、４端子法で、株式会社アドバンテスト製デジタル・マルチメータ R6552 を用いて測定した。



３．結果および考察

３．１　ＣＢ添加量と伝導率

導電性のある CB1 を添加することにより、LLDPE の抵抗値が下がる事は想像がつくが、実際には図１に示すように、抵抗値はある一定の添加量になると、急激に変化する現象が起こる。この事はどの様な樹脂にも一般的に起こる現象であり、パーコレーションと呼ばれる現象として知られており、臨界体積分率はパーコレーションスレッショルドと呼ばれている[(1) (2) (3)]。この現象は、絶縁体のマトリックス内で分散していた粒子が集まり導体回路を形成するために起こるとされており、この時のしきい値はカーボンブラックの種類や高分子マトリックス、成形温度・時間によって異なり、粒子表面とマトリックスとの親和性が大きく影響する現象であることが報告されている。この LLDPE と CB1 の溶液混合の場合（図１）は、重量比で 16 ～ 18%の間で、急激に抵抗値が下がっており、パーコレーションスレッショルドでは抵抗値がマトリックス樹脂の小さな変化を敏感に抵抗値の変化へと反映することが考えられるため、この付近の割合で配合した樹脂が容易にセンサー材料などに利用できる可能性もあるものと考えられる。

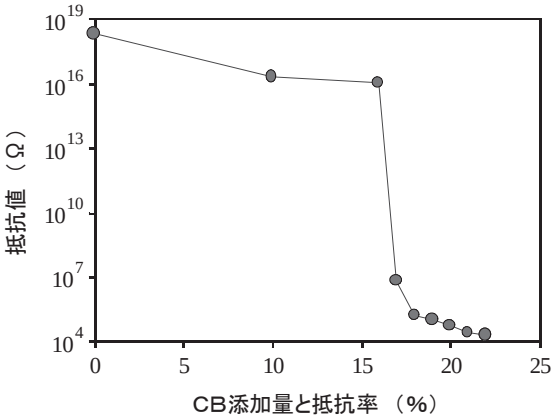


図１　CB1 添加量と抵抗値の関係

３．２　溶液混合と加熱溶融混合の検討

樹脂とカーボンブラックの混合の際に、系の粘度が大きな影響を与えていると考えられるため、樹脂のデカヒドロナフタレン溶液にカーボンブラック CB1 を添加した物と、樹脂を加熱溶融させて添加した物で、その CB1 量の変化と抵抗値の変化について検討した結果が、図２である。溶液中で混合した場合は、低い添加量での抵抗値の変化が緩やかになっている。これは、分散がより均一になされているために、カーボンブラックの凝集体が偏在する事が少なくなり、カーボンブラック同士の距離が徐々に変化しているか、または、溶剤によりカーボンブラックの凝集体自体が小さく均一に分散しているため、徐々にカーボンを流れる電流が減ったものではないかと推測される。

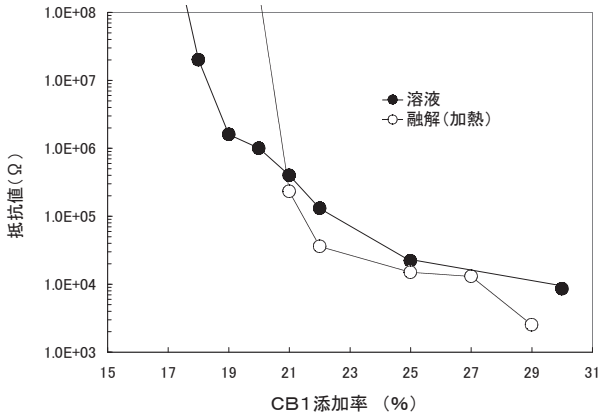


図２　混合方法による抵抗値の違い

３．３　カーボンブラックの種類と抵抗値

カーボンブラックは、その粒子径や凝集体の形などから、いくつかの種類がある。#3350B は粒子径が#3030B よりも細かいために分散性が高い事やカーボンブラック自体が導電性が高い事などから#3350B は抵抗値が低くなっている。同じ抵抗値レベルにするのに、9%程度の違いがあり、カーボンブラックを添加した事による樹脂の特性の変化などへの影響を考えて、種類を選ぶ事も可能であることが分かった。

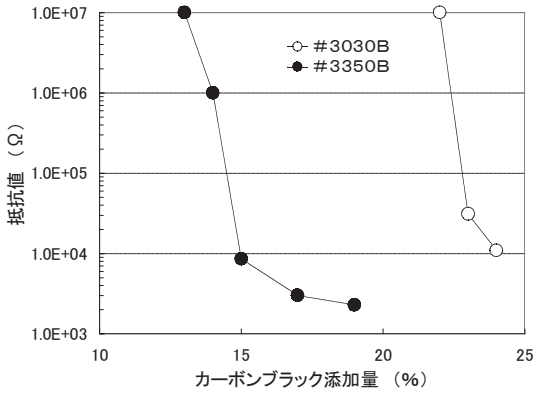


図３　混合方法による抵抗値の違い

４．今後の課題

本研究では、今後、樹脂の温度、湿度、外力などの外部刺激に対する抵抗値の変化と、熱、光、水などによる劣化と抵抗値の変化の関係について検討を重ねる予定であり、ポリエチレンだけでなく、劣化のしやすいポリプロピレンなどについても検討を重ねる予定である。

５．まとめ

・カーボンブラックを樹脂に添加する方法について溶液混合法と加熱融解混合について検討を行い混合方法や混合物の成型方法を決定した。

・溶液混合でのカーボンブラックの添加が抵抗値の緩やかな変化を示した。

・カーボンブラックの種類を変えて、抵抗値の変化を検討した。

文献

1) 住田雅夫，表面，Vol1.31,No.7（693-701,1989）
2) 住田雅夫，高分子論文集，Vol.40,No4（203-210,1983）
3) 水野善久，化学工学論文集，Vol.18,No.1（58-65,1992）
4) 片山誠二，高分子論文集，Vol.46,No11（693-701,1989））

キャビテーション効果を利用した水処理技術の研究（４）

機械電子･金属材料担当　　阿部 弘幸

あらまし：６０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}圧の中低圧ポンプ（以下６０Ｋポンプ）と３５０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}圧の高圧ポンプ（以下３５０Ｋ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、活性汚泥水などの高懸濁液を処理し、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、液体の静圧が局所的にその液温の飽和蒸気圧より低くなり、その液体の一部が蒸気泡を発生した後、圧力回復して蒸気泡が壊滅する現象で、空洞現象ともいわれるものである。一般に、当現象は、配管・バルブ・スクリュー等の流体素子の性能を低下させるため、問題とされて来たが、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、本年度は特に高懸濁溶液の処理条件と効果を検討した。

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。

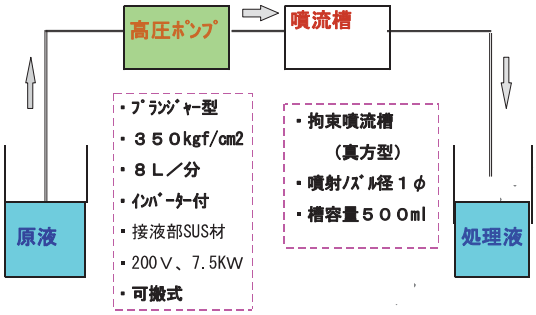


図１．処理装置概略図（350Kﾎﾟﾝﾌﾟの場合）

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が、試験では全て脱気モードで行った。

２．２ 処理方法

試験機で、活性汚泥水を１００及び２５０ｋｇｆ／ｃｍ^2、２及び５パス（循環）処理した。

２．３ 測定項目

懸濁物質（ＳＳ）、化学的酸素要求量（ＣＯＤ）、生物化学的酸素要求量（ＢＯＤ）、全窒素（ＴＮ）、全リン（ＴＰ）。但し、ＳＳについては、破砕粒度を検討するため５Ｃ種、５Ｂ種、５Ａ種の濾紙で３通り測定した。

３．結果と考察

３．１　懸濁物質の破砕状況

（１）外観

ここでは、３５０Ｋポンプでの処理後の状況を示す。写真１，２に見られるように、原水（未処理）は、放置後すぐに懸濁物の沈降が始まり、１時間後には上澄み体積は約 50 %になり、４日後には約 60 %となった。一方、キャビテーション処理した液は、直ぐには沈降が起こらず、250 K ５パスの処理液では、４日後でもその上澄み体積は２０%程度であり、濁りが残った状態であった。

写真１．静置１時間後の状況

（右：原液未処理、中：100K 2ﾊﾟｽ、左：250K 5ﾊﾟｽ）

写真２．静置４日後の状況

（右：原液未処理、中：100K 2ﾊﾟｽ、左：250K 5ﾊﾟｽ）

（２）ＳＳ

また、ＳＳについては図１に示すような結果となった。ＪＩＳ規定のＳＳは、図中の５Ｃ種（孔サイズ１μｍ）濾紙で濾過した値に相当し、高圧処理しても１割減程度で推移するが、破砕粒子径の大まかな変化を見るために、５Ｂ種（孔サイズ４μｍ）及び５Ａ種（孔サイズ７μｍ）の濾紙でも濾過して、処理溶液の懸濁特性を見た。未処理の原液では、どの濾紙で濾過してもＳＳの値はほぼ同じで、少なくとも７μｍ以上の粒子または７μｍ以上の大きさの凝集体を形成している物と思われるが、例えば２５０Ｋ５パスで処理すると５Ａ種で濾過したＳＳは約半分の値になり、微細化されたことが分かる。

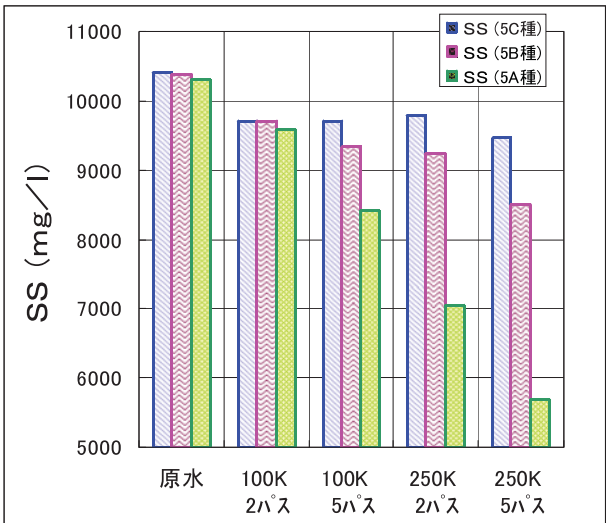


図１．　処理条件とＳＳの変化

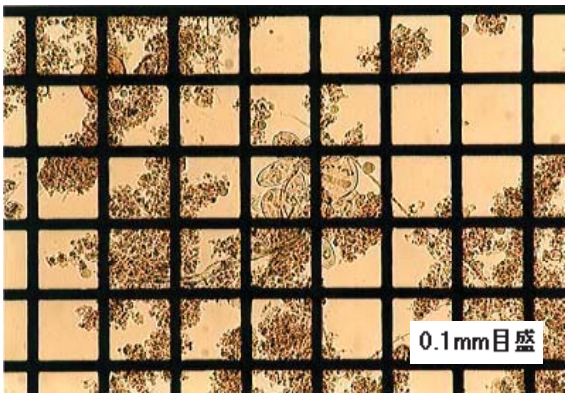


写真３．活性汚泥水（未処理）

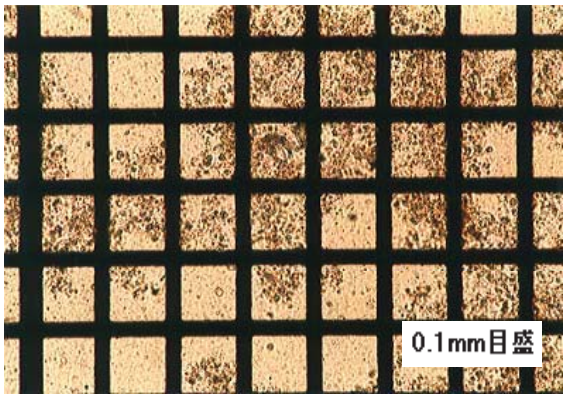


写真４．活性汚泥水（60K 5ﾊﾟｽ処理）

（上記写真３の液を処理したもの）

同じ活性汚泥水の原液未処理（写真３）と６０Ｋ５パス処理（写真４）を示す。

（３）ＢＯＤ

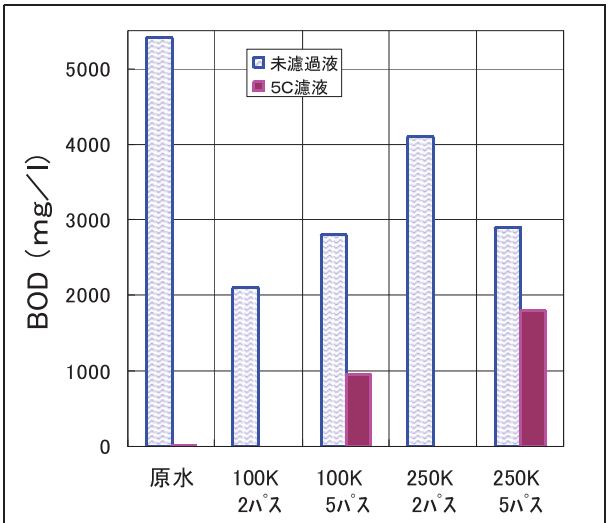


図２．　処理条件とＢＯＤの変化

（4）ＣＯＤ

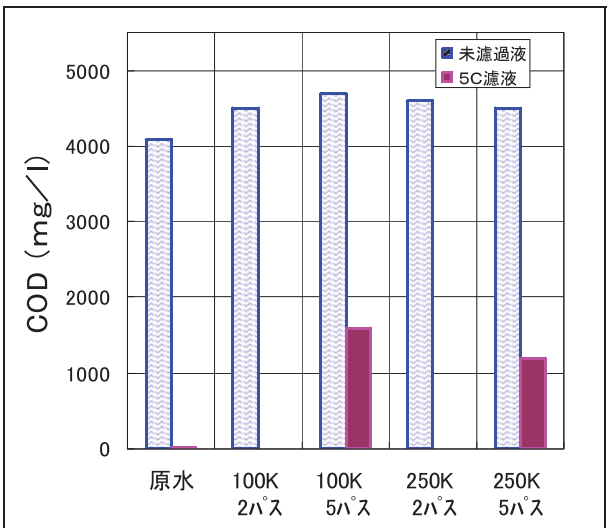


図３．　処理条件とＣＯＤの変化

（5）ＴＮ

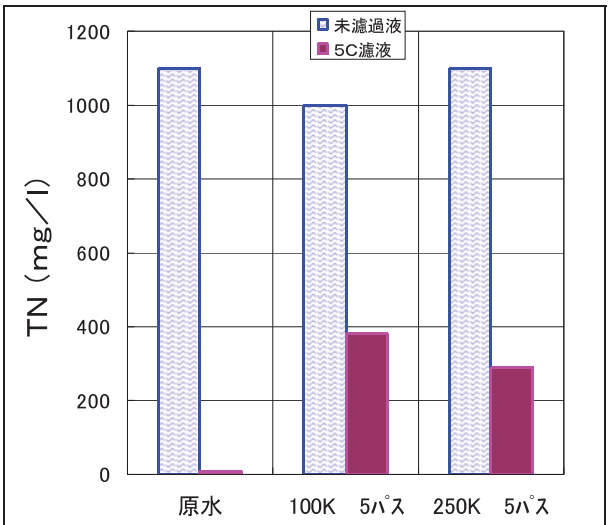


図４．　処理条件とＴＮの変化

（6）ＴＰ

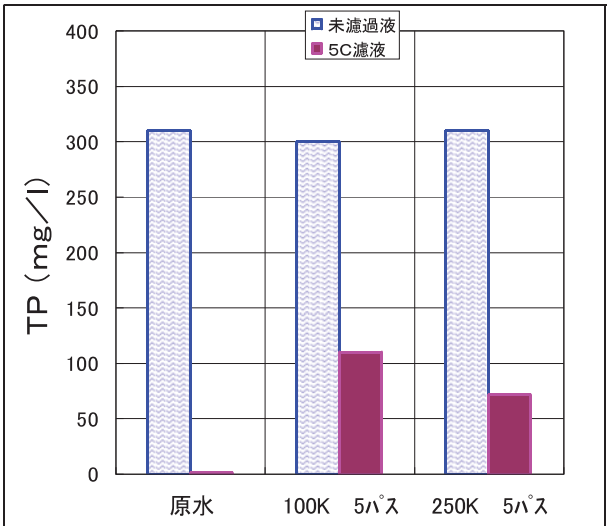


図４．　処理条件とＴＰの変化

４．まとめ

高圧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）高懸濁物溶液の処理については、ストレーナー等のノズル詰まり対策が必要ではあるが、ＳＳにして、数万ｍｇ／ｌの溶液処理は可能であった。

（2）５Ａ種濾紙（孔７μｍ）によるＳＳの結果から、懸濁物の大半は、μｍ１桁台に破砕可能であることが分かった。

（3）ＢＯＤについては、減少傾向を示した。

（4）ＣＯＤ、ＴＮ、ＴＰについては、ほとんど変化がなかった。

（5）高圧処理の濾液については、ＢＯＤ，ＣＯＤ，ＴＮ，ＴＰの可溶化が起こっていることが分かった。

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）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１１年度）

５）加藤洋治、「新版キャビテーション」、槇書店

自動遠隔制御技術の開発に関する研究

～赤外線画像を用いたゴミ焼却ピットの自動火災検知･消火システムの開発～

機械電子・金属材料担当　櫻井　淳

あらまし：ゴミ焼却ピットの火災検知と消火作業の自動化システムを開発するため、本年度は、赤外線カメラ等を用いて監視エリア内の高温箇所を自動的に検知することが出来るシステムの開発を行った。

赤外線カメラとレーザ距離計を２軸の駆動テーブルに取り付け制御することにより、１台の監視カメラで広範囲のエリアの温度監視が可能になり、高温箇所を検出した時には、その３次元座標位置と温度情報を自動的に抽出することができるシステムを開発した。

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。[2) 3) 4)]

今年度は、大型ゴミ焼却施設のゴミの自動発火による火災発生事故を未然防止するため、県内の消火設備の開発メーカーとの共同研究により、大型ゴミ焼却施設のゴミピットの火災検知と消火作業を一連に行えるシステムを開発するため、赤外線画像処理により広範囲な監視エリア内の高温箇所を自動検知するシステムについて検討を行った。

２．温度監視システムの開発の目的

地球環境保全に伴い、ダイオキシンの発生を防止するため、家庭でのゴミの焼却が禁止されるようになり、各市町村ではこれら家庭から出る大量のゴミを処理するため、大規模なゴミ焼却プラントの建設を進めている。これらの大規模なゴミ焼却プラントでは、施設の大型化に伴い焼却作業の自動化が進み２４時間運転や無人運転でのゴミの焼却作業が行われるようになってきた。

しかし、ゴミ焼却ピットでは、ゴミの自然発火により火災が発生する事故が起こっており、火災発見の遅れにより大惨事を引き起こす危険性がある。そのため、ゴミ焼却ピットでは自動火災検知や消火作業を行うシステムの導入が進められている。

現在の火災検知・消火システムは、クレーン・監視カメラ、消火設備の組み合わせシステムで構成されている。そのため、導入時の各設備間の連携動作の調整やトラブル発生時の原因究明などが困難で、非常に多くの時間を要している状況である。

そこで、本研究では、県内の消火設備の開発メーカーとの共同研究により、ゴミ焼却ピットの火災検知と消火作業を単独の装置で一連に行えるシステムの開発の検討を行っている。

本開発システムでは、新しい火災検知手法により、火災検知・消火設備としての信頼性の向上、火災検知部と消火部の協調性の向上、メンテナンス性能の向上、システムの低価格化などの実現を目指している。

３．自動火災検知・消火システムの構成

近年建設が進められているゴミ焼却ミットは大型化が進み、現在では、幅７０ｍ、奥行き２０ｍ、深さ６０ｍ程度の大きさになってきている。ピットの一側面には複数個のゴミの搬入口があり、トラックにより回収されてきたゴミが投入される。そしてピットの天井に設置されたクレーンにより、手動および自動運転でピット内のゴミの焼却口への搬送とゴミ内の拡散作業が行われている。

従来の火災検知・消火システムでは、ゴミ搬送クレーンが保有するゴミの高さ情報と赤外線カメラ等による温度画像情報を用いて、火災発生箇所の３次元座標の特定が行われている。

本研究の開発システムは、ゴミクレーンが保有するゴミの高さ情報は用いず、赤外線カメラで撮影した２次元座標情報とレーザー距離計により計測したゴミ表面までの距離情報を用いて、高温箇所の３次元座標位置を抽出する方式である。また、赤外線カメラと距離計を２軸の駆動テーブルに取り付け監視方向の制御を行うことにより、１台のカメラシステムでピット全域の火災検知ができる構成になっている。

図１に本研究の自動火災検知・消火システムの構成を示し、表１に各構成機器の仕様を示す。

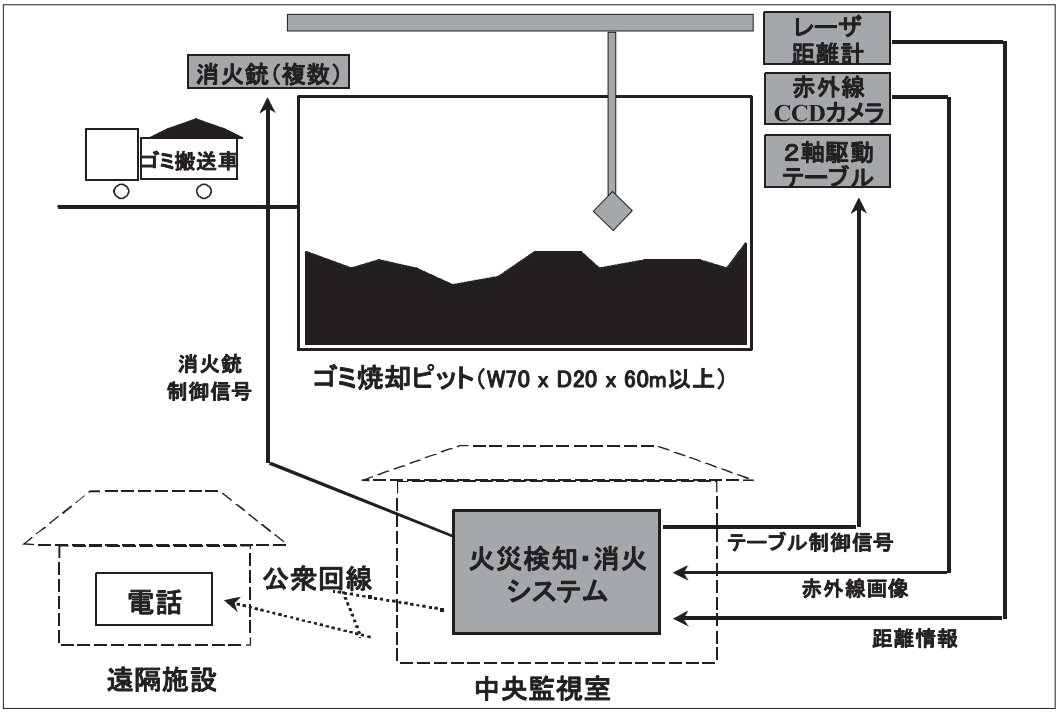


図１　ゴミ焼却ピットの自動火災検知・消火システムの構成

表１　システム構成機器の仕様

機器名称	型式	メーカー	仕様
コンピュータ	FMV TIV307	富士通(株)	OS：Windows95 CPU:Pentium Pro CLOCK:300MHz プログラム言語：Visual Basic 6.0 Visual C++ 6.0
画像入力ボード	PowerCapturePro	カノープス(株)	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
赤外線 CCD カメラ	IR-U300M1	三菱電機（株）	画像入力サイズ：最大 320 × 240 ピクセル フレームレート：最大 30 ﾌﾚｰﾑ／秒 検出波長：8 ～ 12 μ m
レーザー距離計	DISTO Pro	ﾗｲｶｼﾞｵｼｽﾃﾑｽﾞ（株）	測定範囲：0.3m ～ 100m 以上
駆動部モータ	ASM98AA-H100 ASM66AA-H100	ｵﾘｴﾝﾀﾙﾓｰﾀｰ(株)	回転角：0.0036°／パルス 回転角：0.0036°／パルス

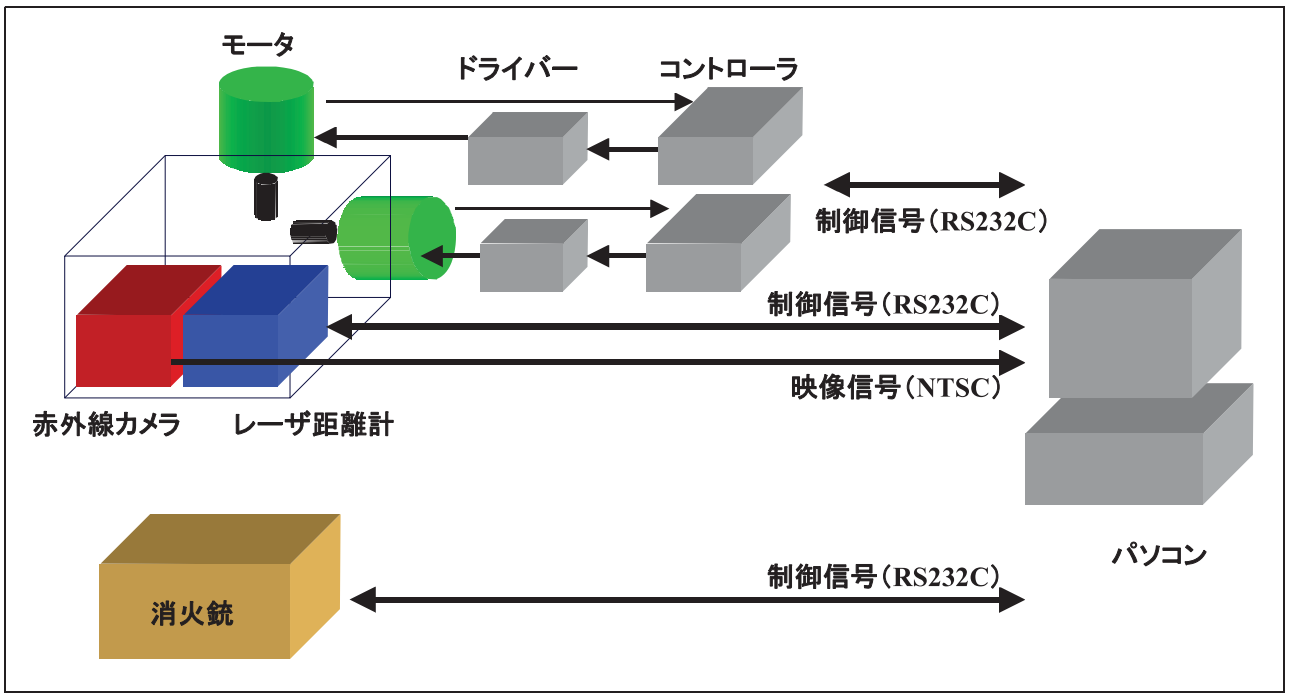


図２　各種インターフェイスの構成

４．通信インターフェイス

自動火災検知・消火システムでは、赤外線カメラにより取り込んだ温度画像の画像処理により、火災発生危険位置を自動的に特定し、その火災位置の３次元座標情報を消火銃設備に送り自動消火作業を行うシステムである。

一般的なゴミピットでは、火災検知処理部はゴミピットの中央部に設けられたクレーン操作室に設置されるため、ピット内に設置される監視カメラや消火銃設備との通信距離は 100 ～ 200 m となる。そのため、本システムの通信インターフェイスでは、光変換等により安定した通信が行えるように RS232C を使用している。

図２に、本システムの通信インターフェイスの構成を示す。

４．１　赤外線画像の入力

赤外線画像の入力は、赤外線カメラの映像信号（320 × 240 画素）をキャプチャボードを介してパソコン内に取り込んでいる。キャプチャ機能のプログラミングは、キャプチャボード付属のドライバー、Visual　Basic のビデオキャプチャ用の WIndows　API と Windows メッセージ関数などを用いて行っている。

４．２　レーザー距離計の制御

レーザー距離計による計測は、RS232C により専用制御コマンドをパソコンから距離計に送信することにより測定を実行し、測定結果をパソコンに取り込む方法で行っている。

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：７ビット
ストップビット：１ビット
パリティ：偶数パリティ
制御方法：各種コマンド方式

４．３　カメラ駆動部の制御

赤外線カメラとレーザー距離計を取り付けた駆動部は、水平および垂直方向に駆動が可能な２軸駆動テーブルである。各駆動軸はパルスモータとギアの組み合わせにより駆動させており、原点復帰や異常時の回転停止は駆動軸に取り付けたリミットスイッチにより行っている。駆動部の制御は、パソコンで算出した移動量と移動速度を専用コマ

ンドにより各モータコントローラに送信し行っている。また、各コントローラには個々の識別 ID があるため、１本の RS232C インターフェイスで２台のコントローラの制御を行っている。

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
パリティ：無し
制御方法：各種コマンド方式

図３に共同研究実施企業が試作したカメラ駆動部を示す。

図３　カメラ駆動部

４．４　消火銃の制御

消火銃の制御についても RS232C インターフェイスを用いて、パソコンの高温部検出処理により抽出した高温部の３次元座標情報を消火銃設備に送信することにより､火災箇所の自動消火が行う。

５．高温部の検出

赤外線カメラでは、物体の温度情報を物体から放出される赤外線放射量により計測している。そのため、赤外線カメラの画像は、256 階調のモノクロ画像である。

一般的に赤外線カメラの画像情報を温度情報に換算するためには、赤外分光放射率が分かった黒体等を用いて厳密な校正を行う必要がある。しかし、現在の研究段階では、特に正確な温度測定精度を必要としないため、上記の校正は行っておらず、温度画像中の高温物体と周辺物体との温度比較により高温部の抽出を行っている。また、画像データ中に含まれるノイズ等による誤抽出を防ぐため、一定サイズのウインドウで平均処理を行い高温部の抽出処理を行っている。

高温部検出処理では、画像データの処理を行うため、処理を出来るだけ高速化できるように Visual C++によりプログラムを開発している。

６．３次元座標位置の抽出方法

高温部の３次元座標位置の抽出では、カメラ視軸のカメラ原点軸からの水平・垂直の移動角と、レーザー距離計で計測した高温物体までの直線距離を用いて行っている。そのため、今回の３次元座標位置の抽出方法では、赤外線カメラの視軸とレーザー距離計の視軸とは、あらかじめキャリブレーションを行うことにより厳密に一致させておく必要がある。

図４に、３次元座標位置の抽出方法を示す。

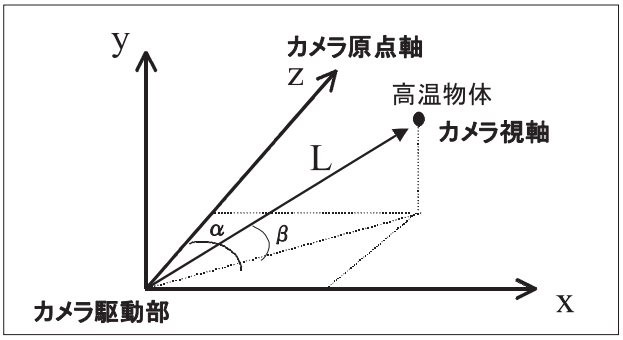


図４　３次元座標位置の算出

＜3次元座標位置の計算式＞

$$x = L \times \sin\alpha \times \cos\beta \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)式$$

$$y = L \times \sin\beta \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)式$$

$$z = L \times \cos\alpha \times \cos\beta \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (3)式$$

$$\alpha = \phi x \times Nx$$

$$\beta = \phi y \times Ny$$

L ：カメラ駆動部から高温物体までの直線距離

α , β　：駆動部の原点軸からの
　　水平および垂直移動角

φ x, φ y：１パルスあたりの各モータの回転角

Nx,Ny ：駆動部の原点軸からの
　　各モータ移動パルス数

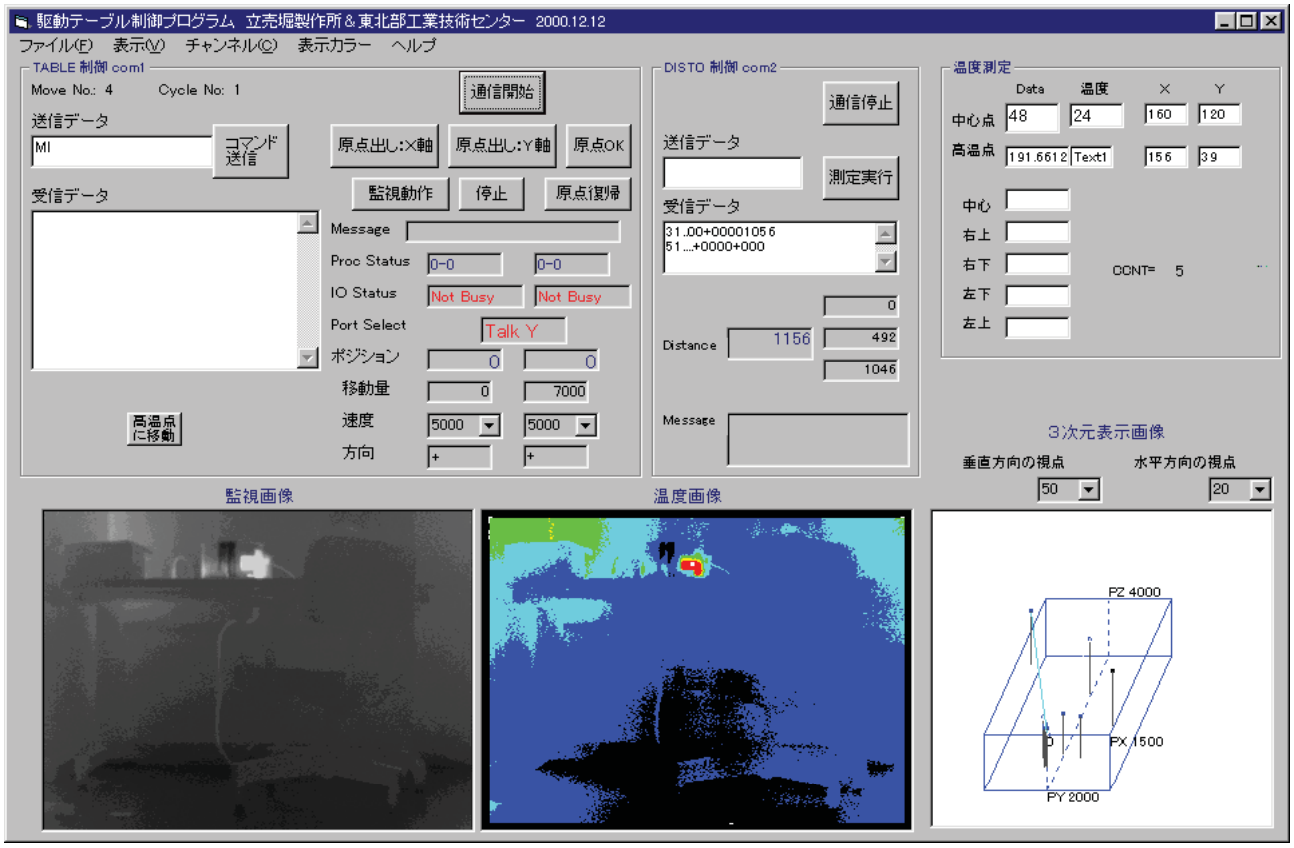


図５　自動火災検知プログラム

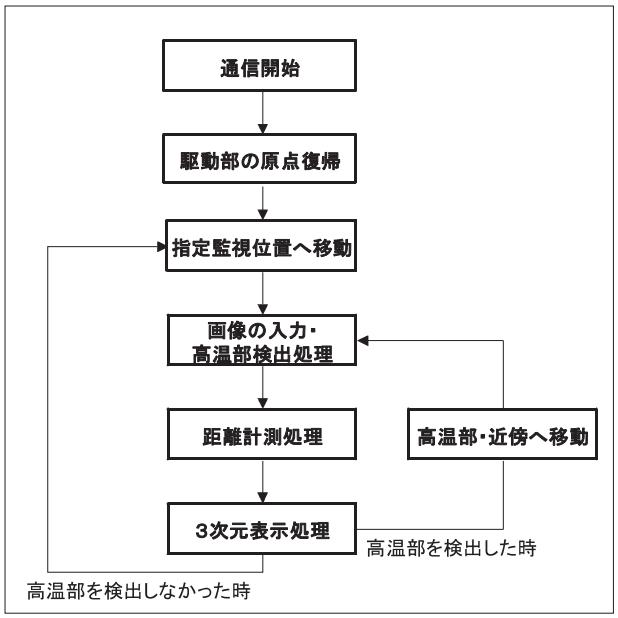


図６　プログラムのフローチャート

７．自動火災検知プログラム

本システムのプログラム開発言語は、共同研究実施企業への技術移転を考慮して、高温部の検出処理を除いては、プログラミングの修得が比較的容易な Visual Basic を用いて作成した。[1)]

図５に自動火災検知プログラムの画面例を示し、図６にプログラムのフローチャートを示す。

７．１　通信開始処理

通信開始処理では、駆動部やレーザー距離計の制御用インターフェイスの初期化、プログラム中で使用する各パラメータの初期化などを行う。

７．２　駆動部の原点復帰

本システムでは、原点位置での赤外線カメラの視軸と高温部検出位置での赤外線カメラの視軸と

の角度差を用いて、高温部の３次元座標位置の算出を行うため、自動監視処理の開始時には、先ずカメラ駆動部の原点出しを行う必要がある。この原点復帰動作は各駆動軸に取り付けたリミットスイッチを用いて行っている。

７．３　指定監視位置への移動

今回使用している赤外線カメラの画角は 29°（水平）× 22°（垂直）である。ゴミ焼却ピットでは監視すべきエリアが非常に大きいため（W70 x D20 x 60m 以上）、あらかじめシステムに複数個の監視ポイントを登録しておき、順次カメラアングルを各監視ポイントに移動させピット全域の監視を行っている。

７．４　画像の入力・高温部検出処理

図５の監視画像例に示すように、入力した温度画像は、２５６階調のモノクロ画像としてパソコンに入力される。

高温部検出処理では、入力した画像中からあらかじめ設定したレベル以上のエリアを高温部と判断し自動抽出する。

温度画像の表示処理では、温度の分布状態を確認しやすくするため、カラー表示を行っている。

７．５　距離計測処理

距離計測処理では、監視アングルごとにカメラからゴミ表面までの直線距離をレーザー距離計により計測する。そして、３次元座標位置の抽出で述べた方法により、各監視アングルごとに３次元座標位置を求める。

７．６　３次元座標表示処理

３次元座標の表示処理では、高温部検出処理で求めた温度情報と距離計測処理で求めた３次元座標情報を用いて、ピット内のゴミの積載状態と温度状態を鳥瞰図で表示している。また、ピット周辺部のゴミの積載状態や温度状態を確認しやすくするため、３次元表示の視点方向と表示倍率は任意に変更出来るようにしている。

７．７　高温部・近傍への移動

高温部検出処理で、各監視位置の画像中に高温部が検出されたときには、検出した高温部が監視カメラ視軸と一致するようにカメラアングルを移動させ、高温部の３次元座標位置と温度の計測を行う。次に、カメラアングルを高温部の上下左右の近傍位置に移動させ高温部の周辺のゴミの３次元座標位置と温度の計測を行う。

８．実験および考察

８．１　自動火災検知機能の動作確認

開発システムの高温物の自動検知機能を確認するため、実験室にて自動監視動作の確認実験を行った。

［実験内容］

・複数の監視位置（９アングル）を設定し一連の監視動作を行い、監視エリア内に置いた約８０°の高温物体を自動検出する実験

［実験結果］

・監視エリア中から高温物体を自動検出し、高温物体とその近傍（４箇所）の３次元座標位置と温度を計測する一連の監視動作が正常に行えた。

・カメラ駆動軸のギアのバックラッシュにより、カメラ駆動部の位置決め誤差があることが判った。

８．２　非接触距離センサの性能確認

レーザー距離計の距離計測能力を調べるため、実際に稼働中のゴミ焼却ピット現場において、ゴミ表面までの距離の計測実験を行った。

［実験内容］

・ゴミピット中央に設置されたクレーン操作室から、レーザー距離計を用いてゴミまでの距離の計測実験を行った。

［実験結果］

・２０～３０ｍ離れたのゴミの距離計測は可能で

あった。

・黒色系統のゴミは、レーザー光が反射しないため、計測ができないことが分かった。

８．３　赤外線カメラの検出精度

赤外線カメラの温度検出特性を調べるため、計測距離と物体の温度と赤外線画像レベルとの関係を調べた。

［実験内容］

赤外線カメラから 4.3 m と 16.2 m離れた位置に高温物を置き、熱源の温度を３０°～８７°まで変化させて温度と赤外線画像レベルとの関係を調べた。

［実験結果］

図７に実験結果を示す。

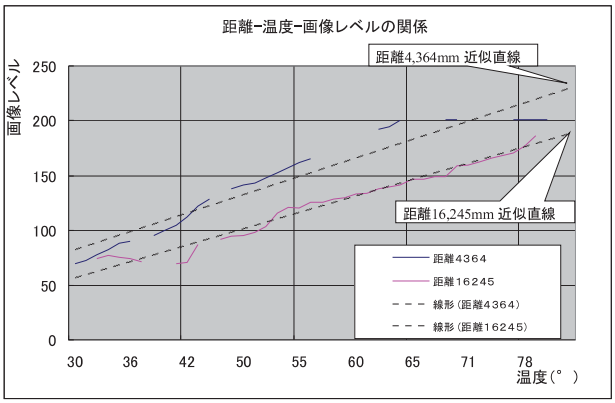


図７　温度検出特性の実験結果

・赤外線画像レベル（256 階調）の約 50 ～ 200 の範囲内では、非測定物の温度と赤外線画像レベルとは比例関係があることが分かった。

・同一の温度物体の測定の場合でも、測定距離が遠くなるに従って、赤外線画像のレベルが低下することが分かった。

・一般のガラスは赤外線をほとんど透過しないため、赤外線カメラではガラス越しの温度計測が全くできないことが確認できた。

９．まとめ

「成果」

・赤外線カメラとレーザー距離計を２軸駆動テーブルにより駆動制御することにより、１台の監視カメラで広範囲のエリアの自動温度監視が可能となり、監視エリア中から高温部を検出し、その３次元座標位置と温度情報を自動抽出するシステムを開発することが出来た。

「課題」

・モータのギアのバックラッシュの改善
・赤外線透過ガラスの選定と透過特性の確認
・赤外線カメラのキャリブレーション
・屋外やゴミピットでのフィールドデストの実施
・自動消火銃とのインターフェイスの作成
・長距離の信号伝送システムの開発

参考文献

１）ソフトバンク（株）：Visual Basic 6.0 の応用 50 例,2000

２）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)

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(H10)

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(H11)

高性能厚膜材料の開発とその接合技術に関する研究（３）

機械電子・金属材料担当　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靭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-高 Co）／厚膜素材（WC-低%Co）接合の改良および大型化について放電プラズマ焼結法を用い検討した。

その結果、WC 粉末粒径を 5 → 0.4 μ m とすることにより、WC-10%Co 材においても 1700HV 程度の高硬度化が図れた。また母材／厚膜接合および母材／母材接合を行うことによりφ 30 ー長さ 45mm 程度の大型形状の厚膜接合体の作製が可能となった。

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 材において、Co 量が多くなれば靭性が向上するが、硬度･摩耗性の向上のためには、低 Co 化が望まれる。しかし、低 Co 化は靭性を劣化させるため、使用するのは困難な場合が多いと考えられる。

そのため本研究の目的は、靭性のある鉄系材料と高硬度・耐摩耗性材の WC-低 Co とを接合させた厚膜材料を開発し、機械的強度を従来よりも向上させることにある。

今までの研究[1-3]により以下のことがわかった。WC 粉末粒径:5 μ m を用いた WC-2%Co 材と WC-10%Co 材との特性を比較した。その結果、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。また、鉄系母材／中間層（WC-40 ～ 5wt%Co, ６層）／ WC-2wt%Co 傾斜機能材料について検討した。その結果、中間層を組成傾斜のみ行っても、接合は困難であり、中間層間に Co を挿入することによりφ 20-長さ 20mm のｽﾃﾝﾚｽ／中間層／ WC-2%Co 接合材の作製が可能となった。

しかし、課題として以下のことが判明した。

鉄系母材／中間層の接合において母材に工具鋼（SKD11）用いた場合はｽﾃﾝﾚｽ鋼（SUS316L）を用いた場合より接合強度が低くなった。

また、接合材をそのままの形状で使用する場合もあるが､例えば打ち抜きパンチ等を考えた場合、接合材を各種の形状に加工する場合があると考えられる。そこで、上記の接合材（厚膜部:WC-2%Co）を加工すると亀裂等が発生する場合があり安定して製品形状を作製することが困難であることがわかった。

さらに、製品の形状の多様化のため、接合材の大型化（直径拡大、長尺化）が求められている。

そこで、上記の課題に対応するため

・母材として工具鋼への適用拡大
・厚膜部の亀裂等の抑制のため、組成等の検討
・大型化（直径拡大、長尺化）

を検討する。

２．工具鋼／中間層 接合強度の向上

（１）実験方法

工具鋼／中間層との接合強度の向上策について検討した。

母材として、SKD11を用い、中間層としては湿式混合したWC-100～20%Coを用い、塑性変形による応力緩和が期待できるCo[2, 3]をSKD11／中間層間に挿入した。

SKD11 ／ Co ／中間層(WC-高 Co)２層接合は前報[2, 3]と同様に中間層部黒鉛型の温度を接合部のそれに比べ30～50Ｋ高温にできる温度傾斜黒鉛型を用い、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，Co層0.2mm，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。

接合材の評価として、剪断試験により接合強度を求めた。

（２）結果

図１に SKD11 と中間層との間に Co 層挿入の有無による接合強度を示す。

いずれの場合も接合界面より剥離し、母材の種類および Co 層の有無に関わらず WC 量が多くなると接合強度が低下した。

注目すべきことは、母材として SKD11 を用いた場合、Co 層を挿入することにより接合強度が大幅に向上したことである。

前報[2, 3]で述べたように、母材と WC-高 Co 材との線膨張係数の差が SUS316L ＞ 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た。しかし、母材／中間層間に Co 層を挿入しない場合、母材としては SUS316L が最も接合強度が高くなった。これは、冷却過程において、ｵｰｽﾃﾅｲﾄ系である SUS316L は相変態は生じず、SKD11 は、200 ℃程度でﾏﾙﾃﾝｻｲﾄ変態が起こることが連続冷却変態測定で確認されている。したがって、SKD11 は、相変態による体積変化が生じるこ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。

一方、SKD11 ／中間層間に Co 層を挿入した場合、Co 層無しに比べると接合強度は向上した。これは、冷却過程でﾏﾙﾃﾝｻｲﾄ変態による内部応力が生じているものの、前報[2, 3]で述べたように Co 層内において塑性変形により内部応力が緩和されたものだと推測される。

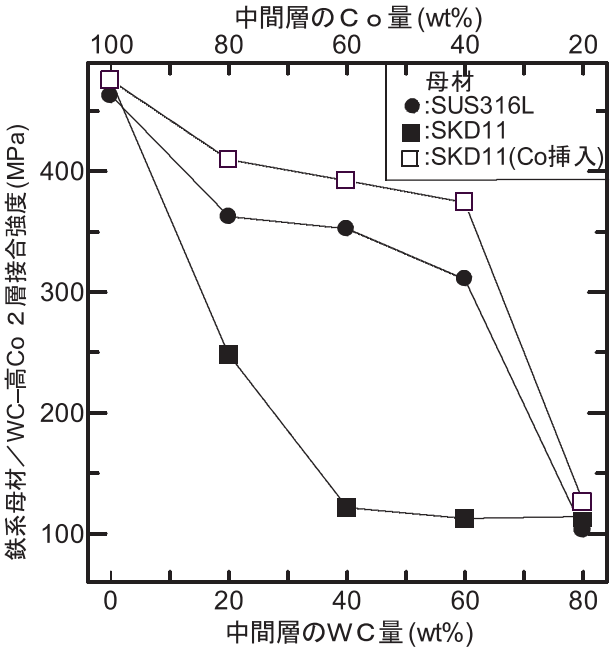


図１　母材／中間層間への純 Co 層挿入の効果

３．厚膜部組成の検討

（１）実験方法

先に述べたように、最上部の厚膜部を WC-2%Co(WC:5 μ m)とするとその後の加工で亀裂等が発生する場合があるため、その改善を検討した。

亀裂等の原因は熱膨張を緩和することが望まれる。そのため熱膨張差が少なくするため Co 量を2%以上にする必要がある。

しかし、単純に最上層を高 Co にしただけでは硬度および耐摩耗性の低下につながる。

そのため、微細組織による高硬度化について検討した。以前は WC 粉末として粒径：5 μ m を用いていたが、さらに微細な粒径：0.4 μ m 微細 WC 粉末を初原料とし、Co 粉末(5 μ m)と湿式混合し供試粉末とした。そして、急速加熱により

粒成長の抑制が期待できる放電プラズマ焼結機を用い昇温速度 120K/min、保持時間 10min、、加圧力29MPa、真空中のもと成形体を作製し、硬度を測定した。

（２）結果

図２に初原料の WC 粉末粒径の違いによる硬度変化を示す。

粒径 0.4 μ m の WC 粉末を用いた WC-10%Co 材の硬さは 5 μ m のそれを用いた WC-2%Co 材とほぼ同等であった。図３に示すように添加 Co 量が異なっているが、初原料の微細 WC 粉末化により微細組織化が図られ、高硬度化できたものと考えられる。また前報[1, 3]で述べたように高硬度ほど耐摩耗性は向上したため、WC-10%Co (WC:0.4 μ m)は WC-2%Co(WC:5 μ m)程度の耐摩耗性が期待できると考えられる。

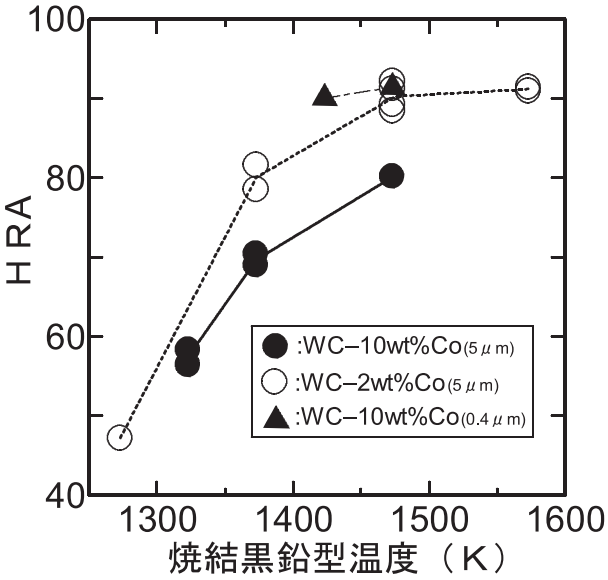
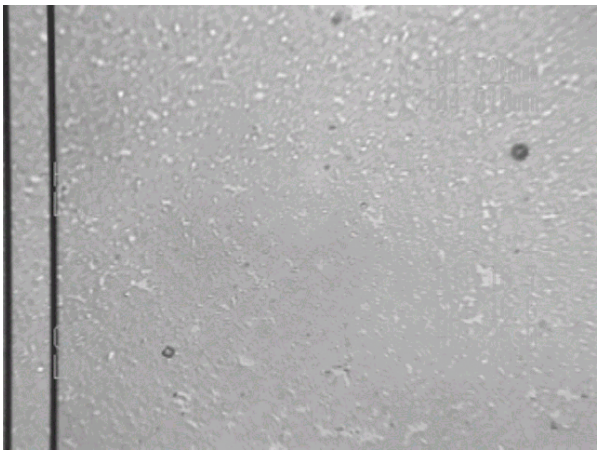
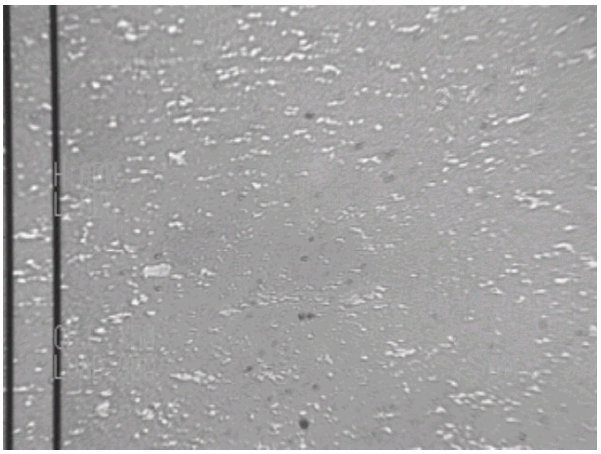


図２ 微細組織による硬化



(a)WC － 2%Co(WC:5 μ m)



(b)WC － 10%Co(WC:0.4 μ m)

図３ WC-Co 材の組織

４．大型化

（１）実験方法

従来のφ 20 ー長さ 20mm からのスケールアップのため、直径の拡大および長尺化を検討した。

直径の拡大のために、図４に示す内径 30mm 温度傾斜型を用いた。母材(最下層)としてSUS316 LまたはSKD11を、最上層としてWC-10%Co粉末(WC: 0.4μm)を用い、中間層としてWC-40,30,20%Co粉末を順次重ねた。接合条件は昇温速度～100K/min、母材／WC-40%Co接合部黒鉛型温度1323K［*1］、保持時間10min、加圧力29MPa、真空中の条件で行った。また、冷却条件として、加圧力を温度制御できる程度まで低下させ、773Kまで25K/minの速度で冷却し、その後炉冷した。

長尺化のためには一体接合時に母材の量を増加させれば任意の長さが得られる。しかし、本装置

［*1］: φ 30mm 温度傾斜型の場合、厚膜部黒鉛型の温度は温度制御部のそれに比べ約150K高い。またφ20mmの温度傾斜型の場合、傾斜温度は約200Kであった。

の最大パンチ間の距離が小さいため、厚膜接合材の母材と同種の材質とを接合させる方法で長尺化

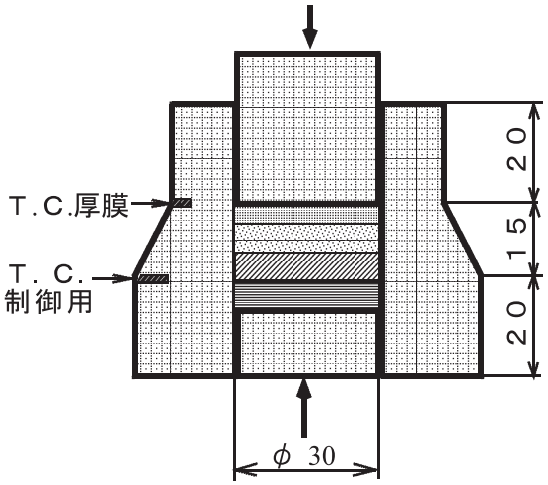


図４　温度傾斜接合黒鉛型

を行った。そのため、母材同士の接合を以下のように検討した。接合材質としてｽﾃﾝﾚｽ(SUS316L)、工具鋼(SKD11)、形状として粉末あるいは板を用い、同種材の接合を通常黒鉛型型内で接合部黒鉛型温度 1273K、加圧力 40MPa、真空中で行い、φ 30-長さ 30mm の接合体を作製した。同種母材接合の評価として、接合材を接合界面に垂直方向に板を切りだし図５示す試験片(幅 3-厚さ 3-平行部 7mm)に加工し、引張試験により接合強度を求めた。

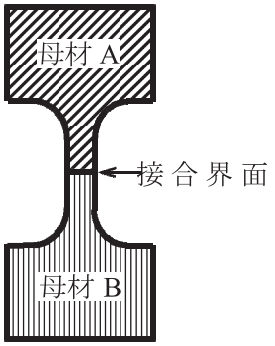


図５ 母材／母材 接合強度試験

（２）結果

図６に母材を SKD11、厚膜部を WC-10%Co (WC:0.4 μ m)としたφ 30mm 厚膜接合材の母材からの厚膜部方向への硬度分布を示す。中間層は緩やかな硬度上昇を示したが、厚膜層(WC-10%Co)はほぼ均一な硬度を示し、1700HV の高硬度であった。

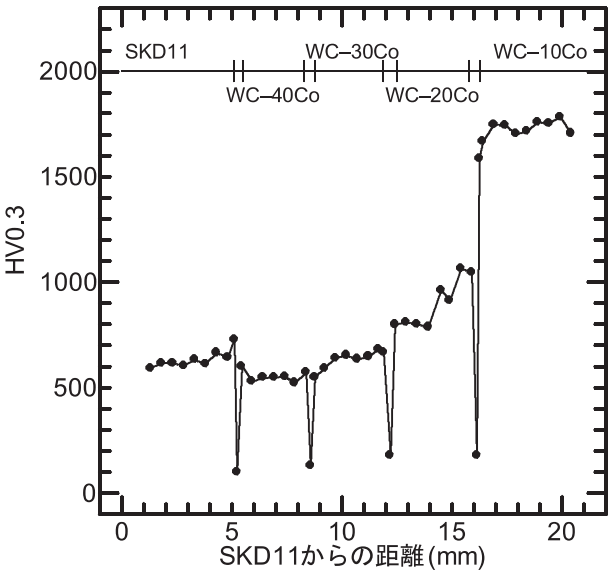


図６ SKD11／中間層(含Co層挿入)／WC-2%Co (WC:0.4μm)接合体の硬さ分布

図７に厚膜層(WC-10%Co(WC:0.4 μ m))の半径方向の硬さ分布を示す。半径方向に対し硬度変化がなく、均一な硬度を持っていた。

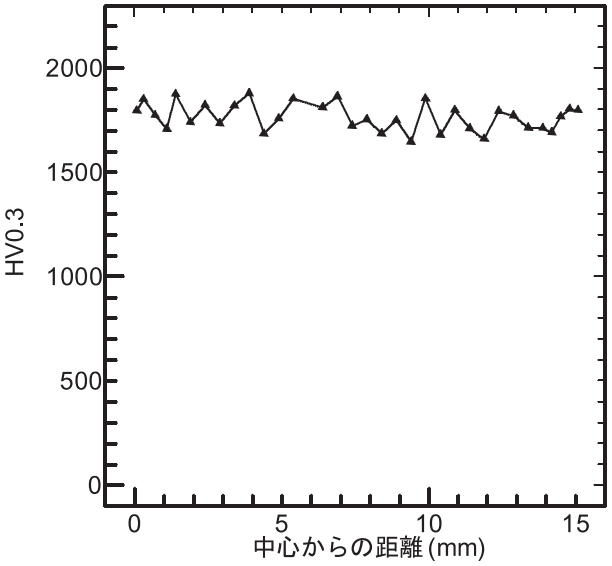


図７ 厚膜部の半径方向の硬さ分布 (WC-2%Co, WC:0.4 μ m)

図８に母材同士の接合材の接合強度を示す。いずれの接合材も接合界面で破断したため母材より強度は劣っていたが、少なくとも 450MPa 以上の接合強度が得られた。

母材／母材間の接合強度が母材／中間層間の接合強度(350 ～ 400MPa 程度、図２)より高強度であったため、母材／母材 接合は強度的に問題が

ないと考えられる。

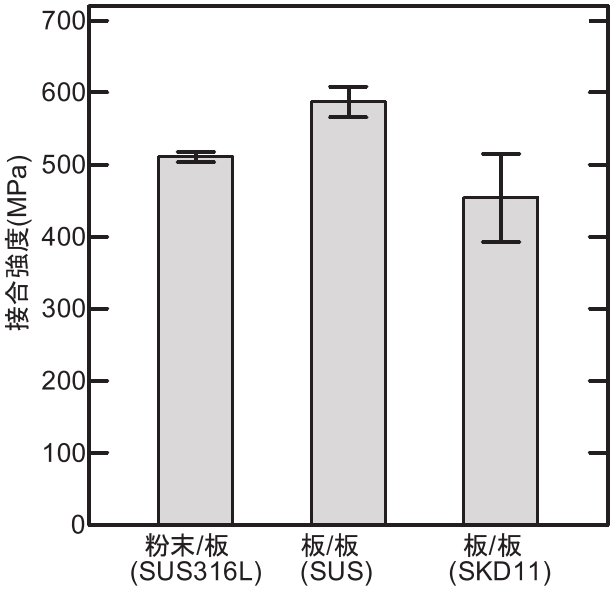


図８　母材／母材　接合強度

図９に母材／厚膜接合によりφ 30 長さ 20mm 成形体と厚膜接合材の母材部と同種の母材とを接合によりφ 30 ー長さ 45mm 作製した接合材を示す。本装置は研究用（最大電流 3000A、ﾟﾝﾁ間距離 150mm）の設備であるが、図９に示すφ 30 ー長さ 45mm 程度の厚膜接合材が作製可能であった。また、生産用の設備であればさらに大型の形状が容易に作製可能であると考えられる。

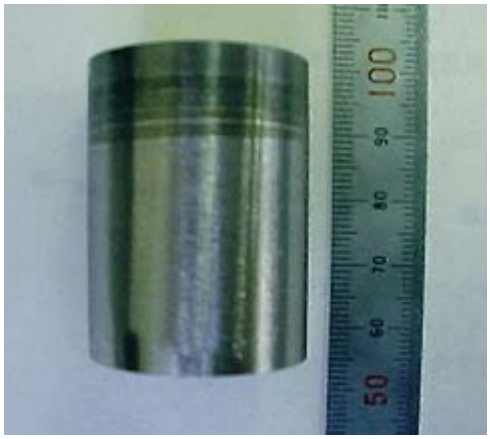


図９　厚膜接合材の外観

５．まとめ

高硬度・耐摩耗性の WC-低 Co 厚膜と鉄系母材との焼結接合材の開発のため、鉄系母材の鋼種拡大、厚膜素材の健全化および接合材の大型化を検討した。

（１）工具鋼（SKD11）／中間層（WC-高 Co）において、その間に Co を挿入することにより、接合強度が向上した。

（２）厚膜素材として WC-2%Co を用いた一体接合材は、その後の加工により亀裂等が生じる場合がある。亀裂の低減のためには熱応力が少ない WC-高 Co（WC-10%Co 程度）が望まれるが、硬度が低下する。そのため、微粉 WC 粉末を用い組織微細化よる硬度向上を検討した。その結果、粒径が 0.4 μ m の WC を用いることにより、従来の WC-2%Co（WC:5 μ m）材と同等の硬度が得られた。（HV1700）

（３）温度傾斜黒鉛型を用いることにより、φ 20 →φ 30mm への直径拡大が可能であった。長尺化は母材間同士の接合により可能となり、接合強度は少なくとも 450MPa 以上の強度となった。

（４）これらの接合技術により、WC-10%Co 材（WC:0.4 μ m）を厚膜部とするφ 30 ー長さ 45mm 程度の厚膜接合材が作製可能となった。また、その後の加工において亀裂等は生じなかった。

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）所敏夫：滋賀県東北部工業技術ｾﾝﾀｰ研究報告（H11）
３）所敏夫ら：平成 10 ～ 11 年度技術開発研究事業（共同研究）成果普及講習会テキスト

特殊鋼の腐食特性（２）

機械電子・金属材料担当　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、熱履歴等により孔食が発生し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、前報に引き続き、一般的に広く使用されているＳＵＳ３０４Ｌ、ＳＵＳ４０３、ＳＵＳ３２９Ｊ１および高硬度材である高珪素ステンレス鋼について種々の熱処理を施し、腐食試験（塩水噴霧試験、分極試験）を行った。

１．はじめに

機械部品の耐食鋼としてＳＵＳ３０４Ｌ、ＳＵＳ３１６Ｌ(オーステナイト系ステンレス鋼)、ＳＵＳ４０３（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。

粒界腐食の現象は主にＳＵＳ３０４等のオーステナイト系ステンレス鋼が、４５０～８５０℃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、孔食等の局部腐食は海水等に含まれているCl^-イオンがステンレス鋼表面の不働態皮膜を破壊することにより発生すると云われている。

腐食の形態について大別すると全面腐食と局部腐食に分けられる。全面腐食については腐食減量等により使用期間を推定することが可能であるが、局部腐食による孔食は部分腐食であるため、進行が増大すると貫通が生じ破壊事故につながる。耐孔食用ステンレス鋼として最近、オーステナイト・フエライト相の混合組織である二相ステンレス鋼（ＳＵＳ３２９Ｊ等）が注目されている。

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は少ない。

ＪＩＳによるステンレス鋼の腐食試験方法として硫酸・硫酸第二鉄腐食試験、６５％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。

以上の観点から各種ステンレス鋼の塩水噴霧試験による耐海水腐食評価および迅速腐食試験評価（電気化学手法による分極測定：自然電位測定、アノード分極測定、孔食電位測定）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ＳＵＳ３０４Ｌ、ＳＵＳ３１６Ｌ、ＳＵＳ４０３、ＳＵＳ３２９Ｊ１（二相ステンレス鋼）および高珪素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　（ｗｔ　％）

材質	C	Ｓｉ	Ｍｎ	P	S	Ｎｉ	Ｃｒ	Mo
SUS304L	0.02	0.37	0.97	0.022	0.025	9.23	17.86	0.16
SUS306L	0.02	0.81	1.38	0.022	0.009	11.84	16.67	1.99
SUS403	0.13	0.24	0.53	0.027	0.013	0.27	11.50	0.10
SUS329J1	0.03	0.33	0.49	0.022	0.006	5.34	23.34	1.25
高珪素ｽﾃﾝﾚｽ鋼	0.02	3.88	1.08	0.020	0.010	6.16	10.90	0.90

2..　１．１　供試材の形状および寸法

塩水噴霧試験片は¢２５～３０×１０ｈとし両面＃120～＃600エミリーペーパーで仕上げた。

分極測定試験片については顕微鏡試料（樹脂包理）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ＳＵＳ３０４Ｌの鋭敏化処理、固溶化熱処理、ＳＵＳ４０３の調質（焼入れ・焼戻し）および高珪素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℃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、ＳＵＳ３０４については６５０℃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
ＳＵＳ３０４Ｌ	無処理（Ｆ） 鋭敏化：650℃２hr空冷 固溶化熱処理（ＳＴ）： 1080℃（１ｈｒ保持）水冷
ＳＵＳ４０３	調質（Ｈ）：950℃（油焼入）、 700℃（焼戻し水冷）
高珪素ステンレス鋼	溶体化：1010℃水冷 析出硬化：480℃空冷

２．２ 試験方法

２．２．１　組織試験および硬さ試験

組織試験：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１ｃｍ^{2}当たり１Ａの電流で１０％シュウ酸エッチング後、金属顕微鏡で組織観察を行った。

硬さ試験：196.1 Ｎの荷重でＨＶ（ビッカース）測定を行った。

２．２．２　塩水噴霧試験

ステンレス鋼の耐食評価を行うため、ＪＩＳＺ２３７１による塩水噴霧試験を３５０時間 実施した。試験条件は表３に示すとおりである。

表３　塩水噴霧試験条件

噴霧時間（３５０ｈｒ）	
塩化ナトリウム溶液	５％
ｐＨ	６．５
試験温度	３５℃

２．２．３ 分極測定試験（自然電位、アノード分極、孔食電位）

写真１に示す自動分極測定装置（ポテンシォスタット）を用いて表２の処理を施した各種ステンレス鋼の分極測定（３．５％ＮａＣｌ溶液浸漬状態）の測定を行った。試験条件は表４、５、６のとおりである。

測定の試料表面積はすべて１ｃｍ^{2}になるように加工を行った。

（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。）

表４自然電位測定条件

試験液	３．５％ＮａＣｌ溶液
参照電極	ＳＣＥ（飽和ｶﾛﾒﾙ電極）
温度	３０　℃
試料面積	１ｃｍ^2
測定時間	３００ｓｅｃ

写真１自動分極測定装置

表５　アノード分極測定条件

試験液	３．５％ＮａＣｌ溶液
参照電極	ＳＣＥ（飽和ｶﾛﾒﾙ電極）
温度	２５～３０℃
アノード上限電位	１０００ｍＶ
帰引速度	５ｍＶ／ｍｉｎ
電流グラフ軸	０．１μＡ～１Ａ

表６　孔食電位測定条件

試験液	３．５％ＮａＣｌ溶液
参照電極	ＳＣＥ（飽和ｶﾛﾒﾙ電極）
温度	２５～３０℃
帰引速度	２００ｍＶ／ｍｉｎ
アノード最大電流	１０００μＡ

3．実験結果および考察

３．１各種ステンレス鋼の硬さおよび組織

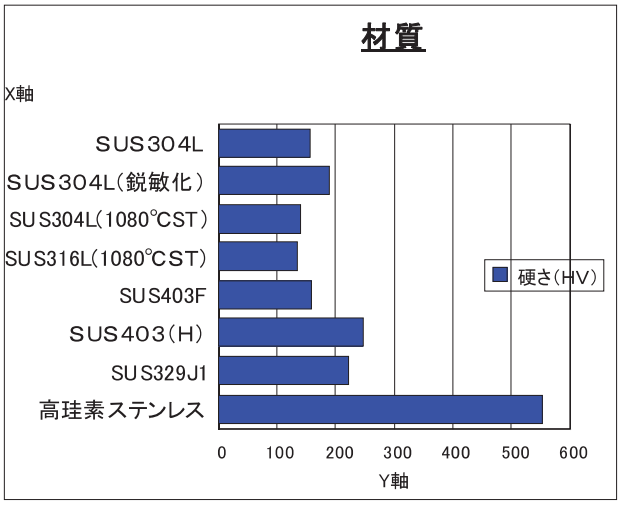
図１に表２の熱処理を施したＳＵＳ３０４Ｌ、ＳＵＳ３１６Ｌ、ＳＵＳ４０３、ＳＵＳ３２９Ｊ１および高硬度ステンレス鋼の硬さ測定結果を示す。各種ステンレス鋼の硬さについて比較検討するため、196.1 Ｎの荷重でＨＶ（ビッカース）測定を行った。

ＳＵＳ３０４Ｌについては鋭敏化処理（650℃２ｈｒ空冷）を施すと結晶粒が細かくなり硬さは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。

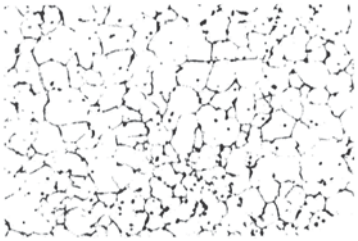
高珪素ステンレス鋼については溶体化・析出硬化処理を施すと５５７ＨＶ２０の硬さが得られた。

写真２、３、４にＳＵＳ３０４Ｌ（固溶化）、ＳＵＳ３０４Ｌ（鋭敏化）、ＳＵＳ４０３（調質）およびＳＵＳ３２９Ｊ１（二相ステンレス鋼）の組織写真を示す。

図１各種ステンレス鋼の硬さ



ＳＵＳ３０４Ｌ（固溶化）



ＳＵＳ３０４Ｌ（鋭敏化））

写真２　ＳＵＳ３０４Ｌの組織

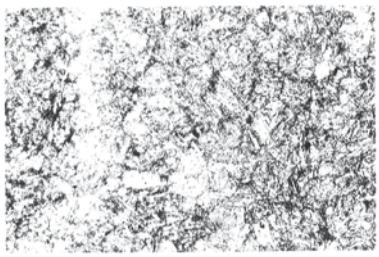


写真３　ＳＵＳ４０３調質（焼入れ・焼戻し）

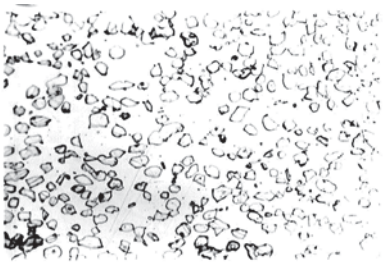


写真４　ＳＵＳ３２９Ｊ１

３．２ 塩水噴霧腐食および分極測定（自然電位、アノード分極、孔食電位）

３．３．１ 塩水噴霧試験結果

表７各種ステンレス鋼の塩水噴霧試験の表面の腐食状況を示す。（噴霧時間 350 ｈｒ）

ＳＵＳ３０４Ｌについては固溶化熱処理（1080 ℃溶体化後水冷）を施すことにより無処理、鋭敏化処理と比べ耐食性が向上した。

鋭敏化熱処理材については結晶粒界付近にＣｒ炭化物（$Cr_{23}C_6$）が析出し粒界のＣｒ濃度が減少し高濃度のCl^-の影響により耐食性が劣化した。最も腐食状況が激しかったのはマルテンサイト系ステンレス鋼ＳＵＳ４０３調質材（焼入れ・焼戻し）で焼入れ硬化のためＣ％が高く、Ｃｒ濃度が低いため、他の 鋼種と比べ腐食の進行が早かった。

一方、最も耐食性が良好だったのはＳＵＳ３２９Ｊ１（二相ステンレス鋼）で錆も孔食も全く発生しなかった。

オーステナイト相とフェライト相の混合組織であるＳＵＳ３２９Ｊ１は耐孔食用ステンレス鋼として注目されている。

表７塩水噴霧試験結果

材　　質	腐食状況
ＳＵＳ３０４Ｌ	○
〃（鋭敏化）	△
〃（固溶化）	◎
ＳＵＳ３１６Ｌ	◎
ＳＵＳ３２９Ｊ１	◎
ＳＵＳ４０３	△
〃（調質）	×

◎ 耐食性良好
○ 微少錆発生
△ 部分錆発生
孔食
× 全面錆発生
孔食

３．３．２ 分極測定結果

３．５％ＮａＣｌ（海水濃度に近似）腐食液によるステンレス鋼の耐食性評価を迅速に調べるため自動分極装置を用いて自然電位、アノード分極および孔食電位の測定を行った。

・自然電位

図２に自然電位の測定結果を示す。自然電位による耐食性の指標は電位が（－）負になるほど活性状態で腐食されやすいと云われている。

試験結果は概ね塩水噴霧試験結果と相関が得られた。耐食性が良好なＳＵＳ３１６ＬおよびＳＵＳ３２９Ｊ１は電位が比較的高電位側にあるのに対し塩水噴霧試験で全面錆、部分錆を生じたＳＵＳ４０３Ｈ（調質）、ＳＵＳ３０４Ｌ（鋭敏化）は低電位側になっている。

・アノード分極測定

ステンレス鋼の使用環境の変化（電位領域）による腐食状況（活性態、不動態）を調べるため、表５の測定条件でアノード分極測定を行った。（縦軸：電位、、横軸：電流密度）

電流密度は腐食速度に対応し、すなわち電流密度が大ならば腐食され易い。電流密度が少なく不動態領域が広範囲にあれば耐食性が良好と判断される。

図３にＳＵＳ３０４Ｌ、ＳＵＳ３１６Ｌ、ＳＵＳ４０３ＨおよびＳＵＳ３２９Ｊ１の分極測定結果を示す。

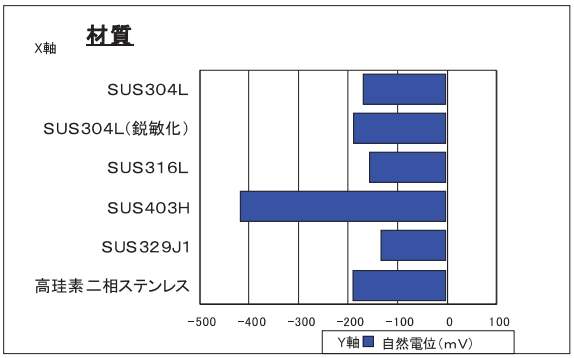


図２　自然電位測定結果

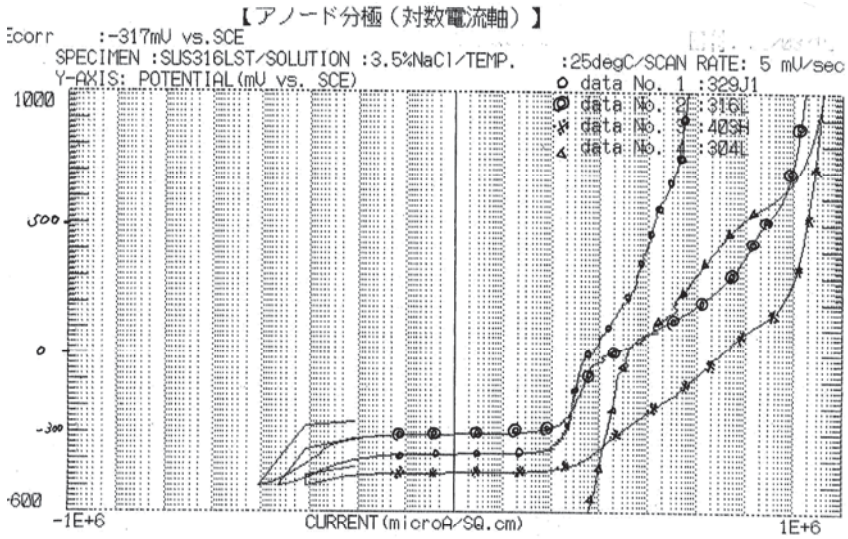


図３　各種ステンレス鋼の分極測定結果

耐食性が良好なＳＵＳ３２９Ｊ１については腐食電流密度が 1000 μＡ／ｃｍ^2 に達するまで他の鋼種と比べ電位幅が広く安定していた。

分極挙動から耐食性の良否を判断する場合、自然電位付近の電位の電流密度から腐食速度が推察される。

図３の分極曲線から活性態の順位をあげると SUS403H ＞ SUS304L ＞ SUS316L ＞ SUS329J1 の順位になる。

・孔食電位測定

ステンレス鋼の耐海水雰囲気での腐食で問題になるのは全面腐食（general corrosion）ではなく塩化物による不動態被膜の破壊による孔食（pitting corrosion）である。

各種ステンレス鋼の孔食発生状況を調べるため、ＪＩＳ Ｇ０５７７に準じた孔食電位の測定を行った。図４に測定結果を示す。

※孔食電位：腐食電流密度１０μＡ／ｃｍ^{2}での電位

孔食電位による耐食性の指標は自然電位と同様、電位が貴になるほどなるほど孔食の発生が少ないと云われている。

この図から孔食発生の少ない順位を上げると SUS329J1、SUS316L、SUS304L、SUS304L（鋭敏化）、高珪素ステンレス鋼、SUS403H の順になる。

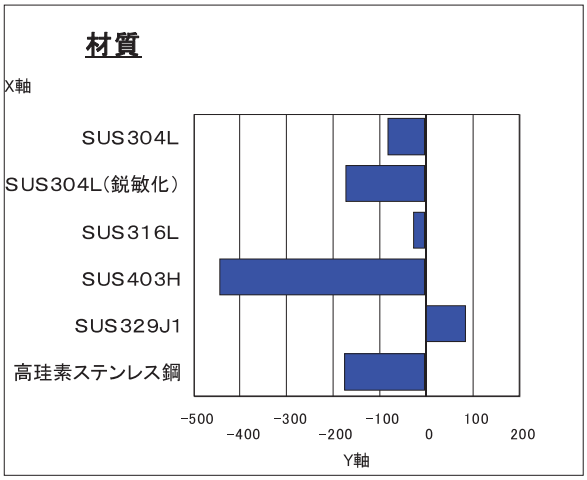


図４孔食電位（Ｖｃ 10）ｍＶ

４．まとめ

以上の結果を要約すると次ののとおりである。

（１）ＳＵＳ３０４Ｌの熱処理による塩水噴霧の腐食状況を調べた結果、高温の固溶化熱処理を施すことにより耐食性の向上が得られた。

（２）塩水噴霧試験結果と分極測定試験結果とは概ね相関性が得られた。

（３）アノード分極、孔食電位測定によって各種ステンレス鋼の腐食の挙動が迅速に得られた。

（４）３．５％ＮａＣｌ水溶液中における分極挙動での耐食性順位は SUS329J1 ＞ SUS316L ＞ SUS304L ＞高珪素ステンレス鋼＞ SUS403H であった。

参考文献

(1) 西内　平成 11 年度研究報告（特殊鋼の腐食特性その１）

(2) 松川、樋口、宮川：昭和 60 年度研究報告 P17 ～ 52

(3) JIS　G0577　　ステンレス鋼の孔食電位測定方法

(4) 社団法人腐食防食協会：第 11 回技術セミナ資料

精密機械部品の加工技術向上に関する研究

機械電子・金属材料担当　　大西 宏明

ＮＣ工作機械の進歩により機械部品はこれまで以上に複雑・高精度な加工が求められており、それに伴い測定・評価技術もより複雑になる傾向にある。
今回、複雑形状測定の手法として一般化しつつある三次元測定機の測定精度評価、及び機械加工部品の形状精度の定量かについて検討した。

１．緒言

工業製品がより高性能・高品位化していく中で設計・生産技術とともに測定技術への需要・要求が高まっている。ＮＣ工作機械の普及により複雑な機械部品の製造は可能となったが、形状が複雑になると共にその測定も複雑となり、加工精度の十分な検証が難しい状況にある。しかし、形状測定は機械加工において重要な要因であり、十分な計測が出来なければ優良な製品は望めない。

今回、高精度加工を目的とした三次元測定機（Coordinate Measuring Machin：以下 CMM）の性能診断、及び輪郭形状の評価方法について検討を行った。

２．CMM 性能評価

ＣMMはこれまで一般的に使われてきた単軸、もしくは２軸の測定機では不可能であった形状測定が可能であり、今後更に複雑化していく工業製品の測定において重要な位置を占めていく傾向にある。

しかし、ＣMMの構造の複雑さから定期的な精度確認が容易ではなく、ＣMMを高頻度で使用する際のネックとなっている。

今回、ＣMM自己診断ゲージを測定し、ひとつのゲージ測定による複数項目を評価する方法について検討した。

２．１　自己診断測定方法

１）自己診断ゲージ

自己診断技術に供するゲージは、台形状のグラナイトを基盤（膨張係数 9.1*10-6 ｍｍ/k）とし、側面に１インチ球体（セラミック）を配置した形状である。形状を Fig.1 に示す。

２）測定方法

球体１～１０までの球体中心位置を測定し、球体間距離からＣMMの真直度、直角度等を算出し、測定器の持つ軸スケール誤差と運動性能について評価する。

３）測定座標系の設定

CMM は測定前に測定対象に応じて座標系を設定する必要がある。

- 球測定点は赤道４点、店長１点の５点測定とする
- 球体１，５，６，１０の中心座標から基準平面を求める
- 球体１、１０の中心座標を結び基準平面に投影した線を基準軸Ａとする。
- 球１，１０の中点を基準平面に投影した転を基準原点とする。
- 基準座標設定後、球１～１０の順番に球中心座標を測定する。

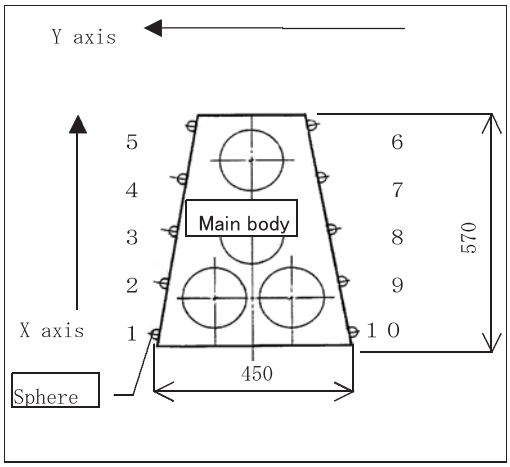


Fig.1　評価用ゲージ

４）三次元測定機、及びプローブの仕様

測定に用いた CMM の仕様を Table.1 に示す。プローブはφ４ｍｍ、長さ２０ｍｍの測定子を１つだけ取り付け、Ｚ軸に対して９０度方向の測定時には測定子を回転させて測定するタイプを用いた。また、測定条件を Table.2 に示す。測定速度は測定子が測定面の約 2mm 手前に近づくまでは 50mm/s で移動し、その位置から測定子がゲージに接触するまでは 1mm/s で移動することとした。

Table.1 ＣMM仕様

形式	門移動型
測定範囲	1000 × 900 × 600mm
単軸精度	U_1 ＝ 3+4L/1000 μ m
空間精度	U_3 ＝ 4+4L/1000 μ m
最小読み取り値	0.5 μ m
購入年度	1998 年 11 月
最終検査日	2000 年 4 月

Table.2　測定条件

プローブタイプ	回転型
測定子径	4mm
測定子長さ	20mm
回転中心ーチップ距離	88mm
測定速度	1mm/s
移動速度	50mm/s
移動ー測定切替距離	2mm

５）自己診断ゲージの設置方法

ゲージの設置地位置は測定定盤のほぼ中央とし、長手方向が各軸（ＸＹ）に平行になる状態と、Ｙ－Ｚ・Ｘ－Ｚ平面に平行に立てた状態との４方向とした。この際、各平面の第１軸とゲージの面がほぼ平行となるように配置する。測定時には各セット方向に於いてゲージの表裏を反転させて両面の測定を行う。

２．２　真直度評価

球１～１０のＸ座標を表側を設置した場合を Xi（i=1 ～ 10）とし、反転させて裏側を設置した場合を Xi’としたとき、本来なら Xi-Xi'=0 となるべきである。しかし、実際には CMM の真直度誤差により Xi-Xi'=0 とはならない。そこで、各球に於いて Bi ＝ Xi-Xi'を求め、その真直度を CMM の真直度として評価する。各軸の真直度の計算結果を Table.3 に示す。これらより、真直度は各軸において殆ど差がないことが分かる。

Table.3　真直度［μｍ］］

設置平面	XY	YX	XZ	YZ
真直度	1.4	1.4	1.5	1.65

２．３　直角度評価

球１～５，球６～１０それぞれのＸ，Ｙ座標を用いて最小自乗近似直線を求める。表面を設置した場合の各近似線と基準軸との角度をθ１～５，θ６～１０、裏面を設置した場合の角度をθ１～５，θ６～１０としたとき、$\theta_{1\sim5}-\theta_{1\sim5}'$、$\theta_{6\sim10}-\theta_{6\sim10}'$の平均値を CMM の直角度として評価する。結果を Table.4 に示す。ＹＺ軸間の直角度が出ていない。また、符号の向きからＸＹ軸では正回転方向に、ＸＺ、ＹＺ軸間では負回転方向に軸が曲がっていることが分かる。

Table.4　直角度［ｓｅｃ］

設置平面	XY	YX	XZ	YZ
直角度	0.12	0.41	-0.48	-1.11

２．４　測定方向による不確かさ

球体間距離を信号因子、ゲージのセット位置、測定の反復、測定方向、測定平面（ＡＢ面）それぞれに場合分けをし、各条件毎の標準偏差を求め、各要因の測定誤差への影響を評価した。

１）ゲージセット方向

ゲージの設置方向ごとの標準偏差を求めた。結果を Table.5 に示す。

ＸＹ、ＸＺ平面の標準偏差がＹＸ、ＹＺ平面に比べて大きくなっている。これらの面は第１軸が共通しており、これよりワークを測定する際には測定したい方向をＸ軸に平行になるように設置した方がより安定した測定結果が得られることが推測される。

Table.5　ゲージセット位置の標準偏差［ｄｂ］

	XY	YX	XZ	YZ
標準偏差	64.4	62.7	66.2	60.6

２）ゲージ測定方向

球体間距離はＸＹ方向それぞれについて測定して

おり、球体間の方向による標準偏差を求めた。結果を Table.6 に示す。ＸＹ平面では全体にａｄｘの標準偏差が大きく、またＹＸ、ＸＺ、ＹＺ平面ではｂｄｙ、ｃｄｙの標準偏差が大きくなっている。今回用いた CMM はＹ－Ｘ－Ｚ軸の順で駆動方向が構成されており、Ｙ軸の移動が多い方向（例：ＸＹ平面のｂｄｙ、ｃｄｙ）の測定結果が悪くなったと考えられる。

Table.6　球体間距離方向の標準偏差

	総合	XY	YX	XZ	YZ
adx	68.8	68.6	65.5	65.5	58.7
bdy/cdy	74.6	65.6	70.0	70.8	73.5

３）球座標位置

球１と球 i(i：1 ～ 10)との座標間距離を dx(i)、dy(i)とし、各球体間距離についての標準偏差を測定平面ごと、及び全平面の総合結果として求めた。結果を Table.7 に示す。

これまでの結果と同様にゲージセット方向による標準偏差差がここでも確認できる。ＸＹ平面では全体にｄｘの標準偏差が大きく、またＹＸ、ＸＺ、ＹＺ平面ではｄｙの標準偏差が大きくなっている。また、ＸＺ、ＹＺ平面のａｄｘではゲージ下側の球の標準偏差がゲージ上側のものより大きくなっている。これは前述の直角度の影響で、測定位置が基準原点から離れるほど直角度誤差の影響が強くなることを示している。

４）繰り返し測定

測定の行き・戻りの標準偏差を測定平面ごと、及び全平面の総合結果として求めた。結果を Table.8 に示す。

他の結果に比べ行きと戻りでは標準偏差の差は殆どなく､測定には殆ど影響を与えないことが分かる。また、反復の標準偏差を求めた結果についても、行き・戻りの標準偏差と同様に各標準偏差の間に大きな差は見られなかった。これより、長時間の測定が不確かさに及ぼす影響は殆どないことが分かる。

２．５　自己診断測定結果

ＣＭＭ自己診断ゲージを測定機の真直度、直角度の評価、及び球体間距離から標準偏差を求め、各誤差要因の影響を調べた。今回テストを行ったＣＭＭ

Table.7　球体間距離の標準偏差

	総合	XY	YX	XZ	YZ
dx(1)	72.7	69.0	70.0	72.4	62.7
dx(2)	69.8	72.0	68.3	64.0	60.1
dx(3)	68.4	72.0	68.3	64.0	60.1
dx(4)	68.3	77.2	70.0	65.9	58.2
dx(5)	67.3	68.0	69.1	65.7	56.3
dx(6)	67.1	66.7	70.7	68.7	56.2
dx(7)	69.2	75.9	64.4	64.1	59.8
dx(8)	69.7	68.0	63.	68.8	61.2
dy(1)	78.4	70.8	79.9	83.9	78.2
dy(2)	76.8	66.5	72.1	76.1	77.2
dy(3)	75.9	69.1	71.4	72.3	75.3
dy(4)	73.3	66.2	70.2	69.6	78.7
dy(5)	76.1	72.7	77.3	72.8	77.1
dy(6)	74.2	63.9	77.4	70.8	76.4
dy(7)	74.7	65.2	75.5	71.1	75.4
dy(8)	73.3	65.9	73.5	70.2	77.8

Table.8　行き・戻りの標準偏差

	総合	XY	YX	XZ	YZ
行き	66.1	61.4	59.8	63.5	57.7
戻り	65.8	61.4	59.6	62.8	57.4

には以下の傾向が見られた。

・真直度性能は各軸でほぼ同等であった。
・直角度はＹＺ、ＸＺ、ＸＹの順に倒れがあった
・ワークを置く方向により測定の安定性が異なった
　（測定時の移動質量が小さい方がよい）

測定結果値は装置の保証精度内に収まっているが、その不確かさはゲージの設置等、測定条件によって異なることが分かった。今回用いたＣＭＭに於いては、測定ワークは直角度の影響が少ないＸＹ平面上に置き、測定上重要な位置が装置のＸ軸に対して平行になるように設置するした方がより安定した測定結果が得られると考えられる。もしくは、ワークの長さが小さければ直角度誤差の影響を受けにくい為、ＸＺ平面に設置しても良いと考えられる。

３．加工形状の輪郭精度測定

ＮＣ工作機械は複数の直線駆動軸をＮＣ装置により同期駆動することによって円等の形状加工を行っ

ている。しかし、各軸を完全に同期させることは難しく、厳密には指令値通りには動いていない。今回、マシニングセンター（以下MC）でエンドミル加工したテストピースの輪郭形状測定を行い、その誤差の傾向や定量的な評価方法について検討を行った。

３．１　工作機械の運動精度

円運動精度試験器を用いて工作機械の運動精度を調べた。回転半径１００mm、CW方向の運動精度を Fig.2 に示す。X軸方向の反転スパイク、Y軸方向のバックラッシュ誤差が顕著である。X軸方向の反転スパイクがY軸方向に較べて大きいのは、用いたMCのX軸はテーブル側を駆動、YZ軸はスピンドル側を駆動する構造であるためであると考えられる。

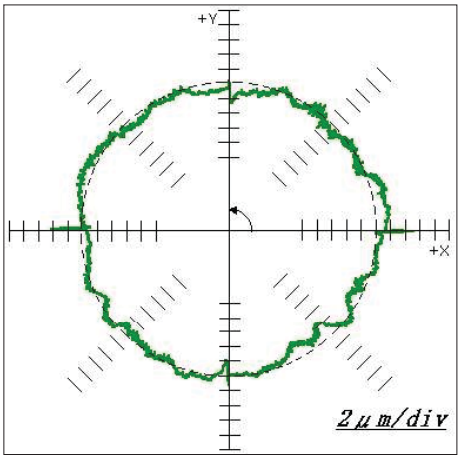


Fig.2　円運動精度試験結果

３．２　円形状の加工精度

アルミ合金(A5052) を Fig.3 に示したテストピース形状に加工し、その円周部分について CMM で輪郭形状測定を行った。輪郭形状の誤差は相似形状との拡大・縮小誤差と変形誤差とに分けて考えることが出来る(Fig.4)。

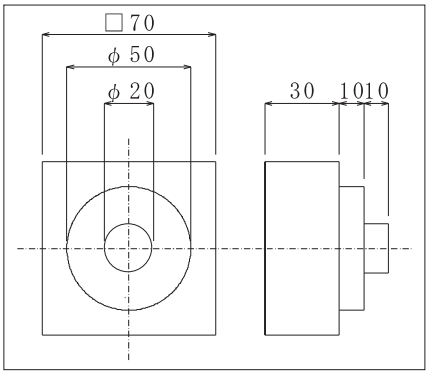


Fig.3　テストピース形状１

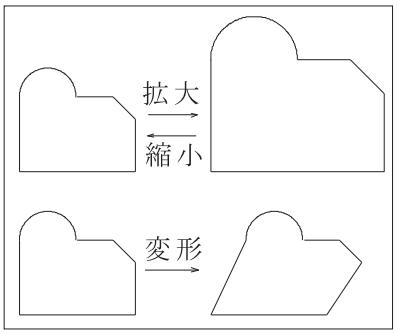


Fig.4　輪郭形状誤差誤差

拡大・縮小誤差を e_r としたとき、測定点 i における輪郭形状誤差 e_i と輪郭形状誤差 e_i’ は次のような関係となる。

$$r_e = r_0 + e_r$$

$$e_i = e_i^{'} + r_e$$

$$\because r_0 : \text{基準半径}$$

また、誤差の大きさは総合輪郭形状誤差 e_{ALL}、総合変形誤差 e_{ALL}’ を用いて評価する。

$$e_{ALL} = \frac{1}{n}\sum(r_i - r_0)^2$$

$$e_{ALL}^{'} = \frac{1}{n}\sum(r_i - r_e)^2$$

$$\because n : \text{測定点数}$$

測定した円形状の輪郭形状誤差を Table.9 に示す。形状誤差値は加工径に関わらずほぼ同値である。また、誤差の拡大図を Fig.5 に示す。誤差の傾向は工作機械の運動精度と同様の傾向であり、これらの加工誤差は加工条件やばらつき誤差ではなく、工作機械の駆動系が原因であることが分かる。

Table.9　テストピース１の形状誤差[mm]

直径[mm]	20	50
総合輪郭形状誤差 e_{ALL}	2.11×10^{-4}	2.88×10^{-4}
拡大・縮小誤差 e_r	0.014	0.017
総合変形誤差 e_{ALL}'	7.75×10^{-6}	7.77×10^{-6}

３．３　複合形状の加工精度

同様に A5052 材を Fig.6 に示した形状に加工し、輪郭形状測定を行った。輪郭形状誤差を Table.10 に示す。拡大・縮小誤差はテストピース１とほぼ同値

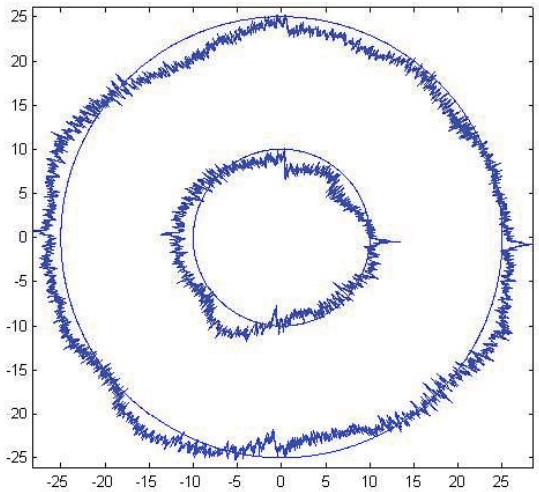


Fig.5 誤差拡大図１（誤差拡大率×５００）

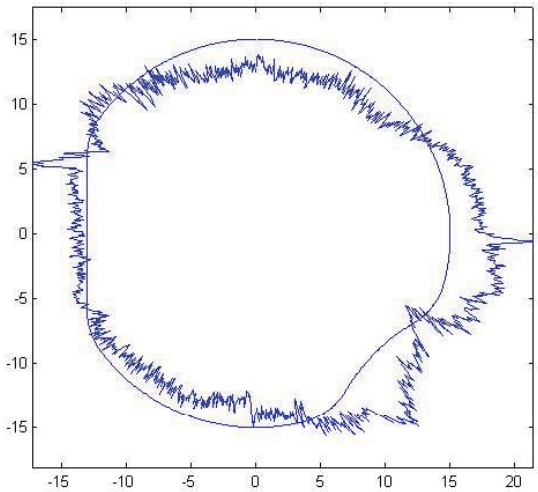


Fig.7　誤差拡大図２（誤差拡大率×５００）

であるが、総合変形誤差は悪くなっている。また、誤差拡大図を Fig.7 に示す。Ｘ軸方向の反転スパイクやＹ軸方向のバックラッシュは円形状加工時と同様であるが、それらの他に曲線の繋ぎ目部分でも誤差が生じている。これらの部分は工作機械の各軸の駆動速度が急激に変化する部分であり、速度変化の指令に駆動系が十分に追従できていないために加工誤差が大きくなったものと考えれらる。

これから、曲線の連結が多い複雑な形状の加工では、その形状によって加工誤差の大きさが変化するため、工作機械の円運動精度の調整のみでは十分な加工精度が得にくいと考えられる。

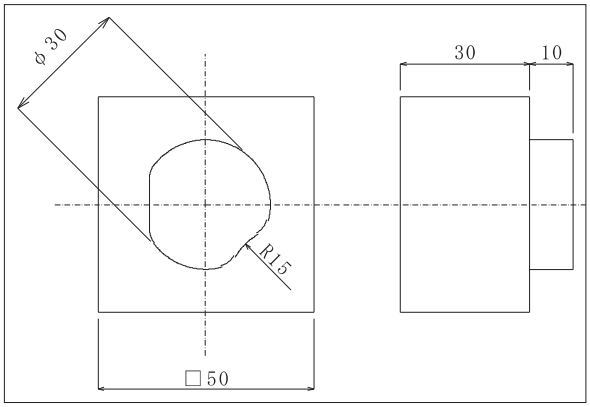


Fig.6　テストピース形状２

Table.10　テストピース２の形状誤差[mm]

総合輪郭形状誤差 e_{ALL}	1.99×10^{-4}
拡大・縮小誤差 e_r	0.014
総合変形誤差 e_{ALL}'	16.0×10^{-6}

４．結言

今回、三次元測定機の精度評価とＭＣによる加工精度の評価を行った。

自己診断ゲージを用いた三次元測定機の精度評価結果として以下のことが分かった。

・真直度に較べて直角度の精度が劣る傾向があった。これは真直度は測定機の単軸を主とした精度評価あるが直角度は複数軸間での精度評価であり、測定機の構造上高精度な調整が難しいためである。

・測定精度が保証内に入っている場合でも測定の方向によってその安定性は異なるため、測定対象の設置方向に留意する必要がある。

また、ＭＣ加工部品の輪郭形状測定、及び加工誤差評価からは以下のことが分かった。

・ＭＣの円運動精度と加工誤差はほぼ同様の傾向があり、加工誤差の要因としては工作機械の運動精度が支配的であると考えられる。

・曲面が連続する複雑な形状に於いては加工誤差の大きさは形状によって大きく変化する。

今後は今回求めた加工誤差データをＮＣプログラムに反映した高精度加工の手法について検討を行う。

高強度材料の切削に関する研究（３）

機械電子・金属材料担当　樋口　英司

あらまし：金型材料として一般的な合金工具鋼を熱処理（焼入れ、焼戻し）し、高硬度材（HRC 50 以上）の切削加工における環境対応と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、切削時の電力量による評価実験を行った。実験の結果、被削材の硬さと横切れ刃角、チップ材種の選定、刃先冷却の方法および加工条件の決定が加工コストに大きく影響することがわかった。

１．はじめに

一般的な金型材料として使用されている合金工具鋼は通常、素材から金型の形状に機械加工（切削）され、金型に必要な表面硬さに熱処理された後、砥石による研削や磨き加工が施され、プレスにセットされ試し打ちを行い不具合の調整加工を行い再度、確認の試し打ちを行って金型（商品）として出荷される。

これらの工程から、熱処理や研削および磨き工程等が多少でも除去できればコストを抑えることができる。一方、環境対応では使用する工具（刃物）の種類とその工具に適した加工条件を選定することによって切削油の使用を不要にすることができないか検討する。検討の一つの手段として品質工学による実験計画の手法を用い、切削加工の評価、判定に簡単に利用できる電力による評価を用いた実験を行った。

２．実験

２．１　実験方法

１）被削材の選定

一般的な金型用材料として使用されている合金工具鋼鋼材、ＳＫＤ１１（冷間金型用）とＳＫＤ８（熱間金型用）をＨＲＣ（ロックウエル硬さＣスケール）５０、５５、６０程度の３段階に熱処理を行った。

直径４６ mm の素材を１０７ mm に切断し、直径４５×１０５ mm に旋削加工を行った後、焼入れ、焼戻しの熱処理を行った。

熱処理設備は、流動層オーステンパ熱処理システム（東レエンジニアリング製）を用いた。

被削材の熱処理後の硬さは、下記の３段階に分類した。

①ＨＲＣ４２～４８
②ＨＲＣ５４～５６
③ＨＲＣ５９～６１

２）電力の測定

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、データを横河電気㈱製　アナライジングレコーダ　AB3200 型に取り込み、切削時の最大値と最小値から平均値処理をおこない切削した時間を掛けて面積を求め電力量（kW・sec）とした。

被削材をチャッキングして回転させた電力チャートを図１に示す。

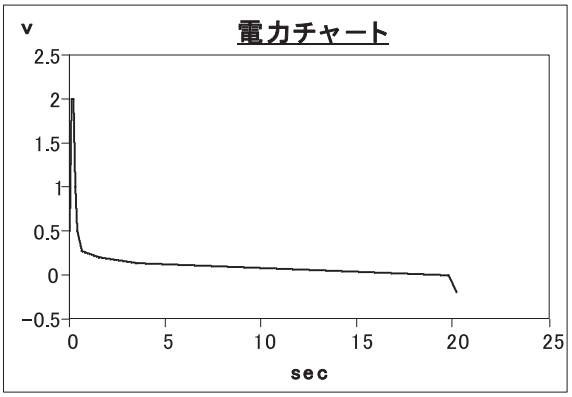


図１．電力チャート

３）使用工作機械

ＣＮＣ旋盤　ＬＢ２５Ｃ　Ｖ１２刃物台　オークマ製を使用した。

４）バイト（刃物）の横切れ刃角

被削材の硬さによるバイトの逃げの影響確認とボロン系チップのロウ付け状況を考慮して、１５度・３０度・４５度の３種類を選んだ。

５）チップの選定

高硬度材の切削加工用として各工具メーカが市販している中から各メーカ毎の違いをみる目的から３種類、３工具メーカのものを選定した。

６）切削速度および送り量の選定、

各工具メーカのカタログに記載されている推奨加工条件から小・中・大の３種類を選定した。

２．２　基本機能

切削加工の最適化に必要な基本機能は、

①指示寸法どおりに製品寸法が仕上げられること。

切削加工の目的機能は、切削後の製品の仕上がり寸法をｙ、指示寸法をＭとすれば、つねにｙとＭは１対１の関係が理想機能である。

②使用電力が少なく指示寸法どおりに仕上げられること。

使用電力をｙ、設定切込み量をＭとすれば、つねにｙ＝Ｍとなり、ｙ＝βＭ（β：定数）が理想機能である。

③省エネルギーに配慮した加工性の評価。

加工性を評価する場合、加工面の面粗度や工具寿命といった品質特性で評価するのが一般的であるが、被削材にあった最適な加工条件をできるだけ速く短時間に、省エネルギーに配慮した加工性を評価する。

２．３　制御因子

２．１項の検討結果をもとに、それぞれの因子ごとに３水準を選定し、表１の制御因子をＬ^{18}直交表に割り付け、ランダムに２回の繰り返し実験を行った。

表１．制御因子と水準

制御因子			
因子	水準　1	水準　2	水準　3
A　冷却方法	Wet	Dry	
B　チップ材種	A	B	C
C　切削速度	100	150	200
D　送り量	0.1	0.3	0.5
E　横切れ刃角	15	30	45
F　被削材硬さ	50	55	60
G　メーカ	X	Y	Z
H　――――	――――	――――	――――

被削材：合金工具鋼

信号因子：設定切込み　０．１、０．３　０．５

出力：電力量（電力×時間）

No.	回	M1	M2	M3
1	N1	8.88	10.28	16.36
	N2	5.61	9.35	14.02
2	N1	47.04	51.45	58.31
	N2	28.66	32.18	38.4
3	N1	19	21.72	25.74
	N2	18.9	21.62	25.93
4	N1	13.13	17.23	20.93
	N2	13.54	18.87	20.1
5	N1	16.96	21.5	25.7
	N2	19.58	22.72	26.22
6	N1	11.91	13.97	15.68
	N2	11.97	13.97	15.5
7	N1	8.74	14.89	18.45
	N2	7.45	13.27	18.13
8	N1	26.27	29.95	33.96
	N2	28.11	31.95	35.13
9	N1	41.57	44.58	58.26
	N2	41.85	46.22	50.87
10	N1	3.39	6.21	9.22
	N2	3.2	5.65	10.35
11	N1	43.76	46.18	55.08
	N2	38.13	44.06	51.69

表２．実験データ

３．結果および考察

３．１　解析

実験から得られたデータの一部を表２に示す。

ＳＮ比と感度の解析に用いた計算式を以下に示した。

（１）全体の２乗和（Ｓｔ）（ｆ＝６）

$$St = y11^2 + y12^2 + \cdots\cdots + y23^2$$

（２）線形式（Ｌ）

$$L_1 = (M_1.N_1) + (M_2.N_1) + (M_3.N_1)$$

$$L_2 = (M_1.N_2) + (M_2.N_2) + (M_2.N_2)$$

（３）有効除数（ｒ）

$$r = M_1^2 + M_2^2 + M_3^2$$

（４）比例項の変動（Ｓβ）

$$S\beta = (L_1 + L_2)^2 / 2 \times 1 \times r$$

（５）比例項の差の変動（Ｓβ×Ｎ）

$$S\beta \times N = (L_1^2 + L_2^2) / (2 \times 1 \times r) - S\beta$$

（６）誤差変動（Ｓｅ）

$$Se = St - S\beta - (S\beta \times N) \quad (f = 4)$$

（７）誤差分散（Ｖｅ）

$$Ve = Se / 4$$

（８）有害部分の大きさを表す誤差分散（Ｖｎ）

$$Vn = (Se + S\beta \times N) / (4 + 1)$$

（９）ＳＮ比（η）

$$\eta = 10 \log((1 / (2 \times 1 \times r))(S\beta - Ve)) / Vn$$

（１０）感度（Ｓ）

$$S = 10 \log(1 / (2 \times 1 \times r))(S\beta - Ve)$$

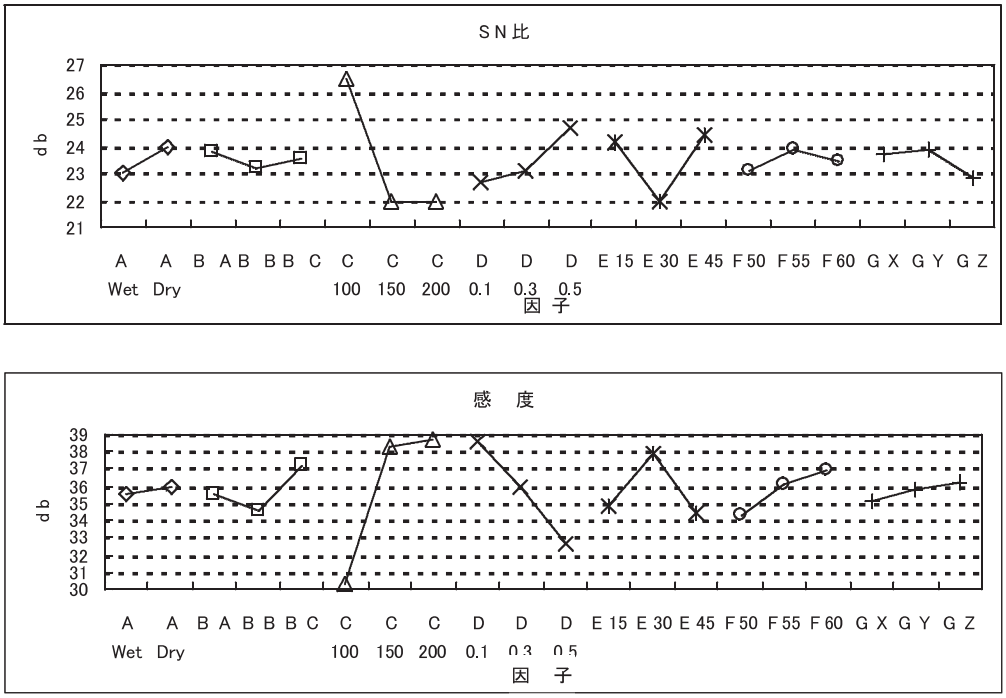


図２．ＳＮ比と感度の要因効果図

表２のデータを前記の計算式により計算したＳＮ比と感度の一部は以下のとおりである。

ＳＮ比（ｄｂ）	感度（ｄｂ）
２５．６１	３０．１０
１８．５８	４１．０６

２２．５５	３５．５２
２３．６４	３３．６０
２２．８７	３５．５９
２２．０６	３１．３３
２７．９０	３２．１０
２１．７４	３８．２５
２１．９７	４２．０１
３２．１３	２６．０１
２１．９５	４１．８６

データの計算を行った結果を図２の要因効果図に示した。

ＳＮ比の要因効果図より有意差が認められる制御因子は、切削速度（Ｃ）、送り量（Ｄ）、の２因子で大きな有意差がでている。

冷却方法（Ａ）、横切れ刃角（Ｅ）および被削材硬さ（Ｆ）の３因子について実験時の状況観察やＳＮ比と感度の要因効果図から総合的に検討すれば、冷却方法のＷｅｔの感度がＳＮ比と比較してＤｒｙより下がっているのは、Ｗｅｔのほとんどの実験において刃先に微少なカケやチッピングが生じており、このことが感度に影響している。

横切れ刃角と被削材硬さについては、横切れ刃角が大きくなれば切り屑の厚さは薄くなり、被削材の硬さが硬くなれば横切れ刃角に大体比例して刃先の逃げが生じることや工具のチップ材種および工具メーカの違いによる影響が相互に関係している。

特にチップ材種（Ｂ）の２水準目〔Ｂ〕のＳＮ比と感度が低いことや横切れ刃角（Ｅ）の２水準目〔３０度〕のＳＮ比が低く、感度が高いこと。被削材硬さの１水準目の〔５０〕が感度から判断すると低すぎる。メーカの２水準目〔Ｙ〕も感度から比較して低い。このことは、メーカ毎のホルダー形状の違いやチップ形状の違いに起因しているとも考えられる。

今回、測定した電力量は、切削時の平均電力から被削材をチャッキングして回転させたときの電力（図１）を引き算して切削電力として計算を行った。

条件の中で横切れ刃角が大きくなると被削材の硬さが硬いため刃先の逃げ現象が確認された。

３．２　最適条件

表２に示した要因効果図から最適条件は、次のとおりである。

・最適条件　A_2 ：Ｄｒｙ
　B_1 ：Ａ
　C_1 ：１００ m/min
　D_3 ：０．３ mm/rev
　E_1 ：１５度
　F_2 ：ＨＲＣ５５
　G_1 ：Ｘ

・初期条件　A_2 ：Ｄｒｙ
　B_2 ：Ｂ
　C_2 ：１５０ m/min
　D_2 ：０．３ mm/rev
　E_3 ：４５度
　F_3 ：ＨＲＣ６０
　G_2 ：Ｙ

３．３　確認実験

最適条件および初期条件のＳＮ比および感度をもとに再現性の確認実験を行った。

確認実験の結果を解析したところ最適条件の利得と初期条件の利得の推定値と確認値の差が若干大きく再現性のあまり良くない結果を得た。

表３にＳＮ比と感度の比較を示す。

確認実験の結果から、各条件毎の比較とそれぞれの改善効果を調べるため、図３に示す切削電力

	ＳＮ比（db）		感度（db）	
	推定値	確認値	推定値	確認値
最適条件	29.98	38.46	26.58	23.62
初期条件	23.10	27.88	37.38	28.87
利　得	6.88	10.58	-10.80	-5.25

表３．ＳＮ比と感度の比較

量と設定切り込み量の関係を図示した。

４．品質水準と望小特性

工場の生産部門は、仕様書や図面に与えられた許容差を受け入れ、それを基準に品質水準を評価する。不良率とか合格率ではなく、損失関数で品質水準を評価することが大切である。

従って、本研究で求めた最適条件と初期条件を比較した損失関数を求めた。

望小特性とは、負の値をとらずゼロが最も望ましい特性である。望小特性の品質水準は、次の損失関数Ｌで与えられる。

被削試験片の許容差△が０．１ mm として、不合格になった場合の損失Ａを１００円とした場合、分散σ^2は、

初期条件の場合

σ^2＝１／６×（$7^2+7^2+5^2+3^2+5^2+8^2$）

≒３６．８

切削後のデータ　　ｍｍ

切り込み項目	0.1		0.3		0.5	
	ｎ1	ｎ2	ｎ1	ｎ2	ｎ1	ｎ2
初期条件	0.07	0.07	0.05	0.03	0.05	0.08
最適条件	0.03	0.02	0.06	0.07	0.07	0.08

損失関数は、

$L=A/\triangle^2\times\sigma^2$＝１００／$0.1^2$×３６．８

＝３６．８（円）　　（４．１）

最適条件の場合

σ^2＝１／６×（$3^2+2^2+6^2+7^2+7^2+8^2$）

≒３５．２

損失関数は、

$L=A/\triangle^2\times\sigma^2$＝１００／$0.1^2$×３５．２

＝３５．２（円）　　（４．２）

初期条件と最適条件の比較

３６．８－３５．２＝１．６（円）

確認実験における最適条件と初期条件の損失関数は、初期条件より１．６円安くできることになる。

５．まとめ

本実験やこれまでの一連の実験をとおして確認できた部分や、今後さらに若干検討が必要な部分等を列記する。

（１）切削加工条件設定の有効な評価手段として、切削電力量を用いた結果、その再現性の良いことが確認できたことから手軽な評価手段として各企業における活用が期待できる。

（２）ＣＢＮ系のチップは、Ｄｒｙが適している。昨年度の研究結果においても水分が含まれている冷却方法では、亀裂を生じたがメーカからの情報として多量に冷却水をかければ問題が起こらないとのコメントを得てい

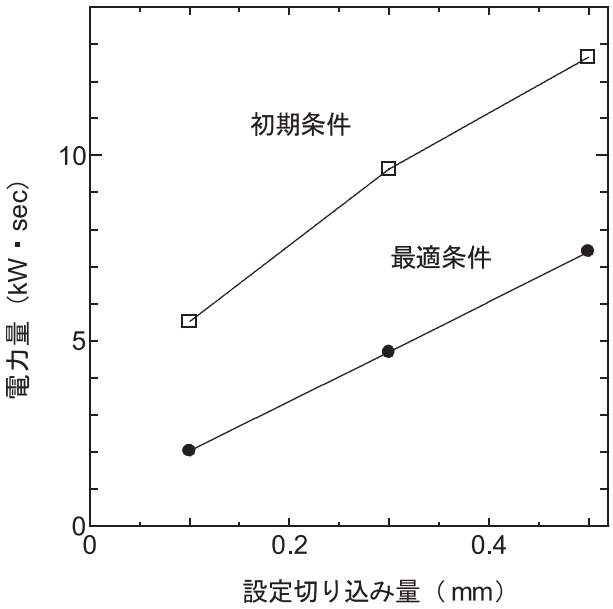


図３．切削電力量と設定切込み量

るが、今回の実験において冷却水を刃先局部に集中的にかける条件で実施した結果、やはり刃先に亀裂やカケの現象が確認できた。

（４）横切れ刃角と被削材硬さの関係は、横切れ刃角が大きくなれば切り屑の厚さは薄くなり、被削材の硬さが硬くなれば横切れ刃角にほぼ比例して刃先の逃げが生じる。

（５）確認実験の結果を図３の切削電力量と設定切込み量の関係を図示したとおり良好な結果を得た。

（６）確認実験の品質水準を望小特性の場合で損失関数を求めて初期条件と最適条件を比較すると最適条件が初期条件よりも１．６円安くなった。

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）

５）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１１年度）

6）田口玄一:品質工学会 Vol.8（2000）,No2

金属陶器の研究

― 砂鉄・ベントナイト系材料の可塑性試験 ―

機械電子・金属材料担当　川澄一司

あらまし：砂鉄とベントナイトを混ぜ水系の可塑性材料とし、基本的な物性を調べた。

１．はじめに

金属工業と窯業の境界にある技術としてFig.2のものが考えられる。本研究は従来技術の特長をいくつか併せ持つ材料の開発を目的とする。可塑成形が可能であること、脱脂工程が無く悪臭が発生しないこと、原料価格が安価であることを特に重視した。

２．原料

2-1　砂鉄

主原料の砂鉄は、黒浜と呼ばれる市販品[*1]を用いた。黒浜は陶磁器の素地や釉薬に若干量を添加し、斑点模様を出すのに用いられている。今回使用したものはニュージーランド産である。

粒度分布[*2]はFig.1の通りである。メディアン径が34μｍであり、100μｍ以上の粒子も含んでいる。目立つピークは50μｍあたりに一つしかない。実体顕微鏡で観察すると、きれいな結晶は見られず尖った破片のような粒子が目立つ。

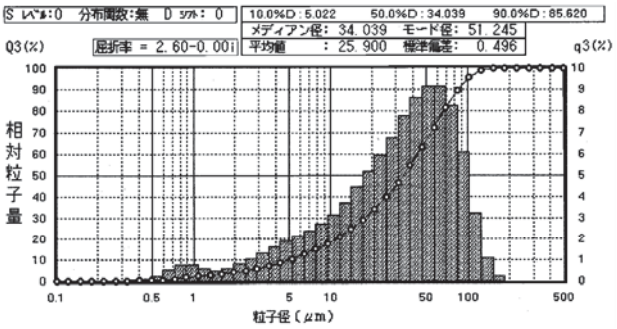


Fig.1　黒浜（未粉砕品）の粒度分布

蛍光X線[*3]による黒浜の分析結果をFig.3に示す。鉄以外は一般的な酸化物と仮定した値である。全

Fig.2　従来技術との比較

技術の分類	製品例	原料	可塑性付与材	成形	脱脂工程	焼成	密度	原料価格
MIM PIM	機械部品	ステンレス チタン粉末等	熱可塑性樹脂	射出	悪臭発生	還元･真空	緻密	高価
金粘土 銀粘土	宝飾品	貴金属微粉末	有機バインダー	可塑成形	悪臭発生	800℃ 酸化	多孔質	¥3,000/g ¥140/g
朱泥炻器 紫砂	常滑焼急須	珪石･長石 弁柄	カオリナイト族 粘土	可塑成形	無し	1150℃ 酸化	緻密	安価
焼結 フェライト	磁石 電磁波遮蔽材	酸化第二鉄等	有機バインダー	乾･湿式 プレス	有り	1100～1300℃ 還元	多孔質	安価
サーメット	切削工具 抵抗器等	TiCN,NbCN, WC, WB等		溶射 プレス		溶射 還元･真空	緻密	高価
金属陶器 （本研究）	電磁波遮蔽材 電極等	砂鉄	スメクタイト族 ベントナイト	可塑成形	無し	1100～1300℃ 還元	多孔質	¥150/kg

鉄が74%あり、チタン、ケイ素、アルミニウムも含む。

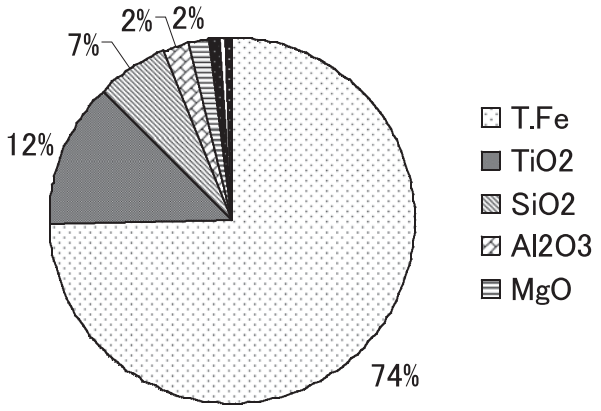


Fig.3　黒浜の定量分析

参考のため中国地方の砂鉄[*4] と比較した。Fig.4とFig.5に示す通り黒浜は鉄とチタンが多い。

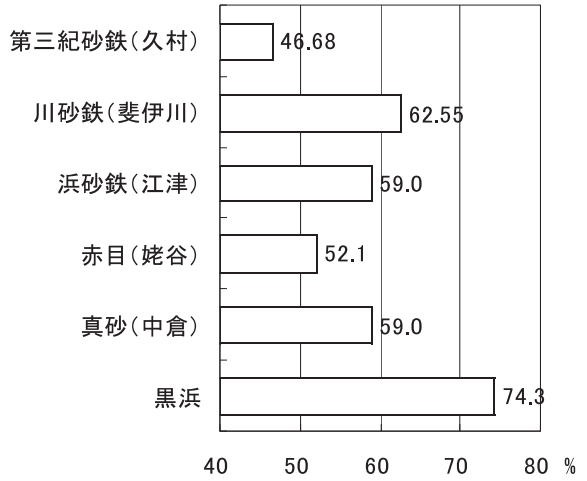


Fig.4　全鉄量の比較

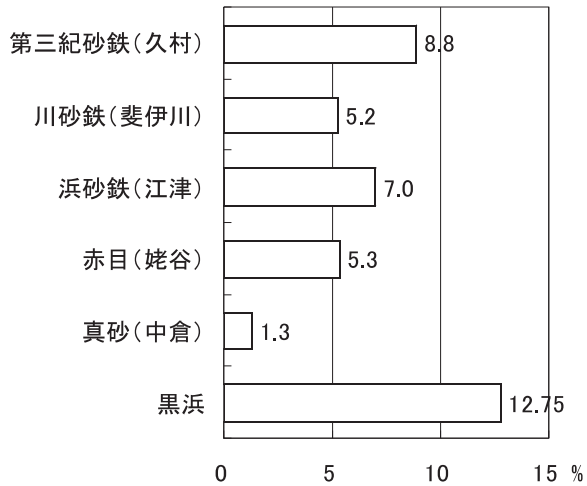


Fig.5　二酸化チタン量の比較

黒浜のX線回折プロファイル[*5] をFig.6に示す。磁鉄鉱のピークときれいに一致する。磁鉄鉱と一致しないピークにはチタンを含む鉱物が存在する可能性が高い。ただしイルメナイトのパターンとは一致しないので、ニュージーランド産でもイルメナイト主体の南島西海岸のものではなく、北島産の可能性が高い。

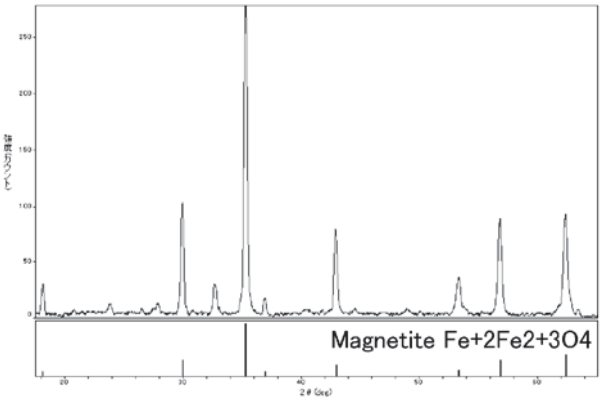


Fig.6　黒浜のX線回折プロファイル

Fig.7　黒浜の可溶成分の定量分析

元素	wt(%)
S	31.61
Ca	13.86
K	13.51
Si	10.07
Fe	9.42
Mg	8.16
Cl	6.20
Ti	5.35
Al	1.14

無機の水系材料は可溶成分の溶出により可塑性等に経時変化が生じることが多い。そこで可溶成分も分析した。純水1000ccに対し黒浜100gを添加し攪拌しながら1時間湯煎にかけ上澄みをC濾紙に通した。濾液のｐHは6.8であった。さらに濾液を煮沸して水分を蒸発させた。残渣の元素分析結果をFig.7に示す。硫黄、カルシウム、カリウムの値が高いが海砂特有のナトリウムは検出されなかった。カルシウムや硫黄のイオンが凝集作用や白華

の原因となることも考えられる。X線回折では硫化鉄のピークが一致した。なお、煮沸中にアンモニアのような臭気がした。選鉱あるいは精製の工程において薬品を使用しているものと推察される。

2-2　ベントナイト

可塑性付与材[*6] として米国ワイオミング州産のベントナイト[*7] を用いた。化学分析結果をFig.8に示し、鉱物分析結果をFig.9に示す。Na型のモンモリロナイトの他にクリストバライトや石英を含む。湿式の粒度分析は膨潤のため実施できなかった。

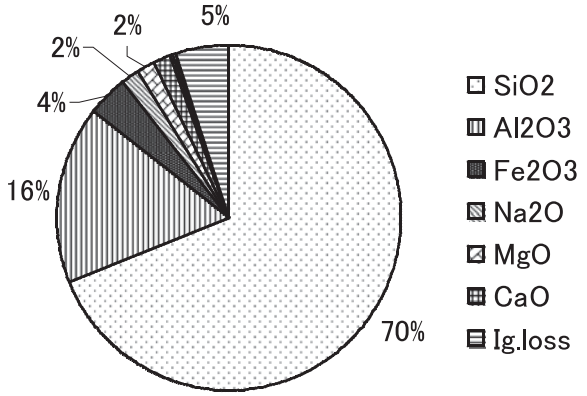


Fig.8　ベントナイトの定量分析

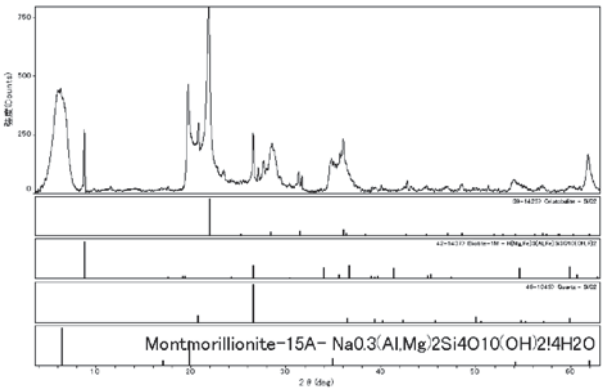


Fig.9　ベントナイトのX線回折プロファイル

３．可塑性試験

3-1　試験方法

可塑性とは「強い力が加わったときに、形が変わってしまい、そのまま元に戻らない性質[*8]」とされている。一方陶磁器の製造現場では成形性の良否、言い換えれば可塑性の内容を、粘り、コシ、延び、滑りなどに分けて考えることが多い。旧来可塑性の測定にはさまざまな方法が考案されており、近年は荷重と変位の相関を数値化する試みもなされている。しかしいずれの測定方法も可塑性や成形性の一面を捉えたものでしかない。「粘りはあるがコシがない」「コシはあるが滑らない」「滑りは良いが延びがない」といった材料があまりにも多いためである。したがって陶磁器用坏土の開発現場においては、実際に原料を調合し試作するという官能試験が一般的である。本研究も手作業による単純な方法によって可塑性を数値化した。手順を以下に示す。

①砂鉄とベントナイトを粉体の状態で混合する。
②粉体をヘラで混ぜながら純水を滴下し自分の耳たぶと同じ硬さに練る。
③練った原料をビニール袋に密封し、粒子間に水が行き渡るよう冷暗所で一週間寝かす。
④原料の硬さが耳たぶと同じになるように水分を再び調整し混練する。
⑤天秤で可塑性原料1.0gを計り取る。
⑥風通しが悪く寒い部屋の机の上にガラス板を置き、中心に米俵の形に丸めた原料を乗せる。
⑦細心の注意の元に、人差し指の腹によって原料を転がし、紐状に延ばしてゆく。
⑧紐が延びきった状態、別の言い方をすれば紐が切れた時点での紐の長さを定規で測る。
⑨試料を変えるごとに指とガラス板は水で洗い、乾いた布で拭く。
⑩一つの試料につき複数の紐を成形し、紐の長さの平均値と最高値を求める。

なお、②の状態よりも④の状態のほうが硬いが、それはただ単に③の工程により水分が粒子間に浸透したためではなく、可溶性塩類による凝集作用によるものと考えられる。

3-2　ベントナイトの添加率と可塑性

未粉砕の砂鉄にベントナイトをさまざまな割合で加えた。ベントナイトの添加率と可塑性の相関

をFig.10に示す。ベントナイトが10%のときに、もっとも良く延びた。添加率が12%の試料はガラス板や指にべたつき成形が困難であった。この傾向は添加率10%の試料にも若干見られた。数値的には10%の調合が良好であったが、掃除や手洗いの利便を考えると8%の調合の方が現実的である。

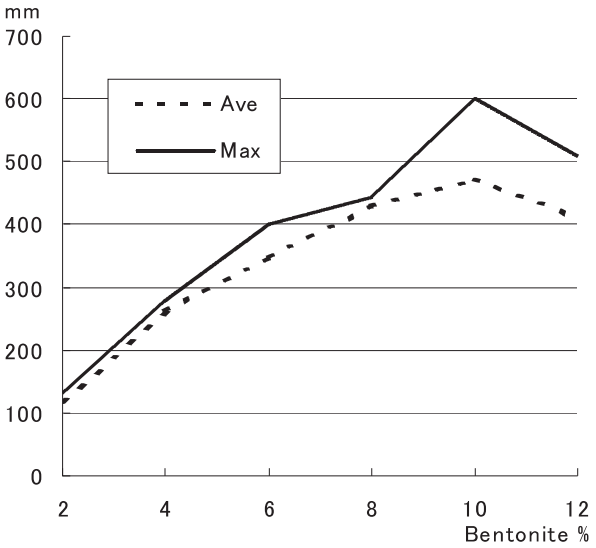


Fig.10　ベントナイトの添加率と可塑性

3-3　砂鉄の粒度と可塑性

砂鉄の粒度と可塑性の相関を調べた。前処理として容積400立方センチメートルのタングステンカーバイト製ポットを用い、砂鉄200gを振動ミル[*9]で乾式粉砕した。粉砕後の粒度はFig.11の通り、ピークが三つある分布となっている。この傾向は数分間しか粉砕しなかった試料でも、数十分間粉砕した試料でも見られる。磁鉄鉱の結晶に特有の粉砕特性かもしれない。Fig.12に示す通り、10分も粉砕すれば20μm以上の粒子はなくなる。また、ベントナイトも指で触ると30μm以上の珪石の粒子が感じられるので、10分間乾式粉砕した。次に①未粉砕の砂鉄、②未粉砕と10分間粉砕が半々の砂鉄、③10分間粉砕した砂鉄、という三つの調合を準備し、それぞれに8%のベントナイトを添加して試料を作成した。それぞれの試料の可塑性をFig.13に示す。未粉砕の砂鉄にベントナイトを加えたものがもっとも良好であった。粒度が細かい試料は指の圧力によっても試料が変形し難く延びなかった。ちょうど鉛筆の芯を転がしているような感触である。粒度分布のピークが複数できたため、細密充填に近い状態となり変形し難くなったものと推測される。

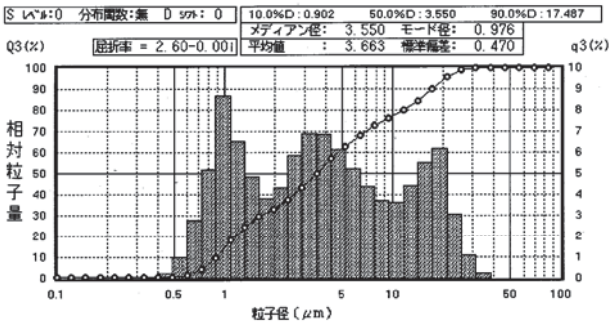


Fig.11　10分間粉砕した黒浜の粒度分布

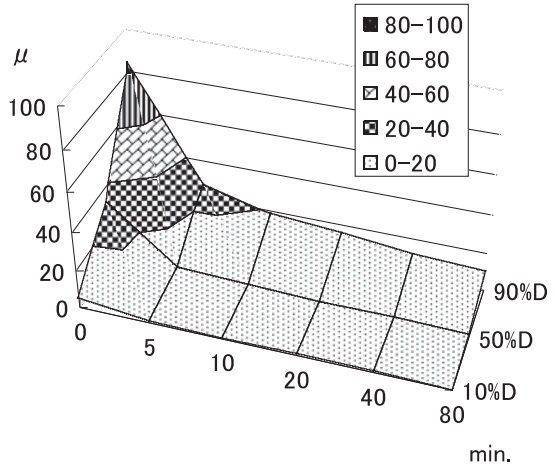


Fig.12　砂鉄の粒度と粉砕時間

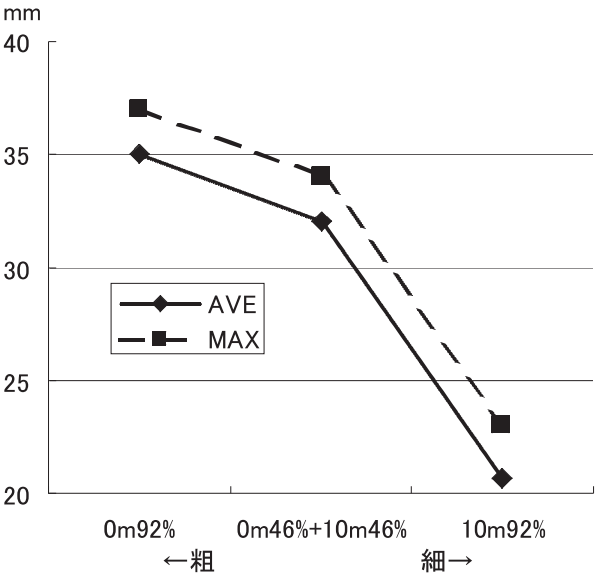


Fig.13　砂鉄の粒度と可塑性

3-4　試作による評価

以上の試験により未粉砕の砂鉄92%、ベントナイト8%が良好な調合であることがわかった。この原料を乾燥重量で40kg調整し、湿式プレス成形、圧延成形、回転成形、押出し成形を実施した。

成形前の混練は万能混合攪拌機[*10] を用いた。脱泡は試料が少量であったため、伝統的な陶磁器坏土と同様の菊練りにより実施した。砂鉄のため手や練り台が黒く汚れた。また、気泡を完全に抜くのは困難であった。量産の場合には真空土練機で脱泡するので問題が軽減されるはずである。

湿式プレス成形は100×30mmの金型に100gまたは200gの原料を入れ、油圧プレス[*11] で1ｔまたは2ｔをかけた。離型材料としては短冊形に切った新聞紙を用いた。成形性は良好であった。ただし原料を指でちぎって金型に押し込んだため、試料によっては気泡を巻き込んだ。

圧延は原料5kgを陶板成形用のローラー[*12] にかけて実施した。普通に圧延することが可能であった。ただし、離型用にローラーと材料の間に挟む不織布が砂鉄のため黒く汚れた。

回転成形は陶磁器製造用の電動ロクロ[*13] により実施し、Fig.15のような酒盃等を試作した。水引き工程も半乾燥時の削り工程も困難ではなかった。しかし通常の坏土よりコシはあるものの延びと滑りが若干悪い。砂鉄の粒子が尖っていることが原因であると考えられる。

Fig.14　ロクロ成形された酒盃

押出し成形は、従来フェライト磁石製造業者によって棒状磁石の成形に応用されている。本実験では手動てこ式の縦型押出し機に600×10mmの長方形の穴が空いた口金を取り付け実施した。成形体にささくれやひび割れは生じず、良好な湿式成形タイル状試験片を作成することができた。

3-5　乾燥収縮率

試作に用いたのと同じ調合 100g を湿式 1 ｔでプレスし、長さ 100 × 30 × 10mm の試験片を作成した。風通しが悪く寒い冬の室内における乾燥収縮率と時間との相関を Fig.15 に示す。一般にベントナイトを添加した材料は乾燥収縮率が高いと思われているが、3.5 %しか収縮していない。また乾燥時間もさほど長くない。粉末原料の 90 %以上を非可塑性原料が占めており、しかも粒子が粗いためこのような結果になったものと考えられる。焼成時に液相をあまり作らないようにすれば、比較的寸法精度が高い焼結体の製造も可能であろう。

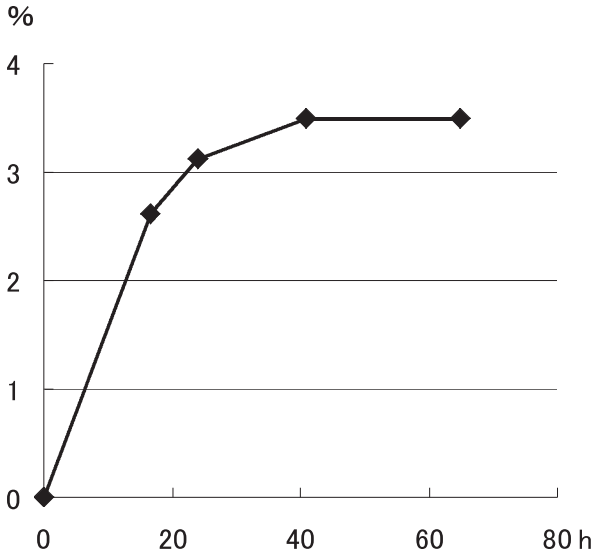


Fig.15　時間と乾燥収縮率

4．まとめと今後の課題

4-1　原料について

今回使用した黒浜は輸入品であったため、選鉱あるいは精錬工程などに不明な点があった。今後は国産の砂鉄、できれば古代のたたら製鉄にも使われた滋賀県内産の砂鉄[*14] を原料として試作を実施したい。

4-2　可塑性と試作について

本研究により良好な可塑性が発現する調合を求めることができた。湿式プレスによる試作においては真空装置を用いず菊練りにより脱泡し、指でちぎって型に押し込んだため材料に気泡を巻き込んだ。機械による脱泡、またはその逆に原料を粗粒化することによって多孔質化することが今後の課題である。またタイル状試験片の湿式押出し結果が良好であったことは、ハニカムやヌードル成形が可能であることを示唆している。

4-3　焼結と用途展開について

今後は砂鉄・ベントナイト系材料を、酸化しないように焼結し、金属と陶器の特性を併せ持つ材料の開発をする。また、その材料の電磁波遮蔽材料等[*15] への用途展開も模索する。

---

*1　丸二陶料㈱より購入。

*2　㈱島津製作所　レーザー湿式粒度分析機　SALD-3000。

*3　日本電子㈱　エネルギー分散型蛍光X線装置　JSX-3220。

*4　日立金属㈱ホームページ「たたらの話」より引用。

*5　理学電機㈱　X線回折装置　RINT-2000。

*6　非可塑性材料に対する可塑性付与材の文献

川澄一司・横井川正美「陶磁器の再生技術に関する研究（第1報、第2報）」

信楽窯業技術試験場研究報告　1998、1999。

*7　㈱ホージュン　“Super Bond”。下記規格値は同社資料より引用。

粒度：湿式44μm 90%以上通過規格。膨潤力：20ml以上(ACC法)。pH：9.0～10.5。

*8　三省堂『新明解国語辞典』第四版より引用。

*9　川崎重工業㈱　振動ミル　T-100。

*10 品川工業所㈱　万能混合攪拌機　50-MR。

*11 ㈱前川試験機製作所　30トン手動油圧プレス　M型。

*12 丸二陶料㈱　セラローラ CR-800。

*13 シンポ工業㈱　電動ロクロ　RX-21。

*14 西川拓応氏のホームページ「鍛冶大たたら」参照。

*15 電磁波遮蔽材料に関する文献

宮代雅夫　他「電磁波遮蔽材料の開発」信楽窯業技術試験場研究報告　1999。

絹素材と新技術の複合による新商品開発

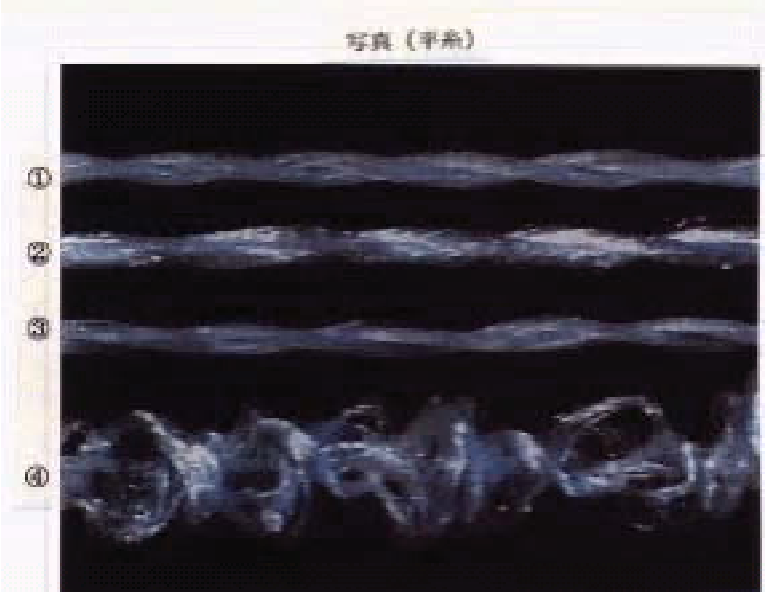
繊維・有機環境材料担当　　中川　貞夫
同　　鹿取　善壽

景気の低迷による製造業の経営環境は依然厳しく、旧来型の産業である繊維産業でも新市場の獲得のため新技術や新商品の開発が強く望まれている。
長浜産地でも高級化・高品質化による差別化ではなく、用途や機能性を重視する新たな展開を図りつつある。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のための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

①ハイブリッドシルクを活用した着尺地

芯糸に超弾性糸のスパンデックス７ｄ、鞘糸に生糸３５ｄからなるハイブリッドシルク糸は、製織後精練によって芯糸が収縮する特性を持った糸である。写真は変り三越ちりめんの緯糸に使用する平糸である。写真－①は一般に使用している生糸４２ｄ×４本諸糸の施撚後の状態で、写真－②は精練後である。写真－③はハイブリッドシルク４２ｄ×４本と生糸４２ｄ×４本の諸糸の施撚後の状態で、写真－④は精練後である。写真でも判るように一般の平糸は、精練後も殆ど形状は変わらない。しかし、ハイブリッドシルクとの混撚糸は、スパンデックスの働きにより収縮し、バルキー性のある素材となる。この特長を活かした、従来にない新しい表面効果のある着尺地の試作を行った。



②絹紡糸の特性を利用した強撚糸織物

ちりめんなど強撚糸織物では八丁撚糸と呼ばれる水撚糸を利用している。水撚糸では、生糸中のセリシン（にかわ質）を利用して、水膨潤した糸を施撚糸後乾燥・固着し形態の安定を保っている。精練では逆に、セリシンを溶解し解撚トルク発生させることで収縮力を得ている。試織した変わりちりめんや東雲ちりめんでは、固着し形態を安定した強撚糸を逆に撚ることで、一部に解撚トルクを不均一にし、独特の「シボ」が形成されている。

絹紡糸はセリシンがおおかた除去された絹原糸であり、八丁撚糸生糸に混繊することで、逆撚糸時に不規則な形態になる。また、生糸と絹紡糸との伸度差がその傾向を助長する。

２．試作概要

設計概要

たて　A　①生糸４２ｄ//２本　②ハイブリッドシルク４２ｄ//２本

配列①×１２０本　②×１２０本

筬　８０羽／3.78cm　３本入

B　生糸２７ｄ//４本

筬　１００羽／3.78cm　２本入

No.	たて	よこ糸	配列	打込 /3.78cm
1	A	① 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 ②　①の逆撚	①②	７８
2	A	① 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 ② 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本 └ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本 ③　①の逆撚	①②③②	７８
3	A	① 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 ② 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本 └ 680t/m･s･･････ﾊｲﾌﾞﾘｯﾄﾞｼﾙｸ 42d*4 本 ③　①の逆撚	①②③②	７８

No.	たて	よこ糸	配列	打込 /3.78cm
4	A	① 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 ② ①の逆撚 ③ 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本 └ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本	①②①② ③①③②	78
5	A	① 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本 └ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本 ② 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 ③ ②の逆撚 ④ 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本 └ 680t/m･s･･････ﾊｲﾌﾞﾘｯﾄﾞｼﾙｸ 42d*4 本	①②④③	78
6	A	① 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本 └ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本 ② 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 ③ ②の逆撚 ④ 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本 └ 680t/m･s･･････ﾊｲﾌﾞﾘｯﾄﾞｼﾙｸ 42d*4 本	①②①③ ④②④③	78
7	A	① 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･････生糸 42d *4 本 └ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本 ② 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･････ﾊｲﾌﾞﾘｯﾄﾞｼﾙｸ 42d*4 本 └ 680t/m･s･･････ﾊｲﾌﾞﾘｯﾄﾞｼﾙｸ 42d*4 本	①②	78
8	A	① 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本 └ 680t/m･s･･････生糸 42d*4 本 ② 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･････ﾊｲﾌﾞﾘｯﾄﾞｼﾙｸ 42d *4 本 └ 680t/m･s･･････ﾊｲﾌﾞﾘｯﾄﾞｼﾙｸ 42d *4 本	①①①① ②②②②	78

No.	たて	よ　こ　糸	配　列	打　込 /3.78cm
9	A	① 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･･････生糸 42d*4 本 └ 680t/m･s･･･････生糸 42d*4 本 ② 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･･････生糸 42d*4 本 └ 680t/m･s･･･････ﾊｲﾌﾞﾘｯﾄﾞｼﾙｸ 42d *4 本	①①①① ②②②②	７８
10	A	① 2965t/m･s（36.5%）･･････ 生糸 42d*5 本 ② ①の逆撚	①①②②	７８
11	A	① 2965t/m･s（36.5%）･･････ 生糸 42d*5 本 ② ①の逆撚	①①②② ①②①②	７８
12	B	① 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 ② 350t/m･z ┬ 680t/m･s･･･････生糸 42d*4 本 └ 680t/m･s･･･････ﾊｲﾌﾞﾘｯﾄﾞｼﾙｸ 42d*4 本 ③ ①の逆撚	①②③②	７８
13	B	① 450t/m-S ┬ 1430t/m-Z ┬ 1900t/m-S･････････27d × 3 本 │ └ ･･････････････････42d × 1 本 └ 2740t/m-Z ─ 120t/m-Z ┬ ･･･27d × 3 本 └ ････140s/2 × 1 本 ② ①の逆	①②	７６
14	B	① 450t/m-S ┬ 1430t/m-Z ┬ 1900t/m-S･････････27d × 3 本 │ └ ･･････････････････42d × 1 本 └ 2740t/m-Z ─ 120t/m-Z ┬ ･･･27d × 3 本 └ ････140s/2 × 1 本 ② ①の逆	①②	７８
15	B	① 450t/m-S ┬ 1430t/m-Z ┬ 1900t/m-S･････････27d × 3 本 │ └ ･･････････････････42d × 1 本 └ 2085t/m-Z ─ 120t/m-Z ┬ ･･･27d × 5 本 └ ････140s/2 × 1 本 ② ①の逆	①②	７４

No.	たて	よこ糸	配列	打込 /3.78cm
16	B	① 450t/m-S ┬ 1430t/m-Z ┬ 1900t/m-S・・・・・・・・27d × 3 本 └ ・・・・・・・・・・・・・・・・・42d × 1 本 └ 2085t/m-Z ─ 120t/m-Z ┬ ・・・27d × 5 本 └ ・・・・140s/2 × 1 本 ② 350t/m-Z ┬ 680t/m・s・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・42d × 4 本 └ 680t/m・s・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・42d × 4 本 ③　①の逆	①②③②	78
17	B	① 450t/m-S ┬ 1430t/m-Z ┬ 1900t/m-S・・・・・・・・27d × 3 本 └ ・・・・・・・・・・・・・・・・・42d × 1 本 └ 2443t/m-Z ─ 120t/m-Z ┬ ・・・27d × 5 本 └ ・・・・140s/2 × 1 本 ②　①の逆	①②	74
18	B	① 450t/m-S ┬ 1430t/m-Z ┬ 1900t/m-S・・・・・・・・27d × 3 本 └ ・・・・・・・・・・・・・・・・・42d × 1 本 └ 2443t/m-Z ─ 120t/m-Z ┬ ・・・27d × 5 本 └ ・・・・140s/2 × 1 本 ② 350t/m-Z ┬ 680t/m・s・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・42d × 4 本 └ 680t/m・s・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・42d × 4 本 ③　①の逆	①②③②	78
19	B	① 343t/m-S ─ 1733t/m-Z ─ 120t/m-Z ┬ ・・・・・・・27d × 5 本 └ ・・・・・・・140s/2 × 2 本 ②　①の逆	①②	74
20	B	① 456t/m-S ─ 1733t/m-Z ─ 120t/m-Z ┬ ・・・・・・・27d × 5 本 └ ・・・・・・・140s/2 × 2 本 ②　①の逆	①②	74

３．結果

①ハイブリッドシルクを活用した着尺地

・生糸とハイブリッドシルクをたて縞に配列することにより、収縮力の違いからサッカー調の表面効果を有する着尺地ができた。

・よこ糸に従来の変り一越、変り三越、古浜および配列を変化することにより従来のちりめんとは趣の異なった着尺地ができた。

・従来のちりめんたて糸を用い、変り三越の平糸にハイブリッドシルク混撚を併用し、防しわ性への影響を測定したが、僅かに向上する程度であった。また平糸の収縮により、シボは低くなる傾向である。

②絹紡糸の特性を利用した強撚糸織物

・先練り原糸と生糸（未精練）との混織技術は提案し（昭 49 年）、先練り糸の特徴であるシャリ感がある織物ができた。今回は、八丁撚糸の返し撚り時の固着割れを容易にし、割れピッチや、割れ長さを長くすることを目的にした。その結果、東雲ちりめんでは、少ない返し撚り数で長い割れが実現できた。また、先練り糸に絹紡糸を使ったことで、シャリ感が減少し、ぬめり感のちりめんが仕上がった。

・絹紡糸があるため、撚り常数が大きくなくても一定の解撚トルクが得られ、撚り数がによる大シボの織物が得られた。

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。

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

滋賀県が得意とする強撚糸織物の特色を活用しつつ、技術開発分野と創造性、デザイン性を融合させることにより、新たな技術開発や新規性のある技術を推進、提案する。

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

１）織物試作

従来のシボは縮緬やクレープのような波シボがほとんどである。今回の試作では従来の形態の波シボでなくドット状のシボ（しじら風）の試作を行った。また、本研究を通じて企業から織物データベースの構築依頼があり、アクセスを用いた簡易データベースを作成した。

①織物の企画、設計

凹凸状のシボの作成には、サッカーなどで用いられる経糸の張力差を用いる方法や、綿では糸を苛性ソーダ処理によりあらかじめ収縮させた糸と未加工の糸を用いて凹凸状のシボを発生させている。また、しじら織では平織と緯畝織の混合組織によってシボを発生させている。

本研究では、シボの作成には図１に示すように収縮繊維（綿のボイル糸）と非収縮繊維（麻糸）を用いた。収縮繊維が収縮することにより、図中の矢印で示した非収縮繊維の部分が浮き上がるためにドット状の凹凸ができる。また、経糸や緯糸の収縮繊維と非収縮繊維の配列を変化させることにより、大きさの異なるシボを発生させることが可能である。本研究では、製職段階（織機上）においてシボが発生した。

経糸、緯糸：① 綿80/2（ボイル糸－綿番手）
　　② リネン40/1（麻番手）

経・緯糸密度：50本/インチ

織物幅：135cm

配列：経糸－２本交互　緯糸－２，４，６本交互

組織：平織

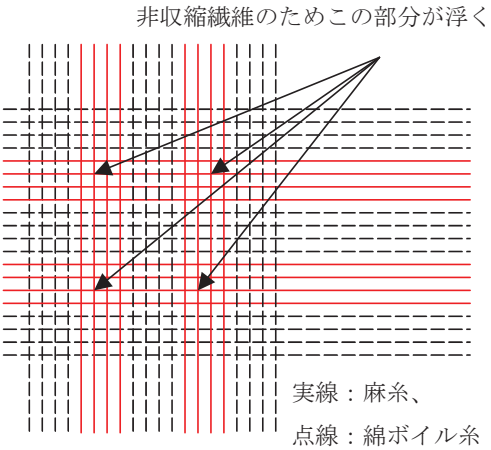


図１．シボ発生の原理模式図

２）織物データベース

作成した簡易データベースでは、織物設計書や画像の表示、見積・請求書等の作成、糸や織物の検索ができる。

３．おわりに

本研究を通じてあらためて、生産現場の現状を把握する事により、今後の技術指導、事業計画の参考となる情報が多数収集できた。今後、このように企業の日常の生産活動に役立ちやすく、すぐ活用できる研究は今後も必要と考える。