

技術資料

セルロース繊維が起こす繊維事故 原因解析法と防止対策

その1) 生物, 酸化, 加水分解, 助剤, 加工剤が
原因する繊維事故

Systemized Trouble Shooting Method on Cellulosic Fiber

*Part 1) Troubles caused by Mildew, Bacteria, Insects,
Oxidation, Hydrolysis and some Auxilliaries*

寺嶋 久史* 三嶋 洋介*
Hisafumi Terashima Yasuke Mishima

Causes of trouble were classified into three groups where the morphological aspects and chemical test processes were related respectively for materialistic evidence to proof the cause through our experiences and examples of trouble shooting on cellulosic fiber.

Troubled product recovery and trouble preventions were also discussed.

1. 緒言

以前より我々は繊維事故原因解析を単なる商業上の求償行為すなわちクレームのデータ提供としてではなく、「事故を例として、繊維事故防止の技術対策をとるにあたり、出来るだけ多くの関係者が技術的共通認識を持つために技術的な物証情報を提供すること」を目的として技術相談の重要な一項目として取り組んできた。

例えば我々が平成元年度に受けた技術相談件数は141件であり、そのうち繊維事故に関するものは89件であった。そのうちセルロース繊維の関係した事故は12件であり、その割合は例年ほぼ一定している。繊維事故の全体に渡る系統的解析法は今のところ困難であるが、セルロース繊維に関してはかなり系統的解析が可能である。

この報告においては、我々が取り扱ったセルロース繊維の事故原因解析事例と経験をもとに系統的な事故原因解析法、および製品再生や防止対策を報告する。

2. 生物が原因する繊維事故

生物が原因する繊維事故に関する報告は綿だけでなく羊毛に関しても成立する。

(1) 事例の現象

- ①包装した綿布製品に暗色のシミが発生した。
- ②包装した綿布製品に赤、黄、青の三原色のシミが発生した。
- ③保管中の生地に穴あきが生じた。
- ④肉眼観察では全く正常な生地であるが、少し引っ張るだけで剃刀で切れ目を入れたように裂目が生じる。

(2) 生物による繊維事故物証検出

①は黴、②はバクテリア、③④は虫の一般の現象である。黴は200から400倍の拡大の顕微鏡観察で孢子や菌糸をはっきりと見る事ができる。黴発生後加工等の処理によって繊維表面の孢子や菌糸は脱落しているが、繊維内部の菌糸は残留しており、生物染色後顕微鏡観察によって繊維内菌糸を検出する。

バクテリアの場合、形態観察による検出には1000倍以上の倍率が必要であり、一般には走査型電子顕微鏡観察で検出する。この電子顕微鏡観察において繊維に使用されている油剤粒子と誤認しないことが重要である。そのためには前処理としてエーテルや四塩化炭素でクロマト展開する要領で油剤を移動除去しておくが良い。

黴やバクテリアは老廃物として色素を排出する。その色素は塩基性色素に属し、黴の色素は紫外線照射で黄緑からオレンジ色の蛍光を発するケースが多く、またバク

* 評価技術部 繊維評価研究室

テリアの場合は黄、赤、青色の鮮明な蛍光を発するケースが多い。両色素の色相は顕著なpH依存性を示し、また過酸化水素水等の酸化剤により容易に脱色する。

黴やバクテリアによるシミや色素斑点の分布は生物繁殖によっているので、布の折り目等の重なった所ではその斑点の面積や濃度が対称的に分布しているケースが多い。黴、バクテリア鑑別プロセスの概略を図1に示した。

虫食いの場合、③の現象が普通であるが、時々④の様な現象を呈することもある。

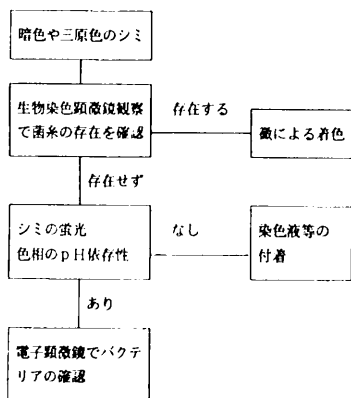


図1 黴、バクテリア鑑別プロセス

Fig 1 Classification Process of Mildew and Bacteria

物的証拠を得るには繊維切断部分の近辺に昆虫の毛羽の破片や糞を検出するのがもっとも確かである。繊維を昆虫が噛み切った歯形から観察する方法もあるが、他の破断形と噛み切り歯形を区別するには熟練を要する。

虫の食性は天然繊維に限られており、合繊との混紡や交編では天然繊維のみが切断されている。また天然繊維100%の場合では組織構造のあまいところから食べられてゆく傾向がある。

(3) 生物による繊維事故の対策

現在のところ事故品が完全に再生された事例は皆無である。バクテリアや黴の場合漂白をしてもその部分に微量のシミが残ることが多いし、また漂白に成功しても再染色時に生物発生箇所を同じ濃度に均染を図ることは困難である。

バクテリア繁殖には最低20%以上の水分と、繊維のpHが弱酸性の条件が必要であるのに対して黴は20%以下の水分、より広い範囲のpHで繁殖することが知られている。黴は梅雨時等を経ただけで運の悪い時には発生しうるものであるが、バクテリア繁殖には黴よりも多くの湿気が必要なので作業や保管上の不注意から発生するケースが多い。スチームプレス直後の製品を十分冷却せずに包装したため、包装フィルム内で露結現象が生じ、黴やバクテリアが繁殖するのが最も多いケースである。

虫食いが保管繊維の一部に見えられた場合、その保管場所をそのまま放置しておくと同様に虫が繁殖する危険性がある。某企業は全在庫品を保管場所から出し、保管場所を新しい乾燥空気にさらし、発煙型の殺虫剤で保管場所の殺虫を行った。この発煙型の殺虫剤のメーカーによれば染色物について任意抽出で市販の衣服に対する検査はされており、その限りでは退色を起こしていないとのことであるが、染色生地を使用するに当たっては予備チェックをするのが望ましいとのことである。

3. 酸化、加水分解が原因する繊維事故

(1) 事例の現象

- ①綿ニットを塩素漂白したところ、小さな穴空きが生じた。
- ②蛍光晒綿ニットシャツが保管中部分的に茶色に変色した。
- ③綿綿をシルケット加工、精練漂白、反応染色したところ自拔の部分が生じた。
- ④ジュートを漂白後淡色のブルーに染色したが、強度劣化を起した。
- ⑤半年の使用でレーヨンの布巾カバーの色が退色劣化を起した。
- ⑥硫化染料染綿シャツが消費者の保管中に強度劣化を起した。

(2) 酸化、加水分解が原因する繊維事故の物証検出

セルロース繊維は光りや漂白剤等の酸化剤の酸化作用によってセルロース水酸基(Cell-OH)が酸化されアルデヒド基を生じ、Cell-CHOとなる。このアルデヒド基は還元性を有しており、染色物を還元退色させる。更に酸化が進むとCell-COOHと表されるオキシセルロースが生じる。この段階では分子解裂による分子量の低下も起こり、強度劣化を招く。

このセルロースの酸化は精練浴等の強アルカリ条件下では、空気との長時間接触によっても起こることがある。

また酸化漂白工程(特に塩素系漂白剤使用の場合)において綿に鉄等の遷移金属を付着もしくは吸着していると、その触媒作用で酸化は著しく促進され、極度の強度劣化を招くのが普通である。

一方、セルロースは酸(特に硫酸等の揮発性の酸)によって加水分解を受け、強度劣化を招く。この場合解裂部分にアルデヒド基が生じるがカルボキシル基は生じない。

以上の化学変化により(1)に記した様々な繊維事故が起こる。

繊維上でアルデヒド基を検出するにはハリソンテストを、カルボキシル基の検出にはターンブルー試験を行うこれらの試験法は6の現場で実施出来る試験法に記した。

②③④の事故事例は部分的もしくは全体に過漂白作用を受けて過剰のカルボニル基が生じたことによる還元退色の典型的な例であり、いずれも退色部はハリソンテ

トで黒色に着色した。①の事故事例は鉄錆の付着により漂白工程でその部分だけが過漂白を受け、オキシセルロース生成に到った例である。この様な場合オキシセルロースは以後の水系工程で流出してしまい、穴空きに到るケースが多い。従ってターンブルーテストの青色呈色も穴空き周辺の繊維の端に認められる程度である。この部分からの鉄検出は酸性ロタンカリによる定性試験がもっとも敏感で適しているが、各穴近辺の綿から残留鉄を検出出来ることはまれである。従って、複数個の穴について鉄検出を試みる必要がある。

④はジュートのリグニンに基づく残留未分解アルキルフェノールの酸化による黄変を防ぐため、強度の漂白を行ったためオキシセルロースの段階に到り強度劣化を起した例である。

以上の漂白工程で起こったと考えられる過漂白事故においては大半の場合塩素漂白が行われているのが普通である。

⑤は光りと湿気によるセルロースの酸化劣化の事故事例である。ハリソテストでカバー地表面は明確な黒色の着色を呈した。光りの作用の証明は光りの当たった表面は裏面よりも変質の程度が大きいと言うことである。縫製品の場合には生地の変質程度の比較の他、光りの作用が届かない縫い代内側との比較も強い物証をもたらす。後の調査でこの布巾は南向きの窓際のベッドで敷きっぱなしで使用されていたことが判明している。

⑥は硫化染料の分解で出来る硫酸によりセルロースが加水分解され強度劣化を招いた例である。事故試料の蒸留水抽出物には塩化バリウム水溶液によって硫酸バリウムの明確な白色沈澱が認められるとともに、事故試料はハリソテストによって黒色の呈色が認められたが、ターンブルー試験には陰性を示した。

表1に酸化、加水分解による退色劣化事故原因と化学試験結果の関係を示した。

表1 酸化、加水分解による退色劣化事故原因と化学試験結果
Table 1 Causes of Cotton Colour Fade
Results of Chemical Tests and Classification of Oxidation and Hydrolysis

原因	光り等による酸化	酸等による加水分解	過漂白等による酸化	鉄触媒による過漂白
観察、試験				
穴空き劣化の存在	劣化	劣化	劣化無の場合多い	穴空き
ハリソテスト	照射面着色	着色	着色	穴空き周辺着色
ターンブルー試験	着色	着色無	酸化度に依存	着色部流失が多い
鉄イオン定性	着色無	着色無	着色無	着色無

(3) 酸化、加水分解が原因する繊維事故の対策

セルロースの酸化、加水分解を伴う繊維事故品の再生に関してはたとえ強度劣化をおこしていない場合においても、再生の実績は一例も無い。

この項に於ける事故に関して化学的物証は簡便に得られるが、事故原因を作った工程を類推するには異常部分の量と分布および依頼社の事故発生状況報告に頼る以外に方法は無い。従って、縫製品段階で事故が発見された場合の工程割り出しは不可能の場合が多い。②がその例であり、漂白工程内のどこかまでを推定するのは全く不可能であった。

次に類推が可能であった例を記する。

鉄錆の混入経路は機械のドレイン、運搬中の錆びた鉄との接触、繊維保管場所の工事等である。③は噴射式染料機の液噴射ドラムにかけた糸の回転が悪かったと類推している。④と⑤に関しては商品の価値観の問題となるが、同時に企画段階での技術に対する問題であるとも考えられる。布団がこの事故の様な状況で使用されることはあり得るとも考えられる。色目の光沢を目指したとはいえ、このような製品に劣化し易い繊維の一つであるビスコースレーヨンを使用するのは危険な商品企画とも考えられた。また、⑤に関して、ジュートは通常の漂白ではリグニンの分解が完全でなく、黄変し易いことはよく知られた事実である。ジュートを淡色のブルー染色のための黄変防止に強度な漂白を行ったため、白度はあがったが逆に強度劣化を引き起こしたケースである。

4. 強アルカリ、カチオン加工剤、油剤付着が原因の繊維事故

(1) 事例の現象

①この事故の見掛けの現象は本来の染色の色と全く同じ色相で、高濃度に見える斑点が生じている。また、斑点ムラは染色など水系工程での繊維が濡れた状態では発見しにくく、繊維が乾燥状態になる乾燥、検反、縫製工程などで発見されるケースが大半である。使用染料は反応性か直接染料である。また、カチオンフィックス加工やカチオン柔軟加工が施されているケースが多い。

(2) 強アルカリ、カチオン加工剤、油剤付着が原因の繊維事故の物証検出

この濃色斑点ムラは次の原因によるものである。

- ①ハラフィン系やシリコン系油剤付着による濡れ作用により濃色に見える。
 - ②高濃度アルカリ付着によりセルロースが膨潤し、その部分により多くの染着が起る。
 - ③カチオン系の柔軟剤、フィックス剤がムラ付着し、その部分がより多くのアニオン性染料を吸着する。
- また、斑点の大きさ、形態、分布状態を観察すること

によって、原因物質が付着した状況を類推するヒントとなる。正常部と異状部の色相が異なれば酸化、加水分解が原因している可能性が多い。一致していれば次の試験を順次実施する。

a) 四塩化炭素で洗って斑点濃色ムラが容易に落ちればパラフィン系オイル付着の可能性が高い。

b) クロロホルムで洗って斑点濃色ムラが容易に落ちればシリコン系オイル付着の可能性が高い。

c) 繊維断面を観察して、濃色部分の繊維断面が扁平な断面からより円形に変化していれば、高濃度アルカリ膨潤によりその部分が濃色に染色した可能性が高い。

d) 還元漂白後、酸性染料で染色すると濃色斑点部分は濃色に染色されるか。染色されればカチオンフィックス剤もしくはカチオン柔軟剤のムラ付着である可能性が高い。

以上は原因の見当を付けるための解析プロセスであり、原因項目によってはさらに追加確認分析が必要である。その試験項目を表2に示した。

a, bのパラフィンとシリコン系油剤の厳密な化学的判別は赤外スペクトル測定によるのが容易である。

cに関しては大半の場合、高濃度アルカリ(主にNaOH)は精練工程で付着しており、後の染色や洗浄工程でそのアルカリは完全に流失している。従って、残留アルカリの検出を試みても全く無駄である。強度なアルカリ作用を受けた場合は側面観察でも判別することができる。また事故品を脱色後シルケット加工をし再染色を行って濃淡差がなくなれば原因は高濃度アルカリ膨潤と判断出来る。

表2 濃色斑点ムラ事故原因解析追加試験

Table 2 Additional Tests for Trouble Shooting of Darker Spot Uneveness on Dyed Cotton Textiles

油性確認	ワキソリンレッド発色テスト
パラフィン, シリコンの分類	燃焼試験, 蛍光, 赤外スペクトル, 蛍光X線
アルカリ膨潤ムラ確認	沃素吸着テスト, 偏光顕微鏡観察

dの事故原因解析においてはこのカチオン加工剤の繊維表面における付着量の微妙な差を検出しなければならない。このカチオンはアミノ基にもとづくものであるが、赤外スペクトルによってこの差を検出することは困難である。

図2に濃色斑点ムラの系統的原因解析法のフローチャートを示した。

(3) 綿染色生地上の濃色スポットムラ事故の対策および再生法

かつては染色ムラは装置の加熱、攪拌特性の不備によるものと考えられるケースが多かったが、最近の染色機械の高性能化によりこの種の染色ムラ事故は当研究室のケー

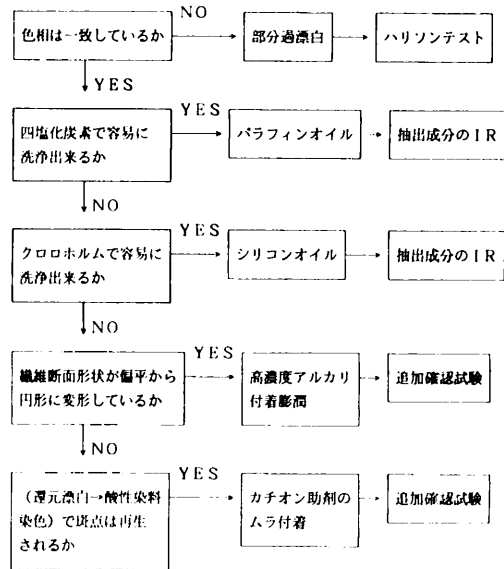


図2 濃色斑点ムラの系統的原因解析

Fig 2 Systemized Trouble Shooting Method of Darker Spot Uneveness on Dyed Cotton Textile

スではこの10年間ではゼロである。しかし、最近の多品種少ロット化に伴う染色レサイブの多様化で人力に頼る作業が増大した。当研究室で解析依頼を受ける濃色斑点ムラの出現形態や分布は原因の液体が飛散したことを連想させる出方のものが多い。このことから、濃色斑点ムラ事故は最終的には人為的作業ミスと見なさざる得ない。例えば、②と③の事故を複数回起こした工場での調査によると、装置の欠陥でなく、作業員の不注意による人為的原因であったことがわかった。このように、この種の事故は一過性であったり、また作業上の注意の徹底で起こらなくなる場合が多い。

①の事故品再生に関して、付着箇所が少数の場合はスプレーガンによる染み抜きで再生が可能であるが、付着箇所が多数で分散している場合はドライクリーニングによるのが合理的である。但し、シリコン油剤の場合は少々落ちにくい。

②の事故に関しては、事故品を脱色後シルケット加工し再染色を行えば均一な染色品を再生出来る。しかし、再生品の色は深みが増すので商品企画としての色の取り揃えに色相差が生じる難点が残る。

③に関しては、再生法は漂白後、酢酸や蟻酸の希薄水溶液で沸騰処理をすればこれらカチオン助剤は除去でき、漂白後均一に再染色できる。

5. 繊維事故原因解析を行うにあたって

2, 3, 4の各節において3グループの事故原因と事故現象とその化学分析法について記述したが、実際の事

故の原因追求においては図3に示すように外観観察⇒原因の推定⇒推定した原因に対する物証検出の繰り返しとなる。従って、原因解明の糸口は最初の外観観察での原因推定の的確性にかかっている。表3に2、3、4の各節において述べた3グループの事故原因と事故現象の関係を示した。

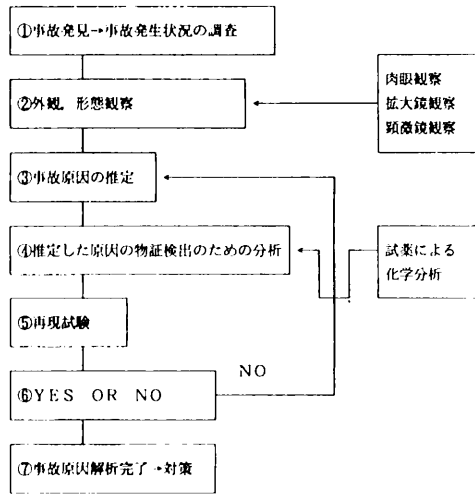


図3 事故原因解析を進める上での一般的方法
Fig 3 Concept of Trouble Shooting Process

表3 事故現象と原因推定

Table 3 Morphological Aspects of Troubles and the Estimation of Causes

異色斑点	同色相濃色斑点	変退色劣化	穴 空 き
黴 バクテリア	濃アルカリ膨潤 カチオン助剤 カチオン加工剤 オイル付着	過漂白等の酸化 加水分解	鉄触媒過漂白 昆虫

6. 現場で実施出来る試験

今回の報告に述べた化学試験法は既に絶版になった文献からの引用や、入手可能な文献であっても繊維用として操作法に工夫を加えたり、またオリジナル文献での染料が生産中止になったものがあるため、その試験法をこの節に記する。

①黴の染色

(A) 1%サフラニン水溶液

(B) 1%アニリンブルー水溶液1部とピクリン酸飽和水溶液4部を混合したもの。

プレパラート上で(A)液でセルロース繊維を赤色に着色し、次いで(B)液で黴の菌糸を青色に着色させる。

②ハリソンテスト (硝酸銀試験)

注. アルデヒド生成後強アルカリで処理されたものはCHO

が流失しているので、この試験は使えない。

(A) AgNO_3 80g/ℓ

(B) NaOH 200g, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200g/ℓ

使用時に水20mlにA液1ml, B液2mlの割合で混合。試料をこの液で5分間煮沸後、水9にB液1の割合の混合液で洗った後、十分に水洗する。損傷部分は銀の還元により暗い茶色か黒色に着色する。試料がレーヨンの場合には煮沸処理は1~2分である。この試験はセルロース中に生成されるアルデヒド基による還元性を利用した損傷の検出法である。

③ターンプルー試験

(A) FeSO_4 1%水溶液

(B) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1%水溶液

A液中で試料を10分処理後、十分に水洗、ついでB液中で5分間処理し、十分に水洗する。損傷部分は青色になる。これはオキシセルロースのCOOHが金属と結合しやすいことを利用してカルボキシル基の検出を行う方法である。

④酸性チオシアン酸カリによる第2鉄イオン定性試験

試料繊維に10%チオシアン酸カリ水溶液を浸透させ、濃塩酸のガス蒸気に暴露する。鉄付着場所は赤色に呈色する。

⑤ワキシリンレッド試験

(A) Sudan Red 7B, Sudan Red 4, Sudan Black Bのいずれかをメチルアルコールとグリセリンを等容混合したものに溶解飽和させ、濾過したもの。

(A)に試料を室温で30分時々ゆるく攪拌しながら浸漬し、水洗後乾燥する。油付着部分は赤色に(Sudan Black Bの場合は黒)に発色する。フィラメント上の油分観察には(A)でフィラメントをマウントし、15分以上経過後顕微鏡観察する。付着油分子は赤(黒)く着色する。

7. あとがき

今回の報告では当研究室で行ったセルロース繊維事故原因解析で一般的な事例について現象と原因および解析法について体系的な整理分類を試みた。

繊維業界における製品を取り扱う上での注意点や参考となるよう、原因別現象の分類で記述した。

また実際に事故品が現れた場合には現場で原因解析が出来ることを目的としたので、分析法は試薬とピーカー等の簡単なガラス機器とバーナーだけで実行可能な分析に重点を置いた。

セルロース繊維に関する事故事例、原因、解析法は本報告以外にビスコースレーヨンの金属腐食、ジュート黄変、蛍光晒綿の黄変、異物混入、残留ホルマリン、異染色性、NO_x変色、BHT黄変、汗・光り複合退色、ブリード等の体系的整理分類が残されている。

バレル研磨排水の処理法

Disposal Method of Barreling Waste Water

波多野泰弘* 山崎 清* 城間 成信**
Yasuhiro Hatano Kiyoshi Yamasaki Shigenobu Shiroma

中村 衛*** 石川 剛**** 呼子 嘉博****
Mamoru Nakamura Tsuyoshi Ishikawa Yoshihiro Yobiko

Disposal of the barreling waste water of high-carbon steel and bronze products has been studied. Calcium chelate method and alkaline coagulation method were successively applied and found to be highly effective for the treatment, in which an acid, an inorganic coagulant, a high polymer assistant coagulant and two alkaline were well-selected, the time consumed for each unit operation being decided.

The whole disposal process was proposed as a flow sheet, the validity of which was confirmed through examples of the treatment of some barreling waste water.

1. 緒言

バレル研磨用薬品には、一般にアルミナ、アラシタム等のメディア、炭酸ナトリウム、石鹼等のコンパウンド、活性剤、錯化剤(例、グルコン酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、EDTA)などが入っており、その排水処理には担当の注意を要する。つまり、バレル研磨排水廃液に含まれる錯形成成分が、重金属イオンの凝集沈降を阻害するので、通常、事前のキレート化剤の処理なしに一般のめっき排水と混合することは避ける必要がある。本研究では容量20ℓのバレル研磨機に用いられる研磨薬品DEC45[使用濃度3g/ℓ、日本ダイア工業(株)製の排水・廃液について、カルシウムキレート化法と水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム併用アルカリ凝集沈降法の組み合わせが有効であることを確認したので報告する。

2. 実験方法

試料としては高炭素鋼・真鍮製品のバレル研磨処理を行っている小規模めっき工場から、一定期間をおいて提供された研磨排水の2点(それぞれ排水I、IIとする)を選び、その上澄液をJIS規格5種Cの濾紙で自然濾過した。

* 評価技術部(東大阪)分析技術研究室
 ** 材料技術部(東大阪)表面機能研究室
 *** 前評価技術部(東大阪)
 **** 堺技術センター 生産技術研究室

これらの試料の原子吸光光度計等による分析値は表-1のとおりであり、各種金属イオンの濃度は実際に処理を要する濃度幅に対応すると考えてよい。

使用した試薬はすべて工業用のものを用い、高分子凝集剤としては、比較的多用されている市販の三井サイアナミド アコフロックA110を用いた。

pHコントロールは滴下方式ですすめ、東亜電波工業(株)デジタルpHメーターHM-20B型を用いて、必要な場合には記録計に変化挙動を記録させた。重金属イオンの分析には島津電子吸光/フレイム分光光度計AA-620を用いた。

表-1 試料排水分析結果
 Analysis table of waste water samples

試料	PH	Fe	Zn	Cu
原排水I	7.76	43.2 mg/ℓ	0.6 mg/ℓ	0.8 mg/ℓ
原排水II	8.36	2.2 mg/ℓ	0.2 mg/ℓ	0.1 mg/ℓ

3. 結果と考案

バレル研磨排水、さらに一般的には、キレート含有排水の一つの処理法はpHを一旦3以下に下げて、ルイス酸としての中心金属イオンと配位子とのキレート結合をゆるめてCa²⁺イオンと置き換えたり、また未反応のキレート化剤分子をもカルシウム錯体(安定度定数、大)に変えてしまうことにある。

ところで、高炭素鋼の焼入れ、焼戻しなどの工程に付

随して生ずるスケール(黒皮)の主成分は四三酸化鉄 Fe_3O_4 で、 Fe_2O_3 と FeO の等モル混合物である。それゆえ、その成分の鉄原子の3分の2は Fe^{3+} として含まれ、難溶性の水酸化物を作りやすいし、 Fe^{3+} 自身難溶性(溶解度はpH3で $<10^{-3}mol/l$ 、pH3.7で $10^{-5}mol/l$)である。 Fe^{3+} はコロイド粒子を凝集させる性質もあるが、これを凝集剤として働かせるには、表-1から見て量的に少な過ぎる。(ともあれ、この研磨排水の懸濁性は、鉄の酸化物に帰するところが相当あるのは確かである。)

一方、凝集剤硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ は通常pH6.5~8.0で、水溶液中で $Al(OH)_3$ の形をとって、凝集効果を発揮する。pH<4の水溶液では、 Al^{3+} または $Al(H_2O)_6^{3+}$ の形を取ることが知られており、低いpH値でも凝集効果を発揮させることが可能である。そこで、このバレル研磨排水で凝集沈降法を効果的に適用するために、pH3の塩酸酸性にした時点で、凝集剤硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3$ を投入した。これによって重金属イオンやコロイド粒子の凝集促進をはかり、フロック形成の核の成長を促した。

実際、pH値を3まで下げた後、硫酸アルミニウムを加えて2分程度攪拌すると、凝集が始まり、1~3mm ϕ 程度のフロックが形成され、ゆっくり沈降を開始した。さらに攪拌を続けながら、ゆっくり水酸化カルシウムを加えていくと、重金属キレートはカルシウムキレートに転換され、さらに Fe^{3+} は一層難溶性の $Fe(OH)_3$ になっていく。必要量の水酸化カルシウムを加えてpH7.0とすると、フロックは5~7mm ϕ 程度となる。水酸化カルシウムの凝集効果も加勢したため、このように比較的大きなフロックの形成されるものと考えられる。もしこの中和過程で水酸化カルシウムの代わりに水酸化ナトリウムを用いた場合は、凝集は全く進まず、研磨排水の懸濁性はほとんどとれない(写真1)。この時点で高分子凝集剤を加え、水酸化ナトリウムNaOHでpH9.5に調整した様子を写真2に示す。ここでは試料番号①~⑤に応じて、硫酸アルミニウムを10 ℓ 当たり、0、5、10、15、20、25の各ぐらむg数で添加している。写真1において④、⑤では凝集不良でにごりが残る。この実験で特に④、⑤では急速にフロックが形成され、沈澱は美しい花模様を描いた。①~⑤の上澄み水について原子吸光分析の結果は残留Feは、①0.76mg/ ℓ ②0.88mg/ ℓ ③0.22mg/ ℓ ④0.19mg/ ℓ ⑤0.20mg/ ℓ ⑤0.21mg/ ℓ であった。この結果から硫酸アルミニウムの添加量は排水10 ℓ 当たり20~25gが適量であることが明らかである。またこの検証を通じて、無機凝集剤硫酸アルミニウムをこのようにpH3で投入する結果は、期待される通り Al^{3+} 、 $Al(H_2O)_6^{3+}$ によってもたらされると推測される。また硫酸アルミニウムの代わりにポリ塩化アルミニウム(PAC)を用いても同じような結果がもたらされるものと考えられる。

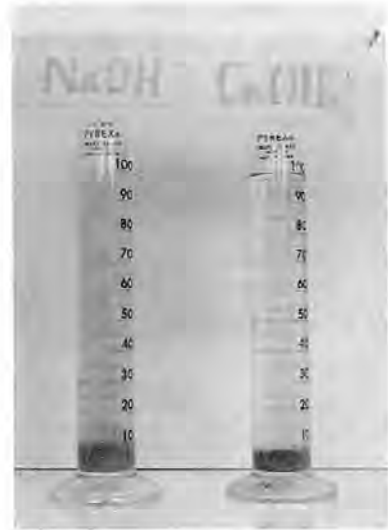


写真1 中和過程(pH3.5~7.0)で使用するNaOHと $Ca(OH)_2$ の最終的凝集沈降結果(pH9.5)に及ぼす影響(原水I使用)

Comparison of effect between NaOH and $Ca(OH)_2$ used in the neutralization process (pH3.5~7.0) on the final coagulation (pH9.5)



写真2 硫酸アルミニウム濃度の凝集沈降効果に及ぼす影響、試料番号①②③④⑤は順に排水10 ℓ 当たり硫酸アルミニウム(結晶)0、5、10、15、20、25の各gに対応す。(原水I使用)

Comparison of effect of $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ concentration on the final coagulation. Samples ① to ⑤ correspond to the concentration of $Al_2(SO_4)_3$ 0, 5, 10, 15, 20, 25g each per 10 ℓ of waste water.

高分子凝集剤三井サイアミド アコフロックA110は、10倍希釈液100mlを添加した。この2倍量、3倍量を用いると一層効果は劇的であるが、経済性の問題を伴うのでこの程度の使用量で十分である。

以上の結果をまとめて、バレル研磨排水処理過程のフローシートとして表-2が得られた。この処理方式に従えば、1時間程度の短時間で、バレル研磨排水の処理を終えることができる。この処理フローシートに基づいて、表-1の試料を処理した結果を表-3に示す。この表から本研究が示した処理方式が、一つの適当な処理方法であることが明らかである。なお、表-1の排水試料I、IIは大阪市大正区の鍍金会社A社から提供されたものであった。

表-2 研磨排水処理過程のフローシート

Disposal process decided of barrling waste water

所要時間	工程	処理剤(排水10ℓ当たり)
I 攪拌5分	PH調整 PH3.0	塩酸HG1(1+2) 約21mℓ
II 攪拌2分	無機凝集剤添加	硫酸アルミニウム、(結晶) Al ₂ (SO ₄) ₃ ・18H ₂ O, 20~25g
III 攪拌20分	カルシウムキレート化 中和(PH7)処理	水酸化カルシウム Ca(OH) ₂ , 約11g
IV 攪拌1分	高分子凝集剤添加	三井サイアミド アコフロックA110 10倍稀釈液, 100mℓ
V 攪拌2分	PH調整 PH9.5	水酸化ナトリウム、 NaOH(10%)水溶液
VI 静置20分	固液分離(減圧濾過)	
VII	フィルタープレス 脱水スラッジ	上澄液中和 (PH5.8~8.6) 放流

またこの処理方法に基づき、実用化への取り組みとして一般のバレル研磨排水に適用してみた結果を、まとめて表-4に示す。いずれの結果からも、鉄を始めとする重金属が有効に除去されることがわかる。

この表のB社(神戸市)はミシン部品等精密機械製造工場で、表示した分析値は奥野製薬㈱によるものである。C社(東大阪市)の排水には、バレル研磨剤のほかに脱脂剤(ユケン社、バクナーY700)を含み、大量のナットの脱脂、荒バレル、仕上げバレル、防錆の各処理を計約4時間かけて行われている中でかなりの排水が排出される。この表のD社(東大阪市)は、ドライバー軸針の水ガラ処理とニッケルめっきをしている会社である。ここでは、脱脂・さび取り工程と研磨防錆工程の2つのプロセスを得て排出される排水(それぞれ原水1, 原水2に対応)について分析がなされている。

ちなみに水質汚濁防止法, 下水道法, 大阪府公害防止条例, 東大阪市公害防止条例での規制値は、いずれもFe(溶解性鉄) 10mg/ℓ, 全クロム 2 mg/ℓ, Cu 3 mg/ℓ, Zn 5 mg/ℓである。

表-3 処理済み試料排水分析結果

Analysis table of the waste water samples treated

処理済み試料	Fe	Zn	Cu
排水I放流水	0.3 mg/ℓ	0.08 mg/ℓ	0.03 mg/ℓ
排水II放流水	0.2 mg/ℓ	0.16 mg/ℓ	0.10 mg/ℓ

表-4 本バレル研磨排水処理法の一般的適用例

Analysis table of the general barrling waste water samples treated

B社(神戸市)

	Fe	Cr
原水	14.0 mg/ℓ	0.3 mg/ℓ
処理水	1.2 mg/ℓ	0.1 mg/ℓ

C社(東大阪市)

	PH	Fe
原水	8.9	41.9 mg/ℓ
処理水	—	1.8 mg/ℓ

D社(東大阪市)

	PH	Fe
原水1	0.77	43.8 mg/ℓ
同処理水	—	0.9 mg/ℓ

	PH	Fe
原水2	13.7	32.1 mg/ℓ
同処理水	—	0.8 mg/ℓ

以上のことから、この研究で得られたバレル研磨排水処理法は一般的有効性をもつものであることが確かめられた。

4. 謝辞

本研究の遂行にあたり、排水試料提供など御協力願った、バレル研磨を行っている4社に対して深く感謝申し上げます。

参考文献

電気めっき排水処理指導書, P.79, 通商産業省基礎産業局電気めっき排水処理委員会編(昭和62年3月)

技術資料

絶縁破壊強さの統計処理手法を用いた評価方法に関する考察

Consideration for Statistical Analysis of Dielectric Strength

村上 義夫*
Yosio Murakami

Operation for conclusion based on statistics of dielectric strength data. summarized conclusion are as follow ;

- (1) can be proved of statistically, dielectric strength data obeys a doubly exponential distribution.
- (2) calculate of average value using the measuring data, using of all measured value.

1. はじめに

電気絶縁物の電気特性を評価する項目の内、絶縁破壊の強さの値（以下絶縁破壊強さと呼ぶ）は電気機器・部品など各々の用途で絶縁設計をする場合の重要なデータの一つである。特に、最小絶縁破壊強さは、最適の絶縁設計をする上で重要な値であるが、通常は平均値としてのデータしか示されていないためユーザは、個々のデータに適当な係数を掛けて設計しているのが実情である。本報告では、絶縁物の絶縁破壊電圧の実験データを統計処理の手法を用い、極値分布（二重指数分布・ワイブル分布）及び正規分布の各々に当てはめて解析したところ、絶縁破壊強さが極値分布の中の二重指数分布にも充分従うことが判明した。また、従来慣習的に行ってきたデータ整理方法の問題点が見いだされたので、併せて以下に報告する。

2. 絶縁破壊強さ試験方法

絶縁破壊強さは、当所に依頼試験の試料として持ち込まれた配合並びに厚みの異なる2種類のエポキシ樹脂 [A (2mm) : アラルライトCT-200, B (1mm) : 樹脂種類不明] について、JIS-C-2110 (固体絶縁材料の絶縁耐力の試験方法) に準じ、図1に示す電極の組み合わせにより、電気絶縁油 (JIS-C-2320, 2号絶縁油相当) 中において試験電圧の昇圧速度1.16kV/sec

(0kV~53kVの間の平均昇圧速度) の短時間破壊試験方法により求めた。

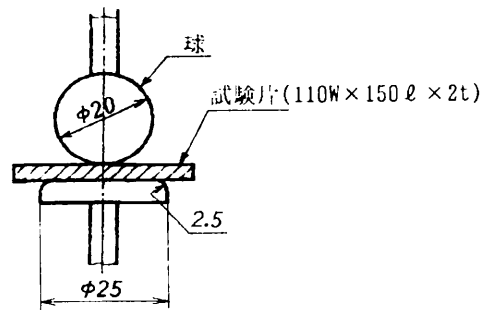


図1 電極構成

Electrode for Dielectric strength Test

3. 測定データ

絶縁破壊強さの測定結果を表1に示す。これら絶縁破壊強さの、平均値 \bar{x} 、標準偏差 s 、および範囲 R を求めたところ表2及び3の結果を得た。

表2に示すデータのように本実験に使用したエポキシ樹脂の絶縁破壊強さは、相対的にバラツキの大きな試料記号A-2の場合、平均値 \bar{x} : 23.58kV/mm、標準偏差 s : 0.873、範囲 : 2.11と非常にまとまった結果となっている (変動係数 $[s/\bar{x}]$ で表すと : 3.7%となる)。しかし、一般にはこのようなデータであっても最大値、最小値を切り捨てて内側3つのデータの平均値を求めて、試料の絶縁破壊強さとする場合が多い。

試料Aの最大値、最小値を除いた内側の3つのデータで

* 評価技術部 信頼性研究室

表1 絶縁破壊強さデータ

Dielectric strength Data of Sample A and B

記号	絶縁破壊強さ (kV/mm)
A-1	22.54, 24.03, 24.02, 24.01, 24.51
A-2	23.67, 24.75, 22.64, 24.02, 22.82
A-3	24.39, 24.38, 24.76, 24.88, 23.13
B	28.10, 30.58, 31.07, 31.86
	34.16, 33.65, 35.00, 36.89

注：絶縁破壊強さの値は、測定精度の上からは小数点以下1桁迄の表現が望ましいが、試料間の差を判り易くするために、小数点以下2桁迄示している。

表2 絶縁破壊強さ平均値、標準偏差、範囲

Average, standard deviation and range value of Dielectric Strength

記号	平均値(kV/mm)	標準偏差	範囲
A-1	23.82 [24.02]	0.744 [0.010]	1.97 [0.02]
A-2	23.58 [23.50]	0.873 [0.619]	2.11 [1.20]
A-3	24.31 [24.51]	0.692 [0.214]	1.75 [0.38]

注：[] 内の数値は最大・最小値を省いた値

表3 絶縁破壊強さ測定・計算結果

calculation result for Average value of Sample B's Dielectric strength

平均値・標準偏差・範囲 (全測定値を対象)	平均値・標準偏差・範囲 (最大・最小値を除く)
\bar{x} : 32.66	\bar{x} : 32.72
s : 2.800	s : 1.799
R : 8.79	R : 4.42

絶縁破壊強さを整理し、平均値 \bar{x} 、標準偏差 s 、および範囲 R を求めた値を表2の[]内に、また、同様に試料Bについては表3の右側に示す。

その結果、試料A、B共に平均値と最大・最小値を省いた内側のデータによる平均値との差はほとんど見られなかった。本例のように、最大値、最小値を切り捨て、内側のデータで平均値を求めた場合の数値と、全データを対象として平均を求めた数値との差が小さな例は、他の試料の試験でもよく見られる。このように、最大値、最小値を切り捨てて平均値を求めた場合、せっかく苦勞して得られたデータをみすみす捨ててしまうことになるので、得られたデータは有効に活用しなければならないと考える。

4. 統計的データ処理

絶縁破壊強さの平均値が低いA-2 (23.58kV/mm) と平均値が高いA-3 (24.31kV/mm) の各々の間でも絶縁破壊強さの差は0.73kVと小さい。絶縁破壊強さの平

表4 絶縁破壊強さの平均値の差の検定

Significance Test of Difference Between the Two Mean values of Dielectric strength

項目	計算値
差の絶対値 $d = \bar{x}_{A2} - \bar{x}_{A3} $	$d = 23.58 - 24.31 = 0.73$
平行和 $S_n = Q_n - \frac{T_n^2}{n}$	$S_{A2} = 3.032$ $S_{A3} = 1.931$
$t_0 = \sqrt{\frac{n(n-1)}{S_{A2} + S_{A3}}} \cdot d$	$t_0 = 1.465$
危険率 $t_2(n-1, \alpha)$	$\alpha : 0.10t(8, 0.10) = 1.860$

均値の差を表4に示される手順を経て検定した結果、 t_0 : 1.465となり、この値は危険率 $\alpha : 0.10$ での座標値 $t(8, 0.10) : 1.860$ より小さいのでA-2とA-3との試料の間では差が有るとはいえなかった⁴⁾。また、体積抵抗率や誘電特性の各測定値とも比較したところ、電気特性上では、A-1~A-3の3試料間では有意な差は見られなかった。この結果からA-1~A-3の各試料は同一のグループと扱っても問題はないと判断した。

そこで、A-1~A-3の各データ、計15のデータを一つのグループとしてまとめ、これらを全体($n : 15$)として絶縁破壊強さの、平均値 \bar{x} 、標準偏差 s 、そして範囲 R を求めると、各々、 $\bar{x} : 23.90$ kV/mm、 $s : 0.782$ 、 $R : 2.34$ kV/mmを得た。また、絶縁破壊強さの分布をヒストグラムとして表すと図2に示すような結果が得られた。この図で明らかのように本実験で得られた絶縁破壊強さの分布は、右側によった非対象な分布(負のユガミ)を生じ、正規分布とは異なった分布を示していることがわかる。

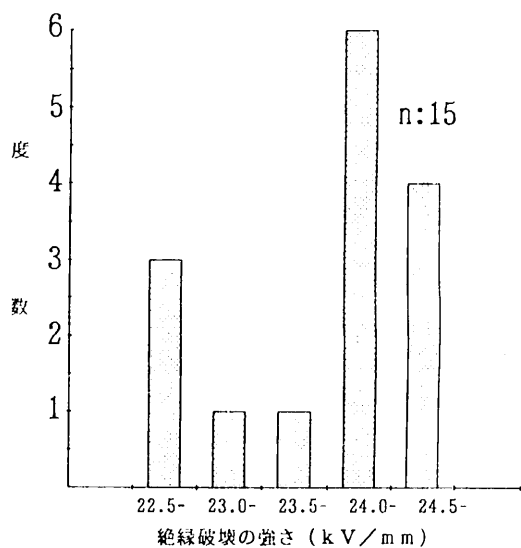


図2 絶縁破壊の強さヒストグラム

Histogram of Dielectric Strength kV/mm

(1) ワイブル分布による解析

図2の結果から、絶縁破壊強さの分布が正規分布とは異なることが考えられることから、電子部品の寿命解析に広く使用されているところのワイブル確率紙に試料Aの絶縁破壊強さのデータを平均ランク法によりプロットした結果が図3である。このプロット結果から分布の確率密度曲線の形を示す m (形状パラメータ) : 35, 最頻値を表す η (尺度パラメータ) : 24.3との結果が得られた。一般的にこの形状パラメータ m の値と指数分布・正規分布などの確率分布との対応は次に示すように知られている。

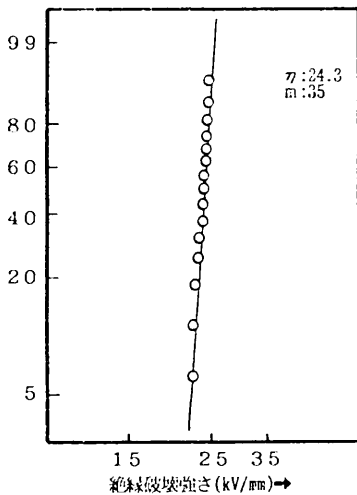


図3 絶縁破壊強さ (試料A) ワイブルプロット
Weibull plot of Sample A's Dielectric strength

- $m \approx 1$ ——— 指数分布
- $m \approx 1.4$ ——— 二重指数分布 (最大値分布)
- $m \approx 3 \sim 4$ ——— 正規分布
- $m \approx 25 \sim$ ——— 二重指数分布 (最小値分布)

本例のように m が35のような場合、その対象としている分布は二重指数型の最小値分布に近いと云える¹²⁾。同様に、試料Bの絶縁破壊強さの特性値をワイブル分布に従って求めた結果、次の数値が得られた。

- 特性値 η (尺度パラメータ) : 33.62
- m (形状パラメータ) : 12.2

これら二つの数値を基に試料Bのワイブル分布の関係式を書く次のようになる。

$$F_{(x)B} = 1 - \exp \left\{ - (X/33.62)^{12.2} \right\}$$

(2) 二重指数確率紙・正規確率紙による解析

これまで検討を加えてきたように、絶縁破壊強さが二重指数分布に適合するとの推定から、データを二重指数確率紙に当てはめ、平均ランク法によりプロットした結果を図4に示す。確率紙上では絶縁破壊強さのデータを大きい値の順に並び換え、累積確率を計算しプロットし

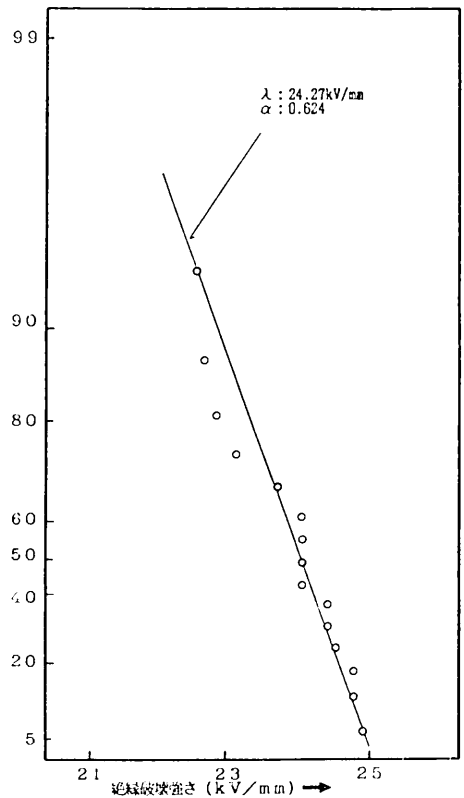


図4 絶縁破壊強さ二重指数プロット (試料A)
Doubly exponential distribution's plot of Sample A's Dielectric strength

た。その結果、右下がりの直線上にプロットした点が集中して、二重指数分布の最小値分布に近似していることを示している。この近似直線から特性値として、モード λ (最頻値) : 24.27kV/mm, 傾き α : 0.624の各特性値が得られた。また比較のために正規確率紙上に絶縁破壊強さのデータをランキットの表²⁾に基づいてプロットした結果を図5に示す。図4、図5を比較して見ると、両者ともに直線の付近にプロットした点が集中して、どちらの分布にも適合を示しているように見られる。

同様に、試料Bの絶縁破壊強さのデータを二重指数、正規各々の確率紙上へのプロットの結果を図6、7に示す。これらの図においても二重指数分布、正規分布共に近似直線上にプロットした点が集中している。

(3) MVALUE法による分布特性値算出

絶縁破壊強さの特性が二重指数分布に従うと見れることは、今まで述べた内容で明らかになってきているが、その特性値 λ (モード [最頻値] 位置パラメータ), α [傾き] 尺度パラメータ) については確率紙上の F (%) : 36.8との交点の値から α の値を求め、さらに、直線の傾きから λ の値をそれぞれ求める。この様に図の上から特性値

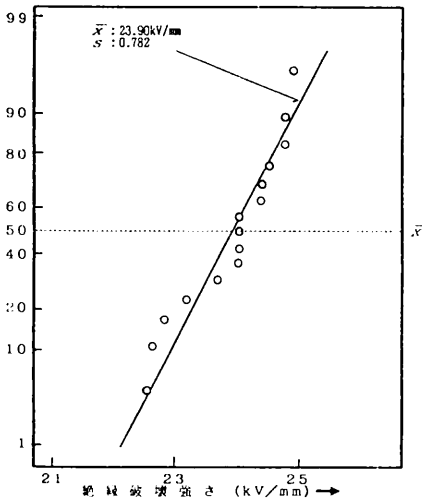


図5 試料Aの絶縁破壊の強さ

Normal distribution plot of Sample A's Dielectric strength

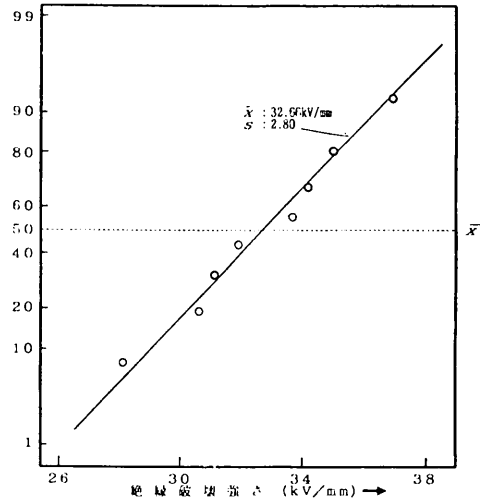


図7 絶縁破壊の強さ (試料B)

Normal distribution of Sample B's Dielectric strength

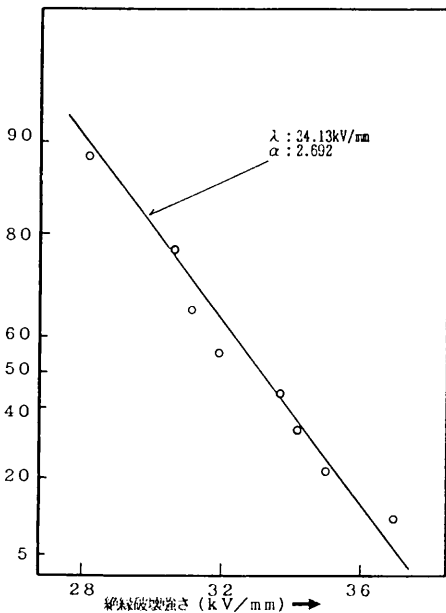


図6 絶縁破壊強さ二重指数プロット (試料B)

Doubly exponential distribution's plot of Sample B's Dielectric strength

を求めるのではなくデータから計算で直接特性値が求められると便利である。その方法として線型不偏推定子法 (Minimum Variance Linear Unbiased Estimator (MVLUE法)) が紹介されている¹⁾。この方法は推定される分布が極値分布 (二重指数分布) の場合試験データが10個以下の少数であっても λ , α の各パラメータを MVLUE係数 a_i , b_i ¹⁾²⁾ を使用して次の式により求めること

ができる。

$$\lambda = \sum_{i=1}^n a_i(x_i)$$

$$\alpha = \sum_{i=1}^n b_i(x_i)$$

MVLUE係数 a_i , b_i の数値は試料数 N が2から23までの範囲で表として与えられている¹⁾²⁾。

試料Aの二重指数分布のパラメータをMVLUE法により求めた結果、表5に示すように $\lambda = 24.27$, $\alpha = 0.624$ の値が求められた。試料Bについても同様に計算した結果、 $\lambda = 34.13$, $\alpha = 2.692$, となった。図4および6の

表5 絶縁破壊強さのMVLUE法

MVLUE of Sample A's dielectric strength

i	x(kV/mm)	a_i	$a_i x$	b_i	$b_i x$
1	22.54	0.01889	0.42578	-0.04865	-1.09657
2	22.64	0.02489	0.56351	-0.05233	-1.18475
3	22.82	0.03048	0.69555	-0.05360	-1.22315
4	23.13	0.03598	0.83222	-0.05327	-1.23214
5	23.67	0.04153	0.98302	-0.05133	-1.21498
6	24.01	0.04722	1.13375	-0.04841	-1.16232
7	24.02	0.05314	1.27642	-0.04380	-1.05208
8	24.02	0.05940	1.42679	-0.03745	-0.89955
9	24.03	0.06613	1.58910	-0.02900	-0.69687
10	24.38	0.07349	1.79169	-0.01778	0.43348
11	24.39	0.08177	1.99437	-0.00277	-0.06756
12	24.51	0.09139	2.23997	0.01793	0.43946
13	24.75	0.10320	2.55420	0.04829	1.19518
14	24.76	0.11931	2.95412	0.09877	2.44555
15	24.88	0.15318	3.81112	0.27361	6.80742
N : 15		$\lambda : [\sum a_i x] = 24.27$		$\alpha : [\sum b_i x] = 0.62416$	

各直線はこのMVLUE法によって推定されたパラメータの値に基づいて引いた直線である。また、絶縁破壊強さがワイブル分布で表現できると判断した場合、その変量 X (絶縁破壊強さの値) の対数変換値が二重指数分布の最小値分布に従うところから、このMVLUE法により m , η の各パラメータが計算により求めることができる。試料Aのワイブル分布としての特性値をMVLUE法により計算した結果、 $m : 37.1$, $\eta : 24.27$ との値が得られた。先に述べた(1)ワイブル分布による解析の項の中で示している試料Bの各特性値は、このMVLUE法による計算結果である

(4) 分布の適合度検定

前4-(2)項にも述べているように絶縁破壊強さのデータが二重指数分布にも適合するとの推定を立てたが、この推定した分布に従っているか否かは確率紙上でのプロットされた点の直線からズレの程度により分布適合の善し悪しを経験的に判断するが、これを理論的に決定する良い手段はまだない²⁾。しかし、測定データから、そのデータが推定された分布と見なすことができるかの判定を行うための適合度検定がある。一般的にはデータの数が十分にあり(たとえば $n > 30$ 程度) 1つのグループ(各

クラス)での度数が5以上得られる場合、カイ2乗 (χ^2) 検定法が良く用いられる。しかし、今回のようにデータ数が10前後、または、それ以下のような場合 χ^2 分布への近似条件を充たすことが難しくなり、検定に誤りを生じやすくなる。このようにデータ数が少ない場合の分布推定の検定に用いる方法として、コルモゴロフスミルノフ検定法(以下K.S.検定法)がある。この検定法についての説明はそれぞれの文献に委ね、本報告では省略するが、このK.S.検定法はデータ数 n と検定対象の分布の形に条件を与えていないノンパラメトリックな検定方法であるため、比較的データ数が少ない本報告の例や、信頼性データの分布検定に適した方法と考えられる²⁾³⁾。図8及び、図9に試料Aのそれぞれの分布に対するK.S.検定の状態を示す。図の中に引かれている判定限界線については図8の二重指数分布に対し「パラメータが未知の二重指数分布のK.S.検定用限界値(推定値)」²⁾を、ま

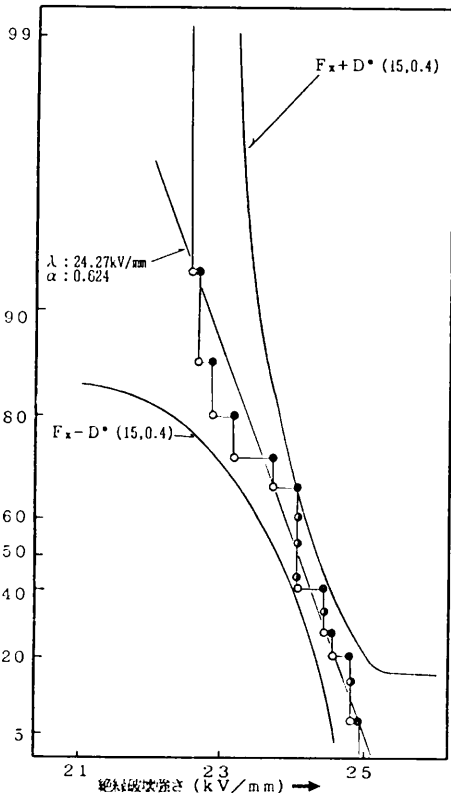


図8 絶縁破壊強さのK.S.検定(試料A)

Kolmogorov-Smirnov Test of Sample A's Dielectric strength by Doubly exponential distribution

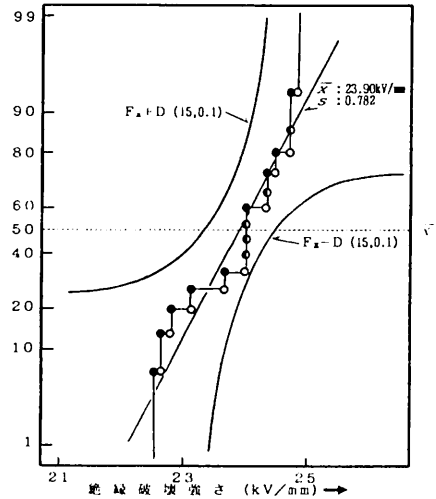


図9 絶縁破壊の強さK.S.検定(試料A)

Kolmogorov-Smirnov Test for Sample A's Dielectric strength at Normal distribution

表6 絶縁破壊の強さ(試料B) K.S.検定

Kolmogorov Smirnov Test for Sample B's Dielectric strength at Extreme value distribution

順位	データ	i/N	$i-1/N$	$F(x_i)$	D
1	28.10	0.125	0.000	0.101	0.101
2	30.58	0.250	0.125	0.235	0.110
3	31.07	0.375	0.250	0.274	0.101
4	31.86	0.500	0.375	0.350	0.150
5	33.65	0.625	0.500	0.568	0.068
6	34.16	0.750	0.625	0.636	0.114
7	35.00	0.875	0.750	0.748	0.127
8	36.89	1.000	0.875	0.938	0.063

$D_m = 0.150 < D^* (0.8, 4.0) 0.205$

た、図9の正規分布に対しては、一般的に使用されるK.S.検定の表に基づいて判定限界線を引いた。表6には試料Bの二重指数分布に対するK.S.検定の結果を示した。同様に、表7に正規分布に対するK.S.検定の結果を示す。表6のように二重指数分布への適合度を求めるとは D_m : 0.15となり、危険率 α : 4.0%での D^* (8,0.4) : 0.205より小さい値となった。これらの適合度検定の結果、試料A, B, どちらも「二重指数分布にも正規分布にも従うと考えると良い」との結果が得られた²⁾。

表7 絶縁破壊の強さ(試料B) K.S.検定

Kolmogorov-Smirnov Test for Sample B's Dielectric strength at Normal distribution

順位	データ	i/N	$i-1/N$	$F(x_i)$	D
1	28.10	0.125	0.000	0.052	0.073
2	30.58	0.250	0.125	0.228	0.103
3	31.07	0.375	0.250	0.285	0.090
4	31.86	0.500	0.375	0.387	0.113
5	33.65	0.625	0.500	0.639	0.139
6	34.16	0.750	0.625	0.703	0.078
7	35.00	0.875	0.750	0.798	0.077
8	36.89	1.000	0.875	0.934	0.066

$$D_m = 0.139 < D_n^* (8, 0.10) 0.358$$

5. まとめ

図2のヒストグラムの上では二つの分布が重なっているように見えるにもかかわらず一つの分布と見なして解析するという、いささか強引な面は否めないが絶縁材料の絶縁破壊強さの分布が、極値分布にも当てはめられることが裏付けられた。そこで、これまでのところ集約すると、

①試験データの取り扱いについては、最大・最小値を除いた、内側のデータによって平均値を求めても、全デー

タによる平均値と大きく変わらない例が多いことから、測定データを有効に活用するために、特に異常なデータがない限り、全試験データを対象として、平均値・範囲などを求める。

②試験データの平均値を求めるときには、同時に複数の確率紙上にもプロットすることにより試料の持っている特性が視覚的に知ることができる。

③絶縁破壊強さのデータは極値分布のモデルにも充分従い、単に平均値・標準偏差を求めただけでなく極値分布でも併せて解析し、比較検討することで興味ある情報が得られる。

最後に本報告は、あくまで、試験データを極値分布、正規分布に当てはめた結果であって、当てはめた結果が、物理的に何を意味するかは、各々、十分な検討を加える必要がある。また、絶縁破壊強さ以外の絶縁物の電気特性にも正規分布・極値分布等によるモデルが当てはまる特性が有ると思われるが、それは今後の検討課題として残っている。今後の実験データの蓄積によって、電気特性と正規分布・極値分布等の相関関係について機会を見付けて報告したいと考えている。最後に本報告をまとめるに当り当所評価技術部分析技術研究室の佐藤主任研究員に数々の助言をいただいた事について感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 加瀬滋男編著：“信頼性データのまとめ方—二重指数分布の活用法—” オーム社(1983)
- 2) 腐食防食協会編：“装置材料の寿命予測入門—極値統計の腐食への適用—” 丸善(1984)
- 3) 塩見弘他：“信頼性における確率紙のつかい方” 日科技連(1983)
- 4) JIS-Z-9049 “二つの平均値の差の検定”

技術資料

もみ作用応用による乾燥挙動への影響

Effects of Tumbling on the Drying Behavior of Fabrics

中村 征二* 住 好一*
Seiji Nakamura Koichi Sumi

清水 堆右* 吉野 正紀*
Taisuke Shimizu Masaki Yoshino

Tumbling effect to the drying behavior of textiles was examined to accelerate the drying speed. The result obtained were as follows.

- 1) With increasing the repetition times moisture content decreased slowly and with increasing the revolution of blowing fan that decreased markedly.
- 2) The drying characteristic curve of 20, 30Hz (the revolution of blowing fan) is composed of constant drying rate period and decreasing drying rate period, but that of 40~60Hz is composed of decreasing drying rate period only.

1. はじめに

最近の消費者ニーズの多様化、高度化により、衣料素材に要求される性能および機能が高級化個性化傾向にあり、この傾向に対応する手段の一つとして高機能付与加工技術が開発されつつある。例えば綿織物では耐久性のある抗菌、防臭加工、毛織物ではウォッシュブル加工とも呼ばれる防縮加工、合成繊維ではシルクライクをはじめとする各種の天然素材指向を目標として風合、外観を改質している。このような技術動向の中で、もみ作用を応用した仕上乾燥機の利用技術も注目されている¹⁾²⁾。

本方式による乾燥機は、従来から染色加工工場で使用されている熱風乾燥機とタンブラ乾燥機の特長を合せ持った乾燥機である。タンブラ乾燥機では布は無張力状態で乾燥でき、かさ高い独特の風合が得られるが、バッチ式のため連続的に処理できず能率が悪い。本方式では、この点を改良し、織物やニットなどの被処理物は2枚のコンペアネットにはさまれ移動し同時に上下方向から熱風で吹き付けられ、もみ作用を受ける。その結果、ニットや織物は乾燥されると同時にもみ効果により収縮性が改良され寸法安定性が向上する。しかし、現在のところ基礎的データの裏付けもなく経験的に対処しているだけである。このため、当所において昭和63年度加速的技術開

発支援事業（府負担分）としてもみ作用を応用した仕上乾燥機（柳寿工業製シュリンクドライヤ）を導入し、その際、市販機種ではもみ作用条件の設定範囲が限定されていたので、設計を一部変更しもみ作用条件を各種設定できるようにした。本報告では同機を使用し、もみ作用条件を各種変化させ、もみ乾燥を設定する各種因子の乾燥特性への影響を求め、さらにもみ乾燥による布帛の寸法安定性への効果を調べることを目的とした。

2. 実験方法

試料として、30、40番手綿糸で編成したフライス、スムースの2種類の綿ニット、その他に綿ニットとの比較検討のために毛織物、タオル、綿織物を使用した。次に各試料を水に浸漬後、遠心脱水機により所定の乾量基準

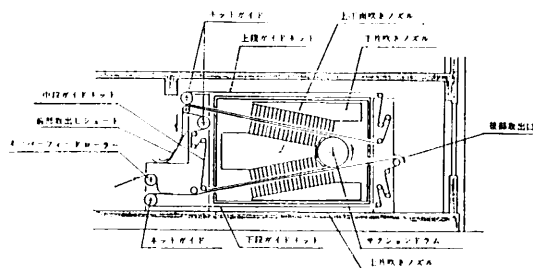


図1 仕上乾燥機の概略図

Schema of the multi-Purpose drying system

* 生産技術部 繊維加工技術研究室

表1 乾燥方法
Drying method

	乾燥方法	取り出し口	上段ノズル	中段ノズル	下段ノズル	サクシジョンシリンダー
吹き付け乾燥	上下吹き付けもみ乾燥	出口A	閉	開	開	閉
	上面片吹き乾燥	出口A	閉	開	閉	閉
	下面片吹き乾燥	出口A	閉	閉	開	閉
吹き付け乾燥 サクシジョン乾燥	もみ乾燥+サクシジョン乾燥+もみ乾燥	出口B	開	開	開	開
	上面片吹き乾燥+サクシジョン乾燥+もみ乾燥	出口B	開	開	閉	開
	下面片吹き乾燥+サクシジョン乾燥+上面片吹き乾燥	出口B	開	閉	開	開

含水率（以下含水率という）に絞り、この湿潤状態の試料を図1の仕上乾燥機³⁾の下段がイドネット上へ前方から通し上、下のノズルで熱風を吹き付けてもみながら乾燥した。乾燥方法を表1に示す。測定項目について、乾燥終了までの回数、各回毎の試料の重量を測定し、式(1)から含水率、式(2)から残留水分率式(3)から乾燥速度を計算し、更にJIS L 1018メリヤス生地試験方法にもとづき収縮率を測定した。

$$\text{含水率 (R)} = \frac{\text{含有水分重量}}{\text{試料布の乾燥重量}} \times 100 \dots\dots (1)$$

$$\text{残留水分率 (W)} = \frac{\text{乾燥後の水分量}}{\text{乾燥前の水分量}} \times 100 \dots\dots (2)$$

$$\text{乾燥速度} = \text{単位時間当りの含水率の変化}$$

$$= -\frac{dw}{dt} \dots\dots (3)$$

乾燥条件として、設定温度は80、100℃、走行速度は3、6 m/min、ファン回転数は20、30、40、50、60Hz、上段、中段、下段のノズルダンパの開き度は1/4、1/2、1にそれぞれ設定した。

3. 結果と考察

(1) もみ作用の運動挙動

まず始めに個々の乾燥条件を検討する前に、もみ作用の運動挙動を観察した。図2は試料布にもみ作用を加えた状態を側面方向から写真撮影した結果である。

各図では、試料布のニットを下段ネットコンベアに乗せ乾燥機内へ送り込み、中段ネットコンベアと下段ネットコンベアの間で、中段ノズルと下段ノズルの熱風によるもみ作用を加えている。下段ノズルの風量を調節する下段ノズルダンパの開き度を1/2とし、中段ノズルの風量を調節する中段ノズルダンパの開き度を1/4、1/2、1と変化させた。図より、初めに下段ノズルの風量が大いいために浮き上がり気味であったニットは、中段ノズルの風量の増加により次第に波形は整ってくるが、中段ノズル

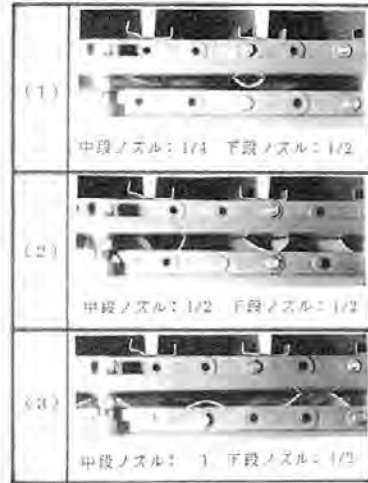


図2 もみ作用による運動状態
Photograph of tumbling knit goods

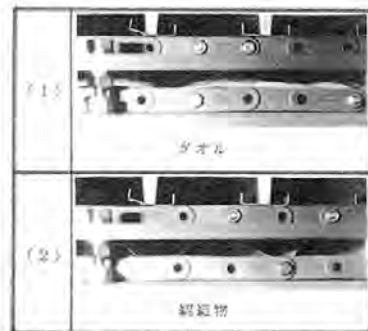


図3 素材別のもみ乾燥状態
Photograph of tumbling woven fabrics

の風量が大きくなりすぎると、波形は押しつぶされている状態が明らかに観察された。図3は中段ノズル、下段ノズルのダンパの開き度をそれぞれ1/2、1と設定した場合の素材毎のもみ状態の波形を写真撮影した結果である。本実験条件ではニットでは整った波形となるが、綿織物

でき浮き上がり気味であるのに対し、タオル地ではわずかに、波打っているだけである。以上の結果の理由は試料布の目付の影響であると考えられる。つまり、本実験の中段ノズル、下段ノズルの風量では、 185g/m^2 の目付のニットでは整った波形となるが、ニットより目付の小さい綿織物 (124g/m^2) では下段ノズルの風量が大きすぎるか、中段ノズルの風量の不足のために、浮き上がる。これに対し、ニットより目付の大きいタオル地 (364g/m^2) では下段ノズルの風量の不足か、中段ノズルの風量が大きすぎるために、波形を示さないと考えられる。したがって、試料布の目付を考慮に入れて中段ノズルおよび下段ノズルの開き度を調節し整った波形とすることによりもみ効果をあげることが可能である。

(2) もみ乾燥を設定する諸条件の検討

次にもみ作用と乾燥条件の関係について検討する。もみ作用を応用した仕上乾燥機での設定温度および走行速度の乾燥特性曲線への影響は、設定温度の高いほど乾燥速度は大きくなり、走行速度の大きいほど乾燥速度は小さくなり、染色工場で一般的に使用している乾燥機の場合と同じような挙動を示す。(図、省略)

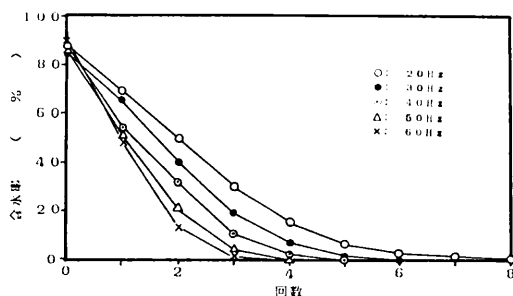


図4 ファン回転数による含水率の変化

Change in moisture content by the revolutions of blowing fan

図4は循環ファン回転数による含水率の変化を測定した結果である。含水率85.0%に絞ったニットを試料とし、循環ファン回転数を20Hzまで変化したところ、仕上乾燥機へ通す回数が増加とともに含水率はゆるやかに減少し、この含水率減少傾向は循環ファン回転数の増加とともに顕著になる。この理由は循環ファン回転数の増加により風量が増加し、熱風による水分の蒸発熱量の供給が大きくなったことによる。次に循環ファン回転数の乾燥特性曲線への影響を計算した結果を図5に示す。図より循環ファン回転数20、30Hzでは、試料布へ流入する熱量がすべて蒸発に用いられて乾燥速度が一定となる恒率乾燥期間と、試料内部で水分蒸発し乾燥速度が減少する減率乾燥期間とに分かれた典型的な乾燥特性曲線を示す。これに対し、40~60Hzでは恒率乾燥期間がなく、

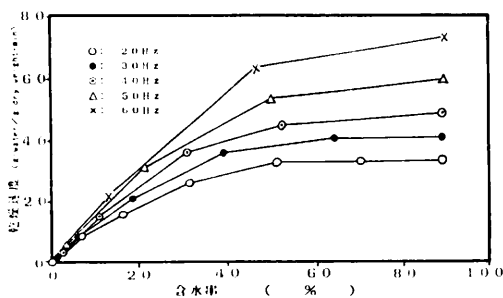


図5 ファン回転数の乾燥特性曲線への影響

Effect of revolutions of blowing fan on the drying characteristic curve

すぐに減率乾燥期間へ移行しているが、これは循環ファン回転数の増加により、水分蒸発熱量の供給が大きくなった影響が表われているものと考えられる。以上のように本実験に使用したニットでは乾燥特性曲線から循環ファン回転数を増加するほど乾燥速度は大きくなるものの30Hz以下と40Hzで乾燥挙動に違いが表われている。ところで、ニットのよう伸縮性のある布帛では循環ファン回転数を増大し、もみ作用を強くした場合熱風により風合特性に影響が出るので、乾燥特性からはもみ作用条件として、循環ファン回転数30Hz以下とし恒率乾燥から減率乾燥へ徐々に移行する乾燥条件が適当である。

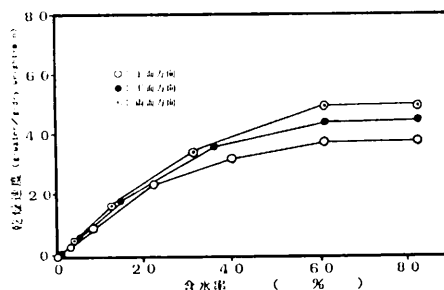


図6 吹き付け方向による乾燥特性曲線への影響

Effect of blowing direction on the characteristic curve

図6は熱風の吹き付け方向を上面、下面、両面からそれぞれ変化させた場合のニットの乾燥特性曲線である。乾燥速度は上面からの吹き付け方向が最も小さく、下面、両面の順に大きくなっている。上面方向と下面方向を比較して、下面方向の乾燥速度の方が大きい理由は図2(2)のような整った波形としてもみ作用を効率よく加えるため、下段ノズルダンパの開き度1に対し、上段ノズルダンパの開き度1/2に調節し下面方向からの風量を大きくしているため乾燥速度が大きくなっている。両面方向では上面、下面の両方向から同時に熱風を吹き付けられるた

めに乾燥速度が当然のことながら最も大きくなっている。以上のように、もみ作用方向で乾燥速度が異なればどのような影響が表われるか。例えば、毛布のように両面にパイルのある織物では上面と下面で乾燥速度に差のある場合、乾燥後の毛布の表、裏の風合に違いが表われるので、下方向のノズルの開き度を大きくすることにより乾燥速度をあげるか、上方向のノズルの開き度を絞ることにより乾燥速度を下げ、両面での乾燥速度を等しくすべきである。また、パイル面と基布とで含水率の違うタオルについても、もみ作用方向とノズルの開き度を合理的に選択することにより、製品の風合、外観が向上する。このように布帛の種類により、もみ作用方向とノズルの開き度を選ぶことにより、布帛の表、裏の乾燥速度を調節し風合、外観などの製品の品質特性を向上できると考えられる。

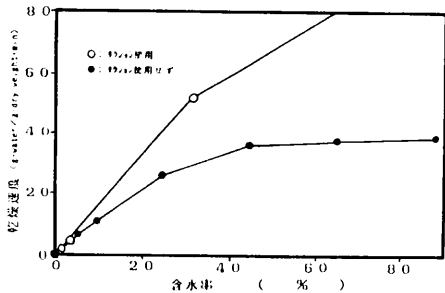


図7 乾燥特性曲線へ及ぼすサクシジョンの効果

Effect of suction roller on the drying characteristic curve

図7はもみ乾燥と同時にサクシジョン乾燥を併用した場合の乾燥特性曲線の計算結果である。図は省略するが、含水率の測定結果では1回目の乾燥でサクシジョンを使用しなければ含水率67%であるが、サクシジョンを使用することにより33%に減少し2回目の乾燥ではほぼ乾燥は終了している。この結果を参考にして乾燥特性曲線を検討すれば、含水率67%の綿ニットはサクシジョンを使用しない場合恒率乾燥期間から減率乾燥期間へと経過する乾燥挙動を示すが、サクシジョンを併用することにより、直ちに減率乾燥期間へと移行している。この理由はサクシジョンを使用すればもみ乾燥の吹き付け作用に加えて、熱風の吸い込み作用により綿ニット上の水分蒸発が促進されるためであり、乾燥時間を短縮するためにはサクシジョンの使用は有効である。しかし、サクシジョンを使用すれば、パイル織物では外観、風合の低下することがあるので、乾燥時間の短縮だけでサクシジョンの使用を決めるべきではなく、布帛の構造や素材特性も考慮して判断すべきである。

(3) もみ乾燥と素材の特性の相互関係

図8は素材別の残留水分率変化の測定結果である。仕

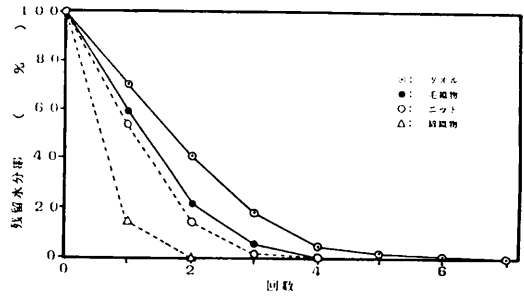


図8 素材別の残留水分率の変化

Change in the residual moisture percentage by materials

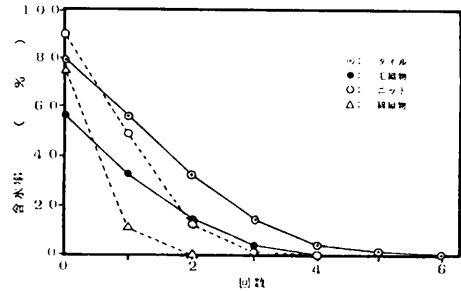


図9 素材別の含水率の変化

Change in moisture content by materials

上乾燥機へ通す回数が増加とともに残留水分率は減少し、残留水分率がゼロになり乾燥を終了する順序は綿織物、ニット、毛織物、タオルである。次に素材別の含水率変化の測定結果を図9に示す。残留水分率の結果では、試料に含まれていた水分量に対し、乾燥による蒸発後に残っている水分量の割合を測定しているが、含水率では試料布自体の乾燥重量に対し、乾燥により蒸発した水分量の割合を測定しているため、素材の特性、例えば目付、形状、比熱などにより乾燥挙動に影響が表われると推察される。図より、含水率がゼロとなる乾燥が終了する順序は、当然のことながら、残留水分率の結果と同じ傾向であるが、乾燥終了までの過程は素材別に違っている。つまり、ニット、綿織物のように含水率の減少が早いグループと毛織物、タオルのように緩やかに含水率が減少するグループとに分かれている。こり原因を検討するために、まず公定水分率では、綿繊維8.5%、羊毛繊維16.0%であり毛織物の方が綿織物より保持される水分量が多いため、含水率減少の遅いグループに毛織物が区分される理由になる。次に目付を比較すれば、前者のグループでは綿織物124 g/m²、ニット185 g/m²、後者のグループではタオル364 g/m²、毛織物270 g/m²となり、繊維の集合体には目付の大きいほど水分量も多く保持されるので⁵⁾、後者のグループでは含水率の減少も遅くなるものと考えられる。更にタオルはパイルから構成され、そのパイル間に水分

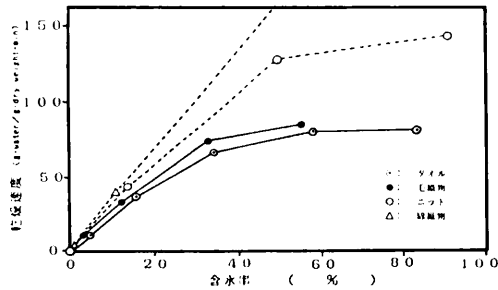


図10 素材別の乾燥特性曲線

The drying characteristic curve of materials

が保持されるので、表面の平らな綿織物より含水率の減少は遅くなる。

図10は素材別の乾燥特性曲線の計算結果である。図より前述の2つのグループでは乾燥特性曲線に大きな違いが表われている。含水率の減少の遅いグループでは恒率乾燥期間から減率乾燥期間へと経過する典型的な乾燥特性曲線を持つのに対し、含水率の減少の早いグループでは、直ちに減率乾燥期間となり乾燥を終了する。この理由は循環ファン回転数の乾燥特性曲線への影響について検討したように、設定温度100℃、循環ファン回転数60Hzのもみ乾燥条件のもとでは、ループから形成され空隙部の多いニットや目付の小さい薄い綿織物では、循環ファン回転数の影響によりその付着している水分は熱風によるもみ作用で急速に蒸発するために、恒率乾燥期間を経過せず、直ちに減率乾燥期間になったと推察される。

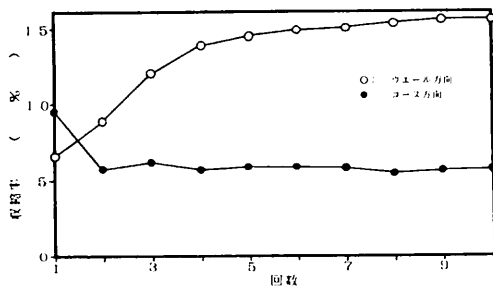


図11 もみ乾燥回数による収縮率への影響

Influence of the number of times on shrinkage

図11は仕上乾燥機へ通す回数とニットのウェールおよびコース方向の収縮率との関係の実験結果である。ウェール方向の収縮率は回数の増加するほど増大しているが、コース方向の収縮率は逆に減少している。ところで、ニットは製造工程中に経方向のひずみを受けることが多いが、仕上乾燥機へ通す回数を増加すれば、もみ作用を受けて経方向のひずみが緩和される。そのためニットの編目の経方向の長さは減少し、その結果として横方向の長さは

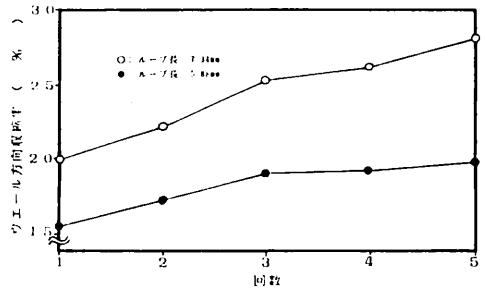


図12 ウェール方向収縮率へのループ長の影響

Influence of the loop length on shrinkage of warp direction

増加して、ニットのウェール方向の収縮率は増加しコース方向の収縮率が減少したと考えられる。

図12はループ長と仕上乾燥機へニットを通す回数との関係の実験結果である。回数の増加するほど、ウェール方向の収縮率が増加するのはループ長の大小にかかわらず観察され、この傾向はループ長7.34mmの方がループ長5.88mmより顕著である。この理由を検討するためにカバーファクターを比較すれば、ループ長7.34mmの場合0.62、5.88mmの場合0.78であり、ループ長の大きいほどカバーファクターは小さく編地として空隙部が多く変形しやすい構造である。そのために、編地はもみ作用の影響を受けやすく、ひずみが緩和されてループ長7.34mmの方のウェール方向収縮率が大きくなったと判断される。

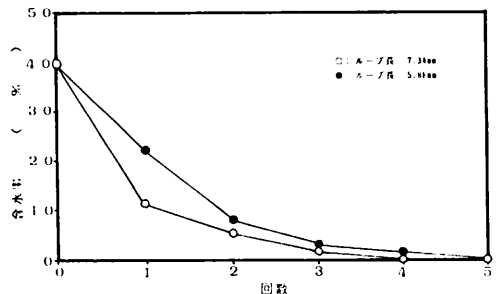


図13 ループ長による含水率への影響

Influence of the loop length on moisture content

次にループ長の異なるニットをもみ乾燥した結果を図13に示す。含水率は仕上乾燥機へニットを通す回数の増加とともに減少し、この傾向はループ長の大小にかかわらず観察されるが、ループ長7.34mmのニットの含水率の方がループ長5.88mmの場合より減少は早い。この理由をカバーファクターと目付の2点から検討すれば次のようになる。前述のカバーファクターの計算からループ長7.34mmの方がカバーファクターは小さく、したがってニットの空隙部が大きいため、もみ乾燥においてニットの両面

から吹き付けたとき熱風が吹きぬけることにより水分蒸発が促進されるがループ長5.88mmのニットの場合にはこの挙動が抑制される。そのためにループ長の大きい方の含水率の減少が早くなったものと推察される。次に目付の点からは、綿繊維などの繊維の集合体では目付の大きい方が水分は多く保持されるため⁵⁾、乾燥時に蒸発熱量を多量に必要とし乾燥時間も長くなる。ところで、実測したところループ長7.34mmの場合161g/m²、5.88mmの場合202g/m²の目付であったので、ループ長の小さい方のニットはその目付が大きく水分は多く保持されるため含水率の減少がおそくなったと考えられる。以上のように、カバーファクター、目付の2点からループ長の大きいほど含水率の減少の早くなることが説明できる。

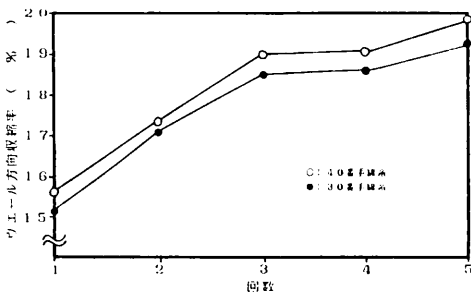


図14 ウェール方向収縮率への番手の影響

Influence of the yarn count on shrinkage of warp direction

綿ニットをもみ乾燥した場合のウェール方向収縮率と番手の関係について検討した結果を図14に示す。図より仕上乾燥機へ通す回数増加により、番手にかかわらずウェール方向収縮率は増大し、また40番手の方が30番手によりウェール方向収縮率は高くなった。ところで、ループ長の測定結果から30番手で5.19mm、40番手で4.99mmとなり、カバーファクターはそれぞれ0.89、0.80とな

る。したがって、30番手の方が40番手と比較してカバーファクターは大きく編地形態は密であり、もみ作用を加えられても編地は緩和しにくいので、回数増加によりウェール方向収縮率が増大しつつ30番手より40番手のウェール方向収縮率の方が高くなったと考えられる。

4. おわりに

衣料素材に要求される性能および機能は、最近の消費者ニーズの多様化・高度化により高級化個性化傾向にあり、このような技術動向に対応した新しい仕上加工技術の確立が求められている。

ところで、本報告ではこのような技術動向に応じるためにもみ作用を応用した仕上乾燥機の利用技術について次の3点に分けて検討した。

- (1) もみ作用の運動挙動
- (2) もみ乾燥を設定する諸条件の検討
- (3) もみ乾燥と素材特性の相互関係

以上のようにして得たデータは、染色仕上工程における効率的乾燥技術、ニットの寸法安定性改良技術、繊維製品の風合向上技術などのために応用可能であり、高級化個性化傾向をめざしたより良い製品設計に寄与するものと考えられる。

参考文献

- 1) 小林文夫；染色工業，37，521(1989)
- 2) 武部 猛；日本繊維機械学会誌，41，59(1988)
- 3) 中村征二，住 好一，亀田良兼，馬淵伸明，宮崎克彦；大阪府立産業技術総合研究所平成元年度研究報告会要旨集，P.14(平成元年)
- 4) 桐榮良三，平岡正勝；化学工学〔Ⅲ〕，P.335，東京化学同人(1972)
- 5) 堀川 明；基礎繊維工学〔Ⅴ〕，P.247，日本繊維機械学会(昭和47年)

毛製品のプラズマ処理と樹脂加工との併用 による防縮加工

Wool Shrink Resistant Finish by the Combined Use of Low Temperature Plasma and Resin

田原 充* 高塚 正*
Mitsuru Tahara Tadashi Takatuka

増岡登志夫**
Toshio Masuoka

Shrinkproofing resin or low temperature plasma treatment was used to prevent woolen fabrics from shrinking by laundering. In this paper, the shrink-proofing effect of combined use with plasma treatment and resin has been studied. Woolen fabrics of crepe weaves shrink by about 70% when laundered eight times. Because of this property of wool, shrinkproofing with resin has been done. However, the treated effect is lost after several launderings. When laundered more than 10 times, the woolen fabrics with resin treatment shrink by over 50%. When we treated woolen fabrics with low temperature plasma, the treated effect was hold after 20 times launderings. But the plasma treatment had lower effect than the resin treatment during several times launderings. Then we have planed to be combined plasma and resin treatment. As the result, when the resin treatment is applied pre or after plasma treatment, the shrinkage after 20 launderings is lowered to less than 10%.

1. 緒言

毛製品に低温プラズマを照射することによって防縮性のある程度付与できることは既に知られている¹⁾。現在、樹脂による風合を考慮した防縮加工は数回の洗濯にしか耐えられないものでその後の洗濯では急速に収縮する。これを改善するため塩素系の防縮加工を併用するが、この加工をすると均一に染色することが困難となる。プラズマ処理による防縮性は樹脂を使用したときより劣るが、繰り返ししての洗濯に対して非常に耐久性がある。

低温プラズマ処理および樹脂による防縮加工剤の併用によって耐久性のある優れた防縮効果を得、家庭で繰り返し洗濯が可能な毛製品を開発することを本研究の目的とする。

2. 実験方法

(1) 試料

JIS L 0803に規定された羊毛添付白布および梨地織毛織物を20cm角に切って使用した。

梨地織の毛織物は密度：たて25本/cm、よこ23本/cm、目付130g/m²の羊毛100%のものを使用した。梨地織毛織物は収縮率が大きく、結果の比較がしやすいために選んだ。また、添付白布は同様の品質の製品が容易に入手可能であることから試料とした。

(2) 樹脂加工

(a) BAP加工

バイエル社製SYNTHAPPRET BAP (ポリイソシアネートに亜硫酸塩を反応させたもの) 60g/lの溶液 (NaHCO₃によりPH6~8に調整) に試料を浸漬し、パッドし約60℃で熱風乾燥後140℃で1.5分キュアリングをおこなった。

* 生産技術部 繊維加工技術研究室

** 繊維高分子材料研究所

(b) BAP+DLH加工

BAP 30g/l, IMPRANIL DLH (ポリウレタンの分散液) 30g/l の溶液 (NaHCO₃によりPH 6~8に調整) に試料を浸漬し, パツドし約60℃で熱風乾燥後140℃で1.5分キュアリングをおこなった。

(1988年6月 日本繊維機械学会第41回年次大会)
で発表

(3) 低温プラズマ処理

容量結合式, 平行平板型, 周波数13.56MHzの低温プラズマ処理装置を用いた。試料は直径30cmの下部極板 (Ground側) 中央に置いた, プラズマガスとしては酸素を使用, 圧力 (真空度) 0.2Torr, 出力300W, 処理時間3分及び6分とした。

(4) 洗濯方法

JIS L 0217の103番に準拠し, 家庭用洗濯機を用い, 40℃の水1ℓに対して2gのJIS K 3371で規定された弱アルカリ性衣料用合成洗剤を添加し, 溶解して洗濯液とした。この洗濯液に浴比1:30となるように試料及び負荷布を入れ5分間洗濯し, 脱水, 常温の水に替え同一の浴比で2分間すすぎ洗いし, 脱水, 再び2分間のすすぎ洗いをし脱水後家庭用タンブラー乾燥機で乾燥する。以上の工程を洗濯回数1回とし, これを20回繰り返した。

(5) 面積収縮率の測定

生地のため方向およびよこ方向の長さを3カ所ずつ測り

$$100 - \frac{(\text{洗濯後のため} \times \text{よこ})}{(\text{洗濯前のため} \times \text{よこ})} \times 100$$

として計算した。

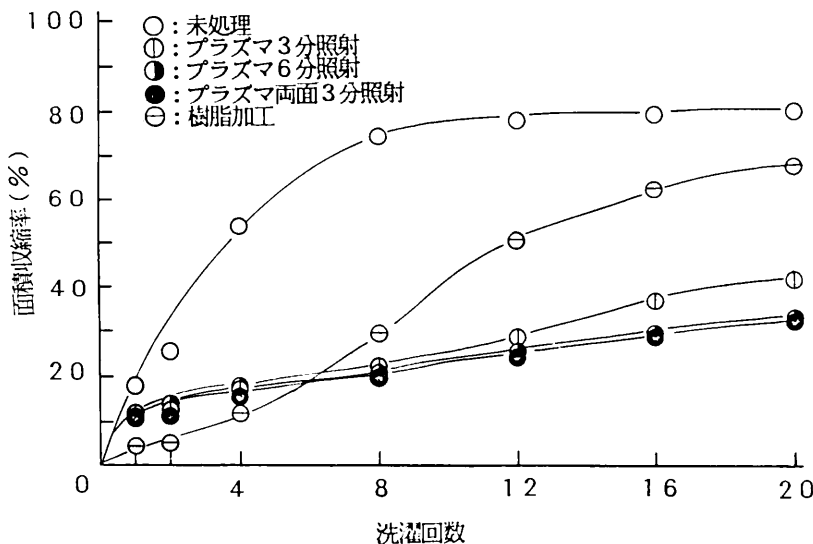
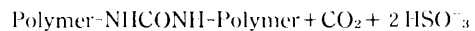
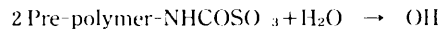


図1 樹脂加工およびプラズマ処理を単独でおこなった場合の面積収縮率と洗濯回数の関係
Relation between area shrinkage ratio and laundering times when single used with low temperature plasma or resin (crepe weaves)

3. 結果と考察

(1) 梨地織の試料

梨地織の試料を使った場合の洗濯回数20回までの収縮率の変化を図1に示す。未処理の試料は1回目の洗濯から大きな収縮が起こり, 8回目の洗濯までに急激に収縮する。樹脂加工した試料では数回の洗濯までは収縮が起こりにくい, それ以後の洗濯で徐々に収縮が大きくなり, 20回の繰り返し洗濯後は約70%収縮する。キュアリングに使用した樹脂は次式のような尿素架橋をする³⁾。



キュアリング温度と時間により上の反応率は変化するが³⁾, ここではバイエル社の指定の温度と時間を採用した²⁾。

低温プラズマ処理をした試料では最初の数回の洗濯では, 樹脂加工の試料と比べそれほど大きな効果はあらわれていないが, 洗濯回数が多くなると樹脂加工品より防縮の効果が顕著にあらわれる。この傾向は照射時間にかかわらず同様であり, また片面だけ6分間照射した場合と3分照射後, 試料を裏返して再び3分照射した場合でもその差が見られない。

図2に低温プラズマ処理 (以下プラズマ処理という) と樹脂加工との併用の場合の面積収縮率の変化を示す。洗濯回数4回目までは樹脂加工だけの試料, プラズマ処理後樹脂加工した試料また樹脂加工後プラズマ処理した試料はほとんど同じ収縮率を示す。樹脂加工をしてからプラズマ処理をした場合, 20回の洗濯を終了した段階でプラズマ処理あるいは樹脂加工単独の場合と比べ防縮性

が大きく保持される。反対にプラズマ処理をしてから樹脂加工をした場合では防縮性は最も良く, 20回の洗濯を行っても面積収縮率がほとんど変わらない。

最初の数回の洗濯の収縮率は樹脂加工だけの場合とほぼ同様となっているが, これは樹脂による防縮効果が非常に大きいためプラズマ処理の効果があったとしてもその効果は樹脂加工の効果に隠れてしまうことを示している。また, 樹脂加工をした試料はプラズマ処理だけの試料と比べても数回の洗濯の収縮率は非常によい結果を示すが, それ以

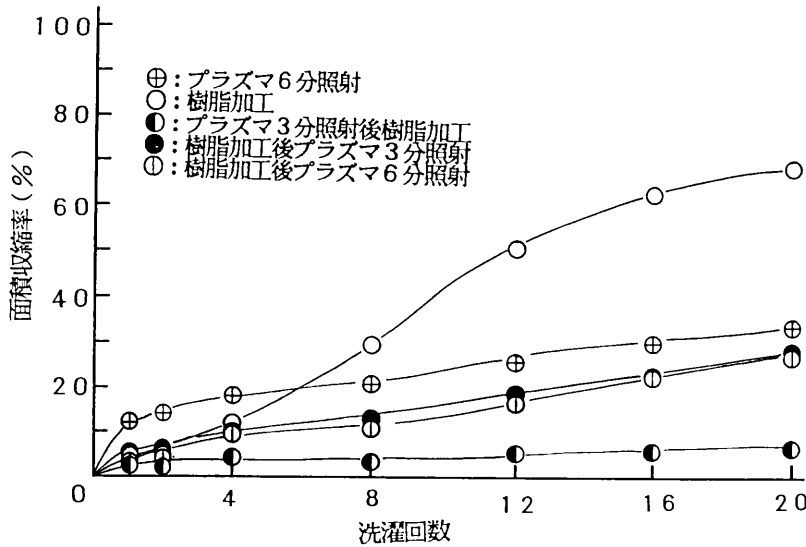


図2 樹脂加工およびプラズマ処理を併用した場合の面積収縮率と洗濯回数との関係
Relation between area shrinkage ratio and laundering times when combined used with low temperature plasma and resin (crepe weaves)

後はプラズマ処理の試料と比べ、急速に収縮率が大きくなる。これは数回の洗濯では樹脂が羊毛表面から剥離せず防縮効果が保たれるが、それ以後は洗濯により樹脂が剥離していくために収縮率が大きくなると考えられる。また、プラズマ処理後樹脂加工した試料は20回洗濯後も良好な防縮性を示すのは、樹脂が洗濯によりほとんど剥離していないためと考えられる⁴⁾。図2からわかるように樹脂加工した後プラズマ処理した試料は、プラズマだけの処理より防縮性が良い。さらに洗濯回数が4回までではプラズマ処理だけの試料が収縮率が大きい。しかし、その後の収縮はプラズマ処理単独の場合および樹脂加工後プラズマ処理の場合と同様の割合でおき、よく似たグラフの傾きを示す。樹脂加工単独では防縮の効果は数回の洗濯で低減することは図1からわかるが、樹脂加工後プラズマ処理したのも同様に樹脂の効果は数回の洗濯で低減し、以後はプラズマ処理の効果のみが防縮に関与していると思われる。すなわち、樹脂加工後プラズマ処理した場合は初期の洗濯は樹脂の防縮効果によりプラズマ処理単独の場合より収縮が小さく抑えられ、洗濯回数が増えるとプラズマ処理による洗濯耐久性のある防縮効果が得られると推察できるが、この点は現在SEMを使用して検討中である。

(2) 平織モスリン

次に平織モスリンの織物(添付白布)の各処理による収縮率を図3に示す。各処理によるグラフの形は上記の梨地織の場合とよく似ている。未処理の試料は1回の洗濯で大きく収縮し、その後の洗濯においても大きな割合

で収縮が続く。プラズマ処理では未処理の場合と同様に1回の洗濯で大きく収縮し、その後の洗濯においても収縮が続くが、プラズマ処理試料の収縮率は未処理の試料よりかなり小さい。特に20回洗濯後の収縮率は未処理の1/3程度となっている。樹脂加工の場合は8回の洗濯までは非常に小さい収縮率を示し、梨地織の場合と比しプラズマ処理よりも樹脂加工が数回の洗濯に対しては非常に有効であることがわかる。プラズマ処理後樹脂加工した試料は20回洗濯後も面積収縮率が約2%とほとんど収縮しない。

(3) DLHの併用

樹脂にDLHを混入した場合図4に示すように耐洗濯性が非常に良好となる。グラフの形状はDLHを含まない樹脂の場合と似ており8回の洗濯までは非常に小さい収縮率を示し、それ以後収縮率は洗濯回数毎に大きくなる。ここまではグラフの形状はDLHを含まない樹脂の場合と似ている。しかし、洗濯回数が12回以後ではこの傾向はなくなり、洗濯回数を重ねても収縮率は大きくなる。DLHを使用しない樹脂加工ではプラズマ処理後樹脂加工した場合は図5に示すように樹脂加工後プラズマ処理した試料が最も防縮性が良くなっている⁵⁾。特に洗濯回数が8~12回のときに他と比べ防縮性が非常によいことがわかる。ところで、ポリテトラフルオロエチレンは疎水性であるが、プラズマ処理をすることにより表面分子が親水化し樹脂と接着しやすくなる⁶⁾。疎水性の羊毛表面も同様の現象がおこると考えられる。あるいはエッチングにより羊毛表面の凹凸が多くなり接着力が高くなっているために洗濯による樹脂の剥離が少なくなるとも考えられる。しかし、樹脂加工した後プラズマ処理することで洗濯耐久性が向上するのは上記のような羊毛の改質のためではなく、樹脂自体がプラズマ処理で変質するためと考えられる。

4. 結語

羊毛織物の樹脂による防縮加工は洗濯回数が少ない場合は非常に良好な結果を示すが、洗濯回数が増えると

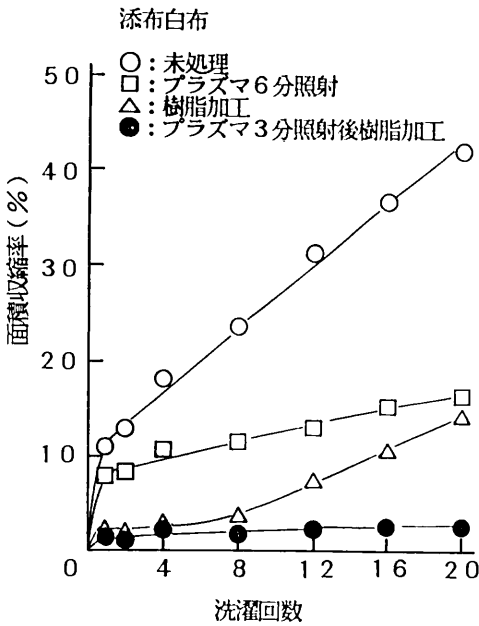


図3 平織地の面積収縮率と洗濯回数との関係

Relation between area shrinkage ratio and laundering times (plains weaves)

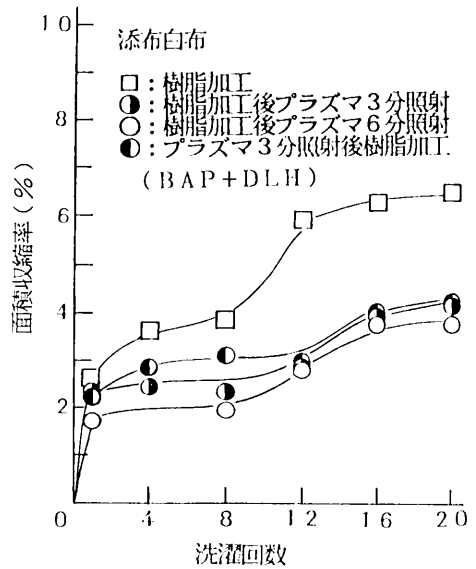


図5 樹脂加工およびプラズマ処理を併用した場合の面積収縮率と洗濯回数との関係

Area shrinkage ratio behavior of the treated with low temperature plasma and resin by laundering times (plains weaves)

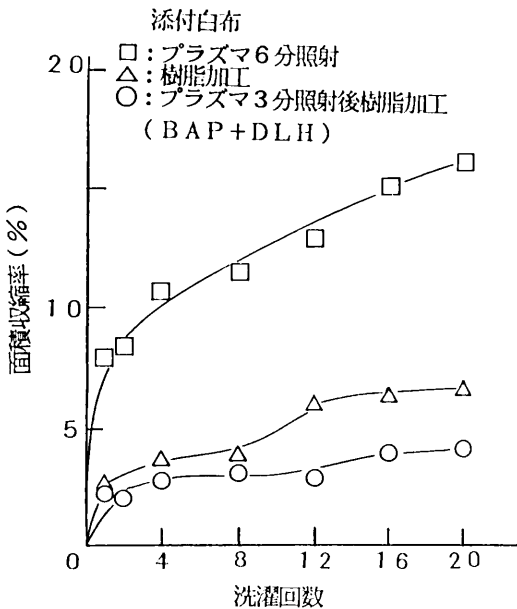


図4 BAP+DLHを使用した場合の面積収縮率と洗濯回数との関係

Area shrinkage ratio behavior of the treated with BAP+DLH by laundering times (plains weaves)

防縮性が悪化する。これに対し、プラズマ処理をした試料では洗濯回数が少ないときは樹脂加工と比べてそれほど大きな防縮性は得られないが、洗濯回数が多くなっても樹脂加工の場合のように防縮性の悪化は見られない。樹脂加工後プラズマ処理することで洗濯回数の少ないときは樹脂加工単独時の防縮性を与え、洗濯回数が多いときはプラズマ処理による洗濯耐久性のある防縮性が与えられることがわかった。プラズマ処理後樹脂加工した場合は樹脂による防縮効果が20回の洗濯を通じて得られ洗濯耐久性のある非常に優れた防縮加工法であり、家庭での繰り返し洗濯に充分耐える方法であるといえる。また、樹脂加工後プラズマ処理をおこなうことでプラズマ処理後樹脂加工するよりも防縮性が向上し、かつ耐洗濯性が改善される樹脂が存在することがわかった。

参 考 文 献

- 1) Pavlath ; Appl. Poiym. Symp., II, 18, 1317 (1971)
- 2) バイエルジャパン資料; JC 228 (N)/Sept. 1981
- 3) M.A.Rushforth ; Text. Inst., 71, 121 (1980)
- 4) 森田ら; 繊維機械学会第44回年次大会
- 5) 田原ら; 公開特許公報 平1-174670
- 6) 筏義人ら; 日本化学会誌, 1985, 1079

技術資料

時効硬化型アルミニウム合金 (A2024) の 冷・温間鍛造と加工熱処理の応用

Cold and Warm Forging of Ages -Hardening Aluminum Alloy (A2024) and the Application to Thermomechanical Processing

和田林良一*

Ryoichi Wadabayashi

In order to improve the precision of forged products for aluminum alloy, cold and warm forging processes of quenched billets were tried by using A2024 alloy specimens. From the results of upsetting test, it was found that the forging temperature of quenched billets had to be elevated above 250°C so as to take forgeability equal to cold forging of annealed billets. Out of four processes including heat treatment and extrusion, the warm extruding process in the midst of aging treatment for quenched billets produced the superior dimensional precision and hardness distribution of products. Namely this thermomechanical processing improved the value added of forged products.

1. まえがき

近年、構造用部材の軽量化志向に対応してアルミニウム合金鍛造品の需要が大幅に増えつつある。航空機部品はもとより自動車部品や電気部品、事務機器など広範囲な分野に適用されるようになり、それとともに加工工程の短縮や加工品の高強度化、高精度化技術の確立が求められている。

高強度アルミニウム合金の鍛造は通常、熱間温度域 (380~430°C) で行われ、鍛造後に溶体化処理、焼入れ、時効処理などの熱処理が施される。比較的形状の単純なものは冷間で鍛造されることもあるが、この場合も焼きなまし材を鍛造した後、同様に熱処理される。いずれにしても鍛造後にこのような熱処理を施す場合には、ひずみの発生や残留潤滑剤の燃焼による表面荒れなどが生じやすく、精度低下の原因となる。これに対し、予め焼入れなどの熱処理を施した素材を用いて冷間あるいは温間鍛造することが考えられるが、冷間では延性が乏しく、また温間でも熱間温度域に近くなると焼入れの効果が低下するためあまり実用されていない。そこで、このような工程がアルミニウム合金の高精度鍛造法として有効となる条件を明確にするため、焼入れ硬化した素材を冷・温間鍛造する場合の加工性および加工品性状について詳細に検討

した。同時に、時効処理の工程の中で温間鍛造するという加工熱処理法についてもその効果を考察した。

2. 供試材および実験方法

供試材は、時効硬化型アルミニウム合金A2024 (Al-Cu系)の引抜き材で、高強度材として比較的汎用性の高い合金である。この材料のO材 (焼きなまし材)、T4材 (焼入れ後自然時効硬化材) およびW材 (焼入れ後時効硬化が充分進行していない状態の材料) の3種の素材について、端面拘束圧縮試験と押し出し加工を行った。供試材の化学組成を表1に、O材とT4材の常温強度を表2に示す。

表1 供試材の化学組成 (wt%)

Chemical composition of material used (A2024).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Zr+Ti	Ti	Al
0.13	0.31	4.59	0.44	1.40	0.01	0.01	0.04	0.04	残部

表2 O材およびT4材の常温強度

Mechanical properties of billets used (A2024 O and T4) at room temperature.

	引張り強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)	硬さ (Hv)
O材	23.0	20.2	65.8
T4材	55.9	16.5	132

端面拘束圧縮試験では、直径11.0mm、高さ/直径比1.5の円筒状試験片を同心円溝付き工具で圧縮することにより、常温から300℃までの加工温度における圧縮変形抵抗と据込み加工限界を求めた^{1),2)}。この結果から、本材料の冷・温間鍛造プロセスとして有効と考えられる4種類のプロセスを選び、直径20mm、高さ20mmの試験片を用いて前後方押し加工を行った。この時の実験プロセスを表3に示す。4種のプロセスのうち③のプロセスは、焼入れ後の加熱により析出硬化をさせながら鍛造する加工熱処理法の応用である。成形形状は図1に示すとおりで、後方押し部の減面率は60%である。潤滑はいずれのプロセスの場合も黒鉛分散体の素材コーティングとした。各プロセスでの加工品について、外径Dと内幅Bを図中の1と2の位置で測定すると共に、断面の硬さ分布を求めて製品性状を比較検討した。圧縮試験および押し加工に用いた機械は、100トンクランクプレスである。

表3 実験した押しおよび熱処理のプロセス
Extruding and heat treating processes tested.

番号	押しおよび熱処理プロセス
①	O材を冷間押し (CF) 後、溶体化処理 (ST) 水焼入れ (WQ)、自然時効 (NA, 96h 以上)
②	O材の溶体化処理・水焼入れ材 (W材) を冷間押しし、自然時効
③	O材の溶体化処理・水焼入れ材 (W材) を250℃に1時間保持後温間押し (WF)
④	T4材を250℃で温間押し

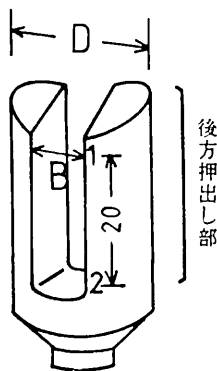


図1 押し加工品形状
Shape of extruded product.

3. 実験結果および考察

(1) 圧縮変形抵抗と据込み加工限界

本実験で用いたアルミニウム合金 (A2024) は自然時効硬化型であるので、溶体化処理・焼入れ後常温放置により時間と共に硬化が進行する。図2は、焼入れ直後の材料すなわちW材の常温放置経過時間と、硬さおよび据込み加工限界との関係を示したものである。同図中に示したO材に比べW材は硬く延性に乏しいが、焼入れ直後であればT4材より延性は高く、ある程度の圧縮加工が

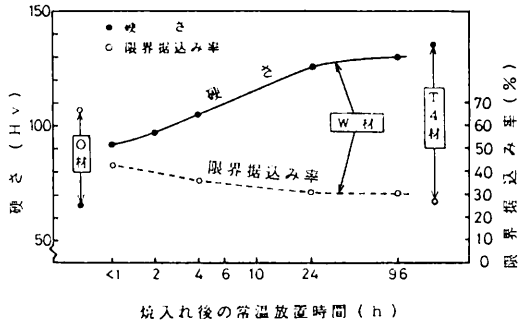


図2 W材の自然時効硬化の様子

State of natural age-hardening of the specimen just after quenching (A2024 W).

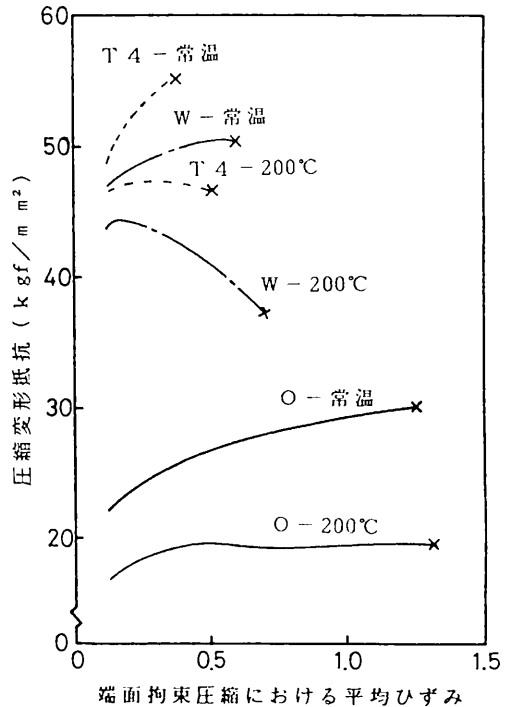


図3 O材, W材およびT4材の常温および200℃における圧縮変形抵抗曲線

Compressive flow stress curves at room temperature and 200°C for A2024-O, -W, -T4.

可能であることがわかる。そこで、以下の実験においてW材の加工はすべて、焼入れ後2時間以内に迅速に行った。

図3は、O、T4、W各材料の端面拘束圧縮試験によって得られた、常温および200℃における圧縮変形抵抗曲線である。×印はクラックが発生した時点を示す。常温での変形抵抗は、いずれの材料もひずみとともに増加するのに対し、200℃ではひずみの小さい間に変形抵抗の最大値が現れ、それ以上のひずみでは変形抵抗がほぼ一定あるいは減少する傾向がみられた。これは、加熱された材料に加工による発熱が加わり、温度上昇による軟化が加工硬化を抑制したためと思われる。

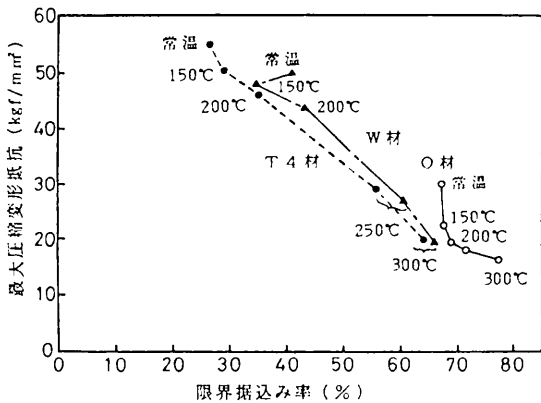


図4 各熱処理状態での冷・温間鍛造性

Cold and warm forgeability of A2024 alloy specimens heat-treated in different conditions.

図4は、各熱処理状態の材料の、常温から300℃までの温度域における限界据込み率と最大圧縮変形抵抗をプロットしたものである。この図により種々の状態における据込み鍛造性を比較することができる。O材の鍛造性が優れているのは当然であるが、T4材とW材の比較では、いずれの加工温度でもW材の方が鍛造性は良いことがわかる。また、W材は常温での限界据込み率が約40%であるのに対し、150℃では35%程度に低下している。これは加熱によって析出硬化が促進されたためと考えられる。さらに200℃以上に加熱されると、前述の温度上昇による軟化の影響が析出による硬化の割合よりも大きくなり、鍛造性が改善されるようになる。ただし、O材と同程度の鍛造性を得るためには、T4材、W材とも250℃以上の加工温度にする必要があるといえる。

(2) 押し出し加工での加工力と加工品性状

図5は、表3で示した4種類の各プロセスで押し出し加工を行った時の最高ポンチ圧力を示す。4種のプロセスのうち、①はO材の冷間鍛造でポンチ圧力が最も低く、②がW材の冷間鍛造で最も高い。また、③、④はそれぞ

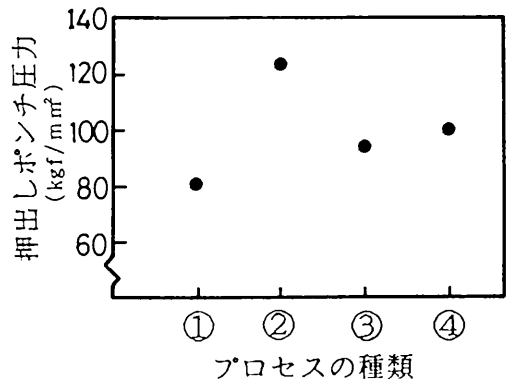


図5 各プロセスにおける押し出し加工時のポンチ圧力
Extruding pressures in the processes of four kinds.

れW材およびT4材の250℃での温間鍛造であり、ポンチ圧力は①、②の間の値となる。いずれの場合も割れなどが発生することなく成形できた。なお③、④のプロセスで加工温度を変えた場合、T4材では200℃以下、W材では100℃および150℃での加工において後方押し出し部に破断が生じ、加工不可能であった。

図6は、各プロセスでの加工品断面の平均硬さと測定位置による硬さのばらつきの様子を示す。プロセス①は押し出し後に焼入れが行われているため、全体的に一律な硬さである。これに対し②は焼入れ後の押し出しであり、硬さの平均値は最も高いが、各部のひずみによる加工硬化の程度の差のために硬さのばらつきは大きくなっている。温間鍛造の場合は冷間鍛造のときほど硬さ値は大きくないが、③のプロセスでは押し出しと同時に時効処理をしていることになり、析出による全体的な硬化が加わって比較的一様な分布になるようである。

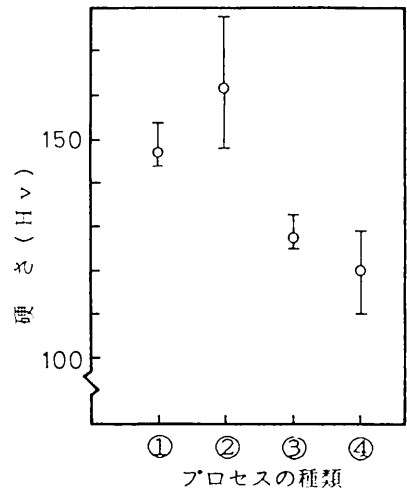


図6 各プロセスでの加工品の硬さ
Hardness of the products by the processes of four kinds.

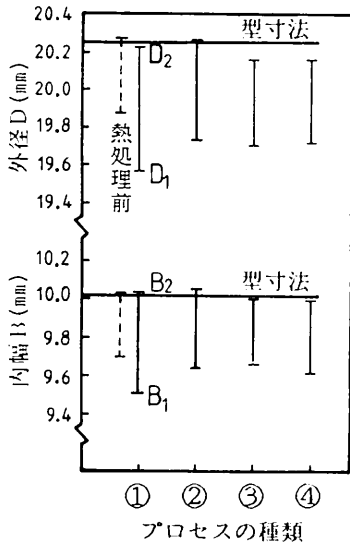


図7 各プロセスでの加工品の寸法精度

Dimensional accuracy of the products by the processes of four kinds.

図7は、各プロセスによる成形品の寸法精度を比較したものである。各線分の下端は図1の1の位置、上端は2の位置での測定値を示す。内幅B、外径Dとも2の位置つまり後方押し出しの底部では型寸法とほぼ同じ値となるが、加工品の上端（1の位置）はこれよりやや小さく、内側に倒れ込んだ形になっていることがわかる。これは後方押し出しポンチの先端形状にもよるが、一般的に見られる傾向である。プロセス①の場合、押し出し加工直後に測定したもの（図中の破線で示す）に対し、これを溶体化処理・焼入れしたものは内側への倒れ込みが大きくなっている。これは熱処理によって生じたひずみであり、約0.2mmの差がある。特に、薄肉部や断面急変部を持つ形状ではこのような熱処理ひずみが大きくなり、製品精度

に重大な影響をもたらすので注意が必要である。他の3つのプロセスは焼入れ後の材料を押し出し加工しているため、熱処理ひずみは生じない。

以上の結果から、成形時の荷重と加工品の強度を考えれば、通常行われているO材の冷間鍛造で成形後に焼入れする①のプロセスが有利であるが、熱処理ひずみによる精度低下も考え合わせると、③のような加工熱処理プロセスがかなり有効になることが明らかとなった。

4. まとめ

軽量構造用部材として比較的汎用性の高い時効硬化型アルミニウム合金A2024の高精度鍛造を目的として、冷間鍛造および温間鍛造での加工性と加工品の性状を調べた。特に、鍛造後の熱処理によるひずみを避けるため、焼入れ素材を用いた鍛造法の実用性について検討した。従来から行われている焼きなまし材の冷間鍛造は、鍛造性に優れ、鍛造後の熱処理によって一様な強度のものが得られるが、製品形状によっては熱処理ひずみによる精度低下が問題となる。一方、焼入れ後時効硬化の完了した素材を温間鍛造する方法は、低温域では加工性が悪く、また熱間温度域に近付くと強度が不十分となる。これらに対して、素材を溶体化処理し、焼入れ後ただちに250℃程度で温間鍛造すると加工性も良く、強度や精度も良好な製品が得られる。この様なプロセスは、時効硬化処理工程中に鍛造する加工熱処理法の応用であり、形状や必要精度に応じて適用すればその有効性が発揮されるであろう。

参考文献

- 1) K.Osakada, T.Kawasaki and K.Mori : Ann.CIRP, 30, 135 (1981-1)
- 2) 冷間鍛造分科会材料研究班：塑性と加工, 22, 139 (1981-2)

技術資料

イオン窒化した高速度鋼 (SKH51) の グロー放電加熱による拡散処理

Diffusion Treatment by Glow Discharge Heating of Ion-Nitrided High Speed Tool (SKH51)

曾根 匠* 綱沢 栄二**
Takumi Sone Eiji Tunasawa

In the ion-nitriding treatment for tools and dies, an appropriate hardness distribution and depth of the hardened layer are significantly dependent upon the conditions where those engineering components are subjected.

In this study, an effective hardness distribution at the edges of cutting tools and dies was predominantly discussed. A high speed tool steel was used as the test specimen. The specimens were ion-nitrided in gas mixture of nitrogen and hydrogen. Subsequently a diffusion treatment in the same chamber was carried out by using glow discharge heating in hydrogen or argon gas. After the treatment, the microscopic structures and hardness of the specimens were discussed. The following results were obtained.

The diffusion treatment mentioned above produces a gentle hardness gradient in the specimens, which generally raises a high endurance life of cutting tools. It has moreover been observed that the sputtering induced the glow discharge removes the compound layer and the nitride precipitates in the grain boundary in the diffusion layer of the specimen, which cause the chipping at the edges of cutting tools and dies.

1. 緒言

工具や金型の耐久性の向上に対して、イオン窒化処理が適用されている。工具鋼をイオン窒化処理すると硬い窒化層が得られ耐摩耗性を増大するが、一方では脆性を増す場合もあり、工具や金型の切刃においてはチッピングや欠けを生じて、寿命を低下させることがある。したがって、工具や金型のイオン窒化処理では使用目的に応じた窒化深さや硬さ分布を得る必要がある。特に切削工具においては、化合物層を生成させずに表面からなだらかな硬さ勾配を有する硬さ分布にすることが寿命延長に有効であり、そのような硬さ分布を得るために、イオン窒化処理後に雰囲気炉を用いた再加熱による拡散処理が行われている¹⁾。

イオン窒化処理後、同一装置内で処理雰囲気ガスをH₂あるいはArガスに切り替え、グロー放電のイオン衝撃による加熱を行えば、雰囲気炉と同様な拡散処理が可能で

あり、それは生産工程の省力化につながるものと考えられる。同時にグロー放電のスパッタリング効果により、工具や金型の切刃におけるチッピングや欠けの一原因となる化合物層および拡散層の結晶粒界に生成する窒化物の除去が期待できる²⁾³⁾。そこで本実験では、切削工具などに多く使用されている高速度鋼について、N₂-H₂混合ガス中でのイオン窒化処理を施した後、同一装置内でH₂あるいはArガスを用いたグロー放電加熱による拡散処理を試み、組織、硬さなどに及ぼすその処理の影響を検討した。

2. 実験方法

試料としては、その化学組成を表1に示すような市販のSKH51を用いた。前熱処理として1200℃で焼入れ後、

表1 試料の化学組成 (wt%)

Chemical composition of the specimen used. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V	Co
0.89	0.32	0.27	0.020	0.005	4.00	4.60	6.30	2.00	0.51

* 材料技術部 表面機能研究室

** 材料技術部

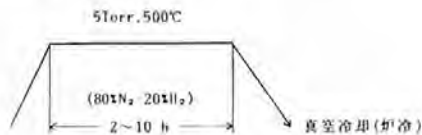
580℃で2回、570℃で1回の焼戻しを行い、実験に供した。試料形状は16×65×8 mmの板状で、研削加工で仕上げ、処理前にアセトンで脱脂および洗浄を行った。

イオン窒化処理は既報⁴⁾の装置、手順により、N₂-H₂混合ガス雰囲気中で行った。処理条件としてはガス圧力5 Torr、ガス組成80%N₂-20%H₂、処理温度500℃で処理時間を2~10 hに変化させた。

グロー放電加熱による拡散処理は、イオン窒化処理後、直ちに雰囲気ガスを100%H₂あるいは100%Arに切り替えて、ガス圧力5 Torr、処理温度500℃で処理時間を2~8 hに変化させた。処理後、試料はすべて真空中で冷却した。それぞれの処理工程を図1に示す。

以上の処理を施した試料について、光学顕微鏡観察、マイクロビッカース硬さ(荷重100gf)試験およびX線回折を行った。X線回折はディフラクトメータを用い、管電圧35kV、管電流15mAでCoK_α線を使用した。

○イオン窒化処理



○グロー放電加熱による拡散処理

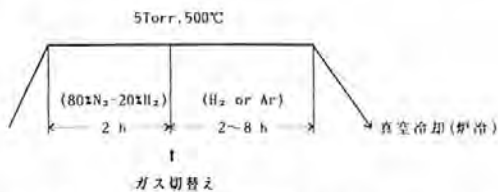


図1 イオン窒化処理およびグロー放電加熱拡散処理工程

Treatment processes of the ion-nitriding and glow discharge heating

3. 実験結果および考察

(1) 窒化生成層

図2に処理時間を2~8 hに変化させてイオン窒化処理した試料の断面組織を示す。組織検出用の腐食液には3%ナイトルを使用した。いずれの場合も表面に白色の化合物層が生成し、その下にナイトルで強く腐食される拡散層が認められる。化合物層の厚さおよび拡散層の深さは処理時間が長くなるにつれて増大する。また、処理時間が長くなると拡散層の結晶粒界に鉄窒化物と考えられる窒化物の生成が明瞭に認められるようになる。

図3はイオン窒化処理した試料表面から得られたX線

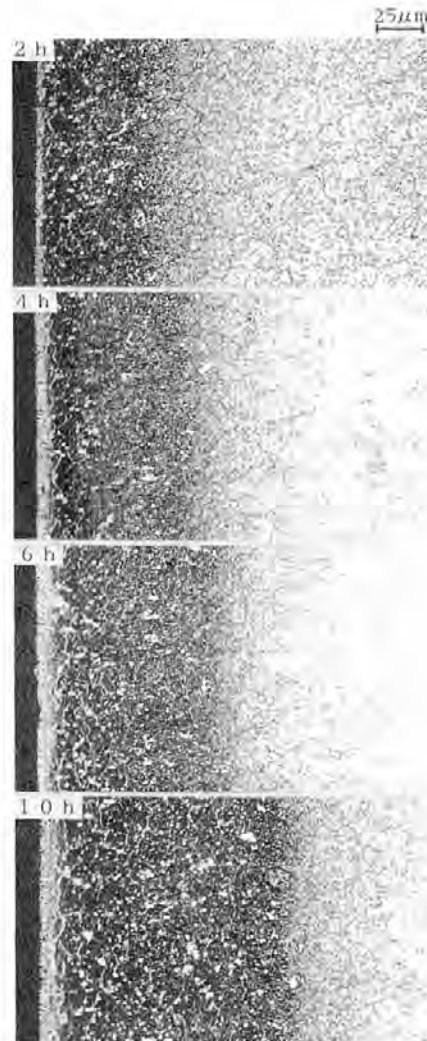


図2 イオン窒化処理した試料の断面組織
(5 Torr, 500℃, 80%N₂-20%H₂)

Microstructures of the specimens ion-nitrided for various nitriding times.

回折図形(縦軸:回折強度)である。イオン窒化処理することにより鉄窒化物の ϵ -Fe₃N、 γ' -Fe₄NとASTMカードで同定できない合金元素の複窒化物が生成することがわかる。また、処理時間が長くなるにつれて、基地のM₆Cのピークは低くなる。

図4は図2に示した試料の断面硬さ分布を示す。いずれの場合も、表面部の硬さはHV1020~1030の値が得られ、その硬さは表面から内部に向かって距離とともにかなり急激に低下し、母材硬さに至る。また、硬化層深さは処理時間2 hで約0.1mm、8 hで0.25mmとなり、処理時間とともに増大する。

窒化処理における表面部の硬さ挙動は材料に含まれる

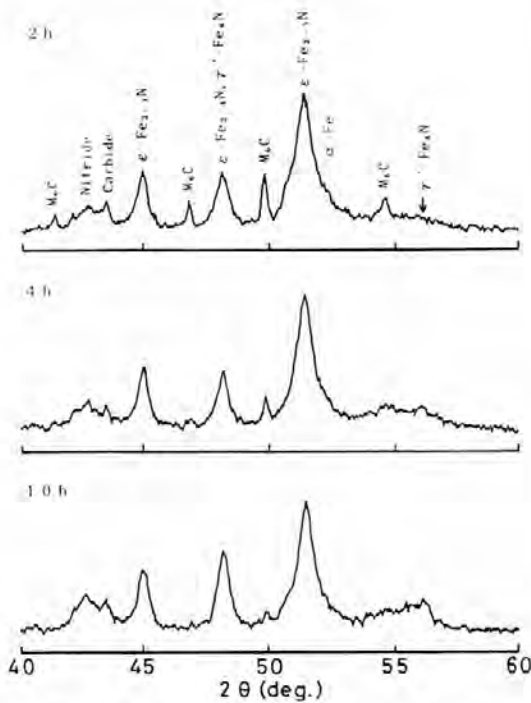


図3 イオン窒化処理した試料表面からのX線回折図形
(5 Torr, 500°C, 80%N₂ 20%H₂)
X ray diffraction profiles obtained from the surface of the specimens ion nitrided for various nitriding times.

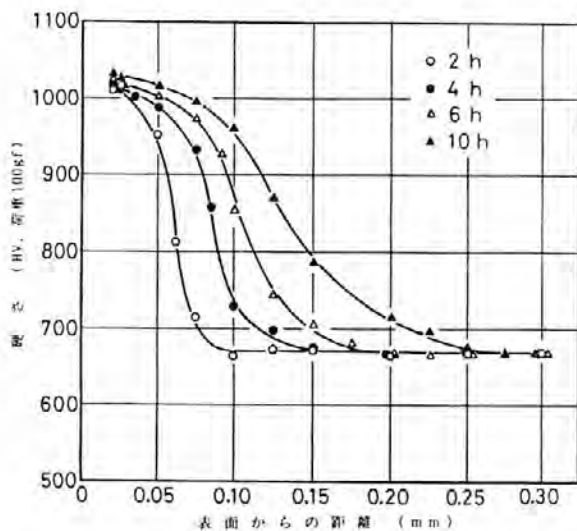


図4 イオン窒化処理した試料の断面硬さ分布
(5 Torr, 500°C, 80%N₂ 20%H₂)

Hardness distributions from the surface of the specimens ion-nitrided for various nitriding times.

合金元素の種類と量および供給される窒素量に影響される。したがって、処理雰囲気中のN₂量を少なくすれば、

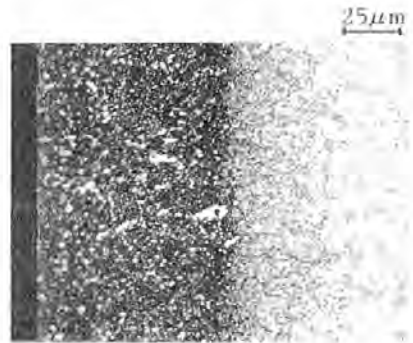


図5 10%N₂-90%H₂で2hのイオン窒化処理を施した試料の断面組織

Microstructure of the specimen ion-nitrided in 10%N₂-90%H₂ gas atmosphere for 2h.

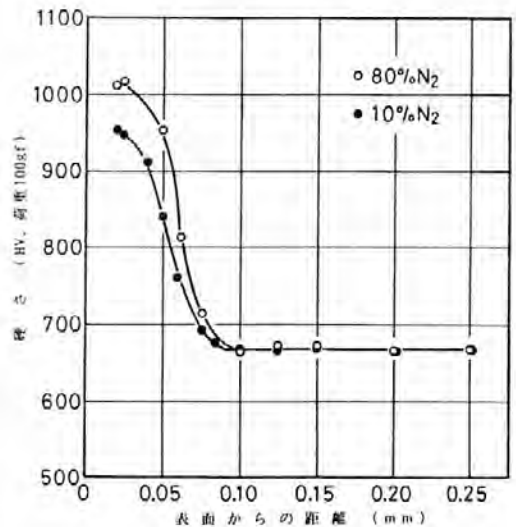


図6 断面硬さ分布に及ぼすガス組成の影響
(5 Torr, 500°C, 2h)

Effect of gas composition on the hardness distribution in the cross section of the specimen ion-nitrided.

表面への窒素の侵入量が減少するので、表面からなだらかな硬さ勾配を有する硬さ分布を得ることができると考えられる。そこで、10%N₂-90%H₂混合ガス雰囲気中での処理を行い、その組織、硬さを調べた。その結果が図5、図6である。組織観察(図5)において、雰囲気中のN₂量を10%と少なくした場合には表面に白色の化合物層はほとんど認められない。表面部の硬さは図6に示すように若干低下し、硬化層は浅くなる傾向があり、硬さも表面から内部に向かって急激に低下する。すなわち、雰囲気中のN₂量を少なくすると、化合物層の生成を抑制できるが、なだらかな硬さ勾配を有する硬さ分布を得ることはできなかった。したがって、そのような硬さ分布を得

るためには、拡散処理が有効な手段と考えられる。

(2) 拡散処理による窒化生成層の変化

(A) ヒーター加熱

まず拡散処理として、後述のグロー放電加熱拡散処理と比較するために、管状電気炉中での再加熱による拡散を行った。加熱温度は500℃で、保護雰囲気にはArガスを用い、拡散時間を2～8 hに変化させた。その2 hおよび8 h後の断面組織を図7に示す。8 h処理でも若干化合物層は認められ、ヒーター加熱では化合物層は完全に除去できないことがわかる。図8にX線回折の結果を示すが、図7の組織に対応して、8 h処理では鉄窒化物のピークが減少し、消失する傾向にはあるが、依然として残存している。

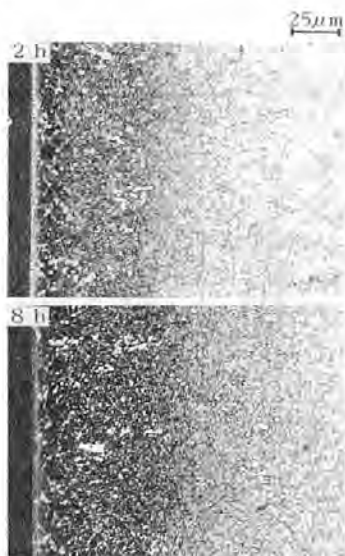


図7 Arガス中でのヒーター加熱による拡散処理後の断面組織 (500℃)

Microstructures of the ion-nitrided specimens re-heated in argon gas atmosphere.

図9は図7の試料における断面硬さ分布を示す。内部への拡散が若干認められるが、表面部の硬さはあまり低下しない。これは本実験の加熱温度が500℃であるので、窒素の外部への放出、内部への拡散が少ないため¹⁾と考えられる。したがって、ヒーター加熱による拡散処理で、表面硬さを低下させ、なだらかな硬さ勾配を有する硬さ分布を得るためには、加熱温度を上昇するか、加熱時間を長くしなければならない。しかし、加熱温度が基地の焼戻し温度を超えると基地硬さも低下するので、そのことを考慮する必要がある。

(B) グロー放電加熱

図10はイオン窒化処理後、H₂ガス中でのグロー放電加熱による拡散処理を施した試料の断面組織を示す。2 h

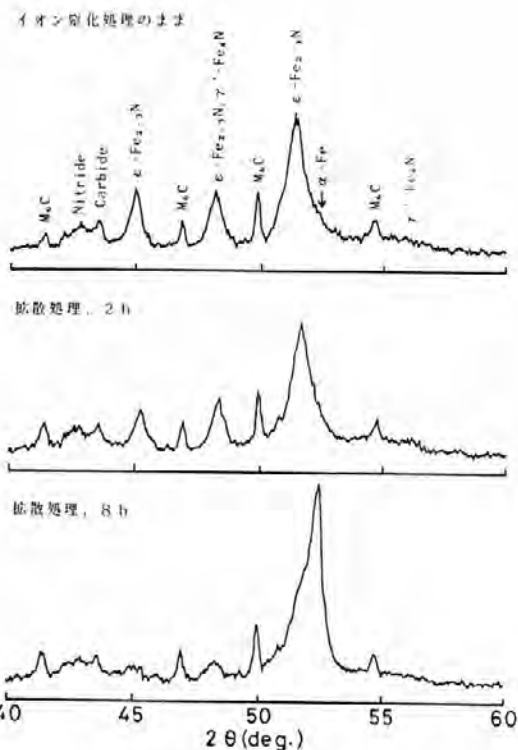


図8 ヒーター加熱で拡散処理した試料表面からのX線回折図形 (Arガス中、500℃)

X-ray diffraction profiles obtained from the surface of the ion-nitrided specimens re-heated in argon gas atmosphere.

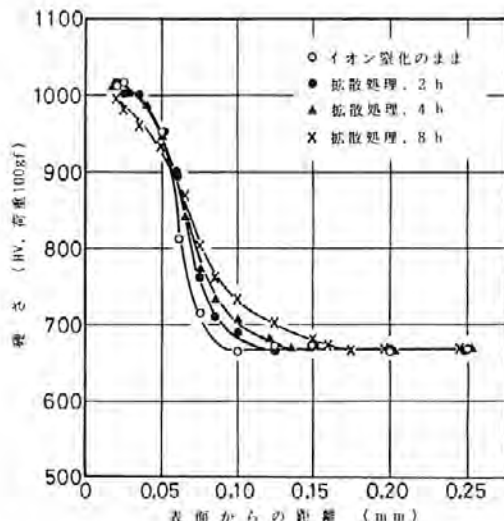


図9 Arガス中でのヒーター加熱による拡散処理後の断面硬さ分布 (500℃)

Hardness distributions from the surface of the ion-nitrided specimens re-heated in argon gas atmosphere.

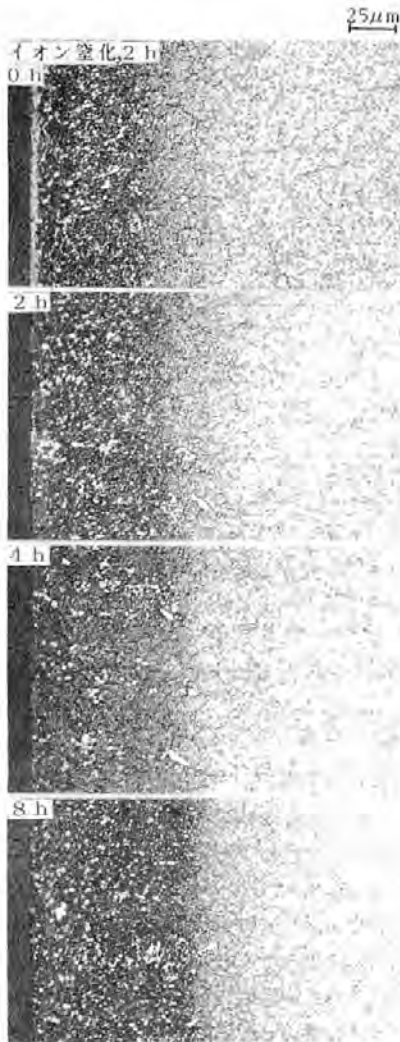


図10 H₂ガス中でのグロー放電加熱による拡散処理後の断面組織

Microstructures of the ion nitrided specimens diffusion treated for various times by glow discharge in hydrogen gas atmosphere.

の拡散処理で、イオン窒化処理により生成した表面の白色の化合物層が消失し、化合物層が除去されることがわかる。さらに、拡散時間の増大につれてナイトルで強く腐食される拡散層の深さも増加する。それらの試料のX線回折結果が図11である。2 hの拡散処理で、イオン窒化処理したままの試料において検出された ϵ -Fe_{2.3}N、 γ' -Fe₄Nの鉄窒化物の回折ピークはすでに消失し、合金元素の複窒化物は残存するが、他はイオン窒化処理前の研削したままの試料から得られた回折図形と同様であった。

図12は図10における試料の断面硬さ分布を示す。2 hでHV約900、4 hでHV約870、8 hでHV約830と処理時

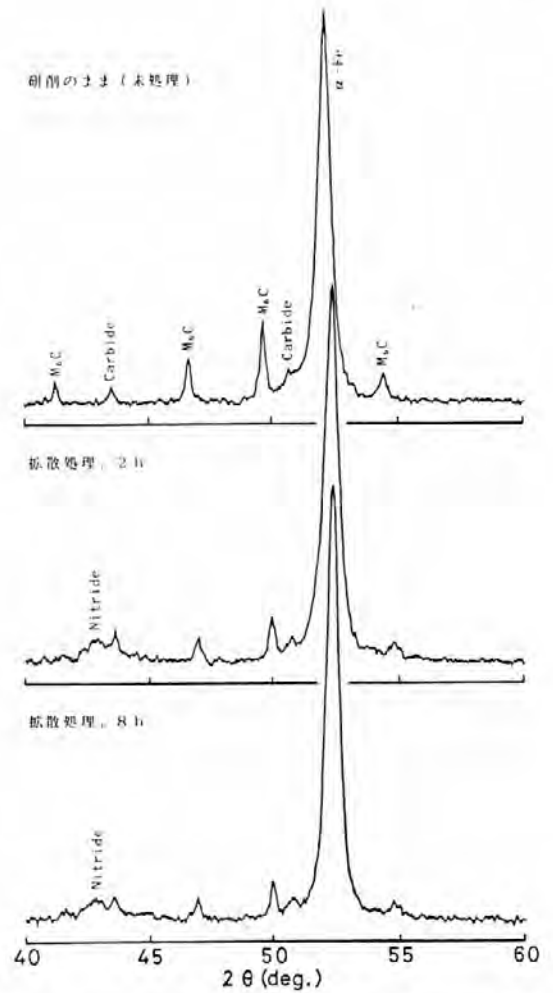


図11 グロー放電加熱で拡散処理した試料表面からのX線回折図形 (H₂ガス中, 5 Torr, 500°C)

X-ray diffraction profiles obtained from the surface of the ion-nitrided specimens diffusion treated for various times by glow discharge in hydrogen gas atmosphere.

間とともに表面硬さは低下する。さらに、硬化層深さも増大し、表面から内部に向かってなだらかな硬さ勾配を有する硬さ分布が得られた。

水素ガス中のグロー放電加熱では水素の還元作用や脱窒作用が化合物層の除去や硬さの変化に影響していることも考えられるので、そのような影響の無いArガスを用いてグロー放電加熱による拡散処理を行った。その場合の断面組織を図13に示す。Arガス中においてもH₂ガス中と同様に、明らかに化合物層が除去されており、化合物層の除去に対してグロー放電のスパッタリング効果が有効に作用していることがわかる。なお、X線回折の結果においてもH₂ガス中と同様な回折図形を示した。

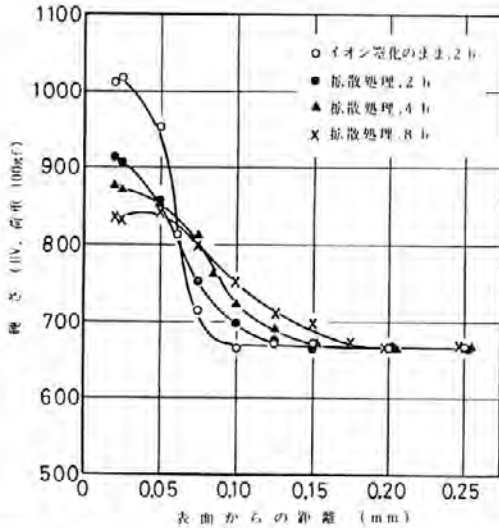


図12 H_2 ガス中でのグロー放電加熱による拡散処理後の断面硬さ分布

Hardness distributions from the surface of the ion-nitrided specimens after diffusion-treated for various times by glow discharge in hydrogen gas atmosphere.

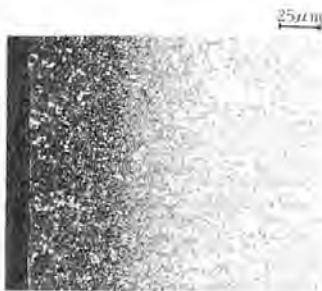


図13 Arガス中でのグロー放電加熱による拡散処理後の断面組織 (2h)

Microstructure of the ion-nitrided specimen diffusion-treated for 2h by glow discharge in argon gas atmosphere.

さらに、図14で明らかなようにArガス中のグロー放電加熱においても H_2 ガス中での場合とほぼ同様な硬さ分布曲線を示した。すなわち、本実験条件下では、グロー放電加熱により、表面から内部に向かってなだらかな硬さ勾配を有する硬さ分布が雰囲気ガスに関係なく得られる。また、グロー放電加熱の方がヒーター加熱に比較して、硬化層が深くなる。このことは、著者らが既に報告した純鉄における結果⁶⁾と一致しており、グロー放電における

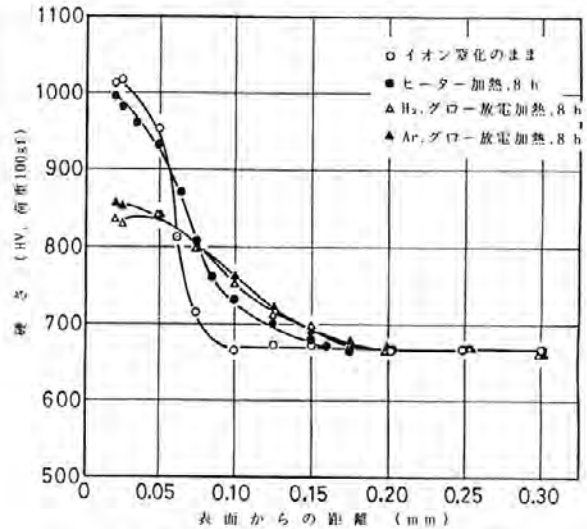


図14 窒素の拡散に及ぼすグロー放電加熱の効果

Effect of glow discharge heating on nitrogen diffusion in ion-nitrided specimens.

イオン衝撃で窒素の拡散が促進されるためと考えられる。

4. 結 言

イオン窒化処理後、同一装置内で H_2 あるいはArガスを用いたグロー放電加熱による拡散処理を行うことにより、切削工具の耐久性に有効であるなだらかな硬さ勾配を有する硬さ分布が得られた。さらに、グロー放電のスパッタリング効果により工具や金型の切刃におけるチップングや欠けの一原因となる化合物層および拡散層の結晶境界に生成する窒化物が除去されることが確認できた。

本法はイオン窒化処理後に拡散処理を行う、いわゆる複合熱処理を同一装置内でガスを切り替えるだけの1工程で行なえるため、生産工程を簡素化でき、製品のコスト低減が期待できる。

参 考 文 献

- 1) 高瀬, 藤村, 市井, 丸本: 熱処理, 19, 176 (1979)
- 2) B. Edenhofer and H. Trenkler: Härtereitechnische Mitteilungen, 34, 156 (1979)
- 3) 高瀬: 鑄造と熱処理, [5], 13 (1985)
- 4) 曾根, 山中: 日本金属学会誌, 40, 908 (1976)
- 5) 曾根, 綱沢: 熱処理, 27, 270 (1987)
- 6) 曾根, 綱沢, 山中: 熱処理, 24, 316 (1984)

技術資料

急冷凝固装置の試作

The Trial Production of Single Roll Unit for Rapid Solidification

藤井 俊之*

Toshiyuki Fujii

The rapid solidification lead to the metastable states in the metallic metals.

The rapid solidification process use viscosity of melting metals in holding them at nozzles, so it applies to the high viscosity metals at liquid states. Therefore the low viscosity metals in the liquid states cannot be applied to the rapid solidification process, because they pour out from nozzles in heating.

In this study, a trial production for low viscosity melting metals has been conducted, and a single roll unit has been produced in trial production of lead foil.

The ejection pressure of Ar gas were altered between 0.6 to 2.5kgf/cm², and the rotating speed were altered between 20.5 to 35.6m/sec. The melting temperature was 370C. The lead foils could be produced under some conditions. The grain size of rapid solidified leads was smaller than air cooled. Thickness of lead foils were about 2/100 to 4/100mm.

And rapid solidified foil of Pb-Al could be produced. It contains precipitate particles of Al in grains.

1. 緒言

急冷凝固法とは金属を溶解した後、約 10^3 K/sec以上の速度で急速に冷却する方法をいう。このプロセスにより通常の凝固過程で得られることの難しかった非晶質金属や準平衡結晶金属をえることができる¹⁾。

非晶質金属とは金属の持つ結晶構造を有しない金属であり、C, B, Siを多量に含むことで過冷されやすくなった組成の、Fe基、Ni基、Co基で数多く作製されている。一方急冷凝固法による準平衡相では溶質元素をマトリックスに多量に強制固溶させることで、従来の金属材料の特性を大きく改善することができる。この例としてはAl-Si合金がある。この合金では急冷によりSiを平衡濃度以上にAl中に強制固溶させ、さらに微細に分散したSi粒子と、組織の微細化により比強度をおおきく改善している²⁾。

この急冷凝固を行なう方法としては単ロール法が一般的である³⁾⁴⁾。単ロール法は比較的安定して箔が作製できること、作製した箔に加工が入らないなどから材料に与える急冷凝固の影響を調べるのに適している。

単ロール法は図1 (a) の模式図に示されるように、

高速で回転するロールに溶融金属を吹き付けることで急冷凝固された金属箔を作製する方法である。

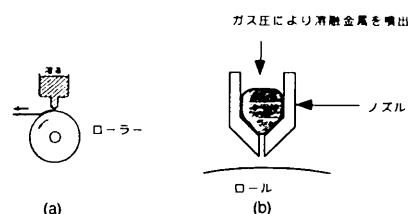


図1 単ロール法とそのノズル

(a) 模式図

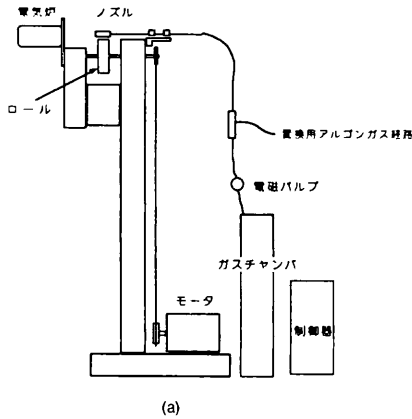
(b) ノズル部の拡大図

Schematic illustration of single roll apparatus

しかしながら従来の単ロール法においては図1 (b) の拡大図に見られるようにノズルは坩堝としての役割もかねており、溶融金属は合金の粘性あるいは表面張力によって保持されている。したがって噴出口からの流れ落ちを防止する機構をとくに設けておらず、そのため粘性の低い状態の液体金属をノズル内に保持することが難しいと言う問題があった。

さらに溶融合金の均一性を確保することも容易ではな

く、しばしば不均一な急冷凝固材の原因になる。すなわち急冷凝固により新しい特性を得ることができる組成の合金は、重力偏析のため場所により組成が変化したり、溶解の過程で二相に分離し溶質金属がベースになる金属にとけ込まない等のことが生じやすい。これは作製された箔が部位により組成が変化するなどの問題の原因となる。



導の良い銅を使用している。そして軽量化のため銅の厚みを10mmとし、Bをジュラルミンとした。

従来の単ロール法にあった問題を解決するために改良を加えたノズル部分を図3に示す。ノズルの材質はSUS 304で、図3の形状に加工したものを使用した（内径15mm、外形22mmで長さは25mm）。放電加工で幅0.3mmのスリットを入れ噴出口とした。ノズルの左右は金属試料の挿入、

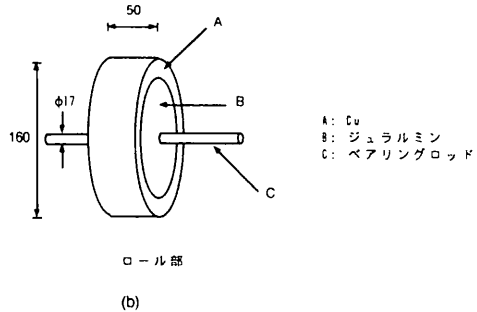


図2 試作した急冷凝固装置

- (a) 全体図
- (b) ロール図

Schematic of the single roll unit

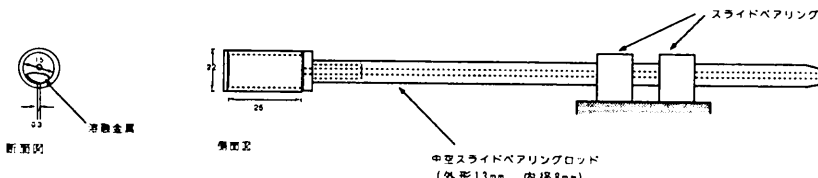


図3 ノズル形状
Shape of the nozzle

そこでこれらの問題を解決することを目的とし、まずノズル部に改良を施した単ロール法急冷凝固装置の試作を行ない、この試作した装置を用いてPb及びPb-Al合金で急冷凝固を行ない、改良の効果を確認したので報告する。

2. 実験装置及び実験方法

本実験で作製した急冷凝固装置の全体概略図を図2 (a)に示す。装置は金属を加熱、溶解させるための電気炉、ノズル機構及び噴出のための加圧機構、急速冷却に不可欠なロール及びその稼働モータを主要部として構成されている。

ロール部の拡大図を図2 (b)に示す。ロールは図のように三層構造を持つ。急冷することを考え外周Aは熱伝

清掃等のために蓋構造になっている。特に図4の右側の蓋は中央部に小孔をもち、中空のベアリングロッドとネジ構造によって接続されている。すなわちベアリングロッドの穴、右蓋の小孔を流路として加熱時及び噴出時にアルゴンガスが流れる。

今回試作した装置のノズルの特徴は図4に示すようにに

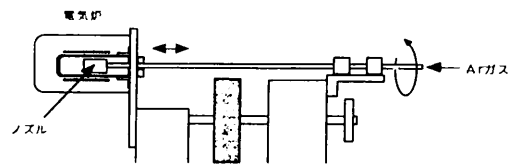


図4 ノズルの動き

Movement of the nozzle in the rapid solidification process

ノズルを保持している中空のベアリングロッドがスライドベアリングにより支持されていることにある。このことによりノズルはロールの軸に対し平行に移動することができ、また軸方向に回転することが可能になった。

ベアリングロッドは耐圧ホースによりガスチャンパーと結ばれている。ガスチャンパーには設定された圧力のアルゴンガスが充填されておりその間の電磁バルブを開けることで溶融金属に瞬間的に圧力をかけスリットから噴出させることができる。

保護雰囲気のためのアルゴンガスの流路は別に設けられている。噴出用の流路の途中に設けられたT型の切り替えコックを使用し噴出用の流路と保護雰囲気用流路との切り替えを行なった。

つぎに操作の手順を説明する。まずノズル内部に試料を充填する。このノズルはベアリングロッドにより接続された状態で横方向に移動し図4のように電気炉内に挿入される。この時スリットは上方に向ける。このようにスリットを上に向けることで、試料の溶解時の流れ落ちを防ぐことができる。また炉の入り口の隙間は黒鉛製の蓋でシールされる。そして雰囲気用の流路からガスを流すことで、炉内はアルゴン雰囲気と保たれる。

設定した温度まで試料はノズルと共に昇温される。ノズルが所定温度に達したのち、左右に約45度繰り返し揺動させることにより溶融金属の物理的攪拌をおこなう事が可能になる。そしてスリットを上に向けた状態でノズルをロールの上に移動させる。移動が終了したのちにスリットの位置が下向けになるようにノズルを回転させる。そしてスリットが下になった状態で、アルゴンガスで圧力をかけることによりノズルから液体金属を噴出させる。今回試作した装置の箔の作製量と、箔の寸法の各種条件にたいする依存性を見るために7gのPb(融点は327℃)を急冷凝固した。実験に使用したPbの組成を表1に示す。溶融温度は370℃とし、ロールの周速は20.5~35.6m/secの間で変化させた。またロールとノズルとのクリアランスは0.3mmとし、噴出圧力は0.6~2.5kg/cm²の範囲で変化させた。

表1 実験に使用したPbの成分分析値

Chemical composition of Pb	
成分	mass%
Pb	99.99
Cu	max. 0.0006
Fe	max. 0.001
Zn	max. 0.001
Bi	max. 0.001
Sn	max. 0.001
As	max. 0.0001

3. 実験結果と考察

各種条件で作製された試料は図5に示されるように箔状(上)かフレーク状(下)のいずれかであり、中間的な形態のものは生成されなかった。また得られた単一試料内での箔の厚みは部位によらずほぼ均一であり、厚みは試料により2/100から4/100mmであった。そこで便宜上長さが20cmを越えるものを箔とし、溶解したPb量(7g)に対しどれだけの割合で箔が生成されるかを各実験条件下で算出した結果を図6に示す。



図5 急冷凝固された試料の形態
Shapes of rapid solidified lead metals

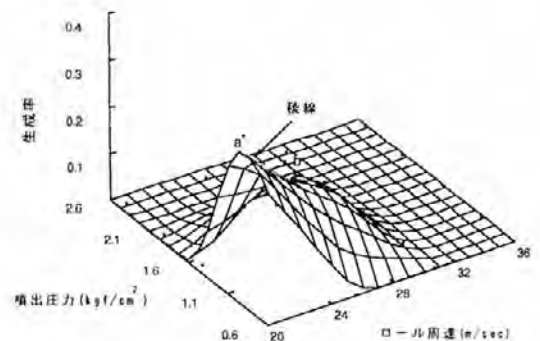


図6 箔生成率とロール周速と噴出圧力の関係
Relationship between pressure, velocity and yield rate

横軸にはロールの周速と噴出圧力をとり、縦軸には生成率(歩留まり率)をとった。本実験条件下ではロール周速、噴出圧力ともに小さい領域で生成率が高く、ロール周速、噴出圧力が増加するにつれて生成率が減少していく傾向にあることがわかる。

本実験の条件下で生成率の最大値は約34%である。これは溶融金属が7gと少量であり、ノズル内の残存量、噴出初期ならびに終期における噴出の不安定状態に起因するフレーク形成等を考慮するとかなり高い数値と見ることができる。

また図6には稜線a-bが見られる。これはロール周速が増加するにつれ、最適噴出圧力も増加することを意味するが、これは箔の形成過程を以下のように考えることで理解される。

ノズルからロール上に溶融金属が噴出されロールとノズルの間に溶融金属の溜まりが形成される。この溜まりとロールの接触する面で凝固が起こり、ロールが凝固した金属を回転方向に持ち去る。

箔が形成されるためには連続してロールとノズルの間に溜まりが存在することが必要である。したがって溜まりの溶融金属がロールによって持ち去られる速度と噴出によってノズルから供給される速度が釣り合う必要がある。したがってロールは周速が増加するにつれ溶融金属を溜まりから持ち去る速度を増加させると予想されるので、最適噴出圧力も増加することになるものと推察される。

図7は作製されたPb箔の表面性状を走査型電子顕微鏡により観察した結果である。(a)はロールと接触した表面を、(b)はノズル側の表面を観察したものである。回転方向は写真上で矢印で図示されている。

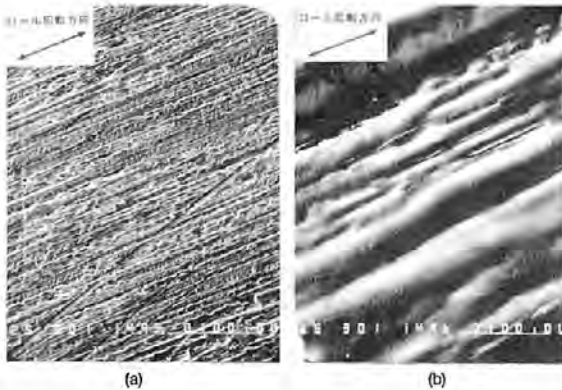


図7 急冷凝固Pb箔表面の走査型電子顕微鏡写真

- (a) ロール側表面
(b) ノズル側表面

Surfaces of a rapid solidified lead foil

ロール側表面には非常に微細な筋が回転方向に向かって走っている。これは金属の研削面と酷似しており銅のロールの表面の状態を転写しているものと思われる。したがってロール側の表面は、ロールの表面性状に大きく依存するものと考えることができる。それに対し箔のノズル側の表面は起伏は全体としては大きい表面は比較的平滑である様子が観察される。

また写真には結晶粒界が明瞭に観察される。注目すべきことに観察される結晶粒のサイズは約 $10\mu\text{m}$ と非常に微細化している。この結晶粒のサイズは空冷したPbの表面

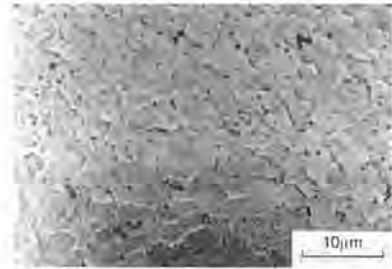


図8 Alを添加した急冷凝固Pb箔表面の走査型電子顕微鏡写真

Surfaces of a rapid solidified Pb-Al foil

に現われるものと比較すると約1/10程度であり、急冷凝固法は極めて結晶粒微細化に有効であることがわかる。

さらに攪拌による効果を見るため、Pbにアルミを添加し物理的攪拌を行なって急冷凝固した。得られた箔の表面性状を走査電子顕微鏡を用いて観察した結果を図8に示す。この写真には結晶粒内に黒色の微細な粒子が観察される。さらに結晶粒の大きさは約3から $2\mu\text{m}$ で、急冷凝固したPbよりもさらに微細化している。この粒子をEPMAにより分析した結果、Alであることが認められた。

比較のため攪拌を行なわなかった場合にはAl粒子は観察されず、攪拌することによりAl粒子の分散した、従来作製困難とされていた複合組織を示すPb合金の作製が可能となった。

4. 結 言

今回試作した装置を用い、Pbの急冷凝固を行なった結果箔を作製することができた。単一試料内での箔の厚みは部位によらずほぼ均一であり、厚みは試料により2/100から4/100mmであった。ノズル構造を改良することにより粘性が低く保持がむずかしい液体金属の急冷凝固が可能であることが判明し、急冷凝固により結晶粒が微細になることが確認された。またPbにAlを加えた組成では攪拌することで、微細なAl粒子をマトリックス中に導入することが可能になった。

参 考 文 献

- 1) 増本健, 深道和明, アモルファス合金, アグネス(1984)
- 2) Ikegaki, Giessen and Grant, Trans. AMS vol61 (1968), 331
- 3) 大中逸雄, 軽金属Vol39, No7 (1989)
- 4) 本村 貢, 羽賀 俊雄, 軽金属Vol 38, No9 (1988)

他誌掲載論文概要

A Piezoelectric-drive Table and its Application to Micro-grinding of Ceramic Materials

水谷 勝己* 川野 常夫** 田中 芳雄***

圧電アクチュエータの伸縮をフィードバック制御する方式の微小位置決めテーブルを開発した。それを通常の研削盤に適用して微小切込みを可能なものとし、ダイヤモンド砥石によるセラミックスの高精度研削を行った。得られた到達点は以下のごとくである。

- (1) そのテーブルは分離能が $0.005\mu\text{m}$ 、静剛性が $800\text{N}/\mu\text{m}$ 、静定時間が $1\mu\text{m}$ のステップに対して 8ms である。
- (2) 部分安定化ジルコニアに対して $0.2\mu\text{m}$ ごとの正確

な段差が創成された。

(3) 窒素ケイ素に対して塑性流動型の材料除去による鏡面研削が実現された。

Precision Engug., 12, [4], 219 (1990)

- * 生産技術部 機械加工研究室
- ** 元生産技術部 機械加工研究室
- *** 大阪府立大学工学部

セラミックスの研削における材料端部の欠け —二次元き裂のJ積分からみた材料端部でのき裂進展挙動—

山口 勝己* 水谷 勝己* 田中 芳雄**

端部付近に発生したき裂の進展の容易さを、そのき裂周りのJ積分を端部から離れたものと比較し評価した。J積分は負荷点がき裂先端から研削方向に離れると急速に増加し極大値を示す。この極大値はき裂が端面にある距離以上近づくと急激に増大する。この距離は端部欠け

の大きさを決定し、初期き裂の長さが大きく角度が深いものほど長くなる。

精密工学会誌, 56, 929 (1990)

- * 生産技術部 機械加工研究室
- ** 大阪府立大学工学部

負荷の自動認識に基づいた研削用 微小切込みテーブルの高機能化

川野 常夫* 水谷 勝己** 田中 芳雄***

圧電アクチュエータ駆動の研削用微小切込みテーブルにパソコン制御システムを付加することによって高機能化を図り以下の結果を得た。

- (1) 本テーブルの上下移動を制御するためのCV値には負荷に比例して変化する成分が含まれることを明らかにし、分解能 1.25N の負荷認識機能を付与した。
- (2) 微小切込み機能および負荷認識機能を利用してパソコンによる高度研削システムを開発した。これを用いて実際にセラミックスを研削し①適切な砥石切込み原点

の設定②平面の自動研削③表面の微細形状創成④仕上面の形状補正が可能であること、さらには研削抵抗や切込み軌跡など研削中の重要なプロセス情報を監視することが可能であることを示した。

精密工学会誌, 11, 69 (1990)

- * 元生産技術部 機械加工研究室
- ** 生産技術部 機械加工研究室
- *** 大阪府立大学工学部

ワイヤ放電加工の電解作用を抑制するトランス結合回路と仕上げ加工への適用

増井 清徳* 曾根 匠**

加工液にイオン交換水を使用するワイヤ放電加工では、加工液を介した直流の漏洩電流により電解腐食を生じやすい。本論文は、電解作用を抑制する電源方式として、パルス波状を交流出力に交換するトランス結合回路について述べたものである。工具鋼の加工では、電解腐食は観察されず、高品質な加工面に仕上げることができる。

また、本回路では、微少なハルスを効率良く加工間隙に供給することができるので、高電厚度の加工液でも2 μm Rmax以下の仕上げ加工面を得ることが可能である。

電気加工学会誌, 24, [47], 1 (1990)

* 生産技術部 機械加工研究室

** 材料技術部 表面機能研究室

金型鑄造された球状黒鉛鑄鉄のチル化傾向に及ぼす球状化剤含有マグネシウム量の影響

橋堂 忠* 芦田 経一* 藤田 健治**

20mm ϕ 、25mm ϕ 、30mm ϕ 、の金型に鑄造された球状黒鉛鑄鉄のチル化傾向に及ぼす球状化剤(Fe-Si-Mg系)に含まれるマグネシウム量の影響を検討した。

球状化剤マグネシウム含有量を減量するとともに、また球状化処理温度が1550 $^{\circ}\text{C}$ から1400 $^{\circ}\text{C}$ に低下するとともに、チルの発生はより低けい素量側へ移行し、チル化傾向は抑制された。しかし、球状化処理が1350 $^{\circ}\text{C}$ でなされた場合、マグネシウム含有量が5%以下の球状化剤は、1400 $^{\circ}\text{C}$ の場合のそれらよりも大きなチル化傾向を示した。チル化傾向は、P. K. Trojanらによって報告されてい

る式から算出されたマグネシウム蒸気圧の増加とともに増加し、1500 $^{\circ}\text{C}$ で球状化処理され、マグネシウム蒸気圧が2 atm以上で最も著しいチル化傾向が認められた。一方、1400 $^{\circ}\text{C}$ で球状化処理され、マグネシウム蒸気圧が0.3-0.5 atmの場合に、チル化傾向は最も低減された。

チル化傾向と形状化処理時のマグネシウムの蒸気圧と処理温度の間には密接な関係があると結論された。

鑄物, 62, 359 (1990)

* 生産技術部 素形材加工研究室

** 材料技術部

Unsteady Thermal Stress Analysis in Three-Dimensional Problems by means of the Thermoelastic Displacement Potential and the Boundary Element Method

Yoshihiro Ochiai* Ryohei Ishida** Tsuyoshi Sekiya***

従来の境界要素法を更に発展させ、三次元非定常熱応力問題を内部にセルを切ることなく数値解析する手法を示した。本手法により、有限要素法や従来の境界要素法のようにデータ作成に長時間かける必要がなくなった。解析手法としては、非定常温度解析は直接の定式化を用

い、熱弾性変位ポテンシャルに関しては、間接法による定式化を用いている。従来、体積積分が用いられていた解析を、体積積分を用いずに定式化しようとすると、数式表現が複雑になり易い。本論文では、第1種不完全ガンマ関数を用いることにより簡潔な数式表現になってい

る。計算例としては円環の非定常熱応力を求めた。

Strain Analysis 25, 9 (1990)

* システム技術部 情報処理研究室

** 大阪府立大学工学部

*** 大阪電気通信大

境界要素法による二次元非定常熱応力解析

落合 芳博* 石田 良平**

二次元非定常熱応力問題を境界要素法により解析する手法を示した。従来の境界要素法により二次元非定常熱応力を求める場合、セルを必要としたが本手法ではセルは必要がない。定式化には種々の手法が考えられるが、本論文では直接法による温度場を用い、解の重ね合わせの原理により定式化した。また、非定常問題における熱弾性変位ポテンシャルを微分して求める変位および応力

の境界上の不連続量について調べた。更に、特異点の問題を解析的に解決する手法を示した。計算例として長方形孔をもつ円柱の非定常熱応力を計算した。

日本機械学会論文集, 56, 1824 (1990)

* システム技術部 情報処理技術研究室

** 大阪府立大学工学部

Unsteady Thermal Stress Analysis in Three-Dimensional Problems by Means of Boundary Element Method

Yoshihiro Ochiai* Ryohei Ishida**

直接法に基づく境界要素法により三次元非定常熱応力を解析する手法を示した。既に、著者らは間接法と直接法を併用し、内部にセルを切る必要がない手法を示している。しかし、その解法では仮想熱源を求める必要があった。そこで、本報では直接法により仮想熱源を計算する必要性をなくし、計算時間の短縮を計った。なお、三次元非定常熱応力を解析するための基本的核関数を不完全

ガン関数を用いて示した。計算例として立方体の非定常熱応力を計算し、その有効性を示した。

Communications in Applied Numerical Methods, 6, 535 (1990)

* システム技術部 情報処理研究室

** 大阪府立大学工学部

Steady Thermal Stress Analysis in Two-Dimensional Problems by Thermoelastic Displacement Potential and Boundary Element Method

Yoshihiro Ochiai* Ryohei Ishida** Tsuyoshi Sekiya***

熱弾性変位ポテンシャルを用い、重ね合わせの原理により二次元定常熱応力を求める手法を示した。熱弾性変位ポテンシャルを微分して求める変位および応力の境界上の不連続量について調べた。単層ポテンシャルから求めるものには不連続量は存在しないが、二重層ポテンシャルの二階微分には不連続量が存在することを示した。また、四角柱の熱応力を計算し、厳密解と比較することに

より、精度良く解が求まることを確かめた。計算例として偏心円孔をもつ円柱の熱応力を求めた。

Thermal Stresses, 13, 15 (1990)

* システム技術部 情報処理研究室

** 大阪府立大学

*** 大阪電気通信大学

熱弾性変位ポテンシャルを用いた 三次元定常熱応力の数値解析法

落合 芳博* 石田 良平**

従来の境界要素法で三次元定常熱応力を求めるには、ガレルキンベクトルを導入し、グリーンの定理により体積積分を面積積分に変換するという手法を用いている。本報における解法では、熱弾性変位ポテンシャルを用い、重ね合わせの原理により解を求める。熱弾性変位ポテンシャルを微分することにより熱弾性変位ポテンシャルに

よる境界上の変位と応力を求め、静弾性の境界要素法の解を重ね合わせた。解析例として、カップ形状の物体の熱変形量および熱応力分布を求め、その有効性を示した。
日本機械学会論文集, 56, 1199 (1990)

* システム技術部 情報処理技術研究室

** 大阪府立大学工学部

Transient Thermal Stress and Deformation of a Laminated Composite Beam due to Partially Distributed Heat Supply

Yoshihiro Ootao* Yoshinobu Tanigawa**
Hidenori Murakami***

本研究は等法性の異種材料からなる多層層状複合ビームが、下面および上面より局部加熱を受ける場合の非定常熱応力問題を解析した。なお、熱伝導問題についてはラプラス変換法および有限コサイン変換法を用いて温度分布の解を求め、熱弾性場についてはビーム理論により熱応力分布を求めた。数値計算の一例として、アルミナとアルミ合金からなる複合ビームを取り上げ、異種材料間の物性値の相違により各層に生じる非定常熱応力を検

討した。さらに、上述の多層層状複合ビームの解析的方法を熱応力緩和型不均質材料（傾斜機能材料）の熱応力問題に近似的に適用し、数値計算により定量的評価を行った。

Thermal Stresses, 13, 193 (1990)

* システム技術部 情報処理技術研究室

** 大阪府立大学工学部

*** カルフォルニア大学 サンディエゴ校

Transient Thermal Stress Analysis and Bending Behavior of an Angle-Ply Laminated Slab

Yoshihiro Ootao* Yoshinobu Tanigawa**
Hidenori Murakami***

複合材料の解析モデルとして、一方向強化複合材料に見られるような面内の直交異方性を持った単層板により配向角を持って積層されたアングルプライ積層板を取り上げ、この積層板が片側表面から一様温度で非定常加熱される場合の熱応力問題について解析した。理論解析においては、ラプラス変換法を用いて一次元温度分布を求め、さらに応力場に対しては、初等曲げ理論を用いて熱

応力、熱変形を求めた。さらに、得られた解析解を用いて、熱曲げ挙動に対して数値計算を行い、熱応力分布に及ぼす配向角の影響を調べた。

Thermal Stresses, 13, 177 (1990)

* システム技術部 情報処理技術研究室

** 大阪府立大学工学部

*** カルフォルニア大学 サンディエゴ校

Transient Thermal Stress Analysis of a Multi-Layered Composite Hollow Cylinder due to Asymmetric Heating and Its Application to Nonhomogeneous Materials

大多尾義弘* 福田 俊彦** 谷川 義信***

本研究は等方性の異種材料から構成される多層層状複合円筒が、内側および外側媒体により非軸対称加熱を受ける場合の平面非定常熱応力問題を解析した。理論解析においては、ラプラス変換を用いて温度分布を、Airyの熱応力関数を用いて熱応力及び熱変位を求めた。数値計算の一例としてアルミナ-アルミ合金から成る多層複合円筒に生じる熱応力分布を求めた。

さらに、上述の多層層状複合円筒の解析的方法を熱応力緩和型不均質材料（傾斜機能材料）の熱応力問題に拡張し、数値計算により定量的評価を行った。

Theoretical and Applied Mechanics, 38, 177 (1989)

* システム技術部 情報処理技術研究室

** 大阪府立大学 大学院

*** 大阪府立大学 工学部

移動熱源による多層層状複合平板の非定常熱応力とその不均質材料への拡張

大多尾義弘* 谷川 義信**

本研究は金属マトリックス複合材料の熱応力問題の解析を目的としたものであり、解析モデルとして、母材と強化材（あるいは断熱材）とが交互に積層された層状複合平板を取り上げ、この層板が移動熱源により加熱を受ける場合の非定常熱応力問題である。なお、熱的および力学的条件は x 軸に無関係な平面ひずみ状態を考える。解析においては移動座標系を導入し瞬間熱源による温度分布をフーリエ・コサイン変換とラプラス変換を用いて解いた後、座標変換、時間積分により移動熱源による温

度分布を求めた。応力場に対してはエアリーの熱応力関数により熱応力分布を求めた。

さらに上述の多層層状複合平板の解析方法を熱応力緩和型不均質材料（傾斜機能材料）の熱応力問題に近似的に適用し、数値計算により定量的評価を行った。

日本機械学会論文集, 56, 2275 (1990)

* システム技術部 情報処理技術研究室

** 大阪府立大学 工学部

Improvement in the Light Fastness of Dyed and Pigmented materials. 3-The Effect of Antioxidants on the Photostabilisation of Dyes and Pigments in some Polymeric Media

Nobuhiro Kuramoto*

アゾ系有機顔料は、色が鮮明で着色力が大きく、かつ安価なことから高分子樹脂の着色にも広く利用されている。しかし、この顔料の耐光性は一般に低く、着色した樹脂の利用範囲が制限される欠点があり、通常の紫外線

吸収剤や自動酸化防止剤を添加しても樹脂自体の劣化防止には寄与するが、着色剤の退色防止にはあまり効果を示さない場合が多い。

本研究では、アゾ系有機顔料であるC.I.Pigment Red38

と安定化剤として一重項酸素クエンチャーを含有させた種々の着色高分子樹脂試験片 (150×150×2 mm) を作製し、促進耐候試験機中で20~300時間光曝露したときの、着色顔料の退色率と添加化合物の種類や添加料との関係から調べた。一例として、Ni-ビスジチオベンジルを0.1~0.5wt%添加して調製した試験片は、無添加系に比べて光曝露前後の色差値 (ΔE^*ab) が1/3~1/5に減少し、その退色抑制作用はCSM (クロロスルホン化ポリエチレン)

ゴム中で顕著で、塩化ビニルやポリエチレン樹脂中においても効果がみられた。この効果は、着色色素の光退色の主要因と考えられる一重項酸素を脱活性化させる作用によると考えられ、本実験で用いた5種類の化合物の添加は、有機顔料で着色した高分子樹脂の品質向上に寄与し、また省資源化に貢献し得ることがわかった。

J. Soc. Dyers. Colour., 106, 135 (1990)

* 材料技術部 有機材料研究室

The Role of Excited Singlet Molecular Oxygen in the Photodegradation of Functional Squarylium Dyes

Nobuhiro Kuramoto*

有機色素類の耐光性の向上を図るためには、まずその光退色メカニズムを解明することが重要である。ここでは、スクアリリウム色素の光退色機構を、クロロホルム溶液中でのStern-Volmer法による速度論的考察ならびに光安定化剤を共存させたセルロースアセテートフィルムの光曝露実験から調べた。

この色素の光退色は、通常のラジカル自動酸化防止剤を添加しても全く抑制できず、重水素化溶媒と置き変えると著しく加速される。一方、一重項酸素クエンチャーであるNiビス (ジチオベンジル) を共存させると著しく抑制され、そのStern-Volmerプロットは良好な直線関係

を示した。これらの結果から、この光退色の初期過程は、自己増感型の一重項酸素酸化に起因するものと考えられる。そして、この一重項酸素酸化の反応速度定数として $1.4\sim 1.7\times 10^{10}/\text{mol}\cdot\text{s}$ の値が得られた。

上のNi系有機錯体を種々の割合で含む着色セルロースフィルムの耐光促進試験では、添加量が多くなるにつれて色素の退色率が低下し、固体フィルム中においても、その光退色は主として上記の酸化反応で進行しているものと考えられる。

J. Soc. Dyers. Colour., 106, 181 (1990)

* 材料技術部 有機材料研究室

Photofading Mechanism and Photostabilisation of Squarylium dyes

Nobuhiro Kuramoto*

機能性色素の光消色メカニズムに関する研究の一環として、N-置換アニン類を四員環の両端にもつスクアリリウム色素の消色挙動を、Stern-Volmer法による光量子収率の変化から検討した。

色素クロロホルム溶液の消色速度は、ニッケルビス (ジチオベンジル) (NBDB) の添加により抑制される。その光量子収率 (Φ) と無添加系での量子収率 (Φ_0) との比 (Φ_0/Φ 値) をNBDB濃度とともにプロットすると良い直

線関係を示す。初期色素濃度を種々変えて行ったときの直線の傾きを収束させることから消色の反応速度定数を求めたところ、 $1.22\sim 6.04\times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ の値が得られた。

また、この種の色素のPMMAフィルム中での耐光性は、NBDBを共存させることにより著しく改善されることがわかった。

Chemistry of Functional Dyes, 179 (1989)

* 材料技術部 有機材料研究室

The Contact Resistance of the YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Metal Film System

Yoshihiko Suzuki* Tadaoki Kusaka*
Akira Aoki** Tsutomu Yotsuya***
Soichi Ogawa**** Takahiro Aoyama****

高温超伝導体YBCOへの低抵抗オーミック電極形成は高温超伝導体の応用において重要な課題であるが、その最良の電極形成法について十分な知見が得られていない。本報告ではYBCOにおける電極としてAg, Cu, Au, Zn, In, Al等の薄膜をYBCO上に成膜してYBCOと薄膜電極との電気的特性とその界面をXPSによって解析し、低抵抗電極形成にとって重要なファクターについて検討した。

Au, Al, Pt薄膜は低抵抗でオーミック特性を示し、抵抗の温度依存性は金属的である。一方Cu, Zn, Sn, Al薄膜はオーミック性を示さずその温度依存性は半導体的である。

XPSの解析によるとSn, AlはYBCO表面でYBCOの酸素と反応している。しかしAgやAuではCuや酸素の状態

にはほとんど変化がなかった。SnやAlとYBCO界面相に酸素欠陥YBCO相が存在し、この相によって抵抗が高くなり、また半導体的な振舞いが見られると考えられる。一方Ag, Au膜ではそのような半導体的な層は観測されず低抵抗の電極形成が可能である。更に抵抗を下げるためにはYBCO表面に存在するBa偏析層を少なくする必要がある。

Jap.J.Applied Physics 28, 2463 (1989)

- * 材料技術部 電子デバイス研究室
- ** 材料技術部 表面機能研究室
- *** システム技術部
- **** (株)ダイヘン

Dry Friction of Oxide Ceramics Against Metals — The Effect of Humidity —

出水 敬* 和田林良一** 石垣 博行***

セラミックスは耐摩耗性が優れているため、最近では機械要素や機械部品のしゅう動部分あるいは塑性加工用工具材料として用いられる機械が多くなってきた。しかし、セラミックスの摩擦特性、特に、工具材料として用いられる場合に問題となる金属との摩擦特性についてはあまり知られていないのが現状である。

そこで、代表的な酸化物系セラミックスであるアルミナとジルコニアを数種類の純金属で摩擦し、摩擦特性を調べた。また、セラミックスは水分の影響を著しく受けることが知られているので、雰囲気湿度の影響について

も調べた。その結果、摩擦係数は、化学的に活性な金属ほど大きな値を示し、特に空気中の水分が多いほどその傾向が顕著である。すなわち金属の酸化が摩擦に影響していることがわかった。また、空気中の水分はセラミックス表面に吸着して潤滑作用を示すこともわかった。

Stle Tribology Transactions, 33, 505 (1990)

- * 評価技術部 機能評価研究室
- ** 生産技術部 素形材加工研究室
- *** 近畿大学

静的緩衝特性の自動測定と速度特性について

寺岸 義春* 高田 利夫*

中嶋 隆勝* 野上 良亮*

包装用緩衝材の静的緩衝特性のデータベースへのデータ入力完全自動化について研究し、緩衝材の圧縮試験終了後、自動的にデータをデータベースに入力する自動化ソフトを開発した。次にこの自動化ソフトを用いて行った静的緩衝特性の速度実験で、最適な静的緩衝係数 C_0 が

圧縮速度 V (対数) に対して強い1次の相関性を示すことが明らかになった。また、自動化ソフトを用いた応用例として試案した緩衝包装設計の静的評価法を紹介した。
包装技術, 9, [12], 78 (1989)

* 評価技術部 信頼性研究室

外装用段ボール箱の圧縮強度と寿命

高田 利夫* 寺岸 義春* 野上 良亮*

中嶋 隆勝* 村上 義夫*

外装用段ボール箱は保管中にクリープ座屈を起こすことがあるため、その積載荷重と寿命の関係をj知ることは包装設計上重要なことである。ところが、積載荷負と寿命のj関係は段ボールの材質により異なるため、この関係をj知るには数多くの試料と時間が必要となる。

そこで、容易に実施できる圧縮試験から段ボール箱の寿命をj推定する方法を提案した。具体的には、圧縮強度と圧縮速度のj関係が対数関数で表わされることを示し、圧

縮量と座屈時間(寿命)の比をj仮想圧縮速度とj仮定することにより積載荷重とj仮想圧縮速度のj関係が対数関数で表わされることを示した。このことから、任意の圧縮速度(仮想圧縮速度)におけるj圧縮強度と積載荷重の比が一定になることがjわかり、圧縮強度と圧縮速度のj関係から積載荷重に対するj寿命をj推定できた。

包装研究, 10, [2], 29 (1990)

* 評価技術部 信頼性研究室

高出力CO₂レーザーによるセラミックスの 切断・溶接 (第1報)

—厚板セラミックスの施工特性—

野口 修一* 富江 通雄** 阿部 信行**

小田 辰春** 荒田 吉明***

高出力CO₂レーザーを用いアルミナ含有量の異なる厚板のセラミックスの切断および溶接を行い、その特性を調べた。

切断においては、従来の同軸ガスノズルの使用だけでは、溶融したセラミックスをうまく吹き飛ばすことが出来ず、良質の切断面を得ることが困難とされていたセラミックスの切断において、ドrossフリー切断を可能とする新しいレーザー切断用複合ノズルを開発した。この複合ノズルを用いることにより、板厚6mmの76%Al₂O₃および87%Al₂O₃に対して、ドrossフリーの切断を可能にした。

溶接においては、セラミックスに対するプラズマコン

トロールのj方法をj考え、高温炉内において厚板のセラミックスのj溶接を開発した。各アルミナ含有量における、溶込み深さに及ぼすj溶接速度およびレーザーパワーの影響をj調べた結果、76%Al₂O₃および87%Al₂O₃において溶接速度1000mm/min、レーザーパワー5~8kwで板厚10mmのj貫通溶接をj可能にした。

高温学会誌, 16, [2], 99 (1990)

* 堺技術センター 材料技術研究室

** 大阪大学 溶接工学研究所

*** 近畿大学

湿潤染色堅牢度に及ぼす染料 — 加脂剤の“親水性—疎水性”の影響 —

中村 蔚* 稲次 俊敬*

皮革の堅牢染色に対する判断基準を確立するために、加脂剤の親・疎水性の特徴づけを試み、この指標を基にして湿潤染色堅牢度との関係について論じた。

加脂剤の親・疎水性は、染色・加脂革の臨界面張力(γ_c)から評価した。革の γ_c は、表面張力が既知の系列液体に染色・加脂革を浸漬し、その時の極大染料溶出量から求められた。染料の親・疎水性は、無機性値の有機性値に対する比 (IOR) を染料の化学構造式から算出して求めた。革の γ_c は、革の吸水率とアルカリ性汗液に対する染料溶出率に著しく影響を及ぼした。

C₁₆モノアルキル燐酸エステル (MAP) のような加脂剤の使用は、革の γ_c を40dyne/cm以下にすることができ、このように疎水化された革は、湿潤染色堅牢度が向上する。これは、革と水との相互作用が減少するためと考えられる。

このように、加脂剤の親・疎水性の評価は革の堅牢染色を目的とする染料の選択基準になると推論した。

皮革化学: 35, 75 (1989)

* 皮革試験所 製革研究室

なめし革の等電点とゼータ電位

中村 蔚* 稲次 俊敬*

界面動電的立場から革表面電位特性を検討した。なめし革は革中に未結合イオン性薬剤が微量に存在するので、革/液界面の電位、すなわちゼータ電位を測定するには、流動電位法により、流動洗浄することによって電位の平衡点を求めればよいことを明らかにした。ゼータ電位は革の解離性基の解離が主要因と考えられたが、その直接要因は結合したなめし剤のイオンの種類や濃度によって決定された。各種なめし革の等電点をゼータ電位がゼロを示す時のpHから明らかにした。染浴pHが酸性側から等電点に近づくにつれて、染料の革への浸透率は高くなり、

等電点以上のpHでは100%の浸透率が認められた。湿潤染色堅牢度においても浸透率と同様の傾向が認められた。すなわち、染料溶出液のpHが酸性側から等電点に近づくにつれて溶出率は増大した。この逆に、革のpHを等電点から徐々に酸性側に下げることによって、溶出率は低下した。以上の結果から、染料の浸透性や革の湿潤染色堅牢度を高めるには、等電点の設定が重要であることを確認した。

日本畜産学会報: 61, 22 (1990)

* 皮革試験所 製革研究室

XPS Study of Bis (1, 2-diaryl-1, 2-ethylenedithiolato) Nickels

汐崎 久芳* 中澄 博行** 森河 務***
佐藤 幸弘**** 北尾悌次郎**

ビス (1, 2-ジアリール-1, 2-エチレンジチオラト) ニッケル錯体のXPSについて検討した。絶縁体である有機物のXPSにおける電子結合エネルギーの標準と

しては、Cl_sや試料表面に真空蒸着した金のAu_{4f}ピークがよく用いられている。しかし、Cl_sは置換基によりシフトすることが指摘されており、金蒸着法では蒸着状態の不

均一性が問題となっている。そこで、本研究では、試料ニッケル錯体を溶剤でスラリー状とし、シリコン単結晶板上に塗布して得られた試料層に、少量の希釈したシリコン油を加えた。このシリコン油のSi2pを結合エネルギーの標準として用いた。

S2pのXPSスペクトルでは、S2p_{3/2}とS2p_{1/2}に帰属される2本のピークが認められた。対称形の置換基を有する錯体では、4個のSは電氣的に等格的であり、ジチオトニッケル錯体が10 π 電子構造を取っていることがわかった。S2pおよびNi2pの結合エネルギーは、Hammett置換基定

数 σ と直線関係を示し、キレート環とベンゼン環は共役していることを示した。-1価錯体のXPSスペクトルから、還元で与えられた電子は全分子平面上に非局在化していることがわかった。

Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 646 (1990)

- * 皮革試験所 製革研究室
- ** 大阪府立大学工学部
- *** 材料技術部 表面機能研究室
- **** 評価技術部 分析技術研究室

Die Anilinfärbung von chromleder mit phosphatierten Farben

Kyoji Sato* Mineo Masuoka*

クロムなめし革の染色堅ろう度の向上を目的として研究を行なった。染料中に磷酸基を導入した染料、およびスルホン酸基を有する染料を染色性、染色堅ろう性などを比較した。

その結果、磷酸基を有する染料はスルホン酸基を有する染料よりクロム革と強く結合した。染色堅ろう度は磷酸基を有する染料は染色温度50℃で4級以上であったの

に対し、スルホン酸基を有する染料は2~3級程度であった。染色条件は、通常クロムなめし革に多用されている酸性染料と同様の、酸性側で、染色温度50℃、1時間程度で充分であった。

Das Leder, 41, 197 (1990)

- * 皮革試験所 製革研究室

Mechanisms and Rate Constants for the Quenching of Singlet Oxygen by Nickel Complexes

Hisayoshi Shiozaki* Hiroyuki Nakazumi**
Yoshikazu Takamura*** Teijiro Kitao****

染料の光退色に一重項酸素が関与していること、および退色防止に一重項酸素クエンチャーの添加が有効であることはよく知られている。強力な一重項酸素クエンチャーであるニッケル錯体の一重項酸素クエンチング反応速度定数の測定を行った。

クエンチャーと一重項酸素との反応には、クエンチャー自身は消費されずに一重項酸素を失活させる反応 (k_q) とクエンチャーが酸化分解される反応 (k_r) とが存在する。従来法では k_q と k_r の分離が困難であるため、数値解析法を用いて、この分離を行った。

k_q におよぼす置換基効果から、ジチオラトニッケル錯体は、エネルギー移動型機構によって、一重項酸素をクエンチしていることがわかった。

数値解析法および、 k_q と k_r を用いて、シアニン色素とジチオラトニッケル錯体とから成る光記録用色素の光退色速度の予測を試みた。

Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 2653 (1990)

- * 皮革試験所 製革研究室
- ** 大阪府立大学工学部

編 集 委 員 (50音順)

○印 委員長

赤 井 智 幸	磯 田 徹	伊 藤 元 人	落 合 芳 博
近 藤 敬	角 谷 秀 夫	曾 根 匠	汐 崎 久 芳
上 甲 恭 平	○綱 沢 栄 二	夏 川 一 輝	西 村 章
村 田 一 夫	横 井 昌 幸		

本誌は大阪府立工業技術研究所報告および大阪府立繊維技術研究所報告を合併し誌名を変更したものです。

大阪府立産業技術総合研究所報告

通 卷 No.4

平成3年3月20日印刷 平成3年3月31日発行

編集・発行 大阪府立産業技術総合研究所

〒550 大阪市西区江之子島二丁目1番53号
TEL. (06) 443-1121(代)

印 刷 丸 善 印 刷 株 式 会 社

本誌ご入用の方は当所研究調整課宛お問い合わせ下さい

REPORTS OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

No.4

March 1991

CONTENTS

Technical papers

- | | | |
|--|---|----|
| 1. Application of Waste Wool to Biopolymer Material
— Dye Sorption Behavior of Solubilized Products — | Shigeo Nozawa, Kyohei Joko,
Jitsuo Sugai, Nobuaki Fujiwara,
Kazuhiko Yamamoto, Yoshio Sakai | 1 |
| 2. Lazer Surface Alloying of SUS304 Stainless Steel with
Molybdenum | Shuichi Noguchi, Yoji Kitahara,
Yukihiko Sato | 6 |
| 3. Removal of Ammoniacal Nitrogen by Various Ion Exchange
Methods | Kiyoshi Yamasaki | 13 |
| 4. Treatment of Spent Copper Pyrophosphate Plating Bath by
Recovery of Agent | Kiyoshi Yamasaki, Yasuhiro Hatano,
Shigenobu Shiroma | 18 |
| 5. Influences of the Cell Membrane Complexes(CMC) of
Wool on the Photofading of Dyed-Wool | Jitsuo Sugai, Kyohei Joko,
Joichi Koga | 23 |
| 6. Controlling Fiber Content of Long Glass Fiber Reinforced
Thermoplastics by Dry-Blending Method | Chyusaku Yoshikawa, Syoichi Kuga | 29 |
| 7. Computer Analysis for Fitting Viscosity Data of Molten
Thermoplastics by a Polynominal | Sadao Hatanaka, Hiroshi Kitagawa,
Yoshimi Yamane, Atushi Fukuda | 33 |
| 8. Synthesis of Amphiphilic Squarylium Dyes and
Characterization of Their Langmuir-Blodgett Films | Nobuhiro Kuramoto, Kazuki Natsukawa,
Yoshiaki Sakurai, Akira Aoki,
Masao Fujishima | 39 |
| 9. Behavior of Piezoelectric Quartz Crystal coated with
Rhodamine B Langmuir-Blodgett Films | Kazuki Natsukawa, Yoshiaki Sakurai,
Yukio Fujishima, Nobuhiro Kuramoto | 46 |
| 10. Effect of Some Additives on Several Properties of
Aluminum Titanate Ceramics | Yuzuru Takahashi, Hiroki Miyamoto,
Kei Miyamoto, Suguru Inamura | 52 |
| 11. Plane Thermal Stress Analysis of Nonhomogeneous
Material and Its Thermal Stress Relaxation Function | Yoshihiro Ootao, Yoshinobu Tanigawa | 58 |

Technical Notes

- | | | |
|---|--|----|
| 1. Systemized Trouble Shooting Method on Cellulosic Fiber
Part 1) Troubles caused by Mildew, Bacteria, Insects,
Oxidation, Hydrolysis and some Auxilliaries | Hisafumi Terashima, Yosuke Mishima | 65 |
| 2. Disposal Method of Barreling Waste Water | Yasuhiro Hatano, Kiyoshi Yamasaki,
Shigenobu Shiroma, Mamoru Nakamura,
Tsuyoshi Ishikawa, Yoshihiro Yobiko | 70 |
| 3. Consideration for Statistical Analysis of Dielectric Strength | Yoshio Murakami | 73 |
| 4. Effects of Tumbling on the Drying Behavior of Fabrics | Seiji Nakamura, Koichi Sumi,
Taisuke Shimizu, Masaki Yoshino | 79 |
| 5. Wool Shrink Resistant Finish by the Combined Use of
Low Temperature Plasma and Resin | Mitsuru Tahara, Tadashi Takatuka,
Toshio Masuoka | 85 |
| 6. Cold and Warm Forging of Ages-Hardening Aluminum
Alloy (A2024) and the Application to Thermomechanical
Processing | Ryoichi Wadabayashi | 89 |
| 7. Diffusion Treatment by Glow Discharge Heating of Ion-
Nitrided High Speed Tool (SKH51) | Takumi Sone, Eiji Tunasawa | 93 |
| 8. The Trial Production of Single Roll Unit for Rapid
Solidification | Toshiyuki Fujii | 99 |

Abstract of reports previously issued in other magazine

OSAKA PREFECTURAL INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

1-53, Enokojima 2-chome, Nishiku, Osaka, Japan