〔研 究 報 告〕

自動化のための画像処理の研究
－小型精密部品の非接触検査－

南 幅 留 男*、藤 澤　　充*
岩手県工業試験場　機械金属部

Image Processing for Automatic Process Controls

MINAMIHABA Tomeo, FUJISAWA Mitsuru

高精度計測法として用いられるサブピクセル化法（差分法、重心法、正規分布法）について、精度の限界の確認及び高精度計測への応用を目的に、エッジ形状及びノイズと精度の関係、補正方法、方式誤差等の検討をした。

この結果、精度はランダム誤差，方式誤差及びエッジ形状で決まること、正規分布法は方式誤差が最も小さく、差分法はランダム誤差が最小で、且つ方式誤差を補正することにより精度を３倍向上できることが判った。

キーワード：画像計測　サブピクセル化　エッジ

1　まえがき

部品の小型化精密化により、画像計測にも高精度化が要求されている。特に、時計や情報機器用部品では、数mmサイズのものを精度１～２μmで測定する必要があるため、通常用いる512×512画素のカメラで画素（ピクセル）単位の計測を行う方法では精度を達成できない。このため、エッジ位置の計測法として、エッジの濃度分布を用いてサブピクセル単位で求める方法が提案され、μmオーダーの精度を達成している[4]。

我々は、平成２年度に、濃度の微分値を用いた新たなサブピクセル化手法（以後、差分法と呼ぶ）を考案[1]し、位置決め精度±４μmを達成してボンディング作業を自動化した。また、平成４年度に、濃度の微分値を正規分布に回帰させるサブピクセル化[2]の方法を用いて、計測精度±１～２μmの検査装置[1]を実施化した。

本研究では、我々が実施化に用いた『差分法』及び『正規分布法』と、現在、実施化に最も多く用いられている方法で、濃度の微分値の重心をエッジ位置とする『重心法』[2]～[4]の３方法について、より高精度な計測への応用を目的に、サブピクセル化の精度とノイズ及びエッジ形状の関係、方式誤差とその補正方法について、解析、シミュレーション及び実験により比較検討をした。

この結果、３方法とも、計測誤差はランダムノイズに比例して大きくなり、差分法と重心法はエッジ形状が緩やかになると誤差が増大し、正規分布法は、誤差が最小になるエッジ形状があることが判った。また、方式誤差は正規分布法が最も少なく、差分法と重心法は同程度であった。更に、差分法と重心法については、ガウスフィルターを用いた補正方法を明らかにし、補正後の誤差を従来法より３～４倍改善（0.05～0.07画素に）できた。

以下に結果の概要を示す。

2　サブピクセル化の方法

画像計測の高精度化のために、サブピクセル化の方法が用いられるが、この一般的な方法[2]～[4]は、図２－１のように、測定ラインの濃度の微分値（Dk）をＮ点を用いて、その重心位置（Xn）を求める方法、正規分布に回帰させそのピーク位置（Xn）を用いる方法、等がある。本研究は、差分法（５点）、重心法（５点）及び正規分布法（３点及び５点）について比較検討を行った。

これら３方法の共通点は、サブピクセル化の前に、図２－１のように、計測ライン上の濃度の微分値が最大（この値をD_0とする）になる座標X_0を仮のエッジとしてピクセル単位で求めることである。

仮のエッジX_0からサブピクセル単位のエッジを求めるサブピクセル化の計算は、X座標のX_0を中心にした前後Ｎ画素（$N=2n+1$：$Xk=X_{-n}\sim X_{+n}$）における濃度の微分値（$D_{-n}\sim D_{+n}$）を用いて、差分法は（２－１）式、重心法は（２－２）式、正規分布法は、（２－３）式を用いて行い、サブピクセル化エッジをそれぞれ、Xd、Xw、Xgとした。

尚、式２－２～２－３は文献[2]を参考にした。

現在　＊　工業技術センター　電子機械部　　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２

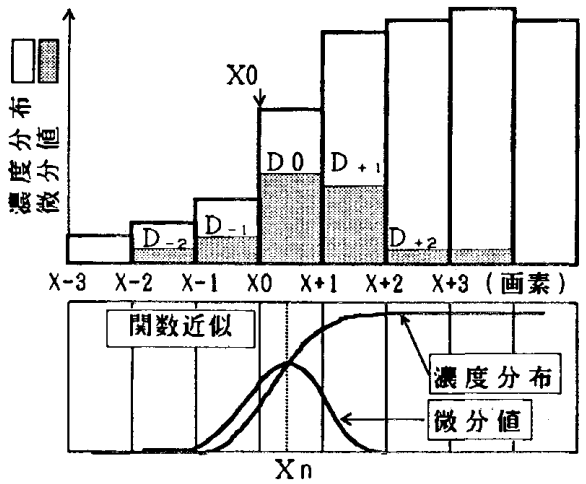


図２－１　エッジの濃度分布と微分値

$$Xd=X_0+\frac{(D_{+2}+D_{+1})-(D_{-1}+D_{-2})}{2\times D_0} \qquad (2-1)$$

$$Xw=\sum_{k=-n}^{k=n}(Xk\times Dk)\Big/\sum_{k=-n}^{k=n}Dk \qquad (2-2)$$

$$Xg=-\frac{Sxy\cdot Sx^2x^2-Sx^2y\cdot Sxx^2}{2\{Sxx\cdot Sx^2y-Sxx^2\cdot Sxy\}} \qquad (2-3)$$

但し（２－３）式において

$$Sxx=\sum X_k^2-(\sum X_k)^2/N$$

$$Sxx^2=\sum X_k^3-\sum X_k\sum X_k^2/N$$

$$Sx^2y=\sum X_k^2\log D_k-\sum X_k^2(\sum\log D_k)/N$$

$$Sx^2x^2=\sum X_k^4-(\sum X_k^2)^2/N$$

$$Sxy=\sum X_k\log D_k-\sum X_k(\sum\log D_k)/N$$

$$\sum=\sum_{k=-n}^{k=n}$$

3　サブピクセル化の誤差解析

3－1　ランダム誤差の解析

濃度は照明雑音や環境振動、量子化誤差等でランダムに変動し、これがエッジ位置に伝幡して計測誤差を生じる。このため３方法について、濃度が標準偏差σnで変動した場合のエッジ位置の標準偏差（変動の幅）をランダム誤差として、誤差の伝幡法則[5]を用いて解析した。

解析のために、先ず、エッジ形状を表す『エッジパラメータ：σe』、エッジの濃度差を表す『エッジステップ：H』及びノイズの大きさで、Hに対する割合(%)を表す『ノイズレベル：nL』の３個のパラメターを導入した。

次に、エッジの濃度分布が正規分布の積分値に似ていることを利用して、これをF(X)として（３－１）式で表し、この微分値D(X)を（３－２）式で表した。

エッジ形状とσeの関係は、図３－１の通りである。

$$F(x)=\int_{-\infty}^{X}\frac{H}{\sigma e\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{(x-x0)^2}{2\sigma e^2}}dx \qquad (3-1)$$

$$D(X)=\frac{H}{\sigma e\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{(x-x0)^2}{2\sigma e^2}} \qquad (3-2)$$

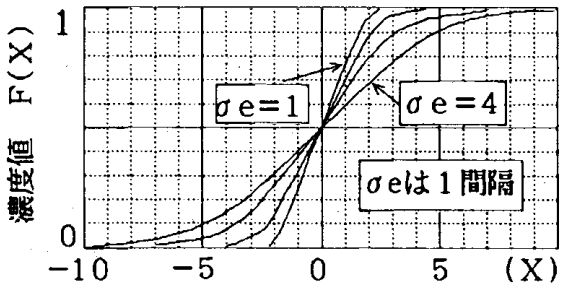


図３－１　エッジ形状とエッジパラメーターσeの関係

この条件において、差分法のランダム誤差σdを以下のように解析的に求めた。

先ず、（２－１）式を、微分値（変数：D）で微分後整理して（３－３）式を得、次に、Dは濃度の微分値（$Dk-D_{k-1}$）であること及び$\Sigma(D_j-D_{-j})'$に統計確率的(中心極限定理)[6]考えを導入すると（３－４）式が得られる。従って、差分法のランダム誤差σdは、（３－４）式に誤差伝幡法則を適用し（３－２）式のσe及びHで表すと、（３－５）式として導出される。

$$\frac{\partial Xd}{\partial D}=\frac{\sum_{j=1}^{2}(D_j-D_{-j})'}{2\times D_0}-Xd\frac{D_0'}{D_0} \qquad (3-3)$$

$$\frac{\partial Xd}{\partial D}\fallingdotseq\frac{\sqrt{2}}{D_0}(1-Xd) \qquad (3-4)$$

$$\sigma d\fallingdotseq\frac{2\sqrt{\pi}\,\sigma e}{H}\sqrt{(1-Xd)^2}\,\sigma n \qquad (3-5)$$

重心法のランダム誤差をσwとし、文献[2]を参考に（３－２）式のσe、Hを用いて近似的に表すと、（３－６）式が得られる。正規分布法によるランダム誤差σgは、文献[2]から（３－７）式となる。

$$\sigma w=\frac{\sqrt{2}\,\sigma e\sqrt{\sum(X-Xw)^2}}{H}\sigma n \qquad (3-6)$$

$$\sigma g=\frac{\sqrt{\sum\dfrac{0.5(A1+A2Xk+A3Xk^2)+(B1+B2Xk+B3Xk^2)Xg}{\exp[-(X-Xg)^2/(2\sigma e^2)]}}}{-\{B1\sum\ln Dk+B2\sum Xk\ln Dk+B3\sum Xk^2\ln Dk\}}\times\frac{2\sqrt{\pi}\,\sigma e}{H}\sigma n \qquad (3-7)$$

但し、

$A1=\Sigma Xk^2\Sigma Xk^3-\Sigma Xk\Sigma Xk^4$　　$B1=\Sigma Xk\Sigma Xk^3-\Sigma(Xk^2)^2$
$A2=N\Sigma Xk^4-(\Sigma Xk^2)^2$　　$B2=\Sigma Xk\Sigma Xk^2-N\Sigma Xk^3$
$A3=\Sigma Xk\Sigma Xk^2-N\Sigma Xk^3$　　$B3=N\Sigma Xk^2-(\Sigma Xk)^2$

以上の解析結果から、ランダム誤差は3方法ともノイズ偏差σnに比例し、エッジステップHに反比例することが導出された。図3－2は、これらの式からσd、σw、σgとσeの関係を、H＝100及びσn＝1の条件で求めた結果である。

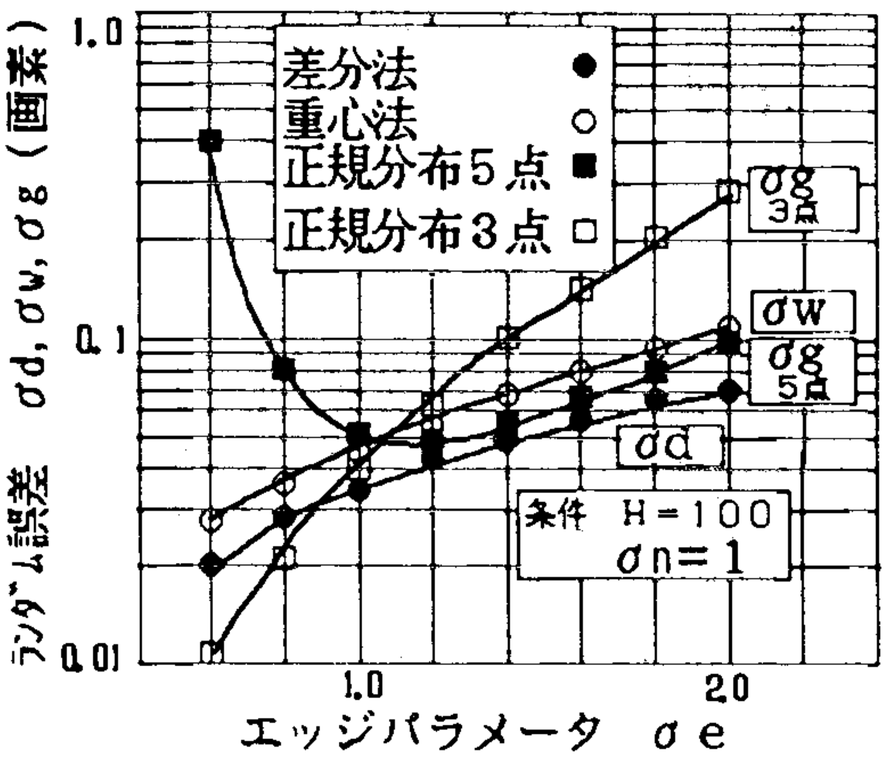


図3－2　エッジパラメータと誤差の関係

この結果では、差分法は微分値を5点用いたサブピクセル化の方法であるが、ランダム誤差は、5点を用いた重心法と同じ程度で、σeが増加すると大きくなってくる。また、正規分布5点法は、σe＝1付近でランダム誤差が最小になり、正規分布3点法はσeの増加とともに急激に誤差が増加している。

図3－3は、σe＝1及びσn＝1の時の、エッジステップHに対するランダム誤差の結果で、3方法ともHが大きいほど誤差が減少している。

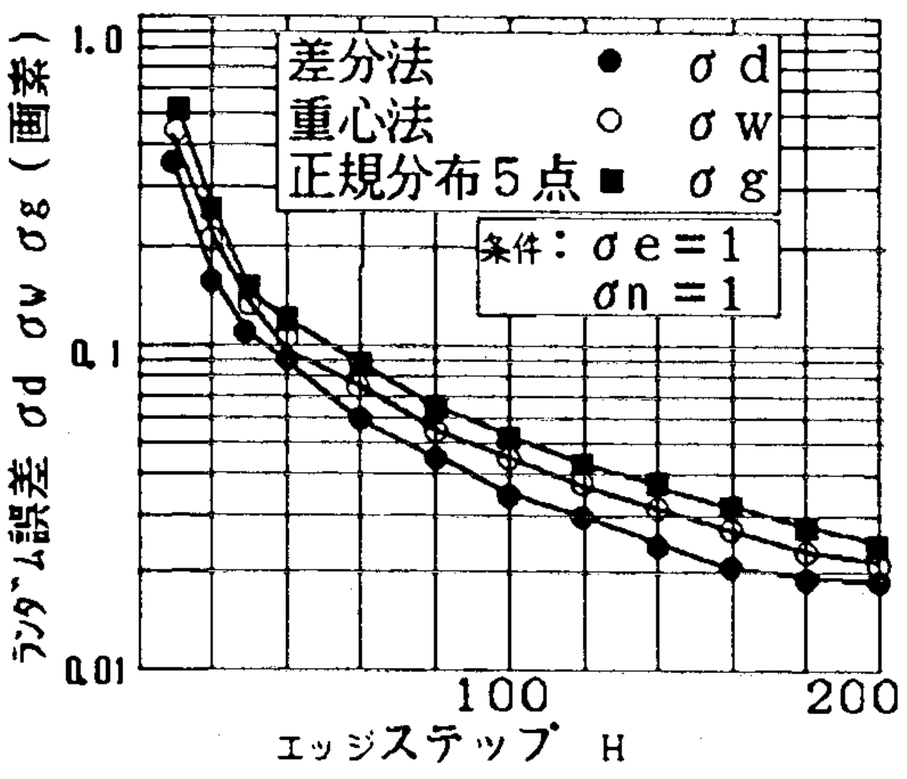


図3－3 エッジステップと誤差の関係

以上のことから、3方法におけるランダム誤差とエッジパラメータσe及びエッジステップHとの関係が判明した。

3－2　方式誤差の解析

図3－1のように、ノイズレベルnLが零の濃度分布が、X軸上でサブピクセル単位の位置にある場合、即ちX_0が－1.0～＋1.0の間（図3－4ではΔX）にある場合、理想的なサブピクセル化が行われれば、そのエッジはΔXでなければならない。しかし、実際にはエッジの濃度値が一画素毎の離散データであるために、結果はΔXにならないと考えられる。

この差は、各サブピクセル化の方法が有する固有の誤差であるから、これを方式誤差として求めることにした。誤差計算には、図3－4に示した計算モデルを用いた。

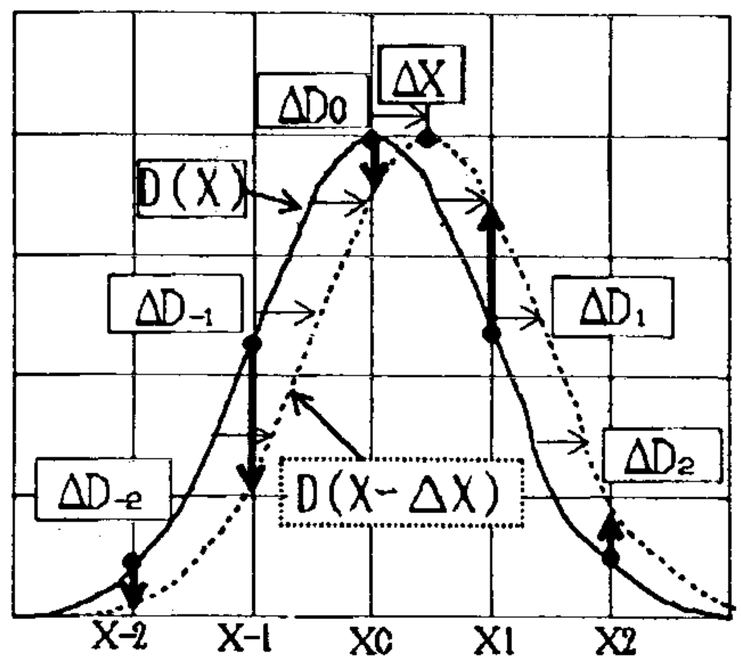


図3－4　誤差計算のモデル

このモデルでは、濃度の微分値を(3－2)式で表し、$X_0=0$の時の分布D(X)を実線で、$X_0=\Delta X$に移動した時の分布D（X－ΔX）を点線で図示している。エッジ領域のX座標はX_{-2}～X_2（5点）で、この位置が濃度値のサンプル点である。

このモデルで、各X座標における移動前後の微分値の差（D(X)－D(X－ΔX)）を、それぞれΔD_{-2}～ΔD_2とすると、濃度分布が、ΔX移動した時の差分法によるエッジ位置ΔXdを求めると、（2－1）式の定義から、ΔXdは（3－8）式となる。

$$\Delta Xd=\frac{D_2+\Delta D_2+D_1+\Delta D_1-(D_{-1}-\Delta D_{-1}+D_{-2}-\Delta D_{-2})}{2D_0(1-\Delta D_0/D_0)} \quad (3-8)$$

（3－8）式に、$\{(D_2+D_1)-(D_{-1}+D_{-2})\}/(2*D_0)=0$

$\Delta D_1=\Delta D_{-1}$、$\Delta D_2=\Delta D_{-2}$であること及び2項定理を用いると、（3－9）式を得る。

$$\Delta Xd=\frac{2(\Delta D_1+\Delta D_2)}{2D_0}\left\{1+\frac{\Delta D_0}{D_0}+\left(\frac{\Delta D_0}{D_0}\right)^2+\cdots\cdots\right\} \quad (3-9)$$

ここで、

$\Delta D_1 \fallingdotseq D^{\cdot}(1) \times \Delta X \quad \Delta D_2 \fallingdotseq D^{\cdot}(2) \times \Delta X \quad \Delta D_0 \fallingdotseq D^{\cdot}(0) \times \Delta X = 0$

であるから

$\Delta Xd = \Delta X \times (D'(1) + D'(2)) / D_0$

従って誤差　ΔEXd（$= \Delta Xd - \Delta X$）は、

$$\Delta EXd = \frac{\{D^{\cdot}(1) + D^{\cdot}(2) - D_0)\}}{D_0} \Delta X \qquad (3-10)$$

となり（(3－10)式）、移動量ΔXに比例する。

重心法についても同様に求められ、誤差ΔEXgは（3－11）式で表される。

$$\Delta EXg \fallingdotseq \left\{ \frac{\sum Xk \times D^{\cdot}(Xk)}{\sum Dk} - 1 \right\} \Delta X \qquad (3-11)$$

正規分布法では、エッジの濃度分布が正規分布曲線であるため、濃度値を実数値とした場合は、方式誤差は理論上生じない。しかし実際には、濃度値は整数のため量子化誤差が混入してランダム誤差が生じてくる。このことは、4－2項のシミュレーションで結果を示した。

4　シミュレーション及び結果

4－1ランダム誤差のシミュレーションと結果

エッジの濃度分布を模擬的に作成し、ノイズとランダム誤差の関係をシミュレーションによって調べた。

先ず、作成するエッジ濃度の基本分布を、（4－1）式（最大値を100で規格化）で近似する。この式で、F(X)は点X(－15～15）における濃度値（整数化）、σeはエッジパラメータである。X_0はエッジの位置を表し、これを理論エッジとした。

$$F(x) = \int_{-\infty}^{X} \frac{100}{\sigma e \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma e^2}} dx \qquad (4-1)$$

次に、（4－1）式で得られたノイズの無いエッジデータにランダムノイズを重畳した模擬的な濃度データを(4－2)式により、100組作成し、3方法について理論エッジとの差（偏差）を求めた。

$$Fi(X) = Ri(X) \times nL + F(X) \qquad (4-2)$$

（4－2）式で、i＝1～100、X＝－15～15、nL＝2～30とし、Riは乱数（平均＝0、範囲＝－0.5～0.5、σ＝0.29）である。シミュレーションでは、nL一点に対して100組の濃度データを用いてランダム誤差を求め、これをnL＝2～30％について求めた。更に、σe毎に、また各方式毎に求めた。

図4－1に、σe＝1、σn＝1の場合の、ノイズレベルnLに対するランダム誤差のシミュレーション結果を示す。

この結果では、誤差はnLに比例して増大しており、3－1項の解析結果と一致した。

また、図4－2に、nL＝5％（σn＝1.44）の時のσeに対するランダム誤差の結果をσn＝1.0に換算して示した。

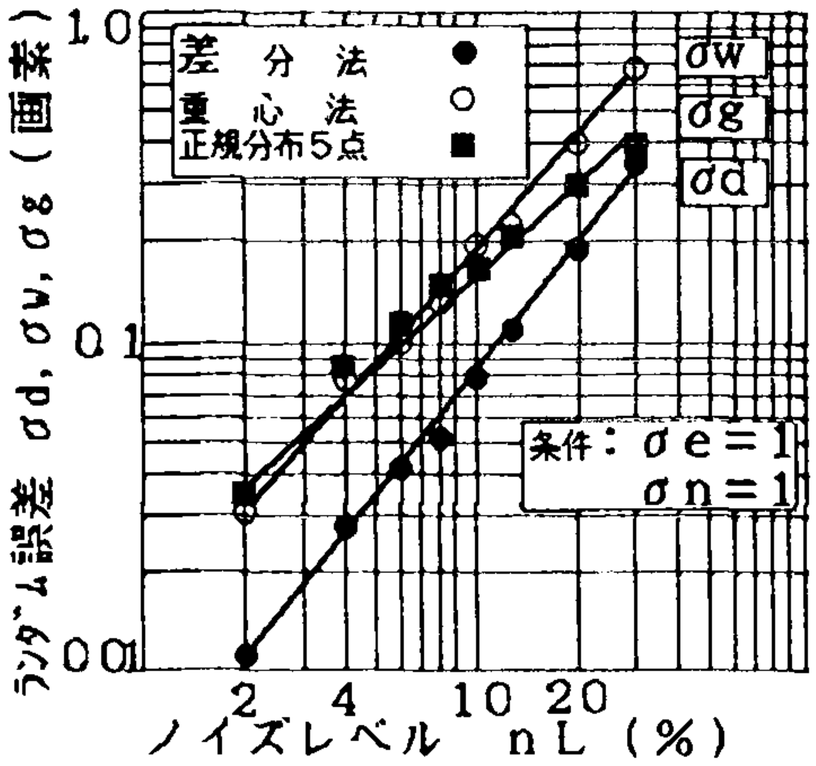


図4－1　－σeと誤差のシミュレーション結果

この結果では、3方法とも3－2項の解析値とほぼ同等の傾向が得られ、正規分布5点法では、σe＝1付近、3点法ではσe＝.5付近で誤差が最小であった。

しかし、3方法とも、σeに対する誤差の増加率は解析値より大きな値を示した。

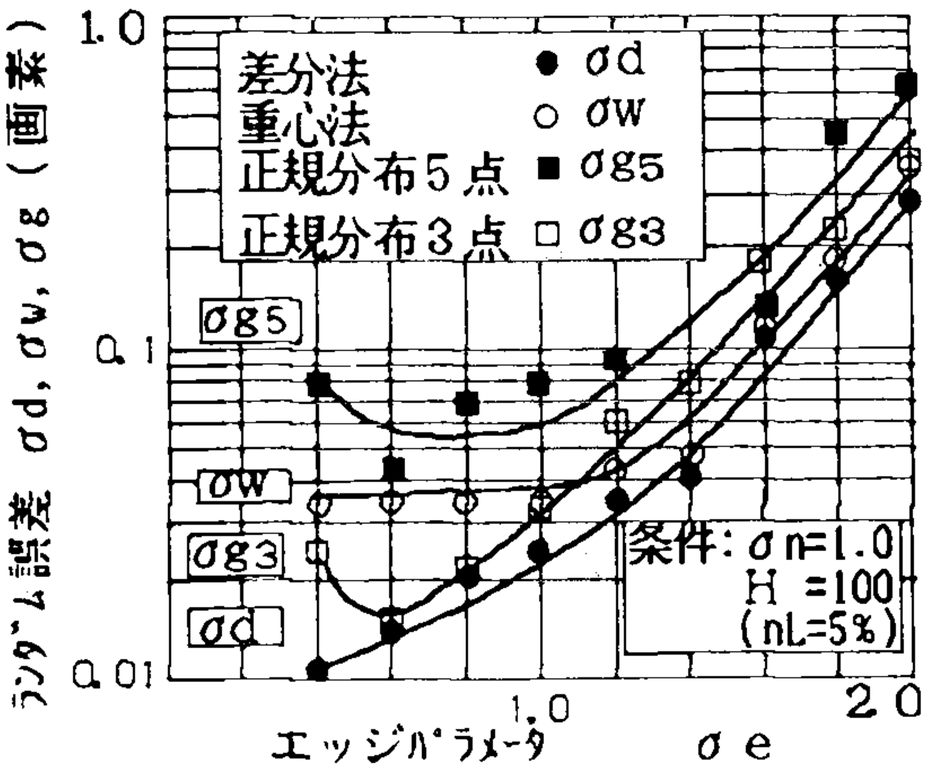


図4－2　nLと誤差のシミュレーション結果

4－2　方式誤差のシミュレーションと結果

（4－1）式及び（4－2）式において、ノイズレベルnL＝0の条件で、濃度分布の理論エッジ位置X_0を－1.0～＋1.0まで0.1画素毎にシフトさせた時の3方法で求めたサブピクセル化エッジ(Xd、Xw、Xg)とX_0との差を方式誤差(δd、δw、δg)として求めた。

図4－3に、σeが1の場合の、差分法及び重心法について、移動量ΔXに対する方式誤差の結果を示す。この結果から、3－2項の解析結果のように、ΔX＝－0.5～0.5の範囲で、ほぼ移動量に比例した方式誤差(－0.04～0.04画素)となった。

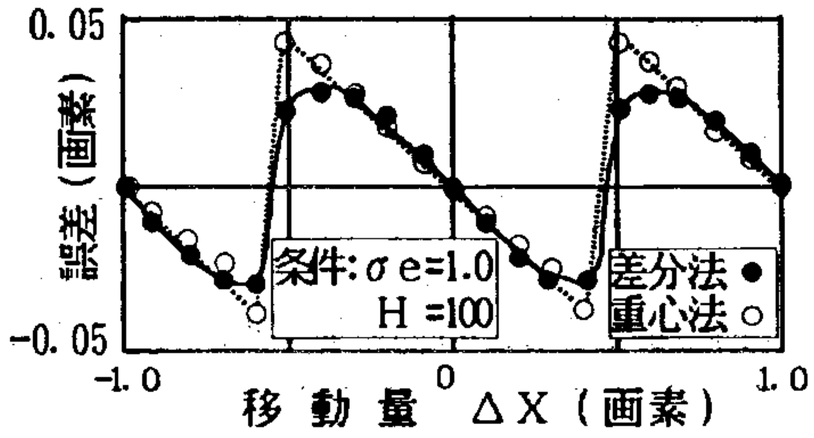


図４－３　差分法と重心法の方式誤差

図４－４に、移動量ΔXが、0.3（差分法の方式誤差が最大になる位置）の場合の、σeに対する方式誤差のシミュレーション結果を示す。

この結果では、差分法及び重心法、正規分布３点法はσeの増加とともに方式誤差が急激に増えること及び差分法と正規分布５点法ではσe＝１付近で、最小値が存在することが判った。また、σe＞１では、正規分布法は方式誤差の点で優れているが、解析では、濃度値が整数であるための量子化ノイズが混入し、零にならなかった。

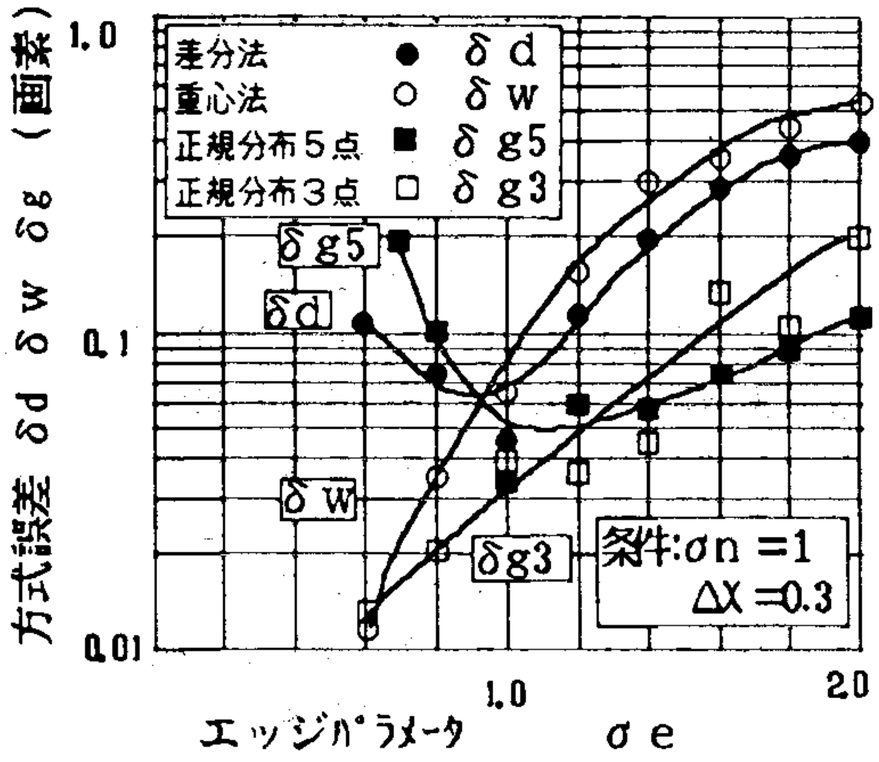


図４－４　σeと方式誤差のシミュレーション結果

５　実験及び結果

５－１　ランダム誤差に対する実験

実際の画像を用いて、３方法によりエッジ位置を計測し、その偏差を比較した。画像は、走査線に対して平行に置かれた0.25㎜φのピンゲージを50㎜の距離から、レンズ(25㎜ F1.8)を用いてCCDカメラ(512×512)から入力した。エッジ形状σｅの可変は、画像入力後にガウスフィルターを演算させる方法を用いた。但し、フィルター演算後には、ランダムノイズσｎも変わるので、ノイズを測定し同一レベルに換算して偏差を比較した。

ノイズレベルとσeの測定は、以下の様に行った。

図５－１に示したように、ピンゲージ画像の水平エッジ50箇所を選択し、一箇所の濃度分布に対して、正規分布の回帰曲線（３－２式のσe、H）を求めて、回帰値と実際の濃度値との差の最大値を求め、これを50箇所分平均してノイズレベルnL(%)とした。同様にσe及びHも平均値を用いた。

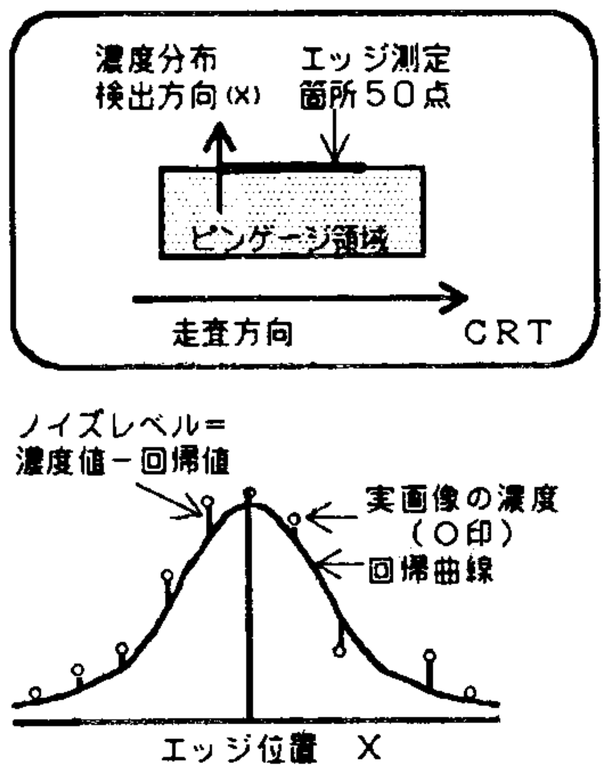


図５－１　σｅとノイズレベル(nL)の測定方法

実験では、３法について、σeに対するエッジ位置の偏差を求め、ノイズレベル（σｎ＝１）及びエッジステップ（H＝100）の条件に換算して誤差として求め、解析及びシミュレーションの結果と比較した。実験結果を図５－２に示す。

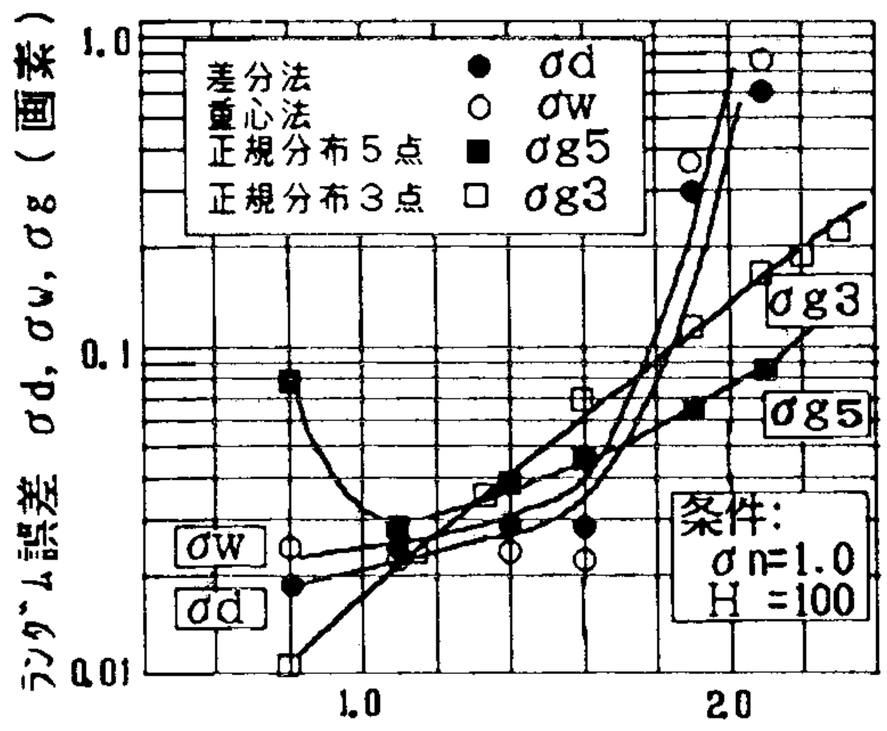


図５－２　ランダム誤差の実験結果

この結果では、σｅ＝１付近では、いずれもノイズ偏差１当たり0.03画素程度の偏差で、ほぼ、解析結果（図３－２）とシミュレーション結果（図４－２）に近い値が得られた。この結果から、σｅ＝＜1.6では、差分法と重心法は誤差が小さく、正規分布５点法は

σe＝１付近で最小になり、その前後で誤差が急増している。また、急峻なエッジ（σe＜１）では、正規分布３点法の誤差が少なく、安定した計測が可能と考えられる。

５－２　方式誤差の実験

実際のエッジ画像として熱転写用サーマルヘッド（以下単にHDと略記）用いて、方式誤差の確認実験をした。

実験装置の配置図を図５－３に示す。

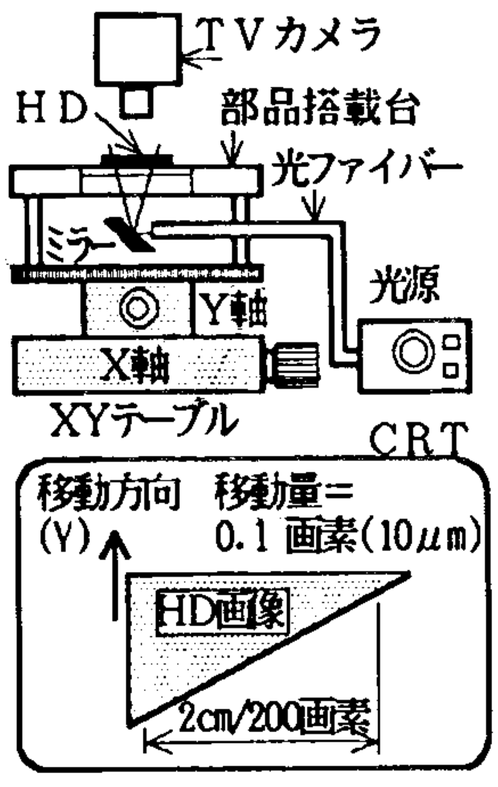


図５－３　実験装置図

実験方法は、以下の①～⑤手順で行った。

① HDを、TVカメラの走査線に対して測定エッジを平行（横向き）にして、XYテーブルの上の部品搭載台に置き50㎜の距離から５－１項と同様に画像入力をする。

② 画像サイズは、一辺２㎝を200画素（10μm／0.1画素）に調整し、焦点を最適にする。

③ 入力画像に対し、エッジ形状を同一にすることとノイズを抑えるために、ガウスフィルターを施し、σeを約１にする。

④ エッジ位置の測定は、走査線に対して垂直(縦)方向の濃度分布を用い、XYテーブルを縦(Y)方向に0.1画素（10μm）ずつ移動しながら、サブピクセル化の方法でエッジ位置を求める。

⑤ XYテーブルの移動量とサブピクセル化エッジ位置との回帰直線を求め、回帰直線からのサブピクセル化エッジの偏差を求める。

図５－４に、測定を10回行って平均した時の、テーブル移動量とサブピクセル化エッジの関係の結果を示す。図５－４において各方法の回帰線からの標準偏差σは、差分法が0.055、重心法が0.059、正規分布法が、0.023であった。この結果から、サブピクセル化精度（３σ）は、差分法と重心法が0.2画素以下、正規分布法は0.1画素以下で、正規分布法が、精度的に２倍以上優れていることが判った。

また、重心法及と差分法はサブピクセル値0.5(図５－４の点線）を境に、XYテーブルの移動量に対しステップ的な変化をし、σeの増加と共に大きくなる（結果省略)。これは、３－２項及び４－２項の方式誤差の解析及びシミュレーション（図４－４）との比較から、方式誤差と考えられる。

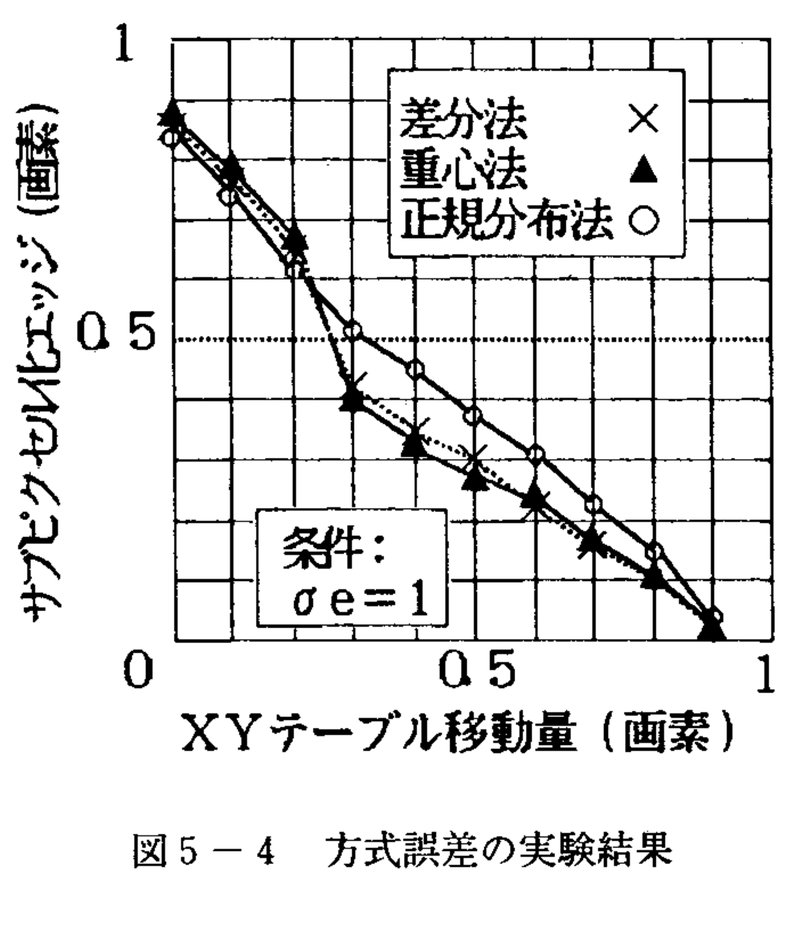


図５－４　方式誤差の実験結果

５－３　差分法の方式誤差の補正方法

我々が考案した差分法は、従来、約0.2画素程度の精度で実施化していたが、本研究の結果から、エッジ形状が緩やかに（σeが大きく）なるとステップ的な方式誤差が増加して精度が低下することが、解析、シミュレーション及び実験から確認できた。

解析の結果から、方式誤差は補正が可能であることが判ったので、精度向上のために補正方法について以下の検討を行った。

先ず、３－２項の方式誤差の検討で、差分法の方式誤差を(３－10)式で示したが、この式で、D′(1)、D′(2)及びD_0の値が判れば、誤差を具体的に求めることが可能である。このため、入力画像にガウスフィルターを演算し、濃度の微分値を正規分布曲線に強制的に近づける方法を用いることとし、これらの値を正規分布関数から求めることにした。

次に、σe＝１の時のD′(1)、D′(2)及びD_0の値を求め、（３－10）式から補正後のサブピクセル化エッジXdCを求めて（５－３）式とし、これを差分法の補正式とした。X_0は仮のエッジである。

$$XdC = 1.14 \times (Xd - X_0) + X_0 \qquad (5-3)$$

（５－３）式を用いて補正したサブピクセル化エッジとXYテーブルの移動量の関係を、補正しない場合の

結果と比較して図５－５に示す。

この結果では、回帰直線からの偏差（σ）が、補正前0.042から補正後0.014に、約３倍向上している。

このことから、画像データにガウスフィルターを演算してエッジパラメーターσeを約１にした後で、差分法でサブピクセル化エッジを求め、（５－３）式で補正すると、0.05画素（３σ）の精度が得られることが確認できた。

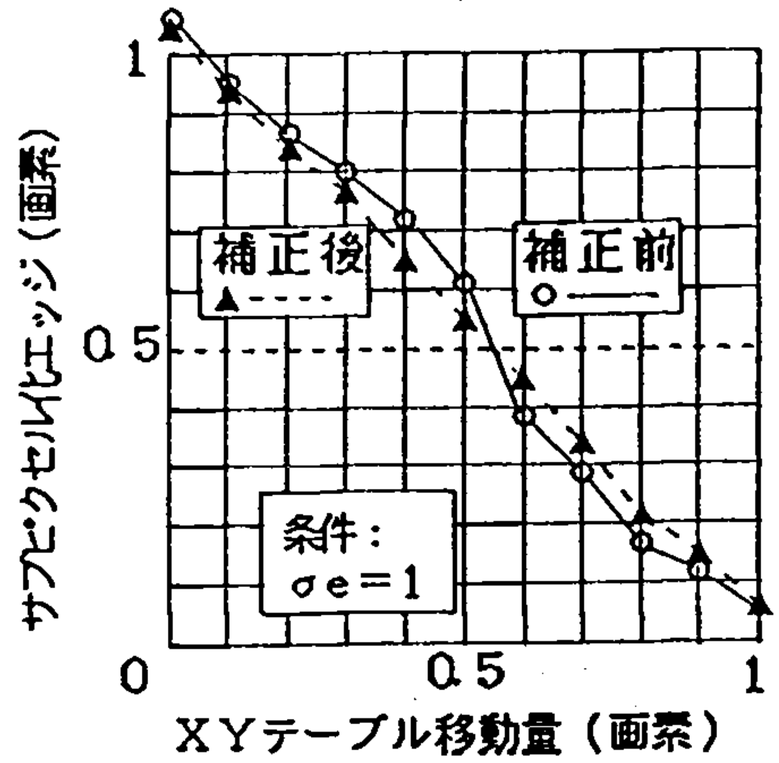


図５－５　差分法の方式誤差の補正結果

6　まとめ

本研究では、エッジパラメータσeを定義し、σeとランダム誤差の関係及びσeと方式誤差の関係について差分法（５点)、重心法（５点)、正規分布回帰法（３点及び５点）の比較検討をした。

さらに、差分方と重心法の補正方法を検討した。

この結果、以下のことが明らかになった。

① 差分法及び重心法は、エッジパラメータσeが、約1.6までのエッジ対してはランダム誤差が小さく、サブピクセル化に有効であるが、それ以上になると急激にランダム誤差が増加する。

② 差分法及び重心法は、ガウスフィルターを演算した画像からサブピクセル化エッジを求め、この結果を一次式（５－３式）によって方式誤差を補正すれば、精度（３σ）を約0.05画素にでき、正規分布法と同程度にすることができる。

③ 正規分布５点法は、σeが約１のエッジでランダム誤差が最も小さく、正規分布３点法はσｅの増加と共にランダム誤差が急増する。従って、正規分布５点法は、σe＝１のエッジに有効で、正規分布３点法はσeが１以下の(急峻な)エッジに有効である。

④ 正規分布法は、方式誤差が最も小さいため、低ノイズ画像のエッジ計測に最適である。

尚、本研究は、技術パイオニア養成事業並びに省力化技術開発研究モデル事業として実施したもので、平成３年度に導入した高速画像処理装置（日本自転車振興会補助）を用いた。

最後に、本研究を進めるにあたり、（２－３）式の導出及びガウスフィルターについて種々ご指導を頂いた、岩手大学工学部情報工学科の渡辺孝志教授並びに田山典男助教授に感謝致します。

参考文献

(1) 南幅他：”自動化のための画像処理”、岩手県工業試験場報告No.33～No.34

(2) 野村由司彦他：”エッジ計測のサブピクセル化と誤差解析”、信学論Ｊ－73D2、No.1990、PP1458-67

(3) 鈴木健司他：”サーフェスマウンタ用高精度視覚アルゴリズム”、昭和61年度精密工学会春季大会学術講演会論　文集PP.109－110

(4) 藤井健二郎他：”位置決め用マーク位置検出方式”、公開特許広報(A)昭和63－11804

(5) 吉澤康和：”新しい誤差論”、 共立出版 PP.149－175（平成２年)

(6) 篠崎壽夫他：”応用数値計算法入門(上)”、コロナ社PP.277－282

(7) 高木幹雄他”画像解析ハンドブック”、東京大学出版会、PP.550－74

〔研 究 報 告〕

電話回線を利用したＴＣＰ／ＩＰ接続による画像解析システムの開発

藤　澤　　充*1、南　幅　留　男*2、高　橋　正　宏*3
岩手県工業試験場　機械金属部

Development of Image Analysis System Using Public Telephone Line by TCP／IP Protocol

FUJISAWA Mitsuru, MINAMIHABA Tomeo, TAKAHASHI Masahiro

基本的には、ＬＵＮＡ（オムロン製）、ＮＥＷＳ（ソニー製）、ＳＵＮ（サンマイクロ製）との三者間ワークステーションで異機種間ＳＬＩＰ(シリアルパケット)接続に成功した。但し、機種によるＳＬＩＰの物理的な違いが原因と考えられるパケットエラー発生による約１／２の実効速度の低下がみられた。512×512バイトのデータに画像解析可能な限界の３％ＪＰＥＧ圧縮をかけて、9600ビット／秒の速度で転送すると30秒前後で済むことがわかった。

キーワード：ワークステーション　異機種接続　ＳＬＩＰ　ＪＰＥＧ　パケットエラー

1．緒　　言

ここ数年、ＵＮＩＸワークステーション（以下ＷＳと略す）の低廉化が進み、パソコンからＷＳに乗り換える企業や個人ユーザが次第に増えてきている。それによって、ＷＳとそのプロトコル(通信規約)であるＴＣＰ／ＩＰ[1](Transmission Control Protocol／Internet Protocol)が普及し、公衆回線を使ってＷＳ相互の接続やＬＡＮ（ローカルエリアネットワーク）間接続[2]を行うことも必要になってきている。

現状では、ＩＳＤＮ[3]（サービス統合デジタル通信網）ボードやルータと呼ばれるネットワーク接続装置を介してＬＡＮ間接続を行う方法があるが、ハード及びソフト的にも使用できる製品の種類は少なく、しかもかなり高価であり、同機種のＷＳ間に限定される場合が多い。

そこで、異機種間接続（マルチベンダ）によるネットワークが最重視され、国際標準が整備されるまでの間、事実上の標準としてＴＣＰ／ＩＰが注目されている。

従って、このＴＣＰ／ＩＰを採用し、ＳＬＩＰ(Serial Line Internet Protocol)とモデムを使用する、できるだけ費用のかからない方法で、工業試験場の高度なシステムやデータベースをネットワークを介して離れた場所から利用する可能性を検討することにした。

まずはその手始めとして、昨年度に実施した画像処理の研究を高速画像処理装置を使って継続してできるような遠隔画像解析システムの開発を試みたので報告する。

2．実験方法

2－1　システム開発の考え方

図１に、本システム構成図を示す。なるべく経費をかけないようにするために、既存のＷＳと安価なモデム以外の特別な装置が不要なＲＳ232Ｃケーブル接続のＳＬＩＰ（シリアルのパケットモジュール）を利用することにし、企業で所有するＬＵＮＡ(オムロン製)と同じ機種のＷＳが工業試験場にはないため、これまで実績のない異機種間のＳＬＩＰ接続に挑戦することにした。

また、工業試験場の高速画像処理装置を構成するＳＵＮ[4]やＨＰ720は画像処理専用に使われ、ＮＥＷＳ[5]（ソニー製）が自由に使える状態にあったので、オーソドックスでＬＵＮＡと相性が良さそうなＮＥＷＳをネットワークのゲートウェイマシンとして選択した。但し、ＮＥＷＳは旧型のため、シリアルポートは9600

コンピュータネットワークの構築に関する研究（第５報）

*1　岩手県工業技術センター　電子機械部　盛岡市飯岡新田３－35－２
*2　岩手県工業技術センター　電子機械部　盛岡市飯岡新田３－35－２
*3　太陽電機株式会社　事業統括部ＳＣＲ課　花巻市二枚橋３－172

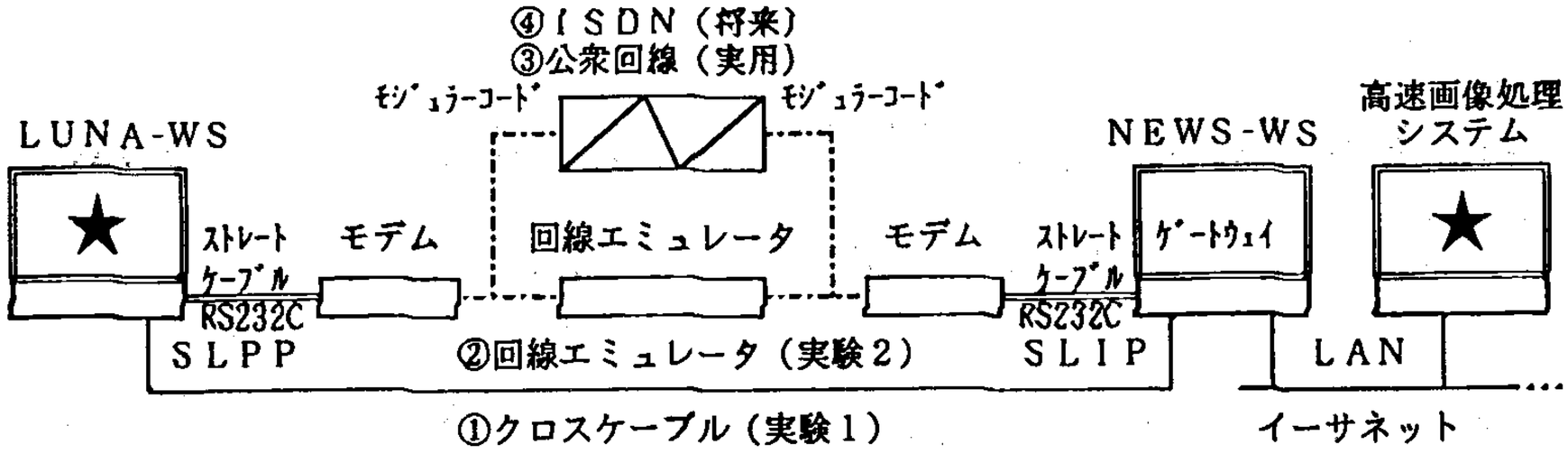


図１　全体システム構成図

ビット／秒の速度限界がある。

通信媒体としては、高速性と経済性を考慮するとＩＳＤＮ（ＮＴＴのＩＮＳネット64）が理想ではあるが、企業サイドではＩＳＤＮが未導入であることから、まずはリスク回避に電話回線及び高速モデムで接続することとし、データ量やアクセス頻度の増加に応じて、将来高速なＩＳＤＮに切り換える計画にした。

従って、今回は異機種間ＳＬＩＰ接続の可否を検討し、実用上9600ビット／秒の転送速度で遠隔画像解析を実現するために、ＪＰＥＧ（カラー静止画像データ圧縮方式の国際標準規格）による画像データの圧縮率の限界や全体の所要時間を求め、その際に発生する種々の問題点の洗い出しとその解決を試みた。

２－２　実施項目

(a)　画像圧縮及び表示のためのシェアソフトウェア『ｘｖ』のインストール

ｘｖのインストールは、ソースプログラムからＷＳの機種に合わせてMakefileと呼ばれる作業指示ファイルを編集し、ＵＮＩＸのmakeコマンドによってコンパイルして実行プログラムを生成する。しかし、ＬＵＮＡはSystemＶ系をベースにＢＳＤ系の機能を取り入れた特殊なＯＳを採用しているため、なかなかうまく行かなかった。

そこで、オムロンに問い合わせたところ、うまい具合に実行形式プログラムを入手できたので、それを利用することにした。

高速画像処理装置（ＳＵＮとＨＰ720）には以前にｘｖをインストール済みであった。

(b)　ＴＯＳＰＩＸ－ｘｖデータ変換プログラムの作成

両システムのデータ形式を解析し、ヘッダの追加やデータ配列の並べ換えを行うＣプログラムを作成した。この変換プログラムとｘｖを組み合わせて利用することによって、難しいソフト開発をすることなく、異機種間でも共通して容易に画像圧縮及び表示が可能になった。

図２に、ＴＯＳＰＩＸデータからｘｖのＪＰＥＧ圧縮データまでの画像データ形式の流れを示す。

(c)　通信ソフトウェアＳＬＩＰの設定及び起動

ＬＵＮＡとＮＥＷＳにはＳＬＩＰがＯＳに標準添付されているので、UNIXファイルの/etc/hosts、/etc/networks、/etc/passwd等をイーサネットの場合と同様に共通に設定し、ＲＳ232Ｃケーブルで接続すればよい。

今回は、ＬＵＮＡとＮＥＷＳ間だけでなく、ＳＵＮも含めて３通りの接続可否を検討した。各種ＷＳによって、ＳＬＩＰの名称（ＬＵＮＡではＳＬＰＰ）や起動方法、ダイアル機能等が異なる。

表１に、ＬＵＮＡ、ＮＥＷＳ、ＳＵＮのＳＬＩＰ起動・停止方法を示す。これらの起動状態はＵＮＩＸのnetstatコマンドにより確認できる。

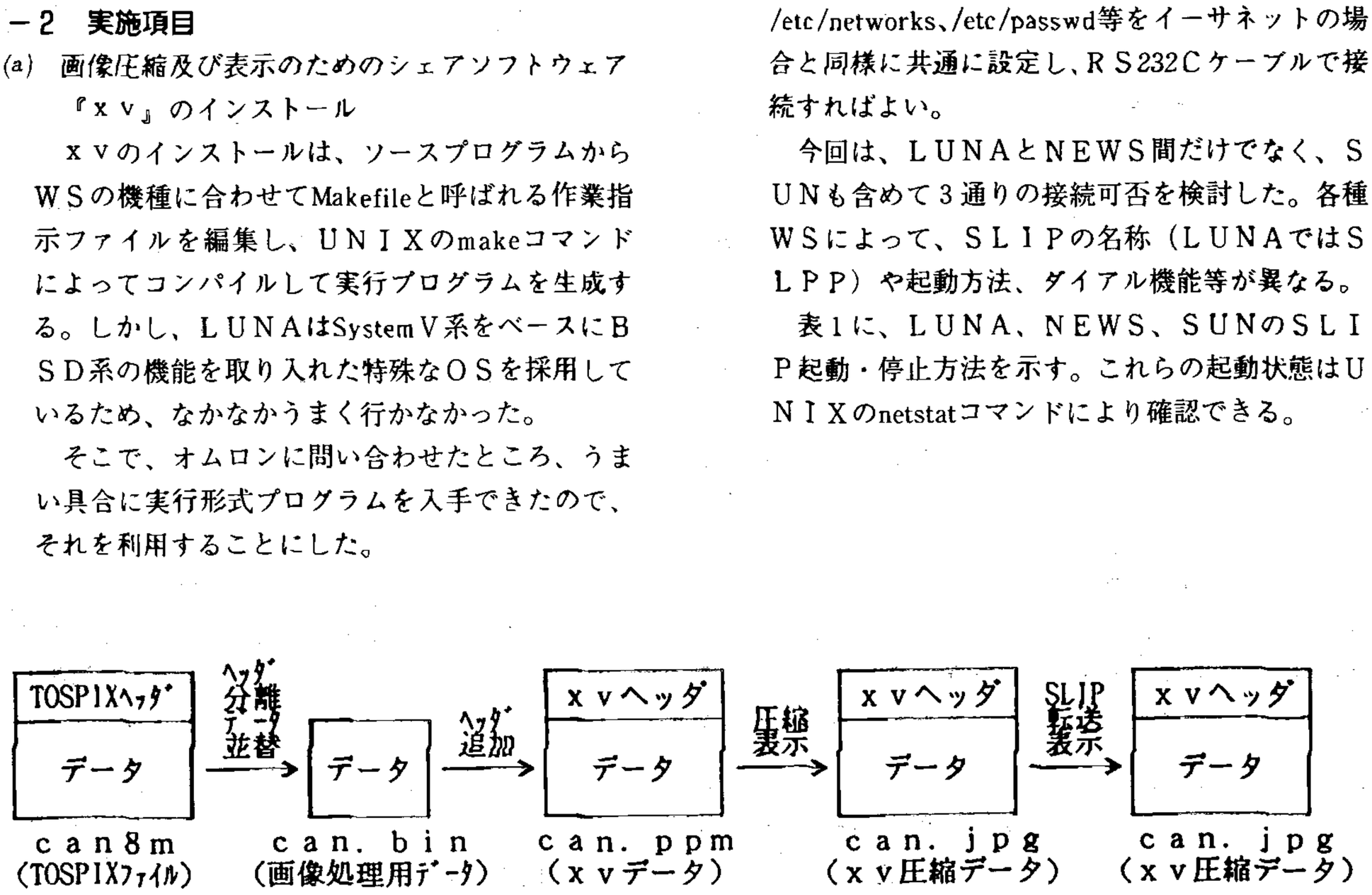


図２　画像データ形式の流れ

表１　ＳＬＩＰの設定方法

	起　　動	停　　止
ＬＵＮＡ ＯＳ Ver1.5	# sladd tty00 自ﾎｽﾄ名 相手ﾎｽﾄ名 ｽﾋﾟｰﾄﾞ	# sldel sl0
ＮＥＷＳ ＯＳ Ver3.2	# slattach /dev/tty00 ｽﾋﾟｰﾄﾞ # ifconfig sl0 自ﾎｽﾄ名 相手ﾎｽﾄ名 up	# ifconfig sl0 down # ps ax | grep slattach # kill ﾌﾟﾛｾｽNo
ＳＵＮ ＯＳ Ver4.11	# (stty ｽﾋﾟｰﾄﾞ;/usr/etc/sliplogin 相手ﾎｽﾄ名) < /dev/ttya > /dev/ttya &	# ifconfig slip0 down # ps ax | grep sliplogin # kill ﾌﾟﾛｾｽNo

※　但し、ＳＵＮについては、ＰＤＳ(Public Domain Software)のＳＬＩＰを利用した場合である。

(d)　クロスケーブルによる直接接続実験

（図１①参照）

ＳＬＩＰ接続確認のための段階的な第一歩であり、ＵＮＩＸのpingコマンドにより接続可否の判定を行った。そして、これがうまくいけば、モデム接続実験に移ることにした。

(e)　高機能（高速）モデムの設定

（ＭＤ144ＸＴ10Ｖ：オムロン製）

最初に、2400ビット／秒の低速モデム（ＣＯＭＳＴＡＲ：ＮＥＣ製）で工場出荷値の状態で実験を行って接続を確認した。次に、最高速度14.4Kビット／秒でＭＮＰ10やＶ．42／42bisを搭載した高機能モデムでも初期化を行った状態で接続可能なことを確認した。

(f)　回線エミュレータ（ＴＬＥ－101：アスキー製）を使用したモデム接続実験（図１②参照）

回線エミュレータを使用すると、電話回線使用料が発生しないので、開発経費を安く抑えることができる。そこでデータ量を変化させて実験を繰り返し、たくさんのデータを取ることができた。

図３に、実験に使用した画像データの一例として、①原画像と②処理画像を示す。これらに対してＪＰＥＧ圧縮をかけてファイル転送を行った。

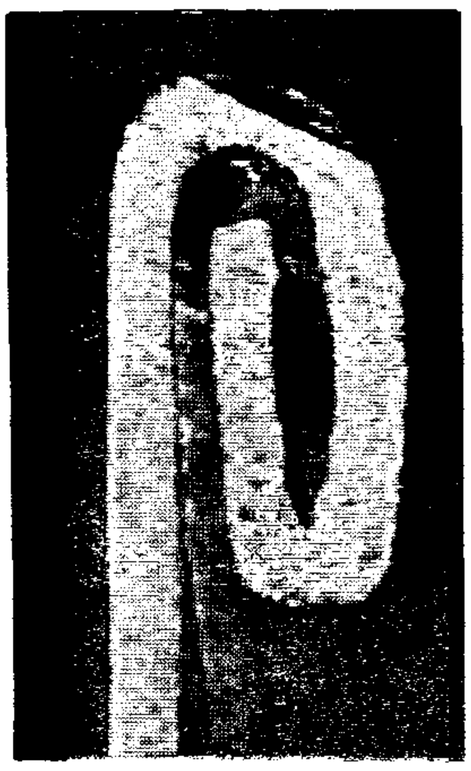


図３－①　原 画 像

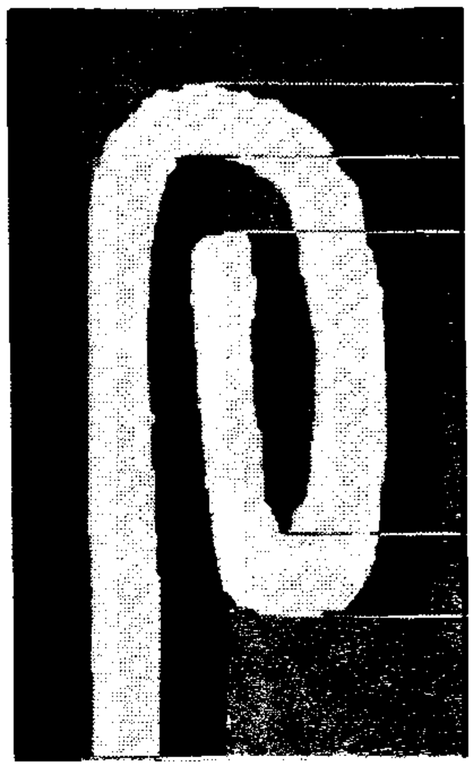


図３－②　処理画像

３．実験結果

基本的には、ＬＵＮＡ（オムロン製）、ＮＥＷＳ（ソニー製）、ＳＵＮ（サンマイクロ製）との３種のＷＳ間で、どの組み合わせでも異機種間ＳＬＩＰ接続に成功した。表２に、ＬＵＮＡとＮＥＷＳ間で9600ビット／秒の速度でデータ転送した時のデータ量に対する平均の転送所要時間やパケット数、実効速度等を示す。

４．考　　察

(1)　ＷＳの機種によるＳＬＩＰの物理的な違いが原因と考えられるパケットエラー発生による実効速度の低下がみられ、速度は平均で約半分弱の4500～4800ビット／秒となっている。

(2)　今回対象とする画像データに対して画像解析可能なＪＰＥＧによる圧縮率は、約３％が限界であった。

(3)　ＳＬＩＰの直接接続とモデム接続を比較すると、全てにおいてモデム接続の方が転送時間のバラツキが少なく、平均転送所要時間も若干少ない傾向にあった。これは、モデムのハンドシェイク機能による優れた結果と考えられる。

(4)　データ量と転送所要時間はおよそ比例関係にあるが、０バイトのデータを送る場合にも諸手続きのために一定時間（約２～３秒）を要した。従って、データ量が０バイトに近づくにつれて見かけの転送速度は急激に低下する。

(5)　希に、原因不明のタイムアウトエラーが発生し、データが送られないことがあった。

その結果、512×512バイトのデータに画像解析可能な限界の３％ＪＰＥＧ圧縮をかけて、現状の速度で転送すると約15～30秒位で済んだ。

これにより、検査対象物を工業試験場に送るか一度持ち込んで画像入力を済ましておけば、何度も遠くから足を運ぶことなく、以前に開発した効果的なフィルタや二値化等の標準的な画像処理プログラムの高速演算処理をわずかな時間と経費で実行できるようになった。

従って、わざわざ高価な投資をしてイーサネットによるネットワーク接続をしなくても、既存のＷＳと安価な

表２　データ量に対する転送所用時間、パケット数、実効速度（平均値／10回）

	９６００ｂｐｓ直結の場合				９６００ｂｐｓモデム接続の場合			
データ量(ﾊﾞｲﾄ)	0	7443	11631	14589	0	7443	11631	14589
転送時間(秒)	1.4	19.5	34.6	39.1	1.4	16.5	24.5	31.5
入力ﾊﾟｹｯﾄ数	8.2	37.2	61.1	70.9	8.2	32.0	45.0	55.1
入力ｴﾗｰﾊﾟｹｯﾄ数	6.8	35.3	58.5	68.2	6.8	29.1	42.3	52.2
総入力ﾊﾟｹｯﾄ数	15.0	72.5	119.6	139.1	15.0	61.1	87.3	107.3
入力効率(%)	54.7	51.4	51.3	51.0	54.7	52.6	51.6	51.5
出力ﾊﾟｹｯﾄ数	11.2	43.4	66.9	78.2	11.2	37.9	51.5	64.2
実効速度(ﾋﾞｯﾄ/秒)	0	3816.9	3361.6	3731.2	0	4510.9	4747.4	4631.4
JPEG指定圧縮率(%)	-	10	30	50	-	10	30	50
JPEG実質圧縮率(%)	-	2.8	4.4	5.6	-	2.8	4.4	5.6

※　ここで実効速度とは、１バイトを８ビットに前後の２ビットを加えた10ビットとして計算した速度である。

モデム及びＪＰＥＧ圧縮技術を使って、電話回線を利用したＳＬＩＰ接続による遠隔画像解析が実用上可能であることが確認できた。

当面はパケットエラーやタイムアウトエラーの解析と実際の公衆回線を用いたモデム接続実験が急務である。

今後の課題としては、ＵＮＩＸシェルによる自動接続／切断機能の追加、ＨＰ等の他のＷＳとの異機種間ＳＬＩＰ接続の可否検討、高速性・経済性・多重性を満たすＩＳＤＮや標準プロトコルＰＰＰ（Point-to-Point Protocol）への対応等が挙げられる。

尚、本研究では、日本自転車振興協会の補助金により設置された高速画像処理装置（1991年）などの設備や、㈶岩手県高度技術振興協会の補助金により設置されたＩＮＳネット64回線を利用した。

本研究を進める際に、御指導をいただいた岩手大学工学部情報工学科の方々に厚く御礼申し上げます。

5．要　約

検査工程の自動化のためのコンピュータ・ネットワークを利用した研究開発支援の一実施例として、平成４年度に実施した『複雑な画像の境界抽出法の確立』（自動化のための画像処理に関する研究）の研究を企業に居ながらにして実施できるようにするために、工業試験場の高速画像処理装置ＴＯＳＰＩＸ－ｉ及び高速演算処理用コンピュータＨＰ720の遠隔利用が可能な広域コンピュータ・ネットワーク環境を構築した。

その結果、機種によるＳＬＩＰの物理的な違いが原因と考えられるパケットエラー発生による約１／２の実効速度の低下がみられたが、基本的にはＬＵＮＡ（オムロン製)、ＮＥＷＳ(ソニー製)、ＳＵＮ(サンマイクロ製)との３種のＷＳ間で、どの組み合わせでも異機種間ＳＬＩＰ接続に成功し、512×512バイトのデータに画像解析可能な限界の３％ＪＰＥＧ圧縮をかけて、9600ビット／秒の速度で転送すると30秒前後で済むことがわかった。

6．文　献

(1) D･Comer：”ＴＣＰ／ＩＰによるネットワーク構築”、共立出版、1990

(2) 安達淳、大山敬三：”電話回線を利用したＴＣＰ／ＩＰ接続(コンピュータ＆ネットワークＬＡＮ)”、オーム社、1991.12～1992. 2

(3) 藤澤充、南幅留男：”コンピュータ・ネットワークの構築に関する研究（高速伝送システムの開発)” 岩工試研、No.35、Ｐ105～110、1993

(4) 下山智明、城谷洋司：”ＳＵＮシステム管理”、アスキー出版局、1991

(5) 石田秋也、松前祐司、武居昌宏：”ＮＥＷＳ－ＯＳシステムワークブック”、アスキー出版局、1988

〔研 究 報 告〕

アルミダイカスト製品の強度解析

茨 島　　明*、小 川 裕 二**
岩手県工業試験場　機械金属部

Strength Analysis of Aluminum Alloy Die Castings

BARAJIMA Akira, OGAWA Yuji

自動車の軽量化等に伴い、強度が必要な部品がアルミダイカスト製品に移行しつつあり、従来のアルミ製品の設計であまり考慮していない塑性変形後の挙動を把握しなければならなくなってきている。そこで、アルミダイカスト製品の塑性変形後の挙動を数値解析及び実体破壊試験により調査した結果、本研究での数値解析は実体の弾塑性域での挙動を正確にシミュレーションしており、この数値解析を設計に応用できることが確認された。

キーワード：アルミダイカスト　シミュレーション　エンジンマウントブラケット　降伏条件　硬化則

1．緒　　言

自動車の軽量化等に伴い、強度が必要とされる部品（エンジンマウントブラケット等）が鉄製品等からアルミダイカスト製品に移行し始めており、部材が塑性変形した場合や破壊した場合のことを考慮した設計がアルミダイカスト製品に求められている。したがって、従来アルミダイカスト製品の設計であまり重要でなかった塑性変形後の挙動を把握しなければならなくなってきている。

鋼板製品では、その部材が図１に示すような応力－歪み曲線を描き、ＯＡ間の線形領域（弾性領域）が設計の目安となる。ところが、アルミ合金は図２に示すような応力－歪み曲線を描き、線形領域を特定するのが難しく設計の目安を決めるのが難しい。また、図２のＣ点を0.2%耐力と呼び設計の目安とすることもあるが、強度が要求される製品では適用できない場合が多い。そこで、本研究では、アルミダイカスト製品（エンジンマウントブラケット）の弾塑性領域での挙動を数値解析及び実体破壊試験により調査し、設計への応用について検討した。

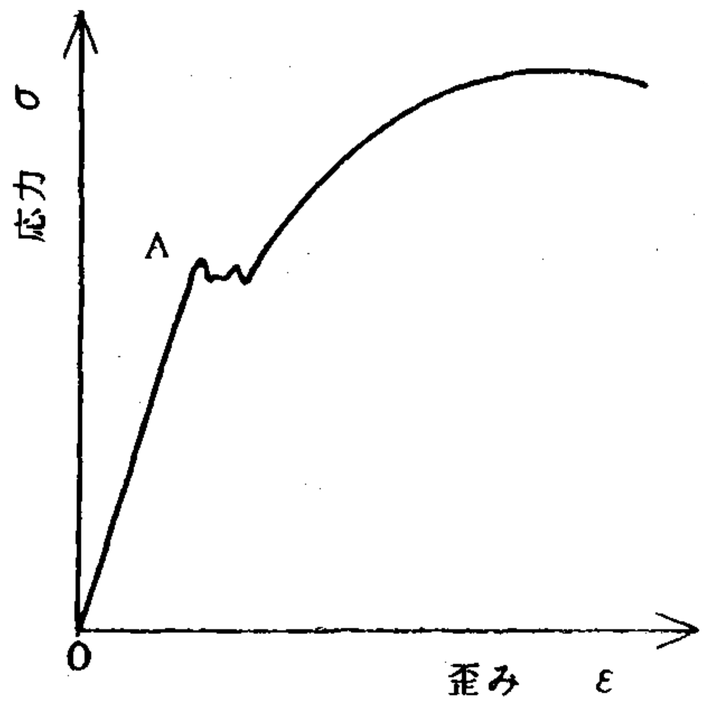


図１　鋼材の応力－歪み曲線

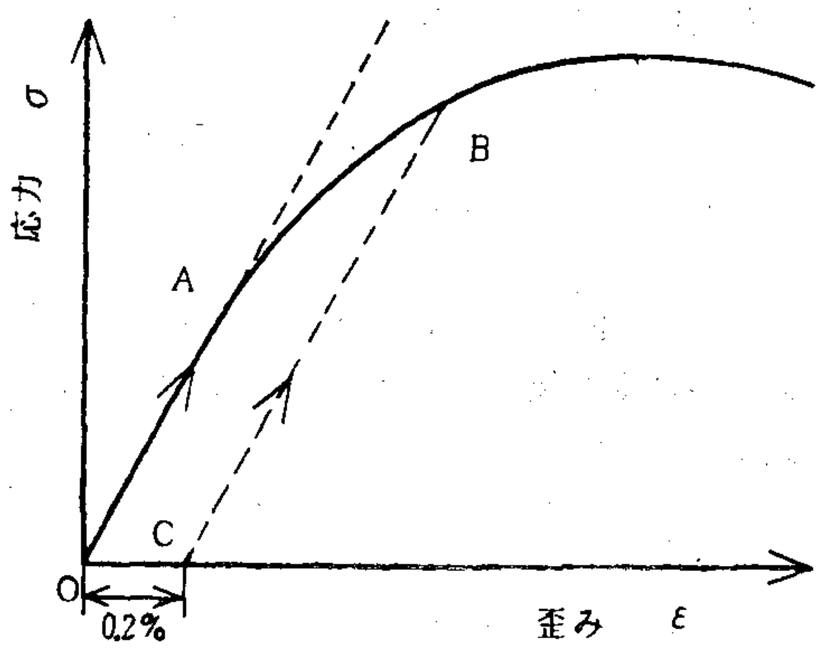


図２　アルミ合金の応力－歪み曲線

2．数値解析方法

2－1　降伏条件

塑性領域での数値解析を行うためには材料が塑性変形を起こしたかどうかを決めなければならない。そこで、いくつか定義されている降伏条件説のうち今回は式(1)の

生産技術への工学解析の応用

＊　　岩手県工業技術センター　金属材料部　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２
＊＊　㈱アーレスティ研究所　盛岡研究室　岩手県盛岡市盛岡駅前通り１－10

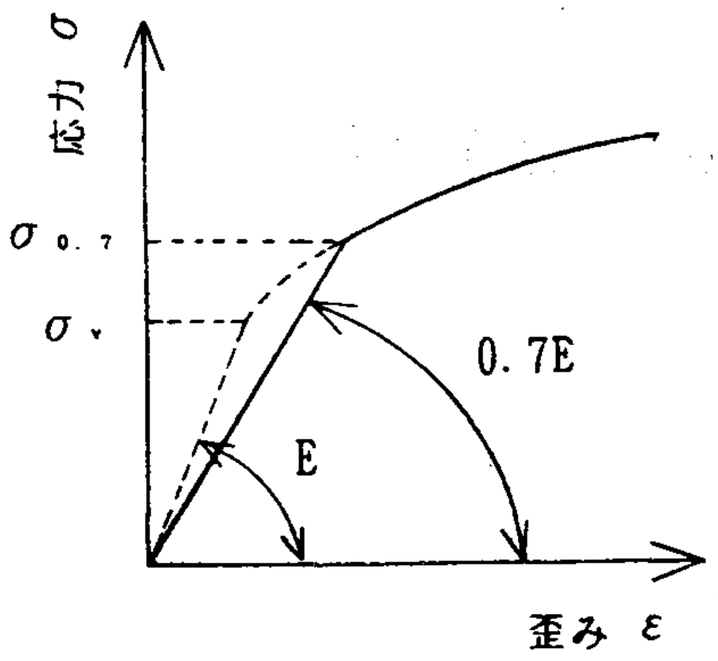


図3　ランベルクーオスグット曲線

降伏関数で表されるvon Misesの条件説を用いた。

$$\bar{\sigma} = 0.5^{1/2} \{(\sigma_2-\sigma_3)^2+(\sigma_3-\sigma_1)^2 + (\sigma_1-\sigma_2)^2\}^{1/2} \quad (1)$$

$\bar{\sigma}$：降伏応力、$\sigma_1 \sim \sigma_3$：主応力

この条件説は一般の構造用金属材料に対しては最も妥当なものと考えられている。

2－2　硬化則と応力－歪み曲線へのあてはめ

降伏後の応力－歪み曲線は一般に曲線（図2参照）を描くが、数値解析上はその曲線の降伏から破壊までを直線とみなして解析することが多い。しかし、ADC12（アルミダイカスト用合金の一種）では、塑性変形後の直線近似には無理があると考えられる。また、降伏条件が理論と実際とでは若干異なることが知られている。そして、これらを補う考え方が硬化則である。

そこで、本研究では実験とよく合うとされている移動硬化則を応力－歪み曲線にあてはめた「ランベルクーオスグット曲線」(図3)を用いて数値解析を行った。なお、塑性変形後（$\sigma \geqq \sigma 0.7$）の応力－歪みの関係は式(2)により与えられる。

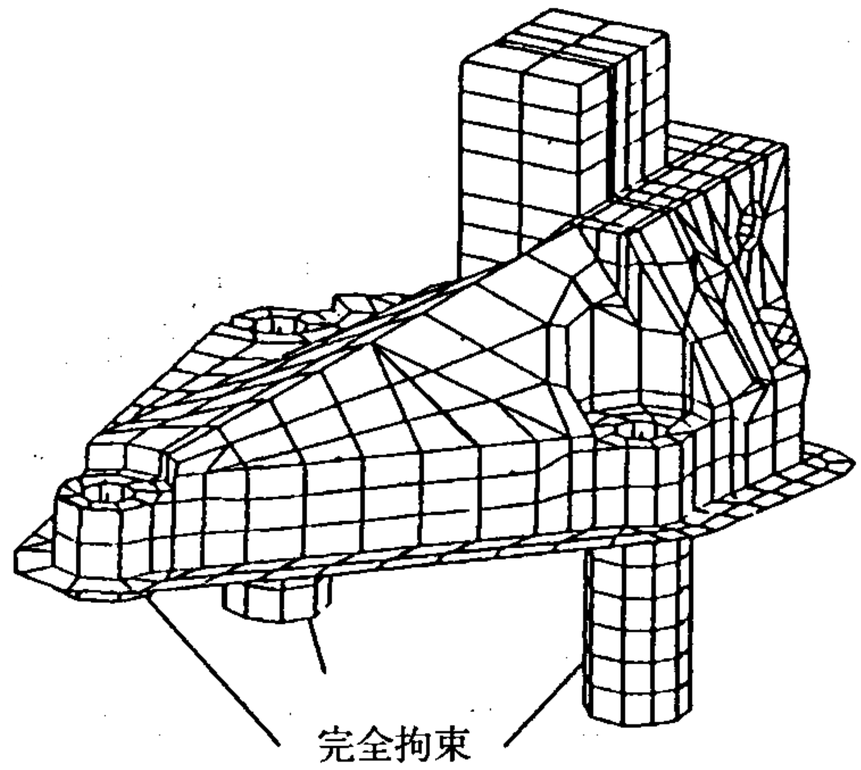
$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \frac{3\sigma_{0.7}}{7E}\left(\frac{\sigma}{\sigma_{0.7}}\right)^n \quad (2)$$

ε：歪み、E：弾性係数

$\sigma_{0.7}$：割線係数、n：硬化指数

2－3　モデル形状と荷重・拘束条件

解析する製品（エンジンマウントブラケット）のモデルと荷重・拘束の方法を図4に示す。荷重は実験と同じになるように治具部に与え、拘束は製品取り付け部を完全拘束とした。モデルは有限要素法によるもので、薄肉部はシェル要素を用い、その他の部分はソリッド要素を用いた。また、製品の固定用ボルトのモデル化にはビーム要素（図5）を用い、製品とボルトの結合にはリジット要素（図5）を用いた。



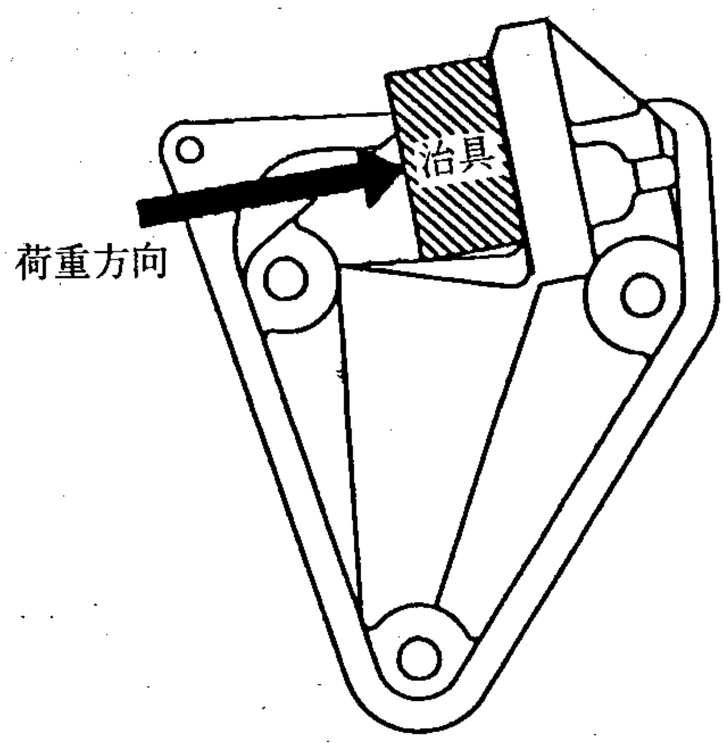


図4　モデル形状と荷重・拘束条件

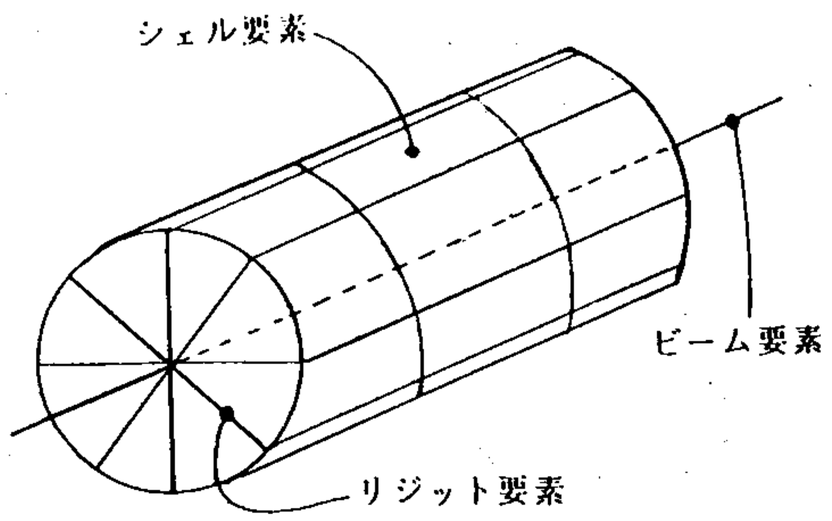


図5　ビーム要素とリジット要素

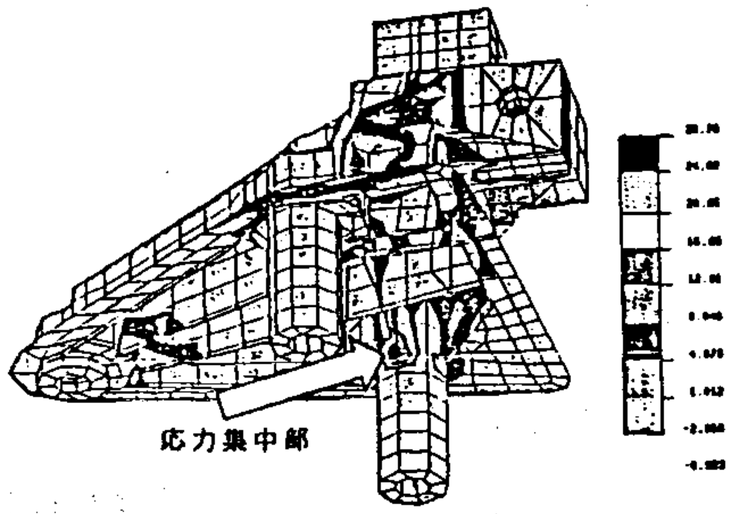


図6　解析結果（応力コンター図）

2－4　材料定数

JSI B 13号試験片で、解析に必要なADC12等の材料定数を以下のように求めた。

縦弾性係数：67,000MPa・・・製品
縦弾性係数：206,000MPa ・・治具、ボルト
ポアソン比：0.3
硬化指数　：5.5
割線係数　：160.7MPa
弾性限界　：127.4MPa

2－5　解析環境（ソフトとハード）

今回の数値解析では、ハードウェアは米国SunMicrosystems社製のＳ４／330を、ソフトウェアは米国emrc社製のＮＩＳＡⅡを使用した。

3．数値解析結果及び検証実験との比較

実体破壊荷重（X＝32,340N：検証実験を参照）を荷重条件として入力し、材料非線形解析を行った。その結果、図６のような応力コンター図が得られ、図中に示すような応力の集中部が見られた。また、図７のような応力集中部の応力－荷重曲線が得られた。そして、検証実験との比較のための変位－荷重曲線が図８のように得られた。

数値解析結果を検証するために図９に示す装置で実体破壊実験を行った。図10に示す部位（数値解析において応力集中が見られた場所）に歪みゲージを２枚接着した後24時間放置し、破壊実験を行った。実験結果のうち2,940N荷重時の変位と歪み及び破壊荷重値をまとめたものを表に示す。破壊荷重の平均値は32,340Nで、この値を数値解析の荷重条件として用いた。また、アルミダイカスト製品から切り出したテストピース（JIS B 13号試験片）で引っ張り強さを求め、数値解析結果と比較した。

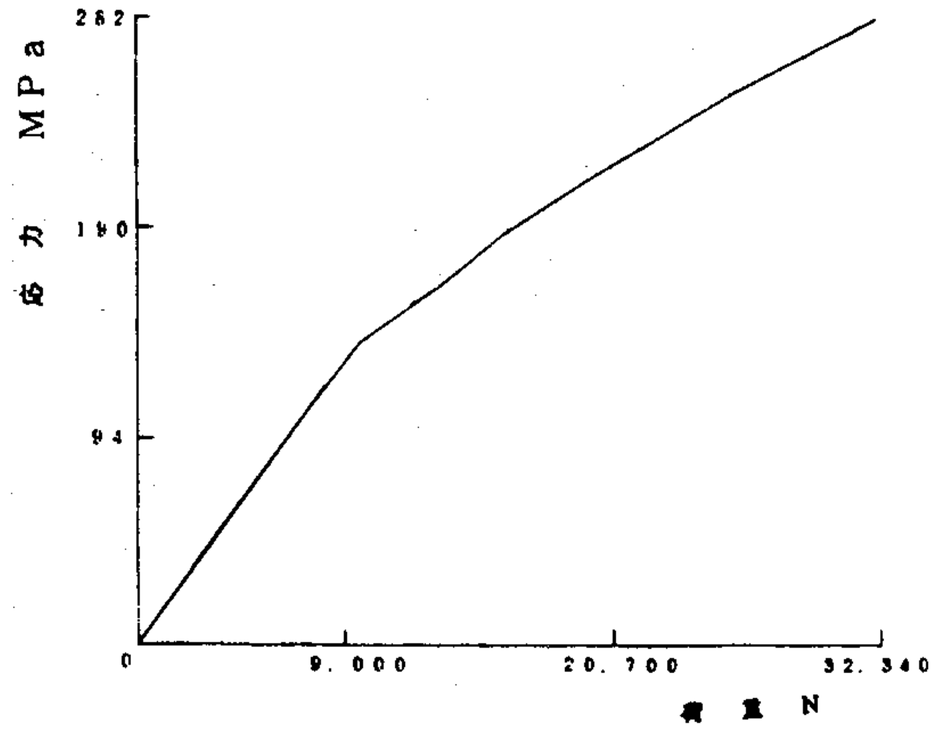


図７　応力集中部の応力－荷重曲線

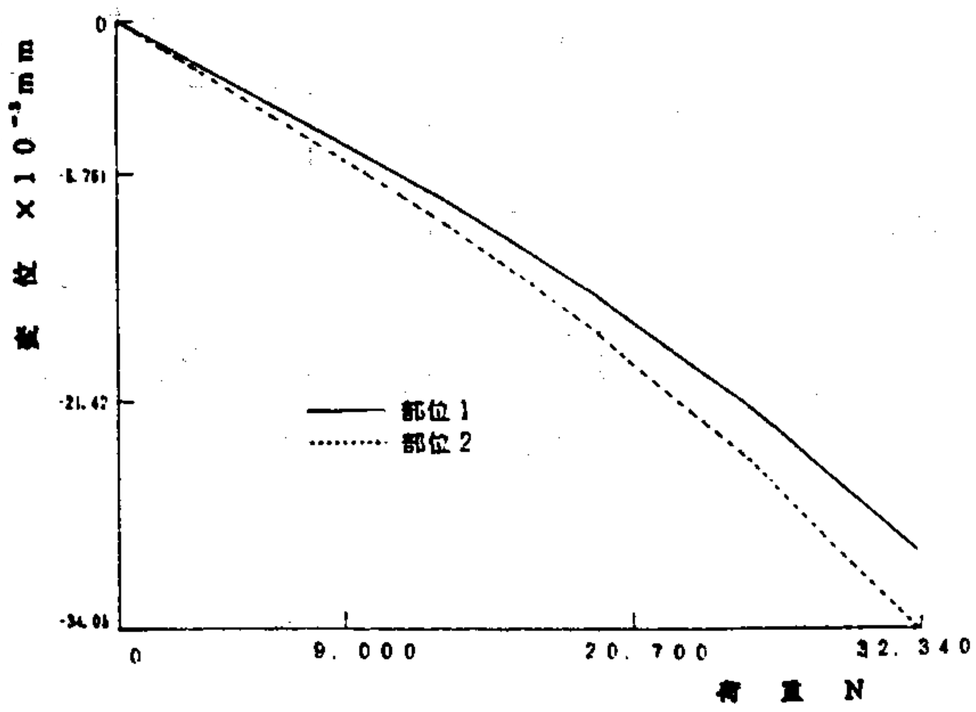


図８　部位１，２の変位－荷重曲線

表　実体破壊試験結果

部位	サンプル番号／データの種類	1	2	3	4	平均値
1	歪　み	5.0×10^{-4}	4.8×10^{-4}	5.0×10^{-4}	5.8×10^{-4}	5.2×10^{-4}
	変位（mm）	2.5×10^{-3}	2.4×10^{-3}	2.5×10^{-3}	2.9×10^{-3}	2.6×10^{-4}
2	歪　み	5.0×10^{-4}	5.5×10^{-4}	4.8×10^{-4}	5.4×10^{-4}	5.2×10^{-4}
	変位（mm）	2.5×10^{-3}	2.8×10^{-3}	2.4×10^{-3}	2.7×10^{-3}	2.6×10^{-3}
破壊荷重（N）		37,534	37,828	27,832	26,068	32,340

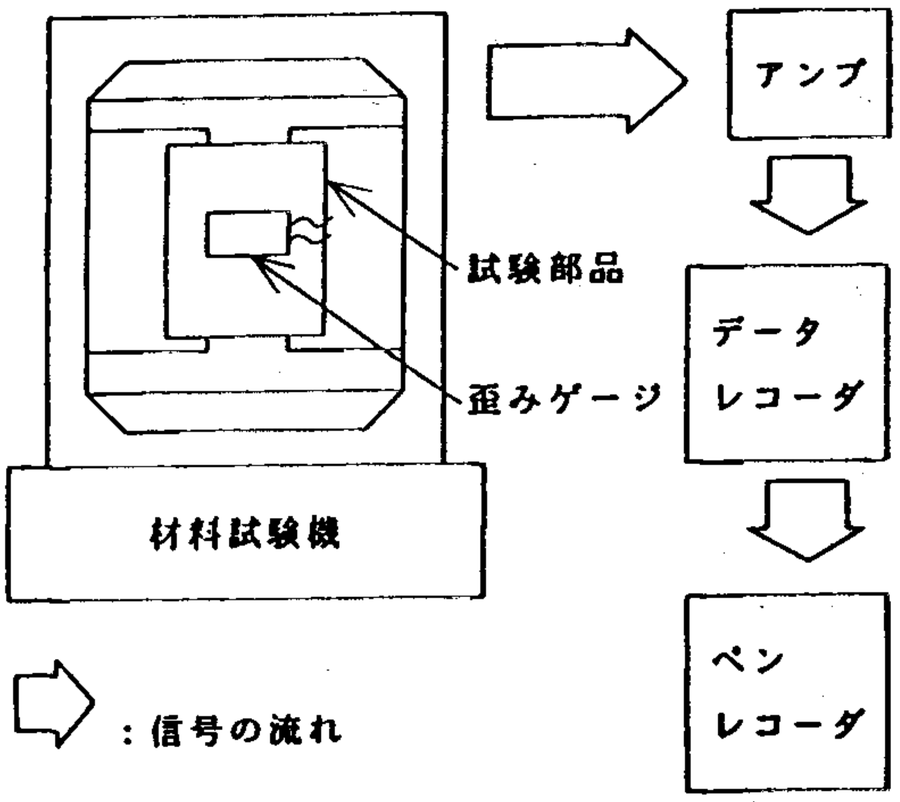


図9　実験装置概略

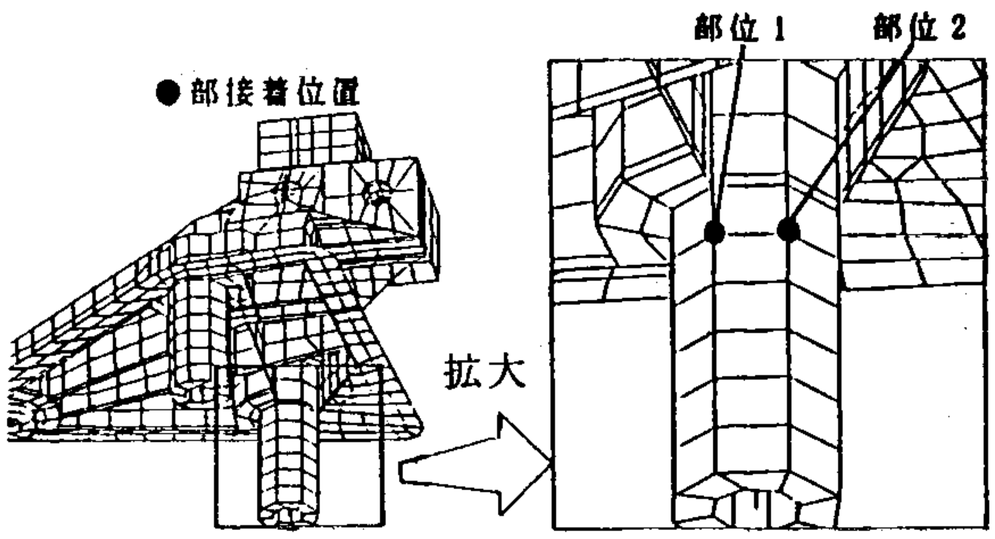


図10　ひずみゲージ接着位置

図7の応力－荷重曲線の最大応力は282MPaとなり、JIS B 13号試験片による253MPaと良く一致した。

また、図8及び表により2,940N加重時（弾性変形領域）の応力集中部近傍2ヶ所の変位を比較すると、数値解析で2.144×10^{-2}mm及び2.519×10^{-2}mm、実験値で2ヶ所とも2.6×10^{-2}mm（平均値）となり、数値解析と実験との値が良く一致した。

4．結　言

von Misesの条件説を用いた本研究の数値解析は実体（アルミダイカスト製品）の弾塑性域での挙動を正確にシミュレーションしていると考えられる。したがって、本研究の数値解析の手法はアルミダイカスト製品の設計に十分応用できるものと考えられる。また、この数値解析により、実験ではわからない実体の挙動をより詳細に解析できるものと考えられる。

参考文献

・矢川元基、ほか1名：有限要素法、培風館
・冨田佳宏：数値弾塑性力学、㈱養賢堂

〔研 究 報 告〕

金属系素材の新加工技術
～WC-Co系超硬合金の焼結加工技術～

鎌 田 公 一*、吉 田 敏 裕**、佐々木 稔 明***
岩手県工業試験場　機械金属部

New Processing Technique for Metallic Materials
～Sintering Technique of WC-Co system Cemented Carbide～

KAMADA Koichi*, YOSHIDA Toshihiro**, SASAKI Toshiaki***

WC-Co系超硬合金の最適製造条件の確立を目的に、超硬合金粉末を加圧成形後焼結条件を各種変化させ、寸法精度、機械的性質への影響について検討した。

その結果、今回最も低温・短時間処理である焼結温度1623K－0.6ks保持の条件で既にJIS規格を十分満足する硬度、抗折力を示したものの、この条件でのミクロ組織は粉末間拡散・結合も不十分で未焼結部分が多数確認された。このことから、十分な機械的性質を有し良好な焼結組織を得るためには、焼結温度1623Kで1.8ks保持、1653Kで0.6ks保持の条件で製造可能であることがわかった。

キーワード：超硬合金　焼結加工　硬度　抗折力

1．緒　　言

超硬合金は優れた硬度や高温強さにより、切削工具や金型用材料など高硬度・耐摩耗機械部品用材料として広く利用されている焼結超硬材料の１つである。特に近年は原料粉末の微粉化技術や微量添加元素による組織の微細化[1)]などにより、硬度とともに耐欠損性など特性の向上が図られ、用途はさらに拡大しようとしている。

一方、この合金の原料はWやCoといった希少資源で、焼結加工も鉄系焼結材料とは異なり、高温・高真空中での処理となり、さらに焼結後の機械加工も難削材であるため専用の設備などが必要となることから最終製品になるまでの製造コストは非常に高いものとなる。このことから、ユーザーからは低価格化の要望が強く、各製造工程でのコストの削減に迫られている現状にある。

そこで、本研究では超硬合金の最適製造条件の確立と製造コストの低減を目的に、焼結条件の寸法精度、機械的性質への影響について検討を行った。

2．実験方法

本研究で使用した原料粉末は、特殊超硬工具の製造・販売を行っているデアロイ工業株式会社仕様のもので化学組成はWC-８wt%CoとJIS（H5501）のG３に相当し、平均粒径は2.4μmと一般的な超硬合金用原料粉末である。粉末は成形性及び金型への充填性向上のため、２wt%のパラフィンにて造粒されている。図１は供試粉末のSEM像である。原料粉末がパラフィンを粘結剤にして凝集し10～20μm程度に造粒されていることがわかる。

図２は本実験のフローチャートである。造粒された粉末は成形圧力147MPaにて金型成形し圧粉体とした。圧粉体は、真空下（２Pa以下）で、昇温速度137K/ks、冷却速度を1073～773 K間で136K/ksの炉冷とし、焼結温度を1623K、1653Kの２条件、保持時間を0.6～3.6ksの範囲で３条件変化させ焼結加工した。図３にその焼結条件を示す。なお、本来の製造工程では添加したパラフィン等の粘結剤除去のための仮焼結と、本焼結後での機械加工を最小限に抑えるための仮加工が行われるが、今回の圧粉体は抗折試験片形状にしたためこれらの工程は省略した。

各々の条件で得られた焼結体について焼結密度及び寸法変化率を測定後、平面研削加工し硬さ試験、抗折試験ならびに電子顕微鏡による組織観察を行った。

＊　岩手県工業技術センター　金属材料部　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２
＊＊　岩手県工業技術センター　化　学　部　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２
＊＊＊　㈱テツニックス　岩手県釜石市甲子町10－497－１

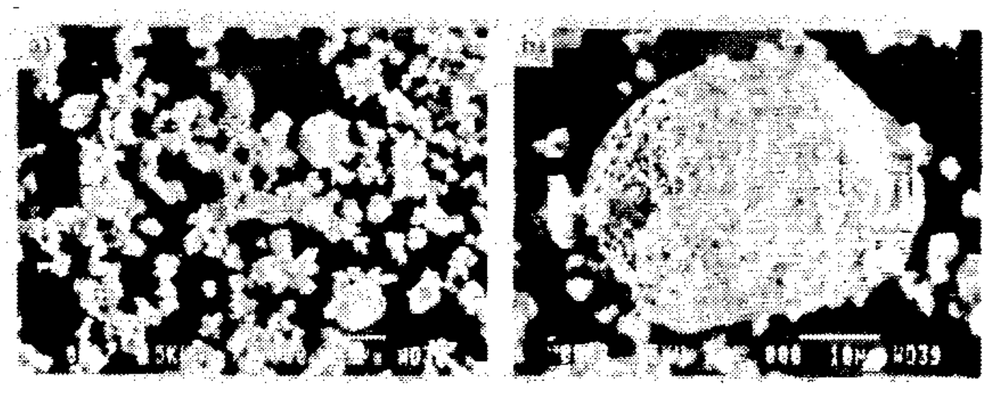


図１　原料粉末のSEM像

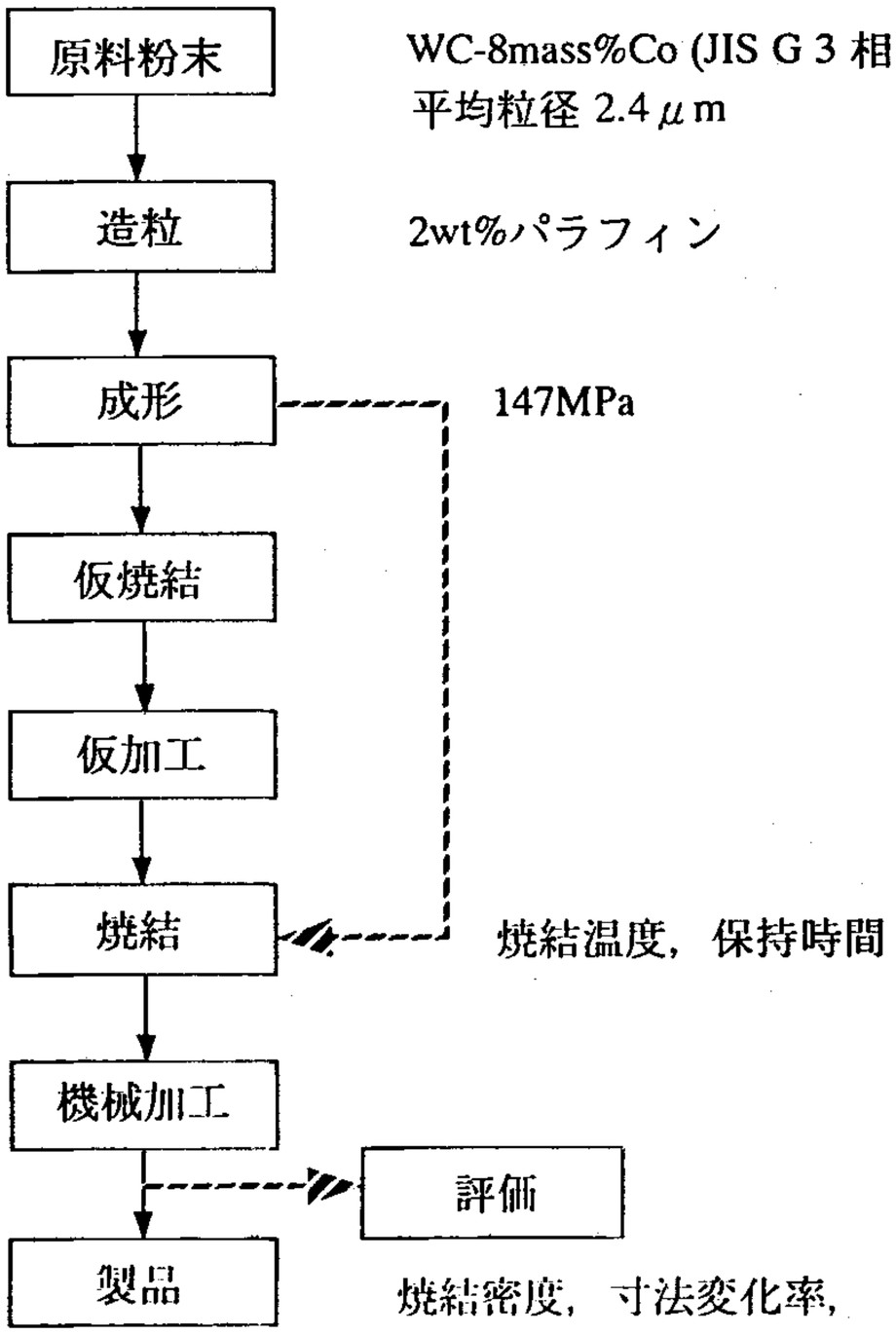


図２　本実験のフローチャート

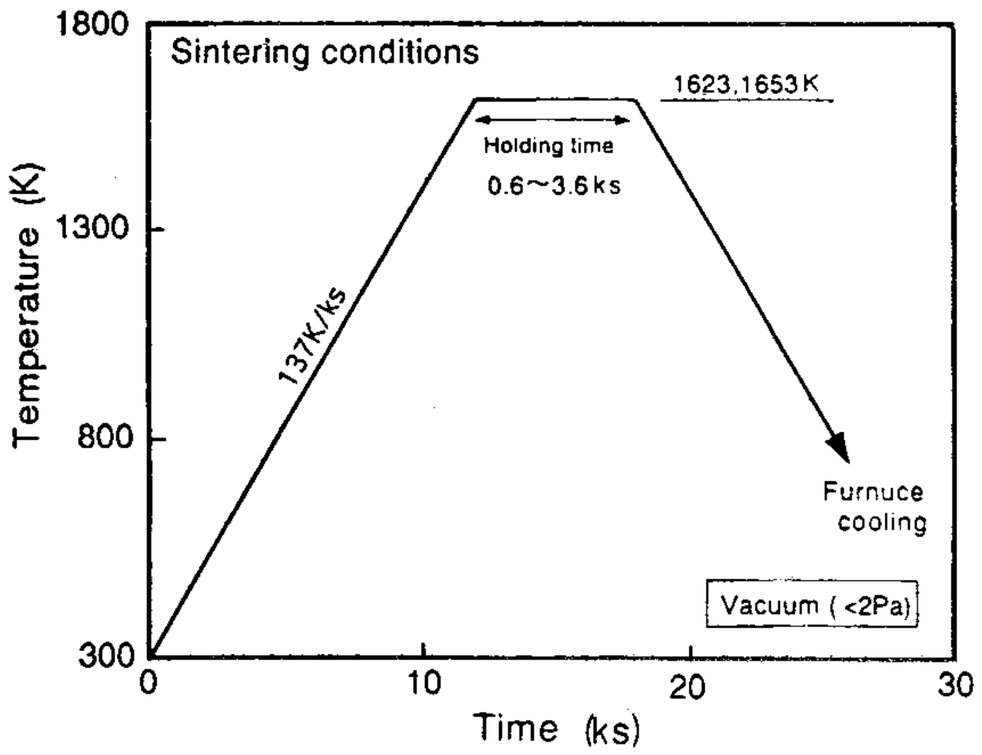


図３　本実験の焼結条件

３．実験結果および考察

図４は焼結体の相対密度と保持時間の関係を示したものである。いずれの条件でも相対密度は96％前後を示し、ほとんど差は見られない。図５は圧粉体を100としたときの焼結体の寸法変化率をみたものである。ここで、成形の軸方向を厚さ、垂直方向を幅とした。厚さ方向で約19％、幅方向で約18％収縮し、全般に厚さ方向の方が大きな収縮率を示した。また、いずれの焼結条件でも収縮率はほとんど変わらず、これは焼結密度によく対応する。

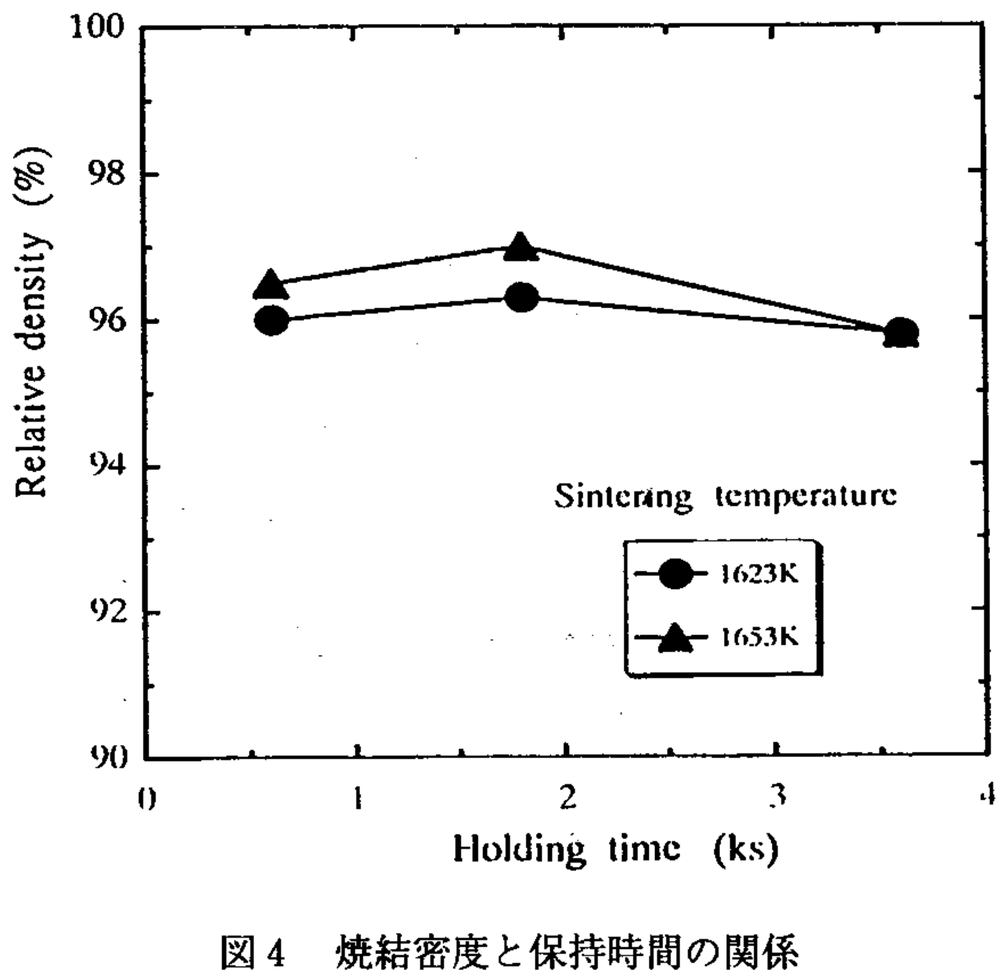


図４　焼結密度と保持時間の関係

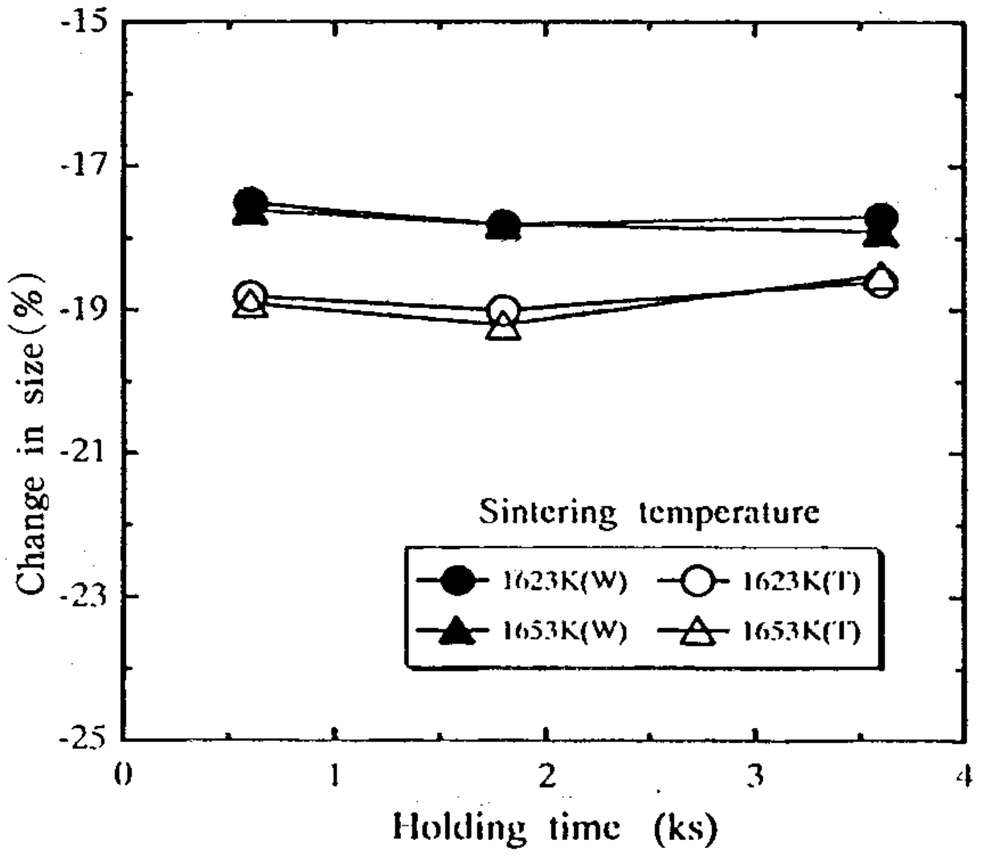


図５　寸法変化率と保持時間の関係

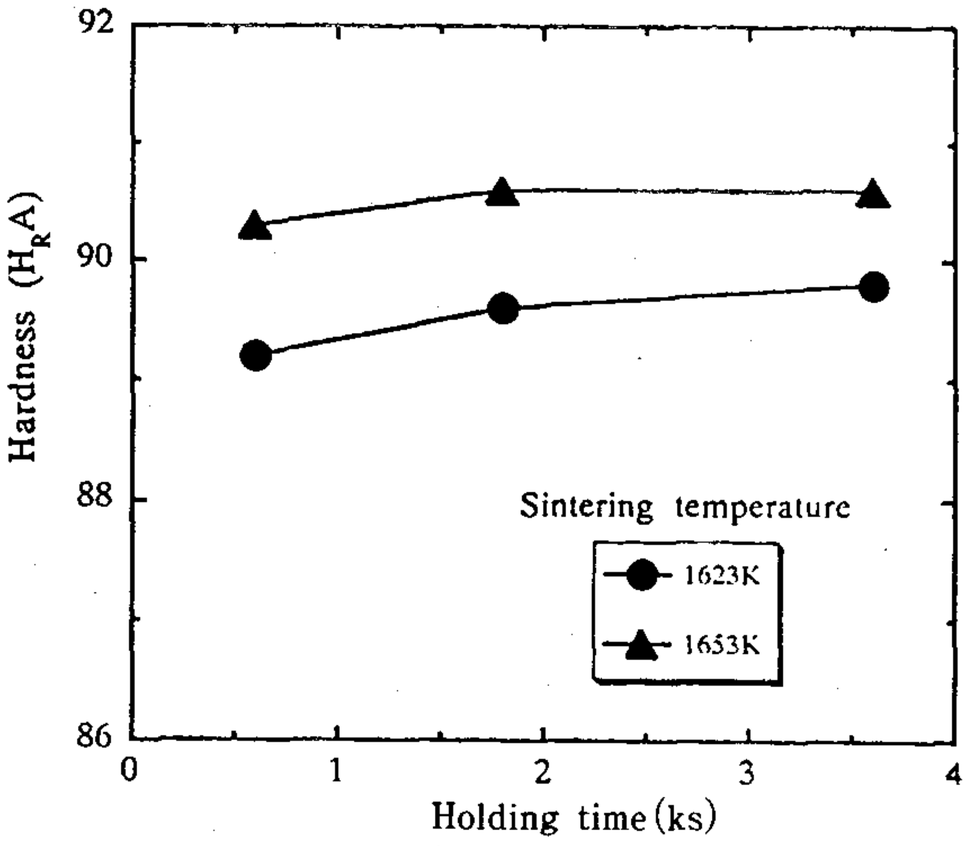


図6　硬さと保持時間の関係

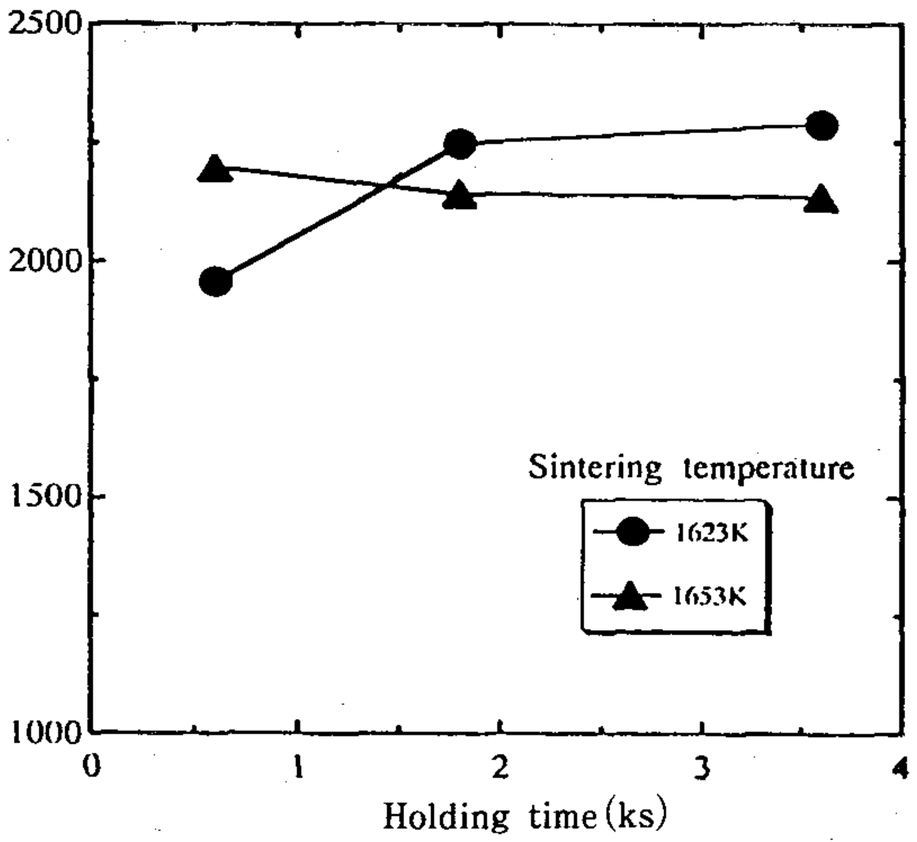


図7　抗折力と保持時間の関係

次に機械的性質について検討した結果を示す。図6は常温での硬さ試験の結果である。焼結温度が高いほど、また保持時間が長いほど高硬度を示す。一般にCo量が一定のとき、硬さは結晶粒が微細なものほど大となる傾向にあり[1]、焼結条件の高温・高時間化はWC粒子を粗大化させ硬さは低下する。これに対し本実験で逆に硬さが上昇したのは、焼結温度が従来の工程に比べ低い範囲であることから、硬さの低いものはまだ焼結が十分進んでいない未焼結部分を含む組織であり、温度・時間の増加により未焼結部の消失し、硬さが上昇したと考える。また、JIS規格では89H_RA以上となっており、本実験のいずれの条件とも規格を満足する。

図7は各条件での抗折試験の結果である。温度1623K、0.6ks保持の条件で若干低い値となるが、それ以外ではいずれも2000MPa以上の抗折力を示し、すべての条件でJIS規格の1375MPaを大きく上回る結果となった。

図8は焼結温度1623Kにおける各保持時間でのSEM写真である。a)の0.6ks保持のものは原料粉末のままの形態を呈した未焼結部分が確認され、この部分は機械的性質を悪化させることから、前述の硬さおよび抗折試験の結果とよく対応することがわかる。また、保持時間の増加とともにこれら未焼結部分は減少し、3.6ks保持では一部WC粒子の成長も認められる。

図9は焼結温度1653Kでの同様の写真である。焼結温度が30K上昇したことで未焼結部分はかなり減少し、WC粒子の成長はあまりみられないものの、既に0.6ks保持の段階でほとんど未焼結部分は確認されない。1.8ksではWC粒子間で拡散が部分的に進行し、3.6ksではさらに拡散が進みWC粒子の成長とともに粒径の均一化が確認される。WC粒成長による粗粒化は高温硬さやクリープ強さには有効であるものの、常温硬さや破壊強さの低下を招く[2),3)]ため、必要以上の成長は避ける必要

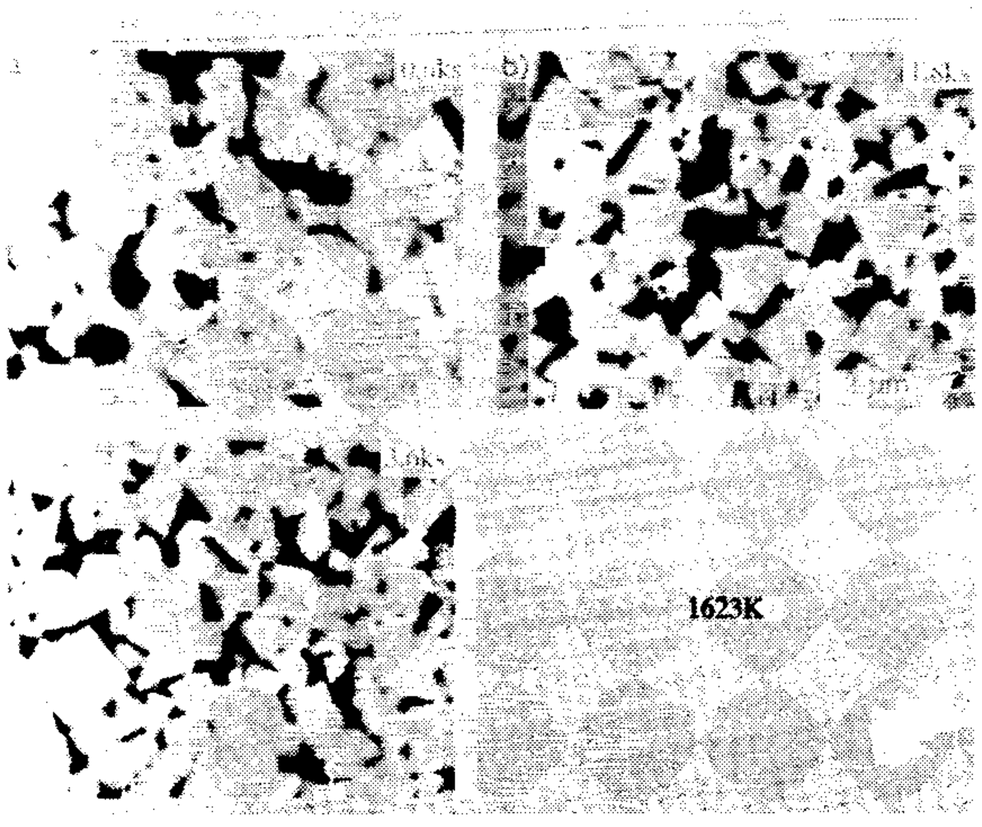


図8　各保持時間での組織のSEM像（1623K）

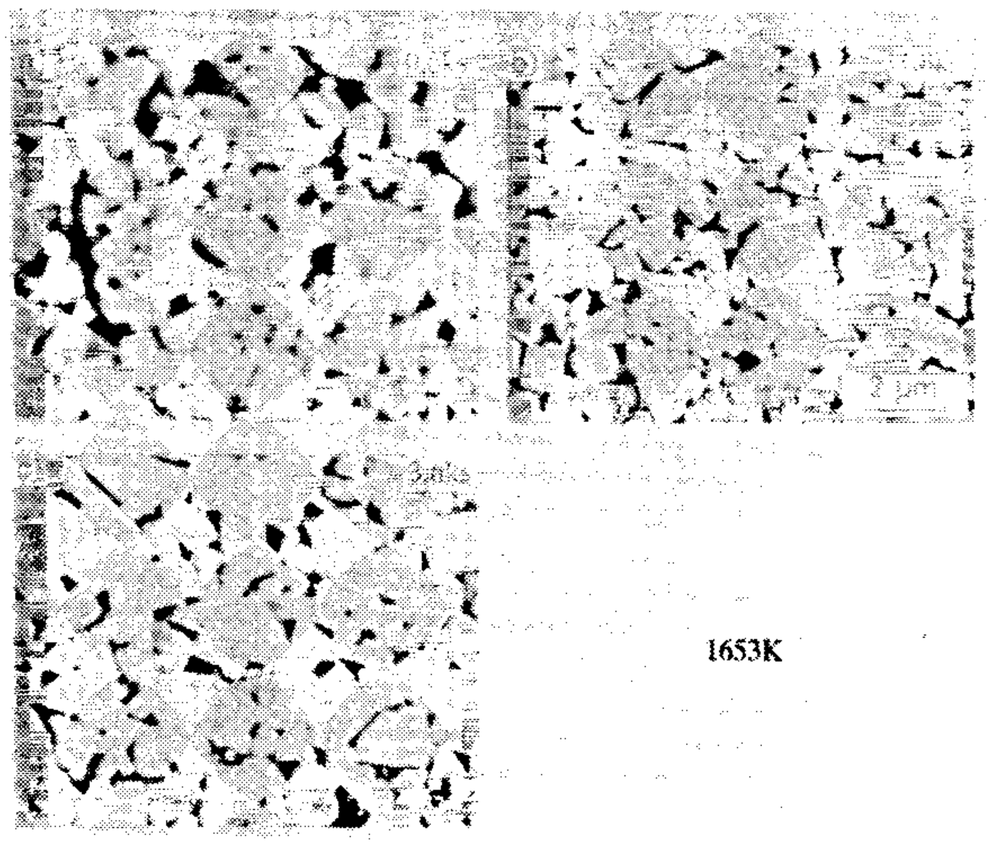


図9　各保持時間での組織のSEM像（1653K）

がある。さらに、供試粉末には焼結時の粒成長を抑制するために有効なVCやCr_3C_2など[1)]の添加もないことから、これ以上の高温・長時間焼結加工はかえって特性を低下させるものと考える。

4．結　　言

WC-Co系超硬合金の寸法精度ならびに機械的性質に及ぼす焼結温度、保持時間の影響について検討した結果、以下の結論を得た。

(1)　本実験の焼結条件において焼結密度、寸法変化率はほとんど変化なく、焼結相対密度は96％前後、寸法変化率は幅方向で－19％、厚さ方向で－18％となる。

(2)　機械的性質はいずれの焼結条件でもJIS規格（硬さ89H_RA以上、抗折力1375PMa以上）を満足する値を示す。しかし、焼結温度1623K、0.6ks保持の場合、規格は満足するものの組織に未焼結部分が多数確認され、抗折力も他の条件に比べ低い傾向にあった。

(3)　機械的性質ならびに組織観察より、本研究の供試粉末では焼結条件を1623K－1.8ks保持または1653K－0.6ks保持まで温度・時間を低減させても、十分JIS規格を満足する合金が得られることがわかった。

本研究は技術パイオニア養成事業の一環として実施したものである。

参考文献

1）若林、渡辺：新版粉末冶金、技術書院
2）日本金属学会編：金属便覧改訂５版
3）庄司、永井、秋山：粉末冶金概論、共立出版

〔研 究 報 告〕

高温超電導体の試作開発

鎌 田 公 一*、斎 藤 貴*、吉 田 敏 裕**
岩手県工業試験場 機械金属部

Application and Processing of High-Temperature Superconductors

KAMADA Koichi*, SAITOH Takashi*, YOSHIDA Toshihiro**

溶融法によるY系酸化物超電導体の製造技術の確立とその応用化を目的に、原料粉末の調整方法と成形条件の及ぼす焼結密度への影響と高温・多湿環境（30℃、90％）における特性の劣化について検討した。

その結果、原料粉末の粒度を調整することで成形密度は向上するものの、その後の半溶融処理では多量の液相が生成するため、焼結密度はほとんど差がなかった。また、劣化試験ではCIP圧力3000kg／cm²の条件が、*Jc*値の低下が最も少なく、400h経過後でも試験前の84％の値を得た。それに対し4000kg／cm²の条件では400h経過時で試験前の34％と著しく劣化することがわかった。

キーワード：酸化物超電導体　イットリウム　臨界電流密度

1．緒　　言

高い臨界温度（*Tc*）を有する高温酸化物超電導体の発見によって、液体窒素温度（77K）での超電導の利用が可能となっている。しかし、超電導体の応用においては*Tc*だけでなく臨界電流密度（*Jc*）も非常に重要である。酸化物超電導体はその発見当初、金属系超電導体に比べ*Tc*は高いものの、*Jc*は低いレベルにあり実用化には多難を要するとの見方が強かった[1)]。酸化物超電導バルク材の作製方法は焼結法が一般的であるが、この方法では組織内の粒界や不均質部およびクラックなどが*Jc*の低下をまねき、さらに原料粉末からの超電導相粉末の合成までに多くの工程を要する必要があった。

しかしながら近年、MTG法(Melt Textured Growth)[2)]やQMG法(Quench and Melt Growth)[3)]などの溶融法が開発され、組織制御によってバルク材においても高*Jc*を有する材料が得られることが明らかとなってきた。今回、本研究で用いるMPMG法[4)]も超電導工学研究所で開発された溶融法の１つである。

MPMG法により作製したY-Ba-Cu-O系超電導体は高密度であり、超電導相である$Y_1Ba_2Cu_3Ox$（123相）中にピン止めセンターとして有効な常電導介在物Y_2BaCuO_5（211相）を微細かつ均一に分散した組織を有し、高*Jc*の達成が報告されている[5)]。また、このプロセスでは高*Jc*のほかに123相生成の起点となる211相の形態が半溶融状態の保形性に寄与することから、成形時の形状が最終形状に反映され、種々の形状のものが作製可能という利点も有している。

そこで、このように優れた特性を有するMPMG法によるY系超電導体について、その応用化のためのバルク材製造技術を確立するため、成形条件の密度への影響さらに高温・多湿雰囲気での特性の劣化挙動について検討した。

2．実験方法

Y-Ba-Cu-O系超電導体のMPMG法による製造フローチャートをFig.１に示す。まず原料粉末のY_2O_3、$BaCO_3$とCuOをモル比率でY：Ba：Cu＝1.8：2.4：3.4になるように秤量し、乾式混合し900℃で12h仮焼後、1400℃に白金坩堝を使用し急熱溶融させた後、室温の銅製金型により急冷した。

次に急冷した試料を粉砕しAg_2Oを10wt％添加後さらによく混合した。この際、粉砕粉末の最大粒径をそれぞれ－１㎜、－100＃、－200＃とした３種類の粒度分布を有する粉砕粉末をふるいにより作成し、－１㎜の粉末はMPMG法に準拠し４h乳鉢混合し、－100＃と－200＃の２種類の粉末については混合時の粒子の粉砕等による粒度分布の変化を極力避けるため、Ｖ型混合機により0.5h間混合した。これら粉末を冷間等方圧加圧法（CIP）により成形圧力2000～4000kg／cm²の範囲で直径30㎜、厚さ

＊　岩手県工業技術センター　金属材料部　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２
＊＊　岩手県工業技術センター　化　学　部　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２

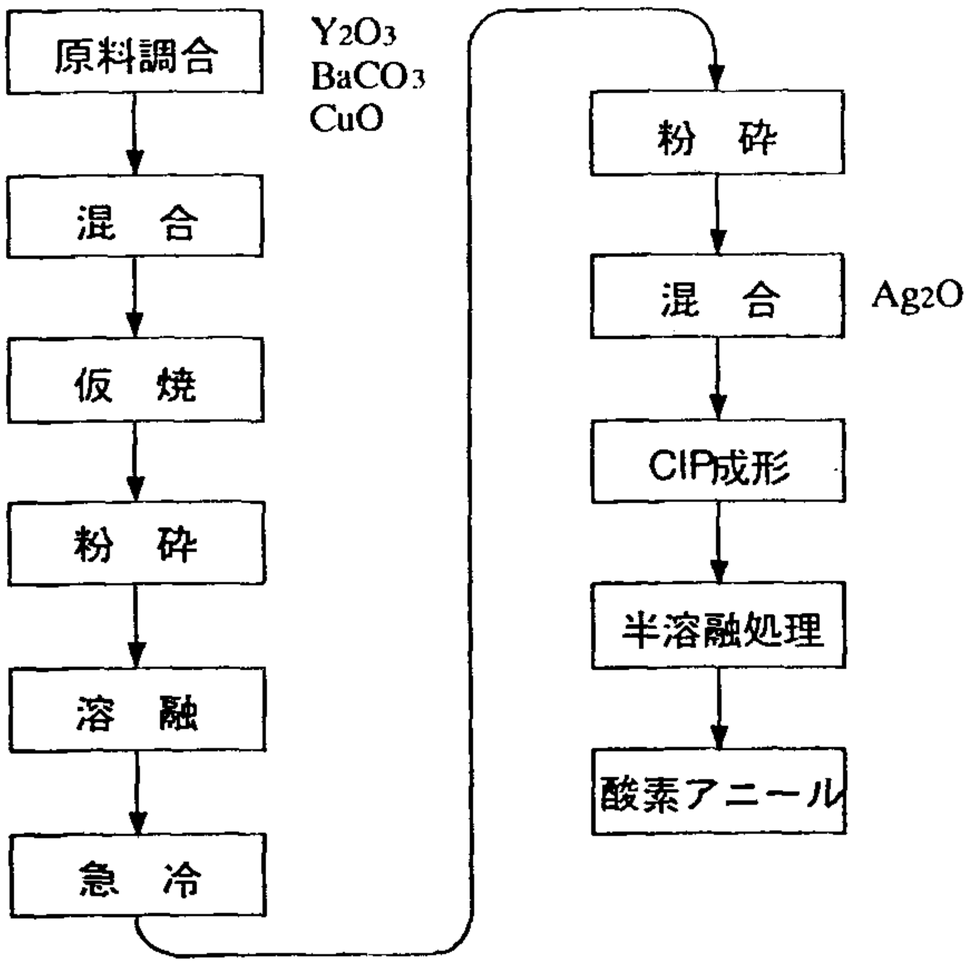


Fig. 1　MPMG法による製造フローチャート

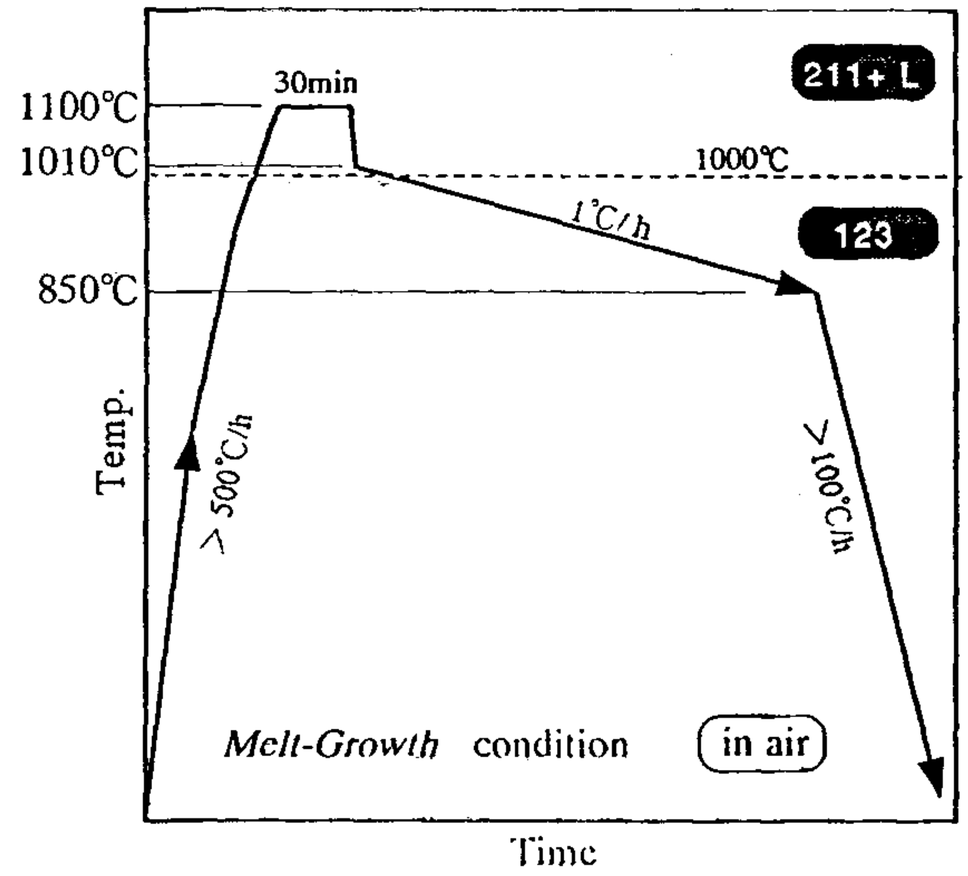


Fig. 2　本実験の半溶融処理条件

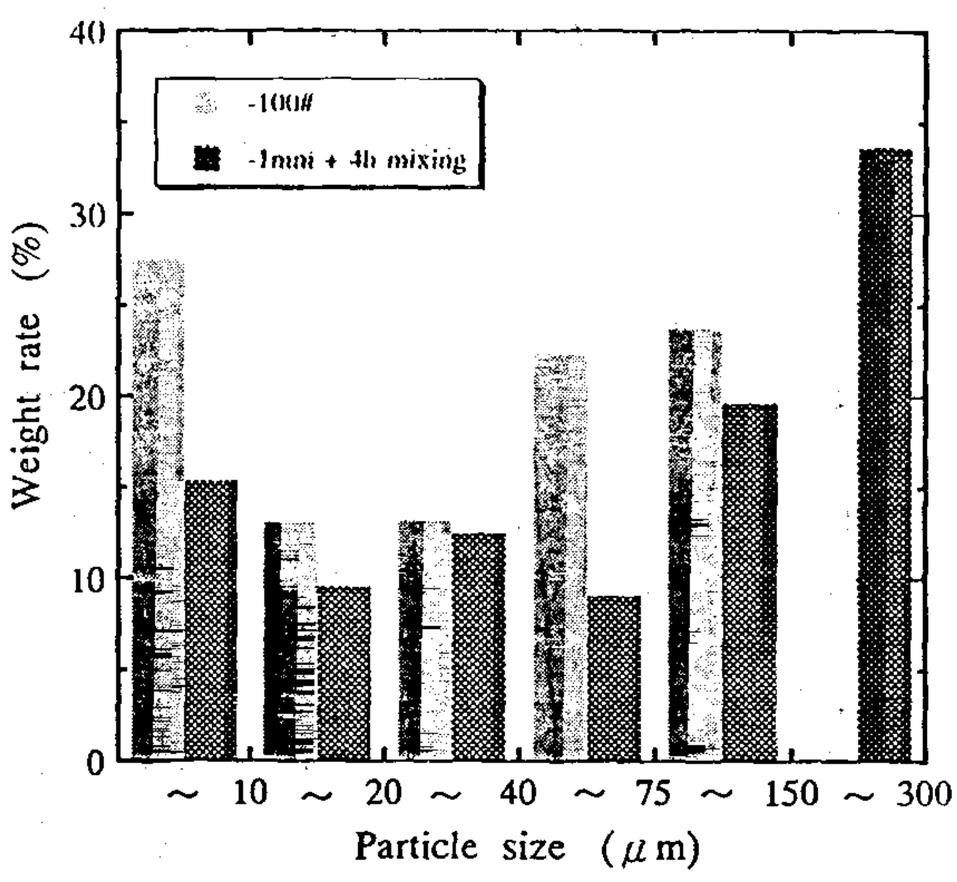


Fig. 3　原料粉末の粒度分布

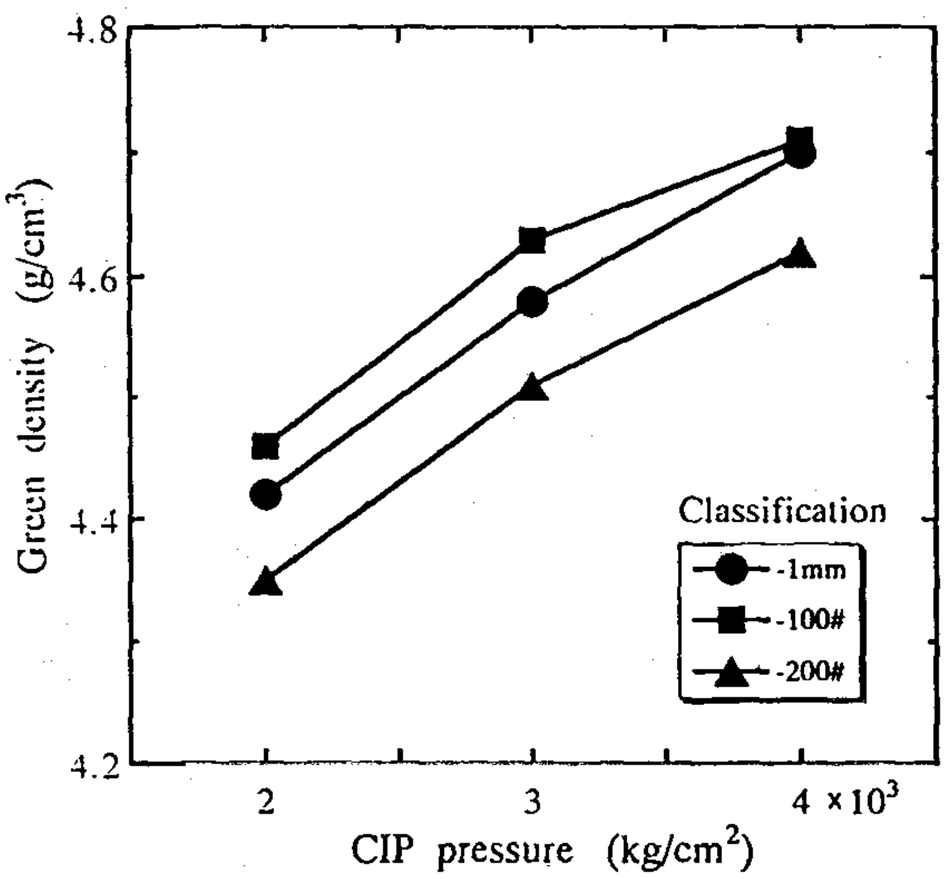


Fig. 4　成形密度と成形圧力の関係

は約15㎜に成形し圧粉体とした。次に各圧粉体をFig. 2に示す条件で半溶融処理した。まず、1100℃に再加熱し0.5h間保持した後、大気中にて室温まで徐冷した。このとき1010℃から850℃までの温度域での徐冷は1℃/hとし、850℃以降は炉冷とした。その後、酸素雰囲気中400℃、50h保持で酸素アニールし超電導体とした。各条件で得られた超電導体は密度測定するとともに、振動試料型磁力計（VSM）のJc測定用に加工後、劣化試験に供した。劣化試験は恒温恒湿機により行い温度30℃、湿度90％の条件で、暴露時間を100,200,400hと変化させた。

なお、粒度分布は沈降法により測定し、劣化試験の評価はJc値の変化により行った。Jcは測定温度80.5K、ゼロ磁場中のものとし、振動試料型磁力計(VSM)により行った。

3．実験結果および考察

3－1　粒度および成形条件の密度への影響

Fig. 3に成形前の－100＃粉末と－1㎜粉末の粒度分布を示す。－100＃粉末は粒径10μm未満が27.5％と最も多いものの粒径150μmまでの範囲で比較的均一な粒度分布を示している。一方、－1㎜粉末はAg_2Oの乳鉢による混合でかなり粉砕されるものの、粒径150μm以上が33.7％と粗粒が多いことがわかる。

Fig. 4に圧粉体の成形密度とCIP圧力の関係を示す。成形圧力の増加にともない、いずれの粉末とも成形密度が上昇する。また、すべての成形圧力において、－100＃粉末、－1㎜粉末、－200＃粉末の順で成形密度は低く、成形性が劣ることがわかる。本実験では－100＃粉末が成形圧力4000kg／cm²のとき成形密度4.7g

／cm³まで上昇した。

次に、各条件で作製した圧粉体を半溶融処理後、酸素アニールし、その密度を測定したものをFig. 5 に示す。その結果、原料粉末の粒度、成形圧力による違いはあまり見られず、いずれの条件でも６ｇ／cm³前後の密度となり、成形密度がそのまま焼結密度へ反映しているとは言えなかった。各粉末毎に考察すると、－１㎜粉末を用いたものは、成形圧力の最も低い2000kg／cm²で最大値を示し、圧力の上昇とともに、焼結密度は低下傾向となる。また、－100＃および－200＃粉末の場合は成形圧力3000kg／cm²のときに最大となり、その前後では低下傾向となる。これは成形前の粉末の粒径やその分布により、最適な成形条件があることを示しており、Fig. 4 の成形密度の向上が一義的に高密度化に有効であるとは言えないことがわかる。つまり、成形圧力の増加により成形密度は上昇するものの、粉末の圧密過程で粉末自体の塑性変形等はほとんど見込まれず、また潤滑剤等の添加もないことから、かえって圧粉体内の密度差が大きくなり、半溶融処理の昇温時にこれら密度差が圧粉体にクラック等を発生させ、最終的に密度の低下をまねいているものと推察される。

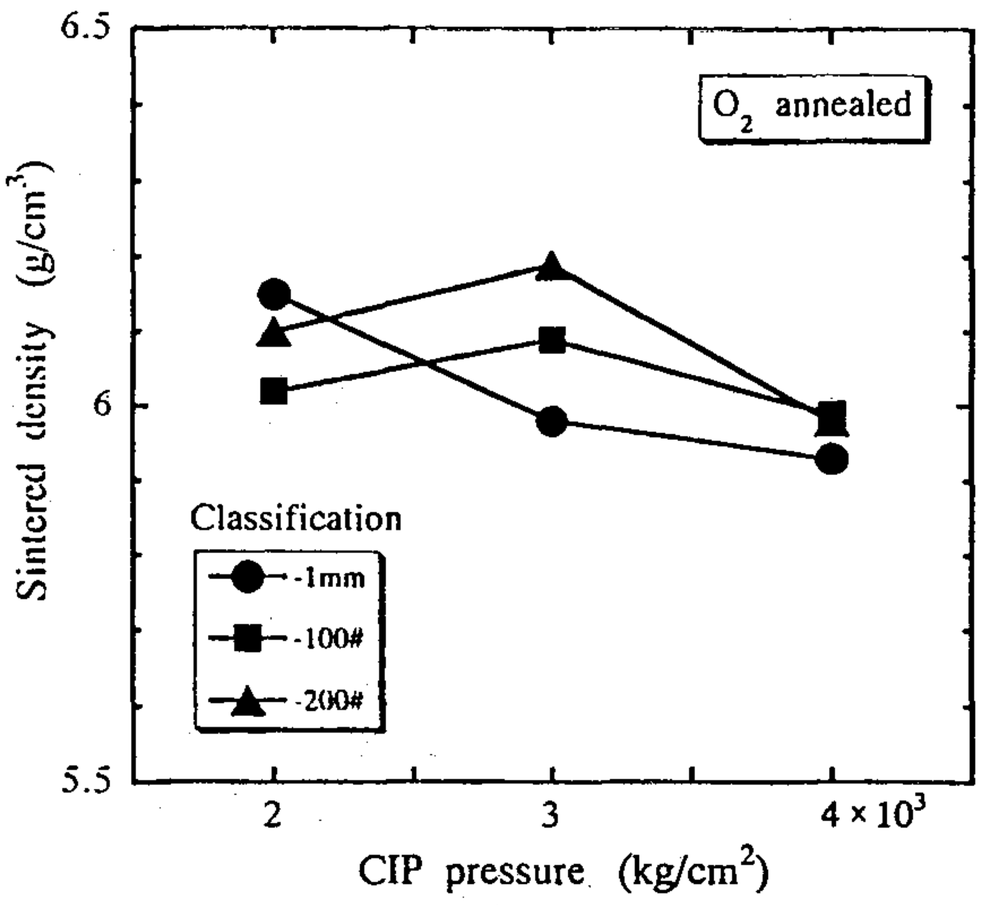


Fig. 5　焼結密度と成形圧力の関係

3－2　成形条件による劣化挙動への影響

Ｙ系酸化物超電導体は水分等により、特性が著しく劣化することが知られており、特性維持のため、このような環境への放置は極力避けなければならない。しかし一方で、応用化を考えるとき、あえてその経時変化を十分に把握し、使用環境の変化に対しての特性維持技術の開発も用途拡大に有効と考える。

そこで、ここでは－１㎜粉末を用い成形条件の違いによる特性の劣化挙動、つまり*Jc*の経時変化について高温・多湿条件で促進試験を行った。ここで、*Jc*はビーンモデル[6]を用いて算出した。

Fig. 6 は試験直前の*Jc*を100としたときの*Jc*の変化率と暴露時間の関係を示している。いずれの成形圧力の場合でも時間の経過とともに*Jc*は低下しており、特性の劣化が認められる。また、200h以降では成形圧力による劣化の差が認められる。最も低下率の少なかったのは成形圧力3000kg／cm²のものであり、400h経過時でも試験前の84％の*Jc*を得た。それに対し、成形圧力4000kg／cm²では劣化傾向が大きく、400h経過時で試験前の34％まで*Jc*値が低下する。このとき試料の一部には変色が肉眼で確認され、部分的に試料の崩壊により測定不可能となったものもあった。成形時の密度を上昇させるための成形圧力の増加は、高温・多湿雰囲気での劣化を早める結果となった。

このように劣化が他の条件に比べ進行した原因の一つとして、前項で述べたように圧粉体内の密度差がその後の熱処理により超電導体内にクラック等の発生を生み、実質的な表面積が増加したことが挙げられる。しかし、Ｙ系超電導体の*Jc*は、a)ピン止めセンターである211相の分散状態、b)123相の結晶粒径、c)酸素アニールによる材料中の酸素濃度等により大きく変化することが報告されている[7]ことから、その劣化機構については組織も含め今後さらに検討する必要がある。

4．結　　言

MPMG法によるＹ系酸化物超電導体の製造技術の確立とその応用化を目的に、原料粉末の粒度と成形条件による密度、さらには高温・多湿雰囲気での劣化挙動について検討し、以下の結果を得た。

(1)　いずれの粒度においても成形圧力の増加により成

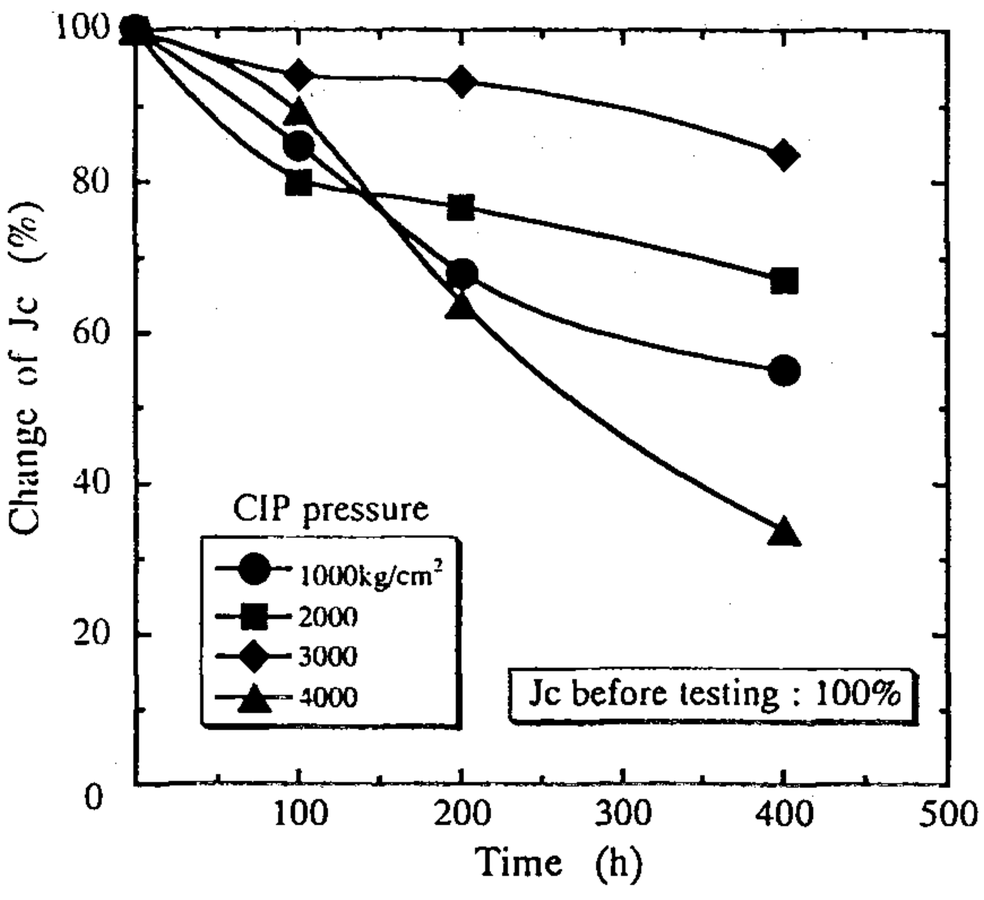


Fig. 6　臨界電流密度の変化と暴露時間の関係

形密度は上昇するが、－100＃粉末が各成形圧力において最も高密度を示し、成形圧力4000kg／cm²で4.7g／cm³まで上昇した。

(2) 超電導体の最終焼結密度は成形密度ほどの差は認められず、また必要以上の圧力で成形することはかえって密度の低下をまねく。これは圧粉体内の密度差が大きくなることによるものと考える。

(3) 高温・多湿雰囲気（30℃、90％）内暴露によるJcの変化を測定した結果、成形圧力による劣化挙動に差が認められ、成形圧力3000kg/cm²の場合が最も劣化せず、400h経過後で試験前の84％のJcが得られた。それに対し、成形圧力4000kg／cm²では劣化傾向が大きく、試験前の34％まで低下した。

(4) 成形圧力によるJcの低下傾向の違いの原因の一つとして、超電導体内のポアやクラックの存在が考えられ、今後組織も含めた検討が必要である。

謝　辞

本研究は㈶国際超電導産業技術研究センターとの受託研究として実施したものであり、研究の遂行にあたり、御指導、御助言下さいました超電導工学研究所村上雅人室長および第7研究室の研究員の皆様に心から感謝申し上げます。

文　献

1) たとえば、R.Pool：Science **244**(1988)914.

2) S.Jin *et.al.*： Appl. Phys. Lett. **52**(1988)2074.

3) M.Murakami *et.al.*： Jpn.J.Appl.Phys.**28**(1989)1189.

4) 藤本浩之、村上雅人、小山央二、後藤聡志、山口浩司、高田　勉、塩原　融、腰塚直己、田中昭二：低温工学 **25**(1990)77.

5) M.Murakami ： MELT PROCESSED HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS,World Scientific.

6) C.P. Bean：Phys. Rev. Lett. **8** (1962)250.

7) 村上雅人：日本結晶学会誌**34**(1992)324.

〔研 究 報 告〕

自由曲面を有するセラミックスと金属の接合技術の研究

川 原 正 弘*、高 橋 幾久雄*、米 倉 勇 雄*
桑 嶋 孝 幸*、橘 秀 一**、亀 田 和 夫***

岩手県工業試験場機械金属部　化学部

Joining of Ceramics with Free Surface to Metals

KAWAHARA Masahiro, TAKAHASHI Ikuo, YONEKURA Isao,
KUWASHIMA Takayuki, TACHIBANA Shuuichi, KAMEDA Kazuo

セラミックスと金属の接合は熱膨張係数が異なることから、熱応力によってセラミックスに亀裂が発生する。熱応力を緩和するために、金属の接合面に銅を溶射し、曲面を有する4種類のセラミックスとろう接法で接合して、接合部の強さや冶金的構造を調べた。この結果、炭化珪素接合体はセラミックス内に亀裂が発生していたが、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素は健全に接合でき、溶射皮膜による熱応力緩和効果が認められた。

キーワード：接合　セラミックス　アルミナ　ジルコニア　炭化珪素　窒化珪素

1．緒　　言

近年、機械や装置の高速化、大型化が進み、これに用いられる部品や部材はより過酷な条件で使用されるようになり、金属に代わって、セラミックスを必要箇所に必要厚さだけ張り付けることができる接合技術の開発が望まれている。

セラミックスと金属の接合方法は拡散接合法やろう接法などで行われているが、接合の容易さから本研究ではろう接法について検討を行った。ろう接法において必要とされる要素は、①セラミックスと金属の熱膨張係数の差異に起因する熱応力の緩和、②セラミックスとろうのぬれ性、③接合部の信頼性の確認、に集約される。本研究は、①に対しては金属基材の接合面に溶射皮膜による熱応力緩和層の形成、②に対しては活性金属ろうの採用、③に対しては接合体の破壊試験と非破壊試験による品質確認、によって解決することを狙いとしている。

機械や装置の部品や部材の形状は平面もあるが、エンジンやバルブ、金型、ガイドローラーなど曲面も多い。本研究は酸化物系セラミックスであるアルミナとジルコニア、非酸化物系セラミックスの炭化珪素と窒化珪素を用いて、曲面の接合技術について検討した。

2．実験方法

接合に用いたセラミックス基材はアルミナ、部分安定化ジルコニア、炭化珪素、窒化珪素の4種類で、その形状は接合強さ測定用として、図1に示す接合面が単純曲面型を、接合性を調べるために、自由曲面型と波型を用いた。これらのセラミックスの物性値を表1に示す。

接合に用いた金属基材はS50C材で、熱膨張係数は15.1×10^{-6}/Kである。形状は単純曲面型の接合相手基材は長さ25㎜、幅と厚さはセラミックスと同じで、接合面はR4.5㎜に機械加工し、溶射を行った後に、R3.5㎜に機械加工して作成した。自由曲面型や波型の金属基材は3次元座標測定装置を用いて、形状と寸法を測定し、コンピューターで加工データーを作成した後に、マシニング

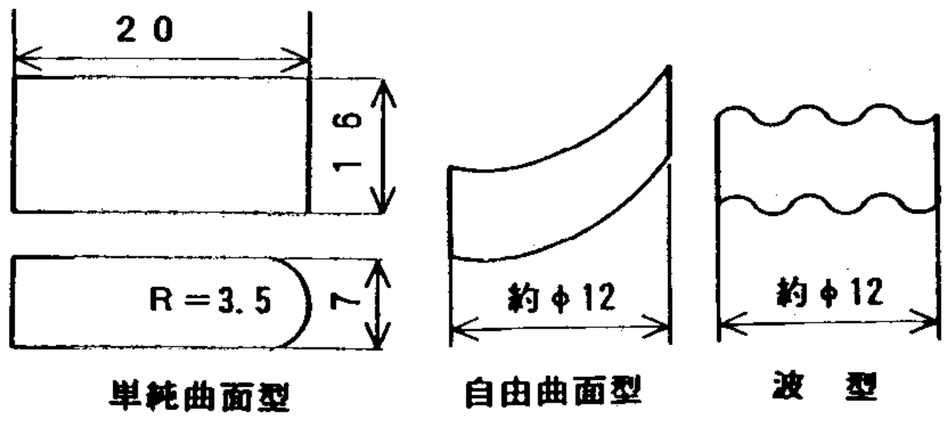


図1　セラミックスの形状寸法

現在　＊　岩手県工業技術センター　金属材料部　岩手県盛岡市飯岡新田3－35－2
＊＊　岩手県工業技術センター　化　学　部　岩手県盛岡市飯岡新田3－35－2
＊＊＊　岩手大学工学部材料物性工学科　岩手県盛岡市上田4－3－5

表1　セラミックスの物性値

セラミックス	Al_2O_3	ZrO_2	SiC	Si_3N_4
密　　度(g/cm³)	3.8	6.0	3.0	2.8
4点曲げ強さ(N/mm²)	588	735	372	490
熱膨張係数($X10^{-5}$/K)	8.2	11.0	4.0	3.5

センターで旋削加工をし、この面に溶射を行って作成した。直径はセラミックスと同じで、長さは40mmである。

金属基材への溶射は図2に示す減圧プラズマ溶射装置を用いて、雰囲気圧力13.3kPaで行った。溶射の積層方法は下地溶射材料のニッケルークロムと熱応力緩和効果の高い銅の粉末供給割合を積層順に、表2に示すように変化させる、いわゆる傾斜材料化させる漸変溶射で行った。溶射皮膜の厚さは約1mmになるようにパス数を調節した。溶射材料の組成と粒径を表3に、溶射条件を表4に示す。溶射後に溶射皮膜がセラミックスと接合面が合致するように機械加工やヤスリ加工をして、623～673Kで水素還元を施し、接合に供した。

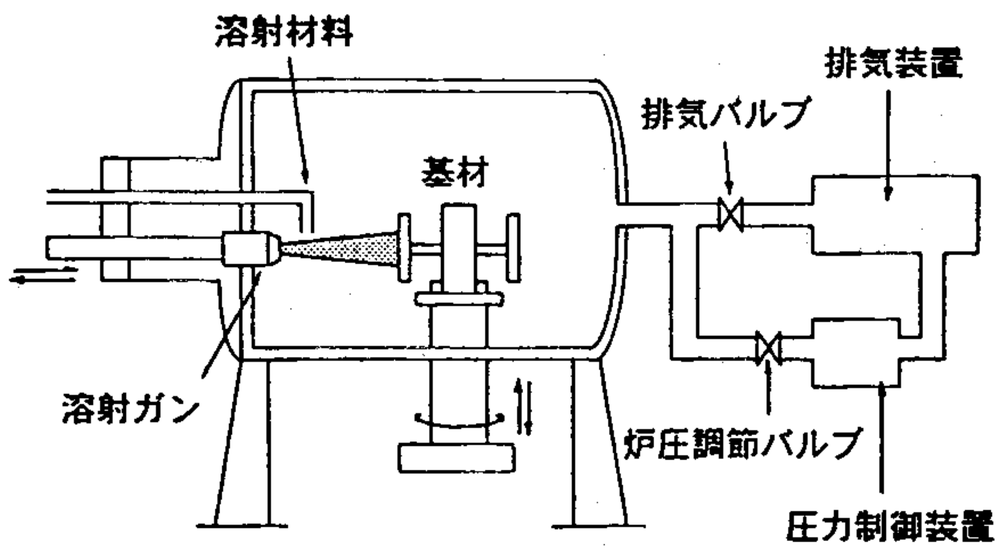


図2　減圧溶射装置の概略図

表2　漸変容射の積層方法

溶射材料	粉末供給量（g/分） パス数（回）						
	1	2	3	4	5	6	7～22
Ni－Cr	60	50	40	30	20	10	0
Cu	0	10	20	30	40	50	60

表3　容射材料の組成（wt%）と粒経

溶射材料	組　　成	粒径（μm）
Ni－Cr	80%Ni－20%Cr	53～10
Cu	>99%Cu	63～15

表4　容射条件

因　　子	条　　件
作動電流（A）	600
作動電圧（V）	65
一次ガス流量Ar（ℓ/分）	82
二次ガス流量H_2（ℓ/分))	9
ガン移動速度（m/分）	45
溶射距離（mm）	250
ピッチ（mm）	3

接合に用いたろう材は銀と銅の共晶組成にチタンを含有した活性金属ろうで、曲面の接合に適したペースト入りの粉末ろうを用いた。このろう材の化学組成を表5に示す。ろう材の熱重量及び示差走査熱量測定結果を図3に示す。昇温速度はいずれも6K／分である。ペーストは365～449Kで気化する成分と556～714Kで気化する成分の2種類が存在している。また、ろう材中に占めるペースト分の重量割合は8.8%になっている。熱量測定結果からろう材の固相線温度は1049K、液相線温度は1062Kになっている。

表5　ろう材の化学組成（wt%）

Ag	Cu	Ti
69.9	27.5	2.54

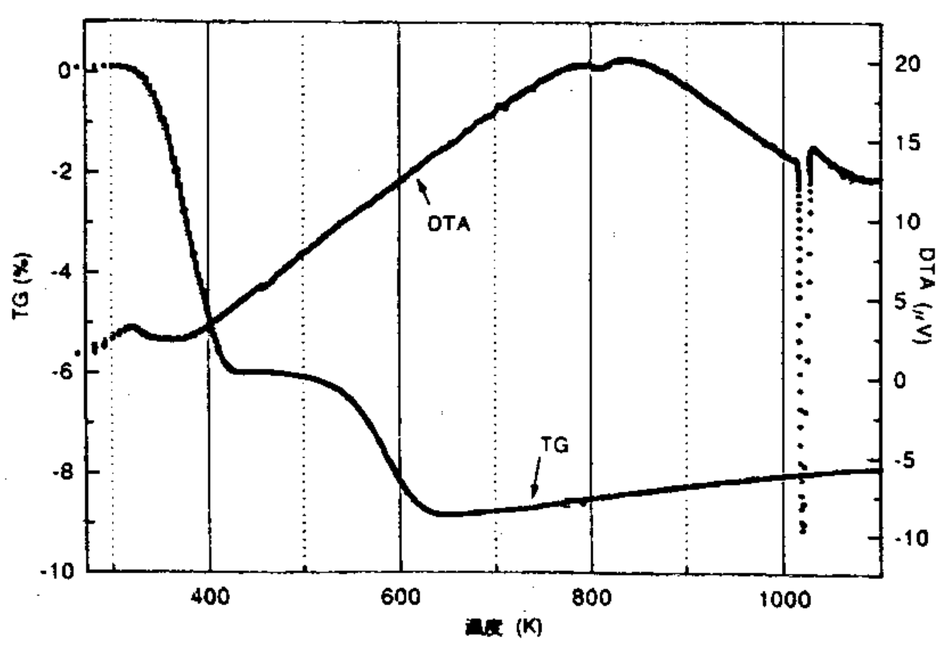


図3　ろう材の熱重量及び示差走査熱量測定結果

ろう接は真空加熱炉を用いて、黒鉛ブロックを加工した治具で、セラミックス基材の上に金属基材を保持して行った。ろう接の熱サイクルは図3の結果とろう材中のチタンは約473K以上で酸化が始まることを考慮して、図4に示す熱サイクル、すなわち、昇温423Kまではアルゴンガスフローで、それ以上の温度では真空雰囲気で、それぞれ昇温速度6K／分で加熱した。最高加熱温度は1073Kで、保持時間は10分とした。冷却は773Kまでは2K／分、それ以下は炉冷である。

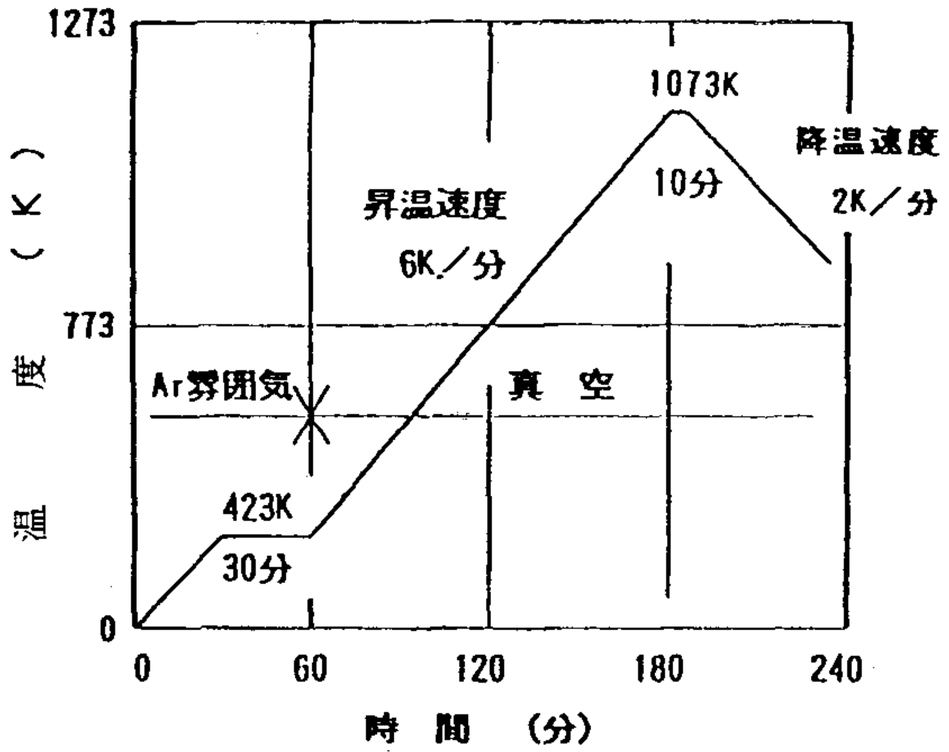


図4　ろう接の熱サイクル

単純曲面型の接合体は、主として4点曲げ試験法で接合強さを測定するためのものであるが、セラミックス基材の強さのバラツキが大きいために、各セラミックスともに約20体接合した。接合体は精密切断機で切断し、#325のダイヤモンド砥石で研削加工して、厚さ5㎜、幅6㎜に仕上げ、JIS R 1610の4点曲げ強さ試験法で接合強さを測定した。同時にAE計測を行い、破壊の進行を調査した。また、EPMAによる接合界面の分析、X線回折装置によるセラミックスとろうの化学的反応の形態調査を行った。

自由曲面型と波型の接合体は主として断面の観察を行うもので、各セラミックスともに2体づつ接合した。この接合体は精密切断機で接合部の中心部を切断し、ダイヤモンドラッピング盤で研摩して、SEM像による断面観察及び微焦点X線回折装置を用いて、接合部断面の金属基材部分の残留応力の測定を行った。

3．実験結果及び考察

3－1　接合体の4点曲げ法による接合強さ

炭化珪素接合体のほとんどはろう接時に炭化珪素基材の接合部近傍に接合面に沿って亀裂の発生が認められた。炭化珪素は熱膨張係数が小さいために熱応力が発生し易いことと、強さが低いことの相乗効果で亀裂が発生したと思われる。このため、黙視で亀裂の発生していないと思われる数点を選んで、その他のセラミックスの接合体は黙視で外部欠陥が認められない5～10体を選んで、4点曲げ試験を行った。

4点曲げ法による接合強さの測定結果を図5に示す。炭化珪素接合体は小さな荷重で簡単に破断した。黙視で亀裂は認められなかったが、微細な亀裂が発生していることも懸念される。また、亀裂が発生しなくても残留応力が高いことも考えられる。

ジルコニア接合体はろう接で亀裂の発生は認められず、熱膨張係数が大きいことと、強さが高いことに起因して、4点曲げ強さは高くなっている。破断箇所を調べると、比較的強さの高い接合体の場合はジルコニア基材とろうの界面、強さの低い場合はセラミックス内で破断している。強さのバラツキが大きいのはセラミックスの強さのバラツキ範囲が広いためである。

アルミナや窒化珪素接合体はろう接で一部亀裂の発生が認められたが、大部分は健全に接合していた。アルミナや窒化珪素接合体の破断箇所はセラミックス内で、接合強さはジルコニアに比べて低くなっている。アルミナは表1に示すように、ジルコニアよりも熱膨張係数が小さく、4点曲げ強さも低いために、また、窒化珪素は熱膨張係数が更に小さいが、4点曲げ強さがアルミナに比べて高いために、このような結果になったと考えている。

疲労試験機に4点曲げ試験の治具を固定して、各セラミックス接合体の曲げ試験を行いながら、AE計測をした。荷重速度は10㎜／分である。ジルコニアと窒化珪素の結果を図6に示す。横軸は時間、縦軸の1は荷重、2は単位時間内のAE信号発生回数である。セ

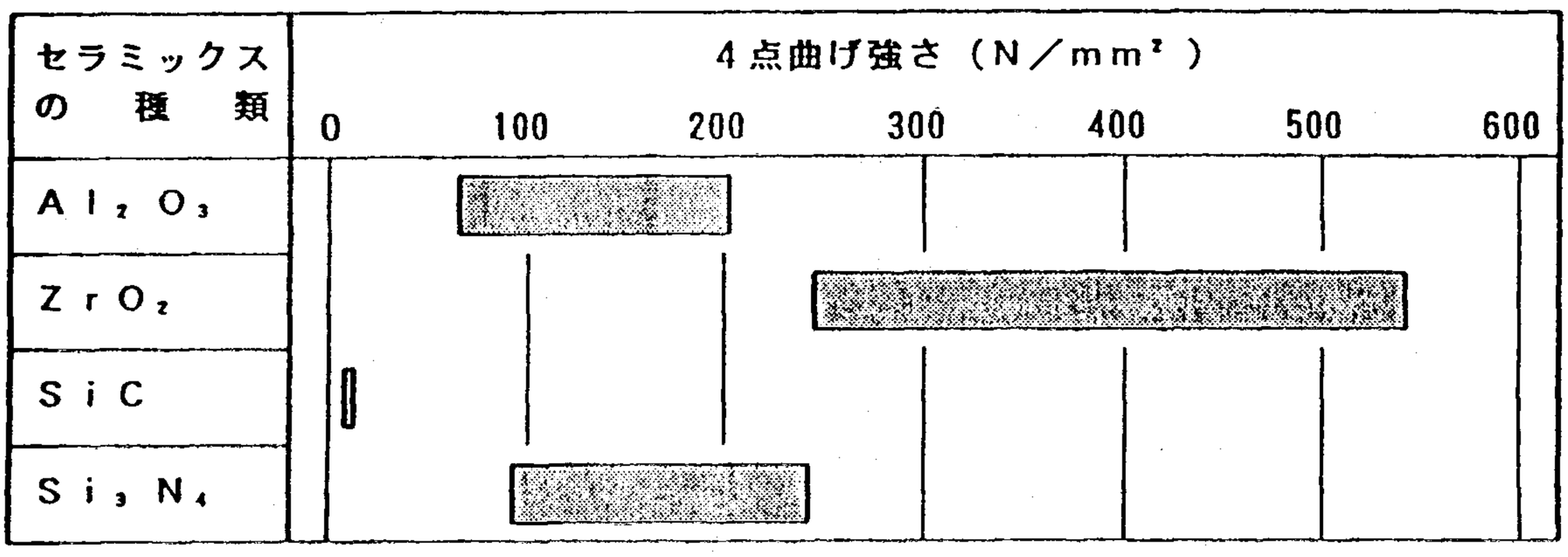


図5　接合体の接合強さ

ラミックスの種類によって、縦軸のフルスケールが異なっているが、荷重とAE信号の関係から破壊の形態を調べてみると、アルミナや炭化珪素はジルコニアと同じ経過を示し、荷重がかかりはじめると急速にAE信号を発するので、早い時点で破壊が始まり、最大荷重あるいはその直後にAE信号発生回数が最大になり、破断することを示している。窒化珪素は最大荷重の２／３位の荷重になってAE信号を発していることから、小さい荷重では亀裂の発生が生じないことを示している。また、窒化珪素は短時間で破断荷重に到達していることから、セラミックスの変形能が小さいことも推察される。

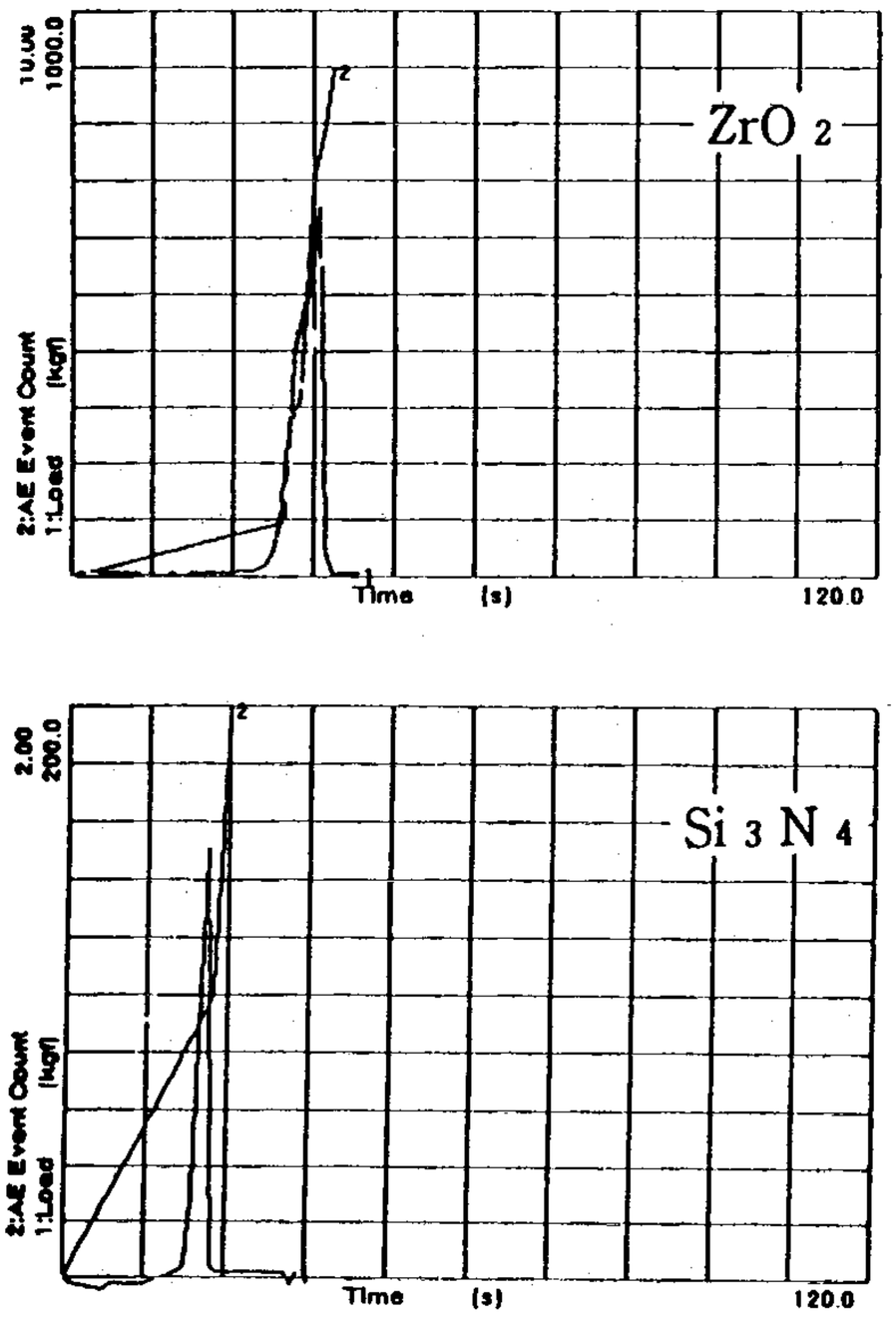


図６　単純曲面型接合体の曲げ試験時のＡＥ計測結果

３－２　マクロ写真やＳＥＭ像による断面観察

単純曲面型、自由曲面型及び波型の接合体の断面観察結果を図７～図９に示す。図７は単純曲面の接合部断面のマクロ写真であるが、写真の左から金属基材、溶射皮膜、ろう接部、セラミックス基材の順になっている。アルミナ、ジルコニア、窒化珪素は容易に接合できたが、炭化珪素はこのように、亀裂の発生しない接合は数点のみであった。図８はアルミナとジルコニアの自由曲面型及び波型の接合部断面のSEM像である。接合部の端部には未溶着部が認められたが、中央部は健全に接合されていることが判る。このことはセラミックス基材の曲面と金属基材の曲面が完全に一致しなくても溶射皮膜のろうと接する部分が溶融して、また、ろうの厚さが変化して、両基材の曲面が合致して接合できることを示している。しかし、ろうの厚さは厚い部分で約0.3㎜になる。

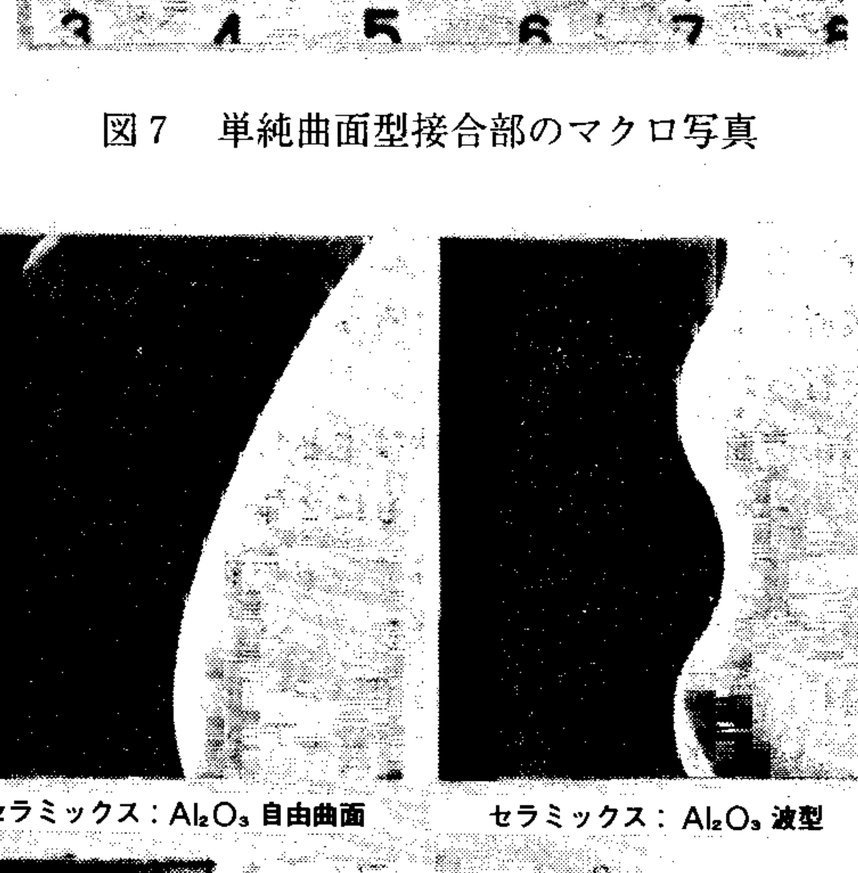


図７　単純曲面型接合部のマクロ写真

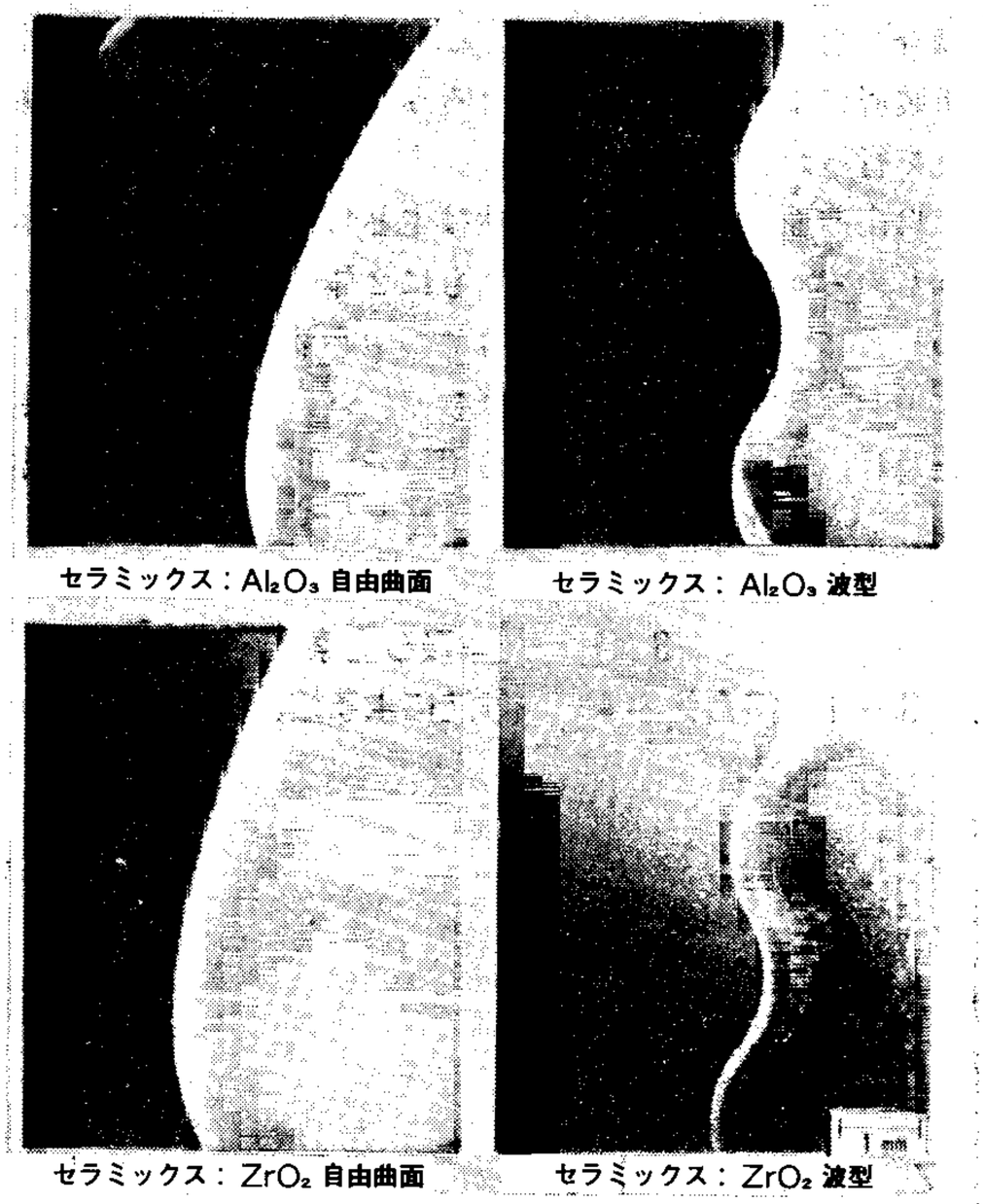


図８　セラミックスと金属の接合断面のSEM像

図９は炭化珪素と窒化珪素の自由曲面型及び波型の接合部断面を示している。炭化珪素接合体は自由曲面型及び波型共にろう接時に亀裂が発生して、断面切断時に破断しているので、炭化珪素は接合部から３㎜程

度の厚さしか残っていない。窒化珪素接合体は接合部の端部に未溶着部が認められたが、中央部は健全に接合している。波型の接合において、金属基材の機械加工で工具干渉により、セラミックスの波型形状と一致せず、1㎜近く隙間が生じる箇所もあったが溶射皮膜の溶融とろうの浸透によって、内部欠陥のない接合が可能であることが判明した。

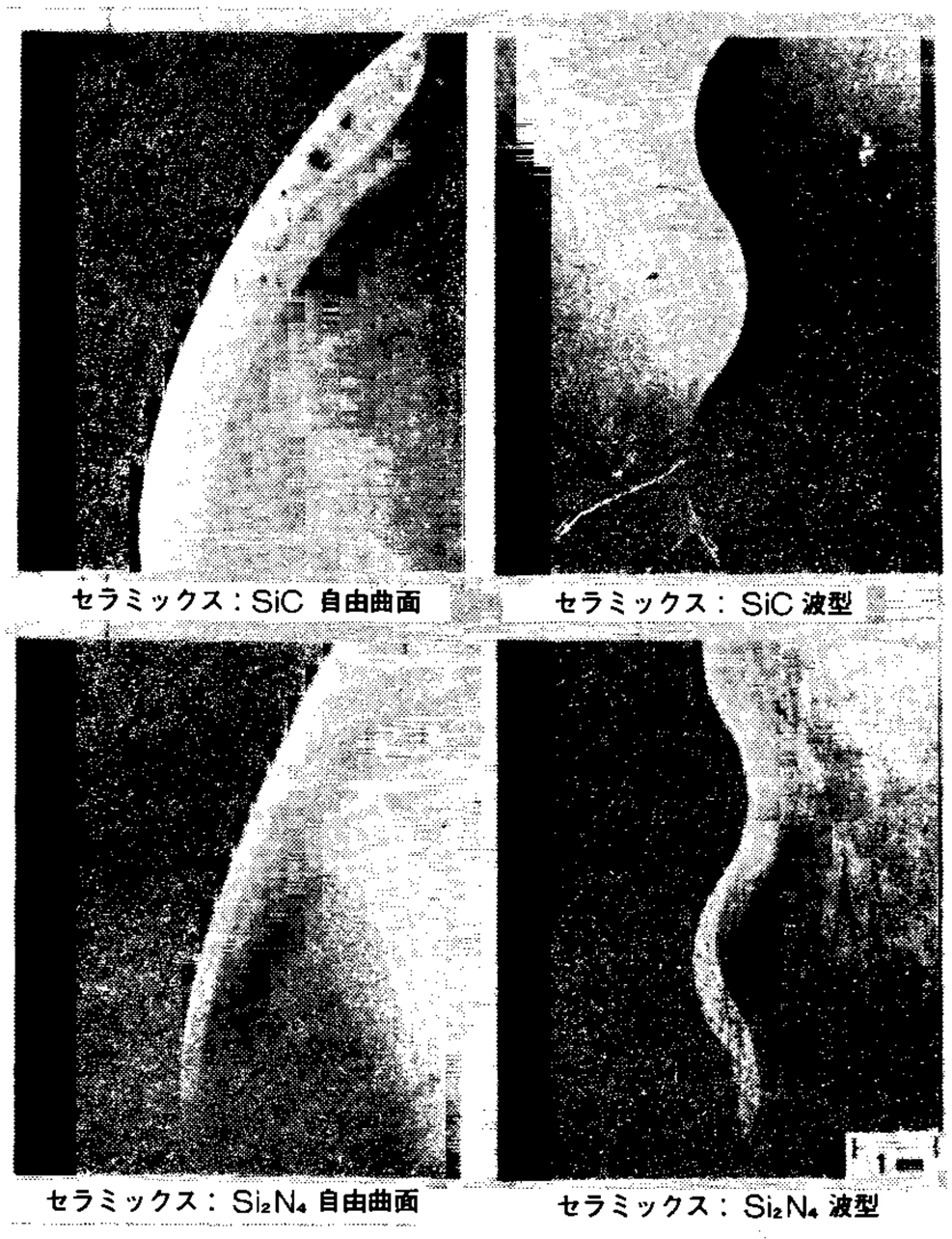


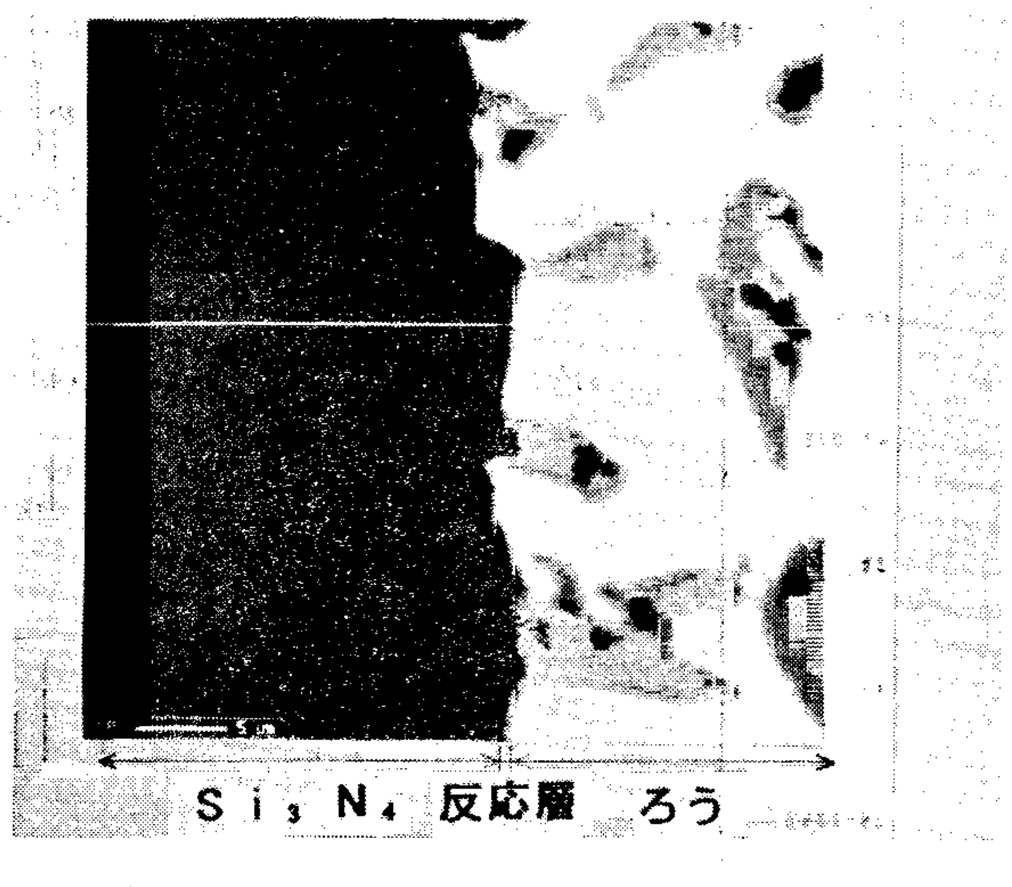
図9　セラミックスと金属の接合断面のSEM像

3－3　セラミックスとろうの反応層の同定

酸化物系セラミックスとろう間の反応層を同定するためにEPMAで単純曲面の接合体断面の線分析を行った。反応層の厚さは薄ければ薄いほど接合強さがたかくなると言われているが、ろう接の加熱温度を低く抑えているので、いずれのセラミックスも反応層の厚さは5 μm以下になっている。窒化珪素接合体の組成像と線分析結果を図10に示す。反応層内にチタンが凝縮している。また、反応層のセラミックス側ではチタンのX線量が増大するにしたがって、珪素のX線量が減少し、X線量を示す曲線が互に交差している。このことから反応層にチタンと珪素の化合物が生成していると考えられる。

図11は窒化珪素粉末とチタン粉末を重量比1：1に混合して、プレス成形し、1223Kまで加熱した後、X線回折法で定性分析した結果を示している。窒化珪素の他にTiN、Ti_2N、Ti_5Si_3が確認された。反応の生成物はこれらであると考えている。

同様にアルミナ、ジルコニア、炭化珪素接合体の断面の線分析結果でも、反応層にチタンのピークが認められた。同じ手法でチタンとそれぞれのセラミックス粉末を混合加熱して、X線回折法で定性分析した結果、アルミナではTiO、ジルコニアではTi_2O、炭化珪素ではTiC、Ti_5Si_3が確認された。反応層の生成物はこれらであると推定している。



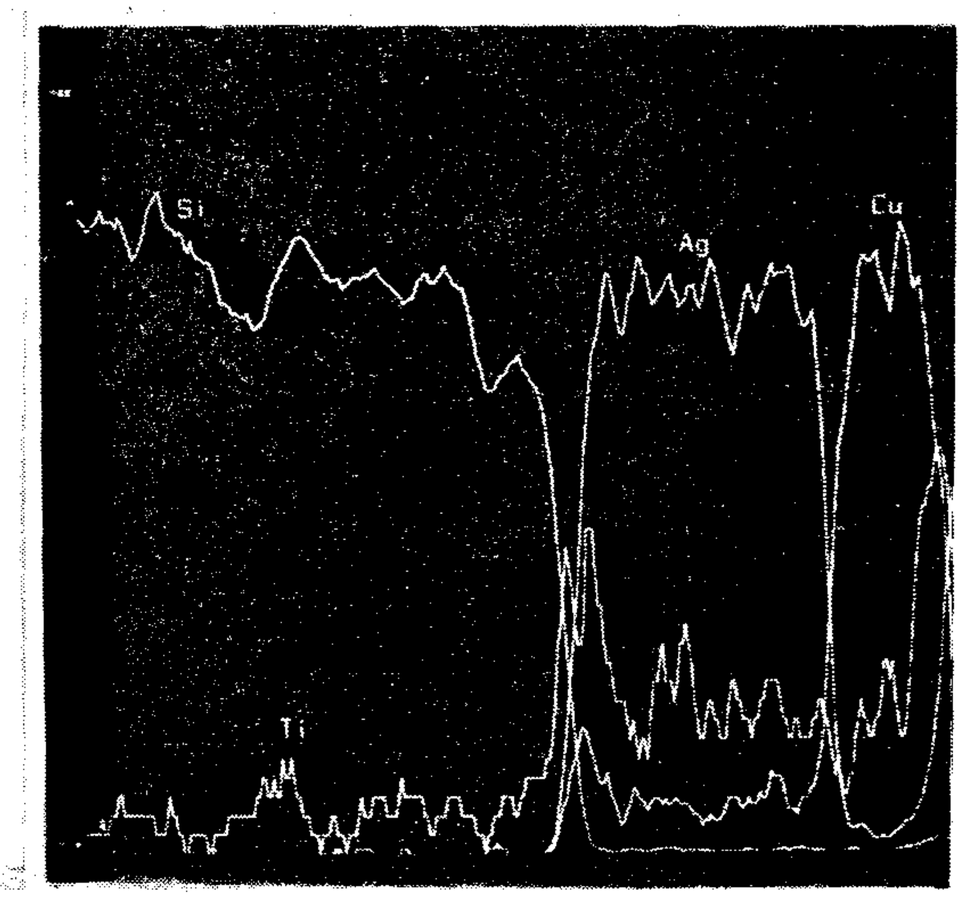


図10　窒化珪素接合体断面の組成像と線分析結果

3－4　接合部の残留応力

自由曲面接合体断面の接合部から1㎜金属基材内側に入った箇所のX方向（図の横方向）の残留応力を微焦点X線回折装置を用いて、測定した結果を図12に示す。横軸は接合線中心を0として、外周部への距離を示している。炭化珪素接合体はいずれもろう接時に亀裂が発生していたので、残留応力の測定はできなかった。残留応力は圧縮で、中央部、外周部共にほぼ一定の応力になっている。これは平面の接合体の残留応力

測定結果[1]、中央部の応力が約200MPaに対して、外周部の応力が力が約300MPaと外周部ほど残留応力が高くなる傾向を示しているのに対して、金属基材が凸型の曲面の接合体は外周部の残留応力が低下することを示している。溶射皮膜の厚さは一定でも、曲面の場合はY方向の皮膜厚さが外周部ほど厚くなるためと思われる。

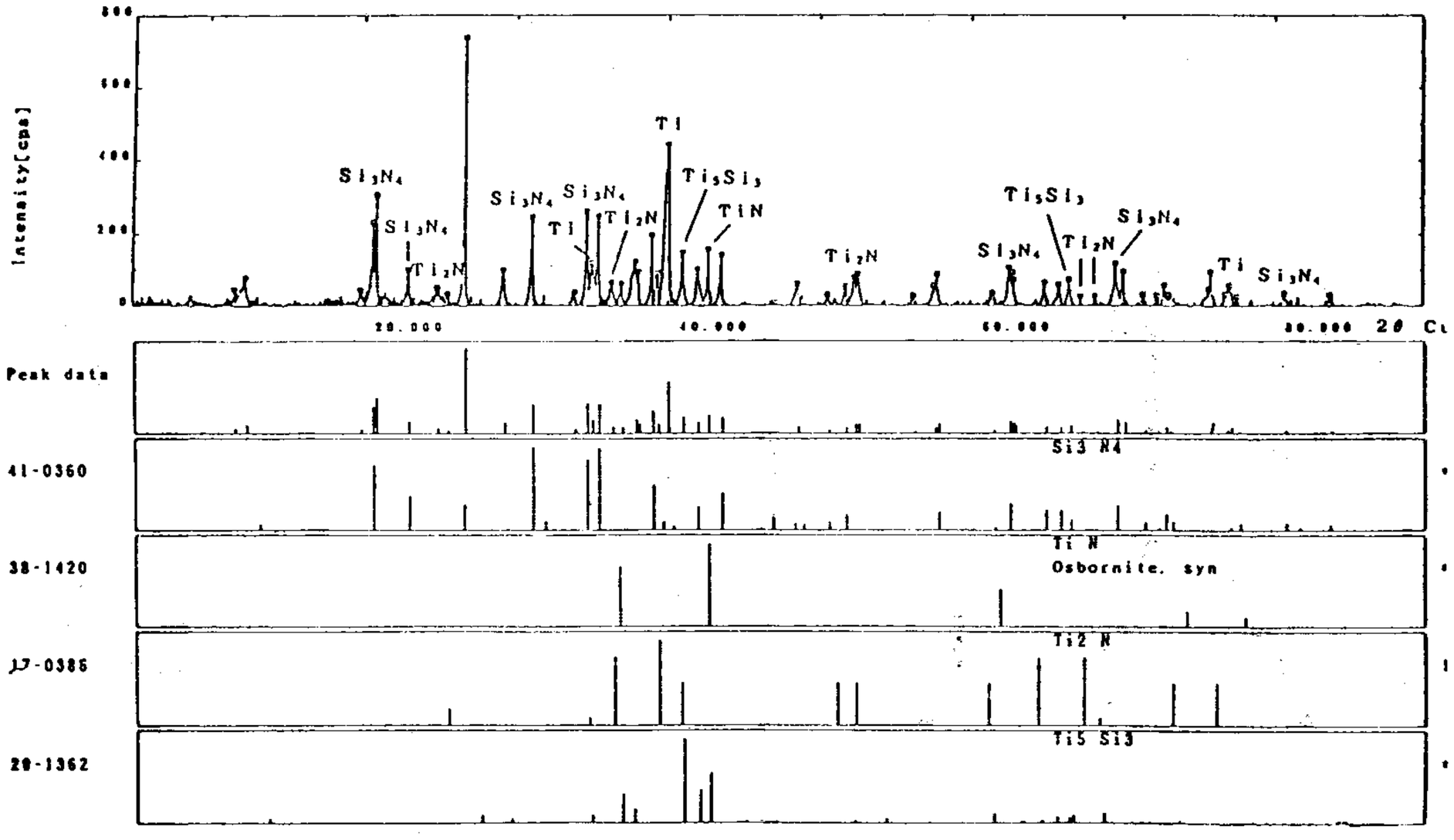


図11　窒化珪素とチタン混合粉末の加熱後のX線回折法による定性分析結果

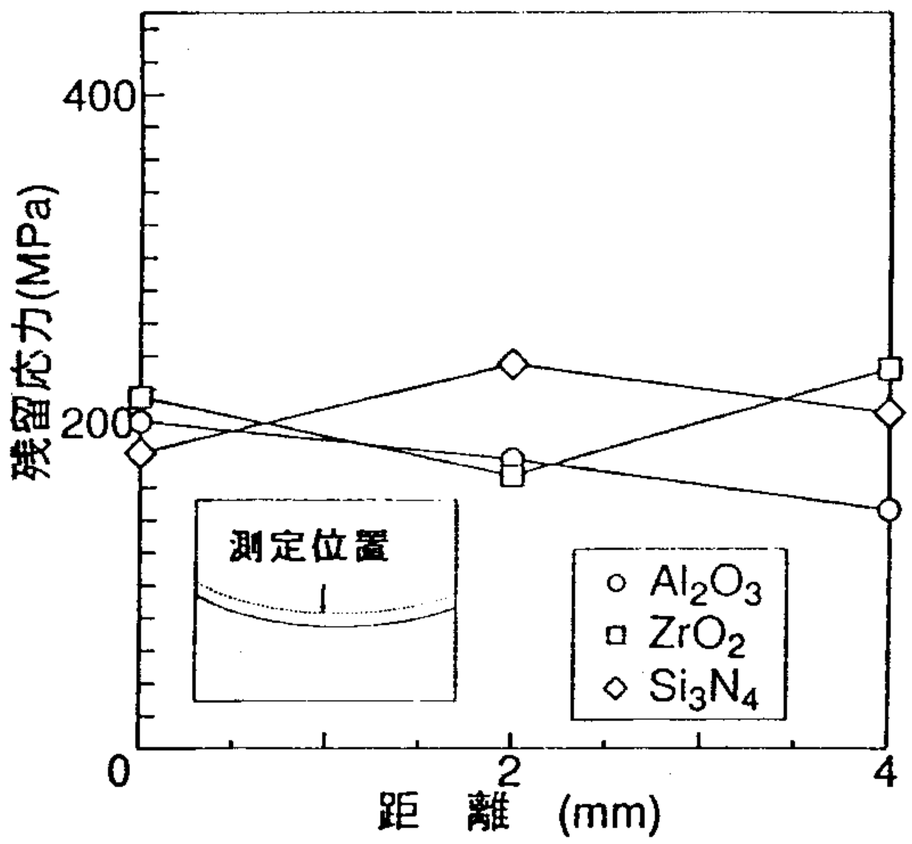


図12　自由曲面型接合体の残留応力

4．結　　言

曲面を有するセラミックスと金属の接合に関して検討した結果を総括すると、

(1)　金属基材に溶射皮膜による熱応力緩和層を形成して、4種類のセラミックスと炭素鋼の曲面接合を、ろう接法で行った結果、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素と炭素鋼の接合は、両基材の曲面が完全に一致しなくても、溶射皮膜の溶融とろうの浸透で、完全に合致した接合ができることを明らかにした。

(2)　炭化珪素と金属の接合は炭化珪素の熱膨張係数が小さいことと、強さが低いことの相乗効果で、接合時にセラミックス内に亀裂が入り、接合は不可能であった。

(3)　曲面接合体の4点曲げ法による接合強さは、ジルコニア接合体が250～550N／mm²と高く、アルミナと窒化珪素接合体は100～250N／mm²になるのに対して、炭化珪素接合体は約10N／mm²と弱く、このことからも炭化珪素の接合は不可能であることが判った。

(4)　セラミックスとろうの界面には反応層が生成しているが、その反応層の主たる生成物を明らかにした。

(5)　接合体の残留応力は圧縮の約200MPaで、平面の接合と異なることを明らかにした。

本研究の遂行に協力をいただいた当時岩手大学学生山田浩司君に感謝します。

参考文献

(1)　川原等、自由曲面を有するセラミックスと金属の接合技術の研究、東北・北海道ブロック広域共同研究成果集、1992，　22－33

〔研 究 報 告〕

表面制御機能性トリアジンチオールの合成及び基礎的物性の解明

佐々木　秀　幸*、橘　　秀　一*、根　守　　章*
小　向　隆　志*、佐々木　英　幸*、河　野　隆　年**
岩手県工業試験場　化学部

Synthesis of New Triazine Thiols with Surface Modifying Function and Investigation of its Chemical Properties

SASAKI Hideyuki, TACHIBANA Shuuichi , NEMORI Akira
KOMUKAI Takashi, SASAKI Hideyuki, KOUNO Takatoshi

表面制御機能を置換基に持つ新規トリアジンチオール化合物の分子設計を行った。合成原料に、炭素数の異なる13種類のアミン、塩化シアヌル、水硫化ナトリウム等を使用して表面制御機能を有する13種類の新規トリアジンチオール化合物の合成を行い、合成したトリアジンチオール化合物を利用するための基礎的物性値の測定も行った。また、得られた化合物で銅板の表面処理を行い、表面制御機能を確認した。

キーワード：トリアジン誘導体　表面　分子設計　化学合成　化学的性質　表面処理

1．緒　　言

現在トリアジンチオール化合物、すなわち6-置換基R-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールは、主に２つのチオール基の反応性が利用される高分子添加剤、表面処理剤、重金属除去剤などのファインケミカルス剤として使用されている。[1)]

しかし、この置換基Ｒに種々の分子団を導入することにより、金属表面エネルギー制御など工業的に価値のある新規機能が発現することが期待される。

本研究は、トリアジンチオールのスーパーファイン化として、置換基Ｒに種々の特殊機能を発揮する分子団を導入した新規トリアジンチオール化合物の設計、合成、さらに合成物の物性の解明など総合的な研究の一環として行うものである。

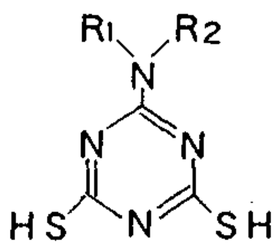
本報では、13種類の表面制御機能性を有する分子団を導入したトリアジンチオール化合物を合成し、その基礎物性を解明した。さらに合成した７種のトリアジンチオール化合物を用いて銅板の表面処理を行い、表面エネルギーと膜厚を測定して表面制御機能を確認した。

2．実験方法

2－1　合成するトリアジンチオール化合物の構造

金属表面エネルギー等を変化させる表面制御機能を持つ置換基として、炭素数の異なる様々なアルキル基をトリアジン環に導入することとした。[2)]

13種類のアミノ化合物を原料として、塩化シアヌルと反応させ、最終的に新規トリアジンチオール化合物を合成することとした。最終生成物の構造を図１に示す。



略号	R1	R2
1S	$-(CH_2)_3CH_3$	-H
2S	$-C(CH_3)_3$	-H
3S	$-(CH_2)_3CH_3$	$-(CH_2)_3CH_3$
4S	$-CH_2CH(CH_3)_2$	$-CH_2CH(CH_3)_2$
5S	$-(CH_2)_7CH_3$	-H
6S	$-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$	-H
7S	$-(CH_2)_7CH_3$	$-(CH_2)_7CH_3$
8S	$-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$	$-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$
9S	$-C_2H_5$	-H
10S	$-(CH_2)_5CH_3$	-H
11S	$-CH(CH_3)CH_2(CH_2)_5CH_3$	-H
12S	$-CH_3$	$-CH_3$
13S	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$

図１　新規トリアジンチオール化合物の構造

トリアジンチオールのスーパーファイン化に関する総合的研究（第一報）

現在　＊　　岩手県工業技術センター　化学部　　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２
　　＊＊　岩手県工業技術センター　副所長　　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２

２－２　6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン－2,4-ジクロリド（中間体）の合成方法

先の13種類のアルキルアミンと、塩化シアヌルを反応させ、6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドを合成するために、マグネット撹拌器に冷却用バスと三つ口フラスコを載せ、塩化シアヌル0.2molとテトラヒドロフラン200mℓを入れる。三つ口フラスコに回転子を入れ、温度計を挿入し、撹拌しながらＴＨＦの温度を－５℃に調整する。滴下ロートにアミン0.202molのＴＨＦ溶液100mℓを入れ、これを三つ口フラスコに挿入し滴下する。

反応溶液の温度上昇を確認して、０℃以上に上がらないように滴下速度を調節する。滴下後60分間同条件で撹拌し、滴下ロートに$Na_2CO_3$1.02mol水溶液を入れ、20℃以上に上がらないように反応溶液に滴下する。pHが7になることを確認し、やはり60分間同様の条件で撹拌する。反応溶液に200mℓ程の水を注ぐと、有機層と水層に分離する。分液ロートに反応液を移し、有機層のみを残す。ロータリーエバポレーターによってＴＨＦを回収すると結晶が得られる。

この結晶を真空デシケータで乾燥後、ベンゼンで再結晶して6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドを得る。

２－３　6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールの合成方法

加熱用ホットバスに四つ口フラスコを設置し、モーター撹拌機、温度計、滴下ロート、硫化水素捕集器を取り付ける。四つ口フラスコ内に合成した6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリド0.1molを取り、これにジメチルホルムアミド20mℓを加えて加温して溶解後室温まで冷却する。NaSH0.3molを水20mℓに溶解し滴下ロートに移しこれを温度が60℃以上にならないように注意し、滴下する。その後60分間撹拌し、溶液のpHが７～８になっていることを確認する。

この溶液に3.5%塩酸溶液を分液ロートから滴下すると、白色沈殿が生成する。pHが４程になるまで塩酸を滴下すると反応溶液は白色となる。反応溶液に水を200mℓ加え、これをろ過し、ろ液のpHが中性になるまで十分に洗浄する。これを40℃で24時間真空乾燥すると6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールが得られる。

これを当モルのNaOHをメタノール200mℓに溶解した溶液に溶解する。不溶物をろ過後、ロータリーエバポレーターでメタノールを回収すると、白色の沈殿が得られる。これをエーテル溶液に入れ撹拌する。上澄みが透明になるまで洗浄を繰り返し高純度のナトリウム塩が得られる。

この6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウムを水－メタノール混合溶液200mℓに溶解後3.5%塩酸溶液100mℓを滴下すると、精製6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールが得られる。

なお、生成物である6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールは元素分析、ＩＲスペクトル分析、ＮＭＲ分析を行って目的とした化合物が合成されていることを確認した。

２－４　新規トリアジンチオール化合物の基礎物性の解明

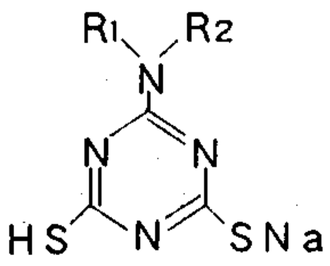
合成したトリアジンチオール化合物のうち１Ｓから８Ｓまでの８種類の化合物について基礎物性解明のため、ＵＶスペクトル分析、Ｘ線回折、融点、沸点、密度、結晶形態、熱分析、解離定数、溶解性、屈折率、ＳＰ値、臨界ミセル濃度の測定等を行い、合成した新規トリアジンチオール化合物を利用するための基礎データを得た。

２－５　銅板の表面処理方法

処理に用いた試験片はヘキサン中で、30分間超音波洗浄を行った後、蒸留水で洗浄、乾燥した銅板を用いた。

この銅板を濃度10^{-3}mol／ℓのトリアジンチオール水溶液に浸漬する。処理温度は80℃一定とした。[3)] 処理に用いた７種類のトリアジンチオール化合物を図２に示す。

浸漬処理で得られた銅板上のトリアジンチオール皮膜厚の測定は、エリプソメーターを用いて行った。また生成皮膜の確認は、ＦＴ－ＩＲによって行った。表面エネルギーの値は、接触角計を用い水およびジヨードメタンの接触角を測定し、Youngの式から導入されたS.Wuの式から求めた。



略号	R1	R2
1SN	$-(CH_2)_3CH_3$	-H
5SN	$-(CH_2)_7CH_3$	-H
9SN	$-C_2H_5$	-H
10SN	$-(CH_2)_5CH_3$	-H
11SN	$-CH(CH_3)CH_2(CH_2)_5CH_3$	-H
12SN	$-CH_3$	$-CH_3$
13SN	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$

図２　表面処理したトリアジンチオール化合物の構造

３．実験結果及び考察

３－１　生成物の構造確認

中間生成物である6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドと最終生成物である6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールは元素分析、ＩＲスペクトル分析、ＮＭＲ分析を行った。

元素分析の結果は、全化合物共に計算値に近い値を示した。また、ＩＲスペクトル分析においてもトリアジン化合物特有の吸収と側鎖のアルキル基とアミノ基による3100～3200cm^{-1}の吸収が認められた。さらにＵＶスペクトルにおいては300nm付近にC＝Sに基づくπ

→π*遷移であると推定される吸収が認められた。NMR分析においては各化合物の炭素数に合致するCH2、CH3の状態の水素が定量的に確認できた。

以上により、分子設計したとおりの13種類の化合物が得られていることが確認できた。

3－2　生成物の収率

中間生成物である6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドと最終生成物の6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールの収率を表1に示す。

最終生成物の収率は生成の過程で若干損失するために悪化するが、最低でも72%程で満足のいく結果が得られた。2級のアミンを原料とする2本鎖の化合物が1本鎖の化合物に比べて収率が悪い傾向にあったが、これはアミンを導入する過程での反応性の違いによると考えられる。

3－3　生成物の物性値

得られたトリアジンチオール化合物のうち8種類の化合物について、基礎物性の解明のため、UVスペクトル分析、X線回折、融点、沸点、密度、結晶形態、熱分析、解離定数、溶解性、屈折率、SP値、臨界ミセル濃度の測定等を行った。

結晶形態は全て白色の針状結晶だった。但し分子量の大きい7Sと8Sは、粉状ではなく蝋状であった。屈折率と密度の測定結果を表2に示す。屈折率は1.58から1.68であり分子量の増加に伴い低下する傾向にあった。なお、密度は分子量が大きいほど低い値となった。

各種溶媒への溶解性を調査した結果が表3である。水には全ての化合物が不溶であった。合成過程で使用する溶媒であるテトラヒドロフランやジメチルホルムアミドには、ほとんどの化合物が良く溶解した。なお、炭素鎖が長く分子量の大きい化合物である7Sと8Sは、試験した有機溶媒全てに溶解することが分かった。

中間生成物である6-置換アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウムを水に溶解し、その表面張力の変化と臨界ミセル濃度を測定した結果を表4に示す。

表1　生成物の収率　　(単位：%)

略　号	ジクロロ体	チオール体
1S	98	88
2S	96	72
3S	98	89
4S	92	82
5S	97	92
6S	93	90
7S	99	85
8S	92	72
9S	91	75
10S	98	90
11S	95	89
12S	92	83
13S	94	89

表2　生成物の屈折率と密度

略　号	屈　折　率	密度（g/cc）
1S	1．68	1．32
2S	1．67	1．32
3S	1．64	1．25
4S	1．63	1．25
5S	1．62	1．23
6S	1．61	1．23
7S	1，59	1．09
8S	1．58	1．09

表面張力は分子量が大きいほど小さい値を示す。中でも7Sと8Sは30前後まで表面張力が低下している。この値は界面活性剤の値に近いものである。アルキル鎖が長くなるとトリアジンチオール化合物は界面活性剤的な性質を持つことになる。

3－4　浸漬処理におけるトリアジン皮膜の生成

7種類のトリアジンチオール化合物で銅板を浸漬時間一定（80℃）の条件で表面処理した際の膜厚の変化を図3に示す。一部例外の化合物もあるが浸漬時間の経過と共に膜厚は増加することがわかる。

表3　生成物の溶解性

略　名	水	MeOH	EtOH	$(CH_3)_2CO$	THF	C_6H_6	CCl_4	DMF	酢エチ	そ の 他
1S	×	○	○	○	◎	△	△	◎	△	
2S	×	○	○	○	○	△	△	○	△	
3S	×	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	○	
4S	×	○	○	○	◎	△	△	◎	△	
5S	×	○	○	◎	◎	△	△	◎	○	
6S	×	○	○	○	◎	△	△	○	○	
7S	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
8S	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

不溶：×印、　難溶：△印、　溶解：○印（1～10wt%）、　易溶：◎印（10wt%以上）

表4　生成物の表面張力と臨界ミセル濃度（CMC）（単位：dyne/cm）

略 名	10^{-6} (mol/ℓ)	10^{-5} (mol/ℓ)	10^{-4} (mol/ℓ)	10^{-3} (mol/ℓ)	10^{-2} (mol/ℓ)	CMC (mol/ℓ)
1 S	71.0	70.4	70.6	70.8	65.1	5×10^{-3}
2 S	69.5	69.5	69.3	69.5	60.0	4×10^{-3}
3 S	70.3	68.6	68.1	67.0	58.7	8×10^{-2}
4 S	70.7	69.4	69.5	69.1	54.4	4×10^{-3}
5 S	70.8	70.2	59.3	50.4	不　溶	6×10^{-4}
6 S	70.5	71.1	71.6	72.1	不　溶	測定不能
7 S	71.9	54.4	49.0	36.2	29.2	4×10^{-3}
8 S	69.2*	60.4	47.7*	42.7	31.4	1×10^{-2}

*印は各々2×10^{-6}、2×10^{-4}(mol／ℓ)の値

浸漬時間120分後の膜厚と側鎖の炭素数の関係を1本鎖のアルキル基を持つ化合物のみで比較したものを図4に示す。炭素数の増加にともなって膜厚は減少するが炭素数6を最小として膜厚は増加に転じる。[4)]水およびジヨードメタンの接触角から求めた表面エネルギーと側鎖の炭素数の関係を1本鎖の化合物のみで比較したものを図5に示すがこの結果でも同様な傾向が見られる。

また、置換基Rの構造が1本鎖と2本鎖とでは膜の厚さおよび表面エネルギーに差があり、膜厚は1本鎖が厚く、表面エネルギーも高い傾向にあった。

4．結　言

金属表面等の表面制御機能を持つと考えられる置換基の分子設計を行い、アミン化合物から8種類の新規トリアジンチオール化合物の合成を行った。収率は70％以上で満足のいく結果であった。なお、反応条件は1本鎖と2本鎖の化合物では若干異なり、2本鎖のほうが反応時間を長く必要とした。

また、基礎物性を計測したところ屈折率と密度は分子量が大きいほど減少することが分かった。表面張力の測定結果より側鎖の長い化合物になるほど界面活性剤に近い性質を持つことが分かった。

得られた化合物の一部で浸漬処理によって銅板に皮膜を形成する試験を行ったところ、膜厚は時間と共に増大し良好な皮膜形成機能が確認できた。また、膜厚と表面エネルギーは炭素数の増加と共に減少するが炭素数6で最低となり、その後増加することが分かった。

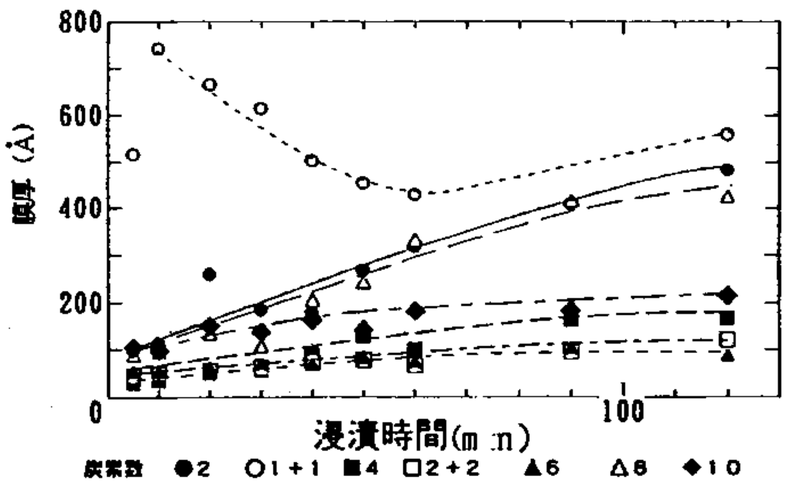


図3　浸漬時間と皮膜の変化

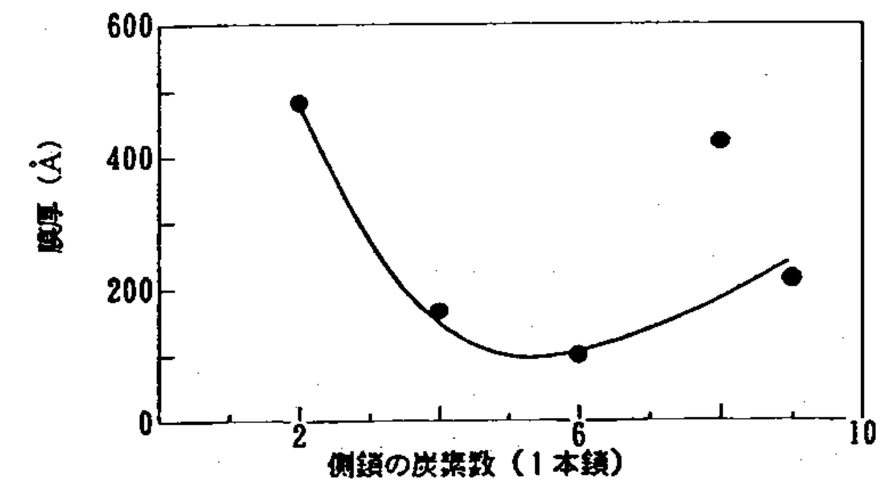


図4　側鎖の炭素数による皮膜の違い（浸漬時間120分）

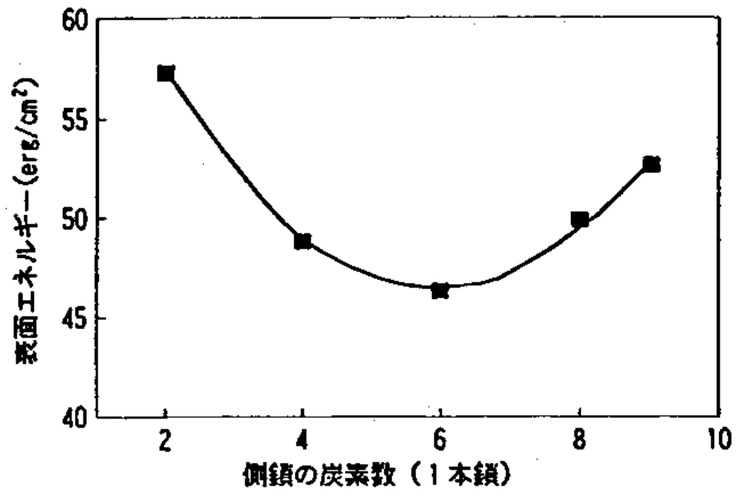


図5　側鎖の炭素数による皮膜の表面エネルギーの違い（浸漬時間120分）

5．文　献

1）たとえば、森邦夫他、渡辺明、室井愛行、中村儀郎：高分子論文集、Vol.43,No10,617(1986)

2）森邦夫、平成3年度岩手県技術おこし事業受託研究報告、(1991)

3）小向隆志、河野隆年、瀬川晃児、佐々木英幸：岩手県工業試験場報告No33(1991)

4）森邦夫、斎藤実、中村儀郎：日本化学会誌,4,725,(1987)

〔研 究 報 告〕

無機系産業廃棄物の分析方法

佐々木　秀　幸*、谷　藤　眞　一**
岩手県工業試験場　化学部

Study on the Analytical Method for Inorganic Waste Sludges

SASAKI Hideyuki ,TANIFUJI Shinichi

県内から排出される産業廃棄物の中で、排出量の多く処理費用の高い無機汚泥の再利用技術を確立するために、試料の分析方法を検討した。その結果無機汚泥は、硝酸－塩酸－過塩素酸による分解が最適であることが分かった。なお、原子吸光分析法による試料の分析を行い、湿式分析やＩＣＰ分析法と同様な結果が得られることが分かり、廃棄物の成分を簡易かつ迅速に分析する方法を確立した。

キーワード：廃棄物　スラッジ　再利用　機器分析　化学分析

1．緒　　言

県内から産業廃棄物として排出される各種の汚泥は年間百数十万トンにおよび、それらを再資源化するための技術開発が社会的に要求されている。それらの汚泥の一部は再資源化されているが、ほとんどは埋立処理されているのが現状である。

今後、汚泥の再資源化技術を検討する上で、含有成分の把握が最も重要であり、それを簡易，迅速に行うことができれば、各汚泥の最適処理方法の検討が容易になる。

本研究では、廃棄物処理現場に対応した分析方法の確立を目的とした。

すなわち試料の最適な溶解方法を検討するとともに、産業廃棄物の処理業者でも導入可能で、比較的安価な分析機器である原子吸光分光光度計を使用する適切な廃棄物の分析方法に関する検討を行った。その結果、原子吸光分析法による無機系産業廃棄物中の成分を簡易かつ迅速に定量する方法を確立した。

2．実験方法

2－1　最適な試料の溶解方法の検討

実験に使用した無機系産業廃棄物試料は、県内のメッキ工場から発生する汚泥である。この汚泥の年間の排出量は300トン以上で、処理費用は１トン当たり２万円程である。この費用は中小企業にとって膨大であり、再資源化が最も期待されるものである。

最適な試料の溶解方法を把握するため、各種の酸で試料を加熱溶解し、ＩＣＰ分析法で定量分析を行い溶出量の比較を行った。使用した酸は塩酸（１＋１）、硝酸（１＋１）、王水、王水と過塩素酸の混酸各30㎖である。実験は、約１ｇの試料を上述の酸で溶解、ろ過し、ろ液を100㎖定容とした。この溶液を分析機器の感度に合わせ濃度調整をした後、成分を定量した。図１にそのフローを示す。

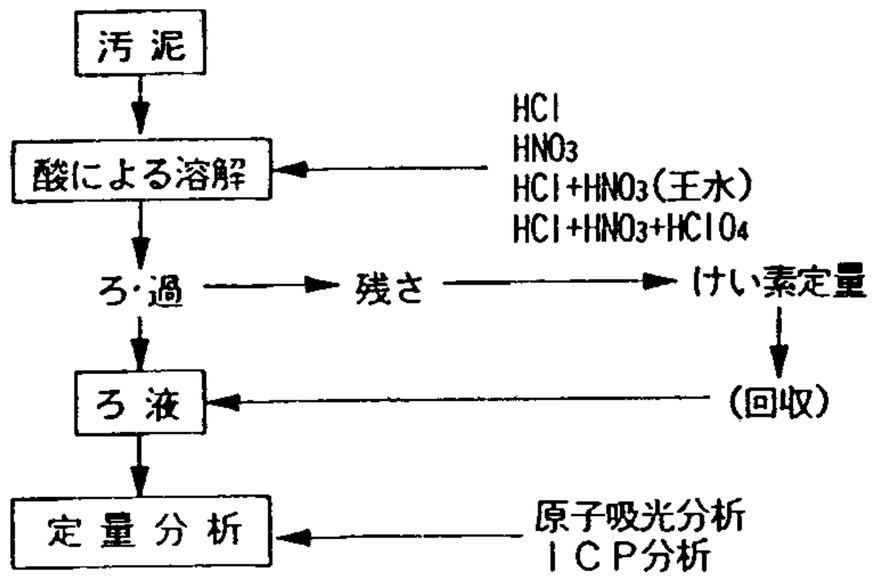


図１　実験のフロー

廃棄物の処理に関する研究（第１報）

略号　ＩＣＰ：誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma)

現在　＊　岩手県工業技術センター　化学部　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２
＊＊　高弥環境整備株式会社　岩手県盛岡市紺屋町２－12

表１　各酸による溶出試験結果　　単位：wt％

酸の種類	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Sn	Zn
HCl	12.86	6.80	2.31	2.14	0.64	0.19	1.99	0.13	2.29	4.65
HNO_3	12.45	6.70	2.21	2.10	0.52	0.19	1.99	0.11	0.23	4.49
HCl＋HNO_3	12.69	6.77	2.29	2.10	0.64	0.19	1.91	0.13	2.24	4.61
HCl+HNO_3+$HClO_4$	12.61	6.68	2.15	2.11	0.63	0.20	2.18	0.13	2.18	4.42

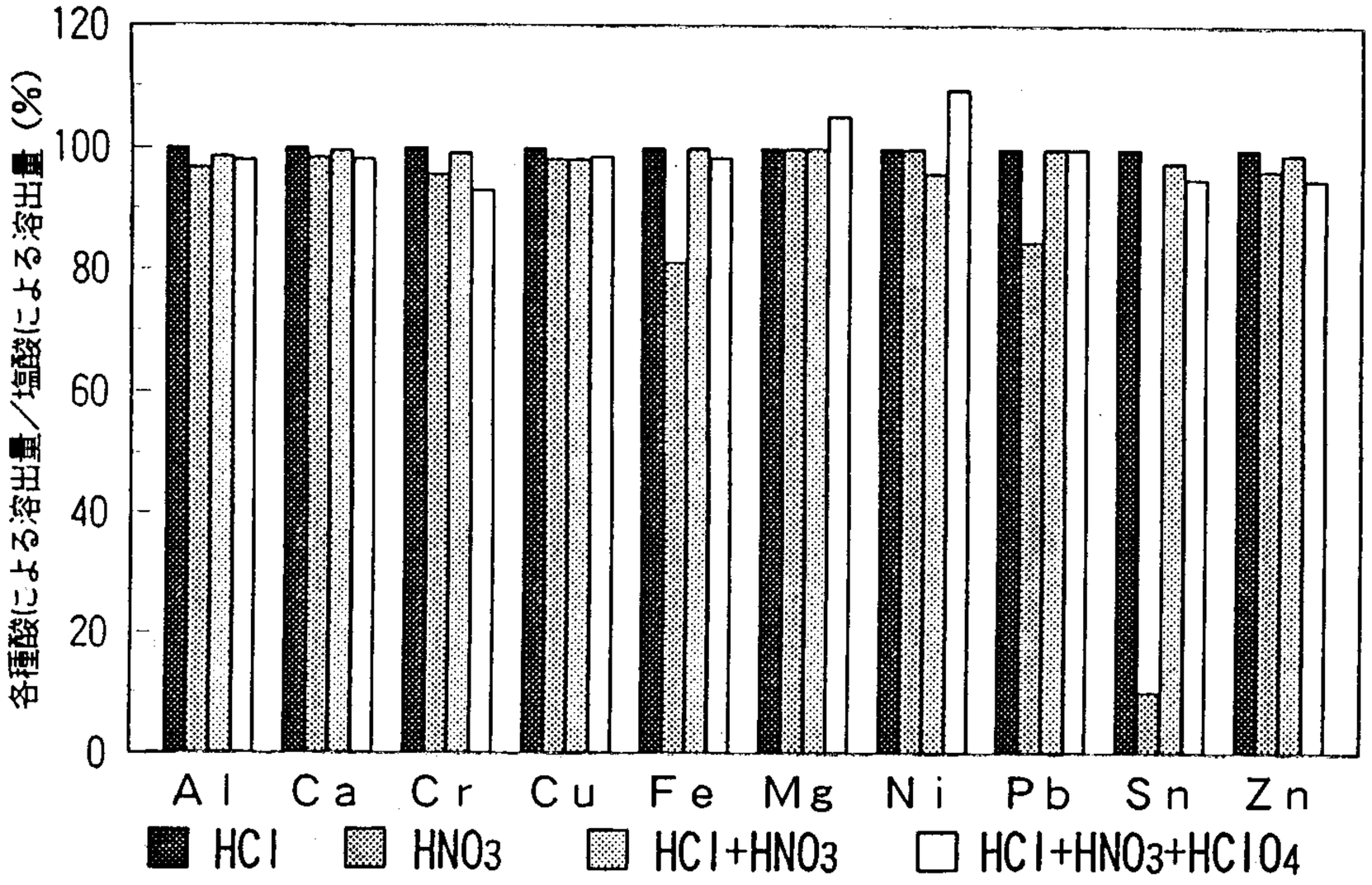


図２　酸による各成分の溶出量の比較

２－２　原子吸光分析法とＩＣＰ分析法の比較検討

先の検討で得られた最適な試料溶解方法により廃棄物試料を溶解し、その溶液をＩＣＰ発光分析装置（島津製作所製ＩＣＰＳ－1000Ⅱ）と、原子吸光分光光度計（日立製207型）で含有成分の定量分析を行った。他元素の干渉がほとんどないＩＣＰ分析法の分析値と、原子吸光分析法の分析値を比較し、干渉のある元素の選定を行った。干渉現象がみられた元素に対しては、その原因と除去方法の検討を行った。

２－３　各種産業廃棄物の分析

２－１、２で確立した分析方法により県内企業から排出される各種の産業廃棄物を分析し、その適用性を検討した。

３．実験結果及び考察

３－１　最適な試料の溶解方法

実験に供した汚泥Ａは、様々な金属成分を含み、現在は管理型産業廃棄物処分場に埋立処理されている。

表１に各種の酸による分析値を示す。縦軸に塩酸による溶出量を基準として、他の酸による各成分の溶出量の百分率をとったものが図２である。

硝酸による溶出量は、塩酸に比べて鉛で15％，鉄で20％程度低くなり、特にスズにおいては10％程度の溶出率しか示さなかった。これは、スズが硝酸と反応して不溶性のメタスズ酸（H_2SnO_3）を形成したためと思われる[1)]。

他の酸では、各成分の溶出率に大きな差はなく、塩酸を中心とした酸を用いれば問題がないことがわかる。この中で全成分を平均的に溶出させる点で、王水と過塩素酸の混酸が優れている。また、この酸を用いると試料中のけい素の定量も併せて行うことができるため、最適な溶解法であると考えられる。

３－２　原子吸光分析法における干渉とその除去

上記の汚泥Ａを先の混酸で溶解しＩＣＰ分析法と原子吸光分析法で分析した。その分析値を比較し干渉の有無を検討した。また、比較のため、別の汚泥Ｂについても同様に分析した。その結果を表２、及び図３、

表２　原子吸光法及びＩＣＰ法による分析結果　　単位：wt％

試料名	分　析　方　法	Ａｌ	Ｃａ	Ｃｒ	Ｃｕ	Ｆｅ	Ｍｇ	Ｎｉ	Ｐｂ	Ｓｎ	Ｚｎ
汚泥Ａ	原子吸光法(Sr添加前)	12.25	1.39	2.24	2.13	0.64	0.20	2.30	0.16	2.14	4.58
	原子吸光法(Sr添加後)	－	6.93	－	－	－	－	－	－	－	－
	ＩＣＰ法	12.65	6.69	2.18	2.11	0.63	0.20	2.18	0.16	2.20	4.42
汚泥Ｂ	原子吸光法(Sr添加前)	0.10	1.41	－	1.85	46.38※	0.04	－	0.65	－	3.18
	原子吸光法(Sr添加後)	－	1.64	－	－	－	－	－	－	－	－
	ＩＣＰ法	0.11	1.67	－	1.89	46.38※	0.04	－	0.61	－	3.01

※　滴定法による定量値

４に示す。図の縦軸はＩＣＰ分析法の分析値を基準として、原子吸光法の分析値の百分率をとったものである。両方法の分析値に大差はなかったが、カルシウムの分析値に大きな差が認められた。汚泥Ａでは原子吸光分析法が80％程度も低値を示し、汚泥Ｂでも20％程度低値を示した。

汚泥Ａのみに多く含まれる成分はアルミニウム・クロム・ニッケル・スズで、カルシウムの分析を干渉するのはアルミニウムとクロムであることが知られている。[2] このことから、これは試料溶液中に含まれるアルミニウムとカルシウムがフレーム中で、難解離性のアルミン酸カルシウム（$nCaO \cdot mAl_2O_3$）を形成するためと考えられる[3]。

この干渉を除去するため、干渉除去剤として通常使用されるストロンチウムを濃度を変えて添加し[2]、相対吸光度の変化を測定した。その結果を図５に示す。

これらの試料溶液はそれぞれ100mℓ中に汚泥Ａがカルシウム0.35mg、アルミニウム0.65mg、汚泥Ｂがカルシウム0.34mg、アルミニウム0.02mgを含む。

汚泥Ａではストロンチウムの添加とともに相対吸光度は増加し、10mg添加した時点でほぼ100％となった。汚泥Ｂはアルミニウムが少なく干渉が少ないが汚泥Ａと同様の結果が得られた。このことから、アルミニウムを含む試料のカルシウムを分析する場合は、ストロンチウムを10mg以上添加することが有効であることがわかる。

３－３　各種産業廃棄物の分析結果

前記の考察によって決定した分析方法により、県内の企業から排出される各種の廃棄物を分析した結果を表３に示した。

この結果は湿式分析で行った結果とほとんど同じであった。このことにより原子吸光分析法でめっき工場から排出される無機系産業廃棄物を分析する手法が確立できた。

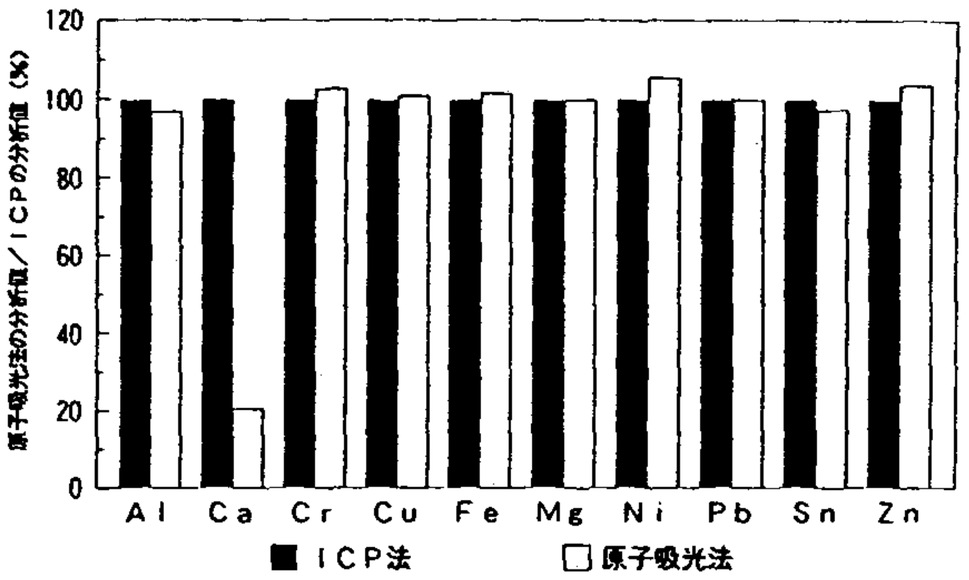


図３　原子吸光法とＩＣＰ法の分析値比較（汚泥Ａ）

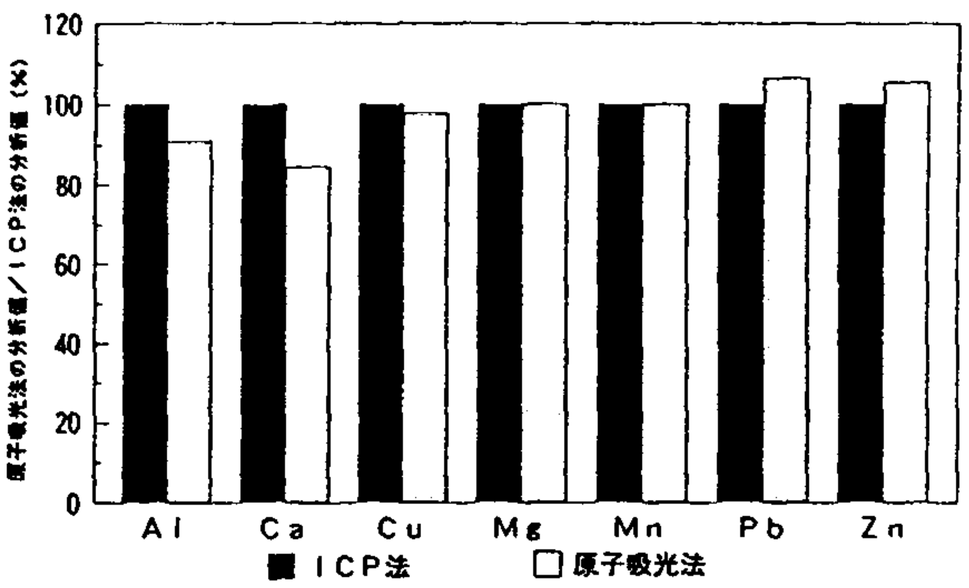


図４　原子吸光法とＩＣＰ法の分析値比較（汚泥Ｂ）

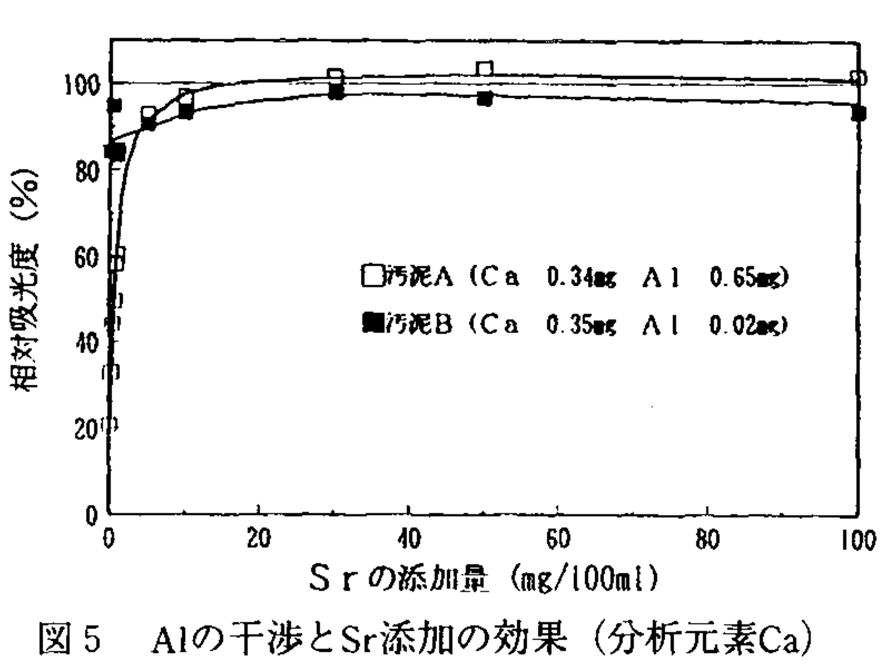


図５　Alの干渉とSr添加の効果（分析元素Ca）

表3　県内廃棄物汚泥の分析結果　　単位：wt%

	含水率	Si	Ca	Al	Fe	Zn	Cu	Ni	Pb	Na	K
汚　泥A	75.41	2.79	6.93	12.25	0.65	4.58	2.13	2.30	0.16	0.50	0.01
汚　泥B	76.72	1.32	1.64	0.10	46.38	3.18	1.85	—	0.65	0.68	0.04
汚　泥C	33.73	29.24	—	—	—	—	—	—	—	6.71	8.27
汚　泥D	75.31	7.16	1.35	2.68	37.99	0.49	0.37	1.16	0.09	0.35	0.15
焼却灰E	32.60	12.77	24.74	2.88	1.80	0.13	0.01	0.01	0.02	1.31	2.34

4．要　約

種々の金属成分を含有するめっき工場から排出される産業廃棄物の溶解方法を検討した結果、王水と過塩素酸の混酸による溶解法が迅速で且つ、けい素も同時に定量できる廃棄物の最適な溶解方法であることがわかった。

また、原子吸光分析法でカルシウムを産業廃棄物中のカルシウムを定量する際にはアルミニウムの干渉を除去するためにストロンチウムを添加する必要がある。

これらにより、廃棄物処理業者自らが行うことができる簡易で迅速な分析方法を確立することができた。

なお、本研究は県の技術パイオニア養成事業の廃棄物の処理に関する研究の一環として実施しました。今後は無機汚泥等の再利用技術の開発を行う予定としています。

また、サンプルを提供して下さった県内企業に深く感謝致します。

5．文　献

1）長島弘三、富田功：分析化学、裳華房、1981

2）不破敬一郎、下村滋、戸田昭三：最新原子吸光分析Ⅱ、廣川書店、1980

3）鈴木正巳、武内次夫、田村正平、不破敬一郎、武者宗一郎：原子吸光分析の実際、南江堂、1974

〔研 究 報 告〕

粉体塗装における塗装前処理と塗膜性能に関する研究

穴 沢　　靖*、浪 崎 安 治**、丹 野 信 一***
岩手県工業試験場　木材工業部

Study on Surface Preparation and Coating Film Properties for Powder Coating

Anazawa Yasusi, Namizaki Yasuzi, Tanno Sinichi

マグネシウムダイキャスト材（ＡＺ91）の粉体塗装の塗装前処理における水系洗浄剤や無公害化成皮膜処理剤の利用について、粉体塗料の塗膜の耐久性（防食性や付着性）から検討した結果、弱アルカリ脱脂処理剤で脱脂処理、アルミニウム用化成皮膜処理剤（ノンクロム）で処理した場合、ＪＩＳで規格されているクロム酸化成皮膜処理と同等の性能が得られ、クロム酸化成皮膜処理の代替えとして可能性がある事が明らかになった。

キーワード：マグネシウムダイキャスト　粉体塗装　塗装前処理　化成皮膜処理

1 緒　　言

最近、世界的規模で地球の環境保全が問題とされている中で、県内塗装業界においても有機溶剤の使用量を減少させるように、塗料の水溶性化・粉体化等へ移行しつつある。

静電粉体塗装法は、粉体塗料を帯電させながら吹き付け、静電気の力で被塗物に均一に付着させた後、加熱し塗膜を形成させる方法である。粉体塗料は文字どおり溶剤を含まないので、健康上好ましく、大気を汚さず、かつ、防災上の安全性が高いなど、無公害・安全面から社会的要請に適合しているため、今後、県内においても更に拡大していくものと思われる。また、粉体塗装は１コートでかなり厚膜とすることができ、強靭な塗膜品質が得られるなど従来の塗料に比べ優れた特徴を持っていることから、一般的に塗装前処理を施した後、下塗り（錆止め）や中塗りを省き、１コートで仕上げられている。従って、塗装前処理は粉体塗装製品の耐久性（防食性や付着性）に重要な役割を果たしている。

金属の塗装工程において、金属表面の防食性と塗膜付着性を付与する目的で表面処理が施されるが、金属の種類によって様々な処理方法が行われている。最近の地球温暖化現象等の問題から、アルミニウム合金よりも軽量なマグネシウム合金が注目されてきている。マグネシウム合金は、実用金属材料中最も軽く、強度も比較的優れているが、化学的活性のため耐食性が劣っているといわれる。現在、ＪＩＳで制定されているマグネシウム合金の防食処理方法は、すべてクロム酸塩を含んだ処理方法である。そのため、塗装の前処理としては、トリクロロエタン等の溶剤脱脂処理、ＪＩＳ－Ｈ－8651に規定されているクロム酸化成皮膜処理が一般的に行われてきた。しかし、環境保全の立場から、水系洗浄剤やノンクロム化成皮膜処理剤への転換が早急に迫られている状況にある。

そこで、本研究では、マグネシウムダイキャストの粉体塗装における塗装前処理として、鉄やアルミニウム合金に使用されているアルカリ脱脂処理剤やノンクロム化成皮膜処理剤の利用について、塗膜の耐久性（防食性や付着性）から検討を行った。

2 実験方法

2－1 供試材料

供試材としては、マグネシウムダイキャスト（ＡＺ91）1.5×100×50㎜を用いた。化学成分を表１に示す。

また、供試塗料として熱硬化性ポリエステル樹脂粉体塗料を用いた。乾燥条件は熱風乾燥炉で180℃×20分である。

塗装の前処理に使用した脱脂剤、酸洗剤及び化成処理剤は、市販されているアルカリ脱脂剤（強アルカリ、弱アルカリ）を２種類、酸洗剤としては酸性フッ化ナトリウム、化成皮膜処理剤はクロム酸化成皮膜処理剤及び市販されている鉄用とアルミニウム用ノンクロム

現在　＊　岩手県工業技術センター　化学部　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２
＊＊　岩手県工業技術センター　木工特産部　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２
＊＊＊　㈱共立　盛岡工場生産技術課　岩手県岩手郡滝沢村巣子10－２

化成皮膜処理剤を用いた。表２に処理剤の処理条件を示す。

なお、酸性フッ化ナトリウム、クロム酸化成皮膜処理剤はＪＩＳ－Ｈ－8651－３種で定められている処理条件を、また、アルカリ脱脂処理剤及び鉄用、アルミニウム用化成皮膜処理剤は製造メーカーで定めている処理条件である。処理方法としてはいずれの処理剤も浸漬処理により行った。

２－２　試験片の作製

マグネシウムダイキャスト材のバリや錆の除去を目的に＃360研磨紙で研磨し、アルカリ脱脂剤２種類で脱脂処理を行った。その後、酸洗処理、３種類の化成皮膜処理を行い、12時間デシケーターで放置し塗装前処理とした。

塗装は熱硬化性ポリエステル樹脂粉体塗料を用い静電塗装を行い、熱風乾燥炉において180℃、20分の焼き付け乾燥を行ったものを試験片とした。なお、膜厚は80±５μmに調整した。

表１　マグネシウムダイキャストの化学成分表

記号	化学成分（単位%）							
	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
AZ91	8.30 ～ 9.70	0.35 ～ 1.00	0.15 以下	0.10 以下	0.03 以下	0.002 以下	0.005 以下	残部

表２　塗装前処理剤の処理条件

	処理剤	処理条件	pH
脱脂剤	弱アルカリ処理剤	60℃×10分	9.4
	強アルカリ処理剤	70℃×10分	12.8
酸洗剤	酸性フッ化ナトリウム	25℃× 5分	4.8
化成皮膜処理剤	クロム酸処理剤	95℃×20分	4.9
	鉄用ノンクロム処理剤	70℃× 1分	1.5
	アルミ用ノンクロム処理剤	50℃× 2分	3.9

表３　静電塗装機の機種と吹き付け条件

機種名	MPS１－B　静電塗装システム ランズバーグ・インダストリー㈱製 PG－１　手動粉体システム ランズバーグ・インダストリー㈱製
電圧	50 Kv
輸送エア圧	0.5bar
塗料噴出量	20g/min
吹き付け距離	15～20cm
ノズル形状	フラットジェットノズル　40mm

表３に静電塗装機の機種及び吹き付け条件を示す。また、図１に塗装前処理工程のフローチャートを示す。

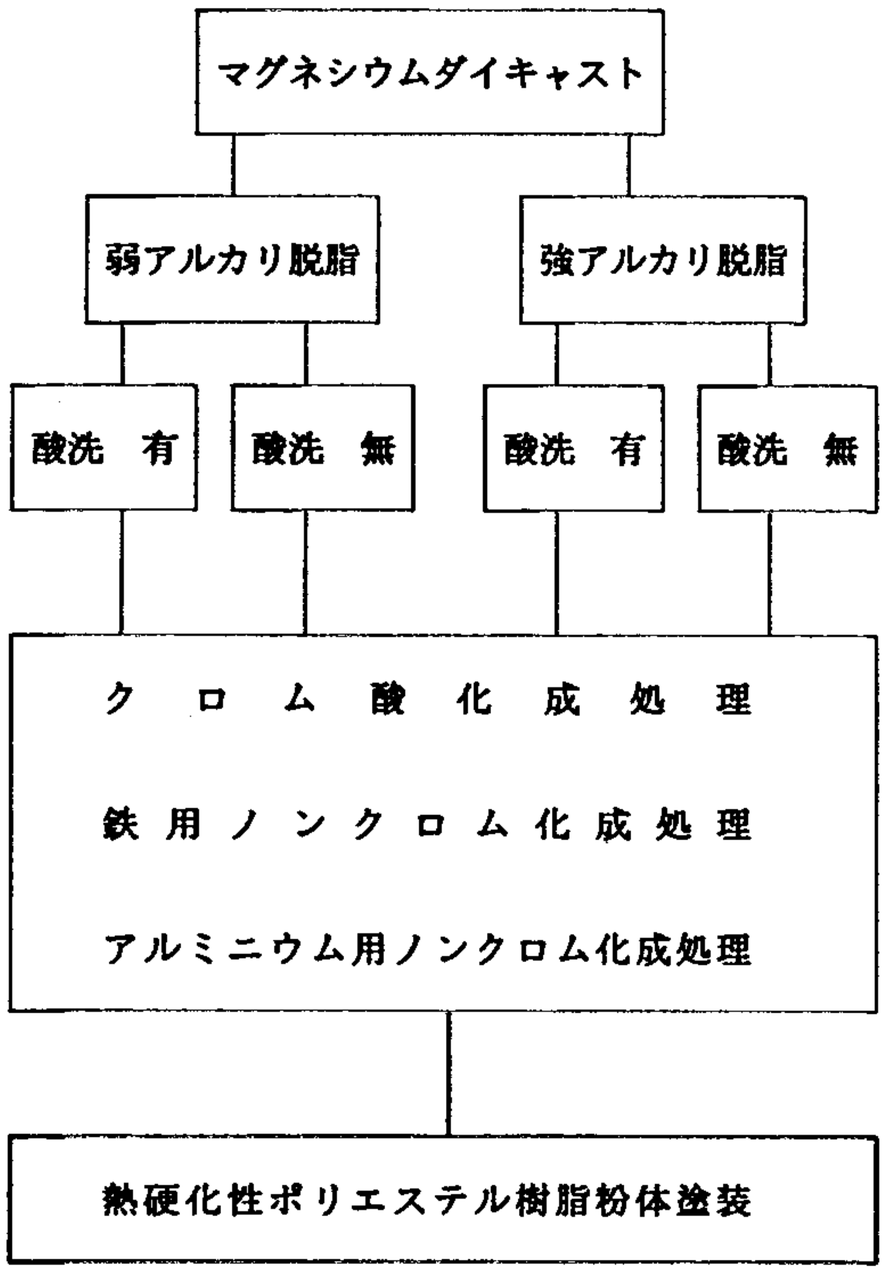


図１　塗装前処理工程

２－３　化成皮膜の重量の測定及び電子顕微鏡観察

現在ＪＩＳで制定されているマグネシウムの合金の防食処理方法は、すべてクロム酸塩を含んだ処理方法で行われていることから、鉄用及びアルミニウム用ノンクロム化成皮膜処理剤における化成皮膜重量の測定及び電子顕微鏡観察を行い、処理条件等の検討を行った。

２－４　塗膜の防食性及び付着性試験

図１の塗装前処理工程により作製した試験片に塩水浸漬試験、耐湿試験、促進耐候性試験を行った後、二次試験として衝撃試験、ゴバン目試験を行い、塗膜の防食性や付着性について検討した。

使用した試験機及び試験方法は以下のとおりである。

①　塩水浸漬試験

ＪＩＳ－Ｋ－5400 8.23耐塩水性に準じて行った。試験片の中央部にクロスカットをカッターで入れ、浸漬後、水洗及び乾燥し、テープ剥離試験を行った。なお、試験液の濃度は３Ｗ／Ｖ％で、液温30℃である。

②　耐湿試験

ＪＩＳ－Ｋ－5400 9.2.1耐湿性により温度50℃、相対湿度98％の雰囲気とした。試験機は屋内外温度差劣化試験機スガ試験機㈱製を用いた。

③　促進耐候性試験

ＪＩＳ－Ｋ－5400 6.17 促進耐候性試験により行った。試験機はキセノンロングライフウェザーメータースガ試験機㈱製を用いた。

なお、衝撃試験はＪＩＳ－Ｋ－5400 8.3.2デュポン式により、ゴバン目試験はＪＩＳ－Ｋ－540 8.5.2ゴバン目テープ法によりすき間間隔１㎜で行った。

3．試験結果及び考察

3－1　化成皮膜重量の測定及び表面観察

脱脂処理、酸洗処理した後、鉄用及びアルミニウム化成皮膜処理を行い化成皮膜重量の測定及び電子顕微鏡による表面観察を行った。図２に鉄用化成皮膜処理剤、図３にアルミニウム用化成皮膜処理剤における処理時間と化成皮膜重量の関係を示す。

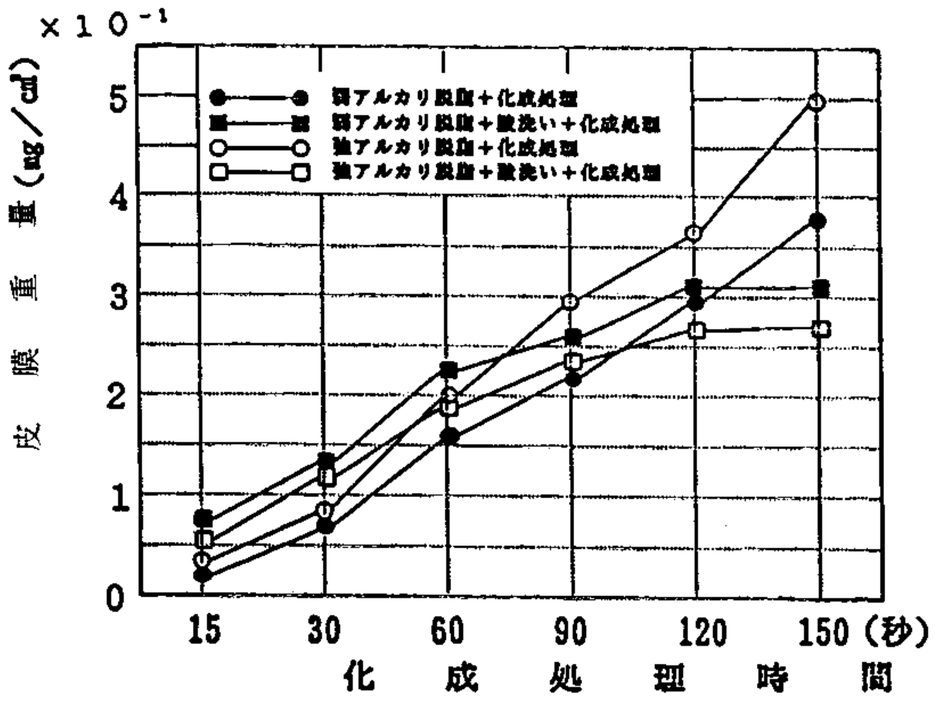


図２　鉄用化成皮膜処理剤の処理時間と化成皮膜重量の関係

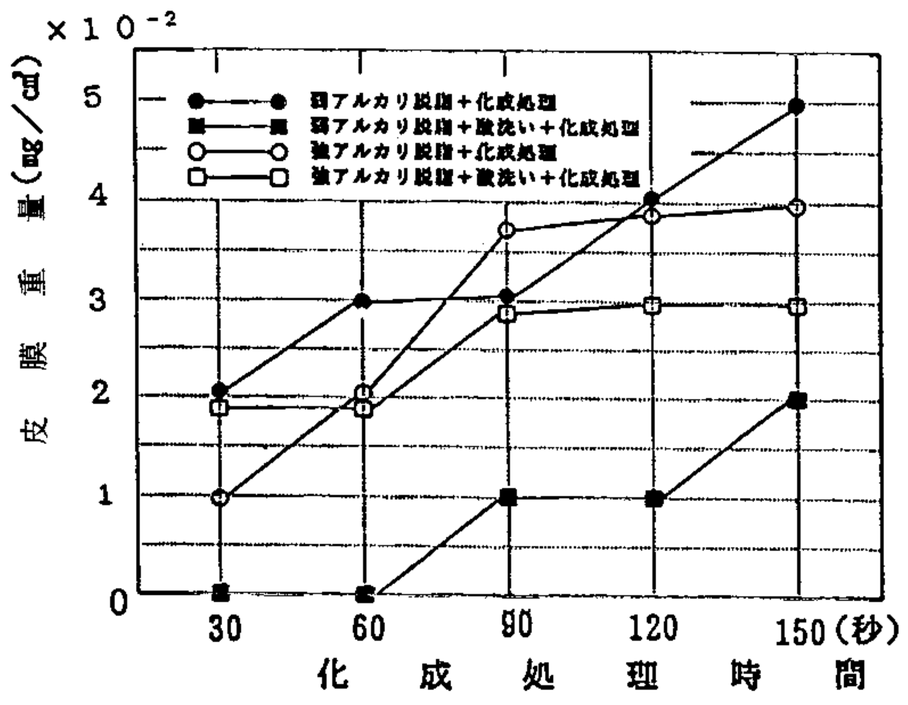


図３　アルミニウム化成皮膜処理剤の処理時間と化成皮膜重量の関係

鉄用化成皮膜処理剤では脱脂剤の種類、酸洗の有無に関係なく、15秒から150秒の浸漬処理時間で0.05mg／㎡から0.5mg／㎡と直線的に重量も増加する傾向であった。

また、アルミニウム用化成皮膜処理剤においては、浸漬処理時間30秒から150秒で0.01mg／㎡から0.05mg／㎡と重量が増加しているが、酸洗処理の有無で増加量に変化が見られた。

しかし、鉄用化成皮膜処理剤では120秒以上浸漬処理時間で、また、アルミニウム用化成皮膜処理剤では90秒以上の浸漬処理時間で化成皮膜の表面状態は粉状化する傾向が見られた。粉状化した表面に塗装を施した場合、塗膜の防食性や付着性に悪影響を及ぼす事が予想されることから、それ以前の処理時間で処理する必用があると考えられる。

また、写真１から写真４にそれぞれの処理剤で処理した表面の状態を電子顕微鏡観察した結果を示す。

写真１はマグネシウムダイキャストの素材である。写真２は鉄用化成皮膜処理剤で90秒浸漬処理、写真３はアルミニウム用化成皮膜処理剤で60秒浸漬処理、写真４はＪＩＳ－Ｈ－8651－３種のクロム酸化成皮膜処理剤で処理したものである。

写真２、３に示すように、鉄用化成皮膜処理剤では90秒で緻密な結晶構造となり、アルミニウム用化成皮膜処理剤では60秒で非晶質の薄い皮膜が生成されていることが確認できた。

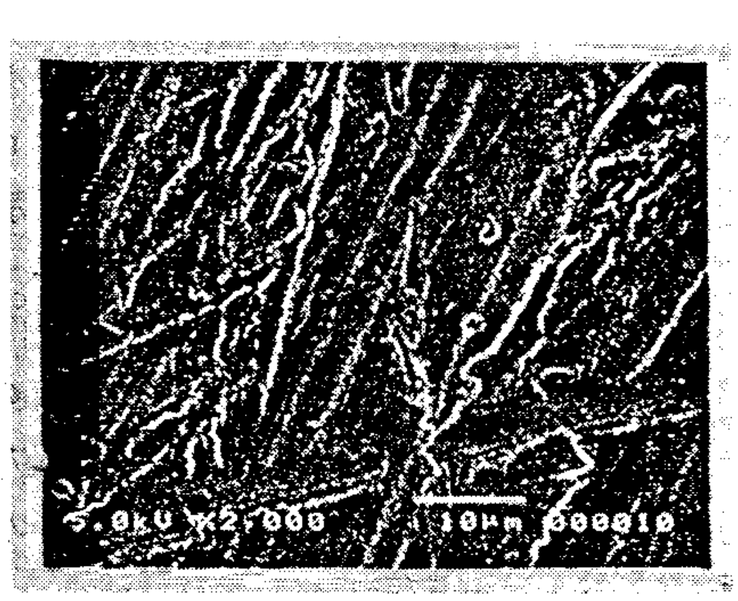


写真１　マグネシウムダイキャスト素材（×2000）

写真２　鉄用化成皮膜処理剤（×1000）
（浸漬時間90秒）

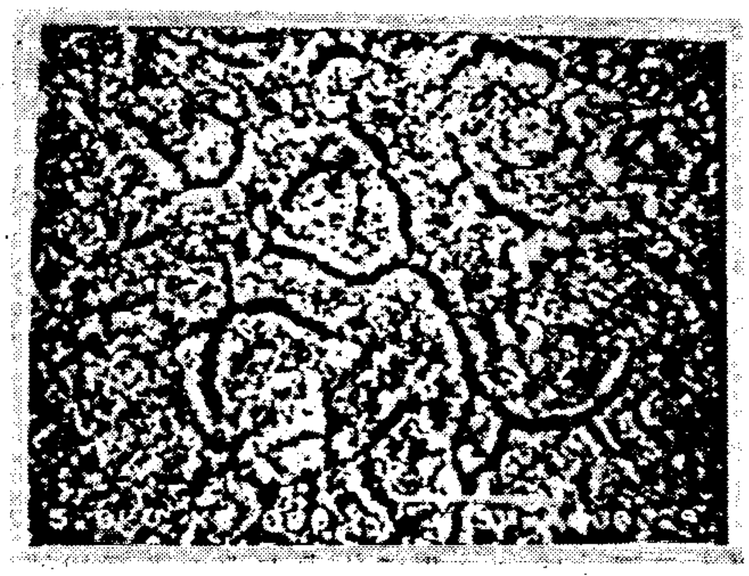


写真3　アルミニウム用化成皮膜処理剤（×5000）
（浸漬時間　60秒）

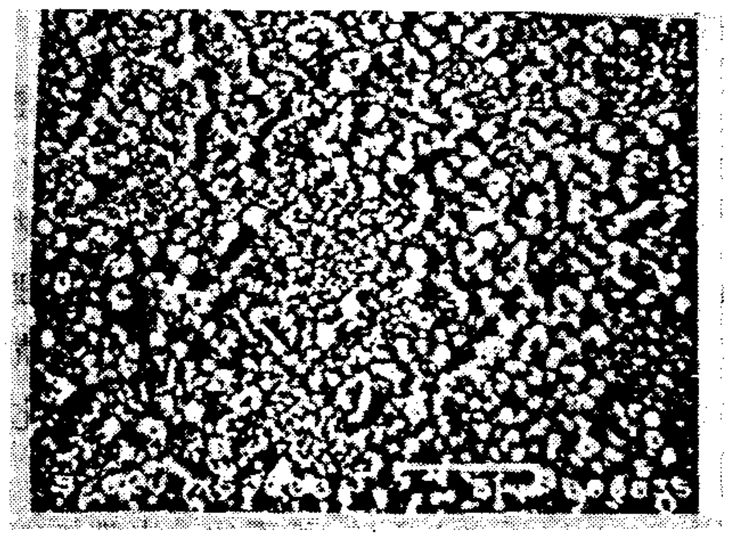


写真4　クロム酸化成皮膜処理（×5000）

3－2　塗膜の防食性

塗膜の上からカッターで中央部にクロスカットを入れた試験片を3％塩水に一定時間浸漬し、抜き取った後、水洗、乾燥、デシケータで2時間放置し、クロスカット部のテープ剥離試験を行った結果を図4に示す。

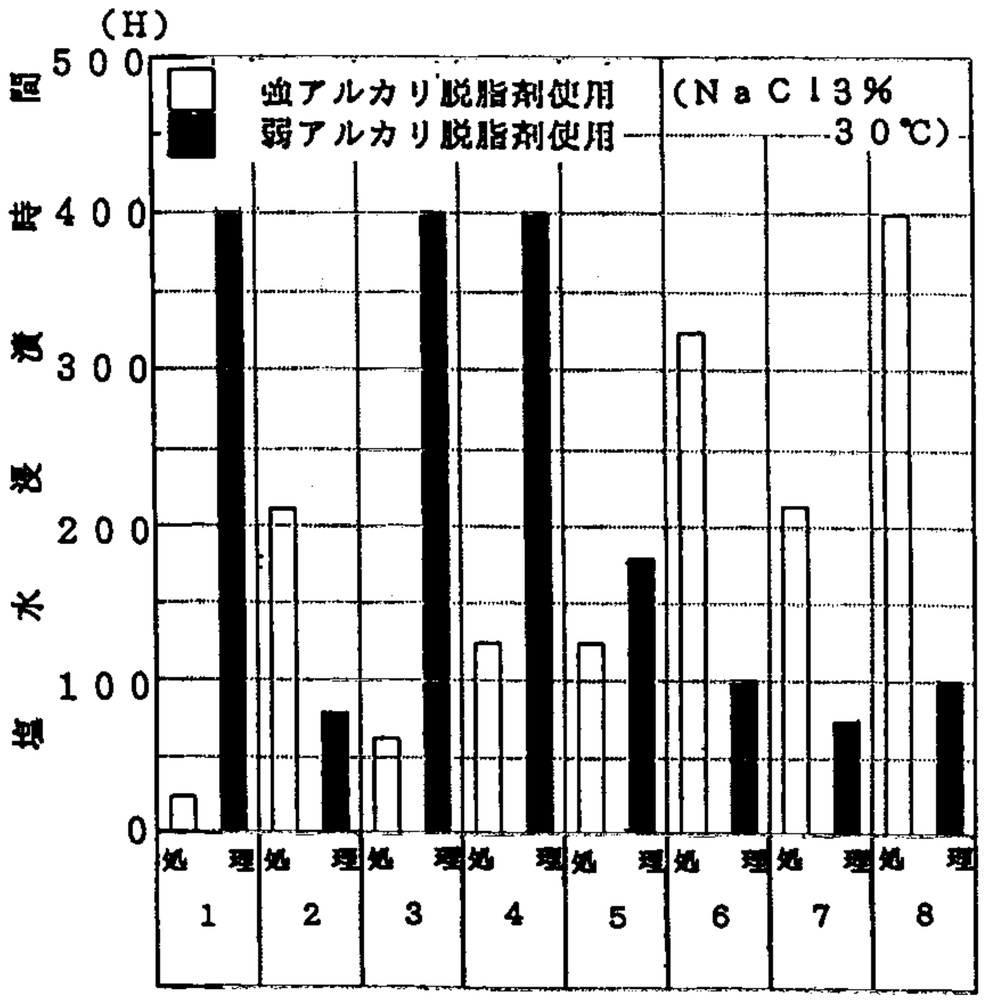
なお、縦軸の塩水浸漬時間は、ＪＩＳ－Ｋ－5400－8.5.3 Xカットテープ法の評価点数で4点に達した時の浸漬時間である。（評価点数4点：Xカット部の交点からいずれかの方向に、3㎜以内の剥がれが生じた状態）

また、横軸の処理番号は塗装前処理の処理方法で、処理内容を表4に示した。

表4　処理方法

処理番号	処　　理　　方　　法
処理1	脱脂
処理2	脱脂＋酸洗
処理3	脱脂＋アルミニウム用化成皮膜剤
処理4	脱脂＋酸洗＋アルミニウム用化成皮膜剤
処理5	脱脂＋鉄用化成皮膜処理剤
処理6	脱脂＋酸洗＋鉄用化成皮膜処理剤
処理7	脱脂＋クロム酸化成皮膜処理剤
処理8	脱脂＋酸洗＋クロム酸化成皮膜処理剤

図4　塩水浸漬試験におけるクロスカット試験の結果



処理7、8のＪＩＳ－Ｈ－8651－3種に規定されているクロム酸化成皮膜処理において、強アルカリ脱脂処理及び酸洗処理の効果が防食性に良い結果を与えていることがわかる。また、処理3、4のアルミニウム化成皮膜処理においては、酸洗の有無に関係なく、脱脂処理で弱アルカリ脱脂剤を使用した場合に、クロム酸化成皮膜処理と同等の防食性を示すことがわかった。同様に、処理1の弱アルカリ脱脂処理だけでもかなりの防食性を示す結果が得られたが、これはマグネシウムダイキャスト材がpH11.5以上の水溶液中で不働体となり、不溶であるが、それ以下のpHでは腐食領域となるため、相当、表面がエッチングされ塗膜の付着性が向上することによるものと考えられる。

3－3　塗膜の付着性

耐湿試験におけるゴバン目試験の結果を図5に示す。なお、縦軸の試験時間は、ＪＩＳ－Ｋ－5400-8.5.2 ゴバン目テープ法の評価点数で4点に達した時の耐湿試験時間である。（評価点数4点：切り傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15～35％の状態）

また、横軸の処理番号は表4に示した処理内容と同じである。

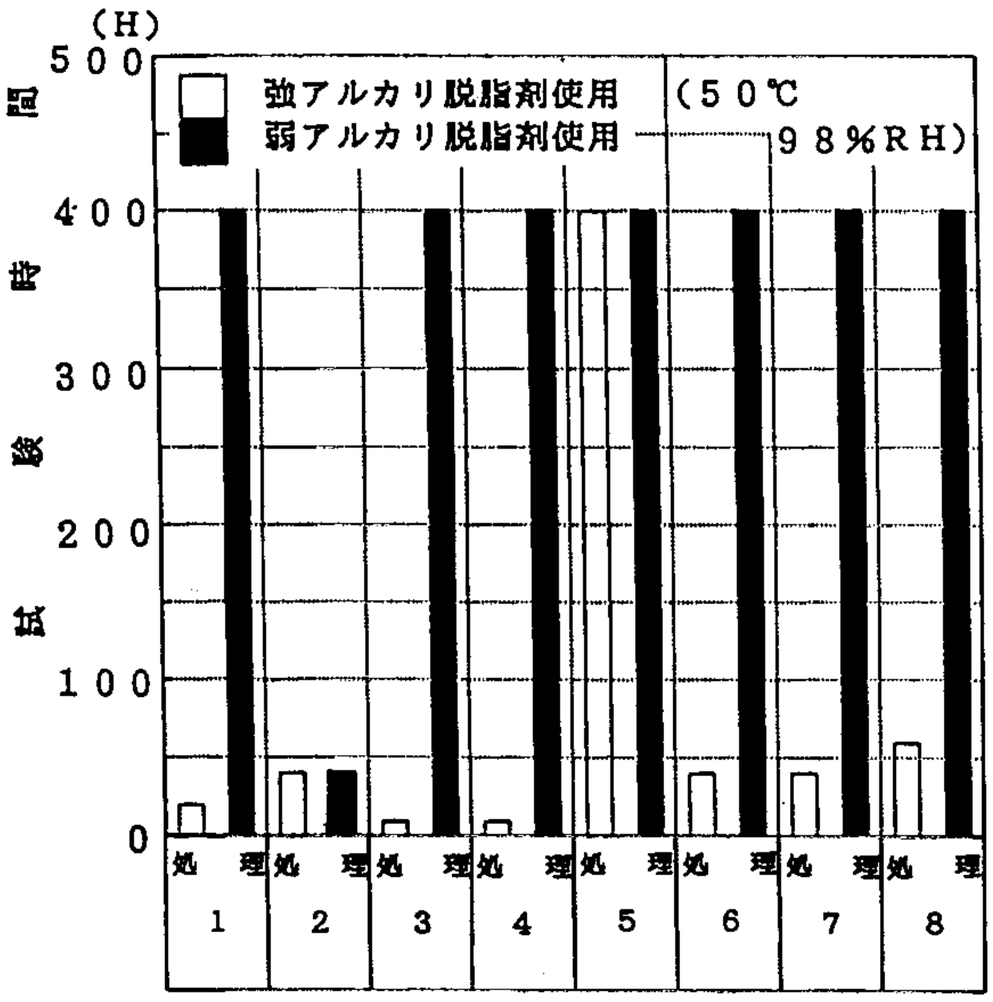


図5　耐湿試験におけるゴバン目試験の結果

処理2の脱脂処理と酸洗処理を除き、いずれの処理においても強アルカリ脱脂処理より弱アルカリ脱脂処理した試験片で塗膜の付着性が良い結果が得られた。

強アルカリ脱脂剤で処理した場合、前述のように、マグネシウムダイキャスト材が強アルカリ領域において塩基性の$Mg(OH)_2$を形成しているため、いずれの化成皮膜処理を施しても塗膜の付着性が悪くなると考えられる。

さらに、耐湿試験における衝撃試験及び促進耐候性試験におけるゴバン目試験、衝撃試験を行ったところ、図5のゴバン目試験の結果と同じような傾向となる結果が得られた。しかし、衝撃試験における塗膜の付着性については、鉄用化成皮膜処理剤で処理したものが他の処理剤で処理した試験片と比べ相当悪い結果であった。このことは、図2の皮膜重量の測定からもわかるように、他の処理法に比べた場合に皮膜厚が厚くつきすぎ、脆くなるためと考えられる。

以上の結果から、マグネシウムダイキャスト材の粉体塗装における前処理として弱アルカリ脱脂処理とアルミニウム用化成皮膜処理による処理が、ＪＩＳ－Ｈ－8651－3種に規定されているクロム酸処理の代替え処理としての可能性があることがわかる。

なお、本研究は平成5年度技術パイオニア養成事業として行ったものであるが、平成6年度も継続し、さらに処理条件等の検討を行い、長時間の耐久性試験を行う予定である。

4　要　約

マグネシウムダイキャスト材（ＡＺ91）の粉体塗装の塗装前処理における水系洗浄剤や無公害化成皮膜処理剤の利用について、粉体塗料の塗膜の耐久性（防食性や付着性）から検討した。

その結果、マグネシウムダイキャスト材を弱アルカリ脱脂処理し、アルミニウム用化成皮膜処理剤で処理したものが、ＪＩＳ－Ｈ－8651－3種に規定されているクロム酸化成皮膜処理と同等の防食性を示した。また、いずれの処理においても弱アルカリ脱脂剤で処理したものが、強アルカリ脱脂剤で処理したものよりも、塗膜の付着性において良い結果が得られた。

以上のことから、マグネシウムダイキャスト材の粉体塗装の前処理として、弱アルカリ脱脂処理とアルミニウム用化成皮膜処理による処理が、クロム酸化成皮膜処理の代替処理としての可能性のあることを明らかにした。

5　文　献

(1)　マグネシウムマニュアル：日本マグネシウム協会、1992
(2)　マグネシウム便覧：軽金属協会、
(3)　穴沢　靖、浪崎　安治、丹野　信一：岩手県工業試験場報告、No35、1993

〔研 究 報 告〕

トリアジンチオール化合物を用いる金属と高分子材料との接着

小 向 隆 志*、佐々木 英 幸*、河 野 隆 年**
岩手県工業試験場 化学部

Adhesion of Materials and High Polymers with Triazinethiohls

KOMUKAI Takashi, SASAKI Hideyuki, KOUNO Takatoshi

金属表面にトリアジンチオール化合物（ＲＴＤ）皮膜を生成させる処理方法には、浸漬方法および電着方法とが知られている。両方法を用いて、市販しているＮ１（１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリチオールモノナトリウム）皮膜を鋼・ステンレス・銅および黄銅上に形成させ、金属と高分子材料（塗膜・ゴム）との接着を試みた。その結果、Ｎ１処理金属と塗膜およびエピクロルヒドリンゴム（ＣＨＣ）・ブタジェン系ゴム（ＮＢＲ）を加熱加硫する事により、接着が可能となった。

キーワード：トリアジンチオール　Ｎ１　表面処理　接着

1　緒　　言

岩手大学工学部応用化学科（現応用分子化学科）では、発足（昭和34年）以来松尾鉱山から採出される硫黄を利用する基礎研究が続けられ、ＲＴＤが昭和48年日本で初めて工業化され、現在ＲＴＤは、高分子化合物の添加剤・表面処理剤および重金属除去剤等に使用されている。

本研究では、浸漬方法および電着方法により金属試験片表面上にＮ１皮膜を形成させ、処理金属と塗膜・ゴムとの接着試験を行った。

2　実験方法

2－1　装　　置

金属表面に形成されたＮ１皮膜の膜厚の測定は、㈱溝尻光学工業所製エリプソメーターを、皮膜の確認は、日本分光㈱製ＦＴ－ＩＲを用いた。表面エネルギーの算出には、エルマー㈱製接触角計を用いた。塗膜の接着試験の結果を評価する装置として、㈱上島製作所製ベーカーアプリケーター、コーテック㈱製クロスカットガイドおよび㈱サンコウ電子研究所製エルコメーターを用いた。また、ゴムの接着試験の結果を評価する装置として、㈱上島製作所製ゴムロール機、㈱小平製作所製ホットプレスおよび㈱島津製作所製オートグラフを用いた。

2－2　試薬、試験片前処理および使用材料

Ｎ１：三共化成㈱製を、メタノールで精製し使用した。

膜厚、赤外線吸収スペクトル測定用および塗膜・ゴム接着用試験片：２㎜×30㎜×50㎜の市販冷間圧延鋼板（ＳＰＣＣ）、ステンレス（ＳＵＳ304）銅板（タフピッチ銅）および黄銅板（Ｃ2600）を使用した。試験片の前処理は前報[1]によった。

ゴム：日本ゼオン㈱製エピクロルヒドリンゴムGechron（ＣＨＣ）、ＮＢＲ（ニトリル・ブタジェンゴム）を使用した。

2－3　Ｎ１皮膜の形成・皮膜の確認、表面エネルギーの算出および膜厚の測定

金属試験片にＮ１皮膜を形成させる方法として、浸漬方法および電着方法を用いた。Ｎ１処理条件（電着法においては、電解質としてNa_2CO_3溶液10^{-2}mol／ℓ中）形成された皮膜の確認方法、表面エネルギーの算出方法および膜厚の測定方法は前報[1]、[2]によった。

2－4　Ｎ１処理試験片と高分子材料との接着試験

Ｎ１処理試験片と塗膜およびゴムとの接着試験を行った。塗料の種類、塗膜の作成条件、塗膜の碁盤目試験方法、接着評価方法およびゴム練りの条件、加圧加硫条件、ゴム剝離強度試験の条件は前報[2]によった。

3　実験結果

3－1　Ｎ１皮膜の確認、皮膜厚の測定および表面エネルギー

3－1－1　浸漬方法

前報[1]に銅の浸漬処理方法について報告した。（浸

現在　＊　岩手県工業技術センター　化学部　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２
＊＊　岩手県工業技術センター　副所長　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２

漬方法では、ＳＰＣＣおよびＳＵＳ表面にＮ１皮膜を形成させることは不可能であった。）今回、銅合金の一種類である黄銅について浸漬処理法を検討した。その結果を浸漬処理液温度、浸漬処理時間とＮ１皮膜厚の変化を図１に示す。また、Ｎ１処理金属試験片の表面エネルギーを表１～３に示す。

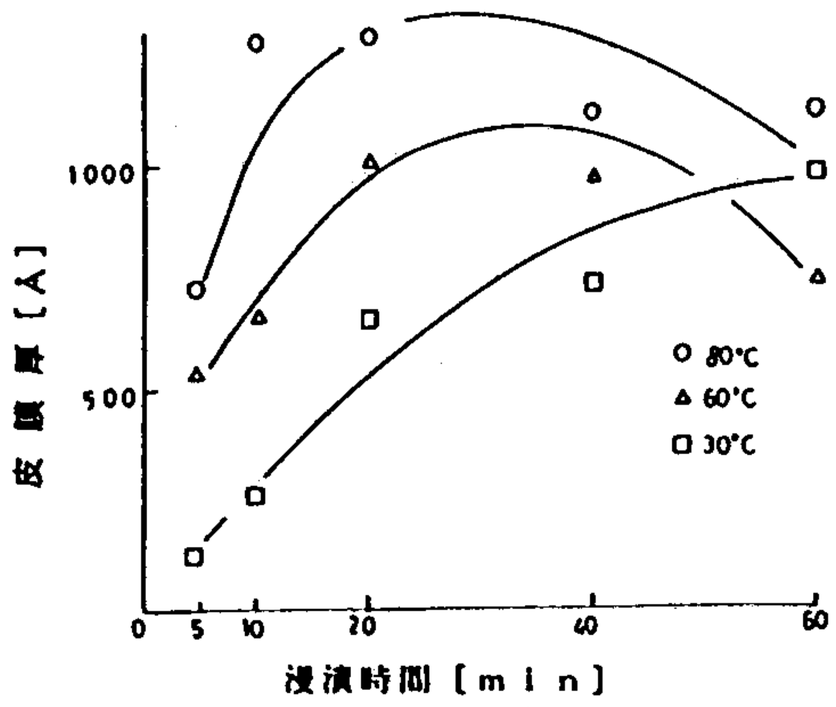


図１　生成膜厚への浸漬温度の影響

表１　Ｎ１処理黄銅板の表面エネルギー（30℃）

浸漬時間	Ｒｄ	Ｒｐ	Ｒ
未処理板	44.1	0.7	44.8
１秒	28.2	23.8	52.0
5	30.0	17.8	47.8
10	28.2	22.3	50.5
１分	25.9	30.5	56.4
5	28.2	28.3	56.5
10	29.3	30.0	59.3
20	29.3	33.5	62.8
40	28.8	35.6	64.4
60	27.4	32.1	59.5

Ｒ：表面エネルギー（erg／cm²）
Ｒｄ：分散成分　　Ｒｐ：極性成分

表２　Ｎ１処理黄銅板の表面エネルギー（60℃）

浸漬時間	Ｒｄ	Ｒｐ	Ｒ
１秒	27.5	12.9	40.4
5	44.2	2.4	46.6
10	43.2	3.8	47.0
１分	25.7	20.3	46.0
5	25.9	25.6	51.5
10	27.7	21.0	48.7
20	27.3	21.3	48.6
40	25.2	25.5	50.7
60	25.9	29.0	54.9

表３　Ｎ１処理黄銅板の表面エネルギー（80℃）

浸漬時間	Ｒｄ	Ｒｐ	Ｒ
１秒	24.5	35.5	60.0
5	25.1	29.2	54.3
10	27.1	27.4	54.5
１分	27.8	30.5	58.3
5	27.0	29.6	56.6
10	26.6	40.9	66.5
20	25.6	31.4	57.0
40	25.9	33.1	59.0
60	25.0	25.9	50.9

これらの結果から、前報[1]で報告した銅とＮ１処理同様、浸漬処理温度の上昇に伴い、Ｎ１皮膜の増加がみられる。また、浸漬処理温度の上昇に伴い、浸漬時間20分以上では、Ｎ１皮膜の離脱と思われる膜厚の減少がみられる。Ｎ１処理黄銅板の表面エネルギーをみると、未処理黄銅板の表面エネルギーより高エネルギー表面に改質されることが確認され、このことにより、金属表面のぬれ性が増し、高分子材料との接着力増加に期待される。

次に、Ｎ１処理黄銅板の赤外線吸収スペクトルを図２に示す。

図より、1480cm^{-1}付近に－Ｎ＝Ｃ＜に基づく伸縮振動、1250cm^{-1}付近にＣ－Ｎにも基づく伸縮振動、1250cm^{-1}付近にＣ－Ｎにも基づく伸縮振動および880cm^{-1}付近にトリアジン面外振動による吸収であることから、黄銅板上の皮膜はＮ１であることが確認される。

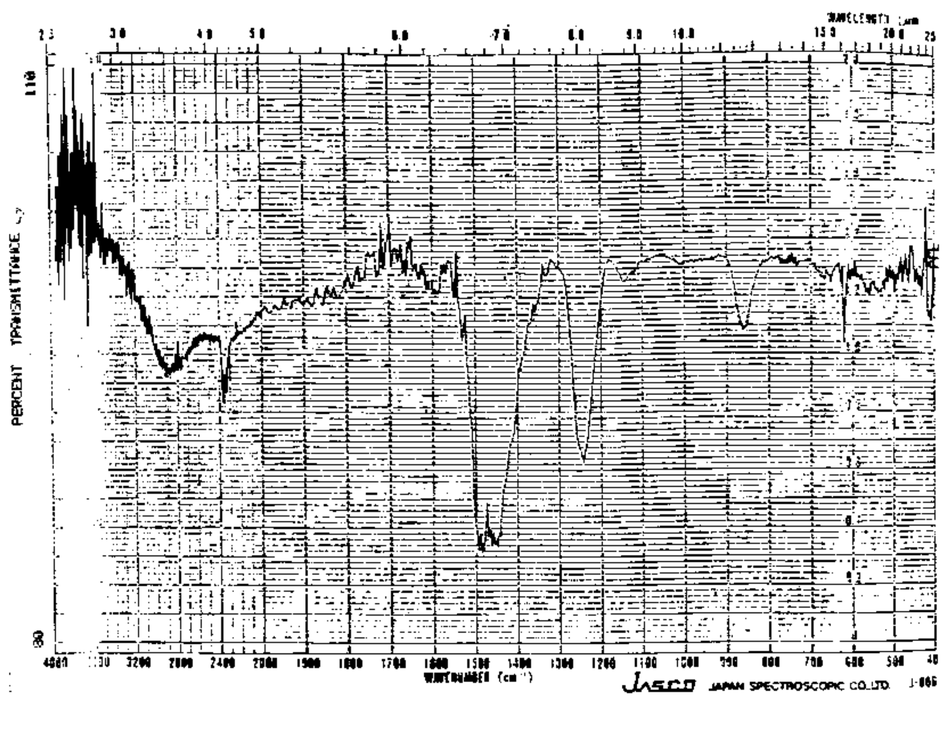


図２　Ｎ１処理黄銅板上の赤外線吸収スペクトル

３－１－２　電着処理

定電位電解法によるＳＵＳ、ＳＰＣＣおよび銅の電解電位とＮ１皮膜厚の変化を図３に示す。また、定電流電解法による電流密度とＮ１皮膜厚の変化を図４に、低電流密度側でのＮ１皮膜厚の変化を図５

に示す。また、定電流電解法において電解時間とＮ１皮膜の変化について図６～８に示す。

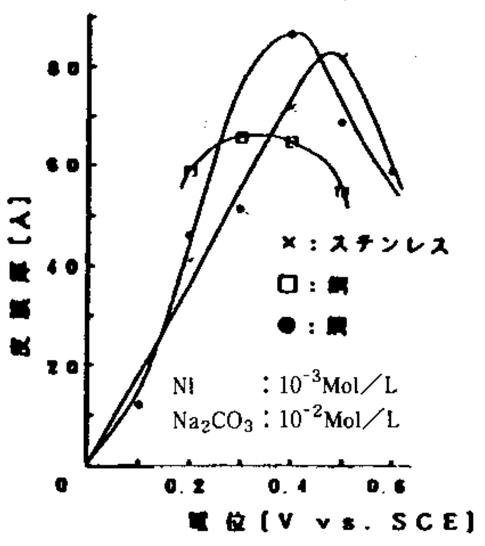


図３　定電位電解法における膜厚への金属の影響（Ｎ１水溶液）

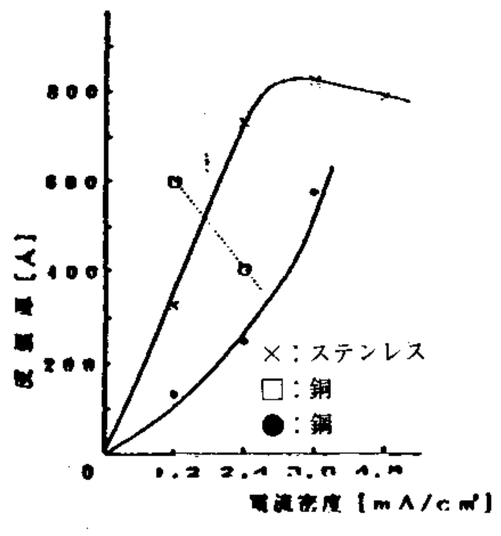


図４　定電流法における生成膜厚への電流密度の影響（Ｎ１水溶液）

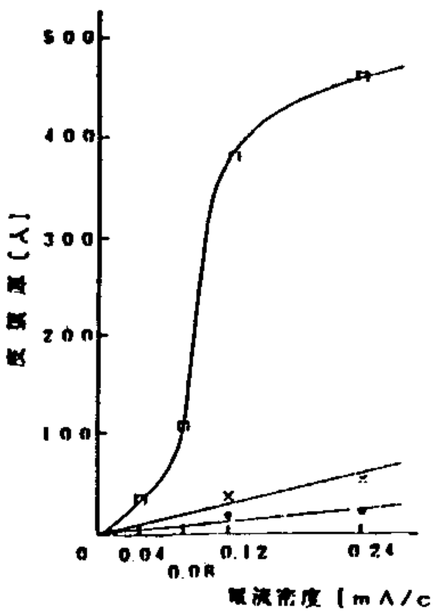


図５　定電流法における生成膜厚への電流密度の影響（Ｎ１水溶液中）

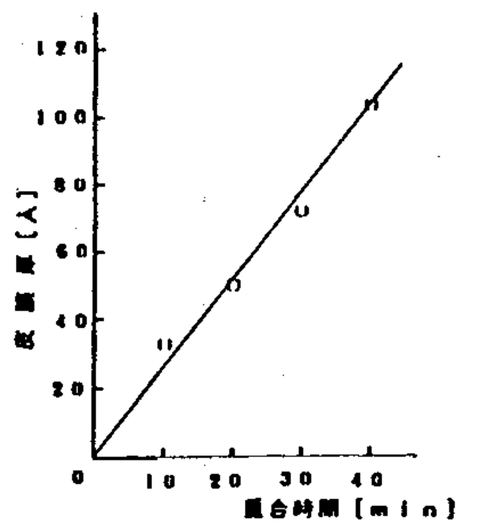


図６　定電流法における生成膜厚への重合時間の影響（銅、Ｎ１水溶液）

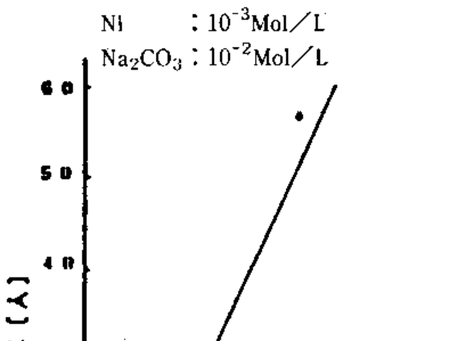


図７　定電流法における生成膜厚への重合時間の影響（銅、Ｎ１水溶液、0.12〔mA／cm²〕）

図８　定電流法における生成膜厚への重合時間の影響（ステンレス、Ｎ１水溶液、0.48〔mA／cm²〕）

これらの結果から、浸漬処理法法ではＮ１皮膜を形成させることができなかったＳＵＳおよびＳＰＣＣ表面上に電着法においては、Ｎ１皮膜を形成させることが可能となった。しかし、定電位法、定電流法においてもある電位、電流を越えると膜厚が減少する傾向がみられた。次に、ＳＵＳ表面上のＮ１皮膜の赤外線吸収スペクトルを図９に示す。

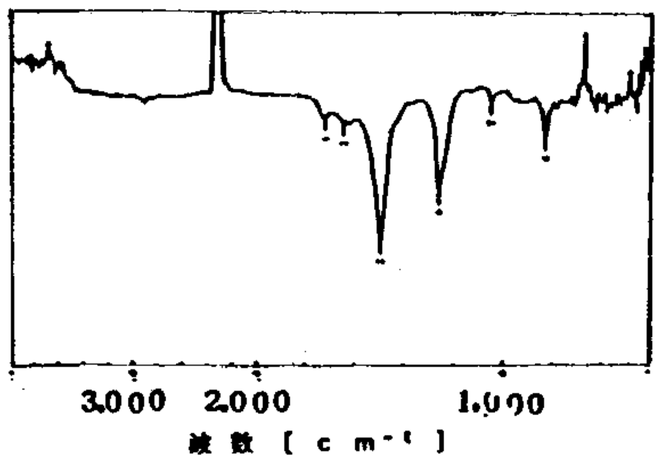


図９　ステンレス表面上のＮ１赤外線吸収スペクトル

図より、1625cm^{-1}付近に［－Ｃ＝ＳＮ＜］⇄［－ＣＳ$^-$＝Ｎ$^+$＜］による共鳴の吸収がみられ、1520cm^{-1}付近の吸収は、－Ｃ＝ＮＣ＜に基づく伸縮振動と考えられまた1290cm^{-1}付近の吸収は、－ＮＨ－の結合による変角振動が認められる。以上のことから、浸漬処理法法ではＳＵＳ表面上に形成されなかったＮ１皮膜が電着法で形成されることが確認された。ことからＮ１皮膜の存在が確認される。

３－２　Ｎ１処理試験片と高分子材料との接着

３－２－１　電着処理

電着方法によって金属試験片表面上にＮ１皮膜を形成させ、ウレタン塗料との接着性およびＣＨＣとの接着性について検討した。その結果を表４～６に示す。なお、碁盤目試験による塗膜の接着性がＮ１未処理金属との接着性より劣るものについては、ゴムとの接着性の試験を行わなかった。

表４　Ｎ１処理銅板の塗膜、ゴム接着試験

電着条件	膜厚(Å)	碁盤目試験	塗膜剥離試験	剥離試験
未処理		4	3MPa	0N／cm
1mA10分	34	10	4	46.2
20分	34	10	2	72.0
30分	50	10	4	48.7
40分	104	10	4	94.5

表５　Ｎ１処理ＳＰＣＣ板の塗膜、ゴム接着試験

電着条件	膜厚(Å)	碁盤目試験	塗膜剥離試験	剥離試験
未処理		4	2MPa≦	50.2N／cm
1mA10分				
20分		10	5≦	
30分		10	1	
40分	42	10	3	125.5
3mA10分		10	6≦	
20分	25	10	7≦	123.5
30分		10	4	
40分		10	5	

表６　Ｎ１処理ＳＵＳ板の塗膜、ゴム接着試験

電着条件	膜厚(Å)	碁盤目試験	塗膜剥離試験	剥離試験
未処理		10	2MPa	57.0N／cm
3mA10分	35	10	5≦	111.2
20分	81	10	4	94.5
30分	113	10	3≦	128.0
40分	94	10	3≦	127.0≦
12mA20分	333	10	2	
30分	435	10	2	
40分	520	10	4	144.0≦

以上の結果より、Ｎ１処理銅板では、定電流法において電流密度１mA／dm²の条件で処理することによりゴムとの接着性を見いだし、Ｎ１処理ＳＰＣＣ板では、電流密度1.3mA／dm²の条件でゴムと強固に接着した。また、Ｎ１処理ＳＵＳ板では、12mA／dm²の条件で140Ｎ／cmを越える剥離強度が得られた。

３－２－２　浸漬処理

浸漬処理方法において、ＳＰＣＣおよびＳＵＳ表面上にＮ１皮膜を形成させることが不可能であった。また、Ｎ１皮膜を形成させることが可能となった銅と塗膜およびＣＨＣとの接着は今回の実験条件では不可能であった。

現在市販されているＮ１の有効利用と更に金属の表面処理方法として簡便な浸漬処理法で銅および黄銅を30℃、60℃、80℃の浸漬温度でＮ１処理し、ブタジェン系ゴムのＮＢＲで接着試験の検討を行った。その結果を表７、８に示す。

表７　Ｎ１処理銅板とＮＢＲの接着剥離強度（Ｎ／cm）

浸漬時間	浸漬温度(30℃)	浸漬温度(60℃)	浸漬温度(80℃)
1秒	30		35
5	33		41
10	33		34
1分	30	20	34
5	27		34
10	42	39	32
20	34	34	26
40	41	28	39
60	40	32	32

表８　Ｎ１処理黄銅板とＮＢＲの接着剥離強度（Ｎ／cm）

浸漬時間	浸漬温度(30℃)	浸漬温度(60℃)	浸漬温度(80℃)
1秒	34		33
5	49	23	38
10	29	33	35
1分			29
5		20	31
10			36
20			46
40		32	53
60	49		41

表には表されていないが、ゴムの加硫条件が悪く、すべての試験片とも試験途中で切断した。しかし、未加硫のゴムはＮ１処理金属と接着せず、加硫条件の検討により、Ｎ１処理金属とＮＢＲとの強固な接着が期待される。

4　まとめ

今まで述べたように、銅、黄銅、ＳＰＣＣおよびＳＵＳをＮ１処理することによって、塗膜およびゴムとの接着が可能となった。しかし、ブタジェン系ゴムの一種であるＮＢＲとの接着も可能となったが、加硫条件が悪く充分な結果にならなかった。

5　参考文献

(1)　小向隆志、河野隆年、瀬川晃児、佐々木英幸
岩工試研　**33**、35～39（1991）
(2)　小向隆志、河野隆年、瀬川晃児、佐々木英幸
岩工試研　**35**、57～62（1993）

〔研 究 報 告〕

トリアジンチオール化合物で処理したニッケルめっき板とABS樹脂およびナイロン樹脂とのインサート成形による接着*

佐々木　英　幸**、小　向　隆　志**、河　野　隆　年**、小　林　伊智郎***
岩手県工業試験場　化学部

Adhesion of ABS Resin and Nylon Resin to Nickel-Plating Sheets Treated with Triazine Thiols by Injection Molding.

SASAKI Hideyuki, KOMUKAI Takashi, KOUNO Takatoshi, KOBAYASHI Ichiroh

トリアジンチオール化合物の水溶液で処理したニッケルめっき板を金型内に挿入し、射出成形を行ってABS樹脂およびナイロン樹脂との接着を検討した。その結果、ABS樹脂、ナイロン樹脂ともに引張せん断試験で母材破断を生ずるほどに強固にニッケルめっき板と接着できることを明らかにした。最適な処理条件は、処理溶液濃度 4×10^{-3} mol／ℓ以上、温度50℃以下、浸漬時間２時間以上であった。

キーワード：トリアジンチオール　接着　ニッケルめっき　ABS樹脂　ナイロン樹脂　射出成形

1.緒　　言

金属部品を射出成形機の金型内に挿入し樹脂を射出してプラスチックと一体化するインサート成形は、電子部品や自動車部品の製造において一般によく行われる成形方法である。近年、このインサート成形では、気密性部品の製造を目的に金属とプラスチックとの金型内での接着技術が求められており、金型内で金属とプラスチックとを接着する技術は今後重要になると考えられる。しかし、今まで射出成形機の金型内で金属とプラスチックとを直接接着する方法は検討されていない。

そこで、著者らは、各種金属板ををトリアジンチオール化合物で処理し、その表面にトリアジンチオール化合物の皮膜を形成することにより、インサート成形でプラスチックと接着する方法について検討してきた。

その結果、トリアジンチオール化合物で処理した銅板とABS樹脂およびナイロン樹脂が強固に接着することを明らかにした[1)～5)]。

この接着技術をさらに多くの金属材料に発展させることは、工業的に大いに意義がある。

本研究では、高い耐食性などの性質を有することから電子部品をはじめ自動車部品や装飾品などに多く用いられているニッケルめっき板とABS樹脂およびナイロン樹脂とのインサート成形による接着について、トリアジンチオール化合物でニッケルめっき板を処理する方法により検討した。

2.実　　験

2－1　供試材料

ABS樹脂は、旭化成工業㈱製スタイラック101をナイロン樹脂は、宇部興産㈱製６ナイロン1022Bを用いた。ニッケルめっき板は、市販のリン青銅板（JIS C 5191;60×60×２㎜）にワット浴で厚さ４～10μmの電気ニッケルめっきを施したものを用いた。トリアジンチオール化合物は、三協化成㈱製の１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリチオール－ナトリウム塩（以下TTN）をメタノールで精製して用いた。その他試薬は、市販の特級品を使用した。

2－2　ニッケルめっき板のＴＴＮ処理

ニッケルめっき板は、アセトンで脱脂したのち、所定濃度のTTN水溶液に所定時間浸漬後、蒸留水およびメタノールで洗浄し、60℃温風で乾燥して試験片とした。処理面積は、約60×20㎜とした。

2－3　接着試験片の成形と接着強度の測定

TTN処理した試験片を射出成形機の金型内に挿入し、ABS樹脂ではシリンダ温度220℃、射出圧力100MPa、射出率30㎤/sec、金型温度100℃の条件で、

＊　　本報を「金属とプラスチックとの一体成形技術に関する研究（第４報）」とする。（文献１～３参照）
＊＊　　現在、岩手県工業技術センター化学部
＊＊＊　㈲トーノ精密

ナイロン樹脂ではシリンダ温度240℃、射出圧力100MPa、射出率30cm³/sec、金型温度100℃の条件で前報[2]と同様の接着試験片を成形した。

この接着試験片の引張せん断試験を前報[2]と同様に行い、この時の最大せん断荷重を処理面積で割って接着強度とした。

2－4　試験片の表面分析

試験片の表面分析には、FT-IR（日本分光㈱製8900）およびESCA（アルバック・ファイ㈱製5600）を用いた。皮膜厚さはエリプソメーター（溝尻光学工業所㈱製）で測定した。

3.結果と考察

3－1　ニッケルめっき板上へのトリアジンチオール皮膜の形成

TTN水溶液に浸せき処理したニッケルめっき板表面にトリアジントリチオール（TT）化合物の皮膜が形成することはIRスペクトルおよびESCAスペクトルで確認できる。

Fig. 1に、TTN処理試験片および硫酸ニッケルとTTNの水溶液から作成したトリアジントリチオールニッケル塩（TTNi）のIRスペクトルを示す。処理試験片には TTNiと同様に、1470cm^{-1}、1250cm^{-1}、および870cm^{-1}付近にトリアジン環骨格振動およびC-S伸縮振動によるピークがあり、ニッケルめっき表面にTTNiを含む皮膜の形成が認められる。

処理試験片のESCAスペクトルでは表面にC、S、N、O、Niの元素が確認される。このうちOは、吸着水の酸素と考えられる。Fig. 2に、C1sスペクトルを示す。286.5eV付近のトリアジン環の炭素のピーク以外に、284.5eV付近に炭化水素系のピークも確認される。これは、皮膜表面への汚染物質の吸着と考えられるが、何等かの原因による皮膜中での炭素化合物の生成も考えられる。

このように、皮膜中にはTTNiの他に水分や吸着炭素化合物等の存在が認められる。

Fig. 3に、浸せき処理時間と皮膜厚さとの関係を示す。皮膜厚さは、時間とともに増加し4×10^{-3}mol／ℓの場合120分で約350Å、240分で550Åとなり、300分では880Åと極端に厚くなる。10×10^{-3}mol／ℓでは、同様に処理時間とともに皮膜厚さが増加するものの皮膜の形成速度は遅い。

Fig. 4には処理溶液濃度と皮膜厚さの関係を示す。皮膜形成速度は溶液濃度が4×10^{-3}mol／ℓで最も速く、溶液濃度が高くなるに従い遅くなる。また、2×10^{-3}mol／ℓでは100Å以下の膜厚であり皮膜が成長しない。4×10^{-3}mol／ℓ以上の濃度の溶液で処理した試験片では茶色に着色が認められるが、2×10^{-3}mol／ℓの溶液では300分間の浸せき処理でもほとんど着色が認められない。

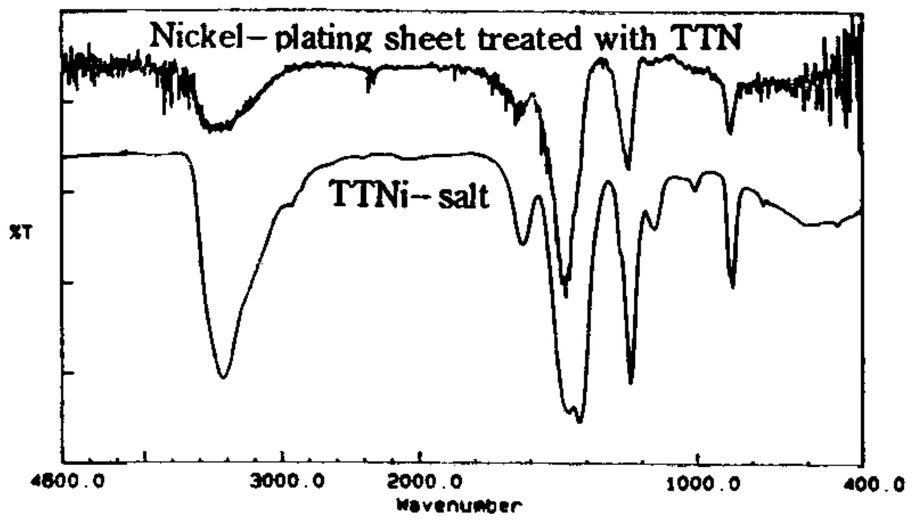


Fig. 1 IR spectra of nickel-plating sheet treated with TTN solution and TTNi-salt (Treating temperature.; 25℃. Concentration of TTN solution; 4×10^{-3} mol/l) Immersing time in TTN solution;120 min)

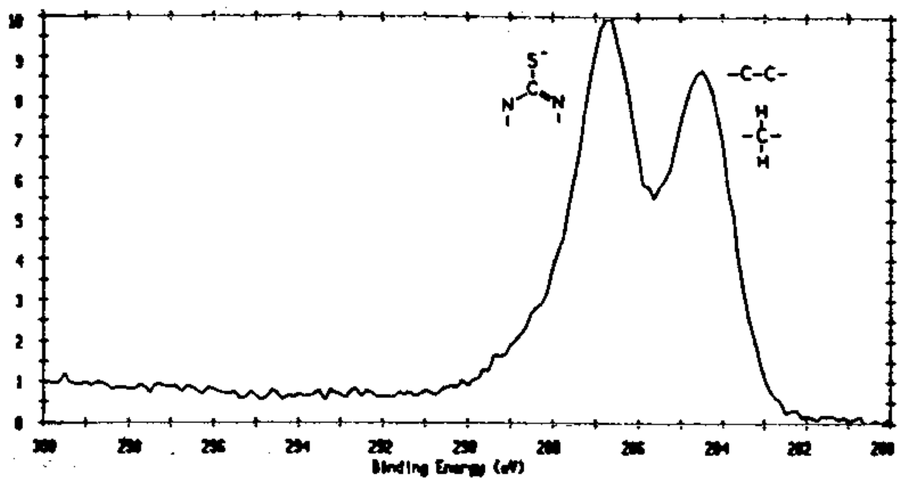


Fig. 2 ESCA-C1s supectrum of nickel-plating sheet treated with TTN solution (Treating temperature; 25℃. Concentration of TTN;4×10^{-3} mol/l. Immersing time; 120min.)

皮膜の成長は、既に形成されたTTNi皮膜を溶液中のTTアニオンが拡散しニッケル表面に達して同様にTTNiを形成することによって起こると考えられる。

低濃度で皮膜が成長しないのは、濃度勾配によるTTアニオンの皮膜内部への拡散エネルギーが小さいためと考える。濃度が高くなると皮膜の成長が遅くなるのは、溶液中でTTアニオンが会合し、皮膜中に拡散しにくくなるためと考える。

一方、皮膜厚さは処理温度とともに増加する。濃度4×10^{-3}mol／ℓの場合、70℃で120分浸漬処理すると約700Åとなる。しかし、IRスペクトルでは、処理温度が高くなるに従いTTNiのピークが小さくなり、90℃ではほとんどピークが認められない。また、ESCA分析でも温度が高くなるに従い相対的に284.5eVの炭化水素系のピーク強度が大きくなるとともに、286.5eVのトリアジン環のC1s強度の低下が確認された。また、Ni2p3/2のピークの高結合エネルギー側へのシフトも認められる。このとき、試験片は青～黒に変色した。これらのことから、処理温度が高くなると、皮膜形成と同時にNiの酸化や皮膜が分解し炭素化合物を生成す

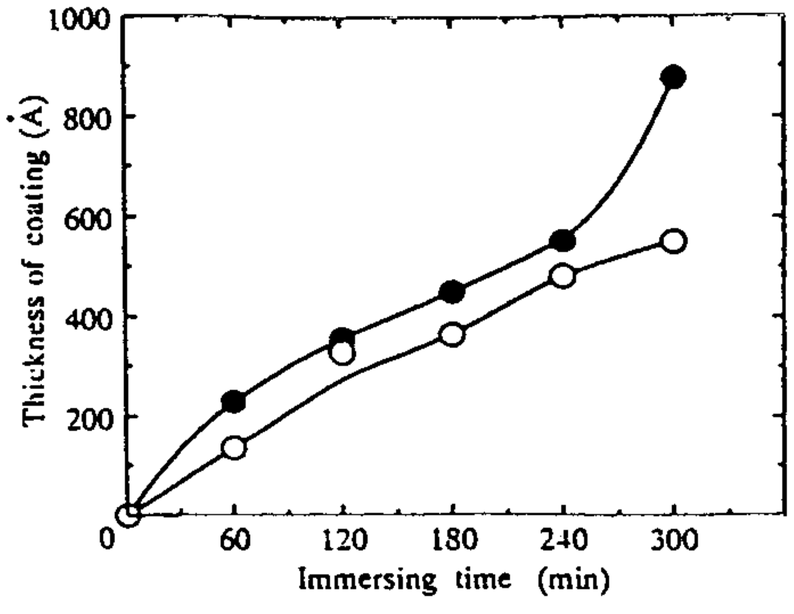


Fig. 3 Relationship between thickness of TTNi−coating and immersing time in TTN solution (Treating temperature; 25℃. Concentration of TTN solution; ●4×10^{-3} mol/l. ○1×10^{-3} mol/l)

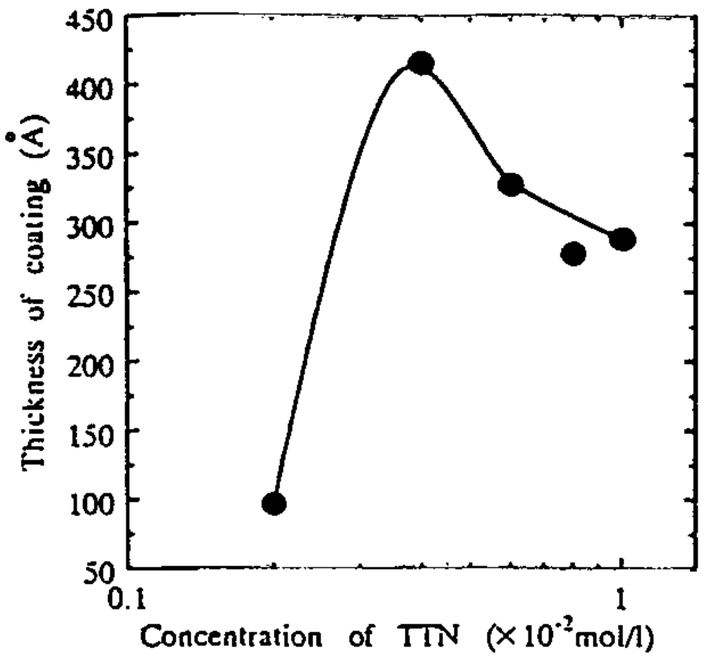


Fig. 4 Relationship between thickness of TTNi−coating and concentration of TTN solution (Treating temperature; 25℃. Immersing time;120 min.)

る反応も起きると考えられる。

3－2　TTN処理ニッケル板とABSおよびナイロン樹脂との接着強度

Fig. 5 に、TTN処理ニッケルめっき板とABS樹脂との接着強度に及ぼす処理温度の影響を示す。50℃までは引張せん断試験でABS樹脂での母材破断を生じる約5 MPaの接着強度が得られるが、70℃では大きく低下し、90℃では全く接着しない。ナイロンとの接着強度に及ぼす処理温度の影響は、より顕著であり50℃以上では大きく強度が低下した。この理由は、IRスペクトルおよびESCA分析の結果から、処理温度が高くなるに従い皮膜中のTTNi濃度が低くなるためであると考えられる。

Fig. 6 には、ABS樹脂との接着強度に及ぼす処理溶液濃度の影響を示す。2×10^{-3}mol／ℓ以下の濃度では接着強度を得られないが、4×10^{-3}mol／ℓ以上では約4.5～7 Mpaの母材破断を生じるほどの接着強度を得られる。2×10^{-3}mol／ℓで接着しない原因は、皮膜が薄いこととESCA分析の結果からTTNi濃度が低いためと考えられる。

Fig. 7 には、ABS樹脂との接着強度に及ぼす浸せき処理時間の影響を示す。処理溶液濃度10×10^{-3}mol／ℓの場合、浸漬時間60分以上で約4 Mpa以上の高い接着強度を示し、120分以上では5～6 Mpaの母材破断を生じる接着強度が得られる。この結果は、溶液濃度が5×10^{-3}mol／ℓの場合でも同様であった。

これらの結果から、ABSでは約300Å以上の膜厚で強固な接着が可能であり、このことは、樹脂と皮膜が相互に拡散し厚い接着層を形成する必要があることを示すと考える。

Fig. 8 にナイロン樹脂との接着強度に及ぼす各濃度での処理時間の影響を示す。ナイロン樹脂では最適な浸せき処理時間が処理溶液濃度によって変化し、溶液濃度が高くなるに従い長くなる。例えば、溶液濃度が4×10^{-3}mol／ℓの場合は、浸せき処理時間120分程度で約7 Mpaの高い接着強度を示し、10×10^{-3}mol／ℓの場合には浸せき時間240～300分で7～8 Mpaの母材破断を生じる接着強度が得られる。

これは、処理溶液濃度によって皮膜の形成速度およびTTNi濃度が異なるためである。すなわち、高濃度の処理溶液では皮膜形成速度が遅いため、長時間の処理によって充分な厚さとTTNi濃度の高い皮膜が形成されると考える。低濃度で長時間処理した場合に接着強度が低下する原因は、ESCA分析の結果、破断した皮膜にSの酸化物が確認されることからTTNiの酸化分解によって皮膜の結合が弱くなったためと考えられる。

一方、ABS樹脂との接着では、処理温度50℃以下、処理液濃度4×10^{-3}mol／ℓ以上、浸せき時間120分以上の処理条件の範囲内では濃度、浸せき時間に関わりなくABS樹脂の母材破断を生じる接着強度が得られる。

ニッケルめっきとの接着におけるABS樹脂とナイロン樹脂の最適処理条件の違いは、接着機構[2)3)]の違いによるものと考えられる。すなわち、ABS樹脂ではポリブタジエン成分が、また6ナイロン樹脂では末端アミノ基がそれぞれ皮膜中のTTNiと一次結合を形成し接着すると考えられるが、ポリブタジエンを約20％含むABS樹脂では、TTN処理条件によりTTNi濃度が低い皮膜であっても一次結合を形成する確率が高く強固な接着が可能である。

一方、末端のアミノ基が数％以下の濃度である6ナイロン樹脂では一次結合形成の確率が低いため、TTNi濃度の高い皮膜でなければ強固に接着できないと考えられる。

ニッケルめっき上に形成される皮膜中のTTNi濃度が、処理条件によって変化するため、ナイロン樹脂との接着強度に大きく影響を及ぼすと考える。

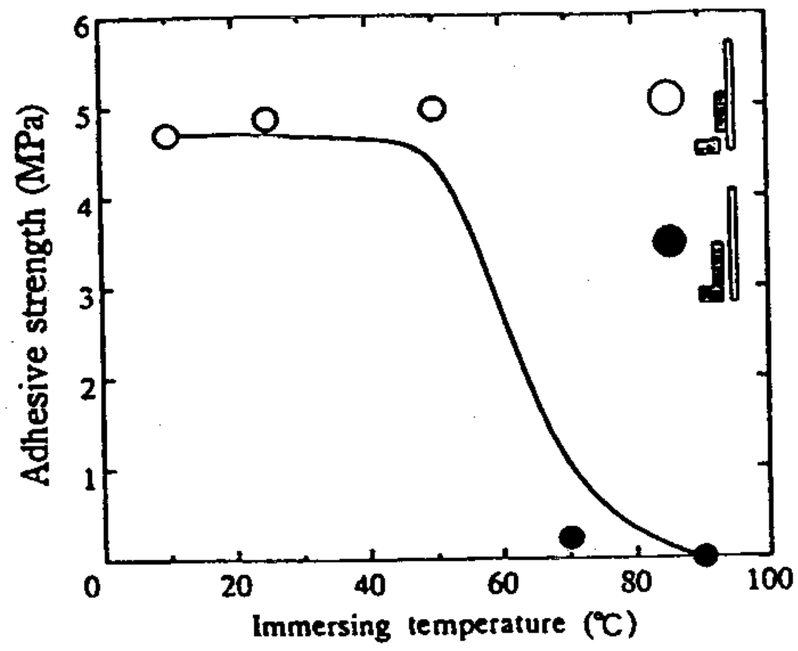


Fig. 5 Effect of treating temperature with TTN solution on adhesive strength of ABS resin and nickel–plating sheet (Concentration of TTN solution;10×10^{-3} mol/l. Immersing time;120 min)

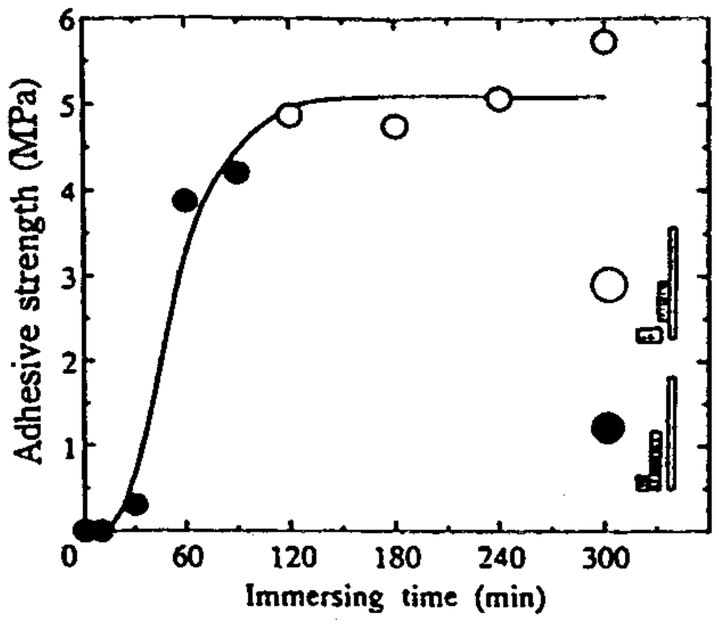


Fig. 7 Effect of concentration of TTN solution on adhesive strength of ABS resin and nickel–plating sheet treated with TTN (Treating temperature;25℃. Immersing time;120m)

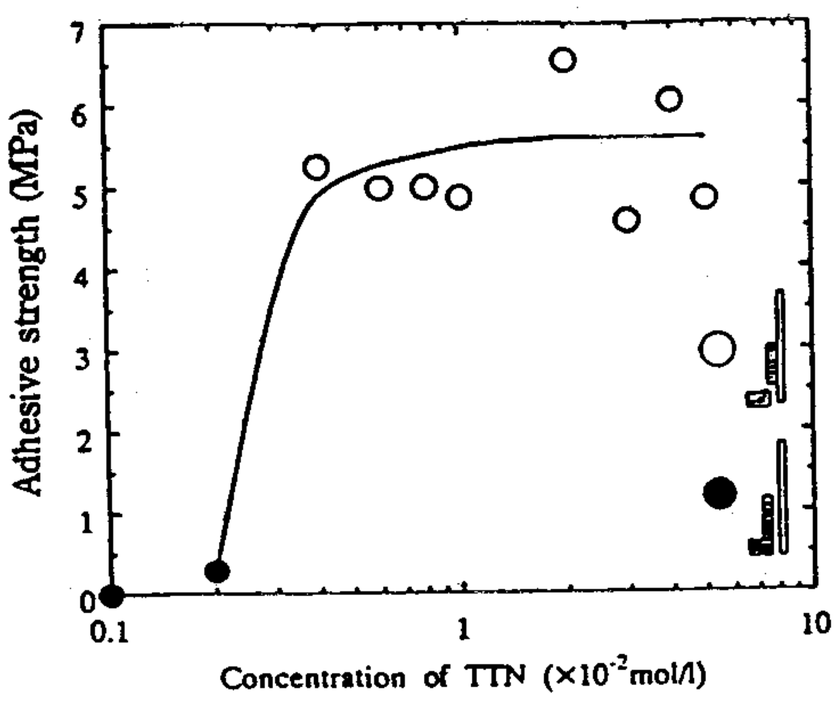


Fig. 6 Effect of immersing time in TTN solution on adhesive strength of ABS resin and nickel–plating sheet(Treating temperature;25℃. Conentration of TTN solution; 10×10^{-3} mol/l)

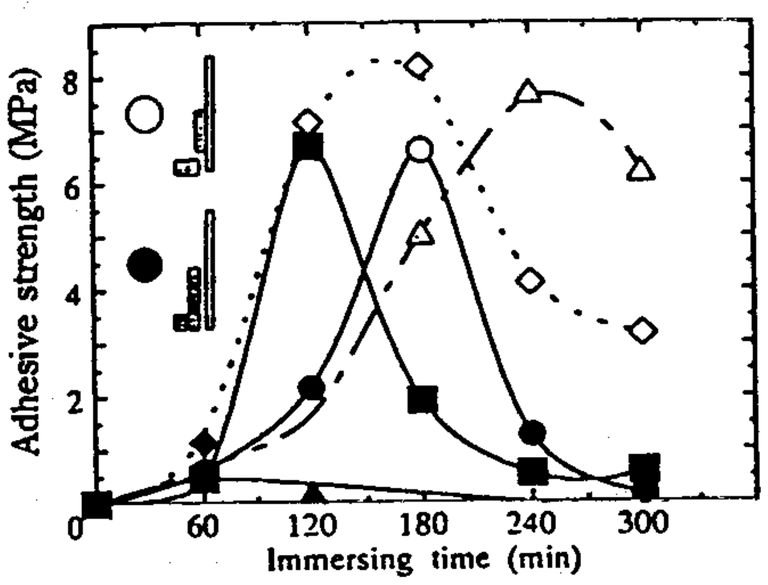


Fig. 8 Effect of immersing time in various concentration of TTN solution on adhesive strength of nylon resin and nickel–plating sheet (Treating temperature; 25 ℃. Concentration of TTN solution; □■4×10^{-3} mol/l. ○●6×10^{-3} mol/l. ◇◆8×10^{-3} mol/l. △▲ 10×10^{-3} mol/l)

4．結　論

本研究の結果、ニッケルめっき板をTTNの水溶液で処理することにより、インサート成形でABS樹脂およびナイロン樹脂と強固に接着できることを明らかにした。

ABS樹脂との接着における最適なTTN処理条件は、TTN溶液濃度4×10^{-3}mol／ℓ以上、処理温度50℃以下、浸漬処理時間2時間以上であった。この最適条件では、ABS樹脂の母材破断にいたる5 MPa以上の接着強度が得られる。

ナイロン樹脂では、同様に処理温度25℃、溶液濃度4×10^{-3}mol／ℓ以上、浸漬処理時間2時間以上であったが、溶液濃度が4×10^{-3}～10×10^{-3}mol／ℓと高くなるに従い、最適な処理時間は2～5時間と長くなる傾向にあった。この最適条件では、ナイロン樹脂の母材破断にいたる7 MPa以上の接着強度が得られる。

文　献

1)　佐々木英幸、瀬川晃児、小向隆志、河野高年、小林伊智郎：岩手県工業試験場報告、**No.33**、29、(1991)
2)　佐々木英幸、瀬川晃児、小向隆志、河野高年、小林伊智郎：岩手県工業試験場報告、**No.34**、33、(1992)
3)　佐々木英幸、瀬川晃児、小向隆志、河野高年、小林伊智郎：岩手県工業試験場報告、**No.35**、63、(1993)
4)　佐々木英幸、瀬川晃児、小向隆志、河野高年、小林伊智郎：プラスチック成形加工学会誌、**5**(12)、875、(1993)
5)　佐々木英幸、瀬川晃児、小向隆志、河野高年、小林伊智郎：日本ゴム協会誌、**67**(3)、219、(1994)

〔研 究 報 告〕

分析技術の向上に関する研究
(原子吸光分析法による石炭灰中の微量元素の定量)

根 守　　章*、佐々木 秀 幸*
岩手県工業試験場　化学部

Study of Analytical Method
(Trace analysis of coal ash by atomic Absorption Spectrometry)

Akira NEMORI and Hideyuki SASAKI

原子吸光分析法による石炭灰中の微量元素（銅）を定量する方法について、試料の分解（前処理）および溶媒抽出（濃縮分離）条件等について検討した。

その結果、試料の分解はテフロンビーカーを用い、HCℓ－HF－HCℓO_4でほぼ完全に分解する。一方、銅－ジエチルジチオカルバミン酸塩錯体を酢酸－ｎ－ブチルに抽出することによって水溶液の約３倍の感度（向上）で測定出来た。検討した方法により石炭灰中の銅を変動係数５％以下の精度で定量することができた。

キーワード：石炭（灰）　微量分析（銅）溶媒抽出

1　緒　　言

エネルギー源として今後石炭の消費増が予想され、それに伴って燃焼後に発生する灰（有害物質）の処理、投棄等々による環境に悪影響を与えることや、また、石炭の品質管理面等からも重金属等の測定法の確立が必要となっている。

原子吸光法による石炭灰について鎌田[1)]、中島[2)]、小沼[3)]、横川[4)]、により行われているが、何れも酸・水等による溶出試験について報告している。

著者等はテフロンビーカーで、酸－フッ化水素酸を用いることによってケイ酸分を除去することが出来、かつ完全に溶液化され、この溶液から銅をジエチルジチオカルバミン酸錯体として、酢酸－ｎ－ブチルに単離抽出する方法を活用して石炭・石炭灰中の銅を定量する方法を検討したのでその経過について報告する。

2　装置・試薬および試料調整

2－1　装　　置

原子吸光分光光度計は日立170－10型、光源には日立製の銅中空陰極ランプ（ＨＬＡ－４Ｓ）を使用した。pH計は東亜電波工業製ＨＭ－７Ｂを使用した。

2－2　試　　薬

銅標準液は市販の原子吸光分析標準原液（1.00mg／mℓ）（関東化学製）を適宜調整して用いた。

抽出試薬はＮ、Ｎ－ジエチルジチオカルバミン酸アンモニウムを0.1M溶液として用いた。その他の試薬は市販の標準溶液または市販の特級品を適宜調整して用いた。

2－3　試　　料（調整）

実験に用いた試料は国内炭１種類、外国炭４種類を60MESH以下に粉砕し、ＪＩＳ－Ｍ－8812[5)]に従って灰化したものを瑪瑙乳鉢で200MESH以下として用いた。

3　実験方法及び結果

3－1　基礎実験操作

銅の一定量をビーカーに取り、クエン酸二アンモニウム溶液を加え、ＰＨ調整後、分液ロートに移す。

これにジエチルジチオカルバミン酸アンモニウム溶液を加え、次に酢酸－ｎ－ブチルを加えて振り混ぜ放置後有機溶媒を分離し、原子吸光装置で吸光度を測定する。

分析技術の向上に関する研究（ＡＳＳによる石炭(灰)中の微量元素の定量）

現在　＊　　岩手県工業技術センター　化学部　　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２

3－2　測定条件の検討

銅の水溶液と3－1の基礎実験で得られた銅の有機層を用いて測定条件について種々検討した。

その結果、表1のように設定した。

表1　測　定　条　件

	銅の水溶液	銅の有機層
波　　長（nm）	324.7	324.7
ランプ電流（mA）	7.5	7.5
空　気　圧（kgf／cm²）	1.2	1.2
アセチレン圧（kgf／cm²）	0.35	0.15
バーナ高さ（mm）	10.0	10.0

3－3　試料の前処理

2－3で調整した試料を用いて、次の三種類の分解方法について検討した。

(イ)酸分解（HCl, HCl＋HNO_3）、(ロ)テフロン加圧容器（150℃→HCl, HCl＋HNO_3, HNO_3＋HF）(ハ)テフロンビーカー使用（HCl＋HF＋$HClO_4$）の方法で溶液化を試みた結果何れの分解方法でも、ほぼ完全に溶液化されるが、石炭灰ではケイ酸分が多量に含まれていることからケイ酸分除去と操作の簡易性から(ハ)の分解方法による溶液化が適当と考えられた。

3－4　水溶液における酸及び共存元素の影響

測定時における種々の酸濃度が銅の吸光度に及ぼす影響について検討した。

その結果、1.5Nの濃度範囲では塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、過塩素酸では殆ど影響は見られなかったが、燐酸では酸濃度の増加とともに吸光度も増加の傾向を示した。

次に銅0.5ppm溶液に単独で各種元素を共存させ、その影響について検討した結果を表3に示す。表3から各元素の添加量ではその影響は殆ど見られなかった。

3－5　酢酸－n－ブチルによる銅のジエチルジチオカルバミン酸塩錯体抽出法の検討

抽出操作：3－1の基礎実験操作に従い、得られた有機層を空気－アセチレンフレーム中に噴霧し銅の吸光度を測定する。

3－5－1　抽出に及ぼす容積比及びpHの影響

銅0.5ppmを用いて酢酸－n－ブチル層を1に対し水層を約5倍まで変化させ抽出操作に従い抽出率を求めたところほぼ100％抽出された。

次にpHを過塩素酸、アンモニア水を用いて種々変化させ銅の抽出率を求めたところpH約3～9の範囲で銅－ジエチルジチオカルバミン酸塩錯体を酢酸－n－ブチルにほぼ100％抽出されることが分かった。

鉄はpH8以上で抽出されないことと、今回の試料では鉄が多量に含まれている試料をも考慮し、pH9で抽出操作を行うこととした。

3－5－2　抽出操作上におけるケイ素の影響

一般にケイ酸（SiO_2）は有機溶媒による抽出操作で金属錯体を吸着すると報告がされている。[6),7),8)]

そこで銅－ジエチルジチオカルバミン酸塩錯体を酢酸－n－ブチルで抽出した場合のケイ酸による影響について銅5μgを用いて抽出操作に従い検討した結果、ケイ酸による吸光度の変化は見られなかった。

3－5－3　本法による抽出元素の検討

溶媒抽出法は簡便で迅速であり、尚且つマスキング剤の併用によって、種々の濃縮分離手段として応用されているので本法による抽出傾向を知る上で19元素について検討した。その結果を表2に示す。

表2　元素の抽出傾向

百分率（%）	抽　出　元　素
抽出率　＞95%	Au. Bi. Cd. Co. Cu. Mn. Ni. Pb. Zn.
抽出率 5～95%	Ag. Sb.
抽出率　＜　5%	Al. Ba. Ca. Cr. Fe. Mg. Mo. V.

表3　共存元素の影響

元　素	添加状態	添加量(mg)	相対誤差(%)
Al	$Al(NO_3)_3$	20	±2.0
Au	AuCl	5	±2.0
B	B_2HO_2	5	±2.0
Bi	$Bi(NO_3)_3$	5	±2.0
Ca	$CaCl_2$	20	±2.0
Cd	$Cd(NO_3)_3$	5	±2.0
Co	$Co(NO_3)_3$	5	±2.0
Cr	$K_2Cr_2O_7$	20	±2.0
Fe	$Fe(NO_2)_3$	20	±2.0
La	$LaCl_3$	5	±2.0
Li	LiCℓ	5	±2.0
Mg	$Mg(NO_3)_2$	10	±2.0
Mn	$Mn(NO_3)_2$	5	±2.0
Mo	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	5	±2.0
Ni	$Ni(NO_3)_2$	5	±2.0
Pb	$Pb(NO_3)_2$	5	±2.0
Sb	$SbCl_5$	5	±2.0
Se	$SeOC_{12}$	5	±2.0
Si	K_2SiO_3	20	±2.0
Sn	$SnCl_3$	5	±2.0
Sr	$Sr(NO_3)_2$	5	±2.0
Zn	$Zn(NO_3)_2$	5	±2.0
Al＋Fe	－	20＋20	±2.0

Cu：0.05mg／100mℓ（0.5ppm）

3－5－4　抽出時間及び検量線

銅0.005mgを用いて抽出時間について検討した結果、3～4回の振り混ぜでほぼ抽出されるが安全性を考慮して10回程度振り混ぜることとした。

また、抽出された銅－ジエチルジチオカルバミン酸塩錯体の吸光度に与える影響について1時間までの範囲で検討したところ変化は見られなかった。

次に水溶液と有機溶媒（抽出）における検量線について検討した。

その結果、水溶液では約2ppm、有機溶媒では約0.7ppmまでは原点を通る直線性を示した。

また、有機溶媒では水溶液の約3倍の感度が向上することがわかり少量の試料で定量が可能となることもわかった。

4　県内で使用されている石炭の性状

石炭を燃料として用いる場合、緒言で述べたように燃焼後に発生する灰の処理（投棄による有害元素の溶出）、燃焼炉壁に及ぼす影響を検討するなかで、石灰焼成用燃料は、かつては無煙炭、コークスなどの固体燃料であったが、重油使用の炉が増加し、固体燃料から液体燃料にその主力はかわった。しかし、焼成の目的によって、また、燃料多様化の面から固体（石炭など）燃料は欠かせない。

このような現状から使用目的に適した石炭の選択や、石炭化度・燃料比を求めるために石炭灰の組成分析及び石炭の工業分析を行った結果を表4、5に示す。

5　石炭(灰)中の銅の定量

5－1　分析操作

試料(0.1～0.5)gをテフロンビーカーに取り、塩酸（1＋1）10mℓ、フッ化水素酸20mℓ、過塩素酸15mℓを加え砂浴上（250℃以下）で加熱分解し白煙が出るまで加熱する。

冷却後、再び塩酸（1＋1）10mℓを加えて加熱白煙処理を行い、100mℓメスフラスコに移し定容とする。

これより一定量を100mℓビーカーに分取し、クエン酸二アンモニウム（50%）約5mℓを加えアンモニア水と過塩素酸を用いてpH9に調整し、分液ロートへ移し、これにジエチルジチオカルバミン酸溶液(0.1mol) 5mℓを加えて約40mℓとする。次に酢酸－n－ブチル10mℓを添加し、1～2分間振盪する。静置後、有機相を分離し、前述の測定条件に従い吸光度を測定し、検量線より銅の濃度を求める。

表4　石炭灰の組成

	SiO_2%	Fe_2O_3%	Al_2O_3%	CaO %	MgO %	SO_3%	P_2O_3%	K_2O %	Na_2O%	溶融度
インドネシヤ炭·No.A	35.56 (1.604)	10.79 (0.501)	21.14 (0.981)	11.71 (0.543)	2.77 (0.129)	14.23 (0.660)	0.48 (0.022)	0.87 (0.040)	3.61 (0.168)	2.2
インドネシヤ炭·No.B	43.15 (1.139)	13.89 (0.366)	32.46 (0.857)	3.87 (0.102)	0.85 (0.022)	3.49 (0.092)	0.57 (0.015)	1.16 (0.031)	0.19 (0.005)	4.1
国内炭(北海道)	55.80 (3.075)	3.95 (0.218)	28.85 (1.589)	5.12 (0.282)	1.55 (0.085)	2.31 (0.127)	1.03 (0.057)	1.25 (0.069)	0.65 (0.036)	7.9
ソ　連　炭	58.65 (6.176)	5.42 (0.570)	22.97 (2.418)	3.68 (0.387)	2.35 (0.247)	3.11 (0.327)	0.40 (0.042)	2.29 (0.241)	0.62 (0.065)	7.1
マレーシア炭	58.74 (3.912)	9.82 (0.654)	23.41 (1.559)	2.51 (0.167)	1.22 (0.081)	1.59 (0.106)	0.07 (0.005)	1.61 (0.107)	0.16 (0.011)	6.1

（　）：石炭（風乾）をベースにした値

表5　石炭の工業分析

	水　分%	灰　分%	揮発分%	固定炭素%	総発熱量（kg／Kcal）	燃料比
インドネシヤ炭·NoA	9.34	4.64	40.71	45.71	6,230	1.1
インドネシヤ炭·NoB	10.23	2.64	33.46	53.69	5,780	1.6
国内炭(北海道)	1.52	5.51	42.17	50.80	7,860	1.2
ソ　連　炭	2.32	10.53	34.18	52.94	7,130	1.5
マレーシア炭	11.47	6.66	46.93	34.93	5,660	0.7

5－2　分析結果

確立した分析操作に従い、5種類の石炭灰を分析した結果を表6に示す。

また、確立した方法による繰り返し精度を求めた結果を表7に示す。

表6　分　析　結　果

試　料　名	Cu（%）
インドネシア炭・A	0.0325（0.0015）
インドネシア炭・B	0.0279（0.0007）
国内炭（北海道）	0.0174（0.0010）
ソ　連　炭	0.0133（0.0014）
マレーシア炭	0.0191（0.0013）

試　料：石炭灰

（　）：石炭（風乾）をベースにした値

表7　分　析　精　度

回　数	分　析　値　（%）
1	0.018　(0.0180)
2	0.017　(0.0173)
3	0.017　(0.0168)
4	0.017　(0.0174)
5	0.019　(0.0185)
6	0.017　(0.0170)
7	0.017　(0.0173)
平　均	0.0174
C・V	4.5

※ 試料：国内炭灰（北海道）

※ 括弧内の値は小数点四桁までの実測値

6　結　言

石炭灰中の微量銅の定量法について抽出法を用いて原子吸光法で測定する方法について検討した。

その結果、石炭灰はテフロンビーカーでフッ化水素酸を用いることによって完全に溶液化が出来、かつ多量のケイ酸分を除去することが出来た。

また、確立した方法による石炭灰中の銅は変動係数約5％以内の精度で十分活用出来る方法と考えられる。

なお、本法はケイ酸塩及び石灰石にも応用が可能と考えられる。

終わりに、この実験を行うにあたり試料の提供・ご鞭撻いただきました佐々木文利氏（白竜石灰化工㈱）に深く感謝いたします。

参考文献

1）鎌田栄二郎、中島良三、柴田正三：分析化学、33、173、(1987)
2）中島良三、鎌田栄二労、後藤一男、柴田正三：分析化学、32、T92、(1983)
3）小沼利光、古谷圭一：ぶんせき、2、70、(1984)
4）横川親雄、古庄真澄、小田広和：燃料協会誌、70、833、(1991)
5）ＪＩＳ　Ｍ　8812－(1976)
6）札川紀子、川瀬晃：分析化学、29、6、(1980)
7）斉文啓、古谷圭一、合志陽一：分析化学、36、436(1987)
8）根守章、河野隆年、菅原隆志：岩工試研、No31(1989)

〔研 究 報 告〕

鋳物砂再生工程からの副産微粉を利用した溶射材料の開発および溶射皮膜の性状

橘　　秀　一*、佐々木　秀　幸*、高　橋　幾久雄**
桑　島　孝　幸**、米　倉　勇　雄**
岩手県工業試験場　化学部，機械金属部

Application of By-product Dust from Reproduce of Molding Sand to Thermal Spray Materials

TACHIBANA Shuuichi,SASAKI Hideyuki,TAKAHASHI Ikuo,KUWASHIMA Takayuki,YONEKURA Isao

大型鋳物砂再生プラントからの副産微粉の溶射材料への利用について検討した。初年度（平成５年度）は、原鉱の物理的、化学的性状を調べた。

X線回析の結果、鉱物組成は珪酸ジルコニウム（ジルコン）、石英が確認された。比重は、3.83前後、粒度範囲は0.5～200μm、平均粒径は30μm程度、化学組成は、酸化ジルコニウム、シリカ、ともに47％前後、その他アルミナ等が検出された。

このことから、珪酸ジルコニウム約71％を含有する微粉であること、粒度範囲は、溶射材料の適正粒度分布を包含しいることが判った。

キーワード：県産資源　副産微粉　溶射材料　皮膜性能

1．緒　　言

県内には、大型鋳物砂再生部門を有する鉱業関係の事業所がある。

この事業所では、各種鋳物砂のうちで比較的高価なジルコンサンドを用いた鋳物砂を取り扱っているため、再生時に発生する微粉体の活用が望まれている。

ジルコンサンドは、1,680℃以下で安定な結晶相を有し低膨張性、耐食性、熱衝撃性に優れ化学的にも安定なことから耐火レンガ、耐火ルツボ、耐熱磁器等、ジルコン耐火物の原料や、鋳物砂、フェロアロイなどに広く使用されているが、鋳物砂とした場合、熱伝導度が高いことから溶湯の凝固速度が速く、また低膨張率性から焼き付けの起こらない美しい鋳肌が出来るなど、大型鋳物用や精密鋳物用としての利用が多い。

著者らは、県産資源の活用技術としてプラズマ溶射材料の開発研究を行ってきたが、前報[1]ではシリカ、アルミナ系鉱物（陶石）を利用した溶射材料の開発と、これを用いたプラズマ溶射皮膜の性状評価を行ったところある程度の成果が得られた。

本報は、この成果をもとに鋳物砂再生工程からの副産微粉を用いた新しい溶射材料の開発と、その材料によるプラズマ溶射皮膜の性状を調べ、類似市販材料との比較および複合化素材への利用可能性について検討した。

2．実験方法

2－1　供試微粉

再生鋳物砂は、図－１に示す工程により粒度の異なる４種類が生産されている。

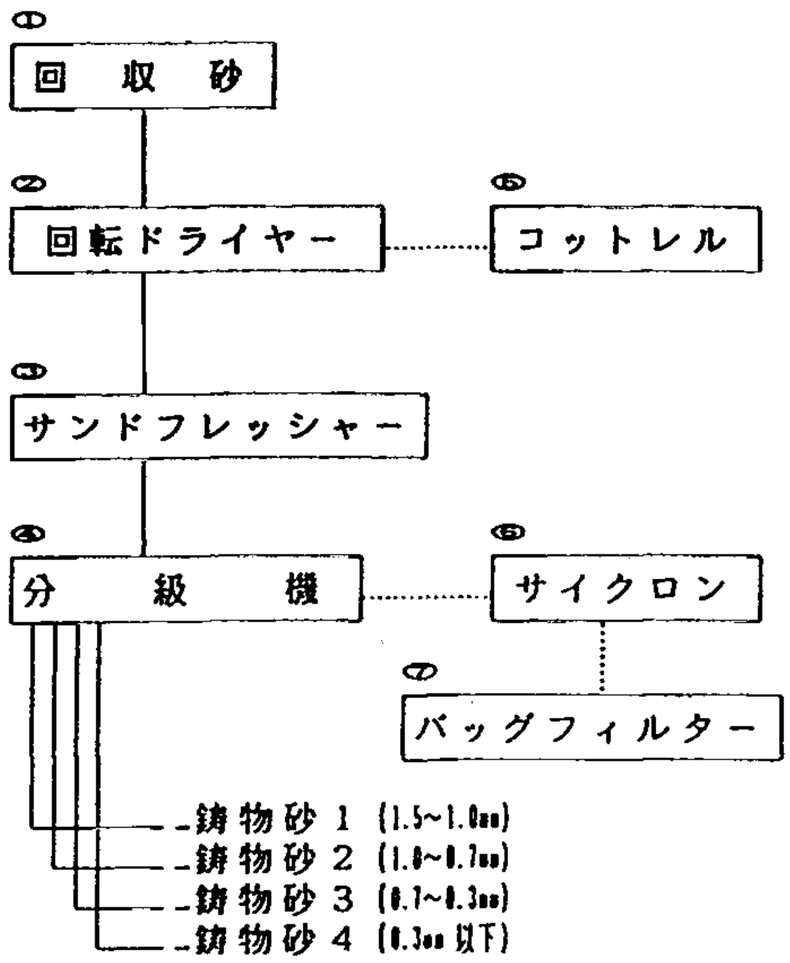


図１　鋳物砂の再生工程

県産資源の溶射材料への利用化技術（第２報）

現在　＊　　岩手県工業技術センター　化　学　部　　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２
　　＊＊　岩手県工業技術センター　金属材料部　　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２

すなわち、鋳物工場から回収された廃鋳物砂は、②回転式ドライヤーで型くずし、乾燥後、③サンドフレッシャーを経由してバインダー等を分離洗浄し、④分級工程により製品として再生される。

微粉は、回転ドライヤー工程の⑤コットレル、分級工程の⑥サイクロン、⑦バッグフィルター等から発生するが、本研究では、このうち不純物の少ないサイクロン分離微粉を供試体とした。

２－２　微粉の性状評価法

供試微粉の総合的性状を調べるため、Ｘ線回折装置（リガク　ＲＩＮＴ2200Ｖ）による鉱物組成、結晶構造の解明、乾式密度計（アキュビック　1330）による比重測定、光透過式粒度分布測定器（ミクロンフォトサイザー　ＳＫＡ5000）による粒度分布測定、および化学組成分析を行った。

また、熱的変化を調べるため、1000℃前後で焼成処理したものについても同様に分析した。

３．結果と考察

鉱物組成は、図－２のＸ線回折結果に示すとおり珪酸ジルコニウム（$ZrSiO_4$）の顕著なピークが検出され、他に石英が認められた。

同様に、焼成処理を行ったものも示しているが未焼成との差異はなく、1000℃前後までの熱的変化は認められなかった。

密度は、3.83程度であり焼成処理物も同等の値を示した。

これは、珪酸ジルコニウムの密度の約83％を示すことになる。

粒度分布測定の結果を図－３に示す。これによれば、おおむね200～0.5μmの範囲にあり、平均粒径は30μm前後であった。

これは通常使用される溶射材料の粒度範囲をカバーしており、粒度調整により充分使用可能と思われる。

つぎに、化学組成分析の結果を表－１に示す。

これによれば、酸化ジルコニウム、シリカを主成分とし、アルミナ５％程度、他に数種類の微量元素の含有が確認された。

このことから、供試微粉の原鉱は、石英を含む珪酸ジルコニウムで構成された鉱物と思われる。

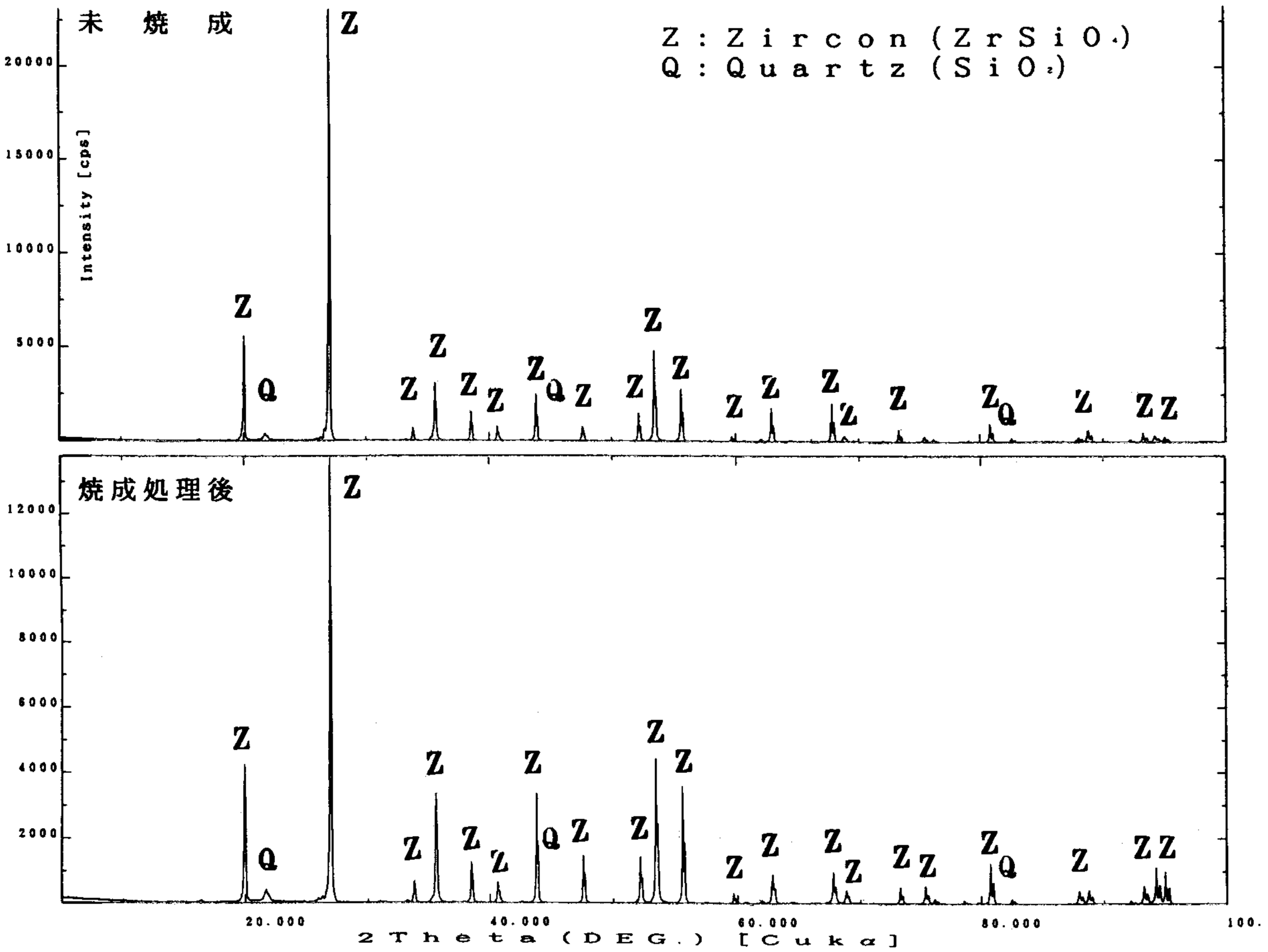
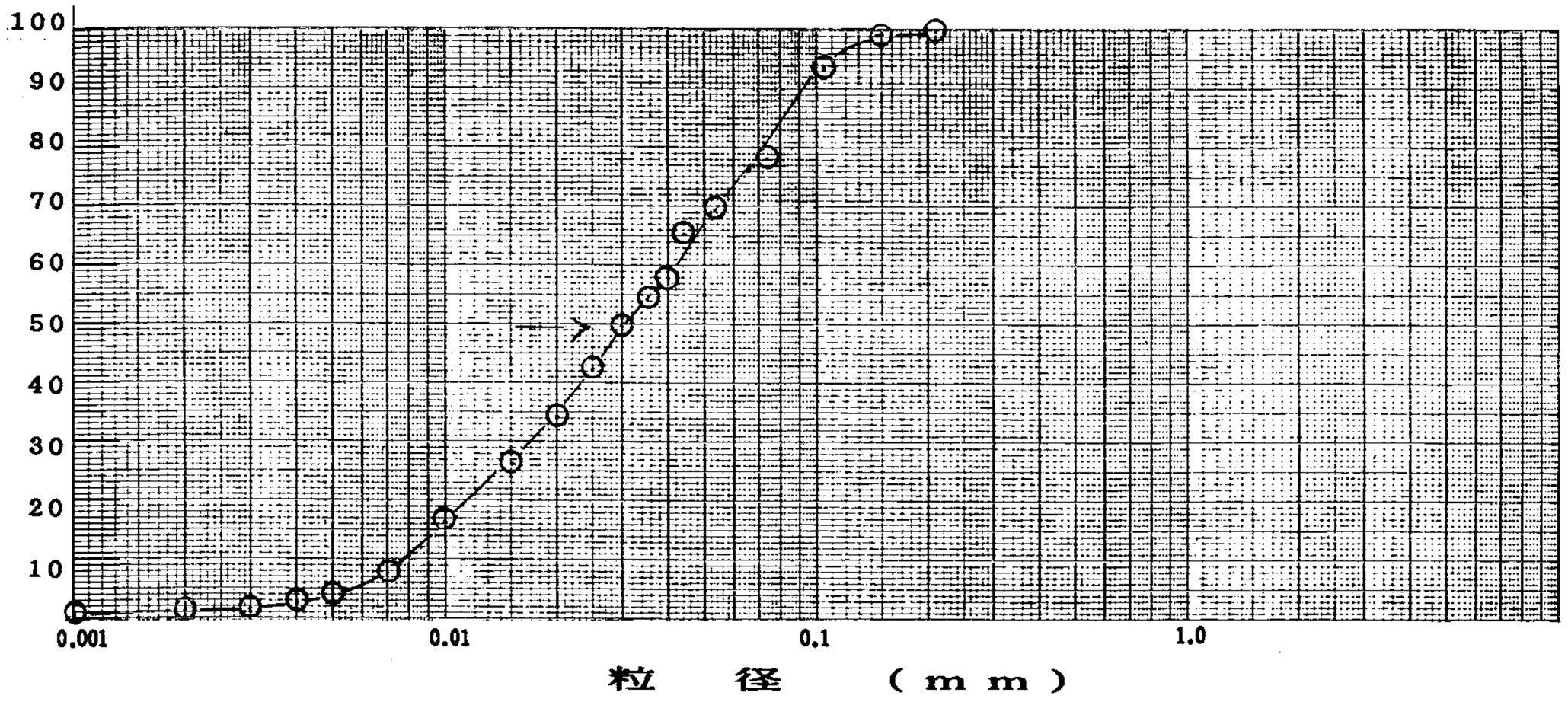


図２　微粉体のＸ線回折



図－3　微粒体の粒度分布曲線

表－1　微粉体の化学組成

項　　目	百　分　率
ZrO_2	47.53
SiO_2	46.87
Al_2O_3	5.36
Fe_2O_3	0.29
TiO_2	0.20
MnO	0.04
CaO	0.09
MgO	0.04
Na_2O	0.04
K_2O	0.04
Ig.loss	0.02

4．緒　　言

県産資源の溶射材料への利用化技術として鋳物砂再生工程からの副産微粉をとり上げ、初年度（H．5年度）は原鉱の総合的性状を調べたところ、つぎのとおりであった。

① 供試微粉は、珪酸ジルコニウム、71%、石英24%程度を含む鉱物組成と思われる。

② 比重は、3.83前後で一般的なジルコンサンドの約83%の密度であった。

③ 粒度分布は、200～0.5μmの範囲で平均粒径30μm程度であった。

④ 1000℃前後の焼成処理での熱的変化は、認められなかった。

以上の結果をもとに、今後、溶射適性材料の開発と、それを用いたプラズマ溶射皮膜の性状評価を行い、複合化素材への利用可能性を検討する。

5．参考文献

(1) 橘、高橋(幾)、桑島、瀬川、「岩手県工業試験場報告　No35（1993）　P．137～145

〔研 究 報 告〕

メカニカルアロイング法によるTiAl系金属間化合物の製造とその評価

吉 田 敏 裕*、鎌 田 公 一**
岩手県工業試験場 機械金属部

Processing of TiAl Intermetallic compound by Mechanical Alloying

YOSHIDA Toshihiro, KAMADA Koichi

次期耐熱材料として期待されるTiAl金属間化合物を、メカニカルアロイング（MA）で合成した粉末から作製し、MAにおける粉末の合成過程、およびその焼結体の高温物性（硬度）を明確にした。すなわちTiとAl粉末はミリング時間の経過に伴い、粗大混合粒子、結晶質化合物粒子、そして非晶質化合物粒子へと変化し、MAによる原料粉末の非晶質化合物化が焼結体の高温硬度向上に有効であることを確認した。

キーワード：メカニカルアロイング　金属間化合物　ボールミル　粉末冶金

1．緒　言

金属間化合物は脆く加工が難しいため構造用材料としては一般的ではないが、組成・組織制御による延性改善、また恒温鍛造、粉末冶金あるいは超塑性現象を利用した加工法の工夫により、耐熱や耐食部材として応用されつつある[1),2)]。特にTiAl金属間化合物は密度が小さく高温下でNi基超合金なみの高比強度を有し、L10型という対称性の良い結晶構造でありある程度の塑性変形も可能であるため、軽量耐熱材料として実用化にむけて研究開発がさかんに行われている[2)]。

このTiAlをはじめ各種金属間化合物の製造方法としてメカニカルアロイング（MA）と粉末冶金を組み合わせた方法が検討されている[3)]。MAは異種粉末を高エネルギーのボールミルで原子レベルまで混合する方法であり結晶質あるいは非晶質合金粉末が合成できる。よって、ミリング条件で合成粉末のさらにはその焼結体の組織や性質を制御できる可能性があり、均一微細な組織で高温強度あるいは超塑性に優れた金属間化合物の製造方法として有望である[4)]。

本研究ではMAを利用した金属系新素材の開発を目的に、MAにおけるTiとAl粉末のTiAl金属間化合物粉末への合成過程を考察するとともに、合成粉末を熱間等方圧加圧法[5)]により焼結固化し、その焼結体組織および高温物性（硬度）について検討した。

2．実験方法

MAの原料粉末にはTi粉末(99.6%, −150μm)とAl粉末(99.8%, −150μm)をTi−50at％Alに調整した混合粉末を用い、これを振動型ボールミル装置で所定時間処理した。ミリング条件を表1に示す。ボールサイズ：3/8inch、ボール充填率(ミル容器に入れたボール数／ミル容器に入る最大ボール数)：60%、粉末充填率(原料粉末重量／総ボール重量)：1.6％は、いずれも文献[6)]を参考に設定した値である。

表1　ミリング条件

ミリング方式	振動ボールミル 周波数：13.1Hz　振幅：18mm
ミル容器	円筒型　SUS304製 直径：54mm　深さ：40mm
ボール	SUS304製　直径：3/8inch
容器内雰囲気	Ar
ミリング時間	0 ～ 200 hr
ボール充填率	60 % (215g)
粉末充填率	1.6 % (3.54g)
原料粉末組成	Ti-50at％Al

現在　＊　岩手県工業技術センター　化　学　部　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２
　　＊＊　岩手県工業技術センター　金属材料部　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２

ミリング完了後に粉末を容器から回収し、光学顕微鏡，ＥＰＭＡによる粉末の外観･断面観察、Ｘ線回折(Cu-Kα),示差走査熱量測定(ＤＳＣ)による組織の同定を行った。さらに、回収粉末を熱間等方圧加圧法により温度1427K，圧力147MPaで焼結固化し、その組織についてもＥＰＭＡとＸ線回折を用いて評価した。また、焼結体の高温物性として温度773～1173Kのアルゴン雰囲気におけるビッカース硬度（Hv）を測定し、高温硬度とミリング粉末組織との関係について調べた。

３．実験結果および考察

３－１　TiAlの合成過程

ミリング時間に伴う粉末形状の変化を図１に示す。まずミリング２hrで原料粉末は直径１～３㎜ほどのフレーク状になり10hrでこれがすべて１㎜程度の球状粒子に変わる。25hrになると球状粒子の外周部が破砕され微細粒子が現れ始め、さらに50hr以上経過するとほとんど微細粒子になった。これらの形状変化はボール間あるいはボールと容器壁との間で起こる粉末の圧接、変形、破壊の繰り返しによるものであり、ミリング時間が長くなると結晶構造の変化あるいは内部応力、転位の蓄積により粒子が脆化し微細化すると考えられる。

図２に各ミリング時間における粉末のＸ線回折パターンを示す。10hrでは原料粉末とほぼ同じパターンであるが、25hrからTi_2Alと思われるピークが現れており、100hrではほとんどアモルファスライクなハローパターンに変化している。これより、ミリング25hrの球状粒子外周部では原子レベルに近い混合状態に達して（機械的撹拌と相互拡散による）合金化が始まっており、さらに最表面層およびその部分の破砕により発生した微細粉末においては非晶質化していると判断できる。

非晶質相の形成を確認するためＤＳＣで結晶化における発熱反応を調べたところ、図３に示すように発熱ピークが認められた。各パターンには２つのピークが存在しているが、ピーク直後の温度におけるＸ線回折の結果から、低温側は非晶質のTi_2Alへの結晶化に伴うものであり、高温側はTi_2Alからさらに安定なTiAlへの遷移による発熱であることが判った。低温側のピークに注目すると、ミリング時間に従い発熱量が増えて非晶質化が進行しており、Ｘ線回折ではほとんど同じパターンを示した100hrと200hrの間でも明らかな非晶質化の程度差が見られる。

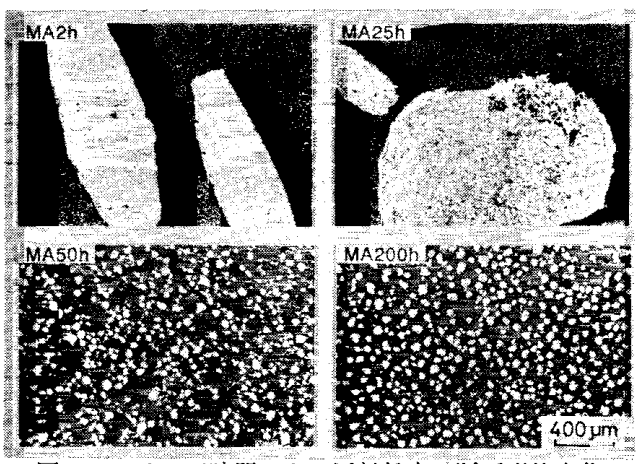


図１　ミリング時間による原料粉末の断面形状変化

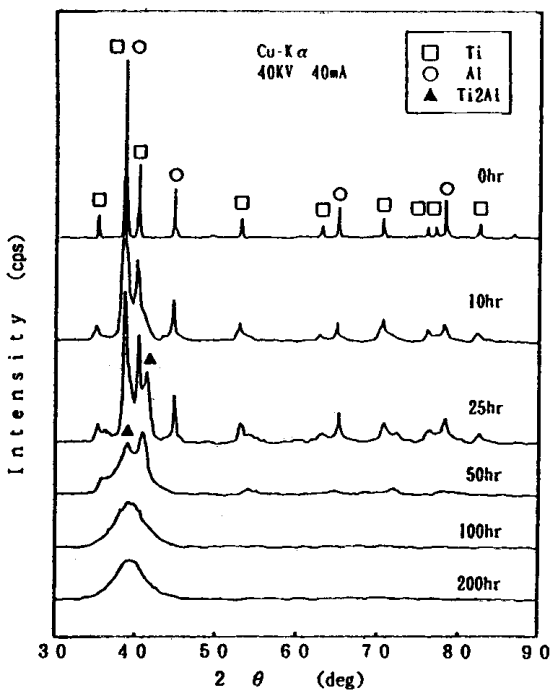


図２　ミリング粉末のＸ線回折パターン

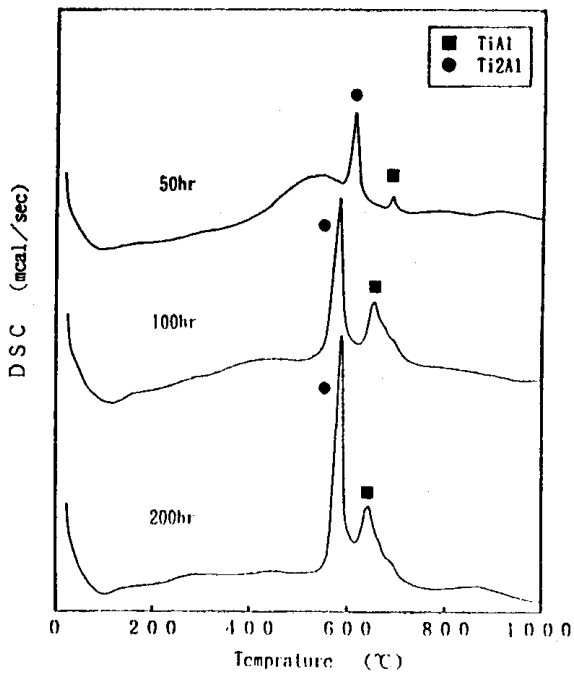


図３　ミリング粉末のＤＳＣ発熱ピーク

以上のように粉末組織はミリング時間すなわちミルボールから粉末に加えられるエネルギー量により変化しているわけだが、このことはミリング時間に限らずミル容器やボールのサイズあるいはボールや粉末の充填率といった他の条件によっても粉末の組織が決定されることを示唆している。

3－2　焼結体組織と高温硬度

図4はMAで合成した結晶質粉末（50hrミリング）と非晶質粉末（200hrミリング）そしてMA前の混合粉末（Ti-50at%Al）それぞれの焼結体におけるX線回折パターンを示している。いずれにおいてもTiAlと若干のTi_2Alが確認でき、TiAlマトリックス中にTi_2Alが分散した組織となっていることが予想される。また、EPMAにより焼結体の元素分布を観察した結果、TiとAlの分散状態は非晶質粉末の場合に最も均一であったことより、粉末の混合状態は焼結体組織の均一性に大きな影響を及ぼすことが確認できた。なお、焼結体にはミル容器およびボールの主成分であるFeやNiが含まれており、ミリング時間の長い非晶質粉末のものにより多く混入していた。MAではこのようなミリング媒体成分の混入が避けられないため、今後、媒体への予備コーティング、容器形状やミリングエネルギーを調整する等の対策、あるいは媒体成分の混入による焼結体の機械的特性をはじめとする諸特性への影響について検討する必要がある。

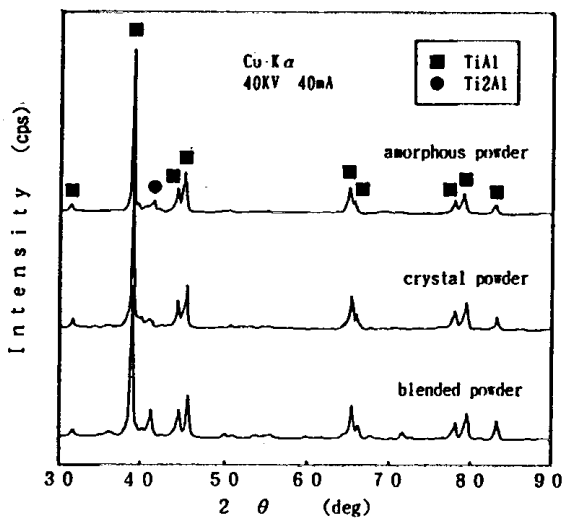


図4　合成粉末別の焼結体X線回折パターン

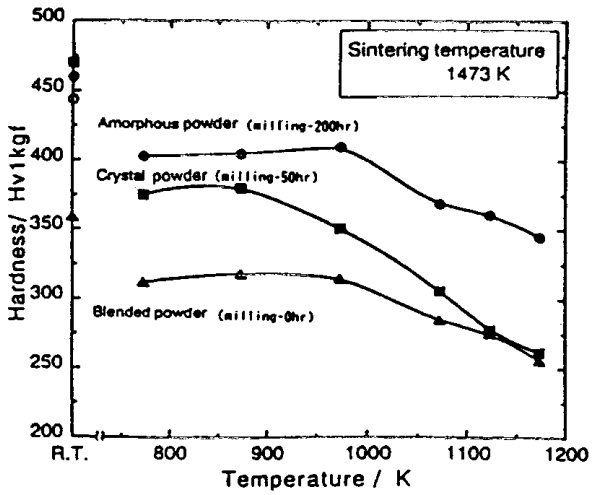


図5　焼結体の高温雰囲気における硬度変化

次に各焼結体の高温における硬度変化を図5に示す。測定温度範囲の全般にわたり非晶質粉末の焼結体が最も硬く、続いて結晶質、混合粉末の順となっている。この傾向は各焼結体組織の結晶粒サイズの違いによるものであり、原料粉末の混合が進むに従い焼結体の結晶粒はより微細化する、あるいは高温下での結晶粒成長が抑制されると考えられる。

4．結　言

MAによるTiAl金属間化合物粉末の合成過程を調べた結果、TiとAlの混合粉末はミリング時間の経過に伴い、粗大混合粒子→結晶質合金粉末→非晶質合金粉末と変移し、諸ミリング条件すなわちミリングボールから粉末に与えられるエネルギーにより合成粉末の結晶状態が決定されることが判った。また、合成したTiAl金属間化合物粉末を熱間等方圧加圧法で焼結し、焼結体の組織および高温雰囲気における硬度を調べた結果、MAによる原料粉末の非晶質化は焼結体組織の均質化や高温硬度向上に有効であることが判明した。

本研究は、平成5年度国立試験研究機関共同研究推進事業として実施したものである。

5．文　献

1）辻本得蔵：金属,62(1992.4),4.
2）日野春樹、宮下卓也、南方俊一：軽金属,43(1993),545.
3）朴　容浩、橋本　等、渡辺龍三：粉体および粉末冶金,39(1992),884.
4）時実正治：工業材料,40(1992.8),54.
5）小泉光恵、西原正夫：等方加圧技術、日刊工業新聞社(1988)
6）朴　容浩、山内克久、橋本　等、渡辺龍三：粉体および粉末冶金,38(1991),914.

〔研 究 報 告〕

新酵母による吟醸酒製造

中 山 繁 喜*、櫻 井 廣*、斉 藤 博 之*、小 澤 麻由美*
岩手県醸造食品試験場 醸造部

Sake Brewing using Selected Sake Yeast

NAKAYAMA Shigeki, SAKURAI Hiroshi, SAITO Hiroyuki, OZAWA Mayumi

試験酵母3株と対照1株を試験区として総米150kg試験醸造を行い、香気成分の生成量が多く、発酵経過が順調な試験酵母1株を選び、若干の留意点をつけ加えて平成5年度に岩手県内酒造場に頒布することとした。

キーワード：酵母 香気成分 試験醸造

1．緒 論

岩手県独自の清酒酵母を開発するため、平成3年度に県内の酒造場のもろみから酵母をサンプリングし、吟醸酒の製造に適した株の選抜試験を行っている[1),2)]。今年度香気成分の生成量が多い株を選抜できたので、実用規模の仕込みでどのような挙動を示すのか検討したので報告する。

2．方 法

2－1 供試酵母

選抜した試験酵母3株（試験酵母1・2・3）と対照として協会901号酵母を用いた。

2－2 仕込み

精米歩合40％の岩手県産美山錦を原料米とし、表－1に示した仕込み配合でいわゆる吟醸造りで行った。仕込みは県内4社に委託し、各社で通常行っている方法で仕込み、もろみの管理を行った。

表－1 仕込配合

	初添	仲添	留添	計
総米kg	31	51	68	150
掛米kg	22	40	56	118
麹米kg	9	11	12	32
汲水ℓ	36	62	112	210

2－3 分 析

低沸点香気成分、一般成分は国税庁所定分析法[3)]に準拠した。なお、香気成分はサンプラー付ヘットスペースガスクロマトグラフ装置（Hewlett Packard社製）を用いた。

3．結果および考察

3－1 香気成分の生成

もろみのアルコール添加前と上槽後の香気成分を表－2に示した。

試験酵母1はカプロン酸エチルの生成量が非常に高く対照の3、4倍ほど生成されていたが、酢酸イソアミルの生成量が少ないのでバランスが悪く刺激的な香りであった。

試験酵母2は酢酸イソアミルを対照と同程度に生成し、かつカプロン酸エチルが対照の約2倍生成しており、香りの質が良く華やかであった。

試験酵母3は酢酸イソアミル、カプロン酸エチルとも対照と同程度の生成量であった。

3－2 発酵特性および酒質

試験酵母1はもろみ半ばから後半にかけてボーメの切れが悪く予定したボーメに到達させることができなかった。また、酸度とアミノ酸度が高めに経過し、吟醸酵母としての適性は低いと思われた。また、製成酒の酒質は香味のバランスが崩れ評価が低かった。

試験酵母2は1社で明らかな発酵の遅れが認められた。もろみの状ぼうと分析結果から蒸米が溶けすぎていることが原因であった。しかし、他の2社では対照と同様な発酵経過であった。酸度やアミノ酸度も対照と同程度であった。現場の杜氏からはもろみ後半で7℃より品温を下げようとすると発酵が停滞するきざしが見えたという意見が出された。製成酒は華やかな吟醸香をもっており、特にクセが見あたらず高く評価された。

＊ 現在 岩手県工業技術センター醸造技術部

表－2　もろみアル添前と上槽後の香気成分（ppm）

		酢酸エチル	プロパノール	イソブタノール	酢酸イソアミル	イソアミルアルコール	カプロン酸エチル
試験酵母1	A社前	21	40	27	1.9	99	18.9
	後	21	41	28	1.6	96	16.8
	B社前	28	45	32	2.2	104	15.6
	後	24	44	33	2.1	99	14.7
	C社前	23	45	29	2.1	97	14.5
	D社前	29	40	26	2.0	91	7.0
試験酵母2	A社前	42	44	32	4.3	103	5.9
	後	42	44	28	3.8	99	4.8
	B社前	56	48	44	4.3	109	3.0
	後	47	41	36	3.5	94	2.8
	C社前	67	56	40	6.0	126	7.2
	D社前	40	48	28	3.4	104	6.9
試験酵母3	A社前	57	39	38	4.7	107	2.2
	後	54	40	32	3.8	96	2.1
	C社前	8	60	42	8.1	113	3.1
	D社前	72	98	42	5.3	119	2.2
協会901号	A社前	66	59	46	5.4	132	4.0
	後	59	49	39	4.5	113	3.2
	C社前	96	62	47	7.6	121	3.4
	D社前	53	59	40	4.1	114	2.1

前：アルコール添加前　　後：上槽後

試験酵母3はほぼ対照と同様の発酵経過を示した。酒質は淡麗タイプで柔らかな味があったが香りは穏やかであった。

3－3　頒布酵母の選択と留意点

香気成分の生成量は多いという明確な特徴があり、発酵経過がほぼ順調な試験酵母2を平成5年度に県内の酒造場へ頒布することとした。ただし、頒布する際には最高ボーメ8以下に押さえることともろみ後半は品温を7℃以下に下げないように留意することをつけ加えることとした。

4．要　約

試験酵母3株と対照1株を試験区として総米150kg試験醸造を行った。その結果カプロン酸エチルが対照の約2倍生成し酢酸イソアミルを対照と同程度に生成し、かつ発酵経過が順調な試験酵母1株を選んだ。もろみの最高ボーメを上げすぎないこと、もろみ後半の品温下げすぎないことの留意点をつけ加えて平成5年度に岩手県内酒造場に頒布することとした。

本研究を遂行するにあたり、実地醸造を引き受けていただいた関係各位に深謝いたします。

5．文　献

1) 中山繁喜、大森勝雄、斉藤博之、小澤麻由美：岩醸食試報　27　28－33
2) 小澤麻由美、細川しげ子、米倉裕一、中山繁喜、斉藤博之、大森勝雄：岩醸食試報　27　38
3) 第4回改訂国税庁所定分析法注解(1993)

〔研 究 報 告〕

おからヘミセルロースからのオリゴ糖の生産

山 本　　忠*、高 橋　　亨**、大 谷 民 子**
岩手県醸造食品試験場　発酵食品部

Preparation of Arabinoxylooligosaccharide from Okara (Tofu residua) Hemicellulose

YAMAMOTO Tadashi, TAKAHASHI Tooru, OHOTANI Tamiko

おからを亜塩素酸ナトリウム・アルカリ処理後、エタノール沈殿させ、収率4.2%でヘミセルロースを得た。この成分は、アラビノースとガラクトースが1：2構成されていた。ヘミセルロースに、市販細胞壁溶解酵素を作用させることにより、オリゴ糖ミクスチャーを得ることができた。マウス小腸アセトンパウダーを作用させた結果から、おから由来オリゴ糖ミクスチャーは、ビフィダス菌栄養因子となる可能性が強く示唆された。

キーワード：おから　ヘミセルロース　オリゴ糖　ヘミセルラーゼ　ビフィダス菌

1．緒　　言

豆腐製造時の副産物として出るおからは、国内で年間80万トンにも達する[(1)]。かっては貴重な食料源でもあったおからは、食生活の変化で、また、家畜飼料としても、安価な飼料の輸入などにより、現在はその用途がなくなり、逆に処理費が掛かり、手数は増大する一方である。おからは、水分が80%前後と高水分で、蛋白質が5%も残存しているなど栄養豊富[(2)]で有ることが災いして、短時間で変質しやすいことから、本県のような地方都市の豆腐製造業者にとってもその処理が深刻な問題となっている。

おからの有効利用については、種々の研究開発が行われており、「大豆副産物利用開発研究報告書」[(1)]にまとめられている。しかし、有効に利用する決定打はない。

おからの糖質についての研究は、固形分の約20%はヘミセルロースが占めており、その成分はアラビノガラクタンやキシランなどであり、稲等のセルロースを主とする単子葉植物の種皮とは異なっていることが知られている程度である。最近、おからの溶解性を中心にした分解菌のスクリーニングに関する研究が、河原ら[(2)]によって報告された。なお、水溶性のオリゴ糖についての研究は進んでおり、市販されている大豆オリゴ糖は、こうした成分からなる商品である。

今回、私たちは、おからの難溶性画分に着目し、そのヘミセロース成分の利用について検討を進めたので、その結果について報告する。

2．実験方法

2－1　供試原料

試験に用いたおからは、岩手県盛岡市の㈱平川食品から提供していただいた。おからは、データの汎用性を考慮して、オハイオ産の大豆を原料として、豆腐・油揚げの一般的な製造工程により豆腐成分を抽出した後、スクリュープレスで圧搾し、おからとなってホッパーに滞留している時点でサンプリングした。製造後約3時間以内に1kg毎にポリ袋詰めをして、－20℃で貯蔵し、必要なときに室温で溶解して用いた。

2－2　細胞壁溶解酵素

市販の細胞壁溶解酵素の中から、8種類の酵素を使用し、表－1にまとめて示した。このうち、ヤクルト

表－1　　市販酵素の種類

商　品　名	販 売 者 名	由来微生物名
マセロチームA	ヤクルト薬品工業株式会社	*Rhizopus sp.*
セルラーゼ　オノズカ3S	ヤクルト薬品工業株式会社	*Trichoderma viride*
セルラーゼ　Y－NC	ヤクルト薬品工業株式会社	*Aspergillus niger*
明治セルラーゼ　TP	明治製菓株式会社	*Trichoderma viride*
セルラーゼ	MERCK社	*Trichoderma viride*
セルラーゼ　TC	SERVA FEINBIOCHEMICA	*Trichoderma reesi*
マセロチーム　R－10	SERVA FEINBIOCHEMICA	*Rhizopus sp.*
セルラーゼ	NAGASE BIOCHEMICALS. LTD	*Aspergillus niger*

現在　*　岩手県工業技術センター　企画情報部　岩手県盛岡市飯岡新田3－35－2
　　**　岩手県工業技術センター　応用生物部　岩手県盛岡市飯岡新田3－35－2

薬品工業株式会社の3つの酵素と明治製菓株式会社の1つの酵素は、市販品を分譲していただいたものを使用した。そのほかの4つの酵素は、市販品を購入して使用した。

2－3　市販酵素の前処理

市販酵素剤のほとんどに大量の糖が含まれており、そのままの状態で添加して酵素反応を行った場合、生成したオリゴ糖の還元糖を測定するのが困難であった。そこで、酵素剤を3倍量の冷アセトンで30分処理したのち、2,000×gで10分間遠心分離して夾雑物を取り除き、酵素反応に用いた。酵素の蛋白質の定量は、クマシーブリリアントブルー法により行った。

2－4　ヘミセルラーゼ活性測定

活性測定に用いた条件は、各酵素のpH特性などにかかわらず、すべて酵素を1mℓ（タンパク質濃度を0.5mℓとして）、基質に分離したヘミセルロース画分H－Bを5mℓ、緩衝液は100mM酢酸緩衝液5mℓで、40℃、120rpmで行った。沸騰水浴中、10分間で反応を停止させた。650×g、10分間遠心分離した上澄みを、ネルソンーソモギー法で測定した。生成される還元糖の量で、ヘミセルラーゼ分解力を判定した。

2－5　おからの一般成分の分析

基本的には、4訂版食品成分分析法[2]に準じて行った。各項目の具体的な測定は次の方法で行った。水分は常圧105℃乾燥法、蛋白質はミクロケルダール法、粗脂肪はクロロホルム・メタノール抽出法、灰分は550℃灰化法、糖質は差し引き法で測定した。

2－6　おからの食物繊維の測定法

プロテアーゼとグルコアミラーゼによる酵素分解を中心としたProsky－AOAC法[4]によって行った。この分析法で使用した酵素・器具は次の通りである。プロテアーゼは、シグマのプロテアーゼ、グルコアミラーゼは、ノボのTermamyl、アミログルコシダーゼは、ベーリンガーマンハイム製を　、また、グラスフィルターはシバタG3を用いた。

2－7　ヘミセルロースの完全分解法

ヘミセルロース構成糖質を調べるために、トリフルオロ酢酸法による完全分解を行った。ヘミセルロース画分1mℓに、2Nトリフルオロ酢酸1mℓ加え、100℃で12時間反応させ、50℃のロータリーエバポレーターで乾燥した。これをHPLC法で測定した。

2－8　炭水化物の測定法

全糖は、フェノール硫酸法で、Dーキシロースを標準物質として用いて測定した。還元糖は、ネルソンーソモギー変法により、同じく、Dーキシロースを標準物質として用いて測定した。

2－9　高速液体クロマトグラフによる糖類の分析

オリゴ糖の測定は、糖分析専用の高速液体クロマトグラフ（ダイオネクス社Bio－LC）で、パルス型電気化学検出器を検出器として、CarboPAC　PA100カラム（φ18mm、L30cm）を用い、溶媒を100mMNaOH、CH_3COONaグラディエントで、流速を1mℓ／minで、室温で測定した。

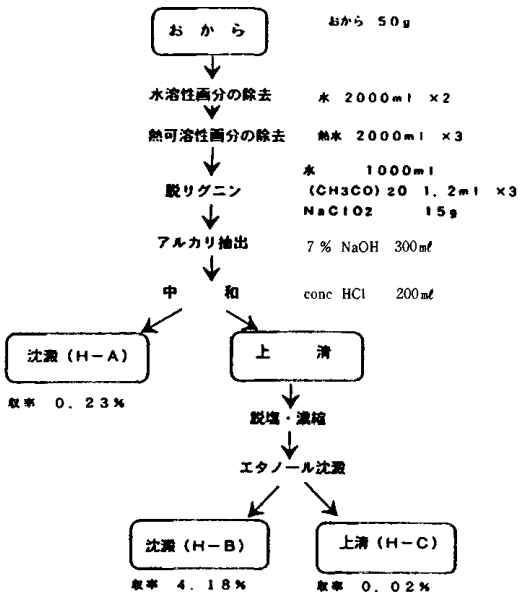
単糖類・2糖類は、同じシステムで、カラムをCarboPAC　PA1（φ18mm、L30cm）に変え、溶媒を10mMNaOHで、流速を1mℓ／minで、室温で測定した。

2－10　酵素蛋白質のSDS－PAGE電気泳動

酵素の電気泳動は、Laminaliの方法により行った。酵素液に、サンプル緩衝液を添加処理して電気泳動を行った。第一化学株式会社の垂直式カセット電気泳動システム（DPE－2210）を用い、SDS・PAGプレート10／20グラジエントゲル、トリス・グリシンSDSバッファーで、ゲル1枚あたり60mAの定電流で、90分間行った。タンパク質の染色は、クマシーブリリアントブルーR－250で行った。

2－11　ヘミセルロースの抽出法

おからからのヘミセルロース成分の抽出は、熱水処理による水溶性成分の除去・亜塩素酸ナトリウムによる脱リグニン・アルカリによる除タンパクを基本とするYamadaらの方法[5]に準じて行った。1回のおからの処理量が50gの時の操作概要を図－1に示した。



図－1　おからヘミロースの抽出法

2－12　オリゴ糖の生理活性

生成したオリゴ糖の生理活性を調べるために、マウスとラットの小腸のアセトンパウダー（シグマ）を用いて消化試験を行った。基質は、長時間酵素反応によって生成されたオリゴ糖混合物を、1N　NaOHでpH7.5に調整したものを用いた。この溶液のトリフルオロ酢

酸による完全分解後の還元糖濃度は、1.0％であった。15mℓのファルコンチューブに基質を10mℓ入れて、アセトンパウダー濃度を0.1％で、37℃、120rpmで酵素反応を行った。100℃で10分間の加熱によって、酵素を失活させ、650ｇ×５分間遠心分離後、上澄み液の還元糖を測定した。

3．結　果

3－1　おからの一般成分及び繊維質成分の含有量

食物繊維を測定する際に、四訂食品成分分析法で用いている従来の酸・アルカリ法をベースとしたヘンネベルグストーマン改良法に比べ、食物繊維の実体に近い値を得るのに有効な酵素・重量法の一つであるProsky－ＡＯＡＣ法で測定した結果を表－２に示した。併せて、一般成分の分析結果と参考値として四訂版のおからと豆腐の一般成分値をまとめて掲げた。

なお、本研究で使用したおからの水分が、四訂版の値より低いのは、豆腐製造用の圧搾機がローラープレスという新しいタイプのものであり、従来のものより圧搾効率が良いためである。

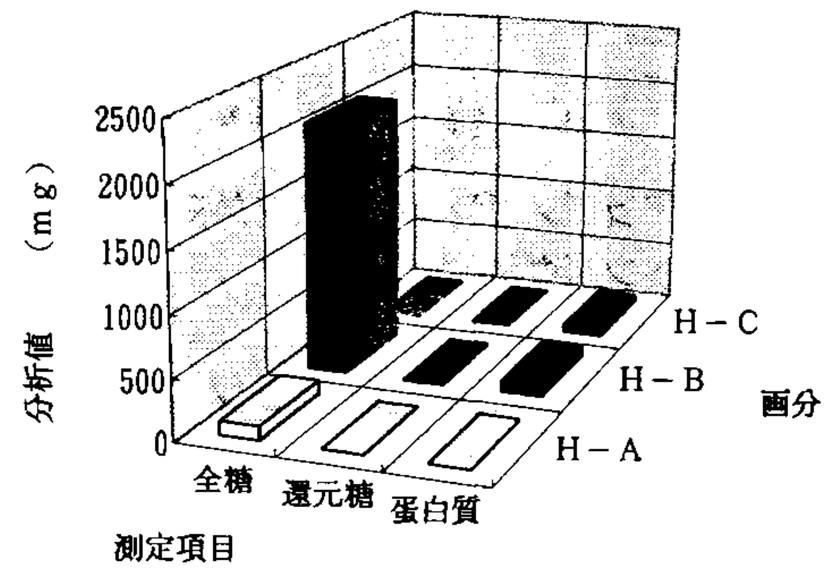
表－２　おからの一般成分組成

(％)

試料＼成分	水　分	たんぱく	脂　質	糖　質	繊　維	灰　分
おから（本研究実験値）	75．0	5．5	3．4	2．4	13．0	0．7
おから（食品成分分析表）	81．1	4．8	3．6	6．4	3．3	0．8
豆腐（木綿　成分分析表）	86．8	6．8	5．0	0．8	0	0．6

3－2　ヘミセルロースの収量・純度

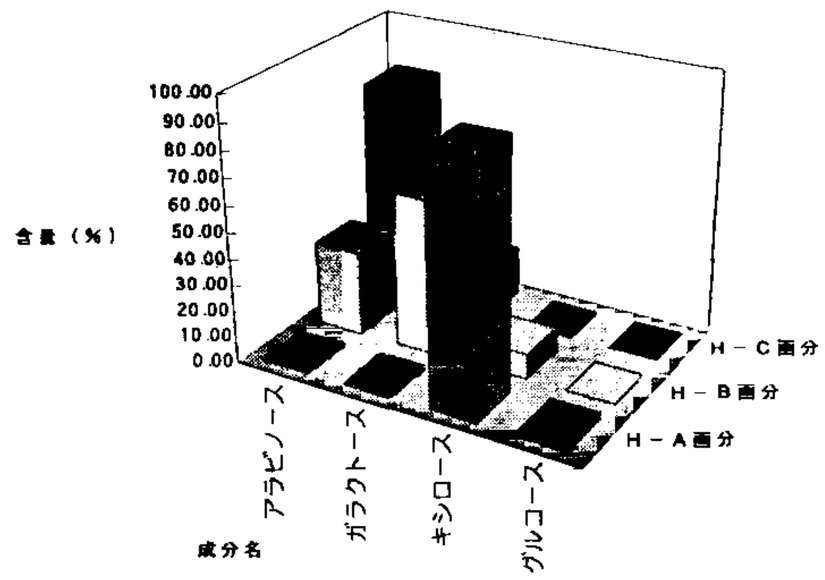
おからを処理して得られた３つのヘミセルロース画分の収量を表－７に示した。また、純度に関係する成分である全糖、還元糖、蛋白質の分析結果を図－２に示した。



図－２　ヘミセルロースの純度に関係する成分値

3－3　ヘミセルロース画分の糖組成

このヘミセルロース抽出方法で得られたおからの３つのヘミセルロースを、トリフルオロ酢酸で完全分解し、トリフルオロ酢酸を吸引して除去した試料を、糖分析用高速液体クロマトグラフで測定した。その結果を構成糖成分としてまとめ図－３に示した。

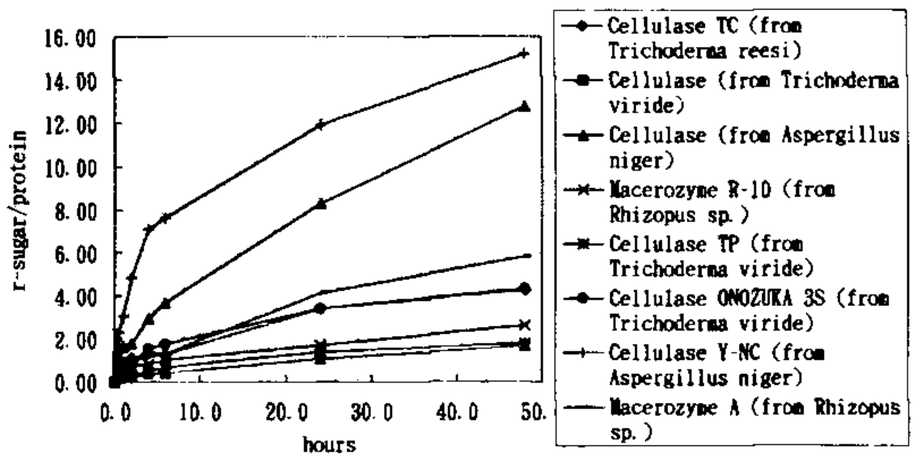


図－３　ヘミセルロース画分の糖組成

おからから抽出した３つのヘミセルロース画分を、トリフルオロ酢酸で完全分解したものを、高速液体クロマトグラフ（DIONEX BIO－LC）で分析した糖質の構成割合を３次元で示した。

3－4　市販酵素のおからヘミセルロース分解力の比較

アセトン抽出処理後の８つの市販酵素を用い、酵素活性測定の基質としてはＨ－Ｂ画分を用い、時間毎の反応液の還元糖の経時変化でその分解力を測定した。その結果を、図－４に示した。なお、基質として市販キシランを用いた場合、市販酵素アセトン処理の１回目と２回目の酵素活性は、大きな差が見られなかった。



図－４　市販酵素のヘミセルロース（Ｈ－Ｂ）分解力比較試験

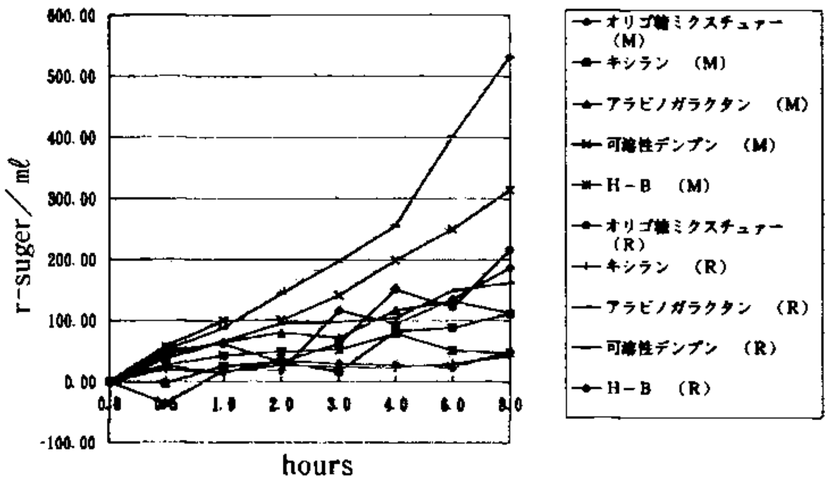
市販の細胞壁溶解酵素やセルラーゼ系の酵素を、アセトン抽出で簡易精製した。反応条件は、各酵素の蛋白質濃度を0.5％にそろえて、基質はおからから抽出したヘミセルロース画分（Ｈ－Ｂ）を0.25％で、100mＭ酢酸バッファー（pH5.0）、40℃で振とうさせた。沸騰水中で反応を停止させ、ソモギー・ネルソン法で還元糖を測定した。

３－６　小腸アセトンパウダーを用いた消化性試験

おからからのオリゴ糖ミクスチャーがほ乳類の消化酵素で分解されるかどうかで、ビフィダス菌の栄養因子になるかを判定するために、市販の小腸アセトンパウダーで消化試験を行った。

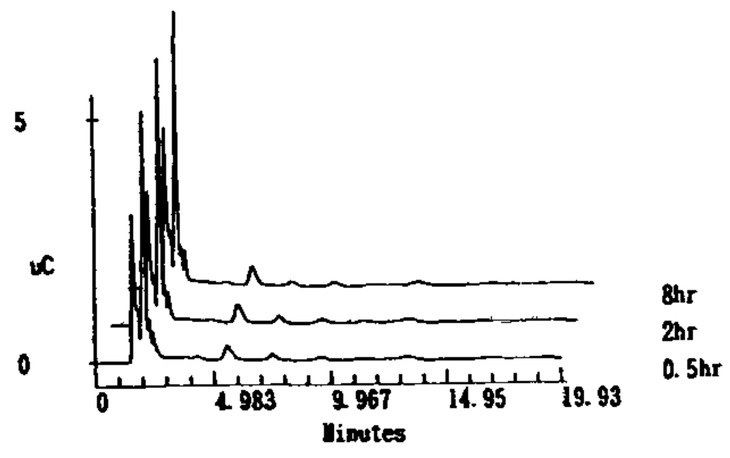
ヘミセルロース画分酵素分解物であるオリゴ糖ミクスチャーのサンプルについて、小腸アセトンパウダーによる消化性試験を行った。オリゴ糖ミクスチャーに小腸アセトンパウダー（Rat,Mouse）を加え、37℃、120rpmで反応させた。一定時間毎にサンプリングし、100℃で10分加熱で酵素を失活後、遠心分離し、上清の還元糖量の変化を測定した結果を図－５に示した。対照として行ったデンプンは時間とともに還元糖が増加していったが、おからオリゴ糖ミクスチャーは、あまり増加しなかった。また、消化酵素で分解されないブナとカラマツのヘミセルロースの還元糖は、ほとんど増加しなかった。

また、全体的な様子を見るため高速液体クロマトグラフで測定した経時的なパターン変化を図－６に示した。

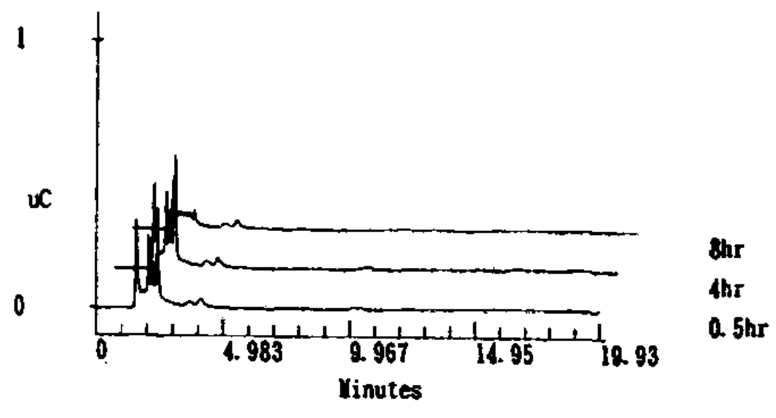


図－５　おからオリゴ糖ミクスチャーに小腸アセトンパウダーを作用させた消化性試験の還元糖の経時変化

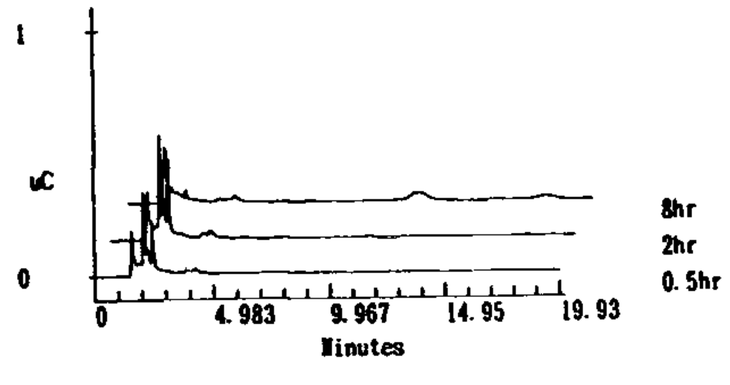
ヘミセルロース画分を10日間酵素分解反応した後のオリゴ糖ミクスチャーのサンプルについて、小腸アセトンパウダーによる消化性試験を行った。１Ｎ－NaOHでpH7.5に調整したオリゴ糖ミクスチャー10mℓに小腸アセトンパウダー（Rat,Mouse）10mgを加え、37℃、120rpmで反応させた。一定時間毎に１mℓずつサンプリングし、100℃で10分加熱後、遠心分離し、上清の還元糖量をネルソンソモギー法で測定した。



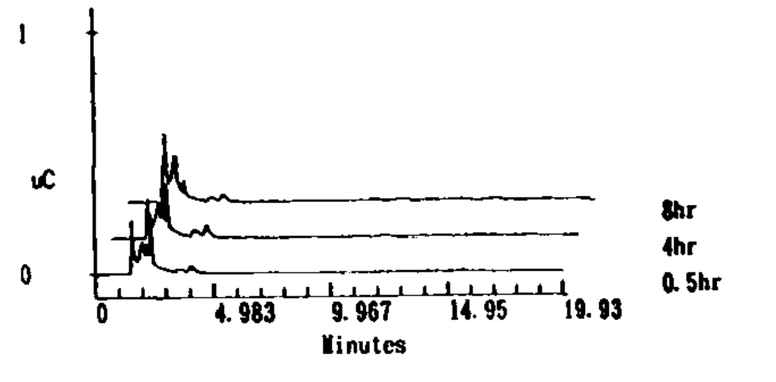
おからオリゴ糖ミクスチャーをマウス小腸アセトンパウダー消化



ブナキシロース（シグマ）をマウス小腸アセトンパウダー消化



でんぷん（ナカライテイスク）をラット小腸アセトンパウダー消化



カラマツアラビノガラクタン（シグマ）をラット小腸アセトンパウダー消化

図－６　小腸アセトンパウダーを用いた消化性試験の高速液体クロマトグラフの経時的なパターン変化から見たおからオリゴ糖ミクスチャーの性質

ヘミセルロース画分を10日間酵素分解反応した後のオリゴ糖ミクスチャーのサンプルについて、小腸アセトンパウダーによる消化性試験を行った。比較する試料としては、市販のでんぷんとキシロース及びアラビノガラクタンを用いた。１Ｎ－NaOHで、pH7.5に調整したオリゴ糖ミクスチャー10mℓに小腸アセトンパウダー（Rat,Mouse）10mgを加え、37℃、120rpmで反応させた。一定時間毎に１mℓずつサンプリングし、100℃で10分加熱後、遠心分離し、上清を高速液体クロマグラフ（ダイオネクスBio-LC）で測定した。

4．考　　察

4－1　おからの食物繊維含量

酵素法で測定したおからの食物繊維の含量は、日本の食品分析で用いられている食品成分分析法の酸・アルカリ法に比べ、3倍もの含量が得られた。これにより、オリゴ糖の供給源として有望であることが明らかとなった。食物繊維の含量は、分析法で得られる数値が大きく異なることが知られているが、今回のおからの食物繊維の含量は、豆腐製造時に水溶性の大豆オリゴ糖が流出した後でも、今まで考えられていた以上に難溶性の成分が含まれており、おからは有望な食物繊維の供給源であった。

4－2　おからヘミセルロース画分の特徴

おからを熱水処理後に脱リグニン・アルカリ・中和沈殿処理するだけで分画出来たヘミセルロース画分（H－A）は、収量が0.23％と少なく、ヘミセルロースの5％を占める程度であった。しかし、このH－Aの成分は、トリフルオロ酢酸による完全分解で、キシロースが90％以上を占めるキシランを主体とするものであり、有力なキシロオリゴ糖生産の素材であった。また、簡単に高純度のキシランが得られたことから、このままの用途を検討することも有力と考えられる。

アルカリ・中和処理で沈殿しない画分に、脱塩・エタノール沈殿というステップを加えると、4％の収率で、おからヘミセルロースが得られた。これはおからヘミセルロースの95％を占める主要画分（H－B）であり、アラビノースとガラクトースが1：2の割合で構成されており、有力なビフィダス菌生育因子となるオリゴ糖生産の素材であった。

4－3　酵素の性質について

市販酵素をアセトン処理しただけのものを反応用に使用したので、オリゴ糖の生成効率に問題が生じた。いわゆるセルラーゼで言うところの高分子の糖をランダムに切断するエンドタイプと端から単糖に切断していくエクソタイプが混在しているレベルの酵素であり、エクソタイプで作られたオリゴ糖は次々と単糖レベルまで分解されてしまうため、ビフィダス菌生育因子としてより効果の高い4～6個の糖が結合したようなオリゴ糖は、高濃度では得られなかったと考えている。

市販酵素中に、いくつかのヘミセルラーゼが含まれていることは、電気泳動プレートを利用したキシロース混濁プレートのクリアーゾーン形成反応で、透明になる部位が分子量の異なる数カ所に見られることからも推察できた。今後、エクソタイプのみのキシラナーゼあるいはアラビノガラクタナーゼでの反応が有効と考えられるため、酵素の分離精製法の検討を進める必要がある。

4－4　おからオリゴ糖の生理活性

H－AあるいはH－B画分をヘミセルラーゼで分解して得られた糖は、2糖類が中心と考えられた。アラビノガラクトオリゴ糖やキシロオリゴ糖は、2糖類から3糖類でも、ビフィダス因子としての生理活性があることが知られており[6]、本研究で得られた2糖類を中心としたアラビノガラクトオリゴ糖ミクスチャーあるいはキシロオリゴ糖のミクスチャーは、ビフィズス菌の栄養成分として有用な成分と考えられた。

4－5　これからの課題

生理活性の高いオリゴ糖を高濃度で生産するため、様々な酵素が含まれている市販のヘミセルラーゼの分離精製を進め、オリゴ糖のみを生産する酵素を獲得したい。オリゴ糖の生理活性については、腸内細菌の資化性試験と動物による試験も検討している。また、本研究を発展させて、効率の良いオリゴ糖生産法を確立し、パンや麺への添加による物性等の品質改良効果等についても研究も進めて行きたい。

本研究は、中小企業庁の平成5年度技術開発研究補助事業「おからからの有用オリゴ糖等の生産」により実施しました。御指導・御助言を頂いた工業技術院生命工学工業技術研究所　技術交流推進センター長山口宗男先生、食品総合研究所企画連絡室長谷口肇博士をはじめ、中小企業庁技術課及び東北通商産業局の関係各位に深謝いたします。また、原料のおからと品質管理に使用されている分析データを提供していただいた㈱平川食品、試験用の酵素を提供していただいたヤクルト薬品工業株式会社・明治製菓株式会社の関係者の方々に感謝いたします。

6．文　　献

(1) 青木　裕、浅野千秋、江島暢昭、木島弘倫、佐藤哲也、谷口　等、丹野　務、渡辺篤二：「平成2年度大豆加工食品副産物高度利用研究開発事業報告書」，㈶食品産業センター，東京，1991，PP. 1－125

(2) 科学技術庁資源調査会編：四訂　日本食品標準成分表（1982）

(3) 河原秀久：醸協，**89**，355－363（1994）

(4) L．Prosky　：J．Assoc. Off. Anal. Chem.：**68**，677－679（1985）

(5) H．Yamada，K．Sibata，H．Hara，N．Ishida，T．Sasaki,and H．Taniguti：*Biosci.Biochem*，**58**，288－292（1994）

(6) 藤川茂昭、岡崎昌子、松元信也、古賀邦正：澱粉科学，**37**，69－77（1990）

〔研 究 報 告〕

香気成分を生地へ添加したパンのフレーバー評価

米 倉 裕 一*、伊 藤 るり子*、大 澤 純 也*
岩手県醸造食品試験場　発酵食品部

Sensory Ealuation of Flavored Bread

YONEKURA Yuichi, ITOU Ruriko, OHSAWA Junya

パンの香気成分の特色を官能検査で検討した。パン酵母の代表的なフレーバー成分を高濃度でストレート法のパン生地に添加して、焼成試験を行なった。その結果、清酒で吟醸香として好まれている酢酸イソアミル、または、イソブタノールがパンの香りとして比較的好まれ、逆に、イソアミルアルコールは、不快臭がし、パンの香りとしては好まれないという評価であった。

キーワード：パン酵母、フレーバー、生地、イソブタノール、酢酸イソアミル

1．緒　　言

パン業界において重要な課題は、商品の多様化を含め、消費者の嗜好にあった新製品の開発、製造工程の合理化とコストダウンである。これらの推進を図るためには、従来の製造技術を基盤とした高度な先端技術の積極的な導入を行うことが必要かつ最善の方策と考えられる。

従来、パン酵母は、いくつかの大手パン酵母メーカーが製造時の取り扱いやすさ、つまり、製品のボリュームを主とした生地発酵性を中心に改良したものを使用しているところがほとんどであった。その結果、全国的に製法も画一化されており、製造されるパンも国内においてはほぼ類似の品質になっていた。近年、酵母メーカーも天然からのスクリーニングや代謝アナログを利用するなど香りに特色のある酵母の開発に力を入れ始めている。

高速道路網の整備とコンビニエンスストアの拡充などにより、本県の製パン業界は、大手製パン業界との競争を強いられている。

これらのことを踏まえ、従来のパンと差別化を図るためにフルーティーな香りのするパン酵母の育種を行うこととした。前報[1]では、培地、培養条件の検討、ガスクロマトグラフィー分析条件の設定及び分析、市販パン酵母やその他の酵母の相違を明らかにした。

本報では、どのような香気成分が好ましいパンフレーバーであるかを検討するために、渡辺らの方法[5]に準じ香気成分を生地に添加して比較検討した。今回、パン酵母が生産する成分で、清酒などで知られている様々な香気成分を高濃度で生地に添加し、パンの焼成試験を行なった。焼きあがったパンを官能検査することによりそれぞれの香気成分の特徴とフレーバー生成パン酵母の育種目標設定の可能性を検討した。

2．実験方法

パンのフレーバーとして好まれる香りを検索するため、一般的に酵母が生産するといわれる各種アルコール類及びエステル類をストレート法のパン生地へ添加し、焼成試験を行った[2]。

添加した香気成分試薬は、すべて東京化成株式会社のものを使用した。試薬の規格・純度はプロパノール（ＴＣＩ－ＧＲ，99.5％以上)、イソブタノール（ＴＣＩ－ＧＲ，99％以上)、イソアミルアルコール（ＴＣＩ－ＧＲ，98％以上)、β－フェネチルアルコール（ＴＣＩ－99％以上)、酢酸エチル（ＴＣＩ－ＳＧ，99％以上)、酢酸イソアミル（ＴＣＩ－ＳＧ，99％以上)、カプロン酸エチル（ＴＣＩ－ＧＲ，99％以上）である。

これらの香気成分のパン生地への添加量は、特徴を評価するためかなりの高濃度で、ミキシング時に添加した（表－１)。小麦粉は、イーグル（昭和産業株式会社)、イーストは、ドライイースト（ブルックマン）を使用した。

製パン方法は、ストレート法にて行い、発酵時間は容積が2.5倍になった時点とした。また、成型はワンローフの山型食パンとし、ホイロ時間は、生地が型から0.5㎜出たところとした（図１)。

パン酵母の育種に関する研究（第２報）

現在　＊　　岩手県工業技術センター　応用生物部　　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２

評価は、試験場職員と県内の製パン技術者で4名から6名でのプロフィール法による官能検査で行った。

配合

配合	小麦粉	300ｇ
	砂糖	15ｇ
	食塩	6ｇ
	ショートニング	15ｇ
	イーストフード	0.6ｇ
	水	225mℓ
	ドライイースト	5.4ｇ
	フレーバー	各々適量添加

ミキシング（象印マホービン株式会社製BBC-S15）
↓　　コネ10分　休み5分　コネ25分
発　酵（30℃、容積400mℓから1100mℓまでの時間）
↓
分　割（250ｇ、2個に分割）、丸め
↓
ベンチタイム（30℃、20分）
↓
モルダー（アイコー）
↓
整　型（ワンローフ）
↓
ホイロ（ＫＡＭＡＴＡ、38℃、湿度80％）
↓
焼　成（ナショナルオーブン、210℃、25分）
↓
放　冷
↓
官能検査

図1　添加焼成試験フローチャート

3．実験結果

香気成分を生地に添加して、ストレート法で製造・焼成したパンの官能試験結果は、表2～4に示す通りであった。

なお、本条件下での発酵時間は、各条件とも50分前後であり、発酵阻害などは見られなかった。

プロパノール、酢酸イソアミル、酢酸エチルの3成分は、50～1,000ppm程度添加しても、低沸点物質であり、製造中に揮発しやすいためか、特別な香りは感じられなかった。ただし、食感については、酢酸イソアミル添加では、しっとりとしたソフトな感覚があると評価された。

イソアミルアルコールは、インク様臭といった食品としては不快な香りであり、食感もきめが粗いと評価された。

添加試薬	濃度
イソブタノール	1.0% 0.5% 0.1%
β－フェネチルアルコール	0.5% 0.1% 100ppm 50ppm
酢酸イソアミル	200ppm 100ppm
カプロン酸エチル	200ppm 100ppm
プロパノール	0.1%
酢酸エチル	0.1% 200ppm 100ppm
イソアミルアルコール	0.1% 500ppm
イソブタノール β－フェネチルアルコール	0.1% 50ppm
イソブタノール 酢酸イソアミル	0.1% 100ppm
イソブタノール 酢酸イソアミル	0.2% 200ppm
β－フェネチルアルコール 酢酸イソアミル	50ppm 100ppm
β－フェネチルアルコール 酢酸イソアミル	50ppm 200ppm

表－1　使用したフレーバーと濃度

パンの香気成分として重要な因子を示すといわれるイソブタノール[(1)]は、通常のパンに含有する量に比べ非常に高濃度である10,000ppmでは、薬品臭が強く好ましい評価は得られなかった。しかし、5,000ppm以下の濃度では、無難で好ましい評価された。

中高沸点成分の代表であり、清酒の香気成分として知られているβ－フェネチルアルコール（沸点220℃）は、今回試験した様な高濃度ではバラ様臭が強くすぎて、安物の化粧品のようであり、パンにはあまり向いていないという評価であった。また、低濃度では、香り的には良いが、食感で少し苦みが感じられるということであった。

清酒では吟醸酒の香りといわれ高い評価を得ているカプロン酸エチルについては、パンフレーバーとしてはかけ離れた香りであり、特に、焼き立ての温かいパンではその評価が顕著であった。

表－２　香気成分（アルコール類）を生地添加した焼成パンによる官能検査

（ｐｐｍ）

	50	100	500	1,000	5,000	10,000
イソブタノール				やや良	やや良	薬品臭
β－フェネチルアルコール	バラ様香り 味慣れた 苦みあり	好ましくない		好ましくない	苦みあり 香り強すぎる	
プロパノール				香りなし		
イソアミルアルコール			食味やや良 きめ荒い インクの香り	合わない香り		

表－３　香気成分（エステル類）を生地添加した焼成パンによる官能検査

（ｐｐｍ）

	50	100	200	1,000
酢酸イソアミル		やや良	やや良	
カプロン酸エチル	好ましくない	好ましくない		
酢酸エチル		香りなし	香りなし ムレ香あり	香りなし 内層粗い

表－４　香気成分（アルコール類とエステル類の組み合わせ）を生地添加した焼成パンによる官能検査

（ppm）

香気成分の種類		β－フェネチルアルコール	酢酸イソアミルアルコール	
	濃度	50	100	200
イソブタノール	1,000	やや良		香り重い
	2,000			香り重い
β－フェネチルアルコール	50		やや良	やや良

4．考　察

パンの香り成分の特徴を検討するため、なるべく差がでるような濃度条件で検討を進めた。また、製パン法も当試験場の設備での試験製造としては簡単なストレート法を用いた。

特に、本報で用いた香気成分は、単品の試薬であり、単独ならびに混合でかなりの高濃度で生地への添加により試験を行ったため、酵母本来が生成する香りとは、バランス等が異なり、この結果をストレートにパン酵母育種指標とすることは難しい面もあると考えられる。

また、添加した香気成分が焼成後にどれだけ残存しているか正確に測定できないため、厳密な意味での定量的な評価は不可能であるが、それぞれの成分のパンの香りとしての評価は、清酒などでは評価が高くてもパンには適切でないとか、同じ成分でも量により明らかに異なるという結果が得られた。なお、パンクラム中の香気成分の測定についても、含有量を明らかにしておく必要があった。

使用した試薬の濃度の設定についても、例えばイソブチルアルコールは、一般の酵母ではパンクラム中には10～50ppm程度しか含まれておらず、渡辺らが開発した酵母でも145～500ppm程度である。また、イソアミルアルコールでは、一般的な酵母では10～30ppm、自然界から分離した酵母で20ppm、香気高生産酵母で80ppmとされていることから、今回の濃度はかなり高い設定であるので、さらに低濃度での検討が必要であると考えられる。

また、β－フェネチルアルコールの場合、清酒で高い評価を得られる濃度は10ppm程度であること、また、カプロン酸エチルは、吟醸酒でも数ppmが限度であることなどを考えると、香気成分のパンとして評価すべき最終的なパンクラム中の濃度についてはさらに検討が必要である。

この試験結果より、パンのフルーティーな香りとしては、イソブタノール、酢酸イソアミル等の生成が多く、イソアミルアルコールの生成が低いものが好まれると推察された。

5．要　約

パンのフレーバーとしてどのような香りが好まれるかを検討した。酵母の生産する代表的なアルコール類とエ

ステル類を、パン生地に高濃度に添加してストレート法で製造・焼成し、官能検査した結果、以下のような評価となった。

(1) イソブタノールを生地へ1000ppmという高濃度で練り込んだ場合、酢酸イソアミルでは200ppmもの高濃度で練り込んだ場合、焼成したパンでは好まれる香りであった。

(2) イソアミルアルコールを500ppm生地に添加して焼成したパンでは、ムレ香様臭がして、また、カプロン酸エチルを50から100ppm添加するとパンとしては好まれるフレーバーが得られなかった。

6．謝　辞

この試験を行うに当たり、岩手県パン工業組合のパン酵母開発実行委員の方々には、製パン操作を始め、官能検査等ご協力いただき感謝いたします。

7．文　献

(1) 米倉裕一、荒川善行、山本　忠、大澤純也：岩醸食試報，**27**，22－25（1993）

(2) 太田晴久、鹿島考二、橋本幸生、渡辺　誠、浅野行蔵、：イースト技法，６２，15～19（1990）

(3) 岩崎末男、武元優枝、大宅甲三：イースト技法，60，21－26（1990）

(4) 渡辺　誠、福田和郎、浅野行蔵、太田恵教：イースト技法，59，15～19（1990）

(5) 渡辺　誠：パン科学会誌，３－20（1990）

〔研 究 報 告〕

原料用バレイショの無蒸煮発酵

櫻 井 廣*、斉 藤 博 之*、小 澤 麻由美*
大 森 勝 雄**、谷 口 肇***
岩手県醸造食品試験場 醸造部

Alcohol Fermentation of Raw material Potato

SAKURAI Hiroshi*, SAITO Hiroyuki*, OZAWA Mayumi*,
OMORI Katsuo**, TANIGUCHI Hajime***

バレイショでん粉は糊化していない生でん粉の状態では、米、コーン等の他のでん粉に比べ、酵素による糖化性が劣るので、でん粉結晶構造を破壊する目的で、連続マイクロ波及びマスコロイダー処理を行い、その後糖化酵素による糖化、酵母によるアルコール発酵を行った。その結果、糖化率の向上が図られた。また本処理方法は従来の蒸煮による方法に比較して、省エネルギーの観点から有効な方法であった。

キーワード：バレイショ　無蒸煮発酵　マイクロ波処理　マスコロイダー処理

1．緒　　言

でん粉の輸入自由化に伴い、国内産原料用バレイショの需要が低迷することが予想される。そのため原料用バレイショの新規加工品の開発が望まれており、そのひとつとしてバレイショを無蒸煮で糖化発酵し、省エネルギー的製法により新しいタイプの蒸留酒の製造技術を開発することを検討した。その結果、生でん粉分解酵素は*Rhizopus.sp*由来の糖化酵素がよく、原料バレイショは農林１号、北海73号が適していることを報告した。[1)]
しかし、他の生でん粉の無蒸煮糖化発酵に比較し、酵素糖化性が劣ったので、本報では糖化発酵に先立ってバレイショ磨砕物を連続マイクロ波処理及びマスコロイダー処理を行い、無蒸煮発酵に及ぼす影響について検討したので報告する。

2．実験方法

2－1　試料調製法

原料バレイショ（農林１号）を水洗浄し、ハンマークラッシャー（親和工業㈱製、TYPE No.１）で破砕し、連続マイクロ波処理、マスコロイダー処理に供試した。

(1)　連続マイクロ波処理

日本化学機械製造㈱の連続マイクロ波処理装置を用いた。本装置での処理条件は、周波数2,450MHz、処理圧力10kg/㎠、処理量10kg/hrで行い、処理温度を50～100℃まで変化させた。

(2)　マスコロイダー処理

増幸産業㈱製MKZA10－15を用い、グラインダーのスリット幅を０～20μmに調整し、処理量は100kg/hrで行った。２回操作を繰り返し試験に供試した。

2－2　糖化試験

連続マイクロ波処理、マスコロイダー処理した原料バレイショ50gに対し、0.1M酢酸緩衝液(pH4.5)50mℓを加え、糖化酵素グルク100（天野製薬㈱製）を0.35ｇ添加し、35℃で糖化させ生成される直接還元糖を測定し、糖化率（反応液中の直接還元糖(ｇ)／バレイショ全糖分(ｇ)）で比較した。

2－3　醸造試験

表１に示す仕込配合によった。熟成もろみを圧搾し、減圧蒸留法により蒸留し、20％の乙類焼酎とした。

発酵原料として農林１号をマスコロイダー処理(間隙0～20μm)し、*Rhizopus*由来の糖化酵素剤グルク100（天野製薬製）を原料バレイショに対して0.5％添加し無蒸煮糖化発酵を行った。酵母は日本醸造協会９号を用いた。仕込みは100kgを２段階に仕込み30～35℃で発酵させた。対照もろみは農林１号をハンマークラッシャーで粉砕し、２～３倍量の水と共に75～80℃

現在　*　岩手県工業技術センター　醸造技術部　盛岡市飯岡新田３－35－２
**　岩手県酒造組合　盛岡市馬場町４－19
***　農水省食品総合研究所　つくば市観音台２－１－２

で20分間蒸煮し、仕込に供試した。

表１　仕込配合

	１次	２次	計
バレイショ kg	10	90	100
酵　素　剤 kg	0.1	0.4	0.5

もろみのpH調整のため乳酸140ｇを１次仕込み時に添加した。

２－４　分　　析

一般成分は国税庁所定分析法注解[2)]に従って行った。

３　結果及び考察

３－１ 連続マイクロ波処理条件と直接還元糖の生成

50℃処理区ではでん粉粒の変化はみられなかったが、糊化温度付近の60℃処理区では一部のでん粉粒に膨潤、糊化が観察された。70℃処理区では大部分のでん粉粒は膨潤、糊化しており、糖化率の向上がはかられ、100℃処理区で最も効果が高かった。マイクロ波処理温度と糖化率の関係を図１に示した。

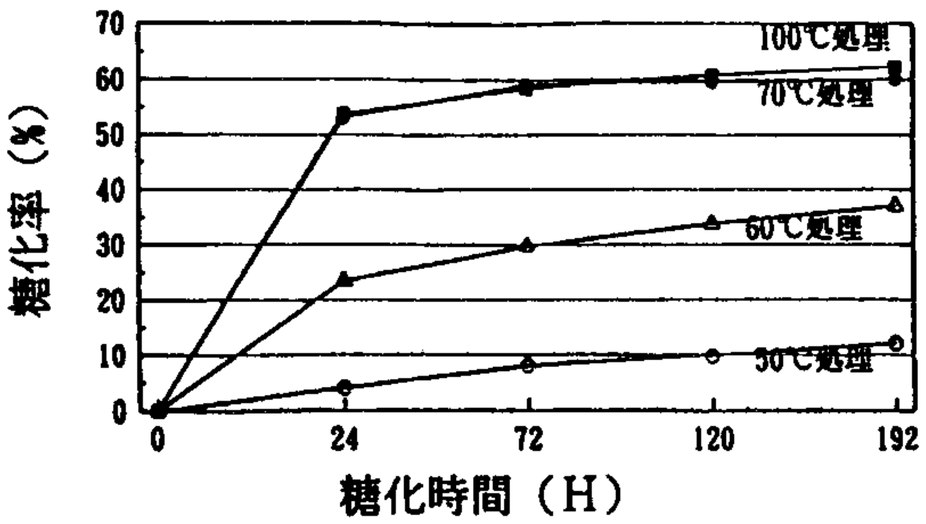


図１　マイクロ波処理温度と糖化率

マイクロ波処理の場合、多量の連続処理を考慮すると、本試験で使用した2450MHzより915MHzの方が、出力が大きく、マイクロ波の浸透も深くなることから有利と思われた。

３－２　マスコロイダー処理と直接還元糖の生成

グラインダー間隙０もしくは20μm処理ででん粉粒組織の損傷が観察され、35℃での糖化試験の結果、糖化率の向上が図られた（図２）。

原料処理法として試験したマスコロイダー処理は熱源を必要とせず、操作も簡便なことから、現場での実用性は高いと思われる。

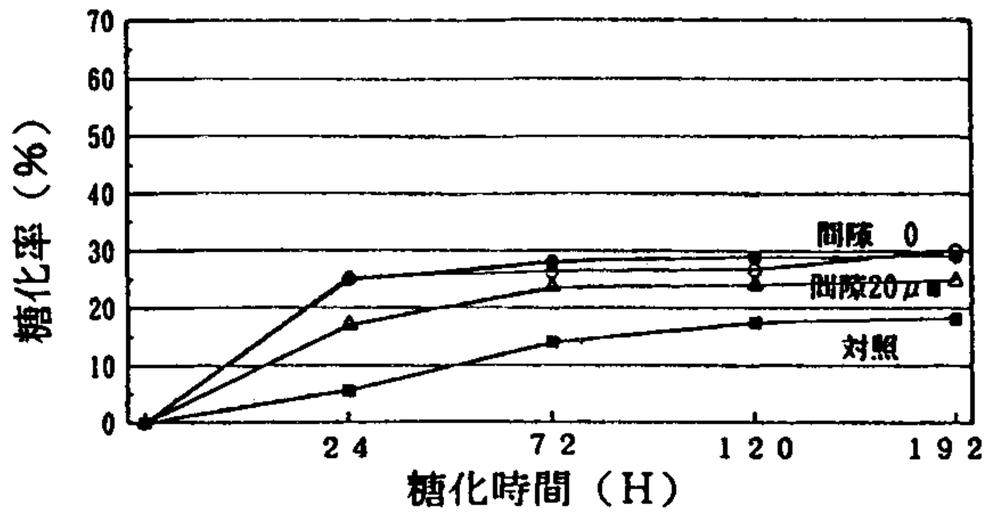


図２　マスコロイダー処理と糖化率

３－３　醸造試験結果

試験区は仕込み初期の品温が25℃と上がらず、そのため発酵が緩慢でアルコールの生成が鈍かった。10日目から室温を35℃に上げ発酵を促進させた。もろみ日数は対照区の７日に対し、18日間と長くなった。もろみ中のアルコール分は対照が10.3%、試験区は3.4%と低かった。

製成酒（アルコール濃度20%）酒質は、初期発酵が緩慢だったこともあり、若干刺激的な香りが感じられた。

マスコロイダー処理を行ったもろみは、発酵温度を35～40℃に保たなければ酵素の働きが十分でなく、糖分の生成が遅くそのためアルコール発酵が緩慢になり、雑菌汚染の恐れがあるので、品温管理には十分な注意が必要であった。しかし、糖化発酵温度35～40℃では時間が経過するにつれて酵母が弱りやすいため、酒母比率を高くし多量の酵母で初期発酵を促すか、あるいは40℃付近での発酵が強い酵母の検索が必要であると思われた。

４　要　　約

原料用バレイショの新規加工品の開発を目的として、バレイショを無蒸煮で糖化発酵し、省エネルギー的製法により蒸留酒製造試験を行った。醸造に先立ち生バレイショをクラッシャーで荒砕きし、連続マイクロ波処理、マスコロイダー処理を行った。

連続マイクロ波処理の場合、処理温度60℃から効果がみられ、100℃が最も良かった。マスコロイダー処理では、グラインダー間隙０～20μmで無処理に比べ効果が認められた。

醸造試験の結果、蒸煮区に比較し、マスコロイダーによる前処理を行った無蒸煮区は発酵率で劣る結果となった。バレイショ生でんぷん糖化性に適した酵素の検索が必要であった。

またアルコール発酵原料としてバレイショを連続マイクロ波及びマスコロイダーにより前処理した場合、従来の蒸煮によるエネルギー消費を100とするとマイクロ波処理は80、マスコロイダー処理は97で、マイクロ

波処理は省エネルギーの観点から有効な方法であった。

5．謝　辞

原料バレイショの連続マイクロ波処理にあたってご協力、ご助言をいただきました日本化学機械製造株式会社技術研究室都宮孝彦室長ならびに研究室の方々に深く感謝申し上げます。本研究は農水省特定農産物緊急技術開発研究事業で行った。

6．文　献

1) 桜井　廣、斉藤博之、大森勝雄、山崎　惠：岩手県醸造食品試験場報告，**25**，72－74（1991）

2) 注解編集委員会編：国税庁所定分析法注解第4版、日本醸造協会（1993）

〔技 術 資 料〕

技術情報オンライン検索提供のための効果的な検索方法について
－ ジョイス・パトリス検索のポイント －

菅 原 龍 江*
岩手県工業試験場　管理部　企画情報係

Advanced Searching Method for the Offerring of Technical Information with On-Line Searching out
－ Points of Searching Method for JOIS and PATOLIS －

SUGAWARA Ryukou

パトリス等の技術情報データベースに通信回線を経由してオンラインでアクセスし、必要な技術情報を入手するためには、検索したい内容をデータベースごとに決められた書式で検索式として表現する必要がある。しかし、依頼者の要望を満足させられる検索式を作成することは大変難しいものがある。そこで、データベースの特性を踏まえ、誰でも適切な検索式を容易に作成できるよう検索の要点をまとめた。

キーワード：技術情報　オンライン　検索　データベース　ジョイス　パトリス

1．はじめに

県内企業の技術力向上に寄与する技術情報を迅速かつ適切に提供することを目的に、国内の技術情報関係では２大データベースとなっているジョイス及びパトリスにアクセスできるようにするため、昭和61年７月から工業試験場において岩手県の単独事業として「技術情報オンライン検索提供事業」が開始された。

この事業では、情報検索の担当者が依頼者から検索する内容を聞いた上で検索式を作成し、ターゲットとなるデータベースにアクセスして検索を行っているが、必要な技術情報を入手するためには、そのデータベースごとに決められた書式に合わせて検索式を作成し、オンラインで入力する必要がある。

しかし、この検索式の作成は専門的で難しいものがあり、依頼者が求める技術内容に合致した情報検索を行えるようになるには、ある程度の経験や慣れが必要なことから、実際の検索業務は特定の職員だけが行うようになっていた。そのため、当該職員が出張等で不在となったり、転勤になったりすると対応が困難になることから、今回、データベースの特性を踏まえ、誰でも適切な検索式を組み立てられるようにするため、情報検索のポイントをまとめた。

2．各データベースの特徴

(1)　ジョイス

ジョイス（JOIS：Jicst Online Information System）は、科学技術庁所管の特殊法人日本科学技術情報センター（JICST）が運営するデータベースで、学会誌等に掲載された科学技術関係の学術論文の抄録等を中心にデータが収録されている。(1)

検索方法としては、論文の特徴を示すキーワード、発表者名、発表者所属機関、掲載誌名、掲載誌発行時期、記述言語等により検索することができる。

したがって、各技術分野での研究動向・研究レベルを把握し、新分野進出や技術開発のターゲットを選定しようという場合、あるいは新分野の技術に詳しい専門家を探すような場合には有力なデータベースとなる。

なお、論文の原文を読みたい場合、ジョイスの抄録に付いている文献番号を入力することにより、原文のコピーを入手できる複写サービスも行われている。

(2)　パトリス

パトリス（PATOLIS：PATent OnLine Information System）は、特許庁所管の財団法人日本特許情報機構（JAPIO）が運営するデータベースで、特許、実用新案、意匠、商標公報の抄録やそれらの審査経過、さらには国際特許情報機関（INPADOC）等のデータが収録されている。(2)

＊　現在、岩手県工業技術センター木工特産部　　岩手県盛岡市飯岡新田３－35－２

検索方法としては、技術用語によるフリーキーワード、国際特許分類（IPC）、ＦＩ、Ｆターム、出願等の年月日、各種番号（出願、公開、公告、登録等）、出願人（会社）名、発明者名、意匠分類、商品区分、商標名等により検索することができる。

したがって、自社で開発した製品が他社の特許に抵触していないかとか、新しく売り出す製品の名前が既に商標登録されたものでないかとかを調べる場合はもちろんライバル会社の技術開発動向を探るには有力なデータベースとなる。

なお、公報の原文を読みたい場合、パトリスでは公報そのもののコピーサービスは行われていないので、パトリスで得た公報番号を基に、特許公報類の地方閲覧所等で原文を読むとかコピー入手の手配をする等の手続きが必要になる。

3．使用する情報検索システム

事業開始当初は、端末機として、富士通㈱製のパーソナルコンピュータFACOM9450ラムダ、通信ソフトには同社の日本語TSSターミナルパッケージ、変復調器には同社の音響カプラという組み合わせで検索を行っていた。

しかし、その後アクセスするデータベースのグレードアップや通信速度向上に対応するため、現在は端末機として、日本電気㈱製のパーソナルコンピュータPC－9801EX 4、通信ソフトには㈱インターソフト製の「まいとーく」、変復調器には立石電機㈱のモデムOMRON：ＭＤ2400Ｆを使用して検索を行っている（図1）。

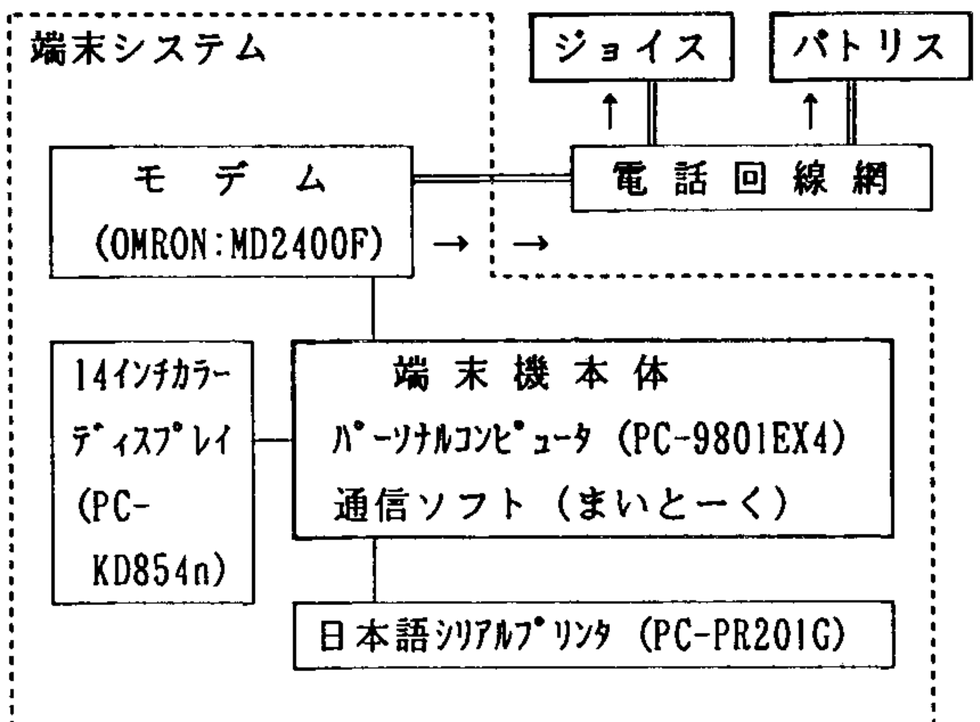


図1　現在の技術情報検索システム

4．技術情報オンライン検索提供事業の実施方法

(1)　依頼者の来所日時の調整

前にも述べたように、情報検索は依頼者から検索する内容を聞いた上で検索式を作成し行っているが、検索式の作成作業は、検索担当者が当該データベースの検索マニュアルや関連資料を見ながら依頼者と緊密な話し合いを行うことによって初めて可能となる作業である。

また、検索担当者だけでは判断できない事柄、例えば検索結果の出力の有無や方法（費用負担との兼ね合い）あるいは検索中に予想外の結果が出た場合の処置等は、依頼者に即時に判断して頂く必要があることから、依頼者には工業試験場に来所して頂かなければならない。

さらに、情報検索には2時間程度の時間がかかることから、依頼者と検索担当者とであらかじめ来所日時を調整しておく必要がある。

(2)　検索内容の聞き取り及び検索式の作成

依頼者が来所したら、検索内容の聞き取りを行い、技術上のポイントをつかむ。その上で、アクセスすべきデータベースを選択し、その検索マニュアルを見ながら、検索式を作成していく。

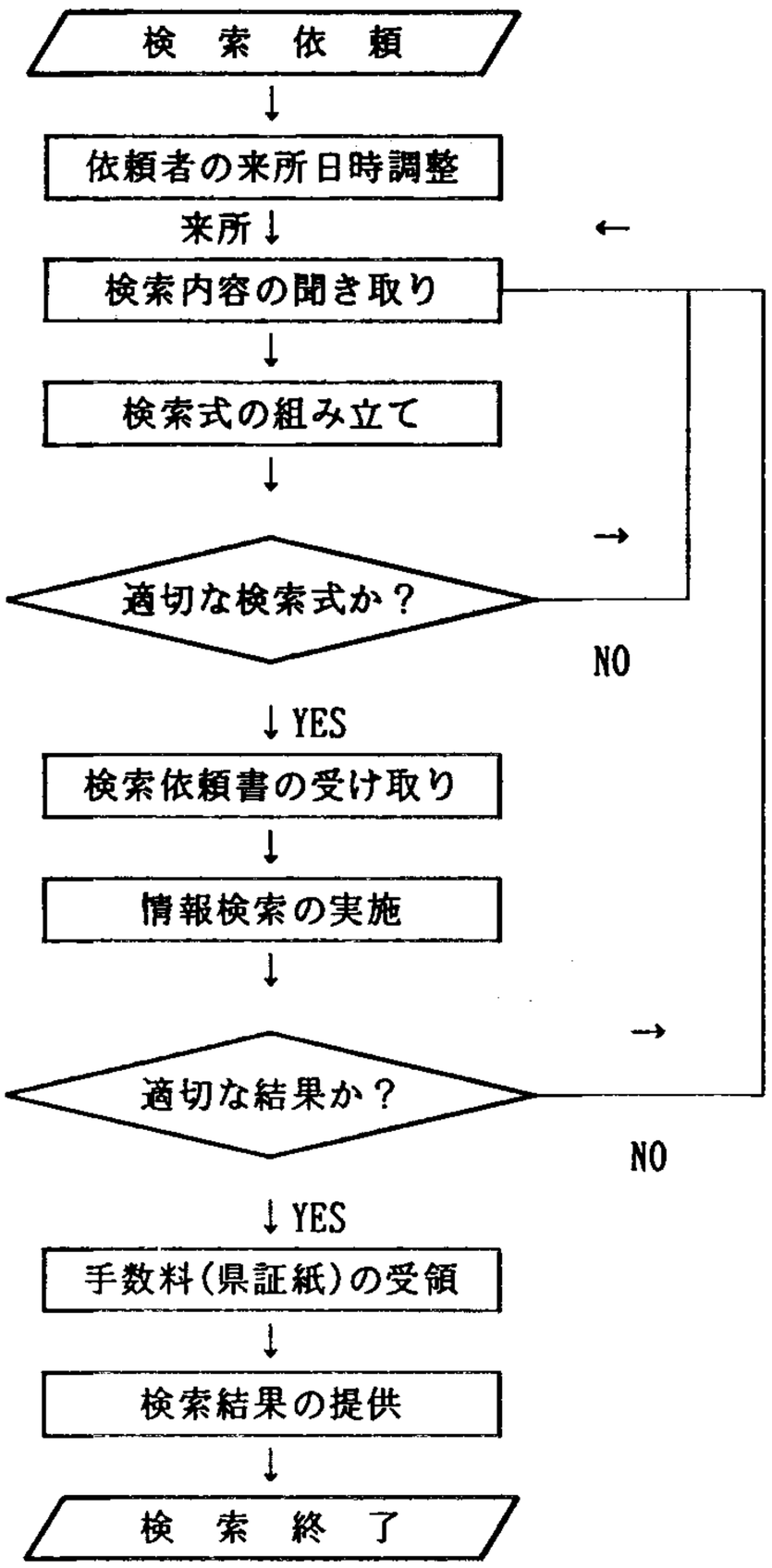


図2　情報検索の流れ図

ただ、技術上のポイントを正確に表現できる検索タームが見つからないことも多いので、そのような場合には依頼者と相談しながらそれに近い検索式を作成していくことになる。

(3) 検索依頼書の受け取り

依頼者が納得できる検索式を作成することができた場合は、依頼者から情報検索に関する依頼書を書いて提出して頂く。

(4) 情報検索の実施

ターゲットとなるデータベースに所内の端末機を使ってアクセスし、所定の検索式をオンラインでインプットして検索を行う。

(5) 手数料の受領

検索終了後、検索に要した費用の実費を計算し、その金額を手数料として岩手県収入証紙により依頼者から納付して頂く。

(6) 検索結果の提供

取扱い上の注意事項等を記載した所定の添付文書を付けて、検索結果を依頼者に渡す。

5．ジョイス検索の依頼動向とその対応方法

ジョイス検索の依頼内容は大きく二つ分けられる。一つは、調査したい技術内容は決まっており、その分野でどのような研究が行われているか、どのような技術開発がどこで実施されているか不明なことから、その分野の技術について詳しく知りたい場合である。

もう一つは、調査したい個々の具体的な研究論文（多くは、学術雑誌等に掲載された研究論文の中で参考文献として紹介されている論文）が決まっていて、その論文にどんな内容が書かれているのか不明なことから、その詳細内容を知りたい場合である。

(1) 特定の技術内容について調査したい場合

技術内容を表現できるキーワード等の検索タームを用いて、各集合の論理積や論理和等の論理演算を行いながら検索式を作成していくことになる。

ここで大切なことは、最初から完全な検索式を作ろうとしないことである。検索式を立てる場合、該当件数をある程度予想しながら立てるのが通例であるが、実際に検索してみると予想外の件数になることが多い。したがって、検索式は広めに設定するところから始め、検索結果の件数を見ながら段階的に絞りこんでいく方が良い検索ができるようである。

また、情報検索は少し多めの件数の状態で出力した方が良い結果になるようである。最も望ましい検索とは、必要な情報を欠落なく検索すると共に、目的に合わない無駄な情報は検索しないことであるが、実際の情報検索の現場でこれを実現するのは非常に難しく、情報の欠落や無駄を完全になくすのは不可能に近い。つまり、件数を多めにすれば無駄な情報が増え、逆に件数を少なめにすると必要な情報が欠落してくる傾向にある。無駄な情報は出力結果を見れば分かるが、情報の欠落がある場合には出力結果を見ただけでは分からない。したがって、出力件数を少なめにすると、必要な情報が欠落した状態で検索を終えてしまう危険性が高まることになり、検索の意味が失われてしまうことにもなりかねない。

そこで、依頼者の理解が得られれば、費用が多少高くかかっても必要な情報が欠落する危険を低減できる、多めの出力が望ましいのである。

(2) 個々の具体的な論文の内容を調査したい場合

調査したい個々の具体的な研究論文の存在は、参考文献の紹介等で分かっているが、その内容が不明な場合、検索結果として知りたい論文の抄録が出力されれば目的を達成できるが、出力されないと目的を達成することができない。したがって、情報欠落があるかどうかは検索の時点ですぐに分かるので、件数が多めになるようにする必要はなく、はじめから最適な検索式を作って検索した方が良いと思われる。

なお、著者や掲載誌名及び発行時期は事前に分かっている場合が多いので、これらを検索タームに使用して検索式を作成することとし、キーワードはなるべく使わない方が望ましい。

6．パトリス検索の依頼動向とその対応方法

パトリス検索の依頼内容は大きく二つ分けられる。一つは、調査したい技術内容（名称）は決まっており、その分野でどのような特許（商標）が出願されているのか、どのような技術開発がどこで進められているか不明なことから、その分野の特許出願状況等について詳しく知りたい場合である。

もう一つは、調査したい個々の具体的な特許や商品名（多くは、製品紹介パンフレットに記載された公報番号や「特許出願中」等の文面、商品名）が決まっていて、その特許等がどんな内容なのか不明なことから、その詳細内容を知りたい場合である。

(1) 特定の技術内容について調査したい場合

技術内容を表現できるフリーキーワードや国際特許分類（ＩＰＣ）、商品区分等の検索タームを用いて、各集合の論理積や論理和等の論理演算を行いながら検索式を作成していくことになる。

ここで大切なことは、ジョイスと同様に最初から完全な検索式を作ろうとはせず、検索式は広めに設定するところから始め、結果を見ながら段階的に絞りこんでいく方が良い検索ができるようである。

また、検索件数はジョイスと同様少し多めの件数の状態で出力した方が良い結果になるようである。

パトリスは技術情報であると同時に権利情報でもあり、必要な情報が欠落しているような検索は許されないので、多少の無駄が出たとしても、必要な情報が欠落する確率の低い検索が良いのである。

(2)　具体的な特許等の内容を調査したい場合

調査したい個々の具体的な特許等の存在は製品紹介パンフレット等で分かっているが内容が不明な場合、検索結果としてその特許等の抄録が出力されれば目的を達成できるが、出力されないと目的を達成することができない。したがって、検索時の情報欠落があるかどうかはすぐに分かるので、件数が多めになるようにする必要はなく、はじめから最適な検索式を作って検索した方が良いと思われる。

なお、製品パンフレットに記載された番号は、どの番号（出願、公開、公告、登録）なのか分からないことが多いので、すべての可能性について検索することが望ましい。

また、パンフレットに記載の会社名がそのまま出願人とはなっていない場合（他社の特許を借りている等）も多いので、会社名を出願人として検索することには注意を要する。

したがって、検索式としては公報番号が分かる場合には出願番号等の各番号に照らして検索し、公報番号が分からない場合は、フリーキーワードや国際特許分類等で総合的に検索式を作成するのが良い。

７．技術情報検索の実施状況

年度別及び利用者別のジョイス及びパトリスの検索実施件数を表１に示す。

これから分かるように、パトリスでは外部からの依頼による利用が多く、ジョイスでは所内における内部利用が多い。これは、外部では具体的な製品化段階での利用が多いのに対し、所内では研究テーマ設定や基礎調査段階での利用が多いためと思われる。

なお、平成元年度からパトリスの依頼件数が減少しているが、これは岩手県内でパトリスの代行検索を始めた特許事務所があり、検索依頼の一部がそちらへ移ったことによるものと思われる。

８．結　論

技術情報検索は表１に示されるように、一定のニーズがある業務となっている。これを適切に遂行していくためには、検索者に対して技術全般に関する基礎的な知識と共に、各データベースの特性を十分理解し、さらに工業所有権等の関連制度にも明るいことが求められることから、どこの機関でも対応できるような業務ではない。したがって、今後とも工業関係の試験研究機関が担っていく業務と思われる。

表１　年度別のジョイス及びパトリス検索実施件数

	ジョイス			パトリス		
	依頼	所内	合計	依頼	所内	合計
昭和61年度	5	23	28	35	20	55
62年度	4	25	29	59	7	66
63年度	1	15	16	84	5	89
平成元年度	0	7	7	64	2	66
２年度	1	24	25	64	14	78
３年度	1	2	3	48	9	57
４年度	2	3	5	62	10	72
５年度	1	3	4	48	4	52

さて、この情報検索では、ＪＩＳに基づく分析試験のように決められた検索方法がある訳ではなく、検索者が依頼内容を理解した上で、ケースバイケースで検索方針を立てて検索式を考えることから、検索者の個性が検索結果に色濃く反映されることになる。

したがって、同じテーマで検索を行う場合でも、検索者の理解度や関連知識の有無等によって検索時の着眼点や手法が異なることから、検索を行う人によって検索精度や費用、所用時間等に大きな差が発生してくる可能性のある業務である。

誰が担当しても依頼者が満足できる質の高い検索を行うためには、検索担当者の毎日の研鑽はもちろん、情報検索実施機関としての組織的な検索要員（サーチャー）養成や日常のトレーニングが必要である。本研究は、そのための基礎的な要点をまとめたものであるが、これによって適切な情報検索業務推進が図られ、県内企業の技術力向上に寄与できれば幸いである。

最後に、本研究を進めるにあたり、種々ご協力を頂いた丸岡特許事務所の丸岡裕作弁理士、及び㈳発明協会岩手県支部の高橋圭子書記に感謝いたします。

参考文献

(1)　JOIS活用の手引きＩ　コマンド解説　他
(2)　PATOLIS検索マニュアル　他

〔技 術 資 料〕

研究交流のためのパソコン通信ネットワークの運用について

菅 原 龍 江*
岩手県工業試験場 管理部 企画情報係

Management of Personal-Computer Network for the Communication between Researchers

SUGAWARA Ryukou

パソコン通信ネットワークが研究交流に活用されるためには、利用者となる研究者のネットワークへの入会、ネットワークへの定着（アクセスの習慣化)、日常業務へのネットワークへの利用、の各段階を経て初めて可能になることが分かった。そのため、研究交流推進のために事務局が行うべきことについて検討を進めた結果、各研究者の利用段階に合わせて、きめ細かな個別対応を維持し続けなければならないことが分かった。

キーワード：研究交流 パソコン通信 ネットワーク

1．はじめに

平成元年度に科学技術庁の地域研究交流促進事業のモデル地域として岩手県を幹事県とした東北地域（新潟県を含む7県）が指定になった。

これを受けて、東北地域における産学官の研究者交流及び筑波研究学園都市の研究者との交流を促進し、科学技術の振興と研究協力の高度化並びに新技術の企業化などの推進を目的として同庁所管の特殊法人である新技術事業団の補助によりパソコン通信によるネットワークシステム「東北地域研究情報ネットワーク」（通称：ハイテクネットとうほく）が、平成2年3月26日に岩手県工業試験場内に開設された。

その後、「ハイテクネットとうほく」は、平成4年度までは当試験場が事務局となって運営を行っていたが、平成5年度には㈶岩手県高度技術振興協会へ事務局が移管されて同協会の研究開発センターの事業という位置付けとなり、当試験場はシステム管理等の技術的支援を行うという形で運営が行われている。

運営を開始して分かったことは、システムを立ち上げて研究者がアクセスしてくるのを待っているだけでは研究交流は行われないことであり、事務局の積極的なリードや会員に対するきめ細かなフォローが不可欠であることである。

したがって、どのようにすればネットワークを利用した研究交流を実現できるようになるかについて、十分に検討する必要が生じてきたことから、今回の研究実施となったものである。

2．システム構成

本システムは、以下のようなホストコンピュータ、通信システム、端末システムから構成されている。

システム構成図は、図1のとおり。

(1) ホストコンピュータ

日本電気㈱製のＵＮＩＸワークステーションＥＷＳ－4800モデル60（メインメモリ16ＭＢ、磁気ディスク328ＭＢ）を用い、パソコン通信ホストシステム用のソフトウエアには、同社のpc－exeを使用している。

(2) 通信システム

回線制御用ターミナルサーバ及びモデムを経由して公衆電話回線が2回線（300bps～2400bps）ＰＡＤ及びＤＳＵを経由してＤＤＸ－ＴＰ回線が4回線相当分接続され、会員からのアクセスを受けられるようにしている。

また、ＤＳＵを経由してＤＤＸ－Ｐ回線が1回線設けられており、筑波ネットワーク等の地域研究交流ネットワークとの相互接続（ゲートウエイ）を行えるようにしている。

(3) 端末システム

メンテナンス用の端末機として、日本電気㈱製のパーソナルコンピュータＰＣ－9801ＥＸ4（メインメモリ640ＫＢ、ハードディスク20ＭＢ）が本体直

＊ 現在、工業技術センター木工特産部 岩手県盛岡市飯岡新田3－35－2

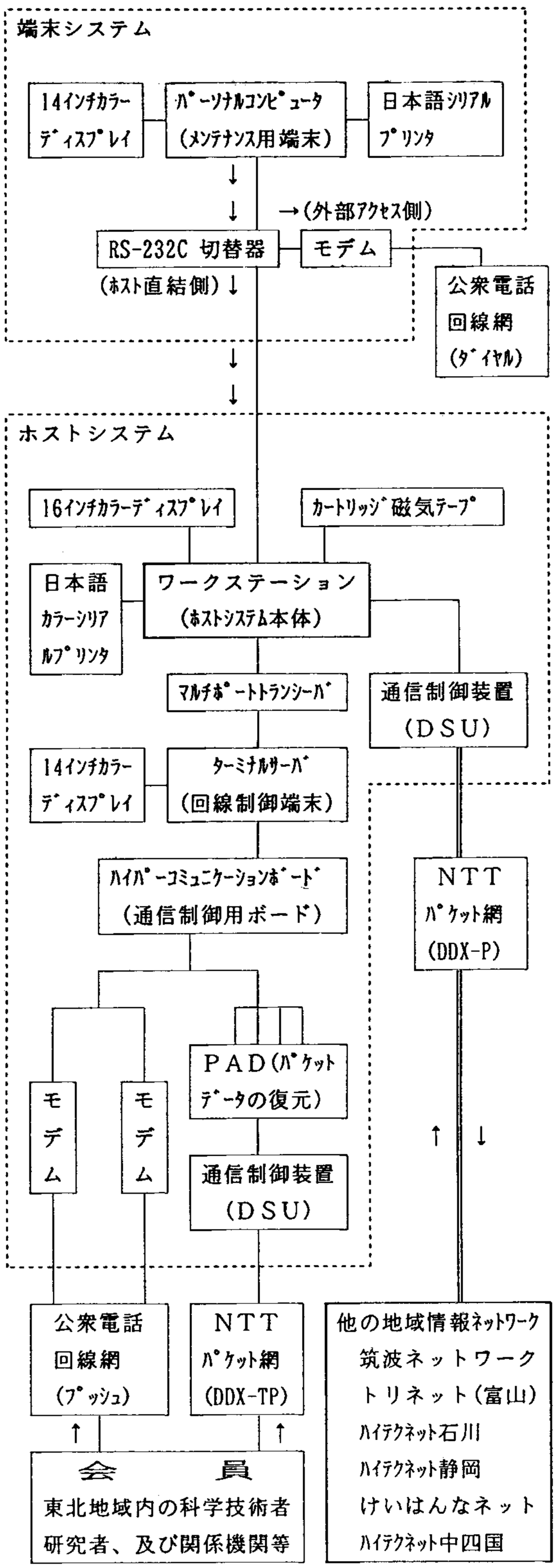


図1　「ハイテクネットとうほく」システム構成図

結で接続され、ホスト局のシステム管理や電子メール、電子掲示板のコーディネート等の日常的なサポート業務を行っている。

この端末機には、ホストコンピュータに対して情報の入出力を行うための通信ソフトや、情報を編集するためのエディタ等の各種ソフトウエアが入力されている。

また、一般の会員と同じ環境（モデム及び公衆電話回線網経由）でホストコンピュータにアクセスすることもできる。

3．サービスメニューの構成

ホストシステムが持っている各種機能（電子メール、電子掲示板、データベース、ゲートウエイ等）を用いて各種のサービスメニューを会員に提供している。

サービスメニューの詳細な構成（ボードマップ）は、図2のとおり。

(1)　電子メール

ネットワーク上で会員相互にメールを受発信できる機能。事務局も含め、当事者以外はメールの有無や内容を知ることはできない。

なお、本システムで電子メールを発信すると、同じ内容が自分のメールボックスにも自動的に配達される機能を有している。

また、新規のメールが到着している場合には、アクセス後すぐにその旨が表示されるようになっている。

(2)　電子掲示板

ネットワーク上で掲示板の機能を果たすもの。特に制約を設けていない限り、会員なら誰でも情報の読出しや書込みができる。この機能を用いて、各々の目的に応じた電子掲示板が用意されている。

なお、本システムでは、未読管理機能を有しており、各電子掲示板について会員毎に何番まで読んだのか記録されている。したがって、会員が本ネットワークにアクセスし、目的の電子掲示板に入って読もうとすると、前回読んだ番号以降の掲示板の情報が自動的に表示されるようになっている。

また、各電子掲示板の掲載情報の件数、及び自分がその掲示板の何番までを読んだか一覧表に表示できる機能も付加されている。

(3)　データベース

ネットワークを運営する側において、目的に沿う内容の情報を一定の形式で入力しておき、利用者はその情報源（データベース）から、検索機能を使用して必要な情報を得る機能。

なお、本システムでは研究者データベースを運用しており、研究者氏名、所属機関、研究分野等で検索していくと、該当する研究者の研究概要や連絡先

等のデータを入手できるようになっている。

(4) チャット

同時にアクセスしている会員相互間で、リアルタイムにより直接情報のやりとりを行える機能。アクセス中の会員にチャットへの参加を呼びかけることもできる。

(5) ゲートウエイ

全国各地にある同種の地域研究情報ネットワークに相互乗り入れし、本ネットワークと同様に情報の読出しや書込みを行うことができる。

これによって、より広域の研究交流を行うことが可能になっている。

(6) その他の機能

画面に表示されるメニュー形式（詳細メニュー、簡易メニュー）等を選択できるようになっている。

また、パスワードを自分で変更できる他、他の会員からのチャット対応希望に応ずるか、あらかじめ設定できるようになっている。

トップメニュー

- システム案内
  - ようこそ「ハイテクネットとうほく」へ
  - ハイテクネットとうほく運営規約
  - ボードマップ
  - 会員の自己紹介
  - 会員名簿
  - オンライン操作のしかた
  - システムからのお知らせ
- 電子掲示板
  - イベントコーナー
  - 教えてください
  - 新製品を紹介します
  - フリーボード
  - フリーソフトウエア
  - 事務局への伝言
- 情報提供
  - 官公庁からのお知らせ
  - 国公立研究機関の情報
    - 国立の研究機関
    - 岩手県の研究機関
    - 青森県の研究機関
    - 秋田県の研究機関
    - 宮城県の研究機関
    - 山形県の研究機関
    - 福島県の研究機関
    - 新潟県の研究機関
  - 新技術事業団の情報
    - 新技術事業団の概要
    - 新技術情報
    - 新技術事業団からのお知らせ
  - 東北インテリジェント・コスモス構想推協議会の情報
    - コスモス・インフォメーション
    - コスモス・ダイアリー
    - コスモス・トピックス
    - 受発信ニュース・ダイジェスト
    - コスモス広場
  - コーディネーター・ニュース
  - 研究者データベース
- メッセージ通信（電子メール）
- みんなで語ろう～電子会議室
- オンライン喫茶室（チャット）
- ゲートウエイ
  - 筑波ネット
  - トリネット
  - ハイテクネット石川
  - ハイテクネット静岡
  - けいはんなネット
  - ハイテクネット中四国
- 環境設定
  - パスワードの変更
  - 端末情報の設定
    - 行数の設定
    - 桁数の設定
    - メニュー表示方式の設定
  - チャットコール対応

図2　ボードマップ

4.「ハイテクネットとうほく」の利用状況

開設時から平成5年度末（平成6年3月31日）までの「ハイテクネットとうほく」の利用状況に関する各種データは以下のとおり。

地域別及び個人・団体別入会者数については表1、地域別アクセス利用件数及び利用時間については表2、他地域ネットワークへのゲートウエイ利用状況については表3、電子掲示板等の各コーナーへの書込状況については表4に各々示すとおりである。

表1　地域別及び個人・団体別入会者数

	個人会員	団体会員	合　計
岩　手　県	203	52	255
青　森　県	4	1	5
秋　田　県	5	2	7
宮　城　県	9	4	13
山　形　県	4	3	7
福　島　県	17	4	21
新　潟　県	1	2	3
その他の地域	4	1	5
合　計	247	69	316

表2　地域別アクセス利用件数及び利用時間

		利用件数	利用時間(時間:分:秒)
ハイテクネット東北	岩　手　県	12,030	4,329:49:39
	青　森　県	33	3:57:01
	秋　田　県	54	8:35:34
	宮　城　県	482	56:40:46
	山　形　県	32	5:30:31
	福　島　県	254	38:20:10
	新　潟　県	32	5:08:53
	その他	747	54:07:45
	ゲ　ス　ト	1,091	62:52:02
	計	14,755	4,565:02:21
他の地域ネット	筑波ネット	6,012	414:15:03
	ハイテク静岡	90	10:54:20
	トリネット	314	22:28:09
	ハイテク石川	255	22:52:36
	けいはんなネット	346	28:41:28
	中　四　国	451	227:06:18
	計	7,468	726:17:54
合　計		22,223	5,291:20:15

表3　他の地域ネットワークへのゲートウエイ利用状況

ゲートウエイ先	利用件数	利用時間(時間:分:秒)
筑波ネットワーク	2,695	400:03:53
ハイテクネット静岡	406	84:57:13
トリネット（富山）	401	67:33:25
ハイテクネット石川	278	24:55:15
けいはんなネット	208	32:59:51
ハイテクネット中四国	120	10:00:52
合　計	4,108	620:30:29

表4　電子掲示板等の各コーナーへの書込状況

コーナーの名称	書込件数
会員の自己紹介	22
会員名簿	22
オンライン操作のしかた	22
システムからのお知らせ	59
イベントコーナー	154
教えてください	84
フリーボード	5,095
フリーソフトウェア	79
事務局への伝言	173
官公庁からのお知らせ	41
国公立研究機関の情報	96
新技術事業団の概要	16
新技術情報	1,019
新技術事業団からのお知らせ	77
東北インテリジェント・コスモス構想協議会の情報	69
コーディネーター・ニュース	17
みんなで語ろう～電子会議室	316
その他のコーナー	13
合　計	7,374

5．ネットワーク運営上発生した問題点

開局後の月別入会者の推移を表5に、また、ネットワーク活性度の目安として電子掲示板の中で最も利用の多いフリーボードについて、月別の書込件数の推移を表6に各々示す。

これから分かるように、入会はネットワーク開設当初に集中しているの対し、フリーボードへの書込件数は、開局後2年以上経過した平成4年7月以降に大きく増加している。このことは、会員数とネットワーク活性度とは必ずしも一致しないことを示している。

ネットワークが活性化するまでに長期間を要した理由は、ネットワークが研究交流参加の場としての認識されるための雰囲気醸成に時間がかかったためであり、ネットワークの開設が研究交流に即座に結びつくものではないことを示している。

以下、運営上発生した問題点を示すこととする。

(1)　事務局と利用者との意識上のギャップ

表5に示すとおり、開局当初の数ヵ月でかなりの入会者があり、書込みについても表6に示すように当初から一定の件数があった。この中で積極的に書込みする会員は、既に他のパソコン通信で活動している会員が多かったが、彼らは業務の一環としてのパソコン通信を使っていた訳ではなく、趣味として

表5　月別入会者数の推移

平　成	2 年	3 年	4 年	5 年	6 年
1 月	—	2	2	10	0
2 月	—	5	1	2	0
3 月	55	0	2	4	1
4 月	66	3	4	0	—
5 月	18	4	4	0	—
6 月	14	12	1	4	—
7 月	10	7	4	3	—
8 月	3	4	1	4	—
9 月	7	2	4	0	—
10 月	10	5	1	1	—
11 月	2	20	1	2	—
12 月	2	5	4	0	—

表6　フリーボードへの月別書込件数

平　成	2 年	3 年	4 年	5 年	6 年
1 月	—	16	13	209	243
2 月	—	14	7	158	213
3 月	15	16	12	240	491
4 月	33	12	27	266	—
5 月	24	12	20	195	—
6 月	12	17	42	233	—
7 月	42	31	115	277	—
8 月	13	11	118	258	—
9 月	21	6	144	209	—
10 月	15	3	137	81	—
11 月	13	10	229	332	—
12 月	19	10	214	247	—

のパソコン通信利用が主な目的であったことから、その意識がそのまま「ハイテクネットとうほく」にも持ち込まれることになった。

その結果、電子掲示板等に会員から提供される話題の多くは、研究者の日常業務にはほとんど結び付かない趣味的な内容が中心で、研究交流につながるような技術的話題はなかなか出てこなかった。

事務局では、各会員が業務の一環としてネットワークにアクセスし、研究交流に結びつくような技術的な話題を相互に提供しあうことを期待していたのだが、当時の利用者がネットワークに望んでいたものとの間には大きなギャップがあった。

(2)　勤務時間外のアクセス

事務局では、各会員が業務の一環として勤務時間内にネットワークにアクセスすること期待していたが、実際には勤務時間外のアクセスが中心であった。

これは、ハイテクネットとうほく開設当時、パソコン通信と言えば特別な人の特殊な遊びという認識が一般的であり、会員が所属する各機関においてはパソコン通信が業務の一環として日常的に使われていた訳ではないことによる。

つまり、勤務時間内にパソコン通信をしていると、周囲からは遊んでいるように見られることから、勤務時間外にアクセスせざるをえない会員が多かった。

(3)　新しい研究交流の場に対する認識の低さ

入会の対象となる各々の研究者は、学会活動等の研究交流の場を既に持っている。通常はそのような既存の場を使って他の研究者との交流を行っていることから、新しい研究交流の場に対する研究者のニーズはそれほど高いものではなかった。

つまり、研究交流の場としてのネットワークの開局は研究者から見れば、「あれば便利かも知れないが、なくても暮らせる。」程度の認識でしかなかった。

6．問題点解決と研究交流推進のための方策

(1)　新しい研究交流のためのイベントの開催

研究者が新しい研究交流の場を使うためには、まず研究者にネットワークを認知してもらい、会員各々がネットワークを使った新しい研究交流手法を日常の習慣として身に付けてもらうことが必要である。これは、研究者に対して従来の行動パターンを変更するように要求することを意味し、事業目的の達成は容易ではないことが次第に分かってきた。

待ちの姿勢では事業目的の達成は無理なことが明らかになってきたことから、従来の研究交流手段では実現できないような新しい研究者間のコミュニケーションをまず起こし、そのコミュニケーションを続けるためには本ネットワークをを使う以外に方法がない、という状況に研究者を追い込み、研究環境としてネットワークを必要不可欠な手段にしてしまおう、という方向で対策を講じることになった。

そこで、研究者を一カ所に集めて新しいコミュニケーションを生まれさせよう、ということから、㈶岩手県高度技術振興協会（テクノポリス財団）の主催により、いくつかのイベントが開催された（平成2年12月5日開催の産学官交流セミナー、平成3年8月7日開催の研究者交流会、等）。会場の一角にはパソコン端末機も設置され、ネットワークへのアクセスのデモンストレーションも行われた。

これによって、従来は分野が違うとか所属機関が違うなどのため交流がなかった研究者相互にコミュニケーションの芽が出てくると共に、ネットワーク

への認知も深まり、研究交流意欲の高い会員の入会が促進された。

(2)　研究交流意欲の高い会員の育成

このようなイベントの後で入会してくる会員は、最初から自分の仕事に使うつもりで入会してくることから、勤務時間中のアクセスしてくることが多かった。ところが、パソコン通信は初心者であることが多く、最初の段階では初歩的な質問が次々に事務局に寄せられ、対応のための時間と労力は相当なものであった。

しかし、そのような質問に丁寧に答えていくと、やがてそのような会員は、ネットワークへ定着して日常的にアクセスするようになり、さらには本人の日常業務にもネットワークを利用するようになって、自ら研究交流を開始するようなケースが見られた。

(3)　ネットワークの問題点解消

研究交流意欲の高い会員は、やがてネットワークの中核的なメンバーとなり、新規会員のフォローや電子掲示板への書込みに当たってリーダー的役割を果たすようになった。そうなると、パソコン通信が趣味というだけの会員は電子掲示板出てくる技術的話題についていけなくなり、次第に姿を消すようになった。その結果、ネットワークの雰囲気は大きく好転した。

それに合わせて、本ネットワークが抱えていた問題点（事務局と利用者との意識上のギャップ、勤務時間外のアクセス、新しい研究交流の場に対する認識の低さ）も自然と解消され、「ハイテクネットとうほく」は、会員が気軽に参加できる研究交流の場となった。

(4)　ネットワークの活性化

表６に示すように、平成４年７月ころからフリーボードへの書込件数が飛躍的に増加しているが、時期的にはネットワークの雰囲気が好転した時期とちょうど一致している。

ネットワーク活性化のためには、会員へのきめ細かな対応とネットワーク内における良好な雰囲気の醸成が重要なポイントであることが、今回のネットワーク運営に関する研究で明らかとなった。

７．結　　論

ネットワークの運営というと、ホストコンピュータの技術的管理が中心業務であるかのように思われるが、機械相手の業務はごく一部で、実際にはネットワーク環境下に形成された社会集団における会員間の調整、つまり人間相手の業務が中心になる。(1)

したがって、ネットワークを研究交流の場として機能させるためには、研究交流を目的に業務としてアクセスしてくる会員を大事にフォローしながら会員相互の人間関係を良好な状態に維持し、ネットワークの雰囲気を会員にとって常に魅力的な状況に保持しておくことが重要となることが分かった。

また、研究者の入会促進については、ネットワーク開設当初は研究者が大勢集まるイベントの開催やマスコミ報道が有効であるが、その後は会員からの口コミによるＰＲが有効であることが分かった。

入会した会員がネットワークへ定着させるためには、ネットワークがハード的にいつでも正常に機能させておくのはもちろん、会員からの問合せや要望に対しては素早くかつ適切に対応すること、会員のアクセス意欲を高めさせるため面白い話題を頻繁に掲載することが不可欠であることが分かった。

そして、定着した会員がネットワークを日常業務へ活用させるためには、その研究者に合った情報を電子メールを使って提供することから始め、電子メールの便利さを研究者に植え付けることが有効であった。

この段階まで到達すれば、その研究者は本ネットワークを利用して自発的に研究交流を開始するケースが多く見られた。

パソコン通信を新しい研究交流の場として活用するためには、研究交流意欲の高い人にパソコン通信を覚えてもらうことが重要であり、パソコン通信に精通している人であっても、「研究交流をしよう。」という意欲がなければ、研究交流は生まれないことも分かった。

最後に、本研究を進めるにあたり、種々ご意見を頂いた㈶岩手県高度技術振興協会の中村儀郎研究開発センター長、及び岩手大学の宮本裕情報処理センター長に感謝いたします。

参考文献

(1)　菅原龍江：情報管理Vol.36,No.7(1993)