

# ビデオ情報の利用による作業改善手法

根津 修\* 片桐 真子\*  
袖岡 孝好\* 吉田 総夫\*\*

## 1. はじめに

現在の多くの研究機関では、研究・技術指導成果の外部、内部への提供は、レポート、出版物に見られる文字情報を主体とした形態がほとんどである。しかし、社会一般の情報提供の形態は、テレビ、ビデオ、レーザーディスク、CDなどに代表されるマルチメディアと呼ばれている視覚化情報や音声化情報が大きな比重を占め始めている。

メディア装置技術が未発達の前時代では、情報というものは言語による文字情報の提供が基本であったが、新しいメディア技術が次々と生まれてくる現在のようない時代では、特に21世紀を展望した時代においては、これらの新しいメディア装置技術の利用なしに新技術情報の提供は考えられない。

しかし、テレビ、ビデオなどの映像編集技術は高度化しているものの、素人が簡単に編集するのは容易でない。また、作業教育訓練、技術解説などの業務用ビデオも広く活用されるようになってきているが、自社の現場技術を映像化して活用する方法は不十分である。さらに、映像情報の欠点として、たとえば作業状況を視覚化して見るだけでは、一見よくわかったような気がするものの受け身の情報摂取の感覚的認識に終ることが多く、文字情報のように理解するための脳のフィードバックによる理性的認識の段階に達することが難しいという問題がある。

このためここでは、コンピュータ利用によるビデオ情報の編集の平易化の方法と、ビデオ情報の積極的な活用方法について作業現場での改善手法を例にとって示す。

企業において生産ラインの作業改善は日常的に取り組まれているが、提案活動や小集団活動によるQC活動がほとんどである。そのためマンネリになりやすいという欠点があるが、ここでは、ビデオを活用して作業状況を動的に視覚化することによって、気が付かないで実施しているような無駄な作業を作業員自身と共同作業員、管理者などのそれぞれの立場から点検し、作業改善に取り組む新しい手法を提案し、金属印刷製造業における印刷

ラインの事例改善方法を示す。

## 2. ビデオ撮影に必要な機器

撮影に使用したビデオカメラレコーダーは、3CCDカメラシステム採用の高画質ハイエイト方式のCCD-VX1（ソニー<sup>®</sup>製）と家庭用に使われる8ミリビデオ2台である。その他に撮影現場でビデオカメラを固定するスタンドおよび照明用のビデオライト2台を用意する。ビデオカメラの電源としてバッテリーの準備をしておく。

現場で撮影したビデオは、不要な部分の削除と作業内容が分かる程度の簡単なタイトルを書き込む編集を行った後、そのままビデオによる点検作業に入るが、最終のまとめでの編集は、すでに報告したVideo F/Xを中心にしたビデオ編集システムを用いて行う<sup>1)</sup>。

## 3. ビデオ情報の利用による作業改善手法

ビデオ情報の利用による作業改善の手順を金属印刷製造業の事例とともに次に示す。

### (1) 点検対象作業/設備の決定

一般に作業が複雑で人手のかかる作業工程を対象にするのがよい。このような作業では、作業の熟練度が重要な役割を果たしており、簡単に改善事項を見つけだすのは容易でない。そのためじっくりと作業工程を観察する必要があるが、目視よりはビデオを利用するのがはるかに有益である。

ここでは金属印刷工程の中で、作業時間のかかる塗装/印刷ラインのロール交換作業を点検対象とする。塗装ラインの色替え、ローラー交換、型替え作業であり、作業員はライン長と補助員のスタッカーマンの2名で行われる。

### (2) 作業手順のマニュアルの作成

作業手順のマニュアルは設備導入時には整備されていることが多いが、その後の設備変更や製造品種の変化、操作手順の合理化などによる作業手順の変更が文章化されていることが少ない。このため、現状の作業手順を聞き取りしてできるだけ具体的な作業マニュアルを作成する。次にビデオ撮影に入る前にマニュアルに従って簡単な工程分析を行い、問題点を洗い出し、撮影時の留意事項をまとめておく。

\* システム技術部 情報処理技術研究室

\*\* システム技術部

表1に塗装ラインの色替え、ローラー交換、型替え作業のマニュアル例を示す。

### (3) ビデオを使っての作業改善点検を行うことの作業 者への了解/協力

作業状況をビデオ撮影する目的が作業監視的なものではなく、作業改善の参考情報にすることを作業員自身に十分によく理解してもらうことが必要である。そうでないと普通でも撮影となると作業員に緊張させがちになるのが、監視されているような気持ちでは撮影中にいたずらに緊張を強いることになり、通常作業の様子が撮影できなくなる。

### (4) ビデオ撮影

ビデオ撮影に必要な事項は次のようなものである。

#### ①撮影日時

#### ②撮影方式

##### (A) 定点連続撮影

ビデオカメラ1台を定位置に固定し、カメラアングルを決め、作業開始から終了までの作業状況を連続して自動的(無人)に撮影を行う。

##### (B) 熟練作業などの一部の詳細撮影

一部の熟練を要する作業は他の1台により撮影者が手で適時移動撮影を行う。また、撮影では時間表示記録を行う。

#### ③予備撮影と撮影時間

現場で作業の邪魔にならないようなビデオカメラの位置を決めたり、照明の必要性や照明位置、作業状況が適切に撮影できるかどうかの予備撮影を前もって行い、作業サイクルの時間を実際に点検しておく。予備撮影の結果、問題がなければその後本撮影に入る。撮影時間は作業サイクル(約1時間)の1~2回分とする。このため2日間必要になる。

#### ④撮影担当者

撮影担当者は、撮影に際して予備撮影で作業状況が的確に映し出されているかどうかをチェックして、撮影時に必要な作業項目をマニュアルで確認しておく。

### (5) 撮影されたビデオを見ながらの点検作業

撮影したビデオは、一度チェックして余分な部分を削除し、作業項目別にタイトルを書き込む編集だけを行う。

次にビデオを見ながらの点検作業に入る。

#### ①参加者の範囲

点検目的によって変える。今回は対象作業員、他ラインの作業員、主任とする。現場作業が忙しい場合は別として、新人の教育訓練の役割もあるのでできるだけ多くの人に参加してもらうのがよいが、作業改善項目を厳しく掘り出していく場合は、関係者だけに人数を絞ったほうがよい。

#### ②点検方法

#### (A) 作業項目別にビデオを見る。

作業マニュアルに従って1セクションごとにビデオウォッチングを行い、作業の段取り、動作の動きなどに注目する。なお、ビデオを見る場合、問題の少ない作業場面は倍速で見ると、点検作業が短縮できる。

#### (B) マニュアル項目を中心に自由に討論する。

討論は、QC活動などで訓練されているとわりに意見がでてくるが、そうでないとなかなか最初はでてこないものである。このため問題点だけでなく、感想でも自分の経験からでも自由に意見が言えるような雰囲気を作るように司会の役割が重要になる。

#### (C) 作業手順の問題点を抽出する。

たとえば、ライン長の指示がなくても作業分担の範囲が作業状況で分かる必要があるとか、見当合わせや塗布量測定時に片方が時間待ちになっていることなどである。

### (6) 改善点の整理と改善案の作成

たとえば次のような例が挙げられた。

①2人の作業員の呼吸が合わないと危険な作業があること。そのためにはライン長はもちろん、スタッカーマン側も100%作業内容を理解している必要があること。

②作業項目の分担が一応決まっても他者が遅れている場合の支援をどのように行うか。

③塗料攪拌の自動化など。

### (7) 改善実施案の作成と改善実施

改善点の中で実施が比較的容易なものから具体的な実施案を作成し、改善実施に取り組む。たとえば作業工程の手順を通常だと1年ほどかかっていたものを、3ヶ月で覚えるようにすることによって指示がなくても状況判断ができるようにする。

### (8) 改善された作業工程のビデオ撮影

### (9) 作業改善の方法と効果に関するビデオ編集

これらは通常のビデオ編集として行う。

## 4. おわりに

ビデオ情報の活用例とコンピュータ利用によるビデオ編集の平易化について述べた。ビデオ情報は、企業紹介、求人用、商品案内、設備操作、新人教育用などさまざまな分野に利用可能であるが、生産工程の問題抽出の手段としてもたいへん有用な手段である。

## 参 考 文 献

- 1) 袖岡,根津,片桐,吉田,技術資料, No.4,14(1994)

表1 マニュアル（色替え、ローラー替え、型替えの手順）の例

項目	時間（分）	手 順 項 目	熟練度	備 考
色 替 え	25	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 運転終了.</li> <li>・ ローラー洗浄を行う.</li> <li>・ 洗浄後の部品を取り外しする.</li> <li>・ 機械の洗浄を行う.</li> </ul>	○ ○	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 洗浄部分の内訳                             <ul style="list-style-type: none"> <li>①最上部のバット</li> <li>②ローラー</li> <li>③ローラー下の受けバット</li> <li>④最下部の受け皿バット</li> </ul> </li> <li>・ フェルトは使い捨てとする</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ フェルトを交換する.</li> <li>・ タンク中の塗料入れ替えを行う.</li> </ul>	○	
ロ ー ラ ー 替 え	20	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ローラー圧調整を緩める.</li> <li>・ コンポジションギアを抜く.</li> </ul>	○ ○	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 温度が設定温度になるのに30分かかるので予め設定しておく.</li> <li>・ ローラーをローラー移動に載せローラー置き場へ移動する.</li> <li>・ ローラーの軸両端部の錆をサンドペーパーで落とす.</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ チェーンブロックで移動する.</li> <li>・ ローラー移動車にのせる.</li> </ul>	×	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 調節温度をボタンで入力する.</li> <li>・ ローラーの新旧交換を行う.</li> </ul>	×	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 新しいローラーをはめ込む.</li> </ul>	○	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 圧調節ねじを締める.</li> </ul>	○	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ コンポジションギアを取付ける.</li> </ul>	◎	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ローラーの位置合わせを行う.</li> </ul>	◎	
型 替 え	15	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ プッシャーの調節を行う.</li> <li>・ アタッチメントの調節を行う.</li> <li>・ サイドガイドの調節を行う.</li> </ul>	◎ ◎ ◎	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 見当合わせと塗膜測定は同時に並行して処理する.</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>①フィード側</li> <li>②コーター側</li> <li>③オープン入り口側</li> </ul>	○ ◎ ○	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 段取り</li> <li>①洗浄後の部品の取付</li> <li>②塗料のフィルター布取付</li> </ul>	○ ○	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>③塗料の供給</li> <li>④機械の回転</li> </ul>	○× ◎	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>⑤ローラー圧調節</li> </ul>	◎	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 見当合わせをする.</li> <li>・ 塗膜の測定</li> <li>①サンプル塗膜片の焼き</li> <li>②塗膜量の計量</li> <li>③次回サンプル塗膜片作製</li> </ul>	◎× ○×	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 温度の確認</li> </ul>	○	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 校正</li> <li>・ 運転開始</li> </ul>	◎ ◎	

× → 無駄発生率が高い    ○ → 要熟練度    ◎ → 要最大熟練度

# レーザー微細加工装置の利用性と加工品質の向上

中西 隆\* 永田 伍雄\*\*

## 1. はじめに

当研究所ではNd:YAGレーザー微細パターン加工装置を導入以来、装置の利用性を向上するためのソフトウェアの開発と加工品位を向上するための装置改良を行い、一定の成果を得ることができたのでここで報告する。

本装置のようなNC言語で動作する加工機では、目的のパターンに対応した座標をNCプログラムに記述しなければならず入力ミスが発生しやすいため、加工してみないと目的のパターンを描けるかどうかわからない。現実的に、この方法で複雑なパターンを加工することは不可能に近い。そこで、市販のCADソフトウェアで作成したデータからNCプログラムに変換することでCADデータをそのまま利用できるソフトウェアを開発した。

また、レーザーで一定の溝を刻むような加工においては、加工速度が溝の幅や深さに大きな影響を及ぼすため加工速度のばらつきによって加工品質が悪化する。この影響を抑えるため、加工速度を検出してレーザー出力を制御する装置を開発し良好な結果が得られた。

## 2. CADソフトからNC言語への変換プログラムの作成

### (1) 目的

本装置はNCプログラムで記述された指示内容に従って加工テーブルが移動することで任意のパターンでワークを加工することができるが、複雑な図形を直接NCプログラムで記述することは困難である。そこで、パソコン用として一般に市販されているCADソフトを使ってNC装置を駆動できるよう、CADソフトが出力したプロッタデータ（プロッタを駆動するための命令語）又はCADソフト間のデータ交換用フォーマットとして事実上の標準となっているDXFデータからNCプログラムを作成するソフトウェアを作成した。このソフトウェアの作成にあたっては、CADソフトの種類や動作コンピュータを特定しないことと、将来のプログラムの機能強化や類似プログラムの開発時にプログラムの一部分を再利用できるようにすることを考慮し、プログラムの各部分を

```
A.$62.H.Y0.0.Z2720.1800.J1.0.1.L0.M1443.74.D1479.63.D1515.52.D1551.44.D15
88.37.D1625.33.D1662.30.D1699.28.D1736.29.D1773.32.D1809.36.D1846.42
.D1882.50.D1918.59.D1954.71.D1989.84.D2023.99.M2024.99.D2057.116.D20
90.134.D2122.154.D2152.175.D2182.198.D2210.222.D2237.247.D2262.274.D
2287.302.D2310.331.D2331.361.D1000.502.D1015.468.D1016.467.D1032.434.D
D1050.401.D1070.370.D1091.339.D1114.310.D1138.281.D1163.254.D1190.229
.D1218.204.D1247.181.D1277.160.D1308.140.D1341.121.D1374.104.D1408.8
8.D1443.75.M2215.1298.D1193.276.M1193.1298.D2215.276.M1193.276.D1193.12
98.M2215.276.D1193.276.M2215.1298.D2215.276.M1193.1298.D2215.1298.D10.136
0.1326.1113.445.0.3600.0.EJ0.H.
```

図1 CADソフト(CANDY)から出力されたプロッタデータ(GPGLプロッタ言語)

```
0 SECTION 0 30 1
2 $REGENMODE 0 10
9 HEADER 70 VERTEX 8 -49.157706
9 $ACADVER 9 1 8 20
1 $FILLMODE 10 29.502666
1 AC1006 70 -50.40447 30
9 $EXTMIN 9 20 0 VERTEX
10 $QTEXTMODE 9 31.444996 8
20 70 0 10
9 0 0 VERTEX 8 -49.039465
9 $EXTMAX 9 8 20 29.002324
10 10 30
100.76308 20 VERTEX 8 -49.97887
48.134116 9 30.972136 8
9 $ACADVER 10 0 10
1 -52.113441 0 0
1 AC1006 20 VERTEX 8 -49
9 32.786614 8 20
$INSBASE 30 10 28.5
10 0 10 30
0 0 -49.628337 0
20 VERTEX 8 30.489519 8
9 10 30 1
$LIMMIN 10 0 10
10 -51.473866 0 VERTEX 8 -49
0 20 32.354029 8 20
0 30 10 28.5
9 0 10 30
$LIMMAX 0 -49.354255 0
10 VERTEX 8 29.999051 0
12 8 30 0
20 10 0 0
9 -50.903459 0 0
9 $ORTHOMODE 20 VERTEX 8 0
70 31.906234 8 EOF
```

図2 DXFファイルの出力例

機能別にモジュール化してプログラミングを行った。

### (2) 市販ソフトデータ出力形式について

一般的な市販ソフトで出力された代表的なプロッタ用のプロッタデータの例を図1に、CAD間のデータ交換用に使用されるDXFデータの例を図2に示す。いくつかのCADを調査したところ、ヒューレットパッカード社のプロッタ言語であるHPGLとグラフテック社のプロッタ言語であるGPGLはほとんどのCADソフトがサポートしていることがわかった。また、DXFデータを読み書きできるソフトも増えてきている。

\* システム技術部 情報システム研究室

\*\* 材料技術部 電子デバイス研究室

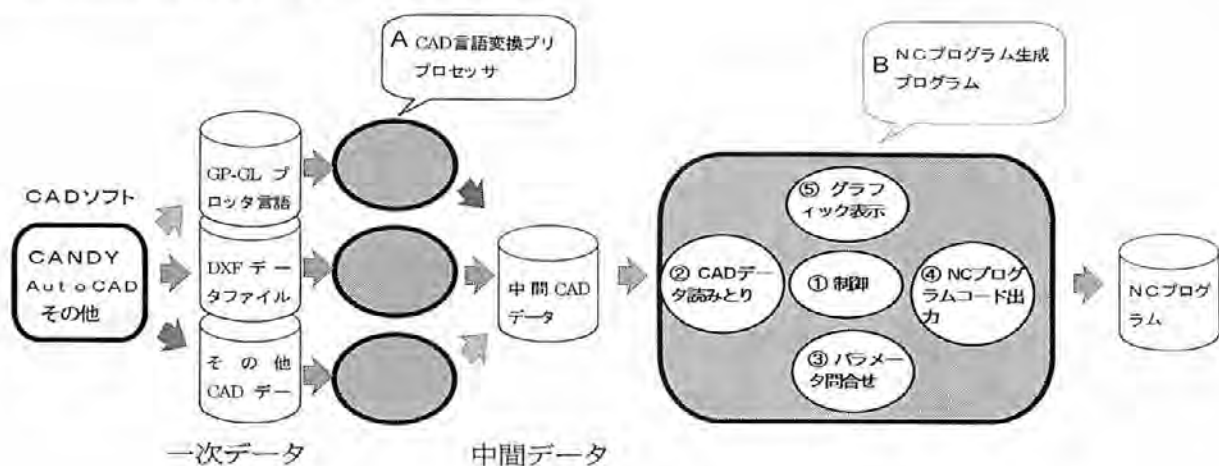


図3 ソフトウェアの構成

表1 中間CADデータの構文

Ax,y,r1,r2,a1,a2	円弧 x,y 中心座標 r1,r2 半径 (開始点, 終了点) a1,a2 角度 (開始点, 終了点) (deg)
Sx,y	直線の開始点
Cx,y	直線の通過点
Jn	ペン番号
Mx1,y1,x2,y2	加工領域四角形

(3) ソフトウェアの設計方針

できるだけ多くのCADソフトからのデータを利用できるようにするためには、多くのプロッタやCADデータ形式をサポートしなければならないが、これらのデータの読み込み・解析をすべてプログラムに含めてしまうとプログラムサイズが膨大なものとなり、また将来別のデータ形式を追加しようとした場合もプログラム変更に要する労力が多大なものになってしまうおそれがある。

そこで図3に示すように、CADソフトから出力される一次データファイルを中間CADデータファイルに変換するプログラム(CAD言語変換プリプロセッサ: 図中A)と、中間CADデータファイルからNCプログラムファイルを出力するプログラム(NCプログラム生成プログラム: 図中B)の2つに分けることにした。これによって、他の種類の一次データファイルを追加しようとした場合でもCAD言語変換プリプロセッサだけを作成すればよいことになる。

(4) 中間CADデータの仕様

CAD言語変換プリプロセッサで出力する中間CADデータは、一次データに含まれる図形以外のデータなどの余分な情報は捨て去り、図4に示すようなNC加工に必要な図形データだけを抽出したものである。中間CADデータの構文は表1のとおりである。

ここで、加工領域四角形(M)とは図形の原点を決定

```

A:YC6DAT000.DXF
S714285,9285715
C1160713,9285715
S937500,9553571
C937500,8214285
S714285,8750000
C825891,8928571
C937500,9285715
C1160713,8928571
S1272321,9375000
C2165177,9375000
S1495535,9553571
C1495535,9196429
S1941963,9553571
C1941963,9196429
S1160713,9196429
C2276785,9196429
S1272321,8482143
C1272321,9017858
C2165177,9017858
C2165177,8482143
C1272321,8482143
S1272321,8750000
C2165177,8750000
S1718780,9196429
C1718780,8482143
S1495535,8392858
C1160713,8214285
S1941963,8392858
C2276785,8214285
S3281250,9553571
C3281250,8303571
S2611607,9196429
C2611607,8303571

C3950892,8303571
C3950892,9196429
S5513391,9375000
C5513391,9196429
C5401785,8928571
C4290178,8750000
C4955357,8482143
C4508927,8303571
S6183035,9017858
C6294641,8750000
S6517856,9107143
C6629464,8839285
S7187500,9107143
C7187500,8839285
C7075891,8571429
C6832678,8392858
C6517856,8303571
C6406250,8303571
S8526785,9464285
C8526785,9285715
C8415178,9107143
C8303570,9017858
C8080356,8928571
S8526785,9285715
C9196428,9285715
C9196428,9107143
C9084820,8839285
C8973214,8660715
C8750000,8482143
C8526785,8392858
C8191964,8303571
M0,7500000,1000000,1000000
    
```

図4 中間CADデータの例

するための基準座標として使用するための四角形領域である。本プログラムでは、この基準四角形の右下を原点(X座標0, Y座標0)となるように座標変換してNCプログラムを生成する。このため、CADソフトでの図形の描画位置は任意に選択することができる。加工領域四角形は特定の線種で描画された最大面積の四角形を抽出するようにしている。

(5) NCプログラム生成プログラム

NCプログラム生成プログラムは、CAD言語変換プリプロセッサで出力された中間CADデータからNC装置用のNCプログラムを生成するものでこの過程で加工に必要な様々なパラメータを入力して適切な加工条件になるようNCプログラムを構成する。本プログラムは、加工条件の検討やレーザー加工装置の変更に伴って機能変更や



図5 NCデータ生成プログラムのパラメータ入力

機能追加の機会が多いプログラムであるため、プログラムの各機能部分をモジュール化して管理した。各モジュールでは同じデータや資源を共有する複数の関数を定義しており、他のモジュール内の関数からの呼び出しにおいては、やりとりするデータ量をできるだけ少なくするようにしている。各モジュール（図中、①～⑤）は次の機能を実行する。

#### (A) 制御（図中①）

図形命令を取り出し、対応するNCプログラムコード（直線補間、円弧描画、レーザ光のオン・オフ、スムージング機能のオン・オフ）を出力するよう各モジュールへ指令を出す。CADデータが終了すればNCプログラムコードの出力終了を指令し、プログラムを終了する。

#### (B) CADデータ読みとり（図中②）

他のモジュールからの要求を受けて、中間CADデータファイルから読み出した図形命令を引き渡す。

#### (C) パラメータ問い合わせ（図中③）

図5のような画面によって、加工に必要なパラメータを入力する。

#### (D) NCプログラムコード出力（図中④）

NCプログラムの初期化、終了、描画（直線、円弧）、レーザのオン・オフ、スムージング機能のオン・オフのNCプログラムコードを出力する。同時に加工パターンを画面上にグラフィック表示する。また、出力したNCプログラムのサイズをチェックし、指定の長さ以上になるとファイルを分割する。

#### (E) グラフィック表示（図中⑤）

このプログラムを様々なコンピュータで実行できるよう、コンピュータの違いによるグラフィック出力コードの違いをここで吸収する。

#### (6) レーザ加工のための機能

高精度な加工を行うために、次のような機能をソフトウェアで実現した。これらの諸条件は図5の画面から入力する。

#### (A) レーザ光のオン・オフのタイミングの設定

これは、加工パラメータの『シャッター開前タイマー』

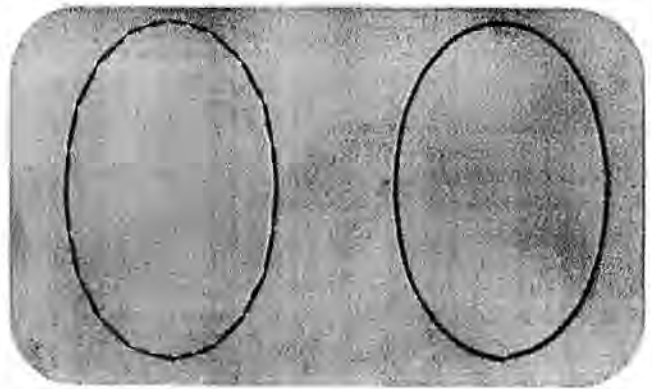


図6 スムージング処理の効果

と『シャッター開後タイマー』、『シャッター閉タイマー』で指定されるレーザ光シャッターのタイミング調整機能である。これらの遅延時間は、加工テーブルとレーザ光が実際に照射／切断されるまでの時間遅れを調整する。

#### (B) 拡大縮小機能

通常、プロッタ出力の精度は0.1mm程度であるため、CADソフトで0.1mmより小さい精度で設計しても、プロッタデータでは0.1mm精度に切り捨てられてしまう。このため、CADでのパターンを実際より大きく設計し、NCプログラムへの変換段階で縮小することで必要な加工精度を保つことができる。このため加工パラメータの『スケール』に縮小／拡大倍率として指定する。

#### (C) スムージング機能

CADで複雑な自由曲線を描いた場合、本装置では連続直線として加工される。この場合、NC装置の動作は各直線の開始点と終点で停止し、この結果全体的な加工時間が長くなり、停止点前後の場所でレーザ光照射時間が長くなるため加工深さが深くなってしまふ。このような問題を軽減するため、連続直線の方向変化が小さい場合（角度をパラメータとして指定する）は指定点近傍を通過するスムージングモードとし、指定値より角度が大きい場合は精密終点モードにする。このスムージング処理を行う角度は、加工パラメータ『スムージング角』で指定する。図6は、楕円を描画したときのスムージング処理の効果を示している。スムージングなし（a）の場合、楕円は連続直線として加工されており曲線になっていない。また各直線の接点では深い穴が発生している。一方、スムージングあり（b）の場合、楕円は滑らかな曲線として加工されている。ただし、曲線の開始点と終了点での穴の発生はこの方法でも避けられない。

#### (D) プログラム分割機能

本装置はNCプログラムを一旦メモリに格納してから加工を行うため、メモリ容量の制限によって複雑なパターンを加工する長いNCプログラムの実行は不可能である。このため、NCプログラムを一定の長さの複数のプログ

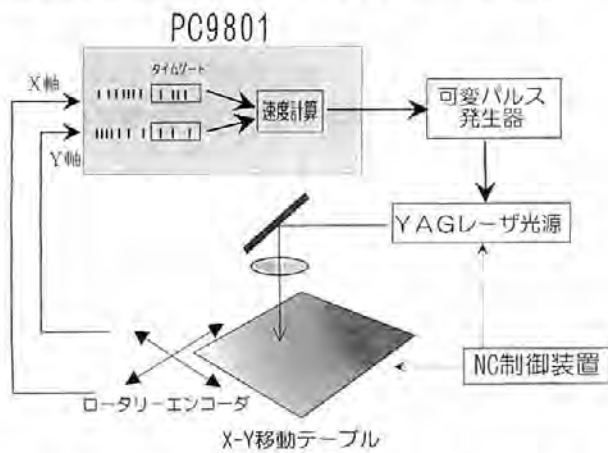
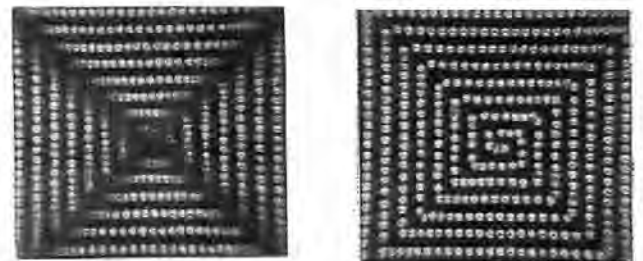


図7 加工速度によるレーザー出力制御のシステム構成



(a) 従来の加工法  
加工テーブル速度：500mm/min  
タイムゲート回数 (bのみ) 200回/秒

(b) レーザ発振制御 100 μm

図8 ステンレス板へのレーザー加工

ラムとして自動分割する機能を実現した。プログラムを分割するサイズは、NCプログラムのステップ数で指定し、加工パラメータの『最大ステップ』で指定する。ただし、加工命令がこのステップを越えても連続直線の中間点などでは分割は行わず、実際にプログラムを分割するのはレーザーがオフになった部分である。

(E) 繰り返し加工機能

深い溝を刻む場合、レーザーの出力を大きくしたり加工速度を低速にすると加工線の幅が不必要に広がってしまう。このような現象を避けるため、同じパターンを複数回繰り返し加工できる機能を設けた。加工の繰り返し回数は、加工パラメータの『繰り返し』で指定する。

3. 加工速度に連動したレーザー出力制御

(1) 原理

レーザー加工においてはレーザー出力と加工速度の関係が加工結果に大きな影響を及ぼし、一定の出力のレーザービームで加工を行う場合には加工速度の速い部分と加工速度の遅い部分（加工の開始点や終了点など）では加工幅や加工深さなどにばらつきが生じる。特に、パターン線の分の開始点と終了点付近では停止状態からの立ち上げと、定速状態からの停止に至るまでの大幅な速度変化が発生することによって加工状態が著しく変化する。また一定速度で加工を行っているような条件でも、装置の特性によって加工速度に変動が生じる場合もある。

このような現象を抑えるためには、常に加工速度を一定にするか、加工速度に連動させてレーザーの出力を制御する必要がある。

本加工機で使用しているパルスレーザーでは、レーザー出力はパルス発生周波数に比例し、パルス発生周波数と加工速度とを連動させることで加工速度に依存しない一定の加工を行うことができる。そこで、加工テーブルの移動速度を検出してレーザーのパルス発振を制御する装置を開発した。

(2) システム構成

本装置の構成を図7に示す。レーザー加工テーブルのX軸とY軸からテーブルの移動によって発生するパルスをPC9801コンピュータに取り込み、一定時間（タイムゲート）内のパルス数を計測することで加工テーブルの移動速度を検出する。この移動速度からパルスレーザーの発振周波数（レーザーの出力と正比例するとみなす）を計算し、レーザーパルス発振回路へ指令する。

(3) 実験結果

図8に、レーザー発振制御の有無によるレーザー加工状態の違いを示す。この加工では、本実験で開発したシステムの有用性を示すため、30 μm あたり1パルスのレーザー光が出力されるよう設定した。従来の加工法では、加工テーブル速度の台形制御等の影響によって加工テーブルの起動時と停止時の速度が指定速度より遅くなる。これによって、図8(a)のように照射スポット間隔が小さくなり、最終的にはレーザーパルスが重なって照射されるためステンレス板がダメージを受け、均一な加工ができない。一方、図8(b)のようにレーザー発振制御を行うと、加工テーブルの速度ムラ等の影響を受けずにほぼ所定の間隔でレーザー光が照射でき、均一な加工が可能になった。

(4) 考察

本制御システムは、台形制御及び制御ムラによる加工テーブルの速度変動を取り除き、しかも単位距離あたりのパルスレーザー光照射回数が任意に設定できるため、一定エネルギーのレーザー光照射条件を必要とする加工に適している。したがって、層状に蒸着された膜の選択的除去加工、均一深さ加工及び均一断幅加工など高度な加工に効果を発揮すると考えられる。本実験では単位距離あたりのパルスレーザー光照射回数を制御するシステム構成を採用したが、連続的に発振するレーザー光の強度をコントロールし単位距離あたりの照射エネルギーを均一にするシステム構成にも応用できるため、本制御方法の広範

困な利用が期待できる。

#### 4. 結 言

今回は、レーザ加工装置をソフトウェアとハードウェアの両面から改良することで、利用性（操作性と用途）の向上と加工精度の向上という効果を得ることができた。

しかし、今回のような方法による装置の改良にも様々

な限界があることも明らかとなった。たとえば、本加工機のNC制御装置はプログラム蓄積方式をとっているためにプログラムサイズに限界がある。このため複雑なパターンを加工するときに本ソフトウェアでサポートしたプログラム分割機能が必要となっているが、今後パソコンNC装置が普及すると装置改良の自由度が高まりさらに高精度の加工を行えるようになると思われる。



# 金属材料の事故調査事例

辻 栄治\* 立花 有功\* 藤田 直也\*  
 藤井 俊之\* 水越 朋之\*

## 1. はじめに

金属材料が何かの原因で破壊した時、原因調査は、破面解析により、その材料はどのような割れ方をしたかという破壊様式を調べる事から始められるのが一般的である。破壊様式が、例えば疲労破壊という事がわかれば何故そのような破壊が起こったのか、材質、形状、製造方法、使用状況など色々な角度から検討し、破壊の主要因が推定される。したがって、破面解析は事故調査の入口であり、最も重要な作業である<sup>1)</sup>。破面解析を十分行うには試料である破面がある程度清浄でなければならない。破面が錆で覆われていたり、こすれて摩擦していたりすれば解析不能となる。

本報告では調査を依頼された約150件の事故例の内、破面観察が可能な130件について、破壊様式を特定し、それぞれの破壊様式における事故品の種類、使用されている材料、事故原因を分類した。そして原因がほぼ特定できた調査事例を1例報告する。

## 2. 調査方法

破壊事故調査活動の手順を図1に示す。調査活動の内最も重要な作業は、(2)の項の破断部の調査であり、これは破面解析と表面損傷、付着物、形状、寸法変化などの破断部周辺の調査である。破面解析は実体顕微鏡と走査電子顕微鏡を併用して行い、破壊様式、破壊の起点、亀裂の進展方向などを調べた。これらの結果と図1(1)の項で述べてあるような、破壊部品に関する様々な情報を整理し、総合的に検討して、破壊の主要原因を推定した。必要に応じて材料組成分析、金属組織観察、硬さ試験、引張り・曲げ試験、X線マイクロ分析を行い、推定した破壊原因の妥当性を確認した。

## 3. 結果と考察

破壊様式は急速破壊、疲労破壊、環境破壊の3種類に大別した。急速破壊は伸びを伴う延性破壊と、材料がほとんど伸びずに破壊する脆性破壊に分けられるが、両者は短時間で一気に破壊するという点で同じであるため、

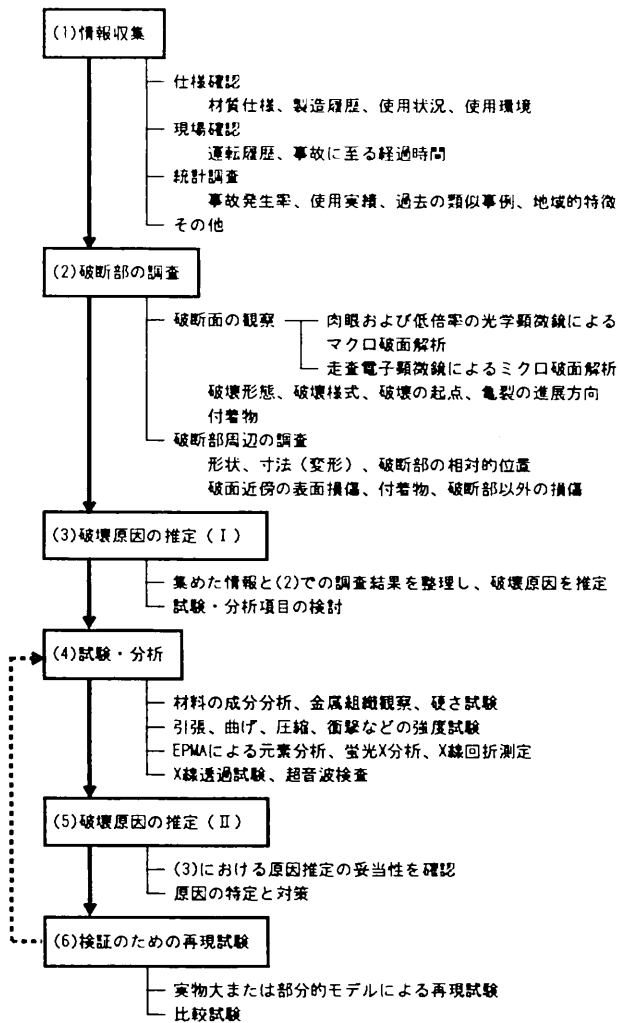


図1 破壊事故調査活動の手順

急速破壊1つにまとめた。疲労破壊が、腐食環境下で生じ、応力腐食割れが同時に進行する場合、腐食疲労破壊と呼ばれるがここでは起点部位の破面より判断して疲労破壊と応力腐食割れのいずれかに決めた。それぞれの破壊様式における機械部品の種類、使用されている金属材料の種類、そして破壊の主要原因を表1, 2, 3に示す。次に個々の破壊様式ごとに表1~3の説明を行う。

### (1) 急速破壊

急速破壊は疲労破壊の最終破断部に現われるのが普通で、これ単独での事故は少ないと言われているが、本調査では130件中37例(28%)に達し、大きな割合と言える。そしてこの内、原因が推定できたのは30例であった。

\* 材料技術支部 金属材料研究室

表1. 個々の破壊様式における機械部品の種類

破壊様式	破壊部品の種類								小計	
	シャフト	バネ類	送風機の羽根	歯車 ベアリング	ボルト ナット フック ピン類	チェーン ワイヤロープ 導線	パイプ類	継ぎ手 蝶番 フレーム類 その他		
急速破壊 (延性, 脆性)	4		2		13	9		9	37	
疲労破壊	9	15	4	5	18	3	5	11	70	
環境破壊	応力腐食 割れ	2	1			4		8	3	18
	水素脆性 その他		1		1		1		2	5
小計	15	17	6	6	35	13	13	25		

急速破壊は何の前ぶれもなく突然起こるため大事故になりやすく、時には人的被害にまで及び極めて危険な破壊である。

表1に見られるように急速破壊はバネ類、歯車、ベアリング類、パイプ類を除いてほとんど全ての機械部品で生じている。バネ類は使用目的が衝撃的荷重の吸収であり、パイプ類は大きな荷重を受けるような使用状況ではないため急速破壊が生じないのは理解できるが、歯車、ベアリング類にこの破壊が見られなかったのは意外である。その理由としては次のように考えられる。今回調査した歯車、ベアリング類は比較的高級部品でかつ量産品であり、このため十分な生産管理と予備テストが行われていたと思われる。

材質別(表2)では強度の小さい非鉄材料や鋳物類が3割程度あるが、残りの大半を高強度が得られる機械構造用鋼が占めている。

原因としては表3に示したように多岐にわたるが特徴的なものについて述べる。材料欠陥の内容は非金属介在物の偏析または材料表面部への集中である。そして製品は海外で製造されたものである。原因の約半数を占めたのは工作上的欠陥で熱処理と各種の加工である。運転上の問題点としては過負荷によるものが多かったが、具体的には衝撃的負荷である。これは運転者側にも問題点があるが、設計者側があらかじめ予想し得る場合もあり、設計上の欠陥と言えなくもない。

## (2) 疲労破壊

変動荷重を受ける機械部品は破壊の8割程度が疲労破壊であると言われている<sup>2)</sup>。今回の調査においては130

例の内、半分強の70例が疲労破壊であり、原因を推定できたのは48例であった。130例のなかにはパイプ類など変動荷重を受けない部品もあり、これらを差し引いた場合の疲労破壊の割合は7割程度と考えられる。

表1に示すように事故品の種類としてはほとんど全ての機械部品で生じている。特にバネ類では17の事故例の内15例にみられた。材料的特徴としては特筆すべき傾向はなく、使用個数が多い程多くの破壊例がみられるだけである(表2)。破壊原因としては表3に分類したようにさまざまな要因が平均的頻度で現われており、その一部を抜粋して具体的に説明する。

形態の不相当とは段付シャフトのRとり不足や応力集中の原因となるような切欠き部の存在である。熱処理の欠陥とは雰囲気熱処理で発生する粒界酸化亀裂や浸炭層の結晶粒粗大化が原因で起き易くなる表面亀裂のことである。加工上の欠陥とは溶接不良や表面キズのことで、組立上の欠陥としてはボルトの締め付け不良が多い。過負荷とは無理な運転、送風機の羽根の付着物、過積載など運転上に問題があると考えられる場合が多いが、急速破壊の説明の部分で触れたように設計時に予測できる例もあり、一方的に運転上の問題として片づけられない。接触とは運転中に他の部分と継続して接触することであり、雰囲気とは腐食孔が疲労破壊の起点となった例である。

## (3) 環境破壊

環境破壊の大半は応力腐食割れで破壊部品としてはパイプ類が多い。また、材料別で見るとオーステナイト系ステンレスが半数以上を占め、他はアルミや銅合金に現

表2. 個々の破壊様式における金属材料の分類

破壊様式	使用された金属材料							
	構造用鋼 SS等	機械構造用鋼		バネ鋼	ステンレス	Al合金	Cu合金	鋳鉄, 超合金 Zn鋳物, その他
		炭素鋼	合金鋼					
急速破壊 (延性, 脆性)	2	10	13			2	3	7
疲労破壊	6	12	21	14	11	4	1	1
環境破壊	応力腐食 割れ			1	11	2	4	
	水素脆性 その他		1	1			1	2
小計	8	23	35	15	22	8	9	10

表3. 個々の破壊様式における主要原因の分類

破壊様式	破壊の主要原因											
	材料 欠陥	設計上の欠陥		工作上的欠陥			運動上の問題点					その他
		材料の 不適當	形態の 不適當	熱処理	加工	組立	過負荷	ゆるみ	接触	振動	雰囲気	
急速破壊 (延性, 脆性)	3.5	1.5	2	4	8	2	7		1		1	7
疲労破壊	1.5	3.5	6	4	4	6	6.5	3.5	7	2	4	22
環境破壊	応力腐食 割れ		1.5	2.5	2.5	1					12.5	
	水素脆性 クリープ		1	1	1	1					1	1
小計	5	7.5	9	11.5	15.5	9	13.5	3.5	8	2	18.5	30

加工：研削，研磨，溶接，鋳造，鍛造，原因が2つにまたがる場合それぞれを0.5とした。  
組立：締め付け，溶接

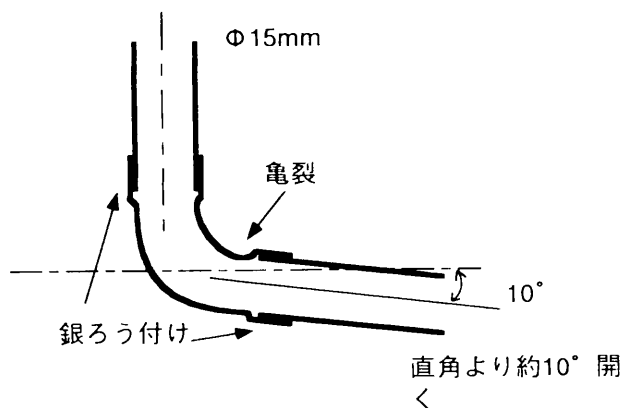


図2 亀裂発生パイプ

われている(表1, 2)。応力腐食割れは材質，外部応力または内部歪み，腐食環境の三つの要素が同時に満たされた時に生じる。しかし三つの要素の内，腐食環境が最も主要な役割りを果たしていると考えられる。表3に見られるように，本調査においても多くの事例で，材質や応力の点で特に問題がない時破壊原因を雰囲気にて特定した。実際に，破断面またはその近傍表面の付着物をX線マイクロアナライザーで分析した所，ステンレス材では塩素が，そして銅合金ではアンモニア置換化合物の存在を伺わせる元素が検出された。応力腐食割れ以外での内訳は，水素脆性が2例，クリープ破断が2例，高温破

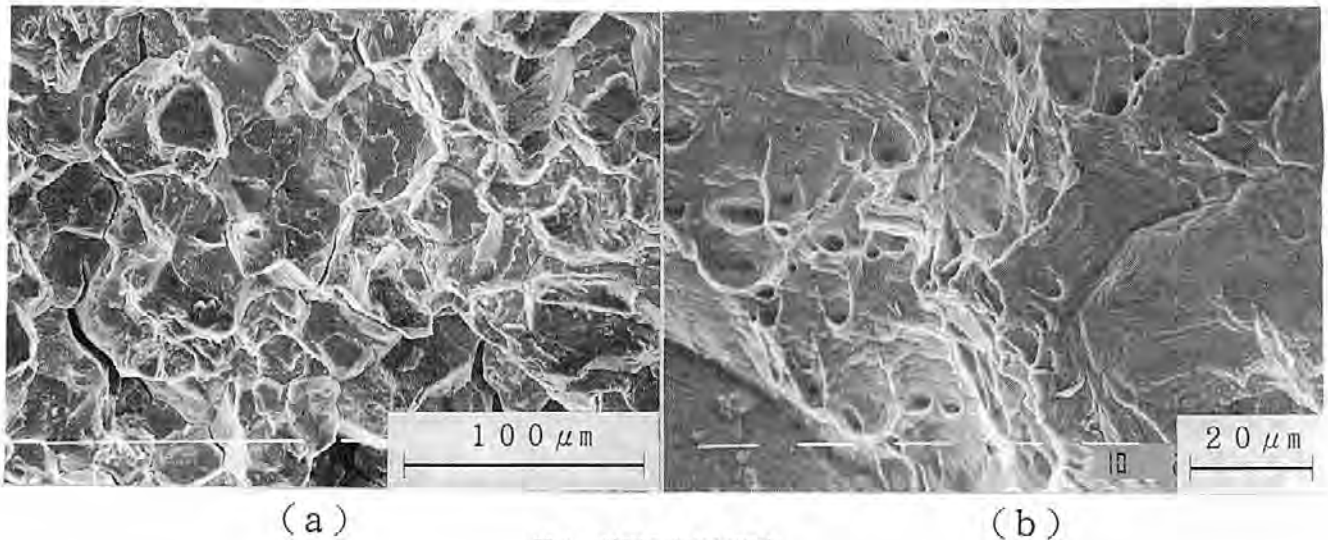


図3 破面のSEM写真

壊が1例である。

最後に原因が特定できたと考えられる事故調査事例を紹介する。

#### (4) 銅パイプの亀裂発生原因調査

##### (A) 状況

フロンガスパイプラインのガス圧が低下したため点検したところ、ガス検知器によりガス漏れを発見。ガス漏れを起こした部分は材質がJIS:C-1220、外径15mmの銅パイプで、L字型に加工した継ぎ手の内側コーナーである。

今回この事故が発生した納入先では他に5ヶ所のガス漏れがあった。他の納入先ではこれまでのところガス漏れは報告されていない。

##### (B) 調査結果

###### (a) 外観

図2に示すように、L字型継ぎ手はコーナー部より数mmの所でパイプの広げ加工が施され、この部分で銀ろう溶接されている。パイプの円周方向へ約数10mmの長さに発生した亀裂が継ぎ手コーナーの内側に認められた。

L字継ぎ手は当所90°の角度に加工されていたが、図1に示すように事故品では外側に約10°広がっていた。これはL字型を開こうとする力が働き、結果としてコーナー内側に引張り応力が発生する。

###### (b) 走査電子顕微鏡 (SEM) による破断面の観察

破壊様式を調べるため、図2に示した亀裂を開き、破断面をSEM観察した。破断面のSEM像を図3に示す。破面の大部分は(a)のように、粒状破面であり、破断面全体はこのような粒状破面で構成されている。(b)は亀裂がパイプの内面にまで達せず、皮一枚の状態に残った部分で、亀裂を開いたときに引き裂かれて生じた延性破面である。主亀裂付近のパイプの外表面に腐食孔などは認められないが、内面にまで達していない亀裂が多数認

められる。

以上の破断面の観察から、破壊様式は粒界型の応力腐食割れで、亀裂はパイプの外表面より発生したものと推察される。

(c) X線マイクロアナライザー (WDX-EPMA) による破断面上の汚れの元素分析

円周方向に発達した亀裂の中央部は時間的に最も早い時点で亀裂となった部分であり、外部から進入したと思われる物質で汚れている。応力腐食割れを引き起こした腐食環境を推定するため、この付着物の元素分析を行った所、Ca, Cl, S, Oなどが明瞭に検出された。

EPMAではどのような化合物であるかの推定はできないが、Ca, Cl, S, Oを含んだ複数の化合物がパイプの表面に存在し、応力腐食割れを引き起こす環境を作ったものと考えられる。

###### (d) 金属組織

破断面近傍の金属組織観察の結果、銅合金の金属組織としては一般的組織で特に異常は認められなかった。破断部位では結晶粒界に沿って亀裂の進行が認められたが、これは粒界型応力腐食割れの特徴の一つである。

##### (C) 破壊原因の推定と対策

破断面およびその付近のパイプ外表面のSEM観察や金属組織観察の結果から亀裂発生における破壊様式は応力腐食割れであることが認められた。応力腐食割れは材質、応力、腐食環境の3つ要素が同時に満たされてはじめて起こる割れであり、今回の事故についてそれぞれの要素を検討する。

(a) 材質 パイプ材はJISのC-1220材であり、Pを0.015~0.04wt%含んだリン脱酸銅である。この材料はNH<sub>4</sub>OHやNH<sub>3</sub>の置換化合物(アミン)が存在する環境下で割れ感受性をもつ。ちなみに電気分解銅や無酸素高電導銅では同様の環境下で応力腐食割れは生じない。

(b)応力 L字型継ぎ手にはその曲げ角度を開こうとする力が働いており、コーナーの内側は引張り応力を受けている。

(c)腐食環境 EPMAにより破断面上の汚れからCa, Cl, Sなどが検出された。EPMAでは、汚れがどのような化合物であるのかは同定できないが、これらの元素を含むなんらかのアミンの存在が推定される。

以上をまとめると、L字型継ぎ手コーナーの亀裂は上述の(a)～(c)の3つの要素が満たされて生じた応力腐食割れである。

対策としては、上の3つの要素を除去すれば良いが、施工条件や材料コストを考慮すれば、銅パイプを適当な方法でコーティングする事により、(c)の要素を除去する事が現実的である。

### 参 考 文 献

- 1) 北川英夫, 小寺沢良一, フラクトグラフィ, 培風館 1977, p.1
- 2) 辻 栄治, 産技総研ニュース, 第45号, 6(1995)

# 内部に中空を有する銅焼結合金の試作

藤井 俊之\* 花立 有功\* 辻 栄治\*  
水越 朋之\* 藤田 直也\* 金田 博之\*\*

## 1. はじめに

各種金属製品の内部に流体の経路等を目的として特定の空間が必要な場合があるが、機械加工あるいは放電加工によって得られる形状には制約があり、複雑に屈曲した形状や、内部に進むにしたがってその形が拡がっていくような空間を得ることは極めて困難である。

そこで内部に配置した有機物を昇温により除去しその形骸による任意中空形状を持つ焼結体の製造を試み、前報<sup>1)</sup>においてその可能性について報告した。その結果、本法により焼結材料を作製するにあたっては脱脂工程は極めて重要なプロセスであると推察された。そこで本報では脱脂挙動および有機物（パラフィン）の焼結体密度・残留炭素量におよぼす影響について検討を加えた。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材料

実験に供した銅粉末は噴霧法により製造されたもので、その純度は $>99.8\text{wt}\%$ であり、 $-325$ メッシュの粒度のものを用いた。使用した粉末のSEM写真を図1に示す。内部に配置する有機物には $135^{\circ}\text{F}$ パラフィンを用いた。

### 2.2 パラフィンの蒸発量と浸透・蒸発過程の観察

内寸 $W23\text{mm}\times L29\text{mm}\times H25\text{mm}$ のセルを使用し、



図1 銅粉末のSEM像

試料粉末体の高さが $23\text{mm}$ になるまで銅粉末をタッピングにより充填した。内部空間形成材としては径 $4\text{mm}$ のパラフィン丸棒を使用し、銅粉末成形体内部にその直方体の長軸方向の中心軸に沿って配置した。脱脂（以後脱パラフィンと記す）は内径約 $40\text{mm}$ の脱脂炉にセルごと挿入し、Arガス雰囲気中（流量 $20\text{ml}/\text{min}$ ）で行なった。昇温速度を $10\text{K}/\text{min}$ とし $523\text{K}\sim 673\text{K}$ で $0.25\text{hr}\sim 6\text{hr}$ 保持して脱パラフィンを行なった後、各条件下での重量変化から脱パラフィン量を算出した。さらに脱パラフィン後銅粉末成形体を固化し、セルから抜き出したのち中央部の断面を切り出してパラフィンの分布状態を調べた。

### 2.3 焼結体密度と残留炭素量の測定

内寸 $W16\text{mm}\times L25\text{mm}\times H20\text{mm}$ の石英硝子セルを使用し、試料粉末体の高さは $16\text{mm}$ とした。2.2と同様に銅粉末成形体内部に径 $4\text{mm}$ のパラフィン丸棒を配置、脱パラフィン処理を $623\text{K}$ で $2\text{hr}$ 行い、その後真空雰囲気中（ $10\sim 5\text{Torr}$ ）で焼結した。焼結時間は $1\text{hr}$ とし保持温度を $1173\text{K}\sim 1298\text{K}$ とした。焼結体密度はアルキメデス法により測定した。脱パラフィン後と焼結終了時における残留炭素量の測定にはLECO社の全自動炭素硫黄同時分析装置CS-244を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 パラフィンの蒸発挙動

脱パラフィン量（蒸発量）と温度・時間との関係を図2に示す。縦軸は蒸発量を、横軸は保持時間を表している。蒸発量は重量変化から算出したが、パラフィンを含まない銅粉末のみの場合、脱パラフィン後の重量変化は微小で無視できることを確認している。

本実験条件下では蒸発量は保持時間に対し放物線的に増加していく傾向が観察される。また温度が上昇するにしたがって蒸発量と時間の関係を示す曲線の傾きは増大する。 $523\text{K}$ においては傾きは小さく $6\text{hr}$ 経過後においても蒸発量は約 $40\%$ である。しかし $623\text{K}$ 以上では傾きは急激に増大し、 $673\text{K}$ においては保持時間 $1\text{hr}$ で全量が蒸発する。

図3に $573\text{K}$ で脱パラフィンしたときのパラフィンの分布の変化を示す。切り出した試料の断面を観察したところ、パラフィンが浸透していると思われる領域とそれ

\* 材料技術部 金属材料研究室

\*\* 技術支援部 技術情報室

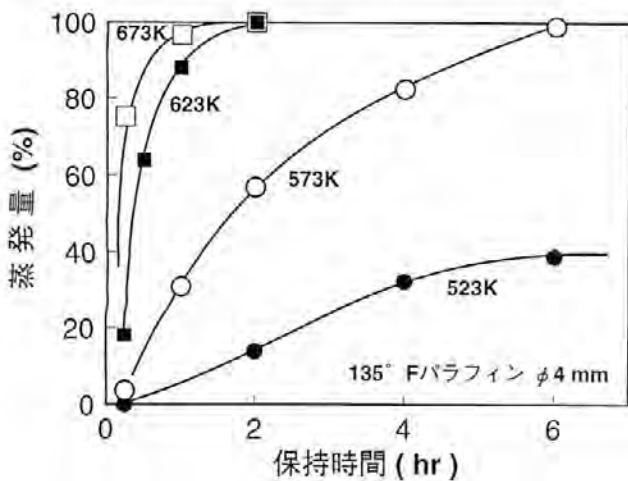


図2 銅粉末中のパラフィンの蒸発量におよぼす各温度における保持時間の影響

以外の領域の間に明瞭な色彩の違いが観察され、色彩の変化がパラフィンの分布の有無に対応していると推測される。そこでこの境界面をパラフィンの分布の境界と見なした。

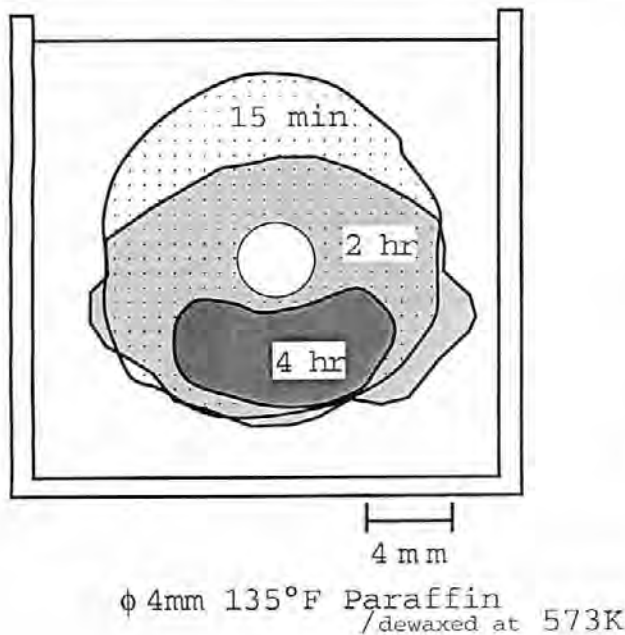


図3 パラフィンの分布に及ぼす保持時間の影響

図3中央の円は4 mmのワックス丸棒が融解・浸透することによって得られた中空の輪郭に対応し、設定した形状の空間が脱パラフィンの段階で形成されていることがわかる。図2での573Kでの蒸発量と対応させると、この状態での蒸発量は約4%であることよりパラフィンが銅粉末成形体中を浸透したのみの状態に近いものと推測される。このときパラフィンの分布は、パラフィンを配置した位置を中心として等方的に拡がっているのが認められる。2 hrおよび4 hr経過した時の分布は最初の

分布状態から上の部分を削除した形態となっており、上方部から順次蒸発が進んでいった様子がうかがわれる。また6 hrでは境界は観察されなかった。これは図2の蒸発量からみて全量が蒸発している状態に対応する。今回の条件では銅粉末はセルに充填されているため、気化したパラフィンのガスの流れは大きく制限されたものになると考えられる。このため浸透したパラフィンセルの開いた方向、すなわち上方開放面から優先して、蒸発・減少したものと推測される。

### 3.2 焼結体密度に及ぼすパラフィン配置の影響

焼結温度と密度の関係を図4に示す。縦軸右側の密度比は銅の理論密度を100%とした。径4 mmのパラフィンを配置したときの焼結体密度を○印で示す。また比較のため脱パラフィンを行わずに、銅粉のみで同条件で焼結したときの焼結体密度を●印で示す。両者とも焼結温度が上昇するにしたがい密度比は70%から80%へと上昇しており、また曲線の傾きは温度の上昇にともない増加している。両条件下での焼結体密度を比較したとき、パラフィンを入れ前処理した試料の方がわずかに密度が高くなっている。これは脱パラフィン処理時に焼結が進むことが影響していると思われる。

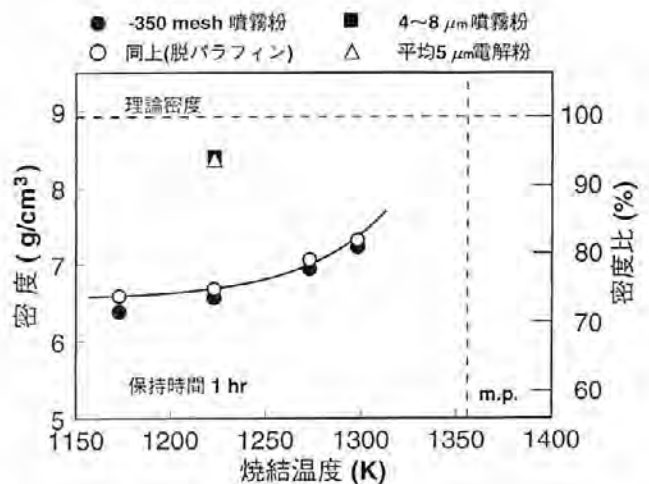


図4 焼結密度におよぼす保持時間の影響

さらに高密度化の可能性を検討するため、粒径が4~8 μmの噴霧粉と5 μmの電解粉を使用し、1223Kで1hr保持し焼結を行った時のデータを同時に図4に示す。焼結後の密度比は噴霧粉で94.2%、電解粉で93.7%となり粉末の適切な選択が焼結密度をあげることも分かった。

### 3.2 残留炭素量に及ぼすパラフィン配置の影響

表1に脱パラフィン後の残留炭素量および焼結後の残留炭素量を示す。図2においてほぼ全量脱パラフィンしたと思われる623K 2hr, 673K 2hrの条件下で処理した

表1 脱パラフィンが残留C量に及ぼす影響

脱パラフィン条件	銅粉末 C量(wt%)	脱パラフィン後 C量(wt%)	焼結後 C量(wt%)
パラフィン無し	0.003	---	0.004
623K 2 hr	0.003	0.007	0.004
673K 2 hr	0.003	0.007	0.005

焼結条件 1273K 1hr

試料の残留炭素量は0.007wt%であり、脱パラフィン後には原料銅粉末と比較して微量の残留Cが認められるにすぎない。焼結後においては残留炭素量はさらに減少して、原料粉末をそのまま焼結したものと有意な差は認められなかった。焼結後に残留炭素量が減少した原因としては、焼結を真空雰囲気で行ったことにより、昇温過程(10K/min)においてさらに強く脱パラフィンが行なわれたためと推測される。

#### 4. まとめ

銅粉末中に配置されたパラフィンは昇温過程で融解し粉末間を浸透して拡がっていく。パラフィンは等方的に拡がり今回の条件下では重力の影響は小さいものと推測される。蒸発過程では粉末間のパラフィンは開放面に面した領域から優先的に蒸発していくものと考えられる。

パラフィンを配置した場合の脱パラフィン終了時での残留炭素量は極めてわずかであり、焼結後においてはパラフィンの有無による残留炭素量の差は認められなかった。またパラフィン配置は焼結体密度にほとんど影響を及ぼさないことがわかった。さらに微細粉末を用いることにより、高密度焼結体を作製することが可能であることがわかった。

#### 文 献

- 1) 藤井俊之, 花立有功, 辻 栄治, 水越朋之, 藤田直也, 金田博之, 橘堂 忠 大阪府立産業技術総合研究所報告 技術資料 No.3 98 (1993)



# 両親媒性アミドアントラキノンの合成と そのLB膜の作成

蔵本 暢浩\* 夏川 一輝\* 櫻井 芳昭\*

## 1. はじめに

アントラキノ系化合物は、染料や顔料として繊維、高分子樹脂、塗料などの着色剤として広く用いられている。有機染料は、化学構造的には共役 $\pi$ 電子系の化合物であり、着色機能はその共役 $\pi$ 電子の動き易さ（非局在化）に由来するものである。近年、共役 $\pi$ 電子系化合物が着色機能以外に、本来かね備えてもつ光選択吸収性や化学発光など微弱な外部エネルギーによって光学特性や導電性が異なる現象、あるいは特定化学物質との選択的反応性などの性質を積極的に活用する有機機能素材として注目されている。特に、光スイッチング、光メモリー、調光材料、センサ素子としての応用が検討されてきている<sup>1),2)</sup>。

一方、有機染料をこのような分野へ応用するには、染色浴のような液体状態で用いることはまれで、多くの場合染料のみの有機薄膜、あるいは高分子樹脂中に分散させた状態で用いられる。なかでも、分子が秩序良く配列した超薄膜が得られるラングミュア・プロジェクト(LB)法がこれらの成膜法として注目され、ここ数年の間にシアニン系、アゾ系、スクアリウム系などの色素LB膜が作成されている<sup>3),4)</sup>。しかしながら、アントラキノ系染料のLB膜についての報告例はまだ見当たらない。

本研究では、アントラキノ系化合物の有機薄膜を作成する目的で、LB法に適用するには両親媒性であることが必要であるため、長鎖炭化水素鎖をもつアミド基をアントラキノ骨格上に導入した化合物を合成するとともに、そのLB膜の作成を試みた。

## 2. 実験方法

### (1) 両親媒性アミドアントラキノンの合成

1-または2-アミノアントラキノン4.6g(0.02mol)とステアリン酸クロリド6.2g(0.02mol)をニロベンゼン20ml中に加え、それぞれ

170~180℃で5時間加熱還流した。冷却後、吸引口過して得た粗生成物をピリジンで再結晶、さらにベンゼンで再結晶して、相当する黄色結晶[1b]、[2b]を57.5%、63.3%収率で得た(図1および表1)。

1,4-ジアミノアントラキノン2.3g(0.01mol)に、ラウリン酸クロリド5.5g(0.02mol)を同様に反応させ、1,4-ジラウリルアミノアントラキノン[3a]を得た。

同様に、他のアミノアントラキノンおよび酸クロリドとから、表1に示したアミドアントラキノン類[1]~[5]を合成した。生成物の確認は、元素分析およびGC-MS(島津QP-2000)の直接導入法による質量分析から行い、収率、融点等と共に表にまとめて示した。

### (2) LB膜の作成

上で合成した化合物を $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 濃度に溶かしたクロロホルム液の所定量(60~150 $\mu\text{l}$ )を、協和界面科学(株)製のLB膜作成装置(HBM-AP型)の水相(超純水2 $\text{l}$ に $\text{CdCl}_2$ と $\text{NaHCO}_3$ を $1.4 \times 10^{-4}$ 、 $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 濃度になるよう加えたもの)上に展開し、15分間放置して溶媒を蒸発後、バリヤーで圧縮して表面圧-面積( $\pi$ -A)曲線を測定した。基板への累積は、常法の垂直浸漬法により下降速度10mm/分、上昇速度5mm/分の条件下で行った。なお、基板は、よく洗浄した石英ガラス板(10 $\times$ 40 $\times$ 1mm)あるいはフッ化カルシウム板(20 $\times$ 40 $\times$ 1mm)等を必要に応じ選択して用いた。

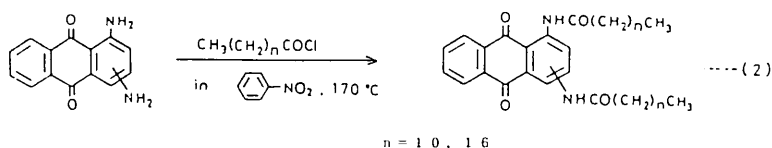
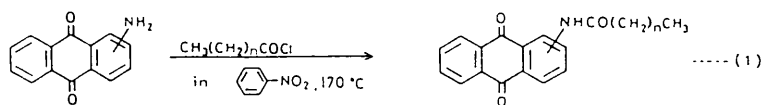


図1 両親媒性アミドアントラキノンの合成

\* 材料技術部 有機材料研究室

### 3. 実験結果および考察

#### (2) 両親媒性アミドアントラキノンの基礎物性

##### (A) 生成物の確認

表1の長鎖炭化水素鎖部をもつアミドアントラキノンのうち、[3a]と[3b]が橙色である以外は黄色の粉末であり、クロロホルム溶液の可視吸収スペクトルでは366~486nmに最大吸収波長( $\lambda_{\max}$ )を示す。アミド基を構成する炭化水素鎖の長さによる融点の違いは、鎖の短い方が高くなる傾向が見られた。また、アミド基がアントラキノンの骨格へ置換する位置および数の影響では、1個のアミド基が2-位に付く一置換体は1-位のものより融点は高く、二置換体では1,5->1,4->1,2-体の順に融点は高かった。図2に質量分析結果の一例を示したが、いずれの化合物でも親ピーク( $M^+$ )が検出され、また元素分析も満足する値が得られていることから、目的化合物の生成が確認された。

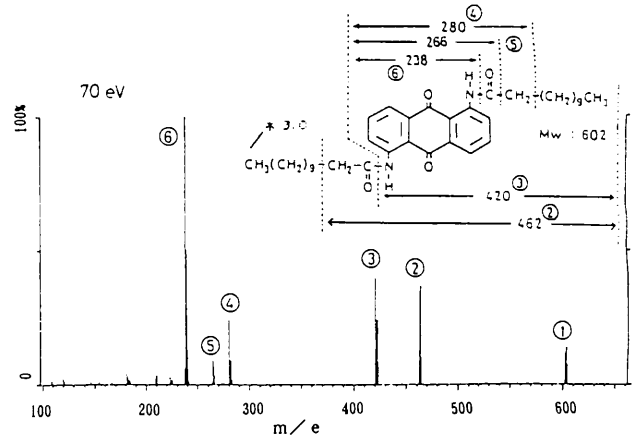


図2 質量分析

化合物[4a]のトータルイオンクロマトグラフおよび各ピークイオンの帰属 ①;  $M^+$

表1 両親媒性アミドアントラキノンの合成結果および物性

化合物		置換基 R	収率 (%)	分子量	融点 (°C)	$\lambda_{\max}$ (nm) ( $\epsilon \times 10^4$ )	元素分析値 (%) (理論値)	質量分析 (m/e)
1 a		$C_{11}H_{23}$	44.0	405	137-138	414 326 (0.51) (0.05)	C:77.36 H:7.93 N:3.28 (77.04) (7.65) (3.46)	405, 224
1 b		$C_{17}H_{35}$	57.5	489	122-123	414 326 (0.46) (0.05)	C:78.51 H:9.03 N:2.86 (78.47) (8.87) (2.86)	489, 224
2 a		$C_{11}H_{23}$	66.1	405	193-194	366 334 (0.14) (0.04)	C:77.21 H:7.69 N:3.52 (77.04) (7.65) (3.46)	405, 224
2 b		$C_{17}H_{35}$	63.3	489	184-186	366 334 (0.13) (0.03)	C:77.46 H:8.80 N:2.39 (78.47) (8.87) (2.86)	489, 224
3 a		$C_{11}H_{23}$	59.3	602	134-136	486 316 (1.04) (0.28)	—	602, 420, 238
3 b		$C_{17}H_{35}$	48.9	771	119-121	486 316 (0.84) (0.20)	C:77.71 H:10.23 N:3.46 (77.85) (10.21) (3.63)	771, 504, 238
4 a		$C_{11}H_{23}$	58.4	602	155-157	436 (1.07)	C:76.30 H:8.88 N:4.37 (75.75) (8.97) (4.65)	602, 420, 238
4 b		$C_{17}H_{35}$	42.8	771	146-148	436 (1.17)	C:76.44 H:10.10 N:3.38 (77.85) (10.21) (3.63)	771, 504, 238
5 a		$C_{11}H_{23}$	43.3	602	123-125	382 (0.46)	C:76.10 H:8.98 N:4.58 (75.69) (9.05) (4.65)	403, 275, 262

##### (B) 蛍光特性

合成して得た化合物を無蛍光クロロホルム(米山薬品製)に溶解し、島津製作所製分光蛍光検出器(RF-550)を用いて蛍光スペクトルを測定した。アントラキノンの骨格の1位にアミド基が置換した1-アミド体([1a,1b,3a,3b]化合物)は蛍光を示すが、2-位に置換した2-アミド体([2a,2b])は蛍光を示さなかった。結果の一例を図3

に示した。この事実は、無置換のアントラキノンのカルボニル基の電子吸引性のため蛍光が現れず、キノンのカルボニル酸素と水素結合し得るヒドロキシル基等が存在するアントラキノンの誘導体では蛍光を発するのが知られている<sup>9)</sup>ことと関連があるように思われる。すなわち、1-アミド体ではアミド基のN-H結合の水素原子がキノンのカルボニル酸素と分子内水素結合し、カ

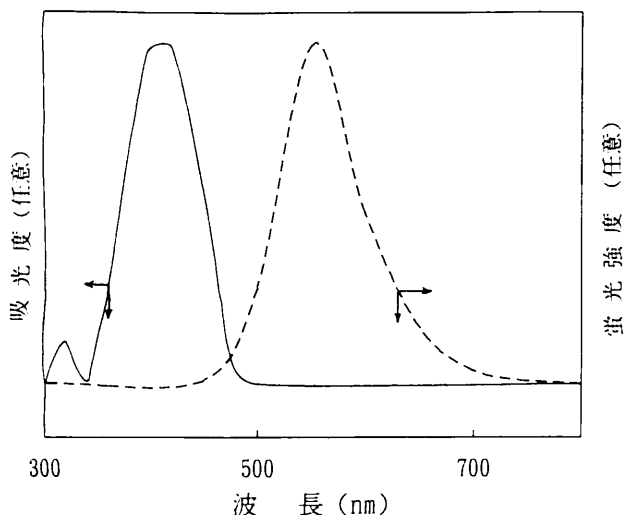


図3 [1b]の可視吸収スペクトル(—)および蛍光スペクトル(---)クロロホルム中

ルボニル基の電子吸引性が弱められるため蛍光性を示し、一方2-アミド体では両者の距離が離れておりそのような水素結合が起こり得ないために蛍光を発生しないと考えられる。なお、化合物[4]~[5]については、検討していない。

つぎに、蛍光性のみられた1-アミド体[1b]について、溶液濃度を変えて蛍光強度を比較したところ、図4に示したように $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 付近で最も強く、それ

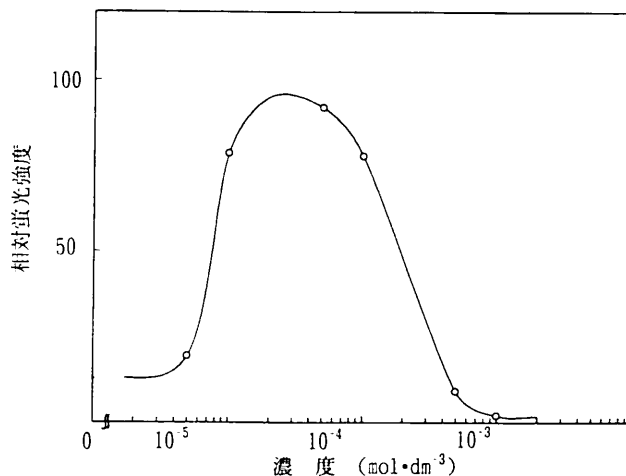


図4 蛍光の濃度消光  
化合物[1b];無蛍光クロロホルム中

以上または以下の濃度でも弱くなり、いわゆる濃度消光を伴うことがわかった。このような濃度消光は、蛍光物質の一般的な性質<sup>5),6)</sup>であり、本実験の1-アミド体が蛍光物質であることを示唆する。

(2) LB膜の作成

(A) 水面上単分子膜の挙動

両親媒性化合物を含むクロロホルム溶液を水面上に展開後、溶液を除去すると分子中の親水部を水側に、疎水

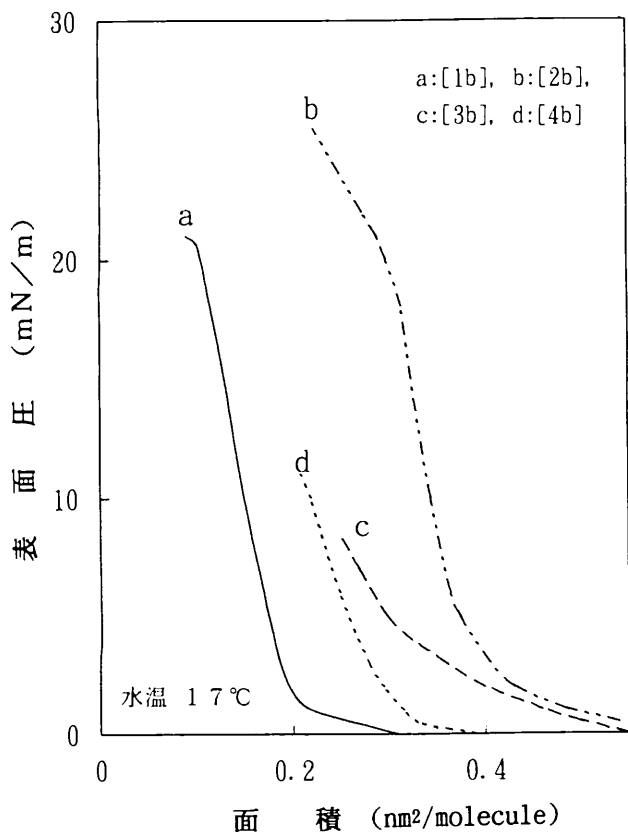


図5 表面圧-面積(π-A)曲線

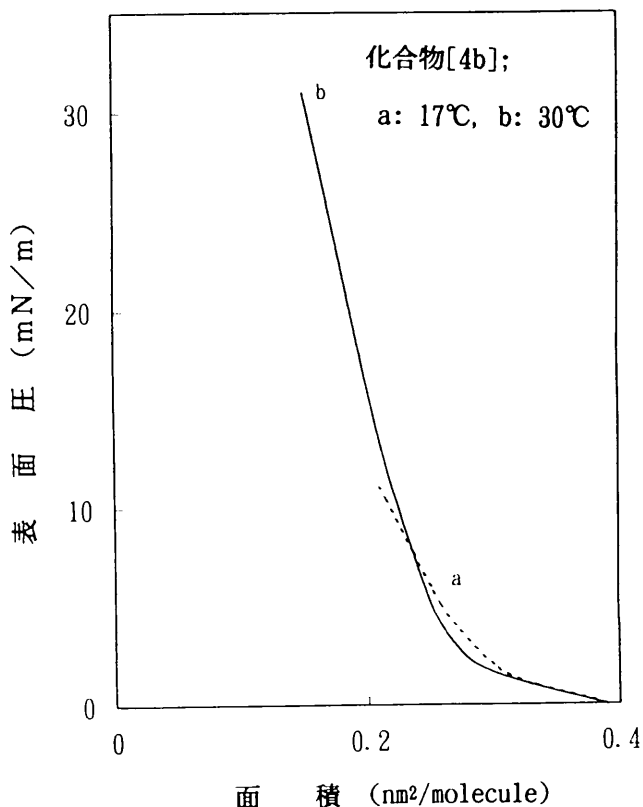


図6 π-A曲線(温度による影響)

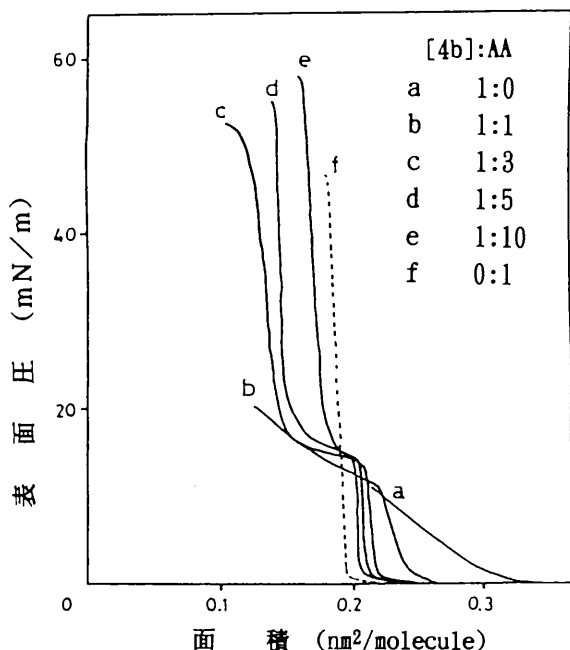


図7 π-A曲線におよぼすマトリックス材の影響  
アラキジン酸 (AA) :  $C_{19}H_{39}COOH$

部を空気側に向けて気-水界面に単分子膜が浮かんだ状態になる。この単分子膜を圧縮していくと表面圧が生じてくるが、その状態を知るために通常、表面圧-面積(π-A)曲線が測定される<sup>3)</sup>。図5に、水温17℃で測定したときの[1b]~[4b](R=C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>)のπ-A曲線を示した。一置換体である[1b]と[2b]の表面圧上昇は、二置換体である[3b]や[4b]よりもシャープであった。単分子膜が壊れる崩壊圧は、一置換体の方が大きいものの、20~25mN/mでその単分子膜も崩壊した。1,5-ジステアリルアミノアントラキノン[4b]については溶解度が低いため、濃度を半分にしたクロロホルム原液を2倍量用い、かつ水温を30℃に上げて測定したところ、17℃で測定したときよりも良好なπ-A曲線が得られた(図6)。

それぞれの曲線における比較的直線に近い範囲で接線を描いたときにその接線がX軸と交わる点が分子1個当たりの占有面積に相当するが、[1b]では0.23nm<sup>2</sup>, [2b]で0.34nm<sup>2</sup>, [3b]で0.33nm<sup>2</sup>, [4b]では0.31nm<sup>2</sup>であった。分子モデルから見積もったアントラキノン骨格部の大きさ(0.95×0.7×0.2nm)を考慮すると、アントラキノン部が水面に平行であると仮定すると0.67nm<sup>2</sup>, 水面に垂直に立っているとすると0.14nm<sup>2</sup>と考えられる。測定値はこれらの中間にあり、アントラキノン部は少なくとも平行ではなく、傾斜していることを示唆している。

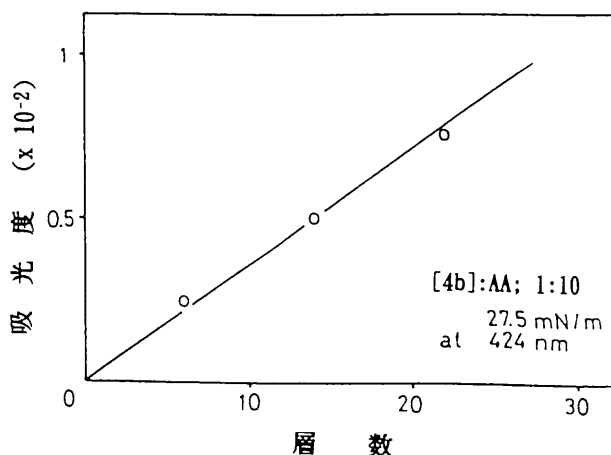


図8 累積層数と吸光度との関係

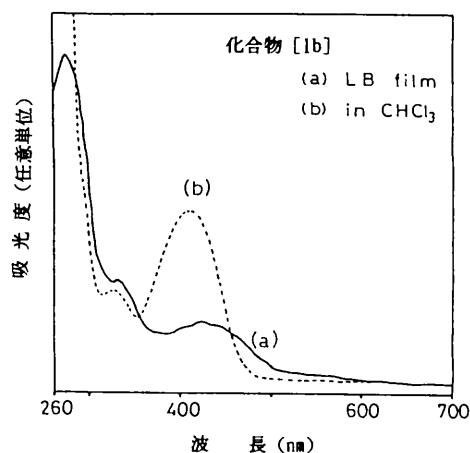


図9 紫外可視吸収スペクトル

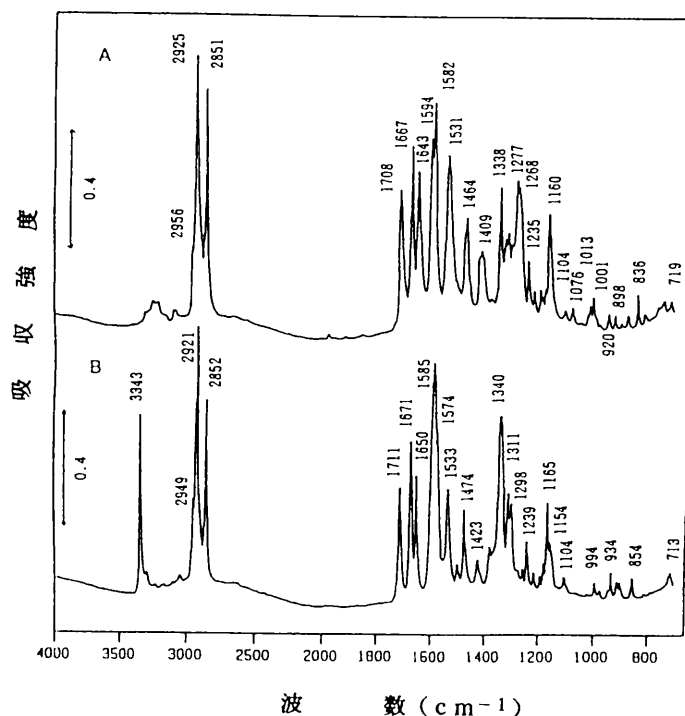


図10 微粉末の顕微透過FT-IRスペクトル  
A : [1b], B : [2b]

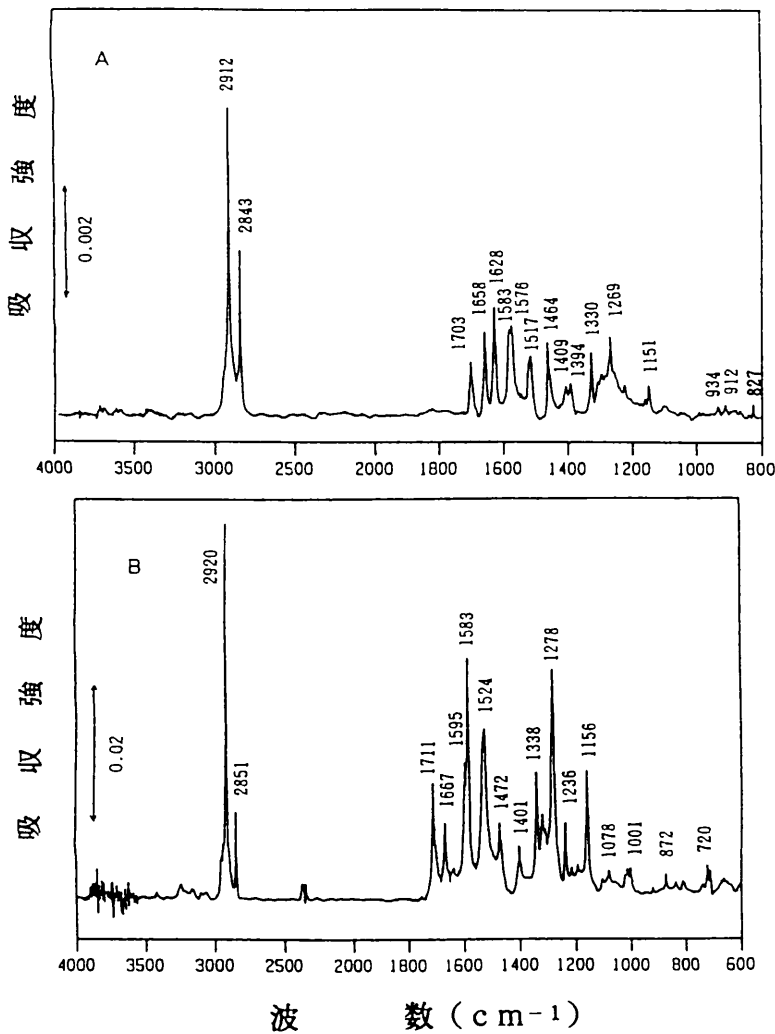


図11 [1b]から作成したLB膜のFT-IRスペクトル  
 A: CaF<sub>2</sub>板上9層膜(両面)の透過スペクトル  
 B: 金蒸着ガラス板上9層膜(片面)のRASスペクトル

また、マトリックス材としてアラキジン酸(AA)を[4b]に種々の割合で混合した系では、一般に曲線はシャープになるが、1:1の混合ではまだ不十分で、3倍量以上の混合系では15mN/mで変曲点があるものの、崩壊圧は50mN/m以上に上昇した(図7)。しかし、この場合にもアラキジン酸の分子面積を差し引いた分子1個当たりの占有面積(0.33nm<sup>2</sup>)は、単独系のそれに近い値であった。

なお、他の化合物の場合にも類似の $\pi$ -A曲線が得られている。

### (B) 累積

図8は、[4b]とAAの1:10混合系で、表面圧を一定(27.5mN/m)に保ちながら石英ガラス板上に累積して得たLB膜(Y型膜、累積比1.02)の累積層数と最大吸収波長( $\lambda_{max}$  424nm)での吸光度との関係を示す。両者の間には良い直線関係がみられ、基板に上下ほぼ均一な単分子膜が積層されていることがわかった。同様の直線関係は[1a]~[2b]のAA混合系でも認められたが、

[3b]の場合には15層くらいまでは直線上にあるが、それ以上では吸光度の増加割合が減少し、累積状態に多少の乱の生じる傾向が見られた。

図9に、[1b]単独系で累積して得たLB膜の紫外・可視吸収スペクトルを示す。このLB膜は424nmと336nmに吸収バンドを有し、比較のために示したクロロホルム中での $\lambda_{max}$ より前者のバンドが10nmほど長波長側にシフトし、ややブロードな吸収になった。このような長波長側へのシフトは[2b]や[3b]でも認められたが、[4b]では逆に10nmほど短波長側にシフトした。

### (C) LB膜の赤外スペクトル

累積膜のFT-IRスペクトルを解析するに当たっては、粉末状態のスペクトルが参考になる。そこで、合成して得た[1b]、[2b]の微粉末の顕微鏡法による透過スペクトルを測定し、図10に示した。1-アミド体[1b]ではアミド化合物特有のC=O伸縮(1708cm<sup>-1</sup>)、NH変角(1531cm<sup>-1</sup>)、CN伸縮(1268cm<sup>-1</sup>)、NH面外伸縮(719cm<sup>-1</sup>)などが確認され、また1667cm<sup>-1</sup>にキノンのC=Oや1582~1594cm<sup>-1</sup>付近に縮合環の骨格振動など発色団部に基づく吸収バンドが認められた。

2925cm<sup>-1</sup>と2851cm<sup>-1</sup>のバンドは、炭

化水素鎖のCH<sub>2</sub>逆対称、対称伸縮振動に帰属される。

一方、2-アミド体[2b]のスペクトルは、[1b]のスペクトルで見られたバンドの他に、3343cm<sup>-1</sup>にN-H伸縮振動に帰属される比較的強い吸収が存在する。この吸収が1-アミド体[1b]で現れないのは、アミドのN-H結合の水素原子がキノンのカルボニル酸素と分子内水素結合しているためと思われる。

つぎに、赤外領域で透明なCaF<sub>2</sub>板上に9層累積した[1b]単独系のLB膜を透過法で、また金蒸着ガラス板上に積層した9層膜をRAS(反射吸収法、Reflection Absorption Spectroscopy)法で測定したときのスペクトルを図11に示した。これらのスペクトルでは、無配向微粉末の場合のスペクトル(図10A)と異なり、特に1000~1720cm<sup>-1</sup>の発色団部に基づく吸収の強度が小さくなっている。これは、LB膜中では分子の配向によってそれぞれの振動の方向が規制されることに基づくものと思われる。すなわち、透過法では膜面に平行な遷移モーメントをもつ結合が強く現れるのに対し、RAS法で

は一般に膜面に垂直な遷移モーメントをもつ吸収帯が強く観測されるが<sup>7,8)</sup>、分子の配列したLB膜中ではこのような結合の振動方向の違いによって、RAS法で1583cm<sup>-1</sup>や1278cm<sup>-1</sup>、1151cm<sup>-1</sup>の吸収が他の吸収帯より強くになっているものと考えられる。

#### 4. まとめ

長鎖炭化水素鎖をもつアミド基をアントラキノ骨格上の種々の位置に導入した化合物を合成し、その基礎物性ならびにLB膜の作成を試みた。化合物の合成は、比較的良好的な収率で得られた。そして、1-アミド体は蛍光性を示すが、2-アミド体は蛍光性を有しない。また、これらの化合物は、いずれも気-水界面で単分子膜を作り、基板上に累積して分子配向膜を作成することが可能であることがわかった。これらのLB膜は、黄～橙色を呈しているが、 $\pi$ 電子系に由来する選択的化学反应性や酸・塩基による色調変化も起こす傾向がみられるので、今後それらの特性を詳細に検討したいと考えている。

最後に、本研究を行うに当たり、協力を頂いた大阪工業大学学生の海道邦彦、清水雄介両君に感謝します。また、FT-IR測定をお願いした日本分光(株)に深謝致します。

#### 参 考 文 献

- 1) 大河原 信, 北尾悌次郎, 平嶋恒亮, 松岡 賢, 色素ハンドブック, 東京, 講談社サイエンティフィック, 1986, p.8
- 2) 松岡 賢, 色素の化学と応用, 東京, 大日本図書, 1994, p.110
- 3) Kuhn, H., Thin Solid Films, 99, 1 (1983)
- 4) Maack, J., Ahuja, R.C., Möbius, D., Tachibana, H. and Matsumoto, D., Thin Solid Films, 242, 122 (1994)
- 5) 西川泰治, 平木敬三, 蛍光・りん光分析法, 東京, 共立出版, 1984, p.122
- 6) 松浦輝男, 有機光化学, 京都, 化学同人, 1970, p.201
- 7) Naselli, C., Rabolt, J. F. and Swalen, J. D., J. Chem. Phys., 82, 2136 (1985)
- 8) 田隅三生, FT-IRの基礎と実際, 東京, 東京化学同人, 1986, p.92

# MBE法による $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 薄膜作製における マルチキャピラリー励起線源の効果

日下 忠興\*      四谷 任\*      鈴木 義彦\*  
 小川 倉一\*\*    森崎 弘康\*\*\*    伊藤 吉博\*\*\*  
 服部 励治\*\*\*    白藤 純嗣\*\*\*

## 1. はじめに

酸化物超伝導体が発見されてから9年経過した今日、その実用化に向けて活発な研究が進められている。中でも、デバイスへの応用に対する期待が大きく、SQUIDや赤外線センサなど多くの研究報告がなされている。一方、デバイス作製のためには高品質な薄膜作製が不可欠であり、化学的気相成長(CVD)法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法、分子線エピタキシー(MBE)法など様々な方法による酸化物超伝導体の薄膜作製技術の研究も盛んに行われている。その中でも、MBE法はエピタキシャル膜の作製ができ、基板温度の低温化、均一な膜の大面积化や原子層レベルでの成膜制御が可能であるとともに組成制御性も比較的優れているなどの特長があり、積層膜や多元素で層状構造を有する酸化物超伝導体の薄膜作製には非常に魅力的な成膜方法である。しかし、この方法では、成膜中に十分な酸素を必要とする酸化物超伝導体薄膜作製に対して、金属蒸発源となるKセル(クヌーセンセル)での酸化などの問題から酸素分圧を高くすることができず、 $10^{-3}$  Pa程度に押さえる必要がある。このため、酸化力の強いオゾンを用いたり基板のすぐ近くにガスノズルを配置したりするなどの工夫がなされている<sup>1,2)</sup>。しかし、オゾンは不安定で取り扱いにくく安全性にも注意を要する。そこで、より安全な酸素ガス( $O_2$ )を酸素源とし、励起種を指向性よく放射できるマルチキャピラリー励起線源をMBE法による低酸素分圧での $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO)薄膜作製へ適用することを試みたので、その結果について報告する。

## 2. 実験方法

図1に本実験で用いた装置の概略図を示す。YBCOの

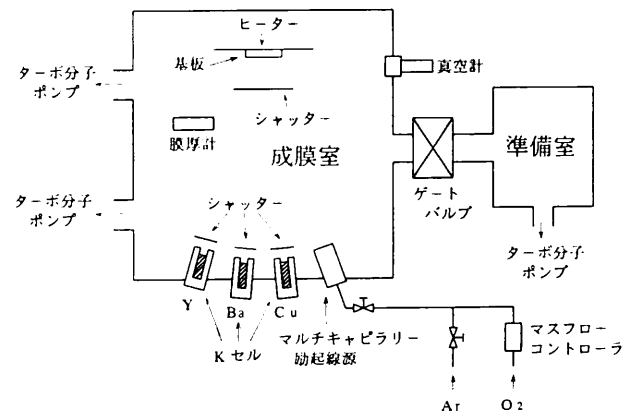


図1 実験装置の概略図

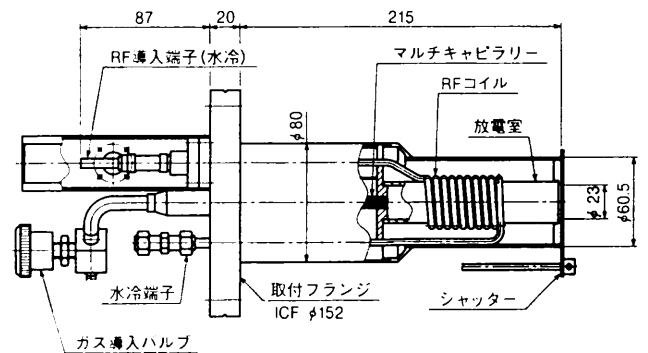


図2 マルチキャピラリー励起線源の概略図

構成元素であるY, Ba, Cuは、それぞれ金属棒をKセルに入れて蒸発させた。成膜室の排気は、2台のターボ分子ポンプを用いて行った。到達真空度は $10^{-6}$  Paである。本実験で用いたマルチキャピラリー励起線源は、13.56MHzの高周波電力によるRF放電室とマルチキャピラリーによる酸素導入部から構成されており、基板近傍へ近付けることなく約40cm離れた位置へ設置した。本励起線源は当研究所にて研究開発し<sup>3)</sup>製品化されたもの\*であり、マルチキャピラリーの効果から励起種の減衰の少ない遠

\* 材料技術部電子デバイス研究室

\*\* 材料技術部

\*\*\* 大阪大学工学部

\* 販売は(株)理研社

距離輸送ができる特徴を持つ。この励起線源の概略図を図2に示す。酸素は、マスフローコントローラにより流量制御を行い励起線源を経て成膜室へ導入した。成膜室の酸素分圧は $1.33 \times 10^{-3}$  Paである。このときの酸素流量では励起線源のRF放電室での圧力が不足し、RF放電の発生が困難なため、アルゴンを成膜室の圧力が $1.33 \times 10^{-2}$  Paになるまで酸素に混入させた。RF電力は200Wである。基板はYBCO薄膜作製にはMgOを用い、CuO膜作製には表面層(約800nm)を酸化させたSiを用いた。膜の組成は、誘導結合型プラズマ発光分析(ICP)装置により分析し、その結果を用いてKセルの温度を制御することにより膜組成制御を行った。膜の構造は、X線回折法により調べた。基板温度は、温度コントローラを用いて制御し、その値はあらかじめ基板表面の温度を熱電対を用いて測定することにより校正した。

### 3. 結果および考察

#### (1) 銅の酸化

YBCOを成膜する際には構成元素である金属元素が十分酸化される必要がある。なかでも、CuはYやBaに比べて非常に酸化しにくい材料である。このため、低酸素分圧でのCuの酸化について検討する必要がある。そこで、酸素分圧 $1.33 \times 10^{-3}$  PaにおいてCuの酸化膜を作製し、酸化に対するマルチキャピラリー励起線源による励

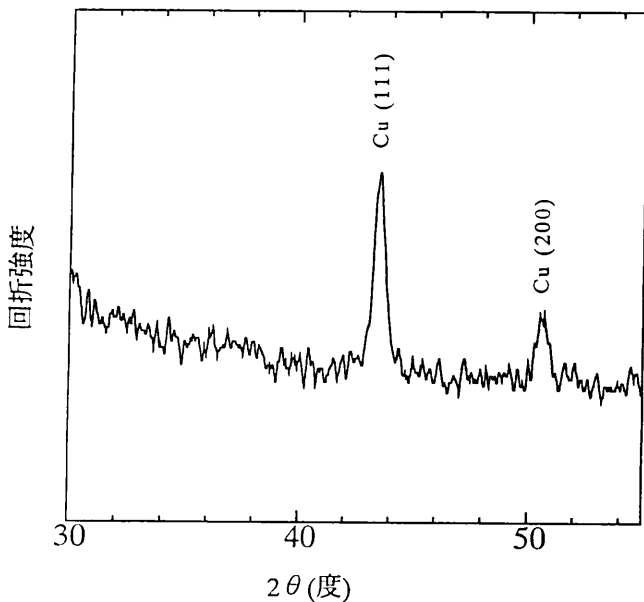


図3 酸素分圧 $1.33 \times 10^{-3}$  Pa, Kセル温度1000°C, 基板温度480°Cにて作製した銅の膜のX線回折パターン(励起線源RF入力無し)

起線照射の有効性について調べた。図3は、励起線源を動作させずに作製した膜のX線回折パターンである。

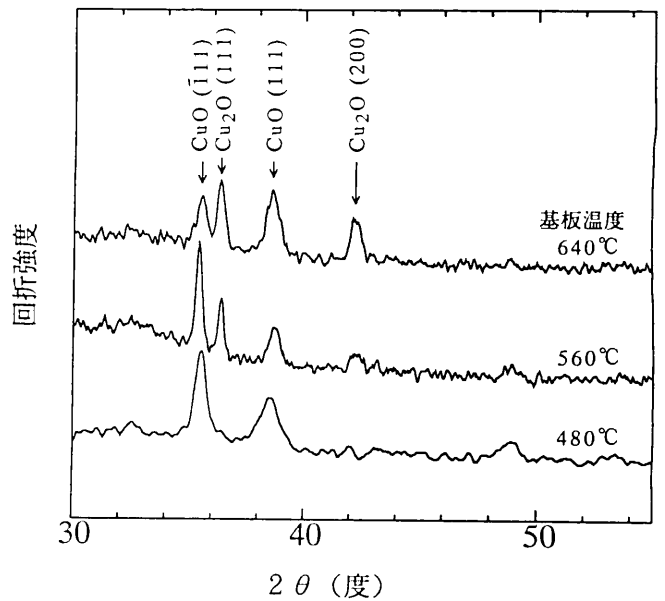


図4 酸素分圧 $1.33 \times 10^{-3}$  Pa, Kセル温度1040°C一定にして基板温度を変化させて作製した銅の膜のX線回折パターン(励起線源RF入力200W)

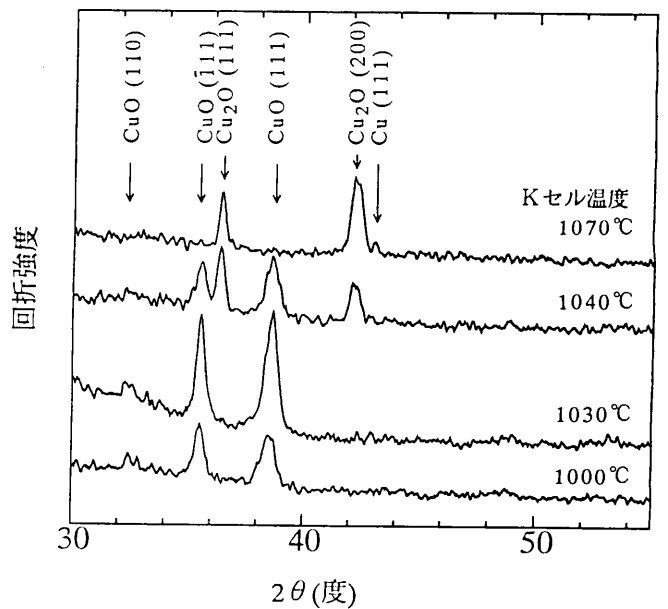


図5 酸素分圧 $1.33 \times 10^{-3}$  Pa, 基板温度560°C一定にしてKセル温度を変化させて作製した銅の膜のX線回折パターン(励起線源RF入力200W)

CuのKセル温度は1000°Cとし、基板温度は480°Cである。図3ではCuのピークのみ観測され酸化膜が形成されていないことがわかる。一方、励起線源を動作させて作製した結果を図4、図5に示す。図4は、CuのKセル温度を1040°C一定にして基板温度を変化させて作製した膜のX線回折パターンである。基板温度480°CではCuOのピークしか観測されないが、基板温度の上昇に従って



CuOのピークとともにCu<sub>2</sub>Oのピークも現れてくる。このことから、基板温度が高くなるに従ってCuO膜が形成されにくくなることがわかる。これは、温度が上昇すると基板表面での酸素の滞在時間が減少することや高温ではCuOよりもCu<sub>2</sub>Oの方が安定であることなどに起因しているものと考えられる。図5は、基板温度560℃においてCuのKセル温度を変化させて作製した膜のX線回折パターンである。Kセル温度が低い場合はCuOのピークしか見えないが、Kセル温度の上昇に伴いCu<sub>2</sub>Oのピークが観測され、Kセル温度1070℃ではCuOのピークは消えてCuのピークが現れてきている。これは、一定量の酸素フラックスに対してKセルの温度を上昇させるとCuの蒸発量が増加するため酸素不足が生じていると考えられる。以上のことから、 $1.33 \times 10^{-3}$ Paという低い酸素分圧においては励起線源を動作させなければCuの酸化膜は形成されないが、励起線をアシストすることにより、CuO膜の形成が可能であることがわかり、酸化に対する励起線源の効果が大きいことがわかる。

## (2) YBCO薄膜作製への適用

図6に励起線源を用いて作製されたYBCO薄膜の代表的なX線回折パターンを示す。この時の基板温度は600℃である。図6ではYBCOの(00n)面からの一連のピークしか見えずc軸配向膜が作製されていることがわかる。

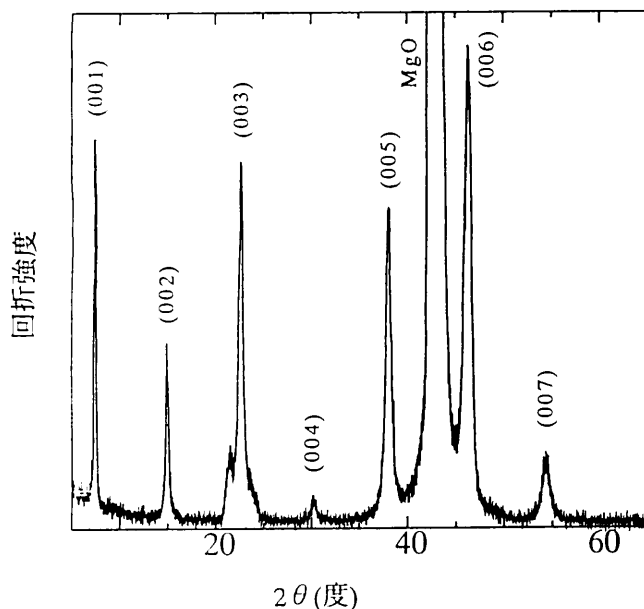


図6 励起線アシストMBE法により作製したYBCO薄膜のX線回折パターン

基板温度に関しては450℃から670℃まで変化させて作製したが600℃が最も良いc軸配向を示した。図7は、図6に示した薄膜のラマン分光分析の結果である。膜の配

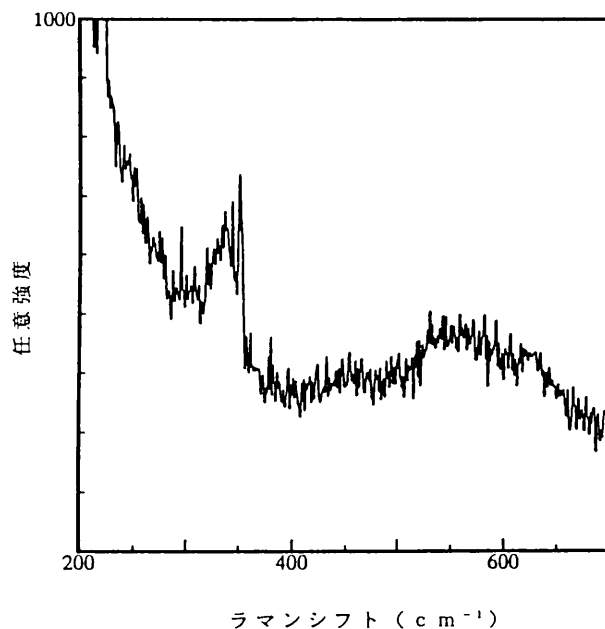


図7 励起線アシストMBE法により作製したYBCO薄膜から得られたラマンスペクトル

向性が崩れてくると330cm<sup>-1</sup>付近のピークとともに500cm<sup>-1</sup>付近にも強いピークが現れるが<sup>4)</sup>、図7では330cm<sup>-1</sup>付近にしかピークが観測されない。このことから、非常に結晶性のよいc軸配向膜が作製されているものと考えられる。Hammondらによると、良好なYBCO薄膜の作製条件は酸素分圧-温度の相図においてYBCOが熱力学的安定ライン(YBCOがY<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>とBaCuO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>Oに分解する境界線)近傍にあるとされている<sup>5)</sup>。彼らが示した相図によると、酸素分圧 $1.33 \times 10^{-3}$ Pa、基板温度600℃という条件はYBCOがY<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>とBaCuO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>Oに分解する領域にあり、この基板温度で良好なYBCO薄膜を作製するためには酸素分圧が $10^{-1}$ Paは必要となる。しかし、本実験では $1.33 \times 10^{-3}$ Paという低い酸素分圧にもかかわらず結晶性の良いYBCO薄膜が形成されており、これは、マルチキャピラリー励起線源による励起線照射の効果によるものと考えられ、低い酸素分圧が要求されるMBE法を用いたYBCO薄膜の作製に本励起線源が有効であることが判った。

## 4. まとめ

マルチキャピラリー励起線源を用いて、低酸素分圧が要求されるMBE法でのYBCO薄膜の作製を試みた。その結果、 $1.33 \times 10^{-3}$ Paという低い酸素分圧でもYBCO薄膜作製に必要なCuの酸化が良好に行われることを確認するとともに結晶性のよいYBCO薄膜が作製されることが判った。また、安全性および操作性や基板に接近して設置する必要が無いという面からも低酸素分圧が要求されるMBE法を用いたYBCO薄膜作製にマルチキャピラ

リー励起線源が有効であることがわかった。

現在、成膜室にArガスを導入することなく酸素のみで $10^{-3}$ Paの雰囲気にて成膜を行うために励起線源を改良中である。

最後にラマン分光分析を行って頂いた大阪大学超伝導エレクトロニクス研究センター萩行正憲助教授及びCuの酸化について貴重な意見を頂いた材料技術部表面機能研究室の石神逸男主任研究員に厚く感謝の意を表します。

### 参 考 文 献

- 1) Nakayama, Y., Ochimizu, H., Maeda, A., Kawazu, A., Uchinokura, K. and Tanaka, S., Jpn. J. Appl. Phys., 28, L1217(1989)
- 2) Johnson, B.R., Beauchamp, K.M., Wang, T., Liu, J-X., McGreer, K.A., Wan, J-C., Tuominen, M., Zhang, Y-J., Mecartney, M.L. and Goldman, A.M., Appl. Phys. Lett., 56, 1911(1990)
- 3) 岡本昭夫, 小川倉一, 上野 勉, 福居滋夫, 真空, 37,348(1994)
- 4) Hangyo, M., Nakashima, S., Hasegawa, N., Hayashi, S. and Wasa, K., Jpn. J. Appl. Phys.,29, 851(1990)
- 5) Hammond, R.H. and Bormann, R., Physica, C162-164, 703(1989)

# 熱間等方圧法のガラス粉末カプセル法について

森 正博\* 稲村 偉\* 垣辻 篤\*  
久米 秀樹\* 高橋 弓弦\* 宮本 敬\*  
宮本 大樹\*

## 1. はじめに

熱間等方圧法(HIP)の前処理において、カプセル形成技術の重要性は増す一方である。カプセル形成方法の一つである、ガラス・カプセル法には、表1および図1に示すような種々の方法がある。この中で、ガラス粉末カプセル法に分類できる方法は、HIPを用いて材料開発を行ったり、形状の複雑なセラミックスを製造するのに有望である。

ガラス・カプセル法は、“ノウハウの缶詰”という面があり、特に、ガラス粉末カプセル法は難しい技術といわれている。特許公報などの技術資料も比較的多く、実用上の重要性を物語っている。しかし、その実際の実施状況や成功率は不明である。

このガラス粉末カプセル法(ガラス焼結法、図1(4))において、被加工物の周囲の多孔質層は、高融点ガラス粉末および低融点ガラス粉末の水懸濁液に浸せきし、乾燥させることにより形成するといわれている。このような被覆方法では前層が剥落したり、均一に被覆することは困難であるから非現実的である。さらに、容器

や載せ台については不明である。このようなガラス粉末スラリー被覆や容器の問題は、インベストメント鋳造のモールド作製方法によって適切に解決され、新規性もある方法と考えられた。そこで、このガラス粉末カプセル法をより普遍化するためにもテーマに採り上げた。この方法をガラス粉末積層・モールド法と称し、その有効性を検討した。

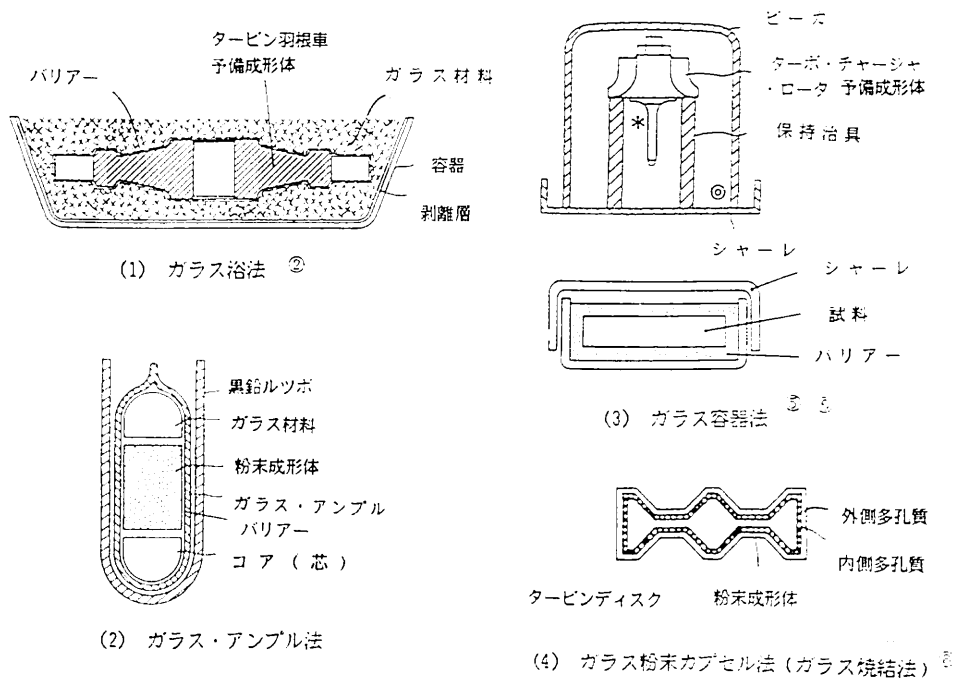
HIPをする前のシール形成状況に対応した、ガラス粉末層の焼結・流動・溶解状況を調べつつ、上記の技術資料も参考にして、試行錯誤的にHIP実験を行った。

本研究によるガラス粉末カプセル法によって、未だ、適切にHIP加工するということに至っていないのが実情である。この方法の手順、HIPの操業条件を提示するとともに、本研究のガラス粉末カプセル法(ガラス粉末積層・モールド法)とガラス浴法、ガラス粉末カプセル法(ガラス焼結法)およびオーバーサイズのガラス容器を利用する方法との関連を述べ、ガラス粉末カプセル法についての参考に供する。

## 2. 実験方法

表1 各種ガラス・カプセル法の特徴と技術開発状況

ガラス・カプセル法	特徴	主要な文献・特許文書
ガラス浴法	1 複雑形状の成形体に適用可能 2 処理後のガラス除去に難	① 神戸製鋼, 特公昭 63-395 ② A S E A, 特公平 1-14194 ③ 日本碍子, 特開平 2-83271~2
ガラス・アンプル法	形状の簡単な成形体に適する	④ A S E A, 特公昭 59-7323
ガラス容器法 (シャーレ法を含む)	簡明で低コスト	⑤ 大工試・近藤 功 ⑥ 日本碍子, 特開平 2-83273
ガラス粉末カプセル法 (ガラス焼結法)	1 複雑形状成形体に適 2 使用 ガラスの量が少なく、処理後の除 去容易 3 シールの確実性に難	⑦ 大工試, 特開昭 59-116178 ⑧ A S E A, 特開昭 54-146205 ⑨ A S E A, 特公昭 62-20152
ガラス粉末カプセル法 (ガラス粉末積層・ モールド法)	1 ガラス粉末スラリーと粒状ガラ スを積層 2 容器をモールド・ケ ースとする 3 手間がかかる	本 研 究



各方法の肩の番号は表1の主要な文献・特許文書の番号を示す。

図1 各種ガラス・カプセル法

### (1) 被加工物

アルミナ粉末 (昭和軽金属株, US-3061C) のCIP成形体 (成形圧力: 200MPa, 形状: 円柱および角柱) を主として採り上げた。図2のような、一軸圧縮により形成した試験片も供試した。予備焼結を1000-1300℃で行った。

### (2) ガラス粉末カプセル法 (ガラス粉末積層・モールド法) の手順

被加工物の周囲にガラス粉末を積層・形成してカプセルとし、モールドをその容器とする方法は、種々の試みを行ったあと、次の手順 (図3) が適切であると考えられる。

(A) 被加工物に、BN粉末 (電気化学工業株, CP) と酢ビ系接着剤液 (コニシ株, KE106, メタノールで1:3に希釈) との混合液 (BN液, 混合割合: 4:6) をスプレーするか、あるいは被加工物をその液に浸せきしてバリアー層 (BN) を形成する。

(B) 中間層として、ムライト粉末あるいは熔融シリカ粉末 (いずれも325mesh) とメタノール媒体シリカゾル (日産化学工業株) との混合スラリーに浸せきして形成する。

(C) 被加工物の底部にセラミック小球を付着させる。熔融ガラスの通路を確保するためである。

(D) ガラス粉末 (Pyrex, 200mesh) と酢ビ系接着剤液 (KE106, メタノールで1:3に希釈) との混合スラリーに浸せきして、ガラス粉末層を形成する。

(E) ガラス粒 (Pyrex, 約80mesh) を振りかけ、静置

して乾燥する。これは、ガラス・スラリーが乾燥する際の割れ発生を防止するとともに、ガラス・シール層を厚くするためである。

(F) 必要に応じて (D), (E) の手順を繰り返す。

(G) 上部にガラス片を付ける。HIP時にガラスが熔融・流動して移動するのを補うためである。

(H) 酢ビ系接着剤液 (KE106, メタノールで1:3に希釈) を浸せきによって塗布する。手順 (I) の水性シリカ・ゾルの浸透を防ぐためである。

(I) ジルコン粉末 (200mesh) と水性シリカ・ゾル (日産化学工業株) との混合スラリーに浸せきし、そのあとシリコン粒あるいはシャモット粒を振りかけ、乾燥し、それを繰り返して“モールド・ケース層”を形成する。

(J) HIPに先立ち、750℃で一昼夜焼成して、ガスの源になる物質を除去する。

### (3) HIP操作条件とHIP処理状況の評価

HIPに関する技術資料 (表1参照) も参考にして、HIP温度・圧力プログラムを作成した。これまで試行錯誤的に行った9回の実験から、もっとも適切であると思われる操作の工程図 (模式図) を図4に示す。圧力媒体はArガスで、ヒーターはグラファイトである。圧力容器内の試料容器の寸法は、150mmφ×300mmである。

図4の操作条件の趣旨は次の通りである。減圧状態 (1333Pa以下) で800℃まで昇温したあと、Arを導入して減圧をブレイクし、できるだけ低い圧力、0.1-0.2MPaにして保持する。そのあと、1100℃まで昇温すると、被

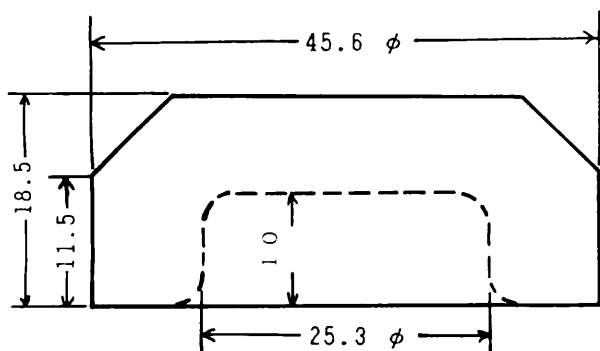


図2 被加工物の形状 (単位: mm)

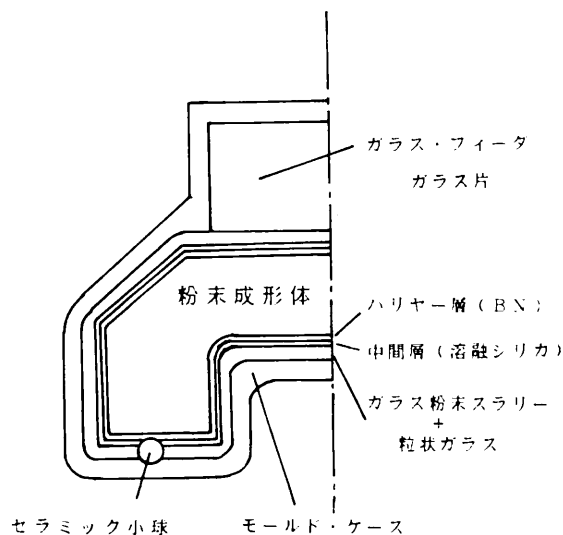


図3 ガラス粉末積層・モールド法の模式図

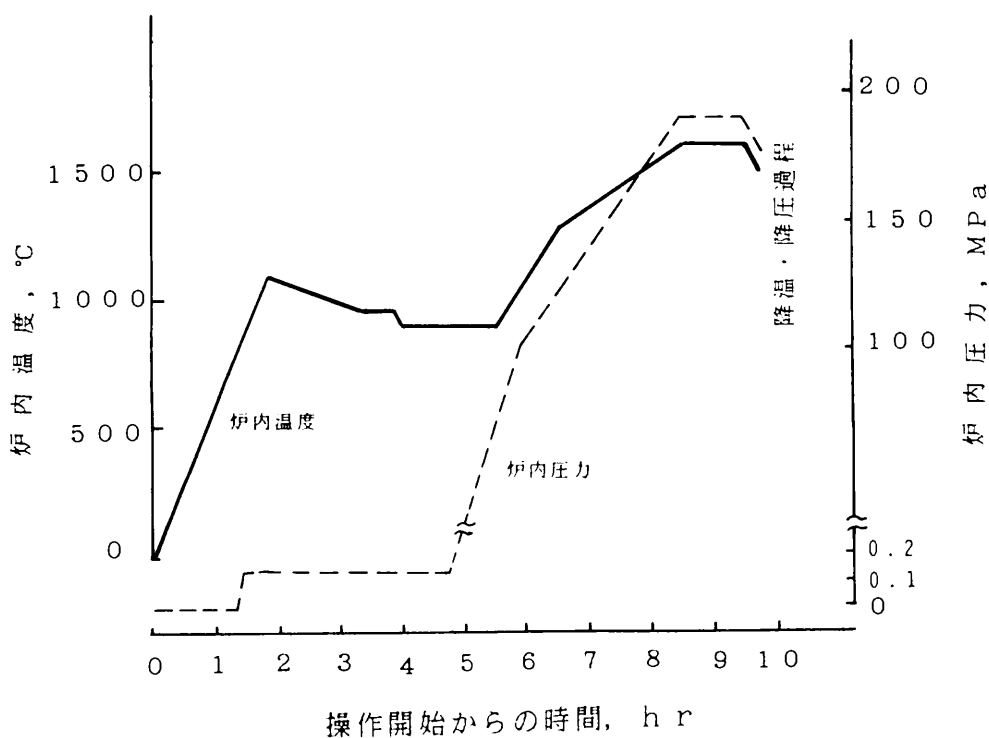


図4 HIP操作の工程図 (模式図)

加工物の周囲のガラス粉末・粒の層は熔融状態となる。そして、ゆっくり降温していき、950℃で30min、900℃で45min保持する。このようにして、被加工物の周囲のガラス層を高粘度の熔融層にすることを意図した。さらに、900℃のまま45minかけて60MPaに昇圧し、被加工物を高粘度・熔融ガラスシール層によって捕捉状態にする。その後、昇温・昇圧し、1600℃、190MPaで1hr保持する。そして、降温・降圧過程に入る。

被加工物に対して、HIPが適切に行われたか否かは、主として、バリア層のBNが固化しているかどうかで判定し、BNが固化していた場合、比重を測定して焼結

の度合を調べた。

### 3. 実験結果および考察

#### (1) ガラス粉末カプセル法 (ガラス粉末積層・モールド法) によるHIP処理

種々の形状のアルミナ粉末成形体に対して、2(2)および2(3)に示すような条件で、ガラス粉末の積層・モールドの形成を行い、HIP処理の実験を行った。

ガラス・シール層は成形体に密着しているのにBNは固化していないのでHIPがかかっていないと判断された例や、写真1に示すように、BNが固化し、ガラス・シー

ル層も成形体に密着しているのので、HIPがかかっていると考えられる例もあった。後者の場合、密度は3.60g/ccで、相対密度は90.5%であった。HIP処理の効果が見られないのは、このときのHIP処理条件が1500℃×150MPa×1hrで、温度が低かったためと考えられる。

なお、アルミナ粉末成形体に対して、ASEA社のガラス焼結法(図1(4))に相当する方法でもHIP処理を行ったが、ガラス・シール層が薄くなり、シール破れが生じていた。

本研究のガラス粉末積層・モールド法が、なぜ適用性に難があるかを次のように考察した。

#### (A) ガラス粉末を利用していること

被加工物の周囲のガラス粉末層が昇温過程で焼結・流動・溶融を経てシール層になり、HIP過程を経て降温・降圧過程で固化する、その過程の詳細を把握していないこと。なお、ガラス粉末層が高温で焼結して、厚膜になる過程の解明は、未だ、課題になっている。その際、Pyrexガラス粉末の層は、950℃以上でCO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>の発生量が增大し、発泡するといわれている。

#### (B) 減圧操作に関すること

ガラス・カプセル法の内、ガラス容器法やガラス焼結法では、減圧が不可欠で重要である。被加工物とガラス・カプセルからガス源を除去するだけでなく、被加工物を高粘度・溶融ガラスのシール層によって包囲・捕捉状態にするのに役立つものと考えられる。しかし、ガラスはその軟化温度と作業温度の間の温度域で減圧すると発泡現象が顕著になる。そして、ガラス・シール層やBNバリアー層を破ってしまったり、“吹きこぼれ”になってモールド・ケース層を破壊したりする。なお、この泡のガス源は、ガラス自体の蒸気および(A)で述べた、950℃以上で発生する、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>である。

#### (C) HIP装置上の制約

圧力容器内の被加工物の正確な温度が判らない、減圧状態からArを導入する際、1MPa程度に急激に昇圧し、シールが乱される、といった制約がある。

#### (D) ガス源になる材料の利用

ガラス粉末スラリーの媒体には、当初、水性シリカ・ゾルをチクソトロピー性や強度付与性が良いので使用していた。しかし、1000℃でも残留シラノール由来のガス源がある可能性がある。

#### (E) 粉末成形体の焼結に伴う収縮量が大いこと

被加工物とその内側のガラス・カプセル層を圧迫するという不都合が生ずることがある。詳細は、3(3)で考察する。

以上のように、種々の難点を経験したので、次の諸点について、対策をとったり調査を行った。

#### (A) 種々の条件のガラス粉末層を850,950,1000℃で1



写真1 アルミナ成形体のHIP処理状況

hr加熱して、シール層が形成される状況

(B) ガラス粉末スラリーのバインダに水性シリカ・ゾルを用いたときの不都合の有無の調査、メタノール媒体シリカゾルの使用

(C) 減圧状態からArを導入する際、0.1~0.2MPaに緩やかに昇圧する方法

(D) 粉末成形体を予備焼結して、実際の工程に近づけるとともに、理論密度を高めて焼結に伴う収縮量を小さくすること

なお、一般に次の点もガラス・カプセル法を難しいものにしていていると考える。

(A) 圧力容器内に被加工物をセットしたあと、HIP処理を終え取り出して初めて、適切にHIP処理が行われたか否かが判明する。

(B) ガラス・カプセルが適切に形成されているか、否かについて品質管理技術がない。

#### (2) ガラス粉末積層・モールド法と各種ガラス・カプセル法

図1に示す、各種ガラス・カプセル法において、本研究のガラス粉末積層・モールド法は、(4)のガラス焼結法を念頭においてスタートしたものの、(1)のガラス浴法で、ガラス材料を必要最小量で済ませ、HIP処理後のガラス除去の負担を少なくできる方法になると位置づけることができる。なお、ガラス粉末の積層およびモールド形成に時間がかかったり、粉末成形体の焼結に伴う収縮量が大い場合、3.(3)で述べるような不都合が生ずるとい問題がある。

表1に示す、各ガラス・カプセル法の特徴および技術開発の経過・動向からみて、HIP処理後のガラス除去の負担を少なくしたガラス浴法が実用的で、粉末成形体の

オーバ・サイズのガラス容器を利用する，ガラス容器法が簡明で将来性のある方法であると考えられる。

ガラス浴法でHIP処理後のガラス除去の負担を少なくする方法として，HIP処理終了後，ガラスの軟化点以上の温度で圧力を急激に減少させ，ガラスを発泡させて多孔質にする方法がある。将来，高温の高圧ガスが放出できるような，ガラス・カプセル技術を考慮に入れたHIP装置の設計も行われよう。

図1(3)のピーカとシャーレを用いるガラス容器法で，ロータ下部の\*部は，ガラス容器のピーカおよびシャーレでシールされなければならないが，果たしてシールされるだろうか？，ロータ頂部には，ガラス・フィダーを使用しないとシール破れは生じないだろうか？，また，◎印の部分は，HIP処理の過程でどのような条件でシールされるだろうか？といった疑問が生ずる。このガラス容器法の一層の技術開発が望まれる。

複雑形状成形体のガラス・カプセルに適すると考えられたガラス焼結法は，ガラス・カプセル法の技術開発を連綿として行ってきたASEA社の特許公報（平1-14194）で，形状によってはシールの確実性に難があるとか，熔融ガラスの滞留の問題があるといわれている。それゆえ，この方法は，ある一定の材質，一定の成形体に対して，適切な高融点および低融点のガラス粉末を選択することによって有効であるかもしれない。なお，粉末成形体の周囲のガラス粉末層をガラス・シール層にする過程と方法は，一般的な課題になっており，基礎的な技術研究の裏付けが望まれる。

### (3) 被加工物の収縮と周囲のガラス・カプセル層

粉末成形体は均質で，焼結に伴って重心方向に収縮すると仮定する。粉末成形体の収縮とともに，粉末成形体とガラス・カプセル層との相対的な位置は，図5の模式図のように変化する。図5(1)の斜線部はガラス・カプセル層で，粉末成形体を太線で表す。

ASEA社のガラス焼結法の場合は，斜線部のガラス・カプセル層が粉末成形体の収縮に追従できそうであるので，HIP処理が適切に行われるであろう。しかし，E部でガラス・シール層が粉末成形体に密着しているだろうか？また，密着させるためには，シール形成時に減圧することによって実現されそうであるが，発泡現象にどのような対策があるだろうか？さらに，B部のシール・ガラスの下方流動によって生ずる可能性の大きい，シール破れにどのような対策があるだろうか？という問題点が考えられる。いずれにしても，被加工物の周囲の多孔質層として，高融点ガラス粉末および低融点ガラス粉末を均一に被覆することが前提になる。

一方，本研究のガラス粉末積層・モールド法では，D部およびE部で，収縮率30%の場合，被加工物はガラス・

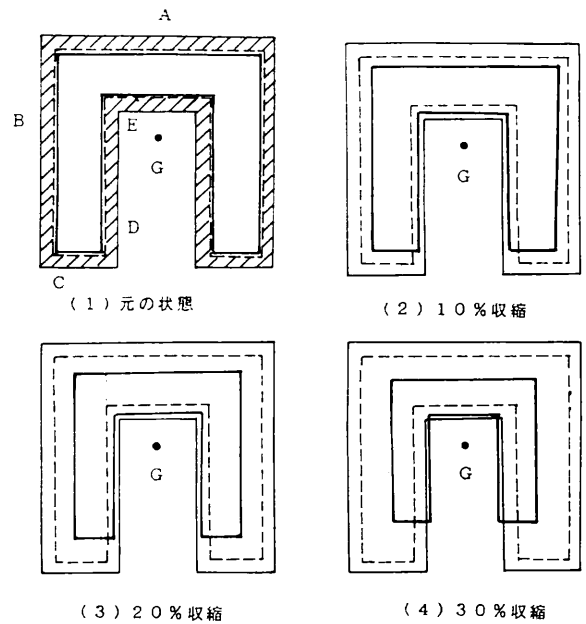


図5 被加工物の収縮と周囲のガラス・カプセル層の模式図

シール層およびモールド・ケース層を圧迫してしまい，適切なHIP処理を行うことができなくなる。そのため，粉末成形体の焼結に伴う収縮量が多い場合は，ガラス・シール層の厚みを厚くすることになり，それに応じて，ガラス・フィダーの量も多くなる。

以上のように，ガラス粉末積層・モールド法では，粉末成形体の焼結・収縮をできるだけ小さくすることが判った。

## 4. おわりに

熱間等方圧法(HIP)の前処理のガラス・カプセル法において，ガラス粉末を積層し，モールドを形成する方法の適用性をアルミナ粉末成形体について実験的に検討した。

その結果を要約すると次のようになる。

(1) 適切であると考えた，ガラス粉末を積層し，モールドを形成する方法およびHIP操作条件によっても，HIP加工に成功するというに至らなかった。

(2) その原因として，Aガラス粉末を利用していること，B減圧操作に関すること，C HIP装置上の制約，Dガス源になる材料の利用，E粉末成形体の焼結に伴う収縮量が多いこと，という5つの要因から考察した。

(3) 本法は，ガラス浴法で，ガラス材料を必要最小量で済ませる方法に位置づけることができる。

(4) ガラス・カプセル法において，HIP処理後のガラスの除去の負担を少なくしたガラス浴法が実用的であり，ピーカやシャーレなどオーバーサイズのガラス容器を利用する方法は将来性がある。

酵素反応前

酵素反応後

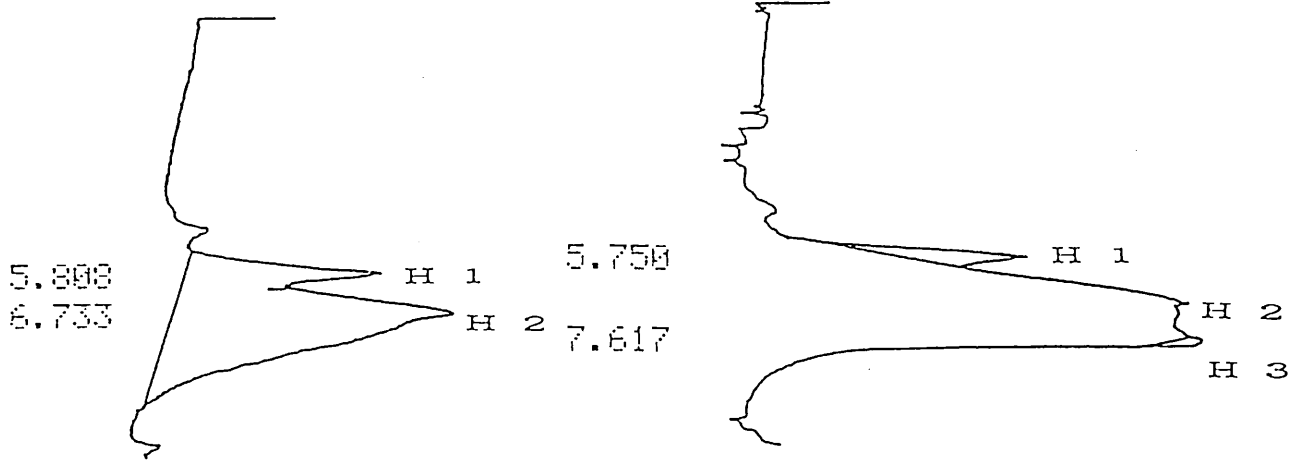


図6 (藤原)



# プラズマ重合による金属粉体の表面改質

藤島 征雄\*

曾根 匠\*\*

櫻井 芳昭\*\*\*

佐藤 幸弘\*\*\*\*

夏川 一輝\*\*\*

田原 充\*\*\*\*\*

森河 務\*\*\*\*\*

出水 敬\*\*\*\*\*

宮崎 克彦\*\*\*\*\*

## 1. はじめに

プラズマを利用した成膜法の代表的なものにスパッタリング法やイオンプレーティング法があるが、いずれも高エネルギー金属粒子を飛来させて基板に成膜する方法で、基板に対し密着性の良好な膜を作製するのに使われている。一方、プラズマ重合法は、有機化合物あるいは有機金属化合物のモノマーを真空反応容器中で気化し、プラズマにより発生したラジカルにより化学的な重合反応を起こさせて成膜する方法である。このプラズマ重合による成膜法はドライプロセスで行えるので、従来行われているウェットプロセスによる重合において必要であった後処理が不要であるため、快適な環境で成膜作業を行うことができる。そのようなプラズマ重合法により金属や高分子材料表面に重合膜を作製し、表面改質処理が行われているが<sup>1)</sup>、粉体に適用した研究は少ない<sup>2)</sup>。なお、金属粉体表面の改質には、防錆や流動性の改善等があり、応用例としては金属粉末の射出成形法(MIM)の特性改善が期待できる。

本研究は、高周波プラズマを用いて粉体表面へのプラズマ重合膜作製法の検討を試みたもので、粉体用プラズマ重合装置を試作し、金属粉末にプラズマ重合処理を行い、金属表面に期待したプラズマ重合膜の生成が可能であるか否かについて調べた。さらに、金属粉末にプラズマ重合膜を付与した場合の表面改質効果をブローオフ法による帯電特性の測定から検討した。

## 2. 実験方法

- \* 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
- \*\*\* 材料技術部 有機材料研究室
- \*\*\*\* 評価技術部 分析技術研究室
- \*\*\*\*\* 生産技術部 繊維加工技術研究室
- \*\*\*\*\* 評価技術部 表面化学研究室
- \*\*\*\*\* 評価技術部 機能評価研究室
- \*\*\*\*\* 泉佐野技術センター 製品開発研究室

### (1) 粉体材料

プラズマ重合処理粉体には、タングステン粉末(粒径3~4 $\mu$ m)と鉄粉末(粒径45~105 $\mu$ m)を用いた。

### (2) 粉体用プラズマ重合装置

試作した粉体用プラズマ重合装置は、モノマー部、プラズマ重合容器、真空排気部、プラズマ発生部で構成されている。

#### a. モノマー部

重合用モノマーはナス型フラスコに入れ、重合容器とは流量調整用バルブを通して接続した。

#### b. プラズマ重合容器

試作したプラズマ重合用容器の断面図を図1に示す。重合容器の円筒部分はガラス製(外径190mm、高さ200mm、厚さ4mm)であり、上部および下部はステンレス材を用いた。上部のステンレス板には、モノマーの導入口、真空排気口および粉体攪拌用モーターを設けた。下部のステンレス板には、重合容器内に設置した粉体容

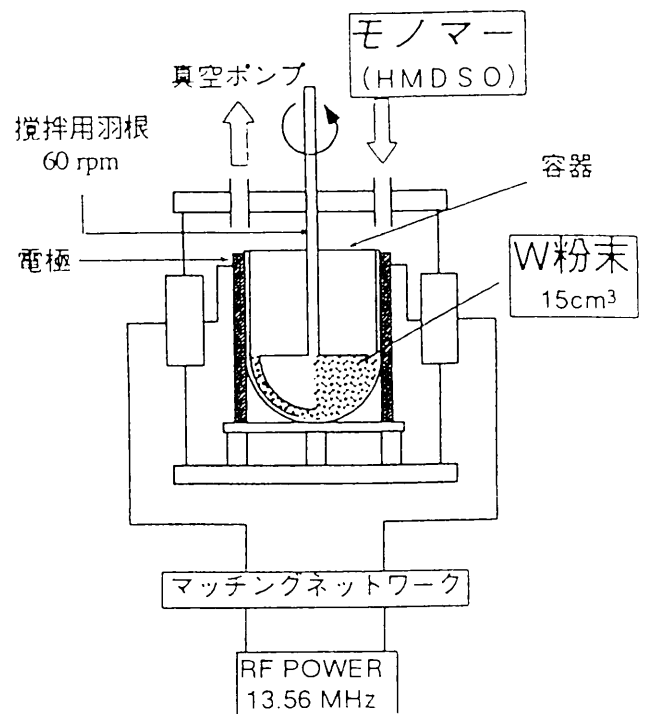


図1 プラズマ重合容器の断面図

器を保持する支持金具を取り付けた。

粉体容器はガラス製の容器（外径43mm，高さ75mm，厚さ1.5mm）で，底部は半径20mmの半球状に加工している。粉体容器はテフロン製の保持台で固定し，上部より容易に着脱できるようにした。粉体の攪拌は，上部のモーターからOリングで接続した回転軸の先に取り付けた羽根を低速回転（60 rpm）させて行った。なお，プラズマ重合容器からの粉体容器取り出しは上部のステンレス板を上下することにより行った。

#### c. 真空排気部

真空排気系には直結ロータリポンプ（エドワード製E2M-18型）を用いた。

#### d. プラズマ発生部

プラズマ発生用電源には13.56MHzの高周波発生装置（八重洲無線製）を用いた。

### （3）プラズマ重合膜の作製法

#### a. 重合用モノマー

重合用モノマーには，組成の構造解析が比較的容易なシリコン系モノマーとしてヘキサメチルジシロキサン（HMDSO；Hexamethyldisiloxane，モノマーの化学構造式； $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ ）を用いた。

#### b. プラズマ重合膜の作製条件

プラズマ重合膜の作製条件は以下の通りである。

○高周波放電発生周波数；13.56MHz

○モノマー流量の調整；装置に流量計を設置してないので，モノマー流量調整については以下の①～③の手順で行った。

- ①重合容器をロータリーポンプで真空排気をする。
- ②容器内の到達真空度が0.05Torrに達した時点で流量調節バルブを開け始める。
- ③容器内の真空度が0.2Torrになるまで，流量調整バルブを徐々に開けながら調節し，真空度が安定な状態になるまで微調整を行う。すなわち，流量は重合容器とモノマー容器間の圧力差で調整した。

○プラズマ放電出力および放電時間

・鉄粉末の場合

放電出力；30W，放電時間；60min

・タングステン粉末の場合

放電出力；20～40W，放電時間；10min～200min

### （4）プラズマ重合処理した粉末の特性評価

#### a. ESCAによる化学組成の測定

プラズマ重合膜で処理した金属粉末表面の化学組成は，光電子分光分析装置（島津製作所製ESCA850）を用いて調べた。なお，ESCA測定では，深さ方向における膜組成の情報を得るために，試料表面をArスパッタでエッチングしながら分析した。

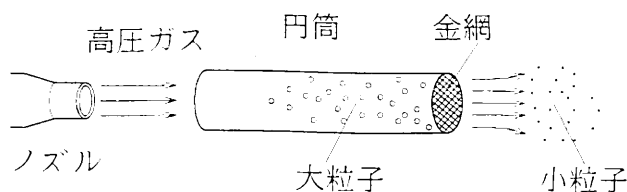


図2 ブローオフ法の説明図

#### b. ブローオフ法による帯電特性の測定

ブローオフ法による帯電特性の測定装置については，ほとんど知られていない装置である。そこで，測定法を要約する。

図2にブローオフ法の説明図を示す。円筒状ファラデーケージの片側に，小粒子は通すが大粒子は通さない網目スクリーンを張り，円筒内に異種の大粒子と小粒子との混合粉末を入れて，円筒の一端から高圧ガスによるエアージェットを混合粉末に吹き付けると，異種の大粒子と小粒子間で摩擦帯電が発生する。この摩擦帯電により，大粒子と小粒子の表面には正負逆で等量の電荷が帯電した状態になる。この時，エアージェットにより，小粒子のみが網目スクリーンより吹き飛ばされる。この吹き飛ばし過程を“ブローオフ”と称している。摩擦帯電量はファラデーケージ内に残された大粒子に帯電した電荷量より求める。

すなわち，円筒状ファラデーケージに大粒子と小粒子との混合粉末を入れた時点では，混合粉末の帯電がファラデーケージで検出されない電荷の中和状態であったのが，ブローオフにより大粒子と小粒子とが高頻度な衝突を繰り返したとき，粒子間で摩擦帯電が生じる。この摩擦帯電は大粒子と小粒子が異種材料であれば帯電列の差により，粒子間には極性が正負逆で等量の電荷が蓄えられる。混合粉末が帯電した状態で，小粒子の粉末のみがエアージェットによりファラデーケージから吹き飛ばされるので，残った大粒子の粉末に蓄えられた電荷をファラデーケージで計測すれば摩擦帯電量が求められる。ファラデーケージ内の大粒子の摩擦帯電量(Q)は， $Q = CV$ で算出される。ただし，Cはファラデーケージの等価並列静電容量，VはC間の電圧を示す。なお，吹き飛ばされた小粒子の粉末は電荷を移送する役目をするので，キャリア粉体と呼ばれている。また，帯電列とは，各種の異種材料を相互に摩擦あるいは接触などによって帯電させ，正に帯電する材料から負に帯電する材料までを一行に並べ，各種材料の順位づけをした状態を示す。帯電列表は主に絶縁材料を対象に作成されており，帯電列の序列は実験者により若干違いがでていますが，その傾向は一致している。

実用化されたブローオフによる帯電量測定装置は電子コピー用粉体トナーの帯電量の計測のために開発されたものであり，静電塗装用の粉体トナーや，顔料，染料の

ような各種粉体の帯電特性、表面状態、その他の物性の評価、解析にも適用されている。さらに、錠剤などのように比較的脆く、破碎しやすい物質に対して破碎強度の評価や混合した粉体各成分の摩擦帯電量の差異を利用して混合状態の良否の判定にも使用されている。

今回の測定には、東芝ケミカル製のブローオフ粉体帯電量測定装置 (TB-200型) を用いた。図3に装置におけるファラデーケージ部の概略図を示す。ファラデーケージにはステンレス製の網目スクリーン (300メッシュ; 約 $12\mu\text{m}$ の粒子が通り抜ける) を取り付けた。したがって、使用粉体の大粒子は300メッシュ以上の粒径とし、小粒子はそれ以下の粒径とした。ブローオフ用のエアジェットについては、窒素ポンペに減圧弁を取り付け、耐圧ホースおよびノズルを通して高圧の窒素ガスがファラデーケージ内へエアジェット状に吹き付けられる構造になっており、そのガス圧は $0\sim 196\text{kPa}$  ( $0\sim 2\text{kgf/cm}^2$ ) まで可変できる。なお、帯電量の測定精度を維持するため、測定前処理として、以下の①～③の作業を行った。

- ①測定室内を相対湿度を40%以下に調湿する。
- ②ファラデーケージを清掃し、粉体を入れない状態で窒素ガスを吹き付け、ケージ内で電荷が発生していないことを確認する。もし電荷が残存していれば、ケージを電氣的に短絡することで電荷を取り除く。
- ③大粒子および小粒子粉体の前処理として、湿気の影響を防ぐため、温度槽で十分乾燥処理を施す。

粉体の帯電特性の測定については、大粒子および小粒子の粉体を、混合粉体にした状態で、ファラデーケージに挿入して、エアジェットの吹き付け時点からのケージの電荷量の変化を、電荷が飽和状態あるいは2分間経過するまで計測し、電荷の最大になる点を求めた。

○キャリア粉体

ブローオフ法の測定では、小粒子のキャリア粉体が必要である。被測定粉体が大粒子の場合は異種材料のキャリア粉体を用いればよいが、被測定粉体小粒子の場合には、測定粉体をキャリア粉体とし、帯電相手材は大粒子の粉体を用いる。

プラズマ重合処理に用いたタングステン粉末は粒径 $3\sim 4\mu\text{m}$ の粉末であるため、キャリア粉体として使用し、帯電相手材は約200メッシュの大粒子を用いた。なお、帯電相手材の粉体については、タングステン粉末との帯電列が明確でないため、以下の5種の粉末を用いた。

帯電相手材

- ポリビニルアルコール・・・CPVA
- ポリエチレングリコール・・・UPEG
- 超高分子量ポリエチレン・・・H-PE
- 低密度ポリエチレン・・・LDPE
- 12-ナイロン・・・PA12

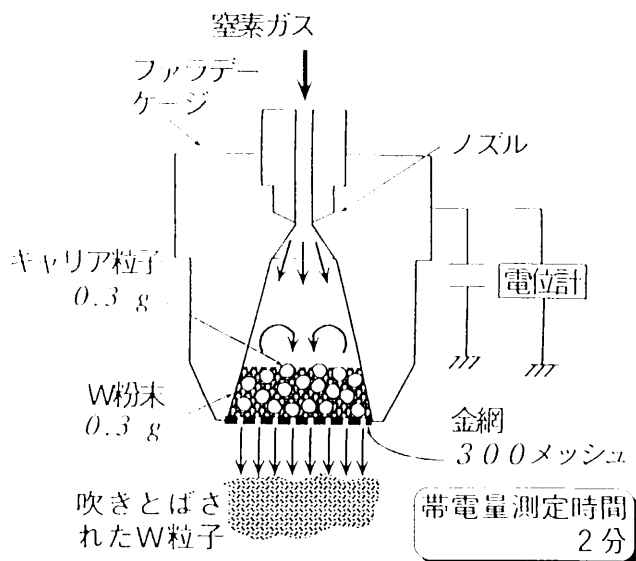


図3 ファラデーケージ部の概略図

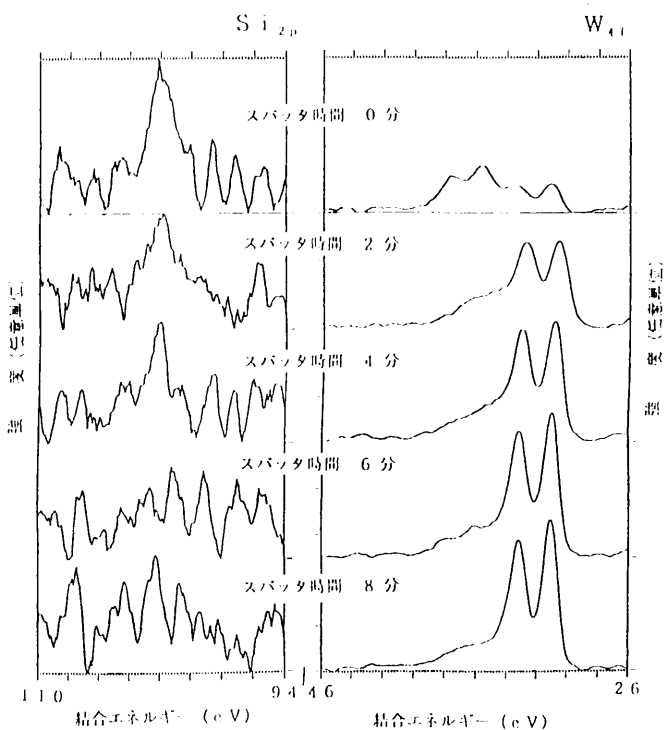


図4 プラズマ重合処理したW粉末のESCAによる組成分析

鉄粉末については、 $45\sim 105\mu\text{m}$ の大粒子粉末を用いたので、キャリア粉体として $10\mu\text{m}$ 以下のステアリン酸アミド粉末を用いた。

3. 結果と考察

(1) ESCAによる粉体表面の組成分析

タングステン粉末上に作製したプラズマ重合膜のArスパッタ時間に対するSi2pおよびW4fピークの変化を図4に示す。スパッタ開始時点 (0分) の表面近傍では、タングステン粉末はHMDSOの重合膜に覆われているた

め、Si2pに相当するピークが見られるが、W4fのピークは見られない。2分間スパッタした時点では、粉末表面近傍の重合膜がスパッタにより分解あるいは飛散したため、Si2pのピークは認められなくなり、W4fのピークが見られる。さらに、スパッタ時間が長くなるほど、W4fに相当するピークが明確に検出される。このことから、非常に薄いながらも確実にタングステン粉末表面上にHMDSOの重合膜が形成されていることが示唆される。

(2) 粉体の帯電特性

a. 鉄粉末におけるプラズマ重合膜の帯電特性

HMDSOプラズマ重合処理した鉄粉末の帯電特性を図5に示す。図の帯電特性はキャリア粉末にステアリン酸アミド粉末を用い、帯電特性は鉄粉末150mgとキャリア粉末200mgを混合してファラデーケージに入れ、エア圧力19.6kPaで120秒間ブローオフしたときの飽和電荷量を測定した結果であり、主に、粉末の粒径による違いを調べたものである。鉄粉末の粒径差による帯電量については、粒径の小さい(45~63 $\mu$ m)ほうが帯電量が多くなっている。これは、粒径が小さいほど粉末の総表面積が増加することにより帯電量が多くなったためと考えられる。プラズマ重合処理効果については、未処理の帯電量と比較すると、粒径が大きい場合、未処理より帯電量が若干少なくなっているが、粒径が小さい場合は逆にプラズマ重合処理を施した方が帯電量が多くなっている。粉末表面のプラズマ重合膜の膜厚を測定する手段がないので、粒径と重合膜の関係についての正確な評価は困難であるが、重合処理効果は以下の様に推測できる。

- 粒径が小さい場合；HMDSO重合膜が形成されたため、帯電量が増加していると考えられ、処理効果は見られる。
- 粒径の大きい場合；HMDSO重合膜の形成が帯電量の増加に結びついていないことについては、タングステン粉末に形成されたHMDSOの重合膜は表面の非常に薄い層であることがESCAの測定結果で明らかになったことと関連し、重合膜が粉末の表面を完全に覆っていないか、あるいは粉末粒径に対し膜厚が薄すぎるため帯電量を変化するような効果は認められない。

b. タングステン粉末におけるプラズマ重合膜の帯電特性

○帯電相手材の影響

放電出力30W、放電時間50分および120分のプラズマ重合条件によりHMDSOプラズマ重合膜をタングステン粉末の表面に被覆した場合の帯電特性を図6に示す。なお、帯電特性はタングステン粉末300mgと帯電相手材の粉末300mgを混合してファラデーケージに入れ、エア圧力98kPaで120秒間ブローオフしたときの飽和電荷量

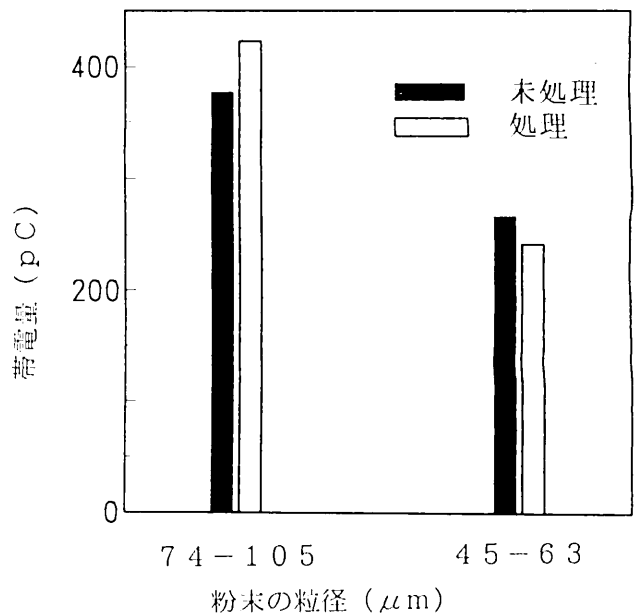


図5 プラズマ重合処理した鉄粉末の帯電特性 (放電出力：30W, 放電時間：60min)

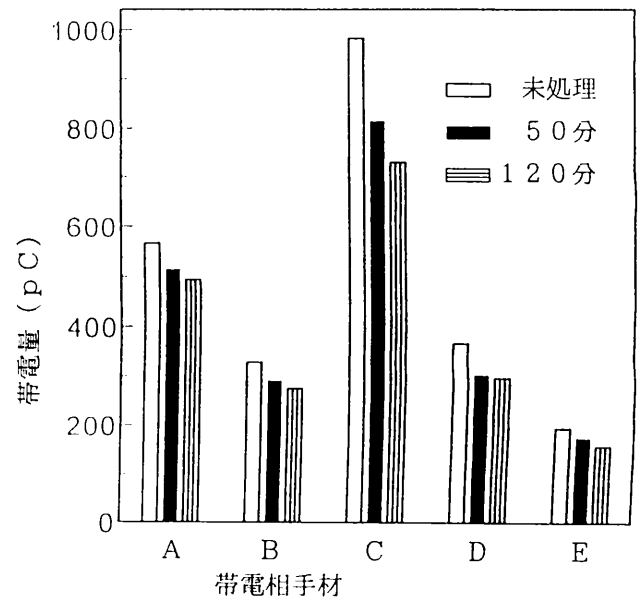


図6 プラズマ重合処理したW粉末の各種帯電相手材に対する帯電特性

- 放電出力：30W
- A：超高分子量ポリエチレン
  - B：低密度ポリエチレン
  - C：12-ナイロン
  - D：ポリビニルアルコール
  - E：ポリエチレングリコール

を測定したものである。

ただし、12-ナイロン (PA12) については、他の帯電相手材に比べて帯電量が非常に大きいため、ブローオフによりタングステン粉末が吸着した状態になるので、エア圧力19.6kPaで150秒間ブローオフしたときの飽和電荷量を求めた。図はタングステン粉末に適した帯電相手材を調べたもので、帯電相手材により帯電量が著し

く異なり、PA12の帯電量が他の粉末より多い。したがって、PA12がタングステン粉末の帯電相手材として適していると言える。さらに、プラズマ重合処理粉末と未処理粉末との帯電量を比較すると、帯電量は重合処理により減少している。重合処理時間による帯電量の違いを帯電相手材PA12について見れば、120分のほうが帯電量が少ない。しかし、他の帯電相手材では、帯電量の差が僅かであるか、あるいはほとんど見られない。このことより、帯電特性の計測では、キャリア粉末に対する帯電相手材の選定が重要であることがわかる。

○プラズマ重合膜の作製条件の影響

・放電出力

プラズマ重合時の放電出力(20W, 30W, 40W)と帯電量の関係を図7に示す。プラズマ重合処理を施した粉末の帯電量は未処理粉末より減少している。このことは、放電出力が異なっても、粉末表面にプラズマ重合膜ができ、帯電量が変化したことを示唆している。また、放電出力により帯電量に差が認められ、30Wで若干帯電量が多くなっている。この放電出力による帯電量の違いは、放電出力によりタングステン粉末表面に形成される重合膜の形態が異なっているためと考えられる。さらに、帯電相手材(PA12およびCPVA)による帯電量の違いを見ると、帯電量はPA12のほうが多くなっているが、放電出力による帯電量の異なる傾向は同じであることがわかる。なお、プラズマ重合処理による帯電量の減少は鉄の場合の結果と逆になっているのは、タングステン粉末が繊維状で粒径が3~4 $\mu$ mと非常に小さいため、ブローオフ法による摩擦帯電の発生が鉄粉末と異なることに起因していると推測される。

・重合時間

プラズマ重合処理時間と帯電量との関係を帯電相手材PA12を用いて調べた結果を図8に示す。重合処理時間が長いほど、帯電量は減少する傾向を示している。これは、タングステン粉末表面に形成されている重合膜は重合時間が長くなるほど膜厚が増加し、粉末表面の帯電量が減少したためと考えられる。

以上の結果より、ブローオフによる粉末表面の帯電量特性測定は、粉末表面に形成されている重合膜の膜厚や膜質を推測する有効な手段となることがわかった。特に、ESCA測定においても、プラズマ重合膜は粉末の極表面層に形成されていることが明らかになるが、ブローオフ法では、極表面層の微細な変化を電荷量の変化として調べることができるので、種々の粉体表面状態を調べるのに使用できると考えられる。

4. まとめ

本報告は、試作した粉体用プラズマ重合装置により、

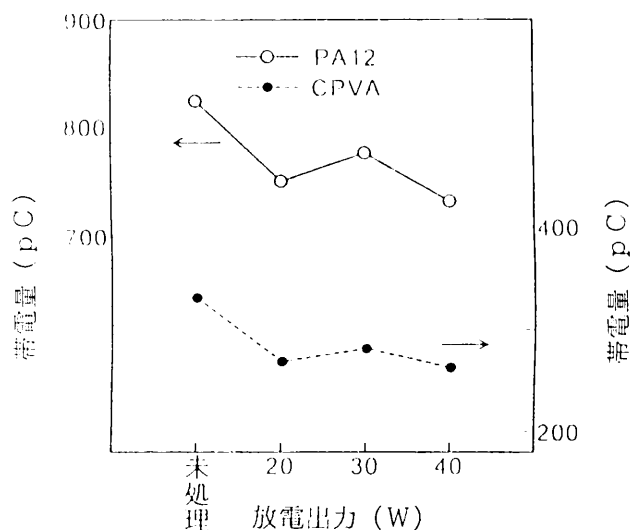


図7 プラズマ重合時の放電出力と帯電量との関係 (W粉末, 放電時間: 120min)

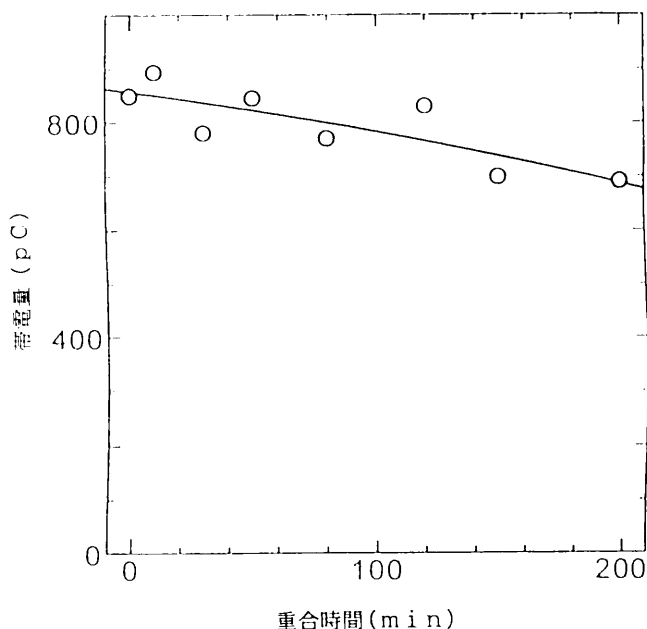


図8 プラズマ重合処理時間と帯電量との関係 (W粉末, 放電出力: 30W, 60min)

タングステンならびに鉄粉末表面への重合膜作製方法の検討と粉末表面の重合膜の評価を行ったものである。

試作装置での粉体へのプラズマ重合膜形成については、ESCA測定より粉末の極表面層に重合膜が作製できていることを確認した。さらに、ブローオフ法の帯電特性評価より、重合膜被覆によって粉末の帯電量の特性が変化することが明らかとなり、プラズマ重合処理によって粉末表面の改質ができることがわかった。

今後は、産業界で使用されている粉体への重合膜付与ならびに重合膜付与により期待される表面改質効果が得られるか否かについて検討したいと考えている。

終わりに、本研究は、平成5年度に当研究所が実施し

た、大阪府産学官共同研究「高周波プラズマCVDによるカーボン系機能膜の適用に関する研究」における成果の一部をまとめたものである。本研究にご協力をいただいた大学の先生方ならびにご参加いただいた企業名を下記に示すとともに、感謝の意を表します。また、ブローオフ法による帯電量測定に関しては、当所堺技術センター生産技術研究室の木村裕和氏に助言をいただきました。

大学：大阪府立大学工学部 伊藤太一郎 教授

大阪電気通信大学工学部 西岡 昇 教授

企業：旭工業（株），コーテック（株），

正起金属加工（株），中外炉工業（株），

日本科学冶金（株），

日本テストパネル大阪（株），

本州製紙（株）開発研究所，松尾電機（株）

## 参 考 文 献

- 1) 長田義仁, プラズマ重合, 東京, 東京化学同人, 1986
- 2) 長田義仁, 低温プラズマ材料化学, 東京, 産業図書, 1994

# SOS基板上FETの試作と超音波センサへの応用

井上 幸二\* 鈴木 儀彦\* 小川 倉一\*\*

## 1. はじめに

センサとICを集積化することにより、センサの小型化や多機能化・高機能化がはかられている。本研究室ではシリコンメンブレン（周辺を固定された厚み数 $\mu\text{m}$ 程度の薄い膜）を用いてコンデサマイクロフォン型の超音波センサの試作を行ってきた<sup>1)</sup>。メンブレンはマイクロマシニング技術の一つである異方性エッチング技術を用いてシリコン基板上に形成されるので、センサの小型化や集積化に都合がよい。しかし、異方性エッチングのプロセスは、シリコンや金属配線部もエッチングしてしまうので、IC作製プロセスと共存させることが難しい。そのためこれまでではセンサ部と回路部を一体化せず、回路部は別基板に分離していたが、センサ部のインピーダンスが高いので外部ノイズの影響を受けやすく、回路一体型が望まれる。もし、対向電極部にシリコン基板を用いて回路と一体化すると、メンブレンの基板と対向電極基板が共に導電体となるので漂遊容量が非常に大きくなり、出力が大幅に低下してしまう。

以上のことから、本研究では超音波センサの対向電極部にSOI (Silicon On Insulator) 基板を用い、SOI上に簡単な回路を形成する技術を開発して、回路部とセンサ部の一体型超音波センサを試作した。SOIとは、絶縁基板上にCVD法（化学的気相成膜法）によりシリコン膜を形成したもので、SOI基板はシリコン基板に比べて次の様な利点を持っている。

- ①シリコン膜上に形成した素子を島状に残すことにより、電気的に分離できる。また、高温で動作をさせても基板へのリーク電流が発生しない。
- ②素子と基板間の漂遊容量が生じないので、高速動作が可能である。
- ③基板上に他の強誘電体膜などを高温でエピタキシャル成長させやすく、基板と膜とが反応しにくい。

本報告では、SOI基板のひとつであるSOS（サファイア上のシリコン）基板上にMOSFETを作製する技術と、超音波センサへの応用について述べる。

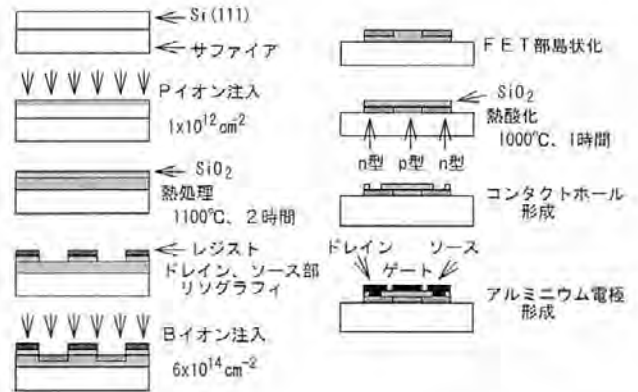


図1 SOS上FET作製プロセス

## 2. 実験方法

図1にノーマリオフ型pチャネルFETの作製プロセスを示す。FETのゲート幅/ゲート長は $150\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ である。シリコン膜は $0.6\mu\text{m}$ 厚(111)で、ノンドープ $100\Omega\text{cm}$ 以上のものを用いた。ノンドープであるので、FET素子などの基本になるpn接合を作るためには、2回イオン注入をする必要がある。図1中のPイオンとBイオンの注入順を逆にすると、ノーマリオン型nチャネルになる。また、両方ともPイオンにすると、ノーマリオン型nチャネル、両方ともBイオンにするとノーマリオン型pチャネルとなる。このように、イオンの種類と順序を変える事により1つの基板上に4種類のFETを作製できる。

シリコンを島状にエッチングする場合、フッ酸1、硝酸6、酢酸2の混合液（体積比）を用いるが、レジストの下をエッチングしてしまいうアンダーカットが大きくなり、 $20\mu\text{m}$ 以下の線幅のパターンは残すのが難しいことが分かった。そこで、島状パターンの最小線幅は $30\mu\text{m}$ とした。また、普通のシリコン基板の場合と異なり、厚い（ $0.5\mu\text{m}$ 以上）熱酸化膜を形成できないので、2度目のイオン注入時にはイオンが酸化膜を通り抜けてしまい、選択的イオン注入のバリアとして酸化膜を使えない。そこでリソグラフィ時のレジストをそのまま除去せずに、注入のバリアとして用いた。シリコンとアルミニウムとのオーミックコンタクトを考えた場合には、2度目のイオン注入量はより多い方が良いが、注入量が多いとレジ

\* 材料技術部 電子デバイス研究室

\*\* 材料技術部

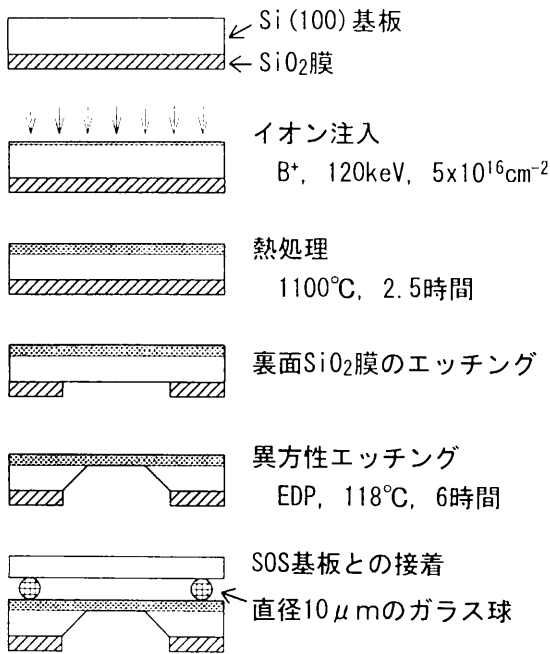


図2 シリコンメンブレンを用いた超音波センサ作製プロセス

ストが変性して除去できなくなるので、2度目の注入量を  $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  に設定した。

図2に超音波センサの作製プロセスを示す。シリコン基板にボロンイオンの注入を行い、熱処理によって深さ  $1.5 \mu\text{m}$  の  $\text{P}^+$  層を形成する。ボロンを高濃度に含む層はEDP (エチレンジアミン・ピロカテコール水溶液) ではエッチングされないので、基板の裏面からエッチングを行うと、厚さ  $1.5 \mu\text{m}$  のシリコンメンブレンができる。対向基板上にアルミニウムの蒸着により電極を形成し、直径  $10 \mu\text{m}$  のガラス球をはさんでシリコンメンブレンとキャパシタンスを形成する。

超音波の音圧により、キャパシタンスが変化するので、その変化をソースフォロア回路とロックインアンプを用いて電圧変化として測定する。本研究では、対向基板にSOSを用い、ソースフォロア回路をSOS基板上に形成して処理回路一体型センサを試作した。

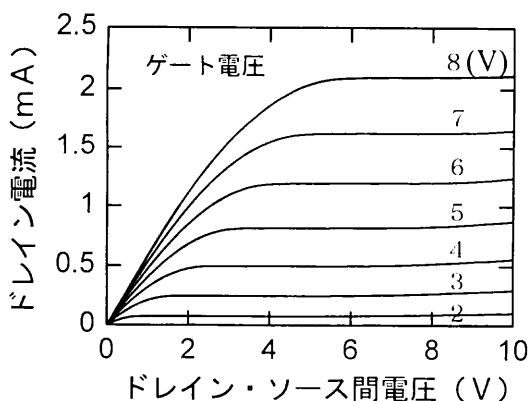


図3 SOS基板上のFET静特性

### 3. 結果

図3にノーマリオフ型nチャンネルFETの静特性 (ドレイン電流 ( $I_d$ )—ドレイン電圧 ( $V_d$ ) 特性) を示す。ほぼ理想的なFET特性となっており、移動度として  $320 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{sec})$  が得られた。この値は普通のシリコン基板上に作製したFETの値と遜色ない。しかしながら、 $V_d$  を  $10 \text{V}$ 、ゲート電圧を  $0 \text{V}$  にした時の  $I_d$  は  $10^{-9} \text{A}$  以上あった。これはpn接合の逆方向リーク電流と考えられるので、 $10^{-11} \text{A}$  以下が望ましい。イオン注入や熱処理等のプロセス条件を検討する必要がある。

図4にnチャンネルノーマリオン型nチャンネルFETのドレイン電流—ゲート電圧特性を示す。(a)は、はじめのPイオン注入量が  $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 、(b)は  $4 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$  である。どちらもゲート電圧が  $0 \text{V}$  でドレイン電流が流れており、完全にノーマリオン型になっていることがわかる。しかし、(b)ではゲート電圧を負の大きな値にしてもオフにならない。これはイオン注入量が多すぎたためゲート部のキャリア濃度が高すぎて、空乏層がシリコン膜の底まで広がらないためと考えられる。また、ノーマリオン型の移動度はノーマリオフ型に比べて小さくなっている ( $60 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{sec})$ )。これはゲート部に注入したイオンによるダメージの影響と考えられ、プロセスの検討課題である。

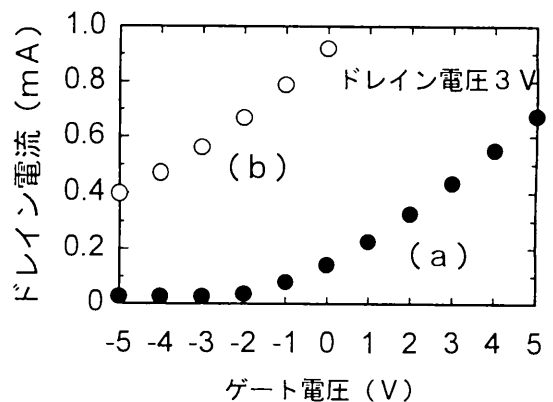


図4 ノーマリオン型FETのドレイン電流—ゲート電圧特性

図5に、SOS基板上にMOSFETソースフォロア回路を作製し、シリコンメンブレンの対向電極として用いた場合の、試作超音波センサのノイズ出力波形を示す。回路別置き型に比べて一体化によりノイズが大幅に減少していることがわかる。これはインピーダンスの高いセンサの場合には非常に有効である。なお、図5では見やすいように、DCレベルをずらしてある。

40kHzの超音波に対する感度は回路別置き型に比して



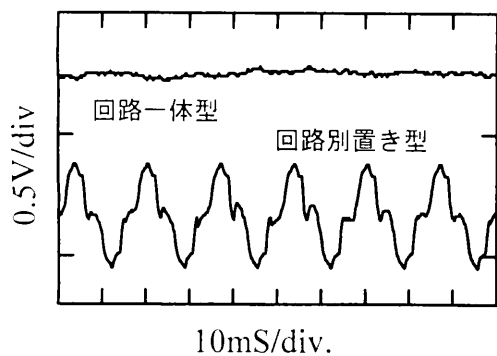


図5 試作超音波センサのノイズ波形

殆ど変わらず、 $60\mu\text{V}/\text{Pa}$ であった。周波数特性も $1\text{kHz}$ から $40\text{kHz}$ までほぼフラットであり、SOS基板を用いる有効性が確認できた。

#### 4. まとめ

シリコン基板に比べて種々の利点をもつSOI基板を用いてMOSFET集積回路を作製できるようになった。ノーマリオン型、ノーマリオフ型どちらも作製可能である。しかし、ドレインソース間のリーク電流が普通のシリコン基板上の素子に比べて大きくなり、プロセスの検討が必要である。また、ノーマリオン型では移動度が小さくなった。

SOS基板をシリコンメンブレンの対向電極とした超音波センサの試作を行い、回路一体型にすることで感度や周波数特性は変化せず、ノイズを減少させることができた。

#### 参考文献

- 1) Inoue, K., Suzuki, Y. and Ogawa, S., Digest of Techn. Pap. of Transducers '95, Vol.2, Stockholm, June 1995, p.616-619

# 家庭廃棄プラスチックのリサイクル

三刀 基郷\*      坂本 義章\*\*      木本 正樹\*\*  
 水谷 潔\*\*      北川 博\*\*      吉川 忠作\*\*  
 表原 靖男\*\*\*      東 忠宏\*\*\*      石川 剛\*\*\*\*

## 1. はじめに

プラスチックは1992年において、年間約1,260万トン生産されており、同年約690万トンが廃棄されると推定される。その内訳は、家庭や事務所から出る一般廃棄物が390万トン、産業廃棄物が300万トンである。そのうち有効利用されているのは約75万トン、11%程度と推定され、それもほとんどが産業廃棄物である。一般廃棄物の有効利用が困難な理由は、廃棄プラスチックの種類が雑多な上に、混合廃棄され、分別が困難なことにある。

一般廃棄物の有効利用のためには、まず第一にプラスチックとして分別回収する必要があるが、分別回収を行っている市町村はごく少数で、分別回収している場合でも、そのまま埋め立てるか焼却処分する場合がほとんどである。

この研究では、将来、各自治体が家庭排出プラスチックを分別回収することを前提として、家庭排出のプラスチックを分別することなく再成形して汚水浄化用接触材として利用する、あるいは固形燃料としてエネルギー回収を図ることを目指した。

## 2. プラスチック廃棄物の再成形と成形物の水浄化用接触材としての応用

この研究では、家庭排出の廃プラスチックを大量に入手する必要がある。調査を行ったところ、滋賀県草津市クリーンセンターで分別回収を行い、押出成形機で溶融、押出したものを圧縮成形することによってプランターなどの成形品を製作していることがわかった。

そこで、その原料の提供を受け、水浄化用接触材の成形を業者に委託することとした。ところが、提供をうけた原料は、破碎、洗浄、選別、そして乾燥工程を経てはいるものの、ラベルなどの紙、印刷が施されたものの印

刷インキ、さらには架橋プラスチックなどの不融物が少なからず混入しており、成形を委託した成形加工業者から、手持ちの射出成形機あるいは押出成形機での成形は不可能との回答をうけた。

そこで特別な成形機を有する業者を調査したところ一社存在することがわかり、成形加工の委託を要請した。しかし、予備実験を終えた段階で、原材料中にポリ塩化ビニル（PVC）が混入しており、溶融粘度と設備性能との関係で、成形温度をPVCの分解温度以下には下げられず、成形機が腐食するおそれがあるとの理由から成形は困難という結論に到達した。

そこで、以下のように計画を変更した。

- (1) あくまでも家庭排出プラスチックごみ100%からの成形物で水質浄化試験を行う。このために草津市クリーンセンターで作られているプランターを切断し、接触材に転用する。これは特殊な成形機、すなわち高粘度の溶融樹脂を押し出せる強力なスクリューを備えた押出機と、高粘度物を圧縮流動させる高圧の圧縮成形機があれば、接触材の成形は可能で、将来的にはこの研究成果を活かすことができる。
- (2) 工場排出廃プラスチックに家庭排出物を混合して、接触材を成形する。これは現時点で委託加工できうるレベルで接触材を成形して研究をすすめる。

これらの2方法で接触材を作製し、ため池での実証試験に供することとした。接触材は、プランター半切タイプ（rec-P甲形、家庭排出廃プラスチック）、成形委託物（rec-P乙形、工場排出物/家庭排出物=9/1混合物）および市販の接触材（vir-P、ポリプロピレン製）の3種を使った。

試験したため池は、堺市土塔町にある菰池である。このため池には、流域から多量の生活排水が流入している。試験方法は、ため池の流入水路に廃プラスチック接触材（以後rec-Pと記す）と市販の線形球状接触材（以後vir-Pと記す）を設置し、接触材の通過前後の水質を比較した。設置個数は、rec-P甲形400個、rec-P乙形1000個、vir-P2600個である。

接触材は、金属製かご（長さ2.2m、幅1.5m、高さ

\* 企画調整部

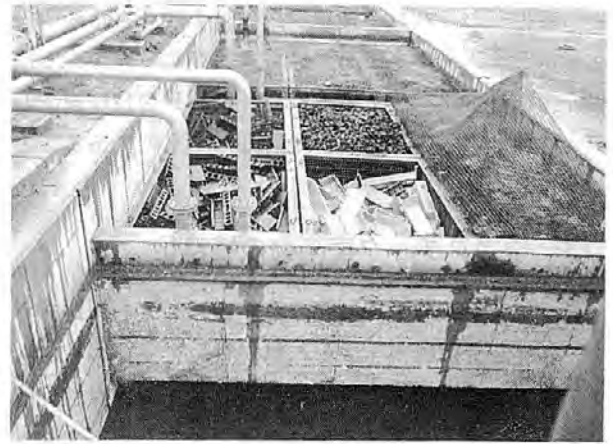
\*\* 材料技術部

\*\*\* システム技術部

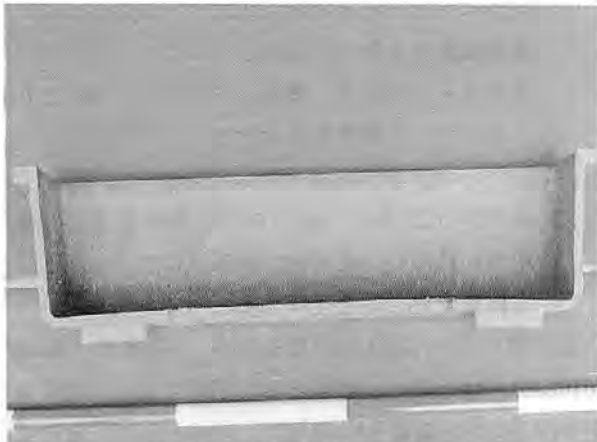
\*\*\*\* 堺技術センター

0.78m, 容積2.57m<sup>3</sup>)にランダムに充填した。リサイクルプラスチック製のrec-P甲形2個とrec-P乙形2個の計4個および市販のvir-P4個のかごを使用した。接触材の形状と、弧池での接触材の設置状況を写真に示す。

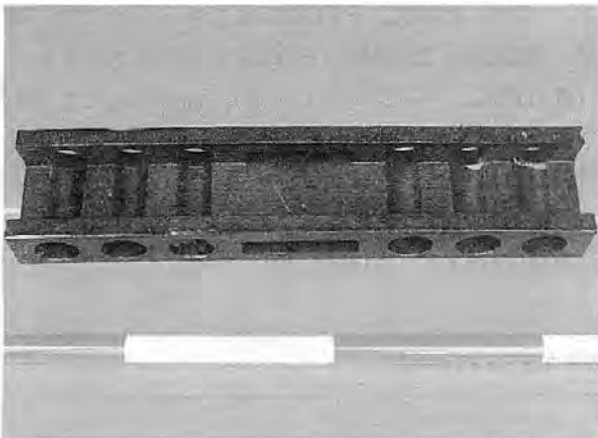
水質の浄化は、接触材表面で生息する微生物の水浄化機能によるもので、接触材は、微生物が付着することが



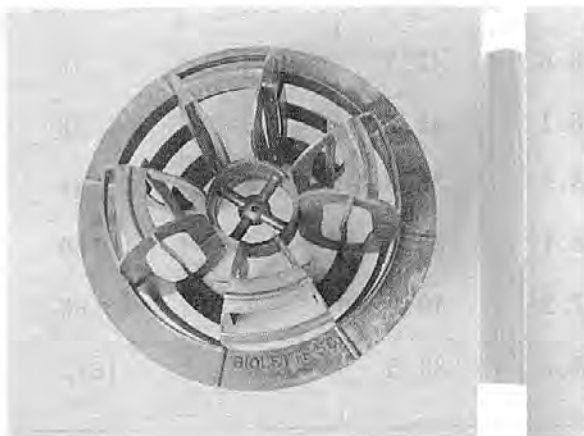
接触材の設置状況



rec-Pの甲形



rec-Pの乙形



vir-P

できる表面構造をしてること、積み重ねや水圧に耐える強度、重量に比較して表面積の大きい形態に成形し易いこと、また屋外で使用するために耐候性を有していること、使いやすいこと、メンテナンスが容易等の性質が必要である。rec-P とvir-Pはこれらの性質を満足していた。結果を簡単にまとめてみると、

(1)BOD(生物化学的酸素消費量):

rec-P 水路通過後に27%, vir-P 水路通過後に34%減少.

(2)COD(化学的酸素消費量)

rec-P 水路通過後に22%, vir-P 水路通過後には27%減少.

(3)DO(溶存酸素)

rec-P 水路とvir-P 水路の途中では減少したが、その後増加し、再び気された.

(4)SS(浮遊物質)

水路途中で増減したが、rec-P 通過後には21%, vir-P 水路通過後には44%浄化.

(5)T-N(全窒素)

水路を通過するにつれてrec-P 水路では5%, vir-P 水路では4%減少.

(6)NO<sub>2</sub>-N(亜硝酸態窒素)

rec-P 水路では3%, vir-P 水路では8%減少.

(7)NO<sub>3</sub>-N(硝酸態窒素)

rec-P 水路では10倍増加, vir-P 水路では29%増加.

(8)NH<sub>4</sub>-N(アンモニウム態窒素)

rec-P 水路では途中で増加したが最終出口では34%減少, vir-P 水路では11%増加.

(9)Org-N(有機態窒素)

rec-P 水路では54%, vir-P 水路では87%減少.

(10)T-P(全リン)

rec-P 水路では12%, vir-P 水路では8%減少.

以上、実際に家庭から排出されたプラスチックを原料

として再成形された2種類の接触材を使い、ため池の生活排水が流入する水路を用いて水質浄化試験を行った結果、接触材水路を流下するに従って、BODは減少し、その作用は市販の接触材と比肩しうるものであることがわかった。

### 3. プラスチック廃棄物の燃料化

プラスチックを単純に熱分解すると、タールからガスまで様々な分解物が生成し、燃料として使いづらいものができる。最近の油化技術は、プラスチックを熱分解した後、ゼオライト系あるいは金属系触媒を用いてクラッキングを行い、比較的留分範囲の限られた油を得る方法がとられている。この技術は、ポリエチレンやポリスチレンなどの炭化水素系プラスチックには適した方法であるが、PVCを含む場合には、熱分解で生成する塩化水素や塩素化合物により触媒が被毒し、触媒活性が極端に低下するので、適用することができない。

一方、固形燃料化、特にPVCを含むプラスチックの固形燃料化の場合には、焼却の場合と同様に、発生する有害物質への配慮が必要となる。

そこでPVCを含むプラスチック廃棄物をあらかじめ脱塩化水素し、その後固形燃料化することを検討した。

まず、小型の管状炉を用いてPVCおよびPVCを含む混合廃プラスチックの脱塩素小規模実験(1gスケール)を行い、その結果を活用して、60~100gスケールの試作脱塩素炉を用いての実験を行った。まず、PVC単独の脱塩素実験の結果を表1に示す。

表中の脱HCl率とは、PVC試料中のHClに対する排ガ

ス中のHClの割合であり、残渣率とは、試料に対する残渣の割合である。また、残渣中のCl割合とは、残渣量に対する残渣中の塩素量の割合であり、ガス中有機Clとは、メタノール液に吸収された有機性塩素量である。表1から、以下のことがわかる。

- (1) PVCの場合、300℃、30分の加熱により高率で脱塩素できる。
- (2) 反応は、脱塩化水素反応が主で、副反応として、有機塩素化合物の生成反応がある。ガスクロマトグラフィーにより、微量のベンゼンが検出されているので、有機塩素化合物としてはクロルベンゼンなどの芳香族塩素化合物の可能性が高い。
- (3) 軟質PVCの場合、排ガス中の有機塩素含有量が桁違いに多い。可塑剤が脱離塩化水素と反応し、有機塩素化合物を生成すると考えられる。

脱塩素残渣の発熱量測定の結果、発熱量は5550~7010kcal/kgと高く、燃料として使用でき、燃焼排ガス中のHClの測定結果も0.03%で、燃料として安全に使用できることがわかった。

家庭ごみ中の廃プラスチックの平均組成は、ポリエチレン(PE)などのポリオレフィンが約70%、ポリスチレン(PS)約20%、PVC約10%である。そこで、組成が、PE70%、PS20%、PVC10%の混合プラスチック(混合PVC、バージンペレット)、混合PVCに2%の紙を混合したもの、および塩素含有廃プラスチック再成形試料(草津市のプランター)について、脱塩素実験を行い、得られた脱塩素残渣の発熱量と自然性を検討した。加熱温度は300℃、加熱時間は2.5時間以上が必要であっ

表1 PVCの脱塩素実験(窒素ガス:1ℓ/min)

試料 (Cl%)	加熱温度 と時間	実験ス ケール	脱HCl率 (%)	残渣率 (%)	残渣中の Cl (%)	排ガス中有 機Cl(μg)
PVC (56.8)	250℃、30分	1g	90.6	42.7	5.4	75
PVC (56.8)	280℃、30分	1g	96.1	38.2	1.3	90
PVC (56.8)	300℃、30分	1g	98.5	36.8	1.4	47
PVC (56.8)	300℃、30分	60g	98.1	38.0	0.6	160
軟質PVC(50.0) <sup>1)</sup>	300℃、30分	60g	87.2	49.9	2.9	66
軟質PVC(28.4) <sup>2)</sup>	300℃、30分	60g	83.1	28.5	8.9	1673

1)炭酸カルシウム充填 2)PVC/フタル酸ジオクチル=1

た。結果は、表2に示されている。

さて、自らの燃焼熱により燃焼が継続することを自然するといひ、自然のために必要な熱量を自然発熱量といふ。この自然発熱量は、常温(20℃)の空気を用いて資料を燃焼させ、1.0kgあたり10m<sup>3</sup>の排気ガスが発生したとし、着火温度を600℃とした場合、約1,950cal/g程度となる。

表2に示した試料は、自然に十分な発熱量を有し、固形燃料として使用できることがわかった。

#### 4. おわりに

さる6月9日、「容器包装に係わる分別収集及び再商品化の促進等に関する法律」いわゆる「包装ごみ法」が国会を通過し、2年後に施行されることになった。この法律は、びん、缶、紙、プラスチックなど、商品に付されたすべての容器包装のリサイクルを、容器の製造業者

と容器を用いて販売する事業者に義務付けるもので、具体的には、消費者が分別して排出する容器包装廃棄物を市町村が分別収集し、上記事業者が、一定の義務量をリサイクルすることになる。

施行後のしばらくは、びん、缶、紙がリサイクル対象であるが、将来的にはプラスチック容器包装もその対象となる。

家庭から排出される廃プラスチックのほとんどは、包装フィルム、容器の類である。これら廃プラスチックが近い将来、自治体により分別回収されることになり、その処理がクローズアップされることになるであろう。プラスチックの種別による分別はまず不可能であるから、混合プラスチックとして回収された廃プラスチックをリサイクルする必要にせまられる。

この研究が、将来のリサイクル技術の一助となれば幸いである。

表2 固形燃料化実験(100gスケール, 雰囲気ガス: 10ℓ/min)

試料(重量, g)	雰囲気ガス	脱HCl率(%)	残渣率(%)	残渣の発熱量(cal/g)
混合PVC(100)	窒素	90.6	94.0	10940
混合PVC+紙(100+2)	空気	78.1	92.7	10820
混合PVC+紙(100+2)	窒素	92.5	92.8	10910
再成形物(100)	窒素	----	----	10460
PVC(85)	窒素	----	----	4550

# 絶縁抵抗測定における電極の影響

村上 義夫\*

## 1. はじめに

我々の回りには多くの電気機器、電子装置がありこれらには多種多様な絶縁物が用いられている。このような絶縁物の性能（電気の通し難さ）を評価する場合には、絶縁性（絶縁抵抗、体積抵抗率、表面抵抗率、絶縁破壊強さ等）、誘電性（比誘電率、損失率）等の測定が行われる。体積抵抗率と表面抵抗率及び誘電性は通常、板状の絶縁物に同心円状に配置された電極を取り付け測定される。誘電性の測定の場合には、試料と電極との接触の必要がない方法を用いる事ができる。しかし、体積抵抗率、表面抵抗率などの絶縁性の測定では、試料と電極との良好な接触が要求される。今回、試料を導電性ゴムで挟み込む形で体積抵抗率を測定した結果、主電極だけに導電性ゴムを用いた場合に比べ、抵抗が低くなる傾向が確認できたのでその内容を報告する。

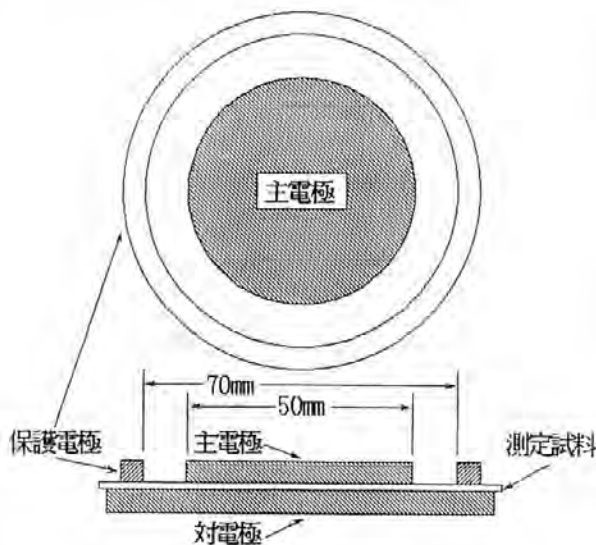


図1 体積抵抗率測定電極配置

## 2. 電極材料の分類

絶縁材料の体積抵抗率を測定する場合には、試料表面に電極を取り付けることになるが、抵抗率の計算を容易

にするために、図1に示す同心円状に配置された円形の電極が採用されることが多い。電極を構成する材料としては、試料との接触が良好に保てる性質はもとより、電気的に導電性が優れ、試料との化学反応が少なく取り扱いが容易であることなどが望まれる。絶縁測定に関する電極として、水銀電極、金属箔電極などが広く紹介されている。さらに金属板電極も一方法として紹介されているが、金属箔電極との併用を前提としていることが多い。

水銀電極は、試料との接触が良好で優れた電極材料であるが、温度を上げた場合有害な水銀蒸気を生じることもあり取り扱いには十分な配慮が必要である。

次に、金属箔電極の場合には、厚さ5 $\mu$ m程度の柔らかい金属箔（錫箔が多い）をワセリン等の貼付剤を用いて試料に貼り付け、さらに金属板電極で押さえて測定する。この方式では、金属箔の外にでた貼付剤によって、試料表面が汚されることが多く、表面抵抗率との同時測定ができなくなる。

導電性ゴムを用いる方法は、ゴムの柔軟性によって、試料との接触を保ち易く金属箔電極に比べ、導電率（抵抗率の逆数）が20%~70%程度低下するが使い易い電極材料として紹介されている<sup>1)</sup>。

## 3. 体積抵抗率に及ぼす電極の影響

体積抵抗率の測定には、主電極に厚さ0.5mmの導電性ゴム（銀混入）を用い、対電極、保護電極に金属板そのものとした市販の電極を用いた。これを従来方式とする。これに対して、対電極と試料との間に抵抗率0.1 $\Omega$ ・

表1 体積抵抗率測定結果

種類	体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )		厚み (mm)	試料数
	導電ゴム方式	従来方式		
PF	$5.4 \times 10^{11}$	$1.4 \times 10^{12}$	1.06	7
PET	$3.2 \times 10^{15}$	$5.3 \times 10^{15}$	2.60	6
PA	$2.4 \times 10^{12}$	$7.1 \times 10^{12}$	2.21	4
UP	$5.7 \times 10^{15}$	$6.0 \times 10^{15}$	1.82	7
EP	$2.8 \times 10^{15}$	$2.8 \times 10^{15}$	3.00	10
7ルシ	$1.1 \times 10^{15}$	$2.4 \times 10^{15}$	0.99	10

cmの導電性ゴム（厚さ0.5mm）を挿入して測定する方式を導電ゴム方式とする。それぞれの測定方式を用いた場合の体積抵抗率測定結果を表1に示す。

測定に用いた絶縁試料は、紙基材フェノール樹脂（PF）、ポリアミド（ナイロン6）樹脂（PA）、エポキシ樹脂（EP）、ポリエステルシート成形材料（SMC-PET）（PET）、変性ポリエステル樹脂（UP）の厚み1mmから3mmの5種類のプラスチック材料及び焼結アルミナ板（公称純度99%以上）の計6種類である。

表に示すように、導電ゴム方式の方が、全体的に低い値を示し、特にアルミナ、フェノール樹脂及びポリアミド樹脂にその影響が顕著に現れている。

#### 4. 測定方式の違いの検討

測定方式の違いによる体積抵抗率のデータを対数正規確率紙にプロットした結果を図2から図4に示す。

表1及び図2～図4からも判るように6種類の試料中、エポキシ樹脂と変性ポリエステル樹脂を除く4種類の試料については導電性ゴムの効果が認められると考えられる。

この結果より、抵抗率測定値の導電性ゴム方式と従来

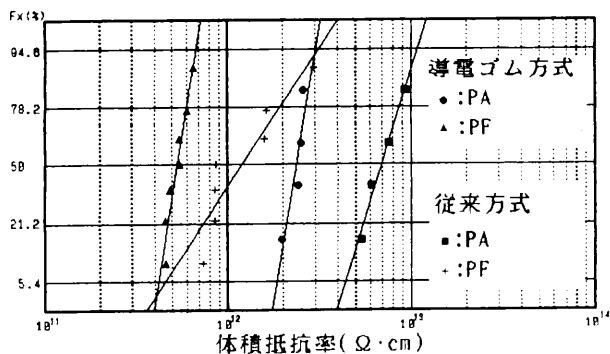


図2 体積抵抗率分布

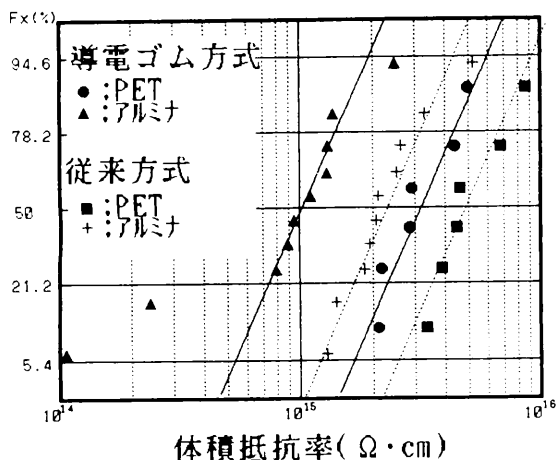


図3 体積抵抗率分布

方式で測定した場合のそれぞれの差について、有意差があるかを統計的手法を用いて検定する。データの差の検討には、平均値及び分散から平均値の差を検定する方式（JIS-Z-9049）が広く用いられているが、この検定方法は、本例で取り上げるような、互いの測定値に対応がある場合には用いられない。そこで、測定値に対応がある場合の測定値の有意差の検定手段として、以下に示すように個々のデータの差を求め、差の平均値及び不偏分散を基にデータの差の検定を行う<sup>2)</sup>。

データに対応がある場合の測定値の差の検定手法は以下の手順で行う。

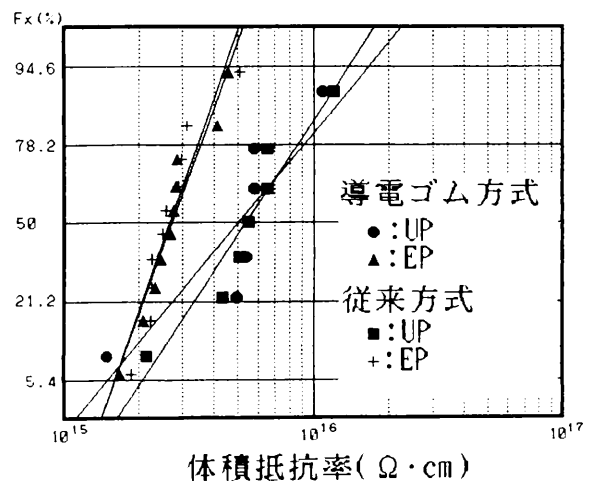


図4 体積抵抗率分布

①データの差を求め、差の平均値Dを算出する

$$D = \frac{\sum Di}{n}$$

②データの差の不偏分散V<sub>D</sub>を算出する

$$V_D = \frac{\sum (D - Di)^2}{n - 1}$$

③統計量t<sub>0</sub>を算出する。

$$t_0 = \frac{D}{\sqrt{\frac{V_D}{n}}}$$

ここで、n：データ対数

Di：i番目のデータの差。

この統計量t<sub>0</sub>とt分布表のt(f, α)を比較し、t<sub>0</sub> > t(f, α)であれば“有意差がある”とし、t<sub>0</sub> ≤ t(f, α)であれば“有意差がない”と判定する。統計量の計算結果と有意差の判定を表2に示す。

有意差の検定には通常、両側検定が用いられるが、本例のように、従来方式に対して抵抗値が低くすることが問題となる場合には、片側検定を用いる事になる。表2

表2 測定値の差の検定結果

種類	平均値 D	不偏分散 $V_D$	統計量 $t_0$	判定
PF	$-9.2 \times 10^{11}$	$5.7 \times 10^{23}$	3.22	◎
PET	$-2.1 \times 10^{15}$	$5.1 \times 10^{30}$	2.23	○
PA	$-4.7 \times 10^{12}$	$2.4 \times 10^{24}$	6.05	◎
UP	$-3.3 \times 10^{14}$	$6.6 \times 10^{29}$	1.08	△
EP	$6.5 \times 10^{13}$	$2.9 \times 10^{29}$	0.38	▲
アルミナ	$-1.4 \times 10^{15}$	$1.2 \times 10^{30}$	3.97	◎

判定記号説明◎：危険率 $\alpha$ :0.01で有意差がある  
 ○：危険率 $\alpha$ :0.05で有意差がある  
 △：危険率 $\alpha$ :0.1で有意差がない  
 ▲：導電性ゴムの効果は認められない。

の中での判定は、この片側検定を行った結果である。判定で○となっているPETの場合、危険率 $\alpha$ を0.05とした場合、 $t(6,0.05):2.015 < 2.23$ となって、測定値に“有意差がある”と判定される。

5. 異なるロットの混在

図5にアルミナの抵抗率分布を対数正規確率紙上にプロットした結果を示し直した。この図から判るように導電ゴム方式の場合、図中で①と②で表せるように折線を持つ分布を示している。これに対し従来方式ではほぼ直線上に抵抗率の値が分布し、折線状の分布は認められない。このように折線状の分布が現れた原因は、製造ロットの異なる試料を同時に測定したためである。

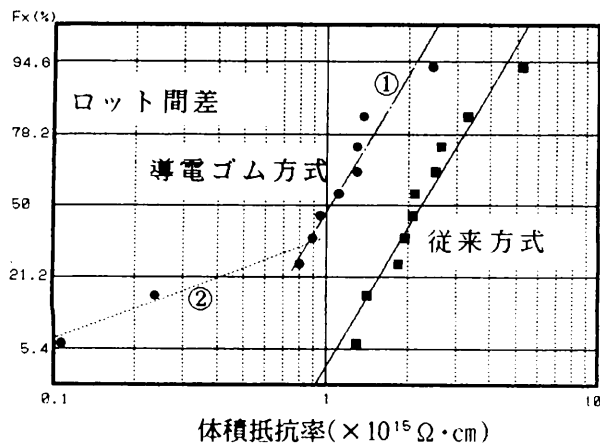


図5 アルミナの抵抗率に及ぼすロット間差の影響

他の試料において、製造ロットの異なる試料比較ができなかったため、明確ではないが、導電ゴム方式は製造ロットの違いを判別できる可能性がある。これは今後の興味ある検討課題である。

6. まとめ

絶縁材料の抵抗率測定は、非破壊でできる評価であり、体積抵抗率は概して再現性がよいため、広く測定されているが、電極の違いによってその抵抗率の値に大きな影響があることが判明した。電極作成の手間を惜しまなければ、錫箔などの薄い金属箔電極を用いるのが最良であるが、多くの試料を繰り返し測定するには不向きである。

今回の実験結果から、導電性ム方式が、以下に述べるように材料の差を明確に区別し、また、比較的安定した結果が得られることが判明した。

- (1)体積抵抗率の値は、同じかあるいは、減少する傾向を示し導電性ゴム電極の効果が認められる。
- (2)体積抵抗率のばらつき（標準偏差，または分散）が小さくなる傾向がある。
- (3)絶縁材料内部の欠陥を見だしやすくなる。

また、導電ゴム方式の効果は、軽く反りを持った板状絶縁試料を測定する場合に特に効果が著しい。本文中には測定値を示していないが、溶射により作られた、アルミナ系の試料は、熱歪により反りを持っていたため、従来方式と導電性ゴム方式で測定した体積抵抗率測定結果では、最大2桁の差が生じ、導電性ゴムを用いることによって、試料との接触が良くなることが確認できた。

以上のように、導電性ゴム電極の効果が認められる結果が得られた。今回の実験は室温状態で行ったが、温度を上昇させた場合の影響についても現在検討中である。

参考文献

- 1) ASTM-D-257-66
- 2) 森口 繁一編，品質管理講座：新編統計的方法，東京，日本規格協会，1992，p.115-119



# ねじの締付け管理

## 回転角法における締付け力勾配、極限締付け角の推定

角谷 秀夫\* 岡市 敏\*  
出水 敬\* 足立 和俊\*\*

### 1. はじめに

機械工業における技術進歩、経済環境の変化に呼応して、機械組立てに欠くことのできないねじの締結においても、合理的な締結技術の追求が進められ、これまで常識とされてきた弾性域ねじ締結に代わって塑性域ねじ締結が登場し、急速に発展しつつある。<sup>1)</sup>

従来の弾性域ねじ締結が、ねじ部品の弾性域内で締付けを行うのに対し、塑性域ねじ締結は、ねじ部品の弾性限界を超える領域まで締付け力を高める締結方法である。

このように塑性域ねじ締結は、ねじ部品がもつ機械的性質を最大限に活用して高い締付け力を与えるため、ボルトの本数を減らしたり、ねじのサイズを小さくできるなどのメリットに加え、締付け力のばらつきが小さく、ゆるみや疲れ破壊の防止にも効果的である。しかし、この方法では締付け力が塑性域にまで及ぶため、逆に締め過ぎによるトラブルなどの起きないよう厳しい締付け管理が必要となる。

ねじの締付け管理に関しては、平成2年に JIS B 1083 (ねじの締付け通則) および JIS B 1084 (ねじ部品の締付け試験方法) の2規格が制定され、塑性域ねじ締結に対する締付け管理についても、「回転角法締付け」の項でその方法等が規定されている。しかし、この管理法を利用する場合、締付け目標値の設定に必要な締付け力勾配や極限締付け角といった締結特性値の推定が難しく、例えばこれらを安易にボルト試験機で求めた特性値で代用すると、折角の塑性域ねじ締結が適正に実施できなくなってしまう。

本報告は、JISに規定された回転角法締付けにとって、きわめて重要な締結特性値である締付け力勾配と極限締付け角の合理的な推定方法を提案して、塑性域ねじ締結における締付け精度の向上を図るものである。

### 2. JIS回転角法締付けによる塑性域ねじ締結

図1は、ねじの締付けにおける締付け角 ( $\theta_i$ ) と締付け力 ( $F_i$ ) との関係線図 ( $\theta_i - F_i$  線図) である。回転角法締付けとは、締付け角  $\theta_i$  を指標にして締付け力  $F_i$  を管理する方法で、塑性域ねじ締結を行う場合の指標の目標値 (目標締付け角  $\theta_{iA}$ ) は次式によって決められる。<sup>2)</sup>

$$\theta_{iy} \leq \theta_{iA} \leq \frac{1}{2} (\theta_{iy} + \theta_{iu}) \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 $\theta_{iy}$  はボルトの降伏点に対応する締付け角 (降伏締付け角)、また  $\theta_{iu}$  はボルトが破断するまでに発生した最大締付け力 ( $F_{iu}$ ) に対応する締付け角 (極限締付け角) であり、 $\theta_{iA}$  とともにいずれもスナグ点を起点とした角度である。スナグ点とは、ボルト・ナット座面と被締結体の座面が完全に密着し、 $\theta_i - F_i$  線図が弾性域の直線部分にさしかかる点をいう。

式(1)の降伏締付け角  $\theta_{iy}$  は、ボルト試験機で計測される  $\theta_i - F_i$  線図から降伏締付け力 ( $F_{iy}$ ) とスナグ点締付け力 ( $F_{is}$ ) を求めて、次式に代入して計算される。

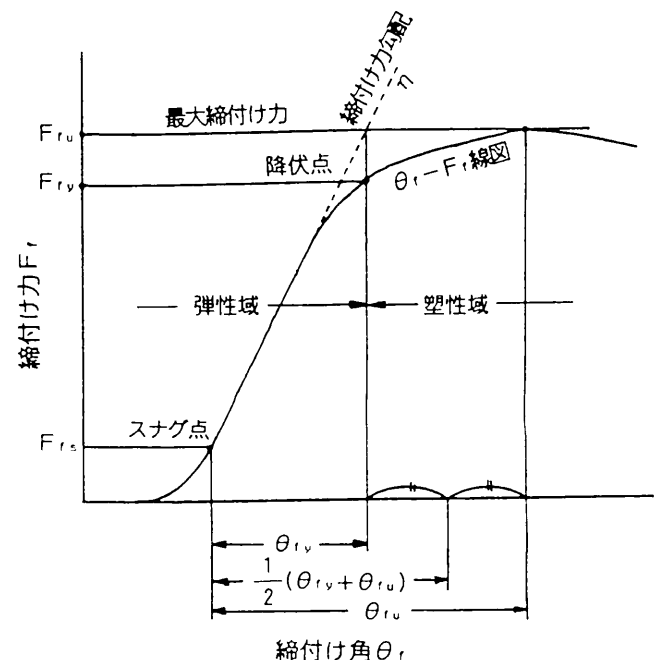


図1 ねじ締付けの  $\theta_i - F_i$  線図

\* 評価技術部 機能評価研究室  
\*\* 生産技術部 機械加工研究室

$$\theta_{fy} = \frac{1}{\eta} (F_{fy} - F_{fs}) \quad \dots\dots(2)$$

ここで、 $\eta$ は実際の被締結部材を実際の使用条件で締付けた際（以下これを「実体締付け」と呼ぶ）の $\theta_f - F_f$ 線図の直線部の勾配（締付け力勾配）である。しかし、実体締付けにおける締付け力 $F_f$ の計測は非常に難しい。

このため、実体締付けの $\theta_f - F_f$ 線図から締付け力勾配 $\eta$ を直接求めることはできない。もちろんボルト試験機で試験した $\theta_f - F_f$ 線図の勾配をもって代用とするわけにはいかない。 $\eta$ は式(3)を使って理論的に求める方法もあるが、これもまた式中のボルトの引張りばね定数( $K_b$ )や被締結体の圧縮ばね定数( $K_c$ )の計測あるいは算定が困難で、現実的な方法とは云えない。

$$\eta = \frac{P}{360} \left( \frac{K_b \cdot K_c}{K_b + K_c} \right) \quad \dots\dots(3)$$

〔P：ねじのピッチ〕

また、式(1)の極限締付け角 $\theta_{fu}$ についても、上述の $\theta_{fy}$ と同様に、実体締付けにおける $\theta_f - F_f$ 線図の計測が困難であることから、 $\theta_{fu}$ を直接求めることは不可能である。また、 $\theta_{fu}$ の場合は理論的に計算する方法もない。

そこで、回転角法によって塑性域ねじ締結を行うには、目標締付け角の基礎となる締付け力勾配と極限締付け角とを別途推定する方法を検討する必要がある。

### 3. 締付け力勾配と極限締付け角の推定

筆者らは、回転角法締付けにおける締付け力勾配と極限締付け角を次のような方法で推定する。

#### (1) 締付け力勾配の推定

ねじの実体締付けでは、締付け力の計測が非常に難しいため、締付け角 $\theta_f$ に対する締付け力 $F_f$ の勾配 $\eta$ （締付け力勾配）を直接求めることができない。しかし、締付け角 $\theta_f$ に対する締付けトルク $T_f$ ならば比較的容易に実測できるので、締付け角 $\theta_f$ に対する締付けトルク $T_f$ の勾配 $\psi$ （トルク勾配）を求めることは可能である。そこで、実体締付けで求めたトルク勾配( $\psi_r$ )と、ボルト試験機で計測した締付け力勾配( $\eta_m$ )とトルク勾配( $\psi_m$ )とから、実体締付けにおける締付け力勾配( $\eta_r$ )を次のように推定する。

実体締付けおよびボルト試験機による締付けにおいて、締付け力勾配 $\eta$ 、トルク勾配 $\psi$ 、さらには締付けトルク $T_f$ と締付け力 $F_f$ の関係は、それぞれ次式で表される。

〈実体締付け〉

$$\eta_r = \frac{dF_{fr}}{d\theta_f}, \quad \psi_r = \frac{dT_{fr}}{d\theta_f}, \quad T_{fr} = K \cdot d \cdot F_{fr}$$

〈ボルト試験機による締付け〉

$$\eta_m = \frac{dF_{fm}}{d\theta_f}, \quad \psi_m = \frac{dT_{fm}}{d\theta_f}, \quad T_{fm} = K \cdot d \cdot F_{fm}$$

〔K：トルク係数，d：ねじの呼び〕

この六つの式から、実体締付けにおける締付け力勾配 $\eta_r$ は次のように推定できる。

$$\eta_r = \frac{\eta_m \cdot \psi_r}{\psi_m} \quad \dots\dots(4)$$

ただし、ここで実体締付けとボルト試験機による締付けのトルク係数は同じでなければならず、そのためにボルト試験機における被締結部材には、実体締付けの場合と同種の部材を用いる。

実体締付けとボルト試験機で計測される $\theta_f - F_f$ 線図、 $\theta_f - T_f$ 線図および $\eta_r$ 、 $\eta_m$ 、 $\psi_r$ 、 $\psi_m$ はそれぞれ図2のような関係になる。

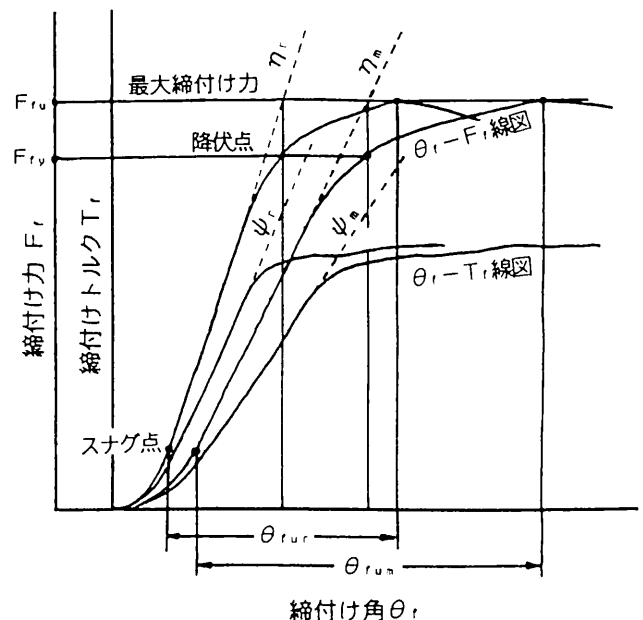


図2 実体締付けとボルト試験機による締付け力勾配、トルク勾配

#### (2) 極限締付け角の推定

ねじの実体締付けにおける $\theta_f - F_f$ 線図の計測が困難であることから、最大締付け力に対応する極限締付け角 $\theta_{fu}$ を直接求めることも難しい。しかし、ボルト試験機を用いた特性試験での極限締付け角( $\theta_{fum}$ )や最大締付け力 $F_{fu}$ 、スナグ点締付け力 $F_{fs}$ なら容易に計測できる。これらに先で得た $\eta_m$ と $\eta_r$ を加えて、実体締付けにおける極限締付け角( $\theta_{fur}$ )を次の手順で推定する。

実体締付けで、ねじを最大締付け力 $F_{fu}$ まで締付けるときにの極限締付け角 $\theta_{fur}$ は、ボルトの伸びる分の締付け角 $\theta_B$ と被締結体の縮む分の締付け角 $\theta_P$ の和になる。

$$\theta_{fur} = \theta_B + \theta_P$$

一方、ボルト試験機による締付けでも同様に、ボルト試験機の被締結体であるロードセルの縮む分の締付け角を $\theta_L$ とすると、

$$\theta_{fum} = \theta_B + \theta_L$$

ただし、ここで実体締付けとボルト試験機による締付

けの $\theta_B$ は同じでなくてはならず、そのためにボルト試験機における被締結長さは、実体締付けの被締結部材の長さ(厚さ)と同じにして試験を行う。

この二つの式から $\theta_B$ を消去すると、

$$\theta_{f_{ur}} = \theta_{f_{um}} + (\theta_P - \theta_L) \quad \dots\dots\dots(5)$$

ここで、実体締付けの被締結体とロードセルの圧縮ばね定数をそれぞれ $K_{cP}$ 、 $K_{cL}$ 、ボルトの引張りばね定数を $K_b$ 、ねじのピッチを $P$ とすると、

$$\theta_P = \frac{360 \cdot (F_{fu} - F_{fs})}{P \cdot K_{cP}}, \quad \theta_L = \frac{360 \cdot (F_{fu} - F_{fs})}{P \cdot K_{cL}}$$

また、式(3)より、

$$\eta_r = \frac{P}{360} \left( \frac{K_b \cdot K_{cP}}{K_b + K_{cP}} \right), \quad \eta_m = \frac{P}{360} \left( \frac{K_b \cdot K_{cL}}{K_b + K_{cL}} \right)$$

これらを使って式(5)を変形すると、

$$\theta_{f_{ur}} = \theta_{f_{um}} + \left( \frac{1}{\eta_r} - \frac{1}{\eta_m} \right) (F_{fu} - F_{fs}) \quad \dots\dots\dots(6)$$

式(6)により、実体締付けにおける極限締付け角 $\theta_{f_{ur}}$ を推定することが可能となる。

#### 4. まとめ

JISに規定された「ねじ締付け管理」の回転角法締付けを利用して、塑性域ねじ締結におけるねじの締付け力管理を行う時、制御目標となる締付け角度は、上述の式(1)、式(2)によって計算して決定される。しかし、この両式に含まれる締付け力勾配と極限締付け角は、現実の問題として、直接的に計測したり、理論的に算出することが困難であるため、規格通りの締付け管理ができない状況にあった。そこで、筆者らは他の計測可能な締結特性値から、これらを理論的に計算する方法として、上の式(4)、式(6)を導き、目標締付け角の算定を可能にした。これによって塑性域ねじ締結法は、締付け力の管理精度が向上し、より信頼性の高い利用が期待できるようになった。

#### 参 考 文 献

- 1) 日本ねじ研究協会出版委員会編、ねじ締結ガイドブック、東京、日本ねじ研究協会、1993、P.26
- 2) 日本工業調査会、JIS B 1083 ねじの締付け通則、東京、日本規格協会、1990、P.8

# 機器の静音化に関する制振処理について (第1報, 音響分布と振動モードの比較)

箕輪 晃男\*

## 1. まえがき

各種機器から発生する振動は騒音発生源となるので、機器の静音化、高性能化のためには機器が発生する振動を制御することが必要である。また、機器の低騒音化や低振動化は機器の高性能化や高寿命化などの高付加価値化、音環境の保全や快適化に関して重要な課題である。

一般に、振動を制御して騒音を低減させる制振処理方法としては、振動や騒音を発生している振動源である振動面を制振材（制振シート、制振塗料、制振鋼板など）で処理するパッシブ制御法<sup>1)2)</sup>と、最近研究されている能動的に振動制御するアクティブ制御法<sup>3)4)</sup>がある。

前者の制振材を貼り付ける制振処理技術は、機器の弾性振動に基づく騒音や振動を制御する方法であり、処理が簡単であるので自動車<sup>5)</sup>、航空宇宙<sup>6)</sup>などの産業界で多用されている。しかし、制振材貼り付けのための騒音発生源や振動発生源の探査が不十分か、または各々の探査時の機器の運動状態が異なるために騒音源と振動源の相関の把握が不適当か、さらには制振材の選定違いなどにより十分な制振効果が得られていない状況にある。このような理由により、振動を効率よく制御して最大の制振効果を得る高制振処理技術と制振性能の予測技術の確立が望まれている。そこで、高制振効果を得るためには騒音源や振動源を正確に探査し、その同定結果から制振材の貼り付け位置と形状を選定し、最適な種類の制振材を貼り付けることが重要とされている。

本研究では、ヨーロッパ向け輸出（EU機械指令におけるCEマーキング<sup>7)</sup>に対処）で低騒音化が急務のエアディスクグラインダーの砥石の保護カバーを対象とし、従来と異なり機器を稼働させずに小型加振器によりランダム加振ならびにインパルスハンマーによりインパルス加振して、その音響放射から音響インテンシティ計測法による騒音源探査を行う手法を試みる。次に、本手法による騒音源探査の精度を検討するために、レーザホログラフィー計測法で求めた振動モードからの振動源探査結果と比較する。上記の騒音源・振動源探査結果から貼り

付け位置を選定し、2種類の形状を有する3種類の制振材を保護カバーに貼り付けて、インパルスハンマーと騒音計により周波数応答関数を測定する。また、これらの制振処理した保護カバーを取付けたエアディスクグラインダーを実稼働させて騒音測定を行なう。両者の測定結果から考察した制振処理に対する騒音低減効果や制振効果の結果を報告する。

## 2. 測定方法

エアディスクグラインダーには砥石を付けず、保護カバーのみを付けて（1）～（3）の測定を行なった。

### （1）音響インテンシティ計測法による騒音源探査

制振材を貼り付けない（無処理）保護カバーの音響インテンシティ計測における計測点と加振点の位置を図1に示す。計測は保護カバーの水平面から鉛直上方に55mm離れた大きさ50×50mmのメッシュの交点で、音響インテンシティプローブの向きはX、Y、Zの3方向に設定して測定した。加振は図1に示す保護カバー位置で小型加振器（直径26mm、高さ24mm、質量45g）によ

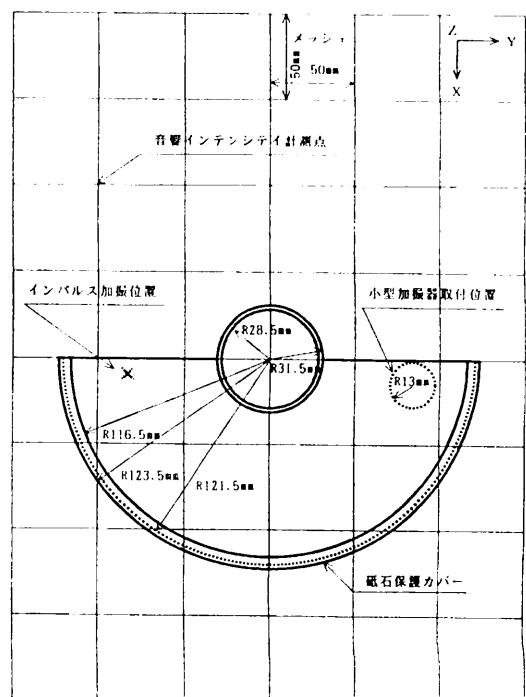


図1 音響インテンシティ計測点と加振点

るランダム加振とインパルスハンマーによるインパルス加振を行なった。2種類の加振に対する保護カバーからの音響放射をもとに音響インテンシティを計測し、そのスペクトルのピーク周波数を中心にしてある周波数範囲（狭帯域周波数,  $f_m$ (Hz)）の音響インテンシティ和であるパーシャル・オーバーオール解析を+Z面（図1の紙面に垂直で手前方向）について行なう。さらに、これを各種演算処理して得られたコンター線図、メッシュ線図、ベクトル線図などの音響分布や音響エネルギー流れの可視化データから騒音源探査と同定を行なった。

#### (2) レーザホログラフィー計測法による振動源探査

無処理の保護カバーをスピーカにより正弦波の音波で加振し、各共振周波数 $f_n$ における振動モードを抽出して振動源探査と同定を行なった。

#### (3) 各種制振処理に対する周波数応答関数の測定

無処理および各種制振処理（後述）した保護カバーを床から1mの高さで垂直に固定して図1の位置でインパルス加振し、保護カバーの中心線上にて距離30cm、床上1mの高さに騒音計を設置した。これらの加振力と加振による音響放射の音圧から周波数応答関数を求めて、各種制振処理における騒音低減効果を調べた。

#### (4) エアディスクグラインダー実稼働時の騒音測定

無処理および各種制振処理（後述）した保護カバー付のエアディスクグラインダーに、砥石の代用である試験用回転円盤を取り付けてエア駆動させ、半無響室にて騒音測定を行なって騒音低減効果を調べた。エアディスクグラインダーは試験用回転円盤が水平に回転するように床から1mの高さに保持し、一方、騒音計はエアディスクグラインダーの回転軸に対して45度方向でグラインダー端から距離1mで、床上1mの高さに設置した。

### 3. 測定結果と考察

#### (1) 加振方法と騒音源探査の精度

エアディスクグラインダーを実稼働させない状態で、騒音源探査を行うために、初めに図1に示す保護カバーの一端に小型加振器を取付けてランダム加振して音響インテンシティ計測を行なった。3次の狭帯域周波数 $f_m$  = 1.86~1.92KHzにおけるパーシャル・オーバーオール解析を演算処理して求めたコンター線図、ベクトル線図を図2の(a)に示す。コンター線図を見ると、音響インテンシティレベルの極大値を示す位置が図1の保護カバー端からずれており、しかも、そこでのベクトル線図のベクトルは球面波状ではなく2方向に分岐して音響エネルギー流れが不鮮明であることから騒音源探査の精度が悪いことがわかる。この理由としてはランダム加振力の大きさが考えられたが、従来の音響インテンシティ計測が目的であれば本データは十分である。しかし、騒音

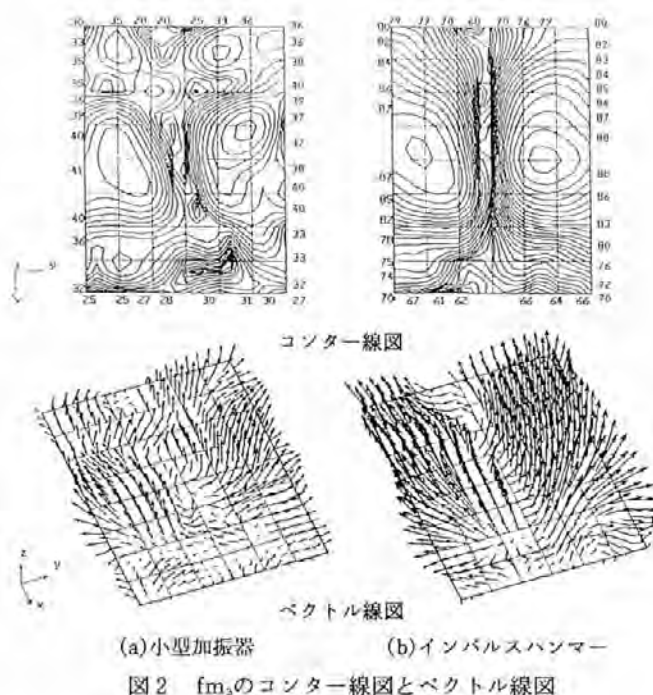


図2  $f_m$ のコンター線図とベクトル線図

源探査が目的であれば加振力が小さいことが一因と思われたので、加振力の大きさが制御できるインパルスハンマーによるインパルス加振に変更した。これは、連続音に対して理論構築された音響インテンシティ計測法をインパルス加振による断続的な衝撃音に適用する試みでもある。図1に示す位置にてランダム加振力より大きな一定加振力で加振した結果、図2(b)に示すコンター線図の音響インテンシティレベルの極大値を示す位置は図1の保護カバー端にあり、これは、図3の振動モードの腹（図の黒い部分）の位置と一致し、この位置からベクトル線図のベクトルは球面波状に広がっていることがわかる。このように音響分布や音響エネルギー流れが鮮明になり、探査精度が向上し、良好な騒音源探査と同定結果が得られた。この理由としては、ランダム加振では加振力を大きくしてもインパルス加振ほどには保護カバーの振動モードを成長させて鋭い共振峰を形成できないために、振動モードによる音響放射が十分でなかったことが考えられる。また、インパルス加振による断続的な衝撃音にも適用できたのは、振動モードによる音響放射時間がフーリエ分析器の取込みデータ長さより十分に大きかったことによるものと思われる。

#### (2) 音響分布と振動モードの比較

振動源探査を行なってインパルス加振による騒音源探査精度を検討するとともに、制振処理の位置を同定するためにコンター線図と振動モードの比較を図3に示す。図3の(a)にはインパルス加振における各狭帯域周波数 $f_m$ のコンター線図を、(b)には各共振周波数 $f_n$ と音波加振の音圧レベル(SPL)における振動モードを示す。これを見ると、コンター線図における音響インテンシティ

レベルの極大値の位置と振動モードに腹の位置（振動モードの腹の形状や位置や極性にもとづく音響フローからみた音響放射の極大値に該当する腹の位置）は良く一致し

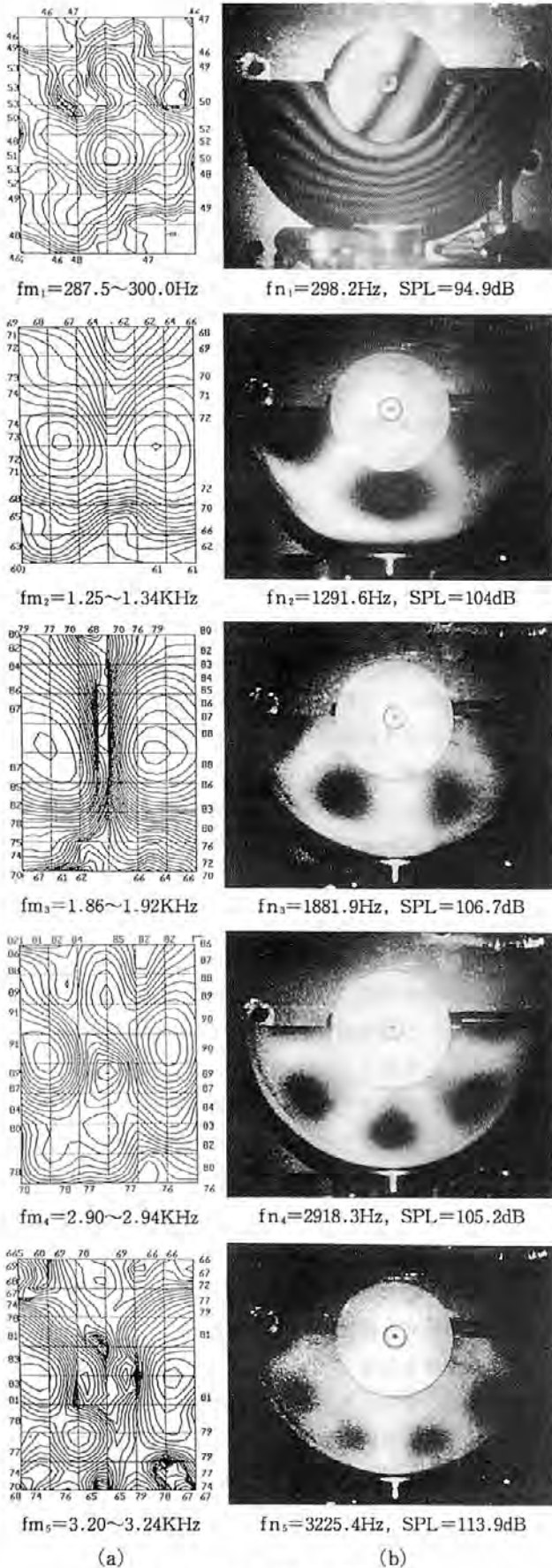


図3 コンター線図と振動モード

ていることがわかる。

(3) 周波数応答関数による制振処理の騒音低減効果

次に、上記の騒音源探査と振動源探査の結果から、保護カバーの騒音低減のために表1に示す制振材を図4に示す貼り付け形状と位置にて制振処理を行なった。全面貼り付けは通常よく用いられ、保護カバーの振動モードの腹すべてを拘束する制振処理方法である。一方、部分貼り付けは小さな貼り付け面積（コスト安）で簡単に、効率良く制御対象音を制御することを主眼とした本実験において行なうもので、図3の2次の振動モードを制振処理する目的で選定した。測定した周波数応答関数のピーク周波数は無処理と制振処理の両者とも図3に示す値とはほぼ同じであり、また、各ピーク周波数について無処理のゲインを基準にして各種制振処理のゲインを相対ゲインとして求め、制振材の種類と形状の違いによる相対ゲインの変化を図5に、制振材の質量に対する相対ゲインの変化を図6に示す。図5をみると、同種の制振材においては全面貼り付けは部分貼り付けよりも、また、ピーク周波数が高くなる程各ピーク周波数の相対ゲインが小さく、つまり減音効果が大きくなる傾向を示している。一方、部分貼り付けの相対ゲインをみると、制御対象とした2次のピーク周波数（1312.5Hz）の相対ゲインは0.3mm厚鉛シート以外は全面貼り付けよりも小さく、減音効果が大きいことがわかる。また、制御対象以外のピーク周波数についても減音効果があり、0.5mm厚鉛シート部分貼り付けは0.5mm厚鉛シート全面貼り付けに匹敵するほどの減音効果を示している。図6をみると、前述と同様に制振材の質量が大きくなるほど減音効果が

表1 各種制振材

制振材の種類	制振材の形状	制振材の貼付面積 (cm <sup>2</sup> )	制振材の質量 (g)	音圧レベル (dB)
制振無処理		0	0	96
アルミ箔付 ゴムシート	部分貼り付け	57	16	95
	全面貼り付け	191	54	91
0.3mm厚 鉛シート	部分貼り付け	57	21	95
	全面貼り付け	215	80	91
0.5mm厚 鉛シート	部分貼り付け	57	38	95
	全面貼り付け	193	130	89

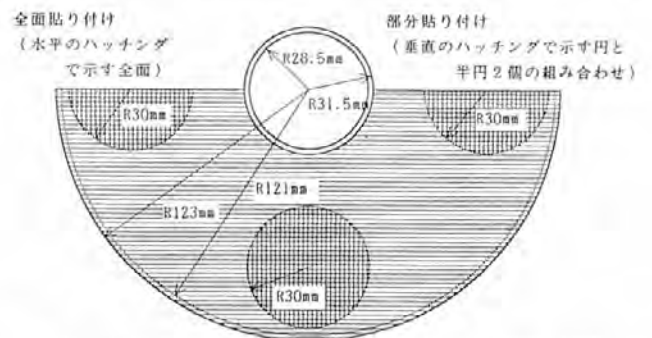


図4 砥石保護カバーに貼り付けた制振材の形状と位置

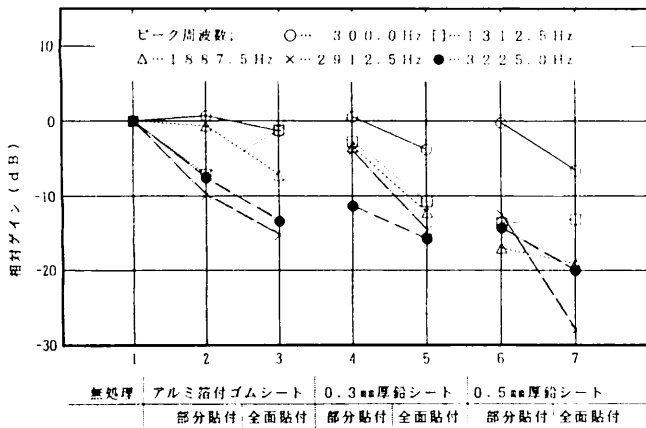


図5 制振材の種類と形状に対する相対ゲイン

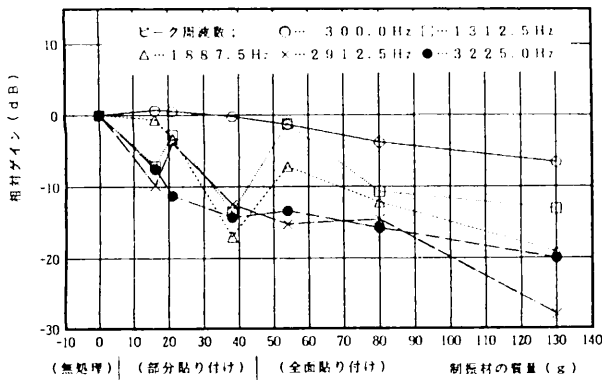


図6 制振材の質量と相対ゲイン

おおむね大きくなる傾向を示す。しかし、38gの0.5mm厚鉛シート部分貼り付けは80gの0.3mm厚鉛シート全面貼り付けよりも相対ゲインが小さく、減音効果が大きいことがわかる。従って、部分貼り付けの場合は制御対象に応じて制振材の種類、形状、剛性、粘性、質量および貼り付け位置などのパラメータの最適化が重要と考えられる。

(4) 各種制振処理に対するエアディスクグラインダー実稼働時の騒音低減効果

無処理と各種制振処理に対するエアディスクグラインダー実稼働時の音圧レベルの値を表1に示す。これを見ると、各種制振処理時の音圧レベルは無処理に比べて、部分的貼り付けよりも全面貼り付けの方が、また、全面貼り付けについては、質量が大きくなる程小さくなる傾向を示し、最大で7dBの減音量が得られた。この理由としては、全面貼り付けは部分貼り付けよりも質量が大きいため、エアディスクグラインダー本体から保護カバーへの振動伝達率が低下したためと考えられる。

4. まとめ

エアディスクグラインダーの低騒音化を目指して保護カバーの騒音源探査および振動源探査を行ない、これら

の結果をもとに保護カバーに各種制振材を貼り付けて騒音低減効果と制振効果を調べた結果は、次の通りである。

(1) 保護カバーの騒音源探査を音響インテンシティ計測法で行なうため、加振法を小型加振器によるランダム加振からインパルスハンマーによるインパルス加振に変更したところ、精査精度が向上し、良好な騒音源探査の同定結果が得られた。

(2) 上記の騒音源探査の精度と同定結果を確認するために、レーザホログラフィー計測法による振動モードと比較検討した結果、両者には良好な一致が見られた。このことから、音響インテンシティ計測法にインパルス加振を用いた本手法は、騒音源探査が容易に短時間に効率良くできることにおいて有効であると言える。

(3) 騒音源・振動源探査結果をもとに、各種制振材を保護カバーに貼り付けて周波数応答関数を測定したところ、制振効果により最大28dBの減音効果が得られた。

(4) (3)と同様の制振処理した保護カバーを取り付けたエアディスクグラインダーを実稼働させて騒音測定したところ、無処理に比べて音圧レベルが最大7dB低下する減音効果が得られることが分かった。

5. あとがき

機器の低騒音化、低振動化の課題はEU機械指令で見られるように、国際的に今後ますます厳しくなるものと予想されること、また機器の高性能化などによる高付加価値化、音環境の保全や快適化に対しても重要であるので、今後も研究を進める予定である。最後に、音響インテンシティ計測器(株)エー・アンド・デイ)ならびにエアディスクグラインダー(UAG-90SBL-59型、瓜生製作株)に関して御協力頂いた関係各位に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 日本音響材料協会編, 騒音対策ハンドブック, 東京, 技報堂, 1974, p.445-459
- 2) 山口道征, 騒音制御, 15 [1], 5 (1991)
- 3) 田中信雄, Scott D. SNYDER, 菊島義弘, 黒田雅治, 日本機械学会論文集 (C), 59 [567], 東京, 1993, p.3444-3451
- 4) 田中信雄, 菊島義弘, 黒田雅治, Scott D. SNYDER, 日本機械学会論文集 (C), 60 [573], 東京, 1994, p.1646-1653
- 5) 井上 茂, 騒音制御, 15 [1], 40 (1991)
- 6) 藤本 淳, 騒音制御, 15 [1], 45 (1991)
- 7) 日本規格協会編, CEマーキング入門, 東京, 日本規格協会, 1995, 第2, 3, 4章

# 簡易型落下試験機による落下試験の現状について

高田 利夫\* 寺岸 義春\*  
 中嶋 隆勝\* 野上 良亮\*\*

## 1. はじめに

落下試験は、製品強度と同時に製品保護のために施した包装の緩衝性能を評価する試験である。落下試験機には懸垂型と簡易型があり、懸垂型は試験設定に時間を要するため、一般には試験設定が簡単な簡易型が普及している。しかし、簡易型では試験機の構造による機差や試験者による個人差が存在すると試験部門でいわれてきた。ここでは、落下試験の現状を把握し試験精度の向上を図るため、府下企業9社と当研究所の簡易型落下試験機で落下衝撃値を計測し、試験機の機差および試験者による個人差について調査した結果を報告する。

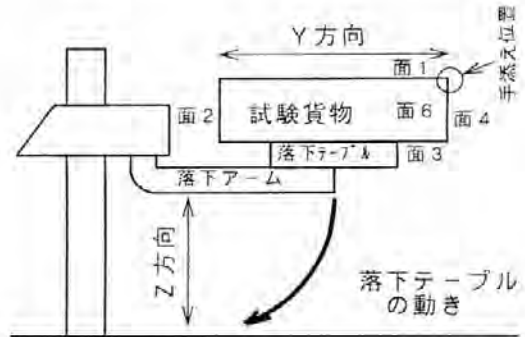
## 2. 実験方法

試験貨物は、アクリル製ダミー製品（外寸495mm×345mm×250mm，質量18.6kg），緩衝材（発泡倍率15倍の発泡ポリエチレンのコーナーパッド）および複両面段ボール箱（表裏ライナーK6，他SCP125）より構成されている。

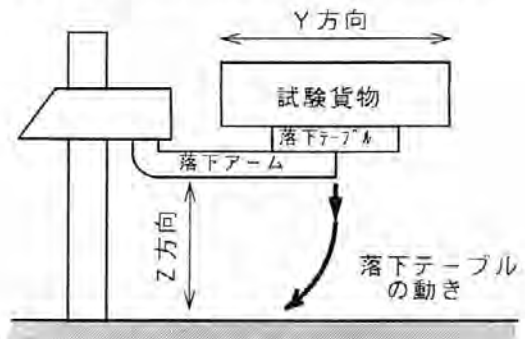
実験は、試験貨物を府下企業の試験部門に持参し、各試験部門の簡易型落下試験機で、試験協力者が通常行っている方法と、落下テーブルの中央に試験貨物を置いて落下させる方法で行った。落下は底面（下面）落下とし、落下高さを1つの試験貨物に対して40cm，60cm，80cm，100cmの順に落下させ、その時の加速度を測定した。試験貨物は、1試験条件につき3個でその平均を測定値とした。加速度測定は、ダミー製品の底面の内側中央部に3軸の加速度変換器〔落下方向をZ方向とし、試験貨物を配置した時の落下アームの方向をY方向とし、Y，Z方向に垂直な方向をX方向とした（図1）〕を取り付け測定した。

試験機は、試験部門A～Eがa社製の同型で、F及びGがb社製であり、H～Jはその他である。試験機の落下機構は、試験部門F及びGの落下テーブルが一度真下に動いてから回転運動する機構で、その他の試験部門の落下テーブルは回転運動のみの機構である（図1）。

また、試験協力者の試験方法は、H及びIでは補助枠



(a) 試験機関 A, B, C, D, E, H, I, J



(b) 試験機関 F, G

図1 各試験機関の落下テーブルの動き

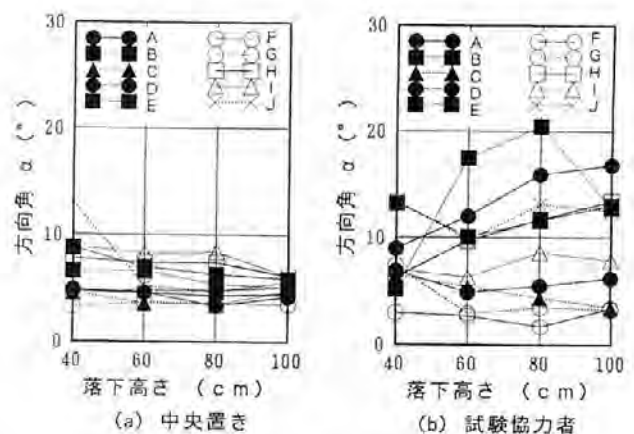


図2 落下状況 (X方向)

を使用し、E及びJでは試験貨物の稜1-4の中央に試験者が手を添える方法で試験を行った〔図1(a)〕。

## 3. 結果と考察

落下面に衝突した時の試験貨物の傾き状況（落下状況）

\* 評価技術部 信頼性研究室

\*\* 生産技術部



を検討するため、ベクトル合成による得たX, Y, Z方向となす角をそれぞれ方向角 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ として考察した。

理想的な落下は、方向角 $\gamma$ が0であり(方向角 $\alpha$ ,  $\beta$ も0である)試験貨物が回転せずに鉛直落下する。その時のZ方向の最大加速度は最大となる。また、図2~4の中央置きの方角角 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ を比較すると、 $\alpha$ は小さく、 $\gamma$ は $\beta$ と大体同程度の値である。よって鉛直落下になるかは $\beta$ に依存し、Y方向すなわち試験開始時、落下テーブルの回転挙動に貨物が同調するのかが極めて大きい。

(1) 試験機による機差

試験機による機差は試験貨物を中央置きした場合について評価する。図3(a)の方向角 $\beta$ は、試験部門F, G以外では、 $18^\circ \sim 31^\circ$ の範囲内にあるのに対して、試験部門F, Gでは $10^\circ \sim 20^\circ$ と小さい値になっている。また、図5(a)のZ方向の最大加速度は、試験部門F, Gが他部門と比べて大きな値となり試験機の機差が認められる。試験部門F, Gの落下機構は図1(b)で示すもので、図1(a)に示す落下機構との違いが試験貨物落下時の回転を抑える結果となる。また、落下機構が同じであれば機差は認められない結果となっている。

(2) 試験者による個人差

図2より方向角 $\alpha$ を比較するとF以外は中央置きより試験協力者が大きな値となっており個人差が認められる。

図3より方向角 $\beta$ を比較するとA, B, C, E, H, I及びJでは試験協力者の方が小さい値になっており望ましい落下になっている。次に、図5よりZ方向の最大加速度を比較すると同じ落下機構のA~E, H~Jの中央置きでは同程度であったものが、試験協力者ではE, Jは19~57%程度、H, Iは49~117%程度大きな値を示している。さらに、中央置きで大きな値であったF, GよりE, H, I, Jの方が試験協力者では大きな値となっている。これは、H, Iでは補助枠を使用し、E, JではY方向の傾き防止のため試験貨物に手を添えているからである。

以上より落下試験での補助方法により、落下試験機が同機種であっても測定値にバラツキが生じている。

4. まとめ

府下企業9社と当研究所の簡易型落下試験機の機差や試験者による個人差を調査した結果、試験機差や個人差が認められ、理想的な最大加速度値の半分以下になる場合もあり製品保護を確認できない現状が明らかになった。

各試験部門では、Y方向の回転防止の手法、補助枠の使用、及び落下機構を工夫した試験機等種々の努力がみられた。今後さらに試験精度向上のために試験機の改善及び補助方法の統一など試験方法の改善が必要である。

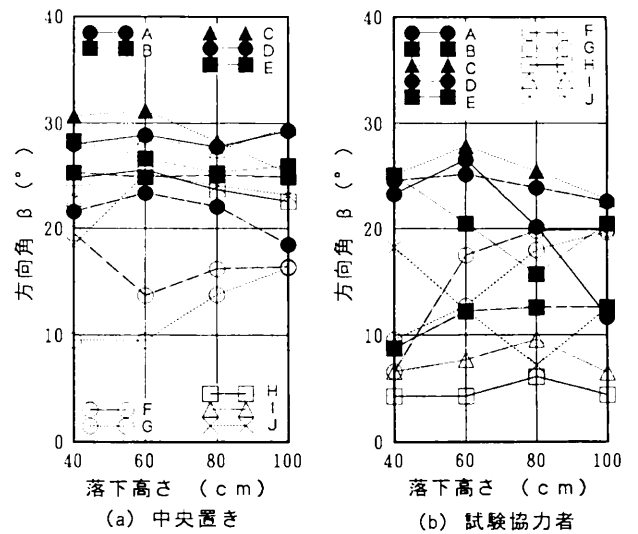


図3 落下状況 (Y方向)

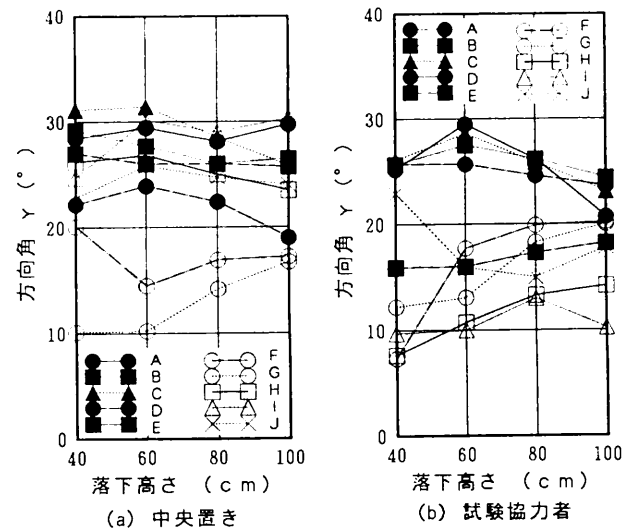


図4 落下状況 (Z方向)

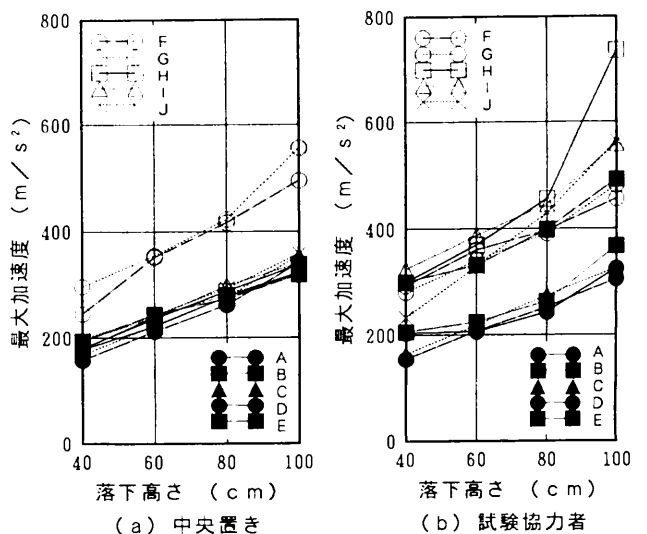


図5 落下衝撃値 (Z方向)

# 貨物落下に対する最適緩衝設計

中嶋 隆勝\* 寺岸 義春\*  
高田 利夫\* 野上 良亮\*\*

## 1. はじめに

流通過程において重要な役割を果たす緩衝材も、製品が消費者の所まで届けられると、その大部分は廃棄物となり、環境保護、省資源の観点から、多くの問題が発生する。そのため、緩衝材の特性を最大限に生かし、適正包装化を進めていくことは、企業の利潤追求の目的とは別の重要な課題である。

本研究では、従来の緩衝設計手法の基礎的な理論に数値計画法を導入し、設計時の種々の制約条件を考慮した上で最適設計ができる手法を開発した。<sup>1)~5)</sup>

## 2. 最適緩衝設計手法の概要

本設計手法は、目的関数として、緩衝材の厚さ、緩衝材使用量、緩衝材と外装箱の材料費の和（以下、包装材料費とする。）が設定できる。また、製品に突起物、段差などが付いている場合や製品の重心位置が偏っている場合にも、それらに付随した制約条件を考慮した上で最適設計ができるようになっている。貨物の落下衝撃を表すモデルを図1に示す。

設計変数は緩衝材の緩衝特性に最も影響を与える緩衝材の厚さと面積の2変数とした。

設計の制約条件は以下の通りである。

- ①緩衝材が座屈しない。→ $\sqrt{A} > 1.33t$  ( $t$ : 緩衝材厚さ,  $A$ : 緩衝材の受け面積)
- ②製品受け部の強度が十分でない場合。→緩衝材最大応力を製品の受け部の許容応力以下にする。
- ③緩衝材の劣化があまりひどくならないように最大ひずみに制限を設ける。
- ④製品の突起が衝撃によって底つきしないようにする。
- ⑤製品の段差に応じて、緩衝材の厚みに差をつける。

## 3. シミュレーション

設計仕様を以下のように設定し、緩衝材の発泡倍率、突起物の長さ、段差などが最適設計の結果どのように影響するかを調べた。

\* 評価技術部 信頼性研究室

\*\* 生産技術部

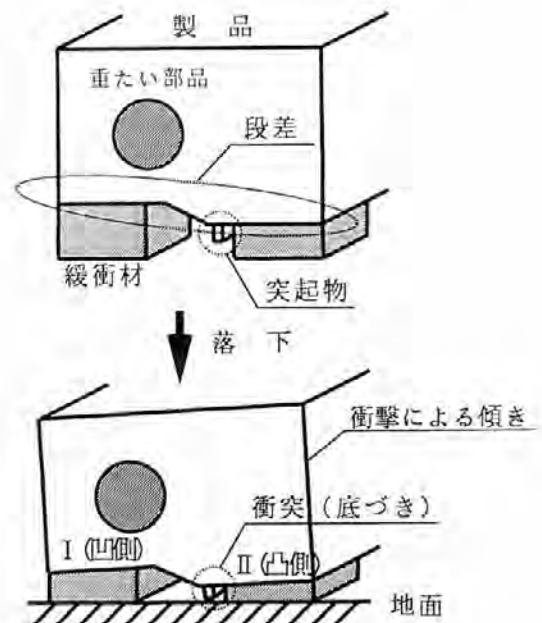


図1 製品入り貨物の落下衝撃を表すモデル

- ①製品の質量: 40kg (重心位置は製品の中央部)
  - ②製品の外寸法: 800 × 600 × 600mm
  - ③製品の許容衝撃加速度: 588m/s<sup>2</sup> (60G)
  - ④製品の受け部の面積: 1200cm<sup>2</sup>
  - ⑤製品の受け部の許容応力: 1.0MPa
  - ⑥緩衝材: 発泡ポリエチレン45倍
  - ⑦緩衝材の許容ひずみ: 75%
  - ⑧落下高さ: 60cm (底面落下)
  - ⑨緩衝材の数: 底面に4個 (段差がある場合, 2種類の緩衝材厚さの差を段差の長さに合わせ.)
  - ⑩コストを最小化する際, 緩衝材, 段ボールシートの単価をそれぞれ3222円/m<sup>3</sup>, 100円/m<sup>2</sup>とした。
- 得られた結果の一部を図2から図7に示す。図6及び図7で $M_I$ ,  $M_u$ は図1のI側, II側の緩衝材が支える製品の質量を表し,  $M_I / (M_I + M_u)$  は重心位置を意味する。

## 4. 結果

本手法による設計のシミュレーションによって以下の傾向を確認することができた。

- (1) 包装材料費を最小化した場合, 図2のように段ボールの単価が高くなるにつれて, その設計寸法は緩衝材

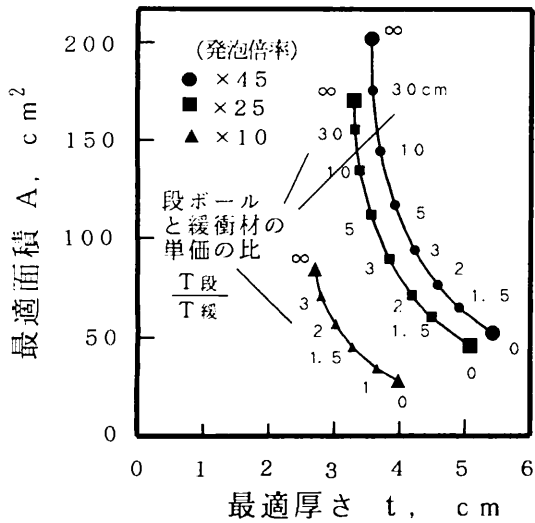


図2 包装材料の単価と緩衝材形状の関係  
 緩衝材の単価  $T_{\text{緩}}=100\rho/K+1000$  (円/m<sup>3</sup>)  
 $\rho$  = 原材料の密度 (kg/m<sup>3</sup>) K: 発泡倍率  
 段ボールの単価  $T_{\text{段}}=100$  (円/m<sup>2</sup>)

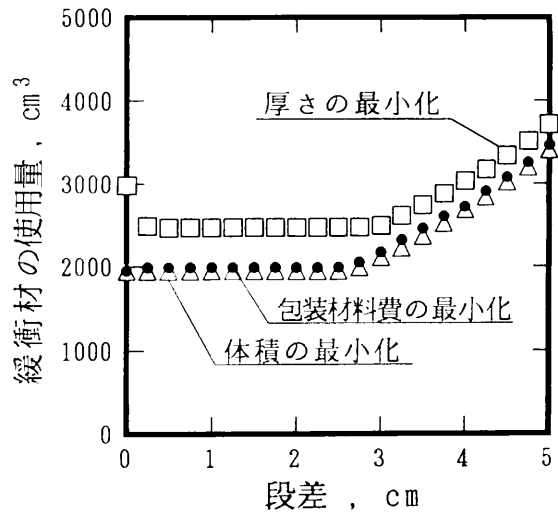


図5 段差と緩衝材使用量の関係

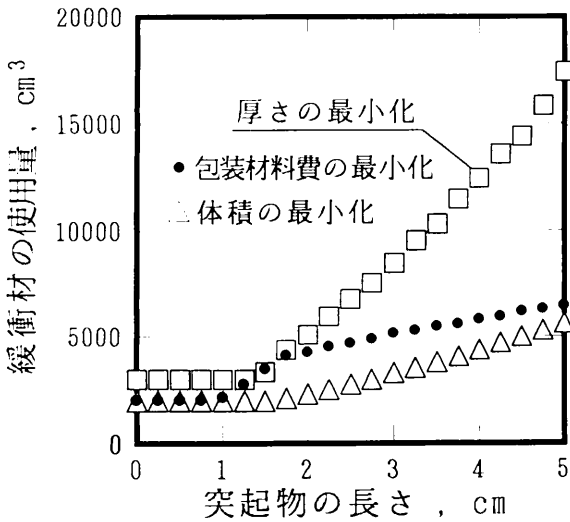


図3 突起物の長さと緩衝材使用量の関係

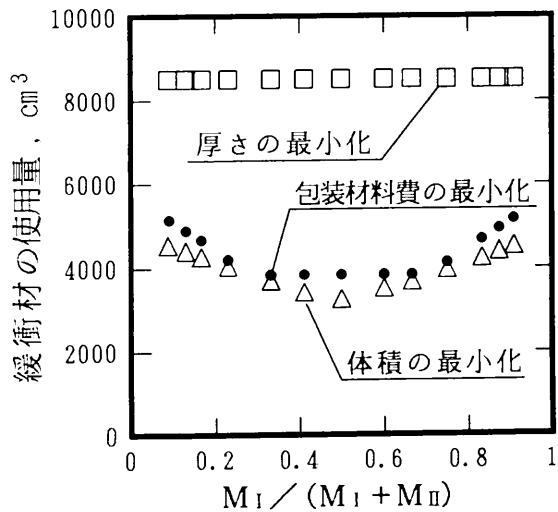


図6 突起付き製品の重心位置と緩衝材使用量の関係

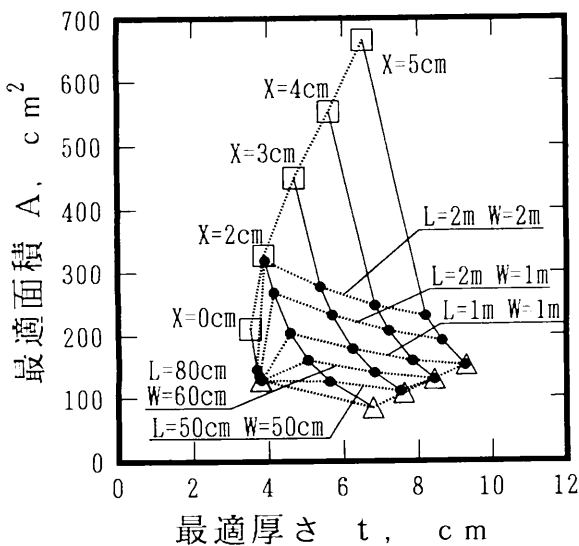


図4 製品の形状と緩衝材の形状の関係  
 □: 厚さの最小化      △: 体積の最小化  
 •: 包装材料費の最小化      X: 突起物の長さ  
 L: 製品の長さ      W: 製品の幅

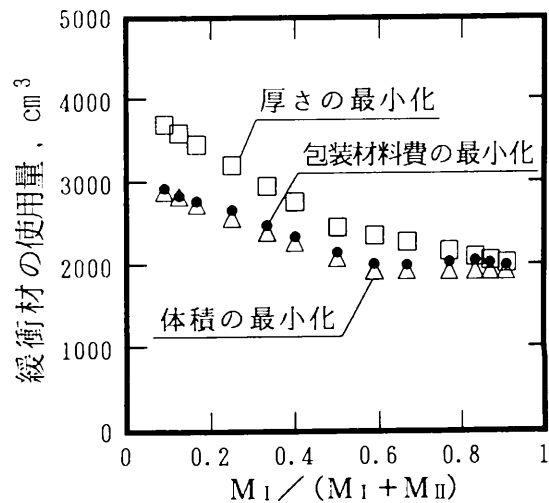


図7 段付き製品の重心位置と緩衝材使用量の関係

の厚さを最小化した時の設計寸法に近づき、緩衝材の単価が高くなるにつれて、緩衝材の使用量を最小化した時の設計寸法に近づく。

- (2) 製品の突起物が長くなるにつれて、緩衝材の厚さ、使用量（図3参照）、包装材料費は単調に増加し、緩衝材に発生する最大応力、最大ひずみは単調に減少する。
- (3) 製品の幅及び長さは、包装材料費を最小化したときの緩衝材の最適形状に影響を及ぼすが（図4参照）、製品の高さは緩衝材の最適形状には影響を及ぼさないことがわかった。
- (4) 製品の段差が変化しても、段差凹側の緩衝材が座屈する限界の形状となるまでは、緩衝材の使用量（図5参照）、包装材料費はあまり変化しないが、座屈する限界の形状となった後は段差が大きくなるにつれて、緩衝材の使用量（図5参照）、包装材料費は単調に増加する。
- (5) 図6のように突起物を有する製品の重心位置が製品

の中心から遠ざかるにつれて、緩衝材の使用量、包装材料費は単調に増加する。また、図7のように段差を有する製品の重心位置が製品の凹側から凸側に近づくにつれて、緩衝材の使用量、包装材料費は単調に増加する。

#### 参 考 文 献

- 1) 中嶋, 寺岸, 高田, 野上, 平成4年度大阪府技研研究報告会要旨集, 1992, p.48-49
- 2) 中嶋, 野上, 寺岸, 高田, 日本機会学会論文集(C編), 59(558), 624(1993)
- 3) 中嶋, 寺岸, 高田, 野上, 日本包装学会誌, 3(3), 141(1994)
- 4) 中嶋, 寺岸, 高田, 野上, 日本包装学会誌, 4(2), 104(1995)
- 5) 中嶋, 寺岸, 高田, 野上, 日本包装学会誌, 4(4), 274(1995)

# 繊維事故原因の分析事例 (第2報 繊維中への異物混入)

浅澤 英夫\* 三嶋 洋介\*  
寺嶋 久史\*

## 1. はじめに

当研究室では繊維事故原因解析を多数行っているが、既にガス体 ( $\text{NO}_x$ <sup>1)</sup>・含硫黄ガス<sup>1)</sup>, ホルマリン<sup>2)</sup> が関与する繊維事故, 生物, 酸化, 加水分解, 助剤, 加工剤が原因する繊維事故<sup>3)</sup> は既に報告した。本報告では, 今なお当研究室で取り扱う繊維事故原因解析において約1割の件数を占める繊維中の異物について記す。

ここで異物とは, ある物質が付着または混入し, 劣化や変色等の現象を生じる異物混入ではなく, その混入自体が外観を損ねる場合を言う。

これらの, 異物混入は原料から, 紡績, 撚糸, 編織等様々な工程で入り得るものであり, 微量の混入ながら商品価値を著しく低下させ, かつ商品の再生は困難なケースが多い。

本報告では, 今までの異物混入事故事例の概要と, その中で, 過去から減る傾向のない獣毛中のブルースポットと鉱物の混入の分析事例を述べて, 皆様方の参考としていただきたい。

## 2. 繊維中の混入異物の分析法

繊維中の異物の分析は, その異物が化学的な意味においても形態的な意味においても多様性があるために, 典型的な分析フローチャートの確立は困難である。そこで一般的な解析手順を図1に示し, 同時に下記に述べるニット生地上の紺色のシミの事例についての解析プロセスも併記した。

図1における顕微鏡, 拡大鏡による形態観察において, 光学的消去法は重要な役割を果たす。この方法は繊維の屈折率に合うマウント剤を選択することによって, 望みの繊維を見かけ上は消去することが出来る。すなわち, ある繊維の糸の中に外からでは明確に観察できない状態で異物が入っている場合でも, その糸の像を光学的に消去し, その中の異物の混入形態を, レントゲンのように観察することが出来る<sup>4)</sup>。

さらに, 混入異物は微小であるので, 顕微鏡下での化学反応観察が重要な役目を果たすが, これは一般の物質の分析方法に準ずる。

以下に今までに我々が経験した繊維中の異物の例とその分析法および対応の概要を示す。

## 3. 繊維中の混入異物の例

### (1) 糞を核にした油污れ

家畜の糞の破片が入るとそれを核にして紡績工程で紡績油剤がその周囲に凝集し茶色の油の固まりを生じる。試料を顕微鏡下に置き, クロロホルムを滴下すれば茶色の凝集物は飛散する。黒い微粒子は羊等の動物の植物性排出物であり, 植物細胞の確認を行う。縵やコーン等の状態では発見されにくく, 反物になってから発見されることが多い。十分な洗いや有機溶剤によるシミ抜き(油落とし)で油分は落ちるが, 若干の植物性廃棄物の破片が残留することがある。

### (2) ステンドウール

太い角質化した獣毛であり, 一般的に死毛と言われている。茶色のものから白いものまでいろいろある。染色濃度は普通の獣毛と同じと言われているが, 繊維表面での光の反射が異なるため, 薄くしか染まっていないように見えることが多い。染色後に色のいらつきや未染色の繊維混入として発見されることが多い。屈折率調整剤でマウントして観察すると, 竹の節状のものが繊維中に連なっているのが観察される。

### (3) ジュート, ポリプロピレン, 紙

輸出入の梱包の袋や紐や伝票紙の破片が原綿に混入し, 紡績工程を経て糸中に微小破片となって混入する。一般的にこれらは糸段階では検出出来ず, 染色後, これらの破片は染色されずに白い異物として認知される。これらは, 手作業で取り除いたり, 上から同じ色のインキングを施して再生する。

### (4) ベンガラ(酸化鉄)

化学的に安定なエビ茶色をした酸化鉄であり, ビデオテープ等の磁性体原料や赤色顔料の原料として使われている。この物質の主な輸出国はインドと中国であり, こ

\* 評価技術部 繊維評価研究室

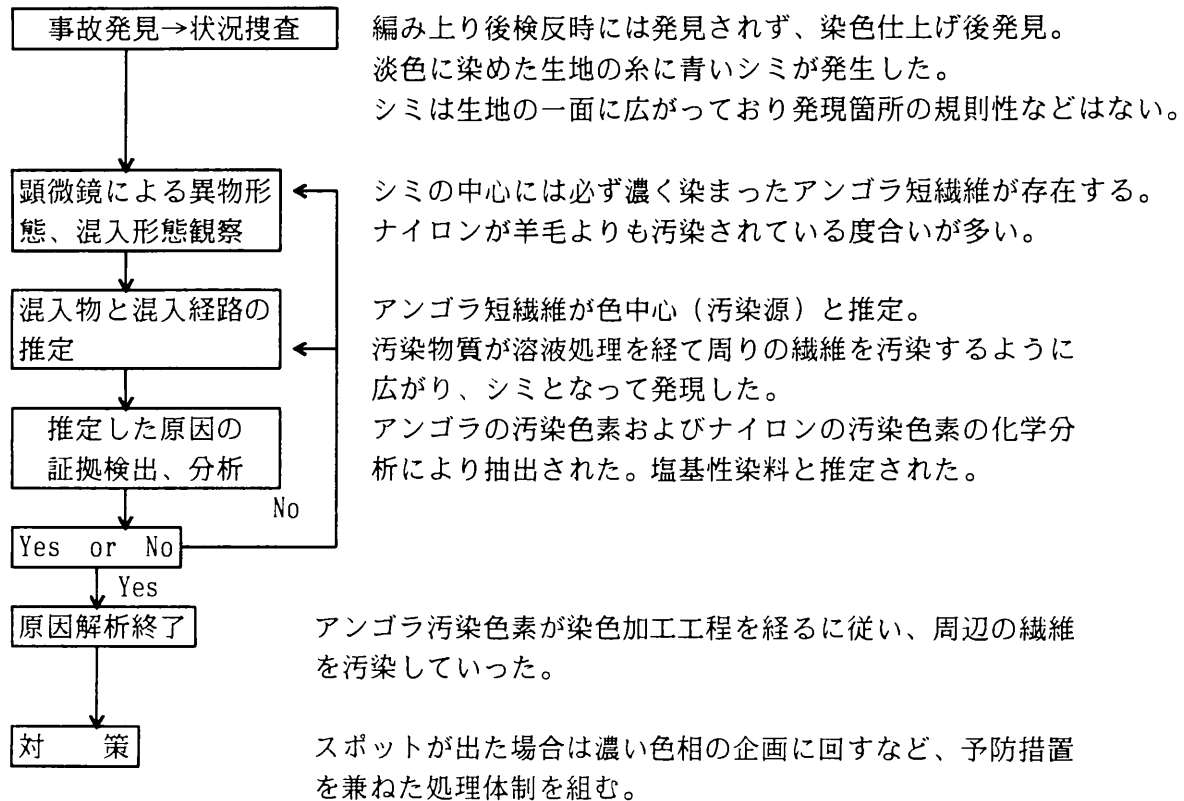


図1 一般的な混入異物の事故原因解析手順

これらの国から輸入された原毛や反物に見受けられる事故である。これらは梱包を解いたとき、中の品物の表層で発見されるケースが多いことから、輸出入や船便でベンガラの梱包が損傷し、漏れ出たベンガラが繊維を汚染したと推定している。この酸化鉄は酸性チオシアン酸カリ溶液や酸性フェロシアン化カリ溶液では全く呈色反応を示さないで、検査は蛍光エックス線分析に頼らざるを得ない。また、電子顕微鏡による観察では短い針状の特有の形状を有しているのが観察される。

#### (5) コールタール、ベルトゴムの微小破片

これらは、作業現場の環境に由来することが多い。コールタール汚染は後に現場の建設工事中に発生したことが判明したし、ベルトゴムは長期間にわたりベルトを更新せずに使用していたことが原因であった。コールタールは有機溶剤を滴下すると茶色の輪ジミが生じ、その部分はブラックライト観察で黄色の強い蛍光を発する。また、有機溶剤抽出物の赤外スペクトルはパラフィン等の炭化水素のスペクトルに近似している。異物がベルトゴムの小片の場合、ベンゼンやキシレンで膨潤させ顕微鏡下で針先等でつつくと弾力性を示す。また、アジ化ナトリウム発泡試験<sup>1)</sup>で顕著に発泡する。

#### (6) アミノシリコン加工剤凝固物の破片

染色仕上げ加工工程で、堅牢な風合いを持たせるために改良剤としてよく使用されるアミノシリコンは、その加工機のパイプ内壁や液面近くの浴槽壁面（酸素と熱の

作用がかかる場所）で凝固しやすい特性がある。そこで加工機を水酸化ナトリウム等のアルカリ剤および活性剤で定期的に洗浄し、この凝固物を溶解除去しておかないと、この破片の混入を起こす。定期洗浄を怠り、パイプ内で凝固した場合は機械を分解し、凝固物を分解剤で除去しなければならない。

#### (7) その他

鉱物系機械油、鉄錆、異種繊維の混入は最も一般的なものであり、これらの及ぼす影響や対策は業界にあっては周知のことである。それ以外に、羊等の家畜に生息する獣虱の繭の脱け殻（釣鐘様の黒い微小物質）、夜間作業の灯火に集まる微小昆虫の羽や足等の微小切片、スズやマジックインク、加工機の塗料等が挙げられる。

### 4. 混入異物の分析事例

ここでは、今なお見られる代表的な異物混入事例として、ブルースポットと鉱物混入の分析事例を述べる。

#### (1) ニット生地上のシミ

##### (A) 事故現象の観察

アンゴラ、羊毛、ナイロンを混紡した糸を使い、ニット生地を製造した。編み上がり後に検反を行ったが、欠点は発見されなかった。しかし、精練と染色（ピンク色）を行ったところ青色で斑点状のシミが発生した。糸中のシミの形態を上記の屈折率調整法によって顕微鏡観察を行った（図2参照、サリチル酸メチルでマウントした）。

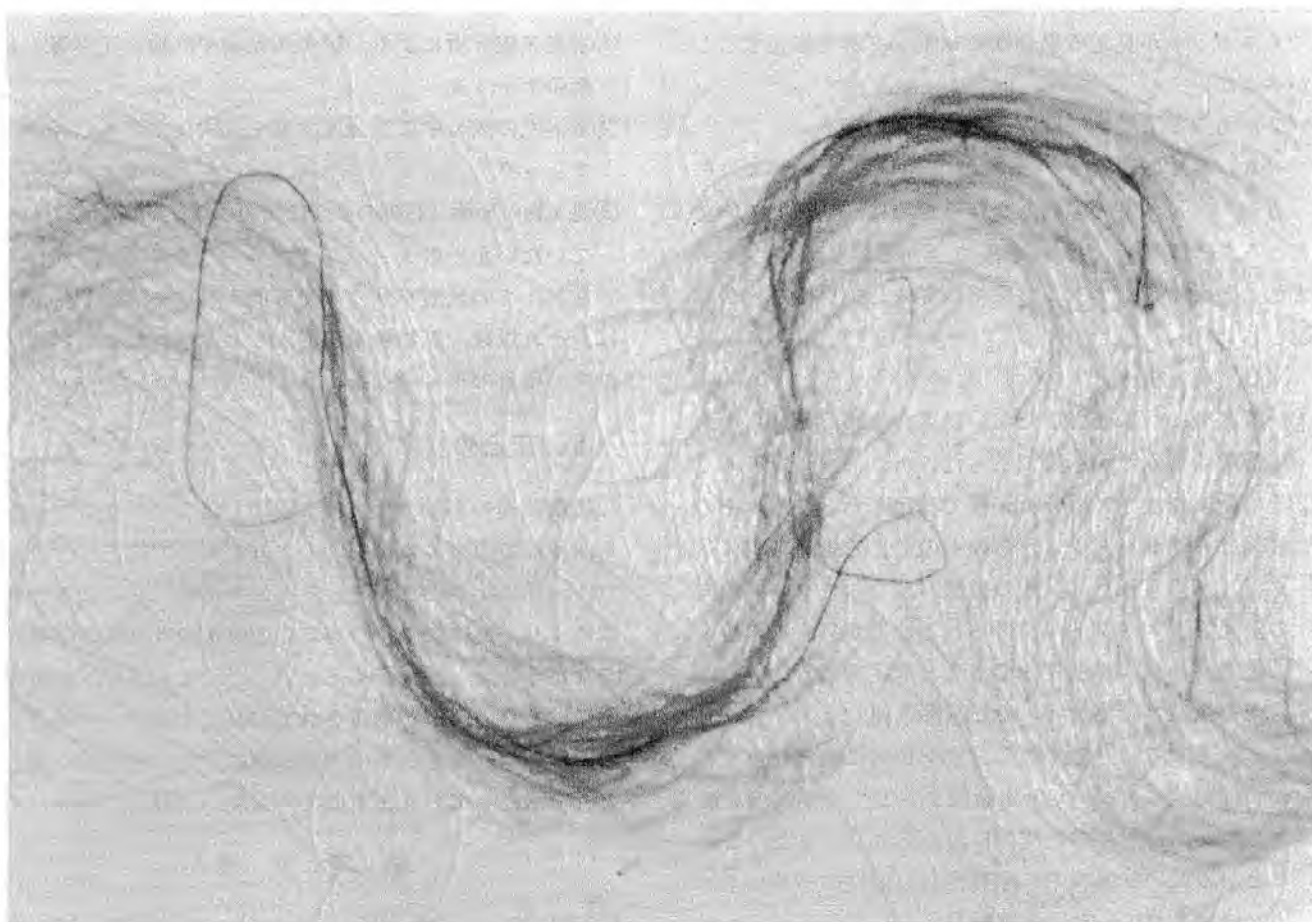


図2 アンゴラ, 羊毛, ナイロン混紡糸のシミ部分 (サリチル酸メチルでマウント)

図2に示すように, 汚染源となった色中心の繊維が糸の長さ方向に沿って入っているのが観察された. 一方, 色中心の繊維はアンゴラであり, 周辺の繊維のうち主にナイロンが汚染されていることを確認した.

#### (B) 解析

①シミの一カ所から汚染源の色中心 (アンゴラ) の短繊維を顕微鏡下で取り出し, それを10%ピリジン溶液に入れ沸騰させると, 明確な染料抽出が確認された. 同様にメタノールでも抽出を認めた. ホルムアミドで, 約80℃で20分抽出操作を行ったところ, 同様に染料の抽出を確認した.

②次にホルムアミドによる抽出液をメタノールを展開溶媒として薄層クロマトグラフィに展開したが, スポット原点からの展開は認められなかった.

①および②からこのアンゴラを濃い青色にし, 周辺のナイロンを主に汚染している染料は塩基性染料と判定した<sup>5)</sup>.

#### (C) 考察および対策

家畜の放牧時にその所有者を明らかにするために顔料や塩基性染料によるマークが付けられている. このマークがついた毛が原料中に混入すると, 混綿やカーディング工程でその紡績ロットの広い範囲に分散してしまう.

この着色繊維は糸段階ではほとんど発見されず, 精練, 漂白, 染色等の溶液処理工程を経, そのマークの色素がその周辺繊維まで広がるように汚染し始めてから発見されるのがほとんどである. これがいわゆるブルースポットである. かつてはオーストラリアから輸入された原毛に見られ, 採毛から原毛洗い工程にいたるまで日本の工程管理下におかれてようやく解決した事故である. しかし最近ではカシミヤやアンゴラ等についての輸入先国として中国が加わったこともあり, 中国産の原毛によく見られるようになった. 一方, 輸出入時の梱包に貼付する伝票に用いられるスタンプインクも塩基性染料であることが知られているが, この色素が梱包を突き抜けて原毛に浸透汚染した場合もブルースポットと全く同じ現象になる. それゆえ原因がどちらかを特定することは不可能である.

また, 汚染源の色中心の繊維が糸の撚りの中に埋没しており, しかもこの汚染源の短繊維1本を, 製布上がりの検反時に発見することはほとんど不可能である. 獣毛の場合は繊維の損傷を考えると, ブルースポットを漂白してしまうだけの強力な酸化漂白をかけることができない. そこで対策としては, 淡色染め加工から始め, ブルースポットが発現した場合は, 濃色に染め直す等の予防措

置を兼ねた加工体制にしておかなければならない。それでもスポットが見える場合はインキング等で修正するか手はない。

## (2) カシミア原毛に混入していた微粉末

### (A) 事故の現象

カシミアと羊毛の混紡糸を作るために、紡績していたところ、紡績機械（カード機）などから粉塵が発生した。またこの微粉末はカシミア原料に混入していることが確認された。

### (B) 解析

- ①紡績機械に付着していた白い粉末を集め、それらを水に溶解してみたが不溶であった。
- ②その粉末を蛍光X線分析装置で測定したところ、その最強ピークがバリウムからのものである蛍光X線スペクトルが得られた。試薬の硫酸バリウムでも同じ傾向の蛍光X線スペクトルが得られることから、この粉末は硫酸バリウムが主成分であると推定される。
- ③粉末を蒸留水で浴比1:50で煮沸処理し、メンブランフィルターで濾過し、その濾液を10倍に濃縮した。この濃縮濾液に1%w/v無水硫酸ナトリウム水溶液を滴下したが、白濁や白色沈澱は認められなかった。このことからこの粉末の中には有害な可溶性のバリウムイオンは含まれていないと判断した。

### (C) 対策

硫酸バリウムは不溶性塩であり、人体に無害であるが、可溶性バリウム塩は有毒物質である<sup>6)</sup>。一般的に獣毛原料から検出される鉱物粉末はケイ素やカルシウム、ベンガラ等の酸化鉄の鉱物であり、水溶性の重金属イオンやバリウムイオンを含むような有害鉱物が混入していたケースは経験していない。なお、鉱物粉末は通常原毛洗いや紡績の工程でかなりの部分が脱落してしまっているようであり、染色等の工程や最終製品に悪影響がでたといった報告は聞いていない。

ただ、このケースのように、不安要因を内包していることもあるので、製造工程や身体の安全性も考慮し、次

のようなチェックを行うべきであろうと考えている。

- ①蛍光X線分析による、重金属元素や危険な元素等の有無のチェック
- ②水溶性の成分中に重金属元素や危険な元素等の有無のチェック
- ③混入物の形態（石綿のように先鋭な端を持つ鉱物は入っていないか）のチェック

なお、この硫酸バリウム粉末混入事故を経験した企業は、それ以後、鉱物粉末が混入したと思われる場合には以上の項目のチェックを行うようになった。

## 5. まとめ

繊維関連の事故で今までに経験したことがないことでも、他社での事故事例をこのような報告で知ることにより、未然に防ぐことができるものもある。このような事故により、実は製品についての改善策や改良品の開発につながるヒントがつかめるといったこともある。当研究室には多くの事例が集積されており、クレームや製造上の問題について各企業の方と一緒に考え、解決策を探る方針で活動しておりますので、お問い合わせ下さい。

## 参 考 文 献

- <sup>1)</sup> 寺嶋 久史, 三嶋 洋介. 大阪府立産業技術総合研究所報告技術資料. No.1, 71 (1991)
- <sup>2)</sup> 浅澤 英夫, 寺嶋 久史, 三嶋 洋介. 大阪府立産業技術総合研究所報告技術資料. No.2, 91 (1992)
- <sup>3)</sup> 寺嶋 久史, 三嶋 洋介. 大阪府立産業技術総合研究所報告. No.4, 65 (1991)
- <sup>4)</sup> 浅澤 英夫, 三嶋 洋介, 寺嶋 久史. 大阪府立産業技術総合研究所報告技術資料. No.3, 19 (1993)
- <sup>5)</sup> J. M. Home and R. J. Dudle. Journal of the Society of Dyers and Colourists. 97, 17 (1981)
- <sup>6)</sup> 堀口 博. 化学物質の安全性・危険性. 東京, 三共出版, 1976, p.190



# 紫外線照射による錯体シアンの解離を用いる 全シアン分析法の基礎的研究

山崎 清\* 波多野 泰弘\*

## 1. はじめに

シアン（正確にはシアン化物イオン）は、その毒性と汎用性のために排水規制の主要な項目の一つになっている。シアンは強い錯化剤であり、重金属イオンと結合してシアン錯体を生成しやすいが、この錯体の形になったシアン（以下、錯体シアンと呼ぶ）も太陽光線にあたって容易に重金属イオンから解離し、毒性を発揮することが知られている<sup>1)</sup>。そのため水質汚濁防止法に規定されている排水基準1.0ppmは、遊離シアンについてではなく、全シアン=遊離シアンと錯体シアンの和についてである。

ところが、JIS-K0102の全シアン分析法は、リン酸酸性で錯化剤のEDTAを添加した上での加熱蒸留による前処理で錯体シアンを解離する方法を採用している結果、二つの重大な問題点を抱えている。それは、①複合金属シアン錯体を含んでいる工場排水では、錯体シアンを必ずしも完全には解離できない<sup>2)</sup>、②EDTAは単一金属シアン錯体のほかに金属イオンが共存している試料で複合金属シアン錯体の生成を抑制し錯体シアンの解離を促進するために添加するが<sup>3)4)</sup>、ある特定の組成の工場排水では、EDTAとの反応が起これ、シアンが含まれていないのにシアンが含まれている分析結果を与える<sup>5)~9)</sup>、であり、その解決が求められている。

シアンは急性毒性が非常に強いいため、シアン含有排水の管理が不完全であると、例えば1988年に埼玉県で起こった入間川事件のように社会的問題に発展するケースも多く、シアンの排水管理を信頼性のあるものにするために自動監視装置の開発が強く望まれている。前処理として加熱蒸留法を採用した装置を度外視すると、これまで世界的に見て二つの全シアン自動監視装置がある。紫外線照射と膜面常時研磨型シアン電極を利用する紀本電子工業(株)の装置<sup>10)11)</sup>は市販されているが、紫外線照射とイオンクロマトを利用する米国Dionex社の装置はまだ実験室段階の装置である<sup>12)13)</sup>。しかし、正確・迅速でかつ手頃な価格の市販装置は、まだ実現していない。

このような背景のもとに、大阪の企業4社でシー・エヌ・センサー開発協同組合が設立され、融合化開発促進事業の補助金等を受けて、大阪府立大学の小見崇助教授の指導の下に4年間にわたり研究開発が行われた。その結果、紫外線照射による錯体シアンの解離と気液分離によるシアンの単離を用いる新しい方式の全シアン自動監視装置が商品化一歩前に至り、「異業種・技術交流展'95」に「全シアン高速検知連続モニター装置」の名で量産モデル機が出展された。

著者らは、大阪府の指導委員として、開発の助走段階には、全シアン分析をめぐる諸状況の調査、工場排水の全シアン自動監視装置に望まれる性能の確定の作業に参加し、本格的開発開始後は、特に錯体シアンの解離条件に関する化学的な面の検討と実験に協力してきた。その一部は所内テーマとして実施した。

ここでは、JISの全シアン分析法の問題点解決の一選択肢になることが期待される紫外線照射による錯体シアンの解離の方法に関して、シー・エヌ・センサー開発協同組合の試作機を用いて基礎的検討を行った結果について、協同組合に支障を来さない範囲で報告する。

## 2. 全シアン自動監視装置のシステム構成

大阪府立大学の小見崇助教授が考案され、シー・エヌ・センサー開発協同組合で開発してきた全シアン自動監視装置のシステム構成は、排水試料の流れに沿った基本フローの面だけで見ると図1のようになる。

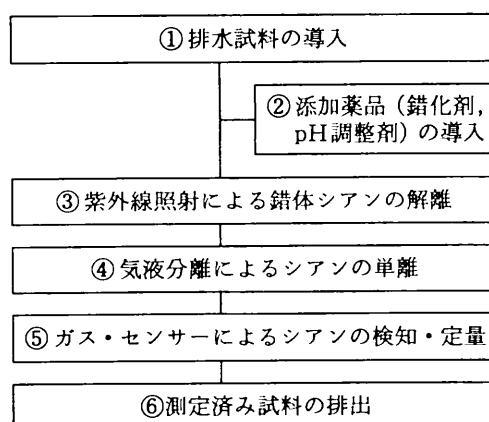


図1 全シアン自動監視装置のフロー図

\* 評価技術部表面化学研究室

フローの最終段階⑥は、正常時には図のように「測定済み試料の排出」となるが、試料が一定の全シアン濃度を超過した異常時には、「警報発信、測定済み試料の排出および排水の返送」、ということになる。

紫外線照射部の構造は、円筒形のガラス製外筒の中に円筒形の石英製紫外線ランプを組み込み、両者の狭い隙間の層を試料排水が流れるようになっている。紫外線ランプは、錯体シアンの解離に有効な波長成分が適当な強度であり、かつ遊離シアンを酸化分解しないものを基本条件として、ある市販の紫外線ランプが選ばれた。

試料の導入などは高性能の定量送液ポンプで行う。ほかにこの装置は各部の温度調整を行うパーツが重要であり、また詳細は省略するが全体として自動的かつ連続的に作動するシステム構成になっている。

### 3. 実験方法

1号機から4号機までのいずれかの試作機を用いて、種々の操作条件において、試料排水導入部からシアン濃度既知(0.01ないし20ppm)のフェロシアン化カリウム溶液、およびこれと同じシアン濃度のシアン化カリウム溶液を導入し、シアンセンサーの指示値(ガス濃度mg/lまたは電位mV)を比較する実験をおこない、この装置で全シアンが正確に速く測定できる基礎条件として以下の項目を検討した。

- 1) 使った試作機の中の紫外線照射部のランプ出力、サイズ・形状のもとで、シー・エヌ・センサー開発協同組合の安定化調製によるフェロシアン化カリウム溶液の指示値がシアン化カリウム溶液の指示値と同じになる、すなわちフェロシアンを完全に解離させるために、試料の流速はいくら以下(試料の照射時間はいくら以上)で、添加薬品は何が適当で、その濃度はいくら以上でなければならないか。
- 2) この装置において、シアン濃度と指示値の間の関係はどうなるか。どの濃度範囲で実用的な検量線が得られるか。
- 3) 試料排水を導入し添加薬品を添加してから、時間とともに指示値はどのように挙動するか。つまり、指示値が上がり始める時間、指示値が安定する時間はどれくらいか。これらの時間を短縮する方法は何か。

### 4. 実験結果および考察

#### (1) フェロシアン化カリウムを選定した理由

シアン錯体としてフェロシアン  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  を実験対象に選んだ理由は、フェロシアンは排水中に含まれることが多い単一金属シアン錯体の中で、シアンが解離しにくい錯体の代表的なものだからである。表1に排水中

に含まれることが多いシアン錯体の解離定数を示す。

表1 シアン錯体の解離定数

シアン錯体	解離定数
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1.26 \times 10^{-17}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1.41 \times 10^{-17}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$2.1 \times 10^{-21}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1.0 \times 10^{-22}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$1.0 \times 10^{-25}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5.0 \times 10^{-39}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1.0 \times 10^{-42}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1.4 \times 10^{-61}$

フェロシアンについて、鉄(II)イオンに結合しているシアンが100%解離できる条件がわかれば、工場排水中に含まれていることが多いフェリシアン、銅シアン錯体、亜鉛シアン錯体など大抵の単一金属シアン錯体が同条件で解離し、ほぼ100%全シアンとして検知できると考えられる。

#### (2) 試料排水の流速(紫外線照射時間)の設定

試料排水の流速を速くすると配管中の移動時間が短くなる結果、総体として測定値が速く得られ、リアルタイムにそれだけ近づくが、速くしすぎると紫外線照射時間が不足して錯体シアンの解離が不完全になり、正しい全シアン値が得られなくなる。したがって、紫外線ランプの出力(正確には紫外線照度)と照射部のサイズ・形状に応じてそれ以上に上げられない試料排水の流速が存在する。

2号機は1号機より装置サイズを小さくするために出力が約半分の紫外線ランプにした(ただし、同時に照射部のサイズ・形状も変えた)。実験装置を1号機から2号機に移したとき、はじめ1号機と同じ流速130ml/minで流したらフェロシアン溶液の指示値がシアン化カリウム溶液の指示値より小さく、流速が速すぎることがわかった。そして、流速を6分の1の22ml/minに下げたら、両者の指示値が一致し、錯体シアンの解離が100%もどった。

また、錯体シアンの解離を十分にするために流速を下げるとそれだけ測定が遅くなるが、下げすぎるとそれにとどまらず、気泡が発生して紫外線照射を妨げることが生じた。したがって、かなり広いけれども上下に挟まれた適当な範囲の流速が必要になる。

#### (3) 添加薬品の種類と濃度

添加する薬品は、基本的に錯化剤とpH調整剤の2種類である。

錯化剤はシアン錯体からのシアンの解離を助け、遊離シアンが錯体シアンにならないようにするために添加する。アミノカルボン酸系、カルボン酸系そのほか種々の

表2 試作1号機, 2号機での測定の一例

CN濃度 (ppm)	シアン・ガスセンサー指示値 (mg/l)	
	シアン化カリウム溶液	フェロシアン化カリウム溶液
1号機	0.02	0
	0.2	0.3
	0.5	0.8
	1.0	1.5
	2.0	2.5
2号機	1.0	2.0
	1.0	2.5
	1.0	3.0

注1. 1号機のデータは、試料の濃度を变化させた以外、他の条件は固定した上での一連の実験の結果である。

注2. 2号機のデータは、試料濃度を1ppmに固定して、流速など他の条件を変えた実験の結果である。

タイプの錯化剤が多数使えるが、検討の結果、幾つかの実用的な理由から通常はその内の一つに絞った。その必要添加濃度を求めたところ、無添加でもフェロシアンが50%程度解離することがわかったが、100%解離させるには最低0.04wt%程度は必要で、通常0.2~2wt%の濃度で添加するのが確実であることを確認した。

pH調整剤は、試料を適当な程度の酸性にし、錯体シアンを解離しやすくするとともに、シアンが全て遊離シアンになった後、シアンをシアン化水素として気液分離によって他の共存成分から単離するために添加する。

試作1号機あるいは2号機で、試料を導入する適当な流速、添加薬品の適当な濃度において、フェロシアン化カリウム溶液とシアン化カリウム溶液を流したときの測定結果の例を表2に示す。表中の指示値は溶液中のシアン濃度 (ppm) ではなく、ガス化したHCNのシアン濃度 (mg/l) をガス・センサーが検知した値であり、溶液のppm濃度の値と絶対値として同じではなく、流速や空気混合割合と関係づけられるものである。同じシアン濃度のシアン化カリウム溶液とフェロシアン化カリウム溶液の指示値はよく一致している。したがって、この方式の装置で全シアンが測定できることが確認できた。

(4) シアン濃度と指示値の関係 — 検量線

種々の改良が加えられた試作4号機を用いて実験した結果、シアン濃度が0.05~10ppmの範囲でシアン濃度の対数とシアンセンサーの指示値 (電位) をプロットしたところ、図2のようにほぼ直線関係になった。特に0.1~2ppmという全シアン自動監視装置として最も大事な濃度範囲で良好な直線関係を示すことが確認された。

(5) 測定に必要な時間

装置に試料を導入しはじめてからシアンセンサーの指示値が立ち上がり始め、安定な指示値に到達するまでのようすは、記録計チャートの一例で示すと図3のようになる。

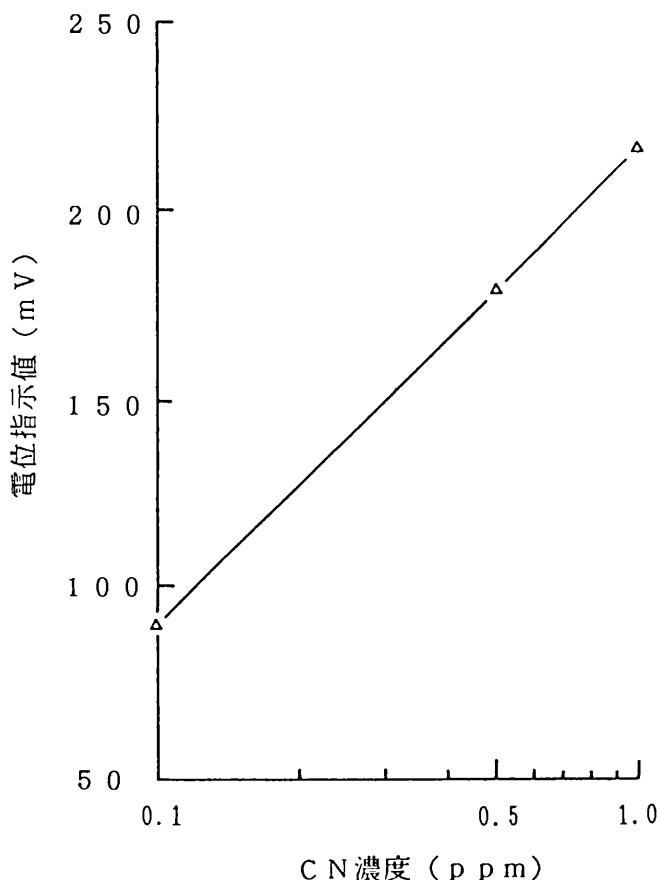


図2 試作4号機におけるフェロシアン化カリウム溶液のシアン濃度とセンサーの電位指示値の関係

装置に試料を導入してからシアンセンサーの指示値が安定するまでの時間は、①試料が紫外線照射部に到達するまでの時間、②紫外線照射部で錯体シアンが解離するまでの時間、③解離したシアンが気液分離によって単離されるまでの時間、④単離されたシアンがシアンセンサーに到達するまでの時間、⑤シアンセンサーがシアンに感応するまでの時間、などの和である。

リアルタイムで全シアンを検知するのが全シアン自動監視装置の理想であるが、①③④は基本的に輸送時間であり、これを短縮する方法は配管をできるだけ細く短くすること等である。どちらかという、②と⑤が測定装置の本当の性能に関係する時間である。

②は紫外線ランプの出力を大きくするほど、また照射された紫外線を有効に利用するほど短くなるが、これについても他の要因からの制約で限度がある。⑤はシアンセンサーの性能に左右されるものであるが、これ自体も拡散時間と本当の感応時間の和であり、その方式が決まればほぼ決まってしまうものである。

試作機を順次改良する過程で、これらの構成時間はそれぞれ短縮された。現在到達している2分という測定所要時間はベストのものであり、これまでに開発されている国内と米国の全シアン自動監視装置の測定所要時間は8分ないし15分程度であり、世界的にみてもこれが最も

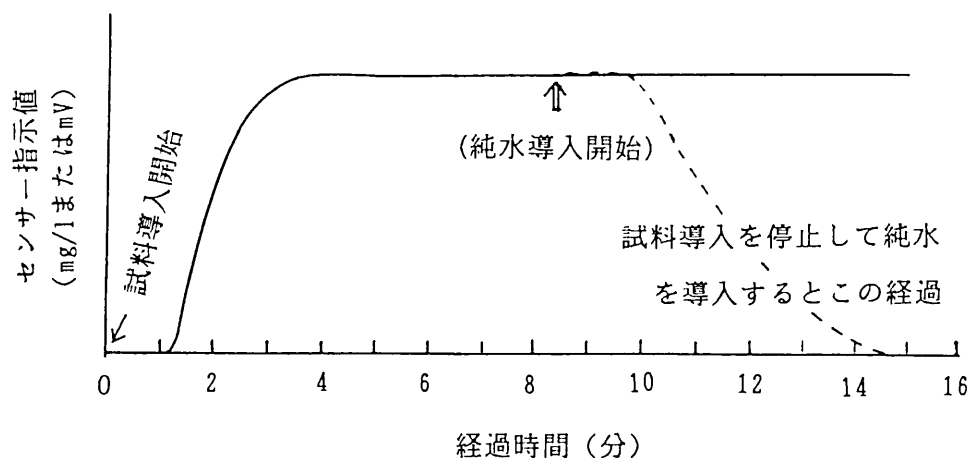


図3 試料導入以降のシアンセンサー指示値の経時変化

短い時間である。

#### 4. まとめ

紫外線照射による錯体シアンの解離，気液分離によるシアンの単離を用いる全シアン自動監視装置試作機による実験を行い，全シアン分析の基本的条件を研究した。その結果，適当な錯化剤とpH調整剤を適当な濃度で添加し，試料を適当な流速以下で流すこと等によって，この方式は，全シアン自動監視装置に十分使えること，加熱蒸留による錯体シアンの解離を用いるJIS法に替わる全シアン分析法に十分なり得ること，がわかった。

#### 謝 辞

全シアン自動監視装置の試作機を用いて実験する機会を与えていただいた秋山千尋理事長（株友電舎）はじめシー・エヌ・センサー開発協同組合の各社・各位と大阪府立大学の小見崇助教授に深く感謝致します。

#### 参 考 文 献

- 1) 小林俊男，森一善，水処理技術，14(6)，15 (1973)
- 2) 並木博ほか4名編，「詳解—工場排水試験方法（改訂版）」，東京，日本規格協会，1986，p.246
- 3) 興水敏子ら，衛生化学，20，328 (1974)
- 4) 小倉久子，小熊幸一，同上，18，646 (1995)
- 5) 興水敏子ら，衛生化学，20，332 (1974)
- 6) 米倉茂男，実務表面技術，25，15 (1978)
- 7) 野々村誠，実務表面技術，32，11 (1985)
- 8) 野々村誠，環境と測定技術，17(1)，3，17(2)，15，17(3)，36 (1990)，20(2)，36，20(3)，20 (1992)
- 9) 小倉久子，水環境学会誌，17，390 (1994)
- 10) 平田寛，環境技術，12(10)，53 (1983)
- 11) 平田寛，PPM，25(5)，42 (1994)
- 12) Y. Liu, R. D. Rocklin, R. J. Joyce, and M. J. Doyle, Anal. Chem., 62, 766 (1990)
- 13) S. Heberling and R. J. Joice, Metal Finishing, 88(11), 35 (1990)



塩化物イオンを含むめっき浴でNiアノードを使用する場合には、(4)式が主反応である。めっき浴のNi<sup>2+</sup>イオンの増加を防ぐ目的で不溶性アノードを用いる場合には(5)式の反応が起こる。この場合には(6)式で示される亜リン酸の酸化反応も起こるため、生成したリン酸の蓄積が増加するとピットなどのめっき欠陥が発生しやすくなる。

このような幾つもの反応が起こるNi-P合金めっきでは、カソード反応とアノード反応による物質収支のバランスを維持しながら連続めっきすることは容易ではない。図1に当所で検討を進めている電気Ni-P合金めっきプロセスのモデル図を示す。本プロセスでは、イオン選択性のあるカチオン交換膜で分離した2槽式の電解槽を利用する。アノード室とめっき室をカチオン交換膜で仕切ることによって、アノード液から亜リン酸を除くことができ、不溶性アノードが使用できる。カソード反応で消費されるNi<sup>2+</sup>イオンおよび水素イオンは、アノード液からカチオン交換膜を通じてめっき液に供給される。本プロセスを用いて連続めっきする場合には、めっき皮膜の共析によって消費に応じた亜リン酸のめっき液への補給、アノード液へのNi<sup>2+</sup>イオンの補給(Niアノードと不溶性アノード間の電流配分比で制御する)ならびにアノード液への水の補給を行うことによって、めっき液の組成を一定に保つことができる。

3.2 イオン交換膜を通してのイオンの供給

めっき反応を詳細に検討すると、消費される水素イオンとNi<sup>2+</sup>イオンの消費速度比は、めっき皮膜のリン含有量(P at%)とめっきの析出効率(εc%)を用い、次のようになる。

$$\frac{J_{H^+}}{J_{Ni^{2+}}} = \frac{200(100 - \epsilon c) + P(100 + 2\epsilon c)}{\epsilon c(100 - P)} \quad (7)$$

したがって、イオン交換膜を透過する水素イオンとNi<sup>2+</sup>イオンの供給速度比とアノード反応による水素イオンとNi<sup>2+</sup>イオンの供給速度比(すなわち不溶性アノードとNiアノードへの電流配分比)を(7)式で得られた値に等しくすれば、めっき液中のNi<sup>2+</sup>イオンと水素イオン濃度が一定となる。例えば、リン含有量20at%、析出効率55%のめっき皮膜を得る場合には、(7)式によりカチオン消費速度比は3.0と計算され、連続めっきはカチオン交換膜を透過する水素イオンとNi<sup>2+</sup>イオンの供給速度比を3.0に保つ条件下でめっきすればよいことになる。

この透過速度比はアノード溶液のカチオン濃度比に依存する。これは溶液組成によるイオン透過速度比の測定によって求めることができる。その関係を図2に示す。例えばカチオン交換膜を透過する水素イオンとNi<sup>2+</sup>イオンの供給速度比を3.0とするには、アノード溶液のカチオン濃度比C<sub>H<sup>+</sup></sub><sup>+</sup>/C<sub>Ni<sup>2+</sup></sub><sup>2+</sup>約1.5の組成の溶液を用いればよいことがわかる。

3.3 イオン交換膜を用いる連続めっき

電気Ni-P合金めっきへのカチオン交換膜を用いた連続めっきの検討結果を図3に示す。めっき液の亜リン酸

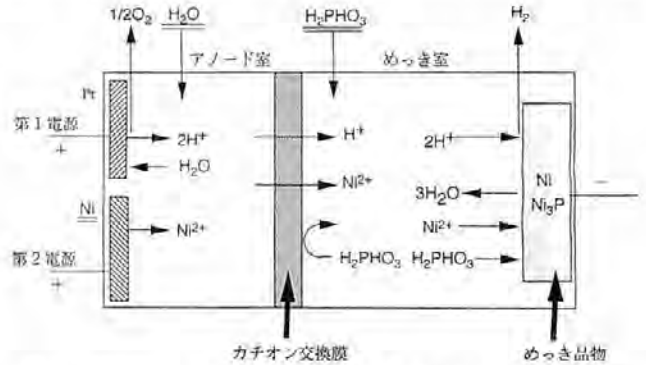


図1 カチオン交換を用いる電気Ni-P合金めっきのモデル図  
—は、連続めっきにおける補給成分

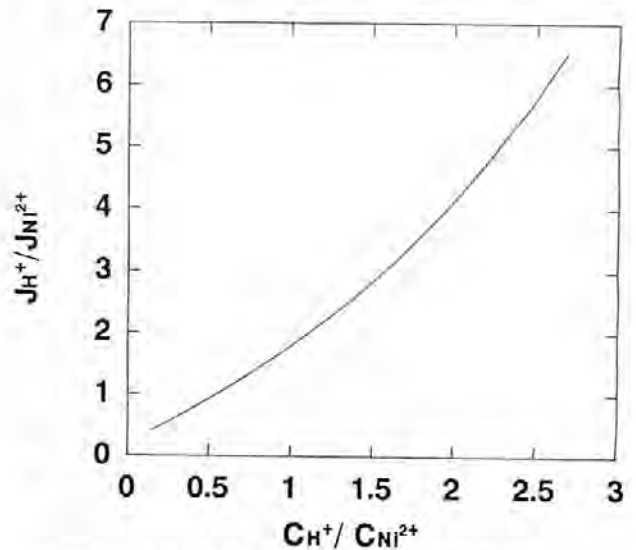


図2 アノード液のカチオン濃度比C<sub>H<sup>+</sup></sub><sup>+</sup>/C<sub>Ni<sup>2+</sup></sub><sup>2+</sup>とカチオン膜の透過速度比J<sub>H<sup>+</sup></sub><sup>+</sup>/J<sub>Ni<sup>2+</sup></sub><sup>2+</sup>

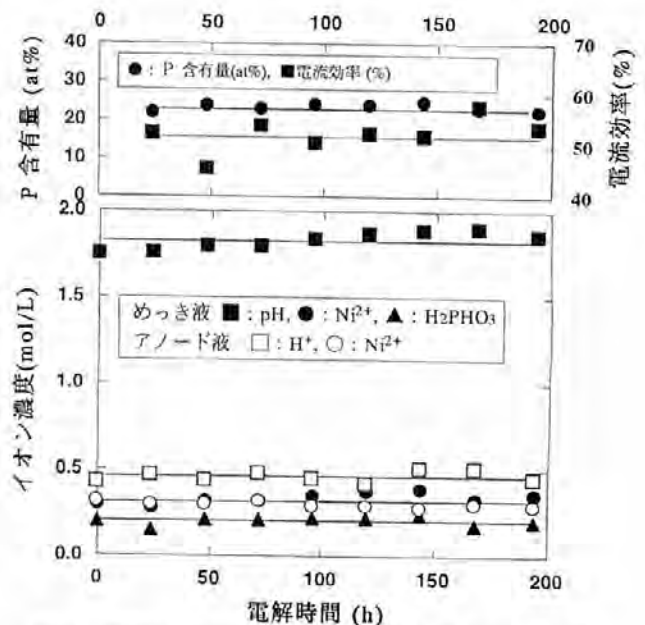


図3 連続めっきにおける溶液組成と皮膜のリン含有量、電流効果の経時変化

イオン濃度,  $\text{Ni}^{2+}$ イオン濃度および浴pHは, それぞれ 0.18~0.24mol/L, 0.28~0.36mol/L, pH1.7~1.9に保たれるとともにアノード液における水素イオン濃度ならびに $\text{Ni}^{2+}$ イオン濃度も0.42~0.48mol/L, 0.29~0.32 mol/Lとはほぼ一定範囲に維持できた. また, めっき皮膜の析出電流効率は45%~58%, リン含有量は22~25at%を示し, 良好な光沢をもつNi-P合金めっき皮膜が得られ, 本法は電気Ni-P合金めっきの連続めっきに有効であると結論できる.

#### 4. おわりに

カチオン交換膜をめっきプロセスに導入することにより, 廃浴を発生させずに連続して電気Ni-P合金めっき

を行うことができた. イオン交換膜を用いるめっきプロセスは, イオン濃度の厳密な管理が要求される合金めっき, 添加剤の分解防止, めっき浴の安定化などの管理技術として有効な手法と考えられる.

#### 参 考 文 献

- 1) 増井寛二, 野村 毅, 権 植浩, 張 道淵, 表面技術, **43**, 195 (1992)
- 2) 影近 博, 柿原清貴, 上野泰弘, 表面技術, **40**, 127 (1989)
- 3) 山田富重, 久保誠六, 永井周造, 征天 隆, 堀川精一, 昭和53年度技術開発費補助事業普及講習会テキスト, 長野, 1979, p.49

# 染色排水の電解処理

波多野泰弘\* 城間 重信\* 山崎 清\*  
石川 剛\*\* 呼子 嘉博\*\*

## 1. はじめに

和歌山市では平成6年4月から、3年前に制定されたいわゆる着色度規制条例<sup>1)</sup>が、いよいよ規制実施の段階に入った。条例の現在の基準値は着色度120以下<sup>2)</sup>、透視度20cm以上などとなっている。着色度120とは、原排水を120倍に稀釈して初めて、蒸留水と同じ程度に色が消えて見えるような着色の程度を指す<sup>3)</sup>。このような着色度は原排水の染料濃度にもよるが、これまでの若干の経験からは、実排水の電解脱色率としては概ね90%以上は必要と考えられる<sup>4)</sup>。染色業界では、染色工程と仕上げ工程から、着色度のみならず、COD(BOD)値の高い排水が大量に生ずる。

これまでは、生物酸化処理と凝集沈降(浮上)処理を組み合わせた方式が主流であったが、これには大きな処理施設と比較的長い処理時間を要する。また、凝集沈降処理法と活性炭吸着法を組み合わせたものも使われているが、処理コストがやや大きくなる難点がある。これまでこれら各方法のほか、オゾンを含む酸化処理法、ろ過処理法など、多くの実用化研究がなされ、そのシステム化した実施例も作られてきた<sup>5)</sup>。しかし、いずれも一長一短があり、染色排水処理の決め手になる、いっそう有力な方法の開発が期待されている。

電解処理法ではこれまでほとんど報告がなく、電気化学的処理法として、最近海外で出された論文<sup>6)</sup>では、陽極に鉄を用いて、生成する水酸化第2鉄 $Fe(OH)_2$ の凝集効果を目的としており、電解酸化についてはほとんど触られていない。電解処理法の研究の1つとして、奈良県工業試験場が食塩添加による電解酸化方式で、基礎的電解条件を詳しく検討した<sup>7)</sup>。しかし、これらの電解処理法は、現時点ではほとんど回分法にとどまっている。

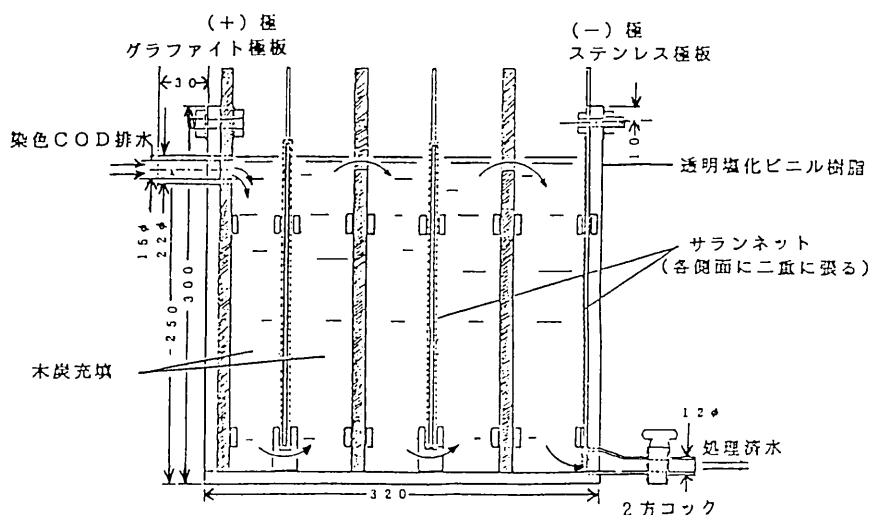
この研究では染色排水の食塩添加による電解酸化法により、着色度とCODを削減することを目的とし、流通法処理での低コスト化、処理装置の簡素化、処理速度の向上を目指した<sup>8)9)10)11)</sup>。

電解槽の構造として、陽極部にはグラファイト板を中心に比較的多量の木炭を使用し、染料の選択的吸着を期待すると同時に、陰極との極間距離の短縮によって、低電圧で大電流の通電することを可能にした。また、食塩10g/lの添加によって木炭表面での強力な酸化力を期待した。

## 2. 実験方法

この研究では図1のような電解槽を組み立てた。陽極を構成するグラファイト板と硬質の木炭(備長炭)とサラシ(ポリ塩化ビニリデン)ネットを2重におおった陰極との極間距離は2mmに取ることができた。ステンレス陰極板の実効面積は約480cm<sup>2</sup>である。また木炭充填後の空隙容量は約6.4lである。試料染色排水は、段違い構造の両極間を、上昇と下降を繰り返しながら進行し、陽極部の木炭の表面で生成する次亜塩素酸 $HClO$ によって電解酸化を受けて脱色され、COD値も低減される。

流通法実験では、電解槽の水面位置を十分安定化させるため、定量ポンプを用いて、流入水量と排出水量を厳



実効容量 15 l 外形寸法 300mm×320mm×220mm

図1 染色排水電解水槽概略図

\* 評価技術部 表面化学研究室

\*\* 堺技術センター 生産技術研究室



密に同一にした。流通速度0.1~1.2 l/minの範囲の実験には、ヤマト科学(株)製 PA21B型 2連同軸可変定量ポンプを用いた。また、1.5~6.0 l/minの実験には、イワキ(株)製マグネットポンプMD-6 (max 9 l/min) 2台(同性能の送液ポンプ)を用い、同一電源(スライダック)による並列回路をとって、同一量の流入と排出を実現した。なお、試料タンクは、容量70 lのポリエチレン製のものを用い、その中の試料液を、あらかじめ、塩酸によるpH調整と、必要な場合にはパイプヒーター(500W)による温度コントロールを実施した。

試料排水としては、染料を水に溶かして、その濃度を100mg/lとしたモデル排水、および浸染工程と捺染工程の実排水を用いた。モデル排水に用いた染料としては綿ニットのアウトウエアの染色などに多様される、耐紫外線性のある、堅牢度の高い、反応染料を選んだ。そのうちのクロロトリアジン系のMikacion染料〔三菱化成(株)・日本化薬(株)製〕の一連のものから、最も難分解性として知られている黄色染料のYellow GRSや、中程度の難分解性として知られるワインレッドのBrillant Red 8BSを用いた<sup>15)</sup>。モデル排水の染料濃度は実排水の値を比較的反映している、100mg/lとした。この値は他の先行研究<sup>13,14,15,16)</sup>とも共通している。

添加する食塩としては染料のみを対象とする基礎実験においては試薬1級のものを用い、また実染色排水実験には家庭用の粗塩を用いた。

電解用直流電源としては、手動制御のシリコン整流器(容量30V, 100A)を使用し、主として50A定電流で実験を行った。

反応過程では必要に応じて試料10mlのサンプリングを行い、毎分4000回転の遠心分離機に2分間かけ、木炭コロイドを含む懸濁物質を沈殿させた。島津UV-210A型ダブルビーム分光光度計を用いて、その上澄部分の最大吸収ピークの吸光度を測定して脱色率を決定した。

また、COD値はJIS K 0102-17. 100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(COD<sub>Mn</sub>)に基づいて決定した。

実験の前後には電解槽の木炭を十分水洗し、10 g/lの食塩を加えて、3分間空電解を行った。

### 3. 結果と考察

#### (i) 木炭の吸着能力

クロロトリアジン系反応染料Mikacion Yellow GRSの100mg/l水溶液6.64 lを毎分6 lの速さで循環させながら、木炭5.8kgの表面への吸着(25℃)による脱色率を調べてみた。最初の10分あたりまでは時間に比例して進み、10分目では10.3%に達する。その後は吸着速度は落ちて、脱色率の1時間値は20.8%、2時間値は32.4%に

及ぶ。一般に、木炭の表面積は、活性炭の表面積を1桁下回るが、それでもこのように比較的大きな吸着効果があることが確かめられた。

#### (ii) 回分法での電解処理

モデル排水の、反応染料Mikacion Yellow GRS 100mg/l、食塩10 g/lを添加した水溶液6.75 lを、毎分6 lの速度で循環させた。電解開始前1時間の静置吸着(13℃)での脱色率は30.5%で、その後に引き続く電流50 A(電圧16.5V)での回分法電解処理では、脱色率は8分で88.7%、10分で89.6%に達した。通電開始までに吸着した染料分子は、通電時、即時分解され、脱色反応が進行するが、すでに染料の初濃度が下がっているため、後述の流通法電解処理に比べて、脱色速度は落ちる。脱色率(10分値)は、この難分解性染料の次亜塩素酸ナトリウム化学酸化処理(30℃)での上限値のほぼ90.0%に近い<sup>15)</sup>。この間水温は、循環回路を水水を使って冷却したが、それでも12.9℃から20.0℃まで上昇した。

食塩の添加は電解槽の内部抵抗を下げる。食塩濃度3 g/lのときには、0.84Ω程度であるが、10 g/lにすると、0.33Ωに低減する。後者の食塩濃度で、50A通電時の電圧は16.5Vとなり、消費電力量は825Wと計算される。

#### (iii) 電流50 A、食塩10 g/l添加によるモデル排水の流通法電解

反応染料Mikacion Yellow GRSまたはMikacion Brillant Red 8BS 100mg/lと上記食塩とを溶かしたpH無調整のモデル排水を用いて、この電解槽での流通法処理速度と脱色率の関係を調べた。

表1に各モデル排水の実験結果を示す。流通法電解処理時の消費電力は、回分法電解時とはほぼ同じで、平均すれば830W前後と見積られる。各処理速度でのサンプリングは、出口温度をモニターして一定の温度上昇後平衡値に達したことを確認してから行った。この時点で、電解を終えた試料液は各処理速度での最高脱色率の定常状態に入っている。

2つのクロロトリアジン系染料の酸化分解によって、トリアジン骨格からは亜硝酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオンが生じ、発色団のスルホン基からは硫酸イオンが生じる可能性があり、比較的低速度の処理では高い率での酸化分解が進む結果、pH値の低下が起こると考えられる。

表1で得られた流通法処理速度と脱色率の関係を改めて図2に示した。比較的易分解性の、ワインレッドの反応染料M. Brill. Red 8BSでは、3 l/minまで94%以上の高い脱色率を示した。また、最も難分解性の、地味な黄色の反応染料M. Yellow GRSでは、1 l/minまで88%以上の高い脱色率を示した。pH値の酸性側の領域では

表1 モデル排水(染料溶液)の流通法電解

〔i〕 Mikacion Yellow GRSの電解(電流50A)

流速 (ℓ/min)	原水	0.50	0.63	0.75	0.85	1.0	1.2	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0
電圧 (V)	—	16.9	17.0	17.3	—	17.7	17.7	13.8	15.0	15.0	13.0	13.2
水温 (℃)	28.4	44.5	42.1	40.5	—	38.9	36.4	31.2	30.8	30.3	30.0	29.8
pH	6.85	2.80	2.84	2.92	—	3.04	3.05	4.34	6.66	6.80	6.78	6.93
脱色率 (%)	0	87.3	86.7	87.6	—	88.2	88.3	75.1	38.5	38.5	32.4	27.6

〔ii〕 Mikacion Brilliant Red 8BSの電解(電流50A)

流速 (ℓ/min)	原水	0.50	0.63	0.75	0.85	1.0	1.2	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0
電圧 (V)	—	16.9	15.6	15.5	15.5	15.5	15.5	15.7	16.0	16.2	15.8	—
水温 (℃)	28.2	39.7	37.6	37.0	36.4	35.5	31.2	—	—	—	—	—
pH	6.95	2.68	2.75	2.74	2.76	2.82	—	3.08	3.57	5.68	7.02	—
脱色率 (%)	0	97.2	98.2	95.9	98.4	98.2	95.7	98.7	97.9	94.3	57.7	—

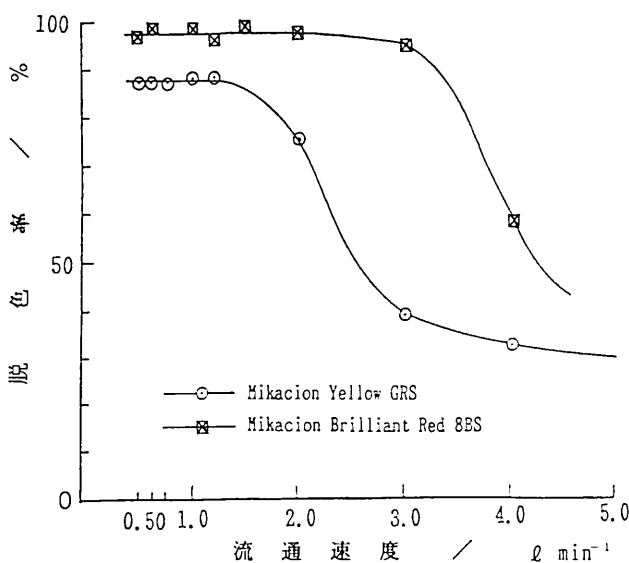


図2 流通法処理速度と脱色率の関係

次亜塩素酸HClOの酸化力が大きく発揮されるが、処理速度の増加による染料分子の分解不良がpH値の増加を招くので、高処理速度領域では脱色率の急な低下が現われる。このことは、実排水の処理に当たってはpH値調整が有効となることを示唆している。

(iv) 木炭コロイド粒子による濁りの凝集沈降処理

染料の脱色が高能率で行えるが、陽極部の木炭電極の溶解による木炭コロイド粒子(0.1~0.001μm)の濁りが処理水の透視度に悪くする。特に電解電圧が比較的高い場合には、その傾向が大きい。そこで染色業界で排水処理の1プロセスとして多用されている凝集沈降法を適用して、その木炭コロイドの除去の可能性を検討した。

この方法による、処理水の透視度の向上と沈殿の凝集沈降の速度を観察するために、上水試験法、工場用水試験法などで定められている十文字標識試験法の透視度計そのものを凝集沈降槽と見なす方式で利用した。この実験で用いたものは内径30mmφ、高さ1mのガラスシリンダーのもの、および、これと同じものを2本継ぎ足した

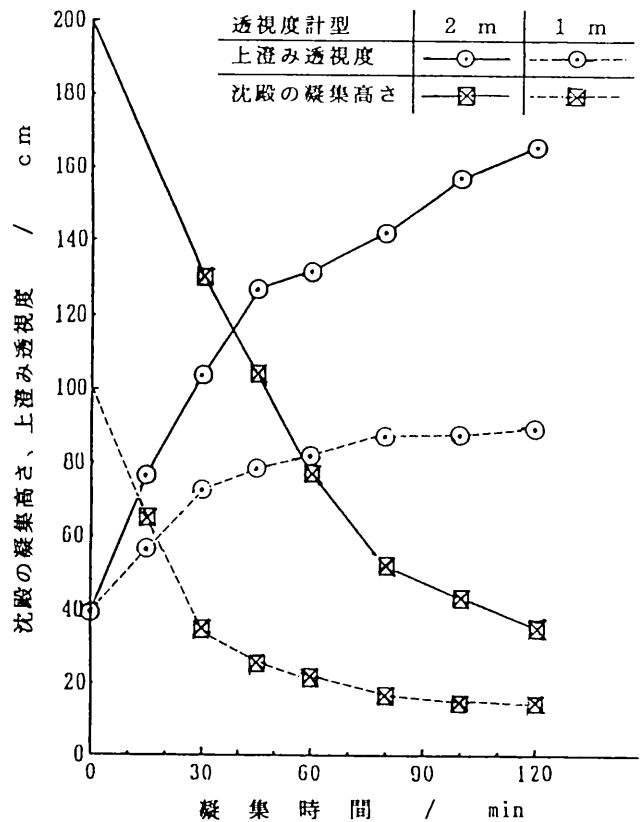


図3 木炭コロイドの凝集沈降実験における上澄み透視度と沈殿の凝集高さの進展 (PAC 160mg/ℓ, Ca(OH)<sub>2</sub> 150mg/ℓ 添加時)

2mの透視度計をも製作し、この高さの実際の沈降槽を想定した。

凝集剤と凝集助剤の組合せとしては、ポリ塩化アルミニウム(PAC) [(AlCl<sub>3</sub>) · xH<sub>2</sub>O] (含有率Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算30%以上)、および水酸化カルシウムCa(OH)<sub>2</sub> (試薬1級)を用いた。

試料水としては、スイスGeigy社製反応染料Irganol Scarlet 100mg/ℓと合成糊料ポリビニルアルコール(PVA) 100mg/ℓを含むモデル排水を、1ℓ/minの処理速度で電解処理して木炭コロイドを含ませた溶液(原透視度39.2cm, pH6.86)を用いた。図3は、この液に

PAC160mg/lと水酸化カルシウム150mg/lを添加したときの典型的な凝集沈降反応の進行状態を表わしている。

2つの凝集薬剤の添加によってpH値は、6.71となり、沈殿のフロック化が急速に進み、2m型透視度計内において、30分後には沈殿は約70cm沈み、透視度は上層の浮遊沈殿を透かして、透視度は105cmに達する。

図4では、3つのPAC濃度下で、水酸化カルシウムの濃度を変えて凝集沈殿させ、透視度の120分値をプロットしたものである。pH6.0~8.5の領域で透視度が最大になることがわかる。また、PAC160mg/lのグラフの極大値はCa(OH)<sub>2</sub>175mg/lの値に対応しており、透視度は160cmに達する。

以上の結果から、木炭コロイドによる濁りも、このように凝集沈降処理で除去できることが明らかとなった。

(v) 実染色廃液の流通法電解処理

反応染料の染色廃液は難分解性のものが多く、一般に高いアルカリ性である。

大阪泉南地方のタオル地の染色廃液(pH11.30)を塩酸でpH調整して、食塩を10g/l添加して、電流50A、1l/minの速度で分解した例を図5に示す。この染色廃液は電解質が比較的多く、含まれており、そのため、わずか8.5V電圧で50Aの電流を流すことができ、425Wの電力で処理することができた。

次亜塩素酸ナトリウムなどによる塩素酸化法ではpH領域が酸性側の3<pH<6で、塩素分子は酸化力の大きい次亜塩素酸HClOになりやすく、この領域で、特に有利に酸化分解反応が進むことが知られている<sup>17)</sup>。図5の結果はこのこととも良く一致する。

このタオル地の浸染工程染色液廃液は、同地方の比較的大手の染色工場のもので、原廃液のpH11.30で、もとの染色液は、住友化学株式会社製反応染料スミフィックススプラブルーBRF3.0%、同スプライエロー3RF1.8%、硫酸ナトリウム、アルカリ含有の組成である。なお、この染色廃液は、透視度2.3cm、可視吸収スペクトルの吸収極大に対応する波長は613.2nm、その吸光度は1.056であった。

この廃液の電解質濃度が高いことや、アルカリの中和に使用した塩酸の量が多いことが有利に働き、この程度に低い電力と、1l/minというかなり速い速度での処理を可能にしたと考えられる。

(vi) 電解処理と凝集沈降処理の組合せ

比較的高い濃度の 捺染工程排水 (COD 1976mg/l, pH8.90) を用いて、電解処理と凝集沈降処理の組合せの、CODの低減と脱色率とに及ぼす効果を検討した。この排水試料は、和歌山県内の大手の染色工場のもので、可視吸収スペクトルの最大吸収ピーク (at 513.0nm) の吸光度 -logT=1.710で、比較的高着色度であった。

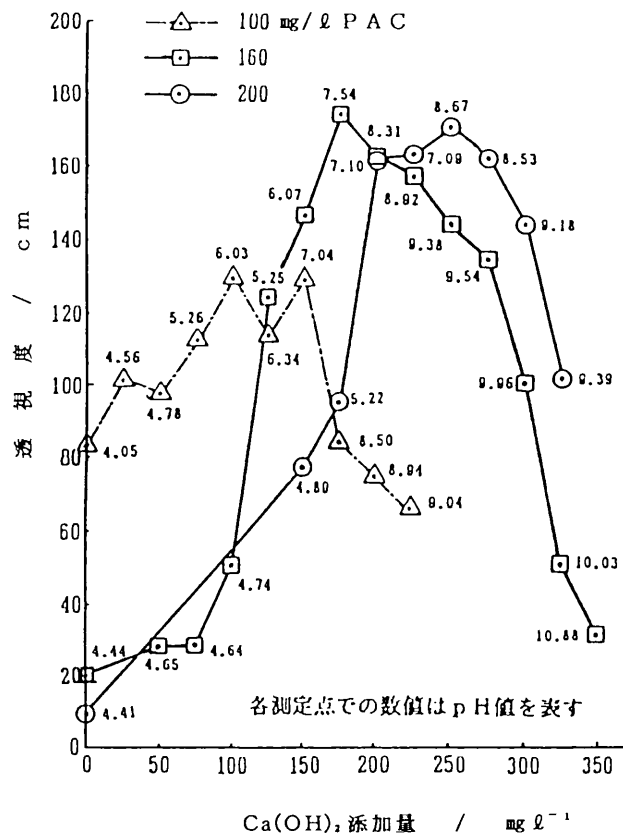


図4 PACとCa(OH)<sub>2</sub>、各添加量の透視度に及ぼす効果 (2時間値)

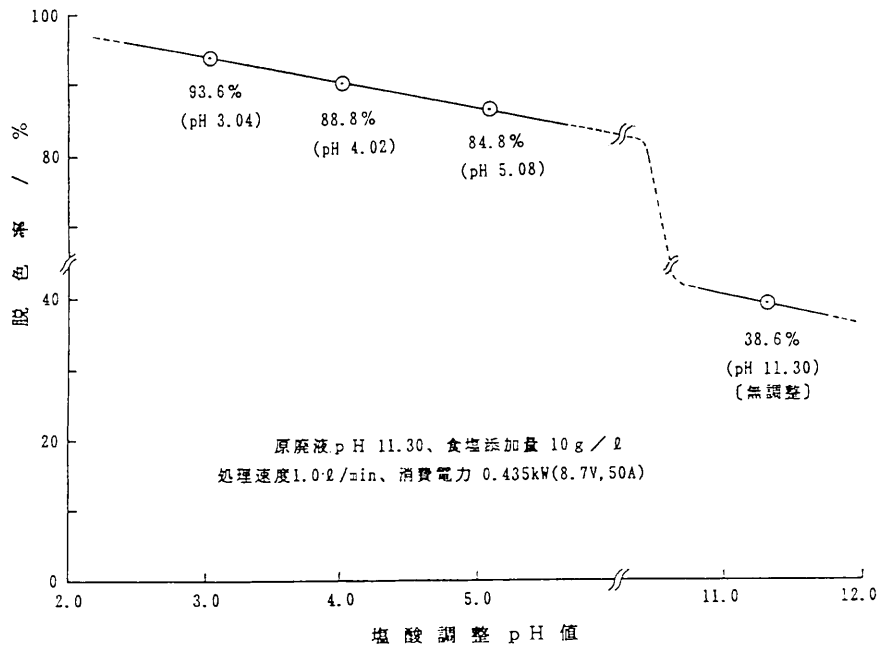


図5 浸染工程廃液電解処理における脱色率のpH依存性

この組合せ実験のねらいは、濃厚排水・廃液の電解処理での汚濁負荷を、凝集沈降処理によってあらかじめ軽減させることが、最終的処理効率の点で有利かどうかということにある。そこで①電解処理後に凝集沈降処理するコースと、その逆の②凝集沈降処理後に電解処理するコースについて、各電解と凝沈の各処理条件を、それぞれ、一定にした。その処理条件と結果をスキームダイアグラムとして、図6に表わした。

結果を見ると、①では脱色率94.8%、CODは169mg/l(低減率91.4%)となり、②の脱色率85.3%、COD449mg/l(低減率77.3%)と比べると、電解処理後に凝集沈降処理する①のコースが有利であることがわかる。

一般に、これらの処理では脱色率、COD低減率は原水の汚濁負荷が大きいくほど大きくなる。しかし、電解処理では凝集沈降処理に比べて、脱色とCOD成分除去の両効果が相当大きいので、電解処理を先行させて主要な処理を委ねる方式がよいといえる。

(vii) トリハロメタン等有機塩素化合物の生成について

実廃液・排水の電解処理により生成する有機塩素化合物について、可能性のありそうな揮発性有機物(VOC)23成分について、公定法<sup>12)</sup>によりHS/GCMS分析を行った。その結果を表2の通りである。記載の各成分は、

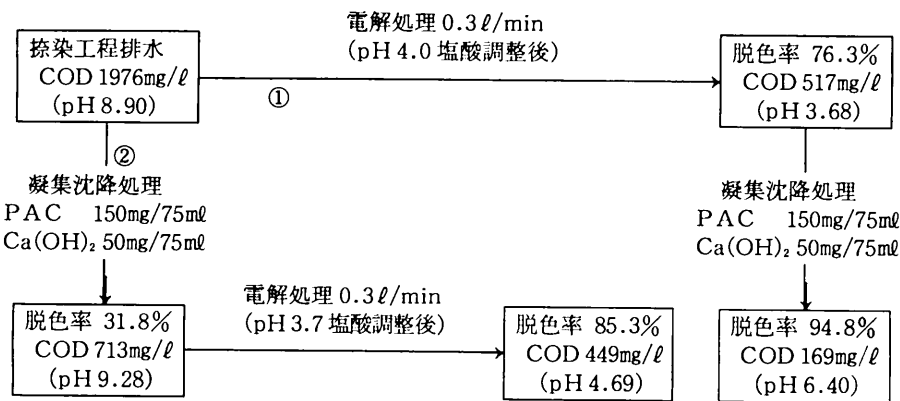


図6 電解・凝集沈降処理の順序を替えた組合せの実施例スキームダイアグラム

表2 水質基準に関わる生成トリハロメタン等揮発性有機塩素化合物ほか(1ppb以上) 単位 ppb(=μg/l)

ID.NO.	物質名	検出量	排水基準 <sup>1)</sup>	環境基準 <sup>2)</sup>	水道基準 <sup>3)</sup>
2	ジクロロメタン	74.5	200	20	20
5	クロロホルム	298.0	—	60*	60
7	四塩化炭素	4.8	20	2	2
10	トリクロロエチレン	1.6	300	30	30
12	プロモジクロロメタン	34.5	—	—	30
14	トルエン	1.5	—	600*	600
17	テトラクロロエチレン	1.1	100	10	10
18	ジブロモクロロメタン	9.2	—	—	100

<sup>1)</sup> 工場排水の一律排水基準値、環境庁平成5.12.27告示

<sup>2)</sup> 環境基準値、環境庁平成5.3.8告示

<sup>3)</sup> 水道基準値、厚生省平成5.12.1告示

\* 監視項目

1.0ppb(μg/l)を超えて検出されたものを0.1ppb単位で示されている。工場排水基準を超えるものは見出されなかった。

分析対象の試料は、実用処理でのトリハロメタンの生成しやすい、最も厳しい条件を想定した処理で作成した。処理前の原排水は、温排水として40℃を保ち、電解条件として実用処理可能な速度の10分の1の、0.032 l/minにとり、滞留時間を200分とした。電解時のpHはこの実験での通常値の4とした。原排水試料は前述の工場の捺染工程排水(pH9.68)を使用した。

クロロホルムCHCl<sub>3</sub>は工場排水の一律排水基準値の規定はなく、環境庁告示の監視項目としての基準値が60ppbと決められている。これは厚生省の水道水の基準項目の基準値と同じ値である。この電解処理の条件下ではクロロホルムがプロモジクロロメタンCHBrCl<sub>2</sub>、ジブロモクロロメタンCHBr<sub>2</sub>Clとともに、目立っている。トリハロメタンはこれら3物質のほかに、プロモホルムCHBr<sub>3</sub>が水道基準で基準項目として規制されているが、ここでの検出値は0.7ppbであった。同基準項目での総トリハロメタンの基準値は100ppbであり、(工場排水には直接の関係はないが)ここでの生成量は342.4ppbであった。

クロロホルムは、他のトリハロメタンとともに、溶液の温度が高いと生成が進むことが知られている。この電解処理では、滞留時間200分のゆっくりした流通法処理で、液温が40℃からスタートして、出口温度の平衡値は72℃となった。電解槽は開放系であるが、合成糊料(PVA)、アルギン酸ナトリウム、増粘剤CMC、界面活性剤などの不完全分解成分の発泡による電解槽上部表面の被覆により、トリハロメタンがその保温効果で合成が進み、揮発、蒸散が妨げられて蓄積されたものと考えられる。

トリハロメタン4物質はpHが6から2まで変化により、生成量がほぼ直線的にいくらか減少する傾向がみられる。ジクロロメタンにもその傾向がみられ、これらは同じ生成機構が関係していると考えられる。しかし、四塩化炭素には明確なpH依存性は認められなかった。

なお、この研究で使用した食塩添加量10 g/lは、生理的食塩水(0.9w/v%)とほぼ同程度であり、これが未分解のままであっても、自然界に悪影響を及ぼすことはほとんどないであろう。

## まとめ

この実験に用いた電解槽(実効内容積15 l)によって、0.30~0.85kWの電力により、脱色率90%以上、CODも大幅に低減させ、毎分0.1~3 l以上の速度での流通法処理を実現した。有機塩素系有害化合物の生成についても、現在の基準値に照らして問題はない。以上のことから、染色排水の脱色とCOD削減には、木炭吸着電極による食塩添加電解酸化法と凝集沈降法との組み合わせによるシステム化が有利であると考えられる。

## 謝 辞

本研究の遂行にあたり、染色排水、同廃液試料の提供等に御協力下さった次の各社、染色組合に深甚の謝意を表します。

フジボウ和歌山株式会社、和歌山鉄工株式会社、大津毛織株式会社、大和川染工株式会社、大泉晒タオル協同組合(順不同)

## 参 考 文 献

- 1) 和歌山市排水の色等規制条例, 平成3年(1991年)10月5日制定, 条例第44号
- 2) 平成6年(1994年)7月16日, 条例第44号改定

- 3) 三好康彦他, 東京都環境化学研究所年報, 160(1991)
- 4) 中岡元信, 繊維/染色/仕上 加工技術, 27, (3), 163(1992)
- 5) 京都市染色試験場編, 染色工場における廃水処理技術—脱色技術を中心として—, 平成4年(1992)3月刊
- 6) Sheng H. Lin and Chi F. Peng, Wat. Res. 28, (2), pp.277-282(1994)
- 7) 東 義昭, 植田直隆, 奈良県工業試験場報告, No.17, 11(1991)
- 8) 波多野, 城間, 石川, 呼子, 大阪府立産業技術総合研究所平成2年度研究報告会要旨集, 32(1990)
- 9) 波多野, 城間, 石川, 呼子, 大阪府立産業技術総合研究所平成3年度研究報告会要旨集, 96(1991)
- 10) 波多野, 城間, 山崎, 石川, 呼子, 坂本信二, 菊井薫, 大阪府立産業技術総合研究所平成5年度研究報告会要旨集, 40(1993)
- 11) 波多野, 城間, 山崎, 石川, 呼子, 坂本信二, 大阪府立産業技術総合研究所平成5年度研究報告会要旨集, 32(1994)
- 12) 平成5年12月総理府令54号
- 13) 箭野勝美, 染色ジャーナル, 10(7), 939(1972)
- 14) 箭野勝美, 染色ジャーナル, 10(8), 950(1972)
- 15) 箭野勝美, 染色ジャーナル, 10(11), 960(1972)
- 16) 箭野勝美, 染色ジャーナル, 10(12), 970(1972)
- 17) 用水廃水便覧編集委員会編, 用水廃水便覧, 丸善, 1964, p.673

# 塩化ビニル樹脂の燃焼時に発生する 塩化水素に対する充填剤の効果

石川 剛\* 信田 尚孝\* 小河 宏\*

## 1. はじめに

塩化ビニル樹脂は安価で強く、難燃性があり、成形が容易であるという特徴を持っているため大量に生産されている。しかし、塩化ビニル樹脂は塩素を含有していることから、燃やすと塩化水素ガスを発生するので廃棄時に焼却が困難になり、廃棄物問題が発生する。そのため、この塩化水素の発生を低減化する必要がある。また、電線工業においても火災時の塩化水素の発生は電子機器を腐食して故障の原因になるので塩化水素の低減化が求められていた。

塩化水素の低減化については充填剤を配合することによる塩化ビニル樹脂量の減少及び充填剤自身の塩化水素捕捉能により塩化水素発生量の低減化が期待できる。<sup>1)</sup>

そのため、充填剤の配合による塩化水素発生量及び配合樹脂の物性への影響について充填剤の粒径と配合量に主眼を置き、以下のとおり電線被覆に使用される軟質塩化ビニル樹脂で検討を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1. 試料シートの作成

塩化ビニル樹脂

東ソー(株) TH1300

重合度 1330

充填剤

炭酸カルシウム 水酸化カルシウム 水酸化マグネシウム  
水酸化アルミニウム アルミン酸カルシウム

基本配合処方

配合剤	配合量(部)
塩化ビニル樹脂	100
DOP	60
充填剤	50
3酸化アンチモン	5
塩基性硫酸鉛	5
ステアリン酸バリウム	0.1

上記の配合で混合した後、ロール練り機で練り、プレ

ス機で厚さ1mmのシートとした。

### 2.2. 物性試験方法

JIS K 6723軟質ポリ塩化ビニルコンパウンド規格による。試験項目は引張試験、加熱後の引張試験、耐油性である。

### 2.3. 塩化水素発生量の測定及び捕捉率計算方法

管状電気炉使用、日本電線工業会(JCS)規格、第C-53号低塩酸ビニルシース3.7.の方法に準じる。発生量の単位はmg/gである。

$$\text{捕捉率(\%)} = (1 - (\text{発生量}/590)) \times 100$$

### 2.4. 難燃性

JIS k 7201酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法による。

## 3. 結果及び考察

図1に通常充填剤として使用される炭酸カルシウムの粒度と配合量が塩化ビニル樹脂の塩化水素発生量に及ぼす影響と図2にこの発生量から塩化水素捕捉率に換算したものについて示す。

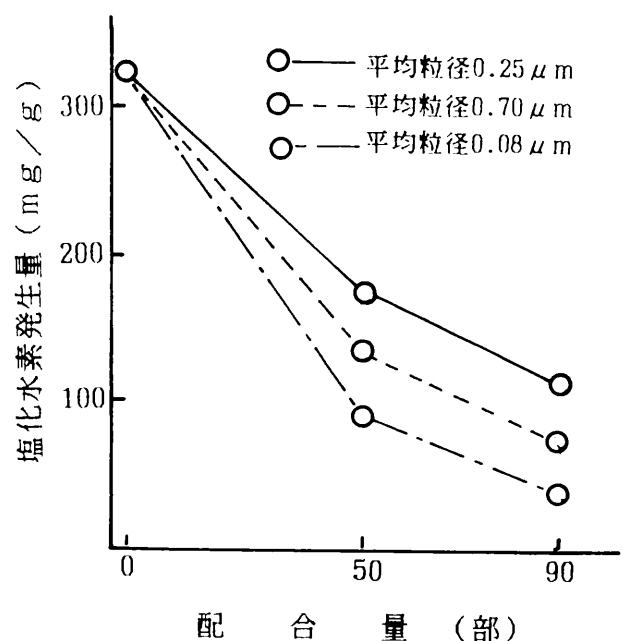


図1 炭素カルシウムの粒度と配合量が塩化水素発生量に及ぼす影響

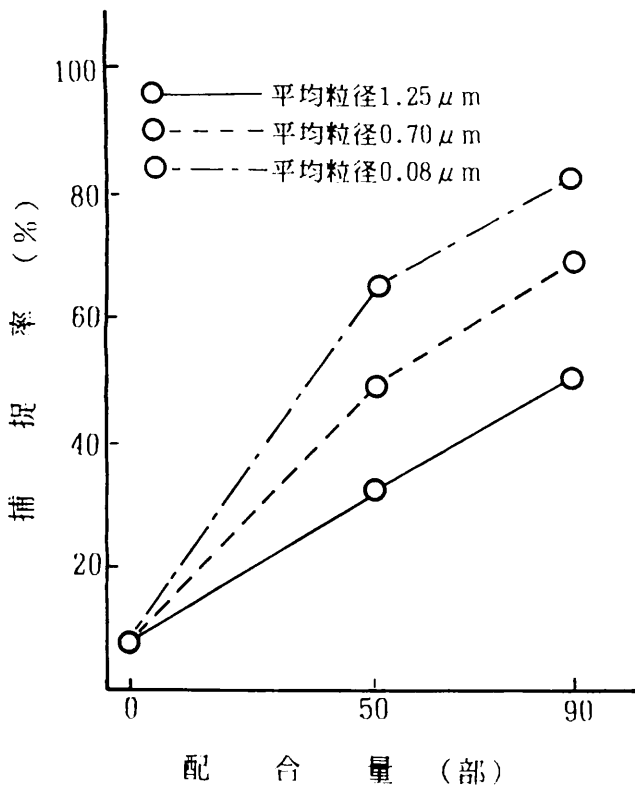


図2 炭酸カルシウムの塩化水素捕捉率

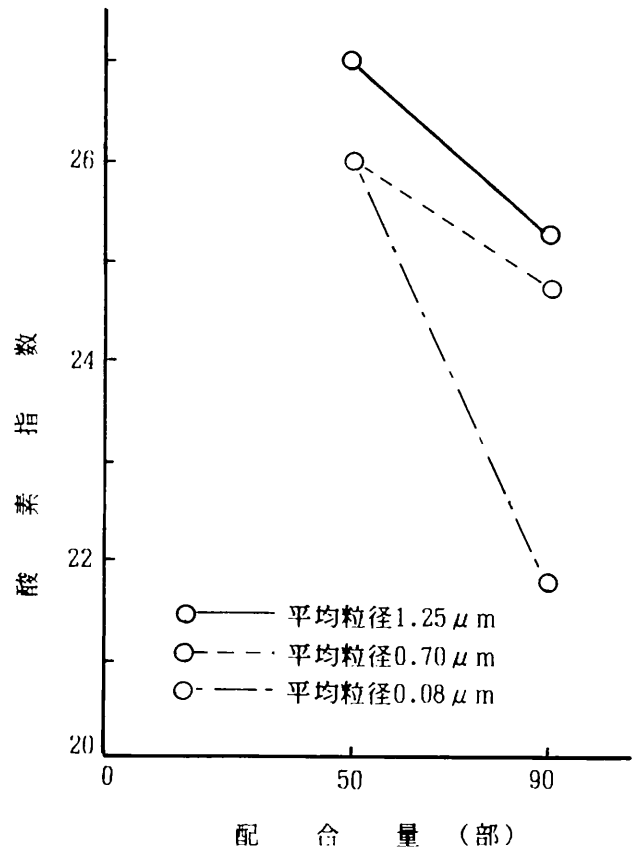


図3 炭酸カルシウムの酸素指数への影響

これらの図から、塩化ビニル樹脂に炭酸カルシウムを配合することにより、塩化水素発生量が減少し、そして、炭酸カルシウムの粒子が小さく、また、配合量が大きい程、塩化水素発生量が低下し、捕捉率が高くなることがわかる。これは粒子が小さくなると単位重量当りの表面積が増え、充填剤が気体である塩化水素ガスを捕捉しやすくなると考えられる。また、充填剤量が増えると相対的に塩素を含んでいる塩化ビニル樹脂量が少なくなるので塩化水素発生量が低下する。塩化ビニル単独の場合の塩化水素発生量は測定していないが理論的に約590mg/gであり、これに充填剤以外の配合剤を加えたものは図1から320mg/gに低下する。これに最も小さい粒径の炭酸カルシウムを90部加えたものは40.2mg/gと塩化ビニル単独の場合の発生量の1/10以下になり、捕捉率も80%以上になることがわかる。

図3にこの配合での塩化ビニル樹脂の酸素指数値を示す。この図においても粒子が小さく、配合量が増えると酸素指数値は低下することがわかる。これは不燃性ガスである塩化水素ガスの発生が減少することにより、燃焼に必要な酸素の供給が容易になり、酸素指数値が低下すると考えられる。

表1 炭酸カルシウムの粒度、配合量の物性への影響

炭酸カルシウム		引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	加熱後の引張試験		耐油性	
平均粒径	配合量(部)			引張残率	伸び残率	引張残率	伸び残率
1.25 μm	50	16.7	342	100	81	102	88
	90	13.6	311	79	44	91	82
0.7 μm	50	16.3	322	108	103	100	96
	90	14.5	297	105	85	89	76
0.08 μm	50	15.3	353	100	86	90	81
	90	12.1	296	104	78	93	62

表1にこれら3種類の炭酸カルシウムを配合した場合の物性の1部を示す。この表を見ると50部配合では粒度による影響はそれほどないが、配合量を90部に増加すると粒度の影響や全般に物性が低下することがわかる。特に、最も粒子の大きい粒子径1.25 μmの炭酸カルシウムの配合では加熱後の引張試験において物性が大きく低下した。

このように炭酸カルシウムは粒子を小さくすれば塩化水素との反応率が高くなり発生量を低減化できる。そして配合量を増やせば更に発生量を低減化できるが、物性が低下するので配合量には限界があることがわかる。

以上、炭酸カルシウム充填剤の影響について述べたが、他の充填剤(50部配合)について検討したものを表2に示す。

表2 充填剤の塩化水素発生量及び難燃性への影響

充 填 剤	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	塩化水素量 mg/g	酸素指数
	水酸化アルミニウム		
水酸化マグネシウム	0.7	222.7	31.7
アルミン酸カルシウム水和物	3.0	149.7	27.7
水酸化カルシウム	4.3	118.6	25.0
	2.9	100.4	24.0
	1.7	51.1	23.5
	0.6	38.3	23.0

この表から水酸化カルシウム、アルミン酸カルシウム水和物等のカルシウム化合物は低い塩化水素発生量となった。これは水酸化カルシウム、アルミン酸カルシウム水和物のアルカリ度が高く、また、高温で脱水し、塩化水素を捕捉しやすい多孔質の物質に変化していくものと考えられる。水酸化カルシウムは最も低い塩化水素発生量を示すが、これを通常使用される炭酸カルシウムと比較するために市販の水酸化カルシウムを分級して粒子の小さいもの3点についても検討した。図1の炭酸カルシウムの結果とこの結果を比較すると粒度が同じであれば水酸化カルシウムの方が塩化水素捕捉性が高いことがわかる。これは水酸化カルシウムがアルカリ度が高いこと、分子量が小さいことが有利に働いているものと思われる。なお、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム配合のものは発生量が約230mg/gと非常に高い値を示した。この配合での充填剤が塩化水素を全く捕捉しない場合の計算上の発生量は約250mg/gであるので、これらの充填剤はほとんど塩化水素捕捉性を有しないことになる。

難燃性の度合を示す酸素指数値は水酸化アルミニウムと水酸化マグネシウムが高い値を示した。これは多量の塩化水素ガスの発生による難燃性の上昇と、その化学組成中の結晶水の脱水作用によるものであろう。また、アルミン酸カルシウム水和物についても同様に考えられる。

表3に上記4種類の充填剤を配合した場合の物性試験

結果の一部を示す。

この表から水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミン酸カルシウム水和物の配合の物性値は通常使用する炭酸カルシウムとはほぼ同じ値となった。しかし、水酸化カルシウム配合のものは引張強さ、伸びを中心に少し物性値が低下する。この物性低下の原因としては水酸化カルシウムの比重が小さいために体積が大きくなり、相対的に塩化ビニル樹脂量が少なくなったことと、水酸化カルシウムが強いアルカリ性のため、DOP等配合剤に化学的な作用を及ぼしたものと考えられる。しかし、水酸化カルシウム配合のものでもJIS k 6723における一般コード用及び一般シース用の各項目の規格値は上回っている。特に加熱後の引張試験については強アルカリ性のため高温処理で物性が著しく低下するのではないかと考えていたが、JIS規格値(12.7N/mm<sup>2</sup>, 180.0%)を越えていることがわかった。

なお、これら3項目の試験の他に加熱変形率、耐寒性、体積抵抗率等の物性試験も行ったがこれら5種類の充填剤はほぼ同じ値を示した。

#### 4. まとめ

充填剤の粒径と配合量に主眼を置き、塩化水素に対する予備的検討を行った結果次のことがわかった。

(1) 炭酸カルシウムの粒度を小さく、使用量を増やせば塩化水素発生量は低下する。しかし、使用量を増やすと物性値が低下する。

(2) 塩化ビニル樹脂の塩化水素発生量が少なくなれば酸素指数値は低下する。

(3) 充填剤の中で水酸化カルシウムが最も塩化水素捕捉性が大きい。しかし、炭酸カルシウムに比べて少し物性が低下する。

#### 参 考 文 献

- 1) 西沢 仁著, ポリマーの難燃化, 大成社, 1979, P.129

表3 充填剤の物性への影響

充 填 剤	引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	加熱後の引張試験		耐 油 性	
			引張残率	伸び残率	引張残率	伸び残率
水酸化アルミニウム	16.6	364	97	87	102	88
水酸化マグネシウム	15.3	356	102	91	96	81
アルミン酸カルシウム水和物	16.7	326	92	87	85	84
水酸化カルシウム(粒径4.3 $\mu\text{m}$ )	14.1	316	94	71	90	78