

 TRI  
OSAKA

# 研究所報告

No.13 (1999. 11)

特集 高付加価値化生産技術

大阪府立産業技術総合研究所  
Technology Research Institute of Osaka Prefecture



## 当研究所の設立 70 周年を迎えて

当研究所は本年で創立 70 周年を迎えました。大阪市内江の子島の旧大阪府庁庁舎跡に、大阪産業界の期待を担って大阪府工業奨励館が産声をあげて以来、産学官の各位に絶大なご支援を頂き、今日を迎えることが出来たことを厚くお礼を申し上げます。

この間に産業界の潮流や社会情勢の変化に対応すべく、研究所もかなり大幅な組織変更や運営方法の改善などが行われ、そのたびごとにご関係の方々にご理解を賜りつつ成長発展を続けて来たわけです。特に平成 8 年 4 月の新築移転により、全国的にも屈指の内容を備えた研究所として整備され、「開放と交流」のコンセプトのもと決意も新たに活動を開始しましたが、移転後はお蔭さまで研究所本来の業務である技術相談、依頼試験、受託研究などの実績が順調に伸びつつあることを嬉しく思っております。加えて科学技術基本法の施行以来、政府レベルでの産官学大型共同研究への参加が増え、新産業創成に向けての活発な活動を展開しつつあります。大阪府研究開発型企業振興財団（通称 FORECS）の支援による当研究所付設のインキュベーターからは、新しいベンチャー企業が次々と巣立ち始め、社会情勢の変化とともに研究所の使命も急速に変貌しつつあることを痛感します。

このような高い水準にある新しい使命を充分達成するために、研究員には一層のポテンシャルの向上が求められるのは当然と言えましょう。毎年お届けする当研究所報告は、研究員が産業技術の動向を踏まえつつ、日夜研鑽を続けた成果をご報告するものですが、こちらのほうも昭和 24 年 5 月に第 1 回が発行されて以来、本年でちょうど 50 年の節目を迎えました。この機会に長年のご高覧に対しあらためてお礼を申し上げます。なお本号は昨年に続き「高付加価値化生産技術」をテーマとする総説的な技術報告 4 編と、ホットな一次情報である技術論文 8 編を掲載しておりますが、いずれも当所の研究員がそれぞれの領域で精魂込めた業務の成果を執筆したもので、最近の当研究所における研究の流れをご覧下されれば幸甚の至りです。

長らく低迷の極みにあった経済情勢も少しは明るさが見えて来たといわれますが、グローバルな競争の厳しさに対処すべき業界の課題は全く変わることはありません。70 周年を迎え、当研究所も 21 世紀の産業科学技術をグローバルに見据えつつ一層の努力を捧げる所存ですので、どうぞよろしくご支援下さるようお願い申し上げます。

大阪府立産業技術総合研究所

所長 松田 治和



## 目 次

技術報告及び技術論文概要	1
--------------	---

### 技術報告

1. 超精密機械加工技術の現状と光学部品の加工事例	村田一夫・山口勝己・足立和俊 本田素郎	7
2. 燃焼技術分野における酸素利用 一酸素富化燃焼によるセラミックス焼成炉の迅速焼成化一	入江年優・表原靖男・竹内信行 渡辺博則・清飛羅一真・小川悦郎 津河成和・中塚 勉	15
3. アルミナ系セラミックスの作製と応用	宮本大樹・西川義人・久米秀樹 宮本 敬・稲村 偉・S.D.De la Torre	24
4. クロム代替めっきとクロズドプロセス開発の試み	横井昌幸・中出卓男・佐藤幸弘 森河 務	33

### 技術論文

1. 大出力炭酸ガスレーザによるアルミナセラミックスの溶接	野口修一・阿部信行	43
2. CO-H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> 系雰囲気におけるガス浸炭のガス組成調整による迅速化	横山雄二郎・石神逸男・浦谷文博	48
3. グロー放電発光分析法による多層皮膜厚の決定と Ti/TiN多層膜の厚さ測定への応用	浦谷文博・上田順弘・石神逸男	54
4. ネットワークシステムとデータベースの設計 (第4報) 一めっき加工業におけるパソコンネットワーク型生産管理 システムの開発一	竹田裕紀・君田隆男・北条一朗	60
5. 銅合金鋳物溶解炉の省エネルギー対策	東 忠宏・根津 修・片桐真子	65
6. 写真フィルムリサイクルに適した耐熱性酵素の開発	増井昭彦・藤原信明	69
7. カチオン化剤処理綿布の天然染料染色における濃染	野澤繁夫	74
8. カーペットの外観変化に関する研究 一ファイバーバインド試験方法の検討一	木村裕和・小河 宏・呼子嘉博 信田尚孝	82

### 他誌掲載論文等概要

1. チタン合金の放電加工による着色仕上げ	増井清徳・南 久	91
2. Development of a 50W Class Direct Diode Laser System for Materials Processing and its Processing Characteristics	阿部信行・梶田泰司・野口修一 三宅正司	91
3. 砥石作業面トポグラフィ定量化のための ダイヤモンド砥石のシミュレーション	水谷勝己・川野常夫・足立和俊 熊谷信男	91
4. 年間展望 一粉末の成形加工一	木下俊行	92
5. 酢酸水溶液中における球状黒鉛鑄鉄の耐食性改善	武村 守・橋堂 忠・佐藤幸弘	92
6. 衣服の型くずれ防止のための一方法 一繊維密度による寸法変化特性の計測法について一	増田敏男	92
7. パルスコロナによる繊維加工	田原 充	93
8. パルスコロナ処理を用いた羊毛の防縮加工	田原 充	93
9. 羊毛クチクル分解酵素生産菌の分離と防縮加工	高塚 正	93
10. 離散分光画像を用いた照明不変な色物体検出	森脇耕介・中谷幸太郎	94

11. Illumination Invariant Detection of Multicolored Object Using Sampled Spectrum Image	森脇耕介・中谷幸太郎	94
12. 電磁シールド材の有効な活用法	松本元一	94
13. 幾何光学シミュレーションによる電波半無響室におけるテストアンテナ配置の最適化	田中健一郎	95
14. 高温シャトル窯の昇温速度に酸素富化空気が与える効果	竹内信行・石田信伍・渡辺博則 入江年優・表原靖男・小川悦郎 清飛羅一眞・津河成和・中塚 勉	95
15. 浸炭熱処理炉の雰囲気制御に対する数値解析による支援	石神逸男・横山雄二郎	95
16. Phase Transformation in the Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> System	L.Gao・Q.Liu・J.S.Hong 宮本大樹・垣辻 篤 S.D.De la Torre・K.Liddel D.P.Thompson	96
17. Microstructure and Some Properties of TiAl-Ti <sub>2</sub> AlC Composites Produced by Reactive Processing	R.Ramaseshan・垣辻 篤 S.K.Seshadri・N.G.Nair・間淵 博 津田 大・松井利之・森井賢二	96
18. Crystallization of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> Solid Solution Powders Prepared by Coprecipitation .	J.S.Hong・S.D.De la Torre 宮本 敬・宮本大樹・L.Gao	97
19. CrNo <sub>9</sub> 薄膜を用いたサーミスタボロメータ型赤外線センサの開発	釜坂哲也・安達直祐・井上幸二 吉竹正明・日下忠興・小川倉一	97
20. 異方性エッチング液に対する薄膜の耐性	田中恒久・井上幸二・鈴木義彦	97
21. Lead Zirconate Titanate(PZT) Thin Film Deposition in Facing Targets Sputtering	李 欣山・田中恒久・鈴木義彦	98
22. Seeding Effect of Ti-Layer on Lead Zirconate Titanate(PZT) Thin Films Deposited by Facing Target Sputtering	李 欣山・田中恒久・鈴木義彦	98
23. Copper Nitride Thin Films Prepared by Reactive Radio-Frequency Magnetron Sputtering	野坂俊紀・吉竹正明・岡本昭夫 小川倉一・中山喜萬	98
24. New Type of Gas Sensor Using Carbon Soot Prepared by Arc Method	野坂俊紀・櫻井芳昭・夏川一輝 四谷 任・西田勝美・赤江奈美子	99
25. マグネトロンスパッタ法による酸化チタン膜の作製と光触媒膜への応用	野坂俊紀・笥 芳治・吉竹正明 岡本昭夫・小川倉一・四谷 任 松岡憲弘	99
26. RFマグネトロンスパッタ法による窒化銅膜の作製	野坂俊紀・吉竹正明・岡本昭夫 小川倉一・中山喜萬	99
27. An Application of Multicapillary Excited Beaaam Source to Fabricate Nitrogen-Containing Carbon Thin Films	岡本昭夫・野坂俊紀・吉竹正明 小川倉一	100
28. 反応性マグネトロンスパッタ法によるポリカーボネート上へのAIN薄膜の低温形成	岡本正彦・吉竹正明・小川倉一	100
29. マルチキャピラリーガス導入を用いた励起線源による窒化炭素薄膜の形成	岡本昭夫・野坂俊紀・吉竹正明 小川倉一	100
30. レーザアブレーション法を用いたLiNbO <sub>3</sub> 薄膜の作製	笥 芳治・岡本昭夫・櫻井芳昭 西川義人・小川倉一・四谷 任	101
31. Optical Response of LaCaMnO Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition	四谷 任・日下忠興・笥 芳治 小川倉一	101
32. 水素ガス雰囲気下でのPt極薄膜の電気伝導一膜厚の効果一	日置亜矢子・岡本昭夫・夏川一輝 井上幸二・小川倉一	101

33. 熱可塑性ポリイミドブレンドによるエポキシ樹脂の改質 3. 末端反応性イミドによる強靱化	木本正樹・水谷 潔・吉岡弥生 浅尾勝哉・大西 均	102
34. Thermoelastic Characterization on Damage Progress in Toughened Resin Carbon Fiber Fabric Composite	上野谷敏之・藤井 透	102
35. 硬質材料の金属に対する摩擦・摩耗特性 —硬質被膜と焼結材料の比較—	出水 敬・曾根 匠・石垣博行 川本 信	103
36. 段積み・粘弾性支持された製品の線形モデルによる 衝撃強さの検討	中嶋隆勝・斎藤勝彦・久保雅義 寺岸義春	103
37. 流動層によるオーステナイト球状黒鉛鑄鉄の ほう化処理層およびその耐食, 耐摩耗性	上田順弘・曾根 匠・出水 敬 池永 明・川本 信	104
38. 流動層中でのニッケルのほう化処理	上田順弘・曾根 匠・水越朋之 池永 明・川本 信	104
39. 3価クロムめっき浴からのCr-P-C合金めっき	中出卓男・森河 務・横井昌幸 佐藤幸弘	104
40. Simultaneous Determination of Periodate(VII) and Iodate(V) by Capillary Electrophoresis	中島陽一・沈 慧・楠山浩二 姫野貞之	105
41. GHD材補強粘性土高盛土の長期安定性	赤井智幸・嘉門雅史・楠部義夫 福田光治	105
42. Soft Clay Embankment Reinforced by GHDs	赤井智幸・嘉門雅史・福田光治 楠部義夫	105
43. クロムシェービング屑の塩化カルシウム・水酸化 カルシウム混合溶液による溶解法	倉田彰夫・奥村 章・中村 蔚	106
44. 計算化学の概略と皮革への応用	汐崎久芳	106
45. Density Functional Study for the Discoloration Reaction of Titanylporphyrin and Silyl Radical	汐崎久芳・櫻井芳昭・西本吉助 横山正明	106
46. Photoreduction of N,N'-Bridged Porphyrins to 20 $\pi$ Antiaromatic Isophlorins	瀬恒潤一郎・柏原憲二・和田健一 汐崎久芳	107
47. Synthesis of Azo Chromophores Containing a Perfluorocycloalkenyl Moiety and Their Second-Order Optical Nonlinearity	松居正樹・柘 倫司・柴田勝喜 村松広重・広田一雄・細田雅弘 田井和夫・汐崎久芳・中津和三 金 美紗	107
48. プラズマ処理による革表面特性の改質	稲次俊敬・喜多幸司・汐崎久芳	108
49. クロム系鞣製技術の開発研究報告書 4. プラズマ処理による革表面特性の改質	稲次俊敬・汐崎久芳・喜多幸司	108

#### 口頭発表概要

1 高速回転する濡れた電極面上の放電痕	○谷村 毅・他	111
2 酸素ミストによる放電加工	○谷村 毅・他	111
3 金型用亜鉛合金(ZAPREC)の放電加工特性	○増井清徳・南 久・塚原秀和 萩野秀樹・他	111
4 金型用亜鉛合金(ZAPREC)の放電加工特性	○増井清徳・南 久・塚原秀和 萩野秀樹・他	111
5 Coloring Method of Titanium Alloy Using EDM Process	○増井清徳・南 久・塚原秀和 萩野秀樹	111
6 放電加工によるチタン合金の着色仕上げ(第3報) —着色面の性能評価—	○南 久・増井清徳・塚原秀和 萩野秀樹・他	111

7	放電加工によるチタン合金の着色仕上げ —着色面の分析—	○南 久・増井清徳・塚原秀和 萩野秀樹	112
8	チタン合金の放電加工によるカラーリング	○南 久・増井清徳・塚原秀和 萩野秀樹	112
9	放電加工によるチタン合金の着色仕上げ	○南 久・増井清徳・塚原秀和 萩野秀樹	112
10	炭酸ガスレーザによるチタンの表面改質	○野口修一・萩野秀樹・増井清徳	112
11	50W級高エネルギー密度半導体レーザの開発とその溶接特性	野口修一・○他	112
12	Processing Characteristics of a High Energy Density Diode Laser System	野口修一・○他	112
13	High Energy Density Diode Laser System	野口修一・○他	112
14	炭酸ガスレーザによるチタンの溶接	○萩野秀樹・野口修一・増井清徳	112
15	CO <sub>2</sub> レーザによるチタン表面の合金化処理	○萩野秀樹・野口修一・増井清徳	113
16	展開ブランクのプレス成形と接合の複合化による深い容器の成形プロセスに関する研究	○白川信彦・他	113
17	圧延ロールと鋼細線を工具としたフレキシブル板材加工法 (ワイヤ補強アルミニウム板材の製造)	白川信彦・○他	113
18	脳波解析による繊維製品の性能評価	○山本貴則・石倉信作	113
19	大気圧プラズマ処理した羊毛表面の形態	○田原 充・中島陽一・木村裕和 高岸 徹	113
20	大気圧グロー放電およびパルスコロナ放電による繊維の加工	○田原 充	113
21	モリブデン酸を反応試薬とするキャピラリー電気泳動分析	○中島陽一・他	113
22	大阪特産物の高品質化のための光学的評価技術の開発 —繊維製品の抗菌性付与への適用—	○高塚 正・浅澤英夫・野澤繁夫 森脇耕介・中谷幸太郎・他	114
23	微生物を用いた材料評価法「繊維製品の抗菌性試験方法」 JIS L 1902-1998について	○高塚 正	114
24	羊毛、綿粉末を担持基材とした消臭顆粒の作製と消臭性能	近藤 敬・○他	114
25	金属銅塗布資材及びキトサン系物質塗布資材によるチャコウラナメクジの忌避効果	近藤 敬・○他	114
26	大阪特産物の高品質化のための光学的評価技術の開発 —光学評価技術の基礎—	○森脇耕介・中谷幸太郎・高塚 正 浅澤英夫・野澤繁夫・他	114
27	Illumination Invariant Detection of Multicolored Object Using Sampled Spectrum Image	○森脇耕介・中谷幸太郎	114
28	布画像からの視覚的特徴量抽出	○中谷幸太郎・森脇耕介・他	115
29	画像処理による織物デザインの印象計測の試み	○中谷幸太郎・森脇耕介・他	115
30	軸方向に温度分布を持つ管路系の音響特性解析	箕輪晃男・○他	115
31	アルミドロス中の金属アルミの簡易分析法	○石島 悌・浦谷文博・薦田俊策 山崎 清	115
32	電波吸収体と電磁シールド材の評価法	○松本元一	115
33	電磁環境問題における電磁シールド材の有効利用	○松本元一	115
34	大阪府立産技研の電波暗室のサイトアッテネーション特性について	○田中健一郎	115
35	幾何光学シミュレーションによる電波半無響室内における供試体および測定アンテナの最適配置の計算	○田中健一郎	116
36	信号処理回路を一体化した匂いセンサの開発	○大川裕蔵・夏川一輝・他	116
37	Array-Type Micro-Machined Gas Sensing System	大川裕蔵・夏川一輝・○他	116
38	酸素富化による省エネルギー	○入江年優・表原靖男・東 忠宏	116

39	酸素富化燃焼によるセラミック焼成炉の迅速焼成	磯田 徹 ○入江年優・表原靖男・東 忠宏	116
40	燃焼振動の発生予測と対策に関する検討 (その1 小規模実験装置による結果)	磯田 徹 東 忠宏・表原靖男・○他	116
41	燃焼振動の発生予測と対策に関する検討 (その2 実規模実験装置による結果)	○東 忠宏・表原靖男・磯田 徹 他	116
42	銅合金鋳物溶解炉の省エネルギー	○東 忠宏	117
43	混合促進型低NOxオイルバーナの開発	○磯田 徹・東 忠宏・表原靖男 入江年優・他	117
44	環境に優しいクリーン燃焼技術	○磯田 徹	117
45	プロイラー鶏糞の焼却について	○宮内修平・井本泰造・岩崎和弥 他	117
46	旋回式燃焼炉による鶏糞の焼却処理について	○宮内修平・井本泰造・岩崎和弥 他	117
47	中央卸売市場から排出される生ごみの堆肥化处理	○井本泰造・宮内修平・岩崎和弥 他	117
48	Silicon-Aluminum Oxynitride Composite Films Deposited by Reactive Ion Beam Sputtering	○鈴木義彦・小川倉一・吉竹正明 夏川一輝	117
49	大阪府立産業技術総合研究所におけるセンサ・デバイス研究 (大阪府先導的研究事業スーパーアイイメージセンサ研究 開発等を中心に)	○鈴木義彦・夏川一輝	117
50	大阪府先導的研究「スーパーアイイメージセンサ研究開発」 について	○鈴木義彦・夏川一輝	118
51	高配向性PZT薄膜の強誘電特性：成膜温度の効果	○鈴木義彦・田中恒久・他	118
52	溶射法による任意形状空間を内包する金属物品の作製	○花立有功・藤田直也・足立振一郎 水越朋之・辻 栄治	118
53	WC-12%Co超硬合金粉末の基本的特性に関する研究	○藤田直也・花立有功・足立振一郎	118
54	溶射法による任意形状空間を内包する銅系合金製物品 の作製技術の研究	○藤田直也・花立有功・水越朋之 足立振一郎・辻 栄治	118
55	Morphology of Oxide in Thermal Sprayed Metal Coatings	藤田直也・花立有功・足立振一郎 ○他	118
56	空間を内包する溶射成形品製造技術に関する研究 —銅溶射体の加熱処理の影響—	○藤田直也・花立有功・水越朋之 足立振一郎・辻 栄治	119
57	空気プラズマによるTi溶射の反応挙動	○足立振一郎・藤田直也・花立有功	119
58	Ti-N-O射皮膜の摩耗特性	○足立振一郎・藤田直也・花立有功	119
59	空気プラズマによるTi溶射皮膜の酸化と窒化反応に関する 考察	○足立振一郎・藤田直也・花立有功 水越朋之	119
60	高耐食性Ti-TiN積層膜の最適設計と再現作製	○石神逸男・三浦建一・星野英光 水越朋之・上田順弘・浦谷文博	119
61	反応性イオンプレーティング法における化合物皮膜の 機能強化法	○石神逸男・三浦建一・星野英光 水越朋之・浦谷文博・小川倉一	119
62	技術革新を担う最新の金属表面改質技術	○石神逸男・三浦建一・星野英光 水越朋之・浦谷文博・小川倉一	120
63	浸炭を施した鋼中の炭素濃度分布推算の試み	○石神逸男・横山雄二郎	120
64	プロパンを用いて真空浸炭を行ったS15CKの解析結果の検証	○石神逸男・横山雄二郎・三浦健一 浦谷文博・水越朋之	120

65	TiN皮膜の酸化処理による耐食性の向上	○星野英光・石神逸男・三浦健一 上田順弘	120
66	酸化処理による皮膜耐食性向上の機構	○星野英光・石神逸男・三浦健一 水越朋之	120
67	HCD法により形成したチタン窒化物皮膜の環境遮断効果 について	○三浦健一・石神逸男・星野英光 水越朋之・上田順弘・浦谷文博	120
68	HCD法により形成したチタン窒化物皮膜の環境遮断効果 について (第2報)	○三浦健一・石神逸男・星野英光 水越朋之・浦谷文博	120
69	HCD-IP法により形成したチタン窒化物皮膜の腐食環境 に対する遮断性	○三浦健一・石神逸男・星野英光 榮川元雄・小川倉一	121
70	ガス浸炭の炭素流入速度の変動を考慮した濃度分布 の解析について	○横山雄二郎・石神逸男・星野英光 浦谷文博	121
71	ガス浸炭の雰囲気組成による浸炭速度への影響	○横山雄二郎・石神逸男・浦谷文博	121
72	EPMAを用いた炭素と窒素の濃度分布の測定方法	○榮川元雄・石神逸男・水越朋之	121
73	Mechanical Properties of ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/20mol%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Composites Prepared by Spark Plasma Sintering	宮本 敬・宮本大樹・○他	121
74	マイクロ組織制御による高強度・高信頼性セラミックスの作製	宮本 敬・宮本大樹・○他	121
75	低温および高温焼結ZnOバリスタの電気特性に及ぼす 熱処理効果	○宮本 敬・宮本大樹・他	122
76	マイクロ組織制御による高強度・高信頼性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> セラミックス のHIP処理効果	○宮本 敬・宮本大樹・他	122
77	Electric Characteristics of Low Temperature Sintered ZnO-Varistors for High Voltage Use	宮本 敬・宮本大樹・○他	122
78	Seeding with α-Alumina for Transformation and Densification of Boehmite-derived δ-and θ-Alumina by Spark Plasma Sintering	宮本大樹・宮本 敬・○他	122
79	Mechanochemical Synthesis of Refined Ag- and Zn- Composites Starting from Oxides	宮本大樹・○他	122
80	放電プラズマ焼結法によるホウ素成形体作製の試み	○垣辻 篤	122
81	HIP反応焼結法によるTiAl/Ti <sub>2</sub> AlC複合材料の作製	○垣辻 篤・宮本大樹・他	123
82	HIP反応焼結によるTiAl-(TiB <sub>2</sub> +Ti <sub>2</sub> AlN)複合材料の in-situ合成	○垣辻 篤・宮本大樹・他	123
83	共沈法によるYAG分散アルミナ粉末の作製と焼結	○久米秀樹・西川義人・稲村 偉 宮本大樹・他	123
84	共沈法によるアルミナ-ジルコニア複合粉末の作製と焼結	○久米秀樹・西川義人・稲村 偉 宮本大樹・他	123
85	Sintering of Alumina/Zirconia Composite Powders Prepared by the Coprecipitation Technique	○久米秀樹・西川義人・稲村 偉 宮本大樹・他	123
86	共沈法によるアルミナ-ジルコニア複合粉末の作製と焼結	○久米秀樹・西川義人・稲村 偉 宮本大樹・他	123
87	Aqueous Precipitation and Attrition Milling-Combined Processes to Fabricate Strengthened Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5wt%ZrO <sub>2</sub> Composites	○久米秀樹・西川義人・稲村 偉 宮本大樹	124
88	ビーズミル共沈法を用いたAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> 粉末の作製と焼結	○久米秀樹・西川義人・稲村 偉 宮本大樹・他	124
89	ジルコニア分散高強度アルミナセラミックスの作製(IV) —ジルコニア量の影響について—	○西川義人・久米秀樹・稲村 偉 宮本大樹・他	124

90	Strength Evaluation of ZrO <sub>2</sub> -dispersed Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Prepared by the Coprecipitation	○西川義人・久米秀樹・稲村 偉 宮本大樹・他	124
91	ジルコニア分散高強度アルミナセラミックスの作製(V) —高純度アルミナへの適用—	○西川義人・久米秀樹・稲村 偉 宮本大樹・他	125
92	活性炭によって吸着・濃縮したNOの光触媒による無害化	○森 正博	125
93	IC一体化超音波センサの開発	○田中恒久・井上幸二・鈴木義彦 他	125
94	対向ターゲットスパッタ法によるPZT薄膜の基板温度と熱処理による効果	田中恒久・鈴木義彦・○他	125
95	対向ターゲットスパッタ法によるPb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> 薄膜の作製	田中恒久・鈴木義彦・○他	125
96	対向ターゲットスパッタリング法によるPZT薄膜の作製	田中恒久・鈴木義彦・○他	126
97	対向ターゲットスパッタリング法で作製したPZT薄膜のTi下部層の効果について	田中恒久・鈴木義彦・○他	126
98	対向ターゲットスパッタリング法で作製したPZT薄膜の熱処理による優先配向	田中恒久・鈴木義彦・○他	126
99	(111)配向性Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> 薄膜の強誘電特性のアニーリング昇温速度による効果	田中恒久・鈴木義彦・○他	126
100	Structural and Electrical Properties of Highly Oriented PZT Thin Films Deposited by Facing Target Sputtering	田中恒久・鈴木義彦・○他	126
101	Characterization of PZT Thin Film Deposited at Low Temperature by Reactive Facing Target Sputtering	田中恒久・鈴木義彦・○他	126
102	Preferred Orientation and Ferroelectric Properties of Pb(ZrTi)O <sub>3</sub> thin Films	田中恒久・鈴木義彦・○他	126
103	低温プロセスにて作製したTi層を下部層とした高配向性PZT薄膜の特性	○田中恒久・鈴木義彦・他	126
104	Preparation and Characterization of High Oriented PZT Thin Films with Seeding Titanium Layer Deposited at Low Substrate Temperature	○田中恒久・鈴木義彦・他	127
105	真空プロセスを用いたセンサの開発とプラスチック上へのコーティング	○吉竹正明	127
106	CrN <sub>x</sub> 薄膜を用いたサーミスタボロメータ型赤外線センサの開発	吉竹正明・日下忠興・井上幸二 小川倉一・○他	127
107	マグネトロンスパッタ法による酸化チタン膜の作製と光触媒膜への応用	○野坂俊紀・笥 芳治・吉竹正明 岡本昭夫・小川倉一・他	127
108	New Type of Gas Sensor Using Carbon Soot Prepared by Arc Method	○野坂俊紀・櫻井芳昭・夏川一輝 他	127
109	RFマグネトロンスパッタ法による窒化銅薄膜の作製	○野坂俊紀・吉竹正明・岡本昭彦 小川倉一・他	127
110	フラーレンを含む炭素微粒子を用いたガスセンサ	○野坂俊紀・櫻井芳昭・夏川一輝 他	127
111	励起粒子ビームによる薄膜形成	○岡本昭夫	128
112	マルチキャピラリーガス導入を用いた励起線源による窒化炭素薄膜の形成	○岡本昭夫・野坂俊紀・吉竹正明 小川倉一	128
113	励起粒子ビーム源の開発とその応用	○岡本昭夫・吉竹正明・日下忠興 野坂俊紀・笥 芳治・鈴木義彦 小川倉一・他	128
114	無冷媒マグネットの応用	日下忠興・○他	128

115	レーザーアブレーション法を用いたLiNbO <sub>3</sub> 薄膜の作製	○笥 芳治・岡本昭夫・櫻井芳昭 西川義人・小川倉一・他	128
116	レーザーアブレーション法によるZnO:X薄膜の作製と誘電特性	笥 芳治・日下忠興・岡本昭夫 井上幸二・○他	128
117	レーザー光エネルギーを利用した複合薄膜の作製	○笥 芳治・日下忠興・小川倉一 他	129
118	顕微レーザーラマン分光法による顔料及び塗膜表面分析	○蔵本暢浩	129
119	N,N-ジアルキル基を含むベンゾピリリウム系スクアリリウム色素の分子会合	蔵本暢浩・○他	129
120	フェロセン骨格を連結部分に持つスクアリリウム二量体の合成と物性評価	蔵本暢浩・○他	129
121	機能性色素キナクリドンのLB薄膜の作製及びその光学特性	蔵本暢浩・○他	129
122	Effect Matrix Gel on the Fluorescent Properties of Organic Dyes and Pigments in Gel Films Prepared by the Sol-Gel Method	○夏川一輝・櫻井芳昭・他	129
123	ゾル-ゲル用有機顔料の熱分析	○櫻井芳昭・夏川一輝・他	129
124	水素ガス雰囲気下でのPt極薄膜の電気伝導一膜厚の効果一	○日置亜也子・岡本昭夫・夏川一輝 井上幸二・小川倉一	130
125	エポキシ/熱可塑性ポリイミド混合系におけるモルホロジーの制御一せん断変形下および炭素繊維存在下におけるモルホロジーの異常一	○木本正樹	130
126	環境調和ポリマー・リサイクル問題とその対応	○水谷 潔	130
127	成形加工業に対する遠隔指導診断システムの開発	○吉川忠作・水谷 潔・奥村俊彦 中西 隆・袖岡孝好・石島 悌	130
128	Study on the Morphology and Impact Property of the Blend of LCP and Engineering Plastic	○奥村俊彦・他	130
129	液晶ポリマー系ポリマーブレンドの界面評価に関する研究	○奥村俊彦・他	130
130	液晶ポリマー系ポリマーブレンドの界面特性の評価	○奥村俊彦・他	130
131	酵素で切削油腐敗の抑制を試みる	○藤原信明・増井昭彦	131
132	Rational Design for Stabilizaion and Optimum pH Shift of Alkaline Proteases	増井昭彦・藤原信明・○他	131
133	酵素の性質を変える一耐熱性の付与一	○増井昭彦・藤原信明	131
134	複合材料の熱弾性損傷解析とその定量評価への検討	○上野谷敏之・他	131
135	Thermoelastic Analysis of Early Fatigue Damage in Carbon Fabric Composites	○上野谷敏之・他	131
136	Acoustic Emission Characterization on Failure in Toughened Resin Carbon Fabric Composites	○上野谷敏之	131
137	Influence of Matrix Toughness on Damage Initiation and Growth in Carbon Fiber Fabric Composites	○上野谷敏之・他	132
138	Acoustic Emission Analysis on Damage Progression in Toughened Resin Carbon Fabric Composites	○上野谷敏之	132
139	ゴム変性CFRPの疲労損傷挙動(熱弾性解析による初期損傷モニタリング)	○上野谷敏之・他	132
140	複合材料の熱弾性解析と疲労損傷の定量評価の試み	○上野谷敏之・他	132
141	複合材料の内部損傷の発生と応力分布測定一熱弾性解析による損傷評価一	○上野谷敏之	132
142	複合材料における損傷蓄積と熱弾性解析によるその定量評価	○上野谷敏之・他	132

143	熱弾性解析による織物複合材料の損傷特性評価	○上野谷敏之・他	133
144	熱弾性解析の複合材料の損傷解析への適用	○上野谷敏之	133
145	熱弾性解析による炭素繊維強化複合材料の損傷度評価の試み	○上野谷敏之・他	133
146	AEとTSAによる繊維強化プラスチックの損傷評価	○上野谷敏之	133
147	段積みされた製品の衝撃強さについて —1次元モデルによる検討—	○中嶋隆勝・寺岸義春・他	133
148	段積みされた製品の衝撃強さについて —破壊形態の違いによる影響—	○中嶋隆勝・寺岸義春・他	133
149	Mechanical Shock Fragility of Stacked Products —Consideration with 1 Dimensional Model—	○中嶋隆勝・寺岸義春・他	134
150	移動電極法によるチタンの表面改質	○塚原秀和・南久・増井清徳 曾根匠・出水敬	134
151	放電加工によるチタンの表面改質	○塚原秀和・南久・増井清徳 出水敬・曾根匠	134
152	超硬合金上に作製したDLC膜の摩擦・摩耗	○山内尚彦・岡本明・出水敬 吉竹正明・曾根匠	134
153	燃焼合成によるステンレス鋼へのNi-Al系 金属間化合物コーティング	○岡本明・曾根匠・他	134
154	東アジアにおける塗膜の腐食挙動	○佐藤幸弘・山内尚彦・他	134
155	Closed System of Electrolytic Ni-W Alloy Plating	○横井昌幸・森河務・佐藤幸弘 中出卓男・他	134
156	Ni-W合金めっき浴の長寿命化	○森河務・中出卓男・佐藤幸弘 横井昌幸・他	135
157	Electrodeposition of Cr-P-C alloy Film from Trivalent Chromium Bath	○中出卓男・森河務・横井昌幸 佐藤幸弘	135
158	Cr-P-C合金めっき皮膜の耐食性	○中出卓男	135
159	アルミドロスを利用しためっきスラッジ中の金属の還元	○薦田俊策・岩崎和弥・上田順弘 山内尚彦・横井昌幸・他	135
160	アルミドロスを使用しためっきスラッジの無害化	○薦田俊策・横井昌幸・森岡亮治郎 森正博・他	135
161	土-ジオテキスタイル積層系のフィルターケーキ形成に 及ぼすテキスタイルの影響	○赤井智幸・松本哲・他	135
162	GHD補強粘性土急勾配盛土実験(その8)	○赤井智幸・松本哲・他	136
163	スパンボンド不織布の盛土補強材としての特性と補強効果	○赤井智幸・松本哲・他	136
164	Long Term Stability of the Clay High Embankment Reinforced by Geosynthetic Horizontal Drains	○赤井智幸・他	136
165	Reinforced Embankment by Using Geosynthetics	赤井智幸・○他	136
166	PPおよびPET樹脂のリサイクルに関する基礎研究	赤井智幸・松本哲・○他	136
167	GHD補強粘性土急勾配高盛土の長期安定性	○赤井智幸・松本哲・他	136
168	カーペットの帯電性評価方法に関する検討	○木村裕和・小河宏	136
169	各種床材によるVOC吸着性能に関する検討	○小河宏・木村裕和	137
170	繊維材料を用いた水際緑化と水質浄化	○松本哲・他	137
171	GHD補強粘性土急勾配盛土実験(その7)	○松本哲・赤井智幸・他	137
172	GHD材と補強粘性土の摩擦特性	○松本哲・赤井智幸・他	137
173	不織布の伸度が土との摩擦特性に及ぼす影響	○松本哲・赤井智幸・他	137
174	金属錯体を担持したシェービング粉の消臭効果	○佐藤恭司・他	137
175	GC-MSによる皮革及び関連物の臭い成分の分析	○佐藤恭司	137

176	毛皮のメラニン色素の分布と組成について	○奥村 章	138
177	プラズマ処理による革表面特性の改質	○稲次俊敬・汐崎久芳・他	138
178	プラズマ処理による革表面特性の改質(2)	○稲次俊敬・汐崎久芳・喜多幸司 田原 充	138
179	革屑から回収した蛋白質中の金属イオンの除去	○喜多幸司	138

平成10年度産技研研究発表会

180	チタン合金の超硬エンドミルによる高速切削	○大山 博・北口嘉亮・藤原久一	138
181	放電加工によるチタン合金の着色仕上げ	○南 久・増井清徳・萩野秀樹 原 秀和	138
182	炭酸ガスレーザによるチタンの溶接	○萩野秀樹・野口修一・増井清徳	138
183	高出力CO <sub>2</sub> レーザによる87%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> セラミックスの溶接 —溶接ビードにおよぼすビームモードの影響—	○野口修一・他	139
184	砥粒加工における脆性材料の延性モード加工条件の解析	○村田一夫・山口勝己・足立和俊 他	139
185	超精密切削加工限界に関する研究 —送り速度の変化が加工精度に及ぼす影響—	○山口勝己・村田一夫・足立和俊 本田素郎	139
186	β型チタン合金の冷温間鍛造	○和田林良一・北原洋爾・大田 隆 宮田良雄・木下俊行・白川信彦	139
187	土中埋設環境における高耐食性球状黒鉛鋳鉄の開発 —実用化材を含めた二、三の埋設実験事例について—	○武村 守・橘堂 忠・佐藤幸弘 他	139
188	紳士服の形態安定化のための研究	○澤田高弘・馬淵伸明・増田敏男	139
189	脳波の周波数解析と着用感評価の検討	○山本貴則・石倉信作	139
190	パルスコロナ処理を用いた羊毛の防縮加工	○田原 充・野澤繁夫	140
191	大気圧プラズマ処理した高分子表面の性質	○田原 充・森田 均・中島陽一 野澤繁夫	140
192	水および含水試料の走査電子顕微鏡による観察	○森田 均	140
193	カチオン化剤処理綿布の天然染料による染色加工技術の開発	○野澤繁夫	140
194	抗菌加工繊維製品の光学的抗菌特性評価技術の開発	○高塚 正・浅澤英夫・野澤繁夫 森脇耕介・中谷幸太郎・他	140
195	環境負荷軽減に向けた農業用繊維加工技術の開発 —ナメクジ忌避資材の開発—	○近藤 敬・大家治男・亀田良兼 浅尾勝哉・吉岡弥生・他	140
196	羊毛繊維の環境中(土中埋設、水中浸漬)における 物性ならびに形態変化に関する研究	○菅井実夫・高塚 正・他	141
197	鋳物製造工程および作業環境の現状分析のための ビデオ活用制作「銅合金の鋳物を作る」	○根津 修・片桐真子・東 忠宏	141
198	電子工具箱による生産情報の効率的流通システム	○吉野正紀	141
199	中小企業に適した環境マネジメントシステムの開発手法	○中辻秀和・岩崎和弥	141
200	騒音対策から快適な音環境の創生技術へ	○片桐真子	141
201	情報利用が容易な物品管理システムの開発	○竹田裕紀	141
202	印刷原版へのレーザ光を用いた偽造防止方法の検討	○永田伍雄	141
203	遠隔移動指導診断システムの開発	○袖岡孝好・中西 隆・石島 悌 吉川忠作・奥村俊彦・水谷 潔 大山 博	141
204	大阪特産物の光学的評価 —画像解析関連成果—	○森脇耕介・中谷幸太郎・高塚 正 浅澤英夫・他	141
205	画像処理による意匠の特徴の数値化と応用	○中谷幸太郎・森脇耕介・他	142

206	画像処理によるロボット動作教示用 ユーザ・インタフェースの提案	○中谷幸太郎	142
207	電気・電子機器の電磁環境対策技術	○松本元一・藤島征雄・田中健一郎 石島 悌	142
208	人間の動作の数値的評価法 —パソコンによる 動作シミュレーションの可能性—	谷口正志	142
209	酸素富化燃焼によるセラミック焼成炉の迅速化	○入江年優・表原靖男・東 忠宏 磯田 徹・他	142
210	高速カメラによるバーナ火炎などの挙動解析	○東 忠宏・根津 修・片桐真子 高塚 正	142
211	混合促進型低NO <sub>x</sub> オイルバーナの開発	○磯田 徹・東 忠宏・表原靖男 入江年優	142
212	有機性廃棄物の有効利用技術	○井本泰造・宮内修平・岩崎和弥	143
213	水処理におけるオゾン利用の動向	○岩崎和弥	143
214	産技研におけるマイクロデバイスの開発について	○鈴木義彦	143
215	超硬合金溶射における原料粉末に関する考察	○花立有功・藤田直也・足立振一郎	143
216	内部任意複雑形状空間内包物品の製造技術に関する研究	○藤田直也・花立有功・水越朋之 足立振一郎・辻 栄治	143
217	空気プラズマによるTi溶射の検討	○足立振一郎	143
218	高耐食性Ti-TiN積層膜の設計指針と高精度作製法	○石神逸男・三浦健一・星野英光 水越朋之・浦谷文博・上田順弘 北原洋爾	143
219	酸化処理により改質したTiN皮膜の耐食性	○星野英光・石神逸男・三浦健一 水越朋之・浦谷文博・上田順弘 北原洋爾	143
220	HCD法によりTiN被覆したSUS304鋼の耐食性について	○三浦健一・石神逸男・星野英光 水越朋之・浦谷文博・上田順弘 北原洋爾	144
221	雰囲気変動下におけるガス浸炭挙動の解析方法とその精度	○横山雄二郎・石神逸男・浦谷文博	144
222	沈澱法を用いたアルミナ基複合セラミックス粉末の製造 プロセスの改良	○久米秀樹・西川義人・稲村 偉 宮本大樹・他	144
223	沈澱法によるYAG分散アルミナ粉末の作製と焼結	○久米秀樹・西川義人・稲村 偉 宮本大樹・他	144
224	活性炭によって分離・濃縮した低濃度NO <sub>x</sub> の光触媒 機能による無害化	○森 正博・高橋弓弦・広畑 健 岩崎和弥	144
225	マイクロマシニング技術を用いたセンサの開発	○井上幸二・鈴木義彦・他	144
226	アナログ信号増幅用ICの試作	○田中恒久・井上幸二・鈴木義彦 他	144
227	透光性電磁波シールドフィルムの作製 —プラスチック材料の高機能化にむけて—	○吉竹正明	144
228	フラーレンを含む炭素微粒子を用いたガスセンサ	○野坂俊紀・櫻井芳昭	145
229	高エネルギーイオンビームを用いた薄膜・デバイス 材料の評価	○岡本昭夫・吉竹正明・笥 芳治	145
230	酸化物薄膜による新しい赤外線センサ	○日下忠興・笥 芳治・他	145
231	PLD法を用いたLiNbO <sub>3</sub> 薄膜の作製 —酸素ラジカルの効果—	○笥 芳治・岡本昭夫・櫻井芳昭 西川義人・他	145
232	有機薄膜の作製技術に関する研究 —キナクリドン類の	○蔵本暢浩	145

蒸着膜・LB膜の作製、およびその光学特性―		
233	ゾルーゲル用有機顔料の熱分析	○櫻井芳昭・夏川一輝・他 145
234	Pt極薄膜を用いた新規なガスセンサの開発	○日置重也子・岡本昭夫・夏川一輝 145
235	エポキシ樹脂/熱可塑性ポリイミド混合系における モルホロジーの制御	○木本正樹・大西 均・浅尾勝哉 145 吉岡弥生
236	生分解性高分子ゲルの調製	○吉岡弥生・浅尾勝哉 146
237	酵素の性質を変える	○増井昭彦・藤原信明 146
238	疲労損傷の検出と破壊の予知 ―複合材料の疲労損傷挙動のモニタリング―	○上野谷敏之・森岡亮治郎 146
239	段積みされた製品の衝撃強さ ―線形及び非線形モデルによる検討―	○中嶋隆勝・寺岸義春・他 146
240	グロー放電発光分析の活用事例	○浦谷文博・上田順弘 146
241	グロー放電発光分光法によるほう化処理鋼の深さ方向分析	○上田順弘 146
242	屋内試験による銅の大気腐食の再現	○山内尚彦 146
243	放電加工による表面改質層の分析評価	○塚原秀和 147
244	ステンレスの耐熱性向上をめざして ―燃焼合成法によるNi-Al系金属間化合物コーティング―	○岡本 明 147
245	江戸中期の銅屋根材が語る大気腐食環境	○佐藤幸弘・中出卓男・森河 務 147 横井昌幸・山内尚彦
246	めっき製品の腐食とその解析 ―ニッケル系合金めっきを中心として―	○横井昌幸・中出卓男・森河 務 147 佐藤幸弘・他
247	アルミドロスを利用しためっきスラッジの無害化	○蔦田俊策・浦谷文博・横井昌幸 147 岩崎和弥・他
248	めっき廃水からの資源回収	○山崎 清・中出卓男 147
249	カーペットの毛羽立ちと毛抜けの評価方法 ―国際規格化へ向けて―	○木村裕和・信田尚孝・小河 宏 147 呼子嘉博
250	繊維で造る？ 春の小川とめだかの学校	○松本 哲・赤井智幸・玉井輝夫 148
251	最近の繊維製品事故とその解析 ―変退色事例―	○三嶋洋介・寺嶋久史 148
252	有用微生物とコーヒークラスを用いた家畜糞の発酵法	○寺嶋久史・他 148
253	タオル製品の洗濯による毛羽落ち問題	○宮崎克彦 148
254	クロムを含んだ革屑の処理	○倉田彰夫・奥村 章・喜多幸司 148
255	金属ポルフィリンの消色反応機構	○汐崎久芳・櫻井芳昭 148
256	金属イオンを認識する新規三鎖型多座配位子の開発	○喜多幸司 148

(○印は講演者、他は職員以外の共同研究者)

## 技術報告及び技術論文概要

### 【技術報告】

#### 超精密機械加工技術の現状と光学部品の加工事例

村田一夫 山口勝己 足立和俊  
本田索郎

近年、電子機器、情報機器、精密機器関連の先端産業で脚光を浴びている超精密機械加工技術は、極めて高精度で高剛性の加工機と極めて切れ味の良いダイヤモンド工具を用いて、ナノメートルオーダーの正確な形状および滑らかな表面を切削や研削により創成する技術で、高付加価値を与え得るものの一つである。当所では平成8年に国内最高レベルの超精密加工機を導入し、中核的研究『高機能部品の超精密加工と評価技術の開発』の中で、光学レンズ、ミラーやレンズ成型金型を対象として、ナノメートルオーダー加工精度を得るための諸技術の開発に取り組んできた。本報告では、この研究を通じて得た経験をもとに、超精密加工を達成するための条件という観点から、加工機、工具、材料、加工環境などについて概説している。さらに、導入した超精密加工機、高精度3次元形状測定機、非接触表面粗さ計を用いて、光学部品を対象に軸対称非球面、3次元自由曲面形状の超精密切削・研削およびそれらの加工面計測を行った例を紹介している。

#### 燃焼技術分野における酸素利用

##### －酸素富化燃焼によるセラミックス焼成炉の迅速焼成化－

入江年優 表原靖男 竹内信行  
渡辺博則 清飛羅一真 小川悦郎  
津河成和 中塚 勉

1997年12月の京都におけるCOP3では、日本の温室効果ガス削減値は1990年比6%減という厳しい目標が課せられている。このような状況下で大量の燃料を消費する高温工業界では、高温火炎が容易に得られ、しかも燃焼排ガス量が1/4～1/5となり、CO<sub>2</sub>やNO<sub>x</sub>排出量が削減できる等の利点を有する酸素燃焼が有効となる。

そこで、この酸素燃焼に関する特徴、酸素利用に関する現状を解説すると共に、酸素富化燃焼について実験、検討を行った。すなわち、実験検討にはセラミックス焼成炉の実炉を使用し、酸素富化燃焼実験および熱精算による省エネルギー効果等の検討を行った結果について解説した。

#### アルミナ系セラミックスの作製と応用

宮本大樹 西川義人 久米秀樹  
宮本 敬 稲村 偉  
S.D.De la Torre

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC系セラミックスはホットプレス焼結によって高強度化が達成されていたが、常圧焼結とHIP処理によっても強度の向上が可能であった。共沈法により、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系準安定固溶体超微粒子をコーティングした複合アルミナ粉末を作製した。この粉末は常圧、大気雰囲気中で緻密化が可能であった。通常アルミナの曲げ強度が

300MPaであるのに対し、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系では、常圧焼結で850MPa、HIP処理により1.2GPaまで強度を向上させることが出来た。シミュレーション解析の結果、強度の向上は粒界結合力の向上による内在亀裂のサイズの減少によっていることが示された。また、高い疲労寿命を持っており、ベアリング材料として優れていることがわかった。

## クロム代替めっきとクローズドプロセス開発の試み

横井昌幸 中出卓男 佐藤幸弘  
森河 務

クロムめっきは、耐食性、耐磨耗性、保油性など極めて優れた特長を持ち、幅広く用いられているが、6価クロムの発ガン性を指摘され、代替技術開発が進められている。クロム代替めっきの動向を概略述べるとともに、当所で行っている電気Ni-P合金めっきとNi-W合金めっきの無廃浴化の試み、これらニッケル系合金めっきの耐食性および3価クロムめっき浴からのCr-P-C合金めっきについてその特長を紹介する。特にめっきプロセスへのイオン交換膜の導入によりめっき浴の長寿命化、従来法では不可能なめっき膜形成が可能になること、ニッケル系合金めっきはクロムめっきと比較し孔食腐食を起こし易いこと、3価クロムめっき浴からの合金めっきは従来法によるクロムめっきを凌駕する耐食性能を持つことを述べる。

### 【技術論文】

## 大出力炭酸ガスレーザーによるアルミナセラミックスの溶接

野口修一 阿部信行

87% $\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミックスのレーザー溶接における溶込み特性、溶接パラメータがポロシティならびに溶接継手強度に与える影響について検討し、以下のことが明らかになった。溶接速度6.7 mm/sにおいてレーザーパワー10 kWで最大溶込み深さ20mmが得られた。ポロシティの発生は、同軸ガスノズルを用いることにより少なくなり、またレーザーによる溶接入熱量を小さくするほどその発生率は小さくなった。なお、同じ入熱量でも溶接速度が遅いほどポロシティの発生率は小さくなる傾向がみられた。表曲げおよび裏曲げによる強度試験で溶接部の強度評価を行った結果、溶接欠陥特にビード中央部に生じる引け巣状の大きなポロシティの発生の有無が、溶接継手強度に大きく影響し、87% $\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミックスをレーザーによる熔融溶接を行っても、適正な溶接条件を選べば、母材の強度と同程度の強度が得られることがわかった。

## CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系雰囲気におけるガス浸炭のガス組成調整による迅速化

横山雄二郎 石神逸男 浦谷文博

浸炭は自動車をはじめとする各種産業機械の動力伝達部品、例えば歯車やシャフトなどに対する表面硬化法として多用されている。したがって品質保証が最優先されるあまり、省エネルギー・省資源はどちらかと言えば二次的な問題として取り残される傾向にあった。しかし、最近の地球環境保護の観点から上記課題に対処することが急務となっている。本研究は処理の迅速化を図ることでその目的を達成しようとするものである。

まず、ガス浸炭挙動を忠実に表す解析モデルとして雰囲気組成をも包括したモデル

を考案した。次に、RX ガスを用いた現用生産炉で浸炭処理した鋼中の炭素濃度分布についてモデルの精度を検証したところ、本モデルは既存のモデルより精度よく解析できるうえ、雰囲気変動にも対応できることがわかった。さらに、RX ガスの主成分である CO、H<sub>2</sub>N<sub>2</sub> の組成比を広範囲に変化させたときの炭素流速度を測定し、迅速化を図りうる組成を見出した。

### グロー放電発光分析法による多層皮膜厚の決定と Ti/TiN 多層皮膜の厚さ測定への応用

浦谷文博 上田順弘 石神逸男

近年、高性能金属製品の開発にともない、表面に被覆する皮膜も多層化が進められている。これまで皮膜の膜厚は、蛍光X線分析、表面あらさ計、レーザ顕微鏡、走査電子顕微鏡(SEM)などを用いた方法により測定されている。

しかし、これらの方法は、多層皮膜の各層の膜厚測定が困難であったり、SEM のように正確ではあるが多大な労力やかなりの熟練を要するものである。

そこで、表面から深さ方向の分析速度が速いグロー放電発光分析(GDS)法に注目して多層膜の迅速評価への適用性について検討した。その結果、膜厚測定についてはSEMに匹敵する精度で迅速(5~7分)かつ簡単に測定でき、多層膜を作製するときの膜厚管理に極めて有効な手段であることがわかった。

### ネットワークシステムとデータベースの設計(第4報) —めっき加工業におけるパソコンネットワーク型 生産管理システムの開発—

竹田裕紀 君田隆男 北條一朗

パソコンをサーバとし、パソコン端末10台を設置しためっき加工業でのネットワーク型生産管理システムの開発事例を報告する。本システムは、めっき加工製品に多くの類似品があるため、画像をすべての端末に表示して現場で確認するとか、めっき加工の短時間処理に適した伝票処理のスピード化を図るとか、得意先からの製品出来上がり状況の確認などが容易にできる。また、本システムは、Windows98上で稼働するデータベースソフト Access97(Microsoft社製)で開発し、データベース上の蓄積されたデータを表計算ソフト Excel(Microsoft社製)を用いて自由に利用できるようにして、適時必要な帳票や一覧表を作成できる。

### 銅合金鋳物溶解炉の省エネルギー対策

東 忠宏 根津 修 片桐真子

銅合金鋳物溶解用オープン燃焼式つぼ炉において、炉上部出口径と熱効率の関係について研究した。出口径を2分の1に絞ると絞る前に比べてエネルギー消費量は11%小さくなり、溶解時間が短くなり、工場内の酷暑状況が和らぐことが明らかになった。また、溶湯上面の燃焼雰囲気の違いが鋳物の品質に対してどのような影響があるかを溶湯材料の品質検査により研究し、実験条件の範囲内で鋳造品質に問題のないことを明らかにした。同時に省エネルギー対策前後の炉上部の火炎の大きさをビデオ映像から比較した。

## 写真フィルムリサイクルに適した耐熱性酵素の開発

増井昭彦 藤原信明

写真フィルムのリサイクルのために、無公害技術である酵素を利用したバイオリクターにより、銀とPETを連続的に分別回収するシステムを構築した。さらに酵素を高温で利用できれば、システムの工業的有用性を高めることができるが、一般に酵素は熱に弱く、本処理システムでも、反応温度は40℃ぐらいが適当であった。そこで、耐熱性に優れた酵素を開発するために、タンパク質工学的手法による本酵素の耐熱化を試みた。酵素のβ-ターンに位置すると考えられる3ヶ所のアラニンそれぞれをプロリンに置換した。55℃に30分保持した変異酵素の熱安定性は、53～63%と野生型酵素の残存活性(31%)よりも3変異酵素共に高い値を示しており、熱安定性が向上していることがわかった。また、これらの変異酵素の比活性も、野生型酵素の110～115%と高い値を示した。これらの結果より、酵素のβ-ターン構造へのプロリンの導入により、酵素を耐熱化させることができた。

## カチオン化剤処理綿布の天然染料染色における濃染

野澤繁夫

木綿を素材として、媒染染色タイプの植物染料による染色と主としてセルロース系繊維のカチオン化改質に用いるカチオン化剤による濃染化前処理との併用について、その実践性を調べた。白綿布を上記のカチオン化剤で処理し、数種の一般的な金属塩媒染剤を用いた後媒染法で玉葱<sup>たまねぎ</sup>外皮による媒染染色を行った。玉葱外皮は、身近な廃物利用の染材として、古来欧州で使われ、比較的容易かつ安価にある程度の分量を入手でき、保存性にも優れ、その熱水抽出物の主色素種は、フラボノール類に属するケルセチンである。今回、その被染物の色彩性を検討すると共に、各種染色堅牢度を試験した。同時に、カチオン化剤未処理の場合との比較も行った。その結果、綿布の玉葱媒染染色において、カチオン化剤前処理による有効な濃染が得られた。染色堅牢度は、カチオン化剤処理の影響はあまり明白ではないが、低めの合格水準の下では、媒染剤の種類によって及第の成績が得られるものもあった。

## カーペットの外観変化に関する研究 —ファイバーバインド試験方法の検討—

木村裕和 小河 宏 呼子嘉博  
信田尚孝

カーペットの外観変化を引き起こす要因には、パイル形状の変化、摩耗痕、ファズ、遊び毛、シェーディング、汚れの付着、変退色などが挙げられる。なかでもファイバーバインドと密接に関連して発現するループパイルカーペットのファズやカットパイルカーペットの遊び毛、毛抜けなどは外観や風合いを急激に低下させるものである。しかし、ファイバーバインドに起因する諸現象を正確に再現でき、評価できる試験方法は今のところ確立されていない。そこで、著者らはJISに規定されている毛羽立ち試験機の性能について詳細に検討し、ループパイル試料に対する有為性を確認した。本稿では、カットパイルカーペットの遊び毛や毛抜けの評価に対する適用性について検討を加えた。その結果、JIS型試験機はカットパイルカーペットの遊び毛や毛抜けの状態を適切に再現でき、実用的な性能との比較から質量減少による評価が適当であるなどの知見が得られた。

# 技 術 報 告



# 超精密機械加工技術の現状と光学部品の加工事例

## *Ultra Precision Machining and Its Application to Optical Parts*

村田 一夫\*  
*Kazuo Murata*

山口 勝己\*  
*Katsumi Yamaguchi*

足立 和俊\*  
*Kazutoshi Adachi*

本田 索郎\*  
*Sakuro Honda*

(1999年9月9日 受理)

キーワード：超精密機械加工技術，光学部品，レンズ金型，軸対称非球面形状，3次元自由曲面形状

### 1. はじめに

明治以降，近代日本をリードしてきた主要産業は，繊維産業→電機産業→鉄鋼産業→自動車産業と推移し，近年はエレクトロニクス産業の時代，特に現在は，マイクロエレクトロニクスの時代といわれている<sup>1)</sup>．エレクトロニクス産業では，主として電子機器，情報機器，光学機器，精密機器関連の産業が中心であり，そこで用いられる製品や部品は，一般に形状が小さくしかも何らかの優れた機能あるいは優れた性能を有する付加価値の高いものが多い．ここで述べる超精密機械加工技術は，極めて高精度で高剛性の加工機と極めて切れ味の良いダイヤモンド工具を用いて，ナノメートルオーダの正確な形状および滑らかな表面を切削や研削加工などにより創成する技術で，高付加価値を与え得るものの一つである．

ここ15～20年ほど前から，加工要素技術や計測技術の進歩，ダイヤモンド旋盤の開発などにより切削や研削加工の高精度化が急速に進み，従来手磨きで長時間かけて製作されていた非球面形状鏡面加工が短時間にしかも繰り返し行えるようになってきた<sup>2)</sup>．

現在では，生産機械としての超精密加工機が市販され，光学部品，電子デバイス，精密機械部品など高精度を要する高付加価値部品の製作において欠くことのできない技術として脚光を浴びている．

そこで当研究所でも平成8年に国内最高レベルの超精密加工機を導入し，産学官共同研究『高機能部品の超精密加工と評価技術の開発』の中で，光学レンズ，ミラーやレンズ成型金型を対象として，ナノメートルオーダ加工精度を得るための諸技術の開発に取り組んできた．本稿では，この研究を通じて得られた知識と経験をもとに，超精密加工を達成するための条件という観点から，加工機，工具，材料，加工環境などについて概説すると共に，光学部品を対象とした軸対称非球面，3次元自由曲面形状の加工事例を紹介する．

### 2. 超精密加工の条件

超精密切削・研削加工の基本原理は，極めて高精度・高剛性の加工機の運動を極めて切れ味の良い工具を用いて極めて被削性の良い工作物に転写するものであるが，その転写精度は母性原理に支配され，母なる加工機の精度を超えることはできない．そのため，

\* 生産技術部 精密機械グループ

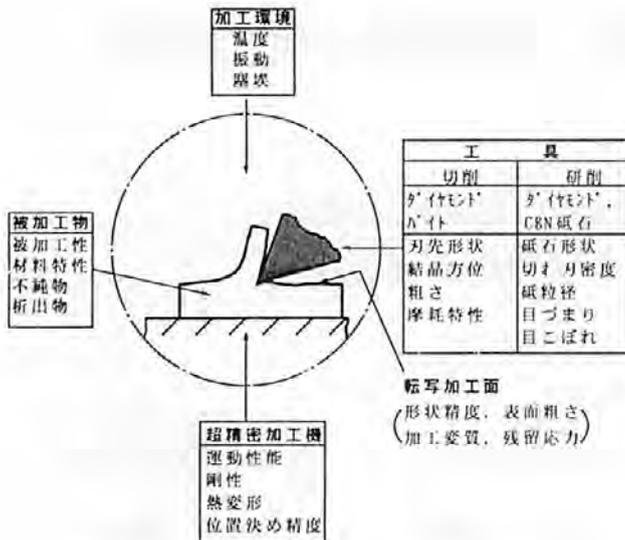


図1 超精密加工の各種要因

加工精度に影響を及ぼす要因として加工機の各要素の精度が非常に重要となる。その他、図1の超精密加工に関する各種要因に示すように、微小切り込みに基づく超精密切削や研削では、工具、被削材の特性および加工環境なども加工精度に影響を及ぼす重要な因子となる<sup>23)</sup>。そこで、筆者らが現在使用している加工機やダイヤモンド工具、いくつかの材料の超精密切削特性実験結果や加工環境測定結果などを紹介し、加工精度に影響を及ぼす諸問題について概説する。

### (1) 超精密加工機

切削や研削の加工機の基本的構成要素は、主軸スピンドル、スライドテーブル、微動送り機構などであり、超精密加工機では、これらの構成要素を従来の加工機では問題にならないレベルの高精度・高剛性にする必要がある。実際にそれらがどの程度になっているかを、当所の超精密加工機(豊田工機(株)製 AHN60-3D)を例として各要素ごとに紹介する。

AHN60-3Dは、切削・研削による3次元曲面加工が可能な超精密加工機で、図2に示すように、X・Y・Z軸スライドテーブル、B軸回転テーブルの4軸と主軸で構成されている<sup>4)</sup>。軸対称非球面切削は、主軸上に被削材を、B軸上に工具を取り付けX・Z軸、B軸の3軸制御により行う。3次元曲面加工(切削・研削)は、Y軸上にエアースピンドル(工具搭載)を取り付け、X(被削材取り付け)・Y・Zの3軸制御により形状創成する。機械の主な仕様を表1<sup>4)</sup>に、各軸の運

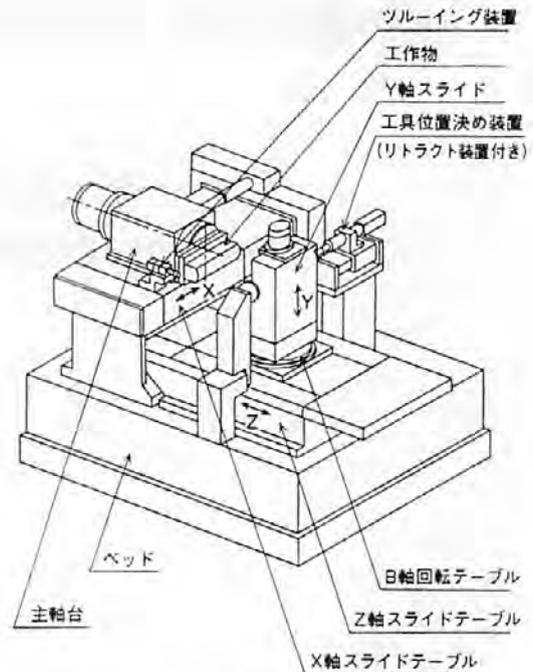


図2 超精密非球面加工機の構成

表1 超精密非球面加工機の仕様

項目	単位	仕様
最大加工径	mm	φ600
主軸回転数	min <sup>-1</sup>	30~1,000
X,Z軸ストローク	mm	350
Y軸ストローク	mm	110
X,Y,Z軸早送り速度	mm/min	240
X,Y,Z軸切削送り速度	mm/min	0.0001~240
X,Z軸最小設定単位	nm	1
Y軸最小設定単位	nm	10
B軸回転角度	度	330
B軸回転数	min <sup>-1</sup>	0~3
B軸最小設定単位	秒	1.3

動精度、剛性、支持方式を表2にまとめて示す。また、最も重要なX・Z軸の位置決めは、レーザー干渉測長システムおよびフィードバック制御により最小設定単位1nmとなっている。図3にその応答性を示す<sup>4)</sup>。その他、バイトや砥石工具先端の位置の誤差が形状精度に大きく影響を及ぼすことから機上工具位置検出装置を備えると共に、研削の場合、砥石形状や切れ刃の数が加工精度に大きく影響するため機上ツールイング装置が設置されている。さらに、機内空調(機内温度変化±0.06℃)、各軸受けの油温制御(±0.05℃)、主軸における駆動部冷却および低熱膨張材料構造な

表 2 各軸の支持方式, 剛性, 運動精度

運動軸	支持方式・剛性	運動精度
主軸 スピンドル	静圧油軸受 軸方向: 700N/mm 半径方向: 900N/mm	回転精度: 0.05 $\mu$ m 以下 (軸 半径方向)
砥石軸 I7-スピンドル	静圧空気軸受 軸方向: 37N/mm 半径方向: 25N/mm	回転精度: 0.05 $\mu$ m 以下 (軸 半径方向)
X, Y, Z 軸 スライドテーブル	静圧油軸受 水平方向: 1300N/mm(X) 垂直方向: 2700N/mm(X) 水平方向: 2200N/mm(Z) 垂直方向: 4600N/mm(Z)	真直度: (X, Z 軸) 0.3 $\mu$ m/350mm (20nm/25mm), (Y 軸) 0.3 $\mu$ m/110mm (100nm/50mm) 位置決め精度: (X, Z 軸) 0.3 $\mu$ m/350mm (絶対) $\pm$ 0.03 $\mu$ m/7 回 (繰り返し), (Y 軸) 0.3 $\mu$ m/110mm (絶対), $\pm$ 0.05 $\mu$ m/7 回 (繰り返し)
B 軸 回転テーブル	静圧油軸受 軸方向: 2000N/mm 半径方向: 1000N/mm	回転精度: 0.05 $\mu$ m 以下 (軸 半径方向) 位置決め精度: 10"/335 度 (絶対) $\pm$ 3"/7 回 (繰り返し)

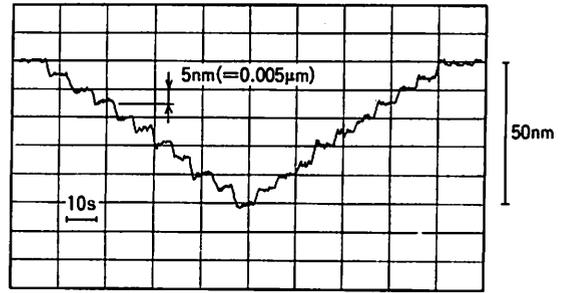


図 3 スライドテーブルの 1 パルス応答

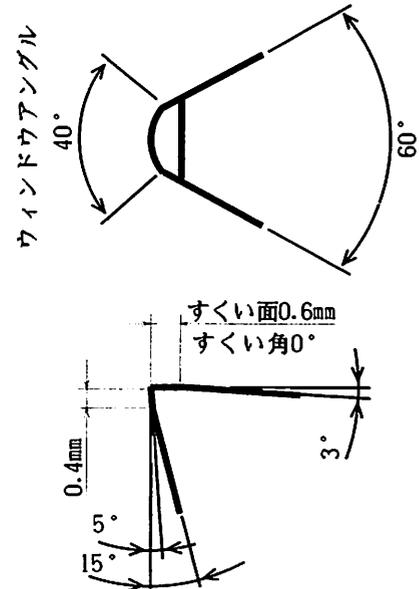


図 4 単結晶ダイヤモンドバイト刃先

ど, 運転時の熱変位発生防止にも配慮されている。

(2) ダイヤモンド工具

超精密加工では, 加工機の運動に従って工具輪郭形状がそのまま材料に転写されるため, 工具の先端形状精度が加工精度に大きく影響する。

超精密切削工具の性能としては, 微小切り込みが可能な鋭利な刃先形状であること, 高硬度で耐磨耗性が良く長寿命であることなどが望まれ, これらを満足するものとして単結晶ダイヤモンドバイトが多く用いられる。微小な切り込みで安定して切削するためには, 単結晶ダイヤモンドバイトの刃先稜(すくい面と逃げ面のなす稜)の丸み半径は小さく刃先が鋭いことが好ましい。また, 刃先ノーズ半径 R は, 加工面の表面粗さ PV ( $PV=f/8R$  (f: 1 回転当たりの送り)) を定めるものとなるため, その輪郭形状精度やすくい面, 逃げ面の滑らかさが重要となる。刃先稜先端丸み, ノーズ R 輪郭形状, すくい面・逃げ面の表面粗さは, ポリッシングによりナノメートルオーダの精度に仕上げられている<sup>9)</sup>。図 4 に筆者らが軸対称非球面加工に用いたダイヤモンドバイトの刃先形状を示す。

また, ダイヤモンドの硬さは結晶方位によって異なり, すくい面や逃げ面にどの方位の結晶面を用いるか

ということも, 耐磨耗性, 寿命の点から非常に重要となる。通常は(110)面がすくい面として用いられているが<sup>6)</sup>, すくい面, 逃げ面とも(100)面を選ぶ方が好ましいとも言われている<sup>7)</sup>。なお, ダイヤモンドはすべての材料に適用できるものではなく, 鉄, チタン, ニッケルなどいくつかの金属の間では化学的に活性となり激しい工具摩耗が生じる<sup>9)10)</sup>ため, それらの金属材料の超精密加工は難しい。超精密切削では工具のわずかな摩耗や損傷が形状精度, 表面粗さを悪化させるため, 現在のところ主としてアルミニウムや銅などの軟質金属に適用されている。

高硬度鉄系材料やセラミックス, ガラスなどの硬脆材料に対しては研削加工が施される。超精密研削加工では, 鉄系材料に対しては CBN 砥石, ガラスやセラミックスに対してはダイヤモンド砥石が用いられている。ここで, 超精密研削用砥石として求められる条件は, ①砥粒切れ刃が非常に硬く鋭利で, 微小研削が

表3 各種材料の切削精度と切削特性

被削材	加工精度	切削特性
無電解 Ni-P メッキ層	PV - 26nm, Ra - 4nm	他材料に比べて最も鏡面 が得やすい
無酸素銅	PV - 31nm, Ra - 5nm	多結晶材料では最も鏡面 が得やすい
純アルミ	PV - 25nm, Ra - 3nm	スクラッチがなければ良好な加 工面となる
シリコン	PV - 43nm, Ra - 7nm	破壊痕多数. 破壊の容易さ は結晶方位に関連.
チタン	PV - 127nm, Ra - 24nm	むしれ痕が激しい. 鏡面は 得にくい

可能なこと, ②砥粒切れ刃が表面のどの場所でも均一に分布し, 同一高さに多数の切れ刃が存在すること, ③砥粒保持力が大きく, 加工時の変形が少ないことおよび砥石形状の変化も生じにくいこと, ④ツールイング, ドレッシングが適切に行えること, などである. 超精密研削を目的とした砥石として, 微細砥粒砥石や砥粒均一分散砥石などが市販されており, 最近では, 微細砥粒鋳鉄ボンド砥石とインプロセス電解ドレッシング法を組み合わせた ELID 研削やダイヤモンド砥粒の表面にレーザ加工を施して微小切れ刃を持たせた砥石など超精密鏡面研削を目指した手法や砥石が開発され注目されている<sup>11)~13)</sup>. また, 脆性材料を超精密研削するためには, 脆性破壊を生じさせずに延性モードで材料除去を行うことが必須である. しかし, 脆性材料の延性/脆性遷移機構は未だ明確でなく, 活発な研究がなされているところである<sup>14)~16)</sup>.

### (3) 被削材

極めて被削性が良く, 熱の発生や加工変質の生成が少なく, 工具摩耗を生じさせない材料が超精密加工用材料として好ましいが, 一般には種々の特性を持つ材料があり, 個別に超精密加工の可能性を検討しなければならない. ナノメートルオーダの高精度を得るためには, ヤング率, 硬さ, 破壊じん性や線膨張率などの材料特性が深く関係するが, それ以外に, 不純物, 金属間化合物や析出物の存在, 結晶粒界段差の生成, 加工による残留応力の変化とそれに基づく形状変化など, 加工による材料固有の現象が超精密加工を阻害する要因として問題となるところである. ここでは, 特徴的な材料特性を有するいくつかの材料について, 超精密切削を行った実験結果をもとに, 超精密加工と

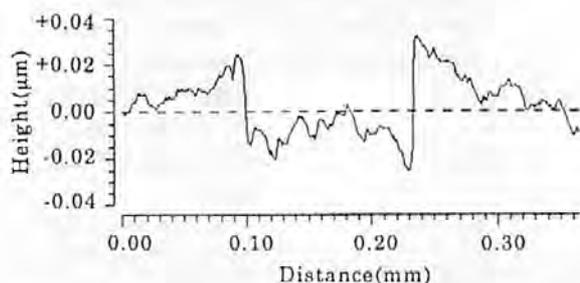


図5 無酸素銅超精密切削面の結晶粒界段差

材料について考えてみる.

特徴的な材料特性を持つ材料として, 無酸素銅, 純アルミ (軟質金属), 無電解 Ni-P メッキ層 (非晶質材料), シリコン (脆性材料), チタン (化学的活性金属) を取り上げ, これらを図4に示したダイヤモンド R バイト (ノーズ半径  $R=5\text{mm}$ ) を用いて正面旋削により平面加工した. 各材料の加工面精度および切削特性を表3に示す<sup>17)</sup>. 無酸素銅, 純アルミの軟質金属は, 切り屑などによるスクラッチが生じなければ良好な加工面が得やすい. しかし, 無酸素銅では, 図5に示すように, 弾性率が結晶面によって異なることに起因する結晶粒界段差が観測された. 非晶質の無電解 Ni-P メッキ層ではこのような段差は生じないが, 軟質金属に比べて硬さが高く, 工具損耗が早いものと思われる. 脆性材料のシリコン (単結晶) の場合は, 結晶方位によって脆性破壊が生じやすく<sup>18)</sup>, そのため, 図6に示すような放射状の縞模様が形成された. 前述のように脆性材料の超精密加工では, 脆性破壊を生じさせずに塑性流動型の材料除去を行うことが重要であり, この場合も Si の延性モード加工条件を明確にする必要がある.

チタンのような化学的に活性な金属は, ダイヤモンドとの親和性が良く, 加工中に化学反応を生じダイヤモンドが激しく損耗するため, 通常のままでは超精密

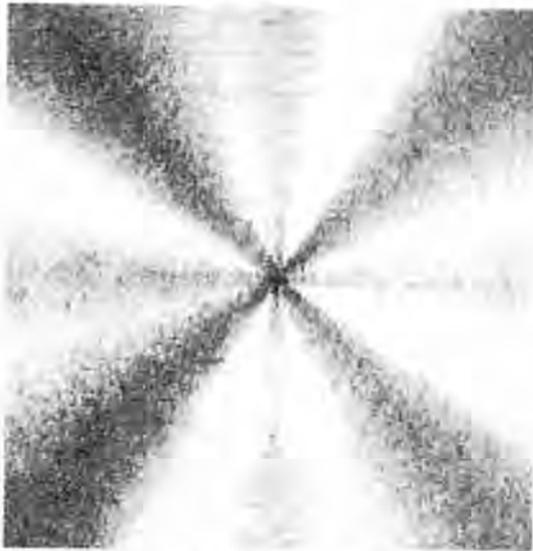


図6 Siの切削面性状（回転数：750rpm，送り量；10 $\mu$ m/rev，切り込み：1 $\mu$ m）

加工面を得ることは難しい。ダイヤモンドの損耗を少なくするためには、加工点の温度を下げる、加工点に酸素が入り込まないような工夫をするなどの方法が言われている<sup>10)</sup>が、いずれもなかなか困難な問題である。

(4) 加工環境

加工機、工具、被削材に関する各種要因は直接的に加工精度に影響するが、このほか、間接的に加工精度に影響する要因として、周囲温度変化、振動、空気変動および切削・研削油中の塵埃、給油方法など加工部の環境がある。ここでは、実測データをもとに温度と振動の問題について述べる。

切削や研削を行う際、照明の点灯や加工機の駆動により周囲の温度は容易に変化する。図7(b)は、軸対称品加工における「室内照明点灯→加工機・機内空調電源ON→主軸回転」の通常の運転順序時の機内各部温度変化を約12時間にわたって調べたものである<sup>10)</sup>。図7(a)は主軸正面(Z方向)から見た時の温度測定位置を示している。加工点に近いch4、ch5、ch6の測定位置では、室内照明点灯で約0.2 $^{\circ}$ C、加工機・機内空調電源ONで約0.5 $^{\circ}$ C、主軸回転(回転数1000rpm)で約1.3 $^{\circ}$ Cの温度変化が観測されている。100mmの長さの鉄系金属では、1 $^{\circ}$ Cの温度変化で約1.2 $\mu$ mの伸縮が生じることを考えると、ナノメートル加工精度を目指す超精密加工では温度安定化に相当の配慮をし

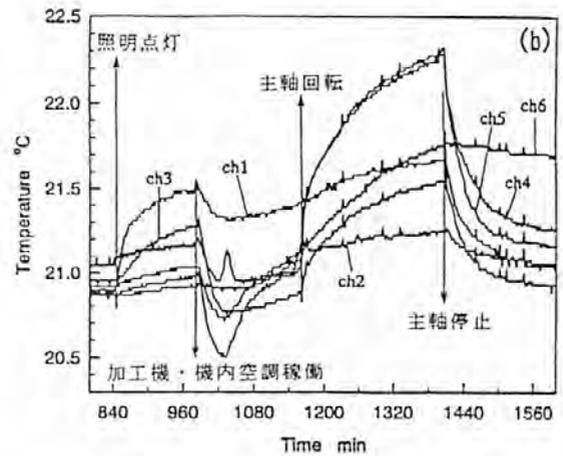
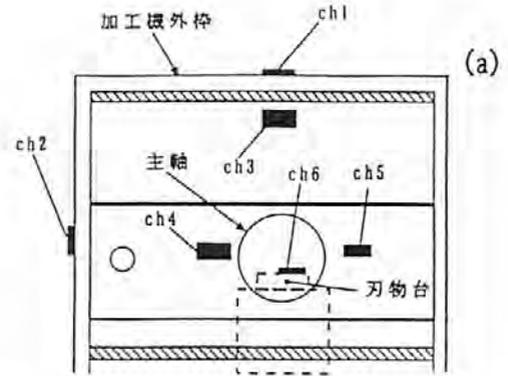


図7 超精密加工機稼働に伴う温度変化

なければならない。特にこの場合、主軸の回転による温度上昇は3時間を経過してもなお上昇中であり、主軸回転開始から温度が安定するまでの時間を正確に測定し、そのデータをもとに、加工時間中の温度変化が加工精度に影響しないことを確認する必要がある。

振動については、外部から伝わってくる振動と内部で発生する振動に分けて対処する必要がある。当所の加工機は、周囲と縁切りをした大きな鉄筋入りコンクリート基礎(2.1m $\times$ 2.7m $\times$ 2.0m(深さ)、重量約30トン)の上に空気ばねを介して設置しており、外来振動の防振対策には十分な配慮がなされている。機械内部から発生する振動に対しては、発生箇所と振動特性(周波数、振動レベル)を調査し、機械各構成部分の剛性や共振特性との関係を把握するとともに、他の部分への振動伝搬防止対策などを考慮しなければならない。機械内部から発生する振動の一例として、フィードバック制御により回転方向に微小振動している当所加工機B軸テーブル上の振動測定結果を図8に示す。図8(a)は、B軸中心からX軸方向に約100mm離れた位置、(b)はB軸中心付近、のZ方向振動(振

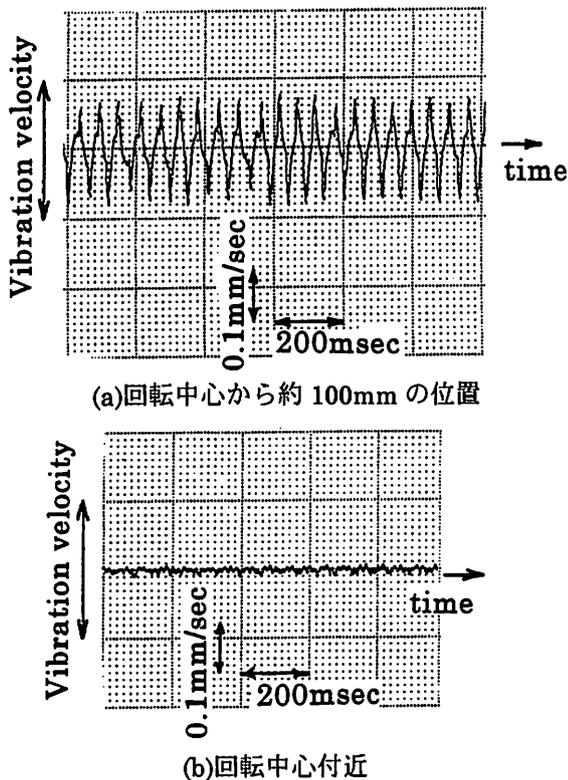


図 8 B 軸回転テーブルの Z 方向振動

動速度)を示している。図から、(a)の位置では、周波数は約 17.6Hz、振動速度が約 0.2mm/sec (振動変位量 1.8 $\mu$ m)となっており、回転振動であることから、中心からわずかに離れた位置では Z 方向に数 nm の変位振動が容易に生じる。B 軸回転を用いる軸対称非球面加工では、ダイヤモンド R バイトの切削点位置を B 軸中心にセッティングするが、その位置合わせの精度は、幾何学的なものだけでなく振動の発生によっても形状創成誤差に影響を及ぼす。

### 3. 光学部品の加工事例

実際に当所の超精密加工機 AHN60-3D、形状測定機 (松下電器産業 (株) UA3P-5)、3 次元構造解析顕微鏡 (Zygo 社 New View 100) を用いて、光学部品を対象に加工・計測した例を紹介する。

#### (1) 回転対称非球面切削加工

材料は、熱伝導性が良く、超精密加工が比較的容易なことからレーザ加工機用集光ミラーなどに用いられている無酸素銅を取り上げ、凸状球面ミラー (曲率半径  $r=250$ mm, 外径  $\phi=75$ mm) の超精密切削を試

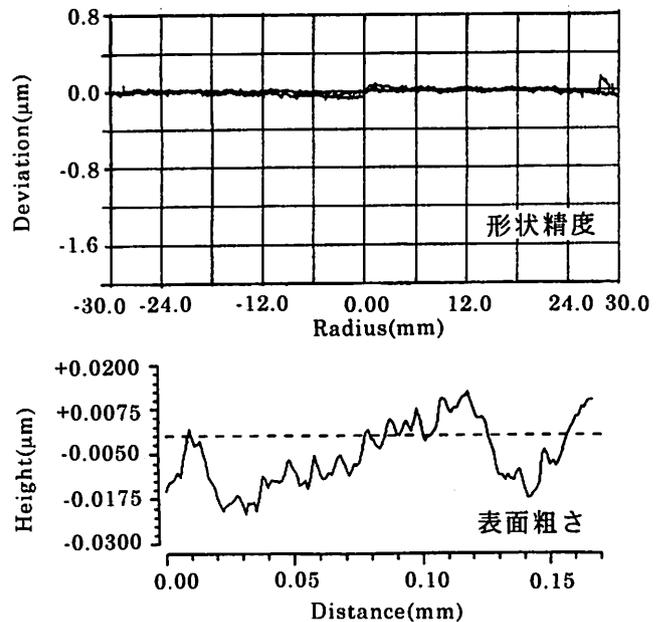


図 9 無酸素銅の球面切削加工精度

みた。試料は主軸に取り付けた真空チャックに、単結晶ダイヤモンド R バイト (刃先ノーズ半径  $R=5.052$  mm) は B 軸回転テーブルに取り付けた工具台にそれぞれ固定し、X 軸 (送り方向)、Z 軸 (切り込み方向) および B 軸旋回の 3 軸 NC 制御により加工した。加工条件は、主軸回転数 1000rpm、送り速度 10mm/min、切り込み 5 $\mu$ m で、切削油はケロシン (白灯油) を使用した。形状精度、表面粗さを図 9 に示す。この場合、形状精度 0.1 $\mu$ m、表面粗さ 34nm を得た<sup>20)</sup>。レンズやミラーの加工精度は形状精度 0.1 $\mu$ m、表面粗さ 10nm が目標とされており、切削のみでかなり近い精度が得られた。しかし、形状精度については中心付近での段差を少なくすること、表面粗さについては 1 回転当たりの送り量や切り込み深さなど加工条件を変えること、などによりもう少し精度を向上させることが可能であろう。

#### (2) 3 次元自由曲面研削加工

3 次元自由曲面加工の例として、レーザビームプリンタ (LBP) 用レンズの金型加工を想定し、ラスタスキャン方式により金型材料 STAVAX (ステンレス鋼 AISI420 相当) を CBN 砥石 ( $r=25$ mm 球状工具) を用いて研削加工した。ラスタスキャン方式は、図 10 に示すように、工作物を取り付けた X 軸、工具切り込み方向の Z 軸の 2 軸制御により Y 軸上一断面を加

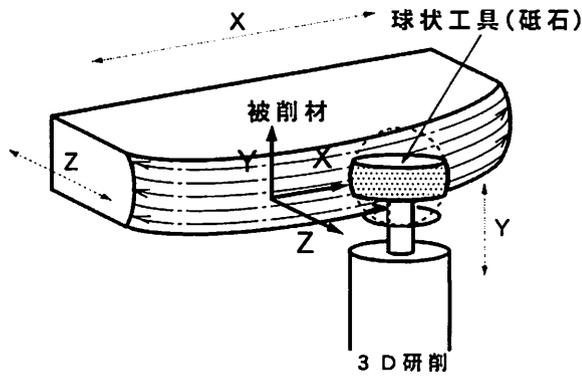


図 10 3次元自由曲面（非軸対称非球面）の加工

表 4 研削加工条件

	粗仕上げ	中仕上げ	仕上げ
砥石	CBN#170	CBN#600	CBN#1800
砥石回転数	9000rpm	9000rpm	9000rpm
砥石周速度	1413m/min	1413m/min	1413m/min
切り込み量	15 $\mu$ m	5 $\mu$ m	1 $\mu$ m
被削材送り速度	240mm/min	240mm/min	20mm/min
送り方式	双方向	双方向	一方向
Y方向ピッチ	0.5mm	0.10mm	0.08mm

表 5 研削加工面精度

		X軸方向	Y軸方向
表面粗さ		22nm	171nm
形状	軸上	317nm	221nm
精度	面上	527nm	

工し、次いで Y 軸方向に工具を一定量スライドし同様の X, Z 軸制御により次の一断面を加工する。これを繰り返すことにより非軸対称非球面（3次元自由曲面）形状を創成する方法である。形状は、R=150mmの凹球面形状で、研削条件を表 4 に、加工面精度を表 5 に示す。LBP 用金型の加工精度は、形状精度 500nm、表面粗さ 50nm 以下が望まれている。形状精度は目標値に近い値となっているが、図 11 に示すように、表面粗さは、多数の不揃いの砥粒切れ刃が被削材と干渉するため、凹凸の激しい断面曲線が形成され目標値の 3 倍以上の値となっている。この場合には、後工程のポリッシングに少し時間をかけねばならないであろう。

(3) 3次元自由曲面切削加工

多数切れ刃を持つ砥石に対して、回転時に単刃球状工具となるような単結晶ダイヤモンド R バイトを用いて、研削と同様に LBP 用レンズの創成を想定し、ラスタスキャン方式で切削加工（フライカット加工）した。被削材は、切削可能な金型材として無電解 Ni-P

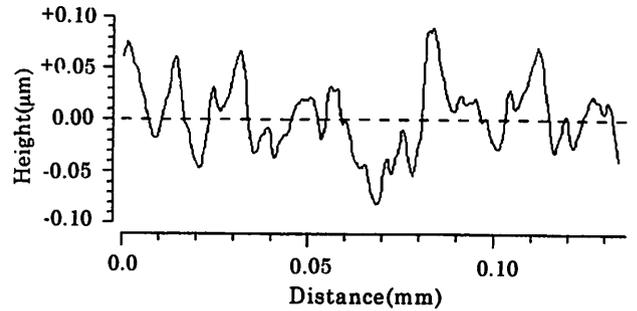


図 11 研削加工面の表面粗さ（Y方向）

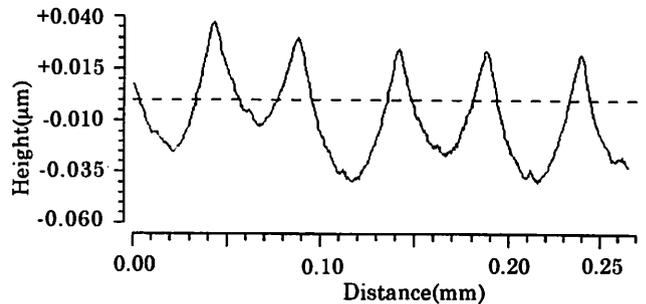


図 12 フライカット加工面の表面粗さ（Y方向）

表 6 フライカット加工条件

	粗仕上げ	中仕上げ	仕上げ
工具回転数	5000rpm	5000rpm	5000rpm
切り込み量	10 $\mu$ m	5 $\mu$ m	3 $\mu$ m
被削材送り速度	240mm/min	240mm/min	120mm/min
送り方式	双方向	双方向	一方向
Y方向ピッチ	0.20mm	0.10mm	0.05mm

表 7 フライカット加工面精度

		X軸方向	Y軸方向
表面粗さ		54nm	78nm
形状	軸上	458nm	163nm
精度	面上	528nm	

メッキ層が好ましいが、ここでは被削性の良い無酸素銅を切削した。形状は、R=250mmの凸球面形状で、加工条件を表 6 に、加工精度を表 7 に示す。この場合、形状精度は研削と同程度であるが、表面粗さは、図 12 に示すように、ダイヤモンド切れ刃形状が正確に転写された断面形状を示しており、目標値に近い値となっている。この場合には、後工程のポリッシングは短時間で済むであろう。なお、研削、切削とも形状精度が回転対称物切削の場合に比べてあまり良くない。この原因は、被削材中心付近で工具運動が Z 軸方向に反転する際、指令通り追従しないため、突起部（凸面）あるいは陥没部（凹面）が形成されることによるもので、被削材中心付近での送り速度を遅くすれば改善す

ることができる。

#### 4. おわりに

ナノメートルオーダの高精度加工を行うためには、まず少なくとも、従来の加工機に比べて運動精度や剛性が数段高い加工機を必要とする。しかし、このような超精密加工機が与えられたとしても、工具特性、被削材材料特性や加工環境など高精度加工を得るための諸条件や微小な材料除去を行う超精密機械加工特有の技術的諸問題があり、容易に高精度加工が達成されるものではない。本稿では、このような観点から、超精密機械加工を行うための基本的な事柄について、当所所有の設備、産学官共同研究で得た経験や実測データをもとに概説した。拙稿ではあるが、これをお読みいただき多数の企業の方々が超精密加工に関心を持ち、超精密加工関連産業への進出を考えて頂ければと願っている。しかし、超精密加工機や高精度評価機器、それらを設置する施設など超精密加工に取り組むための設備費は非常に高価であり、また、高精度加工技術の知識やノウハウの習得に多くの時間を必要とする。そのため超精密加工への挑戦は、人件費も含めると多額の初期投資を覚悟しなければならず、中小企業の方々にとって躊躇するところである。そこで、当研究所の設備および技術支援を利用いただき、安価な初期投資で超精密加工関連の産業への参入を計画していただくことを願っている。

#### 参考文献

- 1) 小林 昭 監修, 超精密生産技術体系第1巻基本技術, p.13, フジテクノシステム, 1995.
- 2) 小林 昭 監修, 超精密生産技術体系第1巻基本技術, p.25, p.154, フジテクノシステム, 1995.
- 3) 小林 昭 監修, 超精密生産技術体系第2巻実用技術, p.133, フジテクノシステム, 1995.
- 4) 坪井 暉, 前田幸雄, 大阪哲嗣, AHN60 CNC 超精密非球面加工機, 豊田工機技報, VOL35, No.2, 1994.
- 5) 井川直哉, 切削加工の精度限界, 機械の研究, 24, 12, p1545, 1972.
- 6) 丸井悦男, 超精密加工学, p.61, コロナ社, 1997.
- 7) 小林 昭 監修, 超精密生産技術体系第1巻基本技術, p.107, フジテクノシステム, 1995.
- 8) 小島一志, 超精密ダイヤモンドバイト“UPC-R,UPC-T”の性能と使い方, 機械と工具, p27, 7, 1996.
- 9) 島田尚一, 工具材としてのダイヤモンドの工学物性, 大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会第130回講演会資料, p12, 1998.
- 10) Ed Paul, Chris J. Evans, Anthony Mongamelli, Michael L. McGlaufflin, and Robert S. Polvani, Chemical aspects of tool wear in single point diamond turning, Precision Engineering, 18, 1, 1996.
- 11) 大森 整, 超精密非球面加工システム(1), 機械の研究, 48, 4, p429, 1996.
- 12) 大森 整, 超精密非球面加工システム(2), 機械の研究, 48, 5, p561, 1996.
- 13) 門村和徳, 福西利夫, 三井康祐, 大下秀雄, 原 昭夫, 超精密研削用ホイールの開発 - 第2報 - UPホイールの研削性能, 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, p247, 1997.
- 14) 宮下政和, ぜい性材料の延性モード研削加工技術, 精密工学会誌, 56, 5, p782, 1990.
- 15) 島田尚一, 脆性材料の機械加工における材料除去機構の制御, 機械の研究, 49, 7, p731, 1997.
- 16) Yoshio Tanaka, Kazuo Murata, Katsumi Mizutani, Okito Ogasawara, Ductile/Brittle Material in Indentation, International Conference on Precision Engineering, Taipei (Taiwan), 1997.
- 17) 村田一夫, 山口勝己, 足立和俊, 各種材料の超精密切削加工精度, 平成9年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, p44, 1997.
- 18) T.Nakasuji, S.Kodera, S.Hara, H.Matsunaga, Diamond Turning of Brittle Materials for Optical Components, Annals of the CIRP, 39, 1, 1990.
- 19) 山口勝己, 村田一夫, 足立和俊, 超精密加工における熱の影響, 平成9年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, p46, 1997.
- 20) 水谷勝己, 村田一夫, 山口勝己, 足立和俊, 光学部品の超精密切削と精度評価, 平成8年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, p49, 1996.

# 燃焼技術分野における酸素利用 —酸素富化燃焼によるセラミックス焼成炉の迅速焼成化—

## *Use of Oxygen in the field of Combustion Technology —Rapid Firing in Ceramic Kiln by Oxygen-Enriched Combustion—*

入江 年優\* 表原靖男\*\* 竹内信行\*\*\*  
*Toshimasa Irie Yasuo Omotehara Nobuyuki Takeuti*  
 渡辺博則\*\*\*\* 清飛羅一真\*\*\*\*\* 小川悦郎\*\*\*\*\*  
*Hironori Watanabe Kazuma Kiyohira Etsuro Ogawa*  
 津河成和\*\*\*\*\* 中塚 勉\*\*\*\*\*  
*Shigekazu Tsugawa Tsutomu Nakatsuka*

(1999年9月10日 受理)

キーワード：セラミック焼成炉，酸素燃焼，酸素富化燃焼，熱精算，炉壁蓄熱量，炉内熱伝達，迅速焼成

### 1. はじめに

今世紀に入り人類の生産技術の飛躍的な発展と人口の爆発的な増加によって、二酸化炭素などがもたらす地球温暖化現象、フロンガスによるオゾン層の破壊、酸性雨など地球規模での環境破壊が深刻になっている。このような中で、1997年12月に京都において、COP3が開催され、「京都議定書」が採択された。日本の温室効果ガス削減値は、1990年比6%減という厳しい目標値が課せられ、今後特にエネルギー消費量の伸びが大きい民生部門を含め、産業部門においてもなお一層の省エネルギー技術の開発が求められている。

燃焼用空気に酸素を混合する酸素富化燃焼や純酸素で燃焼させる酸素燃焼は、簡単に高温場を得ることができるため、熱効率の改善から生産性の向上による

運転コストが節減できるなどその有利性は、古くから知られていた。しかし、酸素単価が高価であったため、一部の高温を必要とする焼成プロセスや溶断、溶接や従来より安価な酸素の利用ができた高炉、電気炉などの特殊な分野にしか利用されておらず、燃焼プロセス全体から見るとまだ限定利用の域を出ていなかった。

しかし、最近、酸素燃焼技術が注目を集めるようになった背景として次のようなことが考えられる。

地球環境問題に関連して

- ・排ガスのNO<sub>x</sub>対策

生産工程の改善等により炉の稼働時間の短縮を図り、総量としてのNO<sub>x</sub>排出量が低減できる。

- ・排ガスのCO<sub>2</sub>対策

酸素燃焼することにより排ガス量が低減し、省エネルギーとなり、その結果CO<sub>2</sub>排出量が削減される。

酸素の製造価格に関連して

- ・酸素の発生方式が、高価な液化酸素からPSA法による製造酸素に代わり、酸素の製造価格が下がった。

- ・自家発電設備が促進された結果、電力コストが低下し、酸素コストが低下した。

そこで、この酸素燃焼の特徴や利用の現状について解説すると共に、酸素富化燃焼について実験、検討した事項を報告する。すなわち、1700℃以上の高温を必

---

\* システム技術部熱・燃焼グループ  
 \*\* システム技術部  
 \*\*\* 京都工芸繊維大学工学部物質工学科  
 \*\*\*\* (株) ヨータイ  
 \*\*\*\*\* 大阪ガス(株)  
 \*\*\*\*\* 大同ほくさん(株)  
 \*\*\*\*\* (有) エヌイアール

要とするセラミック焼成炉を対象として、セラミック焼成炉の処理時間の短縮化と生産性向上のために大阪ガス(株)、(株)エイチイーシー、大同ほくさん(株)、(株)ヨータイ、京都工芸繊維大学、当研究所の6者で酸素富化燃焼に関する共同研究を行った事項について述べる。

## 2. 酸素燃焼の特徴

空気燃焼に対して酸素燃焼の基本原理は、燃焼空気の約80%を占める窒素分を除去して燃焼させることである。窒素分の持ち出す顕熱がないため、燃料の節減や高温燃焼が可能となり排ガス量が減少する。また、窒素がない分、燃焼ガス中の炭酸ガス、水蒸気分圧が高くなり輻射能が増大することにより、下記に示す特徴が見込まれる。

### ① 高温の火炎温度が得られる。

図1に重油(C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>の形で代表できると仮定)の理論火炎温度と酸素濃度の関係を示す。燃焼用空気中の

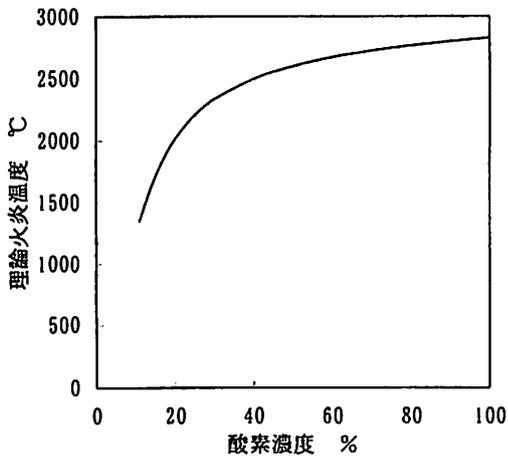


図1 理論火炎温度

酸素の割合を増すと、理論空気量、理論燃焼ガス量が減り、その結果火炎温度が上昇し、酸素燃焼の場合では2827°Cの高温火炎が得られている。この高温火炎は燃料や燃焼用空気などを予熱することにより得ることもできるが、酸素使用によって達成される火炎温度と同程度の温度を得るためには、非常に高温に予熱しなければならない。このために設備費が嵩む恐れがある。

### ② 省エネルギー化が図れる。

廃熱損失の主要部分を占める燃焼ガスの持ち出す熱量、すなわち排ガス損失熱Qは次式で表される。

$$Q = G_w C_p (T_e - T_o)$$

ここで、G<sub>w</sub>: 1kgの燃料から発生する湿り燃焼ガス量

C<sub>p</sub>: T<sub>o</sub>~T<sub>e</sub>間の平均低圧比熱

T<sub>o</sub>: 基準温度

T<sub>e</sub>: 排ガス温度

排ガス温度T<sub>e</sub>は工業炉などでは被加熱物の温度以下にはできないため、排ガス損失熱Qはほぼ燃焼ガス量G<sub>w</sub>に比例することになる。また、酸素富化燃焼や酸素燃焼のように、空気中の酸素濃度の割合が高くなると、前述のように理論空気量、理論燃焼ガス量は減少するので、従って排ガス損失熱Qも減少する。

図2に重油燃焼の場合の燃焼用空気中酸素濃度と理論空気量および理論燃焼ガス量の関係を示す<sup>1)</sup>。

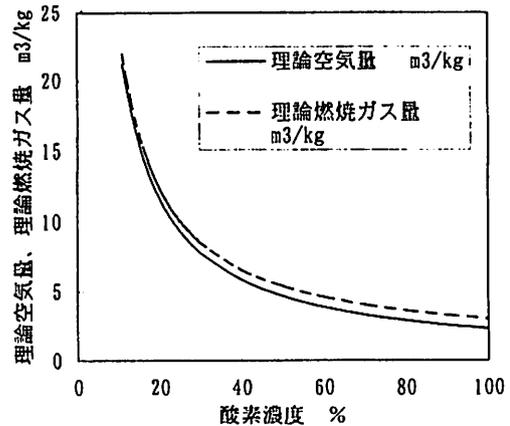


図2 理論空気量と理論燃焼ガス量

図3は酸素濃度21%、空気比λ=1.0の燃焼ガス量を100%とした場合の値を、空気比をパラメータとして酸素濃度の関係で示したものである<sup>2)</sup>。

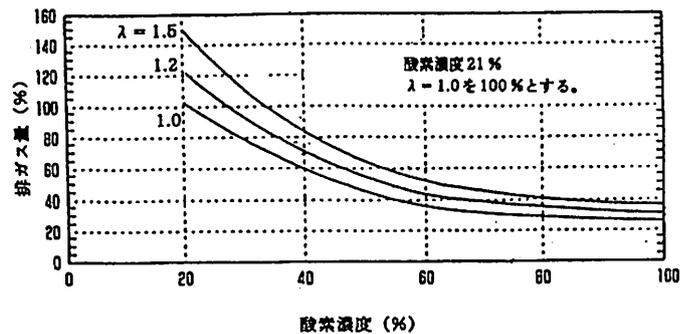


図3 酸素濃度と排ガス量

図4は重油の理論燃焼時の空気中の酸素濃度と排ガス損失の関係を示したものである<sup>1)</sup>。排ガス温度一定として酸素富化燃焼を行った場合、酸素濃度の増加とともに排ガス損失が減少し、熱効率が向上するがこの傾向は排ガス温度の高いほど顕著である。したがって、高温炉ほど酸素富化の効果は大きい。酸素燃焼では空気中の窒素分がないため空気燃焼の場合より空気量は約72%少なくなる。したがっ

て、ボイラや炉の排ガス温度が同じであるとする、排ガス損失は約 72%少なくなる。また、燃焼排ガスは水蒸気と CO<sub>2</sub>のみで、CO<sub>2</sub>の固定化が容易となる。

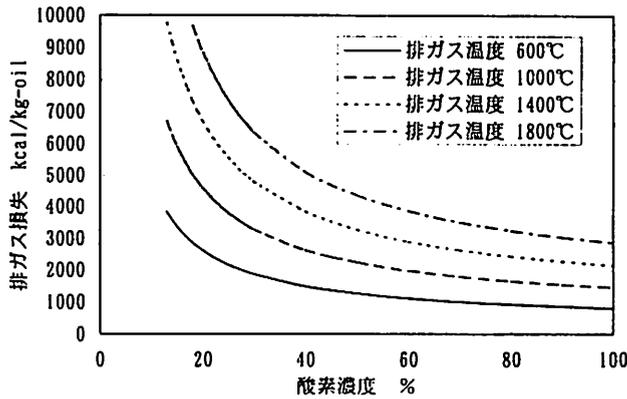


図4 排ガス損失

③生産能力が向上する。

燃焼ガス温度が 2000° Kを超えると熱解離が顕著になるが、解離した燃焼ガスが被加熱面で冷却されると、再結合を起こし、表面で反応熱を発生する。これは、水蒸気が伝熱面で凝縮して蒸発潜熱を放出するのと類似現象で熱伝達率が飛躍的に増加することになる。

酸素燃焼での燃焼ガスは N<sub>2</sub> を含まないので CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O の分圧が大きくなり、空気を用いた燃焼に比べてガス放射量は大きい。また、図 1 に示したとおり重油燃焼の理論燃焼温度は 2800°C 以上にも達し、被加熱物との温度差が大きくなるので熱伝達量を飛躍的に増大させる。このため処理時間の短縮や処理量の増大など生産能力の向上が見込まれる。

④NO<sub>x</sub>および CO<sub>2</sub>の排出量が低減する。

図 5 に燃焼用空気中の酸素濃度と NO 濃度の関係を示す<sup>3)</sup>。Thermal NO<sub>x</sub> は燃焼用空気に酸素を富化していくほど、燃焼温度の上昇とともに増加し、酸素濃度が約 60%の時に最大値を示す。しかし、酸素燃焼の 100%に近づくにつれ Thermal NO<sub>x</sub> は減少し、酸素 100%で 0 ppm となる。Fuel NO<sub>x</sub> については酸素を用いても同じ値になると考えられる。酸素富化燃焼および酸素製造方法に P S A 法を用いた酸素燃焼ではガス中に N<sub>2</sub> を含むので、NO<sub>x</sub> 濃度の値としては通常の空気燃焼に比べてかなり大きくなる。しかし、生産性の向上による処理時間の短縮化や排ガス量の減少などの効果で、1 工程中で排出される NO<sub>x</sub> の総量としては低減させることは可能である。

一般に CO<sub>2</sub>は、生産能力の向上により工程時間が短縮

された結果、燃料節減、省エネルギー化が図られ、したがって、その排出量を低減させることができる。

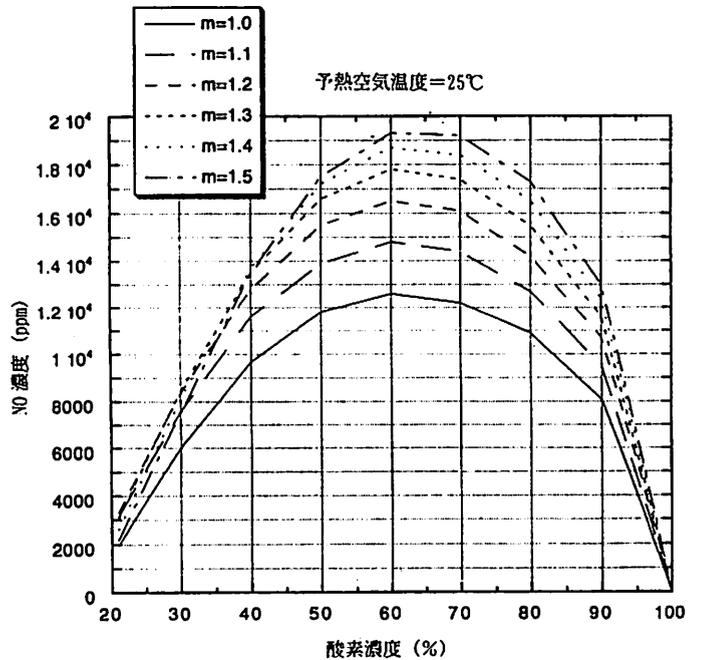


図5 酸素濃度と NO 濃度の変化

### 3. 酸素燃焼利用の現状

酸素燃焼はアメリカやヨーロッパ等の環境先進国で、燃料削減によるコストダウンや溶解能力アップの目的は勿論ではあるが、主として NO<sub>x</sub> や CO<sub>2</sub>削減を目的としてガラス溶解炉等のほとんどの大型炉で採用され、我が国においても高付加価値ガラス溶解炉で採用され始めた。

酸素富化燃焼に関しては、我が国では従来よりキュボラや一部のセラミックスの焼成に用いられているが、アメリカやヨーロッパでは能力アップ手段としてアルミ溶解やセメントキルンに採用されており、我が国においても灰溶融炉や焼却炉のダイオキシン対策と併せて酸素富化燃焼の用途を見直す動きが見られる。以下に酸素燃焼或いは酸素富化燃焼を採用している主なる分野の現状を記す。

#### <ガラス製造業>

約 5 年前より電気硝子、光学ガラス、液晶パネル等の高級ガラスの溶解炉では、酸素燃焼が採用されており、数年後には高級ガラスの全ての溶解炉で酸素燃焼が採用されると予想されている。また、近年、ファイバガラス等の中級ガラスでも採用するケースも現れており、最終的には瓶ガラスや板ガラスにも採用が見込まれる。環境庁も酸素燃焼を採用している工場に対して、NO<sub>x</sub>

総量規制の概念を導入し、濃度規制に対する特例を認める方針を打ち出したことが酸素燃焼採用の契機となっている。

#### <溶解業（キューボラ）>

キューボラは固体燃料の кокс を燃料とし、約 1600℃ で溶解するため、酸素富化燃焼に適しておりメリットが大きい。20 年以上前から 100 基以上のキューボラで採用されている。主な目的は溶解能力アップと кокс 節減によるランニングコストダウンである。最近では燃料として LP ガスを用いる酸素燃焼キューボラも開発されている。

#### <灰溶融・焼却処理業>

現在、社会問題となっている産業廃棄物の灰溶融では高温燃焼が必要であり、酸素燃焼が主流となるか、プラズマが主流となるかの判断が難しい局面であり、メーカーも両方式で対応中である。焼却ではダイオキシン対策として酸素富化燃焼が期待される。

#### <アルミ、非鉄金属業>

今後、酸素燃焼或いは酸素富化燃焼が期待される分野である。アルミ等は溶解温度が鉄やガラス等のセラミックスより低く、酸素燃焼の検討が最も遅れていた分野である。しかしながら、アメリカ等では既に酸素富化燃焼が採用されており、我が国でも景気の回復共に溶解能力アップの手軽な手段として検討されると思われる。又、今年より酸素燃焼によるアルミ溶解の 1 号機が稼働するため、業界の注目を集めている。

#### <その他>

近年、ISO14000 の取得工場が年々多くなるに従って、従来は産業廃棄物処理で対応していた工場廃液等を廃液燃焼設備で自社処理するケースも多くなり、酸素富化燃焼の採用を検討する企業も多くなっている。

セメントキルンの酸素富化燃焼は我が国において約 30 年前、焼成能力向上手段として多くのキルンで採用されていたが、その後、低成長期への移行とともに中止状態となっていた。しかしながら、アメリカで再び見直し機運が高まっており、我が国においてもその傾向が見られている。

## 4. 酸素富化燃焼実験<sup>4, 5)</sup>

### (1) 通常操業時の燃焼特性（通常空気燃焼（I））

実機セラミック焼成炉としては、図 6 に示すバッチ式シャトルキルンを使用し、L4.1×W4.1×H3.2m（内容積 4 m<sup>3</sup>）の大きさで、燃焼室は 3 ゾーンからなり、各ゾーンには 25 万 kcal/Hr の LNG 用バーナが対向

4.1m に対向する形で 1 対設置されている。

シャトルキルンの焼成ヒートパターンは、操業開始から 20 時間経過までの温度勾配は 31.6℃/Hr、次いで 38 時間経過まで 27.8℃/Hr、48 時間経過まで 20℃/Hr、62 時間まで 14.3℃/Hr で、約 1700℃ に昇温し、

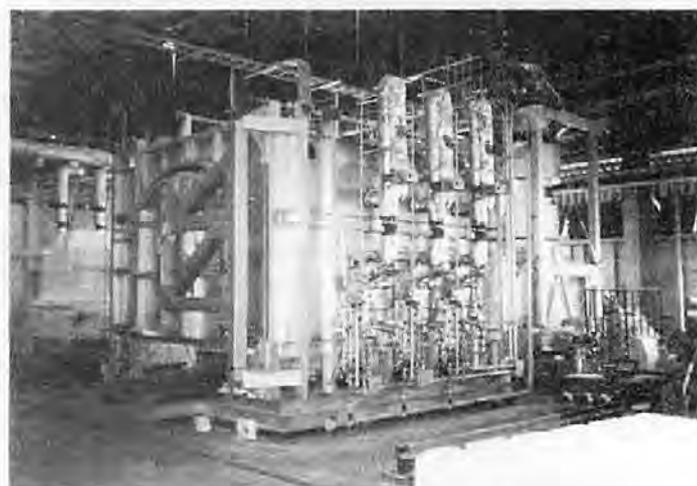


図 6 シャトルキルンの外観図

4 時間保持してその後、自然冷却するように設定されている。従って、1 バッチ当たりの焼成時間は、昇温から保持時間を含めると約 66 時間をかけて焼成処理されている。設定したヒートパターンに基づく各ゾーンの天井温度およびバーナ前火壇温度分布を図 7 示す。

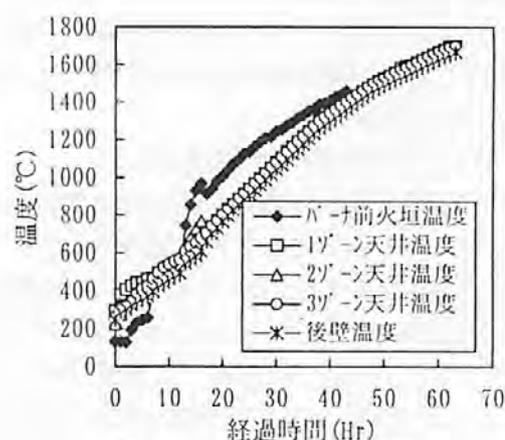


図 7 シャトルキルンの炉温

各ゾーンの温度は非常に正確にコントロールされていることが分かる。

図 8 には、このゾーンの平均温度、煙道、煙突、燃焼予熱空気温度を示す。燃焼予熱空気温度は煙突温度 575℃ に対して、最大で 263℃ の熱が回収されている。

図 9 は燃焼経過時間に対するバーナの燃焼量、燃焼用空気量、漏入空気量、空気比の関係を示す。焼成初期段

階(20 時間後まで)では、異常な過剰空気気味になっているのは、セラミックス焼成品に付着したパラフィン系とデンプン系の有機質およびステアリン酸付着物を燃焼除去するために、故意に空気量を過多にして燃焼させているからである。空気量を絞って燃焼させると、付着物が未燃カーボンとなってセラミックス製品に付着し、シミを発生するためである。また、図中には、シャトルキルン台車下部からの煙道部へ漏入する空気量も示したが、この空気量は全燃焼用空気量の約30%前後となっていた。したがって、煙道部で測定している空気比は、実際の炉内での値より30%大きな値になっていると思われる。

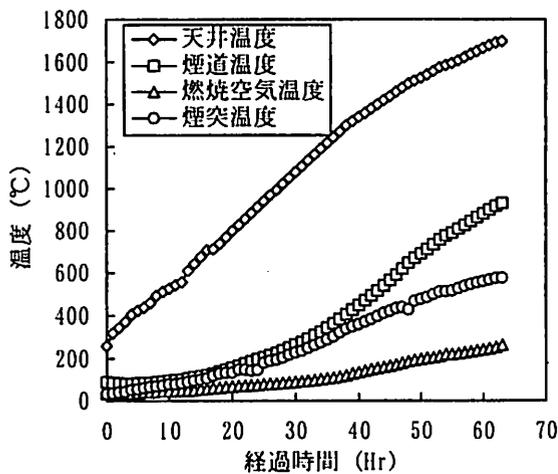


図8 炉温と燃焼用空気温度

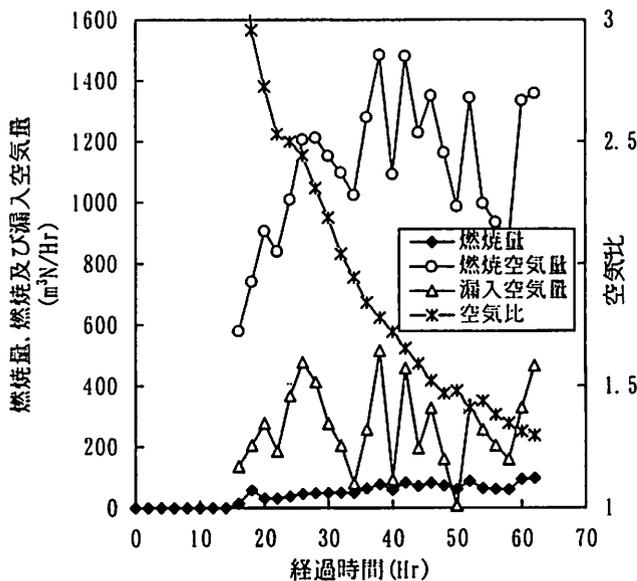


図9 シャトルキルンの燃焼特性

(2) 酸素富化時の燃焼特性 (酸素富化燃焼 (II))

酸素富化燃焼実験では酸素源として、液体酸素を使用

した。液体酸素は排熱交換器により予熱された燃焼用空気管路に供給し、またバーナにはこの酸素供給量(富化量)だけ燃料を増加させる必要から、バーナ近傍の空気バルブ上流側空気管路と燃料調節用ガバナの管路を連結し、その差圧を取って、自動的に燃焼量をコントロールするように改造した。酸素富化量は液体酸素ポンペにより供給し、その酸素濃度は各バーナ入口の燃焼用空気管路で測定した。

酸素富化燃焼(II)では、操業開始から炉温が800℃になる20時間経過までは、セラミック焼成品の熱歪みやクラックを防止するために従来の温度勾配で徐々に昇温し、その後、酸素濃度23%に設定した富化空気を注入し、34時間経過まで50℃/Hrで昇温した。続いて、炉温1500℃になると再び普通空気に戻した後、48時間経過まで14.3℃/Hrで、約1700℃の高温に昇温し、4時間保持して、1バッチ当たりの焼成時間を約52時間(従来の焼成時間と比較して、14時間に短縮)になるように変更した。

(3) 酸素富化時と同ヒートパターンにした場合の燃焼特性 (通常空気燃焼 (III))

本実験では、酸素富化燃焼を行うと高温燃焼が得られる事から省エネ化と操業時間の短縮化を図る目的で、通常燃焼時とは異なる昇温曲線(改善したヒートパターン)で実験を行った。しかし、酸素富化せずとも改善したヒートパターンで、十分に省エネ効果があるとも考えられるので、ここでは改善したヒートパターンのみで実験を行った結果を図10中に通常空気燃焼(III)として示す。図から、炉内温度は設定されたヒートパターンに対し明らかに高温域の1400℃近傍から1700℃まで追従しないことがわかった。

(4) 高温域における酸素富化時の燃焼特性 (酸素富化燃焼 (IV))

セラミック焼成炉における酸素富化の注入温度域のシミュレーション結果から、同酸素富化量を注入するにも高温域で注入した方が省エネ効果が大きいことが分かった。

酸素富化燃焼(IV)では、酸素富化燃焼実験(II)と同様に、酸素濃度を23%に設定し、操業開始から30時間経過までは、通常燃焼時の昇温速度で行い、その後(炉天井温度で1100℃)酸素を注入し、40時間(1600℃)経過まで50℃/Hr、48時間経過まで14.3℃/Hrで、約1700℃に昇温し、4時間保持して、1バッチ当たりの焼成時間を約48時間(前述の酸素富化燃焼実験と同様、14時間に短縮)になるように変更した。

(5) 通常燃焼と酸素富化燃焼との比較検討

通常燃焼時と酸素富化燃焼時の炉天井温度を図 10 に示す。

酸素富化燃焼では通常燃焼時のヒートパターンと比較して、昇温速度を上げたヒートパターン設定にスムーズに追従し、焼成されていることが分かる。しかし、酸素富化燃焼(Ⅱ)と同ヒートパターンに設定した通常燃焼方式(Ⅲ)では、やはり 1400℃以上の高温域では設定通りのヒートパターンにならず、十分に焼成されないことがわかった。

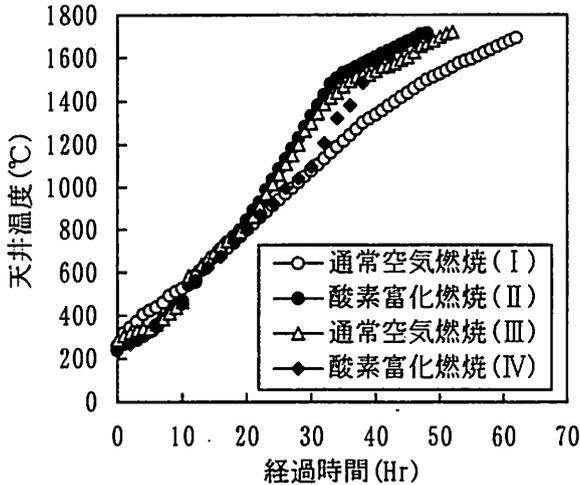


図 10 酸素富化時の炉天井温度

酸素富化燃焼時の省エネルギー効果を検討するための炉天井温度と積算燃料消費量の関係を図 11 に示す。

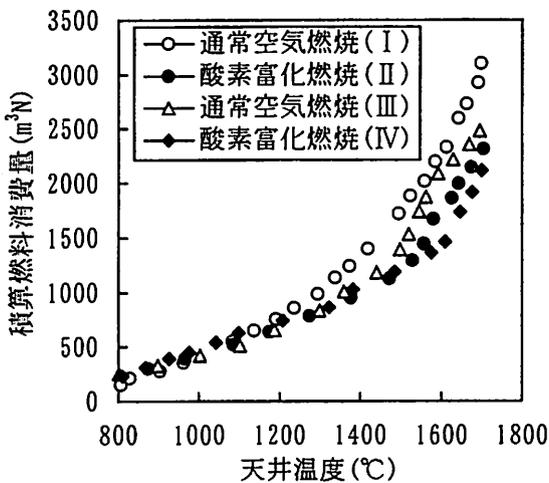


図 11 酸素富化時の炉天井温度と燃料消費量

酸素富化燃焼(Ⅱ)では通常空気燃焼(Ⅰ)の場合に較べ、1 バッチ当たり 787m<sup>3</sup>N の燃料使用量が削減(25.4%の削減率)できたが、更に高温域(1100℃以降)で富化させた酸素富化燃焼(Ⅳ)では、987m<sup>3</sup>N の燃料が削減(31.8%の削減率)できた。

他方、液体酸素の使用量は前者(Ⅱ)で 447m<sup>3</sup>N、後者(Ⅳ)で 410m<sup>3</sup>N を使用したことから、高温域で酸素を富化させた方が酸素使用量が少なく、燃料削減率が高くなることがわかった。また、この燃料使用量に対する炉の操業経過時間を検討した結果を図 12 に示す。

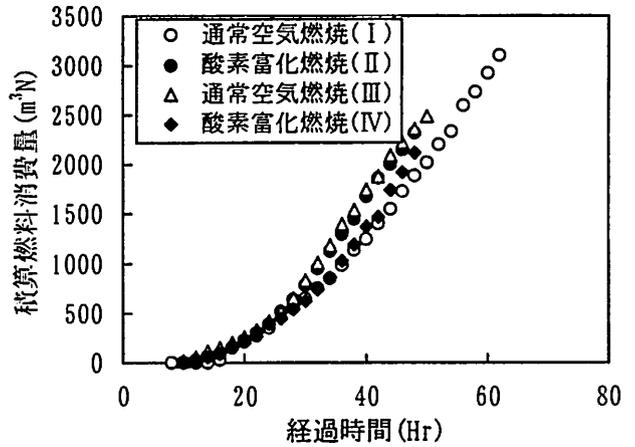


図 12 1700℃焼成までの操業経過時間と燃料消費量

通常操業時間と比較すると、通常空気燃焼(Ⅱ)と酸素富化燃焼(Ⅳ)では 14 時間の炉焼成短縮となった。すなわち、燃料削減量、酸素使用量、炉稼働性等から省エネルギーコストの概略計算を行うと次のようになる。

酸素濃度 23% 富化による燃料削減量は 987m<sup>3</sup>N/バッチ(省エネ率は 31.8%)、この時の燃料削減費は 987m<sup>3</sup>N/バッチ×35 円/m<sup>3</sup>N=34,545 円/バッチ

---①

また、使用する液体酸素量は、

410m<sup>3</sup>N/バッチ×30 円/m<sup>3</sup>N=12,300 円/バッチ

---②

差引エネルギー費(①-②)の削減費は 22,245 円/バッチとわずかであるが、酸素富化させることにより高温燃焼が可能となり、この分、焼成時間が 14 時間の短縮(現在 62 時間焼成)となり、その結果、人件費の削減、炉の稼働率の増加、生産性の向上等、省エネルギー効果が大きくなる。

通常燃焼時に炉から発生する NO<sub>x</sub> 濃度は、炉温 1300℃から急激に大きくなり、1700℃の焼成完了時点で 1800ppm となった。これに対し、酸素富化燃焼時には、NO<sub>x</sub> 濃度のピーク値は同じであるが、NO<sub>x</sub> 濃度は通常空気燃焼の約 3 倍程度となり、問題となる。

### 5. 熱精算による酸素富化燃焼効果の検討<sup>6)</sup>

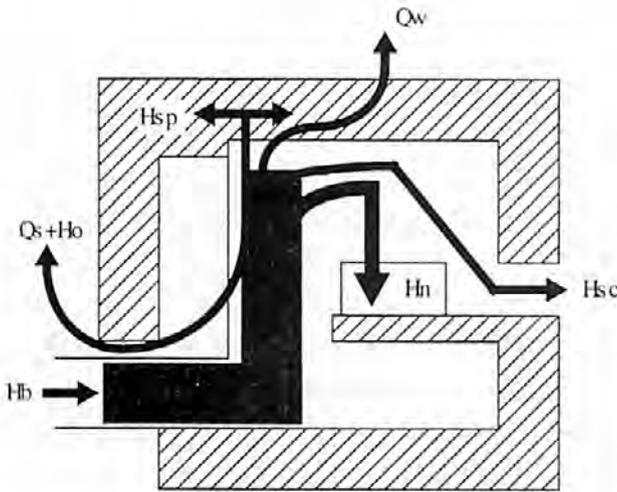
次に、シャトルキルンの熱精算を行い、酸素富化の省

エネルギー効果を主として排ガス顕熱の減少量を通して検討した結果について述べる。

(1) 全加熱過程における熱精算

不連続炉の熱効率を算出するには熱勘定が必要となる。図13は不連続炉の熱勘定の概念図を示す。ここで各記号の意味は以下の通りである。

- Hb: 燃料の持ち込む熱量 (発熱量+燃料の顕熱)
- Ho: 炉の開口部から炉内ガスが放出されるとき漏れたガスが持ち出す熱量
- Qs: 炉の開口部から熱放射によって炉内から外部に失われる熱量
- Hsp: 炉壁自体の昇温に使用される蓄熱量
- Qw: 炉の外表面から放射と対流により失われる炉壁損失熱量 (外表面損失)
- Hn: 被熱物 (道具レンガなども含む) に与えられる熱量
- Hsc: 燃焼排ガスが持ち去る熱量 (顕熱と潜熱)



$$Hb = Ho + Qs + Hsp + Qw + Hn + Hsc$$

図13 不連続炉の熱精算の概念図

図13において、広義の熱効率とは被熱物と治具レンガを含む材料 M(kg)が最高温度に達するまでに吸収した熱量 Hn(kcal)を供給した全熱量 Hb(kcal)で除した値をいう。

熱効率  $\eta = Hn/Hb$

今  $Hn = M \cdot Cp \cdot (Tm(max) - Tm0)$  とすれば

M (被熱物 4000kg+治具レンガ 2000kg) = 6000kg

Cp = 0.26 kcal/kg°C (1.1kJ/kgK)

$Hn = 6000 \times 0.26 \times (1700 - 20)$

$= 2.62 \times 10^6$  kcal

(普通空気使用時)

$Hb1 = 3477 \times 11000 = 38.25 \times 10^6$  kcal

$\eta_{air} = Hn/Hb1 = (2.62/38.25) \times 100 = 6.85(\%)$

(富化空気使用時)

$Hb1 = 2842 \times 11000 = 31.26 \times 10^6$  kcal

$\eta_{enrich} = Hn/Hb2 = (2.62/31.26) \times 100 = 8.38(\%)$

すなわち、富化空気を 800~1500°Cの間に使用したことにより、熱効率は絶対値で 8.38-6.85=1.53%増加し、割合では (8.38-6.85)/6.85=22.3% 向上した。酸素富化空気の使用は、迅速焼成と省エネルギーに大きく寄与したけれども、富化空気の酸素濃度を 21%から 23%まで、2%増加させただけで、なぜこのような効果が出るのか、燃焼工学の立場から考察する。

図14に加熱過程別の熱精算結果を示す。

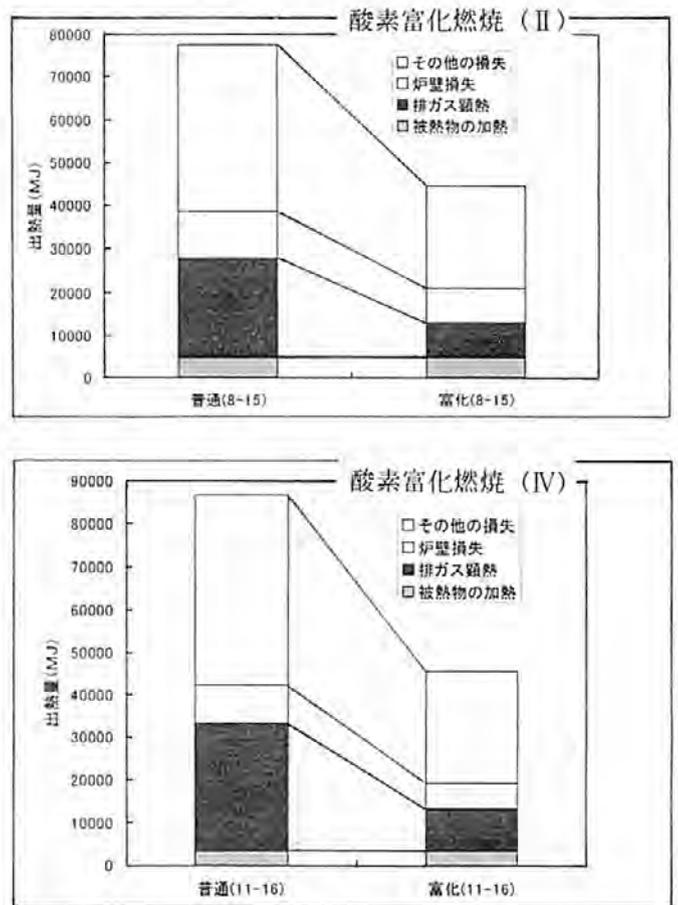


図14 加熱過程別の熱精算

この図から、全出熱量の減少即ち省エネルギー効果に及ぼす排ガス顕熱の減少の重要性が明らかである。

(2) 酸素富化空気を使用したときの燃焼工学上の効果

酸素富化空気が燃焼ガス量と火炎温度に与える影響を図15に示す。

実際の工業用ガスバーナで炉内が低温 (700°C程度以下) のとき、m=1.0で燃焼させると不完全燃焼が生じて、未燃物の CO や H<sub>2</sub>が発生することが多いが、この図では反応は完全に進行すると考えている。

LNG の理論空気量による燃焼の場合、燃焼ガス量と燃焼ガス温度に注目すると、普通空気での燃焼時には

燃焼ガス量  $G_0=12.058$  ( $\text{m}^3\text{N}/\text{LNG}-\text{m}^3\text{N}$ )

燃焼ガス温度  $T_f=1950$  ( $^{\circ}\text{C}$ )

と計算される。酸素 23%の富化空気を使用すると、

燃焼ガス量  $G_0=11.10$  ( $\text{m}^3\text{N}/\text{LNG}-\text{m}^3\text{N}$ )

燃焼ガス温度  $T_f=2040$  ( $^{\circ}\text{C}$ )

となる。

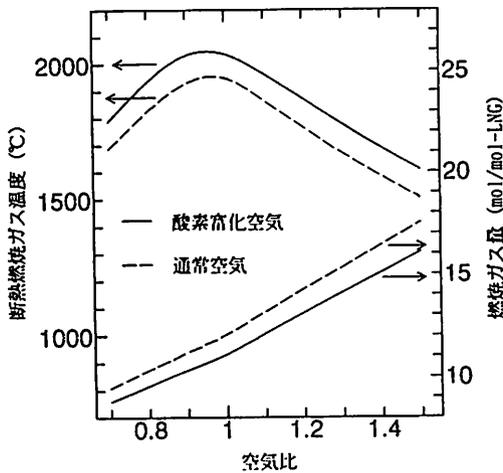


図 15 燃焼ガス量と断熱燃焼ガス温度

実際に工業用バーナーを用いてこのような高温を得ることはできない。その理由は、バーナーで LNG と空気を混合してバーナー先端部で着火させても、燃焼反応はバーナー先端から開始して時間の経過と共に進行していくので、種々の熱損失を伴い、 $2000^{\circ}\text{C}$  近くの高温に達しないからである。

図 15 において、空気比  $m=1.5$  に注目すると、LNG と普通空気の燃焼により、ガス温度は  $1500^{\circ}\text{C}$  であるのに対し、酸素 23%富化空気の場合は  $1600^{\circ}\text{C}$  と  $100^{\circ}\text{C}$  高くなっている。その理由は、燃焼ガス量が普通空気では  $17.6 \text{ m}^3\text{N}/\text{LNG} \text{ m}^3\text{N}$  であるものが、酸素 23%富化空気では  $16.0 \text{ m}^3\text{N}/\text{LNG} \text{ m}^3\text{N}$  と 9.0%もガス量が減少しているのに、燃料から発生する発熱量は同一なためである。このように、富化空気を使用すれば、平衡論的に高温になるばかりでなく、燃焼反応も速くなるので、炎の短炎化に大きく寄与する。以上のように、図 15 から、富化空気燃焼が炉内ガスの高温化と排ガス量の減少に働く状態がよく理解できる。

### (3) 酸素富化燃焼における炉内熱伝達について

先に述べた空気比  $m=1.5$  での普通空気燃焼と富化空気燃焼の熱勘定を考える。富化空気の排ガス量が 6%減少したことは、排ガス温度が一定ならば、 $H_{sc}$  排ガス損失が 6%減少することを意味する。従って、図 13 の熱勘

定図において、燃料 (LNG) が炉内に持ち込む熱  $H_b$  は、どちらの場合もほぼ同一とみなせることから、炉壁と被熱物に与えた熱量  $H_n$ 、 $(H_{SP}+Q_w)$  が増大したことになる。供給熱量  $H_b$  が同一なのに、酸素 23%富化空気を使用するだけで、炉内における熱伝達が増加しう理由について以下に考察する。

まず第 1 に、火炎から被熱物と炉壁への伝熱量は次式で示される。

$$H_{SP}=A \cdot h \cdot (T_g-T_s) \quad (1)$$

$$H_n=A \cdot h \cdot (T_g-T_n) \quad (2)$$

ここで、 $T_s$  は炉壁内面の温度、 $T_g$  は燃焼ガスの実際の温度、 $A$  は加熱面積 ( $\text{m}^2$ )、 $h$  は炉内伝熱係数 ( $\text{kW}/\text{m}^2\text{K}$ ) である。

これらの式で、実際の燃焼ガス温度  $T_g$  は断熱火炎温度よりも低いけれども、 $T_f$  に比例すると考えて良い。今考えている例の場合、断熱火炎温度は普通空気では  $1510^{\circ}\text{C}$ 、富化空気では  $1610^{\circ}\text{C}$  であるから、その差の  $100^{\circ}\text{C}$  は実現できないまでも少なくとも  $20\sim 30^{\circ}\text{C}$  以上は燃焼ガス温度が富化空気使用時には上昇すると考えられる。

次に、熱伝達係数  $h$  は対流伝熱係数  $h_c$  と放射伝熱係数  $h_r$  の和、すなわち、 $h=h_c+h_g$  で示される。

富化空気は燃焼ガス量が普通空気より減少するので、炉内でのガス流速は低くなり、 $h_c$  は富化空気の方が低い値になるが、その差は小さいことがわかっている。一方、 $h_r$  は炉内の  $P_{\text{CO}_2}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$  に依存する。生成する  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の量は完全燃焼を前提とすると不変であるが、富化空気の場合は燃焼ガス中の窒素濃度が減少することにより、平衡燃焼ガス組成における  $P_{\text{CO}_2}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$  は増大して  $h_r$  が増す。その結果、伝達係数  $h$  は普通空気のときより増大する。

以上のように、(1)、(2) 式の  $h$  と  $T_g$  が富化空気のとき増加するので、炉内の伝熱が促進され、その結果として、炉内温度の時間あたりの上昇率が増加し、迅速焼成が達成される。

## 9. おわりに

酸素燃焼に関する特徴、酸素利用に関する現状を解説すると共に、その過渡的段階における酸素富化燃焼について、セラミック焼成炉の実炉を使用し、酸素富化実験、および熱精算による省エネルギー効果等の検討を行った。

この結果、酸素富化空気の使用は排ガス顕熱の著し減少を生じ、燃料消費量の大きな減少を引き起こすことが明らかとなった。また、酸素富化空気の使用はより高

温域で使用するにより、効果が増すこともわかった。これらの結果を熱工学的に考察し、火炎温度の高温化と排ガス中の CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O 濃度の増加による熱伝熱伝達量の増加が、酸素富化による迅速焼成の達成の要因であることを示した。

#### 参考文献

- 1) 省エネルギー燃焼技術；省エネルギーセンター編・省エネルギーセンター刊(1984)
- 2) 東京ガス(株)技術資料
- 3) 大同ほくさん(株)技術資料
- 4) 入江他；酸素富化による省エネルギー，第6回資源環境連合部会研究発表会 p97(1998)
- 5) 入江他；酸素富化燃焼にによるセラミック焼成炉の迅速焼成，無機マテリアル学会，第97回学術講演会 p40(1998)
- 6) 竹内他；高温シャトル窯の昇温速度に酸素富化空気を与える効果，耐火物 Vol151, No 7 (1999)
- ・小林；日本バーナ研究会会報，No. 78 (1995)
- ・今吉他；日本酸素技報，No. 2 (1983)
- ・飯野他；日本酸素技報，No. 13 (1994)
- ・(株)ロビー資料
- ・島村；酸素富化排ガス利用燃焼，工業加熱，Vol24, No 3 (1987-5)
- ・川井；酸素/窒素分離装置，省エネルギー，Vol46, No13 (1994)
- ・池田；酸素富化燃焼の火炎特性について，工業加熱，Vol24, No 5
- ・酸素富化膜燃焼技術研究組合；酸素富化膜の開発とその燃焼システムへの応用(1)(2)，工業加熱，Vol23, No5-6 (1986)
- ・松尾；酸素富化燃焼，工業加熱，Vol29, No6 (1992)
- ・坂田；酸素富化空気の製造と応用について，工業加熱，Vol20, No 1 (1983)
- ・井藤他；酸素富化燃焼の省エネルギー効果と課題，省エネルギー，Vol34, No 9 (1982)
- ・村上他；鋼材加熱の溜の酸素燃焼技術の開発，工業加熱，Vol33, No 3 (1996)
- ・C. E. Baukal；Industrial Heating, (1992) 22
- ・B. M. Gibbs；J. Inst. Energy. 74 (June-1983)
- ・G. Tuson, R. Higdon and R. D. Moore；Ceram. Eng. Sci. Proc., 13, (3) 1-17, (1992)
- ・B. Jurcik, L. Philippe, S. Wayman and R. Ruiz；Ceram. Eng. Sci. Proc., 17, (2) 36-46 (1996)
- ・T. K. Dankert and G. B. Tuson；Ceram. Eng. Sci. Proc., 17, (2) 47-54, (1996)
- ・M. G. Carvalho and M. Nogueira；Ceram. Eng. Sci. Proc., 17, (2) 121-131, (1996)
- ・M. Gridley；Am. Ceram. Soc. Bull., 76 (5) 53-57 (1997)
- ・J. R. Holman 著，平田 賢訳；伝熱工学(丸善) pp. 114-119 (1982)

# アルミナ系セラミックスの作製と応用

## *Preparation and application of alumina ceramics*

宮本 大樹\* 西川 義人\*\* 久米 秀樹\*  
*Hiroki Miyamoto Yoshito Nishikawa Hideki Kume*

宮本 敬\*\* 稲村 偉\*\* S.D.De la Torre\*\*\*  
*Kei Miyamoto Suguru Inamura*

(1999年9月10日 受理)

キーワード：アルミナ，ナノコンポジット，アルミナ-炭化珪素，アルミナ-ジルコニア  
 セラミックベアリング

### 1. はじめに

1980年代初頭にセラミックス材料を自動車エンジンなどの機械部品に応用しようとする機運が高まった。それまでセラミックス材料は主にICパッケージ、フェライト、コンデンサなどの電子材料として使われてきていた。セラミックスの電子材料への応用は、従来の粘土や陶石などの天然原料に代わって、精製された人工原料を用いることによって可能であった。セラミックスの電子材料への応用の過程でセラミックスの特性を支配する粒径、粒界等の微細組織の制御方法が開発された。陶器のような従来のセラミックスの組織には数十ミクロンの粒径の粒子が含まれていたが電子セラミックスではおおむねミクロンレベルの均一な微細組織が得られていた。この様な微細組織では粒子境界の残留応力を低減し、応力の集中を防止することができ、高い機械的強度を実現出来ると期待された。しかし、当時代表的なセラミックス材料であるアルミナの三点曲げ強度は300MPa程度であり、窒化珪素においても500MPaに過ぎなかった。構造材料としての特性を満足するにはさらに高い強度が必要であり、高純度化、微粒子化、無欠陥成型法、HIPなどの高圧力焼結などが試みられ、窒化珪素の強度は約2倍に向上し、ターボチャージャーローター等に利用されている。しかし、きたるべき21世紀の資源、環境、エネルギー問題を考

えるとき、ニューセラミックス材料に期待される役割はきわめて大きく、その機械的特性の大幅な向上が望まれている。

最近になって、組織制御のレベルをミクロンからナノのレベルにまで微細化したナノ制御材料がセラミックスの強度や靱性を大きく向上させうるものとして注目されるようになってきている。筆者らの研究グループではこの数年、府下企業や大学の協力を得て、地域産学官共同研究（中小企業庁補助事業）や地域コンソーシアム研究開発事業（新エネルギー・産業技術研究開発機構(NEDO)補助事業）を実施し、ナノ制御材料の原料作製技術、成形・焼結技術、強度・靱性・組織等の評価技術について研究を行ってきた。本報告ではこれらの研究結果を中心に、アルミナ系ナノ制御セラミックスとしてアルミナ-炭化珪素セラミックス、アルミナ-ジルコニアセラミックスの材料作製と応用について述べる。

### 2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC系ナノコンポジットセラミックス

新原らはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC(5vol%)セラミックスを通常の粉末混合とホットプレス焼結によって作製した。分散したSiCの平均粒径は0.3μmである。SiCを分散させないモノリシックAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の曲げ強度は350MPaであるのにたいし、SiCを分散させたものでは1GPaに向上し、さらに、1300℃、2時間の熱処理で1.5GPaにまで向上することを示した<sup>1)~4)</sup>。この実験結果はナノコンポジットセラミックスによるセラミックスの機械的強度の改善の魅力的な示唆を与え、多くの研究がその後報

\* 材料技術部 ファインセラミックスグループ

\*\* 材料技術部 機能性無機材料グループ

\*\*\* NEDO 産業技術研究員 (OSTECより当所に派遣)

告されることとなった。しかし、この強度向上のメカニズムについては新原らの発表後 10 年を経過した今日もいくつかの見解があり、なお未解明である。J.Zhao らは同様な試料をホットプレス焼結によって作製し、0.5N~300N の微細なマイクロピッカーズ圧痕を付けた曲げ試験試料で強度を測定した。その結果、 $Al_2O_3$ -SiC ナノコンポジットでは欠陥サイズは小さくなり強度は向上するが、破壊靱性値 ( $K_{Ic}$ ) の向上は表面加工による残留応力の結果であり SiC 分散粒子の効果ではない、 $K_{Ic}$  も  $3.6MPam^{1/2}$  と新原らの  $4.7MPam^{1/2}$  より小さい、ことを示した<sup>5)</sup>。また、熱処理の効果はその雰囲気が大きく影響を受け、空气中熱処理が強度の向上に効果的であり、SiC の酸化によって生じる  $SiO_2$  と  $Al_2O_3$  からなるガラス相の発生がクラックサイズを減少させることを示した<sup>6)</sup>。I. Levin らはナノコンポジットの破断面が SiC 粒子の分散によって粒内破壊の割合が増加することから表面残留応力のみでは機械的特性の向上は説明できないとして、SiC 分散粒子による内部残留応力を解析し、マトリックスの弱化とグレインバウンダリーの強化モデルを提案した<sup>7)</sup>。M. Sternitzke らは試料作製のプロセスによって強度が大きく異なる結果を示し、研究者によって実験結果の異なる事実を説明すると共に、ナノコンポジットにおける欠陥サイズの減少が SiC 粒子によるグレインバウンダリーの強化によっている可能性を示唆している<sup>8)</sup>。最近、新原らは SiC 粒子と  $Al_2O_3$  マトリックスの界面には強固な結合があり、これによって、クラックブリッジング機構が作用し、粒子サイズレベルで  $K_{Ic}$  が急速に立ち上がる R 曲線挙動が強度向上の原因であると説明している<sup>9)</sup>。

これらのメカニズムに関する報告は主として、ホットプレス焼結による試料を用いて行われてきた。しか

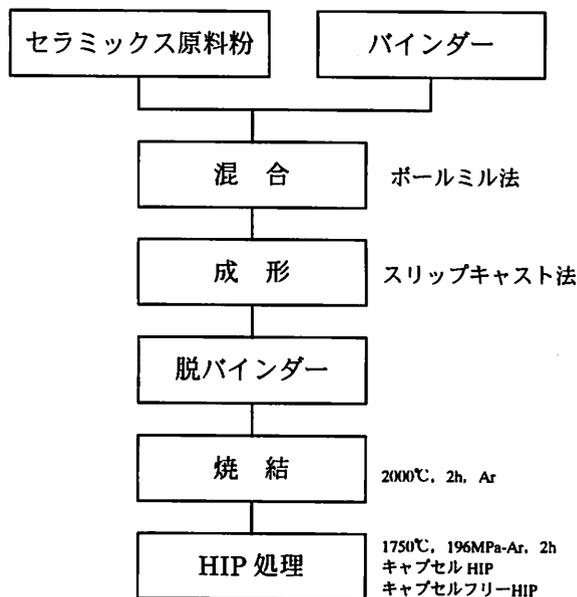


図 1  $Al_2O_3$ -SiC ナノコンポジットの成形・焼結プロセス

し、強度の向上が期待できるナノコンポジットを複雑形状部品に適用するには常圧焼結、HIP 焼結などによって試料が作製される必要がある。このため、図 1 に示した原料粉末の混合、スリップキャスト成形、常圧焼結/HIP 焼結による焼結体試料の作製を試みた。使用した  $Al_2O_3$  粉末の平均粒径は  $0.2\mu m$ 、A-SiC 粉末の平均粒径は  $0.5\mu m$ 、B-SiC 粉末の平均粒径は  $0.062\mu m$  である。2000°C、2 時間、アルゴン雰囲気での常圧焼結によって、A 粉末では 6.6wt%まで、B 粉末では 20wt%まで、相対密度を 95%まで緻密化することが可能であった。これらの緻密化した試料をさらに 1750°C、2 時間、196MPa の Ar 雰囲気中で HIP 処理を行った。これらの試料の機械的性質の測定結果を表 1 に示す。 $Al_2O_3$  単独試料では 625MPa の強度であるのに対し、B 粉末 20wt%添加試料では常圧焼結で 741MPa、HIP

表 1  $Al_2O_3$ -SiC セラミックスの機械的性質

組成	3点曲げ強度 (MPa)		$K_{Ic}$ ( $MPam^{1/2}$ )	
	常圧焼結 2000°C, 2h Ar	HIP 処理 1750°C, 2h 196MPa, Ar	常圧焼結 2000°C, 2h Ar	HIP 処理 1750°C, 2h 196MPa, Ar
$Al_2O_3$ -6.6wt%SiC(A)	500	619		6.2
$Al_2O_3$ -6.6wt%SiC(B)	477	599	6.0	5.4
$Al_2O_3$ -20wt%SiC(A)	496	591		5.0
$Al_2O_3$ -20wt%SiC(B)	741	820	6.2	6.9
$Al_2O_3$		625*		3.6*

\*常圧焼結 1550°C, 2h ; HIP 処理 1400°C, 196MPa-Ar, 2h

処理により 820MPa まで強度が向上するとともに  $K_{Ic}$  値も  $3.6\text{MPam}^{1/2}$  から  $6.9\text{MPam}^{1/2}$  まで向上することがわかる. 820MPa の強度を示す試料の破断面には図 2 に示すような多数のクラックの分岐が見られ, クラックの偏向,分岐が  $K_{Ic}$  値の上昇と関連していることが推察される.

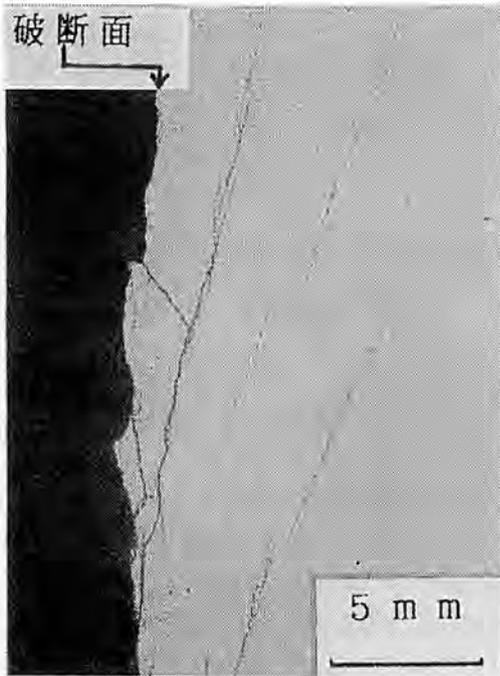


図 2  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{wt}\%\text{SiC(B)HIP}$  処理試料の破断面の光学顕微鏡写真

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  系ナノコンポジットセラミックスを常圧焼結によって緻密化でき, 機械的強度を向上できることが明らかとなったが, 材料の実用化の観点からすると  $2000^\circ\text{C}$  の Ar 雰囲気での焼結はコスト上昇要因となる. また, ホットプレス焼結では焼結後の加工コストが高く,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  ナノコンポジット材料は新原らの発表後 10 年が経過したが, これとは独自に開発された  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$  ウィスカー複合体が切削工具として実用化された以外実用化例は未だ見るべきものがないのが現状である.

### 3. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系ナノコンポジット

Al と Zr のアルコキシドの同時加水分解生成物は  $\text{Al}^{3+}$  と  $\text{Zr}^{4+}$  イオンが均一に混合した水酸化物であり, これを  $400^\circ\text{C}$  以下の低温で仮焼し, 脱水すると均一なアモルファス粉末となる. この粉末は組成によって,  $600^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$  で結晶化し,  $t\text{-}(\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$  固溶体となる.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の固溶限は  $40\text{mol}\%$  に及ぶことは既に報告した<sup>10)</sup>.  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系について, S. M. Lakiza らによって報告された状態図<sup>11)</sup>では  $\text{ZrO}_2$  に対する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の固溶限は  $1885^\circ\text{C}$  で約  $7\text{mol}\%$  である (図 3). したがって溶液

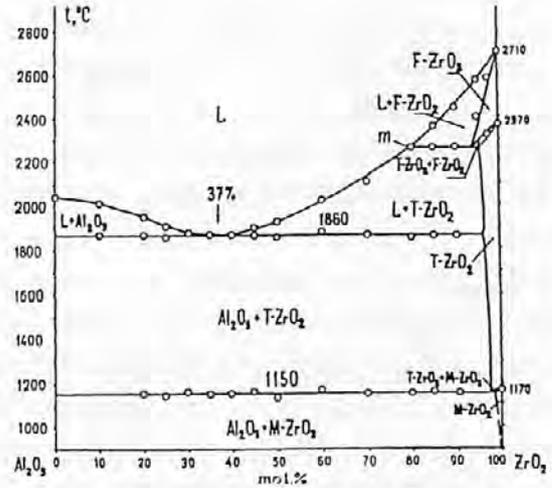


図 3  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  系の状態図

起源のこれらの固溶体は準安定状態と考えられる. このような  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系における準安定固溶体の存在は酢酸 Zr と硝酸 Al 混合液の噴霧焙焼法 (Spray Pyrolysis) によっても作製できることを M. L. Balmer らは報告している<sup>12)</sup>. この準安定固溶体粉末を  $1000^\circ\text{C}$ ,  $196\text{MPa}$ , 1 時間キャプセル HIP で焼結すると固溶している  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $\text{ZrO}_2$  粒子を取り囲むように析出し, さらに  $\text{ZrO}_2$  粒子の 3 重点に析出するため  $\text{ZrO}_2$  の粒成長が著しく抑制される. この結果,  $50\text{nm}$  以下の超微粒子焼結体を得られる<sup>10)</sup>. 焼結体を電界放射型透過電子顕微鏡で観察したところ, 図 4 のような粒界構造が見られる. 電子線を  $0.5\text{nm}$  まで絞込み, 図中の○印に沿

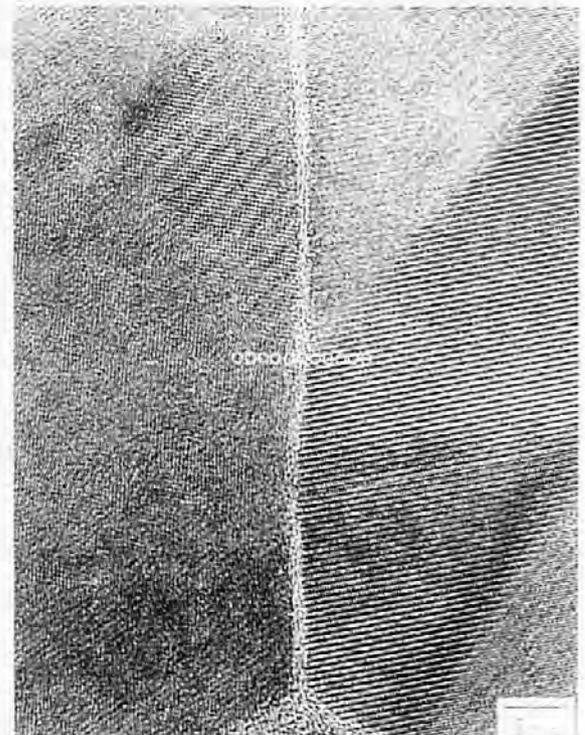


図 4  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系超微粒子焼結体粒界の TEM 写真

って Zr と Al の X 線分光分析を行った結果を図 5 に示す。粒界から離れたところでは Zr が多く観察され、粒界上では Al が多く、Zr は少ない。この  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  系 ナノコンポジット超微粒子焼結体は強度も高く、特にピッカース圧痕法で測定した  $K_{Ic}$  値は  $23MPam^{1/2}$  に達する。このようなナノスケールのバルク状セラミックス焼結体が作製されたのはこれが始めてである。物性的には興味あるセラミックスといえるが工業的観点からすると高価なアルコキシド化合物を出発物質とする点、キャプセル HIP などの制限された焼結条件を必要とする点が応用上の難点といえよう。

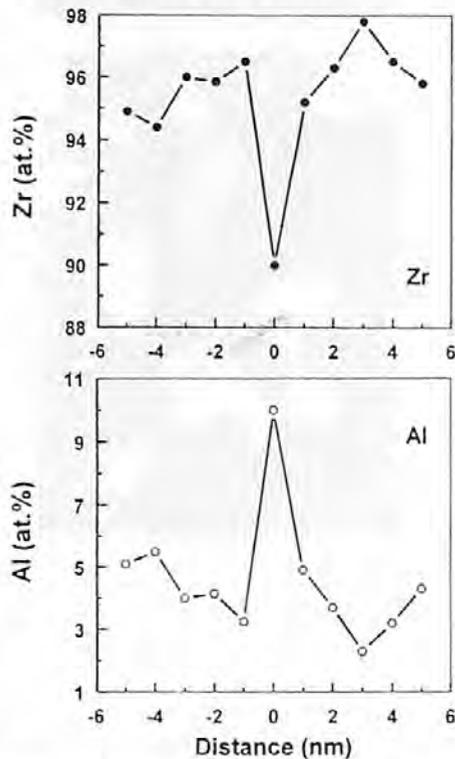


図 5  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  系超微粒子焼結体粒界部のエネルギー分散型 X 線分光分析結果：電子ビームを  $0.5nm$  に絞り、図 4 の○印に沿って分析

そこで、この特異な焼結挙動をもった  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  系準安定固溶体粉末を  $Al_2O_3$  セラミックスの焼結に応用することを試みた。即ち、 $Al_2O_3$  粉末のまわりに共沈反応によって  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  系超微粒子を析出させる。このようなコーティング粉末では  $Al_2O_3$  粒子が粒成長を抑制されると共に、 $ZrO_2$  粒子は固溶する  $Al_2O_3$  によってそれ自体が成長できないため、微細な状態で  $Al_2O_3$  の粒界に均一分散することが予想される。

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  および  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  を共沈用出発原料に用いた。高価なアルコキシド原料でなくとも沈澱条件によっては  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  系準安定固溶体が得られるからである。 $YCl_3 \cdot 6H_2O$  を添加するのは焼結体中の  $ZrO_2$  を  $t$ - $ZrO_2$  とするためである。

$Al_2O_3$  原料粉末としては、工業的に最も普遍的に使用される原料のひとつである昭和電工(株)製の  $Al_2O_3$  (純度 99.6%以上, 平均粒径  $0.6\mu m$ ) を用いた。これらのスラリーにアンモニア水を加えてビーズミル粉碎を行いつつ共沈させる。このようにして  $Al_2O_3$  粒子の表面に  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  系超微粒子を均一にコーティングさせることができる。作製された焼結用原料粉末の電子顕微鏡写真を図 6 に示す。通常のヘンシェルミキサ



図 6 ビーズミル分散同時共沈によって作製した  $ZrO_2/Al_2O_3$  をコーティングした  $Al_2O_3$  粉末の仮焼後の TEM 写真

ー中でも粒子コーティングは可能であるが、ビーズミル粉碎と共沈を同時に行うことによって、より均一なコーティングができる<sup>19)</sup>。このような粉末の空气中常圧焼結体の 3 点曲げ強度の測定結果を図 7 に示す。ビーズミル共沈粉末では  $1550^\circ C$  焼結で平均強度  $850MPa$  が得られる。最高強度は  $1GPa$  に達する。 $Al_2O_3$  単独では  $400MPa \sim 460MPa$  であるので 2 倍以上の高強度化が達成できたことになる。通常のヘンシ

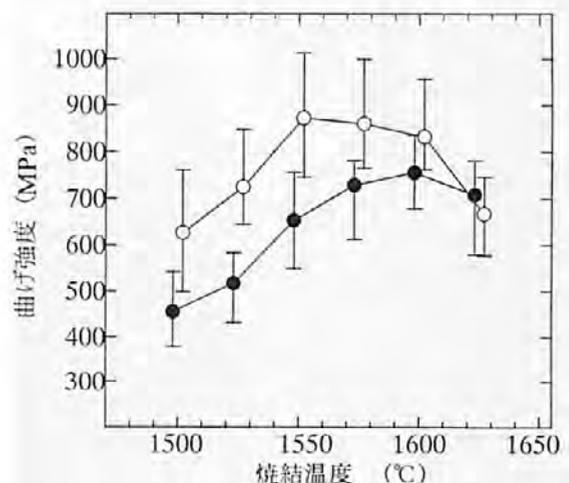


図 7  $Al_2O_3$ -5wt% $ZrO_2$  の曲げ強度の焼結温度依存性；○印はビーズミル粉碎同時共沈法、●印はヘンシェルミキサ混合物

エルミキサーによる共沈でも高強度化は可能であるが均一性の高いビーズミル共沈の方がその効果が顕著である。ZrO<sub>2</sub>の添加量を20wt%にし、HIP処理を行えば、平均強度が1.2GPaの高強度セラミックスを得ることも可能である。

この高強度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスは、安価な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>工業原料を使用する、添加される ZrO<sub>2</sub>量が3~20wt%と少量で十分効果がある、通常の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼成炉で焼結できる、キャプセルフリーのHIP処理が適用できる等の特徴がある。したがって、従来の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックスとコスト的には同程度で窒化珪素並みの強度が実現できていることになり、工業的な応用範囲は格段に広がると期待できる。

#### 4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの高強度化と粒界結合強度

上に述べた高強度化された Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスの破断面の走査電子顕微鏡の二次電子像と反射電子像を図8に示す。破壊は粒界に沿って生じていて、ZrO<sub>2</sub>は粒界の三重点とともに粒界面上に広がっていることがわかる。高強度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスの破壊靱性値はほとんど Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単独の値と変わらず、強度の向上は、主として欠陥サイズの減少によっていると考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>セラミックスの粒界を透過電子顕微鏡で観察した。粒界構造の観察例を図9に示す。粒界における原子配列を同図に見ることができる。



図8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系高強度セラミックスの破断面のSEM写真；(a)二次電子像，(b)反射電子像

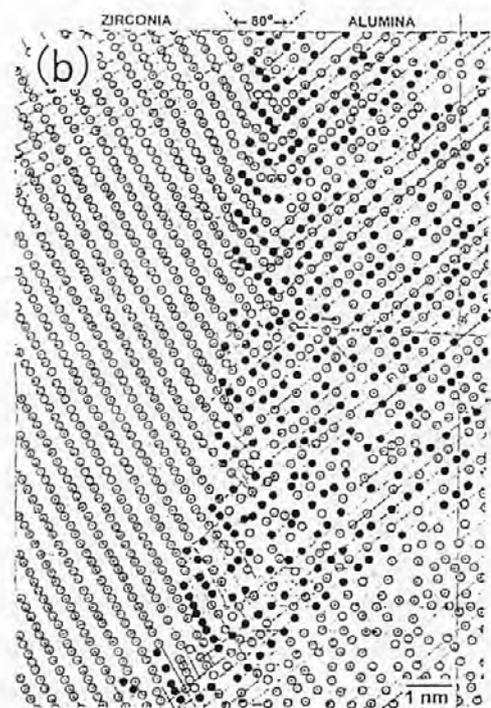
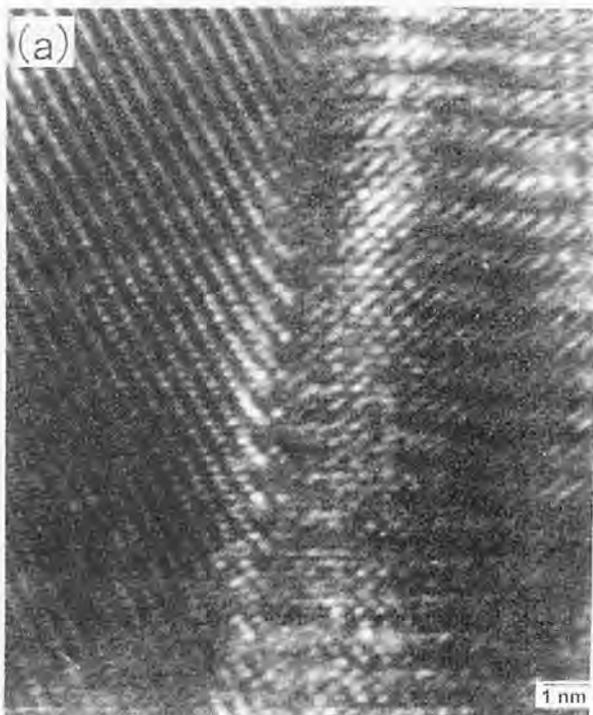


図9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>セラミックスの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>界面の高分解能TEM写真(a)とその原子面の模式図(b)

写真の粒界の左側は  $ZrO_2$  で右側は  $Al_2O_3$  である。粒界において  $ZrO_2$  の格子面が拡大し、 $Al_2O_3$  の格子面がその間に貫入したセミコヒーレント構造が生じていることがわかる。このセミコヒーレント構造によって両者は強く結合していると考えられる。事実、 $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  セラミックスを進展するクラックは多くの場合、 $Al_2O_3$  と  $ZrO_2$  の粒界ではなく  $ZrO_2$  の内部を貫通して進んでいる。このことは図 10 において見ることができる。



図 10  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  セラミックスにおけるクラックの進展挙動

クラックは  $ZrO_2$  粒内に進入し、 $Al_2O_3$  と  $ZrO_2$  の界面を迂回していない。また、 $ZrO_2$  は t 相から m 相に相変態しクラックのまわりに応力が蓄積されている。こうして  $ZrO_2$  粒子は  $Al_2O_3$  粒子を結合し、クラックの進展に対する遮蔽効果をもつことがわかる。 $ZrO_2$  は  $Al_2O_3$  より大きな熱膨張係数を持つので、 $Al_2O_3$  には圧縮応力が、 $ZrO_2$  には引っ張り応力が作用する。したがってクラックは  $Al_2O_3$  粒内を通らない。これにたいし、 $Al_2O_3$ -SiC ナノコンポジットにおいては粒内の SiC 粒子による残留応力のため  $Al_2O_3$  粒子自体が引っ張り応力を受ける。 $Al_2O_3$  粒子は強度劣化を起こし、クラックは  $Al_2O_3$  粒内を進展する。 $Al_2O_3$ -SiC ナノコンポジットにおいては SiC と  $Al_2O_3$  界面で原子面がコヒーレントに結合していることが透過電子顕微鏡観察により確認されている。この結果 SiC 粒子はクラックに対しブリッジング効果を示す<sup>3)</sup>。したがって、粒内の SiC は強度の低下をもたらすが粒界の SiC は強度の向上に寄与するであろう。このように粒界に存在する  $ZrO_2$  や SiC 粒子は  $Al_2O_3$  粒子間の弱い結合を強化する役目

を果たしていると解釈される。

材料の強度と粒界結合力の関係をどのように考えることができるかをミュレーションによって検討する。問題を単純化するため、六角形の二次元粒子配列をもった構造を考える。粒界結合は強結合と結合力ゼロの弱結合との二種類のみと考える。六角粒子の各辺は異なる属性を持つとし、粒界の結合力はこの組み合わせによる。図 11 に強結合と弱結合が同数である場合の組み合わせを例示する。14 x 14 の粒子からなる配列についてシミュレーションを行った。弱結合が全体の 1/2 の場合の結果を図 12 に、1/6 の場合の結果を図 13 に示す。全体の 1/2 が弱結合の場合、弱結合が 6~11

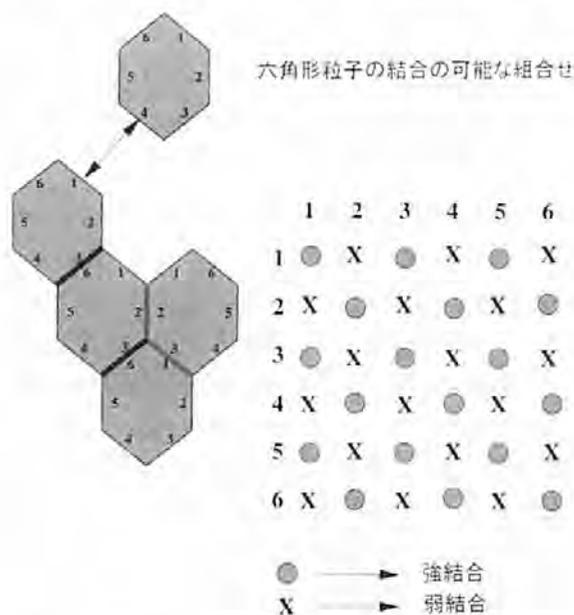


図 11 二次元六角粒子配列における強結合と弱結合の組み合わせ；強結合と弱結合が同数である場合を示す

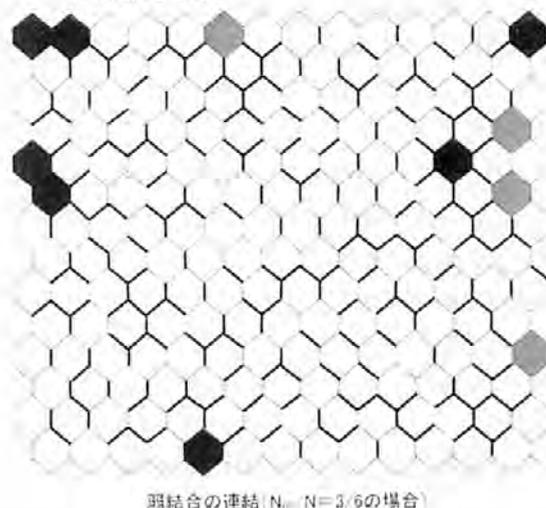
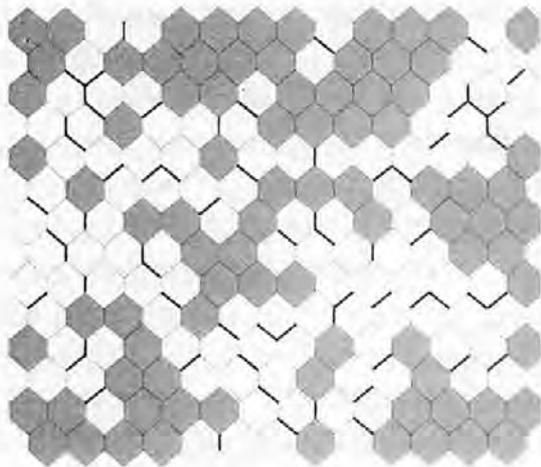


図 12 弱結合が全結合の 3/6 の場合における弱結合の連結を示すシミュレーション結果；弱結合の長い連結や弱結合のみで囲まれた粒子が出現している



弱結合の連結/N: N=1/6の場合

図13 弱結合が全結合の1/6の場合における弱結合の連結を示すシミュレーション結果；弱結合の連結は少なく、強結合のみで囲まれた粒子の割合が多い

個つながった粒界や強結合に支持されない粒子（結合していない粒子）が出現する。これに対し、弱結合が全体の1/6の図13においては弱結合の連結は4個までであり、弱結合のみでかこまれた粒子は存在しない。また、強結合のみでかこまれた粒子の割合が多くなる。弱結合のみがつながった粒界は内在亀裂と考えることができる。また、破壊靱性は粒界エネルギーの平方根に比例する。図14に亀裂長さに相当する弱結合連結の長さ（最大値）と破壊靱性に対応する粒界エネルギーの平方根の結果を示す。弱結合が2/6以上になると亀裂長さは急激に増加する。破壊靱性は強結合割合の1/2乗で増加する。亀裂長さをCとすると、材料の強度は $K_{IC}/C^{1/2}$ に比例する。予想される強度のシミュレート結果を図15に示す。材料強度は強結合割合の増加とともに増加する。強結合の割合が5/6以上では強度は急激に増加する。もちろんこのモデルでは粒界の弱結合連結のみが材料欠陥と考えているので当然である。弱結合の割合が同じでも粒子径が小さくなると亀裂長さが短くなるため、強度が粒径の1/2乗に反比例して向上する経験則も合理的に理解できる。このようにセラミックスの強度はその弱点である粒界結合力によって支配されると考えるべきであり、ナノコンポジット材料の高強度化は分散粒子による粒界結合力の向上によって内在亀裂が短くなることによるものと考えられる。もちろん破壊靱性値の向上もこれに寄与するであろう。上記のモデルは取り扱った粒子が二次元で $14 \times 14$ である。粒界結合力は2値に単純化しているなどの条件下のものであるがナノコンポジット材料の強度向上の本質的な特徴は表現していると考えられる。

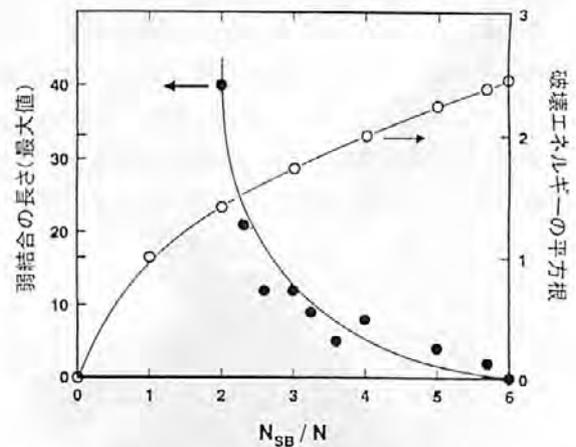


図14 弱結合の連結数および粒界エネルギーの平方根の弱結合割合に対する依存性

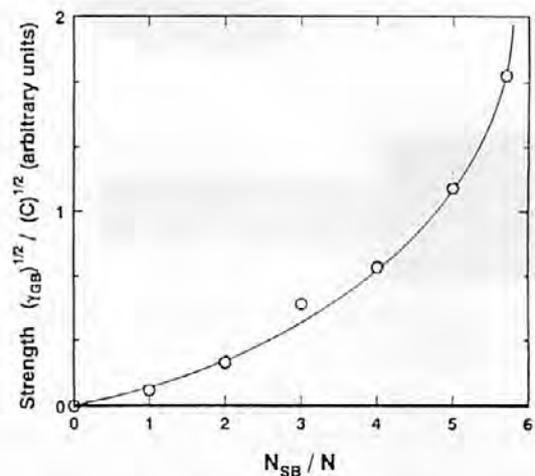
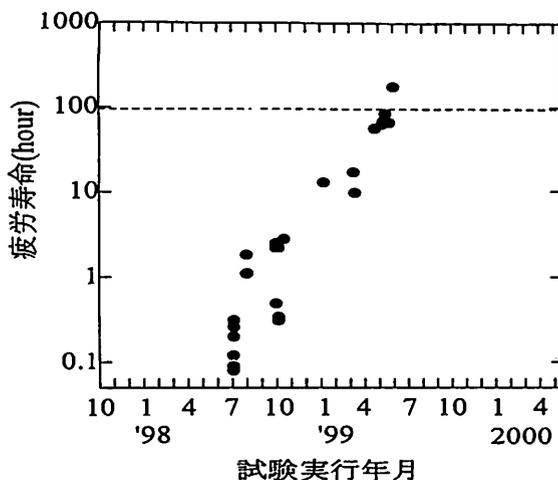


図15 強結合割合による材料強度の変化

## 5. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの応用

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC系セラミックスはホットプレス焼結などのネットシェイプ成形になじまない製造工程を余儀なくされるため、現在まで応用実績にみるべきものがないことは先に述べた。これに対し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスは、従来のアルミナセラミックスや窒化珪素に比べてコスト/パフォーマンスが格段に向上していると考えられる。今後多くの応用製品が生まれると期待される。われわれは中小企業庁補助事業地域産学官共同研究事業においてセラミックスボールパルプへの応用を検討するとともに、現在NEDO補助事業である地域コンソーシアム研究開発事業においてセラミックスベアリングへの応用を検討している。セラミックスベアリングにおいては10<sup>8</sup>回以上の高い繰り返し応力

に耐える高強度材料が求められる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスにおける高い強度が内在する欠陥サイズの減少によって実現されていることは前に述べた。セラミックスにおける疲労現象は未だ解明されていない部分も多い。しかし、疲労現象は即時破壊を起こすK<sub>1c</sub>以上の応力の集中でなくそれ以下の低い応力下でのクラックの進展に因っている。クラック進展速度は内在亀裂に集中するK<sub>1</sub>値の冪数(アルミナの場合、30乗)に比例する。したがって製造工程によって付随して導入される欠陥を除去できれば、粒界結合力を向上させ、内在亀裂を減少させたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスはベアリング材料として高い疲労強度を持つことが期待される。疲労寿命は図16の転がり疲労試験機によって評価した。セラミックスプレートの供資材の上にベアリ



平板疲労寿命測定結果(荷重250kgf)

図17 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスベアリング材料の疲労寿命の向上；疲労寿命測定を開始した時点から現在までの1年間に5000倍に向上

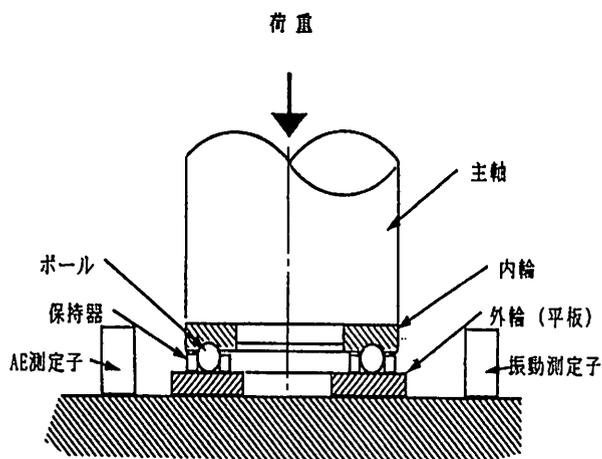


図16 セラミックスベアリングの疲労寿命の測定装置

ング鋼球3個を載せて、所定の荷重をかけ、毎分1600回転で回転させた。研究開発開始から約1年間における疲労寿命の向上結果を図17に示す。約5000倍の寿命の向上が達成された。研究開始当初の低い寿命は製造プロセスに依存する材料欠陥および加工欠陥に因るものである。現在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスはHIP処理によってほとんど無気孔となっている。これらの欠陥の除去が可能となったため、250kgf荷重でベアリング鋼の疲労寿命である100時間を超える170時間の高い疲労強度を達成している。現在セラミックスベアリングとしては窒化珪素製のものが使用されている。雰囲気焼結や高価な原料を用いなければならないためコスト低減には自ずから限界があると考えられている。欠陥サイズを格段に減少できるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ナノコンポジットセラミックスはベアリング材料として格好の材料となるであろう。

## 6. まとめ

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC系およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスの作製方法と強度向上のメカニズムについて検討した。また、セラミックスベアリングへの応用について言及した。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC系については主としてホットプレス焼結によるため強度向上の点で興味ある材料であるが工業的な利用は制限されざるを得ない。常圧焼結によっても作製可能であるが2000℃の高温下での雰囲気焼結が必要となる。

これに対し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスはZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>準安定固溶体超微粒子をコーティングしたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を出発原料とすることにより、常圧、大気雰囲気中で緻密化できる。ZrO<sub>2</sub>粒子とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子のセミコヒーレント結合によって粒界結合力は向上する。この結果、曲げ強度が850MPa、HIP処理によっては1.2GPaまで向上する。ナノコンポジットセラミックスの強度は粒界結合力の向上による内在亀裂のサイズの減少によっていることがシミュレーション結果から推察される。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系セラミックスは高い疲労寿命を有し、セラミックスベアリングの材料として優れていることが明らかとなった。

## 謝辞

本研究は、中小企業庁補助事業およびNEDO地域コンソーシアム研究開発事業の一環として実施されたものである。また、透過型電子顕微鏡観察においては大

阪府立大学工学部の森井賢二教授、津田 大助手にご協力いただいた。関係のみなさんのご支援に感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) K. Niihara and A. Nakahira, pp.919-926 in Proceedings of the Third International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
- 2) K. Niihara, A. Nakahira, G. Sasaki and M. Hirabayashi, pp.124-134 in Proceedings of the International Meeting on Advanced Materials, Vol. 4. Materials Research Society, Tokyo, Japan, 1989.
- 3) K. Niihara and A. Nakahira, pp. 637-664 in Advanced Structural Inorganic Composites. Edited by P. Vincenzini. Elsevier Scientific Publishing Co., Trieste, 1990
- 4) K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn., 99 [10] 974-982 (1991)
- 5) J. Zhao, L.C. Sterns, M.P. Harmer, H.M. Chan and G.A. Miller, J. Am. Ceram. Soc. 76 [2] 503-510 (1993)
- 6) I. A. Chou, H.M. Chan and M. P. Harmer, J. Am. Ceram. Soc., 81 [5] 1203-1208 (1998)
- 7) I. Levin, W.D. Kaplan and D. G. Brandon, J. Am. Ceram. Soc., 78 [1] 254-256 (1995)
- 8) M. Sternitzke, B. Derby and R. J. Brook, J. Am. Ceram. Soc., 81 [1] 41-48 (1998)
- 9) T. Ohji, Y. K. Jeong, Y. H. Choa and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., 81 [6] 1453-1460
- 10) S. Inamura, H. Miyamoto, Y. Imaida, M. Tagawa, K. Hirota and O. Yamaguchi, J. Mat. Science, 29, 4913-4917 (1994)
- 11) S. M. Lakiza and L. M. Lopato, J. Am. Ceram. Soc., 80 [4] 893-902 (1997)
- 12) M. L. Balmer, F. F. Lange and C. G. Levi, J. Am. Ceram. Soc. 77 [8] 2069-2075 (1994)
- 13) H. Kume, Y. Nishikawa, S. Inamura, H. Miyamoto, T. Kato and T. Maeda, in Proceedings of American Ceramic Society 101st Annual Meeting, Indiana Convention Center & RCA Dome, Indianapolis (1999)

# クロム代替めっきとクロズドプロセス開発の試み

## *Closed Systems of Alternative Platings for Hexavalent Chromium Plating*

横井 昌幸 \*  
Masayuki Yokoi

中出 卓男\*  
Takuo Nakade

佐藤 幸弘\*  
Yukihiko Sato

森河 務\*  
Tsutomu Morikawa

(1999年9月10日 受理)

キーワード：クロム代替めっき，6価クロム，硬質クロム，装飾クロム，ニッケル系合金めっき，  
クロズドシステム，イオン交換膜，犠牲陽極分解剤，耐食性，

### 1. はじめに

クロムめっきは，耐食性，耐摩耗性，保油性，耐指紋性，離型性など極めて優れた特長を持ち，全面的に代替できるめっき技術の開発は容易ではない。用途，機能に応じて各種代替技術を併用して使っていくことになる。この場合，従来法のクロムめっきは，生産現場での労働安全衛生の観点から，“直接6価クロムに触れない設備にする”などの形で対処していくべきものと考えられる。

ここではクロム代替めっきの動向について概略紹介するとともに，クロム代替めっきの例として当所で行っている電気Ni-P合金めっきとNi-W合金めっきの無廃浴化の試み，および3価クロムめっき浴からのCr-P-C合金めっきについてその特長と課題を紹介する。

### 2. 6価クロムめっき規制の趨勢

1988年6月，米国環境保護局とボーイング社が6価クロム排除計画(The Chromium Elimination Program;)を実施し，クロムめっきの代替技術開発，めっき工程からミストとして排出される6価クロムの濃度規制がスタートした。<sup>1)</sup> 6価クロムが皮膚アレルギー(クロマト潰瘍)を引き起こし，発ガン物質として疑われるためである。当初の6価クロムミストのスクラバーからの排出規制目標値は0.001mg/m<sup>3</sup>(排気量100m<sup>3</sup>/min.の場合)であったが，最終的に硬質クロムめっきと陽極酸化処理では0.030mg/m<sup>3</sup>あるいは0.015mg/m<sup>3</sup>(1997

/1/25)，装飾クロムめっきでは0.010mg/m<sup>3</sup>あるいはめっき液の表面張力45dynes/cm(1996/1/25)となり，現在可能なミスト防止剤使用，スクラバー洗浄，フィルターの使用で達成できる値になっている。<sup>2)</sup> 欧州議会草案，「車両の廃棄回収に関する指導」(1996/7)のなかにも次の一文がある。“2002年以降販売される車両からPb, Hg, Cd, 6価クロム，塩ビを使用しない。”これは指導という意味であり命令というものではないが，性能的にもコスト的にも同等な代替技術が確立されれば強制力のある規制が制定されることが考えられる。

### 3. クロムめっき代替技術の動向

6価クロムを用いる表面処理の内，硬質クロムめっきは，航空機メーカー，自動車メーカー等が代替プロセスを検討中であるものの，性能的，コスト的に代替出来る優れた皮膜は未だにない。しかし，一部の機能で満足できる用途では，他の湿式合金めっき，乾式めっき，溶射皮膜などに代替しているものもある。種々のクロムめっき代替技術を表1に示す。

湿式めっきでは，ニッケル系合金めっき，複合めっきがすでに用いられ，3価クロム浴からのクロムめっきは現在開発中である。乾式法では各種PVD膜<sup>3)</sup>，CVD膜，溶射皮膜などがある。湿式法は一般に設備コストが安価で，大面積，連続製造が可能で成膜速度も速い。乾式法はTiN, CrN, DLCなど湿式法では不可能な皮膜作製が可能であるが，一般に設備コストが大きく，バッチ式製造が基本で皮膜の付き回りに方向性がある，素材温度を高くする必要があるなどの問題がある。

\* 評価技術部表面化学グループ

表 1. 各種クロムめっき代替技術

湿式めっき	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ni系合金めっき; Ni-P, Ni-B, Ni-P-B, Ni-W, Ni-W-B, Ni-W-P, Ni-Sn-Co など Ni-W は内部応力が大きく、厚くなるとクラック</li> <li>• Cr(三価); 浴不安定で厚付け難, 研究例では Cr-P-C めっきの 50<math>\mu</math>m 程度のもの有り</li> <li>• 複合めっき; Ni-W-SiC, Ni-W-SiO<sub>2</sub>, Ni-SiC (エンジンシリンダー内面) など 耐摩耗性良好, 加熱により高硬度, 浴管理難</li> </ul>	
乾式めっき	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 真空めっき (PVD, CVD); ワークサイズ限定, バッチ式, 薄膜, 金属, 酸化物 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 窒化物 (TiN, CrN など)</li> <li>• DLC (Diamond like Carbon)膜; (絞り金型, 機械摺動部), 摩擦係数 0.1, 析出速度 2~3<math>\mu</math>m/hr, 耐熱, 耐熱温度 200<math>^{\circ}</math>C 以下, 付きまわり劣る.</li> <li>• Cathode Arc Plasma PVD<sup>9)</sup>; 高いイオン化効率 (~70%), 従来の PVD (真空蒸着, スパッタリング) より 密着性改善, 多層化が可能, 析出速度; nm/min~数十<math>\mu</math>m/min.</li> <li>• 溶射 (Thermal Spray); 200<math>^{\circ}</math>C 以下, 金属, セラミックスの厚膜, 但し表面はラフ</li> </ul>	

装飾クロムめっきの代替めっきとしては 3 価クロムめっき<sup>9)</sup>, Ni-Sn-Co 合金めっき, Pd めっき, Ni-Pd 合金めっきなどが用いられ始めている。

3 価クロムめっきは欧米では厚さ 1 $\mu$ m 程度までのめっきでかなりの実績がある。日本でも色が黒っぽいことからデザイン的な観点から使用されはじめている。しかし、無電解ニッケルめっきなどと比較して、均一電着性が不十分でパイプものなど内面の耐食性に劣るため、実際の使用にあたっては後処理としてさらに電解クロメートをして用いるなどの工夫が必要である。実績として K 社のトワイライト (黒色 3 価クロムめっき), エンバイロクロムがあり、これらは後処理としてクロメート処理を併用している。欧米で約 200 社、国内で約 50 社が自動車部品のフロントグリル, ホイールなどに、その他、水洗, 金具, ゴルフシャフトなどに用いられている。A 社の製品も欧米で数十社、国内数社で用いられている。

Ni-Sn-Co 合金めっきはクロム色が特長であるが、耐食性に劣り、クロメート処理, 塗装をして用いられる。Pd 系のめっきは耐食性には優れるが、コストは高いものになる。他に PVD による方法もある。

#### 4. クロム代替めっきとしての Ni 合金めっき

##### (1) 無廃浴化の試み

古くからある硫酸銅めっき浴, シアン化銅めっき浴, ワット型ニッケルめっき浴, クロムめっき浴, 亜鉛めっき浴などの単一金属めっき浴は、基本的には廃浴化することなく、半永久的に用いること

ができる。

無電解ニッケルめっき, 無電解銅めっきでは、還元剤の酸化分解生成物である亜リン酸やギ酸を電気透析により除去するプロセスが開発され、既に実用化可能な段階にある。但し、これらのプロセスは複雑で高度な管理技術を要求される。

一方、クロムめっき代替の耐摩耗, 耐食性表面材料として近年盛んに用いられるようになった無電解 Ni-P 合金めっき, Ni-W 合金めっきなどのニッケル系合金めっきは、めっき浴中にめっき反応の副生成物を生じて浴組成が変質するため、頻繁に浴の廃棄が行われる。これらの浴から得られるめっき皮膜の優れた特性を生かして、代替めっきとしてさらに用途を拡大するためには何らかの方法でめっきプロセスをクロズド化する必要がある。

ここではイオン交換膜を用いて無廃浴化した電気 Ni-P 合金めっきプロセスと蟻酸を犠牲性陽極分解剤として、めっき浴を長寿命化した Ni-W 合金めっきプロセスについて紹介する。

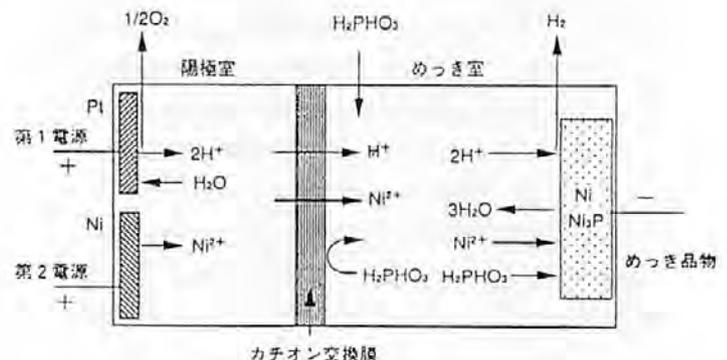


図 1 カチオン交換膜を用いる電気 Ni-P 合金めっきの模式図

(2) カチオン交換膜を用いる電気Ni-P合金めっきプロセス

硫酸ニッケルおよび亜リン酸を主成分とする浴から電気めっきにより容易にNi-P合金めっきを得ることができる。<sup>5)6)</sup> 浴成分としてクエン酸などの有機酸を加えると、均一電着性が良く、皮膜組成も安定する。耐食性も良好で無電解ニッケルの代替としての用途もある。

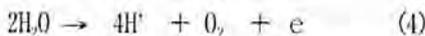
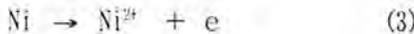
このめっきは陽極に不溶性陽極とニッケル陽極を併用し、特に不溶性陽極をカチオン交換膜でめっき液から隔離している。さらに適宜、亜リン酸を補給することにより、めっき浴中に不要成分を蓄積せず、永久使用が可能になる。図1にこのめっきプロセスの模式図を示す。

図中、カソードで式(1)の亜リン酸の還元反応および式(2)のニッケル析出反応によりめっき浴からニッケルイオン、亜リン酸及び水素イオンが消費される。一方、陽極では、式(3)のNi溶解反応および式(4)の不溶性陽極上の水の酸化反応でニッケルイオンと水素イオンが生成する。

カソード反応；



アノード反応；



ニッケルイオンと水素イオンの消費量に応じて二つの陽極への電流配分を制御するとともに、亜リン酸をその消耗量に応じて直接めっき浴に補給することにより、浴の永久使用が可能になる。実験例を図2に示す。約200時間の連続めっきを行ない、定期的めっき皮膜中のP含有率とめっき液中の水素イオン濃度、ニッケルイオン濃度を測定し、その経時変化を示したものである。これはめっき液中の金属イオンが4回入れ替わる(約4ターン)長期間のめっきに相当するが、皮膜組成、浴組成ともに安定していた。

イオン交換膜を用いるプロセスは、浴成分濃度の厳密な管理、添加剤の陽極での酸化分解防止、めっき浴の安定化などに有用であり、めっき浴の長寿命化のための技術として取り入れていく必要があると考えている。

(3) 犠牲陽極分解剤を用いる電気Ni-W合金めっきプロセス

硫酸ニッケル、タングステン酸ナトリウム、クエン酸を主成分とするNi-W合金めっき浴からは、高温で優れた耐摩耗性を示すNi-W皮膜が得られるが、クエン酸

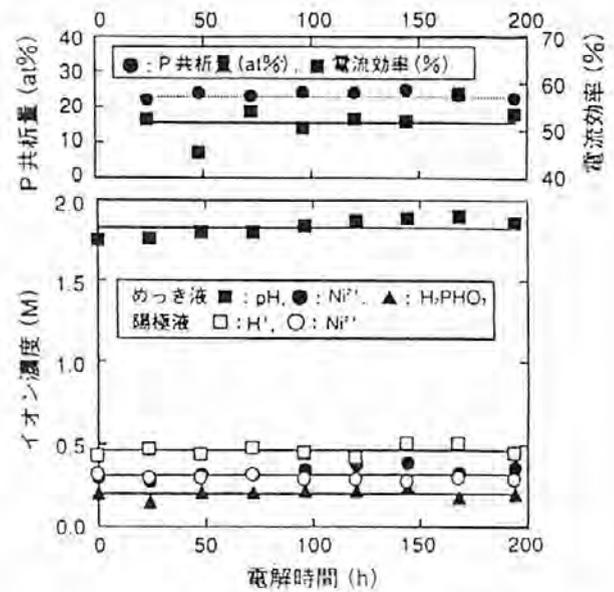


図2 連続電気Ni-P合金めっきのP共析量、析出電流効率、液組成の経時変化

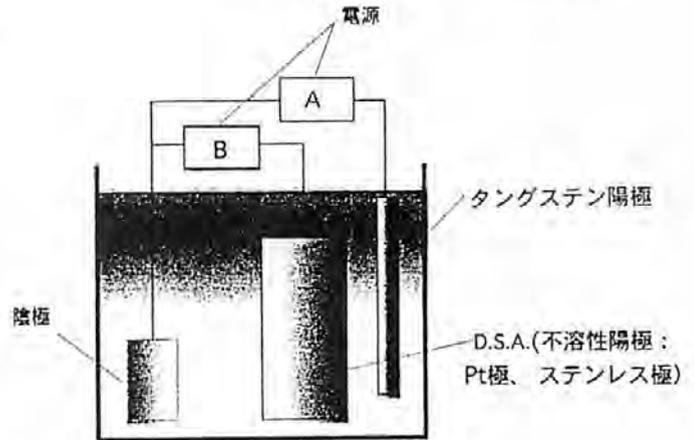


図3 Ni-W合金めっき装置の模式図

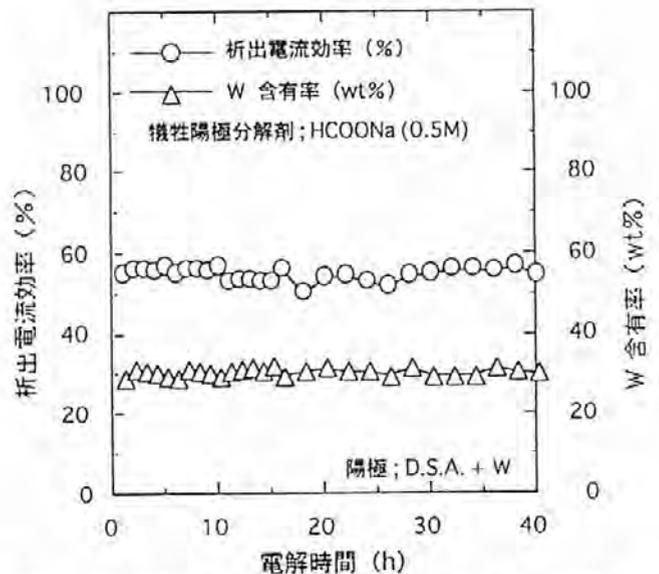


図4 Ni-W連続めっきの析出電流効率とW含有率

が陽極で酸化分解されて複雑な有機性不純物となりめっき皮膜中取りこまれて、めっきが脆くなる。このため、浴は長期使用に耐えない。<sup>7)</sup> この浴に、ぎ酸やしゅう酸などアノードで容易に炭酸ガスと水に酸化分解される化合物を添加すると、浴の主成分であるクエン酸の酸化分解が抑制され、めっき浴の長期使用が可能になる。ぎ酸やしゅう酸は、めっき時にクエン酸に替わって犠牲的に分解されるのでこれを犠牲陽極分解剤と呼ぶ。<sup>8)</sup> このプロセスでは、陽極にはタングステン陽極と白金被覆Ti電極などのDSA電極を併用し、めっき浴成分としてぎ酸ニッケルとぎ酸を補給する。図3にめっき装置の模式図を示す。

表2 Ni-W合金めっきプロセスの物質収支(記号;本文参照)

カソード反応	反応速度(mol/sec)	分担電流(A)
$Ni^{2+}+2e \rightarrow Ni$	$b (=a(1/Q-1))$	$2b(=a(1/Q-1))*96500$
$WO_4^{2-}+8H_2O+6e \rightarrow W+8OH^-$	a	$6a*96500$
$H_2O+e \rightarrow 1/2H_2+OH^-$	X	$X*96500$
アノード反応		
$HCOO^-+H_2O \rightarrow CO_2+H^++2e$	Y	$2Y*96500$
$W+8H_2O \rightarrow WO_4^{2-}+8H^++6e$	a	$6a*96500$
補給		
$Ni(HCOO)_2 \rightarrow Ni^{2+}+2HCOO^-$	b	
$HCOOH \rightarrow H^++HCOO^-$	$c (=K b)$	

<補給条件> ぎ酸とぎ酸ニッケルの補給速度比;  $K = c / b$

表2にNi-W合金めっきプロセスにおけるカソード反応とアノード反応、および補給を含む物質収支を示す。カソードでは、Ni-W合金析出および水素発生反応が起こり、 $Ni^{2+}$ 、 $WO_4^{2-}$ が消費される。アノードでは、Wが溶解して $WO_4^{2-}$ が生成するとともにぎ酸イオンが酸化分解される。Ni-W析出量、析出効率に応じて、適当な比率でぎ酸ニッケルとぎ酸をめっき浴に補給することにより、原理的に長期使用が可能になる。

ぎ酸ニッケルとぎ酸の補給速度比(K)は次式によって表わされる。

$$K = -1 + (1 - E_p) (1 + 2Q) / \{E_p(1 - Q)\}$$

\*W含有率;  $Q = a / (a + b)$ , \* Ni-W合金の析出効率;

$$E_p = (2b + 6a) / (2b + 6a + X)$$

a; W析出速度, b; ニッケル析出速度, c; ぎ酸補給速度, X; 水素析出速度

図4に実験の一例を示す。40時間の連続めっきを行ない、その間のNi-W合金めっきの析出電流効率、およびW含有率の経時変化を調べたものである。この間に浴中のニッケルとタングステンが補給薬品により2回入れ替わっている(約2ターン)。この連続めっき中に、沈殿物の生成、浴の濁りが生じることもなく、析出効率、W含有率の安定した良好な皮膜が得られた。

(4) ニッケル系合金めっきの腐食挙動

クロムめっきはきわめて耐食性が良く、代替めっきとして用いられ始めている各種ニッケル系合金めっきの耐食性を評価しておくことは特に重要である。これらニッケル系合金めっきの腐食挙動を電気化学的手法でクロムめっきおよびクロム系合金めっきと比較した結果を述べる。

図5、図6にはそれぞれNi-P系、Ni-W系合金めっきのアノード分極曲線を示す。

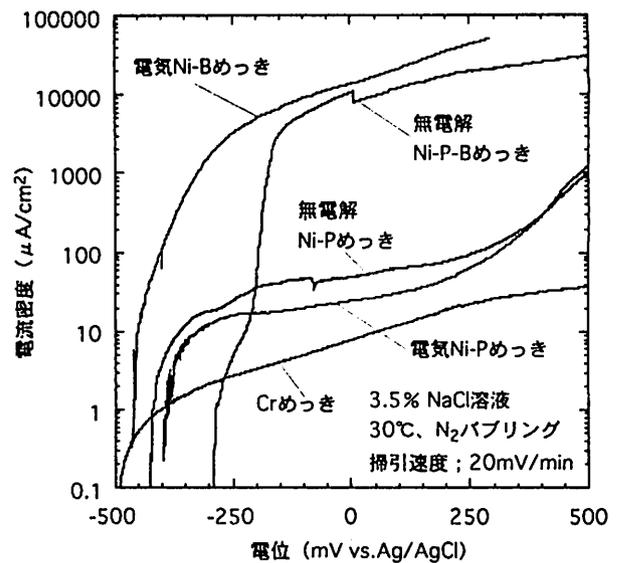


図5 Ni-P系合金めっきのアノード分極曲線

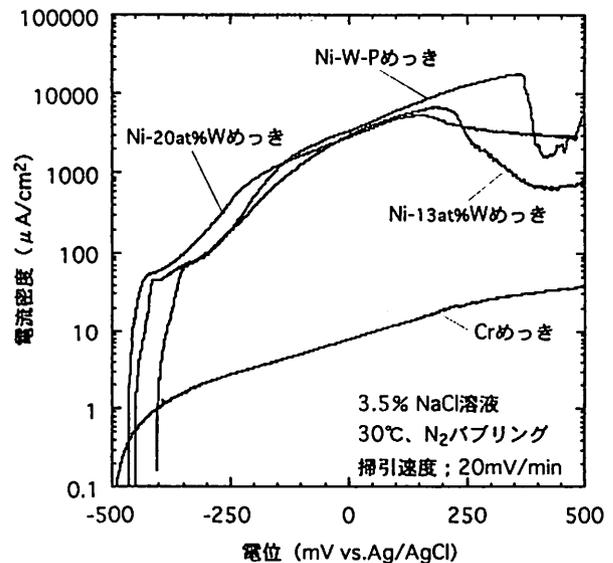


図6 Ni-W系合金めっきのアノード分極曲線

30°Cの3.5%NaCl水溶液にめっきした鉄片を浸漬して5分間放置し、各めっき皮膜の自然電位を求めた後、20mV/min.の掃引速度で+500mVvs. Ag/AgCl まで分極測定した結果である。

電気Ni-P、無電解Ni-Pはほぼ同じ分極挙動を示し、広い電位範囲でアノード電流密度は小さい。その表面を観察すると直径1μm以下の無数の孔が観察される。

図7に無電解Ni-P、電気Ni-PおよびNi-W合金めっきの断面を示す。厚さ約20μmほどのめっき層の断面を観察すると孔はめっき層内面にまで深く発達し、めっき層を貫通するものも観察される。無電解Ni-Pおよび電気Ni-Bめっきでは光沢ニッケルめっきと同様にアノード分極により急激に電流が増加し活性溶解する。これらではめっき層を貫通する孔は認められず、全面腐食する。Ni-WおよびNi-W-P合金めっきのアノード分極曲線はほぼ同じ形状であり、アノード電流密度はNi-Pのそれと比較し大きい。電流の急激な立ち上がりは認められず、逆に+300mVを越えると小さくなる。めっき表面にはやはり多くの孔が認められ、その孔径はNi-Pのそれより大きい。

試験液に空気を吹き込みながら測定すると、いずれのめっき皮膜でも分極曲線のアノード電流密度はN<sub>2</sub>脱気の場合とほぼ同じであるが、孔食を発生するものではその径は大きく、数は少なくなる。

比較のため、図5にはCrめっきのアノード分極曲線を示してある。クロムめっきでは電流の振動、急激な増加はみられず、孔食は発生しない。図には示さないがSUS304では小さな電流振動を経た後、+450mV付近で急激に立ち上がり直径数10μmの孔食を発生する。

Ni-PおよびNi-Wめっきはクロムめっきほど十分な不動態皮膜を生成せず、比較的卑な電位領域で既に微細な孔食を発生する。それゆえNi/Crめっきのようにめっき層を積層したり、皮膜組成を傾斜的に変化させたりして、何らかの深さ方向の腐食防止対策をする必要がある。

### 5. 3価クロム合金めっき

装飾クロムめっきでは3価クロム浴の使用が可能になっているが、これを厚づけることには成功していない。一般にクロム酸化物を皮膜中に巻き込んで表面が粗化し、金属クロムを継続して析出させられないと考えられている。ここでは比較的高い析出電流効率が得られるグリシン錯体浴<sup>9)</sup>をベースとし、さらに強い還元作用を持つ次亜リン酸を添加し

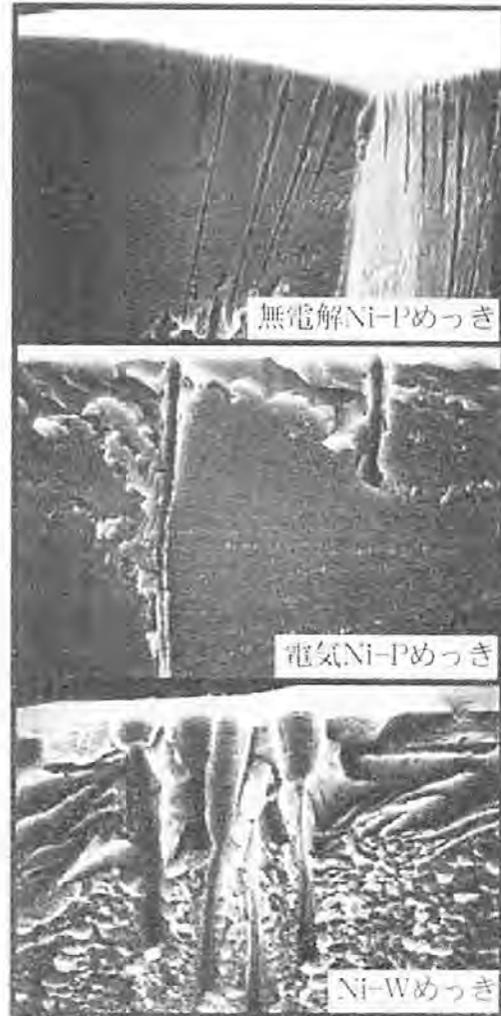


図7 アノード分極処理後のNi系合金めっき皮膜の断面 5μm

て、3価クロムイオンからのCr析出反応を容易にすることにより、比較的厚いCr-P-C合金めっきを得た例を紹介する。<sup>10)11)</sup>

めっき浴組成を表3に示す。次亜リン酸はP供給源であり、グリシンはC供給源である。アノードでの次亜リン酸の酸化分解、3価クロムの6価クロムへの酸化を防止するため、カチオン交換膜でめっき浴を不溶性アノード(Pt板)から隔離してある。この方法で得られためっき皮膜の断面写真を図8に示す。厚さが約50

表3 Cr-P-C合金めっき液組成とめっき条件

めっき液成分	濃度(g/l)	めっき条件
塩化クロム	150~300	pH: 0.4~2.8 電流密度: 10~15A/dm <sup>2</sup> 浴温: 20~50°C
次亜リン酸ナトリウム	0~40	
ホウ酸	30	
グリシン	25~50	
硫酸アンモニウム	116	

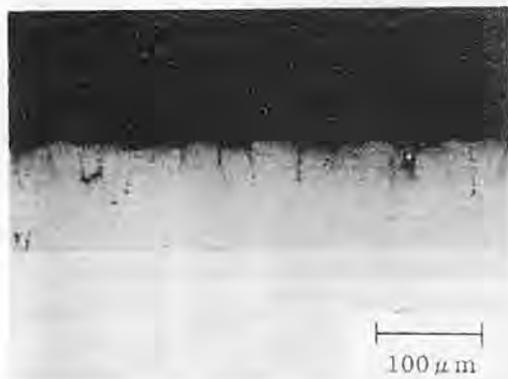


図8 Cr-P-C合金めっき皮膜の断面写真

μmまでは比較的緻密な皮膜で、それ以上ではデンドライト状の析出物になった。XPS測定によれば、皮膜中のPおよびCはそれぞれ金属リン化合物および金属炭化物として存在し、皮膜はCr-P-C合金であることが確認されている。

図9にCr-P-C合金めっき皮膜の加熱処理温度による硬度変化を示す。従来法によるクロムめっきが加熱処理温度の上昇とともに軟化するのに対し、このめっき皮膜は、徐々に硬くなり、800℃の処理でも1500HVを維持している。

このめっき皮膜は耐食性も優れており、塩酸、硫酸、王水などにも容易には溶けない。図10に各種酸中での腐食減量を従来クロム皮膜と比較して示す。加熱処理した皮膜でも同様の結果が得られている。この良好な耐食性は皮膜中のP、Cが優先的に溶解して表面酸化物層内のCrが濃縮されることに起因すると考えている。

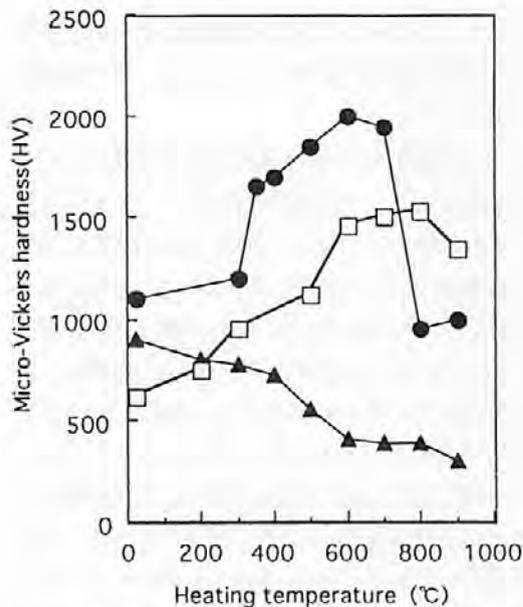


図9 熱処理温度によるめっき皮膜硬さの変化

- Cr-P-C合金めっき (皮膜組成: P:2.0at%, C:2at%)
- Cr-C合金めっき (シュウ酸浴, 皮膜組成: C:14.6at%)
- ▲ Crめっき (サージエント浴)

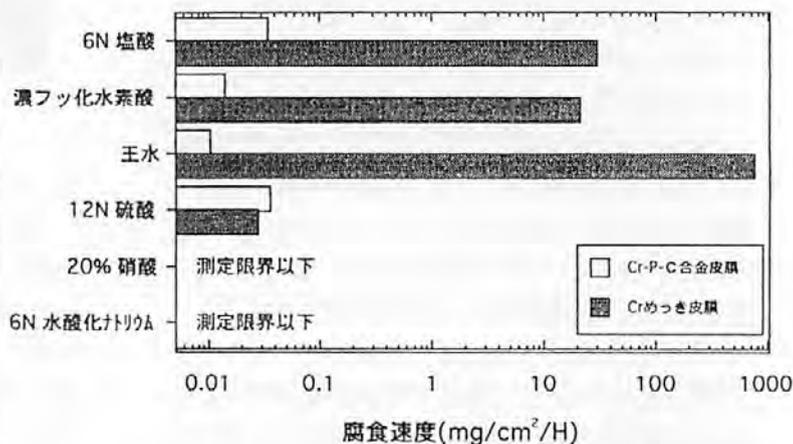


図10 Cr-P-C合金めっき皮膜およびCrめっき皮膜の各種溶液による腐食速度の変化

### 5. おわりに

これまで“膜の管理が容易ではない”という理由で、めっき浴へのイオン交換膜の導入は一般的ではなかったが、複雑な構造のめっき浴ではこれにより浴管理が容易になり、さらに従来法では不可能であった膜形成が可能になる。また、クロム代替めっきとして用いられ始めているニッケル系合金めっきは、容易に孔食を起こし、クロムめっきあるいはクロム系合金めっきと比較して、耐食性の観点からは明らかに劣る。一方、3価クロムめっき浴からの合金めっきは従来法によるクロムめっきを凌駕する耐食性能を持ち、さらに研究開発の進展が期待される。

顧客ニーズの多様化からめっきの多品種少量化が進むとともに、環境問題に対応すべく新たなめっき技術

の開発が進められており、めっきの種類、技術そのものも多様化している。またスラッジ処理など環境保全、資源の有効利用に関連する技術課題も難題である。めっき業は典型的な受注型産業であり、企業規模も中小零細が大半を占める。このため個々の企業で新しいめっき技術の開発を行うことは容易ではない。めっき材料メーカー、公設研究機関、大学を含めて衆知を集めた研究開発を進める必要がある。現在は“大変面倒な時代”ではあるが、苦しみながらも創造性を発揮できる“本当の技術”の時代であり、そこから生まれた諸技

術は国際的にも通用する有用なものとなる。

着実な省資源，省エネルギー，リサイクルの技術開発を押し進め，地球に優しい製品作りをする資源循環型社会へと進みたいものである。

#### 参考文献

- 1) EPA: 「Final Air Toxics Rule For Chromium Emissions from Hard and Decorative Electroplating and Anodizing Operations, Nov.15,1994」
- 2) D.A,Newton:Plat.& Surf.Fin.:83(3),32(1996)
- 3) B.Lee: Plat.and Surf.Fin.:84(3),32(1997)
- 4) 松浦大規；表面技術，49,215(1998)
- 5) T.Morikawa,M.Yokoi,Y.Fukumoto,T.Iwakura: Electrochimica Acta, 42,115(1997)
- 6) 森河 務，中出卓男，横井昌幸:表面技術，43,353(1992), 46,653(1995)
- 7) 榎本英彦，小見崇：合金めっき,p130,日刊工業新聞社(1987)
- 8) 横井昌幸，中出卓男，石田幸平，佐藤幸弘，森河 務:The 5th Asian Surface Finishing Forum (1998, ソウル)
- 9) S.Hoshino,H.A.Laitinen,G.B.Hoflund: J.Electrochem.Soc.,133,681(1986)
- 10) 中出卓男，佐藤幸弘，森河 務，横井昌幸: 表面技術，49,980(1998)
- 11) T.Nakade,Y.Sato,T.Morikawa and M.Yokoi:AESF/SFSJ Advanced Surface Technology Forum,P169(1998)



# 技 術 論 文



# 大出力炭酸ガスレーザによるアルミナセラミックスの 溶接

## *High Power CO<sub>2</sub> Laser Welding of Alumina Ceramics*

野口修一\* 阿部信行\*\*

Shuichi Noguchi Nobuyuki Abe

(1999年9月6日 受理)

Fundamental characteristics of high power CO<sub>2</sub> laser welding of 87% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics were investigated in order to develop a joining technique for thick ceramics. It was found that a penetration depth of 20 mm was possible at a welding speed of 6.5 mm/sec and a laser power of 10 kW. The porosity ratio was lower at lower input power, and there was a tendency for the porosity ratio to further decrease as the welding speed decreased at the same input power. The bending strength decreased as the porosity ratio increased. Porosities, in particular large porosities at bead center, were found to influence greatly the bending strength of welded joints of alumina ceramics. The root bending strength of butt weld of the 4 mm thick plate had the same value as the base material.

キーワード：大出力炭酸ガスレーザ，レーザ溶接，同軸シールドガスノズル，アルミナセラミックス，溶込み深さ，貫通溶接，アンダーフィル，曲げ強さ，ポロシティ

### 1. 緒言

セラミックスは、耐熱性、耐食性、耐摩耗性などの点で、他の材料に比べて非常に優れており、これからの技術革新の担い手として、金属やプラスチックに次ぐ第三の素材として期待されている。しかし、セラミックスは硬くて脆いため、金属材料に比べ加工性が悪く、その加工技術は材料開発の進展に対して十分追随していないのが現状である。特に、接合技術は大きく立遅れており、そのため材料の利用範囲が大幅に制限されている場合もある。セラミックスの接合法としては、これまでに各種方法が開発および研究されているが、接合強度、耐熱性、気密性、生産性に優れ、すべてのセラミックスに適用できる接合法はいまだ開発されていない。セラミックスは一般に高融点であるため、こうした熱加工に用いる熱源としては電子ビーム<sup>1)</sup>、レーザ<sup>2)</sup>などの高エネルギー密度熱源に限定され、これらの接合法のひとつにレーザによる熔融溶接法<sup>3-9)</sup>がある。この方法により、金属材料と同様に熔融溶接ができれば、接合部が母材と連続であり、適用範囲も限定されず、接合能率が極めて高

いなどの点からは理想的な接合方法といえる。

本研究では、厚板セラミックスを溶接構造材料として扱うことのできる接合技術の確立を目的として、大出力CO<sub>2</sub>レーザを用い溶接ビード特性を調べた。

### 2. 実験方法および供試材

溶接には、定格出力 15kW の CO<sub>2</sub> レーザ装置（ビーム外径：約 70mm, M 値（ビーム外径/ビーム内径）：1.5）を用い、アラタレーザ収束システム A 型<sup>10)</sup> (F10, スポット径：約 0.8mm) を使用して、 $a_b$  値 (= 試料位置/焦点位置) 0.997 および 1.006 で溶接を行った。溶接用ノズルには、プラズマ除去の効果は少なくなるが、レーザビームをセラミックスの蒸気およびガスからシールドするため同軸にガスを吹き付ける同軸シールドガスノズルを主として用いたが、溶接ビード特性を調べる実験では、従来の金属の溶接によく使われ、プラズマを除去するために熔融池後方より真横にガスを吹き付けるアシストガスノズル<sup>11)</sup> を用いた場合との比較検討も行った。アシストガスの流量は 0.18l/sec で、同軸シールドガスおよびアシストガスとしてはどちらも He ガスを使用した。セラミックスをレーザ溶接する場合、全く予熱せずに溶接を行ったり、予熱温度が低すぎると、レーザを照射した瞬間

\* 生産技術部レーザ加工グループ

\*\* 大阪大学接合科学研究所

に熱衝撃により割れが生じる。そこで、図1に示すように、炉の側面より挿入したガスバーナで試料裏面を加熱することにより、レーザを照射しても割れの発生しない温度( $T_p=1300K$ )<sup>9)</sup>まで試料を均一に予熱し、炉中溶接を行った。なお、ノズルが炉の中を走行できるように炉の上部は開放構造になっている。溶接終了後、試料を1300Kに保持しながら溶接炉から電気炉に移し換え、1300Kで1時間保持した後、1時間に100Kの割合で室温まで徐冷した。

本実験に用いたセラミックスは87%  $Al_2O_3$ セラミックスで、その組成を表1に示す。試料の寸法は、炉の大きさによる制約のため、長さ80mm、幅40mmで、板厚は4~20mmのものを用いた。また、突合わせ溶接には、幅20mmのものを2枚突き合わせて溶接を行った。

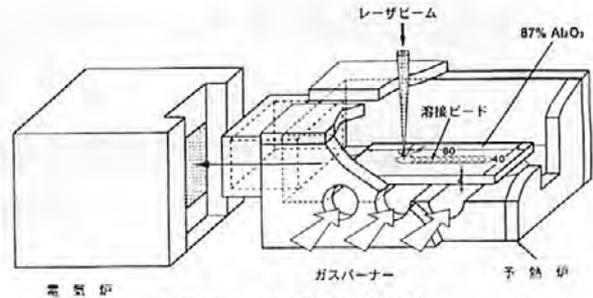


図1 装置の概略図  
Schematic diagram of welding system

表1 供試材の化学組成  
Chemical composition of 87%  $Al_2O_3$ .

	$Al_2O$	$SiO_2$	$MgO$	$CaO$
87% $Al_2O_3$	87	10	2	1

### 3. 実験結果および考察

#### (1) 各種溶接条件によるビード特性 (ビードオンプレート)

大出力レーザによる溶接特性を調べるために、溶接速度( $v_b$ )とレーザパワー( $W_b$ )を変化させ、部分溶込み溶接を行った。図2は、アシストガスノズルを用いた場合の各溶接速度におけるレーザパワーに対するビード断面を示す。溶接速度6.7mm/sの場合、レーザパワー3.5~10kWの範囲内では、ワインカップビードで余盛りビードを形成しているが、ポンド部にかかなり大きなポロシティが発生している。溶接速度13.3mm/sの場合、レーザパワーの増加とともに余盛りは生じなくなり、10kWで

はアンダーフィルビードとなっている。また、溶接速度26.7mm/sの場合、ビード形状はくさび形で、スパッタが多く発生するため、すべてのビード表面にアンダーフィルが発生している。

図3は、アシストガスノズルを用いた場合の各溶接速度における、レーザパワーと溶込み深さ( $h_p$ )の関係を示す。溶接速度6.7mm/sの場合、レーザパワー10kWで最大溶込み深さ20mmが得られた。また、それぞれの溶接速度において、レーザパワーの増加にともないプラズマが発生し、その発生したプラズマがレーザパワーを吸収すること、および、ビームホール壁面にレーザ熱エネルギーが吸収されることの2つの作用によって穿孔に必要なエネルギーが減少するために、溶込み深さは直線的

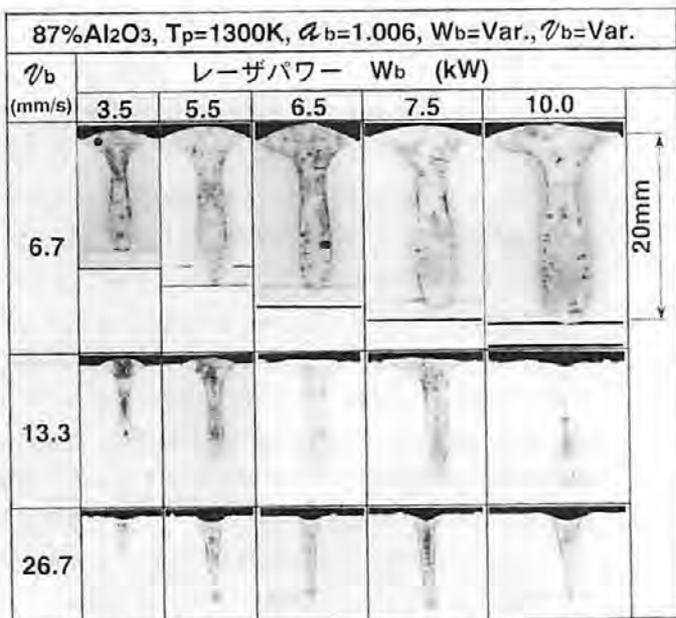


図2 部分溶込み溶接における溶接ビード特性  
Cross sections of partial penetration bead at various laser powers and welding speeds used assist gas nozzle.

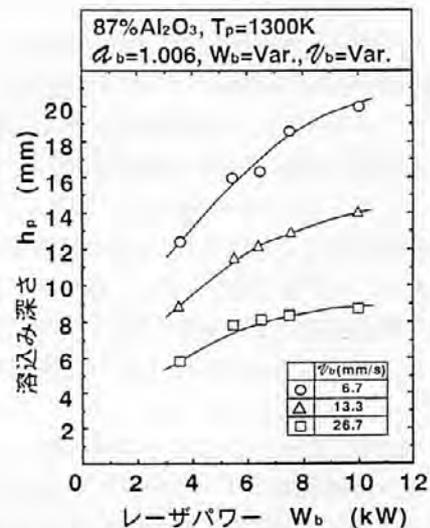


図3 各種溶接速度におけるレーザパワーと溶込み深さの関係  
Relation between penetration depth and laser power in various welding speeds used assist gas nozzle.

には増加せず、飽和する傾向にある。

図4は、アシストガスノズルおよび同軸ガスノズル各々を用いた場合の、板厚4mmのビードオンプレート溶接におけるビード形状に及ぼすレーザーパワーと溶接速度の関係を示したものである。なお、同軸ノズルのガス圧(P)は40mm aq.である。レーザーパワーと溶接速度の関係はガスノズルの違いにかかわらず、得られたビード形状によって3つの領域に分けることができる。まず、溶接速度に対してレーザーパワーが不足するため、板厚4mmを貫通できずに部分溶込み溶接となるのが領域(I)である。次に、板厚4mmを貫通するが、アンダーフィルが生じないビードになる領域(II)と、板厚4mmを貫通するには過大なレーザーパワーのため、スパッタなどが生じて、表ビードがアンダーフィルになる領域(III)に分けることができる。これらの領域について、アシストガスノズルと同軸ガスノズルを用いた場合を比較すると、同軸ガスノズルを用いた場合、プラズマ除去が不十分なため、アシストガスノズルを用いた場合に比較して、溶込み深さが少し浅くなり(I)の領域は高レーザーパワー側にずれる。また、アンダーフィルのないビードの得られる領域(II)は、溶接速度の低速域で高レーザーパワー側に広がることわかった。

図5は、貫通ビードが得られしかもアンダーフィルの生じない領域(II)において、溶接速度とレーザーパワーを変化させて得られる溶接ビードの横断面を示したものである。溶接速度が速く、レーザーパワーが高い場合、溶接ポンド部近傍にみられるポロシティの他に、ビード中

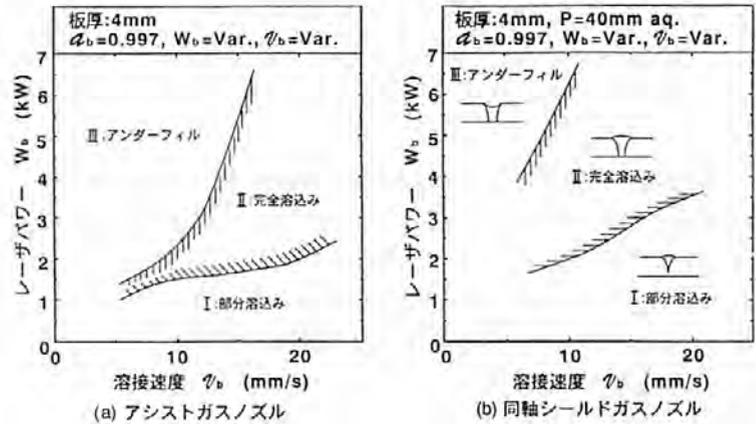


図4 アシストガスノズルおよび同軸シールドガスノズルを用いた板厚4mmの溶接ビード特性  
Bead shape regions determined by the welding speed and laser power.

央部に引け巣状の大きなポロシティが見られる。このビード中央部に生じる引け巣状の大きなポロシティは、溶接速度およびレーザーパワー共に低くなるにつれ発生しなくなり、ポンド部近傍にも大きなポロシティは発生していない。

図6は、図5と同じ領域(II)において得られる溶接ビードについて、溶接欠陥(ポロシティなど)の発生率(=ビード横断面におけるマクロ的に見える溶接欠陥の総断面積/溶融断面積)を示したものである。従来のアシストガスノズルを用いた場合には、ポロシティ発生率( $R_{sp}$ )が10%以上と大きな値を示しているが、これは炉中溶接という構造上の制約のため、アシストガスの溶融部への巻き込み現象が生じたため、このようにポロシティ発生率が大きくなっていると思われる。一方、同軸ガスノズルを用いた場合、ポロシティの発生は少なくなっ

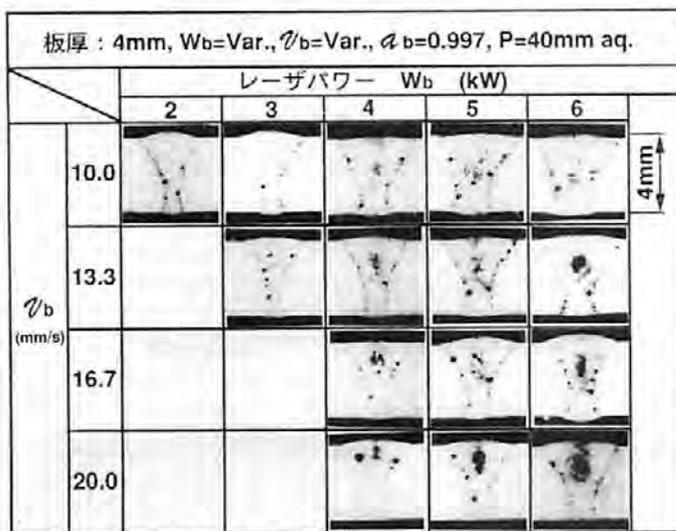


図5 板厚4mmの貫通溶接における溶接ビード特性  
Full penetration bead cross sections at various laser powers and welding speeds used coaxial shield gas nozzle.

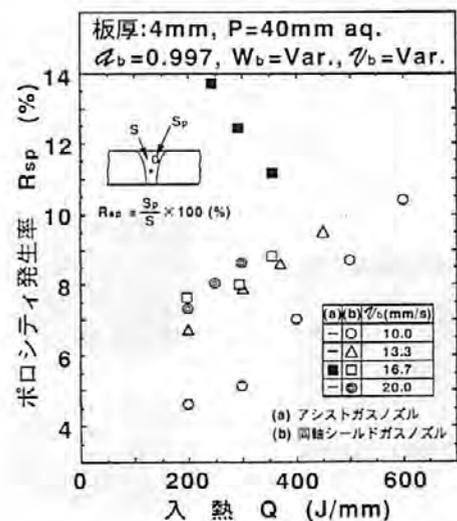


図6 入熱量とポロシティ発生率  
Porosity ratio at various input powers and welding speeds.

おり、入熱量を小さくするほどポロシティ発生率は小さくなっている。また、同じ入熱量でも溶接速度が遅いほどポロシティの発生率は小さくなる傾向にあった。

(2) 溶接継手の曲げ強度に及ぼす溶接欠陥の影響

溶接部の強度評価を行うために、JIS R 1601に準拠し4点曲げ試験により曲げ強度を求めた。厚さ4mmの試験片を用いて板幅40mmの中央部に溶接を行い、溶接スタート部およびクレータ部等を除いて、幅4mm×長さ40mmの曲げ試験片をダイヤモンドカッターで切り出した。切りだした試験片の上下面(ビード表面および裏面)は、平面になるように余盛りビードを削除し、試験片の稜は丸めた。なお、試験はビード形状、ポロシティの分布状態を考慮し、表曲げおよび裏曲げ試験を行った。

図7は、溶接速度10mm/sおよび20mm/sにおけるポロシティ発生率と曲げ強度( $\sigma$ )の関係を示す。母材強度は190~280MPaで、ポロシティの増加とともに曲げ強度は低下している。溶接速度10mm/sの場合、裏曲げと表曲げとで強度の差はあまりなく、共にポロシティの増加とともに曲げ強度は低下する傾向にある。一方、溶接速度20mm/sの場合、裏曲げと表曲げとでは大きな強度差が生じている。裏曲げの場合母材強度とほぼ同程度の強度が得られているが、表曲げでは裏曲げ強度の約半分程度の強度しか得られていない。

図8は、4点曲げ試験を行った結果、ビード断面中央部で破断した破断面のSEM写真を示す。溶接条件は、溶接速度20mm/s、レーザパワー5kWである。破断面上部には、激しい湯の変動、蒸発・スパッタリング等による溶接凝固時の湯不足によって生じた、引け巣状の大きなポロシティの発生が見られる。その壁面は、金属の場合にみられるシュリンケージキャビティの壁面に類似している。一方、破断面下部には、大きなポロシティ等とはから、表曲げの場合、ビード断面上部に生じた引け巣状の大きなポロシティ部で応力集中が起こり、これが表曲げ強度の低下の要因になったものと思われる。アルミ



図8 曲げ試験による破断面のSEM写真  
SEM photograph of fracture surface caused by bending test.

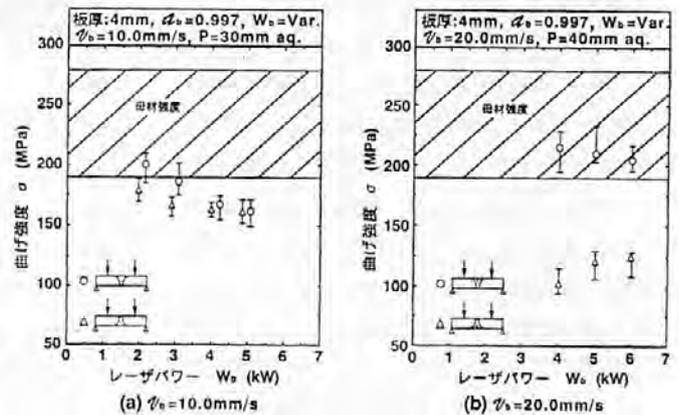


図7 ポロシティ発生率と曲げ強さの関係  
Relation between bending strength and porosity ratio used coaxial shield gas nozzle.

ナセラミックスの溶接継手強度にはポロシティ、特にビード中央部に生じる引け巣状のポロシティが大きく影響を及ぼしているものと考えられる。

(3) 突合わせ溶接による溶接特性

板厚4mmの2枚の板を、同軸ガスノズルを用いて突合わせ溶接を行った。図9は、溶接速度10mm/sおよび20mm/sにおいて、レーザパワーを2~6kWに変化させた場合に得られるビード横断面を示したものである。突合わせ溶接においても、この条件範囲ではビードオンプレート溶接とほぼ同様のビード形状が得られ、アンダーフィルは生じていない。ポロシティの発生は、同様にポンド沿いに見られる。また、溶接速度10mm/sにおいては、ビード中央部に生じる引け巣状のポロシティは発生していないが、溶接速度20mm/sの場合には、ビードオンプレート溶接と同様にビード中央部に生じる引け巣状の大きなポロシティが発生している。

図10は、突合わせ溶接におけるレーザパワーと曲げ強度の関係を示したものである。溶接速度10mm/sの場合、表曲げと裏曲げの強度の差はあまり大きくなく、レーザパワーの増加とともに曲げ強度は低下する傾向に

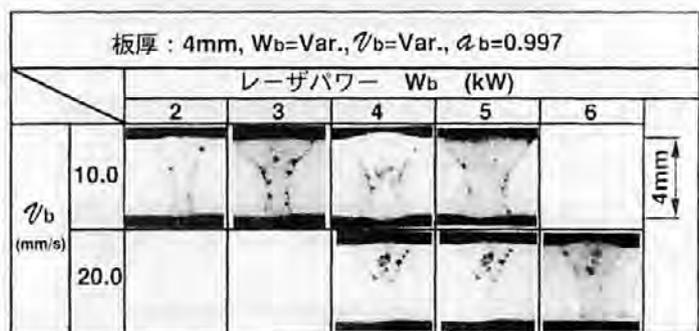


図9 突合わせ溶接におけるビード横断面  
Cross sections of butt weld bead used coaxial shield gas nozzle.

ある。一方溶接速度 20mm/s の場合、ビード断面中央上部に引け巣状の大きなポロシティが生じているため、表曲げではビード中央部に生じる引け巣状の大きなポロシティ部での応力集中のため強度は大きく低下したと思われる。これに対して裏曲げでは欠陥のない溶接ビード下部に引張応力がかかるため、応力集中は起こらず母材強度と同程度の強度が得られたものと思われる。

以上で示したように、87%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックスをレーザーにより熔融溶接を行っても、適正な溶接条件を選べば、母材強度と同程度の強度が得られることがわかった。すなわち、溶接欠陥特にビード中央部に生じる引け巣状の大きなポロシティの発生の有無が、溶接継手強度に大きく影響するため、セラミックスの溶接にレーザーを適用するには、この引け巣状の大きなポロシティが発生しないようにしなければならない。そのためには、突合わせ溶接部へのインサート材あるいは添加材などの開発等を通じて、溶接欠陥をさらに防止していくことが今後の課題である。

4. 結論

厚板セラミックスの接合技術の確立を目的として、87%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>セラミックスの溶接へ高出力 CO<sub>2</sub> レーザを適用し、各種溶接条件における溶接特性を調べた結果、次のことが得られた。

- (1) レーザパワー10kW、溶接速度 6.7mm/s において板厚 20mm の熔融ビードの生成によって下向き溶接の可能性を示した。
- (2) ポロシティの発生は溶接速度が低く、入熱量が小さいほど少なく、また、ビード中央部に生じる引け巣状のポロシティの発生は、レーザーパワーにはあまり依存せず溶接速度が速いほど発生しやすい。
- (3) 溶接継手強度に影響を及ぼす要因として、内部状態があげられ、特にビード中央部に生じる引け巣状のポロシティの大きさ、分布状態が強度低下の原因になる。
- (4) 突合わせ溶接において、裏曲げ強度はレーザーパワーに関わらず、母材と同程度の強度が得られた。

参考文献

- 1) N. A. Olshansky and V. M. Mesharekov: Electron-Beam welding of Ceramics, 2nd Inter. Conf. on Electron and Ion Beam Science and Technology, 535-552 (1966)
- 2) J. G. Siekman and R. E. Morijn: The mechanism

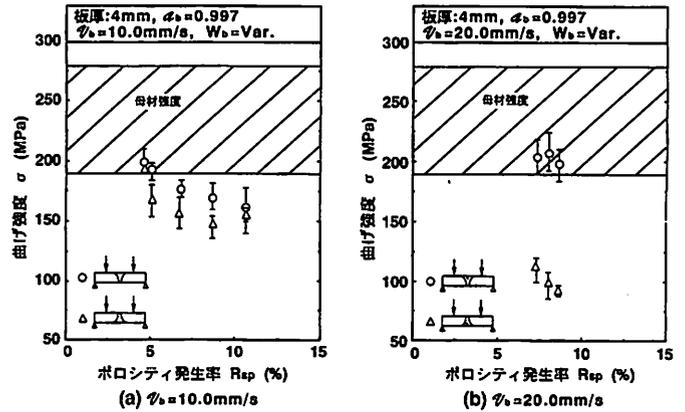


図 10 突合わせ溶接における曲げ強さ  
Bending strength of butt weld bead at various laser power used coaxial shield gas nozzle.

- of Welding with a Sealed-off Continuous CO<sub>2</sub>-Gas Laser, Phillips Res. Repts, 23,367-374 (1968)
- 3) Y. Arata, H. Maruo, I. Miyamoto, S. Takeuchi: Dynamic Behavior of Laser Welding and Cutting, 7th Inter. Conf. on Electron and Ion Beam Science and Technology, 111-128 (1976)
- 4) H. Maruo, I. Miyamoto and Y. Arata: CO<sub>2</sub> Laser Welding of Ceramics, 1st Inter. Laser Processing Conf. (1981)
- 5) 丸尾, 宮本, 井上, 荒田: セラミックスのレーザー溶接 (第1報) - ビード形状と溶接欠陥について -, 溶接学会誌, 51-2, 182-189 (1982)
- 6) 丸尾, 宮本, 井上, 荒田: セラミックスのレーザー溶接 (第2報) - ムライトセラミックス溶接継手の強度特性 -, 溶接学会誌, 51-8, 672-679 (1982)
- 7) M. Tomie, N. Abe, T. Oda, S. Noguchi, Y. Arata: High Power CO<sub>2</sub> Laser Welding and Cutting of Ceramics, Trans. of JWRI, 18-1, 37-41 (1989)
- 8) 富江, 阿部, 小田, 野口, 荒田: 高出力 CO<sub>2</sub> レーザによるセラミックスの切断, 溶接 (第1報), 高温学会誌, 16-2, 99-104 (1990)
- 9) M. Tomie, N. Abe, T. Oda, S. Noguchi, Y. Arata: High Power CO<sub>2</sub> Laser Welding of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics, Trans. JWRI, 21-2, 173-179 (1992)
- 10) Y. Arata, N. Abe, T. Oda: Some Fundamental Beam Hole Behaviour during Ultra High Energy Density Beam Welding, IIW Doc., IV -374-84 (1984)
- 11) Y. Arata, N. Abe, T. Oda: Das Laser-Schweißen von Aluminum und Alu-Legierung, Trans. JWRI, 16-2 (1987)

CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系雰囲気におけるガス浸炭の

## ガス組成調整による迅速化

*Controlling Gas Compositions to Reduce Operating Hours of Carburizing in CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Atmospheres*

横山 雄二郎\* 石神 逸男\* 浦谷 文博\*\*

Yujiro Yokoyama Itsuo Ishigami Fumihiko Uratani

(1999年9月10日 受理)

A mathematical model is proposed to describe gas carburizing behaviors according to gas compositions. The steel, S15CK, was carburized at 1173 and 1223K for times up to 14.4ks in a commercial furnace where RX gas converted from butane was employed as carrier gas. Carbon profiles were determined by a succession of grindings and emission spectrochemical analyses of the ground surfaces. Comparison between the calculated and the experimental profiles revealed that the model was able to represent the gas carburizing behaviors precisely. Carburizing rate was examined at 1173K in CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> atmospheres. Gas flow of (CO+H<sub>2</sub>) and N<sub>2</sub> was maintained at 3.33cm<sup>3</sup>/s; the ratio of CO to H<sub>2</sub> was varied within the range of 25 to 100. The uptake amount of carbon by a specimen was measured by infrared absorptiometric method after combustion in the current of oxygen. Flux of carbon was evaluated from dependence of the amount on carburizing time. The results of the flux indicated that an addition of H<sub>2</sub> to CO extremely increased carburizing rate and the ratio CO:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=25:25:50 brought about the maximum rate.

キーワード：ガス浸炭，雰囲気組成，浸炭速度，炭素流入量，数式モデル，炭素濃度分布

## 1. はじめに

浸炭処理は自動車や各種産業機械などにおけるもっとも重要な動力伝達部品の表面硬化法として多用されている。したがって品質保証が最優先されるあまり、省エネルギー・省資源はどちらかと言えば二次的な問題として取り残される傾向にあった。しかし最近の地球環境保護の観点から上記課題に対処することが急務となっている。本研究は処理の迅速化を図ることでその目的を達成しようとするものである。

ところで、ガス浸炭における炭素輸送は次のような各過程を経て行われる<sup>1)</sup>。

- i) ガス雰囲気中での化学反応
- ii) 境界膜内での浸炭ガスの鋼表面への拡散ならびに反応生成ガスの鋼表面から雰囲気中への拡散
- iii) 鋼表面での浸炭ガスと鋼との化学反応

iv) 鋼表面から鋼内部への炭素の拡散

v) 鋼内部での化学反応(炭化物形成など:反応拡散)

浸炭の迅速化を図った例として、鋼中の合金元素を成分調整する方法については比較的多くの報告がある<sup>2)</sup>。これらは上記過程のうち過程 iv) および v) に注目した取り組みである。しかし過程 i)~iii) については、経験的予測に基づいて、例えば炉内雰囲気攪拌を強めて、過程 ii) の速度を増大させるなどの方策がとられてはいるものの、根本的に雰囲気組成の影響を調べ、その観点から検討を行った報告はそれほど多くない。

一方、鋼表面の炭素濃度( $C_s$ )の経時変化に応じて浸炭挙動を大別すると、まず浸炭開始から  $C_s$  が設定したカーボンポテンシャル( $C_p$ )に向かって上昇する過程(以下、 $C_s$  上昇期と表す)と、 $C_s$  が  $C_p$  に達した後の鋼内部での炭素拡散によって律速される過程とに分けられる。前者の  $C_s$  上昇期においては、鋼中への炭素流入速度は雰囲気と鋼表面における炭素の活量差に比例することが知られている。したがって雰囲気組成は  $C_s$  上昇期の浸炭速度に大きな影響を及ぼすはずである。

\* 材料技術部 金属表面改質グループ

\*\* 評価技術部 金属分析グループ

本研究では、まずガス浸炭挙動を忠実に表す解析モデルとして雰囲気組成をも包括したモデルを考案した。次に現用生産炉で浸炭処理した鋼中の炭素濃度分布について分析結果と計算結果とを比較し、モデルの精度を検証した。さらに雰囲気組成を広範囲に変化させたときの炭素流入速度を測定し、それらの知見を基に迅速化を図るうえでの指針を提示した。

## 2. 実験方法

### (1) 現用生産炉における浸炭

試料は表 1 の No.1 に示す市販の S15CK を用い、直径 32mm の丸棒を焼ならした後、機械加工によって図 1 (a) の形状に切り出し、表面を研削仕上げした。

処理にはマッフル構造の箱型バッチ炉を用いた。ブタンから変成した RX ガス中で鋼を所定温度まで昇温・均熱してからエンリッチを開始し、 $C_p$  が 0.8mass% のときは 0.9ks, 1.2mass% のときは 1.8ks で設定  $C_p$  となるように調節し浸炭を行った。浸炭終了後の拡散処理は施さずに焼入れを行った。浸炭条件は温度を 1173 および 1223K,  $C_p$  を 0.8 および 1.2mass%, 時間を 1.8~14.4ks とした。なお、浸炭時間はエンリッチ開始からの時間とした。

### (2) CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系雰囲気における浸炭

試料は表 1 の No.2 に示す市販の S15CK を用い、直径 38mm の丸棒を焼ならした後、機械加工によって図 1 (b) の形状に切り出し、表面を研削仕上げした。

図 2 に浸炭装置の概略図を示す。反応管には内径 35mm, 長さ 1m の透明石英管を用いた。あらかじめ炉内全体を Ar ガスで置換した後、加熱を開始した。所定の温度まで昇温し、その温度で 0.6ks 保持し、加熱室のみを排気した後 CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスを導入し浸炭を行った。浸炭終了後は直ちに試料を吊るしたヒューズを溶断して油中へ焼入れした。浸炭条件は温度を 1173K, 時間を 0.3~7.2ks, ガス流量は(CO+H<sub>2</sub>) を 3.33cm<sup>3</sup>/s, N<sub>2</sub> を 3.33cm<sup>3</sup>/s とし, CO:H<sub>2</sub> の流量比を 25:75, 50:50, 75:25, 100:0 と変化させた。

### (3) 炭素濃度分布の決定

試料表面から順次 20~100μm ずつ平面研削し、そのつどスパーク放電発光分光分析を行うことにより求めた。測定値の定量化は 0.01~1.69mass% の炭素濃度を有する 10 種類の炭素鋼と低合金鋼の熱処理状態を種々変えた標準試料から求めた検量線を用いて行った<sup>3)</sup>。

### (4) 炭素流入量の決定

浸炭時間の長さに応じて厚さ (0.5~1.5mm) を変えた図 1 (b) の薄板試片に対して CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 系雰囲気にお

表 1 供試材の化学組成 (mass%)

Chemical compositions of steel used (mass%).						
No.	Steel	C	Si	Mn	P	S
1	S15CK	0.17	0.19	0.53	0.008	0.021
2	S15CK	0.16	0.22	0.42	0.024	0.017

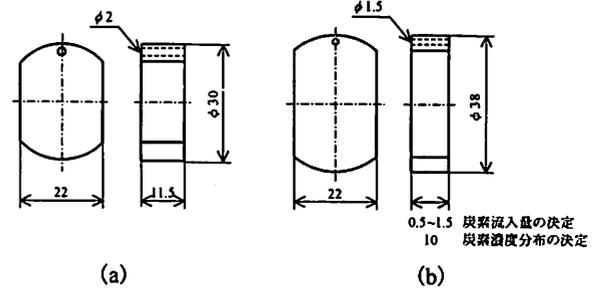


図 1 試料形状

Schematic representation of specimens used.

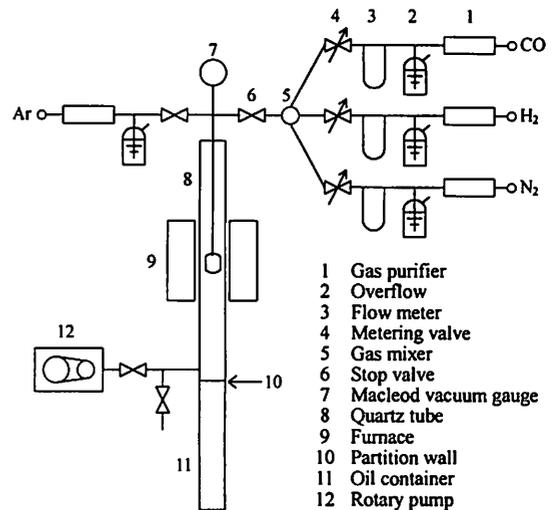


図 2 浸炭装置

Block diagram of an apparatus for carburizing of steel.

ける浸炭を行い、その試片から約 0.5g の短冊試片を切り出し、燃焼-赤外吸収法で分析した炭素濃度から炭素流入量を算出した。

## 3. 結果と考察

### (1) 浸炭挙動のモデル化

鋼中での拡散現象は Fick の第 2 法則で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

ここで、 $C$  は表面からの距離  $x$  の位置における炭素濃度、 $t$  は時間、 $D$  は炭素の拡散係数である。この拡散方程式を解くための初期条件、境界条件はそれぞれ

$$t=0 \text{ において、すべての } x \text{ について } C=C_0 \quad (2)$$

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}; x=0 \quad (3)$$

ただし、 $C_0$  は鋼母材の炭素濃度、 $F$  は炭素が雰囲気か

ら鋼中へ流入する速度である。

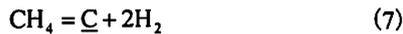
ガス浸炭の数式モデルはすでにいくつか提案されているが<sup>1)4)</sup>、これらは  $F$  が  $(a_g - a_s)$  もしくは  $(C_p - C_s)$  に比例するとして次式のように境界条件を与えていることが多い。

$$F = \alpha(a_g - a_s) \quad (4a)$$

$$F = \beta\rho(C_p - C_s) \quad (4b)$$

ここで、 $\alpha$  は反応速度係数、 $a_g$  と  $a_s$  はそれぞれ雰囲気と鋼表面における炭素の活量、 $\beta$  は有効反応速度定数、 $\rho$  は鋼の密度である。

一方、浸炭には次に示すような種々の反応が関与している。ただし、 $\underline{C}$  は鋼中に固溶した炭素である。



したがって雰囲気から鋼中への炭素流入はこれら複数の反応を通じて行われていると考えるのが合理的である。R. Collin らはその立場から解析を行っており<sup>5)</sup>、本実験でも同様な立場から反応(5)~(7)を考慮し、雰囲気組成の影響が反映できるように境界条件を次式で与えることにより数式モデル化した。

$$F = \sum_i k_i f_i(p_{\text{CO}}, p_{\text{H}_2}, p_{\text{CO}_2}, p_{\text{H}_2\text{O}}) \frac{a_g - a_s}{a_s^{m_i}} \\ = -D \frac{\partial C}{\partial x}; x=0 \quad (8)$$

ここで  $k_i$  は各種浸炭反応の速度定数、 $p_X$  はガス種  $X$  の分圧である。

なお計算実行にあたっては各式を差分化したうえで、

プログラムを作成した。

## (2) 解析精度の検証

現用生産炉で処理した試片について分析結果を整理・検討して得られた諸特性値を表 2 に一括して示す。浸炭時間が増加するにつれて  $C_s$  や有効深さが減少するなど、明らかに不合理な実験値を示している試片群があり (No.311~314 および No.321~324)、実験精度はそれほど良好でなかった。しかし、No.331~334 および No.341~344 については各特性値が合理的な経時変化を示していると考えられるので、これらの試片群について解析を行った。

まず従来法による解析精度を検証した。一例として、試片 No.341 の濃度分布に対して式(4b)を境界条件とするモデルで解析を行った結果を図 3 の破線以示す。式(4b)中の  $\beta$  は炉内雰囲気の循環の度合いや使用する炉によっては  $\pm 2$  桁のオーダーで変化するとされているが、通常は  $\beta = 2 \times 10^{-5} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$  とすることを推奨している<sup>4)</sup>。しかしながらその  $\beta$  値を用いた計算値は実測値と大きく相違した。そこで、 $\beta$  値を種々変化させたところ  $\beta = 1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$  のときに比較的実測値に近い曲線が得られた。これらの  $\beta$  値は確かに指摘された変動幅内にあり、 $\beta$  値が炉の固有値であるならばこの解析法は有意なものとなる。しかしながら、炉内雰囲気循環度合いは材料挿入状態で大きく変化し、当然それに応じて  $\beta$  値も変わるはずである。ましてや、雰囲気組成に不測の変化が起こった場合などへの対応はこの解析法では困難である。これに対して本実験で提案した式(8)を境界条件とするモデルで解析を行った結果を図 3 の実線以示す。実測曲線に見られる偏曲点が

表 2 ブタンから変成した RX ガスを用いて S15CK を浸炭したときの諸特性値

Values of  $C_s$ ,  $M$ ,  $x_{0.53}$  and  $x_{+0.04}$  under various carburizing conditions in RX gas converted from butane.

試片 No.	$T$ (K)	$C_p$ (mass%)	$t$ (ks)	$C_s$ (mass%)	$M$ (mol/m <sup>2</sup> )	$x_{0.53}$ (mm)	$x_{+0.04}$ (mm)
311	1173	0.8	1.8	0.60	0.6275	0.09	0.40
312	1173	0.8	3.6	0.64	0.7487	0.13	0.49
313	1173	0.8	7.2	0.71	1.374	0.28	0.73
314	1173	0.8	14.4	0.69	1.498	0.27	0.87
321	1223	0.8	1.8	0.54	0.5527	0.04	0.39
322	1223	0.8	3.6	0.59	0.8979	0.13	0.63
323	1223	0.8	7.2	0.77	1.918	0.39	0.95
324	1223	0.8	14.4	0.67	1.864	0.33	1.14
331	1173	1.2	1.8	0.88	1.006	0.20	0.42
332	1173	1.2	3.6	1.06	1.531	0.28	0.56
333	1173	1.2	7.2	1.10	2.297	0.42	0.77
334	1173	1.2	14.4	1.17	3.547	0.65	1.07
341	1223	1.2	1.8	0.95	1.394	0.26	0.54
342	1223	1.2	3.6	1.00	1.835	0.34	0.70
343	1223	1.2	7.2	1.21	3.624	0.65	1.08
344	1223	1.2	14.4	1.21	4.565	0.82	1.48

$T$ : 浸炭温度、 $C_p$ : カーボンポテンシャル設定値、 $t$ : 浸炭時間、 $C_s$ : 表面炭素濃度、 $M$ : 炭素流入量、 $x_{0.53}$ 、 $x_{+0.04}$ : 有効および全浸炭層深さ(炭素濃度 0.53mass% および母材炭素濃度より 0.04mass%だけ高い濃度を示す位置までの深さ)

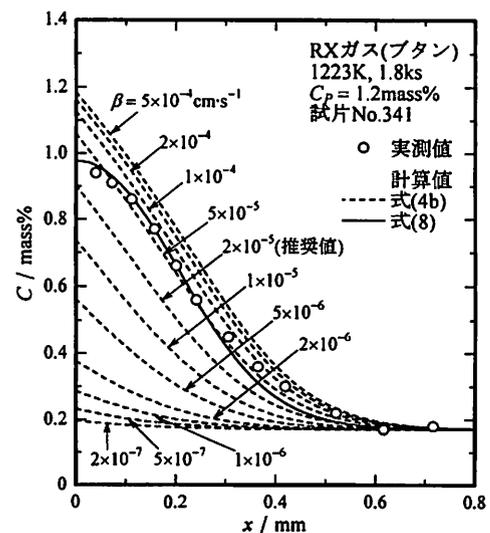


図 3 炭素濃度分布に関する式(4b)と式(8)の解析精度  
Carbon profiles calculated from eqs. (4b) and (8); S15CK was carburized at 1223K for 1.8ks in RX gas converted from butane.

計算曲線にも明瞭に現れており、従来法よりもかなり良好な精度で解析できる。なお計算に際しては、式(8)における  $a_5^m$  については反応(5), (6), (7)に対してそれぞれ  $m_i=0, 1, 0$  とし<sup>1)</sup>、また  $D$  の濃度依存性については C. Wells らのデータ<sup>6)</sup>、 $k_i$  には H.J. Grabke が整理したデータ<sup>7)</sup>を採用した。

一方、試片群 No.331~334 の濃度分布に対する解析結果を図4に示す。浸炭時間の短い1.8ksでは実測値との不一致が認められるが、3.6ks以上では非常によく一致している。少なくとも式(4a)や(4b)を用いた従来モデルよりははるかに精度が高い。

浸炭時間が短いときの解析精度が低い理由は次のように考える。試片群 No.331~334 の浸炭処理における  $C_p$  はエンリッチ開始後の約 0.3mass%から設定値の 1.2 mass%まで1.8ksで上昇させた。一方、本実験での浸炭時間とはエンリッチ開始からの時間を意味している。したがって、図4の1.8ksでは  $C_p$  が終始上昇し続けたときに浸炭が行われたものであり、 $C_p$  は一度も定常状態に移行していない。このような状況の浸炭に対して、 $C_p$  の詳細な経時データが得られなかったため、計算では  $C_p$  が設定値に達するまでは二次関数的に上昇したものと仮定して計算を行った。すなわち1.8ksの浸炭に対する解析結果は実際のデータを忠実に反映したものではない。

また式(8)においては炉内雰囲気中のガス組成を直接投入するのが本来の計算方法であるが、保有分析装置の都合上、必要なデータの一部しか得られなかったため  $C_p$  値から  $p_{CO}$  および  $p_{H_2O}$  を逆算し、また  $p_{CO}$  と  $p_{H_2}$  はブタン変成によるRXガスの理論組成値を用いた。これらのことも誤差要因となったことが考えられる。

したがって雰囲気組成の分析値や浸炭初期の  $C_p$  変動値を逐一投入する方法を採用すればより確度の高い結果が得られるものと思われる。

### (3) 雰囲気組成と浸炭速度の関係

現用RXガスの原料にはメタン(天然ガス)、プロパンおよびブタンが使用されることがほとんどであり、そのため浸炭雰囲気は  $CO:20\sim24, H_2:40\sim30$ 、残り  $N_2$  を主成分としたものになっている。しかしながら、前節の結果から炉内の雰囲気組成は浸炭速度に大きく影響していると考えられる。そこで以下では  $CO$  および  $H_2$  の組成を広範囲に変化させた雰囲気中での浸炭速度を調べた。

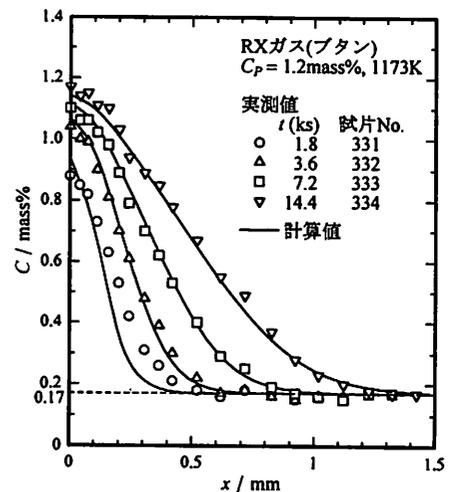


図4 炭素濃度分布の実測値と計算値の比較  
Measured and calculated carbon profiles; S15CK was carburized at 1173K in RX gas converted from butane.

温度 1173K において、 $CO:H_2=25:75$ 、時間を 0.3~3.6ks として厚さ 0.5~1.5mm の試片に浸炭を行ったときの炭素流入量  $M$  と  $t$  の関係を調べた結果を図5に、時間 0.9ks および 7.2ks とし、 $CO$  と  $H_2$  の比を変化させて浸炭を行ったときの炭素濃度分布を図6に示す。濃度分布を図式積分することで炭素流入量  $M$  を求めることができるが、図5には図6(b)から求めた7.2ksにおける  $M$  値も記入している。この時間内では  $M$  は  $t$  に対して直線的に上昇しており、また図6(b)のいずれの  $C_s$  も 1173K での炭素固溶限 1.23mass%<sup>8)</sup>には達していないことから、浸炭は炭素拡散律速に移行する前段階で行われていると考えられる。

次に図6の濃度分布から求めた  $M$  値を  $CO\%$  に対してプロットしたものを図7に示す。図からも明らかのように組成比の影響が顕著に現れている。前述のよう

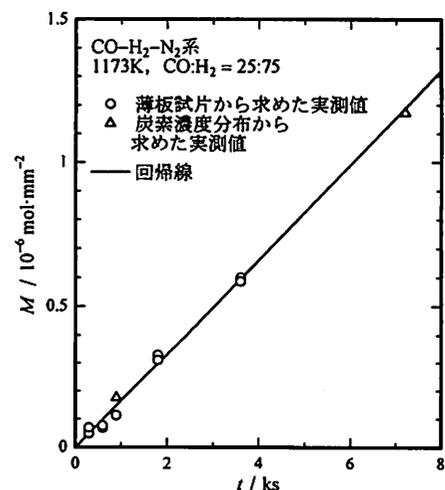


図5  $CO-H_2-N_2$ 系雰囲気中で浸炭したS15CKの炭素流入量と浸炭時間の関係  
Relation between uptake amount of carbon and time of carburizing at 1173K in 25% $CO-75\%H_2$  atmosphere.

<sup>1)</sup> 式(8)に関して、R. Collin らは反応(5), (6), (7)に対してそれぞれ  $m_i=0, 1, 1$  としているが<sup>5)</sup>、本文中の値が正しいように思われる<sup>7)</sup>。

に本実験での  $M$  値は時間に比例して増加しており、図 7 は炭素流入速度  $F$  の組成依存性を示したものにほかならない。すなわち  $\text{CO}$  に  $\text{H}_2$  を添加することによって炭素流入速度は急激に増大し、 $\text{CO}$  が 50% のとき極大値を示す。しかしながら過剰の  $\text{H}_2$  添加は逆に流入速度を低下させている。

#### (4) 本実験の $\text{CO}-\text{H}_2-\text{N}_2$ 混合ガス雰囲気中における浸炭挙動

通常的气体浸炭では、浸炭反応(5)~(7)によって生じた酸化性ガス  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  および  $\text{O}_2$  をエンリッチガスによって再び  $\text{CO}$  と  $\text{H}_2$  に変えた雰囲気を炉内で循環させながら、所定の  $C_p$  値を保つように浸炭を行っている。しかしながら、本実験の場合は  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{N}_2$  混合ガスを反応管の上方から下方に向かって連続的に流しており、浸炭によって生じた酸化性ガスは試片表面から下方へ押し流され、絶えず新たな  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{N}_2$  混合ガスが供給されていると考えられる。また、通常的气体浸炭では  $F$  が  $(C_p - C_s)$  に比例するため  $M-t$  曲線の接線勾配は時間とともに小さくなる傾向を示す(表 2 参照)。ところが図 5 では  $M-t$  曲線が直線、すなわち接線勾配は終始一定であったことを示している。このように本実験の浸炭は通常的气体浸炭とはその挙動が異なっていると考えられる。これを調べるために得られた濃度分布に対して式(8)を境界条件とする本実験で提案したモデルで計算した結果を図 8 に示す。本実験では処理開始から一定の流量でガスを流しているのも、もし雰囲気にある固有の  $C_p$  値が存在するならばその値は浸炭時間に関係なく一定となるはずである。それにもかかわらず図 8 では 0.9ks のときは  $C_p = 0.6 \text{ mass\%}$ , 7.2ks のときは  $C_p = 1.0 \text{ mass\%}$  といったように、それぞ

れの浸炭時間に対して異なった  $C_p$  値を用いた計算を行わないと炭素濃度分布の実測値を近似することができなかった。すなわち本実験の浸炭は通常的气体浸炭とは異なる浸炭挙動を示していると考えざるをえない。

まず図 7 の  $\text{CO} 100\%$  における  $M$  値は非常に小さいにもかかわらず、 $\text{H}_2$  を添加することによって急激に増大したことから推察すると、浸炭は反応(6)および(7)が寄与する割合は小さく、主に反応(5)によって行われたと考えられる。その場合、新たな浸炭性ガスが供給される状況で、式(5)の左方向への反応が無視できるとすれば、浸炭速度  $v$  は次式によって与えられることになる。

$$v = k \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2} \quad (9)$$

ここで、 $k$  は反応速度定数である。 $p_{\text{CO}}$  を  $X$  と置くと  $p_{\text{H}_2} = 1 - X$  となり式(9)は次のように変形できる。

$$v = kX(1 - X) = k \left\{ - \left( X - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right\} \quad (10)$$

これより  $v$  は  $X = 1/2$  すなわち  $\text{CO}:\text{H}_2 = 50:50$  のとき最大値となることが導かれ、それは図 7 と一致している。したがって  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{N}_2$  混合ガスを一方向から連続的に流したときの浸炭は  $C_s$  が固溶限に達するまでは表面化学反応律速によって行われていると考えられ、そのときの浸炭挙動はメタンを用いた真空浸炭における数式モデル<sup>9)</sup>で近似できるはずである。その場合、拡散方程式(1)に対する初期条件は式(2)、 $C_s$  が固溶限に達するまでの境界条件は式(3)で与えられる。図 9 に炭素濃度分布に対する計算結果を実測値と比較して示す。その際、式(3)に必要な  $F$  値は図 7 より  $F = M/t$  で求めた。計算値は実測値とよく一致している。したがっ

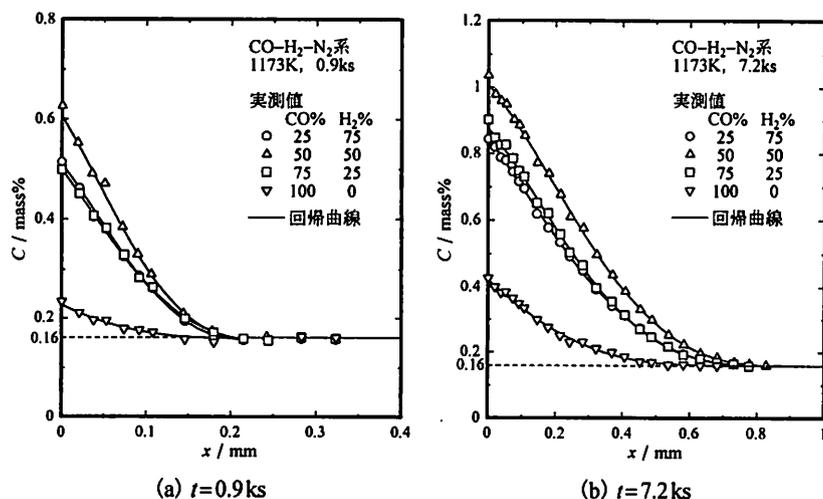


図 6  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{N}_2$  系雰囲気中で浸炭した S15CK の炭素濃度分布の実測値  
Carbon profiles for S15CK carburized at 1173K in  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{N}_2$  atmospheres.

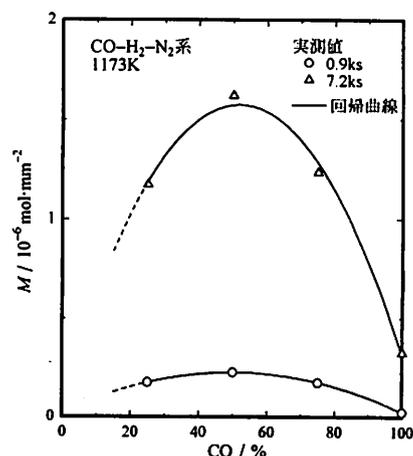


図 7  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{N}_2$  系雰囲気中で浸炭した S15CK の炭素流入量と  $\text{CO}\%$  の関係  
Relation between uptake amount of carbon and  $\text{CO}\%$ ; S15CK was carburized at 1173K in  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{N}_2$  atmospheres.

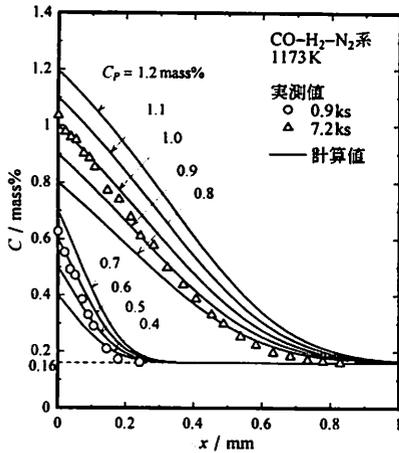
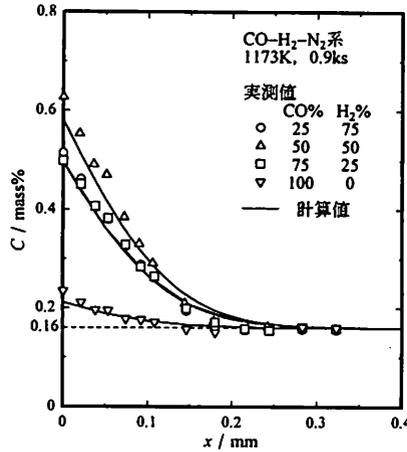


図8 CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系雰囲気中で浸炭したS15CKの炭素濃度分布に関する式(8)による解析

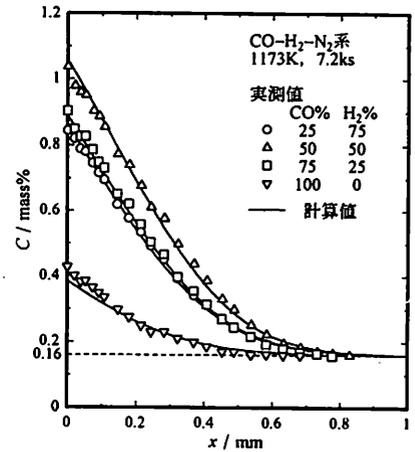
Carbon profiles calculated from eq. (8); S15CK was carburized at 1173K in CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> atmospheres.



(a)  $t=0.9$ ks

図9 CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系雰囲気中で浸炭したS15CKの炭素濃度分布に関する真空浸炭の数式モデルによる解析

Carbon profiles calculated using a mathematical model for vacuum carburizing; S15CK was carburized at 1173K in CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> atmospheres.



(b)  $t=7.2$ ks

て、本実験による浸炭は通常ガス浸炭のように平衡C<sub>p</sub>の概念はなく、メタンを用いた真空浸炭における表面化学反応律速の浸炭挙動に近いことがわかった。

(5) 浸炭の迅速化に対する提案

通常ガス浸炭でもその主たる反応は反応(5)であると考えられる。一方、少なくとも本実験の条件範囲ではCO:H<sub>2</sub>=50:50のときがもっとも浸炭速度が速くなることわかった。ただし、この組成はN<sub>2</sub>も含めた雰囲気全体から見るとCO:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=25:25:50であり、CO:H<sub>2</sub>=50:50に相当する組成としては、例えばCO:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=30:30:40のようにN<sub>2</sub>分圧の変化に応じた多くの組み合わせが存在する。今後N<sub>2</sub>分圧の変化も含めた雰囲気における浸炭速度のデータを集積することによってさらに迅速化が図れる可能性がある。

4. まとめ

雰囲気組成の影響を考慮したガス浸炭の数式モデルを作成し、温度1173および1223K、時間1.8~14.4ks、C<sub>p</sub>0.8および1.2mass%の範囲で浸炭を施したS15CKの炭素濃度分布に対して解析を行った。本モデルは既存のモデルより精度よく解析できるうえ、雰囲気変動にも対応できることを確認した。次に、温度1173K、時間0.3~7.2ksとし、CO:H<sub>2</sub>の流量比を変化させたCO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系雰囲気において雰囲気組成と浸炭速度の関係を調べた。COにH<sub>2</sub>を添加することによって炭素流入速度は急激に増大し、CO50%のとき極大値を示したが、過剰のH<sub>2</sub>添加は逆に流入速度を低下させた。このことは主たる浸炭反応がCO+H<sub>2</sub>=C+H<sub>2</sub>Oに

よって行われたことを示唆している。したがって浸炭の迅速化に寄与する雰囲気の基本組成としてはCOとH<sub>2</sub>の比を等しくすることが推奨される。なおCO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガスを一方向から連続的に流したときの浸炭は通常ガス浸炭とは異なり、メタンを用いた真空浸炭における表面化学反応律速時の浸炭挙動に近いことがわかった。

本実験の一部は(財)谷川熱技術振興基金の助成によって行われたものである。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) R. Collin, M. Brachaczek and D. Thulin : J. Iron Steel Inst., 207, 1122-1128, (1969)
- 2) 神原 進, 坂本雅紀, 家永吉行, 大谷泰夫, 藤村侯夫 : 熱処理, 23, 337-341, (1983)
- 3) 浦谷文博, 石神逸男, 辻 新次, 吉仲 平 : 大阪府立工業技術研究所報告, 87, 46-49, (1985)
- 4) Metals Handbook, vol.4, ASM, 315, (1991)
- 5) R. Collin, S. Gunnarson and D. Thulin : J. Iron Steel Inst., 210, 785-789, (1972)
- 6) C. Wells, W. Batz and R.F. Mehl : Trans. AIME, 188, 553-560, (1950)
- 7) H.J. Grabke : Arch. Eisenhüttenwes., 46, 75-81, (1975)
- 8) 田中良平 : 鉄と鋼, 53, 1586-1604, (1967)
- 9) 石神逸男, 辻 新次, 浦谷文博, 網沢栄治 : 日本金属学会誌, 50, 845-851, (1986)

# グロー放電発光分析法による多層皮膜厚の決定と Ti/TiN 多層皮膜の厚さ測定への応用

## *Determination of Multilayer Thickness by Glow Discharge Spectrometry and its Application to Ti/TiN Multilayers*

浦谷文博\*      上田順弘\*      石神逸男\*\*  
*Fumihiko Uratani    Nobuhiro Ueda    Itsuo Ishigami*

(1999年9月10日 受理)

A method to measure the thickness of each layer in the multilayer coatings was developed using glow discharge spectrometry (GDS) and was applied to Ti/TiN multilayers deposited onto the chromium molybdenum steel. We obtained first the depth profile of Ti by GDS and applied differentiation to the  $I$ - $ts$  curve, where  $I$  and  $ts$  indicate spectrum intensity and the sputtering time, respectively. This process gave the boundary between Ti and TiN layers. The boundary as well as the sputtering rate obtained for standard samples was used to determine the layer thickness. The thickness determined from GDS depth profiles showed little difference from that determined by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that GDS can be used for a rapid and exact determination of layer thicknesses for the multilayer coatings.

キーワード：GDS, グロー放電発光分析, 表面分析, 表面改質, 化合物皮膜, TiN 系皮膜

### 1. 緒言

近年, 工具や金型などの機械部品に耐摩耗性, 耐食性を改善する目的で各種の化合物による被覆が盛んに行われている。皮膜は炭化物, 窒化物, 酸化物など多種多様で, これらは求められる多様な機能に対応するため, 単層皮膜から複合皮膜, 多層皮膜などさまざまな皮膜構成の被覆法が研究されている<sup>1) 2)</sup>。これらの皮膜が機能を十分に発揮するには, 膜質自体の優劣以外に, 適正な膜厚を有していることが必要である。特に多層皮膜での耐食性や耐摩耗性は各層の厚さと密接な関係にあり, 膜厚管理がより重要になってきている<sup>3)</sup>。この場合, 走査型電子顕微鏡を用いて試料断面より測長する方法は直接的で, かつもっとも正確であるが, 多大な労力やかなりの熟練度を要する。皮膜の全厚さに対しては, いろいろな方法があり, 簡便性や精度などを総合的に判断すると, 蛍光X線分析法や表面あらさ計による皮膜段差の測定が優れている<sup>3)</sup>。しかし, 多層皮膜のように複数の異なる層から構成されているものでは各層の膜厚測定は困難である。

一方, 表面から深さ方向の情報を得る方法として, X線光電子分光分析法 (XPS), オージェ電子分光分析法 (AES), 2次イオン質量分析法 (SIMS), グロー放電発光分析法 (以下 GDS と表す。) など, いわゆる表面分析法がある。これらはイオンの衝突によるスパッタリング現象を利用して試料表面を削りながら分析する方法である。中でも GDS は他の分析法と比べて, 試料を高真空に保持する必要がなく, またスパッタリング速度が非常に速いため短時間で表面から深さ方向(数  $10\mu\text{m}$  程度)の多元素同時分析ができるという, 他の分析機器にない大きな特徴をもっている<sup>4) 5)</sup>。このため GDS は, めっき鋼板や各種表面改質材などの管理分析のみならず新素材の研究, 開発に重要な解析法となっている<sup>5) -7)</sup>。

本研究では, 多層皮膜厚さの迅速測定に対する GDS の可能性を検討した。

### 2. 実験方法および装置

GDS における深さ方向の定量化法は単位時間当りのスパッタリング量とスペクトル線強度の積分値との関係 (発光収率) を実験的に求め, この値と密度から濃度とスパッタリング深さに変換する方法が一般に使わ

\* 評価技術部金属分析グループ

\*\* 材料技術部金属表面改質グループ

れている<sup>6)</sup>。しかし、GDSはスパッタリング現象を利用した分析方法であるため本質的に深さ方向の分解能の劣化がある。これは多層皮膜の分析では大きな障害となる。また、この分解能の劣化がどのように測定データに影響を与えているのか、ほとんど明らかにされていない。このためGDSの適用例は2~3層程度の皮膜に限られ、多層皮膜での報告は見当たらない。そこで、分解能劣化に伴う測定データの歪みをあらかじめ求めておけば、実際に得られたデータから真の値を推定することができると思われる。

このため、皮膜と皮膜、皮膜と基板との境界で反応層あるいは拡散層のない、すなわち境界の明瞭な実験試料を電気化学めっき法で作製し、深さ方向分解能劣化に伴う測定データの誤差を考察することから実験を進めた。

#### (1) GDS 発光分析装置

実験には理学電機工業(株)製 System 3860 を使用し、アノード径 4mmφ、Ar 流量 200cc/min、ランプ内真空度約 30Pa で、13.56MHz、40W の高周波定電力により深さ方向の測定を行った。

#### (2) 分解能検討のための試料

0.3mm の Cu 板上に電気めっき法により Ni 5 $\mu$ m /Cu (5, 2, 0.5, 0.1 $\mu$ m) /Ni 10 $\mu$ m の 3 層構造で中間層の Cu のみ厚さを変えた 4 種類の試料を作製し実験に供した。

#### (3) スパッタリング痕の形状測定

スパッタリング痕の断面形状測定には Mitutoyo SURF TEST SV-700-3D を使用した。

#### (4) 膜厚測定用試料

クロームモリブデン鋼 (SCM440) をダイヤモンド・ラッピングで約 Ry85nm に仕上げたものを基板として、中空陰極放電 (HCD) 方式反応性イオンプレーティング法により Ti, TiN の単層皮膜および Ti 層と TiN 層とを交互に積層 (2~8 層) した多層皮膜試料を実験に供した。

#### (5) 走査型電子顕微鏡による膜厚測定

皮膜厚さの正確な測定は、皮膜断面を直角に切断後、バフ研磨したものを日本電子(株)製 JXA-8800 型電子線マイクロアナライザー (以下 SEM と表す。) で測定した。長さの較正は日本電子データル(株)製の倍率測定基準片(GELLER MP S-3)を用い、これを厚さ測定の標準値として使用した。

### 3. 実験結果および考察

#### (1) 深さ方向の分解能

GDSによる分析可能な皮膜厚さの限界を調べるため、Ni/Cu/Ni めっき試料を用いて検討した。図1は4種類の試料(a)~(d)に対し放電開始から一定間隔で各元素のスペクトル線強度を測定し、スペクトル線強度とスパッタリング時間との関係(以下 *I*-*ts* 曲線と表す。)をグラフに現したものである。縦軸の発光強度は濃度に、横軸のスパッタリング時間は深さと相関性を有しており、表面から基板にいたる深さ方向の元素濃度変化を示している。このように *I*-*ts* 曲線から皮膜がどのような層構造(Ni/Cu/Ni)になっているのかが容易に分かる。

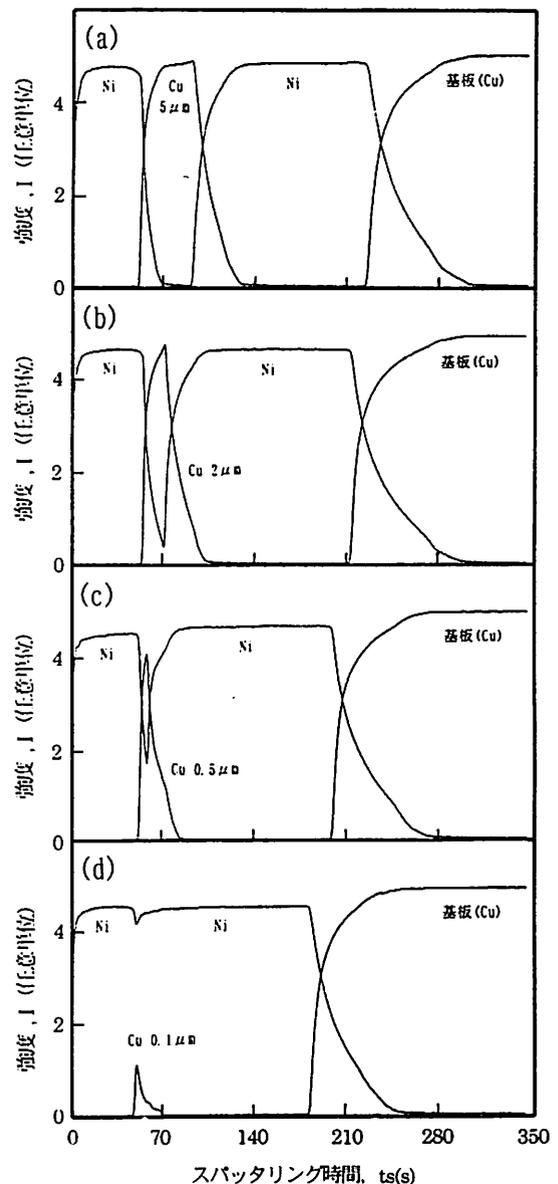


図1 Ni/Cu/Ni 電気めっき銅板の深さプロファイル  
Depth profiles of Ni/Cu/Ni electroplated layers on sheet copper

しかし、測定して得られた深さ方向のプロファイル図形は、元のめっきの積層状態(矩形)と比べて層の境界で変形したものになっている。また、スパッタリング

が進むに従い、その境界の立ち上がり、立ち下りの傾斜も鈍くなり、その形状も非対称になる。特に、基板との境界で濃度勾配があり、拡散層が存在するように見えるが、これは深さ方向の分解能劣化のためである。さらに、中間層(Cu)の厚さが薄くなるに従い((a)→(d))、その図形も三角形に近いものになり、強度にも影響を与え、その高さは見かけより低い値になる。このように中間層に薄い皮膜がある場合、*I-ts* 曲線から元の積層状態を推測することは困難となる。このことは未知試料の分析には特に注意を要する点である。

(2) スパッタリング痕の断面形状

測定精度を劣化させる要因について考えてみると、GDS 分析ではスパッタ面(4mmφ)のほぼ全域からの情報を取り込むため、スパッタリング痕の形状変化が深さ分解能に大きく影響を与える。理想的にはその底部形状が平坦で、かつ壁面が直角になることが望ましい。しかし、GDS 分析におけるスパッタリングでは、SIMS 分析、AES 分析のようにマスク法やビーム走査法などの深さ分解能を向上させる対策がない。一般的に GDS 分析のスパッタリング深さに対する相対的な分解能は 25%前後である<sup>6)</sup>。

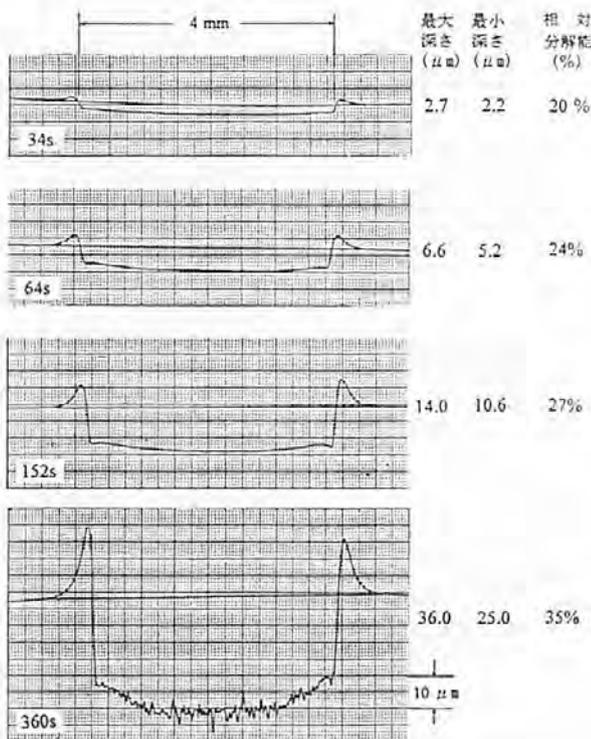


図2 スパッタリング痕の断面形状  
Cross sections of sputtering craters  
(sputtering time:34s, 64s, 152s, 360s)

そこで、スパッタリング時間の経過に伴うスパッタリング痕の形状変化を調べた。図2は図1(a)の試料を

用い放電開始後、それぞれ 34s, 64s, 152s, 360s で放電を停止し、断面形状を測定したものである。放電開始から 34s でも底面でわずかに湾曲しているのがわかる。中央部が深く、周辺部は浅い形状を示している。このときの最大深さと最小深さの差は約 1μm もある。この現象はスパッタリングが進むに従いさらに強調される傾向にある。検出されるスペクトル線強度は主に底面からの情報であるから、結果として深さ方向の分離が悪くなり、得られた深さ方向のプロファイル図形は理想図形(矩形)と比べて層の境界で変形したものになると考えられる。これらのことから表層部に近い中間層は薄くても分離が可能であるが、深くなるに従い分離が困難になる。

これまで GDS の深さ分解能は原子層オーダーと言われているが<sup>8)</sup>、これは、最表面層ではスパッタリング痕がまだ湾曲していないため、最表面で数 nm の層の分離が可能であっても、深部では μm オーダーでも分離が困難になっていく。

(3) スパッタリング痕の形状と *I-ts* 曲線

これまでの実験から、スパッタリング痕の形状がどのように *I-ts* 曲線に影響するのか、単純化した模式図(図3)により考察した。すなわちスパッタリング痕の底面形状が平坦(理想形状)である場合(図3-(a))、底面の湾曲した面を球冠として考えた場合(図3-(b))、底面の中央部が平坦で周辺部が球面を持つ場合(図3-(c))の3通りの形状を想定した。

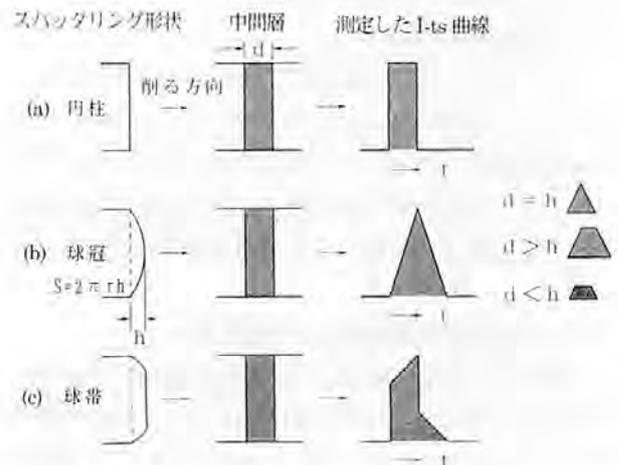


図3 スパッタリング痕の断面形状と *I-ts* 曲線との関係

Relation between cross section of sputtering crater and *I-ts* curve

図3において(a)で中間層「d」を削りながら測定す

ると、削られる底面の面積変化がないため、得られる  $I$ - $t$ s 曲線も矩形になることが容易に想像できる。(b)ではその先端が球面であり、その底面の面積は  $S=2\pi rh$  となり、高さ  $h$  と単純な比例関係にある。中間層のスパッタリングは球冠の頂点から始まり、この時の面積の変化は球冠の高さ  $h$  が増加する方向にあるため、面積も比例して増加する。したがって、測定した信号強度もスパッタリングとともに上昇する曲線となる。また、球冠の頂点が中間層を通過すると、今度は逆に面積が減少する方向にあるため信号強度は低下する。この結果、 $d=h$  では測定した  $I$ - $t$ s 曲線は三角形になる。また、 $d>h$  では台形となる。 $d<h$  でも同様に台形となり、その高さは見かけより低くなると考えられる。(c)では先端が平坦であるため中間層のスパッタリングが始まると同時に平面部の面積に対応した強度で急激に上昇し、また、周辺部の球帯(これも  $S=2\pi rh$  となる)にさしかかると、(b)と同じように時間とともに面積の増加があるため強度も上昇する。また、中間層を通過すると今までとは逆の現象が起きる。

このように同じ厚さの層でも、スパッタリング痕の形状が異なると、測定した結果には大きな歪みが現れる。しかし、測定した中間層の量および皮膜厚さの情報はこの図形に保存されているはずである。すなわち量に対する情報は  $I$ - $t$ s 曲線の積分強度で表すことができ、また厚さに対する情報は(b)の場合、図形の2等分点を結んだ幅で表すことができる。(c)の場合は急激に立ち上がる位置および立ち下がる位置との幅で表すことができると考えられる。

実際の分析におけるスパッタリング痕の形状はこのような単純なものではなく、(b)および(c)が複雑に組み合わせたり、さらに選択スパッタリング現象、時間経過に伴うスパッタリング痕の形状変化、層の境界でのスパッタリング速度の違いなどの影響が加わり、より複雑なものになっていることが想像できる。このため、得られるプロファイル図形も複雑に変化することが考えられる。

#### 4. Ti/TiN 多層皮膜の厚さ測定

以上の検討をもとに、GDS で得られた  $I$ - $t$ s 曲線から多層皮膜の厚さを正確に求める方法を検討した。

図4は Ti/TiN 多層(8層)皮膜の断面を SEM で観察した一例である。この方法は長さの基準片で校正することで高精度の厚さ測定が可能である。しかし、測定には長時間を要する。

図5および図6は GDS で測定した4層および6層

の皮膜試料の  $I$ - $t$ s 曲線の代表例を示す。測定元素は皮膜成分の Ti,N,O および基板成分の Fe,Cr である。このように Ti,N などの強度変化を読み取ることができるので、Ti/TiN 多層皮膜であることが容易に分かる。

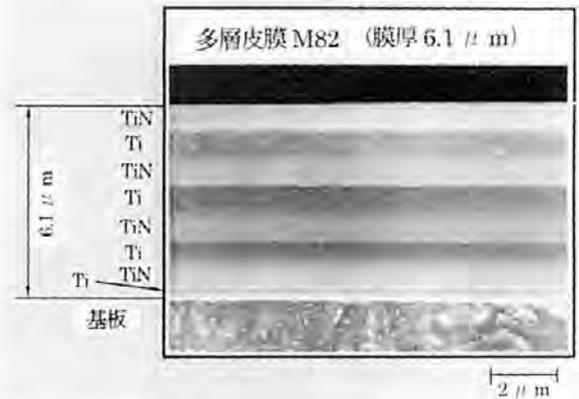


図4 SEMによる多層皮膜(M82)の積層状態 (基板:Cr-Mo鋼)

SEM micrograph of cross section of Ti/TiN multilayers on SCM440

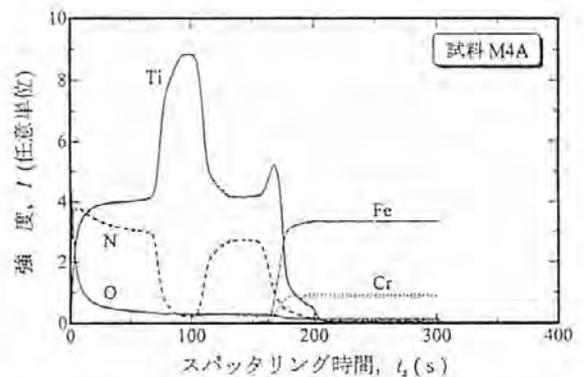


図5 Ti/TiN 多層皮膜(4層)の深さプロファイル Depth profile of Ti/TiN(4 layers) multilayers

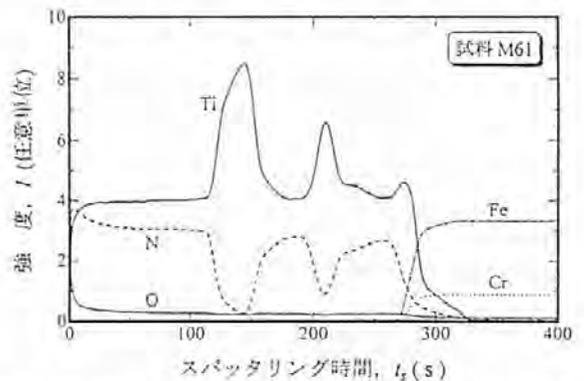


図6 Ti/TiN 多層皮膜(6層)の深さプロファイル Depth profile of Ti/TiN(6 layers) multilayers

しかし、得られたプロファイル図形は矩形ではなく、丸みをもった曲線である。また、その形状も非対称と

表1 Ti単層, TiN単層およびTiアンダーコート層を有するTiN皮膜の厚さ測定  
Measured thickness of a Ti single layer, a TiN single layer and of TiN films with a Ti underlayer.

試料	Ti		TiN		U1		U2		U3		U4		U5		U6		U7	
	$X_{SEM}$	$X_{GDS}$																
厚さ																		
Ti ( $\mu\text{m}$ )	5.86	5.75	0	0	0.22	0.43	0.22	0.45	0.19	0.51	0.22	0.59	0.75	0.69	1.05	1.14	1.62	1.65
TiN ( $\mu\text{m}$ )	0	0	4.85	4.85	5.35	5.35	5.04	5.03	4.74	4.76	4.62	4.46	4.88	4.91	4.69	4.73	4.82	5.00
全厚さ ( $\mu\text{m}$ )	5.86	5.75	4.85	4.85	5.57	5.78	5.27	5.48	4.93	5.27	4.84	5.05	5.63	5.60	5.73	5.87	6.44	6.65

厚さ $X_{SEM}$ および $X_{GDS}$ はそれぞれSEMおよびGDSで測定した値を示す。

GDSのスパッタリング速度はTiN層に対して18.5 nm/s, Ti層に対して33.3 nm/sである。

表2 Ti-TiN多層皮膜の厚さ測定  
Measured thickness of Ti/TiN multilayers.

試料	M41		M42		M43		M4A		M61		M62		M6A		M81		M82		M83	
	$X_{SEM}$	$X_{GDS}$																		
↑	0.22	0.29	0.27	×	0.22	0.51	0.28	0.34	0.23	0.48	0.20	×	0.22	×	0.30	0.45	0.30	0.43	0.28	0.51
基板側	1.78	1.57	1.28	1.16	0.91	0.74	1.02	1.00	1.07	0.98	0.46	×	0.35	×	0.62	0.55	0.77	0.74	0.46	0.28
Ti	0.55	0.59	1.07	1.09	1.49	1.62	1.19	1.17	0.40	0.45	1.03	1.19	0.96	0.91	0.67	0.69	0.69	0.67	1.12	1.27
TiN	3.28	3.34	3.33	3.47	3.46	3.38	1.22	1.36	0.95	0.93	1.04	1.00	0.36	0.39	0.86	0.90	0.76	0.75	0.72	0.67
Ti	—	—	—	—	—	—	—	—	0.92	1.03	0.99	1.03	0.99	1.00	0.64	0.64	0.93	1.03	1.08	1.11
皮膜	—	—	—	—	—	—	—	—	2.19	2.22	2.03	2.29	0.76	0.64	0.84	0.84	0.76	0.73	0.84	0.75
表面側	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.95	1.03	1.06	1.00	1.10	1.11
↓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.99	1.16	0.78	0.86	0.75	0.90
全厚さ ( $\mu\text{m}$ )	5.83	5.79	5.95	>5.72	6.08	6.25	3.71	3.87	5.76	6.09	5.75	>5.51	3.64	>2.94	5.87	6.26	6.05	6.21	6.35	6.60

記号×は微分法(図7参照)で境界識別が困難であったものを示す。

なり、その強度も時間の経過とともに低下している。これは皮膜の積層状態から予想した図形とはかなり異なったものになっているが、これらの現象はこれまでの実験結果からも理解できる。

膜厚測定にはこの  $I$ - $t_s$  曲線から各層の境界判定が必要である。これにはピーク強度法、等面積法、微分法、強度2等分法、直接指定法などがある。これまでの実験結果からスパッタリング痕の形状および測定したプロファイル図形は複雑に変化していると考えられるため、境界判定には  $I$ - $t_s$  曲線の急激に立ち上がる位置および立ち下がる位置を境界とする方法が適当と判断した。このためこれらを検出できる微分法を採用した。すなわち  $I$ - $t_s$  曲線から  $|dI/dt_s|$ - $t_s$  曲線を求めて、極大値を示す  $t_s$  を境界とした。

膜厚換算にはTi/TiN多層皮膜専用のプログラムを開発し、コンピュータで各層の厚さを計算した。

図7は8層皮膜の一例であり、層の境界判定にはTiの  $I$ - $t_s$  曲線を利用した。上の曲線は  $I$ - $t_s$  曲線、下の曲線は一次微分の絶対値の曲線であり、縦線はその極大値の位置を示している。これから各層の境界とそこまでのスパッタリング時間がわかる。厚さへの変換は、TiN層およびTi層に対応したスパッタリング速度を乗じることで算出できる。

TiN層およびTi層のスパッタリング速度は厚さが既知(SEM値)の単層皮膜(表1のTi単層およびTiN単層)を標準として、同一の方法でスパッタリング時間  $t_s$  を求めて逆算して決定した。この結果、TiNは18.5 nm/s、Tiは33.3 nm/sであった。

このようにして求めた皮膜の測定結果を表1、表2にSEM値と比較して示す。表から明らかなように、すべてをコンピュータで計算することにより、客観的なデータが得られ、きわめて精度の高い測定が可能となった。これは多層皮膜の品質管理に十分適用できる精度である。ただし、深部に深さ分解能(スパッタリング痕の最大深さと最小深さとの差に相当する厚み)以下の厚さの層があるときは、 $I$ - $t_s$  曲線でもかなり歪んだ図形となり、コンピュータによる境界検出に困難なものもあった。

## 5. まとめ

Ti/TiN多層皮膜の迅速評価へのGDSの適用性につ

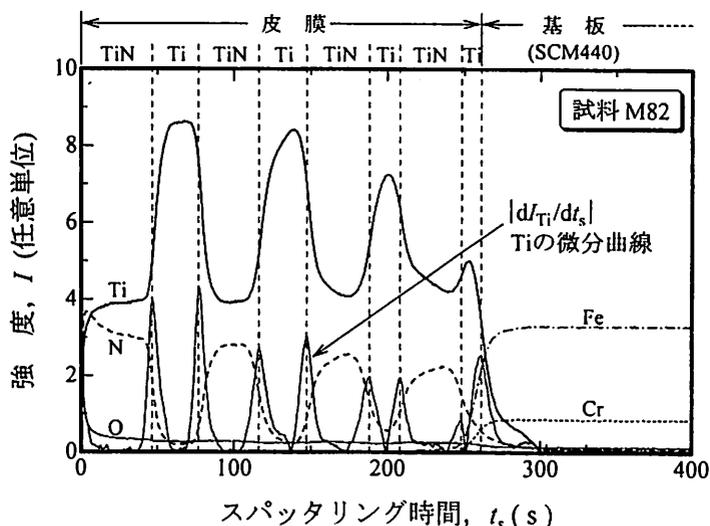


図7 GDSによるTi/TiN多層皮膜の厚さ測定  
Determination thickness of Ti/TiN multilayers by GDS

いて調べた結果、厚さ測定についてはSEMと比べて遜色のない精度で迅速簡単(7~8分)に測定でき、しかも表面から深さ方向の元素分布を同時に知り得る点で、多層皮膜の管理分析としてきわめて有効な手段であることが分かった。

今後の課題としては、分解能向上のための測定条件、境界検出に複数の元素を用いる方法、また複雑に組成が変わる皮膜での適応についても検討を行う必要がある。

## 参考文献

- 1) 武田博光 編, セラミックコーティング, 日刊工業新聞社, (1988)
- 2) 精密工業会・硬質膜の形成と応用に関する調査・研究分科会 編, スーパーコーティング硬質膜の機能と利用技術, 大河出版, (1992)
- 3) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 水越朋之, 浦谷文博, 小川倉一, 大阪府立産業技術総合研究所報告, 12, 15 (1999)
- 4) 浦谷文博, 佐藤幸弘, 水野利昭, 吉仲平, 宮城政和, 大阪府立工業技術研究所報告, 83, 93(1983)
- 5) 浦谷文博, 上田順弘, 平成10年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, 44 (1998)
- 6) 鈴木堅市, 鈴木茂, 古川洗, 滝本憲一, 鉄と鋼, 77, 253 (1991)
- 7) 鈴木堅市, Zairyo-to-kankyo, 42, 384 (1993)
- 8) 鈴木堅市, 山崎修一, 森隆, 大坪孝至, 鉄と鋼, 73, 565 (1987)

ネットワークシステムとデータベースの設計  
 第4報 めっき加工業における  
 パソコンネットワーク型生産管理システムの開発

*Design of Network System and Database  
 4th Report; Development of Production  
 Management System on Personal Computer  
 Network for Electroplating Industry*

竹田 裕紀\* 君田 隆男\*\* 北條 一朗\*\*\*  
 Hiroki Takeda Takao Kimita Ichiro Houjou

(1999年9月10日 受理)

In this report, the development of production management system on personal computer network for electroplating industry, constructed by using personal computers as a server and ten terminals is shown. This system makes it easy to distinguish the product from similar ones by showing it on the terminal screen, to make rapid treatment of notes and tables adapted for the short-time production and to check the degree of progress of products.

As this system is developed by database-soft Access (made by Microsoft Corp.), various notes and tables can be made properly, making use of data on the database by table-soft Excel (made by Microsoft Corp.). This developed personal computer network system can be applied to other kinds of industry.

キーワード：生産管理，ネットワークシステム，データベース，パソコン，めっき加工業

## 1. はじめに

現在，パソコンは価格が大幅に下がり，機能的には一昔前のオフコンや EWS に匹敵する能力を持つようになっている。このため利用形態は大幅に変化し，インターネットの利用やワープロ，表計算など，業務，業務外をとわずパーソナルな利用が主流となりパソコンが家電製品となってきている。また，パソコンのほとんどが Windows 上で操作するようになり，以前に比べて比較的自由にマウス操作でデータベースや文字

情報，マルチメディア情報を利用することができる。これにより，状況に応じた情報分析が可能となり，工夫次第で適切な帳票や一覧表を随時作成することができる。しかし，企業内での運用実態は，パソコン価格の下落とともに端末の数は増加したものの，利用は相変わらず給与計算や財務管理などの入力中心の定型業務である場合が多く，蓄積情報を企業特性に合ったように活用しているところは少ない。

本報では1990年に開発しためっき加工業での EWS をサーバとしたネットワーク型生産管理システム<sup>1)</sup>をダウンサイジングし，同時にシステムの拡張を図った事例について述べる。

はじめにパソコンネットワークシステムについて述べ，次いでネットワークに関連しためっき加工業での

\* システム技術部 情報処理グループ

\*\* システム技術部 映像・音響グループ

\*\*\* 大阪電鍍化学工業株式会社

生産管理システムの概要について旧システムとの差異や拡張したものを中心に述べる。さらに本システムの特徴についてダウンサイジングを行う上での問題点や旧システムとのインターフェースの比較、開発工数、自動プログラミング機能の利用などについて述べる。最後にシステムを運用することで蓄積したデータを容易に活用するためのデータベースの構造について考察する。

また、開発では企業内でシステム稼働後のメンテナンスや蓄積データの活用などができるように企業側の社員1名の研修を組み込んでいる。

なお、本研究はネットワークシステムとデータベースの設計に関する一連の研究に続くものである。<sup>2~4)</sup>

## 2. ネットワークシステムの概要

システム構成は、図1に示すようなパソコンをサー

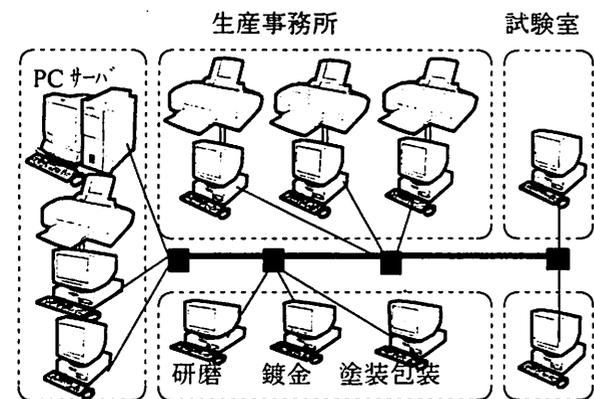


図1 パソコンネットワークシステム  
Structure of personal computer network system

バとし、パソコン端末を10台(事務所5台、加工現場3台、試験室1台、社長室1台)設置したネットワークシステムである。また、旧システムでは2000年問題にOSの段階で対応していなかったため、本システムではWindows98を用いている。

旧システムは、EWS(NEC製EWS4800/20)をサーバとした端末8台のシステムである。EWSはクロック数33MHz、メインメモリ32MB、ハードディスク容量は328MBで価格は約250万円である。当時のパソコンと比較すると性能・価格面で4~5倍の性能である。

本システムのパソコンサーバ(Dell PowerEdge1300)の性能は、クロック数450MHz、メモリ512Mb、ハードディスク容量9GBで、価格は約71万円であり、クロック数、メモリ容量は単純に数値だけを旧システムのサーバと比べると約15倍、価格は逆に1/4程度である。

## 3. 生産管理システムの概要

図2にめっき加工での生産管理システムの概要を端末パソコンとの関連とともに示す。図2に示すように、各工程での実績入力は工程ごとに配置したパソコン端末から行う。入力した実績データはパソコンサーバに蓄積され、進捗状況の管理や帳票、各種一覧表の元データとなる。

旧システムの特徴の一つである現場での指示書の活用は、作業番号、材質、加工名、各種条件、色調および部品画像の自動印刷機能など、本システムにおいても取り入れている。これに加えて、本システムでは指

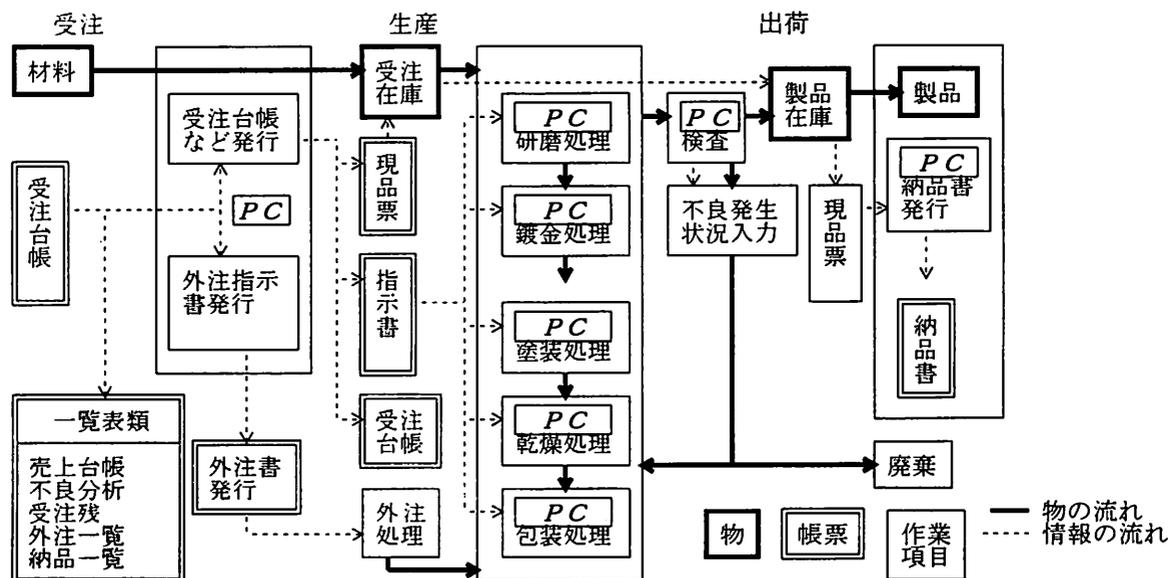


図2 めっき加工業における生産管理システムの概要

Outline of production management system for electroplating industry<sup>5)</sup>

示書と同様の画像を、データ入力時各端末の画面にも表示し、製品の取違いを防いでいる。将来的にはデジタルカメラで撮影したカラー映像を表示する予定である。

本システムの構成は、図3に示すように総務事務所の端末画面のメニュー構成で代表される受注、外注、外注支払、納品、請求、回収処理と各種一覧表の作成などである。進捗状況の問い合わせは、すべての端末からマウス操作で行うことができる。

現場での各端末は、図4のようなメニュー構成であり、作業が終了すると指示書に従い作業番号と工程番号、作業数量を登録する。この時ファンクションキーにプログラムを設定することでマウスを使用せずにデータ登録ができるように工夫している。

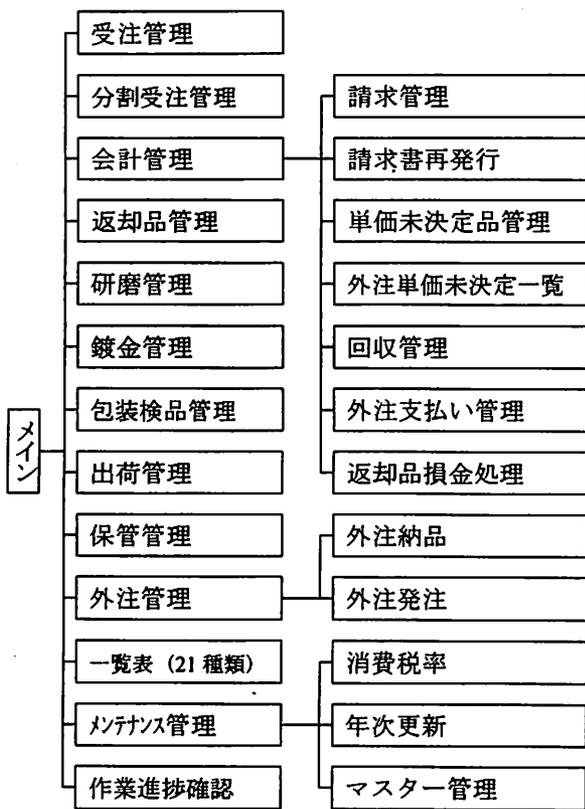


図3 システム構成図

Structure of production management system(main)

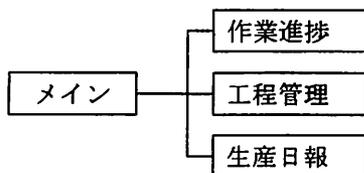


図4 端末パソコンのシステム構成

Structure of production management system(client)

#### 4. 本システムの特徴と問題点

##### (1) ダウンサイジング

ダウンサイジングでは、旧システム上のデータを新システムにどのように移行するのかという問題が重要になる。すべてのデータをバッチ処理で移行するのが、データ処理の手間から言って楽である。しかし、データベース構造の違いにより単純なバッチ処理では移行できないとか、実績データの中には、不必要なデータも多く含まれており、これらを新システムに移行しても無駄なだけでなく、システム稼働後に問題が発生する可能性がある。また、マスターデータは、データベース構造の違いがほとんど無いので、バッチ処理後、データ内容を検討し、不要データを削除する。

ダウンサイジングに際してこのようなデータ移行を行うことは、データの内容を見直す機会となり、蓄積された過去のデータの精度を高めることに役立つ。

##### (2) インターフェイスの比較

システム稼働時に入力作業がスムーズにできることは、インターフェイスの問題として利用者にとって大きな利便性がある。特に現場では、できる限りキー操作（マウス操作も含む）を減らし、あっても矢印キーだけで操作できるのがよい。現場での入力作業は、作業用手袋を使っていることが多く、粉塵などの問題もあり、マウスの使用は不向きである。またマウスとキーボードを行き来するような入力操作は、動線上問題があるため、本システムではできる限りキーボード操作だけで入力できるように工夫している。図5に示す

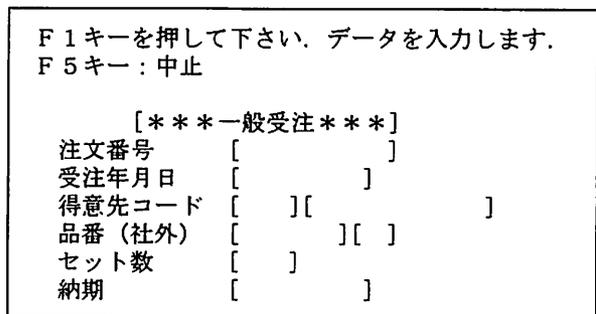


図5 旧システムの画面例

Example of display of old system

ように、旧システムではすべての項目を作業者が入力しなければならない。これに対して本システムでは、図6のビジュアルな画面例に示すように現場の操作は、数値キーとファンクションキーだけで行える。入力項目にカーソルが移動すると、その項目に適した支

品番	品名	受取数	付属条件	指示書発行日	納期
1	φ600リング 樹脂ナシ	120		1999/07/01	1999/07/15
2	フランジ φ170x45H 樹脂	120		1999/07/01	1999/07/15
3	本体 φ78x25H 樹脂ナシ	120		1999/07/01	1999/07/15
4	本体上ヘラ φ80x25H 鋼	120		1999/07/01	1999/07/15
5	ヘラ φ45x10H 樹脂ナシ	120		1999/07/01	1999/07/15
6	パイプ φ33x50L 樹脂ナシ	120		1999/07/01	1999/07/15
7	パイプ φ20x10H 樹脂ナシ	120		1999/07/01	1999/07/15
8	5分パイプ 50SL	120		1999/07/01	1999/07/15
9	5分パイプ 105SL	120		1999/07/01	1999/07/15
10	丸玉 φ9 樹脂ナシ	120		1999/07/01	1999/07/15
11	丸ナット φ21x4H 樹脂ナシ	120		1999/07/01	1999/07/15
12	5分パイプ φ22x10H 樹脂	120		1999/07/01	1999/07/15
13	吊カン φ22 樹脂ナシ	120		1999/07/01	1999/07/15

図6 ビジュアル画面例

Example of display of new system

援画面が自動的に開き、その中から該当データを矢印キーで選択する方法である。これにより入力作業は大幅に軽減できる。

もちろん旧システムでも本システムに似たような入力画面を作成することは可能であるが、このためには多大なプログラミング工数が必要になる。

なお、このような入力支援システムを作成するには、これに応じたデータベース構造が必要であり、これについては5章で詳述する。

(3) 開発工数

旧システムの開発では、聞き取り作業や開発言語の問題で4人で聞き取りをふくめて約18ヶ月間の工数を要した。本システムの開発では、旧設計書を利用したほか、Windows上で稼働するデータベースソフト(Microsoft社製 Access97 および SQLServer)で開発したので開発期間は1人で10ヶ月程度に短縮できた。

(4) 自動プログラミング機能の利用

Access97は、ウィザードと呼ばれる自動プログラミング機能があり、コンピュータとの対話形式により、簡単な帳票だと数分で一覧表作成のモジュールを作ることができる。この機能を利用して、研修を受けた社員で、一覧表や分析用プログラムのほとんどが開発できる。後述する図8のレポート例に示すように、操作画面や出力帳票は非常にビジュアルである。また、Access97のデータは、表計算ソフトExcelから参照できるので、稼働後、蓄積データを容易に参照できるようなデータベース構造に設計し、適時必要な帳票や一

覧表を作成できるようにしている。

5. 蓄積データの活用

蓄積データの活用は大きく分けて二つの方法が考えられる。一つは検索によるデータベースの活用であり、レコード検索が主な作業である。たとえば得意先番号から得意先の住所を検索する、製品番号から製品名を検索する、受注番号から物品特定のための受注実績データを検索することなどである。

もう一つは、大量に蓄積したデータを利用して受注分析や不良品分析などさまざまな経営分析に用いる場合であり、蓄積データの分析が主な作業である。

(1) 検索によるデータベースの活用

データ検索ができるには、データベースが正規化されていること、つまりレコードを一意的に特定できる項目(主キーとか基本キーと呼ぶ)が、一つ以上データベース上に存在することである。次に、そのレコードの属性(得意先番号や製品分類など)を表す項目が必要であり、この項目を入力することで、目的のレコードを素早く検索できる。

活用例としては、得意先番号を入力し、その得意先番号を含んだ全レコードの一覧を表示させ、その中から該当レコードを選択するという方法である。たとえば連続した工程では、前工程で完了している製品を後工程の担当者が知りたいことが多い。この場合に上記の方法が有用である。

(2) 蓄積データの分析

旧システムでは、サーバであるEWSのハードディスクの容量が小さく、実績データはそのまま蓄積するのではなく、ある程度集約した後、テキストデータに変換し、それを端末パソコンの表計算ソフトで分析する。この方法だと一次データを直接分析できないことや分析に手間がかかることであり、また利用できる帳票の自由度も小さくなる。

本システムではサーバ内のデータを直接参照できるので、必要に応じて蓄積データが分析できる。

ところでデータ参照ができるとしても、データベースの構造が複雑すぎたり、設計書が不備で構造が不明ならば、実際上蓄積データは自由に利用できない。このため本システムのデータベース構造の特徴は、図7に示すように一つの作業項目に一つのデータベースが対応できるように設計している。

データの活用としては、図7、8のように単独のデ

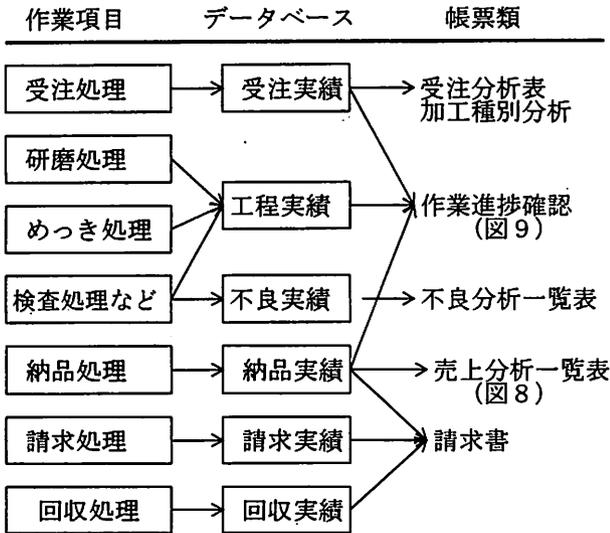


図7 データベースの構造例  
Example of structure of database

データベースから帳票を作成したり、図7、9のように複数のデータベースを時系列的に分析して帳票が作成できるよう工夫している。

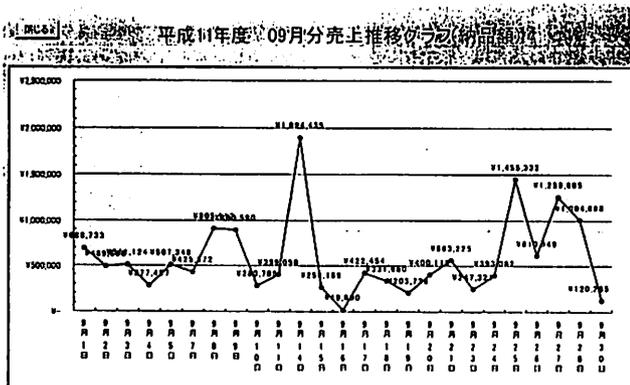


図8 レポート例  
Example of report

作業進捗表示画面

作業年月日	注文番号	商品名	数量	単位	作業日	作業量	作業率
1999/07/05	best553	1分径φ70 3A/E	100	個	1999/07/05	124	124%
1999/07/06	best1998	通孔金具φ70 3A/E	101	個	1999/07/06	142	124%
1999/07/06	best689	フランジ φ230×45H	1	個	1999/07/07	177	124%
1999/07/06	best687	フランジ φ230×45H	20	個	1999/07/06	176	124%
1999/07/05	best778	フランジ φ230×45H	28	個	1999/07/06	176	124%
1999/07/05	best558	磨り戻 95thφ330L クリア	30	個	1999/07/06	174	124%
1999/07/02	best445	天板 φ450	10	個	1999/07/05	173	124%
1999/07/01	best223	へら φ120×12H	147	個	1999/07/02	172	123%
1999/07/01	best223	天板 φ200	1	個	1999/07/02	172	123%
1999/07/01	best456	へら φ120×12H	12	個	1999/07/07	160	124%
1999/07/01	best869	4分パイプ 330L 研磨	12	個	1999/07/08	179	124%
1999/06/29	best868	フランジ 90φ×35H 研磨	51	個	1999/07/05	168	123%
1999/06/29	best868	4分パイプ 330L 研磨	1348	個	1999/07/05	168	123%

図9 レポート例  
Example of report

6. おわりに

本報ではダウンサイジングと旧システムの拡張のために、パソコンをサーバとし、パソコン端末10台を設置しためっき加工業でのネットワーク型生産管理システムの開発事例について報告した。本システムは、めっき加工製品に多くの類似品があるため、画像をすべての端末に表示して現場で確認するとか、めっき加工の短時間処理に適した伝票処理のスピード化を図るとか、得意先からの製品出来上がり状況の確認などが容易にできるように開発した。また、本システムは、Windows98上で稼働するデータベースソフト Access97で開発し、データベース上の蓄積されたデータを表計算ソフト Excelを用いて自由に利用できるようにして、適時必要な帳票や一覧表が作成できるように工夫した。

このようなパソコンネットワーク型生産管理システムの開発方法は、非常に柔軟なシステムであり、中小企業に有用な生産管理システムである。

参考文献

- 1) 吉田総夫, EWSによるネットワーク型生産管理システムの開発手法, 共立出版, 1993
- 2) 竹田裕紀・中辻秀和・根津修他, 大阪府立産業技術総合研究所所報, No11, 47, (1998)
- 3) 中辻秀和・竹田裕紀・根津修他, 大阪府立産業技術総合研究所所報, No11, 53, (1998)
- 4) 竹田裕紀・中辻秀和, 大阪府立産業技術総合研究所所報, No12, 60, (1999)
- 5) 吉田総夫・吉野正紀, d BASE III PLUSによる生産管理システムの開発手法, 共立出版, 1991