

広島県立西部工業技術センター研究報告

No. 35

目 次

October 1992

抄 録

一 報 文

- | | | |
|--|---|----|
| 1. 解析システムの操作性向上と部品形状決定手法の研究 | 坂元康泰, 中塩武之, 斯波信雄, 山下弘之
長谷川浩治, 萩原多津美 | 1 |
| 2. 画像処理による自動車用機械部品検査の自動化 | 馬場祥宏, 檜垣和生, 打田澄雄, 武田幹雄 | 6 |
| 3. FAにおける搬送工程の高機能化 | 岡田芳雄, 田尾博幸, 長谷川浩治, 池田哲宏
南良貞治, 堂面博之 | 10 |
| 4. 機能性から見た曲面設計技術 | 坂元康泰, 南良貞治, 山下弘之, 長谷川浩治 | 14 |
| 5. 水中清掃ロボットの試作研究 | 山下弘之, 長谷川浩治, 中塩武之, 斯波信雄
南良貞治 | 17 |
| 6. 電磁波遮蔽材の評価技術に関する研究 | 檜垣和生, 馬場祥宏, 打田澄雄, 武田幹雄
藤田敏成, 岡本勝三 | 21 |
| 7. 焼入鋼の穴あけ加工 | 南良貞治, 新田 明, 山下弘之, 三谷憲三,
山中 修, 倉本実津夫 | 27 |
| 8. 耐熱合金(インコネル718)のレーザ切断加工試験 | 山下弘之, 南良貞治, 中塩武之, 斯波信雄 | 30 |
| 9. ロボットによる金型磨き工程の自動化手法の研究 | 山下弘之, 長谷川浩治, 南良貞治, 三谷憲三,
山中 修, 倉本実津夫 | 34 |
| 10. 化合物半導体におけるエキシマレーザ照射効果 | 池田哲宏, 柴田 肇, 長谷川雅孝, 仁木 栄
山田昭政, 牧田雄之助 | 38 |
| 11. 改良したチタン酸カリウムウィスカーとアルミニウム合金との複合材料の製造と熱処理性 | 土取 功, 中村和清, 新田 明, 筒本隆博
原田秀文, 井上保雄 | 42 |
| 12. 樹脂溶射技術の開発とその実用化 | 野地英治, 原 信彦, 筒本隆博, 世良時夫 | 46 |
| 13. 窒化けい素基板へのダイヤモンド薄膜の合成とその密着性の評価 | 筒本隆博, 新田 明, 土取 功, 中村和清 | 50 |
| 14. ガラスの打ち抜き方法に関する研究 | 新田 明, 原 信彦, 土取 功, 片岡 豊
山吹未広, 西村 温 | 54 |
| 15. エチレンプロピレンジエンゴムの白化防止技術について | 大橋俊彦, 下原伊智朗, 田平公孝, 好満芳邦
渡部英雄 | 58 |
| 16. ハイブリッド複合材料特性への樹脂変性と繊維処理剤の効果に関する研究 | 田平公孝, 好満芳邦, 大橋俊彦, 下原伊智朗
竹内正一, 坂田純一 | 62 |
| 17. ノンステレンエポキシアクリレート樹脂によるプリプレグの試作 | 下原伊智朗, 好満芳邦, 大橋俊彦, 田平公孝
坂田純一 | 66 |
| 18. シュレッダーダストの熱分解処理技術と溶液中の希少金属の回収・測定技術 | 渡部英雄, 田谷征雄, 樋口浩一, 山縣康男
相原将人 | 70 |
| 19. スパッタ法で成膜したタングステン薄膜中のアルゴンのEPM A定量分析 | 梶岡 秀, 樋口浩一, 川畑敬志, 高井 修
増本康洋 | 74 |
| 20. 広島カキ養殖海域の汚染底質調査 | 倉本忠治, 畑 徳宣, 藤本宗之, 片岡 豊 | 78 |
| 21. カキ殻から繊維状炭酸カルシウムを分離する製造方法 | 世良時夫, 丸下清志, 藤本宗之, 中塩武之
関 守雄 | 82 |
| 22. 樹脂用フィラーとしてのカキ殻利用 | 丸下清志, 山縣康男, 倉本忠治, 世良時夫
田平公孝, 好満芳邦 | 86 |
| 23. FRP廃棄物の有効利用に関する研究 | 山縣康男, 丸下清志, 片岡 豊, 森口 誠
村尾 巧 | 90 |

BULLETIN

of the

WESTERN HIROSHIMA PREFECTURE INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

Vol. 35

October 1992

Contents

— Originals —

1. Study on Improvement of CAE System Operation and Decision Method of the Shape1
SAKAMOTO Yasuhiro, NAKASHIO Takeyuki, SIBA Nobuo,
YAMASHITA Hiroyuki, HASEGAWA Kouji and HAGIWARA Tatsumi
2. Automobile Mechanical Parts Inspection Using Image Processing Method6
BABA Yoshihiro, HIGAKI Kazuo, UCHIDA Sumio and TAKEDA Mikio
3. Studies on the Advanced Carrier System of FA 10
OKADA Yoshio, TAO Hiroyuki, HASEGAWA Koji, IKEDA Tetsuhiro,
NARA Ryoji and DOMEN Hiroyuki
4. Design Technology of 3-D Surface by Analysis 14
SAKAMOTO Yasuhiro, NARA Ryoji, YAMASITA Hiroyuki and
HASEGAWA Kouji
5. Research of Manufacturing Underwater Cleaning Robot for Trial 17
YAMASHITA Hiroyuki, HASEGAWA Kouji, NAKASHIO Takeyuki,
SHIBA Nobuo and NARA Ryoji
6. Studies on the Estimate Technique about Efficiency of EMI Shielding Materials 21
HIGAKI Kazuo, BABA Yoshihiro, UCHIDA Sumio, TAKEDA Mikio,
FUJITA Toshinari and OKAMOTO Katsusuo
7. Research about Drilling of Hardened Steel 27
NARA Ryoji, NITTA Akira, YAMASHITA Hiroyuki, MITANI Kenzo,
YAMANAKA Osamu and KURAMOTO Mitsuo
8. Laser Cutting Test for Super Heat Resisting Metal (Inconel 718) 30
YAMASHITA Hiroyuki, NARA Ryoji, NAKASHIO Takeyuki and
SHIBA Nobuo
9. Research of Automization of Metal Model Abrasion by Industrial Robot 34
YAMASHITA Hiroyuki, HASEGAWA Kouji, NARA Ryoji,
MITANI Kenzo, YAMANAKA Osamu and KURAMOTO Mitsuo
10. Effects of ArF Excimer Laser Irradiation on Sn-Implanted GaAs 38
IKEDA Tetsuhiro, SHIBATA Hajime, HASEGAWA Masataka, NIKI Sakae,
YAMADA Akimasa and MAKITA Yunosuke
11. Fabrication of the Modified Potassium Titanate Whisker Reinforced Aluminum Alloys Composites and
their Heat Treatment 42
TSUCHITORI Isao, NAKAMURA Kazukiyo, NITTA Akira,
TSUTSUMOTO Takahiro, HARADA Hidefumi and INOUE Yasuo

12. Flame Spraying of Resins without Pretreatment of Substrates	46
NOJI Hideharu, HARA Nobuhiko, TSUTSUMOTO Takahiro and SERA Tokio	
13. Diamond Deposition on Si_3N_4 Substrate and Evaluation of its Adhesion Property	50
TSUTSUMOTO Takahiro, NITTA Akira, TSUCHITORI Isao, . NAKAMURA Kazukiyo and MATSUBARA Hideaki	
14. Study on Hot Punching of Soda-Lime Glass -Effect of Punching Temperature on The Preciseness	54
NITTA Akira, HARA Nobuhiko, TSUCHITORI Isao, KATAOKA Yutaka, YAMABUKI Suehiro and NISHIMURA Shigeru	
15. Study on Prevention Method of Blooming in Ethylene-Propylene-Diene Rubber	58
OHASHI Toshihiko, SHIMOHARA Ichiro, TAHIRA Kimitaka, YOSHIMITSU Yoshikuni and WATANABE Hideo	
16. Study on Effects of Resin Modification and Fiber Finishing to Hybrid Composites	62
TAHIRA Kimitaka, YOSHIMITSU Yoshikuni, OHASHI Toshihiko, SHIMOHARA Ichiro, TAKEUCHI Syoichi and SAKATA Jun-ichi	
17. Development of the Prepreg used Non Smell Epoxy Acrylate Resins	66
SHIMOHARA Ichiro, YOSHIMITSU Yoshikuni, OHASHI Toshihiko, TAHIRA Kimitaka and SAKATA Jun-ichi	
18. Study on Thermal Decomposition Treatment of shredder Dust and Study on Recovery and Measurement Technology of Rare Metal in the Solution	70
WATANABE Hideo, TADANI Isao, HIGUCHI Kouichi, YAMAGATA Yasuo and AIHARA Masato	
19. Quantitative EPMA Analysis of Ar in W Films Deposited by Sputtering	74
KAJIOKA Hideshi, HIGUCHI Kouichi, KAWABATA Keishi, TAKAI Osamu and MASUMOTO Yasuhiro	
20. Investigation of Polluted Sediment under the Oyster Farm	78
KURAMOTO Yoshiharu, HATA Noriyoshi, FUJIMOTO Muneyuki and KATAOKA Yutaka	
21. The Method of Separating the Fibrous Calcium Carbonate from the Waste Oyster Shell	82
SERA Tokio, MARUSHITA Kiyoshi, FUJIMOTO Muneyuki, NAKASHIO Takeyuki and SEKI Morio	
22. The Application of Waste Oyster Shell to Fillers of Resin	86
MARUSHITA Kiyoshi, YAMAGATA Yasuo, KURAMOTO Yoshiharu, SERA Tokio, TAHIRA Kimitaka and YOSHIMITSU Yoshikuni	
23. Study on Effective Use of FRP Waste	90
YAMAGATA Yasuo, MARUSHITA Kiyoshi, KATAOKA Yutaka, MORIGUCHI Makoto and MURAO Takumi	

抄 録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.35, 1992)

解析システムの操作性向上と部品形状決定手法の研究

坂元康泰, 中塩武之, 斯波信雄, 山下弘之, 長谷川浩治, 萩原多津美

自動車部品メーカーが短期間に高度な製品開発を行うための支援技術としてCAE(コンピュータによる設計及び解析)が今後重要な役割を果たすと思われる。「ピストンCAEシステム」の構築を通して、現在CAE利用技術の問題点となっている(複雑な曲面を持つ)3次元モデルの解析に必要な次のプログラムの開発等を行った。

- 1) モデル形状に応じた要素サイズの設定プログラム
 - 2) 接触面でのギャップ要素の自動生成プログラム
- また、CAEを用いた部品形状決定方法の事例としてピストン・ターリングチャンネル部の解析を行った。従来の試作ベースの開発に比べて短期間に形状決定が可能であった。

P1-5, 表0, 図8, 写真0, 文献1

画像処理による自動車用機械部品検査の自動化

馬場祥宏, 檜垣和生, 打田澄雄, 武田幹雄

自動車用ボルトは自動製造機により大量生産されているが、約1万個に1個の割合で不良品が発生する。現在、検査員が目視で検査を行っているが、見落としが生じ易く、検査の自動化が強く望まれている。

そこで、画像処理専用LSIを搭載した画像処理ボードとパーツフィーダを用いた搬送装置を開発し、自動車用ボルトを自動検査する装置を実現した。

- 1) 検査項目はネジ部・V溝部の浅加工・未加工、セレーション部の未加工および異品種混入である。
- 2) 予め自動計測した良品各部の測定データと、検査品データの照合により良否判定を行った。
- 3) 画像処理による検査時間はボルト1個当たり1秒と高速であり、ラインに組み込むのに十分な速度であった。

P6-9, 表2, 図3, 写真3, 文献2

FAにおける搬送工程の高機能化

岡田芳雄, 田尾博幸, 長谷川浩治, 池田哲宏, 南良良治, 堂面博之

昨年度までに構築したFA・LANシステムに、画像処理技術、AI技術等を導入、フリーフローコンベア、ロボット等による搬送工程および検査工程の省力化を目的とした自動化システムの構築を図った。

このシステムは、各工程の作業結果と記憶情報を照会、反映しながら搬送することで、生産ラインでの情報の検知、収集とそれに基づく制御性等の情報化、知

能化が可能である。

また、ニューラルネットワークを応用したパターン認識システムは、多品種少量生産に柔軟に対応可能なシステムであり、従来のパターン認識装置のように高価なハードウェアを必要とせずローコストな画像処理システム構成のままで、対象物体の形状認識を短時間で行うことができる。

P10-13, 表0, 図6, 写真3, 文献3

機能性から見た曲面設計技術

坂元康泰, 南良良治, 山下弘之, 長谷川浩治

最近のデザイン指向により商品形状には複雑な曲面が多く用いられており、地域大プロ研究テーマ「自由曲面精密成形のための設計加工評価技術」はその支援研究である。当センターでは、強度解析等の結果を用いることにより機能的な自由曲面の設計技術を開発することを目的とする。本年度はCAE(解析結果)をCAD(形状)に反映させるためのインターフェースとし

て、ある許容応力値を示すポイント座標を生成するプログラムを開発した。その座標群を利用し新しい曲線、曲面を生成する。この方法を2次元平板と3次元ソリッドの軽量化への適用に試みた。その結果、2次元平板では効果的であり、従来の最適設計手法に比べて、解析の繰り返し数が小さい等の面で実用的であった。

P14-16, 表0, 図4, 写真0, 文献0

抄 録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.35, 1992)

水中清掃ロボットの試作研究

山下弘之, 長谷川浩治, 中塚武之, 斯波信雄, 南良良治

プールや養殖用水槽の清掃は大変な労力と時間を必要とする。そこでこれを人手に代わって水を張った状態のまま自動かつ効率的に行うことのできる水中ロボットを設計、試作した。ロボットは①無人運転が可能②単体で清掃機能(ゴミの除去, 吸引)を有する③壁面清掃が可能等の要求条件のもとに試作し, その走行, 清掃試験を行い機能評価を行った。その結果, プー

ル, 水槽の底面清掃がある程度可能で, ロボットの動作制御も有効に行われることを確認した。また試験水槽の制約から完全な壁面走行はできなかったが, ほぼ垂直に近い壁面を登る事ができた。これらのことから設計要求に合った機能を有する水中清掃ロボット製作の見通しを得た。

P 17-20, 表2, 図3, 写真5, 文献2

電磁波遮蔽材の評価技術に関する研究

楢垣和生, 馬場祥宏, 打田澄雄, 武田幹雄, 藤田敏成, 岡本勝三

炭素系粉末材料をプラスチック材料に複合化し, 導電化する方法について検討した。粉末材料はアスベクト比が小さく有効な電磁波遮蔽効果を得るには不利とされているが, 重量配合比で2対3まで混練が可能で, 500MHzでの電界シールド効果65dB, 磁気シールド効果50dBのものが得られた。また, 成形時加圧することにより, 有効な遮蔽効果を得ることができ

る。また, コンピュータを応用した制御機器から放射される電磁障害波について, 筐体による遮蔽効果および指向性, 開口部の影響等について検討した。遮蔽性能は筐体のコネクタ設置位置, 筐体本体と蓋のインピーダンスが問題となる。

測定環境, 測定距離等の条件の違いで, 結果に10dB程度差が生ずる場合がある。

P 21-26, 表1, 図11, 写真1, 文献1

焼入鋼の穴あけ加工に関する研究

南良良治, 新田 明, 山下弘之, 三谷憲三, 山中 修, 倉本実津夫

焼入されたプレハードン鋼(HRC 40)を被削材として, 直立ボール盤で超硬ドリルにより穴あけ加工を行い, 工具寿命に至るまでの穴あけ加工を実施した。その過程で工具損傷の挙動, 穴あけ加工精度, 穴あけ加工面の加工変質層や加工硬度等の品質特性を求め, 実質的な超硬ドリルの穴あけ性能は次のとおりであった。

- 1) 加工精度・工具摩耗を重視した場合, 穴あけ個数30あたりが限界である。
- 2) 加工精度は, 穴の拡大しる0.04~0.17mm程度で, 特に穴あけ個数30を過ぎると, 穴あけ方向は工具の損傷とともに斜行傾向を示す。
- 3) 加工変質層についてはほとんど組織の変化は見受けられないが, 硬さについて工具の損傷が大きくなると, 加工面がHV30~100程度硬化する。

P 27-29, 表1, 図4, 写真2, 文献0

耐熱合金(インコネル718)のレーザ切断加工試験

山下弘之, 南良良治, 中塚武之, 斯波信雄

タービンエンジンなどで用いられる耐熱合金は難削材が多く, 加工特性が未だ解明されていない点が多い。そこで耐熱合金の一つであるインコネル718を対象としてCO₂レーザ加工機による切断試験を行い, その加工特性を検討し, 次のことがわかった。

- 1) 酸素をアシストガスとした場合の切断力が最も高く板厚5mm以下のインコネルが十分切断可能であった。
- 2) 送リ速度に対する出力の増加率に与えるアシストガスの影響は板厚により変化せずほぼ一定で, その比は(酸素:空気:Ar:N₂=1:2:2.6:2.6)となる。
- 3) 熱影響部は送リ速度が速く, 出力が小さい程小さくなる傾向となった。

P 30-33, 表3, 図8, 写真2, 文献2

ロボットによる金型磨き工程の自動化手法の研究

山下弘之, 長谷川浩治, 南良良治, 三谷憲三, 山中 修, 倉本津夫

自動車, 家電など多くの産業分野で広く使用される金型の製作過程において, その仕上げの磨き加工は, ①複雑な形状, ②一品生産品, ③選択原理に基づき加工, ④精度, 表面性状等の問題により自動化が困難とされてきた。そこでその解決方法の一つとして, 市販の小型産業用ロボットを使用して磨き加工用工具及び保持機構, ロボット制御用プログラミングの開発を

行った。磨き作業を自動化する基本的なシステムを構築した。次いでこのシステムを用いてモデル金型の磨き試験を実施し, ロボット制御方法の改良, 表面粗さ, 形状精度を最適化する加工条件の設定を目標に研究を行った。この結果, 本システムにより磨き加工を自動化する上で一定の成果が得られた。

P 34~37, 表1, 図7, 写真3, 文献1

化合物半導体におけるエキシマレーザ照射効果

池田哲宏, 柴田 肇, 長谷川雅孝, 仁木 栄, 山田昭政, 牧田雄之助

化合物半導体GaAs単結晶基板(100)に約800Åの平坦なSnイオン注入層(濃度 10^{21} ~ 10^{23} cm $^{-3}$)を形成後, ArFエキシマレーザを1パルス照射し, 基板表面近傍の損傷回復過程及びSnの挙動をラザフォード後方散乱, レーザラマン散乱, 二次イオン質量分析法で評価した。後方散乱法による解析の結果, 濃度 10^{23} cm $^{-3}$ 以上のイオン注入後の試料においてアモルファス層が発生し, 注入量の増加に伴いアモルファス層が増加した。

さらに濃度 10^{21} cm $^{-3}$ の試料にレーザ照射したところ, エネルギー密度300mj/cm 2 で試料表面から再結晶化が始まった。照射エネルギーの増加に伴い結晶化は進行し, 1200mj/cm 2 で未注入試料の結晶状態にはほぼ回復した。試料表面近傍においてはSnの偏析が観察され, 800mj/cm 2 で注入後のおよそ10倍の濃度に達し, 約100Åの厚みとなった。

P 38~41, 表1, 図9, 写真0, 文献8

改良したチタン酸カリウムウイスカーとアルミニウム合金との複合材料の製造と熱処理性

土取 功, 中村和清, 新田 明, 筒本隆博, 原田秀文, 井上保雄

最近, アルミニウム合金複合材料ではしばしば, T6熱処理が効かないという問題が生じている。これは繊維とアルミニウム合金中の合金元素との反応が原因の一つと考えられている。チタン酸カリウムウイスカーとAC8A合金の複合材の熱処理における両者の反応を抑制して強度向上を図ることを目的に, ウイスカーの改良を行った。それはウイスカーの結晶性を向上させたもので, このウイスカーとAC8A合金を複合化し, その

複合材料の常温および高温の引張強さや弾性率などの主に機械的性質の試験・評価を行った。その結果, この複合材料はT6熱処理により10%以上の引張強さの向上が確認され, しかもウイスカー自体の強度の上昇のため複合材は高い強度特性を示し, ウイスカーのVfが30%のとき450MPa, 573Kの高温でも300MPaの引張強さを示した。これらの強度は573Kの温度に100時間曝しても変化しなかった。

P 42~45, 表0, 図6, 写真2, 文献6

樹脂溶射技術の開発とその実用化

野地英治, 原 信彦, 筒本隆博, 世良時夫

従来樹脂溶射に不可欠であった基材の予熱等前処理が不要な樹脂溶射技術を開発することにより, 大型構造物や熱に弱いコンクリートや木材など, 樹脂コートできる範囲を大幅に拡大出来る技術を確立した。

1) 従来から不可欠と考えられていた予熱等基材の前処理が不要な樹脂溶射が可能となり, 大型構造物を

はじめコンクリートや石, 煉瓦, 木材などにもカラフルな樹脂コートができた。

2) 樹脂溶射皮膜の強度はポリエチレンで約8MPa, ナイロンで約40MPaと非常に強く, 基材との密着性も良好である。

3) 新しい技術としてフッ素樹脂の溶射が可能となった。

P 46~49, 表1, 図4, 写真5, 文献3

抄 録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.35, 1992)

窒化けい素基板へのダイヤモンド薄膜の合成とその密着性の評価

筒本隆博, 新田 明, 土取 功, 中村和清

ダイヤモンド薄膜を硬質工具にコーティングする場合、膜の密着性は重要な課題である。本研究では実用的なセラミックス工具材料である窒化けい素基板に、熱フィラメントCVD法を用いコーティングし、メタン濃度、基板温度の合成条件が、膜質、密着性に及ぼす影響について、SEM、ラマン分光法及び新たに開発した圧縮引剥し法を用いて試験した。

メタン濃度が1~5%、基板温度が700~1000℃の範囲で良質なダイヤモンド薄膜が得られた。また、圧縮引剥し試験により求めた膜の剥離する圧縮応力 σ_c は、基板温度が900℃以上で向上するが、メタン濃度には大きく影響されなかった。 σ_c により膜の密着性を定量的に評価できた。

P 50~53, 表1, 図6, 写真1, 文献7

ガラスの打ち抜き方法に関する研究

新田 明, 原 信彦, 土取 功, 片岡 豊, 山吹末広, 西村 滋

難加工材であるソーダ石灰ガラスの等方性高密度黒鉛型による高精度、熱間打ち抜き方法の開発を行った。ガラスの打ち抜き条件は、型の加圧力 12.7~27.4KN、型および試料の加熱温度は873~1173K、その加圧保持時間は0~3.6ksで行い、加工体の観察には、光学顕微鏡、高温顕微硬度計、熱膨張収縮測定装置、アムス

ラー式万能試験機等により解析を行った。ガラスの加工穴の寸法精度は、加工時間によらずほぼ一定で、加工温度により決まる。適性な穴あけ条件は、加熱温度973K、加圧力12.7KN、保持時間60sである。その他エンジニアリングサンプルとしてガラスビーズ、穴付きブローチを試作した。

P 54~57, 表2, 図6, 写真2, 文献3

エチレン-プロピレン-ジエンゴムの白化防止技術について

大橋俊彦, 下原伊智朗, 田平公孝, 好満芳邦, 渡部英雄

エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) の水中浸漬によって起こる白化現象を防止する技術を開発するために、各種配合のEPDM加硫ゴムを作成して水中浸漬試験を行い、白化の程度や白化物の形態の比較、表面析出物・浸漬液中への溶出物質の分析などを行って白化におよぼす配合割合の影響およびそのメ

カニズムについて検討した。

その結果、EPDMにおけるブルーム現象について多くの技術的知見を蓄積することができた。またシランカップリング剤を少量添加することによりかなりの程度までゴムの白化を防止できることがわかった。

P 58~61, 表1, 図2, 写真3, 文献9

ハイブリッド複合材料特性への樹脂変性と繊維処理剤の効果に関する研究

田平公孝, 好満芳邦, 大橋俊彦, 下原伊智朗, 竹内正一, 坂田純一

CF/GFハイブリッド複合材料の層間強度と界面強度を増大するため、市販炭素繊維とエポキシシラン処理及びアミノシラン処理を施したガラス繊維とMDI変性エポキシアクリレート樹脂を用いハンドレイアップ法により積層板を成形した。

それら試料の機械的特性を評価した結果、曲げ強さ、層間せん断強度、シャルピー衝撃特性、打ち抜き衝撃損傷面積などの機械的特性が改善していることを認めた。

P 62~65, 表1, 図11, 写真0, 文献1

抄 録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.35, 1992)

ノンスチレンエポキシアクリレート樹脂によるプリプレグの試作

下原伊智朗, 好満芳邦, 大橋俊彦, 田平公孝, 坂田純一

FRP成形作業は不飽和ポリエステル樹脂やエポキシアクリレート樹脂に含まれるスチレンの悪臭や、積層工程で飛散するガラス繊維粉塵の中で行われている。そこで、無臭性のEPA樹脂を用いて、クリーンな成形材料であるプリプレグを試作し、それらの増粘性、成形性、機械的特性等について検討した。

MDIで増粘する場合、プリプレグに適当な増粘状

態となるための配合が明らかとなり、プリプレグの貯蔵性についても良好であった。プリプレグ試験成形板の機械特性は、曲げ強度 450 MPa以上と非常に強い材料である。無圧でも成形可能で、加圧成形に比べ7割程度の強度となるが、一般のハンドレイアップによる成形品と比較すると特性は良好である。

P 66-69, 表5, 図4, 写真0, 文献3

シュレッダーダストの熱分解処理技術と溶液中の希少金属の回収・測定技術

渡部英雄, 田谷征雄, 樋口浩一, 山縣康男, 相原特人

シュレッダーダストを粉砕し、電気炉中で熱分解を行った。熱分解温度が573Kと773Kではガスの発生量は変化しないが、1073Kではガスの発生量は約3倍であった。これらの条件をもとに、焼却炉を試作してダストを処理した。熱分解が低温で行われるとタル分が多く発生したが、熱分解温度を高温(1073K)にすることで良好な結果を得た。希少金属の回収につい

ては、合成したシリルゼンサイトをカラムに詰め、鉛の回収に及ぼす流量やpHについて検討した結果、流量は $4.0\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ 、pHは5.2-5.8が最適であった。本法の応用例として天然水中の鉛の回収量をおこなった結果、満足できる結果が得られ、ppbレベルの鉛の回収量が可能となり、この時の捕集能力量は 0.0122mmol g^{-1} であった。

P 70-73, 表4, 図5, 写真1, 文献2

スパッタ法で成膜したタングステン薄膜中のアルゴンのEPM A定量分析

梶岡 秀, 樋口浩一, 川畑敬志, 高井 修, 増本康洋

スパッタ薄膜にはアルゴン(Ar)混入の可能性があり、被膜特性とAr混入率との関係を明らかにすることが求められている。しかし、Ar標準試料の入手が困難であるため、EPM A定量分析されることは少なかった。そこで、標準試料としてAr前後の原子番号の元素からなる塩化カルウム(KCl)の適用性を、X線発生およびX線吸収効果の物理的観点とEPM A装

置の感度特性から検討した。KCl試料のK(K_{α})強度とCl(K_{α})強度から内挿法で求めた強度は、純ArのAr(K_{α})強度(計算値)より約6%小と推定された。この程度であれば適用可能と判断される。この値を用いてスパッタタングステン薄膜を分析したところ、Ar混入率は0.3 wt.%以下であった。

P 74-77, 表6, 図2, 写真0, 文献5

広島カキ養殖海域の汚染底質調査

倉本忠治, 畑 徳宣, 藤本宗之, 片岡 豊

広島県のカキは水産養殖の中心となっているが、同一海域で長年養殖を続けた結果、漁場の老化が進みカキの育成に悪影響がでるようになった。海底に堆積した汚泥を除去し漁場を回復させる計画で、初年度はカキ筏下の汚染状況を調査した。

カキ筏下の水質のDO及びCODを測定した結果、清浄な海域と比較して差は認められなかった。

カキ筏下の底質表層部のCOD値が清浄海域と比較して約2倍であったが、表層から10cm下層では清浄海域と同一の値になった。I.Lや窒素など他の分析結果と合わせて判断すると、底質の除去厚さは表層から10cmでよいことが明らかになった。また50KHzと200KHzの二つの周波数の超音波を使用することによって、軟質汚泥の堆積量が推定できた。

P 78-81, 表2, 図4, 写真1, 文献6

抄 録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.35, 1992)

カキ殻から繊維状炭酸カルシウムを分離する製造方法

世良時夫, 丸下清志, 藤本宗之, 中塩武之, 関 守雄

カキ殻の高付加価値を図る一つとして繊維状炭酸カルシウムの製造方法について検討した結果は次のとおりである。

カキ殻は粉碎して0.59~2.36mmの粒度に分级して試料とした。アルカリ処理は水酸化カリウム、次亜塩素酸ナトリウムの3~4%水溶液にカキ殻を入れ、10分間煮沸処理するか、または、480分間の常温浸漬処理する。

その後、デカンテーションを繰り返し、ボールミルで240分間分離処理するか、または、ミキサーで5分間分離処理する。

この懸濁液を吸引濾過して乾燥すると繊維状炭酸カルシウムができる。以上の良い処理条件において繊維状粉末の収率は60~65%である。

P 82-85, 表4, 図0, 写真1, 文献7

樹脂用フィラーとしてのカキ殻利用

丸下清志, 山縣康男, 倉本恵治, 世良時夫, 田平公孝, 好満芳邦

カキ殻を原料としたファイバー及びパウダー状のフィラーを試作、樹脂用フィラーとして利用の可能性を探るため、市販FRP用フィラーである重質炭酸カルシウムを対象に比較実験を行った。

ファイバー状品は、アスペクト比の高いことが特徴であるが、樹脂用フィラーとして増量や補強の効果に

は問題がある。

パウダー状品は、高機能なフィラーとして利用する場合には、カキ殻原料のアルカリ処理や水洗を必要とするが、単に樹脂用フィラーとして成型体の増量や剛性付与を目的とする場合には、適用可能でありコスト的にも利用化の見通しが得られた。

P 86-89, 表4, 図5, 写真1, 文献0

FRP廃棄物の有効利用に関する研究

山縣康男, 丸下清志, 片岡 豊, 森口 誠, 村尾 巧

製造過程で発生するFRP廃棄物をフィラーとして再利用することを検討した。

FRPの微粉化はせん断型粉碎機でGFを解繊しながら粗砕した後、粉砕機で粉砕するのが効果的である。

樹脂やフィラーは10 μ オーダーの粉になるが、GFは、0.1~1mm長さに分布し、球状粉末にはなりにくい。

微粉砕FRPパウダーを炭カル代替フィラーとしてSMC中に、5~15%混入し、その物性を調べた。引張強度は低下するが、曲げ強度は混入量10%までは上昇し、それ以後減少傾向になる。廃FRPパウダーをSMCのフィラーに使用すると、炭カルとの併用で15%程度混入できることが分かった。

P 90-92, 表2, 図3, 写真3, 文献2

CAD利用による製品（主に自動車部品）の最適設計システムの開発 解析システムの操作性向上と部品形状決定手法の研究

坂元康泰, 中塩武之, 新波信雄, 山下弘之, 長谷川浩治, 萩原多津美*

Study on Improvement of CAE System Operation and Decision Method of the Shape

SAKAMOTO Yasuhiro, NAKASIO Takeyuki, SIBA Nobuo, YAMASITA Hiroyuki,
HASEGAWA Kouji and HAGIWARA Tatumi

Automobile products makers have shifted to get a order by specifications to fulfill their functions, not by drawing data. In order to respond to this demand, We think CAE (Computer Aided Engineering) will be the most important technology. But CAE have some problems.

- 1) It takes long term to have the capability to design by using the result of analysis.
- 2) It is very difficult to analyze 3-dimensional products.

We've got some solution for these problems in process of development of "Piston CAE System". And our CAE system is getting easier to operate.

キーワード: CAE, ピストン, 形状決定

1. 緒 言

自動車部品メーカーの環境は図面による受注から仕様による受注体制にシフトしており、短期間に高度な（多面的な検討を踏まえた）製品開発能力を持たなければならない。これを支援する要素技術としてCAE（本報ではコンピュータによるモデリングおよび解析）が今後重要な役割を果たすと思われ、当センターでは平成2年度からCAEに関する研究をスタートした。そして、CAEを製品開発プロセスに組み入れるためには、次に示す問題があることが分かった。

- (1) CAE利用技術に対する知識（ノウハウ）が蓄積され、設計変更に影響を与える解析結果が出力される技術レベルになるまで2～3年かかる。
- (2) （複雑な曲面を持つ）3次元モデルの解析が困難である。

この問題に対するいくつかの解決方法を自動車用ピストンの解析事例およびピストンCAEシステムの構築過程を通して得たので報告する。要旨は以下の通りである。

- (1) 曲面を持つ3次元モデルの解析が困難な最大の理由は、モデルを計算上最適な数で要素分割できないことである。よって、形状が小さい部分や尖った箇所等、部品形状に応じて適切な要素サイズを設定し、要素分割を支援するプログラムを開発した。

- (2) ピストン・クーリングチャンネル部の設計過程を通して、複数の制約条件（強度、熱、生産性）がある場合、CAEによる好ましい形状への設計変更方法を示す。

- (3) CAE利用技術に関するノウハウの蓄積のため、基礎データの収集を行う。今年度はコンロッドの強度解析結果と歪み測定による実験結果の比較によりギャップ要素を用いた3次元形状解析の必要性を示す。なお、本研究において利用する解析及びモデラーソフトはI-DEAS(SDR社製)である。

2. ピストンの解析

2.1 3次元モデルの解析

図1にピストン1/4モデルの強度解析手順を示す。I-DEASでは、ソリッドモデルを作成し、これを有限要素法で解析するためにメッシュエリアの生成を行い、モデルの自動要素分割を行うことが可能であり、手作業による要素作成方法からの移行が進みつつある。しかし、現状では図1に示す複雑なソリッド・モデルを妥当な要素数で自動分割することはほとんど不可能であり、下記による要素数削減方法を行う必要がある。

- (1) モデルの簡略化

解析上不必要な部分の形状は極力削除する。特に小さな形状のモデリングを行うと、その近傍に小さな要素が発生し、要素数の増大を招く。

CAEの基本理念は「モデルデータの一元化」であ

*マツダ精密(株)

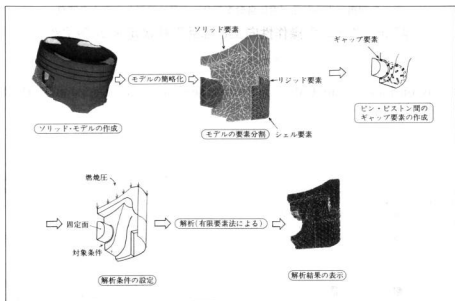


図1 自動車用ピストンの強度解析手順

り、「設計から解析、生産までの製品データは全て同じ形状データを使うこと」を理想としている。しかし、現実にはモデルの簡略化が必要であり、効率の良い解析用モデルの生成方法として、「ピストン形状自動生成プログラム」を開発した。これはAutoCAD画面のイラスト上で、必要なサブ・オブジェクト（部分形状）をピックアップするとピックアップされたサブ・オブジェクトで構成されるオブジェクト（全体形状）を生成するためのI-DEAS上のコマンド列（手続き）を生成する。I-DEAS側でこれを実行すると解析用モデルが自動生成されるものである。

(2) 小さな曲面を作らないモデリング

図2に示すように同等な形状精度でもモデリングの方法により曲面数が異なる。小さな曲面を作成すると要素分割時に小さな要素が多数生成されるので、小さな曲面を大きな曲面にまとめる曲面生成技術が必要となる。

(3) 要素タイプの適切な利用

ピストン・スカート部のような薄肉部分にソリッド要素（3次元要素）を生成すると要素数が増大する。したがって、薄肉部分はシェル要素（2次元要素）を用いる（ソリッド要素とシェル要素の接続はリジッド要素を用いた）ことにより要素数の削減を図った。

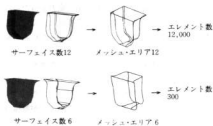


図2 曲面と要素数の関係

図1に示すモデルの要素分割例は、上記方法による解析モデルの作成と要素分割の試行錯誤を繰り返すことにより可能となったものである。この過程で、要素分割を行うためには3章で示すように、形状の複雑さに伴って要素サイズを制御することが必要であることがわかった。また、ピストンとピンの組み合わせ部品は仕組み解析（ギャップ要素等を用いる）を行う必要がある。しかし、接触面にある全てのノードにギャップ要素を手作業で3次元空間上に設定することは非常に困難であり、そのために「ギャップ要素自動生成プログラム」を開発した。このように、解析を設計過程に組み込み効率的な運用を図るにはアプリケーション

プログラムの開発能力が必要となる。

企業との共同作業によってピストン形状のような曲面を含むソリッド部品の一連の解析技術が蓄積されたと言えるが、この過程は他のCAE導入企業も同様に通過しなければならない。CAE導入における立ち上がり遅延が問題視されていることを考え、今後は得られた解析技術の共有化を進める予定である。

2.2 設計変更手法 (ピストン・クーリングチャンネル部の解析を事例として)

クーリングチャンネルはエンジンの高出力化を目指してリング溝の温度低下を目的に設けられるが、空洞を設けることによる強度不足が生じる可能性がある。また、クーリングチャンネル部分の生産上好ましい形状があるが、その形状は応力集中が発生する可能性がある。よって、強度、熱、生産性を考慮した形状をCAEによる解析を利用して導いたので報告する。

一つのチャンネル形状に対し、強度解析と熱解析及びその連成解析（膨張による熱応力と燃焼圧力による応力の組み合わせ）を図3の手順で行い、最大相当応力値とリング溝の最高温度が許容値以内になるように、

かつ生産上好ましい形状になるように図4 aからeまで変化させていった。

解析結果から形状変更の評価過程を図5に示す。これは、開発している商品（形状）の開発レベルが現在どこにあるかを設計者が認識することが容易なようにビジュアルに表現したものである。強度、熱、生産性という3つの相反する評価を満足するために、評価空間上で形状に対する評価に相当する点（評価ポイント）を配していき、その点が許容範囲内に入るまで形状変更を進めていく。良い形状変更はこの評価空間上の変更前後の評価ポイントを結ぶベクトル方向が原点に向き、ベクトル長さが長いことにより判断できる。しかし形状dのように、生産上の評価は悪くなる（生産が困難）が、強度上の評価は改善されると思われる形状から形状eのように生産が可能であり、強度上も改善される形状が導かれる可能性もある。

製品形状というジオメトリデータを評価空間上のポイントの位置として表現することにより、漠然としていた、現在の設計段階や次に改善すべき評価値等がわかるようになったと思われる。また、CAEの利点

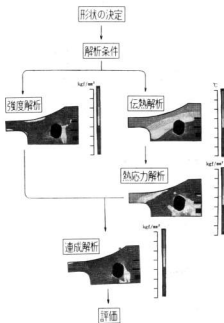


図3 クーリングチャンネル解析手順

評価	強度解析: von-mises応力値(max) (●で示す)	伝熱解析: リング先端部の温度
基本形状		
a		
b		
c		
d		
e		

図4 クーリングチャンネル部の形状変化

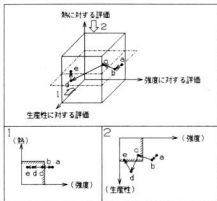


図5 形状に対する評価方法

である。試作が困難な形状（形状：d）や実験できない条件でも解析・評価をすることができ、それをヒントに新たな形状が見つかる可能性がある。

3. 要素サイズのコントロール

3次元曲面を持つモデルの解析が困難な最大の理由はモデルを計算上妥当な数で要素分割できないことで

ある。たとえば、ピストン形状の場合を図6に示す。

① 小さい部分
② 尖っている部分
③ 薄い部分
は要素数が極端に増大したり歪んだ要素が発生し解析過程での大きな障害となっている。よって局部的に要素の大きさをコントロール



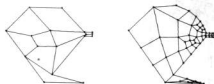
図6 ピストン形状の特徴

するプログラムを開発した。図7はこのプログラムを平板（2次元）に適用した例である。この平板は尖った部分と小さい部分を設けた形状をしているが、このプログラムの利用により、ある程度妥当な数で歪みの少ない要素分割が可能となった。

このプログラムは形状データとしてI-DEAS出力ファイルを読み込み、メッシュ・エリアの各辺の長さを算出し、それにふさわしい要素サイズを設定する。さらに、角の部分は角度を算出し、要素サイズの調整を行う（薄い形状に対する考慮は現在されていない）。最終的に形状を構成する全てのポイントに適切な要素サイズの設定を行うためのプログラム・ファイル（マ



全体の要素の大きさ(mm)	25	25	25
プログラムの利用の有無 (利用時の条件)	なし	あり	あり
要素数	24	●小さい形状は要素を小さくする 54	●鋭角の形状は要素を小さくする 24



全体の要素の大きさ(mm)	50	50
プログラムの利用の有無 (利用時の条件)	なし	あり
要素数	10	●小さい形状は要素を小さくする ●鋭角の形状は要素を小さくする 41

図7 要素サイズのコントロールによる分割パターン

クロコマンドの一種)を出力する。そして、このプログラム・ファイルをI-DEAS側で読み込むと局所的な要素サイズの設定が自動的にされる。このプログラムをピストンへ適用したところ、オペレータが形状の複雑さに合わせてマニュアルで設定した場合(この場合、要素サイズの設定と要素分割作業を数度繰り返す必要がある)とはほぼ同程度の要素分割が可能になった。

要素分割に対して、現在研究・開発が行われているアダプティブ・メッシュの方法は解析結果から応力勾配が高い部分の再メッシュまたは“ゆがみ”が高い要素の再メッシュである。これらは要素分割が成功したのちに解析精度の向上を目指して行われるものであり、形状の複雑さのため初期の要素分割が失敗することに対する支援方法ではない。この方面での研究が今後最も必要と思われる。

4. 解析に関する基礎データ

CAEシステムが中小企業に普及することが困難な理由の一つに、設計変更に影響を及ぼす解析結果が安定して出力される技術レベルになるまで数年かかるこ

とである。中小企業ではCAE担当者が数名以下であり、CAE利用技術に関するノウハウを蓄積する余裕がない。そこで中小企業のCAE技術のレベルアップのために、積極的にノウハウを蓄積し共有のデータベースを構築する必要がある。そのため今年度は強度解析結果と実験結果(歪み測定)との一致性について検討を行ったので報告する。

歪み測定は、アルミ製コンロッド(2次元形状、リップ等はなし)を作成し、ピストン、ピンと共にエンジン内に組み込み、ピストン上部に圧力を加え測定した(測定箇所は図8「●」で示す)解析は要素タイプを2次元シェル要素と3次元ソリッド(6面体要素)の2種類で行い、ピンとコンロッドの接触部分はギャップ要素を設けて行った。結果を図8(右)に示す。ピンとコンロッドの接触付近の応力値はシェル要素では実験値とは合わない。ソリッド要素(厚み方向の要素数:3個)を用いた3次元解析では実験とかなり一致しており、3次元解析の必要性を示している。

5. 結 言

ピストンの解析過程を通して、複雑な3次元曲面を持つソリッドモデルの解析に必要な技術を修得し、開発過程で必要なプログラムを開発した。最大の問題点は、有限要素法により解析するためにモデル内部まで計算時間上妥当な要素数で分割することが困難なことである。そこで、形状に応じて局所的に要素サイズを設定するプログラムを開発した。これにより、要素分割作業の軽減が図れた。今後このプログラムは“薄い”などの形状の特徴を認識できるように改良し、“ゆがみ”の少ない要素で分割できるようにする。また、モデル表面のみを要素分割することによって解析が可能な境界要素法¹⁾の積極的利用も進めていく。

CAEを用いた設計手法をピストン・クーリングチャンネル部の解析事例を通して示した。この方法は試作・実験を繰り返すことによる開発方法に比べてはるかに短期間に開発が可能となる。また、試作できない形状や実験できない条件での解析が可能となることによる新たな形状等の発見の可能性があることがわかった。

文 献

- 1) 馬 紀夫:境界要素法と有限要素法を用いたCAEシステムの高度化に関する研究, 委託研究報告書(1991)

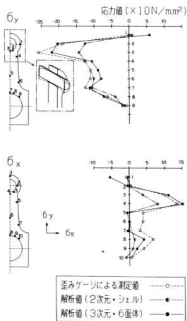


図8 解析値と実験値の比較

画像処理による自動車用機械部品検査の自動化

馬場祥宏, 檜垣和生, 打田澄雄, 武田幹雄

Automobile Mechanical Parts Inspection Using Image Processing Method

BABA Yoshihiro, HIGAKI Kazuo, UCHIDA Sumio and TAKEDA Mikio

Automobile bolts are made by a thread rolling machine on a large scale. At the rate of 10,000 to 1 a bad processed bolt occurs. Now a human inspector looks for a bad processed bolt with eyes, but he often fails to notice it. So an automatic inspection is strongly expected. To realize an automatic inspection, we have developed image processing board employing image processing LSI and an automatic loader employing parts-feeders.

- (1) Inspection items are slight or none process of thread, that of V-notch and none process of serration slot.
- (2) To decide if a inspection sample bolt is good or bad processed, we measure outside diameter, core diameter and depth of tread at several points, and we compare these data and that of a standard sample bolt.
- (3) It takes only one second to inspect a bolt using Image Processing methods. It is sufficiently fast to realize an automatic inspection line.

キーワード：画像処理、CCDカメラ、自動検査、ねじ

1. 緒 言

マイクロコンピュータを中心とする電子技術の発展により、加工工程・組立工程の自動化がかなりの程度達成された現在、検査工程の自動化が大きな課題となっている。

自動車用ボルトは自動機により大量生産されているが、約1万個に1個の割合で不良品が発生する。1万個に1個であっても不良品が混入していると、ロット全体の返品につながるだけでなく、納入先の信頼を損ね、場合によっては価格引き下げの理由になる。

現在、検査員が目視で全数検査を行っているが、多数の良品の中から有無の定かでない不良品を探し出す

のは極めて困難であり、見落としが生じ易く検査の自動化が強く望まれている。

そこで、本報告では、工業用テレビカメラとコンピュータを組み合わせた画像処理技術により、自動車用ボルトを自動検査する装置を開発した結果について報告する。

2. 自動車用ボルト

自動車用ボルトは自動転造機により大量生産されているが、約1万個に1個の割合で不良品が発生する。不良品の発生は、転造機の過度の高速運転が原因と分析される面もあるが、短納期に対応するためには低速化は困難であり、たとえ低速運転しても出荷検査は欠かせない。

自動車用ボルトの検査項目としては表1に示すものがある。特に、発生頻度の高いのは、ネジ部未加工とV溝部未加工である。本報告では、ネジ部逆ネジを除く項目を対象とした自動検査を検討した。

写真1に検査対象とした自動車用ボルトの例を示す。

3. システム構成

画像処理専用LSIを搭載した画像処理ボードとパーツフィードを用いた搬送装置により、自動車用ボルトを自動検査する装置を実現した。自動車用ボルト検

表1 自動車用ボルトの検査項目

ネジ部	未加工 浅加工 逆ネジ
ヘッド部	セレーション未加工
V溝部	未加工 浅加工
異品種	混入



良品 不良品 不良品
(ネジ部未加工) (V溝部未加工)

写真1 検査対象自動車用ボルト

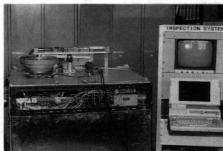


写真2 自動車用ボルト検査装置の外観

査装置の外観を写真2に、ブロック図を図1に示す。

(1)制御用パソコン PC286LS (エプソン㈱)

CPU:80286 (12MHz), RAM:640KB

(2)白黒モニタ PM-120T (池上通信機㈱)

(3)画像処理ボード IP1600 (西部工業技術センター)

(4)汎用入出力ボード AZI-134 (㈱インタフェース)

(5)工業用テレビカメラ KP171 (㈱日立電子)

(6)搬送系制御シーケンスコントローラ

S3D8-CKP, S3D-P, S32-A4K (㈱オムロン)

(7)エアコンプレッサ DS-1/4 (㈱富士コンプレッサ)

(8)円筒型パーツフィーダ EB-0C (神鋼電機㈱)

(9)直進型パーツフィーダ NC-5 (村田精工㈱)

(10)ストッパ EU-09, TRV-3-180 (太陽鉄工㈱)

(11)セパレータ AU-16X60 (ニューエラー㈱)

(12)透過照明 蛍光灯 6W, 60Hz点灯

(13)位置検出フォトセンサ E32-CC200 (㈱オムロン)

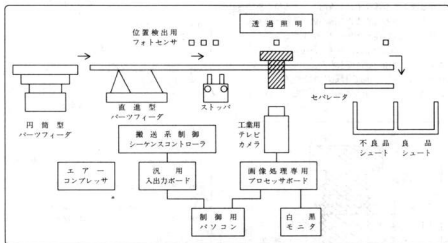


図1 自動車用ボルト検査装置のブロック図

搬送系の動作は以下の通りである。

円筒型パーツフィードに入られた検査対象部品は円筒型および直進型パーツフィードにより、ストップの位置まで供給される。ストップの直前には部品通供給センサと部品1個送りセンサがあり、ストップにより部品を1個づつ検査位置へ供給する。

検査位置に部品が到着したことを検出した後、工業用テレビカメラで画像入力を行い、画像処理ボードにより部品の外径、谷径、ネジ深さを検査品データとして計測する。制御用パソコンが予め登録しておいた良品データと検査品データを比較し、良否判定を行う。

判定結果により、セパレータを動作させ検査品を良品および不良品シュートに仕分けして格納する構成である。

4. 検査手法および検査速度

自動車用ボルトの良否判定は、以下の手順による。

- (1) 予め良品について数カ所の測定位置に対し、外径、谷径、ネジ深さを測定し、良品データとして登録しておく。
- (2) 谷径は図2の左半分のウィンドウ内で、画素値が白である画素の水平方向座標値の最大値をWL、右半分のウィンドウ内で、画素値が白である画素の水平方向座標値の最小値をWRとして、 $谷径 = WR - WL$ で求める。
- (3) 外径は図2の全体ウィンドウ内で、画素値が黒である画素の水平方向座標値の最小値をBL、最大値をBRとして、 $外径 = BR - BL$ で求める。
- (4) ネジ深さは(2)(3)で求めた外径、谷径より、 $ネジ深さ = 外径 - 谷径$ で求める。
- (5) 検査品について、同じ測定位置で外径、谷径、ネジ深さを測定し、良品データと比較して、誤差が基

準以内であれば良品、それ以上であれば不良品と判定する。

上記、検査手法を3ヶ所の測定位置に対して、搬送および搬送による振動の影響が無くなるまで実行した結果、検査時間は検査品1個あたり約10秒であった。

そのうち、画像処理時間は1秒と高速であり、ラインに組み込むのに十分な速度である。現在のところ搬送時間が平均9秒と長く、搬送系を高速化することが今後の課題である。

92/03/30 ■ ■ ボルト検査メニュー ■ ■ 11:00:00

1. 検査データの作成

2. 検査データの保存
3. 検査データの読出
4. 検査
5. 終了

(1) メニュー画面

■ ■ ボルト検査データ作成プログラム ■ ■ 92/03/30
ウィンドウ番号=1 11:04:00

矢印キーで、ウィンドウを動かして下さい。
リターンキーで検査項目選択
エスケープキーでデータ作成終了

ウィンドウ位置=56
(測定結果) 外径 谷径 ネジ深
84 41 43

矢印キーで、検査項目を選んで下さい。

外径のみ 谷径のみ

(2) 検査データ作成画面

■ ■ ボルト検査 検査プログラム ■ ■ 92/03/30
11:25:00

2値化しきい値=128 ウィンドウ数=3 選定中

位置	検査項目	外径	谷径	ネジ深
56	谷径のみ	84	84	41
140	両方	60	61	50
188	両方	62	61	50

判定結果=良品
良品総数=120 不良品総数=3 検査時間=18分

(3) 検査画面

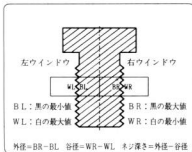


図2 外径・谷径・ネジ深さの計測方法

図3 自動車用ボルト検査ソフトウェア操作画面

図3に、自動車用ボルト検査ソフトウェアの操作画面を示す。ソフトウェアはすべて矢印キーとリターンキー、エスケープキーのみで操作できるように配慮されており、キーボード操作になれていない人でも容易に操作することができる。

図3の(2)検査データの作成では、良品画像に対しウインドウ位置と検査項目を指定するだけで、検査データが自動生成される。

図3の(3)検査画面の外径、径径、ネジ深さの数値のうち、左側が予め登録された良品のデータ、右側が検査品のデータである。

5. 画像処理ボードIP1600

画像処理ボードIP1600の外観を写真3に示す。

本画像処理ボードは西部工業技術センターで開発したもので、画像処理専用LSI(1600ゲート、CMOSゲートアレイ)を用いたハードウェア演算により、工業用画像処理において最も多く用いられるウインドウ設定、面積・重心・幅測定を1/30秒と高速に実行する。

本ボードをパソコンの拡張スロットに装着し、工業用テレビカメラを接続することにより、コストパワ

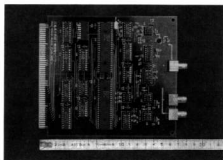


写真3 画像処理ボードIP1600

表2 画像処理ボードIP1600の仕様・機能

画像構成	256×240画素、2値化画像
入力信号	複合映像信号、2チャンネル
出力信号	複合映像信号、1チャンネル
2値化レベル	256段階(8ビット)
アスペクト比	1:1(正方形画素)
計測項目	面積・重心・幅測定機能 ウインドウ設定機能
計測速度	ビデオレート(1/30秒)
インタフェース	PC9801拡張バス
ボードサイズ	169mm×149mm
ドライバ	各種言語(BASIC、C言語)

ーマンスに優れた画像処理システムを構築することができる。自動車用ボルト検査(ネジ有無、寸法測定)以外のラベル印字検査(印刷にじみ、かすれ、位置ズレ)や各種FA検査工程に応用することが可能である。本ボードの仕様・機能を表2に示す。

6. 結 言

画像処理専用LSIを搭載した画像処理ボードとパーツフィードを用いた搬送装置を開発し、自動車用ボルトを自動検査する装置を実現した。

画像処理による検査時間はボルト1個当たり1秒と高速であり、ラインに組み込むのに十分な速度であった。研究成果は県内自動車用機械部品製造メーカーに技術移転する。

文 献

- 1) 馬場、楢垣、永山、坂元、南良：広島県西部工技研究報告、31(1988)、57-60
- 2) 打田、永山、楢垣、馬場：広島県西部工技研究報告、29(1986)、19-25

FAにおける搬送工程の高機能化

岡田芳雄, 田尾博幸, 長谷川浩治, 池田哲宏, 南良良治, 堂面博之*

Studies on the Advanced Carrier System of FA

OKADA Yoshio, TAO Hiroyuki, HASEGAWA Koji, IKEDA Tetsuhiro, NARA Ryoji and DOMEN Hiroyuki

In recent years, there has been development of the production facilities, like industrial robots and numerical control apparatus. There are many needs of flexible carrier and inspection system for various type of works. However, handling and inspection processes don't make so progress.

From above points of view, We constructed an FA system using fiberoptic LAN, paying attentions to reduction of labor for loading and inspection.

In this study, we have developed several systems as follows.

- (1) A pattern recognition system by Neural Networks.
- (2) A visual sensor using color image processor.
- (3) An automatic inspection system of cylindrical parts using an optical fiber sensor.

キーワード: ネットワーク, 自動化, ロボット, パターン認識, ニューラルネットワーク

1. 緒 言

工場の生産ラインの自動化は, ますます高度化, 緻密化, 精密化する一方で, 種類やタイプの異なる製品が随時生産ラインを流れるという製品の多様化に対するフレキシブル化の必要性が増大している。このため, 生産ラインでの高度な情報の収集とそれに基づく高い制御性が要求されている。

しかし, 製品・部品の搬送工程については, コンベアへの移載や不良品の判別・仕分け等, 人手が介在するケースが多く, NC加工機や検査装置の自動化に比べて遅れている。

そこで本研究では, 昨年度までに構築したFA・LANシステムに, 画像処理技術, A1技術等を導入, フリーフローコンベア, ロボット等による搬送工程および検査工程の省力化を目的とした自動化システムの構築を図った。

2. FA・LANシステム

FA・LANシステムの構成を図1に示す。

システムは, システム全体の流れを集中管理するパソコンと各工程の機器を制御するコントローラ(パソコンおよびPC)が, FA用LANで接続されている。

写真1に集中管理パソコンによる全工程の進捗状況の表示例を示す。

本年度は, コンベアにオーバール型フリーフローコン

ベアを採用し, 搬送ロボットに走行軸ユニットを追加, また生産ラインを流れる部品の多様化に対応するためロボット用視覚システム, ニューラルネットワークを応用したパターン認識システムを開発し, 搬送・検査工程の高機能化を図った。

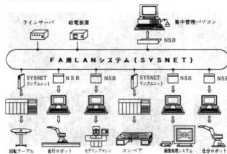


図1 FA・LANシステムの構成

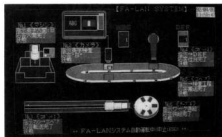


写真1 集中管理パソコンによる全工程の進捗状況表示例

*マツダミクロン㈱

コンベアは、SHAL-CON（ソニー株）を使用した。この作業ステーションにはボードマイコンが組み込まれ、パレットを±0.05mmの精度で位置決めができる。またメカフラグリダにより、通過パレットの判別を行うことができる。コンベアの搬送状況は、PCにより管理され、状況の変化が生じるたびにF.A用LANを通じて集中管理パソコンに送られる。これにより、集中管理パソコンでは、各工程の作業結果とそれぞれの搬送物に対する記憶情報を照会、反映させ、多品種少量の搬送に柔軟に対応できる。

3. ロボット用視覚システム（追尾システム）

現在、現場の作業環境を把握でき、より多様な作業に対応可能なロボットの開発が望まれている。

そこで、本研究ではロボットの視覚に応用できるシステムとしてカラーCCDカメラによる追尾システムを開発した。これは、一軸スライド機構とパン（水平方向）、チルト（垂直方向）の2軸の回転機構を持つカラーCCDカメラ、カメラからのカラー画像を処理するカラービジョンコントローラ、およびカメラ位置・方向を制御するパソコンから構成されている。

図2に追尾システムの構成を示す。

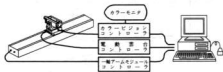


図2 追尾システムの構成

追尾システムでは、カラーCCDカメラでとらえた画像を基に、カラービジョンコントローラにより予め登録した色を持つ物体の重心を計測する。この重心が常にカメラ視野の中央にくるようにアームモジュール、電動雲台を制御することにより、移動物体の方向情報が検出できる。

またアームモジュール上でのカメラの移動距離、および雲台の回転角度等から物体までの大まかな距離・方向等の位置情報を検出することも可能である。

4. 欠陥検査システム

自動車部品の一部である金属製円筒部品の検査工程では、熟練作業者が流れてきた部品を1つ1つ目視による外観検査を行い、指定場所に整列させていた。

そこで、自動化例として本研究では、欠陥検査装置と搬送ロボットからなる欠陥検査システムの開発を行



写真2 欠陥検査システムの外観

った。
写真2に欠陥検査システムの外観を示す。

これは、4ヶ所の凹凸形状を持つ金属製円筒部品の傷や黒皮残りの有無を検出するシステムで、搬送ロボットがコンベア上を流れてきた部品の中から指定した部品を取り出し、検査装置にセットする。セットされた部品は、電動リニアスライドで平行移動し、光ファイバセンサにより部品の表面性状が検出される。

システムの制御およびデータ処理は、パソコンで行われ、光電センサが部品を検出すると、12ビットA/D変換ボードにサンプリング指令を出力し、光ファイバセンサからの信号をA/D変換して、メモリに取り込む。このデータから、部品の凸部と凹部を判別し、個別に平均値および凸部の長さを計算して表面性状および長さを判定するための上限、下限のしきい値を決定する。結果はディスプレイ上に表示され、欠陥の位置、大きさ、個数等を確認することができる。

5. ニューラルネットワークによるパターン認識

多品種少量生産に対応すべく昨年度開発したファジ理論を利用したパターン認識法は、分類すべきパターンがあまり多くない、あるいはパターンの分類に有効な特徴量があれば、精度良くパターンの分類が可能である。また各パターンの特徴量データのとり範囲を予め幅を持たせることにより、撮影系、撮影条件や雑音の影響を受けにくくすることができる。

しかし、分類するパターンが多くなれば、新たな特徴量の導入が必要となったり、あるいは特徴量データの幅をあまり広く設定できないため雑音等の影響の排除が困難となり、認識率の低下等の問題が生じてきた。

そこで今年度は、ニューラルネットワークをパターン認識に応用し、認識率の向上を図った。

学習途中の画面表示例を図6に示した。

5.5 特徴量の選択について

ニューラルネットワークの中身、つまり入力層から出力層の間は、ブラックボックス的存在であり、今回のパターン認識においては、入力層に入力する各特徴量がパターンの分類に、どの程度有効なのかを知ることが容易ではない。また、学習時のパラメータの設定に起因することもあるが、誤差が収束しない、あるいはパターン認識結果が安定しない場合、新たな特徴量の導入を必要とするのかどうか不明である等、特徴量の選択が困難である。

そこで、特徴量選択のために、昨年度開発したファジ理論を応用したパターン認識システムにおいて、識別木を作成するのに使用した識別度（各特徴量ごとに各々のパターン同士が識別できる程度を表す）および余裕度（各特徴量ごとに識別を行うときの余裕の程度を表す）を用いた。この方法により、余裕度の大きい特徴量から順に、パターンを識別するのに十分な特徴量集合が求まり、使用する特徴量の特定ができる。

5.6 パターン認識適用例

実際に26種類のパターンについて画像の特徴量を抽出し、学習を行った。

パターン認識実行時の画面表示例を写真3に示す。

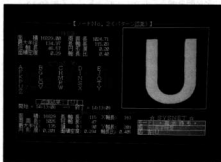


写真3 パターン認識実行時の画面表示例

ニューラルネットワークの構成は、入力層ユニット数8、中間層ユニット数8、出力層ユニット数26である。

この場合、誤差（出力層ユニットの出力と教師信号の差）絶対値の総和が0.1（平均誤差 1.4×10^{-3} ）になるまでの学習回数は9761回、学習時間は約69分であった。なお入力層に入力した特徴量は、5.5で述べた、識別度と余裕度を用いて特定したものを使用し

た。

この学習済みのニューラルネットワークを利用してパターン認識の実験を行ったところ約0.7秒でパターン認識を行うことが可能であることが分かった。しかし、これ以上の認識時間の短縮化には、特徴量の抽出（約0.6秒）が大部分の時間を占め、ニューラルネットワークによる認識時間（約0.1秒）はわずかであることから、特徴量抽出ルーチンの改良、あるいは処理速度の速いパソコンなどを使用する必要がある。

学習と同じサンプルを用いた認識率については、照明などの条件がある程度変化しても、ほぼ100%であった。一方、ファジ理論を利用した方法での認識率は、同じ特徴量を使用して、60~70%台であり、このケースでのニューラルネットワークによるパターン認識の優位性が認められた。これは、ファジ理論を利用した方法の場合、認識すべきパターンの種類が26種類と多く、また限定された特徴量のみでの使用であったため、特徴量データの幅をあまり広く設定できず、照明系、その他、雑音の影響を受けやすくなっていたためではないかと思われる。

6. 結 言

(1)昨年度までに構築してきたFA・LANシステムの搬送、検査工程に、フリーフローコンベア、走行ロボット、ロボット用視覚センサ等を組み合わせて、また認識・識別機能を開発することにより、製品、部品の多様化、あるいは生産ライン等の変更に対応が可能となった。

このシステムでは、各工程の作業結果と記憶情報を照会、反映しながら搬送するため、生産ラインでの情報の検知・収集とそれに基づく制御性等の情報化、知能化が可能である。

(2)ニューラルネットワークを応用することにより、多品種少量生産に、柔軟に対応可能なパターン認識システムを構築することができた。

この結果、従来のパターン認識装置のように高価なハードウェアを必要とせず、ローコストな画像処理システム構成で対象物体の形状認識を短時間で行う可能性を得ることができた。

文 献

- 1) 田尾他：広島県西部工技研究報告 34(1991), 53
- 2) 中野篤他：入門と実習ニューロコンピュータ、(機技術評論社(1989)
- 3) 安居院猛他：画像情報処理、森北出版、(1991)

機能性から見た曲面設計技術

坂元康泰, 南良良治, 山下弘之, 長谷川浩治

Design Technology of 3-D Surface by Analysis

SAKAMOTO Yasuhiro, NARA Ryoji, YAMASITA Hiroyuki and HASEGAWA Kouji

Recently, there are many goods formed by complicated 3-D surfaces, that is a consumer intension. Our purpose is developing the technology to design "functional" free surface by using the result of analysis. As a interface of CAE (result of analysis) → CAD (shape of goods), we developed some programs to produce co-ordinates of points which indicate a limited stress, and created new curves or surfaces by using these points. This method was effective for 2-D plate, from the view of repeated times of analysis. But it had some difficulty for 3-D solid. Because, using random numbers of points cause distorted surface. This solution is a next year theme.

キーワード: 3次元曲面, 解析, 最適設計

1. 緒 言

地域大プロとは、国（中国工業技術試験所）と地域（中国五県の企業25社、大学1、地方公設7機関）が共同研究者として行う「重要地域技術研究開発事業」である。多様で複雑な高付加価値精密成形品を短期間に安価に生産できる設計加工評価技術の確立を目的として、「自由曲面精密成形のための設計加工評価技術」の研究テーマで今年度より5ヶ年計画でスタートした。

当センター分担研究テーマ「機能性から見た曲面設計技術」は強度解析、熱解析等の解析結果を参照しながら部品形状の変更を効率的に行うことにより解析結果に裏付けられた機能的部品の曲面設計を支援することを目的とする。

新しく部品を設計する場合、又は現状部品の形状変更を行う場合、一般には仕様を満たす最適な形状を一意には決定できない。よって、設計者の経験と勘によるところが大きいと言える。しかし、例えばある荷重条件下での部品の“軽量化”を図る場合、概略の形状を設計し、その形状を初期形状として不必要な部分を削り取るという設計過程は設計者の経験や勘がなくともある程度自動化が可能であると思われる。

この設計過程をCADとCAE（ここでは狭義にコンピュータによる強度、熱等の解析）をインタラクティブに利用することにより可能にしたので報告する。なお、本研究において利用する解析及びモデラーのソフトはI-DEAS（SDRC社製）である。

2. 解析結果を用いた形状変更

設計者がCAEを利用する場合、現状ではCADで作成した形状をCAEに取り込み解析を行うことは可能になりつつある。そして、解析結果を検討することにより形状変更に関するヒントを得て、CAD上でそれを反映させる。しかし、CAEによる解析結果をCAD上にダイレクトに反映させる手段は持ち得ていない。よって、解析結果からある許容応力値を示す形状内部の座標データ（以下ポイントと言う）を算出するプログラムを開発し、それをCAE→CADインターフェースとして利用することにより形状変更（軽量化）を行ったので、その適用例を示す。

2.1 平板への適用(1)

簡単なL型形状に下向きの荷重が作用する場合の軽量化手順を図1に示す。



図1 平板の形状変更(1)

- 1) 解析条件を検討し①, モデルの作成②, メッシュの生成③を行う。
- 2) 強度解析を行い, 解析結果④からある許容応力値(しきい値)の座標を示すポイント生成プログラム⑤により複数のポイントを生成分割する⑥。ポイント群を結ぶラインは許容応力値の境界となる。このポイント群を参照して強度上 unnecessaryな部分を“カット”するオブジェクトを生成分割する⑦。
- 3) もとの形状②から⑦をカットする演算処理を行い, “軽量化”されたオブジェクトが作成できる⑧。この形状は相当応力がある値以下の部分が取り除かれた形状となっており, CADデータを持つ。この手順を繰り返すことにより, さらに軽量化を進めることが可能である。

2.2 平板への適用(2)

初期形状として正方形を用い, 2.1と同じ境界条件にて解析を行いながら形状変更を行った例を図2に示す。最大の相当応力値が変化しないように, 応力がある値以下の部分をカットしながら軽量化を進めていくと, 8ステップで面積比50%減の形状になった。これは, CADとCAEの作業をインタラクティブに行うことにより, 設計者の経験や勘では予想できない軽量化された形状が導き出せる可能性があることを示している。

2.3 ソリッドへの適用

3次元形状(ソリッドモデル)として簡単なピストン形状に適用した例を図3に示す。手順は, 平板への

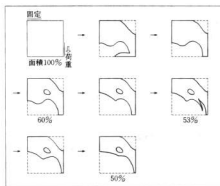


図2 平板の形状変更(2)

適用と同様であり, 相違点は, 下記の通りである。

- 1) 生成されたポイント群は3次元空間上でランダムに配置されている。このポイント群をある平面上に整列させるプログラム及びプロファイル(複数のポイントで結ばれた曲線)作成用エディター(C言語, BASICで開発)を使い, 複数のプロファイルを作成する④。
- 2) このプロファイルによるSkin処理で生成された曲面により初期形状をカットする。⑤
カットされたモデルは応力値がある値以下の部分が削除された軽量化されたモデルとなっており, 3次元モデルにおいても適用が可能であることを示している。

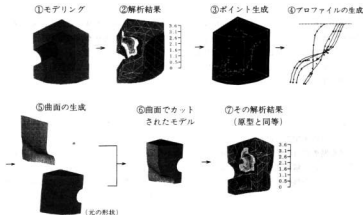


図3 ソリッドの形状変更

しかし、本手法が“安定的”な3次元形状の設計変更手法になることは以下により現状では困難である。

- (1) 図3においてさらに軽量化を進めるべく形状変更を繰り返す場合、カットによりできた複数の曲面間のブーリアン演算は現在のモデラーにとって負担が大きくなり、モデル生成の失敗を招く。
- (2) 図3の③で示したランダムなポイントから⑤で示した曲面を生成する過程でプロファイルの生成がやや困難である。

2.4 本手法の特徴

従来の形状の最適設計手法は、解析結果を評価し、

- 1) 形状は変化しないで、板厚、梁の断面形状などのパラメータを変える
- 2) 要素を削減する、または要素を構成する節点を移動させることにより、形状を変更することを繰り返す方法が多い。しかし、1)の方法は現実問題として、板厚が変化する部品の加工は困難であり、2)の方法は1回の解析により大幅な形状変更ができないため、繰り返し数が多くなる。本手法はこれらに比べて次の特徴を持つ。
 - 1) 応力値が低い部分を相当量カットすることができ、解析の繰り返し数は小さくなる
 - 2) 形状は常にCADデータを持ち、後工程(CAM等)に利用が可能となる。
 - 3) 変更された形状に添った要素生成を行うので、解析精度がよい。

3. 機能性から見た曲面設計技術 (ピストンを事例として)

ピストン形状は長年の実験(エンジンテスト)や実走を通して作り上げられてきたものである。使用環境は燃焼、往復運動、摩擦、オイル冷却等複雑な現象がからみ、現在のCAE技術のみではピストンの全体形状を決定できると思われない。しかし、ピストンの一部分を見るとその形状はある使用条件に耐えるための形状になっているとも言える。例えばピストンを図4に示すように、

- ① 燃焼圧を受け持つ部分
- ② エンジンシリンダとの衝突を受け持つ部分
- ③ ピストン往復運動時の慣性力を受け持つ部分に分け、それぞれについて解析を行い、必要な部分の集合体がピストンとしての機能的形状(仕様を満たす必要最小限の形状)になっていると捉える。

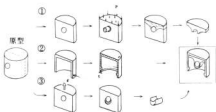


図4 解析からピストン形状を構築する方法(イメージ図)

この考えを実現するためのCAD & CAEシステムが「機能性から見た曲面設計」を支援するシステムである。満たすべき機能は下記となると思われる。

- 1) CAE(解析結果)を妥当なステップ数で形状モデルに反映させるためのCAEからCADへのインターフェース機能
- 2) 形状変化の繰り返し作業に耐えるモデラー(CAD)能力、かつ生成された複数の曲面を統合した(シンプルな)曲面(設計作業上及び加工コスト上妥当な曲面)に変換する機能

当センターの分担テーマの最終的な目標は図4に示す方法により機能部品の設計が可能となることである。

4. 結 言

地域大プロの研究テーマ「自由曲面精密成形のための設計加工評価技術」は設計・加工・評価を含む大きなテーマである。その中で、設計においては、デザイン指向により商品形状に複雑な曲面が多く用いられており、その対処方法が課題である。一方、機能部品に用いられる曲面に着目すると、その曲面はある機能を果たす境界を意味し、それはCAE(解析結果)により反映された形状となる。そこで、当センターはCAEとCADが一体化した機能的な曲面の成形技術を開発することを目標とした。

CAE→CADのインターフェースとして、ある許容応力値を示すポイント座標を利用する方法を示し、2次元平板と3次元ソリッドでの適用を試みた。その結果、2次元平板では効果的であった。3次元ソリッドでは、解析結果から生成される曲面の生成方法と複数の曲面の統合方法等のいくつかの課題がある。

水中清掃ロボットの試作研究

山下弘之, 長谷川浩治, 中塩武之, 斯波信雄, 南良良治

Research of Manufacturing Underwater Cleaning Robot for Trial

YAMASHITA Hiroyuki, HASEGAWA Kouji, NAKASHIO Takeyuki, SHIBA Nobuo and NARA Ryoji

Recently pool is used prosperously as easily leisure and health promotive institutions. But pool must be taken clean all the time in hygienetic request.

Another hand oyster culture is popular in Hiroshima. The water tank for oyster culture must keep clean all the time for normal growth of infant oyster. But cleaning of pool and water tank is very hard and it is difficult to automatic cleaning.

As one solution approach for these problem, we developed the underwater cleaning robot. It has two stepping motor for movement, one underwater pump for cleaning and one board microcomputer for automatic control of robot movement. The weight of robot is equal to buoyancy of robot in water.

For this reason, the weight of robot is zero in water and robot can move on the bottom and wall of pool or water tank. We tested this robot and evaluated the performance of movement and cleaning.

キーワード: ロボット, 清掃, 水槽, プール, 水中

1. 緒 言

近年プールは手軽なレジャー, 健康増進のための施設として広く利用されている。しかしプールは衛生面から常に内部をきれいな状態に保つことが必要であり, 現状はプールの利用のない夜間等に人手による清掃が行われているが水を張った状態での清掃は大変な労力と時間を必要とする。

また, 本県は瀬戸内海に面し魚貝類の養殖が盛んであり, その養殖水槽も稚魚, 稚貝等の正常な生育のため常に清潔な状態を保つ必要があり, その清掃も大変な労力と時間を必要とする。

そこで, これらの背景を踏まえて, プール, 水槽の清掃を人手に代わって水を張った状態のまま自動かつ効率的に行うことのできる水中清掃ロボットを設計, 試作し, その走行, 清掃試験を行うことで水中清掃ロボットの可能性, 有効性について検討した。

2. 目標機能の分析, 設定

2.1 清掃ロボットの機能分析

表1に現在使用されている清掃機器を基に整理したロボットの機能分析結果を示す。現状の清掃用機器では清掃方法はブラシとポンプによる吸引を組み合わせたもの, 移動手段はクローラが多い¹⁾。また制御方法はパターン走行で, ある程度人の操作が必要なものが

多く, また完全自動化された機器もプール(水槽)の底面のみで壁面の清掃ができないものが多い。

表1 清掃ロボットの機能分析

項目	清掃場所	清掃方法	駆動源
	底面 壁面 底+壁面	ブラシ+噴込 水噴射+噴込 強力噴込	モータ(外部電源 又はバッテリー) 高圧水
項目	ゴミの処理	移動手段	制御方法
	水とともにホースにより外部へ放出 ロボット内のフィルタで処理	ゴムローラ, クローラ 水中ファン 水噴射 外部駆動(外力)	パターンセット(自走): マイコンで制御 ランダム走行 (センサとマイコン) リモコン操作

2.2 目標機能の設定

2.1での分析から本研究で設計, 製作する水中清掃ロボットの基本要求性能は, 人手を必要としない無人運転が可能という点に主眼をおき以下のように設定した。

- ①無人による自動運転ができる。
- ②プール, 水槽内での方向転換ができる。
 - ・プール, 水槽の全面を清掃できる。
- ③障害物を回避できる。

- ④単体で清掃機能（ゴミの除去、吸引等）を有する。
 ・ロボット外部にポンプ等を必要としない。
- ⑤壁面の清掃ができる。
 ・底面だけでなく垂直に立った壁面の清掃にも対応できる。

3. 設計および製作

3.1 構造設計

水中清掃ロボットの主要仕様及び外観を表2と写真1、写真2に示す。前項で設定した要求条件にそってロボットの構造を設定し、設計、製作を実施した。

(1)主要構造

重量軽減のためアルミ材で本体主要部を構成した。ロボットの走行用に2つのステッピングモータを本体左右に、制御用ドライバ、ワンボードマイコン（Z80）を本体前後に塩化ビニール樹脂製ボックス内に水密処理をして内蔵した。モータの回転軸部にはオイルシールを2段に取り付けシールを行った。ロボットはワンボードマイコンで制御された完全自動運転を行い、各機器の電源は外部からコードにより供給する。

表2 清掃ロボット主要仕様

型式	清掃場所 清掃方法 駆動源 ゴミ処理 制御方法	底面、壁面ともに可能 スポンジブラシとポンプによる水吸引 ステッピングモータ(外部電源:コード有り) モータ容量:10W,許容トルク:25kgm ポンプにより吸引し内部フィルタで処理 ランダム走行(センサとマイコンによる制御)
主要寸法 (mm)	高さ:400 長さ:600 幅:600	
重量	1.5 kg	
主要使用機器	ステッピングモータ,ドライバ,エンコーダ 水中ポンプ,ワンボードマイコン(Z80)	



写真1 水中ロボット外観



写真2 水中ロボット外観

ロボットの周囲には4つのローラを設け、モータの回転をプリー及びベルトを介して前後のローラに伝え、それをかさ歯車で左右のローラに伝える構造とした。モータ1つで前後及び左右のローラを1つずつペアで動かし、前進及び後進時には前後のローラが移動方向に回転し、左右のローラは互いに動きを打ち消し合う方向に回転する。横方向へ移動する場合は左右のローラが指定した方向に同一方向に回転するよう制御されて移動する。この際、前後のローラは今度は互いに動きを打ち消し合う方向に回転する。

ローラはアルミ製パイプに取り替え可能なスポンジを巻き付けた構造とすることで走行と同時に清掃の機能も持つものとした。

(2)壁面走行の考え方

図1に示すようにロボットは水中で自重と浮力が釣り合い水中での重量が相殺されるようにした。また重心と浮力センタ位置を調節することでロボットは通常の姿勢だけでなく垂直姿勢でも安定状態となるようにした。このためロボットは本体内部に設けた清掃用吸引ポンプの吐き出し反力により走行面に押さえ付けられることで安定走行することから、プール(水槽)の底面だけでなく壁面の走行も可能である。

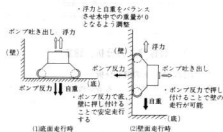


図1 走行時の自重、浮力、ポンプ反力のつりあい

(3) 清掃を行うための構造

ローラに取り付けたスポンジで底、壁面のゴミ、汚れを除去しながら走行する。除去したゴミ、汚れはロボット内部に設けた清掃用吸引ポンプで水といっしょに底部の吸い込み口から吸引し、内部のフィルタによりゴミだけを取り除き、水はポンプ吐き出し口からプール(水槽)内に戻す構造とした。

3.2 動作制御用プログラムの開発

ロボットの動作制御プログラムのフローチャートとロボットの走行経路を図2、図3に示す。ロボットの動作制御はワンボードマイコン(Z80)を用い、制御プログラムはアセンブリ言語を使用して作成した²⁾。

ロボットは最初前進(直進)を始める。プール(水槽)の壁面を登り水面に到達した時、あるいは障害物にあたった場合などロボットはいったん停止しローラが空回りする状態となる。このロボットの停止をロボット底部に取り付けた移動検知用エンコーダで検知し横移動を始め、ロボットの幅だけ横移動した時点で後退を開始する。この動作を繰り返すことでプール(水槽)内の清掃を行う。

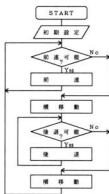


図2 制御プログラムフローチャート

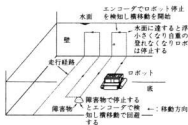


図3 マイコン、エンコーダ制御によるロボット走行経路

4. 運 転

試作したロボットの走行試験を行った。

4.1 水中走行試験

水深約60cm(ロボットが水没する水深)の試験用水槽(寸法:200cm×200cm×65cm)を作り、その中で水中での走行試験を実施した。水中内での走行状態を写真3、写真4、写真5に示す。

初期試験において清掃用吸引ポンプを動かして走行を行った。ローラと水槽内面(防水ビニールシート)との摩擦が小さく空回りが多く走行の安定性に欠けたが、直進走行からエンコーダにより停止を検知し横移動に変わり、その後逆方向に走行を始めるというプログラム通りの走行を行った。また、ローラの空回りのため壁面を登ることはできなかった。

このような走行上の問題点を解決するためにローラに巻くスポンジの材質や巻き方を工夫して水槽内面との摩擦抵抗を増やした結果、底面での走行が安定した(写真3参照)。また水槽壁面にローラとの摩擦の大



写真3 水中走行の様子



写真4 壁面に昇る途中の状態



写真5 壁面へ昇った状態

きな板を立てかけたところ、写真4、写真5に示すようにほぼ垂直に近い角度（約80°）の壁面を登ることができた。

現状の試験水槽が浅いため完全な壁面走行は行えなかったが、底面での走行は安定しており、計画した制御プログラム通りの走行が可能であった。

4.2 清掃の能力

走行中ローラが若干空回りするためスポンジが底、

壁面をこすりながら走行することになり少ない汚れ、ゴミの清掃は可能であった。また走行後のロボット内部のフィルタにはポンプの吸込みによりゴミが吸引されており、ある程度の清掃能力を有していたが、浮遊するゴミ、大きなゴミ等の清掃はポンプの能力制限もあり、できなかった。

5. 結 言

水中清掃ロボットの試作を行い、その水中走行試験、清掃能力の確認を行った。その結果、試作したロボットにより無人かつ自動によるプール、水槽の底面清掃がある程度可能で、また当初設定したロボットの動作制御も有効に行えることを確認した。壁面走行についてはほぼ垂直に近い壁面へ登る事が可能であった。試験水槽の制約から完全な壁面走行試験はできず、壁面走行性能の確認が残されたが、設計要求に合った機能を有する水中清掃ロボット製作の見通しを得た。

文 献

- 1) 日本機械学会誌, 93(1990)865,1
- 2) 横田：z-80の使い方, オーム社 (1982)

EMI (電磁波障害) 防止技術に関する研究
 電磁波遮蔽材の評価技術に関する研究

楢垣和生, 馬場祥宏, 打田澄雄, 武田幹雄, 藤田敏成*, 岡本勝三**

Studies on the Estimate Technique about Efficiency of EMI Shielding Materials

HIGAKI Kazuo, BABA Yoshihiro, UCHIDA Sumio, TAKEDA Mikio, FUJITA Toshinari and OKAMOTO Katsusuo

In the present paper, we will discuss 2 themes which made by to send technicians belong the company within Hiroshima prefecture. To summarize interpretation of the results, we can explain as follows.

- (1) For the conductive composite material mixed resin and carbon powder was superior in EMI shield and shield effect at 500MHz was 50dB in low impedance magnetic field, and 65dB in high impedance electric field.
- (2) It was found that it is very important to investigate about the effect of the impedance between the case and that cover on the shield effectiveness for the prevention measure of EMI.
- (3) It became evident that it is necessary about 10dB margin for the prevention measure of EMI against the difference of measuring results by the different measurement environment, or the difference of the distance between antenna and EUT.

キーワード: 電磁しゃへい, 電気きょう体, 評価, 電磁干渉

1. 炭素系粉末材料の電磁波遮蔽材への応用

1.1 緒言

電子機器筐体に使用される高分子材料を導電化する各種の方法が試みられている。なかでもプラスチックに無電解めっきをした材料は電磁波遮蔽性能も高く、コンピュータハウジング等へ適用されている。

一方、導電性材料を複合化した材料は、添加する導電性材料のアスペクト比がその性能を左右するため、粉体では十分な遮蔽性能を得ることが難しい。しかしながら、粉体と高分子材料を複合化することは容易で、加工性もよい。そこで、炭素系粉末材料を電磁波遮蔽材として適用すべく検討を行った。

1.2 試料の作成および試験方法

ポリエステル樹脂 (日立化成 5595PT-L) に炭素系粉末材料および銅粉等の導電性材料を混練し、触媒 (化薬アクゾ カヤエステル o-50) を加えガラスクロスにハンドレイアップで含浸後、熱プレスで加熱・加圧成形により試料を作成した。

加熱温度は 80℃、加圧力は 0.16 kgf/mm² (1.6 MPa) で、60分間保持し、試料の厚さが 1mm となるよう成形した。

シールド効果の測定は、図 1 に示すシステム¹⁾ で測定した。シールド材評価器は K E C (静岡西電子工業振興センター) 法による評価器を使用し、10MHz から 1GHz まで、10MHz ごとに測定した。

1.3 試験結果と考察

炭素系粉末材料および銅粉等導電性材料を高分子材料に複合化した試料の電磁波遮蔽効果を表 1 に示す。

樹脂と導電性材料の割合は重量比で示した。体積固有抵抗は粉体での測定値を示した。

表 1 試作した試料の電磁波遮蔽効果 (500MHz における) および体積固有抵抗

種 類	割合 (重量比) 樹脂: 試料	電界 シールド (dB)	磁界 シールド (dB)	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
炭素系 粉末材料 A 1	2 : 1	21	3	5.52 ₋₂ $\times 10$
	1 : 1	38	21	
炭素系 粉末材料 A 2	3 : 4	48	26	7.62 ₋₂ $\times 10$
	1 : 1	33	4	
炭素系 粉末材料 B 1	3 : 4	25	13	1.65 ₋₁ $\times 10$
	1 : 1	32	6	
炭素系 粉末材料 B 2	3 : 4	45	23	4.52 ₋₂ $\times 10$
	1 : 1	43	18	
炭素系 粉末材料 C 1	3 : 4	59	44	1.86 ₋₂ $\times 10$
	1 : 1	45	24	
炭素系 粉末材料 C 2	3 : 4	49	30	8.52 ₋₂ $\times 10$
	1 : 1	27	11	
電解銅粉	3 : 2	95	82	1.69 ₋₃ $\times 10$
	2 : 1	88	73	
炭素系 粉末材料 B 3	3 : 4	58	35	5.60 ₋₂ $\times 10$
	1 : 1	36	14	
炭素系 粉末材料 C 3	3 : 4	55	38	4.12 ₋₂ $\times 10$
	1 : 1	47	31	
炭素系 粉末材料 C 4	3 : 4	64	78	1.95 ₋₂ $\times 10$
	1 : 1	59	38	
炭素系 粉末材料 C 5	3 : 4	65	50	1.71 ₋₂ $\times 10$
	1 : 1	63	50	

*広島ガス機, **バブ日立工業機

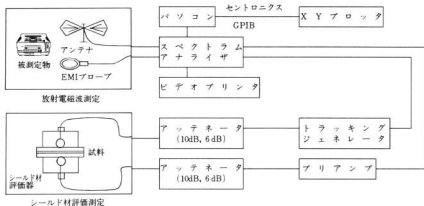


図1 シールド材料遮蔽効果測定システム

炭素系粉末材料をポリエステル樹脂に混練して使用する場合、重量比で樹脂：試料＝3：4まで配合することが可能であるが、銅粉は3：2が限度であった。

炭素系粉末材料の遮蔽効果は銅粉には及ばないが、500MHzで電界シールドが65dB、磁界シールドが50dBのものまで作成できた。

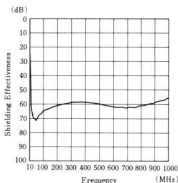
炭素系粉末材料の測定結果を図2、図3に示す。

図2はポリエステル樹脂と炭素系粉末材料C1を重量比で3対4に混練し加圧・加熱成形した試料を図1に示す方法でシールド効果を測定した結果で、電界シールド効果は60dB、磁界シールド効果は周波数依存性が認められ、とくに低周波数域で効果が小さく、この点の改良が今後の課題である。同様に図3は炭素粉末試料C3について混合割合を1対1としたもので、試料C1と同様の結果を示した。

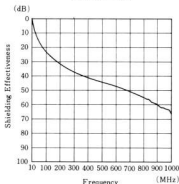
銅粉を重量比で樹脂：試料＝3：2に配合した層と、樹脂のみの層の2層で成形した試料について、加圧した場合と加熱のみの場合について遮蔽効果を測定した結果を図4に、試料の外観を写真1に示す。

加圧した場合、加熱のみの場合に比べ磁界シールド効果が40dBの効果が付与された。また、導電層（樹脂と導電性材料の複合層）と樹脂層との2層構造とすることにより幾分シールド性能は落ちるが、導電材料が少なく、絶縁層と導電層の二重構造の材料を作成することも可能である。

写真1は導電層（銅粉末層）と非導電層（樹脂層）を示したものである。



(a) 電界シールド



(b) 磁界シールド

図2 炭素系粉末材料C1の電磁波遮蔽効果
(樹脂：試料＝3：4)

なお、導電層と非導電層の厚さの比は1対1で、成形時この二層間はエポキシ樹脂シートで遮断した。

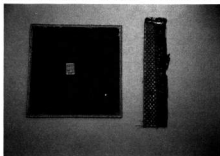
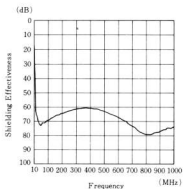
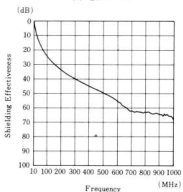


写真1 C u粉末材料を混練した樹脂と樹脂のみの2層に分けて成形した試料



(a) 電界シールド



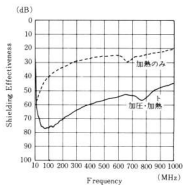
(b) 磁界シールド

図3 炭素系粉末材料C 5の電磁波遮蔽効果
(樹脂: 試料=1:1)

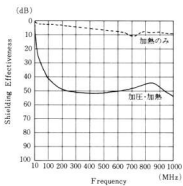
1.4 結 言

炭素系粉末材料を電磁波遮蔽材として適用するため、高分子材料と炭素系粉末材料を複合化する方法について検討した結果をまとめると次のとおりである。

- (1)炭素系粉末材料をポリエステル樹脂に混練し、加熱・加圧する方法について検討した結果、重量比で(樹脂:粉末材料=3:4)まで可能であることが判明した。
- (2)炭素系粉末材料について電磁波遮蔽材としての有効性を検討し、500MHzでの遮蔽効果は電界シールドが65dB、磁界シールドが50dBのものが得られた。
- (3)加圧・加熱成形することにより、加熱のみの成形に対し、加圧することにより、より大きい遮蔽効果を有する材料の作成が期待できる。



(a) 電界シールド



(b) 磁界シールド

図4 C u粉末材料の電磁波遮蔽効果
(樹脂: 試料=3:2)

2. 電子機器のEMI防止

2.1 緒言

マイクロコンピュータを搭載した制御装置から放射される電磁波ノイズに対し、各種の規制が加えられている。さらに、イミュニティ（耐ノイズ防衛性能）についても規制が加えられようとしている。そこで、機器に使用される筐体および機器の指向性等を考慮し、効果的にEMI防止をはかる方法について検討した。

2.2 供試機器および測定方法

マイクロコンピュータを搭載した制御機器の筐体形状を図5に示す。

マイクロコンピュータ1および2は放射性ノイズの測定を、マイクロコンピュータ3はコモンモードノイズをノイズシュミレータ（三基電子工業、ENS-24P）から重畳する場合のノイズ波形測定に使用した。

マイクロコンピュータ1および2について、試作した1ターンループアンテナを使用し、機器筐体の遮蔽性能を図6に示す状態で測定した。また、稼動状態で、オープンフィールドにおいてアンテナと供試機器との間を1mとして、図7に示す測定システムで放射性ノイズレベルを測定した。

マイクロコンピュータ3は電源ラインへ重畳したコモンモードノイズについて、CPUの正常時および誤

動作時のノイズ波形をストレージオシロ（テクトロニクス 2431L）で測定した。

2.3 測定結果

図6の配置で測定した結果を図8に示す。筐体の上面に蓋をした場合、マイクロコンピュータ1についてはアンテナの方向（水平、垂直）にかかわらず、500MHz以上の周波数帯では約5dBの遮蔽効果が認められる。しかしながら、500MHz以下の周波数帯では

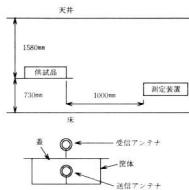


図6 マイクロコンピュータ筐体の遮蔽効果の測定

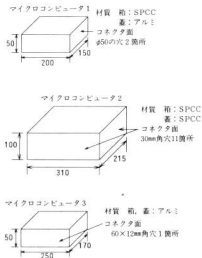


図5 マイクロコンピュータの筐体形状

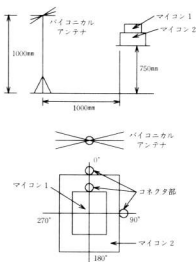


図7 稼動状態におけるマイクロコンピュータの放射性ノイズ測定

差が認められなかった。これは蓋と筐体との間の電気的密着性が十分でなく、有効な遮蔽効果を得るには、この間のインピーダンスを十分低く保つことが重要であることを示す。

マイクロコンピュータ2については図8に示すように、アンテナの方向にかかわらず、500MHz以上の周波数帯で約10dBの遮蔽効果が認められた。マイクロコンピュータ2は1に比べ、蓋と筐体との密着性が十分で、この間のインピーダンスは十分低いためこの差が生じたものである。

一方、蓋はアルミ製あるいは銅製であるにもかかわらず10dB程度の遮蔽効果しか得られないのは、筐体に設けたコネクタ用の開口部の存在によるものと考えられる。

マイクロコンピュータ2の、稼働状態における放射ノイズを図7の状態にて測定した結果を図9に示す。

マイクロコンピュータ1の放射ノイズの指向特性はアンテナ垂直の場合は、いずれの向きでも104MHzで30dB程度の電界強度が測定されたが、アンテナ水平の場合は、165MHzのピークが測定された。電源および信号ケーブルのある面を0度とすれば0度の方向と180度の方向でのみ顕著なピークがなく指向性が認められた。

マイクロコンピュータ2の指向特性は図9に示すように、アンテナ垂直の場合はいずれの向きでも104MHzで30dB程度の電界強度が測定されたが、アンテナ水平の場合は116MHzのノイズで、垂直方向に比べ10dB程度低い結果が得られた。

マイクロコンピュータ3について、ノイズシュミレータによりコモンモードノイズを電源ラインに重畳した場合の、コンピュータのCPU上で測定したノイズ

波形を図10に示す。図において、aは重畳するノイズ波形を、bはノイズ対策前のCPU上での波形（パルス幅1 μ S）、cはノイズフィルタおよびアース強化により、コンピュータにノイズ対策したときのCPU上でのノイズ波形を示す。

対策により、耐コモンモードノイズ電圧1400V程度となり、CPU上で測定されるノイズ波形からも、対策前後での差が認められる。

VCCIで規定されるオープンサイトで測定した値(10m)、と一般のオープンフィールド(市街地)で、かつ1mでの測定値を10mに換算した値を比較した結果を図11に示す。

VCCI等の規制を満足するかどうかの試験を事前に行うために、一般フィールドで測定した結果に対し、規制を満足するオープンサイト(地面は金属板)との比較では約10dB程度の差が生ずる場合があり、EMI対策はこの点を十分、認識しておく必要がある。

また、開口部の大きさおよび厚みとの関係で減衰効果が計算されるが、シールド材料評価器で一定の開口面に対し、厚さを3倍に変えてその差を測定した結果では、10から20dB程度の差にとどまった。電子機器筐体はコネクタ、放熱等の開口部が必要でこの部分の対策を検討しておかねば有効な対策はできない。

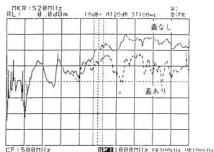


図8 マイクロコンピュータ2の筐体遮蔽効果
(アンテナ方向：水平)

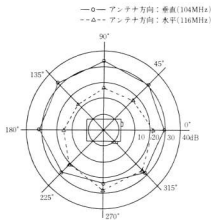
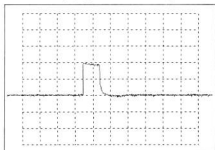


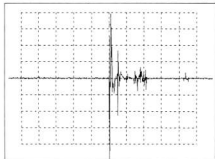
図9 マイクロコンピュータ2の電界強度指向特性

VOLTS=50(V/div) SWEEP TIME=1(μ sec/div)



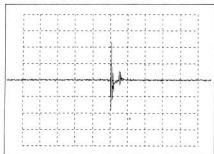
(a) ノイズシミュレータのパルスノイズ波形
(100V出力時)

VOLTS=0.2(V/div) SWEEP TIME=2(μ sec/div)



(b) コンピュータ3に400Vのパルスノイズを印加した時の
CPU上のノイズ波形 (対策前: 暴動作)

VOLTS=0.2(V/div) SWEEP TIME=2(μ sec/div)



(c) コンピュータ3に400Vのパルスノイズを印加した時の
CPU上のノイズ波形 (対策後: 正常動作)

図10 コンピュータ3にコモンモードノイズを重畳
させた時のCPU上のノイズ波形

(dB μ V/m)

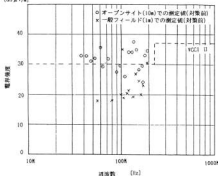


図11 マイクロコンピュータ2のオープンサイト(10m)
での測定値と一般フィールド(1m)での測定値の
比較(10mに換算後比較, アンテナ方向: 垂直)

2.4 結 言

マイクロコンピュータを搭載した制御機器のEMI防止を図るため、機器に使用される管体の開口部および機器から放射されるEMIノイズの指向性等を測定し、EMI防止を有効に行うために検討した結果をまとめるとつぎのとおりである。

- (1) 機器のEMIノイズの指向性は開口部の影響もあるが、機器に接続されるケーブルの影響が大きい。
- (2) コモンモードノイズの防止にはアース強化が有効で、CPUへの影響もかなり低減され、ノイズ耐性が向上する。
- (3) VCCI等の規制では機器から発生する放射ノイズの測定は機器とアンテナ間を3mとしているが、事前評価測定として1mで行った場合、その誤差が最大で10dB程度となる場合がある。

これは、平成3年度広島県技術バイオニア養成事業ORT研修において、企業から派遣された研修生が実施した成果の概要である。

文 献

- 1) 檜垣他: 広島県西部工技研究報告, 33(1990), 29

新素材の精密加工 焼入鋼の穴あけ加工

南良良治, 新田 明, 山下弘之, 三谷憲三, 山中 修*, 倉本実津夫**

Research about Drilling of Hardened Steel

NARA Ryoji, NITTA Akira, YAMASHITA Hiroyuki, MITANI Kenzo, YAMANAKA Osamu and KURAMOTO Mitsuo

We tested drilling of prehardened steel (HRC 40) by using drilling machine and carbide drill in the limit of drill life. In these tests, we evaluated the damage of drill, accuracy of drilling and characteristics of quality of affected zone by drilling and hardness and we got followings about capacity of carbide drill.

- (1) The drilling limit of one carbide drill in point of view about accuracy of drilling and abrasion of drill is about 30 times.
- (2) Accuracy of drilling is about $+0.04 \sim 0.17$ mm. Hole direction change slantingly with damage of drill.
- (3) Material structure after drilling almost does not change. But hardness of hole surface becomes Hv30~100 with damage of drill.

キーワード: 穴あけ加工, プレハードン鋼, 超硬ドリル

1. 緒 言

焼入鋼は耐摩耗性や強度が必要な金型や機械部品等にしばしば使用されている。熱処理をしていない材料と比較して、加工工程の省略、加工歪が生じない、加工コスト低減等の利点がある反面、材料硬さが大であるため非常に加工しにくい欠点がある。

そのため、本研究ではこの難削材の穴あけ加工方法の解明及び加工面の品質挙動について試験、検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

焼入れされたプレハードン・金型用鋼を写真1に示す直線二段切刃形状に研削された超硬ドリルを使用し、直立ボール盤により乾式で穴あけ加工を行い、一定穴あけ個数毎に加工穴の寸法精度、ドリル切刃形状の損傷形態の計測、加工穴の変質層などの観察を表1に示す機器により行った。

3. 実験結果と考察

3.1 穴あけ性能

高硬度材料加工用超硬ドリルにより、板状の金型用鋼(焼入れ硬さ: HRC 38~40)を表1の加工条件で

表1 穴あけ加工条件と評価装置

工 作 機 械	吉田鉄工製 直立ボール盤 YUD-600
ド リ ル	φ6超硬ドリル(アメリカメタルリム-パール社)
被 削 材	プレハードン・プレス金型用鋼 (植田製鋼社 スタープレート SPH40) 硬さ: HRC 40 板厚: 8mm
被削材の組成 (%)	C 0.28, Si 0.43, Mn 1.12 S 0.063, Cr 2.46, Y 0.10, Mo 0.31
穴あけ加工条件	回 転 数: 1300 rpm 送り速度: 0.05mm/rev
工具損傷測定	日本光学製 MODEL 7投影機
硬 度 測 定	御明石製 微小硬さ計 型式: MVK-G2, 試験荷重: 25g
加工変質層観察	オリンパス光学工業㈱製 型式115 倒立型顕微鏡 倍率: $\times 400, \times 100$
加工精度測定	㈱ミツトヨ製 ホールテスト MS-368
輪郭形状測定	㈱ミツトヨ製 輪郭形状測定機

貫通穴の加工を行い、穴あけ加工能力、工具の損傷状況を観察し、実用的な穴あけ性能を求めた。

φ6ドリルによる乾式切削では、写真1に示すように高硬度材料の加工のため、切刃のチャッピングの発生頻度が高く、しかも摩滅的摩耗が大きい特徴がみられる。このため、穴あけ個数30個当たりから図1に示すように急激な摩耗が増大し、図2の穴あけ加工面でもわかるように、板材基準面から垂直な穴が開かず、斜

*南広和精機, **南浜中工業, ***南広エンジニアリンク

行した穴あけ加工面となり、ドリル切刃の損傷状態の悪化とともにますます斜行傾向が増大する。このことから実用的な穴あけ個数は30個位が限度である。斜行の原因としては、ツイストドリル切刃左右の摩耗状況に相違があり、切れ味のアンバランスによる加工が行われるため、斜行するものと考えられる。

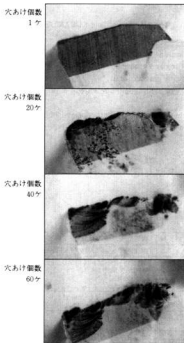


写真1 ドリル切刃の損傷状況

3.2 穴あけ加工品位

加工品位としては加工精度、加工面付近の硬さの変化、顕微鏡組織、仕上げ面のあらさ等を取り上げた。

加工精度については図3に示すように加工穴数5個毎に加工穴の上部、中央部、下部を各々計測した。穴の拡大しろは、穴あけ個数10~15個あたりで一番拡大しろが大きく、その後はドリル切刃の摩耗と共に減少傾向を示す。穴あけ位置の拡大しろは、ドリルの拘束力の関係から、穴上部が一番拡大しろが大きいことがわかる。穴中央部や下部ではドリルの切刃及びリーディングエッジはある程度穴あけ深さが進行しているため切刃部の振れが拘束されながら回転することで穴の拡大しろは上部と比較して小さくなる。

加工面付近の硬さについて図4に示す。

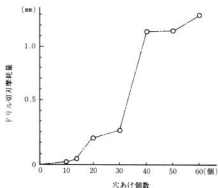


図1 穴あけ個数とドリル摩耗量との関係

硬さ測定にあたっては被削材を穴あけ後、砥石切断機により半割りに切断加工したものを、穴側面にできるだけ近づくように両頭グラインダで荒研削を行った後、平面研削盤で研削仕上げを行い、加工変質層が発生しないように、ペーパー仕上げ及びバフ研削を行った試料の穴あけ面と同等な面の硬さを微小硬度計により、一試料5~6点を計測しその平均値を測定値としてプロットした。

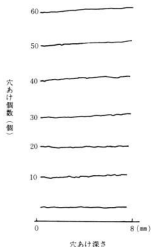


図2 穴あけ加工面の輪郭形状

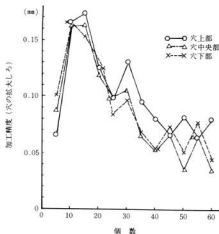
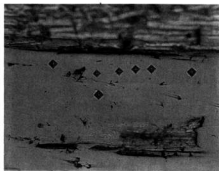


図3 穴の拡大しろ



試料 No.35 倍率 ×400

写真2 微小硬さ測定

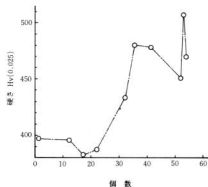


図4 穴あけ個数と加工硬化の関係

母材硬さの平均値がHv400程度であり、またこの図からわかるように穴あけ個数20個台までは加工硬化層はほとんど見受けられない。穴あけ個数が30個を越えたあたりから、穴あけ加工面での加工硬化現象があらわれ、母材と比較してHv30-107の幅で硬さが増大し、加工硬化層の厚さは数 μm オーダーの硬さであった。

顕微鏡組織についてはほとんどの変化は認められなかった。仕上げ面あらさは、新品のドリルでの穴あけ加工面でRmax40 μm 、穴あけ個数10個時点で22 μm 、20個-16 μm 、30個-21 μm 、40個-36 μm の値となり、一定性は見られなかった。

ドリルによる穴あけ面としては、他の鋼材と比較した場合、むしろ仕上げ面は良好である。

加工品位で問題になるのは加工精度で、穴の拡大しろのバラツキが大きいことが指摘される。

この対策として目的の穴径より小さいドリルで穴あけした後リマ仕上げを行えば、ほとんど目的の穴径に上げることが可能で仕上げ面あらさも向上する。加工硬化や穴の真円度については穴あけ個数30個あたりを基準にしてドリルの再研削か、または新品のドリルによる再加工をすべし。

4. 結 言

焼入れされたプレハードン鋼の穴あけ加工を行い次の結果を得た。

- (1)超硬ドリルによる穴あけ加工では被削材(硬度Hv C38-40、板厚8mm)で穴数30個位が加工精度、工具再研削両面からみて限界である。
- (2)加工精度については加工穴数30個当たりから加工穴が斜行傾向を示す。また、穴の拡大しろはドリルの切れ味や切屑の排出、切削時の拘束力など総合的に考える必要があるが、本実験ではドリルの切れ味の影響が一番大きい。
- (3)加工面の品位については顕微鏡組織では加工面の組織変化はほとんど認められなかった。

加工硬化層については穴あけ個数30個すぎ当たりから硬化現象が現れ、硬化層の厚さは数 μm オーダーの値である。仕上げ面あらさは、Rmaxで40-16 μm 程度でバラツキが多い。被削材への快削性介在物や焼き入れ硬さのバラツキ等の影響があるものと考えられる。

耐熱合金（インコネル718）のレーザ切断加工試験

山下弘之, 南良良治, 中塚武之, 斯波信雄

Laser Cutting Test for Super Heat Resisting Metal (Inconel 718)

YAMASHITA Hiroyuki, NARA Ryoji, NAKASHIO Takeyuki and SHIBA Nobuo

Inconel 718 as known super heat resisting metal is used for structural metal of several machine like gas turbine. But Inconel 718 is difficult-to-cut metal and its characteristics of cut, grinding, drilling, etc. is not clear yet.

In this study, we cut inconel 718 by using CO₂ laser. And we clarified the characteristics of laser cutting of Inconel 718 as followings.

- 1) CO₂ laser with max power ~1kw can cut inconel 718 which of thickness is above 5mm.
- 2) Ranking of cutting ability based on used assistant gas is ①O₂, ②Air, ③(Ar, N₂).
- 3) Relationship between laser power and cutting speed during assistant gas is the same in spite of difference of thickness.
- 4) Heat affection on laser cutting zone is small on condition that low power and high cut speed.
- 5) Ranking of heat affection area based on used assistant gas is ①O₂, ②Air, ③(Ar, N₂).
- 6) Heat affection is big with much flow rate of assistant gas.

キーワード：耐熱合金, インコネル718, CO₂レーザ,

1. 結 言

タービンエンジンなどで用いられる耐熱合金は難削材が多く、加工特性が未だ解明されていない点が多い。

工業技術院中国工業技術試験所との平成3年度共同研究では、超耐熱合金であるインコネル718を対象とした各種加工法の比較試験を行った。当センターではCO₂レーザ加工技術について試験を行い、その加工特性等を検討したので報告する。

2. 試 験 方 法

2.1 試験装置(レーザ加工機)の概要

使用したレーザ加工機の仕様を表1に示す。

表1 レーザ加工機仕様

型 式	炭酸ガスレーザ加工機(東芝LAC-553P)
定格出力	1.0 kW
出力モード	シングルモード
発振波長	10.6 μm *
発信機	CW/パルス
アシストガス	O ₂ , N ₂ , Ar, 空気(60~130ℓ/min)
焦点距離	57, 7.5', 10"(Z ₆ -S, レンズ)(寸)

2.2 試験方法

表面を研磨した板状のインコネル718の試験片を、CO₂レーザで加工条件(出力, 送り速度, アシストガス

等)を変化させ切断し、加工特性(切断特性, 切断面の熱影響)を評価した。切断試験は他の切断部に熱影響が及ばない程度に間隔をあけながら加工条件を各々変えて切断長さ20mm一定で行った。また、切断後の評価(観察, 硬さ測定)のため切断面は研磨した後、電解エッチング(60%硫酸溶液)で処理した。

2.3 試験項目及び条件

2.3.1 切断特性

加工条件(出力, 送り速度, アシストガス, 板厚)による切断性能(切断の可否)の変化を調べ、切断可能な出力-送り速度の関係を求める。表2に試験条件を示す。

表2 試験項目及び条件(切断特性)

項 目	出力, 送り速度, アシストガスによる切断性能の変化
出 力	100 ~ 1000 W
送 り 速 度	100 ~ 1000 mm/min
アシストガス	O ₂ , N ₂ , Ar, 空気
板 厚	1, 3, 5 mm
焦点位置	表面, +1 mm
ノズル径	1, 6 mm

2.3.2 切断部の熱影響の検討

切断面は加工条件により差はあるものの図1および写真1に示すようになった。切断面の表面には切断時に融けた材料が再び凝固した層(変質層)と、その内側

に切断時の熱影響で軟化した層が見られ、切断前のインコネル材で測定したピッカース硬さ(～470HV程度)に比べ半分程度の硬さとなった。この切断端面より軟化した層までを熱影響部とし表3の項目及び条件で熱影響部について評価した。

表3 試験項目及び条件(熱影響部の検討)

項目	アシストガスの種類、流量による違い	出力、流量による違い
出力	最大(～1000W)	100～1000W
送り速度	500mm/min	100～1000mm/min
アシストガス	O ₂ , N ₂ , Ar, 空気 (60, 100, 130ℓ/min)	O ₂ , N ₂ , Ar, 空気 (100ℓ/min)
板厚	3mm	1, 3, 5mm
焦点位置	表面	表面, +1mm
ノズル径		1, 6mm



写真1 切断部の状況

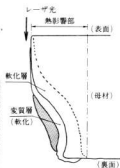


図1 切断部の構造

3. 試験結果

3.1 切断特性

(1)出力、送り速度、アシストガスを変化させた場合の切断性能

図2に板厚5, 3, 1mmでアシストガスを変化させた時の切断可能な出力、送り速度の関係を示す。

各板厚ともにアシストガスに対する切断限界線(図中破線)が得られ、酸素の切断力が最も高く、空気, Ar, N₂の順に切断可能領域が高出力、低送り速度側に傾注する。また、切断限界線を最小二乗近似で1次直線に近似すると(図中実線)、データ点の多少によるばらつきはあるが各板厚ともにアシストガス毎の近似直線の傾きの比はほぼ同程度で次のようになった。

酸素: 空気: Ar: N₂ = 1.2: 2.6: 2.6

これは切断可能な出力-送り速度の関係に与えるアシストガスの影響は板厚が違ってても同じであることを

示しており、インコネル材のレーザー加工では、板厚に関係なく送り速度に対する出力の増加率はアシストガスの種類でほぼ一定で、出力の絶対値は酸素、空気, Ar, N₂の順に大となる特性を持つと考えられる。

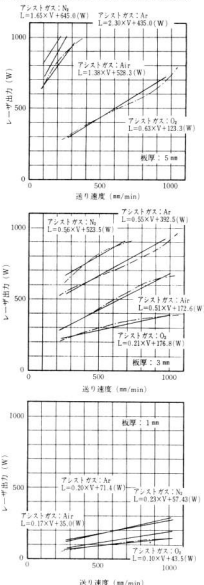


図2 切断可能な出力-送り速度の関係

3. 2 熱影響部の検討

3.2.1 アシストガス、流量による熱影響部の変化

(1)アシストガスの違いによる変化

図3および写真2に板厚5mm, 3mm, 1mmでアシストガスを変化させた場合の熱影響部の大きさと板厚3mmの切断部の状況を示す。ばらつきはあるが酸素が熱影響部が最も大きく、次いで空気でAr, N₂は同程度となった。これは酸素は切断部を酸化させ、ドロスの発生も多く切断面は悪化し熱影響部が大きくなるため

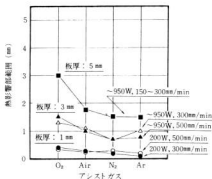


図3 アシストガスの違いによる熱影響部範囲の変化

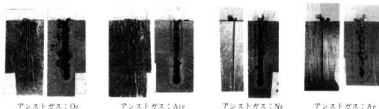


写真2 アシストガスの違いによる切断状況の変化

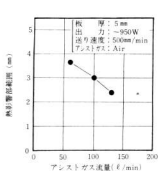


図4 アシストガス流量の違いによる熱影響部範囲の変化

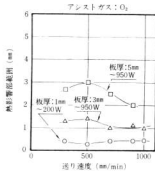


図5 送り速度による熱影響部範囲の変化

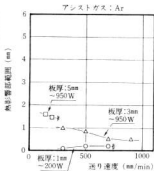


図6 送り速度による熱影響部範囲の変化

で、空気の場合その影響は小さく、更にN₂, Arは不活性ガスであるため酸化の影響が無く熱影響部が小さくなると考えられる。また板厚が大きいほどアシストガスの違いによる差が大きくなった。

(2)流量による変化

図4にアシストガス流量(酸素)を(60, 100, 130) l/minに変化させた場合の熱影響部の大きさを示す。アシストガスはレーザーにより融解された切断部の部材を吹き飛ばす効果を持つが、流量が少ない程その効果が少なく熱影響部が大きくなったと考えられる。

3.2.2 出力、送り速度の違いによる変化

(1)送り速度による変化

図5, 図6にアシストガスを酸素, Arの2種類として出力一定で送り速度を変化させた時の熱影響部の変化を示す。酸素ではドロスの発生も多く切断面が悪く、またArでは小さい送り速度で切断できないためデータが少なく各板厚ともにばらつきはあるが、全体的には送り速度が大きくなるにつれ熱影響部が小さくなる傾向が見られた。

②出力による変化

図7、図8にアシストガスを酸素、Arの2種類として送り速度一定で出力を変化させた場合の熱影響部の大きさの変化を示す。アシストガス、板厚の違いにより差があるものの全体的に見て出力が小さい程熱影響部が小さくなる傾向が見られた。

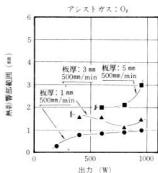


図7 出力による熱影響部範囲の変化

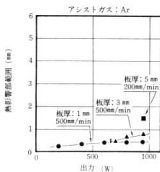


図8 出力による熱影響部範囲の変化

4. 評価

インコネル718のレーザ切断加工特性は次のようになる。

4.1 切断能力について

- ①最大出力1KWのCO₂レーザでアシストガスを酸素とした場合板厚5mm以下のインコネル材の切断が十分可能である。これに対し空気、Ar、N₂では板厚5mmがほぼ切断の限界で、しかも切断可能な加工条件(出力、送り速度)は限られたものとなる。
- ②切断力の高い順は酸素、空気、Ar、N₂となった。
- ③送り速度に対する出力の増加率に与えるアシストガスの影響は板厚により変化せずほぼ一定で、その比は(酸素:空気:Ar:N₂)=1:2:2.6:2.6)となる。

4.2 熱影響部の大きさについて

- ①熱影響部の大きさは酸素が最も大きく、次いで空気でAr、N₂は不活性ガスのためその影響は少ない。
- ②アシストガス流量が多い程熱影響部は小さく、逆に少ないと熱影響部が大きくなる。
- ③熱影響部は条件によりばらつきはあるが全体的には送り速度が速く、出力が小さい程小さくなる傾向となった。

以上のことから、最大出力1KW程度のCO₂レーザでインコネルを加工する場合、切断能力の点で酸素が最もよく5mm以下の板厚の切断が十分可能であるが、熱影響部が大きくなる欠点がある。また熱影響を小さくする加工条件はアシストガスを不活性なもの(Ar、N₂)にし、切断可能範囲で小さい出力、大きな送り速度とするのが良いと考えられる。

5. 結 言

超耐熱合金であるインコネル718のCO₂レーザによる切断試験を実施し、板厚5mm、3mm、1mmの3種類について出力、送り速度及びアシストガスを変化させた時の切断特性を求めた。また切断部の熱影響部の検討を行った。本試験で得られたデータを用いれば実際にインコネルの切断作業において板厚5mm以下の材料の切断を行う場合、切断可能で切断面も良好となる最適条件(出力、送り速度、アシストガス等)の設定が可能である。

文 献

- 1) レーザ応用工学 通商産業省工業技術院, 190
- 2) J.F.Radavich Journal of Metals, (1988), 42

ロボットによる金型磨き工程の自動化手法の研究

山下弘之, 長谷川浩治, 南良久治, 三谷憲三, 山中 修, 倉本天津夫**

Research of Automization of Metal Model Abrasion by Industrial Robot

YAMASHITA Hiroyuki, HASEGAWA Kouji, NARA Ryoji, MITANI Kenzo, YAMANAKA Osamu and KURAMOTO Mitsuo

It is difficult to automate the metal model abrasion because of the following reasons.

- (1) Metal model has very complexity shape which mix the plate, spherical, cylinder, etc.
- (2) Only one metal model is almost manufactured.
- (3) Metal model is abraded due to selection theory which most projection area is abraded first.
- (4) It is difficult to check the surface ruffness, shape accuracy in the middle of abrasion.

In this study, we made the automatic system of metal model abrasion by using the industrial robot, developed the abrasion tool, tool handling mechanism, and robot control programing method, etc. And we tested this abrasion system and arranged the metal model abrasion data for this system.

キーワード：金型、磨き、ピックフィードマーク、産業用ロボット、NC工作機

1. 結 言

自動車、家電など多くの産業分野で幅広く使用される金型は、表面が3次元の滑らかな自由曲面等で構成される。この3次元曲面の加工はNC工作機械でボールエンドミル等の点接触工具で行われ、機械加工後創成された3次元形状には、図1に示すように、工具の送り間隔（ピッチ）に並ぶピックフィードマーク（切り残し）が残る。

金型の仕上げ加工では、このピックフィードマークを除去し滑らかな形状にし、その表面を所定の粗さに仕上げる。しかしその作業は人手による電動、エア駆動工具ややすり、研磨布紙等を用いたもので、熟練を要するとともに悪環境下での肉体労働でもあり、熟練技術者の不足や納期、コストなど金型製作上の大きなネックとなっている。そこで、この解決方法のひとつとして市販の小型産業用ロボットを中心として磨き加工用工具、工具保持機構、ロボット制御用プログラミングの開発を行い、金型の自動磨き作業を行う基本的なシステムを構築し、金型磨き工程の自動化を図るため、検討を行った。

2. 磨きシステム概要

2.1 磨き工程の分析及びシステム要求条件の設定

金型磨き作業の自動化を妨げる問題点を分析して、構築するシステムの要求条件を設定した。

2.1.1 磨き作業の分析

自動化を妨げる問題点は次のように分析される¹⁾。

- (1)複雑な形状：金型は平面、球面、円筒面および自由曲面が複合された複雑な形状からなる。
- (2)一品生産品：金型は大部分が一品生産品で、形状入力や教示、段取りに時間をかけられない。
- (3)選択原理に基づく加工：磨きは突出した箇所から順に微量を除去する定圧加工のため、同じ条件で均一に磨かないと部分的に磨き過ぎ、形状精度の確保が難しく、工具の押付け荷重の方向、大きさ、送り速度、磨き方向が精度維持上重要な要素となる。
- (4)精度、表面性状の測定精度：3次元曲面の精度、うねりや面粗度、ピンホール等加工中の自動測定が困難である。

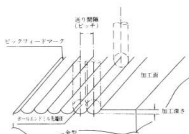


図1 金型機械加工面の構造

*麻広和精機, **横浜中工業, ***麻広エンジニアリング

2.1.2 システム要求条件の設定

問題点(2)(3)を主に、要求条件を設定した。

(1)高精度の加工(磨き)の実現；次の条件で工具設計及びロボット制御を行う。

- a. 工具が磨き面に常に一定荷重で接する (面圧一定)
- b. 工具が磨き面に対して常に垂直に接する (角度一定)
- c. 工具が磨き面の接線方向に常に一定速度で移動する (速度一定)

(2)形状教示作業の低減；機械加工時に使用したNCデータを基に、磨き加工用データを作成して、利用するプログラミング手法を開発する。

2.2 金型磨き装置の設計、製作

要求条件に基づき各装置の設計及び製作を行った。

2.2.1 システム全体構成

写真1に金型磨き加工システムの全体構成を示す。

小型産業用ロボット、コントローラ及び磨き工具、金型固定用台、磨き工具の空圧制御系統、ロボットの動作制御を行うためのパソコン等から構成される。



写真1 金型磨き加工システムの全体構成

2.2.2 磨き工具及び周辺機器の設計、製作

写真2に磨き工具の外観を示す。エアグリダを直動案内で支持し、エアシリンダの圧力制御によりエアグリダ先端に付く小型ディスクペーパー(紙やすり；以降砥石と称す)を金型の加工面に一定圧力で押しつける構造とした。エアシリンダのストロークに余裕を持たせ、被削材の面形状の変化に工具を追従させ、加工表面の突出した箇所から順に微量を除去していくという選択的加工を可能とした。

2.3 ロボット制御用プログラミング手法の開発

磨き工程の自動化には、金型を構成する平面、曲面等の3次元曲面をロボット(自動加工機)にデータと



写真2 金型磨き工具

して入力する作業が必要であり、この教示作業の低減を計るため、金型機械加工用のNCデータを利用するシステムの開発を行った。図2にNCデータを磨き加工用データに変換するためのプログラムのフローチャートを示す。機械加工用NCデータはGコードで記述されており、変換プログラムは、NCデータを磨き工具が常に加工表面に垂直で面の接線方向移動速度が一定となるようなロボットの動きを制御する磨き加工用データに変換する機能を有する。

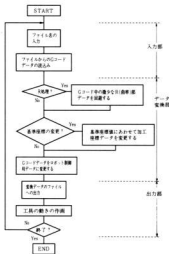


図2 データ変換プログラムフローチャート

3. 磨き試験

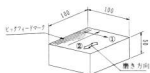
構築したシステムを使い加工時の工具押し付け荷重、送り速度、砥石の種類等をパラメータとしてモデル金型の磨き試験を行い、加工前後での表面粗さ、形状精度の比較を行うことで本システムの加工能力の検証、加工の最適条件等の整理を行った。

3.1 試験項目及び試験条件

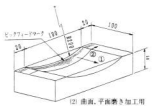
表1に示す試験項目および試験条件で磨き試験を行った。また図3にモデル金型を示す。

表1 試験条件

試験項目	平面、直線磨き加工	平面及び曲面を含むモデル金型の磨き加工
内容	平面、直線移動のみの磨きを行う	平面と曲面(深さ=200μm)から構成されるモデル金型の磨きを行う
試料	小型ディスクペーパー(紙やシリ)	粒度20, 100#
送り速度	5 ~ 15 mm/sec	粒度20, 100#, 400#
押し付け荷重	1.5 Kg (予備試験で設定)	
アライナグ	60%運転 (使用したコンプレッサの容量制限上の最大運転点)	
磨き輪(ピッチ)	砥石の幅	砥石の幅 モデルの半分(4mmピッチ)



(1) 直線、平面磨き加工用



(2) 曲面、平面磨き加工用

・加工条件：径600のボールエンドミルによりピッチ2mmで加工
①、②：表面粗さ、輪郭形状の測定方向

図3 モデル金型

3.2 試験結果

3.2.1 直線、平面磨き加工試験

磨き加工前後の金型の表面粗さ及び輪郭形状を図4に示す。加工前は高さ70μm程度、間隔2mmのピックフィードマークがあるが、磨き加工により4μm程度の粗さに仕上げられた。また輪郭形状は直線形状に対

して20~40μmの範囲でうねりがある程度まで仕上げられた。形状は中心が盛り上がった緩やかな曲線で、これは砥石が磨き始める点と終わりの点では、他の部分に比べ時間的に長く砥石が接するためである。

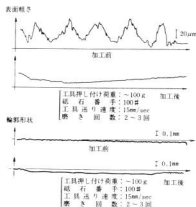


図4 加工前後での表面粗さと輪郭形状

3.2.2 曲面、平面磨き加工試験

最初に、砥石の幅での磨きを行った。図5に3ケースの磨き前後の金型の表面粗さの比較を示す。加工前は高さ70μm程度、間隔2mmのピックフィードマークがあるが、砥石100#, 送り速度5, 15mm/minでの磨き加工により4μm程度に仕上げられた。3.2.1と同様に

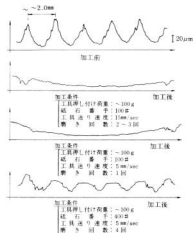


図5 加工前後での表面粗さの変化

送り速度により磨き回数に違いが見られた。また400#では4回の磨きでも半分程度しか研磨できなかった。輪郭は加工前後で外観上判別できる程の差はないが、コーナー部と端部で磨き過ぎが生じ、送り速度5mm/secで0.05mm、15mm/secで0.1mm程度直線形状から変化した。

次に、モデル金型の半分を連続で磨いた。磨きは4mm間隔で行い、砥石の交換は4ピッチ毎に行った。半分を連続で磨く場合、1回の磨き時間は約7分要した。

写真3にモデル金型の磨き加工前後の外観を示す。加工前は高さ70～80 μ m程度、間隔2mmのピクチャードマークがあるが、2～3回の磨きにより4 μ m程度までに仕上げられた。

図6に加工前後の輪郭形状を示す。加工前後で外観上判別できる程の差はないが、曲面と平面がつながるコーナー部および金型の端部で磨き過ぎとなり、0.05～0.1mm程度直線形状から変化した。これは磨き工具の動きが機械加工時の点接触工具の軌跡とはほぼ同じのため、図7に示すように砥石の中心点がコーナー部及び端部に位置し、砥石の半分しか磨き面に接せず面圧が大きくなるためと考えられる。また、測定方向②の輪郭形状は直線形状に対して20～40 μ mの範囲でうねりが生じた。

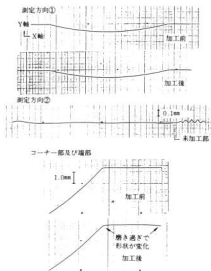


図6 加工前後での輪郭形状の変化

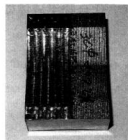


写真3 磨き加工前後の金型外観

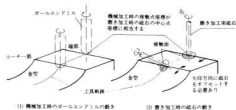


図7 ボールエンドミルと磨き加工用砥石の動きの比較

3.3 評価

試験結果から本システムの磨き加工能力、条件について次のように整理される。

- (1) 平面、直線移動および平面、曲面を含むモデル金型ともに磨き加工は十分可能で、押し付け荷重～1.5kg、やすり100#、送り速度5、15mm/secの条件で磨き回数1～3回で磨きが完了し、表面粗さ、形状精度ともにほぼ良好な結果が得られた。
- (2) 金型のコーナー部および端部で磨き過ぎが生じ、磨き工具の動作制御の改良が必要であった。
- (3) 磨きの際の工具姿勢制御が重要で、砥石の接触具合によっては磨きが不均一となり形状のうねり等が生じた。

4. 結 言

構築したシステムにより金型磨き加工を自動化する上で一定の成果を得た。今後さらに複雑なモデル金型の磨き加工試験を実施し、表面粗さ、形状精度を最適化する加工条件を整理して、システムの最適化を行う。

文 献

- 1) 日本機械学会：『金型製作における最近の技術とシステム化』講演集,1991.11.7

化合物半導体におけるエキシマレーザ照射効果

池田哲宏, 柴田 肇*, 長谷川雅孝*, 仁木 栄*, 山田昭政*, 牧田雄之助*

Effects of ArF Excimer Laser Irradiation on Sn-Implanted GaAs

IKEDA Tetsuhiro, SHIBATA Hajime, HASEGAWA Masataka, NIKI Sakae, YAMADA Akimasa and MAKITA Yunosuke

Rutherford backscattering spectrometry (RBS) of 2.0 MeV He⁺, Raman scattering spectroscopy with Ar⁺ laser and secondary ion mass spectroscopy (SIMS) have been used to investigate the crystal quality and the behavior of Sn annealed with a pulsed ultraviolet excimer laser (ArF 193 nm wavelength, 23ns pulse width) on Sn-implanted GaAs.

Undoped GaAs (100) wafers were implanted with Sn⁺ at energies of 400, 220 and 120 KeV to doses of 10¹¹–10¹⁶cm⁻² to create a flat concentration layer ranging from 1x10¹⁷ to 1x10²¹cm⁻³ with about 800 Å thick, and then they were laser-irradiated at energy densities lying between 200 and 1400 mJ/cm².

As a result of an analysis by using RBS, thickness of amorphous surface layers for as-implanted samples with concentration of 1x10¹⁹, 1x10²⁰ and 1x10²¹cm⁻³ were 1200, 2200 and 2400 Å respectively.

The channeling RBS for laser-annealed sample of 1x10²¹cm⁻³ showed that the minimum yield (X_{min}) decreased with an increase of laser energy density, and at the energy of 1200 mJ/cm² it was 0.04 which was equivalent to that observed in an unimplanted GaAs wafer. It was found that the amorphous phase was recrystallized.

The surface segregation of Sn whose concentration was about 10 times higher than the as-implanted sample was observed in 1x10²¹cm⁻³ at 800mJ/cm².

キーワード: レーザアニール, GaAs, Sn, RBS, アモルファス

1. 緒 言

半導体への不純物イオン注入法は熱平衡プロセスである熱拡散法に代わって超L S I デバイス等の製作に不可欠のドーピング技術としてすでに確立され、広く普及している。しかし、この技術は非熱平衡的であるため結晶基板に注入損傷が生じる。この損傷を除去し、注入不純物原子を電気的に活性化するためにはイオン注入後のアニール処理が必要となる。

最近、従来の電気炉を用いた熱処理によるアニール法に代わってビームアニール法、トランジエントアニール法¹⁾等の特徴ある方式が盛んに研究されている。

特にレーザビームによるアニール法は、処理時間が極めて短く、表面層の局所的な処理が可能等の特徴を有しているため半導体プロセスにおいて注目されている技術である。ところが、オプトエレクトロニクス等の素子材料として広く使用されているIII-V族化合物半導体GaAsにn型の不純物としてSiを注入したレーザアニール研究については既に報告されているが^{2), 3)}、基板より重いSnを注入した短波長レーザの照射効果に関する研究は見当たらない。

本研究はSnイオン注入後の半導体結晶基板GaAs表面近傍の損傷回復を図る目的でArFエキシマレーザ照射によるアニールを試み、イオン注入後の基板の損傷回復及びSnの挙動に関して評価したので報告する。

*電子技術総合研究所

2. 実験方法

アンドープGaAs単結晶基板(100)の表面にL S S理論により導出した表1の条件に基づきSnイオンを注入し、10¹⁹cm⁻³ (n=17, 18, 19, 20, 21)の濃度を有する約800 Åの平坦な注入層を形成した。図1に濃度10²¹cm⁻³のイオン注入プロファイルを示す。その後ArFエキシマレーザ(λ=193nm, パルス幅約23ns)をエネルギー

表1 Snイオン注入条件(n=17, 18, 19, 20, 21)

加速エネルギー (KeV)	注入量 (cm ⁻²)
400	6.73 × 10 ¹⁶
220	2.56 × 10 ¹⁸
120	1.63 × 10 ¹⁹

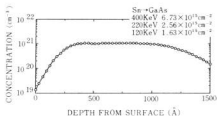


図1 Snイオン注入プロファイル

密度 $200\sim 1400\text{mJ/cm}^2$ で1パルス照射し、基板の損傷回復及びSnの挙動をイオン後方散乱(RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry)、レーザーラマン散乱、二次イオン質量分析(SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy)法で評価した。なお、RBS測定は2MeVでHeイオンを加速し、散乱角 105° の位置にディテクターを取り付けた。ラマン散乱測定はArイオンレーザー($\lambda=514.5\text{nm}$)を使用し、試料面上で 100mW の出力として後方散乱の配置で行った。

3. 実験結果及び考察

図2はSnイオン注入後の各濃度におけるRBSスペクトルである。濃度 10^{19}cm^{-3} 以上の各試料においてはアモルファス層が試料表面近傍に発生している。エネルギーロスよりこの層の厚みは、濃度 10^{19} , 10^{20} , 10^{21}cm^{-3} の各試料においてそれぞれ1200, 2200, 2400Åとなり⁴⁾、注入量の増加に伴いアモルファス層の厚みが増加していることがわかる。また、濃度 10^{21}cm^{-3} の試料においては均一に注入したSnの一部が試料表面付近に観察される。この部分の取量から算出したSnの濃度は2.5%となり⁵⁾、理論値2.3%にはほぼ等しくなる。またチャンネルナンバー490付近、つまり試料表面より約1200Åの位置にSnのものと考えられる界面が検出され、これはLS理論により計算した値にはほぼ一致する。

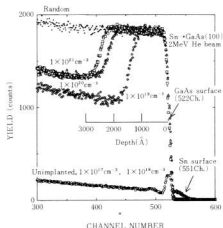


図2 イオン注入後のRBSスペクトル

図3はレーザー照射後の各エネルギー密度におけるRBSスペクトルである。照射エネルギー 200mJ/cm^2 の試料においてはイオン注入後のアモルファスのスペクトルとはほぼ同じ形状をしている。 300mJ/cm^2 ではアモ

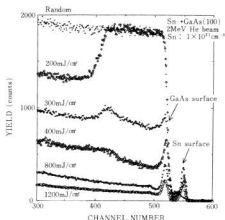


図3 レーザ照射後のRBSスペクトル

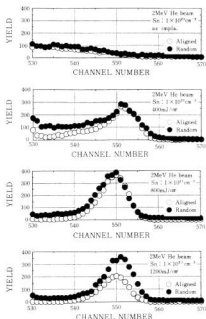


図4 SnのRBSスペクトル

ルファス層の深部に一部ピークが残り、結晶回復は従来の如アニールとは異なって¹¹試料表面側から開始されるものと考えられる。400mj/cm²においてもほぼ同じ位置に少量残っているが、照射エネルギーの増加に伴い、基板の結晶回復過程が明確に観察される。照射エネルギー=1200mj/cm²で未注入試料と同じ最小収量 $\chi_{\min}=0.04$ を示し、基板が再結晶化したことがわかる。一方、試料表面においてはSnの偏析が確認され、その部分を拡大して示したものが図4である。注入後においては均一な収量が確認できるが、400mj/cm²で試料内部のSnが表面に偏析し始め、800mj/cm²でランダムスペクトルの収量はほぼピークに達する。この偏析層の厚みは約100Åであり、均一な注入層の濃度の約10倍となる。1200mj/cm²ではアラインドスペクトルの収量が低下しており、格子間位置にあるSn原子の一部がGaAsの格子位置に置換されたと考えられる。

図5はレーザー照射前後のSnの濃度分布をSIMSにより測定したものである。横軸は測定時間を表面形状測定器により試料表面からの深さに変換して示したものである。イオン注入後には、表面より約200Åを除いてLSS理論分布とほぼ同じ結果になっていることがわかる。SIMSにおいてもRBSの結果と同様にSnの試料表面への偏析が生じている。

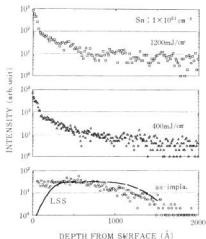


図5 SIMSによる濃度プロファイル

図6は濃度 10^{21}cm^{-3} の試料における波数に対するラマン強度を任意目盛りにして示したラマンスペクトルである。未注入試料においては、せんり鉛直型結晶に特有な非常に強い信号LOフォノンが波数 298cm^{-1} 付近に確認される。イオン注入後においてはアモルファ

ス状態となり、レーザー照射強度の増加に伴いLOフォノン強度及びピーク波数位置の変化がみられる。

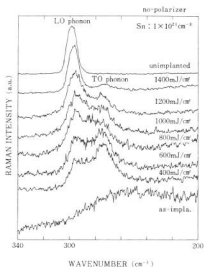


図6 ラマンスペクトル

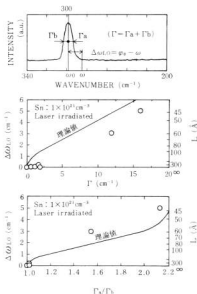


図7 波数シフト及び相関距離

一方、波数 275cm^{-1} 付近にあるTOフォノン強度は照射エネルギーの増加に伴い、緩やかに減少している。

さらにそのスペクトルを波形分離した後、LOフォノンのピーク波数位置の半幅 Γ 及びその比 Γ_a/Γ_b に対する波数シフト $\Delta\omega_{LO}$ と相関距離 L を示したのが図7で、実験値が理論値に近い値を示していることがわかる⁷⁾。ここで L は損傷を受けていない領域の直径(微結晶サイズ)を意味しており、 $400\text{mj}/\text{cm}^2$ で約45Åである。低照射エネルギーではLOフォノンのピーク位置の低波数側へのシフト及び低波数側に大きく非対象な半幅を示しているが、レーザー照射エネルギーの増加に伴い未注入状態の結晶構造に近づき、結晶内部のストレスが減少していることがわかる。

図8は濃度 $10^{17}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ の試料におけるラマンスペクトルよりLOフォノン強度を読み取り、規格化LOフォノン強度を求めたものである。濃度 10^{21}cm^{-3} の試料においては照射エネルギーの増加に伴い、LOフォノン強度は増加し、 $1400\text{mj}/\text{cm}^2$ で未注入試料の約60%に回復している。 10^{19}cm^{-3} では $1400\text{mj}/\text{cm}^2$ 、 10^{18}cm^{-3} 以下においては $200\text{mj}/\text{cm}^2$ の低エネルギー密度で90%程度の強度となり、ほぼ結晶性は回復している。

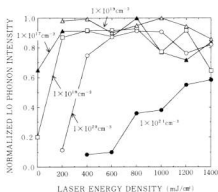


図8 規格化LOフォノン強度

図9はvan der Pauw法⁸⁾によりホール移動度を測定した結果である。レーザー照射エネルギーの増加によりホール移動度が上昇していることがわかる。

6. 結 言

半導体結晶基板GaAsにSnイオンを注入後、ArFエキシマレーザーを1パルス照射し、RBS法等により評価した結果、以下のことが明らかになった。
①イオン注入後において、濃度 10^{19}cm^{-3} 以上の試料ではアモルファス層が発生し、注入量の増加に伴いアモルファス層の厚さは増加した。

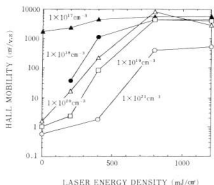


図9 ホール移動度

②濃度 10^{17}cm^{-3} の試料にレーザー照射したところ、再結晶化は約 $300\text{mj}/\text{cm}^2$ より始まり、照射エネルギーの増加に伴い再結晶化が進行し、 $1200\text{mj}/\text{cm}^2$ で単結晶基板に回復した。

③表面層においてはSnが偏析し、照射エネルギーの増加に伴い偏析量が増加した。 $800\text{mj}/\text{cm}^2$ で最大となり、層の厚みは約100Å、注入後の濃度の約10倍となった。

④ラマン散乱法による測定結果においても注入損傷がレーザー照射によって回復することが確認された。

本研究は工業技術院電子技術総合研究所で行ったもので、所長をはじめ、光技術部長島田潤一博士、光機能研究室の皆様が心から感謝致します。

文 献

- 1) D.Eirug DAVIES: Nuclear Instruments and Method in Physics Research, B7/8(1985), 390
- 2) K.Gamo, Y.Yuba, A.H.Oraby, K.Murakami: LASER and ELECTRON BEAM PROCESSING of MATERIALS(1980), 320
- 3) A.Compaan, S.C.Abbi, H.D.Yao and Bhat: J. Appl. Phys., 62(1987), 2561
- 4) J.F.Ziegler: HELIUM Stopping Powers and Ranges, Pergamon, 66
- 5) Wei-Kan Chu, James W.Mayer, Marc-A.Nicolet: Backscattering Spectrometry, ACADEMIC PRESS, (1978), 139
- 6) M.G.Grimaldi, B.M.Paine and M.A.Nicolet: J. Appl. Phys., 52(1981), 4040
- 7) K.K.Tiong, P.M.Amirtharaj and F.H.Pollak: Appl. Phys. Lett., 44(1984), 1, 122
- 8) 高橋: 電子技術総合研究所彙報, 49(1985)11, 920

改良したチタン酸カリウムウィスカーとアルミニウム合金との複合材料の製造と熱処理性

土取 功, 中村和清, 新田 明, 筒本隆博, 原田秀文*, 井上保雄*

Fabrication of the Modified Potassium Titanate Whisker Reinforced Aluminum Alloys Composites and their Heat Treatment

TSUCHITORI Isao, NAKAMURA Kazuyuki, NITTA Akira, TSUTSUMOTO Takahiro, HARADA Hidesumi and INOUE Yasuo

Currently, short fiber (whisker) reinforced aluminum alloys composites were remarkable for their performances, but these composites can not be usually increased in strength by T6 heat treatment. This subject has been considered to be attributed to the reaction between the reinforcements and the elements of the matrix Al alloys. In this work, the reinforcement adopt potassium titanate ($K_2O \cdot 6TiO_2$) whisker which was modified with purpose of suppressing the reaction, which was increased crystallinity. The modified $K_2O \cdot 6TiO_2$ whisker/AC8A alloys composites was fabricated by squeeze cast-ing and their mechanical properties were examined. Consequently this composites increased in tensile strength up to 10 % by T6 heat treatment, which were 450 MPa, and keep 300 MPa at 573 K. In addition, elastic modulus of the composites were 130 GPa.

キーワード: FRM, 複合材料, チタン酸カリウムウィスカー, アルミニウム合金, 熱処理

1. 緒 言

最近、CO₂問題やリサイクル、石油問題等、地球規模の環境問題に関連して主に自動車を中心に使用材料の大幅な性能向上が求められるようになった。その傾向は近い将来、各種の法的な規制となることが予測されている¹⁾。このような状況下で最近アルミニウム合金およびその複合材料が注目されている。アルミニウム合金はその軽量性からくる各種特性を有しているが、一方でその強度特性は鉄鋼材料に比べて劣っており、この点が工業材料として普及が進まない原因の一つである。これらの強度特性を改善し、なおかつ軽量性を維持するため、複合材料にすることが提案され、各方面で研究開発が行われている。最近の傾向として、比較的安価な短繊維やウィスカーが開発され、これを強化材とした複合材料が検討されている。この複合材料のマトリックスであるアルミニウム合金の強度を向上させる熱処理が複合材料にすると効かなくなるという問題が起きている。本研究は複合材料の熱処理性を改善することを目的にウィスカーの改良とマトリックスのアルミニウム合金の調整という二つの方向から実験を行ったので報告する。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試ウィスカーの合成

強化材としては低価格で比較的性能の高い強化材として注目され、また以前の研究にも用いたチタン酸カリウムウィスカーを採用することにした。このウィスカーの合成方法について以下に述べる。

四チタン酸カリウムウィスカーを合成するために必要な化学量論比のanatase型TiO₂とK₂CO₃を混合し、これをアルミナするつばに入れ、1273Kで3.6ks焼成した。その後水中にウィスカー濃度が100 g/lになるように浸漬して単一ウィスカーに分散した後、硫酸を滴下して反応させ、ウィスカーの組成をK₂O/TiO₂比で6.0に変換した。



ろ過、乾燥後ウィスカーの結晶構造を層状構造からトンネル構造に変換する目的で1273Kに加熱した。写真1のSEM写真に示すように生成ウィスカーは分散性に優れ、塊結物は全く認められない。このチタン酸カリウムウィスカーの回折線(200)の半価幅を測定し、石英の回折線の半価幅でWarrenの補正をしたScherrerの式²⁾により結晶子系を計算すると760 Åであった。このウィスカーを水中に攪拌・分散させ少量のポリビニルアルコールを添加後、型枠(W35×L100×H150)に注ぎ、吸引成形した。成形体を型枠より電

*チタン工業株式会社

1991年日本金属学会秋季講演大会で発表

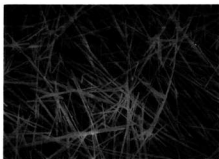


写真1 改良したチタン酸カリウムウィスカー 10 μ m

気中に移し、1173Kで3.6ks焼成して複合用のプリフォームとした。

なお、吸引成形時に徐々に加圧して最終的にウィスカーの体積率(Vf)を15~30%になるよう調整した。

2.2 複合材料の製造

マトリックスのアルミニウム合金はA C 8 A合金(Si:13.0%, Fe:0.23%, Cu:0.02%, Mg:0.70%, Ca:0.002%, Al:Bal.)を用いた。但し、予備実験の結果からMg量は1.7%とすることにした。複合材料の製造は前回の報告³⁾と同様な装置および条件で複合化を行った。得られた複合材料は電気炉で763~823Kの間の各温度に加熱し、14.4ks保持後、水中冷却の容体処理を行い、その後、443Kで36ks間、時効熱処理を行った。

2.3 試験および測定

熱処理後の複合材を機械加工し、図1に示するような引張試験片を作製した。引張試験はインストロン型試験機を用い、クロスヘッド速度1mm/minで室温から673Kの温度範囲で試験した。引張弾性率の測定は引張試験片の平行部にひずみゲージ(ゲージ長5mm)を貼りつけて常温で測定した。また、耐熱性を評価するため所定の条件で容体化、時効処理した複合材を573Kで360ks保持した後、573Kで引張試験を行った。その他、光学顕微鏡で組織の観察、SEM-EDXで局所の観察分析、硬さ測定などを行った。

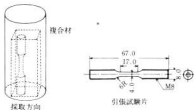


図1 引張試験片の採取方向と寸法

3. 実験結果

複合材の引張強度とチタン酸カリウムウィスカーの体積率の関係を図2に示す。Vf=30%では約450MPaを示し、以前の報告³⁾に比べれば大幅な強度の上昇となっ

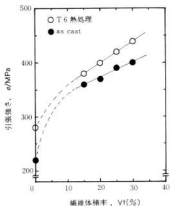


図2 改良したチタン酸カリウムウィスカー/AC8A合金複合材料のas castとT6熱処理後の繊維体積率と引張強度

ている。これはウィスカーの結晶性が向上してAl合金中のMgとの反応性が低下し、熱処理による強度の向上が可能になったためであると考えられる。またこれも同様に以前はVfの効果は強度にあらわれなかったが、今回はVfとともに直線的に強度は上昇しており、これはウィスカーの固定にシリカゾルを用いず、このプリフォーム作製方法の改善による効果が大きいものと考えられる。つぎに弾性率とVfの関係を図3に示す。弾性率はVfの増加にともない直線的に増加しVf=30%でマトリックスの2倍近い138GPaを示している。以前の報告では高々90GPa程度であったものが本実験では大幅に向上し、炭化ケイ素ウィスカーやホウ酸アルミニウムウィスカーの複合材に匹敵する値となっている。一般に複合材の弾性率は次式³⁾であらわされる。

$$E_c = \alpha E_f V_f + E_m (1 - V_f)$$

E_c : 複合材の弾性率, E_f : ウィスカーの弾性率, E_m : マトリックス材料の弾性率, α : ウィスカーの配列形態で決まる係数

ここで顕微鏡組織の観察からウィスカーの配列は3次元ランダムであったので α を3/8とし、 $E_f=274\text{GPa}$ ⁴⁾および $E_m=700\text{GPa}$ として計算したときの値が図3の破線である。本実験の複合材はこれを大幅に上回っており

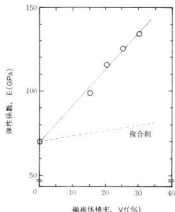


図3 改良したチタン酸カリウムウイスキー/ACSA合金複合材料の繊維体積率と弾性率

り、これはウイスキーの弾性率が従来の文献値⁵⁾を上回っていることが推定される。

つぎに複合材の高温引張強度を図4に示す。この複合材は473K付近までは常温と同等の450MPa程度の引張強さを維持し、それ以上では強度が低下し始めるものの573KにおいてもAC8A合金の常温引張強さより高い300MPaの強度を維持している。このように複合材は高温における強度の低下が少ないことを特徴としており、アルミニウム合金複合材料としてこのような方面での使用が考えられている。図5に573Kに

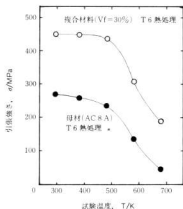


図4 改良したチタン酸カリウムウイスキー/ACSA合金複合材料と母材のT6熱処理後の高温における引張強さ

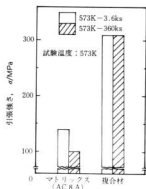


図5 チタン酸カリウムウイスキー/ACSA合金複合材料および母材(AC8A)の573K-3.6ks, 573K-360ks保持後の573Kでの引張強さ

3.6ksおよび360ks保持した後の573Kにおける引張強度を示す。高温での使用を考えると長時間その温度に保持した時の耐熱性、すなわちウイスキーとマトリックスの安定性が重要である。AC8A合金では573Kで360ks保持すると100MPa程度まで低下するのに対し、複合材では強度の変化は認められないことが分かる。これは573Kの温度ではマトリックスのAC8A合金は過時効状態になって軟化するのに対し、複合材ではその強度をウイスキーに依存するため高い強度が維持されるわけである。しかもこのウイスキーはAC8A合金と573Kでは非常に安定性は高いことが分かる。

ここでマトリックスのAC8A合金がプリフォームに浸透した複合材表面付近の硬さ分布を図6に示す。従来のウイスキーでは複合材の表面付近が硬くなり、内部にいくにつれて硬さが低下している。これは以前の報告⁴⁾でも見られたものであるが、本実験でもEDXの分析からMgがこの複合材表層部に偏析したものであることが分かった。すなわち、Mgの濃化した部分が固溶強化によって硬さが上昇したものと思われる。これに対し、今回用いた改良したウイスキーの複合材ではas cast材、T6熱処理材ともに複合材表層部の硬化現象はみられない。もちろんMgの偏析も見られなかった。

このようなことからウイスキーとMgとの反応性はウイスキーの結晶性に関係し、結晶性を向上させるこ

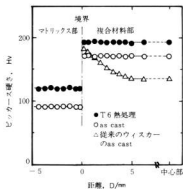
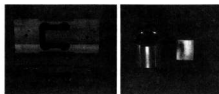


図6 複合材料部と母材部との境界付近の硬さ分布

とにより反応性が低下するといえる。しかし、A C 8 A 合金のMg含有量を増加させることが熱処理後の強度の向上につながるから判断して、本研究に用いた760Åの結晶子径を有するチタン酸カリウムウィスカーでもMgとの反応は皆無ではないものと考えられる。

このように改良されたチタン酸カリウムウィスカーはアルミニウム合金との反応性を低下させ、その複合



(a) 特殊軽量ロードセル構造部材 (b) 耐電圧電気機械部品

写真2 改良したチタン酸カリウムウィスカー/アルミニウム合金複合材料の試作品

材料の熱処理性を改善しただけではなくウィスカー自体の強度特性も改良され、炭化ケイ素ウィスカーに匹敵するような複合材が製造可能であることが示された。

このようなウィスカー特性を生かして、特殊な軽量ロードセル部材の試作や軽量耐熱強度部品の試作を行った。その一部を写真2に示す。

4. 結 言

チタン酸カリウムウィスカーの改良およびマトリックスであるアルミニウム合金の合金元素の調整を行うことにより複合材の熱処理性を改善することが可能となった。要約すると次のようになる。

- (1) ウィスカーの結晶性を向上させることによりマトリックスであるアルミニウム合金中のMgとの反応を低下させることが可能となり、T6熱処理による強度向上が確認された。
- (2) このウィスカーとMgをわずかに増加させたA C 8 A 合金の複合材はVf=30%のとき引張強さで450MPaが得られ、573Kでも300MPaが維持されることがわかった。
- (3) この複合材を573Kで100h保持しても強度低下は殆ど見られなかった。

文 献

- 1) NIKKEI NEW MATERIALS (1991)No.12, 21
- 2) H.P.Klug et. al.X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials: John & Wiley (1954), 491
- 3) 土取 他.広島県西部工技報告, 33(1990), 46
- 4) 土取 他.鉄と鋼, 75(1989), 1526
- 5) 藤井太一他: 複合材料の破壊と力学, 実況出版 (1982), P14
- 6) Paul G. Linsen et. al.27th Annual Technical Conference, The Society of the Plastics Industry Inc. (1972) section 11-D, 1-5

樹脂溶射技術の開発とその実用化

野地英治, 原 信彦, 筒本隆博, 世良時夫

Flame Spraying of Resins without Pretreatment of Substrates

NOJI Hideharu, HARA Nobuhiko, TSUTSUMOTO Takahiro and SERA Tokio

Up to now, spraying of resins without preheating of substrates was not possible. And so large-sized objects and materials which are weak in heating, such as concretes and woods could not be applied spraying of resins. Therefore, improvement flame spraying apparatus and spraying techniques were estimated. Main results were as follows.

- (1) Adhesion of spraying of resins between substrates and coatings are not anchor-effect.
- (2) By improvement flame spraying apparatus and applying proper spraying conditions, resins spraying without preheating of substrate are possible.
- (3) Materials such as metals, concretes, stones and woods can be applied flame spraying of resins.
- (4) Adhesion strengths of polyethylene coatings were about 6 Mpa, and nylon coatings were about 30 Mpa.
- (5) Spraying of fluorocarbon resins became possible by using this flame spraying apparatus and applying proper spraying conditions. Especially heat balance is important to get good coatings.

キーワード: 溶射, フレーム溶射, 樹脂, ポリエチレン, ナイロン, フッ素樹脂, 密着強度, 吸水性

1. 緒 言

従来から樹脂溶射は一般に樹脂材料の熔融温度以上に基材を加熱しておく必要があるとされている¹⁾。又近年新しい溶射プロセスとして、接着性のプライマーが開発され、溶射前にプライマーを塗布することにより予熱を省略出来る方法が開発された²⁾。しかしプライマーの性能上基材は鉄鋼材料に限られている上溶射材もポリエチレンに限られていた。

そこで、溶射装置の改良及び樹脂溶射方法の検討を行い、直接鉄鋼材料をはじめ、熱に弱いコンクリートや木などに溶射出来る方法を見いだした³⁾。また従来難しいと考えられていた溶射によるフッ素樹脂コートについても検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 溶射装置

用いた溶射装置の外観を写真1に示す。本溶射装置は酸素とプロピレンを熱源とし、溶射ガンは樹脂用に設計されている。本装置の特徴は、1) 粉末が螺旋状に回転しながら飛行する機構を有する。2) 粉末は機械的に静電気をおびる構造で、付着効率が高い。3) エアを自給式とし、空気を必要量だけ吸い込み、火

炎温度のコントロールが容易である。4) 粉末ホッパーの数は必要に応じて複数組込込むことが出来、同時又は連続的に、異種材料の溶射が可能である等の特徴がある。

2.2 溶射材料及び溶射条件

本研究に用いた樹脂は粉末塗装に用いられる市販の粉末ポリエチレン、ナイロン11及びフッ素樹脂の3種類とした。ポリエチレン、ナイロン粉末及び同粉末を水中に向けて溶射後の外観を写真2に示す。主な溶射条件を表1に示す。

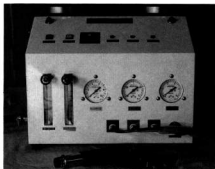


写真1 溶射装置

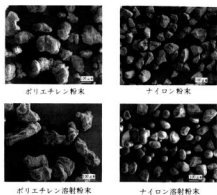


写真2 樹脂粉末の外観

表1 溶射条件

材料	ポリエチレン	ナイロン	フッ素樹脂
溶射条件			
素材の予熱	なし, 150℃	なし, 200℃	なし, 200℃
プラスト	なし, あり	なし, あり	なし, あり
酸素流量	400ℓ/h	900ℓ/h	980ℓ/h
プロピレン流量	200ℓ/h	270ℓ/h	280ℓ/h
溶射距離	120~180	120~180	120~180
パウダー圧	1.5~2.0	1.5~2.0	1.5~2.0

3. 実験結果及び考察

3.1 粉末観察

ポリエチレンは溶射前後の状態が一見ほとんど変わっていないように見られ、溶射後角部がわずかに丸みをおびている程度で、ポリエチレンのしわ模様はそのまま残っており、複数の粉末が重なっているのも観察される。ポリエチレンの場合、この写真2に示す程度の外観を呈する溶射条件（熱量）が適切で、母材にもよく付着する。

3.2 皮膜の性能

本実験に用いた樹脂材料の溶射被膜の引張強度を図1に示す。本データと材料メーカーから出された粉体塗装による皮膜の引張強度と比較すると、ポリエチレンとフッ素樹脂の溶射皮膜が多少低めであるが、全体的には実用上支障の無い強度と思われる。ナイロン溶射皮膜の強度は良好である。

次に溶射皮膜の吸水率を図2に示す。溶射皮膜の吸水率、特にナイロンは粉体塗装皮膜と比較すると相当低く、水まわり個所での防水、防錆効果も期待出来ると思われる。

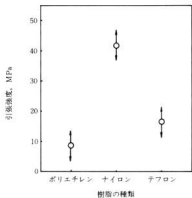


図1 各種樹脂材料の溶射皮膜の引張り強度

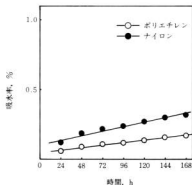


図2 樹脂溶射皮膜の吸水率

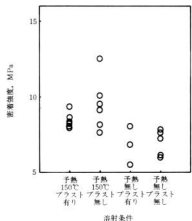


図3 ポリエチレン溶射皮膜の衝撃強度

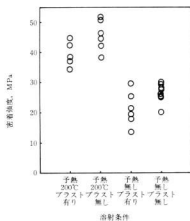


図4 ナイロン溶射皮膜の密着強度

3.3 密着性

ポリエチレン及びナイロン溶射皮膜の密着強度を図3及び図4に示す。本研究の結果、ほとんどプラストなし(＃120番のペーパー仕上げ面)の方が少し強い。

このことから、少なくとも樹脂溶射の密着機構はアンカー効果ではなく、プラストの必要性は少ない。

また予熱の有無を比較すると、本研究の結果では、予熱しない方が密着強度が多少弱く、一部接着界面から破断した。その理由は最初に基材に付着した粒子を充分溶かしきっていないためと考えられるが、実用上この程度の密着強度で十分と考えられ、又さらに向上させることもできる。

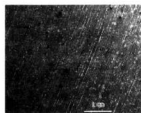
ナイロン溶射の密着強度試験後の破断面の一例を写真3に示す。予熱なしで密着強度が弱かった破面は所見白く見える個所だけ基材と密着しており、大半は基材と接していない。一方予熱なしでも密着強度が大きかった破面は、基材側全面に樹脂の接着痕が残っており、予熱ありと同様に界面から破断していない。

以上の結果、樹脂溶射は、基材表面の水分や油等を洗浄し、樹脂がもともと持っている接着性を損ねることなく溶融または軟化した状態で基材表面に付着させ、同時に基材と十分接着するようにバーナー等の火力を利用すれば、予熱やプライマー塗布、プラストなどの前処理は必要とせず、十分な密着強度が得られる。

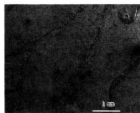
3.4 フッ素樹脂溶射皮膜の密着性

予熱の有無およびプラストの有無だけの条件を変えて、直接基材の軟鋼(板厚3mm)に溶射する方法を考案し、その密着性を評価した。

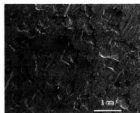
目撃試験による密着性の結果は、予熱やプラストの有無にかかわらず、切り傷の本数が細かくて、



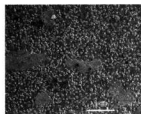
基材側 予熱なし 密着悪い



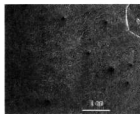
基材側 予熱なし 密着良



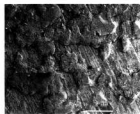
基材側 予熱有り 密着良



皮膜側 予熱なし 密着悪い



皮膜側 予熱なし 密着良



皮膜側 予熱有り 密着良

写真3 引張破断面の外観例(ナイロン溶射)

両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目にはがれがなく良好な密着性を示した。また高さ3mからの鋼球(重量200g)落下試験や曲げ半径16Rで180°の曲げ試験を行っても、皮膜の割れや基材との剥離などは発生しなかった。基盤目試験の一例を写真4に示す。

フッ素樹脂は熱に対する許容範囲が非常に狭いため厳密な温度コントロールが要求される。従って本装置による適正な溶射条件の下に、プライマーも必要とせず、直接基材にフッ素樹脂溶射が可能となった。

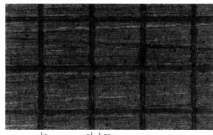
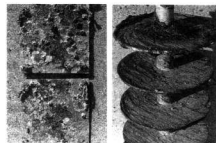


写真4 フッ素樹脂溶射皮膜の基盤目試験の外観例

3.5 海水浸漬による防汚性能

アルミ板にポリエチレン、ナイロン、フッ素樹脂の溶射を行った試験片を、国立弓削商船高等専門学校の協力の下に、海中での浸漬試験を行った。その結果の一例として、6ヶ月浸漬後の静的及び動的(週1回4時間、350rpmで回転)浸漬試験片の外観を写真5に示す。その結果、いずれの皮膜も静的浸漬状態では、



(a)静的浸漬(ポリエチレン皮膜) (b)動的試験(ナイロン皮膜)

写真5 6ヶ月海水浸漬後の防汚性外観

1ヶ月後にはヒラコケムシやフジツボ等の付着が始まり、6ヶ月後にはほぼ全面に付着し成長する。一方動的浸漬試験片には、1ヶ月ぐらいいはスライムや藻類が多少付着する程度で、6ヶ月経過するとウズマキゴカイや藻類が比較的多く付着するが、他の海産物の付着は少なかった。

4. 結 言

予熱や接着性プライマー塗布等の前処理が不可欠と考えられていた樹脂溶射について、溶射装置の改良及び溶射条件の検討を行うことにより、それら前処理が不要な溶射技術について研究を行った結果、次のような結果が得られた。

- (1) 静電気を帯びた粉末が螺旋上に回転しながら飛行する機能を有し、かつ非常に安定した温度コントロールが出来る溶射装置を用いることにより、予熱や接着性プライマー等前処理が不要な溶射ができる。
- (2) 樹脂溶射皮膜の密着性はアンカー効果ではない。したがってプラスト等による粗面化を行わなくても十分な密着力を得ることが出来る。
- (3) 本溶射法によるポリエチレン、ナイロン溶射皮膜の鉄鋼基材との密着強度は予熱を行ったものと比較すると、厚板の場合平均的に多少低下するが、それぞれ約7MPaおよび21~26MPaの強度が得られた。
- (4) 樹脂溶射皮膜への海産物の付着は、海水中に静止状態ではよく付着し防汚性は良くないが、回転状態では皮膜の防汚性能が認められる。

また、本溶射法は予熱やプライマーを必要としないため、ポリエチレン、ナイロン等熱可塑性樹脂が、金属材料にはもちろん、熱に弱いコンクリートや石や木材などに直接溶射が可能になり、また従来は予熱が必要のために実施できなかった大型構造物にも適用可能になり、また現地施工も容易にできるようになった。

文 献

- 1) 日本溶射協会編：溶射ハンドブック、543
- 2) 安井敏之：溶射技術 8(1989)2、92
- 3) 野地他：日本溶射協会、第52回学術講演大会講演論文集(1990)、59

窒化けい素基板へのダイヤモンド薄膜の合成とその密着性の評価

筒本隆博, 新田 明, 土取 功, 中村和清

Diamond Deposition on Si_3N_4 Substrate and Evaluation of its Adhesion Property

TSUTSUMOTO Takahiro, NITTA Akira, TSUCHITORI Isao and NAKAMURA Kazukiyo

Diamond films were deposited by means of the hot filament CVD method using TaC filament, where deposition conditions such as CH_4 % of H_2 - CH_4 gas mixture and substrate temperature were varied. After qualities of the films were evaluated by SEM and Raman spectrography, adhesion property was examined by means of compressive topple test.

(1) Films with the Raman peak of diamond at 1333 cm^{-1} were obtained in the CH_4 % range of 1~5% and in the substrate temperature range of 700~1000°C.

(2) The compressive stress at peeling, σ_c , in the compressive topple test, could be used as an index of the adhesion properties of the films. However the thickness of the films, t_f should be kept at constant in the test because σ_c is strongly influenced from t_f .

(3) σ_c improved with the T_s rise over 900°C while CH_4 % had just a small influence on σ_c .

(4) Amount of Si detected in the peeled films, gradually increased at the T_s over 900°C where the σ_c rised. The reaction between substrate and gas phase might affect the adhesion property.

キーワード：ダイヤモンド工具, 薄膜, 窒化けい素, 密着性

1. 緒 言

ダイヤモンド薄膜を工具への硬質コーティングとして用いる場合, その密着性は重要な課題である。しかし膜が材料中最も硬い物質であることや, 切削工具ではかなり高い密着力を要求されていることから, 引掻試験や引剥がし試験など¹⁾の従来の試験方法では評価が困難であった。それで著者等は今までに様々な試験を行い²⁾³⁾, 圧縮試験⁴⁾がダイヤモンド薄膜の密着性を定量的に評価する上で効果的であることを報告した。しかし圧縮時の被膜の剥離面積を定量的に求めるための処理に手間がかかるという欠点がある。

本研究では, ダイヤモンド薄膜の密着性の評価方法の確立とその向上を目指し, 実用的なセラミック工具材料である窒化けい素 (Si_3N_4) 基板上へ熱フィラメントCVD法により, 様々な合成条件でダイヤモンド薄膜をコーティングし, SEM, ラマン分光分析により膜質の評価を行い, 圧縮試験をさらに改良した圧縮引剥がし試験により, その密着性の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試料と合成条件

基板に使用した Si_3N_4 は, 住友電工製SNGN120308

表1 合成条件

反応ガス	H_2 -1~5% CH_4
圧 力	30Torr
基板温度	700~1100°C
フィラメント温度	~2600°C

で, 後述する圧縮引剥がし試験を行うために1チップ等に切断し, 最終寸法を $6.1^{\text{W}} \times 6.1^{\text{L}} \times 3.2^{\text{T}} \text{ mm}^3$ とした。基板の表面はコーティング前に, 手で#120のダイヤモンド砥石の上におすりつけて適度な凹凸をつけた後, 核生成の促進を目的に30分以上超音波傷付け処理を行った。

コーティングは熱フィラメントCVD法を用いて行い, フィラメントにはWより高温安定性が高いTaC⁵⁾をコイル状にして十分炭化させて用いた⁶⁾。合成条件は表1に示すとおりで, 基板温度, メタン濃度を変化させ合成を行い, SEM, ラマン分光分析により膜質を評価した後, 膜の密着性を評価するために圧縮引剥がし試験を行った。

2.2 圧縮引剥がし試験

図1に被膜の密着性の評価に用いた圧縮引剥がし試験の様子を示す。原理は圧縮試験と殆ど同じで, 被膜面を側面にして基板を圧縮し, 膜が剥離する圧縮応力

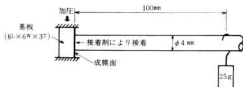


図1 圧縮引倒し試験の様子

σ_c (または圧縮ひずみ ϵ_c) の値により密着性を評価するというものである。しかし、膜が剥離したとする点を決定するために、圧縮中の膜の剥離面積を定量的に求めなければならず、その処理に手間がかかる。本実験では被膜表面にプラスチックの棒を接着し、接着面にわずかに曲げモーメントがかかるように棒の先端に重りを取りつけ、同様の基板の圧縮を行い、被膜が剥離して棒が倒れた時の基板の圧縮応力の値を膜の剥離する圧縮応力 σ_c とした。

T. Sumomogi⁹⁾ によると、基板の側面を圧縮したとき、膜の剥離する圧縮応力 σ_c は次式のようになる。

$$\sigma_c = (k \cdot f \cdot E_1 / E_2^{1/2}) \cdot t_f^{-1/2} \cdot \sigma_0 \quad (1)$$

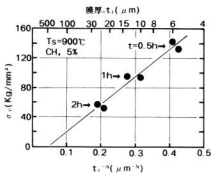


図2 膜の剥離する基板圧縮応力 σ_c に及ぼす膜厚 t_f の効果 ($\sigma_c - t_f^{-1/2}$ プロット)

ここで k は定数、 f は基板と被膜の接着性を示す値、 E_1 、 E_2 はそれぞれ基板と被膜の弾性率、 t_f は膜厚、 σ_0 は被膜に存在する内部応力に起因する値で、実際の残留の値を σ_R とすると次式のようになる。

$$\sigma_0 = (E_1 / E_2) \cdot \sigma_R \quad (2)$$

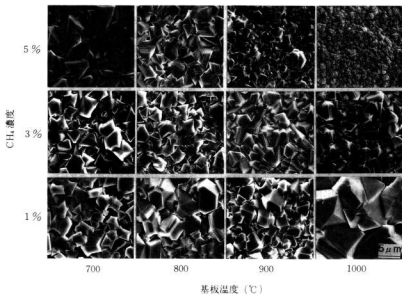


写真1 合成したダイヤモンド薄膜の膜質に及ぼすメタン濃度と基板温度の影響

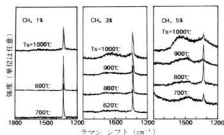


図3 合成したダイヤモンド薄膜のラマンスペクトル

これら関係が成り立つと仮定すると、 σ_c を $t^{-1/2}$ に対してプロットすると直線関係が得られ、その切片が被膜の内部応力に起因する因子、傾きが密着力に起因する因子であることがわかる。圧縮引張り試験により求めた σ_c を $t^{-1/2}$ に対してプロットすると図2のように直線関係が得られる。

これより σ_c は膜厚 t に大きく影響され、他の因子の影響を調べるためには一定の膜厚で試験を行わなければならないことがわかる。本研究では実用的観点から、膜厚の目標値を $5 \mu\text{m}$ として合成を行った。

圧縮引張り試験後、剝離しプラスチック棒に付着している被膜は光学顕微鏡により膜厚を測定し、その裏面をEDXにより分析した。

3. 実験結果と考察

図3に合成した膜のラマンスペクトルを示す。いずれも 1333cm^{-1} のダイヤモンドを示すピークが現れているが、メタン濃度が低いほうがダイヤモンド薄膜の不純物である無定形炭素を示す幅の広いピークが著しく減少していることがわかる。

写真1にメタン濃度と基板温度を変化させ合成したときのダイヤモンド薄膜の表面のSEM像を示す。基板温度が 800°C 以下では、いずれのメタン濃度においても、各々の結晶粒の間に隙間を持つ膜質となった。基板温度が 900°C 以上では、粒間の隙間は消失し、緻密な膜になる。またこの場合メタン濃度を5%と高くすると結晶粒も細くなる。これは気相中の炭素の過飽和度の増加により二次核生成が促進されたためであると思われる。

切削工具として使用する場合、コーティング膜の表面粗さが、仕上げ面に影響を及ぼすので、工具表面はある程度滑らかであることを要求される。この観点から、微細な結晶粒は一つの利点であろう。

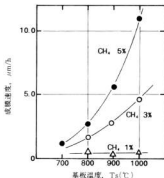


図4 成膜速度に及ぼすCH₄%と基板温度の影響

メタン濃度と基板温度により成膜速度は図4のように変化する。メタン濃度が5%、基板温度が 1000°C では、 $10 \mu\text{m/hr}$ 以上の著しく高い成膜速度が得られた。この条件のとき、膜中にはかなり無定形炭素を含むことが図3のラマンスペクトルからわかる。これは、基板温度の上昇とともに原子状水素によるエッチング速度が低下し⁷⁾、無定形炭素成分が膜中に残留したことによるものと思われる。このことは正常なダイヤモンドの結晶成長を抑え、上述した二次核生成の促進にも寄与し、微細な表面が得られた原因となっているものと思われる。

図5に圧縮引張り法による σ_c の値を示す。図に示すようにメタン濃度の影響は少なく、いずれのメタン濃度でも 900°C 以上の基板温度で σ_c の値が上昇している。

図6に圧縮引張り法により剝離した膜の裏面をEDXにより分析したときの、SiとCのピーク比である。ばらつきも大きいですが、 σ_c が上昇している 900°C 以上でピーク比も高くなるように、密着性が改善されたことで、剝離した膜に多くの基板材質が剥ぎ取られたものと考えられる。基板温度を高めることで、基板と反応ガスの間で何らかの反応が起こり、それが密着性に良い影響を及ぼしている。

4. 結 言

Si_3N_4 基板上に合成したダイヤモンド薄膜の密着性向上を目指し、タンタルフィラメントを使用した熱フィラメントCVD法により、メタン濃度、基板温度などの合成条件を変えてダイヤモンド薄膜をコーティングし、SEM、ラマン分光分析により膜質の評価を行

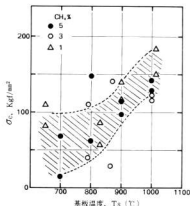


図5 σ_c に及ぼす $\text{CH}_4\%$ と基板温度の影響

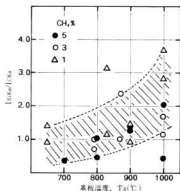


図6 剥離した膜の裏面のSi、Cのピーク強度比、 $I_{\text{Si}}/I_{\text{C}}$ (EDXによる)

うとともに、圧縮引張り試験により、その密着性の評価を行い、次のような結果を得た。

- (1)メタン濃度が1～5%、基板温度が700～1000℃の範囲でダイヤモンドのラマンピークを持つ膜が得られた。
- (2)圧縮引張り試験により求めた被膜の剥離圧縮応力 σ_c により膜の密着性を評価できるが、膜厚 t_f の影響を受けるため、 t_f を一定として試験を行う必要がある。
- (3) σ_c の値は基板温度 T_s に大きく影響を受け、 T_s が900℃以上で向上するが、メタン濃度には大きく影響を受けない。
- (4) σ_c の高くなる基板温度900℃では、剥離した膜には、基板から剥ぎ取られたと考えられるSiが多く検出された。

おわりに終始実験について御指導いただいた、東京大学先端科学技術研究センターの松原秀彰助教授に、基板材料を提供していただいた住友電工㈱の大森直也氏に、また試料のラマン分光分析に御助力いただいた東芝タンゴイ㈱の陳康氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 金原：「薄膜の基本技術」，東京大学出版会(1986)，124 他
- 2) 陳，松原，筒本，木原：日本金属学会講演概要(1990,9)，632
- 3) 筒本，新田他：広島県西部工技研究報告，34(1991)，10
- 4) T.Sumomogi and K.Kuwahara: Thin Solid Films, 79(1981), 91
- 5) H.Matsubara and T.Sakuma: J.Mater.Sci., 25(1990), 4472
- 6) 筒本，新田他：広島県西部工技研究報告，33(1990)，59
- 7) B.J.Wood and H.Wise: J.Phys. Chem., 73(1969)，1348

ガラスの打ち抜き方法に関する研究

新田 明, 原 信彦, 土取 功, 片岡 豊, 山吹末広*, 西村 遼*

Study on Hot Punching of Soda-Lime Glass Effect of Punching Temperature on The Preciseness

NITTA Akira, HARA Nobuhiko, TSUCHITORI Isao, KATAOKA Yutaka, YAMABUKI Suehiro and NISHIMURA Shigeru

New press piercing method with a pair of high strength carbon dies, were developed and it was applied to punching of soda-lime glass. The test conditions of punching were 12.7-27.4 KN of pressure, 873-1173 K of temperature and 0-3.6 ks of time. Punching of soda-lime glass has been investigated by microscope, high temperature micro hardness tester, thermal expansion tester, micrometer microscope and joint shear test. Main results were as follows.

The preciseness of the hole sizes was constant from the punching time, but from the punching temperature.

The experimental conditions for the best punching holes were 973 K of the temperature, 60 s of the time and 12.7 KN of the pressure.

キーワード: ガラス, 型, 加工穴, 精度, 打ち抜き, せん断試験

1. 緒 言

ガラスは非結晶性で、従って等方性であると共に、一般に高温に耐え、化学的耐久性が良く、風化抵抗が大きく、硬くて表面が滑らかで美しい光沢を有し、可視および不可視の光線を良く通し、自由に着色ができ、電磁波を良く通し、高周波特性および電気絶縁性が優れ、金属のように重くないという性質を持ち、さらに原料も入手しやすい等の利点があるが、その最大の欠点とされているのもろさがある¹⁾。このため機械加工とか、穴あけ加工が困難なことがある。

一方、結晶化ガラスであるマイカセラミックスは他のマイカセラミックスと同様、のこぎりで切り、ドリルで穴をあけ、やすりで削り、旋盤で加工することができる。しかも加工精度は高い、このように加工ができるのは、マイカ結晶が容易にへき開する性質があるためである²⁾。コーニング社でつくられたマイカ結晶化ガラスは、歯科のクラウンとして実用されている。また、東ドイツのVogelはカルシウムとリン酸を含むガラスをもととして、アパタイトの析出した結晶化ガラスをつくった³⁾。これは人工骨の材料として優れている。しかし問題点として安価に製造することができないことである。

一般的に、ガラスの穴あけ加工においては、いくつかの方法がある。その一つはサンドブラストによる方法である。薄い鉄板に同じ寸法の穴を開け、それをガラス面にあてがって金剛砂を吹き付けて穴の部分のガラスを削り取っていくか、またボール盤の薄鉄製円筒を取付け、カーボランダム粉末を水で流しかけながら、回転円筒の先端をガラス面に押しつけて穴の径に相当するガラスを切りとる方法である。ボール盤を使用して、硬い特殊合金で作ったドリルで穴開けする方法もある。しかし何れも高価であったり、加工に長時間を要するなどの欠点があり、実用性の面で問題がある。そこで今回は、ガラスを打抜く方法で穴あけ加工の実験を行ったので報告する。また、これに先立って、ガラスの高温硬さ、熱膨張試験などの物性試験を行った。

2. 実験方法

ガラスは、構成されている化学組成によって分類すれば、各種ガラス製品の全生産額の過半数を占めるソーダ石灰ガラス、あるいは酸化鉛(PbO)を主成分とするフリントガラス、さらにほう酸が加わったほうけい酸ガラスなどが主要なものであるが、実験に用いたガラスは、一般に市場に出回っているソーダ石灰ガラスであり、その組成を表1に示す。

表1 ガラスの成分 (%)

SiO ₂	70
Na ₂ O	18
CaO	3~5
B ₂ O	2
Al ₂ O ₃	2

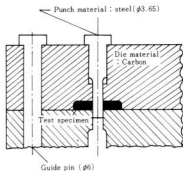


図1 実験装置の概要

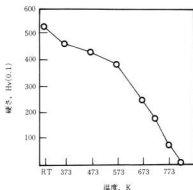


図2 ガラスの高温硬さ

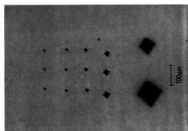


写真1 ガラスの高温硬さ測定面の外観

ガラスの成形に用いられる型の材質は、大多数は普通鋼鉄が使用されているが、特殊な目的のためには球状黒鉛鋼鉄などの特殊鋼材が使用されている。

ガラスは、酸化物系材料であるため、成形用型材料に酸化物系の材料、あるいは酸化皮膜を持った金属系材料は、ガラスと型が融着を起こす。従って型材はガラスと濡れない炭化物系や窒化物系が良いとされている。そこで本実験では東洋炭素株式会社製の等方性高密度黒鉛IG-11(冶金用、かさ比重1.77、硬さHS55、固有抵抗11.0 $\mu\Omega\text{m}$ 、曲げ強さ39.2MPa、圧縮強さ78.4MPa、引張り強さ24.5MPa、弾性係数9.8GPa、熱膨張係数4.6 $\times 10^{-6}/\text{K}$ 、熱伝導率116W/(mK))を使用した。比較材として鋼鉄(FC20)、銅(SKD61)を使用した。

図1に、本実験に使用した装置の概要図面であるが、材料は、前記の高密度黒鉛であり、直径70mm \times 25tの大きさのものを2枚重ねた構造になっている。試料の部分は直径20mm \times 3.2tであり、直径3.65mmのパンチで打ち抜く構造である。加圧のためのプレス能力は196KNであるが、本実験では12.7KNまたは27.4KNで加圧し、その速度は14mm/Sで行った。

3. 実験結果と考察

図2は、日本光学工業株製の高温顕微鏡硬さ計(QM型)により、本実験に使用したガラスの高温硬さ測定の結果である。測定荷重は100g、試料形状は3.2t \times 5h \times 10、雰囲気は真空中(0.026Pa)、加熱速度は16.7K/minで加熱し各温度に到達ごとに硬さ測定を行った。その結果ガラスの硬さは次第に低下し、573Kを過ぎると急激な硬度低下を示した。写真1は、ガラスの高温硬さ測定後の顕微鏡写真であるが、左の列から、各473K、573K、673K、773K、823Kである。673K以下の測定では圧痕にクラックの発生が認められた。最も右の列は823Kでの圧痕の跡であるが、最初はHv5、二番目はHv3となっており、かろうじて硬さの測定ができた。この結果、ガラスの塑性加工を行う最低温度は773K、823Kが限度と推定された。

図3は、品川白煉瓦株製の熱膨張収縮測定装置でのガラスの測定結果である。図中の測定条件での結果、このガラスは製造時、徐冷されていると判断される。転移点(T_g)は約978K、屈服点(M_g=軟化点)は約1020Kである。1040K以上での再膨張は、本測定での特異な現象であり、高温加熱により試料のガラスが変形し、レーザー光線を遮る部分が見かけ上大きくなったと考えられるが、これは本測定の範囲外である。熱膨張係数は12~15($\times 10^{-6}/\text{K}$)(RT~973K)であっ

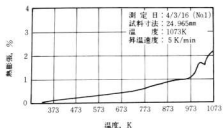


図3 ガラスの熱膨張試験

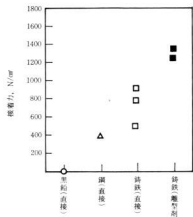


図4 ガラスの接着力

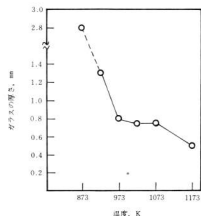


図5 ガラスの変形

た。ガラスを T_g よりも高いが軟化を起こさない程度の温度に保持すると、内部に粘性流動が生じて、冷却

表2 型の冷却特性

種類	冷却時間 (s)	冷却速度 (K/s)
	1073→773K	773→723K
A	262	0.68
B	215	0.68
C	154	1.08
D	491	0.37

A: 黒鉛型 ($\phi 70 \times 25$) 空冷
 B: 黒鉛型 ($\phi 70 \times 25$) を鉄板 (9t) に1分間挟み、後空冷
 C: 黒鉛型 ($\phi 70 \times 25$) を鉄板 (9t) に挟み冷却
 D: 鋳鉄型 ($\phi 70 \times 25$) 空冷

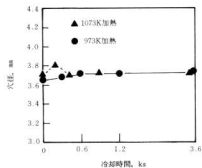
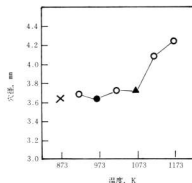


図6 加工穴の寸法精度

時に起こった内部応力は維持できなくなってヒズミは解消する。従って本図に示した結果により、978～1020K領域で最適加工条件があると推定された。

表2は、図1に示した型を黒鉛以外の鋳鉄でも試作し、その冷却特性をチェックした結果である。加熱温

度は1073K一定とし、そこからの冷却時間、冷却速度を測定した。Dの鑄鉄を使っての型の冷却特性が、特にガラスを高温度で成形後最も除冷を必要とする除冷温度(773~723K)領域で冷却速度が遅く、良好な結果を示したが、後述のガラスと型の接着力が大きいため実用できなかった。試作した球状黒鉛鑄鉄、ダイス鋼の金型では十分に離型材を塗布したにもかかわらず、ガラスが金型に融着し試料が型から外れなかった、そのため、Bの条件でガラスの加工を行った。

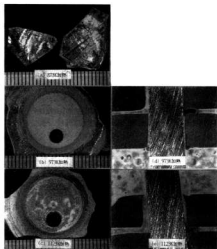


写真2 ガラスの穴あけ加工

図4は、ガラスと型材の接着力(融着の強さ)の測定結果である。直径24mmの丸鋼と本実験に用いた型材の間にガラスをさし、その状態で電気炉に挿入し1073K×15minに加熱後12.7KNで加圧(約1分間)後、空冷した。常温に冷却後、その接着力を測定するためアムスラー型万能試験機により剪断試験を行った結果が図4である。型材の黒鉛以外は、 $400\text{N}/\text{cm}^2$ 以上と接着力が大きく、ポロナイトライド系の離型材を使用してもその効果はなかった。熱膨張係数が判断すれば鑄鉄は1.0~1.1、鋼は1.5、高密度黒鉛は4.6

であるから、ガラスに対して膨張差の大きい高密度黒鉛が離型性にも有利である。

図5は、直径70×25mmの黒鉛2枚に3.2tのガラスをさし各温度に加熱後、電気炉から取り出した後、27.4KNの加圧を行い変形後の厚さでガラスの変形能を評価した。その結果は873Kにおいても変形可能であるが、その傾向は小さい、973K以上においてある程度の変形能があることが分かった。

図6は、図1に示した黒鉛製の型でガラスの加工を行い、写真2のbとかcの状態のガラスの打ち抜かれた穴の寸法を測微装置により測定した結果である。冷却時間の影響はほとんどみられなかった。1073K以下の加工において、寸法精度が安定していた。また、図6の下図より、冷却時間の寸法精度への影響は、本実験の範囲では見受けられなかった。

写真2は、図6の条件でガラスを加工した物の外観写真であり(左側)、右側はその断面写真である。876Kでは、加工時に、瞬時に破壊した。●の条件では温度が高すぎるために穴の断面形状が平行になっていない。したがって変形能では973K以上、加工穴の寸法精度では1073K以下であるが、総合評価として973Kがガラスの打ち抜き条件として最適と考えられた。

4. 結 言

高密度黒鉛型によるソーダ石灰ガラスの熱間打抜き方法の開発を行った。寸法精度におよぼす加工温度の影響などについて調査し、各種の観察、剪断試験等の、評価を行い、これらの結果は次のとおりである。

- (1)加工穴の寸法精度は加工時間によらずほぼ一定であり、加工温度で決まる。
- (2)穴あけの最適条件は、加圧力12.7KN、保持時間60S、加工温度973Kである。そのほかエンジニアリングサンプルとしてガラスピース、穴付きブローチを試作した。

文 献

- 1) 安部：窯業工業ハンドブック、(1966)、783
- 2) 作花：ニューガラス、(1987)、161
- 3) W. Vogel：J. Non-Crystal, Solids, No. 73, (1985)、593

ゴム・エラストマーの高性能化に関する研究 エチレン・プロピレン・ジエンゴムの白化防止技術について

大橋俊彦, 下原伊智朗, 田平公孝, 好満芳邦, 渡部英雄

Study on Prevention Method of Blooming in Ethylene-Propylene-Diene Rubber

OHASHI Toshihiko, SHIMOHARA Ichiro, TAHIRA Kimitaka, YOSHIMITSU Yoshikuni and WATANABE Hideo

The blooming of contents in rubbers decreases their products worth and inhibits the improvement of them that utilized compounding technique. Like this, it is a very important problem on the rubber technology. Thereupon, it was studied about the prevention method of the blooming that was generated on ethylene-propylene-diene rubbers (EPDM) on this research. To put it, it was studied with a purpose preventing whitening of EPDM which was generated when it was immersed in hot water.

Immersion tests was carried out about the vulcanized EPDM rubbers compounded some recipes, and it was studied about a cause of blooming, its prevention method and its evaluation methods. As a result the knowledge about blooming of EPDM was enriched. And it can be hardly reduced whitening of EPDM by adding some kinds of silane coupling agent.

We are expected that the knowledge and results obtained in this study are able to apply to EPDM with other recipes and some other rubbers and do much for solving the problem of prevention of blooming of rubbers.

キーワード：EPDM, ブルーム, 水中浸漬, シランカップリング剤

1. 緒 言

ゴム中に含有される成分の一部が分離して表面に析出する現象（いわゆるブルーム）は、外観を重視する商品においては特に商品全体の価値を著しく低下させ非常に大きな問題となっている。また加硫速度を早めたり各種物性を改良する目的で様々な薬品を添加使用したくても、ブルームが起こるために添加配合できないということも多い。このようなブルームの問題は古くからある問題で、様々な研究が行われ¹⁾²⁾³⁾⁴⁾、ブル

ーム防止剤と称する物も各種販売されている⁵⁾。しかし、これらは特定のゴム・特定の配合に対してのみ有効であり、製造現場ではしばしばトラブルが発生している。特にEPDM（エチレン・プロピレン・ジエンゴム）は機械的性質・耐候性などに優れ、ゴムの中でも大きなシェアを占める重要な材料であるが、他の合成ゴムと比べてブルームが起りやすく、製造技術上の大きな問題となっている。

そこで特に自動車の部材（例えばウェザーストリップ、写真1）を対象として、EPDMの水中浸漬によって起こる白化現象を防止する技術について研究をした結果、ゴムの白化現象の評価方法および白化の原因物質について技術的知見を蓄積することができた⁶⁾⁷⁾。本年度は、これらの成果をもとに白化の機構について更に詳細に検討するとともに、白化の生じにくい材料配合、白化を阻止する特殊な配合剤について検討した。

2. 実験方法

所定の配合の加硫ゴムを作成し、それを試験、評価することによりゴムの白化を検討した。

通常の配合剤を用い、その配合割合の異なる数種類のEPDM加硫ゴムを作成して水中浸漬試験を行い、



写真1 ゴム製品の1例（ウェザーストリップの一部）

白化の程度や白化物の形態の比較、表面析出物・浸漬液中への溶出物質の分析をして、白化におよぼす配合処方の影響およびそのメカニズムについて検討した。用いたゴムの配合は前報と同様である⁷⁾。

また無機系の添加物および加硫時に生成する無機物質とゴム成分との相互作用を強めることにより、これらの無機物質の表面移行現象を阻止するという発想のもとに、通常の配合剤に加えて数種類のシランカップリング剤を添加してEPDM加硫ゴムを成型し、同様に水中浸漬試験を行って白化防止の能力について比較検討した。これらのゴムの配合は表1に示すとおりである。

水中浸漬試験は40℃で約1ヶ月行い、前報⁶⁾と同様に各種の分析装置を用いて評価した。また加硫ゴムについて溶剤抽出された成分および抽出残渣についても分析を行った⁸⁾⁹⁾。

3. 結果と考察

はじめに配合割合の異なるゴムの水中浸漬試験結果について述べる。加硫促進剤、加硫助剤などを除去あるいは減少させた試料では基本配合の試料よりも白化

表1 シランカップリング剤を添加した試料ゴムの配合表

ゴム	配合量 (phr)			
	T-20	A-1	E-1	V-1
ゴム	100	100	100	100
カーボンブラック				
硫黄・加硫助剤				
加硫促進剤	139	139	139	139
プロセスオイル				
発泡剤・発泡助剤				
シラン				
A	0	5	0	0
E	0	0	5	0
V	0	0	0	5

が著しかった。

これらの試料では基本配合の場合よりも加硫が十分でないと考えられるので、加硫不十分の場合にはブルームが起りやすいということが言える。いくつか

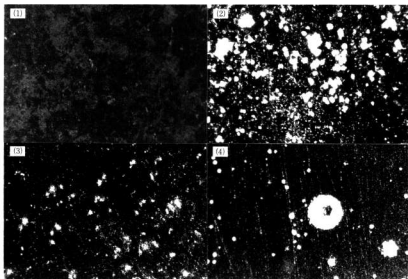


写真2 配合割合を変えたゴムの浸漬試験後の表面の顕微鏡写真(40倍)

- (1) 既存のゴム (2) 加硫促進剤A1を除いたもの
(3) 加硫促進剤A2を除いたもの (4) 硫黄を半減したもの

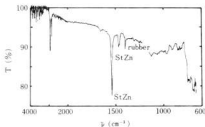


図1 配合割合を変えたゴムの白化表面のFT-IR ATRスペクトル 試料 T-2-3

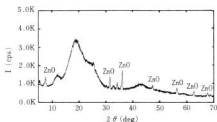


図2 配合割合を変えたゴムの白化表面のX線回折スペクトル 試料 T-2-3

の白化した表面の顕微鏡写真を写真2に示す。それぞれゴム表面の白化の出現の形態が異なっており、その組成やブルームのメカニズムが異なる可能性を暗示させ、この問題の解決のむつかしさを示唆している。また赤外分光分析・X線回折測定結果を図1、図2に示した。これから白化したゴム表面に検出される主な物質は、どのゴムについても主成分のポリオレフィンの他はステアリン酸亜鉛、酸化亜鉛などであることがわかるが、これらはゴム中に多量に存在することが予想される物質であり、必ずしもブルーム物質であるとはいえない。それは電子顕微鏡観察からブルームした物質の厚みはせいぜい1 μm 以下であり、また完全にゴム表面を覆っているわけではないので、下地のゴムに含まれる成分からのシグナルが強検出されブルーム物質自身のシグナルをマスクしている可能性があるからである。ただし元素として表面に亜鉛、硫黄が濃縮していることはESCAなどの測定から間違いなく、ブルーム物質はこれらの元素を含む無機化合物または有機化合物であると思われる。

また高速液体クロマトグラフの導入によって浸漬液中に溶出した成分を詳細に分析した結果、アセトン抽出物中にも同じ成分が含まれることがわかったが、これがブルーム物質であるのかブルームを加速する触媒的な成分であるのかは今後検討する必要がある、ブルームの機構を解明する上で重要な手がかりになる。

次にゴムの白化を阻止あるいは低減させる特殊な添加剤について検討した結果について述べる。

3種類のシランカップリング剤について、それぞれを少量基本配合に添加して加硫ゴムを作成し、水中浸漬試験を行って白化防止の効果を検討した。その結果

を写真3に示す。シランカップリング剤A、Vではあまり効果がなく、特にAを添加した場合は無添加のゴムと比べてむしろ白化の度合いが著しいのに対して、シランカップリング剤Eを添加したものはほとんど白化していない。即ちシランカップリング剤Eは特に白化防止の効果が優れているという結果が得られた。シランカップリング剤の種類によってこのように異なる影響がでる理由については混練時の分散性、無機物表面との反応性、ゴム成分その他の有機物との相溶性など多くの原因が考えられ、その主因については今後検討する必要があるが、シランカップリング剤の中にはゴムにおけるブルームを阻止する能力があるものがあるということは確認できた。今後の検討によりシランカップリング剤のゴム中での反応の状態が明らかになれば、配合条件から最適なシランカップリング剤を容易に選定することができるようになるであろう。

シランカップリング剤Eの添加効果の再現性とどの程度の量で効果が発現するかを確認するために、Eの濃度を3段階に変えた加硫ゴムを作成し浸漬試験を行った。Eを添加しないゴムは著しく白化しているのに対してEを添加したものについてはかなり白化が抑えられている。詳細に観察するとEの添加量の多い方が白化の程度は少ないようであるが、シランカップリング剤を多量に加え過ぎた場合、成型性・物性などへの悪影響がある可能性もあり、せいぜい1%程度の添加量が適当ではないかと思われる。

シランカップリング剤の添加によって加硫ゴムの物性にどのような影響が出るかが懸念されるが、数%程度の添加量では強度・伸びなどの機械的性質にはほとんど影響がなかった。

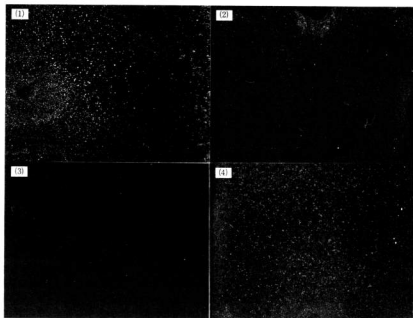


写真3 シランカップリング剤を添加したゴムの浸漬試験後の表面
 (1)無添加のゴム (2)A剤を添加したゴム
 (3)B剤を添加したゴム (4)V剤を添加したゴム

ウェザーストリップの主要な特性は機械的な強度と耐水性であるので、その他の性質についての検討は行わなかった。しかし、電気的特性などが問題となる場合についても、数多くのシランカップリング剤から適当な物を選定することにより、それらの特性を低下することなく、白化を低減できると考えられる。

4. 結 言

E PD M の水中浸漬による白化を防止するために、配合の異なるゴムおよび特殊な添加剤を加えたゴムについて検討した結果次のようなことがわかった。

- (1) 加硫が不十分であるとブルームが起こりやすい。
- (2) 配合剤の配合割合が異なると顕微鏡レベルではブルーム物質の形態が異なっているが、その元素組成はほぼ同じである。
- (3) 浸漬液中に溶出した成分にはアセトン抽出物に含

まれる物質と同じものが存在する可能性がある。

- (4) ある種のシランカップリング剤は白化に影響し、適当なシランカップリング剤の微量添加によってゴムの白化を阻止あるいは低減することができる。

文 献

- 1) ト部, ポリマーダイジェスト, **36**(1984)8,86
- 2) ト部, ポリマーダイジェスト, **36**(1984)12,77
- 3) ト部, ポリマーダイジェスト, **37**(1985)11,81
- 4) ト部, ポリマーダイジェスト, **38**(1986)2,87
- 5) 例えばポリマーダイジェスト, **41**(1989)5,109
- 6) 大橋他, 西部工技研究報告, **33**(1990),13-17
- 7) 大橋他, 西部工技研究報告, **34**(1991),34-37
- 8) 金子秀男, 応用ゴム化学1 2講(1987)
- 9) 高分子学会編, 高分子分析ハンドブック, (1985), 512-532

ハイブリッド複合材料特性への樹脂変性と繊維処理剤の効果に関する研究

田平公孝, 好満芳邦, 大橋俊彦, 下原伊智朗, 竹内正一*, 坂田純一*

Study on Effects of Resin Modification and Fiber Finishing to Hybrid Composites

TAHIRA Kimitaka, YOSHIMITSU Yoshikumi, OHASHI Toshihiko, SHIMOHARA Ichiro, TAKEUCHI Syoichi and SAKATA Jun-ichi

The poor interlaminar shear strength of CF/GF hybrid composites fabricated with unsaturated thermoset resin is generally attributed to a lack of bonding force between the matrix and the fiber. Consequently it was studied on increase of interfacial bonding force by the ways of resin modification and surface treatment. Epoxy silane and amino silane were used for surface treating agent. Meta-phenylene diisocyanate were used for resin modifying agent. As a result, the CF/GF hybrid laminates were improved mechanical properties by these chemical process.

キーワード: FRP, ハイブリッド, 界面, 繊維表面処理

1. 緒 言

CF/GFハイブリッド複合材料は一般的に層間強度と界面強度が弱い。この原因は、ガラス繊維と炭素繊維で組成上の違いから表面処理が異なるためである。ガラス繊維はビニルシラン処理が一般的であり炭素繊維はエポキシコーティングが一般的であるが、処理剤の性質が異なるためそのまま同時に扱くと、通常炭素繊維と樹脂の間の界面強度が減少する。また、ガラス繊維と炭素繊維では弾性率や熱膨張係数が異なり成形後の成形収縮が異なる。そのため熱応力や界面応力が発生し最終的に層間で剥離し易くなり、曲げ強さなど機械的強度特性が小さくなる。しかし、界面強さを増大すれば結局層間強度が低いことを改善でき、ハイブリッド複合材料の有するこれらの欠点を改善できる。

そこで、ガラス繊維および炭素繊維とエポキシアクリレート樹脂間の界面強さを増大することを目的とし、表面処理技術と樹脂変性技術に関する研究を行った。この技術は、エポキシシラン処理剤及びアミノシラン処理剤という今までエポキシアクリレート樹脂には利用されなかった、新しいガラス繊維シラン処理剤を用いることに最大の特徴がある。また、衝撃特性向上のため一部フレキシブルな構造を有するエポキシシラン処理剤についても検討した。炭素繊維は従来どおりエポキシコーティングしたものを、樹脂はエポキシアクリレート樹脂を使用した。ガラス繊維および炭素

繊維の表面処理剤と樹脂が反応するように、樹脂をメタフェニレンジイソシアネート（以下MDIと略称）により変性した。図1はこの方法により繊維と樹脂が強固な化学結合を形成するモデルを示す。適応範囲を広げるため様々な配合のハイブリッド複合材料だけでなく、ガラス繊維のみおよび炭素繊維のみの複合材料において界面強さの増強について検討の範囲を広げた¹⁾。

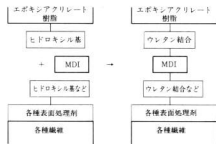


図1 樹脂と繊維の界面結合モデル

2. 実験方法

エポキシアクリレート樹脂に硬化剤とMDIを加え攪拌した後、ローラーを用いてこれを塗布しながらガラス繊維と炭素繊維を湿式積層した。作成したFRP板の樹脂変性の有無、表面処理剤及び繊維構成を表1に示す。湿式積層後、これを温度120℃、圧力0.5MPaで加熱加圧成形し板状FRPを作製して実験に供し

*マナック株

た。試験片に加工した後、引張試験、曲げ試験、層間せん断試験、シャルピー衝撃試験、貫通衝撃試験により機械的特性を評価した。加えて比較実験としてMDIを加えない組成のFRPも同様に評価した。また樹脂のみの特性もMDI添加の有無について比較評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 引張試験

引張強さは主として補強繊維の特性に依存するため界面強さの改善を施した効果が顕著に認められず、図2に示すようにガラス繊維が炭素繊維に代替される

表1 積層板の構成

樹脂変性	ガラス繊維表面処理剤	構成物体積率 (%)**
非変性	ビニルシラン (従来処理剤)	GF: 35, 32, 27, 24, 18, 0
		CF: 0, 8, 18, 22, 31, 53
MDI変性	ビニルシラン (従来処理剤)	GF: 35, 32, 27, 24, 18, 0
		CF: 0, 8, 18, 22, 31, 53
MDI変性	アミノシラン	GF: 32, 27, 23, 20, 17, 10, 0
		CF: 0, 6, 15, 18, 27, 35, 48
MDI変性	エポキシシラン	GF: 32, 27, 23, 20, 17, 10, 0
		CF: 0, 6, 15, 18, 27, 35, 48
MDI変性	フシケンシラン エポキシシラン	GF: 35, 17
		CF: 0, 27

** 残りはエポキシアクリレート樹脂

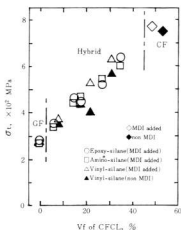


図2 ガラス繊維表面処理剤およびマトリックス樹脂系の変性系における複合材料組成と引張強さ

につれて直線的に増大していくのみである。引張弾性率は図3のように引張強さと同じく差は見られない。引張破断伸びは図4のように、特殊繊維表面処理とMDI変性の両方を施した物において減少し、MDI添加のみでは従来工法（両方しない物）とほとんど差がなかった。

3.2 曲げ試験

曲げ特性は、積層構成によって特性が大きく変わるため特にハイブリッド系の実用設計に重要な特性である。曲げ強さにおいては繊維表面処理とMDI変性の両方を施した試料において、予想どおり強度が増大した。特に図5に示すように、炭素繊維含有率が高く

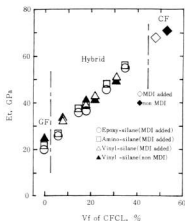


図3 ガラス繊維表面処理剤およびマトリックス樹脂系の変性系における複合材料組成と引張弾性率

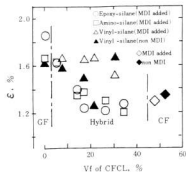


図4 ガラス繊維表面処理剤およびマトリックス樹脂系の変性系における複合材料組成と引張破断ひずみ

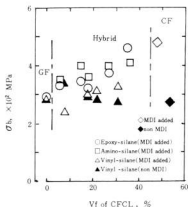


図5 ガラス繊維表面処理剤およびマトリックス樹脂系の変性系における複合材料組成と曲げ強さ

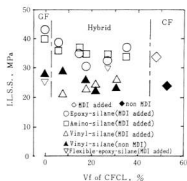


図7 ガラス繊維表面処理剤およびマトリックス樹脂系の変性系における複合材料組成と層間せん断強さ

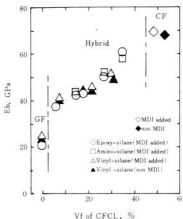


図6 ガラス繊維表面処理剤およびマトリックス樹脂系の変性系における複合材料組成と曲げ弾性率

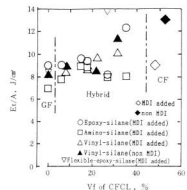


図8 ガラス繊維表面処理剤およびマトリックス樹脂系の変性系における複合材料組成とシャルピー衝撃特性

繊維表面処理剤よりも炭素繊維のエポキシコーティング剤とMDIが反応し強固に結合しているためと思われる。曲げ弾性率は図6に示すように、応力-たわみ線図初期スロープを採用するため、差が認められなかった。

3.3 層間せん断試験 (I.L.S.S.)

層間せん断特性は界面の結合力を表す最も一般的な特性の1つである。特殊繊維表面処理とMDI変性の両方を施した場合、図7に示すように、FRPの層間せん断強さが顕著に増大したため、ガラス繊維と炭素繊維の両繊維の界面強度が著しく向上したのと思われる。またフレキシブルエポキシシラン処理の効果はここでは認められなかった。

3.4 シャルピー衝撃試験

表面処理及びMDI変性の違いによってシャルピー衝撃特性は図8に示すように、あまり差がないが、炭素繊維含有率が高くなるにつれわずかながら特性が向上していた。フレキシブルな構造を有するエポキシシランカップリング剤で処理したガラス繊維を用いたハイブリッドにおいて層間強度に差がないにも関わらず、著しい特性向上が見られた。このことから、よりフレキシブル性のある表面処理剤を導入することにより、さらにシャルピー衝撃が向上するものと思われる。

3.5 貫通衝撃試験

界面強さ改善を行った試料の衝撃吸収エネルギーは図9のように減少し、損傷面積も図10のように著しく

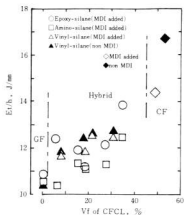


図9 ガラス繊維表面処理剤およびマトリックス樹脂系の
変性系における複合材料組成と貫通衝撃特性

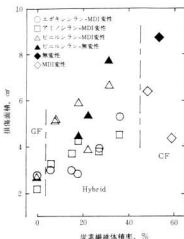


図10 ガラス繊維表面処理剤およびマトリックス樹脂系
の変性系における複合材料組成と貫通衝撃損傷面積

減少した。これは弱い力で壊れたのではなくクラック
伸展が進まなかったために衝撃吸収エネルギーが低下
したのであり、これらの材料は傾向として衝撃破壊し
にくいFRPであるといえる。

3.6 樹脂のMDI変性による機械的特性への影響

図11に示すように樹脂にMDI変性しても機械的
特性にはほとんど影響がなかったが、熱的特性(熱変

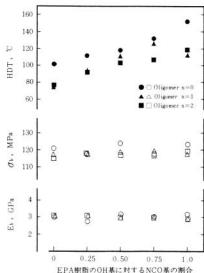


図11 MDI変性樹脂の機械的特性

形温度)は向上した。これらの結果からMDIによる
モレキュラーリンケージは耐熱性に強く影響するが、
単位樹脂骨格がフレキシブルなため機械特性は変わら
ないことを認めた。

4. 結 言

界面強度改善の方法により界面強度は著しく増大
し、それによって機械的特性、特に曲げ強さ、貫通衝
撃損傷面積などが顕著に向上した。衝撃試験において
損傷面積が小さいことは、複合材料が構造材料として
は有利な特性となる。さらにフレキシブルエポキシシ
ランカップリング剤によって表面処理したガラス繊維
を用いると、層間強度は不変で、シャルピー衝撃特性
が極めて増大した。このように、実用可能な簡単な方
法でCF/GFハイブリッド複合材料の最大の欠点で
あった著しく低い界面強さを、大幅に改善できたと
もに、機械的特性を改善できた。

従って、ハイブリッドFRPの特徴の一つである材
料設計上での性質を更に伸ばす方法を確立した。

文 献

- 1) 好満芳邦ほか: 第36回FRP総合講演会講演要
旨集 P241-245

ノンスチレンエポキシアクリレート樹脂によるプリプレグの試作

下原伊智朗, 好満芳邦, 大橋俊彦, 田平公孝, 坂田純一*

Development of the Prepreg used Non Smell Epoxy Acrylate Resins

SHIMOHARA Ichiro, YOSHIMITSU Yoshikuni, OHASHI Toshihiko, TAHIRA Kimitaka and SAKATA Jun-ichi

The application of non smell epoxy acrylate (EPA) resins to FRP have been studied. In this work, we have developed the prepreg used non styrene EPA resins in which methacrylate derivatives were used in place of the styrene. Thickening of resin by isocyanate (MDI), handling problems and mechanical properties were investigated. The results were as follows:

- (1) Mixing ratio of MDI for easy handling of prepreg fabrication were founded.
- (2) Mechanical properties of the prepreg laminates were nearly equal to general type EPA resin prepreg laminates.
- (3) Pot life of prepreg was about 30 days.
- (4) It was founded that these prepreps were able to be molded under low pressure such as contact pressure.

キーワード: 複合材料, FRP, EPA樹脂, プリプレグ

1. 緒 言

FRPは、小型船舶、住宅機器など幅広く使用されている材料である。しかし不飽和ポリエステル樹脂やエポキシアクリレート (EPA) 樹脂に含まれる架橋モノマーであるスチレンの悪臭や、ガラス基材の積層工程でのガラス繊維粉塵の飛散で作業環境を悪化させている。そこで前報^{1,2)}では、メタクリル酸誘導体をモノマーに用いた無臭性のEPA樹脂について報告した。本報告では、無臭性樹脂を用いて、ガラス繊維の飛散のない、クリーンな成形材料であるプリプレグを試作し、それらの増粘性、成形性、機械的特性等について検討した。

2. 実験方法

2.1 使用材料

樹脂

APM-014 メタクリル酸エステルモノマー
(プレポリマー平均分子量約 500)

APM-114 メタクリル酸エステルモノマー
(プレポリマー平均分子量約 700)
マナック樹脂

ポリセット6120 エポキシアクリレート樹脂
スチレンモノマー 日立化成工業株

増粘剤 変性MDI アイソネート143L
三変化成ダウ株

硬化触媒

カヤエステル-O 化業アック/株

繊維基材

ガラスクロス FETR-25280-25A
富士ファイバークラス株

2.2 注型板作成方法

離型剤を塗布した袋状ポリエステルフィルムに、硬化剤、MDIを混合した樹脂液を真空脱泡後流し込み、アルミ板の間に挟み、これを80℃で2時間保って樹脂を硬化させ、注型板を作成した。その後再び、120℃で2時間硬化を行った。

2.3 プリプレグ作成方法

所定量の硬化剤、MDIを配合した樹脂を含浸実験装置の樹脂槽に入れ、280mm幅のガラスクロスにロールで塗布し、ポリエチレンフィルムで上下から挟み、含浸、巻き取りを行った。これをポリエチレンの袋に包み、10-15℃の室温で保ち、随時取り出して積層した。

成形品は280mm角にプリプレグを裁断し、12プライ積層後、2mmのスペーサーを介して、120℃×98MPaで1時間熱プレス成形し試験板とした。無圧成形については12プライ積層後、ポリエステルフィルムで被

*マナック株

表1 APM樹脂のMDI変性とその硬化樹脂特性

APM-014							
MDI添加量 (NO%) [*]	引張強度 (MPa)	引張弾性率 (MPa)	引張破断伸び (%)	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)	熱変形温度 (°C)	
0	23.1	3650	0.7	117	3490	93	
5	23.9	3980	0.6	84.3	3540	95	
10	22.9	4170	0.4	74.3	3650	98	
25	15.3	4070	0.4	87.6	3670	105	
50	21.6	4360	0.5	79.4	3690	105	
100	18.3	4080	0.5	92.5	3760	113	

APM-114							
MDI添加量 (NO%) [*]	引張強度 (MPa)	引張弾性率 (MPa)	引張破断伸び (%)	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)	熱変形温度 (°C)	
0	34.6	3710	1.1	99.3	3370	79	
5	33.8	3660	1.0	109	3380	82	
10	31.9	3760	0.9	89.5	3410	84	
25	28.1	3650	0.9	112	3410	92	
50	28.7	3930	0.7	96.4	3490	98	
100	22.4	3980	0.6	101	3620	107	

*1: EPA/0H系に対するNO%のモル%

表2 APM樹脂のMDI変性 (ウレタン変性)

APM-114-MDI100							
EG添加量 (0H%) [*]	引張強度 (MPa)	引張弾性率 (MPa)	引張破断伸び (%)	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)	熱変形温度 (°C)	
25	28.0	3830	0.8	109	3620	102	
50	34.9	4020	1.0	119	3530	98	

*2: MDI/NO系に対するエチレンジアミン(EG)/0H系のモル%

い、120°Cで加熱硬化した。

3. 結果と考察

3.1 樹脂硬化物の特性

前報²⁾では無臭樹脂としてEPAタイプのモノマーで樹脂を合成したが、今回はアクリル酸エステルタイプのモノマーを採用した。その樹脂硬化物の機械的特性について表1に、ウレタン変性品について表2に示す。EPA樹脂に比べ、熱変形温度が高いのが特徴である。APM-014樹脂とAPM-114樹脂を比べると、プレポリマーの分子量の大きい後者の方が柔軟な構造で、強度、伸びともに高い傾向にある。MDIの添加によって熱変形温度が上昇するのは前回と同様であるが、材料特性は硬く脆くなる傾向にあり、引張り破断伸びが低下する。伸びの小さいことはFRPの性能に影響を与えると考えられる。表2に示す様にエチレンジアミンの様な柔軟な構造を導入することで、耐熱性を維持しながら伸びの低下を抑えられることが認められた。

3.2 MDIによる増粘

ブリブレグは主にエポキシ樹脂に対して、樹脂を補強繊維に含浸した後、樹脂を半硬化の非粘着状態にして積層成形を行う成形材料であり、樹脂の粘度を上げ

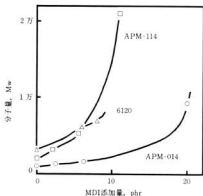


図1 MDI増粘樹脂のGPC測定

移動相: THF 流量: 1.0ml/min 検出器: RI

る必要がある。EPA樹脂では、その化学構造からSMC等のようなMgOによる増粘ができないため、イソシアネートによる増粘の条件について検討した。

図1にMDIを添加したときの、GPC測定による分子量の変化について示す。MDIの添加量の増加につれて、分子量が急激に増加することがわかる。6120樹脂でMDIを8%添加したとき非粘着性で取扱性の良い増粘状態となり、そのときの重量平均分子量は、MW=1700からMW=4000と変化していることがわかった。MDI6%では、平均分子量で見ると3700と、大きな違いはないが、粘度的にはまだ糸を引く状態でもかなりの差がみられた。MDI増粘した場合、少量のMDIの量の違いが大きく粘度に効いてくることがあきらかで、樹脂粘度の調整が微妙であることを認めた。

増粘の進行具合は、樹脂の化学構造や水酸基の数と位置などさまざまな要素が影響するので、単純に同じ分子量とはいえないが、単純に6120樹脂と同じ程度の分子量となるように考えると、APM系の樹脂では、タック性の無い増粘状態とするには、014樹脂で18%程度、114樹脂で8%程度MDIの添加が必要であることがわかった。014樹脂は、元々オリゴマー部分の分子量が小さく、増粘のためには多くのMDIを必要とするものと考えられる。

図2、図3に増粘の時間変化について示す。6120樹脂は非常に粘度上昇が速く、2日で非粘着状態となる。APM-014-MDI8%で5日、15%では、

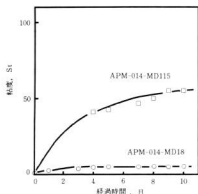


図2 MDI増粘樹脂の粘度変化
(ガードナー-気泡粘度計)

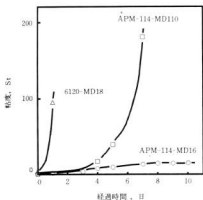


図3 MDI増粘樹脂の粘度変化
(ガードナー-気泡粘度計)

10日程度で粘度上昇は終わり、安定した状態になることを認めた。ただし、15%では増粘不足である。APM-114樹脂の場合は、反応が遅く、6%でも安定するまでに8日かかっている。10%の場合は、粘度が

高すぎて測定はできなかったが、10日程度で増粘反応は終り、良好な増粘状態となり安定することを認めた。

3.3 プリプレグの試作と成形品の機械的特性

3.3.1 プリプレグの試作

プリプレグ作成のため含浸実験装置を作製し、プリプレグの製造条件について検討した。FRPではガラス繊維の含有率が強度特性を決めることになるので、成形品の特性的安定のためには、ガラス繊維の含有率が一定していることが必要で、樹脂の塗布量を常に一定に保つことが重要である。そのためには、塗布ロールの回転速度と巻き取り速度が同期するように、独立に制御する必要がある。また樹脂槽に関しても、予備槽を設けるなどして、樹脂液面が一定となるような構造が好ましい。

塗布ロールについては、常にガラス繊維と擦れているため、摩耗しやすい。図4のようにTiN薄膜を塗布ロール表面にコーティングすることで耐摩耗性が向上することを認めた。

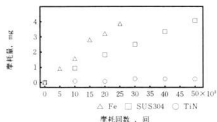


図4 ガラスクロスに対する耐摩耗性

3.3.2 試験板の機械的特性

通常のエポキシアクリレート樹脂では、MDI増粘の場合5~10%のジソシアネートを添加して増粘を行うことから³⁾、6120樹脂では、MDI6%および8%、EPA樹脂では、増粘テストの結果MDI20%を添加して増粘させ、プリプレグを作成した。

6120樹脂を用いたプリプレグ成形品の機械的

表3 試作プリプレグの機械的特性と保存性

試験項目	6120	MDI 6			MDI 8			MDI10
		3日	13日	26日	3日	13日	26日	14日
ガラス含有率 (wt%)	66	69	66	61	59	58	62	
引張強さ (MPa)	347	338	363	280	284	271	291	
引張弾性率 (GPa)	24.5	25.9	25.9	21.3	21.7	20.4	21.8	
引張伸び (%)	1.7	1.5	1.7	1.5	1.6	1.7	1.6	
曲げ強さ (MPa)	526	514	534	454	460	421	466	
曲げ弾性率 (GPa)	23.0	22.4	23.3	18.5	19.6	18.3	20.9	
積層作業性	×	△	○	×	○	○	○	

性について表3に示す。6120-MDI6, MD18の場合、機械特性は高く、またプリプレグ作成26日後の積層成形品でも、充分安定した性能が得られた。MDI10においては、特性に関して差は見られないが、増粘が進みすぎて、層間の接着性が悪く成形品にも未接着と思われる白化した部分が多く見られ、MDIの10%以上の添加は不適当である。

表4 試作プリプレグの機械的特性と保存性

試験項目	APM014	MDI20		
		6日	13日	24日
ガラス含有率 (wt%)		66	73	65
引張強さ (MPa)		350	330	269
引張弾性率 (GPa)		27.0	26.7	24.4
引張伸び (%)		1.6	1.5	1.4
曲げ強さ (MPa)		565	445	506
曲げ弾性率 (GPa)		24.2	21.3	21.4
積層作業性		×	△	△

表5 プリプレグ無圧積層板の機械的特性

試験項目	6120	MDI6		MDI8	
		8日	35日	5日	35日
ガラス含有率 (wt%)		68	68	61	58
曲げ強さ (MPa)		363	397	325	119
曲げ弾性率 (GPa)		17.9	18.7	14.0	8.6
積層作業性		×	○	○	○

積層作業性については、3日後ではMDI6, MDI8共にまだ増粘が不十分でフィルムを剥離するとき、糸引き状態で手に付着する不良状態であった。5日後になると、MDI8の場合手に付着しない程度の増粘状態となり、作業性は良好となった。その後約30日後まではほとんど変化は見られなかった。MDI6では、10日程度まで手に付着する状況で、その後も作業にはあまり支障はないものの、糸引き状態はつづいていた。6120ではMDI8%の添加量で最適な増粘状態となることを認めた。増粘は約1週間では終了し、その後30日程度は成形可能な状態にあり、実用性が高いことを認めた。

APM-014樹脂は6120樹脂に比べ、MDIを多量に添加しないと適当な増粘状態にならなかった。機械特性については、表4に示すように6120樹脂とあまり差がない。樹脂硬化物の伸びが少ないために、若干引張破断伸びが小さくなっている。13日目の成形品はガラス繊維への樹脂含浸量が少なく、積層

板も白っぽくなり曲げ特性が低下した。プリプレグ作成時の樹脂含浸量が製品性能に大きく影響するため、含浸量の制御が非常に重要であることを認めた。

作業性としては、この場合あまり良くなく、糸引き状態で手に付着する程度の増粘までしか進まず、検討の必要がある。

3.4 プリプレグ無圧成形

プリプレグによる成形は現在のところ、炭素繊維-エポキシ樹脂の組み合わせで航空宇宙材料やスポーツ用品等の高付加価値製品で用いられている方法であり、オートクレーブ成形という、大きな設備を必要とする成形法である。

省力化のためにこのような設備を必要としない無圧成形を試みた。無圧成形品の機械的特性を表5に示す。6120樹脂にMDIを添加したものは、無圧成形でも加圧成形の場合に比べ、7-8割の強度を保持しており、一般のハンドレイタイプの成形品に比べると格段に強いものとなっており、高性能な成形品が実現できた。しかし成形品の表面性、硬化温度条件、積層方法など検討課題が残っており、自動化・省力化のために更に改良を加える必要がある。

4. 結 言

エポキシアクリレート樹脂を用いてクリーンな成形材料であるプリプレグの試作検討を行った結果、次のことがあきらかとなった。

- (1)MDIで増粘する場合、スチレンモノマータイプの6120樹脂では8%、APM-014樹脂では20%、APM-114樹脂では10%の添加で、プリプレグに適当な増粘状態となる。
- (2)プリプレグ試験成形板の機械特性は、APM-014樹脂は6120樹脂と同程度で、曲げ強度450MPa以上と非常に強い材料である。
- (3)プリプレグ無圧成形による試験板では、加圧成形に比べ、7割程度の強度となるが、一般のハンドレイアップによる成形品と比較すると格段に強くなっている。安定した性能を得る成形方法を確立すれば、ハンドレイアップ法に替わる成形法となる。

文 献

- 1) 下原他: 広島県西部工技研究報告, 33(1990), 67
- 2) 下原他: 広島県西部工技研究報告, 34(1991), 101
- 3) 滝山栄一郎編: ポリエステル樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, (1988), 100

シュレッダーダストの熱分解処理技術と溶液中の希少金属の回収・測定技術*

渡部英雄, 田谷征雄, 樋口浩一, 山縣康男, 相原将人*

Study on Thermal Decomposition Treatment of shredder Dust and Study on Recovery and Measurement Technology of Rare Metal in the Solution

WATANABE Hideo, TADANI Isao, HIGUCHI Kouichi, YAMAGATA Yasuo and AIHARA Masato

The thermal decomposition of shredder dust was investigated. When the temperature of thermal decomposition goes up, volume of flammable gas increased. Optimum temperature of thermal decomposition was 1073 K. An incineration furnace was experimentally built on the basis of these conditions, and these dust was decomposed. Furthermore, recovery of lead was investigated with xanthate immobilized silica gels (Silyxanthate).

The optimum conditions of recovery were as follows; pH region and flow rate of sample solution were 5.2 to 5.8 and 4.0 cm³min⁻¹. This method was applied to the determination of lead in natural water on which known amounts of lead had been added, and the results were satisfactory.

キーワード: 廃棄物, 廃棄物処理, 回収, キサントゲン酸塩

1. 緒 言

産業廃棄物にはいろいろな種類があるが、近年特に問題になっている廃棄物としてはシュレッダーダスト(以下ダストと略記)がある。このダストは、廃自動車や廃冷蔵庫などをシュレッダーで断裁し、良質な鉄やアルミニウムなどの金属を回収した残りで、ゴム、繊維、プラスチックやガラスである。このダストは年々増加し、処理コストが高騰し、埋め立て地の確保も困難になり、大きな社会問題となっている。このため、ダスト処理法について報告¹⁾したが、減容化では大量処理は困難である。本報告では、新しい方式での焼却炉を試作し、ダストの処理法について検討した。

さらに、廃棄物の中にはプリント基板や接点など有価金属が含まれた廃棄物がある。このため、有価金属の回収の基礎的な捕集法について検討した。捕集法としては、シリカゲルの表面シラノール基をキサントゲン酸塩類で化学修飾したゼンゼイト化シリカゲル²⁾(以下SXと略記する)を合成し、これをカラムに詰めて鉛イオンの捕集を行った。SXは酸性では簡単に分解されるため、捕集された鉛イオンの分離は簡単に行える。この方法を用いて微量鉛の濃縮分離を行い、原子吸光分析法で天然水中の微量鉛を定量した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試 薬

鉛(II)標準溶液:市販の原子吸光用標準溶液を目的の濃度に純水で希釈して使用した。

シリカゲル:和光純薬工業製ワコーゲルC-200, Whatman製クロメディアタイプLPS-1およびLPS-2, 富士デヴィソン化学製シリカゲルCQ-3を常法による酸処理を行い使用した。

SX:前報²⁾と同様にして合成した。

その他の試薬:市販試薬特級をそのまま用いた。

2.2 装 置

原子吸光分光分析装置:日本ジャーレル・アッシュ社製AA-8500型を用い、空気-アセチレンフレームにより測定した。

ガスクロマトグラフ分析装置:島津製作所製GC-8A型を用いて測定した。

その他:東亜電液製HM-5BS型pHメーター、東京理器機製MP-3型マイクロチューブポンプを使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 ダストの熱分解

ダストの大量処理を目的に、ダストの熱分解について検討した。1mm程度に粉砕したダストを図1に示した熱分解試験装置に挿入し、熱分解を行った。試験方法は、熱分解装置に雰囲気ガス(窒素)を50ml/min

*「分析化学」36(1987)に一部掲載、**近畿大学工学部

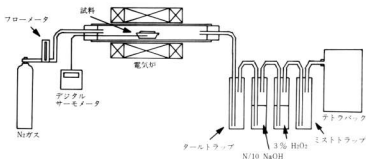


図1 熱分解装置

で通気しながら電気炉内温度を所定の温度に調整した。次にダスト1gを採取した磁性ポートを温度調節された部位に速やかに挿入し、磁性ポート近傍の温度が所定の温度(573K, 773K, 1073K)になった後、発生ガスを30分間採取して各成分の定量分析を行った。塩化水素及び塩素ガスはN/10水酸化ナトリウム溶液中から、二酸化イオウは3%過酸化水素水中から、その他の成分はテトラパックより採取して定量し、結果を表1に示した。図2は、発生ガスの主成分である水素、一酸化炭素、二酸化炭素およびメタンについて組成百分率で示したものである。以上の結果、次のことがわかった。

(1)熱分解温度が573Kと773Kでは、ガスの発生量はほとんど変化しないが、1073Kでは、ガスの発生量は約3倍となっている。

(2)不飽和結合を持った環状または鎖状の炭化水素化合物は、熱分解温度の上昇と共に炭素-炭素結合が切れて、より低分子量の炭化水素となる(主反応)。この時、熱分解温度が高い程メタンガスの生成が大きい。(3)副反応として生成した炭化水素は酸素と反応して二酸化炭素に酸化されるが、分解温度が高くなるとガスの発生量が多く酸欠状態となるため、二酸化炭素まで酸化されず、一酸化炭素の生成が多くなる。(4)塩化水素と二酸化イオウについては、炭化水素類と異なり、サンプル自体の不均一さが発生率に左右するため、今後多量の試料での分解法の検討が必要である。以上の結果、熱分解温度は1073Kで行えばガス発生率は高く、可燃性ガスの発生が多いため、最適であった。

3.2 焼却炉の試作

ダストの熱分解試験を参考にして、焼却炉を試作した。熱分解炉はSUS304で作製し、内面にセラミックを

表1 熱分解生成ガス組成(単位: v/v%)

温度(K)	573	773	1073
H ₂	0.96	0.93	2.28
(N ₂)	95.6	95.0	87.7
CO	0.43	0.57	2.43
CO ₂	0.82	0.56	0.49
CH ₄	0.34	0.49	2.97
C ₂ H ₆	0.16	0.20	0.46
C ₂ H ₂	0.078	0.021	0.002
C ₃ H ₈	0.18	0.073	0.024
C ₃ H ₆	0.11	0.29	0.61
HCl	—	0.035	0.22
Cl ₂	—	—	—
SO ₂	—	0.033	0.11

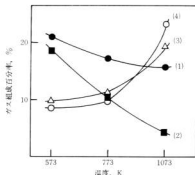


図2 熱分解温度における主成分ガス組成

(1)水素、(2)二酸化炭素、(3)一酸化炭素
(4)メタン

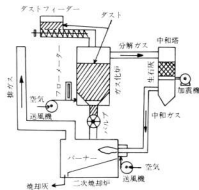


図3 焼却炉のフローシート



写真1 試行した焼却炉

内張りして耐熱、耐酸性を向上させた。また中和槽も一部SUS304で作製した。本装置は連続熱分解炉で、ダストの処理能力は5kg/hである。本装置を写真1に示し、フローシートを図3に示す。ダストの処理法は熱分解炉にダストを入れ、下部に火をつけてダストを焼却する。この熱を利用してダストの熱分解を行った。熱分解炉の上部、中部、下部に熱電対を設置し、熱分解温度を測定しながら送風機の流量を調整した。流量が少ないと熱分解温度が低くなりタール分が発生した。このタール分の発生を抑える範囲の空気流量を調節し、かつ分解炉の上部の温度が約1073kになるように調整した。発生した熱分解生成ガスには水素、メタンや一酸化炭素も含まれるため、焼却炉でバーナーに点火して生成ガスを燃焼させて処理した。本装置により、ダストの処理は可能であったが、ダイオキシンの測定などは行っていないため、今後さらに検討するつもりである。また生成ガス中に一部タール分が含まれても燃焼できるように、バーナーを改良中である。さらに生成ガスは可燃性ガスであり、有効利用についても検討中である。

3.3 鉛の回収に及ぼす流量の影響

次に合成したSXをカラムにつめ、鉛の回収について検討した。鉛の回収に及ぼす試料溶液の流量の影響について検討した結果を図4に示した。pH約5.5に調整し、流量1.0~6.0cm³/min⁻¹の範囲について検討した結果、4.0cm³/min⁻¹まで最大一定の捕集量が得られることが分かった。従って最適流量を4.0cm³/min⁻¹として以後の操作を行った。ただし、この条件はシリルゼンセイトを1.00g詰めたカラムを用いた場合の結果であり、充填量やカラムの長さが変われば最適流量が異なることは予想できる。

3.4 鉛の回収に及ぼすpHの影響

目的金属イオンの捕集におよぼすpHの影響について検討した結果を図5に示した。流量4.0cm³/min⁻¹として測定した結果であるが、pH5.2~5.8において最大一定の捕集量が得られた。

3.5 共存する塩およびイオンの影響

共存塩として塩化カリウムおよび塩化ナトリウムを任意の量添加共存させてその影響を調べた。表2に示したように、鉛については最大200倍量まで検討したが、塩化ナトリウムがわずかに負の干渉を示したものの、その他はほとんど影響しないことが分かった。その他の共存イオンについては、表3に示したが、銅(II)および鉄(II、III)が著しい干渉を示したほかは、約100倍量共存していても影響しなかった。

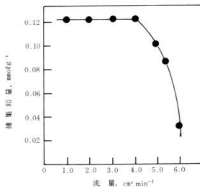


図4 鉛捕集における流量の影響 pH:5.5

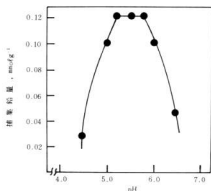


図5 鉛捕集におけるpHの影響
流量: 4.0cm³min⁻¹

表2 塩化ナトリウムおよび塩化カリウムの影響

共存塩	添加量/mg	鉛回収率, %
KCl	0.0	98.7
"	15.0	99.0
"	30.0	98.0
"	45.0	97.3
"	60.0	96.0
NaCl	0.0	98.7
"	15.0	98.0
"	30.0	97.0
"	45.0	95.7
"	60.0	92.7

鉛添加量: 300μg

3.6 低濃度溶液からの捕集

空気-アセチレンフラームを用いるAASで鉛(II)を直接定量するのに困難である、低濃度溶液からの捕集について検討した。鉛濃度0.3μgcm⁻³の溶液1000cm⁻³から鉛を回収した結果、回収率は98.7%であり、ほぼ完全に捕集されている。カラムに流す試料溶液と、塩酸で溶離後の流出液との容量比は任意に設定できるため、濃度比をかなり大きくとることが可能であり、より微量濃度の鉛イオンを定量することができた。以上のことから本法は、超微量濃度の金属イオンの定量手法として最適な方法である。

3.7 天然水への応用

本法を天然水中の目的金属イオンの定量に応用した。

表3 共存イオンの影響

共存イオン	共存量/mg	鉛回収率, %
None	0.0	98.7
Mg(II)	50.0	98.3
Ni(II)	60.0	94.7
Co(II)	50.0	98.7
Cu(II)	2.5	95.3
Fe(II)	1.0	95.0
Fe(III)	0.5	21.0
NO ₂ ⁻	30.0	96.3
NO ₃ ⁻	20.0	93.7
SO ₄ ²⁻	20.0	97.7

鉛添加量: 300μg

表4 天然水中の鉛の分析結果

試料	添加量/μg	回収量/μg	回収率, %
海水	300	292.4	97.4
河川水	300	294.6	98.2

試料採取量: 1000cm³

試料として用いた天然水は、呉市で採取した海水および河川水に既知量の鉛イオンを添加したものについて、定量し、その回収率を求めた。表4に示したように、海水中および河川水中とも良い回収率が得られた。

4. 結 言

ダストの処理と合成したSXによる鉛の回収について検討した結果、次のことがわかった。

- (1)ダストの熱分解温度は、可燃性ガスの発生量が多く、1073Kが最適であった。また試作した焼却炉によりダストの処理を行ったところ、良好な結果が得られた。
- (2)SXを用いた鉛の回収における最大一定の捕集量が得られる最適pH範囲はpH5.2~5.8あり、SXの最大捕集量は、0.122mmolg⁻¹であった。
- (3)本法を用いて天然水中に応用した結果、海水や河川水中ppbレベルの鉛の定量が可能であった。

文 献

- 1) 渡部他: 広島県西部工技研究報告, 34(1991), 25
- 2) 相原, 渡部, 木下: Chem. Express, 5(1987), 273

チタン等の薄膜を利用した工具の性能向上 スパッタ法で成膜したタングステン薄膜中の アルゴンのEPMA定量分析

梶岡 秀, 樋口浩一, 川畑敬志*, 高井 修**, 増本康洋***

Quantitative EPMA Analysis of Ar in W Films Deposited by Sputtering

KAJIOKA Hideshi, HIGUCHI Kouichi, KAWABATA Keishi, TAKAI Osamu and MASUMOTO Yasuhiro

Sputtered films are known to have the sputtering gas incorporated in the deposited films. Here we used electron probe microanalyser to determine the argon (Ar) content in sputtered tungsten (W) films. Then we need to obtain analytical standard for Ar gas but it was very difficult to do. To overcome the difficulty encountered in obtaining the analytical standard for Ar gas, the feasibility from the physical standpoint of using as analytical standard KCl composed of the neighbor elements of Ar was examined. Use of the mean value of Cl (K_{α}) and K (K_{α}) intensities as a calibration for Ar (K_{α}) was proved reasonable. Ar content in sputtered W films increased to 0 (nondetectable) to 0.29 % with decreasing DC bias from -100V to -500V.

キーワード: 電子プローブX線分析, アルゴン, スパッタリング, 薄膜, タングステン

1. 緒 言

スパッタ法で成膜する場合にはアルゴン (Ar) などの稀ガスを用いるため, 薄膜中にArが混入する可能性があり, 薄膜特性とAr混入率との関係を明らかにすることが求められている。我々はスパッタ法によるタングステン (W) 薄膜の成膜条件と薄膜特性についてはすでに報告した¹⁾ので, ここではArのEPMA定量分析に限って報告する。この場合, Ar標準試料の入手が最大のネックになる。J. J. Cuomoらはスパッタでアモルファス薄膜を作成し, 結晶化温度以上に加熱することで, 稀ガスを放出させ, 質量分析計で定量分析したものを標準試料とした²⁾。またA. J. PerryらはArの原子番号の前後の元素からなる化合物塩化カリウム (KCl) を標準試料とし, K (K_{α}), Cl (K_{α}) のピーク強度の平均値をAr (K_{α}) のピーク強度と見なした³⁾。ただし, Arの原子番号の前後の元素からなるKClを標準試料として用いることは是非についての検討はなされていない。また, 測定方法についても詳しくは紹介されていない。そこで, KClは容易に入手できることから, 後者の方法について検討した。

2. KCl試料についての物理的検討

Arの原子番号の前後からなるKClをAr標準試料

として用いることができるか否かを, X線マイクロアナライザーのテキスト⁴⁾を参考にしながら物理的観点から検討した。

入射電子と試料の原子との相互作用によって, 種々の情報が発生するが, ここではX線 (特性) に限って検討する。特性X線は入射電子によりイオン化された励起原子から発生し (入射電子以外にけい光X線など間接的にイオン化される場合もあるが, 原子番号が小さい場合は無視できる), 発生強度はイオン化した原子数に比例する。また, 入射電子の一部は反射電子として試料表面から後方散乱するため, この反射電子によるイオン化損失も考慮する必要がある。これらの過程でイオン化された原子のうち特性X線を発生するのはけい光収量分のみである。

以上述べた特性X線 (K_{α}) 発生強度は式(1)で求められる。

$$N_K = \omega_K n_K \quad (1)$$

ここで, N_K : 特性X線 (K_{α}) 発生強度, n_K : 直接イオン化数, ω : けい光収量を表す。(1)式の中の直接イオン化数 n_K は式(2)で与えられる。

$$n_K = R \int_0^{E_0} (N_0/A) (Q_K/S) dE \quad (2)$$

*広島工業大学, **機パーカラライジング広島工場, ***セーラー万年筆廠

ここで、 N_0 :アボガドロ数、 A :原子量、 Q_K :イオン化断面積、 S :阻止能、 R :後方散乱因子、 E_0 :入射電子エネルギー、 E_K :K殻イオン化エネルギー、 E :電子エネルギーを表す。

この2式のなかで、イオン化断面積 Q_K の理論式はGreenらの式(3)で、阻止能 S はSpringeの式(4)で与えられる。

$$Q_K E_K^2 = 7.92 \times 10^{-20} \times (1/U) \ln U \quad (3)$$

$$S = \text{const.} \cdot S (1/E)$$

$$S = (Z/A) \ln E / 5.75 Z \quad (4)$$

ここで、 $U = E/E_K$ 、 Z :原子番号を表す。

(3)、(4)式と表1の各数値を用いて各元素について計算した結果を表2に示した。イオン化断面積と阻止能は電子エネルギーに依存するので、電子エネルギーが5keV、10keV、15keVでの計算結果も示した。後方散乱因子は文献³⁾から引用した。

(1)式よりX線発生強度を得るためには、けい光収量 ω を求める必要がある。これはLaberrigue-Prolow and Radvanyiの式(5)で求められる。

$$\omega = a^2 / (1 + a^2) \quad (5)$$

$$(a = -0.0217 + 0.0332Z - 1.14 \times 10^{-3} Z^2)$$

(5)式に表1の値を代入して求めた表2に示した。表2のイオン化断面積、阻止能、後方散乱因子、けい光収量の各値から計算して得られたX線発生の相対強度も表2に示した。 $C1(K_{\alpha})$ と $K(K_{\alpha})$ 発生強度の平均値は $Ar(K_{\alpha})$ 発生強度といずれの電子エネルギーにおいても一致した。 E_K から15keVまで積分しても両者の差は1%以下であった。そのため、 $Ar(K_{\alpha})$ 発生強度は $C1(K_{\alpha})$ と $K(K_{\alpha})$ 発生強度の平均値から見積ることができる。

表1 Cl, Ar, Kの原子番号、原子量、K殻イオン化エネルギー

項目	Cl	Ar	K
Z(原子番号)	17	18	19
A(原子量)	35.45	39.95	39.10
E_K (K殻イオン化エネルギー)	2.82	3.20	3.59

表2 イオン化断面積、阻止能、後方散乱因子、けい光収量、X線発生相対強度の計算値

	電子エネルギー	Cl	Ar	K	(Cl+K)/2
イオン化断面積 $Q_K \times 10^{20}$	5keV	0.322	0.221	0.146	0.234
	10keV	0.356	0.282	0.226	0.291
	15keV	0.313	0.255	0.210	0.262
阻止能 S (相対値)	5keV	0.378	0.349	0.372	0.376
	10keV	0.222	0.206	0.219	0.221
	15keV	0.161	0.149	0.158	0.160
後方散乱因子 R	5keV	0.955	0.961	0.970	0.963
	10keV	0.918	0.917	0.917	0.918
	15keV	0.906	0.901	0.901	0.904
けい光収量 ω	-	0.0768	0.095	0.1156	0.0962
X線発生強度 (相対値)	5keV	1.84	1.51	1.16	1.50
	10keV	3.47	3.26	3.05	3.26
	15keV	4.21	4.07	3.93	4.07

しかし、EPMA分析の場合、X線の吸収も関係するのでX線発生総量だけでなく、発生強度の深さ方向における分布を示す発生関数を検討することが必要である。また、検出できるのは測定X線強度であるが、それは発生X線強度の一部にすぎない。 $f(X)$ 関数はX線の発生強度の深さ方向における分布を示す発生関数とX線の吸収量に関する因子の2項よりなる関数として与えられるので、発生関数と吸収の効果を同時に考察できるので都合である。

$f(X)$ 関数はPhilbertの式(6)で与えられ、 σ と h のパラメーターはTheisenの式(7)、(8)を用いた。

$$f(X) = 1 + h / (1 + X / \sigma) \quad | \quad 1 + h(1 + X / \sigma) \quad (6)$$

$$\sigma = 8.9 \times 10^5 / (E_0 - E_K)^2 \quad (7)$$

$$h = 1.5308 \times E_0^2 / (E_0 - E_K)^2 \times (A / Z^2) \quad (8)$$

ここで、 $X = (\mu/P) \text{cosec } \phi$ 、 μ/P :質量吸収係数 ϕ :X線取り出し角を表す。

入射エネルギー E_0 は15keV(測定条件の加速電圧)と表1のK殻イオン化エネルギー E_K とを式(7)と(8)に代入して σ と h を求め、これらの値と取り出し角 ϕ 52.5と表3の質量吸収係数を(6)式に代入して $f(X)$ を求めた。この結果は表4に示す。純物質の $f(X)$ はほぼ等しいが、吸収体がKClでX線波長がK(K_{α})の場

合は $f(X)$ は約10%減少する。これはC1の吸収端より短波長のために、質量吸収係数が1210と大きくなることに起因している。C1とKの $f(X)$ を平均した値は、Arの $f(X)$ に比べ約6%小さい。

ここで、以上の物理的検討結果をまとめると、X線発生相対強度ではC1(K α)強度とK(K α)強度の平均値は純ArのAr(K α)強度とはほぼ等しく、 $f(X)$ は前者は後者より約6%小さい。そのため、約6%の補正で、K C1を純Arの標準試料として適用できることが分かった。

表3 質量吸収係数 (μ/P)

吸収体	特性 X 線		
	Cl(K α)	Ar(K α)	K(K α)
Cl	207	181	158
Ar			
K			
KCl	299		1210

表4 $f(X)$ の計算値

吸収体	特性 X 線		
	Cl(K α)	Ar(K α)	K(K α)
Cl	0.956	0.963	0.970
Ar			
K			
KCl	0.946		0.864

3. 実験方法

EPMAは高津製作所製EPMA-810Qを用い、測定条件は表5に示した。スパッタ条件はすでに報告した通りである¹⁾。K C1標準試料は和光純薬特級試薬を銅リングに挿入し、プレスで固め、チャージアップを防ぐために金スパッタして作成した。

表5 EPMA測定条件

測定条件	KCl	W
加速電圧 (kV)	15.0	15.0
入射電流 (nA)	100	200
プローブ径 (μm)	100	100
測定法	カウンタ法	チャート法
測定条件	測定時間 (Full scale) (10sec)	W 50kcps Ar 2kcps

4. 結果と考察

4.1 K C1試料の検討

K C1試料に金スパッタした時のAu(L α)強度および入射電流100nA一定でのK(K α)、C1(K α)強度とスパッタ時間の関係を図1に示す。Au(L α)強度は時間に対してほぼ直線的に増加する一方で、膜厚も直線的に増加すると思われる。金の質量吸収係数 $(\mu/P)_{\text{Au}}$ 、2373、 $(\mu/P)_{\text{K}}$ 、1802とかなり大きいにも関わらず、K(K α)、C1(K α)強度とも大きな減衰は見られないことから、膜厚はかなり薄いものと推定される。ただし、C1(K α)強度ではわずかな減衰がみられた。これは上で示したように、C1(K α)に対する金の質量吸収係数が大きいことに起因すると考えられる。C1(K α)とK(K α)強度を金スパッタ時間0分に外挿すると、57kcpsと91kcpsと読みとれる。K C1のC1とKの原子比は50:50で、重量比は52.45:47.55であるので、重量比50:50に換算すると、それぞれ60.0kcpsと86.8kcpsとなる。

4.2 EPMA装置の検討

このようにC1(K α)測定強度はK(K α)より大きい。表1に示すように発生強度はC1(K α)の方が大きい。これは同一分光器(分光結晶PET)を用いても、波長により検出感度が異なるためである。波長感度比(K/C1)は1.4836であるので、この値で補正(57kcps \times 1.483 = 85kcps)すると測定値にかなり近づくことが分かった。C1(K α)とK(K α)の波長感度から内挿して求めたAr(K α)の波長感度と波長感度曲線²⁾から

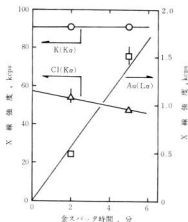


図1 K C1試料の測定X線強度と金スパッタ時間の関係

求めた波長感度との差は2%以下であった。装置関数の点からも内挿法で求めて良いことが分かった。

図2にCl(K α)強度57(補正值60.0)kcpsとK(K α)強度91(補正值86.8)kcpsとをCl(K α)とK(K α)の波長に対しプロットして示した。Ar(K α)に内挿して求めると、Ar(K α)強度は75(補正值74.1)kcpsとなる。測定値から求めた値と補正值から求めた値との差は1%程度である。これらの値は、すでに検討したように物理的にも裏付けられ、また装置関数を考慮しても問題は無く、純Arの発生強度より約6%小さいと推定された。

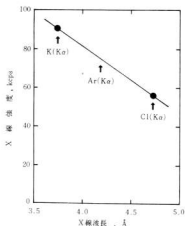


図2 X線強度とX線波長の関係

4.3 タングステン薄膜中のArの定量

タングステン薄膜中のArのE P M A分析結果例を表6に示す。W(L α)、Ar(K α)は表5の条件でチャートに同時に記録し、ピーク高さから強度を読み取った。これら測定強度とKCl試料から求めた純ArのAr(K α)強度に相当する値をZAF-1法でコンピュー

タ計算し、Ar混入率を求めた。Ar混入率はDCバイアス電圧と関係し、バイアスが-100Vでは検出限界(0.05wt.%)以下で、-500Vへと低下すると0.29wt.%へと増加した。

表6 スパッタタングステン薄膜中のAr

試料	Ar (wt. %)
No.1 (-100V)	not-detected (0.05以下)
No.2 (-500V)	0.29

5. 結 言

スパッタ成膜する場合、薄膜中にArが混入することが多いが、Ar標準試料が入りにくいため、定量的に分析される例は少ない。容易に入手できるKClがE P M AのAr標準試料として適用可能であることを、物理的観点、装置特性の両者から検討して確かめた。その結果純Arに対する測定値の偏差は6%程度と推定された。この値を用いてスパッタ法で作成したタングステン薄膜のAr混入率を求めたところ、検出限界(0.05wt.%)以下から0.29wt.%の範囲であった。このようにAr混入率が小さいので、6%程度の補正は不要と考えられる。

文 献

- 1) 川畑, 小笠山, 梶岡, 田中: 真空, **35**(1992)3, 377
- 2) J.J.Cuomo et al.: J.Vac.Sci.Technol., **14** (1977) 1, 152
- 3) A.J.Perry et al.: Thin Solid Films, **118**, (1984) 271
- 4) 内山ら: X線マイクロアナライザー, 日刊工業新聞 (1979)
- 5) 嗣島: 電子線マイクロアナリシス, 日刊工業新聞 (1987) 107
- 6) 小松: 私信

海底クリーンシステムの開発 (第1報)

広島カキ養殖海域の汚染底質調査

倉本忠治, 畑 徳宣, 藤本宗之, 片岡 豊

Investigation of Polluted Sediment under the Oyster Farm

KURAMOTO Yoshiharu, HATA Noriyoshi, FUJIMOTO Muneyuki and KATAOKA Yutaka

There are a very large number of islands from the central to the western sea area in Hiroshima Prefecture. The oyster farming (140,000~150,000ton/year) is going on widely because of the calm sea and the plentiful planktons. But, as the result of cultivation in the same sea during long years, oyster's excretions were piled up to the bottom of the sea and had a bad influence on growing.

Water and mud was examined to remove the pollutant under the oyster raft and purify the nursery.

The findings were as follows:

- (1) The examination of water under the oyster raft were much the same as it in the surrounding areas.
- (2) On the surface layer of the mud, COD was about 20 (mg O/g) under the oyster raft and it was about 10 (mg O/g) in the surrounding areas. The former was twice the degree of pollution of the latter.
- (3) As for the mud under the oyster raft, COD on the mud over 10 (cm) deep was below 10(mgO/g). It was about the same number as it in clean area. Therefore it was desirable that the mud should remove a thickness of 10cm from the surface layer.
- (4) It was possible to measure the thickness of soft sediment by the two wavelength (50 kHz and 200 kHz) ultrasonic generator.

キーワード：養殖場, 汚泥, 超音波探測, 海洋汚濁

1. 緒 言

広島県中～西部の沿岸海域においては、年間14～15万トンと全国生産量の6～7割を占めるカキの養殖が行われている。

養殖海域は宮島から倉橋島、瀧川島、大崎島と連なる島々に取り囲まれているため、潮流が穏やかで養殖に適した海域となっている反面、閉鎖性が強められ、カキの排泄物等が筏の下に進積しやすい環境となっている。

近年のカキ養殖は以前と比べ、筏の数や面積は増加しているにもかかわらず水揚げ量は横ばいのままで、また成育期間が従来1年であったものが、2年から3年かかる。この主な原因は密殖にあると言われるが、漁場の老化も極めて大きな原因となっている。

このように生産力の低下した漁場の回復を図るため汚染された底質を除去する実験を行う計画で、初年度は海底の汚染状況を調査したので報告する。

2. 実験海域の設定と調査方法

2.1 実験海域の設定

海域の設定は養殖漁場の老化が進んでいるところで底質除去の実験に漁協等の積極的な協力が得られることを条件に選定を行い、安芸郡音戸町の図1に示す海域に決定した。この海域は図に見られる通り、地形的に南北と西側三方を陸地で遮られた湾形となっており、しかも湾口の開いた東側には情報島があり、海水交換が



図1 実験海域と試料採取地点

行われにくい地形となっている。

2.2 試料の採取と分析方法

2.2.1 分析試料の採取

本調査においては、図1に示した3地点から採水及び採泥を行った。地点①②はかき筏の下及びその周辺であり、地点③は湾内の海水が交換する地点である。

採水は北原式B号中層採水器（離合社）を用い、上層、中層、下層と深度区分し、採泥は不攪乱柱状採泥器を使用し、堆積状態のまま採取した。分析に供する試泥は採取場所で泥表より2cm、それ以深は5cm間隔と層別区分し採取した。

採取した試水はポリ瓶にいれ、0～10℃の冷暗所（家庭用冷蔵庫）に保存し、試泥は厚手のポリ袋に入れ十分混合した後、空気を遮断し冷凍保存した。

2.2.2 試料の分析項目および分析方法

試料の分析項目および分析方法是次のとおりである。

項目	水質分析方法
水 温	棒状水銀温度計
D O	ウィンクラー・アジ化ナトリウム薬法
塩化物イオン量	硝酸水銀（II）滴定法
C O D	アルカリ性過マンガン酸カリウムによる酸素消費量

項目	底質分析方法
粒度分布	粒度分布測定装置（島津製作所）
含水率	重量既知の増塊に湿試料を秤取り、乾燥器を用い110℃で乾燥
I L L	乾燥試料を約600℃で約10時間焼無
C O D	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 ¹⁾
鉄、マンガン	乾燥試料を秤取り濃硫酸、濃硝酸を加え加熱分解し、原子吸光分析 ¹⁾
炭素、窒素	乾燥試料を乳鉢で粉砕し希塩酸で洗浄後、元素分析
リン	硝酸-硫酸分解法（モリブデン青吸光度法）により比色定量

2.3 超音波による底質層の堆積厚さ測定

海面から海底に向かって超音波を放射すると超音波が反射あるいは透過して、海底下の地質状態に応じて反射エコーが得られることを利用して底質の状態を把握する目的で実験を行った。

実験に使用した超音波機器は、同一送信子で周波数が可変できる三菱電機製 FD-1800 を予備実験に、実海域調査では2周波数が別個の送信子で同時に発振できる日本無線製 JFV-120 を用いた。

予備実験では内径80mm、高さ80mmの亚克力パイプに平らな底板を接着し実験水槽として使用した。実験は底面より25mmの高さに珪藻土を入れ水を満たし、海底の状態を模擬するため 弁した状態から沈殿していく過程を時間を追って表面及び底面からの反射エコー強度を周波数毎に測定した。

3. 調査の結果と考察

3.1 水質の分析結果

採水した海水の分析結果を表1に示す。海域では、表層温度が上昇する4月頃より成層化が進み、水温の垂直分布が表れるのが一般的である²⁾。しかし、実験海域においては水深が浅いこともあり、調査を実施した日はその傾向は見られなかった。表層において温度躍層が形成された場合、上下層の混合がなく下層への酸素の供給が制限され、底層付近のD O濃度がかかり減少するものである。しかし、本調査における水温分布は、フラットでありD O濃度の変化に影響は少なかった。

底層部が無酸素状態となっている場合、硫化物イオンなどの還元性物質の影響により、C O Dは通常高い値を示すが、その傾向は見られず、底層水の汚染は極めて少ない。冬期（12月）において垂直循環が夏期よりも活発となり、上層、下層とも差がなかった。

3.2 底質の分析結果

採取した泥の表層0～2cmは、新生堆積物状の軟らかい沈殿物であり、電子顕微鏡による観察では、写真1に示すように、この表層堆積物中には珪藻類の殻を多く含んだ集塊状物質が多く見られた。

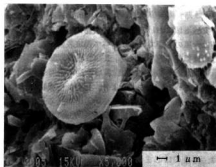


写真1 底質表層のSEM写真

表1 水質分析結果

	水深 (m)	水温 (℃)	DO (mgO ₂ /ℓ)	塩化物イオン量 (mgCl ⁻ /ℓ)	飽和DO (mgO ₂ /ℓ)	飽和率 (%)	COD (mgO ₂ /ℓ)
地点 ①	0	25	6.46	19,000	6.634	0.974	0.737
	5	24	6.45		6.716	0.960	0.839
	9	24	6.02		6.716	0.896	0.288
地点 ②	0	24	6.35	20,600	6.164	1.030	0.380
	5	24	6.30		6.164	1.022	0.199
	9	24	6.29		6.164	1.019	0.184
地点 ③	0	24	6.62	21,900	5.921	1.118	0.136
	5	24	6.54		5.921	1.105	0.209
	9	24	6.46		5.921	1.091	0.0348

採取日: 1991. 8. 27

	水深 (m)	水温 (℃)	DO (mgO ₂ /ℓ)	塩化物イオン量 (mgCl ⁻ /ℓ)	飽和DO (mgO ₂ /ℓ)	飽和率 (%)	COD (mgO ₂ /ℓ)
地点 ①	0	15	7.62	15,200	8.270	0.921	1.247
	5	16	7.43		8.101	0.917	1.295
	10	16	7.34		8.101	0.906	1.439
地点 ②	0	16	7.42	17,700	8.053	0.921	1.256
	5	16	7.29		8.053	0.905	1.256
	8	16	7.32		8.053	0.909	1.263
地点 ③	0	15	7.41	20,000	7.790	0.951	1.631
	5	16	7.46		7.630	0.978	1.644
	10	16	7.27		7.630	0.953	1.615

採取日: 1991. 12. 18

粒度分布の粒徑累積曲線を図2に示した。一般に底質の粒子が細くなるにつれて、有機物質の含有量が増加すると言われている。グラフより、中央粒徑値 $d_{50}=10\mu\text{m}$ で、底質粒子はシルト質である。

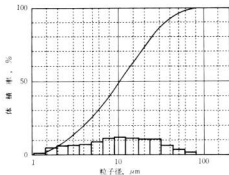


図2 底質の粒度分布

実験海域における底質の分析結果を表2に示す。冬期は台風の影響でカキが落ちて海底表面を覆い、採泥器では採泥できなかった。

I.L.とCODの値は、表層が高く下層へ行くほど減少している。このことより、比較的有機物の含有量が多い底質が上層に分布しているといえる。地点②③におけるCOD値を図3に示した。これによると、カキ筏の下の方が汚染されていることがわかる。しかし、海底の底質について水産用水基準ではCODについては、汚染のはじまりと見られるのは20mg/gであり、汚染泥は30mg/g以上であるとされている³⁾。これからすると、汚染の初期状態と判断される。

底質中の有機物と関連深い有機炭素、有機窒素は全体的に高い値を示しているが、夏期における深層を除けばI.L.やCODと同じ傾向を示している。夏期の③の深層の有機炭素、窒素の高い含有量はコンタミによるものと思われる。

鉄、マンガンは酸素のある酸化的環境下では不溶性、無酸素の還元的环境下では可溶性という化学的性質をもっている。一般に栄養素(窒素とリン)が十分あり、マンガン、鉄によってプランクトンの増殖が促進され、赤潮が発生する例が多い⁴⁾。

水質は、溶出により無酸素化しているとはいえない。

リンは、有機炭素、窒素のように有機物の主要構成物質であるが、同じ傾向を示すことはなかった。

3.3 超音波による底質の測定

図4に攪拌した珪藻土に超音波を照射したときの表面及び底面反射エコー高さをブラウン管上50%一定に

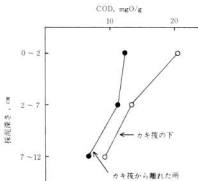


図3 COD分布グラフ

表2 底質分析結果

	探深 (cm)	含水率 (%)	I-L (%)	COD (mgO ₂ /g)	鉄 (mgFe/g)	マンガン (mgMn/kg)	炭素 (mg/g)	窒素 (mg/g)	リン (mgP/g)
地点①	0-2	59.2	10.4	19.370	28.2	528	24.3	7.9	2.02
	2-7	53.8	8.2	12.452	27.4	434	21.9	8.9	1.57
地点②	0-2	73.4	12.3	20.415	24.1	556	33.8	11.8	1.19
	2-7	59.0	8.1	13.434	28.0	458	27.0	10.6	9.02
地点③	0-2	56.7	9.7	12.876	33.8	477	24.7	8.4	3.46
	2-7	58.8	9.2	11.943	32.4	446	24.5	8.7	1.84
地点④	7-12	59.0	8.9	6.567	32.9	421	22.6	8.0	1.21
	12-17	57.4	8.5		34.3	442	21.9	7.8	3.96
	17-22	57.8	8.8		34.2	432	62.7	42.1	6.22
採取日: 1991.8.27									
	探深 (cm)	含水率 (%)	I-L (%)	COD (mgO ₂ /g)	鉄 (mgFe/g)	マンガン (mgMn/kg)	炭素 (mg/g)	窒素 (mg/g)	リン (mgP/g)
地点①	0-2	72.1	10.2	8.518	27.5	822	40.6	20.2	2.13
	2-7	65.8	9.2	8.729	28.1	552	42.5	21.9	2.40
地点②	7-12	62.2	8.5	10.279	28.2	514	37.3	19.1	1.22
	12-17	60.4	8.3	7.712	38.1	497	38.3	19.6	1.37
地点③	17-	53.6	7.9	6.511	27.2	459	34.9	17.3	1.20
採取日: 1991.12.18									

なるよう調整して得られた予備実験の結果を示す。各周波数とも表面からの超音波の反射は、時間の経過とともに強度が増しているが、底面からの反射は時間の経過に関係なくほぼ一定の強度であった。

一般に超音波の反射強度は、異なる媒質中のそれぞれの音速(c)と密度(ρ)に関連する関数で表され、密度が高くなると反射強度は強くなるとされている³⁾。

また底面からの反射は周波数の低い方が強く出るのは、媒質中での減衰が少ないことによる。海底ヘドロの含水率を超音波で測定した場合、種々の含水率と周波数の間にはほぼ直線関係が得られている⁹⁾。すなわち、周波数が高くなると透過した超音波の減衰が大きくなり、低くなると減衰が少なくなる。今回の予備実験では、攪拌した状態から時間の経過とともに沈澱していく過程の含水率の変化を捉えている。

これらの結果から、実海域調査では目的とする底質層厚さを測定するため海中中及び底質層での超音波の

減衰、送信出力、発信子の得やすさ等を考慮して、使用周波数は50kHz及び200kHzで行った。採水及びヘドロを採取した3箇所及び砂地・岩場を参考地点にして測定した。岩場及び砂地では50kHz及び200kHzで海底までの距離、すなわち水深に差が出なかったが、試料を採取した地点では20cm-50cmの差が生じた。この差が目的とする浮泥の厚さと思われる。

4. 結 言

- (1) 水質はカキ筏の下と周辺との差はなかった。
- (2) カキ養殖海域の底質表層部はCOD値から判断して、清浄海域と比較して約2倍の汚染度であった。
- (3) カキ筏下のCOD値より、底質の除去厚さは表層から10cmでよいことが明らかとなった。
- (4) 超音波探査装置を使用して、軟質汚泥層の厚さ探査が可能であった。

文 献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課: 底質調査法とその解説(1989)
- 2) 富水他: 産業公害, 27, (1991)12, 8
- 3) 日本水産資源保護協会: (1983)水産環境水質基準
- 4) 花岡他: 内湾赤潮の発生機構, 日本水産資源保護協会(1972), 105
- 5) 植端他: 底水層環境特性と計測システムに関する研究, 中国工業技術試験所研究報告, 5(1988)
- 6) 実古他, 超音波技術便覧, 日本工業新聞社

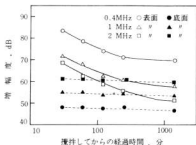


図4 超音波反射係数と周波数の関係

カキ殻から繊維状炭酸カルシウムを分離する製造方法

菅良時夫, 丸下清志, 藤本宗之, 中塚武之, 関 守雄

The Method of Separating the Fibrous Calcium Carbonate from the Waste Oyster Shell

SERA Tokio, MARUSHITA Kiyoshi, FUJIMOTO Muneyuki, NAKASHIO Takeyuki and SEKI Morio

The method of producing the fibrous calcium carbonate was examined, for the purpose of enhance the value of the waste oyster shell, the results were as follows:

- (1) As pretreatment, the oyster shell was added to potassium hydroxide, sodium hypochlorite solution of 3-4%, and it was boiled for 10 minutes or steeped about 480 minutes on normal temperature.
- (2) It was separated by ball mill for 240 minutes or by mixer for 5 minutes.
- (3) This suspension fluid was filtered by suction and dried, the fibrous calcium carbonate was made.
- (4) By above treatment, the yields of fibrous powder were 60-65%.

キーワード: カキ殻, 繊維状, 分離法, 炭酸, カルシウム

1. 緒 言

広島県では、年間14-15万トンのカキ養殖が行われ、むきみの約5倍のカキ殻が発生している。従って、これらのカキ殻の有効利用に関する研究¹⁾²⁾は多数行われている。

しかし、現在のカキ殻の用途としては異物除去後粉砕、分級されて肥料や飼料として利用されているだけである。このカキ殻の主成分は炭酸カルシウムであり最も豊富な材料で原価も安いのが利用は難しい。そこで、このカキ殻の特徴を生かした高付加価値を目的にいろいろ検討してきた。その一つとしてカキ殻内側の真珠層の分離方法について試行していた。カキ殻を構成するコンキオリンと呼ぶ硬質蛋白の薄膜をアルカリ処理でアタックした後、物理的に分離する方法で検討していたが良い結果が得られなかった。この分離過程で、単なる粉砕処理によるものと異なるカキ殻粉末に気付く、その粉末を電子顕微鏡で観察して初めて繊維状であることを見いだした。

無機繊維の製造方法について調べてみると、化学反応により合成される繊維の特許³⁾⁴⁾⁵⁾は発表されており、天然繊維としては良く知られている石綿(クリスタル等)のものもあるが、炭酸カルシウムのものはな

い。このことから筆者らはカキが成育する過程で作られた天然の繊維状炭酸カルシウムの分離条件について検討したので報告する。

2. 試料と実験方法

2.1 試料

カキ殻は丸栄製の粉砕製品を原料とし、ジョークラッシュャで粉砕後、主として0.59-2.36mmのフルイで分級したものを使用した。その他、一部ではこの粒度以外のものも使用した。

2.2 実験方法

アルカリ処理条件は500mlピーカーに0.1-20%濃度の試薬〔KOH, NaOH, NaOCl, Ca(OH)₂等〕水溶液400ml中に、カキ殻試料50gを加えて攪拌後、10-60分間加熱(沸騰)処理を行い冷却後、デカンテーションにより傾斜水が中性になるまで水洗を繰り返した。その他、アルカリ処理は常温で420-480分間浸漬処理し随時攪拌する条件も検討した。

分離処理は1000mlのプラスチック製容器に磁性ボール(20mm径)を600gと水400ml、アルカリ処理したカキ殻をいれて60-240分間ボールミル処理した。また、分離処理にはボールミルの他に家庭用のミキサーで5分間処理した。この場合、カキ殻重量は25gと

表1 カキ殻の分離処理装置について

実験条件		1	2	3
アルカリ処理法	カキ殻粒度	10>	0.59>	0.59~2.36
	貝殻重量	50	50	25
	試薬	KOH	KOH	KOH
	水溶液濃度	4	4	4
	加熱処理時間	10	10	10
分離法	剥離装置	ボールミル	ボールミル	ミキサー
	水量	400	400	200
	処理時間	60	120	5
	処理粉末の収率	13	48	65

F: 繊維状

前述の1/2の条件で実験した。

分離処理後は攪拌した懸濁液を5Aろ紙で吸引ろ過後乾燥しその重量を測定し粉末の収率を参考に求めた。

2.3 電子顕微鏡観察

処理した粉末を走査型電子顕微鏡で観察し、その形状を写真撮影した。また、実体顕微鏡で随時処理粉末を観察した。

3. 実験結果

3.1 分離処理装置について

アルカリ処理は4%水酸化カリウム水溶液にカキ殻を入れ加熱処理を10分間行い、分離処理はボールミルとミキサーで処理した。その結果を表1に示した。

同一条件のアルカリ処理においてボールミルとミキサーの分離法を比較すると両者とも繊維状粉末が得られた。ただし、ボールミル処理法は長時間を要するがきれいに分離された繊維状が得られる傾向にあった。しかし、生産性の面から見るとミキサータイプの分離は短時間で処理ができる。実験中ではボールミルとミキサーを単に比較したが実際の生産では装置の検討がもっと必要である。

3.2 アルカリ処理濃度の影響について

アルカリ試薬は水酸化カリウム水溶液で、その濃度を変えて検討した。その結果を表2に示した。

この結果、アルカリ試薬無添加の水で加熱処理したカキ殻は単なる不定形の粉末になる。つぎに、低濃度の0.1%水溶液および20%の高濃度になれば繊維状と不定形粉末の混合した状態が観察された。0.5~10%水溶液では繊維状粉末が得られた。これらから見ると出来るだけ低濃度の水溶液が望ましいが、主としては4%水溶液の濃度で実験を行った。

表2 カキ殻のアルカリ処理濃度の影響について

実験条件		1	2	3	4	5	6	7	8
アルカリ処理法	カキ殻粒度	0.59~2.36	0.59~2.36	0.59~2.36	0.59~2.36	0.59~2.36	0.59~2.36	0.59~2.36	0.59~2.36
	貝殻重量	50	25	50	50	25	25	25	25
	試薬	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH
	水溶液濃度	0	0.1	0.5	1	2	4	10	20
	加熱処理時間	10	10	10	10	10	10	10	10
分離法	剥離装置	B.M.	MIX	MIX	B.M.	B.M.	MIX	MIX	MIX
	水量	400	200	200	400	400	200	200	200
	処理時間	120	5	120	120	5	5	5	5
	処理粉末の収率	P	P/P	F	F	F	F	F	F
処理粉末の収率	%	17	20	32	12	12	12	36	24

B.M.: ボールミル MIX: ミキサー F: 繊維状 P: 不定形 B.M.: 剥離の要り

3.3 アルカリ処理条件の影響について

アルカリ試薬は水酸化カリウム4%水溶液を使用し加熱処理条件と常温処理条件について検討した。その結果を表3に示した。

加熱（沸騰）処理条件では5~10分ぐらい経過するとカキ殻表面の真珠層が非常に輝くのが認められた。その後、15分以降では次第に真珠層の輝きが無くなるのが観察された。この状況と処理後の粉末形状の結果を見ると処理としては10~15分程度が適当な処理時間と考えられ、長時間の加熱処理は不定形の粉末が混在する。

これに対し、常温でのアルカリ処理時間は加熱処理より長時間の420~480分間浸漬し、随時攪拌を繰り返した。その結果は加熱処理同様、繊維状の粉末を得ることが出来た。さらに、繊維状粉末の収率は約60~65%と今までの結果の中でも比較的高い収率である。

3.4 各種アルカリ試薬の影響について

アルカリ試薬は水酸化カリウム以外の水酸化ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、水酸化カルシウムについて検討した。その結果を表4に示した。

結果は水酸化ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム水溶液共に繊維状の粉末が出来たことを確認した。特に次亜塩素酸ナトリウムは水酸化カリウムにつぐアルカ

表3 アルカリ処理条件の影響について

実験条件		1	2	3	4	5
アルカリ処理法	カキ殻粒度	0.59~2.36	0.59~2.36	0.59~2.36	0.59~2.36	0.59~2.36
	貝殻重量	25	50	50	25	50
	試薬	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH
	水溶液濃度	4	4	4	4	4
	処理条件	加熱	加熱	加熱	常温	常温
分離法	処理時間	10	15	60	480	420
	剥離装置	MIX	B.M.	B.M.	MIX	B.M.
	水量	200	400	400	200	400
	処理時間	5	240	120	5	240
処理粉末の収率	F	F	P, F	F	F, B	
処理粉末の収率	%	65	20	20	40	66

B.M.: ボールミル MIX: ミキサー F: 繊維状 P: 不定形 B.M.: 剥離の要り

表4 アルカリ試薬の影響について

実験条件	1	2	3	4	5	6
カキ殻乾燥	5>	0.5P- 2.36	0.5P- 2.36	0.5P- 2.36	0.5P- 2.36	0.5P- 2.36
貝殻重量	g	50	50	25	25	25
試薬	-	NaOH	NaOH	Ca(OH) ₂	NaOCl	NaOCl
水溶液濃度	%	4	4	4	1	3
処理条件	-	加熱	加熱	加熱	加熱	常温
処理時間	分	15	10	10	10	10
分離液量	-	B.M	B.M	MIX	MIX	MIX
水量	ml	400	400	200	200	200
分離時間	分	60	120	5	5	5
処理粉末の形状	-	F	F, B	F>P	F	F
処理粉末の収率	%	6	42	20	32	32

B.M:ホーロー MIX:ミキサー F:繊維状 P:不定形 B:未分離の貝より

り処理剤と思われる。さらに水酸化カルシウムは今後検討すれば使用可能な試薬と考えられる。その他のアルカリ剤も考えられ、生産面ではさらに検討する必要がある。

繊維状粉末の収率は良い条件で60～65%と高く生産面の目途がついた。

3.5 繊維状炭酸カルシウムの電子顕微鏡観察について

以上、各種処理をした繊維状粉末の一例は写真1に示すとおりである。

aはカキ殻を処理した中に未分離の固まりになった状態を低倍率で示した。bはaの白く四角に囲った部分を更に倍率を上げて断面を観察したものである。これから、幅約1 μ m厚さ0.2～0.3 μ m位の板状になっているのがわかる。cは分離状態の良い繊維状の粉末を示した。これから、0.5～1.5 μ m位の長繊維が観察される。これらの形状については荒井氏等²⁾の分類を参考にして繊維状と呼ぶことにした。この繊維は湾曲したのも見られ、ボールミルやミキサーで分離しても繊維状の形状を保持していることから、有る程度しなやかさをもっていると考えられる。これら繊維状炭酸カルシウムはX線回折の結果、カルサイトの結晶であることがわかった。dはホタテ貝について同様の処理を行ったもので、繊維状であることがわかる。このことはカキ、ホタテ貝ともに同じ斧足綱に属すること、小林氏²⁾の貝殻構造の分類を参考にすると葉状構造を含むことからもうなずける。

3.6 今後の課題

以上の結果は実験室でのカキ殻から繊維状炭酸カルシウムを分離する製造方法を述べた。

これから製品化する上では、繊維状粉末を出来るだ

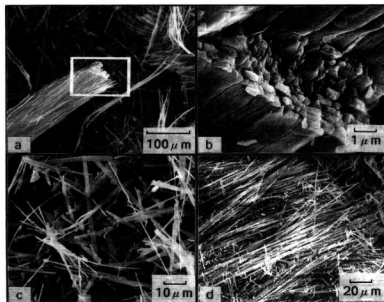


写真1 カキ殻及びホタテ貝殻を処理した繊維状粉末

け低コストで大量生産できる装置の開発が必要である。

さらに、この繊維状炭酸カルシウムは何に利用できるかを考える必要がある。この繊維状粉末はかさ比重が小さく水に良く分散する等の特徴をもっている。

利用される可能性としてはプラスチック、ゴム、顔料、農業、医薬品、建材、製紙、化粧品等のファイラーとして使用が考えられる。廃水処理用の添加剤、バイオリアクター、各種複合材料への添加剤や補強剤等への展開が一般的には可能であり、さらに特徴ある利用法が望まれる。

4. 結 言

カキ殻の高付加価値を図る一つとして繊維状炭酸カルシウムの製造方法について検討した結果は次のとおりである。

(1)アルカリ処理は水酸化カリウム、次亜塩素酸ナトリウムの3～4%水溶液にカキ殻を入れ、10分間沸騰加熱処理する。または、480分間常温浸漬処理を行う。

(2)プラスチック容器のボールミルで240分間分離処理する。または、ミキサーで5分間分離処理をする。

(3)この懸濁液を吸引濾過して乾燥すると繊維状炭酸カルシウムができる。

(4)以上の良い処理条件において繊維状粉末の収率は60～65%である。

なお、この技術は特許申請中である。

文 献

- 1) 荒川, 土屋, 兼保, 谷本: 広水試研報, 8(1977), 87
- 2) 丸下, 世良, 中塩, 関, 藤本: 広島県西部工技研究報告, 33(1990), 17
- 3) 特公昭55-51852
- 4) 特公昭63-8048
- 5) 特開昭63-30316
- 6) 荒井, 安江: 石膏と石灰Na, No216(1988), 257
- 7) 小林: 海洋生物の石灰化と系統進化, 東海大出版会, (1988), 97

カキ殻の有効利用に関する研究 (第4報)

樹脂用フィラーとしてのカキ殻利用

丸下清志, 山縣康男, 倉本忠治, 世良時夫, 田平公孝, 好満芳邦

The Application of Waste Oyster Shell to Fillers of Resin

MARUSHITA Kiyoshi, YAMAGATA Yasuo, KURAMOTO Yoshiharu,
SERA Tokio, TAHIRA Kimitaka and YOSHIMITSU Yoshikuni

We have manufactured fiber-like and powder-like fillers from the waste oyster shell by two crushing methods and compared them with the heavy calcium carbonate (calcite) as the fillers for FRP, the results of experiments were as follows:

- (1) As concern mixing into vinyl ester (VE) resin, fiber-like calcite could be not filled more than 30 wt% since rapid increase of the resin viscosity, but the powder-like calcite could be filled up to 150 wt% as same as commercialized heavy CaCO_3 .
- (2) The mechanical properties were affected by the filler ratio and filler material. The modulus of elasticity was raised and the strength was decrease according as increase of the filler ratio specially in fiber-like calcite.
- (3) The powder-like calcite can be used for the fillers of resin in terms of price, because we can simply make these micro powder by pulverizing mill.

キーワード: 複合材料, E P A樹脂, カキ殻, 廃棄物, 資源化

1. 緒 言

カキ殻は飼肥料としてその一部が利用される他、有効な用途が無く埋立等により処分されている。

本研究では、カキ殻の主成分が炭酸カルシウムであることに着目し、樹脂用フィラーとして有効利用する可能性を探るため、カキ殻を原料としたファイバーおよびパウダー状のフィラーを試作、市販FRP用フィラーである重質炭酸カルシウムを比較サンプルとし、ビニルエステル樹脂を対象に充填試験を行った。

また、フィラー性能の向上を目的として、シランカップリング剤等による表面改質効果についても検討を行ったので、合わせて結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 カキ殻フィラーの試作

カキ殻原料は、飼肥料として市販されているカキ殻砕片(丸栄製, 6.7~4.0mm)を使用した。

ファイバー状フィラー(K1)は、カキが海中の溶存イオンを取り込み炭酸カルシウムに変換、硬蛋白(コンキオリン)をバインダーとして、貝殻を形成するため、世良¹⁾等が考案した化学的(アルカリ)処理法により、コンキオリンを取り除き繊維状品を作成した。パウダー状フィラー(K2)は、軸流粉砕機を使用して、機械的処理法により微粉化した。なお、比較フィラー(T1)は、市販の重質炭酸カルシウム(≒1200)を使用

した。

2.2 フィラーの物性評価

フィラー結晶の構造解析はX線回折装置、粒形及びアスペクト比の判定はSEM、粒度分布の測定はレーザー回折式粒度分布測定装置を使用、物理試験はJIS-K5101による。なお、沈降容積は試料20gに水を加え100mlとし、激振分散後に静置沈降させた、24時間経過後の見掛け比容積を計測した。

2.3 成形材料

ビニルエステル樹脂は日立化成のポリセット6120(樹脂変性時、三菱ダウのアイソネート143Lを変性剤として17.9%配合)、硬化剤は化薬アクトのキャエステル0-50を使用した。充填方法はビニルエステル樹脂に対して、硬化剤2%及び所定量のフィラーを添加後、混練(攪拌機)した混練品を減圧下で充分に脱泡、立て掛けた型枠(厚さ5mm, 250×300mm)に流し込み、加熱(80℃, 2Hr)硬化させ試料とした。

2.4 表面改質

シランカップリング剤は、信越シリコンのKBM-503(ビニルシラン)、KBM-403(エポキシシラン)、KBM-603(アミノシラン)を使用した。フィラーへの処理は、フィラー200gをエタノール水(50%)500mlに分散スラリー化させ、シランカップリング剤の所定量を加え、ロータリーエバポレーター(水浴50℃, 真空引き)により付着させ乾燥後、乳鉢で粉砕した。

表1 フィラーの粉体特性

フィラー	粒子形状	平均粒子径 (μm)	篩残分 (%)	沈降数 (ml)	密度 (g/ml)	見掛け密度 (g/ml)	噴出量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	白色度 (%)	pH (25°C)
K 1	繊維状	—	—	7.0	2.62	0.32	120	87.7	9.4
K 2	不定形	3.4	0.08	4.1	2.65	0.68	48	83.0	9.5
T 1	不定形	5.3	0.59	2.5	2.66	1.24	30	93.4	9.5

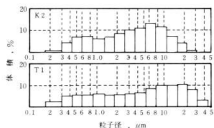


図1 フィラーの粒度分布

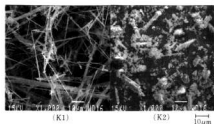


写真1 フィラーのSEM

3. 実験結果と考察

3. 1. フィラーの物理特性

実験に供した各フィラーの粉体特性を表1に示し、パウダー状フィラーK2およびT1の粒度分布を図1に示した。また、写真1はK1, K2のSEMを示す。

炭酸カルシウムの結晶は、カルサイト、アラゴナイト、バテライトの同質異像があり、重質炭酸カルシウム(石灰石)はカルサイト、貝殻はアラゴナイトで構成されると知られるが、各フィラーの結晶型はX線回折の結果により、全てがカルサイト型の結晶構造であった。

カキ殻フィラーの密度は、比較フィラーと大差ないが、見掛け比重の低いことが特徴である。これは、K1の粒子形状が写真1のように、幅1~5 \times 長さ100~500 μm の柱状であり、アスペクト比(長さに対する

底面直径の比)が大きいためであり、K2では、平均粒子径が図1に示すように、T1の5.3 μm に対し3.4 μm と微砕品であるが未分級であるため、一部にファイバー状品(幅1~5 \times 長さ5~20 μm)の混入が観察され、見掛け比重低下の原因となっていることがわかる。また、カキ殻フィラーの沈降容積が大きいのは、見掛け密度と同様に粒子の大きさや形状に影響されるためであり、ファイバー状品の混入によって空隙率が大きくなり、沈降層が緩くなることを示している。

カキ殻フィラーの白色度は、比較フィラーに比べて劣る。K1の白色度がK2より改善されているのは、フィラー原料であるカキ殻破片の化学処理により、有색原因と推察される有機物や鉄分の除去が行われたためである。白色度の改善はカキ殻破片への充分な化学処理により可能であるが、現実的にコスト面では困難な問題であり、現品での利用となる。

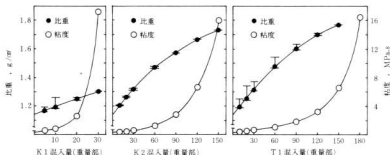


図2 フィラー混入による樹脂粘度及び注型板比重の変化

3.2 充填特性

図2は、フィラー混入による樹脂の粘度（B型粘度計）と注型板の比重変化を示す。試作カキ殻フィラーは比較フィラーに比べ、混入による樹脂粘度の上昇が大きく、型枠注入の困難な16MPa・s前後の粘度となる混入量を比較すると、増粘性の著しいK1では30%程度であるがK2では150%であり、K2はT1の180%とほぼ等しい混入が可能のため、フィラー機能の一つである増粘効果が期待できる。また、注型板の比重が理論値よりも低値を示す傾向は、フィラー混入量の増加に伴う樹脂増粘と相関関係にあり、同一混入量ではフィラーの差による増粘性に対応して、K1、K2、T1の順序となる。

表2は、図2から抜粋したフィラー混入量30%の注型板の比重測定の結果を示す。比重測定は樹脂が硬化に至るまでの、樹脂中でのフィラー分散（沈降）性把

表2 注型板（フィラー30%）の比重分布

注型板の種類	K1,30	K2,30	T1,30
1（上端部）	1.298	1.312	1.317
2	1.302	1.312	1.318
3	1.303	1.313	1.318
4	1.303	1.314	1.319
5	1.303	1.315	1.322
6	1.303	1.316	1.325
7	1.304	1.316	1.332
8（下端部）	1.304	1.324	1.436
平均値	1.303	1.315	1.335
標準偏差	0.002	0.004	0.041

握を目的とし、注型板を水平方向に8分割した帯状試験片について行った。比重測定値の範囲を比較するとK1、K2はT1より狭く、また、T1と異なり最底部試験片に見られるフィラー沈降の形跡が少なかったため、マクロ的な分散性は増粘性の大きいK1、K2がT1に比較して優れていることが分かる。

図3は、フィラー混入量と注型板機械的強さの関係を、無充填樹脂を1とした変化指数で示す。K1は混入により曲げ・引張強さが低下する。しかし、K1より低粘度であるK2、T1の曲げ強さは混入により直線的に低下するが、引張強さは混入量10%程度まで幾分上昇それ以降は低下するも、K2で20%、T1で60%程度まで無充填樹脂の水準を上回っている。また、曲げ・引張弾性率の場合は、いずれのフィラーも混入量の増大とともに大きくなり、この傾向はK1、K2、T1の順序となる。

表3は、図3から抜粋したフィラー混入量30%の注型板の機械的強さを示す。曲げ・引張強さについては、T1に比べてK1で1/2、K2で9/10程度に強さが

表3 注型板（フィラー30%）の機械的強さ

注型板の種類	B R	K1,30	K2,30	T1,30	
樹脂	10部	100部	100部	100部	
組成	フィラー、K1		30部		
	フィラー、K2			30部	
	フィラー、T1			30部	
機械的強さ	引張強さ (MPa)	43.6	23.1	29.2	48.3
	引張弾性率 (GPa)	3.3	4.4	4.6	4.7
	曲げ強さ (MPa)	120	47.6	79.8	85.6
	曲げ弾性率 (GPa)	3.2	4.6	4.8	4.4

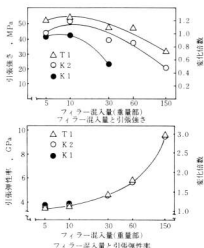
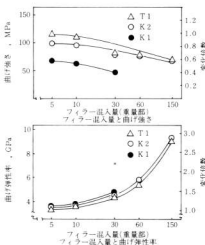


図3 フィラー混入量と機械的強さの関係

低下する。これは、注型板内部の気孔が原因と考えられ、気孔の存在はフィラーの増粘作用による比重低下傾向から推察される。また、K1とK2の著しい強さの差の原因を探るため、SEMにより強さ測定後の試験片破面を観察すると、T1とK2では全体に分散したフィラーが見られ酷似していることが分かる。これに対し、K1では凝集したフィラーや破断衝撃によると推定されるフィラーの散失した空隙が見られ、K1の曲げ・引張強さ低下の原因は著しい増粘作用による流動性の低下が、ファイバーと樹脂の密着性を悪化したためと思われる。曲げ・引張弾性率については、K1、K2の弾性率はT1と近似しており、フィラー機能として樹脂との複合化による、剛性（弾性率）付与効果が十分期待できる。

3.3 シラン処理効果

カキ殻フィラーは比較フィラーに比べて、混入による曲げ・引張強さの低下傾向が見られるため、フィラーと樹脂を化学的に結合させる働きを持つシランカップリング剤によるフィラーの表面処理を試みた。

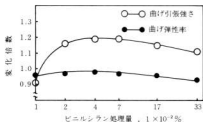


図4 シラン処理量と曲げ特性（フィラーT1）

図4は、フィラー(T1)に対するビニルシランの必要量を求めた実験結果であり、フィラー/レジン=30部/100部に固定した曲げ特性の変化を、未処理フィラー(T1)の特性を1とした倍数で示し、ビニルシラン処理量が0.04%の場合に、最も効果が認められたため、フィラー処理量を0.04%に固定した各種カップリング剤の処理効果を図5に示した。

フィラー表面処理による曲げ・引張強さの改善は、比較フィラーではビニルシランとエポキシシランの場合に1以上の変化を示したが、カキ殻フィラーでは僅かにビニルシランによるK2の曲げ強さに示されるだけであり、シラン処理及び樹脂変性とも顕著な効果が認められなかった。これは、K1についてはファイバー状品自体の強度不足によるものと考えられ、K2につ

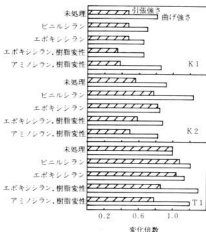


図5 シランカップリング剤の効果

いては蛋白成分や付着塩分等を含有するカキ殻を原料とするため、それらが、シラン処理等での特性向上を妨げたためと考えられる。

4. 結 言

カキ殻を原料としたファイバー及びパウダー状のフィラーを試作、市販FRP用フィラーである重質炭酸カルシウムを比較サンプルとし、樹脂用フィラーとしてその特性を調べた結果、次の見通しを得た。

ファイバー状品は、アスペクト比の高いことが特徴であるが、樹脂用フィラーとして増量や補強の効果には問題を残した。

パウダー状品は、高機能なフィラーとして利用する場合にはカキ殻原料のアルカリ処理や水洗を必要とするが、単に樹脂用フィラーとして成型体の増量や剛性付与を目的とする場合には適用可能と思われる。

最後に、自社開発の輪流粉砕機によるカキ殻粉砕についてご協力頂いた河本鉄工所の河本博吉氏に感謝します。

文 献

- 1) 世良, 丸下, 藤本, 中塚, 関; 広島県西部工技研究報告, 35(1992), 82-85
- 2) 井伊谷綱一; 粉体工学ハンドブック, 朝倉書店

FRP 廃棄物の有効利用に関する研究

山縣康男, 丸下清志, 片岡 豊, 森口 誠*, 村尾 巧**

Study on Effective Use of FRP Waste

YAMAGATA Yasuo, MARUSHITA Kiyoshi, KATAOKA Yutaka, MORIGUCHI Makoto and MURAO Takumi

For the purpose of recycling FRP wastes, the following things have been examined. After pressing, remained wastes were crushed to pieces and substituted for calcium carbonate of SMC as the fillers.

FRP could be crushed simply by pulverizing mill by means of shearing force and trituration force.

When FRP powder mixed into SMC as the filler, tensile strength was decrease but there were very few influence of flexural strength.

キーワード: FRP, 廃棄物, リサイクル, 評価

1. 緒 言

産業活動の発展や生活様式の多様化などにより物質の大量生産・大量消費の社会構造となっている現代では年々廃棄物も増大してきた。それに伴って、廃棄物の処理が社会的に問題になってきた。最終的な処理は焼却した後あるいはそのまま埋立処分されるが、国土の狭いわが国では埋立場の適地が少なく、特に大都市近隣では埋立場の確保が困難なため、遠方へ運び処理しなければならない状況になっている。そのため、廃棄物の減容化は当面の緊急課題であるが、同時に発生した廃棄物は何等かの形で再利用する方法を考える必要がある。

FRPは機械的強度、寸法安定性、耐久性等優れた特性を活かして住宅設備機器や自動車用部品などに幅広く使用されているが、逆に廃棄物として排出した場合、高性能故にその処理が難しい。FRP廃棄物のリサイクル技術^{1)~7)}は各所で研究されており、今後その成果が期待される。

当所でも廃棄物の利用方法を検討しているが、本報ではFRP成形工場で排出する比較的性状が把握し易い廃FRPを粉砕し、フィラーとして再利用することを試みた。

表1 SMCの配合割合

樹 脂	炭酸カルシウム	G F	硬化剤等
100	200	100	2

上記配合にSMCパウダー 5, 10, 15%混入

2. 実験方法

FRP廃棄物は2種類で、それぞれ別の場所で採取したSMC(1)とFRPパウダー(2)である。SMCは製造過程で発生した成形不良品やトリミング屑などで、性状も比較的安定したきれいな“ゴミ”と言える。

一方、FRPパウダーはFRPの切断や表面加工の作業等で発生する粉塵をバグフィルターで集塵した粉体である。このパウダーは主にFRP粉であるが、集塵物であるためガラス長繊維、木の葉や木片などが入っており、全体の色はゴミ特有の灰色をしている。これらを除くため0.59mmのフルイを通過したパウダーを実験に使用した。

SMCは平板や立体形状しているので、剪断式粉砕機で粗砕した後微粉砕機で粉化する二工程によってパウダーを得た。微粉砕はケーエム製の粉砕機を使用した。この粉砕機は摩砕力を利用した粉砕システムである。

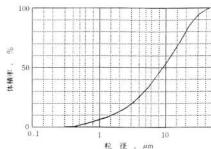


図1 微粉砕物の粒度分布

*大協機 **中国工業機

得られたパウダーを(1)の場合は、再びSMCに混入して炭酸カルシウム代替フィラーとして利用する。SMCの配合割合を表1に示す。パウダーの混入量を5~15%と換えた時のSMCの物性を調べた。

(2)のパウダーについてもFRPのフィラーとして樹脂中に混入し、試料板の物性を試験した。この場合の成形はハンドレイアップで行った。

3. 実験結果

3.1 粉砕システム

使用した剪断式粗砕機の投入口が60×50mmであるため、廃SMC板をカッターで50mm以下の短冊状に切断したものを粗砕機にかけた。粗砕品を写真1に示す。SMCの大部分の樹脂やフィラーは剪断力による衝撃で破砕されるが、ガラス繊維はほとんど切断されず絡み合って綿状になる。実体顕微鏡で観察すると、ガラス繊維は大部分ストランドのままであり、一部がモノフィラメントになっているものの、樹脂が付いているか覆われているものが多い。0/71mmのフルイで分けると2割程度の粉体が得られた。そのほとんどは樹脂とフィラーであった。

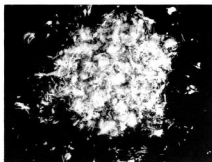


写真1 SMC粗粉砕品

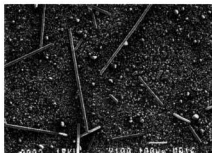


写真2 微粉砕品の電顕写真

表2 リサイクルSMCの物性

	単 位	標準SMC品	リサイクル品 (15%混入)
比重	—	1.91	1.76
引張強度	MPa	74.50	61.80
引張弾性率	GPa	1.19	1.27
曲げ強度	MPa	14.30	14.50
曲げ弾性率	GPa	1.02	0.94
アイゾット	KJ/m ²	77.10	73.80

微粉砕したパウダーの顕微鏡写真を写真2に示す。ガラス繊維は一部数mm程度の長いものが存在するが、ほとんど0.1~1mm長さのモノフィラメントになっている。長い繊維を取り除くにはフルイによって比較的簡単に分級できる。樹脂およびフィラーは微粉化した粒子形状になっている。微粉砕品のレーザー回折式粒度測定による粒度分布曲線を図1に示す。50%値における粒径は10μmオーダーであった。

3.2 リサイクル

微粉砕SMCパウダーの混入量を変化させたSMC板を成形した。試験板の物性を表2に、混入率と引張および曲げ強度の変化を図2に示す。成形品の見掛比重は混入率を上げるにつれ低くなり、15%添加で標準品より8%の軽量になる。引張強度、曲げ弾性率は混入率を上げるにつれ低くなる傾向にあるが、曲げ強度は10%までは上昇し、それ以上は減少傾向を示した。標準品と比べると、15%混入時で、引張強度で17%、曲げ弾性率で10%と低下している。アイゾット衝撃強度は標準品と同等の値を示し、リサイクルによる変化がはっきりしなかった。

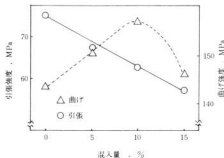


図2 SMCパウダー混入量と物性変化

混入率をあげるにつれてSMCの物性が低下傾向を示したが、それとは別にコンパウンドの粘度が著しく増粘し、成形工程におけるガラス繊維への含浸性を悪化させ、成形機の負荷の上昇、成形品の表面品質の低下等が問題となる。粉砕パウダーの混入量は15%程度が限度と考えられる。

廃FRPパウダーをフィラーとして使用した場合のFRPの物性を図3に示した。比較のために樹脂単味と炭酸カルシウムをフィラーとして配合した場合の物性を示した。

パウダーの混入率を50%まで上げて引張強度は大して変化がなく、曲げ強度は30%までは増加し、それ以上上げると低下する。しかしながら、パウダーは炭酸カルシウムと比べて物性がかなり低下する。その理由として樹脂との濡れ性の違いがあるが、樹脂と炭酸カルシウムの比重の違いが影響しているものと考えられる。

また、パウダーの色が直接成形表面に現れるため、その色調は成形物のイメージに大いに影響する。

廃FRPパウダーの再利用の問題点は、短いガラス繊維が含まれるため、炭酸カルシウムと比べて混練物の粘性が著しく高くなり、それに伴う混練性や成形性の難しさが予測される。

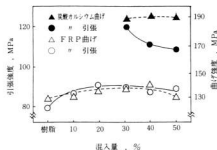


図3 FRP粉を混入したFRPの物性



写真3 廃FRP使用小物入れトレイ

フィラーとしてパウダーと炭酸カルシウムの違いは物性では炭酸カルシウムが優れている。パウダーが炭酸カルシウムより有利な点は、軽量で、収縮率が小さいことである。

写真3に廃FRPパウダーを20%混入し、ハンドレイアップで成形した小物入れトレイを示した。

4. 結 言

FRP廃棄物を再利用する目的で微粉砕し、そのパウダーをフィラーとして利用することを検討した。

- (1) FRPは剪断式粉砕機で比較的容易に破砕でき、摩砕による粉砕で微粉可能である。
- (2) FRPパウダーの混入率を上げるにつれて引張強度は低下するが、曲げ強度の低下率は小さい。
- (3) FRPパウダーのフィラーとしての利用は炭酸カルシウムとの併用で15%程度のリサイクルが可能である。

文 献

- 1) 柴田他：第36回FRP総合講演会要旨集，A-30(1991)
- 2) 浜 他：同 上，A-31(1991)

平成4年10月20日 印刷

平成4年10月20日 発行

編集者
発行

広島県立西部工業技術センター
(企画情報室)

〒737 呉市西中央3丁目6番21号

TEL (0823)21-6438

FAX (0823)24-4144

印刷所

株式会社 ユニックス

〒737-01 呉市広白石1丁目2-34

TEL (0823)72-8181