

技 術 資 料

對 謝 資 採

チタン合金, ステンレス鋼の 高機能仕上げ加工に関する研究

北口 嘉亮* 南 久*
増井 清徳* 大山 博*

1. はじめに

近年, 工業製品の高機能化とあいまって, チタン合金やステンレス鋼などの高精度な仕上げ加工の需要が増している。

チタン合金およびオーステナイト系ステンレス鋼は, 切削加工においては工具との親和性が高く, また切削温度も高くなるため, 適合する切削工具や選択できる加工条件の範囲が狭く, 高精度・高効率な仕上げ加工を困難にしている。

また, 研削加工では研削点が高温になりやすいため, 切りくずの溶着や化学反応を伴った砥石の異常摩耗などで, 良好な仕上げ面を得ることが難しく, 高機能部品加工の障害となっている。

これらのうち本報告では研削加工に着目し, 加工中に発生した熱を氷点下に冷却した研削液で冷却する方法が, 砥石寿命の延長と仕上げ面の品質向上にどのような効果があるのか調べた。

また, チタン合金への意匠性の付与を目的として, 放電加工中の電解作用を利用する着色方法についても調べた。

2. 低温加工液による研削加工

低温切削法あるいは冷却切削法は, 常温よりも低い温度の冷却剤を使用する方法で, 冷却剤としては, 通常切削に使用される切削油剤を冷やして用いるのが最も簡単であるが, これらは凝固点が比較的高いのであまり低温まで冷却することはできない。そこで, より低温を望むときには, 冷凍機で低温にした冷媒, 液体炭酸ガスあるいは液体窒素を用いて強力に冷却を行う方法等いくつかの研究報告がある^{1),2)}。

しかしながら, 実用化については技術的課題が多く, 生産現場への普及までには至っていない。

本実験では, エム・ティー・テクノ(株)製の冷却循環装置と, 研削液にエチレングリコール水溶液を用い, 研削

温度を-10℃として研削実験を行った。比較のために室温の研削液による研削も同時に行った。

(1) 実験方法

表1に研削条件を示す。砥石としてはWA, SG(高純度酸化アルミニウム砥粒と新製法による), CBNの3種, 被削材としてはステンレス鋼, チタン合金, 合金工具鋼の3種を選んだ。

研削方法は砥石幅の数分の一の被削材を平面研削盤のテーブルに取り付け, 前後方向への送りを固定して切り込みのみを与える左右送りの平面トラバース方式とした。

砥石外周の研削面に試料と同じ幅の溝が形成され, 切り込みの増加と共に深くなっていく。砥石の摩耗量は, この溝を樹脂プレートに転写し, その断面形状をあらさ測定機で測定して求めた。

砥石摩耗量と表面あらさから低温研削液の効果を評価した。

表1 実験条件

研削砥石/砥石寸法	SG砥石: 5SG46H8VSG-1 205×19×31.75 (ルノト製) WA砥石: 32A46H8VSK-1 180×20×31.75 (ルノト製) CBN砥石: CB0140VGP 200×13×31.75 (ルノト製・DPマックス)
工作機械	平面研削盤 (MSG-250H3型、三井Hiteック製)
切込み量(μm/pass)	5 : 10 : 20 : 30
切り込み回数(回)	100 : 50 : 25 : 17
総切り込み深さ(μm)	500~510の範囲内
送り速度(mm/sec)	120~130の範囲内
研削速度(m/min)	1600~1800の範囲内
研削方式	平面トラバース研削、アップカット
研削液温度	常温研削液 約 20℃ 低温研削液 -10℃
研削液	ソリュブルタイプ水溶液と不凍液
被削材	オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) チタン合金 (Ti-4Al-6V) 合金工具鋼 (SKD11)
被削材寸法(mm)	5×60×20

(2) 低温研削液の効果

低温研削液および室温研削液を使用して研削したときの砥石寿命の測定結果を図1に示す。横軸は単位時間当たりの研削量 (mm^3/sec) を示す。

ステンレス鋼(SUS304) およびチタン合金(Ti-4Al-6V) の場合は、WA砥石、SG砥石ともに低温研削液により、砥石摩耗量が1/2程度減少する傾向が見られる。

合金工具鋼(SKD11)の場合は、砥石摩耗量も 0.1mm^2 と小さく、研削液温度による差は認められなかった。

図1の(b), (d)では研削量が増加すると砥石摩耗量が減少する傾向が見られるが、これは、他の実験と異なり研削量が少ない領域での結果で、さらに研削量を増加させると砥石摩耗量は増加傾向を示すものとする。

砥石摩耗のメカニズムは、機械的な摩耗と熱的な摩耗に分けられる。熱的な摩耗は、砥石温度が一定の温度を越えると、砥粒保持能力が低下して起こる。発生する熱量は、被削材、砥石、研削条件等の組み合わせにより異なり、砥石-切り屑-被削材間に伝わる熱量も異なる。

また、ステンレス鋼およびチタン合金は熱伝導性が悪いため研削点温度が高くなり、砥石に伝わる熱量も多くなり砥石温度が上昇しやすい。

ステンレス鋼およびチタン合金の室温研削液では砥石温度は砥石摩耗が起こる限界温度を越えて上昇するため、低温研削液との明らかな差異が生じたものと思われる。

合金工具鋼については、室温研削液で砥石温度は限界温度に達することはなく、低温研削液の効果が認められなかったと考えられる。

これらの難削材の研削では熱膨張による過切削、焼き付き現象、砥石の異常摩耗等の熱影響による障害がしばしば発生し、研削熱の速やかな除去が課題となっている。

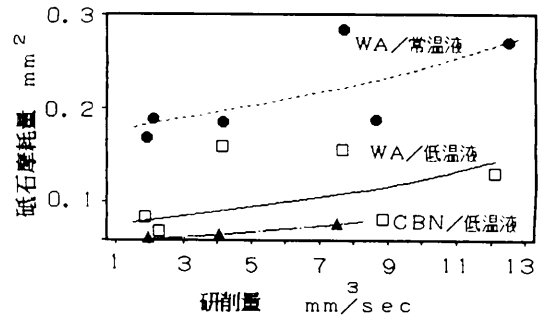
研削液に要求される特性は、研削により発生する熱を速やかに冷却する冷却特性の外に、工具と加工物の凝着を防ぐ極圧特性および工具の耐摩耗性を改善する特性などが求められる。高速研削の場合は、冷却性が特に重要である。

冷却性能は、高温の物体から一定時間にどれだけ多くの熱を運び出せるかという性能であるが、一般に冷却液の温度が低いほど、また流速が早いほど冷却性能が高まる。冷却性能の高い研削剤を供給する装置の研削点への接近性、装置の操作性、装置および冷却剤コストが改善されれば、これまで低速加工を余儀なくされていた難削材の加工が高精度・高能率でできることになる。

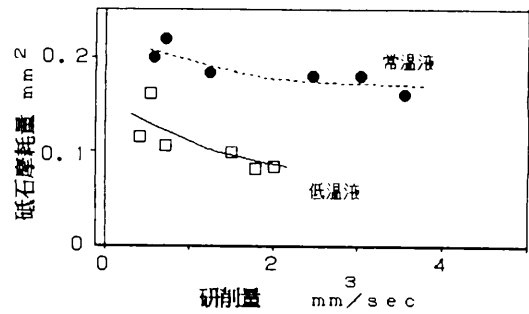
(3) 表面あらしの比較

低温研削液と室温研削液で研削した面のあらしを比較した結果を図2に示す。各実験とも総切り込み量が $500\mu\text{m}$ に達したときの表面あらしを比較した。

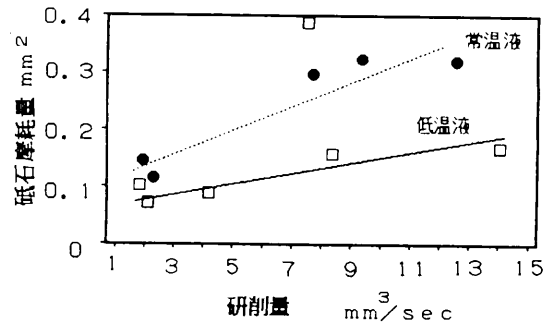
ステンレス鋼の場合は、低温研削液によって多少仕上げ



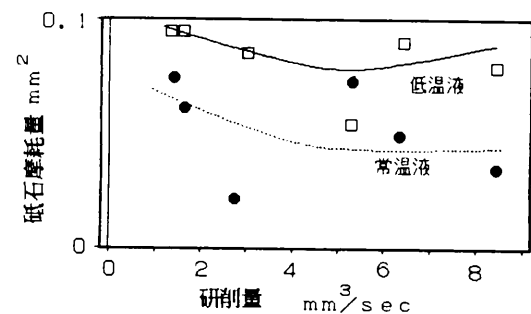
(a) WAおよびCBN砥石によるSUS304の研削



(b) SG砥石によるTi-4Al-6Vの研削



(c) SG砥石によるSUS304の研削

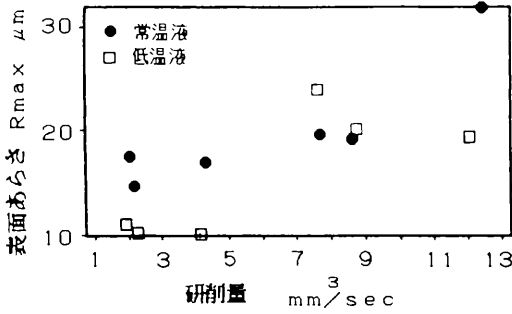


(d) SG砥石によるSKD11の研削

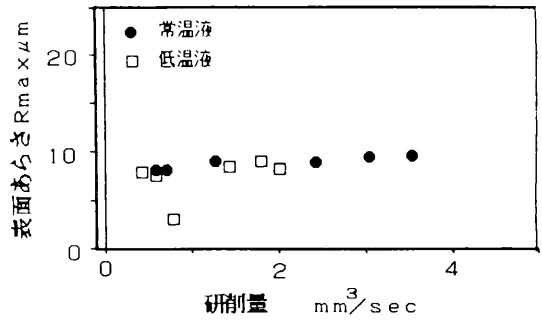
図1 研削液温度による砥石摩耗量の比較

面のあらしの改善が認められるが、チタン合金、合金工具鋼の場合は、ほとんど差がなかった。また、一般にチタン合金の研削時によく見られる焼き付き、目詰まり等による局所的なムシレ現象は少なかった。

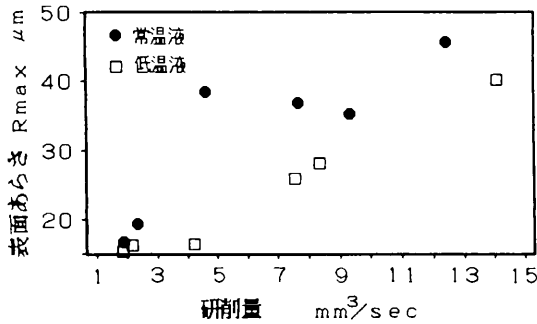
低温研削液による冷却効果で、砥石寿命の延長は期待



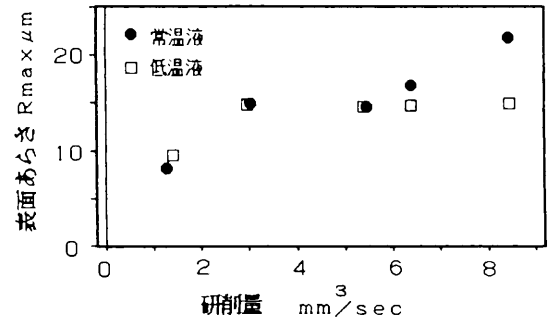
(a) WA砥石によるSUS304の研削



(b) SG 砥石によるTi-4Al-6Vの研削



(c) SG砥石によるSUS304の研削



(d) SG砥石によるSKD11の研削

図2 研削液温度による表面あらしの比較

できるが、表面あらしの改善効果は見られなかった。

表面あらしに影響を与える研削液の潤滑性能は、冷却液の成分や希釈率によって異なると考えられ、今後、検討を進める必要がある。

(4) まとめ

低温研削液の平面研削加工への適応性について検討した結果、下記の事が判明した。

(A) ステンレス鋼、チタン合金などの難削材は、研削点温度が高くなりやすいため低温研削液の効果が大きい。

(B) 合金工具鋼の場合は、研削点温度がさほど高くないことから低温研削液の利用効果は低い。

なお、本研究の実施にあたり、低温加工液循環装置の提供など、ご協力をいただきましたエム・ティー・テクノ(株)に深く感謝します。

3. チタン合金の着色放電加工

チタン合金は高い比強度と優れた耐食性を有することから、外壁などの建材、眼鏡や時計、自転車のフレームなどその利用分野が拡大している。また最近これらの用途に対して、付加価値を高めるための意匠性付与法として、表面の様々な着色法が検討されている。

チタンの着色には、大気酸化法³⁾、陽極酸化法³⁾、化学酸化法³⁾などがあるが、腐食液を用いたり、形状加工とは別工程での着色処理が必要である。

一方、チタン合金を水中で放電加工すると、条件によっ

てはその加工面が着色される場合がある。これは加工中の電解作用によるもので、従来のような特別な処理液を必要とせず、加工と同時に着色処理できるため、チタンの新しい仕上げ加工法の一つとして期待できる。

本章では、チタン合金の水中におけるワイヤ放電加工を行い、仕上げ表面の着色性におよぼす加工条件の影響について調べた。また着色された加工面に対する腐食試験を行い、その耐食性についても検討した。

(1) 実験方法

実験条件は表2に示す。ワイヤ放電加工のセカンド・カット（仕上げ加工）を行う際、平均加工電圧を変化させ、得られた加工面を目視観察し着色性との関係につい

表2 実験条件

試料	Ti-6Al-4V
加工機	(株)ソディック製ワイヤ放電加工機 BF275
1st-cut (荒加工)	ピーク電流 160 A
	オンタイム 0.7 μs
2nd-cut (仕上げ加工)	ピーク電流 7 A
	オンタイム 0.3 μs
	切り込み 40 μm
加工液	イオン交換水 比抵抗: 4×10 ⁴ Ω·cm
電極	ワイヤ: 黄銅 φ0.25 mm (極性: -)

て調べた。また腐食実験は、着色加工を施した試料を35℃の2N塩酸中に浸漬し、一定時間後の腐食減量を測定して耐食性を評価した。なお比較のために加工中の電解作用を電氣的に抑制した無電解放電加工面⁹⁾についても検討した。実験試料についての詳細は表3に示す。

(2) 実験結果

(A) 平均加工電圧と着色性の関係

図3は、平均加工電圧および加工速度と着色性の関係を示す。

加工面の色調は、破線で示す直線で区切られており、図の左上から青色⇒黄色⇒赤紫色⇒紫色⇒青色⇒黄色と繰り返して変化している。またこの直線は、ほぼ横軸に垂直でわずかに傾きを持っていることから、加工面の色調を決定しているのは、平均加工電圧であるが、加工速度もまた二次的な影響を与えていると思われる。以上より、加工速度に大きな変化がなければ、平均加工電圧を変えることによって加工面の色調を制御できると考えられる。

(B) 着色面の耐食性

腐食実験の結果を図4に示す。

着色面(A, B)はともに腐食減量が非常に小さく、耐食性に優れている。また今回の実験では、両者に差は見られなかった。これに対して、無電解放電加工面(C)やファースト・カット面(D)では腐食減量が大きく、耐食性が悪い。

ファースト・カット面は、実験開始直後より急激に腐食が進み、徐々にその割合は小さくなり、数時間後ほぼ一定の腐食速度となる。また無電解放電加工面は、初期腐食減量はほとんど見られないが、3時間経過後より腐食し始め、数時間後にはファースト・カット面の腐食速度とほぼ同程度となる。

通常、水を用いた放電加工では、わずかに電解作用が発生する。チタンの場合、電解作用によって形成された酸化膜が、耐食性を高めると考えられ、着色面には強固な酸化膜が存在すると思われる。無電解放電加工では電解作用が抑制されるため、表面の酸化膜は薄く、徐々に消失したため、わずかに時間をおいて腐食が進んだものと思われる。

また、ファースト・カット面の初期腐食減量が多いのは、荒加工であるファースト・カット面の表面あらさが、他の試料に比べて粗く、腐食液との接触面積が大きかったためと考えられる。数時間経過後の腐食速度が、無電解放電加工面とほぼ同程度であることから、この時点で前加工の影響が無くなっていると思われる。

(3) まとめ

チタン合金の着色放電加工について検討を行った。チタン合金の水中共放電による仕上げ加工では、加工と同時に耐食性に優れた着色面が得られる。また着色される加

表3 腐食試験用試料

Ti-6Al-4V (17×9.8×1.8 mm)	
A	着色面：黄色 (平均加工電圧 50 V)
B	着色面：赤紫色 (平均加工電圧 75 V)
C	無電解放電加工面 (無着色面)
D	ファースト・カット面

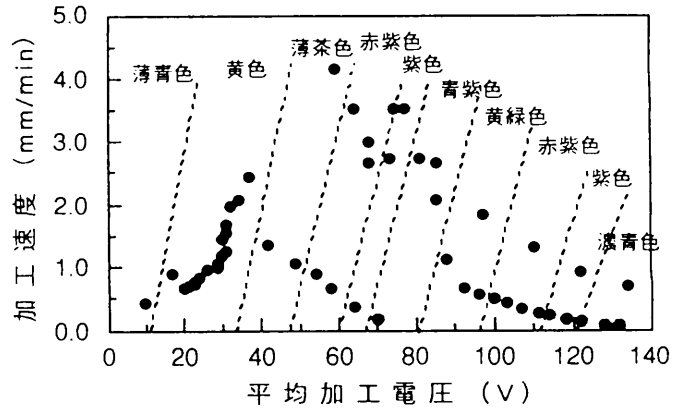


図3 平均加工電圧および加工速度と着色性の関係

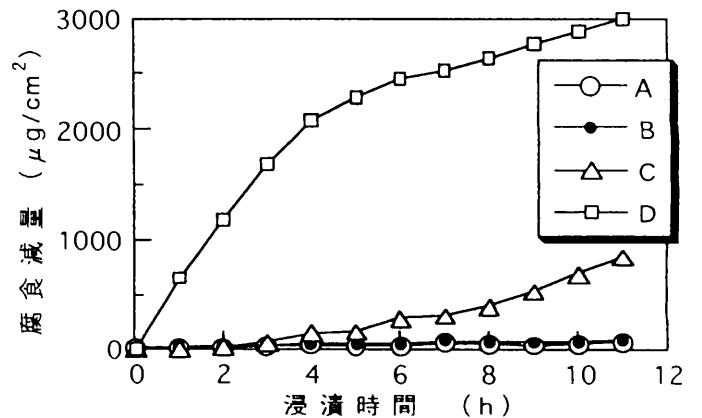


図4 Ti合金の塩酸中における腐食減量の変化

工面の色調は、加工中の平均加工電圧に左右され、電圧の上昇とともに青色⇒黄色⇒赤紫色⇒紫色⇒青色⇒黄色と繰り返して変化する。

参 考 文 献

- 1) 精密工学便覧, 精密工学会編, 東京, コロナ社, 1992, p.237-238
- 2) 岡本定次, 土井雅博, 機械工場と低温利用, 東京, 内田老鶴圃新社1981, p.59-75
- 3) チタンの加工技術, チタニウム協会編集, 東京, 1992, 日刊工業新聞社, p.173-177
- 4) 増井清徳, 曾根匠: 電気加工学会誌, 24, 47(1990) p. 1

メカノケミカルポリッシングによる 窒化珪素セラミック球の仕上加工

水谷 勝己* 村田 一夫*
山口 勝己* 足立 和俊*

1. はじめに

精密セラミック部品は、ダイヤモンド砥石を用いた研削の後に、ダイヤモンド粉末によるラッピングやポリッシングが施され仕上げられる。しかし、このような仕上げ加工では、被削材より硬い工具による機械的な材料除去を利用するため、加工表面部には亀裂や歪などがわずかではあるが残存する。

これに対し、被削材よりも軟質である砥粒の砥石を用いるメカノケミカルポリッシング法は、砥粒と被削材の反応によって加工を進行させるもので、ダメージフリーの可能性を持つ仕上げ法として最近注目されている。¹⁾

本報告は、この加工法の一つの応用として窒化珪素セラミック球の仕上げ加工を行ったものである。セラミック球は高速回転用の軸受に多用されており、その表面性状を改善させることにより音響特性や寿命の向上おねらっている。

2. 実験装置および方法

球加工用に製作した装置の外観を図1に示す。加工部はスラスト軸受と同様な構造であり、円環状に等分配置された多数個の球⑥(16個、公転半径75mm)が上板⑤と下板⑦の間で下板を回転させることによって加工される。球に加えられる加圧力は、バネ④のたわみによって発生した力を上板を通して与えられる。

実験に用いた被削材料(セラミック球)および砥石等は表1に示す仕様のものである。

表1 被削材料およびポリッシング板の仕様

被削材料:	窒化珪素セラミックス(球径3/8")
上板:	酸化クロム砥石(砥粒は平均粒径3μmのCr ₂ O ₃ , ボンドはフェノール樹脂, 砥粒率は70VOL%)
下板:	鋳鉄

一回の実験の加工時間を50分とし、加圧力、下板回転数、加工雰囲気を変えてポリッシングを行った。加工雰囲気を表2に示す。

表2 加工雰囲気

乾式:	加工溝に何等の液も注入しない。
湿式:	加工溝に各種の液を注入する。液の注入は予め用意した濃度の液を一定時間毎に一定量供給する。

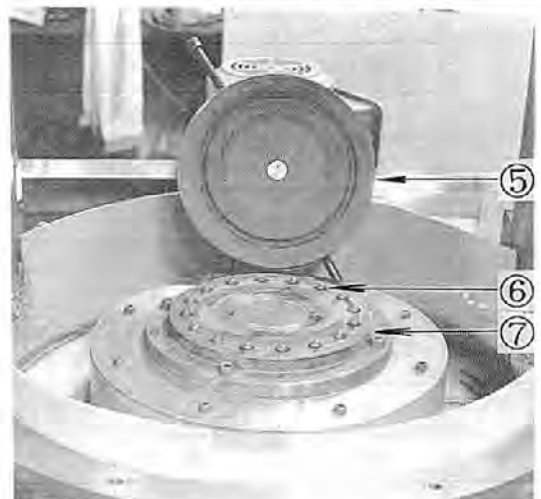
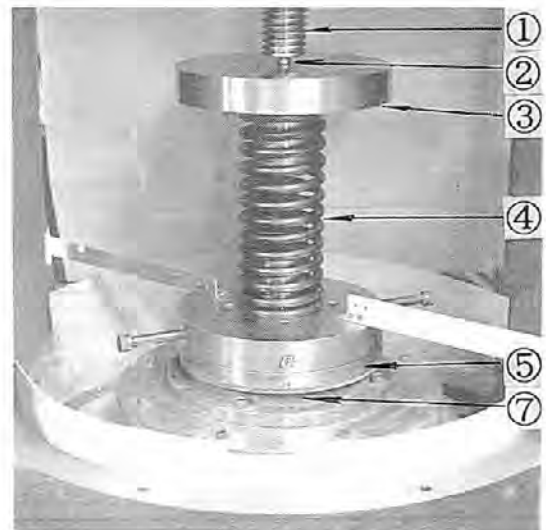


図1 実験装置

* 生産技術部 機械加工研究室

3. 実験結果と考察

実験の時系列番号（実験NO）とその加工条件を表3にまとめて示す。

(1) 加工能率

(A) 乾式加工の場合

図2に実験1から実験3までの除去寸法（球径の減少量）と加工時間の関係を示す。加圧力の変化による影響は、実験1と実験2で見られるごとく加圧力の大きいほどメカノケミカルの反応は進行するようである。しかし、加圧力を2倍に設定しても除去寸法は2倍を下回っている。

また下板回転数の影響は、それを2倍にしても、実験2と実験3に示されるように除去寸法は2倍を下回るも

のであった。このような加工能率が加圧力や回転数に比例しない原因としては、砥粒の脱落が上手に行われないこと、反応生成物の脱落が難しいことが考えられる。

本実験では、砥石面にメカノケミカル反応を妨げられると思われる反応生成物や樹脂ボンドが溶着しているのが実験1から実験3の全てに観察された。

また、実験中に反応生成物の付着による摩擦振動が生じており、このような状況は球の形状精度や表面性状に悪い影響をもたらすと考えられる。

(B) 湿式加工の場合

砥粒の砥石からの適当な脱落を促進し、また反応生成物の砥石表面への付着を除去するため、加工液を注ぐことによる湿式加工を試みた。

図3に加圧力と下板回転数を一定として（160kgf/16

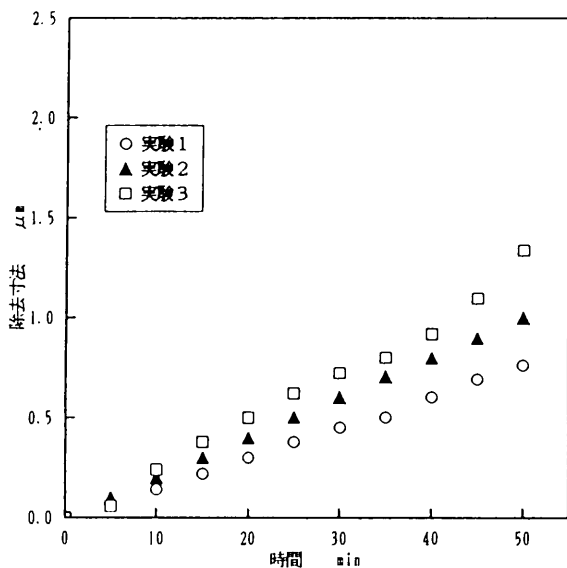


図2 除去寸法と加工時間との関係（乾式）

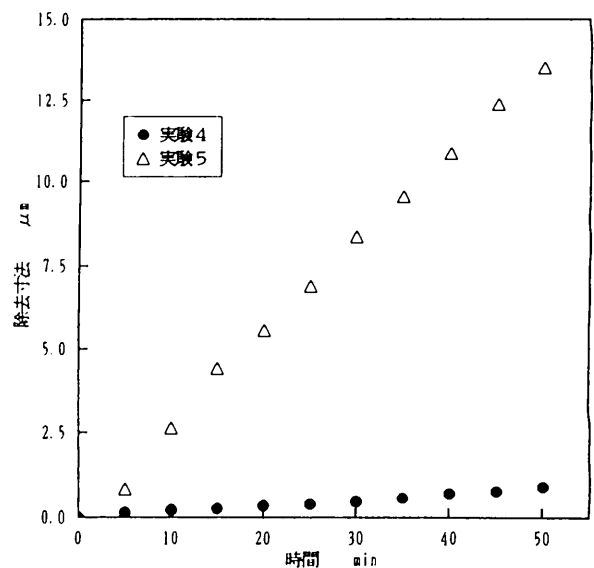


図3 除去寸法と加工時間との関係（湿式）

表3 加工条件

実験NO	方式	加工雰囲気	濃度 (VOL%)	注入量 (ml)	注入間隔 (min)	加圧力 (kgf/16個)	下板回転数 (rpm)
1	砥石	乾式	—	—	—	80	100
2	砥石	乾式	—	—	—	160	100
3	砥石	乾式	—	—	—	160	200
4	砥石	ベンジン	—	2	2	160	100
5	砥石	Cr ₂ O ₃ 水	0.72	2	2	160	100
6	砥石	Cr ₂ O ₃ 水	0.72	2	2	32	100
7	砥石	Cr ₂ O ₃ 水	0.72	2	2	160	200
8	砥石	Cr ₂ O ₃ 水	0.073	2	2	160	100
9	砥石	水	—	2	2	160	100
10	砥石	水	—	1	5	160	100

但しCr₂O₃水の濃度は、Cr₂O₃粉末の水に対する体積百分率で表す

個, 100rpm) 加工雰囲気を変えた場合の加工能率の変化をベンジン (実験 4) およびCr₂O₃粉末と水の混合液 (以下Cr₂O₃水と記す) (実験 5) の場合について示す。

洗浄効果が大きいベンジンを用いた場合の結果はほぼ乾式と同様で, 加工中に生じる反応生成物等の砥石表面への付着を除去できずに低能率であった。そこで, 砥粒脱落の促進と付着物の除去をより積極的に行わせることを考えてCr₂O₃水を注入する加工実験を試みた。

Cr₂O₃粉末を注入すると, メカノケミカル反応に関与するCr₂O₃は当然多くなり, 加工に好影響を与えるものと考えられる。その結果, 実験 5 に示すような高能率な除去を得ることが出来た。これは同一加圧力, 同一回転数の乾式やベンジンの場合と比較して約10倍の高い除去速度である。

図 4 はCr₂O₃水を注入するとき, 下板回転数や加圧力を変えた場合の除去速度の変化を示す。実験 5 に対し, 回転数を 2 倍にした実験 7 では 2 倍の除去速度が得られている。この除去速度はダイヤモンド粉末を用いた機械的除去方式のポリッシングと比較しても決して劣るものではない。加圧力を1/5にした実験 6 では除去速度は低下するが1/5よりは上回っている。

つぎに, Cr₂O₃水の濃度を変えた場合について検討した。これは濃度を薄くすることにより砥粒が砥石から過度に脱落するのを防ぎ, 砥石の消耗を少なくしようとする発想に基づいている。図 5 に実験 5 および Cr₂O₃ 粉末の濃度を1/10に薄めた実験 8, 水のみの実験 9 さらには注入間隔を長くした (5 分間隔) 実験10の加工能率を示す。実験10を除いてはほぼ同等な加工能率を示している。

これらの結果からわかるごとく, 十分なメカノケミカル反応を生じさせるためには適切なCr₂O₃量が必要であり, それ以上のCr₂O₃は無駄なものとして排出される。その場合のCr₂O₃の量を調整するのは, 砥粒の砥石からの脱落を促す水であり, 水をどのように与えるかが重要である。水の注入を 5 分間隔とした実験10では, その間隔が長すぎたので途中で乾燥していた。そのため大部分は乾式のような加工状態となり除去速度が減少したと思われる。

水の乾燥は部屋の温度や湿度, さらには加工条件によって変わるので, その時々 conditions に応じた最適な注水が必要であろう。

4. 加工表面の評価

図 6 に光学顕微鏡で観測した窒化珪素セラミックス球の前加工面およびメカノケミカルポリッシング面 (実験 5) を示す。前加工面はダイヤモンド粉末によるポリッシングが施されたものであり, 砥粒による引っかき傷やくぼみが存在している。これに対し, 実験 5 では小さな

くぼみが存在するものの引っかき傷の無い非常に良好な面となっている。高い加工能率を示した他のメカノケミカルポリッシング加工面もこれと同様良好であった。

5. 結 言

- (1) 乾式による加工はボンドや反応生成物の付着, 摩擦振動を伴い加工能率が低いものであった。
 - (2) 適度な量の水の注入は砥粒の脱落を促進し反応生成物を除去するのに効果的であった。その結果, 高い加工能率と引っかき傷の無い良好な面を見ることが出来た。
- 最後に, 本研究にご協力頂いた日本ピローブロック製造株式会社 吉村 茂 氏に謝意を表します。

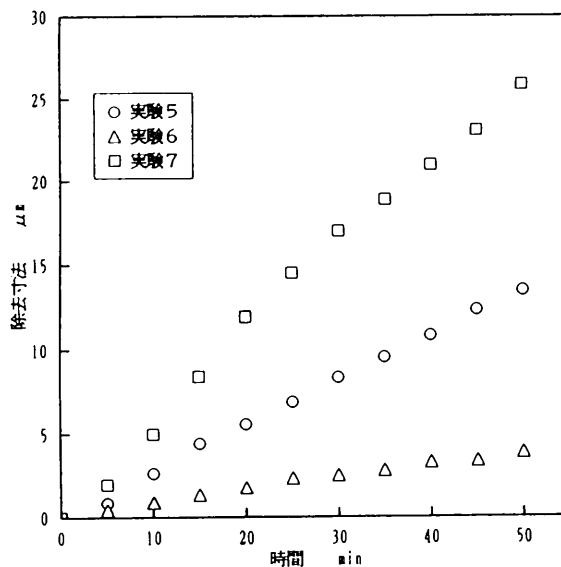


図 4 除去寸法と加工時間との関係 (湿式)

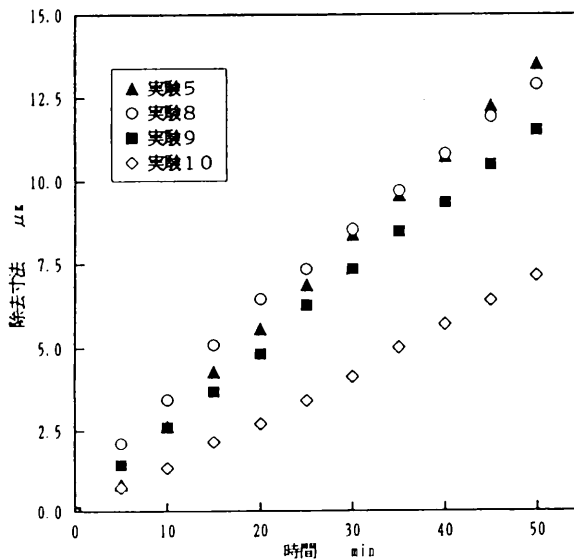
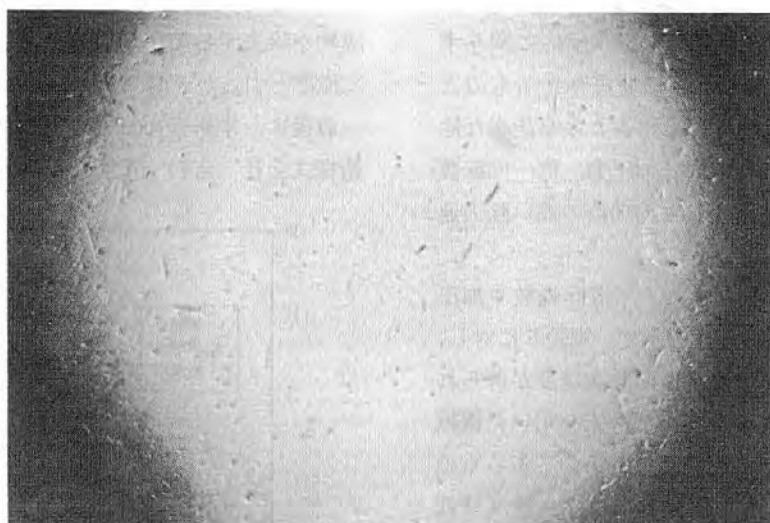


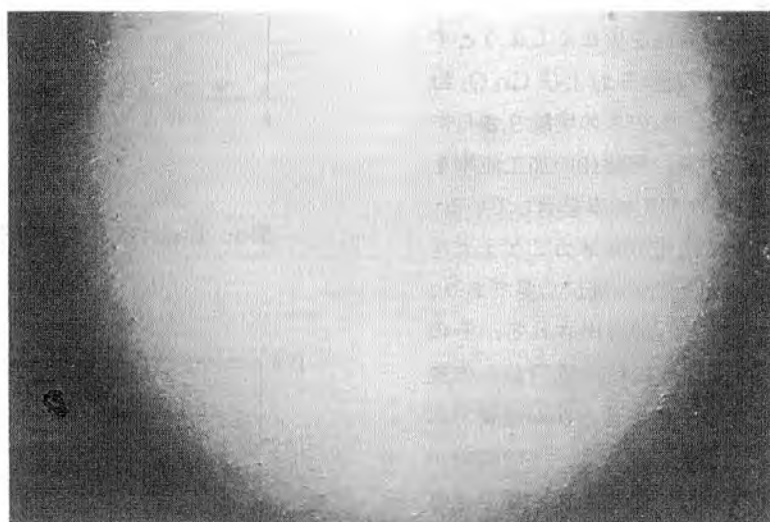
図 5 除去寸法と加工時間との関係 (湿式)

参 考 文 献

- 1) 須賀唯知, 鈴木重信, 宮沢薫一, 精密工学会誌, 55
(12), 2247(1989)



加 工 前



ポリッシング後 (実験5)

100 μ m

図6 球表面の顕微鏡写真

アルミニウムダイカスト材および 複合材への鋳造鍛造法の適用

和田林良一* 西村 章** 宮田 良雄*
木下 俊行* 白川 信彦*

1. まえがき

アルミニウム素形材の加工プロセスの合理化に対応して「鋳造鍛造法」が提案され、既に一部実用化が進みつつある。このプロセスは、鋳造によって作られたプリフォームを鍛造によって仕上げ成形するもので、一般に従来の鋳造品より品質が優れ、通常の押出し材などを素材とする鍛造の場合よりコストが節減できるとされている。近年、いくつかのアルミニウム合金に対して本プロセスが試行されその効果について比較検討されているが^{1,2)}、適用材料の拡張や鋳造および鍛造工程の最適化が課題となっている。そこで、本プロセスの適用範囲を一層広げるために、アルミニウム合金のダイカストによるプリフォームおよび炭化けい素 (SiC) 粒子分散アルミニウム基複合材の金型鋳造によるプリフォームを素材として、その鍛造性や鍛造後の品質を検討し実用性について考察した³⁾。

2. 実験方法

(1) 基礎実験用プリフォームの作製

供試材として、ダイカスト材にはADC12を、また複合材にはAC4A相当材をマトリックスとしてSiCの粒子を体積含有率で20%分散させた市販の鋳造用材料（以下、AC4A+20%SiCpと記す）を使用した。プリフォーム形状は図1に示す短冊形で、厚さは4、6、8、12mmの4種類とした。なお比較のために、ダイカスト材とはほぼ同等な組成のADC12材を金型および砂型で重力鋳造したプリフォームや、複合材のマトリックスに相当するAC4A材の金型鋳造プリフォームも作製した。それぞれの化学成分は、表1の通りである。

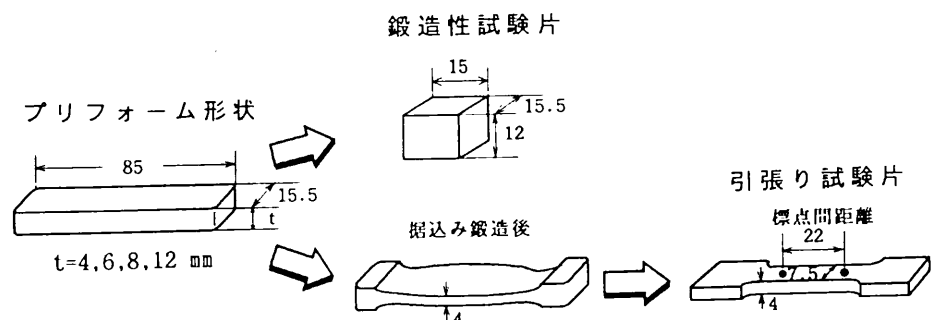


図1 試験片形状・寸法

表1 供試材の組成

	化 学 成 分 (質量%)										
	Si	Fe	Cu	Mg	Ni	Ti	Mn	Cr	Zn	Sn	Al
ダイカスト材 (ADC12)	11.6	0.71	1.9	0.05	0.21	0.11	0.17	0.02	0.84	0.03	残部
重力鋳造に用いた ADC12 材	10.3	0.63	1.9	0.24	0.01	0.03	0.12	0.02	0.72	0.02	残部
複合材のマトリックス (AC4A相当)	8.50 ~9.50	0.20 MAX.	0.20 MAX.	0.45 ~0.65	-	0.20 MAX.	-	-	-	-	残部
比較用に用いた AC4A 材	8.9	0.30	0.16	0.51	0.01	0.01	0.36	0.01	0.01	0.01	残部

注：複合材のマトリックスの組成はアルキャン社のカタログより抜粋

* 生産技術部 素形材加工研究室
** 企画調整部 企画運営課

(2) 鍛造性試験

厚さ12mmのプリフォームを図1の上段に示す小片に切断し、クランクプレスで厚さ方向に圧縮することにより、据込み加工時における加工圧力および加工限界を求めた。加工温度は常温から450℃までとし、熱間加工では約150℃に加熱した受圧板を使用した。潤滑は、受圧板への窒化ホウ素分散液の噴霧によって行った。据込み圧力は、最大荷重を加工後の断面積で除して算出した。また、圧縮率を徐々に増加させて据込み加工を行い、最初に試験片表面に割れが観察された時の圧縮率を加工限界と定義した。

(3) 引張り試験

鍛造プロセスで加工された材料の引張り試験片を作製するため、先ず厚さ6および8mmのプリフォームを、短冊形のままクランクプレスによって厚さ4mmに据込み加工した。加工温度および潤滑は鍛造性試験の場合と同様にした。なお、このときの圧縮率はプリフォームの厚さに対応してそれぞれ33%および50%となる。これらの加工試料と厚さ4mmのプリフォームのまま（すなわち圧縮率0%）の試料を図1の下段に示す形状に切断し、インストロン型万能試験機により引張り試験を行った。AC4AとAC4A+20%SiCpについては、据込み加工後にT6処理を施したのものに対しても試験を行った。T6処理は、520℃で8時間溶体化処理後室温の水に焼入れし、その後200℃で3時間時効処理という条件で行った。

(4) ダイカストによるカップ状プリフォームの鍛造実験

(1)で使用したのと同じADC12のダイカストで浅い穴を有するカップ状のプリフォームを作製し、鍛造によって穴を深くして内外径を仕上げる加工実験を行った。鍛造温度は450℃で、潤滑は水溶性黒鉛を金型にはけ塗りして行った。鍛造前後の内径部の真円度およびアルキメデス法によって測定した製品全体の密度を比較する事により、鍛造の付加による品質の変化を考察した。

3. 実験結果および考察

(1) ADC12の鍛造性と鍛造による品質変化

鍛造性試験によって得られた圧縮率と据込み圧力の関係を図2に、また据込み加工限界の加工温度による変化を図3に示す。据込み圧力は、常温ではダイカスト材が比較的小さいが、熱間加工域ではプリフォーム時の鍛造法の違いによる差はほとんど見られない。一方、加工限界はいずれの加工温度でも金型鍛造・ダイカスト・砂型鍛造の順に低くなる。ダイカスト材の熱間加工域における加工限界は40%以上であり、このプロセスが十分実用できるものであるといえる。また、砂型鍛造材の加工限界が低いのは、鍛造時の冷却速度が遅いために生じた結

晶粒や共晶Siの粗大化に起因すると考えられる。

図4は各プリフォームを加工温度450℃で据込んだ場合の引張り強さと伸びの変化を示す。金型鍛造によるプリフォームの場合、圧縮率の増加とともに伸びも引張り強さも増加している。これに対してダイカストによるプリフォームの場合、伸びはわずかに増大しているが引張り強さはほぼ一定である。

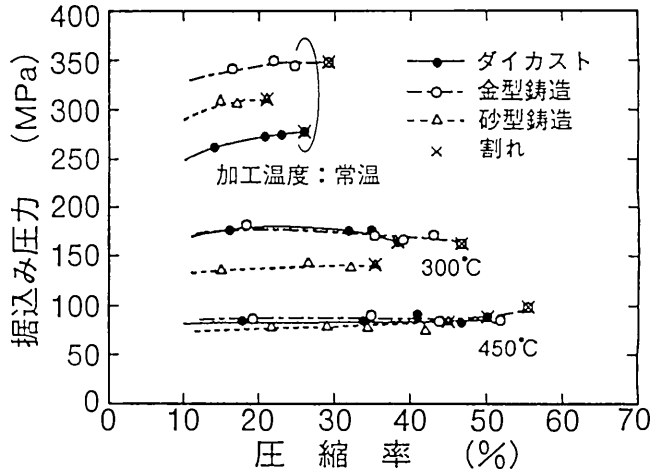


図2 ADC12 鍛造プリフォームの据込み圧力

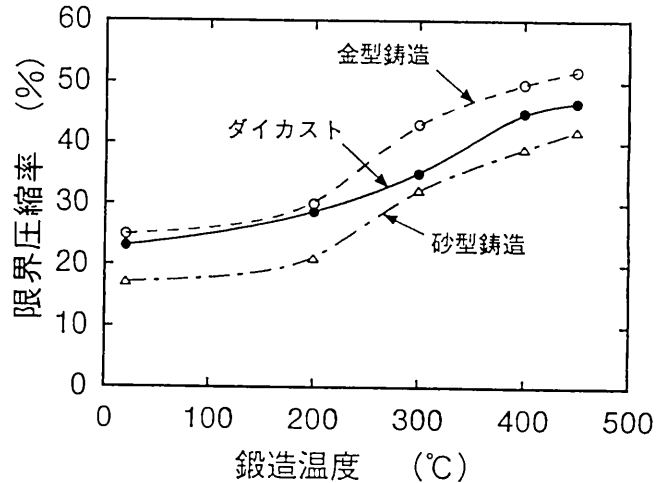


図3 ADC12 鍛造プリフォームの据込み加工限界

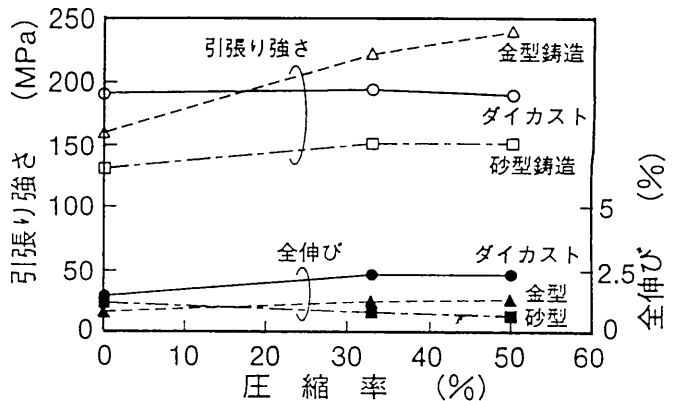


図4 ADC12 鍛造プリフォームの鍛造による機械的性質の変化

これは、ひげ巣などの微細な铸造欠陥は鍛造によって押しつぶされて圧着するが、ダイカストの工程で発生した気泡による比較的大きな空孔は、圧縮しても空気の排除ができないので完全な圧着が起こらないためと考えられる。しかしこの場合でも、繰り返し試験によるデータのバラツキが少なくなったことから、鍛造の付加によって品質の安定化は得られるものと思われる。

図5に、铸放し材および450℃で50%据込み鍛造後の顕微鏡組織を示す。砂型铸造材の共晶Si相が大きいこと、ダイカスト材に存在する空孔が鍛造によって扁平化するものの十分に圧着していない場合があることなどが明らかである。

ダイカストによるカップ状プリフォームを素材とした鍛造実験の結果を図6に示す。プリフォーム品に点在して観察された多くの空孔は鍛造によってほとんど閉塞しており、製品全体の密度が増加している。また、カップ内面の真円度も鍛造の付加によって大きく改善されている。

(2) 複合材の鍛造性と鍛造による品質変化

AC4A+20%SiCp複合材およびそのマトリックス材であるAC4Aの金型铸造プリフォームの鍛造性を図7に示す。常温での鍛造性をADC12

の金型铸造材と比べると、マトリックス材のAC4Aは比較的良好であるが、複合材になると極端に鍛造性が悪くなる。しかしこの場合でも、铸造後に溶体化処理を施すと、据込み加工限界は35%程度となって実用性が高まる。さらに450℃では、50%以上の据込み加工が可能となる。

図8に、450℃で据込み加工をした場合、およびその後T6処理を施した場合(図中に太線で示す)の引張り強さと伸びの変化を示す。複合材においても、鍛造の付加によって引張り強さは向上することがわかる。特にこの材料では、鍛造後のT6処理の効果が大きい。しかし伸びについては、マトリックス材が鍛造によって改善されるにもかかわらず、複合材はほとんど変化が見られない。これは、複合材の機械的特性のうち、引張り強さはマトリックス材の強さに依存するのに対し、伸びには分散材の影響が大きく、SiC自体が強固であるため鍛造の

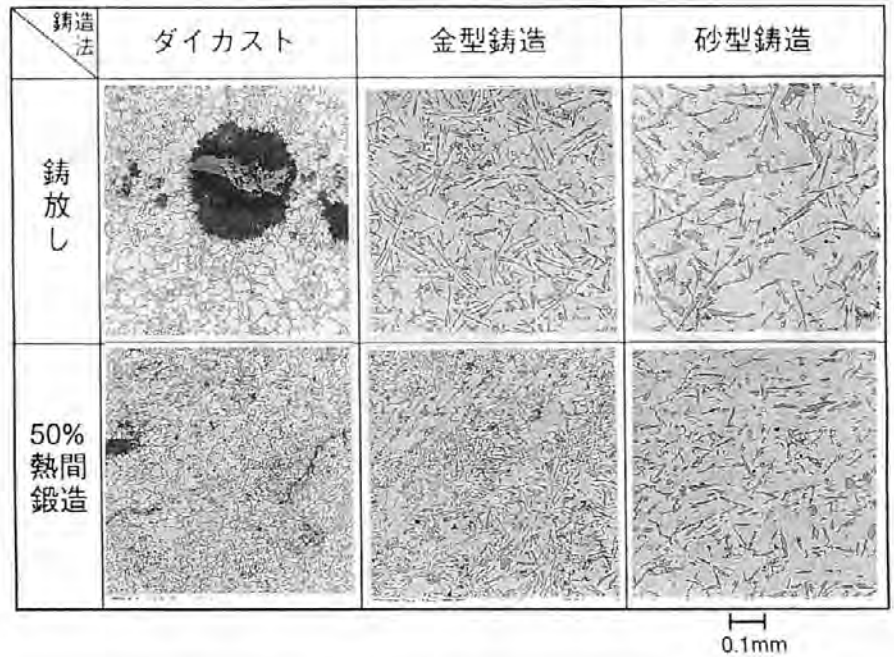


図5 ADC12の各種铸造品およびその鍛造後の組織



図6 ダイカストによるカップ状プリフォームの鍛造事例

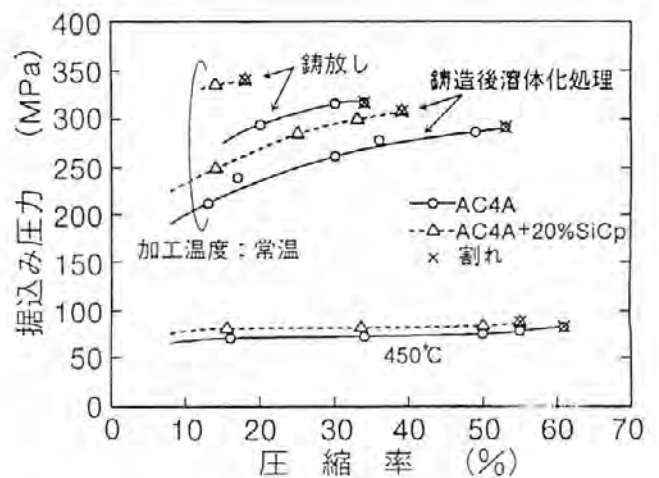


図7 AC4AおよびAC4A+20%SiCp 铸造プリフォームの据込み圧力

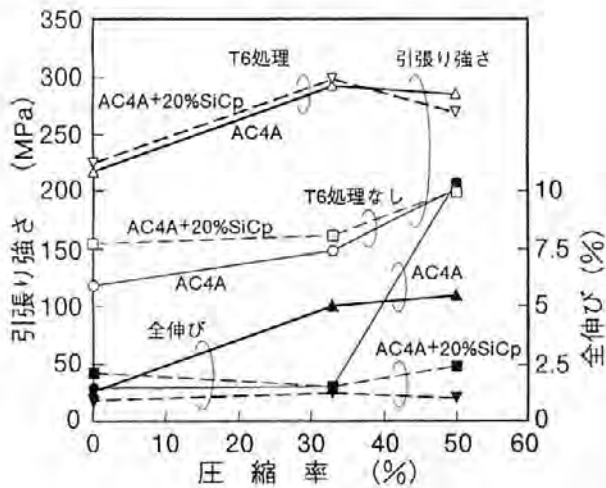


図8 AC4AおよびAC4A+20%SiCp 鋳造プリフォームの鍛造による機械的性質の変化

付加によってほとんど変化しないことによるものと考えられる。

図9は、マトリックス材および複合材の、鋳造のまま、鋳造材を450℃で50%鍛造したもの、鍛造後さらにT6処理したものの顕微鏡写真である。複合材中のSiC粒子は、鋳造時にはマトリックス材のデンドライトを縁取るように凝集する傾向が見られ⁴⁾、鍛造後はデンドライトの偏平化とともに少し分散する。T6処理を施すと、マトリックス材の共晶Si相が球状化し分断するのに伴ってSiC粒子もさらに均一に分散し、これが引張り強さを大きく改善する原因になっていると考えられる。

4. まとめ

アルミニウム合金素材の高品質化のための加工プロセスとして、ダイカストによるプリフォームおよびSiC粒子分散強化複合材の金型鋳造プリフォームを用いた鋳造鍛造法の適用を試みた。その結果、加工性や加工後の品質について以下のことが明らかになった。

- (1)ADC12のダイカストによるプリフォームの鍛造性は同材質の金型重力鋳造材に比べて劣るが、熱間加工で40%程度まで据込み加工が可能である。
- (2)ダイカスト材を鍛造した場合、機械的強さの改善はほとんど期待できないが、密度の増加や品質の安定化が得られる。
- (3)AC4A+20%SiCpの複合材は、鋳造後に溶体化処理

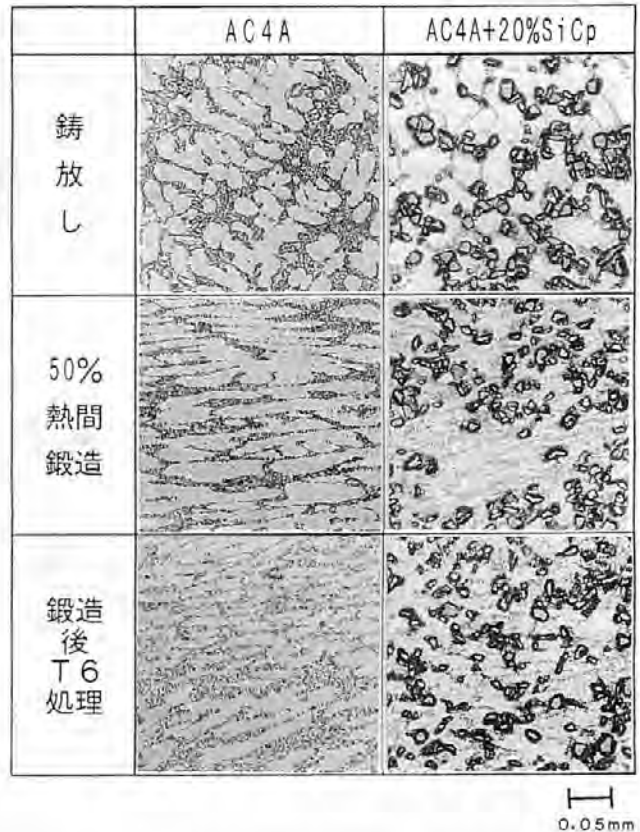


図9 AC4AおよびAC4A+20%SiCp 鋳造プリフォームの各加工状態における組織

を施せば35%程度の加工率まで常温での据込み加工が可能である。また、熱間ではその加工限界が50%以上となり、難加工材とされるこのような複合材料に対して鋳造鍛造法の適用は実用的である。

(4)鋳造でプリフォームされた複合材は、鍛造の付加とT6処理によって引張り強さは大きく改善されるが、伸びについては顕著な変化が生じない。

参考文献

- 1) 桜井久之, 鍛造技報, 57, 34(1994)
- 2) 北岡山治, 堀 久司, 鋳物, 66, 915(1994)
- 3) 白川信彦, 和田林良一, 西村 章, (社)日本鋳物協会関西支部平成6年度秋季支部講演大会講演概要, 大阪, 1994-11, 1994, p.29
- 4) 熊井真次, 胡 健群, 石倉 誠, 肥後矢吉, 布村成具, 軽金属, 44, 222(1994)

粉体成形挙動に関する数値シミュレーション および検証実験

木下 俊行* 和田林良一*
芦田 経一*

1. はじめに

粉体の圧縮成形においても、製品の寸法精度向上や密度分布の均一化などの品質向上のため、シミュレーション技術の確立が望まれている。しかし、粉体の力学的特性は十分解明されておらず、粉体を構成する粒子の材質・粒度・粒度分布・粒子表面の性状等との関係もほとんど不明である。このため、粒子離散モデルを用いて粉体の力学的挙動を解明する必要があり、分子動力学的手法を用いた解析例¹⁾²⁾が報告されている。これに対して筆者らは、力の釣り合いに基づく手法を用いて金属粉末を対象にしたシミュレーション³⁾⁴⁾を行ってきた。解析結果は実験結果と定性的に一致したが、実験の応力値は解析結果の数倍となった。これは、解析で用いた粒子の塑性変形モデルが上下の2点でのみ接触しているため、周囲の粒子による拘束の影響を考慮することができないことが主な原因と考えられる。本報では、解析法のより定量的な評価を行うため、塑性変形を考慮する必要のないセラミック粒子を対象にして解析を行い、実験結果との比較を行った。

2. 解析方法および実験方法

本報で用いた解析方法は、文献3)と同様であり、詳細の記述は省略する。ただし、金属粉末を取り扱う文献3)では、粒子の弾性変形および塑性変形を考慮して反発力を算出したが、本報ではセラミック材料を取り扱うため、粒子の弾性変形のみを考慮した。すなわち、粒子相互間に作用する力は、弾性反発力および摩擦力であり、島ら2)と同様に弾性反発力としてはヘルツの式を用いた。解析条件を表1に、粒度分布を図1に示す。なお、重力は無視し、解析は3次元で行った。

また実験には、ほぼ球形で平均粒径約0.5mmのジルコニア粒子(図2)を用いた。金型は、内径20mmの円筒形で、摩擦の影響を避けるため両押し構造とし、試料の充填高さは約10mmとした。

3. 解析結果

図3に、密度比と圧縮方向の圧力の関係を示す。ここで密度比は、材料の真密度に対する粒状体の密度の比であり、解析においては、決められた体積の領域に存在する粒子の体積率として計算している。各種の線は解析結果であり、実験結果とあわせて表示してある。解析結果において粒度分布を変えた場合、同一の圧力値に対して粒度分布が広い方が密度比が高くなっている。また、同一の粒度分布に対して摩擦係数の低い方が密度比は高くなっている。次に、圧縮方向の圧力とこれに垂直な方向の圧力の比(以下、圧力比とする)と密度比の関係を図4に示す。密度比が高い範囲では、圧力比は粒度分布の影響をほとんど受けないが、摩擦係数には大きく依存し、摩擦係数が小さくなると圧力比は大きくなる。

4. 実験結果および考察

粒子相互間の摩擦の影響を調べるためステアリン酸亜鉛を潤滑剤として添加して実験を行った。ジルコニアの粒子と板材を用いて摩擦係数を測定したところ無潤滑では約0.5であり、ステアリン酸亜鉛を添加することにより約0.2となった。実験の結果、潤滑剤の添加により圧力比は大きくなった(図4)。これは解析結果によく対応しており、粒子相互間の摩擦係数が潤滑剤の添加により低下したことを示している。これに対して密度比と圧縮方向の圧力の関係は、解析結果と異なり、潤滑の有無によって差がほとんど生じなかったが(図3)、これはステアリン酸亜鉛を添加することにより、体積が増加したためであると考えられる。また、図3において実験結果では、密度比が0.585付近で圧力が立ち上がっているが、これに対応する $S=0.05$ の解析結果は、より低い密度比から徐々に圧力が立ち上がっている。従って、図4に示す圧力比も低密度域では実験結果と解析結果の間に相違がみられる。この原因としては、解析において重力を無視したこと、および解析・実験の両方において圧力が極端に低い場合には十分な精度が得られないことが挙げられる。しかし、粉体の成形において重要と考えられる圧

* 生産技術部 素形材加工研究室

力の高い領域では、解析結果は実験結果とはほぼ一致しており、解析結果は妥当であると思われる。

5. まとめ

解析の結果、密度比と圧縮方向の圧力の関係は、実験結果とはほぼ一致した。また、密度比と圧力比の関係は、実験結果と定性的に一致する結果が得られた。

セラミックの粒子はセラコン法(擬HIP)⁵⁾において圧力媒体として用いられている。しかし、密度比と圧力ならびに圧力比の関係や、これらに対する粒度や粒度分布の影響などは明らかではなく、製品の形状を予測することが困難である。本報で示した数値シミュレーション法は、このような分野にも適用できる可能性があるため、今後も研究を続ける予定である。

表1 解析条件

粒子数	800
平均直径	1.0mm
標準偏差: S	0.05mm, 0.2mm
摩擦係数: μ	0.2, 0.5

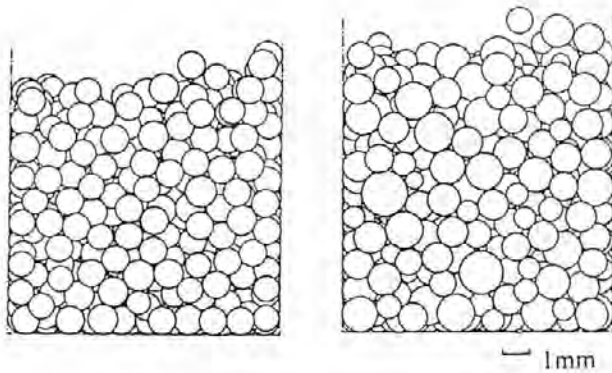


図1 解析に用いた粒子分布

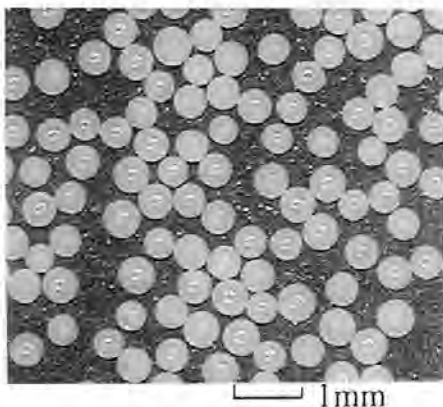


図2 実験に用いたジルコニア粒子

参考文献

- 1) 田村茂之, 木原諄二, 相澤龍彦, 平成7年度塑性加工春期講演会論文集, 調布, 1995-5, 1995, p.291-292
- 2) 島 進, 小寺秀俊, 氏江勇貴, 粉体および粉末冶金, 42(3), 341(1995)
- 3) 木下俊行, 島 進, 日本機械学会論文集(A編), 61(586), 1331(1995)
- 4) 木下俊行, 島 進, 日本機械学会論文集(A編), 61(590), 2253(1995)
- 5) 水沼 晋, 山崎達夫, 菊間敏夫, 平成2年度塑性加工春期講演会論文集, 東京, 1990-5, 1990, p.133-136

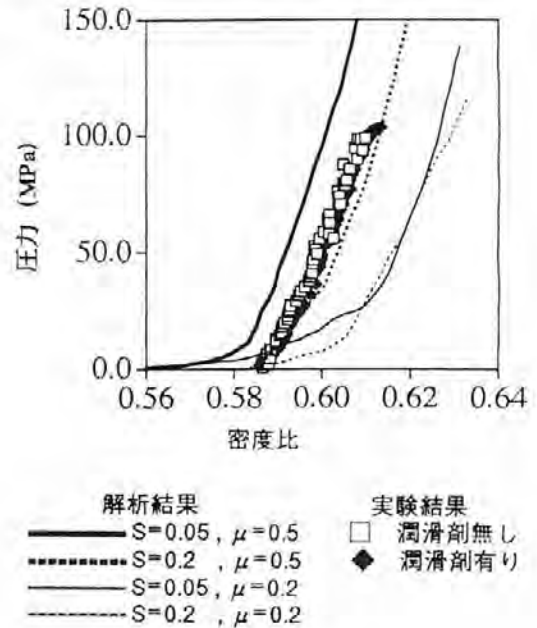


図3 圧力と密度比の関係

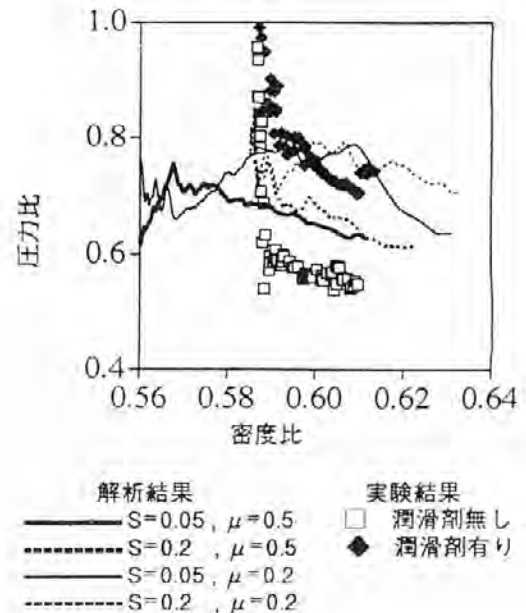


図4 圧力比と密度比の関係

Cu-Ni-Sn合金の時効に及ぼすZr添加の影響

芦田 経一*

1. はじめに

ベリリウム銅はその優れた特性により、産業界の重要な分野で独自の地位を占めている。しかし、この合金の製造・取扱いには、ベリリウム中毒の危険を伴うため、産業衛生的見地からこれに代わる合金の開発が望まれている。また、海洋機器への生物付着防止対策については、環境汚染を避けるため、有機すず塗装を廃し、銅、ニッケルをベースにした合金を利用する方向が注目されている。

こうした経緯から高強度の非鉄合金が注目されており、中でもキュプロニッケル中のニッケルの一部をすずに置き換えたCu-Ni-Sn系合金の開発が期待されている。

Cu-Ni-Sn系高強度合金は、Cu-9mass%Ni-6mass%Sn(以下、組成表示はmass%とする)合金についてのSchwartzら⁽¹⁾の報告以来関心を集め、特に高強度パネ材料、リードフレーム材として開発が進み、CDA合金(Copper Development Association Inc. U.S.A.に登録された合金)としても数種が記載されている。Cu-Ni-Sn系合金はNi,Snの適切な範囲では、過飽和固溶体からのスピノーダル分解によって変調構造が出現し、これによって時効硬化を起こすとされている⁽²⁾。基本組成であるNi,Snの量、加工率、熱処理条件などと強度、耐食性との関係については多くの報告があるが、素形材としての実用化に重要な微量元素の効果に関する報告は未だ少ない。

本試料では、この合金系を素形材に適用することを前提に、種々の添加元素の影響を検討した中から、実用化に際して有益と考えられるZrの効果を認めたので報告する。

2. 実験方法

試料合金の溶製は、無酸素銅(Cu>99.99%)、高純度ニッケル(Ni>99.97%)、高純度すず(Sn>99.9%)を各合金の組成比に秤り取り、純黒鉛質るつぼを用いて高周波真空溶解炉でおこない、減圧中でアセチレン煤を付けた銅製金型(内寸20mm×40mm角)に铸こんだ。溶製した合金の重量は合金一種類につき約500~800gであった。ま

た、Zrの添加にはCu-30%Zr(Zr+Hf)母合金を用い、Cu-Ni-Sn合金が完全に溶解した後に添加した。添加するZr量は実験経験から仕上がりが0.6%を目標にした。

組成分析は真空溶解のため、Ni,Snについては、配合組成から大きく変化することはないものとし、Zrについてのみ、ICP発光分光分析により定量分析をおこなった。用いた試料のNi,Sn配合組成、および分析結果を表1に示す。

表1 試料組成(mass%)

試料名	%Ni	%Sn	%Zr
9-6	9	6	-
9-6Z	9	6	0.50
9-8	9	8	-
9-8Z	9	8	0.60
12-6	12	6	-
12-6Z	12	6	0.42
15-8	15	8	-
15-8Z	15	8	0.60

得られた铸塊から8~10mm角の棒状試料を切出し、溶体化処理(860℃,1時間加熱後水中焼入れ)の後、冷間圧延を行ない、最終加工率90%、厚さ0.3~0.6mmに仕上げた。この薄板から6mm×15mmの試験片を切出し、ガラス管中にアルゴン封入し、温度および時間を種々変えて時効処理を施した。時効処理後の試験片はエポキシ樹脂に埋め込み、研磨した後、マイクロビッカース硬さを測定した。

3. 実験結果および考察

図1は、冷間圧延により強加工(断面減少率約90%)を行った後、時効処理をした場合のビッカース硬さの変化を示す。すずの増加は、硬さの増大に寄与するが、最高硬さを与える時効温度を低下させ、この温度を超えた温度域では急激に硬さが低下し、過時効を起こし易くしている。そこで、すず量を適当な範囲にとどめ、添加元素によって硬さを増し、あるいは、過時効耐性を付与することが必要となる。特に、铸造材の場合は、強加工が出来ないので、添加元素による強化の方法が重要となる。

* 生産技術部 素形材加工研究室

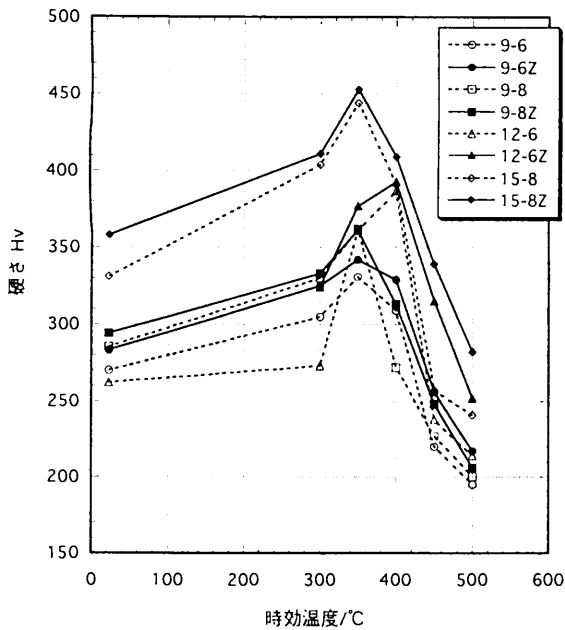


図1 定時間時効における時効温度と硬さの関係
(時効時間1時間)
凡例の9-6はCu-9Ni-6Sn合金を表し、
9-6ZはCu-9Ni-6Sn-0.6Zrをあらわす。

また、図1からZrの添加により硬さが増すとともに、最高硬さを与える温度を超過した場合でも、Zr添加合金は軟化の少ないことが分かる。すなわちZrは強力な脱酸剤として、また結晶粒の微細化、母相の強化などの効果が期待される⁽²⁾が、硬さ測定の結果から、過時効に対する抵抗力を強める効果を持つことを示している。このことは、温度管理が容易になる方向であって、実用上、特に鋳造材にとって望ましいことである。さらにZr添加合金は、加工硬化を促進する傾向もみられる。

図2は、15-8Z合金を冷間強加工(加工率91%)後、350℃で時効処理を施した場合(○)と、冷間加工後さらに溶体化処理を施し、その後350℃で時効処理をおこなった場合(◇)の、時効時間による硬さの変化を示したものである。この温度で1時間以上時効した場合、冷間加工後の溶体化処理のない場合は、時効時間の経過とともに硬さが漸減し、一方、冷間加工後さらに溶体化処理した試料は、時間経過とともに徐々に硬さを増し、10数時間の時効で両者はほぼ同じ硬さに達する。加工硬化した組織のスピンodal分解については多くの要因があり、極めて複雑な経過をたどるものと思われるが、簡略化して考えると、前者(○)では、時効による硬さ上昇よりも、加工硬化の解放による硬さ低下の方が大きいことによるものと解釈できる。冷間加工後溶体化処理材を準鋳造材と見なせば、この硬さ値が鋳造合金の究極の硬さを示すものと考えられる。すなわち、この種の時効硬化を示す合金系については、鋳造材の究極の強度を、強加工した同種の小試験片の時効経過と硬さ測定から推定すること

ができる。

一般に、ビッカース硬さと引張り強さとの間には、良好な直線関係があり、材料により種々の実験式が提出されている⁽³⁾。今回の硬さ測定結果をベリリウム銅についての硬さHvと引張り強さ σ_B の関係式

$$Hv \doteq 2.6\sigma_B + 7 \quad (\sigma_B \text{の単位はkgf/mm}^2)$$

に当てはめると、最高硬さHv450は引張り強さにして、約1670MPa(170kgf/mm²)に相当し、引張り強さの点ではベリリウム銅の最硬質種に匹敵するものとなる。

また、Plewes⁽⁴⁾によるCu-Ni-Sn系合金の組成と σ_B との実測値を、多変量解析によりNi、Snのmass%の関数として表すと、加工率99%の場合、下式の関係が得られた。

$$\sigma_B = 57.2 + 0.64[\%Ni] + 12.2[\%Sn]$$

$$(\sigma_B \text{の単位はkgf/mm}^2)$$

$$\text{重相関係数 } R = 0.929$$

今回の実験に用いた試料の冷間加工率は約90%でやや低いですが、試料Cu-15Ni-8Sn-0.6Zr合金について上式を当てはめると、 σ_B は約1610MPa(164kgf/mm²)となり、硬さからの推定値は妥当なものと考えられる。

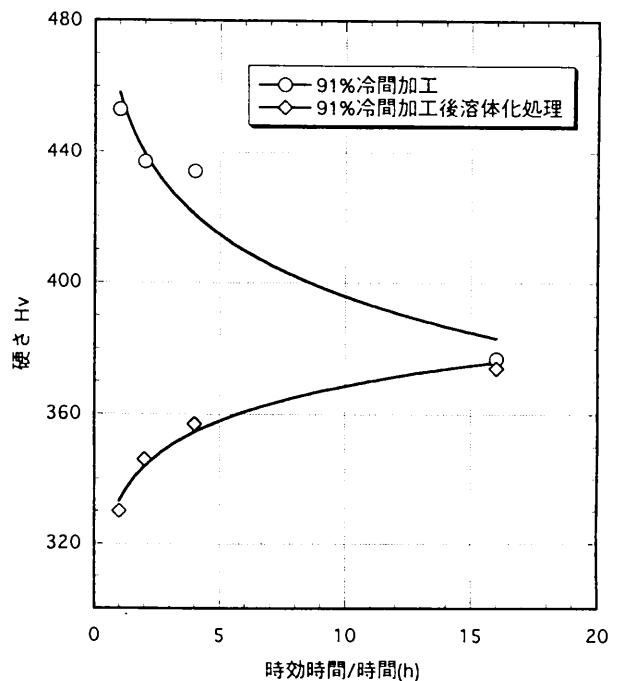


図2 定温度時効における時効時間と硬さの関係
(時効温度350℃、試料はCu-15Ni-8Sn-0.6Zr)

本合金系では、時効の初期から粒内の硬化に対応してX線回折図形にサイドバンドが観察され、時効とともにサイドバンドの強度が増しながら主回折線に近づく。これにより、本合金系の硬化は変調構造にもとづくものと考えられている⁽²⁾が、今回の試料においても同様の現象が見られた。一定温度の時効で、時間の経過とともにない(220)回折線近傍のサイドバンドが変化の様子を図3

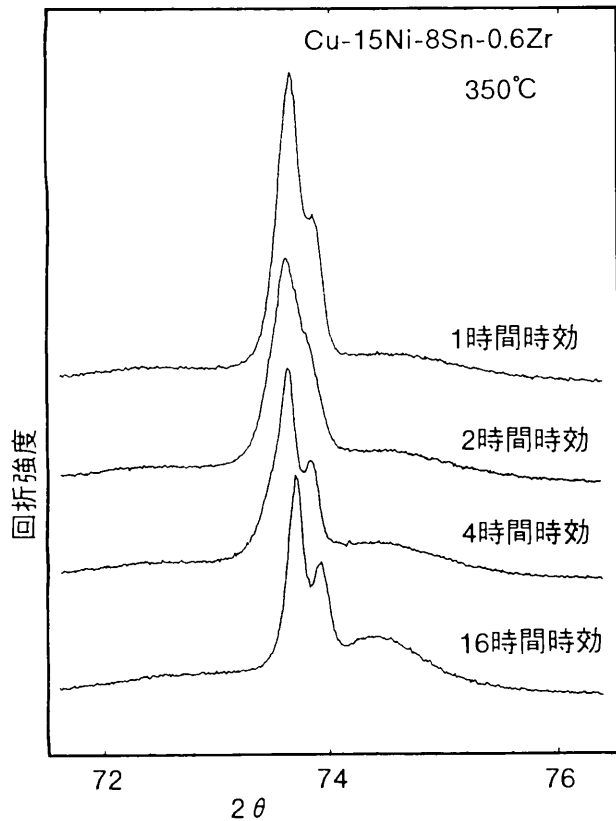


図3 91%冷間加工後に再溶体化処理した試料の時効進行に伴うサイドバンドの変化(試料はCu-15Ni-8Sn-0.6Zr)

に例示する。試料は、冷間強加工の後、石英管に封入して再溶体化処理したものである。この種の回折図形の検討は、(200)近傍についてなされたものが多いが、本実験では(200)近傍には明瞭な変化が見られず、(220)近傍に比較的明瞭なサイドバンドが見られた。

ベリリウム銅は防爆工具として用いられているが、Cu-Ni-Sn系合金でもそうした用途が考えられるので、発火試験の代用として、グラインダーによる火花の発生を試みた。その結果、今回取りあげた合金は、いずれも火花の発生が見られず、防爆工具として利用できる可能性がある。

4. まとめ

以上、主として硬さ測定を手段として、高強度銅合金開発の可能性を検討した。その結果、

- 1) 铸造用合金を開発する際、同種の圧延材の小試験片の硬さ測定から、铸造用合金の到達可能な強度を推定できることを示した。
- 2) Cu-Ni-Sn系合金に0.4~0.6mass%程度のZrを加えることにより、高強度の圧延材または铸造材として、強度的にはベリリウム銅に比肩しうる非発火性の合金を実現出来る可能性を見いだした。

以上、いずれも実用化には、さらに詳細な検討を要するが、環境衛生および防災の点からもこの種の合金開発を加速することが望まれる。

参 考 文 献

- 1) L.H.Schwartz, S.Mahajan and J.T.Plewes, Acta Met., 22,601(1974).
- 2) M.Sahoo, M.Wirth, AFS Transactions, 98,25 (1990).
- 3) 吉沢武男編, 硬さ試験法とその応用, 東京, 装華房, 1977, P.286
- 4) J.T.Plewes, Met. Trans., 6A, 537(1975).
- 5) 三木雅道, 荻野喜清: 日本金属学会誌, 48, 347(1984).

粉末鍛造法によるアルミニウム 基粒子分散複合材料の成形

宮田 良雄* 橋堂 忠* 西村 章**

1. はじめに

近年、個々の金属加工技術の複合化（粉末鍛造法、溶造法、熔融直接加工法、铸造鍛造法等）が注目され、これからの素形材産業の展望を開く技術として、期待されている。本研究では、複合加工技術の一つである粉末鍛造法を用いて、アルミニウム基地に炭化珪素粒子を分散させた耐摩耗性材料の成形を試みたので報告する。

2. 実験方法

(1) 供試粉末と粉末予備成形条件

供試粉末は、純アルミニウム(#150)と炭化珪素(SiC)(#180)で、図1にこれら粉末の粒形写真を示す。粉末粒子の形状は、アルミニウム粉末では丸みを帯び、SiC粉末は角張った形状を呈している。

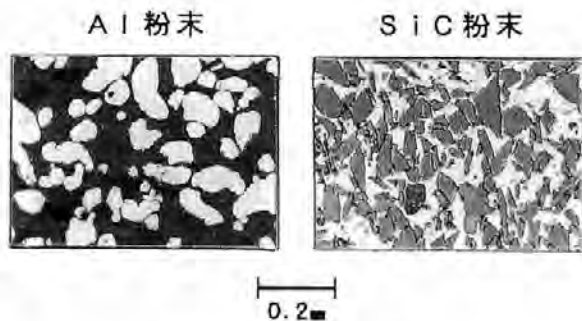


図1 供試粉末の粒形写真

アルミニウム粉末に対するSiC粉末の添加割合は、0, 10, 20, 30, 40wt%の5種類とした。両粉末を秤量後、小型V型混合機にて乾式で混合し、粉末予備成形に供した。

粉末予備成形にはアムスラー式万能材料試験機を使用し、混合粉末20gをダイ・キャピティ内に入れ、常温でそれぞれ19.6, 29.4, 49, 78.4, 117.6kN(2, 3, 5, 8, 12トン)の加圧力で円柱形状(φ25.4mm)に圧縮成形した。この時の潤滑は、型壁にステアリン酸亜鉛のエチルアルコール

溶液を刷毛塗りにした。

(2) 粉末鍛造条件

粉末予備成形の実験において成形品の相対密度に及ぼすSiC添加量と成形圧力の関係を求め、SiC粉末の添加量を変えた場合でも相対密度が同一になるように成形荷重を変化させて成形したものを鍛造用素材として使用した。

また、粉末鍛造用機械は粉末予備成形と同じ試験機を使用した。

鍛造用金型は、粉末予備成形用金型と同様に円柱形状(φ25.4mm)で、密閉型成形ができる構造とした。

鍛造時の加熱は、水溶性黒鉛潤滑剤を塗った金型内に試料を挿入し、金型ごと箱型加熱炉に入れて、大気雰囲気中で行った。成形温度は、アルミニウムの融点直下の温度である650℃を主とし、この温度でそれぞれの試料を30分保持した後、49, 78.4, 98kN(5, 8, 10トン)の3段階の荷重で成形した。なお、成形温度の影響を調べるため、アルミニウムの通常の鍛造温度の上限である450℃とアルミニウム溶融域温度である700℃についても実験を行った。このときの荷重は78.4kN(8トン)とした。

3. 結果および考察

(1) 粉末予備成形

図2にSiCの各添加量に対する粉末予備成形品の外観写真を示す。SiC粉末粒子は添加量の多少に関わらず、ほぼ均一な分布状態となっている。この要因としては、使用した両粉末の粒度が近く、密度の差が小さいためと考えられる。

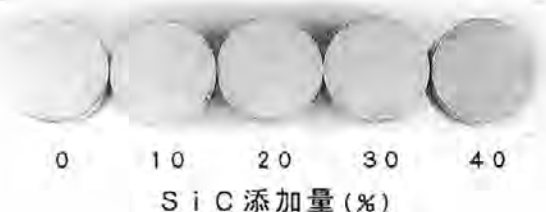


図2 粉末予備成形品の外観写真

* 生産技術部 素形材加工研究室

** 企画調整部 企画運営課

図3に粉末予備成形品の相対密度に及ぼすSiC添加量

と成形圧力の関係を示す。なお、相対密度は試料の測定密度を理論密度で除した値で示した。また、理論密度の算出にあたっては、純アルミニウムとSiCの密度をそれぞれ2.7, 3.17g/cm³とした。SiCの添加量に関わらず、成形圧力の増加とともに粉末予備成形品の相対密度は上昇した。一方、同一圧力で成形した場合、SiC粉末の添加量が多いほど相対密度は低い値を示した。これは、SiC粉末を含む試料の変形抵抗が含まない試料のそれに比べて高く、しかもSiC添加量の増加によりその傾向が顕著に表れたものと考えられる。

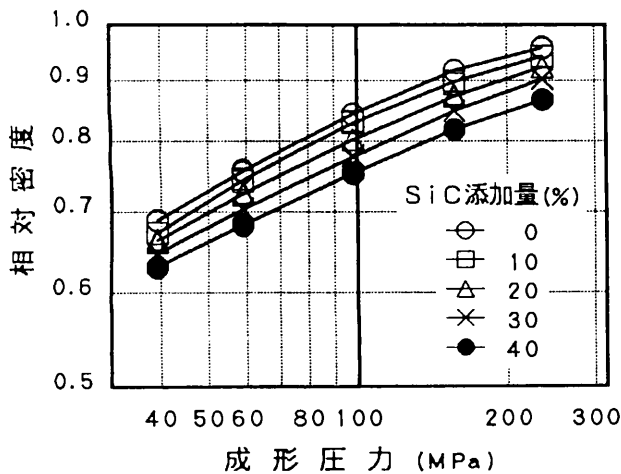


図3 相対密度に及ぼすSiC添加量と成形圧力の関係

(2) 粉末鍛造

図4に、650℃で成形した試料の相対密度とSiC添加量の関係を示す。すべての成形荷重において、SiC添加量の増加とともに相対密度は低下する傾向が認められた。これは、粉末予備成形の実験の場合と同様で、成形温度が上がってもSiC粉末を含む試料の変形抵抗が含まない試料のそれに比べ高く、しかもSiC添加量の増加によりその傾向が顕著に表れたためと考えられる。

図5に、650℃で成形した試料の相対密度と成形圧力およびSiC添加量の関係を示す。SiC添加量が20%以下では成形圧力の100MPa前後で相対密度は0.99に達しており、粉末鍛造法の有効性を示している。また、どの添加量においても成形圧力の増加とともに相対密度は上昇する傾向にあるが、成形圧力が150MPa以上になると相対密度はほぼ一定となり、SiC添加量が最も多い40%では相対密度は0.98に留まった。このことから650℃の成形温度では添加量が多いと成形圧力を増加しても、真密度を得ることが困難であることがわかる。

図6に、SiC添加量を変化させた場合の成形温度と相対密度の関係を示す。また図7にSiC添加量40%の組織写真を示す。図6にみられるように、通常のアルミニウムの

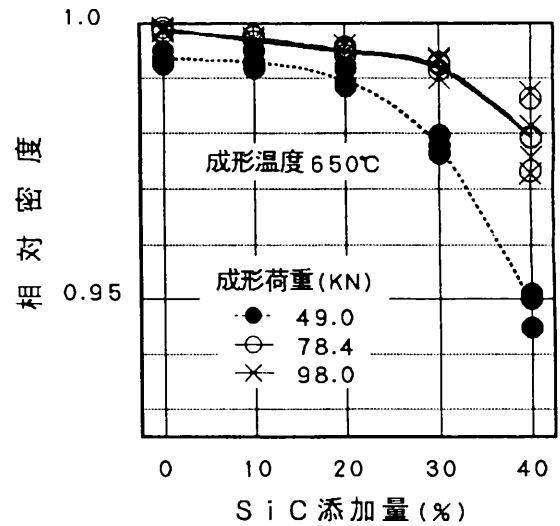


図4 相対密度とSiC添加量の関係

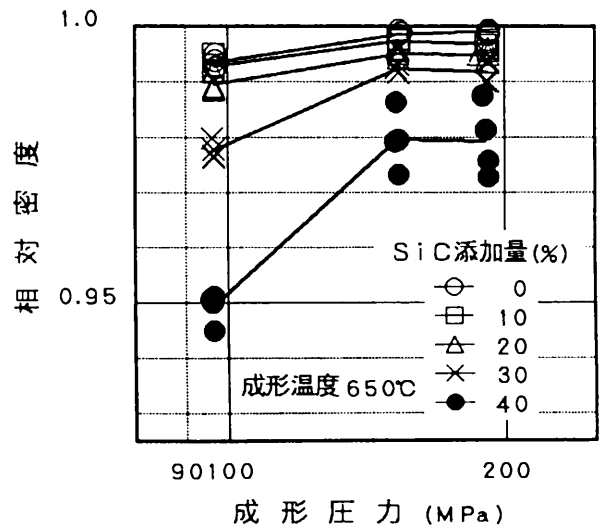


図5 相対密度と成形圧力の関係

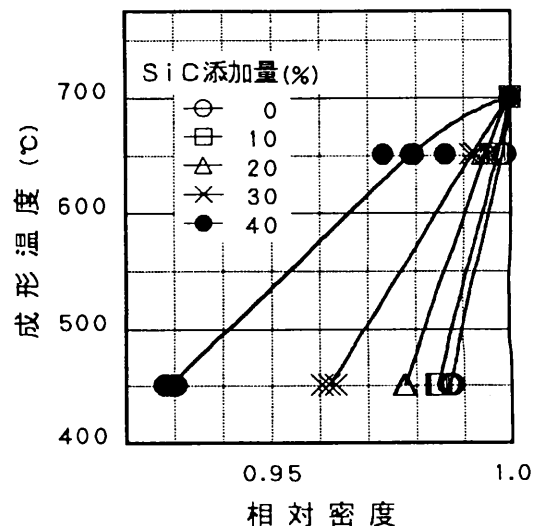


図6 成形温度と相対密度の関係

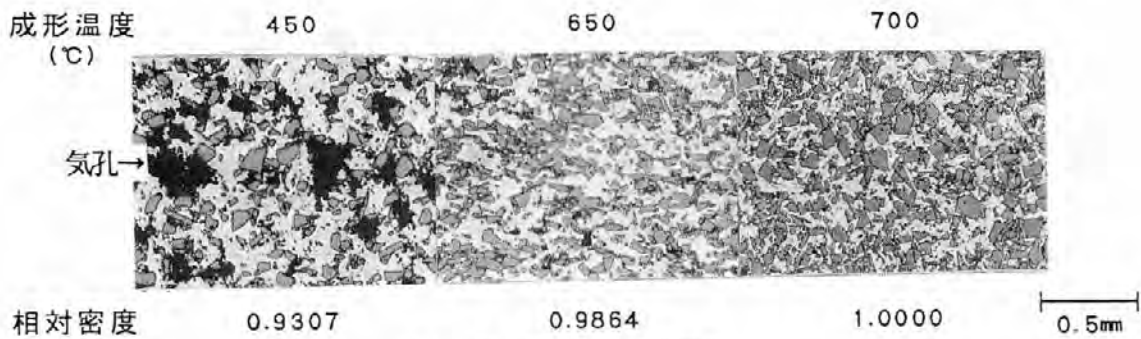


図7 各成形温度での組織写真

加工温度450℃では相対密度は低い値を示す。特に、SiC添加量の多い試料では図7にみられるように内部に気孔が存在する。しかし、成形温度の上昇にともない相対密度は上昇し、成形温度700℃ではすべての添加量で相対密度が1.0まで上昇した。これは、アルミニウムがこの温度域では液相状態になるため、変形抵抗が低くなること、加えて液体状態のアルミニウムとSiC粉末の間に濡れが生じることが緻密化に貢献し、相対密度が上昇したものと考えられる。また、図7からもわかるように鍛造後の試料も粉末予備成形した試料と同様に、SiC粉

末はほぼ均一に分布している。なお、初期相対密度の鍛造後の相対密度に及ぼす影響を検討した結果、SiC添加量40%の試料を650℃で成形した試料にのみ相対密度のバラツキが認められた。

図8に、SiC添加量0,20,40%の顕微鏡組織写真を示す。成形温度700℃、添加量0%では鑄造組織が観察され、SiCの添加量が20%の場合は比較的細かな結晶粒を呈している。

図9に成形温度650℃と700℃、成形荷重78.4kNで成形した試料(測定位置：円柱中心部の横断面)のX線回折

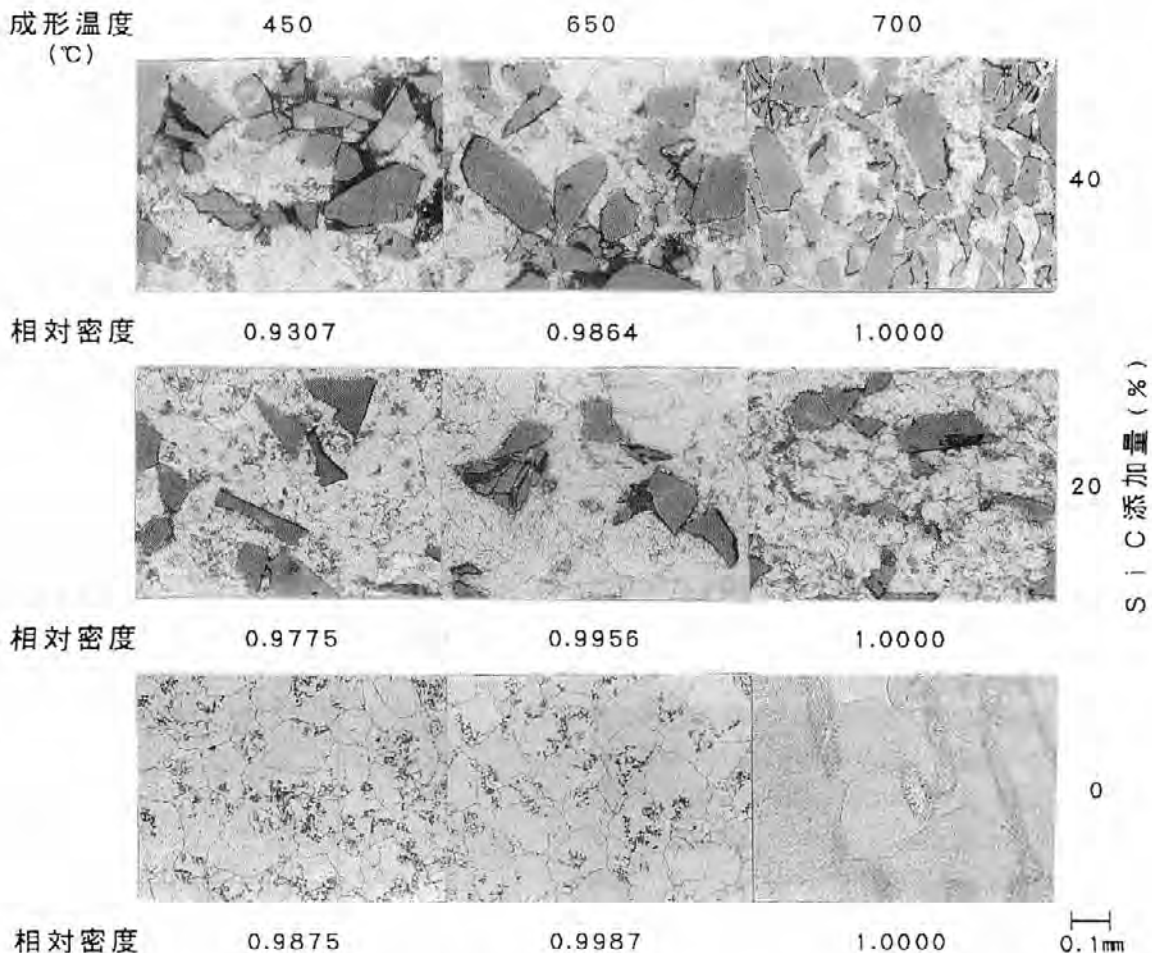


図8 各成形温度での顕微鏡組織写真

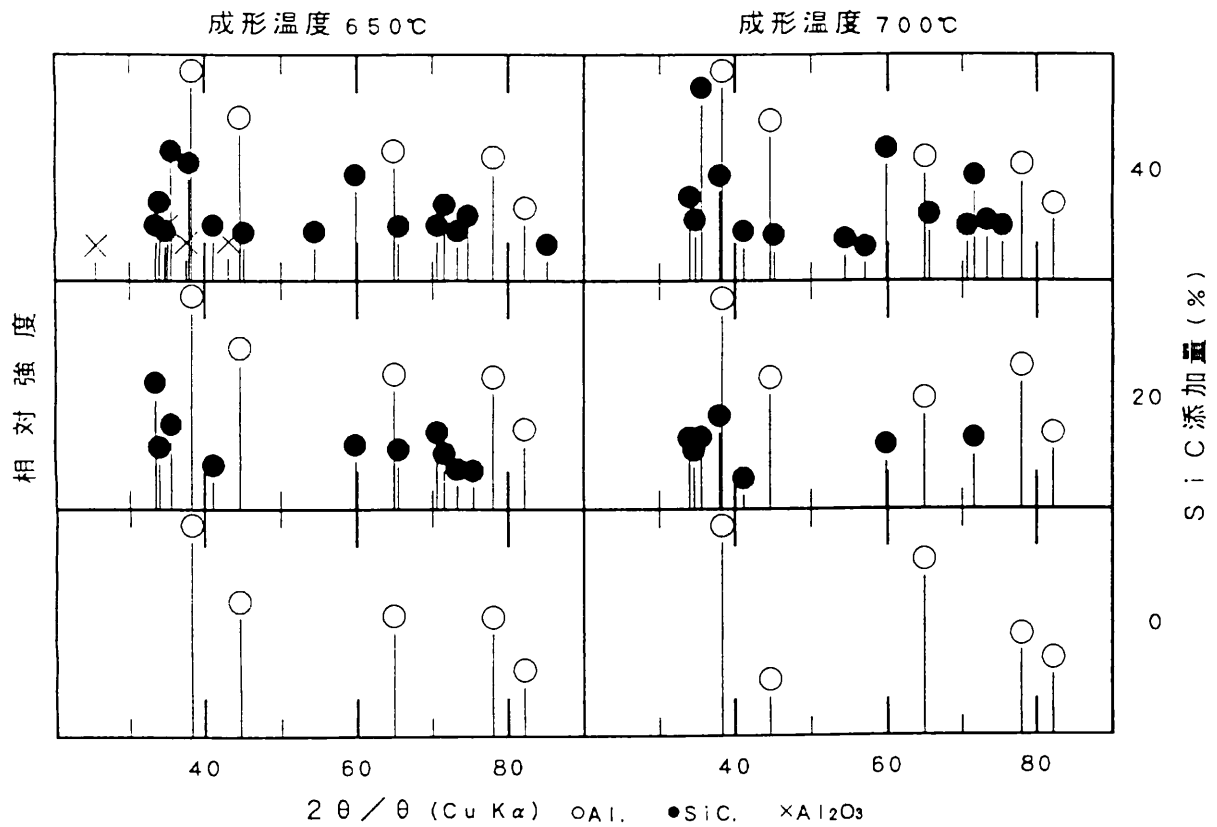


図9 X線回折による定性分析

による定性分析結果を示す。SiC添加量40%の試料を650℃で成形した場合のみアルミの酸化物(Al_2O_3)のピークが認められる。この原因としては、SiC添加量が多い試料では変形抵抗が高く、その結果として変形量が少なくなるために、加熱時に形成したアルミニウム粉末表面の酸化膜が十分に破壊されず、これが分析結果に表れたものと考えられる。しかし、溶融点以上で成形した場合、変形抵抗が低いため酸化膜が破碎され、測定面ではX線回折では検出されなかったが、試料外周部に酸化物が観察された。このことから、溶融点以上では成形時に破碎された酸化膜が、型壁に押しやられたため測定面ではアルミの酸化物(Al_2O_3)のピークが検出されなかったものと考えられる。

4. おわりに

粉末鍛造法による耐摩耗性素形材成形技術の開発を目的として、アルミニウムにSiC粒子を分散させた混合粉末を素材とした実験を行い、次のような結果が得られた。

(1) 常温圧縮による分圧予備成形品は、同一荷重で成形した場合、SiC粉末の添加量の増加にともない相対密度は低い値を示したが、SiC粉末の分布状態は添加量の多少に関わらずほぼ均一であった。

(2) 粉末鍛造品の相対密度は、成形温度を上げることによって上昇し、真密度に近いものとなった。このことから、粉末鍛造法は粒子分散複合材料の成形において、充分実用に耐える加工技術の一手段となり得ると言える。

多層構造ニットの吸水特性について

亀田 良兼*

1. はじめに

レジャーウェアやスポーツウェアなどの製品では、デザインや色などの感性以外に快適性機能を要求されることが多い。快適性機能には、いろいろな要因が含まれ、衛生的性質も関係する。衛生的性質には、汗の吸水性、乾燥性や吸湿性などが含まれる。これらの機能向上のため、原料での複合化や布自体の複合化による製品開発が行われている。

本研究においては、異素材の組合せによる多層構造ニットの素材の組合せと吸水特性との関係を改良ラローズ法により比較検討した。

2. 実験試料

(1) 試料編地の試作

使用原糸として、表1に示すように編地の表裏素材に4種類、3層構造編地の中糸素材に3種類の原糸を使用した。

編機は、16インチ径、20ゲージのダブル丸編機を使用し、図1に示す3層構造の編組織と2層構造の袋編組織により試料編地28点（3層構造21点、2層構造7点）を試作した。

表1 使用原糸

用途	種類	番手
編地の表裏素材	ウール梳毛糸	1/60
	綿(コーマ糸)	40 ^s
表裏素材	アクリルスパン糸	1/64
	ポリエステル加工糸	125d/24f
中糸(タック糸)	ナイロン	70d/17f
	アセテート	75d/20f
素材	ポリエステル加工糸	75d/36f

(2) 試料の基本物性

試作編地28点をノニオン系界面活性剤(1g/水1ℓ)で油脂分を取り除き実験試料とした。表2に試料の基本物性を示す。

表の試料名の記号W,C,A,Eは、表裏素材のウール、綿、アクリル、ポリエステルを、TN、TACE、TEは中

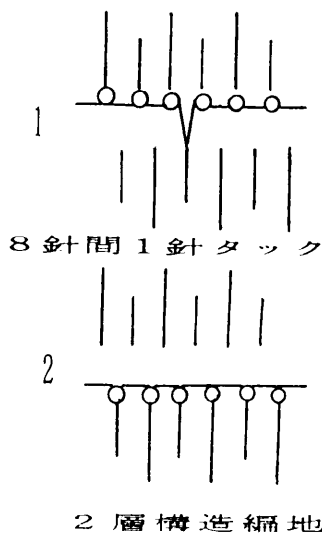
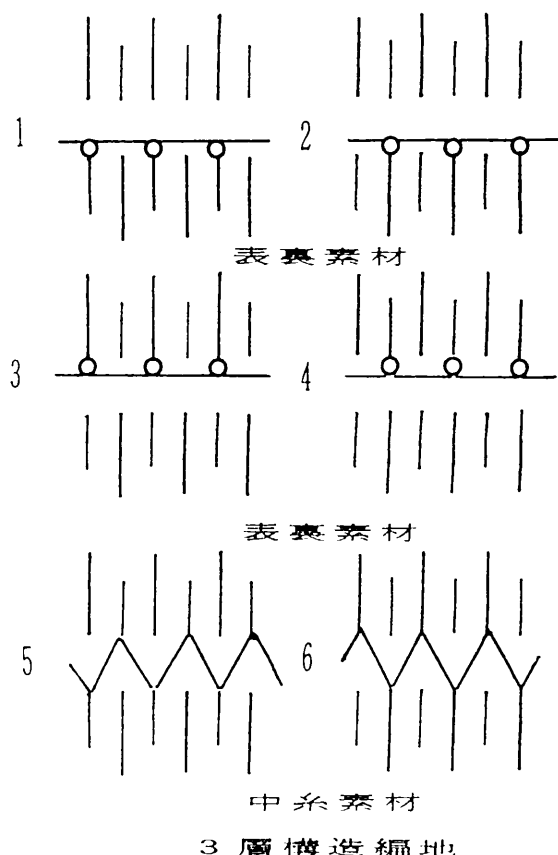


図1 編組織

* 生産技術部 繊維生産技術研究室

糸のナイロン, アセテート, ポリエステルを表示している。例えば, C-ATNは3層構造を, C-Aは2層構造編地を表示している。

各物性は, JIS L1018(メリヤス生地試験方法)により測定した。

表2 試料の基本物性

試料名	密度 / 2.54cm		目付 (g/m ²)	厚さ (mm)	水分率 (%)	含気率 (%)
	コース	ウエル				
C-CTACE	37	38	306.7	1.47	6.83	86.2
C-CTE	41	33	323.0	1.50	5.49	85.9
C-CTN	40	36	330.8	1.44	6.38	84.3
C-ATACE	36	38	312.8	1.46	4.81	84.1
C-ATE	39	34	317.3	1.47	3.22	84.1
C-ATN	40	34	336.7	1.54	4.19	83.3
C-ETACE	37	38	343.1	1.62	4.43	85.3
C-ETE	40	35	348.3	1.61	3.08	85.0
C-ETN	38	37	349.0	1.53	4.04	83.7
C-WTACE	35	39	312.2	1.46	8.74	84.8
C-WTE	37	36	322.6	1.47	7.57	84.6
C-WTN	37	37	336.0	1.44	8.66	83.0
A-ATACE	41	32	310.9	1.48	2.87	82.6
A-ATE	45	30	330.7	1.65	1.51	83.6
A-ATN	48	30	362.9	1.78	2.51	82.5
A-ETACE	38	38	347.5	1.56	2.33	82.7
A-ETE	40	35	350.9	1.63	1.07	83.3
A-ETN	38	37	355.1	1.59	2.03	82.0
A-WTACE	34	39	301.7	1.45	7.05	83.5
A-WTE	38	35	329.7	1.55	5.61	83.3
A-WTN	48	30	362.9	1.78	2.51	82.5
C-C	46	33	200.3	1.23	7.86	89.7
C-A	44	32	215.3	1.18	4.56	86.6
C-E	47	40	276.0	1.45	4.11	87.1
C-W	45	34	248.1	1.47	11.25	88.3
A-A	40	30	203.9	1.14	1.79	84.6
A-E	47	40	270.9	1.27	1.23	83.2
A-W	43	35	257.7	1.45	7.95	85.7

3. 結果および考察

吸水性の測定は, 一般に改良ラローズ法と呼ばれる JIS L1907(表面吸水法)に定める条件で行った。ただし, 測定時間は, ほとんどの試料が飽和吸水量に達する10分間とした。

吸水性の測定結果を表3に示した。表の試料名において, 例えば, C-Aの表示は, CとAを組合わせた試料で, 前列のCが測定時に水との接触面であることを意味する。

(1) 最大吸水速度について

全ての試料において, 吸水開始1秒後に最大吸水速度を示した。したがって, JISに定める最大吸水速度時点の吸水量は, 最大吸水速度の数値と同一になる。

最大吸水速度は, 水と接触する素材において綿とアクリルを比較すると, 綿の方が大きい結果を示した。また両素材の特徴的な違いは, 水と接触してから吸水を開始するまでに, 綿は瞬時に始まるが, アクリルは2~4秒の遅れがみられたことである。

素材を綿グループとアクリルグループに大別して考えれば, グループ内でのバラツキはあるが, 水との接触面の素材により, 大きな差が表れた。また, 2層構造と3

層構造の同じ組合せ試料においては, 水との接触面が綿かアクリルによる差は表れているが, 布構造による差は表れていない。

したがって, これらの結果を考え, 最大吸水速度がきわめて初期の段階にあらわれることから, 測定した試料については, 素材の組合せや布構造よりも水との接触面の素材の吸水特性が, 最大吸水速度に影響していると推察される。例として, 図2に綿とアクリルの組合せ試料の吸水量と時間の関係を示した。図のように同じ試料でも水との接触面を変えると, 最大吸水速度に差があるので飽和吸水量に到るまでの経時変化に差が生じる。

また, 水との接触面の素材が, ポリエステル, ウールの場合に30分以上測定を継続しても, 測定器に感知する吸水が起こらなかったため結果の表より除外した。疎水性繊維のポリエステル, はっ水性の大きいウールは, 繊維自体の吸水能が小さい。一方, アクリルは, スパン糸であるための毛細管現象と水との接触角が小さいという特性¹⁾があり, このことが結果に表れているといえる。

(2) 飽和吸水量について

(A) 素材との関係

飽和吸水量と試料の素材の組合せとの関係をみると, 綿-綿, 綿-アクリル, アクリル-アクリルを組合わせた3層構造の試料が, 綿-ポリエステルなどの他の試料より大きい吸水量を示し, これらの中で綿-アクリルの試料が, 綿-綿の試料と変わらないか若干大きい吸水量を示している。また, その他の試料の中にも同じような吸水量を示すものもある。

しかし, 図3に示すように, これらの試料の飽和吸水量に到るまでの経時変化を見ると, 綿-綿の組合せ試料が, 飽和吸水量に達するまでの時間が短く, その他の試料もそれぞれ異なった変化をしている。このように, 飽和吸水量に大きな差がなくても, それに到るまでの吸水量の経時変化に特性が表われる。

また, 図4に示すように, ウールとの組合せ試料において, 水との接触面素材が, 綿あるいはアクリルの時の飽和吸水量は, 3層構造のなかでは小さい。一方, ポリエステルとの組合せ試料では, 比較的吸水量が大きい。このことから, ポリエステルが水との接触面の場合には, 吸水が起こらなかったのに, 組合せ素材が吸水した布地内部の水の移動には有効であると推察される。

(B) 布構造との関係

図5に示したように, アクリル-ポリエステルを組合わせた試料の3層構造と2層構造の試料を比較すると, 2層構造の方が飽和吸水量は小さい結果を示している。図5に例を示した。図のように時間とともに吸水量の差が大きくなる。初期の段階では, 水との接触面の素材特性が影響するので差は小さいが, 徐々に布構造の違いが

表3 吸水性試験結果

試料名	最大吸水速度 (ml/s)	時間と吸水量 (ml)						
		1s	2s	3s	30s	60s	120s	600s
C-C	0.10	0.10	0.17	0.23	1.27	1.98	2.03	2.03
C-CTACE	0.09	0.09	0.16	0.22	1.67	2.65	2.69	2.69
C-CTE	0.14	0.14	0.24	0.33	2.07	2.89	2.89	2.89
C-CTN	0.11	0.11	0.19	0.26	1.46	2.43	2.69	2.70
C-A	0.11	0.11	0.17	0.23	1.25	1.87	2.02	2.02
C-ATACE	0.10	0.10	0.17	0.23	1.52	2.49	2.85	2.86
C-ATE	0.11	0.11	0.17	0.23	1.41	2.37	2.90	2.97
C-ATN	0.13	0.13	0.22	0.28	1.55	2.37	2.75	2.82
C-E	0.08	0.08	0.12	0.16	0.91	1.38	1.75	2.25
C-ETACE	0.11	0.11	0.18	0.24	1.56	2.58	2.79	2.83
C-ETE	0.08	0.08	0.11	0.14	0.66	1.14	1.97	3.08
C-ETN	0.08	0.08	0.13	0.18	1.02	1.74	2.47	2.72
C-W	0.08	0.08	0.11	0.14	0.71	1.17	1.29	1.42
C-WTACE	0.10	0.10	0.17	0.23	1.24	1.82	2.07	2.48
C-WTE	0.09	0.09	0.13	0.17	0.87	1.46	1.84	2.25
C-WTN	0.09	0.09	0.14	0.18	1.10	1.54	1.66	2.12
A-A	0.05	0.05	0.07	0.10	0.66	1.21	1.73	1.89
A-ATACE	0.07	0.07	0.10	0.14	1.18	2.08	2.63	2.65
A-ATE	0.07	0.07	0.10	0.12	0.50	0.82	1.37	2.75
A-ATN	0.04	0.04	0.07	0.09	0.59	1.12	1.90	2.31
A-C	0.07	0.07	0.11	0.14	1.02	1.78	1.98	1.98
A-CTA	0.05	0.05	0.08	0.12	0.99	1.82	2.66	3.00
A-CTE	0.06	0.06	0.08	0.11	0.81	1.57	2.70	2.97
A-CTN	0.08	0.08	0.13	0.17	1.15	2.09	2.75	2.93
A-E	0.04	0.04	0.06	0.07	0.33	0.54	0.78	0.91
A-ETACE	0.07	0.07	0.11	0.15	0.94	1.57	2.42	2.91
A-ETE	0.04	0.04	0.06	0.07	0.33	0.66	1.51	3.00
A-ETN	0.07	0.07	0.10	0.13	0.58	0.97	1.54	2.83
A-W	0.04	0.04	0.05	0.05	0.14	0.24	0.46	0.89
A-WTACE	0.05	0.05	0.07	0.09	0.60	1.20	1.73	2.12
A-WTE	0.04	0.04	0.05	0.06	0.24	0.41	0.76	1.75
A-WTN	0.05	0.05	0.07	0.09	0.38	0.68	1.09	1.59

影響する。2層構造の場合、中空構造になるので内層部で水を保持できない。一方、3層構造の場合、内層部の繊維間の微少な空間部が毛細管現象により水を保持あるいは移動に機能するためであろう。

(C) 中糸素材との関係

3層構造での中糸素材別に飽和吸水量を比べると、バラツキが有り表裏素材の違いほど明確な傾向がみられない。しかし、飽和吸水量に到るまでの経時変化に特性がみられる。

図6に表裏素材が同じ組合せ試料での、中糸素材別の時間と吸水量の関係を示した。図6は比較的明瞭に特性

があらわれた例であるが、このように、中糸がアセテート、ナイロンでは速く飽和吸水量に達するが、ポリエステルの場合、アセテート、ナイロンに比べて吸水量は初期の段階において緩やかに増加し、時間経過にともない他の試料の吸水量に近づく。すべての試料において、この傾向が明確にあらわれてはいないが、このようにポリエステルが中糸の場合、アセテート、ナイロンよりも水の移動が緩やかになる傾向を示した試料が多い。

このことは、ポリエステルがアセテート、ナイロンよりも吸水性が小さいという特性²⁾が、影響しているものと推察される。

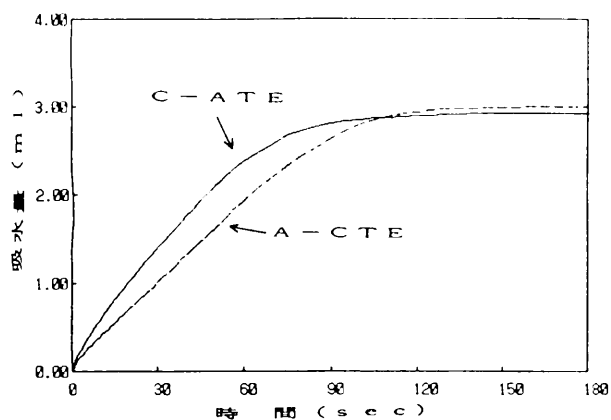


図2 表裏素材による吸水量の変化

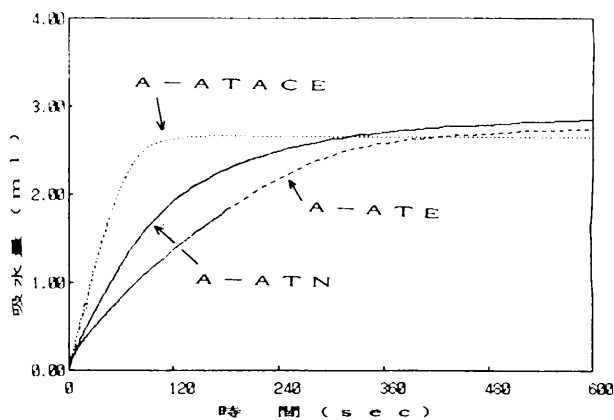


図6 中糸別の吸水量

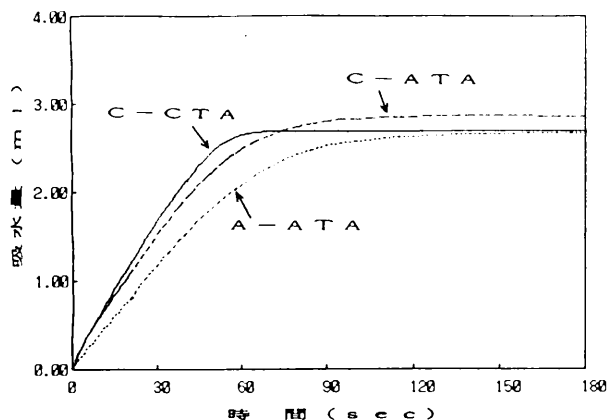


図3 素材の組合せによる吸水量

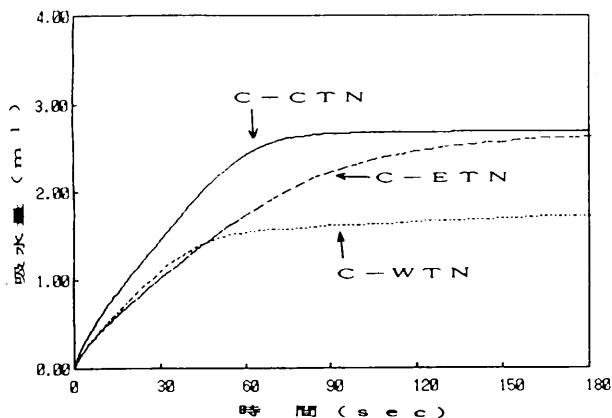


図4 素材の組合せによる吸水量

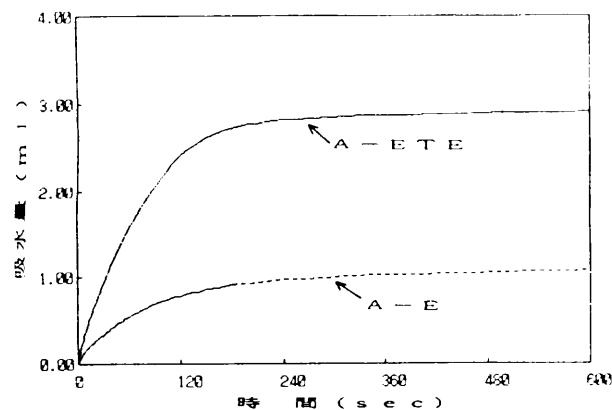


図5 編地構造による吸水量

4. まとめ

試作した多層構造ニットの吸水特性を改良ラローズ法により比較, 検討した結果, 次のことが得られた.

- 1) 最大吸水速度は, 素材の組合せや布構造よりも, 水との接触面の素材特性の影響が大きい.
- 2) 飽和吸水量は, 各試料別にみれば, はっきりとした傾向はつかめないが, グループ的にみれば, 綿-綿, 綿-アクリル, アクリル-アクリルを組合わせた試料において大きく, ウールとの組合せ試料が小さい傾向である.
- 3) 2層構造と比べて, 中糸の効果により3層構造の方が大きい飽和吸水量を示した.
- 4) 中糸素材の影響は, 飽和吸水量に到るまでの経時変化にみられた.

参考文献

- 1) 繊維学会編, 繊維便覧原料編, 東京丸善, 1968 P340
- 2) 日本繊維製品消費科学会編, 繊維製品消費科学ハンドブック, 光生館, 1975, P340

市販プロテアーゼのカゼインおよび 粉末羊毛に対する活性と羊毛減量率

高塚 正* 呼子 嘉博**
上甲 恭平* 木村 和臣***

1. はじめに

クリーンでマイルドな繊維加工を行うためには、従来から行われている化学薬品だけの処理ではなく、酵素などバイオテクノロジーの活用が期待され、その手法の確立が期待されている。羊毛加工においてもタンパク質分解酵素（プロテアーゼ）を用いて羊毛生地防縮あるいは風合い改良の試みがなされているが羊毛加工に適した活性の評価・減量率の評価は行われておらず試行錯誤の状態である。羊毛繊維の加工に適したプロテアーゼの評価基準を確立し、作用機構の特異性を見出すことができれば、目的に応じた酵素の選択あるいは使用に際しての酵素濃度決定の基本となり、酵素利用に際して有効な指針とすることができる。

具体的には基質として、従来から用いられているミルクカゼインだけでなく、粉末状にした羊毛繊維の使用を検討し、標準的な活性評価法を策定し、市販酵素の活性測定、評価に適用する。また、種々の酵素濃度における羊毛トップの減量率測定から減量能力指数を算出し、羊毛繊維の強さ・伸びなどの物性に深い減量率の評価を行う。

2. 実験方法

(1) 酵 素

市販のタンパク質分解酵素のうち、9社から提供していただいた微生物起源の酵素30種類を試験に供した。微生物起源の酵素を選んだ理由は植物起源あるいは動物起源の酵素は、酵素生産を目的として飼育、栽培されていないため酵素需要に対して生産が追従せず供給が不安である。それに対し、微生物起源の酵素は安定的供給かつ安価で需要に応じて大量生産にも柔軟に対応しやすく、今後の展開を考えたからである。その内訳は表1に示すようにBacillus属起源の酵素は23種あり、その内作用最

適pHが酸性の酵素はなく、中性の酵素は8種、アルカリ性の酵素は15種である。Aspergillus属は6種あり、その内作用最適pHが酸性の酵素は4種、中性の酵素は2種占め、アルカリ性の酵素はない。Rhizopus属起源の酵素は1種だけで、作用最適pHは酸性である。

(2) カゼインによる活性測定

ミルクカゼイン溶液に酵素溶液を37℃で10分間、作用させた後、反応停止・タンパク沈澱剤であるトリクロル酢酸（TCA）を加え、溶液中の非タンパク部分に含まれるアミノ酸をFolin試薬にて発色させ比色定量をおこなう。そして1分間に1 μ gのチロシンに相当する量を増加させる酵素量を1単位(PU)と表示する。

測定の具体的な操作は以下の通りである。酵素液0.5mlを試験管に採って37℃に保ち、その中へ37℃に保温したカゼイン溶液1.5mlを注入・混合し、酵素反応を開始させる。37℃で10分間静置した後、0.44M TCA 2mlを添加して、酵素反応を停止させ、未消化のタンパク質を沈澱させる。15分放置後、ろ過する。そのろ液を試験管に1ml採取し、0.44M 炭酸ナトリウム液5mlとFolin試薬1mlを加え混合、発色させる。37℃で20分間放置した後、純水を対照として660nmで吸光度を測定する。並行してTCAとカゼイン溶液の添加順序を逆にしたブランク試験を行い、ブランクとの差を求め、この値を真の吸光度とした。

羊毛を加工するには一般にアルカリ性より中性～酸性で処理するほうが物性保持上望ましいとされており、したがって供試酵素の作用最適pHがアルカリ性の場合、測定pH10以外に中性のpH7でも活性測定を行い、比較した。

(3) 粉末羊毛による活性測定

基質としてカゼインに替えて粉末羊毛を用い、供試酵素にて反応後、生成したアミノ酸をFolin試薬で発色させ、660nmにおける吸光度を測定する。カゼインによる活性評価法と同じように測定した値を粉末羊毛静置活性度とした。

カゼインを基質とする酵素反応のような液/液反応は均一系であり、かつ反応接触部分も多いため短時間の反

* 生産技術部 繊維加工技術研究室

** 堺技術センター 生産技術研究室

*** 泉佐野技術センター

応でも測定誤差は少ない。しかし、粉末羊毛を基質とした酵素反応のような固/液反応は液/液反応に比べて分解に時間がかかり、振とうによる促進効果が望めることから実際の繊維加工条件を考慮した方法も設定した。すなわち、反応時間を100分と長くし、攪拌効果も上がるように試験管を傾斜させて振とう装置にセットし、振とう数166回/min、振とう幅30mmで往復振とうを行った。この方法で測定した値を粉末羊毛攪拌活性度とした。

反応に際してはミルクカゼインと同様に粉末羊毛を熱緩衝液に分散させるが、分散効果を高めるために酵素反応に影響を及ぼさないとされている界面活性剤のPOE

オクチルフェニルエーテル(トリトンX100)を液量の0.1%添加した。なお、粉末羊毛は、ギ酸処理をして非ケラチン物質を除去したものを使用した。

(4) 羊毛トップの減量率測定

エーテルで4時間抽出処理した羊毛(メリノ・ラム)トップ0.25~0.3gを採取し、真空乾燥機にて60℃で絶乾後精秤した。80~90℃の緩衝液で1時間充分に膨潤させ、40℃で2時間、浴比1:100、振とう数150回/分、振幅25mm、所定のpH・濃度(1g/L)で酵素処理を行う。そして、試料を水洗・加熱失活・乾燥し、重量減少を求め、酵素処理前の絶乾重量に対する減量率を計算する。

表1 タンパク分解酵素のカゼイン活性・粉末羊毛活性・羊毛減量率一覧

No.	起 源 (属 名)	最適 pH	最適 pH 付近での活性測定			pH 7.0 での活性測定			羊毛トップの酵素処理			
			測定時 の pH	カゼイン 活性度 A (PU/g)	粉末羊毛 静置活性 B (PU/g)	B × 10 ³ A	カゼイン 活性度 a (PU/g)	粉末羊毛 攪拌活性 b (PU/g)	a × 10 ³ b	減量率 C(%)	C × 10 ⁵ A	減量能力 指数 α
1	Bacillus	7.2	7	80300	75.1	0.94				0.22	0.27	0.12*
2	Aspergillus	2.5	3	28000	149.0	5.32				0.18	0.64	0.10*
3	Bacillus	10.5	10	66700	131.0	3.51				0.40	0.60	0.21*
4	Bacillus	10.5	10	48800	168.0	3.44	51600	179.0	3.47	0.83	1.70	0.44*
5	Bacillus	7.2	7	63700	36.6	0.57				-0.17	-0.27	-0.09*
6	Aspergillus	3.0	3	43100	95.9	0.23				0.14	0.32	0.07*
7	Bacillus	7.7	7	34400	94.4	2.74				1.25	3.63	0.22
8	Aspergillus	2.6	3	67900	101.0	1.49				0.22	0.32	-0.18
9	Bacillus	7.2	7	70200	101.0	1.44				0.10	0.14	0.08
10	Bacillus	11.0	10	108600	254.0	2.34	94300	258.0	2.74	0.84	0.77	0.45*
11	Bacillus	9.7	10	17800	353.0	19.83	18700	118.0	6.31	0.56	3.15	0.30*
12	Bacillus	7.2	7	110100	289.0	2.62				0.30	0.27	0.23
13	Bacillus	10.0	10	138700	215.0	1.55	96500	236.0	2.45	0.98	0.71	0.52*
14	Bacillus	11.0	10	50500	174.0	3.45	50300	183.0	3.64	5.94	11.76	4.62
15	Rhizopus	3.0	3	7600	344.0	45.26				-0.16	-2.11	-0.09*
16	Aspergillus	5.0	3	17400	269.0	15.46				0.10	0.57	0.05*
17	Aspergillus	7.2	7	46100	27.9	0.61				-0.46	-1.00	-0.29
18	Bacillus	7.2	7	550300	855.0	1.55				0.30	0.05	0.63
19	Aspergillus	7.7	7	5500	96.0	17.45				0.17	3.09	0.04
20	Bacillus	7.7	7	5100	87.7	17.20				0.05	0.98	0.40
21	Bacillus	10.0	10	182500	107.0	0.59	54300	165.0	3.04	1.14	0.62	0.61*
22	Bacillus	9.0	10	64300	556.0	8.65	35300	248.0	7.03	7.63	11.87	4.68
23	Bacillus	8.5	10	81200	175.0	2.16	58200	237.0	4.07	0.60	0.74	0.32*
24	Bacillus	6.2	7	29300	53.5	1.83				-0.25	-0.85	-0.19
25	Bacillus	9.7	10	79300	265.0	3.34	51600	246.0	4.77	2.74	3.46	3.30
26	Bacillus	11.0	10	354400	1579.0	4.46	**257900	**377.0	1.46	15.86	4.48	7.04
27	Bacillus	12.5	10	17800	383.0	21.52	**10000	**147.0	14.70	3.99	22.42	2.25
28	Bacillus	11.0	10	16100	96.3	5.98	9800	182.0	18.57	0.62	3.85	0.33*
29	Bacillus	11.5	10	37300	228.0	6.11	30500	124.0	4.07	2.00	5.36	1.22
30	Bacillus	11.0	10	32600	445.0	13.65	29300	182.0	6.21	2.86	8.77	2.83

注) * は酵素濃度 1g/L の減量率 C% のみの値よりの推定値
 ** は新しいサンプルで試験したもの

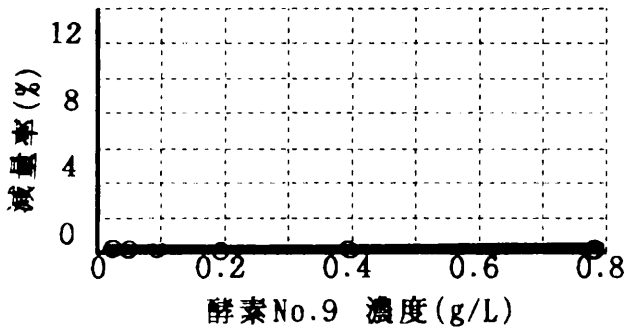


図1 酵素No. 9濃度と減量率

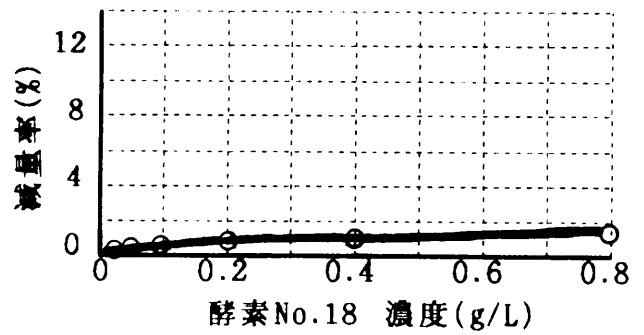
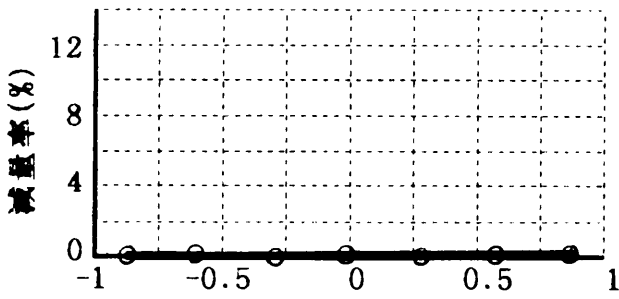
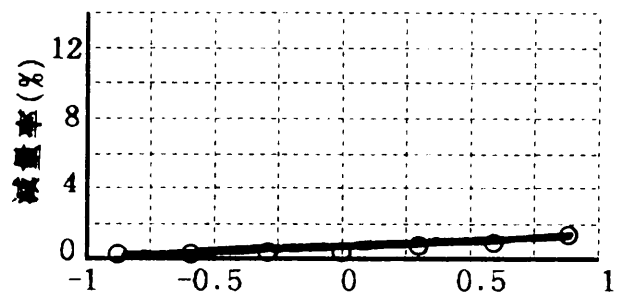


図5 酵素No.18濃度と減量率



酵素No.9のLog濃度(g/L)
回帰式 $Y=0.07893X+0.02792$

図2 酵素No. 9対数濃度と減量率



酵素No.18のLog濃度(g/L)
回帰式 $Y=0.63122X+0.60821$

図6 酵素No.18対数濃度と減量率

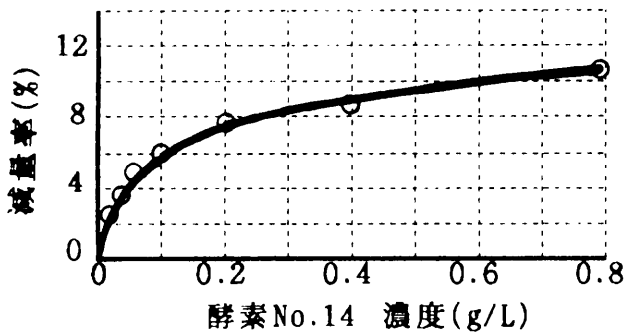


図3 酵素No.14濃度と減量率

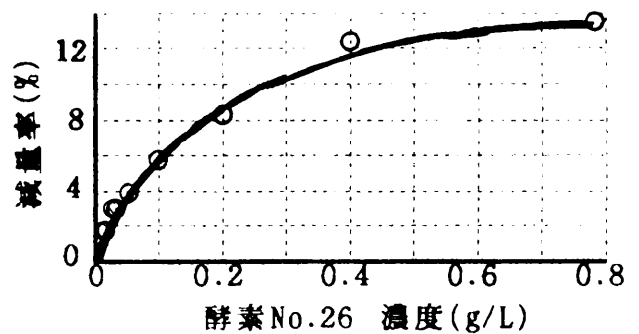
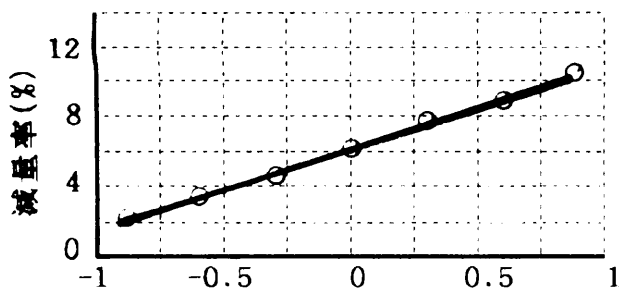
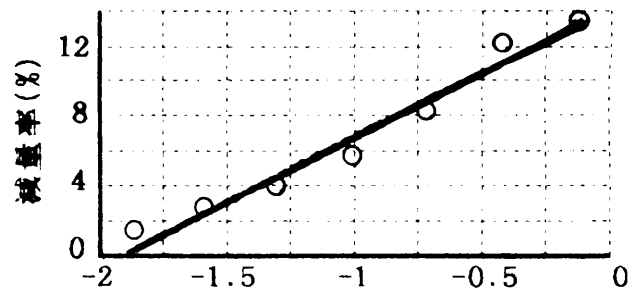


図7 酵素No.26濃度と減量率



酵素No.14のLog濃度(g/L)
回帰式 $Y=4.61559X+6.22$

図4 酵素No.14対数濃度と減量率



酵素No.26のLog濃度(g/L)
回帰式 $Y=7.03612X+14.0338$

図8 酵素No.26対数濃度と減量率

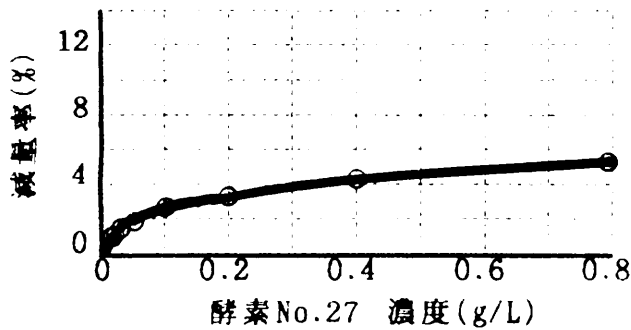


図9 酵素No.27濃度と減量率

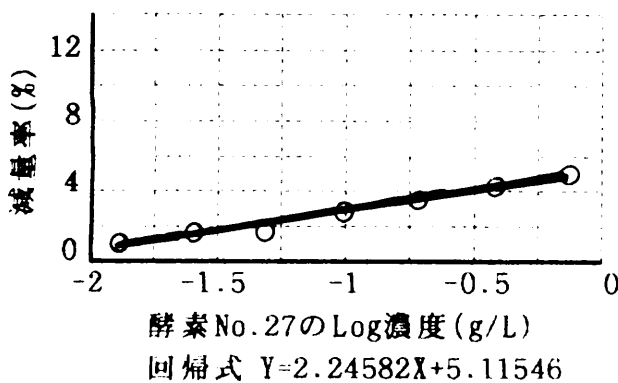


図10 酵素No.27対数濃度と減量率

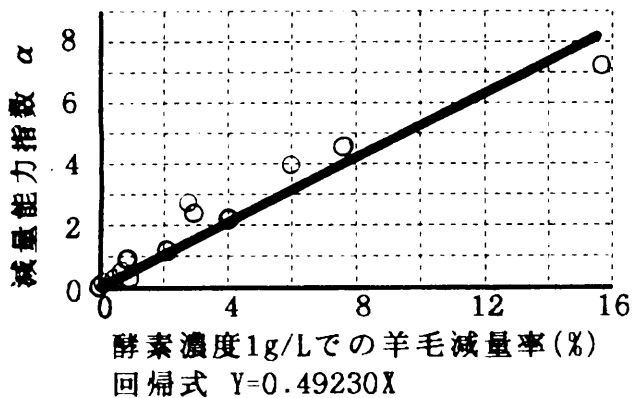


図11 各種酵素の1g/Lでの減量率と減量能力指数

3. 結果および考察

各酵素の羊毛を減量させる能力の指標として1g/L濃度の時の減量率を採用すると、羊毛の減量率は図1,3,5,7,9に示すように酵素濃度によって変化することから、各酵素の羊毛に対する減量能力を比較することは難しい。しかし、酵素濃度の対数を取り減量率との関係を表示させると図2,4,6,8,10のように $Y = \alpha X + \beta$ で表せる直線関係にあることがわかった。すなわち、係数 α の値は酵素濃度に依存せず一定である。したがって、この回帰直線の係数 α は各酵素の減量能力指数として採用できると考えられる。減量作用の従来表現法である酵素濃度1g/Lでの減量率が充分高い濃度での結果であるなら図11で示すように相関性が高く、減量能力指数 α の代わりに使用しても実用上、差し支えは生じない。

表1に示すように、カゼイン活性Aに対する粉末羊毛活性Bが $(B/A) \times 10^3 > 8$ と大きく、しかも粉末羊毛活性Bの値が $B > 250$ と大きい酵素No.11,15,16,22,27,36が羊毛繊維の防縮・風合加工用に興味を持たれる。また、カゼイン活性Aに対する減量率Cが $(C/A) \times 10^5 > 11$ と大きく、かつ減量能力指数 $\alpha > 4$ である酵素No.14,22,26が羊毛加工作用が大きいことが示唆され、酵素の低濃度使用、処理時間短縮の面から効果が期待される。このようにカゼイン活性に対しての粉末羊毛活性比率、減量能力指数が羊毛加工における酵素ごとの特徴を表していると考えられる。

4. まとめ

羊毛加工時に酵素選定の参考資料となるように各種プロテアーゼのカゼイン活性、粉末羊毛活性、羊毛繊維減量率を測定し、基質に対する特異性の違いを調べた。

なお、この研究は大阪府先端技術共同研究開発事業「ニューバイオテクノロジーによる新規酵素の創成と繊維素材の改良・開発に関する研究」の成果の一部であり、活性測定にあたっては大阪府立大学農学部の荒井基夫教授、繊維加工については京都大学化学研究所の宮本武明教授の助言を参考に行った。

参考文献

- 1) 高塚 正・呼子嘉博・上甲恭平・木村和臣, 大阪府先端技術共同研究開発事業「ニューバイオテクノロジーによる新規酵素の創成と繊維素材の改良・開発に関する研究」平成2年度成果報告書, 大阪府立産業技術総合研究所, 1991, C-7~C-32
- 2) 遠藤滋俊, 発酵工学雑誌, 40,346(1962)

市販セルラーゼの各種基質に対する活性

菅井 実夫* 上甲 恭平* 木村 和臣**
濱野 米一*** 林 壽郎**** 荒井 基夫*****

1. 緒言

これからの全ての産業分野において、いかに「環境に優しい」技術を開発し、それを普及していくかということが非常に重要視されてくる。当然、省エネルギーの見地にも立った技術が要求される。そうした中で、現時点では多くの化学薬剤やエネルギーを用いている繊維加工の分野においても、このような動きはより一層強まることは確実である。したがって、自然への適合性を持つ加工法として、酵素を繊維加工の様々な段階で利用することは、非常に有効な解決手段の一つであると考えられる。

ところで繊維への酵素利用といえば、確立された技術としては、綿織物の経糸糊剤を除去するためのアミラーゼ、絹繊維では表面の不溶性タンパク質であるセリシンを除去するためのプロテアーゼの利用などが知られている。また、近年ジーンズにおいては従来のストーンウォッシュ、ケミカルウォッシュに替えセルラーゼを利用した、いわゆるバイオウォッシュ加工が一般的になってきており、セルラーゼ利用の成功例として挙げられる。さらには羊毛において、抗ピル・抗収縮性あるいは風合い改善を目的としたプロテアーゼ加工も検討されている。しかし、現時点ではセルラーゼやプロテアーゼを利用した繊維の改質は、極度の繊維強度低下や酵素作用のムラが生じ易いなど、まだまだ解決を要する多くの問題点が残されている。

著者らはセルラーゼを用いた綿セルロース系繊維の改質に取り組む観点から、まず市販酵素の作用特性を確認するため、各種基質を用いて活性の測定を行うとともに、標準とした綿(ワタ)(アメリカ・サンフォーキン種)について実際の減量挙動を調べた。すなわち、代表的なセルラーゼであるアスペルギルス・ニガー系とトリコデルマ・ビリデ系の市販セルラーゼを用いて、セルラーゼ作用の基本的な挙動について検討した。

2. 実験方法

市販酵素の作用を比較するにあたり、まず、各酵素の種々の基質に対する活性を測定した。次に、実際に綿に作用させた場合の減量挙動を調べた。

(1) セルラーゼ試料

市販セルラーゼは、セルラーゼA、セルラーゼT(天野製薬)、セルラーゼダイワ(大和化成)、セルロシンA、セルロシンT(上田化学)、セルレース、セルライザー(ナガセ生化学)、エンチロン・エンチロン20L(洛東化成)、セルクラスト(ノボ社)をそのままの状態で使用した(入手酵素はいずれも平成2年のロットである)。

(2) タンパク質含有量の測定

タンパク質は、280nmの紫外吸光度測定ならびにビュレット法で測定した。ビュレット法はGornallらの方法により、アルカリ性下のペプチド結合とCu⁺との反応生成物の550nmでの吸光度をもとめ、牛血清アルブミン(BSA)を標準タンパク質として求めた。

(3) ゲルろ過クロマトグラフィー

ゲルろ過クロマトグラムは、東ソー(株)製の高速液体クロマトグラフを用いて20℃条件下で測定を行った。

(4) セルラーゼ活性の測定

(A) 測定活性項目: アビセル分解活性, CMC分解活性, 濾紙崩壊活性, 不溶性セロオリゴ糖分解活性, サリシン分解活性, キシラン分解活性について測定した。

(B) 測定方法: 濾紙崩壊活性以外は、それぞれの活性項目について表1に示した条件で反応させ、Nelson-Somogyi法により、生成したグルコース生成量を比色定量し求めた。1単位(unit)は、この条件下で1分間にグルコース1μモルを生じさせる酵素量を言う。

濾紙崩壊活性は1cm²の濾紙(TOYO:No.51A)2枚をL字管に入れ、Monod型振とう機を使用し、60strokes

表1 各活性の測定条件(37℃で静置)

基質液	基質および酵素液量(ml)	反応時間(min)
1% CM-Cellulose (CMC)	0.5	10
1% Avicel	0.1	100
1% Salicin	0.1	10
0.5% Xylan	0.5	10
1% 不溶性セロオリゴ糖	0.1	10

* 生産技術部 繊維加工技術研究室

** 泉佐野技術センター

*** 府立公衆衛生研究所 食品細菌科

**** 大阪府立大学 先端科学研究所

***** 大阪府立大学 農学部

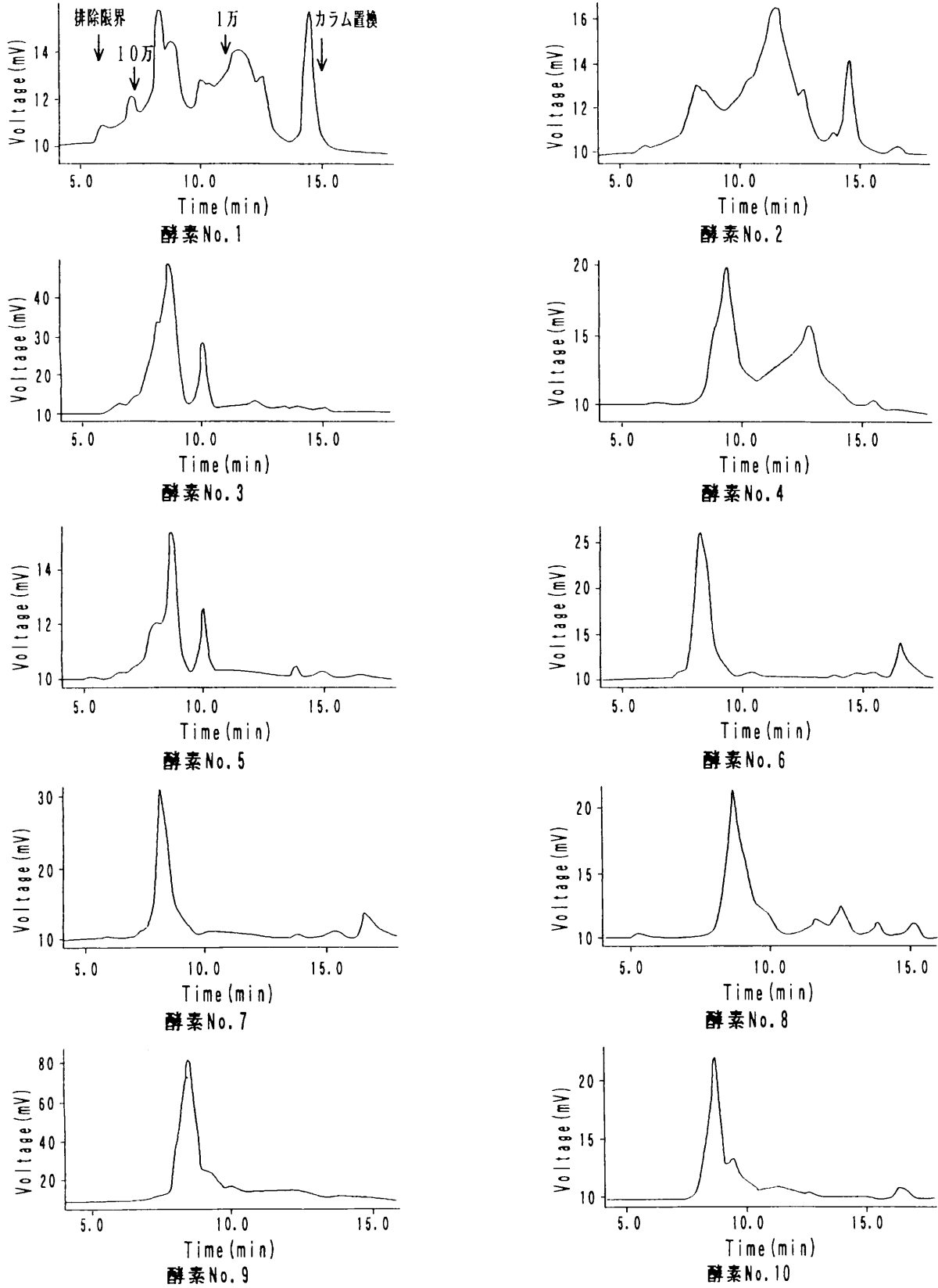


図1 市販酵素のゲルろ過クロマトグラム

/min, 37℃で振とうし、濾紙が完全に崩壊するまでの時間T(min)を求め、次式により活性値を求めた。

$$\text{活性値}(U) = 15000 \times 30 / T$$

(5) 減量率の測定

(A) 標準綿(ワタ)試料の調製

標準綿試料としてアメリカ・サンフォーキン(倉敷紡績(株)提供)種を一浴精練過酸化漂白処理により調製した。

(B) 減量率の測定

酵素処理条件…緩衝液: 0.1M酢酸-酢酸ナトリウム, pH5.0.

処理温度: 40±0.5℃

浴比: 1:100

酵素剤濃度: 0.1g/l~4.0g/l

処理時間: 4.0時間まで

3. 実験結果と考察

(1) 市販酵素のゲルろ過クロマトグラム

10種類の市販セルラーゼについて、高速液体クロマトグラフを用いてゲル濾過法で調べた分子量分布の結果を図1に示した。クロマトグラムの比較からは、No. 3と5および6と7さらには9と10が類似していた。また、No. 1と2については、他の酵素に比べ、かなり幅広い分布を示し、酵素としては機能しない低分子量物質も多く含まれていると考えられる。

検出したピークおよびピーク面積は含有タンパクの濃度を表すことからすると、No. 9が最もタンパク含有が高濃度であると言える。そこで、このクロマトに検出されたピークがセルラーゼ活性をもつものと仮定し、No. 1のカラム置換付近のピークを切り捨てた残りのピーク面積を基準に、それぞれの酵素についてピーク面積比を求め、相対タンパク含有濃度を算出した。

その結果について、ビウレット法により求めた牛血清アルブミン換算タンパク質濃度とともに表2に示した。

表2 各酵素のタンパク質濃度

番号	UV吸収法		ビウレット法
	ピーク面積	相対濃度	BSA換算濃度
1	1336	1.00	0.10 (1.0)
2	1276	0.96	0.10 (1.0)
3	3362	2.51	0.34 (3.4)
4	1182	0.88	0.12 (1.2)
5	323	0.24	0.04 (0.4)
6	851	0.64	0.12 (1.2)
7	1094	0.82	0.16 (1.6)
8	908	0.68	0.10 (1.0)
9	5033	3.77	0.58 (5.8)
10	836	0.63	0.10 (1.0)

表2の結果からは、ゲルクロマトグラムより求めた相対濃度はBSA換算相対濃度に比べほぼ60~70%になっていることが分かる。いずれのタンパク質濃度を用いるかについては、実験の都合上ゲルクロマトグラムより求めた相対濃度を用いることにした。

(2) 市販酵素の各基質に対する作用

試料酵素の活性測定値(試料重量当たり)について検討した。すなわち各酵素のアビセル分解活性(AVICEL)、CMC分解活性(CMC)、濾紙崩壊活性、不溶性セロオリゴ糖分解活性(ICOS)、サリシン分解活性(SALICIN)、キシラン分解活性(XYLANE)を測定した結果を表3にした。

表3 酵素活性測定値(試料重量当たり)

酵素	由来(属)	XYLANE	AVICEL	SALICIN	ICOS	CMC	濾紙崩壊活性値*
1	<i>Aspergillus</i>	0.51	<0.001	<0.02	<0.02	0.97	<45
2	<i>Trichoderma</i>	1.5	0.006	<0.02	0.056	0.32	290
3	<i>Aspergillus</i>	0.22	0.005	0.14	0.099	1.9	200
4	<i>Trichoderma</i>	0.78	0.017	<0.02	0.063	0.28	700
5	<i>Aspergillus</i>	0.007	0.001	<0.02	0.042	0.21	63
6	<i>Trichoderma</i>	0.036	0.019	<0.02	0.15	0.32	800
7	<i>Trichoderma</i>	0.039	0.024	<0.02	0.21	0.67	870
8	<i>Trichoderma</i>	0.043	0.008	<0.02	0.16	0.60	560
9	<i>Trichoderma</i>	0.40	0.082	0.10	0.26	1.9	1400
10	<i>Trichoderma</i>	0.062	0.015	0.044	0.10	0.29	620

<: 被検試料5mg/ml濃度まで測定したが、酵素活性は認められなかった。

*: 5mg/mlの濃度において実施したので、活性値は低く算出されている可能性がある。

表3に示した結果から各基質に対する活性値は、それぞれの酵素間でかなりの差が見られるが、この値は試料重量当たりの値であることから単純に比較することはできない。しかし、酵素毎の各活性値から、各酵素の基質特異性を読み取ることができる。例えば、No. 9ではキシラン活性以外に活性を保持する酵素であり、No. 1ではCMC活性とキシラン活性以外ほとんど活性を持たないことが分かる。

先に示したゲルクロマトグラムが類似していた酵素について基質特異性を比較すると、酵素No. 6と7および9と10が同じような基質特異性を示したのに対し、3と5では全く異なった特性を持っていることが伺える。

(3) 減量に及ぼす酵素濃度の影響

アメリカ・サンフォーキン種の綿(ワタ)を基質にして、各酵素による減量率-酵素濃度の関係および減量率-酵素処理時間の関係を求めることにより、各酵素の減量特性について検討した。酵素No. 1, 3, 5, 6, 9の結果を図2に示したが、酵素濃度-減量率の関係で酵素濃度は重量と相対濃度とで表した。処理時間-減量率曲線からは、酵素No. 6, 9を除きいずれの酵素もほぼ30分付近で屈曲する曲線を描き、30分以後ほとんど減量されないことがわかる。特にアスペルギルス系酵素では

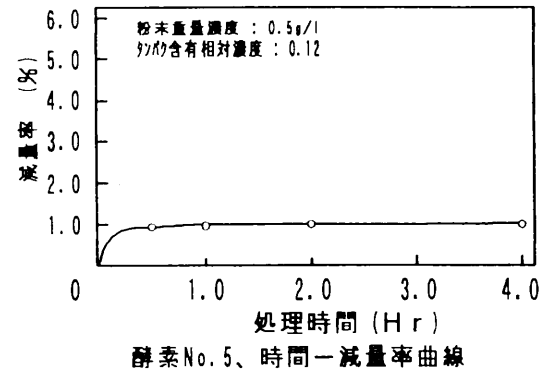
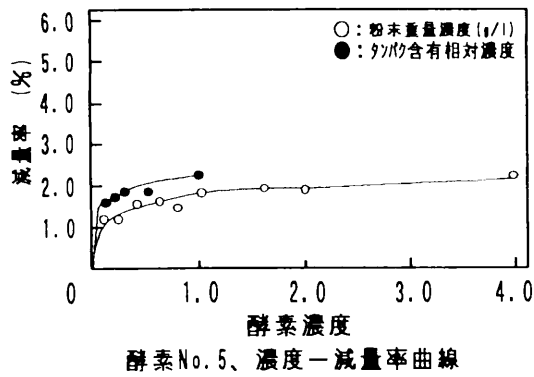
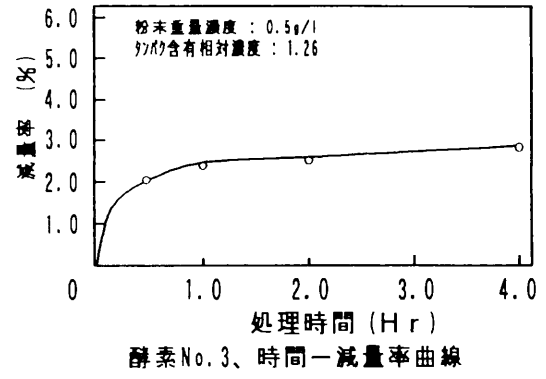
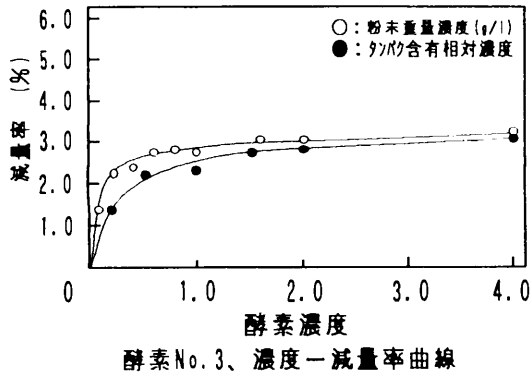
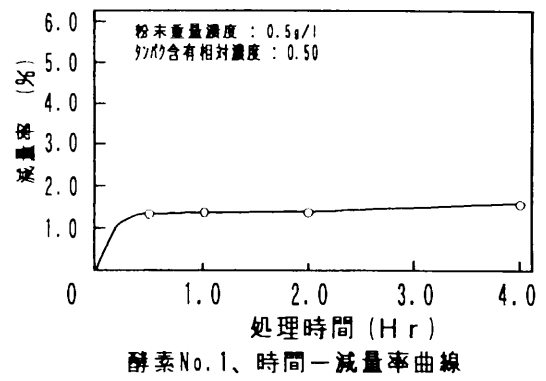
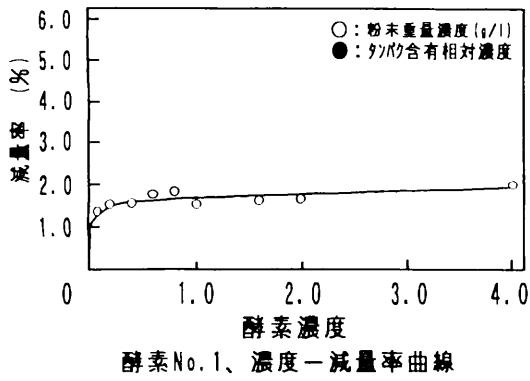


図2-1 酵素処理綿(わた)の減量曲線

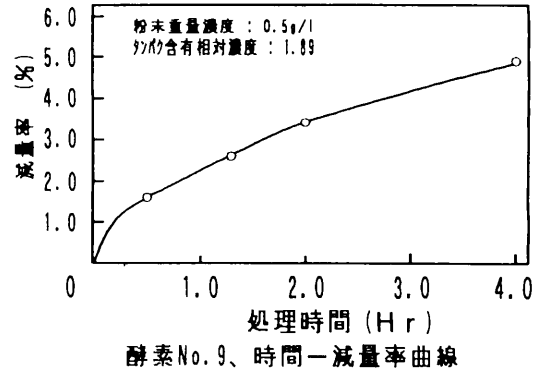
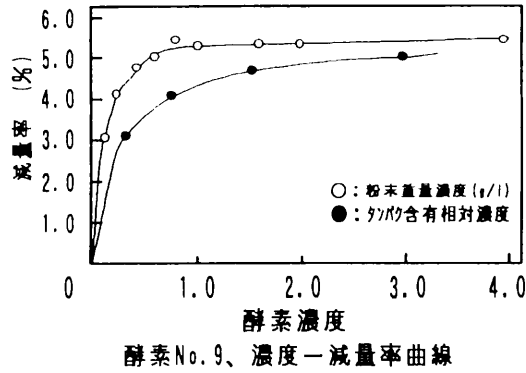
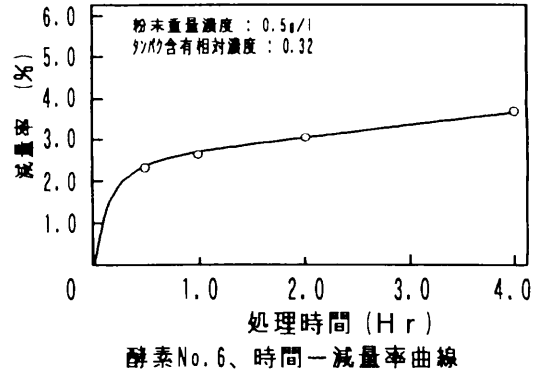
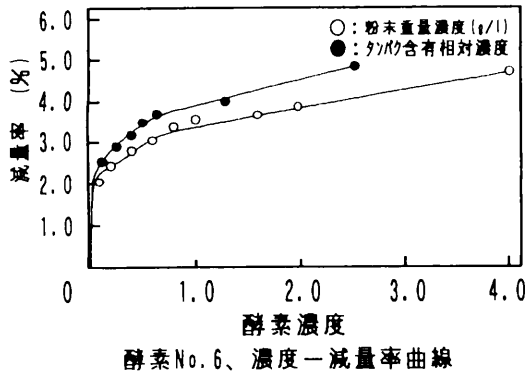


図2-2 酵素処理綿(わた)の減量曲線

30分までに平衡に達するよう見受けられる。一方、トリコデルマ系酵素、特に酵素No. 6, 9では処理時間とともに減量が進む傾向が認められる。また、酵素濃度-減量率曲線においても、トリコデルマ系酵素では酵素濃度の増加とともに減量も増加する傾向にあったが、アスペルギルス系酵素ではある濃度から一定の減量にとどまる傾向が見られた。

以上のように、活性測定値が実際の減量率の目安となり得るかどうかを明らかにするために、減量率との相関性について検討したが、相関性を検討するには、減量挙動を代表する値を決める必要がある。そこで先に求めた減量曲線、さらに後述する酵素処理時間-減量率曲線などから減量活性を決めることにしたが、各減量挙動においてどの点での減量率を基準にするかが問題となる。そこで、酵素濃度-減量率曲線で反応がほぼ頭打ちになる点、すなわち酵素が基質に対しほぼ飽和する濃度での減量率が各酵素の特徴を表していると考え、減量曲線を2本の直線で近似しその交点での減量率を基準とした。また、これらの考えにしたがって求めたそれぞれの減量活性値を表4に示した。

一方、減量活性と他の活性値との相関性を検討したところ、濾紙崩壊活性およびアビセル分解活性とになんらかの相関らしきものが見いだせたものの、CMC活性等

表4 各種減量曲線より求めた減量活性値

酵素 番号	綿 減 量 活 性 値			
	酵素濃度-減量率曲線		処理時間-減量率曲線	
	その1		その2	その3
	重量濃度 切片値 %	UV相対濃度 切片値 %	重量濃度 30分の値	UV相対濃度 15分の値
1	1.6	1.6	1.3	0.46
2	2.0	2.0	1.8	0.69
3	2.7	2.5	1.9	0.58
4	3.6	3.5	2.0	1.12
5	1.7	1.7	1.0	0.12
6	3.2	3.3	2.3	1.50
7	4.0	3.4	2.6	1.84
8	2.8	2.8	2.0	0.77
9	5.2	4.4	1.8	1.57
10	2.9	3.0	2.0	1.27

では相関性を認めることができなかった。

表5に各酵素の濾紙崩壊活性およびアビセル分解活性値を、表6には減量活性との相関係数を示した。表6から、初期減量時を基準にした減量活性とアビセル分解および濾紙崩壊活性とは相関性があると言える。特にタンパク質含有相対濃度で表したアビセル分解活性値と、その3(処理時間-減量率曲線の15分時)での減量活性は高い相関性を示している。これは、その3で求めた減量

表5 各酵素のアビセル分解活性値と濾紙崩壊活性値

酵素番号	重量濃度 (u/mg)		UV相対濃度 (u)		BSA換算濃度 (u/mg)	
	アビセル	濾紙	アビセル	濾紙	アビセル	濾紙
1	<0.001	<45	<0.001	<45	<0.001	<450
2	0.006	290	0.006	304	0.06	2900
3	0.005	200	0.001	78	0.015	570
4	0.017	700	0.019	800	0.14	5900
5	0.001	63	0.004	263	0.025	1600
6	0.019	800	0.030	1243	0.16	6600
7	0.024	870	0.029	1065	0.15	5500
8	0.008	560	0.012	819	0.08	5600
9	0.082	1400	0.022	376	0.14	2400
10	0.015	620	0.024	986	0.15	6200

表6 減量活性とアビセル分解および濾紙崩壊活性との相関性

酵素濃度	酵素活性	減量活性		
		その1	その2	その3
酵素剤濃度 (g/l)	アビセル分解活性	0.8847	0.7553	---
	濾紙崩壊活性	0.9603	0.7598	---
タンパク含有相対濃度 (A)	アビセル分解活性	0.7919	---	0.9286
	濾紙崩壊活性	0.5451	---	0.7251

活性がアビセル分解活性の求め方と類似していること、アビセルと綿とが基質（成分、構造）として同質のものであることなどによく一致している。これらは、アビセル分解活性または濾紙崩壊活性が綿セルロースの減量の目安にはなり得ることを示すものである。それに対して、酵素飽和濃度による減量活性（その1）では、酵素濃度の表し方でアビセルあるいは濾紙崩壊活性との相関係数が大きく変わることから、単に酵素濃度-減量率曲線により酵素活性評価することについては注意を要するものと言える。

本報告につきましては平成2年度から5年度にかけて実施した、大阪府先端技術共同研究開発事業で得た成果から一部まとめたものである。共同研究者の皆様に厚く御礼を申し上げます。

修飾セルラーゼの特性と繊維加工への応用

菅井 実夫* 上甲 恭平* 中村 征二*
木村 和臣** 林 壽郎*** 荒井 基夫****

1. はじめに

ここ10年来、繊維の風合い改良加工法として酵素加工が活発に検討され、一部工業化されてきた。酵素加工法は、酵素の基質特異性（特定の対象にしか酵素が作用しないこと）を利用して制御された繊維分解を行なうことで、ソフト化、表面均質化あるいは防縮性などの機能化を目的とする加工法である。現在、セルラーゼ（セルロース分解酵素）を用いた綿繊維、レーヨン、麻ならびにテロンセルなどのセルロース系繊維の減量に伴う風合い加工、あるいはプロテアーゼ（蛋白質分解酵素）を用いた羊毛繊維の脱スケールによる防縮加工やソフト加工などが行われている。このうち仕上げ加工としてセルラーゼによる繊維表面の改質処理を行った場合、消費性能として、風合いや吸水性が確かに向上するが、繊維表面構造の違いにより偏った酵素作用を受け、それに伴う物理強度の低下が著しい。これらの弊害を減じ、より均一な酵素処理を行うことを目的として、著者らは水溶性高分子により修飾したセルラーゼを利用した新規加工法を試みた。すなわち、酵素自体を巨大化するとともに水溶性高分子担体が親水性の繊維表面に対して親和性を有することを利用し、修飾セルラーゼの作用を繊維表面に偏在化させ、繊維内部への酵素侵入を可能な限り抑制しながら繊維表面から優先的に減量作用を行わせることを試みた。その結果、綿セルロース繊維等で酵素処理による極度な強伸度低下が抑制できた。また、実機の染色機を用いた酵素処理においても、消費性能として重要視される風合いの改善もできたので、これらについて報告する。

2. 方法

繊維試料は、常法により精練した綿糸（30/2²、40/2²）を用いた。修飾セルラーゼは、市販トリコデルマ・ピリデ系の酸性セルラーゼと市販の無水マレイン酸/メチルビニルエーテル共重合体（GANTRETZ[®]:GAF Chemicals

Corp.）とを所定条件下で反応させて調製した（図1）。酵素活性はソモギ・ネルソン法¹⁾で測定した。綿糸に対する酵素処理は、約30cmの長さに揃え束ねた約1gずつの試料糸束を50mlのエrlenマイヤーフラスコ中、浴比1:40、pH5.0の0.1M酢酸緩衝液で所定濃度に調製した酵素浴で弱振とう処理した。減量率は酵素処理前後の試料の絶乾量より求め、処理糸の強伸度についてはテロンセル試験機により測定した。酵素処理前後の各繊維の表面形態については走査型電子顕微鏡により観察した。

3. 結果と考察

3-1. 水溶性高分子修飾による酵素特性の変化

セルラーゼ活性に対するpHの影響を図2に示した。pH6以下の酸性領域では修飾セルラーゼの活性曲線がフリーセルラーゼ（未修飾セルラーゼ）に対し若干ながらもアルカリ寄りにシフトしている。また、pH8~9の領域ではホウ酸緩衝液系において、修飾セルラーゼの相対活性はフリーセルラーゼのそれよりも高くなることを見いだせた。さらに、pH7の中性域においてフリーセルラーゼの場合同条件下で30%の活性しか示さないのに対し、ホウ酸でのpH調整系で処理すれば修飾セルラーゼの場合、80%の相対活性を示した。詳しい理由については現時点では不明なものの、修飾セルラーゼの場合、処理浴中のホウ酸と何らかの相互作用を生じ、反応場のマイクロ環境に影響を及ぼしているものと考えられる。

3-2. 繊維の強伸度保持率

修飾セルラーゼを繊維に作用させ、その強伸度保持率を調べたところ、修飾セルラーゼ処理綿糸の強度がフリーセルラーゼ処理綿糸のそれと比較し、測定した減量率の範囲で高く保持されていることが判った（図3）。しかし、減量率-強度保持挙動の傾向はフリーセルラーゼ処理の場合と同様であった。

このことは、用いた修飾セルラーゼがフリーのセルラーゼを含んだままであり、それを分離せずに混合状態のまま使用したことも影響しているものと考えられる。図4にそれぞれの処理綿糸の電子顕微鏡写真を示した。従来から報告されてきた²⁾ように、フリーセルラーゼ処理繊維では多くの繊維において図に見られるようなラメラに沿ったクラック（裂け目）が認められたのに対し、修

* 生産技術部 繊維加工技術研究室

** 泉佐野技術センター

*** 大阪府立大学 先端科学研究所

**** 大阪府立大学 農学部

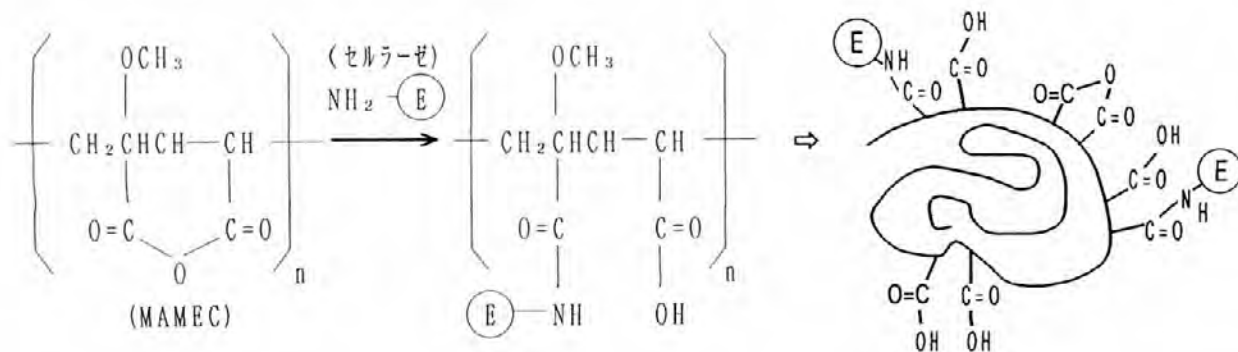


図1 無水マレイン酸メチルビニルエーテル共重合体 (MAMEC)によるセルラーゼの修飾

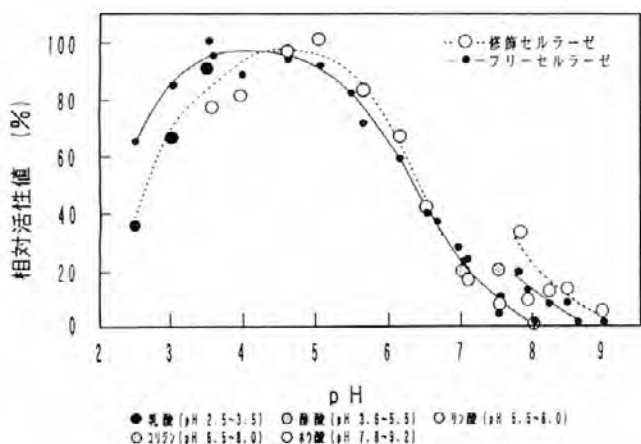


図2 修飾セルラーゼとフリーセルラーゼのpHに対する活性変化

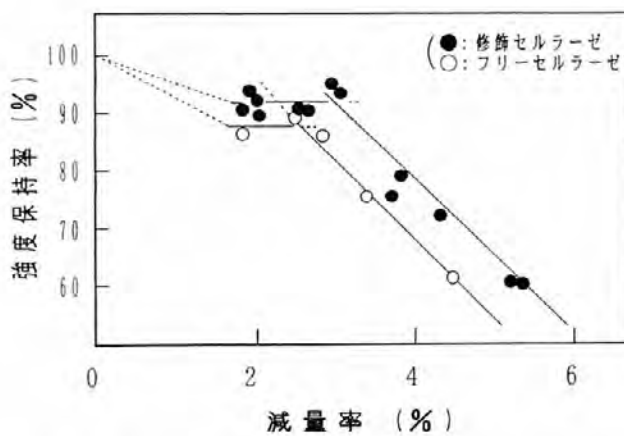
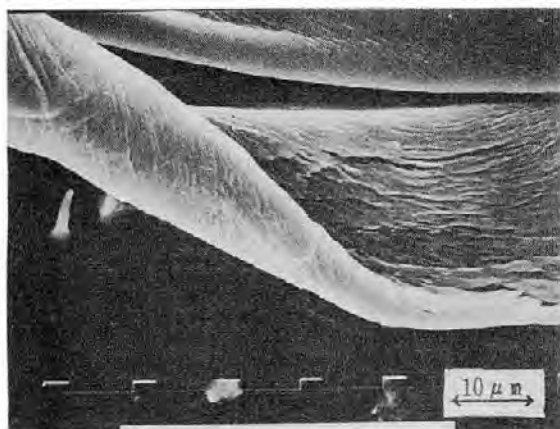
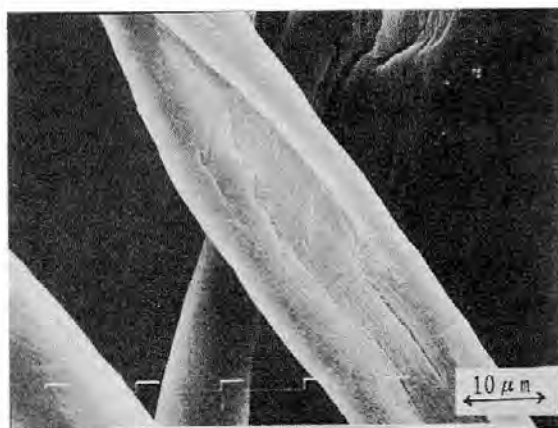


図3 セルラーゼ処理綿糸の減量率と強度保持率の関係



フリーセルラーゼ処理繊維
(減量率: 9.1%)



修飾セルラーゼ処理繊維
(減量率10.2%)

図4 セルラーゼ処理綿繊維表面の走査型電子顕微鏡写真

節セルラーゼ処理綿糸ではクラックはほとんど見当たらなかった。

このような形態観察からも酵素処理に伴う繊維の強力低下を防ぐ方法として、酵素修飾法が有効な方法の一つであることがわかった。

4. まとめ

本研究は何らかの手段により、酵素作用を繊維の表面だけに制限し、しかも可能な限り均一な酵素作用を行わせることにより、繊維深部へ障害が及ぶことを抑制することが可能ではないかとの発想から生まれた新規加工法で、処理した綿繊維の強度保持は予想通りの好結果が得られた。今回詳細は述べなかったが、修飾法は酵素の安定化にも大きく寄与するとともに、酵素の特性にはかなり大きな相違が見られた。この点については、例えば上記のような酸性セルラーゼを修飾することにより、中性

領域で用いることができる可能性があることなどから、別の用途の展開が考えられる。なお、現在この修飾セルラーゼについては、共同研究に参画した酵素メーカーにより工業化され、テンセルなどのセルラーゼ処理に用いられている。また、このような酵素修飾法は繊維加工だけでなく、あらゆる方面で利用される技術であり、今後活発に研究が行なわれるであろうと思われる。

最後に、本報告については平成2年度から5年度にかけて実施した大阪府先端技術共同研究開発事業で得たデータを中心にまとめたものであり、共同研究者に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 瓜谷郁三, 志村憲助, 中村道徳, 船津勝; 還元糖量の定量法, 10(1981)
- 2) 例えば京極興壽郎ら; 帝国学園紀要, 9, 31-35(1983)