

# 広島県立西部工業技術センター研究報告

NO.34

目 次

October 1991

## 抄 錄

## 一 様 文 一

1. ガラス溶射技術の開発研究 (第2報)	野地英治 原信彦 畑徳宣 渡部英雄	1
2. ホウ酸アルミニウムウィスカー強化アルミニウム合金複合材料の開発	藤本宗之 片岡豊 近藤博美	6
3. 各種セラミックス基板へのダイヤモンド薄膜合成	土取功 中村和清 新田明 菅本隆博	10
4. 超硬合金とダイヤモンドの接合に関する研究	菅本隆博 新田明 土取功 片岡豊	14
5. 滤媒抽出-ICP発光分析法による触媒中の白金の定量	松原秀彰	
6. キサントゲン酸修飾シリカゲルを用いる銀の回収と測定技術	新田明 木本祐司	18
7. 耐久消費材の処理技術に関する研究	渡部英雄	22
8. イオンプレーティングによる炭化チタン被膜のEPMA定量分析	田谷征雄	25
9. ピニールエステル樹脂の改質、特に耐衝撃性の向上について	梶岡秀	28
10. 各種配合のエチレン・プロピレン・ジェンゴムの白化現象	大橋俊彦	32
11. FRP廃船の解体処理に関する研究	下原伊智朗 好満芳邦	34
12. ろう石を主原料とする低膨張セラミックスの合成と応用製品の製作	中塙武之 関守雄 藤本宗之 山縣康男	38
13. 3次元部品のモデリング手法の開発	世良時夫 松村智典 水易伸生 魚島 望	
14. 画像処理によるプリント基板検査工程の自動化に関する研究	山縣康男 関守雄 丸下清志	42
15. 光通信による生産工程のFAF(LANの構築)に関する研究	菅田政信 末水誠治 萩原多津美	46
16. EMI(電磁波障害)防止エキスパートシステムの開発	坂元康泰 斯波信雄 南良良治	
17. 人間の目に代わるセンサーの開発	馬場祥宏 打田澄雄 横田和生 国本正幸	50
18. レーザ等の光を利用した計測装置の開発	田尾博幸 岡田芳雄 池田哲宏 吉野信行	53
19. チャージボンディング法による多結晶シリコン薄膜トランジスタの評価	岡本正幸 横田和生 馬場祥宏 打田澄雄	57
20. 炭酸ガスレーザを用いたレーザ溶接に関する研究	吉野信行 岡田芳雄 田尾博幸 南良良治	61
—研究ノート—	池田哲宏 岡田芳雄 井手利文 島内豊宏	65
1. 溶射金型の耐久性向上	川上敏明 堂面博之	
2. 繊維補強セメントの力学的性質	馬場祥宏 小柳光正 横山新 イーウェイ・ウ	69
3. 国旗掲揚装置の開発	菅田政信 斯波信雄 坂元康泰 池田哲宏	74
—ORT研修成果—		
1. 無臭エポキシアクリレート樹脂の合成	原信彦 野地英治 畑徳宣	78
2. 無臭エポキシアクリレート樹脂のBMC化	山縣康男 藤本宗之 浜岡英男	81
3. 無臭エポキシアクリレート樹脂のSMC化	打田澄雄 横田和生 南良良治 大下巖	84
4. 計装化高速打抜衝撃試験装置によるHMCの衝撃特性	坂田純一 大橋俊彦 下原伊智朗 好満芳邦	89
5. 無臭エポキシアクリレート樹脂の機械的性質	池田芳清 好満芳邦 下原伊智朗 大橋俊彦	93
6. 無臭エポキシアクリレート樹脂を用いた各種複合材料の機械的特性的評価	小兒欣賀 下原伊智朗 大橋俊彦 好満芳邦	96
	寄稿 昭 好満芳邦 下原伊智朗	98
	下原伊智朗 好満芳邦 大橋俊彦 坂田純一	101
	寄稿 昭 下原伊智朗 好満芳邦	105

BULLETIN  
of the  
**WESTERN HIROSHIMA PREFECTURE  
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE**

**Vol.34**

October 1991

**Contents**

— Originals —

1. A Study of Thermal Spraying of Glass (2nd Report)	1
NOJI Hideharu, HARA Nobuhiko, HATA Noriyoshi, WATANABE Hideo, FUJIMOTO Muneyuki, KATAOKA Yutaka and KONDO Hiromi	
2. Development of Aluminum Borate Whisker Reinforced Aluminum Alloys Composites	6
TSUCHITORI Isao, NAKAMURA Kazukiyo, NITTA Akira and TSUTSUMOTO Takahiro	
3. A Study of Diamond Film Deposition on Several Tool Materials	10
TSUTSUMOTO Takahiro, NITTA Akira, TSUCHITORI Isao, KATAOKA Yutaka and MATSUBARA Hideaki	
4. Study on Bonding of Diamond Film to WC-Co Hardmetal by Using Active Metallization	14
NITTA Akira, NAKAMURA Kazukiyo, TSUCHITORI Isao, TSUTSUMOTO Takahiro and KIMOTO Yuji	
5. Determination of Platinum in Catalysts by ICP-AES after Solvent Extraction with Potassium Xanthate	18
WATANABE Hideo, TADANI Isao and AIHARA Masato	
6. Recovery of Silver with Xanthate Modified Silica Gel and Determination of Silver with Atomic Absorption Spectrometry	22
WATANABE Hideo, TADANI Isao and AIHARA Masato	
7. Study of Disposal Technology for Shredder Waste	25
WATANABE Hideo, TADANI Isao, YAMAGATA Yasuo and HIGUCHI Kouichi	
8. Quantitative EPMA Analysis of Ti(C,N) Films Deposited Ion Plating	28
KAJIOKA Hideshi, HIGUCHI Kouichi and KAWASHIMO Yasushi	
9. Reforming of Vinylester Resin System, Especially Improvement of Impact Resistance	32
OHASHI Toshihiko, SHIMOHARA Ichiro and YOSHIMITSU Yoshikuni	
10. Whitening Phenomenon of Ethylen-Propylene-Diene Rubbers Containing Several Additives by Immersion in Water	34
OHASHI Toshihiko, YOSHIMITSU Yoshikuni, SHIMOHARA Ichiro and WATANABE Hideo	
11. Study on Scrapping Old FRP Boats by an Explosive Cutting	38
NAKASHIO Takeyuki, SEKI Morio, FUJIMOTO Muneyuki, YAMAGATA Yasuo, SERA Tokio, MATSUMURA Tomonori, NAGAYASU Nobuo and KAMESHIMA Nozomu	

12. Synthesis of Low Thermal Expansion Ceramics from Roseki(Agalmatorite) and it's Samples for Practical Use.....	42
FUJIMOTO Muneyuki, YAMAGATA Yasuo, SEKI Morio, MARUSHITA Kiyoshi and KURAMOTO Norio	
13. Study on Modeling Method for Three-Dimensional Products .....	46
KAMADA Masanobu, SAKAMOTO Yasuhiro, SHIBA Nobuo, NARA Ryouji, SUENAGA Seiji and HAGIWARA Tatsumi	
14. Print Circuit Board Inspection Using Image Processing Method.....	50
BABA Yoshihiro, UCHIDA Sumio, HIGAKI Kazuo and OKAMOTO Masayuki	
15. Studies on the Advanced FA-LAN System .....	53
TAO Hiroyuki, OKADA Yoshio, IKEDA Tetsuhiro, YOSHINO Nobuyuki, OKAMOTO Masayuki and NARA Ryoji	
16. Expert System for Preventive Measure of EMI .....	57
HIGAKI Kazuo, OKAMOTO Masayuki, BABA Yoshihiro, and UCHIDA Sumio	
17. A Development of Visual Sensor Using Liquid Crystal Grating Projection .....	61
YOSHINO Nobuyuki, OKADA Yoshio, TAO Hiroyuki and NARA Ryoji	
18. Application of Optical Sensing for Industrial Measurement .....	65
IKEDA Tetsuhiro, OKADA Yoshio, TAO Hiroyuki, YOSHINO Nobuyuki, NARA Ryoji, KAWAKAMI Toshiaki, SAKAI Toshihumi, SHIMAUCHI Toyohiro and DOMEN Hiroyuki	
19. Evaluation of Hydrogenated Poly-Si TFT with Charge Pumping Method.....	69
BABA Yoshihiro, KOYANAGI Mitsumasa, YOKOYAMA Shin and I-Wei Wu	
20. Study on Laser Welding Using CO <sub>2</sub> Laser .....	74
KAMADA Masanobu, SHIBA Nobuo, SAKAMOTO Yasuhiro and IKEDA Tetsuhiro	
<b>— Notes —</b>	
1. Improvement of Durability of Injection Mold by Arc Spraying .....	78
HARA Nobuhiko, NOJI Hideharu and HATA Noriyoshi	
2. Study on Mechanical Properties of Fiber Reinforced Mortar.....	81
YAMAGATA Yasuo, FUJIMOTO Muneyuki and HAMAOKA Hideo	
3. Development of the Automatic Flag Positioner .....	84
UCHIDA Sumio, HIGAKI Kazuo, NARA Ryoji and OSHITA Iwao	
<b>— ORT Results —</b>	
1. Synthesis of Non Smell Epoxy Acrylate Resin Systems .....	89
SAKATA Junichi, OHASHI Toshihiko, SHIMOHARA Ichiro and YOSHIMITSU Yoshikuni	

42	2. Development of BMC Used Non Smell Epoxy Acrylate Resin Systems .....	93
	IKEDA Yoshizumi, TOSHIMITSU Yoshikuni, OHASHI Toshihiko and SHIMOHARA Ichiro	
46	3. Development of SMC Used Non Smell Epoxy Acrylate Resin Systems .....	96
	KOMI Yoshichika, SHIMOHARA Ichiro, OHASHI Toshihiko and YOSHIMITSU Yoshikuni	
50	4. Impact Characteristics of HMC by Instrumented High Speed Penetrating Impact Test Equipment .....	98
	YORIHASHI Akira, YOSHIMITSU Yoshikuni and SHIMOHARA Ichiro	
53	5. Mechanical Properties of None Smell Epoxy Acrylate Resins .....	101
	SHIMOHARA Ichiro, YOSHIMITSU Yoshikuni, OHASHI Toshihiko and SAKATA Junichi	
57	6. Mechanical Properties of Various Composite Materials Used Non Smell Epoxy Acrylate Resins.....	105
	YORIHASHI Akira, SHIMOHARA Ichiro and YOSHIMITSU Yoshikuni	

---

*Published by*

WESTERN HIROSHIMA PREFECTURE INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE  
6-21, Nishichuo 3chome, Kure-shi,  
Hiroshima 737 Japan

# 抄録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.34)

## ガラス溶射技術の開発研究 (第2報)

野地英治、原信彦、畠徳宣、渡部英雄、藤本宗之、片岡豊、近藤博美

ガラス溶射皮膜の高機能化、ガラス溶射技術の高度化を図り、本技術を利用した各種エンジニアリングサンプルの開発を目指し、耐食性や耐熱衝撃性などの機能を有するガラス材料の開発を行うと共に、各種基材に溶射可能なガラス材料および溶射技術の検討を行った。その結果、次のことが分かった。

1) ガラス溶射可能な基材の種類は、軟鋼、鋼、ステ

ンレス以外に、鉄、セラミックス、煉瓦にも溶射できる。

2) ガラス溶射皮膜は耐食性、耐衝撃性、耐熱衝撃性に優れている。

3) 溶射装置、溶射条件、ガラス材料の選定により、基材の予熱温度が低減できる。

P 1~5, 表5, 図8, 写真0, 文献5

## ホウ酸アルミニウムウィスカー強化アルミニウム合金複合材料の開発

土取功、中村和清、新田明、筒本隆博

ホウ酸アルミニウムウィスカーが最近開発され、低価格な強化繊維材料としてチタン酸カリウムウィスカーと並んで有望視されている。このウィスカーと数種類のアルミ合金を高圧凝固鋳造法によって複合化し、強度およびT6熱処理の効果、反応性について検討した。その結果、ホウ酸アルミニウムウィスカーとアルミ合金の複合材料 (Vf=20%) はマトリックス素材に

比べて約100MPaの強度の上昇が認められた。しかし、これらの複合材料をT6熱処理を施すと強度が低下した。より低温の条件で製造した複合材料の示差熱分析や複合材料から抽出したウィスカーのSEM観察やX線回折などの分析から、ウィスカーはAlと反応するのではなく、Al合金中の合金元素と反応することが認められた。

P 6~9, 表1, 図4, 写真2, 文献9

## 各種セラミックス基板へのダイヤモンド薄膜合成

筒本隆博、新田明、土取功、片岡豊、松原秀彰

本研究では、熱フィラメントCVD法により、表面形状を変えた各種セラミックス基板上 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) へダイヤモンド薄膜の合成を行い、SEMによる観察、被膜の残留応力の測定、被膜と基板の密着性評価の各種試験を行なった結果、次のことが分かった。合成条件を制御することで全ての基板上へダイヤモンドを合成できたが、ダイヤモンドとの熱膨張率

の差の大きい  $\text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の基板では剥離が剥離した。合成後剥離しなかった膜にはダイヤモンドとの熱膨張係数の差に応じて、大きな残留応力が生じた。表面を研削した試料は研摩したものに比べ高い密着性を示した。表面に微細な凹凸を付けることで、被膜の剥離の進展が四凸部で阻止できる。

P 10~13, 表2, 図2, 写真5, 文献6

## 超硬合金とダイヤモンドの接合に関する研究

新田明、中村和清、土取功、筒本隆博、木本祐司

加工性が極めて悪いダイヤモンドと加工性の良い超硬合金との接合により価格低減と高機能な実用部品の開発を目的として、インサート金属Ti, Zr, Cr, Vを使用して得られた接合体について光学顕微鏡、EDX、X線回折、オートグラフ等により解析を行った。

接合強度は、インサート材、接合温度、雰囲気などの影響因子が重要であり、接合の最適条件を選べば190 MPaのせん断強度を有する接合体が得られた。その他、活性金属の挙動を解明し、エンジニアリングサンプルとしてミラクルバイトを試作した。

P 14~17, 表0, 図4, 写真5, 文献6

## 抄 錄

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.34)

### 溶媒抽出-ICP発光分析法による触媒中の白金の定量

渡部英雄, 田谷征雄, 相原将人

溶媒抽出-ICP発光分析法により、微量の白金の定量法について検討した。白金はキサントゲン酸塩類と錯体を生成し、キシレン中に定量的に抽出された。この時の最適なpHは5.2~6.2であり、キサントゲン酸塩類の中ではブチルキサントゲン酸カリウムが最も良い錯化剤であり、抽出系への添加量は0.001mol以上必要であった。共存イオンについて検討したが、ニッケルが

5mg共存すると15%負の干渉を示したが、1mgでは影響しなかったため、実試料の分析では、ニッケルの共存量を1mg以下に調整した。本法を触媒中の白金の定量に応用した結果、定量値は参考値に一致し、実試料に十分適用できることが分かった。この時の定量下限は10 $\mu\text{g}^{-1}$ であり、微量の白金の定量が可能となった。

P 18~21, 表4, 図3, 写真0, 文献10

### キサントゲンサン修飾シリカゲルを用いる銀の回収と測定技術

渡部英雄, 田谷征雄, 相原将人

微量の銀の迅速な定量法の確立のため、キサントゲン酸塩でシリカゲル表面を化学修飾したものを合成し、これをカラムに詰めて銀を捕集し、この銀を酸で溶解して、原子吸光法による定量について検討した。銀の回収に及ぼすpHは4.7~5.2、流量は0.5~1.5L/minで最大の捕集量を示した。この時のシリルサンセートの捕集能力は $1.95 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ であった。海水中と同

程度の濃度の共存物質の影響について検討したが、塩化ナトリウム、硫酸マグネシウムは著しい負の干渉を示したが、その他の塩類は全く影響しなかった。本法を用いて天然水中の微量の銀の定量を行った結果、海水中の回収率は10.2%であるが、河川水では97.8%であり、河川水ではほぼ満足できる結果が得られた。

P 22~24, 表3, 図2, 写真0, 文献10

### 耐久消費材の処理に関する研究

渡部英雄, 田谷征雄, 山縣康男, 棚口浩一

シェレッダーダストの処理について検討した。ダストを分別し、可燃物（プラスチック、ゴム、繊維類）、不燃物（ガラス、金属類）の組成比を求めた。さらにプラスチック中に約30%含まれる塩化ビニル樹脂について熱分析装置にガスクロマトグラフ質量分析装置を連結させ、不活性状態、活性状態で熱分解を行い、リアルタイムでガス成分を測定した。不活性状態では、

塩化水素だけでなく、塩化メチルなどの有機塩素化物が生成したが、活性状態では塩素ガスまで酸化されるため、アルカリに吸収させて処理した。熱プレスにより、ダストの容積を1/10以下に減容化できた。ダストの有効利用を目的に、不飽和ポリエステルと混合し、植木鉢を試作した。

P 25~27, 表2, 図3, 写真1, 文献1

### イオンプレーティングによる炭窒化チタン被膜のEPMA定量分析

梶岡秀, 棚口浩一, 川下安司

反応性イオンプレーティング法により化合物被膜が作成されるようになってきた。一般的に化学組成は物性に大きな影響を与えることが知られているため、被膜の化学組成を知ることは重要である。EPMA（電子プローブマイクロアナライザ）を用い非量論組成の炭窒化チタン被膜の組成分析法を検討した結果、次のことが分かった。

- 1) 市販の数種類の炭窒化チタン粉末（組成既知）をホットプレス成形した試料はEPMA用標準試料として使用できる。
- 2) 被膜のチタン量は純チタンと試料のX線強度比から、炭素量は検量線から求めた。窒素はTi(Li)ピークの重なりをZAF補正を考慮して作成した検量線から求められる。

P 28~31, 表5, 図1, 写真0, 文献4

# 抄録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.34)

## ビニルエスチル樹脂の改質、特に耐衝撃性の向上について

大橋俊彦、下原伊智朗、好満芳邦

炭素繊維を利用した高性能複合材料を開発研究の一環として、マトリックスであるビニルエスチル樹脂に数種の添加剤を混合して耐熱性、耐衝撃性などの向上を図った。

それらの樹脂の注型板について動的粘弹性測定、アイソレット衝撃試験などを行って特性を評価し、各特性について改質効果のあるいくつかの樹脂組成物が得られた。

P32~33、表1、図1、写真0、文献5

## 各種配合のエチレンーブロビレンージエンゴムの白化現象

大橋俊彦、下原伊智朗、好満芳邦、渡部英雄

エチレンーブロビレンージエンゴムの水中浸漬による白化現象の原因究明のため、少しずつ配合の異なる数種のゴムについて水中浸漬試験を行いゴムの表面と浸漬後の液を分析した。

その結果、成分のブルームは配合剤の共同作用に起因し、浸漬液への溶出成分はもとのゴムのアセトン抽出物のいくつかと一致することが分かった。

P34~37、表1、図3、写真0、文献5

## FRP廃船の解体処理に関する研究

中塙武之、関 守雄、藤本宗之、山縣康男、世良時夫、松村智典、永易伸生、亀島 望

一般的なエマルジョン爆薬を用いたFRP切断用火工品3種類を開発した。この火工品でFRPテストピース板の切断実験を行い薬量と切断可能な厚さとの関係を示す実験式を求めた。さらに実際のFRP廃船2隻を対象に爆破解体し、この解体法の実用性について評価した。開発した火工品はいずれも細長い形状で、中には

フレキシブルなタイプもあり、FRP船体の曲面に装着しやすいものである。その結果、各々の火工品について良好な切断ができ、十分実用に供しうることが分かった。使用した火工品の薬量は1.5~2.4 g/cmの範囲である。また、解体に伴う公害は騒音が最も懸念され、100m離れた位置においても100dB(A)をかなり越えた。

P38~41、表4、図5、写真3、文献5

## ろう石を主原料とする低膨張セラミックスの合成と応用製品の試作

藤本宗之、山縣康男、関 守雄、丸下清志、森本範雄

広島県産ろう石の用途拡大を図るために、低膨張セラミックスの合成実験を行った。ろう石に炭酸マグネシウムを1.5~2.5MgO/5SiO<sub>2</sub>の比率で加え、仮焼後1250~1440°Cで本焼成した。1300°C以上ではα-コーディエライト単相の焼結体が得られた。1000°Cにおける低膨張係数は5.58×10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>と高く、吸水率は10%以上であった。1440°Cで焼成したものは0.1%以下となっ

たが、試料が溶融変形した。ろう石に炭酸リチウムを0.8~1.2Li<sub>2</sub>O/4SiO<sub>2</sub>の比率で加え仮焼後1100~1300°Cで焼成した場合には、β-スピジメン単相の焼結体が得られたが、Mg添加の場合と同様に低膨張係数は高かった。前報で実験したムライト組成の基地で多孔質板と搅拌羽根のセラミックスを試作した。

P42~45、表1、図5、写真1、文献3

# 抄録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.34)

## 3次元部品のモデリング手法の開発

瀬田政信、坂元康泰、斯波信雄、南良良治、末永誠治、森原多津美

自動車部品製造メーカーは図面による受注体制から仕様による受注体制へと移行しつつある。これに対応するためには製造能力と製品開発能力を同時に持たなければならない。当センターでは特に自動車関連を中心とした企業の技術的支援を行うため、本年度CAE(コンピュータによる解析)システムを導入し従来システ

ムとLANで接続することにより機械設計・解析システムの骨格を構築した。そして、3次元部品の代表である自動車用ピストンのモデリングを行い、その手法について検討した。またモデルからクラウン容積等の特性値の計算が可能となり、その結果は満足できるものであった。

P46~49, 表0, 図6, 写真0, 文献2

## ① 画像処理によるプリント基板検査工程の自動化に関する研究

馬場洋宏、打田澄雄、檜垣和生、岡本正幸

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、プリント基板の製造工程で発生する欠陥を自動検査するシステムを試作した。

機械的位置合わせだけでは困難な、画素単位の位置

合わせを実現するため、正常品画像とともに、位置合わせ情報を併せて登録し、画像メモリ内での画像の平行移動を行った後、欠陥検出を行った。その結果は实用に供することが可能である。

P50~52, 表1, 図3, 写真2, 文献8

## 光通信による生産工程のFA化 (LANの構築)に関する研究

田尾博幸、岡田芳雄、池田哲宏、吉野信行、岡本正幸、南良良治

昨年度は光LANを使用し、工場の自動化に重点をおいたFAシステムの構築を図った。本年度はこのシステムに知識工学を導入し、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の開発を行った。このシステムは、ファジィ理論の導入により、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

安価な画像処理システム構成で、対象物体の形状認識が短時間で可能である。またこれは、エリアバターンの比較を行う多くの応用や表面の欠陥検出、さらに重心、傾き等を検出するロボットの眼等、幅広い応用が考えられる。

P53~56, 表1, 図8, 写真3, 文献3

## EMI (電磁波障害) 防止エキスパートシステムの開発

檜垣和生、岡本正幸、馬場洋宏、打田澄雄

電磁波障害の伝搬経路は複雑で、これを防止するには豊富な経験と実績が要求される。そこで、ノイズの伝搬経路、用途、周波数、必要とする減衰量、ノイズ源等を入力とし、最適な防止手法を選定するための電磁波障害防止エキスパートシステムを開発した。エキスパートシステム構築ツールはOPS83を使用した。システムは電磁波の特性および伝播経路を測定・探査す

るためのサーチコイル、スペクトラムアナライザで構成される測定部、測定結果に基づき防止対策を検討する推論部、推論結果から具体的な対策部品を選定するためのデータベース検索部、および各種計算ユーティリティより構成される。

本システムの使用により電磁波障害の防止を迅速に実施することが可能となる。

P57~60, 表0, 図7, 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.34)

## 人間の目に代わるセンサーの開発

吉野信行、岡田芳雄、田尾博幸、南良良治

生産工程における部品の3次元表面形状計測、ロボットビジョンとしての3次元視覚センサーの開発のため、昨年度開発した格子パターン投影システム（格子パターンを測定物体に投影するとその格子パターンは、物体の形状に応じて変形する。この変形格子パターン

から逆に物体の形状を求める）の格子に液晶スリットによるプロジェクタを用い、ロボットビジョンに有効な3次元形状認識センサーの開発を試み、機械部品等の自由表面を持つ物体に適用し有効性を確認した。

P61~64、表0、図4、写真2、文献2

## レーザ等の光を利用した計測装置の開発

池田哲宏、岡田芳雄、田尾博幸、吉野信行、南良良治、川上敏明、酒井利文、島内豊宏、堂面博之

光が持つ特徴を利用して、各企業の生産・開発現場のニーズに応じた計測システムを開発した。瓶詰め工程で生じる液量の充填不足による不良品をCCDカメラで検出するシステムでは、工場の検査ラインで実用上十分と考えられる0.7mmの計測精度が得られた。自動車の衝突時におけるバンパーの変位量をPSDカメラで計測するシステムでは、企業現場で衝突実験を行い、衝

突直後約30msecで最大37mmの最大変位が生じ、同時に1ポイントの2次元的な変位量が高速、高精度で計測できた。格子パターン投影法による表面形状計測システムについては、自由曲面の計測ができ、ロボットビジョンとして機能する可能性を確認した。小型精密部品の内面の傷を光ファイバで検出するシステムでは、0.3mmの傷、黒皮残り等の欠陥検出ができた。

P65~68、表0、図3、写真1、文献3

## チャージポンピング法による多結晶シリコン薄膜トランジスタの評価

馬場洋宏、小柳光正、横山 新、イーウェイ・ウ

多結晶シリコン薄膜トランジスタ (poly-Si TFT) の結晶粒界を介した電子-正孔の再結合電流をチャージポンピング電流として測定し、結晶粒界トラップの影響を直接評価した。

チャージポンピング電流のパルス立下り時間依存性からトラップ濃度を求め、トラップ特性へのプロセス

温度の影響を検討した。中温度プロセスTFTには、高温度プロセスTFTよりも多くのトラップが存在することが分かった。また、単位エネルギー当たりのトラップ濃度が、エネルギー bandwidthギャップ方向に増大する分布を持つことを明らかにした。

P69~73、表1、図11、写真0、文献7

## 炭酸ガスレーザを用いたレーザ溶接に関する研究

蒲田政信、斯波信雄、坂元康泰、池田哲宏

レーザによる溶接は局部的な溶接ができ、自動化が容易である。また、自動車関連企業には薄板溶接のフレキシビリティ化は必要な技術であり、炭酸ガスレーザを用いて薄板の溶接を試みた。使用したレーザは1KWの炭酸ガスレーザで、レーザ出力、ビーム移動速度、焦点位置、重ねギャップの影響等を検討した。薄板に

はSPCC鋼板0.8mm厚を用いた。溶接長と重ねギャップを変えて溶接し引張試験をした結果、溶接長5mmでAクラス条件で行ったスポット溶接(4312KN(±14%))と同程度の強さが得られ、レーザ溶接をスポット溶接で代替できることが分かった。

P74~77、表2、図8、写真1、文献0

# 抄録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.34)

## ① 溶射金型の耐久性向上

原 信彦、野地英治、畠 德宣

昨年度、アーク溶射によりプレス用、射出成形用、真空成形用の金型を製作し、プレス用は500枚、射出成形用は1000ショットのテストを行い、十分使用できる見込みを得たが、本金型として使用する場合の耐久性の問題について改良を行った。

1) モールドベースを溶射作業に適するようにマスター モデルとの間隔を広げるか、厚さを調整して溶射角度を45°以上にする事により皮膜の密着性を大きく改良できた。

2) 狹い溝みを溶射する場合、平面と縦の面では溶射粒子の付着量が異なるため、注意する必要がある。

3) マスター モデルの形状から、溶射が影になる部分は巣が発生するため、入子をするなどの工夫が必要である。

P78~80、表1、図0、写真9、文献2

## 繊維補強セメントの力学的性質

山縣康男、藤本宗之、浜岡英男

セメント材料の脆性的な性質を改善するため、繊維で強化した繊維補強セメント材料(FRC)の補強材として短纖維による補強効果を検討した。

使用した繊維はピッチ系のチャップドストラント炭素繊維(18mm長)および偏平タイプのビニロン(25mm長)の3種類である。これらをモルタルに1~3%配合

合した。セメントと繊維を複合化する場合の、混合あるいは成形性をみるために、フロー値による比較試験を行った。特性の異なる3種類の短纖維によるセメントの補強効果は繊維の特性によって異なり、セメント複合材の力学的な性質に影響を及ぼすことが分かった。

P81~83、表3、図4、写真0、文献3

## 国旗掲揚装置の開発

打田澄雄、檜垣和生、南良良治、大下 嘉

近年のコンピュータ技術の進歩は目を見張るものがあり、産業界はもとより、家庭へも姿、形を変えて広く利用されている。その中で、時計機能による制御は炊飯やビデオ録画のように比較的短い期間でしかも単純な動作に限られている。しかも停電等電源に障害があった場合の対策はほとんど考慮されていない。しかし、数カ月あるいは数年にわたり、国旗の昇降等のよ

うに決められた日時に、決まった動作を行う場合も多く、人、物の有効利用を図る上での課題となっている。そこで、高機能ワンボードコンピュータを使い、複数の日に、数種類の動作を行い、しかも停電対策を施した国旗掲揚装置を開発し、機能の実現方法及び有効性を実証した。

P84~88、表2、図9、写真0、文献2

## 無臭エポキシアクリレート樹脂の合成

坂田純一、大橋俊彦、下原伊智朗、好満芳邦

複合材料用マトリックス樹脂を開発するため、無臭エポキシアクリレート樹脂(EPA)を合成した。メチルメタクリレートを架橋モノマーとして用いた。通常エポキシアクリレートの合成段階とモノマーの合成段階の2段階重合操作をとるが、同一反応系で同時合成するための反応条件等の合成手法を確立した。また、

BMC、SMC等の成形材料化する際、増粘工程が重要であるため、MgO増粘可能なプレポリマーの合成も行い、樹脂粘度、硬化前後の化学的組成および硬化状態について評価した。その結果、複合材料用樹脂として有用であることが分かった。

P89~92、表3、図3、写真0、文献8

# 抄録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.34)

## 無臭エポキシアクリレート樹脂のBMC化

池田芳清、好満芳邦、下原伊智朗、大橋俊彦

無臭エポキシアクリレート樹脂 (EPA) を使用した新しいBMCを各種の配合により試作し、その成形性、取扱い上の問題、成形後の品質等について検討した結果、これまでの樹脂と同様な配合方法では表面の改善

や増粘コントロールが困難で、また熱変形が低く、成形性等に問題があることが分かった。しかし、無臭の成形材料であることから、作業環境は非常に優れており、危険性の低い成形材料であることが分かった。

P93~95、表6、図2、写真2、文献0

## 無臭エポキシアクリレート樹脂のSMC化

小見欣哉、下原伊智朗、大橋俊彦、好満芳邦

無臭エポキシアクリレート樹脂 (EPA) を使用した新しいSMCとHMCを開発し、実用化について検討した。シーティング性、成形性、取扱いの問題、成形後の品質等について評価した。

無臭エポキシアクリレートとイソシアネートの増粘状態が不安定であり、成形後の品質にも影響した。いくつかの問題点が見い出され、今後の改良により実用化の可能性を認めた。

P96~97、表3、図2、写真2、文献1

## 計装化高速打抜衝撃試験装置によるHMCの衝撃特性

寄崎 昭、好満芳邦、下原伊智朗

これまで、複合材料の衝撃特性はシャルピー、アイゾッド等の曲げ衝撃が中心であったが、必ずしも実用的なデータを与えないこと、設計にそのまま適用できない等の問題がある。そこで、衝撃破壊の挙動の把握と実用面に近い衝撃挙動の扱いに優れているので自動車用構造材料 (バンパーピーム) の評価法として実用化されているHMCの打抜衝撃特性を評価した。特性は

板厚依存性があるため、各特性値を板厚で除した値を採用した。試験片支持径 (D) と板厚 (h) の比をパラメータとして衝撃特性をまとめた。この評価手法は実用における衝撃条件を複合的な応力場を除いてはば網羅するため、パターンとして登録することによって即時に設計データとして使用できることが分かった。

P98~100、表0、図8、写真0、文献2

## 無臭エポキシアクリレート樹脂の機械的性質

下原伊智朗、好満芳邦、大橋俊彦、坂田純一

架橋モノマーにエポキシアクリレートを使用した無臭性の新しいエポキシアクリレート樹脂を開発し、樹脂硬化物の機械的性質について検討した。分子量の異なる二種類のエポキシアクリレートブレボリマーを、エポキシアクリレート架橋モノマー及びスチレン架橋モノマーに各々溶解した樹脂液に対して、樹脂硬化物

の機械的性質を測定した。無臭エポキシアクリレート (EPA) 系樹脂は、スチレン系とはほぼ同程度であった。耐熱性は低いが、ジイソシアネートによる変性により改善が可能である。異なる硬化触媒に対する差もなく、無臭性FRP用樹脂として適用できる。

P101~104、表1、図6、写真0、文献1

## 抄 錄

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.34)

### 無臭エポキシアクリレート樹脂を用いた各種複合材料の機械的特性の評価

寄橋 昭, 下原伊智朗, 好満芳邦

新規に合成したエポキシアクリレート樹脂(EPA)を用いて試作したBMC, SMCおよびHMCを用いて熱プレスにより各種積層板を成形した。複合材料の実用性を検討するため、引張特性、曲げ特性、および層間せん断特性等の機械的特性を測定し評価した。また、現在自動車用構造材料として使用されているHMCについ

ても同様に評価した。エポキシアクリレート樹脂の原料系によって機械的特性が変わること、増粘の反応によって特に耐熱性が向上することを認めた。成形性も考慮した場合、エポキシ原料のオリゴマー $\eta$ 値は1付近が良好な機械的特性を示すことを認めた。市販材料と比較しても十分実用性がある。

P 105~106, 表 0, 図 3, 写真 0, 文献 2

# ガラス溶射技術の開発研究（第2報）\*

野地英治，原 信彦，畠 徳宣，渡部英雄，藤本宗之，片岡 豊，近藤博美\*\*

## A Study of Thermal Spraying of Glass (2nd Report)

NOJI Hideharu, HARA Nobuhiko, HATA Noriyoshi, WATANABE Hideo, FUJIMOTO Muneyuki, KATAOKA Yutaka and KONDO Hiromi

It was found by our study for the first time that good coatings with no crack and porosity could be obtained by using conventional flame spraying apparatus, and mechanical properties of the coatings were generally good, but corrosion resistance of the coating was not good because of chemical components of the glass materials.

In this paper, for obtaining good corrosion resistance of coating of the coating, chemical components of glass materials, spraying method were studied, and mechanical properties such as adhesion strength, thermal expansion, thermal shock resistance and corrosion resistance were evaluated.

By the results, flame spraying conditions on mild steel, cast iron and stainless steel were found, and these coatings showed good mechanical and chemical properties.

キーワード：溶射，フレーム溶射，ガラス，耐食性，耐熱衝撃性，密着強度

### 1 緒 言

從来非常に難しかったと考えられていたガラスの溶射に関する研究開発を行い、通常の粉末式フレーム溶射装置を用いて欠陥のないガラス皮膜を得る事を可能にした<sup>[1]-[3]</sup>。しかしながら、今までの研究では溶射性を良好にするため、ガラス粉末中にNa<sub>2</sub>OやK<sub>2</sub>O等が比較的多く含まれ、皮膜性能の中で、耐薬品性が劣っていた。そこで今回、比較的耐薬品性を有するガラス皮膜を得る事を目指し、改めて溶射用ガラス材料の試作を行い、皮膜の各種性能評価を行った。

また各種工業製品への適用を目指して、基材は軟鋼以外に鍛鉄及びステンレス鋼にも溶射性を評価した。

その結果、軟鋼をはじめ鍛鉄やステンレス鋼基材に対して比較的耐食性を有し、かつ密着力や耐熱衝撃性等の性能が優れた溶射皮膜が得られる事が判明し、本技術を利用した若干のエンジニアリングサンプルも試作したので報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 ガラス材料

ガラス材料の試作は前報<sup>\*</sup>と同様に行い、試作した多くのガラス材料の熱膨張係数や軟化点を測定し、かつ基礎的な溶射性を評価し、用途別に選定した。本研究にはその中から6種類を、さらに一部ブレンドしたも

のを用いた。

#### 2.2 溶射装置及び溶射条件

##### 2.2.1 軟鋼及びステンレス鋼への溶射方法

溶射装置は、SNMI社製の粉末式フレーム溶射装置を用い、粉末の送給性を良くするために、本研究用に粉末供給装置は改良したものを使っている。溶射条件を表1に示す。

用いたガラス材料は、軟鋼用には表3に示す試料A、B及び試料CとDを7:3の割合で混合した試料7C3Dの計3種類とした。又ステンレス鋼には熱膨張係数の大きい試料DおよびFを下地に溶射し、仕上げに耐食性のある試料Aを溶射した。密着力測定用の皮膜厚さは0.3-0.4mmとした。又基材の前処理は洗浄後、80番のエンドレスペーパーで研磨仕上げした。

##### 2.2.2 鍛鉄への溶射方法

鍛鉄のガラス溶射は、御大岡製作所の協力を得て、ガラス溶射用に開発された粉末式フレーム溶射装置(OS

表1 軟鋼およびステンレス鋼への溶射条件

溶射条件	
予熱温度	873K~973K
ガス流量(アセチレン) + (酸素)	1.6ℓ/m in 2.8ℓ/m in
溶射距離	10.0mm~15.0mm
パウダー供給圧力	4.9N/cm <sup>2</sup> ~7.8N/cm <sup>2</sup>

\* 地域技術おこし事業 \*\* 日本精機技術研究所

-V-2000エイト)を使用した。

本装置は酸素・プロピレンを熱源とし、8種類の溶射材料が同時に、または別々に溶射可能なホッパーを持つなど多くの特徴がある。

溶射材料は、熱膨張係数を基材と合わせるために、試料Aにホワイトアルミナを10%入れた試料9Al1W、試料Eにホワイトアルミナを10%入れた試料9E1W、試料Cと試料Dを8:2の割合に混合した試料8C2Dの計3種類とした。溶射条件を表2に示す。

表2 溶射への溶射条件

溶射条件	
予熱温度	873K ~ 973K
ガス流量(ガリソン)	350 l/h + (酸素) 800 ~ 900 l/h
溶射距離	100mm ~ 150mm
パウダー供給圧力	9.8 N/cm <sup>2</sup> ~ 11.8 N/cm <sup>2</sup>

### 2.3 皮膜の性能評価

密着強度はJIS H 8664による付着力試験により求めた。

熱衝撃試験は寸法79mm×79mm×3mmの軟鋼板に溶射した試験片を、423K~673Kまでの各温度に設定した電気炉に20分間保持後、293Kの水中に急冷する熱サイクル試験を10回繰り返し、皮膜の剥離や割れの有無を調べた。

ガラス溶射皮膜の耐食試験は濃度10%の塩酸、硝酸、硫酸中に浸漬し、質量減を測定した。なお薬品の温度は303Kに保った。

鉄基材は密着強度試料、曲げ試料ともFC250で、曲げ試料は寸法28mm×10mm×300mmの鉄板の表面に溶射後、支点間距離250mmでその中央の溶射面を、15Rの押し金具で荷重を加え、最終的には試験片が破断するまで負荷した。

## 3 実験結果と考察

### 3.1 ガラス材料の性能

本研究に用いたガラス材料の化学成分を表3に、ガラス材料の軟化点、軟化点、平均熱膨張係数を表4に示す。また軟鋼用、鉄用、ステンレス鋼用ガラス皮膜及び基材の熱膨張曲線をそれぞれ図1~図3に示す。ガラス材料(試料Fを除く)の主成分はSiO<sub>2</sub>およびNa<sub>2</sub>Oであり、一般にソーダガラスと呼ばれている。それに熱膨張係数や軟化点を調整するため、他の元素を種々

表3 ガラス材料の化学組成

化学組成	試料A	試料B	試料C	試料D	試料E	試料F
SiO <sub>2</sub>	58.0	60.7	48.5	30.5	46.2	3.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.1	6.4	7.2	4.6	1.6	2.7
Na <sub>2</sub> O	25.9	26.6	17.1	14.7	18.1	9.9
K <sub>2</sub> O	1.0	0.8	—	8.8	1.1	11.9
CaO	1.5	3.3	2.5	5.9	1.9	1.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4	1.2	0.2	0.4	1.2	23.7
MgO	—	—	—	—	—	—
CdO	0.3	—	—	—	—	—
ZnO	2.3	—	0.7	1.8	—	—
PbO	—	—	—	—	26.0	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	8.1	17.8	—	0.1
PrO <sub>2</sub>	—	—	—	3.4	—	40.1
ZrO <sub>2</sub>	—	—	5.7	0.2	—	—
BaO	—	—	—	—	—	—
CuO	—	—	—	—	1.2	—
SrO	—	—	—	1.2	—	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	7.8	3.4	1.2	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0.4	—

表4 ガラス材料の軟化点、軟化点および平均熱膨張係数

試料名	A	B	C	D	E	F
軟化点(K)	738	726	728	658	663	618
相変化点(K)	791	795	833	715	778	668
平均熱膨張係数( $\times 10^{-6}$ )	13.2	13.7	10.1	16.0	14.3	14.3

配合している。又配合に当たっては耐薬品性を可能な限り考慮している。

試料Cは耐薬品性は良い材料であるが、単独では熱膨張係数が小さいので、その値の大きい試料Dと混合する事により、それぞれの基材に適合させる事ができる。同様に試料A、B及びEは軟鋼用に作られたものであり、鉄用には若干熱膨張係数が大きいため、耐食性のあるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と混合する事により、基材に適合させ事ができる。

### 3.2 密着強度(軟鋼)

本研究に用いた3種類のガラス皮膜の密着強度を図4に示す。ガラス溶射は一般にフレームの長さを極力長くする事、粒子の飛行速度をできる限り遅くする事、

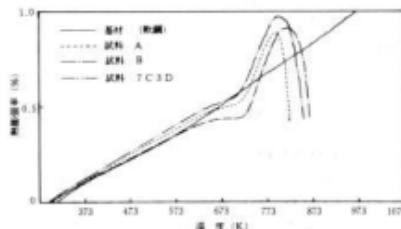


図1 軟鋼および軟鋼用ガラス材料の熱膨張率

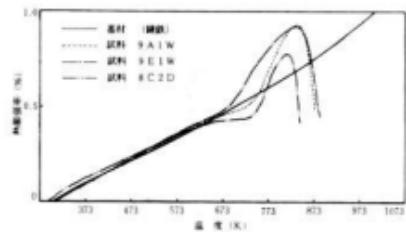


図2 鋼鐵および鍛鉄用ガラス材料の熱衝撃率

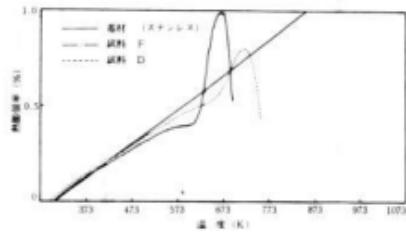


図3 ステンレス鋼および  
ステンレス鋼用ガラス材料の熱衝撃率

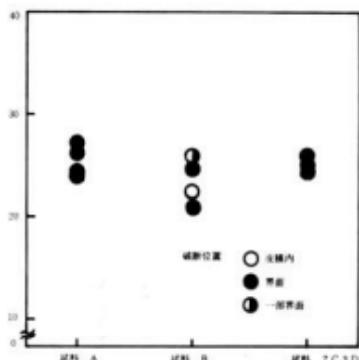


図4 密着強度試験結果(軟鋼)

パウダー圧と火力は比例させる事、極力オーバーヒートを避ける事、出来る限り溶射層数を減らして必要膜厚に仕上げる事、つまり溶射速度は出来る限りゆっくりする事等が基本である。フレームの長さは長いほど、又飛行速度は遅いほど粉末が溶け易く、パウダー圧を上げると粉末の量が増えると共に、飛行速度も速くなるため、パウダー圧を上げたら、火力も強くなる必要がある。又溶射距離を近づけすぎたり、オーバーヒートすると基材と皮膜との温度差が大きくなり、冷却中に割れ易くなる。又カラーガラスの色が変わり易くなる。それらの事を考慮すると図4の結果は、少しオーバーヒート気味になったと考えられ。その結果破断面の大半が界面であり、かつ界面に酸化層が残っていた。<sup>4)</sup>従って基材の大きさ、板厚等に応じて、予熱を含めた溶射条件を検討すれば、密着強度や破断位置も良くなると考えられる。

### 3.3 耐熱衝撃性

耐熱衝撃性の試験結果を図5に示す。すでに報告したように<sup>3)</sup>皮膜厚さは、耐熱衝撃性に顕著な影響を及ぼす。本研究の結果、3種類の溶射皮膜とも耐熱衝撃性

は非常に優れており、特に試料Aの皮膜は皮膜厚さが1mmを超えて473Kの熱衝撃でも全く割れが発生せず、0.2mm以下だと3種類とも623Kの熱衝撃に耐える。この性能は昨年開発した材料<sup>1)</sup>より更に優れている。

### 3.4 皮膜の耐食性

3種類のガラス溶射皮膜の耐食性試験結果を図6に示す。本研究においては耐食性のあるガラス皮膜を作る事を念頭において、かつ出来る限り溶射性を損なわないガラス材料の試作を行った。そのために今までの材料と比較して、主成分であるSiO<sub>2</sub>を15~20%増やした。その結果耐食性は今までの材料と比較すると大幅に向上了。3種類のガラス材料の中では試料7C3Dが最も耐食性が良好であった。その主な理由はNa<sub>2</sub>Oが最も少ない事によると思われる。溶射性や熱膨張を考慮に入れると、軟鋼や鍛鉄基材用の溶射用ガラス材料としてはその耐食性は本研究で試作した材料がほぼ限界と考えている。従って今後は溶射方法の検討、例えば熱を低くできる方法、又多層皮膜とし、最表面に耐食性ガラスを溶射するなどが今後必要と思われる。

### 3.5 鍛鉄へのガラス溶射

鍛鉄(FC250)に溶射した皮膜の密着強度試験結果の一部を図7に示す。鍛鉄へのガラス溶射は、軟鋼への溶射と比較すると難しさがある。その理由は鍛鉄中に存在する巣やグラファイトがガラス皮膜中のプローホールやビットの原因となり易い点であり、この点を十分考慮して溶射する必要があり、特に基材及び皮膜の

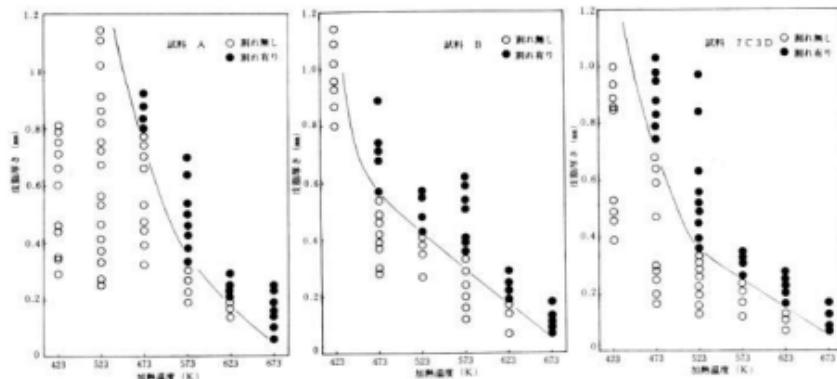


図5 热衝撃試験結果

オーバーヒートを避ける事が重要である。図7の結果は、その破断位置がすべて基材と皮膜の界面もしくはその近傍であり、破面には多少の欠陥が存在していた。

鉄錠はマンホール蓋など曲げ荷重のかかる製品へのガラス溶射が考えられる。そこでガラス皮膜の曲げ試験を行った。その結果を表5に示す。いずれの皮膜もたわみ量が4mmまでは亀裂は全く発生せず4mmを超えた場合、試料8C2Dに中央の押さえ金具が直接当たった皮膜内の一帯にマイクロクラックが発生したのみで、それを除いてすべて基材が破断するまで亀裂や剝離は生じなかった。また衝撃試験は紙面の関係で割愛したが、良好な結果であり、曲げ荷重や衝撃荷重がかかるマンホールの蓋などへも十分ガラス溶射が採用できると考えられる。

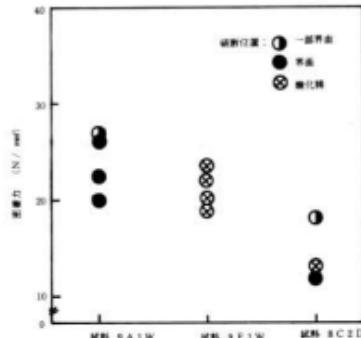


図7 鉄錠の密着力強度試験結果

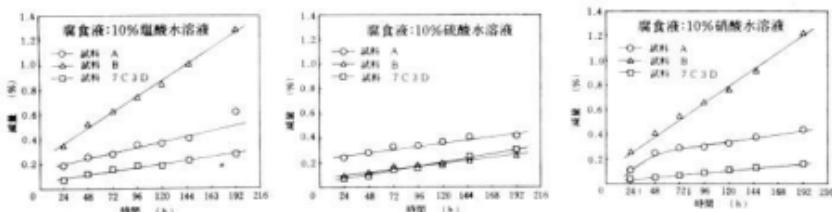


図6 ガラス皮膜の耐食性試験結果

表5 ガラス皮膜の曲げ試験結果(鉄鋼基材)

たれみ量 (mm)	1	2	3	4	5	6	6.5
水久量	0.05	0.20	0.39	0.72	1.11	1.60	—
試料9A1W	無	無	無	無	無	無	破断
試料9C1D	無	無	無	無	無	無	無
試料9E1W	無	無	無	無	無	無	無

### 3.6 ステンレス鋼へのガラス溶射

ステンレス鋼の熱膨張係数は軟鋼の約1.5倍と大きいため、例えば軟鋼用のガラス材料を溶射しても冷却中又は冷却後に皮膜が基材から剥離する。従ってガラスの熱膨張係数をステンレス鋼用に大きくする必要がある。そのため基本的には、 $\text{SiO}_2$ を減らし $\text{Na}_2\text{O}$ や $\text{K}_2\text{O}$ を増やしたり、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を主成分としたガラス材料にする必要がある。そのような材料は予熱温度も低くしてみ、又流動性、潤滑性も非常に良く、溶射はやり易いが、耐食性に劣る。従って耐食性の必要がある場合は、多層溶射などの対応が必要となる。本実験の密着強度試験結果を図8に示す。

本実験では、下地溶射及び仕上げ溶射皮膜の膜厚を種々変えたが、それらの膜厚には影響されず、密着強度はほぼ $24.5 \text{ N/mm}^2$ 弱であった。すでに報告したよう

に<sup>4</sup>ステンレス鋼へのガラス溶射もNiやCrが皮膜内に数μm拡散しており、軟鋼同様、プラスト等前処理無しで、容易に溶射できる。又本実験の結果、必要に応じては下地溶射及び仕上げ溶射とも皮膜厚さを厚くできる事が判明した。

## 4 結 言

粉末式フレーム溶射装置を用いて、各種基材に耐食性のあるガラス皮膜を作成すると共に、各種エンジニアリングサンプルを作る事を目的として、基材別及び用途別ガラス材料の試作、溶射方法の検討、皮膜の性能評価を行い、主に次のような結果が得られた。

- (1) 試作した軟鋼用ガラス皮膜の密着性、耐熱衝撃性、耐食性は良好である。
- (2) 鋼鉄へのガラス溶射は、軟鋼用ガラス材料に10%程度の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を混合する事により、熱膨張係数が一致し、割れや剥離等の欠陥がない皮膜を得る事が出来、密着性も優れている。
- (3) 鋼鉄への溶射は、軟鋼と比較すると、ガラス皮膜中にプローホールやビットが出来易いため、特にオーバーヒートに対する注意が必要である。又鋼鉄への皮膜の耐曲げ性は非常に優れており、基材が破断するまで、剥離や割れはほとんど生じない。
- (4) ステンレス鋼用に試作した2種類のガラス材料の溶射性は非常に良好であるが、耐食性が必要な場合は仕上げ溶射が必要である。
- (5) 軟鋼性インテリア製品、鋼鉄性マンホール、工芸品、デザイン入り煉瓦、セラミックス性ヒーター等各種エンジニアリングサンプルを試作した。

## 文 献

- 1) H.Noji他:Proceeding of Surface Engineering International Conference,(1988)415
- 2) 野地 他:溶射技術 8(1989)1, 92
- 3) H.Noji他:12th ITSC 1(1989), 14
- 4) 野地 他:広島県西部工技研究報告,Na33(1990) 51
- 5) 藤川:近畿大学工学部 89卒業論文,(1989), 3

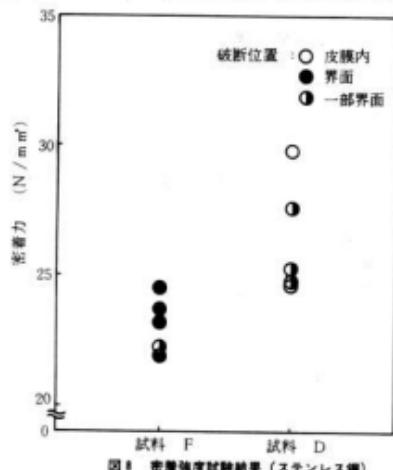


図8 密着強度試験結果(ステンレス鋼)

# ホウ酸アルミニウムウィスカーハイブリッド複合材料の開発

土取 功, 中村和清, 新田 明, 简本隆博

## Development of Aluminum Borate Whisker Reinforced Aluminum Alloys Composites

TSUCHITORI Isao, NAKAMURA Kazukiyo, NITTA Akira and TSUTSUMOTO Takahiro

Aluminum borate whisker has been developed recently which are expected to provide at low price as well as Potassium titanate whisker. The preform prepared with this whisker were infiltrated Al alloys(AC8A, AC4C, ADC12, pure Al) by squeeze casting. The composites fabricated in this way were investigated on the strength, the effect of T6 heat treatment and the reactivity of reinforcement and matrix Al alloys. Consequently, the strength of the composites (whisker Vf=20%) increased above 100 MPa compared with one of matrix alloys. But subsequently T6 heat treatments caused the strength of the composites to decrease. From DTA of the composite(fabricated at lower temperature), observation by SEM and analysis by XRD of extracted whisker from the composites, this whisker did not react with Al but elements in Al alloys.

キーワード: ホウ酸アルミニウムウィスカーハイブリッド複合材料, 高圧凝固鉄造, アルミニウム合金, 繊維強化

### 1 緒 言

繊維強化金属(FRM)は各地で精力的な研究が行われているにも関わらず、今まであまり普及が進んでいなかった。しかし、最近、短纖維強化アルミニウム合金複合材料が徐々にではあるが使用され始めている。ここで用いられた纖維はアルミナ及びアルミナシリカ短纖維とSiCウィスカーハイブリッドである。自動車用エンジン部品<sup>1)</sup>、コンプレッサー部品<sup>2,3)</sup>、衛星構造部品やスポーツ用品の一部に使用されたり、されようとしている。用いられた理由はそれらの複合材料の諸性質とコストとの兼ね合いであることは言うまでもない。これらの観点からいえば諸性質の優れた価格の低い纖維の供給が望まれている。最近、開発された纖維の中では改良型のチタン酸カリウムウィスカーハイブリッド複合材料のデーターは少なく、特に疲労強度に関しては皆無に近い。金属基複合材料の重要な点はその製造プロセスであり、高圧凝固鉄造を利用した複合化方法では纖維のプリフォームの作製および複合化時の各種温度条件である。我々は複合材料の工業的応用を目的に、チタン酸カリウムウィスカーハイブリッド複合材料の製造プロセスの検討及び複合材料の特性評価を行ってきた<sup>4)</sup>。本研究はもう一つの有力な纖維であるホウ酸アルミニウムウィスカーハイブリッド複合材料として各種実用アルミニウム合金と高圧凝固鉄造法により複合化し、その複合材料の強度及び両者

の反応について検討したので報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 強化材料とそのプリフォームの作製

強化材料は最近開発されたホウ酸アルミニウムウィスカーハイブリッド複合材料(アルボレックスG:四国化成工業㈱製、以下AIBOと呼ぶ)を用い、化学式は $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ であらわされるもので、その特性を表1に、外観を写真1に示す。このウィスカーハイブリッド複合材料を少量の分散剤を使って水中に均一攪拌し、所定の型内(100×35)へ吸引成形した。この纖維成形体を型から取り出し、乾燥後、1173K×1hrで焼成し、加熱固定したものをプリフォームとした。この時点でプリフォームのウィスカーハイブリッド複合材料のVfは

表1 ホウ酸アルミニウムウィスカーハイブリッド複合材料の特性

形 状	白色針状結晶
平均纖維長(μm)	10~30
平均纖維径(μm)	0.5~1.0
比 重	2.93
モース硬度	7
融 点(K)	1713±20
引張強さ(GPa)	4
弾性率(GPa)	8
屈折率(deg <sup>-1</sup> )	4.2×10 <sup>-4</sup>

(メーカーカタログによる)

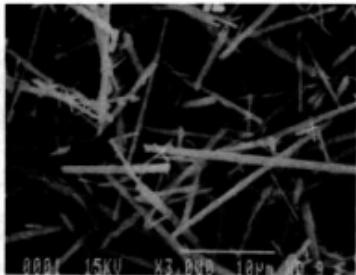


写真1 強化材料として用いたホウ酸アルミニウムウィスカーカー

約20%である。一方、マトリックスとしては実用鉄物アルミ合金を主に用い、まず共晶Siでピストン用のAC8A、そして一般機械用のAC4C、またダイキャスト用のADC12。さらに比較材として純Al(99.99%)を用いた。

## 2.2 複合化及び試験方法

複合化は高圧凝固铸造法を利用して前回報告<sup>3)</sup>と同様な方法、条件で行った。得られた複合材料は強制空冷後、機械加工によって引張試験片（前回報告）や曲げ試験片（3×4×40）を切り出した。また必要に応じて熱処理（T6）を行い強度試験に供した。強度試験は引張り、曲げともインストロン型試験機で1mm/minの試験速度で行った。複合材料の複合化後あるいはT6熱処理後、マトリックスをNaOH水溶液で溶解除去してウィスカーチーを抽出し、その表面をSEMで観察するとともにX線回折で分析した。

またホウ酸アルミニウムウィスカーチーとAl合金との反応性を調べるために、別にできるだけ低温の条件で複合化した複合材料を用意し、示差熱分析でTG-DTA測定

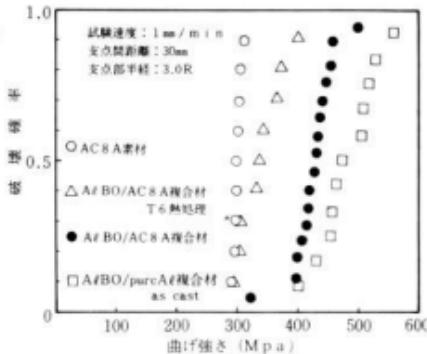


図1 AlBO/ACBA複合材料の3点曲げ強さのワイルブルプロット

(加熱速度は10K/min、高純度Ar(5N)雰囲気下(200mL/min)）を行った。

## 3 実験結果と考察

マトリックスがAC8Aの場合の複合材料の3点曲げ試験の結果を図1に示す。AlBO/AC8A複合材はAC8A素材に比べると約100MPa以上強度が上昇している。しかし、注目されるのはこのAlBO/AC8A複合材はT6熱処理を行うと逆に強度が低下していることである。またascast材ではAlBO/pureAl複合材のほうが強度が高くなっている。これはマトリックスがAC8Aの複合材の場合このウィスカーチーとAl合金中の成分が反応したことが考えられる。ホウ酸アルミニウムウィスカーチーは当初、チタン酸カリウムウィスカーチーよりもAl合金に対してはかなり反応性は低いと思われていたが<sup>4)</sup>、この結果からみれば必ずしもそうとは言えないことが分かる。図2にマトリックスが各種実用合金の複合材料でas castとT6熱処理した場合の引張試験の結果を示す。

複合材の引張強さはマトリックスがいずれの場合もT6熱処理をすると元の2/3程度に低下している。このような現象は今までの繊維ではみられなかったことである。それは酸化物系繊維を強化材に使用したAl合金複合材料ではしばしば、T6熱処理がきかないということは今までにもみられたことである<sup>5)</sup>が、as cast材に比べて100MPaも強度低下することはなかった。

この原因を探るためマトリックスを溶解除去して再び複合材からウィスカーチーを抽出しその表面を観察した。

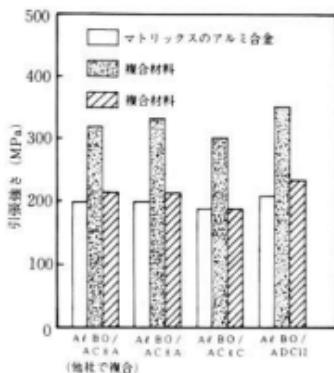


図2 ホウ酸アルミニウムウィスカーアルミ合金複合材料の引張強さと熱処理(T6)の効果

この  
る場  
体と  
低温  
析し  
ある  
する  
度ま

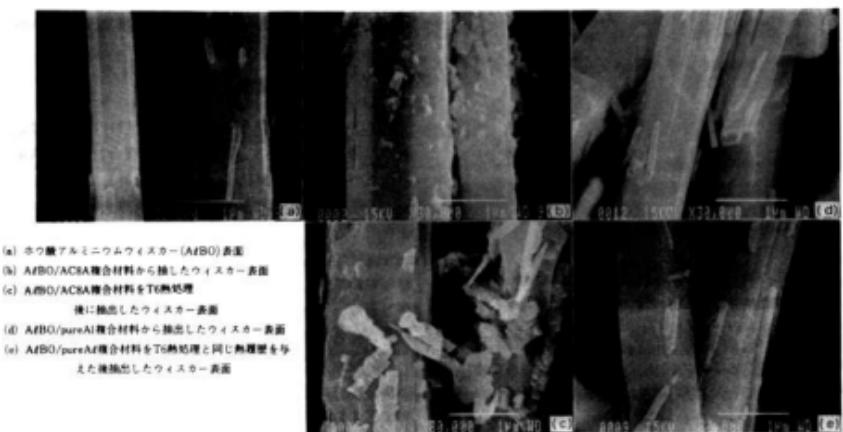


写真2 構成材からマトリックスを溶解除去し、抽出したホウ酸アルミニウムワイスカーハ表面状態

AlBO/AC8A複合材のワイスカーハ表面を写真2(b), (c)に示す。as cast材のワイスカーハ表面では斑点状に反応生成物がみられる程度であるが、T6熱処理後は板状あるいは塊状のもののがみられる。

比較材として用いた純Alの場合を写真2(d), (e)に示す。マトリックスが純Alの複合材から抽出したワイスカーハ表面はas cast, T6熱処理後も複合化前のワイスカーハ表面とはあまり変化が見られない。

反応生成物を同定するためにこれらの抽出したワイスカーハをX線回折した結果を図3に示す。AlBO/pure AlをT6熱処理後のワイスカーハは元のワイスカーハ素材と

全く変わらないのに対し、AlBO/AC8AをT6熱処理したワイスカーハは変化（図中矢印部）が認められ、これはMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と思われ、いわゆるスピネルが生成されていることが分かった。これが熱処理後に強度が低下した原因と思われる。これはAl合金中のMgに起因するもので、一般に酸化に対してMgはAlより活性であり、ワイスカーハのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>部分を還元した結果と思われる。ADC12の場合についてはもともと熱処理する材料ではないが、このような結果で、強度低下についてはMg-Si系のAl合金とは同様には考えにくい。

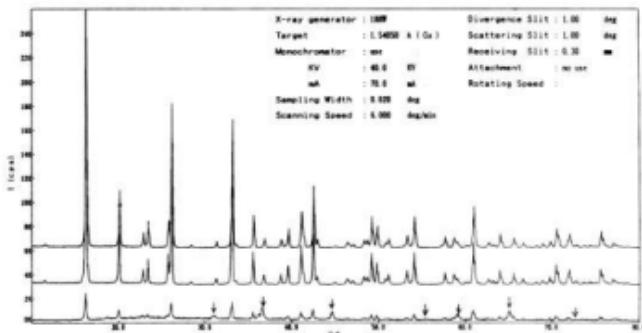


図3 構成材をT6熱処理後、マトリックスを溶解除去し、抽出したワイスカーハのX線回折

このようにAl合金中にAlより活性な元素が入っている場合はその元素と反応することが分かったが、Al自体とこのウィスカとの反応をみるために、できるだけ低温で複合化したAlBO/pure Al複合材を用意し、熱分析した結果を図4に示す。これをみると純Alの融点である933Kの大きな吸熱のあと1013K付近をピークとする比較的緩やかな発熱反応がみられ、従ってこの温度までは反応しないものと思われる。

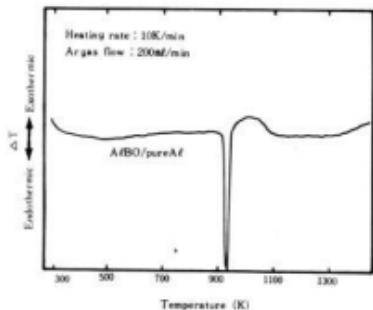


図4 ホウ酸アルミニウムウィスカー/pure Al複合材料の示差熱曲線

これらのことから、このウィスカはAlとは反応はしないがAl合金中の合金元素と反応していることが部分的には推察できる。このことが図1のAlBO/pure Alが比較的強度が強い原因かもしれない。

これ以外に1473Kまで反応は認められないことからここでAlと反応し、ウィスカは分解してしまうものと思われる。そうだとすればこのウィスカはたとえばコンポキャストのような方法での複合材料の作製は無理かもしれない。

このようにこのホウ酸アルミニウムウィスカは繊維強度、硬さ等の物性がチタン酸カリウムウィスカより一回り優れていることから、期待も大きかったが反応性等いくつかの問題点も明かとなった。しかし、最近の報告例<sup>8,9)</sup>では必ずしも反応しない場合もあるようである。このウィスカーとマトリックスのアルミ合

金の種類、複合化方法・条件（プリフォームの作製方法、バインダーの有無、温度条件……）、T6熱処理という一連のプロセスの中で繊維とマトリックスの反応性と強度という点において、いまだ不明瞭な部分も多いようと思われる。

しかしながら、このウィスカーは低価格で供給されることが予想され、チタン酸カリウムウィスカと並んで将来有望な強化繊維材料であることに変わりはない。

## 4 結 言

前回に続いて今回はホウ酸アルミニウムウィスカーとAl合金を高圧凝固鋳造によって複合材料を作製し、その強度および熱処理の効果また、マトリックスとの反応性を調査検討した。それらの結果を要約すると次のようである。

- (1) ホウ酸アルミニウムウィスカーと実用Al合金の複合材料は素材に比べVf=20%で100MPa以上の強度上昇が認められた。
- (2) これらの複合材料にT6熱処理を行うと強度の低下をきたした。
- (3) ホウ酸アルミニウムウィスカーと純Alの複合材は1013K付近をピークとした緩やかな発熱反応を生じた。

## 文 献

- 1) 久保 他：自動車技術協会学術講演会前刷集，(1987)，387
- 2) 長坂：NIKKEI MECANICAL,(1989),44
- 3) 小松原：SANYO TECHNICAL REVIEW, (1988),107
- 4) 土取 他：鉄と鋼,75(1989),1526
- 5) 土取 他：広島県西部工技研究報告, No.33(1990), 46
- 6) 複合材料研究会：先端複合材料の製造と応用技術,(1990),125
- 7) D.L.BATY 他:SME,(1987),EM87-573
- 8) 香沼 他：軽金属,41(1991),270
- 9) 香沼 他：軽金属,41(1991),297

# ダイヤモンド薄膜合成技術に関する研究（第2報）

## 各種セラミックス基板へのダイヤモンド薄膜合成

筒本謙博, 新田 明, 土取 功, 片岡 豊, 松原秀彰\*

### A Study of Diamond Film Deposition on Several Tool Materials

TSUTSUMOTO Takahiro, NITTA Akira, TSUCHITORI Isao, KATAOKA Yutaka and MATSUBARA Hideaki

In this study, diamond film was deposited on several hard ceramics of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{TiC}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by Hot filament CVD method with a TaC filament using  $\text{H}_2-\text{CH}_4$  gas, and evaluation of films by SEM, Laman spectroscopy etc. and some tests for examining the adhesion property of films were performed.

On all ceramic substrates diamond film could be deposited by controlling deposition conditions. However, the deposited films exfoliated on the substrates of  $\text{TiC}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which had comparatively large differences of thermal expansion coefficient from that of diamond. When the surfaces of substrates were ground, adhesion property was improved comparing to the polished surface. Micro-rugging of the surface by machining prevented the expansion of the film exfoliation.

キーワード：ダイヤモンド工具，薄膜，セラミックス，密着性

### 1 緒 言

ダイヤモンドコーティングの重要な応用分野の一つに工具材料への応用がある。これまでこの関係の研究ではWC-Co超硬合金を基板とした研究がなされているが、他の硬質材料基板を対象とした研究も重要であると考えられる。そこで本研究では $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ などの各種セラミックスを基板とし、熱フィラメントCVD法によりダイヤモンド薄膜の合成を試み、工具へのコーティングとして実用上重要なと思われる密着性を中心に被膜の評価を行った。

### 2 実験方法

#### 2.1 試料と合成実験

基板としては $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用い、合成を行う表面を研磨、研削、機械的に凹凸をつける(100μmの間隔で幅約20μm, 深さ約5μmの溝加工を行う)加工を施した。基板の寸法は8<sup>1</sup>×4<sup>2</sup>×2<sup>1</sup>(mm)で、4×8 mmの面に合成を行った。合成後、下記の圧縮試験のみ試料を半分に切断し(4×4 mm)用いた。

合成実験に用いた装置は前報<sup>1)</sup>のとおり、熱フィラメントCVD装置である。フィラメントにはTaを用いているが、そのままではフィラメントによる炭素吸収が起こり得るため<sup>2,3)</sup>、 $\text{H}_2-\text{CH}_4$ 混合ガス中で十分炭化処理を行った後、フィラメント温度を約2800 Kまでの高温にして合成実験を行った<sup>3,4)</sup>。合成条件を表1に示す。

#### 2.2 被膜の評価試験

表1 薄膜の合成条件

反応ガス	$\text{H}_2-\text{CH}_4$ 混合ガス
CH <sub>4</sub> 濃度	1~5%
反応ガス圧力	$4.0 \times 10^{-3}$ Pa
フィラメント温度	約2800 K
基板温度	1000~1300 K
基板-フィラメント距離	5 nm

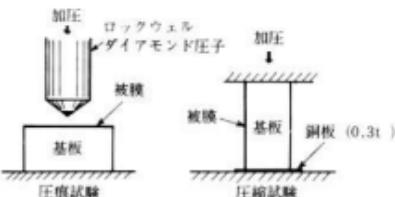


図1 圧痕試験および圧縮試験の方法

試料は合成後、SEM観察、ラマン分光分析によりダイヤモンドの生成を確認した後、合成後の膜の剥離状況を観察すると共に、剥離の起らなかったものの膜の残留応力をX線回折法( $2\theta - \sin^2\psi$ 法)により測定した。さらに、膜の密着性を評価するため、硬さ測定用のダイヤモンド压子を膜表面から押し込んだ後、膜の剥離状況を観察する圧痕試験や、被膜面を側面にし基板が所定のひずみになるように圧縮し、ひずみを徐々に増加させ圧縮を繰り返しながら膜の剥離状況を観察する圧縮試験<sup>5)</sup>を行った。(図1参照)

\* 東京大学先端科学技術研究センター

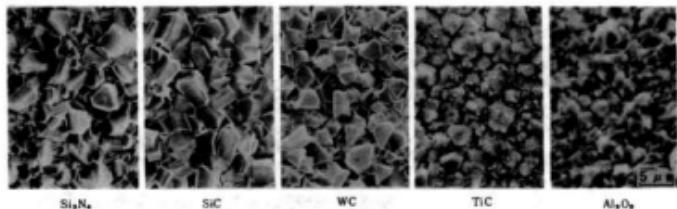


写真1 各種セラミックス基板上へ合成した膜のSEM写真 ( $\text{H}_2$ ,

$2\% \text{CH}_4$ ,  $T_f \sim 2800\text{K}$ , 合成時間:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$  が 80 分,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が 30 分)

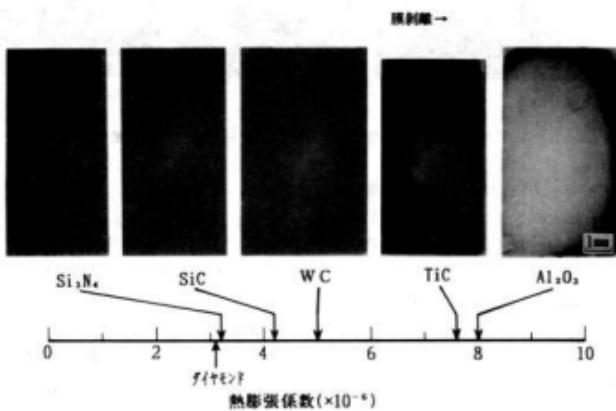


写真2 合成後の各種基板の外観と熱膨張係数 (研磨試料)

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 合成状況

写真1に各種セラミックス基板上へ合成した膜のSEM写真を示す。いずれの基板においても合成条件の制御によりダイヤモンドの合成が可能であることが確認された。

写真2に合成後の各種基板の外観を熱膨張係数の低い順に対し示す。ダイヤモンドと熱膨張係数の差の比較的小さい基板である $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ では膜は剥離しなかったが、その差の大きい $\text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ では合成後、冷却中に膜が剥離した。

表面を研削した試料では $\text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の基板でも膜の

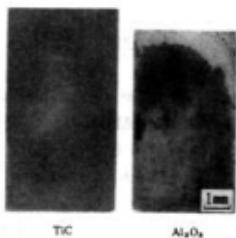


写真3 合成後の基板の外観 (研削試料)

剥離の程度が小さくなる傾向を示した。(写真3)

#### 3.2 被膜の残留応力

表2に  $2\theta - \sin^2 2\phi$  法により  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$  研磨基

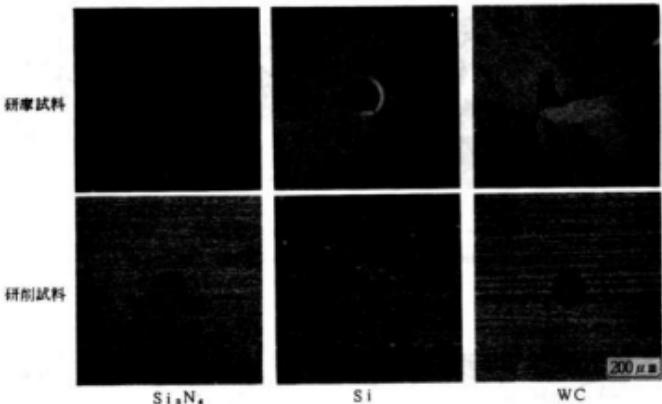


写真4 压痕試験後の表面の様子(膜厚~5μm, 押込み荷重196N)

板上に合成したダイヤモンド薄膜の残留応力の測定結果を示す。表中には次式のように、基板とダイヤモンド薄膜との間の熱膨張係数から生ずると仮定して計算した熱応力の値もあわせて示した。

$$\sigma = E(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \Delta T$$

ここでEはダイヤモンド薄膜のヤング率(1050 GPa),  $\alpha_1, \alpha_2$ はそれぞれダイヤモンド薄膜と基板の熱膨張係数,  $\Delta T$ は合成温度から室温まで冷却した時の温度差(780 K)である。表中では示していないが膜の剥離を起こしたTiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では上式による熱応力の計算値はそれぞれ、3.57, 4.01 GPaと剥離を生じなかったものより著しく大きな値となり、これらの基板での剥離の原因はその大きな熱応力に起因するものと考えられる。

### 3.3 压痕試験

写真4に合成後剥離しなかったSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, WCの基板の压痕試験後の表面のSEM写真を示す。研磨試料においてはWCで大きく剥離が起り、SiCでも一部剥離が認められたが、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>では表面に少しの割れを生ずるのみで膜の剥離は起らなかった。一方、表面に研削を施した試料では、これらいずれの基板でも剥離せず、密着性が向上していることが考えられる。

写真5に機械的凹凸を施したWC基板の压痕試験後の表面の様子を示す。明らかに膜の剥離の折がりが凹凸部で止まっていることがわかる。他のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiCの基板でも同様の結果となった。

### 3.4 压縮試験

表2 X線回折法(2θ-sin<sup>2</sup>φ法)により測定した  
ダイヤモンド薄膜の残留応力

基板の種類	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC	WC
測定値(GPa)	-0.05	-0.79	-1.59
計算値(GPa)	-0.08	-0.98	-1.56

基板: 研磨試料, 膜厚~5μm

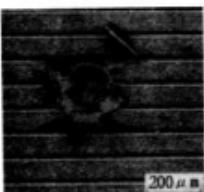


写真5 压痕試験後の表面の様子  
(基板: WC凹凸加工試料, 荷重196N)

図2にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, WCの各基板において圧縮ひずみと被膜の剥離率の関係を示す。これよりいずれの基板においても研削を施した試料が研磨試料に比べて剥離しにくくなっている。特にSiC, WCの基板では研磨試料に比べて大きな剥離が起り始める圧縮ひずみは倍以上になっていることがわかる。

#### 4 結 言

熱フィラメントCVD法により、各種セラミックス基板 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 上へダイヤモンド薄膜の合成を行い、SEM観察、ラマン分光分析、X線回折法による膜の残留応力の測定、ならびに圧痕試験、圧縮試験等の被膜の密着性を評価するために試験を行った結果、次のことがわかった。

- (1) 合成条件を制御することで全ての基板上へダイヤモンドの合成が可能である。
- (2) ダイヤモンドと熱膨張率の差の比較的小さい基板の  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$  では合成後、膜は剥離しなかったが、その差の大きい  $\text{TiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  では剥離を生じる。
- (3) 合成後剥離しなかった膜にはダイヤモンドとの熱膨張係数の差に応じて、大きな残留応力が生じる。
- (4) 表面を研削した試料は研摩したものに比べ高い密着性を示した。特に  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$  ではその効果が大きく表れ、圧縮試験により膜が剥離はじめるひずみは研削したもののが研摩したものより以上となった。
- (5) 表面に凹凸を付けた試料では、圧痕試験により生じた膜の剥離の進展が凹凸部で阻止される。

#### 文 献

- 1) 篠本, 新田他: 広島県西部工技研究報告, No.33(1990), 59
- 2) 鈴木, 松原, 堀江: 粉体および粉末冶金, 33(1986), 281
- 3) H.Matsubara and T.Sakuma: J.Mater.Sci., 25(1990), 4472
- 4) T.SUMOMOGI and K.KUWAHARA: Thin Solid Films, 78(1981), 91
- 5) 松原: NEW DIAMOND, No.16(1990), 9
- 6) 陳, 松原, 篠本, 木原: 日本国金属学会講演概要, (1990.9), 632

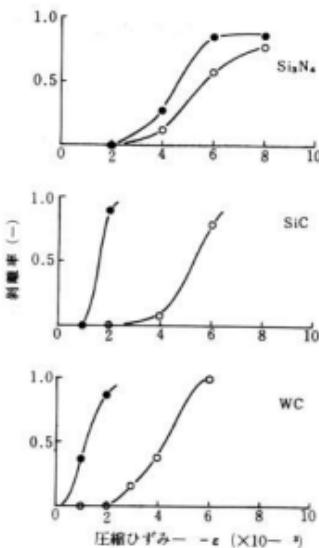


図2 圧痕試料における基板の圧縮ひずみと剥離率の関係  
(●: 研磨試料, ○: 研削試料)

# 超硬合金とダイヤモンドの接合に関する研究

新田 明, 中村和清, 土取 功, 简本隆博, 木本祐司\*

## Study on Bonding of Diamond Film to WC-Co Hardmetal by Using Active Metallization

NITTA Akira, NAKAMURA Kazukiyo, TSUCHITORI Isao, TSUTSUMOTO Takahiro and KIMOTO Yuji

Bonding of diamond film to commercially WC-Co hardmetal using liquid metals of Cu-base binary containing zirconium, titanium, chromium, vanadium was conducted in vacuum atmosphere about  $1.33\sim6.65\times10^{-4}$  Pa and in the temperature ranges 1063K to 1273K for 1.8ks. Bonding of diamond film to hardmetals has been investigated by microscopy, X-ray diffraction, SEM-EDX and fracture shear test of the joints.

The results were as follows. Bonding strength depended on the kind of insertmetals bonding temperature. The experimental conditions which produced maximum bonding strength(190 MPa) were at 1073 K, 1.8 Ks of bonding time, titanium of inserting metal, and 0.1 Mpa clamping pressure.

キーワード：超硬合金、ダイヤモンド、接合、インサートメタル、せん断試験

### 1 緒 言

ダイヤモンドは、物質中最も硬く、組成変態の温度が半導体中では最も高く、化学的には溶けにくく、熱伝導率が大きく、さらに光学的には紫外域まで透明な高屈折率材料である。その他エネルギーギャップの極めて大きな間接遷移型半導体であり、音の伝播速度が最も大きな材料である。

一方、ダイヤモンドは、高硬度なため、その加工成形には多大の時間を要する大きな欠点がある。これを補うため必要最小部分にダイヤモンドを使用し他は鋼とか超硬合金を使用すれば、高機能化とコストダウンが同時に叶う理想的な製品開発も期待できる。たとえば従来では、ダイヤモンドをバイトとして使用するには、ダイヤモンドが溶着できなかったために単石を押さえて金具で締め付けるなどのことが必要であった。そのため大型になっていたが、接合による方法では必要最小限のダイヤモンドですむため軽薄短小が容易に行える。

近年、各所で活発な開発が行われているダイヤモンド気相合成による方法は<sup>1)~3)</sup>、ある種の基板(窒化けい素、超硬合金、シリコン、タングスタン、モリブデンなど)の上にダイヤモンド膜を形成する方法もあるが、その密着性は悪い。その原因は基板との間に化合物層が形成されない、基板との熱膨張係数のミスマッチお

よびダイヤモンドの高い弾性係数による大きな熱応力の発生などの理由によって、その引張り強さの値は14.7MPa程度しかなく<sup>4)</sup>、又中間層をもうけず、基板に直接厚さ100μmのダイヤモンド膜を成長させた場合は、合成後、基板を室温に下げただけで膜は剥離してしまう程度である。

そこで本研究では、当センター設置のダイヤモンド合成装置により加工したダイヤモンド薄膜と、市販の超硬合金の接合体を得るための接合技術の確立を図るとともに、その接合機構の解明を目的としたものである。

### 2 実験方法

実験に用いたダイヤモンドは、前報の「ダイヤモンド薄膜合成装置の開発研究」<sup>5)</sup>で行った熱フィラメントCVD法によって得られたダイヤモンド薄膜を試作加工して、それを使用した。

図1に、ダイヤモンド薄膜と超硬合金の接合構造を示すが、図中SNは窒化けい素(12.7角×4.8), HMは超硬合金(12.7角×4.8), BFMはろう材(BAg-8)を略した記号である。

ダイヤモンドの合成条件は、図1(a)に示すとおりであるが、その他基板温度は1093K程度であり、ダイヤモンドの膜厚は約50μm程度の試料を多く使用した。

ダイヤモンドと超硬合金の接合は、図1(b)に示すと

\*株式会社

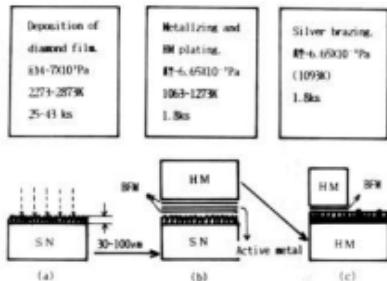


図1 ダイヤモンド薄膜と超硬合金の接合構造

おりであるが、接合相手の超硬合金は、予め接合面をエメリーベーパー#320まで仕上げ、トルエン→アセトンによって各300sの洗浄を行った。

ダイヤモンド薄膜と超硬合金にインサートした材料は、銀ろう(28%Cu, 72%Ag、厚さ50μm)を使用し、その間に活性金属を挟んだ構造を取っている。本接合のヒートサイクルは、真空ホットプレス中で処理したが、毎分10Kで昇温し、973Kで1.8ksの予熱を行い、本加熱は更に毎分10Kで昇温し1063-1273K、各1.8ks保持して接合した。冷却は、炉冷であるが途中873Kで3.6ksの保持を行い接合応力の緩和を計った。加熱雰囲気は、ダイヤモンドとの反応性を考慮すると極めて高真空中が良いが、本装置では1.33-6.65×10<sup>-2</sup>Paの雰囲気中で接合を行った。図1(b)の加工でダイヤモンドと超硬合金の接合は完了した訳であるが、これでは接合体のせん断試験の評価が出来ないので、更に(c)の様な接合体を製作して、その評価を行った。その条件は、ほぼ(b)の条件と同じく973Kで1.8ksの予熱、本加熱は1093Kで1.8ks加熱であるが、接合温度が1073K以下の条件下では、接合の温度と同一とした。なお最後に接合する超硬合金は、6角×4.8tの小さい試料とした。

### 3 実験結果と考察

図2は、空化けい素基板とダイヤモンド薄膜のせん断強さを示した結果であるが、図1(b)の形状の接合体を得、それを20TONのオートグラフでせん断試験を行った。クロスヘッドスピード毎分0.5mmでおこなった。図中1073Kのインサート材Zrの22.5MPaとか1223Kのインサート材Crの15.7MPaなどが比較的せん断抵抗が大きい方であるが、他はオートグラフにセット中、または其の治具にセット中にダイヤモンド薄膜と空化け

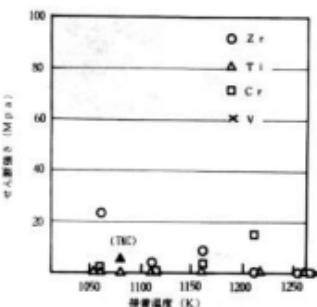


図2 空化けい素基板とダイヤモンド薄膜のせん断強さ

い素が分離し、その多くは接着強度は0に等しい。この原因として、前述のようにダイヤモンド合成時に空化けい素との界面に化合物などの反応生成物がないため、その接着強度は弱い。ダイヤモンド3.1に対し、空化けい素は3.3と熱膨張係数が異なる等の要因が考えられる。

図3は、ダイヤモンドと超硬合金のせん断強さを測定するため再度小型の超硬合金を銀ろう(田中貴金属TKC710)を用いて接合を行った。その条件は図1(c)のとおりである。この結果、活性金属チタンの挙動が注目され、接合温度1073-1173Kの条件では約98MPa程度以上のせん断強さが得られた。同様にチタンを使用しての1063Kではせん断強さが0となっているが、この理由として使用した銀ろうの融点が1063Kのため十分な溶融、および活性金属の駆動力が不十分であつ

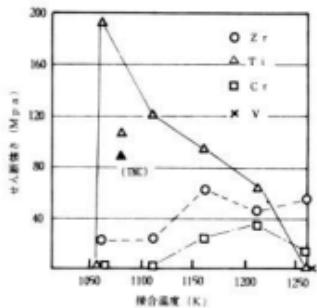
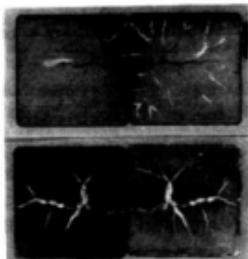


図3 ダイヤモンド薄膜と超硬合金の接合強度



Brazing filler metal Diamond film  
(Hard metal) (Silicon nitride)

写真1 売化したダイヤモンド



Diamond film Silicon nitride  
(Hardmetel)

写真2 売化けい素とダイヤモンドのせん断後の表面

たと考えられる。

活性金属バナジウムは、ニッケル-銅合金のため1273Kで行ったが、この条件でさえも写真1に示すように塗化けい素基板上のダイヤモンドが炭化しており、結果として接合も不完全であった。他の文献<sup>6)</sup>にも、ダイヤモンドは普通の環境では1073~1273Kの高温になるとグラファイト化してしまうので、高温下での使用には限界があり、また高真空とか、金属元素のバナジウム、ニッケルの働きにより炭化が促進されたものと考えられる。

その他の問題として写真2に示すようにダイヤモンド薄膜と超硬合金との接合の場合ダイヤモンド薄膜に亀裂が発生し塗化けい素側まで銀ろうが進入することである。この原因としてダイヤモンドの膜質が良くない。特に接合時点で亀裂が生じるダイヤモンド薄膜と雰囲気の相関が見られる。高純度ガスを使用してのマイクロ波プラズマ法での製膜とか、高純度ガスを使用しての熱フィラメント法でのシリコン基板を使用しての製膜を行うと、接合時にダイヤモンド薄膜に亀裂が発生していない。なお本実験では、亀裂発生の起きていない部分に小型の超硬合金を銀ろうによって接

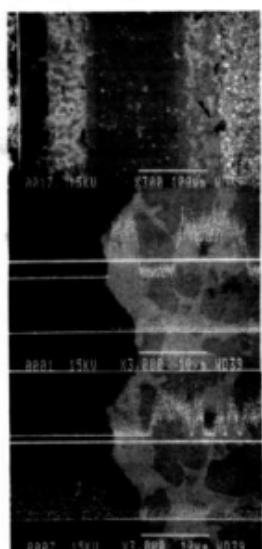
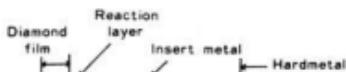


写真3 EDXによる分析結果

合を行ってあるので、この問題は全く接合せん断強さの評価には影響を及ぼしていない。

写真3はEDXによる分析結果であるが、上にダイヤモンドと超硬合金の接合された組成像を、中と下にダイヤモンドとの接合界面での銀、銅、チタン、カーボンのライン分析結果を示す。界面へのチタン進入とカーボンの拡散現象がみられる。

本試料の超硬合金側を切り落とし、インサートメタル側から、X線回折による観察と研磨を繰り返しながら接合界面の形態を解明する試験を行った。初期の回折ピークでは、Tiの明確なピークは当然として、その他CuTi<sub>3</sub>、AgTi<sub>2</sub>のピークが認められた。最終の界面近傍では図4に示すようにダイヤモンドのほかTiC、Cu<sub>3</sub>Tiのピークが認められることからチタンが接合に深く関与していることが推定できた。

写真4は本実験で、せん断試験を行った後の破断面を示す。この右の小さい方を試料としてX線回折に

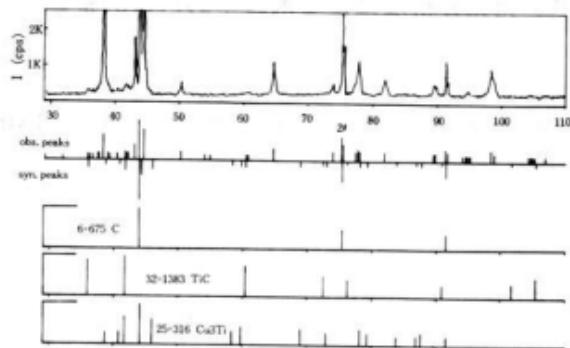


図4 接合界面のX線回折図



写真5 試作品

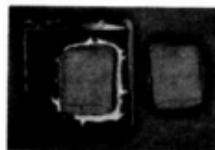


写真4 せん断破壊面

より解析を行った。インサート材チタン系ではAg, Ti, Ti<sub>2</sub>Ag, Cu<sub>2</sub>Tiが同定できたが、ジルコニウム系ではAgZr, C, Cu<sub>2</sub>Zr, Zrが同定できた。クロム系ではCr, C, Cr<sub>2</sub>C, Ni, Ag, Cuであることから接合強度の強いチタン系ではダイヤモンドの界面からやや離れた個所に対して、他はダイヤモンドのピークが明瞭なことから本来の接合界面から破壊している。このことからチタン系以外は界面での反応が弱かったものと推定される。

写真5は本実験での試作品であり、超硬合金にダイヤモンドコートしたミラクルバイトを示す。

#### 4 結 言

ダイヤモンド薄膜と市販の超硬合金の接合方法の確

立を目指しインサート材を開発し、接合体のせん断強さにより評価を行い、これらの結果をまとめると次の通りである。

- (1) 窒化けい素基板へのダイヤモンドの直接合成の接着強さは、0~22.5MPaのせん断強さである。ダイヤモンド薄膜と超硬合金の接合強さはインサート材としてジルコニウム、チタンを使用すると55MPa以上の接合強度が得られ、特に最適の接合条件を選べば190MPaの接合体が得られた。
- (2) 接合体の高強度を生じさせる活性金属の挙動は、反応界面でのTiC, Cr<sub>2</sub>Cなどの生成が考えられる。

#### 文 献

- 1) 加茂: NEW DIAMOND,1(1985),21
- 2) 佐藤: NEW DIAMOND,3(1986),12
- 3) 大塚: NEW DIAMOND,10(1988),8
- 4) 木原: NEW DIAMOND,2(1991),43
- 5) 簡本: 広島県西部工技研究報告, No.33(1990),59
- 6) 松原: NEW DIAMOND,1(1990),9

# 溶媒抽出-ICP発光分析法による触媒中の白金の定量\*

渡部英雄, 田谷征雄, 相原将人\*\*

## Determination of Platinum in Catalysts by ICP-AES after Solvent Extraction with Potassium Xanthate.

WATANABE Hideo, TADANI Isao and AIHARA Masato

The determination of platinum by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES) after solvent extraction with potassium xanthates(KRX) was investigated. The optimum conditions of ICP-AES were as follow : incident power, observation height of measurement, coolant gas flow rate, plasma gas flow rate, carrier gas flow rate and wavelength were 1.0 kW, 13 mm above the coil, 16.0 l/min, 1.6l/min, 0.6l/min and 214.42 nm. Among KRX examined, potassium butyl xanthate(KBuX) was the most suitable complexing reagent. The platinum-xanthate complex was quantitatively extracted into xylene. The optimum pH was between 5.2 and 6.2 and minimum concentration of KBuX was 0.001 mol dm<sup>-3</sup>. The coexistence of 5 mg of Ni(II) interfered positively on the determination of platinum, but 1000 mg of Na(I), 100 mg of Al(III), 20 mg of Mg(II), 5 mg of Ce(IV), 0.5 mg of K(I), Ce(II), Ni(III), Pd(II), Rh(III), Ir(III), Au(III) and Si(IV) had no significant interference on the determination of platinum. The relative standard deviation for ten measurements in this method ranged from 1.4 to 1.5 % in the determination of 10.0, 30.0 and 50.0 of platinum.

This method was applied to the determination of platinum in catalysts and the analytical results were in excellent agreement with the reference values.

キーワード：誘導結合プラズマ分析、溶媒抽出、白金、キサントゲン酸塩

### 1 緒 言

各種試料中の微量Ptの定量法には、塩化スズリやp-ニトロソジメチルアニリンなどによる吸光度法が用いられるが、選択性がないため、他の白金族元素の影響があり、分離操作が必要である。また原子吸光度法は1%吸収が2 μg cm<sup>-3</sup>と言われており、十分な定量感度は得られない。一方ICP-AESは高感度で再現性がよいため実用分析に用いられているが、共存元素の分光干渉があり、分離操作が必要である。分離操作としては溶媒抽出法が広く用いられるが、濃縮操作も同時に実行するため、微量元素の定量には、有効な分析手法である。

著者らは、既にキサントゲン酸塩類(以下Xan略記)を用いるV, RhやSnの溶媒抽出/ICP-AESについて報告<sup>[1][2]</sup>した。またPtについても同様もこれらの金属と同様に錯体を生成して、メチルイソブチルケトンに抽出されるとの報告<sup>[3]</sup>がある。

本報告では、抽出溶媒としてキシレンを用い、Xanによる溶媒抽出/ICP-AESにより、アルミニウムを担体とする触媒中の白金の定量法について検討した。触媒中の白金の定量法については江藤らの報告<sup>[4]</sup>があるが、テルル共沈法により主成分であるアルミニウムを分離後定

量を行っている。今回錯化剤として使用したXanも、主成分であるアルミニウムとは錯体を生成しないため、主成分の分離は簡単であった。本法では、Xanのアルキル基をエチル基、プロピル基及びブチル基に置換したもの(KEtX, KPrX及びKBuXと略記)を合成して使用した。

### 2 実験方法

#### 2.1 試薬

Pt (II) 標準溶液：和光純薬製テトラクロロ白金酸カリウムを1,150 gを採り、1N塩酸溶液で500mLとした。使用に際しては純水で目的の濃度に希釈した。

Pt (IV) 標準溶液：市販のAAS用標準溶液を用い、使用に際しては純水で目的の濃度に希釈した。

Xan：既報<sup>[5]</sup>と同様に合成及び精製したものを用いた。

クエン酸二アンモニウム溶液：市販のAAS用の試薬を用い、10w/v%溶液を調整した。

その他：市販試薬特級をそのまま用いた。

#### 2.2 装置

ICP-AES装置は島津製作所製ICPS-100V型を用い、振り混ぜ器はイワキ製V-D型を用いた。pHは東亜電波工業製HM20B型を用いて測定した。

\*「日本化学会誌」に投稿中 \*\*近畿大学工学部

### 2.3 抽出操作

50mLのビーカーに50μgまでのPtを含む試料溶液をとり、10w/v% クエン酸二アンモニウム溶液を10mL加え、アンモニア水(1+1)を用いてpHを5.2~6.2に調整する。この溶液を100mLスキーブ型分液ロートに移し、2.5%KBuX溶液10mLを加えて混合する。純水を加えて水相容量を一定量(40mL)とし、10.0mLのキシレンで5分間振り混ぜて抽出した。水相と分離したキシレン相を直接ICP-AES装置に噴霧して発光強度を測定した。またから試験溶液についても同様に操作し、それらの差をPtの発光強度とした。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 測定条件の検討

3.2で抽出したキシレン相中のPtの最適な測定条件を求めるため、高周波電力と測光位置の影響について検討した結果を図1に示した。測光位置が高くなるとスペクトル線/バックグラウンド強度比(以下S/B比と略記)は高くなり、13mmが最も高く、それ以上になるとS/B比は低下した。この現象はどの高周波電力でも同様の傾向を示し、特に1.0kWの時最もS/B比が高い。以上の結果、Ptの最適な測定条件をまとめて表1に示した。

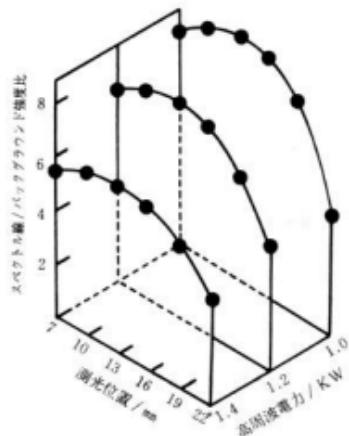


図1 高周波電力と測光位置の影響  
[Pt<sup>2+</sup>] : 2.56 × 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup>

表1 白金の測定条件

高周波周波数	27.12MHz
高周波電力	1.0kW
アルゴンガス流量	
クーラントガス	16.0/min
プラズマガス	1.6/min
キャリアガス	0.6min
測光位置	コイルの上部13mm
測定期間	214.42nm

#### 3.2 pHの影響

実試料に含まれるアルミニウムのマスキング剤として10w/v% クエン酸二アンモニウム溶液10mLを添加後、Ptの抽出におけるpHの影響について検討した結果を図2に示した。Pt-Xan錯体はpHが高くなると発光強度は上昇し、pH5.2~6.2で最大かつ一定の発光強度を示し、それ以上のpHでは、発光強度は低下した。

#### 3.3 キサントゲン酸塩類の添加濃度の影響

Pt量50μgに対して、KEtX、KPrX及びKBuXの水相への添加量について検討した結果を図3示した。KBuXは0.001mol(水溶液の濃度0.019%)以上0.05mol(水溶液濃度0.94%)で最大かつ一定の発光強度が得られた。KPrXは0.002mol(水溶液の濃度0.035%)以上0.05mol(水溶液の濃度0.87%)で最大かつ一定の発光強度が得られた。KEtXは0.003mol(水溶液の濃度0.048%)以上0.05mol(水溶液の濃度0.80%)で一定の発光強度を示した。

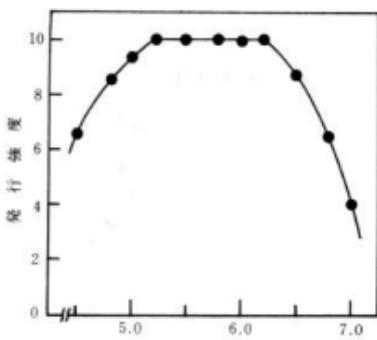


図2 pHの影響  
[Pt<sup>2+</sup>] : 2.56 × 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup>

以上の結果、比較的低濃度から高濃度まで、最大か  
つ一定の発光強度を示すKBuXが本抽出試薬として最適  
と考え、抽出系への添加量は2.5w/v%溶液10mLとした。

なお水相と分離後の抽出化学種は少なくとも100分以上にわたって安定であった。

### 3.4 Ptの原子化の違いにより抽出率の影響

Ptの原子化の違いによる抽出挙動について検討した。  
Pt(II), Pt(IV)標準溶液をそれぞれ50μgをとり、2.  
3の抽出操作にしたがってPt-Xan錯体を抽出し、発光  
強度を測定したところ発光強度は同一であり、原子化  
の違いによる抽出率の差は認められなかった。

### 3.5 共存イオンの影響

実試料であるアルミニナを担体とする触媒中のPtの定量  
に本法を応用する場合、共存すると予想される陽イ  
オンの影響について検討した結果を表2に示す。表2  
はPt量50μg/40mLとし、各種主成分の影響を検討したも  
のである。Na(I)は試料分解に過酸化ナトリウムを使用  
したため同時に検討した。Na(I), Mg(II)及びAl(III)  
については共存量を変えて調べたが、Ptの回収率はほぼ100%であり、共存による影響は認められ  
なかつた。これらの陽イオンはXanとは全く錯体を生成  
しなかつた。同じように、比較的の共存量の少ない陽イ  
オンについて検討した結果を表3に示した。Ni(II),  
Ce(IV)は100倍量、その他の陽イオンは10倍量共存さ  
せて検討したが、Ni(II)が5mg共存するとPtの回収  
率は85.6%であり、負の干渉を示したが、その他の陽  
イオンについては、検討した範囲内では全く影響しな  
かつた。さらにNiについて詳細に検討した結果、Ni(II)  
が1mg共存しても影響しないことが分かり、実試料の

表2 陽イオンの影響

陽イオン添加量/mg	Ptの検出量*/μg	回収率、%
Na (I)	200	100.4
"	400	100.2
"	600	100.0
"	800	99.8
"	1000	99.4
Mg (II)	10	99.0
"	20	98.8
Al (III)	20	100.2
"	40	99.8
"	60	99.4
"	80	99.6
"	100	98.8

\* Pt (IV) 採取量: 50μg

表3 陽イオンの影響

陽イオン添加量/mg	Rhの検出量*/μg	回収率、%
K (I)	0.5	99.8
Ca (II)	"	99.2
Cu (II)	"	98.2
Pd (II)	"	98.6
Ni (II)	"	98.4
"	5.0	85.6
Rh (III)	0.5	100.2
Ir (III)	"	98.6
Au (III)	"	98.4
Si (IV)	"	99.4
Ce (IV)	"	99.2
"	5.0	98.8

\* Pt (IV) 採取量: 50μg

分析ではNiの共存量が1mg以下になるように調整すること  
で、干渉なく測定できた。さらに陰イオンについて  
検討したが、塩化物イオン、硝酸イオン及び過塩素  
酸イオンが1000mgまで共存しても、全く影響しなかつた。

### 3.6 定量精度

本法における定量精度について調べた結果を表4に  
示した。10.0, 30.0μg及び50.0μgのPtをとり、それ  
ぞれ10回繰り返し定量を行い、定量結果から相対標準偏差  
を計算した。相対標準偏差は1.4~1.5%であり、定  
量精度は良好であった。

### 3.7 アルミニナを担体とする触媒中のPtの定量

試料1gをアルミニナに秤りとり、江藤ら<sup>10</sup>の方  
法により、過酸化ナトリウム10gを加え、電気炉中で  
600°Cで1時間加熱し、さらに温度を800°Cにあげ30分  
間加熱する。冷却後、アルミニナをテフロンビーカーに移し、純水80mL、塩酸80mLを加えて可溶性塩類  
を加熱溶解する。冷却後、アルミニナをテフロンビーカーに  
移し、純水20mL、過塩素酸10

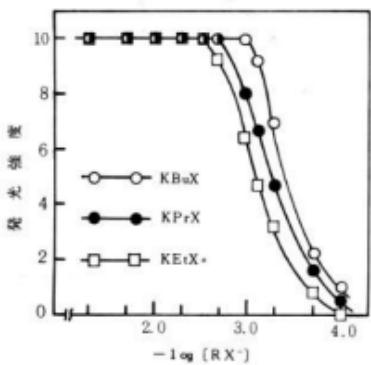


図3 キサントゲン酸塩類の添加濃度の影響

[Pt<sup>2+</sup>] : 2.56 × 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>

**m**を加えて加熱し乾固する。放冷後、塩酸(1+1)40mL及び純水40mLを加えて加熱溶解し、200mLとする。この溶液5~20mLをとり、2.3の抽出操作にしたがってPtをキシリソ相に抽出し、ICP-AES装置に噴霧して発光強度を測定し、あらかじめ作成した検量線よりPt量を求める。結果を表5に示したが、触媒の参考値と定量値はよく一致しており、十分適用できるものと考える。なおPt濃度0, 1, 2.5, 5.0 $\mu\text{g cm}^{-3}$ について検量線を作成したところ、相関係数は0.9997であり、バックグラウンドの標準偏差の3倍の強度を示すの濃度として算出した検出下限は5 $\text{ng cm}^{-3}$ (n=10)であった。また試料溶液を5mL採取したときの定量下限は10 $\mu\text{g g}^{-1}$ であった。

#### 4 結 言

触媒中の微量Ptの定量法について検討した結果、次のことが判明した。

- (1) Pt-Xan錯体は、pHは5.2~6.2で定量的に抽出され、Xanの中ではKBUXが最適であり、この時の添加濃度は、0.001~0.05mol必要であった。
- (2) 本法をアルミナ担体触媒中の微量Ptの定量に応用した結果、定量値と参考値はよく一致しており、実用分析に十分適用できるものと考える。

最後に、分析用試料としてアルミナを担体とするPt-Rh触媒を提供していただいたエヌ・イーケムキャット柳市川研究所に感謝の意を表す。

#### 文 献

- 1) E.B.Sandell: Colorimetric Determination of Trace of Metals, Interscience New York (1959), 721

表4 白金の定量精度

Pt(IV)採取量/ $\mu\text{g}$	平均値/ $\mu\text{g}$	相対標準偏差, %
10.0	10.1	1.4
30.0	29.9	1.4
50.0	50.0	1.5

表5 触媒中の白金の定量

試料	参考値/ $\mu\text{g g}^{-1}$	定量値/ $\mu\text{g g}^{-1}$
A	250	253±2.9
B	500	497±7.
C	880	868±15

n = 5

- 2) J.H.Yoe, J.J.Kirkland: Anal. Chem., 26(1954), 1335
- 3) A.E.Pitts, J.C.Van Loon, F.E.Beamish: Anal. Chim. Acta, 50(1970), 181
- 4) R.b.Wemyss, R.H.Scott: Anal. Chem., 50(1978), 1978.
- 5) R.K.Winge, V.A.Fassel, V.J.Peterson, M.A. Floyd: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy", Elsevier Amsterdam (1985), 277
- 6) 渡部、相原、木ト: Chem. Express, 5(1990), 825(1990).
- 7) 渡部、相原、木ト: 分析化学, 39(1990), T61
- 8) 渡部、相原、木ト: 日本化学会誌, 1991, 304
- 9) 相原、木ト: 分析化学, 29(1990), 833
- 10) 江藤、徳森: 分析化学, 35(1986), T39

# キサントゲン酸修飾シリカゲルを用いる銀の回収と測定技術

渡部英雄、田谷征雄、相原将人\*

## Recovery of Silver with Xanthate Modified Silica Gel and Determination of Silver with Atomic Absorption Spectrometry

WATANABE Hideo, TADANI Isao and AIHARA Masato

The determination of trace amount of silver by atomic absorption spectrometry(AAS) after preconcentration was investigated with xanthate immobilized silica gel(Silyl Xanthate: SX) as the chelating functional groups. Preconcentration procedure were made for small packed with 0.2 g of SX. The sample solutions flowed through the small column with the aid of a peristaltic pump to maintain 1.0 l/min flow rate. After washing 30 ml of pure water, silver ion was eluted from the SX column with 20 ml of 1 N nitric acid solution. At pH 5.0 of sample solution, the maximum capacity per 1.0 g of SX is 0.0195 mmol/g of silver.

This method was applied to river water which known amount of silver were added, and was able to determine very low concentration of silver which can't be determined directly with the flame AAS.

キーワード：原子吸光分析、銀、濃縮、キサントゲン酸塩

### 1 緒 言

近年、シリカゲル表面を化学修飾していろいろな機能性を付与し、これを分析化学に応用したものが数多く報告<sup>[1-4]</sup>されている。この場合配位子として働くものにエチレンジアミン<sup>[5]</sup>、ジオカルバミン酸<sup>[6]</sup>などが用いられる。キサントゲン酸塩類（以下Xan略記）もSS配位試薬として多くの金属イオンと錯体を生成する<sup>[7]</sup>ため、著者らは予備濃縮にXanを用いた微量金属の溶媒抽出-ICP-AESの報告<sup>[8]</sup>を行った。また銀についても同様に錯体を生成し、種々の有機溶媒で抽出できるため、メチルイソブチルケトンを用いる原子吸光の報告<sup>[9]</sup>がある。しかし、これらの方法では抽出操作がパッチ法であるため、分析操作上多少の煩雑さがある。

そこで、分析操作の迅速性及び簡便性を目的にシリカゲル表面のシラノール基を直接キサンセート化したシリルザンセートを合成して、これをカラムに詰めたものを用いることにより予備濃縮が可能であると考えた。この方法を、天然水中の微量のマンガン及び鉛の定量に応用した場合は既に報告<sup>[10]</sup>したが、ここでは銀の定量を行った結果を報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 試薬

Ag (I) 標準溶液：市販のAAS用標準溶液を用い、使用に際しては純水で目的の濃度に希釈した。

水酸化テトラメチルアンモニウム溶液：Kodak製25%メタノール溶液を市販試薬特級のメタノールで希釈

して10%溶液として用いた。

シリカゲル：和光純薬工業製ワーゲルC-200を使用した。

シリルザンセート（以下SXと略記）：Leydenらの方法にしたがって合成した。すなわち、市販シリカゲル30gを採り、これにベンゼン100mL、2-ブロモノール20mL、二硫化炭素20mL、水酸化テトラメチルアンモニウム（10%メタノール溶液）5mLを加えて15分間かき混ぜた後5Åの濾紙で通過し、ベンゼンで洗浄後真空デシケーター中で放置して乾燥した。

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・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。

その他：東亜電波製HM20B型pHメーター、東京理化器機械MP-3型マイクロチューブポンプを使用した。

#### 2.3 実験操作

銀イオンを含む試料溶液を硝酸またはアンモニア水を用いてpH5.0付近に調整後、その一定量をペリスタリップを用いてSXまたはシリカゲルを0.2g詰めたカラムに一定の流量を通して銀イオンを捕集する。純水30mLを通して、捕集された銀イオンを洗浄後、1N硝酸溶液20mLを通して銀イオンを溶離する。流出液をメスフラスコにとり、純水を用いて一定量としたものを原子吸光用試料とした。硝酸濃度を同じにした溶液を対照として銀濃度を求めた。なお捕集量は、SXカラムを用い

\*近畿大学工学部

た値からシリカゲルカラムによる値を差し引いたものとした。

原子吸光の測定条件は、アセチレン流量：2.5 ℥/min、空気流量：13.0 ℥/min、測定波長：328.07nm、ランプ電流値：10mA、測光位置は光束の中心からの位置：13mmとした。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 流量の影響

カラムに通じる試料溶液の流量の影響を調べた結果を図1に示した。流量はできるだけ小さい方がよく、0.5~1.5 ℥/minにおいて最大の捕集量が得られるが、それ以上の流量では捕集量が減少する。図1は銀イオンの濃度を10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ とし、SX0.2g詰めた場合であるが、充填量やカラム長が変われば最適流量が異なることが予想される。SXの充填量を最大1gまで検討したが、さらに大きな流量でも定量的に捕集できた。以上の結果、カラムに通じる流量は1.0 ℥/minとした。

#### 3.2 pHの影響

銀イオンの捕集に及ぼすpHの影響について検討した結果を図2に示した。銀イオンはpHが高くなると捕集量が多くなり、pH4.7~5.2で最大かつ一定の捕集量を示し、それ以上のpHでは捕集量は減少した。サンセートは酸性溶液中では不安定で、pH4.0以下では分解速度が速くなり、pH1.1では1分以内にはほとんど分解されると言われている<sup>6</sup>。pH4.7以下で捕集量が減少しているのは、化学修飾したサンセート基が同じように酸分解を受けたためと考えられる。またpH5.2以上になると銀イオンの一部が水酸化物を生成し、それが単純遮避されたためと考えられる。このため試料溶液のpHは約5.0とした。

#### 3.3 共存塩及びイオンの影響

共存塩及びイオンについて検討した結果を表1に示した。表1に示すように、共存塩類は海水中と同程度の濃度を共存させて検討した。銀量に対して塩化ナトリウム26640倍量、塩化マグネシウム3280倍量の共存は著しい負の干渉を示したが、塩化カリウム720倍量、硫酸マグネシウム2100倍量の共存は影響を与えない。一方、陽イオンについては、コバルト(II)、ニッケル(II)及び鉄(III)などが20倍量、亜鉛(II)及び銅(II)などが80倍量、カドミウム(II)は200倍量までの共存はほとんど影響しないことが分かった。

#### 3.4 低濃度溶液からの捕集

原子吸光分析での原子化方法として、最も一般的である空気-アセチレンフレームを用いた場合に、感度

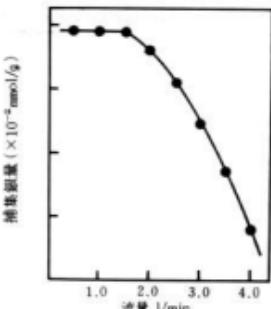


図1 捕集率における流量の影響  
pH: 5.0, Ag(I): 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$

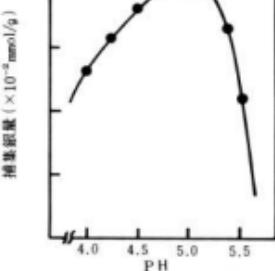


図2 捕集率におけるpHの影響  
流量: 1.0 ℥/min, Ag(I): 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$

の不足のため定量困難であるような低濃度水溶液からの捕集について検討した。銀(I) 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を250ml流し、その回収率を求めた結果を表2に示した。表2に示すように、SXをカラムに0.2g詰めた場合(カラムのSX層長は、内径3mmで5.6cm、内径5mmで2cm)はいずれも回収率は低いが、シリルサンセート0.6g詰めた場合(カラムのSX層長は、内径3mmで16.7cm、内径5mmで6cm)はカラムの内径の違いにかかわらず、ほぼ完全に捕集できた。ここに得られた結果や、先に述べた流量の影響を調べた結果から考えると、銀(I)イオンとSX末端のSS配位子との錯生成定数はあまり大きくなことが推察できるが、十分な量のSXを充填したカラムを用いることにより予備濃縮の目的を達成することができた。

#### 3.5 天然水への応用

本法を天然水中の銀イオンの定量に応用した。試料としては呉市で採水した海水及び黒瀬川の河川水からそれぞれ10試料ずつ採集して、これに銀(I)イオン

表1 銀の回収における共存物質及びイオンの影響

塩類またはイオン	添加量/mg	回収率(%)
NaCl	666	52.4
KCl	18	100.6
MgCl <sub>2</sub>	82	56.4
MgSO <sub>4</sub>	53	99.8
Zn(II)	2	98.6
Co(II)	0.5	98.4
Ni(II)	0.5	101.2
Cd(II)	5	100.2
Cu(II)	2	97.4
Fe(III)	0.5	96.3

\* 銀イオンの添加量 25μg

表2 銀の回収におけるカラムの内径の影響

SX充填量/g	銀の回収率(%)	
	3(mm) **	6(mm) *
0.20	66.6	39.2
0.60	100.2	98.8

\* 銀添加量: 25μg (0.10μg × 250ml) \*\* カラムの内径

表3 天然水中に標準添加した銀の回収率

試料	母平均*/μg	標準偏差/μg	相対標準偏差, %
河川水	24.45	1.05	4.3
海水	2.54	1.09	42.9

\* 試料採取量: 100ml, n = 10

捕集能力を増加させれば、銀の回収に利用できるものと考える。

## 4 結 言

シリカゲル表面を化学修飾したSXを合成し、これを用いて微量銀の定量について検討した結果、以下のことが分かった。

- (1) カラムに流す試料溶液のpHは4.7~5.2が最適であった。またこの時の流量は、SXの充填量を0.2gとした場合0.5~1.5 ml/minで最大の捕集量を示した。
- (2) SXの最大捕集量は $1.95 \times 10^{-2}$  mol g<sup>-1</sup>であり、本法を用いて天然水中に応用した結果、河川水中のppbレベルの銀の定量が可能であった。

## 文 献

- 1) 加藤、浅田: 表面, 24(1986), 248
- 2) 加藤、佐藤、宇井、浅田栄一: X線分析の進歩, X VI サイエンスプレス (1985), 27
- 3) D. E. Leyden, G. H. Luttrell, A. E. Aloian, N. J. DeAngelis: Anal. Chim. Acta, 84(1976), 97
- 4) D. E. Leyden, G. H. Luttrell: Anal. Chem., 47(1975), 1612
- 5) E. M. Donaldson: Talanta, 23(1976), 417
- 6) 渡部、相原、木下: 分析化学, 37(1988), 180
- 7) 渡部、相原、木下: 分析化学, 39(1990), T135
- 8) 相原、木下: 分析化学, 26(1977), 559
- 9) 相原、木下: 分析化学, 36(1987), 295
- 10) I. Iwasaki, S. R. B. Cooke: J. Am. Chem. Soc., 80(1958), 285

# 耐久消費材の処理技術に関する研究

渡部英雄、田谷征雄、山縣康男、樋口浩一

## Study of Disposal Technology for Shredder Waste

WATANABE Hideo, TADANI Isao, YAMAGATA Yasuo and HIGUCHI Kouichi

In the processing of scrapped cars, shredding technique is used to recover iron and aluminum alloy. Plastics, rubbers, fiber sand glass remain in this process, and these particles are called shredder wastes. It is very important to dispose these wastes. The disposal of the shredder wastes was investigated. The results were as follows:

- (1) The volume of these wastes decreased to 10% with hot press.
- (2) The vinyl chloride resins were decomposed thermally in helium flow, and then the organic chloride like methyl chloride was produced.
- (3) We molded a flower pot with the mixture of shredder wastes and unsaturated polyester resins.

キーワード：廃棄物、廃棄物処理、GC-MS分析、熱分析

### 1 緒 言

平成元年度、我が国の年間廃車台数は550万台とされ、保有台数の増加と共に年々増加している。鉄屑業界では、自動車などの耐久消費材をシェレッダーハンマーで破碎し、良質な鉄、アルミニウムなどの金属を回収している。この時鉄などの金属以外に不純物としてゴム、繊維、プラスチック及びガラスなどのゴミ（以下ダスト）が発生する。このダストは車種により異なるが、大体廃自動車の30%程度と言われており、平成元年度約80万トンも発生した。このダストは比重は小さいため、その容量は莫大な量となっている。このため、鉄屑業界ではこのダストを埋立処理を行ってきたが、埋立地の確保が難しくなり、さらに処理費が年々高騰の傾向にあり、ダストの処理が緊急の課題となっている。

本研究では、ダスト処理を目的に、性状、減容化及びダスト中に含まれる塩化ビニル樹脂の熱的挙動やダストの有効利用について検討した結果を報告する。

なお、本研究は岡山県技術振興機構からの委託研究として実施したものである。

### 2 試料及び装置

#### 2.1 試 料

月平均15000台の廃自動車の処理を行っている㈱タカセキから発生したダストを用いた。なおダストの組成および元素分析結果を表1、表2に示した。表2はダストを1mm程度に粉碎した物を分析した。

#### 2.2 装 置

電子化学製ESCO-05B型熱分析装置にマックサイエ

ンス社製TG-DTA2000型を連続して使用した。熱プレスは東洋テスター工業製のものを用いた。

表1 ダストの組成分析

		乾式ベース(%)
ゴム	ム	22.1~23.9
繊維	椎	21.2~22.7
プラスチック	チック	22.5~24.3
金属・ガラス	金・ガラス	34.2~35.5

表2 ダストの元素分析

		乾式ベース(%)
炭	素	38.9
水	素	5.1
窒	素	1.1
酸	素	8.8
灰	分	44.2

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 ダストの減容化

内径20.5cmの円筒状の金型にフッ素系の離型剤をスプレーで噴霧し、ダスト500gをいれ、圧力6 MPaと一定として温度を変えて熱プレスを行い、成形物の曲げ強度を測定した結果を図1に示した。温度が高くなると曲げ強度は上昇し、403K以上で一定の強度を示した。またこの時成形物の容積は、1/10以下に減容化できた。この成形物を1ヶ月間水中に浸漬したが、外観はほとんど変化しないが、水分を18%吸水し、曲げ強度は70%低下した。しかし重金属の溶出は規制値以下であり、このまま廃棄が可能であった。

3.2 塩化ビニル樹脂の熱分解  
ダストを処理する時、プラスチック中に約30%含まれる

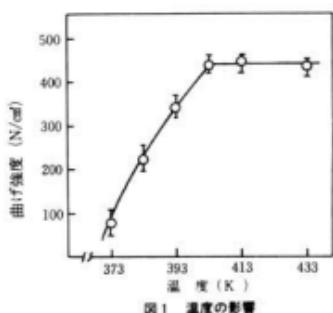


図1 温度の影響

れる塩化ビニル樹脂の処理が問題となるため、塩化ビニル樹脂の熱分解について検討した。熱分析装置にガスクロマトグラフ質量分析装置を接続させ、リアルタイムでガス組成を分析した。図2はヘリウム50mL/minを流しながら不活性雰囲気で測定した熱分析の結果である。303~528Kでの減量は、塩化ビニル樹脂の熱分解によるものであり、この時発生するガスは、プロピレン(42)、ブテン(56)を主成分とし、酸化に起因すると思われる二酸化炭素(44)もわずかに検出された。さらに塩化メチル(64)、塩化プロピル(78)、クロロベンゼン(112)などの有機塩素化物も検出された。528~533Kの減量は、熱分解がピークとなり、この時塩化水素(36)が急激に発生した。673~773Kでの減量は、炭化度の進んだ重合物の燃焼が主反応であり、発生ガスは二酸化炭素が主成分であり、熱分解ガスの発生もわずかに認められた。

一方酸化性雰囲気で測定した結果を図3に示した。図3は酸素50mL/minとヘリウム200mL/minの混合ガス

を流しながら測定した結果である。453~603Kでの減量は、塩化ビニル樹脂の熱分解が始まり、続いて酸化が起きたものと考えられる。発生ガスは、ブテン(56)が主成分であり、酸化に起因すると思われる二酸化炭素(44)も検出された。ただしプロピレン(42)は痕跡程度認められただけであった。しかし不活性雰囲気で検出された塩化メチル(64)、塩化プロピル(78)、クロロベンゼン(112)などの有機塩素化物は全く認められず、塩化水素(36)も認められなかった。塩化ビニル樹脂中の塩素ラジカルは塩素ガス(71)まで酸化され、大量の塩素ガス(71)が検出された。さらに553~753Kでの減量は、炭化度の進んだ重合物の燃焼が主反応であり、発生ガスは二酸化炭素(44)であり、熱分解ガスの発生はほとんど認められなかった。さらに973K以上では、塩化ビニル樹脂の增量剤である無機炭酸塩中の二酸化炭素の解離によるものと考える。

以上の結果、塩化ビニル樹脂を分解する場合、不活性雰囲気では塩化メチルなどの有機塩素化物などが生成し、これらガスはアルカリ溶液中に簡単に吸収されないため、大気中で放出されて二次公害の恐れがある。一方酸素雰囲気中ではほとんど塩素ガスまで酸化されるため、が材などの腐食の原因にはなるが、簡単にアルカリ溶液中に吸収できるため、酸素雰囲気中の処理が好ましい。

### 3.3 ダストの有効利用

ダストを熱分解すると二次公害の原因ともなるため、有効利用について検討した。熱プレスした成形物を細かく切り、パワーミルで1mm程度に粉碎する。これを日社製不飽和ポリエステルと硬化剤を添加したものと混合し、熱プレスで加圧成形した。この時ダストは40%まで混合が可能であった。予備実験の結果をもとに、ダストを用いた成形品を試作した結果を写真1に示した。写真1はダストを30%混入して植木鉢を試作した

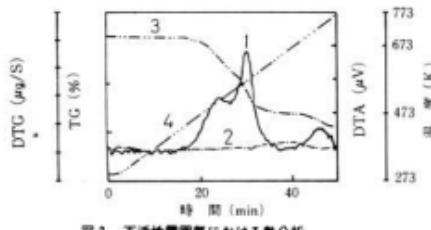


図2 不活性雰囲気における熱分析

1:DTG, 2:DTA, 3:TG, 4:Temperature

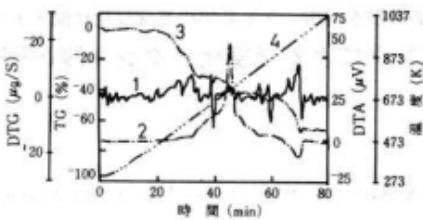


図3 活性窒素気における熱分析

1 : DTG, 2 : DTA, 3 : TG, 4 : 温度



写真1 試作した木炭



ものであるが、難燃性もよく良好な木炭ができ、産業廃棄物の有効利用が図れた。

終わりに、本研究の遂行にあたりご指導いただいた

パブリカ工業㈱上東 浩氏、当センター金属加工部原信彦主任研究員及び応用化学部好満芳邦主任研究員にお礼を申し上げます。

#### 4 結 言

自動車などの耐久消費材から発生するシュレッダーダストの処理について検討した結果、次のことが判明した。

- (1) ダストは熱プレスにより1/10以下に減容化が可能であった。
- (2) 塩化ビニル樹脂を熱分解すると不活性窒素気では塩化メチルなどの有機塩素化物が生成されるため、酸素窒素気中の分解が好ましい。
- (3) ダストと不飽和ポリエステル樹脂とを混合して木炭の試作が可能であり、ダストの有効利用が図れた。

#### 文 献

- 1) 公害特別研究報告書,(1990), 61

# チタン等の薄膜を利用した工具等の高機能化に関する研究 イオンプレーティングによる炭窒化チタン被膜のEPMA定量分析

梶岡 秀、樋口浩一、川下安司\*

## Quantitative EPMA Analysis of Ti(C,N) Films Deposited Ion Plating

KAJIOKA Hideshi, HIGUCHI Kouichi and KAWASHIMO Yasushi

Since N(K $\alpha$ ) spectrum is overlaped by Ti(L $\beta$ ) spectrum of electron probe microanalyzer (EPMA), it is not so easy to obtain the composition of TiN films. Furthermore, it is more difficult to obtain the composition of Ti(C,N) films. Generally, composition is obtained to calculate by ZAF method, and in this case (Ti-C-N elements), the accuracy of that becomes small.

Therefore, the composition analysis of Ti(C,N) films by the calibration curve method is investigated. (Ti concentration of films was obtained by comparing with Ti(K $\alpha$ ) intensity of pure Ti.) The standard samples were sintered by hot press method using TiN, TiC and mixed powder. C(K $\alpha$ ) intensity was proportional to concentration, but N(K $\alpha$ ) intensity was not. For the stoichiometric Ti(C,N) films (Ti concentration is 50 at. %), C and N concentrations were obtained by using these calibration curve. On the other hand, N calibration curve was not able to be used for nonstoichiometric films. Then the corrected calibration curve was obtained by calculation. The total of Ti, C and N concentration of films which were obtained by each way were about 100 wt.%. These results suggested that the accuracy of analysis value was great.

キーワード：電子プローブX線分析、イオンめっき、チタン化合物、窒化物、炭化物

### 1 緒 言

PVD法、CVD法などドライプロセスによる化合物薄膜が作成され、様々な工業分野で応用されるようになってきた。化合物薄膜では、化学組成が電気的・光学的特性、化学的・機械的特性などに大きく影響することが多いので、品質管理するためには組成の管理が必須の条件となる。このため薄膜の定量分析法に関する興味が持たれるようになってきた。今までに我々は、反応性イオンプレーティング法で作成したTi-N薄膜の電子線マイクロアナライザ（EPMA）による定量分析法について報告した<sup>1)</sup>。なお前報告では量論組成の炭窒化チタン薄膜について一部報告した<sup>2)</sup>。ここでは特に非量論組成の炭窒化チタン薄膜の定量精度を高めるために、検量線法について検討する。

### 2 実験方法

#### 2.1 標準・検量線用試料

標準および検量線用試料には日本新金属㈱製の炭化チタン、窒化チタン粉末および混合粉末（粉末サイズは1~1.5μm）を用い、ホットプレスで焼結した。チタン標準試料はチタン99.5wt.%以上（JIS H4600-2種）の薄板を用いた。いずれの試料も鏡面にバフ研磨した

ものをEPMA測定に用いた。

ホットプレス試料の化学分析値および比重を表1に示す。この分析値は日本新金属㈱分析センターで得られたものである。なお混合粉末にはタンクステンが数wt.%含まれている。試料の比重はJIS Z 2505に準じて測定した。

表1 標準・検量線用試料の化学分析値と比重

試料	化学分析値					比 重	
	Ti	C	N	O	Total	測定値	文献値
	(wt.%)					(g/cm <sup>3</sup> )	
TiC	79.3	19.1	0.5	0.6	99.5	4.50	4.94 <sup>a)</sup>
TiCN7/3	74.9	12.9	7.3	0.5	96.1	5.01	5.12 <sup>a)</sup>
TiCN5/5	75.1	9.5	10.9	0.6	96.1	5.19	5.20 <sup>a)</sup>
TiCN3/7	75.4	5.8	14.8	0.9	96.4	5.22	5.29 <sup>a)</sup>
TiN	77.0	0.2	21.9	0.7	99.8	5.21	5.43 <sup>b)</sup>

a) 文献<sup>3)</sup>を用いて計算して求めた。

#### 2.2 EPMA測定条件

EPMAは島津製作所製のEPM-810Qを用いた。加速電圧は膜厚、Ti(K $\alpha$ )とN(K $\alpha$ )の感度、表面汚染を考慮して10kVに設定した。一方、入射電流はN(K $\alpha$ )の感度が悪いため、表面汚染の影響を無視して、入射電流200nAと比較的大きい電流値を採用した。表面汚染の影響を小さくすることと表面形状効果の影響を小さくす

\* 神港精機株式会社

ることを考慮して、プローブ径は測定強度に影響を与えない最大径の100μmとした。

### 2.3 イオンプレーティングによる成膜条件

成膜には量産型イオンプレーティング装置（神港精機製AIH-1610SB型）を用いた。成膜条件を表2に示す。基板は市販の鏡面仕上げしたSUS304薄板を用いた。蒸発源と基板間の距離は405mm一定に固定した。アセチレンと窒素ガスの導入比および全圧は、マスフローコントローラーで制御した。

表2 イオンプレーティング成膜条件

イオン化電極電圧	40V
イオン化電極電流	70A
基板電圧	-300V
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 流量比	0/100, 25/75, 50/50 75/25, 100/0 (導入ガス圧=2×10 <sup>-4</sup> Torr)
導入ガス圧	1×10 <sup>-4</sup> ~1×10 <sup>-3</sup> Torr (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =50/50)
成膜時間	40min

## 3 実験結果と考察

### 3.1 EPMAによる定量法

今、濃度未知の試料と標準試料の元素の重量濃度をC<sub>unk</sub>, C<sub>std</sub>とするとき、特性X線強度I<sub>unk</sub>, I<sub>std</sub>との間に次式(1)が成立するはずである。

$$C_{unk}/C_{std} = I_{unk}/I_{std} \quad (1)$$

しかし、計測されるX線強度は様々な要因で比例性がくずれているので、正確には次式(2)で表される。

$$C_{unk}/C_{std} = I_{unk}/I_{std} \cdot G \quad (2)$$

ただしG=G<sub>Z</sub>・G<sub>A</sub>・G<sub>P</sub>

G: ZAF補正係数, G<sub>Z</sub>: 原子番号係数

G<sub>A</sub>: 吸収係数, G<sub>P</sub>: 働光励起係数

すなわち未知および標準試料の分析元素の特性X線強度を測定して比を求め、標準試料の元素濃度と補正係数Gを乗じると未知試料の元素濃度が得られる。これがZAF補正法と呼ばれる方法である。この方法では標準試料1ヶで未知の元素濃度が求められる。

一方、検量線法では未知試料と似た組成の検量線用

試料を数個準備する必要がある。これらの試料のX線強度測定値を成分濃度に対しプロットして検量線を作成し、未知試料の成分濃度は内挿法により求める。この方法では原子番号効果、吸収効果、僕光励起効果などの諸効果を無視できるので補正する必要がない。検量線用試料が入手できれば、この方法がもっとも定量精度が高くなる。

### 3.2 標準・検量線用試料のEPMA測定

表1のホットプレス試料の比重測定値は、いずれの試料とも文献値とは対応しており、かなり緻密に焼結されていると考えられる。またバフ研磨して鏡面に仕上げた試料表面のSEM観察結果からも、いずれの試料表面とも緻密で空隙はほとんど認められず、滑らかであった。このことから、X線発生強度に及ぼす試料の表面形状・密度効果は小さいものと考えられる。Ti(K $\alpha$ )強度はTi(K $\alpha$ )ピークをチャートに記録して求めた。測定結果を表3に示す。10回測定のバラツキは土2%以下であった。チタン標準試料の強度と比較した結果も表3に示すが、いずれの試料とも化学分析値とよく一致している。この結果はTi(K $\alpha$ )強度に及ぼすタンゲステン（混合粉末では数wt%含有）の影響がないことを示している。また、これらの試料のTi(K $\alpha$ )のZAF補正係数（Tiを1とした）は1.05以下であるので、補正しなくともほぼ一致したものと考えられる。

表1 標準・検量線用試料のTi(K $\alpha$ )強度

試料	平均強度 <sup>a)</sup> (×10 <sup>4</sup> cps)	バラツキ (%)	強度比 (%)	分析値との比 (-)
Ti	3.57	±1.8	100	
TiC	2.81	±2.0	78.7	0.995
TiCN <sub>7</sub> /3	2.66	±1.6	74.5	1.01
TiCN <sub>5</sub> /5	2.71	±0.8	75.9	1.01
TiCN <sub>3</sub> /7	2.67	±2.0	74.8	0.992
TiN	2.73	±1.6	76.5	0.994

a) チャート法で100回測定

次にホットプレス試料のC(K $\alpha$ )強度の測定値を炭素濃度に対してプロットした結果を図1に示す。なお、測定時間10秒間、5回の繰り返し測定のバラツキはいずれの試料においても±100cps以下で、図1の黒プロット内に入った。この検量線はほぼ原点を通り、かつ直線で示される。直線性が良いことは、C(K $\alpha$ )のZAF補正係数の差が最も大きい炭化チタンと窒化チタンの場合でも、その差は4%に過ぎないことからも推定できる。一方、N(K $\alpha$ )ピークはTi(L $\alpha$ )ピークと重なり、

ピークの形が組成により変化するので、ピークをチャートに書かせ、ピーク面積（用紙の重量）からピーク強度を求めたり。図1にこのピーク強度  $[N(K\alpha) + Ti(L\beta)]$  测定値を試料の窒素濃度に対してプロットして示した。いずれの試料でも3回測定のバラツキは土5 mg以下であり、バラツキは図1の白丸内に入った。この検量線は原点を通らないが、その理由は先に述べたように  $N(K\alpha)$  ピークが  $Ti(L\beta)$  ピークと重なるためである。また窒素濃度が低いところでは直線性からのズレが大きい。この時は炭素濃度が高く（チタン濃度はほぼ一定であるので炭素濃度と窒素濃度は逆の関係になる）吸収係数  $G_{ab}$  が大きくなるので、この効果により直線からはずれたものと考えられる。

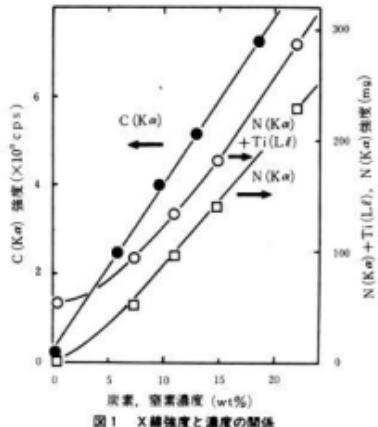


図1 X線強度と濃度の関係

いずれの元素についても測定値のバラツキが小さいので、未知試料がホットプレス試料の組成とほぼ同様な化学量論組成の被膜（以下、チタン濃度が50at.%のものを量論組成と称し、50at.%以上のものを非量論組成と呼ぶ）である場合は、検量線を用いて精度よく炭素および窒素濃度を求めることができる。イオンプレーティング成膜した量論組成被膜を上述の方法により分析した結果を表4に示す。各元素を個別に測定した分析値のトータル量は103wt.%程度である。ホットプレス試料の表面形状効果や密度効果が小さく、EPMAの分析精度としてはかなりよいことが分かった。

表4 量論組成被膜の測定結果

試料	Ti	C	N	Total	
				(wt. %)	
100/0	83.1	19.8	0.0	102.0	
75/25	83.1	14.0	8.2	105.3	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	50/50	81.0	4.4	17.9	103.3
	25/75	80.9	1.5	20.8	103.2
	0/100	79.1	0.0	22.9	102.0

### 3.3 非量論組成被膜の定量

ここでは上で述べた量論組成の場合と非量論組成の場合との違いについて検討する。Ti( $K\alpha$ )のZAF補正值はチタン濃度がより高くなると1.05よりさらに1に近づくので補正を考慮する必要がない。また、炭素濃度一定でチタン量が増加してTiC被膜になった場合でもC( $K\alpha$ )の補正係数変化は1%以下であるので、量論組成の炭素検量線は補正せずに使用できる。しかし、N( $K\alpha$ )のEPMAピークは前述のようにTi( $L\beta$ )ピークと重なること、および炭素の吸収効果が大きいため、検量線をそのまま用いることができない。そこで、窒素についてこれらの補正を考慮した近似式(3)を用いて真のN( $K\alpha$ )強度を求めた。

$$N_0(K\alpha) = \{N(K\alpha) + Ti(L\beta)\} G_a - Ti_b(L\beta) \quad (3)$$

ただし、 $Ti_b(L\beta) = \{Ti_b(K\alpha)/Ti_b(K\alpha)\} \times Ti_p(L\beta)$

$G_a$  : Ti-C-N 3元系の窒素のZAF補正值

$N_0(K\alpha)$  : 真のN( $K\alpha$ )強度

$Ti_b(L\beta)$  : 試料のTi( $L\beta$ )強度

$Ti_b(K\alpha)$  : 試料のTi( $K\alpha$ )強度

$Ti_p(K\alpha)$  : チタン標準試料のTi( $K\alpha$ )強度

$Ti_p(L\beta)$  : チタン標準試料のTi( $L\beta$ )強度

$N_0(K\alpha)$  と窒素濃度の関係を図1に示す。補正後の検量線（以下、補正検量線と呼ぶ）は、原点を通りかつ窒素濃度に対しほば直線となった。

これからイオンプレーティングで作成した非量論組成の炭化チタン被膜について検討する。チタンおよび炭素はすでに述べたように量論組成被膜と同じ方法で求められるので窒素の定量法について検討すればよい。まずチタンと炭素を上述の方法で求め、その残量

表 5 炭素化チタン被膜の分析例

試料 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =50/50 (Torr)	Ti (wt.%)	C (wt.%)	N (wt.%)	G <sub>n</sub>	N(K <sub>α</sub> ) + Ti(L <sub>β</sub> )			Ti <sub>2</sub> (L <sub>β</sub> ) 測定値 (mg)	N <sub>2</sub> (K <sub>α</sub> ) 補正値 (mg)	N (wt.%)	Total (wt.%)
					N(K <sub>α</sub> )	Ti(L <sub>β</sub> )	Ti <sub>2</sub> (L <sub>β</sub> )				
Ti(標準)	100.0	0.0	0.0	1.000	103.1	104.2	104.2	0.0	0.0	100.0	100.0
1×10 <sup>-3</sup>	91.1	1.2	7.7	1.102	169.3	186.6	94.9	91.7	10.6	102.9	102.9
5×10 <sup>-3</sup>	87.1	2.0	10.9	1.120	196.0	221.8	90.8	131.0	13.9	103.0	103.0
1×10 <sup>-4</sup>	81.7	2.8	15.5	1.139	234.6	267.2	85.1	182.1	18.1	103.0	103.0
2×10 <sup>-4</sup>	81.0	4.4	14.6	1.178	223.8	263.6	84.4	179.2	17.8	103.2	103.2
5×10 <sup>-4</sup>	80.9	11.3	7.8	1.353	130.1	176.0	84.3	91.7	10.5	102.7	102.7
1×10 <sup>-3</sup>	83.2	16.8	0.0	1.494	75.6	112.9	86.7	26.1	5.1	105.1	105.1

を仮の窒素量とみなして、この時のZAF補正値G<sub>n</sub>を求める。表5にはこのG<sub>n</sub>の他に、[N(K<sub>α</sub>) + Ti(L<sub>β</sub>)]測定値、この補正値、Ti<sub>2</sub>(L<sub>β</sub>)も示している。得られたN<sub>2</sub>(K<sub>α</sub>)の値を図1の補正検量線に対応させて窒素濃度を読み取る。このようにして求めた結果も表5に示してある。検量線法で求めた窒素濃度は、いずれの試料でもチタンと炭素の残量より数wt.%程度大きな値を示した。特に窒素濃度の低い時にはその差が大きかった。チタンと炭素の残量から求める時は、チタンと炭素の両者の測定誤差が全て窒素濃度に影響する。しかし、検量線法では窒素ピークから求めると、それらの影響は受けず、より真に近い値が得られると考えられる。なお、不純物は検出限界以下(酸素0.2wt.%)であるので、原子濃度は各原子数の比で求められる。

#### 4 結 言

炭素化チタン被膜の検量線によるEPMA定量分析について検討した結果を以下にまとめる。

- (1) 市販の窒化チタン、炭化チタン粉末およびこれらの混合粉末をホットプレスで焼結したものは、EPMAの検量線用試料として用いることができる。
- (2) Ti濃度は未知試料とTi標準試料のTi(K<sub>α</sub>)強度の比から求められる。

(3) C(K<sub>α</sub>)強度は炭素濃度と比例関係にあり、かつチタン、窒素濃度変化によりZAF補正係数はほとんど変化しないので、炭素濃度は量論・非量論組成とも同一の検量線から求められる。

(4) N(K<sub>α</sub>)ピークはTi(L<sub>β</sub>)ピークと重なるが、量論組成では重なりを考慮しなくて良く、またZAF補正の必要がないので、検量線から窒素濃度が求められる。しかし非量論組成では検量線を使用できない。重なりとZAF補正を考慮して作成した補正検量線を用いることで窒素濃度は求められる。

(5) チタン、炭素、窒素濃度をそれぞれの方法で求めた分析値の合計値は102~105wt.%であり、定量精度はかなりよいと判断される。

#### 文 献

- 1) 梶岡、丸下、尾辻、川下：広島県西部工技研究報告、No30(1987), 50
- 2) 梶岡、橋口、川下：広島県西部工技研究報告、No33(1990), 50
- 3) 日本化学会編：化学便覧基礎編I、丸善(1970), 99および104
- 4) 副島：電子線マイクロアナリシス、日刊工業新聞社(1987), 338

# 炭素繊維を利用した高性能複合材料の開発 ビニルエステル樹脂の改質、特に耐衝撃性の向上について

大橋俊彦、下原伊智朗、好満芳邦

## Development of High Performance Composite Materials by Using Carbon Fiber Reforming of Vinylester Resin System, Especially Improvement of Impact Resistance

OHASHI Toshihiko, SHIMOHARA Ichiro and YOSHIMITSU Yoshikuni

It was attempted the reforming of vinylester resin in order to the development of a high performance composite material. Therefore an improvement such as heat resistant and impact resistance was intended, by mixing several additives to a general type vinylester resin.

Evaluating dynamic viscoelasticity and izod impact value for those resins, it was founded that heat resistance and impact resistance of several resins were increased.

キーワード：ビニルエステル、アイソット衝撃値、耐熱性

### 1 緒 言

炭素繊維を利用した複合材料は軽くて強いという特徴を生かして宇宙航空分野を始めとする先端産業技術分野で広く用いられているが、より広範囲の利用のためににはコスト的な限界がある。

そのため我々は從来からガラス繊維と共に用いるハイブリッド複合材料を提唱し、そのマトリックスとしてビニルエステル樹脂の利用を推奨してきた<sup>[1,2,3]</sup>。しかしこのようなハイブリッド複合材料は耐衝撃性・耐熱性などの点で実用上不十分であることが少なくない。これらの性質は樹脂に依存する部分が大きいため、ビニルエステル樹脂を化学的に改質することにより材料特性の向上を検討する必要がある。

本報では一般的なエビビスタイプのビニルエステル樹脂にいくつかの添加剤を加えた系について耐衝撃性と耐熱性を評価した結果について報告する。

### 2 実験方法

表1 改質されたビニルエステル樹脂の配合の一例と耐熱性・耐衝撃性

試料 No.	A	B	C	D	E
添加剤		AB5%	DI20%	AB5%+DI20%	SP5%+DI20%
耐熱性( $T_g/^\circ\text{C}$ )	110	110	180	180	180
耐衝撃性 (izot衝撃値/ $10^3\text{ MPa}$ )	1.02	16.4	14.8	7.5	8.4

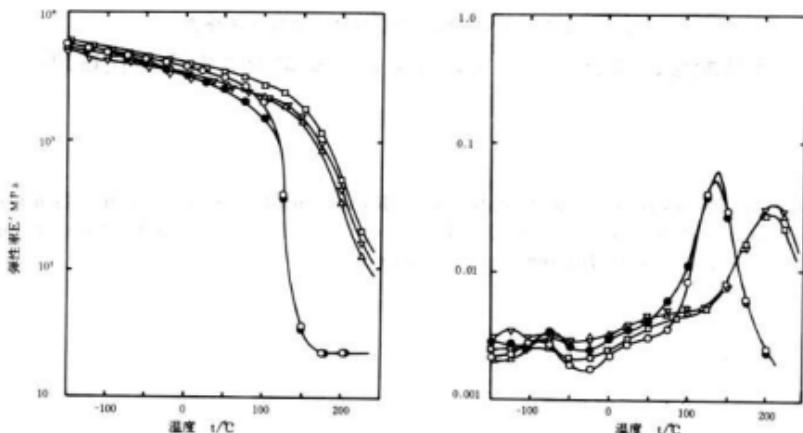


図1 改質されたビニルエスチル樹脂の動的粘弾性

○樹脂A, ●樹脂B, □樹脂C, △樹脂D, ▽樹脂E

### 3 実験結果と考察

各注型板について測定した動的粘弾性の温度依存性を図1に示す。樹脂AおよびBの動的弾性率は100°C~150°Cにかけて急激に低下し、それに対応してtan δには110°C付近にピークが現れてきている。これは樹脂のガラス転移現象に対応する変化である。同様に樹脂C, D, Eについては、150°C~200°Cにかけて弾性率の急激な低下と180°C付近にtan δのピークが見られる。tan δのピーク温度をガラス転移点とすると、これは樹脂の耐熱性を表す指標の一つと考えられるので、添加剤DIを添加した樹脂(C, D, E)は未添加の樹脂と比べて耐熱性が向上したと言える。

各樹脂注型板について測定したアイソット衝撃値を表1に示している。添加剤DIを含まない樹脂AとBについては添加剤ABを含む樹脂BがAよりも衝撃強度が大きい。熱硬化性樹脂について室温以下における局部緩和の大きさが衝撃強度と相関があると言われており、添加剤Aは室温以下で見られるtan δのピークを大きくする目的で添加した物であるが、実際にピークは大きくなってしまっており衝撃強度の向上とよく対応している。これに対して添加剤DIを含む樹脂ではtan δのピークが小さいにもかかわらずCがBよりも更に大きな衝撃強度を示した。添加剤DIは架橋密度の増加による耐熱性の向上を目的として添加した物であるが、衝撃強度も大きくなった理由については検討中である。しかし添加剤ABおよびSPを加えた場合には衝撲強度はむしろ低下

しておりこれらの添加物がむしろ異物的な作用をしていることが考えられる。特に添加剤ABの作用がDIを含まない場合と逆転していることは両者の場合で成分ABの樹脂中における存在形態が異なることを意味しており、材料のマテリアルキャラクタリゼーションの重要性を示している。

また添加剤SPは型との表面離型性に顕著な改善を示した。

### 4 結 言

一般的なタイプのビニルエスチル樹脂にいくつかの添加剤を加えたところ耐熱性、衝撲強度などの改善された樹脂組成物のいくつかを得ることが出来た。

今後はこれらの樹脂を実際のFRPに適用して特性の優れた複合材料を開発していく予定である。

### 文 獻

- 1) 広島県地域技術活性化フロンティア事業成果普及講習会用テキスト(1987)
- 2) 好満他:広島県西部工技研究報告, No.31(1988), 48-52
- 3) 好満他:同上, No.33(1990), 9-12
- 4) 大橋:同上, No.32(1989), 67-68
- 5) 越智:1989年度東海シンポジウム講演要旨集

# ゴム・エラストマー材料の高性能化に関する研究 各種配合のエチレン-プロピレン-ジエンゴムの白化現象

大橋俊彦, 下原伊智朗, 好満芳邦, 渡部英雄

## Study on Improvement of Durability of Rubber and Elastomer (2nd Report) Whitening Phenomenon of Ethylen-Propylene-Diene Rubbers Containing Several Additives by Immersion in Water

OHASHI Toshihiko, YOSHIMITSU Yoshikuni, SHIMOHARA Ichiro and WATANABE Hideo

It was needed to know the original of whitening phenomenon of ethylene-propylene-diene rubbers for prevent from that phenomenon. Thereupon, it was carried out immersion test in water of several rubbers containing some additives, and analyze those rubber's surface and immersion water.

As a result, it was founded that bloom of components are broken out by a cooperative action of some components, and it was possible that an elution components was in accord with several of an acetone extracts.

キーワード：エチレン・プロピレンゴム、白化、酸化亜鉛、EPDM

### 1 緒 言

エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)は機械的特性および耐候性・耐オゾン性に優れ広い分野で用いられているが、配合剤や成分の一部が表面に移行する現象、いわゆるブルームによってゴムが白化・変色するというトラブルが起こりやすく、その解決が製造メーカーにとっての大きな技術的課題の一つとなっている<sup>1-5</sup>。特に近年の自動車などを始めとする高級化指向にともないゴムメーカーに対する品質の要求も益々厳しくなりつつあり、それに耐え得る材料を製造するためにはブルームの問題の解決は不可避である。そのため各メーカーでは様々な検討を行っているが特に分析技術や分析設備の不足により、定量的な質の高いデータを得ることができないという問題があり、そのようなデータをメーカーに提供するための技術の開発についての要望が企業から高い。また、ブルームの原因を解明し、白化や変色のない、あるいは少ないゴムの製造技術を確立することは商品価値の向上という面から見ても重要な課題である。

本報では、いくつかの配合処方で成型したEPDM発泡ゴムを水中に長期間浸漬し、ゴム表面への析出物と水中への溶出物を各種の分析法で分析したそれぞれの結果を比較検討することにより得られた、ブルームの原因物質に関する知見について報告する。

### 2 実験方法

S社から供与された発泡EPDM加硫ゴムを4×6cmの大きさに切断して試料とする。用いた発泡ゴムの大約の配合を表1に示す。Y-1は通常の製造工程で用いられている基本的かつ完全な配合でありT-2-T-10は配合剤の一部を除いた、あるいは減少させたものである。

この試料を蒸留水100ml中に浸漬して40°Cで約50日間放置し、取り出して水洗した後乾燥し、更に常温で1週間真空乾燥した表面および浸漬液中に溶出した物質を赤外分光分析装置、高速液体クロマトグラフィー<sup>6</sup>を用いて分析した。また、ゴムのアセトン抽出物、クロロホルム抽出物、アルコール性水酸化カリウム抽出物をJIS K 6350の方法によって抽出し、それをTHFに溶解して高速液体クロマトグラフィーで分析し、浸漬液中の溶出成分についての結果と比較した。

### 3 実験結果と考察

浸漬後の試料の表面の様子を浸漬前と比較して図1に示す。いずれの場合も浸漬前と比べてかなり白化していることが認められるが、その度合いや状態はそれぞれで異なっている。予想と異なり配合剤の1部を除いたもの(T-2-T-9)が完全な配合のもの(Y-1)と比べて白化の度合いが大きいことが注目される。

このことは配合を変えた硫黄、加硫促進剤、発泡剤、発泡助剤などの個々の成分が単独でブルームを起こしているのではないこと、および加硫の程度が不十分であることが白化を促進する可能性があることを示しているように思われる。また、白化した表面の状態がそれぞれの試料で少しずつ異なっていることは、白化原因物質の表面へのブルームのメカニズムがゴムの化学構造、特に3次元的な網目構造の差異によって若干異なることを示しているのかもしれない。これらは、データの再現性の問題などの点で少し検討する必要がある。

次に白化したゴムの表面の赤外吸収スペクトルを試料T-3について図2に示す。他の試料ゴムについてのスペクトルも大体よく似ている。前報<sup>1)</sup>と同様ATR法によって測定したものであるが、前報で示したスペクトルは下地のゴムの影響が大きく白化原因物質の吸収が十分大きくなり上ペースラインが曲がるなどあまり良好なスペクトルとはいえない。これに対して今回はゴムの表面の部分だけを取り出して分析することにより吸収ピークの明確なスペクトルを得る方法を見出した。図2に示したスペクトルのピークは生ゴムまたはプロセスオイルに起因するもの(R)、ステアリン酸亜鉛に起因するもの(S)、およびそれ以外の白化原因物質に起因(X)するものの3つに分けられる。このXのピークは配合剤単独のスペクトルのどれとも一

致せず、配合剤のいずれかが単独でブルームしているのではないという前項の考察と良く対応している。

最後に浸漬後の水中にゴムから溶出した成分を高速液体クロマトグラフィーによって分析した結果を試料T-3について図3に示す。また比較のために同じゴムのアセトン溶出物、クロロホルム溶出物、アルカリ性エタノール溶出物についての結果も同時に示す。その結果、保持時間1.0分および3.5分あたりに浸漬液とアセトン溶出物の両方に共通に大きなピークがあることがわかった。これらの結果は他の試料についてもほぼ同様であった。この成分がゴムの白化現象に影響している可能性が高く、これを分離、濃縮して各種の装置によって分析することにより、ブルームのメカニズムについての手掛かりが得られることが期待される。

## 4 結 言

配合を若干変えた数種類のゴムについて水中浸漬試験を行い、浸漬後のゴムの表面および浸漬液中に溶出した成分を分析することによってゴムのブルーム現象についていくつかの知見が得られた。

- (1) ブルームは、配合剤のうちの単独の成分ではなく、複数の成分の共同作用に起因する。
- (2) 加硫状態などゴムの化学構造(網目構造などの高次構造)がブルームに大きな影響を及ぼしている。
- (3) 浸漬液中の溶出成分とアセトン溶出物に共通の

表1 試料EPDMの配合割合

	Y-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8	T-9	T-10
生ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
亜鉛華	(phr)									
ステアリン酸										
カーボンブラック										
プロセスオイル	140	139.5	139.5	139.5	138.5	139.5	133	138	131	140
硫黄	(phr)									
加硫促進剤	(*)1	(*)2	(*)2	(*)2	(*)2	(*)3	(*)4	(*)4	(*)4	(*)5
発泡剤										
発泡助剤										

\*

注1) S社との約束により配合の詳細は明らかにできない。

(\*)1) 完全な配合 (\*\*)4) 発泡剤、発泡助剤を一部除く

(\*)2) 加硫促進剤を一部除く (\*\*5)(\*)1) 同じ配合だがムーニー粘度などが若干異なる

(\*)3) 硫黄を一部除く

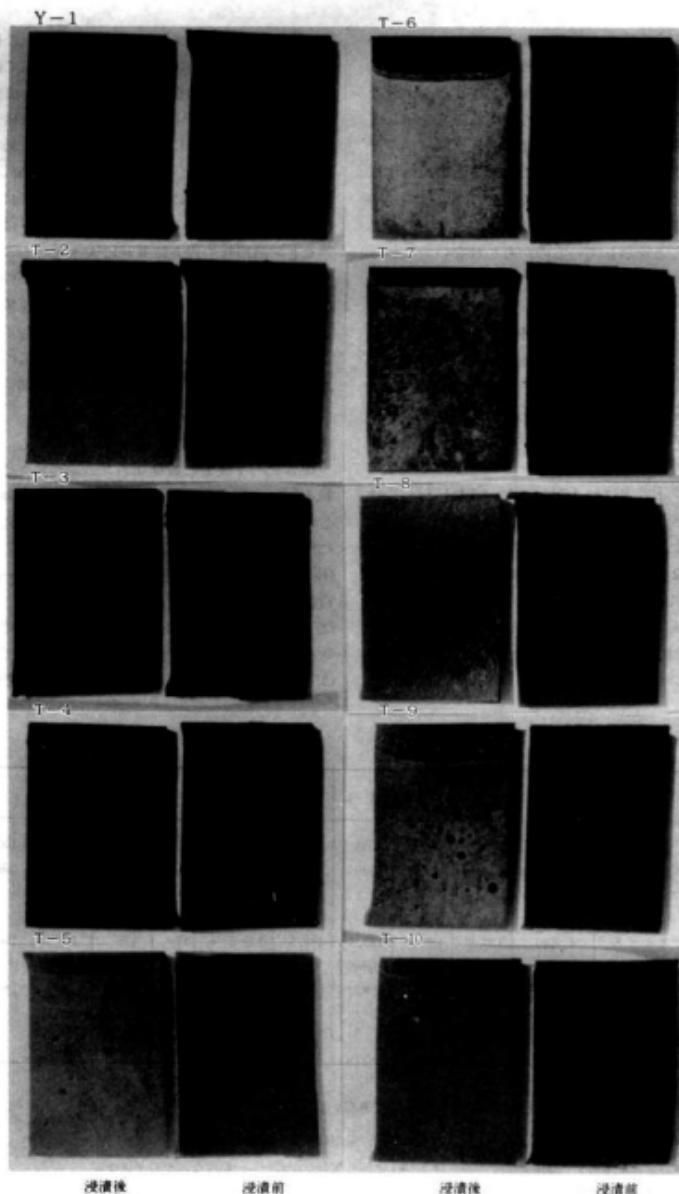


図1 各種配合のEPDMの水中浸漬試験前後の表面

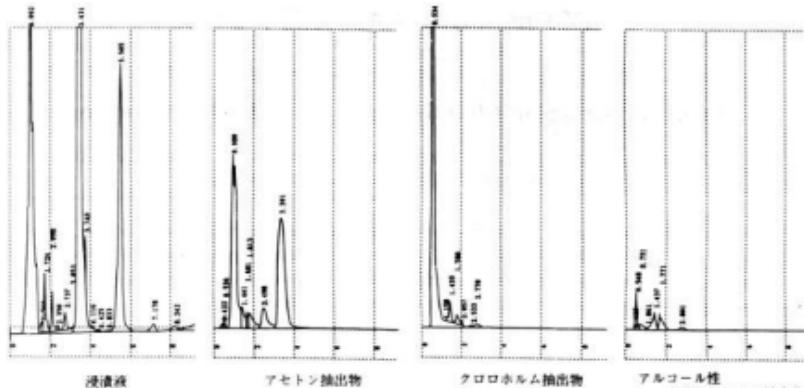


図3 T-3の浸漬液中に溶出した成分およびアセトン抽出物、  
クロロホルム抽出物、アルコール性水酸化カリウム抽出物のク  
ロマトグラム

カラム ODS-M (40°C)  
移動相 アセトニトリル／水 (80: 20)  
検出器 紫外線吸収検出器 ( $\lambda=250\text{nm}$ )

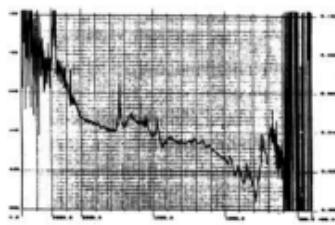


図2 T-3の白化表面物質のFT-IR-ATRスペクトル

物質と思われるものが含まれており、その量も多い。  
この物質を詳細に分析することによりブルームのメカ  
ニズムについての情報が得られると期待される。

(4) グム表面に析出した白化原因物質について赤外分

光分析装置を用いて明瞭なスペクトルを得ることができます。

#### 謝辞

最後にあたり、液体クロマトグラフィーの測定にご  
協力頂きました日新精器株式会社の北村氏に感謝の意  
を表します。

#### 文 献

- 1) 大橋他：広島県西部工技研究報告, 33(1990)13-17
- 2) ト部：ポリマーダイジェスト, 36(1984)90-91
- 3) ト部：ポリマーダイジェスト, 37(1985)88-89
- 4) ト部：ポリマーダイジェスト, 36(1984)80
- 5) ト部：ポリマーダイジェスト, 37(1985)81-90

# FRP廃船の解体処理に関する研究

中塩武之, 関 守雄, 藤本宗之, 山縣康男, 世良時夫, 松村智典\*, 永易伸生\*, 亀島 望\*

## Study on Scrapping Old FRP Boats by an Explosive Cutting

NAKASHIO Takeyuki, SEKI Morio, FUJIMOTO Muneyuki, YAMAGATA Yasuo, SERA Tokio,  
MATSUMURA Tomonori, NAGAYASU Nobuo and KAMESHIMA Nozomu

Year by year the scrapped boat which is composed of FRP, is on the increase and illegal disposal of them became a serious social issue.

We tested to cut and take to pieces the boat using by the explosives. These explosives we remanufactured for trial. We found that three kinds of the long shape type explosives were very efficiently to cut it.

As these explosives were made of emulsion explosive, their production cost was very low.

We obtained the experimental formula to decide the amount of explosive needed for thickness of FRP plate.

Evaluating our explosives for practical use, scrapping old boats which the length of one boat was 8(m) and the other was 11(m) were taken to 6 pieces and 4 pieces, respectively.

These results of the tests shows that our purpose could be achieved. However it must be taken care for the protection against the sound because the sound level is extremely high.

キーワード: プラスチック船, 解体, 爆薬

### 1 緒 言

前報<sup>1)</sup>では金属切断用の成形爆薬(火工品)を紹介し、それによりFRPの切断を試みたところ非常にきれいに切断でき、この爆薬がFRP廃船の解体手段として非常に有望であることが分かった。しかし、これは高爆速薬を用いた特殊な成形爆薬で、FRP廃船の解体に用いた場合コスト高になることが懸念された。

本研究では、一般的な爆薬を用いたFRP廃船の解体を主目的とした成形爆薬を研究し、試作した成形爆薬でFRPテストピース板の切断、さらに実際のFRP廃船の解体実験を行いその実用性について評価した。

### 2 試作した成形爆薬

FRP用の成形爆薬(以下火工品と称する)にはコスト面を考慮し、全て一般的なエマルジョン爆薬を用いた。この爆薬は柔らかく粘土状であるため任意の形状に加工しやすい利点がある。

火工品の切断性能は薬量、形状、装着性などが相乗的に作用すると考えられるが、当初はこれらの目安が定まらないため薬量、形状の異なる種々の成形爆薬を作成し、FRP板の切断実験を繰り返すことで概ねの傾向を察知した。結局、実用性では表1に示す断面形状の帶状火工品が向いているとの結論を得、この三種類について種々の薬量のものを製作した。

表1中の図において斜線部はエマルジョン爆薬を示している。Aの火工品は構造上フレキシブルで、船体

表1 試作した火工品(図は断面形状を示す)

タイプA		半円ピュールチューブに薬素 (例) 薬量1.6g/cmで内径19mm
タイプB		アルミニウムコーナーに薬素 (例) 薬量1.6g/cmで一边18mm
タイプC		アルミニウムコーナーにBタイプ重ね (例) いずれの薬量も下側一边30mm

の曲面などに容易に装着できる利点がある。B、Cに用いたアルミニウムコーナーは肉厚1mm以下で材質は純アルミニウムである。Cの火工品はアルミニウムコーナーを二段重ねした特殊な形状であるが、これはモンロー効果<sup>1,2)</sup>による切断効率の向上を狙ったもので、アルミニウムの金属ジェットの発生を促すものである。なお、三種類とも大きさの目安として、薬量1.6g/cmにおける火工品の一部の形状寸法を示している。

### 3 FRPテストピース板による切断試験

試作した火工品の内、アルミニウムコーナーを用いたものは再度切断実験を行い、薬量(W)と切断可能厚さ(T)の関係を示す実験式を求めた。

図1、図2に表1におけるB、Cのアルミニウムを用いた火工品について評価した結果を示す。図中○は切断可、×は切断不可を意味しており、点線は切断可能な最少薬量を示すものでそれぞれ次式で表わされる。

$$\text{火工品, B} \quad W=1.03T^{1.46} \quad (W>1.0)$$

$$\text{火工品, C} \quad W=T^{1.21} \quad (W>1.0)$$

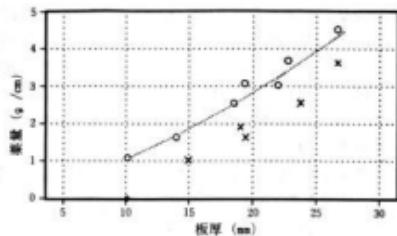


図1 火工品Bの切断薬量と板厚の関係

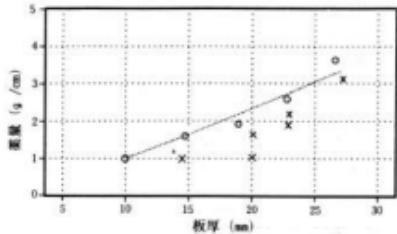


図2 火工品Cの切断薬量と板厚との関係

両方の火工品を比較するとBよりもCのはうが切断に要する薬量が小さくなる傾向を示すが、これは前述のモンロー効果による金属ジェットが切断に対して効果的に働くためと考えられる。なお、この実験に用いたFRPテストピース板の仕様、物性を以下に示すが、数値は複数の試験片による平均値で表している。

引張強さ	22.5kgf/mm <sup>2</sup> (220.5MPa)
曲げ強さ	33.5kgf/mm <sup>2</sup> (328.3MPa)
積層構造	各厚さともガラスチョップドストラップマット、ローピングクロス交互積層
ガラス含有率	53.2% (重量割合)

### 3 実船の切断、解体試験

#### 3.1 解体の対象としたFRP廃船

実験用の船は長さ8mの大手メーカー製の釣船と、地元の造船所で建造された11mの多目的運搬船である。釣船の船体はFRPの単板構造で、板厚は一部を除いた大半が10~15mm範囲にある。一方の運搬船はFRPのサンドライッヂ構造で、芯材は発泡率50%程度の15mm厚硬質発泡ウレタンが使用されており、ウレタン両面のFRP部分の厚さの加算値は単板船同様に10~15mm程度である。写真1に解体船の外観を示す。



写真1 FRP廃船（多目的運搬船）

#### 3.2 火工品の装着設計

本実験では特に爆薬でなくても容易に解体できる、上甲板部分や火工品装着上邪魔になる部分は事前に取り除いた。また運搬船については船体補強用として太い木材が各所に渡されていたが、これらも切断するなど、解体を促すように種々の前処理を施した。薬量を少なく解体を効率的に行おうとすれば、これらの前処理が不可欠であり経験を有する工程である。次頁、図3は各々の船について概ねの切断位置を示しており、表2には火工品の種類など個々の切断位置の爆破条件を示している。図中、爆薬量の欄のつなぎ用とは、船体曲面に沿って火工品を装着する場合、火工品が自由に曲がらないタイプでは、短い火工品を連続的につなぐしか方法がなく、その際接続部の隙間に伝爆が損なわれないよう施す爆薬の総薬量を示している。なお爆発の際の飛散を少なくするため、火工品は全て船体の内側に装着する方法を取った。

その一例として写真2にアルミニュームコーナーを用いた火工品の船底への装着状況を示す。

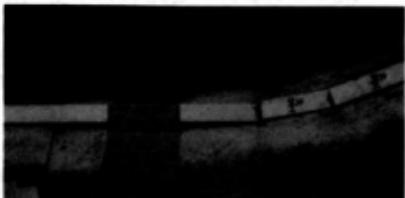


写真2 船底に装着中の火工品（タイプB）

#### 3.3 解体試験結果及び考察

実験は騒音などの公害を考慮して、表2に沿って一ラインずつ切断することを原則にしたが、運搬船におけるBとCラインについては同時に切断することを試みた。なお表2は上欄より切断の順番に従って条件を示しており、釣船のBラインは実験中に不都合が生じて中止したため欄中に記載していない。

実験結果は両船とも全ての部分では良好な切断が

でき、全般的にみてまだ余力のある切断状況であった。  
写真3に運搬船を切断、解体した例を示す。

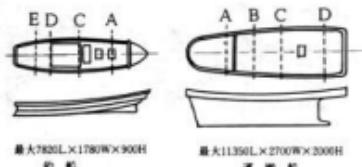


図3 FRP漁船の切断位置

表2 各切断位置の爆破切断条件

切断 位置 No.	形状 (mm)	切断長 (mm)	重量 (kg)	起爆 方法
A 一端18 △	大工品 65 つらぎ用 200 R 675	2850	441 441 つらぎ用 80 R 675	片側 起爆
E 内端22 △	大工品 65 つらぎ用 25 R 795	3850	604 604 つらぎ用 80 R 684	片側 起爆
C 一端18 △	大工品 65 つらぎ用 100 R 561	2975	4020 4020 つらぎ用 100 R 872	片側 起爆
D 内端19 △	大工品 65 つらぎ用 40 R 476	2680	605 605 つらぎ用 40 R 965	片側 起爆

釣船(FRP単板構造)

運搬船(FRPサンドイッチ構造)



写真3 5等分に切断・解体した運搬船

実験に用いた大工品の薬量は前述の図1、図2から目安を得たが、釣船の場合はFRP単板の10~15mmとして、つなぎ薬を除いた薬量では平均2.4g/cm(A)~1.5g/cm(D)と安全薬量から少なくしていく方向で実験を進めている。サンドイッチ構造の運搬船については、先に行なった釣船の実験結果の傾向から、さらに同薬量

を少なく1.5~1.6g/cmとした。サンドイッチ構造についてはFRP単板のように体系だったデータを得ていなかったが、今までの実験では、芯材がウレタンで厚さが15mm程度ではほとんど芯材の存在効果がみられなかったことから、本実験では芯材両面のFRP部分の厚さのみを考慮し、概ね10~15mm厚さとして薬量を検討した。

表3は解体船から採集した試験材により船体の構造、材料物性を調べたものである。この表において、引張りおよび曲げ強さを見ると、前述したテストビースの引張強さ220.5MPa及び曲げ強さ328.3MPaに比べ半分もしくはそれ以下である。これはテストビースの場合、ローピング(R)とマット(M)のプライ数がほぼ1:1に対し、実船ではほとんどがマットで引張強さの大きいローピングの枚数は少ない。また強度を担うガラス含有率から見てもテストビースの52.3%に比べてかなり低く、これらの点が相乗して原因をなしていることが考えられる。

余裕のある切断が材料物性にあると考えれば、この種の船の解体はまだまだ薬量が減らせそうである。

表3 実船構造および材料物性

切断 位置 No.	釣 船				運搬船			
	全長8m FRP単板構造				全長11m FRPサンドイッチ構造			
サン ド イ ッ チ 構 造 部 位	船 体 側 面	船 体 底 面	ハ ッ ト ガ ー タ	船 体 側 面	船 体 底 面	ハ ッ ト ガ ー タ	上 部 甲 板	
引 張 強 さ MPa	111.7		53.9	外73.5 内79.4		—	—	—
曲 げ 強 さ MPa	151.5		158.8	測定不可		—	—	—
積 層 構 造	SPF(6) or GTP(8)	SP (M4)	SP (M4) or SP (3-R2)	外 R 内 R (R1-R2) or R (R3-R4)	内 R 外 R (R2-R3)	SP (R1) 芯材厚 2cm ウレタン	SP (R1) 芯材厚 3cm ウレタン	SP (R1) 芯材厚 3cm ウレタン
ガ ラ ス 含 有 率 %	42.0		36.5	41.0	36.2	36.2	39.3	27.3

#### 備考

複数のサンプルの場合は平均値で示す。ガラス含有率は重量比で示す。

・P: プライ数, R: ガラスローピングクロス, M: ガラスチップドストランドマットを示しており、カッコ内のRに付属した数値は全プライ数中のローピングのプライ数を示す。

・積層構造の「外、内」とはサンドイッチ構造船体の海水側に接するFRP部分と、芯材を介して船体の内側に面するFRP部分を示す。

・サンドイッチ部分、ハットガータ、上部甲板のガラス含有率はFRP部分のみで示す。

つ  
な  
た  
み  
。  
は  
張  
の  
分  
よ  
に  
い  
倉  
り  
が

次に解体実験に伴う騒音、振動、低周波公害についてその実態を報告する。

振動については全実験を通して、爆源から70m位置における振動速度は0.06~0.13cm/s振動レベルでは(VL)53~63dB、同250m位置では振動速度0.01~0.03cm/s程度であり、火薬の文献<sup>3,4)</sup>などに紹介されている実害を伴う水準から見れば格段に低い。

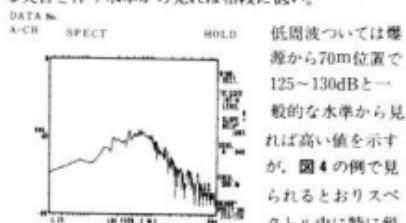


図4 爆破に伴う低周波のスペクトラム

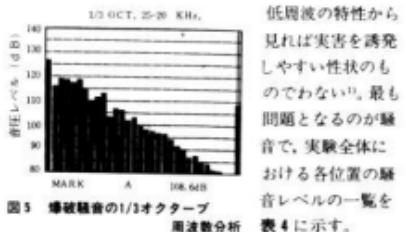


図5 爆破騒音の1/3オクターブ周波数分析

図5には騒音の分析例を示しているが、この種の騒音は100Hz以下の周波数成分が格段に高いのが一般騒音と異なる特徴である。

爆発音のことく騒音源が特定される場合、音源の持つ全音響出力レベル(PWL)<sup>5)</sup>から各所の騒音レベルの予想また対策を検討する方法がよく用いられる。

爆発音が幾何学的に球面拡散するとすれば、爆源からの距離(Rm)における騒音レベル(SPL)を表示すると、爆源のPWLは次式で定まる。

$$PWL = SPL + 8 + 20 \log R$$

表4 実船解体実験に伴う騒音

単位dB(A)

切削位置	爆源上り70m	同250m	同2400m
鉄船A	108(108)	* 98 (97)	77 (* 153)
* C	111(110)	95 (99)	79 (* 155)
* D	115(108)	97 (99)	77 (* 153)
* E	112(100)	99 (92)	72 (* 148)
連鎖船A	107(108)	92 (* 97)	77 (* 153)
* B&C	109(102)	97 (91)	71 (* 147)
* D	109(104)	94 (93)	73 (* 149)

式中20 log Rは、爆源からの距離によるエネルギー拡散に伴う距離減衰レベルを示す項である。

表4において音場として最も安定していると考えられる2400mのSPLから算出した音源のパワーレベルを同欄のカッコ内に示す。さらにその値から逆算した70m、250m位置における算出値をそれぞれの欄のカッコ内に示している。

実測値と大きく差がある部分は、風など天候の影響で音の伝播が乱されたためと考えている。環境条件が整った実験においては、薬量が定まればPWLはそれぞれの火工品固有の値を示すはずである。概ねではあるが、試作した火工品の本実験規模の消費ではPWLは150dB前後であり、今後この火口品を用いる際に各所の騒音レベルを推定したり、騒音対策を検討する上で参考すべき値である。

#### 4 結 言

今までの実験の経緯からみて、騒音の問題など懸念される点はあるが、この火工品による解体法は性能的には十分に実用性がある技術と考えられる。特に火工品に一般的なエマルジョン爆薬を用いたことはコストパフォーマンスを高め、一面ではこの火工品の実用性を上げるのに寄与している。

FRP魔船が年々増加しているが、今後は数の問題ばかりではなく魔船が大きくなっていくことが考えられる。そうなれば搬送することすら難しくなり、魔船の破砕処理の前工程として、この火工品によるブロック切断の技術が注目されだと考えている。

終わりに本研究は基礎実験から実船解体へ短期間に進めたため、十分な実験もせず短絡的に進めた部分もある。特に騒音については多くのデータを取りながら対策の検討までにはいたらなかった。これらの点を反省し、今後機会をみて再検討するつもりである。

#### 文 獻

- 1) 中塩 他：広島県西部工技研究報告，No32(1989).
- 2) 前田：都市発破について，石灰石，No224(1989)，1
- 3) 小林：碎石発破による地盤振動(その2)，石灰石，No226(1987)29
- 4) 中原：火薬学概論，産業図書(1987)
- 5) 日本音響材料協会：騒音対策ハンドブック(1967)

# ろう石の利用技術に関する研究（第2報） ろう石を主原料とする低膨張セラミックスの合成と応用製品の試作

藤本宗之, 山縣康男, 関 守雄, 丸下清志, 藏本範雄

## Synthesis of Low Thermal Expansion Ceramics from Roseki(Agalmatorite) and its Samples for Practical Use.

FUJIMOTO Muneyuki, YAMAGATA Yasuo, SEKI Morio, MARUSHITA Kiyoshi and KURAMOTO Norio

$\alpha$ -Cordierite and  $\beta$ -spodumene were synthesized from Roseki and  $MgCO_3$ (or  $Li_2CO_3$ ). XRD, thermal expansion, water absorption were measured. The results were as follows.

- (1) Monophase ceramics of  $\alpha$ -cordierite was recognized by XRD when excessive amount of  $MgCO_3$  was added to Roseki and fired above 1300°C. Thermal expansion coefficient of this ceramics were  $5.6 \sim 5.8 \times 10^{-6} K^{-1}$  (at 1000°C) and not enough low value. Excessive  $MgCO_3$  adding was effective to obtain a dense ceramics, but at the same time it was inclined to increase a molten.
- (2)  $\beta$ -spodumene was formed easily even in calcined body when  $Li_2CO_3$  was added. Thermal expansion coefficient of this ceramics were  $4.6 \sim 5.0 \times 10^{-6} K^{-1}$  (at 1000°C) and minimum water absorption ratio was 1.0%.
- (3) Porous ceramics(pore size 0.3~3mm) and stirring impeller( $\phi 100$ mm) were made for practical use.

キーワード：ろう石, ファインセラミック, 実業原料, 耐熱材料

### 1 緒 言

筆者らは広島県産ろう石の用途拡大を計るため、ファインセラミックスが使用されている分野へのろう石の利用を目標に実験を行っている。

前報<sup>1)</sup>では、ろう石に易焼結性アルミナを添加し、1400~1600°Cで焼成することにより、ムライトを主結晶相とするセラミックスを作成する実験を行った。

今回はろう石に添加する原料として、前回の実験で使用したアルミナ以外に炭酸マグネシウムあるいは炭酸リチウムを加え1200~1400°Cで焼成してコーディエライトやスピノジメンなどの低熱膨張性セラミックスを合成し、熱膨張係数と吸水率の測定を行った。

応用製品の試作は、ムライトの組成配合の原料を使用し、多孔質とスラリー攪拌用回転羽形状のセラミックスを作成した。

### 2 実験方法

#### 2.1 試料

ろう石：ろう石粉末（ろう石クレー：主要鉱物はバイロフィライトとクォーツ）は前報と同じ物を使用した。アルミナ：上記同様前報と同じ易焼結性アルミナ（昭和純金属性AL-160SG）を使用した。

炭酸マグネシウム：試薬炭酸マグネシウム（精質、片

山化学工業㈱）を使用した。試薬中のマグネシア含有量はEDTA滴定法で測定し40.96%であることを確認した。

炭酸リチウム：試薬特級炭酸リチウム（片山化学工業㈱）を使用した。

#### 2.2 燃結体の作成

コーディエライト系燃結体の作成：ろう石粉末に焼結後のアルミナ含有量がコーディエライト( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ )組成の比率( $2Al_2O_3 / 5SiO_2$ )となるように、易焼結性アルミナを添加した。さらに炭酸マグネシウムを同じく量論比の75~125% ( $1.5 \sim 2.5MgO / 5SiO_2$ )となるように加え、イソプロパノールを混合溶媒として8時間ポールミル（アルミナポール、ポリエチレンボット）で混合した。得られた泥漿は攪拌を行なながら減圧蒸留し、溶媒を留去した後乾燥器に入れ130°Cで一夜乾燥をした。乾燥物は碎いて100メッシュ全通とした後金型に入れ50kgf/cm<sup>2</sup>でプレス成形し1000°Cで1時間仮焼した。仮焼後再び100メッシュ全通となるように碎き、金型により500kgf/cm<sup>2</sup>で $20 \times 50 \times 5$ mmにプレス成形し本焼成を行った。焼成温度は1250°Cから1450°Cまで50°C区切り、最高温度の保持時間は1時間とした。スピノジメン系燃結体の作成：コーディエライトの場合とはほぼ同様に行った。炭酸リチウムの添加量はスポ

ジュメン ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) 組成の比率の80~120% ( $0.8 \sim 1.2 \text{Li}_2\text{O}/4\text{SiO}_2$ ) とし、仮焼温度は80%添加の物が900°Cで他はすべて800°Cとした。本焼成は1100°Cから1300°Cまで50°C区切りで、最高温度の保持時間は1時間とした。焼結体作成のフローを図1に示す。

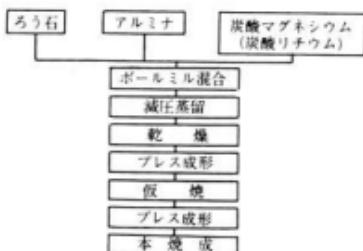


図1 低圧焼セラミックス作製フロー

### 2.3 焼結体の物性測定

前報と同様に行った。吸水率の測定は水中24時間浸漬により行った。熱膨張試験はリガク・サーモフレックス8141装置を使用した。

## 3 実験結果と考察

コーディエライトやスポジュメンは低膨張セラミックスとしてよく知られており、耐熱食器や燃焼器具などに利用されてきた。最近は自動車の熱交換器や排ガス浄化触媒担体等にも使用されている<sup>2)</sup>。ろう石を原料としてこのような低膨張セラミックスを合成した場合結晶鉱物の生成は容易で、量論比を多少外れた原料配

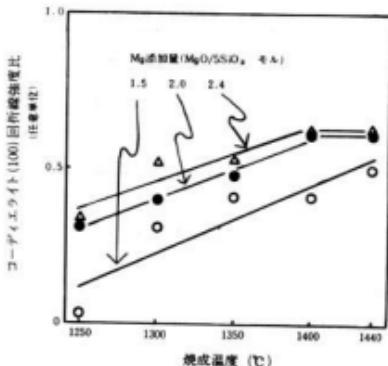


図3 Mg添加焼結体のコーディエライト生成量

合でも単一鉱物組成の物が得られた。しかしう石はアルカリ成分をほとんど含まないために焼結を助ける役割をはたす融液成分の生成量が少なく、特に炭酸マグネシウムを添加した場合、緻密な焼結体を得ることは困難であった。副原料であるマグネシウムやリチウムの添加量及び焼成温度が焼結体に及ぼす影響について記す。

### 3.1 炭酸マグネシウム添加の影響

#### 3.1.1 $\alpha$ -コーディエライト生成への影響

炭酸マグネシウムの添加量と焼成温度を変えて作成した焼結体に含まれるコーディエライトの量は前報同様定時計数法による粉末X線回折法から求めた。図2に量論組成配合 ( $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2 = 2.2/5$ ) の原料を

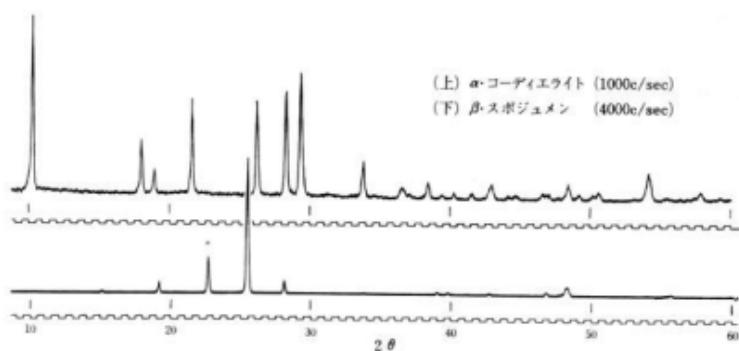


図2 焼結試料のX線回折図 ( $\text{CuK}\alpha$ , 30KV 15mA)

表1 焼結試料の熱膨張

試料名	熱膨張率(%)	熱膨張係数( $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) 室温~1000°C (1000°C)
試作ムライト	0.42	4.66 (1)
*β-スピジメン	0.43	4.60 (2)
*α-コーディエライト	0.50	5.58 (3)
シリコニア(PSZ)	1.06	10.4 (4)
アルミナ(焼結品)	0.93	8.1 (5)

(1)  $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$  (1600°C) (4)  $\text{Ti}-\text{Zr}-\text{TiO}_2$  (1500°C)  
 (2)  $2\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$  (1250°C) (5) 文献2)  
 (3)  $8\text{MgO} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{SiO}_2$  (1400°C)

1400°Cで焼成した試料のXRDパターンを示す。炭酸マグネシウムを添加し1250~1440°Cの範囲で焼成して得られた試料に認められた結晶はコーディエライトと(焼成温度が低い場合)クリストバライドだけであった。クリストバライドはろう石から生成した物である。クリストバライドの(101)面回折線とコーディエライトの(102)面回折線が重なるため、正確な量は不明であるが、1250°C焼成ではすべての試料中にクリストバライドが残っているものと思われる。図3に示すように、炭酸マグネシウムの添加量が増加し、焼成温度が上昇するに従い、コーディエライトの生成量は増加する。MgO量がコーディエライト生成に必要な量(理論量)よりも少ない場合には、焼成温度が1400°Cを越してもなお結晶量は増加しているが、必要量が過剰に加えた場合にはほぼ1400°Cで飽和に達し、それ以上の温度で焼成してもコーディエライトの量は増加していない。1440°Cで焼成した試料のうちマグネシウム添加量の多いものの一部に溶融が認められた。1400°C以下の焼成の場合、理論量以上のマグネシウムを加えた試料で結晶量が増加している理由として、コーディエライトの生成反応速度が遅いためか、あるいは原料ろう石の粒子径が数十μmと大きいため粒子の中心部まで反応に要する時間が不足していた等が考えられるが、焼成時間変化させた実験を行っていないので不明である。

### 3.1.2 热膨張への影響

焼成した試料の1000°Cにおける熱膨張係数を表1に示す。α-コーディエライトの生成量から推定して炭酸マグネシウムの添加量を変えた試料間の膨張係数にもっと大きな差が出ることを期待したが、ほとんど差が見られず、文献値<sup>3)</sup>と比較して係数そのものも予想外に大きかった。原因は非品質の存在によるものと思われる。

### 3.1.3 繊密化への影響

図4に示すようにマグネシウムの添加量が増加するほど、また焼成温度が高くなるほど焼結体の吸水率は

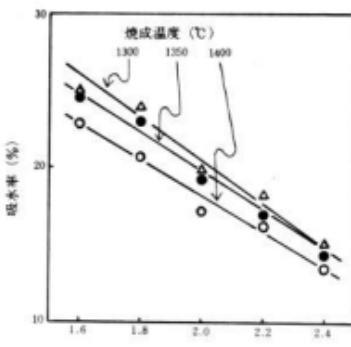


図4 Mg添加焼結体の吸水率

低下の傾向であった。しかし吸水率が10%以下の物は得られず、充分に焼結が進んでいないことを示している。焼成温度を1440°Cに上昇させたところ、マグネシウムの添加量の多いものは吸水率が0.1%程度まで低下したが試料が半溶融状態となった。

### 3.2 炭酸リチウム添加の影響

#### 3.2.1 β-スピジメン生成への影響

炭酸リチウムを添加した場合は、仮焼の段階で既にβ-スピジメンの結晶が生成していることがXRDで確認された。仮焼後の試料にはまだろう石に由来する石英のピークなどが残っているが、本焼成では1100°Cではほぼ完全なβ-スピジメン単相が得られた。焼成温度をこれ以上上げてもβ-スピジメンのピーク高さがほとんど変わらないことから、結晶量は焼成温度を上げても増加しないものと思われる。図2に量論組成配合 ( $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:4$ ) の原料を1300°Cで焼成した試料のXRDを示す。リチウムの添加量が多い試料では1300°C焼成で溶融が始まった。

#### 3.2.2 热膨張への影響

焼成温度が同じ場合、リチウムの添加量が多い試料ほど緻密な焼結体が得られており、理論量の120%のリチウムを添加した試料では1000°Cにおける熱膨張係数は $4.6 \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ の範囲内にあり、焼成温度との相関は見いだせなかった。この値はコーディエライトのばいと同様に文献値と比較して非常に大きな値であった。原因については非品質部分の影響によるものと思われる。

#### 3.2.3 繊密化への影響

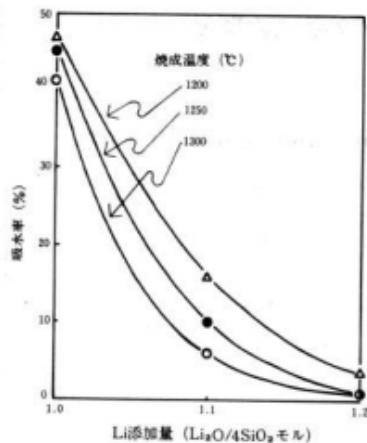


図5 Li添加焼結体の吸水率

リチウムの添加量はマグネシウムの場合に比べ、セラミック素地の緻密化に及ぼす影響は大きい。図5に示すようにスピジョーメンの理論量のリチウムを添加した試料は緻密化が進んでおらず焼結体の強度はきわめて低い。20%過剰に加えた試料では、吸水率を0%近くまで下げることが出来たが、試料が溶融変形してしまった。焼成温度幅は一般に言われているほどビアな感じはしないが、緻密な焼結体を得ることは非常に困難であった。

### 3.3 応用製品の試作

ろう石を主原料とするファインセラミックスの合成実験を行い、前報ではムライトを今回はコーディエライトと $\beta$ -スピジョーメンについて実験した。これらのうち、耐熱性が最もよく強度も比較的良好なムライトについて製品の試作を行なった。写真1上は多孔質セラミックスで、孔径は0.3~3mmの範囲で調整が可能である。前報にも記した通り、焼結体の強度は充分でなく、焼結後指で押すと簡単に壊れてしまうため焼結助剤の添加による強度向上が今後の課題である。写真1下はスラリーの攪拌等に使用する羽を考慮して鉄込み成形後焼成したものである。この場合も写真1上と同様に緻密焼結の問題を解決する必要を感じた。

## 4 結 言

ろう石を主原料として、これに易焼結性アルミニナと

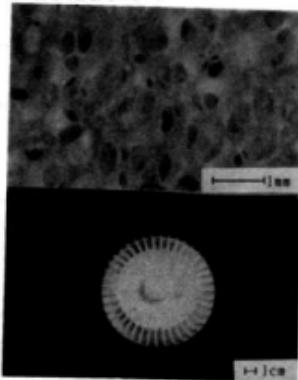


写真1 試作品（上：多孔質体、下：撹拌羽）

炭酸マグネシウムあるいは炭酸リチウムを添加焼成することにより、低膨張セラミックスである $\alpha$ -コーディエライトおよび $\beta$ -スピジョーメンを合成する実験を行い、次の結果を得た。

- (1) コーディエライトの理論組成量以上のマグネシウムを添加し1300°C以上で焼成して得られたセラミックスは結晶鉱物として $\alpha$ -コーディエライトのみが認められた。この焼結体の熱膨張係数は $5.6 \sim 5.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (1000°C) であった。焼結の進行には過剰量のリチウム添加が有効であったが溶融が起こりやすく、緻密な焼結体を得ることは困難であった。
- (2) リチウムを添加した場合 $\beta$ -スピジョーメンの生成は非常に速やかで、仮焼の段階で結晶の生成が認められた。しかし緻密な焼結体を得るためにには過剰量のリチウム添加と溶融温度付近まで焼成温度を上げなければならなかった。吸水率は最小0.1%のものが得られた。

## 文 献

- 1) 藤本, 関, 丸下, 廣木: 広島県西部工技研究報告 No.33(1990), 75
- 2) ファインセラミックス事典編集委員会編: ファインセラミックス事典, 技報堂出版(1987), 195
- 3) D.L.EVANS, G.S.FISHER, J.E.GEIGER, and F.W.MARTIN: J.Am.Cer.Soc. 63(1980) 11-12, 629(1980)
- 井川, 小田切, 今井, 浦部, 宇田川: 黒誌, 94(1986), 344

# 3次元部品のモデリング手法の開発

蒲田政信, 坂元康泰, 斯波信雄, 南良良治, 末永誠治, 萩原多津美\*

## Study on Modeling Method for Three-Dimensional Products

KAMADA Masanobu, SAKAMOTO Yasuhiro, SIBA Nobuo, NARA Ryouji, SUENAGA Seiji and HAGIWARA Tatsumi

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, they have to have a capability not only to manufacture products but also to develop new products for themselves. To take the side of them, we built framework of CAD/CAE(Computer Aided Engineering) system. This year we modeled piston for automobile and got some properties from this model. These are satisfying results.

In process of modeling, we've got some know-how concerning modeling method of three-dimensional products and basic relations between accuracy of analysis and time, element shape, node number.

キーワード：モデリング，ピストン，CAD，CAE

### 1 緒 言

自動車部品製造メーカーは団面による受注体制から仕様による機能受注体制へと移行しつつある。これに対応するためには製造能力の上にさらに製品開発能力を持たなければならない。さらに、製品のライフサイクルの短小化やニーズの変化に対応して、従来の試作と実験をベースとした製品開発プロセスではなくコンピュータによる解析をベースとした開発プロセスにより高度な商品価値を生み出すとともに開発期間、開発コストの低減を図る必要がある。

当センターでは本年度EWSクラスのCAE(コンピュータによる解析)システムを導入し、従来のパソコンクラスのCAD・CAEシステム等とはLAN(Thin-Ethernet)で結び「機械設計・解析システム」の骨格を構築した。本システムを用いて解析事例を蓄積し、アプリケーションプログラム等の開発を行い設計・解析能力を向上させる。また、企業への教育等を進める。これらにより各企業が製品開発能力を持つ上で必要な技術的支援を行うことを目的とする。

### 2 システム構成

当センターの機械設計・解析システムの構成を図1に示す。解析用アリ・ポストとして評価が高いIDEAS (SDRC社製)をメインプログラムとし、3次元の複雑部品のモーダラー及び解析として利用する。そして、パソコンクラスのCADとしてシェアを2分するmicroCADAMとAutoCADを2次元CAD及び各企業からの形状データ入力用インターフェースとして用いる。

また、2次元の簡単な形状の強度・熱解析にはANSYS-PCを用いる。各プログラムとはIGES、DXF、ユニバーサルファイル等を介してデータの受け渡しを行う。

複数のCAD、CAEプログラムを用いて設計・解析を行う過程で、各プログラムから生成される(形状・解析)データをユーザーにとってより価値の高いデータに加工・編集するプログラムを開発する必要がある。今年度は下記プログラムの開発を行いシステム内に組み込んだ。

- 1) 多量の3次元データ(ユニバーサル形式)から必要なデータを選別するプログラム
- 2) 全面積エネルギー量・メッシュ面積を算出するプログラム(シェル要素)
- 3) 要素形状の“ゆがみ度”チェックプログラム(シェル要素)

### 3 三次元部品のモデリング

ソリッド・モーダラーで作成される3次元モデルのデータはデザイン・解析・加工・干涉チェック等多くのアプリケーションの共通データベースとなり得る。特に3次元形状の代表部品である自動車用ピストンはデザインbyアナリシス(解析値によって形状が決定され、人間の美観等に影響を受けない)という特徴を持ち、解析(及び実験)による精密な設計開発を行うことは不可欠となっている。よって、自動車用ピストンのモデリングをマツダ精密㈱と共同で行い、解析のためのモデリング手法について検討を行った。

自動車用ピストンのモデルは図2のように約20のサ

\*マフダ精密㈱

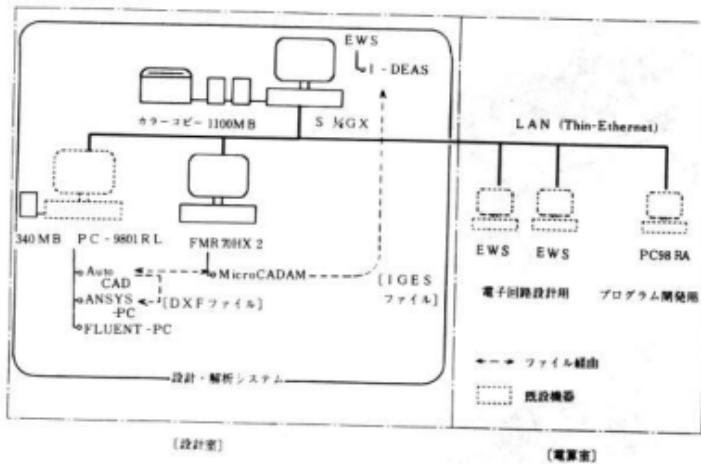


図1 システム構成図

ブ・オブジェクトのブーリアン処理(物体間の和や差などの集合演算)により作成した。サブ・オブジェクトはブリミティブ(基本形状)またはプロファイル(2次元曲線)のスキン処理(面張り)により作成されている。ピストン内部は自由曲面形状になっているが、スキン処理を行う方向及びプロファイル間隔の選定がこの自由曲面形状の良否につながる。

生成されたモデル例を図3に示す。実験と計算による特性値(容積、重量)の比較によりモデルの精度上の検証を行うことができ、結果は満足できるものであった。

用途により、表1に示す2種類のモデルが生成できるようにサブ・オブジェクトを作成した。簡易モデルにより概略解析を行い、解析手順、精度等を把握した後に詳細モデルによる解析を行うことは全体として解析時間の短縮につながると思われる。

名 称	用 途
詳細モデル	特性値(物理情報)の計算 最終形状の解析 (加工用NCデータ変換)
簡易モデル	概略解析

表1 ピストンモデルの用途

自動車用ピストンをソリッドモデルとして作成することにより下記の効果が生じる。

1)正確なソリッドモデルを作成することにより、従来

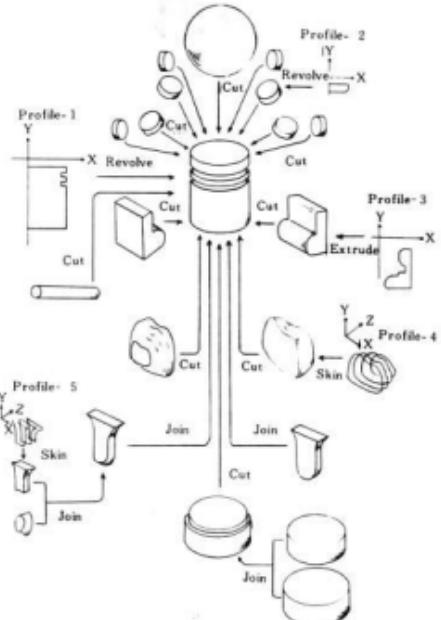


図2 ピストンのオブジェクト構成図



図1 ピストン モデル

- 導くことが困難であったクラウン容積等の特性値を算出することが可能となる。
- 2) 従来ピストンの解析モデルの作成（メッシュ作成）には約300時間を要していたが、3次元のモデリング機能を利用すれば初めてのオペレータでも約80時間で可能となる。オペレータ能力が上昇すればさらにその1/3程度で可能となる（学習効果）。
  - 3) モデル形状の変更は過去の形状データと生成過程データ（図2におけるブーリアン手順）を利用するこにより容易となる。

#### 4 メッシュ作成に関する基礎データ

作成されたモデルを用いて強度解析等を有限要素法により行う場合、モデルを多数の要素に分割する必要がある。要素数と解析精度、解析時間の関係を把握することは今後多数の解析事例を扱う上で事前に必要な

ことである。よって、これらの関係について考察を行った。

##### 4.1 ノード数と解析精度の関係について

中央に穴があいている平板の応力解析を行った（図4参照）。この形状は形状係数（応力集中係数）の理論解がわかっているので、ノード数の違いによる解析精度の比較検討に適するとと思われる。一般に解析値は理論解より小さい値となるが、ノード数100程度の要素で理論解の10%誤差内に入っている。ノード数をこれ以上増加しても（解析時間も費やしても）解析精度の向上にあまり寄与しないことを示している。

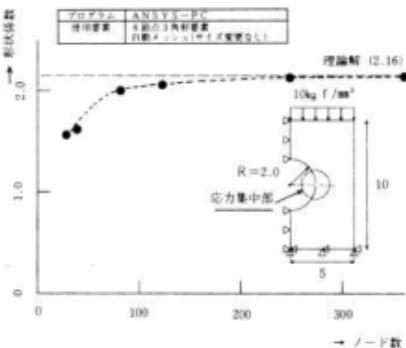


図4 円孔の応力集中場の解析精度

##### 4.2 ノード数と解析時間の関係について

要素数を増加させると解析効率上下記の欠点が生じる。

- 1) 要素分割時間が大きくなる
- 2) 局所的にゆがんだ要素ができる可能性が高くなる
- 3) 境界条件の設定が面倒になる
- 4) 解析演算時間が大きくなる（自由度の2乗に比例すると言われている）。
- 5) 解析結果の検討処理時間が大きくなる

ノード数が増加すると要素分割時間、解析演算時間は図5のように極端に増加するため、必要な解析精度以上の要素分割を行わないことが望ましい。

##### 4.3 メッシュ形状について

最近はモデルの「自動要素分割」機能をもつ解析システムが多くなりオペレータの労力を軽減している。しかし、複雑形状モデルの要素分割を行う場合はあ

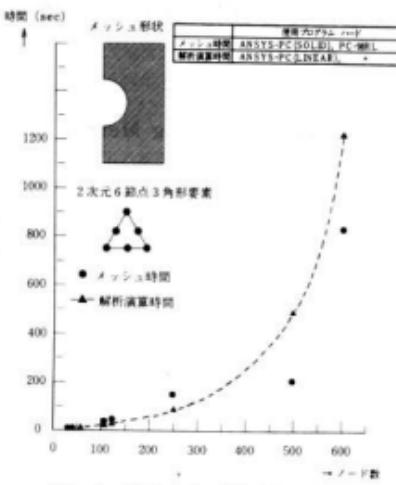


図5 ノード数とメッシュ時間、解析時間の関係

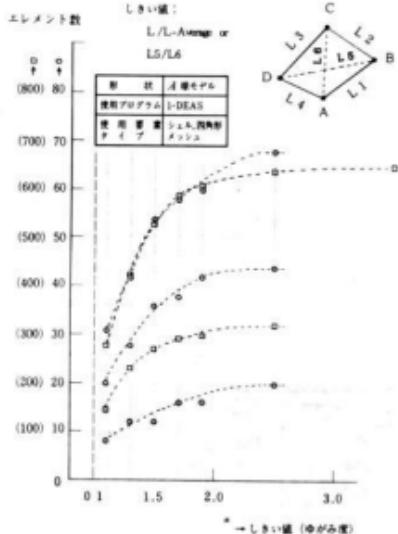


図6 要素数と要素形状の関係

る程度オペレータの判断が必要になる。なぜなら、

- 1)応力集中が発生しそうな箇所(応力値変化が大きい箇所)は要素分割数を多くしなければならない。
- 2)局所的な要素サイズの変更を行うと要素の極端な“ゆがみ”が生じ解析精度に影響を与える。

従って、利用するシステムの自動要素分割による要素形状と解析精度の関係を把握することは必要である。その前段階として自動要素分割機能による要素形状を調査した。図6にみられるようにI-DEASでは要素数の増加による要素形状分布の変化はほとんどみられない。しかし、要素数が多くなると局所的にゆがみ度の大きいメッシュが生成され、かえって精度が悪くなる可能性があるため注意を要する。

#### 4.4 今後の展開

今年度作成した自動車用ピストンのモデルを次年度からは解析を利用していく。その前段階として簡易モデルによる解析を行い要求する精度と要素数、処理時間の関係を把握し、CAEシステムの運用効率を上げる予定である。

### 5 結 言

本年度は当センター内に「機械設計・解析システム」の骨格を構築し、下記のことを行った。

- (1) 3次元機械部品の代表例である自動車用ピストンのモデルをコンピュータ上に作成し(ペーパーモデル)、モデル生成方法の検討を行った。また、モデルから特性値を得ることにより形状の信頼性チェックを行った。結果は満足できるものであった。
- (2) 多量の3次元モデルデータから必要なデータを選別するプログラムや全垂みエネルギー量を算出するプログラム等、解析を行う過程で必要なアプリケーションプログラムを開発することにより周辺の環境整備を進めた。
- (3) 強度解析を行う場合必要なメッシュ作成に関する基礎データ(ノード数と解析時間、要素形状等の関係)を得た。

### 文 献

- 1) 馬 紀夫:構造設計CAEシステムにおける境界要素法の適用効果に関する研究、委託研究報告書(1990)
- 2) 津嶋英哉:実践CAE入門、マグロウヒルブック

# 画像処理によるプリント基板検査工程の自動化に関する研究

馬場祥宏, 打田澄雄, 檜垣和生, 岡本正幸

## Print Circuit Board Inspection Using Image Processing Method

BABA Yoshihiro, UCHIDA Sumio, HIGAKI Kazuo and OKAMOTO Masayuki

A number of Print Circuit Board (PCB) have been used as electronics circuit for computers, measuring instruments, machine tools and so on. We have manufactured for trial an automatic inspection system for PCB defects using image processing method with ITV camera and computer.

- (1) Inspect the difference between a sample and the standard pattern.
- (2) Move the image pattern in frame memory within the accuracy of mechanical movement method for taking coincident position.
- (3) Use the gravity position values of window for taking coincident position.
- (4) In order to get a fine image, lighting with a red LED that is complementary color of PCB base color green. It takes about 1 second to inspect one field of vision ( $8 \times 7.5 \text{ mm}^2$ ), and smallest defect size that can be found is 0.1mm.

キーワード：画像処理，外観検査，プリント基板，CCDカメラ，自動検査

### 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。

電子回路用プリント基板においても、年々その生産量が増大し、また高密度化の要求に応えて微細化が進んでいるが、電気的特性検査ではチェックできない外観検査は、そのほとんどを人間のパターン認識能力を利用した目視検査に頼っているのが現状である。

この検査作業は、

- (1) 長時間にわたって、集中力を維持するのが困難であり、見落としが発生しやすい。
- (2) 検査基準に個人差によるバラツキがあり、品質が安定しない。
- (3) 眼球を酷使する作業であり、労働衛生上、好ましくない。

などの問題点が指摘されており、自動化が強く望まれている。

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、プリント基板の製造工程で発生する欠陥を自動検査するシステムを試作した結果について報告する。

### 2 プリント基板の欠陥

プリント基板の欠陥としては、表1に示すようなものが報告されている。特に発生頻度の高いのはハンダ過剰によるショートとハンダ不足による断線であり、本報告ではこの2つを対象とした欠陥検出を検討した。

写真1に検査対象としたプリント基板を示す。

表1 プリント基板の欠陥

ハンダパターン に生じる欠陥	ハンダ過剰によるショート ハンダ不足による断線 ブローホール
配線パターン に生じる欠陥	配線パターンのショート 配線パターンの断線

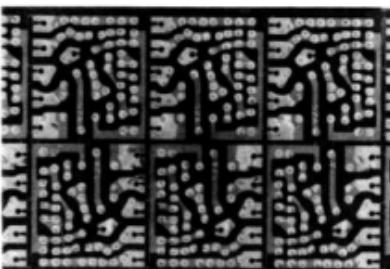


写真1 検査対象プリント基板

### 3 システム構成

- プリント基板欠陥検出システムの構成を写真2に、  
ブロック図を図1に示す。
- パーソナルコンピュータ PC9801RA5(日本電気㈱)  
システム全体のコントローラ。画像入出力、画像演算、XYテーブルの制御を行う。CPU:80386(16MHz)。
  - カラーCRT  
画像処理結果の表示用。
  - 画像メモリボード ED-1182(㈱エディック)  
512×480画素、白黒8ビットの画像メモリボード。
  - CCDカメラ KP171(㈱日立電子)  
画像入力用カメラ 739×484画素。
  - 白黒CRT  
カメラからの入力画像のモニタ用。
  - 赤色LED照明  
プリント基板に、光を均一に与えるのに使用。
  - XYテーブル  
プリント基板移動用のXYテーブル。



写真2 システムの構成

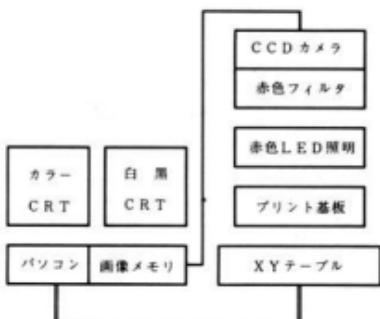


図1 システムブロック図

### 4 光学系

画像処理においては照明、レンズ、フィルタなどの光学系が極めて重要である。良い光学系を用いることにより、以後の画像処理を高速かつ効果的に行なうことが可能になる。

今回、検査対象としたプリント基板は、複雑な立体形状をしたハンダ面を有しており、その良好な画像を得るために、プリント基板コーティングの緑色の補色である、赤色LED照明を側方より照射し、赤色フィルタを通してCCDカメラで撮像する光学系を採用した。

### 5 検査手法

プリント基板の欠陥を高速に検出するため、以下の画像処理手法を用いている。

- (1) あらかじめ正常品の画像を登録しておき、検査品の画像との一致検出により、欠陥検出を行う。
- (2) 一致検出で欠陥を検出するためには、機械的位置合わせだけでは困難な画素単位の位置合わせが必要となる。これを実現するため、良品画像とともに位置合わせ情報を併せて登録し、これを用いて画像メモリ内の画像の平行移動を行う。
- (3) ここで使用した位置合わせ情報は、図2に示すように、正常品画像において、特定のハンダパターンを囲むウインドウの始点(XS,YS)と終点(XE,YE)およびそのウインドウ内の画像の重心(XG,YG)である。検査品画像において、同一ウインドウ内の重心が(XG',YG')である場合には、検査品画像を水平方向にXG-XG'、垂直方向にYG-YG'だけ平行移動した後、一致検出を行い、欠陥を検出する。

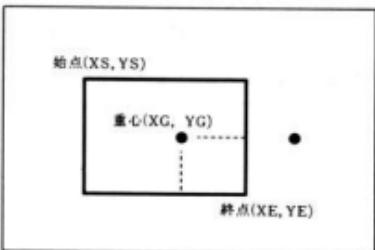


図2 位置合わせ情報

以上の欠陥検出手法は、すべてソフトウェアで実現している。メインルーチンはプログラム修正の容易なBASIC言語を用いたが、処理速度を要求される部分はすべてアセンブリ言語でサブルーチン化し、高速化を図った。図3に欠陥検出ソフトウェアのフローチャートを示す。

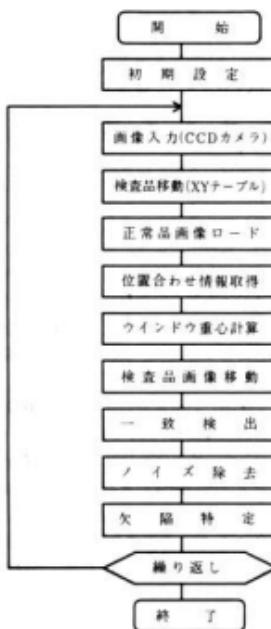


図3 欠陥検出ソフトウェアのフローチャート

コントラストの良好な画像の場合、検査速度は1両面 ( $8 \times 7.5\text{mm}^2$ )あたり1秒、検出可能最小欠陥は0.1mmであった。不良品の検出率はほぼ100%であるが、良品を不良品と判定する誤報率が高い(約10%)という課題が残った。これは、ハンダ面に着目した良品データでは、良品間のバラツキが大きく、単一データのみで

全ての良品をカバーしきれないためである。

誤報率を下げる解決策として、照明方法を改善するとともに、ハンダ面のみではなく基板面にも着目したデータを利用するべく、工業用テレビカメラを白黒からカラーに変更し、カラー画像処理を行うことを検討中である。

ここで用いた画像処理技法は文献<sup>[1,2,3]</sup>をプリント基板検査用に変更、改良したものである。また、プリント基板外観検査については文献<sup>[4,5,6]</sup>、画像処理一般についても文献<sup>[7,8]</sup>が詳しい。

## 6 結 言

プリント基板の製造工程において発生する欠陥を、画像処理技術を用いて自動検査するシステムを試作した。検査速度と検出可能最小欠陥はほぼ満足できるものであったが、良品を不良品と判定する誤報率が高いため、照明方法の改良、画像処理のカラー化等により、誤報率を下することが今後の課題である。

## 文 献

- 1) 馬場、椿垣：画像処理による液晶表示器の欠陥検査、広島県西部工技研究報告、No.30(1987)、23
- 2) 馬場、椿垣、永山、坂元：高速画像処理による液晶表示器の欠陥検査、広島県西部工技研究報告、No.32(1989)、23
- 3) 画像処理システム研究チーム：画像処理サブルーチンライブラリ、(昭和61年度広島イノベーションチーム共同研究)勧広島県産業技術振興機構、(1982)
- 4) 画像応用技術専門委員会：ハンダ目視検査の自動化技術、精密工学会専門講習会資料、(1988)
- 5) 小田原：CCDカメラを用いた基板外観検査システム、センサ技術7(1987)12,49
- 6) 検査の自動化調査専門委員会：外観検査の自動化、電気学会、(1984)
- 7) 長尾：ディジタル画像処理、近代科学社(1978)
- 8) 島脇：画像理解のためのディジタル画像処理、昭晃堂、(1988)

# 光通信による生産工程のFA化（LANの構築）に関する研究

田尾博幸, 岡田芳雄, 池田哲宏, 吉野信行, 岡本正幸, 南良良治

## Studies on the Advanced FA-LAN System

TAO Hiroyuki, OKADA Yoshiro, IKEDA Tetsuhiro, YOSHINO Nobuyuki, OKAMOTO Masayuki and NARA Ryoji

A purpose of FA (Factory Automation) or FMS (Flexible Manufacturing System) is how to realize the job shop type production system in manufacturing environment effectively. Concretely, the production system in productive action such as accept of order, processing, construction, inspection and shipment of product are how to be controlled and managed effectively.

From these points of view, in previous study, we constructed an FA system using fiberoptic LAN (Local Area Network), paying special attention to the reduction of labor and automated manufacturing machines.

In this study, we have developed a low-priced pattern recognition system by means of Fuzzy theory, suitable for the job shop type production, in an inspection process of FA-LAN system that constructed in previous study, and the effectiveness of this system is experimentally confirmed by means of some samples of industrial product.

キーワード：ネットワーク、自動化、パターン認識、ファジィ集合

### 1 緒 言

FA及びFMSという概念が定着して久しいが、これらの意図するところは、多品種少量生産をいかに効率的に実現するかにある。つまり受注から出荷に至るまでの生産活動における生産システム全体の効率的な制御と管理を行うことである。従ってコンピュータにより生産工場全体の制御と情報管理を行うことを狙いとしている。そこで、昨年度は光LANを使用し、工場の省力化、自動化に主眼をおいたFA-LANシステムの構築を図った。

本年度は、このFA-LANシステムに知識工学を導入し、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開発、生産工程の一層の自動化、知能化等の高度化を図ることを目的にした。

### 2 FA-LANシステム

FA-LANシステムの外観を写真1に、またシステム構成を図1に示す。

システムは、前報<sup>1)</sup>のとおりシステム全体の流れを集め中央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が、FA用LAN (SYSNETシステム: オムロン㈱)で接続されている。

本年度は、加工工程をドリリングマシンからモデリングマシンに変更、また検査工程ではファジィ理論を利用したパターン認識システムを開発することにより、FA-LANシステムの機能の充実を図った。

モデリングマシン(NCベッド型フライス盤INC-20: 関井上高機械)の外観を写真2に、また仕様を表1に示す。モデリングマシンは、RS-232Cインターフェイスを介してパソコンと接続されており、これにより



写真1 FA-LANシステムの外観

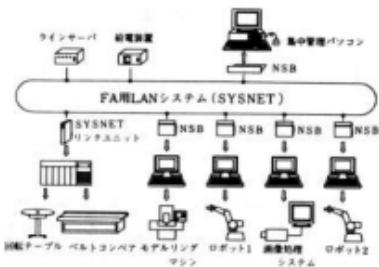


図1 FA-LANシステム構成図

制御される。ワークは、パソコンからのリレー出力で制御されたエアーマシンバイス（神共立製作所）で固定され、加工される。



写真2 モデリングマシンの外観

表1 モデリングマシンの仕様

テーブルの大きさ(mm)		長さ550×180		
運動範囲(mm)		X軸	Y軸	Z軸
200	200	200	250	
切削送り速度(mm/mm)			1~200	
半送り速度(mm/mm)		X軸	Y軸	Z軸
		1.0	0.00	5.000
主軸端形状		コレットチャック 最大12φ		
工具物質量(kg)		60		
N	C	装	置	FANUC NC装置

### 3 ファジ理論を使用したパターン認識システム

現在、工場では品種の多様化により、種類やタイプの異なる製品が随時生産ラインを流れているが、これに対応できるフレキシブルなシステムの構築が急務となっている。そこで、生産ラインを流れてくる加工部品等を対象として、これらをカメラで捉え認識するシステムを構築した。この場合、高価な画像処理専用ハードウェアを用いずファジ理論を導入、実時間内の処理を目標とした。

#### 3.1 パターン認識システムハードウェア

パターン認識システムの外観を写真3に、ハードウェア構成を図2に示す。

パターン認識システムのハードウェアは、パターンを撮像するCCDカメラ、カメラからの画像をA/D変換して8ビットに量化し、記憶するフレームメモリ、フレームメモリの内容を表示するモニタ、フレームメモリの画像を処理するパソコンで構成されている。パソコンは、32ビットのCPUを持つ日本電気㈱のPC-9801RA5で、高速な画像処理が容易であるとともに40Mバイトのハードディスクを内蔵しているため多量の画像を高速に格納、呼出が可能である。



写真3 パターン認識システムの外観

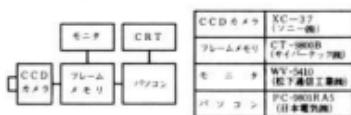


図2 パターン認識システムハードウェア構成

#### 3.2 パターン認識システムソフトウェア

パターン認識は、パターンをその特徴量によって構成される特徴空間へと写像したとき、一般的なパターン分類問題として捉えることができ、統計的パターン識別理論が利用できる<sup>2)</sup>。しかし、実際の実用的なパターン認識装置では、処理時間を短縮するために、識別理論を簡略化した識別木（決定木、判別木とも呼ぶ）を用いてパターン分類を行うことが多い。この識別木は、与えられた個々の特徴量に基づく条件判定の組み合わせであり、識別木の各段（節点）で1個の特徴量に関して判定を行い、それを階層的に組み合わせることによって全体の識別論理を表現する。

識別木の例を図3に示す。

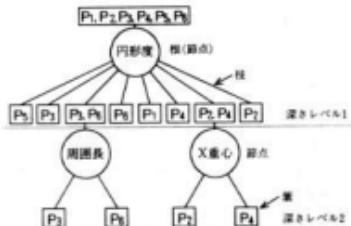


図3 識別木例

今回採用したパターン認識方法は、上述の識別木による認識であり、変動要因のある特徴量データを扱う

ためにファジィ集合の概念を導入して実現した。このソフトウェア構成を図4に示す。

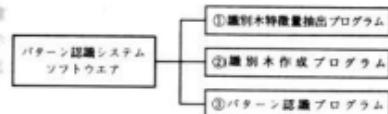


図4 パターン認識システムソフトウェア構成

### 3.2.1 識別木特微量抽出プログラム

昨年度開発した画像処理プログラムに、識別木作成に必要な各条件の設定、特微量を抽出、格納する機能を付加、また特微量抽出機能を強化した。

抽出できる特微量としては、図形の大局的な形状を捉えるための外接長方形や図形の中心位置を表す重心の他に、対象となるパターンが、位置ズレあるいは回転している場合にも使用できる以下のような特微量を用意した。

○面積：領域を構成する画素の数。

○周囲長：基本的には連結成分のまわりの境界画素数となるが、デジタル図形特有の誤差が生じるので補正が必要となってくる。この簡易的な補正として、斜め方向の隣接は、垂直・水平方向に対して $\sqrt{2}$ 倍する方法があるがこれでは最大約8.3%の誤差が生じる。そこで、一つの境界点から、その隣接する2つ先の境界点までの方向を考慮することとした。これにより、処理時間をあまり必要とせずに最大理論誤差を約2.8%とることができる。

○円形度：領域の形状を表す1つの方法で、面積をA、周囲長をPとするとき $A/P^2$ で表され、領域が円形の場合に最大値1をとり、領域の形状が粗長いほど値が小さくなる。

○モーメント特徴：慣性積円体を想定し、このときの横円の長軸、短軸の長さ、また長軸とX軸とのなす角、長軸と短軸の比率。

### 3.2.2 識別木作成プログラム

識別木を構成するために最も重要なことは、各段での特微量を用いるかである。つまり、どの特微量を用い、どのように組み合わせれば識別確率が高く、かつ高速に識別が行えるかということであるが、これをオペレータが判断して、識別論理を組み立てることは、対象の種類も多く複雑になってくれば一般に困難である。本プログラムは、文献3)で紹介された識別度、余裕度等の概念を導入し、識別論理を自動的に作成する。これによりオペレータは単に対象をシステムに“教示

する”だけで最も確率の高い、かつ処理の速い識別ソフトウェアを自動的に作成することができる。

識別木を作る手順は、以下の通りである。

- (1) 各パターンごとに識別木特微量抽出プログラムで抽出した特微量を読み込む。
- (2) 特微量ごとに、各パターンの抽出特微量に対する変動幅を考慮して、メンバシップ関数を作成する。

これは、撮影された画像が、撮影系、撮影条件や雑音の影響を受けるため、特微量データの再現性に問題があり、本来これらの影響を予め取り除くことが望ましい。しかし、このための補正を行うには、何らかの前処理が必要であり、余分な時間がかかる。そこで予めデータに幅を持たせることにより、この前処理を省略し、実時間処理を行えるようとする。

対象となるパターンが $P_1 \sim P_6$ のときの各パターンの特微量メンバシップ関数分布図例を図5に示す。

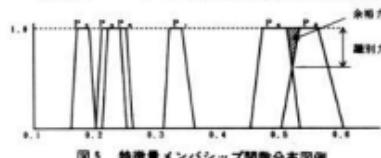


図5 特微量メンバシップ関数分布図例

- (3) 各特微量ごとに各々のパターン同士が識別できる程度を表す、図6(a)に示すような識別度表を作成する。

$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$	$P_6$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$P_5$	$P_6$
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.39	0.16	0.25	0.28	0.13	1.00
1.00	0.38	1.00	1.00	1.00	1.00	0.62	0.01	0.73	0.60	1.00	1.00
1.00	1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	0.50	0.02	0.00	1.00	1.00	1.00
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.62	0.48	1.00	1.00	1.00	1.00

(a) 識別度表

(b) 余裕度表

図6 識別度／余裕度表例

これは、図5で示したようにパターン同士のメンバシップ関数が交差している部分の谷の深さで表し、完全に識別できれば1の値をとる。ここで全ての識別度表を重ね合わせ、各成分を大きな値に更新する。もしこの結果、1の値をとらない成分が1つでもあれば、そのパターン間の識別のために、新たな特微量の導入が必要である。

- (4) 各特微量ごとに識別を行うときの余裕の程度を表す表を作成し、範囲をその特微量の余裕度として用いる。余裕度表の例を図6(b)に示す。

これは、パターン同士でメンバシップ関数間の谷の面積（図5参照）を正規化したもので、2つのパター

ンのメンバシップ関数が離れていればいるほど大きな値をとり、識別する際の余裕となる。

(5) 余裕度の大きい特微量からそれに対応する識別度表を重ねる。このとき各成分を大きな値に更新し、全ての成分が1になった時点でパターンを識別するのに十分な特微量集合が求まり、使用する特微量を特定できる。ただし今回は、全ての特微量がほぼ同時に抽出されるので、使用特微量の特定は行っていない。

(6) 余裕度の最も大きい特微量を識別木の根に配置する。

(7) 根に配置した特微量における各パターンのメンバ

シップ関数により、枝を配置してパターンの分類を行う。

(8) 全ての枝に配置されたパターンの数が1になる(葉の決定)まで、枝の先の節点に特微量を配置し、その特微量における配置パターンのメンバシップ関数により枝を配置、パターンを分類する。

識別木作成プログラムのフローチャートを図7に、また識別木作成途中の画面表示を図8に示した。

### 3.2.3 パターン認識プログラム

このプログラムは、集中管理パソコンからの指示により対象パターンの特微量を抽出し、識別木を作成すると、最大深さレベル3、節点(根を含む)数16、枝数58、葉数43の識別木ができた。この識別木を利用して認識の実験を行ったところ平均1秒弱で認識することが可能であり、実用上十分であることが分かった。

### 3.3 パターン認識結果

実際に11種類のパターンについて特微量を抽出し、識別木を作成すると、最大深さレベル3、節点(根を含む)数16、枝数58、葉数43の識別木ができた。この識別木を利用して認識の実験を行ったところ平均1秒弱で認識することが可能であり、実用上十分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を図るために特微量の抽出が大部分の時間を占め、識別木による認識時間はわずかであることから、特微量抽出ルーチンの改良あるいは、CPU速度の速いパソコンなどを使用する必要がある。

## 4 結 言

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開発した。これは、ファジイ理論を導入することにより、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で、対象物体の形状認識が短時間で可能となった。またこのシステムは、エリアパターンの比較を行う多くの応用や表面の欠陥検出、さらに重心、傾き等の検出によるロボットの眼としての応用など、幅広い応用が考えられ、ロボットの実用的な視覚機能実現への足がかりとすることができた。

## 文 献

- 1) 田尾他:光ネットワークによるFA-LANシステムの開発、広島県西部工技研究報告、No.32(1990)21
- 2) 田村進一編:FAのための画像処理技術、工学研究社(1988)
- 3) 廣田薫:ファジィロボット、数理科学、サイエンス社、No.284(1987)

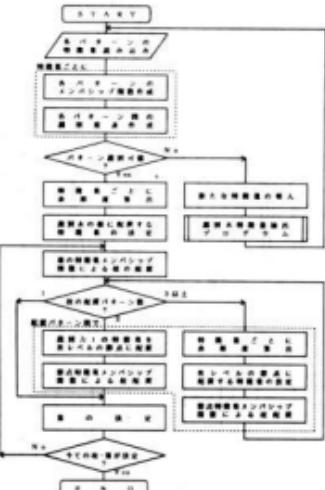


図7 識別木作成プログラムフローチャート

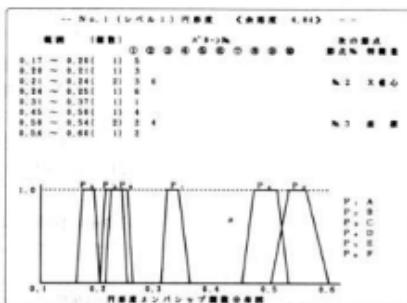


図8 識別木作成画面表示例

# EMI（電磁波障害）防止エキスパートシステムの開発

榎垣和生、岡本正幸、馬場祥宏、打田澄雄

## Expert System for Preventive Measure of EMI

HIGAKI Kazuo, OKAMOTO Masayuki, BABA Yoshihiro, and UCHIDA Sumio

In preliminary stage, it takes a long time and some special knowledges to find the most effective preventive measure of EMI (Electro-Magnetic Interference), because this phenomenon is very complicated and an especially high skilled technique is required.

So we developed an expert system for preventive measures of EMI by using OPS83 is a programming language for developing expert systems. To summarize our interpretation of the results we can explain as follows.

This system, consisting of the EMI measuring instruments (Spectrum Analyzer, Tracking Generator and Biconical antenna or Search coil), the expert system for preventive measures of EMI, the data base systems of EMI shielding parts or shielding technique, and the utility of calculation for EMI, can select quickly how to prevent of EMI without special knowledges.

キーワード：電磁しゃへい、電気きょう体、設計、電磁干渉、導電性高分子

### 1 緒 言

電磁障害波の伝搬経路は複雑で、これを防止するには豊富な経験と実績が要求される。電磁波障害の防止はプリント基板、信号および電源ケーブル等から漏洩するノイズに対する発生源対策、機器筐体および開口部から漏洩するノイズに対する電磁波シールド材料による伝搬経路の遮蔽等によって実施される。

これらの対策はノイズの伝搬経路、用途、周波数、必要とする減衰量、ノイズ源等に応じて検討しなければ有効な遮蔽効果は得られない。そこで、これまで実施してきた防止手法を具体的な対策事例に基づき選択するためのEMI防止エキスパートシステムを開発した。

エキスパートシステム構築ツールは頭痛診断システム<sup>1)</sup>、溶接施工要領書作成支援エキスパートシステム<sup>2)</sup>をはじめとして多くの使用実績を有するOPS83を使用した。

### 2 測定装置の概要

システムはサーチコイルによる電磁波ノイズの発生源探査及びシールド材料の遮蔽効果測定のための測定器で構成される測定部、パーソナルコンピュータを使用した測定結果に基づき対策手法を検討するための推論部及び推論結果に基づき具体的な対策材料を選定するためのデータベース、さらに測定できない試料については計算により遮蔽効果を推定するための各種計算ユーティリティ等からなるソフトウェアで構成される。エキスパートシステムの操作フローチャートを図1に示す。

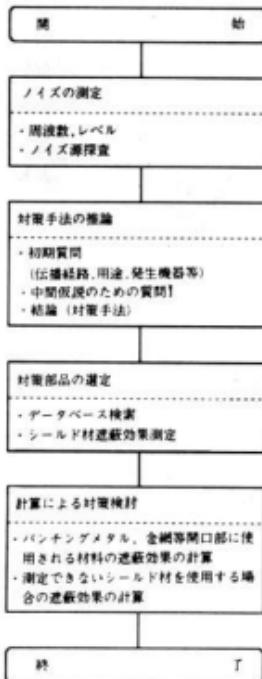


図1 EMIエキスパートシステム  
操作フローチャート

## 2.1 放射性および伝導性ノイズ測定装置

測定装置の構成および外観を図2、写真1に示す。測定装置はスペクトラムアナライザ（アンリツ㈱ MS2601A:9kHz～2.2GHz）、サーチコイル、バイコニカルアンテナ、疑似電源回路網、EMIクランプ等から構成され、伝播経路の違いによる各種の測定法が可能である。

伝導性ノイズの測定はCISPR（国際無線障害特別委

員会）、VCCI（情報処理装置等電波障害自主規制協議会）で規定された方法で測定が可能であるが、放射性ノイズはオープンサイトか電波暗室等の測定環境が必要である。

発生するノイズの周波数、レベル等の特性および伝播経路の探査・測定を本装置で行う。

## 2.2 遮蔽材料の評価測定装置

機器筐体および開口部に使用する材料の電磁波遮蔽性能の評価を行う。

遮蔽効果の測定には前報<sup>3</sup>と同様にスペクトラムアナライザ、トラッキングジェネレータ（アンリツ㈱：MH680B）、プリアンプ（ヒューレットパッカード：8447D）、パーソナルコンピュータ（エプソン㈱：PC-286ST）を使用し、10MHzから1,000MHzの範囲で測定を行なう。なお、シールド材の遮蔽効果評価器は数種類の評価器（アドバンテスト法、KEC法、ASTM法等）が使用できる。

シールド材料は評価器によって異なる結果を示すため評価器による違いを把握しておく必要がある。

## 3 EM防止エキスパートシステムソフトウェア

エキスパートシステムはOPS83エキスパートシステム構築ツールを使用した。OPS83の機能はつぎのとおりである<sup>4)</sup>。

- 1) C言語により記述されており、C言語とのリンクが容易である。
- 2) コンパイラ言語である（実行は機械語レベル）。

写真1 システムの外観

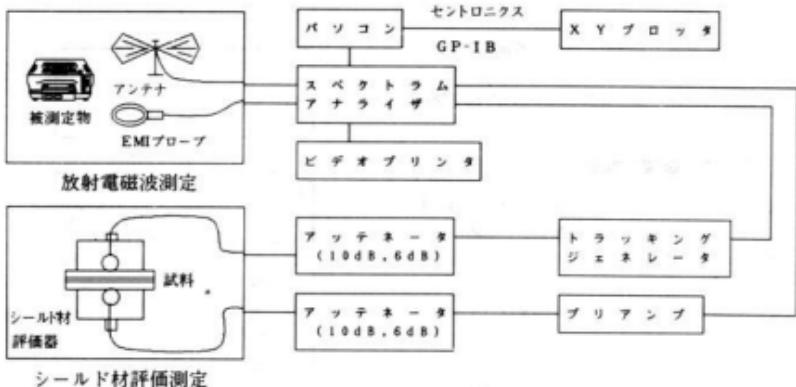


図2 測定システムの構成

## 入力データ

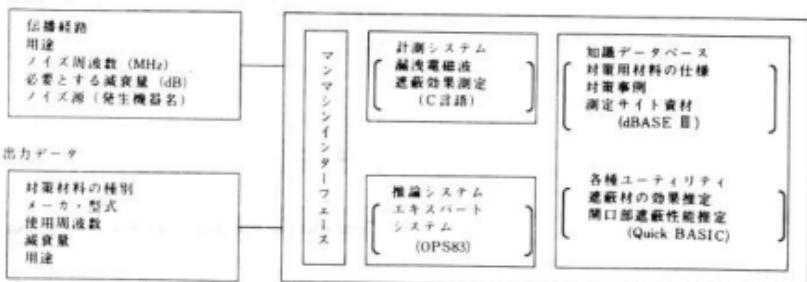


図3 システムの概要

- 3) 手続型プログラミングおよびルールベースプログラミングが可能。
- 4) RETEマッチアルゴリズム使用。
- 5) 推論エンジン(Shelllops)のカスタマイズが可能。

システムの概要を図3に示す。  
システム使用開始時のメインメニューを図4に示す。

シールドケーブル、シールド材を選定し、ノイズの伝播経路、用途、周波数、要求するノイズ減衰レベル、ノイズ発生機器等から有効な対策材料を選定する。

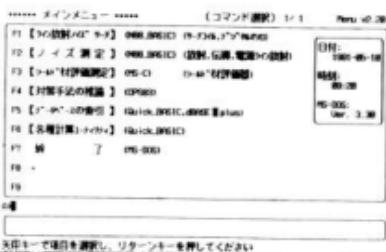


図4 エキスパートシステム開始メニュー

### 3.1 対策手法の推論

対策手法の推論は図5に示す初期質問に基づき、各種対策材料の効果の有無に関する確信度の表示を行う。次に、必要であれば中間仮説のための質問を行うが、初期質問で十分な確信度の得られる手法があればこの質問は無視される。

エキスパートシステムのルールの一部および結論部を図6に示す。対策材料としてノイズフィルタ、フェライト、チョークコイル、コンデンサ、アース強化、



図5 推論のための初期質問

### 3.2 対策材料データベース参照ソフトウェア

推論結果に基づき、具体的な対策材料を選定するために対策手法の構造を用いてデータベースを作成した。<sup>30)</sup>データベースの検索によって実際に使用すべき部品・材料が決定される。図7にデータベースの検索例を示す。

なお、機器筐体に使用するシールド材は測定部において測定を行うが、測定できない材料については導電率、透湿率等から計算により推定を行う。

一般に遮蔽性能は材料の導電率および透湿率を因子として、遠方界はシェルクノフの式、近接界遮蔽はモーザーの式、近接界電界は高さの式で表現される。<sup>31)</sup>

## (ノイズ対策材料)

1. ノイズフィルタ
2. フェライトコア
3. チョークコイル
4. コンデンサ
5. アース端子
6. シールドケーブル
7. シールド材

## [知識データベース]

```
rule denpal
{
    &G(goal) stateinactive:
        (0.id=[アース端子] Y/ 0.id=[シールド材]):;
        (fact data.id=[伝播経路]: value.no=[伝導性]):;
        -->
        modify &G(state=succ);
}
```

## [結論]

```
----- 評価結果 -----
ノイズフィルタ----確信度: 0.95 (肯定的) ( succ)
----- 評価終了 -----
```

図6 対策手法の推論

しかしながら、本システムでは計算が容易なシェルクノフの式を使用した。一般に、計算で得られる値は実際に得られる値より大きくなる場合が多いため、筐体設計に際し十分検討しておかねばならない。

### 3.3 評価予測計算ユーティリティ

機器筐体のEMI遮蔽設計に際しては開口部に使用する材料の遮蔽効果、筐体のサイズによる共振等の予測が必要である。そこで、予めこれらを計算するためのユーティリティを用意した。

## 4 結 言

電磁波障害防止エキスパートシステムを構築した。システムの仕様を総括するとつぎのとおりである。

電磁障害波の特性および伝播経路を測定、探査する

データベースファイル名を入力してください。 filename? シールド

ノイズ	10	シールド	6	100	200	400	500
ノイズ	C	シールド	C	10	10	10	10
ノイズ	C	シールド	C	8	12	10	10
ノイズ	C	シールド	C	7	10	10	10
ノイズ	C	シールド	C	3	27	10	10
ノイズ	C	シールド	C	3	30	10	10

1. 住友化学	住友電	高合材	500	30
2. 日立	日立	アクリル	200	30
3. 日立	日立	アルミニウム	200	30
4. 日立	日立	アルミニウム	500	30
5. 日立	日立	アルミニウム	500	30
6. 日立	日立	アルミニウム	500	30
7. 日立	日立	アルミニウム	500	30
8. 日立	日立	アルミニウム	500	30

ご質問を簡単に回答します。  
お問い合わせ窓口へお問い合わせください。  
WESTERN HOSHINO PRESTIGE INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE  
03-3361-15

図7 データベースの検索

ためのサーチコイル、スペクトラムアナライザで構成される電磁波障害測定部、測定結果に基づき対策手法を検討するためのコンピュータによる推論部、推論結果に基づき具体的な対策部品を選定するためのデータベースおよびデータベース検索部、機器筐体に使用する材料の遮蔽効果を測定するトラッキングジェネレータ・遮蔽材料評価器で構成される測定部、シールド材料の遮蔽効果をシェルクノフの式に基づき比導電率、比透磁率から推定する各種計算ユーティリティ部で構成される。

本システムの使用により電磁波障害の発生源および防止対策を迅速に実施する事が可能となる。

今後の課題としてマウスによるデータ入力、OPS83から直接データベースへのアクセス等マンマシンインターフェースの向上を図る必要がある。

## 文 献

- 1) 田中他：エキスパートシステム構築の方法、バーソナルメディア、(1987), 61
- 2) 福田他：OPS83プログラミングテクニック、バーソナルメディア、(1990)
- 3) 檜垣他：広島県西部工技研究報告、No33(1990), 28
- 4) C.L.Forgy: OPS83 User's Manual and Report, Production Systems Technologies, Inc. (1985)
- 5) 上遠野準之助：EMCノイズ対策技術ガイド、日本能率協会、(1991), 9
- 6) TDK編：TDKの考えたノイズ問題、TDK、(1989)
- 7) 関康夫：EMC、(1988)12, 61

# 人間の目に代わるセンサーの開発

吉野信行, 岡田芳雄, 田尾博幸, 南良良治

## A Development of Visual Sensor Using Liquid Crystal Grating Projection

YOSHINO Nobuyuki, OKADA Yoshio, TAO Hiroyuki and NARA Ryoji

Recently, in automobile and home electronics industries, entire processes have become very nearly automatic. Especially, factory automation(FA) of design and manufacturing processes using CAD/CAM have been made progress. However, FA of construction and inspection processes don't make so progress. From these points of view, it has been very important to measure for surface topography of a three-dimensional(3-D) object without any contact on the CAD/CAM system and to develop for robot visual sensor in industrial engineering field. In previous paper, we had developed the measurement system of 3-D surface topography using the deformed grating projection method which was proposed by Yoshizawa etc.

In this study, we have developed a visual sensor using liquid crystal grating projection instead of the slide grating projection in previous study and the effectiveness of this system is experimentally confirmed by means of measurement for some object with free-form surface.

キーワード: CAD/CAM, ロボット, モアレ, 格子, 液晶

### 1 緒 言

近年、工場等生産現場を取り巻く環境は、設計・加工工程におけるCAD/CAM技術や組立・検査工程における高機能ロボットの開発等、益々高度なFA化が求められている。中国地域においても昭和62年度から平成2年度まで重要地域技術研究開発制度（地域大プロ：中国工業技術試験所を中心とした産・官・学との共同研究）に基づき生産現場でのFA化を目的として生産技術における視覚認識・識別システムの開発に関する研究が推進され、その成果が具体化されつつある。本テーマは、上述した共同研究の一環である。これらの生産工程における部品の3次元表面形状計測、ロボットビジョンとしての視覚センサーは開発途上にあり、光切断法、モアレ法、格子パターン光投影法等非接触3次元形状認識システムが様々な分野で開発試行されている。このような状況下、オージュ（コード化パターン光投影方式）やNKK㈱（イメージエンコーデ方式）等のメーカーにより、3次元形状計測を目的にしたシステムが実用化され、生産現場での設計・加工のFA化に対応可能となりつつある。しかしこれらは、高速、高精度等高機能化されたシステムであるが、ロボットの視覚センサーに適用する場合、大変高価である。既発表では、格子パターン投影法<sup>1)</sup>を導入し3次元形状認識システムの開発を試みた。この方法では、格子パターンにスライド（格子間隔が一定）を使用しているため、物体の大きさ、形状等の変化に柔軟に対応できな

い。

これらの背景から、本研究では、システムの高機能化を図るために、格子パターンの数、幅が任意に変えられる液晶格子パターンを導入し、任意の大きさ・形状をもつ測定対象に適応可能なシステムへの改良を試み、安価なロボットの視覚センサーとして応用可能であることを確認した。本報告では、先ず格子パターン投影法の理論的背景に留意して報告し、ついでロボットの視覚センサーへの有効性について実験的に確認した。

### 2 理論的背景

直線状の格子パターンをプロジェクタで測定物体に投影し、これを投影方向とは異なる軸方向からCCDカメラで観測する場合、物体が3次元的な凹凸形状をもつならば、元の格子パターンは、物体の表面形状に応じて湾曲し、変形格子パターンとして観測される。この変形格子パターンをコンピュータのフレームメモリに取り込み、演算処理することによって、物体の3次元形状を求める方法が格子パターン投影法の原理である。これらの幾何学関係の結果については、文献1に述べられているが、本格子パターン投影法をシステム化するためには、詳細な理論的背景が重要なので以下にその導出過程を示す。図1に格子パターン投影法におけるプロジェクタ・測定対象物体・カメラ内に結像される変形格子パターンの関係を示している。図1において、X-Y-Z直角座標系を物体空間座標系、X-Y直角座標系を変形格子画像面、プロジェクタレンズの

画素データとなる。

(3) ウィンドウの設定：画像中、所定区矩形領域内の画素に対してのみ処理を行うため、マウスを使用してウィンドウを設定する。このように処理対象を明確にすることで、あとの各処理が容易になり、また処理時間の短縮にもつながる。

(4) 画像の2値化・細線化処理：鮮明な変形格子像の抽出を行うため2値化・細線化処理を行う。

(5) 格子次数の決定：変形格子にラベル付けを行ってそのラベル番号を格子次数に変換する。

(6) 各格子線の対応：画像処理装置で計測した結果は画素単位で出力される。この画素単位の計測結果を実際の3次元寸法に変換して出力する。そのため、格子画像上の2次元座標( $x, y$ )の座標系を変換し、格子次数との対応を行い、3次元座標を計算するためのデータを作成する。

(7) 3次元座標に変換：(6)式、(7)式、(10)式により、2次元座標( $x, y$ )から3次元座標( $X, Y, Z$ )に変換する。

(8) 3次元メッシュデータに変換：上記座標は、ランダムな座標で与えられるので、メッシュデータに変換する必要があり、ここでは、弾性ネット近似法を使用し、メッシュデータに変換する。

(9) 3次元表示：Bスプラインのアルゴリズムを使用しワイヤーフレームモデルにより3次元表示を行う。

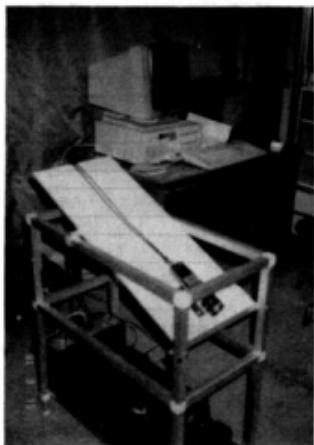


写真1 システムの外観

## 4 実験結果

システムの外観を写真1に示す。実験については、ロボットビジョンのセンサー部を目的に開発したので、ここでは自由局面をもつウイスキー・ボトルを測定対象とした。図4(a)にウイスキー・ボトルに液晶スリットによる格子を投影して得られた変形格子像を示す。本システムによって得られた3次元形状表示を図4(b)に示す。この図からウイスキー・ボトルの形状を良く再現していることが確認される。

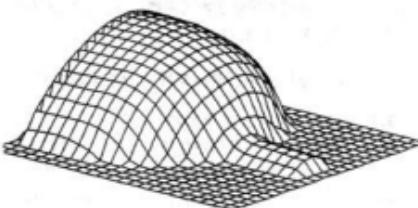
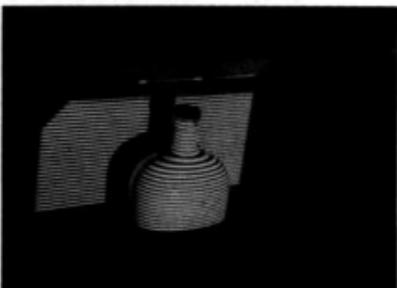


図4 自由局面を持つウイスキー・ボトルの3次元表示

## 5 結 言

本研究では、既発表でのシステムの高機能化を図るために、格子パターンの数、幅が任意に変えられる液晶格子パターンを導入し、任意の大きさ・形状をもつ測定対象に適応可能なシステムへの改良を試み、安価なロボットの視覚センサーとして応用可能であることを確認した。終わりに、本システムの開発にあたり御指導頂いた東京農工大吉沢教授に深謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 吉沢他：格子パターン投影による3次元形状の自動測定、精密工学会誌、(1987)、533
- 2) 吉野他：生産技術における視覚認識・識別システムの開発、広島県西部工技研究報告、No.33(1990)、32

$$z = ((ma^2\sqrt{a^2+b^2}-y_ab^2)\tan\theta + y(a^2+b^2))/H \quad (7)$$

次に、 $T_1$ と $t_1$ の関係については、 $\Delta T_0 BT_1$ と $\Delta t_0 Bt_1$ が相似の関係から、次式が成り立つ。

$$\frac{-x}{X_0} = \frac{z_0}{z_1} = \frac{\sqrt{c^2+d^2}}{l_1} \quad (8)$$

従って、 $X_0$ は次式で表示される。

$$X_0 = -x l_1 \frac{1}{\sqrt{c^2+d^2}}$$

$$= -x \frac{(a^2+b^2)-(bZ_0+aY_0)}{\sqrt{a^2+b^2}} \frac{1}{\sqrt{c^2+d^2}} \quad (9)$$

上式に、(6)式 $Z_0$ 、(7)式 $Y_0$ を代入すれば次式が得られる。

$$\begin{aligned} X_0 &= -\frac{x}{\sqrt{a^2+b^2}} \frac{1}{\sqrt{c^2+d^2}} (a^2+b^2) \\ &\quad - b \frac{(ma^2\sqrt{a^2+b^2}-y_b)\tan\theta}{H} \\ &\quad - a \frac{(ma^2\sqrt{a^2+b^2}-y_ab^2)\tan\theta + y(a^2+b^2)}{H} \\ &= -b \sqrt{a^2+b^2} x/H \end{aligned} \quad (10)$$

(6)式、(7)式、(10)式の関係 2 次元座標 $x$ 、 $y$ から物体の 3 次元座標 $Z_0$ 、 $Y_0$ 、 $X_0$ が得られる。

### 3 液晶格子パターン投影システム構成

#### 3.1 システムのハードウェア

図 2 に液晶スリットを用いた格子パターン投影システムを示す。本システムは、液晶スリットを投影するためのプロジェクタ、格子像を取り込むためのCCDカメラ、カメラから画像をAD変換して8ビットに量化し記憶するためのフレームメモリ、フレームメモリの内容を表示するためのモニタ、フレームメモリ内の格子像を処理するためのパソコン、処理前あるいは処理後の画像を取り込むためのハードディスクおよび処理結果を出力するためのディスプレイ、プリンタで構成されている。使用した液晶スリットはOGIS製RFS-10でスリット本数最大128本、横幅プログラマブル、有効面積57mm×57mm、CCDカメラは、ソニー製XC-37で512×512の解像度を有し、高解像度な画像データの入力が可能である。レンズの焦点距離は50mmである。フレームメモリはサイバーテック製CT-9800Bを使用し、512×256×8ビット 2画面を使用している。プロジェクタはキャビン製焦点距離100mmを使用している。

#### 3.2 画像解析のソフトウェア

プロジェクタによって投影された基準格子は、物体

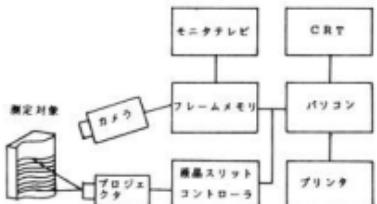


図 2 システムのハード構成

表面の形状に応じて変形する。この変形格子はCCDカメラによって1/30秒でサンプリングされ256の階調を持つ画像としてフレームメモリに格納される。この画像メモリの内容はモニタテレビで表示される。変形格子像の解析は、32ビットのパソコンで処理され、処理結果はディスプレイとプリンタに出力される。変形格子像の解析は、図 3 に示すフローチャートの手順によって処理される。

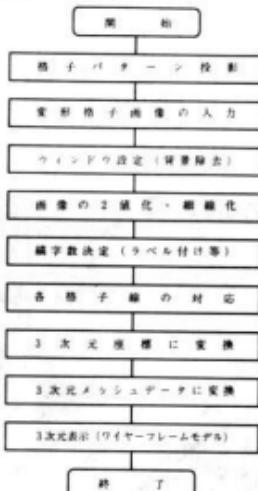


図 3 画像解析のフローチャート

- (1) 測定対象物体に格子を投影：パソコン、液晶スリットのコントローラおよびプロジェクタにより物体に格子を投影する。
- (2) 変形格子画像の入力：CCDカメラから変形格子画像をA/D変換し、フレームメモリに格納する。この画像は512×256の標本点に対して8ビット(256レベル)の

画素データとなる。

(3) ウィンドウの設定：画像中、所定区矩形領域内の画素に対してのみ処理を行うため、マウスを使用してウィンドウを設定する。このように処理対象を明確にすることで、あとの各処理が容易になり、また処理時間の短縮にもつながる。

(4) 画像の2値化・細線化処理：鮮明な変形格子像の抽出を行うため2値化・細線化処理を行う。

(5) 格子次数の決定：変形格子にラベル付けを行ってそのラベル番号を格子次数に変換する。

(6) 各格子線の対応：画像処理装置で計測した結果は画素単位で出力される。この画素単位の計測結果を実際の3次元寸法に変換して出力する。そのため、格子画像上の2次元座標(x, y)の座標系を変換し、格子次数との対応を行い、3次元座標を計算するためのデータを作成する。

(7) 3次元座標に変換：(6)式、(7)式、(8)式により、2次元座標(x, y)から3次元座標(X, Y, Z)に変換する。

(8) 3次元メッシュデータに変換：上記座標は、ランダムな座標で与えられるので、メッシュデータに変換する必要があり、ここでは、弹性ネット近似法を使用し、メッシュデータに変換する。

(9) 3次元表示：Bスプラインのアルゴリズムを使用しワイヤーフレームモデルにより3次元表示を行う。



写真1 システムの外観

## 4 実験結果

システムの外観を写真1に示す。実験については、ロボットビジョンのセンサー部を目的に開発したので、ここでは自由局面をもつウイスキー・ボトルを測定対象とした。図4(a)にウイスキー・ボトルに液晶スリットによる格子を投影して得られた変形格子像を示す。本システムによって得られた3次元形状表示を図4(b)に示す。この図からウイスキー・ボトルの形状を良く再現していることが確認される。



図4 自由局面を持つウイスキー・ボトルの3次元表示

## 5 総 言

本研究では、既発表でのシステムの高機能化を図るために、格子パターンの数、幅が任意に変えられる液晶格子パターンを導入し、任意の大きさ・形状をもつ測定対象に適応可能なシステムへの改良を試み、安価なロボットの視覚センサーとして応用可能であることを確認した。終わりに、本システムの開発にあたり御指導頂いた東京農工大吉沢教授に深謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 吉沢他：格子パターン投影による3次元形状の自動測定、精密工学会誌、(1987), 533
- 2) 吉野他：生産技術における視覚認識・識別システムの開発、広島県西部工技研究報告、No.33(1990), 32

# レーザ等の光を利用した計測装置の開発

池田哲宏, 岡田芳雄, 田尾博幸, 吉野信行, 南良良治, 川上敏明<sup>\*\*1</sup>, 酒井利文<sup>\*\*2</sup>, 島内豊宏<sup>\*\*3</sup>, 堂面博之<sup>\*\*4</sup>

## Application of Optical Sensing for Industrial Measurement

IKEDA Tetsuhiro, OKADA Yoshio, TAO Hiroyuki, YOSHINO Nobuyuki, NARA Ryoji, KAWAKAMI Toshiaki, SAKAI Toshimura, SHIMAUCHI Toyohiro and DOMEN Hiroyuki

This paper presents the development of the following measuring systems suitable for needs of manufacturing or developing process in a factory with some optical devices.

- (1) An inspection system weighing a shortage of soft-drink on a bottling process by using a linear CCD camera.
  - (2) A system measuring displacement of a clashed car-bumper, which consists of a 2-Dimensional PSD(position sensitive device) camera, its controller, an optical sensor and a personal computer.
  - (3) A measurement system capturing surface profile of 3-D object by use of a liquid crystal grating.
  - (4) A distinction system inspecting the inside of a cylindrical part called valve-sleeve using a reflecting optical fiber sensor.
- The results are as follows:
- (1) The measuring performance with the precision of 0.7mm was confirmed in the factory line.
  - (2) The 2-D displacement of car-bumper could be simultaneously measured with great accuracy.
  - (3) Surface topography of 3-D object with free-form surface is possible to be measured and to function as robot-vision.
  - (4) We were able to inspect the scratched, non-worked face of the valve-sleeve.

キーワード：光、計測、非接触測定、開発

### 1 緒 言

対象物にセンサを接触させて計測する方式は、確実性はあるが、対象に影響を与える場合が多く、耐久性、応答性等に制限される特性項目が多い。

一方、光を利用した計測技術は、非接触であるため対象に直接影響を与えることがほとんどなく、使用時の耐久性に優れているため、高精度、高速応答性、耐ノイズ性等、多くの特徴を有しており、精密機械工業からエレクトロニクスの分野に至るまで、今や必要不可欠の計測手段となりつつあるが、残念ながら、県内の企業において、この技術を導入し、十分に活用している企業は少ないのが現状である<sup>1)</sup>。

本研究は、この技術を利用して各企業の生産、開発現場のニーズに応じた光計測システムを開発し、実用化を図ることを目的とするもので、以下の4テーマについて企業と共同でセンシング技術を中心に実施した。

#### 2 漂流飲料水の液面レベル検査技術に関する研究

漂流飲料水の液量は、計量法で厳しく管理されているが、検査ラインにおいては、目視で検査されているのが現状であるため、自動化に対する要望は強い。本研究は、ビン詰め工程で生じた液量の充填不足による不良品を非接触で検出するシステムを開発し、現場の検査ラインで試用した。

本システムは、図1-1に示すように光源、CCDカメラ(NEC製、SC4096走査周期1.5~20msec)、コントローラ、パソコン、データトリガ用透過型光センサか

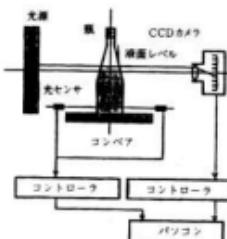


図1-1 システム構成

ら構成されている。光源より発した光が瓶の液面で吸収、反射、屈折されて瓶の中心軸方向の1次元の画像としてCCDカメラに取り込まれ、そのビデオデータが8ビットA/D変換され、パ

ソコンで演算処理されることにより、その瓶の液面のレベルを検出する。なお、ライン上の瓶の液面は、コンピュータの振動等によりかなり変動しているため、ビデオデータ入力のタイミングは、液面が比較的変動の少ない瓶の中心軸付近で検出するよう考慮した。

本システムを用いて工場のラインで計測した結果を以下に示す。図1-

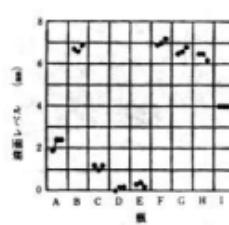


図1-2 静的液面レベル

以下に示す。図1-

-2は、瓶の液面が静止した状態と考えられる静的な液面レベルの計測結果である。計測方法は、ライン上でコンピュータを停止させ、液面の変動が極力ないように

\*1) サイン食品工業㈱、\*2) 大協㈱、\*3) 中国電機製造㈱、\*4) マツダミクロソフ特

手で瓶を慎重に押さえながら、A～Iの液面が異なった9本の瓶に対しそれぞれ3回繰り返し実施した。図中の液面レベルは、9本の中で、最低の液面レベルの瓶をゼロとして示した。同一のビンの繰り返しによる差はほとんどないが、異なる瓶の高さの差は7mm程度ある。

一方、動的な液面レベルとして計測した結果を図1-3に示す。ここで、ライン駆動中(100本/分)の上下の揺れを伴った動的な液面レベルの計測は、変動が大きいと予想されるので、9本の瓶に対して10回繰り返し実施した。静的液面レベルの計測値に比較して変動が大きい。この液面レベルの標準偏差は、静的計測において0.3mm以下となるのに対し、動的計測で0.9mm以上となっている。

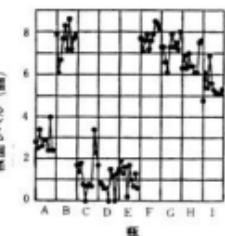


図1-3 動的液面レベル

以上の静的及び動的液面レベルの計測結果の平均値と完全に静止させた液面レベルとのノギスによる実測値を低いレベルから順に並べて示したのが図1-4である。図中の液面レベルは、ビンの底面からの液面の高さを示したものである。

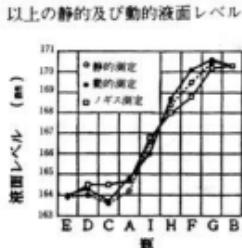


図1-4 液面レベル

である。

図1-5は、現状の検査ラインにおける1000本の瓶の液面レベルを本システムで計測した結果である。

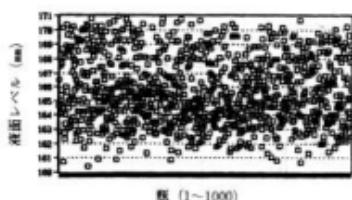


図1-5 検査ラインの液面レベル

### 3 自動車バンパーの衝突変位計測に関する研究

自動車バンパーの性能を評価する方法としてバンパへの侵入量とバンバーブレートの変位量を計測するペンドュラム試験法がある。現在、接触タイプのセンサーにより、この方法でバンパーの性能を評価しているが、精度及び信頼性が低いという問題がある。

本研究は非接触タイプの半導体位置検出素子PSDを利用して、自動車衝突時における瞬間のバンパーの変位量をリアルタイムで同時に2方向に計測できるシステムを開発し、工場の実験現場で試用した。

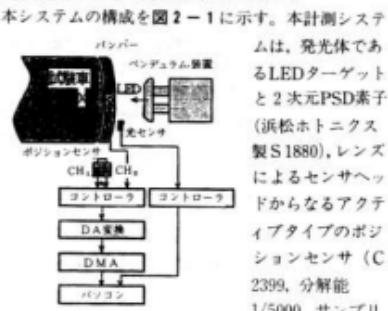


図2-1 システム概要

ムは、発光体であるLEDターゲットと2次元PSD素子(浜松ホトニクス製S1880)、レンズによるセンサヘッドからなるアクティブタイプのポジションセンサ(C2399、分解能1/5000、サンプリング周波数937.5Hz)、コントローラ及びパソコンから構成されている。

計測方法としては、ポジションセンサ本体を自動車ボディーに、LEDをバンパーに直接取り付けることにより、衝突によるバンパーの変位量を計測する直接計測法が計測精度、計測時間等において優れていると考えられる。しかし、ポジションセンサ本体には精密なPSD素子が内蔵されており、耐衝撃性に問題があると考えられるため、この計測方法では困難である。そこで、ポジションセンサ本体を地上に固定し、その固定点から見た自動車バンパーの移動量 $D_b$ と自動車本体の移動量 $D_a$ をそれぞれ計測することにより、バンパーの変位量 $D_{ba}$ を算出する間接計測法で試みた。

$$D_{ba} = D_b - D_a$$

試作した衝突実験モデルで衝突直前の速度を約3.5km/hに設定して実験したところ、X方向及びY方向の最大変位が直接法で-1.8mm, 6.4mm、間接法で-1.7mm, 6.2mmとなり、両者がほぼ一致したため、この計測方法を用いてシステムを開発した。

図2-2は、ポジションセンサ・LED間距離を一定にして、LEDをX方向に5mmの等間隔で移動させた時の計測ポイントA～Qの全計測範囲に対する本システ

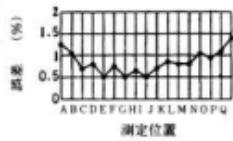


図 2-2 位置検出誤差

次に、企業の衝突実験現場において、衝突速度約4 mile/hで実施した結果を示す。計測条件としては、使用レンズ f 25, F1.4, LED取り付け位置をバンパーの中央上部とし、データトリガ入力用に反射型光ファイバセンサを使用した。図 2-3 は、自動車の進行方向(X方向)を含む船直面におけるバンパー衝突時の特定の一点の変位を計測して2次元空間で示した結果である。また、図 2-4 は、時間に対するX及びY方向の変位量を計測した結果である。正味の衝突変形時間は、約70msec、衝突後約30msecでX方向に37.0mmの最大変位を生じていることがわかる。

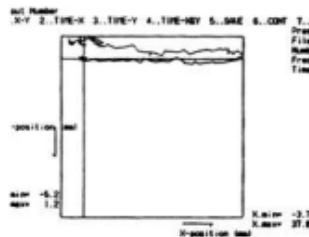


図 2-3 2次元表示

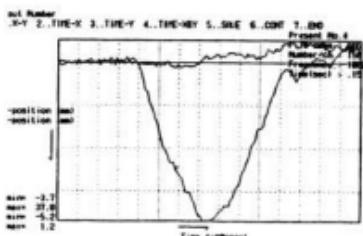


図 2-4 実位計測結果

#### 4 表面形状計測システムに関する研究

検査工程における部品の3次元形状を非接触で計測するため、格子投影プロジェクタに液晶スリットを使

ムの位置検出誤差を測定したものである。1%前後の誤差が有るが、中央部付近において比較的精度が良くなっている。

用した格子パターン投影法により、任意の形状を持つ物体の表面形状を計測するシステムを開発した。

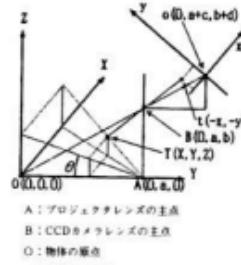


図 3-1 格子パターン投影法の原理

$$X = (-b\sqrt{a^2+b^2}x)/H$$

$$Y = ((ma^2/a^2+b^2-yab)/md+y(a^2+b^2))/H$$

$$Z = (mb^2/a^2+b^2-yb^2)/md/H$$

ただし、

$$H = (m\sqrt{a^2+b^2}-yb)/md+mb\sqrt{a^2+b^2}/ay$$

$$m=c=a=d/b$$

この関係より、CCDカメラ上に結像された2次元座標から物体の3次元座標が求められる。

図 3-2 に格子パターン投影法のシステム構成を示す。

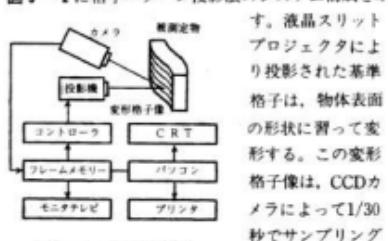


図 3-2 システム構成

図 3-3 に格子パターンによる格子をスピーカ中心部のコーンに投影して得られた計測結果を示す。本システムによって得られた3次元形状表示は、スピーカに中心部の形状を良く再現していることが確認される。

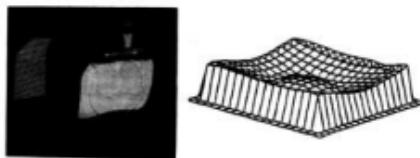


図 3-3 表面形状計測結果

## 5 円筒内面傷検査システムに関する研究

自動車部品の一部であるバルブスリーブ等の小型精密円筒部品においては、内表面の微小な傷、黒皮残り等の発生により、製品の機能低下に大きな影響を及ぼす危険があるため、熟練者による目視の外観検査が全数にわたって厳しく実施されているのが現状である。

本研究では、この検査工程の自動化を図るため、光ファイバの細径性を利用して、精密円筒部品の内面の傷を検査するシステムを開発した。

開発した内面傷検査システムの構成を図4-1に示す。

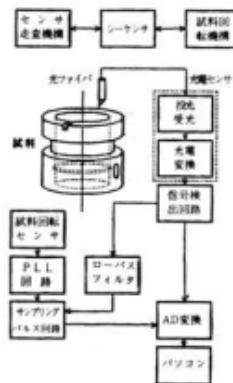


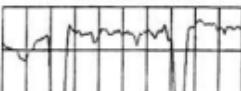
図4-1 システム構成

度で回転し、光ファイバセンサ部はワーク内面と一定間隔を保ちながら下降するため、ワーク内面を螺旋状に走査する。サンプリングクロックは、ワークの回転角度に同期させており、サンプリングデータ数はワークが1回転する間に400個のデータを取り込み、DMAでパソコンのメモリに高速転送する。そして、このデータの平均値を算出し、しきい値を決定し、センサ出力の波形と欠陥部分を円筒内面に展開した形に配置し、グラフィックで表示する。次にラベル付けを行い、試料の加工穴及び切り込み部分の欠陥を区別して、良否の判定を行う。

良品では、ワークの端の部分の切り欠きと中央部分に穴があるため、ラベル数は4個になるが、傷、黒皮残り等の欠陥が存在すると、ラベル数と欠陥部分の面積が変わり良否の判定が可能となる。

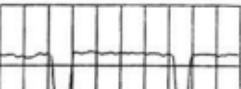
この検査システムにより、外径21mm、内径16mm、長さ31mmのバルブスリーブの内面の傷を検査した結果が図4-2となり、0.3mmの傷検出が可能である。

データ番号 200 ----- 400



不良 開かキーを押してください。

データ番号 200 ----- 400



合格 閉かキーを押してください。

図4-2 傷検査結果

## 6 結 言

液面レベル検査システムを開発し工場の検査ラインで試用したところ計測精度0.7mm实用上十分な結果が得られ、自動化による無人化及び高品質化、高速化を図ることが可能となった。今後の課題としては、本計測システムの耐環境性試験を実施し、その問題点を確認する必要がある。

## パンママーの衝突変位計測システム

を開発し、工場の実験現場で試用したところ、従来の計測法では困難な1ポイントの2次元的な変形量を同時に計測することが可能となり、計測結果の信頼性が大幅に向上した。今後は、ベンデュラム衝突実験装置の機械的な影響を受けにくい多点計測システムの開発を行うことにより、さらに計測の信頼性の向上が図れると考えられる。

表面形状計測システムの開発により、自由曲面の形状計測が可能となり、ロボットビジョンとしての機能を有することが確認できた。

内面傷検査システムの開発により、0.3mmのバルブスリーブの傷、黒皮残り等の欠陥の検出が可能となった。表面欠陥検査は、人間の高度なパターン認識能力を自動化するのが困難なために自動化が遅れている分野であるが、今後さらに高度な検査を必要とするためには、検査装置のインテリジェント化を図ることが必要になるとされる。

## 文 献

- 1) 光技術の製造業への適用調査、広島県オプトエレクトロニクス研究会、(1989)
- 2) 吉沢他：格子バターン投影による3次元形状の自動測定、精密工学会誌、(1987), 533
- 3) 吉野他：広島県西部工技研究報告、No33(1990), 32

# チャージポンピング法による多結晶シリコン薄膜トランジスタの評価

馬場祥宏, 小柳光正\*, 横山 新\*, イーウエイ・ウ\*

## Evaluation of Hydrogenated Poly-Si TFT with Charge Pumping Method

BABA Yoshihiro, KOYANAGI Mitsumasa, YOKOYAMA Shin and I-Wei Wu

Polysilicon thin-film transistor (poly-Si TFT) characteristics are evaluated by using the charge pumping method. The recombination current at the grain boundary traps is measured as the charge pumping current in this technique. Therefore, the influence of the grain boundary traps is directly evaluated. It is confirmed that a large number of acceptor-like and donor-like traps exist at the grain boundaries in poly-Si TFTs. The trap density is derived from the pulse fall time dependence of the charge pumping current. The influence of process temperature on trap properties is examined using charge pumping method.

キーワード: 薄膜トランジスタ, 多結晶シリコン, 結晶粒界, チャージポンピング, トラップ

### 1 緒 言

近年、ラージエリア・エレクトロニクスや3次元LSIなどの興味深い応用分野のため、多結晶シリコン薄膜トランジスタが大いに注目されている<sup>[1-4]</sup>。

よく知られているように、多結晶シリコン薄膜トランジスタの特性は、結晶粒界に存在するトラップに大きな影響を受けるので、結晶粒界トラップの特性を明らかにすることは極めて重要である。

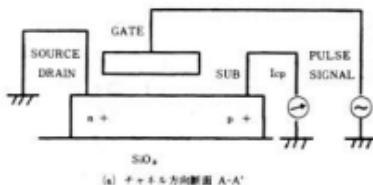
今までに、結晶粒界トラップの評価について、いくつかの報告がある<sup>[5-8]</sup>。これらの方法は、主としてチャネル電流の測定を基にし、簡略化されたチャネル電流式を用いて、チャネル電流のゲート電圧依存性からトラップの特性を求めるものである。しかしながらチャネル電流は、結晶粒界トラップにより形成されるボテンシャル障壁あるいは結晶粒界に関与した移動度を通して影響を受けるのであって、結晶粒界トラップの特性を直接反映しているわけではない。

結晶粒界の特性を明らかにするためには、トラップに直接関係した電流を測定することが必要である。チャージポンピング法は、結晶粒界トラップによる電子-正孔の再結合電流を測定するものであり、この目的にかなっている<sup>[9]</sup>。

本報告では、チャージポンピング法を用いて多結晶シリコン薄膜トランジスタの結晶粒界トラップの特性を評価した結果について報告する。

### 2 チャージポンピング電流の測定方法

図1にnチャネル多結晶シリコン薄膜トランジスタのチャージポンピング電流測定方法を示す。(a)はチャネル幅方向の断面図、(b)は平面図である。ソースおよびドレイン端子は互いにグランド電位に接続されており、ゲート電極の下から、チャネル幅方向に伸びたP+領域は、擬似基板端子の役割をする。



(a) チャネル方向断面 A-A'

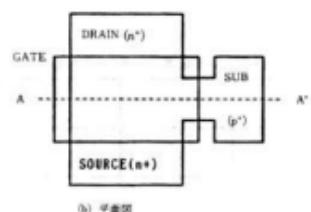


図1 チャージポンピング電流の測定法 (nチャネル)

\*広島大学集積化システム研究センター

チャージポンピング電流は、ゲート電極に図2に示すような正極性のパルス信号を繰り返し加えることにより、擬似基板端子で観測される。

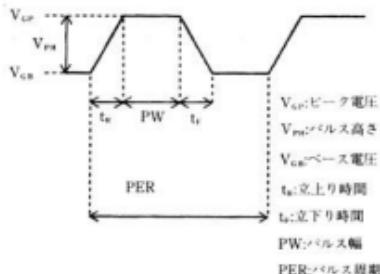


図2 ゲート印加パルス信号

### 3 測定試料

ガラス基板上に作製された、中温度プロセスおよび高温度プロセスの2種類の薄膜トランジスタ（以下、TFTと呼ぶ）を主として評価した。

プロセスの最高温度はそれぞれ600°Cおよび900°Cである。デバイスの能動層は厚さ100nmの多結晶シリコン薄膜であり、砒素をイオン打ち込みしてソース、ドレイン領域を形成している。保護膜堆積後、350°C水素プラズマ中で、8時間の水素化処理をしたもので、チャネル長  $L=15\mu\text{m}$ 、チャネル幅  $W=20\mu\text{m}$ 、酸化膜厚  $\text{TOX}=100\text{nm}$ である。

評価した中温度プロセスおよび高温度プロセスTFTのサブスレッシュルド特性を図3、図4に示す。しきい値電圧  $V_{th}$  と電界効果移動度  $\mu_{eff}$  を表1に示す。しきい値電圧  $V_{th}$  は、ドレイン電圧  $V_D=10\text{V}$  の条件で単位チャネル幅当たりのドレイン電流  $I_D/W=1\text{nA}$  となる、ゲート電圧として測定した。電界効果移動度  $\mu_{eff}$  は  $V_D=0.1\text{V}$  の条件で、トランスクンダクタンス  $g_m$  の最大値から算出した。

表1 測定試料のしきい値電圧と電界効果移動度

試 料	しきい値電圧 $V_{th}$	電界効果移動度 $\mu_{eff}$
中温度プロセス TFT	1.9V	42.4cm <sup>2</sup> /V·sec
高温度プロセス TFT	1.7V	82.6cm <sup>2</sup> /V·sec

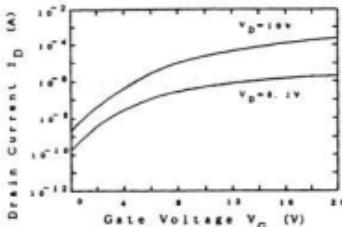


図3 中温度プロセスTFTのサブスレッシュルド特性  
(W/L=20/15μm)

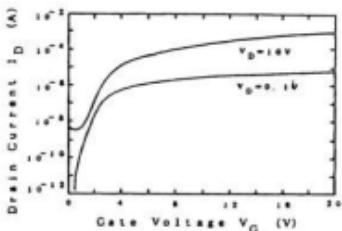


図4 高温度プロセスTFTのサブスレッシュルド特性  
(W/L=20/15μm)

### 4 チャージポンピング特性

チャージポンピング電流は、界面単位とトラップを介しての電子-正孔再結合電流である。ゲート電極に正極性の繰り返しパルスを印加すると、ソースおよびドレインから供給された電子が、擬似基板端子から供給される正孔と再結合する。従って、チャージポンピング電流はパルス周波数に比例し、次式のように記述される。

$$I_{CP} = f \cdot Qt = f \cdot Ag \cdot q^2 \cdot Dt \cdot \Delta \Psi_s \quad (1)$$

ただし、 $f$ : パルス周波数

$Qt$ : トラップ電荷

$Ag$ : ゲート面積

$Dt$ : トラップ濃度

$\Delta \Psi_s$ : 表面ポテンシャルのトータルスイング

図5に中温度プロセスTFTのチャージポンピング電流 $I_{CP}$ とパルス周波数fの関係を示す。図から明らかなように、測定したチャージポンピング電流はパルス周波数に比例している。

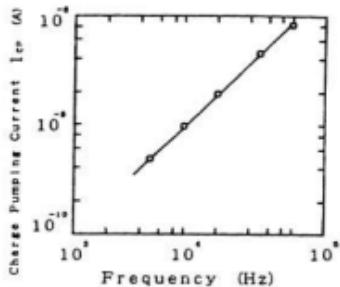


図5 チャージポンピング電流 $I_{CP}$ とパルス周波数fの関係  
(中温度プロセスTFT)

図6に典型的なチャージポンピング特性である、パルスベース電圧 $V_{th}$ とチャージポンピング電流の関係を示す。一定のパルス周期PER=100μsecのもとで、パラメータとしてパルス幅PWを5~95μsecまで変えてある。パルス高さは $V_{ph}$ =10V一定である。

パルスベース電圧が、 $V_{th}-V_{ph}$ および $V_{ph}$ に対応する区間、すなわち表面ポテンシャルがアキュミュレーション状態から反転状態にスイッチする区間で大きなチャージポンピング電流が観測される。

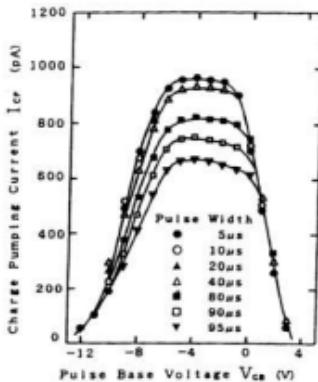


図6 チャージポンピング電流 $I_{CP}$ とパルスベース電圧 $V_{th}$ の関係  
(中温度プロセスTFT)

ただし、 $V_{ph}$ はパルス高さ、 $V_{th}$ はフラットバンド電圧である。また、パルス幅が長くなると、一定のパルス周期内で、擬似基板端子から正孔を供給する時間が短くなるので、チャージポンピング電流は減少している。

この様なチャージポンピング特性は通常のMOS FETでも観測されるが、チャージポンピング電流に支配的な役割を果たすのは、MOS FETでは界面単位であるのに対し、多結晶シリコン薄膜トランジスタではトラップ単位である点が異なる。

しきい値電圧 $V_{th}$ とフラットバンド電圧 $V_{ph}$ は、結晶粒界に存在するアクセプタ型およびドナー型トラップに大きな影響を受ける。

アクセプタ型トラップはエネルギー・バンドギャップの上半分に存在し、ドナー型トラップは下半分に存在するトラップである。

表面近傍の結晶粒界のドナー型トラップに捕獲された正孔は、表面がアキュミュレーション状態から反転状態に変わると、ソースから供給される電子と再結合する。同様に、表面近傍の結晶粒界のアクセプタ型トラップに捕獲された電子は、表面が反転状態からアキュミュレーション状態に変わると、擬似基板端子から供給される正孔と再結合する。

ドナー型トラップに捕獲された正孔は、非平衡状態においてチャージポンピング電流のしきい値電圧をゲート電圧の負方向にシフトさせる。また、アクセプタ型のトラップに捕獲された電子は、非平衡状態において

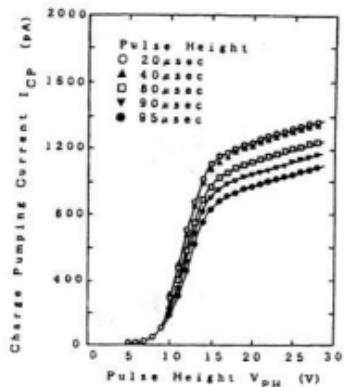


図7 チャージポンピング電流 $I_{CP}$ とパルス高さ $V_{ph}$ の関係  
(中温度プロセスTFT)

てチャージポンピング電流のフラットバンド電圧をゲート電圧の正方向にシフトさせる。図6から中温度プロセスTFTでは、結晶粒界に数多くのアクセプタ型、ドナー型のトラップが存在していることが分かる。

図7に、チャージポンピング電流とパルス高V<sub>ph</sub>の関係を示す。パルスベース電圧V<sub>pb</sub>はアキュムレーション状態(V<sub>ca</sub>=-10V一定)である。パルス高さがV<sub>m</sub>-V<sub>ca</sub>に対応する点から、チャージポンピング電流は増加をはじめ、单调に増加し、さらにパルス高さを大きくすると飽和する傾向を示す。

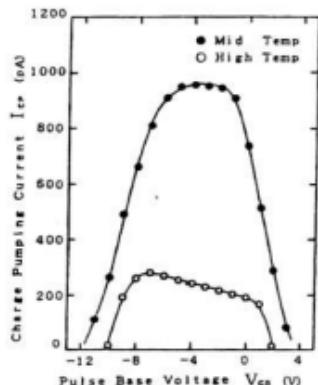


図6 中温度プロセスTFTと高温度プロセスTFTのチャージポンピング特性の比較

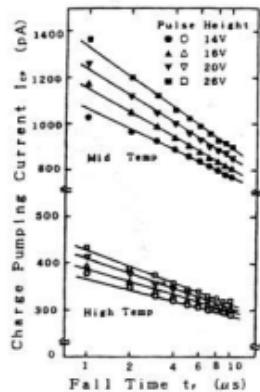


図7 チャージポンピング電流と立下り時間t<sub>f</sub>の関係

中温度プロセスTFTと高温度プロセスTFTのチャージポンピング特性(パルスベース電圧依存性)の比較を図8に示す。

図から明かなように、高温度プロセスTFTではチャージポンピング電流が大幅に減少している。さらに、しきい値電圧とフラットバンド電圧もそれぞれパルスベース電圧の正および負方向にシフトしており、その結果、大きなチャージポンピング電流の流れるパルスベース電圧のウインドウが狭くなっている。これらの結果は、高温度プロセスTFTではトラップ濃度が大幅に減少していることを示している。

図9にチャージポンピング電流と立下り時間t<sub>f</sub>の関係を示す。立下り時間が長くなるとチャージポンピング電流が減少するが、これはトラップに捕獲された電子の一部が再励起されるためである。

結晶粒界のトラップ濃度D<sub>t</sub>は、次式によりチャージポンピング電流の立下り時間依存性から求めることができる。

$$D_t = -\frac{I_p}{q \cdot A_g \cdot kT} \frac{dQ_t}{dt} \quad (2)$$

$$= -\frac{1}{f \cdot q \cdot A_g \cdot kT} \frac{dI_{cp}}{d(\log(t_f))} \quad (2')$$

横軸はダイナミック・ゲート駆動電圧(V<sub>ca</sub>'-V<sub>m</sub>)である。ただし、V<sub>ca</sub>'はゲートに印加されるパルスのピーク電圧(V<sub>ph</sub>+V<sub>gb</sub>)である。

式(2')を用いて、立下り時間依存性から求めたトラップ濃度D<sub>t</sub>を図10に示す。図10から、中温度プロセスTFTに比べて、高温度プロセスTFTのトラップ濃度が大幅に低いことがはっきりとわかる。

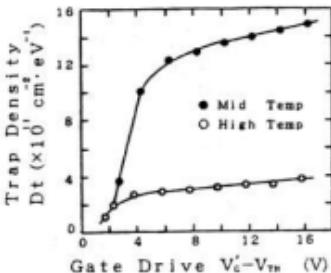


図10 ダイナミック・ゲート駆動電圧(V<sub>ca</sub>'-V<sub>m</sub>)とトラップ濃度Dtの関係

また、ゲート駆動電圧が大きくなると、トラップ濃度が高くなっているが、これは単位エネルギー当たりのトラップ濃度が、バンドエッジ方向に増加する分布を持っていることを示している。

従来からトラップ特性の評価によく用いられているトラップ濃度 $N_t$ は、チャネル電流の測定を基にしたもので、式(3)から求められる。<sup>(6)</sup>

$$I_0 = \mu_{GBO} (W/L) C_{ox} (V_G - V_{th}) V_D \\ \times \exp \frac{-q^2 N_t^2 d_{ch}}{8 \epsilon_s k T C_{ox} (V_G - V_{th})} \quad (3)$$

ただし、 $\mu_{GBO}$  : EXP項の係数

$C_{ox}$  : ゲート酸化膜容量

$d_{ch}$  : 誘起チャネル膜厚

式(3)を用いて求めた $N_t$ と $D_t$ の関係を、図11に示す。チャージポンピング電流から求めたトラップ濃度 $D_t$ とチャネル電流の測定を基にしたトラップ濃度 $N_t$ とは、良い相関を示すもの必ずしも一致しないことがわかる。

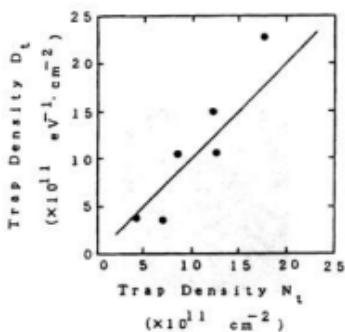


図11 トラップ濃度 $D_t$ とトラップ濃度 $N_t$ の関係

## 5 結 言

多結晶シリコン薄膜トランジスタ結晶粒界に存在するトラップの特性を、チャージポンピング法を用いて直接評価し、数多くのドナー型およびアクセプタ型のトラップが存在するがわかった。

また、チャージポンピング電流の立下り時間依存性からトラップ濃度を求め、中温度プロセスTFTには、高温プロセスTFTよりも多くのトラップが存在することを確かめた。単位エネルギー当たりのトラップ濃度が、バンドエッジ方向に増加する分布を持っていることを明らかにした。

## 文 獻

- 1) S.Morozumi, "Active matrix addressed liquid-Hcristal display" SID Int.Symp.Dig.Tech.Papers, 9(1985)
- 2) M.Thompson et al. "Large area amorphous Silicon vs polysilicon devices" Ext.Abst.22th Solid State Device and Materials Conf.,(1990),945
- 3) S.Malhi et al. "Characteristics and Three-Dimensional Integration of MOSFET's in Small-Grain LPCVD Polycrystalline Silicon" IEEE Trans.Electron Devices ,ED-32(1985),2,258
- 4) K.Sakai et al. "A 9ns 1Mb CMOS SRAM" Dig.Tech.Papers of ISSCC,(1989),34
- 5) L.Levinson et al. "Conductivity behavior in polycrystalline semiconductor thin film transistors", J. Apply.Phys., 53(1982)2,1193
- 6) S.Seki et al. "A semi-empirical model for the field-effect mobility of hydrogenated polycrystalline siliconMOSFET's",IEEE Trans. Electron Devices, 35(1988),5,669
- 7) M.Koyanagi et al. "Evaluation of polycrystalline thin film transistors with the charge pumping technique", IEDM Tech.Dig.,(1990),836

# 炭酸ガスレーザを用いたレーザ溶接に関する研究

藤田政信, 斯波信雄, 坂元康泰, 池田哲宏

## Study on Laser Welding Using CO<sub>2</sub> Laser

KAMADA Masanobu, SHIBA Nobuo, SAKAMOTO Yasuhiro and IKEDA Tetsuhiro

We did the lap welding test that two thin plates (Cold Rolled Carbon Steel Sheets) by using a CO<sub>2</sub> gas laser (single mode, power 1kW). A plate thickness is 0.8mm. We used Ar or He gas for assist gas, and welding test was done by changing the power of laser, welding speed, focal position, etc. And we got the fundamental data for the laser lap welding condition. Additionally, we did the lap welding test for two plates with gap (0, 0.3, 0.6mm) between two plates. Results of the tensile shear test, we got acquaintance as follows.

- (1) Laser lap welding tensile was as same as spot welding it (weld length : 5mm, gap : 0 or 0.3mm).
- (2) In the case of the gap > 0.6 mm, laser lap welding became unstable.

キーワード：炭酸ガスレーザ，レーザ溶接，機械要素

### 1 緒 言

レーザによる溶接は局部的な溶接が可能であり、自動化が容易なことから、今後大いに普及することが予想される技術である。一方広島県においては自動車関連企業が多く、薄板溶接のフレキシビリティ化を進めることはコストの低減、短納期化の要請に応えるためのキーポイントになると見えられ、今後益々必要とされる技術であるといえる。また自動車部品等の溶接にはスポット溶接が多用されており、板厚も1mm前後のものが多い。そこで1kWの炭酸ガスレーザ加工機を用いて、薄板の重ね溶接に関するいくつかの実験をおこなった。

### 2 実験方法と結果

実験は1kWの炭酸ガスレーザ加工機(シングルモード)を用い、薄板を2枚重ねた状態でレーザ出力、ビーム移動速度、焦点位置等を変えてレーザ溶接実験を行った。また実験に使用した薄板は0.8mm厚のSPCC鋼板で、40mm×150mmの大きさに圧延方向を長手方向に取り、アセトンで簡単に脱脂したものを使用した。実験を開始する前に焦点位置のチェックを行った。焦点位置をチェックするために、アクリルの板を僅か傾斜させてXYテーブル上にセットし、レーザを照射しながらXYテーブルを一定スピード(1m/min)で移動させた。こうして得られた加工形状を図1に示す。図1の加工形状の中に3本の横線が引かれているが、この内

中の線をレンズの焦点位置0mmとして以下の実験を行った。焦点の位置をいうとき試料表面が焦点位置0mmより発振機側を(-)、発振機から遠ざかる側を(+)と表現することにする。

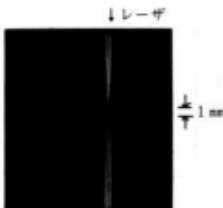


図1 焦点位置の確認

#### 2.1 集光レンズの影響

炭酸ガスレーザ加工機の能力が1kWであり、使用できる集光レンズが限られることが考えられる。そこで5インチ、7.5インチ、10インチの集光レンズについて溶接できるか否かを調べるための実験を行った。実験は図2のようにテストピースをマグネットブロックに取り付けた状態で行った。

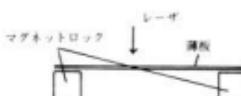


図2 実験方法

### 実験条件

ノズル径	5 mm
レーザ出力	980W
移動スピード	0.7m/min
焦点位置	0 mm
アシストガス	アルゴン 30 l/min ヘリウム 10 l/min

実験結果を表1に示す。

○：溶接可

×：溶接不良または不可

表1から、この実験条件では5インチの集光レンズしか溶接できなかった。

表1 集光レンズの影響

ガスレンズ	5	7.5	10
アルゴン	○	×	×
ヘリウム	○	×	×

### 2.2 ドエルの影響

レーザを照射して移動を開始するまでの休止をドエルと呼ぶが、ドエル時間の長さにより移動開始部分の溶接状態が左右されることが考えられる。そこでドエル時間を変えて移動開始部分の溶接状態がどのように変わるかを確かめるための実験を行った。試料のセットは図2に準じる。

実験はレーザ出力：930W、集光レンズ：5インチ、ノズル径：5 mm、移動スピード：0.7m/min、焦点位置：0 mmまたは-1.5mm、アシストガス：アルゴン30 l/minまたはヘリウム10 l/minで行った。ドエルの影響を見るために、溶融部の形状からスタート点直径D、スタート点からの距離R、ビード幅Wを測定した。測定結果を図3に示す。

Rの値は、スタート点の位置が特定しにくいためから、レーザをオフした点と移動距離から逆算してスタート点を割り出して測定した。

裏なみビードの幅W（図4で溶接部裏側の形状を示しているが、図からわかるように溶融金属が盛り上がって凸形状をしている。これを以後裏なみビードと呼ぶ。）の値はほぼ一定しているが、DやRの値はドエル時間が長くなると大きくなる傾向がある。

アシストガスにアルゴンを用いた場合0.2秒と0.4秒で、またヘリウムの場合0.2秒でDの値が記されていないのは、裏まで溶融していなかったことを示す。

図を見ると、RやDではドエル時間を長くするとある点まで寸法が順調に大きくなり、それ以降は変わらなくなるとか傾きが変わってしまうといった傾向がみられる。こうした傾きの変わる点から適当なドエル時間の値を見積もることができるのでないかと考えられる。また最適なドエル時間は、レーザ出力、移動スピード、焦点位置等によって変わるものと予想されるが、この実験では0.6秒程度が適当と考えられる。以後の実験では特に断らない限りドエル時間は0.6秒とした。

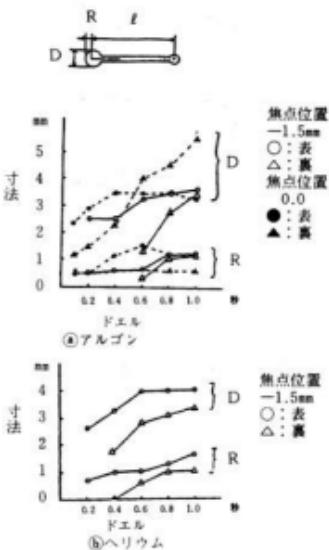


図3 ドエルの影響

### 2.3 ガス流量の影響

レーザで溶接をしようとするとき、レーザ照射する付近に溶融した金属が酸化されないようにアシストガスとして不活性ガスを使用する。しかしアシストガスの流速が大きすぎると溶融した金属が吹き飛び、穴があく等の不具合が生じる。そこでレーザ出力等は固定したままでアシストガス流量のみを変えてガス流量の影響を見るための実験を行った。

実験条件は集光レンズ：5インチ、レーザ出力930W、移動スピード：0.7m/min、焦点位置：0 mmである。ア

シストガスとしてはアルゴンとヘリウムを使用した。ガス流量はアルゴンが30~60 l/min、ヘリウムが5~30 l/minで変化させた。

溶接部裏側の凸部を形状測定機でトレースした結果を図4に示す。縦倍率×50、横倍率×10

アルゴンガス60 l/minの場合は、穴が開き測定できなかった。図4だけからではわかりにくいが、全体的にみてアルゴンガスの場合は30 l/min、ヘリウムガスの場合は10 l/minが適当であった。

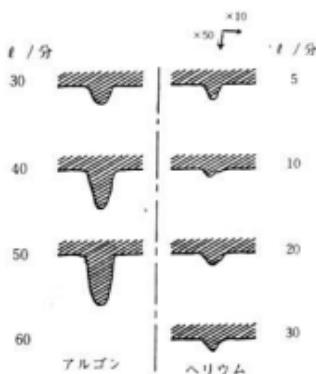


図4 アシストガス流量の影響

#### 2.4 出力と送りスピードの影響

5インチの集光レンズを用いてレーザ出力と送りスピードを変え、図2のように試料をセットして実験を行った。出力は600~980W、送りスピードは0.6~1.4 m/minで変化させた。その他の実験条件は集光レンズ：5インチ、焦点位置：0 mm、アシストガス：アルゴン30 l/minまたはヘリウム10 l/minである。

実験のまとめ方として、裏なみビードの幅を測定して溶接程度の目安とした。

実験結果を図5に示す。

図5から分かるように、送りスピードを上げると裏なみビード幅が狭くなるが、早すぎると裏なみビードがなくなる。図中で印のついていない場合は裏なみビードがなかったことを意味している。

#### 2.5 焦点位置の影響

溶接をする場合、レーザの焦点位置が重要になってくる。レーザビームの形状は図1からも分かるように、焦点の前後ではビームが開いており、それによってエネルギー密度が低くなる等により焦点からある程度は

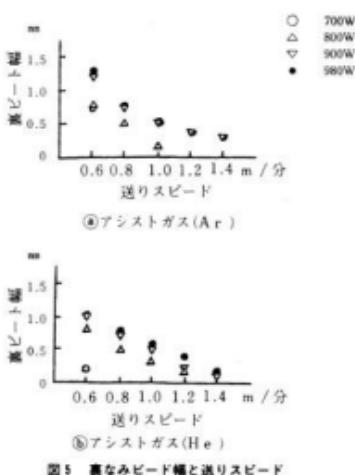


図5 裏なみビード幅と送りスピード

ずれると溶接できなくなることが予想される。焦点位置を変えて溶接できるか否かを確かめるための実験をした。

実験結果を表2に示す。実験は集光レンズ：5インチ、レーザ出力：930W、移動スピード：0.7m/min、アシストガス：アルゴン30 l/minまたはヘリウム10 l/minで行った。表中の○は溶接可、△は溶接不良、×は溶接不可という意味である。

表2 焦点位置の影響

ガス \ 焦点	-2.5	-2.0	-1.5	-1.0	-0.5	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
アルゴン	×	○	○	○	○	○	○	○	△	○
ヘリウム	×	○	○	○	○	○	○	○	△	○

#### 2.6 隔間の影響

2枚の薄板を溶接する場合、いつも板と板が密着しているとは限らないので、板の間にスペーサーをはさんで隔間の影響を調べる実験を行った。また母材の強度を調べるために、共材により5号試験片を作成して引張実験を行った。結果は以下の通りである。

母材の引張強さ：300KN/mm<sup>2</sup>（規格：274.4以上）、伸び：44%（規格：36以上）であった。

溶接実験は集光レンズ5インチを使い、レーザ出力は930W、移動スピード：0.7m/min、焦点位置：0 mm、ノズル径：5 mm、アシストガス：アルゴン30 l/minで

行った。また図6のようにA、B2方向に溶接して引っ張り試験を行い、破断強度を調べた。

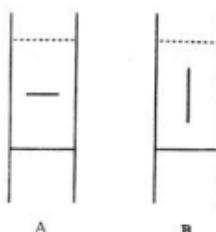
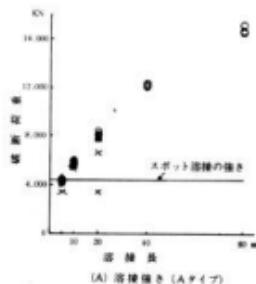


図6 溶接形状



(A) 溶接強さ (Aタイプ)

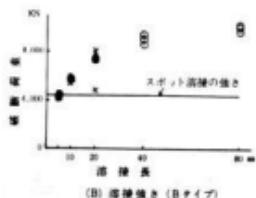


図7 スペーサによる影響

図7に実験結果を示す。溶接長が短い間は引張強度に溶接方向の影響が見られないが、40mm以上になるとAとBの間に強さの違いが見られる。そこでスポット溶接の強さと比較してみると、スポット溶接の強さは溶接条件で違うが、板厚0.8mmの場合EMS規格Aクラス条件でスポット溶接をした場合の強さは4312KN±14%であり、図から溶接長5mmでスポット溶接と同等程度の溶接強度が得られていることが分かる。

図7から、隙間が0.6mmの場合、実験結果がばらついているのが見られる。これは隙間が0.6mmの場合溶接ビ

ードに穴が開く等溶接不良部分ができる結果で、隙間が大きくなると溶接が不安定になることが分かる。しかし隙間が0.3mm程度であれば隙間がない場合と同等の溶接強さが安定して得られた。隙間が0.8mmでは溶接が行われず、上の板と下の板は離れたままであった。写真1に溶接部切断面の写真を、図8に溶接部の硬度測定結果を示す。

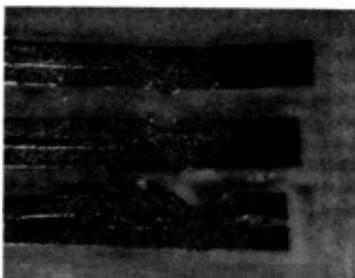


写真1 溶接部切断面  
(隙間 上: 0, 中: 0.3mm, 下: 0.6mm)

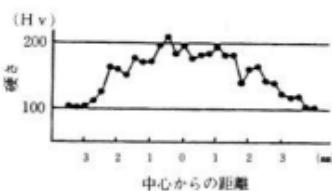


図8 溶接部硬度

### 3 結 言

- (1) 濃酸ガスレーザによる薄板(0.8mm厚)の重ね溶接に関する基礎データを得ることができた。
- (2) 重ね板の隙間が0.3mm程度であれば、強度的には隙間の影響を余り考えなくてよく、0.6mmになるとレーザ溶接が不安定になり、0.8mmでは溶接されなかつた。
- (3) 溶接長5mmで、溶接方向に余り影響されずにスポット溶接と同程度の溶接強度を得ることができた。

# 溶射金型の耐久性向上

原 信彦, 野地英治, 畑 徳宣

## Improvement of Durability of Injection Mold by Arc Spraying

HARA Nobuhiko, NOJI Hideharu and HATA Noriyoshi

The technique of making dies for press forming, injection mold and vacuum forming by ARC spraying were studied last year, and it was found that ARC spraying was useful to make these dies. But some problems about strength of injection mold occurred. In this paper, to improve durability of injection mold, method of making mold base, thermal expansion of spraying coating and backup material (low-melting alloys), adherence between the coatings and backup materials, castability of low melting materials, were studied. The results were as follows.

- (1) Spraying angle should be over 45 degrees at any spots of model, and shape of master model should be designed taking into account of ARC spraying.
- (2) Adherence between coating and backup materials was improved by using flux for stainless steel and preheating at about 370K of mold base.
- (3) Thermal expansion of the coating can be relieved some kinds of spraying materials.

キーワード：金型、溶射、簡易型

### 1 緒 言

アーク溶射による金型の製作はマスターモデルに与える熱影響が比較的低いためモデルに金属、石膏、樹脂、木、皮などを使用することが出来転写性も良いため、安価で短時間に金型を作製することが出来る。

近年金型を安価で早く製作する技術が求められているため昨年度、プレス用、射出成形用、真空成形用の金型をアーク溶射を使用して作製しプレス用は500枚、射出成形用は1000ショットのテストを行い十分使用出来る見込みを得たが、本金型とし使用する場合は耐久性に二三の問題があることが分かりその改良を行ったので報告する。

### 2 金型製作法

#### 2.1 モールドベースの改良

射出成形用金型のモールドベースを写真1(改良前)

写真2(改良後)に示す。

写真1のモールドベースはマスター モデルをセットするために加工した部分(A)の大きさは120mm×120mmで深さは40mmであった。そのためマスター モデルとモールドベースのすきまは最小部分で3mmしかなくモデルに対する溶射角度が小さく、モールドベースにセットしての溶射が困難なため、モールドベースの外で1~2mmの皮膜に溶射した後、モールドベースにセットしてふたたび溶射後バックアップを行った。

そのためすきまの小さい部分は、皮膜の強度が低下

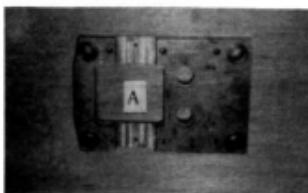


写真1 改良前のモールドベース

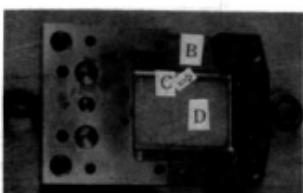


写真2 改良後のモールドベース

すると共にバックアップ合金の湯回り不良や、巣が発生していた。

写真2のモールドベースは150×140mm角で24mm幅



写真3 窪みに溶射した場合の溶射皮膜

り下げ（B）次に $150 \times 110\text{mm}$ で $10\text{mm}$ 振ったのち（C） $130 \times 90\text{mm}$ で高さ $6\text{mm}$ の（D）とした。

そのためマスターモデルとの隙間は最小部でも $10\text{mm}$ ありモールドベースを階段状にしたため、溶射角度が大きくなりモールドベースにセットしたまま溶射ができ、前者と比較して、製作時間が $1/2$ になりバックアップ時に発生していた湯回り不良や巣は少なくなった。

## 2.2 溶射皮膜の改良

写真3は、幅 $38\text{mm}$ 深さ $11\text{mm}$ の階段状の窪みに溶射した場合の溶射皮膜の様子を示したもので、平らな面（A）の膜厚は $1.8\text{mm}$ 前後であるのに対し擬似面（B）は $0.7\text{mm}$ 前後で約 $2.5$ 倍の差になっている。

のことから狭い窪みの中に溶射する場合には、擬似面の皮膜の厚さが十分得られない場合があり注意する必要がある。

写真4は幅 $8\text{mm}$ で高さ $1.5\text{mm}$ の凸部にいち方向から溶射したものの、溶射方向の反対側の影になる部分に巣が発生したものである。

写真5は幅 $6\text{mm}$ で高さ $3\text{mm}$ のかまぼこ型の凸部、写真6は幅 $1.5\text{mm}$ 高さ $1.5\text{mm}$ の凸部がある場合である。いずれも一方向から溶射した場合写真4と同様、影になる部分に巣が発生している。

のことから、写真6の様な小さな凸部でも、写真4の様にある程度幅のあるものでも、溶射の影の部分には巣が発生することが分かり、小さな凸部でも影にならない様に溶射する必要があるが、マスターモデルの形状からどうしても影になる場合は、その部分だけをあらかじめ製作し入子をして、溶射するなどの工夫が必要である。

写真7は幅 $1.5\text{mm}$ で深さ $1.5\text{mm}$ のV字形の溝に溶射したものである。溶射し始めはV字形の壁面に皮膜は形成され、膜厚が厚くなるに従って溝が狭くなり溶射粒子は入れなくなるため巣となる。その後入口も溶射粒



写真4 凸部に一方向から溶射した場合の溶射皮膜



写真5 凸部に一方向から溶射した場合の溶射皮膜



写真6 凸部に一方向から溶射した場合の溶射皮膜

子でふさがれ巣は外からはわからなくなる。そのため金型として使用した場合、この部分の強度は非常に低く破損することとなる。この様な場合も入子をする必要がある。

写真8は溶射角度を $90^\circ$ と $30^\circ$ で溶射した場合の顕微鏡写真を示す。

$90^\circ$ は溶射層が水平に重なっているが $30^\circ$ は大きく傾斜し溶射層は乱れ、巣も多くなっている。穴の中を溶射する場合、 $30^\circ$ では大きく強度が低下したとの報告もあり、 $45^\circ$ 以下の角度での溶射は避けたほうがよいことがわかった。

写真9は溶射距離を $200\text{mm}$ と $400\text{mm}$ に変えた場合の顕微鏡写真を示す。 $200\text{mm}$ と $400\text{mm}$ では、 $400\text{mm}$ のほうが溶射層が粗くなっている。前報において引張り強さ及び硬さは一部をのぞいて溶射距離の影響は認められなかったが、溶射距離を離すと溶射層が粗くなることから、鏡面を必要とする場合は離さないほうが良い様に思われる。

## 2.3 バックアップ法の改良

射出成形用金型のバックアップは、一般には樹脂が使



写真7 1.5mmのV字形の溝に溶射した場合の溶射皮膜

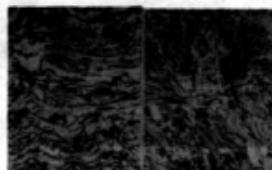


写真8 溶射角度90° 溶射角度30°

表1 溶射皮膜および低融合金の熱膨張係数

溶射皮膜	熱膨張係数 ( $10^{-4}/\text{K}$ )
亜鉛合金	30 ~ 31
鋼合金	18 ~ 19
低融合金	15

用されているが、成形サイクルを低下させない様にするため熱伝導の良い低融合金を使用した。

低融合金の鍛込のさい、溶射皮膜との密着性不良、狭い部分への湯回り不良やプローホールが発生していた。これらはモールドベースを373K前後に加熱しステンレス半田用フックスを使用すると共にマスターモデルのセット部を大きくし、溶射角度を十分取れるようにしたことで改良された。また、亜鉛合金と低融合金の熱膨張率は表1に示すように差が大きいため応力を緩和する目的で真鍮を一層溶射後低融合金でバックアップしている。

### 3 結 言

アーク溶射により金型を製作する場合次のことで溶射皮膜を向上することが出来、金型の耐久性も改善することが出来る。

- (1) モールドベースのマスターモデルをセットする部分は、溶射作業に適するようにマスターモデルとの隙

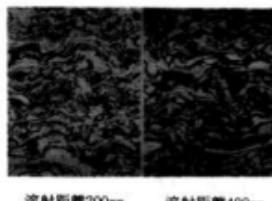


写真9 溶射距離200mm 溶射距離400mm

間を大きくし、溶射角度が十分取れるようにする事により溶射皮膜を改善することが出来た。

- (2) 溶射角度は45°以上になる様にしマスターモデルの形状から影になる部分は巣が発生するため入子をするなどの工夫が必要であることが分かった。
- (3) 狹い窪みに溶射する場合、平面と縦の面では溶射粒子の付着量が異なるため十分注意する必要がある。
- (4) 溶射皮膜と低融合金の密着はステンレス半田用フックスを使用しモールドベースを373K前後に加熱する事で改善できた。

### 文 献

- 1) 原 他: 広島県西部工技報告, No.33(1990), 55
- 2) 原 他: 広島県西部工技報告, No.33(1989), 84

# 纖維補強セメントの力学的性質

山縣康男、藤本宗之、浜岡英男

## Study on Mechanical Properties of Fiber Reinforced Mortar

YAMAGATA Yasuo, FUJIMOTO Muneyuki and HAMAOKA Hideo

To understand the mechanical properties of fiber reinforced mortar, three kinds of chopped fiber (carbon fiber, alkali-resistant glass fiber, vinyl fiber) were mixed into the mortar and influence of the bending and compressive strength of the short fiber reinforced cement composites were investigated. The results were as follows.

- (1) Kneadability of the mortar and short fiber was changed by the kinds of fiber and mixing ratio.
- (2) Increase in bending strength of the FRC with fiber was the best when carbon fiber was used, and the same reinforced effect was obtained by glass fiber. Improvement of bending strength was not expected by vinyl fiber.

キーワード：纖維強化モルタル、機械的性質、炭素繊維、ガラス繊維、ポリビニルアルコール繊維

### 1 緒 言

セメント系脆性材料の欠点を補うため、纖維で補強することによって、曲げ強度や引張強度あるいは耐衝撃性の改善が行われる。<sup>1)</sup>補強用纖維としては、以前から使用されてきた金属纖維やガラス纖維に加えて、强度や耐食性に優れた炭素纖維やアラミド纖維など新素材と言われる纖維も利用される。これら各種の纖維で強化された纖維補強セメント複合材(FRC)は軽量、高強度、高耐食性などの特徴を有し、建築材料として外装材や外壁材に利用されるだけでなく、腐食環境の厳しい海洋建築物の外壁材としての適用性が考えられる。補強用纖維の形状としては10mm以下の短纖維と長纖維の利用方法がある。長纖維の場合には引張強度が大きいことを活用して、鉄筋の代替材や格子状の補強材などが考えられる。短纖維はモルタルの補強用として、比較的取り扱いやすく、各種纖維を補強材としたFRCの特性についての研究報告<sup>2)~5)</sup>も多い。

短纖維をモルタルマトリックス中に分散させたFRCは使用する纖維の種類や形状、マトリックスの配合ならびに練り混ぜ方法などによって、その特性も異なる。

我々はこの材料が将来性のある材料の一つと考え、その基礎的な性状を把握するために、3種類の短纖維を用いてそのFRCの曲げ強度等の力学的性質を比較検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 使用材料

補強用纖維は炭素繊維(CF ピッチ系チップドストラント、18mm)、耐アルカリガラス繊維(ARGチップドストラント 18mm)、ビニール繊維(VF偏平タイ

表2 モルタルの配合

W/C (%)	S/C (%)	材料の配合 (kg/m <sup>3</sup> )			
		水	セメント	骨材	混和材
45	50	878	1952	976	19.5

ブ、12mm)の3種類を使用した。纖維の物性を表1に示す。

マトリックスとして、モルタルに使用した各種の材料は以下に示すとおりである。

セメント：普通ポルトランドセメント(比重 3.15)

細骨材：6号相当の砂(比重 2.58)

混和剤：高性能混和剤(マイティ150)

増粘剤：メチルセルロース

表1 繊維の物性

纖維の種類	長さ mm	直径 μm	密度 g/cm <sup>3</sup>	引張強度 GPa	弾性率 GPa	伸び %
炭素繊維	18	17	1.9	1.57	176	2.0
ガラス繊維	18	13	2.6	1.27	73	1.5
ビニロン	25	-	1.3	0.88	2.9	6.0

#### 2.2 試験体の作製

モルタルの配合を表2に示す。

材料の混合はオムニミキサーを使用した。最初、セメントと細骨材とメチルセルロースを入れて2分間、それに規定量の混和材の入った水道水を加えて3分間混合した。さらに補強用纖維を入れ5分間練り混ぜた供試体の寸法は曲げ試験用が4×4×16cm、圧縮試験

用が約  $5 \times 10\text{cm}$  である。

養生方法は50度で1日間蒸気養生後、6日間は室温で水中養生を行った。

フロー試験および強度試験はJIS R 5201に従って行った。

### 3 実験結果

#### 3.1 混練性

繊維混入率とフロー値との関係は図1に示す。炭素およびガラス繊維は混入量が増大するのに伴って流動性は低下するが、ガラスより炭素繊維の方が低下率が大きい。また、練り上がり時のモルタル中の炭素繊維の分散性は、目視による観察であるがVF2%までは比較的良好な混合であったが、3%になると流動性がなく、明らかに分散性も悪くなる。事実、曲げ試験後の試料破断面を見ると、繊維が塊状になったままで分散していない部分もあった。また、混練時の空気の巻き込みによるものと見られる大きな気泡が数多く観察された。

ガラス繊維はマトリックスとの混練性は良好であり、ビニール繊維の場合は他の2繊維と比べて、非常に良い混練性を示した。炭素とガラス繊維との混練性の違いは、繊維の形状の違いのほかにマトリックスとのぬれ性が異なるためと考えられる。ビニール繊維はセメントとの馴染みが良いことと、前の2繊維とは形状が異なっているためその影響がフロー値に現れた。

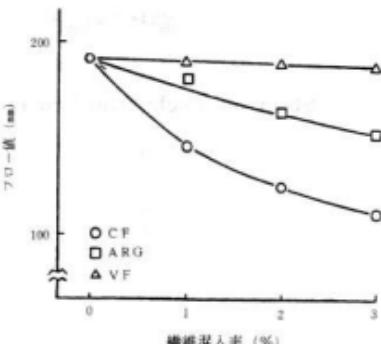


図1 繊維混入率とフロー値の関係

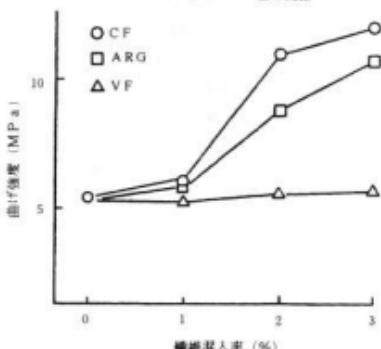


図2 繊維混入率による曲げ強度変化

表3 モルタルのフロー値と単位容積重量

繊維の種類	Vf (%)	フロー値 (mm)	単位容積重量 (g/l)
CF	1	145	194.6
	2	125	194.4
	3	110	194.8
ARG	1	183	196.8
	2	166	197.6
	3	153	197.8
VF	1	190	193.6
	2	188	194.1
	3	180	195.0
ブレーン	—	191	197.5

表3に混練時の単位容積重量を示す。繊維混入量が増加するにつれて、空気の巻き込みによる重量の減少は見られなかった。

#### 3.2 曲げ強度

曲げ強度と繊維混入率との関係を図2に示す。何れの繊維についても混入率の増大に伴って、補強効果は大きくなっている。繊維の種類別での曲げ強度の向上は炭素繊維が最も効果があった。混入率1%では補強効果が小さいが、2%ではマトリックスの約2倍の強度の向上が得られた。しかし混入率を高め過ぎると繊維とマトリックスの均一混合が難しくなり、補強効率の低下もしくは逆効果を示した。試験したモルタルの配合では、Vf3%が混入率の限界と考えられる。

ガラス繊維は炭素繊維と同等の補強効果が期待でき

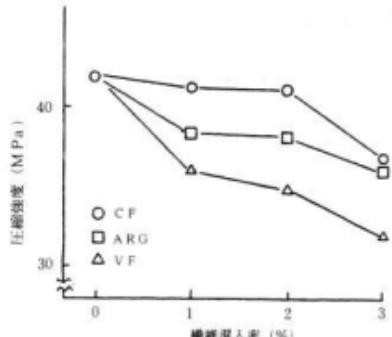


図3 繊維混入率による圧縮強度変化

る。マトリックスとの混練性は炭素繊維より良いのでVfとして3%以上も混合が可能と考える。ビニール繊維は曲げ強度の向上は得られなかった。このような伸び率の大きい繊維ではモルタルのような脆性材料の補強効果は小さいものと言える。

### 3.3 圧縮強度

圧縮強度と繊維混入率との関係を図3に示す。圧縮強度は繊維の種類によって若干異なるものの、繊維混入率の増加に伴って低下が見られる。特に、低下率の大きいものはビニール繊維と炭素繊維であり、ガラス繊維の低下率は比較的小さかった。何れにしても圧縮強度についてはどの繊維も効果は期待できず、逆にマイナスになる。

### 3.4 たわみ

オートグラフによる繊維別FRCの曲げ荷重～たわみ曲線を図4に示す。図4は繊維混入率は2%とした場合であるが、炭素繊維は最大荷重と比例限界強度がほとんど一致しているのに対して、ガラス繊維は低荷重からやや外れる傾向にある。ビニール繊維はFRCの曲げ強度を高める効果はないが、ひび割れ後の荷重を保持する能力がある。

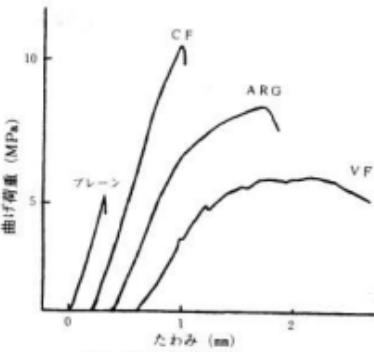


図4 曲げたわみ曲線

## 4 結 言

繊維補強モルタルの力学的性質を把握するために、炭素繊維、耐アルカリガラス繊維、ビニール繊維の性質の異なる三種類の短纖維を混入し、モルタルの強度変化を検討した結果、次の如きを得た。

- (1) モルタルと短纖維の混練性は、纖維の混入率が高くなるに伴ってフロー値は低下し、纖維の種類により異なる。炭素繊維の場合は、3%以上になると混練性が良くない。
- (2) 繊維補強による曲げ強度の増加は、炭素繊維が最も高く、ガラス繊維も同等の効果があるが、ビニール繊維は期待できない。
- (3) 圧縮強度は何れの繊維も強度が低下した。

## 文 献

- 1) 秋浜 他:セメント・コンクリート, No.440(1983), 41
- 2) 田中 他:セメント・コンクリート論文集, No.43(1989), 542
- 3) 福島 他:第44回セメント技術大会講演集(1990)656.

# 国旗掲揚装置の開発

打田澄雄, 檜垣和生, 南良良治, 大下巖

## Development of the Automatic Flag Positioner

UCHIDA Sumio, HIGAKI Kazuo, NARA Ryoji and OSHITA Iwao

We have developed the high functional timer controller with the battery backup and applied it to the flag positioner that raises and pulls down a flag automatically. A main controller has a board computer with a 8bits microprocessor and some peripheral LSIs. It is easy to set the data (date, time and action) and manipulate the equipment by using a handy terminal. The equipment specification is as follows.

- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| (1) CPU                     | ...Z80 (4MHz)                                    |
| (2) Reservation data number | ...2,048 (date, time and action)                 |
| (3) Function                | ...Up and down of a flag<br>Open and close a lid |

キーワード：コンピュータ、時計、旗、装置

### 1 緒 言

近年、ワンボードコンピュータは設計、製造技術等の進歩に支えられ、高速、高機能なCPU、周辺LSIを駆使し、一部は従来、ミニコンなどで制御していた用途へも適用され始めている。本研究ではそれらの中で、比較的容易に企業で導入できる8ビットCPUのワンボードコンピュータを使い、小型、軽量の国旗掲揚装置を開発した。

### 2 構 成

#### 2.1 概要

本装置はワンボードコンピュータ内へ予め登録した日時に旗の昇降及び格納庫の開閉を自動的に行う自動化装置である。写真1に本装置の外観を、表1に仕様を示す。



(a) 外 観

写真1 国旗掲揚装置の外観

表1 国旗掲揚装置の仕様

機 能	国旗等の自動昇降及び格納庫の開閉 手動による国旗等の昇降及び格納庫の開閉 操作履歴による自動運転データの登録・変更・削除 登録日数: 2048(ROM実行時)
制 御 部	8ビットコンピュータ カレッジ(バッテリバックアップ) モーターコントロール
センサー部	近接センサー、外
駆 動 部	昇降用ACモーター 閉閉用ACモーター
電 源	AC100V、停電対策機能付き

#### 2.2 ハードウェア構成

本装置は図1に示すように、旗の昇降機構、格納機構及び制御装置から構成される。昇降機構は旗の昇降を行い、格納機構は旗の昇降に際し、格納庫の蓋を開閉する。これらを制御装置で制御する。

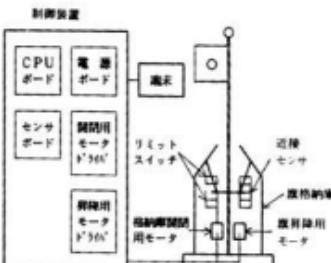


図1 国旗掲揚装置のハードウェア構成図

### 2.3 ソフトウェア構成

本装置のプログラムは図2に示すように、5つのサブプログラムから構成されている。初期化プログラムは、現在の旗の位置、蓋の状態等を読みとり、装置の初期化を行う。自動運転プログラムは、登録された日時に自動で格納庫の開閉及び旗の昇降を行う。手動運転プログラムは操作端末を使って、格納庫の開閉や旗の昇降を行う。編集プログラムは自動運転するための日時及び動作条件の登録、修正、削除を行う。時刻設定プログラムは制御装置内にあるタイマーの時刻を制御端末から設定する。

初期化プログラム	.....装置の初期化を行う
自動運転プログラム	.....自動で旗の昇降および格納庫の開閉を行う .....操作端末を使って旗の昇降および格納庫の開閉を行う
手動運転プログラム	.....操作端末を使って旗の昇降を行う
編集プログラム	.....自動運転のためのデータ登録を行う
時刻設定プログラム	.....装置内の時計を設定する

図2 国旗掲揚装置のソフトウェア構成図

図3にソフトウェアの処理フロー図を示す。装置に電源が入ると初期化プログラムが先に起動され、装置の初期化を行う。動作モードに従って、自動運転プログラム、手動運転プログラム、編集プログラム、時刻設定プログラムのいずれかが起動される。他のプログラムを起動する場合は操作端末から起動したいプログラムを選択することによって行う。

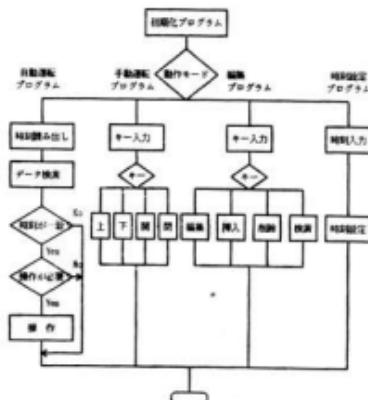


図3 処理フロー図

### 3 ハードウェア

#### 3.1 CPUボード

CPUボードの仕様を表2に示す。本ボードは8ビットCPU、汎用入出力LSI、通信LSI、カレンダーIC等を搭載している。

表2 CPUボード仕様

項目	仕 様
CPU	Z80A相当品 4MHz
SRAM	6264 (8bit×16bit)
PROM	2764
PIC	8253
PCI	8251およびRMX232
ROM-IC	RP5C15 (8bit×16bit)
PPI	8255 2組。 リレー駆動用とセンサ入力用
バッテリー 電源	3.6V 50mAHニッケル電池

#### 3.1.1 機能

操作端末からのキー入力及び表示器への出力、センサーからの入力信号の処理、モータ等の制御を行う。万年カレンダーによるタイマー機能を有するため、カレンダー用ICはバッテリーバックアップしている。

#### 3.1.2 構成

本ボードは処理用に8ビットCPUのZ80(ザイログ社)、センサー入力及びモータ等駆動用にそれぞれPPI8255、通信用にPCI8251、カレンダー機能用にRP5C15、タイミングパルス発生用にPIT8253で構成している。メモリはプログラム及び固定データ保存用にROM2764(32KB)を、作業用及び可変データ保存用にRAM6264(32KB)を使用した。図4にCPUボードの構成図を示す。

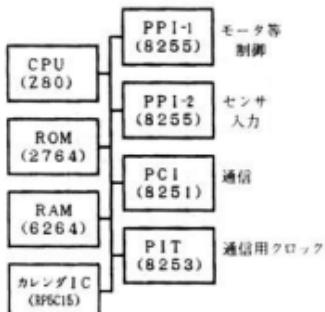


図4 CPUボード構成図

### 3.1.3 メモリマップ

メモリマップ及びI/Oマップを表3に示す。

表3 メモリマップ及びI/Oマップ

アドレス(16進数)	
メモリマップ	
ROM	0000h~1FFFh
RAM	A000h~BFFFh
I/Oマップ	
PIT	04h~07h
PCI	24h, 25h
PP11	14h~17h
PP12	44h~47h
RTC-IC	X0h (ただしXは0~F)

PIT:Programmable Interval Timer  
PCI:Programmable Communication Interface  
PP1:Programmable Peripheral Interface

### 3.1.4 カレンダ機能

カレンダ機能を実現するためにリコーのリアルタイムクロック用ICであるRP5C15をパッテリーバックアップして使用している。このICは時刻(時、分、秒)、カレンダ(うるう年、年、月、日、曜日)のカウンタを内蔵しており、データの設定、読み出しを簡単に行なうことができる。

### 3.1.5 通信機能

装置の各種設定等を行うために、インテリジェント機能を有する操作端末<sup>2)</sup>と本ボードとの間で通信を行なう。図5に操作端末を示す。上段に16文字2行の表示パネルと5×6のキーがある。通信は非同期無手順方式で行なっている。タイミングや信号レベル調整のためには8253、8251、MAX232を使用している。

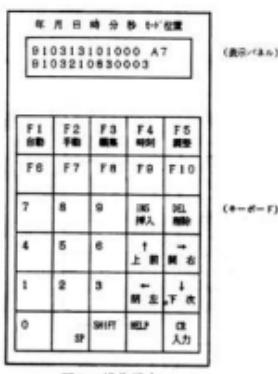


図5 操作端末

### 3.2 異降用モータ駆動ボード

#### 3.2.1 機能

制御装置からの指令に基づき、旗を上下するためのモータの回転方向の設定及び、昇降用モータの駆動を行なう。制御部の信号レベルはTTLレベルのためトランジスターを使って、モータ用リレーの駆動を行なっている。

#### 3.2.2 構成

本ボードはモータ用電力の供給用リレー、昇降用モータ駆動電源、回転方向設定リレー及びリレー駆動状態表示器、モータのスピードコントローラから構成されている。図6に昇降用モータ駆動ボードの回路図を示す。

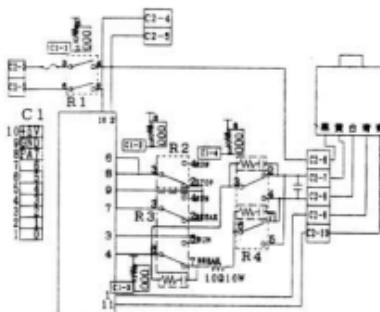


図6 升降用モータ駆動ボードの回路図

### 3.3 格納庫開閉用モータ駆動ボード

#### 3.3.1 機能

制御装置からの指令に基づき、格納庫の蓋を開閉する。リニアヘッドを有するACモータを正転、逆転することにより蓋を開閉する。

#### 3.3.2 構成

本ボードは開閉用モータ用電力供給用リレー、回転方向設定リレー及びリレー駆動状態表示器から構成されている。図7に本ボードの回路図を示す。

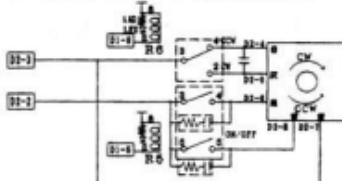


図7 格納庫開閉用モータ駆動ボードの回路図

## 3.4 センサ及びセンサボード

### 3.4.1 機能

旗の位置を検出し、正確に旗を移動させるとともに格納庫の蓋を開閉するためのタイミングを検出する。

### 3.4.2 構成

本ボードは旗の位置を検出するための近接センサ用の回路と、蓋の開閉用のタイミング用のリミットスイッチ用回路から構成される。図8に本ボードの回路図を示す。

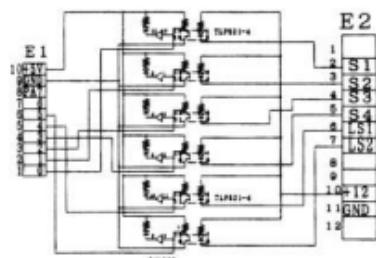


図8 センサ駆動ボードの回路図

### 3.4.3 位置検出

旗の位置は4個の近接センサの出力状態により求められる。旗の特定の位置におけるセンサの状態をまとめると図9のようになる。センサの出力状態が複数の旗の位置で同じものは確定した状態からの昇降用モータの回転方向等から推論して正しい位置を把握している。

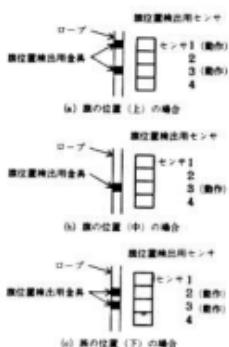


図9 旗の位置と位置検出用センサの関係

## 4 ソフトウェア

### 4.1 初期化プログラム

本プログラムは装置の電源を入れたときただ一度実行されるプログラムで、メモリ内のワークエリアの初期化、操作端末の初期化、及びリレー出力等のリセットを行う。またCPUボード上のディップスイッチの設定により前回の運転状態の継続、もしくは新規に運転モードを選択実行する場合の処理も行う。

### 4.2 自動運転プログラム

本プログラムは編集プログラムで登録された時刻及び動作データに基づき、自動で旗の位置決めを行う。旗の昇降に先立ち現在の状態を認識し、旗の位置が予定通りであれば新たな動作はしない。異なる場合はまず格納庫の蓋を開き、旗の昇降に支障ないようにする。その後旗を所定の位置に移動させる。それから格納庫の蓋をとじる。この一連の操作は操作端末から他のモードにしない限り繰り返し行われる。

### 4.3 手動運転プログラム

本プログラムは操作端末からの入力に従い、手動で旗の昇降及び格納庫の蓋の開閉を行う。

### 4.4 編集プログラム

本プログラムは自動運転モードで装置を動作させるために必要な予定データである時刻及び動作を操作端末を使って登録・編集する。機能としてデータの登録、修正、削除、検索を行う。

### 4.5 時刻設定プログラム

本プログラムは本装置を初めて稼働させる場合もしくは長期間電源を入れないでいた場合にカレンダIC内の時刻データ等が異常な値となっているため、操作端末から正しい時刻を設定する。

## 5 結 言

本研究により次の成果が得られた。

- (1) ワンボードコンピュータの有用性を実証した。
- (2) 指定された時刻に動作する各種事例へ、通用できることが実証できた。
- (3) 小型国旗掲揚装置として実用化できた。

## 文 献

- 1) ボードコンピュータTSCE取扱説明書、㈱オザック
- 2) RS-ENTRY-1 USER'S MANUAL,日本テクニカル工業㈱

# 技術パイオニア事業ORT研修成果特集

## 1 はじめに

昭和63年度に第一回のORT(On the Research Training)研修を実施して以来、ハイブリッド複合材料の高性能化をターゲットとしたテーマで、平成2年度までの3年間延べ15人の中堅技術者を当所に迎えた。個々の技術者が抱えた研究開発テーマは15テーマに及び、数々の成果を上げてきた。企業からのテーマを抱えながら研修生全員で絆努力し、異業種間の技術者が交流を深め、終了後も深い交流が続いている。これら多くの研修成果は県内産業界の財産であり、今後も活用していくことが産学官における協同化の道を拓く鍵になる。

ここに、平成2年度に遂行した研修の成果を報告し、今後の参考にしたい。

## 2 研修の経過と今後の課題

平成元年度までの研修成果については、既に報告した。平成2年度については、企業側の要望そのもののテーマでなく、現在すでに直面しているか、将来業界

が直面すると思われる緊急な課題を取り上げた。過去のORT研修の中で、複合材料のマトリックス樹脂として十分実用化可能な、無臭性の樹脂の合成に成功しており、成形加工業界の3Kの追放、または人材不足解消を図る省力化、さらにクリーンで高性能な複合材料製品分野への進出等に結び付けた。5社から研修参加を得、精力的に研究開発に取り組んだ。得られた成果を基に、平成3~4年度の2年間、地域プロジェクトとしての国補事業一人材不足対策技術開発事業「無公害成形材料の開発と成形加工技術」を実施する予定である。

地球規模での環境問題、ヨーロッパに端を発した資源のリサイクル問題等取り組むべき課題は多く、今後とも、異業種を含めた技術協力の輪が拡大していくことを期待したい。

なお、研修生を派遣いただいた企業および研修生の方々、数々のご指導、ご支援をたまわった内外の講師の方々および当所の方々に深甚なる謝意を表します。

# 無臭エポキシアクリレート樹脂の合成

坂田純一<sup>\*</sup>、大橋俊彦、下原伊智朗、好満芳邦

## Synthesis of Non Smell Epoxy Acrylate Resin Systems

SAKATA Junichi, OHASHI Toshihiko, SHIMOHARA Ichiro and YOSHIMITSU Yoshikuni

We have been studied to develop non styrene epoxy acrylate (EPA) resin systems and applied them to composites as matrix resin. In this work, we succeeded to synthesize directly EPA resin systems from di-functional epoxy oligomer, mono-functional epoxy derivatives, and acrylic acids.

These resin systems were available to be matrix of composite, such as BMC, SMC, and other molding materials.

キーワード：複合材料、FRP、EPA樹脂、合成、評価

### 1 緒 言

FRPは、小型船舶、住宅機器、航空機材料等広く利用されている。このFRPに用いられている樹脂は、

- 1) 洗用タイプの不飽和ポリエスチル (UP) 樹脂
- 2) CFRP用の高性能エポキシ (EP) 樹脂
- 3) その中間的存在であるエポキシアクリレート (EPA) 樹脂

の3つに大別される。中でも洗用品であるUP樹脂とEPA樹脂は、反応性希釈剤としてスチレンが用いられている。このスチレンは、悪臭と毒性<sup>1)</sup>があり、作業環境上取扱いにくいのが現状である。スチレンを含むFRP成形材料は、危険物第2石油類<sup>2)</sup>に属するため、必然的にその貯蔵量と取扱量に制限を受ける。以上の理由により、スチレンに代わる低引火性希釈剤への転換が求められている。

一昨年のORT研修報告においては、EPA樹脂のスチレンを特殊エポキシアクリレート（無臭モノマー）で置換することが可能であることを報告した<sup>3)</sup>。

今回、この新規EPA樹脂の一液合成法を確立したので報告する。さらに、新規EPA樹脂を利用して、成形性に優れたBMC、SMC用の増粘可能な樹脂組成物の合成も試みた。また、EPA樹脂の硬化前後の組成を測定することにより、硬化状態を考察した。

### 2 実験方法

#### 2.1 マトリックス樹脂の合成

目的とする無臭EPA樹脂はEPAプレポリマー原料樹脂と無臭モノマーで構成される。プレポリマーは、エビビス型洗用タイプEP樹脂 (EP当量188, 472) のメタクリレートを使用、無臭モノマーは、粘度と臭気また

CFRPとしたときの優れた物性より、単官能グリジルエーテル誘導体のメタクリレートを使用した。

プレポリマーおよびモノマーの合成方法をもとに下記2点を合成検討した。

- 1) プレポリマーおよび無臭モノマーの同時合成
- 2) BMC、SMC用の増粘可能な樹脂の合成

#### 2.1.1 プレポリマーおよび無臭モノマーの同時合成

当初プレポリマーと希釈モノマーを合成した後、溶解槽において両者を溶解していた。この方法では、反応缶2器と溶解槽が必要となる。またプレポリマーは低温時流動性が悪く溶解に時間が掛かる上、配管内での凝固の問題があった。本合成ではプレポリマー、希釈モノマーのいずれも同じメタクリレート化反応であることから、同じ反応缶内の同時合成を試みた。

プレポリマーおよびモノマーを同時合成するために、図1のように、温度計、冷却管を付属した2ℓセパラブルプラスコに、表1のEP樹脂、単官能グリジルエーテル、メタクリル酸を加え、その全量に対して重合禁止剤としてハイドロキノン100ppm、アミン系触媒2000ppmをそれぞれ添加した。そして、高トルクタイプのメカニカルスターラーによる攪拌下でマントルヒーターまたはオイルバスにより加熱した。温度を100~120℃で一定に維持して、6~9時間反応を進め、反応の進行状況は酸価により追跡した。酸価の測定は少量の反応液を採取し、そのアセトン溶液について、プロムチモールブルーを指示薬として0.1N-KOH水溶液で滴定することにより行った。

#### 2.1.2 BMC、SMC用の増粘可能な樹脂の合成

EPA樹脂の増粘方法としては、一般に2種類ある。1つはプレポリマーに2個以上あるヒドロキシル基とジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トルエン

\*マナック株

表1 無臭EPA樹脂用原料

	AAM-014	AAM-114	AAM-214
使用EP樹脂 ELA-128 (住友化学製)	①ELA-128 (住友化学製) ②ELA-128 (ASAHI製)	ASAHI製	
EP樹脂量 (XEP当量)	2.00 (①1.00 ②0.36)	0.72	
無臭グリシンエーテル アリコノール(1mol)	EX-141 (ナガセ化成工業製)		
アリコノール(mol)	4.00	4.23	4.46
使用メタクリル酸 MAA (三善レヨン製)	MAA (三善レヨン製)		
メタクリル酸(mol)	6.00	5.59	5.18

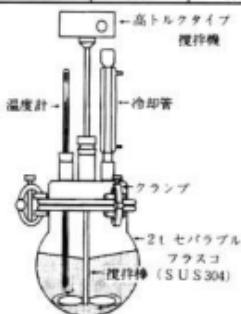


図1 EPA樹脂合成装置

ジソシアネート(TDI)等のジソシアネート基とのウレタン結合を利用した増粘方法、他方はプレポリマーのヒドロキシル基をカルボン酸で置換し、酸化マグネシウム(MgO)等のアルカリ土類金属の酸化物で増粘する方法である<sup>4</sup>。

ジソシアネート増粘は現在の組成で成形可能であるが、樹脂の種類を増やすため、MgO増粘可能な樹脂の合成分試みた。ヒドロキシル基をカルボン酸で置換する方法ではコストが掛かるため、今回はプレポリマー合成で用いられるメタクリル酸の代わりに、不飽和ポリエステル樹脂に一般的に用いられるマレイン酸、フマル酸等を用いてプレポリマーの両端にカルボン酸を持った樹脂の合成を試みた。

温度計、冷却管を付属した500mLセパラブルプラスコに、住友化学製エビビス型汎用液状タイプEP樹脂ELA-128(0.5EP当量)を取り、単官能グリシジルエーテル誘導体のメタクリレート<sup>5</sup>(1mol)を溶媒として加え、表2の条件で反応させた。この時全量に対して重合禁止剤としてハイドロキシンを100ppm、アミン系触媒を2000ppmそれぞれ添加し、高トルクのメカニカルスター<sup>6</sup>搅拌下でマントルヒーターまたはオイルバスにより加熱し反応を進めた。反応の進行状況は2.1.1と同じく酸価により追跡した。

## 2.2 EPA樹脂の組成分析

FRP成形には、マトリックス樹脂の特性が大きく、昨年度のORT研修においてこの無臭EPA樹脂はCFRP

表2 増粘用EPA樹脂合成の反応条件

	AAM-014-1H	AAM-014-1F	AAM-014-1M	AAM-014-2M
使用 カルボン酸 mol/mol	マイレン酸 0.05 メタクリル酸 0.45	フマル酸 0.05 メタクリル酸 0.45	マイレン酸 0.05 メタクリル酸 0.45	マイレン酸 0.25 メタクリル酸 0.25
反応 温度 ℃	110~120	110~120	60~80	60~80
反応 時間 h	0.5h	1.0h	0.75h	1.5h
粘度 cps	2370	1740	2300	—
備考	反応が速く 発熱が激しい	フマル酸が 完結しない	60°Cで反応 開始する	マイレン酸 が完結しない

註) メタクリル酸とジカルボン酸の併用時は、メタクリル酸を110°Cで反応後、所定の温度でジカルボン酸を添加した。

としたときに、曲げ強度、せん断強度、アイソット衝撃値が一般EPA樹脂に比べて、1.4~1.6倍であり、また硬化時間が1/2であることが分かった<sup>3</sup>。そこで今回は、赤外吸収(IR)分析、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)分析により硬化反応状態を解析することを試みた。またFRP成形性に大きく作用する樹脂粘度について、プレポリマーのn値、希釈モノマーとのモル比を変えた樹脂溶液を調整し測定した。

### 2.2.1 IR測定による硬化状態分析

プレポリマーとして、エビビス型汎用液状タイプEP樹脂(EP当量188)のメタクリレート化物を使用し、4倍モルのスチレンに溶解した一般EPA樹脂(ASM-014)と、無臭EPA樹脂(AAM-014)について硬化前後のIRを測定し、不飽和結合の有無などから、硬化前後の状態分析を行った。

IR測定器として、島津製作所製IR-460を使用し、硬化前樹脂についてはNaClセルの液膜法で測定した。硬化後樹脂については、1%過酸化ベンゾイル(BPO)を添加し、80°Cで硬化した注型板を使用したが、固体で硬いため、サンプルミルで粉碎した後、KBr鉱剤法で測定した。

### 2.2.2 GPCによる分子量分布

AAM-014とASM-014の硬化前後のGPCを測定することにより、モノマーあるいはプレポリマーの分布状態を検討した<sup>7</sup>。

東ソー製SC-8010型GPCにより以下の条件で測定を行った。

AAM-014、ASM-014の硬化前後のものについて、硬化物は溶媒のテトラヒドロフラン(THF)に溶解しないため、サンプルミルで粉碎後、1gをバイアル瓶に取り、THF25mLを加え、2日間振とう器で抽出を行い、抽出物を測定した。

### 2.2.3 樹脂溶液の粘度

FRPの成形加工において、マトリックス樹脂の粘度は大きく影響してくれる。そこで、プレポリマーのn値の違いによる粘度変化と、希釈モノマーとのモル比の違いによる粘度変化を測定した。その方法としては、所定の濃度に調整したマトリックス樹脂を、減圧デシケーターで気泡の発生が止むまで脱気した後、25°Cの恒温槽で1時間以上放置し、B型粘度計で粘度を測定した<sup>[6]</sup>。

## 3 実験結果と考察

### 3.1 プレポリマーおよびモノマーの同時合成

反応温度を100~120°Cで一定に保つことにより、合成反応(エステル化反応)は順調に進行し、ゲル化等の問題は発生しなかった。また、対比実験として、EP樹脂をスチレン溶液中で同様にメタクリレート化反応を行うと、途中ゲル化がおこり、反応を完結させることができなかった。これは、EPAの不飽和基とスチレンの不飽和基の反応性の違いによるものと考えられる。そしてモノマーとしてグリジルエーテル誘導体を使用することにより、プレポリマー合成後の希釈モノマーへの溶解工程を除くことが可能であることが分かった。

### 3.2 MgO増粘型EPA樹脂の合成

フマル酸は溶解性が低いため、反応終了後も一部固体のままフマル酸が残り、使用に不向きなことが分かった。マレイン酸はフマル酸よりは溶解性が大であるが、メタクリル酸に比べ反応性が大きいため発熱があり温度制御、および反応終点の測定のため、70°C前後で行う必要があった。また粘度が予想値よりもいずれも高い(AAM-014, 1400cps)ことから、ジカルボン酸がエポキシ基と反応しても、活性があり、他のエポキシ基と架橋の役割を果たしていると思われる。

今回合成したMgO増粘用樹脂は、増粘効果が十分ではなく、他の合成方法を検討する必要がある。

### 3.3 EPA樹脂の組成分析

#### 3.3.1 IRによる硬化状態分析

重合に関与しているオレフィンの二重結合を示す吸収は、ASM-014では910, 950cm<sup>-1</sup>(=CH δoop)と1630cm<sup>-1</sup>(C=C st)の3か所に現れる。またAAM-014では950cm<sup>-1</sup>(=CH δoop)と1630cm<sup>-1</sup>(C=C st)の2か所に現れる<sup>[7]</sup>。ASM-014もAAM-014も共に、硬化終了後も一部二重結合が残っており、未硬化物が存在することが分かった。そしてASM, AAM共プレポリマーとモノマーで重合反応が起こっていることが分かった。

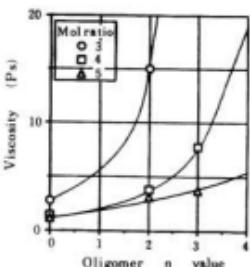


図2 プレポリマーのn値の変化による粘度変化

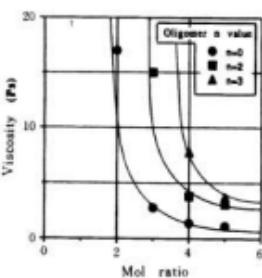


図3 プレポリマーとモノマーのモル比の変化による粘度変化

そして、これらにより今後、顕微FTIRを使用することにより、FRP表面での硬化状態の測定も可能である。

#### 3.3.2 GPCによる分子量分布

表3より、硬化後のASM-014のGPCから、残っているものはスチレンのモノマー(Peak No.8)が95.7%を占めている。AAM-014では、モノマー(Peak No.10)が49.4%に対して、ダイマー(Peak No.6)が3.42%, トリマー(Peak No.4)が0.48%存在している。このことは、ASM-014がプレポリマーから重合反応が始まり、スチレンが追従して行くことに対して、AAM-014がプレポリマーから重合反応が始まるだけではなく、モノマーだけでも重合反応が起こっていることを示している。そしてこのことが架橋密度の低下につながり、熱変形温度等に影響を与えていると思われる。今後は触媒等の検討を行い、プレポリマーの重合反応にモノマーが追従するような反応系を探す必要がある。

### 3.4 樹脂液の組成と粘度変化

図2, 図3により、EPオリゴマーのn値を変えたり、モノマーとのモル比を変えることは、粘度に大きく影響することが分かる。このことは、マトリックス樹脂

を検討する上で考慮すべき点である。樹脂組成として、  
プレポリマー n = 0 ~ 2, プレポリマー対モノマーモル  
比 1 : 3 ~ 5 が適当である。

表 3 硬化前後のGPC測定

PEAK No	A S M - 014		A A M - 014		AMM - 014 硬化後(抽出物)
	硬化前	硬化後(抽出物)	硬化前	硬化後(抽出物)	
1 (MW) (AREA%)	24940 0.03	3502 0.92	32629 0.02	9482 0.34	
2	2276 0.07	1214 0.32	1770 1.07	3380 0.05	
3	1659 0.33	891 0.25	1296 1.08.	2607 0.20	
4	1269 0.41	700 0.55	1101 3.21	831 0.48	
5	1101 0.76	510 0.47	860 2.81	660 3.82	
6	904 0.10	318 1.27	700 19.33	547 3.42	
7	695 4.95	219 0.49	5 518 3.29	464 1.57	
8	511 0.86	139 95.7	457 2.13	400 5.76	
9	340 0.03	—	325 61.74	330 30.31	
10	138 92.46	—	174 2.13	278 49.41	
11	—	—	140 0.04	200 1.12	
12	—	—	—	174 2.44	
13	—	—	—	159 0.37	
14	—	—	—	140 0.72	
平均MW	937	183	471	363	

## 4 緒 言

無臭EPA樹脂の合成法を改良することにより、1ステップ合成が可能になった。しかし、MgO増粘用樹脂は、所定の粘度が得られなかつたため、さらに検討をする必要がある。

また、硬化前後の樹脂組成物のIR測定値、GPC測定値、粘度測定値はFRP用の樹脂組成物の合成に用いられることが分かった。

## 文 献

- 1) Registry of Toxic Effects of Chemical substances, National Institute for Occupational Safety and Health, 5(1985-86), 4527-4528
- 2) 消防庁危険物規制課監修、危険物の保安管理、全国危険物安全協会
- 3) 下原他、広島県西部工技研究報告 No33(1990), 67-74
- 4) 鴻山宗一郎編、ポリエスチル樹脂ハンドブック、日刊工業新聞社、(1988)604-617
- 5) 液状の樹脂の回転粘度計による粘度試験方法 JIS K 7117(1987)
- 6) 新保正樹脂、エボキシ樹脂ハンドブック、日刊工業新聞社(1987)
- 7) E. ブレシェ他、有機化合物スペクトルデータ集、講談社、(1985)185-187
- 8) The Aldrich Library of IR Spectra, Aldrich Chemical Company, Inc.(1983)

# 無臭エポキシアクリレート樹脂のBMC化

池田芳清\*, 好満芳邦, 下原伊智朗, 大橋俊彦

## Development of BMC Used Non Smell Epoxy Acrylate Resin Systems

IKEDA Yoshizumi, TOSHIMITSU Yoshikuni, OHASHI Toshihiko and SHIMOHARA Ichiro

We have investigated some properties on molding process to develop BMC used epoxy acrylate resin in which epoxy acrylate were used instead of styrene as a cross-linking monomer.

The results obtained were as follows.

- (1) It is difficult to control viscosity of resins when increasing viscosity by diisocyanate.
- (2) Rugged surface of molding products.
- (3) Molding products were soft and difficult to release from die.

キーワード：複合材料, FRP, EPA樹脂, BHC成形, 作業環境

### 1 緒 言

マナック㈱製ノンスチレンエポキシアクリレート樹脂を使用し、無臭タイプのBMC成形材料を開発する目的で下記の試作、実験を行った。

- (1) プレートゲルタイムの測定による硬化剤の選定
- (2) 各種配合による成形性及び表面性の観察
- (3) MgO増粘変性樹脂による試作
- (4) 不飽和ポリエステル樹脂とのブレンド

### 2 実験方法

#### 2.1 BMC成形材料の概要と成形法

BMCとはBulk Molding Compoundの略であり文字どおりバルク状の成形材料である。特徴としては優れた寸法安定性と表面性、耐熱性、耐薬品性が上げられる。製造工程を図1に示す。

成形方法としては、圧縮成形(写真1)、トランسفォーム成形、射出成形などがある。

#### 2.2 プレートゲルタイムの測定による硬化剤の選定

マナック㈱のエポキシアクリレート樹脂(ノンスチレンタイプ)を使用したBMCを試作するに当たり、硬化特性を確認する目的でプレートゲルタイムを測定した。

#### 使用材料

- 樹脂
  - ・AMM-O14 (エポキシアクリレート)
  - ・ポリマー9305 (ビス系ポリエステル)
- 硬化剤・バーキュアO
  - ・バーケサ3M
  - ・バープチルZ

図2に示すように、一定温度に調整した金属板の上に樹脂を滴下しゲル化するまでの時間を測定した。

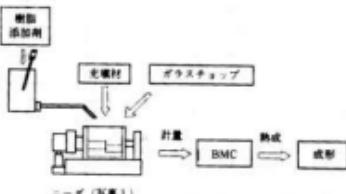


図1 BMC製造工程

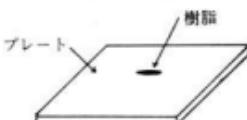


図2 プレートゲルタイム測定

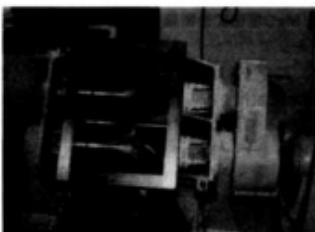


写真1 ニーダ

\* 東プレ株



写真2 圧縮成形機

表1 BMC配合

材 料 名	90-004	90-005	90-006
AAM-O14	樹脂	100	90
スチレンモノマー	モノマー		10
酢ビ系低吸収剤	低吸収剤		10
MDI	増粘剤		5
バーキュア3M	硬化剤	1	1
CaCO <sub>3</sub>	充填剤	220	220
Zn-St	内部離型剤	4	4
トナー	着色剤	5	5
1/4インチGF	補強材	15%	15%

### 2.3 各種配合による成形性及び表面性の観察

ノンスチレンエボキシアクリレート樹脂を使用しBMCを試作し、成形性、表面性の評価を行った。

BMC配合処方は表1に示す。

#### 成形条件

金型 100×150mm平板

成形圧力 70kg/cm<sup>2</sup>

成形温度 140-145°C

成形時間 3分

### 2.4 MgO増粘性樹脂による試作

エボキシアクリレート樹脂はMgO増粘が出来ないことから、高分子末端にカルボキシル基を設けた改良樹脂でのBMC試作を行った。配合処方は表2に示す。

#### 使用材料

\* 樹脂 10M マック樹脂

#### 成形条件

金型 100×150mm平板

成形圧力 70kg/cm<sup>2</sup>

成形温度 140-145°C

成形時間 3分

表2 BMC配合

材 料 名	90-012
AAM-O14 10M	樹脂
MgO	増粘剤
バーキュア3M	硬化剤
CaCO <sub>3</sub>	充填剤
Zn-St	内部離型剤
トナー	着色剤
1/4インチGF	補強材
	15%

表3 基本配合

材 料 名	90-007,011
AAM-O14 9305Z	樹脂
MgO	増粘剤
バーキュア3M	硬化剤
CaCO <sub>3</sub>	充填剤
Zn-St	内部離型剤
トナー	着色剤
1/4GF	補強材
	15%

### 2.5 不飽和ポリエステル樹脂とのブレンド

ノンスチレンエボキシアクリレート樹脂と不飽和ポリエステル樹脂をブレンドしながら充填剤との相溶性、ガラスの繊維のなじみ等を確認し表面性の改良を試みた。ブレンド比は下記の比率を採用した。また、BMC配合処方を表3に示す。

#### ブレンド比

AAM-O14 9305Z

100 : 0

75 : 25

50 : 50

25 : 75

0 : 100

## 3 実験結果と考察

### 3.1 ブレードゲルタイムの測定

表4に結果を示す。

AMM-O14は温度に対して少し敏感だが、ほとんど通常のポリエステル樹脂と同じ硬化挙動を示した。

それによって、BMC化の場合も通常の硬化剤配合および成形条件が良いものと考えられる。

### 3.2 成形性及び表面性の評価

結果を表5に示す。

#### (1) 表面性

\* ガラスパターンが鮮明で、充填材と樹脂が分離している部分がみられる。

表4 各種硬化剤によるプレートゲルタイム

樹脂	硬化剤	100°C	120°C	130°C	140°C	150°C
AMM-014	メタキュアO	4.5	0.83	0.47	0.31	0.19
	メタヘキサSM	5.67	0.88	0.44	0.36	0.22
	メタブチルZ	9.17	1.23	0.91	0.38	0.30
9305	メタキュアO	2.81	0.82	0.40	0.39	0.30
	メタヘキサSM	3.13	0.99	0.51	0.22	0.43
	メタブチルZ	6.40	1.23	0.72	0.40	0.43

・通常低収縮材の添加により成形性は大幅に改善されるが、AMM-014では、低収縮剤の効果は殆ど見られず、表面性は改善されない。

## (2) 成形性

- エボキシアクリレートは樹脂の構造上、MgO増粘ができず増粘コントロールが難しく、良好なハンドリングの成形材を得ることが難しい。
- 樹脂の耐熱性がやや低いのか、成形後の硬度が低く脱型が難しい。

### 3.3 変性樹脂によるBMC製造と成形

MgOの添加により通常の不飽和ポリエステル樹脂よりもやや遅いが増粘はできた。

しかし成形を行うと成形品が非常に柔らかく未硬化に近い状態で脱型不可能となった。

今回使用した10Mタイプの樹脂でプレートGT測定時

表5 表面性の改良結果

ブレンド比 AAM-014 9305Z	表面性	
100	0	<ul style="list-style-type: none"> <li>成形上がりが柔らかい。</li> <li>ガラスバターンの浮き上がりが見られる。</li> <li>表面光沢がない。</li> </ul>
75	25	<ul style="list-style-type: none"> <li>成形上がりが柔らかい。</li> <li>ガラスバターンの浮き上がり。</li> <li>表面光沢がない。</li> </ul>
50	50	<ul style="list-style-type: none"> <li>硬度はかなり上がってきた。</li> <li>ガラスバターンの浮き上がり少ない。</li> <li>表面光沢はない。</li> </ul>
25	75	<ul style="list-style-type: none"> <li>ガラスバターンの浮き上がりは殆どない。</li> <li>表面にガラス流動模様有り。</li> <li>表面光沢はかなり有る。</li> </ul>
0	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>表面光沢はかなり有る。</li> <li>表面にガラス流動模様が若干有る。</li> </ul>

には140°Cで約30秒でゲル化しており、MgO増粘により硬化が阻害されたのではないかと思われる。

### 3.4 不飽和ポリエステルのブレンドによる改善

結果を表6に示す。

樹脂ブレンドではやはりポリエステル樹脂の比率が上がるにしたがって表面性は改良されてくるようである。しかし、この原因は樹脂にあるのかモノマーの影響なのかは不明である。

表5 AAM-014BMC試作結果

成型材料	成形性	表面性
90-004	<ul style="list-style-type: none"> <li>成形上がり時に柔らかい。</li> <li>未増粘である事から、樹脂があふれる。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ガラスバターンの浮き上がりが見られ表面光沢がない。</li> </ul>
90-005	<ul style="list-style-type: none"> <li>成形上がり時に柔らかく、この現象は成形時間を10分以上にしても同様。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ガラスバターンの浮き上がりが見られ表面光沢がない。</li> </ul>
90-006	<ul style="list-style-type: none"> <li>成形上がり時に柔らかい。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ガラスバターンの浮き上がりが見られ表面光沢がない。</li> </ul>

## 4 結 言

今回の試作によりノンスチレンエボキシアクリレート樹脂によるBMC成形材料の問題点として次のことが分かった。

- 増粘コントロールが難しい。
- 成形品の表面性が悪い。

### (3) 成形上がり時に柔らかく脱型が難しい。

本研究ではこれらの解決策を見つけることはできなかったが、このノンスチレンエボキシアクリレート樹脂によるBMCでは、スチレンモノマーを使用したBMCが消防法の危険物であるのに対し、非危険物とすることができる、無臭であるなど、作業環境が極めて改善されるので、今後も開発を進めていきたい。

# 無臭エポキシアクリレート樹脂のSMC化

小見欣睦\*, 下原伊智朗, 大橋俊彦, 好満芳邦

## Development of SMC Used Non Smell Epoxy Acrylate Resin Systems

KOMI Yoshichika, SHIMOHARA Ichiro, OHASHI Toshihiko and YOSHIMITSU Yoshikuni

We developed new SMC and HMC used non smell epoxy acrylate resin systems and investigated processability, moldability, handling problems, and quality after molding. And it was found that there were some problems such as flow behavior and qualities after molding.

キーワード：複合材料, FRP, EPA樹脂, SMC成形, 評価

### 1 緒 言

FRP用樹脂には、スチレンが含まれているのが一般的である。このスチレンは、不快な刺激臭を持っており、作業環境を悪くしている(有機溶剤第2種)。また、危険物(第4類第2石油類)に指定されており、使用上および保管上十分注意が必要である。

ノンスチレンのFRP用樹脂を実用化することは、非常に有用である。そこで、FRP用樹脂の中で、ノンスチレンが可能なエポキシアクリレートを使ってSMCを作製し、実用化の可能性を探るため、シーティング性、成形性を評価した。

### 2 実験方法

#### 2.1 シーティング

SMC製造の概要を図1に示す。これは、樹脂に触媒、充填材、顔料、内部離型剤、増粘剤等を混合し、これを補強材(ガラス繊維)に含浸させ、シート状にし、熟成して、タックフリーの状態にしたものである。この方法にて、表1の材料配合条件に従い、ノンスチレンエポキシアクリレート樹脂でのclass A SMCと高強度SMCを作製した。

#### 2.2 成形

SMC成形の概要を図2に示す。SMCを裁断、計量して、加熱した金型にチャージし、加圧後脱型して、硬化させる。

この方法で表2の成形条件により、class A SMCのルーフパネルと高強度SMCのバンバーピームを成形した。

### 3 実験結果と考察

class A SMCのルーフパネルを写真1-(A), 写真1-(B)に、高強度SMCのバンバーピームを写真2に、プロセス評価のまとめを表3に示す。

表1 SMC配合条件

材 料	class ASMC	高強度SMC
樹脂	89.2	89.2
イソシアネート	10.8	10.8
CaCO <sub>3</sub>	180	
硬化剤	1	1
内部離型剤	5	
減粘剤	1	
1インチGF	25%(ハード)	60%(ソフト)

表2 SMC成形条件

条件項目	class ASMC	高強度SMC
成形品	ルーフパネル	バンバーピーム
チャージ面積	(A)33% (B)65%	70%
圧 力	80kg/cm <sup>2</sup>	150kg/cm <sup>2</sup>
キープ時間	3 min	3 min
金型温度上/下	140/135°C	140/135°C

#### 3.1 シーティング性

シーティング性は次のとおりである。

- 1) ノンスチレンエポキシアクリレート樹脂を使用することにより、スチレン臭が無くなり、作業環境が非常に良くなる。
- 2) SMCシートに増粘不足部分と硬化部分が存在しており、樹脂とイソシアネートが均一に反応していない様である。
- 3) class A SMCでは、成形品に多数の気泡が存在していることから、石灰中の水分とイソシアネートが反応し炭酸ガスが発生したものと思われる。
- 4) 樹脂と石灰のぬれ性は良好で、今回のSMCより石灰の添加部数を増やすことが出来ると思われる。これにより表面平滑性が期待できる。

\* 大協㈱

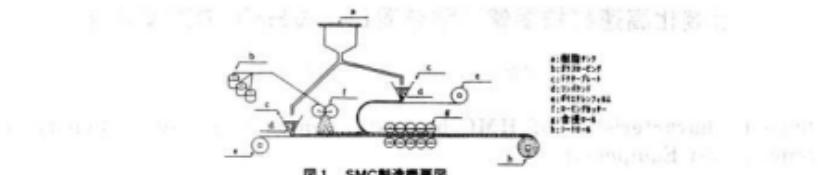


図1 SMC製造概要図

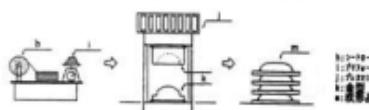


図2 SMC成形概要図

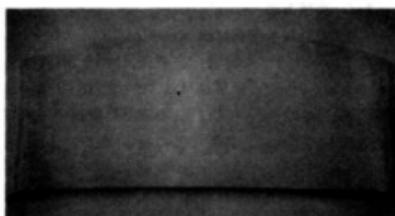


写真1-(A) ルーフパネル (チャージ面積33%)



写真1-(B) ルーフパネル (チャージ面積85%)

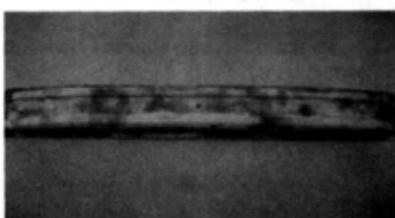


写真2 パンバービーム

### 3.2 成形性

表3 ノンステレン樹脂のSMC化評価

	classA SMC	高強度SMC
シングル性	ガラス含浸良好 CaCO <sub>3</sub> ねれ性良好 スチレン臭無し	ガラス含浸良好 スチレン臭無し
シート状態	増粘不足 フィルム剥離性悪い シート柔らかい 部分硬化	増粘不足 フィルム剥離性悪い シート柔らかい 部分硬化
成形性	成形性良好 離型性良好 流动性良好	樹脂のはみ出しが多い 離型性良好
成形品	ガラス浮き有り(A)(B) 未硬化部有り 面平滑性悪い 成形内部に気泡有り	ガラス浮き有り 樹脂リッチ部有り

SMCシートが増粘不足であるため、チャージ面積が高いとガラス浮きが目立つ。特にガラス含有率の高い高強度SMCでは、樹脂のみが流れ出し、ガラスリッチになりやすかった。そのため、SMCシートを適正な増粘状態(硬さ)にすることが重要である。

## 4 結 言

今回のノンステレンエポキシアクリレート樹脂のSMC化において最大の問題点は、SMCシートの増粘が安定しなかったことである。このことが、シート状態および成形品に大きな影響を与えた。しかし、成形品を造り得たことにより、実用化が十分期待できる。

## 文 献

- 1) 社団法人 強化プラスチック協会; FRP手帳

# 計装化高速打抜衝撃試験装置によるHMCの衝撃特性

寄稿 昭\*, 好満芳邦, 下原伊智朗

## Impact Characteristics of HMC by Instrumented High Speed Penetrating Impact Test Equipment

YORIHASHI Akira, YOSHIMITSU Yoshihiko and SHIMOHARA Ichiro

Instrumented high speed penetrating impact test equipment was used to perform impact test of high strength molding compound(HMC) configurations. The results were as follows:

- (1) If these materials are safely designed, D/H(bending mode) will be greater than 30.
- (2) When supporting diameter become narrow, damage area become large.

キーワード：複合材料, FRP, 衝撃性, 評価

### 1 緒 言

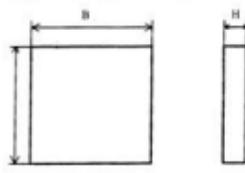
一般に、高強度シートモールディングコンパウンド(HMC)は耐食性、高強度といった特性を有しており、耐食部品、重電気部品、自動車機能部品などに利用されている。<sup>1,2)</sup>特に、自動車部品に使用される場合、耐衝撃性が非常に問題となってくる。

そこで、本実験では市販のHMCを使用し、打抜衝撃試験を行い衝撃特性を調べた。その結果を以下に報告する。

### 2 試料と実験方法

#### 2.1 試料

大規模製作のHMCを圧力0.5MPa×140°C×30分でプレス成形した後、試験に供した。試験片の概要を図1に示す。厚さはt=1.5, 3mmの2種類とした。なお、ガラス含有率は約68%であった。



- B × B × H
- 1) 90mm × 90mm × 約3mm (D = 1, 1.5, 2, 2.84inch)
  - 2) " × " × 約1.5mm (" " )
  - 3) 130mm × 130mm × 約3mm (D = 3.94inch)
  - 4) " × " × 約1.5mm (" " )

図1 試験片の形状及び寸法

#### 2.2 実験方法

##### 2.2.1 打抜き衝撃試験

図2に示すような計装化高速打抜衝撃試験装置を用いて実験を行った。試験速度は、V = 2, 6, 10m/sとしてデータはコンピューターで即座に処理後ディスプレイされる。試験は、各条件毎に各3枚行った。

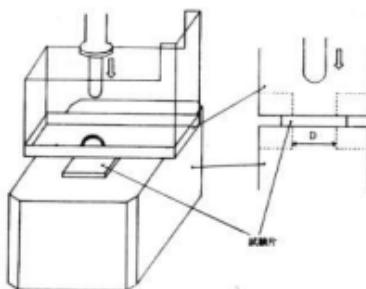


図2 計装化高速打抜衝撃試験装置

データは図3のように出力され、図4の番号は図3の番号に相当する。

図3の1はロッドが試験片を打ち抜く前(図4の1), 2はロッドが試験片にあたった時(MAX LOAD POINT, 図4の2), 3はロッドが試験片を打ち抜く途中(BREAK POINT, 図4の2~4の平均), 4はロッドが試験片を打ち抜いた時(DAMMY POINT 1, 図4の4)である。次の計算をしてデータを処理した。

\*西ダイクレ



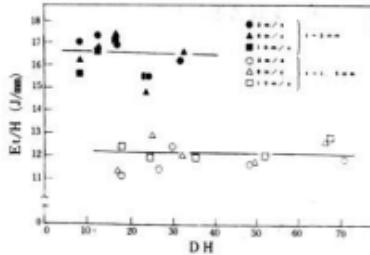


図7 DHとEt/Hの関係

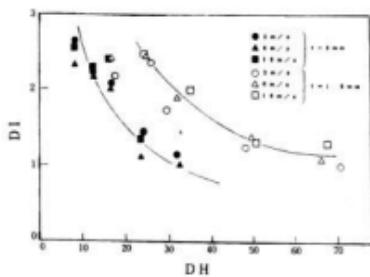


図8 DHとDIの関係

なる傾向を認めた。板厚による特性領域の分離は、エネルギーに対しては特性データを単に板厚で整理できないことを示している。さらに数多くのデータの収集が必要である。 $E_t/H$ で特性値が上昇しているのは図5と関連してDHの増加に伴ってコンプライアンスおよびトータル変形量が増大するためである。ここでも試験速度依存性は小さいことを認めた。図8に示す韌性指

数であるDIもエネルギー値に連動する値であるため、同様に板厚によって分離している。しかし、DHが高い領域ではほぼ一定の値に収束する傾向を認めた。

以上の現象を整理すると、打抜衝撃に関しては、DHと衝撃特性線図を求めることが大変重要であることを認めた。特にDIを重視する傾向があるが、衝撃試験手法の違いおよび試験条件の違いによってその得られる値は大きく変動する。実用的には、面を打ち抜く本手法がより現実的な手法と考えられるが、システムティックな特性評価が必要である。衝撃特性を中心に製品設計する際、構造および衝撃条件によって特性が大きく変動することを認識する必要がある。

一方、試験片をクランプしたものとフリーにしたものの剥離面積をCスキャン超音波探傷装置で調べたところ、フリーな状態の方が面積が小さかった。それはクランプされていないためエネルギーが他の振動エネルギー等に吸収されてしまったからと思われる。

#### 4 結 言

高強度SMCであるHMCの打抜衝撃特性について検討した。試験片支持径と試験片厚さ比DHを8~70の範囲に変えて衝撃特性を評価した結果、下記に示すようにそれぞれの領域で破壊のモードが異なることを認めた。

- DH < 15 =せん断モード,
- 15 ≤ DH < 30 =混合モード,
- DH ≥ 30 =面内曲げモード

また、最高荷重、破壊開始エネルギー、トータル貫通エネルギー、および韌性指数も衝撃条件によって大きく変動することを認めた。実用性への対応手法として興味深い結果が得られた。

#### 文 献

- 1) 竹鼻三雄:FRP-生産と技術— P109~124
- 2) 滝山栄一郎:ポリエチル樹脂ハンドブック P649

# 無臭エポキシアクリレート樹脂の機械的性質

下原伊智朗、好満芳邦、大橋俊彦、坂田純一\*

## Mechanical Properties of None Smell Epoxy Acrylate Resins

SHIMOHARA Ichiro, YOSHIMITSU Yoshikuni, OHASHI Toshihiko and SAKATA Junichi

To remove a bad smell from styrene in unsaturated polyester or epoxy acrylate resin is one of the most difficult technical subjects in FRP industries. We have developed some new type epoxy acrylate resins(AAM) which consist of epoxyacrylate prepolymer and methacrylate derivatives cross-linking monomer to remove bad smell and measured mechanical properties. There were little differences in mechanical properties except HDT between AAM and conventional styrene included resin(ASM). However, HDT rised from 50 to 90°C by isocyanate modification.

キーワード：複合材料、FRP、EPA樹脂、機械的特性、評価

### 1 緒 言

現在のFRP用熱硬化性樹脂は、汎用タイプの不飽和ポリエステル樹脂、高性能で高価格なエポキシ樹脂に大きく分けられる。エポキシアクリレート（EPAと略称）樹脂はそれらの中間的存在で、引張伸び率が大きく、軟性、耐衝撃性などの機械的性質に優れており、補強材の特徴を十分に発揮させることができ、高性能で低価格なFRP用のマトリックス樹脂として期待されている。

しかし、ポリエステル樹脂と同様にスチレンを架橋モノマーとして使用していることから、作業環境、特に臭気の点で問題がある。そこで架橋モノマーにエポキシアクリレートを使用したスチレンを使わない新しいタイプのEPA樹脂（AAMと略称）を開発し、その性質を把握するため、樹脂硬化物の機械的性質について検討した。

また比較のため、スチレンタイプのEPA樹脂も調製し検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 遷型板作成方法

離型剤をコーティングして厚さ4mmのシリコンスペーサーを挟んだ2枚の鋼板の間または袋状にしたポリエステルフィルムに、硬化剤を混合した樹脂液を真空脱泡後流し込んで、80°C × 2時間加熱硬化させ注型板を作成した。硬化後、120°Cで10時間アフターキュアを行った。

#### 2.2 試験板の種類

合成した樹脂は、以下のような記号で表す。

AAM	-	0	1	2
ASM		1	1	3
		2	1	4
*1			*2	

AAM：エポキシアクリレートモノマータイプ

ASM：スチレンモノマータイプ

\*1：エポキシオリゴマーのn値

\*2：プレポリマーと架橋モノマーの割合

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 ノンスチレンEPA樹脂の特性

合成したノンスチレンEPA樹脂の機械的性質を、一般的のEPA樹脂の特性と合わせて表1に示す。

ノンスチレン樹脂AAMとモノマーにスチレンを使用した樹脂ASM-014, ASM-214を比較すると、強度的にはASM系の方が若干高くなっているが、弾性率ではあまり違いがない。耐熱性の面ではASM系のほうが高くなっている。これはモノマーの構造、分子量の違いによる影響と思われる。ASM系の方が、架橋密度が高いと考えられる。EPAモノマーの割合を変化させたAAM-014からAAM-012では、引張・曲げ特性は余り変化は見られない。しかし耐熱性の指標となる熱変形温度はAAM-012のほうが高くなる傾向にあり。こ

\*マナック㈱

表1 ノンステレンEPA樹脂の特性

	市販EPA樹脂 オリゴマー=n=0	市販EPA樹脂 オリゴマー=n=2	AAM-014	AAM-013	AAM-012	AAM-214	ASM-014	ASM-214
引張強さ (MPa)	39~49	68~78	54.9	54.9	58.8	53.9	44.1	706
引張弾性率 (MPa)			4110	4110	4210	3820	3820	3330
曲げ強さ (MPa)	107~127	127~149	133	125	125	96	162	124
曲げ弾性率 (MPa)	3432~3530	3040	4118	4707	3,922	4216	4118	2843
圧縮強さ (MPa)	264		117	116		111		
熱変形温度 (℃)	135	107	72	82	85	57	114	102
引張伸び (%)	2.5	5.5	1.6	1.3	3.2	1.7	2.7	5.7
樹脂粘度 (CPS)			1400	2800		3800	31	990
比重	1.18	1.13	1.24				1.15	
硬化収縮率 (%)	7.3	8.1	7.9				9.7	

のことからモノマーの割合が少ないほど架橋密度が高くなっていると考えられる。

### 3.2 樹脂のブレンド

作業性の面から粘度調整等のために、樹脂をブレンドして使用する場合を考えて、AAM-014とAAM-214の配合をいくつか変化させた樹脂を作成し、その機械的性質を測定した結果を図1に示す。図1にみられるように、曲げ強度においてやや山形になるものの、それはかの機械的特性は混合によって大きく変化するこ

となく、AAM-014からAAM-214にかけて直線的に低下することが分かる。

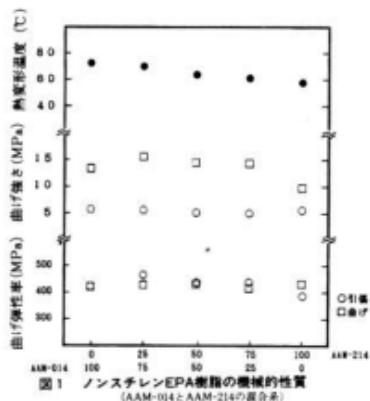
### 3.3 硬化触媒の影響

樹脂の特性は、硬化触媒の影響を受けることがある。そこでこの影響をみるため、いくつかの硬化剤を用いて成形し機械的特性を測定した。その結果を図2~図4に示す。

これらの図から、ASM-014では、BPOで曲げ特性が向上しているのが分かる。AAM-014に関してはバーパチルZの場合曲げ強度に低下がみられるが、AAM-214に関してはあまり顕著ではない。BPOはAAM-014、AAM-214に関しても比較的良好であった。

伸びに関しては、あまり大きな差はみられないがバーキュアOまたはバーケイサ3Mの場合が優れていた。熱変形温度は、ASM-014のバーケイサ3Mの場合を除いてどれも同程度で、硬化剤による差は認められなかった。

総合して、バーケイサ3MまたはBPOが本実験に用いた樹脂系に適した硬化剤であると考えられる。ただしBPOは強度面で優れており、バーケイサ3Mは伸び即ち軟性の面に優れる傾向が認められた。

図1 ノンステレンEPA樹脂の機械的性質  
(AAM-014とAAM-214の混合系)

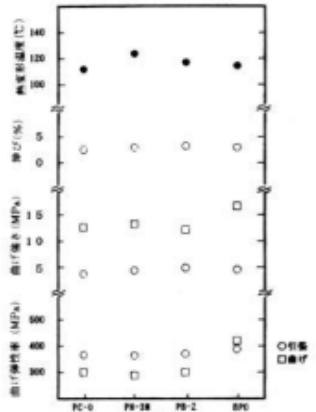


図2 EPA樹脂の機械的性質  
(硬化剤の種類別)

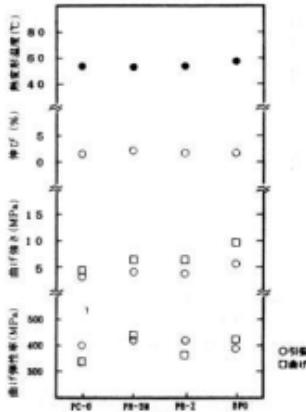


図4 ノンステレンEPA樹脂の機械的性質  
(硬化剤の種類別)

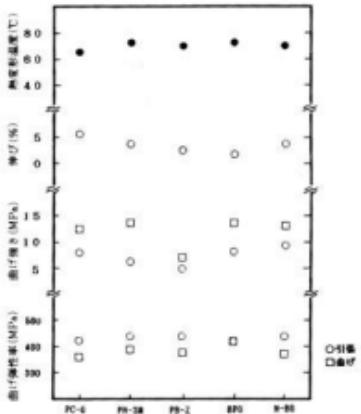


図3 ノンステレンEPA樹脂の機械的性質  
(硬化剤の種類別)

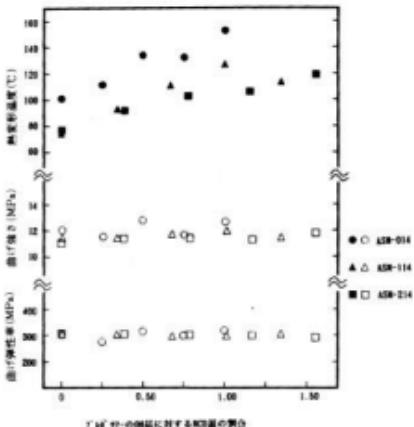


図5 EPA樹脂の機械的性質 (ジイソシアネートの影響)

### 3.4 ジイソシアネートによる変性

SMCやプリプレグの様な成形材料をつくる場合、増粘させてタックフリーとするが、ビニルエステル樹脂

の場合、カルボキシル基がないためMgOによる増粘ができない。そこでエポキシ環が開環したとき生成するヒドロキシル基とジイソシアネートによる反応を利用して増粘する。このときの樹脂硬化物の機械的特性を検討した。

注型板は、樹脂にジイソシアネート(変性MDI-三麦化成ダウ㈱、アイソネート143L)と硬化触媒(化成アクリゾ㈱、カヤエスティP-70)を所定の配合で添加

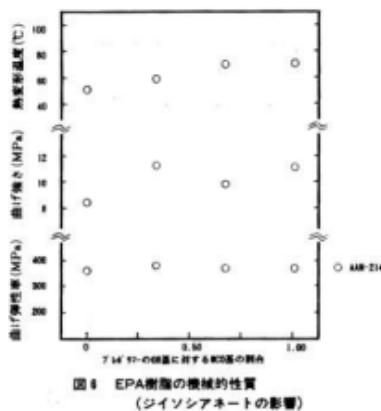


図4 EPA樹脂の機械的性質  
(ジイソシアネートの影響)

後、ASM-014の場合2時間、ASM-114、214では5時間、AAM-214では1時間増粘させた後、90°Cで1時間硬化させた。その後80~90°Cで6時間後硬化した。

図5および図6にジイソシアネートを添加した場合の樹脂硬化物の特性を示す。ASM樹脂の場合ジイソシアネートの添加量に応じて熱変形温度が30~40°C上昇しており熱的特性が向上していることがわかる。このことからジイソシアネートの増粘反応が、分子間リンクを生じて耐熱性を向上させたことが推察される。また曲げ特性については、ジイソシアネートを添加しても変化に差異はなく、機械的特性には寄与しないことが認められた。

AAM樹脂では、増粘反応がASMにくらべて速いことが認められた。これは、モノマー中にOH基が存在

するためと考えられる。熱変形温度は約20°Cの上昇が認められた。曲げ弾性率は、ASMの場合と同様変化がみられなかった。曲げ強度については、図では上昇傾向を認めたが、測定値のばらつきが大きい。さらに多くのロットで検討する必要がある。

#### 4 結 言

エポキシアクリレートをモノマーに使用した新規なEPA樹脂AAMはスチレンの悪臭はまったくなく、作業性に優れたFRP用樹脂であると考えられる。強度、弾性率の面では、ASMと比較して、ほとんど遜色無いものであり、VE樹脂の特徴である軽さではむしろやや高性能であるといえる。硬化剤による大きな特性の違いは認められなかったが、BPOあるいはバーオキシケタール系のバー・ヘキサ3Mの場合にややよい特性がみられた。

耐熱性に関しては、AAMにくらべASMのほうが高い値を示した。これはモノマーの構造に起因すると考えられる。しかし、樹脂の増粘を行う過程でジイソシアネートを添加することで熱変形温度が大幅に上昇することが明らかになった。このことからAAM樹脂の低い耐熱性もジイソシアネートとの増粘反応において改善できると考えられる。

AAMは原料の価格が比較的高いため、コストダウン、増粘反応の安定化等が今後の課題である。

#### 文 献

- 1) 遠山栄一郎編、ポリエステル樹脂ハンドブック、日刊工業新聞社、(1988)

# 無臭エポキシアクリレート樹脂を用いた各種複合材料の機械的特性の評価

寄稿 昭\*, 下原伊智朗, 好満芳邦

## Mechanical Properties of Various Composite Materials Used Non Smell Epoxy Acrylate Resins

YORIHASHI Akira, SHIMOHARA Ichiro and YOSHIMITSU Yoshikuni

Epoxy acrylate resins are generally recognized as a hybrid composite material matrix. This experiment was a study on mechanical properties for a variety of  $n$  values of epoxy oligomers. The results were as follows:

- (1) The elastic modulus for the epoxy acrylate resins decrease with an increase  $n$  value of oligomer.
- (2) It looked as though SMC and BMC configurations would be able to be equally formed.
- (3) HMC from epoxy acrylate resins ( $n=1$ ) showed high performance. Therefore, it looks like epoxy acrylate resins ( $n=1$ ) have high potential on the market.

キーワード：複合材料, FRP, EPA樹脂, 機械的特性, 評価

### 1 緒 言

エポキシアクリレート樹脂は、複合材料用マトリックスとして一般に認められている。ここではエポキシオリゴマーである  $n$  値を変化させ、SMC、HMC/BMC 化したものを用いて複合材料特性を調べた。

なお、自動車用 HMC 現行品の特性試験結果も含めて報告する。

### 2 試料と実験方法

#### 2.1 試料

エポキシオリゴマーについて、 $n = 0, 1$  および 2 のものを用いて BMC, SMC および HMC を試作し熱プレスを用いて成形板を作成した。成形条件は下記のとおりである。

BMC: 壓力 4 MPa, 140°C × 5 分

SMC, HMC: 壓力 0.7 MPa, 120°C × 30 分

ガラス含有率は、BMC: 15 ± 2 %, SMC: 30 ± 2 %, HMC: 70 ± 2 % とした。

#### 2.2 実験方法

機械的特性は引張、曲げ、および層間せん断を採用した。引張試験は、2枚ゲージ法（試験片中央の両側面にひずみゲージを貼り、その2つの平均値を動ひずみ計で読み取る方法）により弾性率を測定した。

曲げ、層間せん断試験は3点曲げ試験法で行い、支持点間距離はそれぞれ 20 h (60 mm), 5 h (15 mm) としたなお、h は試験片の厚さである。

### 3 実験方法と考察

#### 3.1 引張試験

試作 SMC, HMC および市販自動車用 HMC について引張特性を図 1 に示す。

オリゴマー増加により試作 SMC, HMC ともに引張弾性率が減少している。これは、オリゴマー増加によりブレボリマー分子鎖が長くなり、フレキシブルな化学構造になるためと考えられる。

一方、引張強度に関してはオリゴマー値の増加に伴って、試作 SMC 特性はほとんど変化を認めなかったが、試作 HMC は  $n = 1$  付近にピークを認めた。試作品は実用材料として十分なレベルであると認めた。そして、自動車用 HMC と比較してもほぼ同レベルの強度が得られた。

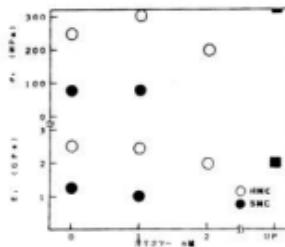


図 1 n 値に対する引張試験結果

\*株ダイクレ

### 3.2 曲げ試験

試作BMC、SMC、HMC、および市販自動車用HMCについての曲げ特性を図2に示す。

曲げ特性も引張特性と同様の傾向を示している。自動車用HMCと $n=1$ の場合の特性値などが同じレベルであった。自動車用BMCに関しては、結果はオリゴマー増加に関係なく同レベルであったが、耐熱性が低い点に実用上の課題が残る。そして、SMCに比べてイソシアネート添加量が低いためと考えられる。

本来BMCは強度は期待せず、剛性、寸法安定性、耐熱性に対する要求に答える工業材料であるので、耐熱性が低いことは致命的である。イソシアネート増粘処方を検討する必要がある。

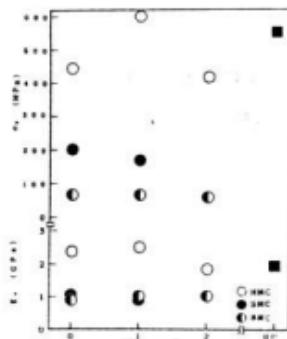


図2  $n$  値に対する曲げ試験結果

### 3.3 層間せん断試験

図3に試作BMC、SMC、およびHMCの層間せん断強度を示す。

BMC、SMCではオリゴマー $n$ 値の影響が低いがHMCの場合、 $n$ 値の増加に伴って特性が向上して、ガラス

繊維層間の強度が上昇することを認めた。層間せん断特性は試験片の剛性の影響を受けるため、繊維含有率の異なる、つまり弾性率が大きく異なる材料間の比較には向いていない。同一材料間の相対的な比較としてとらえた方がよい。

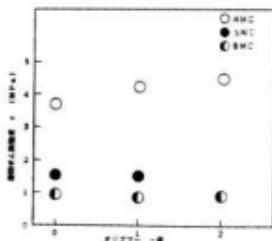


図3  $n$  値に対する層間せん断試験結果

## 4 結 言

エポキシアクリレート樹脂に関して、オリゴマー増加により弾性率は減少し、せん断強度は増加する。特に、試作SMC、BMCは強度的に余り差はない<sup>3)</sup>、オリゴマーの $n$ 値増加に関係なくほぼ同レベルの特性を認めた。

一方、試作HMCは $n$ 値に伴って特性が変化し、 $n=1$ の時にピークを示した。それは市販自動車用HMCとほぼ同じ強度を示しており、実用化の可能性を示唆した。

## 文 献

- 1) 社団法人強化プラスチックス協会：FRP設計便覧 P124～129, 136～138
- 2) 竹鼻三雄：FRP－生産と技術－ P42～47, 110～124

平成 3 年 10 月 15 日 印刷  
平成 3 年 10 月 25 日 発行

編集発行 広島県立西部工業技術センター  
〒737 兵庫市西中央3丁目6-21  
TEL (0823) 816438㈹  
FAX (0823) 841444

印刷所 松広印刷株式会社  
〒737 兵庫市東中央3丁目4-4  
TEL (0823) 812175